

模擬廃棄物ガラス試料(バナジウム含有ホウケイ酸ガラス) の XAFS 測定

XAFS Measurement of Simulated Waste Glass Samples
(Borosilicate Glass including Vanadium)

永井 崇之 小林 秀和 捧 賢一 菖蒲 康夫
岡本 芳浩 塩飽 秀啓 松浦 治明 内山 孝文
岡田 往子 根津 篤 赤塚 洋 柿原 敏明 川島 英典

Takayuki NAGAI, Hidekazu KOBAYASHI, Ken-ichi SASAGE, Yasuo AYAME
Yoshihiro OKAMOTO, Hideaki SHIWAKU, Haruaki MATSUURA, Takafumi UCHIYAMA
Yukiko OKADA, Atsushi NEZU, Hiroshi AKATSUKA, Toshiaki KAKIHARA
and Hidenori KAWASHIMA

バックエンド研究開発部門
核燃料サイクル工学研究所
再処理技術開発センター
ガラス固化技術開発部

Vitrification Technology Development Department
Tokai Reprocessing Technology Development Center
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories
Sector of Decommissioning and Radioactive Waste Management

November 2016

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Institutional Repository Section,
Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department,
Japan Atomic Energy Agency.
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2016

模擬廃棄物ガラス試料（バナジウム含有ホウケイ酸ガラス）のXAFS測定

日本原子力研究開発機構
バックエンド研究開発部門 核燃料サイクル工学研究所
再処理技術開発センター ガラス固化技術開発部

永井 崇之, 小林 秀和, 捧 賢一, 菖蒲 康夫, 岡本 芳浩⁺¹, 塩飽 秀啓⁺¹,
松浦 治明^{*1}, 内山 孝文^{*1}, 岡田 往子^{*1}, 根津 篤^{*2}, 赤塚 洋^{*2},
柿原 敏明^{*3}, 川島 英典^{*3}

(2016年8月4日受理)

本研究は、資源エネルギー庁の次世代再処理ガラス固化技術基盤研究事業の実施項目「高レベル廃液ガラス固化の高度化」として、バナジウム（V）含有模擬廃棄物ガラスを対象に、放射光XAFS測定によりガラス原料に内包された廃棄物成分元素の局所構造を評価した。

室温状態におけるXAFS測定及びイメージング測定の結果、ガラス中のVは組成に関係なく比較的安定な4配位構造であり、ガラス原料フリットでVがガラス相に存在する可能性が高いことを確認した。また、亜鉛（Zn）、セリウム（Ce）、ネオジウム（Nd）、ジルコニウム（Zr）及びモリブデン（Mo）もガラス相に存在し、Ce原子価はガラス組成によって3価と4価の割合に差が認められた。一方白金族元素に関し、ルテニウム（Ru）はガラス相からRuO₂として析出し、ロジウム（Rh）は金属と酸化物が混在し、パラジウム（Pd）は金属として析出することを確認した。

ガラス熔融状態におけるZr、Moの高温XAFS測定の結果、ガラス中のZr、Mo局所構造の秩序が熔融状態で低下する傾向にあることを確認した。温度1200°Cにおける熔融ガラスの高温XAFS測定が支障なく実施できたことから、試料セルの形状等の最適化を図ることで、良質な局所構造データ取得が期待できる。

本研究は、日本原子力研究開発機構と国立大学法人東京工業大学、学校法人五島育英会東京都市大学との共同研究「模擬ガラス固化体試料の高温XAFS測定研究」にて実施したものである。

核燃料サイクル工学研究所：〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

+1 原子力科学研究部門 物質科学研究センター 放射光エネルギー材料研究ディビジョン

*1 学校法人五島育英会東京都市大学

*2 国立大学法人東京工業大学

*3 株式会社IHI

XAFS Measurement of Simulated Waste Glass Samples (Borosilicate Glass including Vanadium)

Takayuki NAGAI, Hidekazu KOBAYASHI, Ken-ichi SASAGE, Yasuo AYAME,
Yoshihiro OKAMOTO⁺¹, Hideaki SHIWAKU⁺¹,
Haruaki MATSUURA^{*1}, Takafumi UCHIYAMA^{*1}, Yukiko OKADA^{*1},
Atsushi NEZU^{*2}, Hiroshi AKATSUKA^{*2}, Toshiaki KAKIHARA^{*3} and Hidenori KAWASHIMA^{*3}

Vitrification Technology Development Department,
Tokai Reprocessing Technology Development Center,
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories,
Sector of Decommissioning and Radioactive Waste Management,
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received August 4, 2016)

The local structure of waste elements in simulated waste glass samples including vanadium (V) was estimated by using synchrotron XAFS measurement in this study on foundation business of the Agency for Natural Resources and Energy.

As a results of XAFS measurements at room temperature, it was confirmed that V has a high possibility which exists in glass phase, and V can regard both samples as stable 4 coordination structure. And zinc (Zn), cerium (Ce), neodymium (Nd), zirconium (Zr), and molybdenum (Mo) exist in the glass phase, and the difference is admitted by the percentage of the Ce valence by the glass composition. On the other hands, ruthenium (Ru) is separated from the glass phase as RuO₂ crystalline, both of metal and oxide exist in rhodium (Rh), and palladium (Pd) is separated out as metal.

As a result of the XAFS measurement at high temperature, it was confirmed that the regularity of the local structure of Zr and Mo retreats in the molten glasses. The XAFS measurement of molten simulated waste glass samples were performed at 1200 °C of the temperature condition in a glass melter, so it would be possible to acquire excellent local structure data by improving the shape and material of the measurement cell.

Keywords: Vitrification, XAFS Measurement, Borosilicate Glass, Vanadium

This work has been performed in Japan Atomic Energy Agency, Tokyo Institute of Technology and Tokyo City University as Joint Research “Study on the XAFS measurement at high temperature of simulated waste glass samples.”

+1 Energy and Environment Materials Science Division, Materials Sciences Research Center, Sector of Nuclear Science Research

*1 Tokyo City University

*2 Tokyo Institute of Technology

*3 IHI Corporation

目 次

1. 緒 言	1
2. 測定試料	2
2.1 V含有ガラスの開発経緯	2
2.2 測定試料の組成	2
2.3 測定試料の作製方法	7
2.4 作製したV含有ガラス試料の状況	9
3. 室温 XAFS 測定	11
3.1 測定対象	11
3.2 室温状態の XAFS 測定結果	11
4. 高温 XAFS 測定	28
4.1 高温 XAFS 測定用電気炉の製作・試運転	28
4.2 模擬廃棄物ガラスの高温 XAFS 測定状況	29
4.3 模擬廃棄物ガラスの高温 XAFS 測定結果	30
5. イメージング XAFS 測定	36
5.1 イメージング測定方法	36
5.2 イメージング測定結果	37
6. 結 言	49
謝 辞	50
参考文献	51

Contents

1. Introduction	1
2. Glass sample	2
2.1 Development circumstances of a vanadium glass	2
2.2 Chemical composition of glass samples	2
2.3 Preparations of glass samples	7
2.4 State of prepared glass samples	9
3. XAFS measurement at room temperature	11
3.1 measuring elements	11
3.2 Results of XAFS measurement at room temperature	11
4. XAFS measurement at high temperature	28
4.1 Electric furnace for high temperature measurement	28
4.2 XAFS measurement circumstances at high temperature	29
4.3 Results of XAFS measurement at high temperature	30
5. Imaging XAFS measurement	36
5.1 Measuring method of the imaging XAFS	36
5.2 Results of XAFS measurement at room temperature	37
6. Conclusion	49
Acknowledgement	50
References	51

図リスト

図 2-1	ガラス原料フリットのラマンスペクトル	10
図 3-1	ガラス原料フリット及び模擬廃棄物ガラスのバナジウム(V)K 吸収端規格化 XANES スペクトル	12
図 3-2	ガラス原料フリットのバナジウム(V)K 吸収端 EXAFS 関数及び動径構造関数	13
図 3-3	ガラス原料フリットの亜鉛(Zn)K 吸収端 EXAFS 関数及び動径構造関数	14
図 3-4	模擬廃棄物ガラスの亜鉛(Zn)K 吸収端 EXAFS 関数及び動径構造関数	15
図 3-5	模擬廃棄物ガラスのセリウム(Ce)L ₃ 吸収端規格化 XANES スペクトル	16
図 3-6	模擬廃棄物ガラスのセリウム(Ce)K 吸収端規格化 XANES スペクトル	17
図 3-7	模擬廃棄物ガラスのセリウム(Ce)K 吸収端 EXAFS 関数	18
図 3-8	模擬廃棄物ガラスのセリウム(Ce)K 吸収端動径構造関数	18
図 3-9	模擬廃棄物ガラスのネオジム(Nd)L ₃ 吸収端 EXAFS 関数及び動径構造関数	20
図 3-10	模擬廃棄物ガラスのジルコニウム(Zr)K 吸収端 EXAFS 関数	21
図 3-11	模擬廃棄物ガラスのジルコニウム(Zr)K 吸収端動径構造関数	21
図 3-12	模擬廃棄物ガラスのモリブデン(Mo)K 吸収端 EXAFS 関数	22
図 3-13	模擬廃棄物ガラスのモリブデン(Mo)K 吸収端動径構造関数	23
図 3-14	模擬廃棄物ガラスのルテニウム(Ru)K 吸収端 EXAFS 関数	24
図 3-15	模擬廃棄物ガラスのルテニウム(Ru)K 吸収端動径構造関数	24
図 3-16	模擬廃棄物ガラスのロジウム(Rh)K 吸収端 EXAFS 関数	25
図 3-17	模擬廃棄物ガラスのパラジウム(Pd)K 吸収端 EXAFS 関数	26
図 3-18	模擬廃棄物ガラスのパラジウム(Pd)K 吸収端動径構造関数	27
図 3-19	模擬廃棄物ガラスのマンガン(Mn)K 吸収端規格化 XANES スペクトル	27
図 4-1	20-9SS 試料のモリブデン(Mo)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数	30
図 4-2	20-9AS 試料のモリブデン(Mo)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数	30
図 4-3	20-9BS 試料のモリブデン(Mo)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数	31
図 4-4	20-9SA 試料のモリブデン(Mo)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数	31
図 4-5	20-9SB 試料のモリブデン(Mo)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数	32
図 4-6	20-9SS 試料のジルコニウム(Zr)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数	32
図 4-7	20-9AS 試料のジルコニウム(Zr)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数	33
図 4-8	20-9BS 試料のジルコニウム(Zr)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数	33
図 4-9	20-9SA 試料のジルコニウム(Zr)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数	34
図 4-10	20-9SB 試料のジルコニウム(Zr)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数	34
図 4-11	20-9SB 試料のルテニウム(Ru)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数	35
図 4-12	20-9SB 試料のセリウム(Ce)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数	35
図 5-1	イメージング XAFS 測定の装置構成	36

表リスト

表 2-1(1)	模擬廃棄物ガラス試料の目標組成 (その 1) (単位: mol%)	3
表 2-1(2)	模擬廃棄物ガラス試料の目標組成 (その 2) (単位: mol%)	4
表 2-1(3)	模擬廃棄物ガラス試料の目標組成 (その 1) (単位: wt%)	5
表 2-1(4)	模擬廃棄物ガラス試料の目標組成 (その 2) (単位: wt%)	6
表 2-2	模擬高レベル放射性廃液の組成	8
表 2-3	ガラス原料フリット及び模擬廃棄物ガラス試料の ICP 分析結果 (単位: wt%)	10
表 3-1	ガラス原料フリットの V-O 対構造パラメータ	13
表 3-2	ガラス原料フリット及び模擬廃棄物ガラスの Zn-O 対構造パラメータ	15
表 3-3	模擬廃棄物ガラスのセリウム(Ce)L ₃ 吸収端 XANES 線形結合解析結果	16
表 3-4	模擬廃棄物ガラスのセリウム(Ce)K 吸収端 XANES のエネルギーシフト	17
表 3-5	模擬廃棄物ガラスの Ce-O 対構造パラメータ	19
表 3-6	模擬廃棄物ガラスの Nd-O 対構造パラメータ	20
表 3-7	模擬廃棄物ガラスの Zr-O 対構造パラメータ	22
表 3-8	模擬廃棄物ガラスの Mo-O 対構造パラメータ	23
表 3-9	EXAFS 関数の線形結合解析による模擬廃棄物ガラスのロジウム(Rh)の金属と酸化物の割合	26
表 4-1	高温 XAFS 測定の対象元素及び測定条件	29

写真リスト

写真 3-1	測定試料 (例)	11
写真 3-2	XAFS 測定時の PC 表示画面 (例)	11
写真 4-1	高温 XAFS 測定に用いた電気炉本体 (ガラス熔融試運転時)	28
写真 4-2	電気炉温度調節ユニット (変圧器,サイリスタ等内蔵)	28
写真 4-3	高温 XAFS 測定用アルミナ製試料セル	28
写真 5-1	20-9SS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果	37
写真 5-2	20-10SS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果	38
写真 5-3	26-9SS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果	39
写真 5-4	26-10SS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果	40
写真 5-5	12-8SS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果	41
写真 5-6	12-10SS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果	42
写真 5-7	20-8SS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果	43
写真 5-8	26-8SS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)イメージング測定結果	44
写真 5-9	20-9AS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果	45
写真 5-10	20-9SA 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果	46
写真 5-11	20-9BS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果	47
写真 5-12	20-9SB 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果	48

執筆者リスト

氏名	所属組織	担当項目
永井 崇之 小林 秀和 捧 賢一 菖蒲 康夫	JAEA核燃料サイクル工学研究所 再処理技術開発センター ガラス固化技術開発部	1.緒言 2.測定試料（ラマン分光測定） 6.結言
岡本 芳浩 塩飽 秀啓	JAEA物質科学研究センター 放射光エネルギー材料研究ディビジョン	3.室温XAFS測定 5.イメージングXAFS測定
松浦 治明 内山 孝文 岡田 往子	学校法人五島育英会東京都市大学	4.高温XAFS測定
根津 篤 赤塚 洋	国立大学法人東京工業大学	
柿原 敏明 川島 英典	株式会社 IHI 原子力セクター	2.測定試料 4.高温XAFS測定（装置製作）

Authors List

Name	Organization
Takayuki NAGAI Hidekazu KOBAYASHI Ken-ichi SASAGE Yasuo AYAME	Vitrification Technology Development Department, Tokai Reprocessing Technology Development Center, Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories, JAEA
Yoshihiro OKAMOTO Hideaki SHIWAKU	Energy and Environment Materials Science Division, Materials Sciences Research Center, JAEA
Haruaki MATSUURA Takafumi UCHIYAMA Yukiko OKADA	Tokyo City University
Atsushi NEZU Hiroshi AKATSUKA	Tokyo Institute of Technology
Toshiaki KAKIHARA Hidenori KAWASHIMA	Nuclear Power Operations, IHI Corporation

This is a blank page.

1. 緒 言

原子力発電所、核燃料再処理施設（以下「再処理施設」という）の運転で発生する気体、液体、固体廃棄物は、中間貯蔵または最終処分に適した形態に処理される。我が国は、低レベル放射性廃棄物の処理に焼却、圧縮、セメント固化等の技術を採用し、使用済燃料の再処理で発生する高レベル放射性廃液の処理にガラス固化技術を採用している。一方、諸外国は、比較的放射能レベルが高い廃棄物の処理方法の一つとしてガラス固化技術を採用しており、今後、我が国も、原子力発電所や再処理施設等の廃止措置で発生する比較的放射能レベルが高い廃棄物の処理にガラス固化技術の適用が予想される。廃棄物のガラス固化技術は、廃棄物の高い減容性と製造した廃棄体が化学的に安定である等の特徴を有する。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（以下「機構」という）は、株式会社IHI（以下「IHI」という）、日本原燃株式会社、一般財団法人電力中央研究所とともに、平成26年度より経済産業省資源エネルギー庁の次世代再処理ガラス固化技術基盤研究事業を受託し、「低レベル廃棄物溶融ガラス化の開発」、「高レベル廃液ガラス固化の高度化」、「ガラス溶融炉の運転制御に係る調査・試験」に関する研究開発を進めている。

本研究は、上記基盤研究事業の実施項目である「高レベル廃液ガラス固化の高度化」で作製した模擬廃棄物ガラス試料を対象に、放射光XAFS測定によりガラス原料に内包された廃棄物成分元素の局所構造を評価し、ガラス原料組成の最適化に資することを目的に実施した。XAFS測定に供した模擬廃棄物ガラス試料は、ガラス原料となるバナジウム含有ホウケイ酸ガラス（以下「V含有ガラス」という）に模擬高レベル放射性廃液の乾固物を混合溶融して作製した。測定試料の作製はIHIが担当し、高温XAFS測定に用いた加熱装置は、IHIが東京工業大学及び東京都市大学と技術仕様を協議の上、設計・製作した。測定試料を加熱溶融した状態の高温XAFS測定は、東京工業大学、東京都市大学及び機構の共同研究契約において実施し、室温状態におけるXAFS測定及びイメージング測定は、機構・量子ビーム応用研究センター（現・物質科学研究センター）が担当した。

2. 測定試料

2.1. V含有ガラスの開発経緯

ガラス固化体中の高レベル放射性廃液の充填率を高めると、廃液に含まれるモリブデン (Mo) や硫黄 (S) 等がイエローフェーズ (以下「YP」という) と呼ばれるMo酸塩や硫化物として、廃棄物ガラスから析出し、ガラス固化体の均質性やガラス溶融炉の運転に悪影響を与える懸念がある。

前述の基盤研究事業の一つとして、IHIは、ガラス固化体への高レベル放射性廃液の充填率を高めるため、YP発生を抑制する新たなガラス組成の開発を進めている。IHIの調査結果によれば、米国Vitreous State Laboratory, The Catholic University of Americaが、米国ハンフォード等の研究¹⁻²⁰⁾を基に、V含有ガラスが従来のホウケイ酸ガラス原料に比べて廃棄物充填率を大幅に向上できることを確認している。ただし、ガラス原料及び廃棄物ガラスの組成は、ガラス溶融炉の運転に影響を与えるため、ガラス物性値に着目した検討も必要となる。ガラス物性値は、含有するアルカリ元素の種類やその濃度によって大きく変動し、廃棄物ガラスに占めるアルカリ酸化物の割合やその組成比による影響を把握しなければならない。

2.2 測定試料の組成

測定試料は、Na₂Oを除いた廃棄物充填率が12、20及び26wt%のV含有ガラスであり、ホウケイ酸ガラス成分とアルカリ酸化物のモル比 ($[\text{Na}+\text{Li}]/[\text{Si}+\text{B}+\text{V}+\text{Al}]$) 及びアルカリ酸化物であるNa₂OとLi₂Oのモル比 ($[\text{Na}]/[\text{Li}]$) をパラメータとした。ここで、試料作製に供した模擬高レベル放射性廃液は実液と同程度のNa量を含むため、廃棄物充填率をパラメータとした模擬廃棄物ガラス試料は、廃液中のNa量を差し引いたガラス原料組成に調整した。

測定試料の目標組成は、ホウケイ酸ガラス成分とアルカリ酸化物のモル比を $[\text{Na}+\text{Li}]/[\text{Si}+\text{B}+\text{V}+\text{Al}]=0.2\sim 0.3$ mol/mol、Na₂OとLi₂Oのモル比を $[\text{Na}]/[\text{Li}]=0.8\sim 1.6$ mol/mol、Na₂O濃度を8、9、10wt%の3条件とし、アルカリ元素による影響を評価するため、Si、B、V、Alの割合を一定とした。測定に供した模擬廃棄物ガラス試料の組成を表2-1(1)~(4)に示す。

試料名称は、(廃棄物充填率)-(Na₂O濃度)($[\text{Na}+\text{Li}]/[\text{Si}+\text{B}+\text{V}+\text{Al}]$)($[\text{Na}]/[\text{Li}]$)を示し、(廃棄物充填率)はNa₂Oを除く廃棄物充填率のwt%値、(Na₂O濃度)はNa₂O濃度のwt%値を記し、($[\text{Na}+\text{Li}]/[\text{Si}+\text{B}+\text{V}+\text{Al}]$)は基準組成をSとしてSより高い組成をA、低い組成をB、($[\text{Na}]/[\text{Li}]$)は基準組成をSとしてSより高い組成をA、低い組成をBとした。例えば、20-9ASは、Na₂Oを除く廃棄物充填率が20wt%、Na₂O濃度が9wt%、 $[\text{Na}+\text{Li}]/[\text{Si}+\text{B}+\text{V}+\text{Al}]$ が基準より高い組成で $[\text{Na}]/[\text{Li}]$ 比が基準組成の試料となる。

表 2-1(1) 模擬廃棄物ガラス試料の目標組成 (その 1) (単位: mol%)

試料名称	12-8SS	12-10SS	20-8SS	20-9SS	20-9AS	20-9BS	20-9SA	20-9SB
Ag ₂ O	0.006	0.006	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
Al ₂ O ₃	6.746	6.571	6.435	6.343	6.122	6.577	6.343	6.343
B ₂ O ₃	19.368	18.866	18.475	18.209	17.575	18.882	18.209	18.209
BaO	0.243	0.242	0.429	0.428	0.428	0.428	0.428	0.428
CdO	0.017	0.017	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030
CeO ₂	0.306	0.306	0.540	0.540	0.540	0.540	0.540	0.540
Cr ₂ O ₃	0.004	0.004	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
Cs ₂ O	0.168	0.168	0.297	0.297	0.297	0.297	0.297	0.297
Eu ₂ O ₃	0.008	0.008	0.014	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013
Fe ₂ O ₃	0.069	0.068	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121
Gd ₂ O ₃	0.244	0.244	0.431	0.431	0.431	0.431	0.431	0.431
La ₂ O ₃	0.083	0.083	0.146	0.146	0.146	0.146	0.146	0.146
Li ₂ O	8.294	8.079	7.912	7.798	8.863	6.665	10.310	7.138
MnO	0.312	0.312	0.552	0.551	0.551	0.551	0.551	0.551
MoO ₃	0.654	0.653	1.154	1.154	1.154	1.154	1.154	1.154
Na ₂ O 原料	5.466	7.716	3.277	4.470	5.941	2.909	1.959	5.131
Na ₂ O 廃液	3.562	3.559	6.292	6.289	6.289	6.289	6.289	6.289
Nd ₂ O ₃	0.516	0.515	0.911	0.911	0.911	0.911	0.911	0.911
NiO	0.014	0.014	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
P ₂ O ₅	0.011	0.011	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
PdO	0.228	0.228	0.402	0.402	0.402	0.402	0.402	0.402
Pr ₆ O ₁₁	0.025	0.025	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044
Rb ₂ O	0.040	0.040	0.071	0.071	0.071	0.071	0.071	0.071
Rh ₂ O ₃	0.038	0.038	0.067	0.067	0.067	0.067	0.067	0.067
RuO ₂	0.398	0.397	0.702	0.702	0.702	0.702	0.702	0.702
Sb ₂ O ₃	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
SiO ₂	49.984	48.688	47.678	46.993	45.357	48.730	46.993	46.993
Sm ₂ O ₃	0.048	0.048	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084
SnO ₂	0.013	0.013	0.023	0.023	0.023	0.023	0.023	0.023
SrO	0.172	0.172	0.304	0.304	0.304	0.304	0.304	0.304
TeO ₂	0.069	0.068	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121
V ₂ O ₅	1.385	1.349	1.321	1.302	1.257	1.351	1.302	1.302
Y ₂ O ₃	0.050	0.050	0.089	0.089	0.089	0.089	0.089	0.089
ZnO	0.697	0.679	0.665	0.655	0.655	0.655	0.655	0.655
ZrO ₂	0.763	0.762	1.347	1.347	1.347	1.347	1.347	1.347
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Na ₂ O 合計	9.028	11.275	9.569	10.760	12.230	9.198	8.248	11.420
[Na+Li]/[Si+B+Al+V]	0.22	0.26	0.24	0.25	0.30	0.21	0.25	0.25
[Na]/[Li]	1.09	1.40	1.21	1.38	1.38	1.38	0.80	1.60
[B]/[Si+B+Al+V]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
[Al]/[Si+B+Al+V]	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09

表 2-1(2) 模擬廃棄物ガラス試料の目標組成 (その 2) (単位: mol%)

試料名称	20-10SS	26-8SS	26-9SS	26-9AS	26-9BS	26-9SA	26-9SB	26-10SS
Ag ₂ O	0.010	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014
Al ₂ O ₃	6.250	6.176	6.079	5.932	6.373	6.079	6.079	5.983
B ₂ O ₃	17.943	17.731	17.453	17.029	18.295	17.453	17.453	17.176
BaO	0.428	0.584	0.583	0.583	0.583	0.583	0.583	0.583
CdO	0.030	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040
CeO ₂	0.540	0.735	0.735	0.735	0.735	0.735	0.735	0.735
Cr ₂ O ₃	0.006	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009
Cs ₂ O	0.297	0.405	0.405	0.405	0.405	0.405	0.405	0.404
Eu ₂ O ₃	0.013	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018
Fe ₂ O ₃	0.121	0.165	0.165	0.165	0.165	0.165	0.165	0.165
Gd ₂ O ₃	0.430	0.586	0.586	0.586	0.586	0.586	0.586	0.586
La ₂ O ₃	0.146	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199	0.199
Li ₂ O	7.684	7.593	7.474	8.152	6.131	9.370	7.208	7.355
MnO	0.551	0.751	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750	0.750
MoO ₃	1.153	1.571	1.571	1.571	1.571	1.571	1.571	1.570
Na ₂ O 原料	5.663	1.454	2.705	3.726	0.680	0.810	2.972	3.955
Na ₂ O 廃液	6.286	8.565	8.560	8.560	8.560	8.560	8.560	8.556
Nd ₂ O ₃	0.911	1.241	1.240	1.240	1.240	1.240	1.240	1.239
NiO	0.025	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
P ₂ O ₅	0.020	0.027	0.027	0.027	0.027	0.027	0.027	0.027
PdO	0.402	0.548	0.548	0.548	0.548	0.548	0.548	0.547
Pr ₆ O ₁₁	0.044	0.060	0.060	0.060	0.060	0.060	0.060	0.060
Rb ₂ O	0.071	0.097	0.097	0.097	0.097	0.097	0.097	0.097
Rh ₂ O ₃	0.067	0.091	0.091	0.091	0.091	0.091	0.091	0.091
RuO ₂	0.702	0.956	0.955	0.955	0.955	0.955	0.955	0.955
Sb ₂ O ₃	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
SiO ₂	46.307	45.760	45.043	43.947	47.216	45.043	45.043	44.326
Sm ₂ O ₃	0.084	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115
SnO ₂	0.023	0.031	0.031	0.031	0.031	0.031	0.031	0.031
SrO	0.304	0.414	0.414	0.414	0.414	0.414	0.414	0.414
TeO ₂	0.121	0.165	0.165	0.165	0.165	0.165	0.165	0.165
V ₂ O ₅	1.283	1.268	1.248	1.218	1.309	1.248	1.248	1.229
Y ₂ O ₃	0.089	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121
ZnO	0.645	0.638	0.628	0.628	0.628	0.628	0.628	0.618
ZrO ₂	1.346	1.834	1.833	1.833	1.833	1.833	1.833	1.832
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Na ₂ O 合計	11.949	10.019	11.265	12.286	9.370	9.370	11.532	12.510
[Na+Li]/[Si+B+Al+V]	0.27	0.25	0.27	0.30	0.21	0.27	0.27	0.29
[Na]/[Li]	1.56	1.32	1.51	1.51	1.51	1.00	1.60	1.70
[B]/[Si+B+Al+V]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
[Al]/[Si+B+Al+V]	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09

