

ほうけい酸ガラスの高エネルギー線照射に
よる構造変化に関する研究
(受託研究)

1986年3月

北海道大学理学部化学科無機化学教室

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Evaluation and Patent Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

ほうけい酸塩ガラスの高エネルギー線照射による 構造変化に関する研究*

横川 敏雄** 新明 正弘**
前川 尚** 河村 雄行**

要 旨

アルカリけい酸塩、ほう酸塩、ほうけい酸塩ガラスにX線、電子線を照射していくつかの欠陥を作り、可視吸収スペクトル、ESRスペクトルならびにこれらの熱ブリーチング効果を調べた。10°Rad程度の照射量で生ずる欠陥は電子あるいは正孔による点欠陥である。本年度の研究で明らかになった点を以下に要約する。

- (1) アルカリけい酸塩、ほうけい酸塩ガラスに室温でX線照射した際に得られる欠陥で、可視吸収スペクトル、ESRスペクトルで同定されたものは主として正孔中心であった。
- (2) このうちで、ガラス構造との関係から、ほうけい酸ガラスでは、けい酸塩骨格構造に局在すると考えられる欠陥の熱的安定性が小さいことが分った。
- (3) 室温でのX線の定常照射では観測されないアルカリイオンにトラップされた電子による欠陥がパルス電子線照射後マイクロ秒の領域で存在することが確認された。
- (4) この欠陥はCd(II)イオンの導入で完全に生成が抑制された。
- (5) 更に、この電子中心の熱的安定性は小さく、400℃ではマイクロ秒領域でも既に消滅することが確認された。

Waste Glassの走査型電子顕微鏡による観測からは次の点が明確になった。

Waste Glass P0500に対して18℃および40℃において硫酸溶液および硝酸溶液による溶出を行ない、走査型電子顕微鏡による研究を行なった。0.05N-硫酸溶液および0.1N-硝酸溶液を用いた場合、溶出時間1時間でガラスに微細なひび割れを生じたが酸濃度の大きい1-N硝酸溶液の場合15分の溶出時間でひび割れが発生した。このひび割れはガラスの溶出機構を知る上で重要なものであり、溶出過程に起こる酸可溶成分と水素イオンの交換によるイオン径の差によって生じる収縮力に起因していると考えられる。溶出過程で超音波を作用させると溶出反応は促進された。

* 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 change of the borosilicate glasses
by high energy irradiation*

T. Yokokawa** M. Shinmei**

T. Maekawa** K. Kawamura**

Abstract

The structure and the formation process as well as the thermal stability of the point defects induced by X-ray or electron irradiation were examined for the sodium borate, silicate and borosilicate glasses. From the ESR and optical absorption measurements the following conclusions were deduced.

- (1) The main defect centers produced by X-ray irradiation at the room temperature were the hole centers located on the non-bridging oxygen ion in the glass network.
- (2) The stability of the defect center located on the silicate structure was smaller than that on the borate structure in the borosilicate glasses.
- (3) The alkali ion associated electron center, which could not be observed in the X-ray irradiated glasses at the room temperature, could be detected in the short time range (micro to milli second) in the electron pulse irradiated alkali silicate glasses.
- (4) The formation of this defect center could be completely suppressed by introduction of the Cd(II) ion.
- (5) The thermal stability of the alkali ion associated electron center was very low; that is, at 400°C this center disappeared even in the 5 micro second after irradiation.

The scanning electron microscopic study was conducted for waste glass P0500 during the leaching process both with H_2SO_4 and HNO_3 solutions at 18°C and 40°C, respectively. Many cracks were observed by the 1 hr leaching when 0.1N- HNO_3 solution or 0.05N- H_2SO_4 solution was used, but were observed only by 15 min. when 1N- HNO_3 solution was used. These cracks which must play an important role for a leaching behavior were likely to be resulted mainly due to the contraction forces acted on the glass surface by the ion size differences between the acid soluble ions in the glass and hydrogen ions during the leaching. Acceleration of the leaching reaction was observed by applying ultrasonic waves to the solutions.

* 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

第1部 高エネルギー線照射によってアルカリけい酸塩，ほう酸塩，ほうけい酸塩ガラスに誘起される欠陥の構造，安定性，ならびにその生成過程の研究

1. 緒 言	5
2. アルカリほうけい酸塩ガラスに誘起される欠陥の構造とその熱的安定性	6
2-1 序 論	6
2-2 実 験	6
2-2-1 試料調整，X線照射	6
2-2-2 ESRスペクトル	6
2-2-3 可視吸収スペクトル	6
2-2-4 熱履歴測定	6
2-3 結果および考察	7
2-3-1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ， $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスに誘起される欠陥のESR	7
2-3-2 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスに誘起される欠陥のESR	7
2-3-3 可視吸収スペクトルの熱ブリーチング	8
2-3-4 ESRスペクトルの熱ブリーチング	8
3. パルスラジオリシスによる着色中心の生成過程に関する研究	9
3-1 序 論	9
3-2 実 験	9
3-3 結 果	9
3-3-1 $30\text{Na}_2\text{O}\cdot 70\text{SiO}_2$ (A: Li, Na, K)ガラスの照射後マイクロ秒から秒領域の吸収スペクトル(室温)	9
3-3-2 Cd(II)イオンの導入	10
3-3-3 スペクトルの温度依存性	10
3-4 考 察	10
3-4-1 Cd(II)イオンの添加効果	10
3-4-2 各時間毎の差スペクトルによる欠陥構造の推定	10
3-4-2-1 $30\text{A}_2\text{O}\cdot 70\text{SiO}_2$ (A=Li, Na, K)系ガラス	10
4. 結 論	12
5. 文 献	13
6. 図の説明	14

第2部 強酸性水溶液によるWaste Glassの溶出過程の表面構造に関する走査型電子顕微鏡観察
(中間報告)

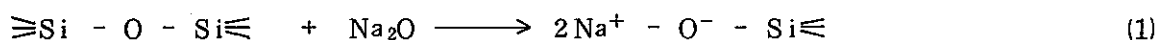
1. 緒 言	29
2. 実 験	29
3. 結果と考察	29
3-1 熱的条件による溶出実験	29
3-1-1 硫酸水溶液による溶出と表面構造変化	29
3-1-2 硝酸水溶液による溶出と表面構造変化	30
3-2 動的条件による溶出実験	31
4. 結 論	31
5. 展 望	32
6. 参 考 文 献	32
7. 写真の説明	33

第1部 高エネルギー線照射によってアルカリけい酸塩、ほう酸塩、ほうけい酸塩ガラスに誘起される欠陥の構造、安定性、ならびにその生成過程の研究

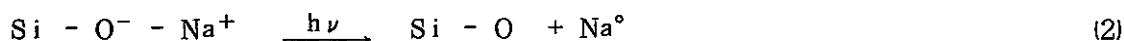
1. 緒 言

酸化物ガラスに放射線を照射すると種々の欠陥が形成され着色する。X線や γ 線等 10^6 Rad程度の照射量で形成される欠陥の多くは電子中心、正孔中心などの点欠陥である。この欠陥構造はガラス本来の構造に大きく依存するが、特に微視的に見て結合に片寄りがある部分（例えばイオン結合部分）、不純物の周りなどに起きやすい。したがって、放射線に対して強いガラスを作るには組成、種類を変えてガラス構造を制御しなければならない。純粋の石英結晶の放射線耐久度は大きい。これは、Si-O共有結合が規則正しく並んでいるので、原子の直接的なはじきだしが生ずる重荷電粒子照射以外では欠陥が生じにくいからである。ところが、熔融シリカになると生成条件によっては、結合にひずみができたり、ダングリングボンドと言われる結合に切断箇所ができ、それを基にした欠陥が生ずる。

一般の多成分系のガラスは欠陥の出来やすい構造を持っているので容易に着色する。けい酸塩ガラスでは SiO_4 四面体がOを共有して3次元的な網目構造をとるのが特徴である。 Na_2O などアルカリ酸化物が入るとイオン結合性の色彩が強い。Na-O結合が形成され、網目が随所で切断される。反応式で書けば、



となる。 Na^+ と結合した酸素をその意味で非架橋酸素、両方ともSiと結合した酸素を架橋酸素と呼ぶならわしがある。ガラス中に非架橋酸素が増すとミクロ的にガラス網目に切れ目が出るため、ガラス転移点が下がったり、熱膨張係数が増したり、また放射線耐久度も弱くなり、容易に着色する。ガラスに着色をもたらす欠陥の生成機構は定性的には次の様に理解される。上の反応で形成された構造単位を持つガラスに放射線が当たると、まず非架橋酸素の非結合準位の電子がはじきとばされて、そこに空孔ができる。電子の方は適当な電子トラップ準位に捕獲される。この役割を果たすのがアルカリイオンである。けい酸塩ガラスではもっぱらこの2つの欠陥が可視部、紫外部に吸収をもたらしたり、ESRのシグナルを与える。



実際にはいくつかの構造単位が集ったものが関係するが、定性的に考える場合、上の式で十分である。ほう酸塩、ほうけい酸塩ガラスでもそれぞれのガラスに存在する構造に基づく欠陥が形成される。その意味で、欠陥の構造解析はガラス構造解明の一手段ともなり得る。

2. アルカリほうけい塩酸ガラスに誘起される欠陥の構造とその熱的安定性

2-1 序 論

前年度の研究¹⁾で $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 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て、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 組成比が1より小さい濃度領域ではもっぱらB-O-Na群による欠陥が可視部に吸収をもたらす一方、組成比が1より大きい領域ではSi-O-Na群による吸収も現れることが分かった。この3元系ガラスは塩基性酸化物(Na_2O)と2種類の酸性酸化物(SiO_2 , B_2O_3)の反応で形成されるが Na_2O はまず酸性度の強い B_2O_3 と反応し、過剰分が SiO_2 と反応すると考えられるからである。ガラスの構造はミクロに見れば、ほう酸塩構造の骨格と純粋の SiO_2 に近い骨格構造が交互に入り交じったものであろう。さらに放射線照射によって生成する欠陥の構造が母体のガラス構造に大きく依存するとして上の結論が導かれた。

今年度はこれら欠陥の熱的安定性を見るために、可視スペクトル、ESRスペクトルの熱履歴について調べた。ガラスのESRスペクトルの形状は複雑なのでほうけい酸塩ガラスに入る前に $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 2元系ガラスに対しての測定を行ない過去の文献の結果との比較から始めた。

2-2 実 験

2-2-1 試料調整, X線照射

前報と同じ方法で作成した厚さ約2mmの板状ガラスの両面を光学研磨した。Cr管球(50kV, 30mA, 1h)のX線を試料にあてた。照射量は約 10^6 Radである。ESR測定では照射後粉碎したものを測定用試料管に入れた。

2-2-2 ESRスペクトル

日本電子JES-ME-1Xを使用した。測定は室温で行なった。マイクロ波周波数9.5GHz, 変調周波数100KHzのXバンドの一次微分を得た。

2-2-3 可視吸収スペクトル測定

島津自記分光光度計UV-365を用い、室温で測定した。照射前後の吸収スペクトルの差をとり、単位厚さあたりの吸光度(Optical Density)を算出した。

2-2-4 熱履歴測定

ESR測定: 試料を測定用試料管ごと、真空排気しながら100℃の電気炉中で5分間加熱し、その後液体窒素で1分間冷却し室温に戻し測定に供した。

可視吸収スペクトル測定: 伝熱性をよくするために図1のようなガラス容器に試料をいれ、真空排気しながらESRの場合と同じ条件で熱処理した後、試料だけ取り出して測定を行なった。

以上の操作を両測定共、通算の加熱時間が40分になるまで繰り返した。

2-3 結果および考察

2-3-1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスに誘起される欠陥のESR

図2は2元系けい酸塩の照射後のESRスペクトルである。比較的簡単な形をしているが、少なくとも2つの成分の和であることが分かる。アルカリ量の減少と共に分離がはっきりしている。Schreurs等はこの2つを HC_1 , HC_2 (Hole Center)と名づけた²⁾。外側の吸収が HC_1 , 内側が HC_2 である。この中心の構造はけい酸塩網目中の非架橋酸素にトラップされたHoleであり, Griscom等による構造を図3に示す³⁾。図からもわかるようにアルカリイオンの濃度が濃くなると HC_2 が増加する。なお、室温でのESRスペクトルではいまのところこの2つのHole中心が同定されているだけで、Si原子の隣の酸素空格子点にトラップされた電子(E' センター)以外の電子中心についての報告はない³⁾。このことについては、2章の生成過程のところでさらに検討する。

一方、2元系ほう酸塩ではスペクトルはやや複雑である。例えば、 $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスでは4本の吸収からなるスペクトルが得られかつブロードである。この吸収の原因となる欠陥の構造はまだはっきりしていないが、酸素原子上にトラップされた正孔によるものであり、隣接のB原子の核スピン($I=3/2$)による超微細分裂により、スペクトルに微細構造が現れている。(図4)

アルカリほう酸塩ガラスではアルカリ量が減少すると、スペクトルの形状はさらに複雑になり、見掛け上5本の吸収と低磁場側に小さな幅広い肩をもったスペクトル、いわゆるFive-line-plus-a-shoulder構造を持つようになる。このスペクトルを生ぜしめる欠陥にたいしては、かなりはっきりした構造が提出され、4配位ホウ素と3配位ホウ素にはさまれた酸素上にトラップされたHoleとの説が有力である。この構造単位は低アルカリほう酸塩ガラスに特有のものである。スペクトルの微細構造は粉末パターンの計算機シミュレーションによって確認されている。つまりB原子の核スピン $3/2$ による超微細分裂定数とg値の異方性($A_1, A_2, A_3, g_1, g_2, g_3$)を考慮にいれ、更に g_3 に分布を仮定することでスペクトルが再現されている。本研究においてもシミュレーションを行ないこれを確認したが、このことについては深くは言及しない。

室温でのESRスペクトルに現れる欠陥はすべてHole中心によるもので、電子中心によるESRシグナルは観測されていない。アルカリほう酸塩ガラスでは可視吸収スペクトルより、電子中心が確認されており、これは複数のアルカリイオン(クラスター)にトラップされた電子である。室温ではこれらが互いに凝集しあいスピンのペアリングがおこり、ESRシグナルを示さないとされている⁴⁾。

2-3-2 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスに誘起される欠陥のESR

ほうけい酸塩ガラスに誘起される欠陥によるESRスペクトルの1例を図5に示す。これは Na_2O 量を30 mol%に固定して SiO_2 と B_2O_3 の濃度を変えていったときのものである。 SiO_2 の1/7を B_2O_3 で置き換えた場合($3\text{Na}_2\text{O}\cdot 1\text{B}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$)、ESRスペクトルは大きく変化し、ほう酸塩に特徴的な吸収が顕著にあらわれる。

図6はこの組成になるような混合物(けい酸塩とほう酸塩を単に混ぜ合わせたもの)にX線を照射した後のESRスペクトルである。組成からも類推できるようにけい酸塩構造に関するスペクトルが優勢である。したがって、もしもほうけい酸塩ガラス内で Na_2O が均一に分布(SiO_2 と B_2O_3 のNetworkを同等に切断)しているならば、ほう酸塩ガラスに固有なスペクトルは顕著にあらわれないはずである。つまり、図5の結果は Na_2O が優先的に B_2O_3 と反応して、残りが SiO_2 と反応していることを暗示している。 Na_2O と B_2O_3 が等モル組成の $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラスでは、若干けい酸塩構造に基づくスペクトルが重なっているようであるが、ほとんど2元系ほう酸塩のスペクトルに近く、 SiO_2 はこのほう酸塩構造を単に希釈しているかの様相を示す。このことは、昨年度の可視吸収スペクトルの測定結果得られた結論と一致する¹⁾

