



放射光 X 線回折測定による鉄リン酸ガラスの構造解析

梶並 昭彦¹、渡部 創²

1 神戸大学大学院工学研究科、2 日本原子力開発機構

キーワード：X 線回折，鉄リン酸ガラス，動径分布関数，PDF 解析

1. 背景と研究目的

リン酸塩は比較的低温で融解するため、熔融急冷することにより、容易にガラスを合成できる。特に、鉄リン酸ガラス($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系)は、ホウケイ酸ガラスよりも、化学的安定性に優れており、高レベル放射性廃棄物ガラス固化用の材料として期待されている。ガラス構造は、その物理的および化学的性質と、密接な関係を持っている。したがって、より高機能なガラスを合成するには、そのガラス構造の詳細な研究が必要である。そこで、実験室系測定よりも 短時間で、より高精度な構造情報を得るために、放射光を用いた X 線回折測定を行った。今回は、回折測定条件および、解析法の最適化を行い、測定精度の検討を行った。

2. 実験内容

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CoO-Al}_2\text{O}_3$ 系ガラスに ZrO_2 、 Cs_2O を添加した場合のガラス構造について検討を行った。すなわち、 Fe_2O_3 、 P_2O_5 、 Cr_2O_3 、 CoO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Cs_2O を所定の割合で混合し、熔融急冷することにより、試料を合成した。ガラス試料を、内径 $\phi 0.3$ 、厚み 0.01 mm のリンデマンガラス毛细管に充填、封入し、BL5S2 ビームラインの粉末 X 線回折計にて、入射 X 線波長 0.6 \AA にて透過法で回折測定を行った。二次元半導体検出器 (PILATUS 100K) にて所定時間積算して回折強度を求めた。試料の回折強度は、空の容器の回折強度 (バックグラウンド)、試料、容器の吸収を補正することにより、求めた。その回折強度を電子単位に規格化し、換算強度関数 $Q \cdot i(Q)$ を求め、フーリエ変換することにより動径分布関数 RDF を求めた。今回は、測定の精度、最適条件などについて、検討を行った。

3. 結果および考察

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CoO-Al}_2\text{O}_3$ 系ガラスに ZrO_2 を添加した試料は、結晶ピークを示し、ガラスセラミックスであることが明らかとなった。図 1 には、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系ガラス (以下 No.1 と示す。) と $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CoO-Al}_2\text{O}_3$ 系ガラス (以下 No.2 と示す。) の換算強度関数 $Q \cdot i(Q)$ を示した。いずれも、散乱ベクトル Q が 10 \AA^{-1} 以上で、統計誤差は増加したが、 14 \AA^{-1} まで有意な振動が見られ、同様のパターンを示すことが明らかとなった。図 2 には、No.1 と No.2 の示差動径分布関数を示した。いずれも、 1.6 \AA 、 2.0 \AA 、 2.5 \AA 付近にピークまたはショルダーが見られた。

それらは、それぞれ リン酸イオン中の P-O 相関、Fe-O 相関、および リン酸イオン中の O-O 相関に 起因すると思われる。 Cr_2O_3 、 CoO 、 Al_2O_3 が少量添加された、No.2 は No.1 と同様なパターンを示し、近接構造に大きな差はないと思われる。

配位数や他の相関などについて、今後 より詳細に検討する予定である。

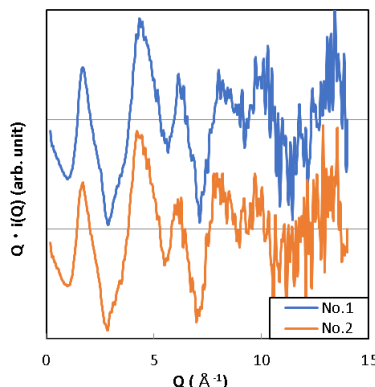


図 1 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CoO-Al}_2\text{O}_3$ 系ガラス (No.1、No.2) の換算強度関数

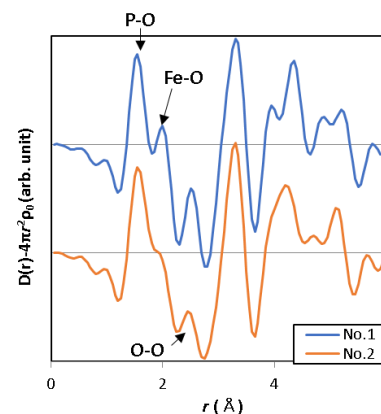


図 2 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CoO-Al}_2\text{O}_3$ 系ガラス (No.1、No.2) の示差動径分布関数