

配布限定

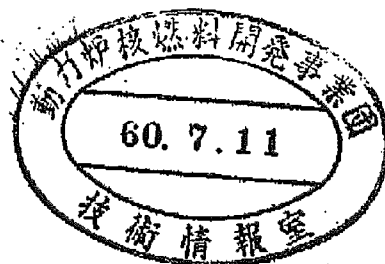
PNC-^ISJ168 85-06

本資料は 19 年 7 月 25 日付けで
登録区分変更する。 [技術展開部技術協力課]

放射線照射したガラスの着色中心の構造と 安定性に関する研究

(受託研究)

1985年3月



北海道大学理学部化学科無機化学教室

この資料は動燃事業団の開発業務を進めるため、限られた関係者だけに配布するものです。したがってその取扱いには充分注意を払って下さい。なお、この資料の供覧、複製、転載、引用等には事業団の承認が必要です。

放射線照射したガラスの着色中心の構造と安定性 に関する研究*

横川 敏雄** 前川 尚**

要 旨

酸化物ガラスにX線、電子線を照射するとガラス構造を反映していくつかの着色中心が形成される。本報告はこの着色中心の構造、生成過程に関しての基礎をなすものである。

本報告ではまずガラス固化体の母体となるほうけい酸ガラスを対象に約 10^6 Radの照射で生ずる点欠陥の光吸収スペクトルを測定し、ガラス構造ならびにガラス試料温度との関係を考察した。さらに2元系ほう酸ガラスに形成される着色中心ならびに少量ドーパした塩化物イオンの存在で生ずる V_{K} 中心の生成過程についてパルスラジオリシスの手法で追跡した。測定結果は以下の点に要約できる。

- (1) 可視部に吸収をもつ欠陥はガラス中の非架橋酸素ならびにそれと結合したNa⁺イオンに関するが $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスでは従来の熱力学的な解釈とも一致し、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 濃度比が1以上の時にのみほう酸塩ガラス固有の $\text{Si}-\text{O}^--\text{Na}^+$ 構造単位から生ずる吸収が現われ、同濃度比が1以下の組成では、 SiO_2 はもっぱら $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 2元系を希釈する作用をしていることが認められた。
- (2) 欠陥は照射後 $1\mu\text{s}$ で、すでに形成されるが試料の温度上昇とともにその濃度は減少した。 $300\sim 400^\circ\text{C}$ では大部分が消失した。
- (3) 塩化物イオンを含むガラスでも照射後 $1\mu\text{s}$ では母ガラスの欠陥の他に Cl_2^- 中心を形成した。なお、 Cl_2^- 中心の熱的安定度は母ガラスによる欠陥よりも大きい事が認められた。
- (4) ほうけい酸ガラスでは、照射による点欠陥生成よりもむしろ構造的な内在する不混和領域についての変化を検討すべきことが示唆された。

* 本報告書は、北海道大学理学部無機化学教室が動力炉、核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

** 北海道大学理学部無機化学教室。

The structure and thermal stability of the color center
induced in glasses by high energy irradiation*

T. Yokokawa** and T. Maekawa**

Abstract

The structure and the formation process of the color center induced by X-ray or electron irradiations were discussed for the sodium borate and sodium borosilicate glasses.

The concentration of the color center increases with an increase of the non-bridging oxygen or free Na^+ ion in glasses. In $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses the induced absorption due to $\text{Si}-\text{O}^--\text{Na}^+$ linkage appears only in the concentration range with $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 > 1$. The color center disappears with increasing temperature; thus the induced absorption in the visible range was largely diminished at 400°C .

The Cl_2^- center was also induced in the borate glasses containing chloride ion by electron as well as by x-ray irradiation. Although at the early stage of the irradiation ($t \sim 10$ micro second) the induced absorption due to Cl_2^- center overlapped with those of the mother glasses, the characteristic sharp absorption around 3.7 eV appeared later ($t \sim$ second or hour range). This is due to the large thermal stability of the Cl_2^- center relative to the color center induced in the mother glasses. It is also suggested that the problem of the phase separation rather than the defect formation by irradiation or heat treatment should be thoroughly studied in future.

* Work performed by Hokkaido University under contact with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

** Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo 060, JAPAN

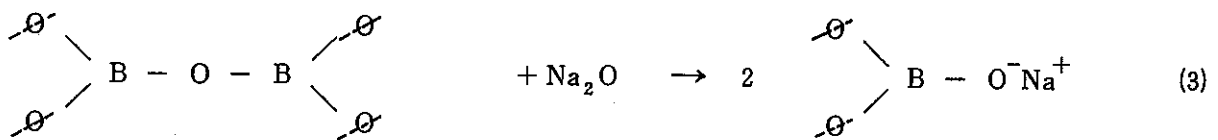
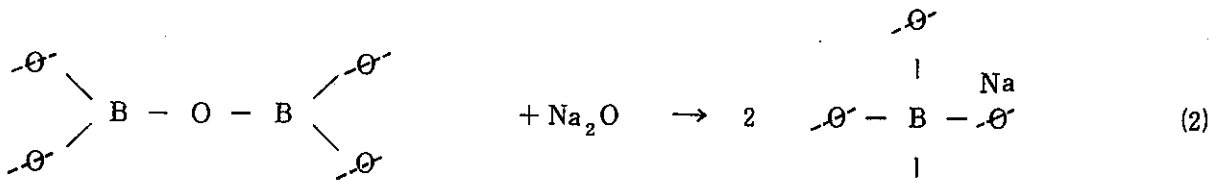
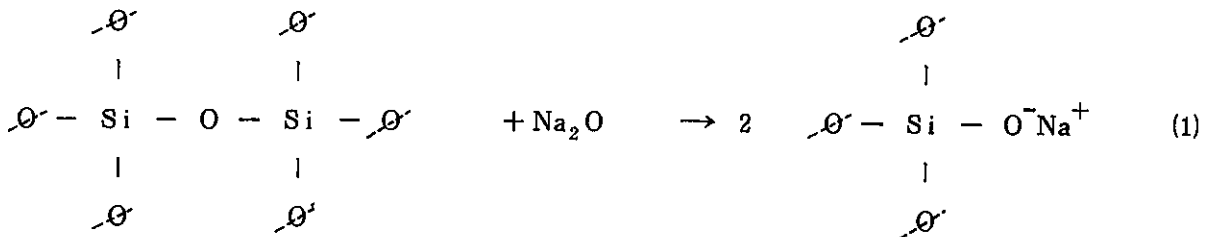
目 次

1. 結 言	4
2. 着色中心の構造と安定性に関する研究	6
(ほうけい酸ガラスに対するX線照射効果)	
2-1 序	6
2-2 実 験	6
2-3 結果および考察	6
3. 着色中心の生成過程に関する研究	9
3-1 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ に誘起される着色中心のパルスラジオリシス	9
3-1-1 序	9
3-1-2 実 験	9
3-1-3 結果および考察	9
3-2 ハロゲン化物イオンの添加効果	10
3-2-1 序	10
3-2-2 実 験	10
3-2-3 結果および考察	11
4. 結 論	12
5. 展 望	12
6. 文 献	13
7. 図 の 説 明	14

1. 緒 言

酸化物ガラスは SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 (網目形成酸化物, 共有結合性酸化物, 酸性酸化物とも呼ばれる) などと K_2O , Na_2O , CaO (網目修飾酸化物, イオン結合性酸化物, 塩基性酸化物とも呼ばれる) ならびにその中間の性質を有する Al_2O_3 , TiO_2 などの融体を急冷して形成される。この結果, ガラス構造は Si-O , B-O , P-O などの3次元に発達した網目構造が主体となるが, 以下の反応で示されるように Na^+ , K^+ イオンなどの導入で随所にイオン性の強い結合部分が生じる。(いわゆる網目切断) アルカリイオン量が増すに従い, ガラス, 融体ともにイオン性結合が強くなる。

我々になじみのあるけい酸塩では網目切断は連続的に起こるがほう酸塩ガラスの場合はほう素原子が4配位をとり得ることより若干様子が異なり, 低アルカリ側では(2)の反応, 高アルカリ側では(3)の反応が起こると言われている。(2)の反応では網目切断は起こらずむしろ強化される。*



多成分系では, この網目切断は無序秩に起こらず, 水溶液の中和反応と同じく序列があるとされる。例えば, Na_2O という塩基性酸化物が一種類の2元系酸化物系では, 酸性酸化物の酸の強さ

* ここで \ominus は隣りの構造単位と結合していることを示す。(架橋酸素) (1), (2), (3) 式の構造単位では, \ominus は $1/2$ 個と数える。

としての序列が熱力学的に求められている。つまり、 $P_2O_5 > B_2O_3 > SiO_2$ の順に酸性度が強く、 Na_2O との反応性が増す。⁽¹⁾

なお、 $Si-O-Si$ 、 $B-O-B$ など両端を共有結合で連絡された酸素を架橋酸素、 $Si-O^- - Na^+$ のように片方をアルカリイオンと結合した酸素を非架橋酸素と呼ぶこともある。網目切断が多いほど非架橋酸素の数は増す。

網目切断の場所の分布に一定の決まりがあり、それによって一定の形をしたポリアニオンが組成に応じて形成されるという説もある。非架橋酸素の数が増すにつれ、あるいは網目切断が進行するにつれ種々の物性値の変化が観測される。