表 2-1(3) 模擬廃棄物ガラス試料の目標組成 (その1) (単位: wt%)

試料名称	12-8SS	12-10SS	20-8SS	20-9SS	20-9AS	20-9BS	20-9SA	20-9SB
Ag ₂ O	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Al ₂ O ₃	9.83	9.59	8.85	8.73	8.48	8.99	8.82	8.70
B ₂ O ₃	19.28	18.79	17.35	17.11	16.63	17.61	17.30	17.06
BaO	0.53	0.53	0.89	0.89	0.89	0.88	0.90	0.88
CdO	0.03	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
CeO ₂	0.75	0.75	1.25	1.25	1.26	1.25	1.27	1.25
Cr ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cs ₂ O	0.68	0.68	1.13	1.13	1.14	1.12	1.14	1.13
Eu ₂ O ₃	0.04	0.04	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Fe ₂ O ₃	0.16	0.16	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
Gd ₂ O ₃	1.26	1.27	2.11	2.11	2.12	2.09	2.13	2.10
La ₂ O ₃	0.39	0.39	0.64	0.64	0.65	0.64	0.65	0.64
Li ₂ O	3.54	3.45	3.19	3.14	3.60	2.67	4.20	2.87
MnO	0.32	0.32	0.53	0.53	0.53	0.52	0.53	0.53
MoO ₃	1.35	1.34	2.24	2.24	2.26	2.23	2.27	2.24
Na ₂ O 原料	4.84	6.84	2.74	3.74	5.00	2.42	1.66	4.28
Na ₂ O 廃液	3.16	3.16	5.26	5.26	5.30	5.22	5.32	5.25
Nd ₂ O ₃	2.48	2.48	4.14	4.14	4.17	4.11	4.18	4.13
NiO	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
PdO	0.40	0.40	0.66	0.66	0.67	0.66	0.67	0.66
Pr ₆ O ₁₁	0.37	0.37	0.61	0.61	0.61	0.60	0.61	0.60
Rb ₂ O	0.11	0.11	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
Rh ₂ O ₃	0.14	0.14	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
RuO ₂	0.76	0.76	1.26	1.26	1.27	1.25	1.27	1.26
Sb ₂ O ₃	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
SiO ₂	42.93	41.86	38.64	38.11	37.03	39.23	38.53	38.00
Sm ₂ O ₃	0.24	0.24	0.40	0.40	0.40	0.39	0.40	0.39
SnO ₂	0.03	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
SrO	0.25	0.26	0.42	0.43	0.43	0.42	0.43	0.42
TeO ₂	0.16	0.16	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
V ₂ O ₅	3.60	3.51	3.24	3.20	3.11	3.29	3.23	3.19
Y ₂ O ₃	0.16	0.16	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
ZnO	0.81	0.79	0.73	0.72	0.72	0.71	0.73	0.72
ZrO ₂	1.34	1.34	2.24	2.24	2.26	2.22	2.26	2.23
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Na ₂ O 合計	8.00	10.00	8.00	9.00	10.30	7.64	6.98	9.53

表 2-1(4) 模擬廃棄物ガラス試料の目標組成 (その2) (単位: wt%)

試料名称	20-10SS	26-8SS	26-9SS	26-9AS	26-9BS	26-9SA	26-9SB	26-10SS
Ag ₂ O	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Al ₂ O ₃	8.60	8.11	7.99	7.83	8.31	8.05	7.98	7.87
B ₂ O ₃	16.87	15.90	15.66	15.34	16.28	15.79	15.64	15.42
BaO	0.89	1.15	1.15	1.16	1.14	1.16	1.15	1.15
CdO	0.05	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
CeO ₂	1.26	1.63	1.63	1.64	1.62	1.64	1.63	1.63
Cr ₂ O ₃	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Cs ₂ O	1.13	1.47	1.47	1.48	1.46	1.48	1.47	1.47
Eu ₂ O ₃	0.06	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Fe ₂ O ₃	0.26	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
Gd ₂ O ₃	2.10	2.74	2.74	2.75	2.72	2.76	2.73	2.74
La ₂ O ₃	0.64	0.84	0.84	0.84	0.83	0.84	0.83	0.84
Li ₂ O	3.10	2.92	2.88	3.15	2.34	3.64	2.77	2.83
MnO	0.53	0.69	0.69	0.69	0.68	0.69	0.68	0.69
MoO ₃	2.24	2.91	2.91	2.93	2.89	2.94	2.91	2.91
Na ₂ O 原料	4.74	1.16	2.16	2.99	0.54	0.65	2.37	3.16
Na ₂ O 廃液	5.26	6.84	6.84	6.87	6.78	6.89	6.83	6.84
Nd ₂ O ₃	4.14	5.38	5.38	5.40	5.33	5.42	5.37	5.38
NiO	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
P ₂ O ₅	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
PdO	0.66	0.86	0.86	0.87	0.86	0.87	0.86	0.86
Pr ₆ O ₁₁	0.61	0.79	0.79	0.79	0.78	0.80	0.79	0.79
Rb ₂ O	0.18	0.23	0.23	0.23	0.23	0.24	0.23	0.23
Rh ₂ O ₃	0.23	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
RuO ₂	1.26	1.64	1.64	1.64	1.62	1.65	1.64	1.64
Sb ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
SiO ₂	37.57	35.42	34.88	34.18	36.26	35.16	34.85	34.35
Sm ₂ O ₃	0.40	0.52	0.52	0.52	0.51	0.52	0.52	0.52
SnO ₂	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
SrO	0.43	0.55	0.55	0.56	0.55	0.56	0.55	0.55
TeO ₂	0.26	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
V ₂ O ₅	3.15	2.97	2.93	2.87	3.04	2.95	2.92	2.88
Y ₂ O ₃	0.27	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
ZnO	0.71	0.67	0.66	0.66	0.65	0.66	0.66	0.65
ZrO ₂	2.24	2.91	2.91	2.92	2.89	2.93	2.91	2.91
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Na ₂ O 合計	10.00	8.00	9.00	9.86	7.32	7.54	9.20	10.00

2.3 測定試料の作製方法

模擬廃棄物ガラス試料は、表2-1に記した目標組成にガラス原料フリットと模擬高レベル放射性廃液の乾固物を混合熔融して作製した。ガラス原料フリットは、表2-1の Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 原料、 SiO_2 、 V_2O_5 の組成に予め調製し、模擬高レベル放射性廃液は、表2-2に示す溶液を用いた。

ガラス原料フリットの調製手順は、所定量の NaNO_3 及び $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等の試薬を混合してアルミナるつぼに装荷し、るつぼを電気炉に収納して $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 1200°C まで昇温し4 h保持した。その後、電気炉からるつぼを取り出して急冷し、るつぼのまま粗粉碎してガラス原料フリットとなる2～3mmのガラス片を採取した。

模擬高レベル放射性廃液の乾固物は、模擬高レベル放射性廃液をアルミナるつぼに注ぎ、ホットプレートを用いて加熱して廃液を蒸発濃縮させた。その後、乾燥器にるつぼを移して $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で 200°C まで昇温し8 h保持した後、室温まで $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で徐冷した。

模擬廃棄物ガラス試料は、上記手順で作製したガラス原料フリットと模擬高レベル放射性廃液乾固物を原料に、これら所定量の原料を装荷したアルミナるつぼを電気炉に収納して $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 1200°C まで昇温し2 h保持した。その後 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ で 900°C まで降温し、ガラスの残留ひずみを軽減するため 620°C から徐冷し、所定の試料形状に切出した。

表 2-2 模擬高レベル放射性廃液の組成

成分	元素濃度 (mol/L)	酸化物濃度 (g/L)	試薬組成
H ⁺	2.00	—	HNO ₃
Rb	8.99×10 ⁻³	0.84	RbNO ₃
Sr	1.92×10 ⁻²	1.99	Sr(NO ₃) ₂
Y	1.12×10 ⁻²	1.27	Y(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Zr	8.51×10 ⁻²	10.48	ZrO(NO ₃) ₃ ・2H ₂ O
Mo	7.29×10 ⁻²	10.49	Na ₂ MoO ₄ ・2H ₂ O
Mn	3.48×10 ⁻²	2.47	Mn(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O
Ru	4.43×10 ⁻²	5.90	Ru(NO ₃) ₃
Rh	8.43×10 ⁻³	1.07	Rh(NO ₃) ₃
Pd	2.54×10 ⁻²	3.11	Pd(NO ₃) ₂
Ag	1.29×10 ⁻³	0.15	AgNO ₃
Cd	—	—	—
Sn	1.46×10 ⁻³	0.22	Na ₂ SnO ₃ ・3H ₂ O
Sb	2.74×10 ⁻⁴	0.04	Sb ₂ O ₃
Te	7.64×10 ⁻³	1.22	Na ₂ TeO ₃ ・5H ₂ O
Cs	3.75×10 ⁻²	5.29	CsNO ₃
Ba	2.71×10 ⁻²	4.15	Ba(NO ₃) ₂
La	1.85×10 ⁻²	3.01	La(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Ce	3.41×10 ⁻²	5.87	Ce(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Pr	1.66×10 ⁻²	2.83	Pr(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Nd	1.15×10 ⁻¹	19.36	Nd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Sm	1.07×10 ⁻³	1.86	Sm(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Eu	1.70×10 ⁻³	0.30	Eu(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
Gd	5.44×10 ⁻²	9.86	Gd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O
P	2.54×10 ⁻³	0.18	NaH ₂ PO ₄ ・2H ₂ O
Cr	7.89×10 ⁻⁴	0.06	Cr(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O
Fe	1.53×10 ⁻²	1.22	Fe(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O
Ni	1.61×10 ⁻³	0.12	Ni(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O
Na	7.94×10 ⁻¹	24.62	NaNO ₃
合計		117.98	

2.4 作製したV含有ガラス試料の状況

模擬廃棄物ガラス試料を目視観察したところ、Na濃度が低い12-8SSや20-8SSが表面に明らかな未溶解物が観察され、Na濃度8wt%の試料はガラス化しにくいと推察する。また、廃棄物充填率が高い試料はYPが発生しやすい傾向があり、Na濃度によってYP発生状況に差が認められた。

模擬廃棄物ガラス試料中の未溶解物は、XRD測定による同定の結果、ガラス固化体中で析出する白金族元素（Rh, Ru, Pd）化合物以外に硝酸化合物のXRDピークを検出し、硝酸化合物の脱硝反応が完了しなかった可能性がある。

これら未溶解物をSEM/EDSで観察したところ、全ての試料中に白金族化合物（Ru化合物、Pd化合物）の凝集体が存在し、Ru化合物は紐状、Pd化合物は球形を呈していた。Rh化合物の未溶解物は、廃棄物充填率26wt%の試料に観察されたRu化合物やPd化合物の凝集体中に共存することを確認した。一部のガラス試料表面に観察されたYP組成は、アルカリ元素がNa、アルカリ土類元素がBaであり、 Na_2MoO_4 や BaMoO_4 が生成したと推察される。また、希土類化合物の未溶解物として、希土類元素Nd、Gd、Ce等やガラス原料として添加したVからなる結晶を観察した。

XAFS測定に供したガラス原料フリット及び模擬廃棄物ガラスの化学組成をICP分析により確認した結果、表2-3に示すように表2-1(3)、(4)の目標組成と大きな差はなかった。

ガラス原料フリットのSi-O架橋構造をラマン分光測定で評価すると、図2-1に示すようにホウケイ酸ガラス原料N10-798（10wt% Na_2O ）と異なり、V由来のラマンシフト^{21,22}が 950 cm^{-1} 付近に観察された。また、ガラス原料N10-798の場合、Si-O架橋構造によるラマンシフトが 1050 cm^{-1} 付近に観察されるのに対し、V含有ガラス原料フリットはいずれの組成も当該ピークが相対的に小さく、Vを添加することによりホウケイ酸ガラスのSi-O架橋構造が変化した可能性が考えられる。

表 2-3 ガラス原料フリット及び模擬廃棄物ガラス試料の ICP 分析結果 (単位: wt%)

試料名称	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	V ₂ O ₅	ZnO
Frit-20-9SS	12.39	22.25	2.86	4.58	51.99	4.32	0.78
Frit-20-9AS	13.09	20.67	5.36	6.74	44.07	3.93	1.01
Frit-20-9BS	13.23	22.99	3.42	3.22	49.85	4.39	0.93
Frit-20-9SA	14.87	23.05	6.16	2.25	47.49	3.98	1.00
Frit-20-9SB	12.81	21.70	3.64	5.51	47.28	4.12	0.93
Frit-20-10SS	12.11	22.28	3.29	5.93	50.27	4.37	0.90
Frit-26-9SS	12.94	23.11	4.52	3.17	49.63	4.34	1.06
12-8SS	11.88	18.16	3.25	7.64	39.58	3.57	—
12-10SS	12.70	17.13	3.23	9.44	36.80	3.27	—
20-8SS	10.94	16.45	2.91	7.67	35.51	3.09	—
20-9SS	10.47	16.97	2.93	8.48	36.37	3.20	—
20-9AS	11.39	16.87	3.42	9.53	35.51	3.07	—
20-9BS	10.28	17.07	2.73	7.09	35.94	3.34	—
20-9SA	10.56	15.81	4.20	6.40	32.52	3.14	—
20-9SB	11.49	16.84	2.99	8.91	35.30	3.12	—
20-10SS	10.69	16.65	2.82	9.29	35.08	3.11	—
26-9SS	10.13	16.03	2.91	8.36	33.59	2.95	—
26-10SS	10.13	15.39	2.56	9.37	33.16	2.89	—

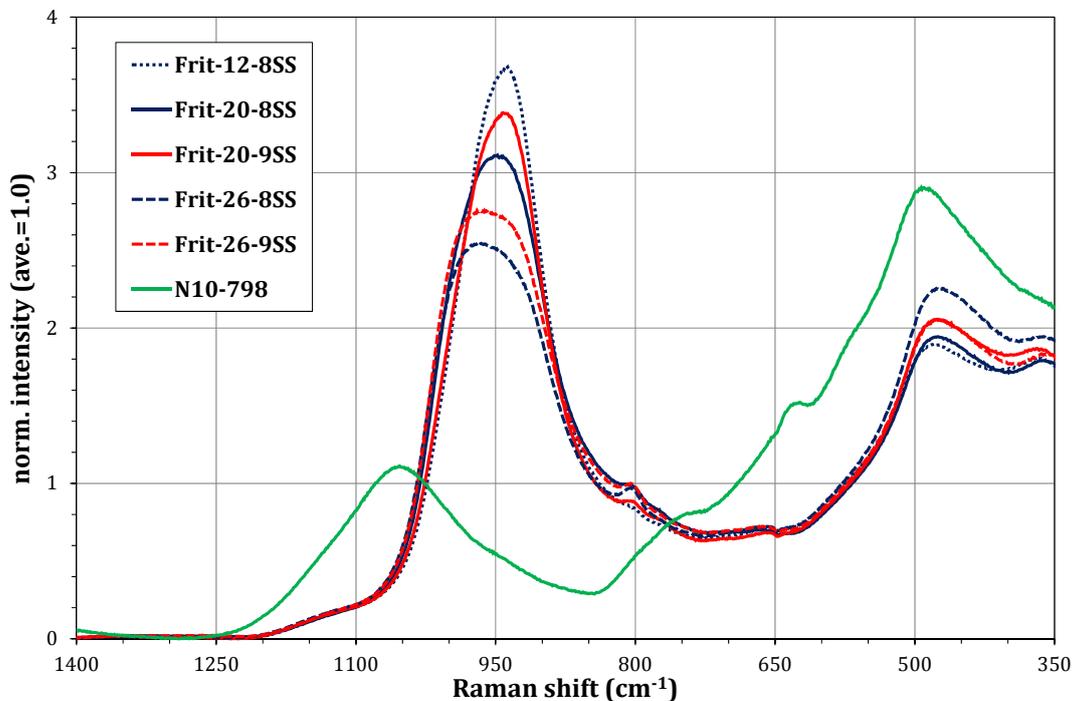


図 2-1 ガラス原料フリットのラマンスペクトル

3. 室温 XAFS 測定

3.1 測定対象

室温状態における XAFS 測定対象元素は、表 2-1 の目標組成を参考に、ガラス原料フリット 8 試料がバナジウム (V) と亜鉛 (Zn) の 2 元素、模擬廃棄物ガラス 12 試料が V、セリウム (Ce)、ネオジム (Nd)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、Zn、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd) の 10 元素とした。Ce は K 吸収端と L_3 吸収端、Nd は L_3 吸収端、その他の元素は K 吸収端を XAFS 測定した。

XAFS 測定の使用施設は、高輝度光科学研究センターの SPring-8 と高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所の Photon Factory (KEK-PF) であり、Ru、Rh、Pd、Ce の各 K 吸収端を SPring-8 の BL11XU 設備で、Ce と Nd の L_3 吸収端及び V、Mn、Fe、Zn、Mo の各 K 吸収端を KEK-PF の BL27B 設備で実施した。

XAFS 測定に供した試料は、写真 3-1 に示すフレーク状のガラス片であり、ポリ袋に収納した状態で実施した。測定試料に放射光を照射し、試料の透過光を電離箱で検出する透過法、または試料表面近傍の蛍光を多素子検出器で検出する蛍光法で実施した。写真 3-2 は、KEK-PF の BL27B において XAFS 測定した際の PC 表示画面の一例を示す。



写真 3-1 測定試料 (例)

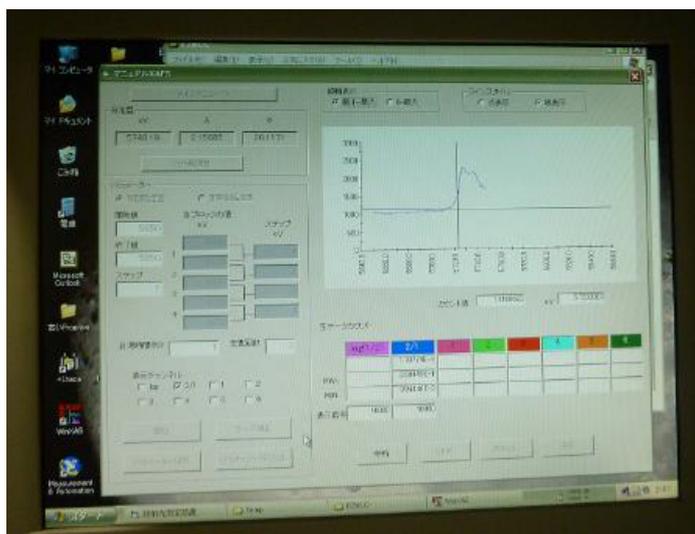


写真 3-2 XAFS 測定時の PC 表示画面 (例)

3.2 室温状態の XAFS 測定結果

(1) バナジウム (V)

バナジウム (V) は、ガラス原料フリットおよび模擬廃棄物ガラスを対象に、K 吸収端 ($E_0 = 5.465$ keV) を蛍光法により測定した。取得した規格化 XANES スペクトルを図 3-1 に示す。測定に供した全試料が、 V_2O_5 標準試料とプリエッジの位置等が一致しており、当該ガラス試料中において V が 5 価の可能性が高いことを示唆する。プリエッジの X 線エネルギーと強度は、全てのガラス原料フリット及び模擬廃棄物ガラスが概ね一致し、 V_2O_5 標準試料より高い強度を示した。このプリエッジが高い強度を示した理由は、後述の EXAFS 解析で明らかのように、標準試料の V_2O_5 結晶

が5配位構造であるのに対し、当該V含有ガラスは4配位構造が発達しているためと考えられる。なお、吸収端の立ち上がりから、4価の混在は否定できないが、4価の存在割合は少ないと推定する。

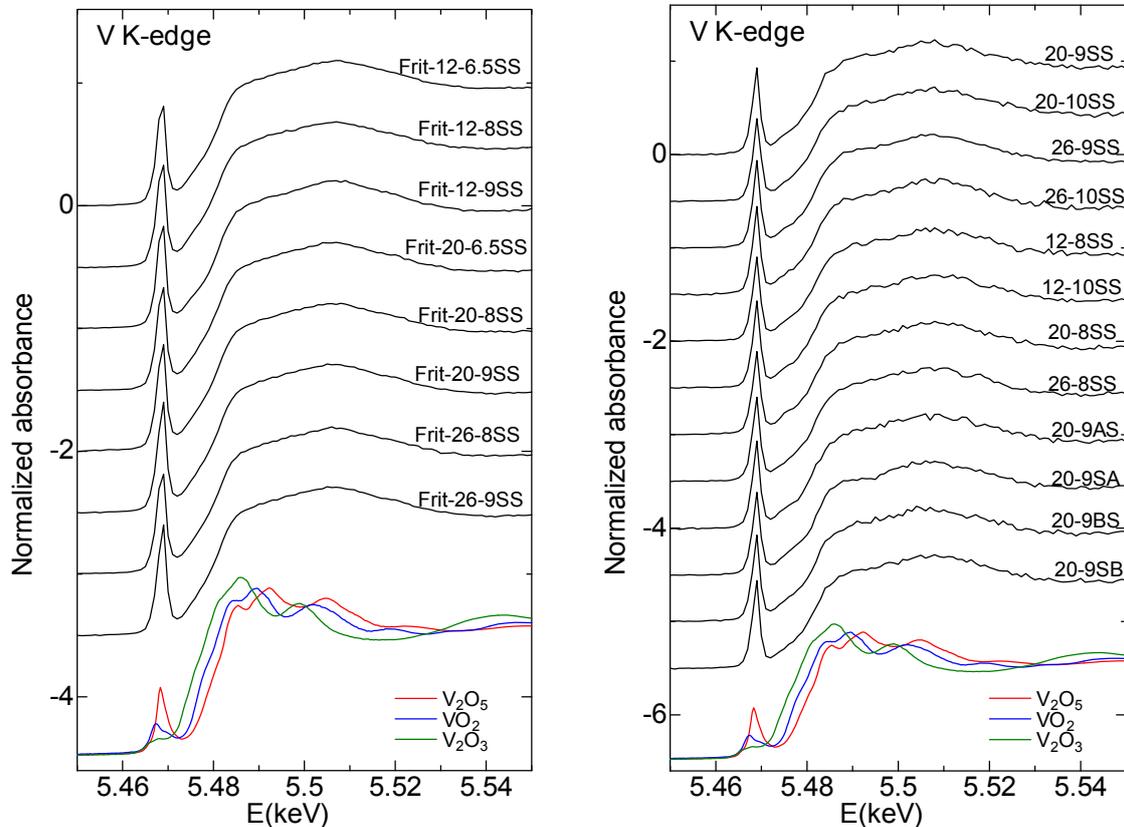


図 3-1 ガラス原料フリット及び模擬廃棄物ガラスのバナジウム(V)K 吸収端規格化 XANES スペクトル

次に、XAFS 測定結果から EXAFS 関数を抽出してフーリエ変換処理し、動径構造関数を算出した。図 3-2 に、ガラス原料フリットの V の K 吸収端 EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ と動径構造関数 $|FT(k^3\chi(k))|$ を示す。動径構造関数には、いずれの試料でも V-O 相関に相当する第 1 ピークが観察されたが、それ以降に目立ったピークは認められない。そのため、V はガラス相に存在している可能性が高い。この第 1 ピークについてカーブフィッティング解析を行い取得した構造パラメータを表 3-1 に示す。V-O 相関の配位数は約 4、距離は 1.70~1.73 Å であった。EXAFS 関数の振幅が k の 3 乗の重みで ± 5 程度であること、デバイワラー (DW) 因子の値が $0.005\sim 0.007 \text{ \AA}^2$ の比較的小さな値であることから、ガラス中のバナジウムは、比較的安定な 4 配位構造を取っているものと考えられる。この考察は、前述のプリエッジが標準試料よりも強く観察されたことと符合する。

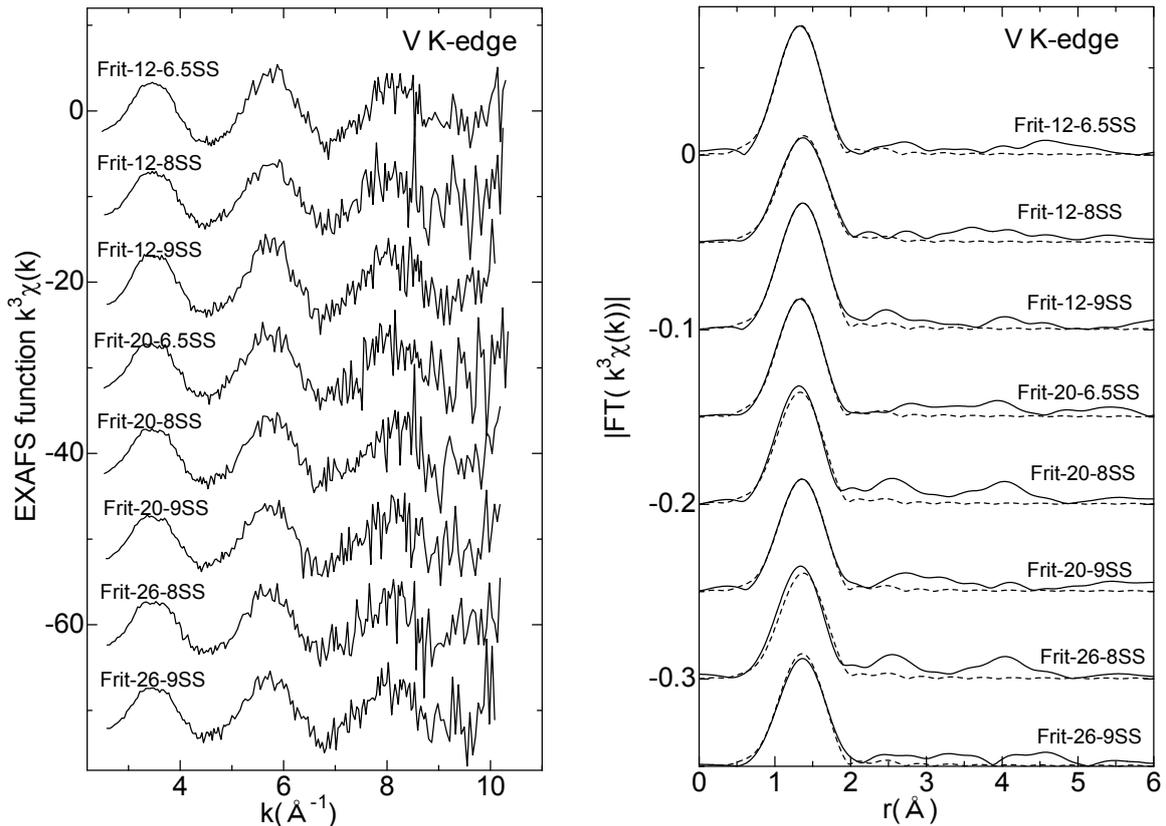


図 3-2 ガラス原料フリットのバナジウム(V)K 吸収端 EXAFS 関数及び動径構造関数
(右図中の破線は、表 3-1 の構造パラメータより算出したフィッティング曲線を示す。)

