JAEA-Research
2019-003
DOI:10.11484/jaea-research-2019-003

模擬廃棄物ガラス試料の XAFS 測定研究（共同研究）

XAFS Measurement of Simulated Waste Glass Samples
(Joint Research)

永井 崇之　捧 賢一　岡本 芳浩　塩飽 秀啓
山岸 弘奈　太田 俊明　猪瀬 毅彦　佐藤 誠一
畠山 清司　高橋 友恵　柿原 敏明

Takayuki NAGAI, Ken-ichi SASAGE, Yoshihiro OKAMOTO, Hideaki SHIWAKU
Hirona YAMAGISHI, Toshiaki OHTA, Takehiko INOSE, Seiichi SATO
Kiyoshi HATAKEYAMA, Tomoe TAKAHASHI and Toshiaki KAKIHARA

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
再処理廃止措置技術開発センター
ガラス固化部

Vitrification Department
TRP Decommissioning Center
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories
Sector of Nuclear Fuel, Decommissioning and Waste Management Technology Development

September 2019
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（https://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, 2019

JAEA-Research 2019-003

模擬廃棄物ガラス試料のXAFS測定研究
（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
再処理廃止措置技術開発センター　ガラス固化部

永井　崇之、捧　賢一、岡本　芳浩[+1]、塩飽　秀啓[+1]、山岸　弘奈[*1]、太田　俊明[*1]、
猪瀬　毅彦[*2]、佐藤　誠一[*2]、畠山　清司[*3]、高橋　友恵[*4]、柿原　敏明[*4]

（2019年6月6日受理）

廃棄物ガラス中のガラス成分や廃棄物成分の局所構造は、その廃棄物ガラスの化学組成によって変化する。本研究では、リン又はバナジウムを添加したホウケイ酸ガラスと模擬廃液から、模擬廃棄物ガラス試料を作製し、ガラス成分の軽元素（B、Na）及び廃棄物成分の希土類元素（Ce等）や白金族元素（Rh等）の化学的状態及び局所構造を、シンクロトロン放射光を用いたXAFS測定によって評価した。

軟X線領域のXAFS測定の結果、NaのK吸収端XANESスペクトルは、P添加ガラス、V添加ガラスともアルミノケイ酸ナトリウム（albite、$NaAlSi_3O_8$）のそれと近く、Na局所構造に与える廃棄物成分濃度の影響も小さかった。BのK吸収端XANESスペクトルは、特にP添加ガラスの場合、廃棄物成分濃度に応じてB－Oの配位が3配位sp^2構造（BO_3）から4配位sp^3構造（BO_4）へ変化していることを、4配位sp^3構造に由来するピーク強度から確認した。

硬X線領域のXAFS測定の結果、P添加ガラスでは、希土類元素の局所構造に与える廃棄物成分濃度の影響は大きくないものの、P濃度の増加とともにRhが金属として存在する存在する割合が増大した。一方、V添加ガラスでは、廃棄物成分濃度の増加とともにCeの4価割合が増大し、またRhが金属として存在する割合が減少することを確認した。

また、アルカリ溶液環境での浸出試験に供したP添加ガラスを硬X線領域でXAFS測定した結果、溶液に暴露した試料表面のCeが4価へ酸化されることを確認した。

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」の実施項目「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」等にて実施した。

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
*2　検査開発株式会社
*3　株式会社E&Eテクノサービス
*4　株式会社IHI

XAFS Measurement of Simulated Waste Glass Samples

(Joint Research)

Takayuki NAGAI, Ken-ichi SASAGE, Yoshihiro OKAMOTO[+1], Hideaki SHIWAKU[+1],
Hirona YAMAGISHI[*1], Toshiaki OHTA[*1], Takehiko INOSE[*2], Seiichi SATO[*2],
Kiyoshi HATAKEYAMA[*3], Tomoe TAKAHASHI[*4] and Toshiaki KAKIHARA[*4]

Vitrification Department, TRP Decommissioning 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 6, 2019)

The local structure of glass-forming elements and waste elements in waste glass varies with its chemical composition. In this study, simulated waste glass samples were prepared from borosilicate glass frit including phosphorus or vanadium and waste liquid, followed by investigation of local structure and chemical state regarding glass-forming light elements (B, Na), rare-earth elements (Ce, etc.) and platinam group metal elements (Rh, etc.) in waste, using XAFS measurement by synchrotron radiation.

As a result of XAFS measurement by soft X-ray: (1) Na K-edge XANES spectra was similar to that of sodium aluminosilicate (albite, $NaAlSi_3O_8$) regardless of P glass or V glass, and the influence of waste concentration on local structure was also small; (2) B K-edge XANES spectra showed, especially in P glass, that B-O coordinate structure varied from three coordinate sp^2 structure (BO_3) to four coordinate sp^3 structure (BO_4) depending on waste concentration, which was confirmed by the peak height come from four coordination.

As a result of XAFS measurement by hard X-ray: (1) the influence of waste concentration in P glass on local structure of rare-earth elements was not so large, but the fraction of metallic state Rh increased in relation to phosphorus concentration; (2) it was confirmed in V glass that the fraction of tetravalent Ce increased and the fraction of metallic state Rh decreased in relation to waste concentration.

As a result of XAFS measurement of P glass immersion tested in alkaline solution by hard X-ray, it was confirmed that Ce at exposed surface oxidized to tetravalent.

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

---

This work has been performed in Japan Atomic Energy Agency as a joint research “Study on the XAFS measurement of including light elements in simulated waste glass samples” with Ritsumeikan University, 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

*2 Inspection Development Company Ltd.

*3 E&E Techno Service Co., Ltd.

*4 IHI Corporation

目　次

1.　緒　言 …… 1
2.　ガラス試料 …… 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 …… 11
3.　軟 X 線領域の XAFS 測定 …… 20
　3.1　軟 X 線領域の XAFS 測定方法 …… 20
　3.2　B 及び Na の XAFS スペクトル解析方法 …… 23
　3.3　軟 X 線領域の XAFS 測定結果 …… 25
4.　硬 X 線領域の XAFS 測定 …… 41
　4.1　XAFS 及びイメージング測定方法 …… 41
　4.2　硬 X 線領域における P 添加ガラス試料の XAFS 測定結果 …… 44
　4.3　硬 X 線領域における V 添加ガラス試料の XAFS 測定結果 …… 56
　4.4　模擬廃棄物ガラスのイメージング XAFS 測定結果 …… 66
5.　浸出試験後ガラスの XAFS 測定 …… 81
　5.1　XAFS 測定に供した浸出試験後ガラス試料 …… 81
　5.2　浸出試験前後のガラス表面 XAFS 測定結果 …… 86
6.　結　言 …… 90
謝　辞 …… 92
参考文献 …… 93

Contents

1. Introduction ····· 1
2. Glass sample ····· 2
2.1 Glass samples for XAFS measurement ····· 2
2.2 Preparations of glass samples ····· 8
2.3 Raman spectra of glass samples ····· 11
3. XAFS measurement in soft X ray region ····· 20
3.1 XAFS measuring method in soft X ray region ····· 20
3.2 Analysis method of B and Na XAFS spectra ····· 23
3.3 XAFS measuring results in soft X ray region ····· 25
4. XAFS measurement in hard X ray region ····· 41
4.1 XAFS measuring and imaging methods ····· 41
4.2 XAFS measuring results of waste glass samples including phosphorus ····· 44
4.3 XAFS measuring results of waste glass samples including vanadium ····· 56
4.4 Results of Imaging XAFS measurement of waste glass samples ····· 66
5. XAFS measurement of glass samples after immersion test ····· 81
5.1 Glass samples after immersion test for XAFS measurement ····· 81
5.2 XAFS measuring results of glass samples after immersion test ····· 86
6. Conclusions ····· 90
Acknowledgements ····· 92
References ····· 93

図リスト

図 2-1　ガラス試料作製時の温度パターン …… 9
図 2-2　流下試料作製に用いた管状炉型加熱装置の概略 …… 10
図 2-3　流下試料作製時の温度パターン …… 10
図 2-4　P 添加ガラス試料の規格化ラマンスペクトル …… 11
図 2-5　P 添加ガラスのラマンスペクトルの波形分離計算結果 …… 12
図 2-6　P 添加ガラスのスペクトル波形分離結果から算出した各ピーク占有面積割合 …… 13
図 2-7　P 添加ガラスの Si－O 架橋構造の各ピーク占有面積割合 …… 14
図 2-8　通常モードで測定した V 添加ガラスの規格化ラマンスペクトル …… 15
図 2-9　通常モードで測定した V 添加ガラスのスペクトルの波形分離結果 …… 16
図 2-10　通常モード測定での V 添加ガラスの Si－O 架橋構造の各ピーク占有面積割合 …… 17
図 2-11　蛍光補正モードで測定した V 添加ガラスの規格化ラマンスペクトル …… 17
図 2-12　蛍光補正モードで測定した V 添加ガラスのスペクトルの波形分離結果 …… 18
図 2-13　蛍光補正モード測定での V 添加ガラスの Si－O 架橋構造の各ピーク占有面積割合 …… 19
図 3-1　SR センターのビームライン配置 …… 20
図 3-2　BL-11 の光源～測定試料の光学経路 …… 21
図 3-3　BL-11 の測定試料位置における X 線強度分布 …… 22
図 3-4　B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離 …… 23
図 3-5　Na_2O-B_2O_3、Na_2O-(Li_2O)-SiO_2 化合物の Na の K 吸収端 XANES スペクトル …… 24
図 3-6　ガラス試料と B_2O_3 粉末の B の K 吸収端 XANES スペクトル …… 25
図 3-7　P_2O_5 濃度による B の K 吸収端 XANES スペクトルの変化 …… 26
図 3-8　廃棄物濃度による B の K 吸収端 XANES スペクトルの変化 …… 26
図 3-9　B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果 …… 27
図 3-10　P_2O_5 濃度に対する B－O 配位構造割合（BO_4/BO_3）の変化 …… 30
図 3-11　廃棄物濃度に対する B－O 配位構造割合（BO_4/BO_3）の変化 …… 30
図 3-12　ガラス試料の Na の K 吸収端 XANES スペクトル …… 31
図 3-13　廃棄物濃度による Na の K 吸収端 XANES スペクトルの変化 …… 32
図 3-14　Na の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果 …… 32
図 3-15　P_2O_5 濃度に対する Na ピーク面積割合 Peak A/(Peak A+Peak B) …… 35
図 3-16　廃棄物濃度に対する Na ピーク面積割合 Peak A/(Peak A+Peak B) …… 35
図 3-17　ガラス試料及び α-Fe_2O_3 粉末試料の O の K 吸収端 XANES スペクトル …… 36
図 3-18　O の K 吸収端 XANES スペクトルのプリエッジ比較 …… 37
図 3-19　N10-Cr 試料、Cr_2O_3 粉末試料の Cr の L_3、L_2 吸収端 XANES スペクトル …… 37
図 3-20　ガラス試料の Mn の L_3、L_2 吸収端 XANES スペクトル …… 38
図 3-21　粉末試料の Mn の L_3、L_2 吸収端 XANES スペクトル（全電子収量法（TEY）測定）…… 38
図 3-22　ガラス試料の Fe の L_3、L_2 吸収端 XANES スペクトル …… 39
図 3-23　粉末試料の Fe の L_3、L_2 吸収端 XANES スペクトル（全電子収量法（TEY）測定）…… 39
図 3-24　N10-Ni 試料の Ni 元素の L_3、L_2 吸収端 XANES スペクトル …… 40
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）…… 42
図 4-2　P 添加模擬廃棄物ガラスの Ce の L_3 吸収端 XANES スペクトル …… 44
図 4-3　XANES データの線形結合解析による Ce の原子価割合 …… 45

図 4-4　P 添加模擬廃棄物ガラスの Ce の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数 …… 46
図 4-5　P 添加模擬廃棄物ガラスの Mn の K 吸収端 XANES スペクトル …… 46
図 4-6　P 添加模擬廃棄物ガラスの Fe の K 吸収端 XANES スペクトル …… 47
図 4-7　P 添加模擬廃棄物ガラスの Zn の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数 …… 47
図 4-8　P 添加模擬廃棄物ガラスの Sr の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数 …… 48
図 4-9　P 添加模擬廃棄物ガラスの Y の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数 …… 49
図 4-10　P 添加模擬廃棄物ガラスの Zr の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数 …… 50
図 4-11　P 添加模擬廃棄物ガラスの Mo の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数 …… 51
図 4-12　P 添加模擬廃棄物ガラスの Ru の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数 …… 52
図 4-13　P 添加模擬廃棄物ガラスの Rh の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数 …… 53
図 4-14　EXAFS データ解析による P 添加模擬廃棄物ガラスの Rh の金属と酸化物の割合 …… 54
図 4-15　P 添加模擬廃棄物ガラスの Pd の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数 …… 54
図 4-16　P 添加模擬廃棄物ガラスの Nd の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数 …… 55
図 4-17　V 添加模擬廃棄物ガラスの Ce の L_3 吸収端 XANES スペクトル（左）
及び K 吸収端 EXAFS による動径構造関数（右） …… 56
図 4-18　V 添加模擬廃棄物ガラス（左）、標準試料（右）の V の K 吸収端 XANES スペクトル 57
図 4-19　V 添加模擬廃棄物ガラスの Mn（左）、Fe（右）の K 吸収端 XANES スペクトル …… 58
図 4-20　V 添加模擬廃棄物ガラスの Zn の K 吸収端 EXAFS 関数（左）及び動径構造関数（右） 59
図 4-21　V 添加模擬廃棄物ガラスの Sr（左）、Y（右）の K 吸収端 EXAFS 関数（上）
及び動径構造関数（下） …… 60
図 4-22　V 添加模擬廃棄物ガラスの Zr の K 吸収端 EXAFS 関数（左）及び動径構造関数（右） 61
図 4-23　V 添加模擬廃棄物ガラスの Mo の K 吸収端 EXAFS 関数（左）及び動径構造関数（右） 62
図 4-24　V 添加模擬廃棄物ガラスの Ru の K 吸収端 EXAFS 関数（左）及び動径構造関数（右） 63
図 4-25　V 添加模擬廃棄物ガラスの Rh の K 吸収端 EXAFS 関数（左）及び動径構造関数（右） 64
図 4-26　V 添加模擬廃棄物ガラスの Pd の K 吸収端 EXAFS 関数（左）及び動径構造関数（右） 65
図 4-27　D2-N4-20W 試料のイメージング XAFS 測定結果 …… 66
図 4-28　D2-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果 …… 68
図 4-29　D2-N4-30W 試料のイメージング XAFS 測定結果 …… 70
図 4-30　D2(a)-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果 …… 72
図 4-31　D2(b)-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果 …… 74
図 4-32　V-20W 試料のイメージング XAFS 測定結果 …… 76
図 4-33　V-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果 …… 78
図 5-1　模擬廃棄物ガラスの浸出挙動モデル …… 81
図 5-2　模擬廃棄物ガラス試料の浸出挙動 …… 84
図 5-3　浸出試験前後の P 添加模擬廃棄物ガラスの Ce の L_3 吸収端スペクトル …… 86
図 5-4　浸出試験前後の P 添加模擬廃棄物ガラスの Mn の K 吸収端スペクトル …… 87
図 5-5　浸出試験前後の P 添加模擬廃棄物ガラスの Nd の L_2 吸収端スペクトル …… 87
図 5-6　浸出試験前後の P 添加模擬廃棄物ガラスの Fe の K 吸収端スペクトル …… 88
図 5-7　浸出試験前後の P 添加模擬廃棄物ガラスの Zn の K 吸収端 XAFS 測定結果 …… 89
図 5-8　浸出試験前後の P 添加模擬廃棄物ガラスの Mo の K 吸収端 XAFS 測定結果 …… 89

表リスト

表 2-1　本研究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（目標値）…… 3
表 2-3(1)　模擬廃棄物ガラス試料の化学組成（目標値、酸化物換算：wt%）…… 4
表 2-3(2)　模擬廃棄物ガラス試料の化学組成（目標値、酸化物換算：mol%）…… 5
表 2-3(3)　模擬廃棄物ガラス試料の化学組成（目標値、元素換算：mol%）…… 6
表 2-4　遷移金属添加ガラス試料の化学組成（目標値）…… 7
表 4-1　ガラス試料の放射光 XAFS 測定の概要 …… 41
表 4-2　イメージング XAFS 測定の条件 …… 43
表 4-3　カーブフィッティング解析によるP添加模擬廃棄物ガラスCe－O対構造パラメータ 46
表 4-4　K 端 EXAFS による P 添加模擬廃棄物ガラスの Zn－O 対構造パラメータ …… 48
表 4-5　K 端 EXAFS による P 添加模擬廃棄物ガラスの Sr－O 対構造パラメータ …… 48
表 4-6　K 端 EXAFS による P 添加模擬廃棄物ガラスの Y－O 対構造パラメータ …… 49
表 4-7　K 端 EXAFS による P 添加模擬廃棄物ガラスの Zr－O 対構造パラメータ …… 50
表 4-8　K 端 EXAFS による P 添加模擬廃棄物ガラスの Mo－O 対構造パラメータ …… 51
表 4-9　K 端 EXAFS による P 添加模擬廃棄物ガラスの Rh－O 対構造パラメータ …… 53
表 4-10　カーブフィッティング解析による P 添加模擬廃棄物ガラス Nd－O 対構造パラメータ 55
表 4-11　L_3 端 XANES 解析による V 添加模擬廃棄物ガラスの Ce の原子価割合 …… 57
表 4-12　K 端 EXAFS による V 添加模擬廃棄物ガラスの Ce－O、Ce－Si 対構造パラメータ … 57
表 4-13　K 端 EXAFS による V 添加模擬廃棄物ガラスの Zn－O 対構造パラメータ …… 59
表 4-14　K 端 EXAFS による V 添加模擬廃棄物ガラスの Sr－O、Y－O 対構造パラメータ … 60
表 4-15　K 端 EXAFS による V 添加模擬廃棄物ガラスの Zr－O 対構造パラメータ …… 61
表 4-16　K 端 EXAFS による V 添加模擬廃棄物ガラスの Mo－O 対構造パラメータ …… 62
表 4-17　K 端 EXAFS の線形結合解析から求めた V 添加模擬廃棄物ガラスの Rh の金属と酸化物の割合…… 64
表 5-1　浸出試験に供した模擬廃棄物ガラス試料の化学組成 …… 82

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 …… 20
写真 3-2　BL-11 装置外観 …… 21
写真 3-3　真空チャンバ内の検出器等 …… 21
写真 4-1　XAFS 測定及びイメージング測定に供した P 添加模擬廃棄物ガラス試料 …… 43
写真 5-1　浸出試験前後の P 添加模擬廃棄物ガラス試料の外観写真 …… 83

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（以下、IHI）、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、経済産業省資源エネルギー庁のガラス固化技術基盤整備事業「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」で作製したガラス試料を対象として、ガラス構成元素の局所構造解明を目的に実施した。本研究に供したガラス試料は、原子力機構が組成検討したリン（P）添加ホウケイ酸ガラス[1)]と、IHI が組成開発を進めてきたバナジウム（V）添加ホウケイ酸ガラス[2)]であり、これらの原料ガラスに模擬廃液を添加した模擬廃棄物ガラス試料を作製し、XAFS 測定によりガラス中の元素の局所構造を解析評価した。

原料ガラスの構成元素であるホウ素（B）、ナトリウム（Na）等の軽元素の局所構造評価は、軟 X 線領域の XAFS 測定に関する最先端技術を有する立命館大学 SR センターとの共同研究で実施した。

また、硬 X 線領域の XAFS 測定により廃棄物成分であるマンガン（Mn）、鉄（Fe）等の局所構造を解析評価するとともに、模擬廃棄物ガラス試料の化学的安定性を評価した浸漬試験後のガラス試料表面の変化を XAFS 測定により観察した。

V 添加ホウケイ酸ガラスは、IHI がガラス組成を選定の上、調製した原料カレットを原子力機構が受領し、模擬廃棄物ガラス試料を作製した。

本研究の実施分担は、模擬廃棄物ガラス試料の作製及び浸出試験を原子力機構・再処理廃止措置技術開発センター、軟 X 線領域の XAFS 測定及び軽元素の解析評価を立命館大学 SR センター、硬 X 線領域の XAFS 測定及び廃棄物成分の解析評価を原子力機構・物質科学研究センターが中心となり、研究の進め方や成果の取りまとめを適宜協議しながら実施した。

本書は、本研究で実施したガラス試料の作製、XAFS 測定及びデータ解析について記す。

2. ガラス試料

2.1 XAFS 測定に供したガラス試料

本研究に供したガラス試料は、表 2-1 に示す計 16 試料である。リン（P）添加ガラスは、P_2O_5 を添加した表 2-2 に示す原料ガラス 4 試料と、この原料ガラスに模擬廃液を混合した表 2-3(1)～(3)に示す模擬廃棄物ガラス 5 試料を作製した。原料ガラス D2-N4 試料と D2-N4’ 試料は、同じ目標組成で 2 回作製した試料である。

これに加えて、IHI が組成開発中の V_2O_5 を添加したバナジウム（V）添加原料ガラスカレットに模擬廃液を混合した表 2-3(1)～(3)の右端に示す模擬廃棄物ガラス 3 試料と、遷移金属元素 L_3 端等の XANES スペクトルからこれら元素の局所構造を探る目的で表 2-4 に示す遷移金属添加ガラス 4 試料を作製した。なお、V 添加模擬廃棄物ガラス 3 試料は、軟 X 線 XAFS 測定に V-26W 試料、硬 X 線 XAFS 測定に全 3 試料を供し、遷移金属添加ガラス 4 試料は、軟 X 線 XAFS 測定のみ実施した。

模擬廃棄物ガラスの試料名末尾の「-20W」等は、原料ガラスへ混合した廃液由来の廃棄物濃度を酸化物換算で示す。

表 2-1　本研究に供したガラス試料リスト

		試料名	Si/B モル比	P_2O_5 濃度 (wt%)	廃棄物濃度 (wt%)	備考
P 添加ガラス	原料ガラス	D2-N4	1.16	1.73		
		D2-N4’	1.16	1.73		
		D2(a)-N4	1.16	1.10		
		D2(b)-N4	1.16	3.26		
	模擬廃棄物ガラス	D2-N4-20W	1.16	1.33	20	
		D2-N4-26W	1.16	1.21	26	
		D2-N4-30W	1.16	1.13	30	
		D2(a)-N4-26W	1.16	0.79	26	
		D2(b)-N4-26W	1.16	2.23	26	
V 添加模擬廃棄物ガラス		V-26W	1.29	0.05	26	
		V-20W	1.29	0.04	20	硬 X 線領域 XAFS のみ
		流下試料	1.29	0.04	20	
遷移金属添加ガラス		N10-Cr	1.90		1 mol% Cr	
		N10-Mn	1.90		1 mol% Mn	
		N10-Fe	1.90		1 mol% Fe	
		N10-Ni	1.90		1 mol% Ni	

表 2-2　原料ガラス試料の化学組成（目標値）

		D2-N4 / D2-N4’	D2(a)-N4	D2(b)-N4
酸化物換算　(wt%)	SiO_2	46.37	46.69	45.49
	B_2O_3	23.18	23.35	22.74
	P_2O_5	1.73	1.10	3.26
	Li_2O	3.84	3.84	3.84
	CaO	3.84	3.84	3.84
	ZnO	3.84	3.84	3.84
	Al_2O_3	13.20	13.30	12.95
	Na_2O	4.00	4.04	4.04
	total	100.00	100.00	100.00
酸化物換算　(mol%)	SiO_2	49.63	49.81	49.06
	B_2O_3	21.42	21.50	21.17
	P_2O_5	0.78	0.50	1.49
	Li_2O	8.26	8.24	8.33
	CaO	4.40	4.39	4.44
	ZnO	3.03	3.02	3.06
	Al_2O_3	8.33	8.36	8.23
	Na_2O	4.15	4.18	4.22
	total	100.00	100.00	100.00
元素換算　(mol%)	O	59.76	59.70	59.85
	Si	13.97	14.06	13.73
	B	12.06	12.14	11.85
	P	0.44	0.28	0.83
	Li	4.65	4.65	4.66
	Ca	1.24	1.24	1.24
	Zn	0.85	0.85	0.86
	Al	4.69	4.72	4.61
	Na	2.34	2.36	2.37
	total	100.00	100.00	100.00

表 2-3(1)　模擬廃棄物ガラス試料の化学組成（目標値、酸化物換算：wt%）

	D2-N4 -20W	D2-N4 -26W	D2-N4 -30W	D2(a)- N4-26W	D2(b) - N4-26W	V-26W	V-20W / 流下試料
SiO_2	34.65	31.14	28.80	31.12	30.32	34.25	38.10
B_2O_3	17.32	15.57	14.40	15.56	15.15	15.37	17.10
V_2O_5	—	—	—	—	—	2.87	3.20
Li_2O	2.87	2.58	2.38	2.56	2.56	2.83	3.14
CaO	2.87	2.58	2.38	2.56	2.56	—	—
ZnO	2.87	2.58	2.38	2.56	2.56	0.65	0.72
Al_2O_3	9.86	8.86	8.19	8.87	8.64	7.84	8.73
Na_2O	8.26	9.54	10.39	10.00	10.00	10.20	9.00
P_2O_5	1.33	1.21	1.13	0.79	2.23	0.05	0.04
Rb_2O	0.18	0.23	0.27	0.23	0.23	0.23	0.18
SrO	0.43	0.55	0.64	0.55	0.55	0.55	0.43
Y_2O_3	0.27	0.35	0.41	0.36	0.36	0.35	0.27
ZrO_2	2.25	2.92	3.37	2.72	2.72	2.91	2.24
MoO_3	2.25	2.92	3.37	3.08	3.08	2.92	2.24
MnO	0.53	0.69	0.79	0.72	0.72	0.69	0.53
RuO_2	1.26	1.64	1.90	1.66	1.66	1.64	1.26
Rh_2O_3	0.23	0.30	0.34	0.29	0.29	0.30	0.23
PdO	0.67	0.87	1.00	0.87	0.87	0.86	0.66
Ag_2O	0.03	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04	0.03
SnO_2	0.05	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.05
Sb_2O_3	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
TeO_2	0.26	0.34	0.39	0.36	0.36	0.34	0.26
Cs_2O	1.13	1.47	1.70	1.44	1.44	1.47	1.13
BaO	0.89	1.16	1.33	1.09	1.09	1.15	0.89
La_2O_3	0.64	0.84	0.97	0.91	0.91	0.83	0.64
CeO_2	1.26	1.63	1.89	1.51	1.51	1.63	1.25
Pr_6O_{11}	0.61	0.79	0.91	0.82	0.82	0.79	0.61
Nd_2O_3	4.15	5.39	6.22	5.38	5.38	5.38	4.14
Sm_2O_3	0.40	0.52	0.60	0.56	0.56	0.51	0.40
Eu_2O_3	0.06	0.08	0.10	0.09	0.09	0.08	0.06
Gd_2O_3	2.11	2.75	3.17	2.83	2.83	2.74	2.11
Cr_2O_3	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
Fe_2O_3	0.26	0.34	0.39	0.34	0.34	0.34	0.26
NiO	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03
CdO	—	—	—	—	—	0.07	0.05
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

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

	D2-N4 -20W	D2-N4 -26W	D2-N4 -30W	D2(a)- N4-26W	D2(b) - N4-26W	V-26W	V-20W / 流下試料
SiO_2	42.59	40.06	38.21	39.97	39.26	44.19	46.99
B_2O_3	18.38	17.29	16.49	17.25	16.95	17.12	18.21
V_2O_5	—	—	—	—	—	1.22	1.30
Li_2O	7.09	6.67	6.36	6.60	6.66	7.33	7.80
CaO	3.78	3.55	3.39	3.52	3.55	—	—
ZnO	2.60	2.45	2.34	2.42	2.45	0.62	0.66
Al_2O_3	7.14	6.72	6.41	6.71	6.59	5.96	6.34
Na_2O	9.85	11.90	13.38	12.45	12.56	12.76	10.76
P_2O_5	0.68	0.65	0.64	0.43	1.21	0.03	0.02
Rb_2O	0.07	0.10	0.12	0.09	0.09	0.10	0.07
SrO	0.30	0.41	0.49	0.41	0.42	0.41	0.30
Y_2O_3	0.09	0.12	0.14	0.12	0.12	0.12	0.09
ZrO_2	1.35	1.83	2.18	1.70	1.72	1.83	1.35
MoO_3	1.15	1.57	1.87	1.65	1.67	1.57	1.15
MnO	0.55	0.75	0.89	0.78	0.79	0.75	0.55
RuO_2	0.70	0.95	1.14	0.96	0.97	0.96	0.70
Rh_2O_3	0.07	0.09	0.11	0.09	0.09	0.09	0.07
PdO	0.40	0.55	0.65	0.55	0.55	0.55	0.40
Ag_2O	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
SnO_2	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02
Sb_2O_3	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
TeO_2	0.12	0.16	0.20	0.18	0.18	0.16	0.12
Cs_2O	0.30	0.40	0.48	0.39	0.40	0.40	0.30
BaO	0.43	0.58	0.69	0.55	0.55	0.58	0.43
La_2O_3	0.15	0.20	0.24	0.21	0.22	0.20	0.15
CeO_2	0.54	0.73	0.87	0.68	0.68	0.73	0.54
Pr_6O_{11}	0.04	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.04
Nd_2O_3	0.91	1.24	1.47	1.23	1.24	1.24	0.91
Sm_2O_3	0.08	0.11	0.14	0.12	0.12	0.11	0.08
Eu_2O_3	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
Gd_2O_3	0.43	0.59	0.70	0.60	0.61	0.59	0.43
Cr_2O_3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Fe_2O_3	0.12	0.16	0.19	0.16	0.16	0.16	0.12
NiO	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03
CdO	—	—	—	—	—	0.04	0.03
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 2-3(3)　模擬廃棄物ガラス試料の化学組成（目標値、元素換算：mol%）

	D2-N4 -20W	D2-N4 -26W	D2-N4 -30W	D2(a)- N4-26W	D2(b) - N4-26W	V-26W	V-20W / 流下試料
O	58.53	58.09	57.76	57.92	58.04	58.44	58.90
Si	12.12	11.44	10.95	11.44	11.17	12.42	13.14
B	10.45	9.88	9.45	9.88	9.64	9.63	10.18
V	—	—	—	—	—	0.69	0.73
Li	4.04	3.81	3.65	3.79	3.79	4.12	4.36
Ca	1.08	1.02	0.97	1.01	1.01	—	—
Zn	0.74	0.70	0.67	0.70	0.70	0.17	0.18
Al	4.07	3.84	3.68	3.84	3.75	3.35	3.55
Na	5.61	6.80	7.67	7.13	7.15	7.18	6.02
P	0.39	0.38	0.36	0.25	0.70	0.02	0.01
Rb	0.04	0.06	0.07	0.05	0.05	0.05	0.04
Sr	0.09	0.12	0.14	0.12	0.12	0.12	0.09
Y	0.05	0.07	0.08	0.07	0.07	0.07	0.05
Zr	0.38	0.52	0.63	0.49	0.49	0.52	0.38
Mo	0.33	0.45	0.54	0.47	0.47	0.44	0.32
Mn	0.16	0.21	0.26	0.22	0.22	0.21	0.15
Ru	0.20	0.27	0.33	0.28	0.28	0.27	0.20
Rh	0.04	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.04
Pd	0.11	0.16	0.19	0.16	0.16	0.15	0.11
Ag	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Sn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Sb	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Te	0.03	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.03
Cs	0.17	0.23	0.28	0.23	0.23	0.23	0.17
Ba	0.12	0.17	0.20	0.16	0.16	0.16	0.12
La	0.08	0.11	0.14	0.12	0.12	0.11	0.08
Ce	0.15	0.21	0.25	0.19	0.20	0.21	0.15
Pr	0.08	0.10	0.12	0.11	0.11	0.10	0.07
Nd	0.52	0.71	0.85	0.71	0.71	0.70	0.51
Sm	0.05	0.07	0.08	0.07	0.07	0.06	0.05
Eu	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Gd	0.25	0.34	0.40	0.35	0.35	0.33	0.24
Cr	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Fe	0.07	0.09	0.11	0.09	0.09	0.09	0.07
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cd	—	—	—	—	—	0.01	0.01
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 2-4　遷移金属添加ガラス試料の化学組成（目標値）

		N10-Cr	N10-Mn	N10-Fe	N10-Ni
酸化物換算　(wt%)	SiO_2	53.84	53.97	53.74	53.88
	B_2O_3	16.42	16.46	16.39	16.43
	Li_2O	5.79	5.81	5.78	5.80
	CaO	3.46	3.47	3.45	3.46
	ZnO	3.46	3.47	3.45	3.46
	Al_2O_3	3.46	3.47	3.45	3.46
	Na_2O	9.60	9.63	9.58	9.61
	Cr_2O_3	3.97	—	—	—
	MnO	—	3.72	—	—
	Fe_2O_3	—	—	4.16	—
	NiO	—	—	—	3.90
	total	100.00	100.00	100.00	100.00
酸化物換算　(mol%)	SiO_2	56.37	55.46	56.37	55.46
	B_2O_3	14.84	14.60	14.84	14.60
	Li_2O	3.57	3.51	3.57	3.51
	CaO	3.88	3.82	3.88	3.82
	ZnO	2.67	2.63	2.67	2.63
	Al_2O_3	7.28	7.16	7.28	7.16
	Na_2O	9.75	9.59	9.75	9.59
	Cr_2O_3	1.64	—	—	—
	MnO	—	3.23	—	—
	Fe_2O_3	—	—	1.64	—
	NiO	—	—	—	3.23
	total	100.00	100.00	100.00	100.00
元素換算　(mol%)	O	58.30	58.30	58.30	58.30
	Si	17.15	17.15	17.15	17.15
	B	9.03	9.03	9.03	9.03
	Al	2.17	2.17	2.17	2.17
	Ca	1.18	1.18	1.18	1.18
	Zn	0.81	0.81	0.81	0.81
	Li	4.43	4.43	4.43	4.43
	Na	5.93	5.93	5.93	5.93
	Cr	1.00	—	—	—
	Mn	—	1.00	—	—
	Fe	—	—	1.00	—
	Ni	—	—	—	1.00
	total	100.00	100.00	100.00	100.00

2.2　ガラス試料の作製方法

(1)　原料ガラスの作製方法

P 添加ガラスは、先に酸化物試薬を溶融して原料ガラス 4 試料を作製し、その後この原料ガラスと濃縮模擬廃液を混合溶融して模擬廃棄物ガラス 5 試料を作製した。

P 添加ガラスの原料ガラスの作製手順を、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（SiO_2、B_2O_3、Na_2HPO_4、Al_2O_3、CaO、ZnO、Li_2O）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 1150ºC まで加熱して 2.5 h 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、1150ºC に到達してから 1.0 h 後、1.25 h 後、1.5 h 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 1150ºC 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 510ºC に予熱した円筒形状（内径 30 mm）の黒鉛モールド内に流し込み、徐冷炉内にて 510ºC で 2 h 保持後、室温まで徐冷操作（16.7ºC/h で降温）を行い、凝固させた。

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)　模擬廃棄物ガラス及び遷移金属添加ガラスの作製方法

P 添加ガラスの模擬廃棄物ガラス及び V 添加模擬廃棄物ガラス（流下試料を除く）は、以下の手順で作製した。なお、V 添加模擬廃棄物ガラス V-20W 試料は、2018 年度評価した「るつぼ試料（攪拌あり）」[2)]の残材を加工して測定に供した。

① 廃棄物濃度が 26wt%の模擬廃棄物ガラスを作製する場合、原料ガラス 200 g に対して模擬廃液（希土類元素、白金族元素等を含む硝酸溶液）を 848 mL 混合するため、模擬廃液をビーカに入れてホットスターラで加熱・撹拌しながら約 200 mL まで減容し、濃縮廃液をアルミナ製ルツボへ移し替えた。

② P 添加模擬廃棄物ガラスは、粒径 1 mm 以下に粉砕・分級した原料ガラス粉末を濃縮廃液中へ投入し、ルツボ内の廃液表面が乾燥するまでホットプレートで加熱保持した後、電気炉内へ移動して 650ºC まで加熱して 5 h 保持し、廃液中の硝酸成分を加熱脱硝した。V 添加模擬廃棄物ガラスは、IHI が提供した約 1 mm 厚の不定形状の V 添加原料カレットを濃縮廃液中へ投入し、同様に作製した。

③ 脱硝後の原料が入ったルツボを、大気雰囲気の電気炉内で 1150ºC まで加熱して 2.5 h 保持した。ガラス試料作製時の温度パターン、以降の撹拌操作や黒鉛モールドへの流し込み、試料の切断加工等は、原料ガラスの作製手順と同様に実施した。

遷移金属添加ガラスの作製は、現行ガラス固化体製造用原料ガラス PF798 に Na_2O を10wt%含有した原料ガラス N10-798 粉末へ、遷移金属濃度 1mol%となるように酸化物試薬 Cr_2O_3、MnO_2、Fe_2O_3、NiO を添加し、P 添加ガラスの原料ガラスの作製手順と同様に実施した。

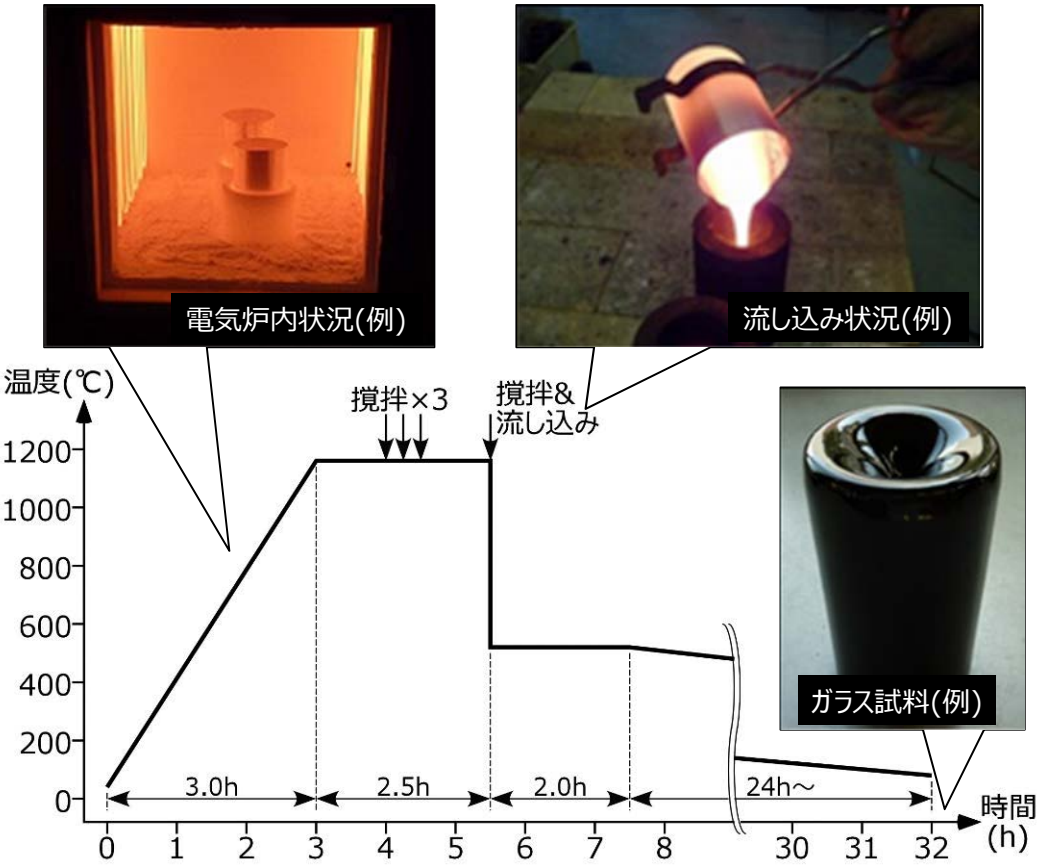


図 2-1　ガラス試料作製時の温度パターン

(3)　模擬廃棄物ガラス流下試料の作製方法

V 添加模擬廃棄物ガラス流下試料は、2018 年度評価した「流下試料」[2)]の残材を加工したものであり、以下に作製手順を記す。

① 上記(2)の模擬廃棄物ガラスの作製と同様、模擬廃液を加熱濃縮した後、V 添加原料カレットとともにアルミナ製ルツボに入れ、電気炉内で 650ºC まで加熱して 5 h 保持し、廃液中の硝酸成分を加熱脱硝した。その後、加熱脱硝した混合物を漏斗形状のインコネル容器に移し替えて、図 2-2 に示す縦型管状炉内にセットした。

② 流下試料作製時の温度パターンは図 2-3 に示す通り、1150ºC まで 2 h かけて昇温し、2.5 h 保持した。ガラス溶融状態でのバブリング等の撹拌操作は実施していない。

③ 1150ºC で 2.5 h 保持後、管状炉下部炉の位置を上げてインコネル容器底部のノズル付近を加熱し、別途 510ºC に予熱しておいた円筒形状（内径 30 mm）の黒鉛モールド

