

高温ラマンによる融体の構造解析ならびに X線CTによる溶融過程のその場観察

東京工業大学 物質理工学院

矢野 哲司

Recent research progress on in-situ analyses on melting of glasses using high-temperature Raman spectroscopy and high-temperature X-ray Computed Tomography

Tetsuji Yano

School of Materials Science and Chemical Technology,

Tokyo Institute of technology

1. はじめに

ガラスの高温溶融プロセス技術は、太古の時代に人の手によってガラス作りが行われるようになって以来、数千年の長い歴史の中で受け継がれ、さまざまな革新的な技術の進歩が繰り返されてきました。ガラスについての科学的理解は、光学レンズなどガラスの持つ優れた性質の利用と発展の中で科学者・技術者の大きな関心となっていました。20世紀の初頭から進んだ科学の飛躍的な発展とともに、様々な物性値の収集、現象の定量的把握、そして原子・分子レベルの理解へと発展してきています。その中でガラスが形作られる大元である高温で行われる“溶融”プロセスについての科学的知見の収集については、工業プロセスの発展と相まって、粘度や密度などの高温物性の収集から始ま

っています。しかし、原子・分子のレベルの理解へと展開させるには、20世紀の間の技術的背景では、困難な状況にありました。ごく限られた大規模な装置群を利用しながら研究を進める必要があり、実験室レベルでそれらを日常的に得る環境は、21世紀の声を聞いてようやく得られるようになったという感じがします。これまで難敵であった高温状態の保持やそれを対象にして状態分析を行う技術の進歩と言えます。個々の素技術は必ずしも高温ガラスの観察のために生み出されたものではありませんが、うまく組み合わせて応用することによってこれまでに見えていなかったガラスの高温状態の様相が現れてきます。

筆者らのグループでは、ガラスの本質的な性質である溶融状態から固体までの連続的な性質の変化に注目し、原子レベルの構造の特徴を把握するためにラマン散乱分光法に注目し、装置の開発、スペクトルの収集、解析による構造の特徴の定量的な把握に努めてきました。当初は、現在構築している光学系に関する基礎的な

〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1 S7-3

TEL 03-5734-2522

FAX 03-5734-2845

E-mail: tetsuji@ceram. titech. ac. jp

情報がほとんどない手探りの状態からの出発でしたが、光源・検出器・フィルターの飛躍的な発展と入手がほぼ同時に得られたことが大きなポイントとなりました。一方、高温 X 線 CT 分析法のガラスへの応用はガラスといっても、産業用ガラスではなく、放射性廃棄物固化ガラスの分野における要望に対する解決策を見出す手法として、まだ世の中で全く取り組みのない新規の手法の開発という形で出発しています。詳細は後で述べますが、ガラスの研究の中で、今でこそ汎用的手法として求められている状況になっていますが、当時はその取り組みが実現したあかつきに得られる科学・工学における成果を想定して開発に取り組める人は多くはいなかったのではないかと思います。

2. 高温ラマン散乱分光法によるガラス融液の構造解析

振動分光法の代表格であるラマン散乱分光法は、1928 年インド人物理学者サー・チャンドラシエカル・ヴェンカタ・ラマンが発見した物理現象を元にして生み出された手法であり、ラマン先生は 1930 年にノーベル物理学賞を受賞されています。赤外振動吸収分光に比べ、マイナーな手法であったことは否めないものの、ガラスへの利用は活発に行われており、実に多くのラマン散乱スペクトルデータがガラス固体から得られ、論文およびデータベースに登録されています。赤外振動吸収スペクトルと大きく異なるのは、積極的に定量的取り扱いをするか否かであり、定量的に取り扱うのはもっぱらラマンシフト（振動エネルギー）くらいであり、ピークの強度は大小関係や増減の傾向を見る程度でしかありませんでした。これは、第一にラマン散乱断面積を決定することが難しいことによっています。また、散乱を取り込む光学系にも統一性がなく、スペクトル強度の絶対値を取り扱うことがほぼ不可能であることも要因となっていました。

