JAEA-Research 2023-004 DOI:10.11484/jaea-research-2023-004



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(3) (共同研究)

Structural Investigation of Borosilicate Glasses by Using XAFS Measurement in Soft X-ray Region (3) (Joint Research)

永井 崇之 岡本 芳浩 山岸 弘奈 柴田 大輔 小島 一男 長谷川 毅彦 佐藤 誠一 深谷 茜音 畠山 清司

Takayuki NAGAI, Yoshihiro OKAMOTO, Hirona YAMAGISHI, Daisuke SHIBATA Kazuo KOJIMA, Takehiko HASEGAWA, Seiichi SATO, Akane FUKAYA and Kiyoshi HATAKEYAMA

> 核燃料・バックエンド研究開発部門 核燃料サイクル工学研究所 再処理廃止措置技術開発センター ガラス固化部

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

September 2023

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。 本レポートはクリエイティブ・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。(<u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja</u>) 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(<u>https://www.jaea.go.jp</u>) 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, 2023

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 (3) (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}、柴田 大輔^{*1}、小島 一男^{*1}、
長谷川 毅彦^{*2}、佐藤 誠一^{*2}、深谷 茜音^{*3}、畠山 清司^{*3}

(2023年7月24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、ガラス固化体を模擬したガラス(以下、模擬廃棄物ガラス)を対象に軟X線領域のXAFS測 定を実施し、原料ガラス成分のホウ素 (B) やケイ素 (Si)、廃棄物成分の鉄 (Fe) やセシウム (Cs) の 化学的状態等を評価した。

模擬廃棄物ガラスの化学的安定性を把握するため、浸出試験に供したガラス表面を対象に、BのK 吸収端、FeのL₃, L₂吸収端及びCsのM₅, M₄吸収端のXANESスペクトル測定を行った。その結果、浸 出液に曝露されたガラス表面は変化し、明瞭なXANESスペクトルが得にくくなることが分かった。B のK吸収端XANESスペクトルから、浸出試験後の試料表面は未浸漬の試料表面と比較してB-Oの3配 位構造(BO₃)が増加し、4配位構造(BO₄)が減少する傾向を確認した。FeのL₃, L₂吸収端及びCsの M₅, M₄吸収端のXANESスペクトルから、浸漬時間が長くなるに従って、ガラス表面に存在するCsが 浸出液中へ溶出することを確認した。

未浸漬の模擬廃棄物ガラスを対象に、SiのK吸収端XANESスペクトルを測定した結果、Na2O濃度によるXANESスペクトルの変化が廃棄物成分濃度による変化より大きいことを確認した。

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(JPJ010599)」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

Structural Investigation of Borosilicate Glasses by Using XAFS Measurement in Soft X-ray Region (3) (Joint Research)

Takayuki NAGAI, Yoshihiro OKAMOTO⁺¹, Hirona YAMAGISHI^{*1}, Daisuke SHIBATA^{*1}, Kazuo KOJIMA^{*1}, Takehiko HASEGAWA^{*2}, Seiichi SATO^{*2}, Akane FUKAYA^{*3} 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 July 24, 2023)

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

To understand the chemical stability of simulated waste glasses, XANES spectra of B K-edge, Fe L₃, L₂-edge, and Cs M₅, M₄-edge were measured on the glass surface exposed to the leachate. As a result, it was found that the glass surface exposed to the leachate was changed and it was difficult to obtain a clear XANES spectrum. From the B K-edge XANES spectra on glass surfaces exposed to the leachate, an increase in three-coordination of B-O (BO₃) and a decrease in four-coordination of B-O (BO₄) were observed compared to the glass surfaces before immersion. The XANES spectra of Fe L₃, L₂-edge, and Cs M₅, M₄-edge show that as the exposure time in the leachate increases, the Cs present on the glass surface dissolves into the leachate.

The XANES spectra of Si K-edge were measured on simulated waste glass surfaces before immersion, and it was confirmed that the change in XANES spectra given by Na₂O concentration had a larger effect than the waste component concentration.

Keywords: Vitrification, XANES, Raman Spectrometry, Borosilicate Glass, Boron, Iron, Cesium, Silicon

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 (JPJ010599), "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	Ê	1
2.	ガ	ラス試料	2
	2.1	XAFS 測定に供したガラス試料 ·····	2
	2.2	ガラス試料の作製方法	8
	2.3	ガラス試料の浸出試験	10
	2.4	ガラス試料の浸出特性	12
	2.5	浸出試験後試料のラマンスペクトル	16
3.	XA	FS 測定方法	23
	3.1	SR センター施設概要	23
	3.2	ビームライン BL-11 及び XAFS 測定方法 パンパン いいいいいい	24
	3.3	XANES スペクトル解析方法	26
4.	XA	FS 測定結果	27
	4.1	模擬廃棄物ガラスのBのK吸収端XANESスペクトル	27
	4.2	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 …	34
	4.3	模擬廃棄物ガラスのSiのK吸収端XANESスペクトル	40
5.	結	Ē	44
参	考文	献	45

Contents

1. Introduction	1
2. Glass sample	2
2.1 Glass samples for XAFS measurement	2
2.2 Preparations of glass samples	8
2.3 Immersion test of simulated waste glass samples	10
2.4 Leaching behavior of simulated waste glass samples	12
2.5 Raman spectra of glass samples after immersion test	16
3. XAFS measuring method	23
3.1 Outline of measuring equipment in SR Center	23
3.2 Beam Line No.11 and XAFS measuring method	24
3.3 XANES spectral analysis method	26
4. XAFS measuring result	27
4.1 XANES spectra of B K-edge of simulated waste glasses	27
4.2 XANES spectra of Fe L ₃ , L ₂ -edge and Cs M ₅ , M ₄ -edge of immersed glasses	34
4.3 XANES spectra of Si K-edge of simulated waste glasses	40
5. Conclusion	44
References	45

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	9
図 2-2	模擬廃棄物ガラスの浸出挙動モデル・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	10
図 2-3	浸出試験における試料重量減少量の推移	12
図 2-4	試料から浸出液へ溶出した元素濃度	13
図 2-5	ガラス試料表面深さ方向の規格化ラマンスペクトル・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	16
図 2-6	SiO ₄ 四面体構造の Si-O 架橋組織イメージ	19
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	19
図 2-8	深さ方向スペクトルの Si-O 架橋構造の波形分離結果	20
図 2-9	深さ方向スペクトルの Si-O 架橋構造の各ピーク占有面積割合	21
図 3-1	SR センターのビームライン配置	23
図 3-2	BL-11 の光源~測定試料の光学経路	24
図 3-3	BL-11 の測定試料位置における X 線強度分布	25
図 3-4	BのK吸収端XANESスペクトルの波形分離	26
図 4-1	未浸漬ガラス試料の B の K 吸収端 XANES スペクトル	27
図 4-2	未浸漬ガラス試料のBのK吸収端XANESスペクトル波形分離結果	28
図 4-3	ガラス組成による3配位(BO ₃)ピークAと4配位(BO ₄)ピーク(B ₁ +B ₂)の面積比…	30
図 4-4	798シリーズ試料のBのK吸収端XANESスペクトル波形分離結果	31
図 4-5	浸漬時間による 798 シリーズ試料のピーク面積比(B1+B2)/A の推移	31
図 4-6	浸漬時間による 798 シリーズ試料の3 配位構造 Peak A のピークエネルギー変化…	32
図 4-7	Na ₂ O 添加 PF798 試料の B の K 吸収端 XANES スペクトル波形分離結果	32
図 4-8	Na ₂ O 濃度による 798 シリーズ試料の3 配位構造 Peak A のピークエネルギー変化…	33
図 4-9	浸出試験後試料の蛍光 X 線エネルギー分布	34
図 4-10	iPFY 測定による Fe の L ₃ , L ₂ 吸収端、Cs の M ₅ , M ₄ 吸収端スペクトル	36
図 4-11	模擬廃棄物ガラス試料の Si の K 吸収端 XANES スペクトル	40
図 4-12	Na ₂ O 濃度による Si の K 吸収端ピーク強度の変化	41
図 4-13	Na ₂ O を含む廃棄物成分濃度による Si の K 吸収端ピーク強度の変化	41
図 4-14	Na ₂ O 濃度による Si の K 吸収端ピークのエネルギー変化	42
図 4-15	Na2O を含む廃棄物成分濃度による Si の K 吸収端ピークのエネルギー変化	43

表リスト

表 2-1	本研究に供した模擬廃棄物ガラス試料リスト・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3
表 2-2	模擬廃棄物ガラス I の化学組成	4
表 2-3	模擬廃棄物ガラスⅡ([□] B シリーズ)の化学組成	5
表 2-4	模擬廃棄物ガラス III(MOX-14%, -26%シリーズ)の化学組成	6
表 2-5	模擬廃棄物ガラス IV (Si 測定用 14%-cart., 26%-cart.) の化学組成	7
表 2-6	調製した模擬廃液の化学組成	9

写真リスト

写真 2-1	MOX-14%シリーズ, MOX-26%シリーズの浸出試験前後の試料外観	11
写真 2-2	MOX-14%シリーズ, MOX-26%シリーズの試料表面マイクロスコープ観察像	11
写真 3-1	立命館大学 SR センターの放射光実験施設	23
写真 3-2	BL-11 装置の外観	24
写真 3-3	真空チャンバ内の検出器等・・・・・	24

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 理し、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て深地層処分場へ埋設する計画であ 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。一方、原子力発電所の稼働率向上や燃料費の低減に向けた対応として、 燃料の高燃焼度化が進められている。また、第6次エネルギー基本計画(2021年度)において核燃料 サイクル政策を推進するため、使用済MOX燃料の処理・処分の方策に係る研究開発や検討が継続さ れている。これらを受け、再処理で発生する廃液組成も従来の組成から多様化しつつあり、それぞれ の廃液組成に応じた溶融・固化プロセスへの対応が求められている。

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4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、「構造解析に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 するため、原料・廃棄物成分の化学状態・局所構造等を評価する。

著者らは、立命館大学総合科学技術研究機構 SR センター(以下、立命館大学 SR センター)と原 子力機構の共同研究として、模擬廃棄物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 響を解明することを研究目的に、基盤研究事業の「構造解析によるガラスの健全性評価」で作製した 模擬廃棄物ガラス試料の軟 X 線領域 XAFS 測定を実施した。ガラス試料の XAFS 測定は、B の K 吸 収端、鉄(Fe)のL₃, L₂吸収端及びセシウム(Cs)のM₅, M₄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放射光実験施設(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については両者が協議し ながら実施した。