高エネルギー線照射によって生じる着色の主たる原因は、この切断部に生じた点欠陥の光吸収によるものである。

なお、ガラス、非晶質に対しての一般的な性質ならびに放射線照射による欠陥種の構造に関してはいくつかの成書があるので詳しい事はそれらを参照されたい。⁽²⁾⁻⁽⁴⁾

2. 着色中心の構造と安定性に関する研究 (ほうけい酸ガラスに対するX線照射効果)

2-1 序

ガラスにX線を照射するとアルカリハライド結晶と類似の着色中心が形成される。これは母体となるガラスそのものの構造に大きく依存する。着色中心の正確な構造は今のところ厳密にはわかっていないが、先の反応で見た構造単位に起因し、模式的に示すと図1の様になる。このうち可視部に吸収をもつものはいずれもアルカリイオン、非架橋酸素が関係したもので、アルカリハライドのF中心、H中心に相当するものである。さらに4配位ほう素に関係するホールを捕獲した中心もある。いずれの場合も構造中に異種の結合がある(網目切断、4配位ほう素など)場合に生じやすく、純粋の SiO_2 ではX線照射(10^6Rad)では欠陥は生じない。

これら欠陥の濃度がガラス組成によって大きく変わることで、逆に基本系である母ガラスの性質、構造を解明する一手段ともなり得る。照射によってはガラス構造の変化、結晶化、相分離、体積変化、化学的耐久性の変化なども考えられるが、本報告では 10^6R 程度の照射による点欠陥生成についてのみに注目した。

2-2 実 験

試料は和光純薬製特級ほう酸、けい酸、炭酸ナトリウム等を所定の組成に混合し、白金るつぽ中大気下で約 1000°C 、ほうけい酸系では約 1300°C で加熱熔融し、脱水、脱炭酸を行なった後ステンレス製の鋳型に流し込んで作成した。ガラス試料は約 $20\times 10\times 2\text{mm}$ の大きさであるが表面を粒度の異なるエメリーペーパーで順次磨きあげ光学面を得た。

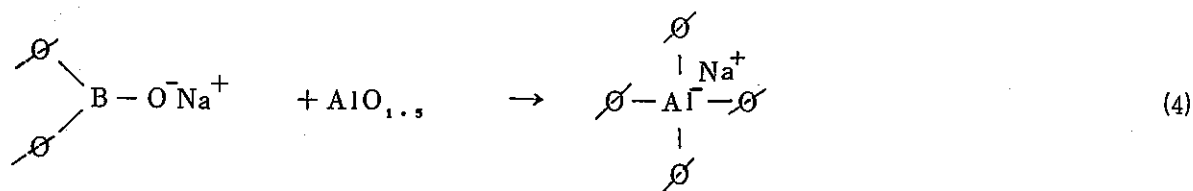
X線照射は試料を一定強度で広い照射面積をもつけい光X線分析用の試料室におき、Cr管球で 50kV 、 30mA 照射時間1時間に固定して行なった。なお線量は約 10^6R であった。照射前と照射後の吸収スペクトルは島津製作所製自記分光光度計UV-365で測定し、両者の差をとって照射による効果のみを算出した。なお、ガラス試料の厚さで割りつけ単位厚さ当りの吸光度でプロットした。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系3元系ガラスの調べた組成範囲を図2に示す。少ない点で可能な限り組成変化に対する知見を得るように選んでいる。

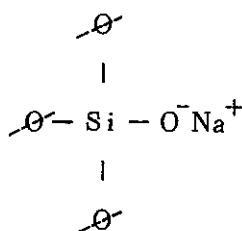
2-3 結果および考察

2元系アルカリほう酸塩ガラスに対してのX線照射による吸収スペクトルの変化を図3に示す。この図は既に公表済みのものである。⁽⁵⁾ アルカリ量が20~25%より急激に可視部の吸収が増

加しているのがわかる。可視部吸収をもたらす欠陥が、非架橋酸素-Na 結合であることを考慮すると、この特徴的な着色度の変化は説明できる。先に見たようにアルカリほう酸塩ガラスでは(2)式、(3)式の反応で、 Na^+ イオンが網目内にとり込まれるが、(3)式の反応は事実上アルカリ量が20~30% 附近から開始されると考えられている。これが組成物性曲線に大きく反映し、いわゆる“ほう酸異常現象”をひき起こす。今回のスペクトルもこれに対応する。つまり結合の切断によって始めて可視部吸収が生じることを示す。このことは、 $\text{B}-\text{O}^- \text{Na}^+$ 結合を解消するような Al_2O_3 の導入によって着色が抑制されるという事実とも一致する。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系では Al_2O_3 は(4)の反応で系内にとりこまれ、非架橋酸素を解消する働きをもつとされている。



一方ほうけい酸ガラスにおいては構造単位として



があり、アルナミの場合と異なる状況が出現する。上記単位から形成される欠陥も可視部に吸収を持つからである。図4に得られたスペクトルの1例を示す。これは SiO_2 の含有量を一定(30モル%)にし Na_2O と B_2O_3 の比を変えた時の吸収スペクトルである。 Na_2O 量の増加と共に可視部の吸収は増加していき、それと共に吸収位置は低エネルギー側へ移っている。一方紫外部の吸収帯の強度は組成によって余り変化していない。可視部に吸収をもつものは2元系ほう酸塩ガラスでも見られたものと同じであるが、今の場合3元系となるので若干複雑になる。このブロードな吸収を各欠陥による吸収成分に分離することは、それぞれが近接した位置にあるため不可能である。従って以後この吸収帯をガラスに生じた非架橋酸素-Na 結合に関係した全ての欠陥によるものとして処理する。なお、紫外部の吸収は4配位ほう素に関する欠陥による吸収とされている。

可視部の吸収帯のピーク強度、ピーク位置を Na_2O 量に対してプロットしたのが図5である。

Na_2O 量が30~35%つまりこの組成では、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 \simeq 1$ 附近での変化が大きい。なお、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 2元系ガラスでは、低エネルギー吸収帯の位置は約2 eV である。

図6, 図7はそれぞれ SiO_2 , Na_2O 量一定の組成ラインに沿っての吸収スペクトルの変化を示す。

最後に低エネルギー吸収帯の等吸光度曲線を3元系ダイヤグラムに示したのが図8である。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 \simeq 1$ 附近より状況が変わり、この3元系ガラスの構造変化と対応していることが予想される。先に述べた様に系の構造を考える上で系の熱力学的諸量による解釈が役立つ。3元系に於いても各2元系で見られた酸性酸化物の酸としての序列に一致し、 Na_2O は先に B_2O_3 と反応し、次いで SiO_2 が徐々に中和されることが示唆された。⁽⁶⁾つまり、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系に於いて、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 = 1$ を境にして、 Na_2O 不足領域では SiO_2 は Na_2O と反応出来ず、もっぱら $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 2元系を希釈しており、 >1 では B_2O_3 と反応し終えた過剰の Na_2O と(1)式の反応で網目を切断する。従って $\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ 群は今の3元系では、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 > 1$ の領域でのみ形成される。

放射線照射によって生ずるF-中心型の欠陥は、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 > 1$ の領域でのみ出現し、これに対応して着色の模様も上記組成を境にして大きく変わったと判断される。

なお、紫外部吸収帯の強度より4配位ほう素の濃度の組成依存性を見ることも可能であるが、現段階では定量化できていない。

3. 着色中心の生成過程に関する研究

3-1 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ に誘起される着色中心のパルスラジオリシス

3-1-1 序

X線照射によって観測される吸収スペクトルは、長時間安定に存在できる欠陥種によるものであるが、これら欠陥種が時間的にいつ形成されるか、さらに照射直後には他のどの様な中間的な欠陥種が形成されるかも調べる目的でパルスラジオリシス（パルス放射線分解）法を適用した。この方法は試料に電子線の単パルスを照射し試料中に瞬時に高濃度の欠陥を形成させ、この時間減衰挙動を分光学的に調べるものである。

3-1-2 実 験

本実験で用いた装置は北海道大学工学部所属の45MeVならびに4MeV直線加速器を用いたものである。パルス幅は前者で10ns、後者で1 μ sである。光源の安定性もあり、定量的に調べられる時間は電子線照射後ミリ秒より短い時間に限られる。図9に用いた体系のブロックダイヤグラムを示す。

試料は小型の電気炉に入れられるが、炉の四方の壁は分析光（Xeランプ）、電子線を通わせるために約10×10mmの窓をあけてある。測定は可能な限りコンピューターを用いた遠隔操作で行なった。試料は先のガラスと同様の要領で作成した。但し、ガラスの大きさは50×10×8mmのブロック状のものである。

3-1-3 結果および考察

パルスラジオリシス法で得られる吸収スペクトルの時間変化は図10の様になる。この図は、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスに対して400°C、500nmにおけるものであり、電子線照射により瞬時に着色し、その後時間と共に着色度が減衰していく様をあらわしている。

$t \rightarrow \infty$ の極度がX線照射で得られるものと考えてさしつかえない。室温では、この時間減衰は非常に小さい。このパルスラジオリシス曲線を各波長に対して測定し、一定の時間毎にプロットしていくと波長一吸光度曲線つまりスペクトルが得られる。体系の関係で可視部領域のみで測定であるが、図11は照射後2 μ s迄の $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ に対するスペクトルである。