表 3-1 ガラス原料フリットの V-O 対構造パラメータ

試料名称	配位数	距離 (Å)	DW 因子 (Å ²)
Frit-12-6.5SS	4.0	1.70	0.0059
Frit-12-8SS	4.3	1.73	0.0084
Frit-12-9SS	4.2	1.73	0.0059
Frit-20-6.5SS	3.8	1.71	0.0060
Frit-20-8SS	3.8	1.71	0.0068
Frit-20-9SS	3.6	1.72	0.0055
Frit-26-8SS	3.8	1.73	0.0069
Frit-26-9SS	3.5	1.73	0.0054
V ₂ O ₅	5	1.59~2.03 (1.83)	
VO ₂	6	1.76~2.05 (1.93)	
V ₂ O ₃	6	1.98~2.04 (2.01)	

なお、模擬廃棄物ガラスは、廃液成分として含まれるセシウム (Cs) の L₂ 吸収端 (E₀ = 5.359 keV)、ランタン (La) の L₃ 吸収端 (E₀ = 5.483 keV) 及びバリウム (Ba) の L₂ 吸収端 (E₀ = 5.624 keV) が、バナジウム (V) の K 吸収端と重畳するため、EXAFS 関数を抽出してフーリエ変換処理でき

なかった。

(2) 亜鉛 (Zn)

Zn は、ガラス原料フリット及び模擬廃棄物ガラス試料を対象に、K 吸収端 ($E_0 = 9.659 \text{ keV}$) を蛍光法によって測定した。図 3-3 及び図 3-4 に、EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ と動径構造関数 $|FT(k^3\chi(k))|$ を示す。いずれの試料においても、動径構造関数上には Zn-O 相関に相当する第 1 ピークのみが観察された。これは、Zn が ZnO 結晶などの析出物でなく、ガラス相に存在することを示唆している。第 1 ピークのカーブフィッティング解析から取得した Zn-O 相関の構造パラメータを表 3-2 に示す。配位数は、ガラス原料フリットで値が若干小さいが、概ね 4 配位構造と思考する。Zn-O 間距離は $1.93 \sim 1.97 \text{ \AA}$ の範囲にあり、この値はホウケイ酸ガラス系の報告値 1.96 \AA と一致している。DW 因子の値にばらつきが認められるが、これは試料中の Zn 含有量が $0.6 \sim 0.7 \text{ mol\%}$ と少なく、EXAFS データの精度の問題と考えられる。過去のガラス試料に係る XAFS 測定結果の解析において、EXAFS 関数の精度が低い場合、配位数と DW 因子のこれら数値が互いに影響し合う解析事例があった。

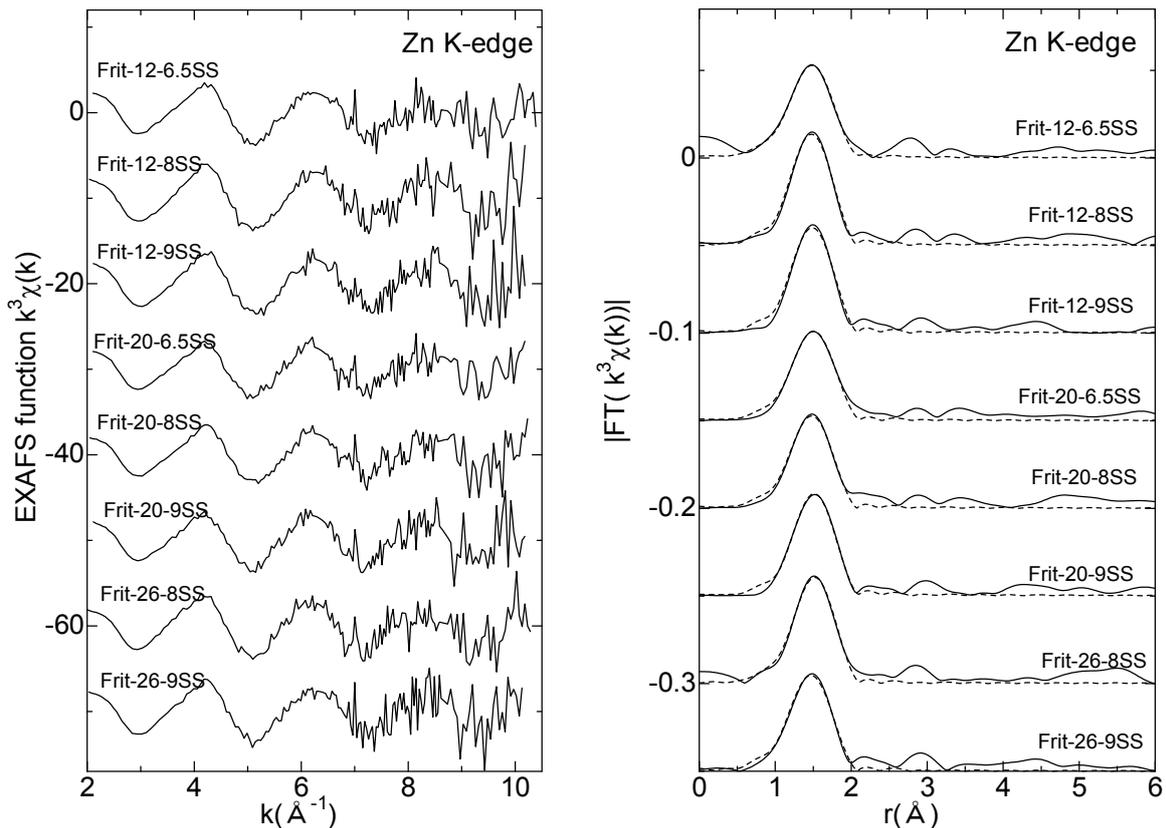


図 3-3 ガラス原料フリットの亜鉛(Zn)K 吸収端 EXAFS 関数及び動径構造関数
(右図中の破線は、表 3-2 の構造パラメータより算出したフィッティング曲線を示す。)

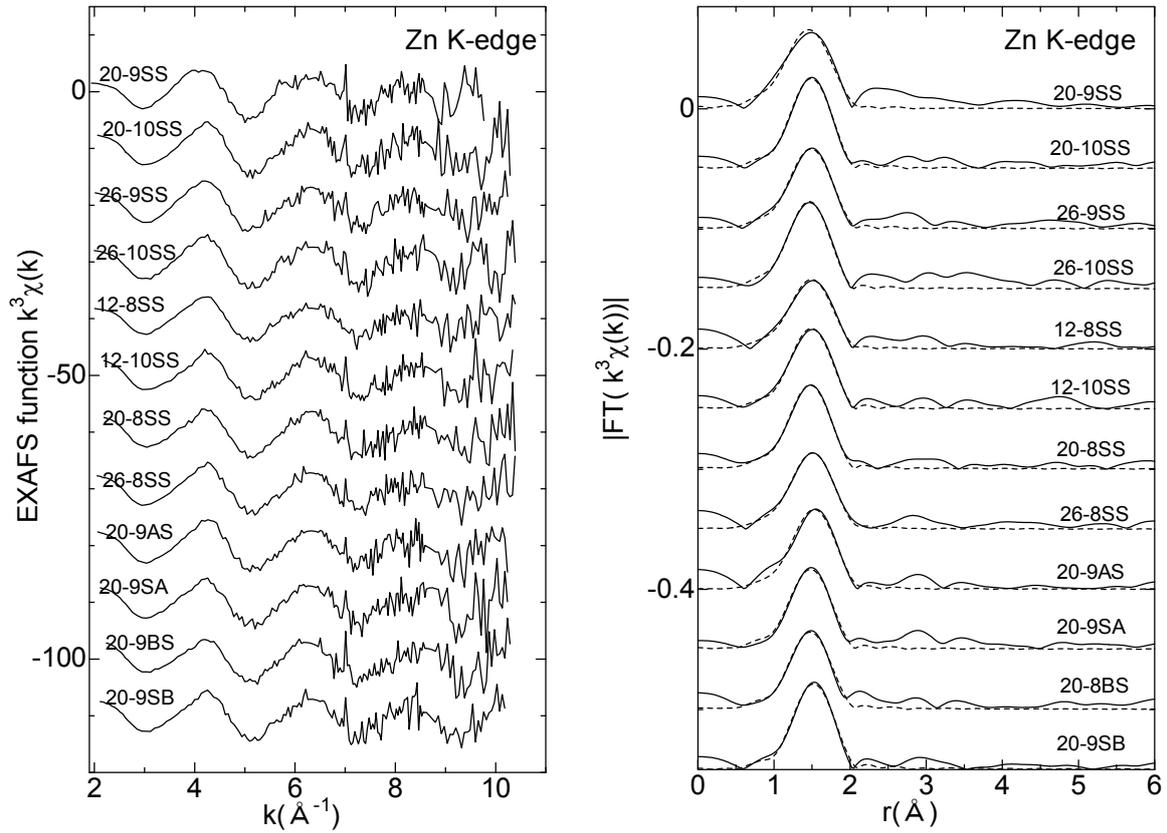


図 3-4 模擬廃棄物ガラスの亜鉛(Zn)K 吸収端 EXAFS 関数及び動径構造関数
 (右図中の破線は、表 3-2 の構造パラメータより算出したフィッティング曲線を示す。)

表 3-2 ガラス原料フリット及び模擬廃棄物ガラスの Zn-O 対構造パラメータ

試料名称	配位数	距離 (Å)	DW 因子 (Å²)	試料名称	配位数	距離 (Å)	DW 因子 (Å²)
Frit-12-6.5SS	3.6	1.94	0.0088	20-9SS	4.4	1.94	0.0092
Frit-12-8SS	3.3	1.93	0.0043	20-10SS	3.9	1.93	0.0042
Frit-12-9SS	3.2	1.94	0.0045	26-9SS	3.9	1.94	0.0069
Frit-20-6.5SS	3.3	1.96	0.0069	26-10SS	3.9	1.92	0.0062
Frit-20-8SS	3.1	1.94	0.0058	12-8SS	3.8	1.94	0.0086
Frit-20-9SS	3.1	1.96	0.0038	12-10SS	3.6	1.93	0.0055
Frit-26-8SS	3.8	1.97	0.0063	20-8SS	3.6	1.93	0.0050
Frit-26-9SS	3.4	1.93	0.0065	26-8SS	4.5	1.95	0.0092
				20-9AS	4.5	1.96	0.0083
				20-9SA	3.4	1.93	0.0041
				20-9BS	3.3	1.93	0.0040
				20-9SB	3.5	1.95	0.0039

(3) セリウム (Ce)

Ceは、模擬廃棄物ガラス試料を対象に、低エネルギーのL₃吸収端 (E₀ = 5.723 keV) と高エネルギーのK吸収端 (E₀ = 40.443 keV) の2種類を測定した。L₃吸収端測定は蛍光法により試料表面の情報を、K吸収端測定は透過法によりバルクの情報を取得できる。なお、L₃吸収端の蛍光XAFS測定はL α 線 (E = 4.834 keV) を使用したため、バナジウム (V) のK α 線 (E = 4.949 keV) との分離が困難だった。

図3-5に、L₃吸収端規格化XANESスペクトルを示す。標準試料 (Ce₂O₃、CeO₂) のスペクトルとの比較から明らかのように、ガラス試料中のCeはいずれも、主に3価であることが分かった。CeのL₃吸収端XANESは2p→5d遷移であり、3価の場合それに相当するシングルピークが観察される。一方、4価は高エネルギー側へのシフトに加えて、隣接する酸素原子2pの寄与によりホワイトラインが分裂する。この特徴を利用して、線形結合解析を行い、3価と4価の存在比を、表3-3に示す通り算出した。存在比に若干の差はあるものの、総じて3価の割合が高く、還元的な化学状態にあることを示唆する。中でも、廃棄物充填率の高い試料 (26-8SS、26-9SS、26-10SS) で3価割合が高い傾向にあった。なお、ホウケイ酸ガラス成分とアルカリ酸化物のモル比や、Na₂OとLi₂Oのモル比による差も確認されるが、測定に供した模擬廃棄物ガラスの性状から判断して、試料を新たに作製し追加測定による再確認が適切と考える。

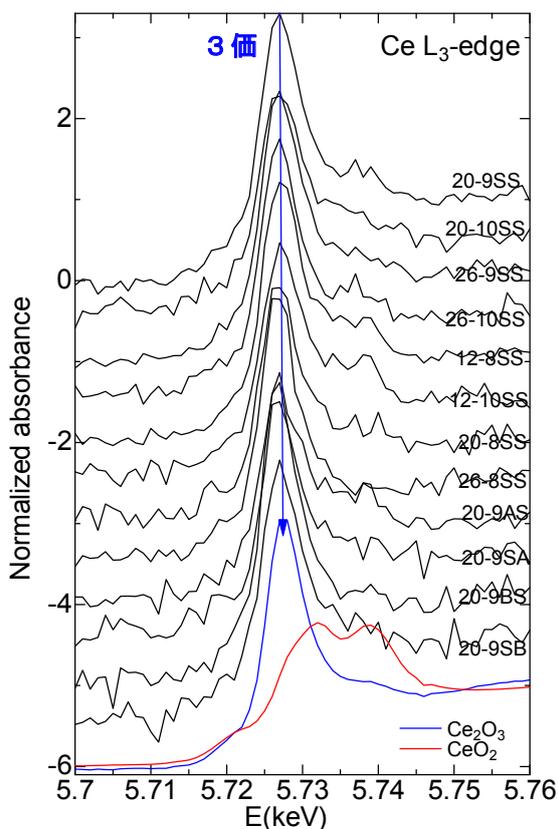


表 3-3 模擬廃棄物ガラスのセリウム(Ce)L₃ 吸収端 XANES 線形結合解析結果

試料名称	3価割合 (%)	4価割合 (%)	誤差 (%)
20-9SS	96	4	4
20-10SS	80	20	3
26-9SS	96	4	4
26-10SS	92	8	3
12-8SS	86	14	5
12-10SS	74	26	3
20-8SS	87	13	1
26-8SS	100	0	1
20-9AS	71	29	2
20-9SA	84	16	3
20-9BS	100	0	4
20-9SB	94	6	3

図 3-5 模擬廃棄物ガラスのセリウム(Ce) L₃ 吸収端規格化 XANES スペクトル

次に、K 吸収端の規格化 XANES スペクトルを図 3-6 に示す。Ce の K 吸収端のホワイトラインは、重元素特有の内殻空孔励起寿命の短さのため、ブロードな形状を呈し、L₃ 吸収端のような精度の高い原子価割合の評価に適さない。しかしながら、詳細に観察すると、ブロードなピーク位置のエネルギーに明らかなシフトが認められ、Ce の原子価の違いが反映されていると考えられる。4 価の標準物質 CeO₂ のホワイトラインピーク位置に対するシフト量を表 3-4 にまとめた。L₃ 吸収端の結果と傾向は同等であり、全て試料で低エネルギー側へのシフトが認められ、ガラス試料中の Ce の環境が還元的であることが分かる。廃棄物充填率の高い試料 (26-8SS、26-9SS、26-10SS) に着目すると、CeO₂ よりも低エネルギー側へのシフトが大きく、より還元的であることを示している。特に 26-8SS 試料では、3 価の標準物質 CeCl₃ とほぼ同じレベルのシフト量を示した。

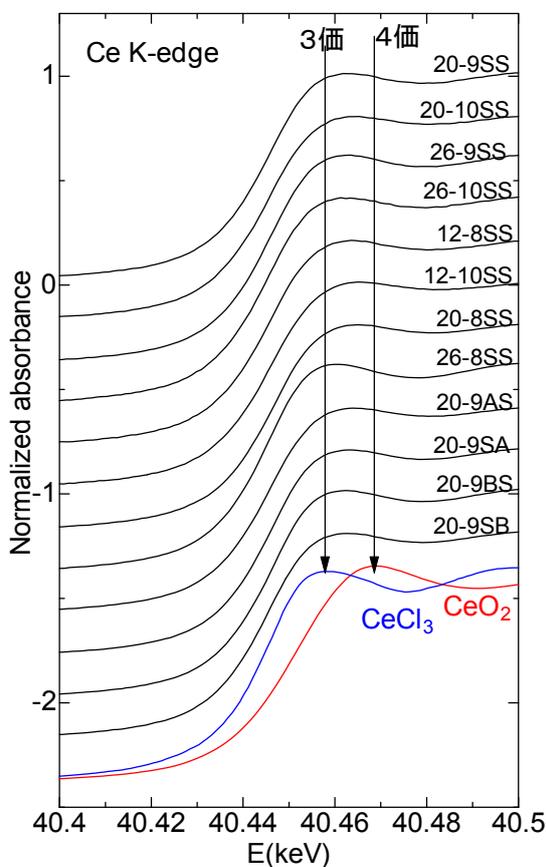


図 3-6 模擬廃棄物ガラスのセリウム(Ce) K 吸収端規格化 XANES スペクトル

表 3-4 模擬廃棄物ガラスのセリウム(Ce)K 吸収端 XANES のエネルギーシフト

試料名称	ホワイトライン (keV)	対 CeO ₂ (eV)
20-9SS	40.463	-6
20-10SS	40.465	-4
26-9SS	40.463	-6
26-10SS	40.463	-6
12-8SS	40.464	-5
12-10SS	40.466	-3
20-8SS	40.465	-4
26-8SS	40.460	-9
20-9AS	40.464	-5
20-9SA	40.463	-6
20-9BS	40.462	-7
20-9SB	40.462	-7
CsCl ₃	40.459	-10

次に、図 3-7 及び図 3-8 に、Ce の K 吸収端 EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ と動径構造関数 $|FT(k^3\chi(k))|$ を示す。EXAFS 関数の振幅は、 k の 3 乗重み換算で ± 1 程度であり、CeO₂ 結晶の ± 9 程度に比べて大幅に減衰していることから、Ce 周りの構造秩序が低い、つまりガラス相に存在していることを示唆している。動径構造関数において、Ce-O 相関に相当する第 1 ピークのみが観察されたことから、Ce が長い範囲の構造秩序を有する結晶性ではないことを示している。また、第 1 ピークのカーブフィッティング解析から算出した最近接 Ce-O 相関の構造パラメータを表 3-5 に示す。配位数は、

6 前後とガラス組成に関係なくバラつきが見られ、Ce-O 間距離も、2.32~2.48 Å と大きな違いが認められた。当該試料と類似の模擬廃棄物ガラス試料の XAFS 構造解析の経験から、ガラス相における Ce-O 間距離が、Ce の原子価によって大きく変化することを明らかにしつつあり、傾向として Ce が 4 価で 2.30 Å を下回るほど短くなり、3 価で 2.45 Å 程度まで達する。当該試料もこの傾向と一致している。DW 因子は、全ての試料で 0.01 Å² 以上の大きな値であり、Ce の配位構造の秩序が低い、つまりガラス相にあることを示している。

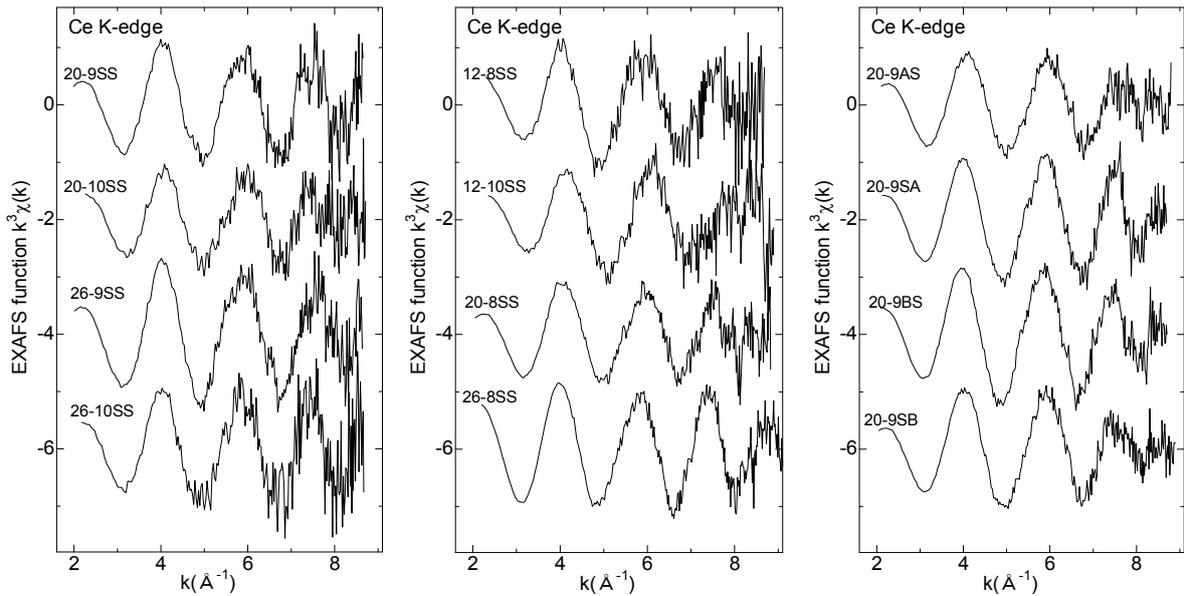


図 3-7 模擬廃棄物ガラスのセリウム(Ce)K 吸収端 EXAFS 関数

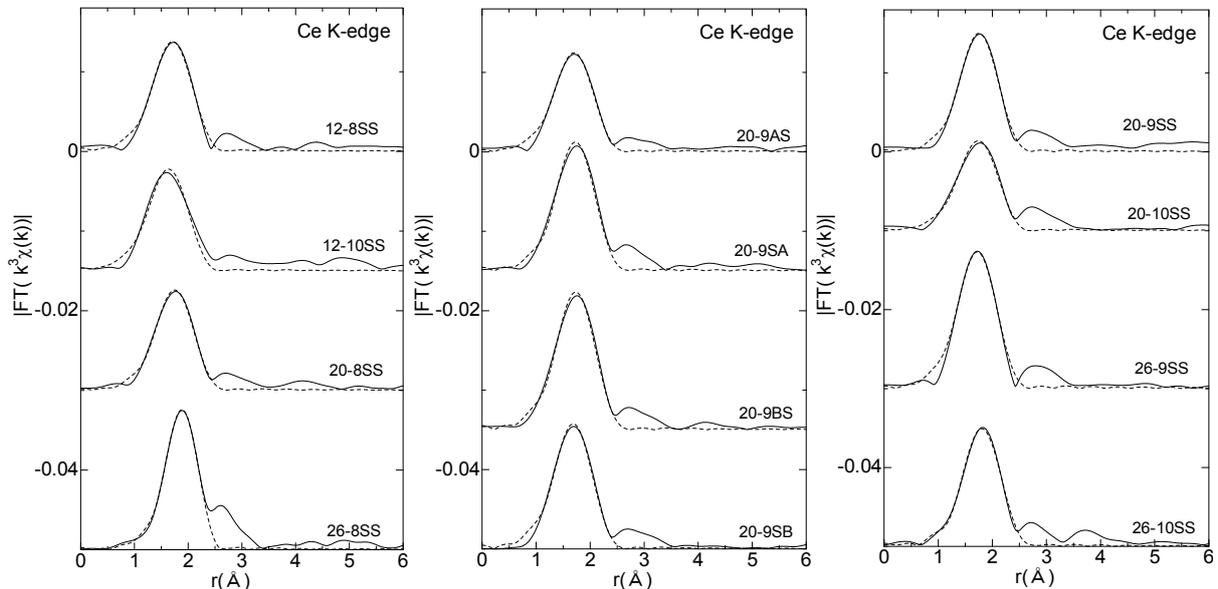


図 3-8 模擬廃棄物ガラスのセリウム(Ce)K 吸収端動径構造関数

(図中の破線は、表 3-5 の構造パラメータより算出したフィッティング曲線を示す。)

表 3-5 模擬廃棄物ガラスの Ce-O 対構造パラメータ

試料名称	配位数	距離 (Å)	DW 因子 (Å ²)
20-9SS	5.7	2.42	0.0129
20-10SS	5.5	2.40	0.0159
26-9SS	6.6	2.40	0.0126
26-10SS	5.5	2.44	0.0102
12-8SS	5.5	2.39	0.0128
12-10SS	5.3	2.32	0.0150
20-8SS	5.5	2.41	0.0150
26-8SS	7.2	2.48	0.0130
20-9AS	5.3	2.38	0.0145
20-9SA	5.7	2.40	0.0115
20-9BS	7.2	2.42	0.0136
20-9SB	5.7	2.38	0.0128

(4) ネオジム (Nd)

Nd は、模擬廃棄物ガラス試料を対象に、L₃ 吸収端 (E₀ = 6.208 keV) を蛍光法により測定した。当初 K 吸収端での測定を予定していたが、H27 年度の SPring-8 改修工事に伴う運転時間短縮のため、代替策として KEK-PF において L₃ 吸収端を測定した。

図 3-9 に Nd の L₃ 吸収端 EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ と動径構造関数 $|FT(k^3\chi(k))|$ を、表 3-6 に Nd-O 対の構造パラメータを示す。配位数は 8 程度、Nd-O 間距離は 2.43~2.51 Å であり、ホウケイ酸ガラス系の値に近い。DW 因子の値は非常に大きく、動径構造関数に Nd-O 相関以外のピークが観察されなかったことから、Nd がガラス相に存在することを示している。