内へ溶融ガラスを流下した。試料の切断加工等は、原料ガラスの作製手順と同様に実施した。

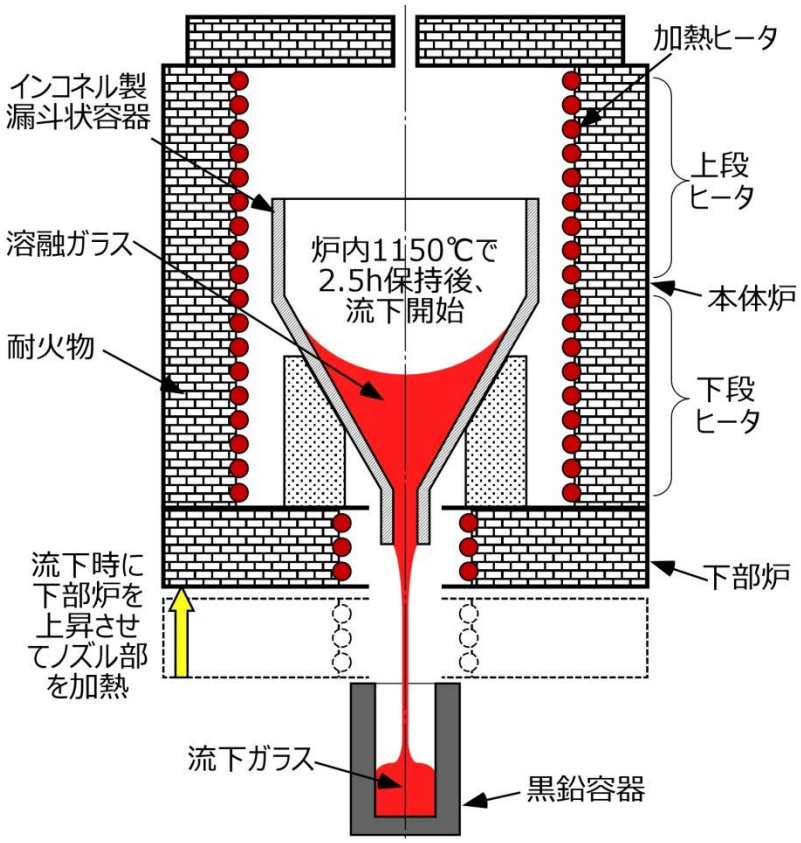


図 2-2　流下試料作製に用いた管状炉型加熱装置の概略

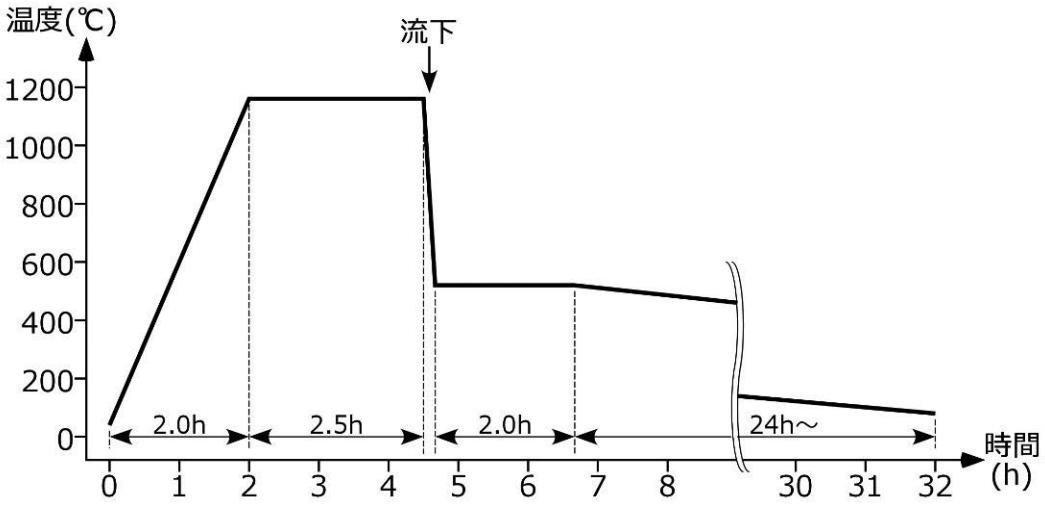
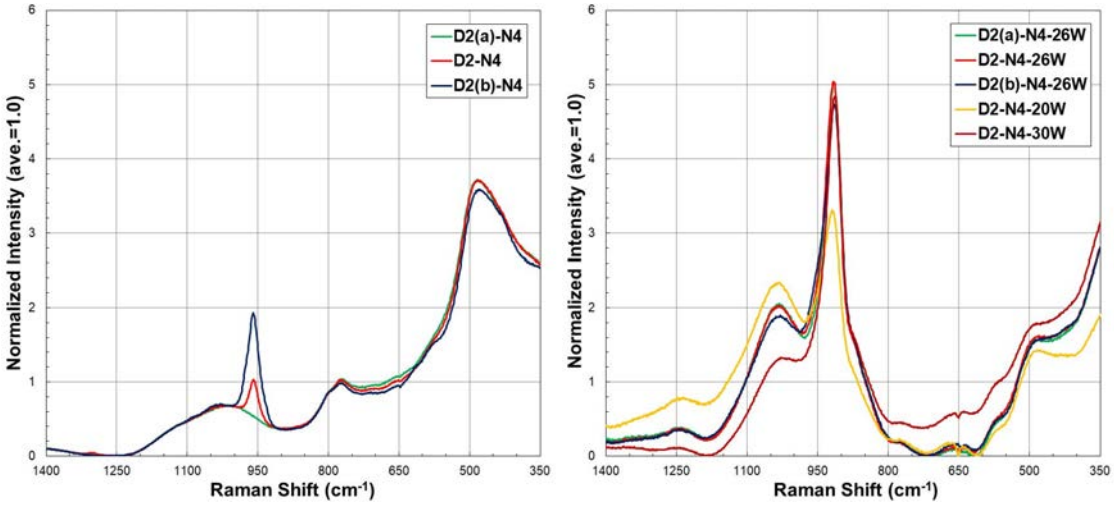


図 2-3　流下試料作製時の温度パターン

2.3　ガラス試料のラマンスペクトル

(1)　P 添加ガラス試料のラマンスペクトル

原料ガラス D2(a)-N4、D2-N4、D2(b)-N4 の 3 試料と、模擬廃棄物ガラス D2(a)-N4-26W、D2-N4-26W、D2(b)-N4-26W、D2-N4-20W、D2-N4-30W の 5 試料、計 8 試料を対象に、図 2-4 に示すラマンスペクトルを測定し、ガラス試料中の P_2O_5 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した。ラマン分光測定は、顕微レーザラマン分光光度計 NRS-5100（日本分光株式会社（以下、日本分光）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 2-4 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 1.0 として規格化した。

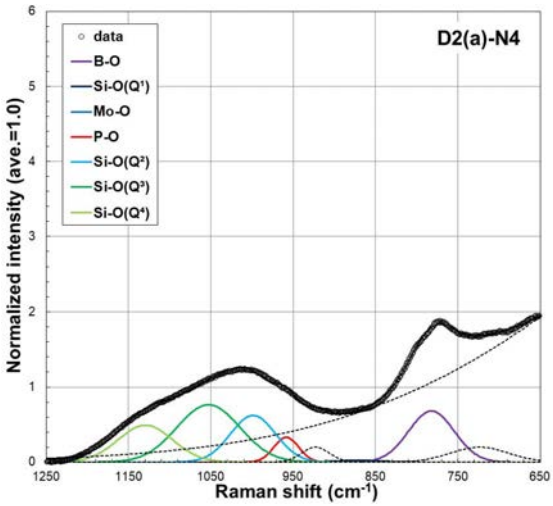


(a)　原料ガラス　　(b)　模擬廃棄物ガラス

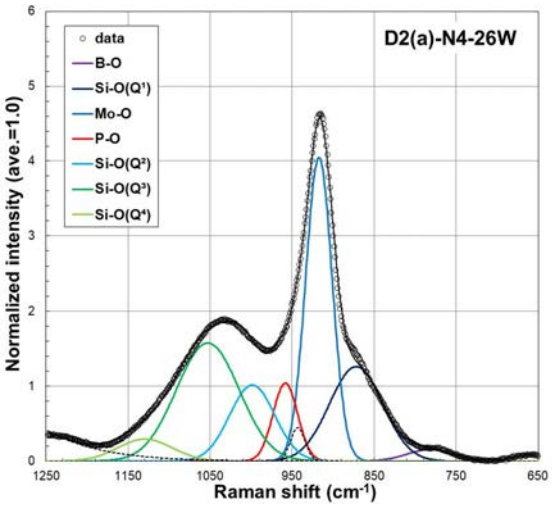
図 2-4　P 添加ガラス試料の規格化ラマンスペクトル

図 2-4(a)に示す原料ガラス試料は、P_2O_5 濃度が高い D2(b)-N4 試料等のラマンスペクトルに 950～1000 cm^{-1} のピークが観察され、このピークは P－O 構造によるラマンシフトと判断できる。一方、図 2-4(b)の模擬廃棄物ガラス試料は、いずれも 900～950 cm^{-1} にピークが出現しており、廃棄物成分の中から Mo-O 構造によるラマンシフトと判断できる。

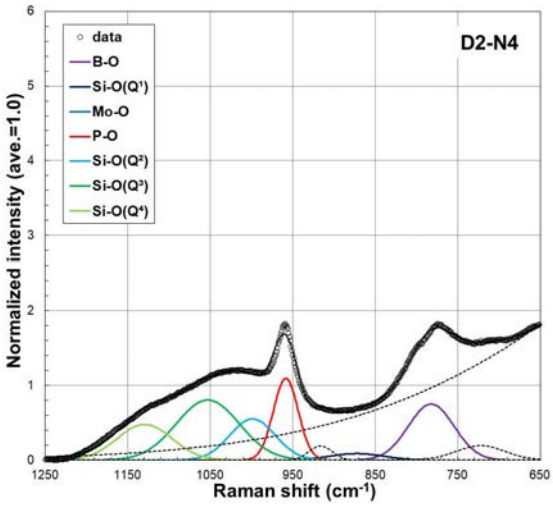
そこで、これらガラス試料のラマンスペクトルを対象に、図 2-5(a)～(h)に示す Si－O 架橋構造（架橋酸素数 N(N=1,2,3,4)の Si－O(Q^N)構造）[3-8]と P－O 構造、Mo－O 構造[9,10]の各ピークへガウス関数の波形に分離した。波形分離の計算は、8 試料とも分離ピークの振幅を揃えて、ピーク高さと中心波数をフィッティングして求めた。なお、P－O 構造ピークは P－O 架橋状態により複数存在するが、ここでは 1 つのピークに近似して評価することとした。



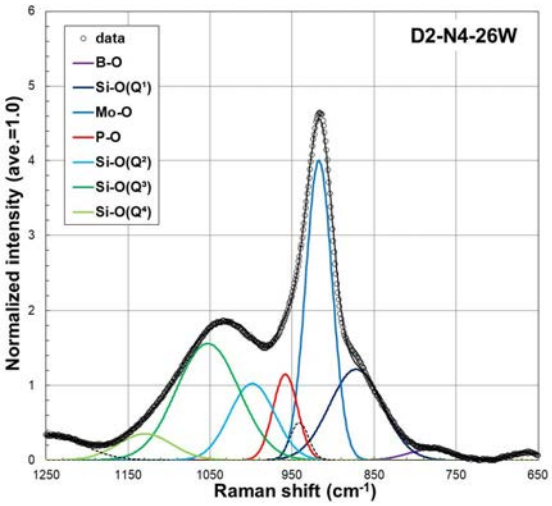
(a)　原料ガラスD2(a)-N4試料



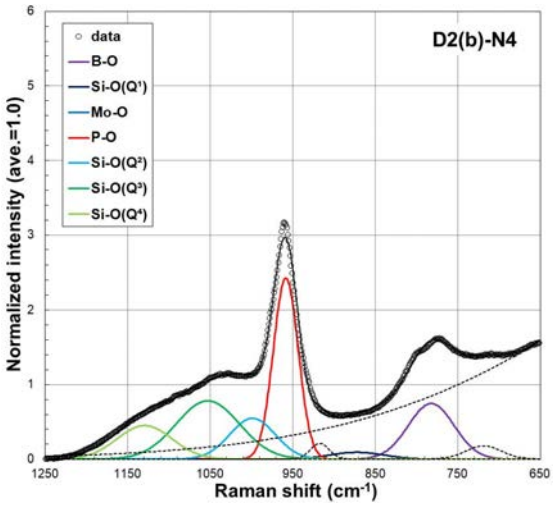
(b)　模擬廃棄物ガラスD2(a)-N4-26W試料



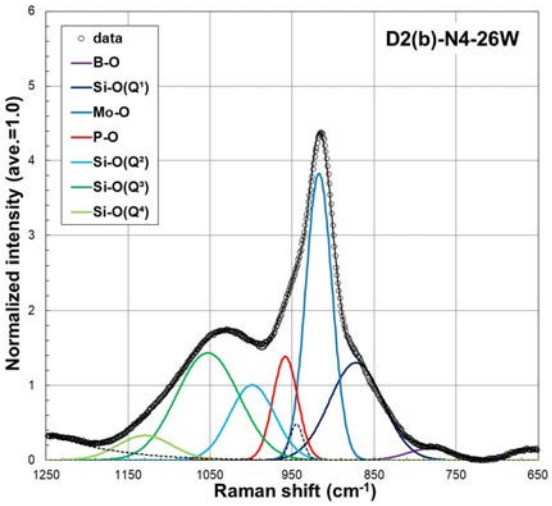
(c)　原料ガラスD2-N4試料



(d)　模擬廃棄物ガラスD2-N4-26W試料

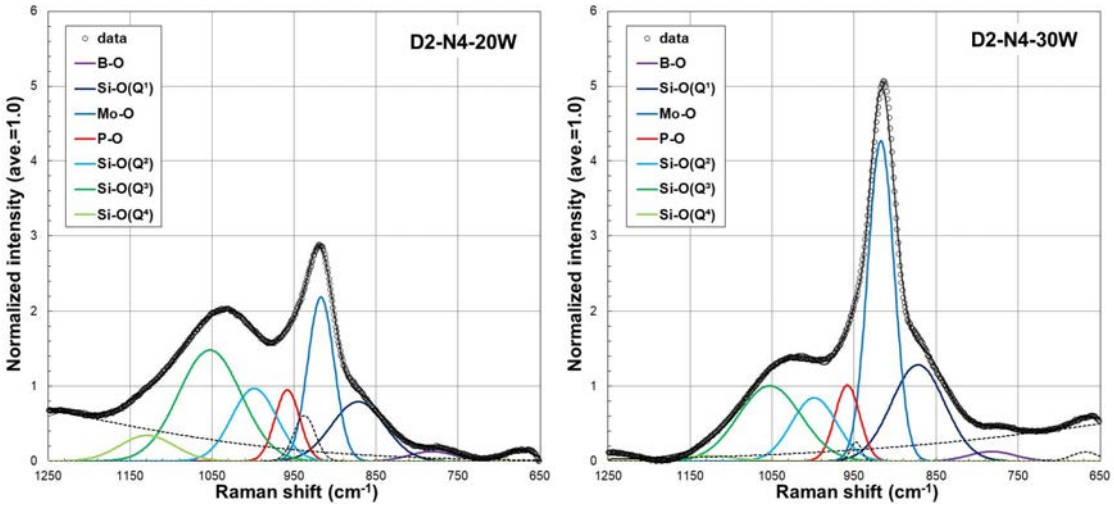


(e)　原料ガラスD2(b)-N4試料



(f)　模擬廃棄物ガラスD2(b)-N4-26W試料

図 2-5　P 添加ガラスのラマンスペクトルの波形分離計算結果（1/2）

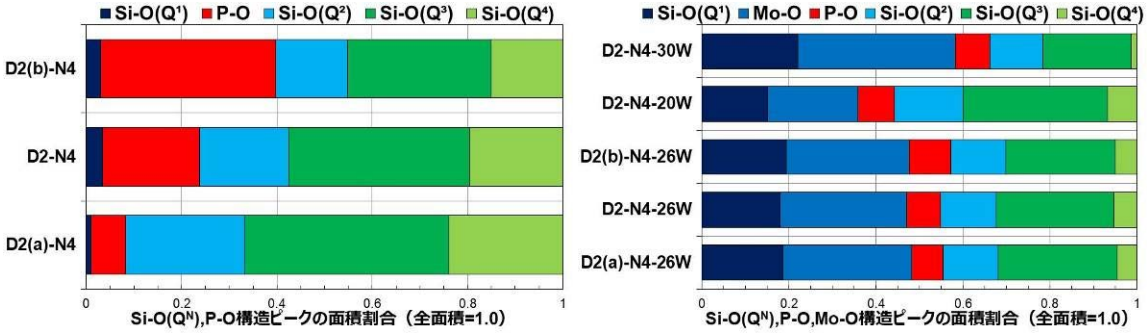


(g)　模擬廃棄物ガラスD2-N4-20W試料　　(h)　模擬廃棄物ガラスD2-N4-30W試料

図 2-5　P 添加ガラスのラマンスペクトルの波形分離計算結果（2/2）

上記で波形分離したガラス試料の Si－O 架橋構造及び P－O 構造、Mo－O 構造に由来する各ピーク占有面積を算出し、これら全面積を 1 に規格化した各構造の面積割合を図 2-6 に示す。なお、各ピークの占有面積割合と対象となる構造の存在割合は一致するものでなく、ここでは各ピークの占有面積割合の変動から、対象構造の増減傾向の評価を目的としている。

図 2-6(a)の原料ガラス試料は、P_2O_5 濃度が高くなるに従って P－O 由来ピーク面積（図 2-6(a)中の赤色）が増加することが確認できる。一方、図 2-6(b)の模擬廃棄物ガラス試料は、P_2O_5 濃度が異なる D2(a)-N4-26W、D2-N4-26W、D2(b)-N4-26W 試料の Mo－O 由来のピーク面積（図 2-6(b)中の青色）と P－O 由来のピーク面積（図 2-6(b)中の赤色）の合計が同等であり、また廃棄物濃度の低い D2-N4-20W 試料と高い D2-N4-30W 試料を比較すると、廃棄物濃度が高くなるに従って Mo－O 由来ピーク面積（図 2-6(b)中の青色）の増加が確認できる。

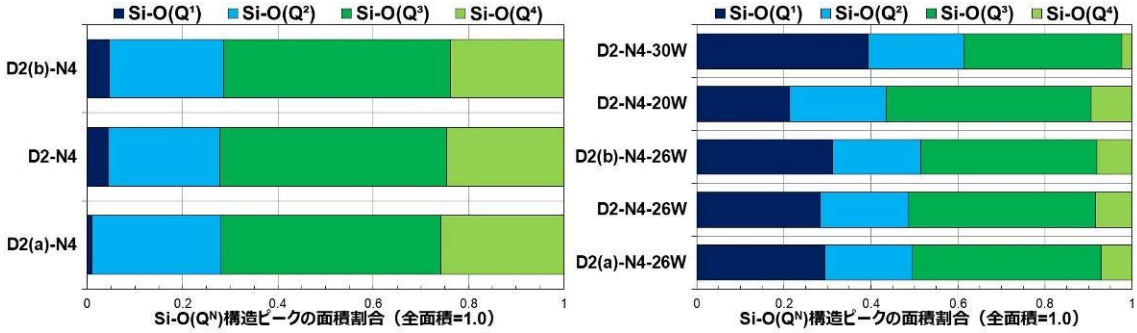


(a)　原料ガラス　　(b)　模擬廃棄物ガラス

図 2-6　P 添加ガラスのスペクトル波形分離結果から算出した各ピーク占有面積割合

また、P_2O_5 濃度及び廃棄物濃度による Si－O 架橋構造への影響に着目し、Si－O 架橋酸素数 N（N=1,2,3,4）の各 Si－O(Q^N)構造占有面積割合を算出し直した結果を、図 2-7 に示す。

原料ガラス試料の Q^N 構造占有面積割合は、図 2-7(a)に示すように P_2O_5 濃度が少ない D2(a)-N4 の Q^1 構造の占有面積割合が低いものの、P_2O_5 濃度の増減による顕著な変化は見られず、また廃棄物濃度が同じ 26wt%の模擬廃棄物ガラス試料の Q^N 構造の占有面積割合も同様に、P_2O_5 濃度による変化はあまり見られない（図 2-7(b)中の下段 3 本）。一方、廃棄物濃度を変えた場合、図 2-7(b)の上段 2 本に示すように、廃棄物濃度が 20wt%から 30wt%に高めると、架橋酸素数が少ない Q^1 構造ピークの占有面積割合が大きくなり、Si－O 架橋構造が大きく変化することを確認した。



(a)　原料ガラス　　(b)　模擬廃棄物ガラス

図 2-7　P 添加ガラスの Si－O 架橋構造の各ピーク占有面積割合

(2)　V 添加廃棄物ガラスのラマンスペクトル

ラマン分光測定は、顕微レーザラマン分光光度計 NRS-5100（日本分光製）を用いて、倍率 100 倍、レーザ照射出力 60～65 mW、スリット 50×1000 μm、通常モードと蛍光補正モードで行った。通常モードは試料からの全散乱光を測定し、蛍光補正モードはブロードな蛍光発光スペクトルを測定検出器側のシステムで除外する。今回の通常モード測定は、波長板や偏光子を挿入しない「入射 0°偏光子無」の条件で全散乱光を検出した。蛍光補正モードは、蛍光発光スペクトルを除外した状態で通常モードと同様に「入射 0°偏光子無」の条件で測定した。

通常モードで V-26W、V-20W 試料及び流下試料を測定した結果、図 2-8 に示すように廃液由来の Eu が 532 nm レーザ光で励起され、1200 cm^{-1} 以上の長波数側領域で緩やかなスペクトル上昇が見られた。なお、図 2-8 の規格化ラマンスペクトルは、析出物等が観察されないガラス化した箇所を選択して測定しており、検出光強度の最小値を 0 に補正して測定領域の検出光強度の平均値を 1.0 に規格化した。また、流下試料は、図中の破線で示した V 添加原料ガラスと同様、600 cm^{-1} 以下の領域に見られる石英ガラス等の Si－O 環状組織由来のスペクトルが比較的高い強度で観察されており、測定に供した試料中の廃液成分が少ない可能性が考えられる。

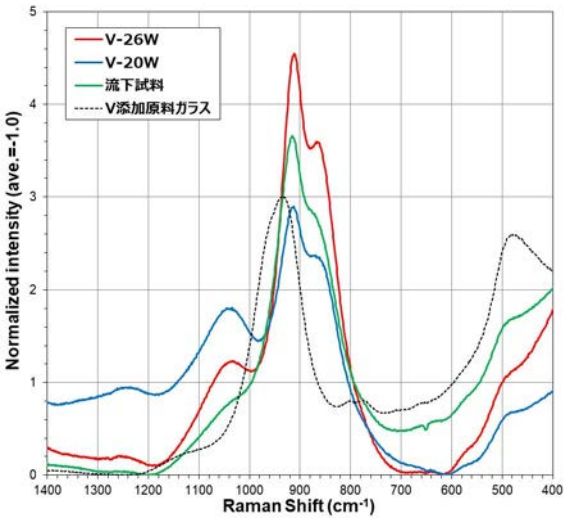
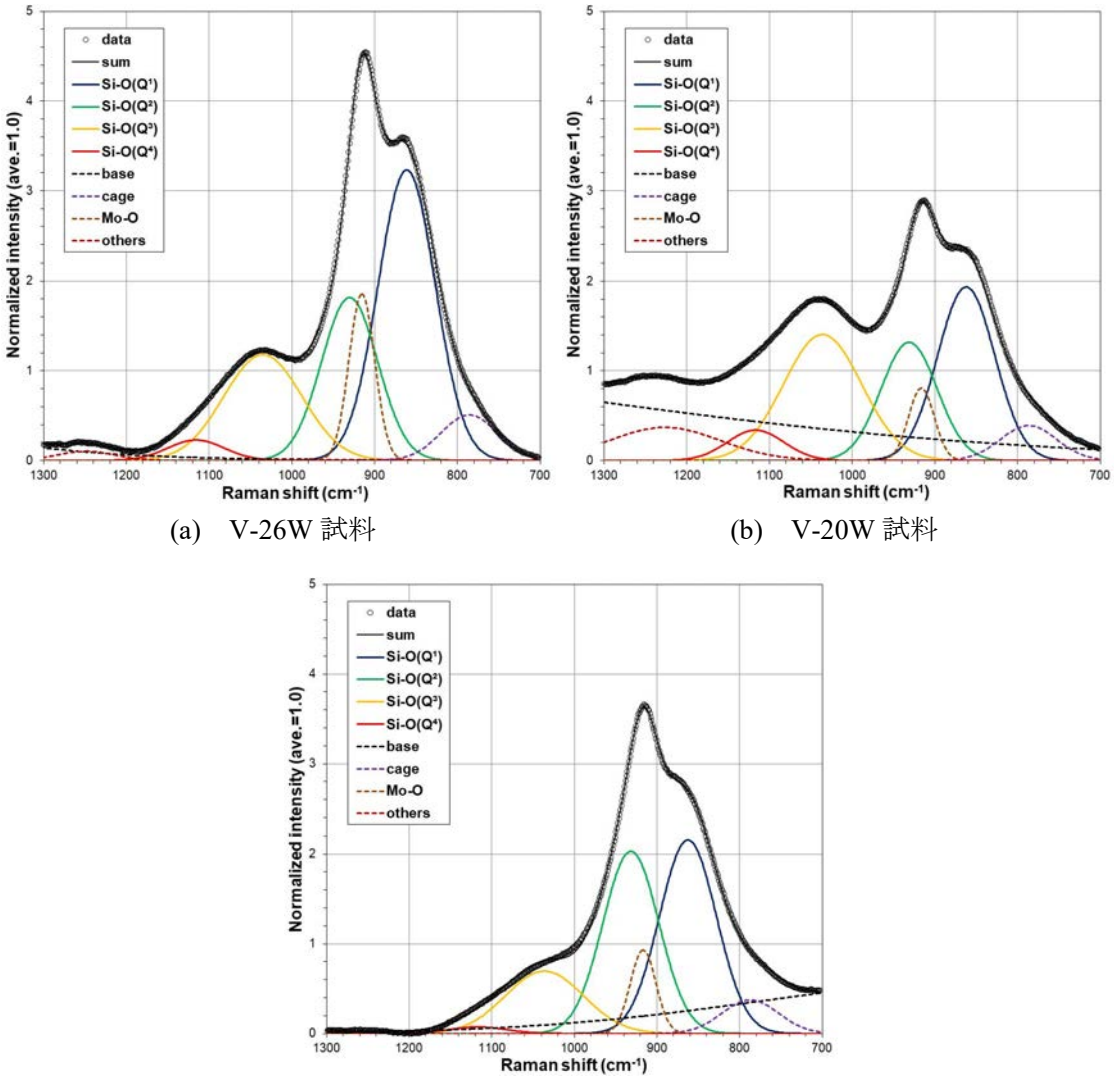


図 2-8　通常モードで測定した V 添加ガラスの規格化ラマンスペクトル

通常モード測定で得られた図 2-8 のスペクトルは、800～1200 cm^{-1} の Si－O 架橋構造のピーク [3-8]が明瞭に観察されたことから、図 2-9(a)～(c)に示すように V-26W 試料、V-20W 試料及び流下試料のスペクトルを Si－O(Q^N)構造（N=1～4）及び Mo－O 構造に波形分離して、Si－O 架橋状態を評価した。波形分離計算の結果、Q^4 構造は 1110～1120 cm^{-1}、Q^3 構造は 1030～1040 cm^{-1}、Q^2 構造は 920～930 cm^{-1}、Q^1 構造は 850～860 cm^{-1}、Mo－O 構造ピーク [9,10]が 910～920 cm^{-1} に確認でき、従来のホウケイ酸ガラス試料と概ね同等な波数にピークが現われた。なお、V－O 構造ピーク [11,12]も Mo－O 構造ピークと同じ波数領域に出現し、廃液成分を多く含む V-26W 試料の方が低くなると推察されるものの、V が原料ガラス成分として均一に含まれていることから、両者の V－O 構造の存在割合を同等と扱い、以降の評価を行った。

V ガラス組成開発の目的である Mo 溶解度の向上効果に着目すると、図 2-9(a)の V-26W 試料中の Mo－O 構造ピークが、図 2-9(b)の V-20W 試料中の Mo－O 構造ピークより高くなっており、廃液成分を 26wt%に高めた条件においても Mo がガラス相に溶存することが確認できる。



(a)　V-26W 試料　　(b)　V-20W 試料

(c)　流下試料

図 2-9　通常モードで測定した V 添加ガラスのスペクトルの波形分離結果

図 2-9(a)～(c)に示した波形分離した Si－O 架橋の Q^N 構造（N=0～4）ピーク面積を合算し、各 Q^N 構造ピークが示す面積の割合を求めると、図 2-10 に示すように試料による差が認められる。V-26W 試料と V-20W 試料は作製条件が同等であることから、Q^N 構造ピーク面積割合は試料中の廃液含有率による差であり、両者を比較すると廃液成分が多くなるに従い、架橋酸素数の少ない Q^1、Q^2 構造の割合が増加することが再確認できた。この Q^1、Q^2 構造の割合増加は、廃液成分がガラス相に溶存する際、Si－O 環状組織や Si－O 架橋構造の架橋酸素数が多い Q^4、Q^3 構造から、Q^1、Q^2 構造へ移行したためと推察する。

また、廃液成分 20wt%である V-20W 試料と流下試料を比較すると、流下試料の Q^1、Q^2 構造のピーク面積は大きく、廃液成分がガラス相へ多く溶存した状況が推定される。その一方で、図 2-8 で示した流下試料の 600 cm^{-1} 以下の Si－O 環状組織由来のスペクトル強度が V 添加原料ガラスに近いことから、Si－O 環状組織が多く残留していると考えられ、流下試

料の成分が偏析した状態にあると推察する。なお、図 2-10 及び後述する図 2-13 に示す各構造のピーク面積割合は、構造によってピーク強度に差があるため、各構造の存在割合を意味するものではない。

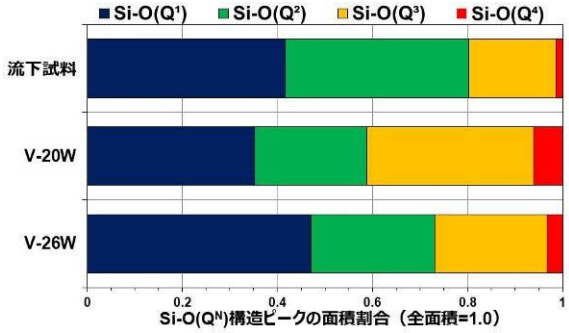


図 2-10　通常モード測定での V 添加ガラスの Si－O 架橋構造の各ピーク占有面積割合

次に、図 2-8 で示した V-26W、V-20W 試料及び流下試料の通常モードの測定した点と同一箇所の蛍光補正モードで測定したスペクトルを、図 2-11 に示す。蛍光補正モードのスペクトルは、600 cm^{-1} 以下の Si－O 環状構造のラマンピークや長波数側のベースラインの増大が消去され、800～1200 cm^{-1} の Si－O 架橋構造のスペクトルは確認できる。なお、図 2-11 のスペクトルは、図 2-8 と同様に規格化処理を行った。

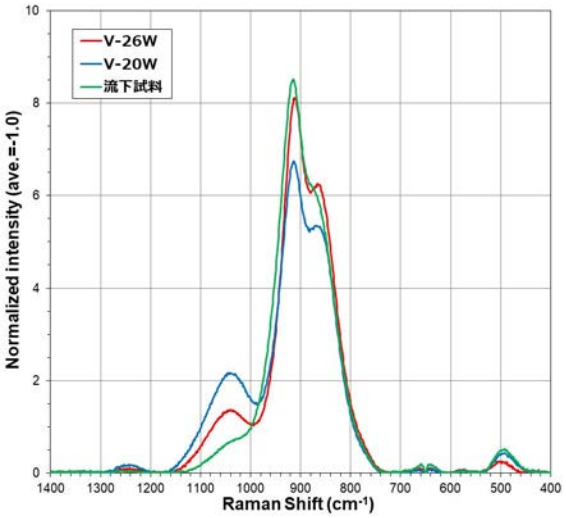
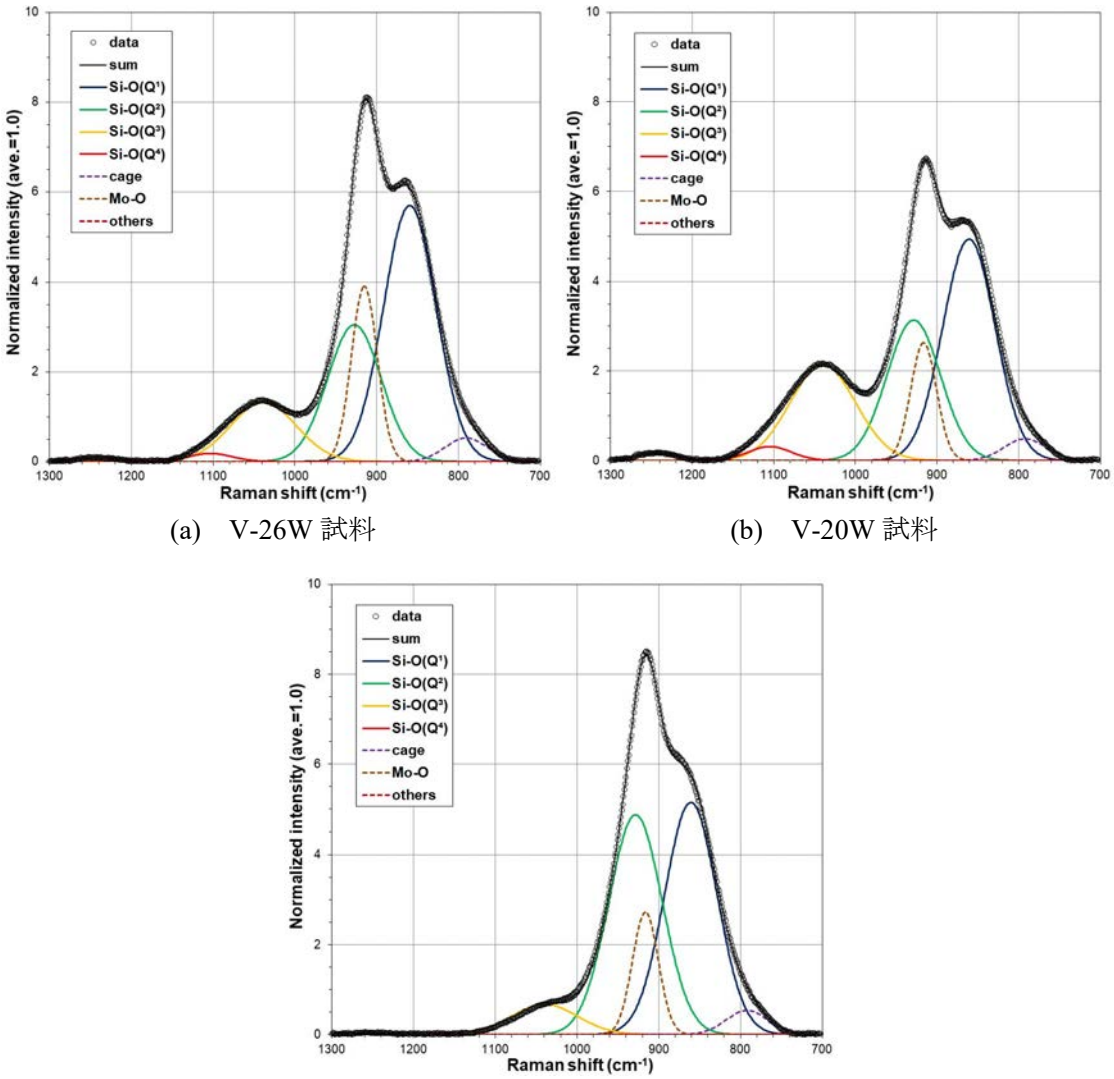


図 2-11　蛍光補正モードで測定した V 添加ガラスの規格化ラマンスペクトル

蛍光補正モードの「入射 0°偏光子無」条件で測定したスペクトルから、通常モードの評価と同様、図 2-12 に示すように Q^N 構造（N=1～4）及び Mo－O 構造のピークに波形分離し、Si－O 架橋状態を評価した。蛍光補正モードのスペクトルは、通常モードのスペクトルと比べ、Si－O 架橋構造を示す 800～1200 cm^{-1} の長波数側の Q^4 構造ピークの一部が、蛍光発光ピークとみなされた可能性が高い。波形分離で算出した Si－O 架橋構造の Q^N 構造と Mo－

O 構造のピーク波数を確認すると、Q^1、Q^2、Q^3 構造と Mo－O 構造の各ピーク波数が同等である。これに対し、Q^4 構造のピーク波数が通常モードでの 1110～1120 cm^{-1} から蛍光補正モードで 1100～1110 cm^{-1} にシフトし、蛍光補正モードのスペクトルは長波数側ピークが過剰に削除される傾向にある。



(a)　V-26W 試料　　(b)　V-20W 試料

(c)　流下試料

図 2-12　蛍光補正モードで測定した V 添加ガラスのスペクトルの波形分離結果

図 2-12(a)～(c)の波形分離計算結果から求めた蛍光補正モードの Si－O 架橋構造の Q^N 構造ピーク面積割合を、図 2-13 に示す。蛍光補正により Q^4 構造由来のピークを過剰に削除され、蛍光補正モードでの Q^1、Q^2 構造のピーク面積が占める割合が図 2-13 の面積割合より大きく強調されるため、蛍光補正モード結果から Q^N 構造の変化を定量的に評価することは適切でない。

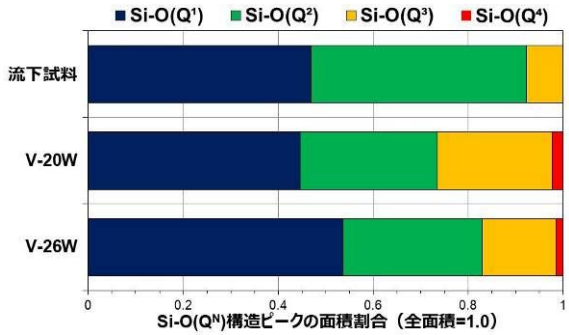


図 2-13　蛍光補正モード測定での V 添加ガラスの Si－O 架橋構造の各ピーク占有面積割合

3. 軟 X 線領域の XAFS 測定

3.1 軟 X 線領域の 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て強力な放射光が図 3-1 に示した計 13 本のビームラインへ提供する。本研究の軟 X 線領域の XAFS 測定は、ビームライン BL-11 を用いて実施した。

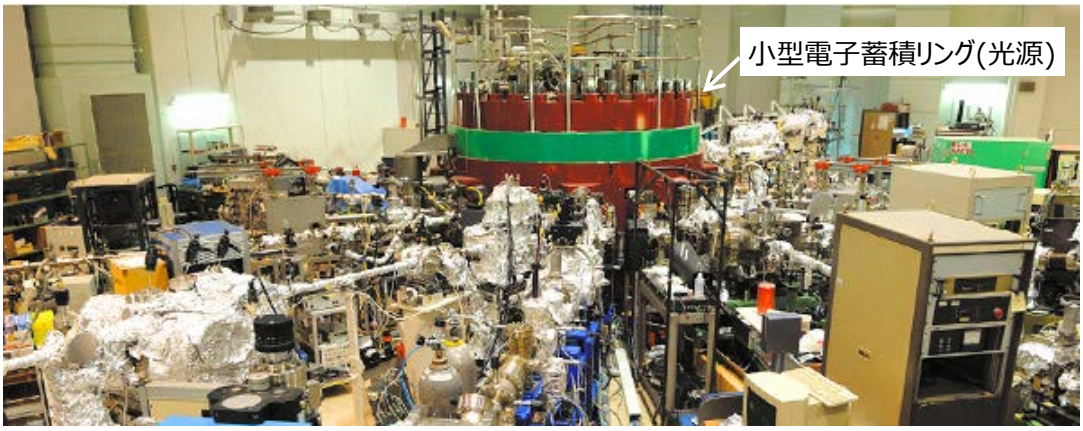


写真 3-1　立命館大学 SR センターの放射光実験施設（中央部が小型電子蓄積リング）[13)]

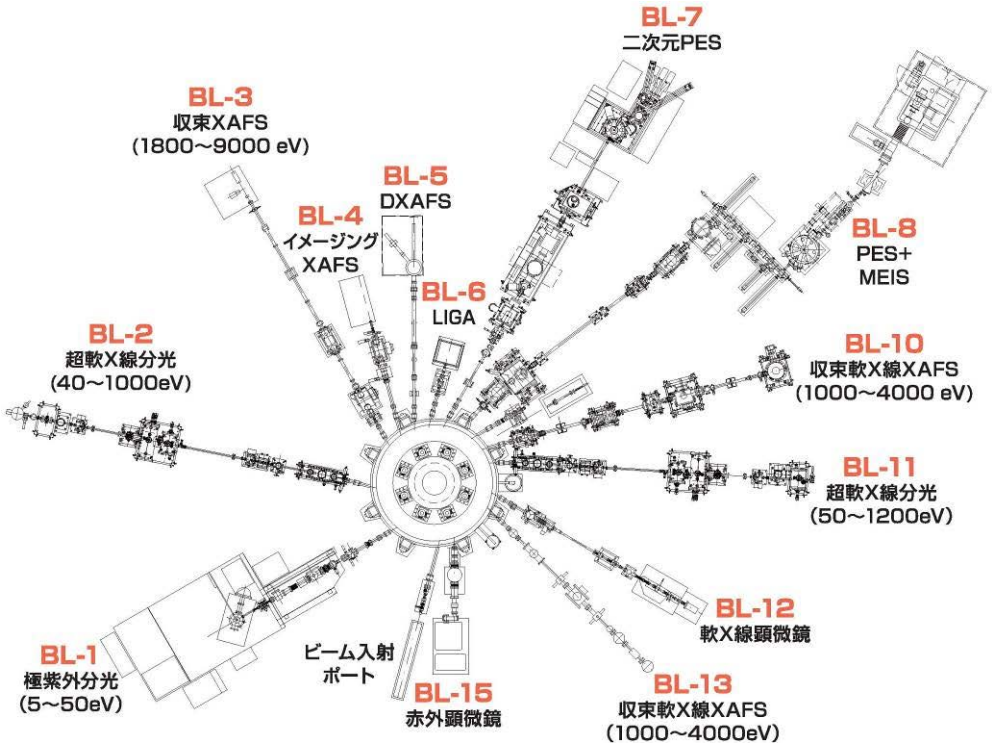


図 3-1　SR センターのビームライン配置（本研究の XAFS 測定は BL-11 を使用）[13)]

XAFS 測定は、P 添加ガラス等に含まれるホウ素（B）、ナトリウム（Na）、酸素（O）の K 吸収端、及び遷移金属元素添加ガラスのクロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）の L_3 吸収端等を対象とした。測定エネルギーは、低い領域の B の K 吸収端が 194 eV 付近、高い領域の Na の K 吸収端が 1076 eV 付近であることから、これまで[1)]と同様にエネルギー50～1200 eV（超軟 X 線領域）の XAFS 測定が可能な BL-11 を使用した。また、P の L_3 吸収端エネルギーが 128 eV 付近であるため、P 添加ガラス等に含まれる P の L_3 吸収端 XAFS 測定を試みたが、明瞭なスペクトルは観察できなかった。

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 の BL-11 測定装置に示す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。

