JAEA-Research
2021-010
DOI:10.11484/jaea-research-2021-010

軟 X 線領域の XAFS 測定による ホウケイ酸ガラスの構造評価（共同研究）

Structural Investigation of Borosilicate Glasses 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

January 2022
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。
本レポートはクリエイティブ・コモンズ 表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。
本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の
条件で利用してください。（https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja）
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（https://www.jaea.go.jp）
より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構　JAEA イノベーションハブ　研究成果利活用課
〒 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.
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License
(https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en).
Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under
the same terms and conditions as CC-BY.
For inquiries regarding this report, please contact Institutional Repository and Utilization Section,
JAEA Innovation Hub, 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, 2022

JAEA-Research 2021-010

軟 X 線領域の XAFS 測定によるホウケイ酸ガラスの構造評価

（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[+1]、山岸　弘奈[*1]、太田　俊明[*1]、小島　一男[*1]、
猪瀬　毅彦[*2]、佐藤　誠一[*2]、畠山　清司[*3]

（2021 年 10 月 4 日受理）

ホウケイ酸ガラス中のガラス成分や廃棄物成分の局所構造は、その化学組成によって変化する。本研究は、原料ガラスや模擬廃棄物ガラス試料を対象に軟X線領域のXAFS測定を実施し、ホウ素(B)、酸素(O)やケイ素(Si)及び廃棄物成分の鉄(Fe)やセシウム(Cs)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が異なるガラス試料をXAFS測定し、B及びOのK吸収端XANESスペクトルを比較すると、Na_2O濃度がB－Oの配位構造へ与える影響は廃棄物成分濃度による影響よりも大きく、OのK吸収端前に出現するプリエッジの高さはガラス試料に含まれるFe等の第一遷移金属元素の濃度に依存することが分かった。

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XAFS測定し、OのK吸収端XANESスペクトルから、浸出試験後試料表面に新たな化合物相が形成した可能性があり、ラマン分光測定結果からも浸出試験後の試料表面状態に変化が観察された。またCsのM吸収端のXANESスペクトルから、浸出試験後試料表面のCsの消失が確認でき、Csは浸出液へ溶出し易いと考えられる。

Na_2O濃度が異なる原料ガラスと希土類酸化物を添加したガラス試料を対象に、SiのK吸収端XANESスペクトルを測定した結果、Na_2O濃度が高くなるに従いSiのK吸収端ピークが低エネルギー側にシフトし、また希土類酸化物の種類によってSi周辺構造への影響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　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 2021-010

Structural Investigation of Borosilicate Glasses by using XAFS Measurement in Soft X-ray Region

(Joint Research)

Takayuki NAGAI, Yoshihiro OKAMOTO[+1], Hirona YAMAGISHI[*1], Toshiaki OHTA[*1], Kazuo KOJIMA[*1], Takehiko INOSE[*2], Seiichi SATO[*2] and Kiyoshi HATAKEYAMA[*3]

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 October 4, 2021)

The local structure of glass-forming elements and waste elements in borosilicate glasses 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), silicon(Si) and waste elements of iron(Fe), 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 effect of Na_2O concentration on B-O coordination structure is greater than that of the waste elements concentration. (2) The height of pre-edge by O K-edge spectrum depends on the concentration of first transition elements such as Fe in glass samples.

Following results were obtained by XAFS measurements of simulated waste glass samples after immersion test to investigate the long chemical stability. (1) A new compound was formed on the sample surface after the immersion test, and changes in the surface state were confirmed by Raman spectroscopy. (2) Cs on the sample surface after immersion test dissolves into the leaching solution.

The Si K-edge XANES spectra of borosilicate glass frits and simulated waste glass samples included lanthanides oxide were measured, and following was confirmed. (1) As the Na_2O concentration increases in borosilicate glass frit, the K-edge peak of Si shifts to the low energy side. (2) The peak height of the K-edge of Si differs depending on the kind of lanthanide.

Keywords: Vitrification, XAFS Measurement, Raman Spectrometry, Borosilicate Glass, Boron, Oxygen

---

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.

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 …… 9
　2.3　模擬廃棄物ガラス II の浸出試験 …… 11
　2.4　ガラス試料のラマンスペクトル …… 15
3.　XAFS 測定方法 …… 27
　3.1　SR センター施設概要 …… 27
　3.2　ビームライン BL-11 及び XAFS 測定方法 …… 28
　3.3　XANES スペクトル解析方法 …… 30
4.　XAFS 測定結果 …… 31
　4.1　ガラス試料の B の K 吸収端 XANES スペクトル …… 31
　4.2　B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離 …… 34
　4.3　ガラス組成による B 局所構造への影響 …… 39
　4.4　浸出試験後のガラス表面の B 局所構造 …… 45
　4.5　B－O 配位状態と Si－O 架橋構造の相関 …… 47
　4.6　ガラス試料の O の K 吸収端 XANES スペクトル …… 48
　4.7　浸出試験後のガラス表面の Fe 局所構造 …… 54
　4.8　ガラス試料の Si の K 吸収端 XANES スペクトル …… 57
5.　結言 …… 60
参考文献 …… 61

Contents

1. Introduction 1
2. Glass sample 2
2.1 Glass samples for XAFS measurement 2
2.2 Preparations of glass samples 9
2.3 Simulated waste glass after immersion test 11
2.4 Raman spectra of glass samples 15
3. XAFS measuring method 27
3.1 Outline of measuring equipment in SR Center 27
3.2 Beam Line No.11 and XAFS measuring method 28
3.3 XANES spectral analysis method 30
4. XAFS measuring result 31
4.1 XANES spectra of B K-edge of glass samples 31
4.2 Wave-form separation of XANES spectra of B K-edge 34
4.3 Effect of chemical composition to local structure of B 39
4.4 Local structure of B in glass surface after immersion test 45
4.5 Correlation between B-O coordination and Si-O building structure 47
4.6 XANES spectra of O K-edge of glass samples 48
4.7 Local structure of Fe in glass surface after immersion test 54
4.8 XANES spectra of Si K-edge of glass samples 57
5. Conclusion 60
References 61

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　模擬廃棄物ガラスの浸出挙動モデル …… 11
図 2-3　浸出試験における試料重量減少量の推移 …… 13
図 2-4　浸出試験試料から浸出液へ溶出した元素濃度 …… 13
図 2-5　ガラス試料の規格化ラマンスペクトル…… 17
図 2-6　SiO_4四面体構造のSi－O架橋組織イメージ …… 18
図 2-7　Si－O架橋状態（Q^3構造, Q^2構造, Q^1構造）の細分化イメージ…… 18
図 2-8　ガラス試料のラマンスペクトルの波形分離結果 …… 21
図 2-9　波形分離から求めたSi－O架橋組織の各Q^N構造ピーク面積割合 …… 22
図 2-10　浸出試験後試料の接液面と非接液面の規格化ラマンスペクトル …… 23
図 2-11　浸出試験に供した 798-1～5 試料の規格化ラマンスペクトル …… 23
図 2-12　浸出試験に供した N10-1～5 試料の規格化ラマンスペクトル …… 24
図 2-13　浸出試験に供したTi-1～5試料及びB-rich-1～5試料の規格化ラマンスペクトル …… 24
図 2-14　浸出試験試料のスペクトル波形分離結果と Si－O 架橋組織 Q^N 構造ピーク面積割合 … 25
図 3-1　SR センターのビームライン配置 …… 27
図 3-2　BL-11 の光源～測定試料の光学経路 …… 28
図 3-3　BL-11 の測定試料位置におけるX線強度分布 …… 29
図 3-4　BのK吸収端XANESスペクトルの波形分離 …… 30
図 4-1　ガラス試料とB_2O_3粉末のBのK吸収端XANESスペクトル…… 31
図 4-2　浸出試験に供したガラス試料のBのK吸収端XANESスペクトル …… 32
図 4-3　単純組成ガラス試料のFe含有によるBのK吸収端XANESスペクトルへの影響 …… 33
図 4-4　BのK吸収端XANESスペクトルの波形分離計算結果 …… 34
図 4-5　波形分離結果から算出したガラス試料の面積比$(B_1+B_2)/A$ …… 39
図 4-6　ガラス試料中のNa_2O濃度と面積比$(B_1+B_2)/A$との相関 …… 40
図 4-7　ガラス試料中のLi_2O濃度と面積比$(B_1+B_2)/A$との相関 …… 41
図 4-8　ガラス試料中の(Na_2O+Li_2O)濃度と面積比$(B_1+B_2)/A$との相関 …… 42
図 4-9　ガラス試料中の全アルカリ酸化物濃度と面積比$(B_1+B_2)/A$ との相関 …… 43
図 4-10　ガラス試料中のNa_2Oを除く廃棄物成分濃度と面積比$(B_1+B_2)/A$との相関 …… 44
図 4-11　浸出時間による798-1、2、5試料及びN10-5試料の面積比$(B_1+B_2)/A$の推移 …… 45
図 4-12　B－O配位構造の面積比$(B_1+B_2)/A$とSi－O架橋組織のQ^0構造ピーク面積割合の相関… 47
図 4-13　ガラス試料とFe_2O_3粉末のOのK吸収端XANESスペクトル…… 48
図 4-14　NBS組成のFe_2O_3添加によるOのK吸収端XANESスペクトル比較…… 49
図 4-15　模擬廃棄物ガラス組成の O の K 吸収端スペクトル比較 …… 49
図 4-16　ガラス試料中の Fe_2O_3 濃度とプリエッジ面積との相関 …… 50
図 4-17　ガラス試料中の第1遷移金属酸化物濃度とプリエッジ面積との相関 …… 50
図 4-18　ガラス試料のOのK吸収端XANESスペクトル…… 51
図 4-19　浸出試験前後のOのK吸収端XANESスペクトル変化…… 52
図 4-20　浸出試験後試料の浸漬日数とOのK吸収端プリエッジ面積との相関…… 52
図 4-21　浸漬試験後試料の蛍光X線エネルギー分布…… 54
図 4-22　iPFY 測定による浸漬試料の Fe の L_3、L_2 吸収端、Cs の M_5、M_4 吸収端スペクトル …… 55
図 4-23　ガラス試料のSiのK吸収端XANESスペクトル…… 57
図 4-24　Na_2O 濃度を変えた原料ガラスの Si の K 吸収端 XANES スペクトル …… 58
図 4-25　希土類酸化物等を含むガラス試料の Si の K 吸収端 XANES スペクトル…… 59

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　原料ガラスの化学組成 …… 4
表 2-3　単純組成ガラスの化学組成 …… 5
表 2-4　ホウ素同位体ガラスの化学組成 …… 6
表 2-5　模擬廃棄物ガラス I の化学組成 …… 7
表 2-6　模擬廃棄物ガラス II 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 798-1～5 試料、N10-1～5 試料、Ti-1～5 試料、B-rich-1～5 試料の外観　12
写真 3-1　立命館大学SRセンターの放射光実験施設 …… 27
写真 3-2　BL-11 装置の外観 …… 28
写真 3-3　真空チャンバ内の検出器等 …… 28

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、地層処分する計画である。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も従来の組成から多様化しつつあり、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る。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（以下、原子力機構）は、株式会社 IHI、日本原燃株式会社、一般財団法人電力中央研究所と共に、経済産業省資源エネルギー庁の「令和 2 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、実施項目「ガラスマトリックス・原料供給形態の高度化」において、「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」では、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、これら改良等によるガラス構造への影響を確認し、原料・廃棄物成分の化学状態・局所構造等への評価を実施する。

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、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等の軟 X 線領域 XAFS 測定を実施した。ガラス試料の XAFS 測定は、B や酸素(O)の K 吸収端、鉄(Fe)の L_3、L_2 吸収端及びセシウム(Cs)の M_5、M_4 吸収端を立命館大学 SR センターにおいて実施し、ケイ素(Si)の K 吸収端のみ高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー（以下、KEK-PF）において実施した。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

本研究に供した基盤研究事業のガラス試料を、データ比較に用いた試料を含めて表 2-1 に示す。

表 2-1 本研究に供したガラス試料リスト（1/2）

試料名	原料		厚さ(mm)	試料種別
NBS	SiO_2+B_2O_3+Na_2CO_3		0.53	原料ガラス
PF798 [*1]	[PF798 ビーズ]		0.50	
N7-798 [*1]	[PF798 ビーズ]+ Na_2CO_3		0.50	
N10-798 [*1]	[N10-798 ビーズ]		0.50	
N15-798 [*1]	[PF798 ビーズ]+ Na_2CO_3		0.50	
NBS-Fe3	SiO_2+B_2O_3+Na_2CO_3+Fe_2O_3		0.43	単純組成ガラス
N10-Fe [*1]	[N10-798 ビーズ]+Fe_2O_3		0.50	
N10-La [*1,2]	[N10-798 ビーズ]+La_2O_3		0.35	
N10-Ce [*1,2]	[N10-798 ビーズ]+CeO_2		0.43	
N10-Nd [*1,2]	[N10-798 ビーズ]+Nd_2O_3		0.53	
f-La	[PF798 カートリッジ]+$NaNO_3$+$La(NO_3)_3$・$6H_2O$		0.48	
f-Ce	[PF798 カートリッジ]+$NaNO_3$+$Ce(NO_3)_3$・$6H_2O$		0.48	
f-Nd	[PF798 カートリッジ]+$NaNO_3$+$Nd(NO_3)_3$・$6H_2O$		0.60	
Ce1-Fe1 [*2]	[N10-798 ビーズ] + CeO_2+Fe_2O_3	Ce/Fe=0.2/0.3	0.46	
Ce1-Fe2 [*2]		Ce/Fe=0.2/1.0	0.38	
Ce1-Fe3 [*2]		Ce/Fe=0.2/3.0	0.54	
f-Ce1-Fe1	[PF798 カートリッジ] +$NaNO_3$+ $Ce(NO_3)_3$・$6H_2O$ +$Fe(NO_3)_3$・$6H_2O$	Ce/Fe=0.2/0.3	0.52	
f-Ce1-Fe2		Ce/Fe=0.2/1.0	0.51	
f-Ce1-Fe3		Ce/Fe=0.2/3.0	0.43	
^{10}B-1st	SiO_2+$H_3{}^{10}BO_3$+Na_2CO_3+CeO_2+Y_2O_3		0.50	ホウ素同位体ガラス
^{10}B-2nd	SiO_2+$H_3{}^{10}BO_3$+Na_2CO_3+CeO_2+Y_2O_3		0.42	
n-B	SiO_2+H_3BO_3+Na_2CO_3+CeO_2+Y_2O_3		0.45	
^{11}B	SiO_2+$H_3{}^{11}BO_3$+Na_2CO_3+CeO_2+Y_2O_3		0.60	
AM-poor	[P0798 組成試薬]	Li,Na 規格下限濃度	0.30	模擬廃棄物ガラス I
AM-ave		Li,Na 規格濃度	0.30	
AM-rich		Li,Na 規格上限濃度	0.37	
HW-rich		廃棄物濃度 40%割増	0.20	

[*1]：本研究で Si の K 吸収端のみ測定。

[*2]：2019 年度研究で B の K 吸収端等を測定済。

表 2-1　本研究に供したガラス試料リスト（2/2）

試料名	原料		厚さ(mm)	試料種別
798-1	[PF798 ビーズ] +$NaNO_3$+$CsNO_3$ +$Ba(NO_3)_2$+Fe_2O_3 +MoO_3+CeO_2+Nd_2O_3	浸出試験 1 日後	0.60	模擬廃棄物ガラス II
798-2		浸出試験 2 日後	0.60	
798-3		浸出試験 3 日後	0.60	
798-4		浸出試験 4 日後	0.60	
798-5		未浸漬	0.60	
N10-1	[N10-798 ビーズ] +$NaNO_3$+$CsNO_3$ +$Ba(NO_3)_2$+Fe_2O_3 +MoO_3+CeO_2+Nd_2O_3	浸出試験 1 日後	0.60	
N10-2		浸出試験 2 日後	0.60	
N10-3		浸出試験 3 日後	0.60	
N10-4		浸出試験 4 日後	0.60	
N10-5		未浸漬	0.60	
Ti-1	[N10-798 ビーズ] +TiO_2+$NaNO_3$+$CsNO_3$ +$Ba(NO_3)_2$+Fe_2O_3 +MoO_3+CeO_2+Nd_2O_3	浸出試験 1 日後	0.60	
Ti -2		浸出試験 2 日後	0.60	
Ti -3		浸出試験 3 日後	0.60	
Ti -4		浸出試験 4 日後	0.60	
Ti -5		未浸漬	0.60	
B-rich -1	[N10-798 ビーズ] +B_2O_3 +Al_2O_3+$CaCO_3$+Li_2CO_3 +ZnO+$NaNO_3$+$CsNO_3$ +$Ba(NO_3)_2$+Fe_2O_3 +MoO_3+CeO_2+Nd_2O_3	浸出試験 1 日後	0.60	
B-rich -2		浸出試験 2 日後	0.60	
B-rich -3		浸出試験 3 日後	0.60	
B-rich -4		浸出試験 4 日後	0.60	
B-rich -5		未浸漬	0.60	

これらガラス試料の化学組成を表 2-2～表 2-6 に、またガラス試料の作製方法等を後述する。

表 2-2　原料ガラスの化学組成（設定値）

試料名		NBS	PF798	N7-798	N10-798	N15-798
酸化物換算重量濃度(wt%)	SiO_2	61.86	62.30	57.94	56.07	52.95
	B_2O_3	18.87	19.00	17.67	17.10	16.15
	Al_2O_3	—	6.70	6.23	6.03	5.70
	CaO	—	4.00	3.72	3.60	3.40
	ZnO	—	4.00	3.72	3.60	3.40
	Li_2O	—	4.00	3.72	3.60	3.40
	Na_2O	19.27	—	7.00	10.00	15.00
	total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
酸化物換算モル濃度(mol%)	SiO_2	63.89	63.62	59.22	57.31	54.16
	B_2O_3	16.82	16.74	15.58	15.09	14.25
	Al_2O_3	—	4.03	3.75	3.63	3.43
	CaO	—	4.38	4.07	3.94	3.73
	ZnO	—	3.02	2.81	2.72	2.57
	Li_2O	—	8.21	7.64	7.40	6.99
	Na_2O	19.29	—	6.93	9.91	14.87
	total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
元素換算モル濃度(mol%)	O	59.20	61.40	59.64	58.88	57.59
	Si	19.15	19.04	17.84	17.33	16.46
	B	10.08	10.02	9.39	9.12	8.66
	Al	—	2.41	2.26	2.20	2.09
	Ca	—	1.31	1.23	1.19	1.13
	Zn	—	0.90	0.85	0.82	0.78
	Li	—	4.92	4.61	4.47	4.25
	Na	11.57	—	4.18	5.99	9.04
	total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 2-3　単純組成ガラスの化学組成（設定値）

試料名		NBS-Fe	N10-Fe	N10-La / f-La	N10-Ce / f-Ce	N10-Nd / f-Nd	Ce1-Fe1 / f-Ce1-Fe1	Ce1-Fe2 / f-Ce1-Fe2	Ce1-Fe3 / f-Ce1-Fe3
酸化物換算重量濃度(wt%)	SiO_2	54.61	53.74	53.69	53.58	53.64	54.34	52.77	48.66
	B_2O_3	16.66	16.39	16.38	16.34	16.36	16.58	16.10	14.85
	Al_2O_3	—	5.78	5.78	5.76	5.77	5.85	5.68	5.23
	CaO	—	3.45	3.45	3.44	3.44	3.49	3.39	3.12
	ZnO	—	3.45	3.45	3.44	3.44	3.49	3.39	3.12
	Li_2O	—	3.45	3.45	3.44	3.44	3.49	3.39	3.12
	Na_2O	17.01	9.58	9.58	9.55	9.56	9.69	9.41	8.68
	Fe_2O_3	11.72	4.16	—	—	—	1.26	4.10	11.56
	La_2O_3	—	—	4.22	—	—	—	—	—
	CeO_2	—	—	—	4.45	—	1.81	1.77	1.66
	Nd_2O_3	—	—	—	—	4.35	—	—	—
	total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
酸化物換算モル濃度(mol%)	SiO_2	60.75	56.37	56.85	56.37	56.85	56.65	56.01	54.16
	B_2O_3	15.99	14.84	14.96	14.84	14.96	14.91	14.74	14.26
	Al_2O_3	—	3.57	3.60	3.57	3.60	3.59	3.55	3.43
	CaO	—	3.88	3.91	3.88	3.91	3.90	3.85	3.73
	ZnO	—	2.67	2.69	2.67	2.69	2.69	2.65	2.57
	Li_2O	—	7.28	7.34	7.28	7.34	7.31	7.23	6.99
	Na_2O	18.35	9.75	9.83	9.75	9.83	9.80	9.68	9.37
	Fe_2O_3	4.91	1.64	—	—	—	0.49	1.64	4.84
	La_2O_3	—	—	0.82	—	—	—	—	—
	CeO_2	—	—	—	1.64	—	0.66	0.65	0.65
	Nd_2O_3	—	—	—	—	0.82	—	—	—
	total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
元素換算モル濃度(mol%)	O	57.42	58.30	58.57	58.57	58.57	58.57	58.17	56.99
	Si	18.58	17.15	17.24	17.24	17.24	17.24	17.12	16.77
	B	9.78	9.03	9.08	9.08	9.08	9.08	9.01	8.83
	Al	—	2.17	2.19	2.19	2.19	2.19	2.17	2.13
	Ca	—	1.18	1.19	1.19	1.19	1.19	1.18	1.15
	Zn	—	0.81	0.82	0.82	0.82	0.82	0.81	0.80
	Li	—	4.43	4.45	4.45	4.45	4.45	4.42	4.33
	Na	11.22	5.93	5.96	5.96	5.96	5.96	5.92	5.80
	Fe	3.00	1.00	—	—	—	0.30	1.00	3.00
	La	—	—	0.50	—	—	—	—	—
	Ce	—	—	—	0.50	—	0.20	0.20	0.20
	Nd	—	—	—	—	0.50	—	—	—
	total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 2-4　ホウ素同位体ガラスの化学組成（設定値）

試料名		^{10}B-1st	^{10}B-2nd	n-B	^{11}B
酸化物換算重量濃度(wt%)	SiO_2	62.13	62.13	61.86	61.80
	B_2O_3	18.51	18.51	18.87	18.95
	Na_2O	16.95	16.95	16.87	16.85
	CeO_2	0.91	0.91	0.91	0.91
	Nd_2O_3	0.90	0.90	0.89	0.89
	Y_2O_3	0.60	0.60	0.60	0.60
	total	100.00	100.00	100.00	100.00
酸化物換算モル濃度(mol%)	SiO_2	65.02	65.02	65.02	65.02
	B_2O_3	17.12	17.12	17.12	17.12
	Na_2O	17.19	17.19	17.19	17.19
	CeO_2	0.33	0.33	0.33	0.33
	Nd_2O_3	0.17	0.17	0.17	0.17
	Y_2O_3	0.17	0.17	0.17	0.17
	total	100.00	100.00	100.00	100.00
元素換算モル濃度(mol%)	O	59.79	59.79	59.79	59.79
	Si	19.42	19.42	19.42	19.42
	B	10.22	10.22	10.22	10.22
	Na	10.27	10.27	10.27	10.27
	Ce	0.10	0.10	0.10	0.10
	Nd	0.10	0.10	0.10	0.10
	Y	0.10	0.10	0.10	0.10
	total	100.00	100.00	100.00	100.00

表 2-5　模擬廃棄物ガラス I 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	AM-poor	AM-ave	AM-rich	HW-rich	AM-poor	AM-ave	AM-rich	HW-rich
SiO_2	48.21	46.72	45.23	40.49	54.67	52.72	50.84	47.72
B_2O_3	14.70	14.24	13.80	12.34	14.39	13.88	13.38	12.56
Al_2O_3	5.18	5.03	4.87	4.36	3.46	3.34	3.22	3.02
CaO	3.10	3.00	2.90	2.60	3.76	3.63	3.50	3.28
ZnO	3.10	3.00	2.90	2.60	2.59	2.50	2.41	2.26
Li_2O	2.70	3.00	3.29	2.60	6.14	6.81	7.42	6.16
Na_2O	8.00	10.00	12.00	14.00	8.79	10.94	13.07	15.99
P_2O_3	0.23	0.23	0.23	0.32	0.14	0.14	0.14	0.21
Fe_2O_3	2.03	2.03	2.03	2.84	0.86	0.86	0.86	1.26
Cr_2O_3	0.10	0.10	0.10	0.14	0.04	0.04	0.04	0.06
NiO	0.23	0.23	0.23	0.32	0.21	0.21	0.21	0.30
Rb_2O	0.11	0.11	0.11	0.15	0.04	0.04	0.04	0.06
Cs_2O	0.74	0.74	0.74	1.04	0.18	0.18	0.18	0.26
SrO	0.30	0.30	0.30	0.42	0.20	0.19	0.19	0.28
BaO	0.49	0.49	0.49	0.68	0.22	0.22	0.21	0.31
ZrO_2	1.45	1.45	1.45	2.04	0.80	0.80	0.80	1.17
MoO_3	1.44	1.44	1.44	2.02	0.68	0.68	0.68	0.99
MnO_2	0.37	0.37	0.37	0.52	0.29	0.29	0.29	0.42
RuO_2	0.73	0.73	0.73	1.03	0.38	0.37	0.37	0.55
Rh_2O_3	0.14	0.14	0.14	0.20	0.04	0.04	0.04	0.05
PdO	0.35	0.35	0.35	0.48	0.19	0.19	0.19	0.28
Ag_2O	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01
CdO	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
SnO_2	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
TeO_2	0.19	0.19	0.19	0.26	0.08	0.08	0.08	0.12
Y_2O_3	0.18	0.18	0.18	0.25	0.05	0.05	0.05	0.08
La_2O_3	0.42	0.42	0.42	0.59	0.09	0.09	0.09	0.13
CeO_2	3.31	3.31	3.31	4.64	1.31	1.31	1.30	1.91
Pr_6O_{11}	0.42	0.42	0.42	0.58	0.03	0.03	0.03	0.04
Nd_2O_3	1.37	1.37	1.37	1.92	0.28	0.28	0.28	0.40
Sm_2O_3	0.29	0.29	0.29	0.41	0.06	0.06	0.06	0.08
Eu_2O_3	0.05	0.05	0.05	0.06	0.01	0.01	0.01	0.01
Gd_2O_3	0.02	0.02	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 2-6　模擬廃棄物ガラス II の化学組成（設定値）

試料名		798-1～5	N10-1～5	Ti-1～5	B-rich-1～5
酸化物換算重量濃度(wt%)	SiO_2	43.61	43.61	41.74	32.13
	B_2O_3	13.30	13.30	12.73	21.32
	Al_2O_3	4.69	4.69	4.49	9.14
	CaO	2.80	2.80	2.68	2.47
	ZnO	2.80	2.80	2.68	2.47
	Li_2O	2.80	2.80	2.68	2.47
	Na_2O	10.00	10.00	10.00	10.00
	TiO_2	—	—	3.00	—
	Fe_2O_3	5.00	5.00	5.00	5.00
	Cs_2O	3.00	3.00	3.00	3.00
	BaO	3.00	3.00	3.00	3.00
	MoO_3	1.00	1.00	1.00	1.00
	CeO_2	4.00	4.00	4.00	4.00
	Nd_2O_3	4.00	4.00	4.00	4.00
	total	100.00	100.00	100.00	100.00
酸化物換算モル濃度(mol%)	SiO_2	51.62	51.62	49.82	39.54
	B_2O_3	13.59	13.59	13.11	22.65
	Al_2O_3	3.27	3.27	3.16	6.63
	CaO	3.55	3.55	3.43	3.25
	ZnO	2.45	2.45	2.36	2.24
	Li_2O	6.67	6.67	6.43	6.10
	Na_2O	11.48	11.48	11.57	11.93
	TiO_2	—	—	2.69	—
	Fe_2O_3	2.23	2.23	2.25	2.31
	Cs_2O	0.76	0.76	0.76	0.79
	BaO	1.39	1.39	1.40	1.45
	MoO_3	0.49	0.49	0.50	0.51
	CeO_2	1.65	1.65	1.67	1.72
	Nd_2O_3	0.85	0.85	0.85	0.88
	total	100.00	100.00	100.00	100.00
元素換算モル濃度(mol%)	O	58.30	58.30	58.26	57.81
	Si	15.51	15.51	14.76	11.03
	B	8.16	8.16	7.77	12.63
	Al	1.97	1.97	1.87	3.70
	Ca	1.07	1.07	1.02	0.91
	Zn	0.73	0.73	0.70	0.63
	Li	4.00	4.00	3.81	3.40
	Na	6.89	6.89	6.86	6.65
	Ti	—	—	1.60	—
	Fe	1.34	1.34	1.33	1.29
	Cs	0.45	0.45	0.45	0.44
	Ba	0.42	0.42	0.42	0.40
	Mo	0.15	0.15	0.15	0.14
	Ce	0.50	0.50	0.49	0.48
	Nd	0.51	0.51	0.51	0.49
	total	100.00	100.00	100.00	100.00

2.2　ガラス試料の作製方法

ガラス試料の作製は、2019 年度と同様に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 [1)]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。

表 2-7　ガラス試料作製に用いた容器と加熱環境

試料名	使用容器	加熱環境	試料種別
NBS	alumina 製ルツボ	マッフル炉、1200ºC	原料ガラス
PF798	alumina 製ルツボ	マッフル炉、1150ºC	
N7-798			
N10-798			
N15-798			
NBS-Fe3	alumina 製ルツボ	マッフル炉、1200ºC	単純組成ガラス
N10-Fe	alumina 製ルツボ	マッフル炉、1150ºC	
N10-La			
N10-Ce			
N10-Nd			
f-La			
f-Ce			
f-Nd			
Ce1-Fe1			
Ce1-Fe2			
Ce1-Fe3			
f-Ce1-Fe1			
f-Ce1-Fe2			
f-Ce1-Fe3			
^{10}B-1st	alumina 製ルツボ	マッフル炉、1150ºC	ホウ素同位体ガラス
^{10}B-2nd			
n-B			
^{11}B			
AM-poor	alumina 製ルツボ	マッフル炉、1150ºC	模擬廃棄物ガラス I
AM-ave			
AM-rich			
HW-rich			
798-1～5	alumina 製ルツボ	マッフル炉、1150ºC	模擬廃棄物ガラス II
N10-1～5			
Ti-1～5			
B-rich-1～5			