本報告書は、2021 年度に引き続いて 2022 年度に実施したガラス試料の作製、XAFS 測定及びデー タ解析に関する成果を記す。 2. ガラス試料

2.1 XAFS 測定に供したガラス試料

本研究に供したガラス試料は、表 2-1 に示す模擬廃棄物ガラス 10 組成(計 38 試料)であり、うち 8 組成(計 36 試料)は未浸漬の試料と浸出液に 1~4 日間浸漬した試料である。表 2-1 の 798 シリー ズ(798-1~798-5), N10 シリーズ(N10-1~N10-5), Ti シリーズ(Ti-1~Ti-5)及びB-rich シリーズ(B-rich-1 ~B-rich-5)の4 組成(計 20 試料)は 2020年度に作製し、Cu シリーズ(Cu-0~Cu-4)及び^{II}B シリ ーズ(^{II}B-0~^{II}B-4)の2 組成(計 10 試料)は 2021年度に作製した^{III}。2022年度に追加作製した試料 は、表 2-1 に示す MOX-14%シリーズ(MOX-14%-0,-1,-4), MOX-26%シリーズ(MOX-26%-0,-1,-4), 14%-cart.及び 26%-cart.の4 組成(計 8 試料)であり、MOX-14%シリーズ及び MOX-26%シリーズの 試料の浸出試験は浸出液へ浸漬した日数を1日間と4日間の2条件とした。ここで、MOX-14%シリ ーズ及び MOX-26%シリーズの試料は、原子力発電所から将来搬出される使用済ウラン・プルトニウ ム混合酸化物燃料(使用済 MOX 燃料)を再処理した際に発生する高レベル放射性廃液を想定し、こ の想定した模擬廃液を原料ガラスと混合溶融して作製した模擬廃棄物ガラスである。

立命館大学 SR センターにおける B の K 吸収端、Fe の L₃, L₂ 吸収端及び Cs の M₅, M₄ 吸収端を対 象とした測定は、MOX-14%シリーズ及び MOX-26%シリーズの 6 試料を供するとともに、2021 年度 までの測定結果が良好でない試料を再測定した。また、KEK-PF における Si の K 吸収端の測定は、 MOX-14%, MOX-26%シリーズの未浸漬試料 (MOX-14%-0, MOX-26%-0), 14%-cart.及び 26%-cart. の 4 試料を供した。

表 2-2~表 2-5 に本研究に供した模擬廃棄物ガラスの化学組成を示し、ガラス試料の作製方法等を 後述する。

	試料名	原料		厚さ(mm)	試料種別
	798-1		1日間浸漬	0.6	
	798-2	[PF798 ビーズ]	2日間浸漬	0.6	
	798-3	+NaNO ₃ +CsNO ₃ +Ba(NO ₃) ₂	3日間浸漬	0.6	
	798-4	$+Fe_2O_3+MoO_3+CeO_2+Nd_2O_3$	4日間浸漬	0.6	
	798-5		未浸漬	0.6	
	N10-1		1日間浸漬	0.6	
	N10-2	[N10-798 ビーズ]	2日間浸漬	0.6	
	N10-3	+NaNO ₃ +CsNO ₃ +Ba(NO ₃) ₂	3日間浸漬	0.6	
作製	N10-4	+Fe ₂ O ₃ +MoO ₃ +CeO ₂ +Nd ₂ O ₃	4日間浸漬	0.6	
庾	N10-5	-	未浸漬	0.6	
)年	Ti-1		1日間浸漬	0.6	
202(Ti-2	 [N10-798 ビーズ]+TiO₂	2日間浸漬	0.6	华发家外季
	Ti-3	+NaNO ₃ +CsNO ₃ +Ba(NO ₃) ₂	3日間浸漬	0.6	実施発果物 ガラフⅠ
	Ti-4	$+Fe_2O_3+MoO_3+CeO_2+Nd_2O_3$	4日間浸漬	0.6	ガジスI
	Ti-5		未浸漬	0.6	
	B-rich-1		1日間浸漬	0.6	
	B-rich-2	[N10-798 ビーズ]+B ₂ O ₃	2日間浸漬	0.6	
	B-rich-3	$+AI_2O_3+CaCO_3+LI_2CO_3+ZnO$ $+N_2NO_2+C_2NO_2+P_2(NO_2)_2$	3日間浸漬	0.6	
	B-rich-4	$+Fe_2O_3+MoO_3+CeO_2+Nd_2O_3$	4日間浸漬	0.6	
	B-rich-5		未浸漬	0.6	
	Cu-0		未浸漬	0.5	
	Cu-1	[N10-798 ビーズ] +Cu(NO ₃) ₂	1日間浸漬	0.5	
→ 2⁄	Cu-2	+NaNO ₃ +CsNO ₃ +Ba(NO ₃) ₂	2日間浸漬	0.5	
作製	Cu-3	$+Fe_2O_3+MoO_3+CeO_2+Nd_2O_3$	3日間浸漬	0.5	
速(Cu-4		4 日間浸漬	0.5	
1 年	¹¹ B-0		未浸漬	0.5	
202	¹¹ B-1	[¹¹ B-PF798 綿]	1日間浸漬	0.5	桔擬肉蚕物
	¹¹ B-2	+2020FY 高模擬廃液(Gd→La	2日間浸漬	0.5	ガラスⅡ
	¹¹ B-3	~代替)+NaNO₃	3日間浸漬	0.5	/v / / · · n
	¹¹ B-4		4日間浸漬	0.5	
	MOX-14%-0	[¹¹ B-PF798 カートリッジ]	未浸漬	0.5	
	MOX-14%-1	+MOX 模擬廃液(Gd→La,	1日間浸漬	0.5	
	MOX-14%-4	Rh→Pd ~代替) 14wt%充填	4日間浸漬	0.5	模擬廃棄物
副的	MOX-26%-0	[¹¹ B-PF798 カートリッジ]	未浸漬	0.5	ガラス III
作	MOX-26%-1	+MOX 模擬廃液(Gd→La,	1日間浸漬	0.5	
手度	MOX-26%-4	Rh→Pd ~代替) 26wt%充填	4日間浸漬	0.5	
022 4	14%-cart.	[¹¹ B-PF798 カートリッジ] +2020FY 低模擬廃液(Gd→La	未浸漬	0.5	
64		へ代替)14wt%充填率+NaNO3			限 焼 廃 乗物 ガ ≒ ¬ №
	26% cart	[¹¹ B-PF798 カートリッジ] +2020EV 低増塔感迹(Cd→La	未浸清	0.5) (Si 測定用)
	2070-Calt.	へ代替)26wt%充填率+NaNO3	小汉俱	0.3	

表 2-1 本研究に供した模擬廃棄物ガラス試料リスト

		798-1~5	N10-1~5	Ti-1~5	B-rich-1~5	Cu-0~4
	SiO ₂	43.61	43.61	41.74	32.13	42.83
	B_2O_3	13.30	13.30	12.73	21.32	13.06
	Al ₂ O ₃	4.69	4.69	4.49	9.14	4.61
芟(wt%)	CaO	2.80	2.80	2.68	2.47	2.75
	ZnO	2.80	2.80	2.68	2.47	2.75
	Li ₂ O	2.80	2.80	2.68	2.47	2.75
) ()	Na ₂ O	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
重	TiO ₂	—		3.00		
重	CuO	—				1.25
庾	Fe ₂ O ₃	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
物	Cs ₂ O	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
£1L	BaO	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
遯	MoO ₃	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	CeO ₂	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
	Nd ₂ O ₃	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
	total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	SiO ₂	51.62	51.62	49.82	39.54	50.97
	B ₂ O ₃	13.59	13.59	13.11	22.65	13.41
	Al ₂ O ₃	3.27	3.27	3.16	6.63	3.23
(0)	CaO	3.55	3.55	3.43	3.25	3.51
ol ⁰	ZnO	2.45	2.45	2.36	2.24	2.42
ť(n	Li ₂ O	6.67	6.67	6.43	6.10	6.58
惠	Na ₂ O	11.48	11.48	11.57	11.93	11.53
で続	TiO ₂	_	_	2.69	_	_
ĥ	CuO	_				0.94
谫	Fe ₂ O ₃	2.23	2.23	2.25	2.31	2.24
勿拘	Cs ₂ O	0.76	0.76	0.76	0.79	0.76
<u>「</u> 」	BaO	1.39	1.39	1.40	1.45	1.40
酸	MoO ₃	0.49	0.49	0.50	0.51	0.50
	CeO ₂	1.65	1.65	1.67	1.72	1.66
	Nd ₂ O ₃	0.85	0.85	0.85	0.88	0.85
	total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	0	58.30	58.30	58.26	57.81	58.20
	Si	15.51	15.51	14.76	11.03	15.35
	В	8.16	8.16	7.77	12.63	8.08
	Al	1.97	1.97	1.87	3.70	1.94
(%	Ca	1.07	1.07	1.02	0.91	1.06
lot	Zn	0.73	0.73	0.70	0.63	0.73
₹(n	Li	4.00	4.00	3.81	3.40	3.96
憲法	Na	6.89	6.89	6.86	6.65	6.95
Т	Ti	_		1.60		
ĥ	Cu	_				0.34
遵	Fe	1.34	1.34	1.33	1.29	1.35
転	Cs	0.45	0.45	0.45	0.44	0.46
ĨŔ	Ba	0.42	0.42	0.42	0.40	0.42
	Мо	0.15	0.15	0.15	0.14	0.15
	Ce	0.50	0.50	0.49	0.48	0.50
	Nd	0.51	0.51	0.51	0.49	0.51
	total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 2-2 模擬廃棄物ガラス Iの化学組成(設定値)

		酸化物	勿換算		元素換算モル	·濃度(mol%)	
	重量濃度(wt%) モル		モル濃厚	Ē(mol%)		設定値	分析值
	設定値	分析值	設定値	分析値	0	58.48	58.47
SiO ₂	40.73	41.65	49.78	50.60	Si	15.04	15.33
$^{11}B_2O_3$	12.41	11.96	13.09	12.54	$^{11}\mathbf{B}$	7.91	7.59
Al ₂ O ₃	4.38	4.54	3.16	3.25	Al	1.91	1.97
CaO	2.62	2.51	3.43	3.27	Ca	1.03	0.99
ZnO	2.62	2.63	2.36	2.36	Zn	0.71	0.71
Li ₂ O	2.62	2.72	6.43	6.65	Li	3.88	4.03
Na ₂ O	10.00	10.02	11.85	11.81	Na	7.16	7.15
Fe ₂ O ₃	0.26	0.31	0.12	0.14	Fe	0.07	0.08
Cs ₂ O	1.49	1.49[*]	0.39	0.39[*]	Cs	0.23	0.23[*]
BaO	1.17	1.12	0.56	0.53	Ba	0.17	0.16
MoO ₃	2.80	2.73	1.43	1.39	Mo	0.43	0.42
CeO ₂	1.57	1.58	0.67	0.67	Ce	0.20	0.20
Nd ₂ O ₃	4.89	4.94	1.07	1.07	Nd	0.64	0.65
Rb ₂ O	0.22	0.21	0.08	0.08	Rb	0.05	0.05
SrO	0.51	0.51	0.36	0.36	Sr	0.11	0.11
Y ₂ O ₃	0.33	0.33	0.11	0.11	Y	0.06	0.07
ZrO ₂	2.76	2.74	1.65	1.62	Zr	0.50	0.49
MnO	0.67	0.69	0.69	0.71	Mn	0.21	0.22
RuO ₂	1.74	1.22	0.96	0.67	Ru	0.29	0.20
Rh ₂ O ₃	0.36	0.36	0.10	0.10	Rh	0.06	0.06
PdO	1.05	1.05	0.63	0.63	Pd	0.19	0.19
NiO	0.02	0.03	0.02	0.02	Ni	0.01	0.01
Ag ₂ O	0.06	0.06	0.02	0.02	Ag	0.01	0.01
SnO ₂	0.03	0.03[*]	0.02	0.02[*]	Sn	0.01	0.01[*]
Sb ₂ O ₃	0.00	0.01	0.00	0.00	Sb	0.00	0.00
TeO ₂	0.35	0.32	0.16	0.14	Te	0.05	0.04
La ₂ O ₃	2.83	2.81	0.64	0.63	La	0.39	0.38
Pr ₆ O ₁₁	0.81	0.78	0.06	0.06	Pr	0.11	0.10
Sm ₂ O ₃	0.54	0.50	0.11	0.11	Sm	0.07	0.06
Eu ₂ O ₃	0.10	0.09	0.02	0.02	Eu	0.01	0.01
P ₂ O ₅	0.04	0.04	0.02	0.02	Р	0.01	0.01
Cr ₂ O ₃	0.02	0.02	0.01	0.01	Cr	0.00	0.00
total	100.00	100.00	100.00	100.00	total	100.00	100.00