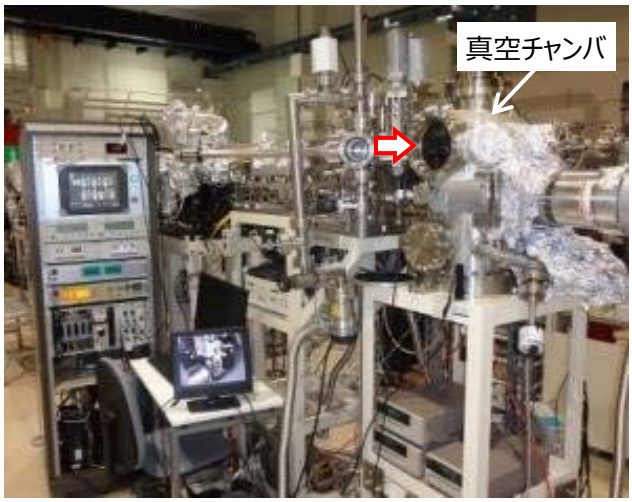


写真 3-2　BL-11 装置外観（⇨から：写真 3-3）

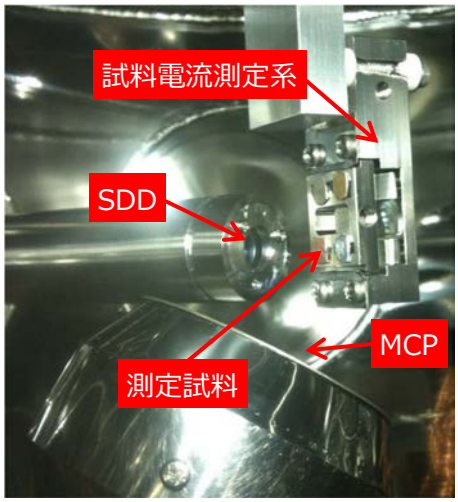


写真 3-3　真空チャンバ内検出器等

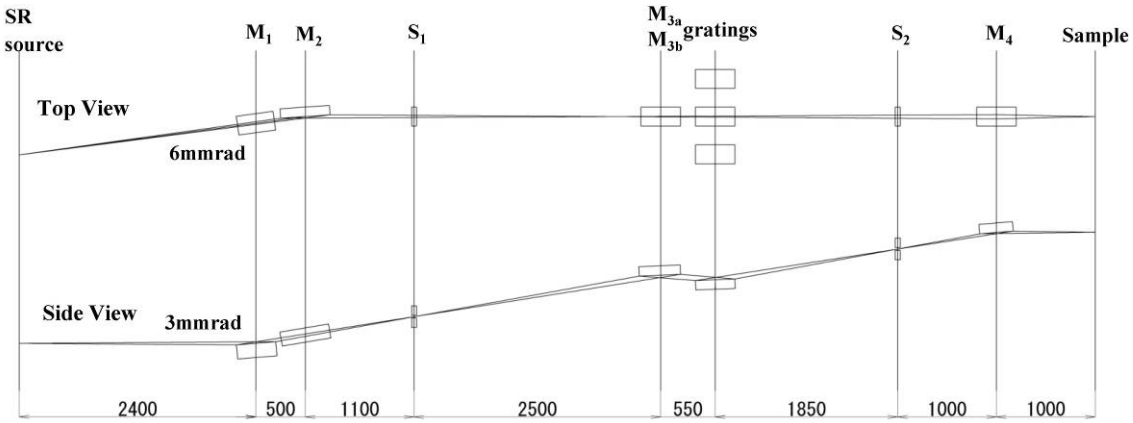
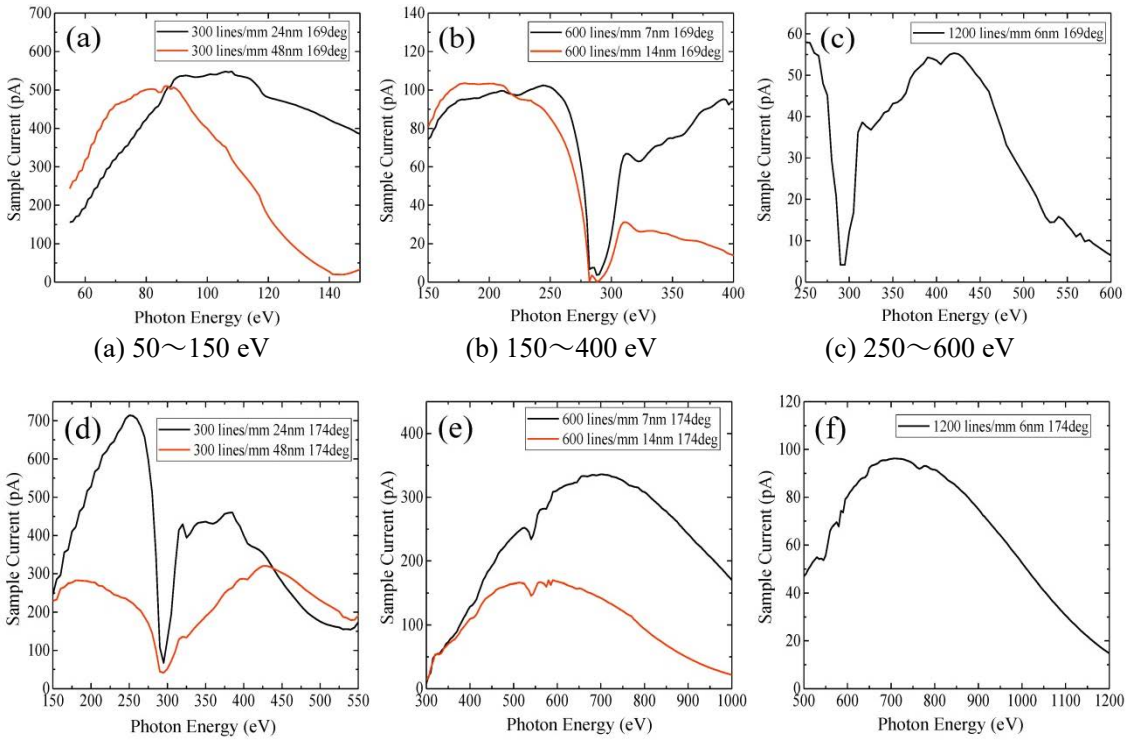


図 3-2　BL-11 の光源～測定試料の光学経路（単位：mm）



(a) 50～150 eV　(b) 150～400 eV　(c) 250～600 eV

(d) 150～550 eV　(e) 300～1000 eV　(f) 500～1200 eV

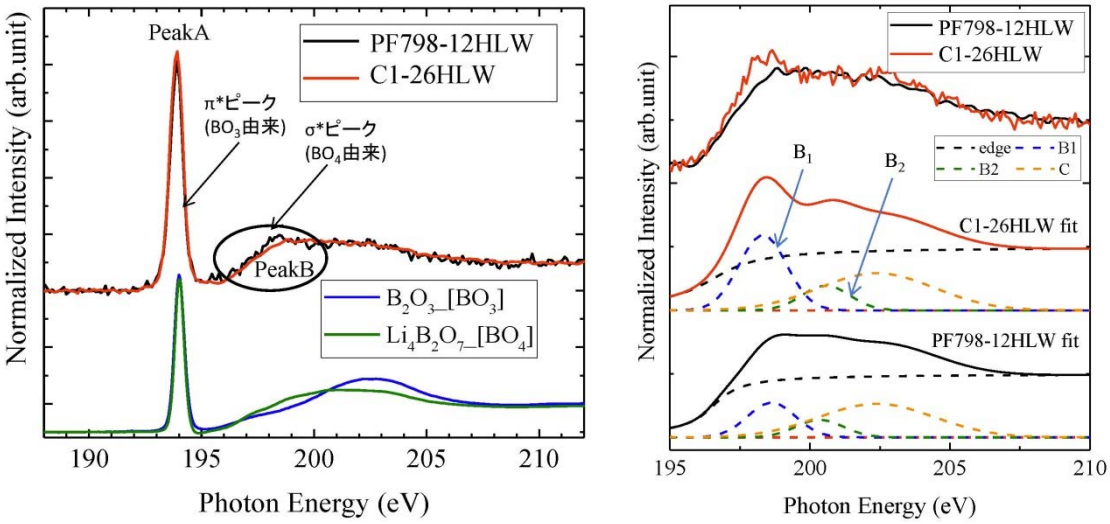
図 3-3　BL-11 の測定試料位置における X 線強度分布

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－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。

これまで [1)]の測定と同様に、予備測定として全電子収量法（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、得られたスペクトルを比較した。予備測定の結果、研究に供した薄板状ガラス試料の XAFS 測定に適した方法は、部分蛍光収量法（PFY）により得られるスペクトルが最も明瞭であることを確認した。なお、B の K 吸収端エネルギーの確認に用いた B_2O_3 粉末試料、遷移金属元素の L_3 吸収端エネルギーの確認に用いた Mn 酸化物（MnO、Mn_2O_3、MnO_2）等は、部分蛍光収量法（PFY）XANES スペクトルより部分電子収量法（PEY）XANES スペクトルの方が明瞭であることから、結果の一部に部分電子収量法（PEY）による XANES スペクトルを記載した。以降に示すスペクトルの測定法は、付記しないデータを除いて部分蛍光収量法（PFY）により取得した結果である。

3.2　B 及び Na の XAFS スペクトル解析方法

B の K 吸収端 XANES スペクトルの解析は、これまで[1,14-17]と同様、図 3-4(a)に示す 194 eV 付近の尖塔形状の Peak A（3 配位 sp^2 構造（BO_3）由来の π*ピーク）と 196～202 eV 付近のブロードな Peak B（4 配位 sp^3 構造（BO_4）由来の σ*ピーク）に分離し、Peak B は図 3-4(b)に示す B_1 と B_2 以外の edge や C の吸収も除外して、π*ピーク面積 A と σ*ピーク面積 B_1+B_2 の割合(B_1+B_2)/A から 3 配位構造（BO_3）と 4 配位構造（BO_4）の割合を評価した。図 3-4 の PF798-12HLW 試料は、現行ガラス固化体製造用の原料ガラス PF798 に廃棄物成分を 12wt%（酸化物換算）添加した模擬廃棄物ガラスであり、C1-26HLW 試料は、PF798 組成の Si/B モル比 1.84 から Si/B モル比 0.61 に調製した原料ガラスへ廃棄物成分を 12wt%（酸化物換算）添加した模擬廃棄物ガラスである。ここで、図 3-4 に示す C1-26HLW 試料は PF798-12HLW 試料より B 含有率が高く、原料ガラス組成である B_2O_3 の 3 配位構造（BO_3）の割合が高くなると予想されるが、廃棄物の充填率が PF798-12HLW 試料より高いため、4 配位構造（BO_4）由来の Peak B が大きくなることがこれまでの共同研究[1]において確認されている。



(a)　3 配位構造、4 配位構造由来のピーク位置　　(b)　4 配位構造ピークの波形分離

図 3-4　B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離

Na の K 吸収端 XANES スペクトルの解析は、ケイ酸ガラスにおける Na の K 吸収端 XANES スペクトル[18-23]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。なお、本研究に供したガラス試料は、図 3-5 に示すホウ酸化合物（Na_2O-B_2O_3）やケイ酸化合物（Na_2O-(Li_2O)-SiO_2）の Na の K 吸収端 XANES スペクトルから、ケイ酸化合物であると判断できる。

O の K 吸収端 XANES スペクトルの解析は、測定試料組成とスペクトル形状を比較し、遷移金属元素 Cr、Mn、Fe、Ni の L_3 吸収端 XANES スペクトルの解析は、エネルギー確認

に用いた試薬粉末のスペクトル形状を比較することで評価した。

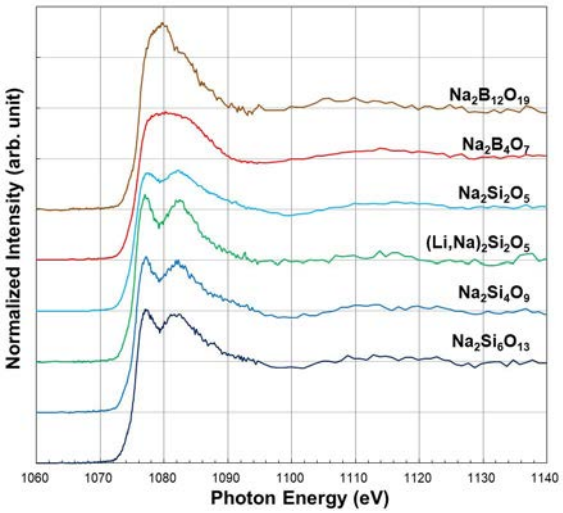


図 3-5　Na_2O-B_2O_3、Na_2O-(Li_2O)-SiO_2 化合物の Na の K 吸収端 XANES スペクトル

3.3. 軟 X 線領域の XAFS 測定結果

(1) ホウ素（B）の評価結果

ガラス試料と B_2O_3 粉末試料の B の K 吸収端 XANES スペクトルを、図 3-6 に示す。ガラス試料のスペクトルは、194 eV 付近の 3 配位構造（BO_3）由来のピークとともに、197～199 eV に B_2O_3 粉末のスペクトル（図中の一点鎖線）で確認されない 4 配位構造（BO_4）由来のピークが観察でき、3 配位構造（BO_3）と 4 配位構造（BO_4）が混在する。なお、模擬廃棄物ガラス D2-N4-20W 試料のスペクトル（図中の黄色線）は、186 eV 以下に大きな測定ノイズが観察されているが、B の K 吸収端 XANES スペクトルの評価に支障がないと判断した。また、B_2O_3 粉末試料の部分蛍光収量法（PFY）で測定した XANES スペクトルの 3 配位構造（BO_3）ピークに分裂が観察されたことから、図 3-6 及び図 3-9(a)に示す B_2O_3 粉末試料のスペクトルは部分電子収量法（PEY）で測定した。

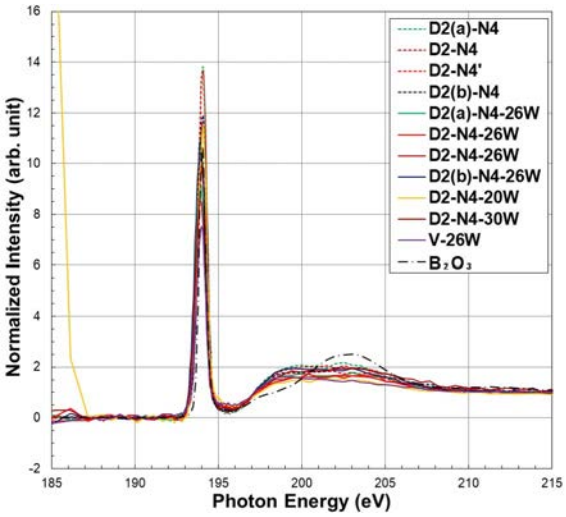
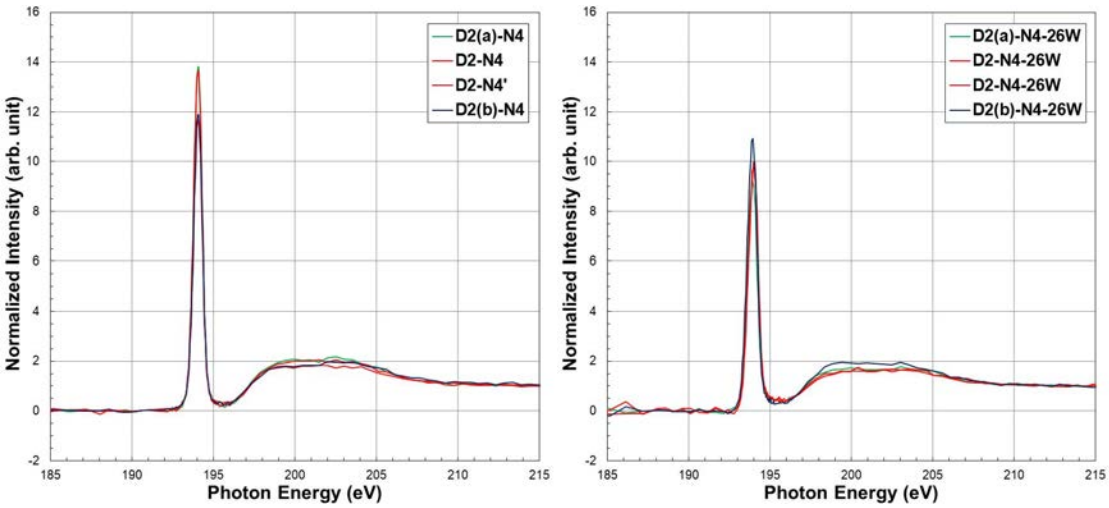


図 3-6　ガラス試料と B_2O_3 粉末の B の K 吸収端 XANES スペクトル

ここで、ガラス試料中の P_2O_5 濃度によるスペクトルの変化を比較するため、原料ガラス D2(a)-N4、D2-N4、D2-N4’、D2(b)-N4 試料のスペクトルを図 3-7(a)に、模擬廃棄物ガラス D2(a)-N4-26W、D2-N4-26W（2 回測定）、D2(b)-N4-26W 試料のスペクトルを図 3-7(b)に抽出する。P_2O_5 濃度は原料ガラス、模擬廃棄物ガラスとも D2(a)、D2、D2(b)試料の順に高く、P_2O_5 濃度が高くなるに従い 194 eV 付近の 3 配位構造（BO_3）由来のピーク高さが低下する傾向にあり、197～199 eV の 4 配位構造（BO_4）由来のピーク高さは上昇する傾向にある。

また、原料ガラスと模擬廃棄物ガラスのスペクトルを比較すると、図 3-7(b)に示す模擬廃棄物ガラスの 194 eV 付近の 3 配位構造（BO_3）由来のピーク高さは、図 3-7(a)の原料ガラスのピークよりも低い。同じ原料ガラスを用いて廃棄物濃度 20wt%、26wt%、30wt%で作製した D2-N4-20W、D2-N4-26W、D2-N4-30W 試料のスペクトルを抽出すると、図 3-8 に示すように廃棄物濃度が高くなるに従い、194 eV 付近の 3 配位構造（BO_3）由来のピーク高さが低下し、197～199 eV の 4 配位構造（BO_4）由来のピーク高さが上昇する。このこ

とは、廃棄物成分が含まれることで、3 配位構造（BO_3）から 4 配位構造（BO_4）へ移行することを示唆すると考えられる。



(a)　原料ガラス　　(b)　模擬廃棄物ガラス

図 3-7　P_2O_5 濃度による B の K 吸収端 XANES スペクトルの変化

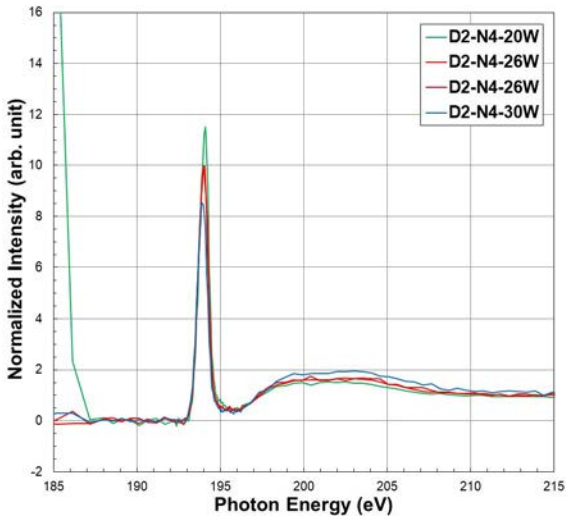
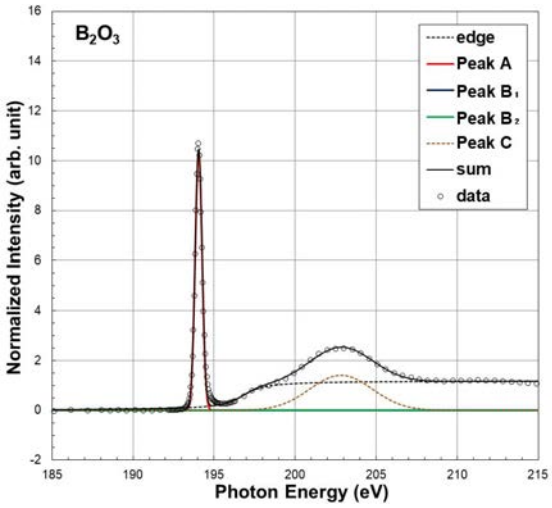
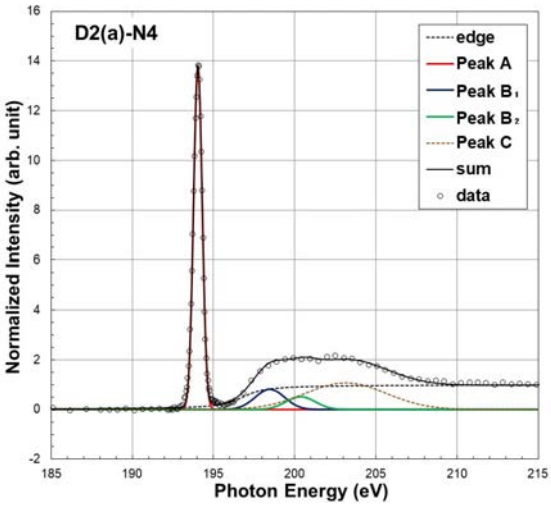


図 3-8　廃棄物濃度による B の K 吸収端 XANES スペクトルの変化

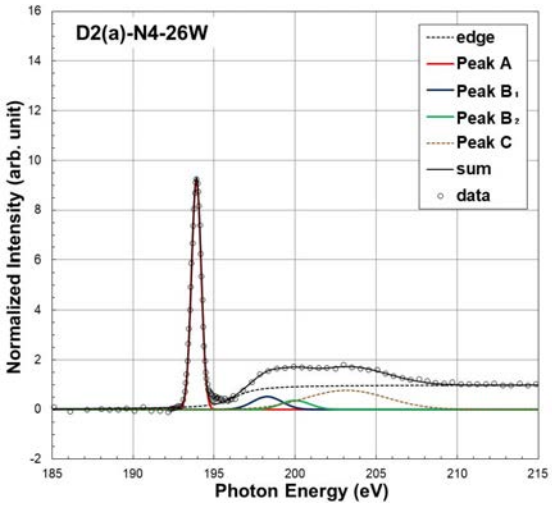
B の K 吸収端 XANES スペクトルを対象に、図 3-4 の要領に従い、3 配位構造（BO_3）由来の π*ピークを Peak A、4 配位構造（BO_4）由来の π*ピークを Peak B_1 と Peak B_2 として、その他の edge と Peak C に波形分離した結果を図 3-9(a)～(l)に列挙する。B_2O_3 粉末は 3 配位構造（BO_3）のみと考えられ、図 3-9(a)の波形分離結果に示すように 3 配位構造（BO_3）由来の Peak A のみとなり、4 配位構造（BO_4）由来の Peak B_1 と Peak B_2 は認められない。一方、図 3-9(b)～(k)に示したガラス試料の波形分離結果は、3 配位構造（BO_3）由来の Peak A と 4 配位構造（BO_4）由来の Peak B_1 と Peak B_2 が出現する。



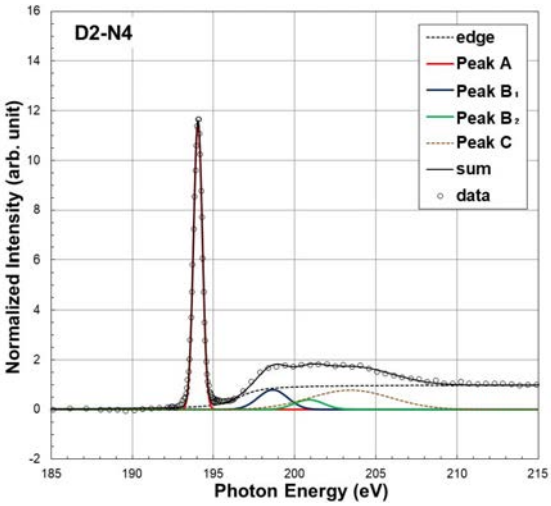
(a)　B_2O_3 粉末



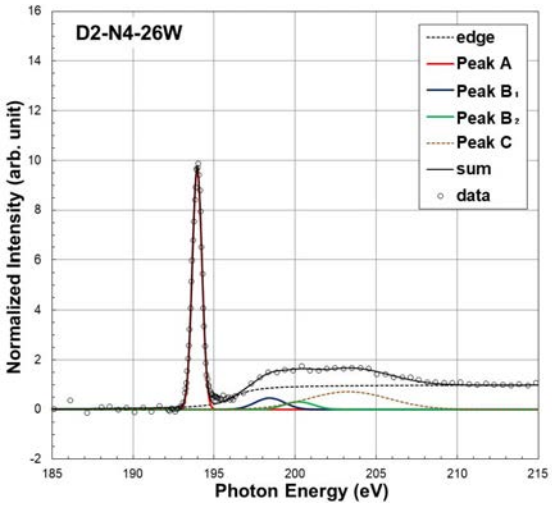
(b)　原料ガラス D2(a)-N4 試料



(c)　模擬廃棄物ガラス D2(a)-N4-26W 試料

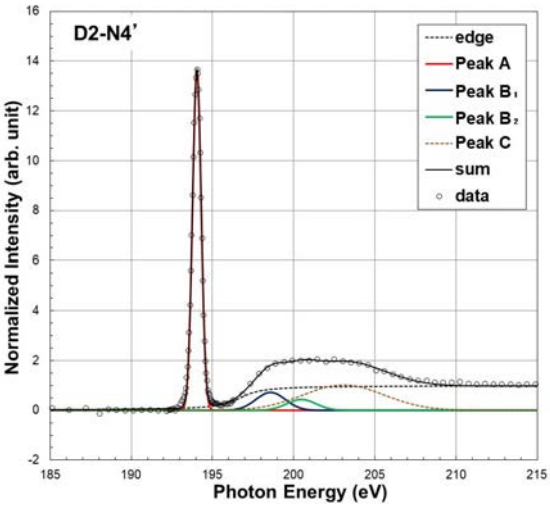


(d)　原料ガラス D2-N4 試料

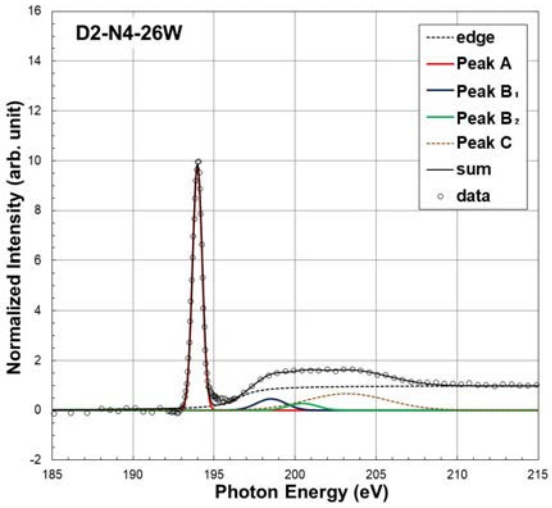


(e)　模擬廃棄物ガラス D2-N4-26W 試料

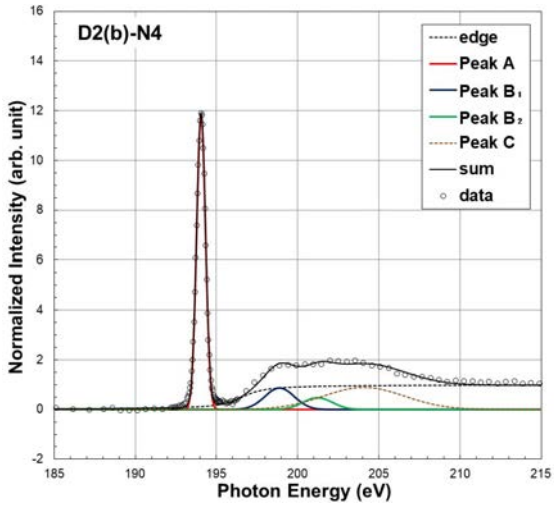
図 3-9　B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果（1/3）



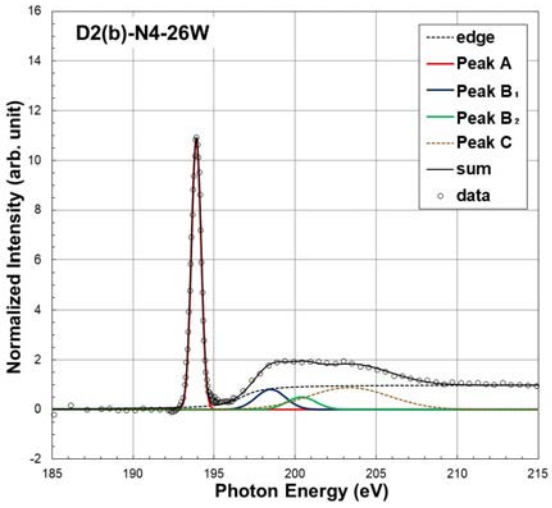
(f)　原料ガラス D2-N4'試料



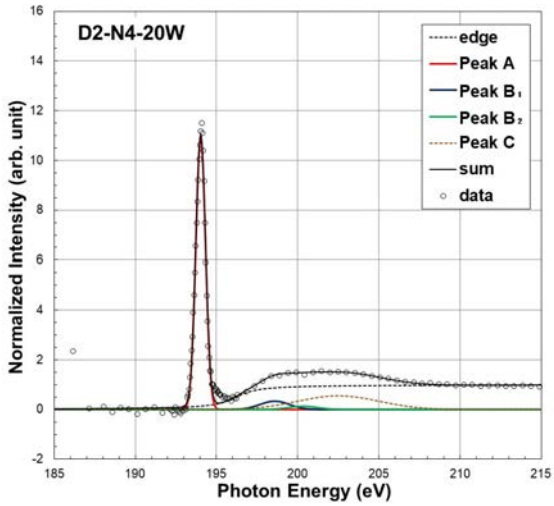
(g)　模擬廃棄物ガラス D2-N4-26W 試料（2 回目）



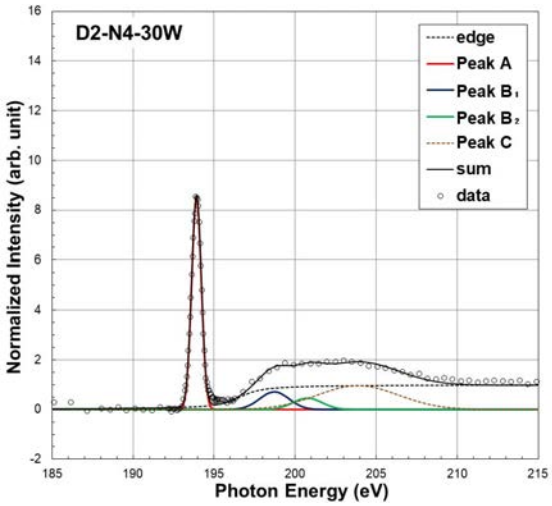
(h)　原料ガラス D2(b)-N4 試料



(i)　模擬廃棄物ガラス D2(b)-N4-26W 試料

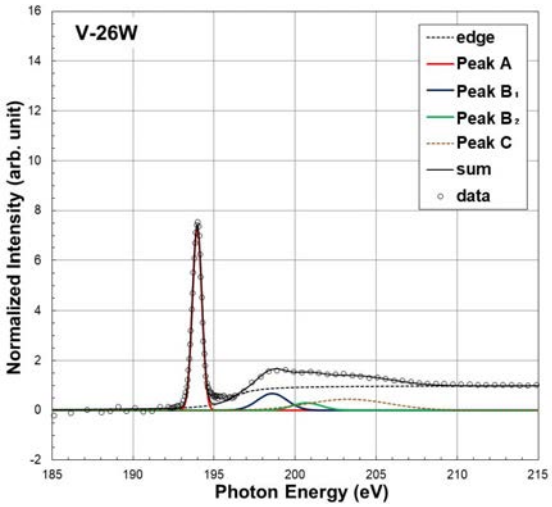


(j)　模擬廃棄物ガラス D2-N4-20W 試料



(k)　模擬廃棄物ガラス D2-N4-30W 試料

図 3-9　B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果（2/3）



(l)　V 添加模擬廃棄物ガラス V-26W 試料

図 3-9　B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果（3/3）

図 3-9 に示す B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果から、3 配位構造（BO_3）由来の Peak A と 4 配位構造（BO_4）由来の Peak B_1 と Peak B_2 の占有面積を算出し、P_2O_5 濃度や廃棄物濃度による面積割合$(B_1+B_2)/A$ を比較する。ここで、面積割合$(B_1+B_2)/A$ は、B－O の 3 配位構造と 4 配位構造の割合（BO_4/BO_3）と一致するものではなく、面積割合$(B_1+B_2)/A$ の増減傾向から配位構造割合（BO_4/BO_3）の増減傾向を類推する。なお、図 3-9(l) に示した V 添加模擬廃棄物ガラス V-26W 試料の B の K 吸収端 XANES スペクトルは、P 添加模擬廃棄物ガラスのスペクトルと比べ、4 配位構造（BO_4）由来の Peak B_1 と Peak B_2 は同等の強度を示すものの、3 配位構造（BO_3）由来の Peak A が小さい傾向があり、4 配位構造（BO_4）の割合が高いと推察する。

原料ガラス 4 試料及び廃棄物濃度 26wt%の模擬廃棄物ガラス 3 試料を対象に、P_2O_5 濃度に対する図 3-9 から積算した面積割合$(B_1+B_2)/A$、つまり P_2O_5 濃度に対する B－O の 3 配位構造と 4 配位構造の割合（BO_4/BO_3）を図 3-10 に示す。

原料ガラス 4 試料、模擬廃棄物ガラス 3 試料のいずれも、これまで[1)]の結果と同様、P_2O_5 濃度の増加とともに面積割合$(B_1+B_2)/A$ は上昇傾向を示す。ただし、これまでの評価において確認された、P_2O_5 濃度がある一定値を超えると面積割合$(B_1+B_2)/A$ が低下する事象[1)]は確認されず、また図 3-10 に示す面積割合$(B_1+B_2)/A$ の変動幅は小さく、P_2O_5 濃度による B－O 配位構造への影響は大きくないと推察する。

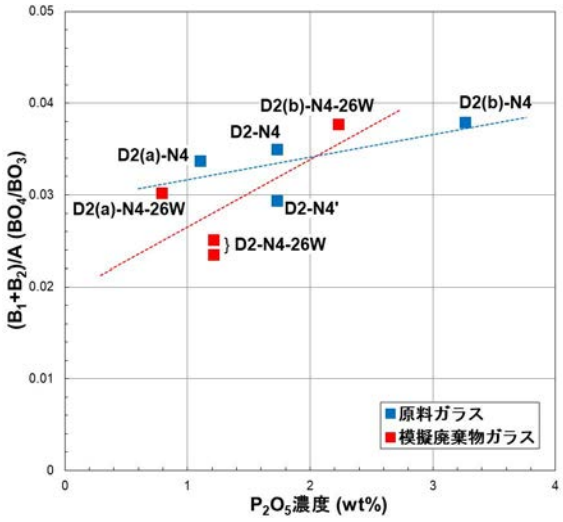


図 3-10　P_2O_5 濃度に対する B－O 配位構造割合（BO_4/BO_3）の変化

次に、原料ガラス D2-N4 試料へ廃棄物濃度を変えて作製した模擬廃棄物ガラス 3 試料を対象に、廃棄物濃度に対する図 3-9 から積算した面積割合$(B_1+B_2)/A$、つまり P_2O_5 濃度に対する B－O の 3 配位構造と 4 配位構造の割合（BO_4/BO_3）を図 3-11 に示す。

図 3-11 に示すように、模擬廃棄物ガラス試料中の廃棄物濃度が高くなるに従って、面積割合$(B_1+B_2)/A$ は顕著に増加することが確認できる。このことは、ガラス試料中に含まれる廃棄物成分が、B－O 構造の 3 配位構造（BO_3）から 4 配位構造（BO_4）への移行を促進すると考えられる。ただし、廃棄物成分を含まない原料ガラス D2-N4 試料の面積割合$(B_1+B_2)/A$ は、廃棄物濃度 20wt%の模擬廃棄物ガラス D2-N4-20W 試料よりも高い値を示すことから、廃棄物濃度が低い条件では、廃棄物成分のある元素は 3 配位構造（BO_3）から 4 配位構造（BO_4）への移行を抑制する可能性も想定される。

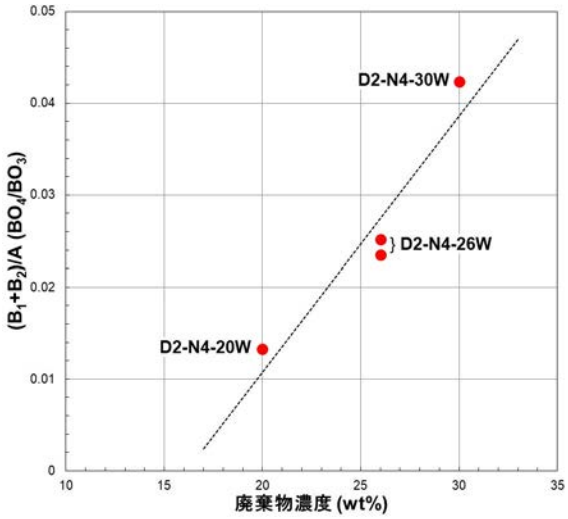
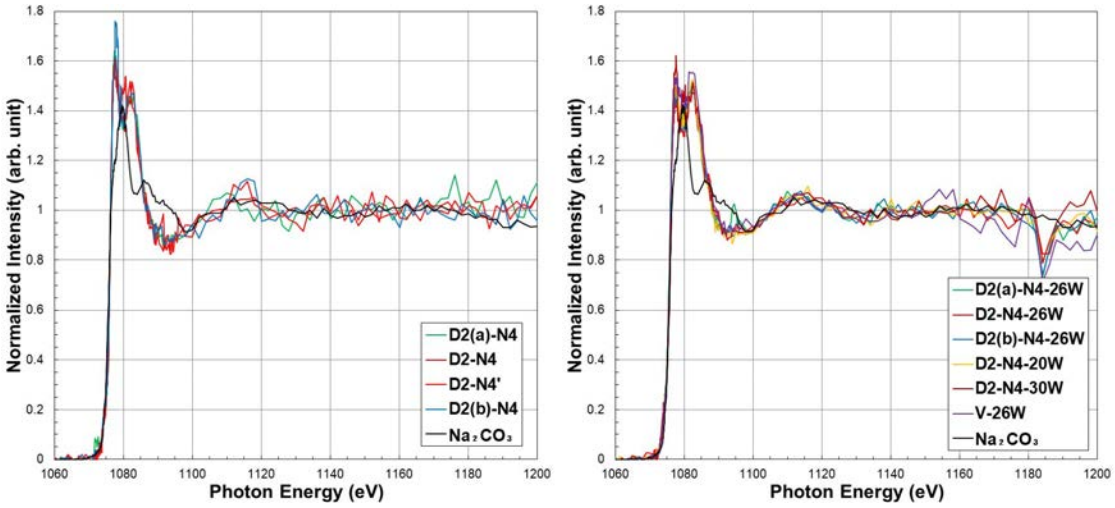


図 3-11　廃棄物濃度に対する B－O 配位構造割合（BO_4/BO_3）の変化

(2)　ナトリウム（Na）の評価結果

原料ガラス 4 試料及び模擬廃棄物ガラス 6 試料を対象に、Na の K 吸収端を XAFS 測定し、規格化した XANES スペクトルを図 3-12 に示す。これら試料のスペクトル形状を、図 3-5 に示したホウ酸化合物（Na_2O-B_2O_3）やケイ酸化合物（Na_2O-(Li_2O)-SiO_2）のスペクトルと比べると、いずれもケイ酸化合物のスペクトル形状に類似しており、本研究に供したガラス試料の Na 局所構造は、ケイ酸化合物に近い構造にあると推察される。なお、これまでに確認した原料ガラス試料の 1075 eV 付近の第 1 ピークが模擬廃棄物ガラス試料より高くなる傾向[1)]は、今回の測定試料においても観察されたが両者の差は小さかった。

今回の測定結果で興味深い点として、Na の K 吸収端エネルギーの確認に用いた Na_2CO_3 試薬粉末の XANES スペクトル（図 3-12 中の黒線）が、図 3-5 に示したホウ酸化合物のスペクトル形状に近いことが確認された。



(a)　原料ガラス　　(b)　模擬廃棄物ガラス

図 3-12　ガラス試料の Na の K 吸収端 XANES スペクトル

また、前節で述べたように、B の K 吸収端 XAFS 測定結果で廃棄物濃度と B－O 配位構造に相関が認められたが、原料ガラス D2-N4 試料から廃棄物濃度を 20wt%、26wt%、30wt% と変えて作製した D2-N4-20W、D2-N4-26W、D2-N4-30W 試料の Na の K 吸収端 XANES スペクトルを比較すると、図 3-13 に示すように有意な差は観察されなかった。

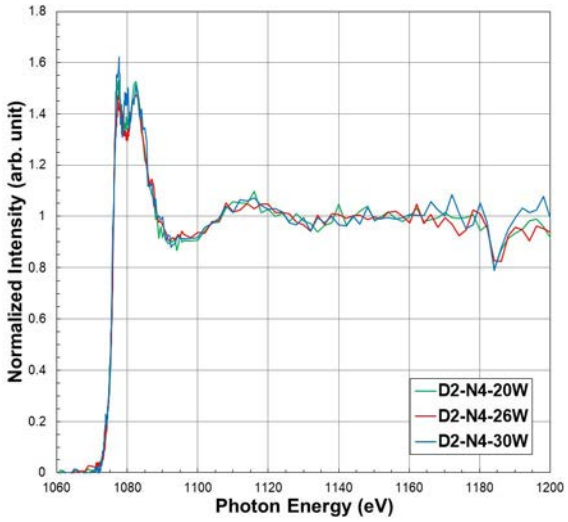
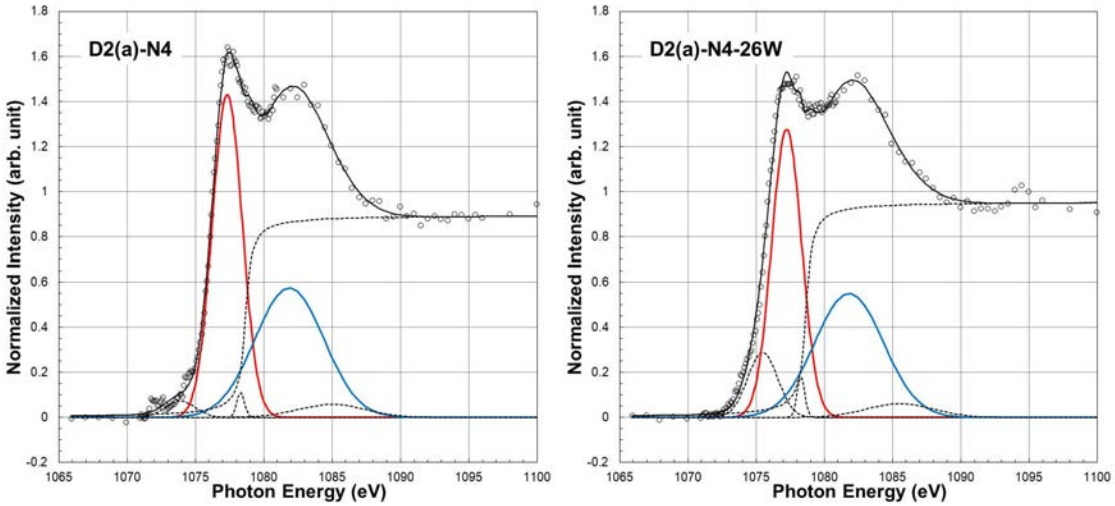


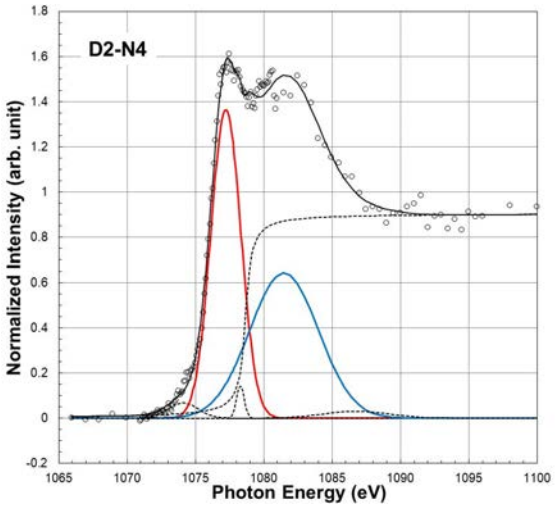
図 3-13　廃棄物濃度による Na の K 吸収端 XANES スペクトルの変化