以下に、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示す。

① 作製するガラス組成から該当する原料（硝酸塩試薬、酸化物試薬、原料ガラス（粉末、ビーズ、カートリッジ））の必要量を算出し、原料を秤量した。

② 原料形態が粉末のみの場合、原料を乳鉢に入れて混合して alumina 製ルツボに装荷した。原料ガラスビーズを用いた場合、alumina 製ルツボへ装荷して他の原料と均一に分散するように薬匙等で混合した。原料に PF798 カートリッジを用いた場合、硝酸塩試薬を溶液化しカートリッジへ含浸させて alumina 製ルツボに収納した。

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 1150ºC（NBS 及び NBS-Fe3 試料は 1200ºC）まで加熱して 2.5 h 保持した。図 2-1 に、ガラス試料作製時の温度パターンを示す。また、ガラス組成を均一にするため、1150ºC（一部試料は 1200ºC）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 1150ºC（一部試料は 1200ºC）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 510ºC 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 510ºC で 2 h 保持後、室温まで徐冷操作（16.7ºC/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 30mm）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。

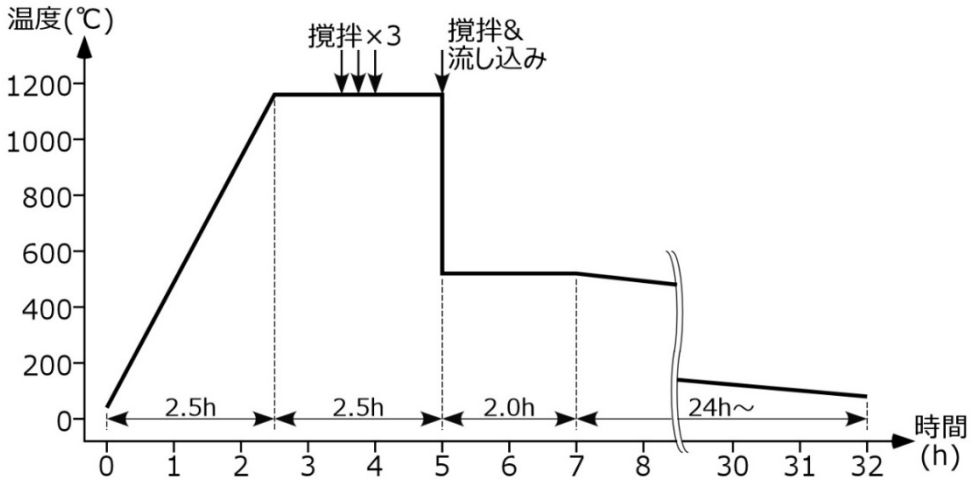


図 2-1　ルツボを用いたガラス試料作製時の温度パターン

表 2-7 中の 798-1～5 試料、N10-1～5 試料、Ti-1～5 試料、B-rich-1～5 試料は、各々同一のガラス円柱から 5 試料を半円板形状（写真 2-1 参照）に切り出し、試料「-1」～「-4」は浸出試験に供した後に評価し、試料「-5」は未浸漬のまま評価した。

2.3　模擬廃棄物ガラス II の浸出試験

2019 年度の研究結果において、浸出試験に供した模擬廃棄物ガラス試料を XAFS 測定し[2)]、浸出試験後の試料表面の B－O 配位構造を評価した結果、B－O の 4 配位構造（BO_4）が増加し、3 配位構造（BO_3）が減少する傾向を確認した。また、セリウム(Ce)の M_5、M_4 吸収端 XANES スペクトルから、浸出試験によって試料表面の Ce 原子価が酸化され、Cs の M_5、M_4 吸収端 XANES スペクトルから、浸出試験後に試料表面の Cs が大幅に減少したことを確認した。

そこで、表 2-6 中の模擬廃棄物ガラス II を対象に、2019 年度に評価した試料と同様な浸出試験を行い、XAFS 測定により未浸漬試料との相違を比較した。試料の作製は、2.2 節の手順で成型したガラス円柱を軸方向に半割して 0.6 mm 厚の半円板形状に切り出し、半円板の片面（構造評価面）のみ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 2-2 の多段階の溶出ステップ[3-6)]で考察されることを参考に、図 2-2 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の条件を採用した。浸出液は KCl 濃度 10^{-3} M の溶液へ初期 pH 値が 9 となるよう KOH を添加した KCl-KOH 混合液を用い、試験条件は試料形状を除き MCC-1 法に準じた。浸出試験の手順は、半円板形状の試料をエタノールと純水で超音波洗浄し、120ºC のドライオーブンで 1 h 乾燥した。その後、KCl-KOH 混合液 60 mL を入れた蓋付テフロン製容器へ半円板形状試料の研磨面が上向きの状態で置き、テフロン製容器をさらに蓋付ステンレス製容器に収納した。この状態で、90ºC に制御した恒温槽内にセットし、計 4 日間静置保持した。

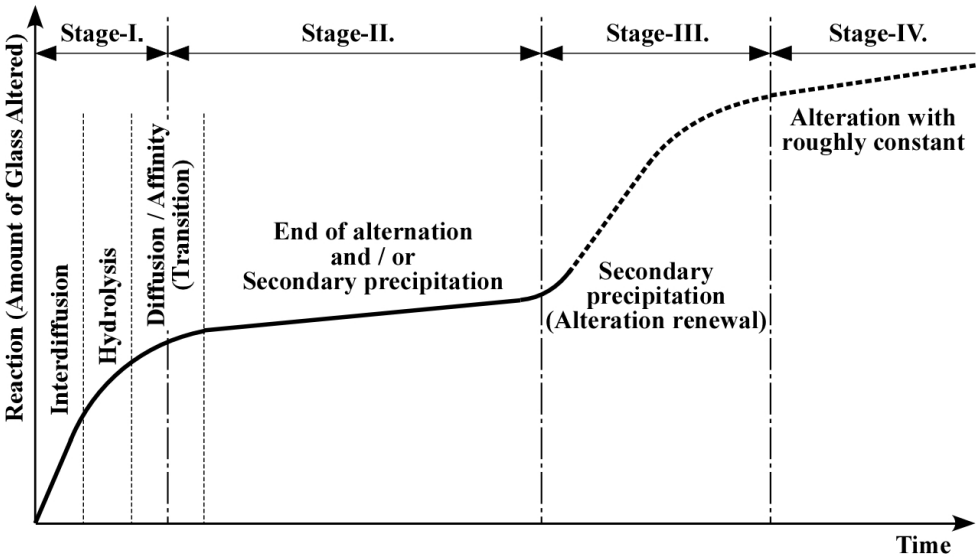


図 2-2　模擬廃棄物ガラスの浸出挙動モデル

写真 2-1 に、浸出試験に供した浸出試験前後の試料外観を示す。798-1～5 試料及び N10-1～5 試料の浸出試験前後の表面を比較すると、研磨面の光沢が浸出試験後に若干失われているものの、際立った変化は認められなかった。

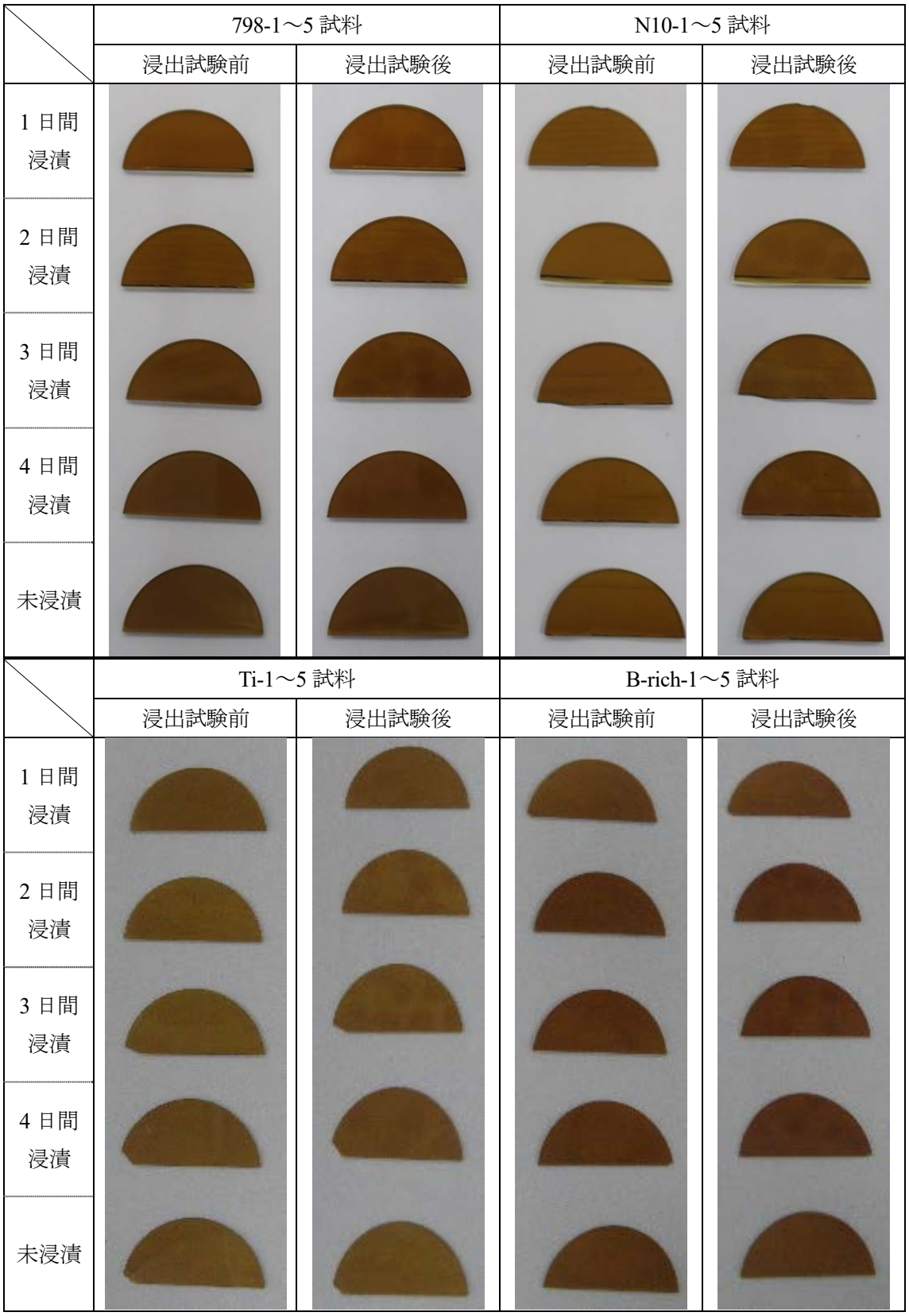


写真 2-1　浸出試験前後の 798-1～5 試料、N10-1～5 試料、Ti-1～5 試料、B-rich-1～5 試料の外観

図 2-3 に、浸出試験後の試料秤量により求めた各試料の重量減少量を示す。いずれの組成の試料も、浸出時間が長くなるとともに試料の重量減少量が過渡的に大きくなった。なお、表面研磨処理を片面のみとし、浸出試験中の試料接液表面積が正確に把握できないため、重量減少量から試料の浸出速度を算出していない。また図 2-4 に、試料から浸出液へ溶出した Si、B、Al、Ca、Li、Na、B 及び Mo の濃度を ICP-AES で定量した結果を示す。浸漬時間に対する試料の重量減少量の推移と同様、浸出時間が長くなるとともに浸出液中の各溶出元素濃度が過渡的に高くなることを確認した。

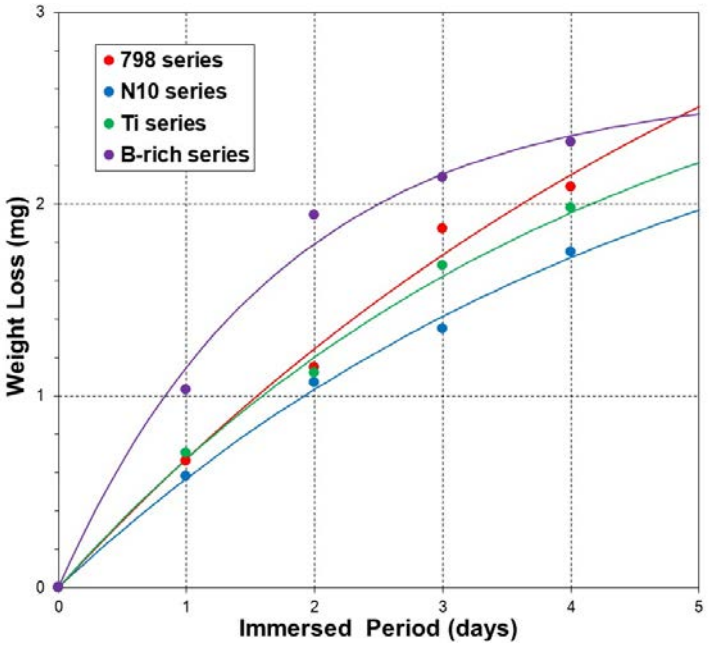
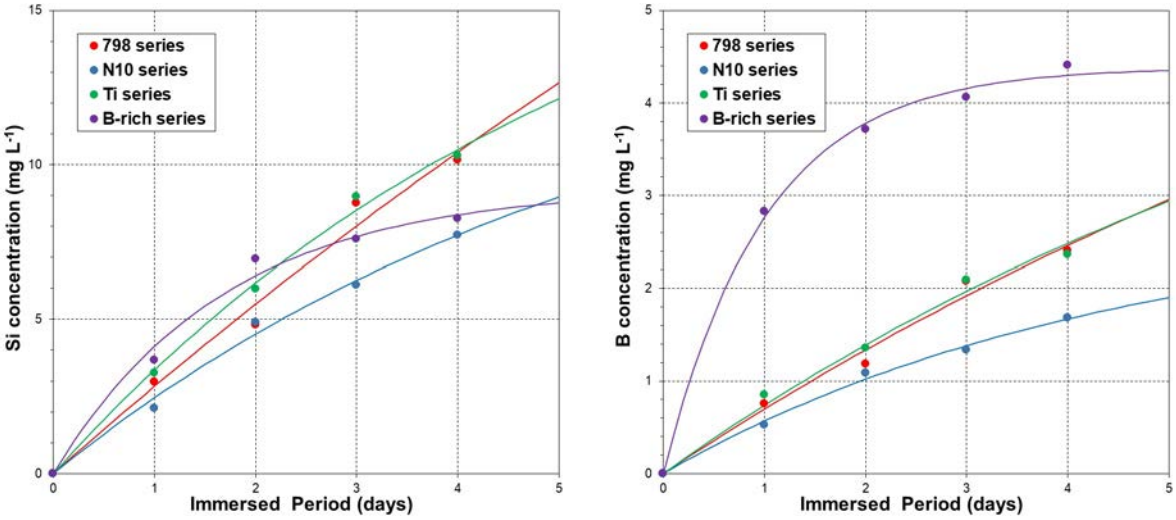
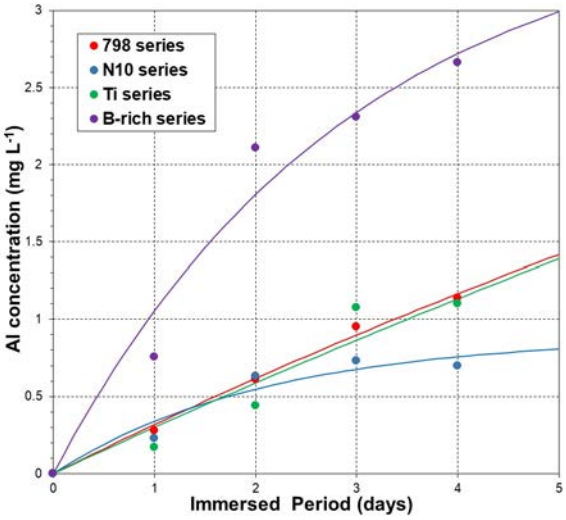


図 2-3　浸出試験における試料重量減少量の推移

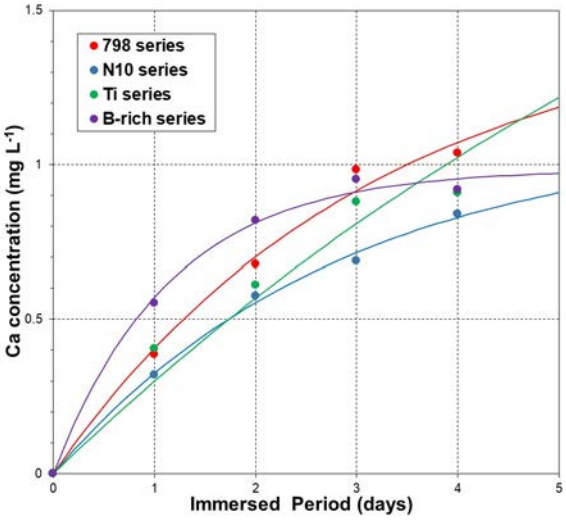


(1)　Si の溶出濃度　　(2)　B の溶出濃度

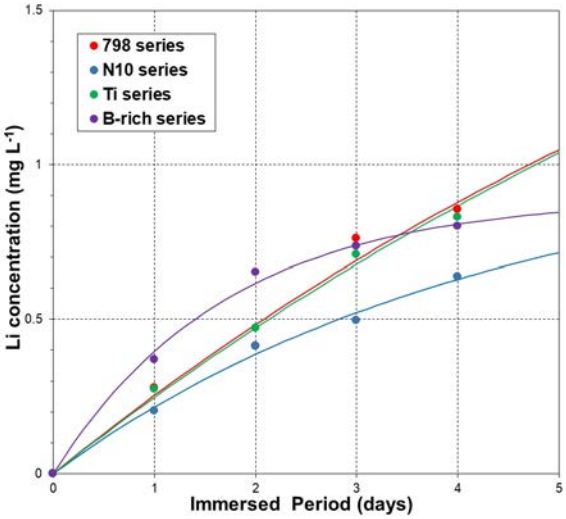
図 2-4　浸出試験試料から浸出液へ溶出した元素濃度（1/2）



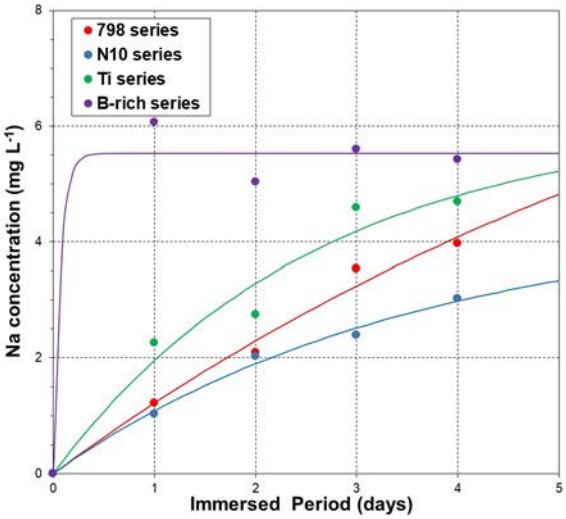
(3)　Al の溶出濃度



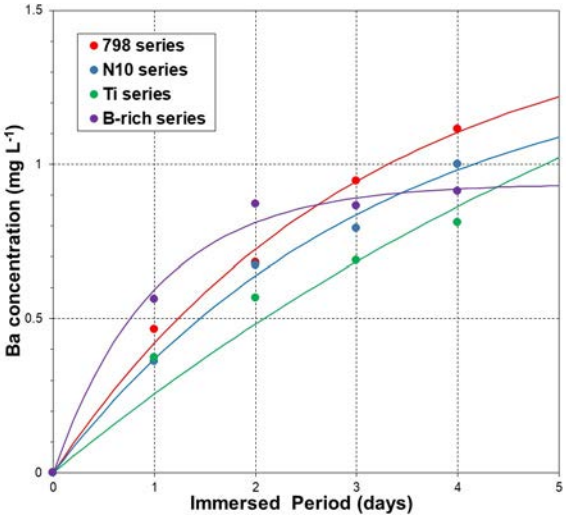
(4)　Ca の溶出濃度



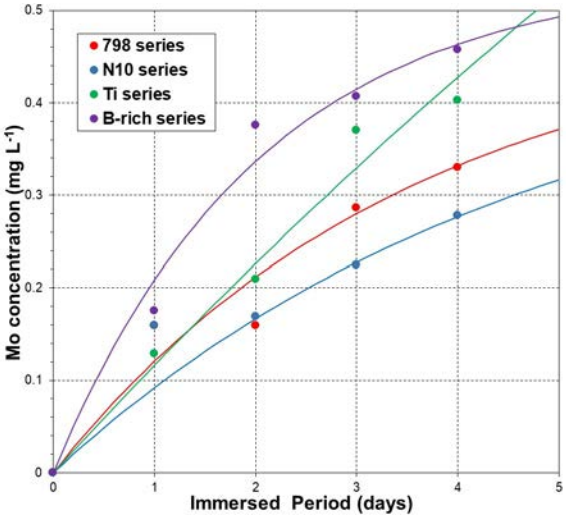
(5)　Li の溶出濃度



(6)　Na の溶出濃度



(7)　Ba の溶出濃度



(8)　Mo の溶出濃度

図 2-4　浸出試験試料から浸出液へ溶出した元素濃度（2/2）

2.4　ガラス試料のラマンスペクトル

XAFS 測定に供するガラス試料の状態を確認するため、2019 年度と同様にラマン分光測定[7)]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。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。なお、2.3 節で浸出試験後試料の測定条件は、試料最表面を対象としたため、照射出力 7 mW、50 μmφ スリットで測定した。図 2-5 等に示す規格化ラマンスペクトルは、測定範囲 330～1410 cm^{-1} におけるラマン散乱強度の最小値を 0、平均値を 1 として規格化した。

図 2-5(1)に、ホウケイ酸ガラス基本組成 Na_2O-B_2O_3-SiO_2 の NBS 試料とこれに廃棄物成分である Fe_2O_3 を添加した NBS-Fe3 試料のラマンスペクトルを示す。Si－O 構造と B－O 構造の分相を抑制する ZnO や CaO が含まれていないため、NBS 試料のスペクトルは 650 cm^{-1} 付近に B－O 構造のラマンピークが出現し、Fe_2O_3 を添加した NBS-Fe3 試料はこの B－O 構造ピークが大きく減少した。このスペクトル変化は、添加した Fe_2O_3 の一部が FeO となり、ZnO や CaO と同様に Si－O 構造と B－O 構造の分相を抑制する効果が期待できる。また、500 cm^{-1} 付近に Si－O 環状組織由来のピークが NBS-Fe3 試料で低波数側にシフトしており、Fe_2O_3 を含むことでガラス凝固時に生じた残留応力によるピークシフトが生じた可能性がある。

図 2-5(2)に、原料ガラス PF798、N10-798 ビーズ、及び PF798 ビーズに Na_2CO_3 を添加し Na_2O 濃度を変えて作製した原料ガラスのラマンスペクトルを示す。Na_2O を含まない PF798 試料から 7wt%Na_2O の N7-798 試料、10wt%Na_2O の N10-798 試料、15wt%Na_2O の N15-798 試料と Na_2O 濃度が高くなるに従い、500 cm^{-1} 付近の Si－O 環状組織由来のピークの減少と 800～1200 cm^{-1} の Si－O 架橋組織由来のピークの増加が見られ、Na_2O が Si－O 環状組織から Si－O 架橋組織への移行を促すことが確認できた。Na_2O を含まない PF798 試料においても、800～1200 cm^{-1} の Si－O 架橋組織由来のピークが出現する原因は、PF798 に含まれるアルカリ酸化物の Li_2O が Na_2O と同様に架橋組織への移行を促すためと考えられる。

図 2-5(3)に、原料ガラス N10-798 ビーズに Fe_2O_3 を添加して作製した N10-Fe 試料と、2019 年度に報告した N10-798 ビーズにランタニド酸化物を添加した N10-La 試料、N10-Ce 試料、N10-Nd 試料のラマンスペクトルを示す。N10-Fe 試料のスペクトルは、図 2-5(1)の NBS-Fe3 試料のスペクトルと同様、900 cm^{-1} 付近にピークが出現し、Fe が Si－O 架橋組織へ影響を与えることが確認できた。ランタニド酸化物を添加した試料のスペクトルは、2019 年度の評価[7)]で、N10-La 試料と N10-Nd 試料のスペクトルは近似し、N10-Ce 試料のスペクトルのみが異なった。本研究の結果も N10-Ce 試料のスペクトルは 900 cm^{-1} 付近にピークが出現し、Ce が Si－O 架橋組織へ与える影響は La や Nd による影響と異なることが確認できた。また、N10-Fe 試料と N10-Ce 試料のスペクトルを比較すると、両者とも 900 cm^{-1} 付近にピークが存在することから、Ce が Si－O 架橋組織へ与える影響は Fe と同様と考えられる。

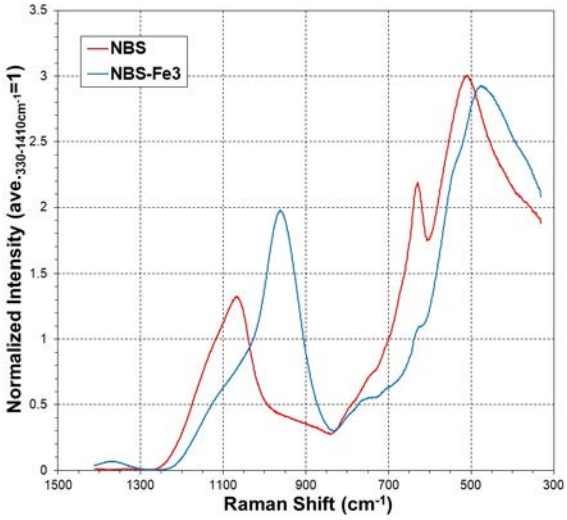
図 2-5(4)に、原料ガラス PF798 カートリッジへ $NaNO_3$ とランタニド硝酸塩水和物を含む溶液を含浸させ作製した f-La 試料、f-Ce 試料、f-Nd 試料のラマンスペクトルを示す。これら試料のスペクトル形状は、図 2-5(3)と同様 La、Nd を含む f-La 試料と f-Nd 試料のスペクトルは近似しており、Ce を含む f-Ce 試料のみ異なった。これら試料は、図 2-5(3)中の N10-La 試料、N10-Ce 試料、N10-Nd 試料と比較して、化学組成、作製時の使用容器及び加熱環境は同等であり、原料形態と加熱溶融前の原料混

合操作は異なる。つまり、図 2-5(4)に示した f-La 試料、f-Ce 試料、f-Nd 試料のスペクトルと、図 2-5(3)中の N10-La 試料、N10-Ce 試料、N10-Nd 試料のスペクトルの違いは、原料形態や履歴による影響であると考えられる。2019 年度に異なる原料形態から作製した同じ化学組成のガラス試料のスペクトルを比較した結果、原料形態によってスペクトルに若干の差が認められた[7]。本研究のランタニドを含むガラス試料のスペクトルも、同様に原料形態や履歴による影響が現れたと考えられる。

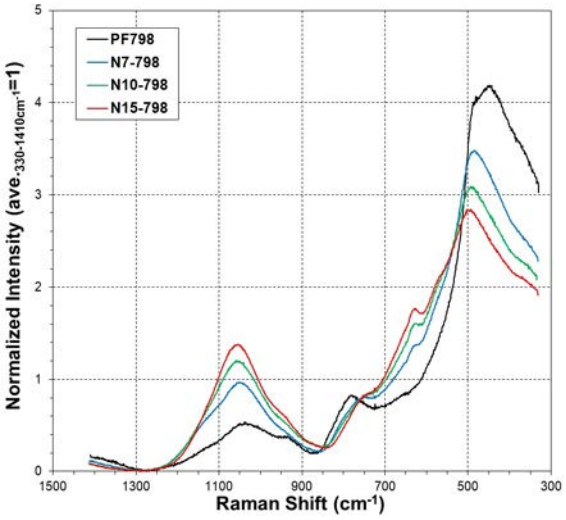
図 2-5(5)、(6)に、Fe 濃度をパラメータに Fe と Ce を含有する単純組成ガラス試料のスペクトルを示す。図 2-5(5)に示したスペクトルは、Ce1-Fe1 試料、Ce1-Fe2 試料、Ce1-Fe3 試料と Fe 濃度が高くなるに従い 650 cm^{-1} 付近の B－O 構造ピークが減少し、800～1200 cm^{-1} の Si－O 架橋組織ピーク形状に変化が認められた。また Fe 濃度が高い Ce1-Fe3 試料ほど 500 cm^{-1} 付近の Si－O 環状組織由来のピーク位置が僅かに低波数側へシフトした。この Si－O 環状組織由来のピーク位置のシフトは、図 2-5(1)に示した NBS 試料と Fe を含む NBS-Fe3 試料でも観察でき、Fe が Si－O 環状組織へ影響を与えると考えられる。図 2-5(6)に示したスペクトルも同様に、f- Ce1-Fe1 試料、f-Ce1-Fe2 試料、f-Ce1-Fe3 試料と Fe 濃度による変化が認められた。図 2-5(5)の試料と図 2-5(6)の試料の違いは、図 2-5(3)、(4)の違いと同様、原料形態と加熱溶融前の原料混合操作が異なり、図 2-5(5)の試料は原料ガラス N10-798 ビーズへ CeO_2、Fe_2O_3 を添加して作製し、図 2-5(6)の試料は原料ガラス PF798 カートリッジへ $NaNO_3$、$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$、$Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を含む溶液を含浸させて作製した。試料の原料形態や履歴による影響は、図 2-5(5)、(6)の 900～1000 cm^{-1} のピーク形状に僅かながら違いが確認できた。

