

ラマン分光測定による模擬廃棄物ガラス凝固表面の構造評価

Structural Evaluation of Coagulated Surface of Simulated Waste Glass
by Using Raman Spectroscopy

永井 崇之

Takayuki NAGAI

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

February 2023

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

ラマン分光測定による模擬廃棄物ガラス凝固表面の構造評価

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

(2022年11月28日受理)

物性評価に供する模擬ガラス固化体試料の多くは、熔融ガラスを室温まで徐冷したガラス塊から測定手法に適した形状に加工しているが、実際のガラス固化体は、熔融炉から流下したガラスをキャニスター内で冷却凝固させる。そこで、熔融状態の模擬廃棄物ガラスを凝固させた表面を深さ方向にラマン分光測定し、凝固表面近傍のSi-O架橋組織の状況の評価した。

熔融した模擬廃棄物ガラスカレットを大気下で凝固させたガラス表面近傍のラマンスペクトルは、表面からの深さ方向に対して変化し、スペクトル解析の結果、ガラス凝固表面のSi-O架橋組織は架橋酸素数の少ない構造の割合が高くなる傾向が認められた。一方、原料に用いたガラスカレットやArガス雰囲気中で凝固させたガラス表面は深さ方向に対するスペクトル変化は小さく、ガラス表面近傍のSi-O架橋組織はほぼ同等であった。また、ガラス切断面も深さ方向に対するスペクトル変化は小さく、破損したガラス破断面も深さ方向に対するスペクトルの変化が小さいことを確認した。表面近傍の深さ方向に対するラマンスペクトル変化が大きいガラスは、大気雰囲気のマッフル炉内で熔融状態から室温まで冷却したガラスであり、熔融状態から凝固するまでの時間が長いほど深さ方向に対するスペクトル変化が大きくなると考えられる。

ガラス凝固表面でSi-O架橋組織の架橋酸素数が少ない構造の割合が高くなる理由を確認するため、凝固表面と切断面を対象にSiのK吸収端及びCeのL₃吸収端をXAFS測定した。その結果、凝固表面のSiのK吸収端ピークが切断面のピークより高く、凝固する過程で表面近傍にアルカリ金属酸化物の濃度が高まる可能性が認められた。また、凝固表面と切断面のCeのL₃吸収端XAFSスペクトルを比較すると、凝固表面近傍のCeが切断面より4価状態にあることを確認した。

Structural Evaluation of Coagulated Surface of Simulated Waste Glass by Using Raman Spectroscopy

Takayuki NAGAI

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 November 28, 2022)

Most of the simulated waste glasses used for physical property evaluation are processed into a shape suitable for the measurement method from glass gob obtained by slowly cooling molten glass to room temperature. However, the actual vitrified waste glass material is obtained by cooling and being coagulated the glass drained from the bottom of glass melter into the canister. In this study, Raman spectroscopy was performed on the coagulated surface of molten simulated waste glass in the depth direction to evaluate the state of the Si-O bridging structure near the coagulated glass surface.

The Raman spectra measured from the surface to the depth direction near the surface of the glasses produced by several melting and coagulation conditions of molten simulated waste glass cullet in the air atmosphere, and it was confirmed that there were changes in these spectra. On the other hand, the raw material glass cullet and the surface of the glass solidified in argon gas atmosphere showed little change in the spectrum in the depth direction, and the Si-O bridging structure near the glass surface was similar. It was also confirmed that the spectrum change in the depth direction measurement was small for the cut surface of the glass, and that the change in the spectrum for the broken glass fracture surface was also small. For glasses with a large change in Raman spectra in the depth direction near the coagulated surface, the molten glass was cooled from the molten state to room temperature in a muffle furnace with air atmosphere. That is, the magnitude of the spectral change with respect to the depth direction depends on the time from the molten state to coagulation.

In order to confirm the reason why the number of bridging oxygen in the Si-O bridging structure is small on the coagulated surface of glass, the XANES spectra of Si-K edge and Ce-L₃ edge were measured by XAFS on the coagulated surface and the cutting face. As a result, the Si-K edge peak on the coagulated surface is higher than the peak on the cutting face, and it is thought that the concentration of alkali metal oxides increases on the coagulated surface. In addition, it was confirmed that Ce near the coagulated surface is closer to the tetravalent state than the cutting face.

Keywords: Borosilicate Glass, Simulated Waste Glass, Raman Spectroscopy, XANES, Vitrification

目 次

1. 緒言	1
2. ガラス試料	2
2.1 ガラス試料の組成	2
2.2 ガラスの溶融方法	4
2.2.1 マッフル炉での加熱溶融手順	6
2.2.2 管状炉型加熱装置での溶融流下手順	7
3. ラマン分光測定	9
3.1 顕微レーザーラマン分光光度計	9
3.2 深さ方向のラマン分光測定方法	10
3.3 ラマンスペクトル解析方法	12
4. ラマンスペクトル	14
4.1 ガラスカレットのラマンスペクトル	14
4.2 ルツボ溶融ガラスのラマンスペクトル	17
4.2.1 蓋付ルツボで 1000°C 溶融したガラス	17
4.2.2 標準的な条件で作製したガラス	22
4.2.3 内径が異なるモールドを用いて作製したガラス	26
4.2.4 溶融時に攪拌操作を省いたガラス	28
4.2.5 黒鉛モールドに接触した状態で凝固したガラス	29
4.2.6 漏斗型モールドを用いて作製したガラス	32
4.2.7 300°C から徐冷した破損したガラス	37
4.2.8 450°C から徐冷したガラス	45
4.2.9 480°C から徐冷したガラス	53
4.2.10 徐冷操作の降温速度を変えて作製したガラス	55
4.2.11 不活性ガス雰囲気中で溶融したガラス	61
4.2.12 高温 1400°C で溶融したガラス	63
4.2.13 蓋付ルツボ 1000°C 溶融ガラス内部の状況	69
4.3 溶融流下したガラスのラマンスペクトル	71
5. 考察	76
6. 結言	82
謝辞	83
参考文献	84

Contents

1. Introduction	1
2. Glass sample	2
2.1 Composition of glass samples	2
2.2 Glass melting method	4
2.2.1 Heating and melting procedure in a muffle furnace	6
2.2.2 Procedure for drain out in tube furnace type heating device	7
3. Raman spectrometry	9
3.1 Micro laser Raman spectrophotometer	9
3.2 Raman spectroscopy measurement method in depth direction	10
3.3 Raman spectrum analysis method	12
4. Raman spectra	14
4.1 Raman spectrum of glass cullet	14
4.2 Raman spectrum of glass melted with crucibles	17
4.2.1 Glass melted at 1000°C with crucible with lid	17
4.2.2 Glass made under standard conditions	22
4.2.3 Glass made using molds with different inner diameters	26
4.2.4 Glass without stirring operation during melting	28
4.2.5 Glass coagulated in contact with graphite mold	29
4.2.6 Glass made using funnel-shaped mold	32
4.2.7 Broken glass slowly cooled from 300°C	37
4.2.8 Glass slow-cooled from 450°C	45
4.2.9 Glass slow-cooled from 480°C	53
4.2.10 Glass made by changing the cooling rate of slow cooling	55
4.2.11 Glass melted in an inert gas atmosphere	61
4.2.12 Glass melted at high temperature 1400°C	63
4.2.13 Glass phase state of crucible 1000°C melting with lid	69
4.3 Raman spectrum of bottom drain out glass	71
5. Consideration	76
6. Conclusions	82
Acknowledgments	83
References	84

図リスト

図 2-1	ガラス円柱の作製に用いた黒鉛モールドとガラス円柱の測定箇所.....	5
図 2-2	マッフル炉を用いた場合のガラス温度パターン例.....	6
図 2-3	管状炉型加熱装置の概略.....	7
図 2-4	管状炉型加熱装置を用いた場合のガラス温度パターン例.....	8
図 3-1	Na ₂ O 濃度 10wt%原料ガラスの深さ方向ラマンスペクトル.....	11
図 3-2	SiO ₄ 四面体構造の Si-O 架橋組織イメージ.....	12
図 3-3	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.....	12
図 4-1	ガラスカレット表面(試料 No.1)の深さ方向の規格化ラマンスペクトル.....	14
図 4-2	ガラスカレット表面(試料 No.1)ラマンスペクトルの波形分離結果.....	15
図 4-3	ガラスカレット表面(試料 No.1)の各 Q ^N 構造ピーク占有面積割合.....	15
図 4-4	ガラスカレット表面(試料 No.1, 2 μm 間隔)のラマン分光測定結果.....	16
図 4-5	蓋付ルツボ 1000°C 溶融(攪拌無, 自然冷却)ガラス表面(試料 No.2a).....	18
図 4-6	蓋付ルツボ 1000°C 溶融(攪拌無, 自然冷却)ガラス表面(ルツボ除外, 試料 No.2b).....	19
図 4-7	蓋付ルツボ 1000°C 溶融(攪拌無, 自然冷却)ガラス表面 (ルツボ除外, 試料 No.2b, 2 μm 間隔).....	20
図 4-8	蓋付ルツボ 1000°C 溶融(攪拌無, 自然冷却)ガラス破断面(ルツボ除外, 試料 No.2c).....	21
図 4-9	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷)ガラス頭部平滑面(試料 No.3a).....	23
図 4-10	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷)ガラス引け巣底面(試料 No.3b).....	24
図 4-11	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷)ガラス破断面(試料 No.3c).....	25
図 4-12	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 50φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷)ガラス頭部平滑面(試料 No.4).....	27
図 4-13	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 50φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷)ガラス頭部平滑面(試料 No.5).....	28
図 4-14	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷)ガラス頭部平滑面(試料 No.6a).....	30
図 4-15	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷)黒鉛モールド接触側面 (試料 No.6b).....	31
図 4-16	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 漏斗型モールド, 510°C 徐冷)ガラス頭部平滑面(試料 No.7a).....	33
図 4-17	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 漏斗型モールド, 510°C 徐冷)ガラス引け巣底面(試料 No.7b).....	34
図 4-18	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 漏斗型モールド, 510°C 徐冷)黒鉛モールド接触側面 (試料 No.7c).....	35
図 4-19	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 漏斗型モールド, 510°C 徐冷)黒鉛モールド接触底面 (試料 No.7d).....	36
図 4-20	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 300°C 徐冷)破損ガラス頭部平滑面 (試料 No.8a).....	38
図 4-21	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 300°C 徐冷)破損ガラス引け巣側面 (試料 No.8b).....	39
図 4-22	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 300°C 徐冷)破損ガラス引け巣底面 (試料 No.8c).....	40
図 4-23	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 300°C 徐冷)破損ガラス切断面(試料 No.8d).....	41
図 4-24	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 300°C 徐冷)破損ガラス切断面気泡 (試料 No.8e).....	42
図 4-25	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 300°C 徐冷)破損ガラス破断面(試料 No.8f).....	43
図 4-26	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 300°C 徐冷)破損ガラス破断面 (試料 No.8f, 2 μm 間隔).....	44
図 4-27	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 450°C 徐冷)ガラス頭部平滑面(試料 No.9a).....	46
図 4-28	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 450°C 徐冷)ガラス引け巣側面(試料 No.9b).....	47
図 4-29	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 450°C 徐冷)ガラス引け巣底部側面 (試料 No.9c) (1 回目).....	48
図 4-30	ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 450°C 徐冷)ガラス引け巣底部側面 (試料 No.9c) (2 回目).....	49

図 4-31	ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 450°C 徐冷) ガラス切断面 (試料 No.9d)	50
図 4-32	ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 450°C 徐冷) ガラス切断面気泡 (試料 No.9e)	51
図 4-33	ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 450°C 徐冷) ガラス切断面気泡 (試料 No.9e, 2 μm 間隔)	52
図 4-34	ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 480°C 徐冷) ガラス頭部平滑面 (試料 No.10a)	53
図 4-35	ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 480°C 徐冷) ガラス引け巣側面 (試料 No.10b)	54
図 4-36	ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 漏斗型モールド, 510°C 徐冷 0.5 倍速) ガラス頭部平滑面 (試料 No.11a) (1 回目)	56
図 4-37	ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 漏斗型モールド, 510°C 徐冷 0.5 倍速) ガラス頭部平滑面 (試料 No.11a) (2 回目)	57
図 4-38	ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 漏斗型モールド, 510°C 徐冷 0.5 倍速) ガラス引け巣側面 (試料 No.11b)	58
図 4-39	ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 漏斗型モールド, 510°C 徐冷 2 倍速) ガラス頭部平滑面 (試料 No.12a)	59
図 4-40	ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 漏斗型モールド, 510°C 徐冷 2 倍速) ガラス引け巣底面 (試料 No.12b)	60
図 4-41	1150°C 溶融 18φ 漏斗型モールド試料を Ar 雰囲気 1000°C 再溶融 (攪拌無, 510°C 徐冷) したガラス頭部平滑面 (試料 No.13)	62
図 4-42	蓋付ルツボ 1400°C 溶融 (攪拌無, 自然冷却) ガラス表面 (試料 No.14)	64
図 4-43	蓋付ルツボ 1400°C 溶融 (攪拌無, 自然冷却) ガラス表面 (試料 No.14, 10 μm 間隔)	65
図 4-44	1400°C 溶融ガラス (試料 No.14) をルツボ 1150°C 再溶融 (攪拌無, 50φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷) したガラス頭部平滑面 (試料 No.15) (1 回目)	67
図 4-45	1400°C 溶融ガラス (試料 No.14) をルツボ 1150°C 再溶融 (攪拌無, 50φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷) したガラス頭部平滑面 (試料 No.15) (2 回目)	68
図 4-46	蓋付 Al ₂ O ₃ ルツボ 1000°C 溶融ガラス (試料 No.2b) 凝固表面の 3 次元スペクトル相関	70
図 4-47	Inconel 製漏斗型容器 1150°C 溶融流下 (攪拌無, 30φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷) ガラス頭部平滑面 (試料 No.16)	74
図 4-48	Al ₂ O ₃ 製漏斗型容器 1150°C 溶融流下 (攪拌無, 30φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷) ガラス頭部平滑面 (試料 No.17)	75
図 5-1	蓋付ルツボ 1000°C 溶融 (攪拌無, 自然冷却) ガラスの Si の K 吸収端 XANES スペクトル	76
図 5-2	アルカリ金属酸化物濃度を変えた原料ガラスの Si の K 吸収端 XANES スペクトル	77
図 5-3	アルカリ金属酸化物濃度を変えた模擬廃棄物ガラスの Si の K 吸収端 XANES スペクトル	77
図 5-4	蓋付ルツボ 1000°C 溶融 (攪拌無, 自然冷却) ガラスの Ce の L ₃ 吸収端 XANES スペクトル	78

表リスト

表 2-1	ガラスカレットの化学組成 (メーカー設定値と原子力機構 ICP-AES 分析値)	2
表 2-2	ガラスの溶融方法及び条件の一覧	4
表 3-1	顕微レーザーラマン分光光度計 NRS-5100 の基本仕様及び本研究測定条件	9
表 4-1	漏斗型容器を用いて溶融流下したガラス (試料 No.16, No.17) の化学組成	72
表 5-1	10wt%Na ₂ O 含有原料ガラスの化学組成 (設定値)	80

写真リスト

写真 2-1	本研究に用いた顕微レーザーラマン分光光度計	9
--------	-----------------------	---

1. 緒言

我が国は、使用済核燃料を再処理することで発生する高レベル放射性廃液（以下、HAW）をガラス固化体の形態に処理し、深地層処分場へ埋設する計画を進めている。このガラス固化体は、放射性物質を長期間安定的に閉じ込めておくことができ、かつ廃棄物の容積を減らすことが期待できる。日本原子力研究開発機構（以下、原子力機構）は、HAWのガラス固化処理技術開発として、1971年度に文献調査等を着手し、小型ガラス熔融炉や工学規模モックアップ熔融炉の試験を経て、1980年度からガラス固化技術開発施設（以下、TVF）の設計、1988年度から建設を進め、1995年度にホット試験を経て開発運転を開始した。その後、TVFの開発運転等により得られた技術情報を日本原燃株式会社（以下、日本原燃）へ移転するとともに、東海再処理施設のリスク低減を目的として、2016年度から保管中のHAWをガラス固化する処理運転を継続している。

ガラス固化技術に関する研究開発は、ガラス固化体の深地層処分場の建設費等を軽減するため、原料ガラスに充填するHAW量を増やし、固化体の製造本数を削減する方策が検討されてきた。また、経済産業省資源エネルギー庁の「放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術の基盤研究事業」（以下、基盤研究事業）において、原子力発電所の稼働率向上や燃料費の低減を目指した燃料の高燃焼度化や、ウラン・プルトニウム混合酸化物（以下、MOX）燃料の利用計画に基づき、将来発生が予想される多様なHAW組成に適したガラス固化プロセスの検討が進められている。

筆者は、上記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」において、顕微レーザーラマン分光計により原料ガラスや模擬廃棄物ガラスを測定し、ガラス組成や作製条件によるホウケイ酸ガラスのSi-O架橋組織等の変化を評価してきた。顕微レーザーラマン分光計は、照射するレーザー光を数 μm サイズに集光して焦点位置のラマン散乱光を検出することから、測定したラマンスペクトルは、この焦点位置の局所的な構造を反映する。照射レーザー光の焦点位置を試料の表面や深さ方向に走査し、焦点位置毎に記録したラマンスペクトルを比較することで、測定部位が微小な領域に限定されるものの、2次元の平面的、3次元の立体的な試料構造を評価することができる。これまでに実施した原料ガラス組成の検討において、表面をXY方向のメッシュ状に測定したラマンスペクトルを基にガラス相から析出した微粒子の分散状況を把握するとともに^[1]、浸出試験に供した模擬廃棄物ガラスの評価においてガラス接液面を対象に焦点深さを変えて測定することで、浸出液によって変質したガラス表面の深さ方向の状況を把握する^[2]等、ラマン分光測定による評価の有効性を確認している。

現在、物性等を測定評価している模擬ガラス固化体試料の多くは、熔融ガラスを室温まで徐冷した模擬廃棄物ガラス塊から各測定手法に適したガラス形状へ切断加工している。しかしながら、実プロセスで製造するガラス固化体は、熔融炉から流下した熔融ガラスがキャニスター内で自然冷却された凝固状態にある。本研究は、熔融ガラスを凝固させた表面とガラス塊から切断加工した表面の差異を確認するため、同一組成の模擬廃棄物ガラスカレットを異なる条件で熔融凝固させ、表面から深さ方向にラマン分光測定を行うことで模擬廃棄物ガラス表面近傍の状況を評価した。

2. ガラス試料

2.1 ガラス試料の組成

本研究に供したガラス試料は、表 2-1 に示すガラスレット 1 組成を後述する溶融条件で処理し、計 17 サンプルをラマン分光測定に供した。

表 2-1 ガラスレットの化学組成（メーカ設定値と原子力機構 ICP-AES 分析値）

	重量濃度 (wt%)		モル濃度 (mol%)			元素モル濃度 (mol%)	
	設定値	分析値	設定値	分析値		設定値	分析値
—	—	—	—	—	O	58.617	58.837
SiO ₂	46.70	47.97	52.731	53.985	Si	15.850	16.267
B ₂ O ₃	14.30	13.95	13.935	13.547	B	8.377	8.164
Al ₂ O ₃	5.00	5.01	3.327	3.322	Al	2.000	2.002
CaO	3.00	3.02	3.630	3.641	Ca	1.091	1.097
ZnO	3.00	2.84	2.501	2.363	Zn	0.752	0.712
Li ₂ O	3.00	2.98	6.812	6.756	Li	4.095	4.072
Na ₂ O	10.00	9.55	10.945	10.413	Na	6.581	6.275
P ₂ O ₅	0.28	0.30	0.134	0.141	P	0.080	0.085
Fe ₂ O ₃	2.60	2.52	1.105	1.067	Fe	0.664	0.643
NiO	0.78	0.75	0.728	0.698	Ni	0.219	0.210
Cr ₂ O ₃	0.50	0.47	0.205	0.193	Cr	0.123	0.117
Rb ₂ O	0.11	0.11	0.040	0.039	Rb	0.024	0.024
Cs ₂ O	0.73	0.73 ^[*]	0.176	0.175 ^[*]	Cs	0.106	0.106 ^[*]
SrO	0.29	0.27	0.190	0.176	Sr	0.057	0.053
BaO	0.51	0.65	0.226	0.288	Ba	0.068	0.087
ZrO ₂	1.39	1.39	0.765	0.764	Zr	0.230	0.230
MoO ₃	1.38	1.33	0.650	0.625	Mo	0.196	0.188
MnO	0.36	0.30	0.344	0.290	Mn	0.103	0.088
Ag ₂ O	0.01	0.01	0.003	0.004	Ag	0.002	0.002
SnO ₂	0.01	0.01 ^[*]	0.005	0.004 ^[*]	Sn	0.001	0.001 ^[*]
TeO ₂	0.14	0.15	0.060	0.063	Te	0.018	0.019
La ₂ O ₃	2.69	2.57	0.560	0.534	La	0.337	0.322
CeO ₂	1.25	1.23	0.493	0.485	Ce	0.148	0.146
Pr ₆ O ₁₁	0.50	0.47	0.033	0.031	Pr	0.060	0.057
Nd ₂ O ₃	1.27	1.21	0.256	0.244	Nd	0.154	0.147
Sm ₂ O ₃	0.05	0.05	0.010	0.010	Sm	0.006	0.006
CoO	0.15	0.16	0.136	0.142	Co	0.041	0.043
total	100.00	100.00	100.000	100.000	total	100.000	100.000

[*] : Cs₂O、SnO₂、Cs、Sn の分析値は、設定値を基に算出。

表 2-1 に示したガラスカレットは、ガラスメーカーが作製したフレーク状のガラス片であり、ガラスカレット作製に関する使用原料組成、溶融設備及び溶融条件はメーカー機密扱いの情報であるため、入手できない。同メーカーから提供された情報は、無機化合物試薬を原料に使用し、バッチ作業で耐熱容器に装荷した原料を加熱溶融して、冷却後にフレーク状に粉碎して分級することで、模擬廃棄物ガラスカレットを製造しているとの説明に限られた。同メーカーが添付したガラスカレット組成からカレット作製状況を推定すると、 Al_2O_3 を主成分とするセラミックス製容器を溶融に用いたと考えられ、無機化合物試薬を $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ に加熱して 90 min 以上保持した後、液体金属 (Sn 等) を敷いたフローバス又は金属板上に溶融ガラスを移し替えて厚さ 1mm 程度の模擬廃棄物ガラス板に成形し、室温まで徐冷してから粉碎したと考えられる。

2.2 ガラスの溶融方法

ガラス試料の溶融方法は、表 2-1 のガラスカレットを Al₂O₃ ルツボ (SSA-S:99.6%-Al₂O₃、0.1%-SiO₂、又は SSA-H:95%-Al₂O₃、3%-SiO₂) に装荷してマッフル炉で加熱溶融する方法と、ガラスカレットを漏斗型容器に装荷して管状炉型加熱装置で加熱溶融し漏斗下部ノズルから流下する方法を用いた。Al₂O₃ ルツボで溶融した場合、ルツボに溶融ガラスを保持したまま冷却して作製したガラス試料と、溶融ガラスを黒鉛モールドへ流し込み徐冷操作により作製した円柱形状のガラス試料を測定の対象とした。

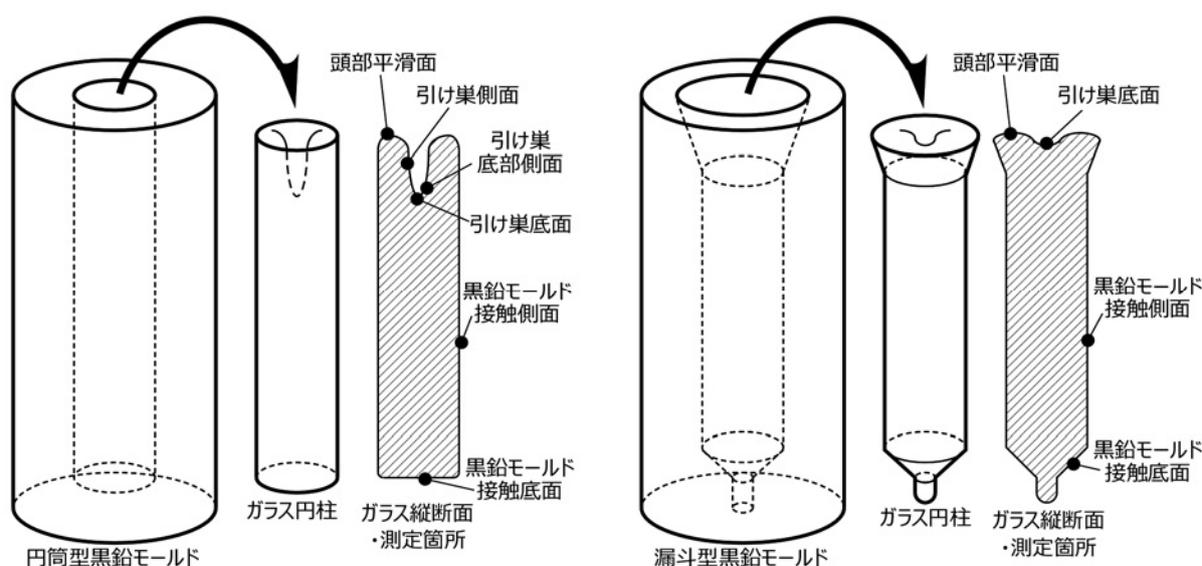
これらガラス試料の溶融方法及び条件の一覧を表 2-2 に示し、表 2-2 に記したラマン分光測定部位を図 2-1 に図解する。なお、黒鉛モールドで成型したガラス円柱は、後述する図 2-2 に付記したガラス試料の写真に示すように、溶融ガラスが凝固する際に熱収縮するため、ガラス円柱の頭部中央に深さ 5~15 mm の引け巣が形成する。

表 2-2 ガラスの溶融方法及び条件の一覧(1/2)

No.	容器	加熱条件	冷却条件	ラマン分光測定部位
1	—	—	—	ガラスカレット表面
2a	Al ₂ O ₃ ルツボ (SSA-S) 蓋付	マッフル炉, 1.5 h 昇温, 1000°C×2 h 保持, 攪拌無	ルツボ保持状態, マッフル炉内で自然冷却	ルツボ付着・ガラス表面
2b				ルツボ除去・ガラス表面
2c				ルツボ除去・ガラス破断面
3a	Al ₂ O ₃ ルツボ (SSA-H)	マッフル炉, 2 h 昇温, 1150°C×2.5 h 保持, 攪拌有	18φ 円筒型黒鉛モールド流し込み, 510°C 徐冷操作	ガラス頭部平滑面
3b				ガラス引け巣底面
3c				ガラス破断面
4	Al ₂ O ₃ ルツボ (SSA-H)	マッフル炉, 2 h 昇温, 1150°C×2.5 h 保持, 攪拌有	50φ 円筒型黒鉛モールド流し込み, 510°C 徐冷操作	ガラス頭部平滑面
5	Al ₂ O ₃ ルツボ (SSA-H)	マッフル炉, 2 h 昇温, 1150°C×2.5 h 保持, 攪拌無	50φ 円筒型黒鉛モールド流し込み, 510°C 徐冷操作	ガラス頭部平滑面
6a	Al ₂ O ₃ ルツボ (SSA-H)	マッフル炉, 2 h 昇温, 1150°C×2.5 h 保持, 攪拌有	18φ 円筒型黒鉛モールド流し込み, 510°C 徐冷操作	ガラス頭部平滑面
6b				黒鉛モールド接触側面
7a	Al ₂ O ₃ ルツボ (SSA-H)	マッフル炉, 2 h 昇温, 1150°C×2.5 h 保持, 攪拌有	18φ 漏斗型黒鉛モールド流し込み, 510°C 徐冷操作	ガラス頭部平滑面
7b				ガラス引け巣底面
7c				黒鉛モールド接触側面
7d				黒鉛モールド接触底面
8a	Al ₂ O ₃ ルツボ (SSA-H)	マッフル炉, 2 h 昇温, 1150°C×2.5 h 保持, 攪拌有	18φ 円筒型黒鉛モールド流し込み, 300°C 徐冷操作, モールドから取出し時に破損	破損ガラス頭部平滑面
8b				破損ガラス引け巣側面
8c				破損ガラス引け巣底面
8d				破損ガラス切出し面
8e				破損ガラス切出し面気泡
8f				破損ガラス破断面

表 2-2 ガラスの溶融方法及び条件の一覧(2/2)

No.	容器	加熱条件	冷却条件	ラマン分光測定部位
9a	Al ₂ O ₃ ルツボ (SSA-H)	マッフル炉, 2 h 昇温, 1150°C×2.5 h 保持, 攪拌有	18φ 円筒型黒鉛モールド流し込み, 450°C 徐冷操作	ガラス頭部平滑面
9b				ガラス引け巣側面
9c				ガラス引け巣底部側面
9d				ガラス切出し面
9e				ガラス切出し面気泡
10a	Al ₂ O ₃ ルツボ (SSA-H)	マッフル炉, 2 h 昇温, 1150°C×2.5 h 保持, 攪拌有	18φ 円筒型黒鉛モールド流し込み, 480°C 徐冷操作	ガラス頭部平滑面
10b				ガラス引け巣側面
11a	Al ₂ O ₃ ルツボ (SSA-H)	マッフル炉, 2 h 昇温, 1150°C×2.5 h 保持, 攪拌有	18φ 漏斗型黒鉛モールド流し込み, 510°C 徐冷 (0.5 倍速) 操作	ガラス頭部平滑面
11b				ガラス引け巣底面
12a	Al ₂ O ₃ ルツボ (SSA-H)	マッフル炉, 2 h 昇温, 1150°C×2.5 h 保持, 攪拌有	18φ 漏斗型黒鉛モールド流し込み, 510°C 徐冷 (2 倍速) 操作	ガラス頭部平滑面
12b				ガラス引け巣底面
13	Al ₂ O ₃ ルツボ (SSA-H)	1150°C 溶融試料再溶融, Ar ガス雰囲気マッフル炉, 2 h 昇温, 1000°C (保持無), 攪拌無	18φ 漏斗型黒鉛モールド流し込み, 510°C 徐冷操作	ガラス頭部平滑面
14	Al ₂ O ₃ ルツボ (SSA-S) 蓋付	マッフル炉, 2 h 昇温, 1400°C×2 h 保持, 攪拌無	ルツボ保持状態, マッフル炉内で自然冷却	ルツボ付着・ガラス表面
15	Al ₂ O ₃ ルツボ (SSA-S)	試料 No.14 再溶融, マッフル炉, 2 h 昇温, 1150°C×2 h 保持, 攪拌無	50φ 円筒型黒鉛モールド流し込み, 510°C 徐冷操作	ガラス頭部平滑面
16	Inconel 製 漏斗型容器	管状炉型加熱装置, 2 h 昇温, 1150°C×2.5 h 保持, 攪拌無	30φ 円筒型黒鉛モールドへ流下, 510°C 徐冷操作	ガラス頭部平滑面
17	Al ₂ O ₃ 製 漏斗型容器	管状炉型加熱装置, 2 h 昇温, 1150°C×2.5 h 保持, 攪拌無	30φ 円筒型黒鉛モールドへ流下, 510°C 徐冷操作	ガラス頭部平滑面



(1) 円筒型モールドを用いた場合

(2) 漏斗型モールドを用いた場合

図 2-1 ガラス円柱の作製に用いた黒鉛モールドとガラス円柱の測定箇所

2.2.1 マッフル炉での加熱溶融手順

ガラスカレットを Al_2O_3 ルツボに装荷してマッフル炉で加熱溶融する方法は、溶融ガラスをルツボに保持したままマッフル炉内で冷却した方法と、ルツボから黒鉛モールドに流し込んで徐冷炉内で冷却した方法でガラス試料を作製した。以下にマッフル炉での加熱溶融手順を記す。

- ① 原料のガラスカレットを所定量秤量し、 Al_2O_3 ルツボに装荷してマッフル炉内にセットした。
 なお、表 2-2 の試料 No.2 と No.14 は蓋付ルツボを用い、溶融状態でのガラス成分の揮発やマッフル炉内雰囲気からの異物混入を抑制した。
- ② マッフル炉内を室温から設定温度（1000～1400℃）まで所定時間（1.5～2.0 h）で加熱し（昇温速度は一定）、設定温度に達した状態で所定時間保持した。ここで、表 2-2 の加熱条件欄に「攪拌有」と記した試料は、設定温度到達から 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攪拌した。溶融ガラスの攪拌は、ガラス相の成分均一化や残留ガスの除去等が目的であるが、原料であるガラスカレットの成分は概ね均一であり、攪拌の有無によらず溶融ガラスの成分は均一であると考えられる。
- ③ 設定温度到達から所定時間保持した後、マッフル炉からルツボを取り出して攪拌し、徐冷開始温度（標準 510℃）に予熱した円筒形状又は漏斗形状の黒鉛モールド（内径 18～50mm）に溶融ガラスを流し込み、徐冷炉へ黒鉛モールドを移した。徐冷炉の温度制御は、徐冷開始温度（標準 510℃）で 2 h 保持後、室温まで一定速度（標準降温速度 16.7℃/h）で冷却した。ルツボを用いた加熱徐冷操作時の温度パターン例を図 2-2 に示す。一般にガラス物性を評価するガラス試料は、これら徐冷操作を行い、分析測定に適した試料形状に加工する。なお、表 2-2 の試料 No.2 と No.14 は、溶融ガラスが入ったルツボ状態でマッフル炉の加熱を停止し、マッフル炉内で室温まで冷却した。
- ④ 冷却後、図 2-1 に示したように黒鉛モールドから円柱形状のガラス試料を取り出し、測定に供した。

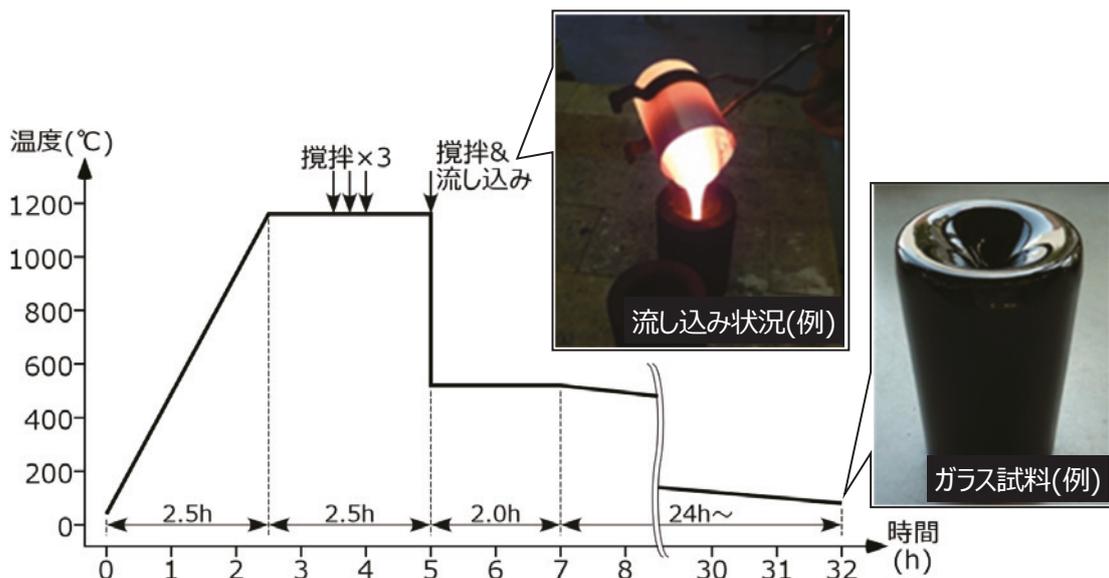


図 2-2 マッフル炉を用いた場合のガラス温度パターン例

2.2.2 管状炉型加熱装置での熔融流下手順

表 2-2 の試料 No.16 と No.17 は、ガラスカレットを図 2-3 に示す漏斗型容器に装荷して管状炉型加熱装置内で加熱して熔融させた後、漏斗型容器下部のノズル部から熔融ガラスを流下してガラス試料を作製した。

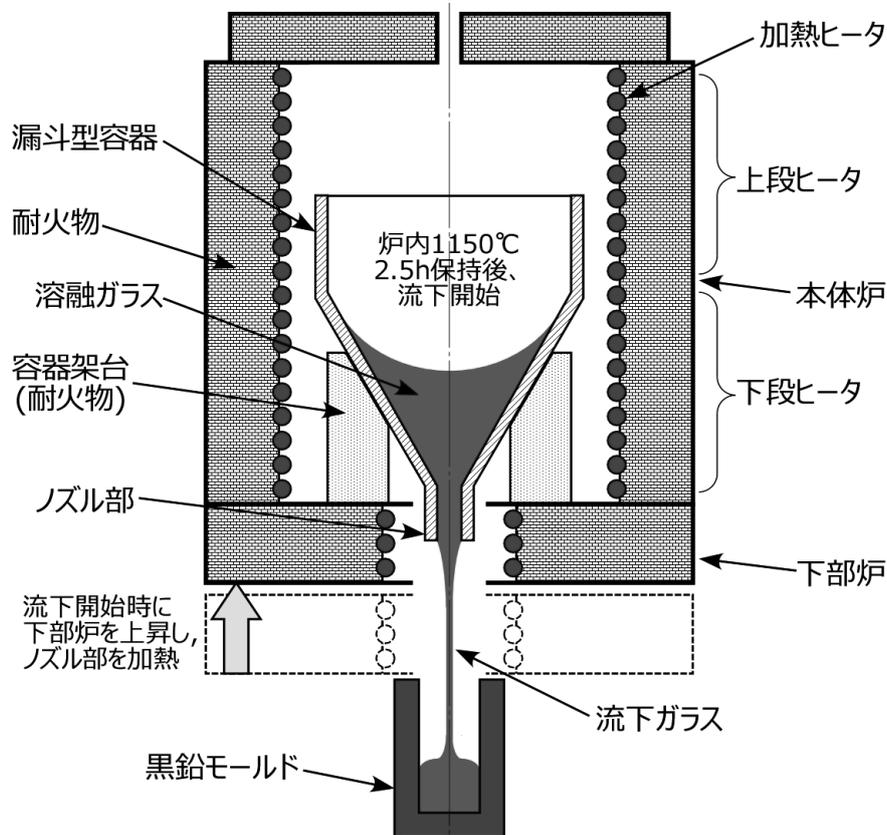


図 2-3 管状炉型加熱装置の概略

以下に、管状炉型加熱装置での熔融流下手順を示す。ガラスカレットの熔融に用いた漏斗型容器は、耐熱合金 Inconel 製と Al_2O_3 製の 2 種類であり、両者とも同形状で漏斗部の傾斜角が 60° 、ノズル部貫通孔の内径が 10 mm である。

- ① ガラスカレットを所定量秤量し、漏斗型容器に装荷して図 2-3 に示す管状炉型加熱装置内にセットした。
- ② 管状炉型加熱装置の本体炉(上段ヒータと下段ヒータ)により、管状炉内温度を室温から 1150°C まで 2.0 h かけて昇温し(昇温速度一定)、 1150°C に達した状態で 2.5 h 保持した。
- ③ 2.5 h 保持後、管状炉型加熱装置の下部炉の位置を上げて漏斗型容器のノズル部を加熱し、別途 510°C に予熱した黒鉛モールド(内径 30 mm)へ熔融ガラスを流下し、黒鉛モールドを徐冷炉へ移した。徐冷操作は、前述(1)の手順と同様に行い、管状炉型加熱装置を用いた場合の温度パターンを図 2-4 に示す。
- ④ 徐冷炉内で冷却した後、黒鉛モールドから円柱形状のガラス試料を取り出し、測定に供した。

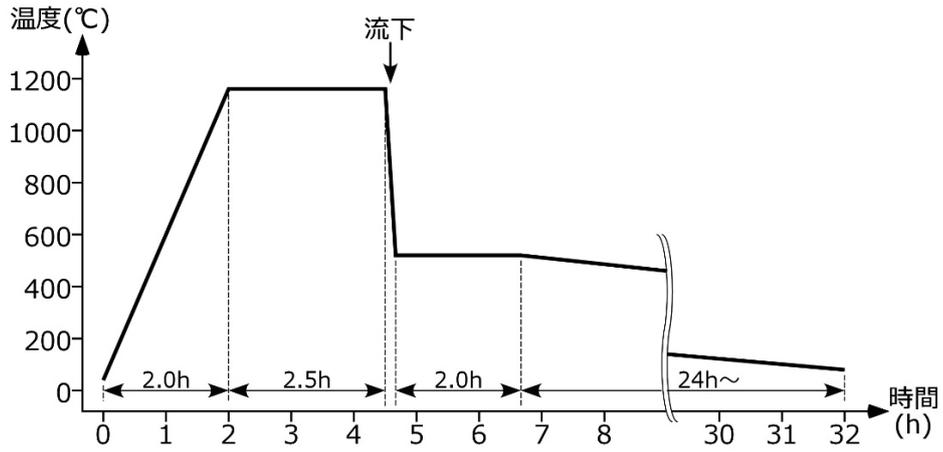


図 2-4 管状炉型加熱装置を用いた場合のガラス温度パターン例

3. ラマン分光測定

3.1 顕微レーザーラマン分光光度計

本研究に用いたラマン分光計は、顕微レーザーラマン分光光度計 NRS-5100（日本分光株式会社製）の基本仕様（表 3-1 参照）から、主な研究対象であるガラス等の非晶質酸化物のラマン散乱光の検出に適した装置構成へ変更し、レーザー発振器の出力を 500 mW（波長 532 nm）に増強した。ラマン分光計は写真 3-1 に示すように分光計本体と制御用 PC 等から構成され、分光計本体は測定時に振動を軽減するため、免振台上に設置している。なお、レーザー発振器の出力 500 mW はレーザー機器のクラス 4 に相当するが、分光計試料扉が閉じた状態でのみレーザー光が導入され、その際に分光計本体から漏れるレーザー光出力は 0.39 mW 以下に低減されるため、当該ラマン分光計はレーザー機器のクラス 1 となる。



写真 3-1 本研究に用いた顕微レーザーラマン分光光度計

表 3-1 顕微レーザーラマン分光光度計 NRS-5100 の基本仕様及び本研究測定条件

	ラマン分光計の基本仕様	本研究の測定条件
分光器	収差補正型ツェルニターナー配置モノクロメータ	
回折格子	600, 1800 gr/mm	1800 gr/mm
スリット	ピンホール 25, 50, 100 $\mu\text{m}\phi$ 、矩形 10~200 \times 1000 μm	ピンホール 25 $\mu\text{m}\phi$
アパーチャ	20, 40, 4000 $\mu\text{m}\phi$	4000 $\mu\text{m}\phi$
対物レンズ	$\times 5$, $\times 20$, $\times 40$ （長作動）, $\times 50$ （長作動）, $\times 100$	$\times 50$ （長作動）
測定波数	50~8000 cm^{-1}	330~1410 cm^{-1}
減光器	無（約 65 mW）、OD : 0.3~2.0（約 32~0.7 mW）	OD : 0.3（約 32 mW）

3.2 深さ方向のラマン分光測定方法

析出物粒子のない化学組成が均質なガラスは、表 3-1 に示したスリットのサイズを変えても同様な形状のラマンスペクトルが観察できる。ここで、スリットのサイズを大きくすると、検出するラマン散乱光の強度は高くなるものの、測定したラマンスペクトルの波数分解能が下がり、結晶性の試料で観察される先鋭なラマンピークがブロードな形状となる。一方、ピンホールスリットを選択すると、照射レーザー光の焦点以外からのラマン散乱光を軽減でき、矩形スリットで測定したラマンスペクトルより高い空間分解能のスペクトルが得られるものの、空間分解能や波数分解能を高めた条件で測定した場合、検出するラマン散乱光の強度は低くなり、明瞭なスペクトルを得るために露光時間を長く設定する必要がある。また、ラマン散乱光の強度を高める目的で照射レーザー光の出力を単純に上げた場合、レーザー光によって試料が損傷（熔融）するため、試料に影響を与えない条件選定が重要となる。

