JAEA-Research 2018-005 DOI:10.11484/jaea-research-2018-005



模擬廃棄物含有リン添加ホウケイ酸ガラス試料の XAFS測定 (共同研究)

XAFS Measurement of Simulated Waste Glass Samples Prepared from Borosilicate Glass Frit including Phosphorus Pentaoxide (Joint Research)

永井 崇之 小林 秀和 嶋村 圭介 大山 孝一捧 賢一 岡本 芳浩 塩飽 秀啓 山中 恵介太田 俊明

Takayuki NAGAI, Hidekazu KOBAYASHI, Keisuke SHIMAMURA, Koichi OHYAMA Ken-ichi SASAGE, Yoshihiro OKAMOTO, Hideaki SHIWAKU, Keisuke YAMANAKA and Toshiaki OHTA

> 核燃料・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 Nuclear Fuel, Decommissioning and Waste Management Technology Development

September 2018

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

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(<u>http://www.jaea.go.jp</u>) 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, 2018

模擬廃棄物含有リン添加ホウケイ酸ガラス試料のXAFS測定 (共同研究)

日本原子力研究開発機構

核燃料・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、嶋村 圭介、大山 孝一、捧 賢一、 岡本 芳浩⁺¹、塩飽 秀啓⁺¹、山中 恵介^{*1}、太田 俊明^{*1}

(2018年6月25日受理)

ガラス固化プロセスで製造されるガラス固化体中の原料ガラス成分や廃棄物成分の局所構造は、 固化体に含まれる廃棄物成分による影響を受ける。本研究は、リン添加ホウケイ酸ガラスを原料 ガラスに用いて模擬廃棄物ガラス試料を作製し、放射光XAFS測定によりガラス成分の軽元素や廃 棄物成分の希土類元素等の化学状態及び局所構造を評価した。

軟X線領域XAFS測定の結果、NaのK吸収端のXANESスペクトルはアルミノケイ酸ナトリウムの スペクトルと類似であること、廃棄物成分を含むとNaスペクトルは1s殻から3p軌道への遷移に由 来するピーク高さが低下することを確認した。さらに、B-O配位構造とNaスペクトルを比較する と、B-Oの4配位構造 (BO₄) が多い原料ガラスほど、Na局所構造の1s→3p遷移の割合が高くなる。

次に、硬X線領域XAFS測定の結果、P₂O₅濃度が高い模擬廃棄物ガラス中のCeは3価割合が高く、 RhもP₂O₅濃度が高いほどRh金属の割合が高くなることを確認した。また、模擬廃棄物ガラスのイ メージングXAFS測定において、Ru、Rh及びPdの析出粒子が観察され、P₂O₅濃度が高いほど、析 出粒子中のRhやPdの金属割合が増える傾向にある。この他、原料ガラスと模擬廃液乾固物の混合 粉末を加熱しながらCeのXAFS測定を行い、昇温時に廃液成分として含まれるCeが4価状態から、 900°C付近で3価へ還元することを確認した。

本研究は、資源エネルギー庁より日本原子力研究開発機構が受託した「放射性廃棄物の減容化に向け たガラス固化技術の基盤研究事業」における実施項目「高レベル廃液ガラス固化の高度化」の一つと して、日本原子力研究開発機構と立命館大学との共同研究「模擬廃棄物ガラス中の軽元素局所構造 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 立命館大学 SRセンター

XAFS Measurement of Simulated Waste Glass Samples Prepared from Borosilicate Glass Frit including Phosphorus Pentaoxide (Joint Research)

Takayuki NAGAI, Hidekazu KOBAYASHI, Keisuke SHIMAMURA, Koichi OHYAMA, Ken-ichi SASAGE, Yoshihiro OKAMOTO⁺¹, Hideaki SHIWAKU⁺¹, Keisuke YAMANAKA^{*1} and Toshiaki OHTA^{*1}

Vitrification Technology Development Department, Tokai Reprocessing Technology Development Center, Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories,

Sector of Nuclear Fuel, Decommissioning and Waste Management Technology Development, Japan Atomic Energy Agency Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received June 25, 2018)

Addition of radioactive waste to a borosilicate glass frit affects the local structures of glass-forming elements and waste elements in a waste glass produced in a vitrification process. In this study, simulated waste glass samples were prepared from borosilicate glass frit including phosphorus pentaoxide, and we investigated local structures of sodium (Na), boron (B), and waste elements in these glass samples by using synchrotron XAFS measurements in soft and hard X ray region.

Following results were obtained by the Na and B K-edge XAFS analyses.

- (1) It was confirmed that Na K-edge XANES spectra of glass samples were similar to a spectrum of sodium alumino-silicate.
- (2) Addition of waste elements to a borosilicate glass frit decreased peak height of the transition from 1s shell to 3p orbit (1s-3p transition) in a Na K-edge XANES spectrum.
- (3) The glass frit sample with high percentage of a peak of the 1s-3p transition in a Na K-edge XANES spectrum tended to have a high percentage of sp3 type boron (BO₄) of the B-O coordinate structure.
- Following results were obtained from XAFS analyses and imaging measurement of the waste elements.
- (1) Cerium (Ce) valence was more reduced with the increase of the P₂O₅ content in these glass samples.
- (2) Percentage of rhodium (Rh) metal in glass samples increased with an increase of the P₂O₅ content.
- (3) As a result of imaging XAFS measuremets, deposition particles of ruthenium (Ru), Rh, and paradium (Pd) were observed, and the percentage of metal Rh and Pd in these particles increased with an increase of the P₂O₅ content.
- (4) At the XAFS measurement in heating condition, it was confirmed that Ce in mixed powder of glass frit and dried waste solution proceed to the reduction from tetra-valent to tri-valent at 900°C.

Keywords: Vitrification, XAFS Measurement, Borosilicate Glass, Sodium, Boron, Cerium

This work has been performed in Japan Atomic Energy Agency and Ritsumeikan University as Joint Research "Study on the XAFS measurement of including light elements in simulated waste glass samples," and was performed as a part of the project, "Improvement of vitrification process of high-level radioactive liquid wastes" on the foundation business of the Agency for Natural Resources and Energy.

- +1 Energy and Environment Materials Science Division, Materials Sciences Research Center, Sector of Nuclear Science Research
- *1 SR Center, Ritsumeikan University

目 次

1.	緒	言	1
2.	ガラ	ラス試料	2
	2.1	XAFS 測定に供したガラス試料 ······	2
	2.2	ガラス試料の作製方法	8
	2.3	ガラス試料のラマンスペクトル	9
3.	軟2	X 線領域の XAFS 測定	13
	3.1	XAFS 測定方法 ······	13
	3.2	Na 及び B の XAFS スペクトル解析方法	16
	3.3	NaのK吸収端 XANES スペクトル	18
	3.4	Na スペクトルの解析結果	25
	3.5	P2O5 添加による Na スペクトルへの影響	33
	3.6	B のK吸収端 XANES スペクトル	35
4.	硬】	X 線領域の XAFS 測定	38
	4.1	XAFS 及びイメージングの測定方法	38
	4.2	廃棄物成分の XAFS 測定結果	41
	4.3	模擬廃棄物ガラスのイメージング XAFS 測定結果	53
5.	高沮	a XAFS 測定 ······	61
	5.1	ホットサーモカップル装置を用いた測定方法	61
	5.2	昇温過程での Ce 及び Mo の原子価評価結果	63
6.	結	言	68
謝	辞		70
参	考文	献	71

Contents

1. Introduction				1
2. Glass sample				2
2.1 Glass samples for	r XAFS measurement			2
2.2 Preparations of g	lass samples			8
2.3 Raman spectra of	glass samples			9
3. XAFS measurement in	n soft X ray region			13
3.1 XAFS measuring	method			13
3.2 Analysis method	of Na and B XAFS spec	tra		16
3.3 Na K-edge XAN	ES spectra			18
3.4 Analysis result of	Na K-edge XANES spe	ectra		25
3.5 Influence of Na X	KANES spectra by addin	$1g P_2O_5$		33
3.6 B K-edge XANE	S spectra			35
4. XAFS measurement in	n hard X ray region			38
4.1 XAFS measuring	and imaging methods			38
4.2 Results of XAFS	measurements of waste	elements		41
4.3 Results of Imagin	ng XAFS measurement			53
5. XAFS measurement in	n heating condition			61
5.1 XAFS measurem	ent by using hot thermo-	-couple syst	tem ·····	61
5.2 Valence investiga	tion of Ce and Mo in he	ating condi	tion	63
6. Conclusion				68
Acknowledgement				70
References				71

図リスト(1/2)

図 2-1	ガラス試料作製時の温度パターン	8
図 2-2	P2O5 添加による影響を評価したガラスの規格化ラマンスペクトル	9
図 2-3	ラマンスペクトルの波形分離計算結果	10
図 2-4	ガラス中の P2O5 濃度による P-O、Mo-O 構造ピークの占有面積割合	12
図 3-1	SR センターのビームライン配置	13
図 3-2	BL-11 の光源~測定試料の光学経路	15
図 3-3	BL-11の測定試料位置におけるX線強度分布	15
図 3-4	Na ₂ O-B ₂ O ₃ 、Na ₂ O-(Li ₂ O)-SiO ₂ の Naの K 吸収端 XANES スペクトル	16
図 3-5	3 配位、4 配位構造由来のピーク位置	17
図 3-6	4 配位構造ピークの波形分離	17
図 3-7	原料ガラス試料の Na の K 吸収端 XANES スペクトル	18
図 3-8	原料ガラス試料の Na の K 吸収端エネルギー	19
図 3-9	模擬廃棄物ガラス試料の Na の K 吸収端 XANES スペクトル	20
図 3-1	0 模擬廃棄物ガラス試料の Na の K 吸収端エネルギー	20
図 3-1	1 原料ガラス試料中の Si/B モル比と Naの K 吸収端エネルギーの相関	21
図 3-1	2 模擬廃棄物ガラス試料中のSi/Bモル比とNaのK吸収端エネルギーの相関	21
図 3-1	3 原料ガラス試料中の Si/Al モル比と Na の K 吸収端エネルギーの相関	22
図 3-1	4 模擬廃棄物ガラス試料中の Si/Al モル比と Na の K 吸収端エネルギーの相関	23
図 3-1	5 原料ガラス試料中の Si/(B+Al)モル比と Naの K 吸収端エネルギーの相関	24
図 3-1	6 模擬廃棄物ガラス試料中の Si/(B+Al)モル比と Na の K 吸収端エネルギーの相関	24
図 3-1	7 Na の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果	25
図 3-1	8 原料ガラス試料中の Si/B モル比と Peak A、B のエネルギーの相関	30
図 3-1	9 模擬廃棄物ガラス試料中の Si/B モル比と Peak A、B のエネルギーの相関	30
図 3-2	0 原料ガラス試料中の Si/Al モル比と Peak A、B のエネルギーの相関	31
図 3-2	1 模擬廃棄物ガラス試料中の Si/Al モル比と Peak A、B のエネルギーの相関	32
図 3-2	2 ガラス試料中の P ₂ O ₅ 濃度に対する面積比 Peak A/(Peak A+Peak B)の関係	33
図 3-2	3 BのK吸収端 XANES スペクトル及び波形分離計算結果	35
図 3-2	4 ガラス試料中の P ₂ O ₅ 濃度に対する B-O 配位構造割合(BO ₄ /BO ₃)の変化	37
図 4-1	イメージング XAFS 測定の様子(上)と測定レイアウト(下)	39
図 4-2	模擬廃棄物ガラス試料の Ce の L₃吸収端 XANES スペクトル	41
図 4-3	模擬廃棄物ガラス試料の Ceの K 吸収端 EXAFS 関数(左)と動径構造関数(右)	42
図 4-4	模擬廃棄物ガラス試料の Mn(左)及び Fe(右)の K 吸収端 XANES スペクトル…	43
図 4-5	模擬廃棄物ガラス試料の Zn の K 吸収端 EXAFS 関数(左)と動径構造関数(右)	44
図 4-6	模擬廃棄物ガラス試料の Sr の K 吸収端 EXAFS 関数(左)と動径構造関数(右)	45
図 4-7	模擬廃棄物ガラス試料の Y の K 吸収端 EXAFS 関数(左)と動径構造関数(右)	46
図 4-8	模擬廃棄物ガラス試料の Zr の K 吸収端 EXAFS 関数(左)と動径構造関数(右)	48
図 4-9	模擬廃棄物ガラス試料のMoのK吸収端動径構造関数	49
図 4-1	0 模擬廃棄物ガラス試料のRuのK吸収端EXAFS関数(左)と動径構造関数(右)	50
図 4-1	1 模擬廃棄物ガラス試料の Rhの K 吸収端 EXAFS 関数(左)と動径構造関数(右)	51
図 4-1	2 模擬廃棄物ガラス試料の Pd の K 吸収端の動径構造関数	52
図 4-1	3 PF798-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果	53
図 4-1	4 D1-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果	55
図 4-1	5 D2-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果	56
図 4-1	6 D2(a)-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果	58
図 4-1	7 D2(b)-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果	59

図リスト(2/2)

図 5-1	高温 XAFS 測定のレイアウト	61
図 5-2	PF798-N4+26W 試料の Ce の L ₃ 吸収端 XANES スペクトル	63
図 5-3	A1-N4+26W 試料の Ce の L ₃ 吸収端 XANES スペクトル	64
図 5-4	C1-N4+26W 試料の Ce の L ₃ 吸収端 XANES スペクトル	64
図 5-5	D1-N4+26W 試料の Ce の L ₃ 吸収端 XANES スペクトル	65
図 5-6	PF798-N4+26W 試料の Moの K 吸収端 XANES スペクトル	66
図 5-7	D1-N4+26W 試料の Mo の K 吸収端 XANES スペクトル	66
図 5-8	D2-N4+26W 試料の Moの K 吸収端 XANES スペクトル	67

表リスト

表 2-1	Na の K 吸収端 XAFS 測定に供したガラス試料リスト	2
表 2-2	原料ガラス試料の化学組成	4
表 2-3	模擬廃棄物ガラス試料の化学組成	5
表 4-1	ガラス試料の放射光 XAFS 測定の概要	38
表 4-2	イメージング XAFS 測定の条件	39
表 4-3	CeのL ₃ 吸収端XANESに対する線形結合解析から求めたCe原子価割合	41
表 4-4	Ce の K 吸収端 EXAFS データのカーブフィッティング解析結果	42
表 4-5	Zn の K 吸収端 EXAFS データのカーブフィッティング解析結果	44
表 4-6	Sr の K 吸収端 EXAFS データのカーブフィッティング解析結果	45
表 4-7	YのK吸収端EXAFSデータのカーブフィッティング解析結果	47
表 4-8	ZrのK吸収端EXAFSデータのカーブフィッティング解析結果	48
表 4-9	Mo の K 吸収端 EXAFS データのカーブフィッティング解析結果	49
表 4-10	Ru の K 吸収端 EXAFS データのカーブフィッティング解析結果	50
表 4-11	線形結合解析による模擬廃棄物ガラス試料の Rh 金属と酸化物の割合	51
表 4-12	Rh の K 吸収端 EXAFS データのカーブフィッティング解析結果	52
表 4-13	Pd の K 吸収端 EXAFS データのカーブフィッティング解析結果	52
表 5-1	高温 XAFS 測定に供した試料及び測定条件	62

写真リスト

写真 3-1	立命館大学 SR センターの放射光実験施設	13
写真 3-2	BL-11 装置の外観	14
写真 3-3	真空チャンバ内の検出器等	14
写真 4-1	XAFS 測定及びイメージング測定に供したガラス試料	40
写真 5-1	高温 XAFS 測定時の測定試料の状況	61

執筆者リスト

氏	名	所属組織	担当項目
永井小林嶋村大掛	崇 秀 圭 孝 賢	日本原子力研究開発機構 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. ガラス試料 5. 高温XAFS測定 6. 結言
山中 太田	恵介 俊明	立命館大学 SRセンター	3. 軟X線領域のXAFS測定
岡本 塩飽	芳浩 秀啓	日本原子力研究開発機構 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	4. 硬X線領域のXAFS測定

Authors List

Name	Organization	Contents
Takayuki NAGAI Hidekazu KOBAYASHI	Vitrification Technology Development Department, Tokai Reprocessing Technology	 Introduction Glass sample
Keisuke SHIMAMURA Koichi OHYAMA Ken-ichi SASAGE	Development Center, Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories, Japan Atomic Energy Agency	5. XAFS measurement in heating condition6. Conclusion
Keisuke YAMANAKA Toshiaki OHTA	SR Center, Ritsumeikan University	3. XAFS measurement in soft X ray region
Yoshihiro OKAMOTO Hideaki SHIWAKU	Energy and Environment Materials Science Division, Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency	4. XAFS measurement in hard X ray region

This is a blank page.