図 2-5(7)に、ホウ素同位体濃縮試薬（$H_3{}^{10}BO_3$、$H_3{}^{11}BO_3$）や SiO_2 等を用いて作製したホウ素同位体ガラス試料のスペクトルを示す。これら試料は、中性子利用よる構造解析で B 同位体組成が与える影響を確認するために作製した試料であり、ホウ素同位体組成によるスペクトルの差は小さいものの、800～1200 cm^{-1} の Si－O 架橋組織由来のピークにホウ素同位体組成による違いが確認できた。

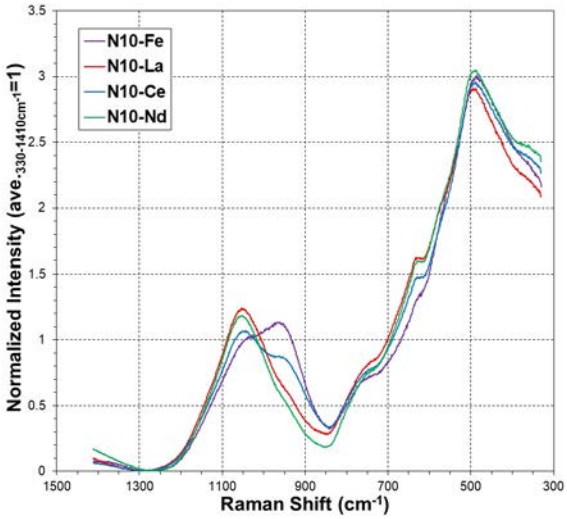
図 2-5(8)に、模擬ガラス固化体組成 P0798 を参考に酸化物試薬等から作製した模擬廃棄物ガラス試料のスペクトルを示す。各試料は化学組成が異なり、Na_2O を含む廃棄物成分 25wt%の P0798 組成と類似の AM-ave 試料を基準とし、P0798 組成のアルカリ酸化物（Na_2O、Li_2O）濃度を規格下限で作製した AM-poor 試料、規格上限で作製した AM-rich 試料、Na_2O を含む廃棄物成分が 35wt%の HW-rich 試料を供した。アルカリ酸化物濃度によるスペクトル形状の変化は大きく、アルカリ酸化物濃度が高くなると 500 cm^{-1} 付近の Si－O 環状組織ピークが減少し、650 cm^{-1} 付近の B－O 構造ピークと 800～1200 cm^{-1} の Si－O 架橋組織ピークが増加した。アルカリ酸化物（Na_2O、Li_2O）が B－O 構造へ与える影響は、B－O の 3 配位構造（BO_3）と 4 配位構造（BO_4）の割合も変化するため、単純に解釈できない。一方 Si－O 構造は、アルカリ酸化物（Na_2O、Li_2O）が環状組織から Si－O 架橋組織への移行を促進し、スペクトルの形状に変化が現れることを確認した。廃棄物成分濃度による影響は、HW-rich 試料の 910 cm^{-1} の Mo－O 構造ピーク[8,9]が突出し、廃棄物成分である Mo が試料中に高い濃度で溶存したと判断できる。



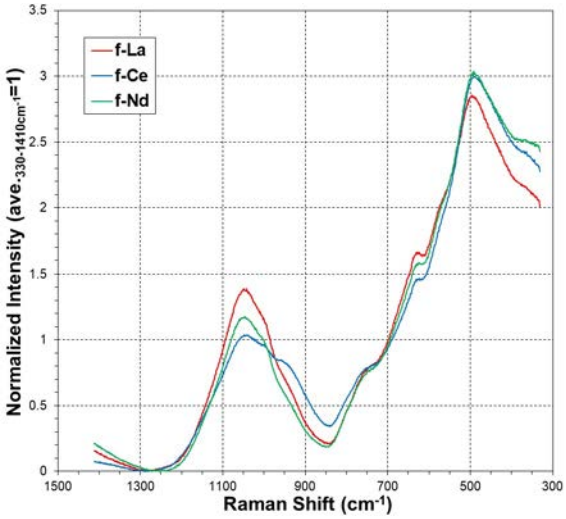
(1)　NBS 試料、NBS-Fe3 試料



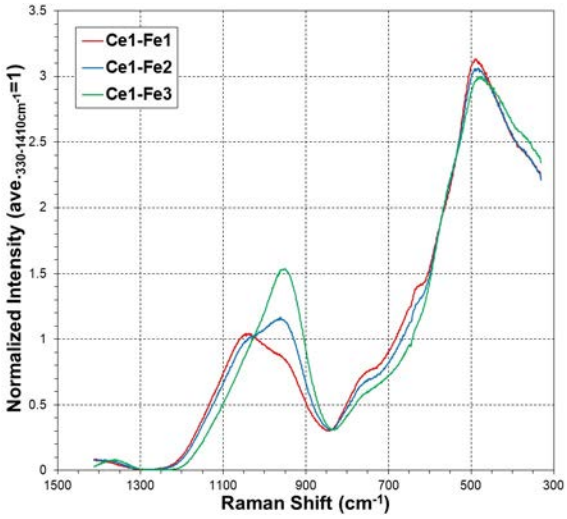
(2)　原料ガラス



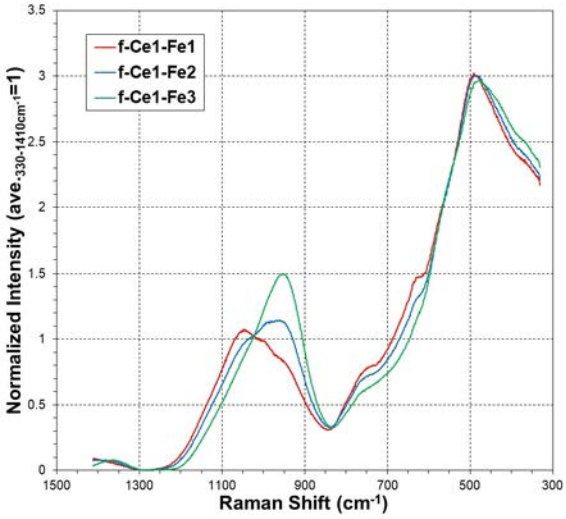
(3)　単純組成ガラス(1)



(4)　単純組成ガラス(2)

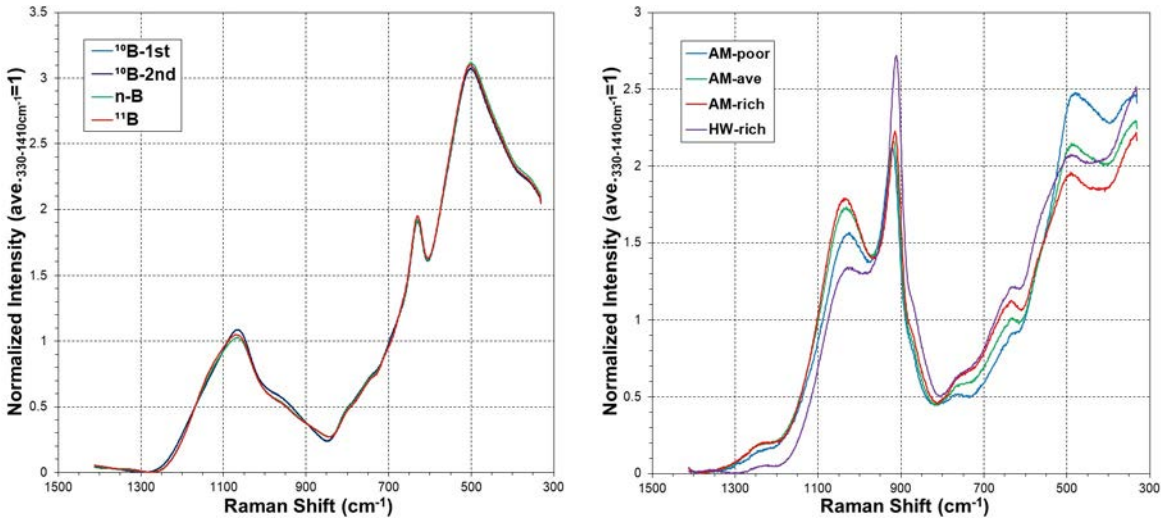


(5)　単純組成ガラス(3)



(6)　単純組成ガラス(4)

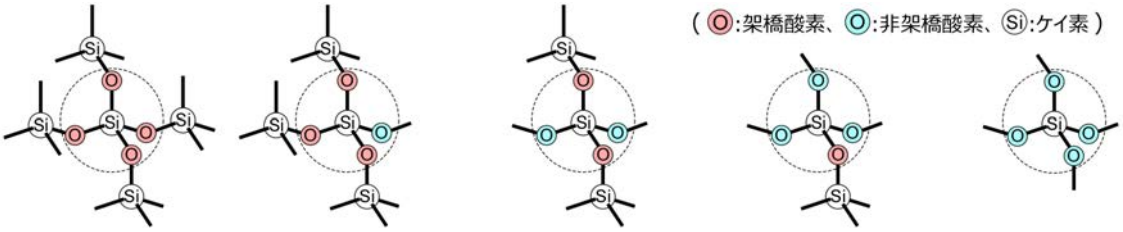
図 2-5　ガラス試料の規格化ラマンスペクトル（1/2）



(7)　ホウ素同位体ガラス　　(8)　模擬廃棄物ガラス I

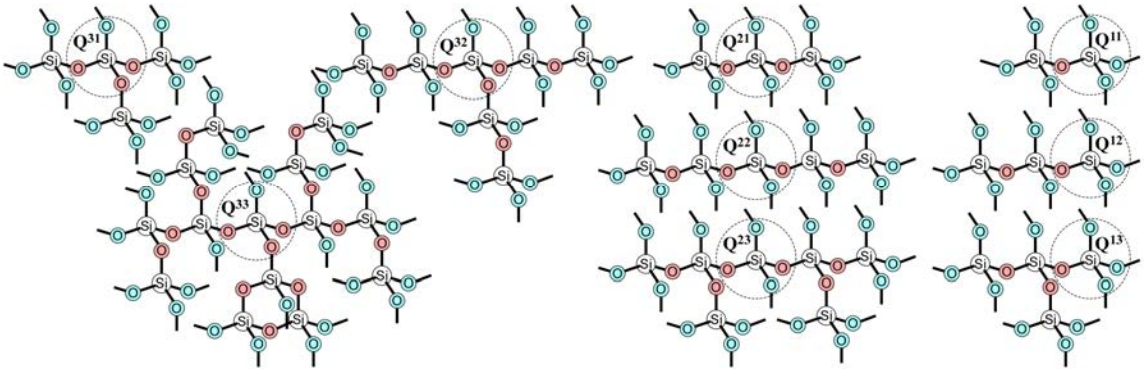
図 2-5　ガラス試料の規格化ラマンスペクトル（2/2）

次に、図 2-5 に示した規格化ラマンスペクトルから 800～1200 cm^{-1} の領域を抽出して波形分離し、Si－O 架橋組織の架橋酸素数 N（=0～4）毎の Q^N 構造割合を評価した。Si－O 架橋組織は、環状組織と同様に SiO_4 四面体構造であり，架橋酸素数が 4 つの Q^4 構造，3 つの Q^3 構造，2 つの Q^2 構造，1 つの Q^1 構造，全くない Q^0 構造の 5 つが存在し [10]、これら Q^N 構造を図 2-6 に示す。また，同じ Q^N 構造（N=1～3）でも，隣接する Si－O 構造によりラマンピーク位置が異なるため，隣接する Q^N 構造の N 値を併記して Q^N 構造を細分化する事例 [11]もある。図 2-7 に Q^N 構造を細分化したイメージを示す。



(1) Q^4 構造　(2) Q^3 構造　(3) Q^2 構造　(4) Q^1 構造　(5) Q^0 構造

図 2-6　SiO_4 四面体構造の Si－O 架橋組織イメージ



(1) Q^{31}、Q^{32}、Q^{33}　(2) Q^{21}、Q^{22}、Q^{23}　(3) Q^{11}、Q^{12}、Q^{13}

図 2-7　Si－O 架橋状態（Q^3 構造，Q^2 構造，Q^1 構造）の細分化イメージ

波形分離はSi－O架橋組織の架橋酸素数N=0～4のQ^N構造とMo－O構造の各ピークをガウス関数の波形に近似できると仮定し、各Q^N構造ピークの振幅を揃えて各ピークの高さと中心波数をフィッティングした。ここでは、図2-7に示したQ^2構造とQ^3構造について、$Q^{2(1)}$構造、$Q^{2(2)}$構造、$Q^{3(1)}$構造、$Q^{3(2)}$構造とし、800～1200 cm^{-1}の領域に出現するP－O構造由来のピークは無視した。

図2-8(1)に、NBS試料とFe_2O_3を添加したNBS-Fe3試料のスペクトル波形分離結果を示す。両者を比較すると、Feが含まれることでSi－O架橋組織の架橋酸素数Nが少ないQ^0構造とQ^1構造のピークが増加し、架橋酸素数Nが多いQ^3構造とQ^4構造のピークが減少している。なお、Fe_2O_3を添加したNa_2O-$2SiO_2$等のアルカリケイ酸化物中のFe由来のラマンピークが900～950cm^{-1}付近に出現すること[12)]から、図2-8(1)に示したQ^0構造とQ^1構造のピーク増加は、FeによるSi－O架橋組織への影響と解釈できる。

図 2-8(2)は、Na_2O 濃度が異なる原料ガラスのスペクトル波形分離結果を示し、Na_2O を含まないPF798試料からNa_2O濃度が増加するに従い、Q^4構造を除く各Q^N構造（N=0～3）ピークが増加している。ここで、Na_2OがSi－O環状組織からSi－O架橋組織への移行を促進する際、架橋酸素数の少ないQ^0構造やQ^1構造のピークが増加する傾向と、架橋酸素数の多いQ^3構造やQ^2構造のピークが増加する傾向を比べると、大きな差は見られない。このことから、ガラス試料中のNa_2O濃度が上昇することで、架橋酸素数の少ないQ^0構造やQ^1構造だけが選択的に増加することはない。つまり、Na_2O等のアルカリ酸化物はSi－O環状組織からSi－O架橋組織への移行を促進するが、アルカリ酸化物によって形成されるSi－O架橋組織の各Q^N構造割合は概ね一定であると推察する。

図 2-8(3)は、Fe_2O_3やランタニド酸化物を含む単純組成ガラスのスペクトル波形分離結果を示し、N10-Fe試料とN10-Ce試料は、N10-La試料やN10-Nd試料と比べてSi－O架橋組織のQ^0構造とQ^1構造のピークが高い傾向にある。N10-Fe試料は1.0 mol%Fe、N10-Ce試料は0.5 mol%Ceであるため、FeとCeがSi－O架橋組織へ与える影響の度合いを単純に比較できない。一方、N10-La試料、N10-Ce試料、N10-Nd試料はいずれもランタニド元素濃度が0.5 mol%であり、N10-Ce試料は他の2試料よりSi－O架橋組織のQ^0構造とQ^1構造が高い傾向にある。このことから、ガラス試料に含まれるCeは、前述のNBS-Fe3試料で観察したFeによって架橋酸素数が少ないSi－O架橋組織が増加する傾向と同じ効果があると推察する。

図2-8(4)は、PF798カートリッジとランタニド硝酸塩水和物等を用いて作製した単純組成ガラスf-La試料、f-Ce試料、f-Nd試料のスペクトル波形分離結果を示す。ランタニド種によるSi－O架橋構造への影響は、図2-8(3)に示したN10-La試料、N10-Ce試料、N10-Nd試料の結果と同様、Ceが評価した3種類のランタニド種の中で影響が大きい。なお、f-La試料等はN10-La試料等と化学組成や作製条件は等しく、N10-La試料等の作製にN10-798ビーズとランタニド酸化物を用いた点が異なる。試料作製に用いる原料形態（カートリッジ、ビーズ）によるガラス試料のラマンスペクトルへ与える影響は、2019年度にPF798カートリッジとPF798ビーズを用いて作製した試料を比較し、原料の製造履歴が影響することを確認しており[7)]、ガラス試料の構造は化学組成が同等であっても原料の製造履歴によって差が生じる可能性がある。

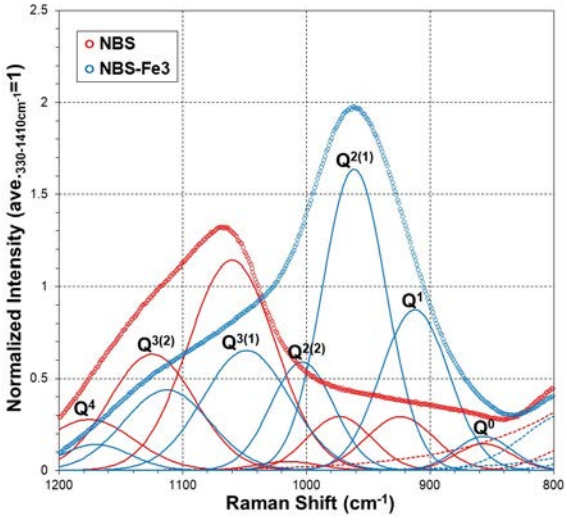
図2-8(5)、(6)は、Fe濃度をパラメータにFeとCeを含有する単純組成ガラス試料のスペクトル波形分離結果を示し、Fe濃度が高い試料ほどSi－O架橋組織の架橋酸素数Nが少ないQ^0構造とQ^1構造のピークが高くなる。図2-8(5)のCe1-Fe1試料等はN10-798ビーズと希土類酸化物から、図2-8(6)の

f-Ce1-Fe1 試料等は PF798 カートリッジと硝酸塩から、同等の条件で作製しており、両者の化学組成は同等である。図 2-8(5)、(6)を比較すると、試料作製に用いた原料の違いによるスペクトルの差は小さく、原料ガラス組成に廃棄物成分が添加されることで、原料の製造履歴等によるガラス試料構造への影響が緩和されると推察する。

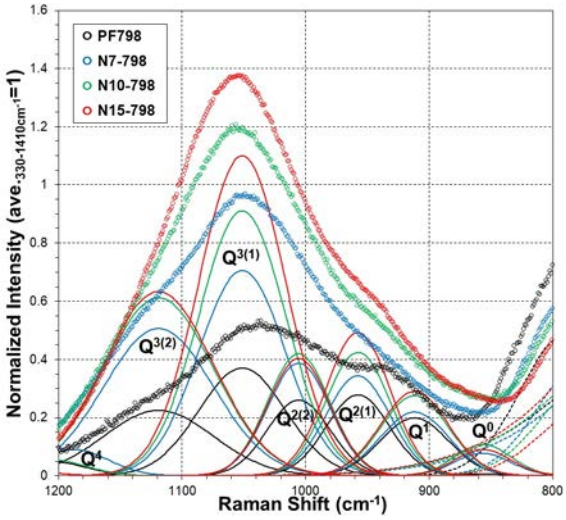
図 2-8(7)は、ホウ素同位体ガラスのスペクトル波形分離結果を示し、ホウ素(B)同位体組成によって Si－O 架橋組織の架橋酸素数 N（=0～4）毎の Q^N 構造ピークに差が認められる。これら試料は酸化物の原料から作製しており、B の原料に ^{10}B-1st 試料と ^{10}B-2nd 試料は ^{10}B 濃縮ホウ酸（$H_3{}^{10}BO_3$）、n-B 試料は天然 B 組成（^{10}B : ^{11}B = 20% : 80%）のホウ酸（H_3BO_3）、^{11}B 試料は ^{11}B 濃縮ホウ酸（$H_3{}^{11}BO_3$）を用いた。^{10}B-1st 試料と ^{10}B-2nd 試料の Q^N 構造ピークを ^{11}B 試料と比較すると、Q^0 構造と Q^3 構造のピークが低く、Q^1 構造と Q^2 構造のピークが若干高く、n-B 試料は天然 B 中に ^{11}B が 80%占めることから ^{11}B 試料と類似の Q^N 構造ピークを示す。ここで、ケイ酸ガラスの Si－O 架橋組織の架橋酸素数 N（=0～4）毎の Q^N 構造は、2 つの Q^N 構造から Q^{N-1} 構造と Q^{N+1} 構造を形成し、その反対に Q^{N-1} 構造と Q^{N+1} 構造から 2 つの Q^N 構造を形成する平衡（$2Q^N \rightleftarrows Q^{N-1} + Q^{N+1}$）が示唆されていること [13,14]から、$Q^0$ 構造と Q^3 構造から Q^1 構造と Q^2 構造への形成とその反対の形成による平衡（$Q^0 + Q^3 \rightleftarrows Q^1 + Q^2$）も想定できる。また、$H_3{}^{10}BO_3$ から作製した B_2O_3 ガラスのガラス転移に係る活性化エンタルピーは、$H_3{}^{11}BO_3$ から作製した $^{11}B_2O_3$ ガラスよりも高い値を示し [15]、地球化学分野における B 同位体のホウ酸とホウ酸イオンの交換反応は $^{10}B(OH)_3 + {}^{11}B(OH)_4^- \rightleftarrows {}^{11}B(OH)_3 + {}^{10}B(OH)_4^-$ で示され、^{11}B が $^{11}B(OH)_3$ の 3 配位（BO_3）状態、^{10}B が $^{10}B(OH)_4^-$ の 4 配位（BO_4）状態に偏在する [16]。これらのことから、B 同位体効果が B－O 構造周辺に存在する Si－O 架橋組織へ影響を与えることは想定されるものの、現時点で B 同位体組成によって Q^N 構造の割合が異なるメカニズムは不明である。

図 2-8(8)は、アルカリ酸化物（Na_2O、Li_2O）濃度及び廃棄物成分濃度を変えて作製した模擬廃棄物ガラス I の波形分離結果を示す。アルカリ酸化物濃度を増加させることで Si－O 架橋組織の架橋酸素数 N の少ない Q^0 構造や Q^1 構造の増加を予想したが、図 2-8(2)の Na_2O 濃度による原料ガラスのスペクトル波形分離結果で記したように、アルカリ酸化物濃度による Si－O 架橋組織の各 Q^N 構造ピーク面積割合への影響は小さく、アルカリ酸化物濃度が低い AM-poor 試料と高い AM-rich 試料の Q^0 構造や Q^1 構造のピーク面積に差はあまり見られない。これら試料はアルカリ酸化物以外にランタニド等廃棄物成分を多く含み、廃棄物成分による Si－O 架橋組織への影響が現れたと推察しており、Na_2O 濃度を下限値に設定した AM-poor 試料は、相対的に廃棄物成分濃度が AM-rich 試料よりも高く、廃棄物成分による影響が大きくなったと考える。この根拠として、図 2-8(8)に併記した廃棄物成分濃度の高い HW-rich 試料は、Mo－O 構造ピークの増加に加え、Si－O 架橋組織の Q^0 構造や Q^1 構造のピークも増加しており、廃棄物成分による Si－O 架橋組織への影響が大きくなることを裏付ける。

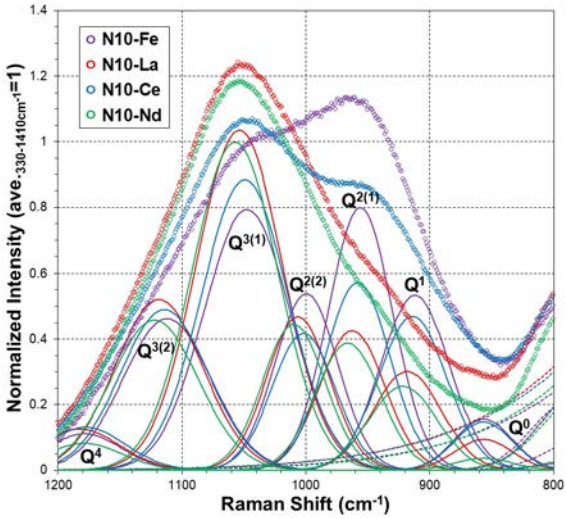
図2-9は、図2-8で波形分離した各Q^N構造ピークが占有する面積を算出し、ガラス試料毎にSi－O架橋組織全体のピーク面積ΣQ^Nを1として各Q^N構造ピーク面積割合を示す。なお、各Q^N構造のピーク面積割合が、各Q^N構造の存在割合と一致するものでなく、Q^N構造ピークの面積割合の変動を比較することで、Si－O架橋組織の各Q^N構造の増減傾向を把握することができる。



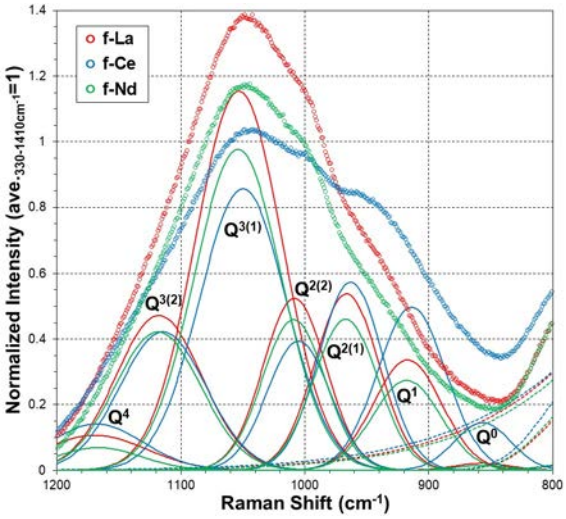
(1)　NBS 試料、NBS-Fe3 試料



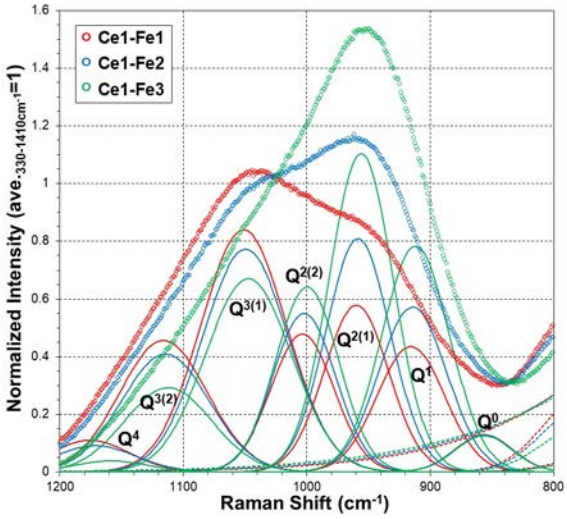
(2)　原料ガラス



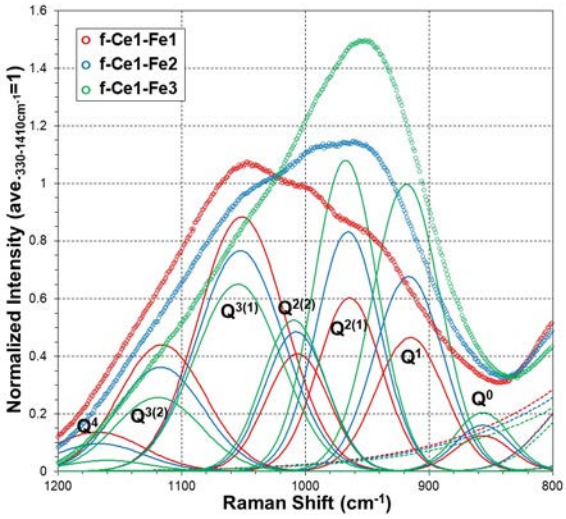
(3)　単純組成ガラス(1)



(4)　単純組成ガラス(2)

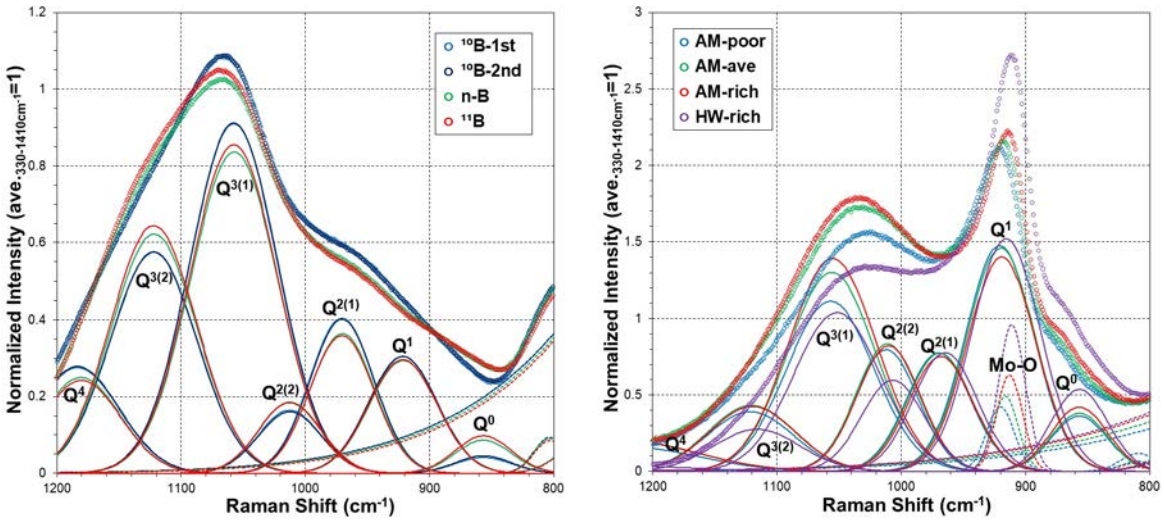


(5)　単純組成ガラス(3)



(6)　単純組成ガラス(4)