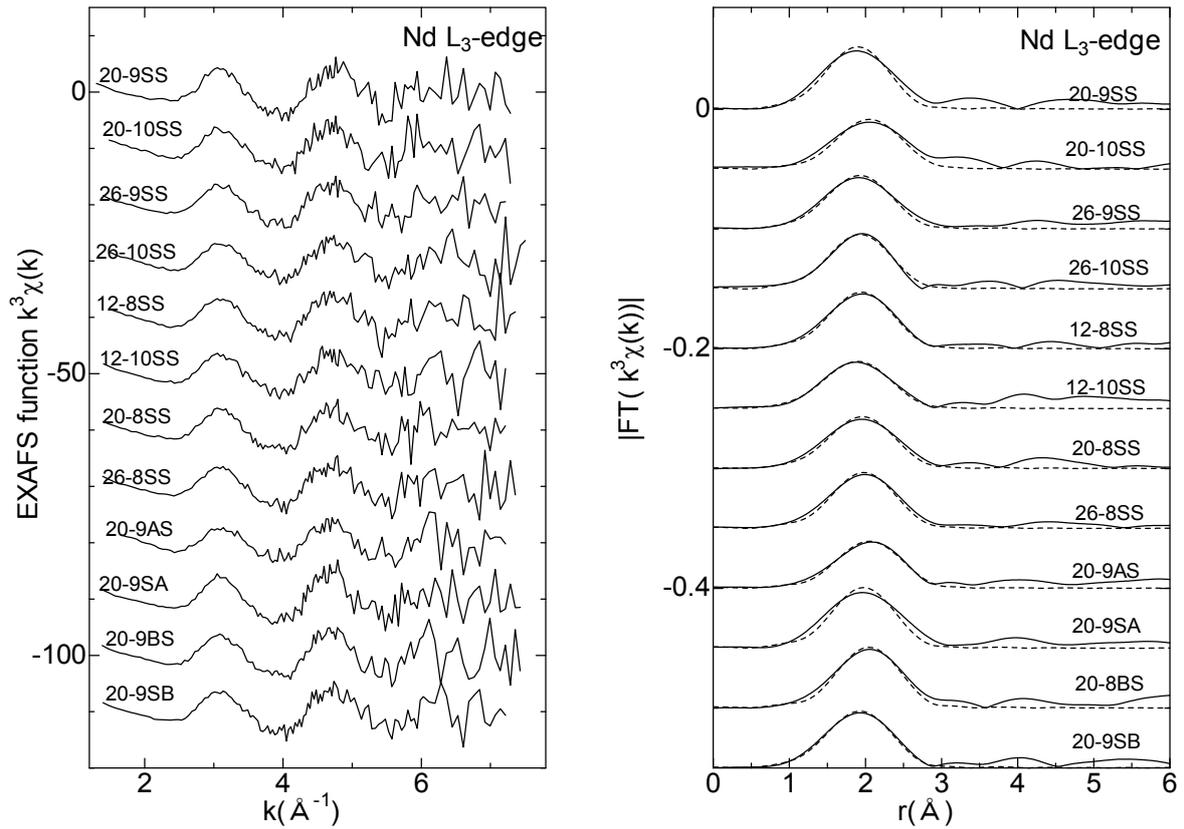


図 3-9 模擬廃棄物ガラスのネオジウム(Nd)L₃吸収端 EXAFS 関数及び動径構造関数
(右図中の破線は、表 3-6 の構造パラメータより算出したフィッティング曲線を示す。)

表 3-6 模擬廃棄物ガラスの Nd-O 対構造パラメータ

試料名称	配位数	距離 (Å)	DW 因子 (Å ²)
20-9SS	8.1	2.43	0.0162
20-10SS	8.1	2.51	0.0183
26-9SS	8.1	2.44	0.0190
26-10SS	7.8	2.44	0.0182
12-8SS	8.2	2.45	0.0176
12-10SS	8.4	2.43	0.0244
20-8SS	8.1	2.46	0.0194
26-8SS	7.9	2.47	0.0163
20-9AS	6.7	2.51	0.0140
20-9SA	8.3	2.47	0.0157
20-9BS	8.2	2.51	0.0138
20-9SB	8.3	2.44	0.0183

(5) ジルコニウム (Zr)

Zrは、模擬廃棄物ガラス試料を対象に、K 吸収端 ($E_0 = 17.998 \text{ keV}$) を透過法により測定した。図 3-10 及び図 3-11 に Zr の K 吸収端 EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ と動径構造関数 $|\text{FT}(k^3\chi(k))|$ を、Zr-O 対の構造パラメータを表 3-7 に示す。試料に析出物が目視観察されたため、一部の試料は、析出の無い部分 (透明部と記述) と析出部 (図表に朱記) を測定した。ただし、透明部と析出部に差は認められなかった。動径構造関数に Zr-O 相関に相当するピークのみが観察されたことから、Zr はガラス相として存在すると考えられる。配位数が 6 程度、Zr-O 距離が $2.09 \sim 2.10 \text{ \AA}$ であり、これらはホウケイ酸ガラス系の値とほぼ一致している。

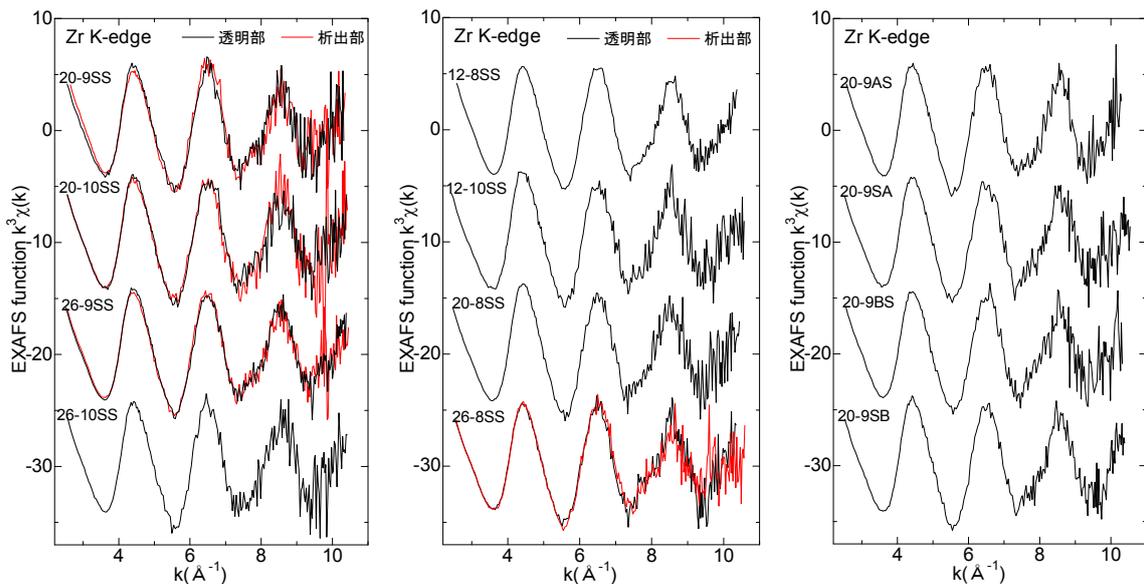


図 3-10 模擬廃棄物ガラスのジルコニウム(Zr)K 吸収端 EXAFS 関数 (赤線：析出部)

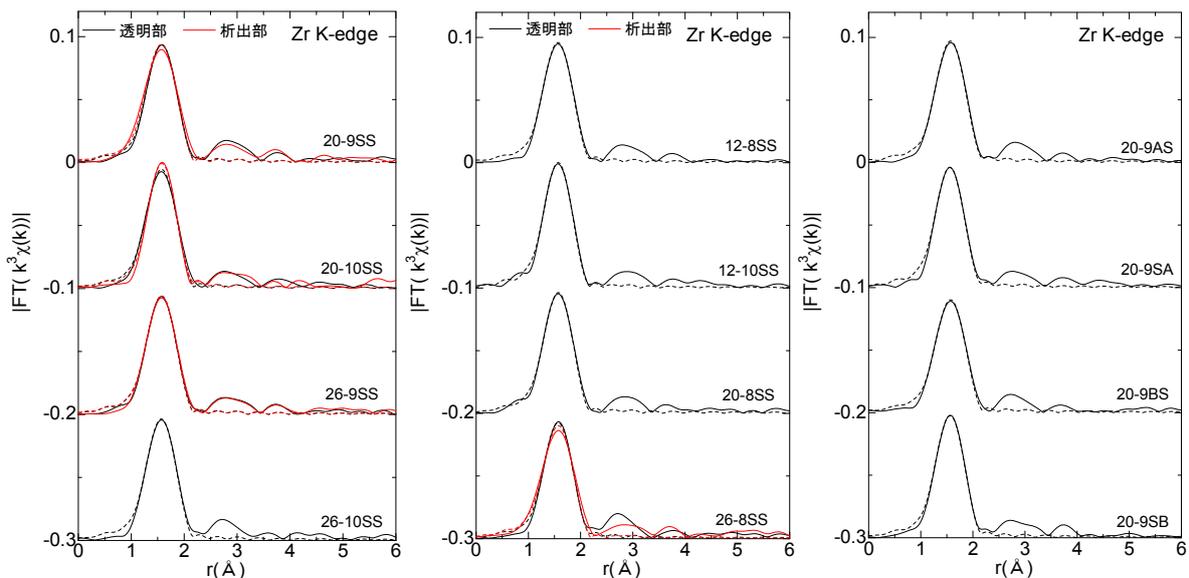


図 3-11 模擬廃棄物ガラスのジルコニウム(Zr)K 吸収端動径構造関数 (赤線：析出部)

(図中の破線は、表 3-7 の構造パラメータより算出したフィッティング曲線を示す。)

表3-7 模擬廃棄物ガラスのZr-O対構造パラメータ ([朱記]: 析出部)

試料名称	配位数	距離 (Å)	DW 因子 (Å ²)
20-9SS	5.6 [6.7]	2.10 [2.09]	0.0047 [0.0068]
20-10SS	6.6 [5.9]	2.09 [2.10]	0.0066 [0.0048]
26-9SS	5.8 [6.1]	2.09 [2.10]	0.0052 [0.0057]
26-10SS	5.8	2.09	0.0049
12-8SS	5.7	2.09	0.0048
12-10SS	6.0	2.09	0.0052
20-8SS	6.2	2.10	0.0059
26-8SS	5.6 [6.4]	2.10 [2.10]	0.0049 [0.0069]
20-9AS	6.0	2.09	0.0050
20-9SA	5.5	2.09	0.0046
20-9BS	5.9	2.10	0.0059
20-9SB	5.6	2.09	0.0044

(6) モリブデン (Mo)

Mo は、模擬廃棄物ガラス試料を対象に、K 吸収端 ($E_0 = 20.000 \text{ keV}$) を透過法により測定した。図 3-12 及び図 3-13 に Mo の K 吸収端 EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ と動径構造関数 $|\text{FT}(k^3\chi(k))|$ を、Mo-O 対の構造パラメータを表 3-8 に示す。

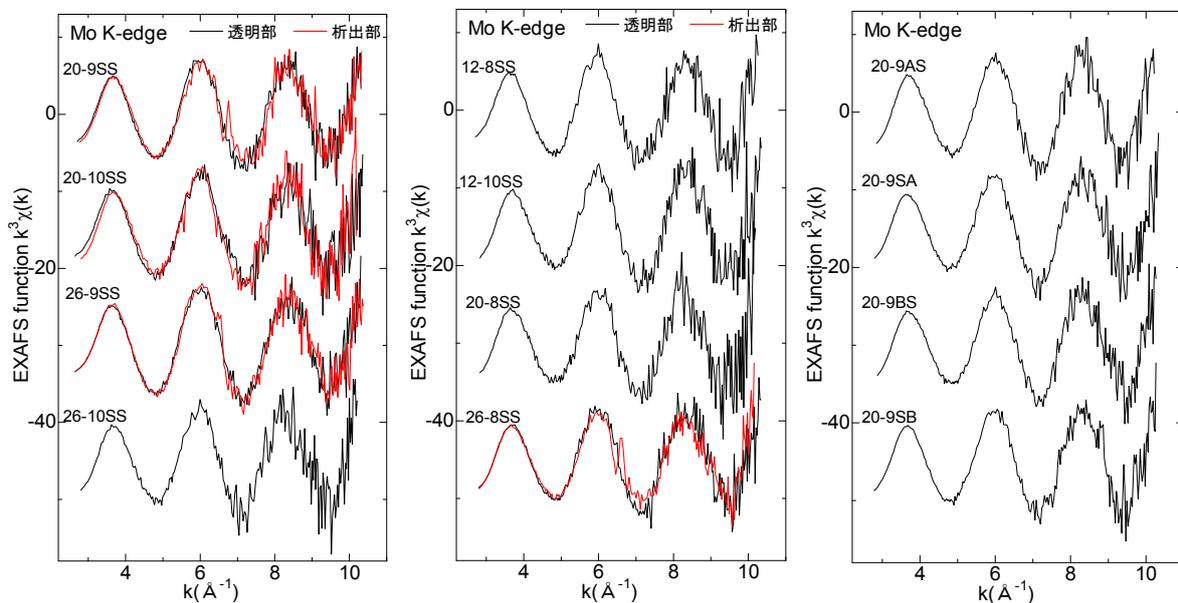


図 3-12 模擬廃棄物ガラスのモリブデン(Mo)K 吸収端 EXAFS 関数 (赤線: 析出部)

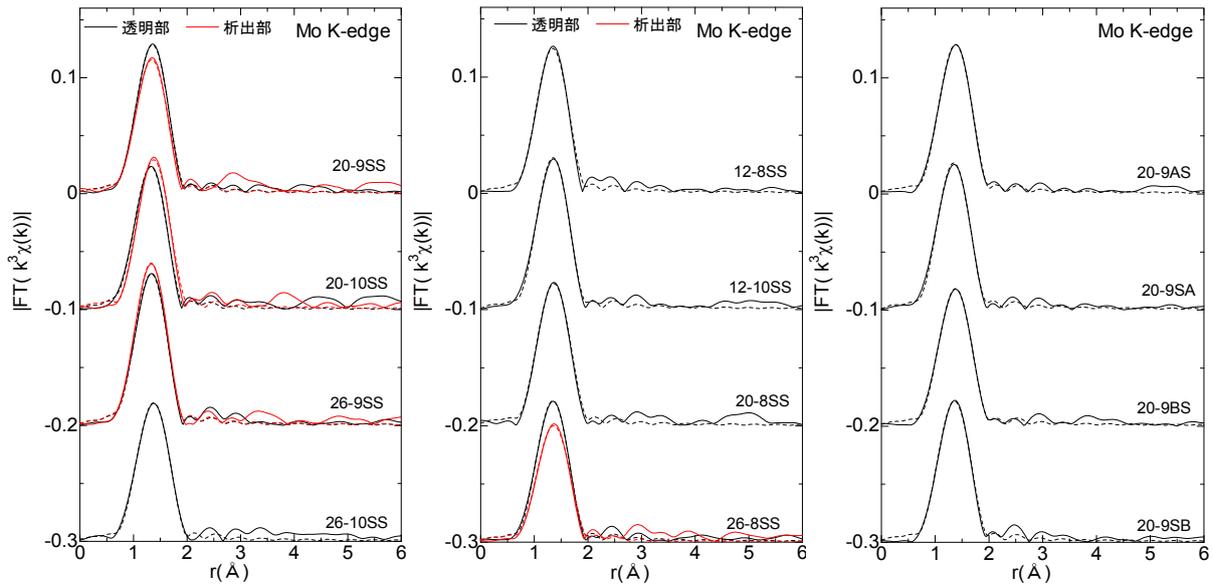


図 3-13 模擬廃棄物ガラスのモリブデン(Mo)K 吸収端動径構造関数 (赤線：析出部)
(図中の破線は、表 3-8 の構造パラメータより算出したフィッティング曲線を示す。)

表3-8 模擬廃棄物ガラスのMo-O対構造パラメータ ([朱記]：析出部)

試料名称	配位数	距離 (Å)	DW 因子 (Å ²)
20-9SS	4.1 [3.8]	1.77 [1.76]	0.0015 [0.0019]
20-10SS	4.1 [3.9]	1.75 [1.78]	0.0024 [0.0020]
26-9SS	4.5 [4.8]	1.76 [1.75]	0.0026 [0.0026]
26-10SS	4.1	1.78	0.0016
12-8SS	3.9	1.77	0.0013
12-10SS	4.0	1.76	0.0009
20-8SS	3.9	1.78	0.0009
26-8SS	3.8 [3.5]	1.76 [1.77]	0.0012 [0.0018]
20-9AS	4.2	1.78	0.0009
20-9SA	3.9	1.77	0.0010
20-9BS	3.8	1.78	0.0010
20-9SB	3.9	1.77	0.0010

Zrの場合と同様、一部の試料を透明部と析出部に分けて測定したが、両者の間に有意な差は認められなかった。動径構造関数に Mo-O 対に相当する第 1 ピーク以外にピークが認められないことから、ガラス相にあると考えられるが、EXAFS 関数の振幅が k の 3 乗重み換算で±8 程度と、結晶相並みに大きい。これは、リジッドなモリブデン酸イオン(MoO₄)²⁻が形成されているためである。カーブフィッティング解析の結果、Mo-O 対の配位数は 4 程度、距離は約 1.76 Å、DW 因子の値もリジッドな構造を示すように極めて小さい。

(7) ルテニウム (Ru)

Ru は、模擬廃棄物ガラス試料を対象に、K 吸収端 ($E_0 = 22.117 \text{ keV}$) を透過法により測定した。図 3-14 及び図 3-15 に Ru の K 吸収端 EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ と動径構造関数 $|\text{FT}(k^3\chi(k))|$ を示す。いずれの試料も、図中に破線で併記した RuO_2 結晶の結果と良く一致している。動径構造関数に試料間で違いが見られるが、これはフーリエ変換処理に使用した EXAFS 関数の k 範囲が異なるためであり、 k 範囲が大きいほど変動が鋭くなる。基本的に、全試料における Ru 化学形は RuO_2 結晶と判断できる。

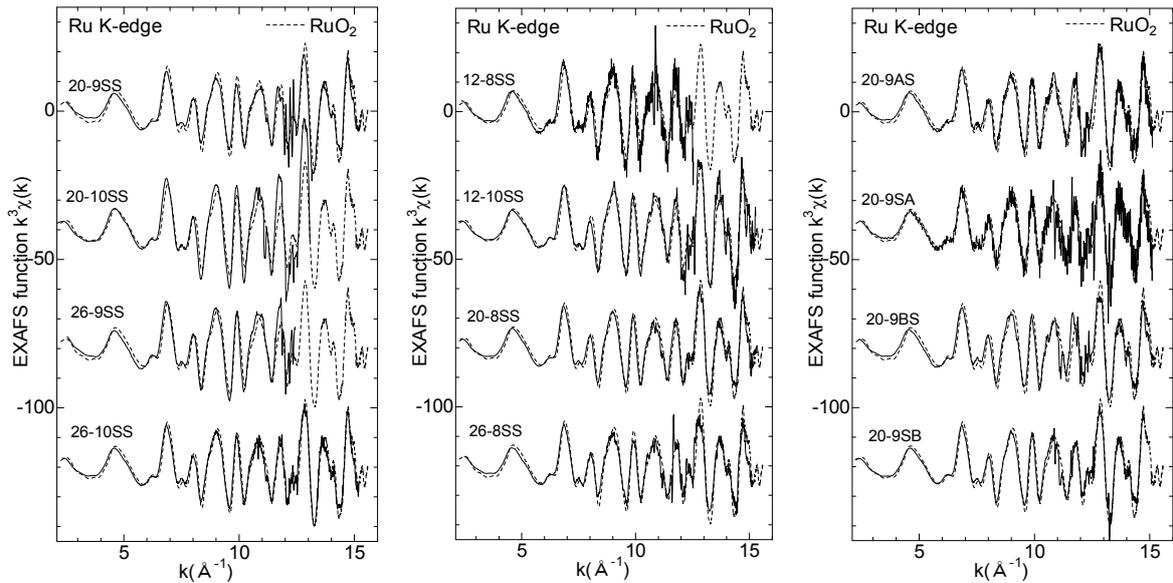


図 3-14 模擬廃棄物ガラスのルテニウム(Ru)K 吸収端 EXAFS 関数

(図中の破線は、 RuO_2 結晶の結果を示す。)

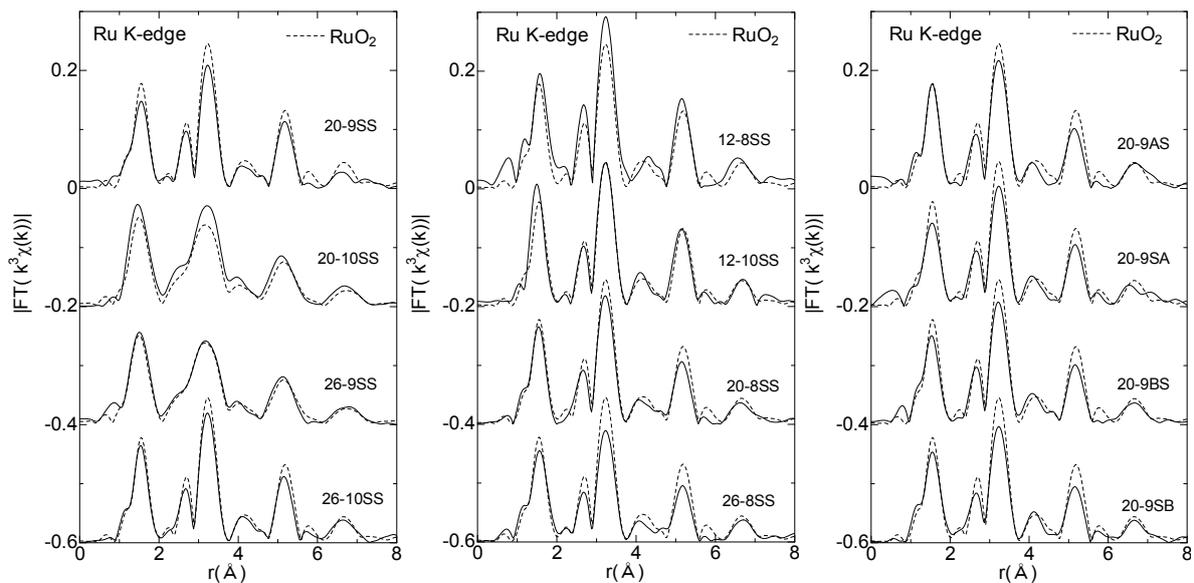


図 3-15 模擬廃棄物ガラスのルテニウム(Ru)K 吸収端動径構造関数

(図中の破線は、 RuO_2 結晶の結果を示す。)

(8) ロジウム (Rh)

Rhは、模擬廃棄物ガラス試料を対象に、K吸収端 ($E_0 = 23.220 \text{ keV}$) を透過法により測定した。図3-16にRhのK吸収端EXAFS関数 $k^3\chi(k)$ を示す。ホウケイ酸ガラス中における白金族元素は、ルテニウム (Ru) は酸化物、パラジウム (Pd) は金属で、Rhは酸化物と金属の混在状態になることが多い。また、試料中のRh含有量が非常に少なく、廃棄物充填率が少ない試料 (12-8SS、12-10SS) で0.038 mol%、最も多い試料 (26-8SS、26-9SS、26-10SS) でも0.091 mol%に過ぎない。このため、フーリエ変換処理後のカーブフィッティング解析はかなりの誤差を生じる。

そこで、酸化物と金属の標準試料を用いてEXAFS関数の線形結合解析を行い、Rhの金属と酸化物の割合を求めた。そのフィッティング解析による結果を、図3-16中の赤色破線に、数値を表3-9に示す。EXAFS関数の線形結合解析は、セリウム (Ce) の L_3 吸収端で3価と4価の割合を求めた解析方法と同様に、標準物質を用いてRhの金属と酸化物の割合を求めた。ホウケイ酸ガラス系に含まれるRh酸化物の化学形は Rh_2O_3 でなく、 RhO_2 であることが知られているが、 RhO_2 のEXAFSデータが明らかでないため、結晶構造等が極めて近い RuO_2 の構造パラメータを代用し、EXAFSシミュレーションソフトFEFF8.40により算出した値を標準データとして採用した。試料中のRhは、基本的に酸化物が多い傾向があるものの、26-8SS試料はRhがほぼ金属の化学形で存在し、26-9SS試料も金属割合が高くなった。これらの結果は、廃棄物充填率が高くなると前述のセリウム (Ce) が還元方向に推移した評価結果と一致する。

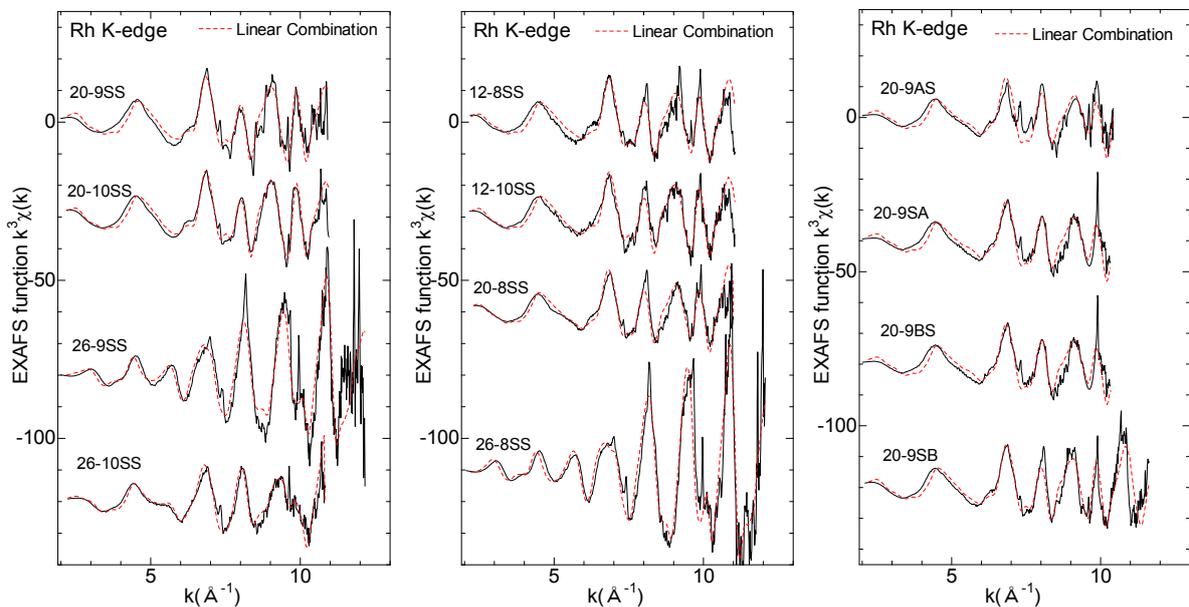


図 3-16 模擬廃棄物ガラスのロジウム(Rh)K 吸収端 EXAFS 関数

(図中の赤色破線は、線形結合によるフィッティング結果を示す。)

表 3-9 EXAFS 関数の線形結合解析による模擬廃棄物ガラスのロジウム(Rh)の金属と酸化物の割合

試料	金属割合 (%)	酸化物割合 (%)	誤差 (%)
20-9SS	6	94	±3
20-10SS	4	96	±2
26-9SS	73	27	±5
26-10SS	40	60	±2
12-8SS	13	87	±3
12-10SS	9	91	±2
20-8SS	17	83	±3
26-8SS	100	0	±1
20-9AS	24	76	±3
20-9SA	22	78	±2
20-9BS	37	63	±2
20-9SB	12	88	±3