Na の K 吸収端 XANES スペクトルを対象に、図 3-14 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 4 試料と模擬廃棄物ガラス 6 試料の波形分離は 6 つの関数の振幅を揃えて波形分離計算を実施した。例えば、図 3-14(a)の原料ガラス D2(a)-N4 試料と図 3-14(b)の模擬廃棄物ガラス D2(a)-N4-26W 試料を比較すると、原料ガラスへ廃棄物成分が含まれたことで Na の K 吸収端 XANES スペクトルの第 1 ピークが低下し、図 3-14 中の赤線で示す Na^{+}の 1s 殻から 3p 軌道への遷移 [18-20,23]に由来するピーク(Peak A)が小さくなることが確認できる。また、図 3-14 中の青線で示す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(Peak B) [18,20-22]であり、これら 2 つのピークはアルミノケイ酸ナトリウム（albite，$NaAlSi_3O_8$）[21]と酷似している。

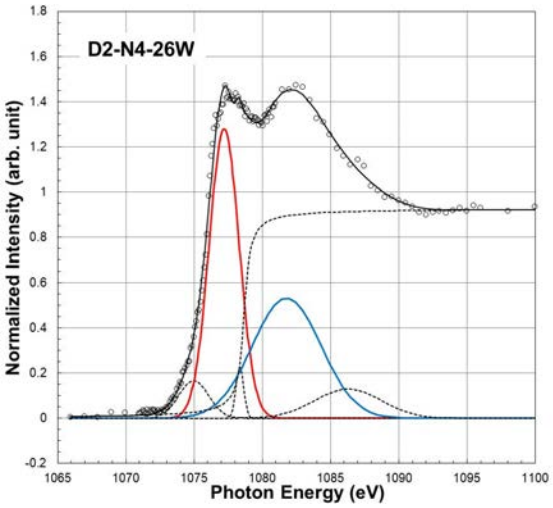


(a)　原料ガラスD2(a)-N4試料　　(b)　模擬廃棄物ガラスD2(a)-N4-26W試料

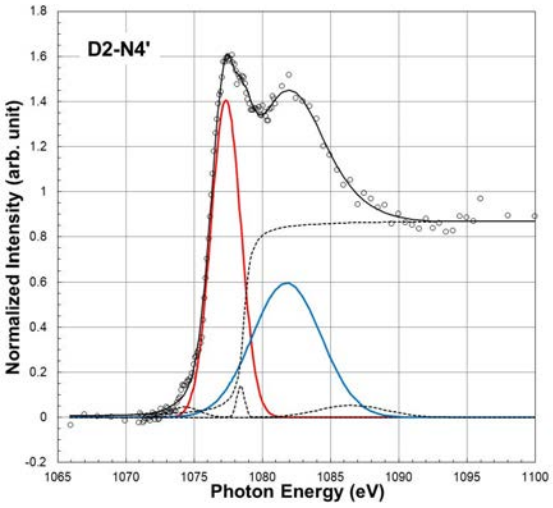
図 3-14　Na の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果（1/3）



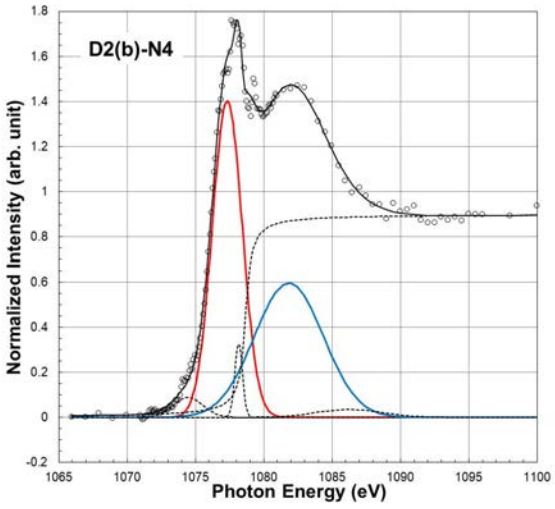
(c)　原料ガラスD2-N4試料



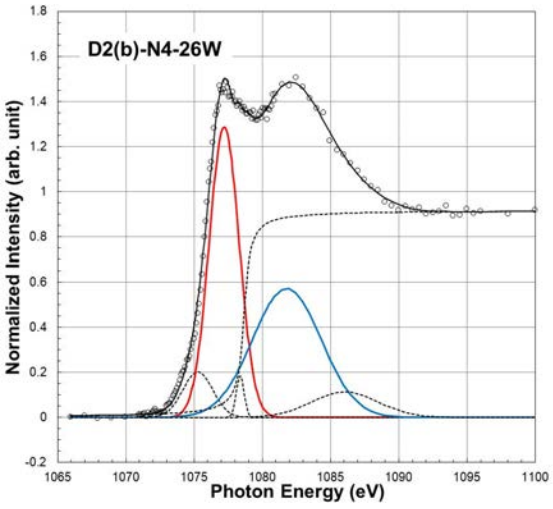
(d)　模擬廃棄物ガラスD2-N4-26W試料



(e)　原料ガラスD2-N4'試料（D2-N4試料と同組成）

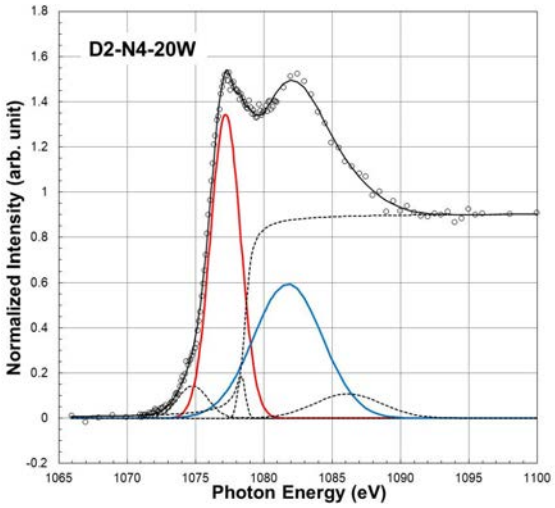


(f)　原料ガラスD2(b)-N4試料

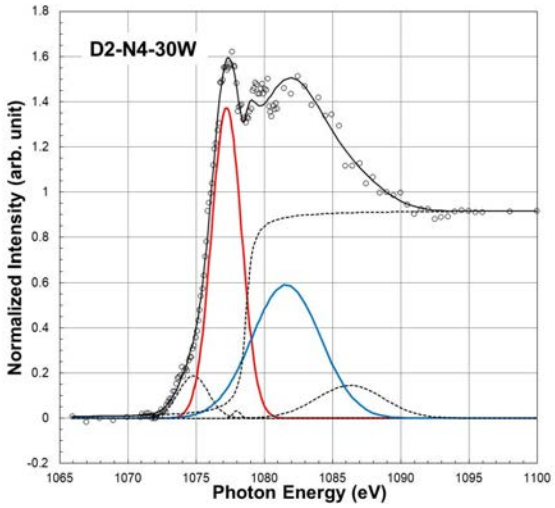


(g)　模擬廃棄物ガラスD2(b)-N4-26W試料

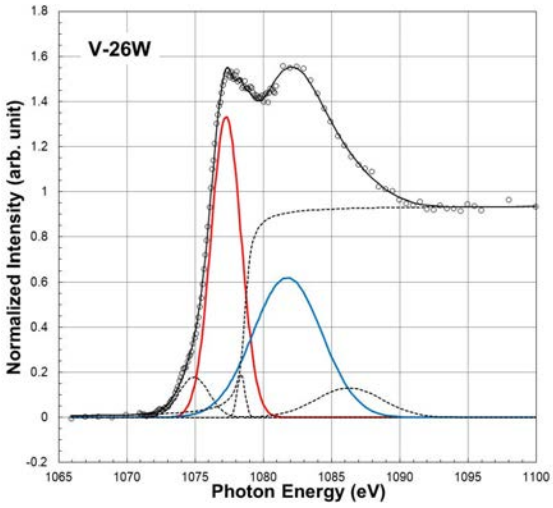
図 3-14　Na の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果（2/3）



(h)　模擬廃棄物ガラス D2-N4-20W 試料



(i)　模擬廃棄物ガラス D2-N4-30W 試料



(j)　V 添加模擬廃棄物ガラス V-26W 試料

図 3-14　Na の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果（3/3）

図 3-14 に示した Na の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果から、図中の赤線で示した Na^+の 1s 殻→3p 軌道遷移由来の Peak A と、図中の青線で示したアルミノケイ酸化合物の Na 配位環境由来の Peak B を比較する。なお、図 3-14(j)に示した V 添加模擬廃棄物ガラス V-26W 試料の Na の K 吸収端 XANES スペクトルは、P 添加模擬廃棄物ガラスのスペクトルと同様であり、V 添加による Na 局所構造への変化は観察されなかった。

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 3-14 中の赤線：Peak A、青線：Peak B）の面積割合 Peak A/(Peak A+Peak B)を算出し、P_2O_5 濃度、廃棄物濃度による Na^+の 1s 殻→3p 軌道遷移由来 Peak A の変化を評価する。

P 添加ガラス試料の P_2O_5 濃度による面積割合 Peak A/(Peak A+Peak B)は、図 3-15 に示すように P_2O_5 濃度による変動幅が小さく、P_2O_5 濃度 3.26wt%以下の組成条件で P 添加の影響は大きくないと考えられる。

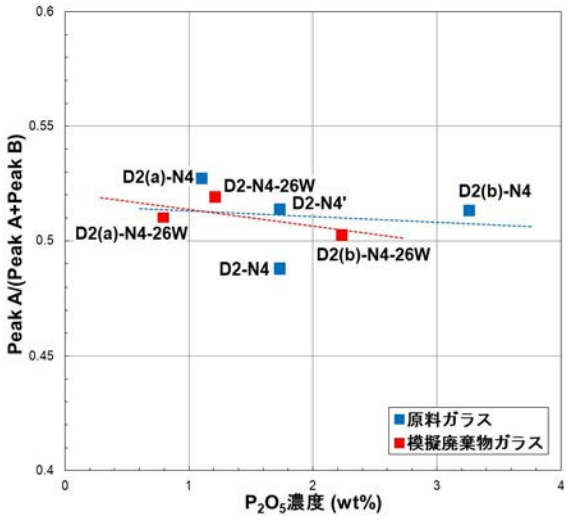


図 3-15　P_2O_5 濃度に対する Na ピーク面積割合 Peak A/(Peak A+Peak B)

また、原料ガラス D2-N4 試料へ廃棄物濃度を 20wt%、26wt%、30wt%と変えて作製した D2-N4-20W、D2-N4-26W、D2-N4-30W 試料の面積割合 Peak A/(Peak A+Peak B)も、図 3-16 に示すように変動幅は小さい。これらのことから、P 添加ガラス試料の Na 局所構造は、廃棄物濃度等のガラス組成による影響をあまり受けないと考えられる。

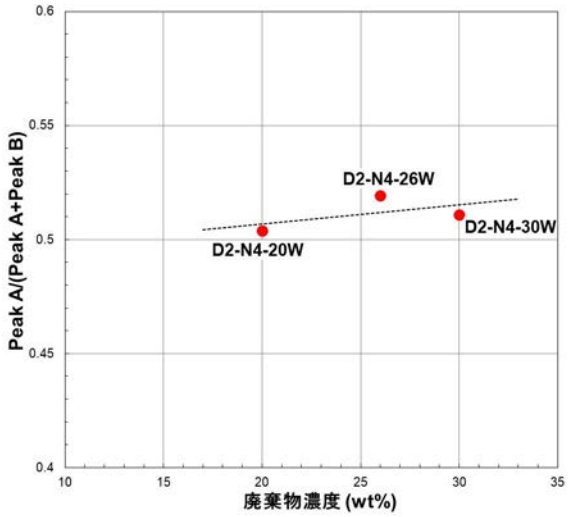


図 3-16　廃棄物濃度に対する Na ピーク面積割合 Peak A/(Peak A+Peak B)

(3)　酸素（O）の評価結果

原料ガラス D2-N4、D2-N4'試料、模擬廃棄物ガラス D2-N4-20W、D2-N4-26W、D2-N4-30W、V-26W 試料、比較として N10、N10-Fe 試料、α-Fe_2O_3 粉末試料を対象に、O の K 吸収端を XAFS 測定し、規格化した XANES スペクトルを図 3-17 に示す。O の K 吸収端 XANES スペクトルは、測定試料の組成や構造によって 530～535 eV の領域に異なるプリエッジが出現し、α-Fe_2O_3 粉末（図中の破線）を除いたガラス試料のスペクトルに差が観察できた。な

お、V 添加模擬廃棄物ガラス V-26W 試料のスペクトル（図中の紫線）の 515～525 eV に観察される 2 つのピークは、エネルギーから V の L_3、L_2 吸収端である。

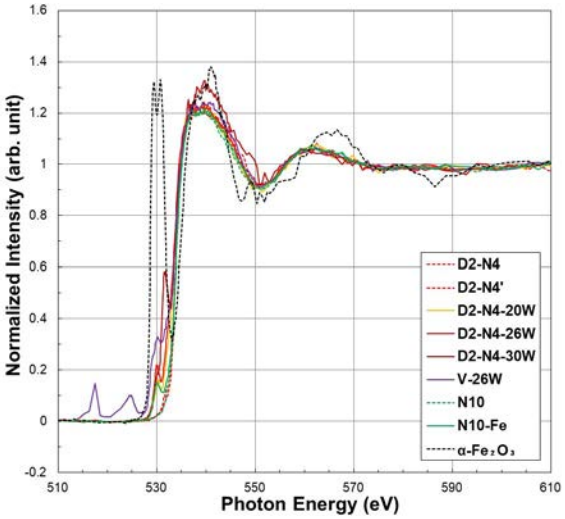
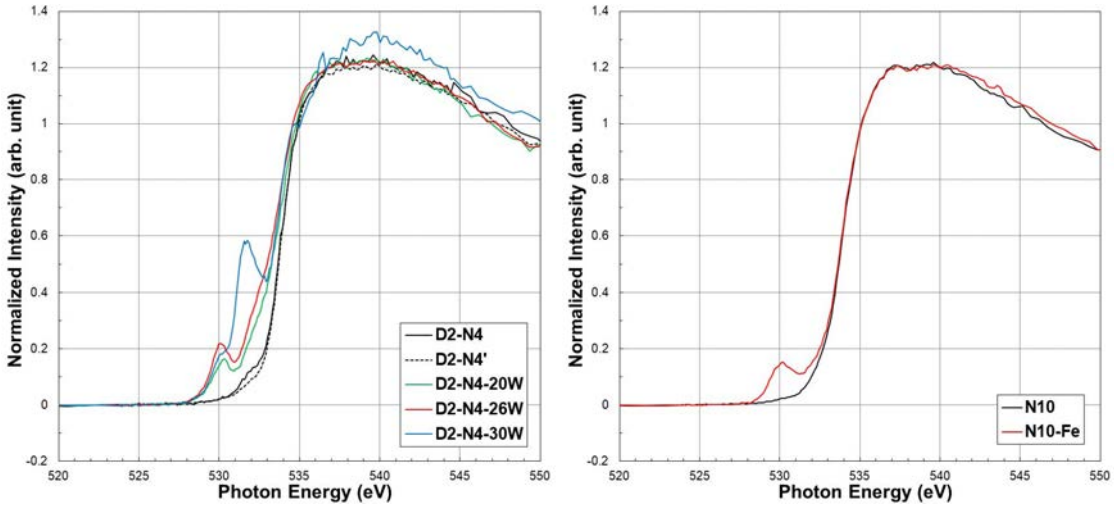


図 3-17　ガラス試料及び α-Fe_2O_3 粉末試料の O の K 吸収端 XANES スペクトル

ここで、廃棄物濃度による 530～535 eV のプリエッジ形状に着目すると、図 3-18(a)に示すように廃棄物濃度が高くなるに従って 530 eV ピークが増大し、廃棄物濃度 30wt%の模擬廃棄物ガラス D2-N4-30W 試料では、新たに 535 eV ピークの出現が観察された。比較測定した N10 試料と Fe を添加した N10-Fe 試料のスペクトルの差は、図 3-18(b)に示すようにガラス試料中に Fe が含まれたことで 530 eV ピークが出現した点である。ガラス試料中の Fe は、これまでの K 吸収端 XAFS 解析結果から概ね 3 価状態 [1)]であることから、図 3-18(a)に示した模擬廃棄物ガラス D2-N4-26W 試料までの廃棄物濃度では、Fe の 3 価状態と同等な構造の化合物がガラス試料中に存在すると推察する。一方、廃棄物濃度を 30wt%に高めると異なる構造の化合物がガラス試料中に形成され、O の K 吸収端のプリエッジが変化したものと推定する。



(a)　廃棄物濃度によるプリエッジの変化　　(b)　Fe 添加によるプリエッジの変化

図 3-18　O の K 吸収端 XANES スペクトルのプリエッジ比較

(4)　遷移金属元素の軟 X 線領域 XAFS 測定結果

模擬廃棄物ガラス 6 試料に含まれる Cr 濃度は低く、明瞭な XANES スペクトルが得られないため、遷移金属元素添加ガラス N10-Cr 試料と Cr_2O_3 粉末試料を対象に、Cr の L_3、L_2 吸収端を XAFS 測定し、規格化した XANES スペクトルを図 3-19 に示す。これまでの Cr の K 吸収端 XAFS 解析結果からガラス試料中の Cr は 3 価状態 [1)]にあり、図中の 575 eV 付近の L_3 吸収端、584 eV 付近の L_2 吸収端とも、N10-Cr 試料と Cr_2O_3 のスペクトルは一致しており、Cr が 3 価状態にあることを再確認した。

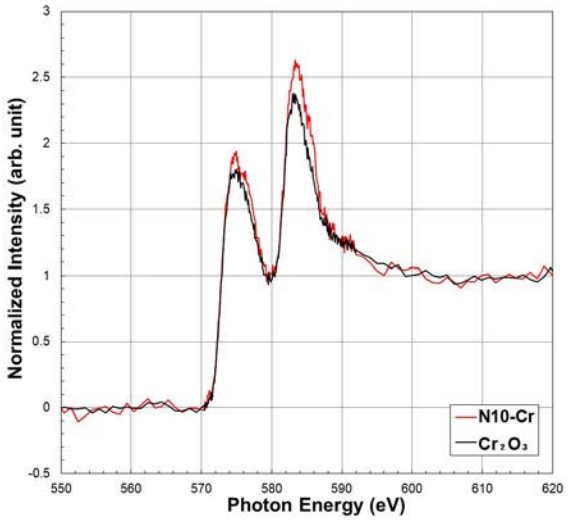


図 3-19　N10-Cr 試料、Cr_2O_3 粉末試料の Cr の L_3、L_2 吸収端 XANES スペクトル

ガラス試料中の Mn は、K 吸収端 XAFS 解析結果よりほぼ 2 価状態 [1)]であることが知られている。ここでは、廃棄物濃度によるガラス試料中の Mn 局所構造への影響を確認する

ため、模擬廃棄物ガラス D2-N4-20W、D2-N4-26W、D2-N4-30W、V-26W 試料と遷移金属添加ガラス N10-Mn 試料を対象に、図 3-20 に示す Mn の L_3、L_2 吸収端 XANES スペクトルを測定した。また、スペクトルから Mn の原子価を類推するため、MnO、Mn_2O_3、MnO_2 粉末試料を全電子収量法（TEY）により測定したスペクトルを図 3-21 に示す。

図 3-20 に示した模擬廃棄物ガラス試料のピークは、640 eV 付近の L_3 吸収端ピーク、654 eV 付近の L_2 吸収端ピークとも、図 3-21 に示した MnO のピークと一致しており、ガラス試料中の Mn が 2 価状態であることを再確認できる。

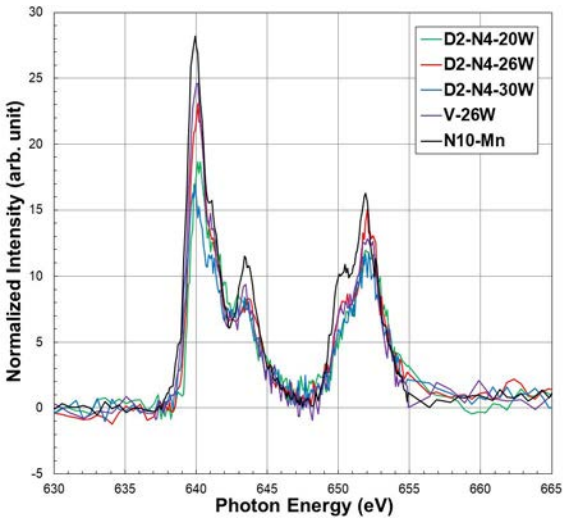


図 3-20　ガラス試料の Mn の L_3、L_2 吸収端 XANES スペクトル

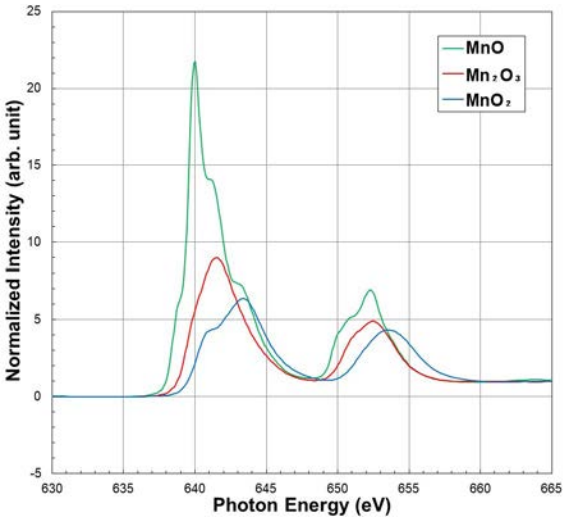


図 3-21　粉末試料の Mn の L_3、L_2 吸収端 XANES スペクトル（全電子収量法（TEY）測定）

なお、ガラス試料と MnO の L_3 吸収端スペクトル形状を比較すると、644 eV 付近に MnO でショルダー形状として観察された第 2 ピークが明瞭なピーク形状として出現する。この理由として、MnO の L_3 吸収端スペクトルは、640 eV 付近の第 1 ピークトップにおける自

己吸収によって 644 eV 付近の第 2 ピーク強度が低下してショルダー形状となり、ガラス試料の L_3 吸収端スペクトルは、ガラス試料中の Mn 濃度が低いことから第 1 ピークの自己吸収による影響が小さく、644 eV 付近の第 2 ピークが観察されたと推察する。

ガラス試料中の Fe は、従来の K 吸収端 XAFS 解析結果より概ね 3 価状態であり、2 価が若干含まれることが知られている。ここでは、廃棄物濃度によるガラス試料中の Fe 局所構造への影響を確認するため、模擬廃棄物ガラス D2-N4-20W、D2-N4-26W、D2-N4-30W、V-26W 試料と遷移金属添加ガラス N10-Fe 試料を対象に、図 3-22 に示す Fe の L_3、L_2 吸収端 XANES スペクトルを測定した。また、スペクトルから Fe の原子価を類推するため、FeO、α-Fe_2O_3 粉末試料を全電子収量法（TEY）により測定したスペクトルを図 3-23 に示す。

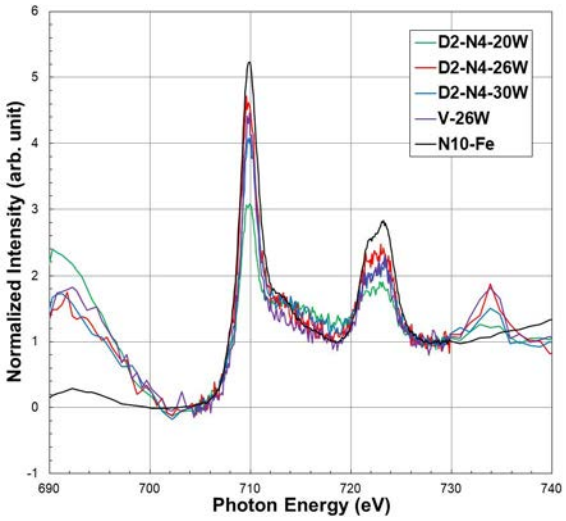


図 3-22　ガラス試料の Fe の L_3、L_2 吸収端 XANES スペクトル

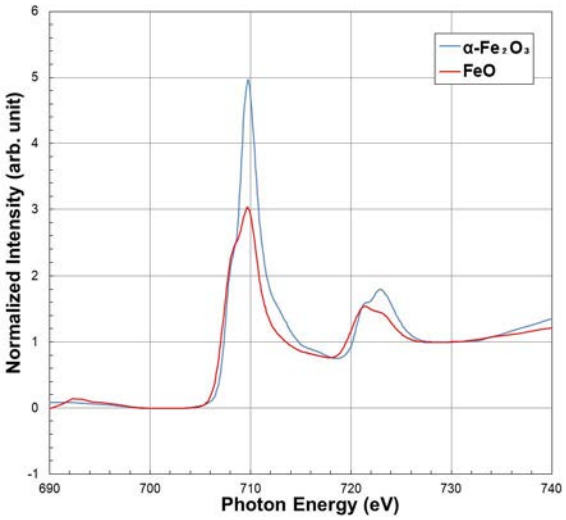


図 3-23　粉末試料の Fe の L_3、L_2 吸収端 XANES スペクトル（全電子収量法（TEY）測定）

図 3-22 に示した模擬廃棄物ガラス試料のピークは、710 eV 付近の L_3 吸収端ピーク、722～724 eV の L_2 吸収端ピークともに、図 3-23 に示した α-Fe_2O_3 のピークに近く、ガラス試料中の Fe が 2 価状態であると判断できる。なお、模擬廃棄物ガラス 5 試料は、遷移金属元素添加ガラス N10-Fe 試料に見られないピークが 735 eV 付近に出現しており、模擬廃棄物ガラスに含まれる廃棄物成分と吸収端エネルギーから判断すると、Cs の M_5 吸収端ピークであると推察する。

模擬廃棄物ガラス 6 試料に含まれる Ni 濃度は低く、明瞭な XANES スペクトルが得られないため、遷移金属元素添加ガラス N10-Ni 試料のみを対象に、図 3-24 に示す Ni の L_3、L_2 吸収端 XANES スペクトルを測定した。Ni 酸化物は NiO が安定でありガラス試料中の Ni は全て 2 価状態にあり、図 3-24 の 855 eV 付近のピークは L_3 吸収端、872 eV 付近は L_2 吸収端となる。

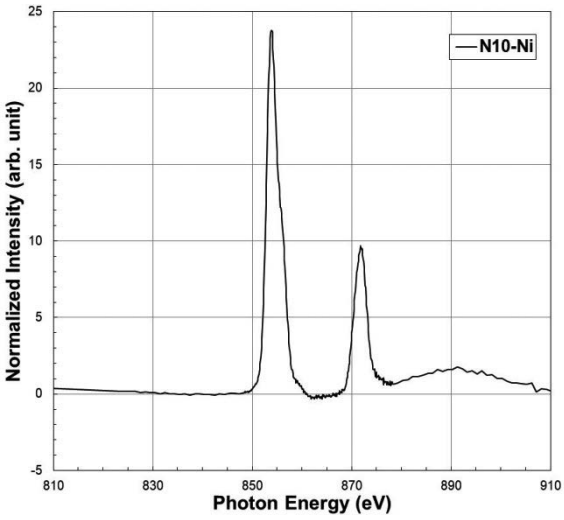


図 3-24　N10-Ni 試料の Ni 元素の L_3、L_2 吸収端 XANES スペクトル

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）、セリウム（Ce）及びネオジム（Nd）の各 K 吸収端と、Ce の L_3 吸収端を対象とし、測定エネルギー帯に応じて、高エネルギー側を高輝度光科学研究センター大型放射光実験施設 SPring-8 で、低エネルギー側を高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設フォトンファクトリー（以下、KEK-PF）と使い分けた。また、V 添加ガラス試料に関し、バナジウム（V）の K 吸収端を追加測定した。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。

表 4-1　ガラス試料の放射光 XAFS 測定の概要

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 ～ 6.68	蛍光法	KEK-PF BL-27B
Fe	K	7.112	7.07 ～ 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 ～18.80	透過法	KEK-PF BL-27B
Mo	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 ～24.88	透過法	SPring-8 BL22XU
Ce	L_3	5.723	5.65 ～ 5.85	蛍光法	KEK-PF BL-27B
Ce	K	40.443	39.96 ～41.51	透過法	SPring-8 BL11XU
Nd	K	43.578	43.00 ～44.50	透過法	SPring-8 BL11XU
V	K	5.465	5.44 ～ 5.55	蛍光法	KEK-PF BL-27B

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ないが、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 L_3 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。単相ではないとみられる Ce の L_3 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。

イメージング XAFS 測定 [24,25]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。

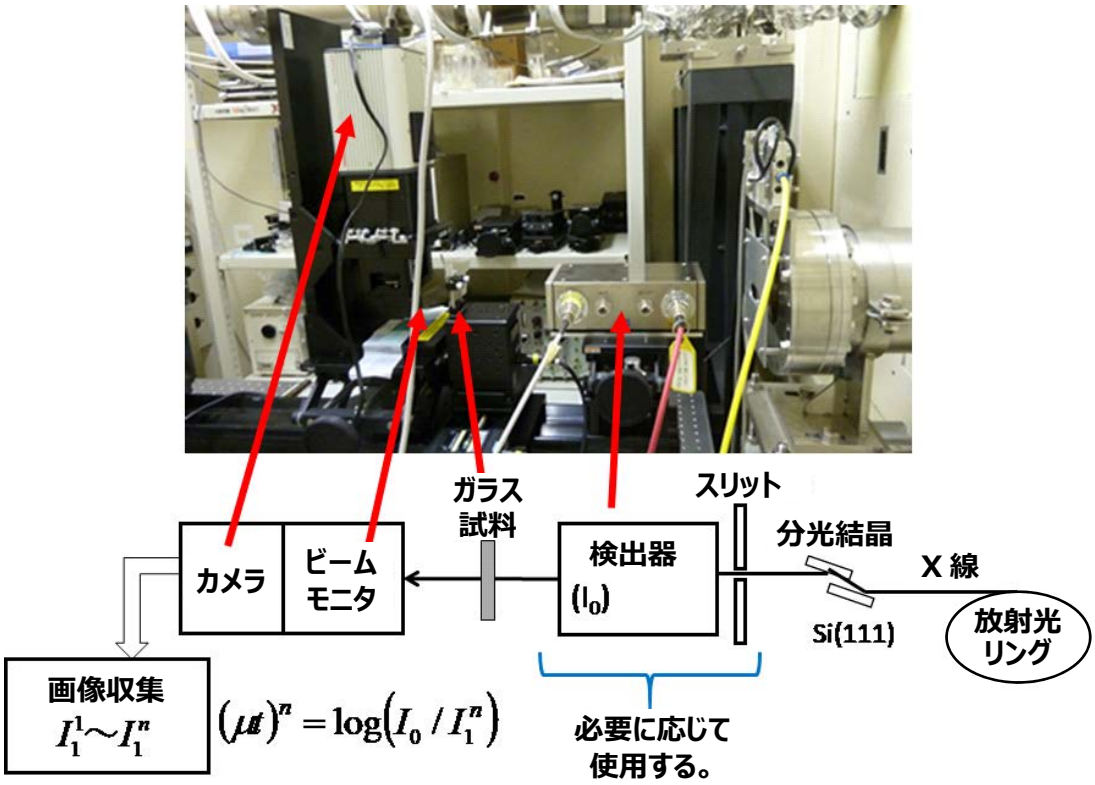


図 4-1　イメージング XAFS 測定の様子（上）と測定レイアウト（下）

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 AA40（浜松ホトニクス株式会社製（以下、浜松ホトニクス））と高感度デジタルカメラ C11440-22CU（浜松ホトニクス製）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。

表 4-2　イメージング XAFS 測定の条件

元素	走査範囲(keV)	露光(ms)	フレーム数
Zr	17.90～18.20	800	200
Mo	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

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。

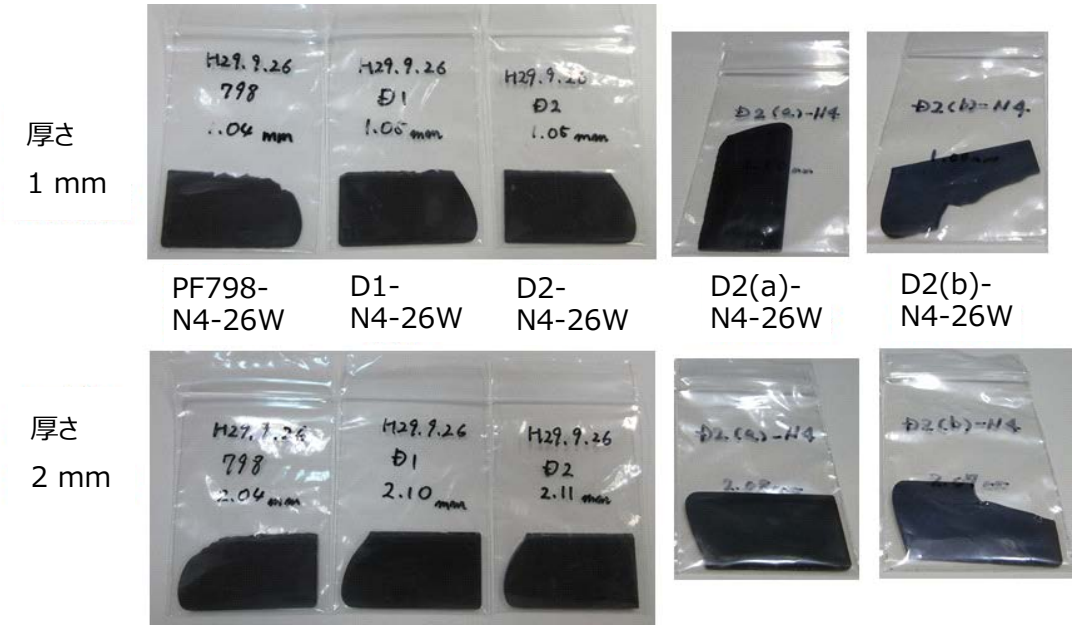


写真 4-1　XAFS 測定及びイメージング測定に供した P 添加模擬廃棄物ガラス試料

4.2　硬 X 線領域における P 添加ガラス試料の XAFS 測定結果

(1)　セリウム（Ce）の評価結果

P 添加ガラスの Ce の分析は、L_3 吸収端（E_0=5.723keV）と K 吸収端（E_0=40.443keV）の双方で実施した。L_3 吸収端 XANES スペクトルを図 4-2 に示す。得られた XANES データを CeO_2 と Ce_2O_3 のデータを使った線形結合解析にかけて、3 価と 4 価の割合を導出した、その結果を図 4-3 にまとめた。原料ガラスに P_2O_5 を添加することで、3 価の割合が大きくなる、すなわち還元的になることがすでに分かっている [1)]。結果を見ると、廃液成分が多くなると酸化的になることが分かった。一方、P_2O_5 添加量が多くなると還元的になる傾向も確認された。

Ce の 3 価と 4 価の定量的な割合は、「廃棄物濃度 30wt%の D2-N4-30W 試料は、P_2O_5 添加のない廃棄物濃度 26wt%の D1-N4-26W 試料と同等」、「廃棄物濃度 26wt%の P_2O_5 添加量の多い D2(b)-N4-26W 試料は、P_2O_5 添加量が少なく廃棄物濃度 20wt%の D2-N4-20W 試料と同等」という結果となる。これらの結果を総合すると、P_2O_5 添加が廃棄物の高充填化による酸化性増大を抑制する形で作用していることが鮮明になった。一方で、P_2O_5 添加が還元的に作用することは明白ながら、P_2O_5 添加量に対する定量性はまだ不確定な要素が認められた。

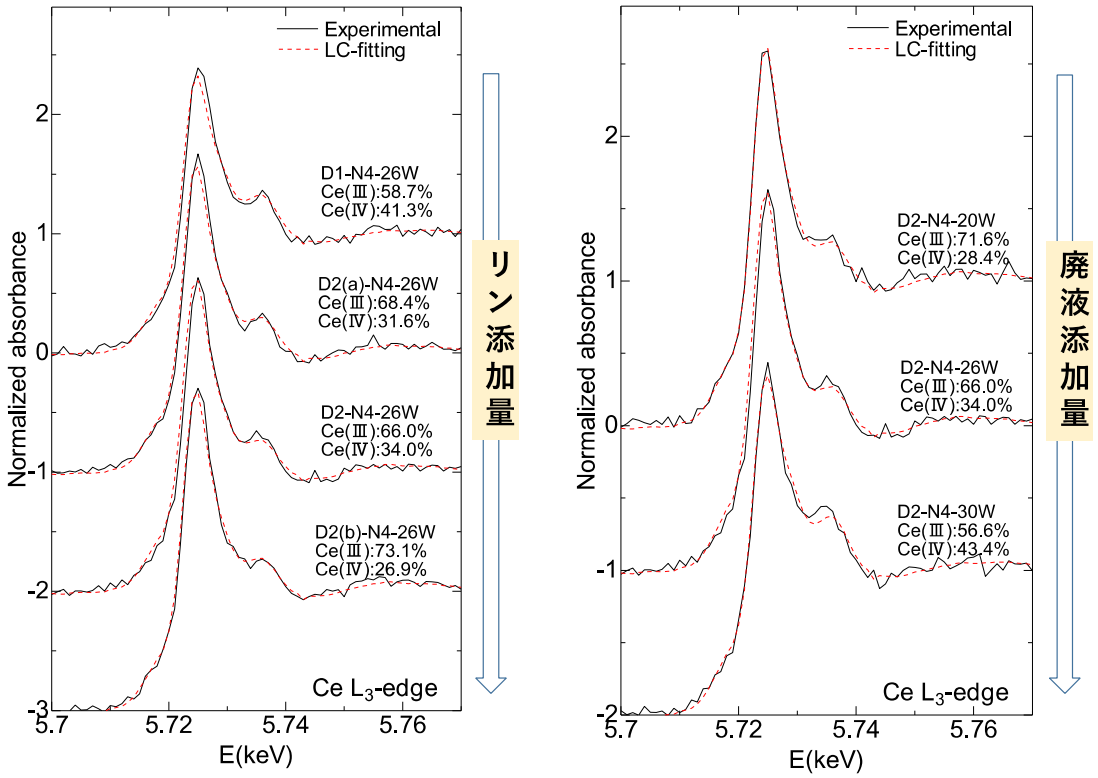


図 4-2　P 添加模擬廃棄物ガラスの Ce の L_3 吸収端 XANES スペクトル

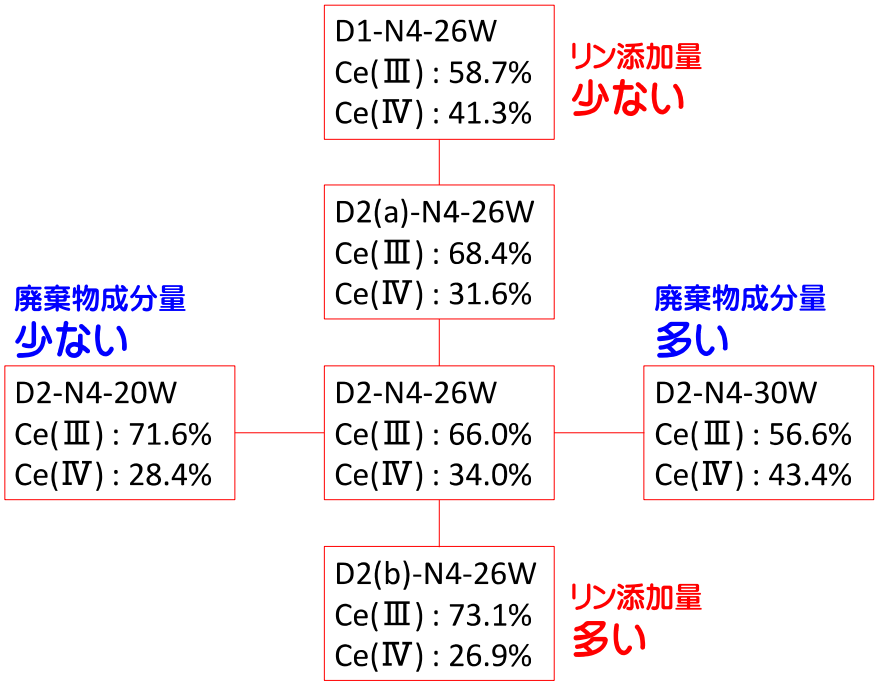


図 4-3　XANES データの線形結合解析による Ce の原子価割合

K 吸収端 EXAFS 関数による動径構造関数を図 4-4 に示す。若干の差は認められるが、全てにおいて Ce－O 対に相当する第 1 ピーク、そのすぐ遠距離側に Ce－Si 対に相当する弱い第 2 ピークが観察された。それらのピークのカーブフィッティング解析から得られた構造パラメータを表 4-3 に示す。全てにおいて大きなデバイワーラー因子の値を示していること、第 2 ピーク以降に有意なピークが認められないことから、Ce がガラス相に溶けていると考えられる。

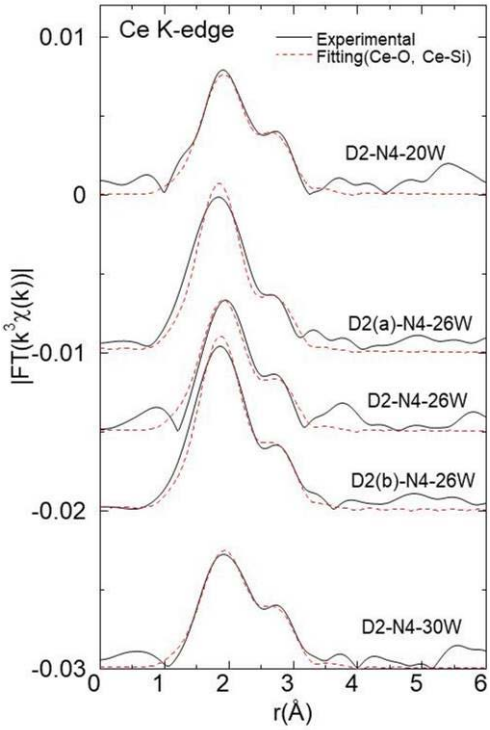


表 4-3　カーブフィッティング解析による P 添加模擬廃棄物ガラス Ce－O 対構造パラメータ

Ce－O	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å^2)
D2-N4-20W	3.9	2.47	0.0174
D2(a)-N4-26W	4.4	2.43	0.0150
D2-N4-26W	4.2	2.46	0.0173
D2(b)-N4-26W	4.3	2.44	0.0139
D2-N4-30W	4.1	2.47	0.0179

図 4-4　P 添加模擬廃棄物ガラスの Ce の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数

(2)　マンガン（Mn）の評価結果

P 添加模擬廃棄物ガラスの Mn の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-5 に示す。試料間に差はないことから、P_2O_5 添加量及び廃棄物濃度による差はほとんどないものと推察される。XANES スペクトルの形状から Mn の原子価は 2 価であり、微弱ながらプリエッジが認められることから 4 配位構造が発達していることが推察される。ランタノイド元素の L_3、L_2、L_1 吸収端との競合のために EXAFS 領域のデータ取得ができないが、Mn はガラス相に溶け込み、ガラスの骨格構造に入っている可能性がある。