図 2-8　ガラス試料のラマンスペクトルの波形分離結果（1/2）



(7)　ホウ素同位体ガラス　　(8)　模擬廃棄物ガラスI

図 2-8　ガラス試料のラマンスペクトルの波形分離結果（2/2）

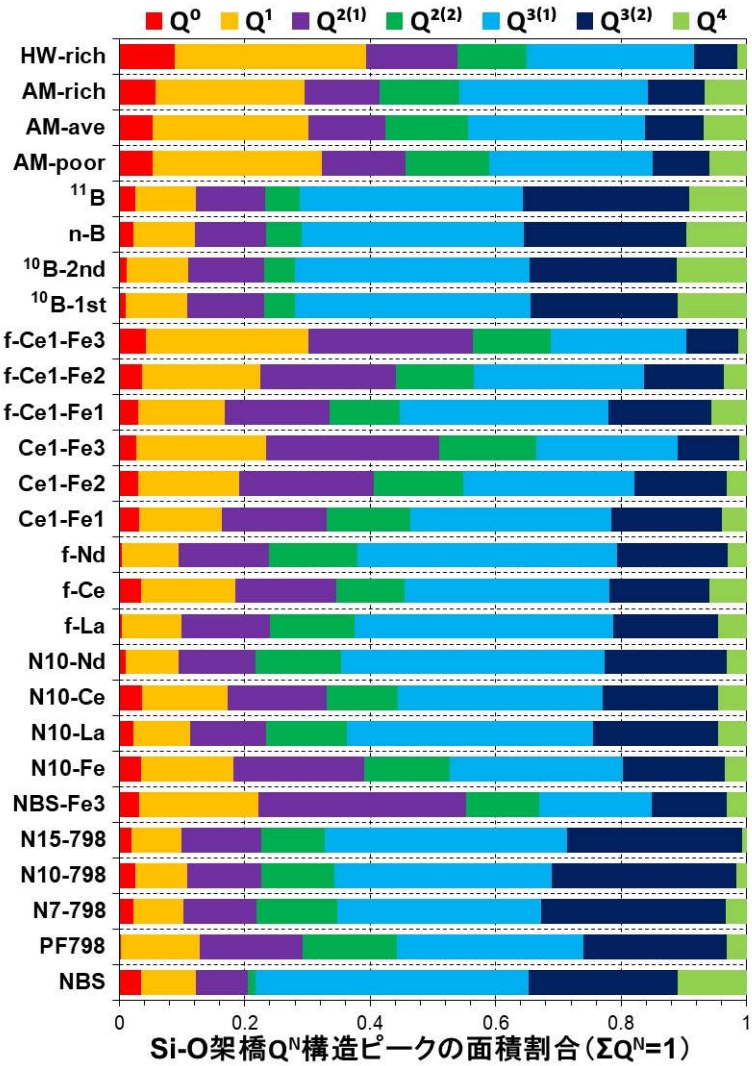


図 2-9　波形分離から求めた Si－O 架橋組織の各 Q^N 構造ピーク面積割合

次に、2.3 節の浸出試験に供したガラス試料のラマンスペクトルについて述べる。2019 年度に浸出特性を評価した模擬廃棄物ガラス D1-N4-26W 試料（PF798 の SiO_2 を減らし、B_2O_3 と Al_2O_3 を増やした組成）の接液面と非接液面のスペクトルを測定した結果、図 2-10 に示すように両者のスペクトルの差が確認できたことから、浸出時間によるガラス試料表面のスペクトル変化を評価した。

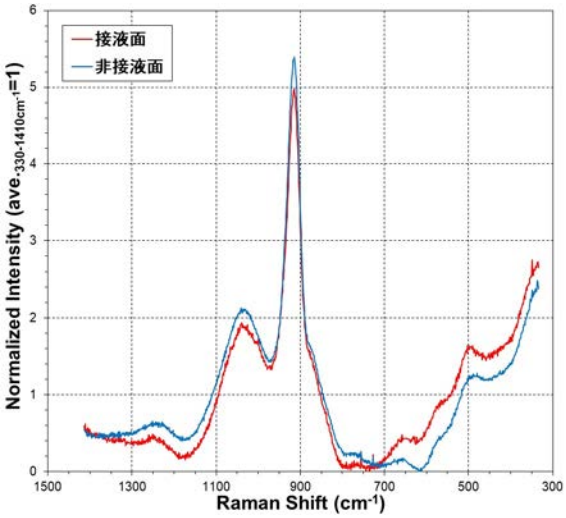
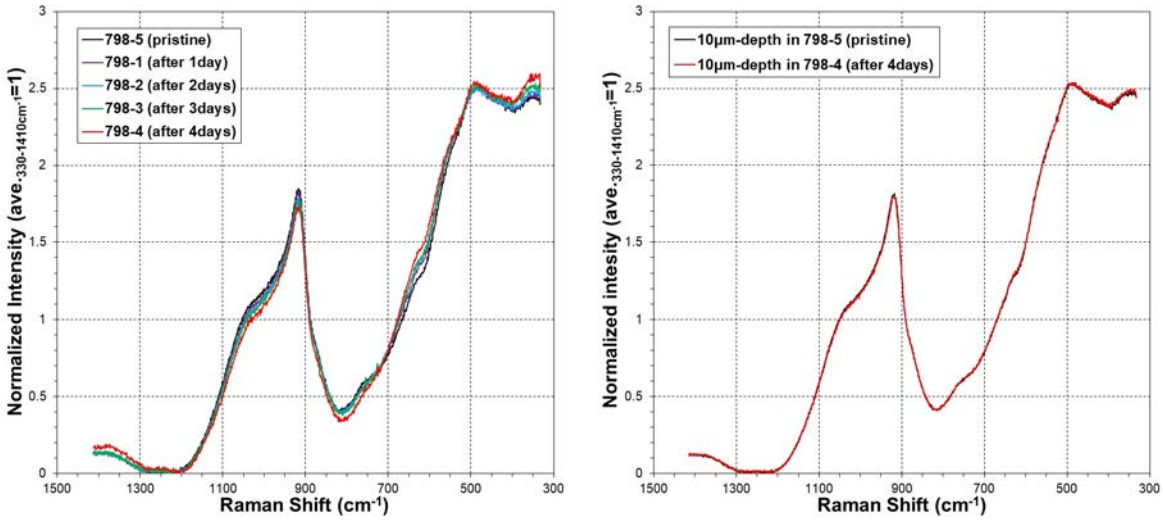


図 2-10　浸出試験後試料の接液面と非接液面の規格化ラマンスペクトル

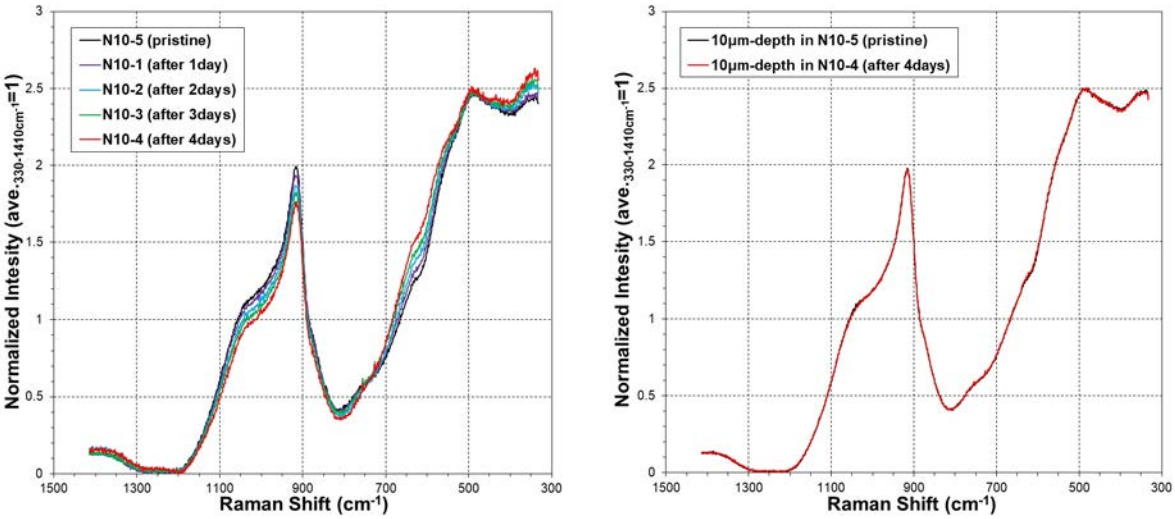
図 2-11(1)に、浸出試験に供した模擬廃棄物ガラス 798-1～5 試料の規格化ラマンスペクトルを示す。浸出時間が長くなるほど 600 cm^{-1} 付近のピークが低下し、800～1200 cm^{-1} の Si－O 架橋組織由来のピークが増加する傾向が確認できた。一方、図 2-11(2)は照射レーザの焦点を試料表面から深さ 10 μm に設定して、未浸漬の 798-5 試料と浸出時間 4 日後の 798-4 試料を測定した規格化ラマンスペクトルを示し、両スペクトルの差は小さいことから、4 日間の浸出試験によるガラス試料への影響は、試料表面から深さ 10 μm 以下に留まると判断する。



(1)　表面に焦点を合わせた測定結果　　(2)　深さ 10 μm に設定した測定結果

図 2-11　浸出試験に供した 798-1～5 試料の規格化ラマンスペクトル

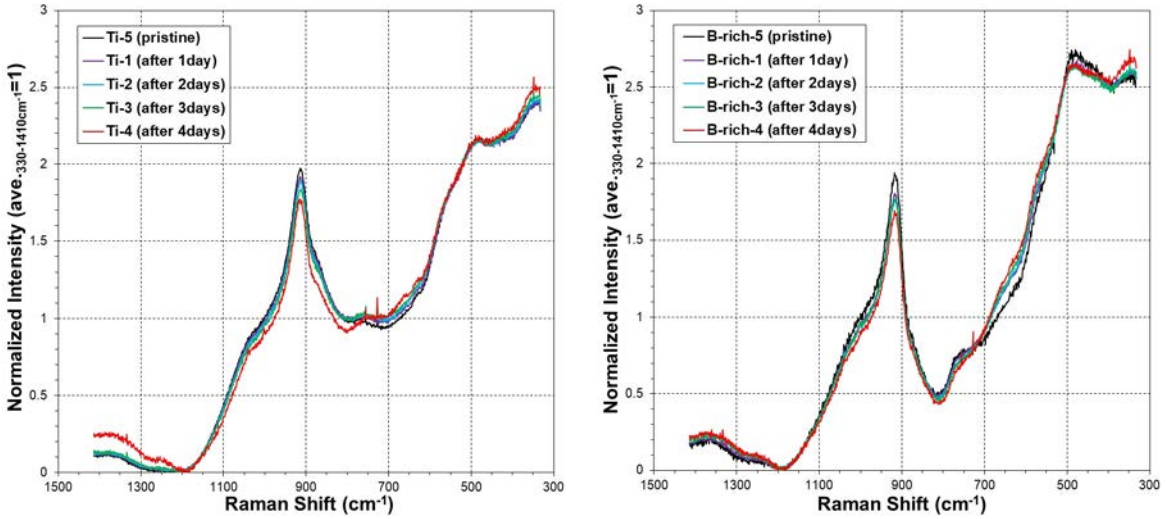
同様に、図 2-12 に浸出試験に供した模擬廃棄物ガラス N10-1～5 試料の規格化ラマンスペクトルを示す。N10-1～5 試料も、798-1～5 試料と同様、浸出時間が長くなるほど 600 cm^{-1} 付近のピークが減少し、800～1200 cm^{-1} の Si－O 架橋組織由来のピークが増加した。また、浸出時間 4 日後の N10-4 試料と未浸漬 N10-5 試料の深さ 10 μm のスペクトルは同等であり、4 日間の浸出試験によるガラス試料への影響は深さ 10 μm 以下に留まることが確認できた。



(1)　表面に焦点を合わせた測定結果　　(2)　深さ 10 μm に設定した測定結果

図 2-12　浸出試験に供した N10-1～5 試料の規格化ラマンスペクトル

また、模擬廃棄物ガラス Ti-1～5 試料及び B-rich-1～5 試料の表面に、焦点を合わせてラマンスペクトルを測定した結果、図 2-13 に示すように、上述の浸漬試料と同様、浸出時間が長くなるほど 600 cm^{-1} 付近のピーク減少と 800～1200 cm^{-1} の Si－O 架橋組織由来のピーク増加が確認できた。

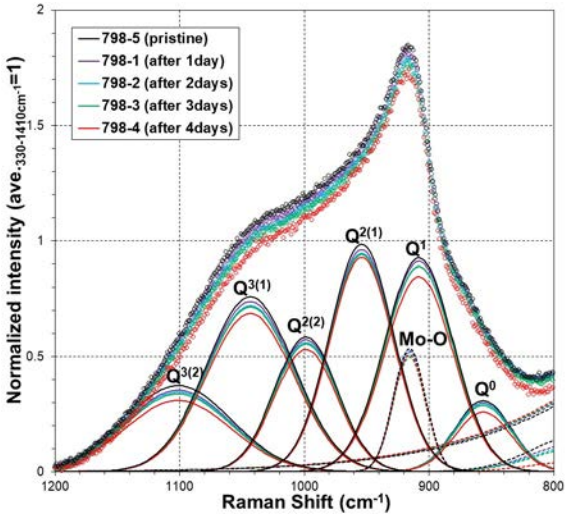


(1)　Ti-1～5 試料表面の測定結果　　(2)　B-rich-1～5 試料表面の測定結果

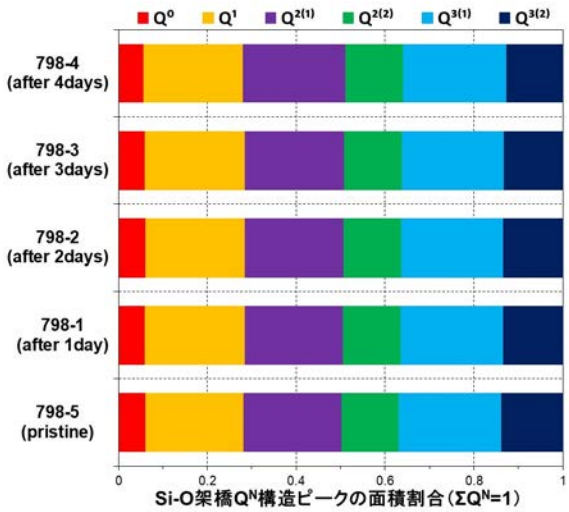
図 2-13　浸出試験に供した Ti-1～5 試料及び B-rich-1～5 試料の規格化ラマンスペクトル

これら浸出試験に供したガラス試料表面のラマンスペクトルの変化は、図 2-11(2)及び図 2-12(2)に示したように、焦点深さを 10 μm で測定すると浸出試験前後に差は認められず、本研究の浸出試験条件でガラス試料が変質する領域は 10 μm 以下の極浅い領域に留まっている。したがって、ガラス固化体試料の化学的安定性の評価を目的とした場合、本研究で実施する軟 X 線領域での XAFS 測定は、浸出試験後のガラス表層の性状変化を把握する手法として適切であると言える。

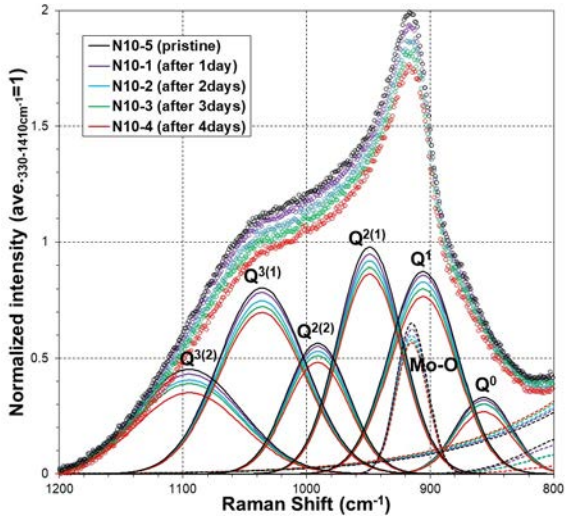
ここで、図 2-11～図 2-13 に示した規格化ラマンスペクトルから 800～1200 cm^{-1} の領域を抽出して図 2-8 と同様に波形分離し、Si－O 架橋組織の Q^N 構造割合を評価した。その結果、図 2-14 に示すように 798-1～5 試料、N10-1～5 試料、Ti-1～5 試料及び B-rich-1～5 試料のいずれも、浸出時間による Si－O 架橋組織の各 Q^N 構造割合は概ね一定であることが分かった。また、このことから、浸出試験における試料表面 Si－O 架橋組織は、架橋酸素数に関係なく各 Q^N 構造が一様に溶出すると推察され、架橋酸素数が少ない Q^0 構造の Si－O 架橋組織が溶出し易いことはないと判断できる。



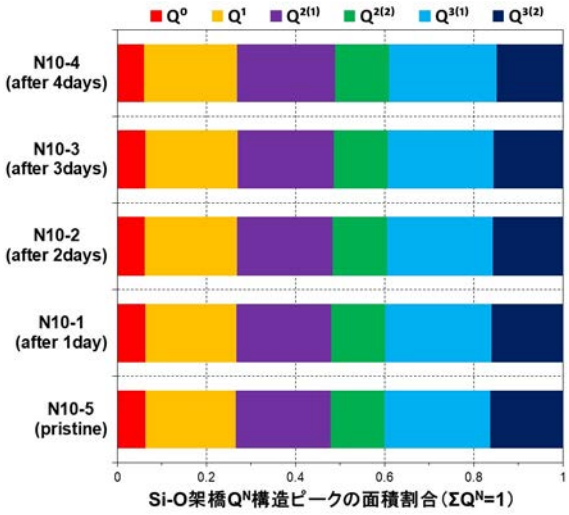
(1a)　798-1～5 試料スペクトル波形分離結果



(1b)　798-1～5 試料 Q^N 構造ピーク面積割合

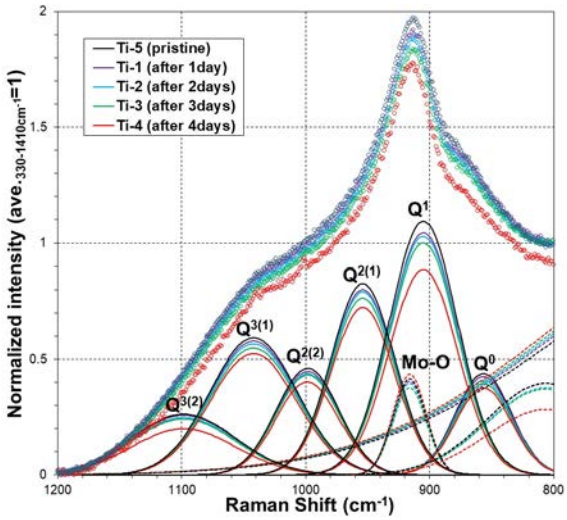


(2a)　N10-1～5 試料スペクトル波形分離結果

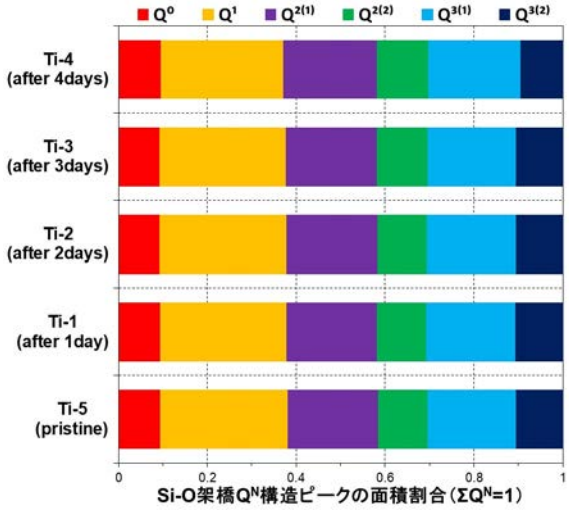


(2b)　N10-1～5 試料 Q^N 構造ピーク面積割合

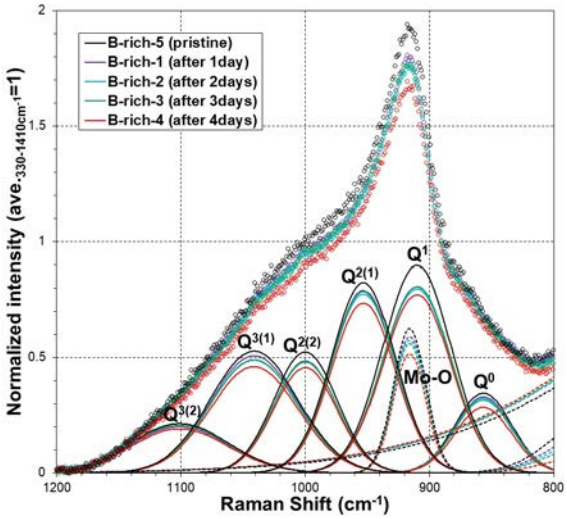
図 2-14　浸出試験試料のスペクトル波形分離結果と Si－O 架橋組織 Q^N 構造ピーク面積割合(1/2)



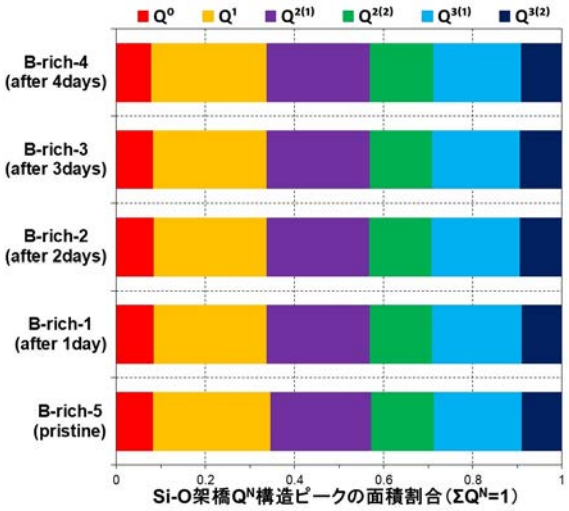
(3a)　Ti-1～5 試料スペクトル波形分離結果



(3b)　Ti-1～5 試料 Q^N 構造ピーク面積割合



(4a)　B-rich-1～5 試料スペクトル波形分離結果



(4b)　B-rich-1～5 試料 Q^N 構造ピーク面積割合

図 2-14　浸出試験試料のスペクトル波形分離結果と Si－O 架橋組織 Q^N 構造ピーク面積割合(2/2)

3. XAFS 測定方法

3.1 SR センター施設概要

立命館大学 SR センターの放射光施設は、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できる。本研究は、2019 年度と同様にビームライン BL-11 を用いた。

なお、後述のケイ素(Si)の K 吸収端のみ、KEK-PF のビームライン BL-27A において測定した。

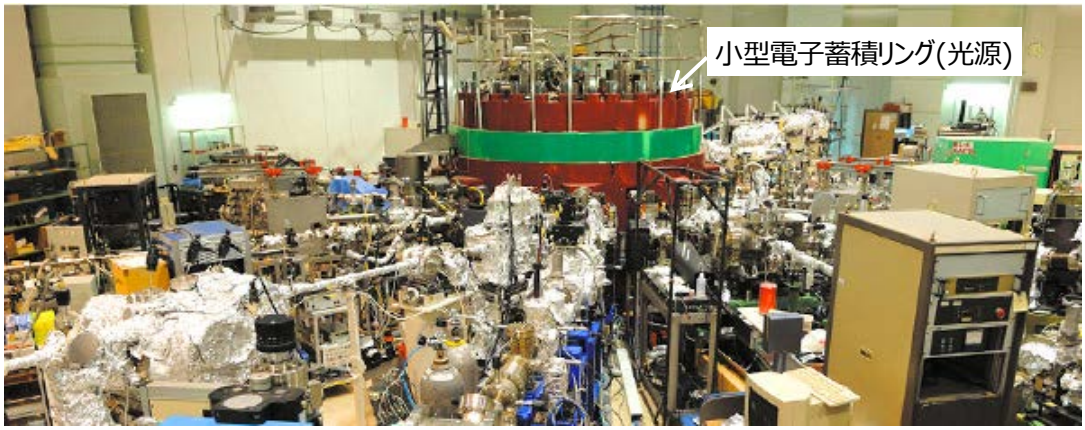


写真 3-1　立命館大学 SR センターの放射光実験施設（中央部が小型電子蓄積リング）

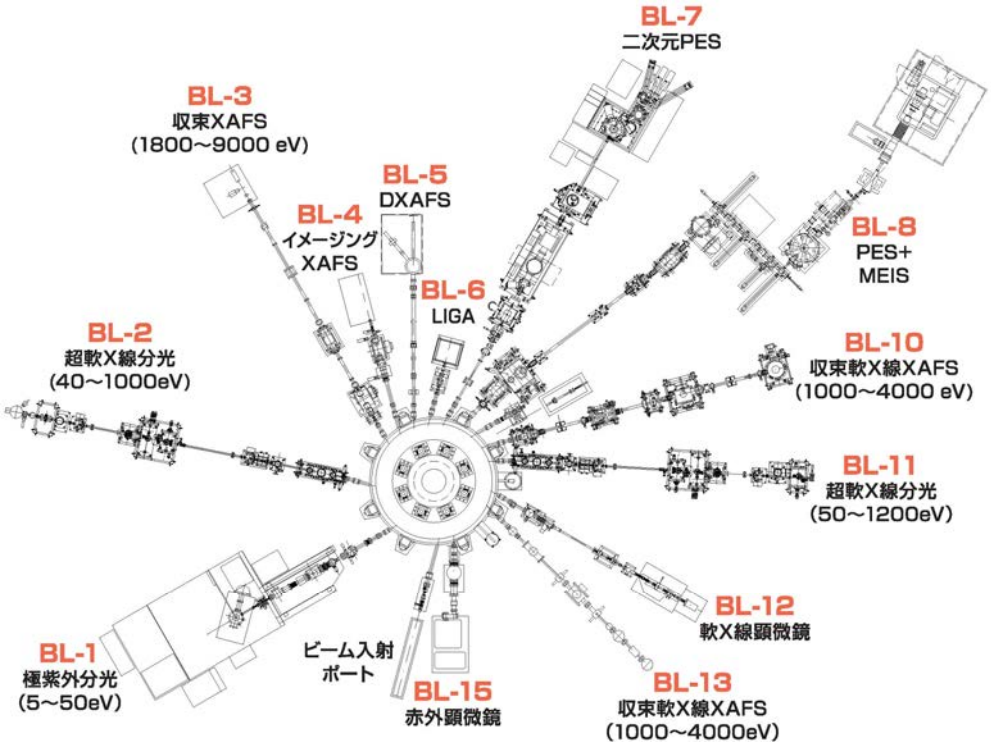


図 3-1　SR センターのビームライン配置（本研究は BL-11 を使用）

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、2019 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、2.2 節の浸出特性を評価した模擬廃棄物ガラス II 試料の鉄(Fe)の L_3、L_2 吸収端及びセシウム(Cs)の M_5、M_4 吸収端を対象に測定を試み、浸出試験前後の浸出液暴露表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。

