JAEA-Research 2020-009 DOI:10.11484/jaea-research-2020-009



# 軟 X 線領域の XAFS 測定による 模擬廃棄物ガラスの構造評価 (共同研究)

Structural Investigation of Simulated Waste Glass Samples by using XAFS Measurement in Soft X-ray Region (Joint Research)

永井 崇之	岡本 芳浩	山岸 弘奈	太田 俊明
小島 一男	猪瀬 毅彦	佐藤 誠一	畠山 清司

Takayuki NAGAI, Yoshihiro OKAMOTO, Hirona YAMAGISHI, Toshiaki OHTA Kazuo KOJIMA, Takehiko INOSE, Seiichi SATO and Kiyoshi HATAKEYAMA

> 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 2020

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

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

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

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency. Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to Institutional Repository Section,

Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department, Japan Atomic Energy Agency.

2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2020

# 軟 X 線領域の XAFS 測定による模擬廃棄物ガラスの構造評価 (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、岡本 芳浩<sup>+1</sup>、山岸 弘奈<sup>\*1</sup>、太田 俊明<sup>\*1</sup>、小島 一男<sup>\*1</sup>、
猪瀬 毅彦<sup>\*2</sup>、佐藤 誠一<sup>\*2</sup>、畠山 清司<sup>\*3</sup>

#### (2020年6月3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。本研究では原料ガラスや模擬廃棄物ガラス試料を作製し、軟X線領域のXAFS測定によりホウ素(B)、酸素(O)及び廃棄物成分のセリウム(Ce)やセシウム(Cs)等の化学的状態及び局所構造を評価した。

化学組成や原料ガラス形態等が異なるガラス試料を対象に、BのK吸収端XANESスペクトルを測定 した結果、Na<sub>2</sub>O濃度が高くなるとB-Oの4配位sp<sup>3</sup>構造(BO<sub>4</sub>)の存在比が高まる傾向を確認した。また、 OのK吸収端XANESスペクトルを測定した結果、OのK吸収端スペクトルで観察されるプリエッジの 高さは、試料中のFe濃度に依存することを確認した。

長期化学的耐久性を評価した浸出試験前後のガラス試料表面を対象に、BのK吸収端XANESスペクトルを測定した結果、浸出試験後に試料表面のB-Oの4配位sp<sup>3</sup>構造(BO4)の存在比が高まる傾向を確認した。また、CeやCsのM吸収端等のXANESスペクトルを測定した結果、表層に存在するCeは浸出試験により酸化され、表層のCsの多くが浸出試験後に失われていることを確認した。

また、XAFS測定に供したガラス試料の状態をラマン分光測定で確認した結果、原料ガラス形態や 作製方法によって同様な化学組成であってもラマンスペクトルが異なることを確認した。

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「構造解析によるガラスの健全性評価」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 原子力科学研究所 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

#### JAEA-Research 2020-009

# Structural Investigation of Simulated Waste Glass Samples by using XAFS Measurement in Soft X-ray Region (Joint Research)

Takayuki NAGAI, Yoshihiro OKAMOTO<sup>+1</sup>, Hirona YAMAGISHI<sup>\*1</sup>, Toshiaki OHTA<sup>\*1</sup>, Kazuo KOJIMA<sup>\*1</sup>, Takehiko INOSE<sup>\*2</sup>, Seiichi SATO<sup>\*2</sup> and Kiyoshi HATAKEYAMA<sup>\*3</sup>

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 3, 2020)

The local structure of glass-forming elements and waste elements in waste glass varies with its chemical composition. In this study, borosilicate glass frit and simulated waste glass samples were prepared and the local structure and chemical state regarding boron(B), oxygen(O), and waste elements of cerium(Ce), cesium(Cs) were estimated by using XAFS measurement in soft X-ray region.

Following results were obtained by XAFS measurements of prepared glass frit and simulated waste glass samples: (1) The existence ratio of four coordinate sp<sup>3</sup> structure (BO<sub>4</sub>) tends to increase with increasing Na<sub>2</sub>O content in glass samples. (2) The height of a pre-edge which appears by K-edge XANES spectrum of O is so high that the Fe content in glass samples.

Following results were obtained by XAFS measurements of simulated waste glass samples after immersion test to investigate long chemical stability. (1) The existence ratio of four coordinate  $sp^3$  structure (BO<sub>4</sub>) increases by immersion test. (2) Ce which exists in the surface layer is oxidized by immersion test, and much of Cs in surface layer is lost after leach testing.

Even if the glass frit form (fiber cartridge or beads) and manufacturing method were changed and a glass sample of the similar chemical composition was prepared, these observed Raman spectra of samples were different.

Keywords: Vitrification, XAFS Measurement, Borosilicate Glass, Boron, Oxygen, Cerium, Cesium

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, Nuclear Science Research Institute, Sector of Nuclear Science Research

\*1 SR Center, Ritsumeikan University

\*2 Inspection Development Company Ltd.

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

## 目 次

1.	緒言	<b>言</b>	 1
2.	ガラ	ラス試料	 2
	2.1	XAFS 測定に供したガラス試料	 2
	2.2	ガラス試料の作製方法	 9
	2.3	浸出特性を評価した模擬廃棄物ガラス	 13
	2.4	ガラス試料のラマンスペクトル	 16
3.	XA	AFS 測定方法	 22
	3.1	SR センター施設概要	 22
	3.2	ビームライン BL-11 及び XAFS 測定方法	 23
	3.3	XANES スペクトル解析方法	 25
4.	XA	AFS 測定結果	 26
	4.1	BのK吸収端 XANES スペクトル	 26
	4.2	BのK吸収端 XANES スペクトルの波形分離	 29
	4.3	ガラス組成による B 局所構造への影響	 35
	4.4	浸出試験後のガラス表面の B 局所構造	 39
	4.5	浸出試験後のガラス表面の Fe、Ce 及び Nd の局所構造	 41
	4.6	OのK吸収端XANESスペクトル	 44
5.	結言	言	 47
参	考文	- 献	 48

## Contents

1. Introduction			1
2. Glass sample			2
2.1 Glass samples for XAFS	measurement		2
2.2 Preparations of glass same	ples		9
2.3 Simulated waste glass aft	er immersion test		13
2.4 Raman spectra of glass sa	amples		16
3. XAFS measuring method			22
3.1 Outline of measuring equ	ipments in SR Center		22
3.2 Beam Line No.11 and XA	AFS measuring method		23
3.3 XANES spectral analysis	method		25
4. XAFS measuring result			26
4.1 XANES spectra of B K-e	dge of glass samples		26
4.2 Wave-form separation of	XANES spectra of B K-edge		29
4.3 Effect of chemical compo	osition to local structure of B		35
4.4 Local structure of B in gl	ass samples after immersion test		39
4.5 Local structure of Fe, Ce	and Nd in glass samples after immers	sion test	41
4.6 XANES spectra of O K-6	edge of glass samples		44
5. Conclusions			47
References			48

## 図リスト

図 2-1	ルツボを用いたガラス試料作製時の温度パターン	10
図 2-2	流下試料作製に用いた管状炉型加熱装置の概略	11
図 2-3	漏斗状容器を用いたガラス試料作製時の温度パターン	12
図 2-4	模擬廃棄物ガラスの浸出挙動モデル	13
図 2-5	模擬廃棄物ガラス Ⅲ の浸出挙動	14
図 2-6	ガラス試料の規格化ラマンスペクトル	17
図 2-7	ガラス試料のラマンスペクトルの波形分離結果	19
図 2-8	波形分離から求めた Si-O 架橋組織の各 Q <sup>N</sup> 構造ピーク面積割合	20
図 3-1	SR センターのビームライン配置	22
図 3-2	BL-11 の光源から測定試料の光学経路	23
図 3-3	BL-11の測定試料位置における X 線強度分布	24
図 3-4	B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離	25
図 4-1	ガラス試料と B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末の B の K 吸収端 XANES スペクトル	26
図 4-2	原料ガラス組成による B の K 吸収端 XANES スペクトルの違い	27
図 4-3	作製方法によるBのK吸収端XANESスペクトルの違い	28
図 4-4	BのK吸収端XANESスペクトルの波形分離計算結果	29
図 4-5	波形分離結果から算出した基盤研究事業のガラス試料の面積比(B1+B2)/A	35
図 4-6	ガラス試料中の Na <sub>2</sub> O 濃度と面積比(B <sub>1</sub> +B <sub>2</sub> )/A との相関	36
図 4-7	ガラス試料中の Li <sub>2</sub> O 濃度と面積比(B <sub>1</sub> +B <sub>2</sub> )/A との相関	36
図 4-8	ガラス試料中の(Na <sub>2</sub> O+Li <sub>2</sub> O)濃度と面積比(B <sub>1</sub> +B <sub>2</sub> )/A との相関	37
図 4-9	ガラス試料中の全アルカリ酸化物濃度と面積比(B1+B2)/A との相関	37
図 4-10	ガラス試料中の Na2O を除く廃棄物成分濃度と面積比(B1+B2)/A との相関	38
図 4-11	浸出特性を評価したガラス試料のBのK吸収端XANESスペクトル	39
図 4-12	波形分離結果から算出した浸出試験前後の面積比(B1+B2)/A の変化	40
図 4-13	浸出試験試料と Fe 酸化物粉末の Fe の L <sub>3</sub> 、L <sub>2</sub> 吸収端 XANES スペクトル	41
図 4-14	浸出試験試料と Ce 標準粉末の Ce の M <sub>5</sub> 、M <sub>4</sub> 吸収端 XANES スペクトル	42
図 4-15	浸出試験試料と Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末の Nd の M <sub>5</sub> 、M <sub>4</sub> 吸収端 XANES スペクトル	43
図 4-16	ガラス試料と Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末のOのK吸収端 XANES スペクトル	44
図 4-17	Fe 共存ガラス組成の O の K 吸収端スペクトル比較	45
図 4-18	Fe を含まないガラス組成の O の K 吸収端スペクトル比較	45

## 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	模擬廃棄物ガラス I の化学組成	3
表 2-3	原料ガラスⅠ・模擬廃棄物ガラスⅡの化学組成	5
表 2-4	単純組成模擬廃棄物ガラスの化学組成	6
表 2-5	原料ガラス Ⅱ の化学組成 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	7
表 2-6	模擬廃棄物ガラス Ⅲ の化学組成 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	8
表 2-7	ガラス試料作製に用いた容器と加熱環境	9

# 写真リスト

写真 2-1	浸出試験前後の模擬廃棄物ガラス Ⅲ の外観写真 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	15
写真 3-1	立命館大学 SR センターの放射光実験施設	22
写真 3-2	BL-11 装置の外観 ······	23
写真 3-3	真空チャンバ内の検出器等	23

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、原子力発電所の使用済燃料を再処 理する際、発生する高レベル放射性廃液をガラス固化体の形に処理し、地層処分することとしている。 一方、原子力発電所の稼働率向上や燃料費の低減に向け、燃料の高燃焼度化が進められている。これ を受け、再処理で発生する廃液組成も多様化し、これら廃液組成に応じた溶融・固化プロセスへの対 応が求められている。