1. 緒 言

原子力発電所や使用済核燃料再処理施設(以下、再処理施設)から発生する放射性廃棄 物は、中間貯蔵又は最終処分に適した形態に処理する必要がある。我が国は、低レベル放 射性廃棄物の処理に焼却、圧縮、セメント固化等を、高レベル放射性廃液の処理にガラス 固化を採用している。一方、今後の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(除染廃液等)の処理は、廃棄物の高い減容率と処理後の化学的安定性が 望まれ、候補技術の一つとして放射能レベルに合わせたガラス固化技術が検討されている。

日本原子力研究開発機構(以下、原子力機構)は、株式会社 IHI、日本原燃株式会社、一 般財団法人電力中央研究所と共に、経済産業省資源エネルギー庁の「放射性廃棄物の減容 化に向けたガラス固化技術の基盤研究事業」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「高レベル廃液ガラス固化の高度化」で作製し た模擬廃棄物含有リン添加ホウケイ酸ガラス試料を対象に、ガラス構成元素の局所構造を 解明することを目的に実施している。特に、原料ガラスの構成元素であるホウ素(B)、ナ トリウム(Na)等軽元素の局所構造を評価した事例は少なく、軽元素のXAFS測定に適し た軟X線領域の放射光実験設備を運営管理し、かつ軟X線領域における最先端技術を有す る立命館大学SRセンターと原子力機構の共同研究として軟X線領域のXAFS測定を実施 している。昨年度は、ガラス試料中のBのK吸収端XAFS測定を実施し、ガラス原料に廃 棄物成分が含まれることでB-O配位構造が変化することを明らかにした¹⁾。本年度は、追 加作製した模擬廃棄物ガラス試料中のBのXAFS測定を継続するとともに、昨年度に評価 したガラス試料中のNaのK吸収端XAFS測定を実施した。

また、原子力機構において上記の軟 X 線領域の XAFS 測定で評価した模擬廃棄物ガラス 試料を対象に、廃棄物成分であるマンガン (Mn)、鉄 (Fe) 等の局所構造を硬 X 線領域の XAFS 測定により評価するとともに、原料ガラスと模擬廃液乾固物の混合粉末を対象に加熱 過程でのセリウム (Ce) の化学状態の変化を高温 XAFS 測定により観察した。なお、硬 X 線領域の XAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究 施設フォトンファクトリー (以下、KEK-PF) 及び高輝度光科学研究センター (JASRI) 大 型放射光実験施設 SPring-8 において実施し、高温 XAFS 測定は KEK-PF にて実施した。

当該研究の役割分担は、原子力機構再処理技術開発センターがガラス試料の作製及びラ マン分光測定、立命館大学が軽元素の XAFS 測定、原子力機構物質科学研究センターが廃 棄物成分の XAFS 測定等を主に担当し、お互いに協力しながら研究を進めた。

本報告書は、当該研究の成果として、ガラス試料の作製、XAFS 測定及びデータ解析により得られた成果を記す。

2. ガラス試料

2.1 XAFS 測定に供したガラス試料

NaのK吸収端XAFS測定に供したガラス試料は、表 2-1 に示す計 26 試料であり、昨年度のBのK吸収端XAFS測定に供した原料ガラス 10 試料と模擬廃棄物ガラス 12 試料¹⁾に加え、昨年度の結果を踏まえて本年度作製した原料ガラス 2 試料(D2(a)-N4 試料、D2(b)-N4 試料)と模擬廃棄物ガラス 2 試料(D2(a)-N4-26W 試料、D2(b)-N4-26W 試料)である。

また、BのK吸収端XAFS測定に供したガラス試料は、本年度作製した原料ガラス2試料(D2(a)-N4 試料、D2(b)-N4 試料)と模擬廃棄物ガラス2 試料(D2(a)-N4-26W 試料、D2(b)-N4-26W 試料)の計4 試料である。

		原料オ	ブラス			模擬	廃棄物	ガラス		
		亘と	モノ	レ比	P_2O_5		亘と	モノ	レ比	P_2O_5
	試料名) 年 C (mm)	Si/B	Si/Al	濃度 (wt%)	試料名) 年 C ⁻ (mm)	Si/B	Si/Al	濃度 (wt%)
	PF798-N4	0.53	1.84	8.22		PF798-N4-26W	0.5	1.88	6.44	0.04
	A1-N4	0.40	1.22	7.25		A1-N4-26W	0.5	1.18	5.53	0.04
	A2-N4	0.5	1.19	6.42	2.04	A2-N4-26W	0.5	1.13	5.18	1.35
	B1-N4	0.40	0.92	6.47		B1-N4-26W	0.5	0.92	4.42	0.04
	C1-N4	0.48	0.61	4.99		C1-N4-26W	0.5	0.65	3.18	0.03
昨年度	D1-N4	0.48	1.22	3.13		D1-N4-26W	0.5	1.16	2.68	0.03
作製	D2-N4	0.5	1.21	3.01	1.66	D2-N4-26W	0.5	1.18	2.71	1.09
	E1-N4	0.45	1.22	2.20		E1-N4-26W	0.5	1.16	1.98	0.04
	E2-N4	0.5	1.19	2.07	3.13	E2-N4-26W	0.5	1.18	2.00	1.98
	F1-N4	0.45	1.22	1.55		F1-N4-26W	0.5	1.15	1.45	0.03
						P0797 ^{*1}	0.3	1.82	7.49	0.26
						P0798 ^{*1}	0.3	1.82	7.58	0.28
本年度	D2(a)-N4	0.40	1.16	2.98	1.10	D2(a)-N4-26W	0.55	1.16	2.98	0.79
作製	D2(b)-N4	0.42	1.16	2.98	3.26	D2(b)-N4-26W	0.50	1.16	2.98	2.23

表 2-1 NaのK吸収端 XAFS 測定に供したガラス試料リスト

*1:原料ガラス成分と廃棄物成分を一度に混合溶融して作製。

硬 X 線領域の XAFS 測定に供したガラス試料は、表 2-1 に示した模擬廃棄物ガラスの PF798-N4-26W 試料、D1-N4-26W 試料、D2-N4-26W 試料、D2(a)-N4-26W 試料、D2(b)-N4-26W 試料の5 試料である。また、高温 XAFS 測定は、表 2.1 に示した原料ガラスの PF798-N4 試 料、A1-N4 試料、C1-N4 試料、D1-N4 試料、D2-N4 試料の粉末へ模擬廃液乾固物を添加し、 乳鉢で混合した試料を測定に供した。

これらガラス試料の詳細な化学組成は、原料ガラスを表 2-2 に、模擬廃棄物ガラスを表 2-3 に記す。表 2-2 および表 2-3 に示す化学組成のうち、昨年度作製試料は、ガラス試料を 粉砕して蛍光 X 線 (XRF) 分析、又はガラス試料を溶液化して高周波誘導結合プラズマ発 光分光 (ICP-AES) 分析により定量し、本年度作製試料は、原料試薬の重量比から換算した。 これら昨年度試料は、現行ガラス (PF798-N4 試料等) のケイ素 (Si) と B のモル比 Si/B=1.82 ~1.91 に対して、ガラス試料 A~C は B₂O₃ 割合を高めて Si/B=0.61~1.22 とし、また、Si とアルミニウム (Al) のモル比 Si/Al も、現行ガラス (PF798-N4 試料等) の Si/Al = 6.44~ 8.22 に対し、ガラス試料 D~F は Al₂O₃ 割合を高めて Si/Al = 1.45~3.13 とした。また、A2-N4 試料、D2-N4 試料、E2-N4 試料は、A1-N4 試料、D1-N4 試料、E1-N4 試料へ P₂O₅ を添加し た組成になるよう作製した。

本年度作製した原料ガラス D2(a)-N4 試料、D2(b)-N4 試料および模擬廃棄物ガラス D2(a)-N4-26W 試料、D2(b)-N4-26W 試料は、昨年度作製した D2-N4 試料および D2-N4-26W 試料の組成を参考に P₂O₅ 添加量を変えて作製した。

<i>在1</i> 641	長作業 下の1、211	D2(b)-N4	22.74	3.26	3.84	3.84	3.84	12.95	4.04	100.00	49.07	21.17	1.49	8.33	4.44	3.06	8.23	4.22	100.00	59.85	13.73	11.85	0.83	4.66	1.24	0.86	4.61	2.36
- 十 年	(十年)	D2(a)-N4	23.35	1.10	3.84	3.84	3.84	13.30	4.04	100.00	49.82	21.50	0.50	8.23	4.39	3.02	8.36	4.18	100.00	59.70	14.06	12.14	0.28	4.65	1.24	0.85	4.72	2.36
		F1-N4 41.05	19.86		3.69	3.87	3.70	22.90	4.03	100.00	46.21	18.88		8.17	4.57	3.01	14.86	4.30	100.00	59.37	12.84	10.49		4.54	1.27	0.84	8.26	2,39
		E2-N4 47.00	20.99	3.13	3.77	3.85	3.73	17.62	3.93	100.00	47.20	19.89	1.45	8.32	4.53	3.03	11.40	4.18	100.00	59.75	13.08	11.02	0.81	4.61	1.25	0.84	6.32	2.32
		E1-N4 15.60	21.64		3.74	3.79	3.63	17.57	4.04	100.00	49.14	20.13		8.09	4.37	2.89	11.16	4.22	100.00	59.59	13.83	11.33		4.56	1.23	0.81	6.28	2.37
		D2-N4 47.77	22.69	1.66	3.71	3.75	3.67	13.32	3.93	100.00	50.61	20.97	0.75	7.98	4.30	2.90	8.41	4.08	100.00	59.90	14.27	11.83	0.42	4.50	1.21	0.82	4.74	2.30
	11F 装	DI-N4 18 58	23.12		3.72	3.77	3.67	13.16	3.98	100.00	51.47	21.14		7.93	4.29	2.87	8.21	4.09	100.00	59.79	14.64	12.03		4.51	1.22	0.82	4.67	2.32
		CI-N4 40.18	37.94		3.64	3.77	3.67	6.83	3.97	100.00	42.35	34.51		7.72	4.25	2.86	4.24	4.06	100.00	59.36	11.43	18.64		4.17	1.15	0.77	2.29	2.19
7_7 XF		B1-N4 18.76	30.24		3.74	3.81	3.60	6.33	4.03	100.00	50.14	27.11		7.81	4.24	2.76	3.87	4.06	100.00	59.75	14.13	15.28		4.40	1.20	0.78	2.18	2.29
	ATK OA	A2-N4 51.00	24.93	2.04	3.74	3.85	3.73	6.74	3.98	100.00	53.34	22.50	06.0	7.86	4.32	2.88	4.16	4.04	100.00	60.12	15.25	12.87	0.52	4.50	1.23	0.82	2.38	2,31
	11.11	AI-N4 53 30	25.25		3.73	3.75	3.73	6.23	4.00	100.00	54.99	22.48		7.75	4.15	2.84	3.79	4.00	100.00	60.06	15.91	13.01		4.48	1.20	0.82	2.19	2,31
	TT OULLA	PF/98-N4 50.67	18.81		3.74	3.89	3.77	6.16	3.96	100.00	60.09	16.60		7.68	4.26	2.84	3.71	3.92	100.00	60.45	18.29	9.95		4.61	1.28	0.85	2.22	2.35
	/	c:0	B2O3	P_2O_5	Li_2O	CaO	ZnO	Al_2O_3	Na_2O	total	SiO_2	B_2O_3	P_2O_5	Li_2O	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	Na_2O	total	0	Si	В	Ь	Li	Ca	Zn	Al	ςΝ _α
/	/			(%1	w)4	筤剱	<i>[4</i>];	小剱	1	-		(%[0	ow)	莨萸	₽ <i>[4</i>]	J}§	運				(%	lor	n)4	筤萸	揉	Щ	