(9) パラジウム (Pd)

Pd は、模擬廃棄物ガラス試料を対象に、K 吸収端 ($E_0 = 24.350 \text{ keV}$) を透過法により測定した。図 3-17 及び図 3-18 に Pd の K 吸収端 EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ と動径構造関数 $|FT(k^3\chi(k))|$ を示す。図中に、Pd 金属の結果を破線で併記したが、いずれの試料も良く一致しており、試料中の Pd の化学形が金属であることを示している。

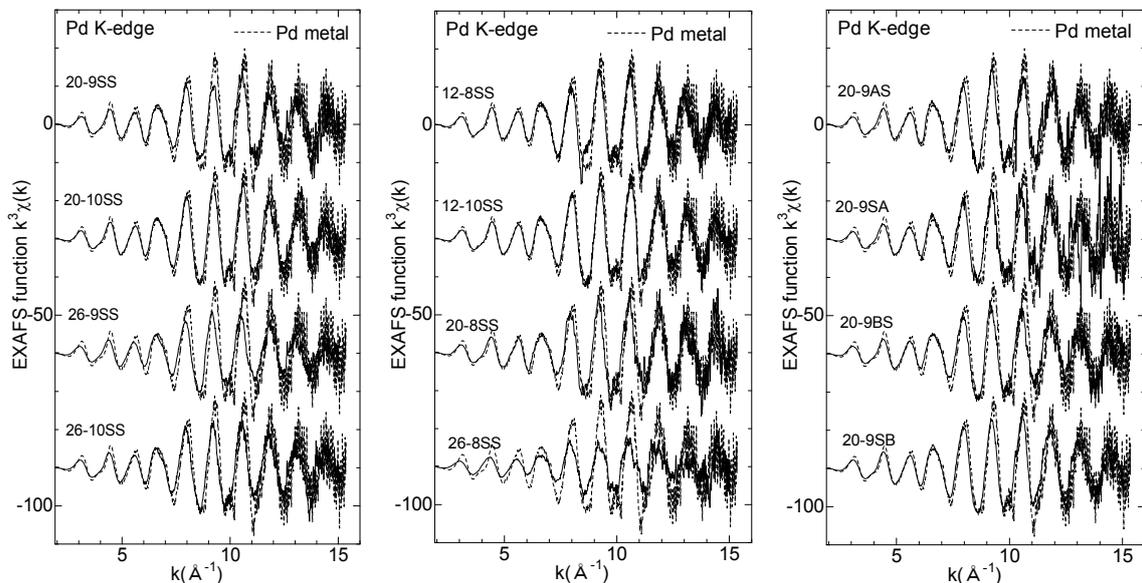


図 3-17 模擬廃棄物ガラスのパラジウム(Pd)K 吸収端 EXAFS 関数

(図中の破線は、Pd 金属の結果を示す。)

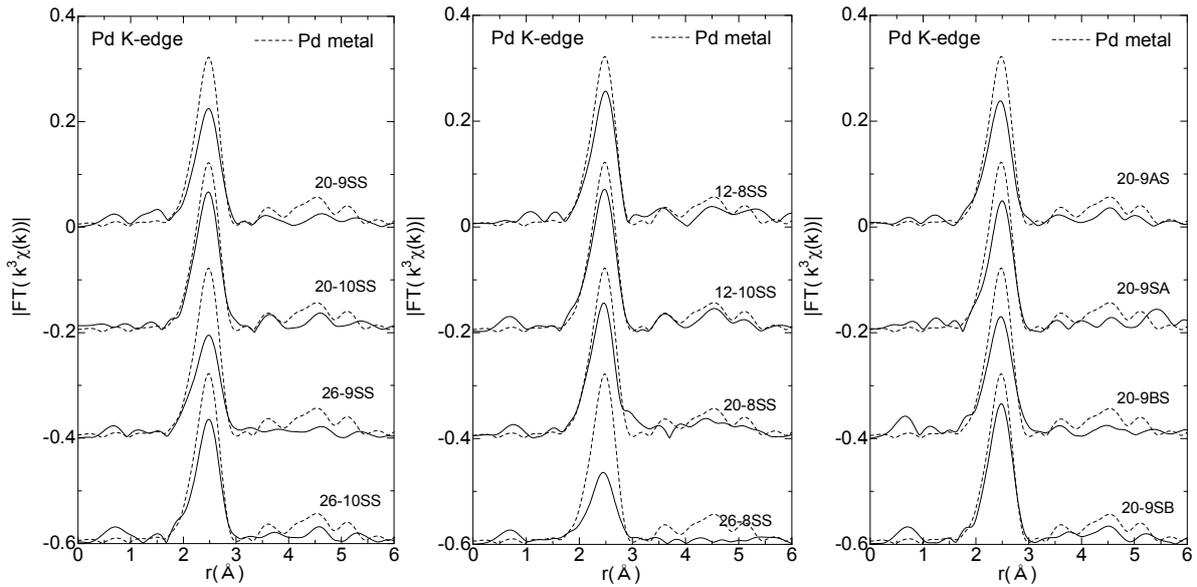


図 3-18 模擬廃棄物ガラスのパラジウム(Pd)K 吸収端動径構造関数

(破線は、Pd 金属の結果を示す。)

(10) マンガン (Mn)

Mn は、模擬廃棄物ガラス試料を対象に、K 吸収端 ($E_0 = 6.539 \text{ keV}$) を蛍光法により測定した。測定した XANES 規格化スペクトルを図 3-19 に示す。全ての試料において、Mn は 2 価であることが分かった。

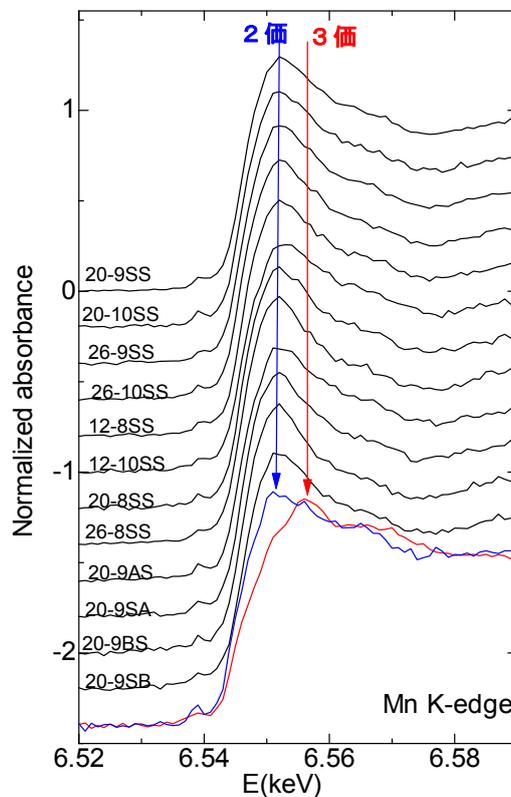


図 3-19 模擬廃棄物ガラスのマンガン(Mn)K 吸収端規格化 XANES スペクトル

4. 高温 XAFS 測定

4.1 高温 XAFS 測定用電気炉の製作・試運転

高温 XAFS 測定に供した電気炉本体の外観を写真 4-1、温度調節ユニットの外観を写真 4-2、ガラス試料を収納したアルミナ製試料セルの外観を写真 4-3 に示す。

電気炉の構造は、試料セルを保持する部分を加熱体である U 字型カンタルスーパー 2 本で両側から挟み込むように設置し、電気炉上部(上蓋部)から加熱体へ給電する構造とした。電気炉外周の胴体はステンレス鋼製の二重構造とし、胴体内の間に冷媒を通液して電気炉外面を冷却した。また、測定試料を高温の熔融状態で一定温度に維持するため、胴体と内側の加熱体の間に断熱材を二重円筒状に設置した。電気炉の温度は、試料セル保持部を中心に対象に設置された 2 本の R 熱電対の片方を温度調節ユニットへ接続して制御し、他方を温度監視用として電気炉の過昇温に備えた。なお、測定する X 線の入射光と透過光の光路を試料セルの中心位置に調整し、電気炉内への空気流入による加熱体の劣化を抑えるため、光路ポートの窓材に X 線透過率が良好なカプトンで覆った。

温度調節ユニットは、電気炉の温度調節系と給電系で構成されており、XAFS 測定施設側ユーティリティに合わせ、商用 100V 電源からユニットに内蔵したトランスで昇圧し、サイリスタを介して電気炉へ給電制御した。

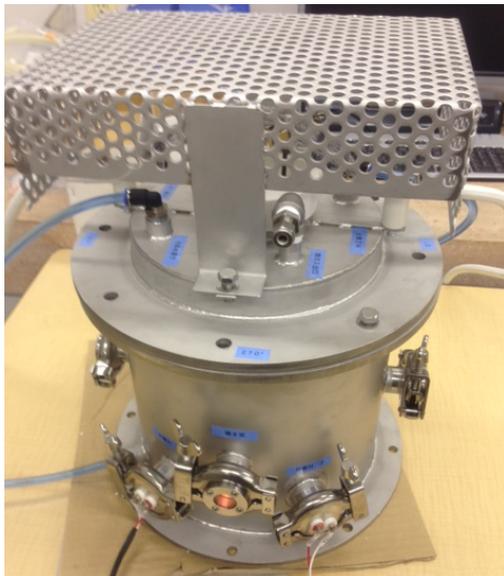


写真 4-1 高温 XAFS 測定に用いた電気炉
本体（ガラス熔融試運転時）



写真 4-2 電気炉温度調節ユニット
(変圧器、サイリスタ等内蔵)



写真 4-3 高温 XAFS 測定用アルミナ製試料セル（左から、セル厚さ 0.5、2.0、4.0mm）

4.2 模擬廃棄物ガラスの高温 XAFS 測定状況

高温のガラス熔融状態における XAFS 測定は、模擬廃棄物ガラス試料を写真 4-3 の試料セルへ入れ、写真 4-1 の電気炉にセットして実施した。測定試料は、表 4-1 に示す模擬廃棄物ガラス 5 試料であり、測定対象は、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、ルテニウム (Ru)、セリウム (Ce) の 4 元素の K 吸収端を透過法により XAFS 測定した。XAFS 測定の使用施設は、高輝度光科学研究センターの SPring-8 と高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所の Photon Factory (KEK-PF) であり、Ru と Ce を SPring-8 の BL11XU 設備で、Mo と Zr を KEK-PF の BL27B 設備で実施した。表 4-1 に測定状況をまとめて記す。

Mo 及び Zr の測定は、乳鉢で粉碎した模擬廃棄物ガラス粉末を厚さ 0.5 mm の試料セルへ入れ、加熱前の室温状態における Mo と Zr の K 吸収端を測定した。その後、電気炉温度を 1200℃（一部 1100℃）まで昇温して、熔融状態における Mo と Zr の K 吸収端を各々測定し、引き続いて電気炉温度を段階的に下げながら XAFS 測定を繰り返した。

Ru の測定は、予め薄板状に切り出した模擬廃棄物ガラス板をセル厚さ 2.0 mm の試料セルに入れて室温状態で測定し、その後 1200℃まで加熱して熔融状態で試料測定位置の調整を繰り返したが、良質なデータは取得できなかった。その理由として、模擬廃棄物ガラス中に偏在している RuO₂ 粒子が熔融したガラス中を移動するためと推察する。

Ce の測定は、Ru 測定と同様、薄板状に切り出した模擬廃棄物ガラス板をセル厚さ 4.0 mm の試料セルに入れて室温状態で測定し、その後 1200℃まで加熱して熔融状態で測定したが、試料中の Ce 濃度が稀薄なため、1200℃熔融状態で良質なデータは取得できなかった。

表 4-1 高温 XAFS 測定の対象元素及び測定条件

測定場所	試料名称	セル厚さ (mm)	対象元素	測定温度
KEK-PF BL27B	20-9SS	0.5	Mo	室温⇔1100℃
			Zr	室温
	20-9AS	0.5	Mo	室温⇔1200℃⇔1000℃⇔800℃⇔冷却後
			Zr	室温⇔1000℃⇔800℃⇔冷却後
	20-9BS	0.5	Mo	室温⇔1200℃⇔1000℃⇔800℃⇔冷却後
			Zr	室温⇔1200℃⇔1000℃⇔800℃⇔冷却後
	20-9SA	0.5	Mo	室温⇔1200℃⇔冷却後
			Zr	室温⇔1200℃⇔冷却後
	20-9SB	0.5	Mo	室温⇔1200℃⇔冷却後
			Zr	室温⇔1200℃⇔冷却後
SPring-8	20-9SB	2.0	Ru	室温⇔1200℃⇔1000℃⇔800℃
BL11XU	20-9SB	4.0	Ce	室温⇔1200℃

4.3 模擬廃棄物ガラスの高温 XAFS 測定結果

(1) モリブデン (Mo)

図 4-1 から図 4-5 に、各模擬廃棄物ガラス試料 (20-9SS、20-9SA、20-9SB、20-9AS、20-9BS) の Mo の K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ と動径構造関数 $|FT(k^3\chi(k))|$ を示す。室温と熔融状態の XANES スペクトルのホワイトラインに差は認められず、 $(MoO_4)^{2-}$ 構造を熔融状態でも維持すると考えられる。また、動径分布関数の第 1 ピーク位置も室温と熔融状態に差はなく、熔融による Mo-O 距離の変化は小さいと推察する。ただし、この第 1 ピーク高さが高温ほど低くなり、熔融によって Mo 局所構造の秩序が低下すると思料する。

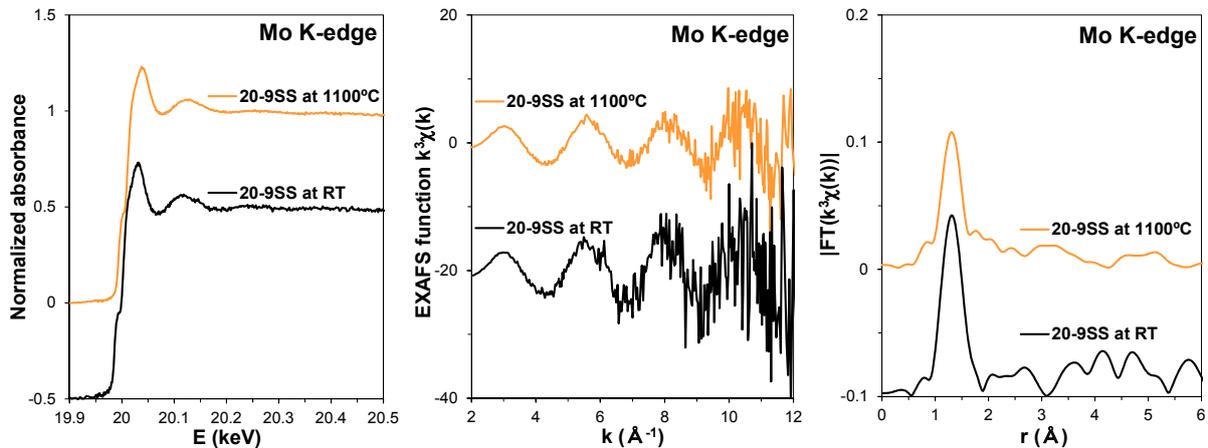


図 4-1 20-9SS 試料のモリブデン(Mo)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数 (室温⇒1100℃)

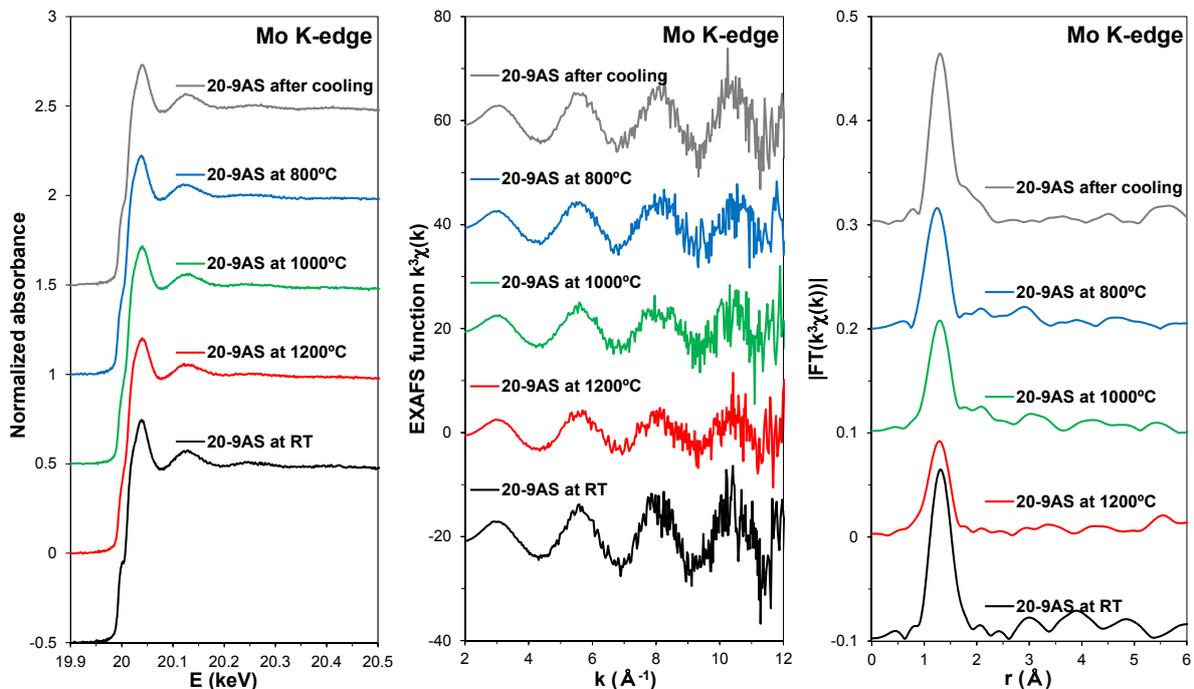


図 4-2 20-9AS 試料のモリブデン(Mo)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数 (室温⇒1200℃⇒1000℃⇒800℃⇒冷却後)

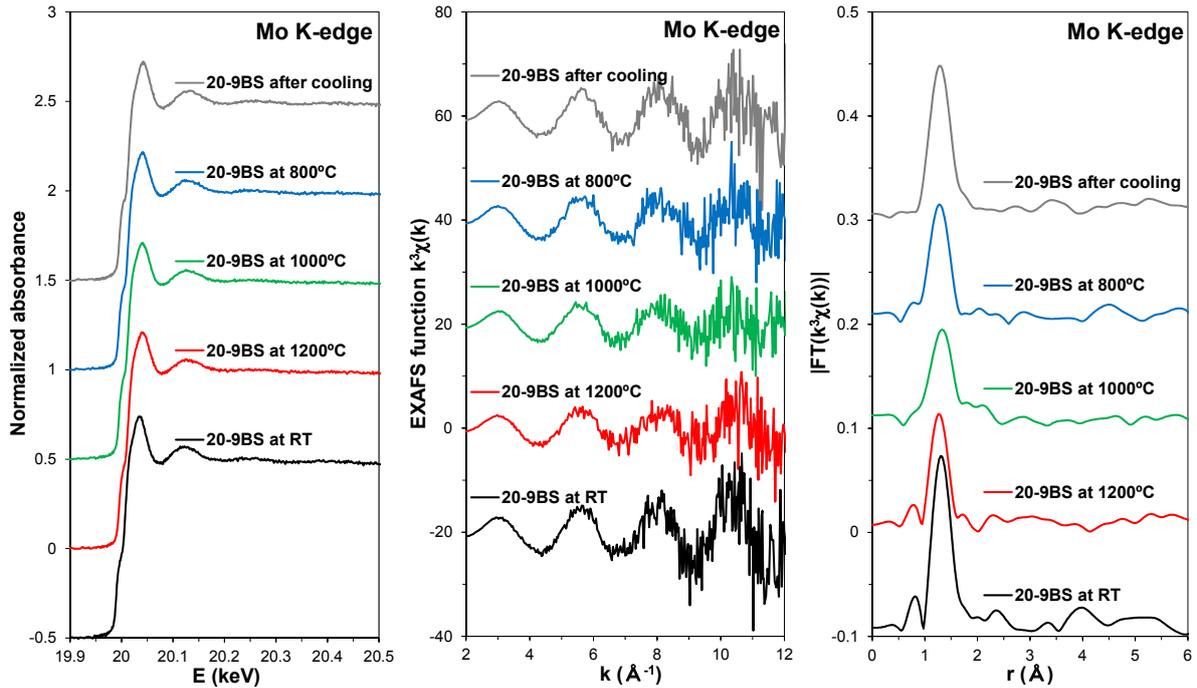


図4-3 20-9BS試料のモリブデン(Mo)K吸収端XANESスペクトル、EXAFS関数及び動径構造関数（室温⇒1200℃⇒1000℃⇒800℃⇒冷却後）

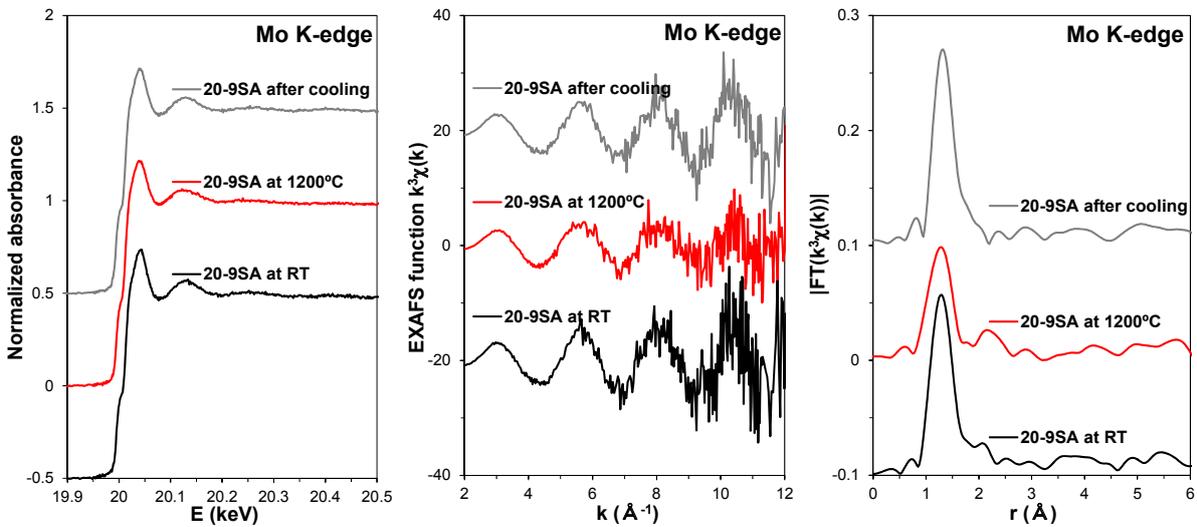


図4-4 20-9SA試料のモリブデン(Mo)K吸収端XANESスペクトル、EXAFS関数及び動径構造関数（室温⇒1200℃⇒冷却後）

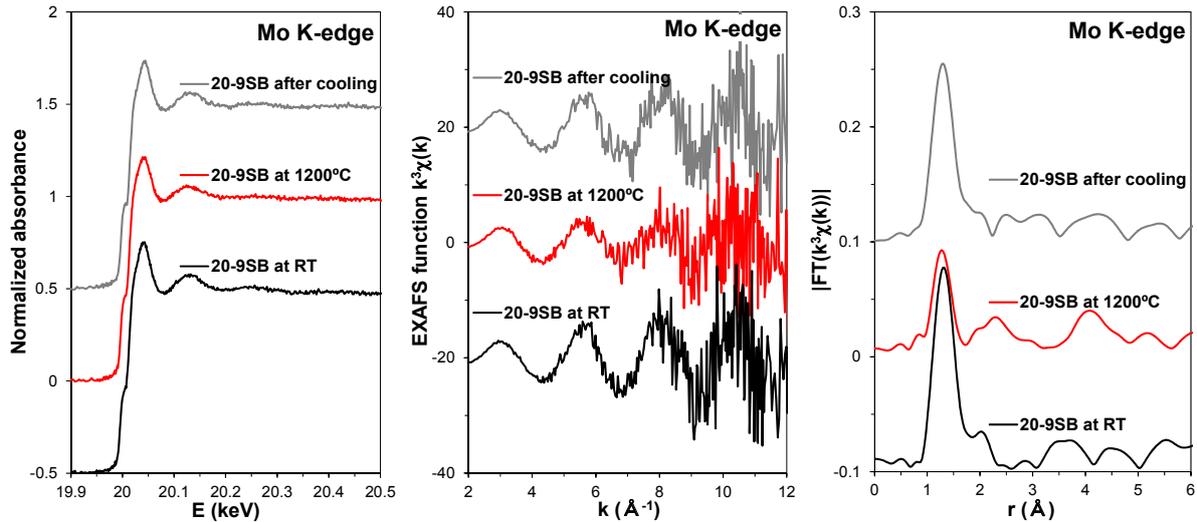


図4-5 20-9SB試料のモリブデン(Mo)K吸収端XANESスペクトル、EXAFS関数及び動径構造関数（室温⇒1200℃⇒冷却後）

試料の種類による測定結果に大きな差は認められず、ホウケイ酸ガラス成分とアルカリ酸化物のモル比、及びアルカリ酸化物の Na_2O と Li_2O のモル比による Mo 局所構造への影響は認められなかった。

(2) ジルコニウム (Zr)

図 4-6 から図 4-10 に、各模擬廃棄物ガラス試料（20-9SS、20-9SA、20-9SB、20-9AS、20-9BS）の Zr の K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ と動径構造関数 $|FT(k^3\chi(k))|$ を示す。室温と熔融状態の XANES スペクトルのホワイトラインに若干の差が認められ、EXAFS 関数の振幅が高温ほど小さくなり、また動径分布関数の第 1 ピーク高さが高温ほど低くなることが確認でき、熔融によって Zr 局所構造の秩序が低下すると思料する。

なお、試料の種類による測定結果に差は認められず、ホウケイ酸ガラス成分とアルカリ酸化物のモル比、及びアルカリ酸化物の Na_2O と Li_2O のモル比による Zr 局所構造への影響は確認できなかった。