高温融体への適用は 1970 年代頃よりなされ

ています。当時の装置や部品の技術レベルからすると、先人たちの努力には頭がさがる想いでもあります。ラマン散乱分光法にパルスレーザーを用いるメリットは、組み上げて動作させることに成功した際、すぐさま感じられました。高温の炉から発せられる熱輻射光の影響がほとんどない、CW レーザーを使っていたときのように部屋を真っ暗にせずとも明所で実験が可能であるなどの長所が実験の取り組みを容易にし、データの収集を確実に進めさせる大きな要因となりました。現在、我々のグループの装置では、容器に保持された最高温度 1600℃ までの融液からラマン散乱信号を取得可能となっています。装置の概略図を図 1 に示します。得られるスペクトルの S/N 比は少なくとも数百以上であり、ピークの変化を十分に議論できるレベルのものが得られます [1-3]。CaO-SiO₂ ガラス融液の高温スペクトルの一例を図 2 に示します。

一方、スペクトルの取得は容易になってきたものの、スペクトル解析は多難であるのに変わりはありません。これは、ガラスの高温状態を参照できる標準物質が存在しないことにその原因はあります。解釈にはいつも議論を生みがちです。投稿した論文に関し、審査員やエディターと長期にわたって議論をしなければならないことも多くあったことは確かですが、これは

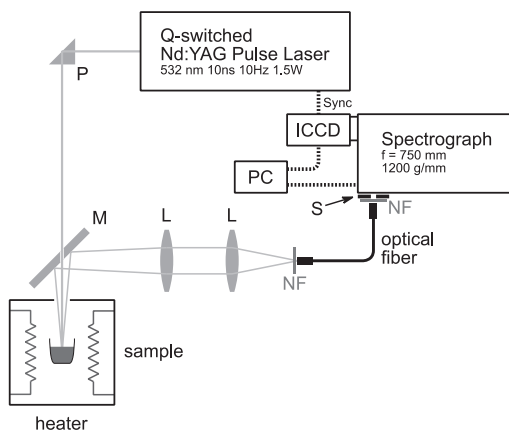


図 1 ラマン分光装置の概略図

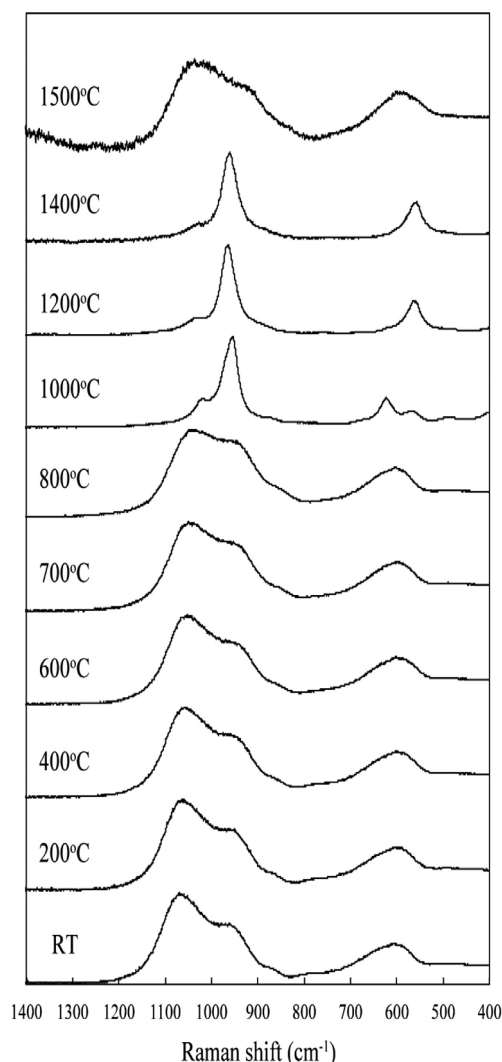


図2 カルシウムケイ酸塩ガラス融液の高温ラマンスペクトル測定例。急冷固化したガラスに対し、昇温しながら各温度で保持、測定したもの。1000～1400℃では結晶化が生じ、スペクトルの先鋭化が生じ、1500℃において融解して液相を生成している。