表 2-2 原料ガラス試料の化学組成

			-		_		_	_			_		_	_		_		_	_	_		_		_	_		_	_		_						_	_		_
	ぎ作製	D2(b) - N4-26W	30.34	15.17	2.56	2.56	2.56	8.64	96.9	2.23	0.34	0.03	0.02	0.23	1.44	0.55	1.09	2.72	3.08	1.66	0.29	0.87	0.72	0.05		0.06		0.01	0.36	0.36	0.91	1.51	0.82	5.37	0.56	0.09	2.82		100.00
	本年度	D2(a)- N4-26W	31.15	15.57	2.56	2.56	2.56	8.87	96.6	0.79	0.34	0.03	0.02	0.23	1.44	0.55	1.09	2.72	3.08	1.66	0.29	0.87	0.72	0.05		0.06		0.01	0.36	0.36	0.91	1.51	0.82	5.37	0.56	0.09	2.82		100.00
		P0798	44.49	14.20	3.00	3.25	2.90	4.98	10.87	0.28	2.34	0.33	0.12	0.10	0.69	0.29	0.43	1.54	1.61	0.71	0.10	0.12	0.37		0.02	0.03	0.01		0.17	0.19	0.31	3.90	0.55	1.43	0.30	0.12	0.30		100.00
		P0797	44.51	14.20	3.00	3.19	2.92	5.04	10.88	0.26	2.89	0.68	0.12	0.10	0.73	0.29	0.42	1.56	1.63				0.36	0.03	0.02	0.02	0.01		0.18	0.17	0.31	3.82	0.40	1.43	0.25	0.13	0.30	0.11	100.00
1011 1011		F1-N4 -26W	28.36	14.25	2.61	2.58	2.50	16.55	9.89	0.03	0.37	0.02	0.03	0.14	06.0	0.51	1.12	2.55	2.94	1.33	0.26	0.74	0.44	0.03		0.04		0.01	0.23	0.22	0.87	1.57	0.51	5.30	0.35	0.05	2.71		100.00
		E2-N4 -26W	30.45	14.99	2.64	2.66	2.55	12.91	9.63	1.98	0.37	0.02	0.03	0.13	0.81	0.52	1.10	2.62	2.82	0.99	0.25	0.63	0.40	0.03		0.03		0.01	0.20	0.20	0.74	1.54	0.46	5.23	0.31	0.05	2.68		100.00
		E1-N4 -26W	30.72	15.28	2.62	2.57	2.49	13.17	9.68	0.04	0.38	0.02	0.04	0.14	0.91	0.52	1.11	2.65	2.89	1.31	0.27	0.76	0.45	0.03		0.04		0.01	0.23	0.23	0.89	1.58	0.52	5.32	0.35	0.06	2.74		100.00
	作製	D2-N4 -26W	32.47	16.00	2.63	2.57	2.53	10.18	9.65	1.09	0.37	0.02	0.03	0.16	1.03	0.51	1.00	2.70	2.84	1.00	0.25	0.69	0.51	0.03		0.04		0.01	0.26	0.26	0.74	1.54	0.58	5.18	0.40	0.06	2.66		100.00
	昨年度	D1-N4 -26W	32.67	16.30	2.61	2.59	2.50	10.35	9.70	0.03	0.39	0.02	0.03	0.13	0.83	0.53	1.15	2.67	2.88	1.33	0.26	0.66	0.41	0.03		0.03		0.01	0.21	0.21	0.89	1.57	0.47	5.39	0.32	0.05	2.79		100.00
		C1-N4 -26W	28.10	25.20	2.57	2.58	2.50	7.50	9.37	0.03	0.37	0.02	0.04	0.10	0.66	0.52	1.13	2.60	2.93	1.11	0.23	0.56	0.33	0.02		0.03		<0.01	0.17	0.16	0.86	1.55	0.37	5.34	0.25	0.04	2.78		100.00
		B1-N4 -26W	32.19	20.35	2.59	2.63	2.47	6.18	9.60	0.04	0.38	0.03	0.04	0.17	1.08	0.54	1.16	2.50	2.92	1.27	0.25	0.66	0.53	0.03		0.04		0.01	0.27	0.27	0.86	1.60	0.61	5.43	0.42	0.07	2.83		100.00
ź		A2-N4 -26W	34.26	17.57	2.63	2.57	2.59	5.61	9.80	1.35	0.38	0.02	0.04	0.16	1.04	0.54	1.13	2.80	2.88	1.04	0.23	0.64	0.52	0.03		0.04		0.01	0.26	0.26	0.78	1.59	0.59	5.39	0.40	0.06	2.79		100.00
		A1-N4 -26W	35.81	17.53	2.58	2.61	2.52	5.50	9.88	0.04	0.36	0.02	0.04	0.15	0.98	0.54	1.16	2.42	2.87	1.27	0.25	0.62	0.49	0.03		0.04		0.01	0.25	0.25	0.85	1.62	0.56	5.49	0.38	0.06	2.84		100.00
		PF798- N4-26W	41.05	12.67	2.63	2.62	2.58	5.41	9.35	0.04	0.42	0.02	0.04	0.16	1.02	0.51	1.12	2.58	2.89	1.35	0.26	0.76	0.51	0.03		0.04		0.01	0.26	0.25	0.89	1.56	0.58	5.26	0.39	0.06	2.67		100.00
	/		SiO_2	B_2O_3	Li_2O	CaO	ZnO	Al_2O_3	Na_2O	P_2O_5	Fe_2O_3	NiO	Cr_2O_3	Rb_2O	Cs_2O	SrO	BaO	ZrO_2	MoO ₃	RuO_2	Rh_2O_3	DdO	MnO_2	$Ag_{2}O$	CdO	SnO_2	SeO_2	Sb_2O_3	TeO_2	Y_2O_3	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	CoO	total
Le Le	,																																						

JAEA-Research 2018-005

									_			_					_																_					_	
	ぎ作製	D2(b) - N4-26W	39.28	16.95	6.66	3.55	2.45	6.59	12.54	1.22	0.16	0.04	0.01	0.09	0.40	0.42	0.55	1.72	1.66	0.97	0.09	0.55	0.79	0.02		0.03		00.00	0.18	0.12	0.22	0.68	0.06	1.24	0.12	0.02	0.61		100.00
	本年度	D2(a)- N4-26W	39.97	17.25	6.61	3.52	2.43	6.71	12.43	0.43	0.16	0.04	0.01	0.09	0.39	0.41	0.55	1.70	1.65	0.96	0.09	0.54	0.78	0.02		0.03		0.00	0.18	0.12	0.21	0.68	0.06	1.23	0.12	0.02	0.60		100.00
		P0798	50.71	13.97	6.88	3.97	2.44	3.35	12.01	0.14	1.00	0.30	0.05	0.04	0.17	0.19	0.19	0.86	0.76	0.36	0.03	0.07	0.29		0.01	0.01	<0.01		0.07	0.06	0.06	1.55	0.04	0.29	0.06	0.02	0.06		100.00
/		P0797	50.62	13.94	6.86	3.88	2.46	3.38	11.99	0.13	1.24	0.62	0.06	0.04	0.18	0.19	0.19	0.86	0.78				0.29	0.01	0.01	0.01	0.01		0.08	0.05	0.06	1.52	0.03	0.29	0.05	0.03	0.06	0.10	100.00
C/7) (0/10		F1-N4 -26W	36.74	15.93	6.80	3.58	2.39	12.64	12.42	0.02	0.18	0.02	0.02	0.06	0.25	0.38	0.57	1.61	1.59	0.78	0.08	0.47	0.40	0.01		0.02		<0.01	0.11	0.08	0.21	0.71	0.04	1.23	0.08	0.01	0.58		100.00
/)兴乎,111		E2-N4 -26W	38.95	16.54	6.80	3.64	2.41	9.73	11.95	1.07	0.18	0.02	0.02	0.05	0.22	0.39	0.55	1.63	1.50	0.57	0.07	0.40	0.36	0.01		0.02		<0.01	0.10	0.07	0.18	0.69	0.03	1.19	0.07	0.01	0.57		100.00
K (BX1L1%)		E1-N4 -26W	39.23	16.85	6.72	3.52	2.35	9.91	11.98	0.02	0.18	0.02	0.02	0.06	0.25	0.38	0.55	1.65	1.54	0.75	0.08	0.48	0.40	0.01		0.02		<0.01	0.11	0.08	0.21	0.70	0.04	1.21	0.08	0.01	0.58		100.00
	作製	D2-N4 -26W	41.00	17.44	69.9	3.48	2.36	7.58	11.81	0.58	0.17	0.02	0.02	0.07	0.28	0.38	0.49	1.66	1.50	0.57	0.08	0.43	0.45	0.01		0.02		<0.01	0.12	0.09	0.17	0.68	0.04	1.17	0.09	0.01	0.56		100.00
	昨年度	D1-N4 -26W	41.13	17.72	6.61	3.49	2.33	7.68	11.84	0.02	0.18	0.02	0.02	0.05	0.22	0.39	0.57	1.64	1.51	0.76	0.08	0.41	0.36	0.01		0.02		<0.01	0.10	0.07	0.21	0.69	0.03	1.21	0.07	0.01	0.58		100.00
児米セン		C1-N4 -26W	35.09	27.16	6.45	3.45	2.31	5.52	11.35	0.01	0.17	0.02	0.02	0.04	0.17	0.38	0.55	1.58	1.53	0.62	0.07	0.34	0.28	0.01		0.01		<0.01	0.08	0.05	0.20	0.68	0.03	1.19	0.05	0.01	0.58		100.00
2-7 (天)姚		B1-N4 -26W	40.22	21.95	6.51	3.53	2.28	4.55	11.62	0.02	0.18	0.03	0.02	0.07	0.29	0.39	0.57	1.52	1.52	0.72	0.07	0.40	0.46	0.01		0.02		<0.01	0.13	0.09	0.20	0.70	0.04	1.21	0.09	0.01	0.59		100.00
1 1 1		A2-N4 -26W	42.74	18.92	6.60	3.44	2.38	4.13	11.85	0.71	0.18	0.02	0.02	0.07	0.28	0.39	0.55	1.71	1.50	0.59	0.07	0.39	0.44	0.01		0.02		<0.01	0.12	0.09	0.18	0.69	0.04	1.20	0.09	0.01	0.58		100.00
		A1-N4 -26W	44.25	18.69	6.42	3.45	2.30	4.00	11.83	0.02	0.17	0.02	0.02	0.06	0.26	0.38	0.56	1.46	1.48	0.71	0.07	0.38	0.42	0.01		0.02		<0.01	0.12	0.08	0.19	0.70	0.04	1.21	0.08	0.01	0.58		100.00
		PF798- N4-26W	50.25	13.39	6.46	3.44	2.33	3.90	11.10	0.02	0.19	0.02	0.02	0.06	0.27	0.36	0.54	1.54	1.48	0.75	0.07	0.46	0.43	0.01		0.02		<0.01	0.12	0.08	0.20	0.67	0.04	1.15	0.08	0.01	0.54		100.00
	_		SiO_2	B_2O_3	Li_2O	CaO	ZnO	Al_2O_3	Na_2O	P_2O_5	Fe_2O_3	NiO	Cr_2O_3	Rb_2O	Cs_2O	SrO	BaO	ZrO_2	MoO ₃	RuO_2	Rh_2O_3	DdO	MnO_2	Ag_2O	CdO	SnO_2	SeO_2	Sb_2O_3	TeO_2	Y_2O_3	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	$\mathrm{Sm}_2\mathrm{O}_3$	Eu_2O_3	Gd_2O_3	CoO	total
				_				_		_	_			_						_			_	_		_	_					_	_					_	

表 2-3 模擬廃棄物ガラス試料の化学組成(酸化物換算:mol%)(2/3)

			Æ											
/						昨年度	〔作製						本年度	「作製
	PF798- N4-26W	A1-N4 -26W	A2-N4 -26W	B1-N4 -26W	C1-N4 -26W	D1-N4 -26W	D2-N4 -26W	E1-N4 -26W	E2-N4 -26W	F1-N4 -26W	P0797	P0798	D2(a)- N4-26W	D2(b) - N4-26W
0	56.90	56.38	58.17	56.30	56.28	56.24	58.04	56.08	58.01	55.81	58.35	58.39	57.94	58.05
Si	14.55	12.39	12.31	11.03	9.33	11.35	11.70	10.74	10.98	9.95	15.23	15.25	11.45	11.18
В	7.75	10.47	10.90	12.04	14.44	9.78	9.95	9.22	9.33	8.63	8.38	8.40	9.88	9.65
Li	3.74	3.60	3.80	3.57	3.43	3.65	3.82	3.68	3.83	3.68	4.13	4.14	3.79	3.79
Ca	1.00	0.97	0.99	0.97	0.92	0.96	0.99	0.96	1.03	0.97	1.17	1.19	1.01	1.01
Zn	0.67	0.64	0.69	0.62	0.61	0.64	0.67	0.64	0.68	0.65	0.74	0.73	0.69	0.70
AI	2.26	2.24	2.38	2.49	2.93	4.24	4.32	5.43	5.49	6.85	2.03	2.01	3.84	3.75
Na	9.64	9.94	6.83	9.56	9.05	9.80	6.74	9.84	6.74	10.09	7.21	7.22	7.12	7.14
Ь	0.01	0.01	0.41	0.01	0.01	0.01	0.33	0.01	0.61	0.01	0.08	0.08	0.25	0.70
Fe	0.11	0.09	0.10	0.10	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.74	09.0	0.09	0.09
ïZ	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.19	0.09	0.01	0.01
Cr	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	00.0	00.0
Rb	0.04	0.03	0.04	0.04	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.05	0.05
Cs	0.15	0.14	0.16	0.16	0.09	0.12	0.16	0.14	0.13	0.13	0.11	0.10	0.23	0.23
Sr	0.11	0.11	0.11	0.11	0.10	0.11	0.11	0.10	0.11	0.10	0.06	0.06	0.12	0.12
Ba	0.16	0.16	0.16	0.16	0.15	0.16	0.14	0.15	0.16	0.15	0.06	0.06	0.16	0.16
Zr	0.45	0.41	0.49	0.42	0.42	0.45	0.47	0.45	0.46	0.44	0.26	0.26	0.49	0.49
Мо	0.43	0.41	0.43	0.42	0.41	0.42	0.43	0.42	0.42	0.43	0.23	0.23	0.47	0.47
Ru	0.22	0.20	0.17	0.20	0.17	0.21	0.16	0.21	0.16	0.21		0.11	0.27	0.28
Rh	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04		0.02	0.05	0.05
Pd	0.13	0.11	0.11	0.11	0.09	0.11	0.12	0.13	0.11	0.13		0.02	0.16	0.16
Mn	0.12	0.12	0.13	0.13	0.07	0.10	0.13	0.11	0.10	0.11	0.09	0.09	0.22	0.22
Ag	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	0.01	0.01		0.01	0.01
Cd											<0.01	<0.01		
\mathbf{Sn}	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01
Se											<0.01	<0.01		
\mathbf{Sb}	<0.01	<0.01	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01			0.00	0.00
Te	0.03	0.03	0.04	0.03	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.05	0.05
Υ	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.07	0.07
La	0.12	0.11	0.10	0.11	0.11	0.11	0.10	0.11	0.10	0.11	0.04	0.04	0.12	0.12
Ce	0.19	0.20	0.20	0.19	0.18	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.46	0.47	0.19	0.19
Pr	0.07	0.07	0.07	0.07	0.04	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.05	0.07	0.11	0.11
Nd	0.67	0.68	0.69	0.66	0.63	0.67	0.67	0.66	0.67	0.66	0.17	0.17	0.71	0.71
Sm	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.07	0.07
Eu	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
Gd	0.31	0.33	0.33	0.32	0.31	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.03	0.03	0.34	0.34
Co											0.03			
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 2-3 模擬廃棄物ガラス試料の化学組成(元素換算:mol%)(3/3)

JAEA-Research 2018-005

2.2 ガラス試料の作製方法

本年度作製のガラス試料の作製方法は、昨年度と同様、先に原料ガラス試料を作製し、 その後この原料ガラスへ廃棄物成分を添加して模擬廃棄物ガラス試料を作製した。具体的 な作製手順を以下に記す。

- ① 作製するガラス組成から該当する粉末試薬の必要量を算出し、各試薬を秤量した。
- ② 秤量した粉末試薬全量を乳鉢に入れ、粉末試薬が均一になるように混合した。
- ③ 混合した試薬をアルミナ製ルツボに入れ、大気雰囲気の電気炉内で1150℃まで加熱して2.5h保持した。ガラス試料作製時の温度パターンを図2-1に示す。また、ガラス組成を均一にするため、1150℃に到達してから1.0h後、1.25h後、1.5h後の計3回、電気炉から一時的にルツボを取り出し、石英ガラス棒を用いて溶融ガラスを撹拌した。
- ④ 1150℃に到達してから 2.5 h 後、電気炉からルツボを取り出して撹拌し、別途 510℃ に予熱した円筒形状(内径 30 mm 又は 50 mm)の黒鉛モールド内に流し込み、徐冷炉 内にて 510℃で 2 h 保持後、室温まで徐冷操作(16.7℃/h で降温)を行った。
- ⑤ 室温まで徐冷した後、黒鉛モールドから円柱形状(直径 30 mm)の凝固ガラスを取り出し、軟 X 線領域の測定試料として精密切断機を用いて薄板(直径 30 mm×厚さ 0.5 mm)に切断加工した。また、硬 X 線領域の測定試料は、円柱形状(直径 50 mm)の 凝固ガラスを中心軸に沿って4分割し、厚さ1 mm と 2 mm の薄板に切断加工した。