2-3-3 可視吸収スペクトルの熱ブリーチング

先のESRスペクトルで見た同じ組成系列のガラス、つまり Na_2O 量を30%に固定して、 B_2O_3 と SiO_2 の比率を適宜変化させたガラスについて熱ブリーチングの効果を調べた。先ず、図7はX線照射直後、ならびに 100°C で40分間加熱したあとの吸収スペクトル、ならびに両者の差スペクトル(減衰分)である。ブリーチングの結果、ピーク位置は低エネルギー側へ若干移動する。これは、可視部に少なくとも2つの吸収帯があり、差スペクトルに見られる $2.4 \sim 2.5 \text{ eV}$ の吸収をもたらす欠陥が解消したためである。この吸収帯は後でも分かるように、けい酸塩ガラスにはなくほう酸塩ガラスに特有のものである。次に、 B_2O_3 を SiO_2 で置換していった時のスペクトル変化を見る。図8は $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比を1にした $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラスの結果である。スペクトルの形ならびに減衰分も2元系ほう酸塩のものとはほとんど変わらない。このことは、 Na_2O が優先的に B_2O_3 と反応していることを強く支持する。しかし、7つの B_2O_3 のうち6つを SiO_2 で置換した $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ガラスでは照射直後ならびに減衰分のスペクトルにけい酸塩に特有な信号が現れ始める。とくに、減衰分は2元系けい酸塩ガラスに特徴的な、 2 eV 、 2.8 eV に2つのピークをもつスペクトルに2元系ほう酸塩ガラスの減衰分 2.4 eV が若干加わった形をしている。(図9)このことは、この組成のガラスではけい酸塩構造に関する欠陥が存在し、どちらかという、この欠陥の方がほう酸塩構造に関する欠陥よりも熱的に不安定であることを示している。2元系 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスの熱ブリーチの模様を図10に示す。2つの吸収帯の強度が同じ程度で減衰している。両吸収帯を生ずる欠陥の熱的安定性は余り変わらないことが分かった。

2-3-4 ESRスペクトルの熱ブリーチング

$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ならびに $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ガラスのX線照射直後室温でのスペクトルと 100°C 、30分加熱した後、室温で測定したESRスペクトルを図11と図12に示す。可視吸収スペクトルではほとんど2元系ほう酸塩ガラスのスペクトルと同じ形をしていたが、ESRでは若干異なる。但し、全体のスペクトルの形がブリーチングのため2元系ほう酸塩の様相を示すようになる。このことは可視吸収スペクトルでは認められなかったけい酸塩構造に関する欠陥が多少存在し、その熱的安定性がほう酸塩構造に関する欠陥よりも小さいためと考える。特に図13に示すように、けい酸塩ガラスに少量 B_2O_3 が加わった、 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ガラスではけい酸塩構造に起因する欠陥の安定性は純2元系けい酸塩ガラスよりも不安定になるという興味ある結果が得られた。

3. パルスラジオリシスによる着色中心の生成過程に関する研究

3-1 序 論

X線照射などにより2元系アルカリシリケートに誘起される欠陥種は、ESR、可視スペクトルの結果から見たように、主に酸化物イオン上にトラップされた正孔中心である。これは、室温でかなり安定に存在できる。一方電気的中性条件より対応した数の電子中心も存在するはずで、たとえば4eV付近、あるいはそれよりさらに紫外部に吸収をもたらす欠陥が電子中心と判断されている^{5),6)}。しかし、アルカリハライドでみられるようなF中心類似の欠陥は室温では観測されていない。F中心とはアルカリイオンあるいは酸化物イオン空格子点にトラップされた電子のことで、通常可視部に大きな吸収を示す。Mackeyらは77Kで照射した後のスペクトル測定より、2.0eV付近に2つの重なりあったスペクトルを得、これが電子中心とし、 $E_{1,2}$ 中心と名付けた⁵⁾。安定性を考える場合、時間と温度が主要因子になるが、低温で長時間安定ということは、見方を変えれば、室温でのX線の定常照射では観測されないが、照射後短時間には存在できることを意味する。X線照射後のスペクトルは安定に生き残った欠陥による。パルスラジオリシスはこの同定のためには最適である。

3-2 実 験

パルスラジオリシスはパルス状の電子線を試料に照射し、直後からの吸収スペクトルの時間変化をみるものであり、現在照射後ピコ秒領域からの装置も開発されているが、本実験ではマイクロ秒領域から秒領域まで測定可能なシステムを利用した。

本実験で用いた装置は北海道大学工学部所属の4 MeV直線型電子線加速器である。パルス幅は1 μ sである。直流分析光源(昨年度研究で購入)を用いたため光源の安定性もよく照射後1sまで測定可能であった。但し、マイクロ秒から秒領域までは同時には測定出来ないので、時間領域を3つに分けて行なった。

試料は小型の電気炉に入れられるが、四方の壁は分析光(Xe Lamp)、および電子線を通過させるために約10×10 mmの窓をあけてある。測定はコンピューターを用い全て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。ガラスの大きさは50×10×8 mmのブロック状のものである。試料温度はアルメル-クロメル熱電対で測定した。

3-3 結 果

3-3-1 30A₂O·70SiO₂ (A:Li, Na, K) ガラスの照射後マイクロ秒から秒領域の吸収スペクトル(室温)

図14-16は各ガラスの照射後5 μ sから1s迄のスペクトルの変化を適当な時間毎にプロットしたものである。照射後5 μ sではLi, Naの順にピークの位置は低エネルギー側に移り、Kガラスの

場合は今回のモノクロメーターの波長範囲外に移っている。しかし、時間が経つにつれてこのピーク位置は見掛け上高エネルギー側にシフトした。照射後1sではLi, NaガラスではX線の定常照射のものとはほぼ同じ形になるが、Kガラスの場合、まだ~1.8eV付近の吸収が残りX線照射によるスペクトルには一致しない。

3-3-2 Cd(II)イオンの導入

30Na₂O・70SiO₂ガラスにCd(II)イオンを入れた時の吸収スペクトルの時間変化を図17, 図18, 図19に示す。Cdイオンの添加量が少ない場合(0.01mol%), 吸収スペクトルの形はCdイオンを含まないガラスのそれに近い。但し、吸収強度は低下する。Cd量が増すにつれ600~700nmの吸収は大きく低下し、1mol%Cdを含むガラスでは照射後5μsという短い時間でさえ、可視部の吸収はほとんどなくなり、代りに紫外部の吸収が大きくなっているのが分かる。照射後0.1msに時間をそろえて、照射量、試料の厚さで補正した吸収スペクトルのCd(II)イオン量との関係を図20に示す。Cdイオン量の増加とともに、可視部が低下して紫外部が増加することが明確に分かる。

3-3-3 スペクトルの温度依存性

図21は照射後5μsの各温度における吸収スペクトルである。温度上昇と共に吸光度は減少し、400℃ではX線照射による吸収スペクトルとほとんど同じになる。この場合も消失する部分は長波長側が主である。

3-4 考 察

3-4-1 Cd(II)イオン添加効果

Cd(II)イオンは電子捕獲剤として有効である。系内に電子トラップが形成されると、次の反応でこのトラップを解消し自ら電子中心を形成する。



図20より可視部の吸収を低下させ更にCd(II)量の増加と共にその効果が大きくなることはこの吸収をもたらす欠陥が電子中心であることを意味する。なお、紫外部の吸収は反応によって形成されたCd(I)によるものである。なおCd(I)の安定性は母ガラスに形成される欠陥よりも大きい、熱力学的には不安定で温度を上げるとCd(II)に容易に変換される。

3-4-2 各時間毎の差スペクトルによる欠陥構造の推定

3-4-2-1 30A₂O・70SiO₂ (A=Li, Na, K)系ガラス

短時間で消失するスペクトルの同定のため各時間毎の差スペクトルを計算して図22, 23, 24に示した。

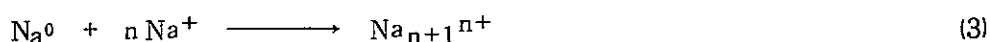
Li系では5μsから100μsでは600nm付近に吸収を持つバンドが消失し、一方、0.1sから1s

では550nm付近の吸収帯が消失する。中間の0.01sから0.1sではその両方が消失している。Na系では5 μ sから100 μ s迄の間に700nm, 一方10msから100msの間に600nm付近の吸収が落ちている。K系では照射後短い時間領域では800nmより長波長側で同定できないが, 0.1sから1sの間では780nmの吸収帯が減少している。

既に述べたように, これら吸収帯を与える欠陥は電子中心であり, Mackey等の低温照射によるE $\bar{1}$,₂中心, つまり, アルカリイオンに(あるいは酸化物イオンの空格子点)トラップされた電子であろう。この場合アルカリイオンの種類に大きく依存する。

アルカリけい酸塩ガラスでは電子線照射によって(2)式にあるように非架橋酸素上にある非結合準位にある電子がはじきとばされる。

形成された原子状のアルカリはさらにいくつかのアルカリイオンとクラスターを形成する。



あるいは先に述べたように酸化物イオン空格子点に捕獲されると考えてもよいであろう。この過程はNa⁺イオンあるいはNa⁰の拡散による構造再配列を必要とする。安定な配位構造は照射直後すぐには達成されないであろう。つまり, 電子側から見れば漸次より安定なトラップに移っていくことを意味する。この際には, 吸収スペクトルは低波長側へ連続的にシフトしていく。図14から16の結果はそのことを暗示する。

ところでMackey等は低温で照射した後温度を上げることで正孔中心との再結合による2つのglow peak(emission)を観測している⁶⁾。このことは, トラップ準位が連続ではなくある特定の準位があることを意味する。彼らはこれをE $\bar{1}$, E $\bar{2}$ 中心となづけていることは既にみた。浅い方のトラップに捕獲された電子による欠陥, つまりE $\bar{1}$ 中心は低温で再結合により容易に消失すると同時に室温でも短寿命である。E $\bar{2}$ 中心はそれよりも若干熱的に安定である。

図25はMackey等の報告にある, 77K, 210Kで観測されるスペクトルのエネルギーと今回の差スペクトルでマイクロ秒領域で消失する吸収帯ならびにミリ秒領域で消失する吸収帯のエネルギーの比較を行なったものである。両者の間に良い一致が見られる。図はこれらピーク位置をアルカリイオンの半径に対してプロットしたものである。イオン半径が大きいほどピークのエネルギーが低いことはトラップの浅さにも対応し, これら吸収を与える欠陥がアルカリハライドのFセンター類似のものであることが推定できる。なお, 時間帯の違いでおこる2つの欠陥の構造上の差は今の段階では明確にはできないが, アルカリイオンの数あるいは配位構造のちがいが, 結合のルーズさ等が考えられる。200℃における差スペクトルの結果より, 低エネルギー側の吸収はマイクロ秒領域では既に消失していることを示す。400℃では電子中心による吸収は既になく, 室温で安定な正孔中心するも短時間に減衰していることを示している。(図26-27)

4. 結 論

前年度研究の結論

- (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まし、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) 欠陥は温度上昇とともに消失する。300~400°Cでは大部分 $1\mu\text{s}$ 以内に消失する。
- (5) 塩化物イオンをふくむガラスでは照射によって、 V_k 中心が形成される。なお、母ガラスに比べてこれの熱的安定性は大きい。
- (6) V_k 中心も照射後 $1\mu\text{s}$ で既に生成されている。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。

をふまえ、アルカリほうけい酸塩ガラスに形成された欠陥のESRスペクトル、可視ならびにESRスペクトルの熱ブリーチング、アルカリけい酸塩ガラスのパルスラジオリシスによる追跡の結果新たに次の点があった。

- (7) 2元系けい酸塩ガラスに誘起された欠陥のESRスペクトルは2種類の欠陥 (HC_1 , HC_2) による成分の重ね合わせであった。これは、他の研究者の報告と一致する。
- (8) ESRのこの2つの成分の相対的強度は温度を上げると変化した。つまり、 HC_2 の方が HC_1 より熱ブリーチングの効果は大きかった。
- (9) 一方、可視部に2つのHole中心による吸収が現れるが、この2つのピークの熱ブリーチング効果はほとんど同じであった。
- (10) したがって、従来議論の多い、ESRと可視吸収スペクトルとの1:1の対応は見出されなかった。
- (11) B_2O_3 の含有量が多いほうけい酸塩ガラスのESRスペクトルでは(たとえば、 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)、2元系ほう酸塩ガラスに見られる吸収にけい酸塩構造に関係した吸収が若干加わったものである。温度上昇とともに、このけい酸塩構造に関係した欠陥による吸収が主として減少した。
- (12) なお、同じガラスに対しての可視部吸収スペクトルの熱ブリーチングの結果からはけい酸塩構造に関係する欠陥の存在の同定は出来なかった。
- (13) 2元系アルカリけい酸塩ガラスでは照射後マイクロ秒からミリ秒領域でX線の定常照射では観測されない吸収帯が出現した。この吸収帯はガラス中のアルカリイオンの種類によりそのピーク位置が変化した。つまり、イオン半径が大きくなるにつれて(Li, Na, K) ピーク位置は低エネルギーに現れた。

- (13) この吸収帯は電子捕獲剤であるCd(II)イオンの添加で消滅した。
- (14) 従って、この短寿命の吸収帯を生じる欠陥はアルカリイオンにトラップされた電子であり、アルカリハライドに見られるF-中心類似のものと判断された。それとともに低温照射で見られる電子中心との対応があることが分かった。
- (15) 照射後1秒でこの吸収帯はほとんど消えてしまいX線照射で見られるスペクトルに一致した。
- (16) 400°Cでは消失速度が速くマイクロ秒領域ですでに室温でのX線照射で得られるスペクトルになった。

5. 文 献

- (1) 受託研究報告書 PNC-SJ168 85-06
- (2) J. W. H. Schreurs, *J. Chem. Phys.* **47**(2), 818(1967)
- (3) 例えば, E. J. Friebele and D. L. Griscom, *Treatises on Material Science and Technology*, vol 17, ed. by M. Tomozawa and R. H. Doremus, Academic Press (1979)
- (4) D. L. Griscom, *J. Non-cryst. Solids*, **6**, 275(1971)
- (5) J. H. Mackey, H. L. Smith and A. Halperin, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1759(1966)
- (6) J. H. Mackey, H. L. Smith and J. Nahum, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1773(1966)

6. 図 の 説 明

図 1 熱ブリーチングに用いた電気炉ならびにガラス容器の構造

1. ガラス容器,
2. 熱電対,
3. 試料
4. グラファイトロッド,
5. 電気炉

図 2 2元系けい酸塩ガラス ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$) に誘起される欠陥の ESR スペクトル

図 3 けい酸塩ガラスに誘起される欠陥の推定構造。Griscom 等による³⁾

図 4 2元系ほう酸塩ガラス ($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$) に誘起される欠陥の ESR スペクトル

図 5 ほうけい酸塩ガラス ($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) に誘起される欠陥の ESR スペクトル

図 6 ほうけい酸塩ガラスと同じ組成になるような 2元系ほう酸塩ガラスとけい酸塩ガラスの混合物との ESR スペクトルの比較

図 7 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの X 線照射直後 (1), 100°C , 40 分加熱後 (2) の可視吸収スペクトル, ならびに両者の差スペクトル(3)

図 8 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラスの X 線照射直後 (1), 100°C , 40 分加熱後 (2) の可視吸収スペクトルならびに両者の差スペクトル(3)

図 9 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ガラスの X 線照射直後 (1), 100°C , 40 分加熱後 (2) の可視吸収スペクトルならびに両者の差スペクトル(3)

図 10 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスの X 線照射直後 (1), 100°C , 40 分加熱後 (2) の可視吸収スペクトルならびに両者の差スペクトル(3)

図 11 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラスの X 線照射直後と 100°C , 30 分加熱後の ESR スペクトル

図 12 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ガラスの X 線照射直後と 100°C , 30 分加熱後の ESR スペクトル

図 13 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ と $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ガラスの 100°C での ESR スペクトル強度の時間変化

図 14 $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスのパルス電子線照射後の吸収スペクトルの変化

図 15 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスのパルス電子線照射後の吸収スペクトルの変化

図 16 $3\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスのパルス電子線照射後の吸収スペクトルの変化

図 17 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスに 0.01mol% の Cd (II) イオンを導入した際の吸収スペクトルの時間変化

図 18 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスに 0.1mol% の Cd (II) イオンを導入した際の吸収スペクトルの時間変化

図 19 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスに 1.0mol% の Cd (II) イオンを導入した際の吸収スペクトルの時間変化

図 20 Cd (II) イオンを含む $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスの電子線照射後 0.1ms での吸収スペクトル

図 21 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスの電子線照射後 $5\mu\text{s}$ 後の吸収スペクトルの温度変化

図 22 電子線照射後各時間帯で消失する吸収帯 ($3\text{Li}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$)

図23 電子線照射後各時間帯で消失する吸収帯 ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$)

図24 電子線照射後各時間帯で消失する吸収帯 ($3\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$)

図25 電子線照射後マイクロ秒, ミリ秒で消失する吸収帯のピーク位置, 低温でのみ存在する吸収帯のピーク位置とガラス中のアルカリイオンのイオン半径との関係

○ マイクロ秒領域で消失するピーク

● ミリ秒領域で消失するピーク

△ 77Kで存在するピーク⁵⁾

▲ 210Kで存在するピーク⁵⁾

図26 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスに 200℃で電子線照射後各時間帯で消失する吸収帯