1 章の緒言で述べたように、これまでに浸出液で変質したガラス表面状況を把握するため、ピンホールスリットを用いて浸漬前後の模擬廃棄物ガラスをラマン分光測定し、最表面の変化を観察してきた²⁾。また、表面から 10 μm 深さにレーザー光焦点を調整して測定した浸漬前後のスペクトルを比較すると、両者に差がないことを確認している。これらのことから、高い空間分解能で測定したラマンスペクトルを比較することで、深さ方向のガラス表面構造の変化を評価することが期待できる。

そこで、表 3-1 に示した本研究の測定条件で、 Na_2O 濃度 10wt%の原料ガラス（後述する模擬廃棄物ガラス試料 No.3a と同じ条件で作製）を表面から深さ 1000 μm まで照射レーザー光焦点を変えてラマン分光測定した結果（図 3-1）、表面と同等なスペクトルが観察できることを確認した。これは、原料ガラスが可視光領域で高い透過率を有し、照射レーザー光焦点からのラマン散乱光が減衰せずに検出器に達するためである。一方、可視光領域に高い吸光度を持つ元素が含まれた模擬廃棄物ガラス等は、照射レーザー光の減衰に加えて焦点からのラマン散乱光も減衰するため、後述する模擬廃棄物ガラスのラマンスペクトルに示すように、表面から深さ 50 μm 程度が明瞭なラマンスペクトルを得られる限界と考えられる。

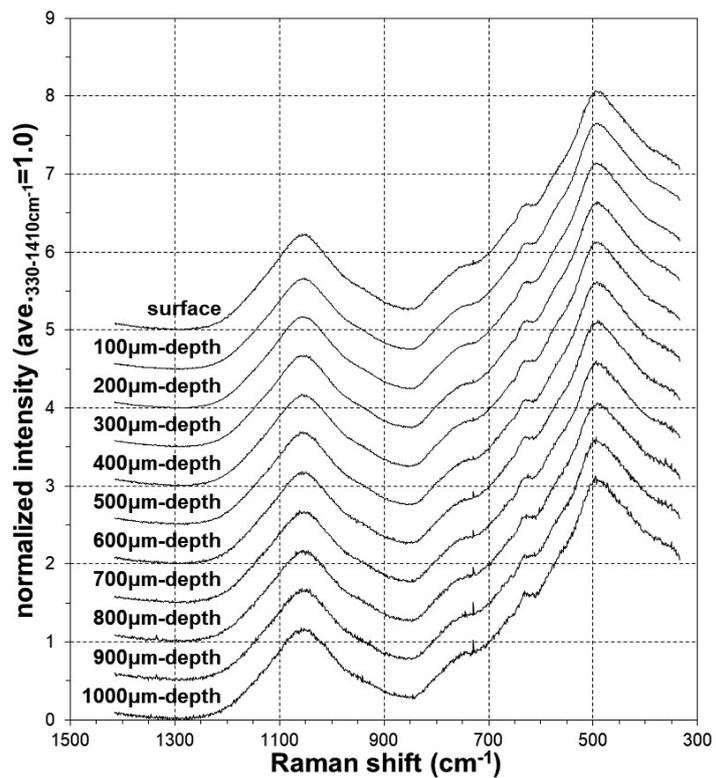


図 3-1 Na₂O 濃度 10wt%原料ガラスの深さ方向ラマンスペクトル

3.3 ラマンスペクトル解析方法

模擬廃棄物ガラスを対象に波数範囲 330~1410 cm^{-1} のラマンスペクトルを測定すると、原料ガラスのスペクトル (図 3-1) と同様、800~1300 cm^{-1} に Si-O 架橋組織由来のラマンピークが観察できる。模擬廃棄物ガラスのラマンスペクトル解析は、この Si-O 架橋組織由来のラマンピークを評価対象とした。なお、模擬廃棄物ガラスのラマンスペクトルは、Si-O 環状組織由来のラマンピークが 600 cm^{-1} 以下に出現するケイ酸ガラスの Si-O 環状組織由来のラマンピーク^[3]と同じ波数領域に観察でき、B-O 組織由来のラマンピークも 600~800 cm^{-1} に出現するホウ酸ガラスのラマンピーク^[4]と同じ波数領域に観察できる。

本研究に供した模擬廃棄物ガラスは表 2-1 に示したように MoO_3 及び P_2O_5 を含むため、900 cm^{-1} 付近に Mo-O 組織由来のラマンピークが出現し^[5]、890~950 cm^{-1} に Mo-O-P 結合由来のラマンピークが出現する^[6]。なお、リン酸化合物の P-O 組織由来の鋭いラマンピークは 950~1000 cm^{-1} に出現し^[7]、模擬廃棄物ガラス中に形成されるリン酸化合物粒子は容易に検出できる。

Si-O 架橋組織は、Si-O 環状組織と同様な SiO_4 四面体構造であるが、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 種類が存在し^[8]、 Q^N 構造のイメージ (図 3-2) が想定される。また、同じ Q^N 構造 ($N=1\sim3$) でも隣接する Si-O 構造によってラマンピーク波数が若干異なるため、隣接する Q^N 構造の N 値を併記して Q^N 構造を細分化して標記する事例^[9]もあり、これら Q^N 構造を細分化したイメージを図 3-3 に示す。

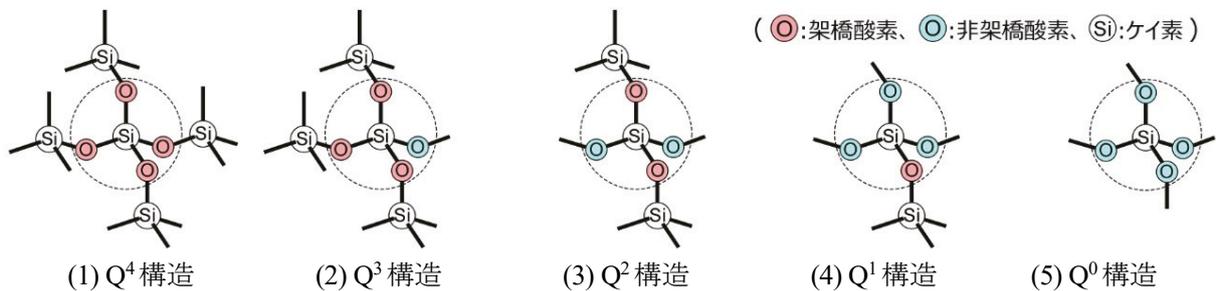


図 3-2 SiO_4 四面体構造の Si-O 架橋組織イメージ

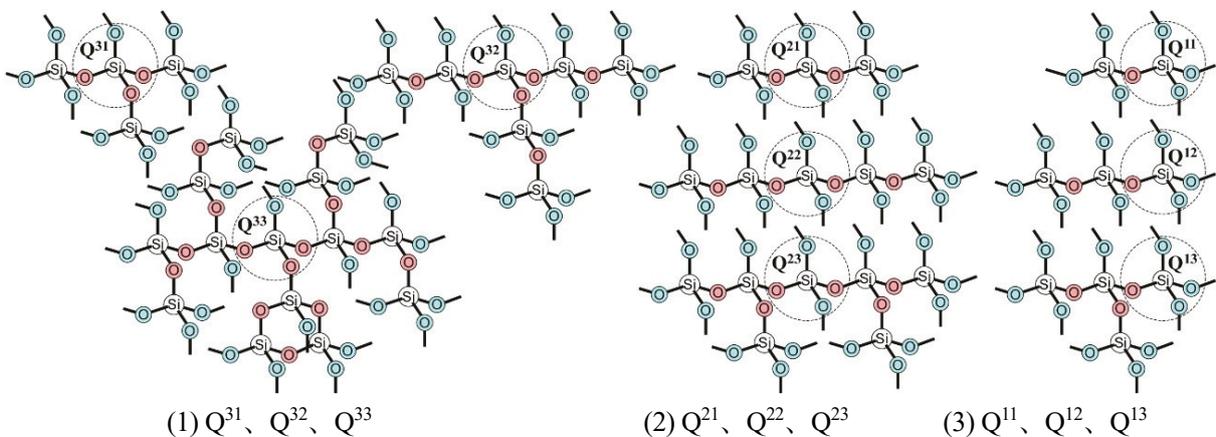


図 3-3 Si-O 架橋状態 (Q^3 構造, Q^2 構造, Q^1 構造) の細分化イメージ

ラマンスペクトルの解析方法は、規格化した測定スペクトルから $800\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ に出現する Si-O 架橋組織の架橋酸素数 $N=0\sim 4$ の Q^N 構造と Mo-O 組織由来の各ピークへ波形分離し、各ピークの占有面積を求め、ラマンスペクトルにおける各ピークの占有面積割合の変化を評価した。ここで、測定スペクトルの規格化は、測定波数範囲 $330\sim 1410\text{ cm}^{-1}$ におけるラマン散乱強度の最小値を 0、平均値を 1.0 として算出し、各ピークへの波形分離は、ピーク波形がガウス関数に近似できると仮定し、最小二乗近似により波形をフィッティングした。また、図 3-3 に示した Si-O 架橋組織の Q^1 構造、 Q^2 構造及び Q^3 構造の各ピークは、 $Q^{1(1)}$ 構造、 $Q^{1(2)}$ 構造、 $Q^{2(1)}$ 構造、 $Q^{2(2)}$ 構造、 $Q^{3(1)}$ 構造、 $Q^{3(2)}$ 構造として波形分離を計算した。波形分離計算は、ケイ酸ガラスの Q^N 構造ピーク波数^[8]を参考に、これら Q^N 構造ピークの中心波数を $Q^0: 850\text{ cm}^{-1}$ 、 $Q^{1(1)}: 880\text{ cm}^{-1}$ 、 $Q^{1(2)}: 920\text{ cm}^{-1}$ 、 $Q^{2(1)}: 950\text{ cm}^{-1}$ 、 $Q^{2(2)}: 1000\text{ cm}^{-1}$ 、 $Q^{3(1)}: 1050\text{ cm}^{-1}$ 、 $Q^{3(2)}: 1100\text{ cm}^{-1}$ 、 $Q^4: 1200\text{ cm}^{-1}$ に固定し、各 Q^N 構造ピークの振幅と高さを算出した。Mo-O 組織由来ピークは、初期条件の中心波数を 900 cm^{-1} として、Si-O 架橋組織の各 Q^N 構造ピークのフィッティングと同時に、ピークの中心波数、振幅及び高さを求めた。なお、Mo-O-P 結合由来のラマンピークは、Mo-O 組織由来ピークと出現する波数領域が重畳しており、表 2-1 のガラスレット組成で Mo 濃度を比較して P 濃度が低いことから、本研究のスペクトル解析で Mo-O-P 結合由来ピークを評価から除外した。

ラマンスペクトルの解析結果は、波形分離計算で得たピーク振幅と高さからピーク占有面積を算出し、測定サンプルやスペクトル測定位置による各ピーク占有面積割合の変化を評価した。なお、本解析で算出した各ピークの占有面積割合が、各ピークの存在割合と一致するものではなく、構造によってラマン散乱光の強弱に差があることに留意する必要がある。

4. ラマンスペクトル

4.1 ガラスカレットのラマンスペクトル

ラマンスペクトルを測定した模擬廃棄物ガラスは、表 2-1 に示した組成のガラスカレット及びこのカレットを熔融したガラス試料である。このカレット（表 2-2 の試料 No.1）の平滑部を対象に、表面から深さ 50 μm まで 5 μm 間隔で照射レーザー光の焦点を深さ方向に変えながらラマンスペクトルを測定し、測定波数範囲 330~1410 cm^{-1} のラマン散乱強度の最小値を 0、平均値を 1.0 として規格化したラマンスペクトルを図 4-1 に示す。模擬廃棄物ガラスカレット（試料 No.1）のラマンスペクトル（図 4-1）は、表面から深さ 50 μm まで同様な形状であることが確認でき、ガラス表面とガラス内部で Si-O 架橋組織に違いは見られない。

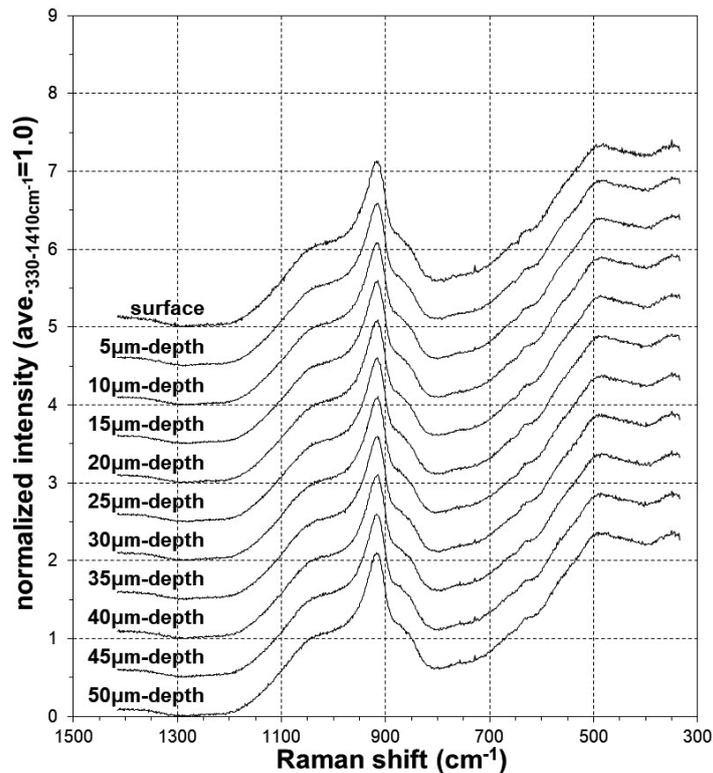


図 4-1 ガラスカレット表面（試料 No.1）の深さ方向の規格化ラマンスペクトル

そこで、3.3 節に記したスペクトル解析方法に従い、規格化ラマンスペクトルを Si-O 架橋組織の Q^N 構造 ($N=0\sim 4$) ピークに波形分離し、各 Q^N 構造ピーク占有面積を求め、これらピーク占有面積割合を比較することで、ガラスカレットの表面と内部の違いを再確認した。図 4-2 中の実線は、ガラスカレット（試料 No.1）の表面、深さ 5、10、25、50 μm のスペクトル（図 4-2 中○印が測定データ）から波形分離した Si-O 架橋組織の各 Q^N 構造ピークを示し、深さ方向に対する各 Q^N 構造ピーク高さに差は認められなかった。また、図 4-2 中の 900 cm^{-1} 付近の破線で示した Mo-O 組織由来ピークや、他の破線で示した Si-O 環状組織や B-O 組織等に由来するピークも同様な形状を示した。

次に、この図 4-2 の実線で示した Si-O 架橋組織の各 Q^N 構造ピーク占有面積割合を求めた結果 (図 4-3)、深さ方向に対するピーク占有面積割合は概ね一定であり、ガラスカレット (試料 No.1) は表面から深さ 50 μm の内部までの Si-O 架橋組織はほぼ同様であると判断した。

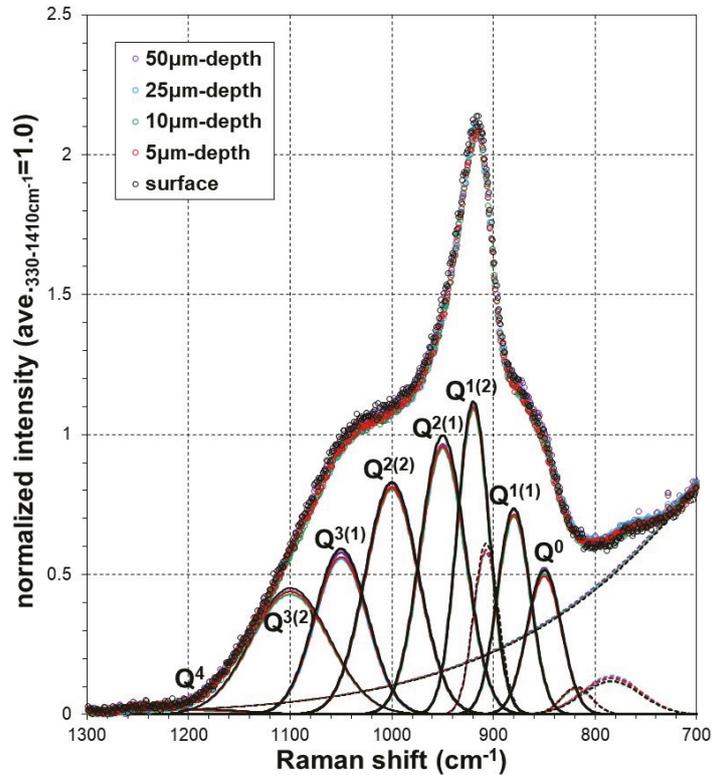


図 4-2 ガラスカレット表面 (試料 No.1) ラマンスペクトルの波形分離結果

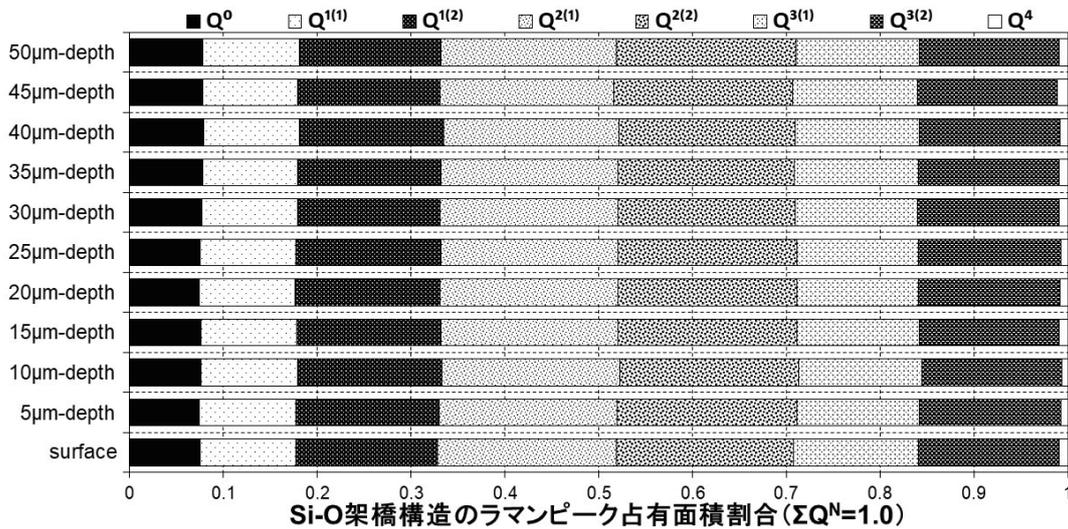
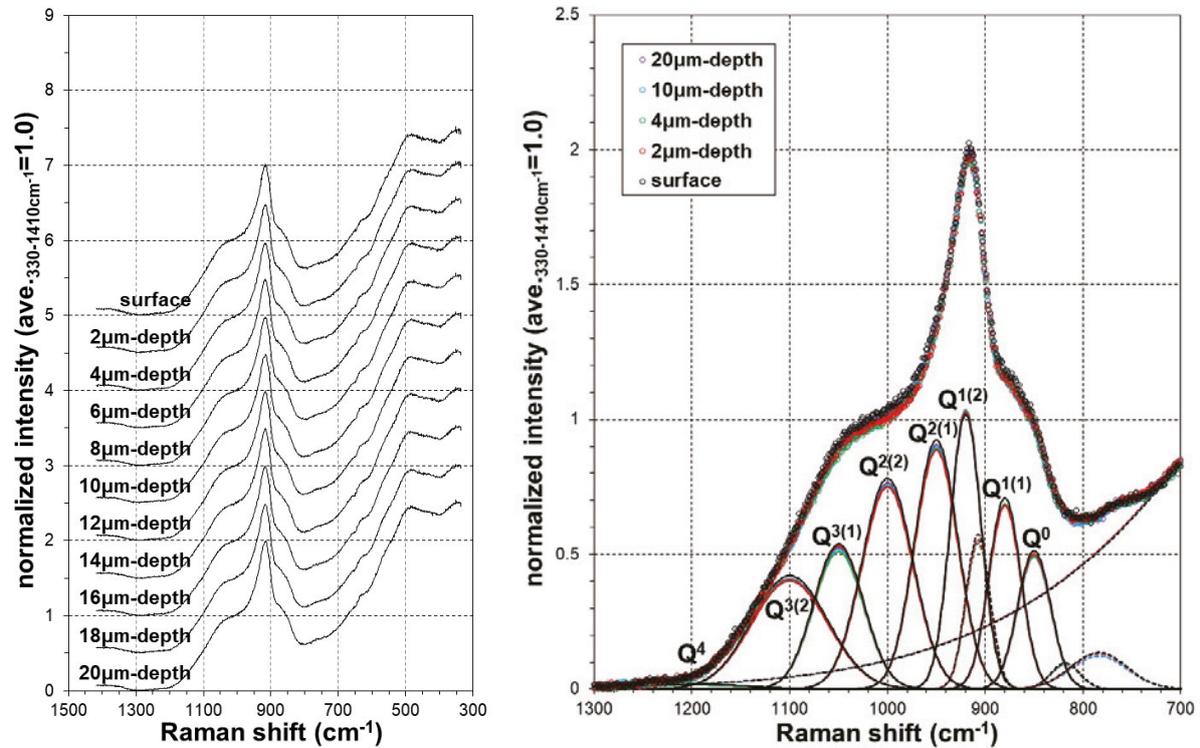


図 4-3 ガラスカレット表面 (試料 No.1) の各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

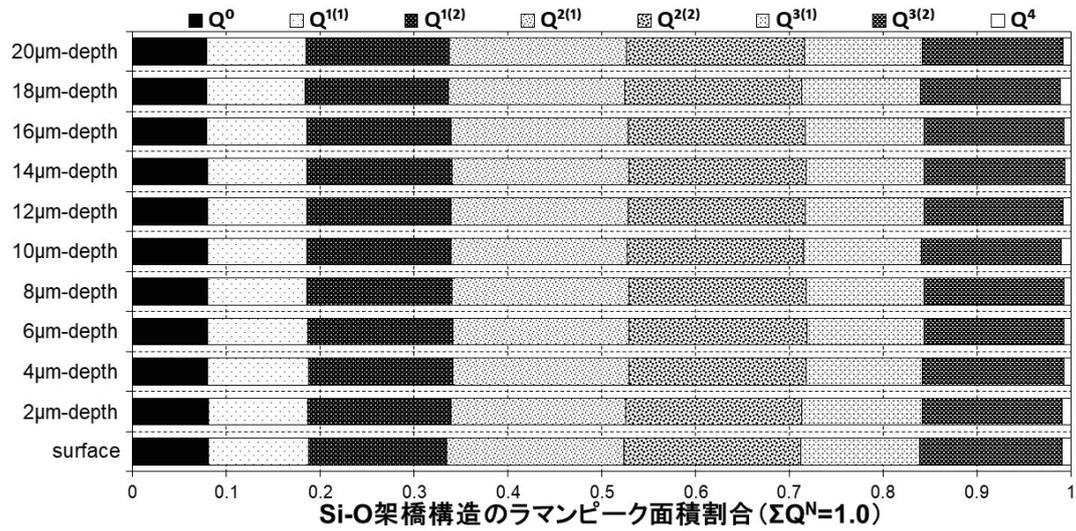
上記のスペクトル測定箇所は 1 点であり、他の測定箇所も同様な結果が得られることを確認するため、図 4-1 のスペクトルを測定したカレット (試料 No.1) 平滑部の異なる箇所を、表面から深さ 20 μm まで 2 μm 間隔で深さ方向のスペクトルを測定し、同様に評価した (図 4-4)。その結果、深さ方向の

スペクトル、波形分離結果及び各 Q^N 構造ピーク占有面積割合は、5 μm 間隔で測定した結果（図 4-1～図 4-3）と差異は認められず、カレット（試料 No.1）全体が同様な Si-O 架橋組織を有すると判断した。



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

図 4-4 ガラスカレット表面（試料 No.1, 2 μm 間隔）のラマン分光測定結果

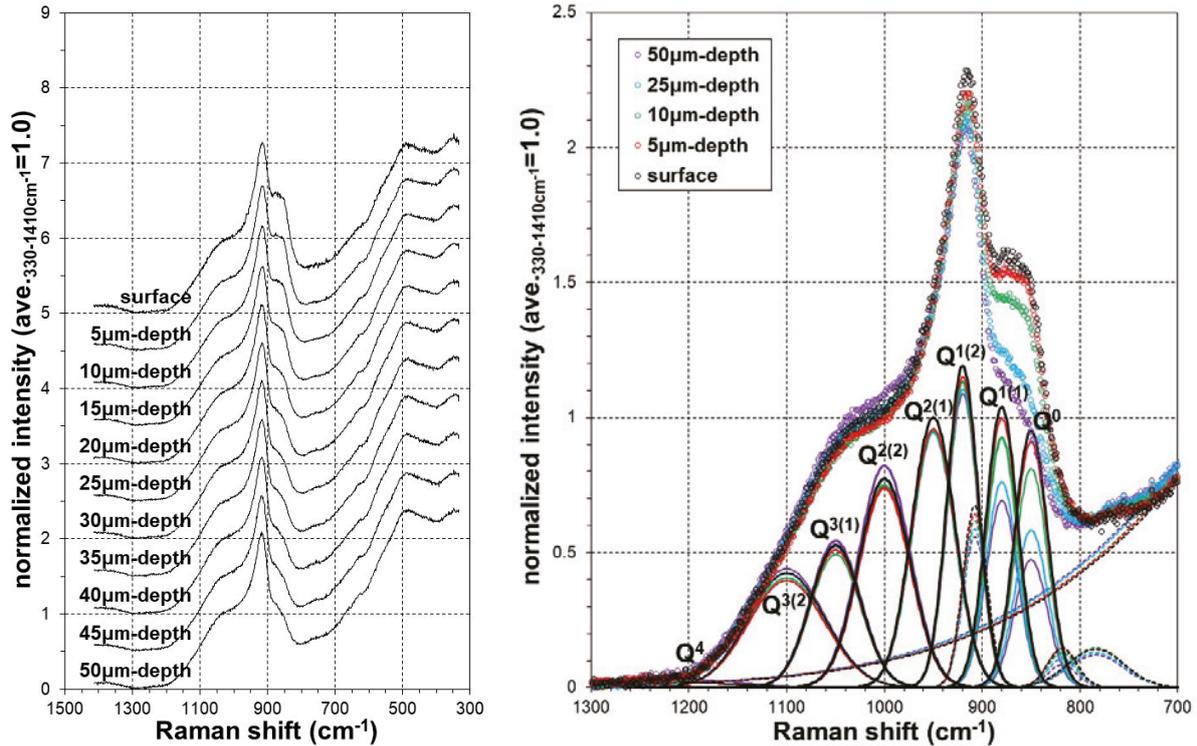
4.2 ルツボ溶融ガラスのラマンスペクトル

Al₂O₃ ルツボ (SSA-S 又は SSA-H) に装荷したガラスカレットを、表 2-2 の試料 No.2~15 に示した方法及び条件で溶融し、冷却凝固した模擬廃棄物ガラスの表面から深さ 50 μm まで 5 μm 間隔で深さ方向のラマンスペクトルを測定し、各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化を評価した。

4.2.1 蓋付ルツボで 1000°C 溶融したガラス

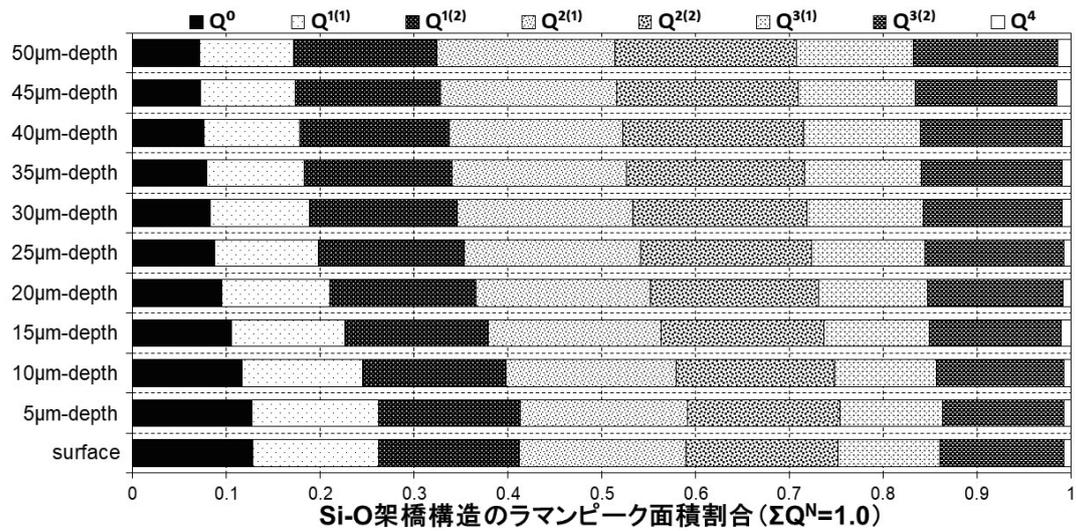
蓋付 Al₂O₃ ルツボ (SSA-S) を用いてガラスカレットを 1000°C で溶融 (攪拌無) し、ルツボに保持した状態のままマッフル炉内で冷却した模擬廃棄物ガラス表面 (試料 No.2a) のラマン分光測定結果を図 4-5 に示す。この 1000°C 溶融ガラスは、35 μm 以深のスペクトルがガラスカレットのスペクトル (図 4-1~図 4-4) と似ているが、表面から深さ 30 μm までのスペクトルが異なる。ガラス表面や深さ 5 μm の Q⁰ 構造ピーク占有面積割合 (図 4-5(3)) が大きく、表面から深くなるに従い架橋酸素数が少ない Q⁰ 構造、Q^{1(1)}} 構造や Q^{1(2)}} 構造のピーク占有面積割合は減少する傾向がある。

ここで、Q⁰ 構造、Q^{1(1)}} 構造や Q^{1(2)}} 構造のピーク占有面積割合が大きくなる原因として、ガラス表面に含まれる Na 等アルカリ金属元素の濃度がガラス内部の濃度と比べて高くなり、図 3-2 に示した Si-O 架橋組織の末端に配位することで架橋酸素数が少ない Q⁰ 構造等の割合が増加したと推察される。ただし、ラマンスペクトルは試料の残留応力によってスペクトル強度やピーク波数が変化する報告事例^[10,11]もあるため、図 4-5 の測定後にルツボを除去して、模擬廃棄物ガラス表面 (試料 No.2b) を測定した (図 4-6)。



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



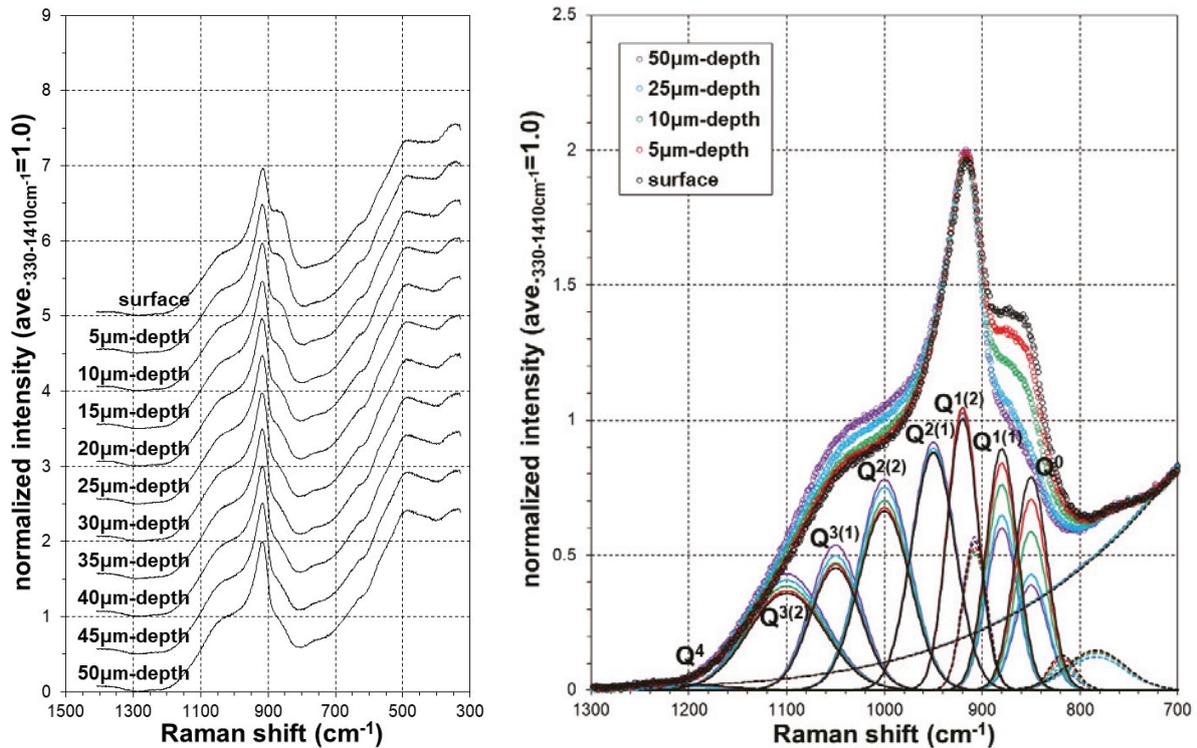
(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

図 4-5 蓋付ルツボ 1000°C 溶融 (攪拌無, 自然冷却) ガラス表面 (試料 No.2a)

ルツボを除去した模擬廃棄物ガラス表面 (試料 No.2b) を測定した結果 (図 4-6)、ルツボ付着状態の結果 (図 4-5) と近く、ガラス表面の Q^0 構造ピーク占有面積割合が大きく、表面から深くなるに従い架橋酸素数が少ない Q^0 構造、 $Q^{1(1)}$ 構造や $Q^{1(2)}$ 構造のピーク占有面積割合の減少傾向が認められた。

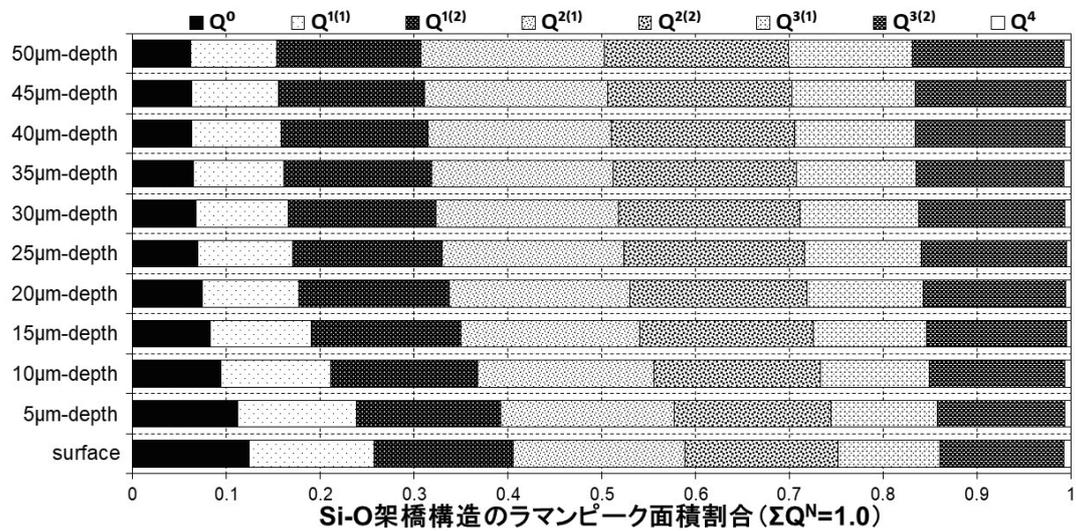
また、特に表面から深さ 20 μm までの Q^0 構造ピーク占有面積割合の変化が大きいため、模擬廃棄物ガラス表面 (試料 No.2b) から深さ 20 μm までを 2 μm 間隔で測定した (図 4-7)。2 μm 間隔で測定した Q^0 構造ピーク占有面積割合 (図 4-7(3)) の減少傾向は、5 μm 間隔で測定した深さ 20 μm までの結果 ((図 4-6(3)) と一致していた。

これらの結果（図 4-5～図 4-7）から 1000°C 溶融の模擬廃棄物ガラスの Si-O 架橋組織が表面から深さ 20~30 μm まで徐々に変化し、35 μm 以深で一定になると考えられる。



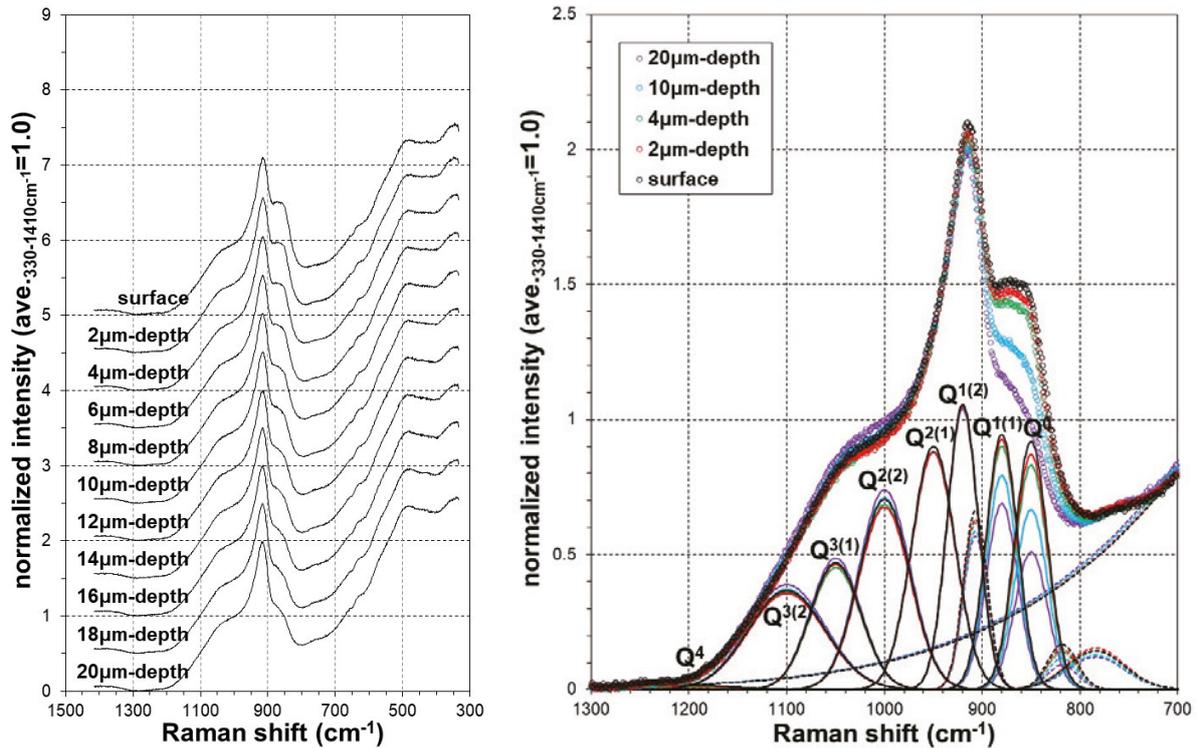
(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



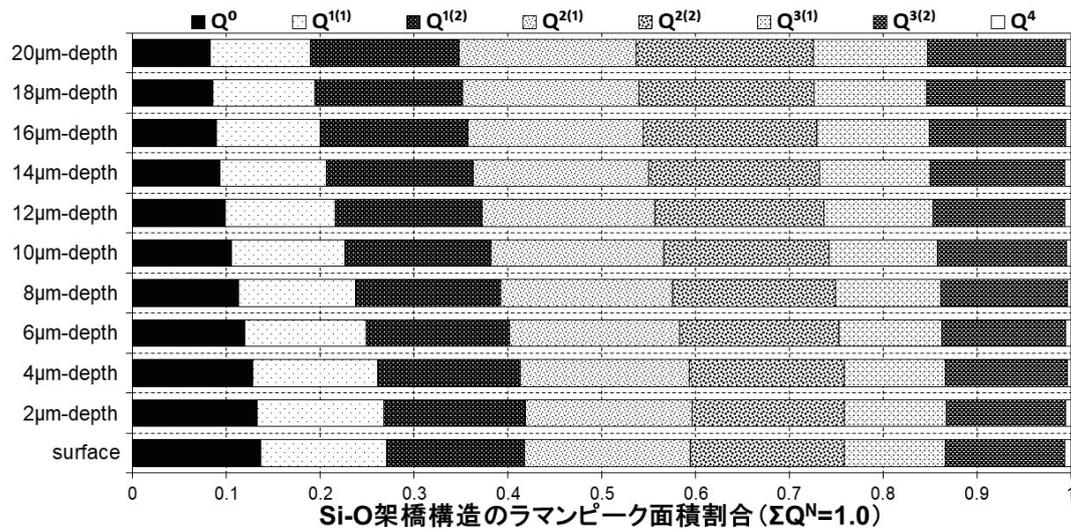
(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

図 4-6 蓋付ルツボ 1000°C 溶融（攪拌無，自然冷却）ガラス表面（ルツボ除外，試料 No.2b）



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果

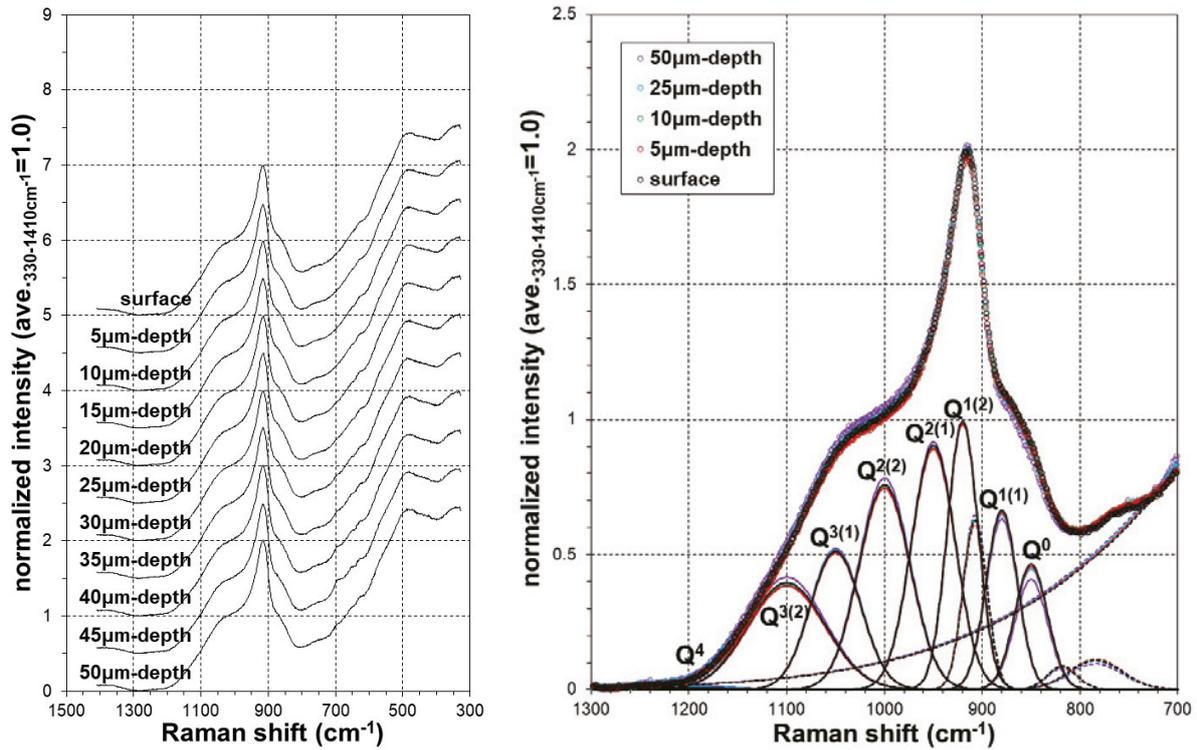


(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

図 4-7 蓋付ルツボ 1000°C 溶融(攪拌無, 自然冷却)ガラス表面(ルツボ除外, 試料 No.2b, 2 μm 間隔)