2.3 ガラス試料のラマンスペクトル

後述する第3章で、P₂O₅添加による影響がNa及びBのK吸収端XAFSスペクトルに観察されたことから、P₂O₅添加濃度を変えた原料ガラスD1-N4試料、D2(a)-N4試料、D2-N4 試料、D2(b)-N4試料の4試料と、模擬廃棄物ガラスD1-N4-26W試料、D2(a)-N4-26W試料、 D2-N4-26W試料、D2(b)-N4-26W試料の4試料、計8試料を対象にラマンスペクトルを測定し、ガラス試料中のP₂O₅濃度によるSi-O架橋構造付近のラマンシフトを比較検討する。 ラマン分光測定は、顕微レーザラマン分光光度計NRS-5100(日本分光(株)製)を用いて、 倍率100倍、照射出力63~65 mW、50×1000 µm スリットの条件で行った。図2-2 に示すラ マンスペクトルは、測定範囲 350~1400 cm⁻¹におけるラマン散乱強度の最小値を0、平均 値を1として規格化した。



図 2-2 P2O5添加による影響を評価したガラスの規格化ラマンスペクトル

図 2-2 中の原料ガラス 4 試料 (D2(a)-N4 試料等)のスペクトルは、770 cm⁻¹付近に B-O 構造のピークが出現し、模擬廃棄物ガラス 4 試料 (D2(a)-N4-26W 試料等)のスペクトルで、 このピークが相対的に低下している。これは、原料ガラス中の B-O 構造が廃棄物成分の添 加による構造変化を示唆しており、原料ガラス成分の B₂O₃ が廃棄物成分のガラス構造内の 安定化に寄与したと考えられる。また、原料ガラスのうち P₂O₅ 濃度が高い D2-N4 試料と D2(b)-N4 試料は、P₂O₅を含まない D1-N4 試料のスペクトルに現われない 950 cm⁻¹付近の ピークが観察されることから、このピークを P-O 構造によるピークと判断した。

また、模擬廃棄物ガラス4試料のスペクトルは、廃棄物成分を含有することで550 cm⁻¹ 以下の Si-O 環状組織 ⁵に起因するピークが低下して 800~1200 cm⁻¹の Si-O 架橋組織 ²⁻⁷に 起因するピークが増大し、910 cm⁻¹付近に廃棄物成分である Mo-O 構造 ^{8,9)}のピークが出現 する。なお、この 910 cm⁻¹のピークはガラス相にある Mo-O 構造と考えられ、ガラス相か ら析出した Mo 酸塩のスペクトルは、半値幅が小さな急峻なピーク形状となる。

さらに、これら8試料のラマンスペクトルを対象に、図2-3に示すSi-O架橋構造(架橋酸素数N(N=1,2,3,4)のSi-O架橋構造(Q^N構造))⁵⁻⁷⁾とP-O構造、Mo-O構造の各ピークヘガウス関数の波形に分離した。波形分離の計算は、8試料とも分離ピークの振幅を揃えて、 ピーク高さと中心波数をフィッティングして求めた。



図 2-3 ラマンスペクトルの波形分離計算結果 (1/2)



図 2-3 から分離した Si-O 架橋構造、P-O 構造、Mo-O 構造に由来する各ピークの占有面 積割合を算出し、ガラス試料中の P₂O₅ 濃度によるピーク占有面積割合の変動を確認したと ころ、原料ガラス 4 試料は P-O 構造ピークの変化が大きく、模擬廃棄物ガラス 4 試料は Mo-O 構造ピークの変化が大きい結果となった。図 2-4 に、ガラス試料中の P₂O₅ 濃度に対 する P-O 構造および Mo-O 構造のピーク占有面積割合を示す。



図 2-4 ガラス中の P₂O₅ 濃度による P-O、Mo-O 構造ピークの占有面積割合

原料ガラス4試料の組成はP2O5を除いて同等であるため、P2O5添加によってSi-O架橋 構造等が大きく変化しない限り、P2O5濃度の増加とともにP-O構造ピーク占有面積割合が 増大する結果は妥当と判断する。

一方、模擬廃棄物ガラス4試料も P₂O₅を除いて同等な組成であり、P₂O₅ 濃度の増加によ り P-O 構造ピーク占有面積割合の増大を予想したが、図 2-4 中の赤点線で示したように P₂O₅ 濃度に対して P-O 構造ピークは単純に増加せず、P₂O₅ 濃度が高い D2(b)-N4-26W 試料 が D2-N4-26W 試料より低い面積割合となった。また、図 2-4 中の青点線で示したように Mo-O 構造由来のピーク占有面積割合が P₂O₅ 濃度に対して大きく変動していた。これらの 結果は、P₂O₅ 濃度が高い模擬廃棄物ガラス試料において、P₂O₅ 濃度が低い場合に生成する リン酸化合物やモリブデン酸化合物と異なる化合物が生成した可能性がある。 3. 軟 X 線領域の XAFS 測定

3.1 XAFS 測定方法

立命館大学 SR センターは、写真 3-1 に示す小型電子蓄積リング(E=575 MeV、I=300 mA、 軌道半径 0.5 m)を光源とした世界最小の放射光施設であり、超伝導磁石による強い磁場 を用いることによって強力な放射光を図 3-1 に示した計 13 本のビームラインへ提供する。

本研究の測定対象であるナトリウム(Na)及びホウ素(B)の K 吸収端 XAFS 測定は、 ビームライン BL-11 を使用した。



写真 3-1 立命館大学 SR センターの放射光実験施設(中央部が小型電子蓄積リング)¹⁰⁾



図 3-1 SR センターのビームライン配置(本研究の XAFS 測定は BL11 を使用)¹⁰⁾

測定元素である Na の K 吸収端エネルギーは 1076 eV 付近であり、B の K 吸収端エネル ギーは 194 eV 付近であることから、測定できるエネルギー領域が 50~1200 eV の BL-11 を使用した。

軟 X 線領域の XAFS 測定は、大気雰囲気で放射光が減衰するため、写真 3-2 に示す BL-11 測定装置の真空チャンバ内で実施する。真空チャンバの観察窓(♪)からチャンバ内の検 出器等の位置を確認しながら、ホルダにカーボン両面テープで貼り付けた測定試料を写真 3-3 に示すようにセットした。BL-11 の光源から測定試料までの光学経路を図 3-2 に、BL-11 の X 線強度分布を図 3-3 に示す。



写真 3-2 BL-11 装置外観(⇔から:写真 3-3) 写真 3-3 真空チャンバ内検出器等

BL-11 で使用可能な測定方法は、試料電流を検出する全電子収量法(TEY)、試料一検出 器間に阻止電場を印可し、マイクロチャンネルプレート(MCP)により運動エネルギーの 高い電子のみを検出する部分電子収量法(PEY)、シリコンドリフト検出器(SDD)を用い て蛍光 X 線を検出する部分蛍光収量法(PFY)の3種類がある。

NaのK吸収端XAFS測定方法を選定するため、昨年度実施したBのK吸収端XAFS測定と同様、予備測定として原料ガラスPF798-N4試料を対象に、全電子収量法(TEY)、部分電子収量法(PEY)、部分蛍光収量法(PFY)の3種類を同時測定し、NaのK吸収端XAFS測定に適した方法を選定した。これら3種類で同時測定した結果、昨年度実施したBのK吸収端XAFS測定と同様、部分蛍光収量法(PFY)による測定で得られるNaのK吸収端スペクトルが最も明瞭であることから、Naの測定も部分蛍光収量法(PFY)で実施することとした。



図 3-3 BL-11の測定試料位置における X線強度分布

3.2 Na 及び B の XAFS スペクトル解析方法

NaのK吸収端XANES スペクトルは、Na-O配位構造によって形状が変化することから、 図 3-4 に示すホウ酸化合物 (Na₂O-B₂O₃) やケイ酸化合物 (Na₂O-(Li₂O)-SiO₂) の Na の K 吸収端 XANES スペクトル形状との比較を行った。後述する本研究ガラス試料の Na の K 吸収端 XANES スペクトルは図 3-4 に示すケイ酸化合物と酷似し、概ねケイ酸化合物と判 断できる。

そこで、ケイ酸ガラスにおける Na の K 吸収端 XANES スペクトル¹¹⁻¹⁵⁾を参考に、規格 化した XANES スペクトルを対象に Na の K 吸収端エネルギーを算出し、ガラス組成との 相関を評価した。また、規格化 XANES スペクトルをガウス関数及び逆正接関数に波形分 離し、主だったピークのエネルギーとガラス組成の相関を評価した。



図 3-4 Na₂O-B₂O₃、Na₂O-(Li₂O)-SiO₂のNaのK吸収端XANESスペクトル

さらに、本年度 P_2O_5 濃度を変えて作製したガラス試料の B の K 吸収端 XANES スペクトルの解析は、昨年度と同様¹⁾、図 3-5 に示す 194 eV 付近の尖塔形状の Peak A (3 配位構造由来の π^* ピーク)と 196~202 eV 付近のブロードな Peak B (4 配位構造由来の σ^* ピーク) に分離し、Peak B は図 3-6 に示す $B_1 \ge B_2$ 以外の edge や C の吸収も除外して、 π^* ピーク面積 A $\ge \sigma^*$ ピーク面積 B_1+B_2 の割合(B_1+B_2)/A から 3 配位構造(BO₃) と 4 配位構造(BO₄)の割合を評価した。







- 3.3 Na の K 吸収端 XANES スペクトル
- (1) 原料ガラス試料の Na の K 吸収端 XANES スペクトル

原料ガラス 12 試料を対象に Na の K 吸収端を XAFS 測定し、スムージング処理後に規格 化した XANES スペクトルを図 3-7 に示す。なお、図 3-7 に示した PF798-N4 試料から F1-N4 試料は 10 月に測定し、D2(a)-N4 試料と D2(b)-N4 試料は 1 月に測定した結果であるが、両 者とも測定前に NaCO₃を用いて Na の K 吸収端エネルギーを校正している。これら原料ガ ラス試料のスペクトル形状は、図 3-4 に示したケイ酸化合物(Na₂O-(Li₂O)-SiO₂)のスペク トル形状と類似しており、原料ガラス試料の Na-O 配位構造はケイ酸化合物の構造に近い 状態にあると推察する。



また、図 3-7(a)に示した原料ガラス試料の XANES スペクトルは、いずれも同様な形状 にあるものの、図 3-7(b)に示したように XANES 領域立ち上がり付近を拡大すると、原料 ガラスの組成によって若干の相違が確認される。そこで、図 3-7(b)に示したスペクトルか ら立ち上がりの変曲点を Na の K 吸収端エネルギーとして読み取ると、図 3-8 の関係が得 られた。



(2) 模擬廃棄物ガラス試料のNaのK吸収端XANESスペクトル

原料ガラスと同様に、模擬廃棄物ガラス14試料を対象にNaのK吸収端をXAFS測定し、 スムージング処理後に規格化した XANES スペクトルを図 3-9 に示す。なお、図 3-9 に示し た PF798-N4-26W 試料から E1-N4-26W 試料は 10 月に測定し、E2-N4-26W 試料から P0798 は1月に測定した結果であるが、両者とも測定前に NaCO₃を用いて Na のK吸収端エネル ギーを校正している。これら模擬廃棄物ガラス試料のスペクトル形状は、原料ガラスのス ペクトルと比較して第1ピークが低くなる傾向があり、廃棄物成分が含まれることによっ て図 3-4 に示したケイ酸化合物(Na₂O-(Li₂O)-SiO₂)の Na-O 配位構造から別の構造に移行 したと推察する。なお、これら模擬廃棄物ガラスのスペクトルは、図 3-4 に示したホウ酸 化合物(Na₂O-B₂O₃)のブロードなスペクトルとも異なっている。

また、図 3-9(a)に示した模擬廃棄物ガラス試料の XANES スペクトルは、いずれも同様 な形状にあるものの、原料ガラス試料と同様、図 3-9(b)に示したように XANES 領域立ち 上がり付近を拡大すると、模擬廃棄物ガラスの組成によって若干の相違が確認される。そ こで、図 3-9(b)のスペクトルから立ち上がりの変曲点を Na の K 吸収端エネルギーとして 読み取ると、図 3-10 の関係が得られた。



(3) ガラス組成による Naの K 吸収端エネルギーの変化

ガラス組成の Si/B モル比による Na の K 吸収端スペクトル変化を確認するため、表 2-1 の原料ガラス組成の Si/B モル比と図 3-8 で求めた Na の K 吸収端エネルギーの相関を図 3-11 に、表 2-1 の模擬廃棄物ガラス組成の Si/B モル比と図 3-10 で求めた Na の K 吸収端エネル ギーの Si/B モル比の相関を図 3-12 に示す。



図 3-11 原料ガラス試料中の Si/B モル比と NaのK 吸収端エネルギーの相関



図 3-12 模擬廃棄物ガラス試料中の Si/B モル比と NaのK 吸収端エネルギーの相関

原料ガラス試料の場合、Al₂O₃含有率を現行ガラス原料組成と同等(6.16~6.83wt%Al₂O₃) に設定した PF798-N4 試料から C1-N4 試料は、Si/B モル比が高い順に PF798-N4 > A1-N4(~A2-N4)>B1-N4>C1-N4 であり、図 3-11 に示したように、Si/B モル比の増加とと もに Na の K 吸収端エネルギーが高エネルギー側にシフトする正の相関が認められる。一 方、Al₂O₃含有率を現行ガラス原料組成の倍以上(13.16~22.90wt%Al₂O₃)に高めた D1-N4 試料から F1-N4 試料は、Si/B モル比が概ね同等であるものの、Na の K 吸収端エネルギー に相違が認められる。

また、模擬廃棄物ガラスの場合、Al₂O₃含有率を現行ガラス原料組成と同等(5.41~7.50wt%Al₂O₃)に設定した PF798-N4-26W 試料から C1-N4-26W 試料は、図 3-12 に示したように、Si/B モル比の増加とともに Na の K 吸収端エネルギーが低エネルギー側にシフトし、原料ガラス試料の相関と正反対の傾向がある。一方、Al₂O₃含有率(10.18~16.55wt%)を高めた D1-N4-26W 試料から F1-N4-26W 試料は、原料ガラス試料と同様、Si/B モル比が概ね同等であるものの、Na の K 吸収端エネルギーに相違が認められる。なお、図 3-12 中の現行模擬廃棄物ガラス P0797 試料と P0798 試料は、ガラス原料や添加した廃棄物成分の組成が異なるため、単純に比較できない。

次に、ガラス組成の Si/Al モル比による Na の K 吸収端スペクトル変化を確認するため、 表 2-1 の原料ガラス組成の Si/Al モル比と図 3-8 で求めた Na の K 吸収端エネルギーの相関 を図 3-13 に、表 2-1 の模擬廃棄物ガラス組成の Si/Al モル比と図 3-10 で求めた Na の K 吸 収端エネルギーの Si/B モル比の相関を図 3-14 に示す。



図 3-13 原料ガラス試料中の Si/Al モル比と Na の K 吸収端エネルギーの相関



図 3-14 模擬廃棄物ガラス試料中の Si/Al モル比と NaのK吸収端エネルギーの相関

原料ガラス試料の場合、Al₂O₃含有率を現行ガラス原料組成と同等に設定した PF798-N4 試料からC1-N4試料は、Si/Alモル比が高い順にPF798-N4>A1-N4>B1-N4>A2-N4>C1-N4 であり、図 3-13 に示したように、Si/Al モル比の増加とともに Na の K 吸収端エネルギー が高エネルギー側にシフトする正の相関が認められる。一方、Al₂O₃ 含有率を現行ガラス 原料組成の倍以上に高めた D1-N4 試料から F1-N4 試料は、Si/Al モル比と Na の K 吸収端 エネルギーに相関は認められない。