図27 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスに 300℃, 400℃で電子線照射後各時間帯で消失する吸収帯

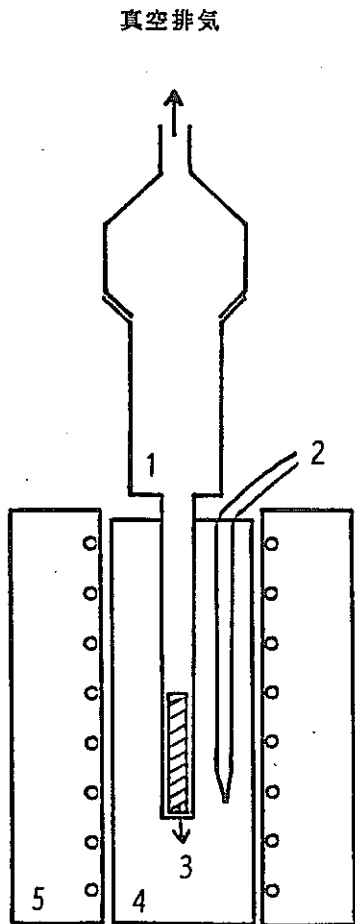
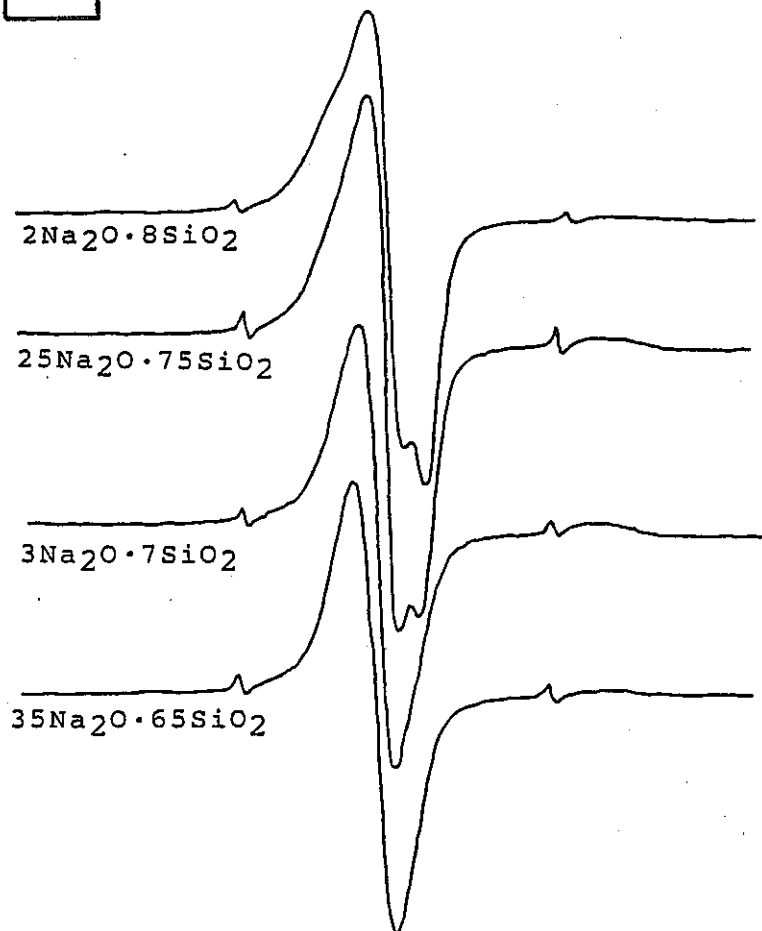


図1 熱ブリーチングに用いた電気炉
ならびにガラス容器の構造

- 1. ガラス容器、 2. 熱電対、
- 3. 試料 4. グラファイトロッド、
- 5. 電気炉

図2 2元系けい酸塩ガラス
($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$)に誘起
される欠陥の ESRスペク
トル



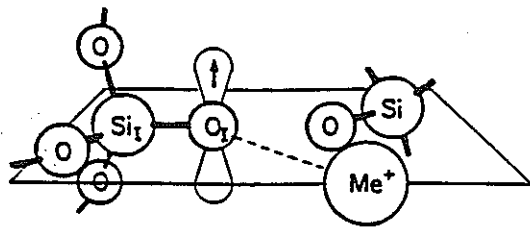


図3 けい酸塩ガラスに誘起される欠陥の推定構造。Griscom等による³⁾

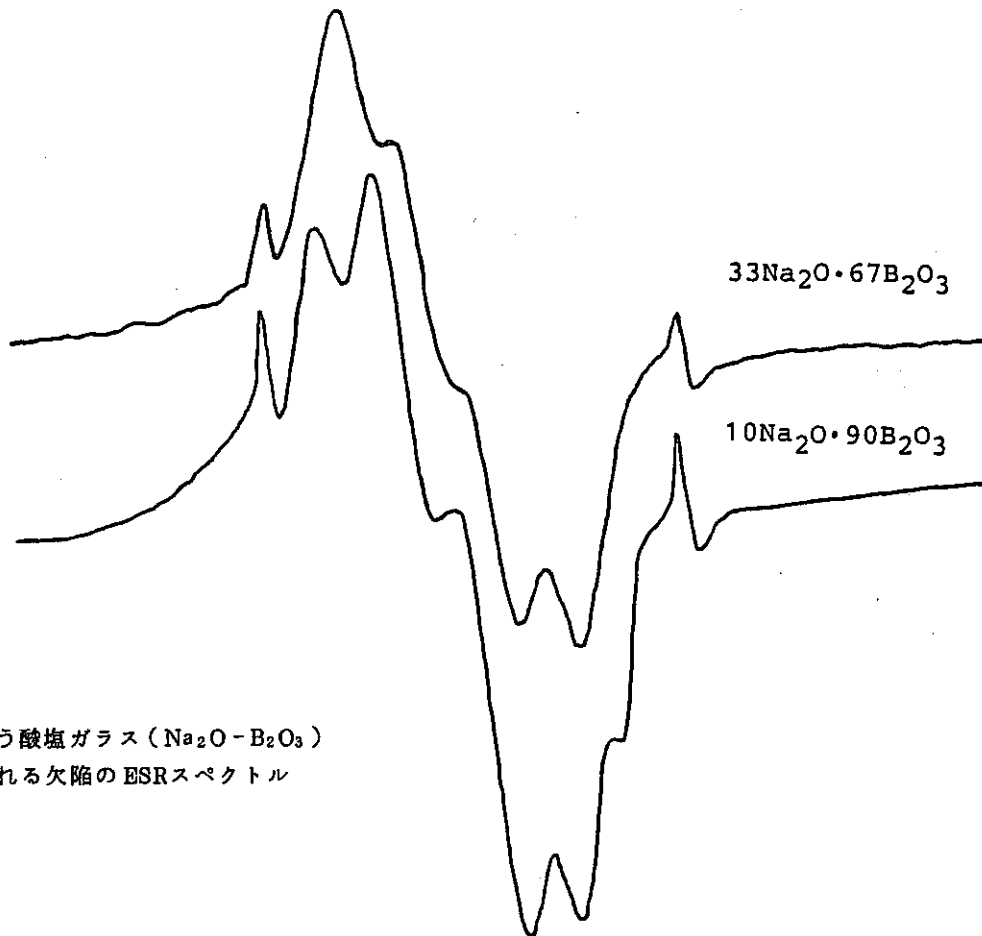
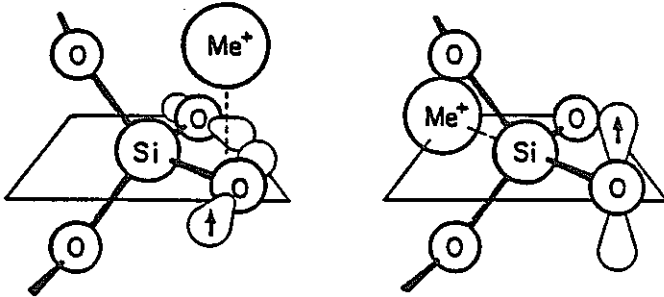


図4 2元系ほう酸塩ガラス ($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$) に誘起される欠陥の ESR スペクトル

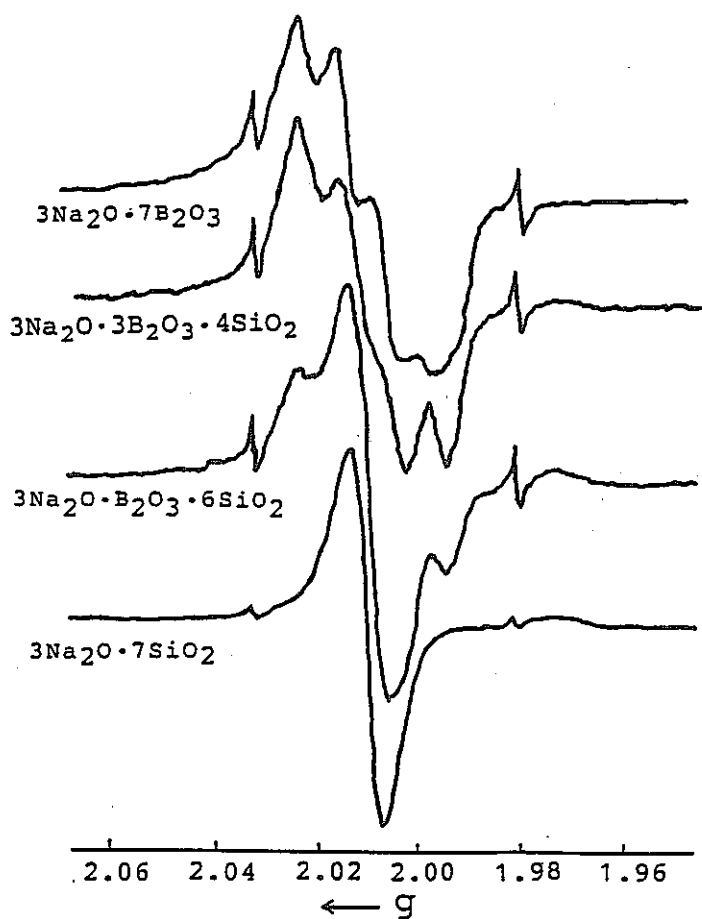


図5 ほうけい酸塩ガラス (Na₂O-B₂O₃-SiO₂) に誘起される欠陥の ESR スペクトル

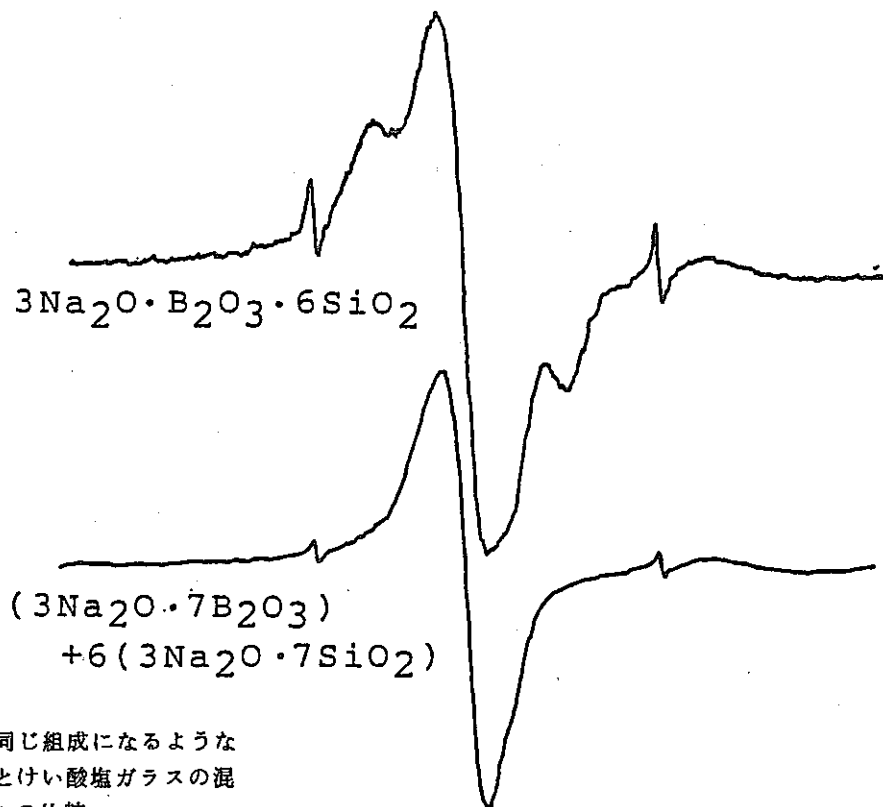


図6、ほうけい酸塩ガラスと同じ組成になるような2元系ほう酸塩ガラスとけい酸塩ガラスの混合物との ESR スペクトルの比較

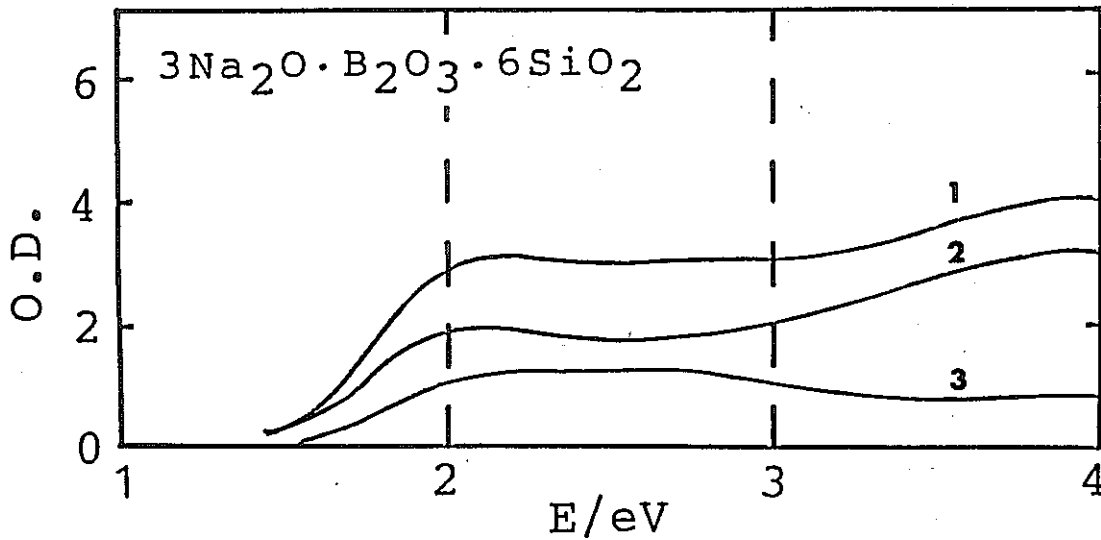
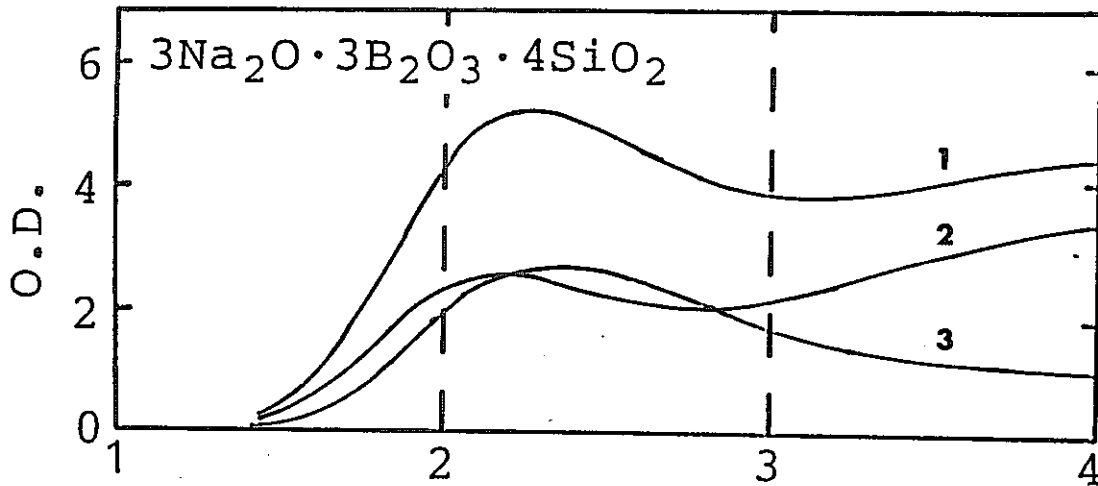
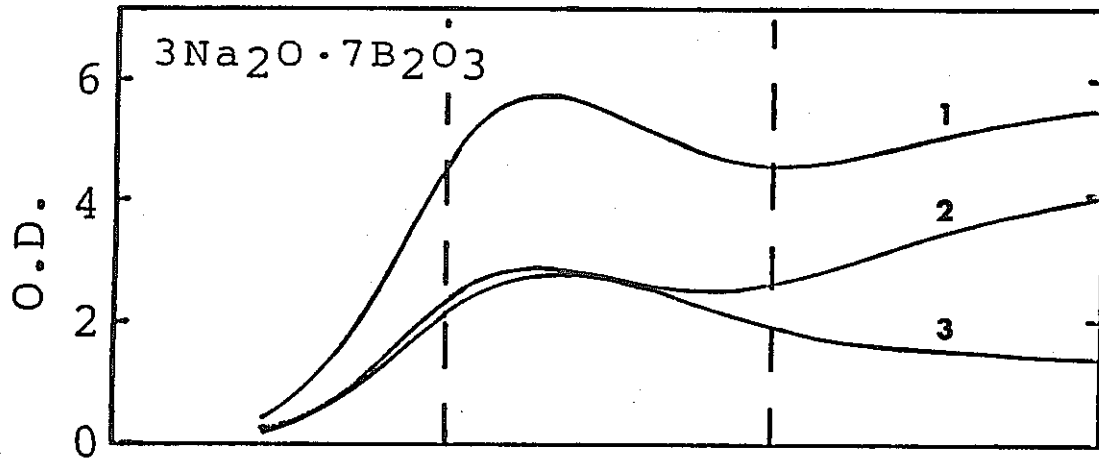