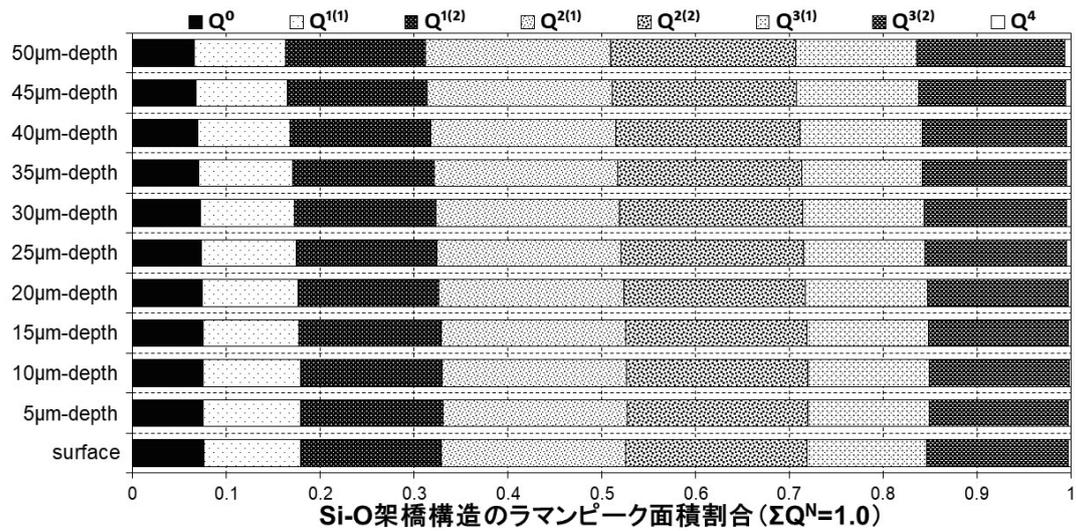
次に、凝固表面の Si-O 架橋組織変化がガラス内部で観察されないことを確認するため、ルツボを除外した 1000°C 溶融ガラスを破碎し、模擬廃棄物ガラス破断面(試料 No.2c)を測定した(図 4-8)。

破碎した模擬廃棄物ガラス破断面(試料 No.2c)の測定結果は、ガラスカレットの結果(図 4-1~図 4-4)と酷似しており、測定表面からの深さが変化しても各 Q^N 構造ピーク占有面積割合はほぼ一定であり、1000°C 溶融の模擬廃棄物ガラス内部の Si-O 架橋組織は均一と考えられる。



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

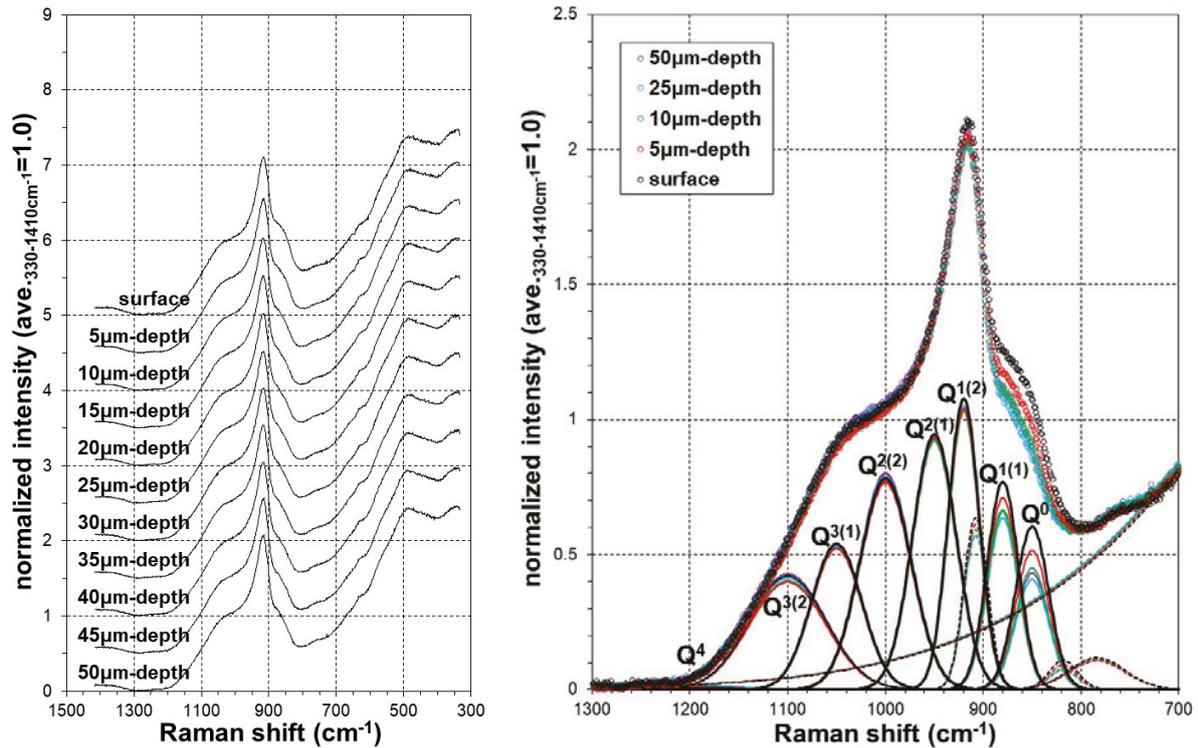
図 4-8 蓋付ルツボ 1000°C 溶融 (攪拌無, 自然冷却) ガラス破断面 (ルツボ除外, 試料 No.2c)

以上のことから、溶融した模擬廃棄物ガラスを凝固させた場合、凝固したガラス表面近傍の Si-O 架橋組織が表面から一定の深さまで徐々に変化し、内部の Si-O 架橋組織は概ね均一になると推察する。

4.2.2 標準的な条件で作製したガラス

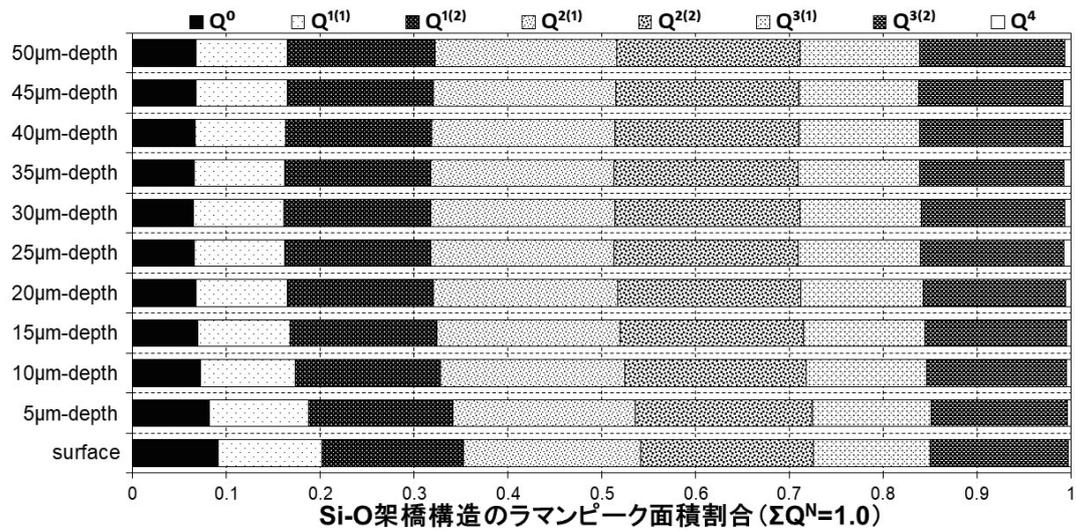
模擬廃棄物ガラスの標準的な作製条件は、2.2.1 項に記したマッフル炉での加熱溶融手順に従い、 Al_2O_3 ルツボ (SSA-H) へ装荷した原料をマッフル炉内で 1150°C まで加熱し、溶融ガラスを石英ガラス棒で計 3 回攪拌して黒鉛モールドに流し込んだ後、図 2-2 の温度パターンとなるよう徐冷操作を行っている。この手順で作製した円柱形状の模擬廃棄物ガラスは、円柱側面と底面が黒鉛モールドと接触した環境で溶融状態から冷却されて凝固するため、短時間であるが黒鉛モールドに接触するガラス表面近傍に含まれるガラス成分は僅かながら還元作用を受けることが想定される。そこで、本研究でラマン分光測定した黒鉛モールドを用いて作製したガラス円柱の測定箇所を、黒鉛モールドと接触していないガラス円柱の頭部平滑面や引け巣底面等とした。黒鉛モールドで作製したガラス円柱のラマン分光測定箇所は、図 2-1 に示した通りである。

標準的な模擬廃棄物ガラスの作製条件である 1150°C 溶融 (攪拌有)、黒鉛モールド流し込み、 510°C から徐冷して作製したガラス円柱の頭部平滑面 (試料 No.3a) の測定した結果 (図 4-9)、 1000°C 溶融ガラス表面の結果 (図 4-5～図 4-7) と比較して、 Q^0 構造ピーク占有面積割合の変化は小さいものの、表面から深さ $15\ \mu\text{m}$ までに Q^0 構造ピーク占有面積割合の減少傾向が認められる。前述した 1000°C 溶融ガラスは、蓋付ルツボでガラスカレットを 1000°C で溶融 (攪拌無) し、ルツボに保持したまま冷却した模擬廃棄物ガラスであり、標準的な作製条件で作製した模擬廃棄物ガラスも、類似の Si-O 架橋組織の状態にあると推察する。標準的な作製条件で作製したガラスの Q^0 構造ピーク占有面積割合の変化が小さい要因として、溶融ガラスを黒鉛モールドへ流し込むことでガラス温度が急激に低下してガラス粘度が高くなるため、結果的にガラス中における成分移動が抑制された可能性が考えられる。



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果

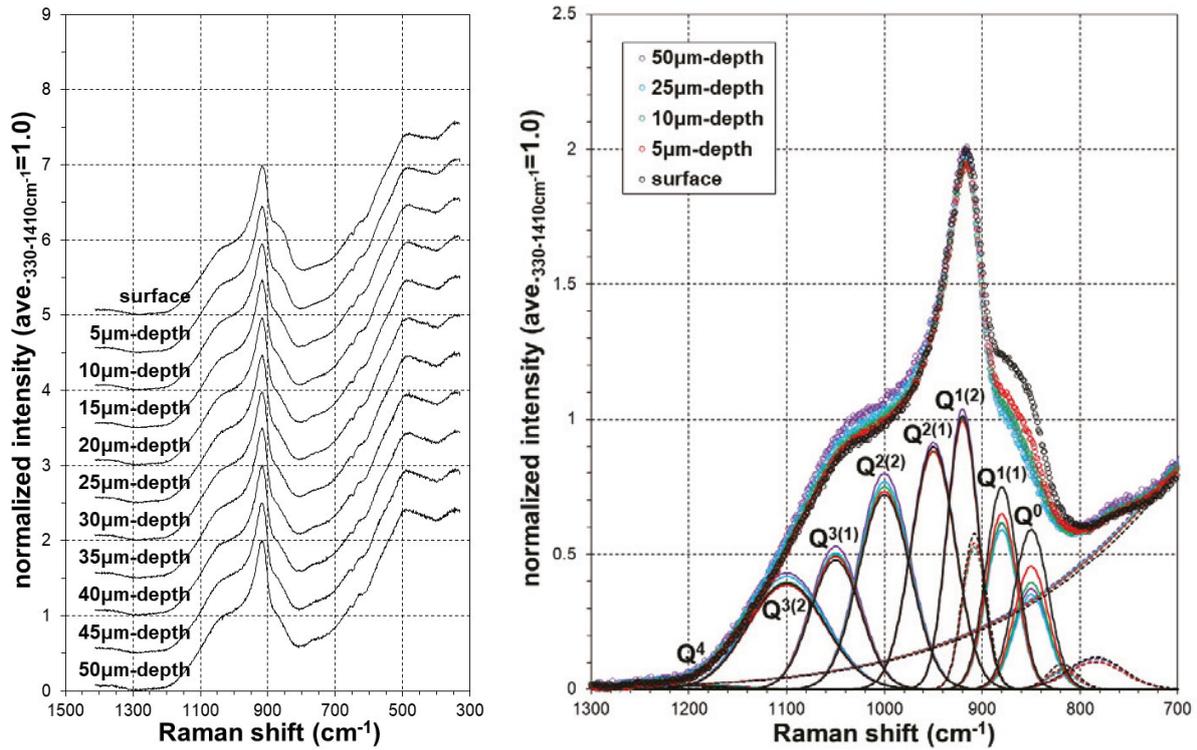


(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

図 4-9 ルツボ 1150°C 熔融 (攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷) ガラス頭部平滑面 (試料 No.3a)

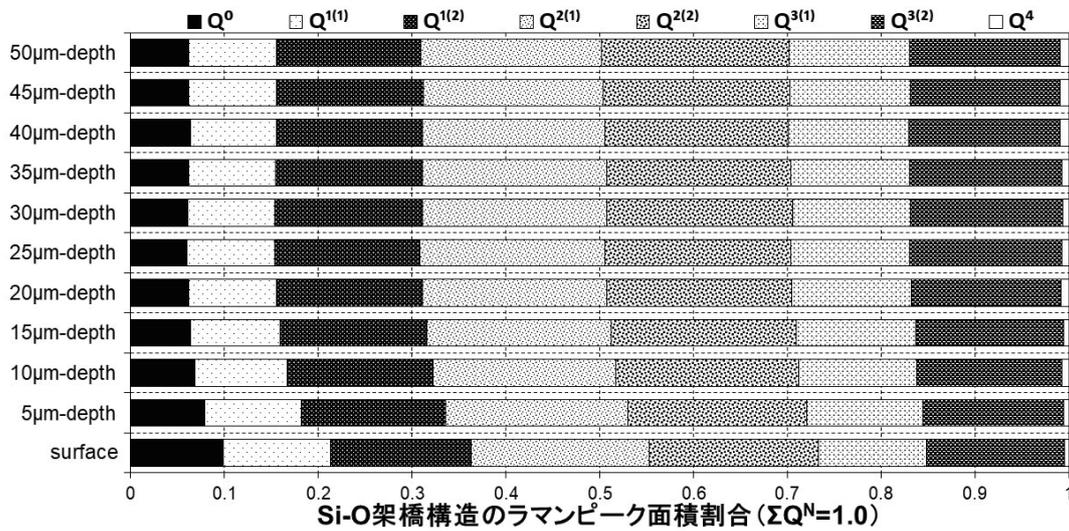
図 2-1 に示した黒鉛モールドへ流し込んだガラス円柱は、熔融ガラスが凝固する過程で熱収縮を起こすため、ガラス円柱頭部の中心線付近に引け巣が形成される。物性評価に供する模擬廃棄物ガラス試料は測定に適した平板形状に加工し、ガラス円柱の引け巣部分を切断除去しているが、引け巣部分は切断加工時に破損する場合があります、凝固過程の熱収縮による残留応力が大きい可能性が考えられる。そこで、頭部平滑面を測定 (図 4-9) した後、ガラス円柱頭部の引け巣底面 (試料 No.3b) を測定した (図 4-10)。引け巣底面は頭部平滑面と比較して、Q⁰ 構造ピーク占有面積割合の変化が若干大きいものの、深さ方向に対する Q⁰ 構造ピーク占有面積割合の減少傾向は深さ 15 μm まで確認でき、頭部

平滑面の結果と大きな違いはなかった。



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

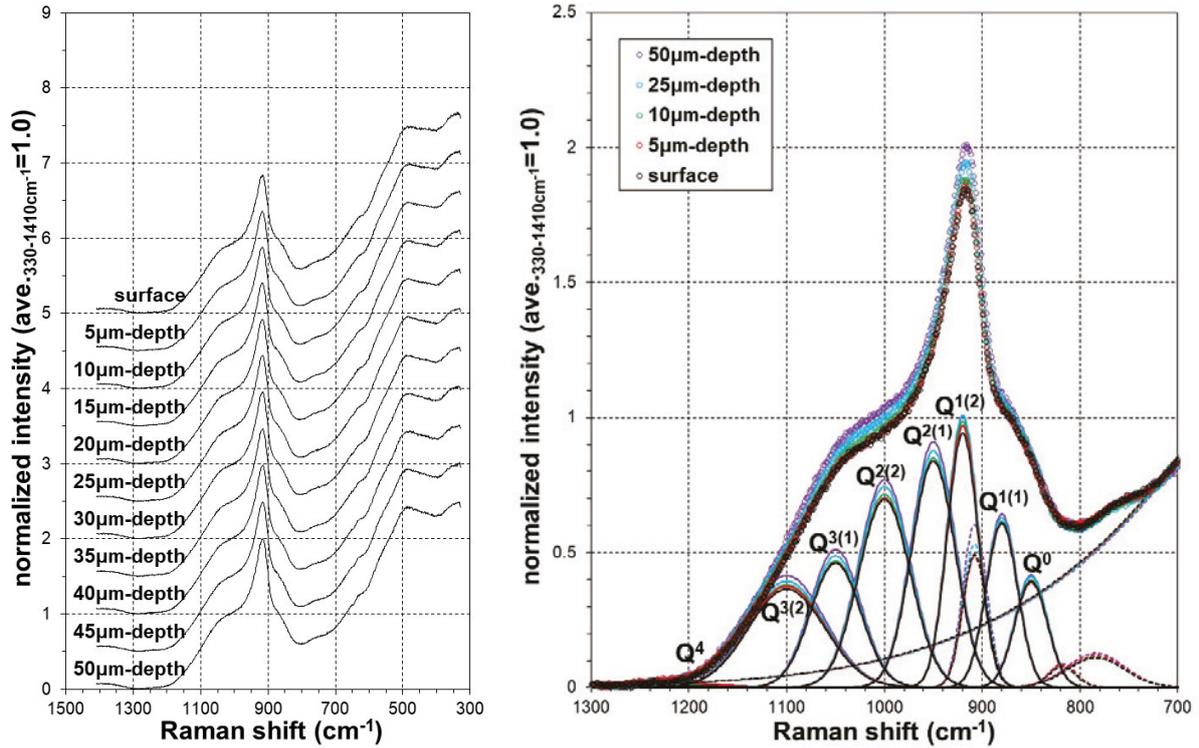
(2) スペクトル波形分離結果



(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

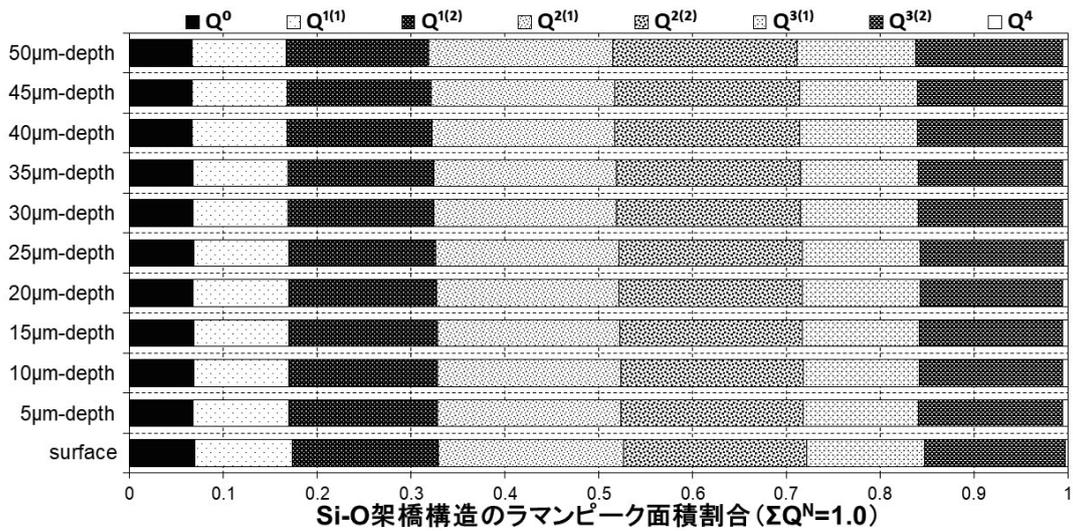
図4-10 ルツボ 1150°C 熔融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷) ガラス引け巣底面(試料 No.3b)

次に、このガラス内部を確認するため、破碎したガラス破断面(試料 No.3c)を測定した(図 4-11)。破碎したガラス破断面(試料 No.3c)の測定結果は、ガラスカレット(試料 No.1)の結果(図 4-1~図 4-4)と酷似し、表面からの深さが変化しても各 Q^N 構造ピーク占有面積割合はほぼ一定であり、模擬廃棄物ガラス内部の Si-O 架橋組織は同等と推察する。



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果

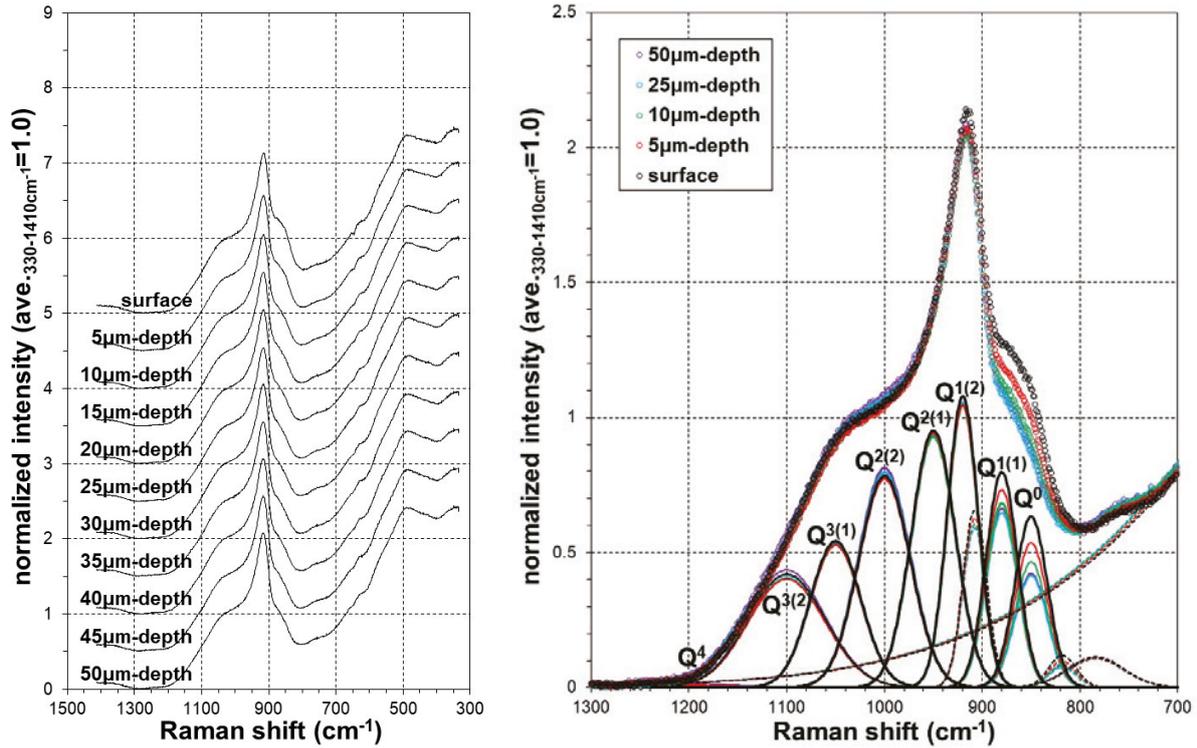


(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

図 4-11 ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷) ガラス破断面 (試料 No.3c)

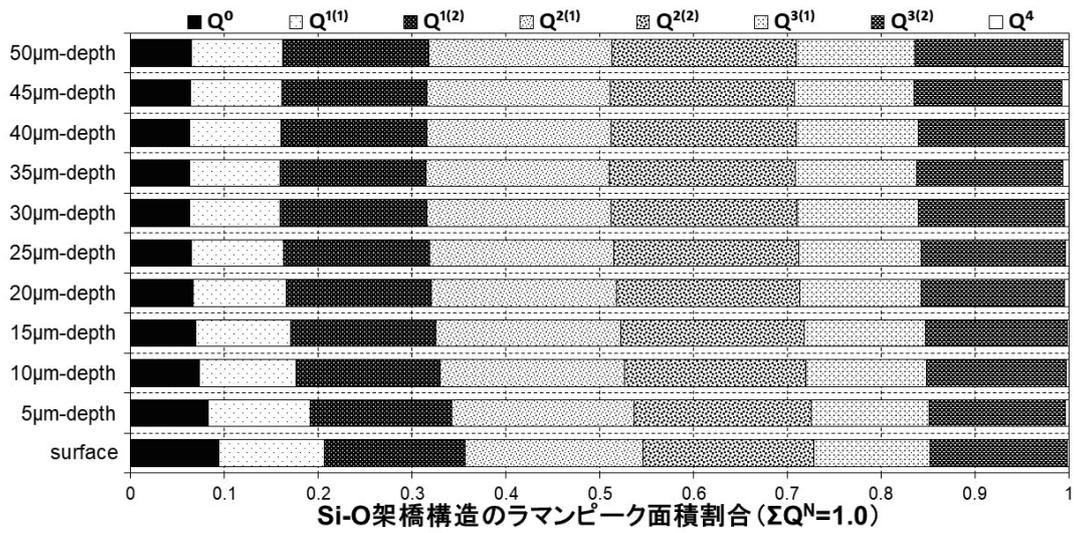
4.2.3 内径が異なるモールドを用いて作製したガラス

図 2-1(1)の円筒型モールドを用いて作製したガラス円柱頭部の引け巣は、モールド内径が小さいほど深くなる傾向があるため、内径が異なるモールドで作製したガラス頭部平滑面を測定し比較した。図 4-9 は内径 18 mm モールドを用いて作製したガラス（試料 No.3a）の結果であり、図 4-12 は内径 50 mm モールドで作製したガラスの頭部平滑面（試料 No.4）の結果である。図 4-9（試料 No.3a）と図 4-12（試料 No.4）の各 Q^N 構造ピーク占有面積割合を比較すると、深さ方向に対する各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化は同等であり、いずれも表面から深さ 15 μm 付近まで Q^0 構造ピーク占有面積割合の減少が見られ、モールド内径によるガラス表面の Si-O 架橋組織の違いは認められない。



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



(3) 各Q^N構造ピーク占有面積割合

図 4-12 ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 50φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷)ガラス頭部平滑面(試料 No.4)

4.2.4 熔融時に攪拌操作を省いたガラス

2.2.1 項で記した通り、標準的な作製手順における攪拌操作は、ガラス組成を均一化する目的で熔融ガラスを3回攪拌するが、本研究に供した原料は表 2-1 に示した組成が均一なガラスカレットであり、攪拌操作は不要と考えられる。そこで、攪拌操作のみを省いた手順で模擬廃棄物ガラスを作製し、頭部平滑面（試料 No.5）を測定した（図 4-13）。この結果を攪拌有（試料 No.4、図 4-12）と比較すると、深さ方向に対する各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化が小さく、ガラスカレット（試料 No.1）の結果（図 4-1～図 4-4）に近づく傾向が見られた。

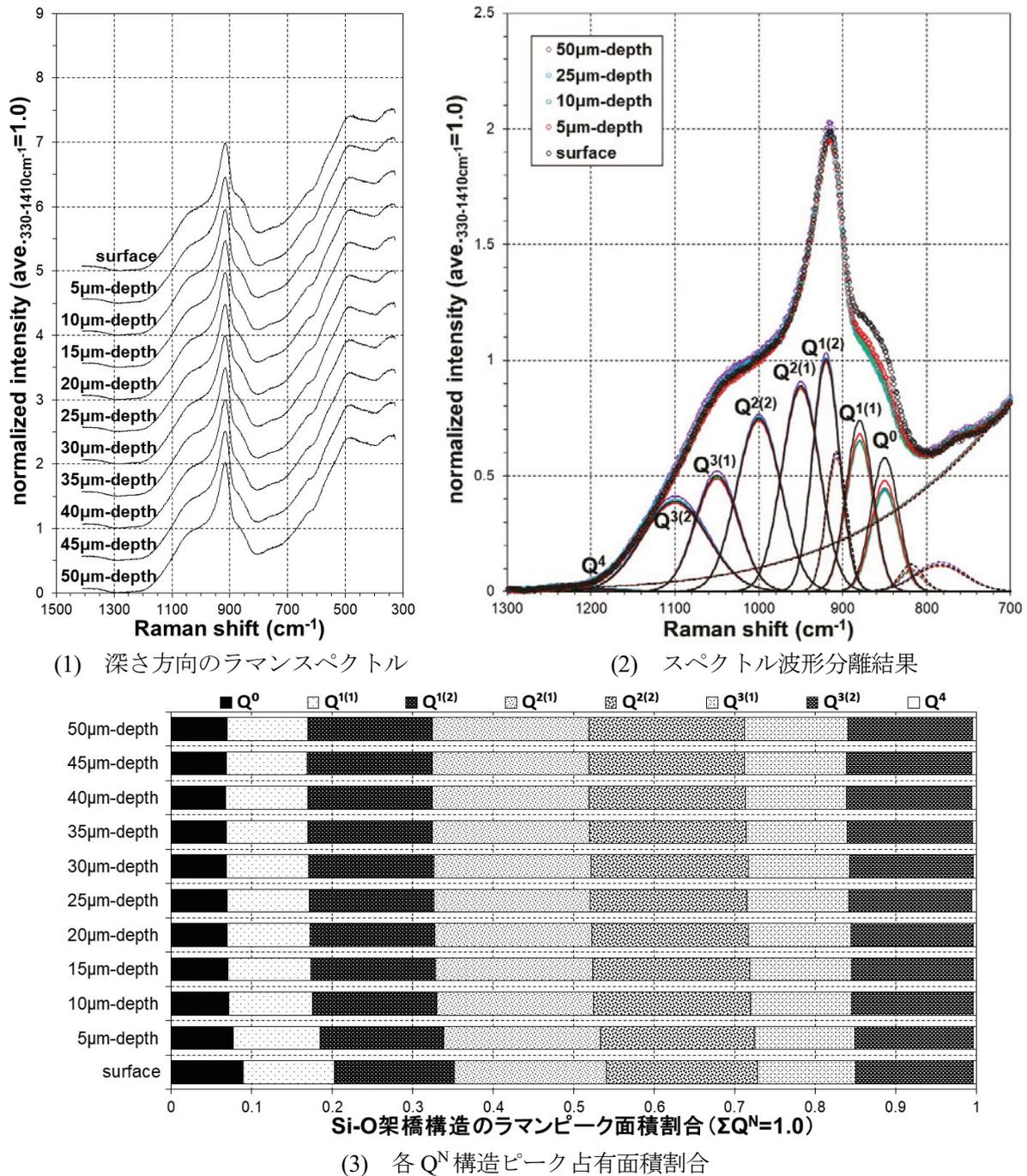
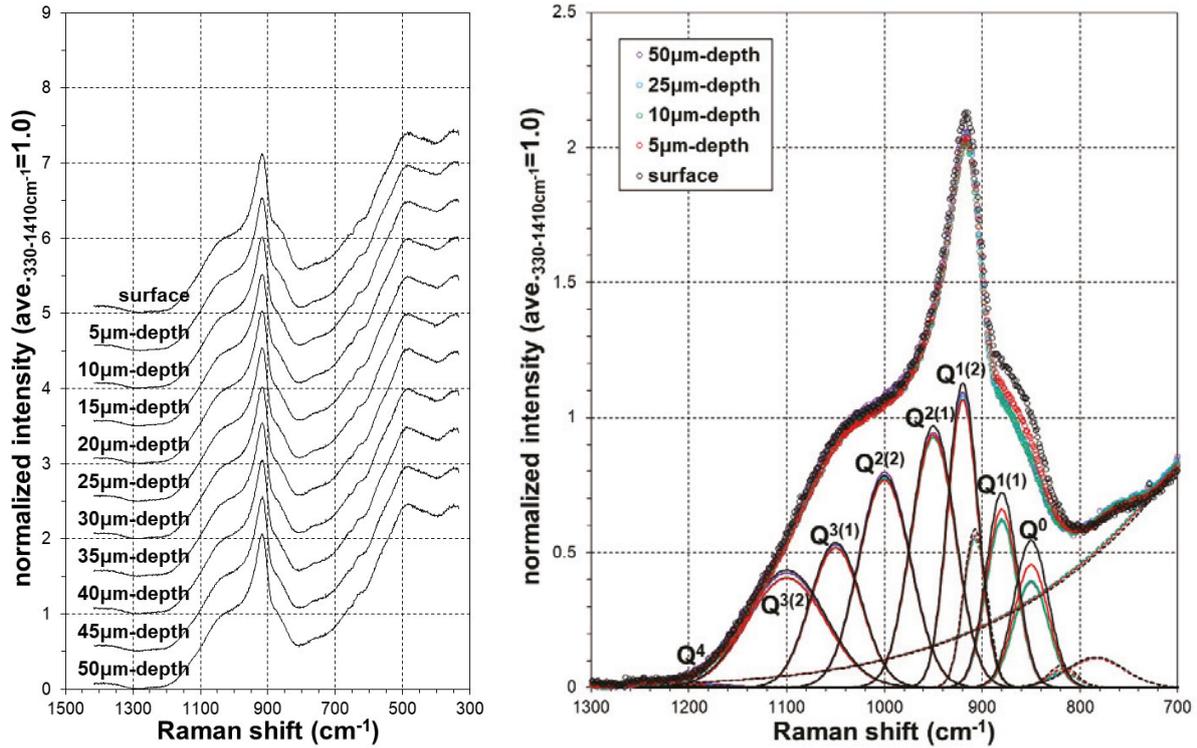


図 4-13 ルツボ 1150°C 熔融（攪拌無，50φ 円筒型モールド，510°C 徐冷）ガラス頭部平滑面（試料 No.5）

4.2.5 黒鉛モールドに接触した状態で凝固したガラス

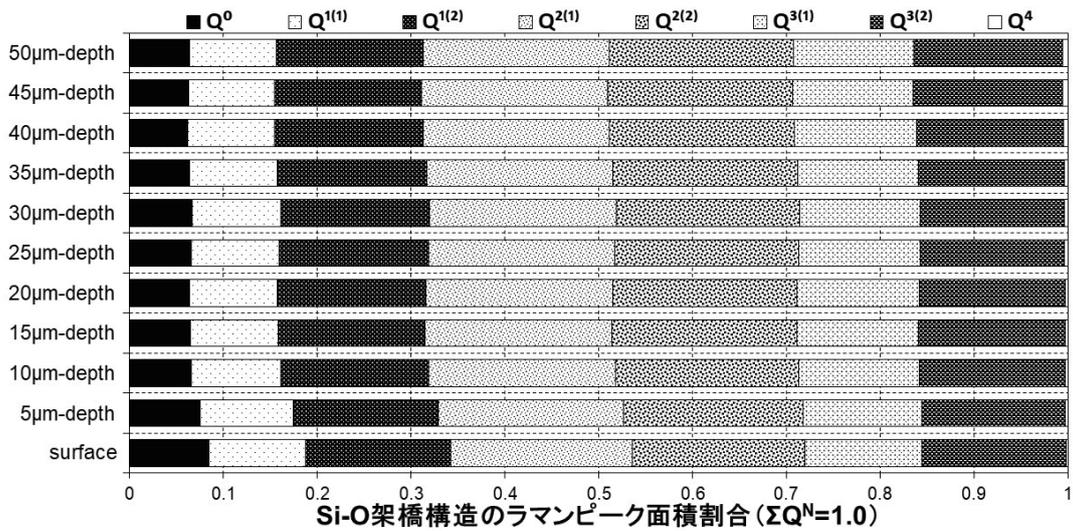
4.2.2 項において、黒鉛モールドに接触した状態のガラス表面は還元作用を受ける可能性があることを記した。ここでは、黒鉛モールド接触による影響を確認するため、標準的な手順で内径 18 mm の円筒型黒鉛モールドへ流し込んで作製した模擬廃棄物ガラスを対象に、図 2-1(1)に示した測定箇所「頭部平滑面」、「黒鉛モールド接触側面」を測定した。黒鉛モールドに接触していない模擬廃棄物ガラスの頭部平滑面（試料 No.6a）の結果を図 4-14 に、同じガラス円柱の黒鉛モールドに接触した状態で作製した側面（試料 No.6b）の結果を図 4-15 に示す。

両者の各 Q^N 構造ピーク占有面積割合を比較すると、頭部平滑面（試料 No.6a）の結果（図 4-14(3)）は表面から深さ 10 μm 付近まで Q^0 構造ピーク占有面積割合の減少傾向があるのに対して、黒鉛モールド接触側面（試料 No.6b）の Q^0 構造ピーク占有面積割合（図 4-15(3)）はほぼ一定である。このモールド接触側面の結果は、カレット（試料 No.1）の結果（図 4-1～図 4-4）又は破断面（試料 No.2c、No.3c）の結果（図 4-8、図 4-11）と酷似しており、モールドと接触した状態でガラスが冷却凝固した場合、ガラス内部と同等な Si-O 架橋組織に安定化することが考えられる。



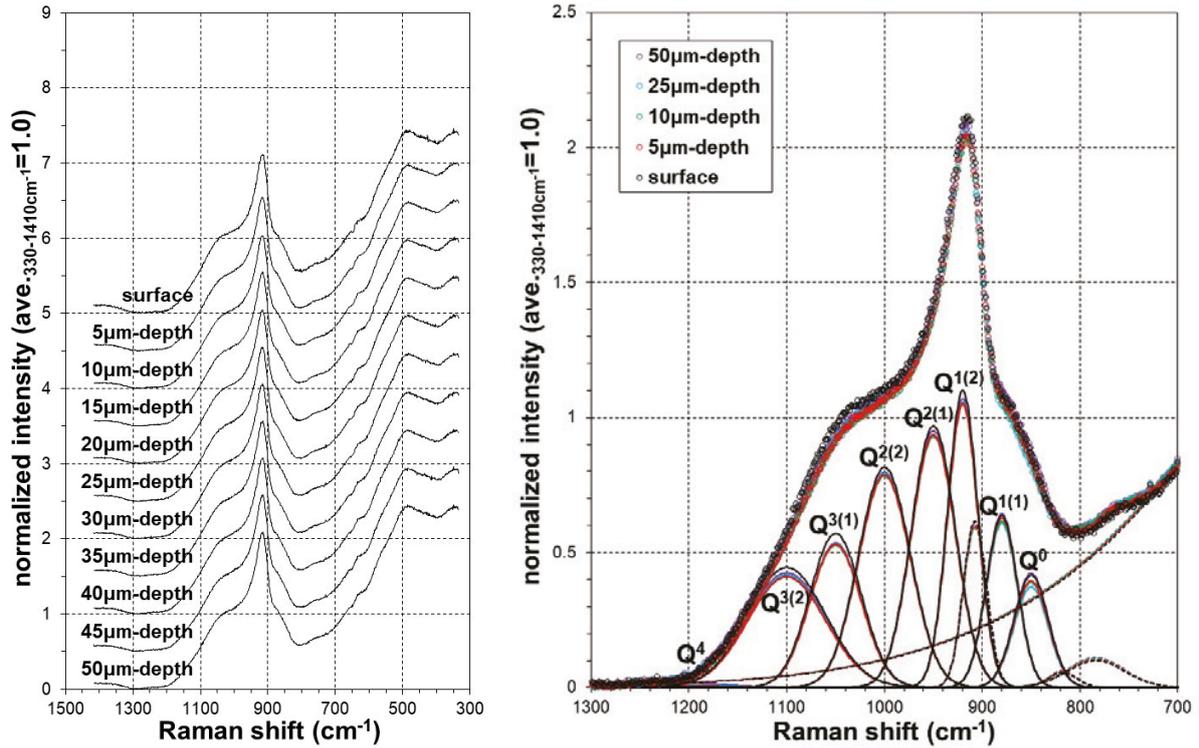
(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



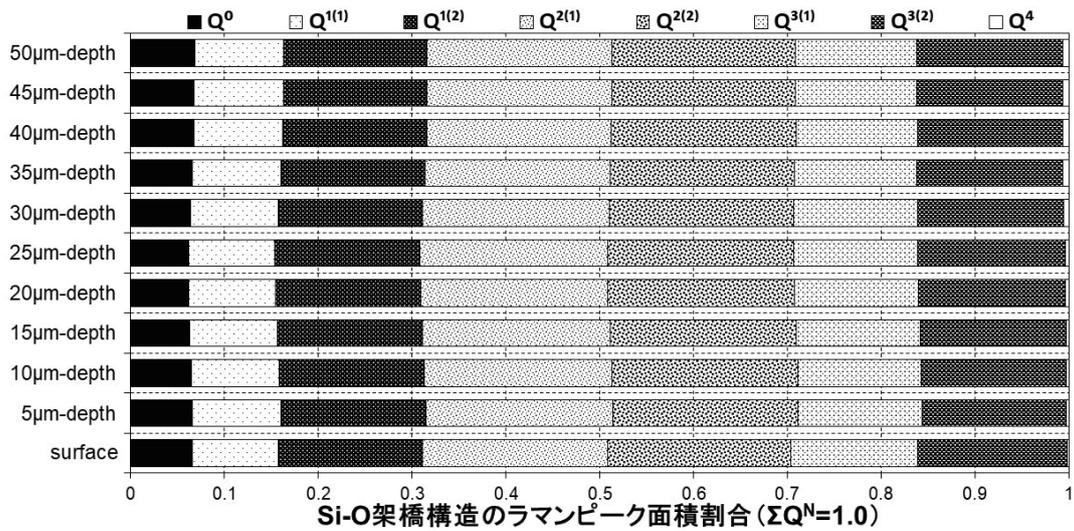
(3) 各Q^N構造ピーク占有面積割合

図4-14 ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷) ガラス頭部平滑面(試料No.6a)



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



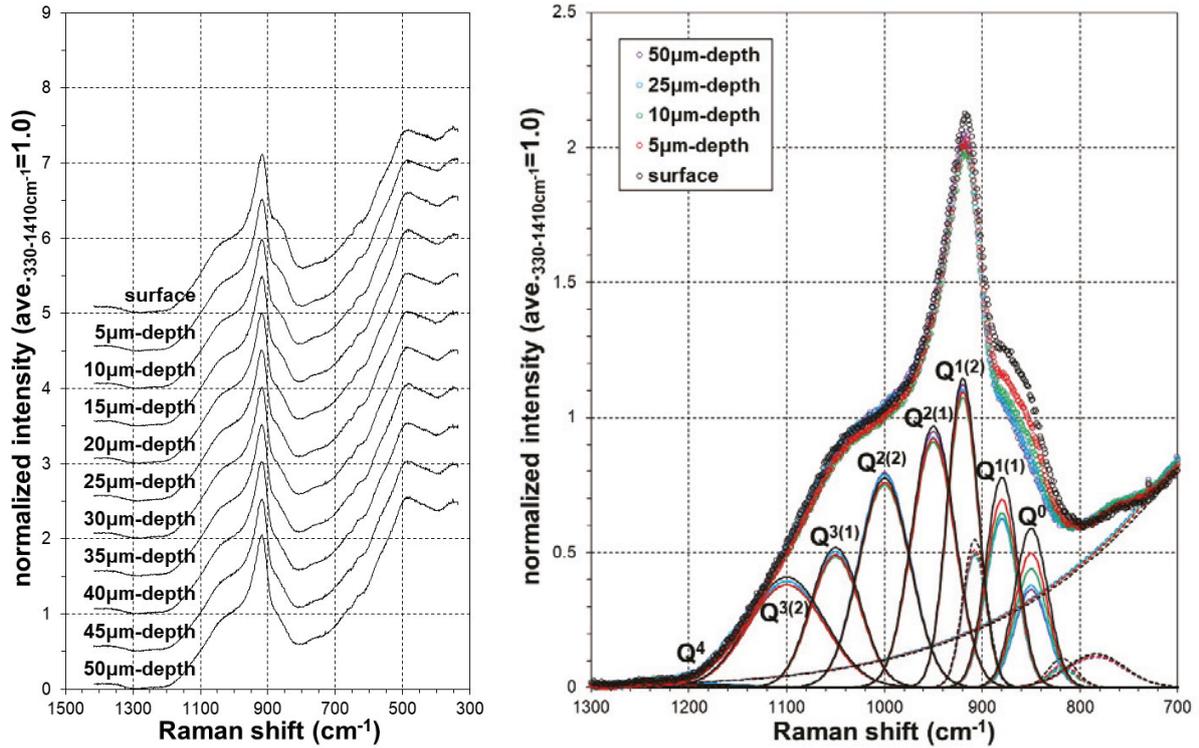
(3) 各Q^N構造ピーク占有面積割合

図 4-15 ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷) 黒鉛モールド接触側面 (試料 No.6b)