表 2-3 模擬廃棄物ガラス II (¹¹B シリーズ)の化学組成(設定値、分析値)

[*]: Cs₂O, SnO₂, Cs, Sn の分析値は、設定値を基に算出。

			酸化物物	與算濃度				元素換算 分析値	モル濃度 (mol%)
	MO	X-14%シリ	ーズ	MOX-26%シリーズ				MOX-14%	MOX-26%
	設定値	分机	f値	設定値	分标	斤値		シリーズ	シリーズ
	(wt%)	(wt%)	(mol%)	(wt%)	(wt%)	(mol%)	0	58.55	58.16
SiO ₂		46.75	52.88		40.38	49.75	Si	15.93	15.02
$^{11}B_2O_3$		14.44	14.02		11.76	12.44	¹¹ B	8.45	7.50
Al ₂ O ₃		6.03	4.02		5.11	3.71	Al	2.42	2.24
CaO		3.02	3.67		2.43	3.21	Ca	1.10	0.97
ZnO		3.28	2.74		2.66	2.42	Zn	0.82	0.73
Li ₂ O		3.10	7.05		2.50	6.20	Li	4.25	3.73
PF798	76.00	76.62		63.38	64.84				
waste	24.00	23.38		36.62	35.16				
Na ₂ O	10.00	9.85	10.82	10.85	10.79	12.88	Na	6.52	7.77
Fe ₂ O ₃	0.29	0.31	0.13	0.54	0.53	0.24	Fe	0.08	0.15
Cs ₂ O	0.89	0.90[*]	0.22[*]	1.64	1.63[*]	0.43[*]	Cs	0.13[*]	0.26[*]
BaO	0.59	0.57	0.25	1.09	1.02	0.49	Ba	0.08	0.15
MoO ₃	1.32	1.28	0.61	2.44	2.30	1.18	Мо	0.18	0.36
CeO ₂	0.71	0.72	0.28	1.30	1.30	0.56	Ce	0.09	0.17
Nd ₂ O ₃	2.81	2.78	0.56	5.16	5.06	1.11	Nd	0.34	0.67
Rb ₂ O	0.06	0.06	0.02	0.11	0.10	0.04	Rb	0.01	0.02
SrO	0.12	0.12	0.08	0.22	0.22	0.16	Sr	0.02	0.05
Y ₂ O ₃	0.08	0.07	0.02	0.15	0.14	0.05	Y	0.01	0.03
ZrO ₂	0.98	0.93	0.51	1.80	1.72	1.03	Zr	0.15	0.31
MnO	0.35	0.35	0.33	0.64	0.63	0.66	Mn	0.10	0.20
RuO ₂	1.05	0.65	0.33	1.93	1.32	0.73	Ru	0.10	0.22
PdO	1.16	1.23	0.68	2.13	1.98	1.20	Pd	0.21	0.36
NiO	0.03	0.03	0.03	0.05	0.05	0.05	Ni	0.01	0.02
Ag ₂ O	0.06	0.06	0.02	0.11	0.08	0.03	Ag	0.01	0.02
SnO ₂	0.03	0.03[*]	0.01[*]	0.05	0.05[*]	0.02[*]	Sn	0.00[*]	0.01[*]
Sb_2O_3	0.01	0.01	0.00	0.02	0.02	0.01	Sb	0.00	0.00
TeO ₂	0.19	0.19	0.08	0.36	0.33	0.15	Te	0.02	0.05
La ₂ O ₃	2.49	2.47	0.52	4.59	4.50	1.02	La	0.31	0.62
Pr_6O_{11}	0.36	0.35	0.02	0.65	0.65	0.05	Pr	0.04	0.09
Sm ₂ O ₃	0.31	0.30	0.06	0.57	0.52	0.11	Sm	0.04	0.07
Eu ₂ O ₃	0.06	0.06	0.01	0.11	0.11	0.02	Eu	0.01	0.01
P_2O_5	0.04	0.04	0.02	0.08	0.08	0.04	Р	0.01	0.03
Cr_2O_3	0.01	0.02	0.01	0.03	0.03	0.01	Cr	0.01	0.01
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	total	100.00	100.00

表 2-4 倶擬廃葉物刀フス III (MOX-14	4%, -26%シリース)	の化子組成	(設定個、	分灯胆)
------------------------------	---------------	-------	-------	------

[*]: Cs₂O, SnO₂, Cs, Sn の分析値は、設定値を基に算出。

\backslash					元素換算モル濃度 分析値(mal%)				
		14%-cart			26%-cart			刀게匣	(1110170)
	設定値	· I I / I Call: 分标	f値	設定値	2070 Call: 分标	斤値		14%-cart.	26%-cart.
	(wt%)	(wt%)	(mol%)	(wt%)	(wt%)	(mol%)	0	58.75	58.48
SiO ₂		48.10	54.27		40.19	49.88	Si	16.41	15.01
$^{11}B_2O_3$		14.12	13.67		12.02	12.80	¹¹ B	8.27	7.70
Al ₂ O ₃		5.03	3.34		4.47	3.27	Al	2.02	1.97
CaO		2.97	3.59		2.48	3.30	Ca	1.09	0.99
ZnO		3.22	2.68		2.72	2.50	Zn	0.81	0.75
Li ₂ O		3.06	6.94		2.55	6.35	Li	4.20	3.82
PF798	76.00	76.50		64.00	64.43				
waste	24.00	23.50		36.00	35.56				
Na ₂ O	10.00	9.76	10.67	10.00	10.00	12.03	Na	6.46	7.24
Fe ₂ O ₃	0.18	0.20	0.09	0.33	0.35	0.16	Fe	0.05	0.10
Cs ₂ O	0.97	0.98[*]	0.24[*]	1.81	1.82[*]	0.48[*]	Cs	0.14[*]	0.29[*]
BaO	0.75	0.72	0.32	1.40	1.35	0.66	Ba	0.10	0.20
MoO ₃	1.86	1.77	0.83	3.46	3.34	1.73	Мо	0.25	0.52
CeO ₂	1.03	1.04	0.41	1.91	1.88	0.81	Ce	0.12	0.24
Nd ₂ O ₃	3.22	3.17	0.64	5.98	5.97	1.32	Nd	0.39	0.80
Rb ₂ O	0.14	0.13	0.05	0.26	0.25	0.10	Rb	0.03	0.06
SrO	0.33	0.33	0.21	0.62	0.60	0.43	Sr	0.06	0.13
Y ₂ O ₃	0.21	0.20	0.06	0.39	0.38	0.12	Y	0.04	0.07
ZrO ₂	1.79	1.73	0.95	3.32	3.15	1.91	Zr	0.29	0.57
MnO	0.44	0.44	0.42	0.82	0.81	0.85	Mn	0.13	0.26
RuO ₂	_	—	_		_	—	Ru		—
PdO	—	—	—	—	—	—	Pd		—
NiO	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	Ni	0.00	0.01
Ag ₂ O	0.03	0.04	0.01	0.05	0.07	0.02	Ag	0.01	0.01
SnO ₂	0.02	0.02[*]	0.01[*]	0.04	0.04[*]	0.02[*]	Sn	0.00[*]	0.01[*]
Sb ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	Sb	0.00	0.00
TeO ₂	0.22	0.20	0.08	0.41	0.40	0.19	Te	0.03	0.06
La ₂ O ₃	1.84	1.83	0.38	3.42	3.42	0.78	La	0.23	0.47
Pr ₆ O ₁₁	0.50	0.50	0.03	0.92	0.93	0.07	Pr	0.06	0.12
Sm ₂ O ₃	0.35	0.32	0.06	0.64	0.59	0.13	Sm	0.04	0.08
Eu ₂ O ₃	0.06	0.06	0.01	0.11	0.11	0.02	Eu	0.01	0.01
P_2O_5	0.03	0.03	0.01	0.05	0.05	0.03	Р	0.01	0.02
Cr ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	Cr	0.00	0.01
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	total	100.00	100.00

表 2-5 模擬廃棄	物ガラス IV	(Si 測定用 14%-cart., 26%-	-cart.)の化学組成	(設定値、	分析値)
------------	---------	-------------------------	--------------	-------	------

[*]: Cs₂O, SnO₂, Cs, Sn の分析値は、設定値を基に算出。

2.2 ガラス試料の作製方法

ガラス試料は、原料を加熱溶融したガラスを黒鉛製円筒容器へ流し込み、徐冷したガラス円柱から 半円形の薄板形状に切出し、薄板片面を研磨した。以下に、ガラス試料の作製手順を記す。