表1 高温ラマン散乱法のガラスへの利用

対象	信号	構造に関する情報
ガラス	偏光スペクトル(ただし現状は室温近傍のみ) スペクトル強度、線形の温度依存性、組成依存性	振動バンドの位置、強度、偏光解消(対称性) 温度の変化にともなうバンドシフト、相対強度変化 他の構造解析手法との補完により基本構造体の相対濃度 網目構造の切断/結合 微量添加物(分子性の高いもの)の状態
原料混合物	スペクトル強度、線形の温度依存性、時間依存性 結晶による信号とガラス(アモルファス)の信号の区別	相変化、結晶の消失/生成温度 液相生成温度 珪砂の反応速度 融液の均質化の進行

ラマン散乱分光法に限った話ではなく、高温状態にある物質のキャラクタリゼーションとして当然の壁であり、これを乗り越えなければなりません。我々がホウ酸塩ガラスやケイ酸塩ガラスに対して取り組んだ際、核磁気共鳴分光法(NMR)を合わせることで解決を図りましたが、現在では、量子化学計算など取り得る手法は増えつつあります。とくに密度汎関数法の発展などスペクトル解析精度の向上は、バンドの帰属をサポートする上で大いに役立つ時代となっています。その意味で、高温ラマン散乱測定は新しい段階へと進んでいるといえましょう。最後に高温ラマンスペクトル法によって得られる情報を表1にまとめます。

3. 高温X線CT測定によるガラス化反応の3次元構造変化の把握

X線CT(コンピュータ断層撮影)は1972年英国人ゴッドフリー・ハウズフィールドによって1972年に発表され、1979年にはこのことでノーベル医学生理学賞を受賞しています。原子・分子レベルの構造を追跡した高温ラマン分光法に対し、高温X線CT測定は高温でのマクロ構造を把握するための手法として開発したものです。開発の当時、高レベル放射性廃棄物のガラス固化のメルトのオペレーションの中でいくつかの問題が見出され、その原因の究明を行うプロジェクトが始まりました。それまで高温ガラスを取り扱っていた関係で解決のための方法論を打診された中で、本装置の開発を

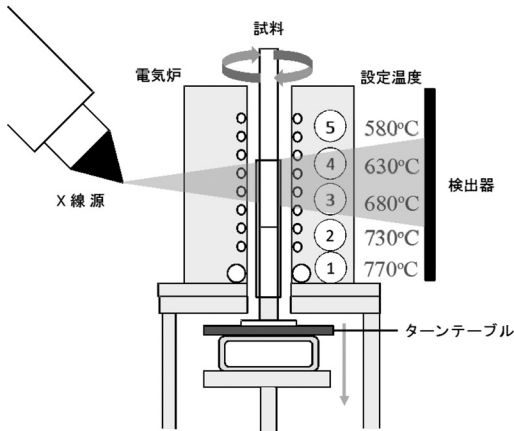


図3 高温X線CT装置の概略図。試料は専用の電気炉の中で加熱され、X線を照射しながら内部で回転し、透過像が撮影される。

提案したのがきっかけでした。液体供給式通電加熱セラミックスメルターにおける放射性廃棄物とボロシリケートガラスの反応／ガラス化は、融液上部に形成される「仮焼層」と呼ばれる薄い層内で進行するとされてきましたが、その中身をまだ見た例がありません。多数の廃棄物元素を含むため、透明性がなく、内部構造は透視できません。当時、放射光設備を用いて行っていたX線CT法の情報と、最新の実験室できるX線CT装置の情報から、本研究テーマには高温X線CT装置が望ましいと判断しました。提案したものの、その可能性について当初は幾つかの疑問符が常に投げかけられましたが、2年以内の装置開発期間を経て、世界で

初めて「仮焼層」の高温、逐次観察を達成することができました[4]。図3に装置の概念図を、図4にその測定例を示します。一つの実験から、数十という3次元イメージが収集されましたが、イメージの動画だけでは不十分であり、これらの膨大なデータ群から定量的な情報を拾い出さなくてはなりません。放射性廃棄物固化における「仮焼層」は、一般の産業用ガラス製造におけるバッチブランケットあるいはバッチ山と同類と考えられ、熱移動、物質移動の境界条件としてメルター全体の挙動を左右するキーとなる要素の一つです。