日本原子力研究開発機構(以下、原子力機構)は、株式会社 IHI、日本原燃株式会社、一般財団法 人電力中央研究所とともに、経済産業省資源エネルギー庁の「平成 31 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」(以下、基盤研究事業)を受託し、事業項目「ガラスマトリ ックス・原料供給形態の高度化」の枠内で実施項目「構造解析よるガラスの健全性評価」に関する研 究開発を進めている。実施項目「構造解析によるガラスの健全性評価」は、構造解析によりガラスマ トリックス、原料供給形態の改良等の効果、また、これらの改良等によるガラス構造への影響を確認 し、原料・廃液成分の化学状態・局所構造や白金族元素、モリブデン(Mo)といったガラスに対し溶解 性の低い元素の分散状態について評価する。

著者らは、立命館大学総合科学技術研究機構 SR センター(以下、立命館大学)と原子力機構の共 同研究として、ガラス組成がホウ素(B)等の軽元素の局所構造へ与える影響の解明を目的に、上記基 盤研究事業の「構造解析よるガラスの健全性評価」で作製した模擬廃棄物ガラス試料の軟 X 線領域 XAFS 測定を実施した。立命館大学は、軟 X 線領域の XAFS 測定に適した放射光実験設備を所有して いる。共同研究の役割分担は、ガラス試料の作製を原子力機構が担当し、XAFS 測定及びデータ解析 を立命館大学が中心となり、研究の進め方や成果の取りまとめを協議しながら実施することとした。 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 26 試料であり、2019 年度の基盤研究事業で作製した 20 試料(原料ガラス I、II:5 試料、単純組成模擬廃棄物ガラス:7 試料、模擬廃棄物ガラス I、II:8 試料)と、2018 年度に浸出特性を評価した模擬廃棄物ガラス IIIの6 試料(未浸漬:3 試料、浸出試 験後:3 試料)である<sup>1)</sup>。これらガラス試料の化学組成を表 2-2~表 2-6 に、ガラス試料の作製方法を 2.2 節に、浸出特性を評価した模擬廃棄物ガラス IIIの状況を 2.3 節に記す。また、2019 年度の基盤研 究事業で作製した試料の状態をラマン分光測定で評価した結果を 2.4 節に記す。

試料名	原料	ł	厚さ (mm)	試料種別
①_fiber-crucible	[PF798 カートリッジ]+[原	原子力機構模擬廃液]	0.43	
2_bead-crucible	[PF798 ビーズ]+[原子力樹	[PF798 ビーズ]+[原子力機構模擬廃液]		
3_inconel-drain	[原子力機構模擬廃棄物力	ガラス]	0.50	模擬廃棄物
(4)_fiber-inconel-drain	[PF798 カートリッジ]	inconel 製容器使用	0.40	ガラスI
5_fiber-alumina-drain	+[原子力機構模擬廃液]	alumina 製容器使用	0.57	
6_alumina-drain	[原子力機構模擬廃棄物力	ガラス]	1.00	
N4_11B-N4-798	[PF798 組成試薬(H <sub>3</sub> <sup>11</sup> BC	O3使用)]+Na2CO3	0.50	原料ガラスI
18FY_ <sup>11</sup> B-2018FY-waste	[ <sup>11</sup> B-N4-798カレット]+[2	2018年度公募廃液]	0.51	模擬廃棄物
19FY_ <sup>11</sup> B-2019FY-waste	[ <sup>11</sup> B-N4-798 カレット]+[2	2019 年度公募廃液]	0.36	ガラス Ⅱ
N10-La [C]	[N10-798 ビーズ]+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.35	
N10-Ce [D]	[N10-798 ビーズ]+CeO <sub>2</sub>		0.43	
N10-Nd [E]	[N10-798 ビーズ]+Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[N10-798 ビーズ]+Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Cel-Fel [F]	-	Ce/Fe=0.2/0.3	0.46	模擬廃棄物
Ce1-Fe2 [G]	[N10-798 ビーズ]	Ce/Fe=0.2/1.0	0.38	ガラス
Ce1-Fe3 [H]	+CeO <sub>2</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce/Fe=0.2/3.0	0.54	
Ce2-Fe3 [I]		Ce/Fe=0.5/3.0	0.50	
PF798-fiber [N]	[PF798 カートリッジ]		0.53	
PF+Na-fiber [O]	[PF798 カートリッジ]+N	a <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.32	「「「約」ガラフⅡ
PF798-bead [P]	[PF798 ビーズ]		0.49	
PF+Na-bead [Q]	[PF798 ビーズ]+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	[PF798 ビーズ]+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
PF798-N4-26W-before	[PF798-N4 カレット]	未浸漬	1.00	
PF798-N4-26W-after +[2018 年度公募廃液]		浸出試験後	1.00	
D1-N4-26W-before	[D1-N4 カレット]	未浸漬	1.00	模擬廃棄物
D1-N4-26W-after	+[2018年度公募廃液]	浸出試験後	1.00	ガラス III
D2-N4-26W-before	[D2-N4 カレット]	未浸漬	1.00	
D2-N4-26W-after	+[2018年度公募廃液]	浸出試験後	1.00	

表 2-1 本研究に供したガラス試料リスト

試料名	①_fiber	2_bead	③_inconel	④_fiber -inconel	⑤_fiber -alumina	6_alumina
	-crucible	-crucible	-uraiii	-drain	-drain	-urain
SiO <sub>2</sub>	47.91	47.88	47.34	45.19	45.76	46.90
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.53	14.27	14.33	13.93	13.36	14.67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.28	5.57	5.03	4.72	5.39	5.24
CaO	2.89	2.90	3.08	2.97	2.85	3.21
ZnO	2.89	2.72	2.82	2.93	2.87	2.90
Li <sub>2</sub> O	3.42	3.33	2.98	3.35	3.35	2.99
Na <sub>2</sub> O	8.98	10.71	9.74	10.70	11.06	9.30
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.30	0.25	0.28	0.31	0.30	0.28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.12	1.72	2.59	2.16	2.09	2.58
NiO	0.46	0.38	0.78	0.79	0.48	0.76
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.56	0.46	0.49	0.62	0.56	0.49
Rb <sub>2</sub> O			0.10			0.11
K <sub>2</sub> O	0.05	0.05		0.06	0.06	
Cs <sub>2</sub> O [*]	0.72	0.72	0.73	0.82	0.82	0.73
SrO	0.30	0.25	0.27	0.30	0.31	0.27
BaO	0.31	0.30	0.65	0.32	0.34	0.64
ZrO <sub>2</sub>	1.60	1.36	1.39	1.54	1.55	1.38
MoO <sub>3</sub>	1.49	1.19	1.31	1.48	1.48	1.30
RuO <sub>2</sub>	0.75	0.58	0.03	0.97	0.80	0.06
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.26	0.23	0.03	0.35	0.27	0.04
PdO	0.62	0.54	0.06	0.71	0.60	0.11
MnO [*]	0.19	0.15	0.27	0.19	0.18	0.27
Ag <sub>2</sub> O	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01
SnO <sub>2</sub>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
TeO <sub>2</sub>	0.17	0.13	0.14	0.19	0.17	0.14
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.60	1.32	2.50	1.61	1.60	2.55
CeO <sub>2</sub>	2.01	1.68	1.21	2.16	2.15	1.21
$Pr_6O_{11}$	0.48	0.39	0.45	0.48	0.47	0.46
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.06	0.87	1.18	1.10	1.07	1.19
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.02	0.06	0.02	0.03	0.05
СоО			0.14			0.15
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 2-2 模擬廃棄物ガラス I の化学組成(酸化物換算重量濃度(wt%): ICP-AES 分析値)(1/2)

[\*]: MnO と Cs<sub>2</sub>O の濃度は、設定値。

試料名	①_fiber -crucible	②_bead -crucible	③_inconel -drain	④_fiber -inconel -drain	⑤_fiber -alumina -drain	⑥_alumina -drain
SiO <sub>2</sub>	53.77	53.01	53.29	51.04	51.57	52.92
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.11	13.64	13.92	13.58	13.00	14.29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.49	3.64	3.34	3.14	3.58	3.48
CaO	3.48	3.44	3.72	3.59	3.44	3.88
ZnO	2.40	2.22	2.34	2.44	2.39	2.42
Li <sub>2</sub> O	7.72	7.42	6.75	7.61	7.58	6.79
Na <sub>2</sub> O	9.77	11.50	10.62	11.71	12.08	10.18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14	0.12	0.13	0.15	0.14	0.13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.90	0.72	1.10	0.92	0.89	1.10
NiO	0.42	0.34	0.71	0.72	0.44	0.69
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	0.20	0.22	0.28	0.25	0.22
Rb <sub>2</sub> O			0.04			0.04
K <sub>2</sub> O	0.04	0.04		0.04	0.04	
Cs <sub>2</sub> O [*]	0.17	0.17	0.18	0.20	0.20	0.18
SrO	0.20	0.16	0.18	0.20	0.20	0.18
BaO	0.14	0.13	0.29	0.14	0.15	0.28
ZrO <sub>2</sub>	0.88	0.73	0.76	0.85	0.85	0.76
MoO <sub>3</sub>	0.70	0.55	0.62	0.70	0.69	0.61
RuO <sub>2</sub>	0.38	0.29	0.02	0.49	0.41	0.03
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	0.06	0.01	0.09	0.07	0.01
PdO	0.34	0.29	0.03	0.39	0.33	0.06
MnO [*]	0.18	0.14	0.26	0.18	0.18	0.26
Ag <sub>2</sub> O	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00
TeO <sub>2</sub>	0.07	0.05	0.06	0.08	0.07	0.06
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.33	0.27	0.52	0.34	0.33	0.53
CeO <sub>2</sub>	0.79	0.65	0.48	0.85	0.85	0.48
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21	0.17	0.24	0.22	0.22	0.24
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
CoO			0.13			0.14
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 2-2 模擬廃棄物ガラス I の化学組成(酸化物換算重量濃度(mol%): ICP-AES 分析値)(2/2)

[\*]: MnO と Cs<sub>2</sub>O の濃度は、設定値。

	酸化物	物換算重量濃度	(wt%)	酸化物換算モル濃度(mol%)		mol%)
No. 試料名	N4_ <sup>11</sup> B -N4-798	18FY_ <sup>11</sup> B -2018FY -waste	19FY_ <sup>11</sup> B -2019FY -waste [*]	N4_ <sup>11</sup> B -N4-798	18FY_ <sup>11</sup> B -2018FY -waste	19FY_ <sup>11</sup> B -2019FY -waste [*]
SiO <sub>2</sub>	59.45	39.28	39.83	60.85	48.66	49.31
<sup>11</sup> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.07	11.84	12.21	15.87	12.59	12.98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.76	5.43	4.28	4.08	3.97	3.12
CaO	3.87	2.53	2.56	4.24	3.36	3.39
ZnO	3.82	2.53	2.56	2.89	2.32	2.34
Li <sub>2</sub> O	3.85	2.64	2.56	7.92	6.59	6.36
Na <sub>2</sub> O	4.18	9.81	10.00	4.15	11.79	12.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.11	0.04		0.06	0.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.39	0.29		0.18	0.13
NiO		0.03	0.03		0.03	0.03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.02	0.01		0.01	0.01
Rb <sub>2</sub> O		0.22	0.23		0.09	0.09
Cs <sub>2</sub> O [*]		1.38	1.58		0.36	0.42
SrO		0.54	0.54		0.39	0.39
BaO		1.09	1.21		0.53	0.59
ZrO <sub>2</sub>		2.91	2.89		1.76	1.74
MoO <sub>3</sub>		2.78	3.01		1.44	1.56
RuO <sub>2</sub>		1.34	1.79		0.75	1.00
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.27	0.31		0.08	0.09
PdO		0.69	1.03		0.42	0.62
MnO [*]		1.40	0.72		1.47	0.75
Ag <sub>2</sub> O		0.04	0.05		0.01	0.02
SnO <sub>2</sub>		0.06	0.04		0.03	0.02
TeO <sub>2</sub>		0.34	0.36		0.16	0.17
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.84	0.85		0.19	0.19
CeO <sub>2</sub>		1.59	1.66		0.69	0.72
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>		0.81	0.80		0.06	0.06
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5.29	5.20		1.17	1.15
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.54	0.56		0.12	0.12
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.01	0.01		0.00	0.00
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.32	0.34		0.08	0.08
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.08	0.09		0.01	0.01
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	2.85	2.36		0.63	0.52
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 2-3 原料ガラス I・模擬廃棄物ガラス II の化学組成(ICP-AES分析値)