- ① 模擬廃棄物ガラスの組成(設定値)を基に、原料(硝酸塩、酸化物、原料ガラス(ビーズ、綿、 カートリッジ))の必要量を算出し、秤量した。2020年度作製の798シリーズ(798-1~798-5)、 N10シリーズ(N10-1~N10-5), Tiシリーズ(Ti-1~Ti-5)及びB-richシリーズ(B-rich-1~B-rich-5) の試料は、PF798またはN10-798ビーズ及び粉末試薬を原料に用いた。2021年度作製のCuシリ ーズ(Cu-0~Cu-4)試料の原料はN10シリーズ試料に硝酸Cu溶液を1wt%Cu添加し、^{II}Bシリ ーズ(^{II}B-0~^{II}B-4)試料は2020年度基盤研究事業の高模擬廃液組成を参考にGdをLaで代替し た高模擬廃液を別途調製し(表 2-6参照)、^{II}B組成のPF798ファイバ綿へ含浸した。2022年度に 追加作製したMOX-14%シリーズ(MOX-14%-0,-1,-4)及びMOX-26%シリーズ(MOX-26%-0,-1,-4) の試料は、2021年度基盤研究事業のMOX模擬廃液組成を参考としてGdをLaに、RhをPdに 代替したMOX模擬廃液を別途調製し(表 2-6参照)、^{II}B組成のPF798ファイバカートリッジへ 含浸した。また、14%-cart.及び26%-cart.試料は、2020年度基盤事業の低模擬廃液組成を参考に GdをLaで代替した低模擬廃液を別途調整し(表 2-6参照)、^{II}B組成のPF798ファイバカートリッジへ 含浸した。
- ② 2020 年度作製の 798 シリーズ等の試料は、原料を混合して alumina 製ルツボへ装荷した。2021 年度作製の Cu シリーズ試料は、原料粉末を混合して alumina 製ルツボへ装荷し、硝酸 Cu 溶液を添加した。また¹¹B シリーズ試料は、廃液を含浸した¹¹B 組成の PF798 綿を PTFE 製容器に入れ て約 200℃で脱水し (硝酸塩の一部も脱硝)、処理物を alumina 製ルツボへ移し替え、下記③に記 す溶融操作の前にマッフル炉内で約 650 ℃ まで加熱して脱硝した。2022 年度作製の MOX-14% シリーズ、MOX-26%シリーズ、14%-cart.及び 26%-cart.の試料も、¹¹B シリーズ試料と同様、廃液 を含浸した¹¹B 組成の PF798 カートリッジを alumina 製ルツボへ移し替え、下記③に記す溶融操 作の前にマッフル炉内で約 650 ℃ まで加熱して脱硝した。
- ③ 原料を装荷したルツボを、大気下のマッフル炉内で溶融温度 1150°C (2021 年度作製の ¹¹B シリ ーズ試料のみ 1200°C) まで加熱し 2.5 h 保持した。ガラス試料作製時の温度パターンを図 2-1 に 示す。また、ガラス試料の組成を均一化するため、溶融温度に到達してから 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 所定の溶融温度に到達してから 2.5 h 後、マッフル炉からルツボを取り出して撹拌し、別途 510℃に予熱した黒鉛製円筒容器(内径 30mm)へ流し込み、徐冷炉内にて 510℃で 2 h 保持後、 室温まで徐冷操作(16.7℃/h で降温)して凝固させた。
- ⑤ 室温まで冷却した後、黒鉛モールドから凝固した円柱形状(直径 30mm)のガラス試料を取り 出し、精密切断機を用いて半割してから半円形状の薄板(約 0.5mm 厚)に切出した後、試料片 面を鏡面研磨仕上げし、浸出試験に供した。

	低模擬廃液	低模擬廃液 高模擬廃液			MOX 模擬廃液			
	(Gd→La 代替)	(Gd→La, R	h→Pd 代替)	(Gd→La, Rh→Pd 代替)				
	設定値 (g/L)	設定値 (g/L)	分析值 (g/L)	設定值 (g/L)	分析值 (g/L)			
Nd	10.94	18.94	18.54	16.57	16.55			
Zr	9.08	9.08	9.05	4.97	4.65			
Ce	5.75	5.75	5.65	3.95	3.96			
Ru	_	5.79	5.84	5.49	5.59			
Cs	6.31	6.31	6.31[*]	5.77	5.77[*]			
Ba	4.62	4.62	4.56	3.65	3.68			
Мо	8.52	8.52	8.46	6.09	5.88			
Pd	—	3.79	4.20	6.92	7.05			
La	10.78	10.78	10.60	14.64	14.64			
Pr	2.81	2.81	2.95	2.02	2.19			
Mn	2.35	2.35	2.28	1.86	1.81			
Sr	1.94	1.94	1.93	0.70	0.72			
Sm	2.05	2.05	2.11	1.82	1.93			
Fe	0.85	0.85	0.81	1.41	1.33			
Y	1.13	1.13	1.13	0.44	0.44			
Rh		1.07	0.98		—			
Te	1.22	1.22	1.25	1.07	1.07			
Rb	0.89	0.89	0.89	0.38	0.41			
Eu	0.35	0.35	0.39	0.34	0.38			
Ni	0.09	0.09	0.09	0.16	0.15			
Ag	0.19	0.19	0.27	0.37	0.42			
Р	0.08	0.08	< 0.23	0.13	< 0.28			
Cr	0.04	0.04	0.05	0.07	0.07			
Sn	0.13	0.13	< 0.20	0.14	0.12			
Sb	0.03	0.03	< 0.27	0.03	< 0.25			
Na	—	—	—	3.45	3.56			

表 2-6 調製した模擬廃液の化学組成

[*]: Cs の分析値は設定値を代用。



2.3 ガラス試料の浸出試験

MOX-14%シリーズ (MOX-14%-0,-1,-4) 及び MOX-26%シリーズ (MOX-26%-0,-1,-4)の試料を対象に、2021年度と同様に浸出試験^[2]を行った。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で考察されること^[3-6]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とした。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 KCI-KOH 混合液を用い、試験条件は試料形状を除いて MCC-1 法に準じて実施した。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、120°C のドライオーブンで 1 h 乾燥した。その後、KCI-KOH 混合液 60 mL を入れた蓋付 PTFE 製容器内の PTFE 製試料保持具に半円板形状試料を立て掛けた状態でセットし、PTFE 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、90°C に制御した恒温槽内にセットし、浸漬日数を 1 日間と4 日間の2条件として静置保持した。



図 2-2 模擬廃棄物ガラスの浸出挙動モデル

MOX-14%シリーズ(MOX-14%-0,-1,-4)及び MOX-26%シリーズ(MOX-26%-0,-1,-4)の試料の浸 出試験前後のガラス表面を比較すると、研磨面の光沢が浸出試験後に若干失われているものの、写真 2-1の試料外観を示すように際立った変化は観察されなかった。なお、浸出試験後試料表面の Si-O 架橋構造をラマン分光測定する際、ラマン分光計に付設されたマイクロスコープで試料表面状態を観 察した結果、写真 2-2 に示すように、4 日間浸出した MOX-26%-4 試料の表面に反応生成物が形成さ れ、浸漬試験後の乾燥処理による表面生成物層のひび割れを観察した。



写真 2-1 MOX-14%シリーズ, MOX-26%シリーズの浸出試験前後の試料外観



写真 2-2 MOX-14%シリーズ, MOX-26%シリーズの試料表面マイクロスコープ観察像

2.4 ガラス試料の浸出特性

2020年度及び2021年度に作製した模擬廃棄物ガラス試料を浸出試験した結果、図2-3(1)に示すように浸出日数の経過とともに重量減少量が過渡的に増加することを確認している。2022年度に作製した MOX-14%シリーズ(MOX-14%-1,-4)及び MOX-26%シリーズ(MOX-26%-1,-4)の試料を浸出試験後に秤量すると、これまでの浸出試験結果と同様、図2-3(2)に示すように浸出日数の経過とともに重量減少量が過渡的に大きくなることを確認した。

表 2-4 に示した MOX-14%シリーズ及び MOX-26%シリーズのガラス組成は、表 2-3 に示した ^{II}B シ リーズのガラス組成と同様、実ガラス固化体を模擬した多数の廃棄物元素を含み、MOX-26%シリー ズの試料に含まれる廃棄物成分濃度は ^{II}B シリーズと概ね同等である。そこで、図 2-3 (1)中の ^{II}B シ リーズ (\triangle) と図 2-3 (2)中の MOX-26%シリーズ (\bigcirc)の試料重量減少量を比較する。MOX-26%シ リーズ試料の重量減少量が ^{II}B シリーズ試料よりも大きく、表 2-6 に示した MOX 模擬廃液 (Gd→La, Rh→Pd へ代替)を用いて作製した MOX-14%シリーズ及び MOX-26%シリーズの試料は、浸出特性に 劣る (閉じ込め性能が低い)可能性が考えられる。

ただし、図 2-3 (2)に示した MOX-14%シリーズと MOX-26%シリーズの試料重量減少量に極端な差 は小さく、原料ガラスへ含浸する MOX 模擬廃液(Gd→La, Rh→Pd へ代替)充填率による試料重量 減少量への影響はあまりないと考えられる。



次に、MOX-14%シリーズ(MOX-14%-1,-4)及び MOX-26%シリーズ(MOX-26%-1,-4)の試料から 浸出液へ溶出した Si, B, Al, Ca, Li, Na, Ba 及び Mo の濃度を ICP-AES 分析で定量した。その結 果、2020 年度及び 2021 年度に作製した試料の重量減少量と同様、図 2-4 に示すように浸出日数の経 過とともに各溶出元素濃度も過渡的に高くなることを確認した。

ここで、前述の¹¹B シリーズと MOX-26%シリーズの試料重量減少量を比較した結果を参考に、両 者の浸出液に溶出した元素濃度を比較する。Ba 濃度が同等であることを除いて、Si, B, Al, Ca, Li, Na 及び Mo の濃度は MOX-26%シリーズ試料からの溶出濃度が高く、MOX-26%シリーズ試料が¹¹B シリーズ試料より多く溶出すると考えられる。特に、図 2-4 (8b)に示した MOX-26%シリーズ試料から 溶出した Mo 濃度(\bullet) は、図 2-4 (8a)中の ¹¹B シリーズ試料の溶出 Mo 濃度(Δ) の約 2 倍であり、 ガラス組成の Mo 量が ¹¹B シリーズ試料の半分以下である MOX-14%シリーズ試料の溶出 Mo 濃度(図 2-4 (8b)中の \bullet) が、 ¹¹B シリーズ試料の溶出 Mo 濃度と概ね同じであった。このことから、2022 年度 に MOX 模擬廃液 (Gd→La, Rh→Pd へ代替)を用いて作製した MOX-14%シリーズ及び MOX-26%シ リーズの試料は、浸出特性に劣る(閉じ込め性能が低い)と考えられる。

また、MOX-14%シリーズ試料を4日間浸漬した浸出液への溶出元素の中でSi, B, Al, Ca及びLi の各濃度が、MOX-26%シリーズ試料を4日間浸漬した浸出液中の各濃度よりも高くなった。これら 元素から生成される化合物が、4日間浸漬のMOX-26%シリーズ試料表面に層状に形成され、写真2-2 に示したマイクロスコープ観察像で確認されたと推察する。









2.5 浸出試験後試料のラマンスペクトル

2021 年度と同様にラマンスペクトルを測定し^[7]、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(日本分光株式会社製)を用いて、 倍率 50 倍、照射出力 30~35 mW、25 µmφ スリットの条件で測定した。図 2-5 等に示す規格化ラマン スペクトルは、波数範囲 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 1.0 として 規格化した。

図 2-5 は、MOX-14%シリーズ及び MOX-26%シリーズの未浸漬試料、浸出試験後試料の表面から深 さ方向に 2 µm 間隔で 20 µm まで測定した規格化ラマンスペクトルを示す。

図 2-5(1)~(3)に示した MOX-14%シリーズ試料のラマンスペクトルは、未浸漬の MOX-14%-0 試料 と浸漬した MOX-14%-1,-4 試料とも同様であり、表面スペクトル(図中の黒線)の1100cm⁻¹以上のラ マン散乱強度が深さ 2~20 µm のスペクトルより高くなった。この試料表面における 1100cm⁻¹以上の ラマン散乱強度が高くなった原因として、照射レーザ光によってガラスに含まれる Eu 等蛍光物質の 発光を想定したが、図 2-5(4)~(6)の MOX-26%シリーズ試料に同様な事象は観察されなかった。また、 写真 2-2 のマイクロスコープ観察像で浸漬した MOX-14%-1,-4 試料表面に新たな生成物層の形成が確 認できなかったことから、MOX-14%シリーズ試料のガラス表面特有の光学特性と推察する。