4.2.6 漏斗型モールドを用いて作製したガラス

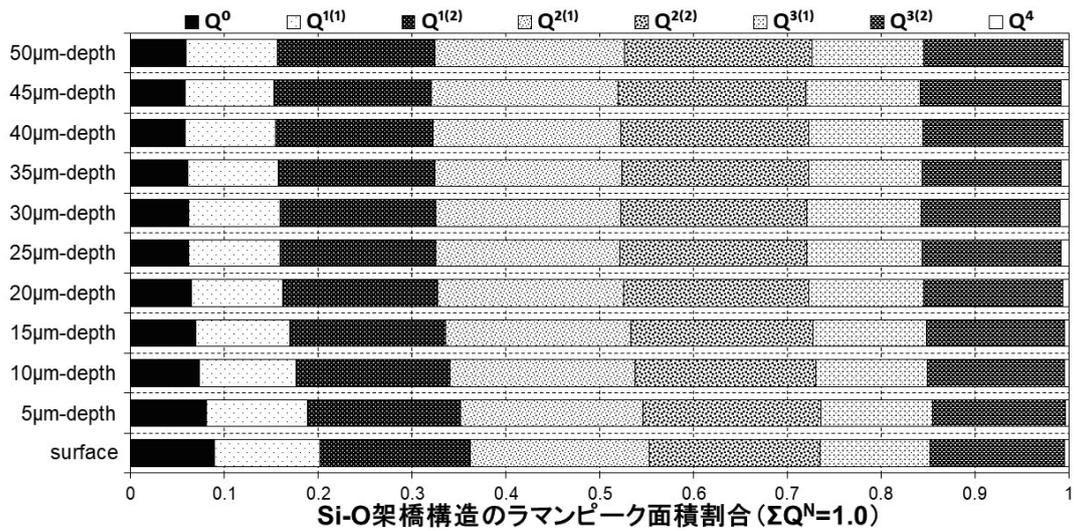
4.2.3 項において、モールド内径による Si-O 架橋組織への影響が小さいことを確認したが、試料加工で除去するガラス円柱の引け巣は浅いことが望ましく、引け巣の軽減策として漏斗型モールドを用いて作製した模擬廃棄物ガラスを対象に図 2-1(2)に示す各箇所を測定した。漏斗型モールドを用いて作製したガラス頭部平滑面（試料 No.7a）の測定結果を図 4-16 に、円筒型モールドの引け巣深さより浅い引け巣底面（試料 No.7b）の結果を図 4-17 に示す。

両者の結果を比較すると、引け巣底面（試料 No.7b）の Q^0 構造ピーク占有面積割合の変化（図 4-17(3)）が頭部平滑面（試料 No.7a）の面積割合の変化（図 4-16(3)）より大きいものの、両者とも Q^0 構造ピーク占有面積割合の減少傾向は深さ 15 μm までであり両者の違いは小さい。これらの結果は、円筒型モールドで作製した頭部平滑面（試料 No.3a）の結果（図 4-9）と引け巣底面（試料 No.3b）の結果（図 4-10）と同様であった。



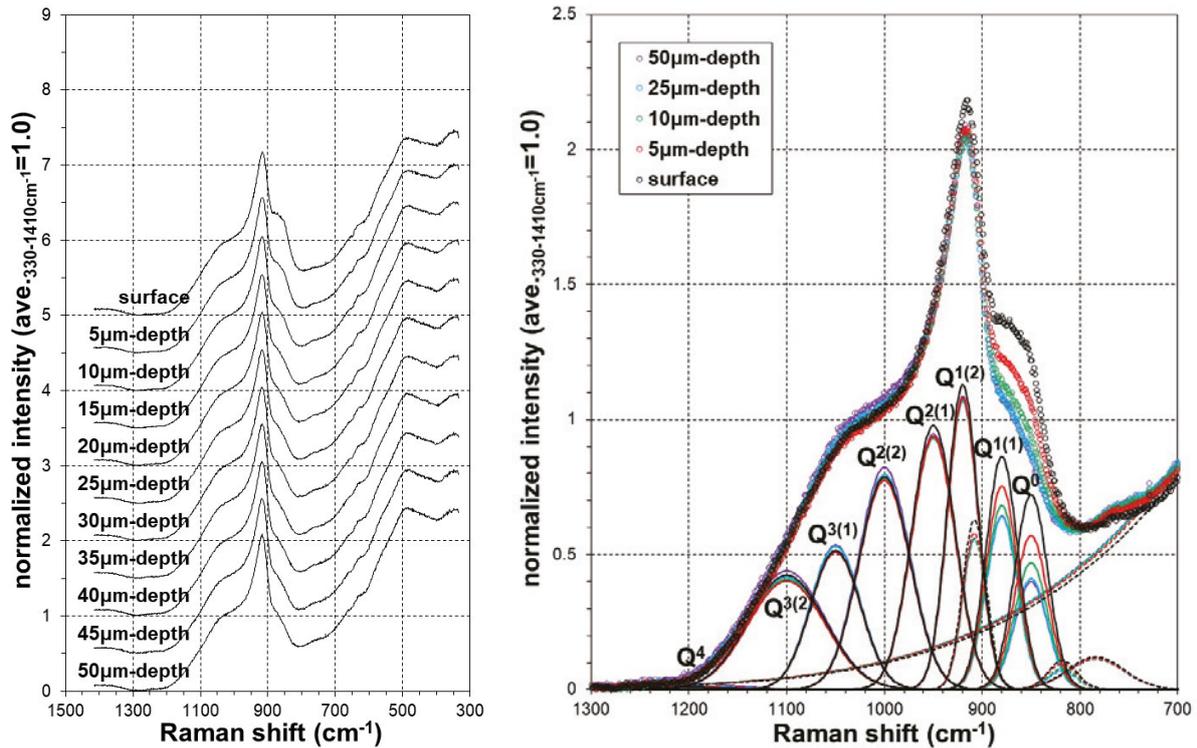
(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



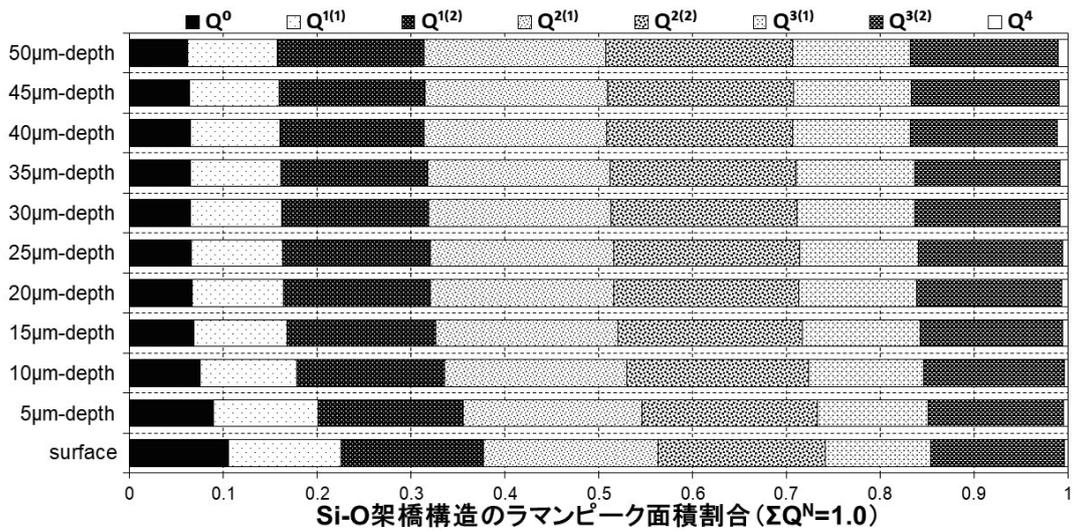
(3) 各Q^N構造ピーク占有面積割合

図4-16 ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 漏斗型モールド, 510°C 徐冷) ガラス頭部平滑面(試料No.7a)



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

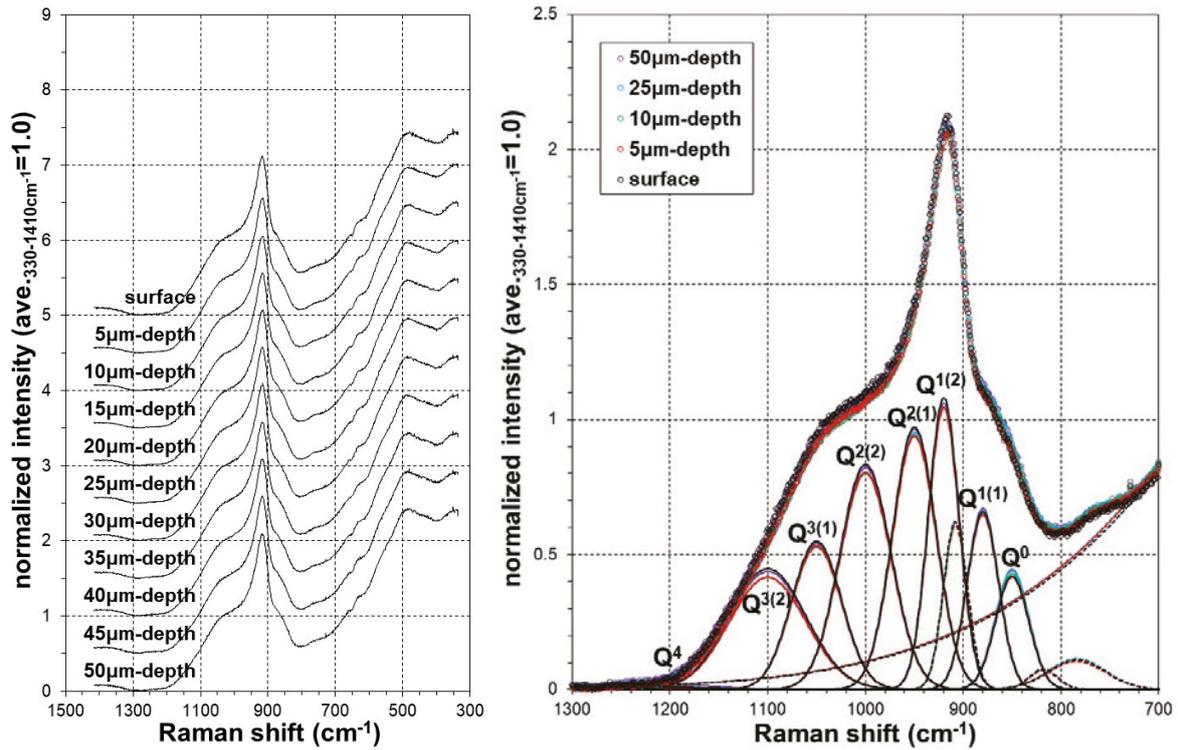
(2) スペクトル波形分離結果



(3) 各Q^N構造ピーク占有面積割合

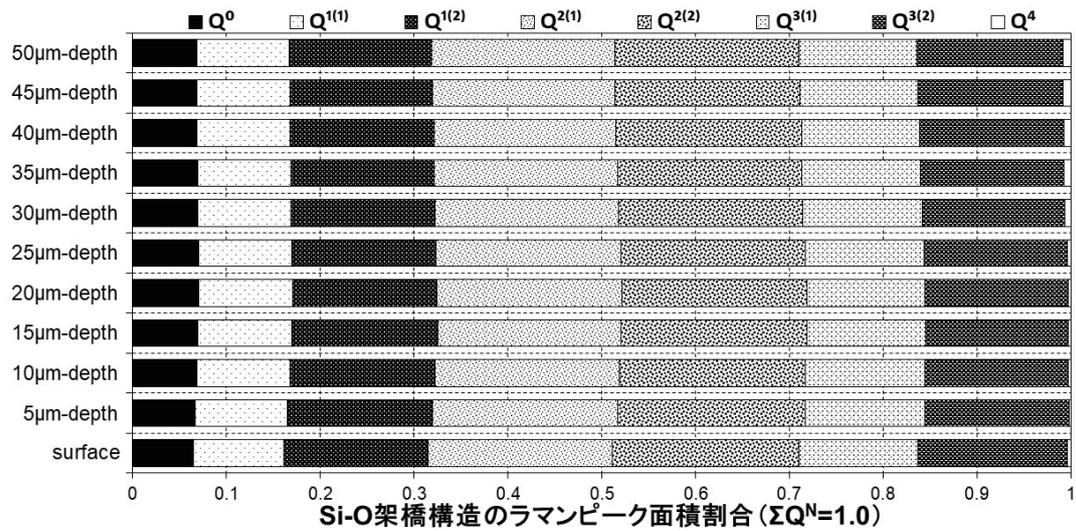
図4-17 ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 漏斗型モールド, 510°C 徐冷) ガラス引け巣底面(試料 No.7b)

次に、4.2.5 項において評価したモールド接触面の状況を再確認するため、黒鉛モールド接触側面(試料 No.7c) と黒鉛モールド接触底面(試料 No.7d) を測定した。モールドに接触した状態で凝固した両者の結果(図 4-18、図 4-19) は、円筒型モールド接触側面(試料 No.6b)の結果(図 4-15)と同じく、表面からの深さが変わっても Q⁰ 構造ピーク占有面積割合はほぼ一定であった。前述の結果を含め、モールドと接触した状態で冷却凝固したガラス表面は、ガラス内部と同等な Si-O 架橋組織となることから、黒鉛との接触による還元作用がガラス構造に影響を与えていると考えられる。



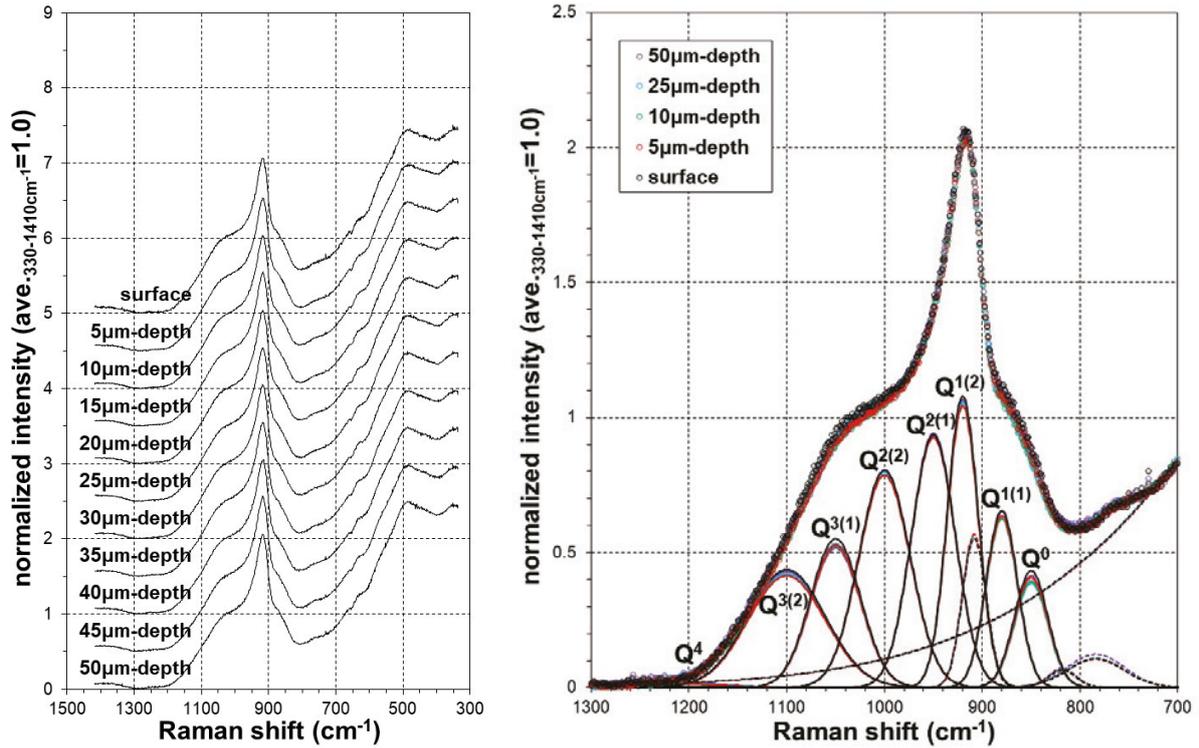
(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



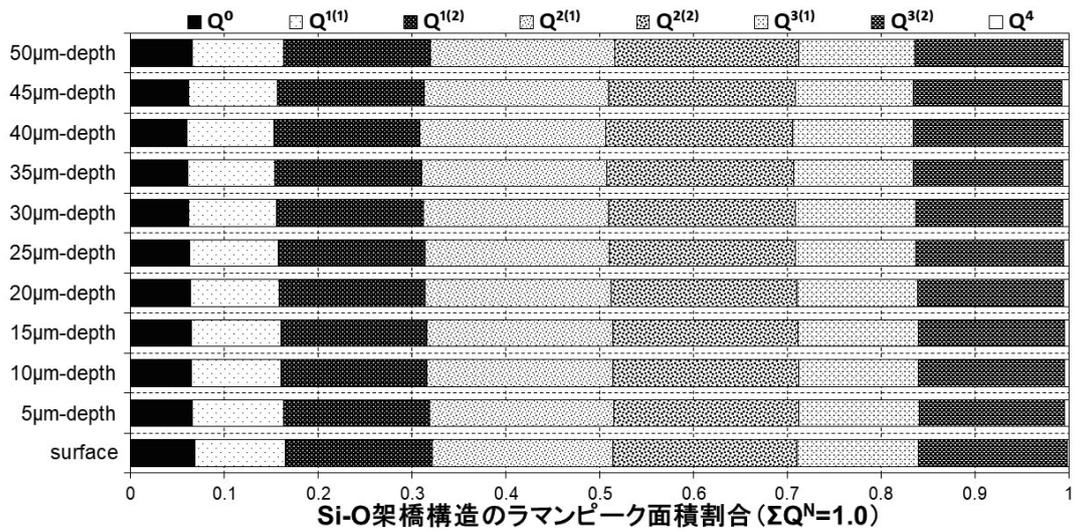
(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

図 4-18 ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 漏斗型モールド, 510°C 徐冷) 黒鉛モールド接触側面 (試料 No.7c)



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



(3) 各Q^N構造ピーク占有面積割合

図 4-19 ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 漏斗型モールド, 510°C 徐冷) 黒鉛モールド接触底面 (試料 No.7d)

4.2.7 300°C から徐冷した破損したガラス

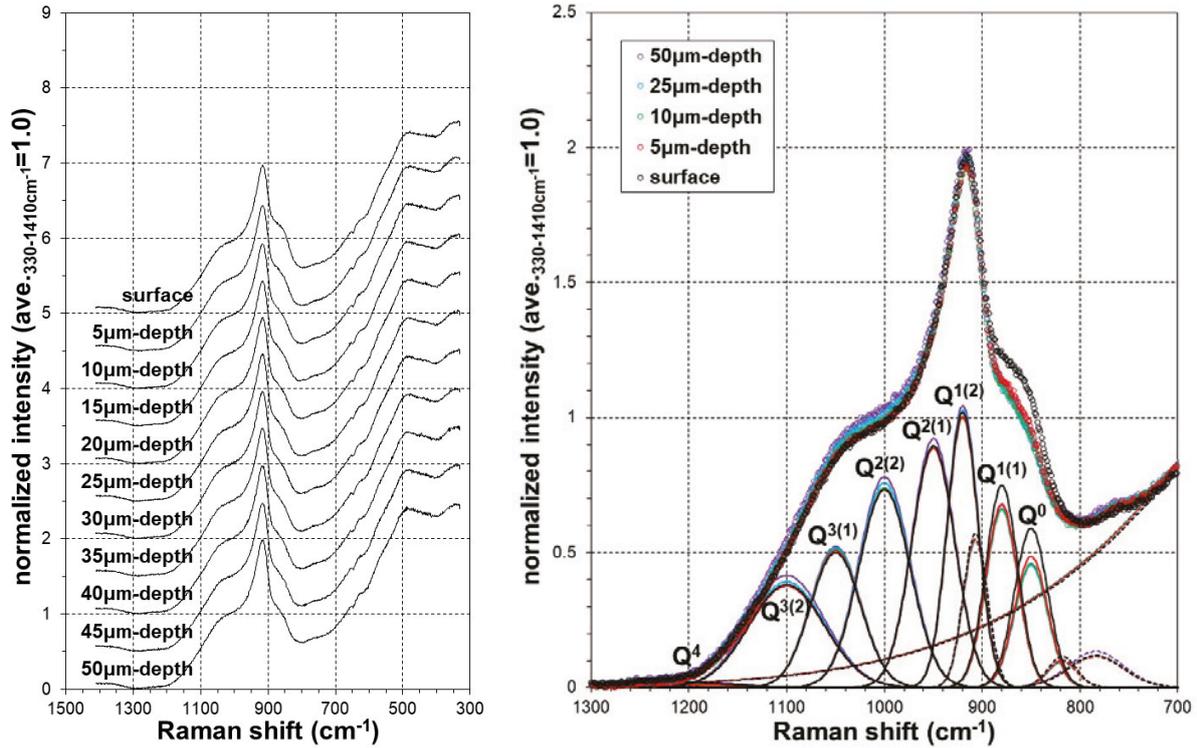
標準的な条件で作製する場合、溶融ガラスを黒鉛モールドへ流し込み、ガラス転移温度 (450～500°C) 以上の 510°C から徐冷操作を開始する。この徐冷は、室温まで冷却したガラスに残留する歪を緩和する必要な操作であるが、高レベル放射性廃液を原料ガラスと混合溶融するガラス固化体の製造プラントでは、施設の建設費や操業費を低減するため、この徐冷工程に係る設備を簡素化している。

ここでは、徐冷操作による残留歪緩和の効果が小さい 300°C から徐冷した模擬廃棄物ガラス円柱を対象に、図 2-1(1)に示した各箇所を測定した。

測定に供したガラス円柱は、冷却後の黒鉛モールドを逆さにして取出した直後、ガラス円柱に負荷を与えない状態で円柱の下部が破損したものの、各箇所を測定することができた。円柱の頭部平滑面 (試料 No.8a)、引け巣側面 (試料 No.8b) 及び引け巣底面 (試料 No.8c) の結果を図 4-20～図 4-22 に示す。また、円柱上部を水平方向に切断した面 (試料 No.8d) の結果を図 4-23、この切断面内で観察された気泡 (試料 No.8e) の内面 (凹面) の結果を図 4-24、モールド取出し時の破断面 (試料 No.8f) の結果を図 4-25 及び図 4-26 に示す。

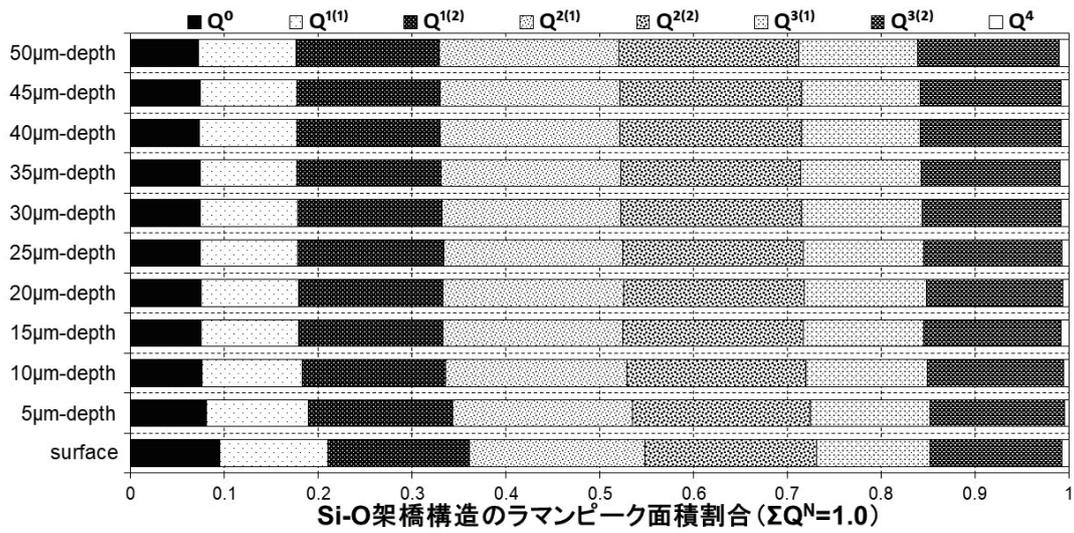
頭部平滑面 (試料 No.8a) の結果 (図 4-20) を 510°C から徐冷した頭部平滑面 (試料 No.3a、No.6a) の結果 (図 4-9、図 4-14) と比較すると、図 4-20(3)に示す深さ方向に対する各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化が小さい。また、 Q^0 構造ピーク占有面積割合の減少が 10 μm 以深でほぼ一定であり、深さ 30～50 μm の Q^0 構造ピーク占有面積割合が 510°C から徐冷した頭部平滑面 (試料 No.3a、No.6a) の結果 (図 4-9、図 4-14) と比較して小さく、ガラス表面と深さ 5 μm 以外はガラスカレット (試料 No.1) の結果 (図 4-1～図 4-4) と同等となった。

また、引け巣側面 (試料 No.8b) と引け巣底面 (試料 No.8c) の結果 (図 4-21、図 4-22) は、深さ方向に対する各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化が頭部平滑面 (試料 No.8a) の結果 (図 4-20) よりも小さく、ガラスカレット (試料 No.1) の結果 (図 4-1～図 4-4) と同様、ほぼ一定である。300°C から徐冷したガラスの各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化状況は、510 °C から徐冷したガラスと状況が異なっている。



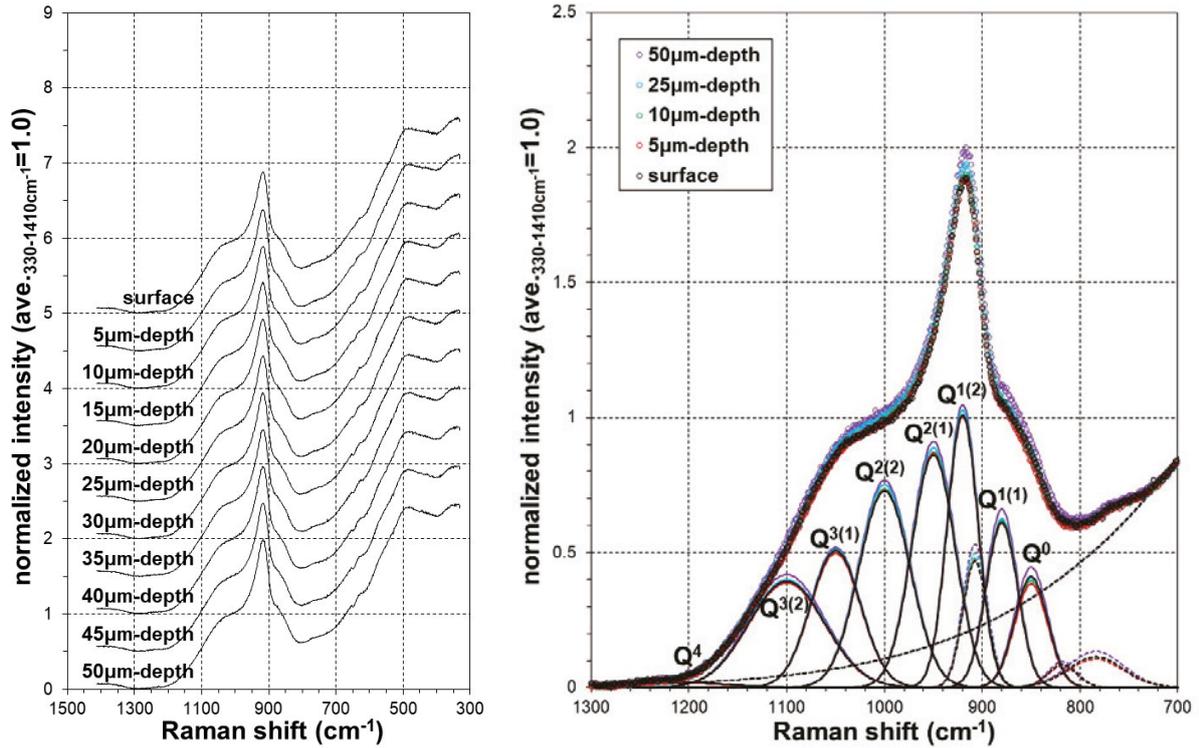
(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



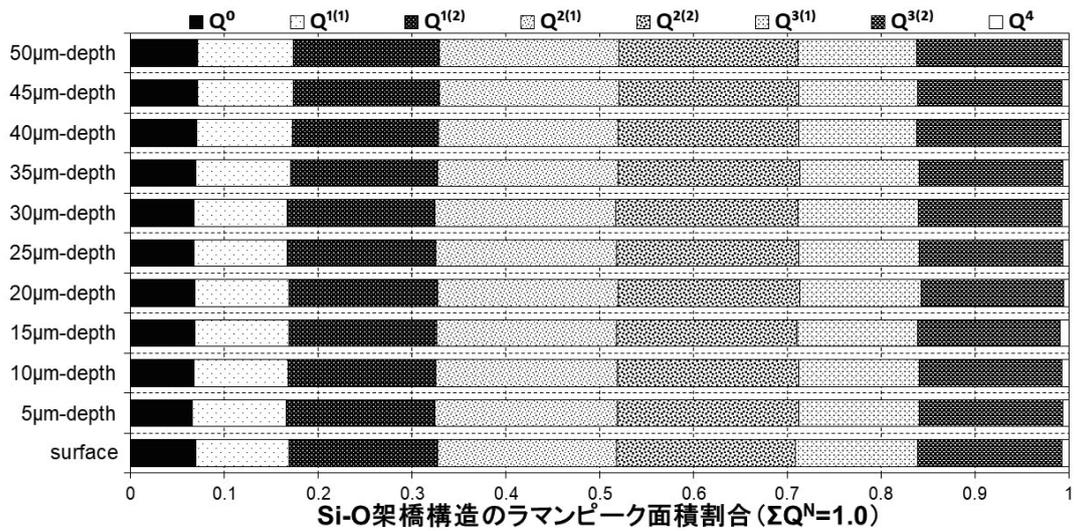
(3) 各Q^N構造ピーク占有面積割合

図 4-20 ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 300°C 徐冷) 破損ガラス頭部平滑面 (試料 No.8a)



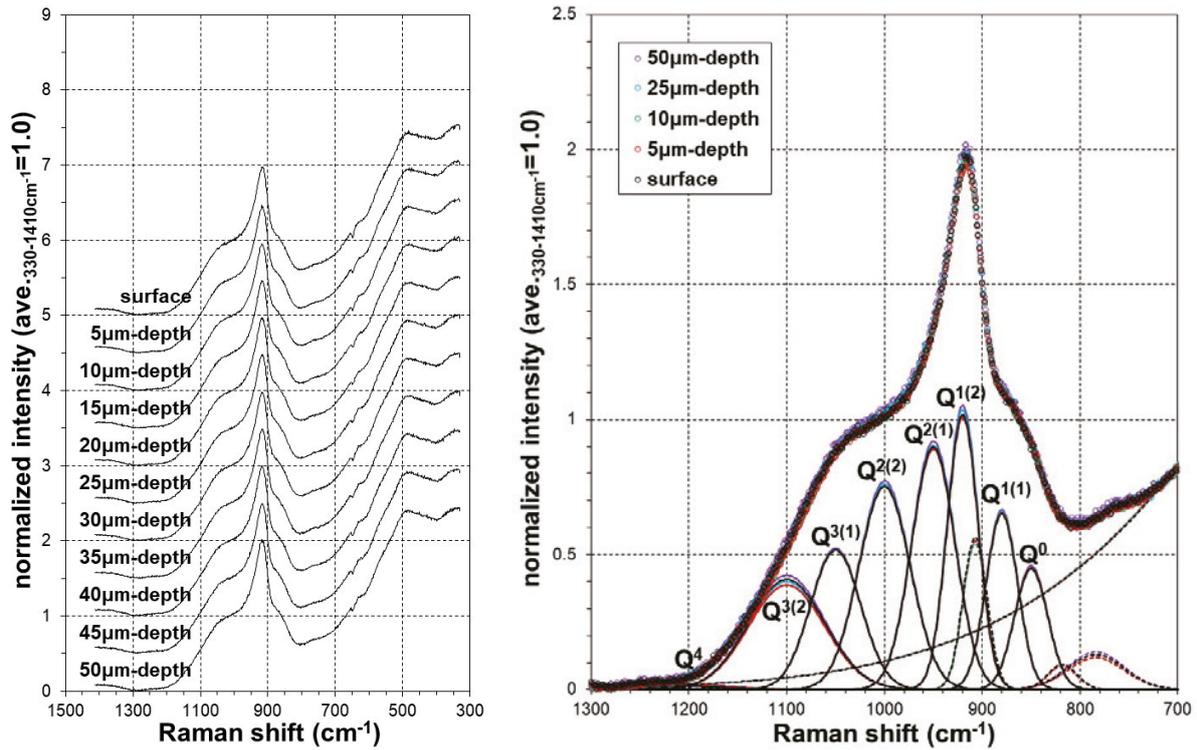
(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



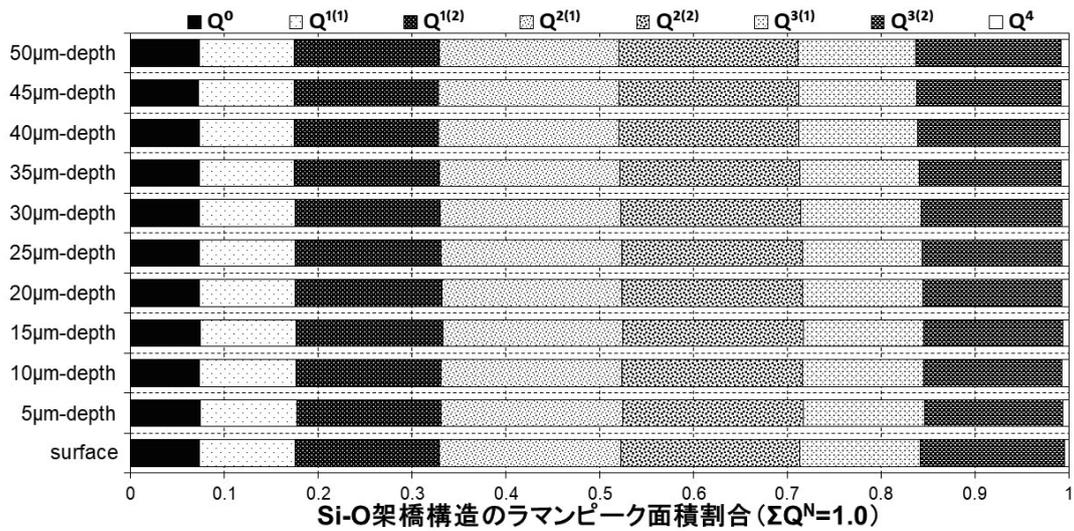
(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

図 4-21 ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 300°C 徐冷) 破損ガラス引け巣側面 (試料 No.8b)



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

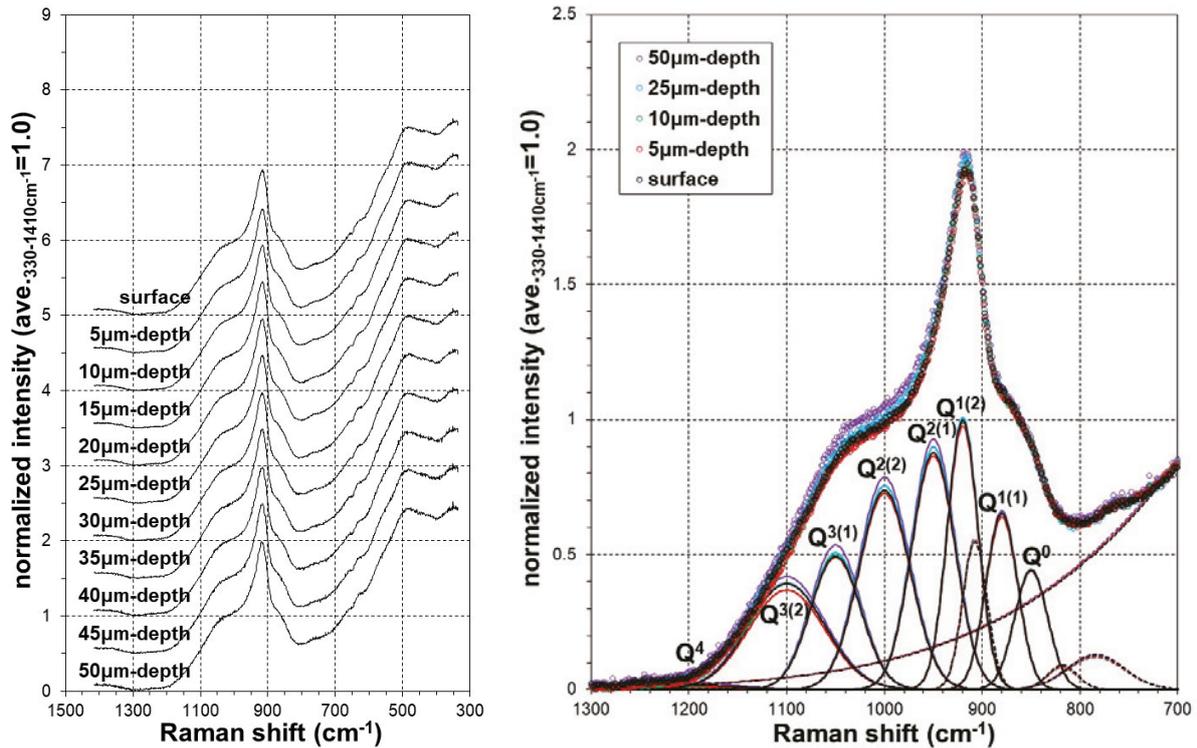
(2) スペクトル波形分離結果



(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

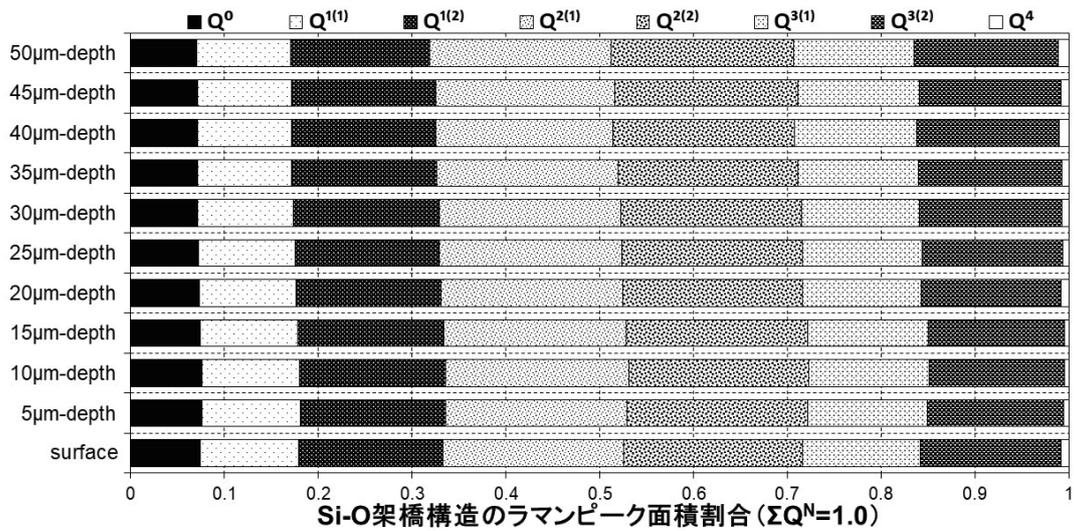
図 4-22 ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 300°C 徐冷) 破損ガラス引け巣底面 (試料 No.8c)

次に、破損していない円柱上部を水平方向に切断した面 (試料 No.8d) を測定した結果 (図 4-23)、深さ方向に対する各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化は小さく、ガラスカレット (試料 No.1) の結果 (図 4-1~図 4-4) と同等であった。



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

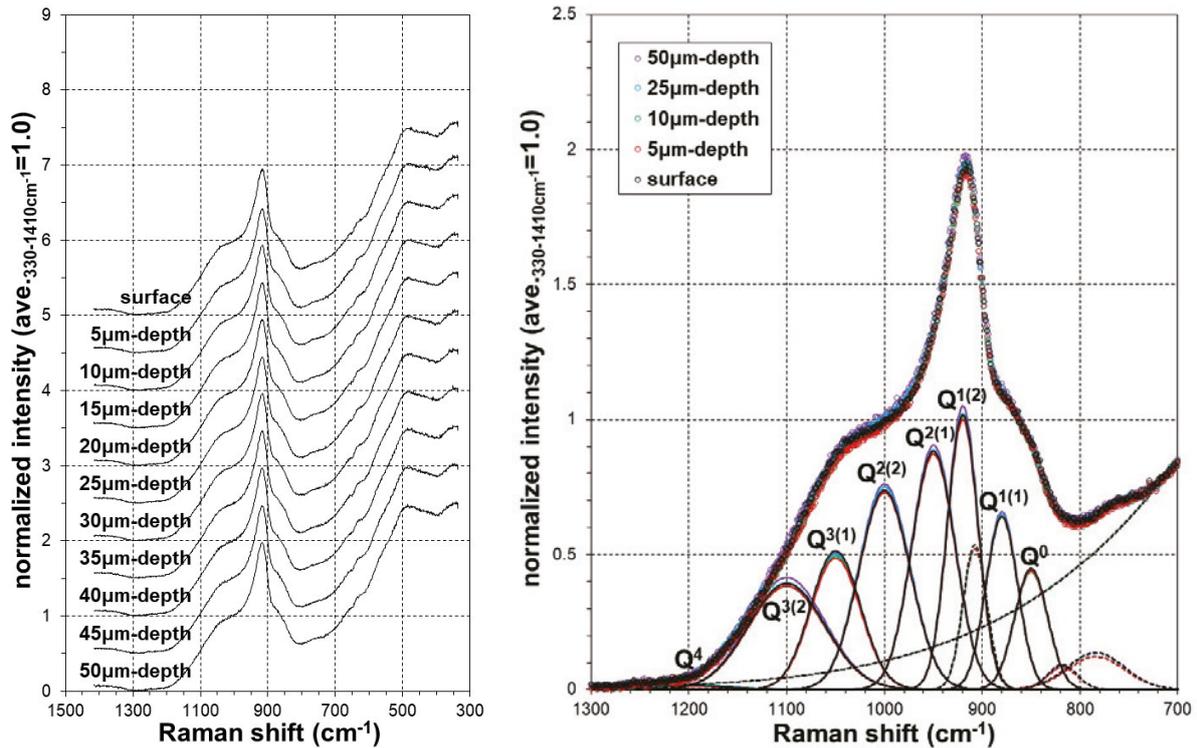
(2) スペクトル波形分離結果



(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

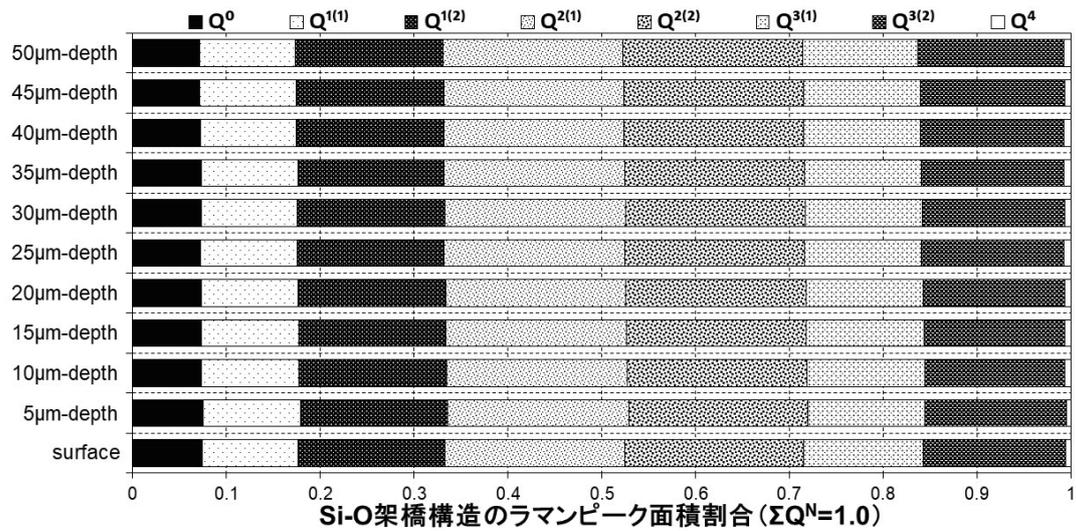
図4-23 ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 300°C 徐冷)破損ガラス切断面(試料 No.8d)