高温X線CT測定実験を繰り返し、また実験条件を変えながらラボレベルで行えることは重要です。現在の我々のグループの装置では、最高温度1200℃までの測定が実施できます。一つの昇温実験は準備も含めて2日程度あれば充分でしょう。プロセスの研究では、様々なデータの蓄積が必要であり、年数回の放射光設備での実験では研究の進捗スピードが遅くなってしまいます。高レベル放射性廃棄物固化の実験では、廃液に含まれるマイナー成分の存在や量が仮焼層の構造を変化させることを突き止めることができました。また、産業用ガラス原料バッチについての測定についても、内部構造の情報を抽出できることがわかっています。ガラス熔融炉の中で発生する様々な現象の中で、構

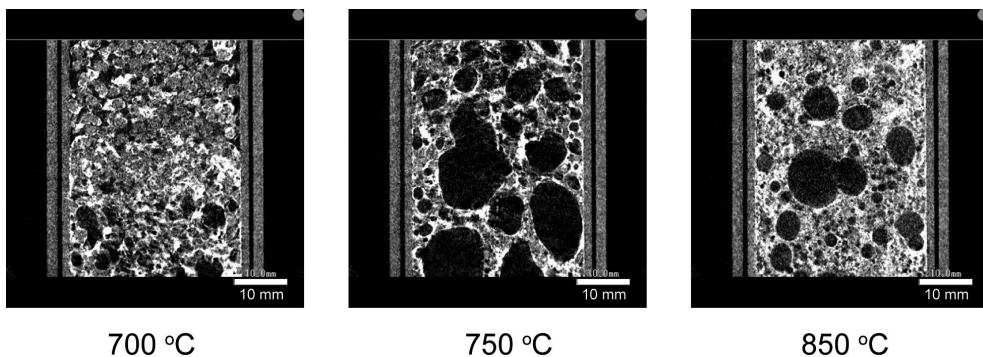


図4 模擬放射性廃棄物とボロシリケートガラスビーズの混合物を加熱して形成した模擬仮焼層内部のX線CTイメージ（断面図）

造の把握が十分に行われてこなかったガラス化反応進行層を理解することができれば、これまでの経験的に得られてきた指針が効果的であった理由が明らかにでき、より効率的な溶融制御につながると期待されます。

4. おわりに

高温プロセスの解明はまだこれから始まるといった段階にあります。ようやく製造プロセスとリンクできる幾つかの手法が揃いつつある段階と言って良いかもしれません。省エネルギープロセスの開発は地球温暖化ガスの低減達成の重要な命題です。ガラス製造の60%以上を使用していると言われるガラス溶融工程には、この省エネルギーという観点で手を加えるべき項目がまだまだ散見されるのかもしれませんが。高温状態をいかに把握し、理解するか。本稿で取り上げた2つの手法はそのために必要ではあるが充分であるとはとても言えません。企業が個々に所有している装置群は別としても、官学側ではデータを積み上げ、学問的体系化を進めることが重要であり、実工程の発展に必要

な知見を与えてくれると考えられます。このような新しい取り組みは残念ながら簡単にできるものではなく、現在の現状であるため、機関の間で協働的な取り組みを行っていかねばなりません。近年、官学の種々の装置群を広く利用解放していく産官学連携の取り組みが注目されています。新しく開発した装置がさまざまな視点で利用されれば、さらに高度な測定法、評価法へと進化していくことになります。我々のグループで開発してきた装置についてもそのような活用ができればと考えています。

参考文献

- [1] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, M. Yamane, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 321, 2003, 137, ibid 147, ibid 157.
- [2] T. Maehara, T. Yano, S. Shibata, M. Yamane, *Philosophical Magazine*, 84, 2004, 3085.
- [3] T. Maehara, T. Yano, S. Shibata, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 2005, 3685.
- [4] K. Watanabe, T. Yano, K. Takeshita, K. Minami, E. Ochi, *Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 53, 2012, 273. 高温データについては未公開のもの。