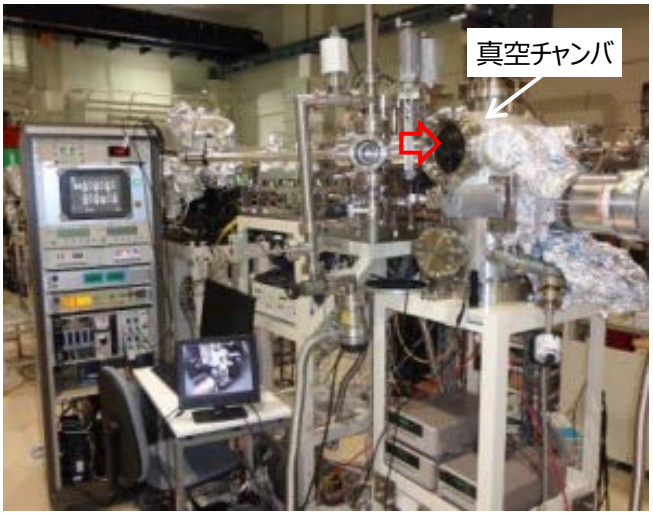


写真 3-2　BL-11 装置の外観（⇨から観察：写真 3-3）

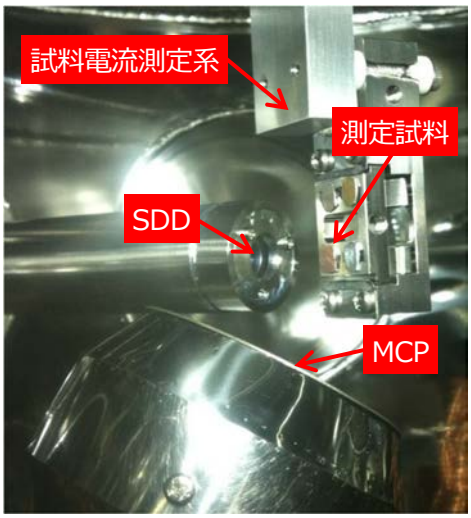


写真 3-3　真空チャンバ内の検出器等

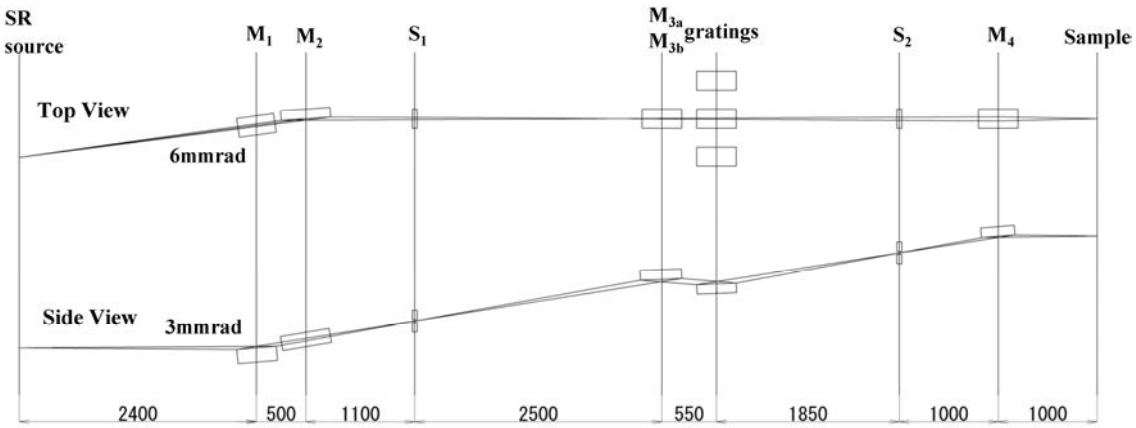
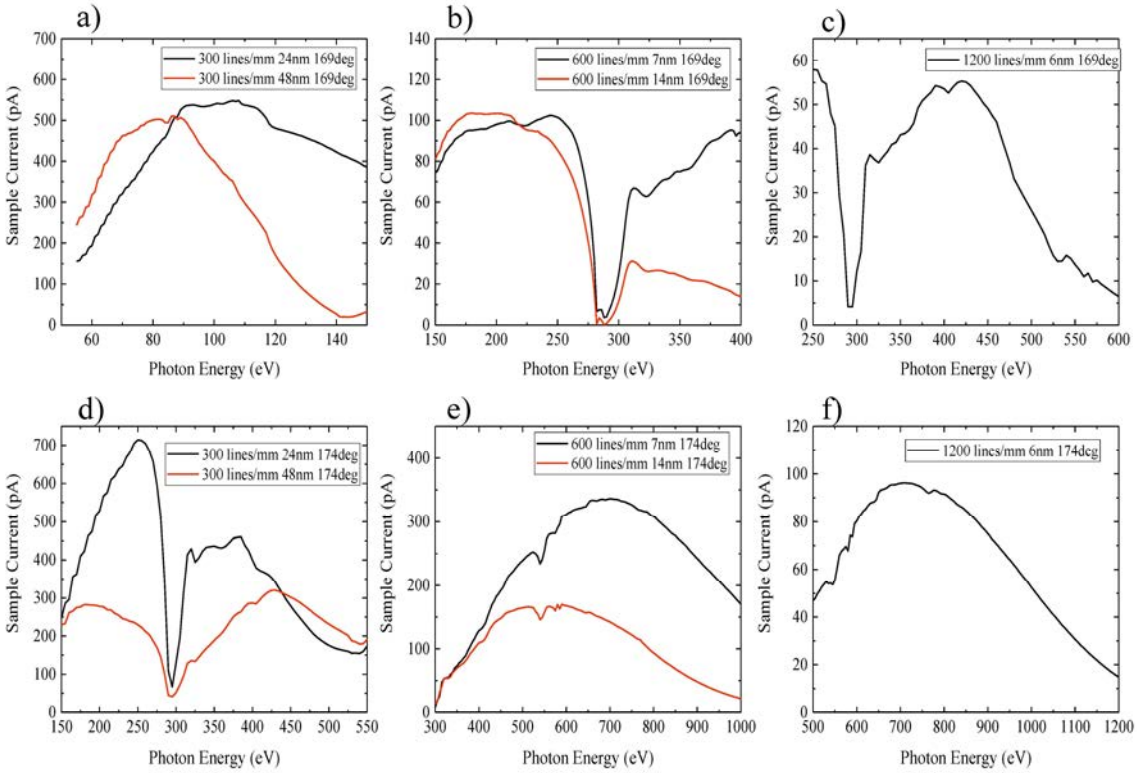


図 3-2　BL-11 の光源～測定試料の光学経路（単位：mm）



a) 50-150 eV、b) 150-400 eV、c) 250-600 eV、d) 150-550 eV、e) 300-1000 eV、f) 500-1200 eV

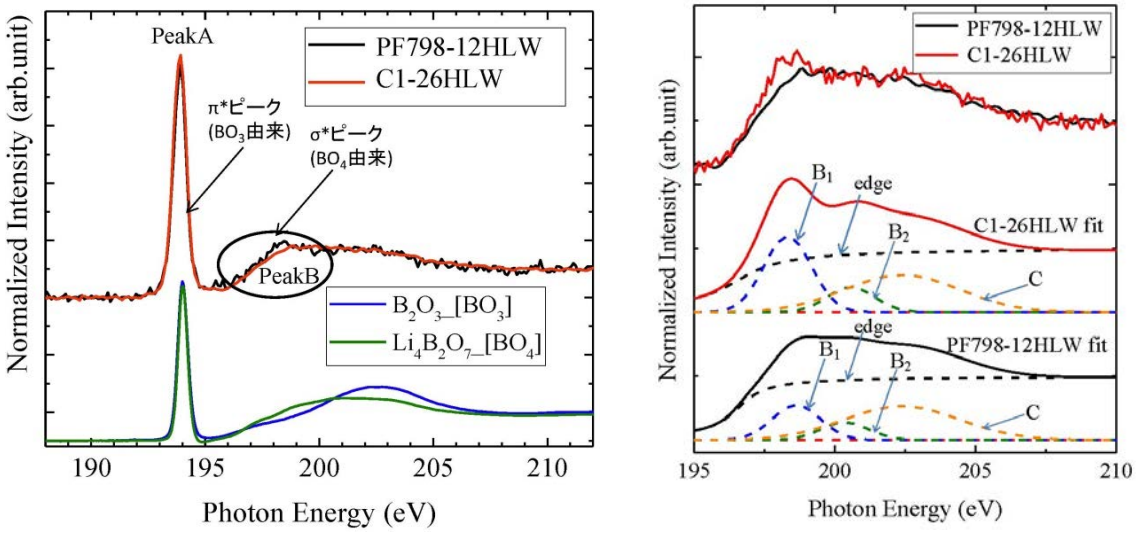
図 3-3　BL-11 の測定試料位置における X 線強度分布

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。本研究の XAFS 測定は、2019 年度と同様、ガラス試料は電子伝導性が悪く、チャージアップの影響で歪んだスペクトルが観測されることから、PFY で測定したデータを採用した。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。

また、鉄(Fe)の L_3、L_2 吸収端エネルギーの後に出現するセシウム(Cs)の M_5、M_4 吸収端 XANES 測定を PFY で試みたところ、Cs のスペクトルの歪みが確認されたため、Cs の吸収に起因する共存元素 O の蛍光 X 線（Kα）の減衰量を評価する逆蛍光収量法（iPFY）[17]によって、Cs の M_5、M_4 吸収端 XANES スペクトルを評価した。

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、2019 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 配位構造（BO_4）由来の σ*ピーク）に分離し、Peak B は図 3-4(2)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、ガラス原料組成である 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 が大きくなることを過去の共同研究において確認している [18]。



(1)　3 配位構造、4 配位構造由来のピーク位置　　(2)　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

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_3、L_2 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。

4. XAFS 測定結果

4.1 ガラス試料の B の K 吸収端 XANES スペクトル

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 4-1 に、浸出試験に供したガラス試料のスペクトルを図 4-2 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 4-1 中の破線）で観察されない 4 配位構造（BO_4）由来のピークが出現し、3 配位構造（BO_3）と 4 配位構造（BO_4）が混在する。

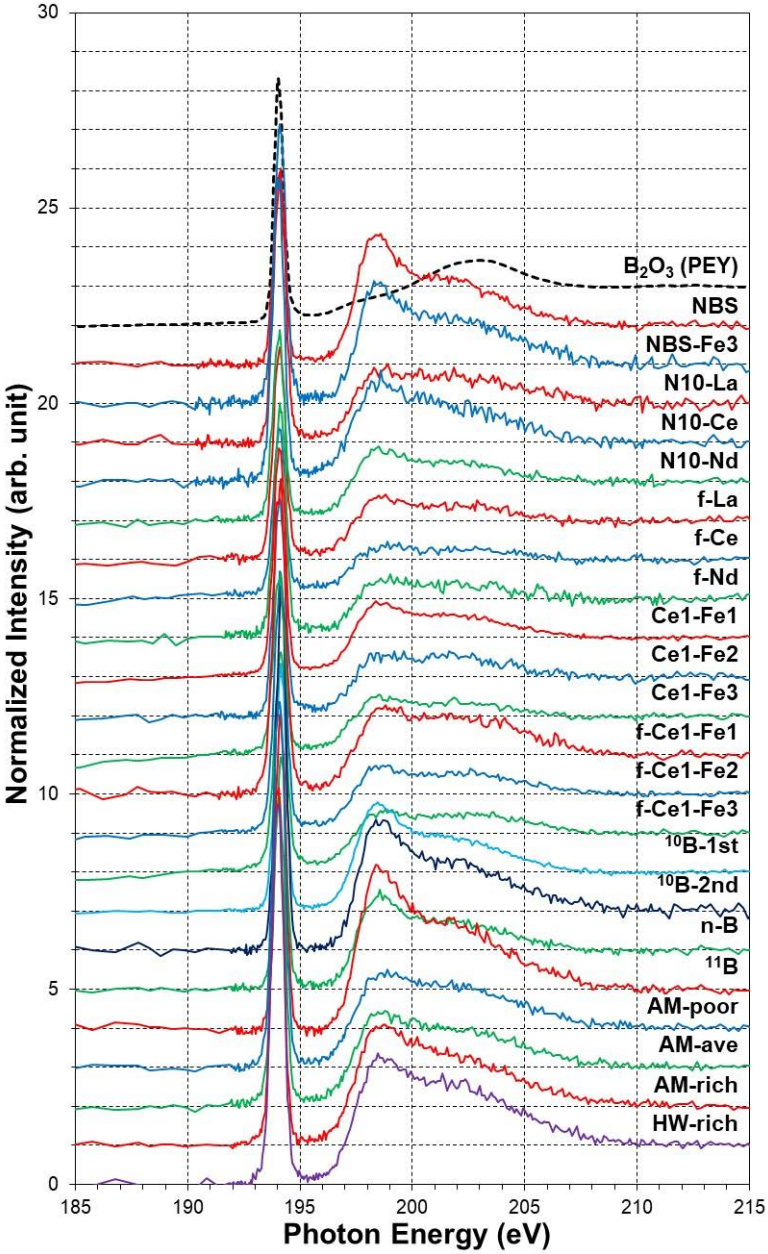


図 4-1　ガラス試料と B_2O_3 粉末の B の K 吸収端 XANES スペクトル

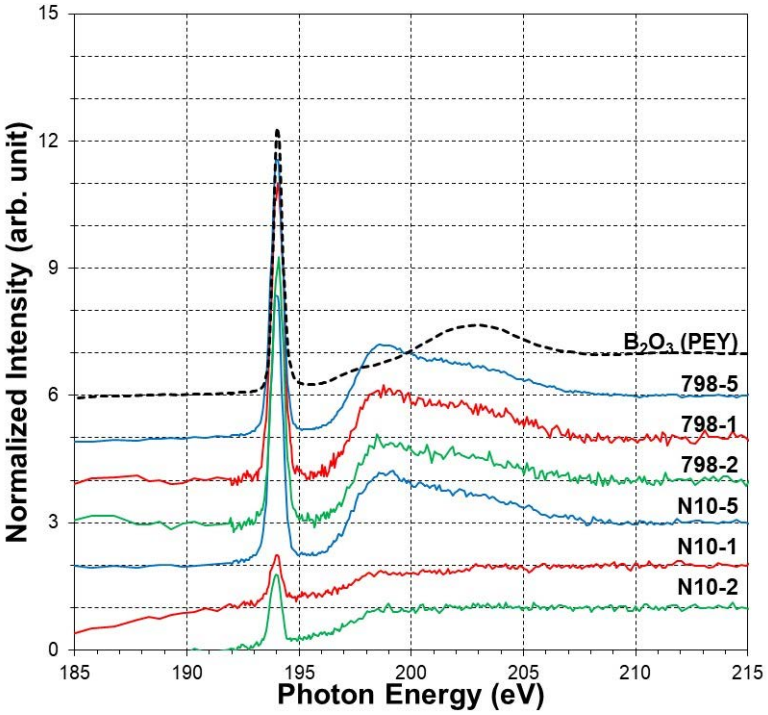


図 4-2　浸出試験に供したガラス試料の B の K 吸収端 XANES スペクトル

なお、図 4-2 に示した浸出時間 1 日後の N10-1 試料や 2 日後の N10-2 試料の XANES スペクトルは、194 eV 付近の 3 配位構造（BO_3）由来のピークも小さく、試料表層の B 存在量が低い状態にあると推察される。また、浸出時間 3～4 日後の 798-3 試料、798-4 試料、N10-3 試料及び N10-4 試料のスペクトルは、3 配位構造（BO_3）由来のピークが判別できないスペクトルであったため、図 4-2 への掲載から省き、4.2 節以降のスペクトル解析による評価から割愛した。Ti-1～5 試料及び B-rich-1～5 試料の XANES スペクトルは、測定を進めている状況であり、成果をまとめる予定である。

ここで、本研究に供したガラス試料の中で最も単純組成である NBS 試料とこの組成に Fe_2O_3 を添加した NBS-Fe3 試料の XANES スペクトルを図 4-3 に抜粋して示す。図 4-3 の NBS 試料のスペクトルにおいて 197～199 eV に 4 配位構造（BO_4）由来ピークが出現し、廃棄物成分を含まないホウケイ酸ガラス組成でも 4 配位構造（BO_4）の形成が確認できた。この 4 配位構造（BO_4）由来ピークの出現は、アルカリ成分が 4 配位構造（BO_4）の形成に大きく影響することを示唆する。また、NBS 試料と NBS-Fe3 試料のスペクトルを比較すると、Fe を含むことで 194 eV 付近の 3 配位構造（BO_3）由来のピークが僅かながら B_2O_3 粉末のスペクトルへ復帰する傾向が認められた。このことは、ホウケイ酸ガラス中に添加された Fe_2O_3 の一部はネットワーク構造を形成し、B-O 配位構造の 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と考えられる。

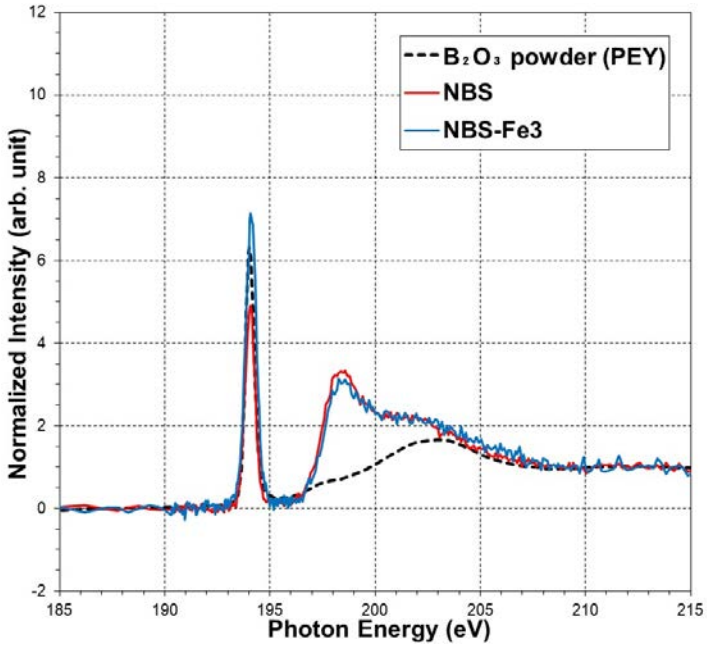
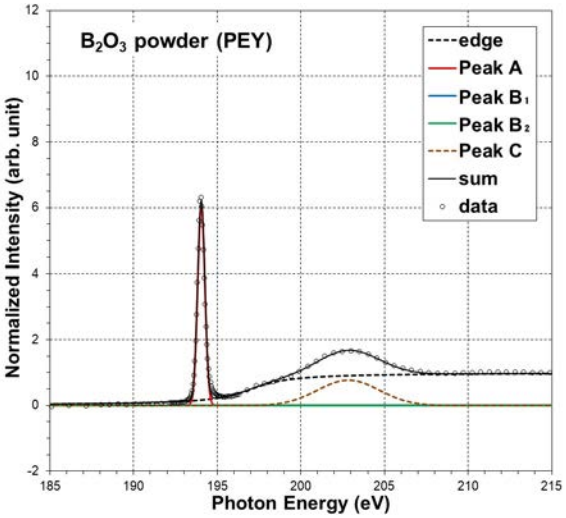


図 4-3　単純組成ガラス試料の Fe 含有による B の K 吸収端 XANES スペクトルへの影響

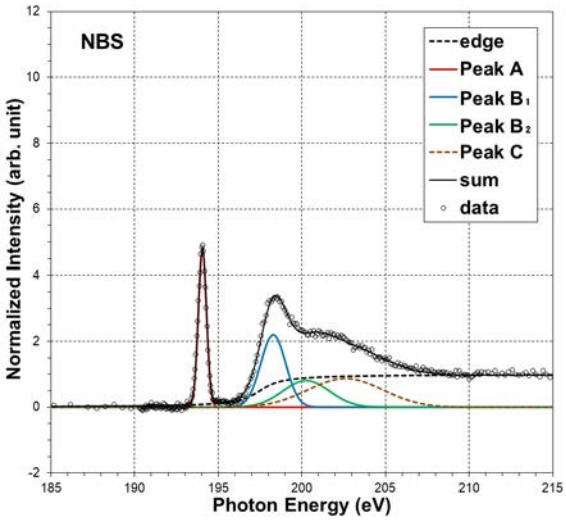
4.2　B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離

4.1 節で記した 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 4-4(1)～(27)に列挙する。

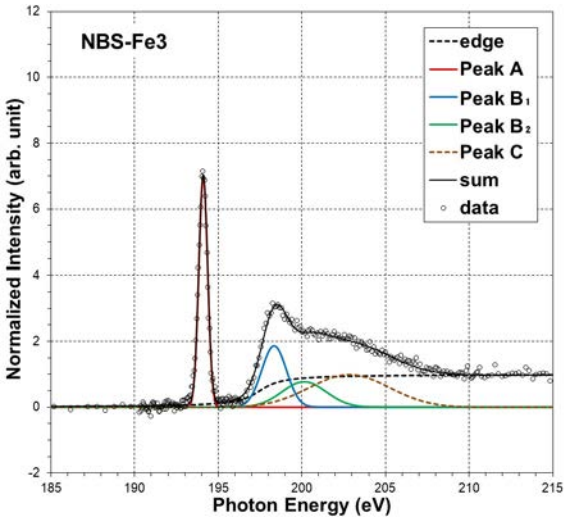
B_2O_3 粉末は 3 配位構造（BO_3）のみと考えられ、図 4-4(1)の波形分離結果に示すように 3 配位構造（BO_3）由来の Peak A のみとなり、4 配位構造（BO_4）由来の Peak B_1 と Peak B_2 は認められなかった。一方、図 4-4(2)～(27)に示したガラス試料の波形分離結果は、3 配位構造（BO_3）由来の Peak A と 4 配位構造（BO_4）由来の Peak B_1 と Peak B_2 が出現した。



(1)　B_2O_3 粉末（PEY 測定）

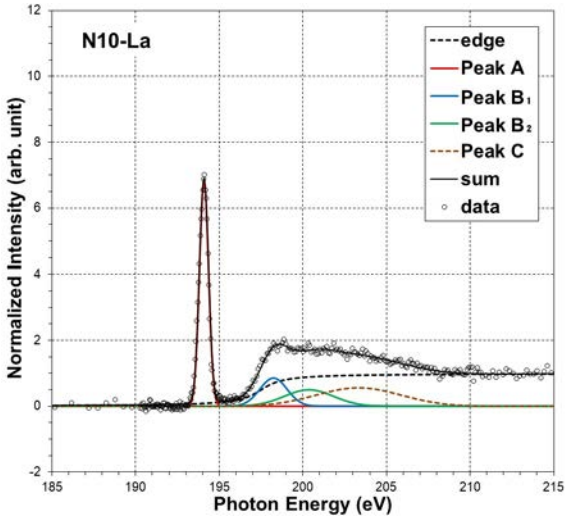


(2)　NBS 試料

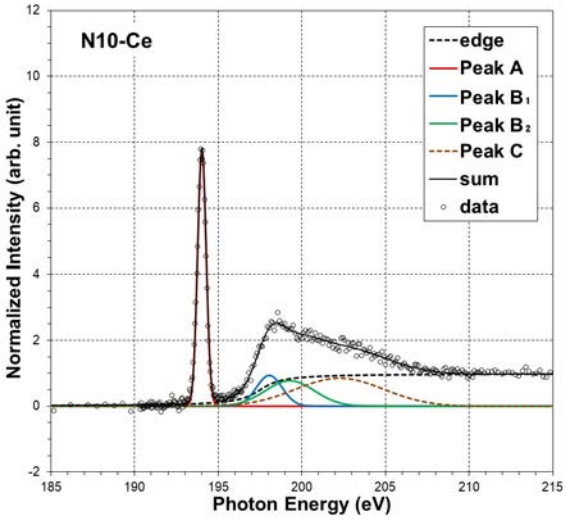


(3)　NBS-Fe3 試料

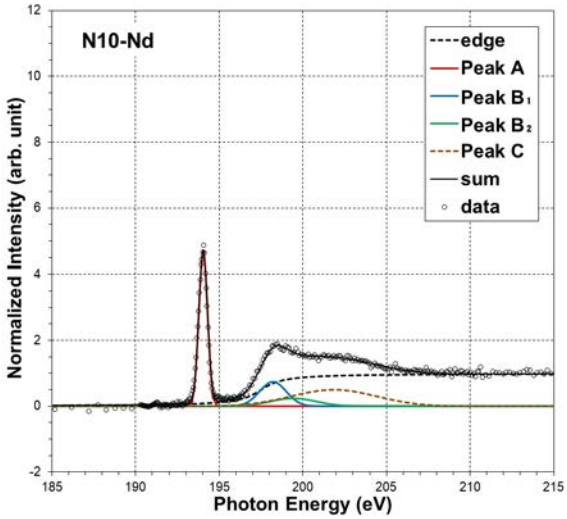
図 4-4　B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果（1/5）



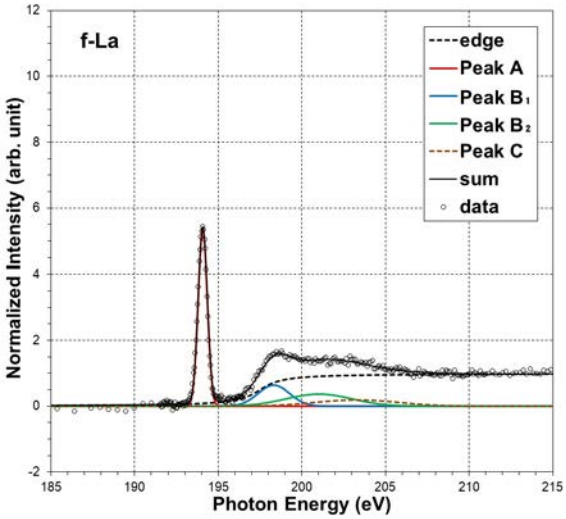
(4)　N10-La 試料



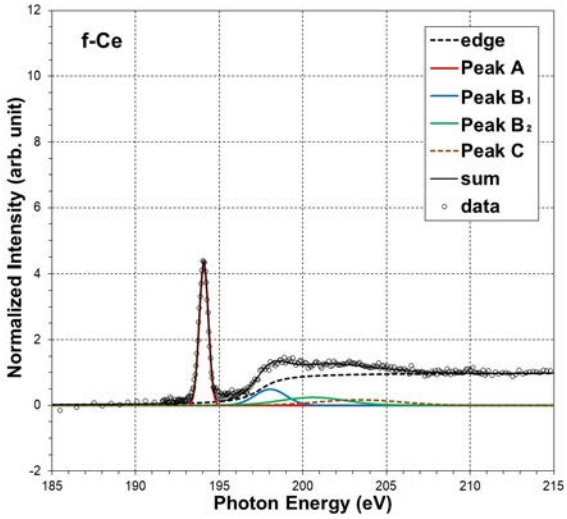
(5)　N10-Ce 試料



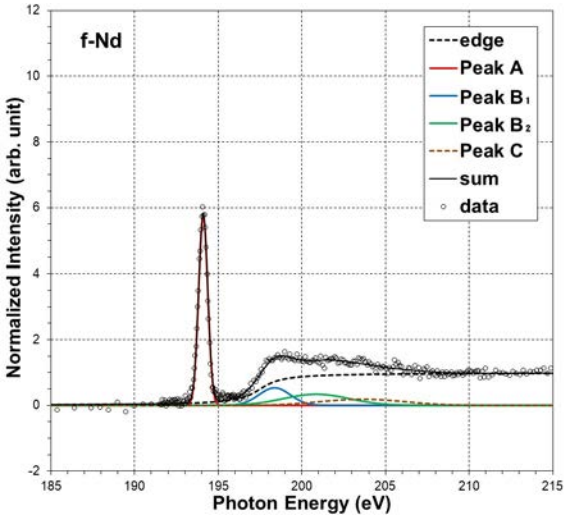
(6)　N10-Nd 試料



(7)　f-La 試料

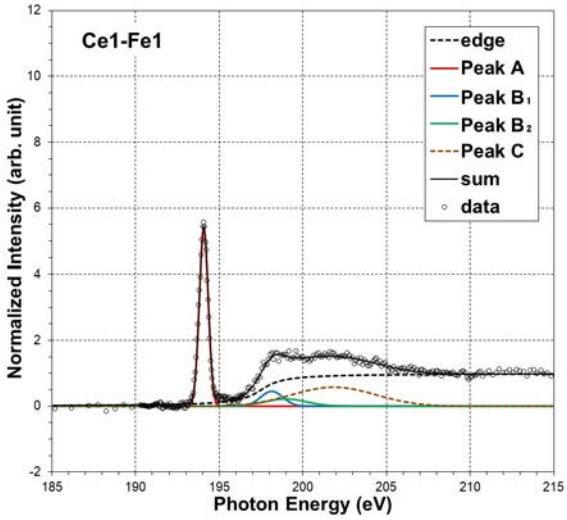


(8)　f-Ce 試料

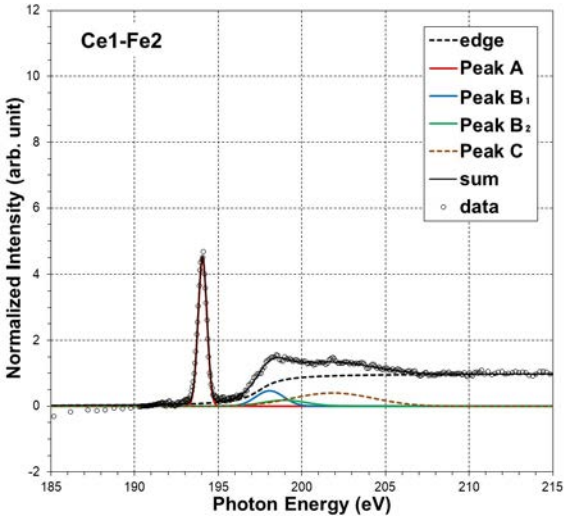


(9)　f-Nd 試料

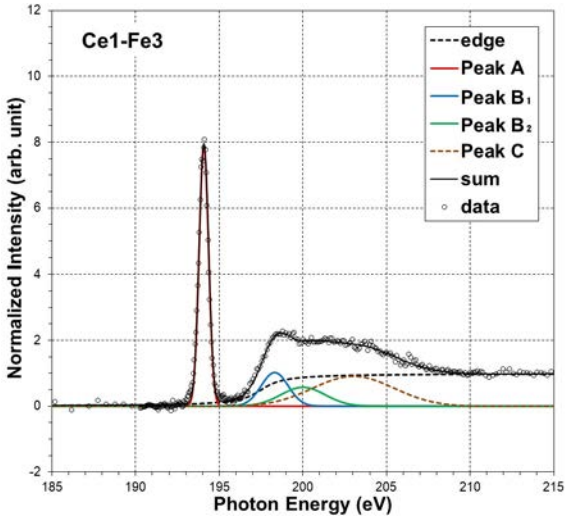
図 4-4　B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果（2/5）