また、切断面（試料 No.8d）に観察された気泡（試料 No.8e）の内面（凹面）を測定した結果（図 4-24）、深さ方向に対する各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化はほぼ見られず、ガラスカレット（試料 No.1）の結果（図 4-1～図 4-4）とほぼ一致している。切断面に観察された気泡は、溶融ガラスの粘性が高いことからガラス原料に含まれたガス成分が閉じ込められた可能性と、溶融ガラスを黒鉛モールドへ流し込んだ際に大気が巻き込まれた可能性が考えられるが、切断面（試料 No.8d）の結果（図 4-23）と同等であり、内在する気泡が周辺のガラス構造へ影響を与えないと予想する。



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果

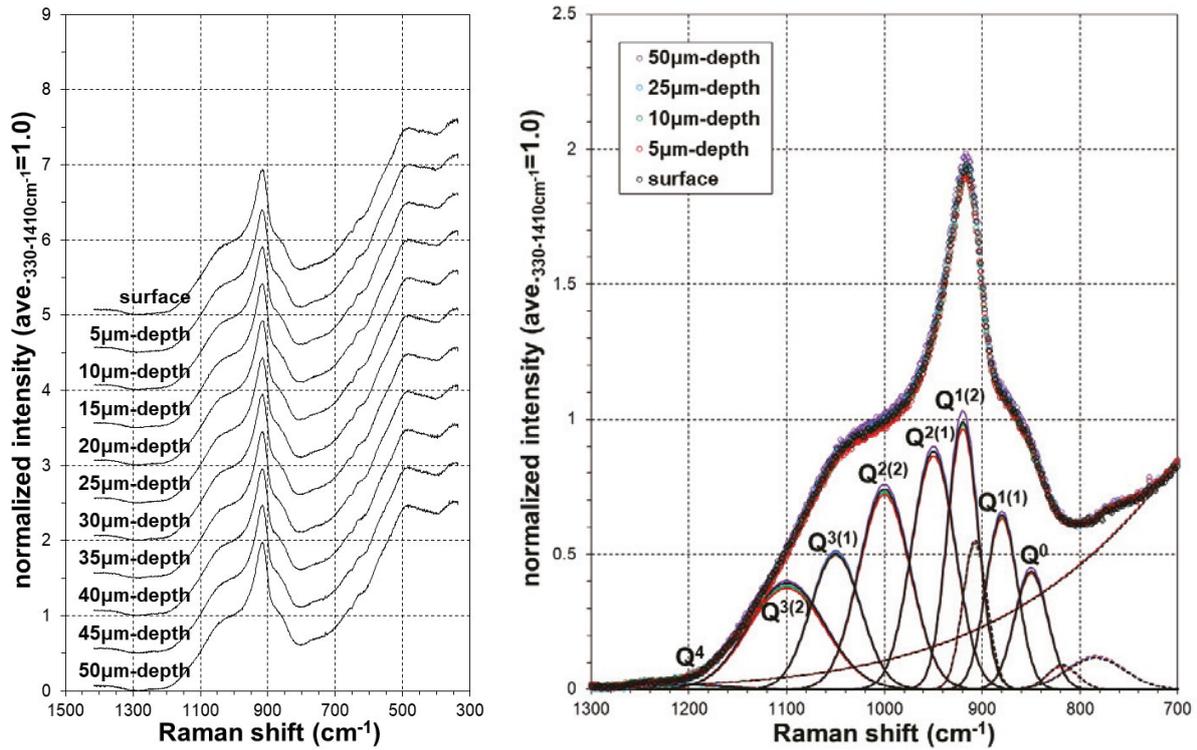


(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

図 4-24 ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 300°C 徐冷) 破損ガラス切断面気泡 (試料 No.8e)

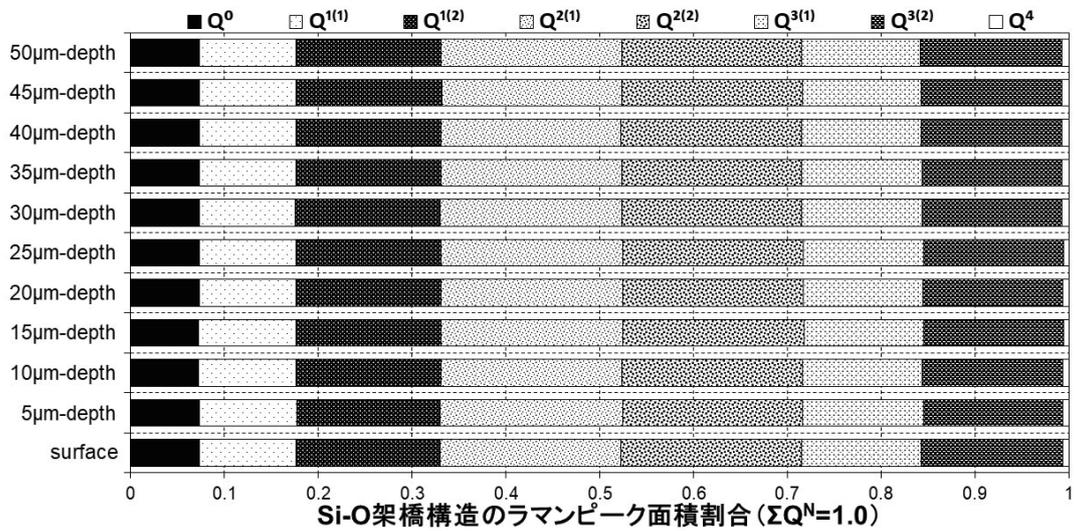
さらに、モールドからガラスを取り出した直後に破損した円柱下部の破断面 (試料 No.8f) を測定した結果 (図 4-25)、深さ方向に対する各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化に認められなかった。また、同じ箇所を深さ 20 μm まで 2 μm 間隔で詳細に測定した結果 (図 4-26)、各 Q^N 構造ピーク占有面積割合はいずれの深さも同等であり、ガラスカレット (試料 No.1) の結果 (図 4-1~図 4-4) とほぼ一致していた。溶融状態から 300°C まで急冷した際に蓄積した熱収縮による歪が、モールド取出し直後のガラス円柱の破損原因と考えられるが、破損後の破断面をラマン分光測定しても残留歪の痕跡を

Si-O 架橋組織の変化から検出できる可能性は低い。



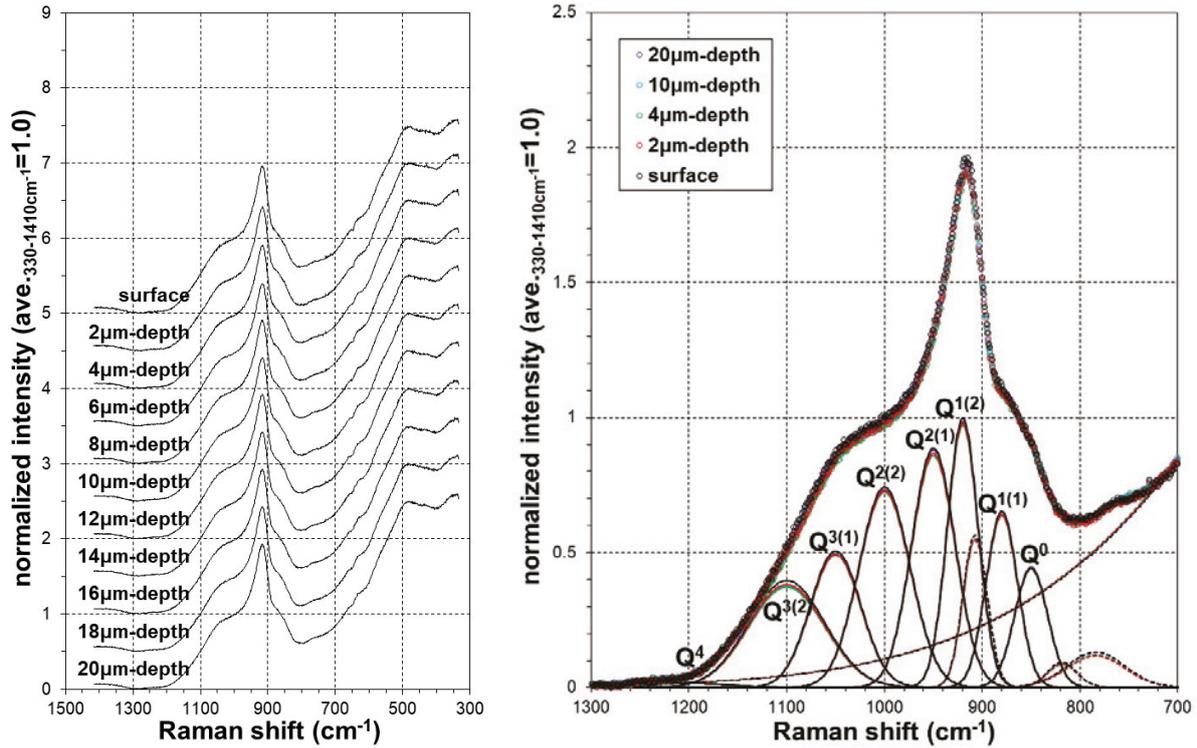
(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



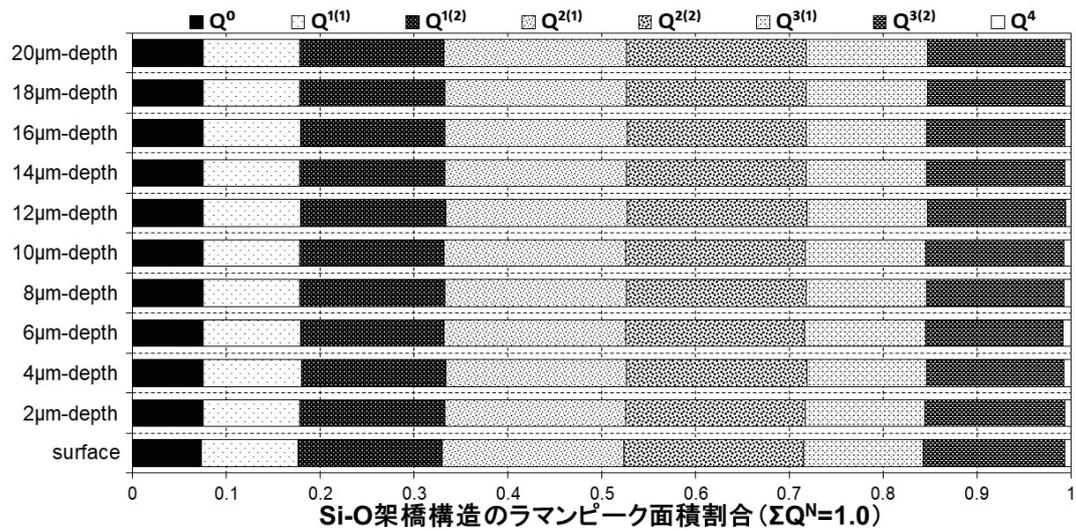
(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

図 4-25 ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 300°C 徐冷) 破損ガラス破断面(試料 No.8f)



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



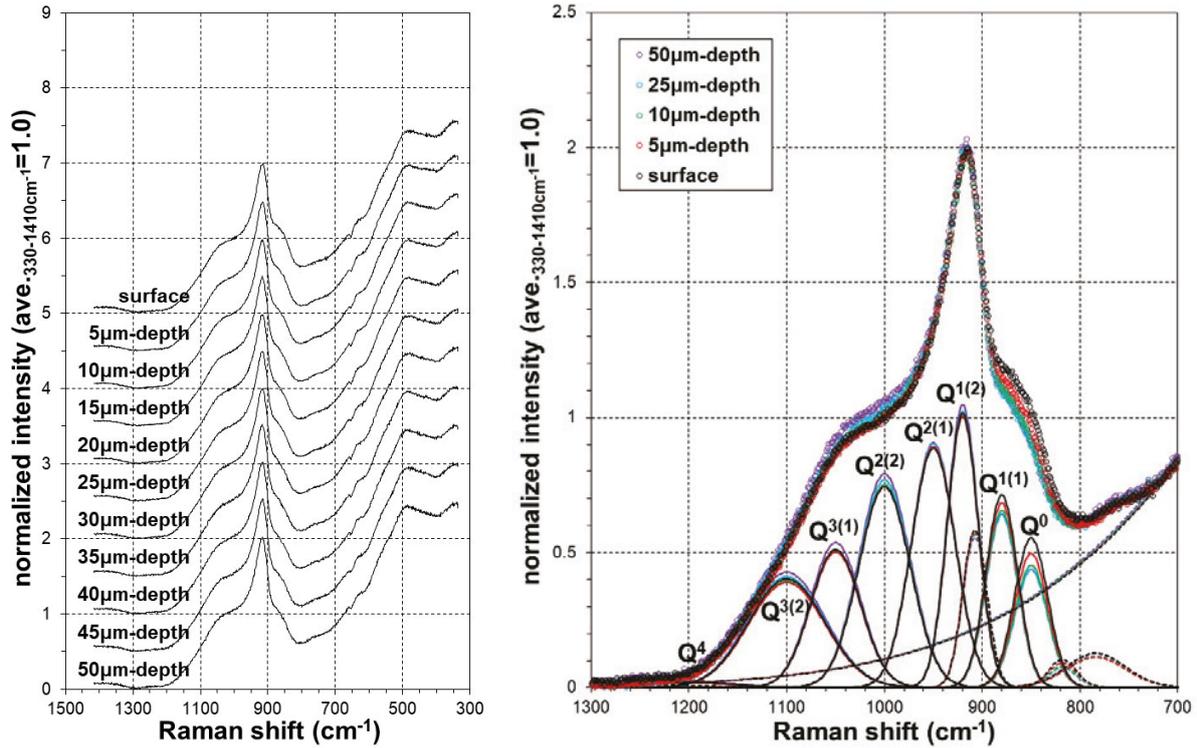
(3) 各Q^N構造ピーク占有面積割合

図 4-26 ルツボ 1150°C 熔融 (攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 300°C 徐冷) 破損ガラス破断面 (試料 No.8f, 2 μm 間隔)

4.2.8 450°C から徐冷したガラス

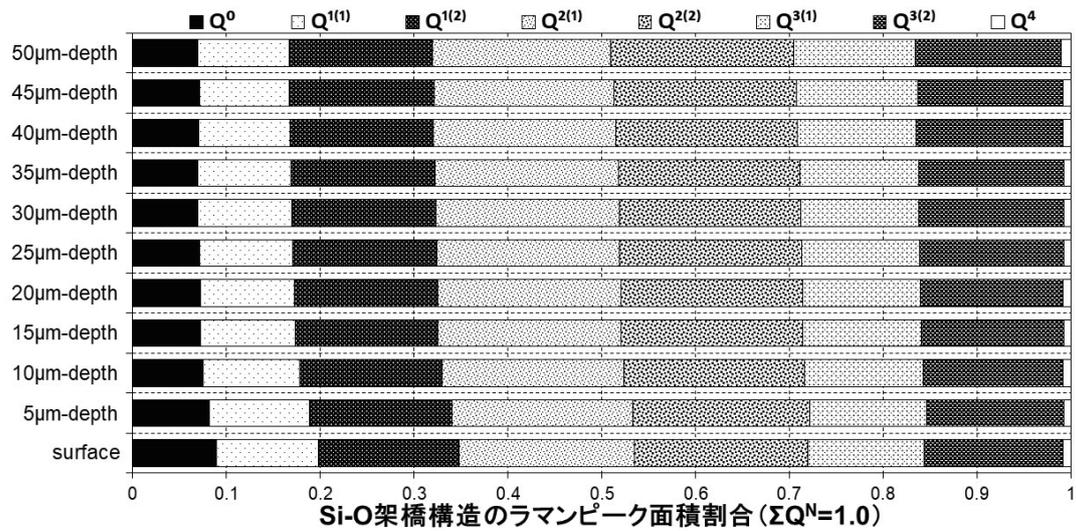
4.2.7 項で述べたようにガラス転移温度 (450~500°C) より低い 300°C から徐冷した模擬廃棄物ガラスは、標準的な条件で作製したガラスと比較してガラス表面の状況が大きく異なることが分かった。そこで、ガラス転移温度の下限付近 (450°C) から徐冷した模擬廃棄物ガラス円柱を対象に、図 2-1(1) に示した箇所を測定した。

450°C から徐冷した模擬廃棄物ガラス円柱の頭部平滑面 (試料 No.9a) の結果 (図 4-27) を 510°C から徐冷した頭部平滑面 (試料 No.3a、No.6a) の結果 (図 4-9、図 4-14) と比較すると、深さ方向に対する各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化 (図 4-27(3)) は同等であり、 Q^0 構造ピーク占有面積割合の減少傾向も深さ 15 μm 付近まで類似しており、標準的な作製条件である 510°C から徐冷したガラスと同様と推察する。



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

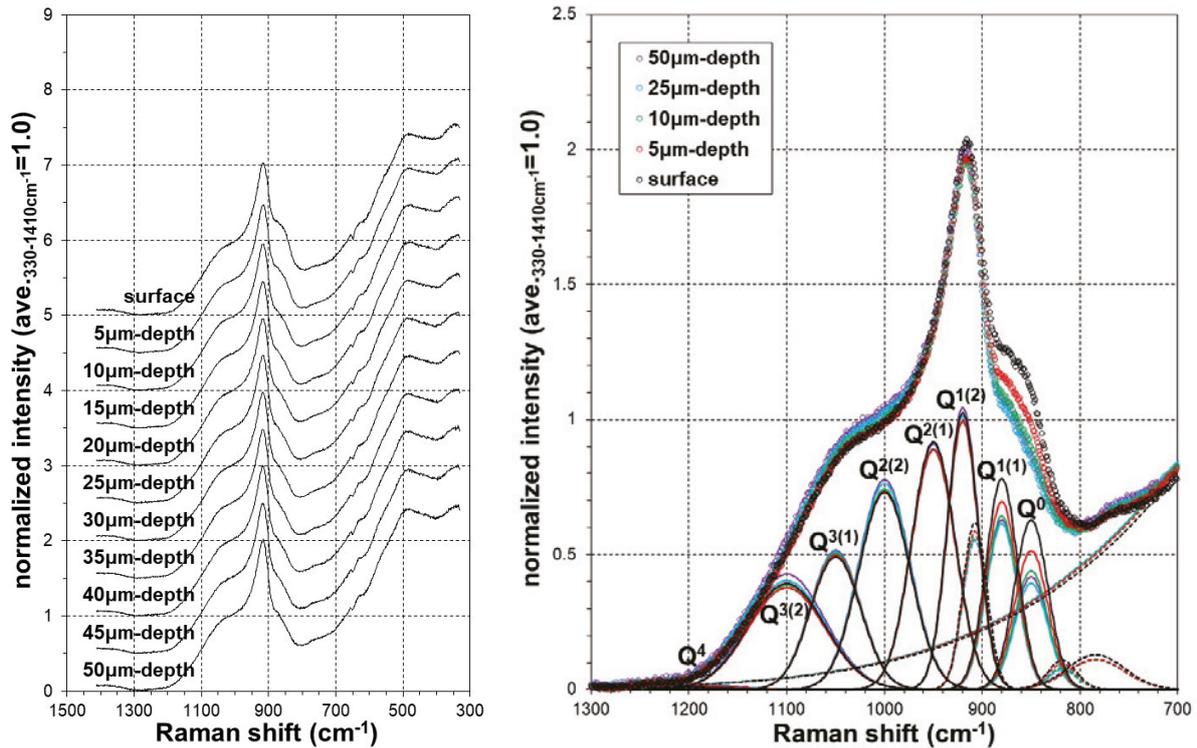
(2) スペクトル波形分離結果



(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

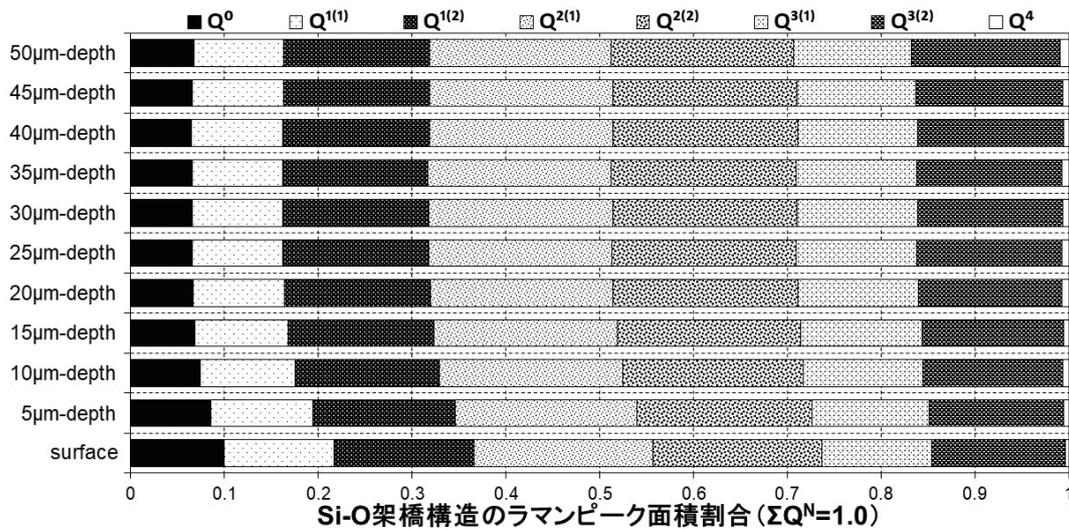
図4-27 ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 450°C 徐冷) ガラス頭部平滑面(試料 No.9a)

450°C から徐冷したガラス円柱は、引け巣が深く形成 (約 20 mm 深さ) してラマン分光測定時にレーザー光焦点位置にセットできなかったため、引け巣側面 (試料 No.9b) を測定し (図 4-28)、頭部平滑面 (試料 No.9a) の結果 (図 4-27) と比較して、各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化が僅かに大きく、Q⁰ 構造ピーク占有面積割合の減少傾向も明瞭に認められた。両者の関係は、510°C から徐冷した頭部平滑面 (試料 No.3a、図 4-9) と引け巣底面 (試料 No.3b、図 4-10) の関係と類似している。



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

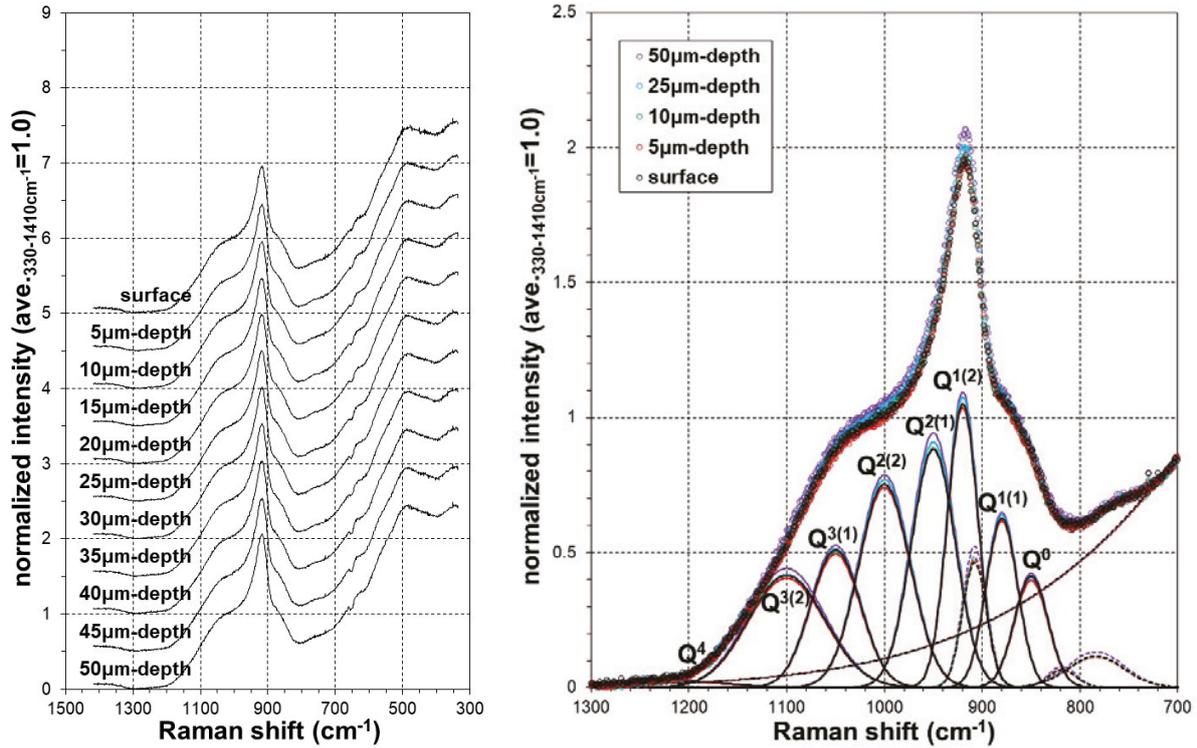
(2) スペクトル波形分離結果



(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

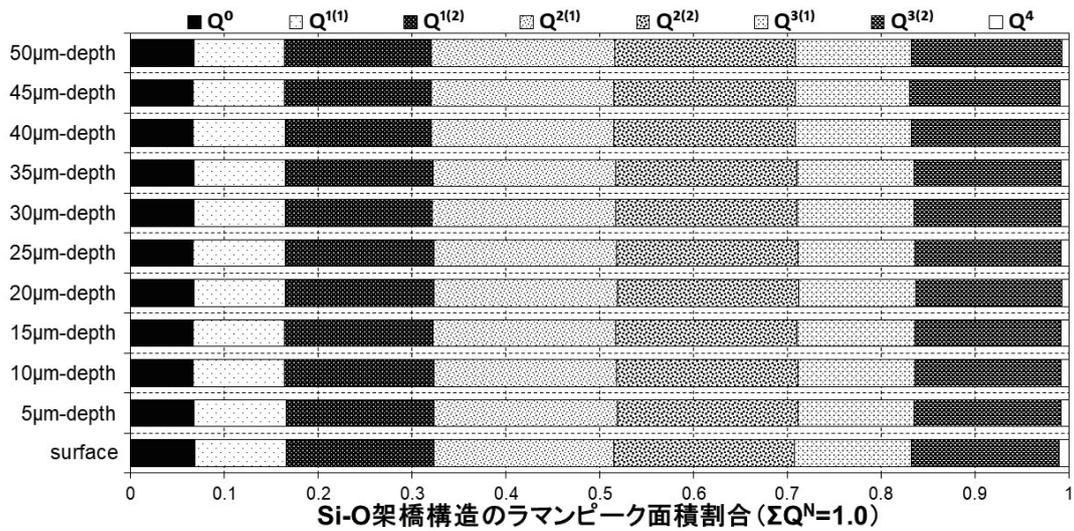
図4-28 ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 450°C 徐冷) ガラス引け巣側面(試料No.9b)

また、450°C から徐冷したガラス円柱の引け巣底面に近い側面（以下、引け巣底部側面と記す。試料 No.9c）を測定した結果（図 4-29）、各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化は見られず、ガラスカレット（試料 No.1）の結果（図 4-1～図 4-4）と類似していた。この結果を再確認するため、引け巣底部側面（試料 No.9c）を再測定したところ（図 4-30）、1 回目の結果（図 4-29）と一致し、深く形成された引け巣内の表面状況は大きく変動していることが示唆された。



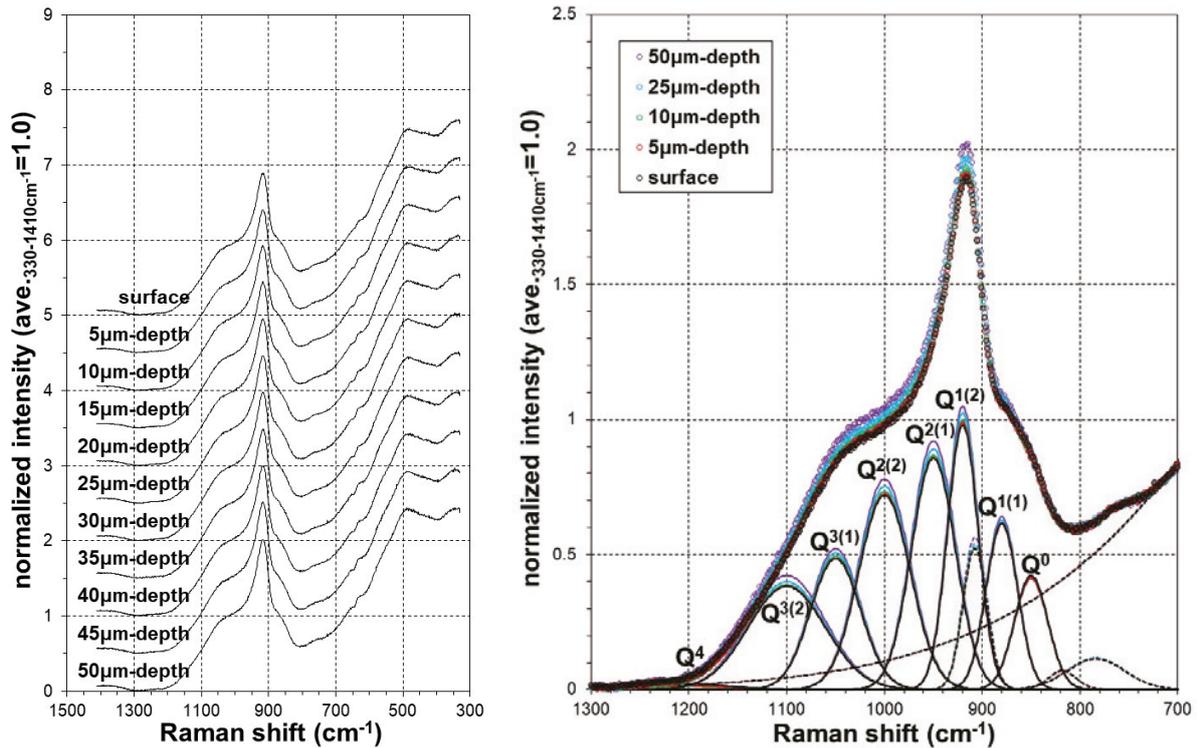
(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



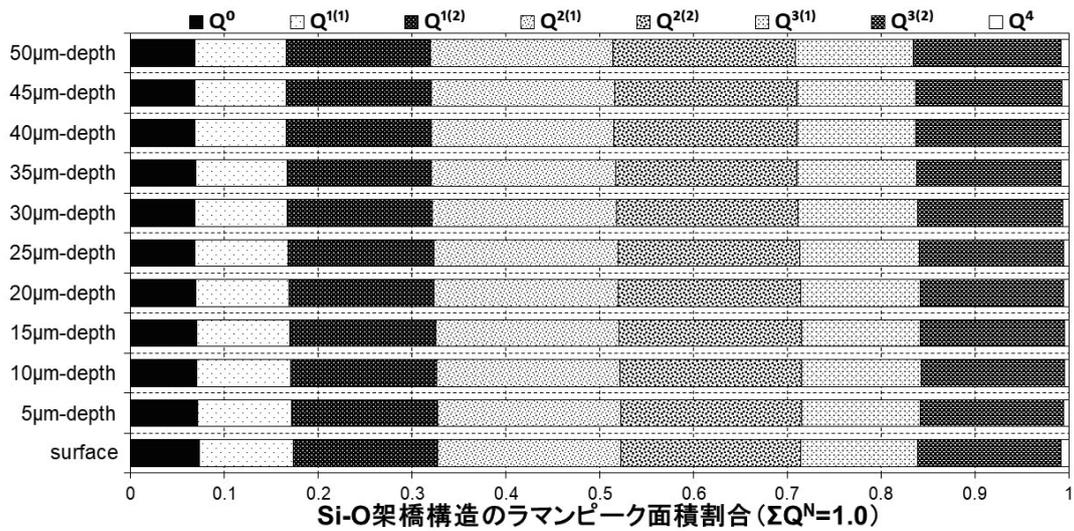
(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

図 4-29 ルツボ 1150°C 熔融 (攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 450°C 徐冷) ガラス引け巣底部側面 (試料 No.9c) (1 回目)



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

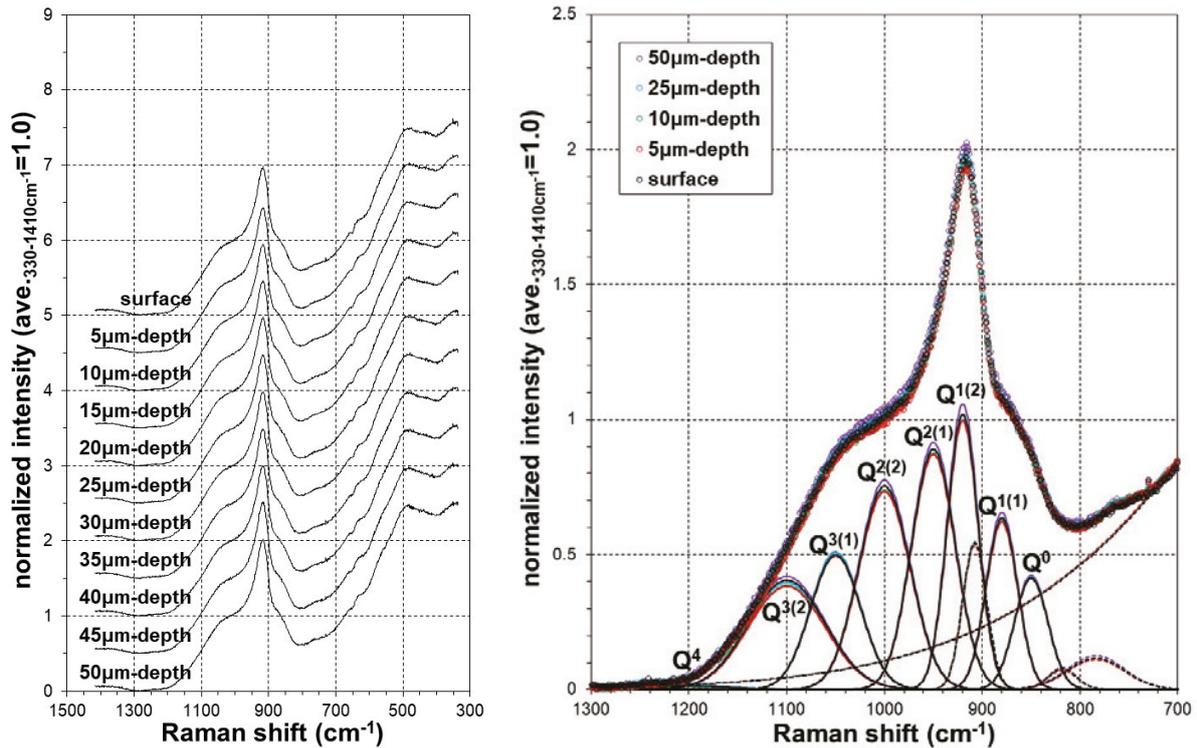
(2) スペクトル波形分離結果



(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

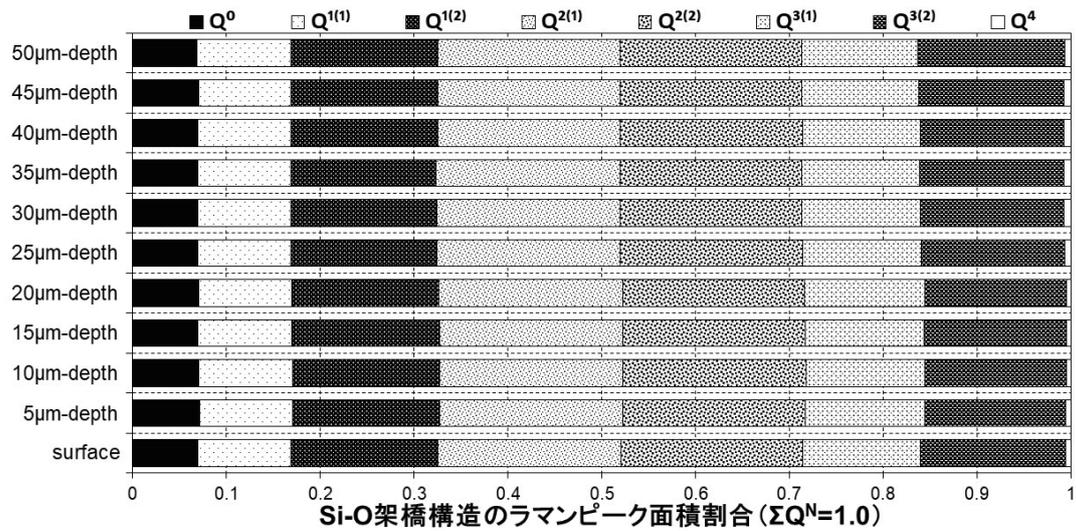
図 4-30 ルツボ 1150°C 熔融 (攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 450°C 徐冷) ガラス引け巣底部側面 (試料 No.9c) (2 回目)

次に、円柱上部を水平方向に切断した面 (試料 No.9d) を測定した結果 (図 4-31)、深さ方向に対する各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化は小さく、引け巣底部側面の結果 (図 4-29、図 4-30) と酷似している。引け巣が深さ 20 mm 程度に形成された場合、引け巣内面が部分的に切断面と同様な Si-O 架橋組織を形成する可能性があると考えられ、ガラスカレット (試料 No.1、図 4-1~図 4-4) と同等なガラス表面の状況にあると考えられる。



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果

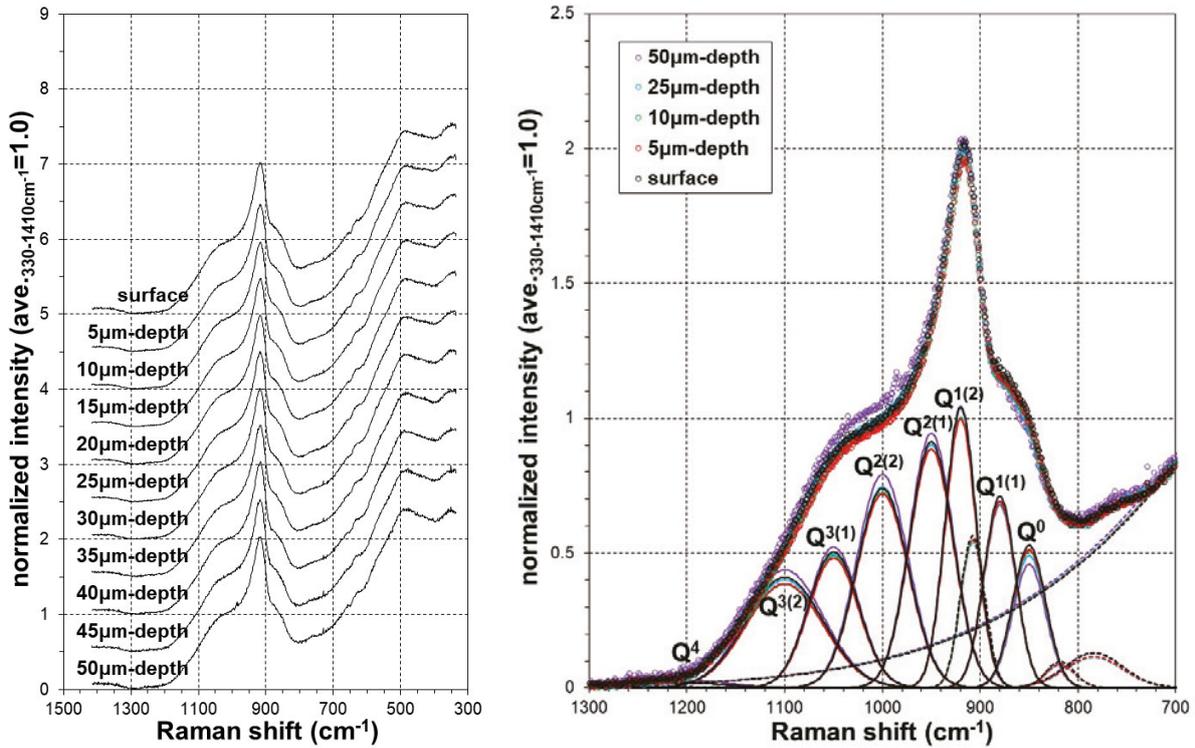


(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

図 4-31 ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 450°C 徐冷) ガラス切断面 (試料 No.9d)

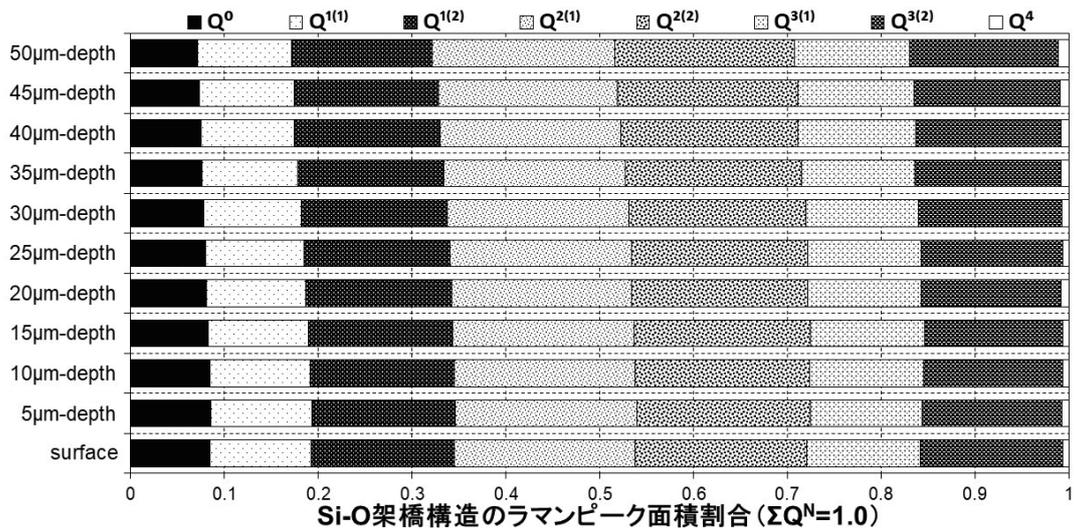
また、切断面 (試料 No.9d) に観察された気泡 (試料 No.9e) の内面 (凹面) を測定した結果 (図 4-32)、深さ方向に対する各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化はほぼ見られず、切断面 (試料 No.9d、図 4-31) やガラスカレット (試料 No.1、図 4-1~図 4-4) と類似の結果が得られた。しかしながら、切断面の気泡 (試料 No.9e) 内面の Q^0 構造ピーク占有面積割合 (図 4-32(3)) に着目すると、切断面 (試料 No.9d、図 4-31(3)) より僅かに高く、表面から深くなるに従い気泡内面のガラス表面の Q^0 構造ピーク占有面積割合が微妙に減少している。そこで、同じ切断面の気泡 (試料 No.9e) 内面 (凹面) を表面から深さ 20 μm まで 2 μm 間隔で測定した結果 (図 4-33)、表面から深くなるに従い Q^0 構造ピ