一方、MOX-26%シリーズ試料のラマンスペクトルは、図 2-5 (6)の4日間浸漬した MOX-26%-4 試料が図 2-5 (4)の未浸漬の MOX-26%-0 試料や図 2-5 (5)の1日間浸漬した MOX-26%-1 試料と異なり、500~700cm⁻¹のラマン散乱強度に変化が観察された。写真 2-2 の MOX-26%-4 試料表面のマイクロス コープ観察像で表面に新たな生成物層の形成が確認されており、図 2-5 (6)に示した表面から深さ4 µm まで 500~700cm⁻¹のラマン散乱強度が高く、6 µm 以深は同様な散乱強度となった。このことから、4 日間の浸漬によって厚み 4~6 µm の生成物層が試料表面に形成したと考えられる。







図 2-5 ガラス試料表面深さ方向の規格化ラマンスペクトル (3/3)

次に、未浸漬と浸漬による試料表面の Si-O 架橋組織の変化状態を確認するため、図 2-5 に示した スペクトルの波数範囲 800~1200 cm⁻¹を架橋酸素数毎に波形分離計算し、架橋酸素数毎の Si-O 構造 由来のラマンピーク占有面積を求めた。Si-O 架橋組織は、環状組織と同様に SiO4 四面体構造であり、 架橋酸素数が4 つの Q⁴構造、3 つの Q³構造、2 つの Q²構造、1 つの Q¹構造、全くない Q⁰構造の5 つが存在し^[8]、図 2-6 にこれら Q^N構造のイメージを示す。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 細分化する報告例^[9]もある。図 2-7 に Q^N構造を細分化したイメージを示す。ここで、架橋酸素数 N=0 ~4の Si-O 架橋組織の各 Q^N構造のピークと Mo-O 構造由来の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。 また、図 2-7 に示した Q¹構造、Q²構造と Q³構造について、Q¹⁽¹⁾構造、Q¹⁽²⁾構造、Q²⁽¹⁾構造、Q²⁽²⁾構造、 Q³⁽¹⁾構造、Q³⁽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。なお、 後述する各 Q^N構造ピークの占有面積割合は、各ピークの存在割合と一致するものではなく、Q^N構造 によってラマン散乱光の強弱に差があることを留意しなければならない。



上記の手順で求めた MOX-14%シリーズ及び MOX-26%シリーズの試料のスペクトル波形分離結果 を図 2-8 に、また Si-O 構造由来のピーク占有面積割合を図 2-9 に示す。

MOX-14%シリーズ試料のスペクトル波形分離結果は、図 2-8 (1)~(3)に示すように未浸漬の MOX-14%-0 試料と浸漬した MOX-14%-1,-4 試料に違いが認められなかった。また、Si-O 架橋組織 の各 Q^N構造ピーク占有面積割合も、図 2-9 (1)~(3)に示すように同様であり、表面を除いて深さ方向 に対する Q^N構造ピーク占有面積割合は一定であることを確認した。

一方、MOX-26%シリーズ試料は、図 2-8 (4)の未浸漬の MOX-26%-0 試料と図 2-8 (5)の1日間浸漬 した MOX-26%-1 試料のスペクトル波形分離結果が同様であるものの、図 2-8 (6)に示した4日間浸漬 した MOX-26%-4 試料は表面から深さ方向に対する波形分離結果が徐々に変化した。また、Si-O架 橋組織の各 Q^N構造ピーク占有面積割合は、図 2-9 (4)に示す未浸漬の MOX-26%-0 試料が深さ方向に 対して一定であるものの、図 2-9 (5), (6)に示した浸漬した MOX-26%-1,-4 試料の各 Q^N構造ピーク占 有面積割合は深さ方向に対して僅かながら変化が認められた。特に4日間浸漬した MOX-26%-4 試料 の各 Q^N構造ピーク占有面積割合は、表面から深さ4 µm までの架橋酸素数 N が少ない Q^N構造(N=0 ~2) の占有面積割合が僅かながら減少しており、浸出液との反応により表面に新たな生成物層が形 成されたと考えられる。



JAEA-Research 2023-004

20µm-depth	QQ1(1)	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²	2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾	-	Q4
18µm-depth	QQ ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽	2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾		Q ⁴
16µm-depth	QQ ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽	2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾		Q4
14µm-depth	QQ1(1)	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q²	(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾		Q ₄
12µm-depth	QQ1(1)	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q²	(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾	4	Q4
10µm-depth	ටු ඩ් 1(1)	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q²	2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾		Q4
8µm-depth	QQ1(1)	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q²	[2]	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾		Q4
6µm-depth	QQ1(1)	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q²	(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾		Q4
4µm-depth	QQ1(1)	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q²	(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾		Q4
2µm-depth	QQ1(1)	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q²	(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾		Q4
surface	ୁପ୍¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q²	[2]	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾		Q4
	0	0.1	C	0.2 0.	3 0.	4 0.5 0.	6 0.7	0.8	0.9	1
				Si-O架稿	「構造の	ラマンビーク面積	i割合(ΣQ™=)	1.0)		
				(1) M	OX-149	%-0(未浸漬)	試料			
20µm-depth	001(1)	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q	2(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾		Q 4
18µm-depth	0 201(1)	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q	2(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾	1	Q4
16um-depth	001(1)	Q1(2)	O ²⁽¹⁾	02	2(2)	O ³⁽¹⁾		O ³⁽²⁾		04
14µm-depth	001(1)	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²	2(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾	- E	04
12µm-depth	001(1)	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	02	!(2)	Q ³⁽¹⁾		O ³⁽²⁾	-	04
10um-depth	001(1)	Q ¹⁽²⁾	O ²⁽¹⁾		2(2)	O ³⁽¹⁾		O ³⁽²⁾		64
8µm-depth	001(1)	Q1(2)	Q ²⁽¹⁾	Q ²	!(2)	Q ³⁽¹⁾	_	Q ³⁽²⁾		04
6um-depth	Q 201(1)	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²	:(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾	1	Q4
4µm-depth	Q Q1(1)	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q	2(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾	- F	Q4
2um-depth	2 201(1)	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q	2(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾	- 1	Q4
surface	001(1)	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	0	2(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾	- J.	Q4
	0	0.1	C	0.2 0.	3 0.	4 0.5 0.	6 0.7	0.8	0.9	ĭ
				Si-O架棉	喬構造の	ラマンピーク面積	割合(ΣQ ^N =	1.0)		
			(2) MO	X-14%-	1 (1 日間浸清	〕試料			
20um donth	0901(1)	01(2)	Q2(1)) 11101	(2)			03(2)		64
20µm-depth	20	Q1(2)	Q-11		(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾	1	Q.
16µm donth	2011	Q1(2)	Q ²⁽¹⁾		2(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾	1	4
10µm-depth	2011	Q.(2)	Q-\.		2(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾		04
12um donth	2011	01(2)	Q ²⁽¹⁾		(2)	Q ⁻⁺⁺		Q	- T	04
10um denth	201(1)	Q ¹ (2)	Q ²⁽¹⁾		2(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾	- I	04
Rum donth	001(1)	01(2)	Q ²⁽¹⁾		2(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾	-	4
6um-depth	091(1)	01(2)	Q ²⁽¹⁾		2(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾	1	4
Aum denth	QQ QQ1(1)	01(2)	Q ²⁽¹⁾		2(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾	- 1	4
2um-denth	QQ 091(1)	01(2)	Q ²⁽¹⁾		2(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾	T	4
2µ11-ueptit	QQ QQ1(1)	01(2)	Q ²⁽¹⁾		(2)	Q ³⁽¹⁾		Q ³⁽²⁾	1	4
Sundee		0.1	x		3 0	4 05 0	6 07	0.8	0.9	1
	0	0.1		Si-O架棉	昏構造の	ラマンピーク面積	割合(ΣQ ^N =	1.0)	0.5	
			(3) MO	X_1/1%_	A (A 日間浸清	〕 料約			
20	-	- 1(1)	()		× 1 T / U		μ•ν/[*]</td <td>1)</td> <td>03(2)</td> <td></td>	1)	03(2)	
20µm-depth	Q ^o	Q'(1)		Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾	Q ³¹	1)	Q ³⁽²⁾	Q
18µm-depth	Q	Quu		Q1(2)	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾	Q ³	1)	Q ³⁽²⁾	Q.
16µm-depth	Q	Q'(1)		Q''2	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾	Q.4	(1)	Q ³⁽²⁾	Q
14µm-depth	Q°	Q'(1)		Q1(2)	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾	Q ²	(1)	Q ³⁽²⁾	Q.
12µm-depth	Q ²	Q		Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ⁻⁽⁻⁾	<u>u</u> -	(1)	Q-1-2 Q3(2)	Q.
8um donth	Q.	Q1(1)		Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾	Q ³	(1)	Q ³⁽²⁾	ų.
6um-depth	0	01(1)		Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	02(2)	Q ²	(1)	Q ³⁽²⁾	
4um-denth	Q 00	01(1)		Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾	Q Q	3(1)	Q ³⁽²⁾	
2um_denth	00	Q ¹⁽¹⁾		Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾	Q	3(1)	Q ³⁽²⁾	4
surface	00	O ¹⁽¹⁾		Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾	Q	3(1)	Q ³⁽²⁾	04
5411466	0	0 1).2 0	3 0	4 0.5 0	6 07	0.8	0.9	1
Si-O架橋構造のラマンピーク面積割合(ΣQ ^N =1.0)										
				(4) M	OX-26	%_0 (未浸清)	乳約			
				(+) 1	IOA-20	/0-0 (/下夜俱)	#- <u>v</u> 1-1			

図 2-9 深さ方向スペクトルの Si-O 架橋構造の各ピーク占有面積割合(1/2)

JAEA-Research 2023-004

20µm-depth	Q⁰	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q⁴	
18µm-depth	Qº	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q⁴	
16µm-depth	Qº	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q4	
14µm-depth	Qº	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q4	
12µm-depth	Q⁰	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q4	
10µm-depth	Q⁰	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q4	
8µm-depth	Q⁰	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q4	
6µm-depth	Q⁰	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q4	
4µm-depth	Q⁰	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q4	
2µm-depth	Q⁰	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q4	
surface	Q⁰	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q4	
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1 Si-O架橋構造のラマンピーク面積割合(ΣQN=1.0) (5) MOX-26%-1(1日間浸漬)試料										
20µm-depth	Q⁰	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q⁴	
18µm-depth	Qº	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q⁴	
16µm-depth	Qº	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q⁴	
14µm-depth	Q⁰	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q4	
12µm-depth	Q⁰	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q4	
10µm-depth	Q⁰	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q4	
8µm-depth	Q⁰	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q4	
6µm-depth	Q⁰	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q4	
4µm-depth	Q⁰	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q4	
2µm-depth	Q⁰	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q4	
surface	Q⁰	Q ¹⁽¹⁾	Q ¹⁽²⁾	Q ²⁽¹⁾	Q ²⁽²⁾		Q ³⁽¹⁾	Q ³⁽²⁾	Q4	
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1 Si-O架橋構造のラマンピーク面積割合(ΣQN=1.0) (6) MOX-26%-4(4 日間浸漬) 試料										