[\*]: MnO と Cs<sub>2</sub>O の濃度、及び 19FY\_<sup>11</sup>B-2019FY-waste 試料の組成は設定値。

	試料名	N10-La 【C】	N10-Ce 【D】	N10-Nd 【E】	Ce1-Fe1 【F】	Ce1-Fe2 【G】	Ce1-Fe3 【H】	Ce2-Fe3
	SiO <sub>2</sub>	53.69	53.58	53.64	54.34	52.77	48.66	47.45
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.38	16.34	16.36	16.58	16.10	14.85	14.47
팁量濃度(wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.78	5.76	5.77	5.85	5.68	5.23	5.10
	CaO	3.45	3.44	3.44	3.49	3.39	3.12	3.05
	ZnO	3.45	3.44	3.44	3.49	3.39	3.12	3.05
	Li <sub>2</sub> O	3.45	3.44	3.44	3.49	3.39	3.12	3.05
算重	Na <sub>2</sub> O	9.58	9.55	9.56	9.69	9.41	8.68	8.46
勿換	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				1.26	4.10	11.56	11.31
イビ物	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.22						
遯	CeO <sub>2</sub>		4.45		1.81	1.77	1.66	4.06
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			4.35				
	total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	SiO <sub>2</sub>	56.85	56.37	56.85	56.65	56.01	54.16	53.65
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.96	14.84	14.96	14.91	14.74	14.26	14.12
(%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.60	3.57	3.60	3.59	3.55	3.43	3.40
nol%	CaO	3.91	3.88	3.91	3.90	3.85	3.73	3.69
)))	ZnO	2.69	2.67	2.69	2.69	2.65	2.57	2.54
心臓	Li <sub>2</sub> O	7.34	7.28	7.34	7.31	7.23	6.99	6.92
<del>الله</del> لل	Na <sub>2</sub> O	9.83	9.75	9.83	9.80	9.68	9.37	9.27
換貨	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0.49	1.64	4.84	4.81
化物	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.82						
颷	CeO <sub>2</sub>		1.64		0.66	0.65	0.65	1.60
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.82				
	total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	0	58.57	58.57	58.57	58.57	58.17	56.99	56.82
	Si	17.24	17.24	17.24	17.24	17.12	16.77	16.72
	В	9.08	9.08	9.08	9.08	9.01	8.83	8.80
(%)	Al	2.19	2.19	2.19	2.19	2.17	2.13	2.12
(mol	Са	1.19	1.19	1.19	1.19	1.18	1.15	1.15
憲度	Zn	0.82	0.82	0.82	0.82	0.81	0.80	0.79
シレ刹	Li	4.45	4.45	4.45	4.45	4.42	4.33	4.32
輝	Na	5.96	5.96	5.96	5.96	5.92	5.80	5.78
刺刺	Fe				0.30	1.00	3.00	3.00
1H	La	0.50						
	Ce		0.50		0.20	0.20	0.20	0.50
	Nd			0.50				
	total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 2-4 単純組成模擬廃棄物ガラスの化学組成(設定値)

	試料名	PF798-fiber 【N】	PF+Na-fiber 【O】	PF798-bead 【P】	PF+Na-bead 【Q】
	SiO <sub>2</sub>	62.30	57.41	62.30	57.41
算重量濃度 t%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.00	17.51	19.00	17.51
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.70	6.18	6.70	6.18
	CaO	4.00	3.69	4.00	3.69
ŋ换貨 (wt	ZnO	4.00	3.69	4.00	3.69
褏化物	Li <sub>2</sub> O	4.00	3.69	4.00	3.69
	Na <sub>2</sub> O		7.83		7.83
	total	100.00	100.00	100.00	100.00
	SiO <sub>2</sub>	63.62	58.67	63.62	58.67
14.57	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.74	15.45	16.74	15.45
濃度	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.03	3.72	4.03	3.72
真モル 1%)	CaO	4.38	4.04	4.38	4.04
ŋ换算 (mo	ZnO	3.02	2.78	3.02	2.78
<b>褏化</b> 彬	Li <sub>2</sub> O	8.21	7.58	8.21	7.58
Ê	Na <sub>2</sub> O		7.76		7.76
	total	100.00	100.00	100.00	100.00
	0	61.40	59.43	61.40	59.43
	Si	19.04	17.70	19.04	17.70
度	В	10.02	9.32	10.02	9.32
で 減 (	Al	2.41	2.24	2.41	2.24
算七. mol%	Ca	1.31	1.22	1.31	1.22
素換 (I	Zn	0.90	0.84	0.90	0.84
iR	Li	4.92	4.57	4.92	4.57
	Na		4.68		4.68
	total	100.00	100.00	100.00	100.00

表 2-5 原料ガラスⅡの化学組成(設定値)

	酸化物換算重量濃度(wt%)			酸化物換算モル濃度(mol%)		
試料名	PF798-N4 -26W	D1-N4 -26W	D2-N4 -26W	PF798-N4 -26W	D1-N4 -26W	D2-N4 -26W
SiO <sub>2</sub>	39.84	31.53	30.86	49.39	40.32	39.72
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.15	15.76	15.44	12.99	17.39	17.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.29	8.98	8.83	3.13	6.76	6.70
CaO	2.56	2.56	2.56	3.40	3.50	3.53
ZnO	2.56	2.56	2.56	2.34	2.41	2.43
Li <sub>2</sub> O	2.56	2.56	2.56	6.38	6.58	6.62
Na <sub>2</sub> O	10.00	10.01	10.00	12.02	12.39	12.48
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.06	1.21	0.03	0.03	0.66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.34	0.34	0.34	0.16	0.16	0.16
NiO	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
Rb <sub>2</sub> O	0.23	0.23	0.23	0.09	0.09	0.09
Cs <sub>2</sub> O	1.44	1.44	1.44	0.38	0.39	0.40
SrO	0.55	0.55	0.55	0.40	0.41	0.41
BaO	1.09	1.09	1.09	0.53	0.55	0.55
ZrO <sub>2</sub>	2.72	2.72	2.72	1.64	1.69	1.71
MoO <sub>3</sub>	3.08	3.08	3.08	1.60	1.64	1.66
RuO <sub>2</sub>	1.66	1.66	1.66	0.93	0.96	0.96
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.29	0.29	0.29	0.09	0.09	0.09
PdO	0.87	0.87	0.87	0.53	0.54	0.55
MnO	0.72	0.72	0.72	0.75	0.78	0.78
Ag <sub>2</sub> O	0.05	0.05	0.05	0.02	0.02	0.02
SnO <sub>2</sub>	0.06	0.06	0.06	0.03	0.03	0.03
TeO <sub>2</sub>	0.36	0.36	0.36	0.17	0.18	0.18
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.91	0.91	0.91	0.21	0.21	0.22
CeO <sub>2</sub>	1.51	1.51	1.51	0.66	0.68	0.68
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0.82	0.82	0.82	0.06	0.06	0.06
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.38	5.38	5.38	1.19	1.23	1.24
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.56	0.56	0.56	0.12	0.12	0.12
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	0.36	0.36	0.12	0.12	0.12
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	0.09	0.09	0.02	0.02	0.02
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.83	2.83	2.83	0.58	0.60	0.60
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 2-6 模擬廃棄物ガラス III の化学組成(設定値)

## 2.2 ガラス試料の作製方法

ガラス試料の作製は、ルツボを用いてマッフル炉で加熱溶融し黒鉛モールドへ流し込む方法と、原料を漏斗状容器に入れて加熱溶融し漏斗下部から黒鉛モールドへ流下する方法を採用した。各ガラス 試料作製に用いた容器と加熱環境の一覧を表 2-7 に、詳細な作製手順を後述する。

試料名	使用容器	加熱環境	試料種別	
①_fiber-crucible	1 ・ 生日 3 33 - 13			
2_bead-crucible	alumina 裂ルソホ	マッフル炉、1150℃		
3_inconel-drain			模擬廃棄物	
4_fiber-inconel-drain	漏斗状 inconel 聚谷奋		ガラス I	
5_fiber-alumina-drain	<u> </u>	官扒炉空加熬装直、1150°C		
6_alumina-drain	m 平认 alumina 聚谷岙			
N4_ <sup>11</sup> B-N4-798	platinum 製容器	マッフル炉、1150℃	原料ガラスI	
18FY_ <sup>11</sup> B-2018FY-waste	alumina 制小公子	マッフル恒 115000	模擬廃棄物	
19FY_ <sup>11</sup> B-2019FY-waste	aiumina 衆ルノホ	<i>~ ~ / / ///</i> , 1150°C	ガラス II	
N10-La [C]				
N10-Ce [D]	-		単純組成 模擬廃棄物 ガラス	
N10-Nd [E]				
Cel-Fel [F]	alumina 製ルツボ	マッフル炉、1150℃		
Ce1-Fe2 [G]	-			
Cel-Fe3 [H]				
Ce2-Fe3 [I]				
PF798-fiber [N]				
PF+Na-fiber [O]	olumino 制心兴士	マッフル恒 115000	「「「料」ガラフ II	
PF798-bead [P]		<i>~ ~ / / ///</i> , 1150°C	原料ルフスⅡ	
PF+Na-bead [Q]	-			
PF798-N4-26W-before				
D1-N4-26W-before	alumina 製ルツボ	マッフル炉、1150℃	模擬廃棄物   ガラス Ⅲ	
D2-N4-26W-before				

表 2-7 ガラス試料作製に用いた容器と加熱環境

表 2-1 に記した PF798-N4-26W-after、D1-N4-26W-after、D1-N4-26W-after は、各「-before」を後述す る浸出試験に供した後の試料である。 (1) ルツボを用いたガラス試料の作製手順