また、模擬廃棄物ガラスの場合、Al₂O₃含有率を現行ガラス原料組成と同等に設定した PF798-N4-26W 試料から C1-N4-26W 試料は、図 3-14 に示したように、Si/Al モル比の増加 とともに Na の K 吸収端エネルギーが低エネルギー側にシフトし、前述の Si/B モル比との 相関と同様、原料ガラス試料の相関と正反対の傾向がある。一方、Al₂O₃ 含有率を高めた D1-N4-26W 試料から F1-N4-26W 試料は、原料ガラス試料と同様、Si/Al モル比と Na の K 吸収端エネルギーに相関は認められない。

前述の Si/B モル比を加味して、Si/(B+Al)モル比と Na の K 吸収端エネルギーの相関をま とめ、図 3-15 及び図 3-16に示す。Al₂O₃含有率を現行ガラス原料組成と同等とした PF798-N4 試料から C1-N4 試料と、現行模擬廃棄物ガラス組成と同等とした PF798-N4-26W 試料から C1-N4-26W 試料を比較すると、原料ガラス試料と模擬廃棄物ガラス試料でガラス組成によ る Na の K 吸収端エネルギーの相関に相違があることを再確認できる。



図 3-15 原料ガラス試料中の Si/(B+Al)モル比と NaのK 吸収端エネルギーの相関



図 3-16 模擬廃棄物ガラス試料中の Si/(B+Al)モル比と NaのK吸収端エネルギーの相関

- 3.4 Na スペクトルの解析結果
- (1) Na の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離

前述の図 3-7(a)及び図 3-9(a)に示したガラス試料の規格化 XANES スペクトルを、図 3-17 に示すように 5 つのガウス関数と 1 つの逆正接関数に波形分離した。なお、原料ガラス 12 試料の波形分離は 6 つの関数の振幅を揃えて計算し、同様に模擬廃棄物ガラス 14 試料も関 数の振幅を統一して波形分離した。図 3-17(A-1)~(L-2)は、左側に原料ガラスの結果を、右 側に模擬廃棄物ガラスの結果を示し、左右の図を比較すると廃棄物成分が含まれることで Na の K 吸収端 XANES スペクトルの第 1 ピークが低下し、Na⁺の 1s 殻から 3p 軌道への遷 移^{11-13,16}に由来する赤線で示す Peak A が小さくなる。また、図 3-17 中の青線で示した Peak B は、アルミノケイ酸化合物の Na 配位環境に由来するもう一つのピークであり、これら 2 つのピークは albite(NaAlSi₃O₈)^{11,13-15}と酷似している。



図 3-17 NaのK吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果(1/5)



図 3-17 NaのK吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果 (2/5)


図 3-17 NaのK吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果 (3/5)



図 3-17 NaのK吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果(4/5)



図 3-17 NaのK吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果 (5/5)

(2) 波形分離したピークのガラス組成によるエネルギー変化

前述の図 3-17 で Na の K 吸収端スペクトルから波形分離した 2 つのピーク(図 3-17 中の赤線: Peak A、青線: Peak B)を対象に、原料ガラス組成の Si/B モル比と Peak A、B の中心エネルギーの相関を図 3-18 に、模擬廃棄物ガラス組成の Si/B モル比との相関を図 3-19 に示す。



図3-18 原料ガラス試料中のSi/Bモル比とPeak A、Bのエネルギーの相関



図3-19 模擬廃棄物ガラス試料中のSi/Bモル比とPeak A、Bのエネルギーの相関

原料ガラス試料の場合、Al₂O₃含有率を現行ガラス原料組成と同等に設定した PF798-N4 試料から C1-N4 試料は、Si/B モル比が高い順に PF798-N4>A1-N4(≃A2-N4)>B1-N4> C1-N4 であり、図 3-18 に示したように、Si/B モル比の増加とともに Peak A、B の中心エネ ルギーが高エネルギー側にシフトする正の相関が認められる。一方、Al₂O₃ 含有率を現行 ガラス原料組成の倍以上に高めた D1-N4 試料から F1-N4 試料は、Si/B モル比が概ね同等で あるものの、Peak A、B の中心エネルギーが分散している。

また、模擬廃棄物ガラスの場合、Al₂O₃含有率を現行ガラス原料組成と同等に設定した PF798-N4-26W 試料から C1-N4-26W 試料は、図 3-19 に示したように、Si/B モル比の増加 とともに Peak A、B の中心エネルギーが低エネルギー側にシフトし、原料ガラス試料の相 関と正反対の傾向がある。一方、Al₂O₃含有率を高めた D1-N4-26W 試料から F1-N4-26W 試 料は、原料ガラス試料と同様、Si/B モル比が概ね同等であるものの、Peak A、B の中心エ ネルギーに分散が認められる。比較用に測定した標準模擬廃棄物ガラス P0797 試料、P0798 試料は、Si/B モル比が PF798-N4-26W 試料に近いものの、Peak A、B の中心エネルギーは PF798-N4-26W 試料よりも高エネルギー側にシフトしている。なお、図 3-21 中の現行模擬 廃棄物ガラス P0797 試料と P0798 試料は、ガラス原料や添加した廃棄物成分の組成が異な るため、単純に比較できない。

次に、原料ガラス組成の Si/Al モル比と Peak A、B の中心エネルギーの相関を図 3-20 に、 模擬廃棄物ガラス組成の Si/Al モル比との相関を図 3-21 に示す。







図3-21 模擬廃棄物ガラス試料中のSi/Alモル比とPeak A、Bのエネルギーの相関

原料ガラス試料の場合、Al₂O₃含有率を現行ガラス原料組成と同等に設定した PF798-N4 試料からC1-N4試料は、Si/Alモル比が高い順にPF798-N4>A1-N4>B1-N4>A2-N4>C1-N4 であり、図 3-20 に示したように、Si/Al モル比の増加とともに Peak A、Bの中心エネルギ ーが高エネルギー側にシフトする正の相関が認められる。一方、Al₂O₃ 含有率を現行ガラ ス原料組成の倍以上に高めた D1-N4 試料から F1-N4 試料は、Si/Al モル比と Peak A、Bの 中心エネルギーに相関は認められない。

また、模擬廃棄物ガラスの場合、Al₂O₃含有率を現行ガラス原料組成と同等に設定した PF798-N4-26W 試料から C1-N4-26W 試料は、図 3-21 に示したように、Si/Al モル比の増加 とともに Peak A、B の中心エネルギーが低エネルギー側にシフトし、前述の Si/B モル比と の相関と同様、原料ガラス試料の相関と正反対の傾向がある。一方、Al₂O₃ 含有率を高め た D1-N4-26W 試料から F1-N4-26W 試料は、原料ガラス試料と同様、Si/Al モル比と Peak A、 B の中心エネルギーに相関は認められない。比較用に測定した標準模擬廃棄物ガラスP0797 試料、P0798 試料は、Si/Al モル比が PF798-N4-26W 試料に近いものの、Peak A、B の中心 エネルギーは PF798-N4-26W 試料よりも高エネルギー側にシフトしている。

3.5 P₂O₅ 添加による Na スペクトルへの影響

図 3-8 に示した原料ガラス組成の Na の K 吸収端エネルギーを比較すると、P2O5 を添加 しない原料ガラス 3 試料 (A1-N4 試料、D1-N4 試料、E1-N4 試料)より P2O5 添加原料ガラ ス試料 (A2-N4 試料、D2-N4 試料、E2-N4 試料)の方が低いエネルギーを示す。一方、図 3-10 に示した模擬廃棄物ガラス組成の場合、P2O5 を添加しない原料ガラス (A1-N4 試料) から作製した A1-N4-26W 試料より P2O5 添加原料ガラス (A2-N4 試料)から作製した A2-N4-26W 試料は低いエネルギーを示したのに対し、P2O5 を添加しない原料ガラス (D1-N4 試料)から作製した D1-N4-26W 試料より P2O5 添加原料ガラス (D2-N4 試料)から作製し た D2-N4-26W 試料は若干高く、さらに P2O5 を添加しない原料ガラス (E1-N4 試料)から 作製した E1-N4-26W 試料より P2O5 添加原料ガラス (E1-N4 試料)から 作製した E1-N4-26W 試料より P2O5 添加原料ガラス (E2-N4 試料)から作製した E2-N4-26W 試料はかなり高いエネルギーを示した。つまり、原料ガラス組成で P2O5 添加による K 吸 収端エネルギーに変化が認められるが、模擬廃棄物ガラス組成での変化は一定でなく、前述の Si/B モル比や Si/A1 モル比による Na の K 吸収端スペクトルへの影響の方が大きい。

そこで、P₂O₅ 添加量を除いた組成が近い原料ガラス D1-N4 試料、D2-N4 試料、D2(a)-N4 試料、D2(b)-N4 試料の 4 試料と、模擬廃棄物ガラス D1-N4-26W 試料、D2-N4-26W 試料、 D2(a)-N4-26W 試料、D2(b)-N4-26W 試料の 4 試料を対象に、P₂O₅ 濃度による Na の K 吸収 端スペクトルの変化を評価する。なお、図 3-7(b)及び図 3-9(b)の Na-K 吸収端ホワイトライ ンに示すように、本年度作製試料の D2(a)-N4 等は昨年度作製試料よりもエネルギーが高く、 エネルギーでの比較は適切でないと判断し、図 3-17 で波形分離した 2 つのピーク (Peak A、 B) の占有面積による比較を試みた。図 3-22 に、ガラス試料中の P₂O₅ 濃度に対する面積比 Peak A/(Peak A+Peak B)の関係を示す。



図 3-22 ガラス試料中の P₂O₅ 濃度に対する面積比 Peak A/(Peak A+Peak B)の関係

原料ガラスの場合、P₂O₅ 濃度の増加とともに 1.66wt%の D2-N4 試料まで面積比 Peak A/(Peak A+Peak B)の低下するものの、3.26wt%の D2(b)-N4 試料で面積比 Peak A/(Peak A+Peak B)が上昇している。これは、Na⁺の 1s 殻から 3p 軌道への遷移^{11-13,16}に由来する Peak A は、P₂O₅ 濃度の増加とともに低下し、D2-N4 試料から D2(b)-N4 試料の P₂O₅ 濃度が 1.66 ~3.26wt%間で原料ガラス中の Na 局所構造が大きく変化したと推察する。

一方、模擬廃棄物ガラスの場合、P₂O₅ 濃度による面積比 Peak A/(Peak A+Peak B)の変化は
小さく、2.23wt%以下の P₂O₅ 濃度で Na 局所構造の変化は確認できない。その理由として、
図 3-7 の原料ガラス試料の Na の K 吸収端 XANES スペクトルは、図 3-9 で示した原料ガラスに廃棄物成分を 26wt%添加した模擬廃棄物ガラスのスペクトルと形状が大きく異なり、
廃棄物成分の濃度を P₂O₅ 濃度以下に抑えないと、P₂O₅ 添加の影響は評価できないと考える。

3.6 BのK 吸収端 XANES スペクトル

昨年度、原料ガラス A2-N4 試料、D2-N4 試料、E2-N4 試料及び模擬廃棄物ガラス A2-N4-26W 試料、D2-N4-26W 試料、E2-N4-26W 試料を対象に、BのK吸収端 XAFS 測定 結果から P₂O₅ 添加による B-O 配位構造への影響を評価した¹⁾。その結果、P₂O₅ 添加により 3 配位構造 (BO₃)の割合が減少して 4 配位構造 (BO₄)の割合が増加することを確認した。 しかしながら、B-O 配位構造はガラス組成の Si/B モル比や Si/Al モル比によっても変化す ることから、P₂O₅ 以外のガラス成分が同等なガラス試料を対象に、再度 P₂O₅ 添加による B-O 配位構造への影響を評価した。

昨年度測定した原料ガラス D1-N4 試料、D2-N4 試料と模擬廃棄物ガラス D1-N4-26W 試料、D2-N4-26W 試料の Bの K 吸収端 XANES スペクトルと波形分離計算結果を図 3-23(A-1) ~(B-2)に、本年度作製した原料ガラス D2(a)-N4 試料、D2(b)-N4 試料と模擬廃棄物ガラス D2(a)-N4-26W 試料、D2(b)-N4-26W 試料の結果を図 3-23(C-1)~(D-2)に示す。



図 3-23 BのK吸収端 XANES スペクトル及び波形分離計算結果(1/2)



図 3-23 BのK吸収端 XANES スペクトル及び波形分離計算結果(2/2)

図 3-5 に示した B-O の 3 配位構造 (BO₃) 由来の π^* ピークは図 3-23 中の Peak A であり、 4 配位構造 (BO₄) 由来の σ^* ピークは図 3-23 中の Peak B₁ と Peak B₂ の合算となる。昨年度 の B-O 配位構造の評価方法と同様に、図 3-23 中の π^* ピークである Peak A の積算面積 A 及 び σ^* ピークである Peak B₁ と Peak B₂ の積算面積(B₁+B₂)を求め、これら積算面積の割合 (B₁+B₂)/A を B-O の 3 配位構造と 4 配位構造の割合(BO₄/BO₃)として評価した。

ガラス試料中の P₂O₅ 濃度に対する図 3-23 から積算した面積割合(B₁+B₂)/A、つまり P₂O₅ 濃度に対する B-O の 3 配位構造と 4 配位構造の割合(BO₄/BO₃)を図 3-24 に示す。原料ガラ ス試料、模擬廃棄物ガラス試料のいずれも、P₂O₅ 濃度の増加とともに面積割合(B₁+B₂)/A は 上昇し、ある濃度から低下する傾向にある。これは、ガラス試料中の P₂O₅ 濃度が増加する とともに、B-O 構造は 3 配位構造 (BO₃) が減少して 4 配位構造 (BO₄) が増加し、さらに P₂O₅ 濃度が増加すると 3 配位構造 (BO₃) が増加して 4 配位構造 (BO₄) が減少すると推 察する。



図 3-24 ガラス試料中の P2O5 濃度に対する B-O 配位構造割合(BO4/BO3)の変化

4. 硬 X 線領域の XAFS 測定

4.1 XAFS 及びイメージング測定方法

硬 X 線領域の放射光 XAFS 測定は、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、亜鉛(Zn)、ストロン チウム (Sr)、イットリウム (Y)、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) 及びセリウム (Ce) の各 K 吸収端と、Ce の La 吸収端 を対象として測定エネルギー帯に応じて、高エネルギー側を SPring-8 で、低エネルギー側 を KEK-PF と使い分けた。測定した対象元素、吸収端、測定範囲、測定手法を表 4-1 に示 す。一部の元素を除き含有量が少ないので、低エネルギー側では蛍光法、高エネルギー側 では透過法による測定を選択した。2 つの方法によるデータ解析上の影響は無いが、蛍光 法は表面の情報が、透過法はバルクの情報が得られる。取得した XAFS データは、吸収端 近傍の XANES 領域と吸収端以降の EXAFS 領域に分けられる。Mn および Fe の K 吸収端 および Ce の L₃吸収端の測定では、他元素による妨害吸収の影響で、XANES データのみを 取得した。EXAFS 領域のデータについては、振動を抽出して EXAFS 関数を求め、そのフ ーリエ変換により動径構造関数を導出し、ピークに対してカーブフィッティング解析によ り構造パラメータを求める、一連の EXAFS 解析を実施した(一部除く)。これらの EXAFS 解析には、WinXAS バージョン 3.2 および FEFF バージョン 8.40 を使用した。単相では無 いとみられる Ce の L₃ 吸収端の XANES (3 価と 4 価) および Rh の K 吸収端 EXAFS 関数 (金属と酸化物)については、2 種類の標準物質データを使用した線形結合解析を実施し て、それらの割合を導出した。