ーク占有面積割合が僅かに減少する傾向が見られた。同じ切断面の気泡（試料 No.9e）内面（凹面）の結果が異なる原因として、気泡の内面が半球内面の凹面形状であることから、ラマン散乱光の検出器に焦点以外から発生したノイズ光が入り込んだ可能性が高い。通常のラマン分光測定でのこれらノイズ光の低減策として、アパーチャを絞る対応を採るが、ガラス試料のラマン散乱光の強度は低いため、アパーチャを絞った条件で明瞭なラマンスペクトルを得ることは難しい。



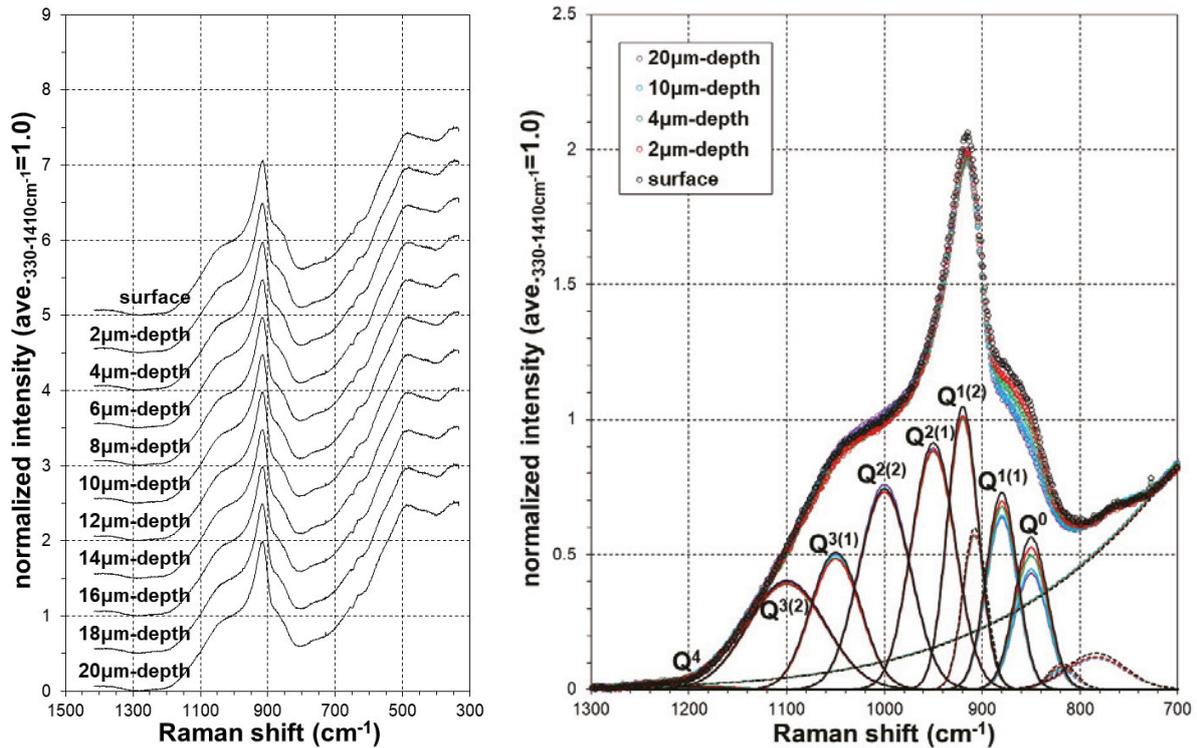
(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



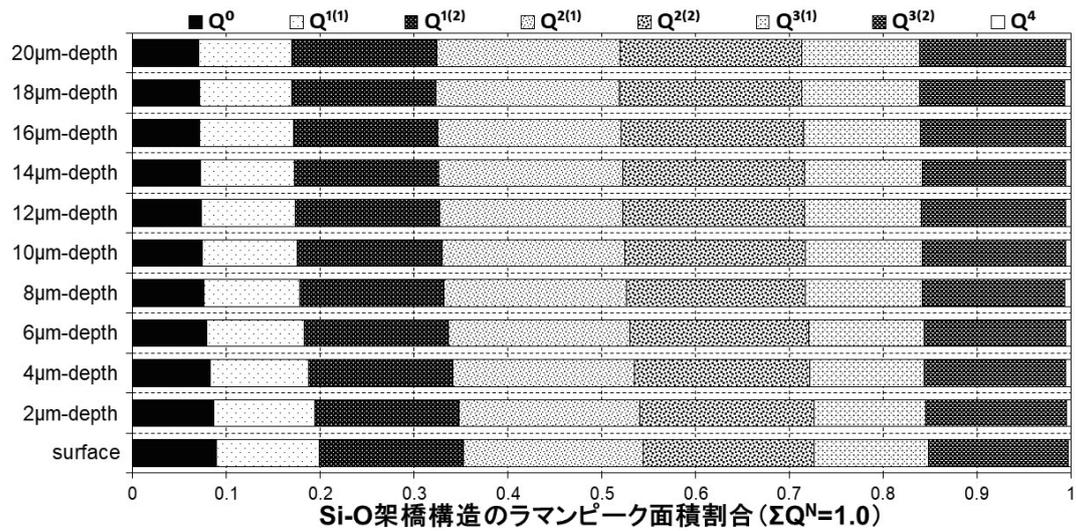
(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

図4-32 ルツボ 1150°C 溶融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 450°C 徐冷) ガラス切断面気泡(試料 No.9e)



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

図 4-33 ルツボ 1150°C 熔融 (攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 450°C 徐冷) ガラス切断面気泡 (試料 No.9e, 2 μm 間隔)

切断面に観察された気泡は、ガラス原料に含まれたガス成分から発生した可能性と、熔融ガラスを黒鉛モールドへ流し込んだ際に大気が巻き込まれた可能性が考えられる。一般に高温の熔融ガラスは粘性が低いことから気相へ移行するため、標準的な条件で作製した模擬廃棄物ガラス内に気泡を観察することは少ないと考えられる。本研究で測定した模擬廃棄物ガラス試料も、上記の 450°C から徐冷したガラスと 4.2.7 項で述べた 300°C から徐冷したガラス以外に、ガラス内部に気泡の存在を容易に確認できたガラス試料はなかった。

4.2.9 480°C から徐冷したガラス

ガラス転移温度付近 (480°C) から徐冷した模擬廃棄物ガラス円柱の頭部平滑面 (試料 No.10a) と引け側面 (試料 No.10b) を測定した結果を、図 4-34 及び図 4-35 に示す。

480°C から徐冷した模擬廃棄物ガラス円柱の頭部平滑面 (試料 No.10a) の結果 (図 4-34) は、510°C から徐冷した頭部平滑面 (試料 No.3a, No.6a) の各 Q^N 構造ピーク占有面積割合 (図 4-9、図 4-14) と同等であり、標準的な作製条件である 510°C から徐冷したガラスの Si-O 架橋組織と違いは認められない。

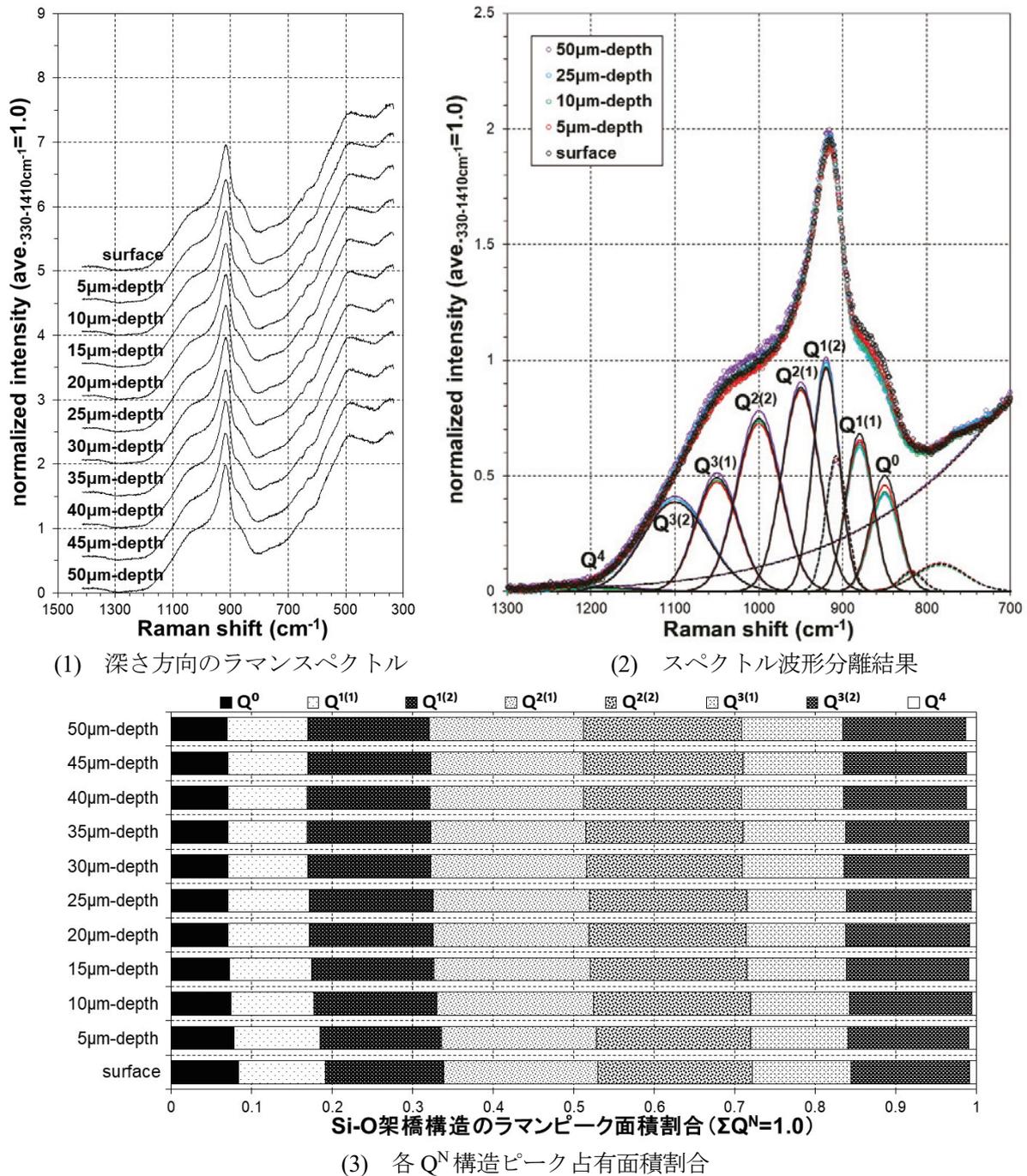


図 4-34 ルツボ 1150°C 熔融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 480°C 徐冷) ガラス頭部平滑面 (試料 No.10a)

次に、450°C から徐冷したガラス円柱と同様、480°C から徐冷したガラス円柱にも深い引け巣（約 20 mm 深さ）が形成したため、引け巣側面（試料 No.10b）を測定した（図 4-35）。頭部平滑面（試料 No.10a、図 4-34(3)）と比較して、引け巣側面（試料 No.10b）の各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化（図 4-35(3)）は若干大きく、 Q^0 構造ピーク占有面積割合の減少傾向は同様であった。両者の関係は、510°C から徐冷した頭部平滑面（試料 No.3a、図 4-9）と引け巣底面（試料 No.3b、図 4-10）の関係と類似している。

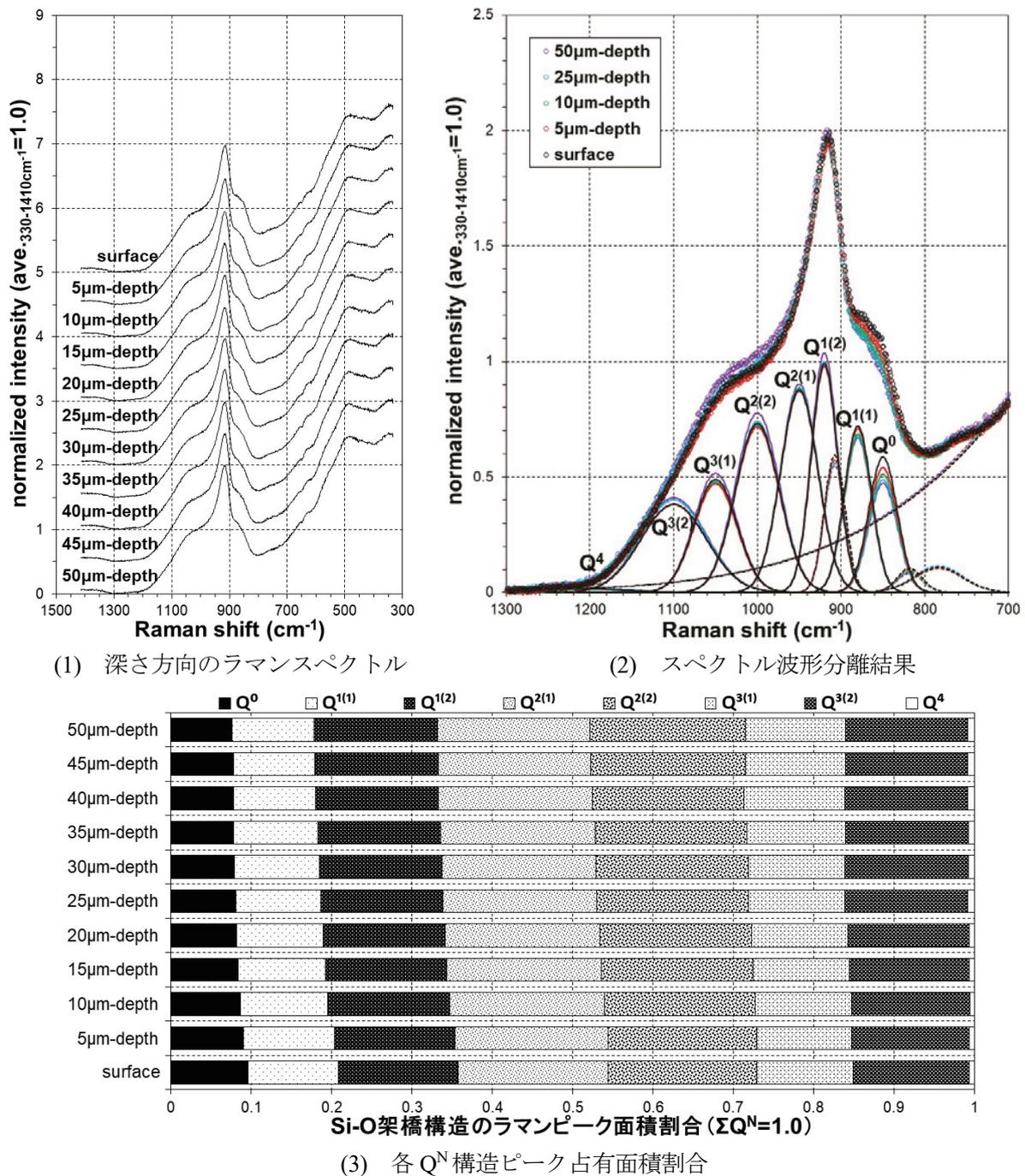


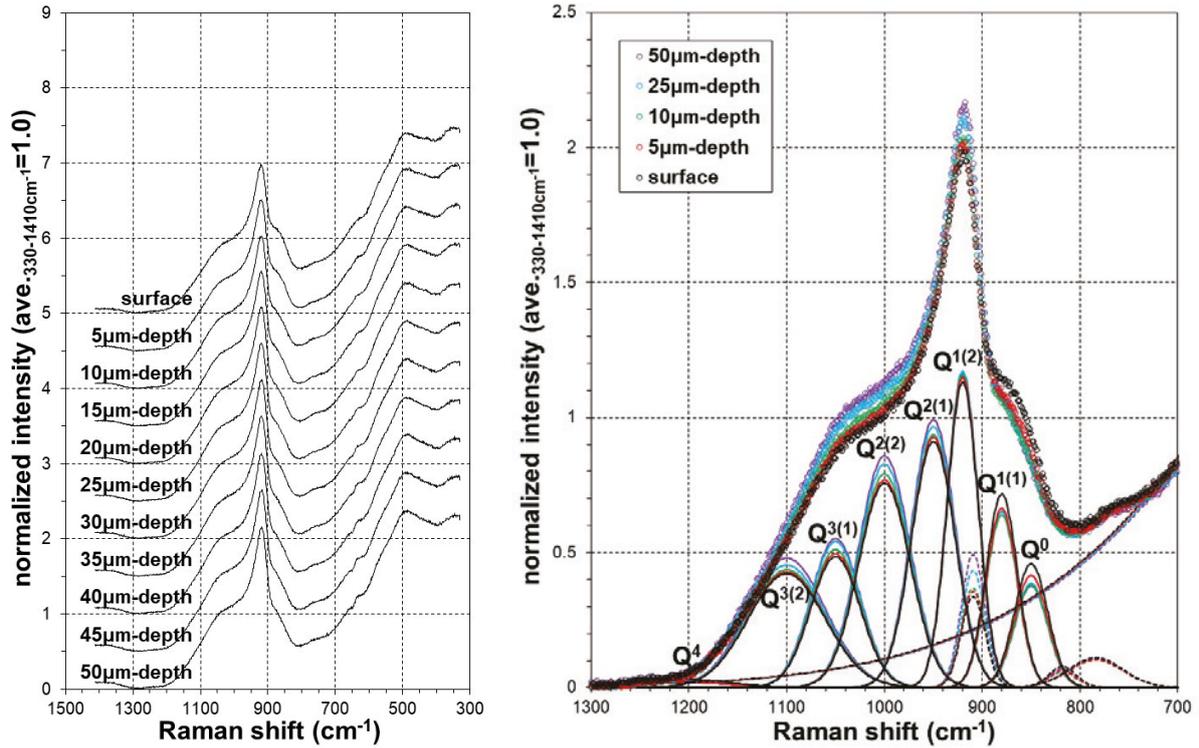
図4-35 ルツボ 1150°C 熔融(攪拌有, 18φ 円筒型モールド, 480°C 徐冷) ガラス引け巣側面(試料 No.10b)

4.2.10 徐冷操作の降温速度を変えて作製したガラス

4.2.7 項から 4.2.9 項において、標準的な開始温度 510°C より低い 300~480°C から徐冷した模擬廃棄物ガラス円柱を評価し、極端に低い 300°C から徐冷したガラス表面が標準条件で作製したガラスと異なることを観察した。ここでは、漏斗型黒鉛モールドを用いて 510°C から徐冷時の降温速度 (16.7°C/h) を 0.5 倍速又は 2 倍速として作製したガラス円柱を測定し、図 4-36~図 4-40 に測定結果を示す。

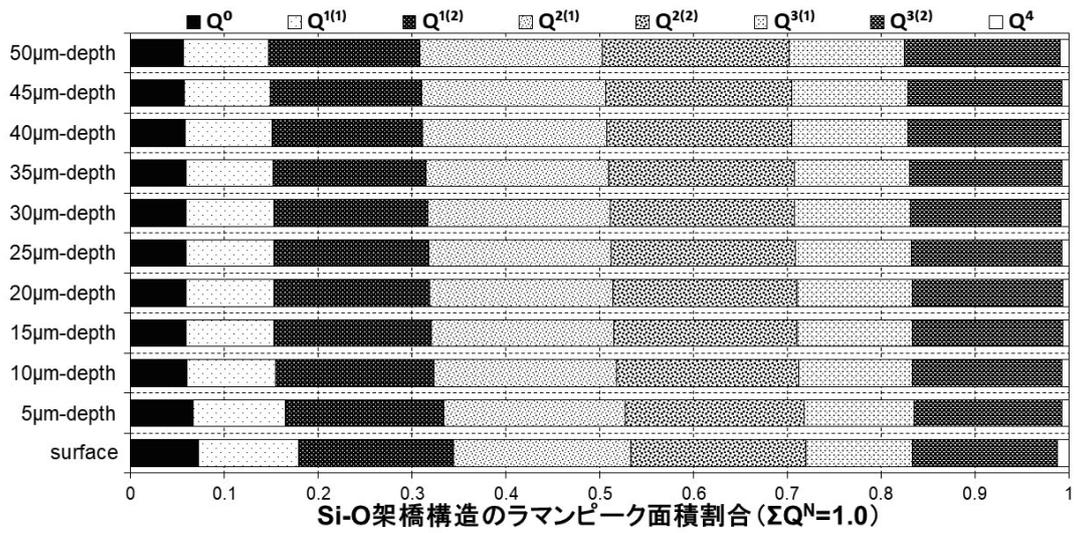
まず、漏斗型黒鉛モールドを用いて降温速度を標準より遅い 0.5 倍速で 510°C から徐冷したガラス円柱の頭部平滑面 (試料 No.11a) をラマン分光測定した結果、 Q^0 構造ピーク占有面積割合の減少傾向 (図 4-36(3)、図 4-37(3)) が深さ 15 μm 付近まで観察でき、同じ漏斗型黒鉛モールドを用いて標準的な降温速度で徐冷して作製したガラスの頭部平滑面 (試料 No.7a、図 4-16) と同等であった。

また、降温速度を標準より遅い 0.5 倍速で 510°C から徐冷したガラス円柱の引け巣側面 (試料 No.11b) を測定した結果 (図 4-38)、頭部平滑面の結果 (図 4-36、図 4-37) と比較して深さ方向に対する各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化が大きくなった。この変化は、標準的な降温速度で徐冷したガラス円柱において、引け巣底面 (試料 No.7b、図 4-17) の深さ方向に対する各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化が、頭部平滑面 (試料 No.7a、図 4-16) の変化より大きくなった状況と同様である。



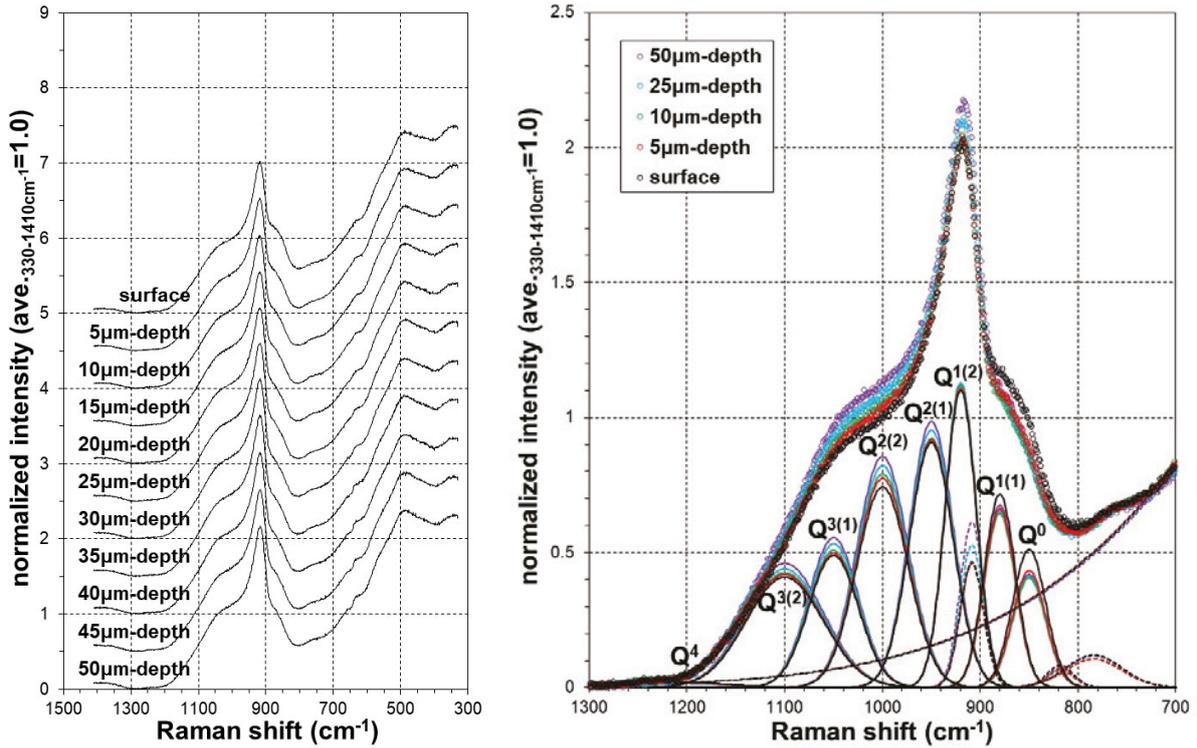
(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



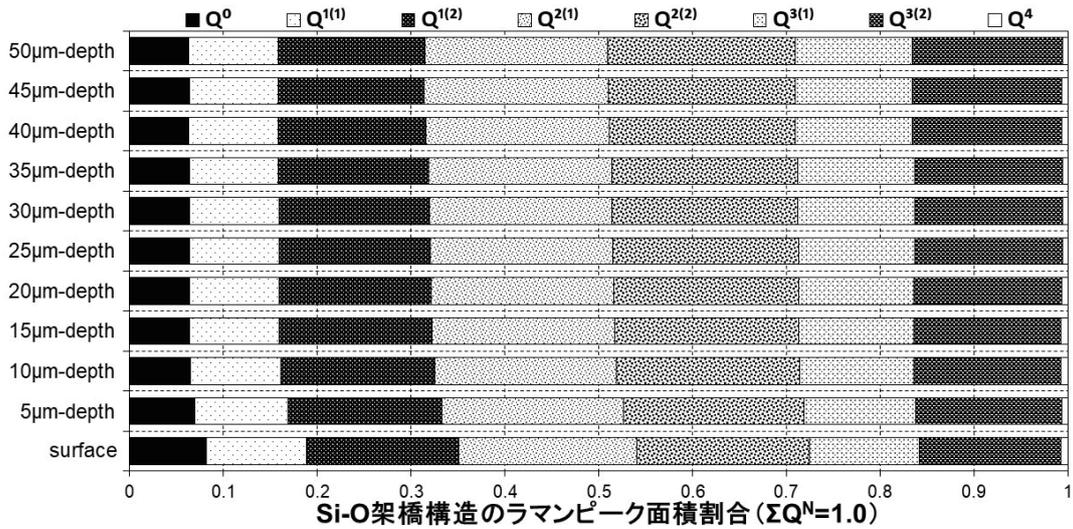
(3) 各Q^N構造ピーク占有面積割合

図 4-36 ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 漏斗型モールド, 510°C 徐冷 0.5 倍速) ガラス頭部平滑面 (試料 No.11a) (1 回目)



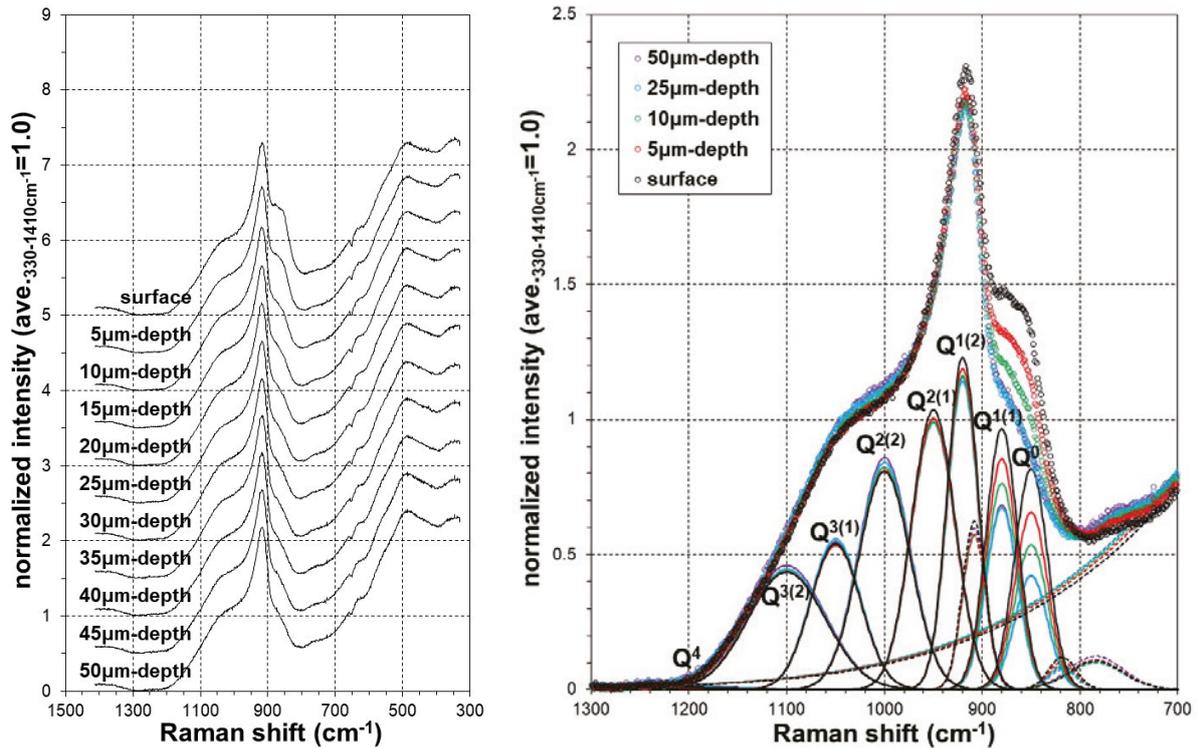
(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



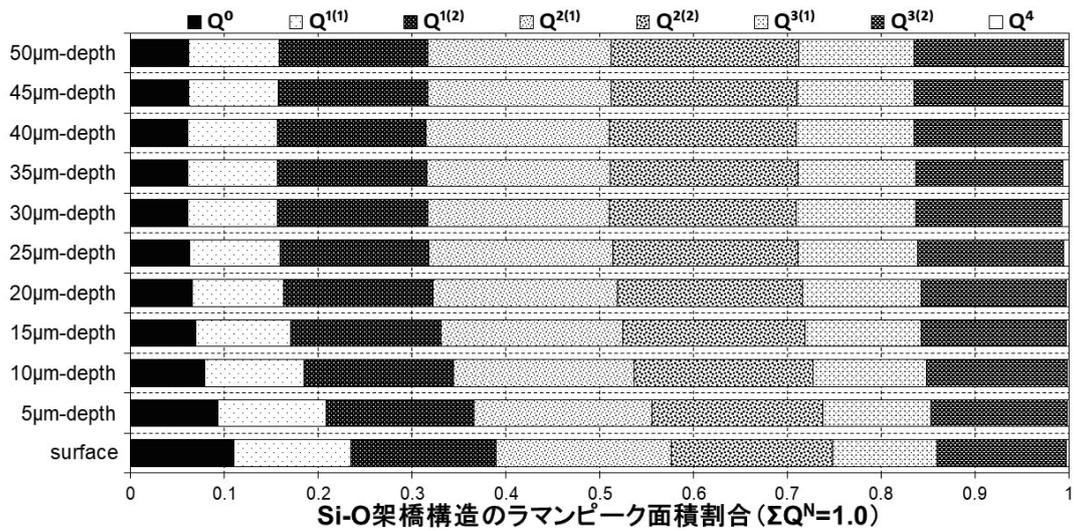
(3) 各Q^N構造ピーク占有面積割合

図 4-37 ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 漏斗型モールド, 510°C 徐冷 0.5 倍速) ガラス頭部平滑面 (試料 No.11a) (2 回目)



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



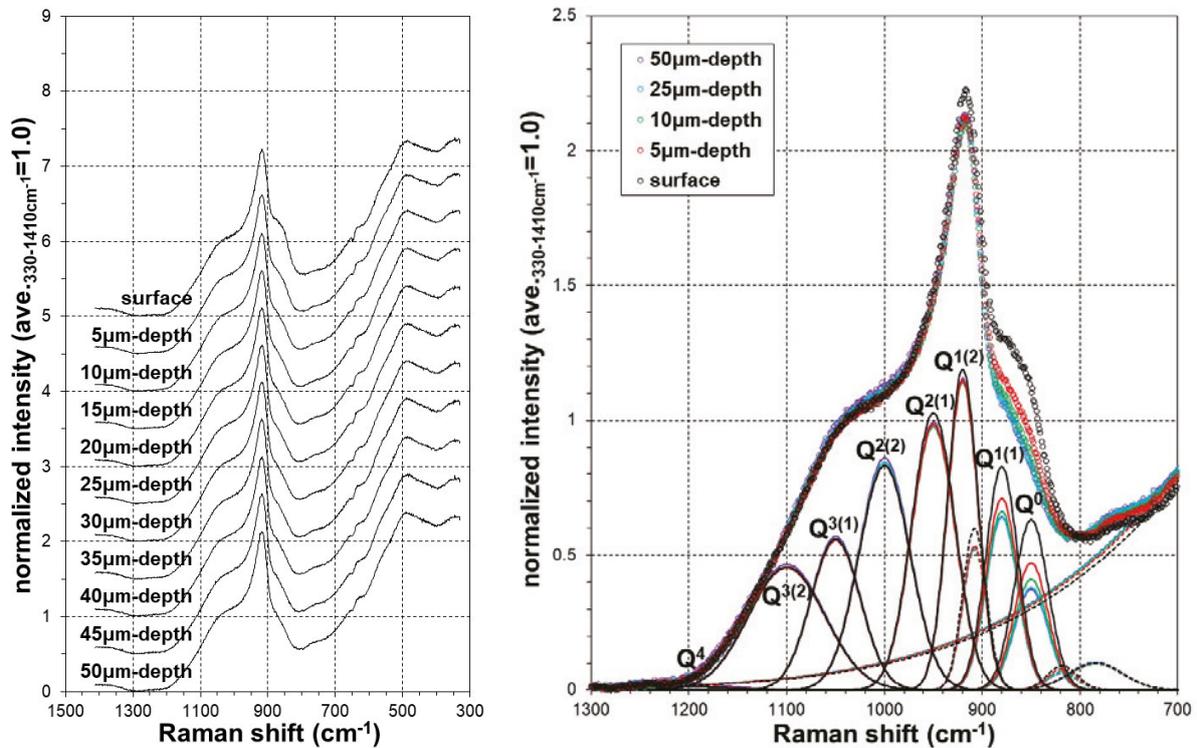
(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

図 4-38 ルツボ 1150°C 溶融 (攪拌有, 18φ 漏斗型モールド, 510°C 徐冷 0.5 倍速) ガラス引け巣側面 (試料 No.11b)

次に、漏斗型黒鉛モールドを用いて降温速度を標準より速い 2 倍速で 510°C から徐冷したガラス円柱の頭部平滑面 (試料 No.12a) を測定した結果 (図 4-39)、Q⁰ 構造ピーク占有面積割合の減少傾向が深さ 15 μm 付近まで観察できた。この状況は、0.5 倍速で徐冷したガラスの頭部平滑面 (試料 No.11a) の結果 (図 4-36、図 4-37) と同等であり、徐冷操作を標準降温速度 (16.7°C/h) の 0.5 倍速から 2 倍速に変えても、ガラス表面への影響は小さいと考えられる。

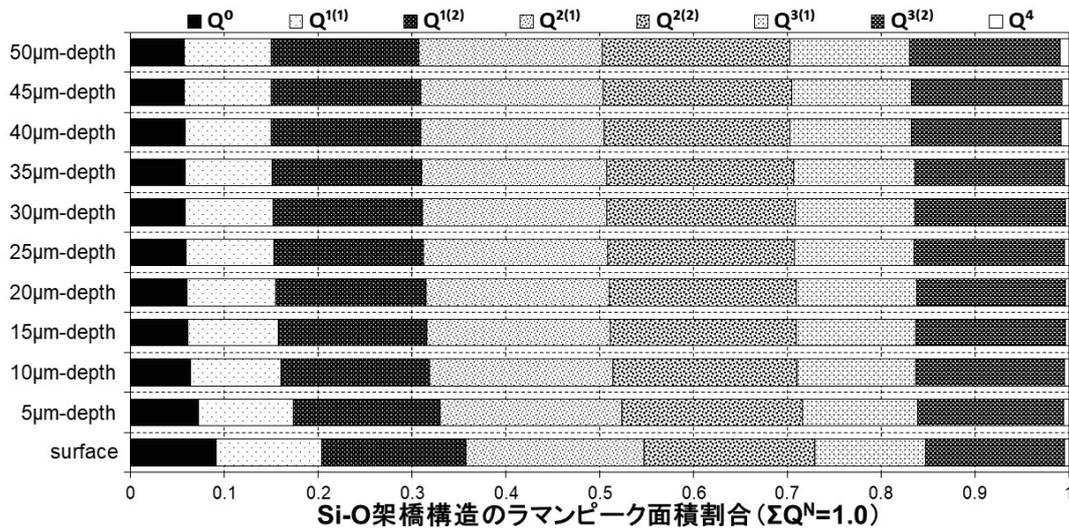
また、降温速度を標準より速い 2 倍速で 510°C から徐冷したガラス円柱の引け巣底面 (試料 No.12b)

を測定した結果（図 4-40）、頭部平滑面の結果（図 4-39）と比較して深さ方向に対する各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化が大きくなった。この変化は、標準的な降温速度で徐冷したガラス円柱において、引け巣底面（試料 No.7b）の深さ方向に対する各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化（図 4-17）が、頭部平滑面（試料 No.7a）の変化（図 4-16）より大きくなった状況と同様である。



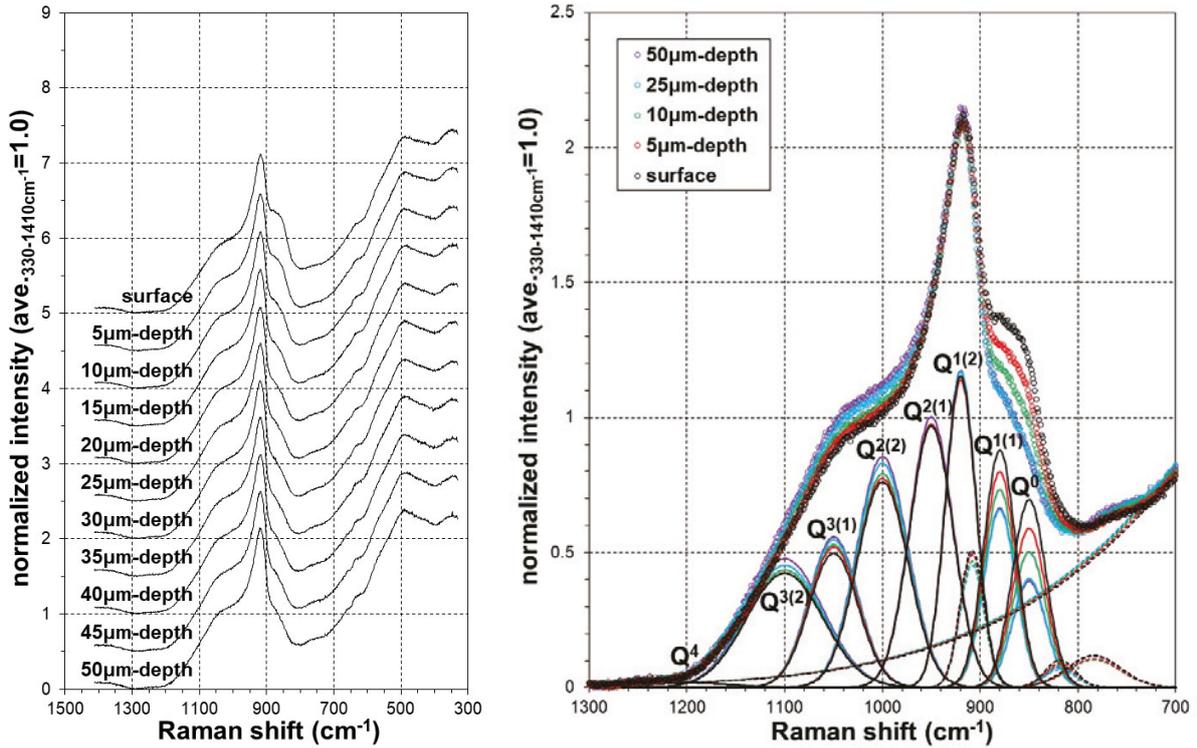
(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



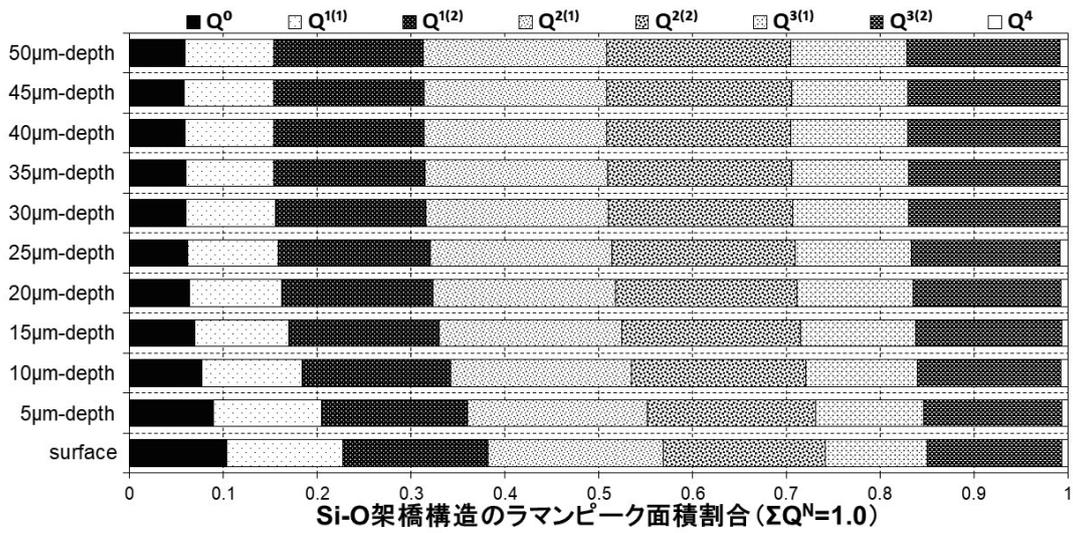
(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