ルツボを用いてマッフル炉で加熱溶融したガラス試料の作製手順を、以下に示す。

- ① 作製するガラス組成から該当する原料(試薬(酸化物、硝酸塩、炭酸塩)、原料ガラス(PF798 カートリッジ、ビーズ、粉末)、模擬廃液)の必要量を算出し、原料を秤量した。
- ② 原料ガラスに粉末を用いた場合、Na や廃棄物成分の試薬(酸化物、硝酸塩、炭酸塩)とともに乳鉢へ入れて均一に混合して alumina 製ルツボに装荷した(N4\_<sup>11</sup>B-N4-798 試料のみ platinum 製容器を使用)。原料ガラスにビーズを用いた場合、alumina 製ルツボへ装荷して Na や廃棄物成分の試薬と均一に分散するように薬匙等で混合した。原料ガラスに PF798 カートリッジを用いた場合、廃棄物成分の試薬(硝酸塩、炭酸塩)を溶液化し、PF798 カートリッジへ含浸させて alumina 製ルツボに収納した。また、原料ガラスに PF798 カートリッジ、廃棄物成分に模擬廃液を用いた場合、PF798 カートリッジへ模擬廃液を含浸させてルツボへ収納した。原料ガラスに粉末またはビーズ、廃棄物成分に模擬廃液を用いた場合、模擬廃液をビーカに入れてホットスターラで加熱・撹拌しながら減容し、濃縮廃液を原料ガラス粉末またはビーズと共に alumina 製ルツボへ移し替え、原料表面が乾燥するまでホットプレートで加熱した。
- ③ 原料を入れた alumina 製ルツボを大気雰囲気のマッフル炉内で溶融温度 1150℃ まで加熱し、この状態で 2.5 h 保持した。ルツボを用いたガラス試料作製時の温度パターンを図 2-1 に示す。また、ガラス組成を均一にするため、1150℃ に到達してから 1.0 h 後、1.25 h 後、1.5 h 後の計 3 回、マッフル炉から一時的にルツボを取り出し、石英ガラス棒を用いて溶融ガラスを撹拌した。
- ④ 1150℃に到達してから 2.5 h後、マッフル炉からルツボを取り出して撹拌し、別途 510℃に予熱した円筒形状(内径 30mm)の黒鉛モールド内に流し込み、徐冷炉内にて 510℃ で 2 h 保持後、室温まで徐冷操作(16.7℃/h で降温)して凝固させた。
- ⑤ 室温まで冷却した後、黒鉛モールドから凝固した円柱形状(直径 30 mm)のガラス試料を取り 出し、精密切断機を用いて薄板(約 0.5mm 厚)に切り出し、XAFS 測定に供した。



(2) 漏斗状容器を用いたガラス試料の作製手順

漏斗状容器を用いて管状炉型加熱装置で加熱溶融したガラス試料の作製手順を、以下に示す。

- ① 作製するガラス組成から該当する原料(原料ガラス PF798 カートリッジと模擬廃液、模擬廃棄 物ガラスカレット)の必要量を算出し、原料を秤量した。
- ② 原料に原料ガラス PF798 カートリッジと模擬廃液を用いた場合、廃液を PF798 カートリッジに 含浸させて alumina 製ルツボに収納し、マッフル炉内へ移して 650℃ まで加熱して 5 h 保持し、 原料に含まれる硝酸成分を加熱脱硝した。その後一旦冷却して脱硝した原料を粗く粉砕し、 inconel 製または alumina 製の漏斗状容器に収納した。原料に模擬廃棄物ガラスカレットを用いた 場合、所定量を漏斗状容器にそのまま収納した。
- ③ 原料を収納した漏斗状容器を図 2-2 に示す管状炉型加熱装置内にセットし、1150℃まで 2 h かけて昇温した。1150℃に到達してから 2.5 h 保持した後、管状炉下部炉の位置を上げて漏斗状容器底部のノズル付近を加熱し、別途 510℃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。流下した試料の徐冷操作や切り出し加工は、ルツボを用いた試料作製時の温度パターンを図 2-3 に示す。



図 2-2 流下試料作製に用いた管状炉型加熱装置の概略



2.3 浸出特性を評価した模擬廃棄物ガラス

浸出特性を評価した模擬廃棄物ガラス III は、廃液成分である MoO<sub>3</sub>の溶解度が高い原料ガラス組 成を選定することを目的に、原料ガラスのマトリックス組成の検討に用いたガラス試料である。原料 ガラスとして、現行原料ガラス PF798 の SiO<sub>2</sub>を減らし、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を増やした組成(D1)と、こ の D1 組成に P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加した組成(D2)を調製した<sup>2)</sup>。模擬廃棄物ガラス III は、これら原料ガラス へ廃棄物成分の酸化物換算が 26 wt%となるよう模擬廃液を添加した模擬廃棄物ガラスである(化学 成分は表 2-6 を参照)。

模擬廃棄物ガラス III の XAFS 測定試料は、ガラス固化体としての長期化学的安定性を把握するために実施した浸出試験後の試料を対象とし、未浸漬の試料との相違を比較した。浸出試験後の XAFS 測定試料は、後述する立方体形状の浸出試験試料の1面を厚さ1mm 以下に切り出し、浸出試験時の 接液面(浸出試験前に鏡面仕上げした面)を測定対象とした。

浸出試験試料は、2.2節の(1)ルツボを用いた手順でガラス円柱まで成型し、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。浸出試験は、ガラスに含まれる核種の長期的な浸出挙動が図2-4の多段階の溶出ステップ<sup>3)</sup>で考察されることを参考に、図中のStage-I.に相当する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を評価した。浸出試験の条件は、KCl 濃度10<sup>-3</sup> Mの溶液に、90°CにおけるpH値が9となるようKOH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。浸出試験の手順は、立方体形状の試料をエタノールと純水で超音波洗浄し、120°Cのドライオーブンで1h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、これを90°Cに制御した恒温槽内で計4日間静置保持した。



図 2-4 模擬廃棄物ガラスの浸出挙動モデル 3)

浸出挙動の評価は、1日(24h)毎にサンプリングした浸出液を ICP-AES 分析して、(2-1)式を用いて元素毎の規格化浸出量を算出した。

$$NL_i = \frac{C_i}{f_i(\frac{S}{\nabla})}$$
(2-1)

ここで、*NL<sub>i</sub>*:元素*i*の規格化浸出量(kg/m<sup>2</sup>)

*C<sub>i</sub>*:浸出液中の元素*i*濃度(kg/m<sup>3</sup>)

fi: 浸出試験前のガラスに含まれる元素iの質量分率(設定値)

(S/V): ガラス試料の表面積 S と浸出液体積 V の比(m<sup>-1</sup>)

浸出液に溶出したガラス成分の規格化浸出量の変化を評価した結果、現行原料ガラスから作製した PF798-N4-26W 試料が浸漬期間に対して線形的な溶出挙動を示し、組成を変えた D1-N4-26W 試料及 び P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加した D2-N4-26W 試料は浸漬期間に対して非線形的な溶出挙動を示した。浸出量変化の 一例として図 2-5 にホウ素(B)、ナトリウム(Na)、セシウム(Cs)、モリブデン(Mo)の溶出挙動を示す。



浸出試験前後の試料外観を比較すると、写真 2-1 に示すように、現行原料ガラス PF798 組成から作 製した PF798-N4-26W-before 試料に対し、浸出試験後の PF798-N4-26W-after 試料は鏡面研磨の光沢が 失われており、試料表面に顕著な肌荒れはないものの、薄い変質層の形成が認められた。また、PF798 組成の SiO<sub>2</sub> を減らし B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を増やした D1 組成とこの D1 組成に P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を添加した D2 組成から 作製した D1-N4-26W-before 試料と D2-N4-26W-before 試料に対し、浸出試験後の D1-N4-26W-after 試 料と D2-N4-26W-after 試料は、表面が梨地状態を呈し侵食の痕跡が確認でき、PF798-N4-26W-after 試 料よりも変質層が大きく形成されたと考えられる。浸出試験後のガラス試料の外観から原料ガラス組 成による化学的安定性の優劣を確認すると、現行原料ガラス PF798 組成が D1 組成や D2 組成より優 れていると判断できる。

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

写真 2-1 浸出試験前後の模擬廃棄物ガラス III の外観写真

2.4 ガラス試料のラマンスペクトル

2019 年度の基盤研究事業で作製したガラス試料の状態を確認するため、これまでと同様にラマン分 光測定<sup>4)</sup>を実施し、Si-O架橋組織付近のラマンシフトを比較評価した。なお、2.3 節に記した模擬廃 棄物ガラス III の PF798-N4-26W-before 試料等の未浸漬試料は、廃棄物成分濃度を 26 wt%と高めたた め、これら試料の Si-O 架橋組織付近のラマンシフトに顕著な差は認められていない<sup>4,5)</sup>。また、 PF798-N4-26W-after 試料等の浸出試験後試料は、浸出試験による変化が接液面表層のみでガラス試料 内部からのラマン散乱光を排除できないと判断してラマン分光測定を実施しなかった。

ラマンスペクトルは、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 50 倍、照射出力 30~65 mW、50×1000 μm スリットの条件で測定した。図 2-6 に示すスペクトルは、測定範囲 330~1410 cm<sup>-1</sup>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。

図 2-6(1)に示す模擬廃棄物ガラス I の 6 試料のラマンスペクトルは、いずれも廃棄物成分として Mo を含み、910 cm<sup>-1</sup>付近に Mo-O 構造由来のピーク<sup>6,7)</sup>が出現する。廃棄物濃度が低い③\_inconel-drain 試料と⑥\_alumina-drain 試料が他の試料と比べ、850~900 cm<sup>-1</sup>で強度が低い傾向が見られる。これは、 廃棄物成分によって架橋酸素数の少ない Si-O 架橋組織<sup>8-10)</sup>が増えるためである。なお、廃棄物濃度 を同程度に設定した①\_fiber-drain 試料、②\_bead-drain 試料、④\_fiber-inconel 試料及び⑤\_fiber-alumina 試料のスペクトルに差があり、原料ガラスの形態(PF798 カートリッジ、PF798 ビーズ)や模擬廃棄 物ガラスの作製方法、試料作製に用いた容器による影響と推察する。

図 2-6(2)に、原料ガラス N4\_<sup>11</sup>B-N4-798 試料と、この原料ガラスに 2018 年度模擬廃液を添加して作 製した 18FY\_<sup>11</sup>B-2018FY-waste 試料、同様にこの原料ガラスに高燃焼度燃料を想定した 2019 年度模 擬廃液を添加して作製した 19FY\_<sup>11</sup>B-2019FY-waste 試料のスペクトルを示す。廃棄物成分によって 550 cm<sup>-1</sup>以下の Si-O 環状組織由来のピーク<sup>8)</sup>が減少し、800~1200 cm<sup>-1</sup>の Si-O 架橋組織由来のピーク が増大する状況が確認できる。ここで、18FY\_<sup>11</sup>B-2018FY-waste 試料と 19FY\_<sup>11</sup>B-2019FY-waste 試料 の僅かなスペクトルの差は、模擬廃液組成の差に由来すると考えられ、MoO3 濃度が高い 19FY\_<sup>11</sup>B-2019FY-waste 試料は、910 cm<sup>-1</sup>付近の Mo-O 構造由来のピークが僅かに高い。また、19FY\_<sup>11</sup>B-2019FY-waste 試料の 550 cm<sup>-1</sup>以下の Si-O 環状組織由来のピークが低く、800~1200 cm<sup>-1</sup>の Si-O 架 橋組織由来のピークが高い傾向にある。これらのことから、高燃焼度燃料を再処理して発生する高レ ベル放射性廃液からガラス固化体を製造した場合、従来の廃液組成から製造したガラス固化体と比べ て、ホウケイ酸ガラスの Si-O 環状組織から Si-O 架橋組織への移行が促進すると予想できる。