元素	吸収端	E ₀ (keV)	測定範囲(keV)	手法	使用施設
Mn	K	6.539	$6.47 \sim 6.68$	蛍光法	KEK-PF BL-27B
Fe	K	7.112	$7.07 \sim 7.22$	蛍光法	KEK-PF BL-27B
Zn	K	9.659	9.49 ~10.30	蛍光法	KEK-PF BL-27B
Sr	K	16.105	15.907~17.007	蛍光法	KEK-PF BL-27B
Y	K	17.038	16.838~17.738	蛍光法	KEK-PF BL-27B
Zr	K	17.998	$17.80 \sim 18.80$	透過法	KEK-PF BL-27B
Мо	K	20.000	19.80 ~20.90	透過法	KEK-PF BL-27B
Ru	K	22.117	21.80 ~23.02	透過法	SPring-8 BL11XU
Rh	K	23.220	22.73 ~24.30	透過法	SPring-8 BL22XU
Pd	K	24.350	$24.00 \sim 24.88$	透過法	SPring-8 BL22XU
Ce	L ₃	5.723	$5.65 \sim 5.85$	蛍光法	KEK-PF BL-27B
Ce	K	40.443	39.96 ~41.51	透過法	SPring-8 BL11XU

表 4-1 ガラス試料の放射光 XAFS 測定の概要

イメージング XAFS 測定¹⁷⁾は、KEK-PF の BL-27B ステーションにおいて実施した。その 測定の様子とレイアウトを図 4-1 に示す。基本的には、透過法による XAFS 測定における 試料より下流側の検出器を、ビームモニタ(浜松ホトニクス(株)製 AA40) と高感度デジ タルカメラ(浜松ホトニクス(株)製 C11440-22CU)に変えるだけである。透過 X 線画像は、 2048×2048 ピクセルの 16 ビットグレースケール TIFF 形式で、CameraLink 経由で高速保存 される。これを、XAFS 測定と同様に X 線エネルギーを走査しながら取得する。取得した 画像のグレースケールを数値化して、透過 X 線強度とする。イメージング XAFS スペクト ルは、画像ピクセルの分だけ得られるが、それぞれの吸収端ジャンプ量は元素の存在量に 比例するので、そのジャンプ量をグレースケールで表示して元素マッピング図を作成した。 イメージング XAFS 測定の条件を表 4-2 に示す。測定は、同じ部位の視野について、Zr、 Mo、Ru、Rh および Pd を対象に実施した。



図 4-1 イメージング XAFS 測定の様子(上)と測定レイアウト(下)

元素	走查範囲(keV)	露光(ms)	フレーム数
Zr	17.90~18.20	800	200
Мо	19.90~20.20	800	200
Ru	22.05~22.35	800	200
Rh	23.10~23.40	800	200
Pd	24.20~24.50	800	200

表 4-2 イメージング XAFS 測定の条件

XAFS 測定及びイメージング測定に供したガラス試料を、写真 4-1 に示す。試料は、厚さ 1mm および 2mm の板状に切り出したものを用いた。透過法による Ce の K 吸収端のよう な高エネルギーXAFS 測定では、厚さ 2mm の試料を用いた。



写真 4-1 XAFS 測定及びイメージング測定に供したガラス試料

4.2 廃棄物成分の XAFS 測定結果

(1) セリウム (Ce) の L₃ 吸収端及び K 吸収端 XAFS 測定結果

模擬廃棄物ガラス試料中の Ce の L₃吸収端の XANES スペクトルを、図 4-2 に示す。典型的なホウケイ酸ガラス中における Ce は 3 価と 4 価の混合状態にあり、その割合は溶融ガラスの酸化還元環境を反映している。

P₂O₅ 濃度が高い D2(a)-N4-26W 試料は、ホワイトラインが大きく発達し、3 価の割合が 大きい。そこで、3 価と4 価の標準物質(Ce₂O₃ と CeO₂)の XANES データを用いた線形 結合解析により3 価と4 価の割合を求めた。その結果を表 4-3 に示す。P₂O₅ 濃度が最も高 い D2(b)-N4-26W 試料で3 価の割合が最も大きく、P₂O₅ をほとんど含まない PF798-N4-26W 及び D1-N4-26W 試料は3 価の割合が小さくなった。この結果は、P₂O₅ を添加することで 溶融ガラス環境が還元側にシフトし、Ce が3 価へ還元されたことを示す。



表 **4-3** Ce の L₃ 吸収端 XANES に対する線形結合解 析から求めた Ce 原子価割合

	P ₂ O ₅ 濃度	Ce原子価割合(%)		
	(wt%)	3 価	4価	
PF798-N4-26W	0.04	54.1	45.9	
D1-N4-26W	0.03	58.7	41.3	
D2-N4-26W	0.79	65.1	34.9	
D2(a)-N4-26W	1.09	66.3	33.7	
D2(b)-N4-26W	2.23	80.7	19.3	

図 4-2 模擬廃棄物ガラス試料中の CeのL3 吸収端 XANES スペクトル

次に、CeのK吸収端EXAFS解析の結果、得られたEXAFS関数及び動径構造関数を図 4-3に示す。k³の重みを掛けたEXAFS関数の振幅が1程度であり、固体のEXAFS関数と しては弱く、構造秩序があまり高くないことを示唆している。Ce酸化物(CeO₂)結晶の 場合、振幅は5~10程度になる。動径構造関数を確認すると、明瞭な第1ピークと隣接す る遠距離側に肩状の第2ピークが出現し、第1ピークはCe-O対による相関と見られるが、 第2ピークはCe-Ce対とするには距離が近過ぎる。また、EXAFSの後方散乱振幅は、散乱 体が酸素の場合よりCeの方が大きく、このことを考慮するとCe-Ce対とするにはピーク が小さ過ぎる。前述のようにEXAFS関数の振幅が小さいことから、結晶性でないと仮定 すると、肩状の第2ピークは Ce-Si 対と考えられる。そこで、第1ピークを Ce-O 対、第2 ピークを Ce-Si 対と想定して、カーブフィッティング解析を実施した(図 4-3 (右)の動径 構造関数に赤色破線で表示)。フィッティング解析から得られた構造パラメータ(配位数、 距離及びデバイ・ワーラー因子)を表 4-4 に示す。Ce-O 間距離は 2.45 Å程度であり、これ は 3 価の Ce-O 距離に相当する。PF798-N4-26W 試料のみ 2.39 Å と若干短い値になってい るが、L₃吸収端 XANES 解析でも明らかなように、これは同試料に 4 価の Ce が多く入っ ているためと考えられる。Ce-Si 対の距離は 3.20~3.23 Åであったが、これは 3 価のケイ酸 化合物 Ce₂Si₂O₇における Ce-Si 対距離に近い値である。しかし、ケイ酸化合物に相当する Ce-Si 対ピークが確認されていないことから、ケイ酸セリウムのような局所構造をとるも のの、構造秩序は高くない状態にあると推定する。





	D〇 連座	Ce-O			Ce-Si		
	P2O5	配位	距離	DW 因子	配位	距離	DW 因子
		数	(Å)	(Ų)	数	(Å)	(Ų)
PF798-N4-26W	0.04	3.7	2.39	0.0184	2.0	3.21	0.0131
D1-N4-26W	0.03	4.0	2.46	0.0175	1.6	3.20	0.0131
D2-N4-26W	0.79	4.3	2.45	0.0162	2.0	3.23	0.0165
D2(a)-N4-26W	1.09	4.7	2.46	0.0176	2.9	3.20	0.0186
D2(b)-N4-26W	2.23	4.0	2.45	0.0106	2.4	3.23	0.0160

表 4-4 CeのK吸収端 EXAFS データのカーブフィッティング解析結果

(2) マンガン (Mn) 及び鉄 (Fe) の K 吸収端 XAFS 測定結果

図 4-4 に、模擬廃棄物ガラス試料の Mn および Fe の K 吸収端 XANES スペクトルを示 す。いずれの試料も Mn と Fe の K 吸収端 XANES スペクトルに違いはほとんど無かった。



図 4-4 模擬廃棄物ガラス試料の Mn(左)及び Fe(右)の K 吸収端 XANES スペクトル

Mn は、+2 価から+7 価までの間で様々な酸化数を示す元素であるが、ホウケイ酸ガラ ス中では2 価として存在し、ネットワーク構造に入り込んでいる可能性が高い。一方、Fe はホウケイ酸ガラス中で2 価と3 価が混在すると言われているが、得られた結果は3 価を 示している。Mn と Fe において、試料間の違いがほとんど見られない理由として、ガラス のネットワーク構造に入り込んでいるため、酸化還元雰囲気による影響を受けなかったと 推察する。

(3) 亜鉛(Zn)のK吸収端 XAFS 測定結果

模擬廃棄物ガラス試料のZnのK吸収端EXAFS関数及び動径構造関数を、図4-5に示す。 動径構造関数の第1ピークはZn-O対と見られ、そのカーブフィッティング解析の結果を 表4-5にまとめた。解析結果の数値から明らかなように、試料間にほとんどと違いがなく、 共通して比較的安定な4配位構造をとっていると判断する。これらから、Znはガラス構造 において網目修飾元素として知られているが、この結果はガラスのネットワーク構造に入 り込み、Znが網目形成元素となりえる可能性を示している。同様に、共通して3A弱付近



に弱い第2ピークが認められ、これは第2配位圏のZn-Si対と推察する。この推察は、Zn がSiO4ネットワーク構造に入り込み、網目形成元素として振舞う状況と対応している。

図 4-5 模擬廃棄物ガラス試料の Zn の K 吸収端 EXAFS 関数(左)と動径構造関数(右)

	P ₂ O ₅ 濃度	Zn-O			
	(wt%)	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å ²)	
PF798-N4-26W	0.04	3.9	1.94	0.0053	
D1-N4-26W	0.03	3.6	1.94	0.0060	
D2-N4-26W	0.79	3.9	1.94	0.0064	
D2(a)-N4-26W	1.09	3.5	1.93	0.0055	
D2(b)-N4-26W	2.23	3.7	1.94	0.0065	

表 4-5 ZnのK吸収端 EXAFS データのカーブフィッティング解析結果

(4) ストロンチウム (Sr) の K 吸収端 XAFS 測定結果

模擬廃棄物ガラス試料中のSrのK吸収端のEXAFS 関数と動径構造関数を図4-6に示す。 動径構造関数は明瞭な第1ピークが観察されるが、それ以降に有意なピークは認められな い。ただし、ガラス中のSr含有量が少ないことから、取得したEXAFS 関数の質は低いた め、抽出したEXAFS 関数における波数ベクトルkの最大値は約9Å⁻¹であり、動径構造関 数の解像度も良くない。なお、第2配位圏については、高い秩序を有する相関はないと見 られる。ガラス中におけるSrの構造や化学状態に関する情報はほとんど報告例がなく、本 研究の放射光 XAFS 分析おいても、Srを初めて測定対象とした。唯一の事例は、最近接Sr-O 対について、6 配位構造で Sr-O 対の距離は 2.62Å となっており、それを踏まえて、第 1 ピークを Sr-O 対によるものとしてカーブフィッティング解析を実施した。その結果を表 4-6 に示す。Sr-O 距離は、試料間における有意な違いや傾向は認められず、概ね 2.50~2.53Å であり、報告例の 2.62Å より明らかに短い。デバイ・ワーラー因子は、結晶性と考えるに は大きく、Sr-O 対はかなり構造秩序が低い状態にあると見られる。これらの結果から、Sr は結晶性ではなく、ガラスの構造内に比較的安定に留まっている可能性が高い。試料間の 差はかなり小さいが、詳細は精度を上げた測定を行い、様々な試料の分析を積み重ねる等 が必要と思料する。



図 4-6 模擬廃棄物ガラス試料の Sr の K 吸収端 EXAFS 関数(左)と動径構造関数(右)

	P ₂ O ₅ 濃度	Sr-O			
	(wt%)	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å ²)	
PF798-N4-26W	0.04	4.9	2.51	0.0119	
D1-N4-26W	0.03	5.3	2.51	0.0113	
D2-N4-26W	0.79	5.4	2.53	0.0137	
D2(a)-N4-26W	1.09	5.4	2.50	0.0129	
D2(b)-N4-26W	2.23	5.4	2.53	0.0104	

表 4-6 Sr の K 吸収端 EXAFS データのカーブフィッティング解析結果

(5) イットリウム(Y)のK吸収端 XAFS 測定結果

Yも、Srと同様に初めて測定対象とした。ガラス中のYの構造は、6配位構造でY-O距離は2.28Åと報告されているが、組成により8配位の距離2.38Åまで変化し、Yの原子や イオンの大きさから6配位構造の方が安定と考えられる。図4-7に、模擬廃棄物ガラス試料中のYのK吸収端のEXAFS関数と動径構造関数を示す。EXAFS関数は単一成分を示唆する単純な振動であり、それと対応するように動径構造関数に明瞭な第1ピークが認められ、それ以降に有意なピークは確認できない。第1ピークをY-O対として実施したカー ブフィッティング解析の結果を表4-7に示す。Y-O距離は2.26~2.32Åで、P₂Os濃度が高い方が、若干距離が長くなる傾向が認められる。前述のように、ガラス中のYの配位構造は組成により変化するので、P₂Os添加による還元性の影響という可能性もある。デバイ・ ワーラー因子は、比較的小さな数値であり、結晶性という可能性も否定できないが、第2 配位圏に有意なピークが無いことから、最近接構造が安定なだけで、結晶性の構造であるとは考え難い。



図 4-7 模擬廃棄物ガラス試料のYのK吸収端 EXAFS 関数(左)と動径構造関数(右)

	P ₂ O ₅ 濃度	Y-O			
	(wt%)	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å ²)	
PF798-N4-26W	0.04	6.5	2.26	0.0086	
D1-N4-26W	0.03	6.0	2.26	0.0093	
D2-N4-26W	0.79	5.6	2.31	0.0059	
D2(a)-N4-26W	1.09	6.2	2.30	0.0076	
D2(b)-N4-26W	2.23	6.6	2.32	0.0087	

表 4-7 YのK吸収端 EXAFS データのカーブフィッティング解析結果

(6) ジルコニウム (Zr) の K 吸収端 XAFS 測定結果

図 4-8 に、模擬廃棄物ガラス試料中の Zr の K 吸収端の EXAFS 関数と動径構造関数を示 す。ガラス中の Zr 含有量が多いこと(2.7wt%程度)、Zr-O 対の距離が Sr や Y の場合より も短いこと(XAFS は距離が短いほど精度が高くなる。)等から、信頼性の高い EXAFS 関 数が取得できた。波数ベクトルの最大値も k=12Å⁻¹であり、動径構造関数の分解能も良い。 その動径構造関数には、Zr-O 対と見られる第1ピークに加えて、3Å 付近に Zr-Si 対と見 られる弱い第2ピークが認められる。これらは、典型的なホウケイ酸ガラス中の Zr の EXAFS 結果の特徴と符合する。第1ピークのカーブフィッティング解析の結果を、表 4-8 に示す。配位数が約6、Zr-O 距離は 2.09Å であり、試料間の差はほとんど認められない。 デバイ・ワーラー因子がかなり小さな数値を示している。例えば、正方晶の ZrO₂における 最近接 Zr-O 対の EXAFS データの解析から得られるデバイ・ワーラー因子は 0.003Å⁻¹であ り、両者の値は変わらないと言える。第2配位圏のピークが Zr-Si とすると、結晶性物質 ZrSiO₄(ジルコン)の可能性もある。確かに、Zr-Si 対の距離はかなりジルコンの値に近い が、結晶性のジルコンであれば、もう少し長い距離側により強いピークが出現すると考え られる。これらのことから、Zr はケイ酸化合物のような配位構造をとり、この Zr 配位構 造は P₂O₅添加による影響をほとんど受けないと言える。