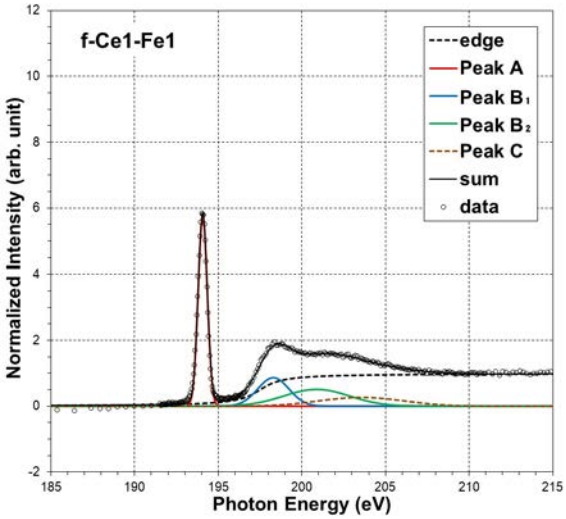
(10)　Ce1-Fe1 試料



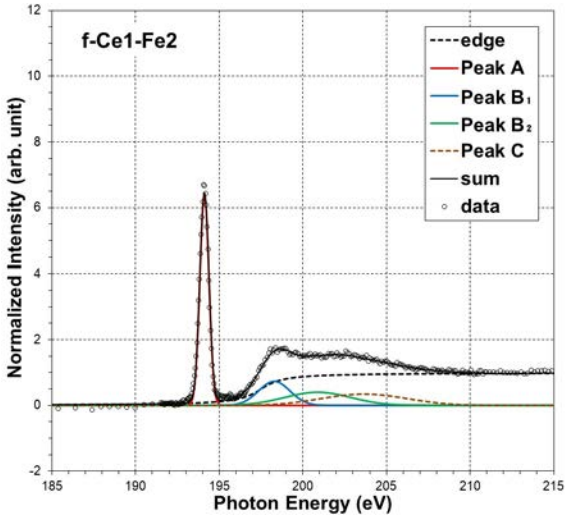
(11)　Ce1-Fe2 試料



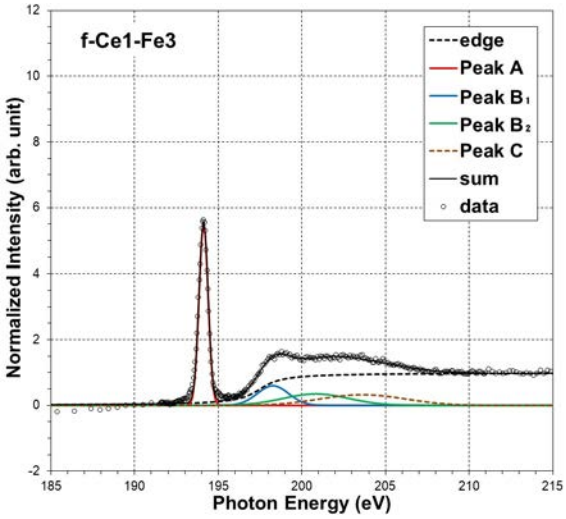
(12)　Ce1-Fe3 試料



(13)　f-Ce1-Fe1 試料

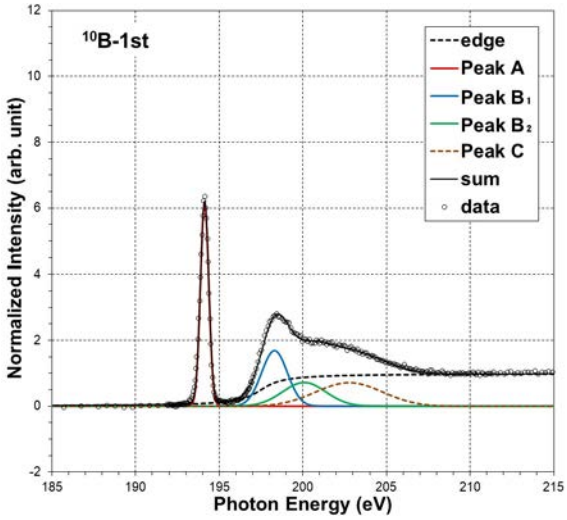


(14)　f-Ce1-Fe2 試料

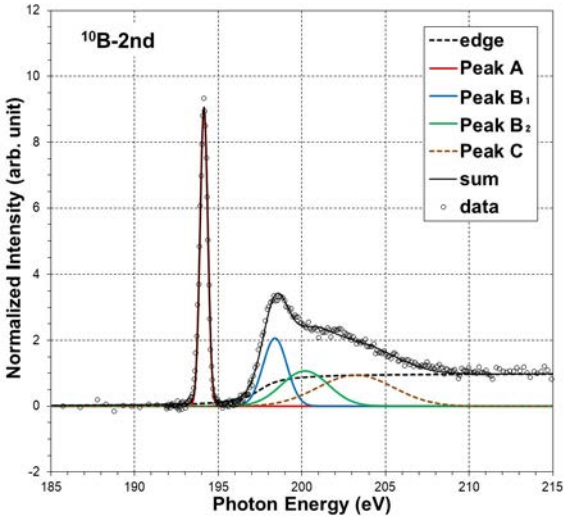


(15)　f-Ce1-Fe3 試料

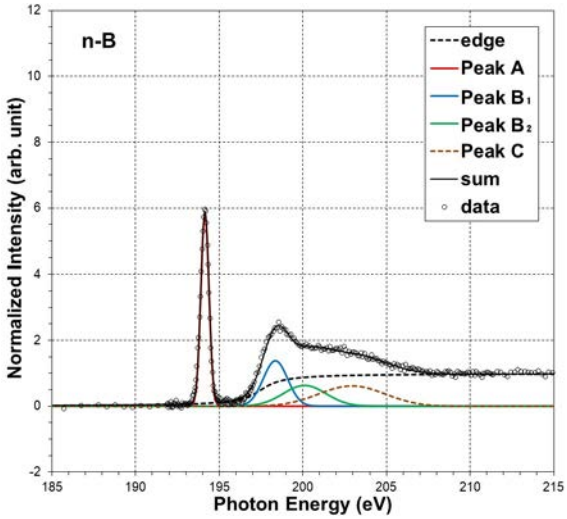
図 4-4　B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果（3/5）



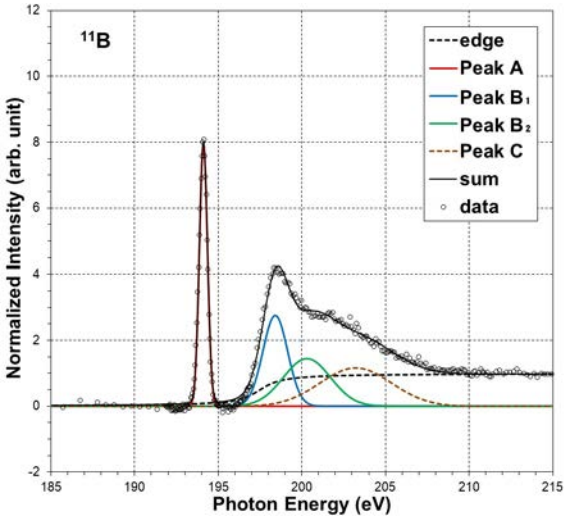
(16)　^{10}B-1st 試料



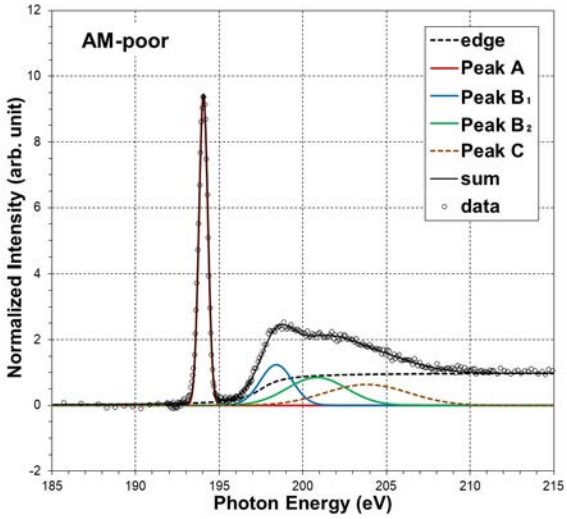
(17)　^{10}B-2nd 試料



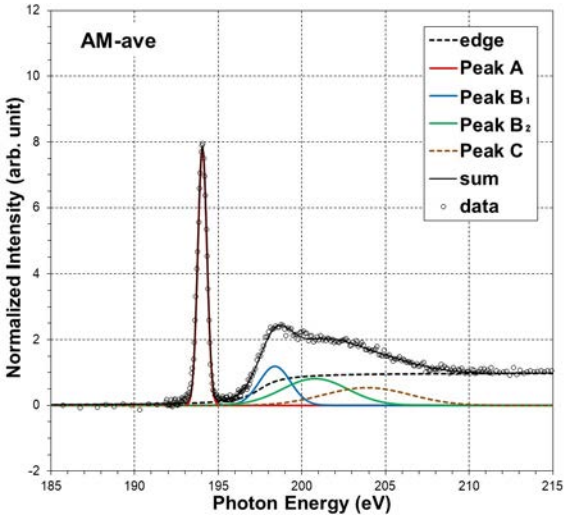
(18)　n-B 試料



(19)　^{11}B 試料

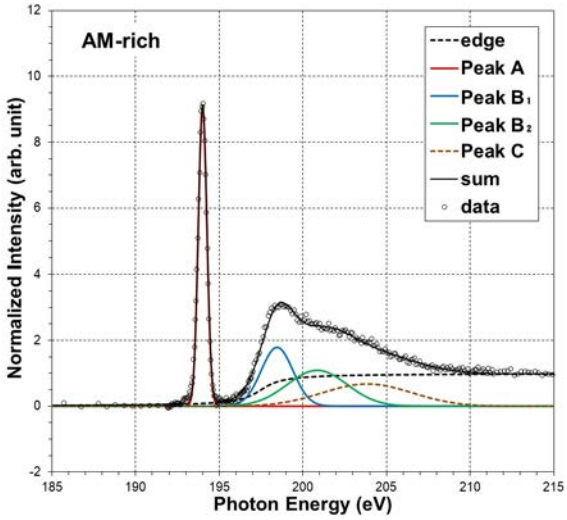


(20)　AM-poor 試料

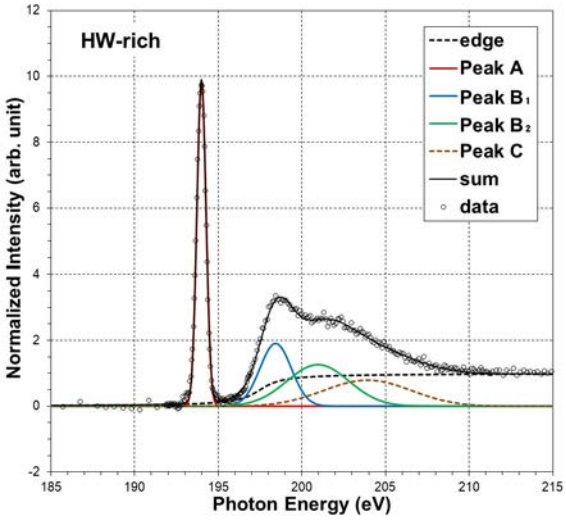


(21)　AM-ave 試料

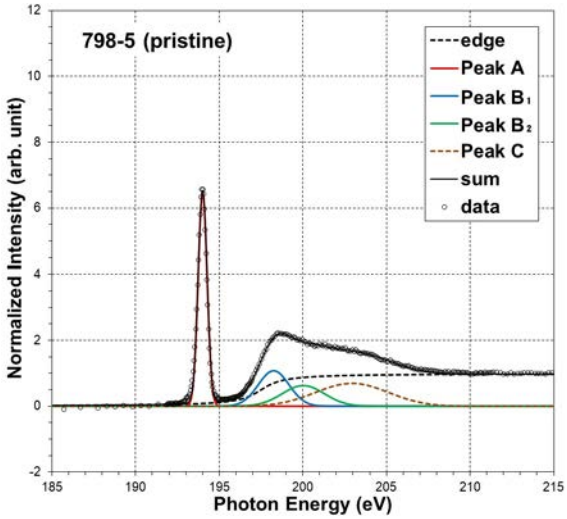
図 4-4　B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離計算結果（4/5）



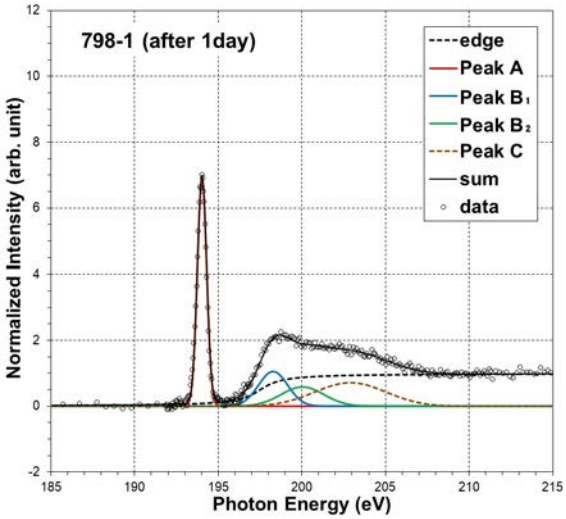
(22)　AM-rich 試料



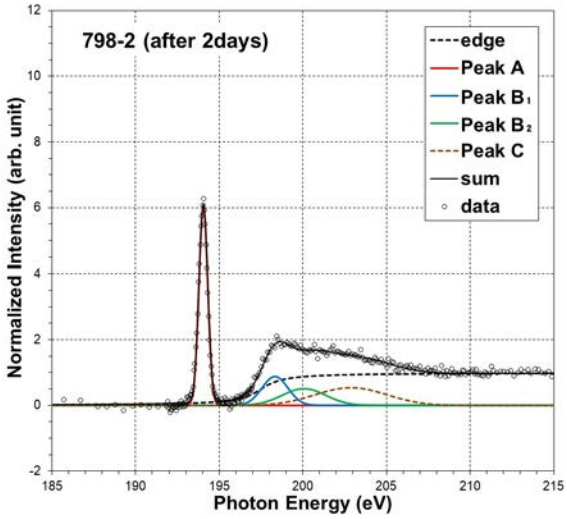
(23)　HW-rich 試料



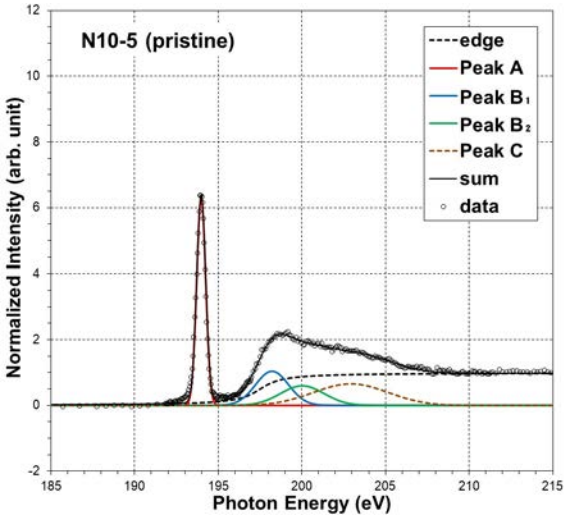
(24)　798-5 試料（未浸漬）



(25)　798-1 試料（浸出時間 1 日後）



(26)　798-2 試料（浸出時間 2 日後）



(27)　N10-5 試料（未浸漬）

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

4.3　ガラス組成による B 局所構造への影響

図 4-4(2)～(23)に示したガラス試料の 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、ガラス試料の面積比$(B_1+B_2)/A$ を図 4-5 に、浸出試験に供したガラス試料の評価は 4.4 節に記す。

図 4-5 に示した各試料の面積比$(B_1+B_2)/A$ を比較すると、NBS 試料及び ^{10}B-1st 試料等のホウ素同位体ガラス試料の値が他のガラス試料の値より高い傾向があり、NBS 組成に Fe_2O_3 を添加した NBS-Fe3 試料も Fe モル濃度が同等の Ce1-Fe3 試料や f-Ce1-Fe3 試料と比べて高い値を示した。これら NBS 試料、NBS-Fe3 試料及びホウ素同位体ガラス試料は、他のガラス試料に含まれる Al_2O_3、CaO、ZnO を省いており、同じホウケイ酸ガラスでも構造的に大きく異なると想定される。なお、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)の増減傾向を類推できることを記しておく。

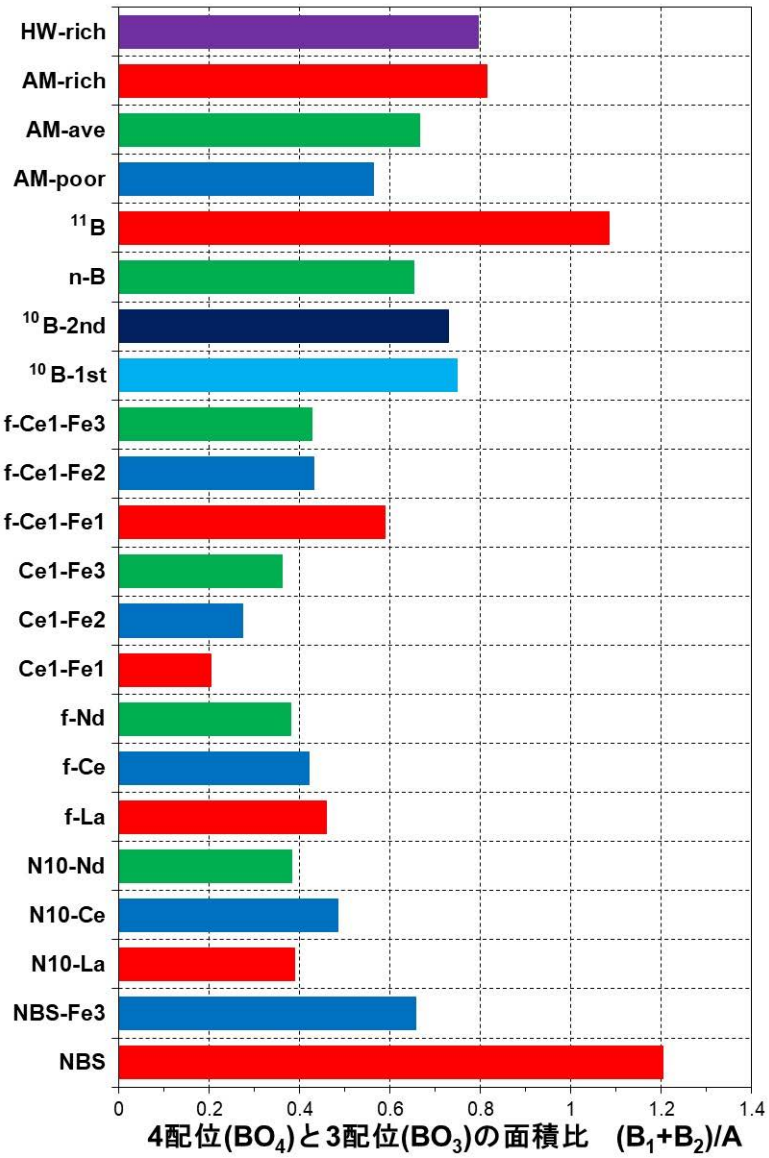
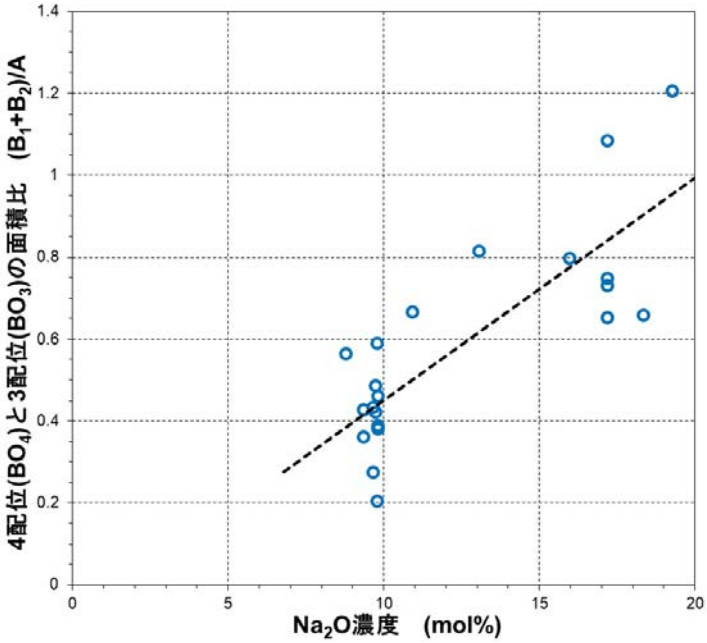
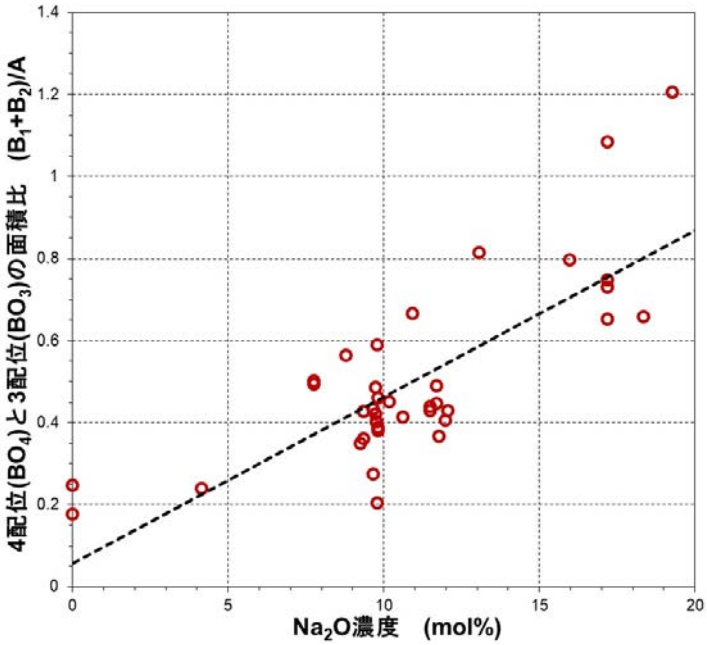


図 4-5　波形分離結果から算出したガラス試料の面積比$(B_1+B_2)/A$

次に、図 4-3 に示した NBS 試料のスペクトルが、Na_2O を含むことで B_2O_3 粉末のスペクトルから大きく変化する点に着目し、ガラス試料中の Na_2O 濃度による面積比$(B_1+B_2)/A$ への影響を評価する。図 4-6(1)に本研究のガラス試料の Na_2O 濃度と面積比$(B_1+B_2)/A$ との相関を、図 4-6(2)に過去に評価したガラス試料を含めた Na_2O 濃度と面積比$(B_1+B_2)/A$ との相関を示す。両者とも、ガラス試料の Na_2O 濃度が高くなるほど面積比$(B_1+B_2)/A$ が大きくなる傾向が認められた。



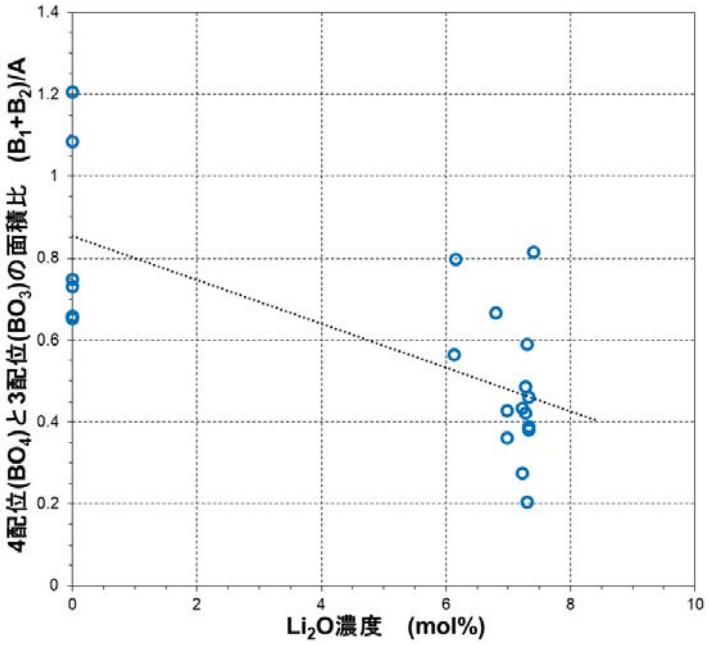
(1) 本研究で評価したガラス試料の結果



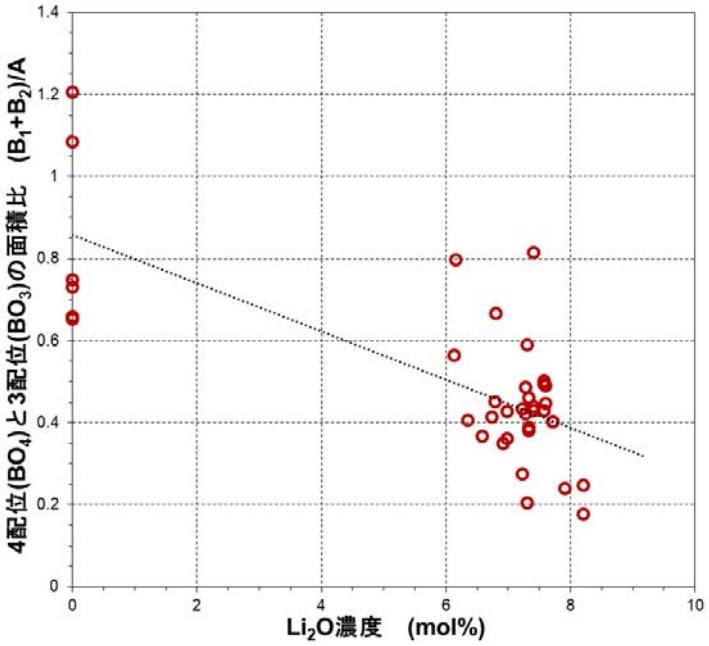
(2) 過去に評価したガラス試料を含めた結果

図 4-6 ガラス試料中の Na_2O 濃度と面積比$(B_1+B_2)/A$ との相関

一方、原料ガラス組成に含まれる Li_2O に着目して、Li_2O 濃度と面積比$(B_1+B_2)/A$ との相関を確認すると、図 4-7(1)に示す本研究のガラス試料の結果及び図 4-7(2)に示す過去に評価した試料を含めた結果のいずれにおいても、Li_2O 濃度に対して面積比$(B_1+B_2)/A$ がランダムに分散しているものの、Li_2O 濃度が高くなるほど面積比$(B_1+B_2)/A$ が低くなる傾向が認められた。



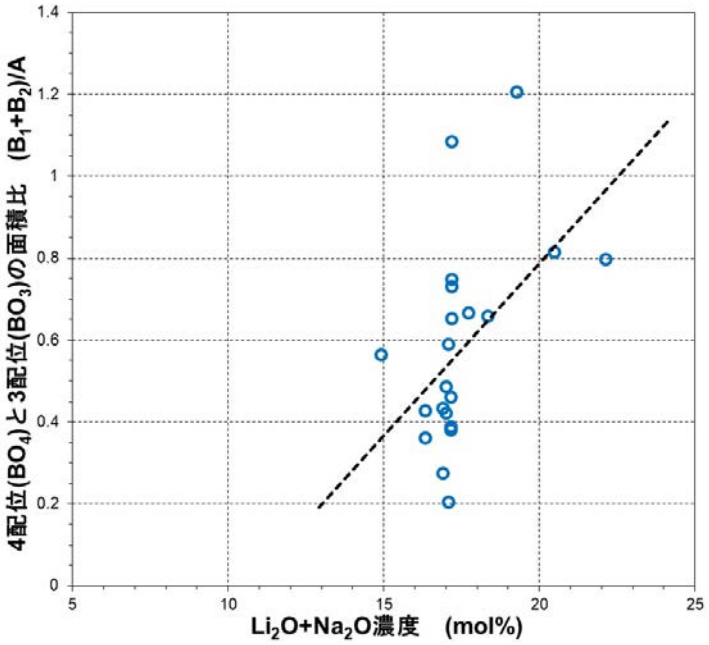
(1) 本研究で評価したガラス試料の結果



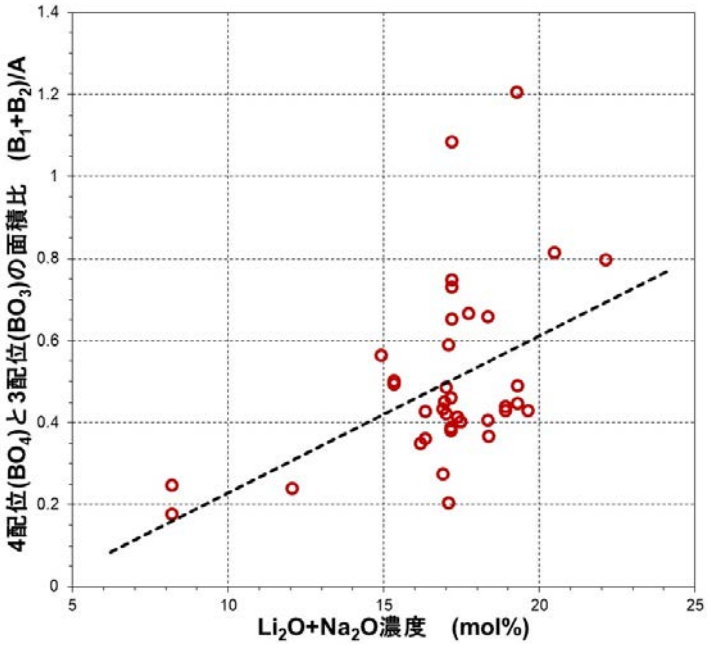
(2) 過去に評価したガラス試料を含めた結果

図 4-7 ガラス試料中の Li_2O 濃度と面積比$(B_1+B_2)/A$ との相関

ここで、イオン半径の小さいアルカリ成分(Li_2O+Na_2O)濃度との相関を図 4-8 に、廃棄物成分に含まれるアルカリ成分（K_2O、Rb_2O、Cs_2O）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_2O 濃度との相関が大きく影響し、(Li_2O+Na_2O)濃度又はアルカリ酸化物濃度が高くなるほど、面積比$(B_1+B_2)/A$ が大きくなる傾向が確認できた。