図 2-6(3)に、廃棄物成分のランタニド元素による違いを確認するため、各々La、Nd、Ce 元素濃度 を 0.5 mol%に設定した単純組成模擬廃棄物ガラスのスペクトルを示す。Ce を添加した N10-Ce 【D】 試料のスペクトルは他の2 試料のスペクトルと大きく異なり、850~1100 cm<sup>-1</sup>の強度が高い。Ce はガ ラス試料中で3 価と4 価が共存し、熱履歴によって模擬廃棄物ガラス中で CeO<sub>2</sub> 微粒子が析出する事 象も観察しており、ガラス固化プロセスでの Ce 挙動は不明な点がある。図 2-6(4)に、Ce と Fe が共存 した単純組成模擬廃棄物ガラスのスペクトルを示す。Fe 濃度が高くなる Ce1-Fe1【F】試料、Ce1-Fe2 【G】試料、Ce1-Fe3【H】試料の順に 900~1000 cm<sup>-1</sup> のピークが増大し、Ce 濃度が高いものの Fe 濃 度が Ce1-Fe3【H】試料と同じ Ce2-Fe3【I】試料は、Ce1-Fe3【H】試料と同等のスペクトルが観察さ れた。



図 2-6(5)に、原料ガラス (PF798 カートリッジと PF ビーズ)のみを再溶融して作製した PF798-fiber 【N】試料と PF798-bead【P】試料のスペクトル、及びこれら原料ガラス (PF798 カートリッジと PF ビーズ) に Na 成分を添加して溶融作製した PF+Na-fiber【O】試料と PF+Na-bead【Q】試料のスペク トルを示す。PF798-fiber【N】試料と PF798-bead【P】試料の化学組成は表 2-5 に示したように同等で あることから図中のスペクトルも類似であり、PF+Na-fiber【O】試料と PF+Na-bead【Q】試料も同様 に類似のスペクトルが観察された。Na 成分の添加によるガラス試料の変化を、PF798-fiber【N】試料 と PF+Na-fiber【O】試料のスペクトル、または PF798-bead【P】試料と PF+Na-bead【Q】試料のスペ クトルを比較すると、Na 成分の添加によって Si-O 環状組織から Si-O 架橋組織へ移行することが 確認できる。なお、原料ガラス形態(PF798 カートリッジと PF798 ビーズ)によるスペクトルの差を 詳細に観察すると、原料ガラスのみを再溶融した PF798-fiber【N】試料も、PF798-bead【P】試料も、 Na 成分を添加した PF+Na-fiber【O】試料と PF+Na-bead【Q】試料も、 Ma 成分を添加した PF+Na-fiber【O】試料と PF+Na-bead【Q】試料も、 Ma 成分を添加した PF+Na-fiber【O】試料と PF+Na-bead【Q】試料も、 Ma 成分を添加した PF+Na-fiber【O】試料と PF-Na-bead【Q】試料も、 Ma 成分を添加した PF+Na-fiber【O】試料と PF+Na-bead【Q】試料も、 Ma 成分を添加した PF+Na-fiber【O】試料と PF+Na-bead【Q】試料も、

次に、図 2-6 に示したラマンスペクトルから 800~1200 cm<sup>-1</sup>の領域を抽出して図 2-7 に示すように 波形分離し、Si-O 架橋組織の架橋酸素数 N(=1~4)毎の Q<sup>N</sup>構造割合を評価した。波形分離はラマ ンスペクトルを測定した全 20 試料を対象として、Q<sup>N</sup>構造ピークと Mo-O 構造ピークをガウス関数 の波形と仮定し、各ピークの振幅と各ピーク波数の間隔を揃えて、ピーク高さと中心波数をフィッテ ィングした。なお、Q<sup>N</sup>構造のうち Q<sup>2</sup>構造と Q<sup>3</sup>構造は複数の構造がある <sup>9</sup>ため、Q<sup>2(1)</sup>構造、Q<sup>2(2)</sup>構造、 Q<sup>3(1)</sup>構造、Q<sup>3(2)</sup>構造とし、また 800~1200 cm<sup>-1</sup>の領域に出現する P-O 構造由来のピークは無視した。

図 2-7(1)に示すように模擬廃棄物ガラス I のスペクトルを波形分離した結果、組成設定値が同等で ある①\_fiber-crucible 試料、②\_bead-crucible 試料、④\_fiber-inconel-drain 試料及び⑤\_fiber-alumina-drain は、波形分離した全ての Si-O 架橋組織の各 Q<sup>N</sup>構造のピーク高さが異なっている。これは、原料ガ ラス形態 (PF798 カートリッジ、PF798 ビーズ)、ガラス溶融方法や用いる容器の材質によって作製し たガラス試料が構造的に影響を受けたことを示唆している。また、③\_inconel-drain 試料と⑥ \_alumina-drain 試料は、同一組成の模擬廃棄物ガラスカレットを漏斗状容器で再溶融した流下ガラス であるが、両者の波形分離した結果に差が認められる。これは、両者の再溶融に用いた容器の材質に よる熱伝導が影響した可能性があるものの、試料作製後の容器内面に腐食侵食や析出物付着が認めら れており、溶融ガラスと容器に何らかの反応が生じたことは明らかである。つまり、ガラス固化プロ セスで扱うガラス試料を評価するには、原料となるガラスや模擬廃液に加えて、実機構成材料と同等 の物性値を示す材質の容器を使用することが適切と思料する。

図 2-7(2)に、N4\_<sup>11</sup>B-N4-798 試料、18FY\_<sup>11</sup>B-2018FY-waste 試料及び 19FY\_<sup>11</sup>B-2019FY-waste 試料の 波形分離結果を示す。図 2-6(2)に示したスペクトルと同様、原料ガラスに高燃焼度燃料を想定した 2019 年度模擬廃液を添加した 19FY\_<sup>11</sup>B-2019FY-waste 試料は、2018 年度模擬廃液を添加した 18FY\_<sup>11</sup>B-2018FY-waste 試料と比べて Mo-O 構造や Si-O 架橋組織の各 Q<sup>N</sup>構造のピークがいずれも僅かなが ら高いことが確認できた。

図 2-7(3)に N10-La【C】 試料、N10-Ce【D】 試料及び N10-Nd【E】 試料の波形分離結果、図 2-7(4) に Ce と Fe が共存する Ce1-Fe1【F】 試料、Ce1-Fe2【G】 試料、Ce1-Fe3【H】 試料及び Ce2-Fe3【I】 試料の波形分離結果を示す。Ce を含む N10-Ce【D】 試料や Ce1-Fe1【F】 試料等は、Si-O 架橋組織 の架橋酸素数が少ない Q<sup>2</sup>構造等のピーク高さが大きく、Fe 濃度が高くなるほど Q<sup>1</sup>構造や Q<sup>2</sup>構造の



ピーク高さが増大した。

図 2-7(5)に、PF798-fiber 【N】 試料と PF798-bead 【P】 試料、PF+Na-fiber 【O】 試料と PF+Na-bead 【Q】 試料の波形分離結果を示す。原料ガラス形態(カートリッジ、ビーズ)による差を観察すると、カー トリッジを再溶融した PF798-fiber 【N】 試料よりビーズを再溶融した PF798-bead 【P】 試料の方が、 各 Q<sup>N</sup> 構造のピーク高さが僅かながら高い。Na 成分を添加した試料も、PF+Na-fiber 【O】 試料より PF+Na-bead 【Q】 試料の Q<sup>3(1)</sup>構造ピークが高く、原料ガラス形態が再溶融後のガラス試料の構造に影 響していると考えられる。

図2-7で波形分離した各Q<sup>N</sup>構造ピークが占有する面積を算出し、ガラス試料毎にSi-O架橋組織全体のピーク面積ΣQ<sup>N</sup>を1.0として各Q<sup>N</sup>構造ピーク面積の割合を図2-8に示す。なお、各Q<sup>N</sup>ピークの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Q<sup>N</sup>構造ピークの面積割合の変動がSi-O架橋組織の中で各Q<sup>N</sup>構造の増減傾向を示すに過ぎない。



図 2-8 波形分離から求めた Si-O 架橋組織の各 Q<sup>N</sup>構造ピーク面積割合

模擬廃棄物ガラスIの①\_fiber-crucible試料から⑥\_alumina-drain試料の各 $Q^N$ 構造ピーク面積割合を比較すると、再溶融の容器材質を除いて同じ条件で流下した③\_inconel-drain試料と⑥\_alumina-drain試料は各 $Q^N$ 構造ピーク面積割合のパターンが近い。一方、他の4試料はガラス組成設定値を同等としたものの、原料ガラス形態や作製方法の影響を受け、各 $Q^N$ 構造ピーク面積割合のパターンに差がある。

模擬廃棄物ガラスIIの18FY\_<sup>11</sup>B-2018FY-waste試料と19FY\_<sup>11</sup>B-2019FY-waste試料を比較すると、試料 作製に供した模擬廃液が異なるものの、同一の方法で作製した両者に、各Q<sup>N</sup>構造ピーク面積割合のパ ターンの差は見られない。一方、単純組成廃棄物ガラスとしてLa、Ce、Ndを添加した試料やCeとFe を共存させた試料は、各Q<sup>N</sup>構造ピーク面積割合のパターンに差があり、原料ガラスに添加する廃棄物 成分の組成比がSi-O架橋組織のQ<sup>N</sup>構造に影響する可能性がある。

## 3. XAFS 測定方法

#### 3.1 SR センター施設概要

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を所有し、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される。2019 年度は、2018 年度と同様にビー ムライン BL-11 を用いた。



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)



3.2 ビームライン BL-11 及び XAFS 測定方法

XAFS 測定は、ガラス試料に含まれるホウ素(B)、酸素(O)の K 吸収端を対象とした。測定エネルギーは、低い領域の B の K 吸収端が 194 eV 付近、O の K 吸収端が 530 eV 付近であり、2018 年度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、2.3 節で浸出特性を評価した模擬廃棄物ガラスの鉄(Fe)の L<sub>3</sub>、L<sub>2</sub> 吸収端及びセリウム(Ce)、ネオジム(Nd)の M<sub>5</sub>、M<sub>4</sub> 吸収端を対象に測定を試み、浸出試験前後の浸出液との接液面の状態変化を観察した。

軟 X 線領域の XAFS 測定は、大気雰囲気で放射光が減衰するため、写真 3-2 の BL-11 測定装置に示 す真空チャンバ内で実施した。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 装置の外観(⇒から観察: 写真 4)

写真 3-3 真空チャンバ内の検出器等





BL-11 で使用可能な測定方法は、試料電流を検出する全電子収量法(TEY)、試料-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。本研究の XAFS 測定は、2018 年度と同様、PFY により得られる XENES スペクトルが最も明瞭であったことから、PFY でのデータを採用した。なお、試料状態により PFY 以外で測定した XANES スペクトルは、以降に示す結果に測定方法を付記した。 3.3 XANES 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、2018 年度と同様、図 3-4(1)に示す 194 eV 付近の尖塔 形状の Peak A(3 配位 sp<sup>2</sup>構造由来の $\pi^*$ ピーク)と 196~202 eV 付近のブロードな Peak B(4 配位 sp<sup>3</sup> 構造由来の $\sigma^*$ ピーク)に分離し、Peak B は図 3-4(2)に示す B<sub>1</sub>と B<sub>2</sub>以外の edge や C の吸収も除外し て、 $\pi^*$ ピーク面積 A と $\sigma^*$ ピーク面積 B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>の割合(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A から 3 配位 sp<sup>2</sup>構造(BO<sub>3</sub>)と 4 配位 sp<sup>3</sup>構 造(BO<sub>4</sub>)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 12 wt%(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 26 wt%(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、ガラス原料組成である B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の 3 配位 sp<sup>2</sup>構造(BO<sub>3</sub>)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 sp<sup>3</sup>構造(BO<sub>4</sub>)由来の Peak B が大きくなることが過去の共同研究において確認されている<sup>11)</sup>。