図 4-8 模擬廃棄物ガラス試料の Zr の K 吸収端 EXAFS 関数(左)と動径構造関数(右)

	P ₂ O ₅ 濃度	Zr-O			
	(wt%)	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å ²)	
PF798-N4-26W	0.04	5.8	2.09	0.0044	
D1-N4-26W	0.03	5.5	2.08	0.0044	
D2-N4-26W	0.79	5.8	2.09	0.0050	
D2(a)-N4-26W	1.09	5.7	2.09	0.0049	
D2(b)-N4-26W	2.23	5.9	2.09	0.0050	

表 4-8 Zr の K 吸収端 EXAFS データのカーブフィッティング解析結果

(7) モリブデン (Mo) の K 吸収端 XAFS 測定結果

図 4-9 に、模擬廃棄物ガラス試料中の Mo の K 吸収端の動径構造関数を示す。Mo は、ホウケイ酸ガラス中でモリブデン酸イオン(MoO4)²として存在することが知られている。 得られた動径構造関数にも、明瞭な第1ピークが観察され、それ以降にピークは全く認められない。第1ピークを Mo-O 対としてカーブフィッティング解析を実施した結果を表 4-9 に示す。試料間に差は全くなく、共通して配位数は約4、距離も1.77Å程度、デバイ・ワーラー因子が非常に小さな数値になっている。これらの結果は、4 配位のかなり安定な配位構造(いわゆる錯体構造と言っても良いレベル)が発達しており、モリブデン酸イオンが形成されていることを示している。仮に Mo-O 対よりも長い距離側に比較的重い元素がMo と対を形成した場合、この相関を示す第2ピークが観察されるが、解析結果に明瞭な 第2ピークは観察されない。よって、これはモリブデン酸イオンと対をなすカチオンの原 子番号が小さく、散乱振幅が弱いためと考えられる。



表 4-9 MoのK吸収端EXAFSデータのカーブ フィッティング解析結果

	P_2O_5		Mo-O				
	濃度	配位	距離	DW 因			
	(wt%)	数	(Å)	子(Å ²)			
PF798-N4-26W	0.04	3.9	1.77	0.0011			
D1-N4-26W	0.03	3.9	1.77	0.0012			
D2-N4-26W	0.79	3.9	1.78	0.0011			
D2(a)-N4-26W	1.09	3.9	1.77	0.0013			
D2(b)-N4-26W	2.23	4.0	1.77	0.0012			

図 4-9 模擬廃棄物ガラス試料の MoのK 吸収端動径構造関数

(8) ルテニウム (Ru) の K 吸収端 XAFS 測定結果

図 4-10 に、模擬廃棄物ガラス試料中の Ru の K 吸収端の EXAFS 関数と動径構造関数を 示す。ホウケイ酸ガラス中で、Ru は結晶性の RuO2 の化学形で存在することが知られてい る。EXAFS 関数は複雑な振動を示し、これまでの元素とは異なり、複数の要素(結晶構造 の第1配位圏以外の寄与を含む)からなっていることが分かる。動径構造関数をみると、 最近接の Ru-O 対に相当する第1ピーク以降に、Ru-Ru 対に対応する有意なピークが複数 認められる。その強度も、距離が遠いほど寄与が急速に弱くなる XAFS の特徴にも関わら ず、第1ピークと遜色ない大きさを示している。これは、Ru が結晶性物質(RuO2)とし て存在していることを示している。得られた EXAFS 関数は、全試料ともに、標準物質と して測定した RuO2のデータ(図中赤色の破線)とほぼ一致している。表 4-10 に示すよう に、Ru-O 対として第1ピークをカーブフィッティング解析した結果と RuO2 結晶を解析し た結果を比較すると、得られたパラメータは RuO2 結晶の結果と符合している。



図 4-10 模擬廃棄物ガラス試料の Ruの K 吸収端 EXAFS 関数(左)と動径構造関数(右)

	P ₂ O5濃度	Zr-O		
	(wt%)	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å ²)
PF798-N4-26W	0.04	6.2	1.94	0.0022
D1-N4-26W	0.03	6.4	1.95	0.0020
D2-N4-26W	0.79	6.1	1.97	0.0020
D2(a)-N4-26W	1.09	6.0	1.97	0.0027
D2(b)-N4-26W	2.23	6.2	1.95	0.0037
RuO ₂		6.3	1.97	0.0027

表 4-10 Ru の K 吸収端 EXAFS データのカーブフィッティング解析結果

(9) ロジウム (Rh) の K 吸収端 XAFS 測定結果

図 4-11 に、模擬廃棄物ガラス試料中の Rh の K 吸収端の EXAFS 関数と動径構造関数を 示す。ホウケイ酸ガラス中で、Rh は金属と酸化物が混在して存在することが知られている。 酸化物の化学形は、一貫して RhO2であり、これは過去の報告と照らし合わせて、(Ru,Rh)O2 固溶体が安定化していると考えられる。一方、金属成分は、同じ結晶構造(面心立方)を とり、格子定数が近い Pd と合金を形成しやすいことが知られている。そこで、Rh 金属の 標準データ及び RhO2と同じ結晶構造を有する RuO2の標準データを用いて、線形結合によ る EAXFS 関数合成を試みた。試算した EXAFS 関数を図 4-11 左に赤色破線で示し、Rh-O 対と Rh-Rh 対の動径分布関数を図 4-11 右に赤色破線、青色破線で示す。2 つの標準データ の線形結合は、実験データをよく再現しており、金属と酸化物の割合を表 4-11 に示す。各 試料の解析結果をみると、P₂O₅ 濃度が高くなるに従い金属の割合が増え、還元側に移行したことを示唆している。この傾向は、CeのL₃吸収端XANESの結果とも符合している。

動径構造関数には、Rh-O 対に相当する第1ピーク、それよりも大きな Rh-Rh 対とみら れる第2ピークが認められた。それぞれのカーブフィッティングを実施した結果を、表4-12 にまとめた。金属と酸化物の割合は変化するが、金属と酸化物それぞれの短範囲構造が Rh 金属と RhO₂から大きく変わらなかった。Rh-O 対の距離は 1.95Å 前後であり、この値は Rh₂O₃の 2.04Å よりも明らかに短く、デバイ・ワーラー因子も小さいことから、単成分か らなっている。この結果は、試料内の Rh 酸化物がほぼ RhO₂ であることを示している。 Rh-Rh 距離は、金属 Rh の距離に対応する値が得られた。ただし、Rh が純粋な金属である か又は Pd との合金を形成しているかを、この結果から判断することはできない。



図 4-11 模擬廃棄物ガラス試料の Rhの K 吸収端 EXAFS 関数(左)と動径構造関数(右)

	P ₂ O5濃度	存在害	合(%)	
	(wt%)	金属	酸化物	
PF798-N4-26W	0.04	33.9	66.1	
D1-N4-26W	0.03	34.3	65.7	
D2-N4-26W	0.79	29.9	70.1	
D2(a)-N4-26W	1.09	42.7	57.3	
D2(b)-N4-26W	2.23	55.0	45.0	

表 4-11 線形結合解析による模擬廃棄物ガラス試料の Rh 金属と酸化物の割合

		2 • 0 · 114		1 2	1 1 741	1 1 11 13 1 1
		Rh-C)	Rh-Rh		
	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å ²)	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å ²)
PF798-N4-26W	4.2	1.95	0.0068	9.5	2.73	0.0097
D1-N4-26W	3.8	1.94	0.0064	9.7	2.73	0.0099
D2-N4-26W	3.7	1.94	0.0045	7.8	2.73	0.0095
D2(a)-N4-26W	3.2	1.96	0.0063	8.6	2.72	0.0078
D2(b)-N4-26W	解析不可			9.5	2.70	0.0069

表 4-12 RhのK吸収端 EXAFS データのカーブフィッティング解析結果

(10) パラジウム (Pd) の K 吸収端 XAFS 測定結果

図 4-12 に、模擬廃棄物ガラス試料中の Pd の K 吸収端の動径構造関数を示す。表 4-13 に、第1ピークのカーブフィッティング解析の結果を示した。実験データは、明瞭な第1 ピーク以降に3つの弱いピークが現れる面心立方格子の単原子物質の特徴を示しており、 Pd 金属とみられる。



図 4-12 模擬廃棄物ガラス試料の Pd の K 吸収端の動径構造関数

4.3 模擬廃棄物ガラスのイメージング XAFS 測定結果

模擬廃棄物ガラス試料のイメージング XAFS 測定の結果を、図 4-13~図 4-17 に示す。各図は、(a)に透過 X 線の全体像、(b)~(d)に 3 つの領域(512x、512y、512z)に対して透過 画像と Zr、Mo、Ru、Rh 及び Pd のマッピング図の 6 枚組を示した。

これらの結果をまとめると、次のような傾向が認められた。

- Zr と Mo は、一部に析出や分布の偏りが認められたが、全体的に均一に分布している。
- Ru、Rh 及び Pd は、ところどころに析出が認められ、その分布は均一にはなっていない。
- Rh の分布は、Ru と共通の領域、Pd と共通の領域に分けることができる。
- Rh が高濃度で析出している領域は、Pd が共存している場合がほとんどで、その化学形 は金属 Rh (合金の可能性もある。)である。
- P₂O₅ 添加量が多くなると、金属成分の析出が若干多くなる傾向が認められるが、有意な 差までとは言い難い。また、析出のサイズは、おおむね数十 µm 以下であり、大きな凝 集体は確認されなかった。



図 4-13 PF798-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果(1/2)





図 4-14 D1-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果 (1/2)







- 58 -





図 4-17 D2(b)-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果 (2/2)

5. 高温 XAFS 測定

5.1 ホットサーモカップル装置を用いた測定方法

高温 XAFS 測定は、原料ガラス試料粉末に模擬廃液乾固物を添加した混合粉末試料を対象に、Ce の L₃ 吸収端または Mo の K 吸収端の XANES スペクトルを蛍光法で測定した。 加熱器具に用いたホットサーモカップル(HTC)装置と蛍光法 XAFS 測定に用いた多素子 検出器のレイアウトを図 5-1 に示す。

測定方法は、ホットサーモカップル装置の測定子(熱電対)の先端に試料を付着させ、 熱電対を通電加熱して試料を段階的に10°C/minで昇温し、設定温度で保持した状態で蛍光 X線を多素子検出器で計測し、スペクトルのノイズが大きい場合は3~5回の積算測定を実 施した。測定子先端に試料をセットした状況及び加熱昇温状況を写真5-1に示す。ガラス チャンバは任意のガスを供給することができ、本測定は乾燥空気を連続供給して実施した。



図 5-1 高温 XAFS 測定のレイアウト



(a) 測定試料のセット状況

(b) 測定試料の昇温加熱状況

写真 5-1 高温 XAFS 測定時の測定試料の状況

高温 XAFS 測定に供した試料及び測定条件を表 5-1 に示す。原料ガラス粉末へ添加した 模擬廃液乾固物は、模擬廃液をスターラ付ホットプレートで6hかけて濃縮後、100°C 設定 の乾燥器内で2hおきに撹拌を繰り返しながら蒸発乾固した。測定試料の調製は、原料ガ ラス PF798-A4 粉末へ模擬廃液乾固物粉末を廃棄物充填率が酸化物換算で26wt%となるよ うに添加して乳鉢で混合した。以下、この混合粉末の試料名を「PF798-A4+26W 試料」と 標記する。同様に、原料ガラス A1-N4 試料、C1-N4 試料、D1-N4 試料及び D2-N4 試料の 各粉末へ廃棄物充填率が酸化物相当で26wt%となるように模擬廃液乾固物を添加混合した。 以降、各試料名を「A1-N4+26W 試料」、「C1-N4+26W 試料」、「D1-N4+26W 試料」及び 「D2-N4+26W 試料」と標記する。

試料名	測定対象	測定温度	乾燥空気流量
PF798-N4+26W*1	Ce-L ₃	室温(RT)→400°C→500°C→600°C→ 700°C→800°C→900°C→1000°C→	100 mL/min
		1100℃→急冷後(cooling)	
	Мо-К	室温(RT)→400°C→700°C→900°C→	100 mL/min
		1000℃→1100℃→急冷後(cooling)	
A1-N4+26W*2	Ce-L ₃	室温(RT)→400°C→500°C→600°C→	100 mL/min
		$700^{\circ}\text{C} \rightarrow 800^{\circ}\text{C} \rightarrow 900^{\circ}\text{C} \rightarrow 1000^{\circ}\text{C} \rightarrow$	
		1100℃→急冷後(cooling)	
C1-N4+26W* ³	Ce-L ₃	室温(RT)→400°C→500°C→600°C→	100 mL/min
		$700^{\circ}\text{C} \rightarrow 800^{\circ}\text{C} \rightarrow 900^{\circ}\text{C} \rightarrow 1000^{\circ}\text{C} \rightarrow$	
		1100℃→急冷後(cooling)	
D1-N4+26W*4	Ce-L ₃	室温(RT)→400°C→700°C→900°C→	100 mL/min
		1100℃→急冷後(cooling)	
	Мо-К	室温(RT)→400°C→700°C→900°C→	100 mL/min
		1000℃→1100℃→急冷後(cooling)	
D2-N4+26W*5	Мо-К	室温(RT)→400°C→700°C→900°C→	100 mL/min
		1000℃→1100℃→急冷後(cooling)	

表 5-1 高温 XAFS 測定に供した試料及び測定条件

*1 原料ガラス PF798-N4 試料へ 100℃ 模擬廃液乾固物を廃棄物充填率が 26wt%となるよう添加。

*2 原料ガラス A1-N4 試料へ 100°C 模擬廃液乾固物を廃棄物充填率が 26wt%となるよう添加。

*3 原料ガラス C1-N4 試料へ 100°C 模擬廃液乾固物を廃棄物充填率が 26wt%となるよう添加。

*4 原料ガラス D1-N4 試料へ 100℃ 模擬廃液乾固物を廃棄物充填率が 26wt%となるよう添加。

*5 原料ガラス D2-N4 試料へ 100°C 模擬廃液乾固物を廃棄物充填率が 26wt%となるよう添加。
5.2 昇温過程での Ce 及び Mo の原子価評価結果

図 5-2~図 5-5 に、昇温過程における PF798-N4+26W 試料、 A1-N4+26W 試料、 C1-N4+26W 試料、D1-N4+26W 試料のCeのL3 吸収端 XANES スペクトル変化を示す。

いずれの測定試料も、室温(RT)で 5.725 keV に尖鋭な Ce の 3 価特有のピークを観察し、 400℃ に昇温すると Ce(NO₃)₃・nH₂O から CeO₂が生成することで 5.730~5.740 keV に Ce の 4 価特有の二つ分裂したピークとなる。さらに昇温すると 900℃ 付近から再び Ce の 3 価ピ ークが出現し、溶融ガラスに取り込まれた Ce が徐々に還元される。