X線照射によるスペクトルと異なり、前者では低エネルギー側のふくらみが大きい。この原因は、低エネルギー側に吸収をもたらす寿命の短い不安定な欠陥種が存在すると判断され

た。⁽⁷⁾ 塩基性の強い $K_2O \cdot 2B_2O_3$ ガラスで著しく出現している。なお、この欠陥種の正確な構造については現時点では明確ではないが、溶媒和電子あるいは不完全な F-中心ではないかと判断している。

X線照射で観測された欠陥種もこの時間帯でもすでに形成されている。スペクトル強度の温度変化も著しい。低エネルギー側の先の短寿命種によるものとされる。1.6 eV (780 nm) の吸光度を時間の関数としてプロットしたのが、図 12 である。Na 系では室温から 300°C までは余り変化はない。400°C で急激に強度が減少しそれとともに時間減衰も大きくなっている。一方 K 系では、300~400°C でその変化が大きい。

他の波長領域でも同じで、この事は生成した着色を退色させるには 300~400°C で十分であることを示している。

なお、減衰過程は単純な 1 次、2 次反応で記すことは出来ず従って正確な速度定数、活性化エネルギーは現時点では算出できていない。

温度により減衰が大きく、かつスペクトル強度が低下していると同様 Ce などのイオンの添加は可視部の吸収を大きく低下させる。⁽⁸⁾

3-2 ハロゲン化物イオンの添加効果

3-2-1 序

$Na_2O \cdot 2B_2O_3$ ガラスの様な塩基性ガラスでは、X線照射、電子線照射により可視部に大きな吸収を生ずる。可視部吸収は先に見たように非架橋酸素-Na 間の結合部に形成される欠陥種によるものであるから酸性側ガラスでは可視部にほとんど吸収はない。一方、ハロゲン化物イオンが導入されると母ガラスによる吸収の他に $V_{\frac{1}{2}}^-$ 中心 (X_2^- 中心, $X=F, Cl, Br, I$) が形成される。この場合、逆に酸性ガラスほどその形成能は大きい。X線照射によって生じる X_2^- 中心の吸収スペクトルならびにその安定性についての詳しい内容は公表済である。⁽⁹⁾ 今回は X_2^- 中心が照射後いつ形成されるかについて注目した。X線照射によって得られた Cl_2^- 中心の吸収スペクトルを図 13 に示す。

3-2-2 実 験

用いた体系は前と同じである。母ガラスに $15Na_2O \cdot 85B_2O_3$ を選んだ。試料のつくり方は、先とほとんど同じであるが、NaCl の添加は、十分脱水、脱酸した後に行なった。投入後約 30 分間攪拌した。長時間溶融すると白金のつぼが腐食されることと、ハロゲンが一部蒸発するからである。一般に投入量の 2~3 割が蒸発で失われた。

3-2-3 結果および考察

図 14, 15 には NaCl を含まない場合と、少量含んだ場合の照射後 $10\mu\text{s}$ での吸収スペクトルの温度変化を示す。温度上昇と共に 2 つのガラス共にその吸収強度は減少するが、両者の間には温度依存性にちがいが見られた。NaCl を含まないガラスでは試料の温度上昇とともに全体的に吸光度が低下しているのに対し、NaCl が含まれるガラスでは $3\sim 3.5\text{eV}$ 附近の吸収は余り低下していない。

つまりこの附近に Cl イオンに関係した比較的熱的に安定な種が存在することを暗示している。このことを確認するため NaCl の添加量を増してスペクトルを測定した。図 16 は、1.58% の NaCl を含むガラスの照射後 $10\mu\text{s}$ 室温での吸収スペクトルである。 $3\sim 3.5\text{eV}$ 附近のふくらみが大きく現われてきている。

なお、ハロゲンを含まないガラスの吸収も同じ図に示してある。図 17 は両者の差スペクトルであり、 3.5eV 附近に巾の広い対称性の良いスペクトルが得られるが、これが NaCl の添加によって余分に出来る欠陥によるものと判断した。

なお、負に出ている部分は NaCl の添加により母ガラスの欠陥を一部解消したことに対応するが、吸収の絶対値が非常に小さいためはっきりとした結論は出せない。図 18 は、一連の電子線照射実験を行なった後のガラスの吸収スペクトルを通常分光器で測定した結果である。照射量が積算された後なので強度は大きくなっているが、X線照射によるスペクトルと全く同じものが得られた。電子線照射によっても、X線照射によっても $t\rightarrow\infty$ の極限では同じ効果を及ぼしていることがわかる。図 17 より照射後 $10\mu\text{s}$ でもすでに Cl_2^- 中心は形成されている事が予想される。但し、この時間帯では母ガラスの紫外部吸収と Cl_2^- 中心による吸収が重なり合っているが、時間とともに母ガラスの吸収が大きく減衰し長時間後には Cl_2^- 中心のみが生き残ったとも言える。このことは紫外部吸収の温度上昇による強度の落ち方が Cl を含まないガラスでは大きいという図 14, 15 の結果からも推測される。

4. 結 論

アルカリほう酸塩，ほうけい酸塩ガラスに対してのX線照射ならびにパルスラジオリシス法の適用で次のことがわかった。

- (1) 可視部に吸収を持つ欠陥種は，ガラス中の非架橋酸素の数あるいは網目切断の箇所の増加と共に増し，従って着色度が促進された。
- (2) $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 3元系ガラスでは従来の構造論的あるいは熱力学的解釈とも一致し $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 < 1$ の領域ではもっぱら $\text{B}-\text{O}^- - \text{Na}^+$ 群による欠陥が可視部に吸収をもたらす。一方， $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 > 1$ では $\text{Si}-\text{O}^- - \text{Na}^+$ 群も生じ，これによる吸収もあらわれる。
- (3) これら欠陥は照射後 $1\mu\text{s}$ という短い時間でも既に生成し，時間とともに減衰していく。更にこの時間帯では，X線照射では見られない別の欠陥種が存在することが認められた。
- (4) 欠陥は試料の温度上昇とともに消失する。300～400℃では大部分 $1\mu\text{s}$ 以内に消失する。
- (5) 塩化物イオンを含むガラスでは照射によって， V_{Cl} 中心が形成される。なお，母ガラスによる欠陥に比べてこれの熱的安定性は大きい。
- (6) V_{Cl} 中心も照射後 $1\mu\text{s}$ で既に形成されている。電子線照射とX線照射ともに $t \rightarrow \infty$ では同じ効果を及ぼす。

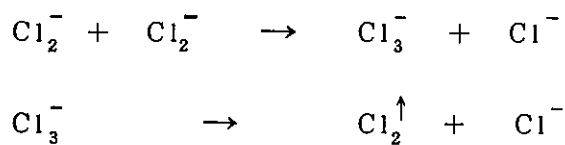
5. 展 望

本研究は，各種酸化物ガラスに対し，主としてX線，電子線を照射した際着色の原因となる着色中心の性質，生成過程に関する基礎研究である。従って実際のガラス固化体に関しての考察は出来ていない。しかし，点欠陥のみを考えた場合，これら欠陥が300～400℃でほとんど消失することより実用上は問題はないと考える。

実際のWaste glassには，多くの遷移金属イオン，希土類イオンが含まれる。遷移金属イオンなどは欠陥捕集剤として有効に働く場合もあろう。しかし，照射によって金属コロイドとして析出する可能性もない訳ではない。実際F⁻中心に対して金属ナトリウムのコロイド状のものであるという考えもある。重金属イオンを含むガラスではこの辺の事情はほとんど検討されていない。最も重要なことは， $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ガラスでは， B_2O_3 と SiO_2 が同等に Na_2O と反応し微視的に均一な構造をとっているのではない点である。バイコールガラスの作成手順にも

見られるように微視的に見れば潜在的な不混和性 (Na と結合したほう酸側と純粋シリカ側, 本報告では, $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 < 1$ の領域) を持ち再加熱によって容易に相分離を起こす可能性がある。他の第4成分, 第5成分, 重金属イオンが含まれるガラスでは, この不混和性領域もずれる可能性はあるが, 未だ明確な結論は出ていない。重照射によってこの相分離が促進されるか否かを調べる必要がある。電顕写真などによる観測も必須である。相分離した場合, 両相への各種イオンの分配が変わる可能性もある。

ハロゲン化物イオンは実際の Waste glass には含まれていないので, 今回の報告は参考にならないかも知れない。近い将来熔融塩炉など考える時には問題となる。照射によって生じた V_k 中心 (例えば Cl_2^- 中心) は, 以下の反応で Cl_2 ガスを発生させる可能性があるからである。



ガラス中でX線, 電子線照射で, 上の反応が起きていることは確認されていない。

6. 文 献

- (1) T. Yokokawa and S. Kohsaka, J. Chem. Eng. Data, **24**, 167 (1979)
- (2) "Borate Glasses", ed. by L. D. Pye, V. D. Frechette and N. J. Kreidl, Plenum Press, New York (1977)
- (3) E. J. Friebale and D. L. Grissem, "Treatise on Material Science and Technology", vol 17, ed. by M. Tomozawa and R. H. Doremus, Academic Press (1979)
- (4) 作花濟夫 "ガラス非晶質の科学", 内田老鶴圃 (1983)
- (5) 前川 尚, 内田 久, 岩野恵理子, 横川敏雄, 窯業協会誌 **92**, 398 (1984)
- (6) K. Asai and T. Yokokawa, Trans. Jpn. Inst. Metals, **23**, 571 (1982)
- (7) T. Maekawa, M. Abe, T. Yokokawa, T. Sumiyoshi, S. Sawamura and M. Katayama, Yogyo-Kyokai-shi, **92**, 448 (1984)
- (8) T. Maekawa, M. Abe, T. Yokokawa, T. Sumiyoshi, S. Sawamura and M. Katayama, Yogyo-Kyokai-shi, **93**, 63 (1985)
- (9) 前川 尚, 佐藤淑代, 横川敏雄, 窯業協会誌, **93**, 20 (1985)