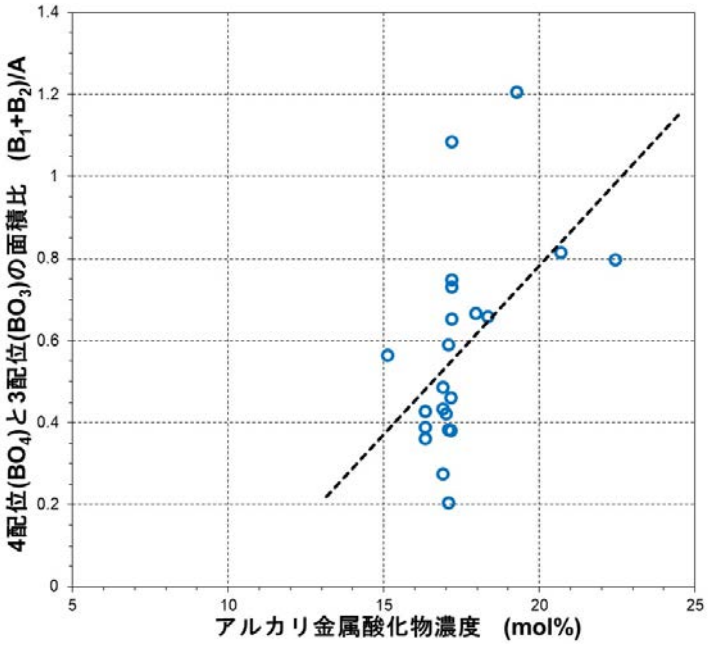


(1)　本研究で評価したガラス試料の結果

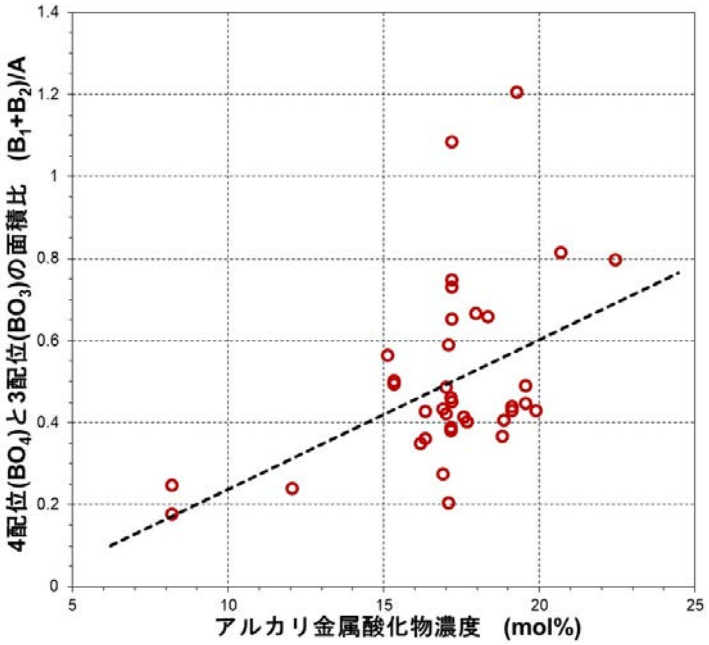


(2)　過去に評価したガラス試料を含めた結果

図 4-8　ガラス試料中の(Na_2O+Li_2O)濃度と面積比$(B_1+B_2)/A$ との相関



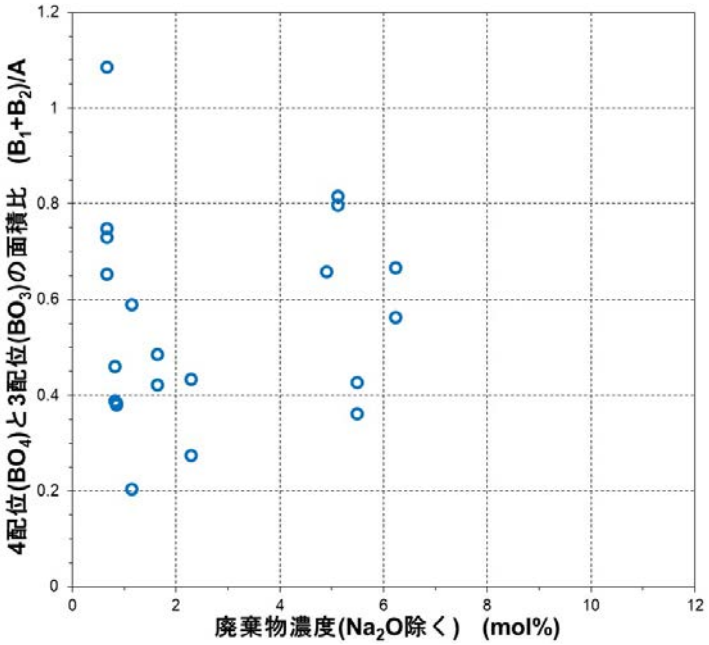
(1) 本研究で評価したガラス試料の結果



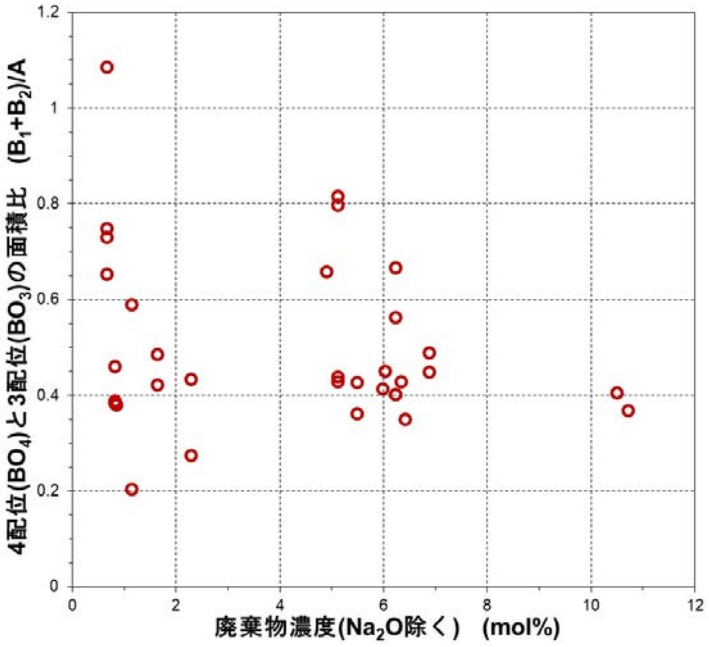
(2) 過去に評価したガラス試料を含めた結果

図 4-9 ガラス試料中の全アルカリ酸化物濃度と面積比$(B_1+B_2)/A$ との相関

さらに、Na_2O を除く廃棄物成分濃度による面積比$(B_1+B_2)/A$ との相関を、図 4-10 に示す。図 4-6 に示した Na_2O 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$(B_1+B_2)/A$ はランダムに変動しており、有意な相関は確認できなかった。



(1) 本研究で評価したガラス試料の結果



(2) 過去に評価したガラス試料を含めた結果

図 4-10 ガラス試料中の Na_2O を除く廃棄物成分濃度と面積比$(B_1+B_2)/A$ 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、アルカリ酸化物が上げられ、Na_2O 濃度が高くなると B-O の 4 配位構造（BO_4）の割合が増加する傾向を確認した。また、より小さなイオン半径の Li_2O 濃度が高くなると B-O の 4 配位構造（BO_4）の割合が減少する可能性が伺えた。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_2O 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

図 4-2 に示したように、2.2 節に記した浸出試験後の 798-1～2 試料の浸出液接液面と未浸漬の 798-5 試料表面を測定した B の K 吸収端 XANES スペクトルを比較すると、若干の差が観察できる。ホウケイ酸ガラス試料の浸出特性は、B-O の 3 配位構造（BO_3）が 4 配位構造（BO_4）より溶出し易いこと [19]が知られており、浸出時間の経過とともに試料表層の 4 配位構造（BO_4）割合が高まることが予想される。そこで、図 4-4 のスペクトルを 3 配位構造（BO_3）由来ピーク A と 4 配位構造（BO_4）由来ピーク（B_1+B_2）に波形分離した図 4-4(24)～(27)の結果から、4.3 節の図 4-5 と同様に各ピークの面積比(B_1+B_2)/A を求めた結果を図 4-11 に示す。

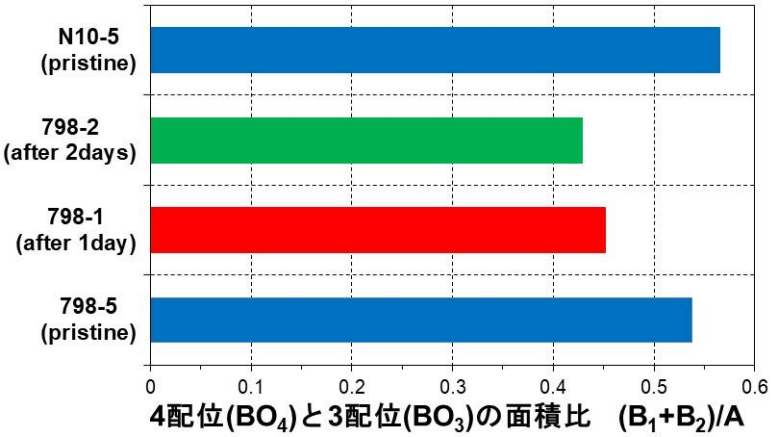


図 4-11　浸出時間による 798-1、2、5 試料及び N10-5 試料の面積比(B_1+B_2)/A の推移

図 4-11 の未浸漬の 798-5 試料と浸漬時間 1～2 日後の 798-1 試料、798-2 試料を比較すると、予想と異なり、浸出時間とともに面積比(B_1+B_2)/A が小さくなり、4 配位構造（BO_4）割合は低下する傾向があった。この原因として、浸出試験によってガラス試料表面に B 存在量の少ない層が形成されたことを想定しており、図 2-11(1)に示した浸出試験後試料のラマンスペクトルで、浸出時間が長くなるとともに 600～700cm^{-1} 領域のラマン強度が増加する傾向を確認している。また、4.1 節で述べた浸出時間 3～4 日後試料のスペクトルが検出できなかったことから、浸出試験後試料の表層に含まれる B 存在量が低いと考えられる。特に、未浸漬試料のラマンスペクトルと比較してラマン強度が大きく変化した図 2-12(1)の N10-1～4 試料は、図 4-2 に示す浸出時間 1 日後の N10-1 試料でも B の K 吸収端 XANES スペクトルが明瞭でなく、試料表面に新たな化合物が形成した可能性が高い。

つまり、図 4-2 に示した浸出試験後試料の B の K 吸収端 XANES スペクトルは、ガラス相の B－O 構造に加えて浸出試験で形成した化合物相の構造情報を含んでおり、形成する化合物相が厚くなると、B 存在量が低くなり B の K 吸収端 XANES スペクトルが検出できなくなると推察する。本研究の浸出試験は、評価面が上向きの浸漬状態で実施しており、浸出試験中に形成される化合物相がガラス試料から離脱する可能性は低く、ガラス試料から浸出液へ溶出した成分が新たな化合物相として試料表面に堆積した可能性も想定できる。浸出試験でガラス試料の XANES 評価面を下向き又は垂直の浸漬状態にセットすれば、形成した化合物相の試料表面の密着状態等も確認できることから、今後の浸出試験での試料セット方法等を再考する。

仮に、浸出試験後試料の B の K 吸収端 XANES スペクトルが、浸出試験において形成された化合物相を主に検出したとすれば、ガラス試料から溶出して形成される化合物中の B 局所構造は B－O の 3 配位構造（BO_3）の割合が高い可能性がある。しかしながら、本研究の測定では確認できておらず、評価した化合物相の下側に B－O の 3 配位構造（BO_3）の割合が高い化合物相が形成されていると推定する。

なお、Ti-1～5 試料及び B-rich-1～5 試料は、XANES スペクトル測定を進めており、測定結果を評価して報告書にまとめる予定である。

4.5　B－O 配位状態と Si－O 架橋構造の相関

4.3 節で述べたように B の局所構造へ与える影響は、ガラス試料中の Na_2O 濃度の方が廃棄物成分濃度より大きく、図 4-4 に示した 4 配位構造（BO_4）の割合は、Na_2O 濃度が高くなるに従い増加する傾向にある。一方、4.4 節の図 4-10 に示したように廃棄物濃度による 4 配位構造（BO_4）と 3 配位構造（BO_3）の面積比に相関は認められない。これに対して、2.4 節の図 2-5(8)に示した模擬廃棄物ガラス I のラマンスペクトルは、廃棄物濃度が高い HW-rich 試料と他の 3 試料（AM-poor 試料、AM-ave 試料、AM-rich 試料）で異なり、これら Si－O 架橋組織のスペクトルを波形分離して各 Q^N 構造ピーク面積割合を算出すると、図 2-9 に示したように HW-rich 試料は他の 3 試料と比べて架橋酸素数 N の少ない Q^0 構造ピーク面積割合が高い。

そこで、ガラス組成が類似である表 2-1 に記した単純組成ガラス（NBS-Fe 試料を除く）、模擬廃棄物ガラス I 及び II を対象に、4 配位構造（BO_4）と 3 配位構造（BO_3）の面積比に対する Si－O 架橋組織の Q^0 構造ピーク面積割合を比較する。B－O 配位構造の面積比 BO_4/BO_3 と Si－O 架橋組織 Q^0 構造ピーク面積割合をプロットすると、図 4-12 に示すように正の相関が認められる。なお、図 4-12 に示した相関は、廃棄物成分を含む単純組成ガラスと模擬廃棄物ガラスが対象であり、原料ガラス試料のデータは含まれていない。また、Na_2O 濃度が異なる原料ガラス（N7-798 試料、N10-798 試料、N10-798 試料）に限定した場合、図 2-9 に示した Si－O 架橋組織の各 Q^N 構造ピーク面積割合は概ね一定との評価結果が得られている。つまり、B－O 配位状態と Si－O 架橋構造の相関を確かめるため、廃棄物成分を含まない原料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、Na_2O 濃度による 4 配位構造（BO_4）と 3 配位構造（BO_3）の面積比を算出した上で、図 4-12 に示した相関を再評価する必要がある。

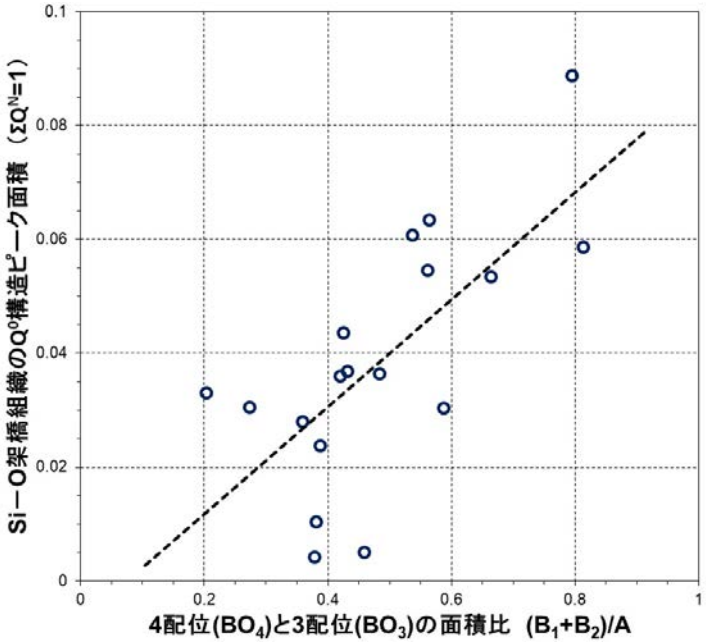


図 4-12　B－O 配位構造の面積比$(B_1+B_2)/A$ と Si－O 架橋組織の Q^0 構造ピーク面積割合の相関

4.6　ガラス試料の O の K 吸収端 XANES スペクトル

2019 年度までに、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 [20]。本研究で観察されるプリエッジは、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よって出現する。

本研究では、単純組成ガラスや模擬廃棄物ガラス等を対象に、α-Fe_2O_3 粉末のスペクトルを基準として、図 4-13 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。測定の結果、図 4-13 中の破線に示すように α-Fe_2O_3 粉末は明瞭なプリエッジが出現し、Fe を含む NBS-Fe3 試料、AM-poor 試料、AM-ave 試料、AM-rich 試料、HW-rich 試料も同様にプリエッジが出現するのに対し、Fe を含まない NBS 試料はプリエッジの出現は観察されなかった。

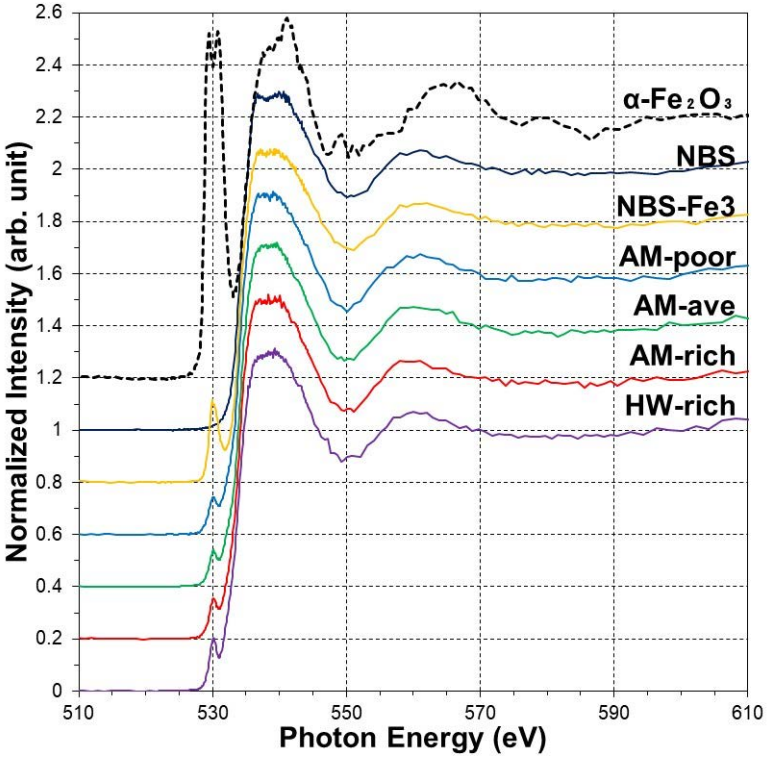


図 4-13　ガラス試料と Fe_2O_3 粉末の O の K 吸収端 XANES スペクトル

ここで、原料ガラス NBS 試料と Fe_2O_3 を 4.91mol%添加した NBS-Fe3 試料のスペクトルを重ねて表示すると、図 4-14 に示すように Fe を含むことでプリエッジの出現が明瞭に確認できる。

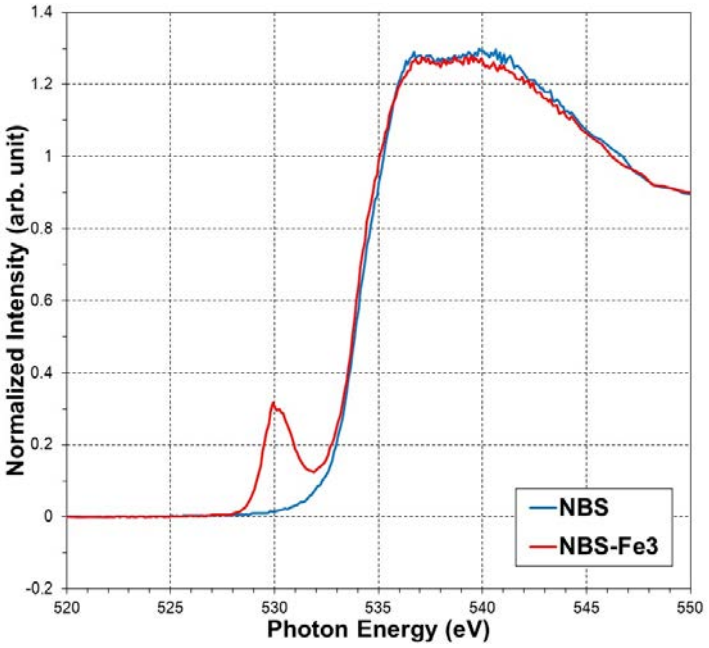


図 4-14　NBS 組成の Fe_2O_3 添加による O の K 吸収端 XANES スペクトル比較

同様に 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 4-15 に示すようにガラス試料中の Fe_2O_3 濃度が 0.86mol%と同等である AM-poor 試料、AM-ave 試料、AM-rich 試料はプリエッジ高さが概ね等しいのに対し、Fe_2O_3 濃度が 1.26mol%と高い HW-rich 試料のみ、高いプリエッジを示した。

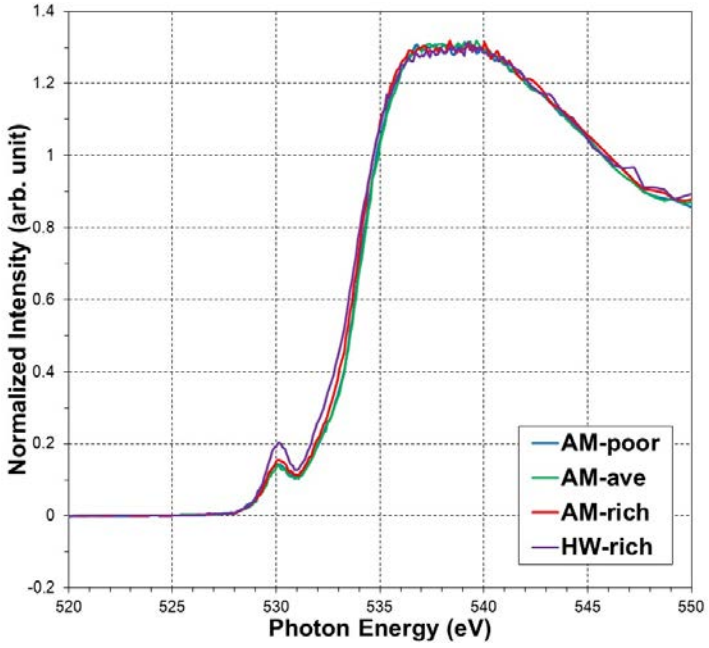


図 4-15　模擬廃棄物ガラス組成の O の K 吸収端スペクトル比較

2019 年度に評価したガラス試料を含め、ガラス試料中の Fe_2O_3 濃度とプリエッジが観察される 528～532eV の積算面積を算出すると、図 4-16 に示すように Fe_2O_3 濃度が高くなるほど、プリエッジ面

積が増加する傾向を確認した。また、遷移金属元素を含まない NBS 試料を除き、プリエッジ出現の原因である第 1 遷移金属酸化物（Cr_2O_3、MnO_2、Fe_2O_3、NiO、ZnO）の合計濃度に対するプリエッジ面積の相関を確認すると、図 4-17 に示すように遷移金属元素が O の K 吸収端 XANES スペクトルのプリエッジに大きく影響することが確認できた。

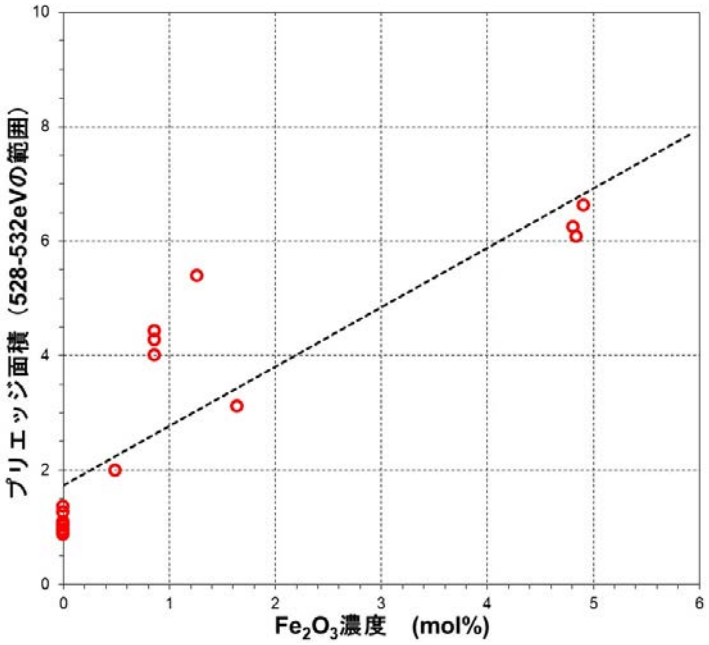


図 4-16　ガラス試料中の Fe_2O_3 濃度とプリエッジ面積との相関

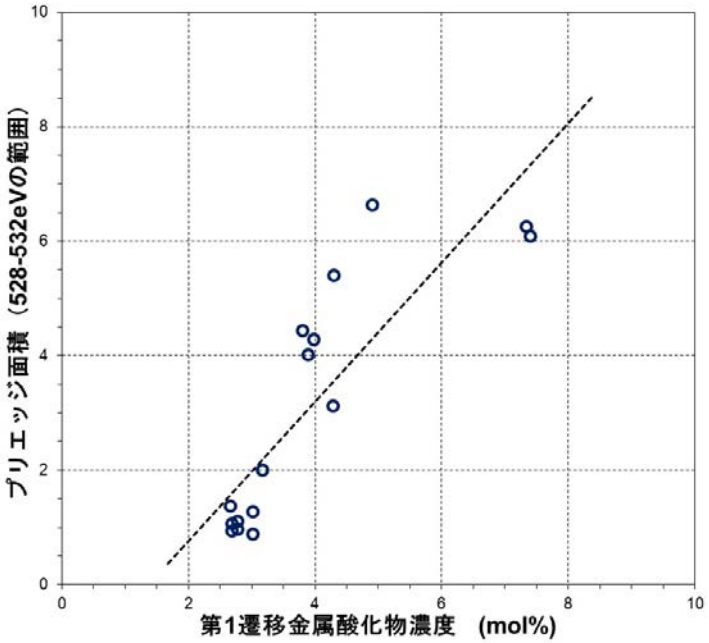


図 4-17　ガラス試料中の第 1 遷移金属酸化物濃度とプリエッジ面積との相関

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_2O_3 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。

次に、浸出試験に供したガラス試料を蛍光収量法（PFY）により測定したOのK吸収端XANESスペクトルを図4-18に示す。いずれの試料もFe等の遷移金属酸化物を含むことから、530～535 eVの領域にプリエッジが出現し、浸出液による影響を受けてプリエッジの大きさに差が認められた。

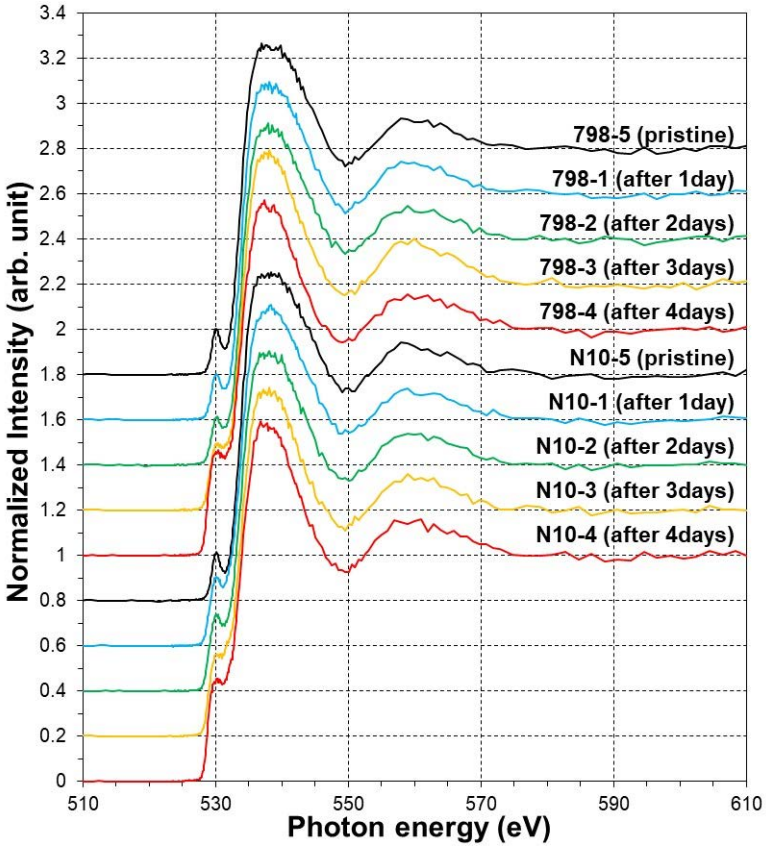
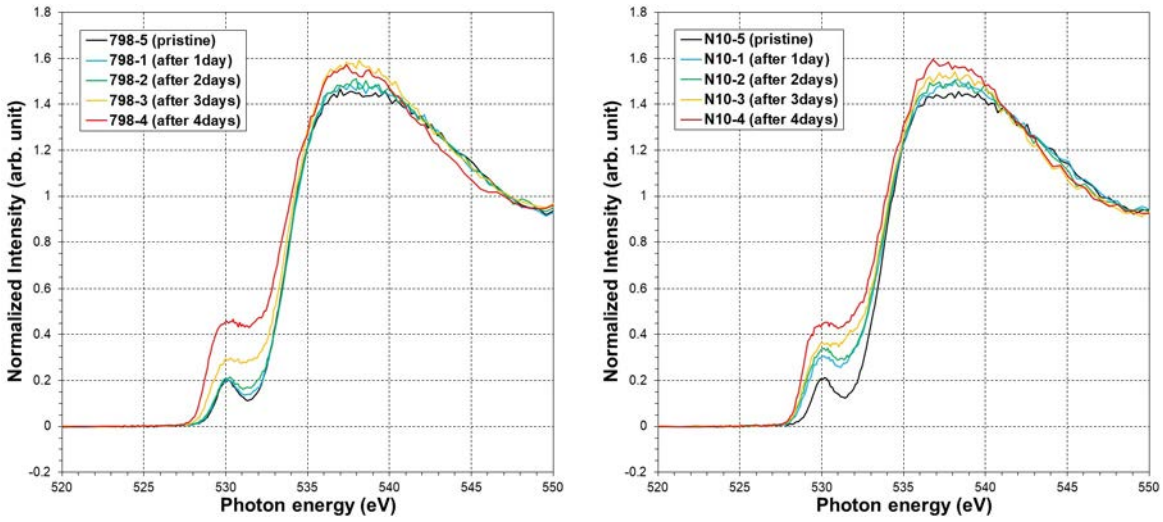