別途 1150℃ 溶融により作製した同じ組成のガラス試料を XAFS 測定した結果、Ce の 3 価割合が高い順に C1-N4+26W>D1-N4+26W>A1-N4+26W=PF798-N4+26W であり、この Ce の 3 価割合が高くなったガラス組成ほど、低い温度から Ce の 3 価ピークが再出現する 傾向が伺える。なお、これら測定試料に供した原料ガラス組成は P₂O₅ を含まないが、前述 の昨年度測定において原料ガラスにリンを添加した組成の方が Ce の 3 価割合が高い傾向 が認められている。







次に、図 5-6~図 5-8 に、昇温過程における PF798-N4+26W 試料、 D1-N4+26W 試料、 D2-N4+26W 試料の Mo の K 吸収端 XANES スペクトル変化を示す。

いずれの測定試料も、室温(RT)状態から 20.0 keV 付近にモリブデン酸イオン(MoO₄)²⁻ 由来のプリエッジが出現しており、昇温とともにプリエッジが成長する傾向にある。ガラ ス組成による違いは、図 5-6 の PF798-N4+26W 試料よりも原料ガラス成分の B₂O₃ と Al₂O₃ の含有量を増加した図 5-7 の D1-N4+26W 試料や図 5-8 の D2-N4+26W 試料の方が、このプ リエッジ形状が尖鋭となる。また、B₂O₃ と Al₂O₃ の含有量を増やした D1-N4+26W 試料と D2-N4+26W 試料を比較すると、原料ガラス成分に P₂O₅ を添加した D2-N4+26W 試料の方 が尖鋭なプリエッジ形状を示し、ガラス中の P₂O₅含有量がモリブデン酸イオン(MoO₄)²⁻構 造に影響すると考えられる。





6. 結 言

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁「平成29年度放射性廃棄物の減容化に向けたガ ラス固化技術の基盤研究事業」として、模擬廃棄物含有リン添加ホウケイ酸ガラス試料を 対象に、ガラス構成元素の局所構造を解明することを目的に実施している。昨年度は、原 料ガラスに廃棄物成分が含まれることでB-O配位構造が変化することを明らかにし¹⁾、本年 度は、ガラス試料中のNaのK吸収端XAFS測定等を実施し、以下の事項を確認した。

- (1) 原料ガラスのNaのK吸収端スペクトルは、アルミノケイ酸ナトリウム(NaAlSi₃O₈)の スペクトルに近く、ホウ酸化合物のスペクトルと異なる。また、廃棄物成分を含むこと でNaのスペクトル形状は変化し、1s殻から3p軌道への遷移に由来するピークが低下する。
- (2) ガラス組成のSi/Bモル比、Si/Alモル比によるNaのK吸収端エネルギーの変化は、原料ガ ラス組成と模擬廃棄物ガラス組成で異なる傾向を示す。
- (3) P₂O₅濃度によってNa及びBのK吸収端XANESスペクトルが変化し、原料ガラス組成の 方がより明瞭に変化する。また、ラマン分光測定により、P₂O₅濃度を高めた原料ガラス に廃棄物成分を加えると、ガラス中に新たなリン酸化合物が生成する可能性がある。
- (4) 原料ガラス組成に限定されるが、B-O配位構造において4配位構造(BO₄)が多いガラ ス構造ほど、1s→3p遷移の割合が高いNa局所構造を取る可能性がある。
- (5) P₂O₅濃度が高い模擬廃棄物ガラスほど、ガラス試料中のCeの3価割合が高くなり、P₂O₅ 添加によりCeは還元側へシフトする。一方、Mn、Fe、Zn、Sr、Y及びZrの局所構造は、 P₂O₅を含まない従来ガラス組成と大差なく、P₂O₅濃度による変化は観察されない。
- (6) P₂O₅を含まない従来組成のガラス試料は、Ruが一定量ガラス相に含まれるが、P₂O₅添 加ガラス試料中のRuは、RuO₂と類似のXAFS測定結果となる。また、Rhは、P₂O₅濃度が 高い模擬廃棄物ガラス試料ほどRh金属の割合が高くなり、上記(5)のCeの還元側へのシフ トと同様、P₂O₅添加によりRhは還元側へシフトする。
- (7) イメージング測定の結果、ZrとMoは、一部析出や分布の偏りが見られたが、全体的に 均一に分布する。Ru、Rh及びPdは部分的な析出があり、分布は均一でない。Rhの分布 は、Ruとの共存領域、Pdとの共存領域に分けられ、高濃度のRh析出箇所はPd共存の部位 が多く、Rhの化学形は金属Rh(合金の可能性もある。)である。
- (8) P₂O₅濃度が高い模擬廃棄物ガラスは、金属成分の析出が多い傾向があるが、差の優位 性は判断できない。析出物のサイズは数+µm以下で、大きな凝集体は見られなかった。
- (9) 高温XAFS測定で、原料ガラスと模擬廃液乾固物の混合粉末を加熱しながらCeのL₃吸収 端とMoのK吸収端をXAFS測定した結果、昇温時に廃液から脱硝生成したCeは4価状態か ら900°C付近で3価状態へ還元する。また、P₂O₅を添加した原料ガラスに模擬廃液乾固物 を混合したMoのK吸収端XANESスペクトルは、プリエッジが明瞭に観察できる。

今後、B、Na等の軽元素や希土類元素のL₃吸収端を対象に XAFS 測定に関する共同研究 を継続し、組成等が与えるガラス構造への影響の解明を進めていく予定である。

謝 辞

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁「平成29年度放射性廃棄物の減容化に向けたガ ラス固化技術の基盤研究事業」の成果の一部であり、立命館大学びわこ・くさつキャンパ ス(BKC)リサーチオフィスや高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設フォトン ファクトリー(KEK-PF)、高輝度光科学研究センター大型放射光実験施設SPring-8のスタッ フをはじめ、協力頂いた方々に謝意を表する。

なお、硬X線領域のXAFS測定及びイメージングXAFS測定は、KEK-PF共同利用実験課題 2016G064、大型放射光施設SPring-8実験課題2017B3505及び2017B3712において、高温XAFS 測定はKEK-PF共同利用実験課題2017G049において実施した。

参考文献

- 永井崇之ほか,模擬廃棄物ホウケイ酸ガラス試料のXAFS測定(共同研究), JAEA-Reseach 2017-005, (2017) 54p.
- 2) Kamitsos E. I., et al., Vibrational study of the role trivalent ions in sodium trisilicate glass, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.171, No.1, (1994) pp.31-45.
- 3) Furukawa T., White W. B., Raman spectroscopic investigation of sodium borosilicate glass structure, Journal of the Materials Science, Vol.16, No.10, (1981) pp.2689-2700.
- Konijnendijk W. L., Stevels J. M., The Structure of Borosilicate Glasses Studied by Raman Scattering, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.20, No.2, (1976) pp.193-224.
- McMilllan P., Structural studies of silicate glasses and melts applications and limitations of Raman spectroscopy, American Mineralogist, Vol.69, No.7-8, (1984) pp.622-644.
- 6) Koroleva O. N, et al., Structure of Na₂O-SiO₂ melt as a function of composition: In situ Raman spectroscopic study, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.375, No.1, (2013) pp.62-68.
- Li H., et al., Raman spectroscopic study of gadolinium(III) in sodium-aluminoborosilicate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.292, No.1-3, (2001) pp.167-176.
- Chouard N., et al., Effect of neodymium oxide on the solubility of MoO₃ in an aluminoborosilicate glass, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.357, No.14, (2011) pp.2752-2762.
- Caurant D., et al., Structural investigations of borosilicate glasses containing MoO₃ by MAS NMR and Raman spectroscopies, Journal of Nuclear Materials, Vol.396, No.1, (2010) pp.94-101.
- 10) 立命館大学総合科学技術研究機構SRセンターホームページ, http://www.ritsumei.ac.jp/acd/re/src/ (参照: 2018年6月4日).
- Ragoen C., et al., A XANES investigation of the network-modifier cations environment before and after the Na⁺/K⁺ ion-exchenge in silicate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.479, No.1, (2018) pp.97-104.
- Neuville D. R., et al., Na K-edge XANES spectra of minerals and glasses, European Journal of Mineralogy, Vol.16, No.5, (2004) pp.809-816.
- Cormier L., Neuville D. R., Ca and Na environments in Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses: influence of cation mixing and cation-network interactions, Chemical Geology, Vol.213, No.1-3,

(2004) pp.103-113.

- 14) Wispelaere S. D., et al., Na-, Al-, and Si K-edge XANES study of sodium silicate and sodium aluminosilicate glasses: influence of the glass surface, Chemical Geology, Vol.213, No.1-3, (2004) pp.63-70.
- 15) McKeown D. A., et al., EXAFS and XANES study of the local coordination environment of sodium in a series of silica-rich glasses and selected minerals within the Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ system, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.74, No.2-3, (1985) pp.325-348.
- 16) Murata T., et al., Na K-XANES and EXAFS studies in sodium halides, Physica B, Vol.158, No.1-3, (1989) pp.610-612.
- 17) 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.

表 1. SI 基本単位				
甘大昌	SI 基本単位			
盔半里	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	А		
熱力学温度	ケルビン	Κ		
物質量	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						
and SI 組立単位	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 さ , 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	ν 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	\mathcal{N} 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 ⁸					
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	ν cd/m ²					
屈 折 率 ^(b) (数字の) 1	1					
比 透 磁 率 (b) (数字の) 1	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

			SI 租工单位	
組立量	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 1	自 ラジアン ^(b)	rad	1 (в)	m/m
立体 1	自ステラジアン ^(b)	$sr^{(c)}$	1 ^(b)	m^2/m^2
周 波 教	女ヘルツ ^(d)	Hz	-	s ⁻¹
力	ニュートン	Ν		m kg s ⁻²
圧力,応;	リパスカル	Pa	N/m ²	$m^{-1} kg s^{-2}$
エネルギー,仕事,熱力	± ジュール	J	N m	$m^2 kg s^2$
仕事率, 工率, 放射]	ミワット	W	J/s	$m^2 kg s^{-3}$
電荷,電気	量クーロン	С		s A
電位差(電圧),起電力	ゴボルト	V	W/A	$m^2 kg s^{\cdot 3} A^{\cdot 1}$
静電容	量 ファラド	F	C/V	$m^{-2} kg^{-1} s^4 A^2$
電気抵挡	1オーム	Ω	V/A	$m^2 kg s^{\cdot 3} A^{\cdot 2}$
コンダクタンン	マジーメンス	s	A/V	$m^{-2} kg^{-1} s^3 A^2$
磁 〕	ē ウエーバ	Wb	Vs	$m^2 kg s^2 A^1$
磁束密加	まテスラ	Т	Wb/m ²	$\text{kg s}^{2} \text{A}^{1}$
インダクタンン	ペーンリー	Н	Wb/A	$m^2 kg s^{\cdot 2} A^{\cdot 2}$
セルシウス温度	まセルシウス度 ^(e)	°C		K
光 リ	ミルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd
照	モルクス	lx	lm/m ²	m ⁻² cd
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	$m^2 s^{\cdot 2}$
酸素活化	主カタール	kat		s ⁻¹ mol

酸素活性(カタール) kat [s¹ 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 ュ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)へルツは周頻現象についてのみ、ペラ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)セン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。やレシウス度とケルビンの
 (d)ペルジは高頻現象についてのみ、ペラ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)センジス度はケルビンの特別な名称で、1、通道を表すために使用される。それシウス度とケルビンの
 (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

	S	I 組立単位	
組立量	名称	記号	SI 基本単位による 表し方
粘度	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
カのモーメント	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
表 面 張 力	リニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角 速 度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ =s ⁻¹
角 加 速 度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s^2	$m m^{-1} s^{-2} = s^{-2}$
熱流密度,放射照度	ワット毎平方メートル	W/m^2	kg s ⁻³
熱容量、エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 kg s^{2} K^{1}$
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	$m^2 s^{2} K^{1}$
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^{2} s^{2}$
熱 伝 導 率	リット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電 荷 密 度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ s A
表 面 電 荷	「クーロン毎平方メートル	C/m ²	$m^2 s A$
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	コアラド毎メートル	F/m	$m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$
透 磁 率	ペンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 kg s^2 mol^1$
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	$m^2 kg s^{\cdot 2} K^{\cdot 1} mol^{\cdot 1}$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ s A
吸収線量率	ダレイ毎秒	Gy/s	$m^{2} s^{-3}$
放 射 強 度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 m^{-2} kg s^{-3} = m^2 kg s^{-3}$
放 射 輝 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
酵素活性濃度	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	名称 記号 乗数		名称	記号	
10^{24}	э 9	Y	10 ⁻¹	デシ	d	
10^{21}	ゼタ	Z	10 ⁻²	センチ	с	
10^{18}	エクサ	Е	10^{-3}	ミリ	m	
10^{15}	ペタ	Р	10^{-6}	マイクロ	μ	
10^{12}	テラ	Т	10 ⁻⁹	ナノ	n	
10^{9}	ギガ	G	10^{-12}	ピコ	р	
10^{6}	メガ	М	10^{-15}	フェムト	f	
10^{3}	+ 1	k	10^{-18}	アト	а	
10^{2}	ヘクト	h	10^{-21}	ゼプト	z	
10^{1}	デカ	da	10^{-24}	ヨクト	v	

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, 1	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			
電子ボルー	• 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	ť u	1 u=1 Da			
天 文 単 位	ž 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	М	1 M=1852m
バーン	b	$1 \text{ b}=100 \text{ fm}^2=(10^{\cdot 12} \text{ cm})^2=10^{\cdot 28} \text{m}^2$
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	の単位しの教徒的な問題は
ベル	В	31単位との数値的な関係は、 対数量の定義に依存。
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	Р	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1Pa s		
ストークス	St	$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{\cdot 1} = 10^{\cdot 4} \text{ m}^2 \text{ s}^{\cdot 1}$		
スチルブ	sb	$1 \text{ sb} = 1 \text{ cd cm}^{-2} = 10^4 \text{ cd m}^{-2}$		
フォト	ph	1 ph=1cd sr cm ⁻² =10 ⁴ lx		
ガル	Gal	1 Gal =1cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²		
マクスウエル	Mx	$1 \text{ Mx} = 1 \text{ G cm}^2 = 10^{-8} \text{Wb}$		
ガウス	G	$1 \text{ G} = 1 \text{Mx cm}^{-2} = 10^{-4} \text{T}$		
エルステッド ^(a)	Oe	1 Oe ≙ (10 ³ /4 π)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	ユ		IJ	-	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
$\scriptstyle u$	\sim	ŀ	ゲ	\sim	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$
ラ				ĸ	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
$\scriptstyle u$				ム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガ		$\boldsymbol{\mathcal{V}}$		7	γ	$1 \gamma = 1 \text{ nT} = 10^{-9} \text{T}$
フ	T.		N	Ξ		1フェルミ=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メー	ートル	采	カラゞ	ット		1 メートル系カラット= 0.2 g = 2×10 ⁻⁴ kg
ŀ				N	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標	準	大	気	圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
力			IJ	-	cal	1 cal=4.1858J(「15℃」カロリー), 4.1868J (「IT」カロリー), 4.184J(「熱化学」カロリー)
Ξ	ク			~	u	$1 \mu = 1 \mu m = 10^{-6} m$