図7 3Na₂O·7B₂O₃ガラスのX線照射直後 (1), 100℃, 40分加熱後 (2)の可視吸収スペクトル, ならびに両者の差スペクトル(3)

図8 3Na₂O·3B₂O₃·4SiO₂ガラスのX線照射直後 (1), 100℃, 40分加熱後 (2)の可視吸収スペクトルならびに両者の差スペクトル(3)

図9 3Na₂O·1B₂O₃·6SiO₂ガラスのX線照射直後 (1), 100℃, 40分加熱後 (2)の可視吸収スペクトルならびに両者の差スペクトル(3)

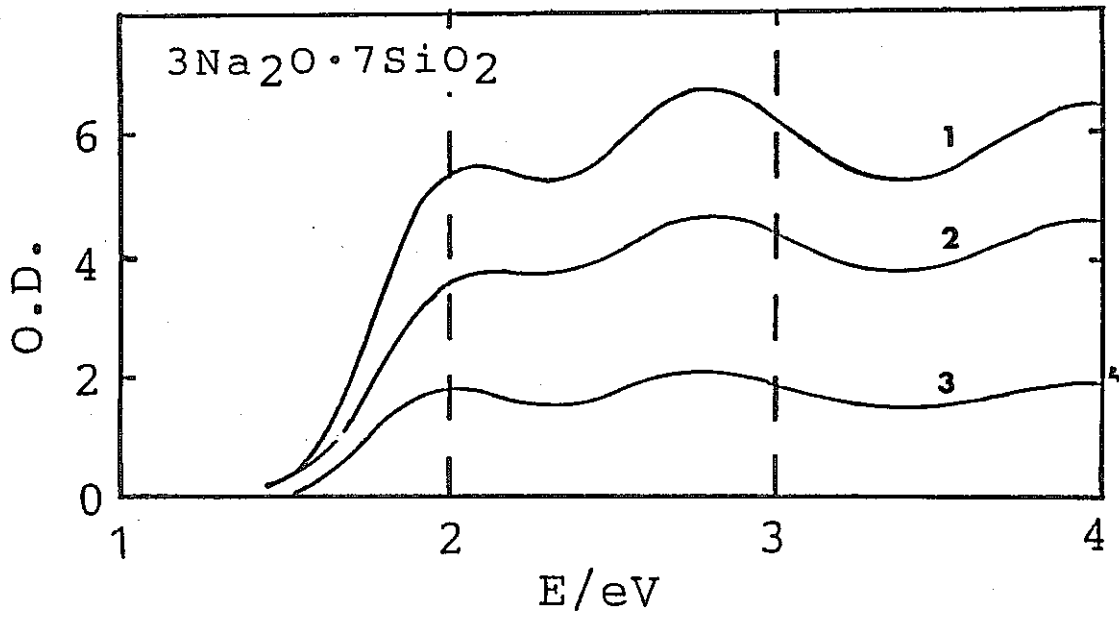


図10 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスの X 線照射直後 (1), 100°C , 40 分加熱後 (2) の可視吸収スペクトル
ならびに両者の差スペクトル (3)

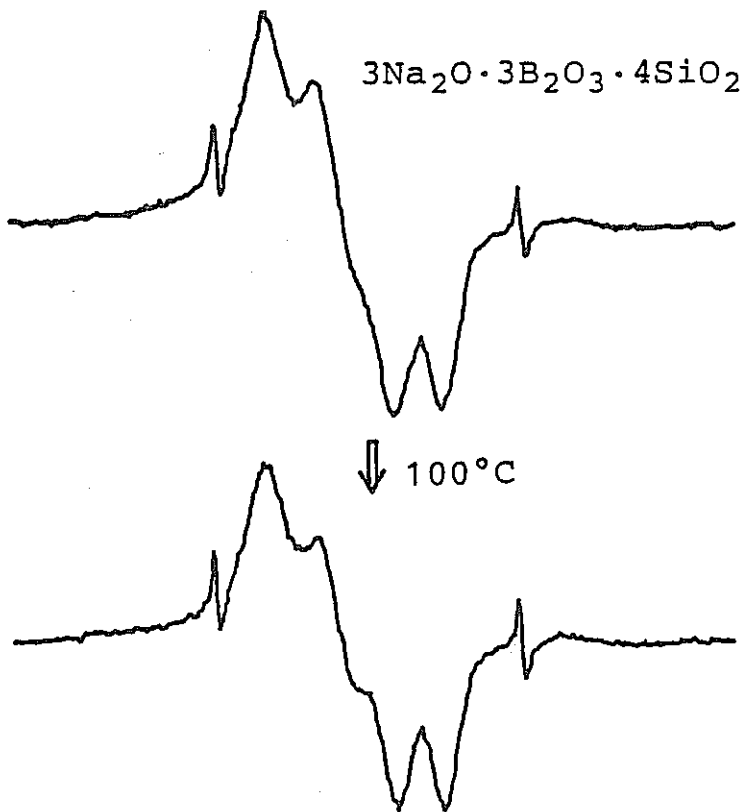


図11 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラスの
X 線照射直後と 100°C , 30 分加熱
後の ESR スペクトル

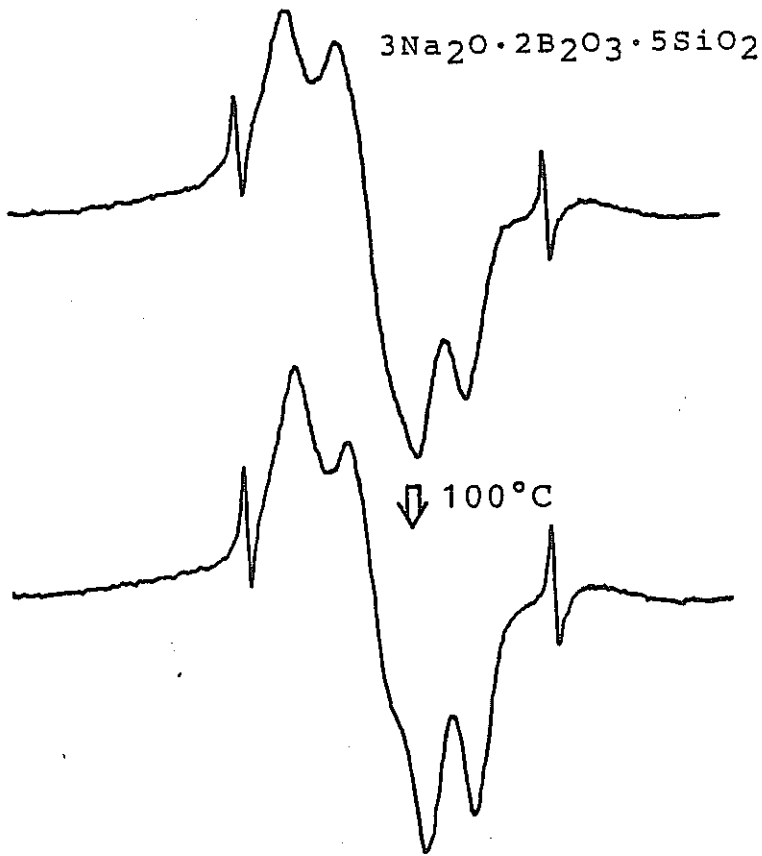


図12 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ガラスのX線照射直後と100℃、30分加熱後のESRスペクトル

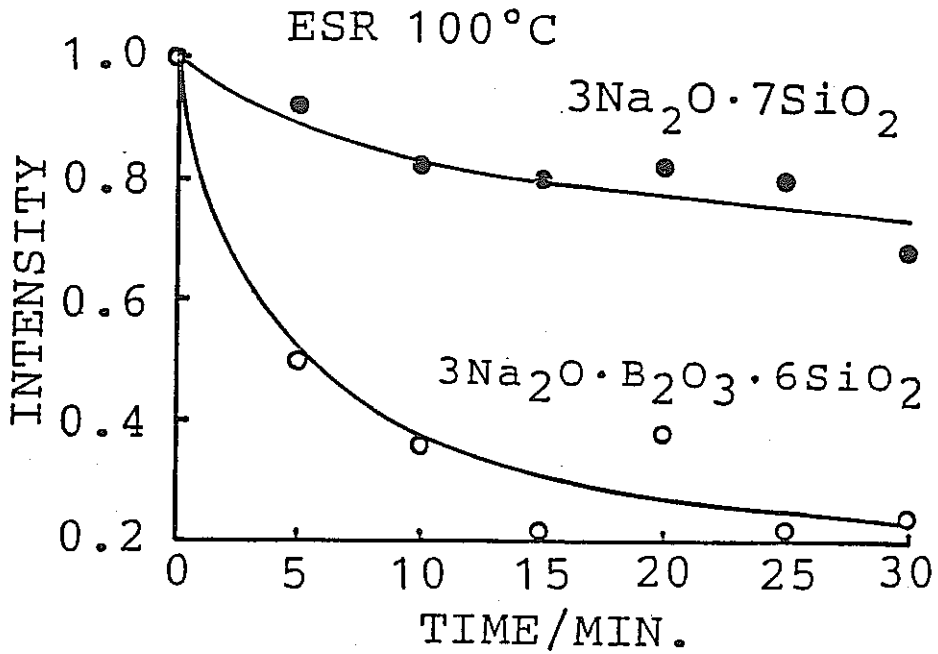


図13 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ と $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ガラスの100℃でのESRスペクトル強度の時間変化

図14 $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスのパルス電子線照射後の吸収スペクトルの変化

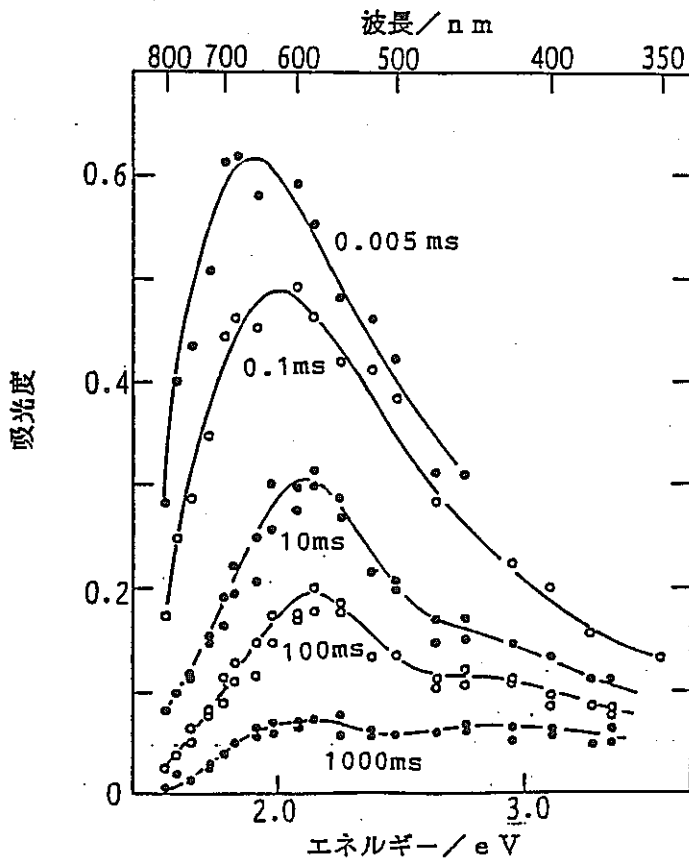
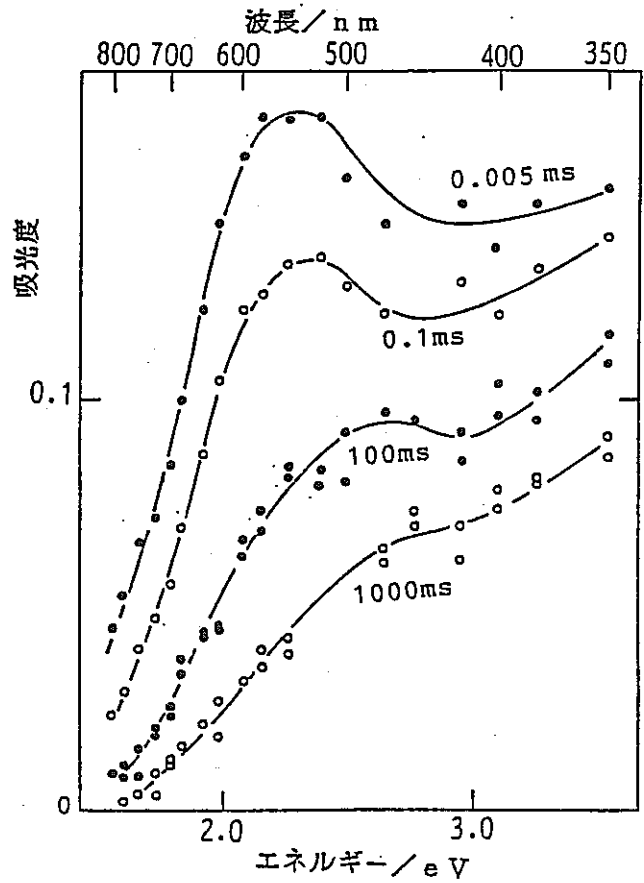


図15 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスのパルス電子線照射後の吸収スペクトルの変化

図16 $3\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスのパルス電子線照射後の吸収スペクトルの変化