図4-18　ガラス試料のOのK吸収端XANESスペクトル

ここで、798-1～5、N10-1～5試料のスペクトルを試料毎に重ねて図4-19に示すと、浸漬時間が長くなるほど両試料ともプリエッジの増大が認められた。



(1)　798-1～5 試料　　(2)　N10-1～5 試料

図 4-19　浸出試験前後の O の K 吸収端 XANES スペクトル変化

前述と同様にプリエッジが出現した 528～532eV の積算面積を算出し、浸漬時間とプリエッジ面積の相関を求めると、図 4-20 に示すように 798-1～5 試料と N10-1～5 試料の増加傾向に違いが見られた。798-1～5 試料のプリエッジ面積の変化は、浸漬時間が 2 日間までは小さく、3 日間以降に急増するのに対し、N10-1～5 試料のプリエッジ面積は浸漬時間に対して直線的な増加傾向が見られた。

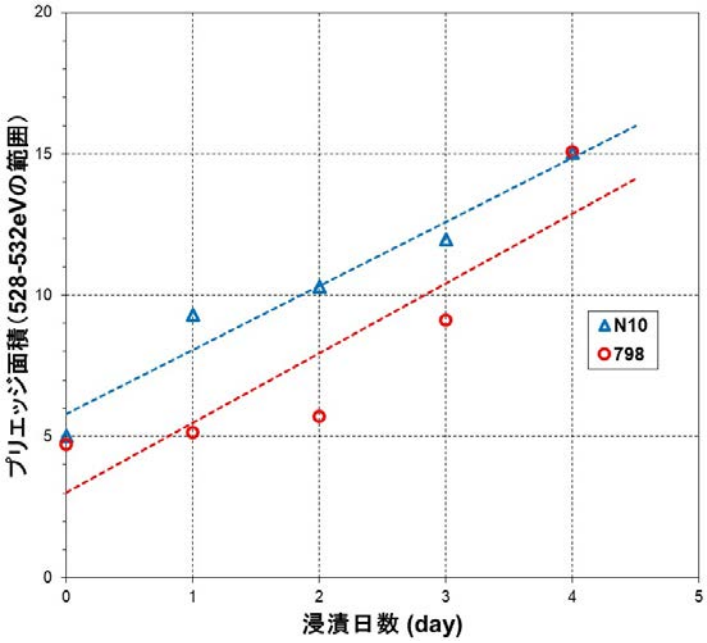


図 4-20　浸出試験後試料の浸漬日数と O の K 吸収端プリエッジ面積との相関

798-1～5 試料と N10-1～5 試料の相違点に着目すると、両試料の化学組成や作製条件は同等であり、相違点は模擬廃棄物ガラス試料の作製に供した原料ガラスの組成や作製条件となる。798-1～5 試料の原料ガラス PF798 組成は Na_2O を含まず、N10-1～5 試料の原料ガラス N10-798 組成は Na_2O

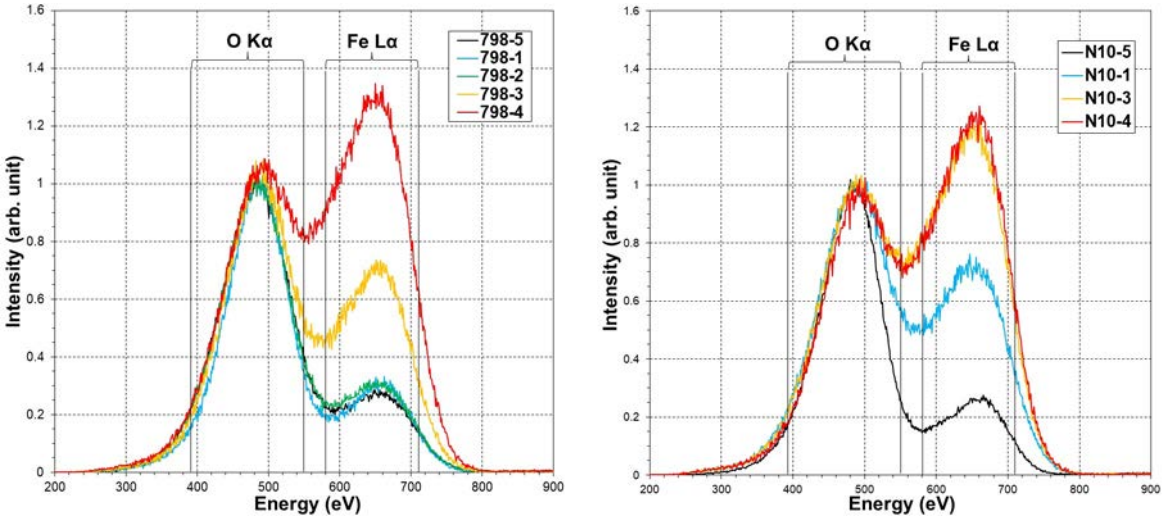
を 10wt%含んでおり、融点が低い N10-798 組成の方が作製温度を低く抑えて作製された可能性がある。O の K 吸収端スペクトルに観察された浸出時間によるプリエッジ変化が、試料作製に供した原料ガラスの組成や作製条件に由来するものと断定できないものの、他のガラス試料の構造解析結果において、原料ガラスの組成や作製条件により差異が生じた可能性も想定されるため、追試験等による検証を考えている。

4.7　浸出試験後のガラス表面の Fe 局所構造

4.4 節で記したように、浸出試験後の 798-1～2 試料が未浸漬の 798-5 試料と比較して B の局所構造が変化しており、また 4.6 節で記したように、798-1～5 試料と N10-1～5 試料の O の K 吸収端スペクトルのプリエッジが浸漬時間とともに増大したことから、これら浸出試験後試料の浸出液接液面を対象に、Fe の L_3、L_2 吸収端及び Cs の M_5、M_4 吸収端の XANES スペクトルを測定した。

まず、未浸漬の 798-5 試料を対象に、Fe の L_3、L_2 吸収端 XANES スペクトルを蛍光収量法（PFY）で測定したところ、710 eV に Fe の L_3 吸収端ピークと 722～724 eV に Fe の L_2 吸収端ピークが出現することを観察したものの、2019 年度に評価した 735 eV に出現する Cs の M_5 吸収端ピークと 748 eV に出現する Cs の M_4 吸収端ピーク [21]は観察できなかった。

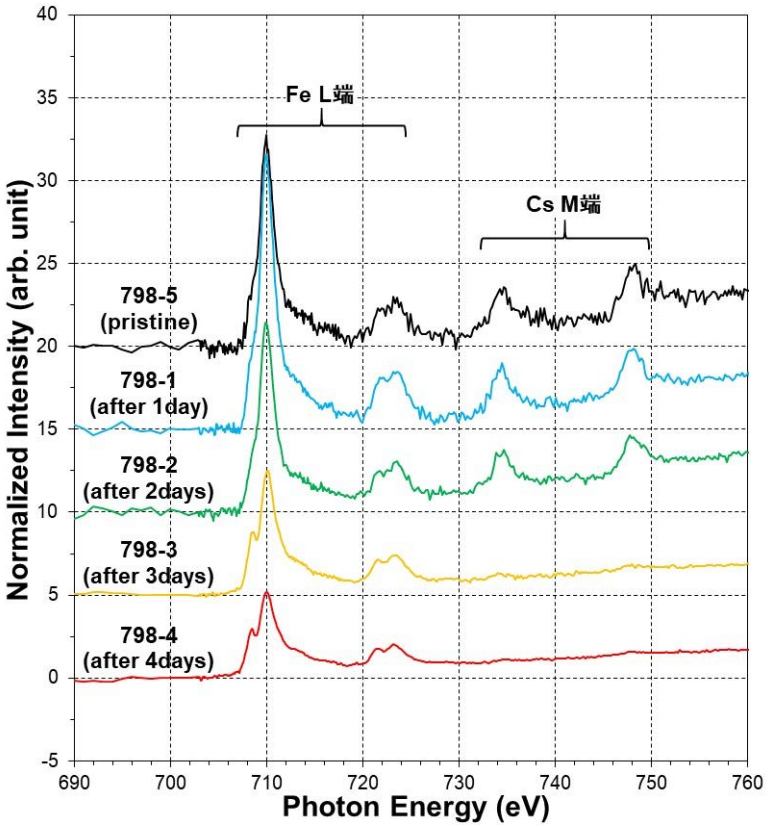
そこで、ガラス試料が酸化物組成であることから O の蛍光 X 線（Kα）に着目し、Fe の蛍光 X 線（Lα）とエネルギーが近接する O の蛍光 X 線（Kα）の分布状態を測定し、O の蛍光 X 線（Kα）ピークを 1 に規格化して Fe の蛍光 X 線（Lα）ピークを確認した。図 4-21 に 798-1～5 試料及び N10-1～3、N10-5 試料の蛍光 X 線エネルギー分布を示すように、O の蛍光 X 線強度を一定とした場合、浸漬時間が長くなるとともに Fe の蛍光 X 線強度の増大が確認できた。



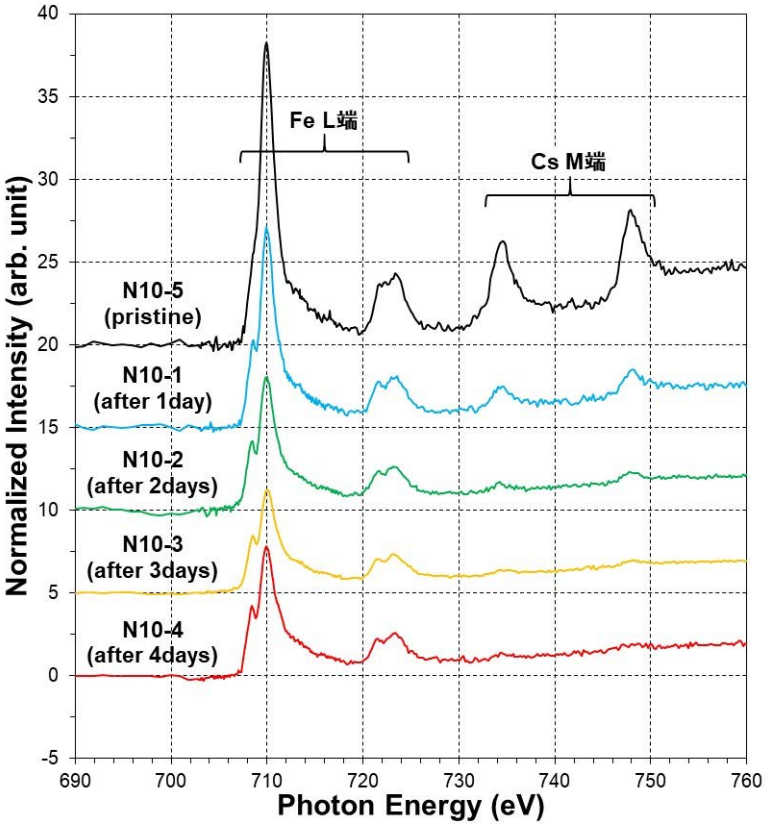
(1)　798-1～5 試料　　(2)　N10-1～3、N10-5 試料

図 4-21　浸漬試験後試料の蛍光 X 線エネルギー分布（O の Kα ピークを 1 に規格化）

図 4-21 に示した蛍光 X 線エネルギー分布状態を参考に、3.2 節で述べた O の蛍光 X 線（Kα）の減衰を利用した逆部分蛍光収量法（iPFY）により、Fe の L_3、L_2 吸収端及び Cs の M_5、M_4 吸収端の XANES 測定を実施した。図 4-22 に、iPFY 測定で得られた Fe の L_3、L_2 吸収端及び Cs の M_5、M_4 吸収端の XANES スペクトルを示す。Fe の L_3、L_2 吸収端のピークは、798-1～5 試料、N10-1～5 試料とも、未浸漬の 798-5 試料、N10-5 試料と比較して、浸漬試験後試料は L_3 吸収端にプリエッジが観察できる。また、Cs の M_5、M_4 吸収端ピークは、未浸漬試料に観察されるものの、浸漬時間が長くなるに伴いピーク高さの低下が確認できた。



(1)　798-1～5 試料



(2)　N10-1～5 試料

図 4-22　iPFY 測定による浸漬試料の Fe の L_3、L_2 吸収端、Cs の M_5、M_4 吸収端スペクトル

図 4-22 に示した浸漬試験後の 798-3～4 試料、N10-1～4 試料の Fe の L_3 吸収端ピーク（710eV 付近）で 708eV に出現したプリエッジは、浸漬試験後試料表面の Fe の電子状態が浸出液による影響を受けていることを示し、Fe を含む新たな化合物相が形成された可能性が高い。特に N10-1～4 試料の浸出特性（図 2-3 の浸出試験による試料重量減少量、図 2-4 の浸出液への溶出元素濃度）は 798-1～4 試料より重量減少量が少ない結果を示しており、N10-1～4 試料表面に新たな化合物相が形成したと推察される。図 4-22 に示した Fe の L_3 吸収端ピーク（710eV 付近）と 708eV プリエッジの高さを比較すると、浸出時間が長くなるとプリエッジ高さが相対的に高くなる傾向があり、図 4-20 に示した浸漬時間の経過とともに O の K 吸収端プリエッジ面積が増大する傾向と一致する。一方、後述する浸出時間に伴う Cs の M_5、M_4 吸収端ピークの低下については、2.3 節で記した図 2-3 及び図 2-4 の浸出特性から、ガラス試料成分が徐々に浸出液へ溶出したと考えられる。これらのことから、前文で述べた試料表面に形成される新たな化合物相は、Fe を含む酸化物相であると想定する。

また、図 4-22(1)に示した 798-1～5 試料における Cs の M_5 吸収端（735eV 付近）と M_4 吸収端（740eV 付近）のピーク低下は、798-2 試料と 798-3 試料の間で大きく変化し、図 4-20 に示した O の K 吸収端のプリエッジ面積が浸漬 2 日から 3 日にかけて急激に増大した点と一致する。一方、図 4-22(2)に示した N10-1～5 試料における Cs の M_5、M_4 吸収端ピークは、浸漬時間の増加に伴って徐々に低下し、図 4-20 に示した O の K 吸収端プリエッジ面積が緩やかに増大する傾向と一致する。

本研究では、浸出液中の溶出元素の濃度分析に ICP-AES を用いたため、Cs 濃度を定量できなかったが、過去の浸出試験で評価したガラス試料からの Cs 溶出挙動 [22]が、他のガラス成分と同様な溶出挙動を示していることから、選択的に Cs が溶出したとは考えにくい。

浸出試験に供した 798-1～5 試料と N10-1～5 試料における Cs の M_5、M_4 吸収端ピークの変化に差が観察された原因として、4.6 節で記したようにガラス試料作製に供した原料ガラス組成による影響が上げられる。Cs は廃棄物成分として模擬廃棄物ガラス中に添加され、試料作製時の溶融ガラス中を Li や Na と同様に 1 価のカチオンとして振る舞い、溶融ガラスの電気的中性を維持する電荷保証として作用する。798-1～5 試料作製に供した原料ガラス PF798 組成は Na を含まず、N10-1～5 試料の原料ガラス N10-798 組成は Na を多く含む。このことから、N10-1～5 試料は、本研究のガラス試料作製前の原料ガラス状態で既に Na が均一に存在し、加熱溶融後に Cs がガラス中に分散したと考えられる。これに対し、PF798-1～5 試料は、ガラス試料の加熱溶融後に添加された Na とともに Cs が分散したと考えられる。溶融ガラスにおける Cs の電荷保証作用は、質量やカチオン半径から Na の電荷保証作用より劣ると考えられるものの、予め Na を均一に分散させた N10-798 と Na を含まない PF798 で Cs の溶融ガラスにおける分散状態が異なる可能性は十分に考えられる。

798-1～5 試料の浸漬 2 日から 3 日にかけて、図 4-20 に示した O の K 吸収端プリエッジ面積が急激に上昇し、図 4-22(1)に示した Cs の M_5、M_4 吸収端ピークが急激に低下した事象原因を現時点で説明することはできない。しかしながら、図 2-3 の試料重量が浸漬時間とともに徐々に減少した結果と、図 4-22(2)の N10-1～5 試料の Cs ピークが徐々に低下した結果から、浸出液中へガラス試料表面の Cs を含む成分が徐々に溶出し、同時に試料表面に新たな酸化物相が形成されると推察する。

4.8　ガラス試料の Si の K 吸収端 XANES スペクトル

ホウケイ酸ガラス試料の Si 局所構造は、SiO_4 骨格構造が堅牢であるため、模擬廃棄物ガラス組成と原料ガラス組成による Si の K 吸収端 XANES スペクトルの差は小さいと推察される。2019 年度の研究では、石英（SiO_2）粉末、4wt%Na_2O 含有 PF798 原料ガラス粉末、2019 年度公募事業の高模擬廃液を添加して作製した模擬廃棄物ガラス粉末を対象に、Si の K 吸収端 XANES スペクトルを全電子収量法（TEY）により測定した。その結果、原料ガラスと模擬廃棄物ガラスは、石英粉末で出現する SiO_2 結晶構造由来の EXAFS 振動は現れないものの、1847 eV 付近に出現する Si の K 吸収端ピークは同様に観察できた。ただし、この Si の K 吸収端ピークエネルギーは、石英粉末、原料ガラス、模擬廃棄物ガラスの順に低エネルギー側へシフトすることが分かった。

本研究では、ガラス組成による Si の K 吸収端 XANES スペクトルへの影響を確認するため、原料ガラス PF798 試料を基準として Na_2O 濃度が 7wt%の N7-798 試料、10wt%の N10-798 試料、15wt%の N15-798 試料を対象に、Si の K 吸収端 XANES スペクトルを 2019 年度と同様に TEY 測定した。また、廃液組成である希土類酸化物や Fe_2O_3 が含まれることから、10wt%Na_2O の原料ガラス N10-798 組成を基準として N10-Ce 試料、N10-La 試料、N10-Nd 試料、N10-Fe 試料を対象に TEY 測定した。なお、希土類元素を含む N10-Ce 試料等は原料ガラス N10-798 へ Ce 等の希土類元素濃度が 0.5mol%となるよう希土類酸化物を添加し、N10-Fe 試料は N10-798 へ 1.0mol%Fe となるよう Fe_2O_3 を添加して作製した。測定に供した各ガラス試料は、厚さ 0.5 mm の薄板形状に加工し、片面（測定面）を鏡面研磨仕上げした後、TEY 測定時の帯電ノイズを回避する目的でカーボン蒸着を施した。

図 4-23 に、TEY により得られた Si の K 吸収端 XANES スペクトルを示す。

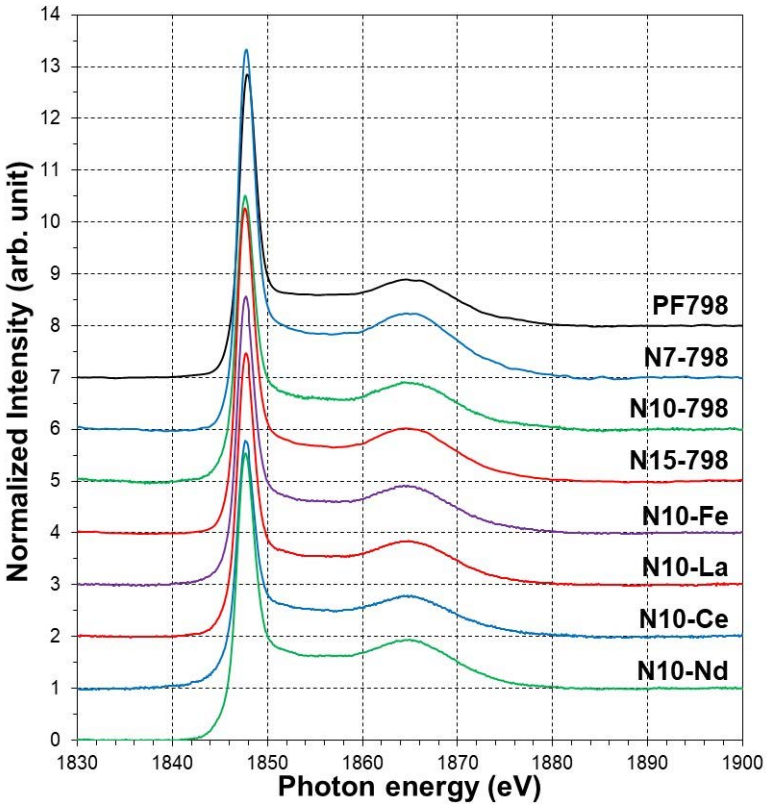


図 4-23　ガラス試料の Si の K 吸収端 XANES スペクトル

原料ガラス中の Na_2O 濃度による Si の K 吸収端 XANES スペクトルへの影響を確認するため、図 4-24 に、図 4-23 中の原料ガラス試料の XANES スペクトルを抜粋した。図 4-24 の挿入図に示すように Na_2O を含まない PF798 試料のピークエネルギー1847.9 eV から、Na_2O 濃度が 7wt%、10wt%、15wt%と高くなるに従って 1847.6 eV まで低エネルギー側へシフトすることを観察した。また、Si の K 吸収端ピーク高さに着目すると、7wt%Na_2O の N7-798 試料が他試料よりピークが高い傾向を示す。しかしながら、N7-798 試料を同一条件で複数回測定した結果に多少の高低差があることや、2.4 節のラマンスペクトルで述べたように化学組成が同等でも製造履歴等によってガラス構造に影響が認められていることから、今後 Na_2O 濃度が異なる原料ガラス試料を同一条件で作製し、再測定により確認する必要があると考える。

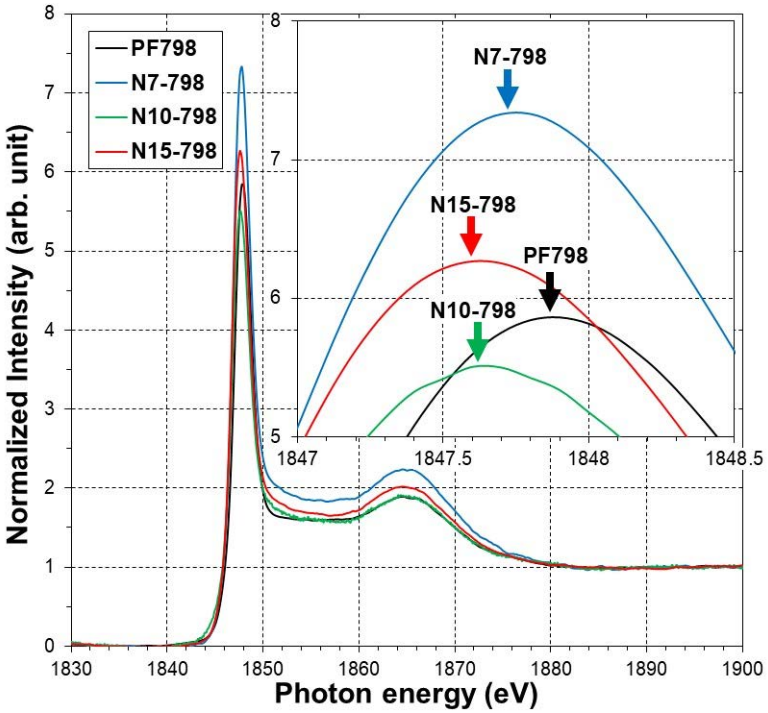


図 4-24　Na_2O 濃度を変えた原料ガラスの Si の K 吸収端 XANES スペクトル

次に、希土類酸化物や Fe_2O_3 を含むことによる Si の K 吸収端 XANES スペクトルへの影響を確認するため、図 4-25 に、図 4-23 中の希土類酸化物等を含むガラス試料の XANES スペクトルを抜粋した。図 4-25 の挿入図に示すようにピークエネルギー位置の相違は 0.1 eV 以下であり、希土類酸化物や Fe_2O_3 が含まれても、図 4-24 に示した N10-798 試料と同等の位置にピークが出現する。このことから、希土類酸化物は N10-798 組成の SiO_4 骨格構造に影響を与えないと推察する。ただし、これらガラス試料の中で N10-Ce 試料のみ、Si の K 吸収端ピークの高さが低くく、また図 2-5(3)に示した希土類酸化物を添加した 3 試料（N10-La 試料、N10-Ce 試料、N10-Nd 試料）のラマンスペクトルにおいて、Si－O 架橋組織の 800～1200 cm^{-1} 領域で N10-Ce 試料のみ、850～950 cm^{-1} にラマンピークが出現している。このことから、Ce は SiO_4 骨格構造の周囲に影響を与えている可能性が高い。

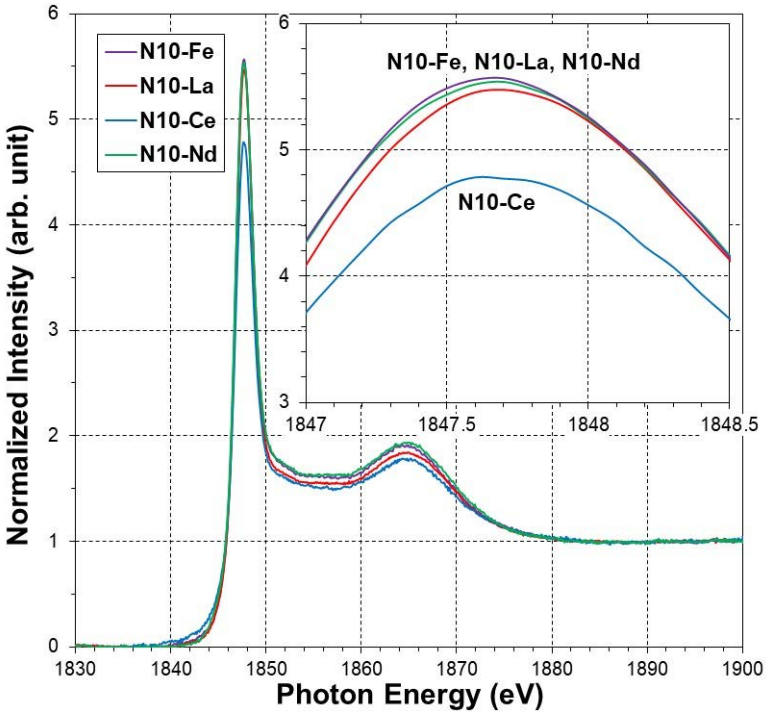


図 4-25　希土類酸化物等を含むガラス試料の Si の K 吸収端 XANES スペクトル

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、2019 年度に引き続きホウ素(B)及び酸素(O)の局所構造変化の解明を目的に、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、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Na_2Oが上げられ、Na_2O濃度が高くなるとB－Oの4配位構造（BO_4）の存在比が高まる傾向が認められた。一方、模擬廃棄物ガラスに含まれる廃棄物成分濃度の増加が与えるBの局所構造への影響は、ガラス試料中のNa_2O濃度による影響よりも小さいと考えられる。

(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に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、ガラス試料に含まれるFe等の第一遷移金属元素の濃度に依存することが分かった。

(3) 浸出試験後の模擬廃棄物ガラス試料表面を対象に、B及びOのK吸収端XANESスペクトルを測定し、浸出試験前後のB及びOの局所構造の変化を比較した。BのK吸収端を評価した結果、一部のガラス試料に限られるものの、B－Oの4配位構造（BO_4）の存在比が低下する傾向が認められた。また、OのK吸収端XANESスペクトルから、浸出試験後に試料表面に新たな化合物相が形成されたと考えられる。このことは浸出試験後試料のラマンスペクトルからも推察される。また、CsのM吸収端等のXANESスペクトルを測定すると、浸出時間が長いガラス試料ほど表面のCsが消失しており、ガラス試料表面のCsは浸出液へ溶出し易いと考えられる。

(4) Na_2O濃度が異なる原料ガラス試料を対象にSiのK吸収端XANESスペクトルを測定した結果、Na_2O濃度が高くなるとSiのK吸収端ピークが低エネルギー側にシフトすることを確認した。また、希土類酸化物を含むガラス試料のSiのK吸収端XANESスペクトルを測定した結果、Ceを含むガラス試料のスペクトルとLaやNdを含むガラス試料のスペクトルを比べるとピーク強度に差が認められ、希土類元素の種類によってSi周辺構造への影響が異なる可能性がある。

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 リサーチオフィス及び KEK-PF 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, 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）, JAEA-Research 2020-009, (2020) p.10.

2) 上記 1), p.39.

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) 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.

5) Frankel, G. S. et al., A comparative review of the aqueous corrosion of glasses, crystalline ceramics, and metals, npj Materials Degradation, vol.2, No.15, 2018, pp.1-17.

6) Gin, S. et al., Aqueous alteration of silicate glass: state of knowledge and prepectives, npj Materials Degradation, vol.5, No.42, 2021, pp.1-20.

7) 上記 1), p.16.

8) 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

9) 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.

10) 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.

11) 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.

12) Sasaki, Y. et al., The Effect of Fe^{3+} Ions on the Anionic Structure of Iron-bearing Sodium Silicate Melts, ISIJ International, vol.40, No.12, 2000, pp.1181-1187.

13) Kamitsos, E. I. et al., Vibrational study of the role of trivalent ions in sodium trisilicate glass, Journal of Non-Crystalline Solids, vol.171, No.1, 1994, pp.31-45.

14) Merzbacher, C. I., White, W. B., The structure of alkaline earth aluminosilicate glasses as determined by vibrational spectroscopy, Journal of Non-Crystalline Solids, vol.130, No.1, 1991, pp.18-34.

15) Matsuoka, J. et al., Isotope effects on the glass transition phenomena and thermal properties of B_2O_3 glass, Journal of Non-Crystalline Solids, vols.345-346, 2004, pp.542-545.

16) 大井隆夫, ホウ素同位体地球化学, 日本海水学会誌, vol.55, No.1, 2001, pp.3-10.

17) Achkar, A. J. et al., Bulk sensitive x-ray absorption spectroscopy free of self-absorption effects, Physical Review B, vol.83, 2011, 081106(R).

18) 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.11.

19) 山下勝, ガラスの耐水性, NEW GLASS, vol.26, No.3, (2017) pp.45-48.

20) 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.

21) 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.

22) 上記1), p.14.