7. 図 の 説 明

図 1. ほう酸塩，けい酸塩ガラスに誘起される着色中心の構造

図 2. $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの調べた組成

図 3. $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスに誘起される吸収スペクトル

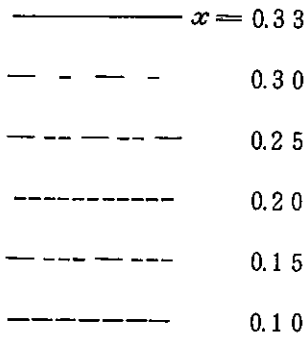


図 4. ほうけい酸ガラスに誘起される吸収スペクトル

図 5. 低エネルギー吸収帯の吸収強度，吸収位置と組成の関係

図 6. SiO_2 濃度一定下での低エネルギー吸収帯の強度と組成の関係

図 7. Na_2O 量一低下での低エネルギー吸収帯の強度と組成の関係

図 8. $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 3元系ガラスでの低エネルギー吸収帯の等強度曲線

図 9. パルスラジオリシス体系

図 10. パルスラジオリシスで見られる典型的な時間-透過度曲線

図 11. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (a) , $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (b) に於ける吸収スペクトル

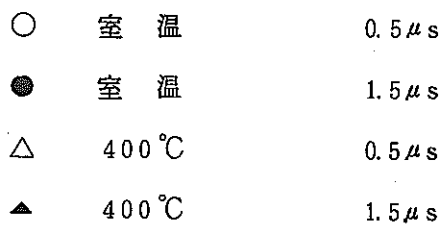


図 12. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (上) , $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (下) での 780 nm (1.6 eV) の吸光度の時間変化

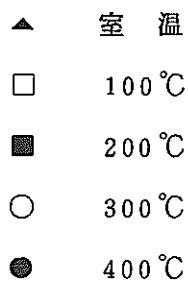


図 13. KCl を含む $20\text{K}_2\text{O} \cdot 80\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスに誘起される Cl_2^- による吸収スペクトル

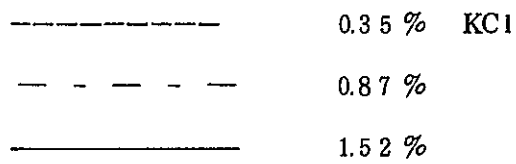


図 14. $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 85\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの照射後 $10\mu\text{s}$ の吸収スペクトル

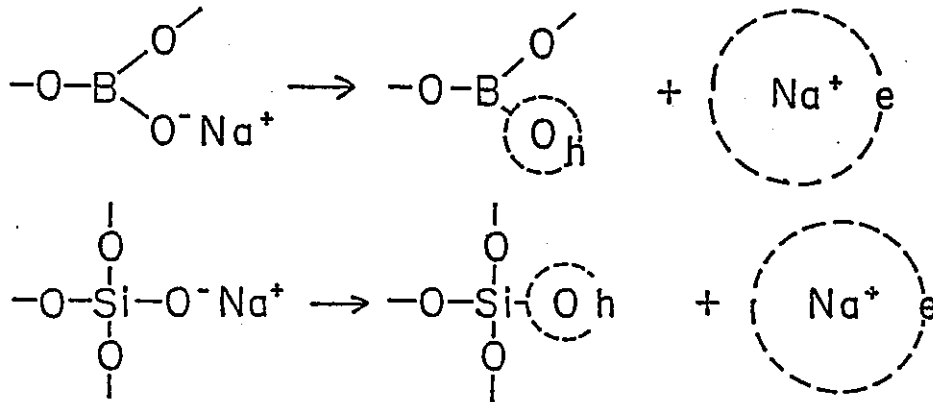
図 15. 0.27 % NaCl を含む $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 85\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの照射後 $10\mu\text{s}$ での吸収スペクトル

図 16. NaCl を 1.58 % 含む $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 85\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス及び NaCl を含まないガラスの照射後 $10\mu\text{s}$ での吸収スペクトル