図 3-4 BのK吸収端 XANES スペクトルの波形分離

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、FeのL<sub>3</sub>、 L<sub>2</sub>吸収端及びCe、NdのM<sub>5</sub>、M<sub>4</sub>吸収端XANESスペクトルの解析は、エネルギー校正に用いた純物 質(試薬粉末)の測定結果や既知の文献値と比較することで評価した。

## 4. XAFS 測定結果

## 4.1 BのK 吸収端 XANES スペクトル

ガラス試料と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末試料の B の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-1 に示す。ガラス試料のス ペクトルは、194 eV 付近の 3 配位 sp<sup>2</sup>構造(BO<sub>3</sub>)由来のピークとともに、197~199 eV に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末の スペクトル (図 4-1 中の破線) で確認されない 4 配位 sp<sup>3</sup>構造(BO<sub>4</sub>)由来のピークが観察でき、3 配位 sp<sup>2</sup>構造(BO<sub>3</sub>)と 4 配位 sp<sup>3</sup>構造(BO<sub>4</sub>)が混在する。



図 4-1 ガラス試料と B2O3 粉末の Bの K 吸収端 XANES スペクトル

ここで、図42(1)に示すように現行原料ガラスPF798 組成のPF798-fiber [N] 試料、PF798-bead [P] 試料等のXANES スペクトルを抜粋すると、197~199 eV に4 配位 sp<sup>3</sup>構造(BO<sub>4</sub>)由来ピークが出現し ており、廃液成分を含まないホウケイ酸ガラス組成において、既に4 配位 sp<sup>3</sup>構造(BO<sub>4</sub>)が形成される。 また、本研究のガラス試料作製に供した原料ガラス形態による影響に着目すると、両者の化学組成や 本研究に供したガラス試料の作製条件も同一であるが、両者のスペクトル形状に差が認められる。こ の差はガラス試料作製に供した原料ガラス形態(PF798 カートリッジ、PF798 ビーズ、N10-798 ビー ズ等)に起因すると考えられ、原料ガラスの製造履歴による影響が、ガラス再溶融後もガラス構造へ 残存する可能性を示唆する。同様に、NaNO3を原料ガラス組成に添加して作製した PF+Na-fiber [O] 試料と PF+Na-bead [Q] 試料も化学組成は同等であるが、両者のスペクトル形状に差が認められ、出 発物質である原料ガラス形態による影響が残存すると推察する。しかし、原子力機構模擬廃液を用い て原料ガラス PF798 カートリッジから作製した①\_fiber-crucible 試料を比較すると、図4-2(2)に示すよう に両者のスペクトルに大きな相違は観察されなかった。この理由として、廃棄物成分の割合が高い模 擬廃棄物ガラスでは、B-O 構造へ与える廃棄物成分による影響が大きく、化学組成(表 2-2 参照) が概ね同等であれば、原料ガラスの製造履歴による影響は顕著に観察されないためと推察する。



図 4-2 原料ガラス組成による B の K 吸収端 XANES スペクトルの違い

さらに、本研究で採用した二通りのガラス試料の作製手順による影響を比較すると、図 4-3 に示す ように、ルツボ内で溶融ガラスを撹拌して作製した①\_fiber-crucible 試料と漏斗状容器内の溶融ガラス を流下した④\_fiber-inconel-drain 試料に、大きな相違が観察された。特に、原料カートリッジへ模擬廃 液を含浸させて漏斗状容器内で溶融したガラスを流下して作製した④\_fiber-inconel-drain 試料は、測定 箇所によってスペクトル強度に差が確認された。これは、溶融ガラスの粘度が極めて高く、溶融ガラ ス状態を2.5h保持した時間内で自然対流と拡散によりガラス組成が均一化されないためと推察する。 なお、後述するスペクトル波形分離に記す通り、④\_fiber-inconel-drain 試料のスペクトルが異なっても、 B-O の 3 配位 sp<sup>2</sup>構造と 4 配位 sp<sup>3</sup>構造の割合(BO4/BO3)は概ね同等であり、このスペクトルの相違 は、Bの局所構造の相違でなく、BのK吸収端の低エネルギー側にリン(P)のL<sub>1</sub>吸収端(189 eV)、高 エネルギー側にモリブデン(Mo)のM<sub>4</sub>吸収端(227 eV)が出現することから、ガラス試料中のP、Mo の偏在が原因と考えられる。



図 4-3 作製方法による BのK吸収端 XANES スペクトルの違い

4.2 BのK吸収端 XANES スペクトルの波形分離

4.1 節で述べた 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 sp<sup>2</sup>構造(BO<sub>3</sub>) 由来の  $\pi^*$ ピークを Peak A、4 配位 sp<sup>3</sup>構造(BO<sub>4</sub>)由来の  $\pi^*$ ピークを Peak B<sub>1</sub> と Peak B<sub>2</sub> として、その他 の edge と Peak C に波形分離した結果を図 4-4(1)~(30)に列挙する。

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末は 3 配位 sp<sup>2</sup>構造(BO<sub>3</sub>)のみと考えられ、図 4-4(1)の波形分離結果に示すように 3 配位 sp<sup>2</sup> 構造(BO<sub>3</sub>)由来の Peak A のみとなり、4 配位 sp<sup>3</sup>構造(BO<sub>4</sub>)由来の Peak B<sub>1</sub> と Peak B<sub>2</sub> は認められない。 一方、図 4-4(2)~(46)に示したガラス試料の波形分離結果は、3 配位 sp<sup>2</sup>構造(BO<sub>3</sub>)由来の Peak A と 4 配位 sp<sup>3</sup>構造(BO<sub>4</sub>)由来の Peak B<sub>1</sub> と Peak B<sub>2</sub> が出現する。













4.3 ガラス組成による B 局所構造への影響

図 4-4 に示した各ガラス試料の B の K 吸収端 XANES スペクトル波形分離の結果から、3 配位 sp<sup>2</sup> 構造(BO<sub>3</sub>)由来の Peak A と 4 配位 sp<sup>3</sup>構造(BO<sub>4</sub>)由来の Peak B<sub>1</sub> と Peak B<sub>2</sub>の占有面積を算出し、図 4-5 にガラス試料の面積比(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A を示す。なお、面積割合(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A は、B-O の 3 配位 sp<sup>2</sup>構造と 4 配位 sp<sup>3</sup>構造の割合(BO<sub>4</sub>/BO<sub>3</sub>)と一致するものでなく、面積割合(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A の増減傾向から配位構造割 合(BO<sub>4</sub>/BO<sub>3</sub>)の増減傾向を類推できることを記しておく。

4.1 節の図 4-3 に示した測定箇所でスペクトル強度に差が見られた④\_fiber-inconel-drain 試料の面積 比(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A を確認すると、図 4-5 に示すように A 点と B 点ともほぼ同等であり、試料内の B の局所 構造は概ね類似した状態にあると推察する。



まず、図 4-2(1)に示したように現行ガラス原料 PF798 組成へ Na<sub>2</sub>O が含まれるとスペクトルが変化 する点に着目し、ガラス試料中の Na<sub>2</sub>O 濃度による面積比(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A への影響を評価した。図 4-6 にガ ラス試料の Na<sub>2</sub>O 濃度と面積比(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A との相関を示す。ガラス試料の Na<sub>2</sub>O 濃度が高くなるほど面 積比(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A が大きくなる傾向が認められる。



図 4-6 ガラス試料中の Na<sub>2</sub>O 濃度と面積比(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A との相関

一方、原料ガラス組成に含まれる Li<sub>2</sub>O に着目して、Li<sub>2</sub>O 濃度と面積比(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A との相関を確認すると、図 4-7 に示すように Li<sub>2</sub>O 濃度に対してランダムに面積比(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A が分散している。



ここで、イオン半径の小さいアルカリ成分(Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O)濃度との相関を図 4-8 に、廃液成分に含まれるアルカリ成分(K<sub>2</sub>O、Rb<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O)を含む全アルカリ酸化物濃度との相関を図 4-9 に示す。両者ともNa<sub>2</sub>O 濃度との相関が大きく影響し、(Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O)濃度又はアルカリ酸化物濃度が高くなるほど、面積比(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A が大きくなる傾向が確認できる。



図 4-8 ガラス試料中の(Na<sub>2</sub>O+Li<sub>2</sub>O)濃度と面積比(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A との相関



図 4-9 ガラス試料中の全アルカリ酸化物濃度と面積比(B1+B2)/A との相関

次に、Na<sub>2</sub>Oを除く廃液成分濃度による面積比(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A との相関を、図 4-10 に示す。図 4-6 に示した Na<sub>2</sub>O 濃度との相関等と異なり、廃棄物成分濃度に対する面積比(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A はランダムに変動しており、有意な相関は確認できない。



図 4-10 ガラス試料中の Na<sub>2</sub>O を除く廃棄物成分濃度と面積比(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A との相関

以上のことから、Bの局所構造へ影響を与えるガラス成分として、アルカリ酸化物が挙げられ、Na<sub>2</sub>O 濃度が高くなると B-Oの4配位 sp<sup>3</sup>構造(BO<sub>4</sub>)の割合が増加する傾向を確認した。一方、過去に評価 した原料ガラスへの廃棄物成分濃度の増加による Bの局所構造への影響は、Na<sub>2</sub>O濃度による影響よ りも小さいと推察する。 4.4 浸出試験後のガラス表面の B 局所構造

2.3 節に記した浸出特性を評価した PF798-N4-26W-after 試料、D1-N4-26W-after 試料、D2-N4-26W-after 試料の浸出液接液面と、これら同材の未浸漬の PF798-N4-26W-before 試料、D1-N4-26W-bofore 試料、 D2-N4-26W-before 試料の表面を対象に、BのK吸収端 XANES スペクトルを測定し、浸漬試験による 変化を観察した。4.1 節の図 4-1 から浸出試験に供したガラス試料のスペクトルを図 4-11 に抜粋して 示すと、他のガラス試料と同様に、194 eV 付近の3配位 sp<sup>2</sup>構造(BO<sub>3</sub>)由来のピークと、197~199 eV の4配位 sp<sup>3</sup>構造(BO<sub>4</sub>)由来のピークが確認できる。



図 4-11 浸出特性を評価したガラス試料の BのK吸収端 XANES スペクトル

これらスペクトルを波形分離した結果は図 4-4(25)~(30)に示した通りであり、3 配位 sp<sup>2</sup>構造(BO<sub>3</sub>) 由来の Peak A と 4 配位 sp<sup>3</sup>構造(BO<sub>4</sub>)由来の Peak B<sub>1</sub> と Peak B<sub>2</sub>の占有面積を算出し、浸出試験前後の 面積比(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A を比較した結果を図 4-12 に示す。ホウケイ酸ガラス試料の浸出特性は、B-O の 3 配位 sp<sup>2</sup>構造(BO<sub>3</sub>)が 4 配位 sp<sup>3</sup>構造(BO<sub>4</sub>)より溶出し易いことが知られている<sup>12)</sup>。面積比(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A を 比較した結果、未浸漬の PF798-N4-26W-before 試料と浸漬試験後の PF798-N4-26W-after 試料は同等の 面積比(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A であったが、浸出試験後の D1-N4-26W-after 試料、D2-N4-26W-after 試料は同等の 面積比(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A であったが、浸出試験後の D1-N4-26W-after 試料、D2-N4-26W-after 試料に、未浸漬 の D1-N4-26W-before 試料、D2-N4-26W-before 試料より高い面積比(B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>)/A となった。このことは、 浸出液の接液面で4 配位 sp<sup>3</sup>構造(BO<sub>4</sub>)の存在比が高くなったことを意味し、浸出試験においてガラス 試料表面の 3 配位 sp<sup>2</sup>構造(BO<sub>3</sub>)が溶出し、4 配位 sp<sup>3</sup>構造(BO<sub>4</sub>)が表面に留まったためと解釈できる。 ただし、図 4-11 に示した浸出液接液面のスペクトルはノイズがかなり含まれているため、当該測定 に適したガラス試料を作製して再確認する必要があると考える。