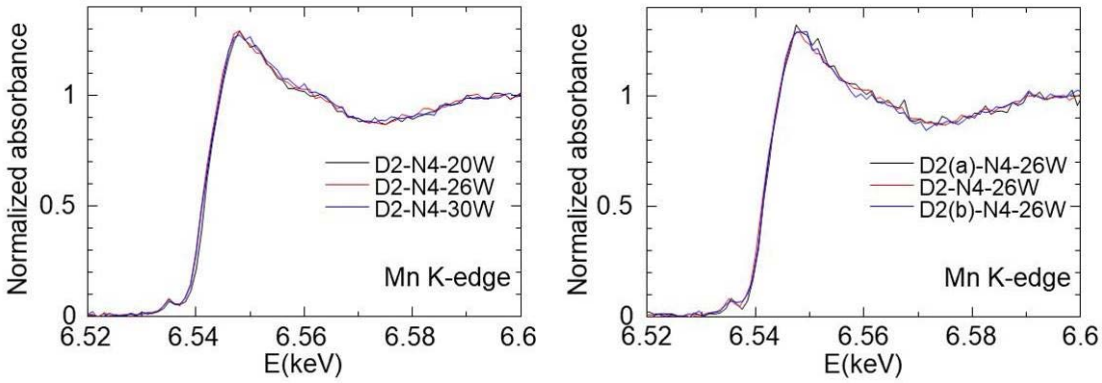


図 4-5　P 添加模擬廃棄物ガラスの Mn の K 吸収端 XANES スペクトル

(3)　鉄（Fe）の評価結果

P 添加模擬廃棄物ガラスの Fe の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-6 に示す。Mn と同様に試料間の差はほとんどなく、P_2O_5 添加量及び廃棄物濃度による差はないものと推察される。プリエッジが認められることから 4 配位構造の発達が示唆され、ガラスの骨格構造に入っている可能性が高い。

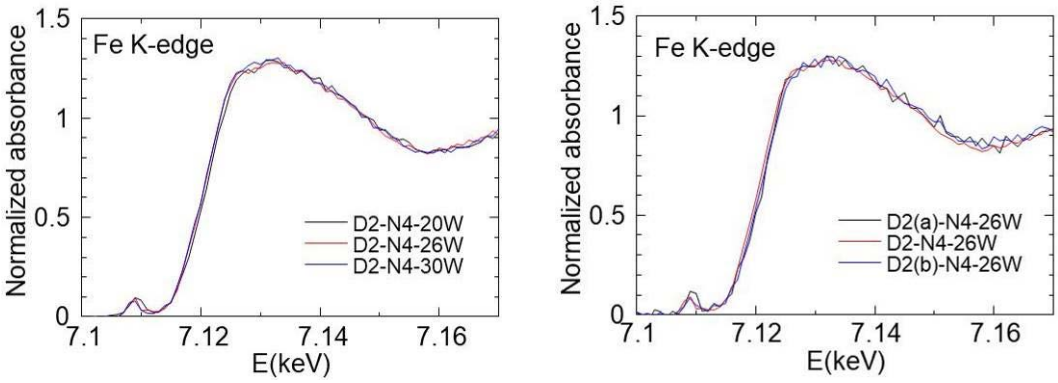


図 4-6　P 添加模擬廃棄物ガラスの Fe の K 吸収端 XANES スペクトル

(4)　亜鉛（Zn）の評価結果

P 添加模擬廃棄物ガラスの Zn の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数を図 4-7 に示す。Zn－O 対に相当する第 1 ピークと、Zn－Si 対とみられる第 2 ピークが、全ての試料について共通的に認められる。第 1 ピークの強度は、廃棄物濃度が高くなるにつれて大きくなる傾向がある。一方、P_2O_5 添加量による差異は認められない。第 1 ピークのカーブフィッティング解析から得られた Zn－O 対の構造パラメータを表 4-4 に示す。配位数がほぼ 4 であり、ガラス相に溶け込んでいるものと推察される。廃液成分が入ると、Zn－O 対のデバイワーラー因子の値が小さくなる傾向がある。これらは、廃液成分が加わったことで、ガラスの骨格構造が変化したことを示唆している。

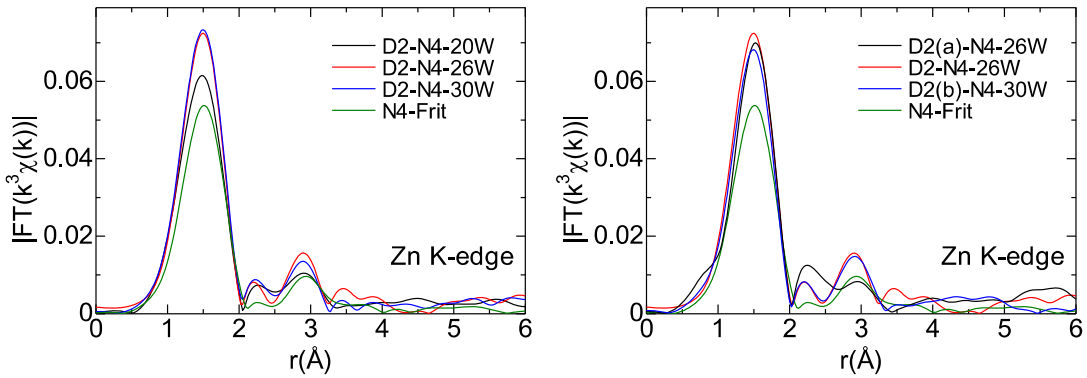


図 4-7　P 添加模擬廃棄物ガラスの Zn の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数

表 4-4　K 端 EXAFS による P 添加模擬廃棄物ガラスの Zn－O 対構造パラメータ

Zn－O	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å^2)
D2-N4-20W	4.0	1.94	0.0089
D2(a)-N4-26W	3.9	1.95	0.0072
D2-N4-26W	4.0	1.93	0.0065
D2(b)-N4-26W	3.9	1.94	0.0077
D2-N4-30W	3.9	1.93	0.0060
N4-frit	3.9	1.95	0.0106

(5)　ストロンチウム（Sr）の評価結果

P 添加模擬廃棄物ガラスの Sr の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数を図 4-8 に示す。Sr－O 対に相当する第 1 ピークが観察されるが、それ以降に目立ったピークは認められない。 第 1 ピークのカーブフィッティング解析から得られた Sr－O 対の構造パラメータを表 4-5 に示す。試料間で差は認められない。また、デバイワーラー因子が 0.01Å^2 より大きな値を示しており、構造秩序は低い。これらの結果から、Sr はガラス相に溶け込んでいると推察される。

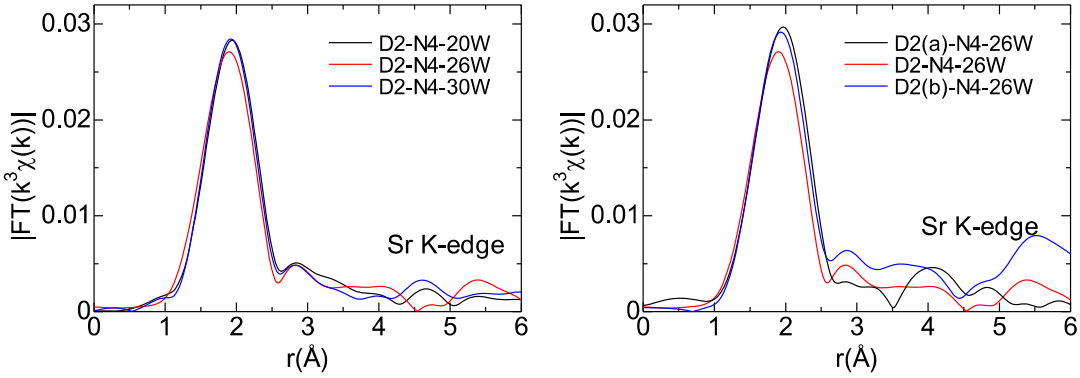


図 4-8　P 添加模擬廃棄物ガラスの Sr の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数

表 4-5　K 端 EXAFS による P 添加模擬廃棄物ガラスの Sr－O 対構造パラメータ

Sr－O	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å^2)
D2-N4-20W	5.3	2.55	0.0113
D2(a)-N4-26W	5.4	2.55	0.0103
D2-N4-26W	5.1	2.52	0.0125
D2(b)-N4-26W	5.3	2.54	0.0112
D2-N4-30W	5.3	2.54	0.0118

(6)　イットリウム（Y）の評価結果

P 添加模擬廃棄物ガラスの Y の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数を図 4-9 に示す。Y－O 対に相当する第 1 ピークが観察されるが、ガラス中の Y 量が少ないために、第 2 配位圏以降の正確な評価が難しい。第 1 ピークのカーブフィッティング解析から求めた構造 パラメータを表 4-6 に示す。配位数は約 6 で、Y－O 間の距離は約 2.3Å であった。これらは Y_2O_3 の値に近いが、結晶性であれば観察されるはずの Y－Y 相関が認められない。取得データのクオリティが低いために見落とした可能性も否定できないが、仮に結晶性 Y_2O_3 であれば、Y－O 対のデバイワーラー因子はもっと小さな値になるはずである。従って前述の Sr と同様に、ガラス相に溶け込んでいるものと推察される。

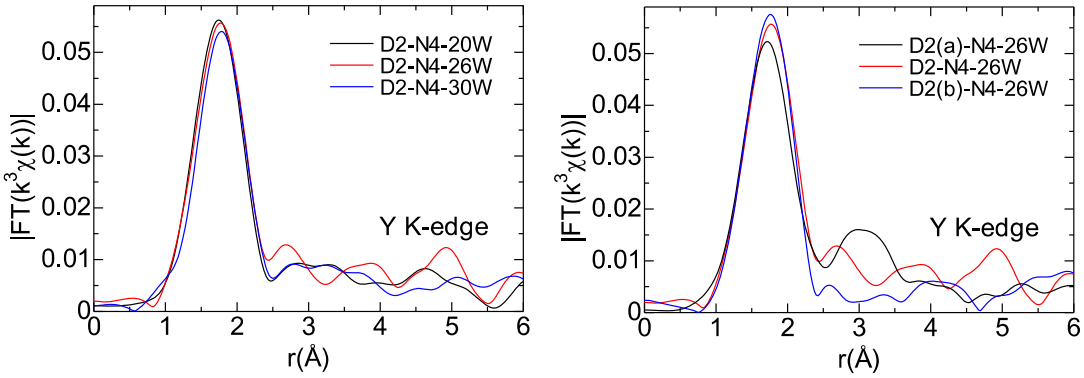


図 4-9　P 添加模擬廃棄物ガラスの Y の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数

表 4-6　K 端 EXAFS による P 添加模擬廃棄物ガラスの Y－O 対構造パラメータ

Y－O	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å^2)
D2-N4-20W	5.9	2.29	0.0078
D2(a)-N4-26W	6.4	2.29	0.0108
D2-N4-26W	5.9	2.30	0.0081
D2(b)-N4-26W	6.3	2.30	0.0085
D2-N4-30W	6.4	2.32	0.0094

(7)　ジルコニウム（Zr）の評価結果

P 添加模擬廃棄物ガラスの Zr の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数を図 4-10 に示す。Zr－O 対に相当する第 1 ピーク、及び Zr－Si 対と見られる第 2 ピークが 3Å 弱に観察された。第 1 ピークの強度は、P_2O_5 添加量によって違いはないが、廃棄物濃度が増加すると大きくなる傾向がある。第 1 ピークのカーブフィッティング解析から得られた Zr－O 対の構造パラメータを表 4-7 に示す。配位数は 6～7 で、Zr－O 距離は約 2.1Å 程度である。Zr－Si 対に相当する第 2 ピークが認められることから、$ZrSiO_4$ の存在を指摘する研究[26]もあるが、 Zr－O 対のデバイワーラー因子の値から、結晶性ではないと考えられる。非晶質性の

ケイ酸化合物としてガラス相に溶けているものと見られる。一方で、第 1 ピークが大きくなる現象は、デバイワーラー因子が小さくなることに帰属されることから、廃棄物濃度が高くなると結晶性の析出が引き起こされる可能性を示唆している。

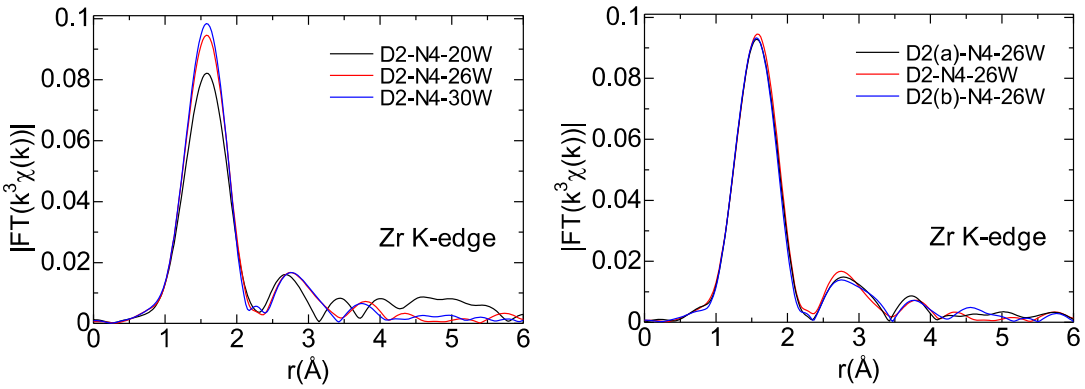


図 4-10　P 添加模擬廃棄物ガラスの Zr の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数

表 4-7　K 端 EXAFS による P 添加模擬廃棄物ガラスの Zr－O 対構造パラメータ

Zr－O	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å^2)
D2-N4-20W	7.2	2.10	0.0081
D2(a)-N4-26W	6.9	2.09	0.0062
D2-N4-26W	7.1	2.10	0.0061
D2(b)-N4-26W	6.8	2.09	0.0061
D2-N4-30W	6.9	2.09	0.0055

(8)　モリブデン（Mo）の評価結果

P 添加模擬廃棄物ガラスの Mo の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数を図 4-11 に示す。Mo－O 対に相当する第 1 ピークのみが観察される、非常にシンプルな結果を示している。第 1 ピークのカーブフィッティング解析から得られた Mo－O 対の構造パラメータを表 4-8 に示す。配位数はほぼ 4 であり、極めて小さなデバイワーラー因子の値が得られた。これは、Mo－O 対の構造秩序が高く、rigid な構造であることを示しており、モリブデン酸イオン$(MoO_4)^{2-}$として安定に存在していることを示唆する。第 2 ピークが観察されていないが、これは Mo－O 対の先にある元素との構造秩序が低いためか、あるいはモリブデン酸が結びついている元素が軽元素であるためと推察される。

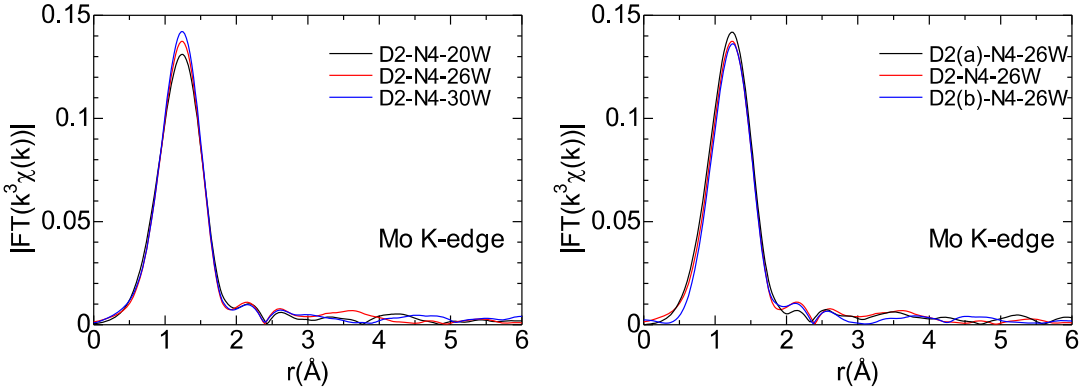


図 4-11　P 添加模擬廃棄物ガラスの Mo の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数

表 4-8　K 端 EXAFS による P 添加模擬廃棄物ガラスの Mo－O 対構造パラメータ

Mo－O	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å^2)
D2-N4-20W	4.1	1.74	0.0015
D2(a)-N4-26W	4.2	1.74	0.0014
D2-N4-26W	4.0	1.74	0.0011
D2(b)-N4-26W	4.2	1.74	0.0016
D2-N4-30W	4.1	1.74	0.0011

(9)　ルテニウム（Ru）の評価結果

P 添加模擬廃棄物ガラスの Ru の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数を図 4-12 に示す。Ru の測定では、透過法と蛍光法のデータを同時に取得しており、その双方を掲載した。 得られた結果は、全ての試料の透過法と蛍光法ともに、標準試料として測定した RuO_2 結晶のデータとほぼ一致している。第 1 ピークのカーブフィッティング解析から得られた Ru－O 対の構造パラメータは、配位数が約 6、Ru－O 距離が 1.94Å であり、デバイワーラー因子も 0.0025Å^{-2} 程度と、RuO_2 結晶と完全に一致した。Ru の分析では、化学形そのものより、その分布、特に凝集形態が重要である。（後述する 4.4 節のイメージング結果を参照。）

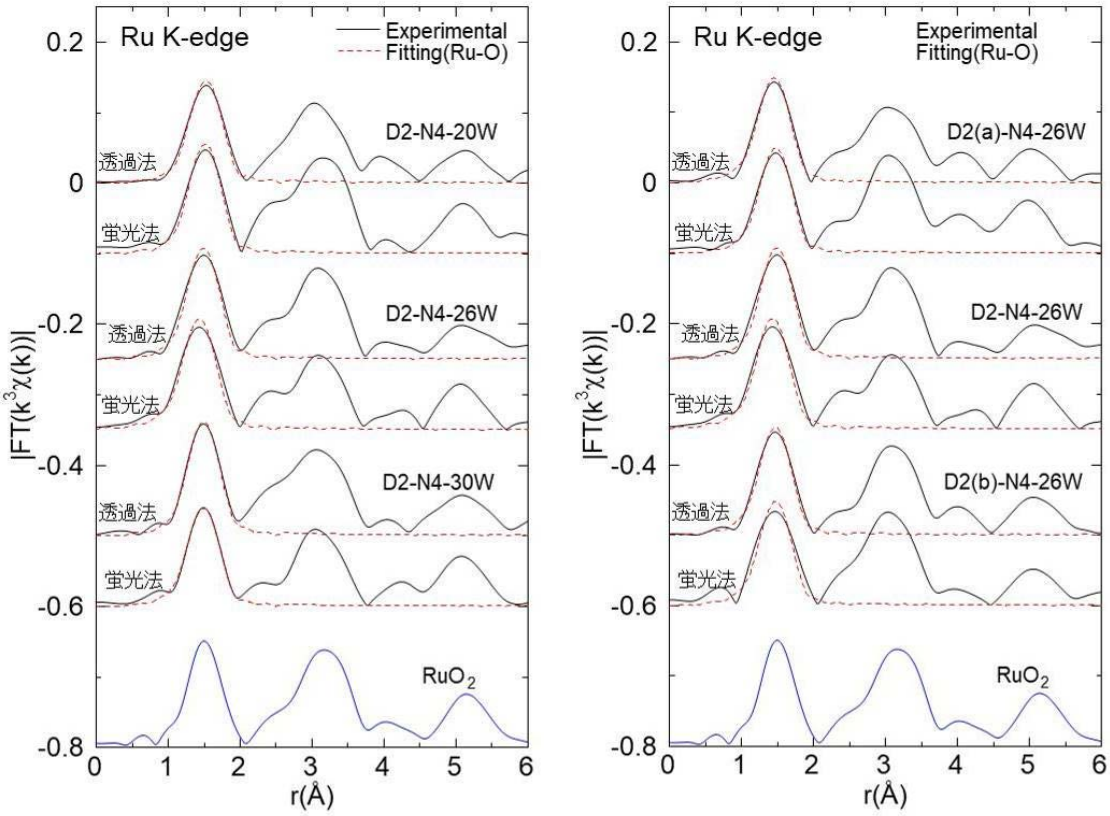


図 4-12　P 添加模擬廃棄物ガラスの Ru の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数

(10)　ロジウム（Rh）の評価結果

P 添加模擬廃棄物ガラスの Rh の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数を図 4-13 に示す。ホウケイ酸ガラス中の Rh は、金属と酸化物が混在する状態であることが多く、酸化物の化学形は Ru 元素が共存すると一般的に RhO_2（厳密には$(Ru,Rh)O_2$）になる。動径構造関数でも、酸化物由来の Rh－O 対と金属由来の Rh－Rh 対に相当するピークが観察された。一方で、P 添加ガラス試料の D2(a)-N4-26W 試料と D2(b)-N4-26W 試料では、金属の割合が極端に多い結果が得られた。Rh－O 対に相当する第 1 ピークのカーブフィッティング解析の結果を表 4-9 に示す。得られた Rh－O 距離は、Rh_2O_3 よりも明らかに短く、RhO_2 とほぼ同形の RuO_2 の値に近い。この結果から、D2-N4-20W、D2-N4-26W 及び D2-N4-30W 試料に存在する Rh の酸化物は、RhO_2 であるとみられる。

酸化物の化学形を特定した上で、金属と酸化物の割合を線形結合解析により求めた結果を図 4-14 に示す。廃棄物濃度が 20wt%から 30wt%に変わっても、金属と酸化物の割合には大きな違いは認められない。その一方で、P_2O_5 添加量によって、金属と酸化物の割合が大きく変化する結果が得られた。ホウケイ酸ガラス中の Rh の化学形で、金属の割合は 40%を超えることは極めて珍しく、高い還元性状態に置かれたことを示している。

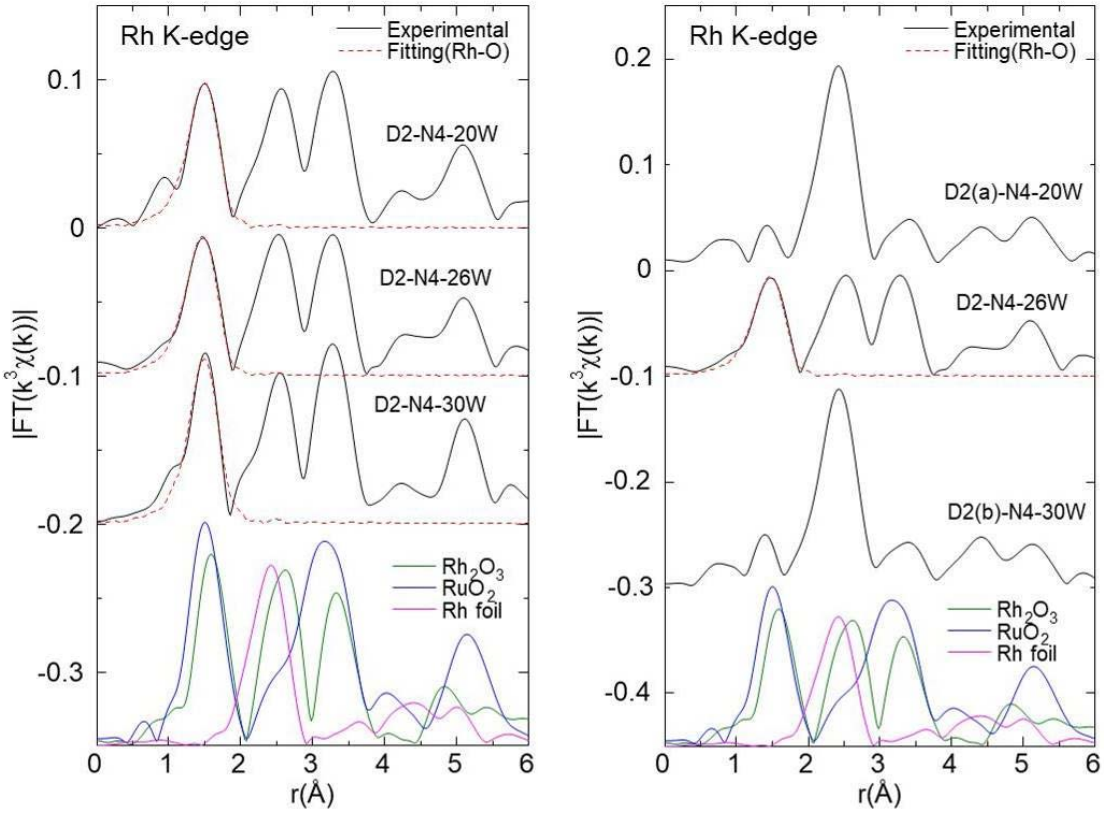


図 4-13　P 添加模擬廃棄物ガラスの Rh の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数

表 4-9　K 端 EXAFS による P 添加模擬廃棄物ガラスの Rh－O 対構造パラメータ

Rh－O	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å^2)
D2-N4-20W	5.1	1.97	0.0050
D2-N4-26W	5.2	1.95	0.0057
D2-N4-30W	4.2	1.95	0.0027
Rh_2O_3	5.2	2.04	0.0024
RuO_2	6.0	1.94	0.0026

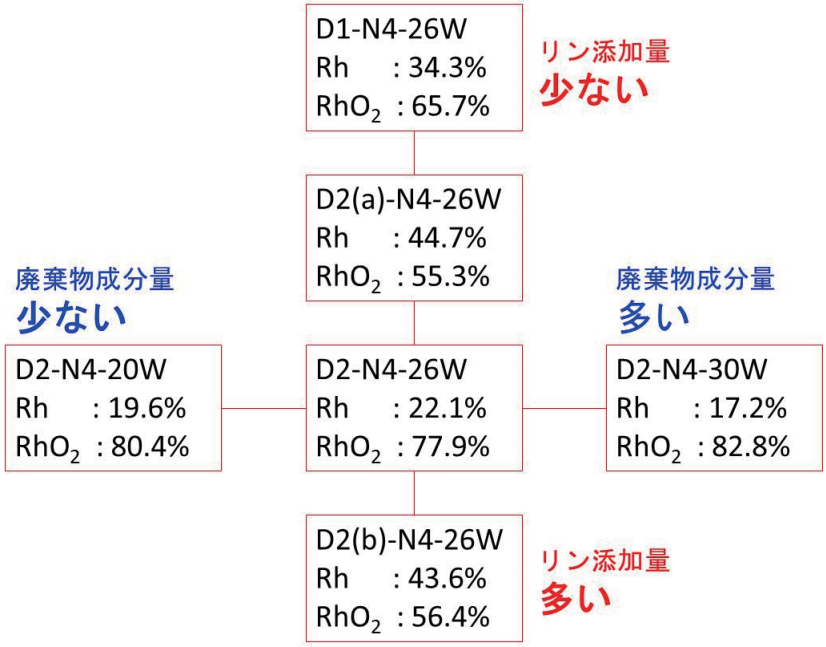


図 4-14　EXAFS データ解析による P 添加模擬廃棄物ガラスの Rh の金属と酸化物の割合

(11)　パラジウム（Pd）の評価結果

P 添加模擬廃棄物ガラスの Pd の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数を図 4-15 に示す。全ての試料において、Pd の化学形は Pd 金属であることが確認された。

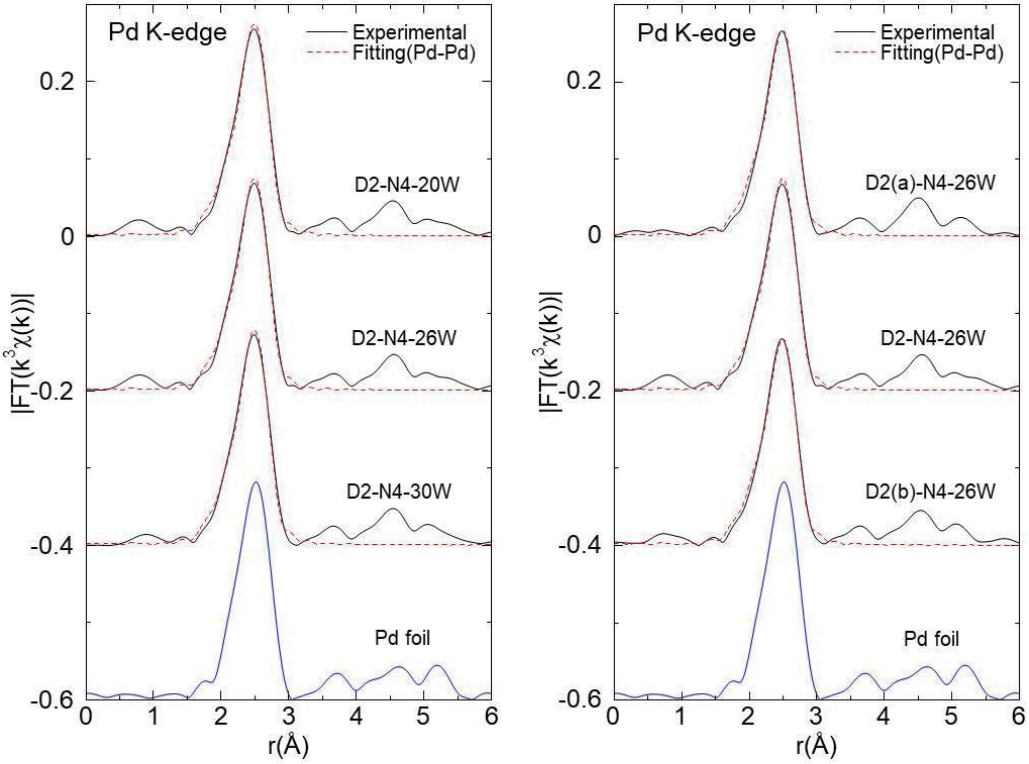


図 4-15　P 添加模擬廃棄物ガラスの Pd の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数

(12)　ネオジム（Nd）の評価結果

P 添加模擬廃棄物ガラスの Nd の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数を図 4-16 に示す。Nd－O 対に相当する第 1 ピークが観察されたのみで、有意な第 2 ピークは認められない。第 1 ピークのカーブフィッティング解析から得られた Nd－O 対の構造パラメータを表 4-10 に示す。試料間に差異は認められない。デバイワーラー因子が大きな値を示しており、Nd 元素がガラス相に溶け込んでいることを示している。

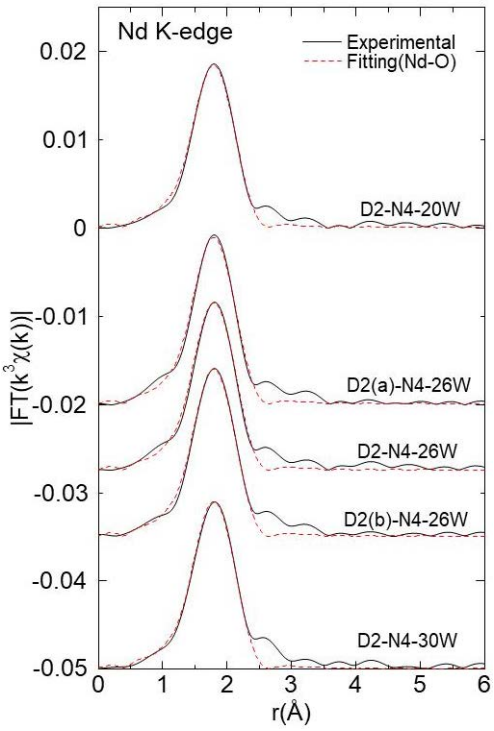


図 4-16　P 添加模擬廃棄物ガラスの Nd の K 吸収端 EXAFS による動径構造関数

表 4-10　カーブフィッティング解析による P 添加模擬廃棄物ガラス Nd－O 対構造パラメータ

Nd－O	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å^2)
D2-N4-20W	5.7	2.41	0.0135
D2(a)-N4-26W	5.8	2.41	0.0135
D2-N4-26W	5.8	2.41	0.0136
D2(b)-N4-26W	5.9	2.41	0.0133
D2-N4-30W	5.7	2.41	0.0130

4.3　硬 X 線領域における V 添加ガラス試料の XAFS 測定結果

(1)　セリウム（Ce）の評価結果

V 添加ガラス試料の Ce の分析も、P 添加ガラス試料と同様、L_3 吸収端と K 吸収端の双方で実施した。L_3 吸収端の XANES スペクトルと K 吸収端 EXAFS による動径構造関数を図 4-17 に示す。XANES スペクトルは、2 つの標準物質（4 価の CeO_2 及び 3 価の Ce_2O_3）のデータを使用した線形結合解析から、3 価と 4 価の比率を求めた。その結果を表 4-11 に示す。これまでの結果 [2)]で、V を添加したホウケイ酸ガラスは還元性が高くなることが明らかになっているが、廃棄物濃度が 20wt%から 26wt%に増加することで、4 価の割合が増加し、酸化性に変化したことを示している。V-26W 試料では、3 価の割合が 65%程度へと減少したが、それでも V 添加なしの廃棄物濃度 20wt%ホウケイ酸ガラス試料の平均的な数値と同等レベルである。図 4-17 の動径構造関数では、鋭い第 1 ピークとわずかに遠距離側に弱い第 2 ピークが認められるが、それぞれ最近接の Ce－O 及び Ce－Si 対による寄与とみられる。カーブフィッティング解析から求めたそれらの構造パラメータを表 4-12 に示す。V-26W 試料では、V-20W 試料に比べて L_3 端 XANES 解析でも明らかなように 4 価 Ce の割合が多いため、Ce－O 対の距離が短く、Ce－Si 対の距離が長く変化している。しかし、Ce 周りの局所構造に結晶性をうかがわせるような結果ではないことから、Ce の原子価による変化が起きたのみで、根本的な局所構造の変化は生じていないとみられる。

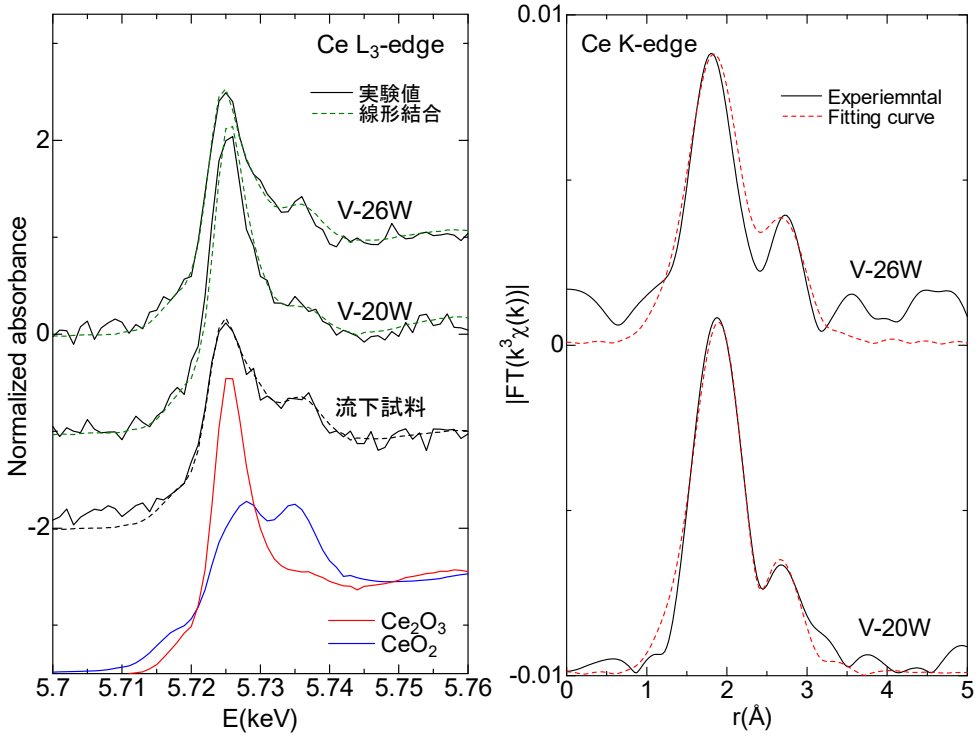


図 4-17　V 添加模擬廃棄物ガラスの Ce の L_3 吸収端 XANES スペクトル（左）及び K 吸収端 EXAFS による動径構造関数（右）

表 4-11　L_3 端 XANES 解析による V 添加模擬廃棄物ガラスの Ce の原子価割合

	Ce(III)	Ce(IV)
V-20W	85.4 %	14.6 %
V-26W	64.7 %	35.3 %
流下試料（20W 相当）	51.5 %	48.5 %

表 4-12　K 端 EXAFS による V 添加模擬廃棄物ガラスの Ce－O、Ce－Si 対構造パラメータ

Ce－O	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å^2)
V-20W	4.5	2.41	0.0166
V-26W	5.0	2.48	0.0161
Ce－Si	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å^2)
V-20W	2.5	3.24	0.0170
V-26W	2.5	3.16	0.0167

(2)　バナジウム（V）の評価結果

V は、廃棄物成分でなく原料ガラス成分であるが、V 添加ガラスの特徴を決める重要成分であることから、XAFS 分析を追加実施した。K 吸収端 XANES の結果は、図 4-18 に示すように、吸収端の低エネルギー側に鋭いプリエッジピークが認められる。このプリエッジは、V 標準試料の結果（図 4-18 の右）に示すように 5 価であることを示唆している。

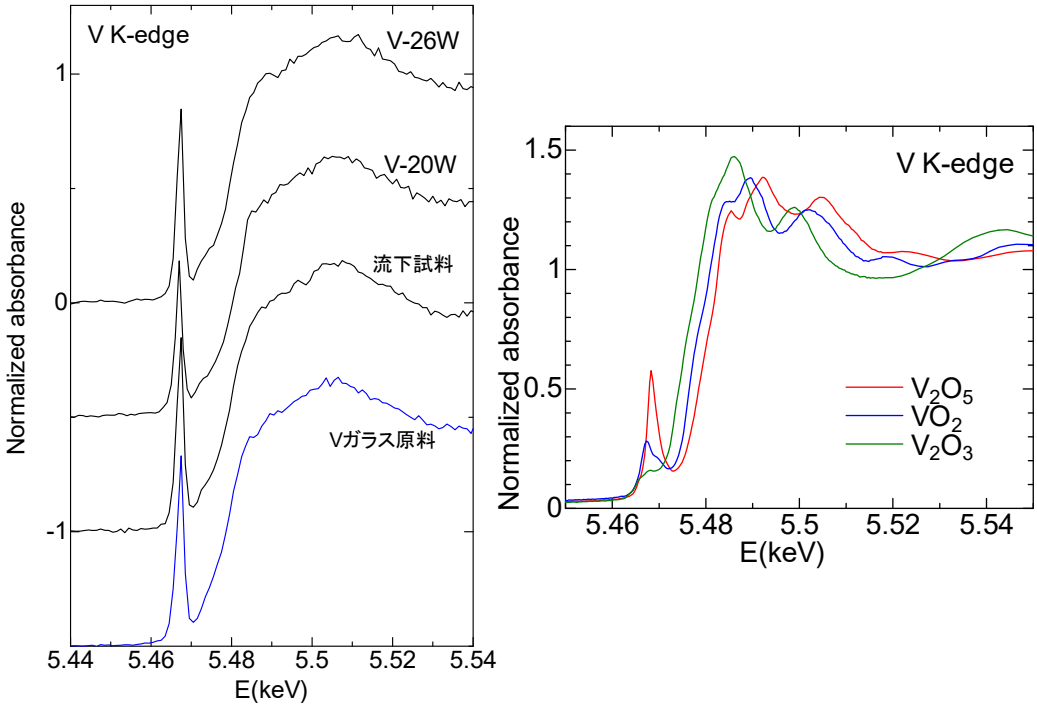


図 4-18　V 添加模擬廃棄物ガラス（左）、標準試料（右）の V の K 吸収端 XANES スペクトル

また、遷移金属元素の酸化物は、4 配位構造が発達した場合にプリエッジが出現する傾向がある。従って、V の原子価は 5 価で、4 配位構造が発達していることを示している。V-26W 試料と V-20W 試料の間での差はほとんど認められなかった。

(3) マンガン（Mn）及び鉄（Fe）の評価結果

Mn 及び Fe の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-19 に示す。いずれも、V-26W 試料と V-20W 試料間に差異は認められなかった。Mn の酸化物 XANES のホワイトラインのピークは、2 価の 6.55keV から 3 価を経て、4 価の 6.56keV までシフトする。得られた結果は、ガラス中の Mn 元素の原子価が主に 2 価であることを示している。一方、Fe の XANES 結果は、プリエッジが明瞭に観察されていることから、3 価が主であり、若干の 2 価が混在していると考えられる。いずれの測定結果も微弱なプリエッジが観察されたことから、Mn 及び Fe は 4 配位構造をとっているものと推察される。これらの結果から、Mn と Fe はガラスの骨格構造（SiO_4）に入っている可能性が考えられる。

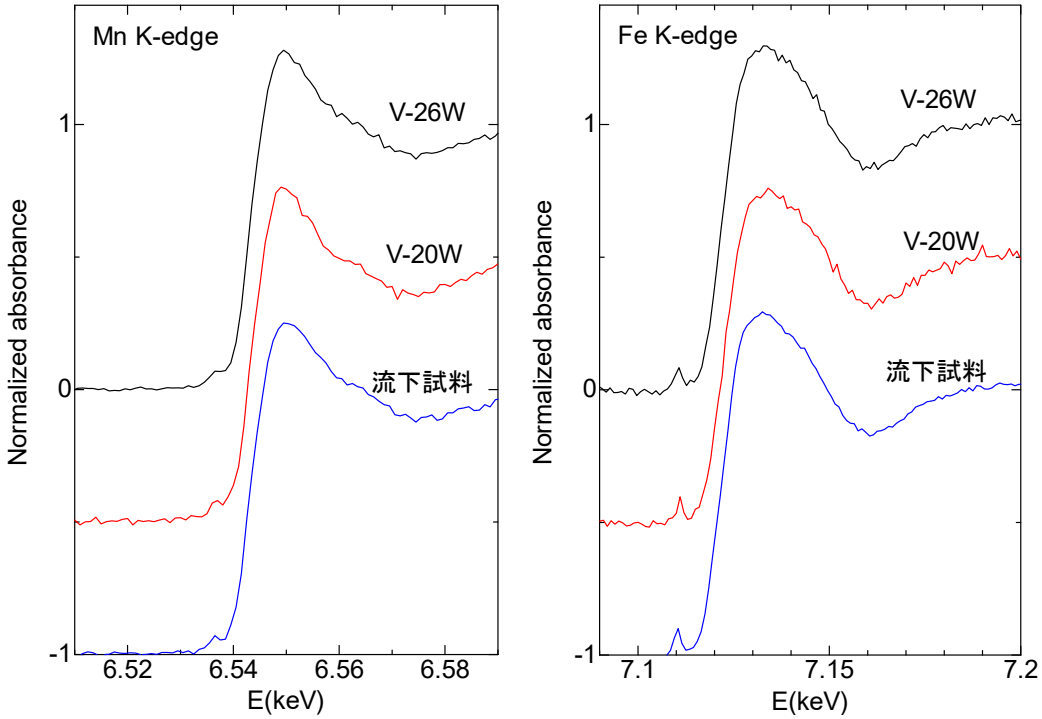


図 4-19　V 添加模擬廃棄物ガラスの Mn（左）、Fe（右）の K 吸収端 XANES スペクトル

(4) 亜鉛（Zn）の評価結果

Zn の K 吸収端 EXAFS 及び動径構造関数を図 4-20 に示す。得られた結果は、廃棄物成分を含まない原料ガラス成分と廃棄物を添加した模擬廃棄物ガラス組成に 2 分化される。第 1 ピークは Zn－O 対によるものだが、そのカーブフィッティング解析の結果を表 4-13 に示す。配位数は 4 でガラスの骨格構造に入っていることを示唆している。そのため、配