図 17. NaCl 添加によって誘起されたスペクトル。図 16 の差スペクトル

図 18. 電子線照射後長時間たった吸収スペクトル

LOW ENERGY



HIGH ENERGY

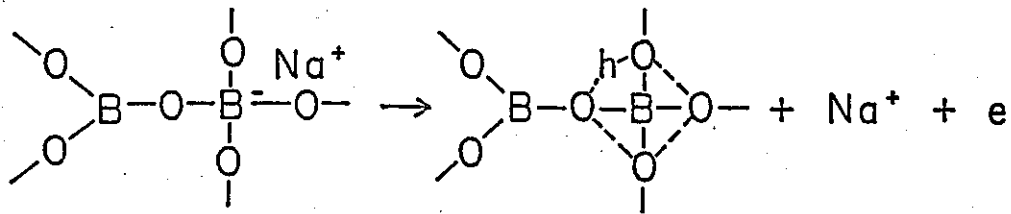


図1. ほう酸塩、けい酸塩ガラスに誘起される着色中心の構造

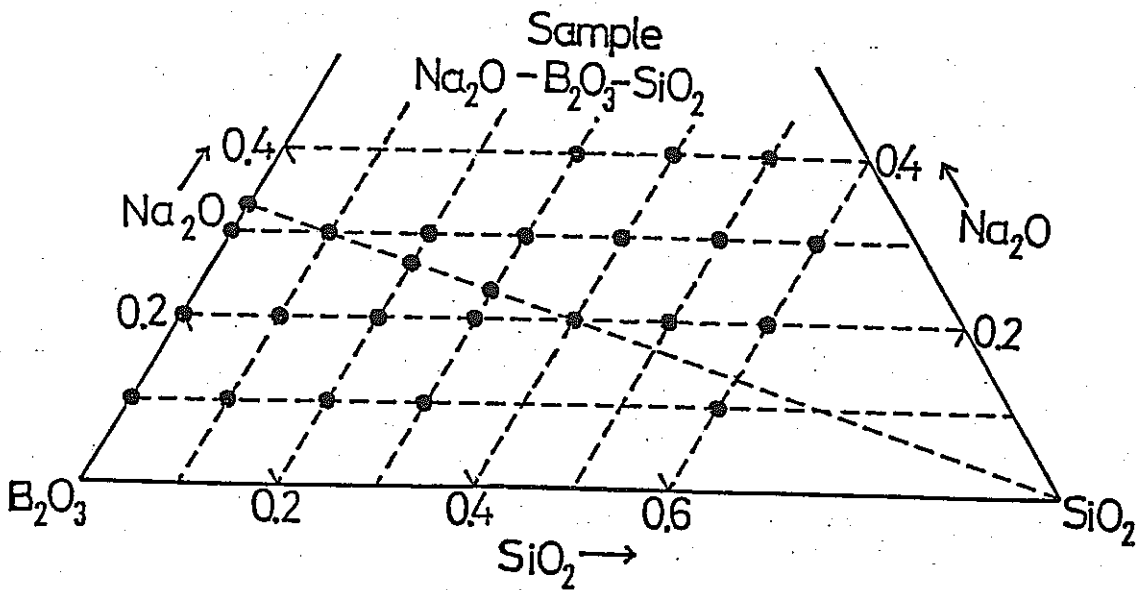


図2. $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの調べた組成

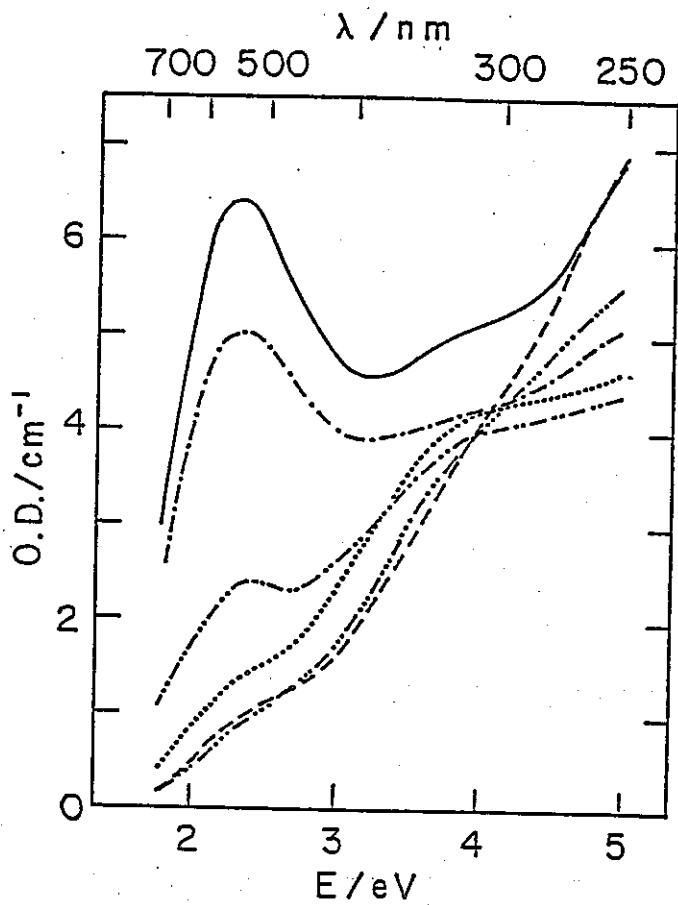


図3. $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスに誘起される吸収スペクトル

- $x = 0.33$
- - - 0.30
- · - 0.25
- 0.20
- - - - 0.15
- - - - 0.10

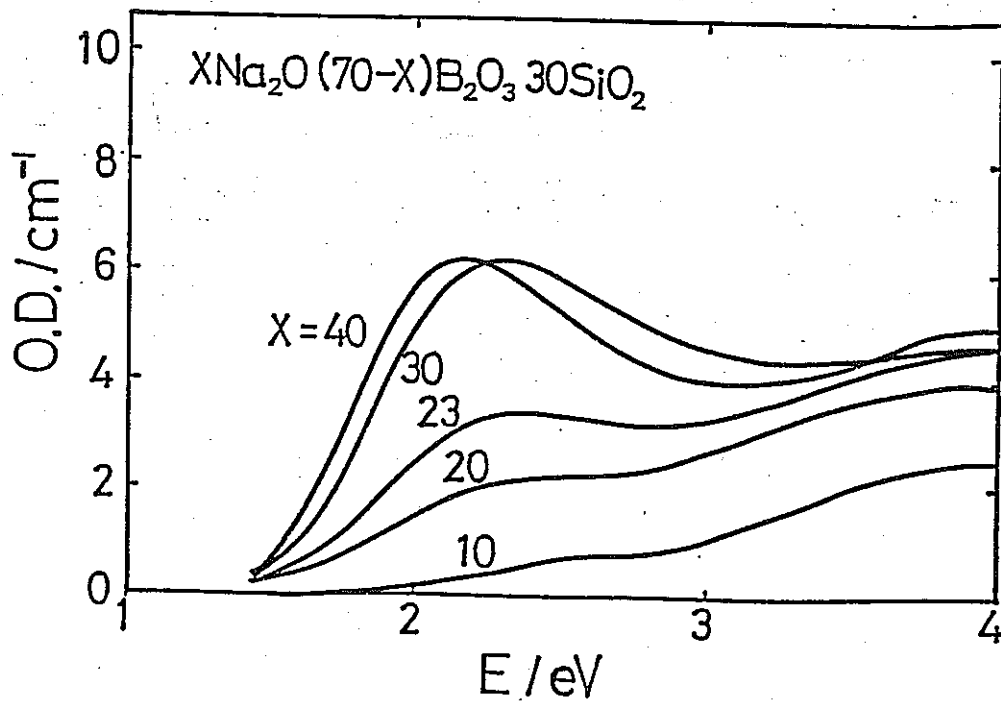


図4. ほうけい酸ガラスに誘起される吸収スペクトル

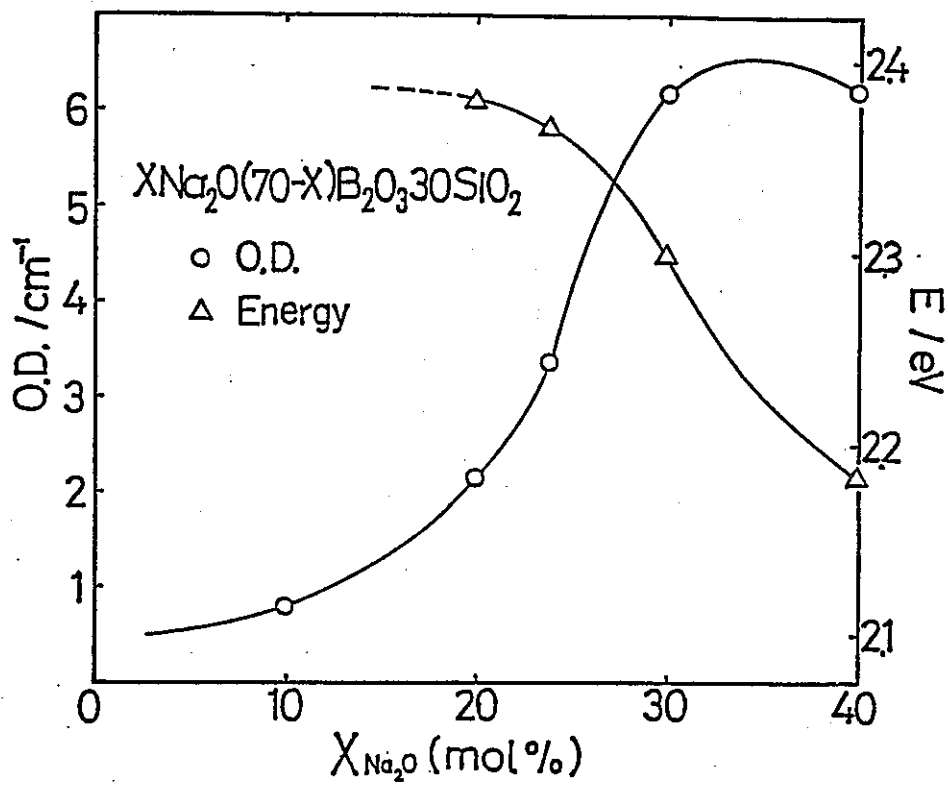