図 2-9 深さ方向スペクトルの Si-O 架橋構造の各ピーク占有面積割合(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 センターは、写真 3-1 に示す小型電子蓄積リング(E=575 MeV, I=300 mA, 軌道半径 0.5 m)を光源とした世界最小の放射光施設であり、超伝導磁石による強い磁場を用いて強力な放射光が図 3-1 に示した計 13 本のビームラインへ提供される。

2022 年度の XAFS 測定は、2021 年度と同様にビームライン BL-11 を用いた。



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



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)のK吸収端エネルギーが 194 eV 付近であり、2.3 節で浸出試験に供したガラス試料表面の鉄 (Fe) の L3, L2 吸収端及びセシウム (Cs) の M5, M4 吸収 端の XANES スペクトルを観察するため、2020 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。

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。図 3-2 に BL-11 の光源から測定試料までの光学経路を、図 3-3 に BL-11 の X 線強度分布を示す。





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)



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、ガラスの電子伝導性が悪く、チャージアップの影響で測定スペクトルが歪 む影響を回避するため、PFY でのデータを採用した。なお、試料状態により PFY 以外で測定した XANES スペクトルは、以降に示す結果に測定方法を付記した。

また、Fe の L₃, L₂ 吸収端及び Cs の M₅, M₄ 吸収端の XANES スペクトル測定は、共存酸素(O)の蛍 光 X 線(Kα)の減衰量を計測する逆蛍光収量法(iPFY)^[10]によって評価した。

このほか、KEK-PF のビームライン BL-27A において、廃棄物充填率を変えた模擬廃棄物ガラスを 対象に Si の K 吸収端の XANES スペクトルを全電子収量法(TEY)で測定した。

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、2021 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 配位構造由来の π^* ピーク) と 196~202 eV 付近のブロードな Peak B (4 配位構造由 来の σ^* ピーク) に分離し、Peak B は図 3-4 (2)に示す B₁ と B₂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 B₁+B₂の割合(B₁+B₂)/A から 3 配位構造 (BO₃) と 4 配位構造 (BO₄) 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、図 3-4 の 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、C1-26HLW 試料は PF798-12HLW 試料より B 含有率が高く、原料ガラス組成である B₂O₃の 3 配位構造 (BO₃) 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 (BO₄) 由来の Peak B が大きくなる ことを過去の共同研究^[11]で確認している。





FeのL₃, L₂吸収端及びCsのM₅, M₄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等を参考に比較することで評価した。

また、SiのK吸収端のXANESスペクトルは、石英結晶板や原料ガラスの測定スペクトルを基準に評価した。

4. XAFS 測定結果

4.1 模擬廃棄物ガラスのBのK吸収端 XANES スペクトル

本研究に供した未浸漬の模擬廃棄物ガラス試料と B₂O₃ 粉末の B の K 吸収端 XANES スペクトルを 図 4-1 に示す。B₂O₃ 粉末は 3 配位構造(BO₃)であるため、図 4-1 中の破線に示した 194 eV 付近の 3 配位構造(BO₃) 由来のピークが出現し、197~199 eV に出現する 4 配位構造(BO₄) 由来のピーク は観察されない。一方、模擬廃棄物ガラス試料のスペクトルは 194 eV 付近と 197~199 eV にピーク が観察でき、B が 3 配位構造(BO₃) と 4 配位構造(BO₄)が混在している。





ここで、図 4-1 に示した 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 造(BO₃) 由来の π*ピークを Peak A、4 配位構造(BO₄) 由来の π*ピークを Peak B₁ と Peak B₂、その 他を edge と Peak C として波形分離した。これら B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離結果を 図 4-2 (1)~(9)に示す。B₂O₃粉末は 3 配位構造(BO₃) であることから、図 4-2 (1)の波形分離結果に示 すように 3 配位構造(BO₃) 由来の Peak A のみとなり、4 配位構造(BO₄) 由来の Peak B₁ と Peak B₂ は認められない。一方、図 4-2 (2)~(9)に示した模擬廃棄物ガラス試料の波形分離結果は、3 配位構造 (BO₃) 由来の Peak A と 4 配位構造(BO₄) 由来の Peak B₁ と Peak B₂が確認できる。





図 4-2 (2)~(9)に示した未浸漬ガラス試料の B の K 吸収端 XANES スペクトル波形分離結果から、3 配位構造(BO₃)由来ピーク A と 4 配位構造(BO₄)由来ピーク(B₁+B₂)のピーク面積比(B₁+B₂)/A を算出した。その結果、図 4-3 に示すように模擬廃棄物ガラス試料の組成によって面積比に差が認められる。なお、ピーク面積比(B₁+B₂)/A は、3 配位構造(BO₃)と 4 配位構造(BO₄)の存在比と一致するものではなく、ガラス組成や製作条件を変えた場合に増減する 3 配位構造(BO₃)と 4 配位構造(BO₄)の存在割合を確認する指標に過ぎない。

798 シリーズと N10 シリーズの試料はガラス組成が同等であるため、概ね同じ面積比を示し、3 配 位構造(BO₃)と4 配位構造(BO₄)の存在比が同等であると考えられる。Ti シリーズ試料は、N10 シリーズ試料の原料ガラス成分の一部を TiO₂に置換した組成であり、TiO₂が含まれることで N10 シ リーズ試料より4 配位構造(BO₄)の割合が増加する傾向にあると考えられる。B-rich シリーズ試料 は、N10 シリーズ試料の原料ガラス成分の B₂O₃ と Al₂O₃ を約 2 倍重量濃度に増加した組成であり、ガ ラス中の B₂O₃ 濃度が N10 シリーズ試料より高く 3 配位構造(BO₃)の割合が増加する傾向にあると 考えられる。Cu シリーズ試料は、N10 シリーズ試料の原料ガラス成分の一部を CuO に少量置換した 組成であるが、CuO が含まれたことでTi シリーズ試料と同様にN10 シリーズ試料より4配位構造(BO₄) の割合が増加する傾向にあると考えられる。^{II}B シリーズ,MOX-14%シリーズ及び MOX-26%シリー ズの試料は、実ガラス固化体組成を模擬した多数の廃棄物元素を含むガラス組成であり、廃棄物成分 濃度は MOX-14%シリーズ試料が低く、^{II}B シリーズと MOX-26%シリーズの試料が高くほぼ同じであ るものの、^{II}B-0 試料と MOX-26%-0 試料のピーク面積比(B₁+B₂)/A は大きく異なった。一方、同じ MOX 模擬廃液を用いて作製した MOX-14%-0 試料と MOX-26%-0 試料のピーク面積比(B₁+B₂)/A は同 様に低いことから、両者の 3 配位構造(BO₃)の割合は減少する傾向にあると考えられる。この 3 配 位構造(BO₃)の割合減少の一因として、模擬廃棄物ガラス作製時における原料ガラス成分と MOX 模擬廃液成分の溶融状況による影響が考えられる。両者の模擬廃棄物ガラス作製時の溶融温度を比較 すると、2.2 節で記したように^{II}B シリーズ試料は 1200°C まで加熱し、MOX-14%シリーズ及び MOX-26%シリーズの試料は通常の1150°C で溶融した。このことから、溶融温度によって B-O 配位 構造に影響する可能性が考えらえる。





次に、2021年度に引き続いて浸出試験試料を対象に、検出シグナルの積算等の対応策を講じながら、 BのK吸収端XANESスペクトル測定を試みた。しかしながら、浸出試験後のガラス試料表面に形成 された生成物層等の影響によりノイズが大きく、明瞭なXANESスペクトルが得られなかった。この ことから、本研究で採用した浸漬試験条件はガラス試料表面へ与える影響が大きく、ガラス表面の性 状が緩やかに変化する浸漬試験条件を選定し、BのK吸収端XANESスペクトル測定を実施すること が適当と考える。

ここでは、2020年度に取得した1、2日間浸漬した798-1,-2試料のXANESスペクトルを対象に、 図 4-4 に示す波形分離結果と図 4-2 (2)の未浸漬の798-5 試料の再評価を行った。



図4-4に示した798シリーズの浸漬試験後試料のBのK吸収端XANESスペクトル波形分離結果から、3配位構造(BO₃)由来ピークAと4配位構造(BO₄)由来ピーク(B₁+B₂)のピーク面積比(B₁+B₂)/Aを算出した。その結果、図4-5に示すように浸出時間が長くなるに従ってピーク面積比(B₁+B₂)/Aが低下し、4配位構造(BO₄)の割合が減少する傾向にあると考えられる。ホウケイ酸ガラス試料の浸出特性は、B-Oの4配位構造(BO₄)が3配位構造(BO₃)より溶出し難いこと^[12]が知られている。このため、浸漬時間の経過とともに試料表層の4配位構造(BO₄)の割合が増加することが期待されたが、図4-5に示したピーク面積比(B₁+B₂)/Aの推移は減少傾向を示した。

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生成 物層を主に検出したとすれば、ガラス試料から溶出して表面に形成される生成物中の B 局所構造は B -Oの3 配位構造(BO₃)の割合が高い可能性がある。しかしながら、これまでの測定結果から裏付 けとなるスペクトルは確認されておらず、生成物層の下側に B-Oの3 配位構造(BO₃)の割合が高 いガラス相が存在する可能性は否定できない。



一方、浸漬した 798-1 試料及び 798-2 試料の B の K 吸収端 XANES スペクトルがガラス相を検出したと想定し、3 配位構造(BO3) 由来の Peak A のピークエネルギー変化を観察した。その結果、図 4-6

に示すように浸漬時間が長くなるに従って Peak A が高エネルギー側へシフトする傾向を確認した。



図 4-6 浸漬時間による 798 シリーズ試料の 3 配位構造 Peak A のピークエネルギー変化

これまでの研究成果から、この Peak A のピークエネルギーは原料ガラスに廃棄物成分が含まれる ことによって低エネルギー側へシフトすることが分かっている^[13]。また、模擬廃棄物ガラス組成の廃 棄物成分として Na₂O を計上していることから、現行ガラス固化体用原料ガラス PF798 へ 4, 7, 15wt% の Na₂O を添加したガラス試料を作製し、B の K 吸収端 XANES スペクトルを測定した。測定した各 ガラス試料のスペクトルを 3 配位構造 (BO₃) 由来ピーク A と 4 配位構造 (BO₄) 由来ピーク (B₁+B₂) 等へ波形分離した結果を図 4-7 に示す。





図 4-7 Na₂O 添加 PF798 試料の B の K 吸収端 XANES スペクトル波形分離結果(2/2)

図 4-6 と同様、図 4-7 に示した波形分離結果から原料ガラス PF798 へ添加した Na₂O 濃度に対する 3 配位構造(BO₃)由来の Peak A のピークエネルギーの変化をプロットした。その結果、図 4-8 に示すように、Na₂O 濃度が高くなるに従って Peak A のピークエネルギーが低エネルギー側へシフトすることが確認できた。