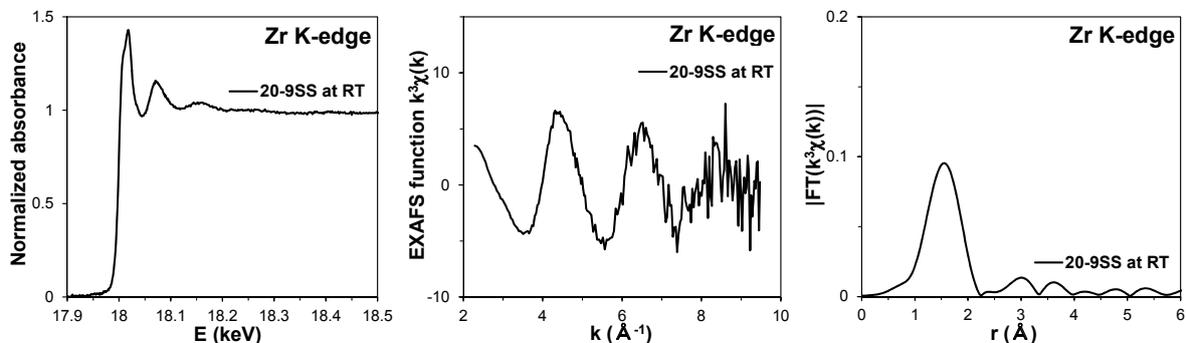


図 4-6 20-9SS 試料のジルコニウム(Zr)K吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数（室温）

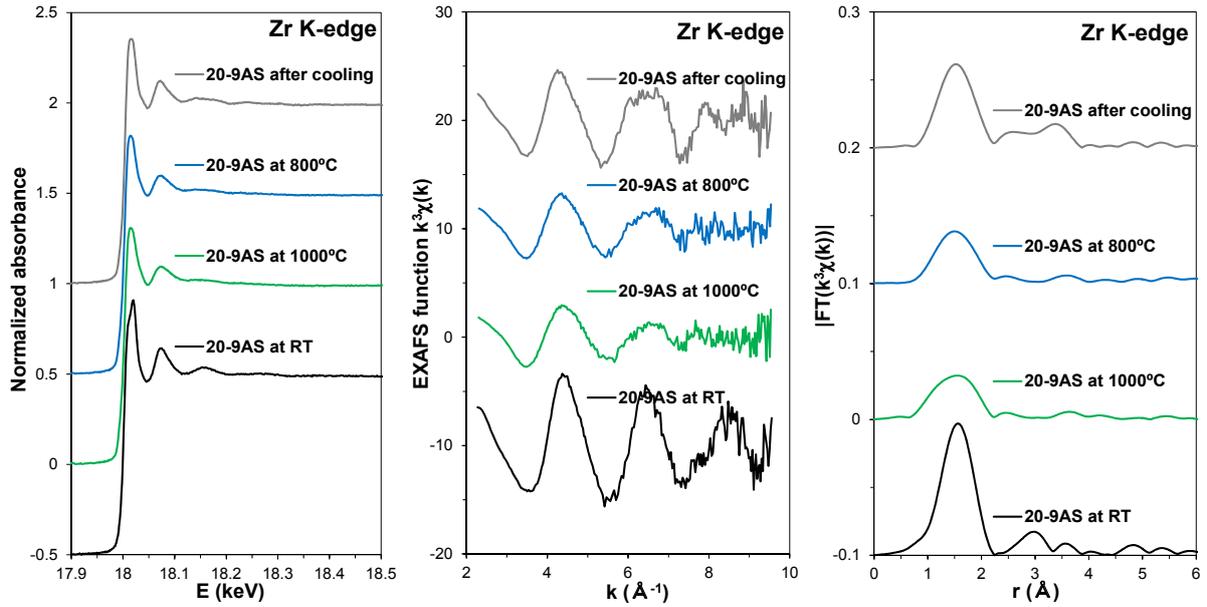


図 4-7 20-9AS 試料のジルコニウム(Zr)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数 (室温⇒1000°C⇒800°C⇒冷却後)

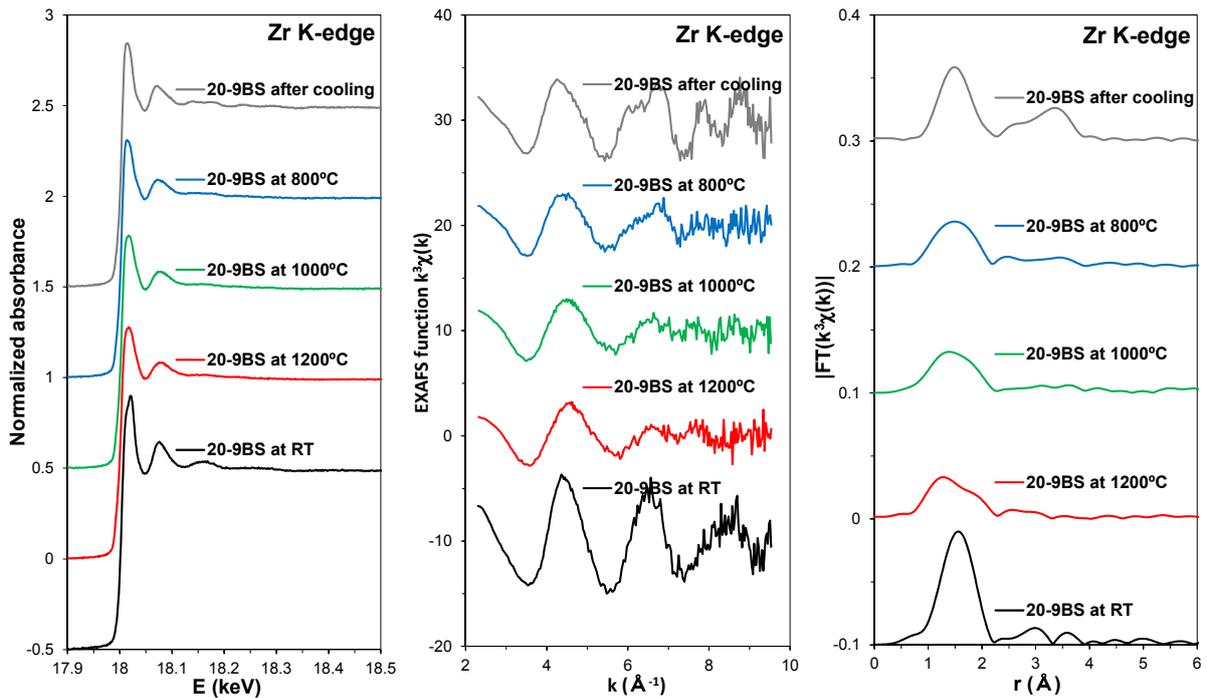


図 4-8 20-9BS 試料のジルコニウム(Zr)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数 (室温⇒1200°C⇒1000°C⇒800°C⇒冷却後)

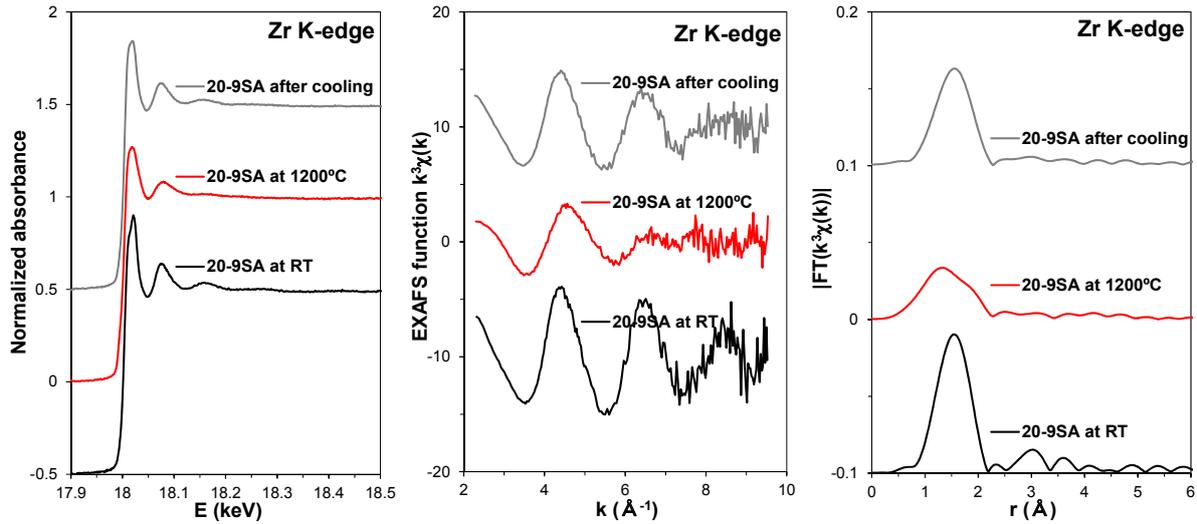


図 4-9 20-9SA 試料のジルコニウム(Zr)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数 (室温⇒1200°C⇒冷却後)

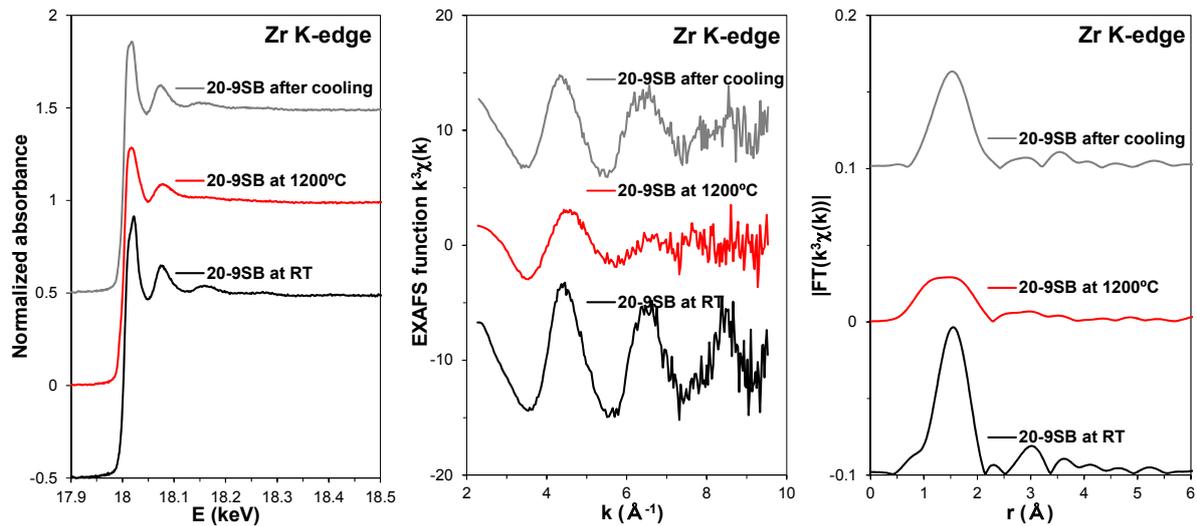


図 4-10 20-9SB 試料のジルコニウム(Zr)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数 (室温⇒1200°C⇒冷却後)

(3) ルテニウム (Ru)

図 4-11 に、模擬廃棄物ガラス試料 20-9SB の Ru の K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ と動径構造関数 $|FT(k^3\chi(k))|$ を示す。室温と熔融状態の EXAFS 関数を比較すると振幅が高温ほど小さくなる傾向にあり、熔融状態の動径分布関数に第 2 ピークが確認されることから、熔融状態でも Ru は室温 XAFS 測定で確認された RuO_2 粒子として存在すると判断できる。

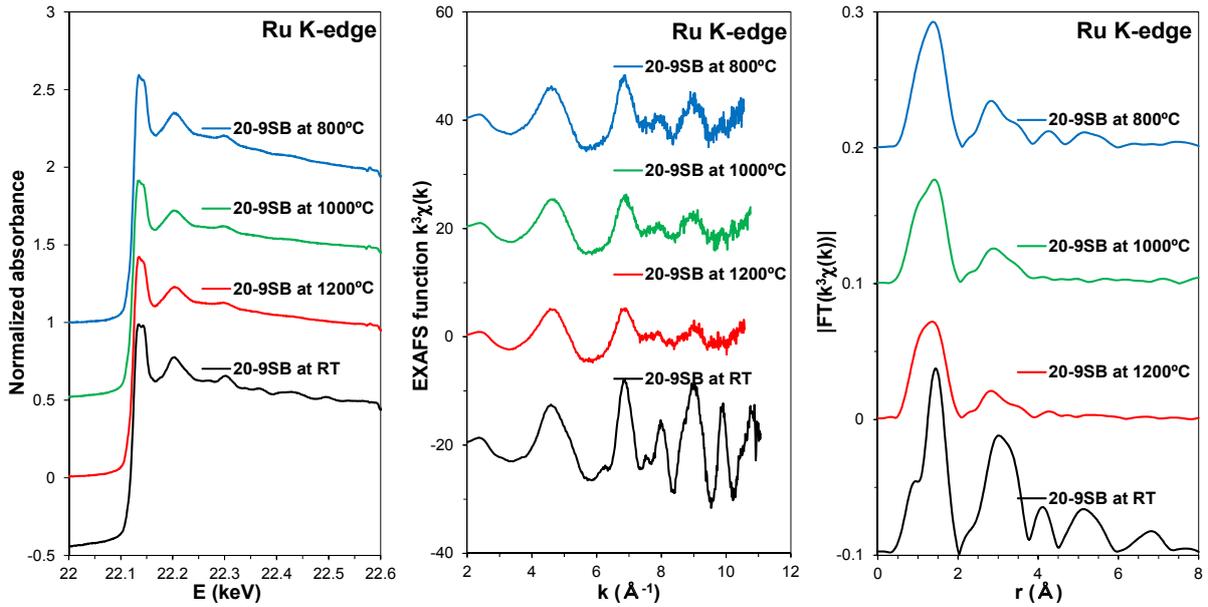


図 4-11 20-9SB 試料のルテニウム(Ru)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数 (室温⇒1200°C⇒1000°C⇒800°C)

(4) セリウム (Ce)

図 4-12 に、模擬廃棄物ガラス試料 20-9SB の Ce の K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ と動径構造関数 $|FT(k^3\chi(k))|$ を示す。Ce 測定結果は良好なデータが取得できなかったが、熔融状態と凝固状態に違いが見られることから、ガラス熔融時に Ce 局所構造が変化すると推察する。

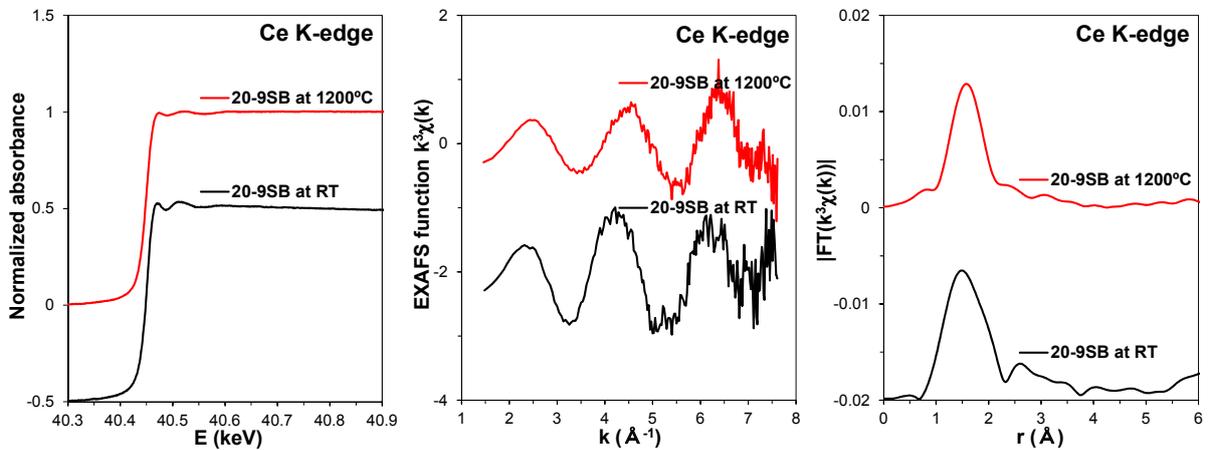


図 4-12 20-9SB 試料のセリウム(Ce)K 吸収端 XANES スペクトル、EXAFS 関数及び動径構造関数 (室温⇒1200°C)

5. イメージング XAFS 測定

5.1 イメージング測定方法

イメージング XAFS 測定²³⁾は、図 5-1 に示すように、測定試料に対して鉛直方向に入射した放射光を、試料下流側に設置されたビームモニタと CCD カメラで検出する。CCD カメラの検出データは 2 次元画像として記録し、2 次元画像に記録された各点の透過光強度を解析することで、CCD 視野の各観察点について通常の透過法 XAFS 測定と同様に対象元素の局所構造解析が可能となる。

本研究は、模擬廃棄物ガラス 12 試料のモリブデン (Mo) とルテニウム (Ru) (一部の試料はロジウム (Rh) も測定) の各 K 吸収端を対象に KEK-PF の BL27B 設備で実施した。

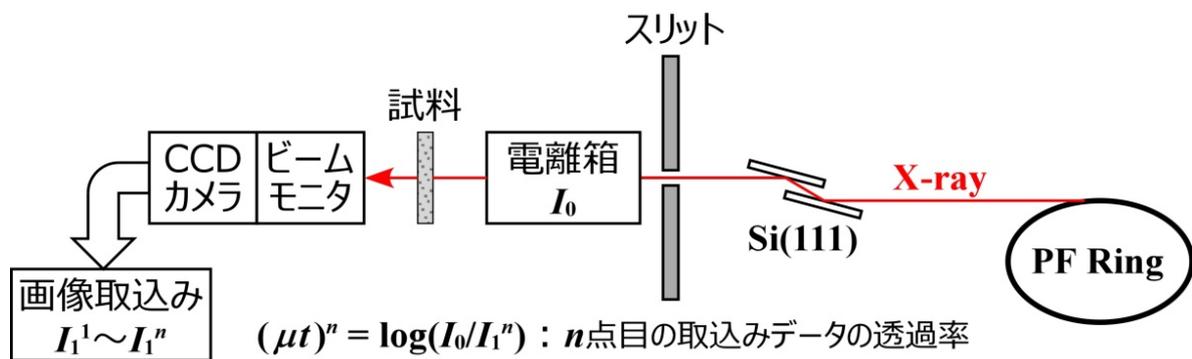


図 5-1 イメージング XAFS 測定の装置構成

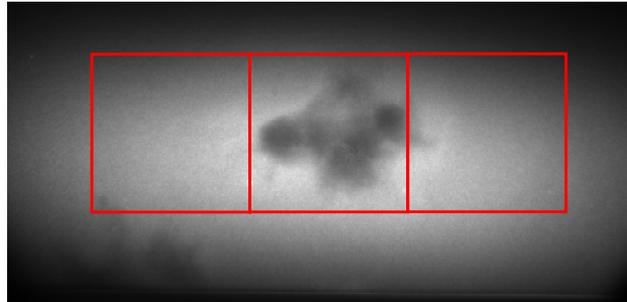
5.2 イメージング測定結果

(1) 20-9SS 試料

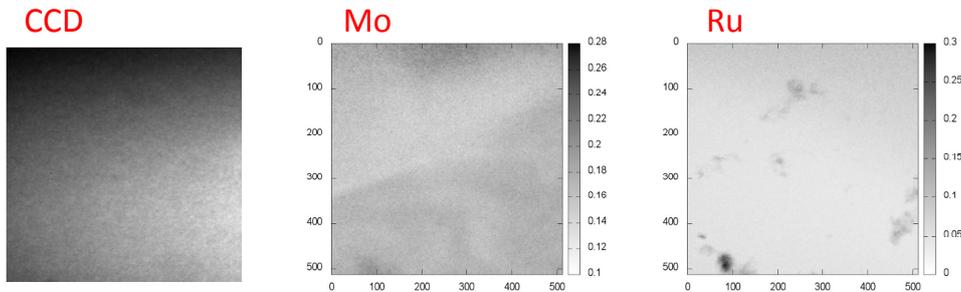
3.2 節の(6)で記した室温状態の XAFS 測定結果から、Mo はガラス相にあると考えられたが、20-9SS 試料のイメージング結果は、RuO₂ が析出した位置と重なるように Mo が高い濃度で存在する箇所（写真 5-1(d)）が観察された。



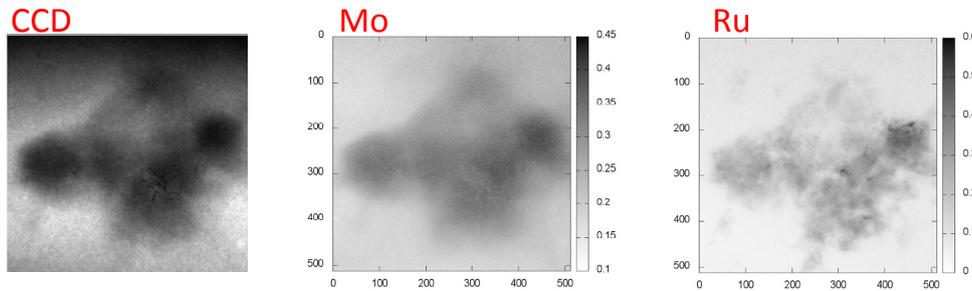
(a) 試料外観



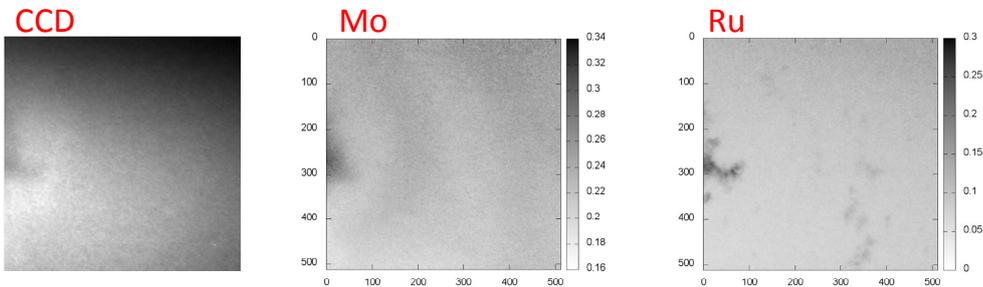
(b) イメージング測定視野



(c) 上記(b)の左赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布



(d) 上記(b)の中央赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布

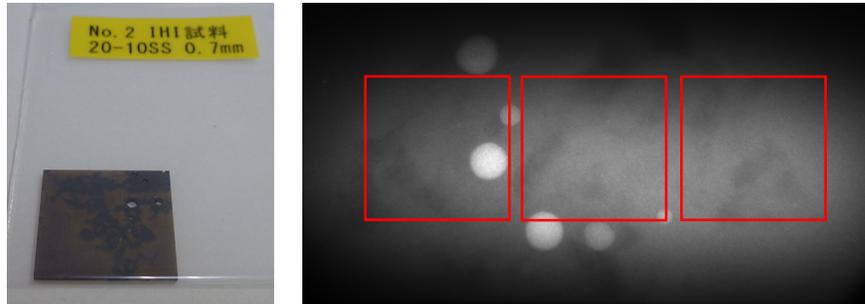


(e) 上記(b)の右赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布

写真 5-1 20-9SS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果

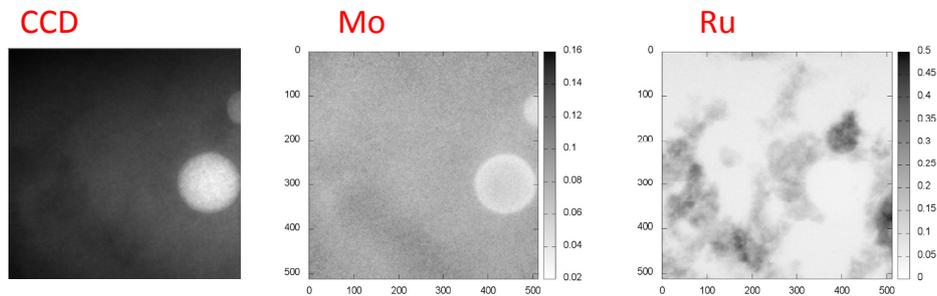
(2) 20-10SS 試料

Na₂O 濃度が(1)20-9SS 試料より高い 20-10SS 試料のイメージング測定結果は、RuO₂ の析出（写真 5-2(c)~(e)の Ru 分布）が観察されたが、Na₂O 濃度が低い(1)20-9SS 試料のような Ru と Mo が高い濃度で重なる箇所は観察されなかった。

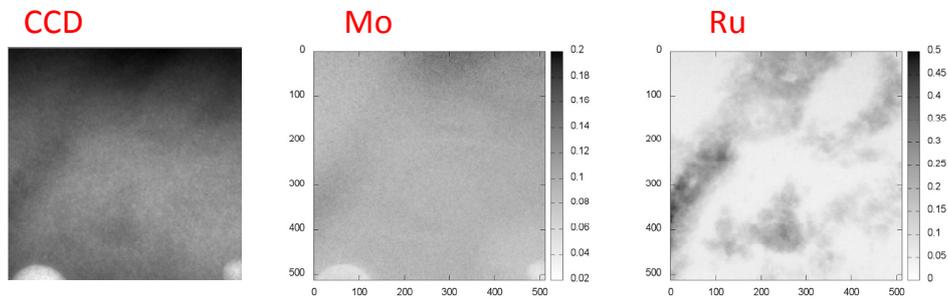


(a) 試料外観

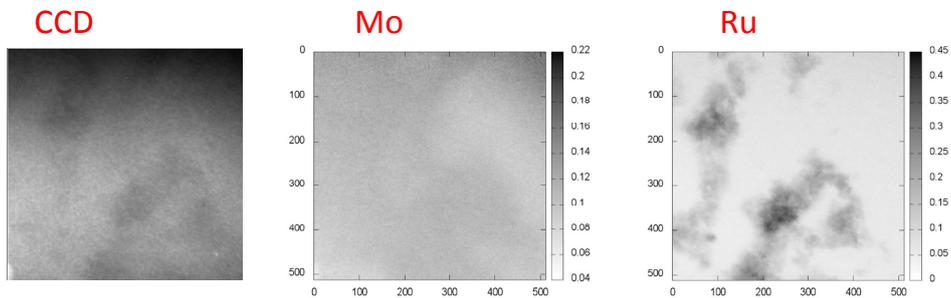
(b) イメージング測定視野



(c) 上記(b)の左赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布



(d) 上記(b)の中央赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布



(e) 上記(b)の右赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布

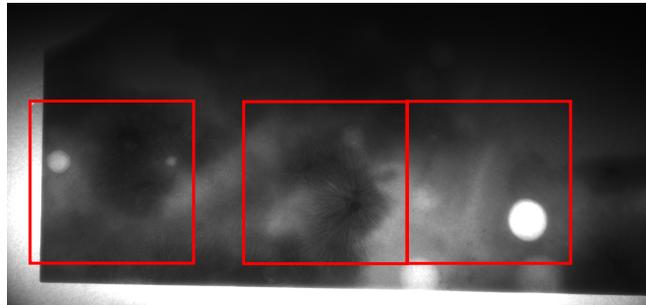
写真 5-2 20-10SS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果