図 4-39 ルツボ 1150°C 溶融（攪拌有, 18φ 漏斗型モールド, 510°C 徐冷 2 倍速）ガラス頭部平滑面（試料 No.12a）



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



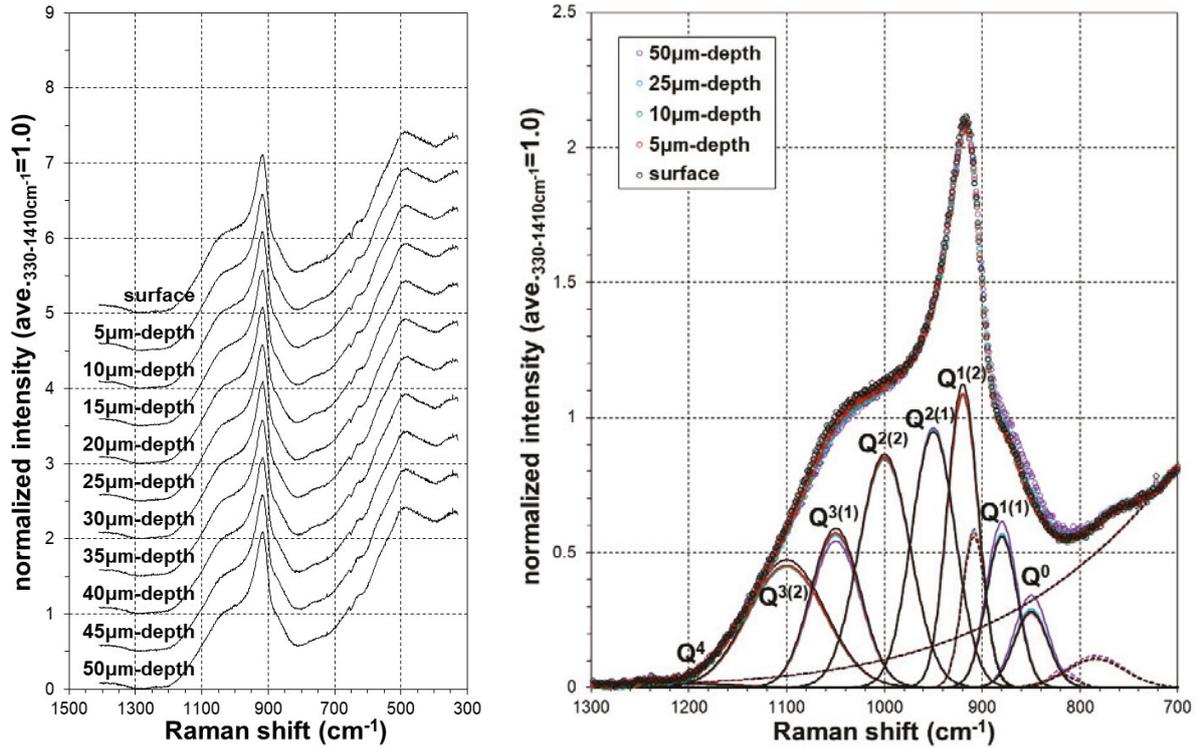
(3) 各Q^N構造ピーク占有面積割合

図 4-40 ルツボ 1150°C 熔融 (攪拌有, 18φ 漏斗型モールド, 510°C 徐冷 2 倍速) ガラス引け巣底面 (試料 No.12b)

4.2.11 不活性ガス雰囲気で溶融したガラス

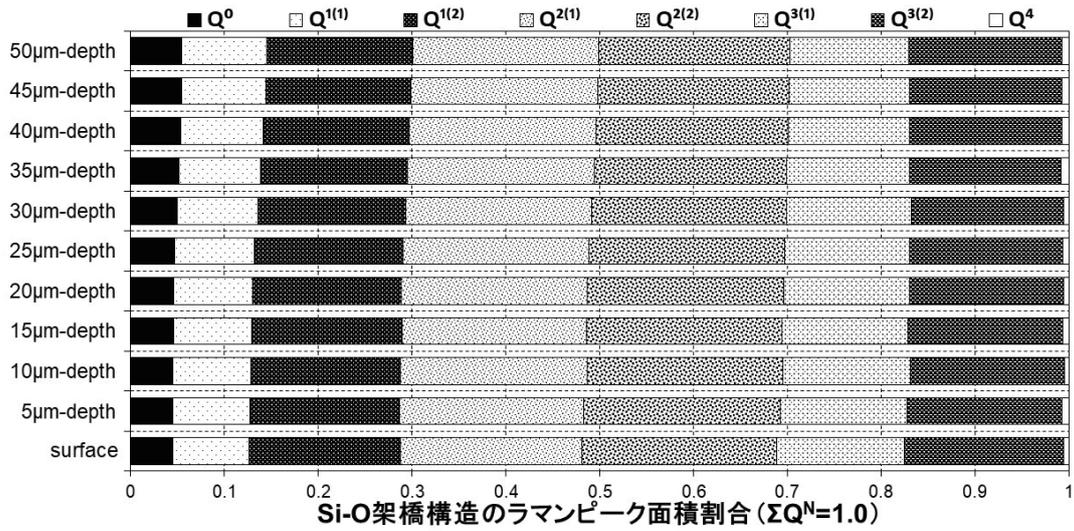
ここまでの結果から、模擬廃棄物ガラス円柱の頭部平滑面や引け巣底面は作製条件が異なってもガラス表面から一定の深さで Si-O 架橋組織の変化が見られ、その一方、ガラス破断面や黒鉛モールド接触表面は、深さ方向に関係なく Si-O 架橋組織の変化は小さい。この要因として、溶融ガラス凝固過程の気相雰囲気による影響が予想され、Ar ガス雰囲気中で再溶融したガラス表面を測定した。

測定に供した Ar 雰囲気 1000°C 再溶融ガラス（試料 No.13）は、図 4-16～図 4-19 に結果を示した 1150°C で溶融した模擬廃棄物ガラス（試料 No.7a～7d）を漏斗型黒鉛モールドに収納した状態のまま冷却し、ガス置換型マッフル炉へ入れてマッフル炉内雰囲気を Ar ガスに置換して 1000°C まで加熱して再溶融し、1000°C 到達から Ar 雰囲気のまま 510°C まで冷却した後、標準的な徐冷操作により作製した。このガラスの頭部平滑面を測定した結果（図 4-41）、前述のガラス破断面や黒鉛モールド接触表面と同様、深さ方向に対する各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化が小さいことを確認した。また、深さ 50 μm からガラス表面にかけて深さが浅くなるほど架橋酸素数の少ない Q^0 構造、 $Q^{1(1)}$ 構造、 $Q^{1(2)}$ 構造ピークの占有面積割合（図 4-41(3)）が僅かながら低下する傾向が認められる。この原因として、模擬廃棄物ガラスを再溶融した雰囲気中の O_2 分圧がマッフル炉への空気リーク等に限られた Ar ガスであったことから、溶融したガラス表面近傍における Na_2O や Li_2O 等のアルカリ金属酸化物の揮発量が増えたことが想定される。アルカリ金属元素は Si-O 架橋組織の末端に配位してガラス構造の電荷補償に作用すると考えられ、アルカリ金属酸化物が揮発してアルカリ金属元素濃度が低くなると架橋酸素数が少ない Q^0 構造、 Q^1 構造の割合が減少し、架橋酸素数が多い Q^3 構造、 Q^4 構造の割合が増加することに繋がる。



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



(3) 各Q^N構造ピーク占有面積割合

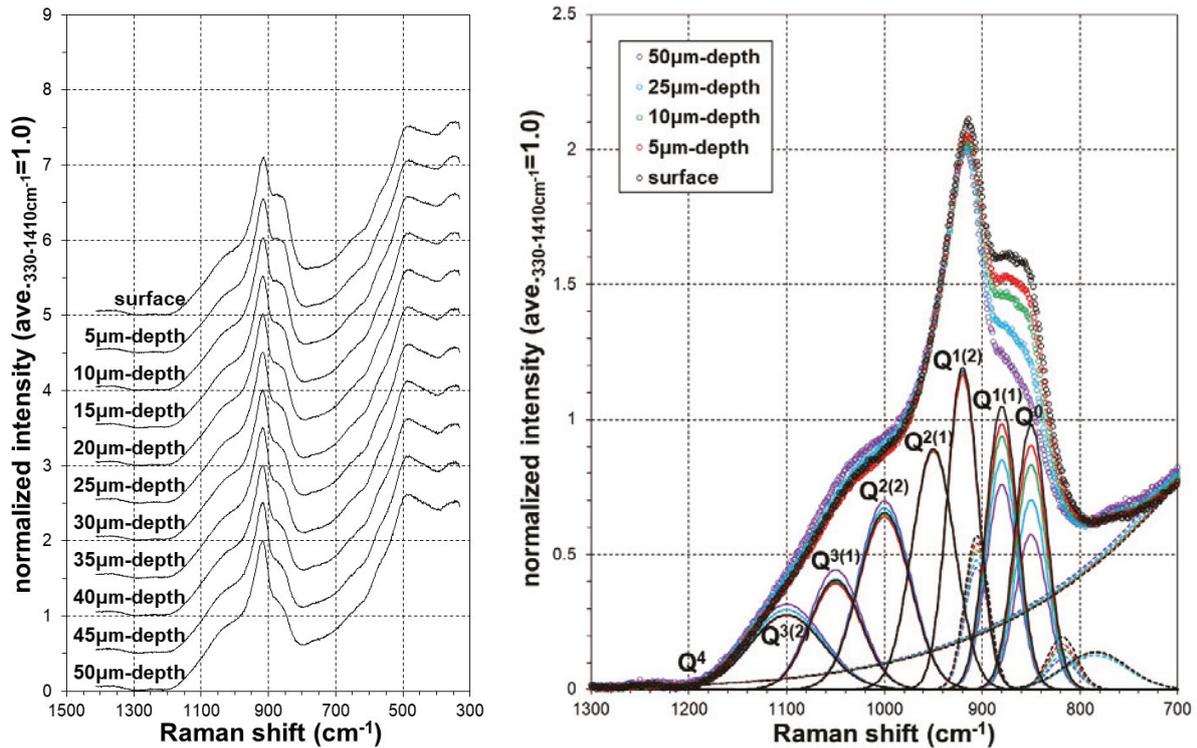
図4-41 1150°C 溶融 18φ 漏斗型モールド試料を Ar 雰囲気 1000°C 再溶融(攪拌無, 510°C 徐冷)したガラス頭部平滑面 (試料 No.13)

4.2.12 高温 1400°C で溶融したガラス

4.2.1 項に記した通り、蓋付 Al₂O₃ ルツボで 1000°C 溶融し、ルツボに保持したまま冷却した模擬廃棄物ガラスの表面（試料 No.2a）が、前述したガラスの中で最も大きな各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化（図 4-5）を示した。一方、ガラス円柱の頭部平滑面の測定結果のうち、4.2.11 項に記した Ar ガス雰囲気中で再溶融してそのまま冷却したガラス頭部平滑面（試料 No.13）の各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の変化（図 4-41）が小さく、また他のガラスと異なり表面から深さ方向の Q⁰ 構造ピーク占有面積割合の傾向が僅かながら増加している。両者の作製条件の相違点として、溶融ガラス状態の気相雰囲気が上げられ、4.2.11 項の末尾で記した溶融ガラス表面近傍における Na₂O や Li₂O 等のアルカリ金属酸化物の挙動が、作製したガラスのラマン分光測定結果に反映されることが予想される。

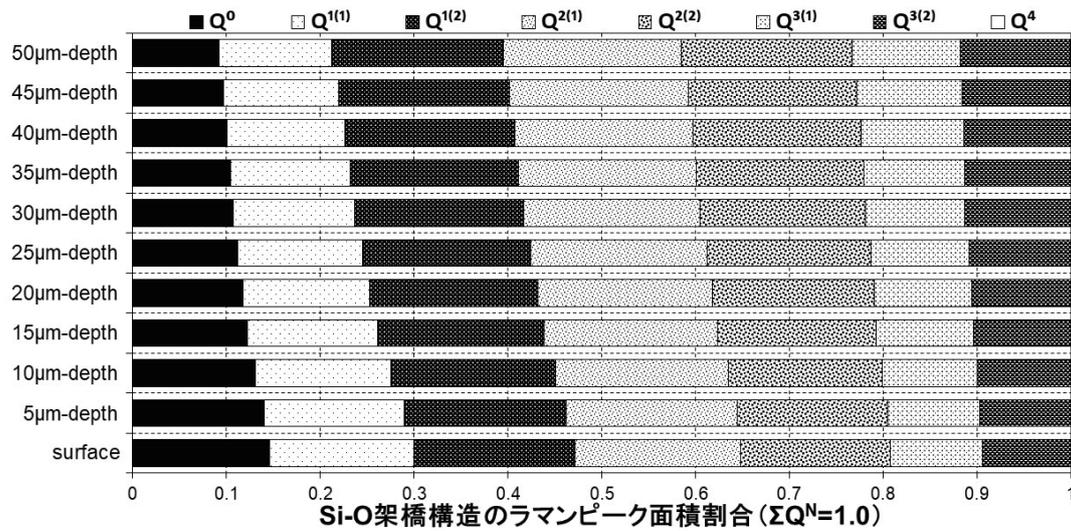
そこで、溶融したガラスの粘性を低くした場合、溶融ガラス表面近傍の Na₂O や Li₂O 等が移動し易くなることを想定し、蓋付 Al₂O₃ ルツボ (SSA-S) を用いてガラスカレットを 1400°C で溶融（攪拌無し）、ルツボに保持したままマッフル炉内で冷却して模擬廃棄物ガラスを作製した。1400°C で溶融した場合、標準の 1150°C 溶融と比較してルツボ成分である Al₂O₃ のガラスへの溶出量が増えるため、ガラス物性への影響を否定できないが、高純度 Al₂O₃ ルツボ (SSA-S) を用いることで Al₂O₃ 溶出量の低減が期待できる。また、蓋付ルツボを用いたことで、1400°C 溶融時において気相部へ揮発する Na₂O や Li₂O 等が気液平衡で飽和し、過剰な Na₂O や Li₂O 等の揮発が抑制できると想定した。

1400°C 溶融で作製したガラス表面（試料 No.14）の結果（図 4-42）は、深さ方向に対する各 Q^N 構造ピーク占有面積割合が連続的に大きく変化し、表面から深くなるに従い架橋酸素数が少ない Q⁰ 構造、Q¹⁽¹⁾ 構造や Q¹⁽²⁾ 構造のピーク占有面積割合の減少が認められた。ガラス表面で Q⁰ 構造ピーク占有面積割合（図 4-42(3)）が大きく、表面から深くなるに従い徐々に低下し、1000°C 溶融のガラス表面（試料 No.2a、図 4-5(3)）と比較して、表面から 40 μm 以深においても Q⁰ 構造ピーク占有面積割合が徐々に減少する傾向が見られた。



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

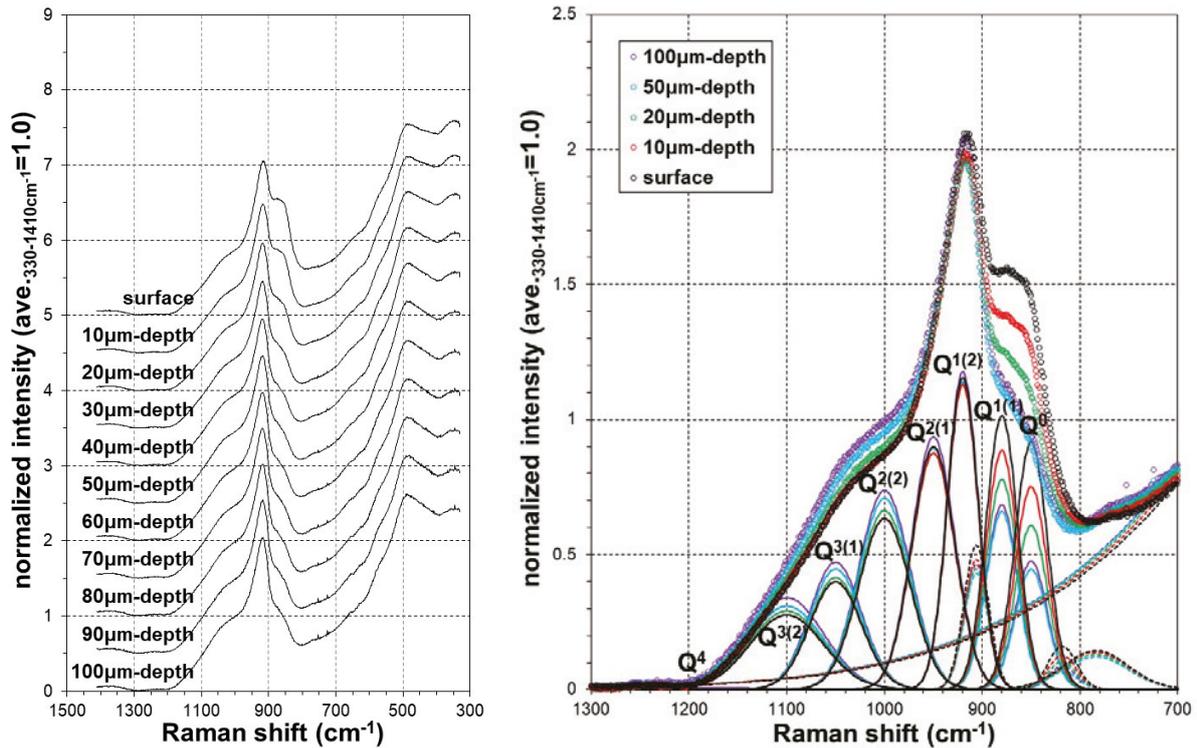
(2) スペクトル波形分離結果



(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

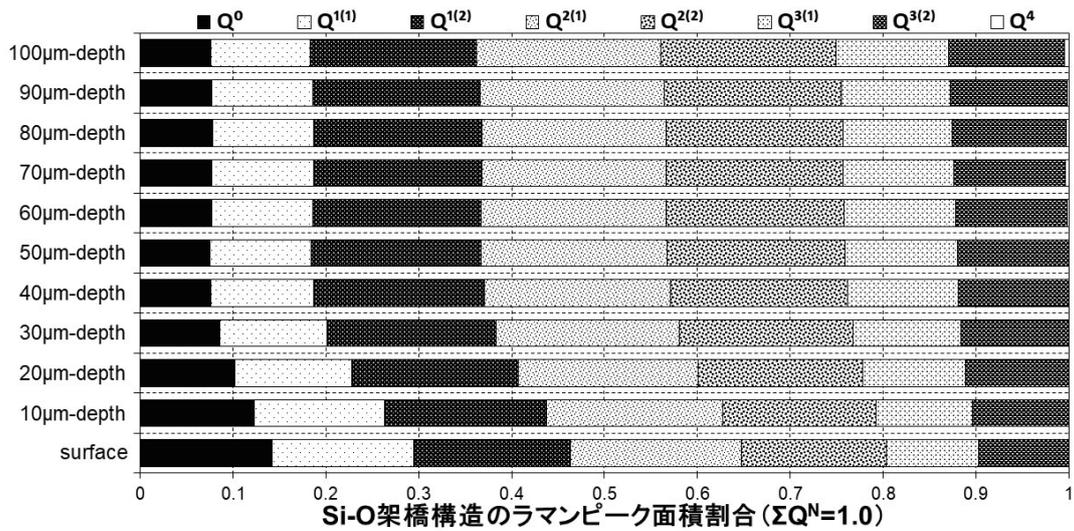
図 4-42 蓋付ルツボ 1400°C 溶融 (攪拌無, 自然冷却) ガラス表面 (試料 No.14)

表面から 40 μm 以深も Q^0 構造ピーク占有面積割合 (図 4-42) に減少傾向が見られたため、深さ 100 μm まで 10 μm 間隔で測定した結果 (図 4-43)、表面から深さ 40 μm 付近まで Q^0 構造ピーク占有面積割合の減少が認められ、50 μm 以深は深さ方向に対する各 Q^N 構造ピーク占有面積割合の割合が概ね一定であることを確認した。なお、3.2 節で記したように模擬廃棄物ガラスの表面から深さ 50 μm 程度が明瞭なラマンスペクトルを得られる限界と考えており、析出粒子が内在しない模擬廃棄物ガラスであってもノイズ等による影響は大きく、測定精度は低くなる。



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

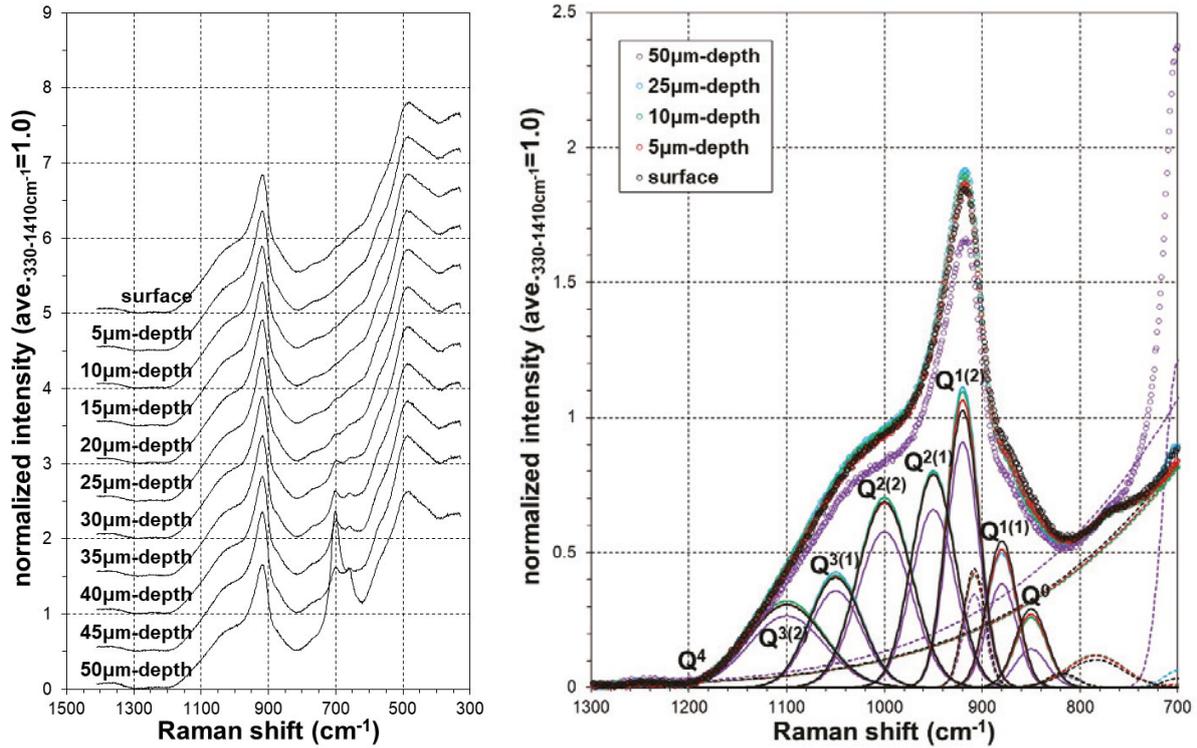
図 4-43 蓋付ルツボ 1400°C 熔融（攪拌無，自然冷却）ガラス表面（試料 No.14, 10 μm 間隔）

次に、1400°C 熔融のガラス（試料 No.14、図 4-42、図 4-43）は、表面から深さ 40 μm 付近まで Q^0 構造ピーク占有面積割合が大きいことから、表面近傍に Na_2O や Li_2O が高い濃度で存在すると予想される。そこで、ルツボに保持したまま 1400°C で熔融したガラス（試料 No.14）を一旦室温まで冷却した後、再び 1150°C に加熱して再熔融して円筒型黒鉛モールドに流し込み、510°C から徐冷してガラス円柱（試料 No.15）を作製した。この 1150°C で再熔融する過程でガラス表面近傍の Na_2O や Li_2O が気相へ揮発し、ガラスカレットを 1150°C で熔融作製したガラス（試料 No.5、図 4-13）と違いが生じると予想した。

1150°C再溶融のガラス頭部平滑面（試料 No.15）を測定した結果（図 4-44）、35 μm 以深のスペクトルの 700 cm^{-1} 付近に模擬廃棄物ガラス成分から析出したランタニド酸化物由来のラマンピークが出現したため、このピークを除いて Si-O 架橋組織の各 Q^N 構造ピーク占有面積割合を求めた。深さ方向に対する各 Q^N 構造ピーク占有面積割合（図 4-44(3)）は、深さ 50 μm における Si-O 架橋組織領域のスペクトル検出強度が低いため、ガラス円柱の頭部平滑面（試料 No.15）を再測定した（図 4-45）。

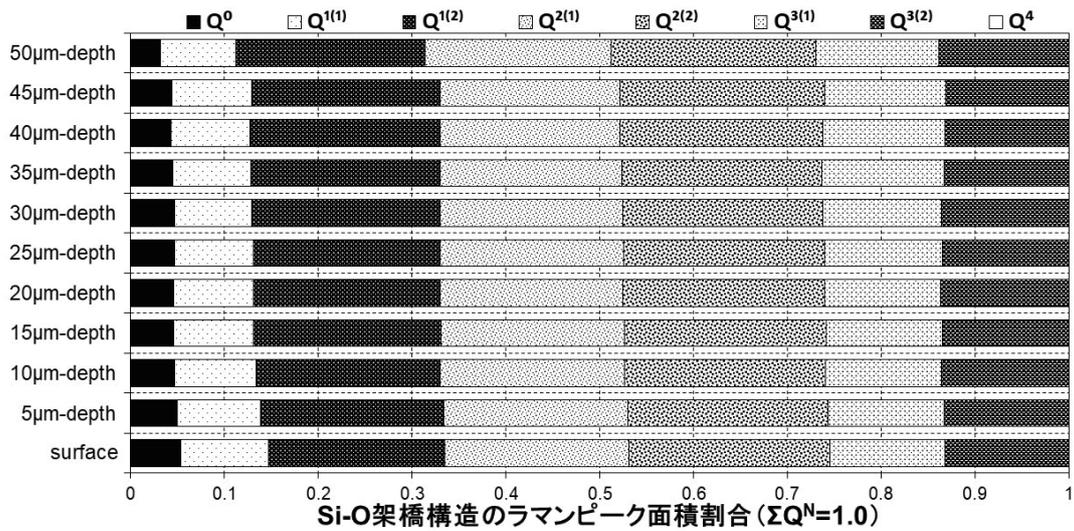
再溶融ガラス頭部平滑面（試料 No.15）を再測定した結果、表面から深さ 10 μm 付近まで Q^0 構造ピーク占有面積割合（図 4-45(3)）が減少する傾向を確認した。15 μm 以深の Q^0 構造ピーク占有面積割合（図 4-45(3)）は、ガラス平滑面（試料 No.5、図 4-13(3)）と比較して小さく、Si-O 架橋組織の Q^0 構造が少ないことを示唆している。この Q^0 構造が少ない原因は、蓋付ルツボを用いて 1400°C で溶融したガラス（試料 No.14）表面近傍に Na_2O や Li_2O が高い濃度で存在し、この Na_2O や Li_2O の一部が再溶融した過程で気相に揮発したことで、架橋酸素数が少ない Q^0 構造が形成され難い状態になったと考えられる。

なお、図 4-44(1)で観察された 700 cm^{-1} ピークは、ランタニド酸化物由来のピークと似ているものの、既知の酸化物と一致しないため、複数の酸化物が化合した化学形態であると推察する。



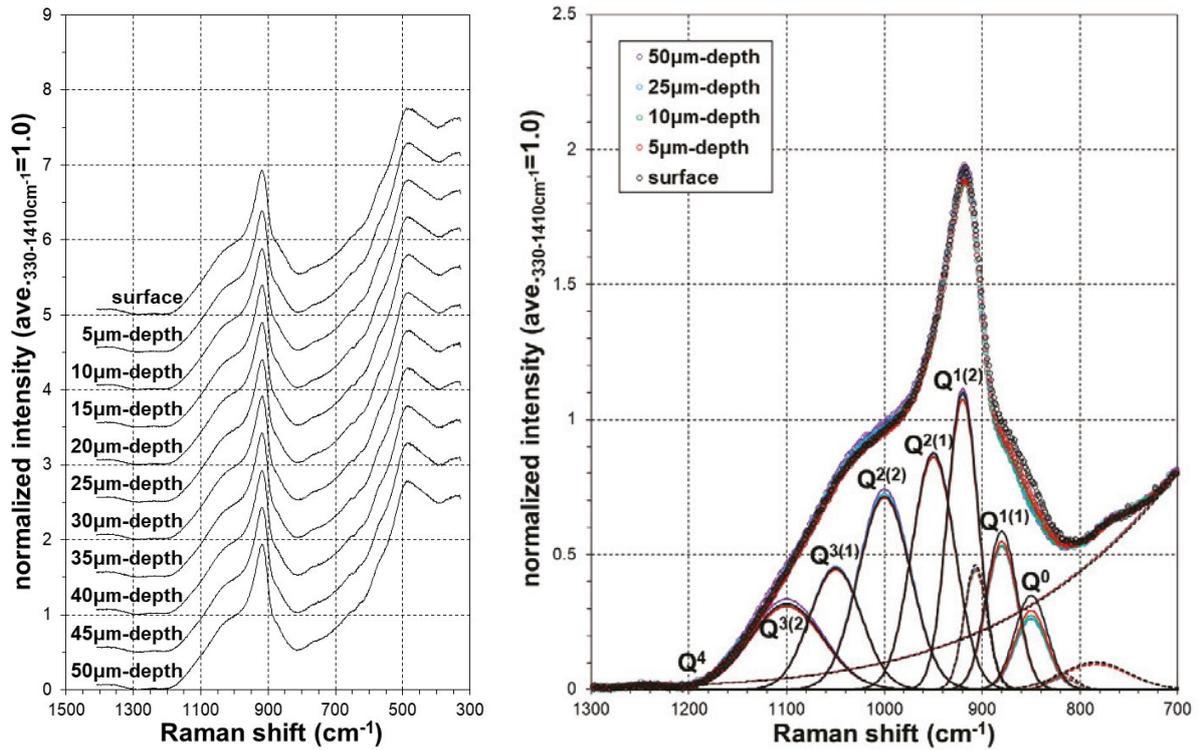
(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



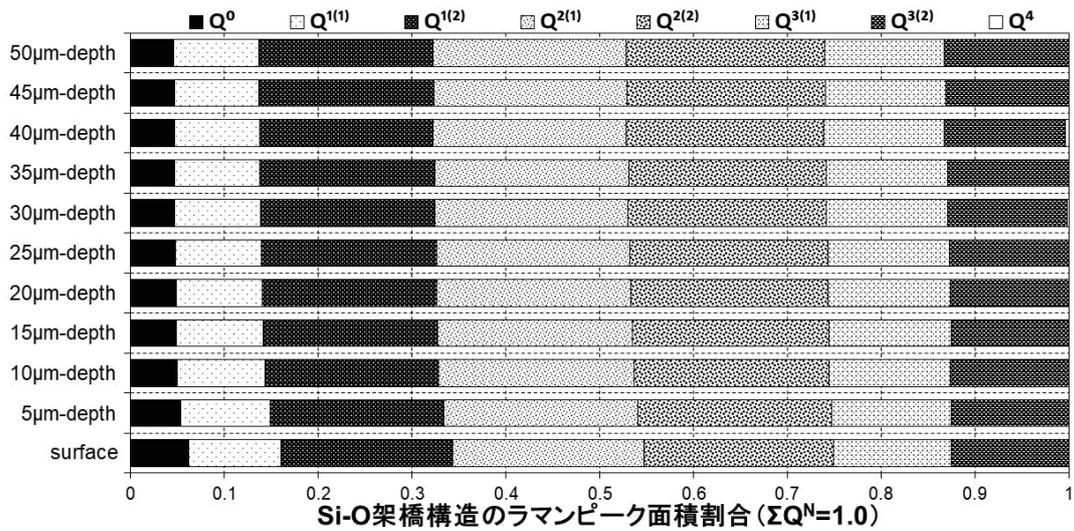
(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

図 4-44 1400°C 熔融ガラス (試料 No.14) をルツボ 1150°C 再熔融 (攪拌無, 50φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷) したガラス頭部平滑面 (試料 No.15) (1 回目)



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



(3) 各Q^N構造ピーク占有面積割合

図 4-45 1400°C 熔融ガラス (試料 No.14) をルツボ 1150°C 再熔融 (攪拌無, 50φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷) したガラス頭部平滑面 (試料 No.15) (2 回目)

4.2.13 蓋付ルツボ 1000°C 熔融ガラス内部の状況

ここまで評価したガラス円柱の多くは、ルツボに装荷したガラスカレットをマッフル炉内で加熱溶解し、組成が均一となるように溶解したガラスを攪拌して作製した。ガラス円柱の作製に供したガラスカレットはバラツキのない組成であり、溶解したガラスの攪拌操作を省いても均一組成になると想定していた。しかしながら、図 4-44 に示した再溶解したガラス（試料 No.15）の内部にランタニド酸化物由来のラマンピークが出現し、高温状態でランタニド酸化物等の再結晶化も考えられる。

そこで、4.2.1 項に示した試料 No.2a と同様、蓋付 Al_2O_3 ルツボに装荷したガラスカレットを 1000°C で溶解（攪拌無）し、ルツボ保持のまま冷却凝固させたガラスを 3 次元的にラマン分光測定して、異物のラマンピーク出現状況を観察した。測定点は平面 $x = -60 \sim +60 \mu\text{m}$ 、 $y = -40 \sim +40 \mu\text{m}$ 、深さ $z = 0 \sim 60 \mu\text{m}$ を各 $20 \mu\text{m}$ 間隔に、計 140 点である。各測定点におけるガラス相のスペクトルのピーク強度を規格化し、原点 ($x = 0 \mu\text{m}$ 、 $y = 0 \mu\text{m}$ 、 $z = 0 \mu\text{m}$) の規格化スペクトルを基準形状として、各測定点の規格化スペクトル形状の相関係数を求め、図 4-46 に相関係数をマッピング表示した（各測定点の規格化スペクトルの形状が、原点の規格化スペクトルの形状から外れるほど、相関係数が 1 より小さくなる）。

図 4-46 左上に示したスペクトルが、相関係数を求めた基準となる $x = 0 \mu\text{m}$ 、 $y = 0 \mu\text{m}$ 、 $z = 0 \mu\text{m}$ （表面）のスペクトル波形であり、 $x = 60 \mu\text{m}$ 、 $y = 40 \mu\text{m}$ 、 $z = 60 \mu\text{m}$ の測定点のスペクトルは 700 cm^{-1} 付近に先鋭なラマンピークを含み、基準の波形から大きく外れていることが確認できる（図 4-46 右下）。深さ方向 $z = 0 \mu\text{m}$ の表面測定点におけるスペクトル波形は、標準波形に対する相関係数が 1 に近い状態であり、 $y = 0 \mu\text{m}$ の鉛直方向 xz 平面を一例に観察すると、表面から深くなるに従って相関係数が下がる傾向が認められる。これは、基準波形に用いたガラス表面のスペクトルが Si-O 架橋組織の Q^0 構造ピークが高く、表面から深くなるに従って Q^0 構造ピークが低下するためであり、試料 No.2a の測定結果（図 4-5）と一致している。一方、 $y = 20, 40 \mu\text{m}$ の鉛直方向 xz 平面を観察すると、複数の測定点で基準波形に対する相関係数が極端に低い箇所が点在する。これは、図 4-46 右下に示した測定スペクトルの先鋭なラマンピークから、ガラス中に再結晶化した析出粒子由来のラマンピークを検出したと考えられ、これら析出粒子由来のピークは表面から数 $10 \mu\text{m}$ 以深の箇所でも多く検出され、ガラス最表面ではほとんど確認されなかった。

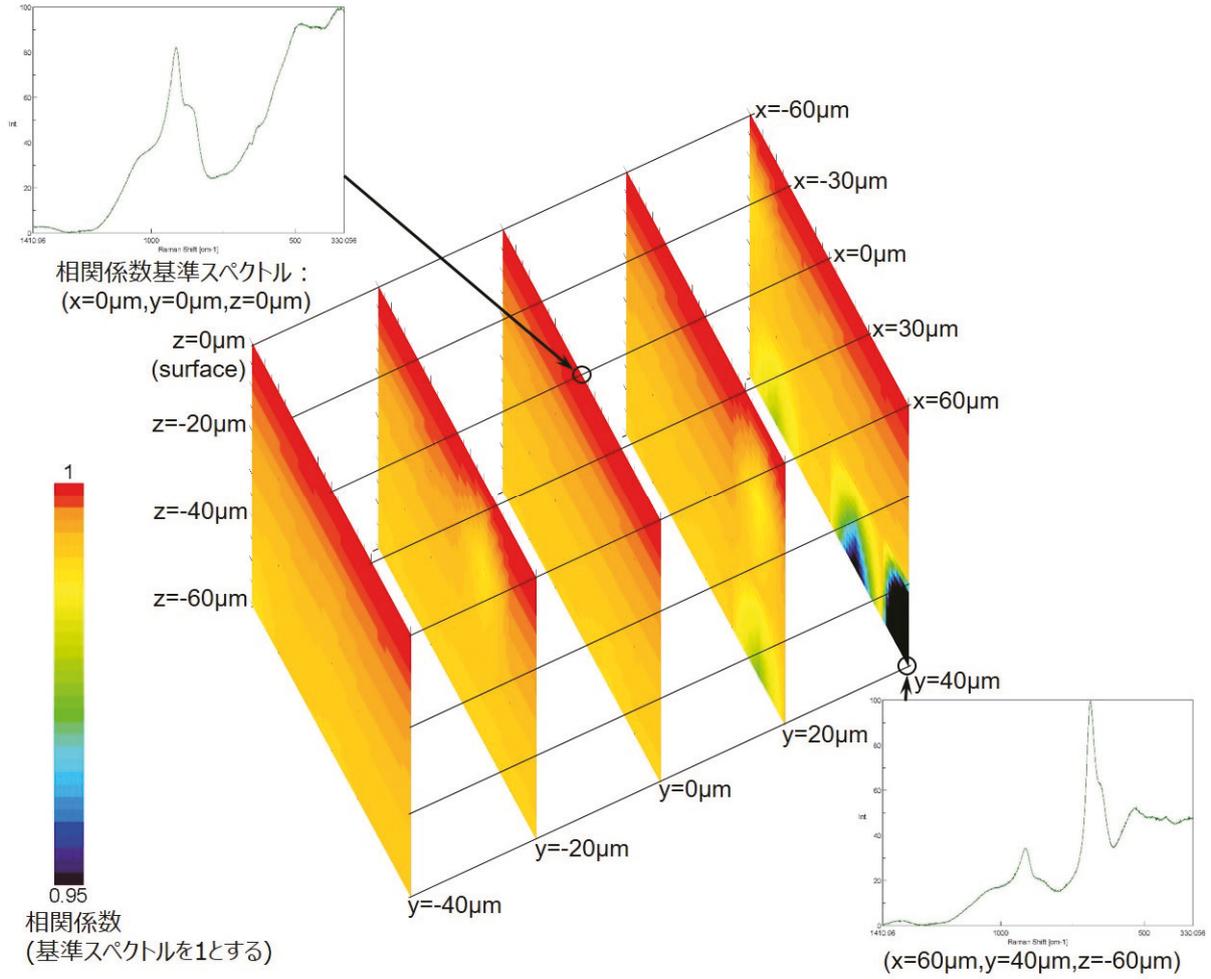


図 4-46 蓋付 Al_2O_3 ルツボ 1000°C 熔融ガラス (試料 No.2b) 凝固表面近傍の 3 次元スペクトル相関

4.3 熔融流下したガラスのラマンスペクトル

4.2 節で評価したガラス円柱の多くは、ルツボに装荷したガラスカレットをマッフル炉内で加熱熔融し、組成が均一となるように熔融状態にあるガラスを攪拌して作製した。ガラス円柱の作製に供したガラスカレットはバラツキのない組成であり、ガラスカレットを熔融する際に攪拌操作を省いても均一組成のガラス円柱が作製できると想定していた。しかしながら、再熔融したガラス（試料 No.15、図 4-44）の内部にランタニド酸化物由来のラマンピークが出現し、熔融状態でランタニド酸化物等が再結晶化することも想定される。ガラス固化処理プラントのガラス熔融炉は、熔融したガラスの熱対流による攪拌効果を利用してガラス固化体を製造しており、ガラス熔融炉に熔融ガラスを攪拌する装置は備えていない。

そこで、2.2.2 項の図 2-2 に示した管状炉型加熱装置を用いて、強制的な攪拌操作を行わずに加熱熔融したガラスカレットを一定時間保持した後、熔融ガラスを流下してガラス円柱を作製し、4.2 節と同様にガラス円柱の頭部平滑面をラマン分光測定により評価した。熔融流下によるガラス円柱の作製手順は 2.2.2 項に記した通りであり、黒鉛モールドに流下したガラス円柱は標準的な徐冷操作を行った。熔融流下に用いた漏斗型容器は、材質が高 Ni 合金 Inconel 製と高純度 Al_2O_3 製の 2 種類であり、Inconel 製容器を用いた場合、高温環境で Inconel 表面に Ni、Cr、Fe 等の酸化物層が形成されるため、これら酸化物がガラスへ溶出する可能性がある。また Al_2O_3 製容器を用いた場合、 Al_2O_3 が熔融ガラスによって浸食されてガラスへ溶出すると考えられる。化学組成の確認として、Inconel 製容器及び Al_2O_3 製容器を用いて流下作製したガラス円柱の一部を分取して ICP-AES 分析した結果を表 4-1 に示す。これら流下作製したガラス円柱の組成はガラスカレットの組成と大きな違いはなく、これら容器からガラスへの溶出物はかなり少ないと判断した。

表 4-1 漏斗型容器を用いて熔融流下したガラス（試料 No.16、No.17）の化学組成

	重量濃度 (wt%)				モル濃度 (mol%)			
	ガラスカレット		Inconel 製 容器流下 No.16	Al ₂ O ₃ 製 容器流下 No.17	ガラスカレット		Inconel 製 容器流下 No.16	Al ₂ O ₃ 製 容器流下 No.17
	設定値	分析値			設定値	分析値		
SiO ₂	46.70	47.97	47.42	47.00	52.731	53.985	53.337	52.983
B ₂ O ₃	14.30	13.95	14.35	14.70	13.935	13.547	13.934	14.304
Al ₂ O ₃	5.00	5.01	5.04	5.25	3.327	3.322	3.340	3.489
CaO	3.00	3.02	3.08	3.22	3.630	3.641	3.718	3.886
ZnO	3.00	2.84	2.82	2.91	2.501	2.363	2.346	2.419
Li ₂ O	3.00	2.98	2.98	3.00	6.812	6.756	6.751	6.792
Na ₂ O	10.00	9.55	9.75	9.32	10.945	10.413	10.638	10.185
P ₂ O ₅	0.28	0.30	0.28	0.28	0.134	0.141	0.134	0.134
Fe ₂ O ₃	2.60	2.52	2.59	2.59	1.105	1.067	1.098	1.097
NiO	0.78	0.75	0.78	0.76	0.728	0.698	0.726	0.710
Cr ₂ O ₃	0.50	0.47	0.49	0.49	0.205	0.193	0.200	0.201
Rb ₂ O	0.11	0.11	0.10	0.11	0.040	0.039	0.036	0.040
Cs ₂ O	0.73	0.73 ^[*]	0.73 ^[*]	0.73 ^[*]	0.176	0.175 ^[*]	0.175 ^[*]	0.176 ^[*]
SrO	0.29	0.27	0.27	0.27	0.190	0.176	0.176	0.177
BaO	0.51	0.65	0.65	0.64	0.226	0.288	0.287	0.283
ZrO ₂	1.39	1.39	1.39	1.38	0.765	0.764	0.764	0.760
MoO ₃	1.38	1.33	1.31	1.30	0.650	0.625	0.616	0.613
MnO	0.36	0.30	0.27	0.27	0.344	0.290	0.258	0.258
Ag ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.01	0.003	0.004	0.003	0.003
SnO ₂	0.01	0.01 ^[*]	0.01 ^[*]	0.01 ^[*]	0.005	0.004 ^[*]	0.004 ^[*]	0.005 ^[*]
TeO ₂	0.14	0.15	0.14	0.14	0.060	0.063	0.059	0.060
La ₂ O ₃	2.69	2.57	2.50	2.56	0.560	0.534	0.519	0.531
CeO ₂	1.25	1.23	1.21	1.21	0.493	0.485	0.476	0.477
Pr ₆ O ₁₁	0.50	0.47	0.45	0.46	0.033	0.031	0.030	0.031
Nd ₂ O ₃	1.27	1.21	1.18	1.19	0.256	0.244	0.237	0.240
Sm ₂ O ₃	0.05	0.05	0.06	0.05	0.010	0.010	0.012	0.010
CoO	0.15	0.16	0.14	0.15	0.136	0.142	0.126	0.136
total	100.00	100.00	100.00	1000.00	100.000	100.000	100.000	100.000