このことから、ガラス中の Na₂O 濃度が低下すると Peak A が高エネルギー側へシフトするため、図 4-6 に示した浸漬時間が長くなるに従って Peak A が高エネルギー側へシフトした原因の一つとして、 浸漬時間が長くなるにつれて Na₂O 等の廃棄物成分が浸出液へ溶出してガラス中の Na₂O 濃度が低下 した可能性が考えられる。



4.2 Fe の L₃, L₂吸収端及び Cs の M₅, M₄吸収端の XANES スペクトル

4.1 節で記したように、浸出試験後試料の B の K 吸収端 XANES スペクトルは、未浸漬試料で測定 できる明瞭なスペクトルを検出することが難しく、比較的良好なスペクトルが検出できた 798 シリー ズ試料を評価した結果、浸漬試験によるガラス表面への影響として、B-O 配位構造の変化やガラス 組成の Na2O 濃度の低下を推察した。

そこで、2021 年度に引き続き、未浸漬のガラス表面と浸出試験後の浸出液接液面を対象に、Fe の L₃, L₂吸収端及び Cs の M₅, M₄吸収端の XANES スペクトルを測定した。Fe の L₃吸収端ピークは 710 eV、L₂吸収端ピークが 722~724 eV に出現し、Cs の M₅, M₄吸収端ピークは 735 eV と 748 eV に出現 する^[14]。測定方法は、2020 年度に蛍光収量法 (PFY) で未浸漬の 798-5 試料のスペクトルを測定した 結果、Cs の M₅, M₄吸収端ピークを検出できなかったことから、ガラスが酸化物であることから O の蛍光 X 線 (Ka) に着目し、O の蛍光 X 線 (Ka) の減衰を利用した逆部分蛍光収量法 (iPFY) で評 価することとした。

iPFY 測定で用いる O の蛍光 X 線(Ka)エネルギーは、Fe の蛍光 X 線(La)エネルギーと近接し ている。一例として 2020 年度に作製した 798 シリーズ試料及び 2022 年度作製した MOX-14%シリー ズ, MOX-26%シリーズの試料のエネルギー分布を図 4-9 に示す。図 4-9 の強度(縦軸)は、O の蛍光 X 線(Ka)ピークを 1 に規格化して Fe の蛍光 X 線(La)ピークを示す。O の蛍光 X 線強度を一定 とした場合、浸漬時間が長い試料ほど Fe の蛍光 X 線強度が増大した。なお、図 4-9 (1)の 798 シリー ズ試料のエネルギー分布と比較して、図 4-9 (2)に示した MOX-14%シリーズ, MOX-26%シリーズの 試料のエネルギー分布における Fe の蛍光 X 線(La)ピークは、表 2-2 及び表 2-4 に記したガラス組 成において Fe₂O₃ 濃度が低いことから極端に小さくなった。



図 4-9 浸出試験後試料の蛍光 X 線エネルギー分布 (Oの Ka ピークを1に規格化)

図 4-9 に示した蛍光 X 線エネルギー分布状態を参考に、O の蛍光 X 線 (Kα)の減衰を利用した iPFY 測定による 798 シリーズ, N10 シリーズ, Ti シリーズ, B-rich シリーズ, Cu シリーズ, ¹¹B シリーズ, MOX-14%シリーズ及び MOX-26%シリーズの未浸漬、浸出試験後試料の Fe の L₃, L₂吸収端及び Cs の M₅, M₄吸収端の XANES スペクトルを図 4-10 (1)~(8)に示す。なお、798 シリーズから¹¹B シリーズ試料のスペクトルは、2021 年度までの測定結果を確認し、不明瞭なスペクトルのガラス試料を対象 に再測定した結果に差し替えた。

798 シリーズ試料の Fe の L₃, L₂吸収端及び Cs の M₅, M₄吸収端のスペクトルは、図 4-10 (1)に示 すように未浸漬の 798-5 試料から 2 日間浸漬した 798-2 試料まで 735 eV と 748 eV に出現する Cs の M₅, M₄吸収端のピークが観察できる。一方、3~4 日間浸漬した 798-3 試料と 798-4 試料のスペクト ルは、708 eV に Fe の L₃吸収端プリエッジが出現し、722~724 eV の L₂吸収端ピークの分裂が観察で きる。また、798-3 試料と 798-4 試料のスペクトルは、735 eV と 748 eV の Cs の M₅, M₄吸収端ピー クが消失し、浸出試験によってガラス試料表層の Cs が浸出液へ溶出したと考えられる。図 2-3 (1)に 示した浸出試験後の試料重量減少量を確認すると、2 日間浸漬後から 3 日間浸漬後の重量減少量が大 きく変化し、また図 2-4 (1a)~(8a)に示したガラス試料から浸出液へ溶出した元素濃度も 2 日間浸漬後 から 3 日間浸漬後にかけて高くなっており、試料表層成分の浸出液への溶出量増加が、図 4-10 (1)に 示す Fe の L₃, L₂吸収端プリエッジ出現と Cs の M₅, M₄吸収端ピーク低下と一致した。

N10シリーズ試料のFeのL₃, L₂吸収端及びCsのM₅, M₄吸収端のスペクトルは、図4-10(2)に示 すように未浸漬のN10-5 試料と1日間浸漬したN10-1 試料で735 eV と748 eV に出現するCsのM₅、 M₄吸収端のピークが観察できる。このCsのM₅, M₄吸収端ピークは、FeのL₃吸収端プリエッジが 出現した1日間浸漬したN10-1 試料や2日間浸漬したN10-2 試料でも僅かながら存在が確認できる。 N10シリーズ試料の化学組成は前述の798シリーズ試料と同等であるが、試料作製に用いた原料が異 なるため、ガラス試料の製造履歴が両シリーズ試料の評価結果に差が生じた一因と考えられる。なお、 図2-3(1)の浸出試験後の試料重量減少量及び図2-4(1a)~(8a)の試料から浸出液へ溶出した元素濃度を 比較すると、N10シリーズ試料の方が798シリーズ試料よりも耐浸出性が優れており、1日間浸漬し たN10-1 試料で出現した FeのL₃吸収端プリエッジは、試料表面に形成した新たな生成物層に寄与す ると推察する。

Ti シリーズ試料のFe のL₃, L₂吸収端及びCs のM₅, M₄吸収端のスペクトルは、図4-10(3)に示す ように未浸漬のTi-5 試料と1日間浸漬したTi-1 試料で735 eV と748 eV にCs のM₅, M₄吸収端のピ ークが出現し、Ti-1 試料の708 eV にFe のL₃吸収端プリエッジの出現が観察できる。ただし、前述の N10 シリーズ試料と異なり、1日間浸漬したTi-1 試料のCs のM₅, M₄吸収端ピークがかなり低下し ていた。また、図2-3(1)の浸出試験後の試料重量減少量及び図2-4(1a)~(8a)の試料から浸出液へ溶出 した元素濃度もN10 シリーズ試料より高い値を示し、耐浸出性が若干劣ると推察する。

B-rich シリーズ試料の Fe の L₃, L₂吸収端及び Cs の M₅, M₄吸収端のスペクトルは、図 4-10 (4)に 示すように未浸漬の B-rich-5 試料と 1 日間浸漬した B-rich-1 試料で大きく変化した。B-rich-1 試料の スペクトルは、Fe の L₃吸収端プリエッジの出現と Cs の M₅, M₄吸収端ピークの大幅な低下が観察で きる。この状況は、図 2-3 (1)の浸出試験後の試料重量減少量及び図 2-4 (1a)~(8a)の試料から浸出液へ 溶出した元素濃度が 1 日間浸漬後で既に大きな値を示した結果と一致している。B-rich シリーズ試料 の化学組成は、前述の 798 シリーズ及び N10 シリーズの試料と比較して SiO₂ 濃度を下げて B₂O₃ 及び Al₂O₃ の濃度を高めているが、耐浸出性の点で劣ると推察する。

Cu シリーズ試料の Fe の L₃, L₂吸収端及び Cs の M₅, M₄吸収端のスペクトルは、図 4-10 (5)に示す ように未浸漬の Cu-0 試料と 1 日間浸漬した Cu-1 試料で大きく変化し、前述の B-rich シリーズ試料と 類似の傾向が観察できる。図 2-3 (1)の浸出試験後の試料重量減少量及び図 2-4 (1a)~(8a)の試料から浸 出液へ溶出した元素濃度を確認すると、Cu シリーズ試料の重量減少量は他のシリーズ試料よりも大 きく、アルカリ金属元素や2価陽イオンのアルカリ土類元素やSiの溶出量が高い。Cu シリーズ試料 の化学組成は、前述のN10シリーズ試料にCu を添加した組成であり、Cu がガラス固化体に内包さ れた場合、ガラスの耐浸出性が著しく低下する可能性が考えられる。

¹¹B シリーズ試料の Fe の L₃, L₂吸収端及び Cs の M₅, M₄吸収端のスペクトルは、前述の 798 シリ ーズから Cu シリーズの試料で観察した結果と大きく異なり、図 4-10 (6)に示すように未浸漬の ¹¹B-0 試料でも観察できる Fe の L₃, L₂吸収端スペクトルは小さい。Fe の L₃, L₂吸収端スペクトルが小さ い理由は、¹¹B シリーズ試料の化学組成が表 2-3 に記したように Fe₂O₃ 濃度が低いためと判断する。一 方、Cs の M₅, M₄吸収端スペクトルは、4 日間浸漬後の ¹¹B-4 試料においても観察でき、表 2-3 に記 したように Cs₂O 濃度が前述の 798 シリーズから Cu シリーズの試料より少ないものの、ガラス表層 に Cs が残存することを確認した。図 2-3 (1)の浸出試験後の試料重量減少量及び図 2-4 (1a)~(8a)の試 料から浸出液へ溶出した元素濃度を確認すると、¹¹B シリーズ試料は前述の 798 シリーズ及び N10 シ リーズの試料と同程度の耐浸出性を有すると推察する。

MOX-14%シリーズ及び MOX-26%シリーズの試料の L₃, L₂吸収端及び Cs の M₅, M₄吸収端のスペ クトルは、¹¹B シリーズ試料と同様、表 2-4 に記したように Fe₂O₃ 濃度が低いため、図 4-10 (7), (8)に 示すように未浸漬の MOX-14%-0 試料及び MOX-26%-0 試料でも観察できる Fe の L₃, L₂吸収端スペ クトルは小さくなった。また、Cs の M₅, M₄吸収端スペクトルは、図 4-9 (2)に示した蛍光 X 線エネ ルギーの強度が弱く、測定データのノイズが大きくなったため、浸出試験後の変化を確認できなかっ た。測定データのノイズが大きくなった一因として、MOX-14%シリーズ及び MOX-26%シリーズの 試料は RuO₂等の析出物粒子がガラス相に分散しており、測定面の不均質による影響が考えられる。



図 4-10 iPFY 測定による Fe の L₃, L₂ 吸収端、Cs の M₅, M₄ 吸収端スペクトル(1/4)



図 4-10 iPFY 測定による Fe の L₃, L₂ 吸収端、Cs の M₅, M₄ 吸収端スペクトル (2/4)



図 4-10 iPFY 測定による Fe の L₃, L₂ 吸収端、Cs の M₅, M₄ 吸収端スペクトル (3/4)