位数と距離の値に変化が認められない。一方、廃棄物成分が入るとデバイワーラー因子が小さくなり、Zn－O 対の構造秩序が若干高くなる傾向が認められた。

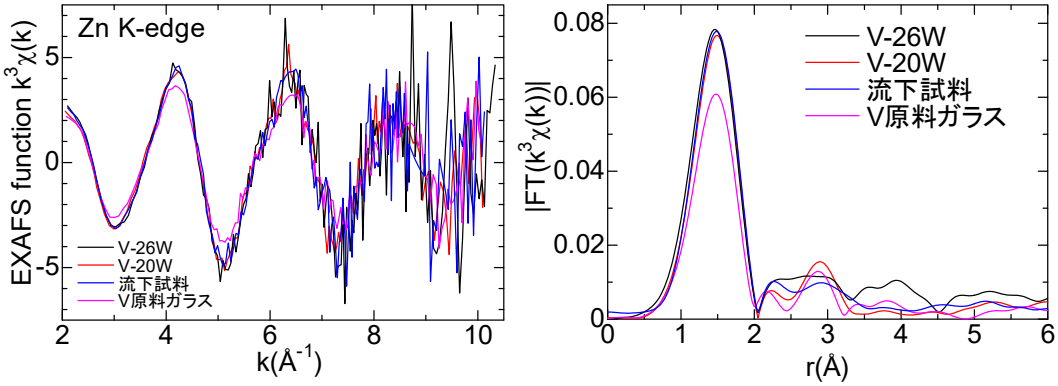


図 4-20　V 添加模擬廃棄物ガラスの Zn の K 吸収端 EXAFS 関数（左）及び動径構造関数（右）

表 4-13　K 端 EXAFS による V 添加模擬廃棄物ガラスの Zn－O 対構造パラメータ

Zn－O	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å^2)
V-20W	4.2	1.92	0.0069
V-26W	3.9	1.93	0.0054
流下試料	3.9	1.93	0.0052
V 原料ガラス	3.6	1.93	0.0079

(5)　ストロンチウム（Sr）及びイットリウム（Y）の評価結果

Sr 及び Y の K 吸収端 EXAFS 関数及び動径構造関数を図 4-21 に示す。両元素ともに、最近接の Sr－O 及び Y－O 対に相当する第 1 ピークが観察された。それらのカーブフィッティング解析から得られた構造パラメータを、表 4-14 に示す。Sr は、動径構造関数に第 1 ピーク以遠に目立った相関が認められないことや、Sr－O 対のデバイワーラー因子がやや大きな値を示していることから、ガラス相に溶けている可能性が高い。一方、Y は、試料中の含有量が少ないために良質のスペクトルを取得することが困難であり、第 1 ピーク以遠の評価が難しいが、ガラス相に溶けているものと考えられる。

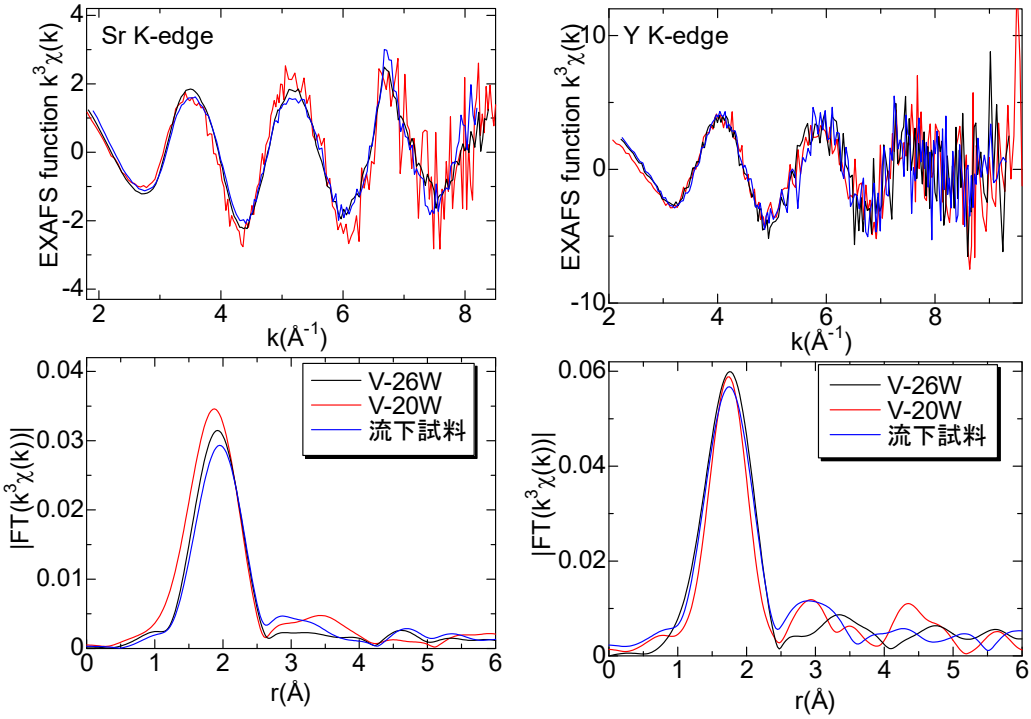


図 4-21　V 添加模擬廃棄物ガラスの Sr（左）、Y（右）の K 吸収端 EXAFS 関数（上）及び動径構造関数（下）

表 4-14　K 端 EXAFS による V 添加模擬廃棄物ガラスの Sr－O、Y－O 対構造パラメータ

Sr－O	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å^2)
V-20W	5.4	2.54	0.0107
V-26W	4.8	2.50	0.0071
流下試料	5.4	2.55	0.0112
Y－O	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å^2)
V-20W	6.6	2.30	0.0095
V-26W	5.9	2.29	0.0089
流下試料	6.6	2.30	0.0095

(6)　ジルコニウム（Zr）の評価結果

Zr の K 吸収端 EXAFS 関数及び動径構造関数を図 4-22 に示す。また、Zr－O 対の相当する第 1 ピークのカーブフィッティング解析の結果を表 4-15 に示す。動径構造関数に、Zr－Si 対とみられるブロードな第 2 ピークが認められる。フィッティング解析の結果は、最近接 Zr－O 対については、ほぼ同じ距離とデバイワーラー因子の値が得られており、試料間での差異がほとんどないことを示している。

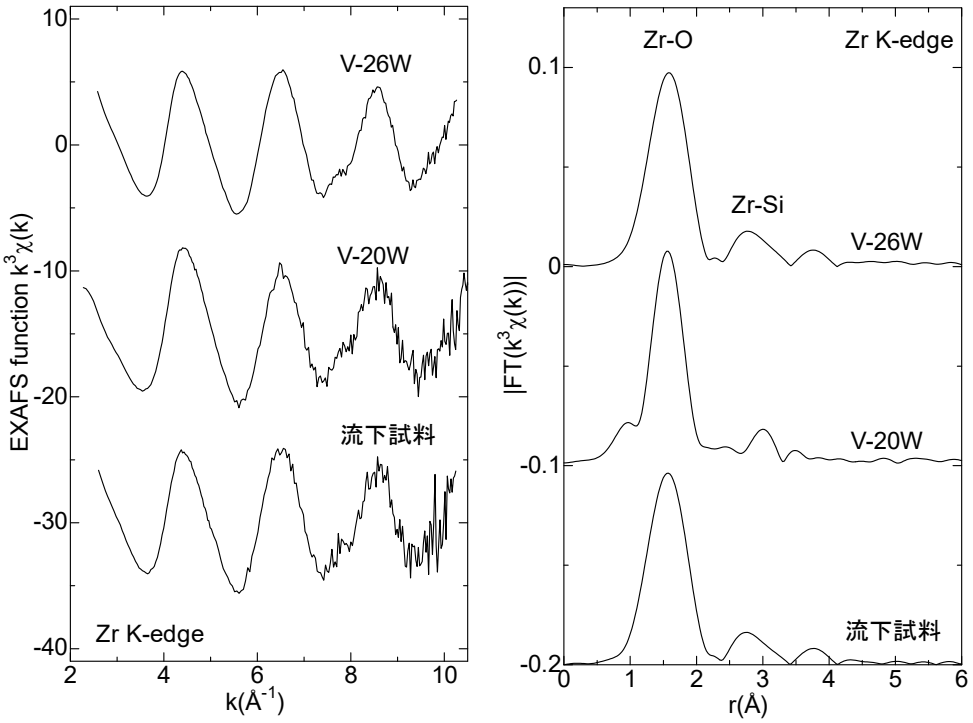


図 4-22　V 添加模擬廃棄物ガラスの Zr の K 吸収端 EXAFS 関数（左）及び動径構造関数（右）

表 4-15　K 端 EXAFS による V 添加模擬廃棄物ガラスの Zr－O 対構造パラメータ

Zr－O	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å^2)
V-20W	7.1	2.09	0.0058
V-26W	5.8	2.08	0.0052
流下試料	6.9	2.09	0.0056

(7)　モリブデン（Mo）の評価結果

Mo の K 吸収端 EXAFS 関数及び動径構造関数を図 4-23 に示す。また、Mo－O 対の相当する第 1 ピークのカーブフィッティング解析の結果を表 4-16 に示す。Mo－O 対の配位数がほぼ 4 であることやデバイワーラー因子の値が極端に小さいことから、Mo はモリブデン酸イオン$(MoO_4)^{2-}$として存在しているとみられる。第 1 ピーク以遠に目立ったピークが観察されていないことから、ガラス相に溶けている可能性が高い。

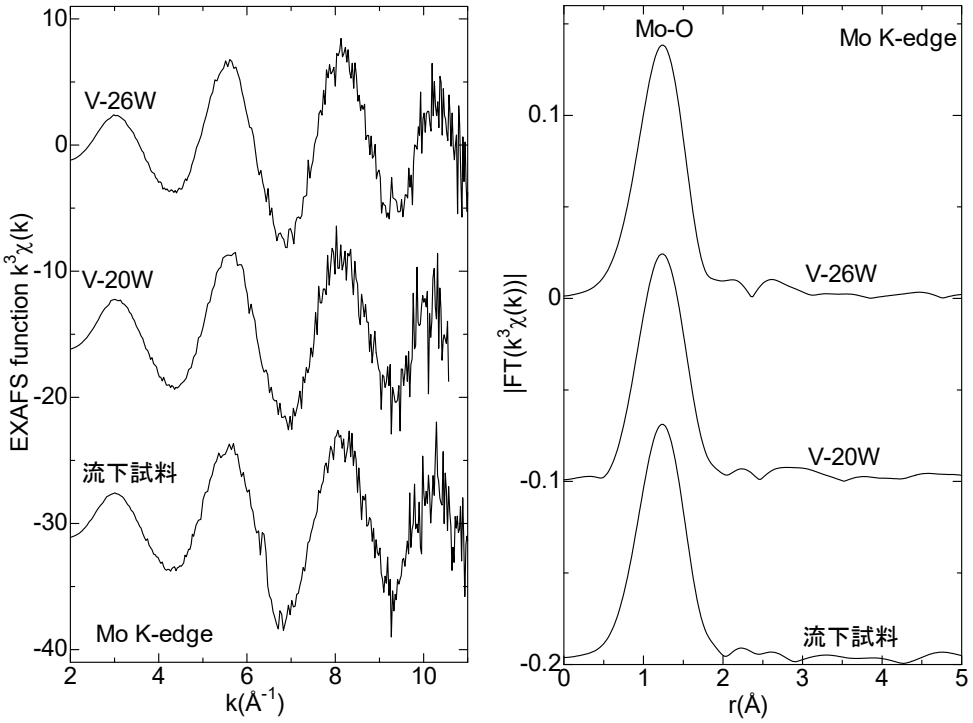


図 4-23　V 添加模擬廃棄物ガラスの Mo の K 吸収端 EXAFS 関数（左）及び動径構造関数（右）

表 4-16　K 端 EXAFS による V 添加模擬廃棄物ガラスの Mo－O 対構造パラメータ

Mo－O	配位数	距離(Å)	DW 因子(Å^2)
V-20W	4.1	1.74	0.0012
V-26W	3.6	1.75	0.0010
流下試料	4.1	1.74	0.0016

(8)　ルテニウム（Ru）の評価結果

Ru の K 吸収端 EXAFS 関数及び動径構造関数を図 4-24 に示す。V-26W 試料及び V-20W 試料のいずれにおいても、Ru の化学形は RuO_2 であることが分かった。

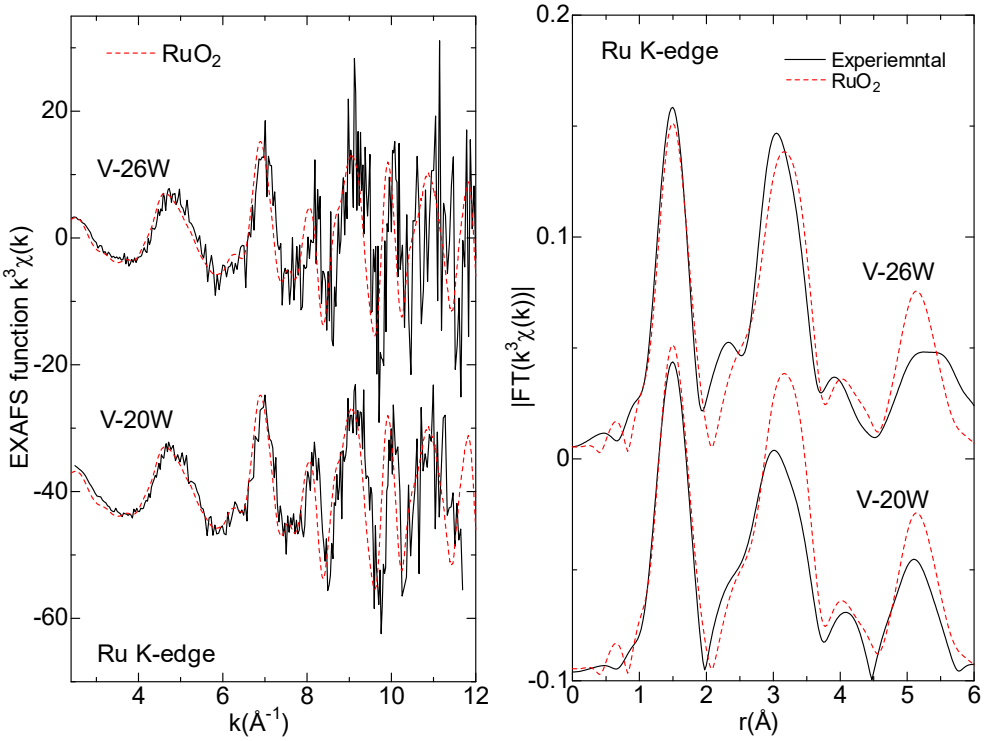


図 4-24　V 添加模擬廃棄物ガラスの Ru の K 吸収端 EXAFS 関数（左）及び動径構造関数（右）

(9)　ロジウム（Rh）の評価結果

Rh の K 吸収端 EXAFS 関数及び動径構造関数を図 4-25 に示す。一般的に、ホウケイ酸ガラス中の Rh は、金属と酸化物が混在し、酸化物の化学形は Ru が共存する際には RhO_2（厳密には$(Ru,Rh)O_2$ 固溶体）になる。得られた動径構造関数のピーク帰属をみても明らかなように、V-26W 試料も V-20W 試料も金属と酸化物が混在しており、V-26W 試料の方が酸化物に相当するピークが発達していることが分かる。この金属と酸化物の割合を、標準試料の EXAFS 関数を利用した線形結合解析（図中の LC fitting）から求めた（表 4-17）。従来の廃棄物成分を含有するホウケイ酸ガラスにおける Rh 金属の割合は 20%程度であり、V-20W 試料における金属の割合 35.6%はかなり高い値で、V 添加ガラスが添加前よりも還元的であることと符合する（Ce の結果も同様な還元性を示唆している）。廃棄物濃度を増加させると酸化的になるが、V-26W 試料の金属割合 20.3%は、ホウケイ酸ガラスの一般的な値である。これらの結果は、V 添加ガラスの廃棄物濃度 26wt%が、従来の模擬廃棄物ガラスの廃棄物濃度 20wt%と同等な振る舞いをする可能性を示している。換言すれば、廃棄物濃度を 20wt%から 26wt%へ高充填化する技術的可能性を示すデータであると言える。

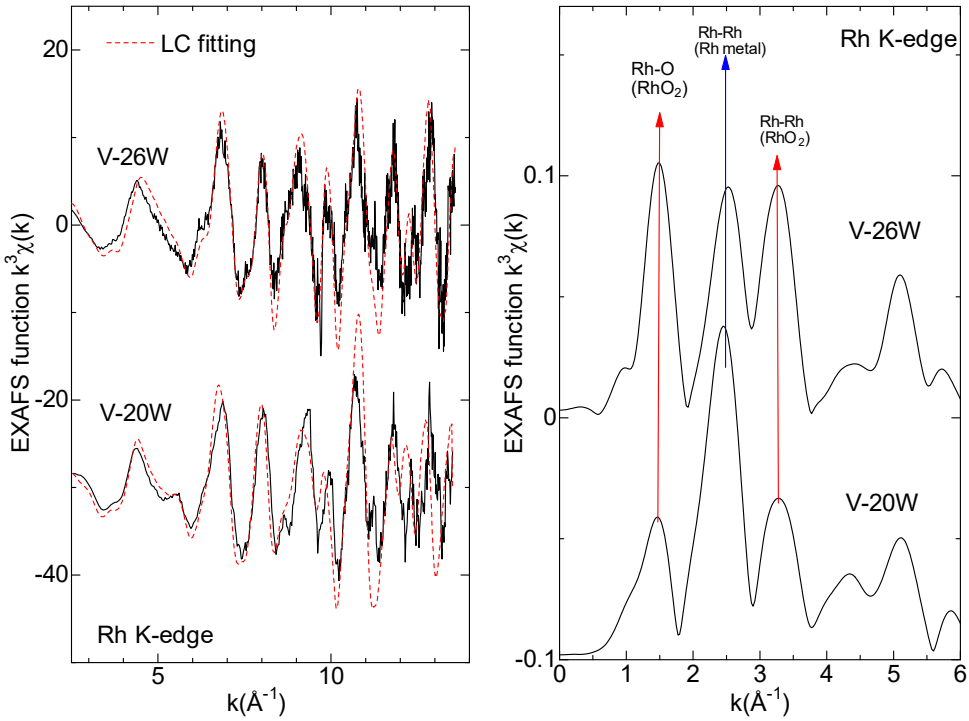


図 4-25　V 添加模擬廃棄物ガラスの Rh の K 吸収端 EXAFS 関数（左）及び動径構造関数（右）

表 4-17　K 端 EXAFS の線形結合解析から求めた V 添加模擬廃棄物ガラスの Rh の金属と酸化物の割合

	金属(%)	酸化物(%)	誤差(%)
V-20W	35.6	64.4	1.1
V-26W	20.3	79.7	1.0

(10)　パラジウム（Pd）の評価結果

Pd の K 吸収端 EXAFS 関数及び動径構造関数を図 4-26 に示す。ホウケイ酸ガラス中の Pd は一般的に金属であり、V 添加ガラスが還元的であることから、Pd の化学形は予想通り金属であることを確認した。また、廃棄物濃度を増やすことで酸化的になるが、V-26W 試料の結果は Pd 金属のままであった。

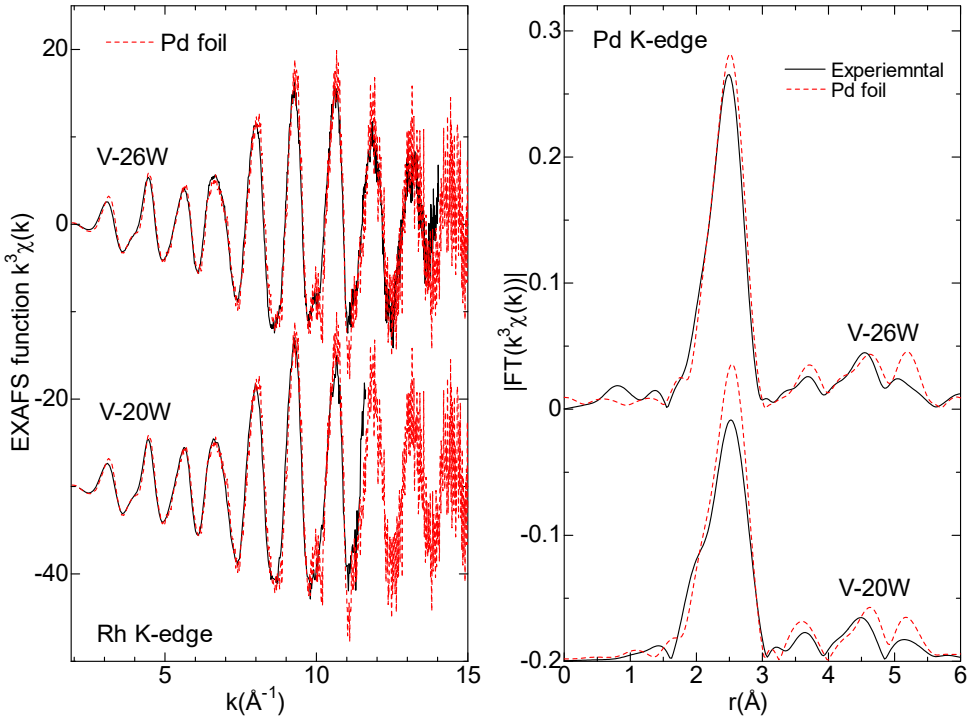


図4-26　V添加模擬廃棄物ガラスのPdのK吸収端EXAFS関数（左）及び動径構造関数（右）

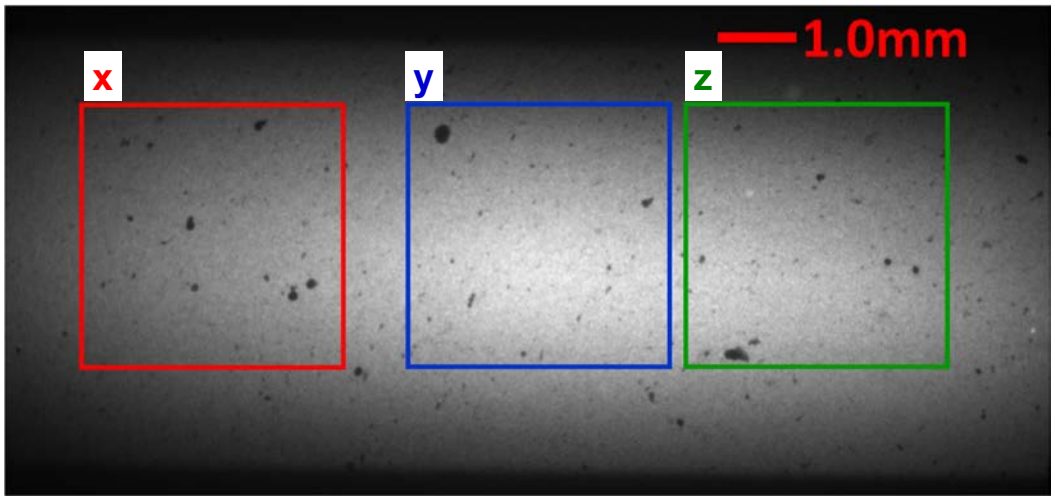
4.4　模擬廃棄物ガラスのイメージング XAFS 測定結果

P 添加模擬廃棄物ガラス 5 試料のイメージング XAFS の結果を図 4-27～図 4-31 に、V 添加模擬廃棄物ガラス V-20W、V-26W 試料のイメージング XAFS の結果を図 4-32～図 4-33 に示す。対象元素は、Zr、Mo、Ru、Rh 及び Pd とし、全体画像を 512×512 ピクセルからなる 3 つの領域（x、y 及び z）に分けて解析した。P 添加ガラスと V 添加ガラスのいずれの模擬廃棄物ガラス試料においても、以下に要約した結果となった。

- 基本的に Zr 元素と Mo 元素は、均一に分布していた。
- 廃液成分が多くなると、白金族元素の析出が多くなり、大きくなる傾向がある。
- P_2O_5 添加により、Rh－Pd 間の相関が強くなることがある（合金の可能性あり）。

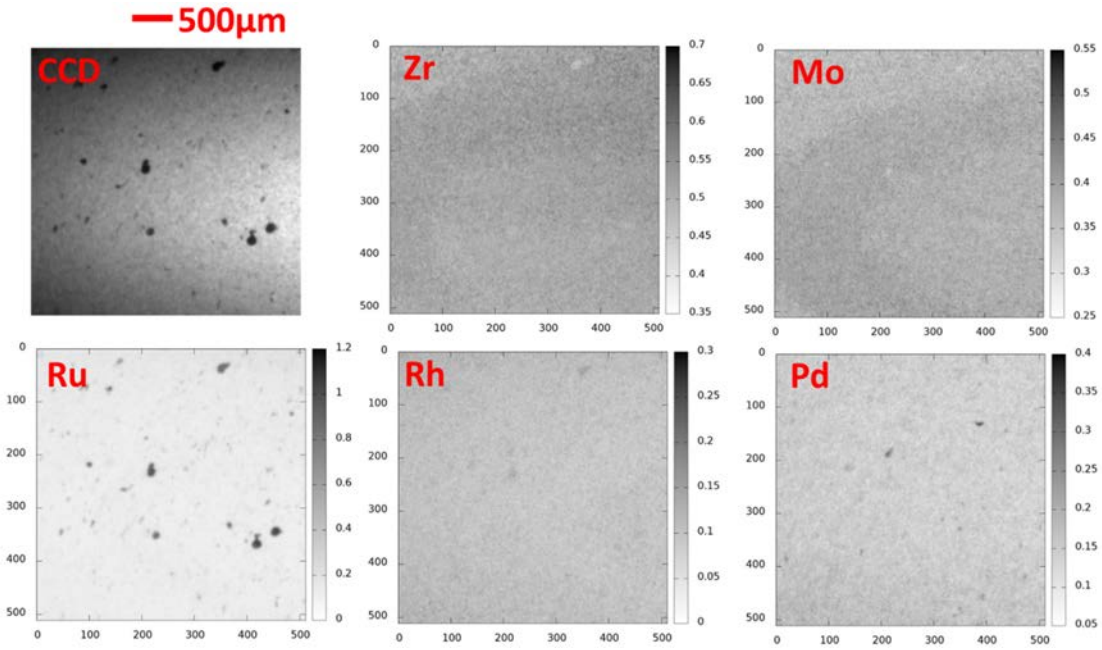
(1)　P 添加模擬廃棄物ガラス D2-N4-20W 試料の結果

図 4-27 に示す D2-N4-20W 試料のイメージング XAFS 分析結果は、Zr 及び Mo がほぼ均一に分布していた。Ru の析出物が目立つものの、大きい粒子サイズでも 100～200 μm であった。白金族元素間の分布に相関は見られなかった。



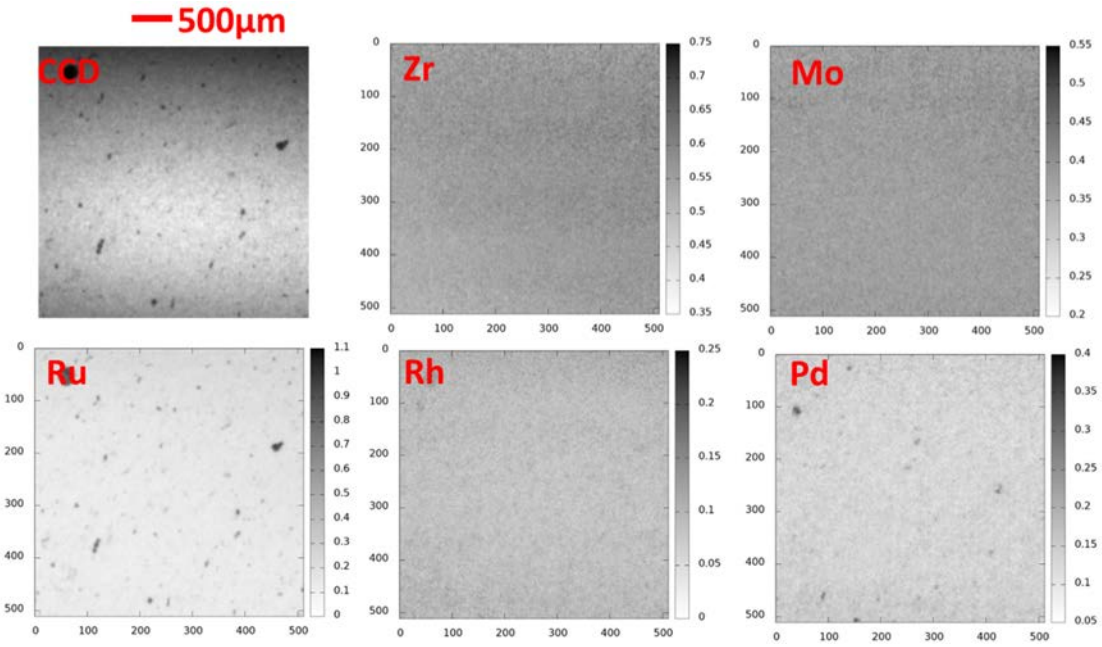
(1)　D2-N4-20W 試料の透過 X 線画像と選択した 3 領域

図 4-27　D2-N4-20W 試料のイメージング XAFS 測定結果（1/3）



(2)　D2-N4-20W 試料の x 領域の解析結果

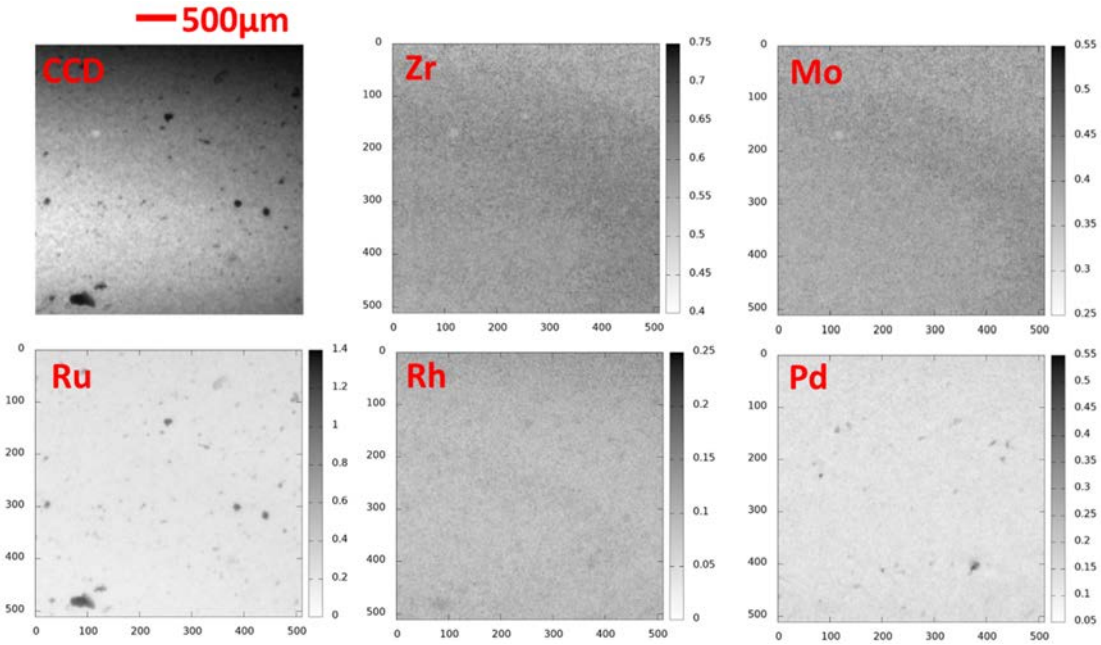
（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）



(3)　D2-N4-20W 試料の y 領域の解析結果

（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）

図 4-27　D2-N4-20W 試料のイメージング XAFS 測定結果（2/3）



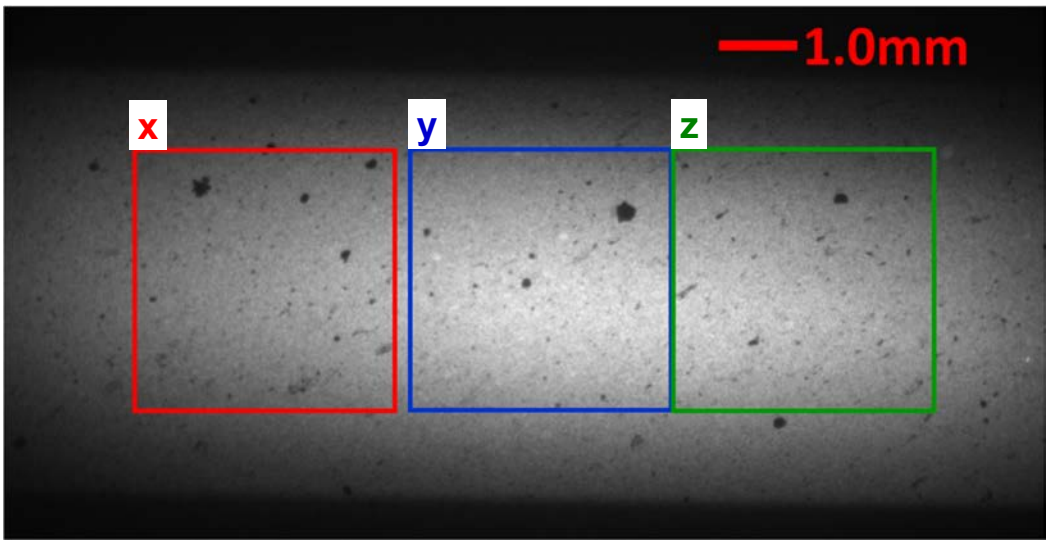
(4)　D2-N4-20W 試料の z 領域の解析結果

（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）

図 4-27　D2-N4-20W 試料のイメージング XAFS 測定結果（3/3）

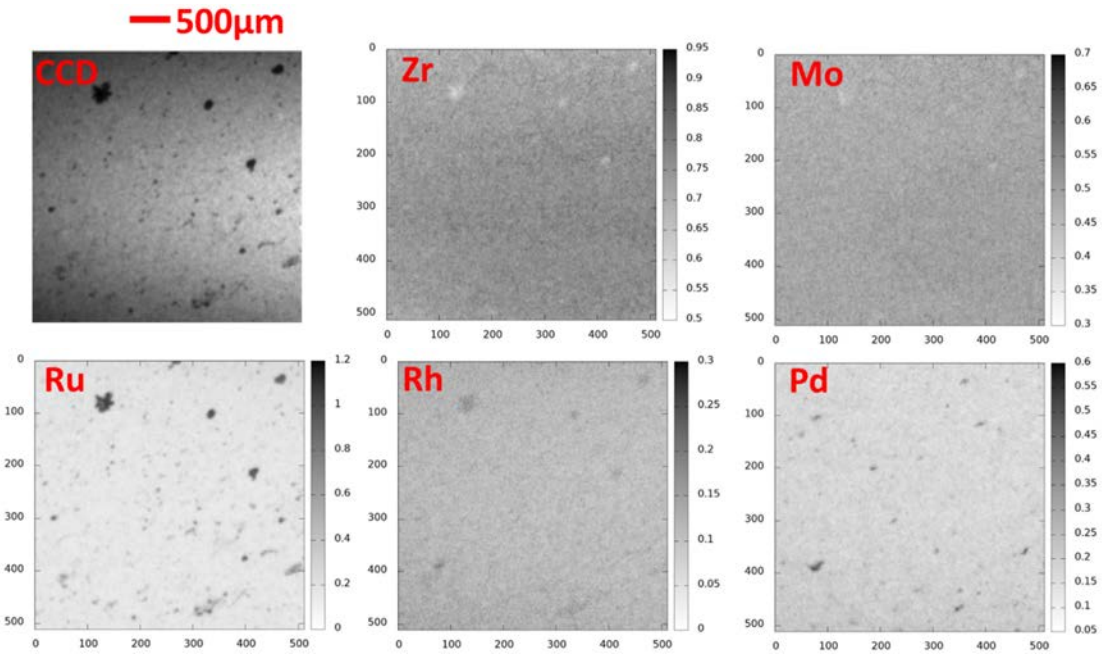
(2)　P 添加模擬廃棄物ガラス D2-N4-26W 試料の結果

図 4-28 に示す D2-N4-26W 試料のイメージング XAFS 分析の結果は、D2-N4-20W 試料と同様、Zr 及び Mo がほぼ均一に分布していた。Ru の析出は大きな粒子（500 μm 程度）であり、白金族元素間の分布相関として、Ru と Rh に明確な相関が認められる。



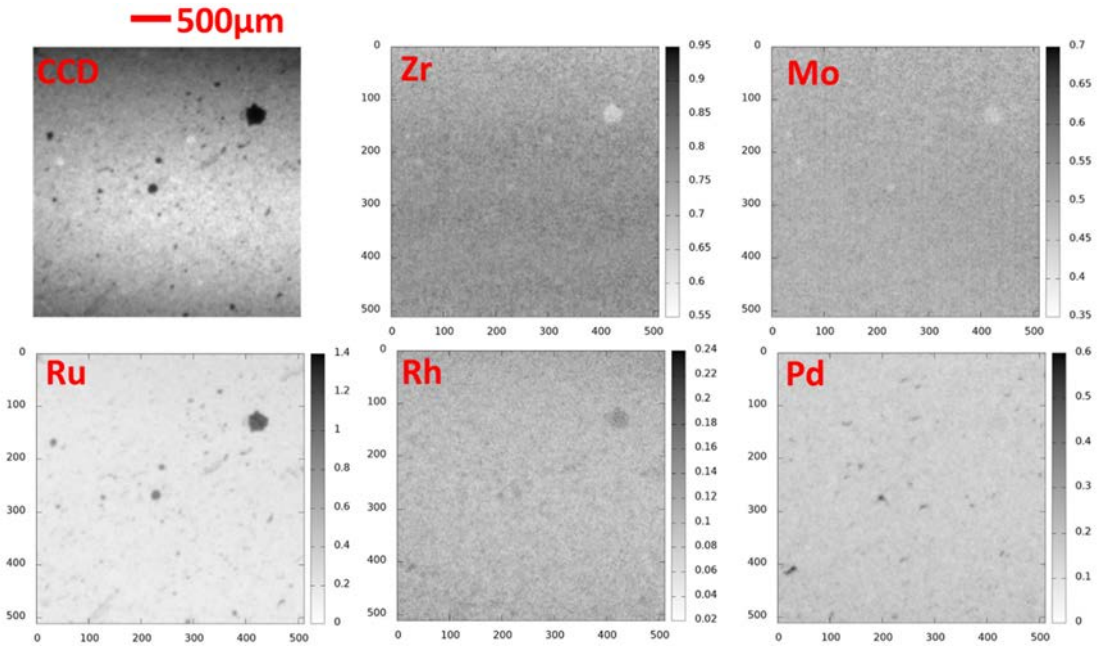
(1)　D2-N4-26W 試料の透過 X 線画像と選択した 3 領域

図 4-28　D2-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果（1/3）



(2)　D2-N4-26W 試料の x 領域の解析結果

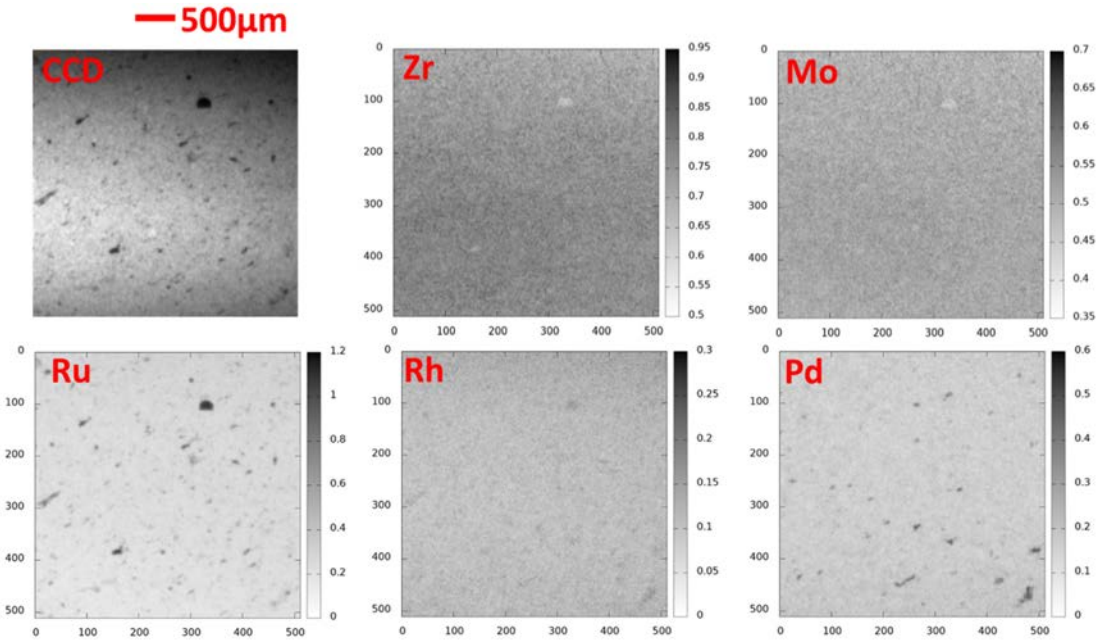
（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）