図5. 低エネルギー吸収帯の吸収強度、吸収位置と組成の関係

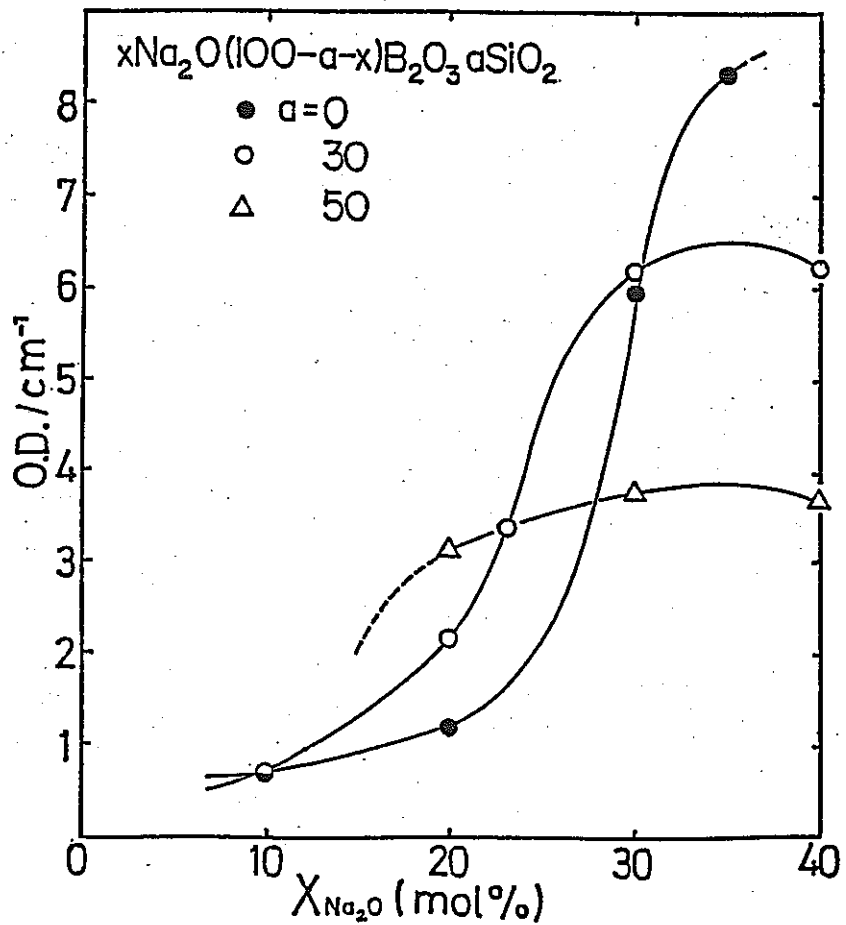


図6. SiO_2 濃度一定下での低エネルギー吸収帯の強度と組成の関係

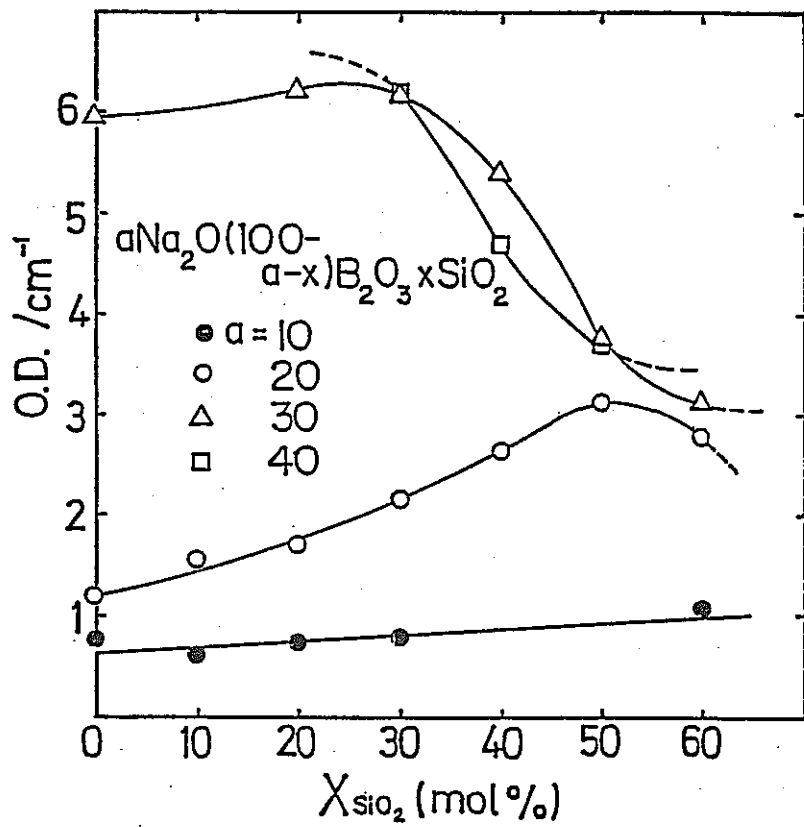


図7. Na₂O量一定下での低エネルギー吸収帯の強度と組成の関係

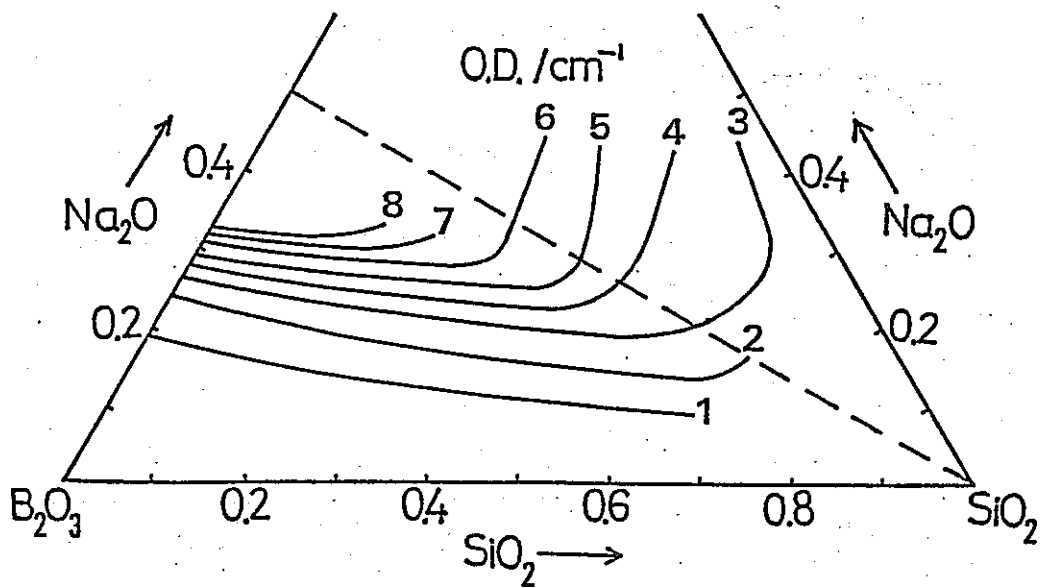


図8. Na₂O-B₂O₃-SiO₂ 3元系ガラスでの低エネルギー吸収帯の等強度曲線

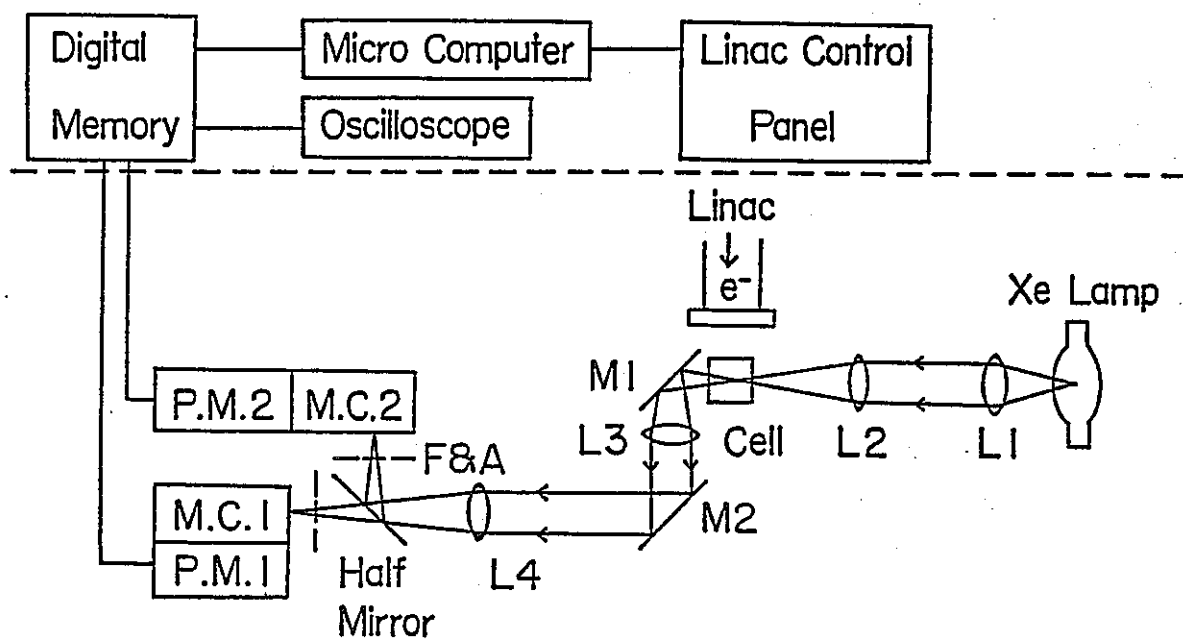


図9. パルスラジオリシス体系

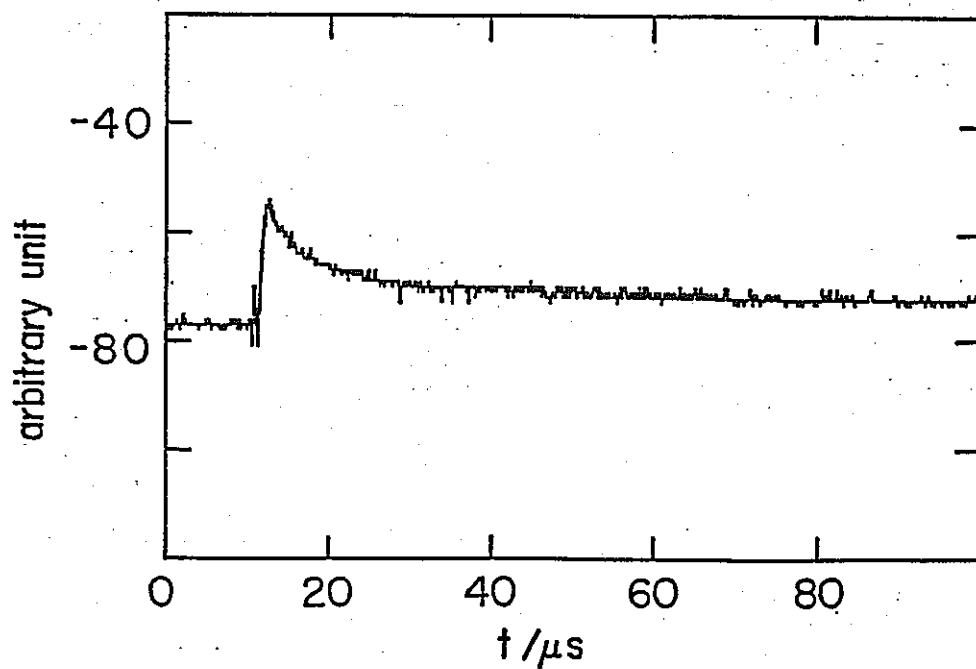


図10. パルスラジオリシスで見られる典型的な時間一透過度曲線

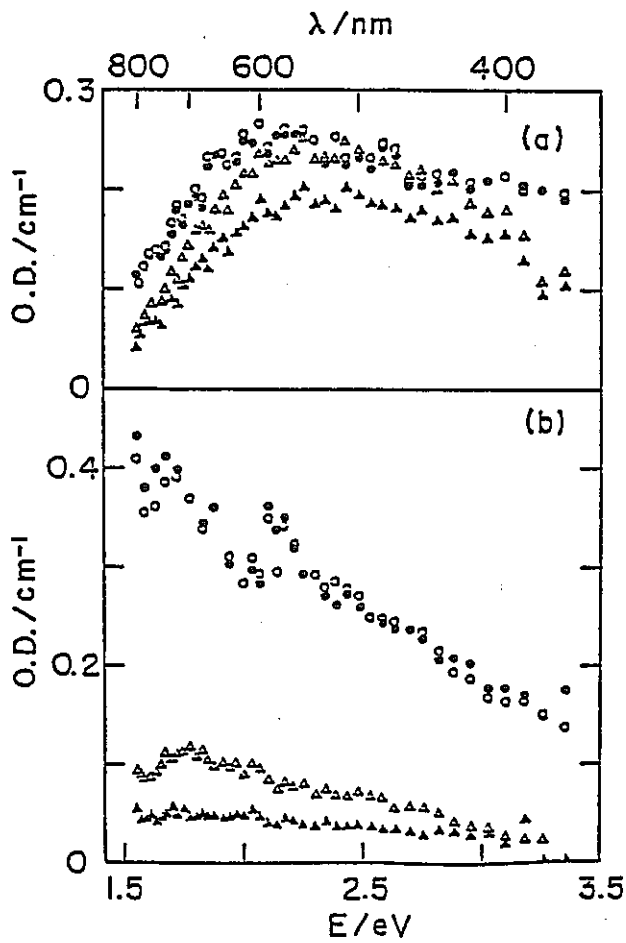
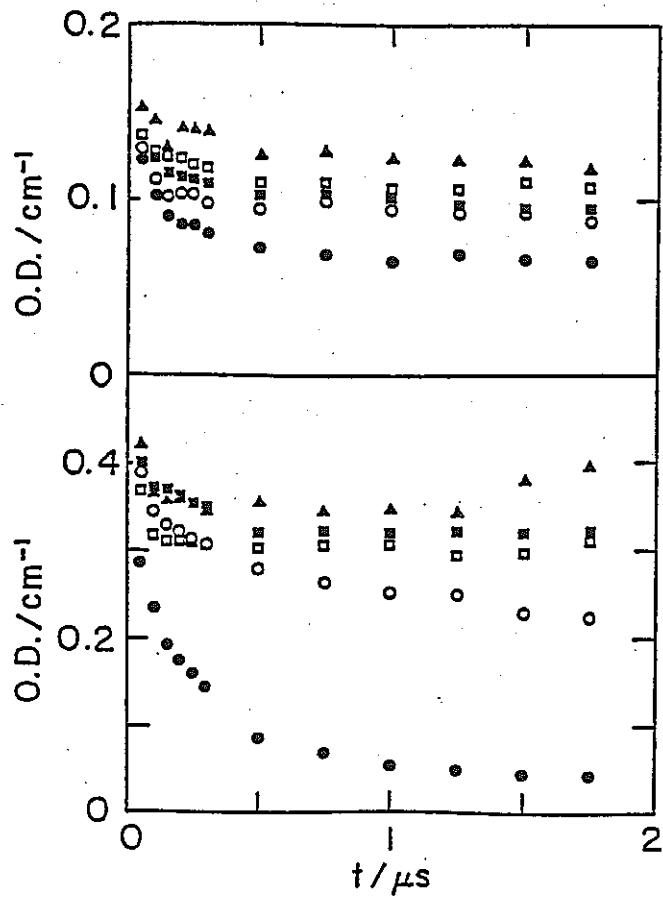


図 11. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (a), $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (b)