図 4-10 iPFY 測定による Fe の L₃, L₂ 吸収端、Cs の M₅, M₄ 吸収端スペクトル(4/4)

ガラス固化体を想定すると、Cs はガラスネットワーク構造に留まり、図 4-10 に示した Cs の M₅, M₄吸収端スペクトルが浸漬試験後も観察できることが理想である。

798 シリーズ試料は、図 4-10 (1)に示したように2日間浸漬した 798-2 試料と3日間浸漬した 798-3 試料のスペクトルで 735 eV と 748 eV に出現する Cs の M₅, M₄吸収端ピークが大きく変化し、3日間 浸漬した 798-3 試料は Cs の M₅, M₄吸収端ピークの痕跡が僅かに認められるレベルに低下した。

N10 シリーズ試料は、図 4-10 (2)に示したように浸漬時間の経過とともに徐々に、Cs の M₅, M₄吸 収端ピークが低下し、798 シリーズ試料よりも短い 2 日間浸漬した 798-2 試料で 735 eV と 748 eV に 出現する Cs の M₅, M₄吸収端ピークがかなり低下した。

Ti シリーズ試料は、図 4-10 (3)に示すように 2 日間浸漬した Ti-2 試料に 735 eV と 748 eV に僅かな がら Cs の M₅, M₄吸収端ピークの痕跡が認められるものの、3 日間浸漬した Ti-3 試料は Cs の M₅, M₄吸収端ピークが消失し、Cs が溶出し易いと推察する。

B-rich シリーズ及び Cu シリーズの試料は、両者とも図 2-3 に示した浸出試験後の試料重量減少量 が比較的大きく、図 4-10 (4), (5)に示したように Ti シリーズ試料のスペクトルと類似であり、Cs が 溶出し易いと推察する。

11B シリーズ試料は、図 4-10(6)に示したように 4 日間浸漬した 11B-4 試料に 735 eV と 748 eV に出 現する Cs の M₅, M4吸収端ピークが確認でき、Cs が溶出し難いと推察する。

MOX-14%シリーズ及び MOX-26 シリーズの試料は、前述の通り測定データのノイズが大きく、図 4-10(7), (8)に示したように浸出試験による変化を確認できなかった。

これらのことから、浸出液に曝露したガラス表面の評価法として iPFY 法は有効であるが、ガラス への溶解度が低い RuO₂等の白金族化合物を多く含むガラス固化体を想定すると、iPFY 法によるガラ ス表面の評価条件等について見直す必要がある。

4.3 模擬廃棄物ガラスの 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、SiO4 骨格構造が堅牢であることから、ガラス組成による Si の K 吸収端 XANES スペクトルに大きな相違は生じないと推察される。2021 年度に原料ガラス PF798 組成に Na₂O を添加したガラス試料を対象に、厚さ 0.5 mmの薄板に加工した試料片面(測定面) を鏡面研磨仕上げしカーボン蒸着を施して、全電子収量法(TEY)により XAFS 測定を行った。その 結果、ガラス中の Na₂O 濃度が高くなるほど Siの K 吸収端 XANES スペクトルのピーク高さが低下し、 ピーク値が低エネルギー側へシフトする傾向を確認した^[15]。

2022 年度は、表 2-1 に示した MOX-14%-0、MOX-26%-0、14%-cart.、26%-cart.の模擬廃棄物ガラス 試料を対象に、試料片面 (測定面)を鏡面研磨仕上げしカーボン蒸着を施して、Siの K 吸収端 XANES スペクトルを測定した。なお、過去に測定した原料ガラスの XANES スペクトルの再現性に疑義(ピ ーク高さの変動等)が生じる事例を経験していることから、スペクトル測定を 2 回以上繰り返し、ピ ーク高さが同等であることを確認した。これら模擬廃棄物ガラス試料の Siの K 吸収端 XANES スペ クトルを規格化した結果、図 4-11 に示すように Siの K 吸収端 XANES ピークが 1848 eV 近傍に出現 することを確認した。





これらガラス試料は、2.2 節に記したように表 2-6 に示した低模擬廃液又は MOX 模擬廃液を廃棄物 充填率 14 wt%又は 26wt%で¹¹B-PF798 カートリッジへ含浸して作製した。MOX-14%, MOX-26%試料 の作製に供した MOX 模擬廃液(白金族あり、Gd→La,Rh→Pd 代替)は、14%-cart., 26%-cart.試料の 作製に供した低模擬廃液(白金族なし、Gd→La 代替)と比較して、白金族元素(Ru, Pd)を含み、遷 移金属元素(Fe, Cr, Ni)や Nd、La の濃度が高く、アルカリ金属元素(Cs, Rb)やアルカリ土類元 素(Ba, Sr), Zr, Mo の濃度が低い。 図 4-11 に示した 1848 eV ピークの高さを比較すると、MOX 模擬廃液を用いた MOX-14%, MOX-26% 試料のピークが、低模擬廃液を用いた 14%-cart., 26%-cart.試料より高い。また、同じ廃液を用いたガラス試料のピーク高さを比較すると、廃棄物充填率が低い 14wt%の方が 26wt%よりも高い。

そこで、これら模擬廃棄物ガラス試料中の Na₂O 濃度に対するピーク高さをプロットすると、図 4-12 に示すように同じ廃液組成であれば、Na₂O 濃度が高いほどピーク高さは低くなる傾向を示した。ま た、Na₂O を含む廃棄物成分濃度に対するピーク高さをプロットすると、図 4-13 に示すように同じ廃 液組成であれば、廃棄物成分濃度が高いほどピーク高さが低くなる傾向を示した。



図 4-13 Na₂O を含む廃棄物成分濃度による Siの K 吸収端ピーク強度の変化

次に、図 3-4 に示した B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離と同様な手法で計算し、1848 eV 近傍のピークエネルギー値を求めた。その結果、図 4-14 に示すように、ガラス中の Na₂O 濃度に対す る 1848 eV 近傍のピークエネルギー値は、Na₂O 濃度が高くなるに従い低下する傾向を示した。また、 2019 年度に測定した原料ガラスと模擬廃棄物ガラスの Si の K 吸収端 XANES スペクトルを比較した 結果、廃棄物成分が含まれることで 1848 eV 近傍のピークが低エネルギー側へシフトすることを確認 している^[16]。そこで、Na₂O を含む廃棄物成分濃度に対する 1848 eV 近傍のピークエネルギー値をプ ロットすると、図 4-15 に示すように低エネルギー側へシフトする傾向が認められた。

模擬廃棄物ガラスにおける Si の K 吸収端 XANES スペクトルの 1848 eV 近傍のピークは、ガラス 組成によって変動し、図 4-12 及び図 4-14 に示した Na₂O 濃度に対する変動が、図 4-13 及び図 4-15 に 示した廃棄物成分濃度に対する変動よりも大きい。このことから、Si の局所構造は Na₂O 等のアルカ リ金属酸化物の濃度に大きな影響を受けると考えられる。しかしながら、2022 年度に測定したガラス 試料のうち、MOX-14%、MOX-26%試料はガラス相に析出した白金族化合物粒子が点在しており、こ の析出物粒子が Si の K 吸収端 XANES スペクトルへ与える影響は不明である。MOX-26%試料のよう に廃棄物充填率を高めた場合、ガラス相に点在する白金族化合物粒子の析出量が多くなることから、 今後、析出量を変えた同じガラス相の模擬廃棄物ガラスを対象に Si の K 吸収端 XANES スペクトル を測定し、析出物粒子による影響を確認することを計画している。



図 4-14 Na₂O 濃度による Si の K 吸収端ピークのエネルギー変化



図 4-15 Na₂O を含む廃棄物成分濃度による Siの K 吸収端ピークのエネルギー変化

5. 結言

本研究は、立命館大学 SR センターと機構の共同研究として、ガラス試料の履歴が局所構造へ与える影響の解明を目的に、上記基盤研究事業の「構造解析よるガラスの健全性評価」で作製した模擬廃 棄物ガラス試料の軟 X 線領域 XAFS 測定を 2021 年度に引き続き実施した。

本研究の実施により、得られた成果を以下に列挙する。

- (1) 浸出試験に供したガラス試料を対象に、部分蛍光収量法(PFY)によりBのK吸収端XANESスペクトルを測定した結果、浸出液に曝露されたガラス表面の性状が変化しており、明瞭なスペクトルが得にくいことを再確認した。
- (2) 浸漬後試料のBのK吸収端XANESスペクトルが得られた798シリーズ試料を評価すると、1~2日間浸漬した試料は未浸漬の試料と比較して、B-Oの3配位構造(BO3)由来のピーク面積が増加し、4配位構造(BO4)由来のピーク面積が減少する傾向を確認した。また、浸漬時間が長くなるほど、B-Oの3配位構造(BO3)由来ピークのエネルギーが高エネルギー側へシフトする傾向を確認した。
- (3) 2021年度に引き続き逆部分蛍光収量法(iPFY)を用いて、浸出試験に供した模擬廃棄物ガラス 試料表面のFeのL₃, L₂吸収端及びCsのM₅, M₄吸収端XANESスペクトルを測定し、浸漬時間が長く なるほど、ガラス表層に存在するCsが浸出液中へ溶出する状況を確認した。また、浸出試験後の ガラス表面に形成した新たな生成物層によって、iPFY法で測定したスペクトルに大きなノイズが 含まれることや、白金族化合物等粒子が分散析出したガラス試料のスペクトルノイズも大きいこ とを確認した。
- (4) 模擬廃棄物ガラスにおけるSiのK吸収端XANESスペクトルがガラス組成によって変化し、Na₂O 濃度による変化量は廃棄物成分濃度による変化量より大きいことを確認した。模擬廃棄物ガラス を構成するSiの局所構造は、Na₂O等のアルカリ金属酸化物に影響されると考えられる。

2023 年度も軟 X 線領域での XAFS 測定研究を継続し、軽元素の K 吸収端、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、ガラス組成や製造履歴等がガラス構造へ与える影響の解 明を進めていく予定である。

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

また、KEK-PFのXAFS測定は、高エネルギー加速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。 参考文献

- [1] 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(2)(共同研究), JAEA-Research 2022-008, (2022) p.2.
- [2] 上記[1], p.7.
- [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, 17p.
- [6] Gin, S. et al., Aqueous alteration of silicate glass: state of knowledge and perspectives, npj Materials Degradation, vol.5, No.42, 2021, 20p.
- [7] 上記[1], p.12.
- [8] McMilllan, P., Structural studies of silicate glasses and melts applications and limitations of Raman spectroscopy, American Mineralogist, vol.69, No.7&8, 1984, pp.622-644.
- [9] Koroleva, O. N. et al., Structure of 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] Achkar, A. J. et al., Bulk sensitive x-ray absorption spectroscopy free of self-absorption effects, Physical Review B, vol.83, 2011, 081106(R), 4p.
- [11] 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.
- [12] 山下勝, ガラスの耐水性, NEW GLASS, vol.26, No.3, (2017) pp.45-48.
- [13] 上記[11], p.25.
- [14] 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.
- [15] 上記[1], p.34.
- [16] 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 June 22, 2023).

This is a blank page.