(3)　D2-N4-26W 試料の y 領域の解析結果

（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）

図 4-28　D2-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果（2/3）



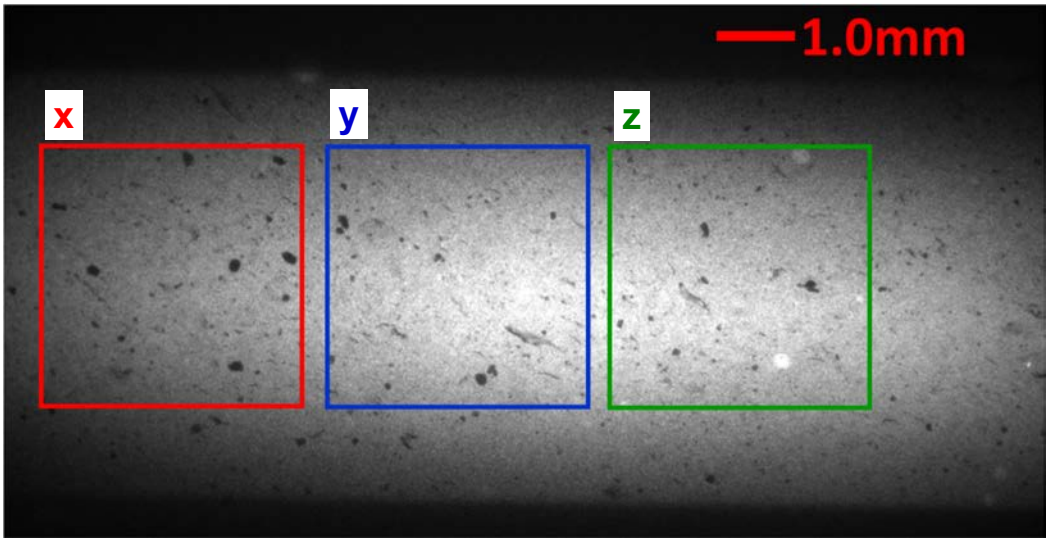
(4)　D2-N4-26W 試料の z 領域の解析結果

（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）

図 4-28　D2-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果（3/3）

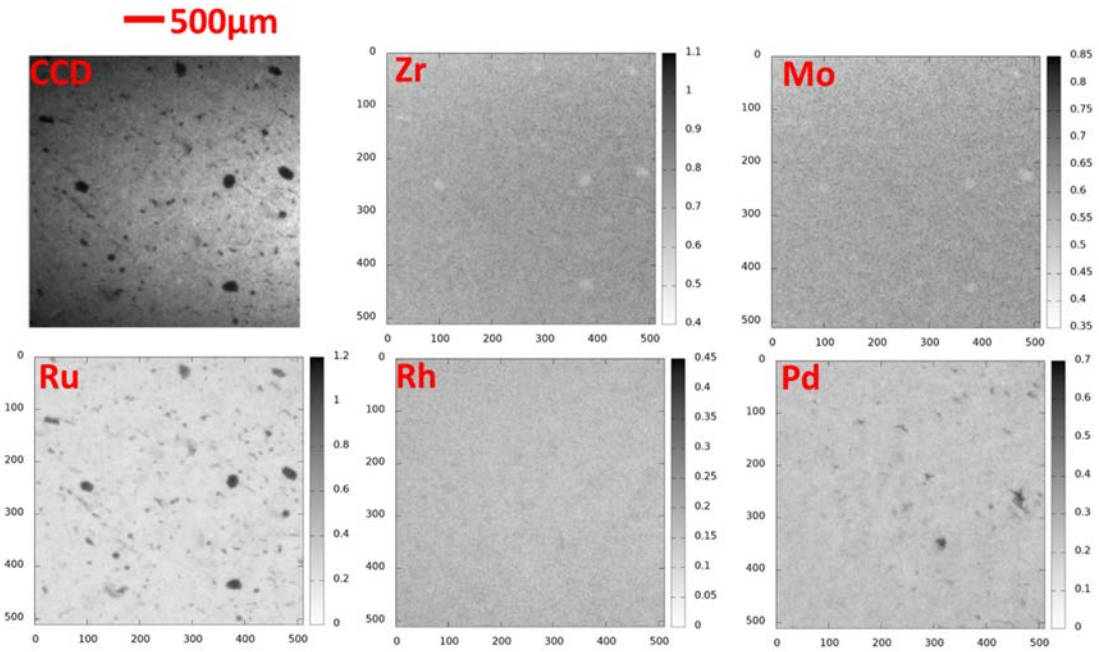
(3)　P 添加模擬廃棄物ガラス D2-N4-30W 試料の結果

図 4-29 に示す D2-N4-30W 試料のイメージング XAFS 分析の結果は、D2-N4-26W 試料と同様、Zr 及び Mo がほぼ均一に分布していた。Ru の析出が目立つが、D2-N4-20W 試料や D2-N4-26W 試料で観察される粒子サイズより小さかった。



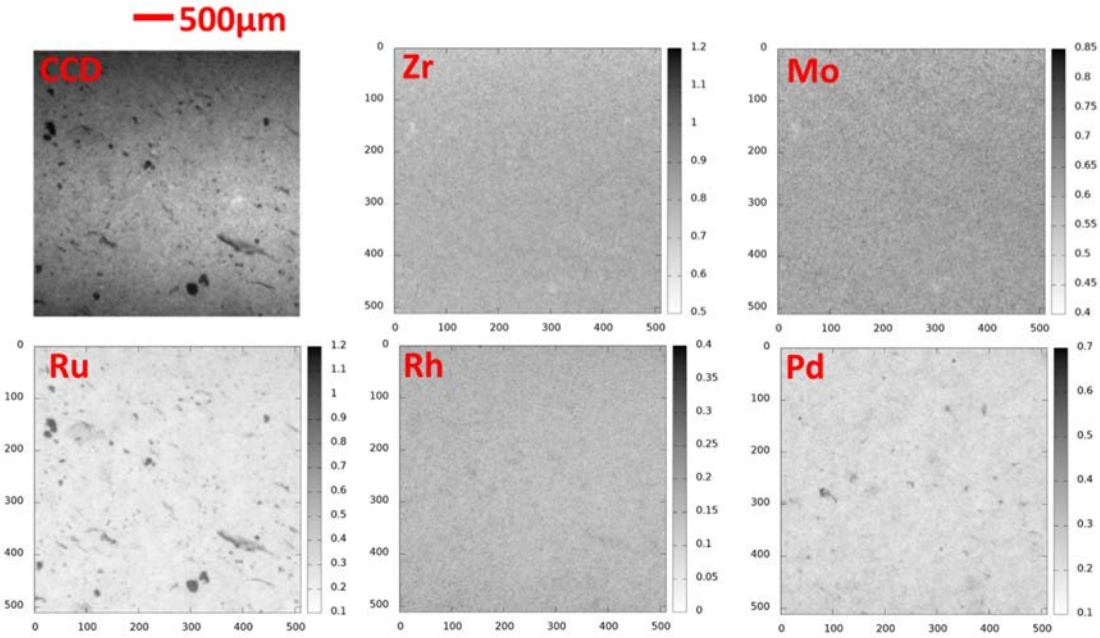
(1)　D2-N4-30W 試料の透過 X 線画像と選択した 3 領域

図 4-29　D2-N4-30W 試料のイメージング XAFS 測定結果（1/3）



(2)　D2-N4-30W 試料の x 領域の解析結果

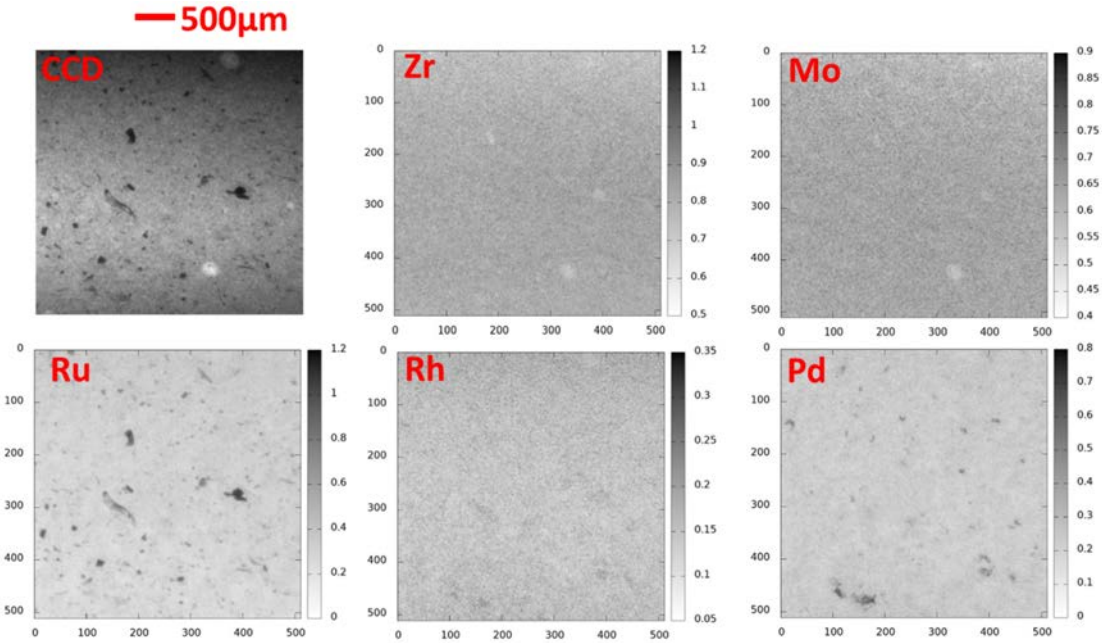
（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）



(3)　D2-N4-30W 試料の y 領域の解析結果

（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）

図 4-29　D2-N4-30W 試料のイメージング XAFS 測定結果（2/3）



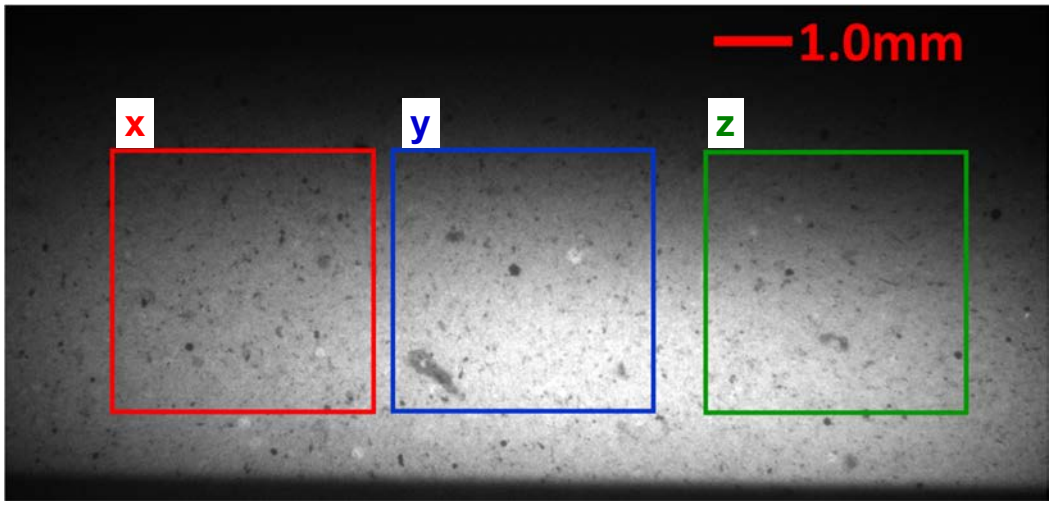
(4)　D2-N4-30W 試料の z 領域の解析結果

（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）

図 4-29　D2-N4-30W 試料のイメージング XAFS 測定結果（3/3）

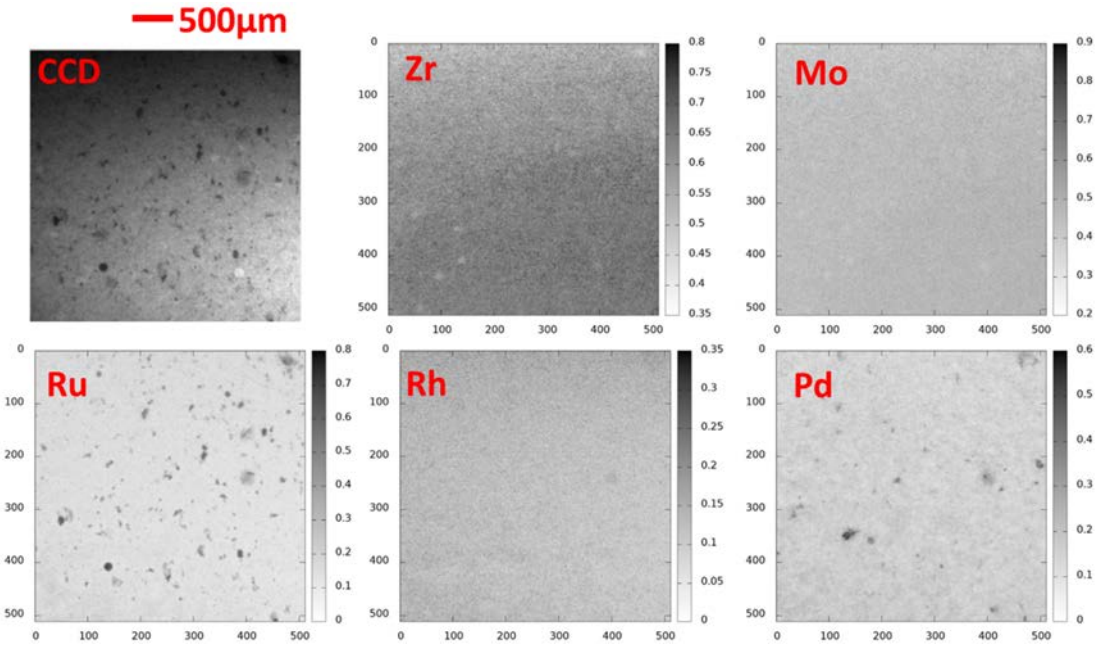
(4)　P 添加模擬廃棄物ガラス D2(a)-N4-26W 試料の結果

図 4-30 に示す D2(a)-N4-26W 試料のイメージング XAFS 分析の結果も、前述と同様に Zr 及び Mo はほぼ均一に分布していた。白金族元素間の分布相関は、Ru、Rh 及び Pd の元素間に相関が認められる。Ru と Rh の相関は酸化物固溶体、Rh と Pd の相関は金属（合金の可能性あり）に起因すると推察する。



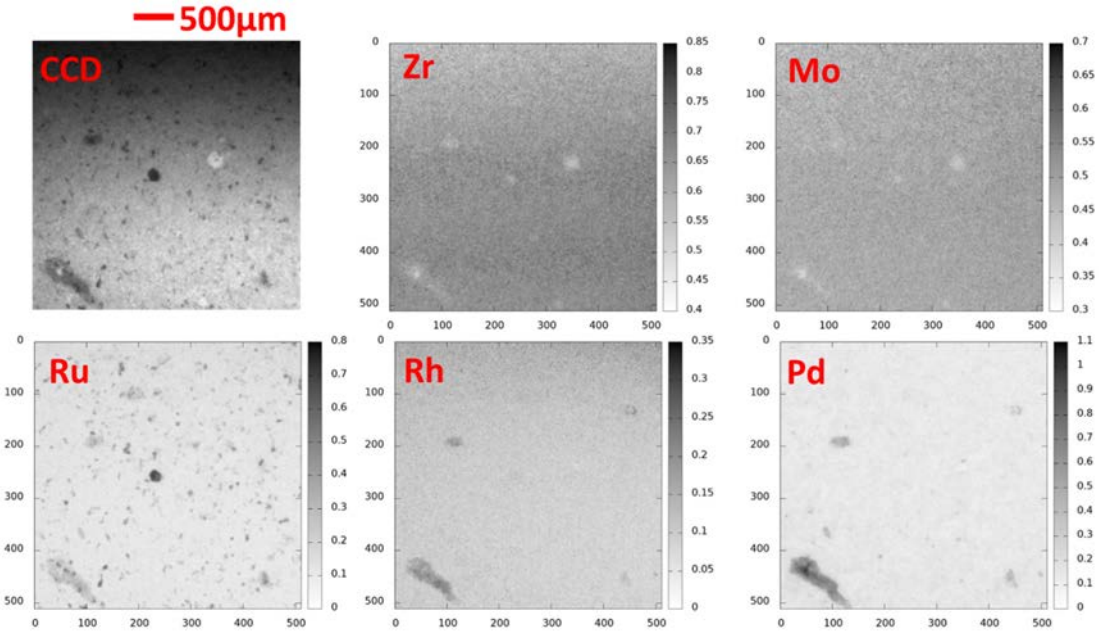
(1)　D2(a)-N4-26W 試料の透過 X 線画像と選択した 3 領域

図 4-30　D2(a)-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果（1/3）



(2)　D2(a)-N4-26W 試料の x 領域の解析結果

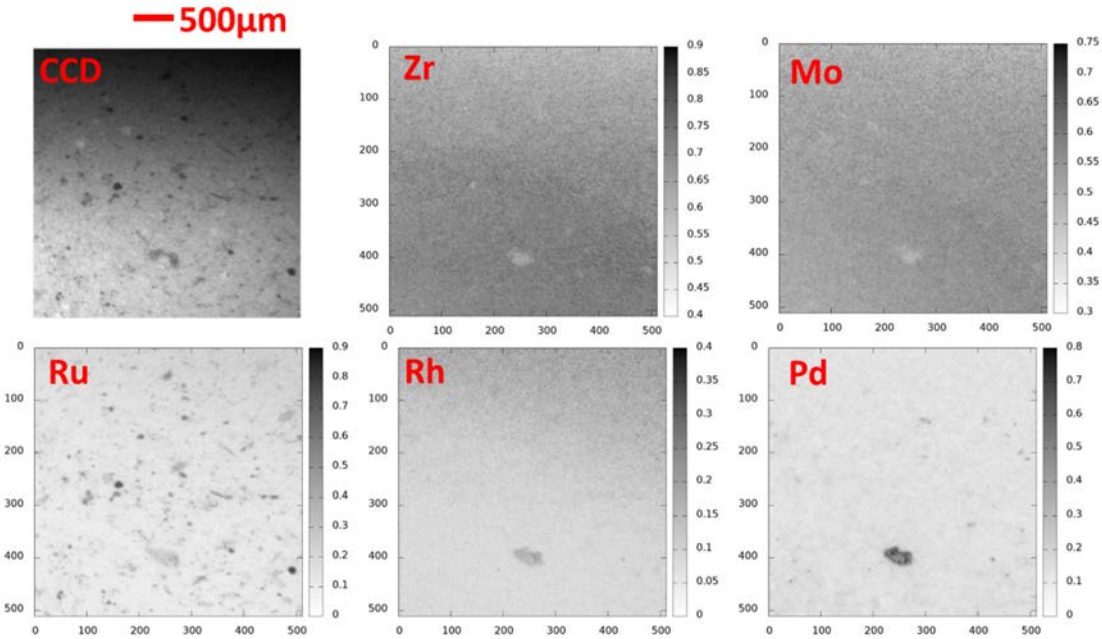
（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）



(3)　D2(a)-N4-26W 試料の y 領域の解析結果

（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）

図 4-30　D2(a)-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果（2/3）



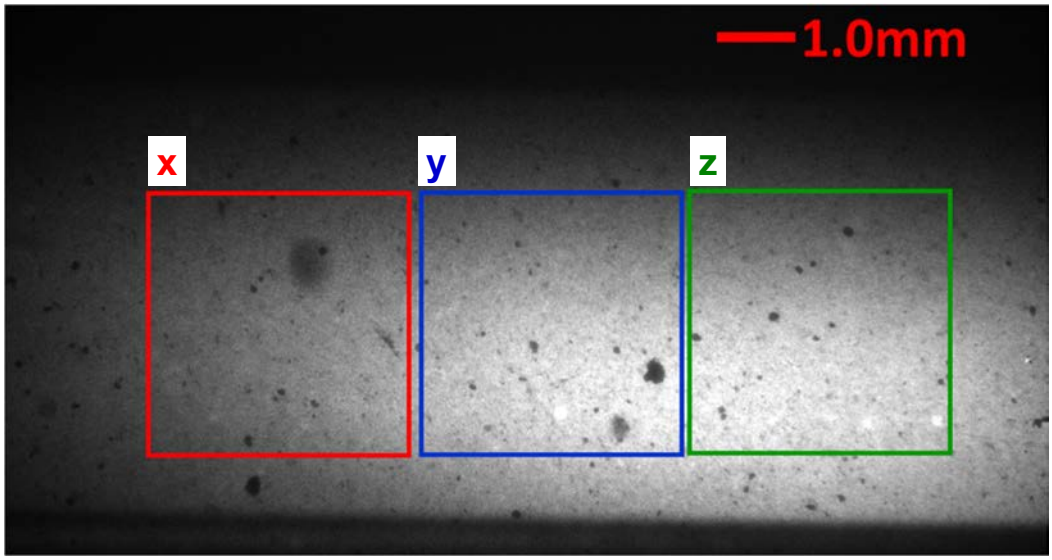
(4)　D2(a)-N4-26W 試料の z 領域の解析結果

（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）

図 4-30　D2(a)-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果（3/3）

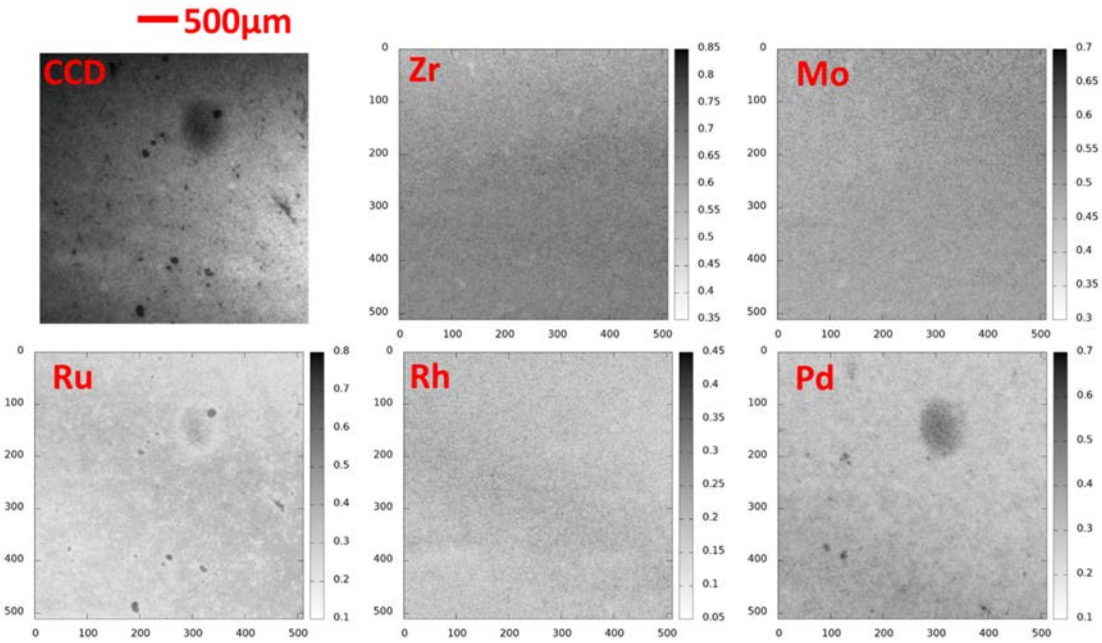
(5)　P 添加模擬廃棄物ガラス D2(b)-N4-26W 試料の結果

図 4-31 に示す D2(b)-N4-26W 試料のイメージング XAFS 分析の結果も、前述と同様に Zr 及び Mo はほぼ均一に分布していた。白金族元素の大きな析出が認められるものの、これら元素の分布相関は高くない。特筆する点として、Pd に比較的大きな凝集物が観察される。



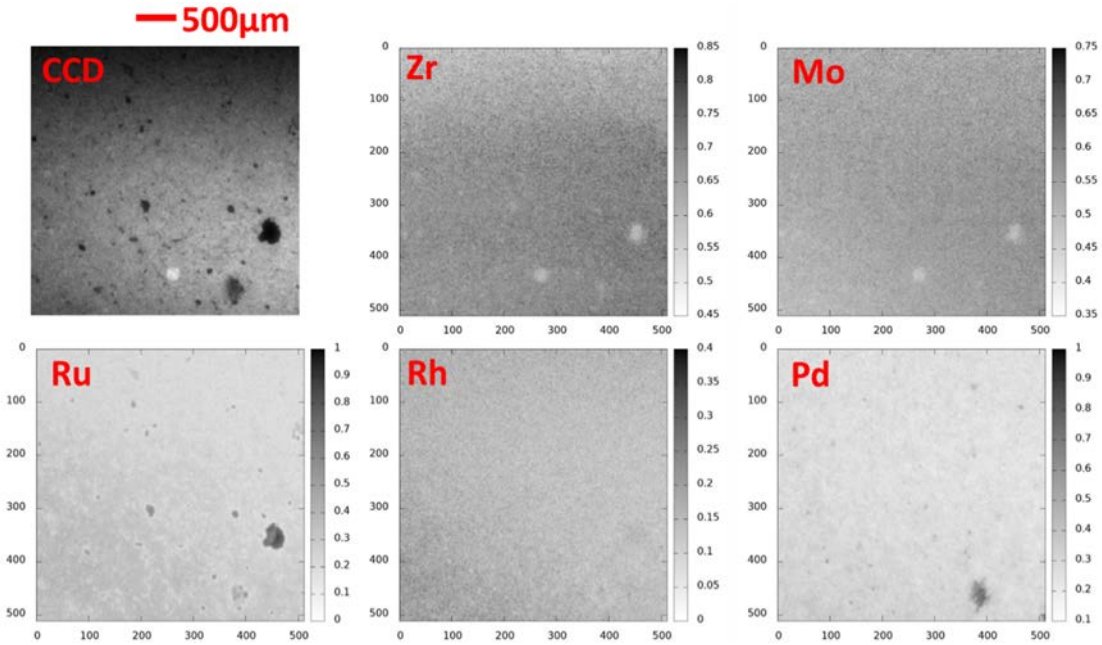
(1)　D2(b)-N4-26W 試料の透過 X 線画像と選択した 3 領域

図 4-31　D2(b)-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果（1/3）



(2)　D2(b)-N4-26W 試料の x 領域の解析結果

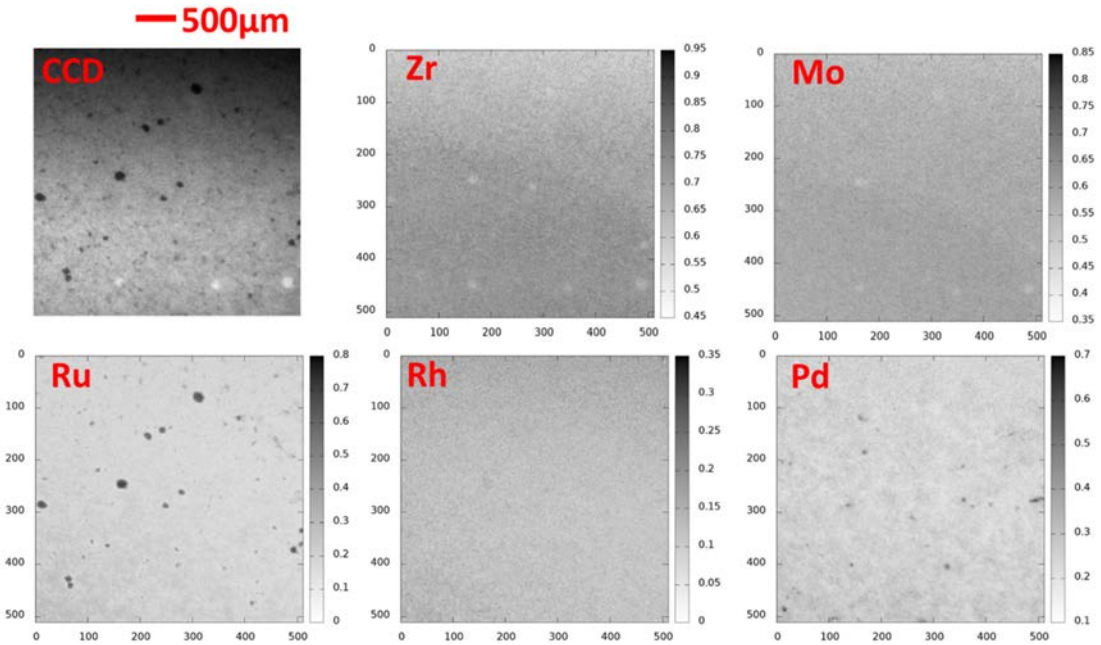
（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）



(3)　D2(b)-N4-26W 試料の y 領域の解析結果

（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）

図 4-31　D2(b)-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果（2/3）



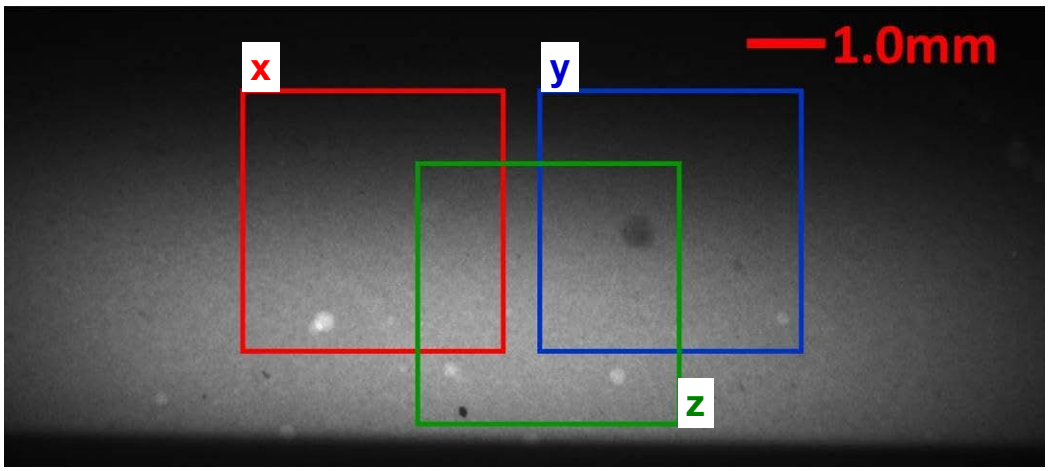
(4)　D2(b)-N4-26W 試料の z 領域の解析結果

（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）

図 4-31　D2(b)-N4-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果（3/3）

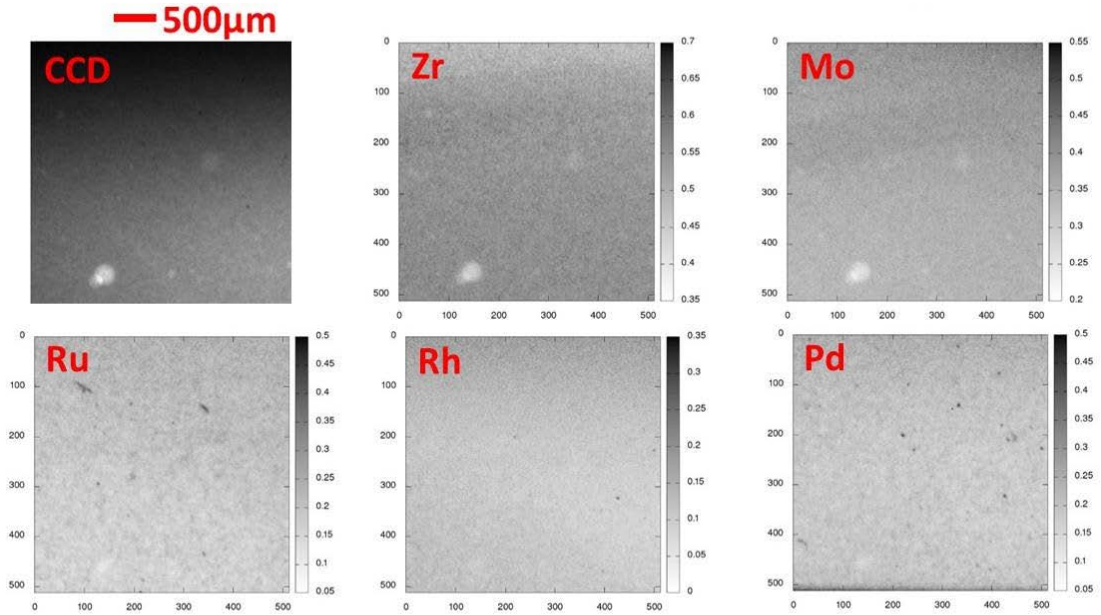
(6)　V 添加模擬廃棄物ガラス V-20W 試料の結果

図 4-32 に示す V-20W 試料のイメージング XAFS 分析も、前述の P 添加模擬廃棄物ガラス試料と同様、Zr 及び Mo の分布は均一であった。白金族元素で、500 μm 規模の析出が観察されたが、100 μm 未満の小さな析出が多く観察される。Rh と Pd の分布相関が顕著に認められるが、この試料が還元的で Rh 金属と Pd 金属の間に生じたものと解釈できる。



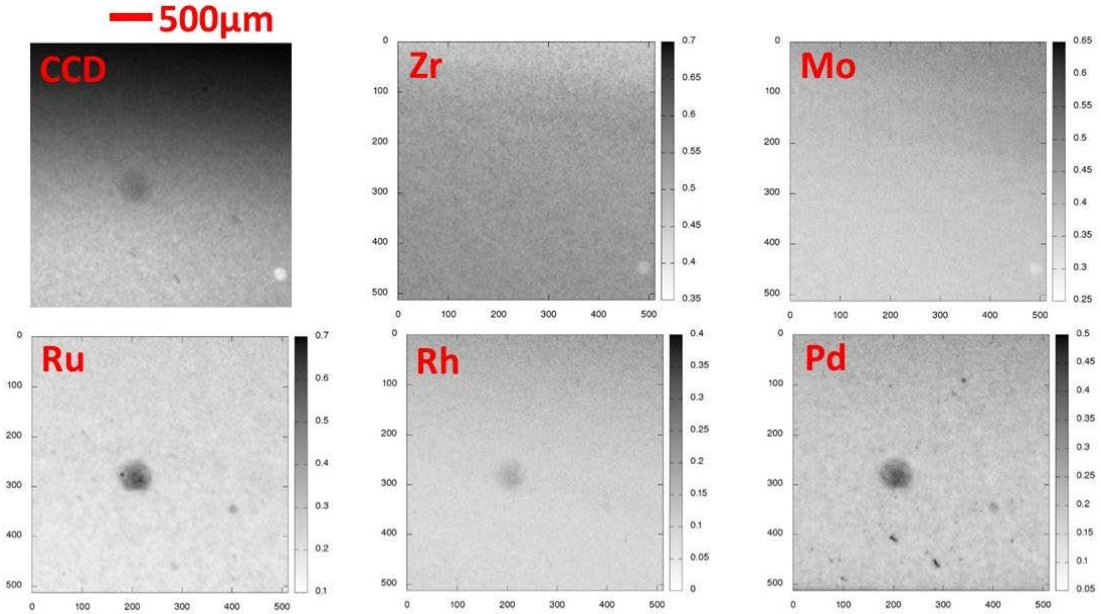
(1)　V-20W 試料の透過 X 線画像と選択した 3 領域

図 4-32　V-20W 試料のイメージング XAFS 測定結果（1/3）



(2)　V-20W 試料の x 領域の解析結果

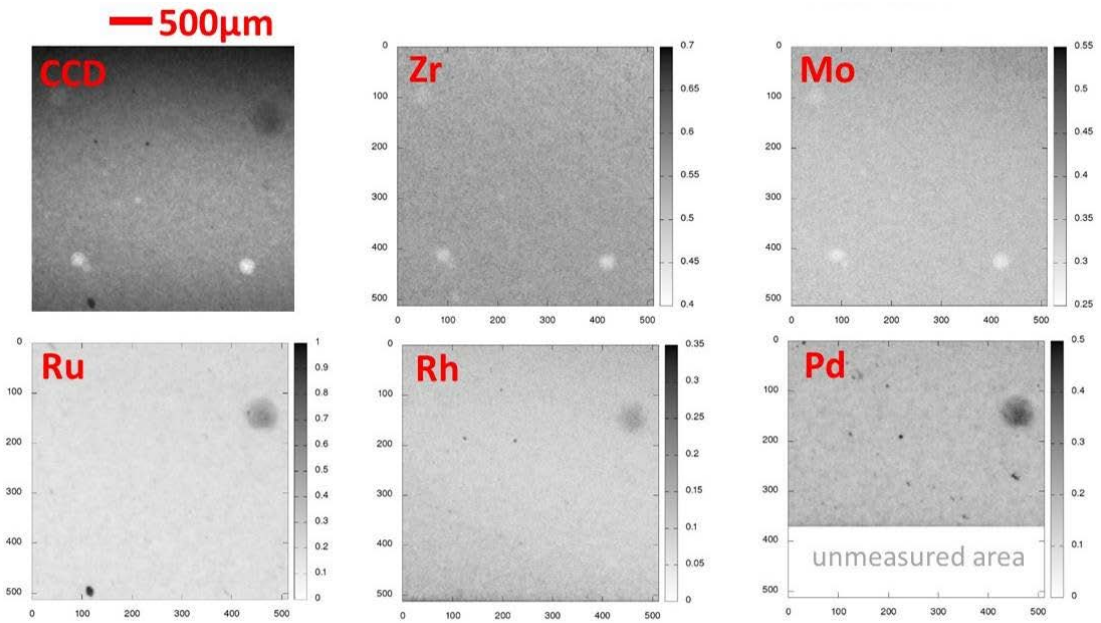
（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）



(3)　V-20W 試料の y 領域の解析結果

（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）

図 4-32　V-20W 試料のイメージング XAFS 測定結果（2/3）



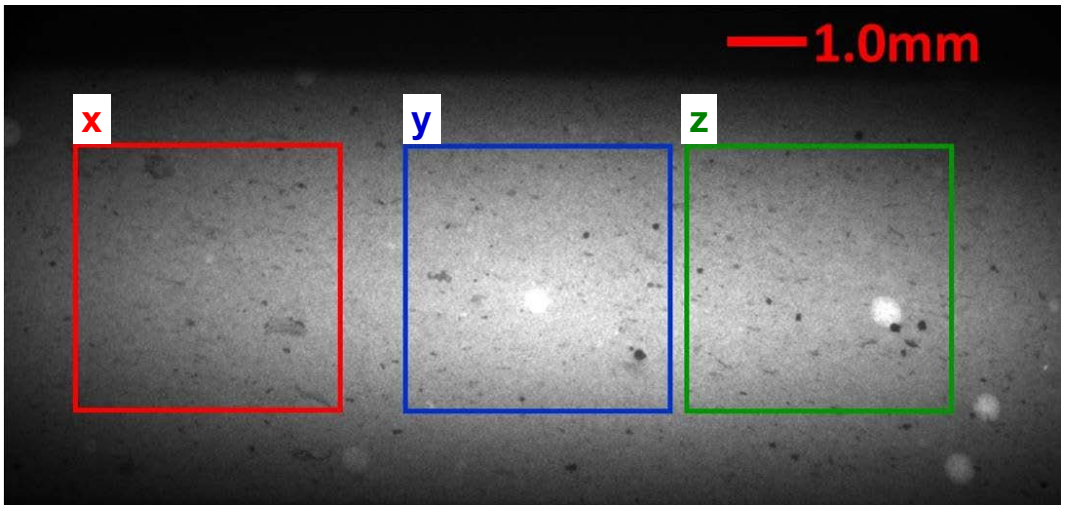
(4)　V-20W 試料の z 領域の解析結果

（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）

図 4-32　V-20W 試料のイメージング XAFS 測定結果（3/3）

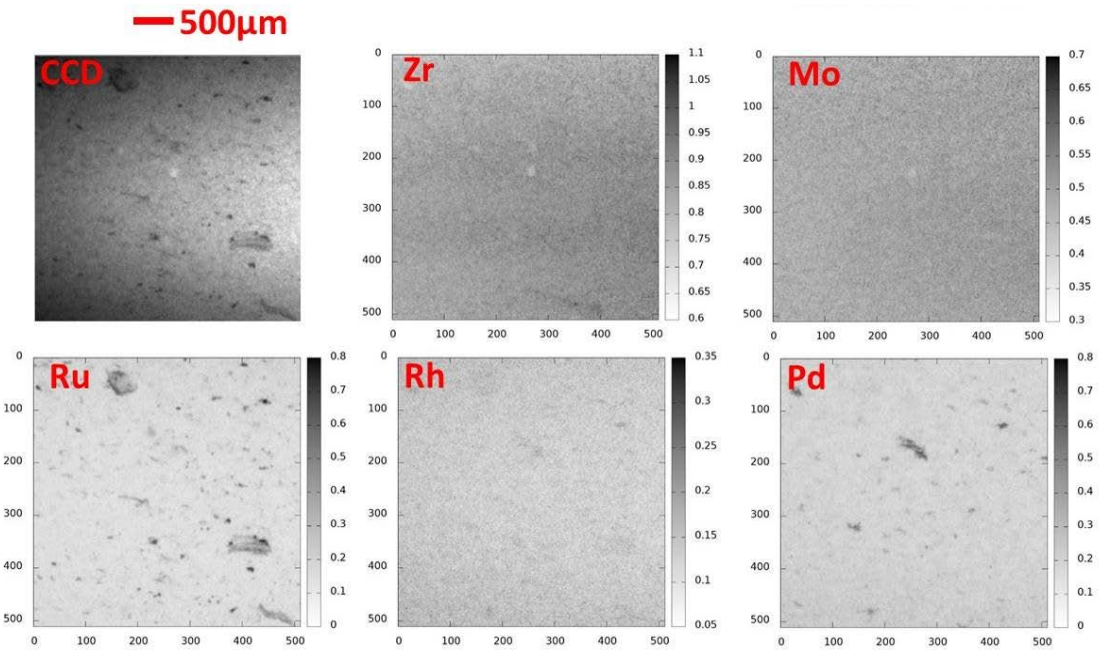
(7)　V 添加模擬廃棄物ガラス V-26W 試料の結果

図 4-33 に示す V-26W 試料のイメージング XAFS 分析の結果でも、Zr 及び Mo はほぼ均一に分布している。V-20W 試料と比較すると、白金族元素の析出が多くなったが、500 μm を超える大規模な凝集は観察されなかった。廃棄物濃度の増加は、小規模な析出の多さにのみ反映され、析出そのものを大きくするような影響はないとみられる。Ru と Rh の分布相関と同様、Rh と Pd の分布相関も認められる。