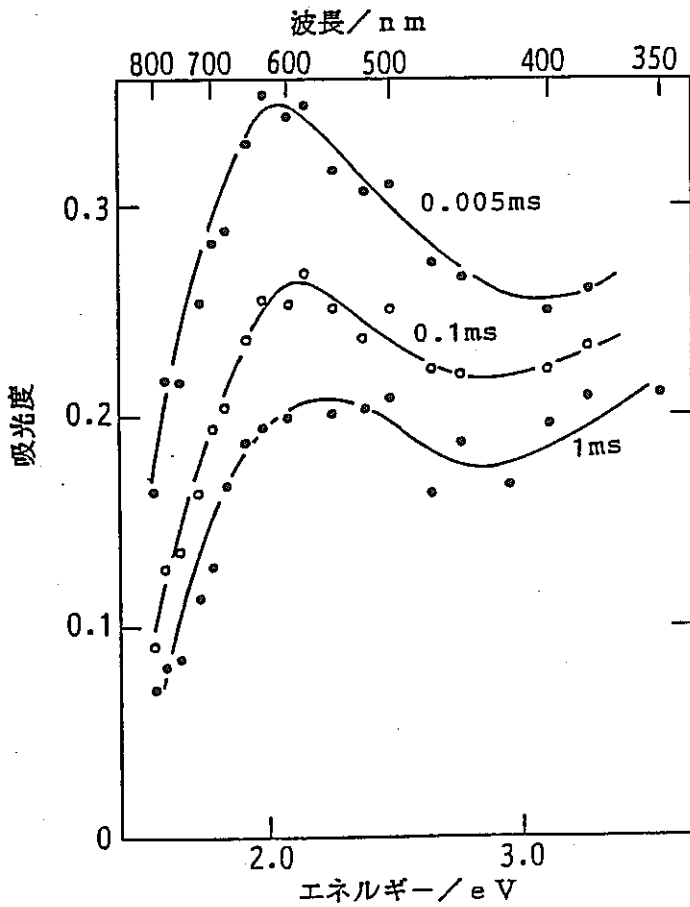
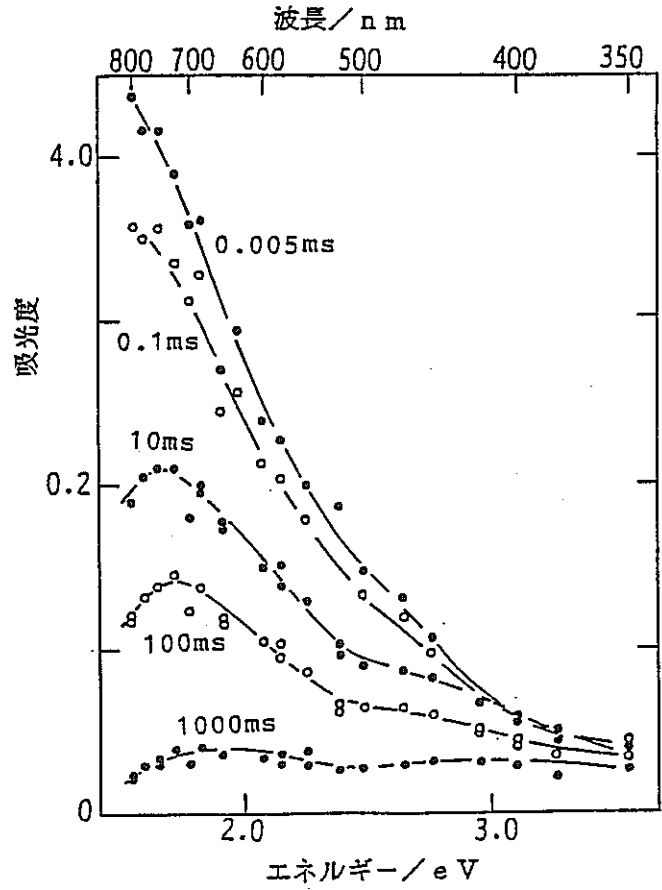


図17 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスに0.01mol%のCd(II)イオンを導入した際の吸収スペクトルの時間変化

図18 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスに0.1mol%のCd(II)イオンを導入した際の吸収スペクトルの時間変化

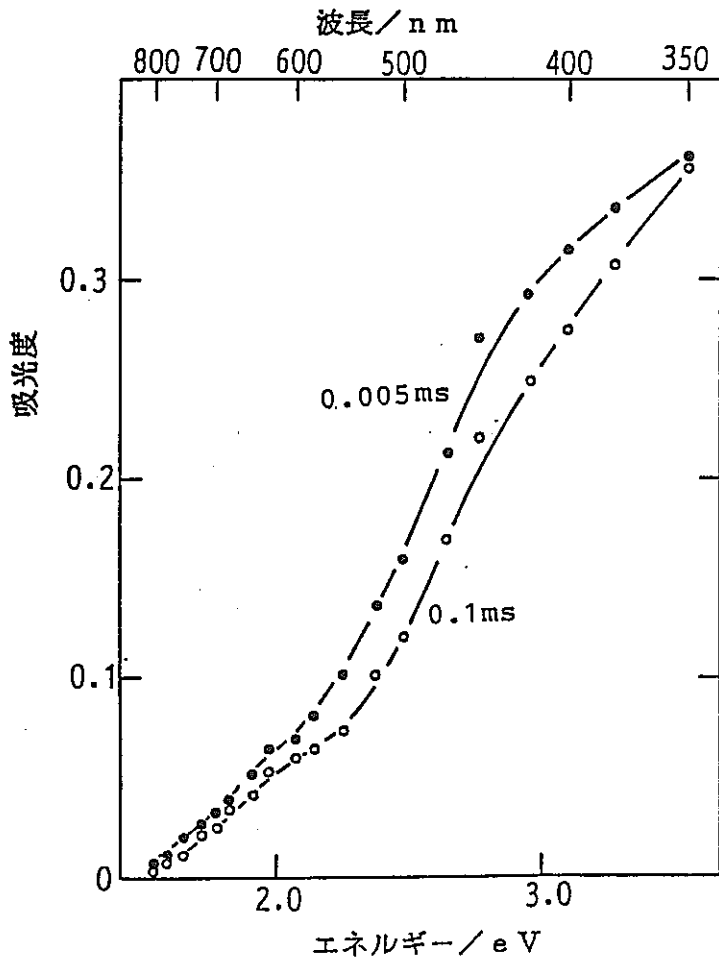
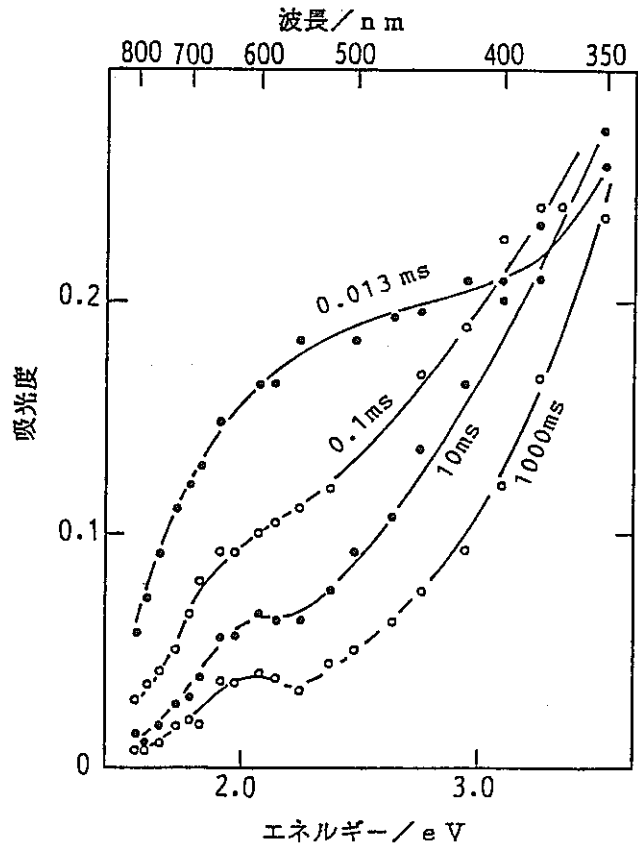


図19 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスに1.0mol%のCd(II)イオンを導入した際の吸収スペクトルの時間変化

図20 Cd(II)イオンを含む $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスの電子線照射後 0.1msでの吸収スペクトル

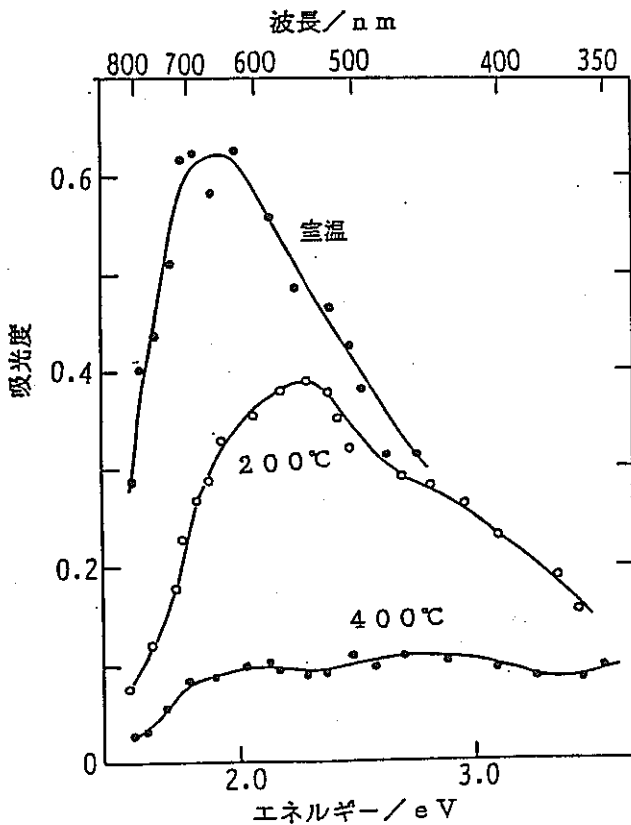
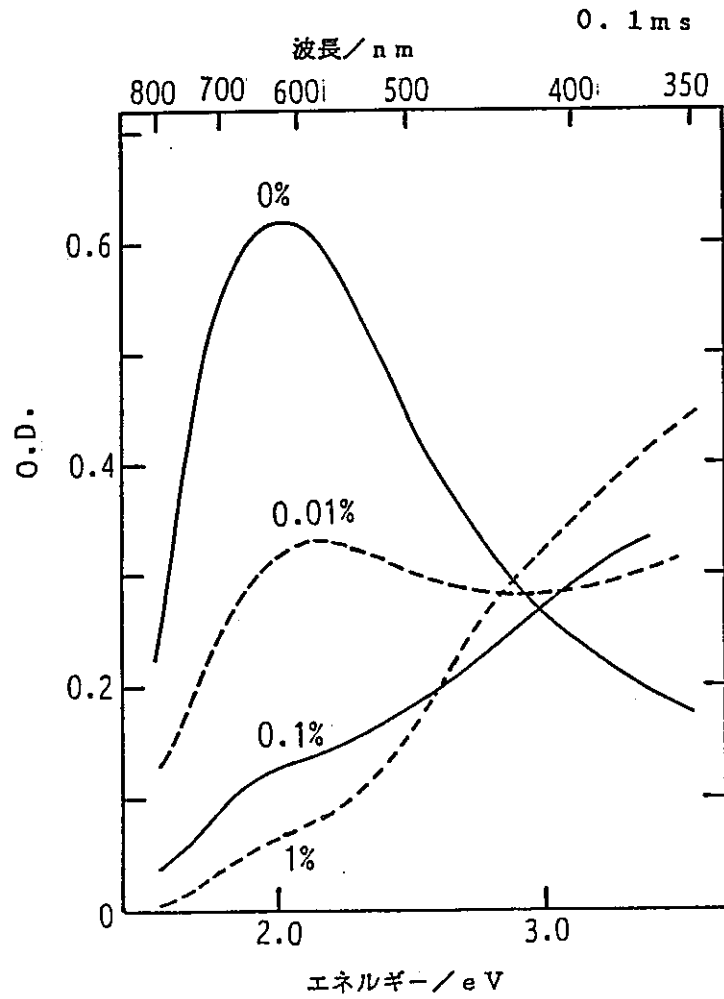


図21 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスの電子線照射後 5μs後の吸収スペクトルの温度変化

図22 電子線照射後各時間帯で消失する吸収帯
($3\text{Li}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$)

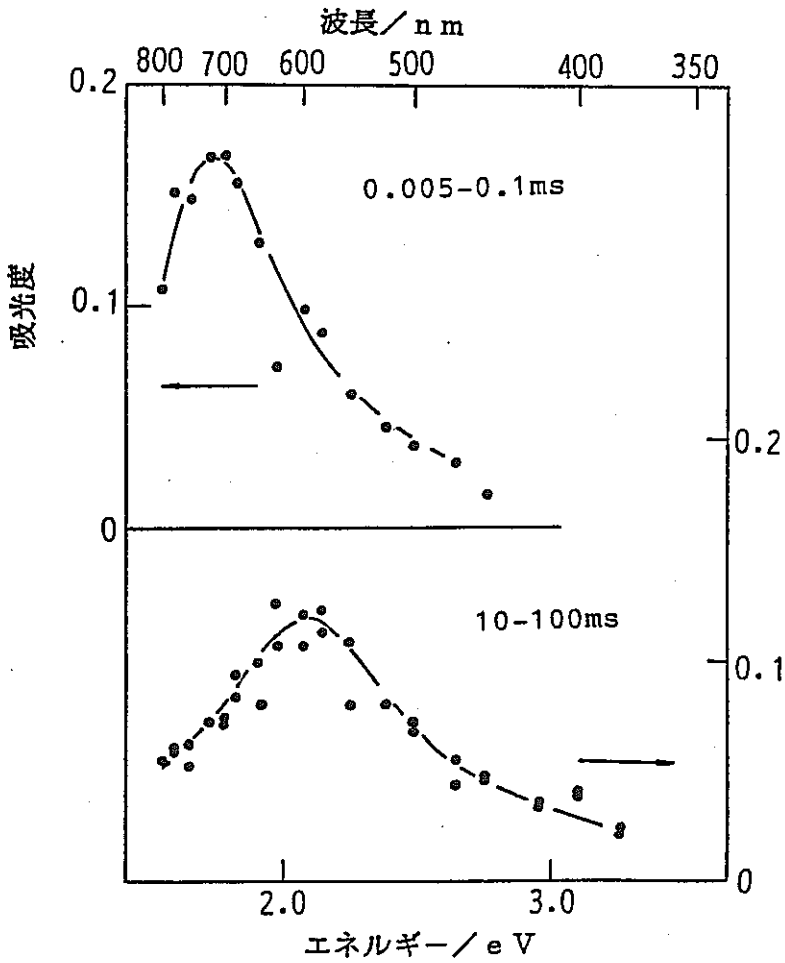
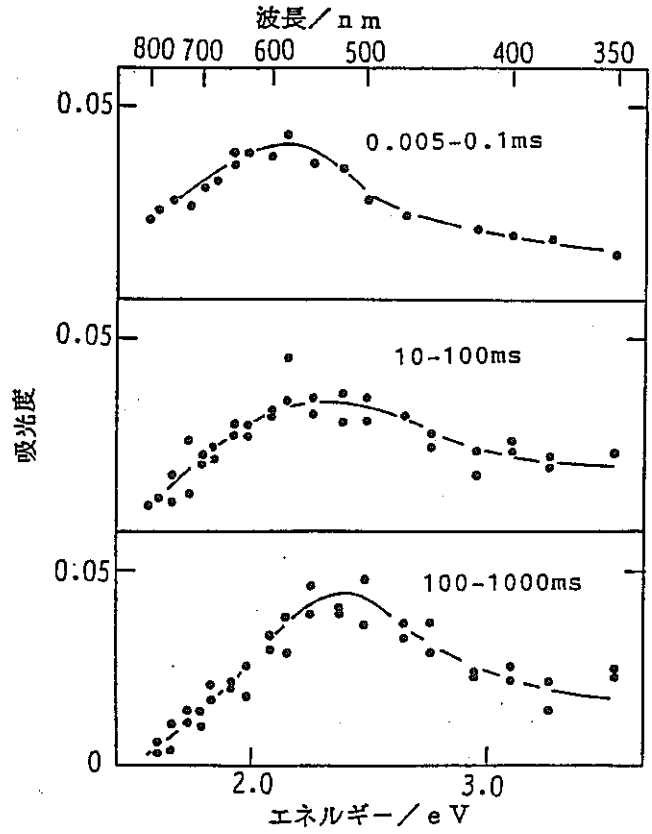


図23 電子線照射後各時間帯で消失する吸収帯 ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$)

図24 電子線照射後各時間帯で消失する
吸収帯 ($3\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$)

