

ラマン分光測定によるホウケイ酸ガラスのシリカ構造評価

Investigation of silica structure in borosilicate glasses by Raman spectrometry

*永井崇之¹, 岡本芳浩¹, 金子耕士¹, 元川竜平¹, 小林博美², 本間将啓², 廣野和也²

¹JAEA, ²E&E テクノサービス

ガラス固化体の製造に供するホウケイ酸ガラス原料について、アルカリ成分や B_2O_3 量を変えたガラス試料を作製し、組成によるSi-O架橋構造への影響をラマン分光測定で調査した。また、これらガラス原料へ廃棄物成分を添加した模擬廃棄物ガラスを作製し、ガラス原料組成による相違を確認した。

キーワード: ガラス固化, ホウケイ酸ガラス, ラマンスペクトル, シリカ構造

1. 緒言 廃棄物の高充填化を目指したガラス原料の組成開発が、資源エネルギー庁公募事業^[1]等において進められている。本研究は、ホウケイ酸ガラス組成がガラス構造へ与える変化を把握するため、現行原料組成を参考に作製した試料を対象にガラス構造を評価している。これまでに中性子小角散乱法により Na_2O 濃度が周期的ナノ構造に影響し^[2], ZnO, CaO, Li_2O の添加が分相を抑制する可能性があること^[3], また軟 X線 XAFS 測定により Na_2O 濃度や廃棄物成分が B-O 配位構造へ影響すること^[4]を確認した。本報は、模擬廃棄物ガラスのシリカ (Si-O) 架橋構造の評価^[5]と同様、ラマン分光測定により評価した結果を述べる。

2. 実験 試料はガラス原料14組成と模擬廃棄物ガラス8組成であり、作製したガラス円柱から切り出した平板面を、顕微レーザーラマン分光光度計NRS-5100でラマン分光測定した。ガラス原料の作製手順は、現行組成PF798を基準に所定量の試薬 (SiO_2, H_3BO_3, Na_2CO_3 等)を Al_2O_3 ルツボへ装荷し、大気中 $1150^\circ C$ で熔融した状態を2.5 h保持した後、黒鉛円筒へ流し込んで徐冷後のガラス原料円柱から平板試料に切り出した。模擬廃棄物ガラス試料は、ガラス原料円柱を破砕して Al_2O_3 ルツボへ装荷し、 Na_2O 成分を除く廃棄物成分が18wt%となるよう模擬廃液を添加し約 $650^\circ C$ で脱硝後、ガラス原料と同様に作製した。

3. 結果 ガラス原料は、 Na_2O 濃度が高い組成ほど 600 cm^{-1} 以下に出現するSi-O環状構造ピークが減少し、 $900\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ の架橋構造ピークが増大し(図1), Na_2O がSi-O環状組織から架橋組織への移行を促す。10wt% Na_2O 組成で Li_2O による影響を見ると、 Li_2O -free組成(赤線)は3.6wt% Li_2O 共存組成(黒線)より環状組織から架橋組織への移行割合が低い。この Li_2O による影響は、(Na_2O+Li_2O)モル濃度が等しい模擬廃棄物ガラスでも観察され(図2), 非架橋酸素数毎に中心波数が異なる複数のSi-O架橋構造のピーク形状は、 Li_2O -free組成(赤線)の各ピークが分離傾向を示すのに対し、 Li_2O 共存組成(黒線)は重複傾向を示す。 Al_2O_3 のラマンスペクトルが歪によって波数シフトする事例^[6]等から、 Na_2O と Li_2O が共存するガラス組成は多様な歪が内在し、重複したSi-O架橋構造ピークが出現すると推察できる。

参考文献 [1]石尾,2019年秋の大会 1A17. [2]元川,2018年春の年会 1N10. [3]元川,2018年秋の大会 2G11. [4]永井,第22回XAFS討論会(2019)P-05. [5]永井,2018年春の年会 1N08. [6]來海,他,材料 vol.58, No.7(2009)603-609.

*Takayuki Nagai¹, Yoshihiro Okamoto¹, Koji Kaneko¹, Ryuhei Motokawa¹, Hiromi Kobayashi², Masanobu Homma², Kazuya Hirono³

¹JAEA, ²E&E Techno Service Co.

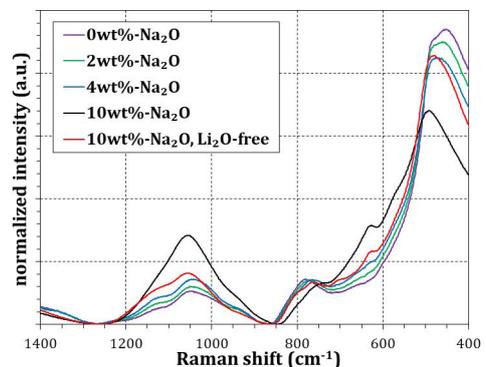


図1 Na_2O 濃度によるPF798組成ガラス原料のラマンスペクトル変化

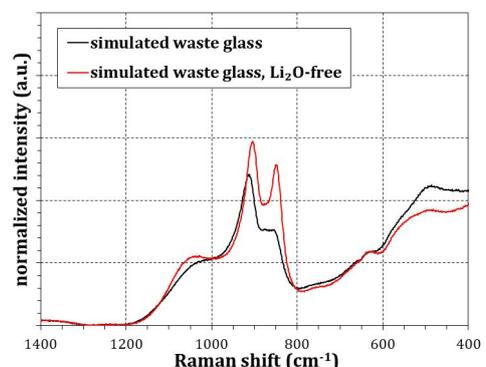


図2 Li_2O の有無による模擬廃棄物ガラスのラマンスペクトルの相異