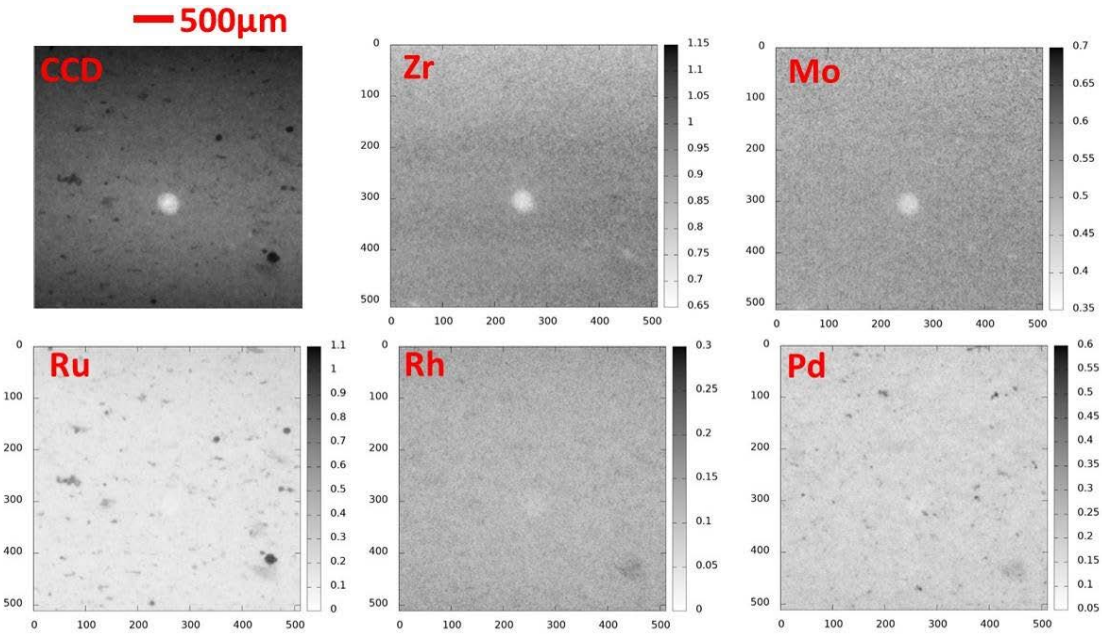
(1)　V-26W 試料の透過 X 線画像と選択した 3 領域

図 4-33　V-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果（1/3）



(2)　V-20W 試料の x 領域の解析結果

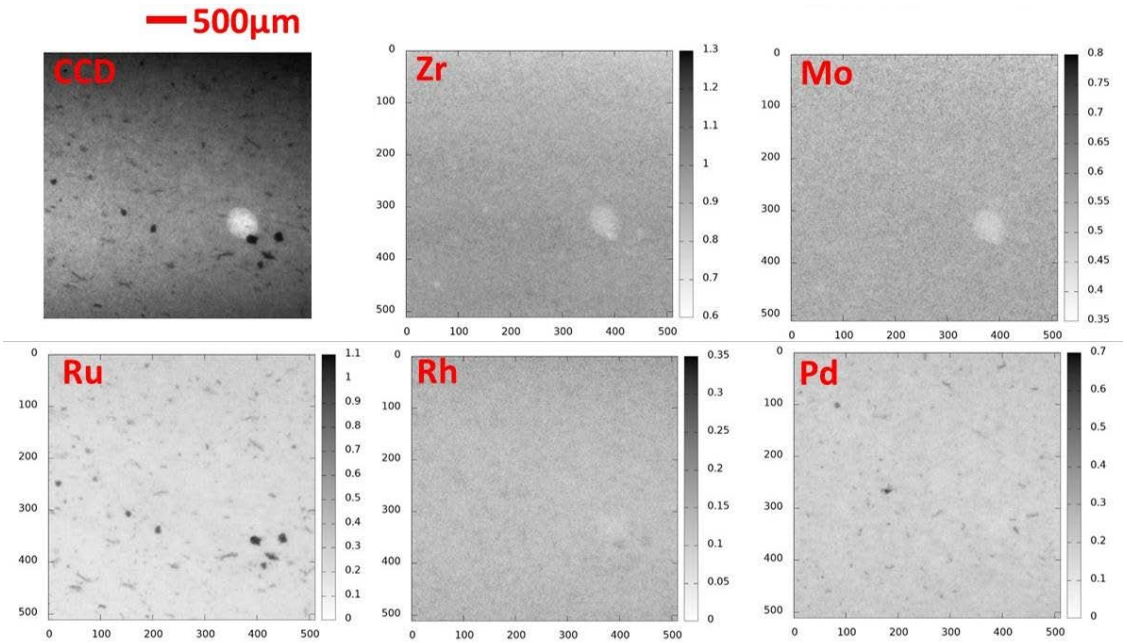
（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）



(3)　V-20W 試料の y 領域の解析結果

（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）

図 4-33　V-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果（2/3）



(4)　V-20W 試料の z 領域の解析結果

（各元素分布を 512×512 ピクセルで、濃淡を任意の設定値で表示。）

図 4-33　V-26W 試料のイメージング XAFS 測定結果（3/3）

5. 浸出試験後ガラスの XAFS 測定

5.1 XAFS 測定に供した浸出試験後ガラス試料

(1) 浸出試験の概要

ガラス固化体試料の長期化学的安定性の評価として、一般に浸出試験が実施されており、ガラスに含まれる核種の長期的な浸出挙動は、図 5-1 に示す多段階の溶出ステップで考察される [27]。図中の Stage-I.は、ガラス表面の浸出液との化学親和力の影響が大きい初期段階であり、ガラス表面からアルカリイオンの溶出やガラス表面に形成された Si－OH 層、いわゆる変質層を通過するイオン拡散が律速となる。Stage-II.は、溶存ケイ酸濃度が飽和に達した段階で、ガラス表面に形成されるゲル層や拡散層がガラスの溶解反応を抑制する。Stage-III.は、$NaAlSi_2O_6 \cdot 2H_2O$ 等がガラス表面に生成され、浸出液との化学親和力が再び高まってガラスの溶解反応が促進される段階で、Al 含有量の高いガラス組成でこの現象が確認できる。Stage-IV.は、Stage-III.で増加した溶解速度が再び律速する段階で、Stage-III.以降の挙動は pH11 以上、90℃以上の過酷な条件下で確認されている [28]。

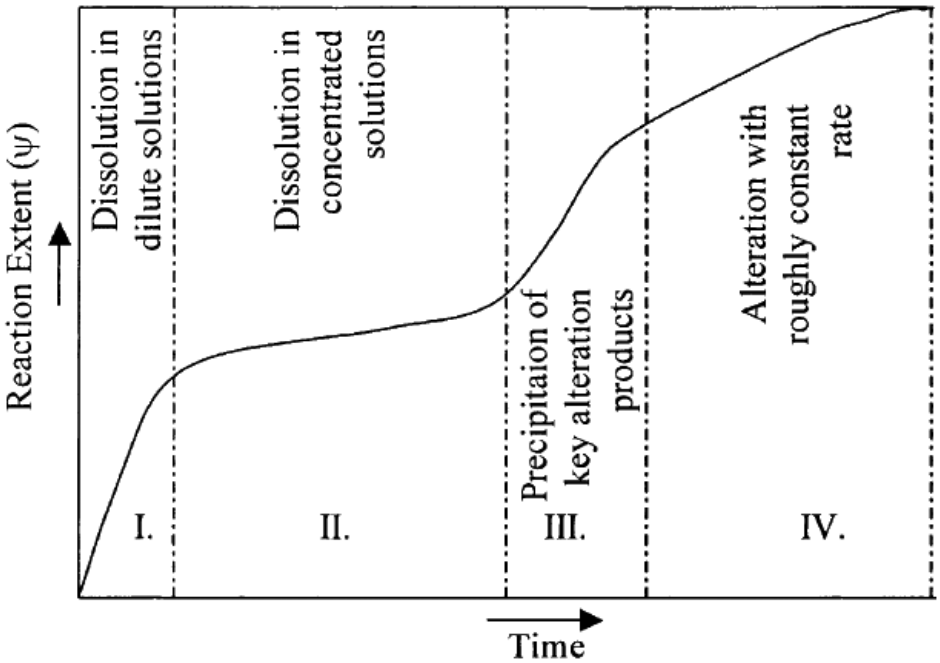


図 5-1 模擬廃棄物ガラスの浸出挙動モデル [27]

(2) 浸出試験の状況

ここでは、表 5-1 に示す現行ガラス固化体標準組成 PF798-N4-26W 試料、D1-N4-26W 試料及び D2-N4-26W 試料を対象に、図 5-1 の初期段階（Stage-I.）の浸出試験を実施し、浸出試験後の試料表面状況を XAFS 測定により評価した。試料の作製方法は、前述の 2.2 節

(2)項と同様に溶融して黒鉛モールドに流し込み、ガラス円柱から一辺 10 mm の立方体形状に加工し、試料全表面を鏡面研磨仕上げした。

表 5-1　浸出試験に供した模擬廃棄物ガラス試料の化学組成（wt%）

	PF798-N4-26W		D1-N4-26W		D2-N4-26W	
	設定値	分析値	設定値	分析値	設定値	分析値
SiO_2	39.86	41.22	31.54	33.65	30.87	33.56
B_2O_3	12.16	12.26	15.77	15.75	15.45	15.07
Li_2O	2.56	2.64	2.56	2.57	2.56	2.50
CaO	2.56	2.51	2.56	2.44	2.56	2.46
ZnO	2.56	2.57	2.56	2.45	2.56	2.43
Al_2O_3	4.29	4.95	8.98	9.51	8.83	9.70
Na_2O	10.01	9.16	10.01	9.20	10.01	8.96
P_2O_5	0.06	<0.42	0.06	<0.42	1.21	1.39
Rb_2O	0.23	*	0.23	*	0.23	*
SrO	0.55	0.50	0.55	0.50	0.55	0.51
Y_2O_3	0.36	0.32	0.36	0.32	0.36	0.30
ZrO_2	2.72	2.59	2.72	2.70	2.72	2.78
MoO_3	3.08	2.71	3.08	2.76	3.08	2.67
MnO	0.72	0.66	0.72	0.66	0.72	0.64
RuO_2	1.66	1.26	1.66	1.08	1.66	0.93
Rh_2O_3	0.29	0.30	0.29	0.29	0.29	0.29
PdO	0.87	0.90	0.87	0.88	0.87	0.99
Ag_2O	0.05	*	0.05	*	0.05	*
SnO_2	0.06	*	0.06	*	0.06	*
Sb_2O_3	0.01	*	0.01	*	0.01	*
TeO_2	0.36	0.28	0.36	0.32	0.36	0.30
Cs_2O	1.44	*	1.44	*	1.44	*
BaO	1.09	1.09	1.09	1.06	1.09	1.05
La_2O_3	0.91	0.78	0.91	0.80	0.91	0.79
CeO_2	1.51	1.54	1.51	1.37	1.51	1.41
Pr_6O_{11}	0.82	0.79	0.82	0.80	0.82	0.79
Nd_2O_3	5.38	5.21	5.38	5.25	5.38	5.03
Sm_2O_3	0.56	*	0.56	*	0.56	*
Eu_2O_3	0.09	*	0.09	*	0.09	*
Gd_2O_3	2.83	2.78	2.83	2.75	2.83	2.62
Cr_2O_3	0.02	0.04	0.02	0.03	0.02	0.03
Fe_2O_3	0.34	0.46	0.34	0.40	0.34	0.34
NiO	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04
others	—	2.43**	—	2.43**	—	2.43**
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

*　：Rb_2O、Ag_2O、SnO_2、Sb_2O_3、Cs_2O、Sm_2O_3、Eu_2O_3 は分析未実施。
**：上記設定値の合計を記載。

浸出試験は、KCl 濃度が 10^{-3} M に調整した溶液に、90℃における pH 値が 9 となるよう KOH 水溶液を添加調製した KCl-KOH 混合液を浸出液に用いて、MCC-1 法で実施した。試験の手順は、立方体形状に加工した PF798-N4-26W 試料、D1-N4-26W 試料及び D2-N4-26W 試料をエタノールと純水で超音波洗浄し、120℃のドライオーブンで 1 時間乾燥した。その後、試料と KCl-KOH 混合液 60 mL を蓋付テフロン製容器に収納し、さらに蓋付ステンレス製容器に収納した状態で、90℃に制御した恒温槽内にセットし、計 4 日間整理保持した。浸出挙動の評価は、1 日（24 h）毎にサンプリングした浸出液を ICP-AES 分析して、(5-1)式を用いて元素毎の規格化浸出量を算出した。(5-1)式の $\boldsymbol{NL_i}$、$\boldsymbol{C_i}$、$\boldsymbol{f_i}$、(S/V)は、元素 $\boldsymbol{i}$ の規格化浸出量(kg/m^2)、浸出液中の元素 $\boldsymbol{i}$ 濃度(kg/m^3)、浸出試験前のガラスに含まれる元素 $\boldsymbol{i}$ の質量分率（設定値）、ガラス試料の表面積 S と浸出液体積 V の比(m^{-1})を示す。

$$\boldsymbol{NL_i} = \frac{\boldsymbol{C_i}}{\boldsymbol{f_i}\left(\frac{\mathrm{S}}{\mathrm{V}}\right)} \qquad (5\text{-}1)$$

(3)　浸出試験の結果

浸出試験前後の試料表面を比較すると、写真 5-1 の試料外観写真を示すように浸出試験後の D1-N4-26W 試料及び D2-N4-26W 試料は表面が梨地状態を呈し、侵食していることが観察された。一方、PF798-N4-26W 試料は表面に変質層の形成が認められたが、D1-N4-26W 試料及び D2-N4-26W 試料のような表面の荒れはなく、高い化学的安定性を示した。

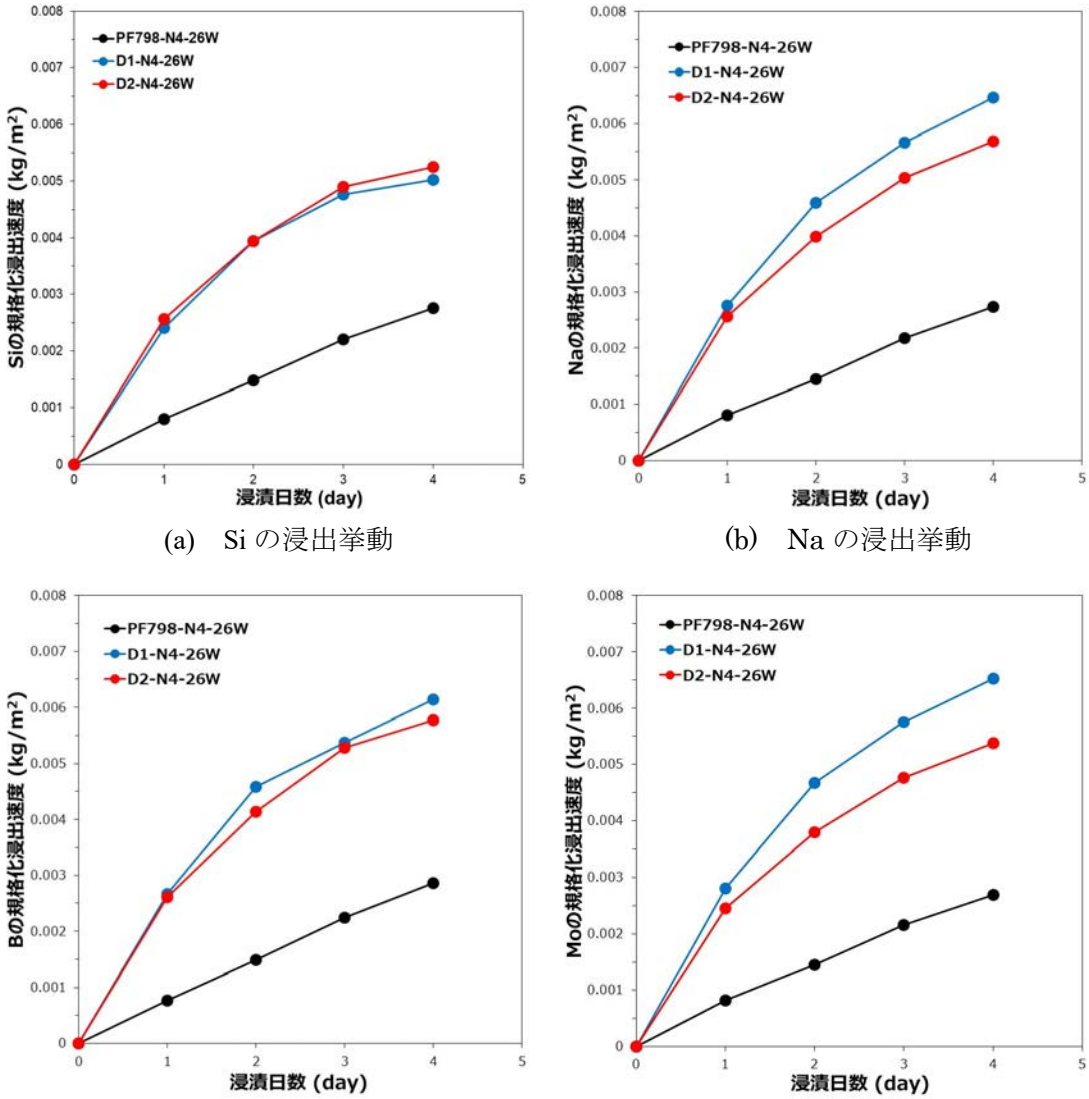
	PF798-N4-26W	D1-N4-26W	D2-N4-26W
浸出試験前			
浸漬試験後（4 日後）			

写真 5-1　浸出試験前後の P 添加模擬廃棄物ガラス試料の外観写真

浸出液の pH 値を滴定した結果、4 日間の試験中に pH 値の変化はほとんどなく、いずれ

の試料を浸漬した浸出液も pH 値は一定であった。

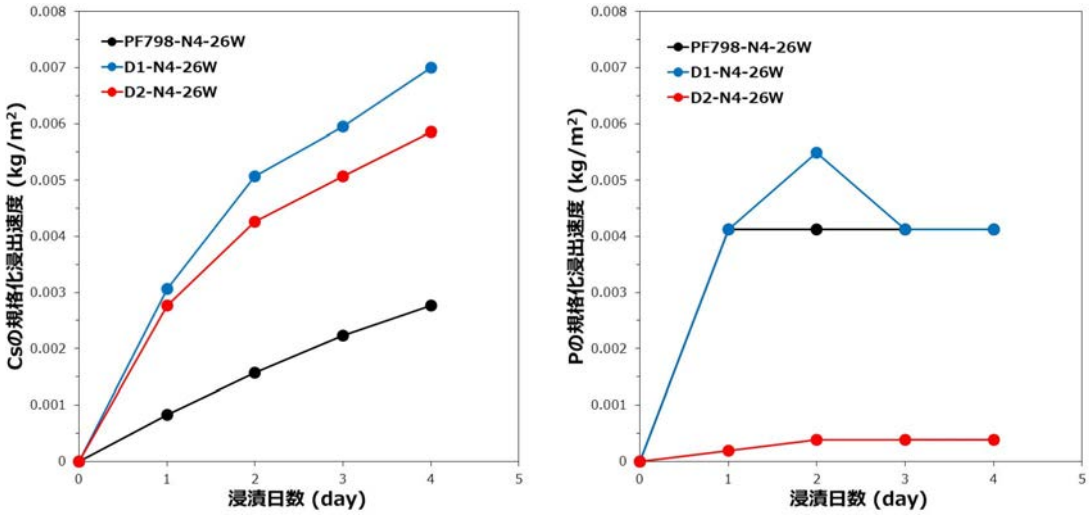
浸出液に溶出したガラス成分 Si、Na、B、Mo、Cs、P の規格化浸出量の変化を、図 5-2(a)～(f)に示す。PF798-N4-26W 試料の浸出量は、浸漬期間に対して各元素とも線形的な溶出挙動を示した。一方、D1-N4-26W 試料及び D2-N4-26W 試料の浸出量は、浸漬期間に対して非線形的な溶出挙動を示した。各元素の浸出量は、B 及び Si が PF798-N4-26W 試料<D2-N4-26W 試料≒D1-N4-26W 試料となり、Na、Mo 及び Cs は PF798-N4-26W 試料<D2-N4-26W 試料<D1-N4-26W 試料となった。なお、図 5-2(f)の浸出挙動は、P_2O_5 含有量が高い D2-N4-26W 試料が他の元素と同様な挙動が確認できたが、PF798-N4-26W 試料及び D1-N4-26W 試料は P_2O_5 含有量が少なく、有意な結果は得られなかった。これらの結果より、浸出初期段階における化学的安定性は PF798-N4-26W 試料の方が高いと言える。



(a)　Si の浸出挙動　　(b)　Na の浸出挙動

(c)　B の浸出挙動　　(d)　Mo の浸出挙動

図 5-2　模擬廃棄物ガラス試料の浸出挙動（1/2）



(e)　Cs の浸出挙動　　(f)　P の浸出挙動

図 5-2　模擬廃棄物ガラス試料の浸出挙動（2/2）

5.2　浸出試験前後のガラス表面 XAFS 測定結果

(1)　試料表面の XAFS 測定方法

KCl- KOH 混合液中に計 4 日間浸出させた立方体形状（一辺 10 mm）の PF798-N4-26W 試料、D1-N4-26W 試料、D2-N4-26W 試料の溶液暴露面を対象に、Ce の L_3 吸収端、Mn の K 吸収端、Nd の L_2 吸収端、Fe、Zn、Mo の各 K 吸収端を放射光 XAFS 測定した。

測定試料は、浸出試験後の試料に加えて浸漬前の立方体試料と粉砕した顆粒試料を供した。XAFS測定は、KEK-PFのBL-27Bステーションにおいて、多素子検出器を用いた蛍光法で実施した。

(2)　セリウム（Ce）の L_3 吸収端 XAFS 測定結果

P 添加模擬廃棄物ガラス試料中の Ce は、これまでに評価した通り P_2O_5 添加量が多くなる PF798-N4-26W 試料、D1-N4-26W 試料、D2-N4-26W 試料の順に 3 価の Ce 由来の 5.725 keV ピークが増加し、3 価の割合が高くなる傾向が認められた [1)]。アルカリ溶液環境での浸出試験前後の差を確認した結果、図 5-3 に示すように、いずれの試料組成とも、浸出試験後の試料が 3 価の Ce 由来の 5.725 keV ピークが低く、4 価の Ce 由来の 5.735 keV ピークが高く、浸出液との接液面近傍の Ce が 3 価から 4 価へ酸化される傾向が認められた。

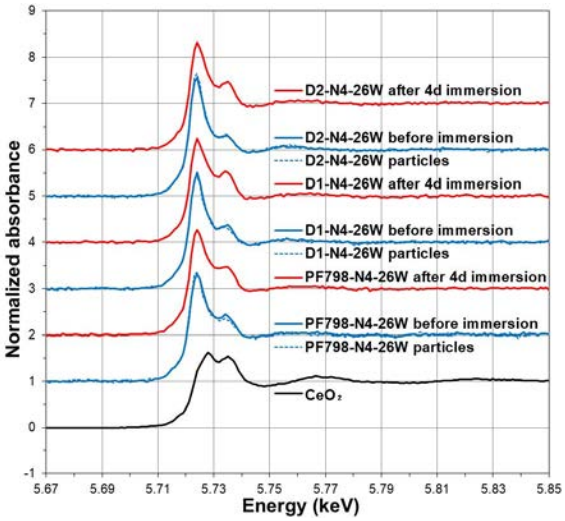


図 5-3　浸出試験前後の P 添加模擬廃棄物ガラスの Ce の L_3 吸収端スペクトル

(3)　マンガン（Mn）の K 吸収端 XAFS 測定結果

Mn は複数の原子価を有する元素であり、前述の通り浸出試験前後で Ce の酸化還元状態に変化が認められたことから、Mn の K 吸収端を XAFS 測定した。なお、Mn の K 吸収端より高エネルギー側の 6.72 keV 付近に Sm-L_3 吸収端が現われる。測定の結果、図 5-4 に示すように、試料組成による XANES スペクトルに差はほとんどないものの、またアルカリ溶液環境での浸出試験前後のスペクトルを比較すると、いずれの試料組成も図 5-4 中の赤

線で示す浸出試験後のピークが、青線で示す試験前より高エネルギー側にシフトしており、アルカリ溶液との接液面近傍の Mn の一部が 2 価から 3 価へ酸化される傾向にある。この傾向は、Ce が浸出試験後に酸化された結果と一致しており、アルカリ溶液との接触によりガラス試料表面は酸化が進行すると考えられる。

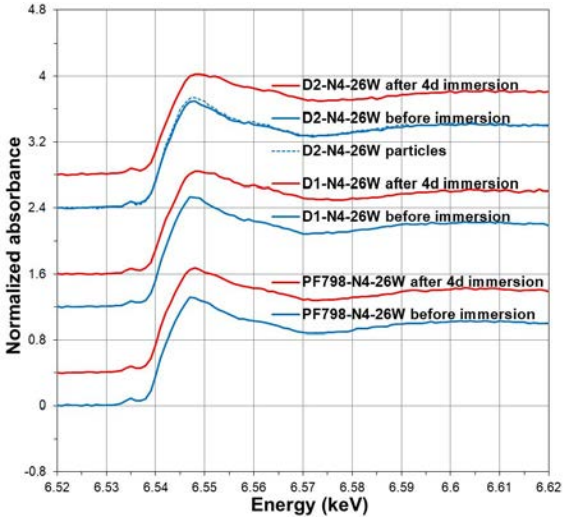


図 5-4　浸出試験前後の P 添加模擬廃棄物ガラスの Mn の K 吸収端スペクトル

(4)　ネオジム（Nd）の L_2 吸収端 XAFS 測定結果

模擬廃液に含まれる Nd の濃度が高いことから、Nd が評価対象となり得るものの、Nd の L_3 吸収端近傍に Ce の L_2 吸収端が存在するため、Nd の L_2 吸収端を XAFS 測定した。その結果、図 5-5 に示すように、試料組成による XANES スペクトルに差はなく、またアルカリ溶液環境での浸出試験前後の差もなかった。

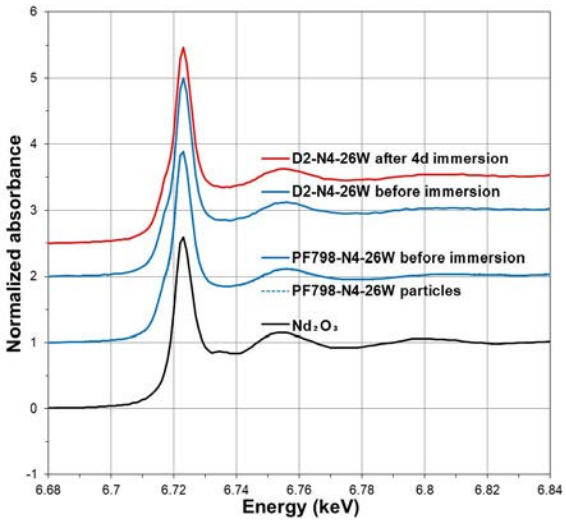


図 5-5　浸出試験前後の P 添加模擬廃棄物ガラスの Nd の L_2 吸収端スペクトル

しかしながら、Nd の 3 価標準試料 Nd_2O_3 のスペクトルと比較して、P 添加模擬廃棄物ガラス試料のピーク立ち上がりエネルギーが低く、Nd の 3 価ピークの低エネルギー側に Sm の L_2 吸収端ピークが重畳していることが観察できる。

(5)　鉄（Fe）の K 吸収端 XAFS 測定結果

Fe の K 吸収端を測定した結果、図 5-6 に示すように、試料組成による差はなく、またアルカリ溶液環境での浸出試験前後の差もなかった。なお、図中の Fe の K 吸収端以外の 7.24 keV のピークは Gd の L_3 吸収端、7.32 keV のピークは Sm の L_3 吸収端、7.62 keV のピークは Eu の L_3 吸収端、7.93 keV のピークは Gd の L_2 吸収端に由来する。

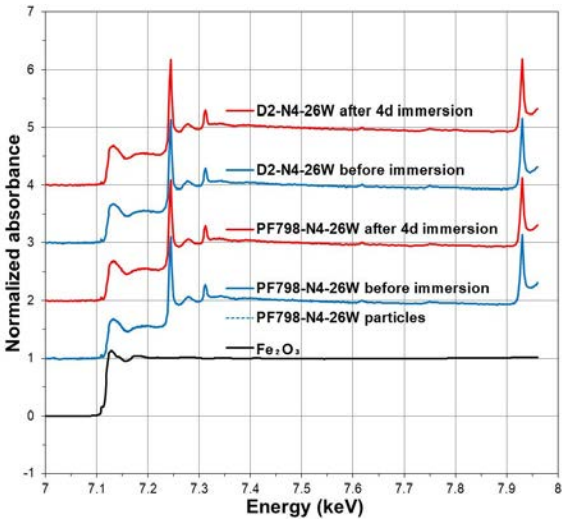
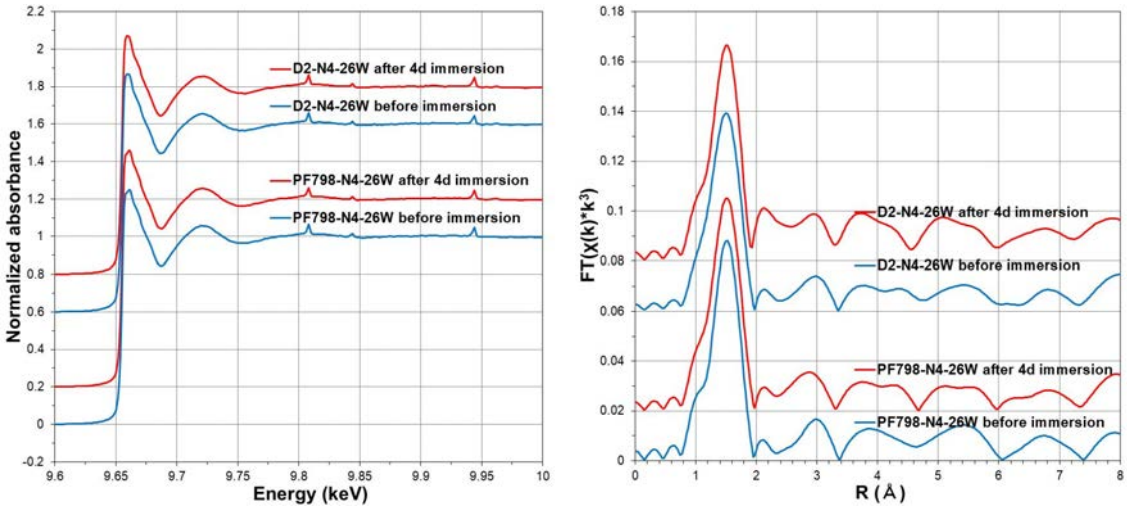


図 5-6　浸出試験前後の P 添加模擬廃棄物ガラスの Fe の K 吸収端スペクトル

(6)　亜鉛（Zn）の K 吸収端 XAFS 測定結果

Zn の K 吸収端を XAFS 測定した結果、図 5-7(1)に示すように、試料組成による XANES スペクトルに差はなく、またアルカリ溶液環境での浸出試験前と浸出試験後の差もなかった。図 5-7(1)の Zn の K 吸収端 XANES スペクトルは、他元素の吸収端の妨害がないため、EXAFS 振動も簡易解析でき、図 5-7(2)に示す動径構造関数を求めると、図 4-7 で示した結果と同様に、1.5 Å に Zn－O 対のピークと 3Å 付近に Zn－Si 対のピークが確認できる。

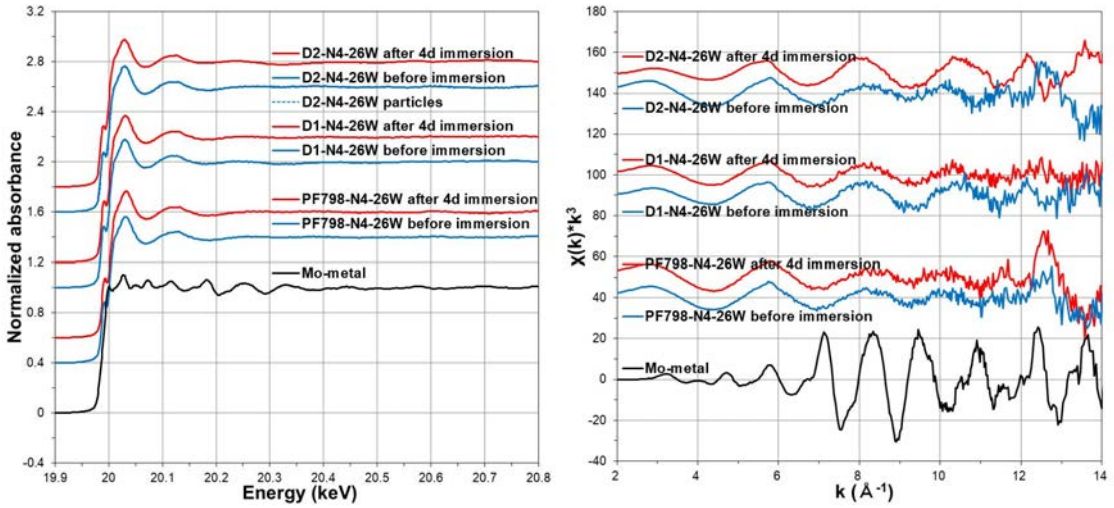


(1)　Zn の K 吸収端スペクトル　　(2)　Zn の動径構造関数

図 5-7　浸出試験前後の P 添加模擬廃棄物ガラスの Zn の K 吸収端 XAFS 測定結果

(7)　モリブデン（Mo）の K 吸収端 XAFS 測定結果

P 添加模擬廃棄物ガラス試料は、廃棄物成分である Mo の安定性向上が目的であることから、Mo の K 吸収端を XAFS 測定した。その結果、図 5-8(1)に示すように、XANES スペクトルのプリエッジやその後のピーク立ち上がりは、試料組成や浸出試験前後に差が認められなかった。しかしながら、D2-N4-26W 試料の浸出試験前後で EXAFS 振動に違いが確認されたことから、EXAFS 簡易解析により EXAFS 関数を算出した。図 5-8(2)に示すように、浸出試験前は PF798-N4-26W 試料、D1-N4-26W 試料、D2-N4-26W 試料に差はあまり見られないものの、浸出試験後は D2-N4-26W 試料にのみ、他の試料と異なる振動形状が認められた。



(1)　Mo の K 吸収端スペクトル　　(2)　Mo の K 吸収端 EXAFS 関数

図 5-8　浸出試験前後の P 添加模擬廃棄物ガラスの Mo の K 吸収端 XAFS 測定結果

6. 結　言

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁「平成 30 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、リン（P）添加原料ガラス及びバナジウム（V）添加原料ガラスへ模擬廃液を添加して作製した模擬廃棄物ガラス試料を対象に、これらガラス試料に含まれる各元素の局所構造を把握するため、原料ガラス成分であるホウ素（B）、ナトリウム（Na）等の軟 X 線領域 XAFS 測定を立命館大学 SR センターとの共同研究にて実施するとともに、廃棄物成分であるセリウム（Ce）、モリブデン（Mo）、ルテニウム（Ru）等の硬 X 線領域 XAFS 測定及びイメージング測定を実施した。また、化学的安定性を評価した浸出試験後のガラス試料表面を XAFS 測定し、元素の原子価状態を観察した。

本研究の実施により、得られた成果を以下に記す。

(1) 軟 X 線領域で P 添加模擬廃棄物ガラスを XAFS 測定した結果、廃棄物濃度を 30wt%まで高めても、Na の K 吸収端 XANES スペクトルはアルミノケイ酸ナトリウム（albite, $NaAlSi_3O_8$）のスペクトルと類似であり、Na 局所構造は大きく変化しないと考えられる。また、リン添加ガラスの B の K 吸収端 XANES スペクトルは、廃棄物濃度の増加とともに B－O の 4 配位 sp^3 構造（BO_4）由来のピーク強度が高くなることから、B 局所構造は 3 配位 sp^2 構造（BO_3）から 4 配位 sp^3 構造（BO_4）へ変化することを確認した。

(2) V 添加模擬廃棄物ガラスの Na の K 吸収端 XANES スペクトルも、P 添加ガラスと同様、アルミノケイ酸ナトリウム（albite, $NaAlSi_3O_8$）のスペクトルと類似であり、Na 局所構造はあまり変化しないと考えられる。一方、V 添加ガラスの B の K 吸収 XANES スペクトルは、P 添加ガラスと比べて、3 配位 sp^2 構造（BO_3）由来のピーク強度が低く、4 配位 sp^3 構造（BO_4）由来のピーク強度が同等であることから、B 局所構造は 4 配位 sp^3 構造（BO_4）の割合が高いと推察する。

(3) B 等の K 吸収端 XAFS 測定に供した薄板形状のガラス試料を対象に、軟 X 線領域の酸素（O）の K 吸収端、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）の L_3、L_2 吸収端を XAFS 測定した結果、明瞭な XANES スペクトルが取得できることを確認した。また、模擬廃棄物ガラスの O の K 吸収端 XANES スペクトルを測定した結果、廃棄物濃度が高くなるに従い、K 吸収端のプリエッジが増加することを確認した。

(4) 硬X線領域でP添加模擬廃棄物ガラスをXAFS測定した結果、廃棄物濃度を30wt%まで高めても、これら廃棄物成分の化学的状態や局所構造への変化はあまり見られなかった。このことから、廃棄物濃度が高くなると含有元素の酸化状態が増える傾向にあるものの、P_2O_5添加による還元性を上回るほどの影響はないと考えられる。また、イメージング

XAFS 測定の結果、ロジウム（Rh）が金属で存在する割合が高く、Ru との分布相関が低く、パラジウム（Pd）との分布相関が高いことを確認した。

(5) V 添加模擬廃棄物ガラスを硬 X 線領域の XAFS 測定した結果、廃棄物濃度を 20wt%から 26wt%まで高めるとガラスの酸化性が強まり、Ce の 4 価の割合が増加し、Rh の酸化物の割合も増加することを確認した。また、イメージング XAFS 測定の結果、廃棄物濃度を 26wt%に高めた場合、Ru 等の析出粒子の増加が観察されたが、析出粒子のサイズは小さく、粒子サイズが成長する傾向は確認されなかった。

(6) P添加ガラスをラマン分光測定した結果、P_2O_5添加によるSi－O架橋構造の変化は小さいものの、廃棄物濃度が高くなると架橋酸素数が少ないSi－O架橋構造が増えることを確認した。V添加ガラスでも、廃棄物濃度が高くなると架橋酸素数が少ないSi－O 架橋構造が増え、廃棄物濃度26wt%の条件でMo がガラス相に溶存することを確認した。

(7) アルカリ溶液環境下での化学的安定性評価を実施した浸出試験後のP添加模擬廃棄物ガラスを対象に、浸出液に暴露させたガラス表面をXAFS測定した結果、浸出試験後ガラス表面のCeが4価へ酸化され、マンガン（Mn）、Moの局所構造が変化した可能性が示唆された。

今後も経済産業省資源エネルギー庁の公募事業等においてガラス XAFS 測定研究を継続し、ガラス組成や作製条件等が与えるガラス構造への影響を明らかにすることで、ガラス固化プロセス技術の向上に反映させる予定である。

謝　辞

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁「平成30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実験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、浸出試験後試料の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

1) 永井崇之ほか, 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）, JAEA-Research 2018-005, (2018) 72p.

2) 永井崇之ほか, 模擬廃棄物含有バナジウム添加ホウケイ酸ガラス試料の評価研究, JAEA-Research 2018-007, (2018) 87p.

3) 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.

4) Furukawa, T., White, W. B., Raman spectroscopic investigation of sodium borosilicate glass structure, Journal of Materials Science, vol.16, no.10, 1981, pp.2689-2700.

5) 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.

6) 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.

7) Koroleva, O. N. et al., Structure of Na_2O-SiO_2 melt as a function of composition: In situ Raman spectroscopic study, Journal of Non-Crystalline Solids, vol.375, no.1, 2013, pp.62-68.

8) 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.

9) Chouard, N. et al., Effect of neodymium oxide on the solubility of MoO_3 in an aluminoborosilicate glass, Journal of Non-Crystalline Solids, vol.357, no.14, 2011, pp.2752-2762.

10) Caurant, D. et al., Structural investigations of borosilicate glasses containing MoO_3 by MAS NMR and Raman spectroscopies, Journal of Nuclear Materials, vol.396, no.1, 2010, pp.94-101.

11) Iliescu, T. et al., Raman spectroscopy of oxide glass system (1-x)(yB_2O_3・zLi_2O)・xMO (MO = CuO, V_2O_5), Journal of Molecular Structure, vol.267, no.4, 1992, pp.231-233.

12) Manara, D. et al., Sulfur behavior in silicate glasses and melts: 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, no.1, 2007, pp.12-23.

13) 立命館大学総合科学技術研究機構SRセンター http://www.ritsumei.ac.jp/acd/re/src/（参照：2018年6月4日）

14) Fleet, M. E., Muthupari, S., Coordination of boron in alkali borosilicate glasses using XAFS, Journal of Non-Crystalline Solids, vol.255, no.2-3, 1999, pp.233-241.

15) Fleet, M. E., Muthupari, S., Boron K-edge XANES of borate and borosilicate minerals, American Mineralogist, vol.85, no.7-8, 2000, pp.1009-1021.

16) Fleet, M. E., Liu, X., Boron K-edge XANES of boron oxides: tetrahedral B-O distances and near-surface alteration, Physics and Chemistry of Minerals, vol.28, no.6, 2001, pp.421-427.

17) Li, D. et al., B K-edge XANES of crystalline and amorphous inorganic materials, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol.79, 1996, pp.71-73.

18) 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.

19) 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.

20) Cormier, L., Neuville, D. R., Ca and Na environments in Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2 glasses: influence of cation mixing and cation-network interactions, Chemical Geology, vol.213, no.1-3, 2004, pp.103-113.

21) 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.

22) 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 Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 system, Journal of Non-Crystalline Solids, vol.74, no.2-3, 1985, pp.325-348.

23) Murata, T. et al., Na K-XANES and EXAFS studies in sodium halides, Physica B, vol.158, no.1-3, 1989, pp.610-612.

24) 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.

25) 岡本芳浩ほか, 放射光XAFSおよびイメージングXAFS法による模擬ガラス試料中のロジウム元素の化学的状態分析, 日本原子力学会和文論文誌, vol.16, no.4, 2017, pp.180-190.

26) Connelly, A. J. et al., The structural role of Zr within alkali borosilicate glasses for nuclear waste immobilisation, Journal of Non-crystalline solids, vol.357, no.7, 2011, pp.1647-1656.

27) Jiricka, A. et al., The effect of experimental conditions and evaluation techniques on the alteration of low activity glasses by vapor hydration, Journal of Non-crystalline solids, vol.292, no.1-3, 2001, pp.25-43.

28) Gin, S. et al., An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass, Materials Today, vol.16, no.6, 2013, pp.243-248.

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

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	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

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[c]	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	ジーメンス	S	A/V	$m^{-2}\ kg^{-1}\ s^3\ A^2$
磁束	ウエーバ	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]	℃		K
光束	ルーメン	lm	cd sr[c]	cd
照度	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	$m^2\ s^{-2}$
酸素活性	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
粘度	パスカル秒	Pa s	$m^{-1}\ kg\ s^{-1}$
力のモーメント	ニュートンメートル	N m	$m^2\ kg\ s^{-2}$
表面張力	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	ワ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	ファラド毎メートル	F/m	$m^{-3}\ kg^{-1}\ s^4\ A^2$
透磁率	ヘンリー毎メートル	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)	$m^2\ kg\ s^{-2}\ K^{-1}\ mol^{-1}$
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	グレイ毎秒	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	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 $hm^2=10^4m^2$
リットル	L, l	1 L=1 l=1 $dm^3=10^3cm^3=10^{-3}m^3$
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=10^5Pa
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
バーン	b	1 b=100fm^2=$(10^{-12}cm)^2$=$10^{-28}m^2$
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的な関係は、対数量の定義に依存。
ベル	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}=10^4cd m^{-2}
フォト	ph	1 ph=1cd sr cm^{-2} =10^4lx
ガル	Gal	1 Gal =1cm s^{-2}=$10^{-2}ms^{-2}$
マクスウエル	Mx	1 Mx = 1G 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 ≙ $(10^3/4\pi)$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		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
カロリー	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）
ミクロン	μ	1 μ =1μm=10^{-6}m

（第8版，2006年）