#### JAEA-Research 2020-009



図 4-12 波形分離結果から算出した浸出試験前後の面積比(B1+B2)/Aの変化

4.5 浸出試験後のガラス表面の Fe、Ce 及び Nd の局所構造

4.4 節で記した通り、浸出特性を評価した D1-N4-26W-after 試料と D2-N4-26W-after 試料の B の局所 構造が変化していることから、D1-N4-26W-after 試料と D2-N4-26W-after 試料の浸出液接液面を対象に、 Fe の L<sub>3</sub>、L<sub>2</sub>吸収端及び Ce と Nd の M<sub>5</sub>、M<sub>4</sub>吸収端の XANES スペクトルを測定し、これら同材の未 浸漬試料表面との違いを確認した。なお、浸出試験試料は蛍光収量法(PFY)で測定し、基準となる 酸化物粉末は全電子収量法(TEY)で測定した。

まず、Fe の L<sub>3</sub>、L<sub>2</sub>吸収端 XANES スペクトルを測定したところ、図 4-13 に示すように、浸出試験 後の D1-N4-26W-after 試料、D2-N4-26W-after 試料も、未浸漬試料の D1-N4-26W-before 試料、 D2-N4-26W-before 試料と同様に、Fe の L<sub>3</sub>吸収端ピークが 710 eV、L<sub>2</sub>吸収端ピークが 722~724 eV に 出現した。これら L<sub>3</sub>、L<sub>2</sub>吸収端は、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と類似であることから、浸出試験後もガラス試料中 の Fe は 3 価状態にあることを確認した。

ここで、図 4-13 の D1-N4-26W-before 試料、D2-N4-26W-before 試料に 734 eV と 748 eV に吸収端ピ ークが観察でき、Cs の M<sub>5</sub>、M<sub>4</sub>吸収端の文献値 735 eV、748 eV<sup>13)</sup>と一致することから、これらは模擬 廃液由来の Cs であると判断する。これら未浸漬試料に出現した Cs の M<sub>5</sub>、M<sub>4</sub>吸収端は、浸出試験後 の D1-N4-26W-after 試料、D2-N4-26W-after 試料において消失しており、2.3 節の図 2-5(3)に示した Cs の溶出挙動から、ガラス試料表面に存在した Cs の溶出と考えられ、ホウケイ酸ガラス試料表面に存 在する Cs は容易に溶出する可能性が高いと推察する。



図 4-13 浸出試験試料と Fe 酸化物粉末の Fe の L<sub>3</sub>、L<sub>2</sub> 吸収端 XANES スペクトル

次に、Ce の M<sub>5</sub>、M<sub>4</sub> 吸収端 XANES スペクトルを測定した結果を、図 4-14 に示す。未浸漬の D1-N4-26W-before 試料、D2-N4-26W-before 試料のスペクトルを標準に用いた Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O 粉末と CeO<sub>2</sub> 粉末のスペクトルと比較すると、両者とも Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O 粉末に近く、Ce の原子価状態が 3 価

に近いことが確認できる。一方、浸出試験後のD1-N4-26W-after 試料、D2-N4-26W-after 試料のスペクトルは、CeO<sub>2</sub>粉末のスペクトルに近く、浸出液との接触によりガラス試料表面のCe が酸化され、CeO<sub>2</sub>の化学形態に近付くと予想できる。なお、別途実施した蛍光法による浸出試験試料のCe のL<sub>3</sub>、L<sub>2</sub>吸収端 XANES スペクトル測定の結果は、浸出試験によってCe がわずかに酸化される傾向が認められている<sup>14)</sup>。本研究で測定したCe のM<sub>5</sub>、M<sub>4</sub>吸収端スペクトルは、試料最表面に限定した情報が得られる。



図 4-14 浸出試験試料と Ce 標準粉末の Ce の M5、M4 吸収端 XANES スペクトル

また、Nd の M<sub>5</sub>、M<sub>4</sub>吸収端 XANES スペクトルを測定した結果、図 4-15 に示すように、未浸漬の D1-N4-26W-before 試料、D2-N4-26W-before 試料も、浸出試験後の D1-N4-26W-after 試料、D2-N4-26W-after 試料も、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と同様なエネルギー値にピークが出現し、これらガラス試料表面 の Nd が 3 価状態であることを確認した。



図 4-15 浸出試験試料と Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末の Nd の M<sub>5</sub>、M<sub>4</sub> 吸収端 XANES スペクトル

以上のことから、浸出試験前後のガラス試料表面を対象に、Cs や Ce の M5、M4吸収端 XANES スペクトルを比較することで、ガラス試料の浸出特性を評価できることが確認できた。ただし、浸出試験後に観察されるガラス試料の侵食痕跡が測定データの精度に影響するため、当該測定方法に適した 試料形状の選定等を考慮する必要がある。 4.6 OのK 吸収端 XANES スペクトル

2018 年度、模擬廃棄物ガラス試料や Fe、Cr、Ni 等の遷移金属酸化物を添加した単純組成のガラス 試料を対象に、OのK吸収端 XANES スペクトルを測定し、530~535 eVの領域にプリエッジが出現 することを確認した。一般に、このプリエッジは d 電子軌道を有する鉄(Fe)等の遷移金属元素を含む 化合物において出現することが知られている<sup>15)</sup>。

2019 年度は、単純組成の模擬廃棄物ガラスや原料ガラス等を対象に、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末のスペクトルを 基準として、図 4-16 に示す O の K 吸収端 XANES スペクトルを蛍光収量法 (PFY) により測定した。 その結果、図 4-16 中の破線に示すように α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末は明瞭なプリエッジが出現し、Fe を含む Ce1-Fe1 【F】試料、Ce1-Fe2【G】試料、Ce1-Fe3【H】試料、Ce2-Fe3【I】試料も同様にプリエッジが出現し た。これに対し、N10-La【C】試料等の希土類酸化物を添加した試料や PF798-fiber【N】試料等の廃 棄物成分を含まない原料ガラス試料にプリエッジの出現は観察されなかった。



図 4-16 ガラス試料と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末の O の K 吸収端 XANES スペクトル

Fe を含むガラス試料のスペクトルを重ねて表示すると、図 4-17 に示すように Ce1-Fe1【F】試料、Ce1-Fe2【G】試料、Ce1-Fe3【H】試料と Fe 濃度が 0.3、1.0、3.0 mol%と高くなるに従い、プリエッジの高さが上昇することを確認した。また、ガラス試料中の Fe 濃度が 3.0 mol%と同等で Ce 濃度が異なる Ce1-Fe3【H】試料と Ce2-Fe3【I】試料のスペクトルを比較すると、両者のプリエッジ高さは同等であり、O のプリエッジ高さはガラス試料中の Fe<sub>2</sub>O3 濃度に依存すると考えられる。



図 4-17 Fe 共存ガラス組成のOのK 吸収端スペクトル比較

一方、Fe を含まない希土類酸化物のみを添加した N10-La【C】試料、N10-Ce【D】試料、N10-Nd 【E】試料のスペクトルを重ねて表示すると、図 4-18(1)に示すようにスペクトル形状は概ね同等であ り、Fe を含まないことで顕著なプリエッジは観察されなかった。ただし、N10-Ce【D】試料に僅かな がらプリエッジが出現しており、原因としてガラス試料作製時に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が混入した可能性や添加した CeO<sub>2</sub>試薬のガラス相に溶融しなかった CeO<sub>2</sub>粒子による影響等を想定するが、現時点で判断できない。

また、原料ガラス PF798-fiber 【N】 試料、PF+Na-fiber【O】 試料、PF798-bead【P】 試料、PF+Na-bead 【Q】 試料のスペクトルを重ねて表示すると、図 4-18(2)に示すようにガラス試料の原料ガラス形態 (PF798 カートリッジ、PF798 ビーズ) や PF798 組成に Na<sub>2</sub>O を添加した組成もほぼ同等であり、プ リエッジは観察されなかった。



以上のことから、OのK吸収端 XANES スペクトルへ影響を与えるガラス成分として、Feが大きく、Bの局所構造への影響が確認されたアルカリ酸化物成分が変動してもほとんど変化がないことを確認した。

#### 5. 結言

本研究は、原子力機構が資源エネルギー庁から受託した基盤研究事業で作製したガラス試料等を対象に、2018 年度に引き続きガラス組成がホウ素(B)等の軽元素の局所構造へ与える影響の解明を目的に、立命館大学 SR センターと原子力機構との共同研究として実施した。

本研究の実施により、得られた成果を以下に列挙する。

- (1) 化学組成や原料ガラス形態(PF798カートリッジ、PF798ビーズ)等が異なるガラス試料を対象 に、BのK吸収端XANESスペクトルを測定し、Bの局所構造へ影響を与えるガラス成分を検討した。 その結果、Bの局所構造へ影響を与えるガラス成分としてNa2Oが上げられ、Na2O濃度が高くなる とB-Oの4配位sp<sup>3</sup>構造(BO<sub>4</sub>)の存在比が高まる傾向を確認した。一方、過去に評価した廃棄物成分 濃度の増加によるBの局所構造への影響は、Na2O濃度による影響よりも小さいことを確認した。
- (2) 上記(1)のガラス試料を対象に、OのK吸収端XANESスペクトルを測定し、Fe等の遷移金属元素を 含む試料で出現するプリエッジの状況を評価した。その結果、OのK吸収端スペクトルで観察され るプリエッジの高さは、試料中のFe濃度に依存することを確認した。
- (3) 長期化学的耐久性を評価した浸出試験後の模擬廃棄物ガラス試料の接液面を対象に、BのK吸収 端XANESスペクトルを測定し、浸出試験前後のBの局所構造の変化を比較した。その結果、B-O の4配位sp<sup>3</sup>構造(BO<sub>4</sub>)の存在比が高まる傾向を確認し、浸出試験においてB-Oの3配位sp<sup>2</sup>構造(BO<sub>3</sub>) が溶出し、4配位sp<sup>3</sup>構造(BO<sub>4</sub>)が残存すると推察される。また、CeやCsのM吸収端等のXANESスペ クトルを測定した結果、表層に存在するCeは浸出試験により酸化される傾向があり、Csの多くが 浸出液へ溶出して失われていることを確認した。
- (4) XAFS測定に供したガラス試料の状態をラマン分光測定で確認した結果、ガラス試料の化学組成が同等であっても、原料ガラス形態(PF798カートリッジ、PF798ビーズ)や作製方法によってラマンスペクトルが異なることを確認した。また、ガラス試料へ添加する廃棄物成分であるランタニド元素の種類によってラマンスペクトルが異なることを確認した。