(3) 26-9SS 試料

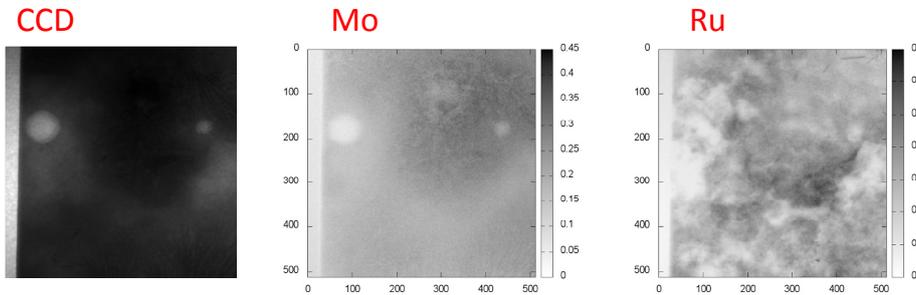
廃棄物含有率が(1)20-9SS 試料より高い26-9SS 試料のイメージング測定結果は、RuO₂ の析出(写真 5-3(c)~(e)の Ru 分布) が観察されたが、(1)20-9SS 試料と異なり、RuO₂ の析出位置に Mo が高濃度となる傾向が見られた。



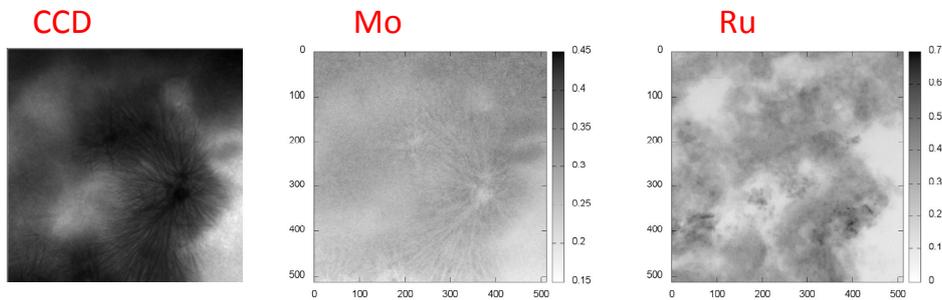
(a) 試料外観



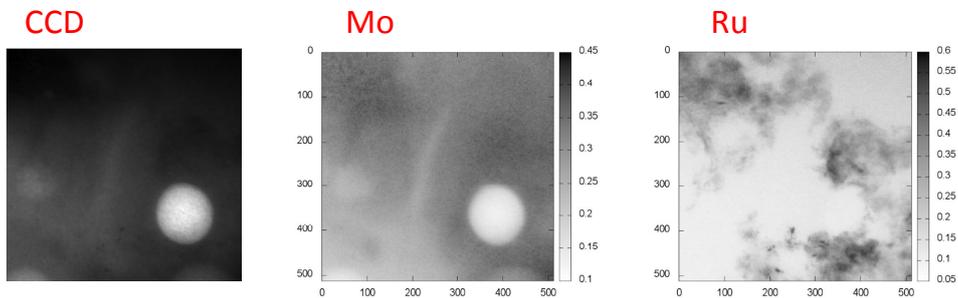
(b) イメージング測定視野



(c) 上記(b)の左赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布



(d) 上記(b)の中央赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布

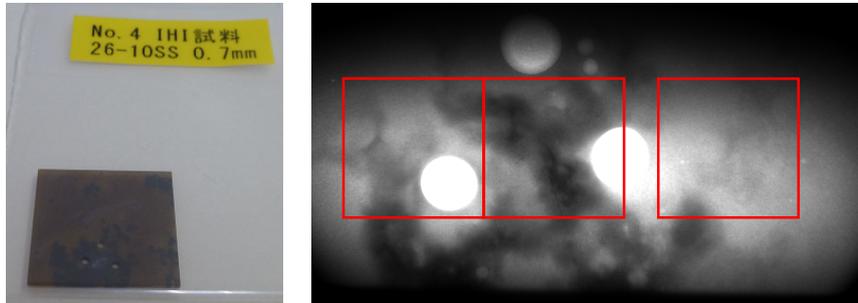


(e) 上記(b)の右赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布

写真 5-3 26-9SS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果

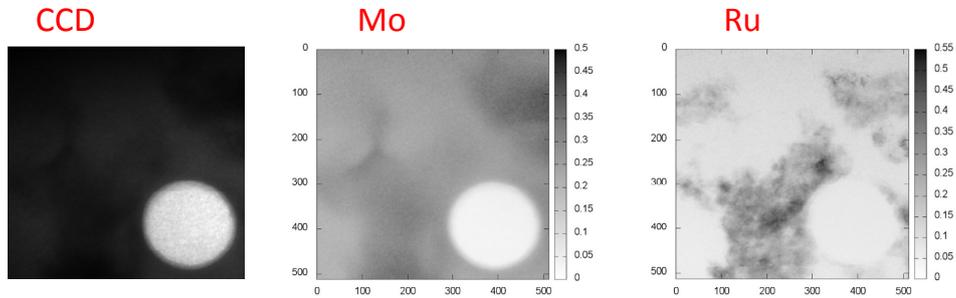
(4) 26-10SS 試料

Na₂O 濃度が(3)26-9SS 試料より高い 26-10SS 試料のイメージング測定結果は、(3)26-9SS 試料と同様であり、RuO₂ の析出 (写真 5-4(c)~(e)の Ru 分布) が観察され、RuO₂ の析出位置に Mo が高濃度となる傾向 (写真 5-4(c)~(e)の Mo 分布) が見られた。

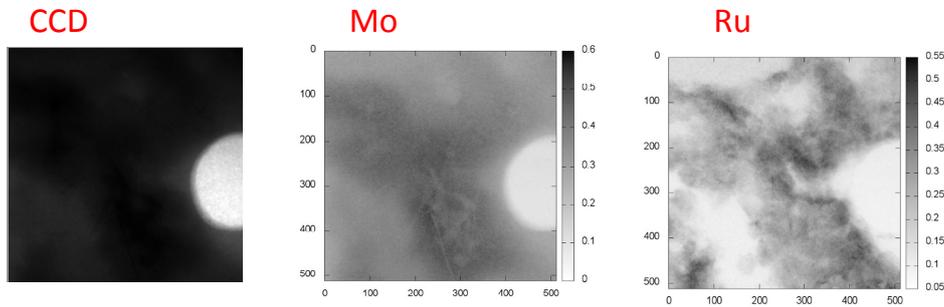


(a) 試料外観

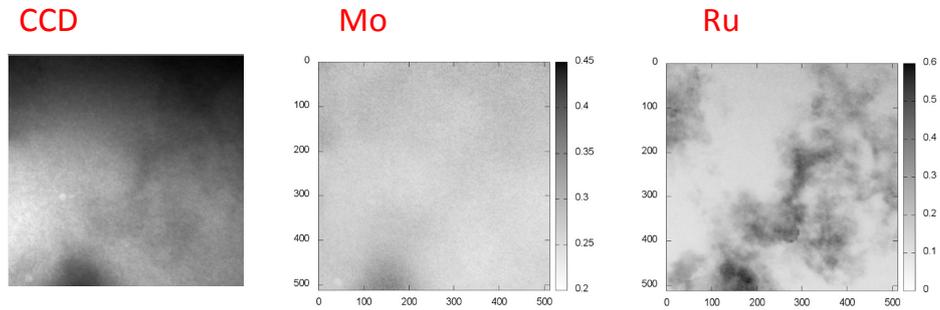
(b) イメージング測定視野



(c) 上記(b)の左赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布



(d) 上記(b)の中央赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布

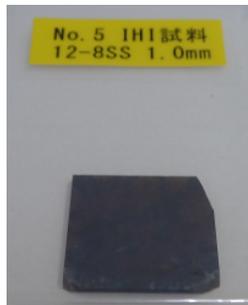


(e) 上記(b)の右赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布

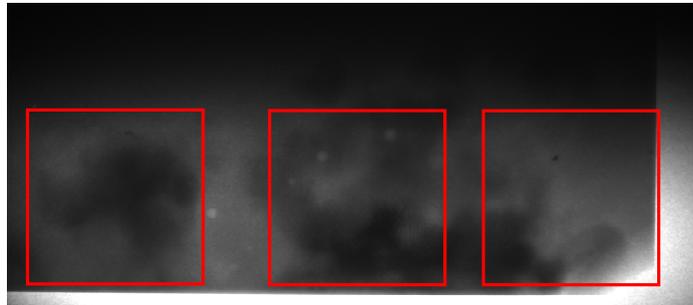
写真 5-4 26-10SS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果

(5) 12-8SS 試料

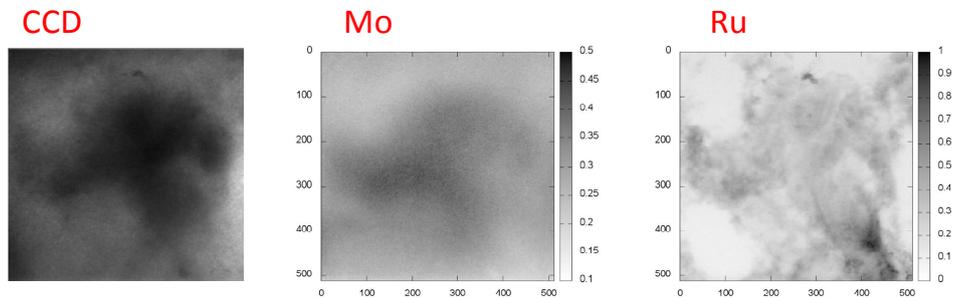
廃棄物充填率と Na_2O 濃度の両者が(1)20-9SS 試料より低い 12-8SS 試料のイメージング測定結果は、 RuO_2 の析出 (写真 5-5(c)~(e)の Ru 分布) が観察され、(1)20-9SS 試料と異なり、 RuO_2 の析出位置に Mo が高濃度となる傾向 (写真 5-5(c)~(e)の Mo 分布) が見られた。



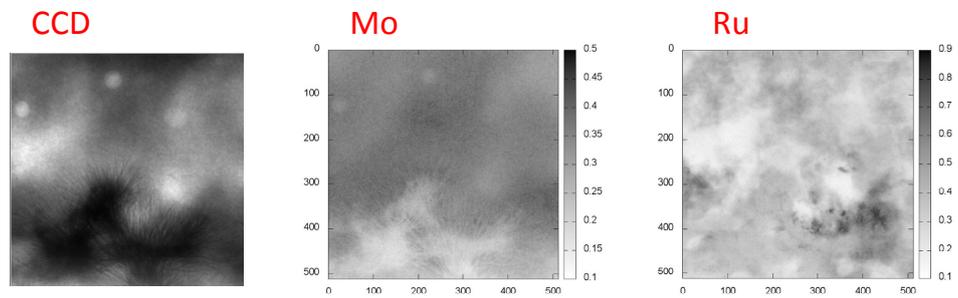
(a) 試料外観



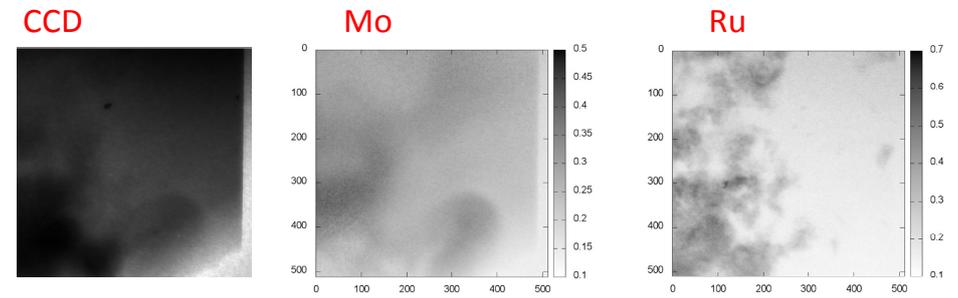
(b) イメージング測定視野



(c) 上記(b)の左赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布



(d) 上記(b)の中央赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布

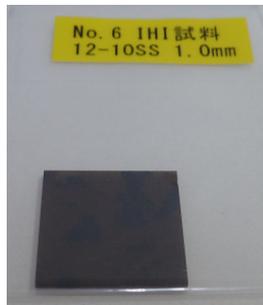


(e) 上記(b)の右赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布

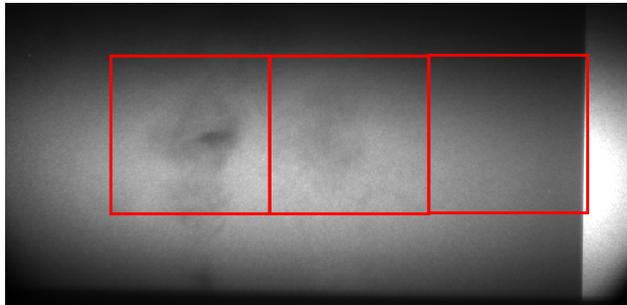
写真 5-5 12-8SS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果

(6) 12-10SS 試料

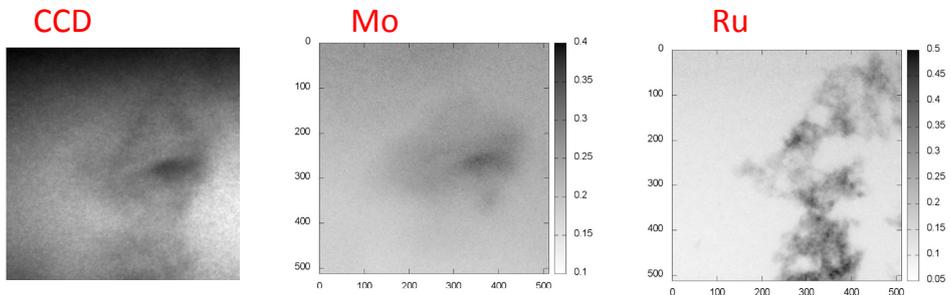
Na₂O 濃度が(5)12-8SS 試料より高い 12-10SS 試料のイメージング測定結果は、(5)12-8SS 試料と同様であり、RuO₂ の析出 (写真 5-6(c)、(d)の Ru 分布) が観察され、RuO₂ の析出位置に Mo が高濃度となる傾向 (写真 5-6(c)、(d)の Mo 分布) が見られた。



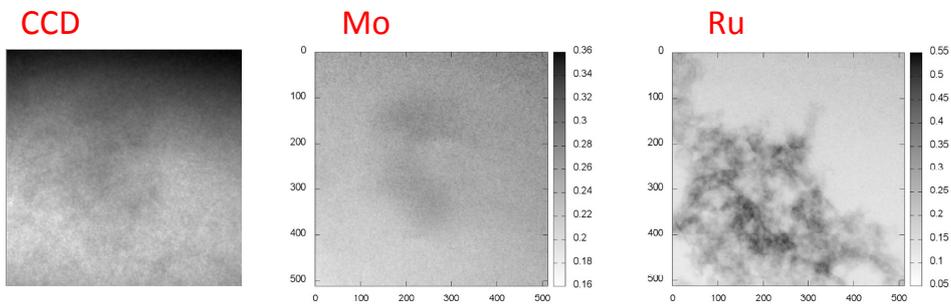
(a) 試料外観



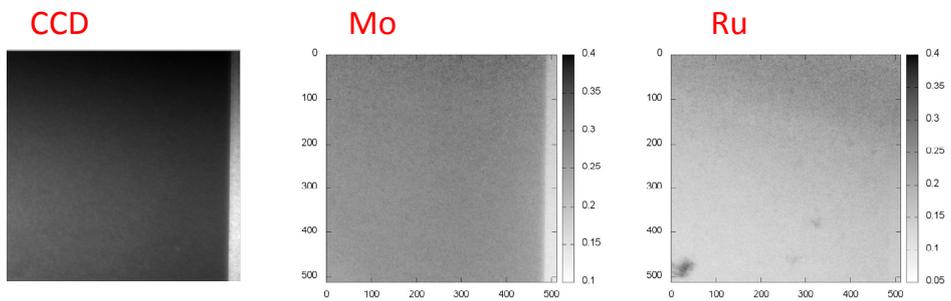
(b) イメージング測定視野



(c) 上記(b)の左赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布



(d) 上記(b)の中央赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布

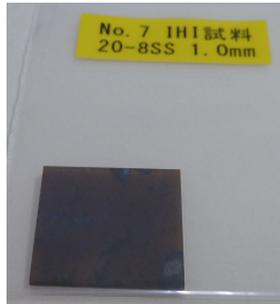


(e) 上記(b)の右赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布

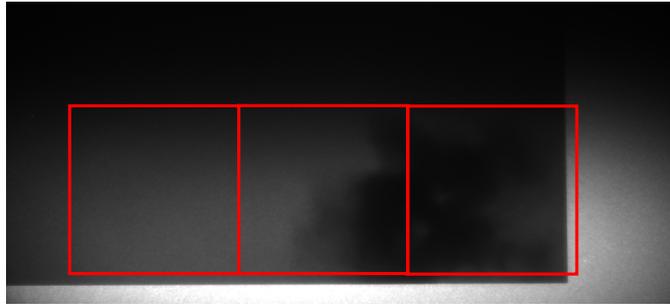
写真 5-6 12-10SS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果

(7) 20-8SS 試料

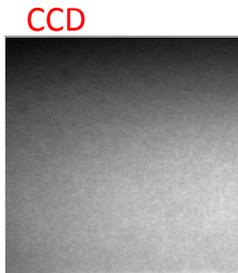
Na₂O 濃度が(1)20-9SS 試料より低い 20-8SS 試料のイメージング測定結果は、Na₂O 濃度が(1)20-9SS 試料より高い(2)20-10SS 試料と同様であり、RuO₂ の析出 (写真 5-7(d)、(e)の Ru 分布) が観察され、RuO₂ の析出位置に Mo が高濃度となる傾向 (写真 5-7(d)、(e)の Mo 分布) が見られた。



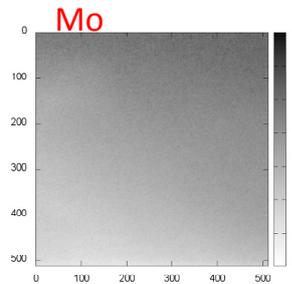
(a) 試料外観



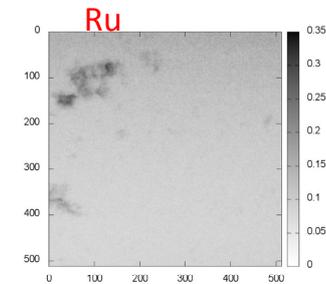
(b) イメージング測定視野



CCD

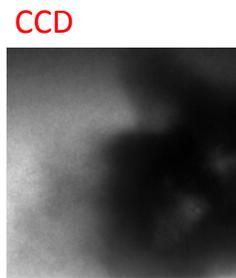


Mo

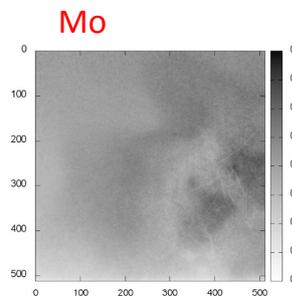


Ru

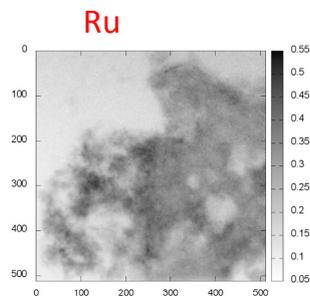
(c) 上記(b)の左赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布



CCD

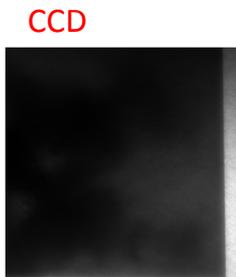


Mo

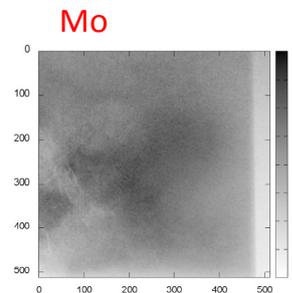


Ru

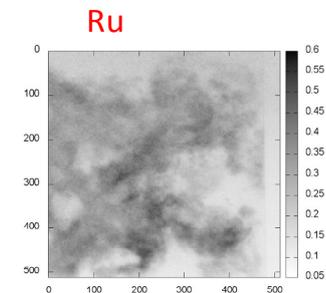
(d) 上記(b)の中央赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布



CCD



Mo



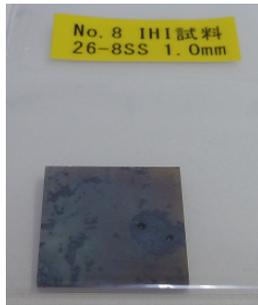
Ru

(e) 上記(b)の右赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布

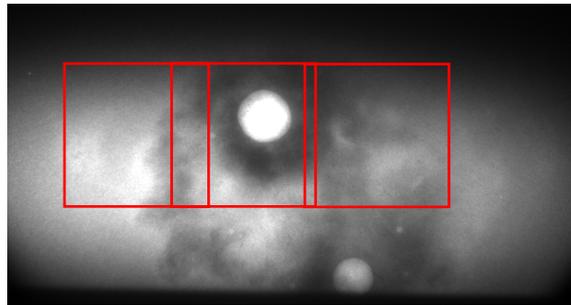
写真 5-7 20-8SS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果

(8) 26-8SS 試料

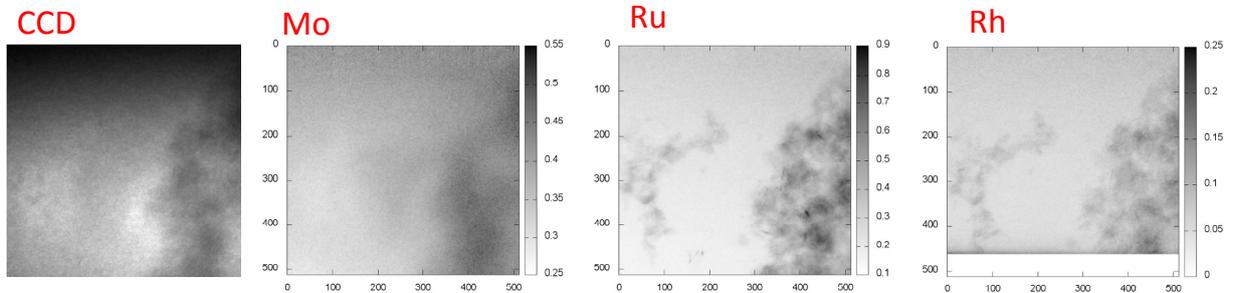
Na₂O 濃度が(3)26-9SS 試料より低い 26-8SS 試料のイメージング測定結果は、(3)26-9SS 試料と同様であり、RuO₂ の析出 (写真 5-8(c)~(e)の Ru 分布) が観察され、RuO₂ の析出位置に Mo が高濃度となる傾向 (写真 5-8(c)~(e)の Mo 分布) が見られた。また、写真 5-8(c)~(e)の Ru 分布と Rh の分布が概ね一致していた。



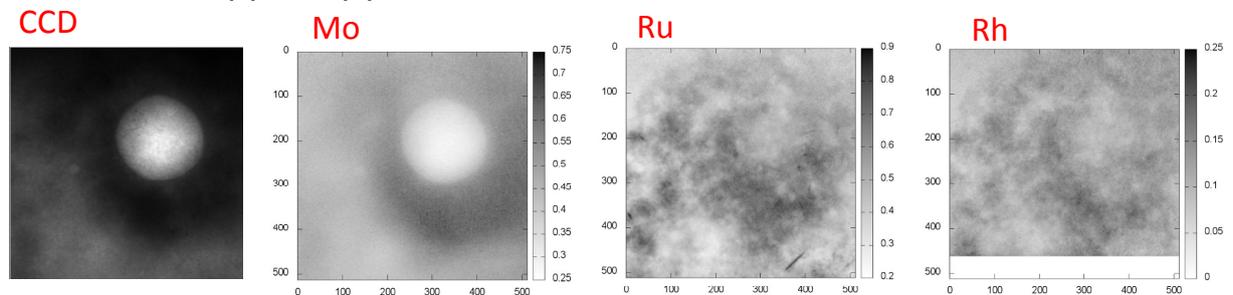
(a) 試料外観



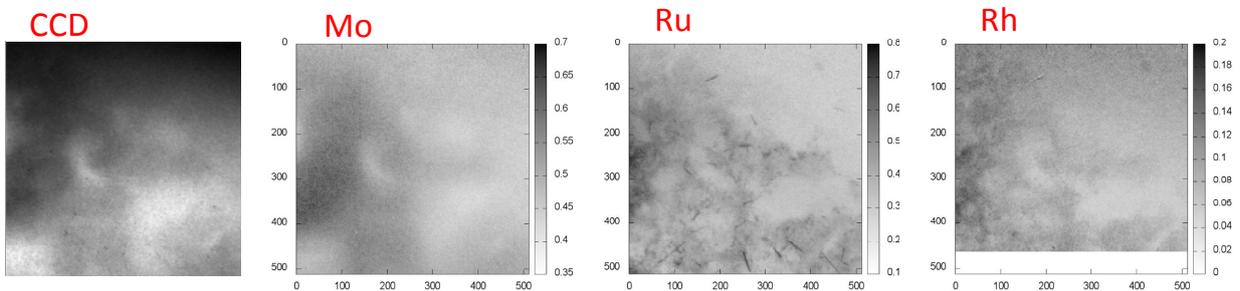
(b) イメージング測定視野



(c) 上記(b)の左赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布、Rh 分布



(d) 上記(b)の中央赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布、Rh 分布

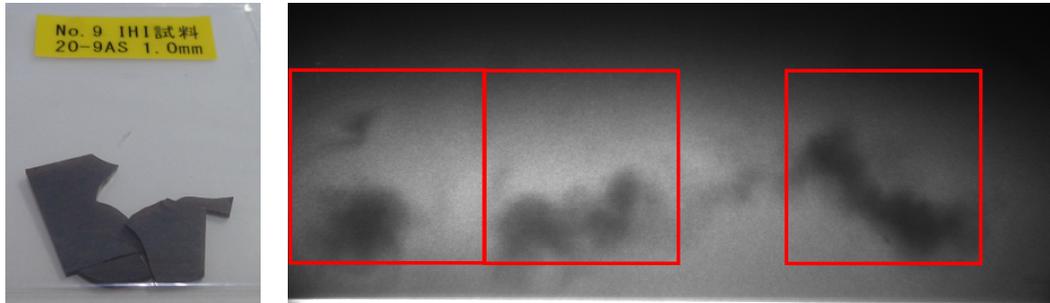


(e) 上記(b)の右赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布、Rh 分布

写真 5-8 26-8SS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)イメージング測定結果

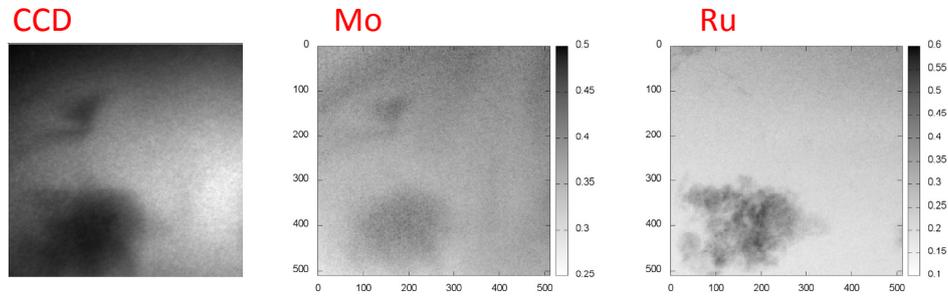
(9) 20-9AS 試料

アルカリ酸化物モル比が(1)20-9SS 試料より高い 20-9AS 試料のイメージング測定結果は、(1)20-9SS 試料と同様に、RuO₂ が析出した位置に Mo が高濃度で存在する傾向（写真 5-9(c)~(e) の Mo 分布と Ru 分布）が観察された。