に於ける吸収スペクトル

- 室温 0.5 μs
- 室温 1.5 μs
- △ 400°C 0.5 μs
- ▲ 400°C 1.5 μs

図 12. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (上), $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (下) での 780 nm (1.6 eV) の吸光度の時間変化

- ▲ 室温
- 100°C
- 200°C
- 300°C
- 400°C



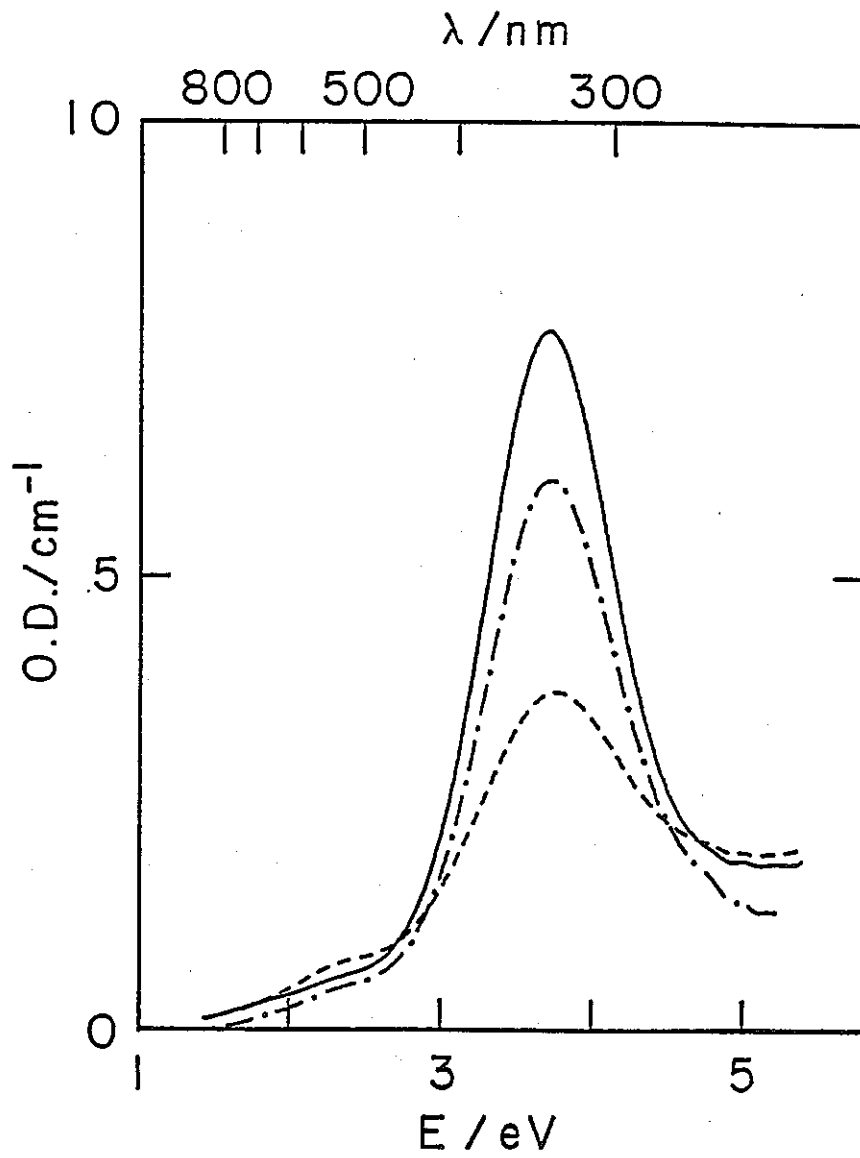


図13. KClを含む $20\text{K}_2\text{O} \cdot 80\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスに誘起される Cl_2^- による
吸収スペクトル

- 0.35% KCl
- · - 0.87%
- 1.52%

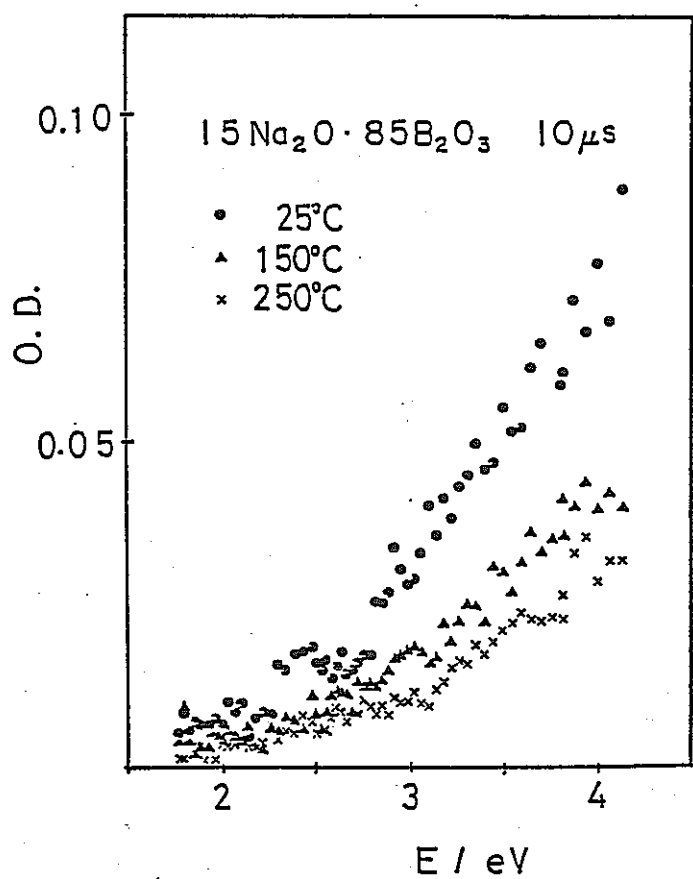
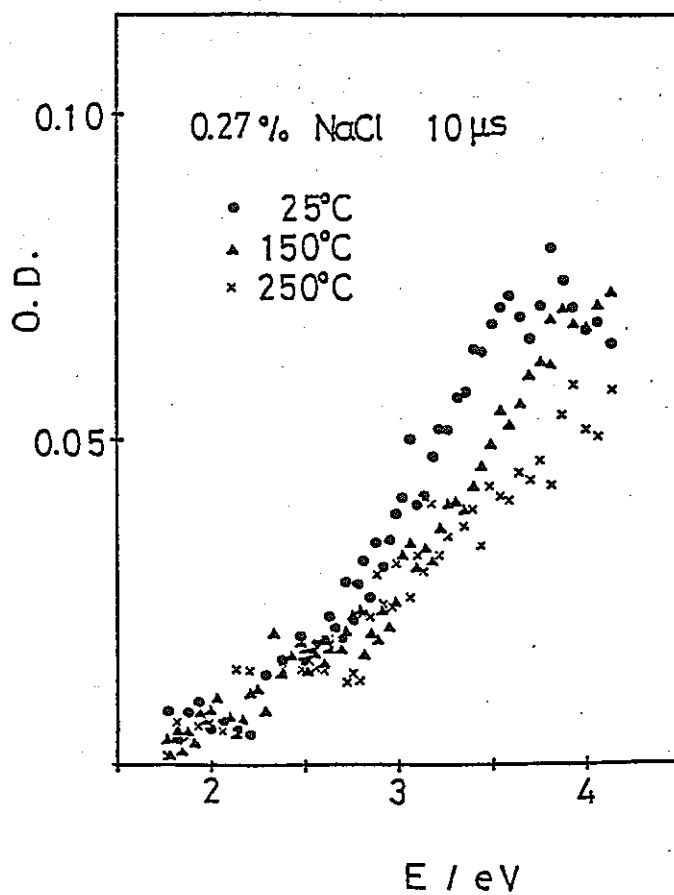