上記(3)に記した浸出試験後ガラス表面の軟 X 線領域における XAFS 測定結果は、従来の硬 X 線領域の測定で確認できなかった状態変化を観察でき、模擬廃棄物ガラスの化学的安定性の評価手法として、軟 X 線領域の XAFS 測定が有効であることを示している。

今後も、軟X線領域でのXAFS測定研究を継続し、B、O等の軽元素、遷移金属元素及び希土類元素のL吸収端及びM吸収端を対象に、ガラス試料の組成や作製条件等が与えるガラス構造への影響の解明を進めていく予定である。

本研究の実施にあたり、立命館大学 BKC リサーチオフィスをはじめ、ご協力頂いた方々に謝意を 表する。

#### 参考文献

- 1) 永井崇之ほか, 模擬廃棄物ガラス試料の XAFS 測定研究(共同研究), JAEA-Research 2019-003, (2019) p.81.
- 2) 永井崇之ほか, 模擬廃棄物ホウケイ酸ガラス試料の XAFS 測定(共同研究), JAEA-Research 2017-005, (2017) p.4.
- 3) Jiřička, 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.
- 4) 上記 1), p.11.
- 5) 上記 2), p.9.
- 6) Chouard, N. et al., Effect of neodymium oxide on the solubility of MoO<sub>3</sub> in an aluminoborosilicate glass, Journal of Non-Crystalline Solids, vol.357, no.14, 2011, pp.2752-2762.
- 7) Caurant, D. et al., Structural investigations of borosilicate glasses containing MoO<sub>3</sub> by MAS NMR and Raman spectroscopies, Journal of Nuclear Materials, vol.396, no.1, 2010, pp.94-101.
- 8) 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.
- 9) Koroleva, O. N. et al., Structure of Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> melt as a function of composition: In situ Raman spectroscopic study, Journal of Non-Crystalline Solids, vol.375, no.1, 2013, pp.62-68.
- 10) 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.
- 11) 上記 2), p.21.
- 12) 山下勝, ガラスの耐水性, NEW GLASS, vol.26, no.3, 2011, pp.45-48.
- 13) Suzuki, C. et al., Evaluation of electronic state of Cs-adsorbed clay minerals by NEXAFS analysis using DFT calculations, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol.127, 2019, pp.169-177.
- 14) 上記 1), p.86.
- 15) Gaur, A., et al., Study of distorted octahedral structure in 3d transition metal complexes using XAFS, Chemical Physics Letters, vol.692, 2018, pp.382-387.

\_

表 1. SI 基本単位				
甘大昌	SI 基本単位			
本平里	名称	記号		
長さ	メートル	m		
質 量	キログラム	kg		
時 間	秒	s		
電 流	アンペア	Α		
熱力学温度	ケルビン	Κ		
物質量	モル	mol		
光度	カンデラ	cd		

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例				
AI 立長 SI 組立単位	SI 組立単位			
名称	記号			
面 積 平方メートル	m <sup>2</sup>			
体 積 立方メートル	m <sup>3</sup>			
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 <sup>-1</sup>			
密度,質量密度キログラム毎立方メートル	kg/m <sup>3</sup>			
面 積 密 度 キログラム毎平方メートル	kg/m <sup>2</sup>			
比体積 立方メートル毎キログラム	m <sup>3</sup> /kg			
電 流 密 度 アンペア毎平方メートル	A/m <sup>2</sup>			
磁 界 の 強 さ アンペア毎メートル	A/m			
量 濃 度 <sup>(a)</sup> , 濃 度 モル毎立方メートル	mol/m <sup>8</sup>			
質量濃度 キログラム毎立方メートル	kg/m <sup>3</sup>			
輝 度 カンデラ毎平方メートル	cd/m <sup>2</sup>			
屈 折 率 <sup>(b)</sup> (数字の) 1	1			
比 透 磁 率 <sup>(b)</sup> (数字の) 1	1			
(a) 量濃度(amount concentration)は臨床化学の分野では物質濃度				

(substance concentration)ともよばれる。
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

#### 表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

			SI 租立单位	
組立量	名称	記号	他のSI単位による 表し方	SI基本単位による 表し方
平 面 角	ラジアン <sup>(b)</sup>	rad	1 <sup>(b)</sup>	m/m
立体鱼	ステラジアン <sup>(b)</sup>	$sr^{(c)}$	1 (b)	$m^2/m^2$
周 波 数	ヘルツ <sup>(d)</sup>	Hz	-	s <sup>-1</sup>
力	ニュートン	Ν		m kg s <sup>-2</sup>
E 力 , 応 力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>	$m^{-1} kg s^{-2}$
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 <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup>
電 荷 , 電 気 量	クーロン	С		s A
電位差(電圧),起電力	ボルト	V	W/A	$m^2 kg s^{\cdot 3} A^{\cdot 1}$
静電容量	ファラド	F	C/V	$m^{-2} kg^{-1} s^4 A^2$
電気抵抗	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	$m^{2} kg^{1} s^{3} A^{2}$
磁東	ウエーバ	Wb	Vs	$m^2 kg s^2 A^{-1}$
磁束密度	テスラ	Т	Wb/m <sup>2</sup>	$kg s^{-2} A^{-1}$
インダクタンス	ヘンリー	Н	Wb/A	$m^2 kg s^2 A^2$
セルシウス温度	セルシウス度 <sup>(e)</sup>	°C		K
光東	ルーメン	lm	cd sr <sup>(c)</sup>	cd
照度	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> cd
放射性核種の放射能 <sup>(f)</sup>	ベクレル <sup>(d)</sup>	Bq		s <sup>-1</sup>
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 <sup>(g)</sup>	Sv	J/kg	$m^2 s^{-2}$
酸素活性	カタール	kat		s <sup>-1</sup> mol

酸素活性(1) ダール kat [s<sup>1</sup> mol]
 (w)SH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。
 (h)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。
 (a)測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d)へルツは周期現象についてのみ、ペラレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。 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。それシウス度とケルビンの
 (a)やレシウス度はケルビンの特別な名称で、温度器や温度開隔を表す整備はどもらの単位で表しても同じである。
 (b)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物告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

	SI 組立単位			
組立量	名称	記号	SI 基本単位による 表し方	
粘度	パスカル秒	Pa s	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-1</sup>	
カのモーメント	ニュートンメートル	N m	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>	
表 面 張 九	リニュートン毎メートル	N/m	kg s <sup>-2</sup>	
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 <sup>-3</sup>	
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 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m <sup>3</sup>	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>	
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>	
電 荷 密 度	クーロン毎立方メートル	C/m <sup>3</sup>	m <sup>-3</sup> s A	
表面電荷	「クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> s A	
電東密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	m <sup>2</sup> s A	
誘 電 辛	コアラド毎メートル	F/m	$m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$	
透 磁 率	ペンリー毎メートル	H/m	m kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>	
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 <sup>-1</sup> s A	
吸収線量率	ダレイ毎秒	Gy/s	$m^{2} s^{3}$	
放 射 強 度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 m^{-2} kg s^{-3} = m^2 kg s^{-3}$	
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2 sr)$	m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> kg s <sup>-3</sup> =kg s <sup>-3</sup>	
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m <sup>3</sup>	$m^{-3} s^{-1} mol$	

表 5. SI 接頭語					
乗数	名称	記号	乗数	名称	記号
$10^{24}$	<b>э</b> 9	Y	10 <sup>-1</sup>	デシ	d
$10^{21}$	ゼタ	Z	$10^{-2}$	センチ	с
$10^{18}$	エクサ	Е	$10^{-3}$	ミリ	m
$10^{15}$	ペタ	Р	$10^{-6}$	マイクロ	μ
$10^{12}$	テラ	Т	$10^{-9}$	ナノ	n
$10^{9}$	ギガ	G	$10^{-12}$	ピコ	р
$10^{6}$	メガ	М	$10^{-15}$	フェムト	f
$10^3$	+ 1	k	$10^{-18}$	アト	а
$10^{2}$	ヘクト	h	$10^{-21}$	ゼプト	z
$10^{1}$	デカ	da	$10^{-24}$	ヨクト	v

表6.SIに属さないが、SIと併用される単位				
名称	記号	SI 単位による値		
分	min	1 min=60 s		
時	h	1 h =60 min=3600 s		
日	d	1 d=24 h=86 400 s		
度	۰	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 <sup>2</sup> =10 <sup>4</sup> m <sup>2</sup>		
リットル	L, 1	1 L=1 l=1 dm <sup>3</sup> =10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> =10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup>		
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	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 <sup>-19</sup> J			
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 <sup>·27</sup> 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 <sup>11</sup> 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 <sup>5</sup> Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg≈133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 <sup>-10</sup> m
海 里	Μ	1 M=1852m
バーン	b	$1 \text{ b}=100 \text{ fm}^2=(10^{-12} \text{ cm})^2=10^{-28} \text{ m}^2$
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	SI単位しの粉結的な間径は
ベル	В	対数量の定義に依存。
デシベル	dB -	

#### 表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値		
エルグ	erg	1 erg=10 <sup>-7</sup> J		
ダイン	dyn	1 dyn=10 <sup>-5</sup> N		
ポアズ	Р	1 P=1 dyn s cm <sup>-2</sup> =0.1Pa s		
ストークス	St	$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{\cdot 1} = 10^{\cdot 4} \text{ m}^2 \text{ s}^{\cdot 1}$		
スチルブ	$^{\mathrm{sb}}$	$1 \text{ sb} = 1 \text{ cd cm}^{-2} = 10^4 \text{ cd m}^{-2}$		
フォト	ph	1 ph=1cd sr cm <sup>-2</sup> =10 <sup>4</sup> lx		
ガ ル	Gal	1 Gal =1cm s <sup>-2</sup> =10 <sup>-2</sup> ms <sup>-2</sup>		
マクスウエル	Mx	$1 \text{ Mx} = 1 \text{G cm}^2 = 10^{-8} \text{Wb}$		
ガウス	G	1 G =1Mx cm <sup>-2</sup> =10 <sup>-4</sup> T		
エルステッド <sup>(a)</sup>	Oe	1 Oe ≙ (10 <sup>3</sup> /4 π)A m <sup>-1</sup>		
(a) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 ▲ 」				

は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例						
名称					記号	SI 単位で表される数値
キ	ユ		IJ	ſ	Ci	1 Ci=3.7×10 <sup>10</sup> Bq
$\scriptstyle  u$	$\sim$	ŀ	ゲ	$\sim$	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$
ラ				k	rad	1 rad=1cGy=10 <sup>-2</sup> Gy
$\scriptstyle  u$				Д	rem	1 rem=1 cSv=10 <sup>-2</sup> Sv
ガ		$\boldsymbol{\mathcal{V}}$		7	γ	$1 \gamma = 1 \text{ nT} = 10^{-9} \text{T}$
フ	T.		N	"		1フェルミ=1 fm=10 <sup>-15</sup> m
メー	ートル	/系	カラゞ	ット		1 メートル系カラット= 0.2 g = 2×10 <sup>-4</sup> kg
ŀ				ル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標	準	大	気	圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
+1	ы		11	-	cal	1 cal=4.1858J(「15℃」カロリー), 4.1868J
/3	Ц		9			(「IT」カロリー), 4.184J(「熱化学」カロリー)
3	ク			~	u	$1 \mu = 1 \mu m = 10^{-6} m$