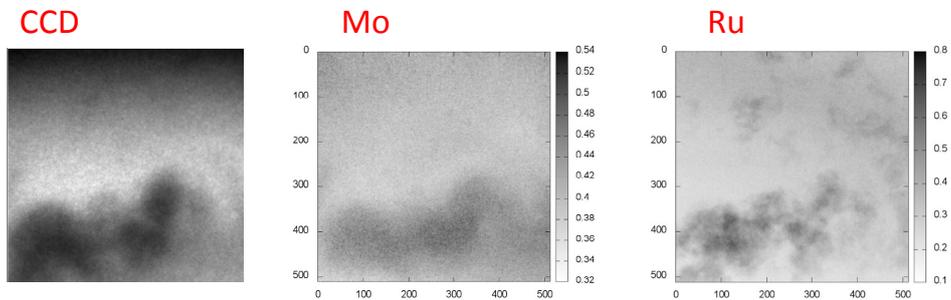


(a) 試料外観

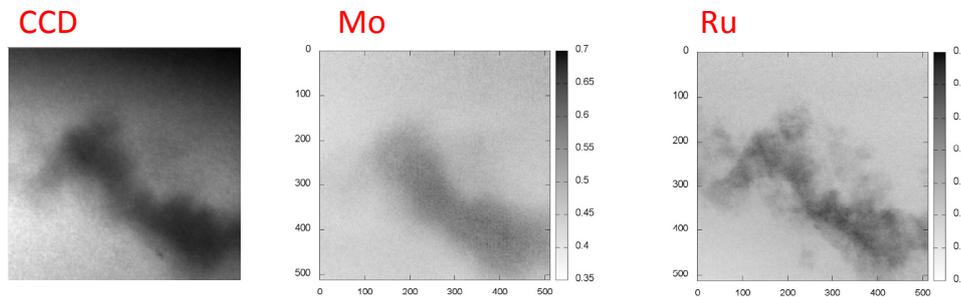
(b) イメージング測定視野



(c) 上記(b)の左赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布



(d) 上記(b)の中央赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布



(e) 上記(b)の右赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布

写真 5-9 20-9AS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果

(10) 20-9SA 試料

[Na]/[Li]モル比が(1)20-9SS 試料より高い 20-9SA 試料のイメージング測定結果は、(1)20-9SS 試料と同様に、RuO₂が析出した位置に Mo が高濃度で存在する傾向（写真 5-10(c)~(e)の Mo 分布と Ru 分布）が観察された。

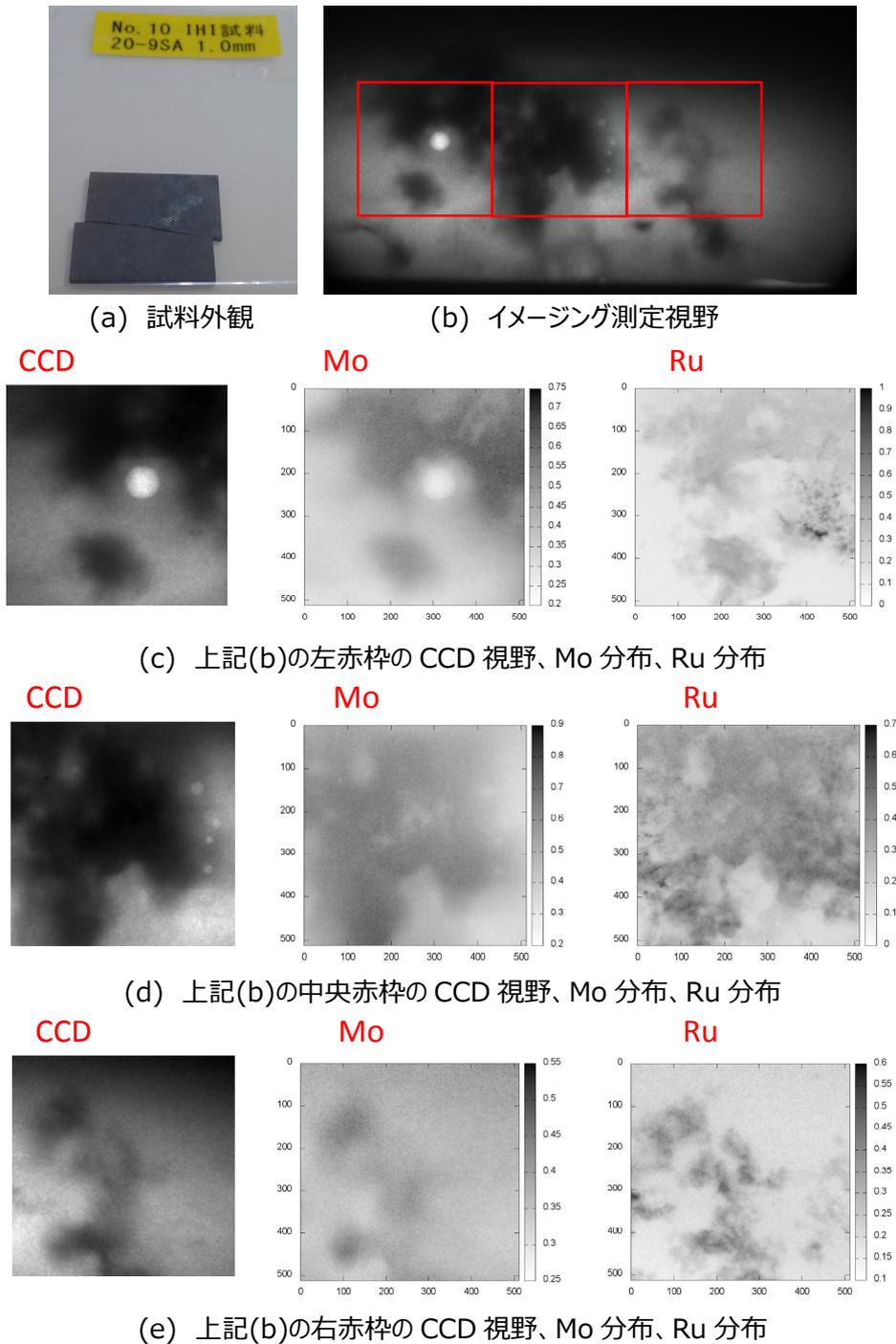
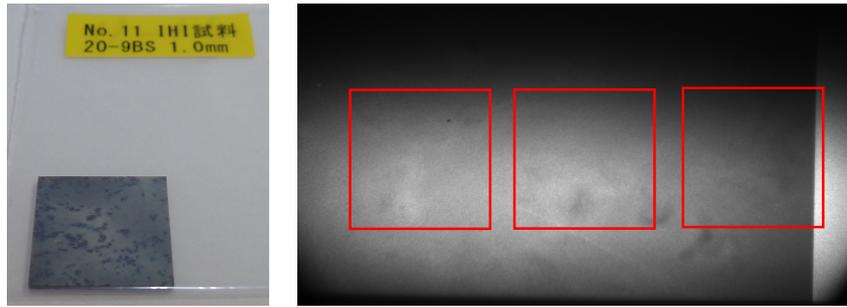


写真 5-10 20-9SA 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果

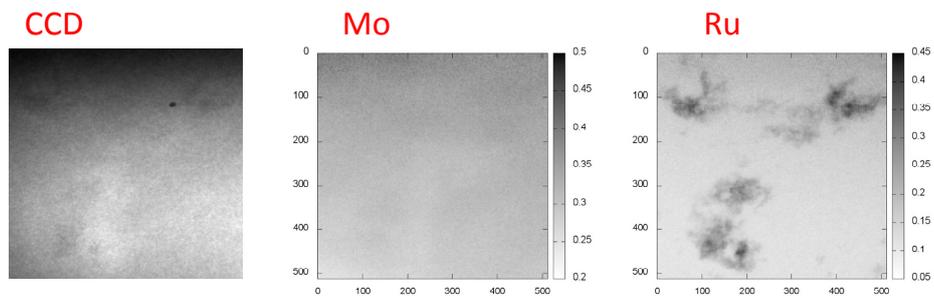
(11) 20-9BS 試料

アルカリ酸化物モル比が(1)20-9SS 試料より低い 20-9BS 試料のイメージング測定結果は、アルカリ酸化物モル比が高い(1)20-9SS 試料や(9)20-9AS 試料と異なり、 RuO_2 の析出 (写真 5-11(c)~(e) の Ru 分布) が観察されたものの、Mo は概ね均等に存在する傾向 (写真 5-11(c)~(e) の Mo 分布) が観察された。

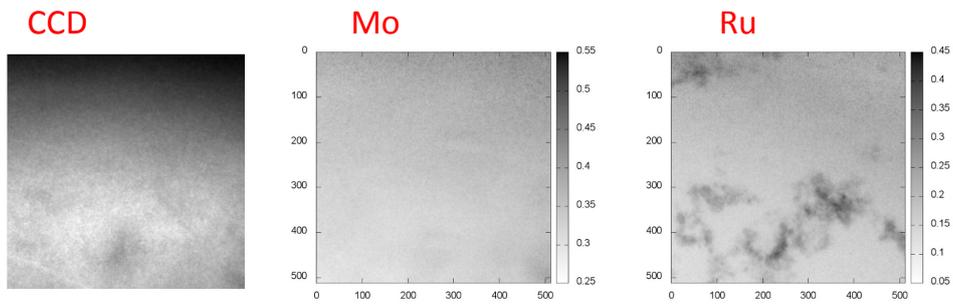


(a) 試料外観

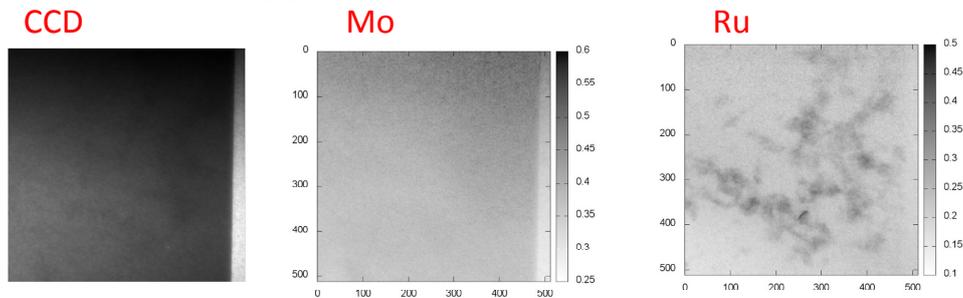
(b) イメージング測定視野



(c) 上記(b)の左赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布



(d) 上記(b)の中央赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布

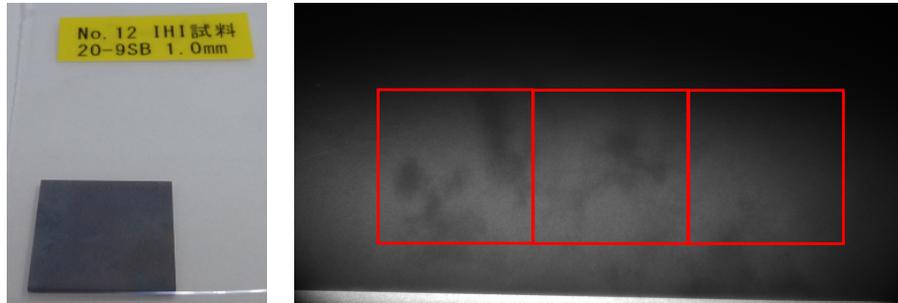


(e) 上記(b)の右赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布

写真 5-11 20-9BS 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果

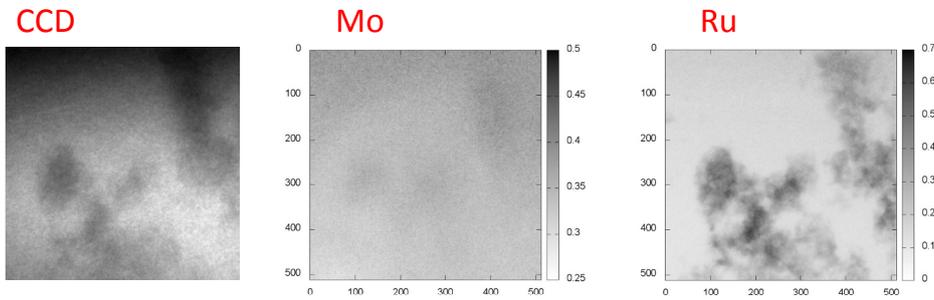
(12) 20-9SB 試料

[Na]/[Li]モル比が(1)20-9SS 試料より低い 20-9SB 試料のイメージング測定結果は、[Na]/[Li]モル比が高い(1)20-9SS 試料や(10)20-9SA 試料と異なり、RuO₂ の析出 (写真 5-12(c)~(e)の Ru 分布) が観察されたが、Mo は概ね均等に存在する傾向 (写真 5-12(c)~(e)の Mo 分布) が観察された。

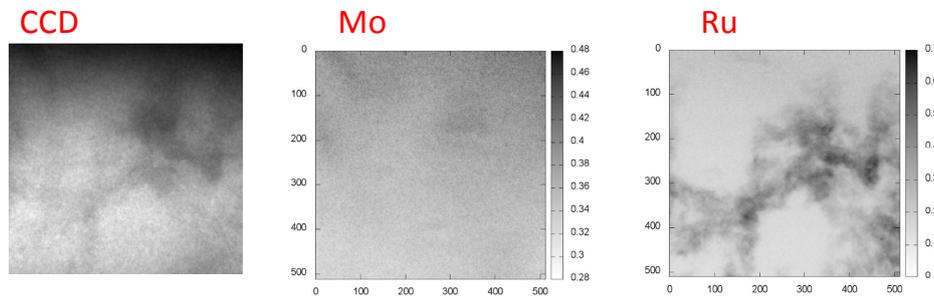


(a) 試料外観

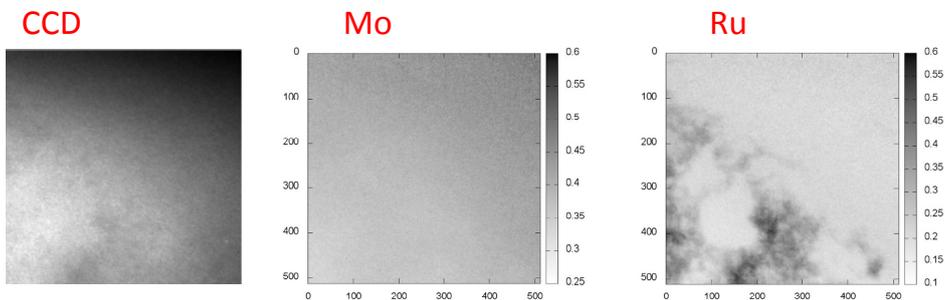
(b) イメージング測定視野



(c) 上記(b)の左赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布



(d) 上記(b)の中央赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布



(e) 上記(b)の右赤枠の CCD 視野、Mo 分布、Ru 分布

写真 5-12 20-9SB 試料のモリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)イメージング測定結果

6. 結 言

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁の次世代再処理ガラス固化技術基盤研究事業の実施項目「高レベル廃液ガラス固化の高度化」の枠内で実施し、バナジウム（V）含有模擬廃棄物ガラスを対象に、放射光XAFS測定によりガラス原料に内包された廃棄物成分元素の局所構造を評価した。なお、試料中のモリブデン（Mo）に関し、3.2節(6)の室温XAFS測定結果や4.3節(1)の高温XAFS測定結果から、Moがガラス相に存在すると考えられたものの、5.2節のイメージングXAFS測定結果で記したように、Moが偏在している試料が多く、試料作製方法が適切でなかったと推察される。

本研究により得られた成果を、以下に列挙する。

- (1) ガラス原料成分として添加したバナジウム（V）は、ガラス原料フリット及び模擬廃棄物ガラスにおいて、組成に関係なく比較的安定な4配位構造と考えられ、ガラス原料フリットではVがガラス相に存在する可能性高い。
- (2) ガラス原料成分である亜鉛（Zn）は、組成に関係なくガラス相に存在する。
- (3) 廃液成分のセリウム（Ce）は、いずれの試料もガラス相に存在するものの、組成によって3価と4価の原子価割合に差が認められた。Ce原子価割合の差は、廃棄物充填率、 Na_2O 濃度等の組成による影響と推察するが、試料組成の均質性に疑義があるため、当該結果を基に結論を出すことは尚早と判断する。
- (4) 廃液成分のネオジム（Nd）は、いずれの試料もガラス相に存在すると考えられる。
- (5) 廃液成分のジルコニウム（Zr）は、ガラス部分と析出部分で測定結果に差が認められず、ガラス相に存在すると考えられる。また、高温XAFS測定結果から、ガラス熔融状態におけるZrの局所構造の秩序が低下したと推察する。
- (6) 廃液成分のモリブデン（Mo）は、Zrと同様、ガラス部分と析出部分で測定結果に差が認められず、ガラス相に存在すると考えられる。また、高温XAFS測定結果から、ガラス熔融状態におけるMoの局所構造の秩序が低下したと推察する。
- (7) 廃液成分のルテニウム（Ru）は、いずれの試料もガラス相から RuO_2 として析出する。
- (8) 廃液成分のロジウム（Rh）は、金属と酸化物が混在状態にあり、Ceが還元性の試料はRh金属、酸化性の試料はRh酸化物の傾向が認められる。
- (9) 廃液成分のパラジウム（Pd）は、いずれの試料もPd金属として析出する。
- (10) 廃液成分のマンガン（Mn）は、いずれの試料も2価の状態である。

また、本研究はガラス熔融炉温度 1200°C の条件でXAFS測定可能な測定系の試運転を経て、模擬廃棄物ガラスの高温XAFS測定に着手した。今後、当該装置の高温XAFS測定経験から、試料セルの形状等の最適化を図り、熔融ガラスにおける対象元素の良質な局所構造データを取得することが期待される。

謝 辞

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁「平成27年度次世代再処理ガラス固化技術基盤研究事業」の成果の一部であり、当該研究に協力頂いた方々に謝意を表す。

また、放射光実験は、大型放射光施設SPring-8利用実験課題2015B3504、高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設（KEK-PF）共同利用実験課題2014G103及び2015G566にて実施した。各施設関係者の方々に謝意を表す。

参考文献

- 1) Kot, W. K., Pegg, I. L., Glass Formulations and Testing with RPP-WTP HLW Simulants (Final Report), VSL-01R2540-1, Vitreous State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, February 16, 2001.
- 2) Piepel, G. F., et al., Test Matrix to Support TCLP Model Development for RPP-WTP HLW Glasses (Summary Report), VSL-02S7800-1, Vitreous State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, November 14, 2002.
- 3) Kot, W. K., et al., Glass Formulations to Support Melter Runs with HLW Simulants (Final Report), VSL-03R3760-2, Vitreous State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, September 30, 2003.
- 4) Kot, W. K., et al., “Regulatory Testing of RPP-WTP HLW Glasses to Support Delisting Compliance (Final Report), VSL-04R4780-1, Vitreous State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, September 30, 2004.
- 5) Kot, W. K., et al., Preparation and Testing (T1% and PCT) of HLW Matrix Glasses to Support WTP Property-Composition Model Development, VSL-05R5780-2, Vitreous State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, October 12, 2005.
- 6) Kot, W. K., et al., Preparation and Testing of HLW Glasses to Support Development of WTP IHLW Formulation Algorithm,” VSL-06R1240-1, Vitreous State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, December 15, 2006.
- 7) Matlack, K. S., et al., HLW Enhancement Tests on the DuraMelter™ 10 with Hanford AZ-102 Tank Waste Simulants (Final Report), VSL-06R6260-1, Vitreous State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, February 28, 2006.
- 8) Matlack, K. S., et al., High Level Waste Vitrification System Improvements (Final Report), VSL-07R1010-1, Vitreous State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, April 16, 2007.
- 9) Piepel, G. F., et al., IHLW PCT, Spinel T1%, Electrical Conductivity, and Viscosity Model Development (Final Report), VSL-07R1240-4, Vitreous State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, January 23, 2008.
- 10) Matlack, K. S., et al., Melt Rate Enhancement for High Aluminum HLW Glass Formulations (Final Report), VSL-08R1360-1, Vitreous State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, December 19, 2008.
- 11) Gan, H., et al., Crystal Settling, Redox and High Temperature Properties of ORP HLW and LAW Glasses (Final Report), VSL-09R1510- 1, Vitreous State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, June 18, 2009.
- 12) Matlack, K. S., et al., Effects of High Spinel and Chromium Oxide Crystal Contents on Simulated HLW Vitrification in DM100 Melter Tests (Final Report), VSL-09R1520-1, Vitreous State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, June 19, 2009.
- 13) Matlack, K. S., et al., DM100 and DM1200 Melter Testing with High Waste Loading Glass Formulations for Hanford High-Aluminum HLW Streams (Final Report), VSL-10R1690-1, Vitreous

- State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, August 16, 2010.
- 14) Matlack, K. S., et al., Tests with High-Bismuth HLW Glasses (Final Report), VSL-10R1780-1, Vitreous State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, December 13, 2010.
 - 15) Gan, H., et al., Development of High Waste-Loading HLW Glasses for High Bismuth Phosphate Wastes (Final Report), VSL-12R2550-1, Vitreous State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, September 20, 2012.
 - 16) Matlack, K. S., et al., “Melter Throughput Enhancements for High-Iron HLW (Final Report), VSL-12R2490-1, Vitreous State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, May 31, 2012.
 - 17) Matlack, K. S., et al., Enhanced Sulfate Management in HLW Glass Formulations (Final Report), VSL-12R2540-1, Vitreous State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, October 9, 2012.
 - 18) Muller, I., et al., Compilation and Management of ORP Glass Formulation Database (Final Report), VSL-12R2470-1, Vitreous State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, September 27, 2012.
 - 19) Matlack, K. S., et al., High Waste Loading Glass Formulation Development for High-Cr HLW (Final Report), VSL-14R3060-1, Vitreous State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, April 28, 2014.
 - 20) Kot, W. K., et al., Enhanced HLW Glass Property-Composition Models – Phase 1 (Final Report), VSL-14R3080-1, Vitreous State Lab., Catholic Univ. of Am., Washington, DC, November 11, 2014.
 - 21) Iliescu, T., et al., Raman spectroscopy of oxide glass system $(1-x)(yB_2O_3 \cdot zLi_2O) \cdot xMO$ ($MO = CuO, V_2O_5$), *Journal of Molecular Structure*, vol.267, 1992, pp.231–233.
 - 22) Manara, D., et al., Sulfur behavior in silicate glasses and melt: Implications for sulfate incorporation in nuclear waste glasses as a function of alkali cation and V_2O_5 content, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.353, 2007, pp.12-23.
 - 23) 岡本芳浩ほか, イメージングXAFS法による模擬ガラス試料中のルテニウムの状態分析, *日本原子力学会和文論文誌*, Vol.11, No.2, 2012, pp.127-132.

国際単位系 (SI)

表1. SI基本単位

基本量	SI基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質량	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI組立単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立方メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比体積	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 ^(a) , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率 ^(b)	(数字の)	1
比透磁率 ^(b)	(数字の)	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(e)	1 ^(b)	m ² /m ²
周波数	ヘルツ ^(d)	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	N		m kg s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ kg s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m	m ² kg s ⁻²
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³
電荷, 電気量	クーロン	C		s A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ² kg ⁻¹ s ⁴ A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻²
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V	m ² kg ⁻¹ s ³ A ²
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m ² kg s ⁻² A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg s ⁻² A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² kg s ⁻² A ⁻²
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光照射量	ルーメン	lm	cd sr ^(e)	cd
放射線量	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	m ² s ⁻²
酸素活性化	カタール	kat		s ⁻¹ mol

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。
 (b) ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明示されない。
 (c) 測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d) ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
 (e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
 (f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g) 単位シーベルト (PV, 2002, 70, 205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI組立単位		
	名称	記号	SI基本単位による表し方
粘力のモーメント	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
表面張力	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ = s ⁻¹
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	m m ⁻¹ s ⁻² = s ⁻²
熱容量, エントロピー	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² kg s ⁻² K ⁻¹
比エネルギー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m ² s ⁻² K ⁻¹
熱伝導率	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
体積エネルギー	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
電界の強さ	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電荷密度	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電表面電荷	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ s A
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
誘電率	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ² s A
透磁率	ファラド毎メートル	F/m	m ³ kg ⁻¹ s ⁴ A ²
モルエネルギー	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル	J/mol	m ² kg s ⁻² mol ⁻¹
照射線量 (X線及びγ線)	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m ² kg s ⁻² K ⁻¹ mol ⁻¹
吸収線量率	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ s A
放射線強度	グレイ毎秒	Gy/s	m ² s ⁻³
放射輝度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ⁴ m ⁻² kg s ⁻³ = m ² kg s ⁻³
酵素活性濃度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² sr)	m ² m ⁻² kg s ⁻³ = kg s ⁻³
	カタール毎立方メートル	kat/m ³	m ³ s ⁻¹ mol

表5. SI接頭語

乗数	名称	記号	乗数	名称	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペタ	P	10 ⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	ゼプト	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	ヨクト	y

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI単位による値
分	min	1 min=60 s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10 800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648 000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1 L=1 l=1 dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ kg

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI単位で表される数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da
天文単位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100 kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg=133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852m
バイン	b	1 b=100fm ² =(10 ¹² cm ²) ² =10 ⁻²⁸ m ²
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的関係は、 対数量の定義に依存。
ベレル	B	
デシベル	dB	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI単位で表される数値
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1Pa s
ストークス	St	1 St=1cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチルブ	sb	1 sb=1cd cm ⁻² =10 ⁴ cd m ⁻²
フオト	ph	1 ph=1cd sr cm ⁻² =10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm ² =10 ⁻⁸ Wb
ガウス	G	1 G=1Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T
エルステッド ^(a)	Oe	1 Oe _e =(10 ³ /4π)A m ⁻¹

(a) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「△」は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	f	1 フェルミ=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1 メートル系カラット=0.2 g=2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr=(101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm=101 325 Pa
カロリ	cal	1 cal=4.1858J (「15°C」カロリ), 4.1868J (「IT」カロリ), 4.184J (「熱化学」カロリ)
マイクロ	μ	1 μ=1μm=10 ⁻⁶ m