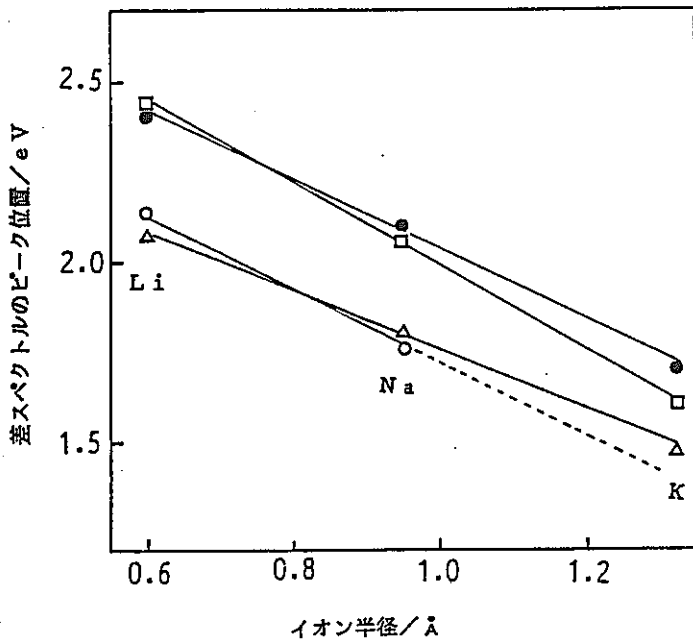
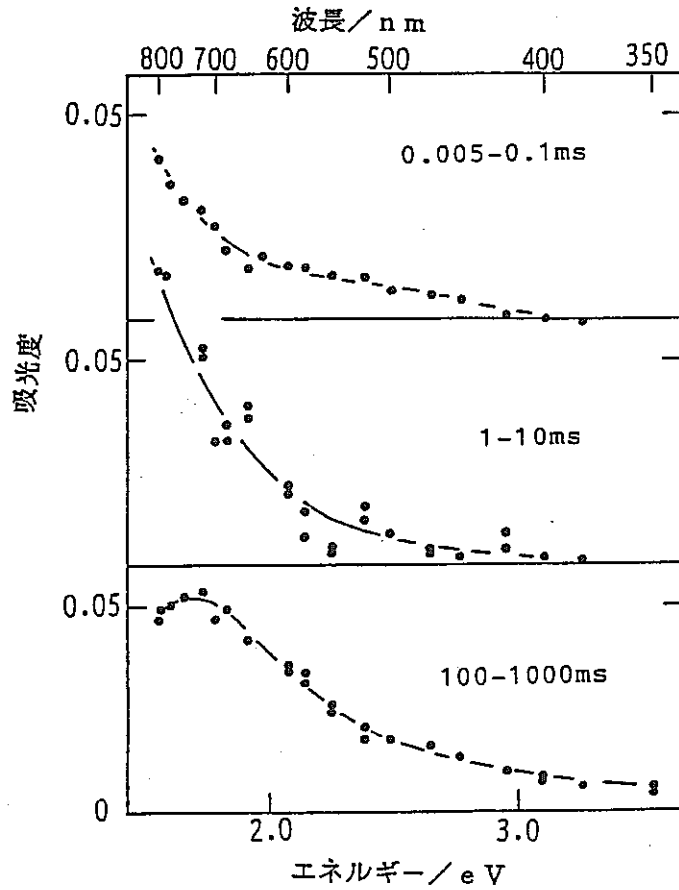


図25 電子線照射後マイクロ秒、ミリ秒で消失する吸収帯のピーク位置、低温でのみ存在する吸収帯のピーク位置とガラス中のアルカリイオンのイオン半径との関係

- マイクロ秒領域で消失するピーク
- ミリ秒領域で消失するピーク
- △ 77Kで存在するピーク⁵⁾
- ▲ 210Kで存在するピーク⁵⁾

図26 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスに 200°C で電子線照射後各時間帯で消失する吸収帯

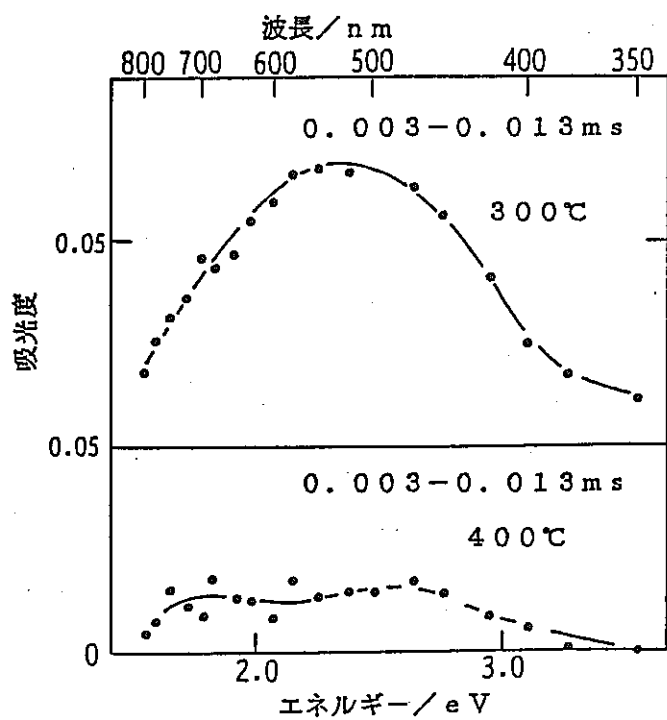
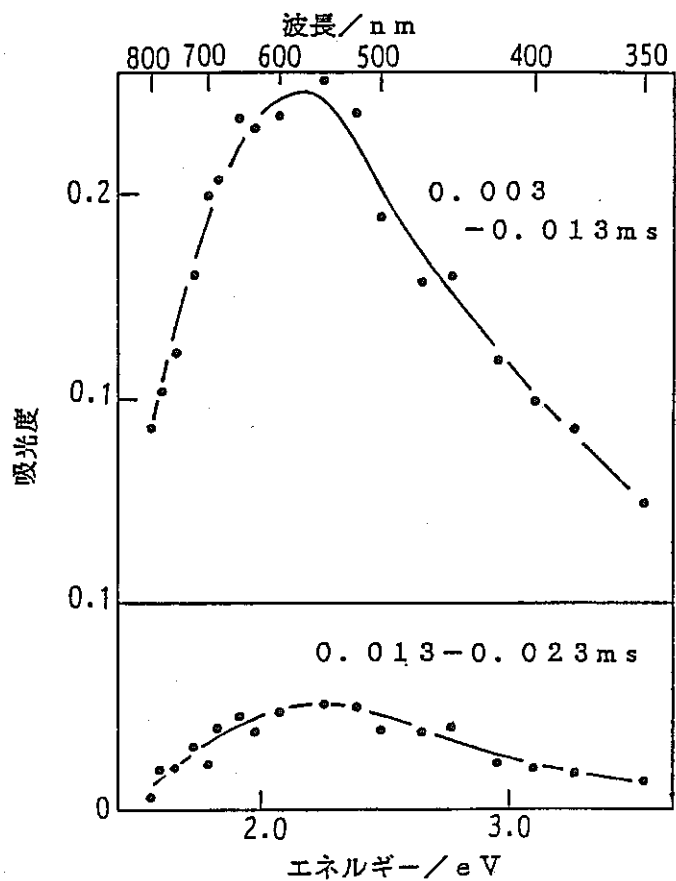


図27 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$ ガラスに 300°C , 400°C で電子線照射後各時間帯で消失する吸収帯

第2部 強酸性水溶液によるWaste Glassの溶出過程の表面構造に関する走査型電子顕微鏡観察(中間報告)

1. 緒 言

Waste Glassの水溶液による溶出現象に関しては現在なお多くの研究が行われている。しかし、その多くは中性ないしは弱酸もしくは弱アルカリ水溶液を対象としたもので溶出速度が著しく増大する強酸性水溶液を対象とした研究はあまり行われていないようである。本研究で取り上げた強酸性水溶液による溶出実験は、たとえば硫酸性水溶液によるキャニスター腐蝕時のガラス溶出過程に対応するものとも考えることが出来る。しかし、こゝでは研究の焦点を酸性水溶液によるガラスの溶出反応の進行と共にガラスの表面構造がどのように変化するか置き、主として走査型電子顕微鏡による観察を行い、溶出反応解析のための基礎資料を得ることを目的とした。

2. 実 験

用いたWaste Glassは動燃より供給されたPO500で表面研磨した直径5 cm, 厚さ0.1 cmの円板から1片0.5 cm正形状試料を所定数切り出して使用した。酸溶液としてpH=1.0に相当する0.1N-硝酸および0.05N-硫酸を主体とし、必要に応じて他の濃度のものも用いた。所定温度(18℃, 40℃)に保持した酸溶液200 ml中に10枚程度の試料片を浸漬, 所定時間毎に試料片を取り出し, 水洗のうえ乾燥させ顕微鏡試料とした。また, 試料片のうち1枚については重量変化を測定し, 溶出速度を求めた。なお, 溶出条件として溶液を放置する静的方法に加え超音波振動を加えて溶液を攪拌する方法も採用した。測定に用いた走査型電子顕微鏡は明石製作所製のエネルギー分散型EDAX-9100である。

3. 結果と考察

3-1 静的条件による溶出実験

3-1-1 硫酸水溶液による溶出と表面構造変化

0.05N-硫酸溶液を40℃に保持して溶出させた試料の2次電子線像を写真Aに, 18℃におけるそれを写真Bに示した。いずれの場合も浸漬後1時間でガラス表面に深さ2μm程度の細かいひび割れを生じ, 一部でそれが剝離している(A-1, B-1)。5時間後には剝離が更に進んでいくことが解る(A-2, B-2)。写真A-3, B-3は写真A-1, B-1の中央部をそれぞれ拡大したもので, これによると割れ目部分(溝の部分)の成因が化学反応による直接的蝕刻ではなくア

ルカリ等の酸に溶解する成分が溶出した結果ガラス表面に収縮力が働き、ガラスの弾性率（結果的にGriffith Flawが大きく関与していると考えられる）との関連で急激に割れを発生したものと考えられる（写真A-3に見られるように破断面は化学浸蝕されていない）。ガラス表面の元素分析によると浸漬時間と共にNaやCaのアルカリ成分やAlが減少し、やがて純シリカに近い組成に変化している（EDAXではBの検出は出来ないがESCAによる測定ではシリカに相当する部分の表面からはBの検出は認められなかった）部分とBa, Moの濃度が高い部分が見い出されている。写真A-3, およびB-3の白色粒状物は硫酸バリウム（ $BaSO_4$ ）であり、18℃の溶出条件の場合が40℃の場合より $BaSO_4$ の析出量が多いのは難溶性塩ではあるが温度による溶解度差に基づくものと考えられる。なお、写真B-3において $BaSO_4$ の析出がガラス表面のみに見い出され、溝の部分に存在していないことは表面の割れの発生が浸漬後1時間程度で急速に起ったものと考えられる。写真A-4は40℃で15時間浸漬したものの像であるが表面に付着していたシリカ片は試料片に僅かの力を加えただけで完全に剝離した。この場合ガラス表面の割れ目部分も深く化学浸蝕が進んだことを示している。写真A-5はA-4の中央部の溝部分を拡大したもので左側の角ばった結晶様に見える部分の表面にはMo, Alが濃縮され（酸化物として）、それ以上の溶出反応のバリアーとして作用したことを示している。地の部分は浸漬前の組成と殆んど等しいが更に拡大するとA-6に示したように1~2 μm 程度の径のクレーター状になっていて表面に付着していたシリカ薄片の内側にも硫酸溶液が入り込み溶出反応に不均一性があったことが解る。しかし、これがガラスの分相に起因したものであるか否かは速断出来ない。ガラス中に均一に分布していたMoやAlが溶出反応の進行と共に特定の場所に濃縮されている現象（写真A-5）から溶出反応の進行と共に界面上での物資移動の効果もあると考えられるからである。

3-1-2 硝酸水溶液による溶出と表面構造変化

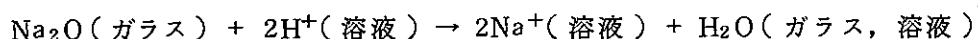
水素イオン濃度が0.05N-硫酸水溶液に等しい0.1N-硝酸水溶液による溶出過程のガラス表面構造変化も本質的に硫酸溶液の場合と等しく18℃, 40℃の条件下で共に浸漬後1時間程度でガラス表面にひび割れを呈する。酸濃度を大きくするとこのひび割れは短時間で発生する。写真Cは1N-硝酸溶液に18℃の条件で浸漬させた結果である。C-1は浸漬前の、C-2は浸漬15分、C-3は30分の場合である。15分ですでに割れを発生し、かつ化学的浸蝕も進んでひび割れの角に丸味が見られる。30分でひび割れした薄片がかなり剝離し、溶出反応速度がかなり大きいことを示している。元素分析の結果、ガラス表面は殆んど純シリカ質になっているが薄片が剝離した地の部分は浸漬前のガラス組成にほぼ等しい。なお、硫酸溶液の場合と大きく異なる点はBa, Mo, Alの濃縮がガラス表面に認められないことで、いずれもオキソ酸イオンとして硝酸溶液に溶けることに因ると考えられる。また、溶出過程の重量変化を比較してみると40℃において同じ水素イオン濃度においても硫酸溶液の場合の重量変化は硝酸溶液のそれより約1.5倍大きい。ガラス中のホウ素の溶出速度に差があるとも考えられ、目下検討中である。

3-2 動的条件による溶出実験

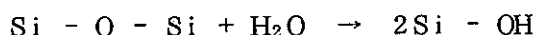
0.1N - 硝酸溶液および 0.05N - 硝酸溶液について超音波洗浄器 (40KHz) を用いて 22°C で溶出実験を行った結果を写真 D, E に示した。この測定においても 1 時間程度の浸漬でガラス表面にひび割れが発生している。しかし、ガラス全体の溶出速度は静的方法に比較して大きく異なり、エネルギー的に歪を持ったり溶出し易い成分の存在する部分 (あるいは溶出反応を阻害する成分の存在しない場所) の溶出が促進されている様子が写真から良く解る。写真 D-4, E-4 に現われたひび割れの大きさを写真 A-1, B-1 と比較してみると超音波をかけた場合のサイズが $1 \times 10^{-7} \text{ m}^2$ 程度で静的条件の場合に生じたもの $\sim 10^{-3}$ 程度である。これはより大きな収縮力が働くまでガラスにひび割れが発生しなかったことを示唆している。つまり超音波を作用させた場合 Griffith Flaw の多く存在する表面層がまず削り取られ、内部の弾性率が大きいガラスに対し収縮力が作用した結果と考えられる。また、溶出反応自体も溶液の攪拌によって促進されていることも解る。

4. 結 論

酸水溶液による P0500 ガラスの溶出実験を行い溶出反応の進行と共にガラスの表面構造がどのように変化するかを走査型電子顕微鏡を用いて観察した。pH=1.0 に相当する硫酸溶液と硝酸溶液とでは溶出重量変化速度に差異はあるものの、18°C, 40°C の温度でいずれも浸漬後 1 時間程度でガラス表面に微細な割れを生じ、その後の溶出反応の起る固液界面の境界条件を複雑なものにしていることが明らかになった。ガラス表面における割れの発生は、例えば、ガラス中のアルカリ成分をナトリウムで代表させると固液界面で、



のようなイオン交換を生じ、反応の進行と共に Na^+ と H^+ のイオン径の差によってガラス表面に収縮力を生じさせ、ガラスの弾性がこれに抗しきれなくなった時点でひび割れとなって現われると考えられる。その場合、ガラス表面に存在すると考えられる Griffith Flaw の寄与があることはより溶出反応が促進され、ガラス表面層が剥ぎ取られていると考えられる超音波を作用させた条件で静的条件の場合の 1/100 程度の微細な割れとなって現われることから示唆される。また、イオン交換反応によって数百 Å の層に取り込まれる水によって、



のような Si-O-Si 結合の劈開作用の加わっている可能性もある。いずれにせよガラス表面の割れの発生とその剝離は反応界面積の増大等で溶出反応を促進する役割を果たすと考えられる。

超音波振動を加えた溶出実験では静的方法の場合よりも溶出反応界面の浸蝕のされ方は大きい。このことは固液界面におけるガラス層のみの物資移動で溶出速度が支配されていないことを示唆している。

5. 展 望

本研究の結果はガラスの溶出反応を解析するにあたってガラス表面の変化をも併せ考えなければその本質を理解出来ないことを示した。そしてガラスの持つ力学的強度も溶出反応の速度に影響を及ぼす可能性をも示唆される。なお、今回はガラス表面の変化を観察し易い条件を設定して実験を行ったが実際のガラス固化体に予想される溶出条件は水溶液の水素イオン濃度の広い変化に加えてより高温での測定が必要とされる。