図14. 15Na₂O·85B₂O₃ガラスの
照射後10μsの吸収スペクトル

図15. 0.27% NaClを含む15Na₂O·
85B₂O₃ガラスの照射後10μsでの
吸収スペクトル



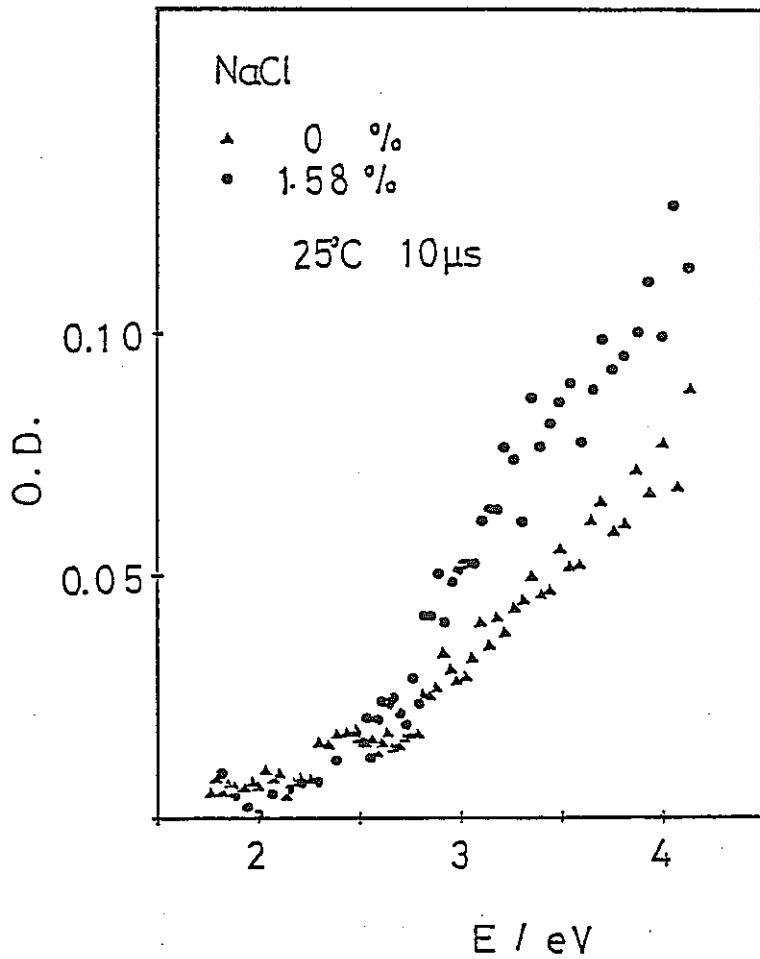
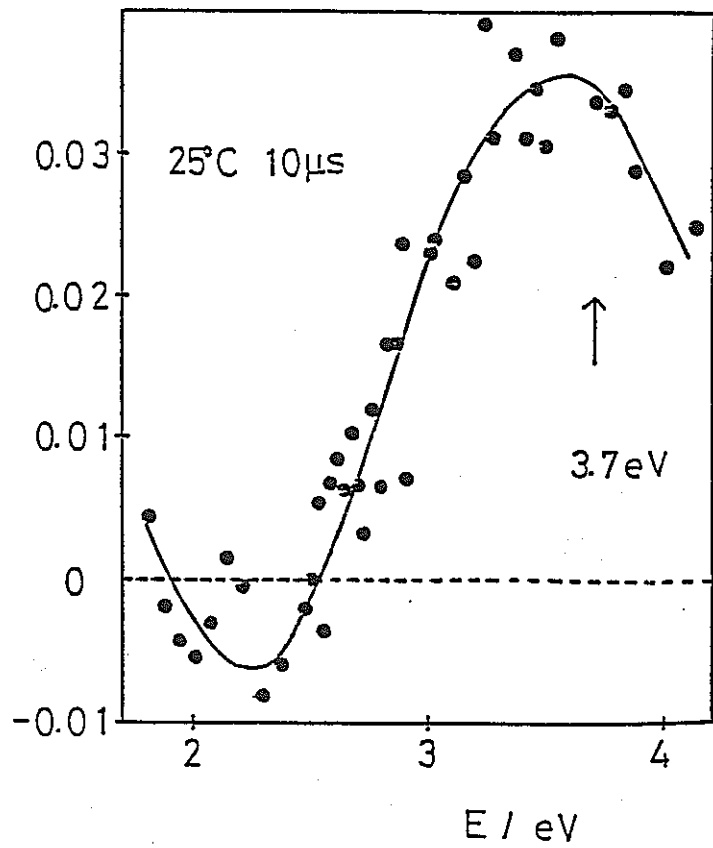


図 16. NaCl を 1.58 % 含む $15 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 85 \text{ B}_2\text{O}_3$ ガラス及び NaCl を含まないガラスの照射後 $10 \mu\text{s}$ での吸収スペクトル

図 17. NaCl の添加によって誘起されたスペクトル。図 16 の差スペクトル



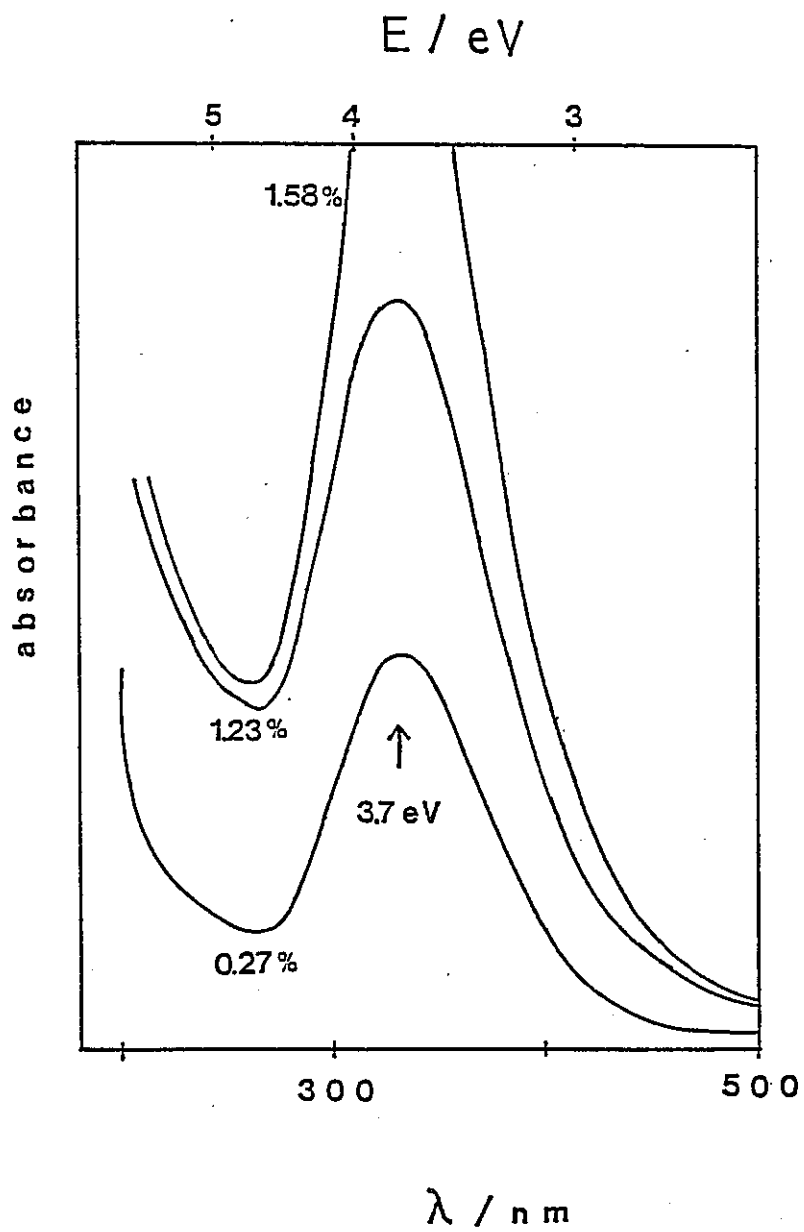


図 18. 電子線照射後長時間たった吸収スペクトル