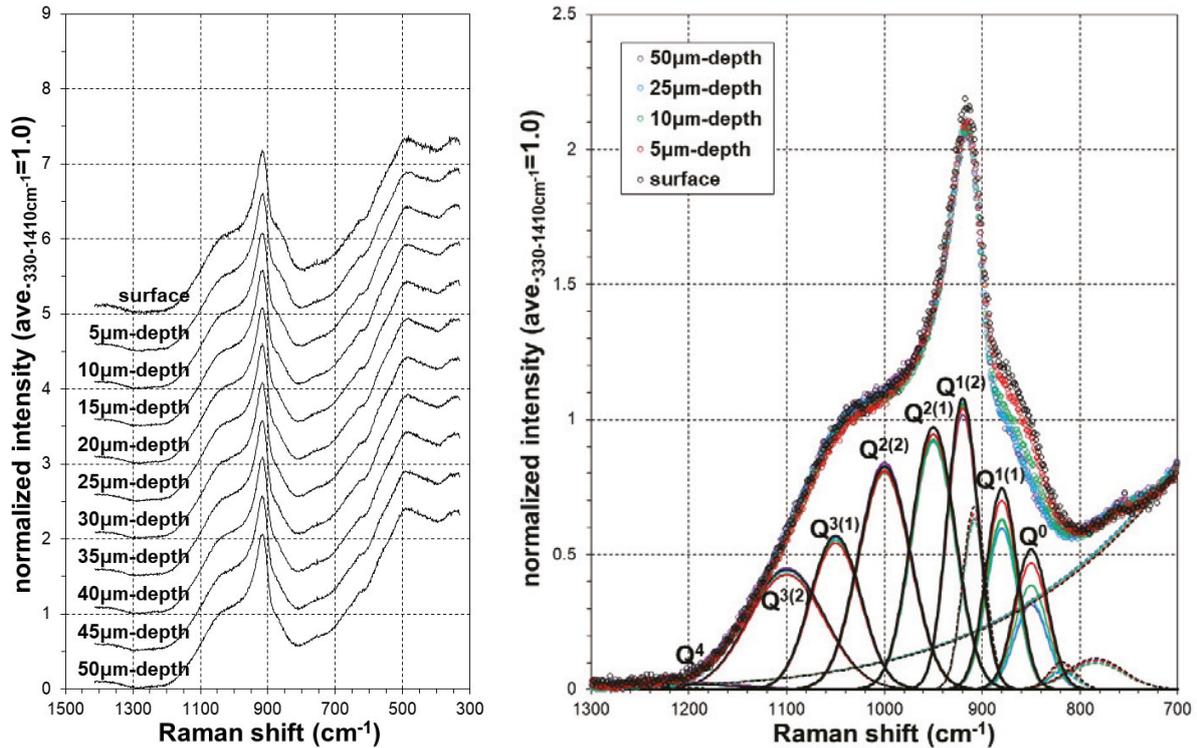
[*]: Cs₂O、SnO₂、Cs、Sn の分析値は、ガラスカレットの設定値を基に算出。

まず、Inconel 製容器を用いて流下作製したガラス円柱の頭部平滑面（試料 No.16）をラマン分光測定した結果（図 4-47）、表面から深さ 15 μm 付近まで Si-O 架橋組織の Q⁰ 構造ピークが徐々に低下する傾向が認められた。この低下傾向は、黒鉛モールドの径は異なるものの、ルツボ熔融で攪拌操作した試料 No.3a や試料 No.4 の結果（図 4-9、図 4-12）と類似であり、熔融したガラスの熱対流及び流下操作による漏斗型容器内の流動による攪拌効果が得られた可能性が考えられる。ただし、各 Q^N 構造ピーク占有面積割合（図 4-47(3)）の中で、Q⁰ 構造ピーク占有面積割合が試料 No.3a や試料 No.4 の結

果（図 4-9、図 4-12）と比較して、いずれの深さにおいても低い結果となった。

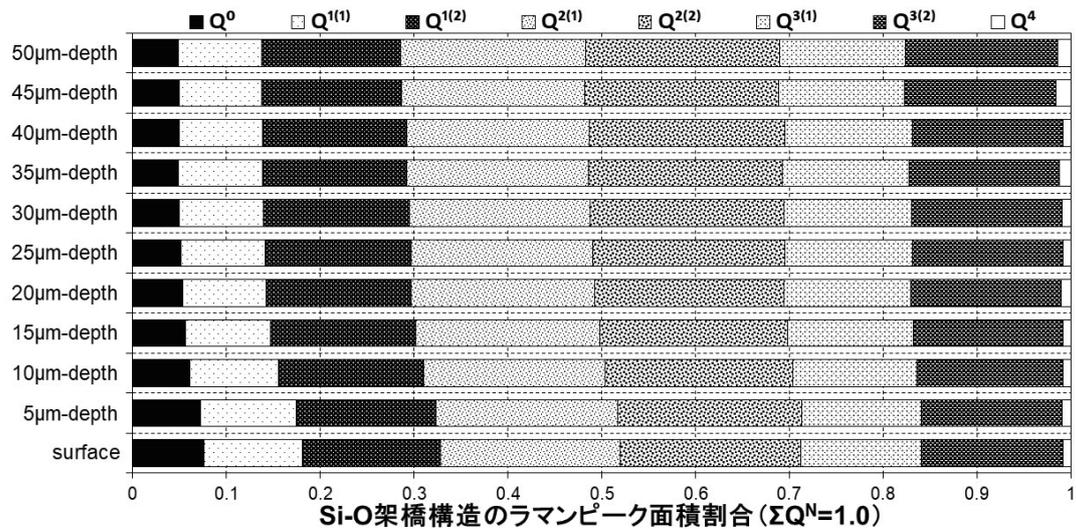
過去の模擬廃棄物ガラスのラマン分光測定において、ガラスに含まれる廃棄物成分やアルカリ金属酸化物の濃度が高いほど、Si-O 架橋組織の Q⁰ 構造の割合が増加する傾向を確認していることから^[12]、ガラス組成の変化による影響が想定される。しかしながら、表 4-1 に示した Inconel 製容器から流下したガラス組成は原料のガラスレット組成と同等であり、Inconel 製容器から熔融ガラスへ Fe、Cr、Ni 等が溶出した状況は確認できず、ガラス組成の変化による Si-O 架橋組織への影響はないと考えられる。

ガラス組成による影響以外に Si-O 架橋組織の Q⁰ 構造の割合が変化した原因として、ガラスに含まれる成分の原子価状態の変化が想定され、熔融ガラスが Inconel 製容器の内面に接触することで Inconel 表面が酸化し、一方の熔融ガラス中の廃棄物成分が還元する電気化学的な交換反応が発生した可能性が考えられる。Si-O 架橋組織は、アルカリ金属元素以外にも希土類元素等の廃棄物成分が配位し、配位した元素 M が還元すると Si-O 架橋組織の配位から離れ、Si-O 架橋組織の非架橋酸素状態 ($\cdots\text{Si}-\text{O}-\text{M}\cdots$) の一部が架橋酸素状態 ($\cdots\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\cdots$) へ戻ることが予想される。これにより、Inconel 製漏斗型容器を用いて作製したガラスの Si-O 架橋組織は、ガラスレットやルツボを用いて作製したガラスの Si-O 架橋組織と比較して、架橋酸素数が少ない Q⁰ 構造等の割合が少なくなったと推察する。



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



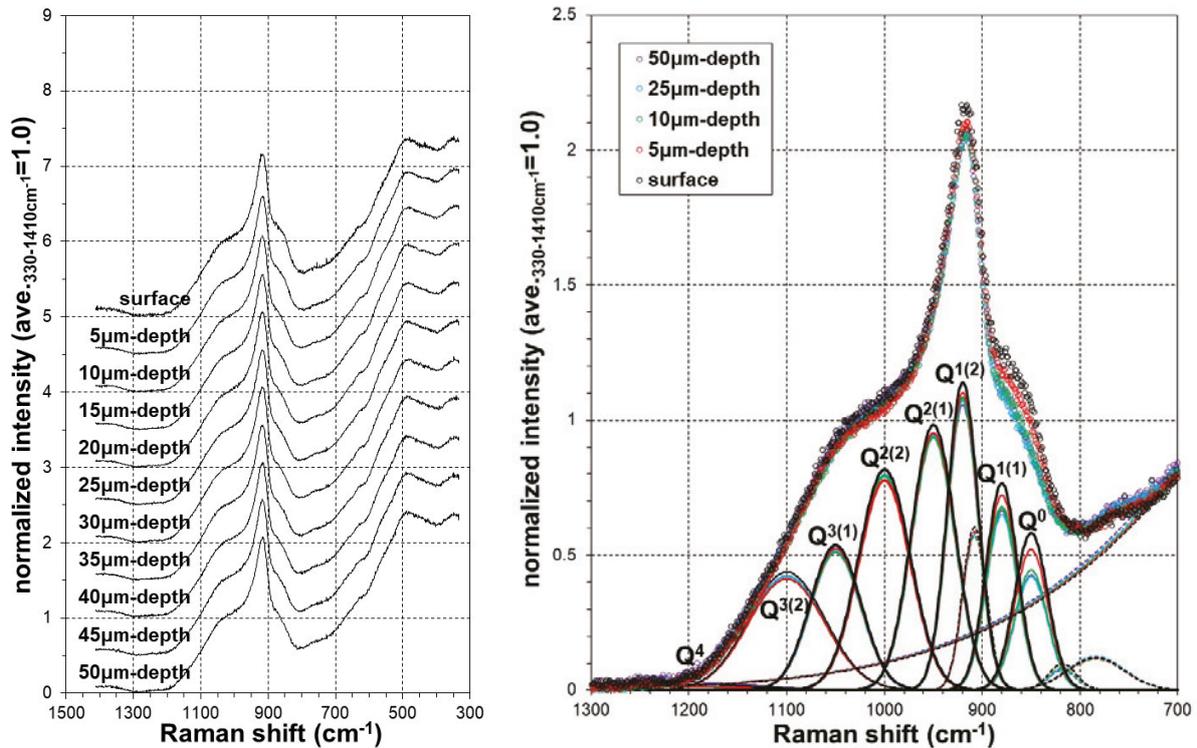
(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

図4-47 Inconel製漏斗型容器 1150°C 熔融流下(攪拌無, 30φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷) ガラス頭部平滑面 (試料 No.16)

次に、 Al_2O_3 製容器を用いて流下作製したガラス円柱の頭部平滑面 (試料 No.17) を測定した結果 (図 4-48)、Inconel 製容器を用いた試料 No.16 (図 4-47) と同様、表面から深さ 15 μm 付近まで Q^0 構造ピークが徐々に低下する傾向が認められ、熔融ガラスの熱対流や流下時の流動による攪拌効果が得られると考えられる。

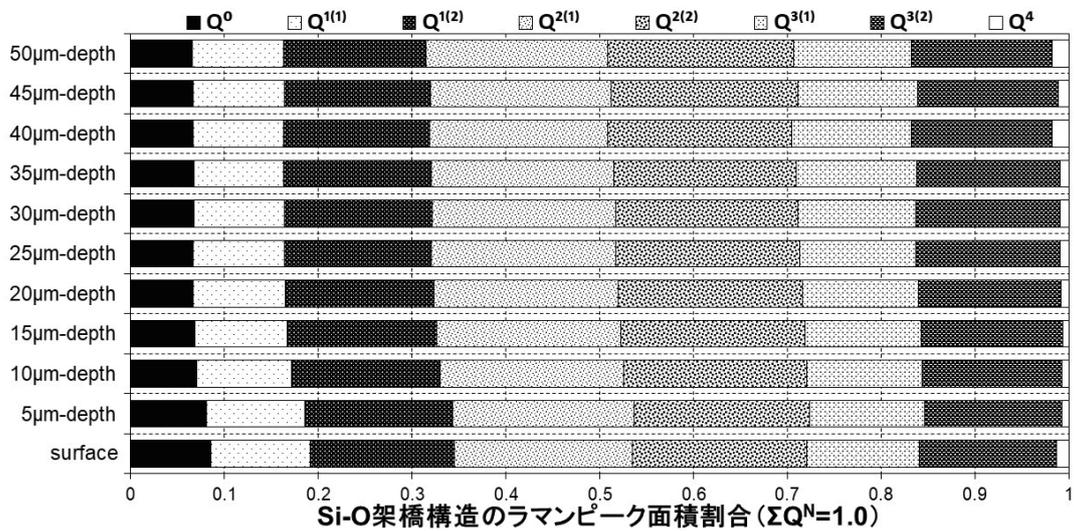
Al_2O_3 製容器で作製したガラス Q^0 構造ピーク占有面積割合 (図 4-48(3)) は、Inconel 製容器で流下作製した試料 No.16 と比較していずれの深さも高く、 Al_2O_3 ルツボで作製した試料 No.3a や試料 No.4

の結果（図 4-9、図 4-12）と同等であり、ガラス熔融容器の材質が Si-O 架橋組織に影響を与えると考えられる。



(1) 深さ方向のラマンスペクトル

(2) スペクトル波形分離結果



(3) 各 Q^N 構造ピーク占有面積割合

図 4-48 Al_2O_3 製漏斗型容器 1150°C 熔融流下(攪拌無, 30φ 円筒型モールド, 510°C 徐冷) ガラス頭部平滑面 (試料 No.17)

5. 考察

本研究で評価した模擬廃棄物ガラスは、全て同じ組成のガラスカレットを原料に溶融方法及び条件を変えて作製したガラスであるが、作製条件によってガラス表面近傍の Si-O 架橋組織が異なることを確認した。Si-O 架橋組織に差が生じた原因として、4.章で記したようにガラス表面近傍におけるアルカリ金属酸化物の濃度変化や廃棄物成分の原子価状態の変化等が Si-O 架橋組織に影響を及ぼした可能性があるとして推定している。

そこで、4.2.13 項 (図 4-46) の 3 次元的にラマン分光測定した蓋付 Al₂O₃ ルツボで 1000°C 溶融 (攪拌無) 後にルツボのまま冷却凝固させたガラス (試料 No.2a と同等) の XAFS 測定を行った。測定は、ガラス凝固表面と湿式切断機で切り出した切断面を対象に、高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設 (KEK-PF) の軟 X 線ビームライン BL-27A において、Si ドリフト検出器 (SDD) を用いた蛍光法による Si の K 吸収端 XANES スペクトル測定を、KEK-PF の硬 X 線ビームライン BL-27B において、Ge 多素子検出器を用いた蛍光法による Ce の L₃ 吸収端 XANES スペクトル測定を行った。Si の K 吸収端 XANES スペクトルは、測定スペクトルの 1890 eV の強度を 0 に、1850 eV と 2000 eV の強度を 1 に規格化し、Ce の L₃ 吸収端 XANES スペクトルは、測定スペクトルの 5.70 keV の強度を 0、5.85 keV の強度を 1 に規格化した。

まず、Si の K 吸収端 XANES スペクトル (図 5-1) は、凝固表面と切断面の両者とも 1848.6 eV にピークが出現し、赤線で示す凝固表面のピーク強度が青線で示す切断面の強度より若干高くなった。このピーク強度の差は、X 線を照射する箇所を変えても同様な結果が得られ、凝固表面の Si の K 吸収端のピーク強度がガラス内部に相当する切断面のピーク強度よりも高くなることを確認した。

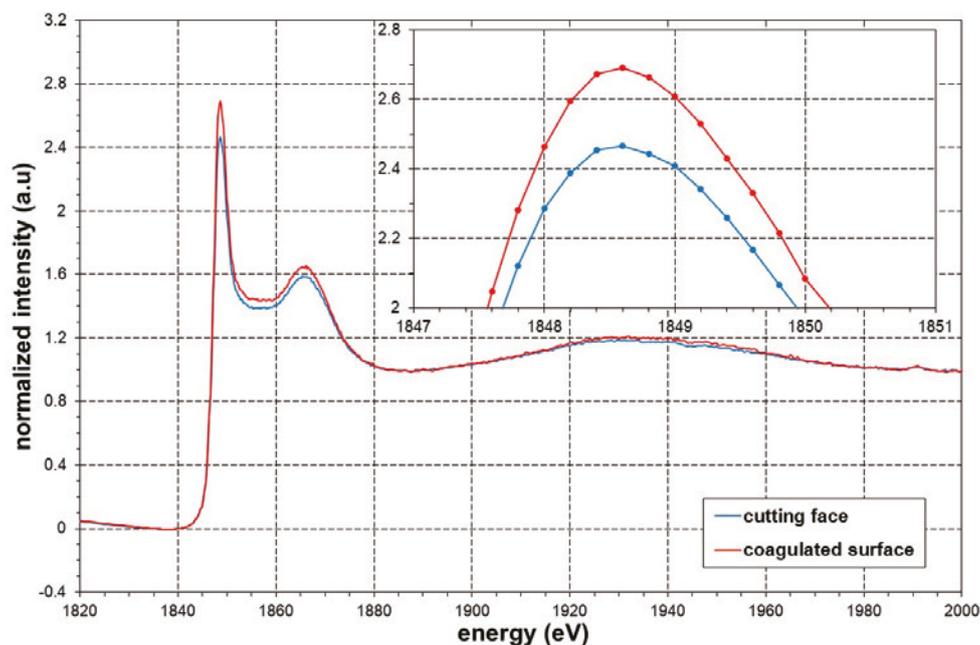


図 5-1 蓋付ルツボ 1000°C 溶融 (攪拌無, 自然冷却) ガラスの Si の K 吸収端 XANES スペクトル

過去の X 線光電子分光測定系での電子収量法 XAFS 測定において、ホウケイ酸ガラスの Si の K 吸収端のピーク強度やピークエネルギーが、ガラス中のアルカリ金属酸化物濃度によって変化すること^[13]を確認している。今回は、SDD による蛍光法 XAFS 測定による結果も同様であることを確認するため、Na₂O 濃度が異なる原料ガラスとアルカリ金属酸化物 (Li₂O、Na₂O) 濃度が異なる模擬廃棄物ガラスの Si の K 吸収端を測定した (図 5-2、図 5-3)。その結果、原料ガラス中の Na₂O 濃度が高くなるに従って Si の K 吸収端ピーク強度が上昇することを確認した。また、アルカリ金属酸化物 (Li₂O、Na₂O) の濃度が高い模擬廃棄物ガラス組成ほど Si の K 吸収端ピーク強度が上昇することを確認した。

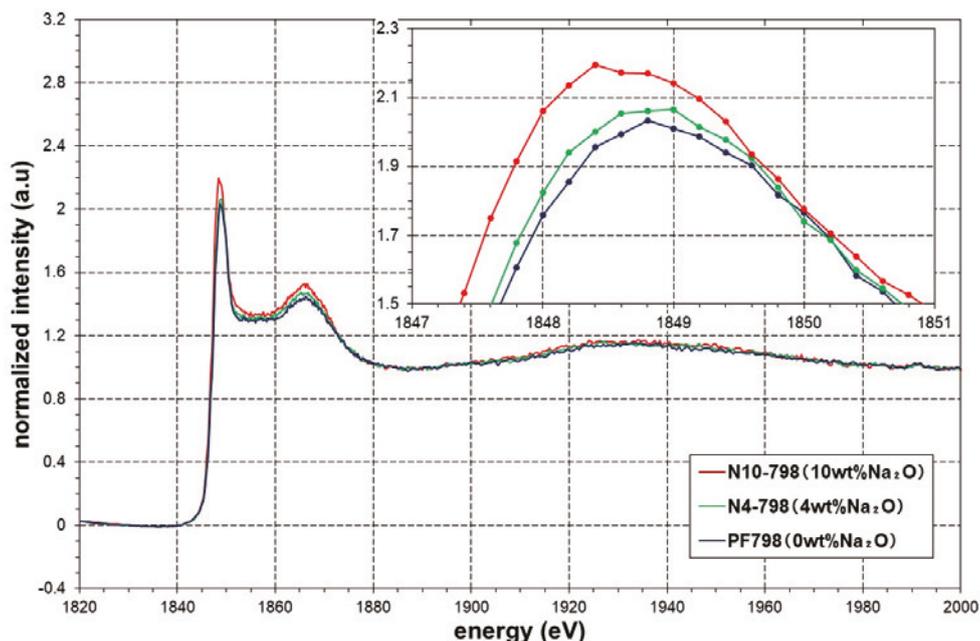


図 5-2 アルカリ金属酸化物濃度を変えた原料ガラスの Si の K 吸収端 XANES スペクトル

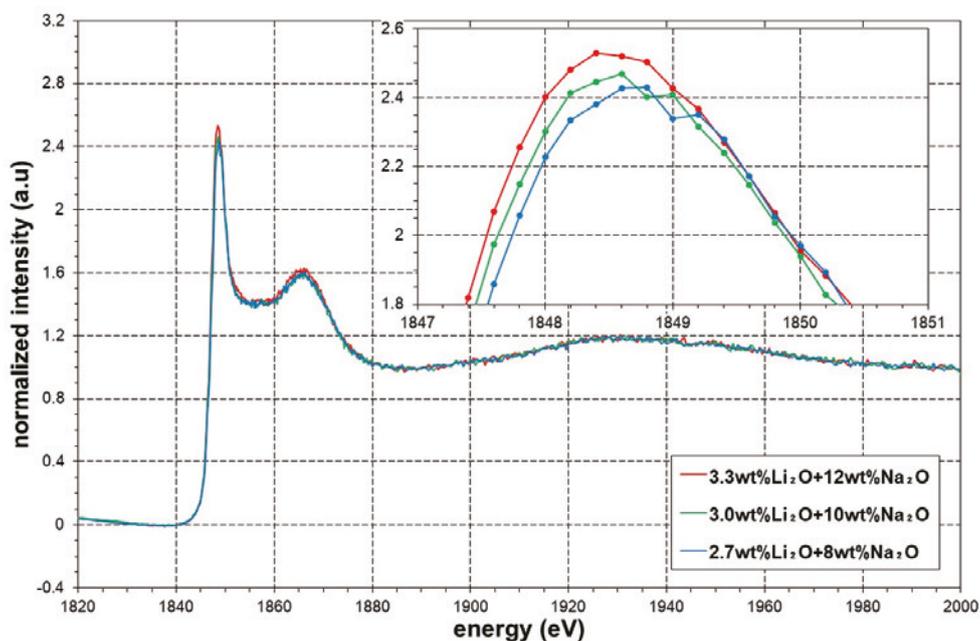


図 5-3 アルカリ金属酸化物濃度を変えた模擬廃棄物ガラスの Si の K 吸収端 XANES スペクトル

図 5-2 及び図 5-3 に示した結果から、模擬廃棄物ガラス凝固表面の Si の K 吸収端ピーク強度（図 5-1 の赤線）が模擬廃棄物ガラスの内部に相当する切断面の強度（図 5-1 の青線）より高い理由の一つとして、アルカリ金属酸化物濃度による影響を受けた可能性があげられる。しかしながら、図 5-2 及び図 5-3 で観察されるアルカリ金属酸化物濃度による Si の K 吸収端ピークエネルギーのシフトが、図 5-1 の凝固表面と切断面には認められない。これらのことから、ガラスの凝固表面と切断面で Si の K 吸収端ピーク強度に差があり、この理由の一つとしてアルカリ金属酸化物濃度が凝固表面と切断面で異なる可能性があるものの、今回の測定結果だけでこのピーク強度の差がアルカリ金属酸化物濃度による影響と断定することはできない。

次に、ガラスの凝固表面と切断面の Ce の L₃ 吸収端 XANES スペクトルを図 5-4 に示し、比較として CeO₂ 粉末の測定結果（図 5-4 の黒線）を併記した。ホウケイ酸ガラス中の Ce の L₃ 吸収端 XANES スペクトルは、Ce 原子価が 3 価状態の場合 5.727 keV に急峻なピークが出現し、図 5-4 で観察される 4 価状態で観察される 5.737 keV のピークが消失する^[4]ことから、凝固表面と切断面はいずれも Ce がほぼ 4 価状態にあることが分かった。また、凝固表面（図 5-4 の赤線）の 5.727 keV ピーク強度が切断面（図 5-4 の青線）のピーク強度より若干低く、反対に凝固表面の 5.737 keV ピーク強度は切断面のピーク強度より若干高いことから、凝固表面の Ce 原子価は切断面の Ce 原子価と比較して、さらに 4 価状態に近いと判断できる。これら凝固表面と切断面の Ce の原子価状態から、熔融ガラスが凝固冷却される過程において、凝固表面がガラス内部と比較して酸化されやすい環境にあったと推察する。

なお、4 価状態と判断した凝固表面（図 5-4 の赤線）の Ce の L₃ 吸収端 XANES スペクトルが、CeO₂ 粉末のスペクトル（図 5-4 の黒線）と異なる理由は不明であるが、酸化性雰囲気で作製した Ce 含有ガラスに同様なスペクトルを観察した経験から、ガラス相に 4 価状態で溶存した場合の Ce の L₃ 吸収端 XANES スペクトルは、5.731 keV と 5.737 keV に 2 つのピークが出現する CeO₂ のスペクトルと異なる。

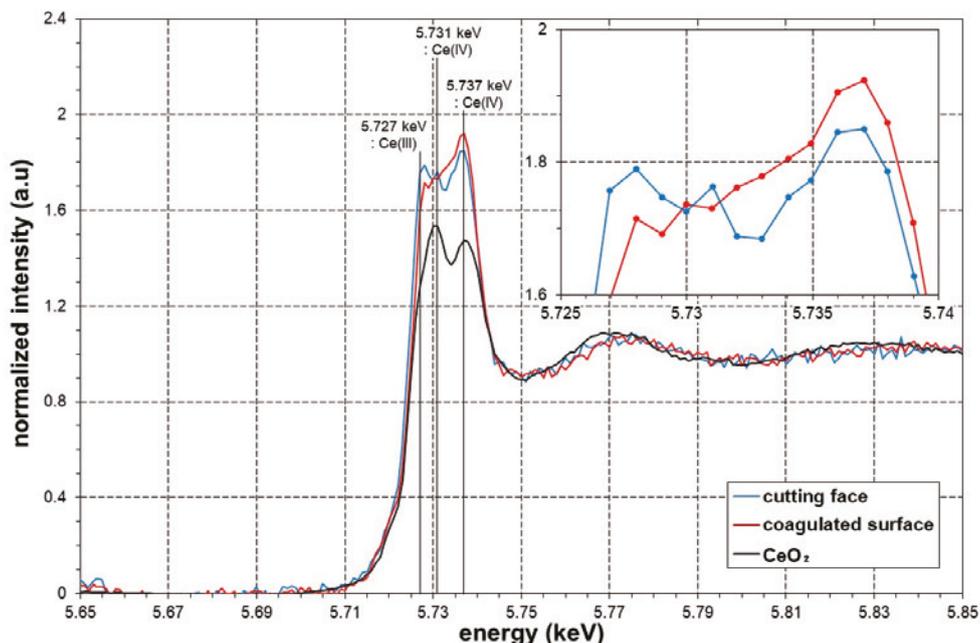


図 5-4 蓋付ルツボ 1000°C 熔融（攪拌無，自然冷却）ガラスの Ce の L₃ 吸収端 XANES スペクトル

XAFS 測定の結果から、作製条件によってガラス表面近傍の Si-O 架橋組織に観察された差は、熔融ガラスが凝固冷却する過程においてガラス表面にアルカリ金属酸化物の濃度が上昇し、内包された表面近傍の元素が酸化される状況と関係が見られ、これらの影響を受けて Si-O 架橋組織の Q^N 構造割合が変化すると考えられる。

本研究で評価したガラスのうち、原料に用いたガラスカレット（試料 No.1）や Ar ガス雰囲気中で再熔融したガラス（試料 No.13）は、表面から深さ方向に対するラマンスペクトルの変化は小さく、熔融したガラスをルツボに保持したまま凝固冷却したガラス（試料 No.2a、No.14）は、表面から深さ方向に対するスペクトルの変化は大きい。これら表面から深さ方向に対するスペクトル変化の大小は、熔融ガラスが凝固するまでに要した時間とこの時間内の曝露される雰囲気による影響が大きいと考えられる。

ガラスカレット（試料 No.1）はメーカ側で熔融したガラスを急冷して作製したと推察され、Ar ガス雰囲気中で再熔融したガラス（試料 No.13）は不活性な Ar ガス雰囲気中で凝固している。一方、熔融ガラスをルツボのまま凝固したガラス（試料 No.2a、No.14）は、蓋付ルツボを使用したことで大気の流れを抑制したものの、マuffle炉内で冷却したため、凝固までに 1~3 h の時間を要し、この間にガラス表面は大気雰囲気に曝露される。他のマuffle炉内でルツボ熔融したガラス表面（試料 No.3a、No.4、等）や管状炉型加熱装置で熔融流下したガラス表面（試料 No.16、No.17）は、室温大気環境下で熔融したガラスを黒鉛モールド内へ流し込み、その後黒鉛モールドを予熱した徐冷炉内へ収納して徐冷するため、ルツボのまま凝固したガラス（試料 No.2a、No.14）より凝固時間は短いものの、一定時間は熔融状態にある。

また、徐冷開始温度をガラス転移温度以上に設定することで、作製したガラス円柱の残留応力を緩和しているが、徐冷開始温度を下げたガラス円柱の頭部平滑面（試料 No.8a、No.9a、No.10a）の結果は、標準的な条件で作製したガラスの結果（試料 No.6a）と概ね同等であった。また徐冷速度を変えて冷却したガラス円柱の頭部平滑面（試料 No.11a、No.12a）の結果も、標準的な条件で作製したガラス（試料 No.7a）の結果と同等であった。これらのことから、徐冷条件によるガラス表面の Si-O 架橋組織への影響は小さいと言える。

以上をまとめると、模擬廃棄物ガラスの凝固表面近傍の Si-O 架橋組織の変化は、大気雰囲気での凝固時間に大きく依存し、この凝固条件がガラス表面のアルカリ金属酸化物濃度や内包した元素の原子価状態に影響すると考えられる。ここで、模擬廃棄物ガラス（試料 No.3a）と同じ条件で作製した 10wt%Na₂O 含有原料ガラス円柱の頭部平滑面を測定したラマンスペクトル（図 3-1）を確認すると、凝固表面近傍の Si-O 架橋組織の変化は認められず、アルカリ金属酸化物濃度がガラス表面で高くなる原因としてガラス組成が影響している可能性が考えられる。

単純なケイ酸ガラス組成（Li₂O-Na₂O-SiO₂）を例に Li₂SiO₃-Na₂SiO₃-SiO₂ 状態図^[15]を参照すると、2 つある共晶点（622、685°C）のモル濃度は Li₂O : Na₂O : SiO₂ = 10 : 19 : 71 及び 12 : 27.5 : 60.5 であり、10wt%Na₂O 含有原料ガラス組成（表 5-1）の（SiO₂+Li₂O+Na₂O）中の Li₂O と Na₂O のモル比は Li₂O-Na₂O-SiO₂ 共晶点組成より低い。つまり、廃棄物成分を含まない 10wt%Na₂O 含有原料ガラスは、この原料ガラス組成よりも Li₂O、Na₂O が高い濃度まで溶存できる。また、Li₂SiO₃-Na₂SiO₃-SiO₂ 状態図^[15]の凝固点を確認すると、共晶点以外の組成の凝固点が共晶点と大きな差が認められず、熔融状態から凝固したガラスは構造的に均一な状態を維持していることが想定できる。一方、模擬廃棄物ガラ

スは 10wt%Na₂O 含有原料ガラス組成にアルカリ土類酸化物や希土類酸化物等の廃棄物成分が溶存しており、SiO₂成分が形成する Si-O 架橋組織はこれら廃棄物成分の元素が配位するため、熔融状態から凝固する過程で余剰となる Li₂O、Na₂O のアルカリ金属酸化物がガラス内部から表面近傍へ移行すると予想する。なお、凝固表面近傍にアルカリ金属酸化物が移行すると仮定した場合、Ar ガス雰囲気中で凝固させたガラス（試料 No.13、図 4-41）表面も、大気雰囲気中で凝固させたガラス表面と同様な Si-O 架橋組織の変化が想定されるが、大気雰囲気中で凝固させたガラスと異なって表面に近いほど Si-O 架橋組織の Q⁰ 構造割合が僅かながら減少する傾向を示した。この原因として、高温状態における Li₂O、Na₂O 等のアルカリ金属酸化物が揮発したためと考えられ、過去に実施した Na₂O を含む化合物の高温合成実験において、加熱雰囲気の O₂ 分圧が低くなるほど Na₂O の揮発量が増加し、石英製反応管の内面が短時間で白色化して透明度が失われることを経験している。

当初、熔融ガラスが凝固する状況を観察すると、気相に曝された表面から冷却され凝固が進行すると見られることから、熔融状態を維持するようにガラス中のアルカリ金属酸化物がガラス表面近傍に移行すると想定した。しかしながら、廃棄物成分を含まない 10wt%Na₂O 含有原料ガラス（図 3-1）や Ar ガス雰囲気中で凝固させた模擬廃棄物ガラス（試料 No.13、図 4-41）のように、この想定で説明できない結果が得られている。これらアルカリ金属酸化物の状況を正確に把握するには、凝固条件のみを変えた模擬廃棄物ガラスを作製してガラス表面近傍を詳細に調査する必要がある。

表 5-1 10wt%Na₂O 含有原料ガラスの化学組成（設定値）

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	ZnO	Li ₂ O	Na ₂ O
重量濃度 (wt%)	56.07	17.10	6.03	3.60	3.60	3.60	10.00
モル濃度 (mol%)	57.31	15.09	3.63	3.94	2.72	7.40	9.91
(SiO ₂ +Li ₂ O+Na ₂ O)中のモル比	76.80					9.92	13.28

次に、模擬廃棄物ガラスに含まれる元素の原子価状態に着目すると、酸化還元対の平衡電位が熔融ガラスの電位窓内に存在すれば、それらの酸化還元対を示す元素はガラス中において複数の原子価状態を取り得ることができる。Ce の L₃ 吸収端 XANES スペクトル（図 5-4）から、模擬廃棄物ガラスに含まれる Ce は 3 価と 4 価の混合状態で、凝固表面は概ね 4 価状態にあることを確認している。ここで、ケイ酸ガラスにおける Ce⁴⁺/Ce³⁺対の電気化学挙動に係る研究報告^[16]を参考にすると、Ce⁴⁺/Ce³⁺対の酸化還元平衡電位が電位窓の貴側（O₂ 発生電位付近）に存在していることから、Ce が 4 価状態に揃う条件として熔融ガラス中に溶存 O₂ 濃度が高い状況にあると考えられる。また、同報告に記された Na₂O 濃度を変えたガラス中の Ce⁴⁺/Ce³⁺対の酸化還元平衡電位は、Na₂O 濃度が高いほど卑側へシフトし、Ce の 4 価状態を取り得る領域が広がると解釈できる。

本研究のガラス作製環境を整理すると、熔融ガラス中の溶存 O₂ 濃度は既に高い状態にあり、大気雰囲気から O₂ がさらにガラス中へ溶存する可能性は低いと考えられる。また、模擬廃棄物ガラスが凝固する際、安定なガラス組成から余剰となったアルカリ金属酸化物がガラス表面へ移行し、アルカリ酸化物濃度が高くなった表面近傍で Ce が 4 価状態で安定したと推察する。

HAW からガラス固化体を製造するプロセスは、物性評価用に作製するガラスの徐冷操作を採用していないため、熔融ガラスが凝固に至る状況はルツボのまま凝固したガラス（試料 No.2a、No.14）と近いと言える。このため、実際のガラス固化体に収納された廃棄物ガラスは、ガラス表面にアルカリ金属酸化物の濃度が上昇し、Si-O 架橋組織が表面から深さ方向に対して変化していると考えられる。また、従来から実施している模擬廃棄物ガラスの長期化学的安定性の評価は、ガラス塊を所定の形状に切断加工して浸出試験等に供しているため、実際のガラス固化体のガラス表面状態と若干の相異が生じていると推察する。ただし、このガラス表面近傍の Si-O 架橋組織が異なる領域は、最深でも 50 μm 程度に留まることから、ガラス固化プロセスで製造するガラス固化体の長期化学的安定性に影響することは小さいと考えられる。

最後に、本研究の結果から作製条件による模擬廃棄物ガラスの機械的特性に関して確認できたことを記す。今回、模擬廃棄物ガラス凝固表面を深さ方向にラマン分光測定し、ガラス表面近傍の Si-O 架橋組織が変化することを確認し、その一方で破断面や切断面のラマンスペクトルは同等であり、Si-O 架橋組織に変化はなかった。この破断面付近の Si-O 架橋組織が一定であることは、ガラス塊が徐冷不足等で破損した際、Si-O 架橋組織が変化する領域と破断の起点となる領域が一致するものではなく、Si-O 架橋組織が変化してもガラスの機械的特性に影響を与えないと考えられる。

6. 結言

本研究は、熔融ガラスが凝固したガラス表面とガラス塊から切断加工したガラス表面の差異を確認するため、同一組成の模擬廃棄物ガラスカレットを異なる条件で熔融凝固させ、深さ方向にガラス表面近傍の状態をラマン分光測定により評価した。

本研究の実施により、得られた成果を以下に列挙する。

- (1) 模擬廃棄物ガラス組成のガラスカレットを熔融し、大気下で凝固させたガラス表面近傍をラマン分光測定した結果、ラマンスペクトルが表面から深さ方向に対して変化することを確認した。
- (2) 測定したラマンスペクトルを解析した結果、ガラス凝固表面においてSi-O架橋組織の架橋酸素数が少ない Q^0 構造や Q^1 構造等の割合が高く、標準的な条件で作製したガラスの場合、表面から深さ15 μm 程度まで徐々に Q^0 構造等の割合が減少することを確認した。
- (3) 熔融状態から急冷したと推定されるガラスカレット表面やArガス雰囲気中で凝固させたガラス表面は、深さ方向に対するラマンスペクトルの変化は小さく、ガラス表面近傍のSi-O架橋組織が概ね一定であることを確認した。
- (4) 作製したガラスを切断加工して切断面付近をラマン分光測定した結果、深さ方向に対するラマンスペクトルの変化は小さいことを確認した。また、徐冷不足等で破損したガラス破断面を測定した結果、深さ方向に対するラマンスペクトルの変化は小さいことを確認した。
- (5) ガラス凝固表面近傍の深さ方向に対するラマンスペクトルの変化が大きいガラスは、大気雰囲気のマッフル炉内で熔融状態から室温まで冷却したガラスであり、深さ方向に対するスペクトル変化の大小が熔融状態から凝固に至る時間に大きく依存することを確認した。
- (6) ガラス凝固表面でSi-O架橋組織の Q^0 構造等の割合が高くなる理由を確認するため、凝固表面と切断面を対象にSiのK吸収端をXAFS測定した結果、凝固表面のSiのK吸収端ピークが切断面のピークより高いことを確認した。アルカリ金属酸化物濃度が高いガラス組成ほどSiのK吸収端ピークが高い傾向を示し、凝固過程で表面近傍にアルカリ金属酸化物の濃度が高まる可能性がある。
- (7) 上記(6)に続き、凝固表面と切断面を対象にCeの L_3 吸収端をXAFS測定した結果、凝固表面のCeの L_3 吸収端XANESスペクトルの3価ピーク強度が切断面のピーク強度よりも低く、凝固表面近傍のCeが切断面より4価状態に近いことを確認した。

KEK-PFでのXAFS測定は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験課題2021G600において実施した。

謝辞

本研究は、以下の示す方々の協力を得て実施したものであり、厚く御礼申し上げます。

- ガラスレットの提供 : 原子力機構 再処理廃止措置技術開発センター
ガラス固化部 ガラス固化処理課 松村忠幸さん
- ガラス組成の ICP-AES 分析 : 検査開発株式会社 猪瀬毅彦さん
- ガラスの溶融、成型、加工 : 検査開発株式会社 佐藤誠一さん
- " : 株式会社 E&E テクノサービス 畠山清司さん
- ラマン分光測定条件の選定 : JASCO エンジニアリング株式会社 大谷将雄さん
- 軟 X 線 XAFS 測定の協力 : 原子力機構 物質科学研究センター 本田充紀さん
- 硬 X 線 XAFS 測定の協力 : 原子力機構 物質科学研究センター 岡本芳浩さん
- 研究成果の内容確認 : 原子力機構 再処理廃止措置技術開発センター
環境保全部 処理第 2 課 佐藤史紀さん

参考文献

- [1] 永井崇之ほか, 模擬廃棄物含有バナジウム添加ホウケイ酸ガラスの構造評価, JAEA-Research 2018-007, (2018) p.52.
- [2] 永井崇之ほか, 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), JAEA-Research 2021-010, (2021) p.23.
- [3] Matson, D. W. et al., The Structure of High-Silica Alkali-Silicate Glasses, A Raman Spectroscopic Investigation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.58, no.2&3, 1983, pp.323-352.
- [4] Kamitsos, E. I., Chryssikos, Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies, *Journal of Molecular Structure*, vol.247, 1991, pp.1-16.
- [5] Caurant, D. et al., Structural investigations of borosilicate glasses containing MoO₃ by MAS NMR and Raman spectroscopies, *Journal of Nuclear Materials*, vol.396, no.1, 2010, pp.94-101.
- [6] Koudelka, L. et al., Structural study of PdO-MoO₃-P₂O₅ glasses by Raman and NMR spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.357, No.15, 2011, pp.2816-2821.
- [7] Litasov, K. D., Podgornykh, N. M., Raman spectroscopy of various phosphate minerals and occurrence of tuite in the Elga IIE iron meteorite, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol.48, No.11, 2017, pp.1518-1527.
- [8] McMillan, 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 Na₂O-SiO₂ melt as a function of composition: In situ Raman spectroscopic study, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.375, No.1, 2013, pp.62-68.
- [10] Tanaka, M. et al., Measurement of residual stress in air plasma-sprayed Y₂O₃-ZrO₂ thermal barrier coating system using micro-Raman spectroscopy, *Material Science and Engineering: A*, vol.419, No.1-2, 2006, pp.262-268.
- [11] 來海博央ほか, 顕微ラマン分光法を用いたサブミクロン空間分解能でのアルミナ単結晶中の全応力成分測定, *材料*, vol.58, No.7 2009, pp.603-609.
- [12] 上記[2], p.15.
- [13] 永井崇之ほか, XAFS測定による模擬廃棄物ガラスの化学状態評価, *Photon Factory Activity Report 2019*, vol.37, BL-27A&-27B/2019G519 (2020), http://pfwww.kek.jp/acr/2019pdf/u_reports/pf19b0042.pdf. (accessed Oct 26, 2022).
- [14] 永井崇之ほか, 中性子照射によるホウケイ酸ガラスへの影響, *Photon Factory Activity Report 2015*, vol.33, BL-27B/2015G063 (2016), http://pfwww.kek.jp/acr/2015pdf/part_b/pf15b0070.pdf. (accessed Oct 26, 2022).
- [15] Roth, R.S. et al., *Phase Diagrams for Ceramists Volume VI*, Ceramics Division, National Bureau of Standards, The American Ceramic Society, 1987, pp.220-221 (Fig.6562 – System Li₂O-Na₂O-SiO₂) (ISBN:0-916094-90-1(v.6))
- [16] Pinet, O. et al., Modeling the redox equilibrium of the Ce⁴⁺/Ce³⁺ couple in silicate glass by voltammetry, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.352, No.50-51, 2006, pp.5382-5390.