6. 参 考 文 献

1. S. Adachi, E. Miyade, T. Izumitani, "Chemical Durability of Optical Glass", *J. Non-Crystalline Solids* **42**(1980), 569
2. D. E. Clark, M. F. Dilmore, E. C. Ethridge and L. L. Hench, "Aqueous Corrosion of Soda-Silica and Soda-Lime-Silica Glass", *J. Amer. Ceram. Soc.* **59**(1976), 62
3. R. H. Doremus, "Interdiffusion of Hydrogen and Alkali Ions in A Glass Surface" *J. Non-Crystalline Solids*, **19**(1975), 137
4. H. J. Franek and G. H. Frischat, "Reaction Between Aqueous Solutions and Glass Surface" *ibid.* **42**(1980), 561
5. T. A. Michalske and S. W. Freiman, "A Molecular Mechanism for Stress Corrosion in Vitreous Silica" *J. Amer. Ceram. Soc.* **66**(1983), 284
6. D. M. Sanders and L. L. Hench, "Mechanism of Glass Corrosion" *ibid.* **56**(1973), 373
7. 佐々木憲明, "高レベル放射性廃棄物ガラス固化体の化学的耐久性", セラミックス **18**(1983), 592
8. H. Scholte, "Chemical Durability of Glasses" *J. Non-Crystalline Solids*, **52**(1982), 91
9. C. J. Simone and S. W. Freiman, "Effect of Corrosion Process on Subcritical Crack Growth in Glass" *J. Amer. Ceram. Soc.* **64**(1981), 683
10. W. Smit and H. N. Stein, "Interdiffusion of Hydrogen and Alkali Ions in Glass Surface" *J. Non-Crystalline Solids*, **34**(1979), 357
11. M. Tomozawa, C. A. Erwin, M. Takata and E. B. Watson, "Effect of Water Content on the Chemical Durability of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ Glass" *J. Amer. Ceram. Soc.* **65**(1982), 182
12. W. A. Weyl, "Structure of Subsurface Layers and Their Role in Glass Technology" *J. Non-Crystalline Solids*, **19**(1975), 1

7. 写真の説明

写真A, 40℃, 0.05N-H₂SO₄水溶液によるP0500ガラス溶出時の2次電子線像:

- A-1, 1時間浸漬(×52.0)
- A-2, 5時間浸漬(×66.6)
- A-3, A-1の中央部の拡大(×1,700)
- A-4, 15時間浸漬(×25)
- A-5, A-4の中央部の拡大(×501)
- A-6, A-4の中央部の拡大(×5,010)

写真B, 18℃, 0.05N-H₂SO₄水溶液によるP0500ガラス溶出時の2次電子線像:

- B-1, 1時間浸漬(×66.7)
- B-2, 5時間浸漬(×67.0)
- B-3, B-1の中央部の拡大(×850)

写真C, 18℃, 1N-HNO₃水溶液によるP0500ガラス溶出時の2次電子線像:

- C-1, 浸漬前(×200)
- C-2, 15分浸漬(×200)
- C-3, 30分浸漬(×200)

写真D, 0.05N-H₂SO₄水溶液に超音波(40KHz)を作用させて溶出(22℃)したP0500ガラスの2次電子線像:

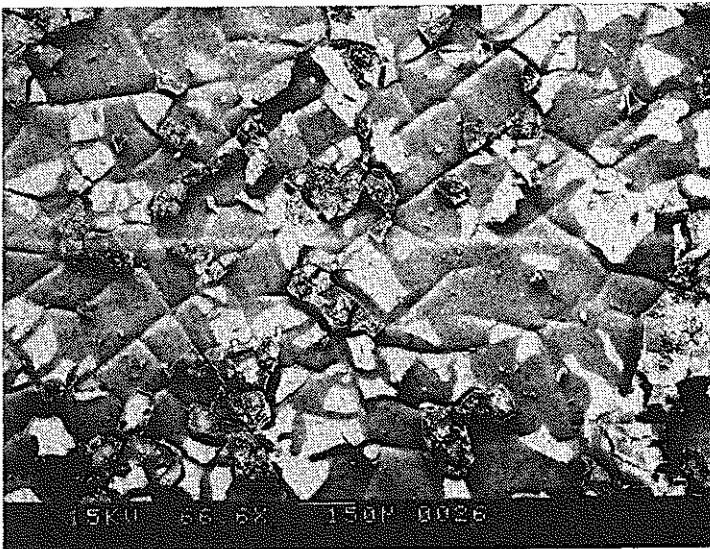
- D-1, 1分浸漬(×1,130)
- D-2, 15分浸漬(×1,270)
- D-3, 30分浸漬(×1,280)
- D-4, 90分浸漬(×664)

写真E, 0.1N-HNO₃水溶液に超音波(40KHz)を作用させて溶出(22℃)したP0500ガラスの2次電子線像:

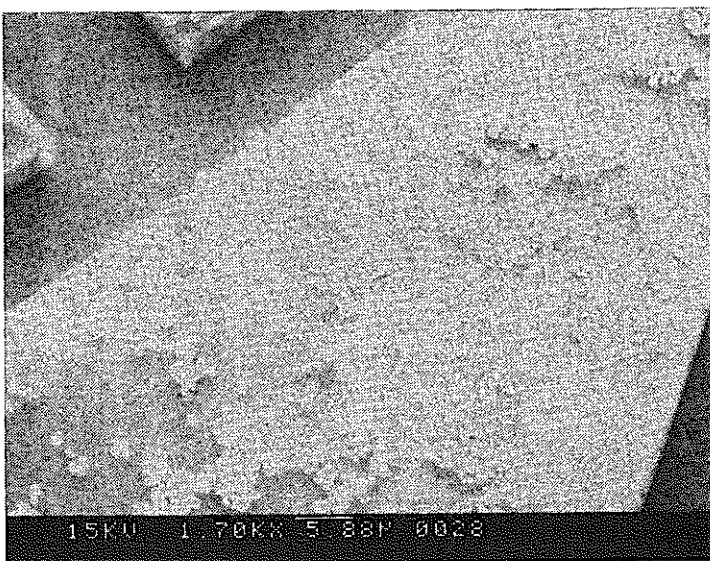
- E-1, 3分浸漬(×1,190)
- E-2, 10分浸漬(×1,190)
- E-3, 30分浸漬(×1,180)
- E-4, 60分浸漬(×1,180)



A-1



A-2



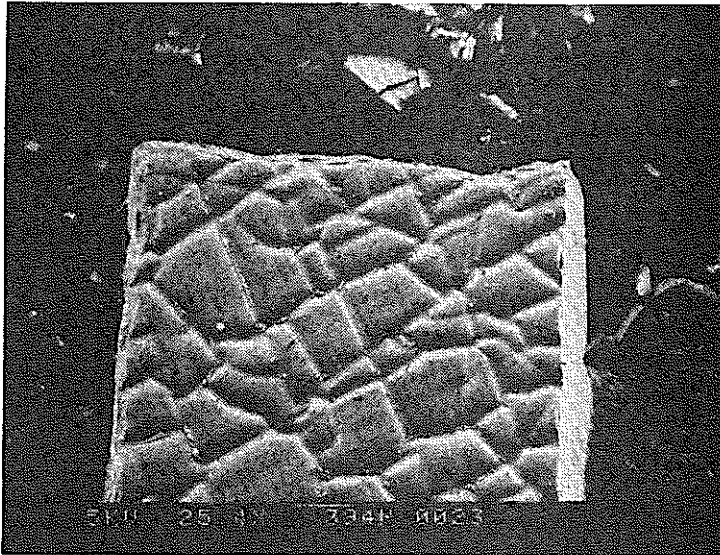
A-3

写真A, 40℃, 0.05N-H₂SO₄水溶液によるP0500ガラス溶出時の2次電子線像:

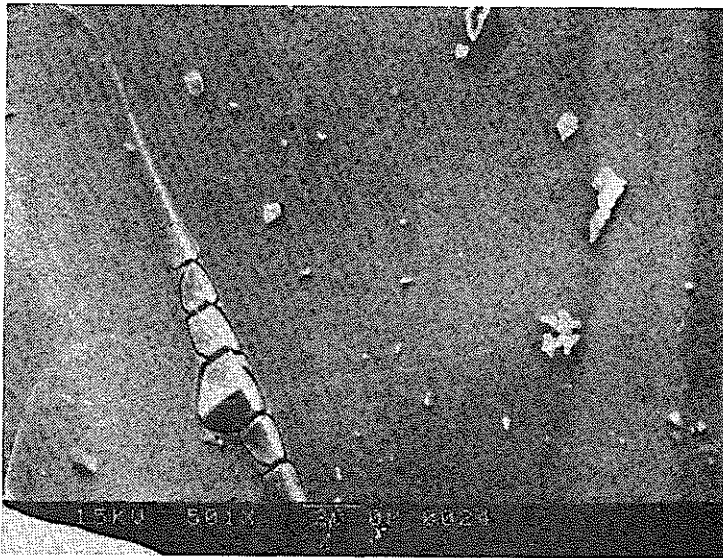
A-1, 1時間浸漬(×52.0)

A-2, 5時間浸漬(×66.6)

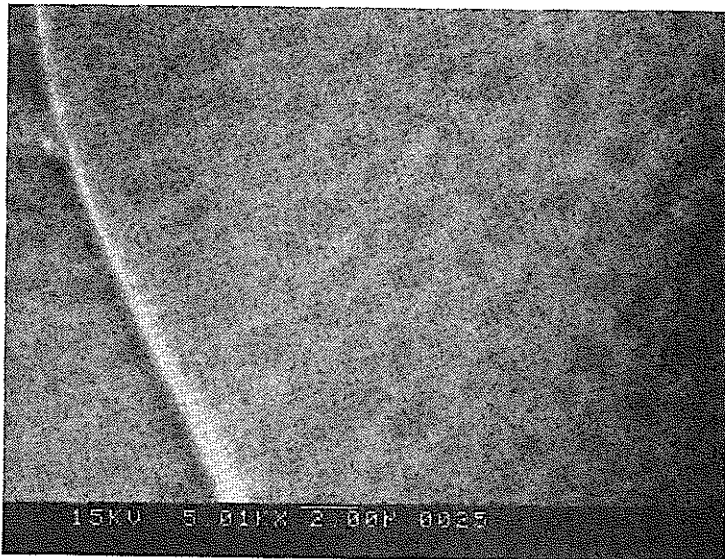
A-3, A-1の中央部の拡大(×1,700)



A - 4



A - 5

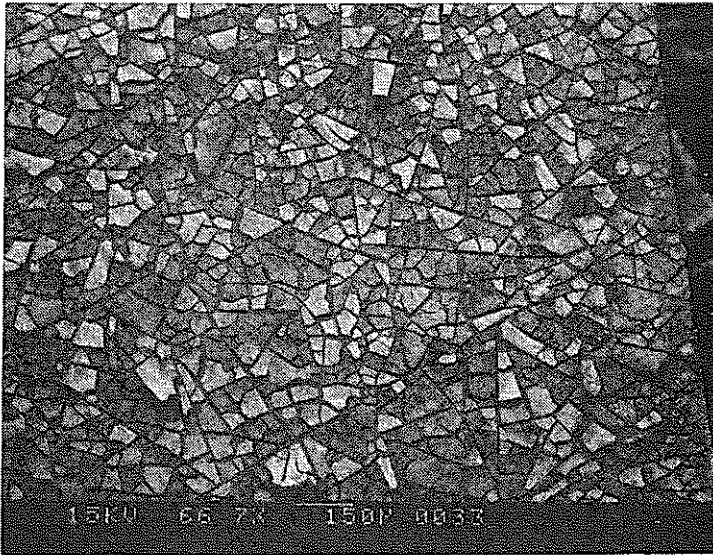


A - 6

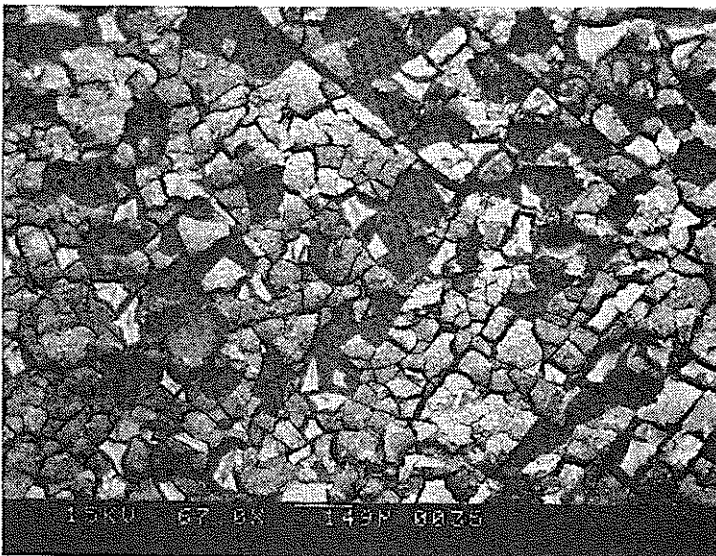
A-4, 15時間浸漬 (×25)

A-5, A-4の中央部の拡大 (×501)

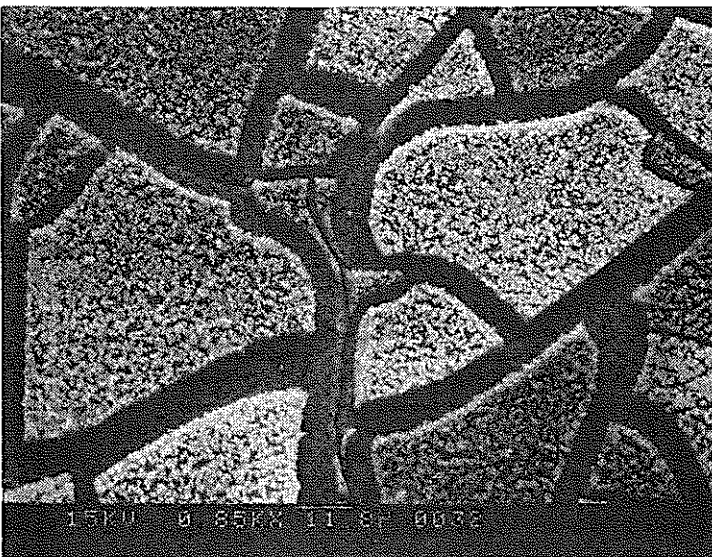
A-6, A-4の中央部の拡大
(×5,010)



B-1



B-2



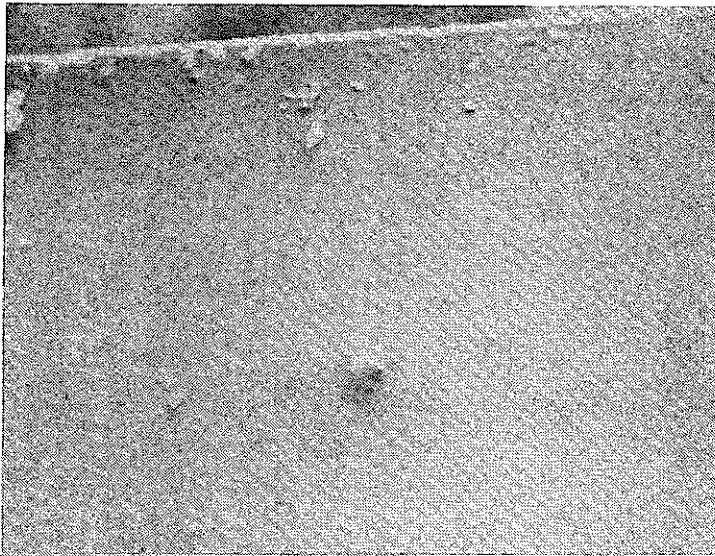
B-3

写真B, 18°C, 0.05N-H₂SO₄水溶液によるP0500ガラス溶出時の2次電子線像:

B-1, 1時間浸漬(×66.7)

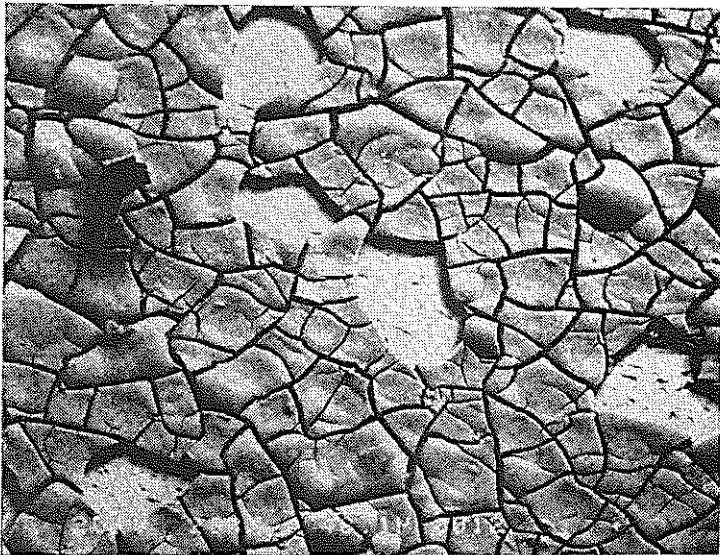
B-2, 5時間浸漬(×67.0)

B-3, B-1の中央部の拡大(×850)



C-1

写真C, 18℃, 1N-HNO₃水溶液による
P0500ガラス溶出時の2次電子
線像:



C-2

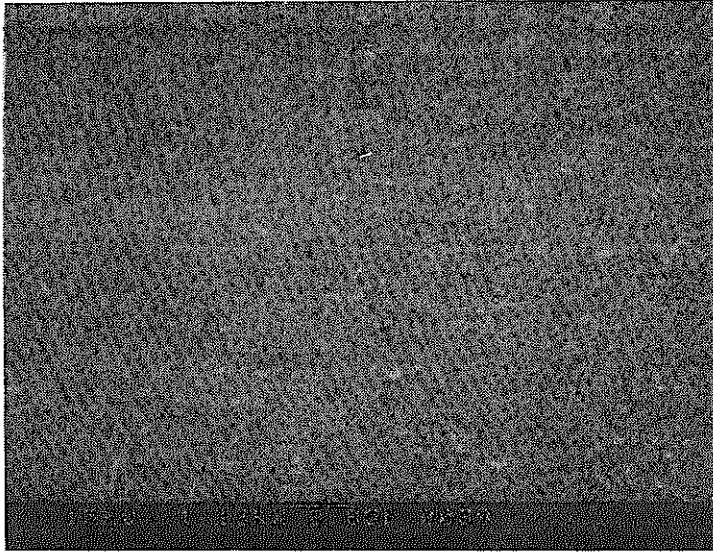
C-1, 浸漬前(×200)

C-2, 15分浸漬(×200)

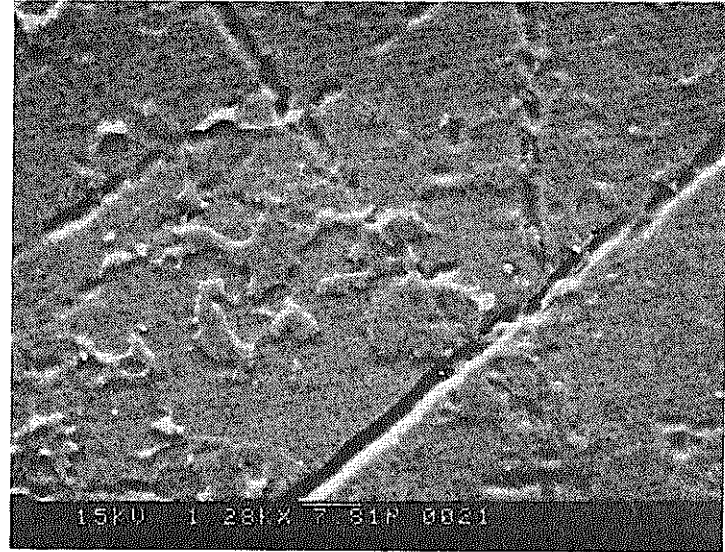
C-3, 30分浸漬(×200)



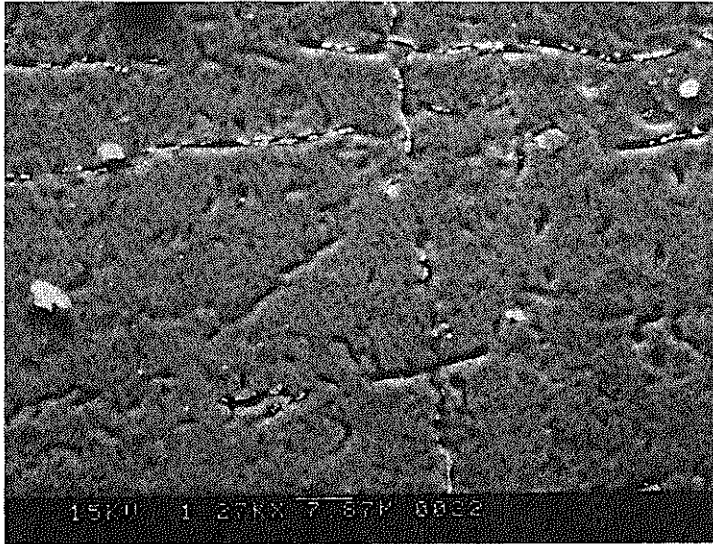
C-3



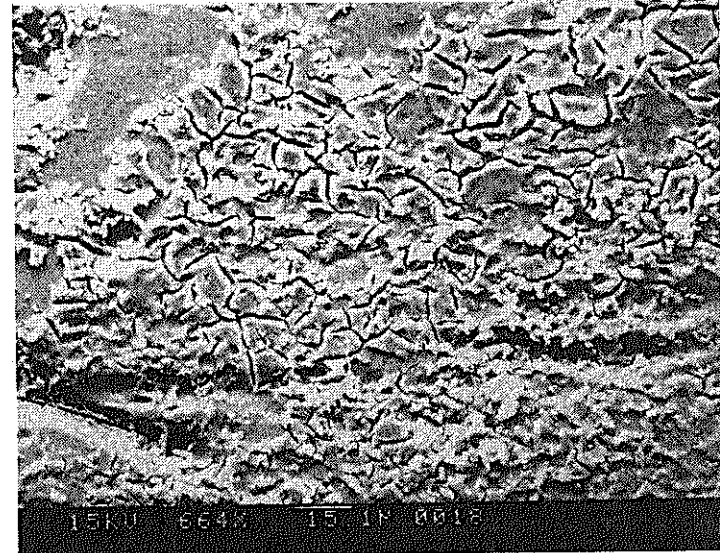
D-1, 1分浸漬 (×1,130)



D-3, 30分浸漬 (×1,280)

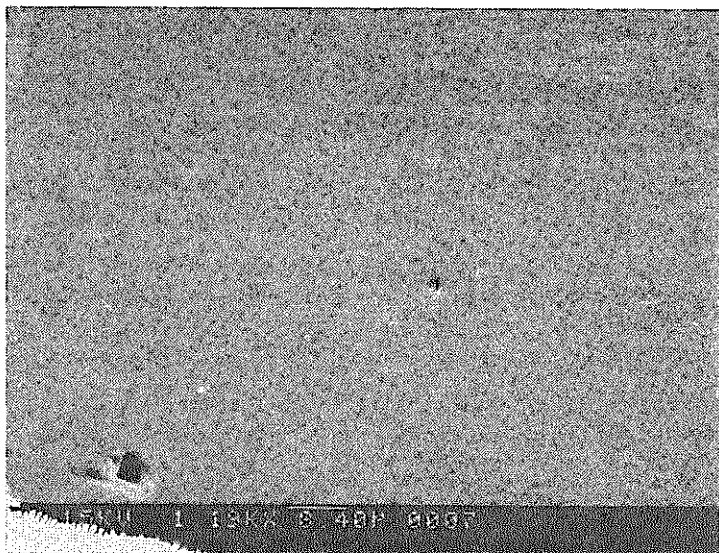


D-2, 15分浸漬 (×1,270)

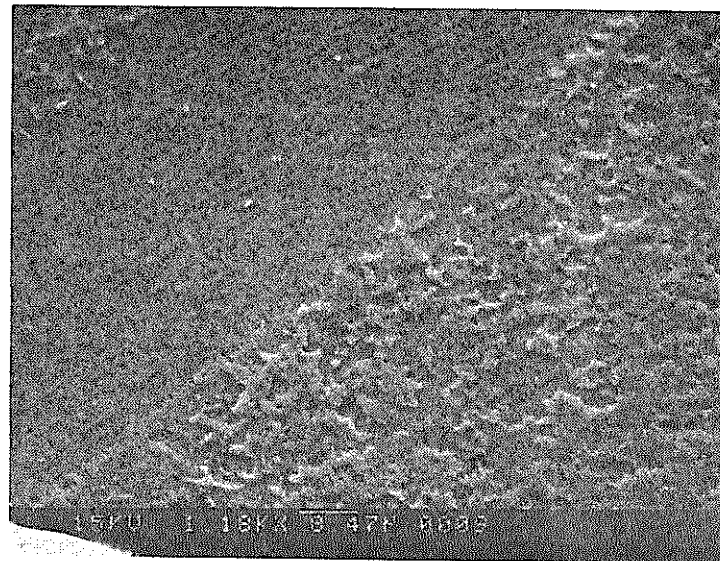


D-4, 90分浸漬 (×664)

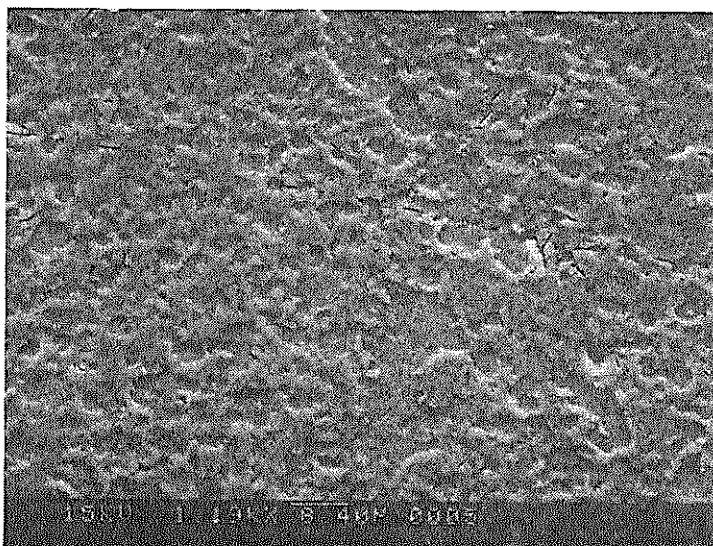
写真D, 0.05N-H₂SO₄水溶液に超音波 (40KHz) を作用させて溶出 (22℃) した P0500 ガラスの2次電子線像:



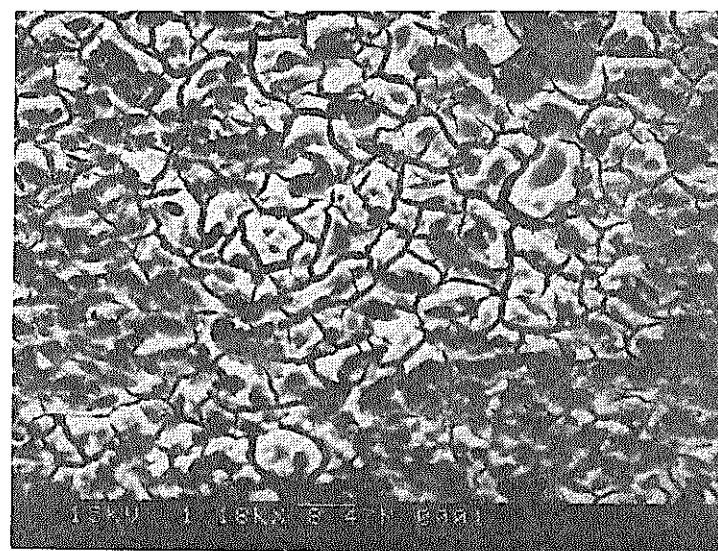
E-1, 3分浸漬(×1,190)



E-3, 30分浸漬(×1,180)

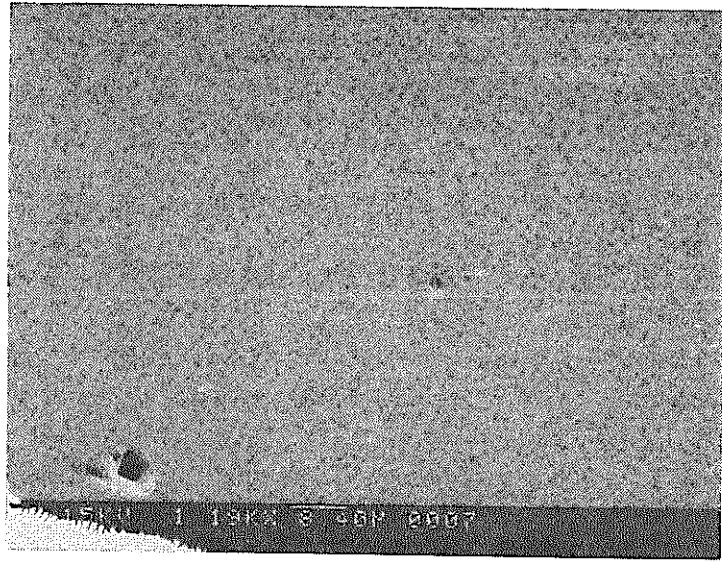


E-2, 10分浸漬(×1,190)

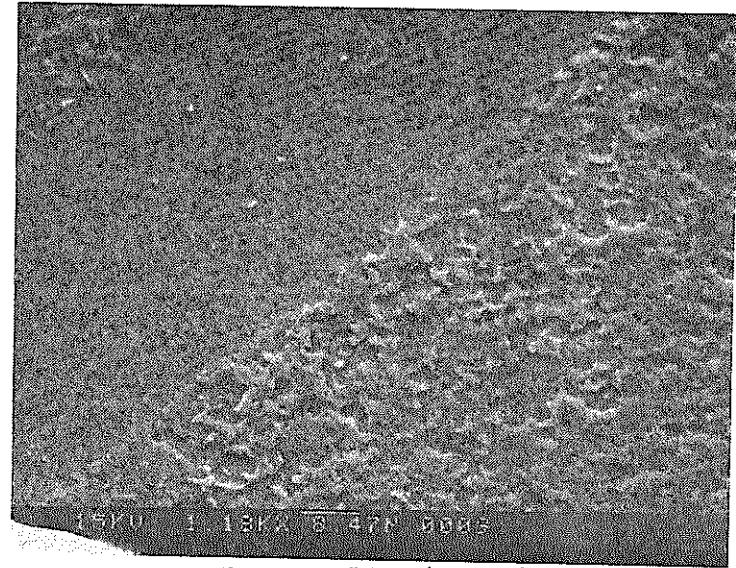


E-4, 60分浸漬(×1,180)

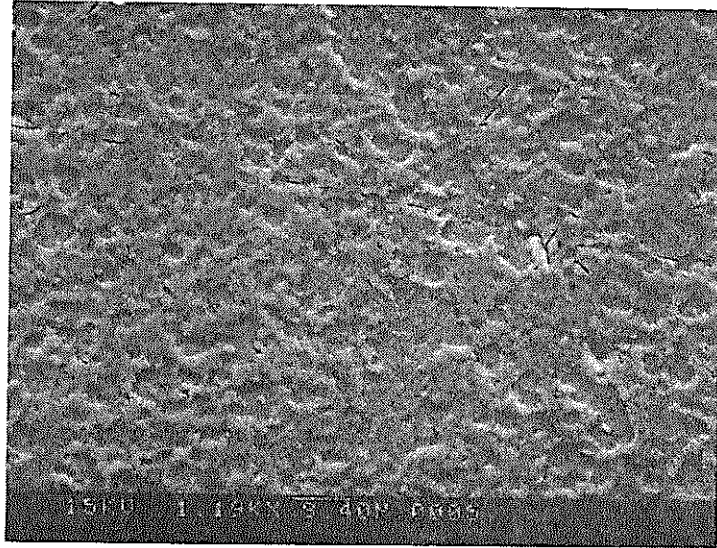
写真E, 0.1N-HNO₃水溶液に超音波(40KHz)を作用させて溶出(22℃)したP0500ガラスの2次電子線像:



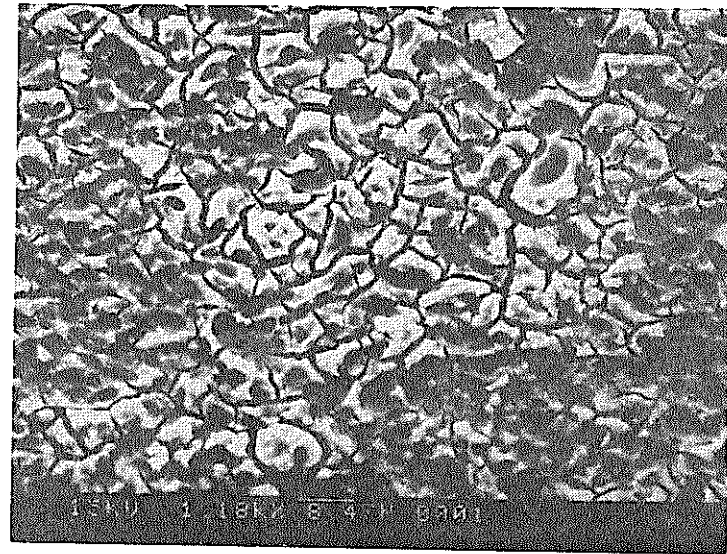
E-1. 3分浸漬 (×1,190)



E-3. 30分浸漬 (×1,180)



E-2. 10分浸漬 (×1,190)



E-4. 60分浸漬 (×1,180)

写真E. 0.1N-HNO₃水溶液に超音波(40KHz)を作用させて溶出(22℃)したP0500ガラスの2次電子線像: