

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 (4)
(共同研究)

Structural Investigation of Borosilicate Glasses
by Using XAFS Measurement in Soft X-ray Region (4)
(Joint Research)

永井 崇之 岡本 芳浩 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, Daisuke SHIBATA, Kazuo KOJIMA
Takehiko HASEGAWA, Seiichi SATO, Akane FUKAYA and Kiyoshi HATAKEYAMA

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

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 研究開発推進部 科学技術情報課
〒319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
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 Library, Institutional Repository and INIS Section, Research and Development Promotion Department, Japan Atomic Energy Agency.

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

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 (4)

(共同研究)

日本原子力研究開発機構 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、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}

(2024 年 10 月 16 日受理)

軟X線領域におけるXAFS測定は、X線の透過率が低くなるため、測定試料の表層を対象とした化学状態の評価に適している。

本研究では、模擬廃棄物ガラスの凝固した表層とガラス内部の差異を確認することを目的に、ガラス構成元素であるホウ素 (B)、酸素 (O)、ナトリウム (Na) 及びケイ素 (Si) のK吸収端と、廃棄物成分のセリウム (Ce) のL₃吸収端のXANESスペクトルを測定した。

その結果、BのK吸収端XANESスペクトルから、凝固したガラス表層でのB-Oの4配位sp³構造(BO₄)の割合がガラス内部の切断面と比べて高く、凝固表層の耐水性が向上することが期待される。一方、OのK吸収端XANESスペクトルから、凝固したガラス表層のO存在量がガラス内部の切断面より低く、凝固表層にアルカリ金属元素が集中する可能性が予想された。しかしながら、凝固表層と切断面のNaのK吸収端スペクトルに差は認められず、SiのK吸収端XANESスペクトルも凝固表層とガラス内部で違いはなかった。また、CeのL₃吸収端XANESスペクトルから、凝固したガラス表層のCe原子価がガラス内部と比較して酸化していることを確認した。

本研究は、資源エネルギー庁より日本原子力研究開発機構が受託した「放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術の基盤研究事業」(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 原子力科学研究所 物質科学研究センター 研究推進室

*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 (4)
(Joint Research)

Takayuki NAGAI, Yoshihiro OKAMOTO⁺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,
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 16, 2024)

XAFS measurements in the soft X-ray region are suitable for evaluating the chemical state of the surface layer of a measurement sample because the X-ray transmittance is low.

In this study, the purpose of the study was to confirm the difference between the coagulated surface layer and the inside of the simulated waste glasses by measuring the K-edge of the glass constituent elements boron, oxygen, sodium, and silicon, and the L₃ edge of the waste component cerium.

As a result, the B K-edge XANES spectra showed that the proportion of B-O tetracoordinate sp³ structures (BO₄) on the surface layer of the coagulated glass samples was higher than that on the cut surface inside the glass samples, which is expected to improve the water resistance of the coagulated surface. On the other hand, the O K-edge XANES spectra suggested that the O abundance in the coagulated surface layer was lower than that in the cut surface inside the glass samples, and that alkali metal elements may be concentrated in the coagulated surface layer. However, no difference was observed in the Na K-edge XANES spectra between the coagulated surface layer and the cut surface, and no difference was observed in the Si K-edge XANES spectra between the solidified surface and the inside of glass samples. In addition, the Ce L₃-edge XANES spectra confirmed that the Ce valence in the surface layer of coagulated glass samples were oxidized compared to the inside of glass samples.

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

This work has been performed in Japan Atomic Energy Agency as a joint research “Study on the XAFS measurement of including light elements in simulated waste glass samples” with Ritsumeikan University, and was performed as a part of the project (JPJ010599), “Improvement of vitrification process of high-level radioactive liquid wastes” on the foundation business of the Agency for Natural Resources and Energy.

+1 Research Co-ordination and Promotion Office, Materials Sciences Research Center, Nuclear Science Research Institute

*1 Synchrotron Radiation Center, Ritsumeikan University

*2 Inspection Development Company Ltd.

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

目 次

1. 緒言	1
2. ガラス試料	2
2.1 XAFS 測定に供したガラス試料	2
2.2 ガラス試料の作製履歴	6
2.3 ガラス試料のラマンスペクトル	9
3. XAFS 測定方法	20
3.1 SR センター施設概要	20
3.2 ビームライン BL-11 及び XAFS 測定方法	21
3.3 XANES スペクトル解析方法	23
4. XAFS 測定結果	25
4.1 B の K 吸収端 XANES スペクトル	25
4.2 O の K 吸収端 XANES スペクトル	32
4.3 Na の K 吸収端 XANES スペクトル	37
4.4 Si の K 吸収端 XANES スペクトル	42
4.5 Ce の L ₃ 吸収端 XANES スペクトル	47
5. 結言	52
参考文献	53

Contents

1. Introduction	1
2. Glass sample	2
2.1 Glass samples for XAFS measurement	2
2.2 Preparation history of glass samples	6
2.3 Raman spectra of glass samples	9
3. XAFS measuring method	20
3.1 Outline of measuring equipment in SR Center	20
3.2 Beam Line No.11 and XAFS measuring method	21
3.3 XANES spectral analysis method	23
4. XAFS measuring result	25
4.1 XANES spectra of B K-edge	25
4.2 XANES spectra of O K-edge	32
4.3 XANES spectra of Na K-edge	37
4.4 XANES spectra of Si K-edge	42
4.5 XANES spectra of Ce L ₃ -edges	47
5. Conclusion	52
References	53

図リスト

図 2-1	過去に実施した模擬廃棄物ガラス試料作製時の温度パターン	6
図 2-2	本研究に供したガラス試料の再熔融及び冷却の温度パターン	8
図 2-3	本研究に供したガラス試料の作製手順	8
図 2-4	ガラス試料表面深さ方向の規格化ラマンスペクトル	9
図 2-5	SiO ₄ 四面体構造の Si-O 架橋組織イメージ	12
図 2-6	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 2-7	深さ方向スペクトルの Si-O 架橋構造の波形分離結果	14
図 2-8	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	17
図 3-1	SR センターのビームライン配置	20
図 3-2	BL-11 の光源～測定試料の光学経路	21
図 3-3	BL-11 の測定試料位置における X 線強度分布	22
図 3-4	B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離	23
図 3-5	Na ₂ O-B ₂ O ₃ 、Na ₂ O-(Li ₂ O)-SiO ₂ の Na の K 吸収端 XANES スペクトル	24
図 4-1	本研究に供したガラス試料の B の K 吸収端 XANES スペクトル	25
図 4-2	凝固表層及び切断面の B の K 吸収端 XANES スペクトル波形分離結果	26
図 4-3	3 配位構造 (BO ₃) Peak A と 4 配位構造 (BO ₄) Peak (B ₁ +B ₂) の面積比	29
図 4-4	3 配位構造 (BO ₃) Peak A のエネルギー位置	30
図 4-5	Na ₂ O 濃度に対する PF798 組成 3 配位構造 (BO ₃) Peak A のエネルギー位置	31
図 4-6	本研究に供したガラス試料の O の K 吸収端 XANES スペクトル	32
図 4-7	凝固表層及び切断面の O の K 吸収端 XANES スペクトル波形分離結果	33
図 4-8	O の K 吸収端プリエッジ peak-1, peak-2 のエネルギー位置	35
図 4-9	O の K 吸収端プリエッジ peak-1, peak-2 の面積割合	36
図 4-10	本研究に供したガラス試料の Na の K 吸収端 XANES スペクトル	37
図 4-11	凝固表層及び切断面の Na の K 吸収端 XANES スペクトル波形分離結果	38
図 4-12	Na の K 吸収端 peak-2, peak-4 のエネルギー位置	41
図 4-13	Na の K 吸収端 peak-2, peak-4 の面積割合	41
図 4-14	本研究に供したガラス試料の Si の K 吸収端 XANES スペクトル	42
図 4-15	凝固表層及び切断面の Si の K 吸収端 XANES スペクトル波形分離結果	43
図 4-16	Si の K 吸収端 peak-A, peak-D のエネルギー位置	45
図 4-17	Si の K 吸収端 peak-A, peak-D の面積割合	46
図 4-18	本研究に供したガラス試料の Ce の L ₃ 吸収端 XANES スペクトル	47
図 4-19	凝固表層及び切断面の Ce の L ₃ 吸収端スペクトル波形フィッティング結果	48
図 4-20	Ce ³⁺ と Ce ⁴⁺ の存在割合	50
図 4-21	B-O 配位構造と Ce ³⁺ 存在割合の相関	51

表リスト

表 2-1	本研究に供したガラス試料リスト	2
表 2-2	過去に熔融作製した MOX14 ガラス、MOX26 ガラスの化学組成	3
表 2-3	過去に熔融作製した低 14F ガラス、低 14C ガラスの化学組成	4
表 2-4	過去に熔融作製した低 26F ガラス、低 26C ガラスの化学組成	5
表 2-5	別途調製した模擬廃液の化学組成	7

写真リスト

写真 3-1	立命館大学 SR センターの放射光実験施設	20
写真 3-2	BL-11 装置の外観	21
写真 3-3	真空チャンバ内の検出器等	21

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対象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5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し、原料・廃棄物成分の化学状態・局所構造等への評価を実施することとしている。

本研究では、2022年度に引き続き立命館大学総合科学技術研究機構 SR センター（以下、SR センター）と原子力機構の共同研究として、ガラス固化体の製造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。2023年度の評価ポイントとしては、ガラス固化体の凝固表層とガラス内部の差異を確認するため、凝固した表面が平滑な模擬廃棄物ガラス塊を作製して凝固表層と切断面を対象に、ガラス構成元素であるホウ素 (B)、酸素 (O)、ナトリウム (Na) 及びケイ素 (Si) の K 吸収端に加えて、廃棄物成分であるセリウム (Ce) の L₃ 吸収端に着目した。このうち、B、O 及び Na の K 吸収端は SR センターにて測定し、Si の K 吸収端及び Ce の L₃ 吸収端は高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設（以下、KEK-PF）にて測定した。

本報告書に、本研究で実施した模擬廃棄物ガラス試料の作製、ラマン分光測定及び XAFS 測定及びデータ解析結果等について記す。

2. ガラス試料

2.1 XAFS 測定に供したガラス試料

本研究に供したガラス試料は、表 2-1 に示す模擬廃棄物ガラス 6 組成、計 12 試料である。これら試料は過去に熔融作製した 6 組成の模擬廃棄物ガラスを原料に用いて、組成毎に alumina 製ルツボに装荷して 1100°C で再熔融し、冷却後のガラス塊表面から採取したガラス試料（以下、凝固表層と記し、試料名の末尾を「-C」と表記）と、ガラス塊中央部から切出して鏡面研磨仕上げしたガラス試料（以下、切断面と記し、試料名の末尾を「-P」と表記）を採取した。過去に熔融作製した模擬廃棄物ガラスの化学組成を表 2-2～表 2-4 に示し、本研究に供したこれらガラス試料の作製履歴を後述する。

表 2-1 本研究に供したガラス試料リスト

試料名	模擬廃棄物ガラスカレット原料組成	測定面状態
MOX14-C	[¹¹ B-PF798 カートリッジ]+NaNO ₃ +[MOX 模擬廃液(白金族あり、Gd,Rh→La,Pd 代替)]	凝固表層 (非加工)
MOX14-P	廃棄物充填率 14wt%	切断面研磨仕上げ
MOX26-C	[¹¹ B-PF798 カートリッジ]+NaNO ₃ +[MOX 模擬廃液(白金族あり、Gd,Rh→La,Pd 代替)]	凝固表層 (非加工)
MOX26-P	廃棄物充填率 26wt%	切断面研磨仕上げ
低 14F-C	[¹¹ B-PF798 カートリッジ]+NaNO ₃ +[高燃焼度模擬廃液(白金族なし、Gd→La 代替)]	凝固表層 (非加工)
低 14F-P	廃棄物充填率 14wt%	切断面研磨仕上げ
低 14C-C	[¹¹ B-PF798 フィラメント]+NaNO ₃ +[高燃焼度模擬廃液(白金族なし、Gd→La 代替)]	凝固表層 (非加工)
低 14C-P	廃棄物充填率 14wt%	切断面研磨仕上げ
低 26F-C	[¹¹ B-PF798 カートリッジ]+NaNO ₃ +[高燃焼度模擬廃液(白金族なし、Gd→La 代替)]	凝固表層 (非加工)
低 26F-P	廃棄物充填率 26wt%	切断面研磨仕上げ
低 26C-C	[¹¹ B-PF798 フィラメント]+NaNO ₃ +[高燃焼度模擬廃液(白金族なし、Gd→La 代替)]	凝固表層 (非加工)
低 26C-P	廃棄物充填率 26wt%	切断面研磨仕上げ

表 2-2 過去に熔融作製した MOX14 ガラス、MOX26 ガラスの化学組成（設定値、分析値）

	酸化物濃度							元素モル濃度	
	MOX14			MOX26				分析値 (mol%)	
	設定値 (wt%)	分析値 (wt%) (mol%)		設定値 (wt%)	分析値 (wt%) (mol%)			MOX14	MOX26
							O	58.34	58.09
SiO ₂		44.50	50.72		39.25	48.36	Si	15.13	14.48
¹¹ B ₂ O ₃		14.94	14.61		12.44	13.15	¹¹ B	8.72	7.87
Al ₂ O ₃		7.56	5.08		6.22	4.52	Al	3.03	2.71
CaO		3.01	3.67		2.45	3.24	Ca	1.10	0.97
ZnO		3.27	2.75		2.67	2.43	Zn	0.82	0.73
Li ₂ O		3.13	7.17		2.57	6.37	Li	4.28	3.82
PF798	76.00	76.41		63.39	65.60				
waste	24.00	23.59		36.61	34.40				
Na ₂ O	10.00	10.08	11.14	10.85	10.62	12.69	Na	6.64	7.60
Fe ₂ O ₃	0.29	0.33	0.14	0.54	0.55	0.25	Fe	0.08	0.15
Cs ₂ O	0.89	0.90[*]	0.22[*]	1.64	1.64[*]	0.43[*]	Cs	0.13[*]	0.26[*]
BaO	0.59	0.60	0.27	1.09	1.01	0.49	Ba	0.08	0.15
MoO ₃	1.33	1.34	0.64	2.44	2.29	1.18	Mo	0.19	0.35
CeO ₂	0.71	0.76	0.30	1.30	1.27	0.55	Ce	0.09	0.16
Nd ₂ O ₃	2.81	2.74	0.56	5.17	4.81	1.06	Nd	0.33	0.63
Rb ₂ O	0.06	0.08	0.03	0.11	0.11	0.04	Rb	0.02	0.03
SrO	0.12	0.12	0.08	0.22	0.21	0.15	Sr	0.02	0.05
Y ₂ O ₃	0.08	0.07	0.02	0.15	0.13	0.04	Y	0.01	0.03
ZrO ₂	0.98	0.96	0.54	1.79	1.67	1.00	Zr	0.16	0.30
MnO	0.35	0.35	0.34	0.64	0.62	0.64	Mn	0.10	0.19
RuO ₂	1.05	0.67	0.35	1.93	1.33	0.74	Ru	0.10	0.22
PdO	1.16	1.08	0.60	2.13	2.02	1.22	Pd	0.18	0.37
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	0.06	0.02	Ag	0.01	0.01
SnO ₂	0.03	0.03	0.01	0.05	0.05	0.02	Sn	0.00	0.01
Sb ₂ O ₃	0.00	0.01	0.00	0.02	0.02	0.00	Sb	0.00	0.00
TeO ₂	0.19	0.19	0.08	0.36	0.29	0.14	Te	0.02	0.04
La ₂ O ₃	2.50	2.44	0.51	4.59	4.29	0.98	La	0.31	0.58
Pr ₆ O ₁₁	0.35	0.35	0.02	0.65	0.64	0.05	Pr	0.04	0.08
Sm ₂ O ₃	0.31	0.28	0.06	0.56	0.50	0.11	Sm	0.03	0.06
Eu ₂ O ₃	0.06	0.06	0.01	0.11	0.11	0.02	Eu	0.01	0.01
P ₂ O ₅	0.04	0.04	0.02	0.08	0.08	0.04	P	0.01	0.02
Cr ₂ O ₃	0.01	0.02	0.01	0.03	0.03	0.02	Cr	0.01	0.01
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	total	100.00	100.00

[*] : ICP-AES 分析のため Cs 分析値は設定値を基に算出。

表 2-3 過去に熔融作製した低 14F ガラス、低 14C ガラスの化学組成（設定値、分析値）

	酸化物濃度							元素モル濃度	
	低 14F			低 14C				分析値 (mol%)	
	設定値 (wt%)	分析値		設定値 (wt%)	分析値			低 14F	低 14C
	(wt%)	(wt%)	(mol%)	(wt%)	(wt%)	(mol%)	O	58.41	58.70
SiO ₂		45.29	51.47		47.57	53.77	Si	15.42	16.22
¹¹ B ₂ O ₃		14.96	14.60		14.20	13.78	¹¹ B	8.74	8.32
Al ₂ O ₃		6.07	4.07		5.43	3.62	Al	2.44	2.18
CaO		3.06	3.73		2.95	3.57	Ca	1.12	1.08
ZnO		3.26	2.73		3.26	2.72	Zn	0.82	0.82
Li ₂ O		3.18	7.28		3.05	6.94	Li	4.36	4.19
PF798	76.00	75.82		76.00	76.46				
waste	24.00	24.18		24.00	23.54				
Na ₂ O	10.00	10.09	11.12	10.00	9.81	10.75	Na	6.66	6.49
Fe ₂ O ₃	0.18	0.22	0.09	0.18	0.19	0.08	Fe	0.06	0.05
Cs ₂ O	0.97	0.98[*]	0.24[*]	0.97	1.00[*]	0.24[*]	Cs	0.14[*]	0.15[*]
BaO	0.75	0.76	0.34	0.75	0.72	0.32	Ba	0.10	0.10
MoO ₃	1.86	1.83	0.87	1.86	1.77	0.83	Mo	0.26	0.25
CeO ₂	1.03	1.12	0.45	1.03	1.03	0.41	Ce	0.13	0.12
Nd ₂ O ₃	3.22	3.20	0.65	3.22	3.17	0.64	Nd	0.39	0.39
Rb ₂ O	0.14	0.15	0.06	0.14	0.13	0.05	Rb	0.03	0.03
SrO	0.33	0.34	0.23	0.33	0.33	0.22	Sr	0.07	0.06
Y ₂ O ₃	0.21	0.20	0.06	0.21	0.19	0.06	Y	0.04	0.04
ZrO ₂	1.79	1.78	0.98	1.79	1.73	0.95	Zr	0.29	0.29
MnO	0.44	0.41	0.39	0.44	0.43	0.42	Mn	0.12	0.13
RuO ₂	—	—	—	—	—	—	Ru	—	—
PdO	—	—	—	—	—	—	Pd	—	—
NiO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	Ni	0.01	0.00
Ag ₂ O	0.03	0.04	0.01	0.03	0.04	0.01	Ag	0.01	0.01
SnO ₂	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	Sn	0.00	0.00
Sb ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	Sb	0.00	0.00
TeO ₂	0.22	0.21	0.09	0.22	0.21	0.09	Te	0.03	0.03
La ₂ O ₃	1.84	1.86	0.39	1.84	1.83	0.38	La	0.23	0.23
Pr ₆ O ₁₁	0.50	0.51	0.03	0.50	0.50	0.03	Pr	0.06	0.06
Sm ₂ O ₃	0.35	0.33	0.06	0.35	0.32	0.06	Sm	0.04	0.04
Eu ₂ O ₃	0.06	0.06	0.01	0.06	0.06	0.01	Eu	0.01	0.01
P ₂ O ₅	0.03	0.03	0.01	0.03	0.03	0.01	P	0.01	0.01
Cr ₂ O ₃	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	Cr	0.00	0.00
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	total	100.00	100.00

[*] : ICP-AES 分析のため Cs 分析値は設定値を基に算出。

表 2-4 過去に熔融作製した低 26F ガラス、低 26C ガラスの化学組成 (設定値、分析値)

	酸化物濃度							元素モル濃度	
	低 26F			低 26C				分析値 (mol%)	
	設定値 (wt%)	分析値 (wt%) (mol%)		設定値 (wt%)	分析値 (wt%) (mol%)			低 26F	低 26C
							O	58.48	58.64
SiO ₂		40.20	49.88		41.24	50.86	Si	15.01	15.32
¹¹ B ₂ O ₃		12.01	12.80		11.79	12.48	¹¹ B	7.70	7.52
Al ₂ O ₃		4.47	3.27		4.87	3.54	Al	1.97	2.13
CaO		2.48	3.30		2.50	3.30	Ca	0.99	1.00
ZnO		2.72	2.50		2.66	2.42	Zn	0.75	0.73
Li ₂ O		2.55	6.35		2.50	6.21	Li	3.82	3.74
PF798	64.00	64.43		64.00	65.56				
waste	36.00	35.57		36.00	34.44				
Na ₂ O	10.00	10.00	12.03	10.00	9.81	11.73	Na	7.24	7.07
Fe ₂ O ₃	0.33	0.35	0.16	0.33	0.33	0.15	Fe	0.10	0.09
Cs ₂ O	1.81	1.82[*]	0.48[*]	1.81	1.83[*]	0.48[*]	Cs	0.29[*]	0.29[*]
BaO	1.40	1.35	0.66	1.40	1.33	0.64	Ba	0.20	0.19
MoO ₃	3.46	3.34	1.73	3.46	3.27	1.68	Mo	0.52	0.51
CeO ₂	1.91	1.88	0.81	1.91	1.78	0.76	Ce	0.24	0.23
Nd ₂ O ₃	5.98	5.97	1.32	5.98	5.67	1.25	Nd	0.80	0.75
Rb ₂ O	0.26	0.25	0.10	0.26	0.24	0.10	Rb	0.06	0.06
SrO	0.62	0.60	0.43	0.62	0.58	0.41	Sr	0.13	0.12
Y ₂ O ₃	0.39	0.38	0.12	0.39	0.37	0.12	Y	0.07	0.07
ZrO ₂	3.32	3.15	1.91	3.32	3.01	1.81	Zr	0.57	0.54
MnO	0.82	0.81	0.85	0.82	0.78	0.82	Mn	0.26	0.25
RuO ₂	—	—	—	—	—	—	Ru	—	—
PdO	—	—	—	—	—	—	Pd	—	—
NiO	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	Ni	0.01	0.01
Ag ₂ O	0.05	0.07	0.02	0.05	0.06	0.02	Ag	0.01	0.01
SnO ₂	0.04	0.04	0.02	0.04	0.04	0.02	Sn	0.01	0.01
Sb ₂ O ₃	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	Sb	0.00	0.00
TeO ₂	0.41	0.40	0.19	0.41	0.39	0.18	Te	0.06	0.05
La ₂ O ₃	3.42	3.42	0.78	3.42	3.25	0.74	La	0.47	0.44
Pr ₆ O ₁₁	0.92	0.93	0.07	0.92	0.90	0.07	Pr	0.12	0.12
Sm ₂ O ₃	0.64	0.59	0.13	0.64	0.58	0.12	Sm	0.08	0.07
Eu ₂ O ₃	0.11	0.11	0.02	0.11	0.11	0.02	Eu	0.01	0.01
P ₂ O ₅	0.05	0.05	0.03	0.05	0.05	0.03	P	0.02	0.02
Cr ₂ O ₃	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	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

[*] : ICP-AES 分析のため Cs 分析値は設定値を基に算出。

2.2 ガラス試料の作製履歴

本研究に供したガラス試料 6 組成は、過去に熔融作製した 6 組成の模擬廃棄物ガラスを原料に用いて、組成毎に alumina 製ルツボに装荷して 1100°C で再熔融したものである。

はじめに、過去に熔融作製した模擬廃棄物ガラスの作製履歴を記す。

表 2-2～表 2-4 に示した模擬廃棄物ガラス組成の設定値に従い、¹¹B 組成の PF798 原料ガラス（ファイバカートリッジ、フィラメント（ファイバ作製前の状態、ガラスカレット相当））、表 2-5 に示す別途調整した模擬廃液の必要量を分取した。¹¹B 組成の PF798 原料ガラスは、基盤研究事業において中性子線利用によるガラス構造解析を実施するため、原料ガラス組成中の B から中性子断面積が大きい ¹⁰B を除いた組成に別途調製したものである。

MOX14 ガラス及び MOX26 ガラスは、2021 年度基盤研究事業の MOX 模擬廃液（白金族あり）組成を参考に Gd を La で、Rh を Pd で代替した MOX 模擬廃液（白金族あり）を調製し、この廃液を ¹¹B 組成の PF798 ファイバカートリッジへ含浸したものである。低 14F ガラス及び低 26F ガラスは、2020 年度基盤研究事業の高燃焼度模擬廃液（白金族なし）組成を参考に Gd を La で代替した高燃焼度模擬廃液（白金族なし）を調製し、この廃液を ¹¹B 組成の PF798 ファイバカートリッジへ含浸したものである。これら模擬廃液を含浸させたカートリッジを alumina 製ルツボに収納し、大気下のマッフル炉内で約 600°C まで加熱して処理（脱水、一部脱硝）した。また、低 14C ガラス及び低 26C ガラスは、表 2-5 に示す高燃焼度模擬廃液（白金族なし）を必要量 PTFE 製容器に入れて約 200°C で脱水し、alumina 製ルツボに移し替えて原料ガラス PF798 フィラメントを投入した。

これら前処理した試料原料が入った alumina 製ルツボを、大気下のマッフル炉内で熔融温度 1150°C まで加熱し 2.5 h 保持した。この模擬廃棄物ガラス作製時の温度パターンを図 2-1 に示す。

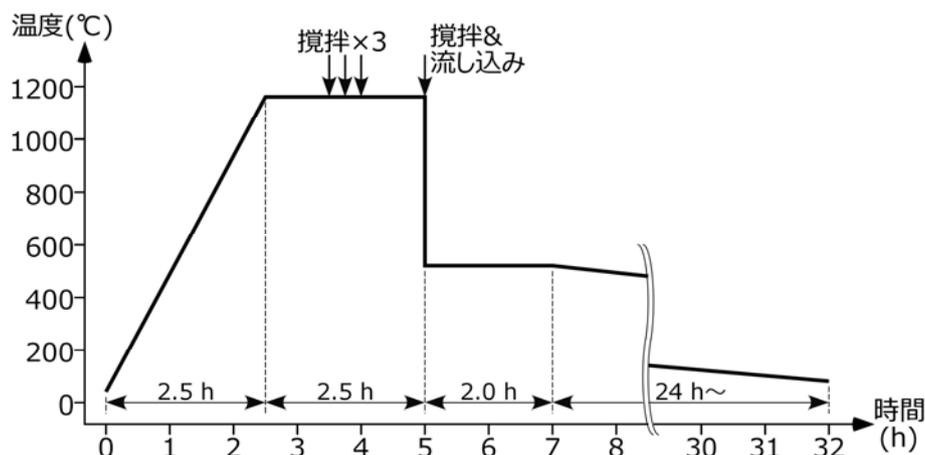


図 2-1 過去に実施した模擬廃棄物ガラス試料作製時の温度パターン

熔融温度 1150°C で保持中、模擬廃棄物ガラスの組成を均一化するため、熔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熔融ガラスを攪拌した。所定の熔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攪拌し、別途 510°C に予熱した黒鉛製円筒容器（内径 30mm）へ流し込んだ。そ

の後、徐冷炉内にて 510°C で 2 h 保持後、徐冷操作 (16.7°C/h で降温) して凝固させ、室温まで冷却してから、黒鉛モールドから凝固した円柱形状 (直径 30mm) のガラス塊を取り出した。

表 2-5 別途調製した模擬廃液の化学組成

	高燃焼度模擬廃液 (白金族なし) (Gd→La 代替)	MOX 模擬廃液 (白金族あり) (Gd→La, Rh→Pd 代替)	
	設定値 (g/L)	設定値 (g/L)	分析値 (g/L)
Nd	10.94	16.57	16.55
Zr	9.08	4.97	4.65
Ce	5.75	3.95	3.96
Ru	—	5.49	5.59
Cs	6.31	5.77	5.77[*]
Ba	4.62	3.65	3.68
Mo	8.52	6.09	5.88
Pd	—	6.92	7.05
La	10.78	14.64	14.64
Pr	2.81	2.02	2.19
Mn	2.35	1.86	1.81
Sr	1.94	0.70	0.72
Sm	2.05	1.82	1.93
Fe	0.85	1.41	1.33
Y	1.13	0.44	0.44
Rh	—	—	—
Te	1.22	1.07	1.07
Rb	0.89	0.38	0.41
Eu	0.35	0.34	0.38
Ni	0.09	0.16	0.15
Ag	0.19	0.37	0.42
P	0.08	0.13	< 0.28
Cr	0.04	0.07	0.07
Sn	0.13	0.14	0.12
Sb	0.03	0.03	< 0.25
Na	—	3.45	3.56

[*]: Cs の分析値は設定値を代用。

本研究に供したガラス試料は、上記手順に従い作製した模擬廃棄物ガラスの残材を組成毎に回収して破砕し、この破砕片をルツボへ装荷して 1100°C まで加熱溶融後、ルツボのまま冷却凝固させたガラス塊である。ガラス試料の再溶融及び冷却の温度パターンを図 2-2 に、凝固表層及び切断面のガラス試料の作製手順を図 2-3 に示す。再溶融したガラス破砕片は各組成とも約 50 g であり、蓋付 alumina 製ルツボに装荷した状態で大気下のマッフル炉へセットして 1100°C まで昇温して 1.0 h 保持した。再溶融時の攪拌操作は、原料に供した模擬廃棄物ガラスの組成が概ね均一であるため、省略した。マッフル炉内温度を 1100°C で 1.0 h 保持した後、冷却速度 5°C/min で 600°C まで降温して凝固させ、600°C から約 20 h かけて室温まで冷却した。冷却後、図 2-3 に示すようにルツボ内に凝固したガラス塊からダイヤモンド製ビットを用いてガラス円柱 (直径 18 mm 程度) にコア抜きし、ガラス円柱の凝固表層 (上面) と中央部から厚さ 1 mm の薄い円板試料を切出し

た。凝固表層試料（表 2-1 に示したように、試料名の末尾に「-C」と表記）は、円柱から切出したままの状態にて測定に供した。切断面試料（試料名の末尾に「-P」と表記）は、薄い円板の片面を鏡面研磨仕上げして測定に供した。凝固表層試料及び切断面試料とも、ガラス円柱から厚さ 1 mm に切出すよう設定したが、凝固表層の表面がわずかに凹面を呈していたことや研磨処理を行ったことから、最終的な試料厚さは 0.6 mm 程度であった。

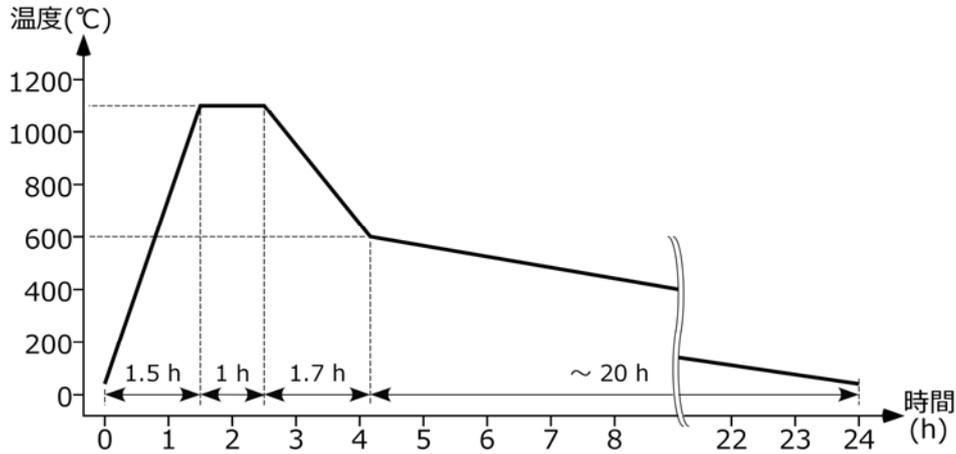


図 2-2 本研究に供したガラス試料の再溶融及び冷却の温度パターン

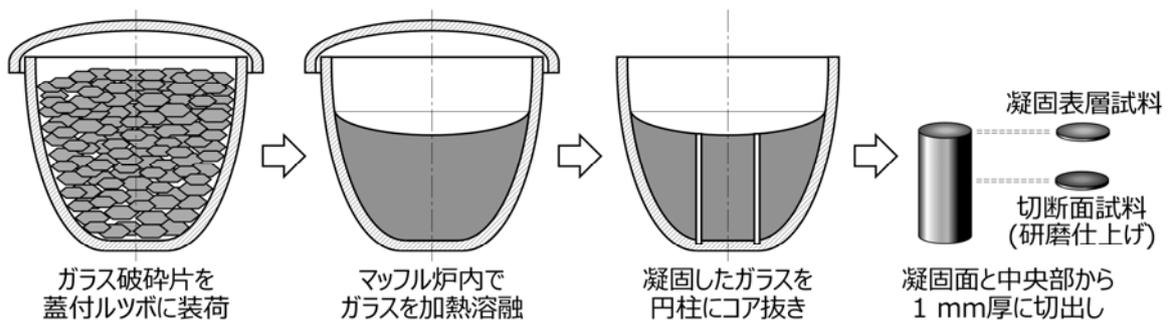


図 2-3 本研究に供したガラス試料の作製手順

2.3 ガラス試料のラマンスペクトル

2022年度までと同様にラマンスペクトルを測定し^[1]、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、顕微レーザーラマン分光光度計 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。以降に記載する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 として規格化した。

本研究に供した 6 組成の凝固表層試料及び切断面試料を対象に、照射レーザー光の焦点位置を表面から深さ方向に 5 μm 間隔で 50 μm まで変えながら測定したラマンスペクトルを図 2-4 (1)~(12) に示す。まず、図 2-4 (1), (3), (5), (7), (9), (11) に示す凝固表層試料のラマンスペクトルに共通する特徴として、焦点位置によってスペクトルが大きく変化する。一方、図 2-4 (2), (4), (6), (8), (10), (12) に示した切断面試料のラマンスペクトルは、焦点位置を変えてもあまり変化が見られない。換言すれば、凝固表層試料の測定面である凝固ガラス塊の表層は、Si-O 架橋組織が構造的に一定でなく深さ方向に対して Si-O 架橋組織の構造が変化し、切断面試料の測定面であるガラス塊内部は、安定した Si-O 架橋組織の構造であることを示唆する。

次に、測定したラマンスペクトルの形状を比較すると、廃棄物充填率 14wt% の MOX14-C, -P 試料、低 14F-C, -P 試料及び低 14C-C, -P 試料は類似のスペクトル形状が得られ、廃棄物充填率 26wt% の MOX26-C, -P 試料、低 26F-C, -P 試料及び低 26C-C, -P 試料も類似のスペクトル形状を呈する。これは、本研究に供したガラス試料に含まれる廃棄物成分に起因するものの、模擬廃棄物ガラス作製に供した模擬廃液の化学組成は表 2-5 に示したように多種類の元素を含んでおり、Si-O 架橋組織の構造へ影響を与える成分を特定することは困難である。

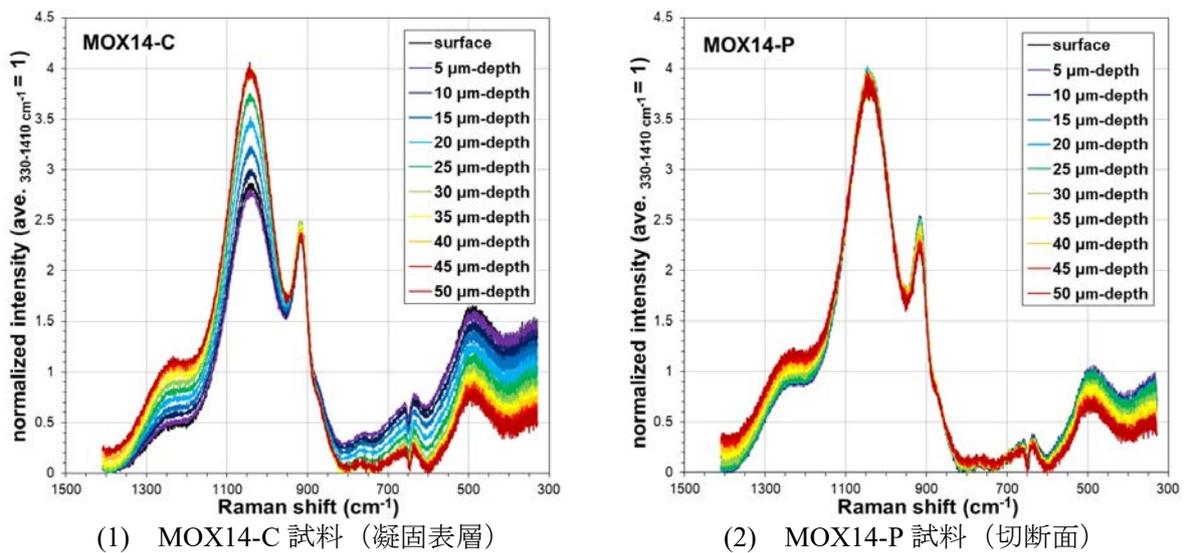
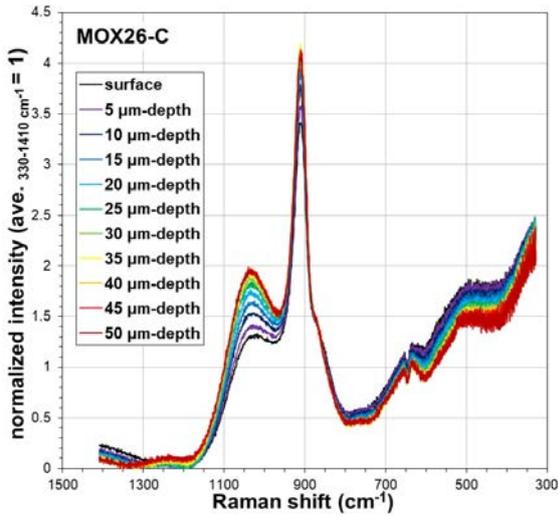
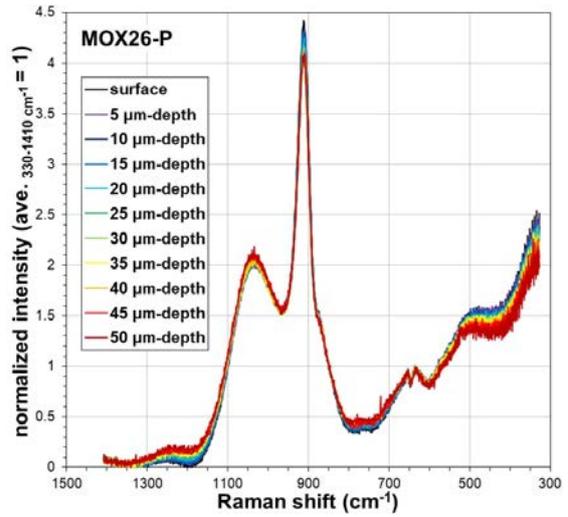


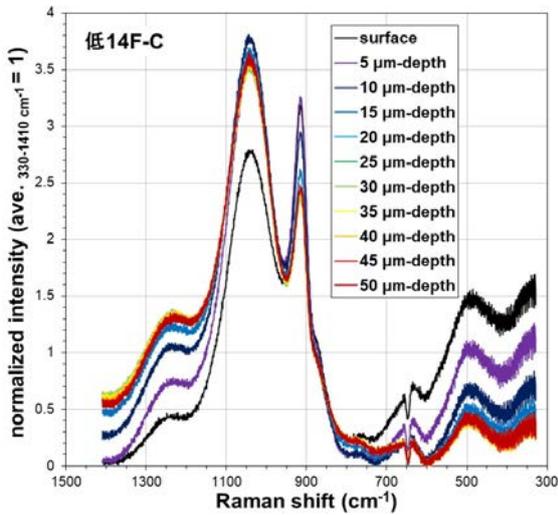
図 2-4 ガラス試料表面深さ方向の規格化ラマンスペクトル (1/3)



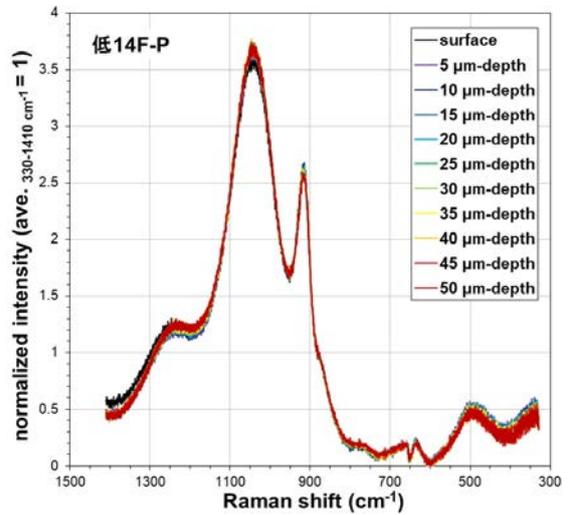
(3) MOX26-C 試料 (凝固表層)



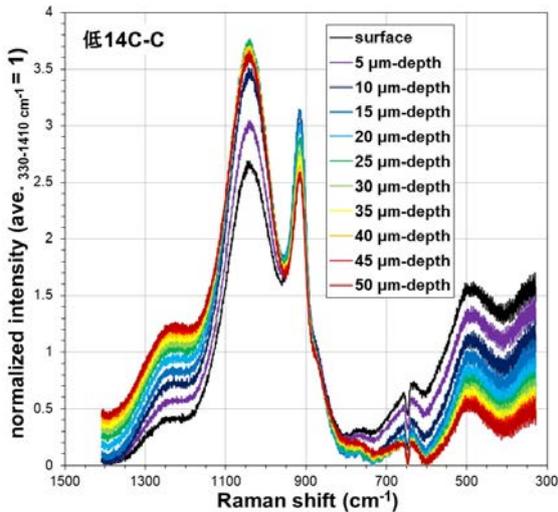
(4) MOX26-P 試料 (切断面)



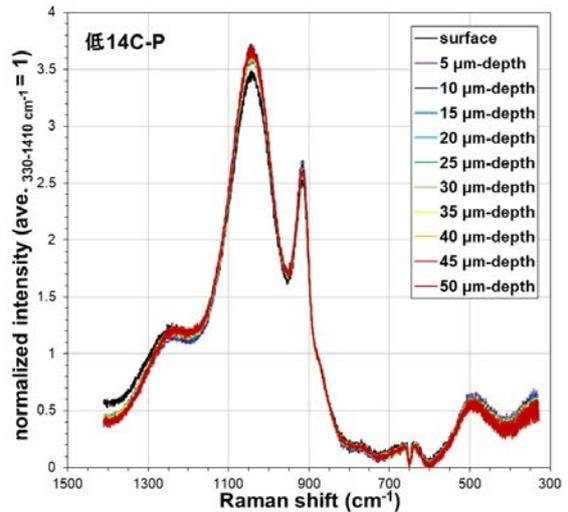
(5) 低 14F-C 試料 (凝固表層)



(6) 低 14F-P 試料 (切断面)

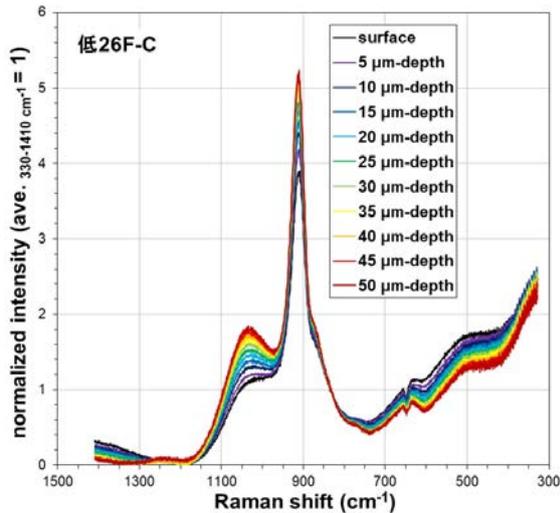


(7) 低 14C-C 試料 (凝固表層)

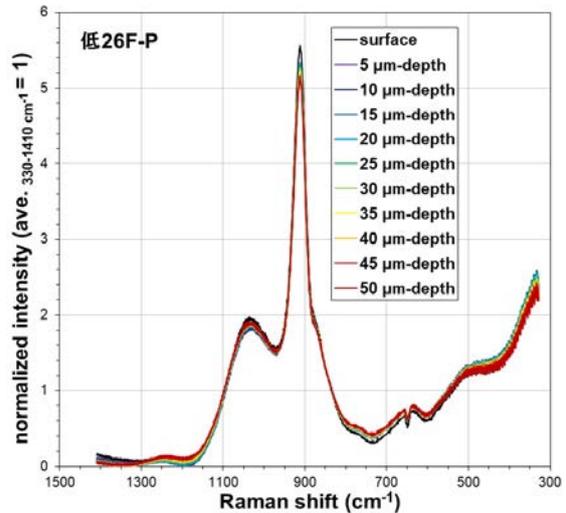


(8) 低 14C-P 試料 (切断面)

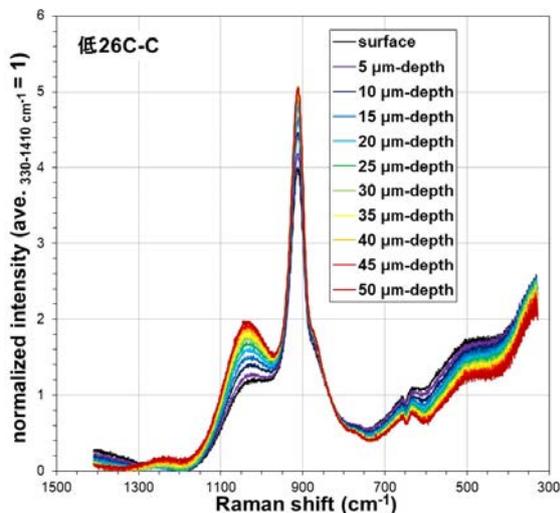
図 2-4 ガラス試料表面深さ方向の規格化ラマンスペクトル (2/3)



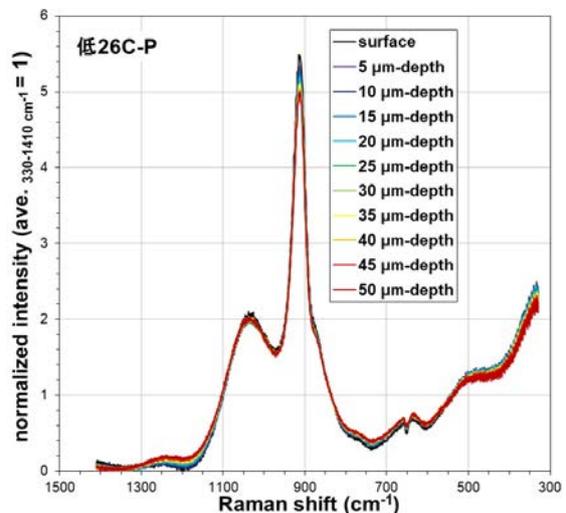
(9) 低 26F-C 試料 (凝固表層)



(10) 低 26F-P 試料 (切断面)



(11) 低 26C-C 試料 (凝固表層)



(12) 低 26C-P 試料 (切断面)

図 2-4 ガラス試料表面深さ方向の規格化ラマンスペクトル (2/3)

次に、凝固表層試料と切断面試料の Si-O 架橋組織を詳細に比較するため、図 2-4 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 SiO_4 四面体構造を持ち、架橋酸素数が 4 つの Q^4 構造、3 つの Q^3 構造、2 つの Q^2 構造、1 つの Q^1 構造、全くない Q^0 構造の 5 つが存在する (これら Q^N 構造を図 2-5 に示す) [2]。また、同じ Q^N 構造 ($N=1\sim 3$) 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 構造を細分化する例[3]もある。図 2-6 に Q^N 構造を細分化したイメージを示す。ここで、Si-O 架橋組織の架橋酸素数 $N=0\sim 4$ の Q^N 構造と Mo-O 構造の各ピークをガウス関数の波形に近似できると仮定し、各 Q^N 構造ピークの振幅を揃えて各ピークの高さと中心波数をフィッティングした。また、図 2-6 に示した Q^1 構造、 Q^2 構造と Q^3 構造について、 $Q^{1(1)}$ 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、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。

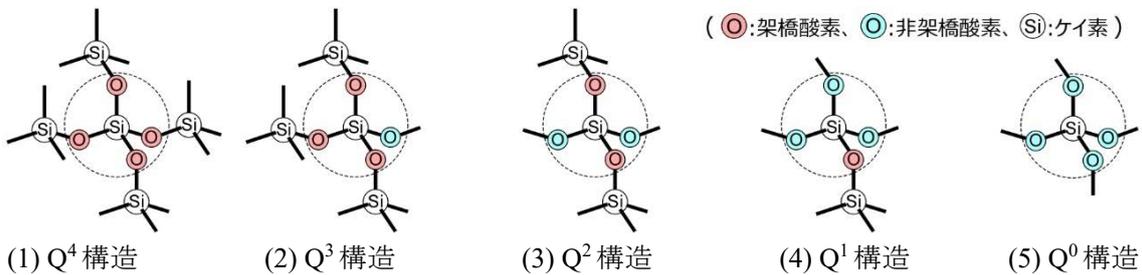


図 2-5 SiO_4 四面体構造の Si-O 架橋組織イメージ

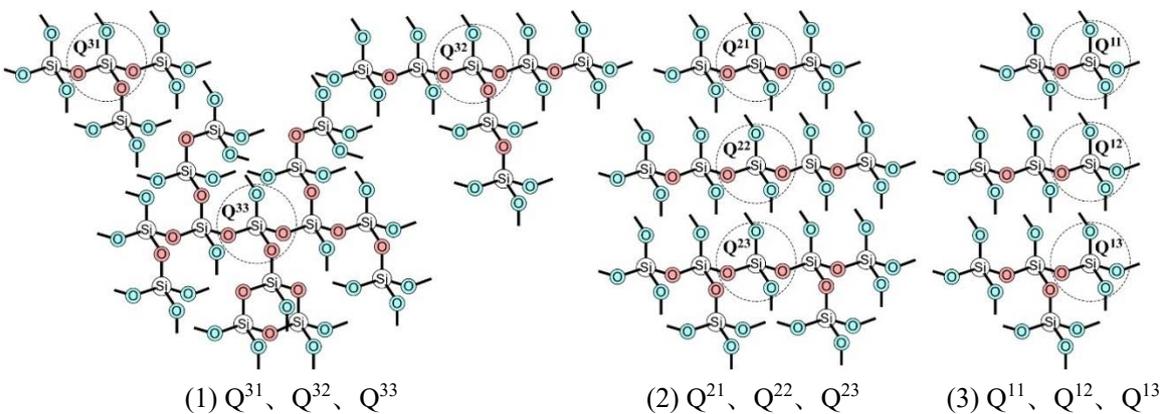


図 2-6 Si-O 架橋状態 (Q^3 構造, Q^2 構造, Q^1 構造) の細分化イメージ

上記の手順で求めた各試料のスペクトル波形分離結果を図 2-7 に、また Si-O 構造由来のピーク占有面積割合を図 2-8 に示す。

MOX14-C 試料 (凝固表層) と MOX14-P 試料 (切断面) のスペクトル波形分離結果を比較すると、図 2-7 (1) に示すように凝固表層は表面から深くなるほど $Q^{2(2)}$ 、 $Q^{3(1)}$ 、 $Q^{3(2)}$ 、 Q^4 の各ピーク面積が増加し、図 2-7 (2) に示す切断面は測定表面から深さが変わってもこれらピーク面積の増減は小さい。この結果は、MOX14-C 試料の凝固表面に架橋酸素数 N が大きな Q^N 構造の存在割合が少なく、MOX14-P 試料に相当するガラス内部で架橋酸素数 N が大きな Q^N 構造の存在割合が多いと解釈できる。図 2-8 (1)、(2) に示す MOX14-C 試料 (凝固表層) と MOX14-P 試料 (切断面) の Si-O 構造由来のピーク占有面積割合を比較すると、凝固表面から深さ $30 \mu\text{m}$ 程度でピーク占有面積割合の変化が安定する。このことから、本研究に供した MOX14-C 試料は凝固表面から深さ $30 \mu\text{m}$ までの表層で徐々に構造が変化すると考えられる。

同様に、MOX26-C 試料 (凝固表層) と MOX26-P 試料 (切断面) のスペクトル波形分離結果を比較すると、図 2-7 (3) に示すように凝固表層は表面から深くなるほど $Q^{2(1)}$ 、 $Q^{2(2)}$ 、 $Q^{3(1)}$ 、 $Q^{3(2)}$ の各ピーク面積が増加し、図 2-7 (4) に示す切断面は測定表面から深さが変わってもこれらピーク面積の増減は小さい。MOX26-C、-P 試料と MOX14-C、-P 試料の異なる点として、MOX26-C、-P 試料は架橋酸素数 N が少ない Q^2 ピークの変動を観察しており、この理由として廃棄物充填率が 26wt% と高いことから、Si-O 環状組織から移行した Si-O 架橋組織のうち架橋酸素数 N が高い Q^N 構

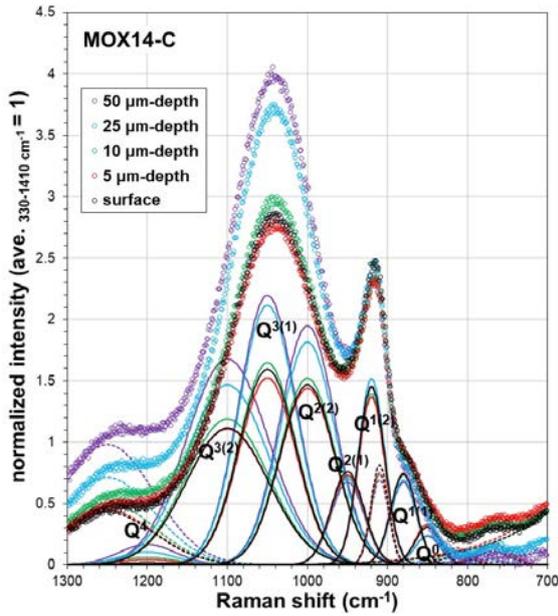
造が形成し難いことが想定される。図 2-8 (3), (4)に示す MOX26-C 試料（凝固表層）と MOX26-P 試料（切断面）の Si-O 構造由来のピーク占有面積割合を比較すると、凝固表面から深さ 30 μm 程度でピーク占有面積割合の変化が安定し、MOX26-C 試料は凝固表面から深さ 30 μm までの表層で構造が変化すると考えられる。

次に、低 14F-C 試料（凝固表層）と低 14F-P 試料（切断面）のスペクトル波形分離結果を比較すると、図 2-7 (5)に示す凝固表層は表面から深くなるほど $Q^{2(2)}$, $Q^{3(1)}$, $Q^{3(2)}$, Q^4 の各ピーク面積が増加し、図 2-7 (6)に示す切断面は測定表面から深さが変わってもこれらピーク面積の増減は小さい。図 2-8 (5), (6)に示す低 14F-C 試料（凝固表層）と低 14F-P 試料（切断面）の Si-O 構造由来のピーク占有面積割合を比較すると、凝固表面から深さ 20 μm 程度でピーク占有面積割合の変化が安定する。このことから、本研究に供した低 14F-C 試料は凝固表面から深さ 20 μm までの表層で徐々に構造が変化すると考えられる。

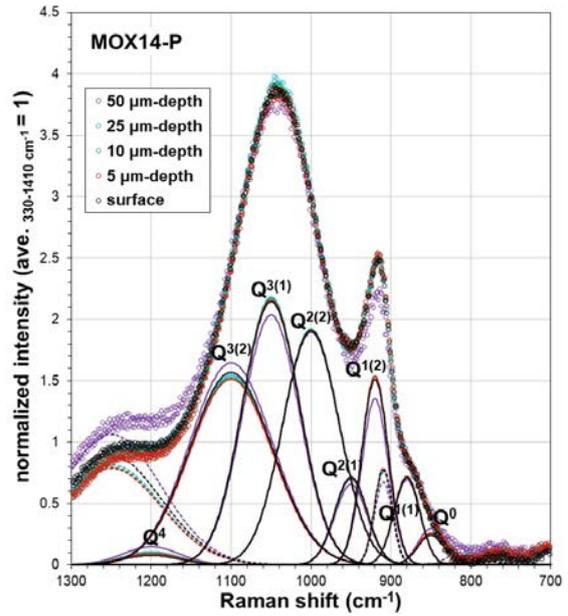
また、低 14F-C, -P 試料と同等な組成である低 14C-C 試料（凝固表層）と低 14C-P 試料（切断面）のスペクトル波形分離結果（図 2-7 (7), (8)参照）及び Si-O 構造由来のピーク占有面積割合（図 2-8 (7), (8)参照）は、低 14F-C 試料（凝固表層）と低 14F-P 試料（切断面）の比較結果と同様な相異が認められる。本研究に供した低 14C-C 試料（凝固表層）は、低 14F-C 試料（凝固表層）と同様、凝固表面から深さ 20 μm までの表層で徐々に構造が変化すると考えられる。

最後に、低 26F-C 試料（凝固表層）と低 26F-P 試料（切断面）のスペクトル波形分離結果を比較すると、図 2-7 (9)に示す凝固表層は表面から深くなるほど $Q^{2(1)}$, $Q^{2(2)}$, $Q^{3(1)}$, $Q^{3(2)}$ の各ピーク面積が増加し、図 2-7 (10)に示す切断面は測定表面から深さが変わってもこれらピーク面積の増減は小さい。これらの変化は、廃棄物充填率 26wt% の MOX26-C 試料（凝固表層）の結果と類似している。図 2-8 (9), (10)に示す低 26F-C 試料（凝固表層）と低 26F-P 試料（切断面）の Si-O 構造由来のピーク占有面積割合を比較すると、凝固表面から深さ 50 μm に至ってもピーク占有面積割合の変化が安定していない。このことから、本研究に供した低 26F-C 試料は凝固表面から 50 μm 以深の表層で徐々に構造が変化すると考えられる。

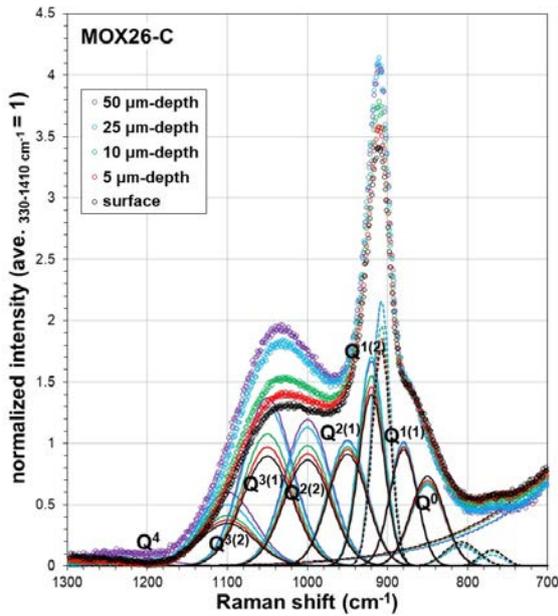
また、低 26F-C, -P 試料と同等な組成である低 26C-C 試料（凝固表層）と低 26C-P 試料（切断面）のスペクトル波形分離結果（図 2-7 (11), (12)参照）及び Si-O 構造由来のピーク占有面積割合（図 2-8 (11), (12)参照）は、低 26F-C 試料（凝固表層）と低 26F-P 試料（切断面）の比較結果と同様な相異が認められる。本研究に供した低 26C-C 試料（凝固表層）は、低 26F-C 試料（凝固表層）と同様、凝固表面から 50 μm 以深の表層で徐々に構造が変化すると考えられる。



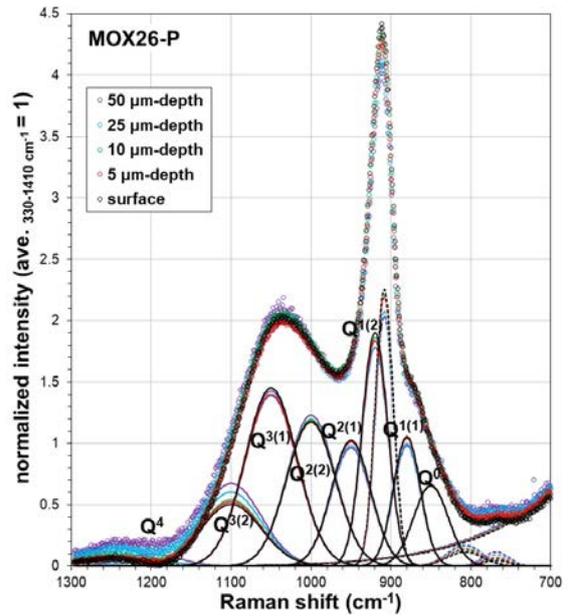
(1) MOX14-C 試料 (凝固表層)



(2) MOX14-P 試料 (切断面)

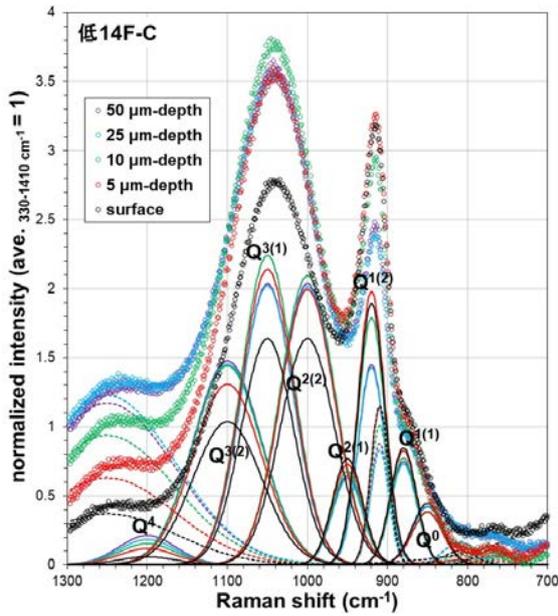


(3) MOX26-C 試料 (凝固表層)

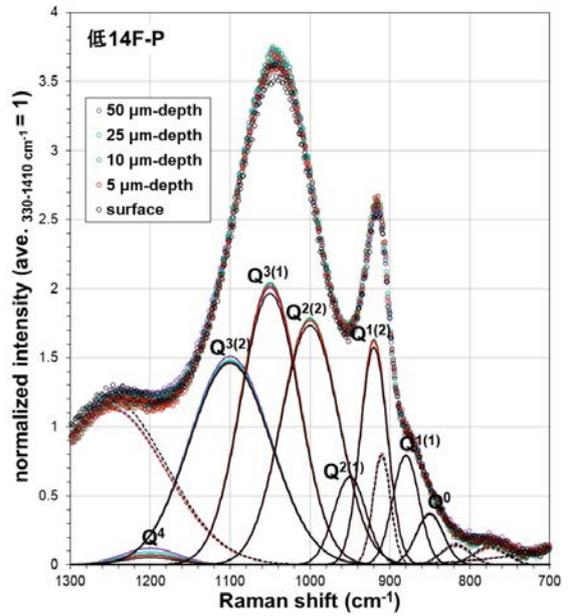


(4) MOX26-P 試料 (切断面)

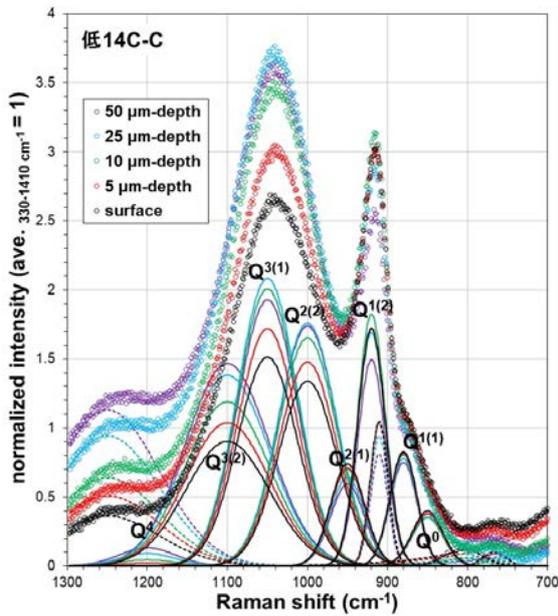
図 2-7 深さ方向スペクトルの Si-O 架橋構造の波形分離結果 (1/3)



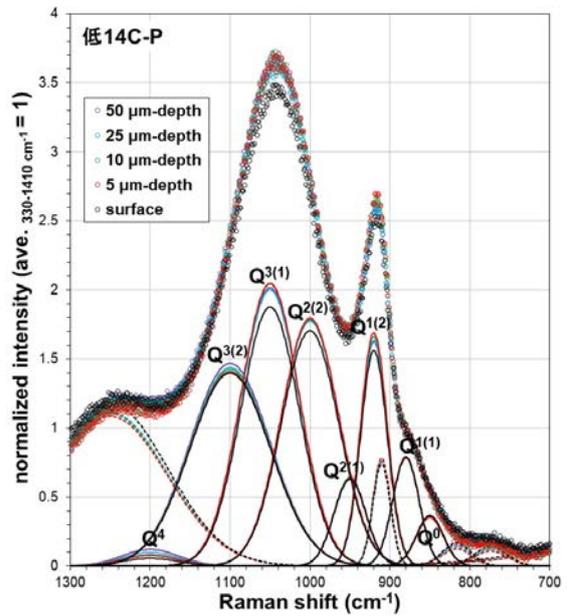
(5) 低 14F-C 試料 (凝固表層)



(6) 低 14F-P 試料 (切断面)

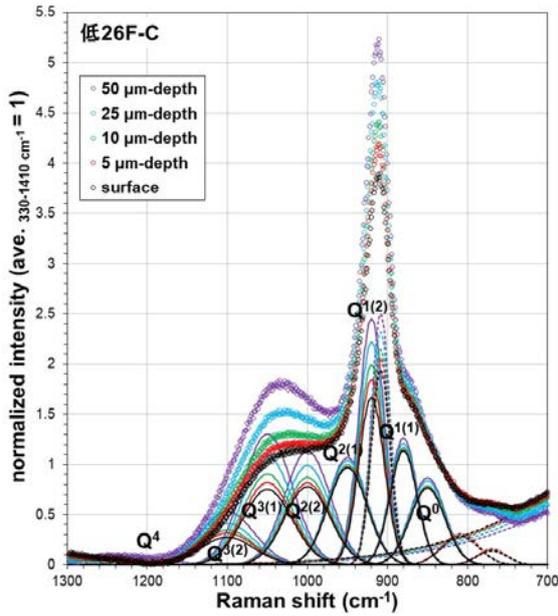


(7) 低 14C-C 試料 (凝固表層)

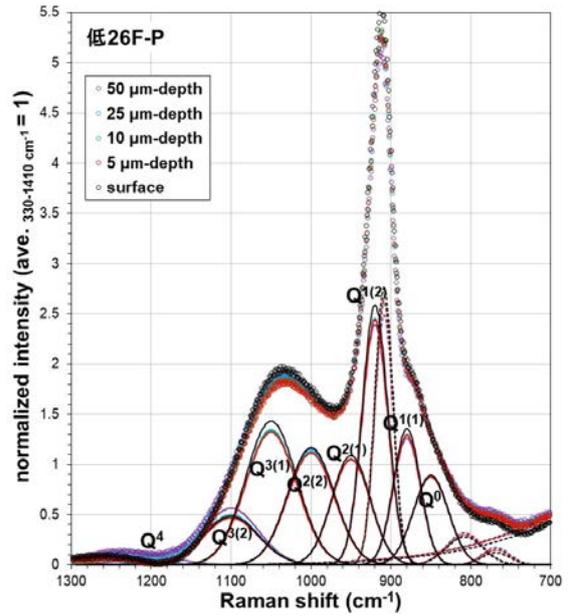


(8) 低 14C-P 試料 (切断面)

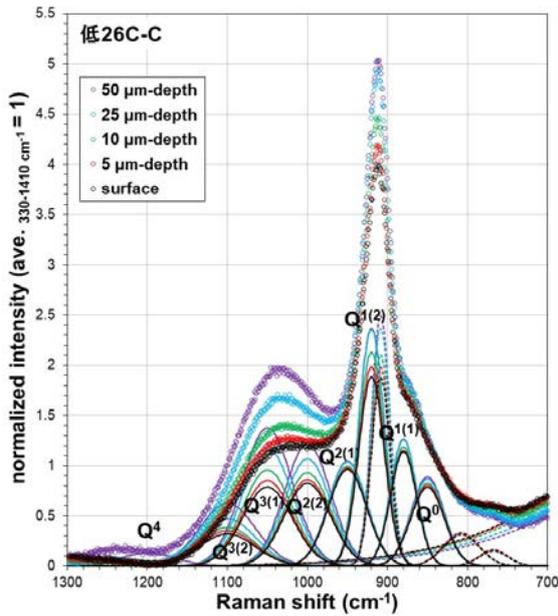
図 2-7 深さ方向スペクトルの Si-O 架橋構造の波形分離結果 (2/3)



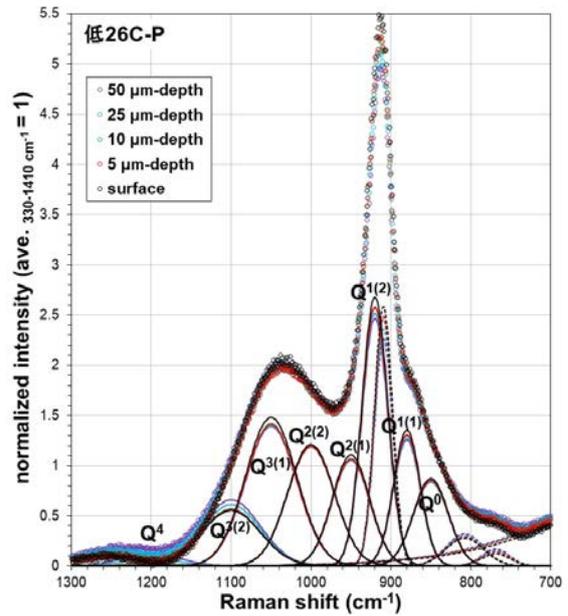
(9) 低 26F-C 試料 (凝固表層)



(10) 低 26F-P 試料 (切断面)

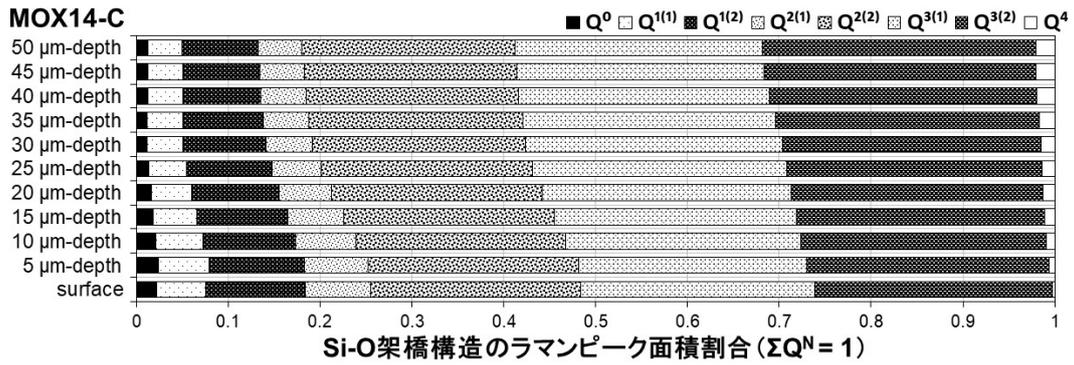


(11) 低 26C-C 試料 (凝固表層)

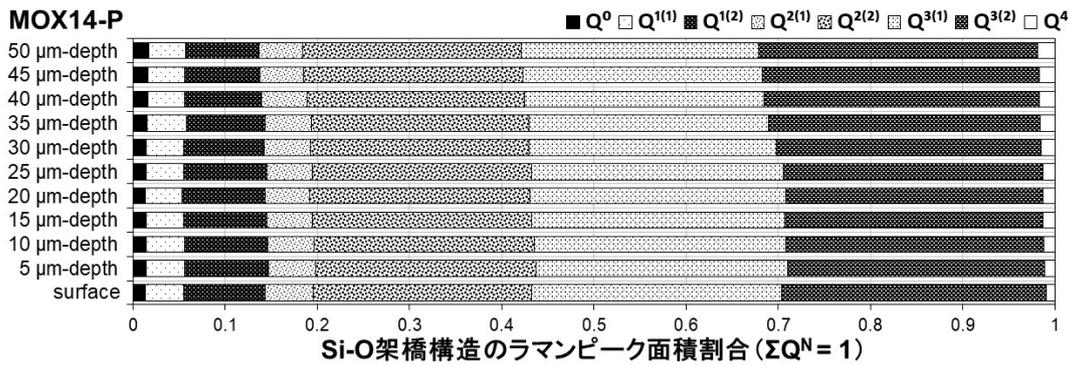


(12) 低 26C-P 試料 (切断面)

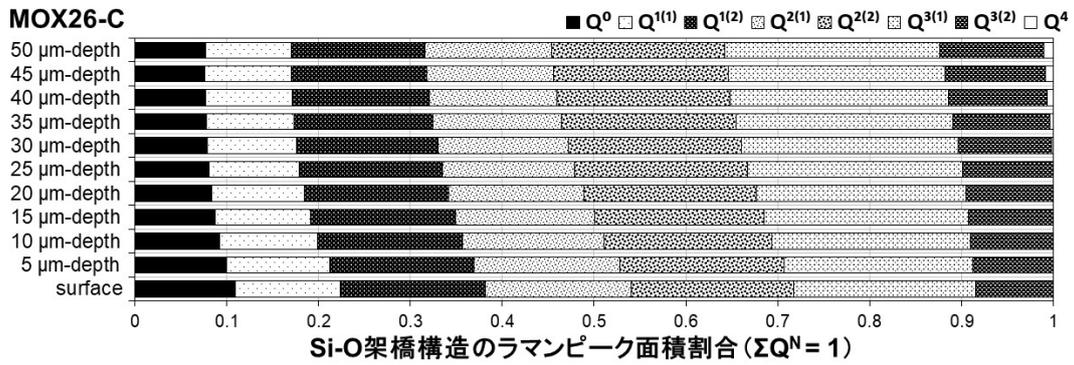
図 2-7 深さ方向スペクトルの Si-O 架橋構造の波形分離結果 (3/3)



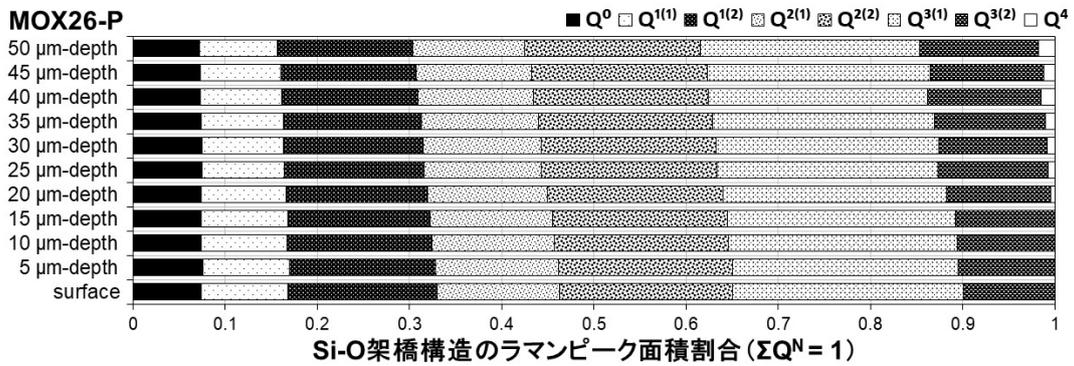
(1) MOX14-C 試料 (凝固表層)



(2) MOX14-P 試料 (切断面)

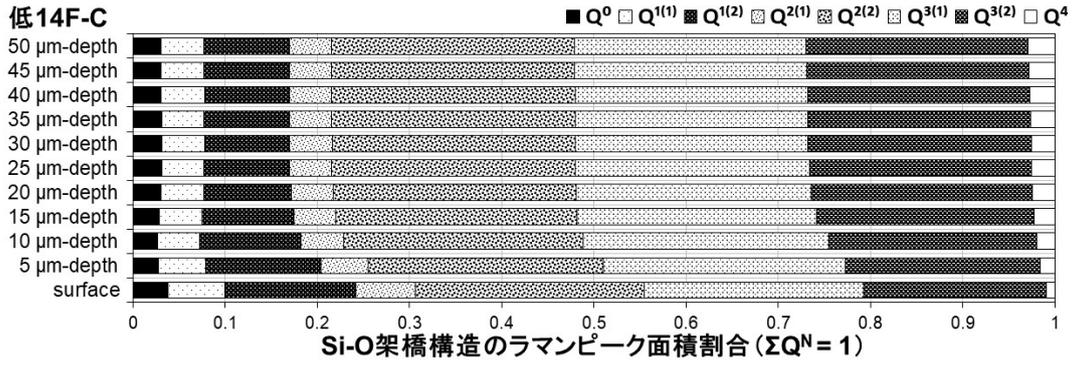


(3) MOX26-C 試料 (凝固表層)

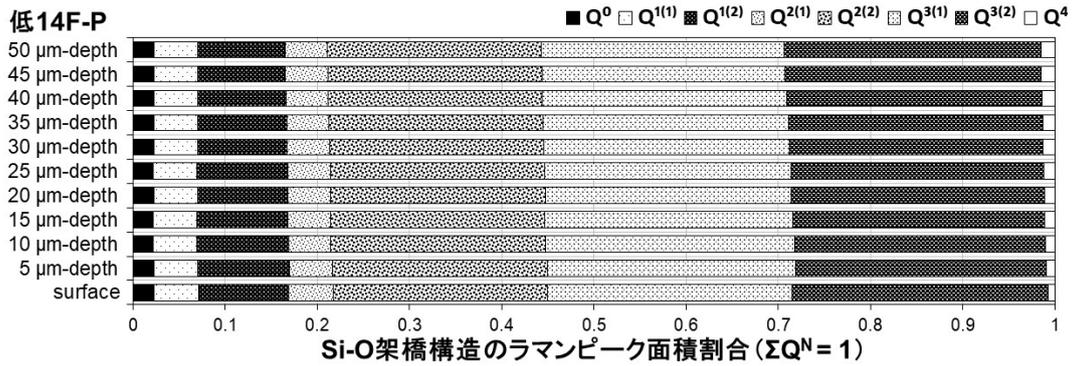


(4) MOX26-P 試料 (切断面)

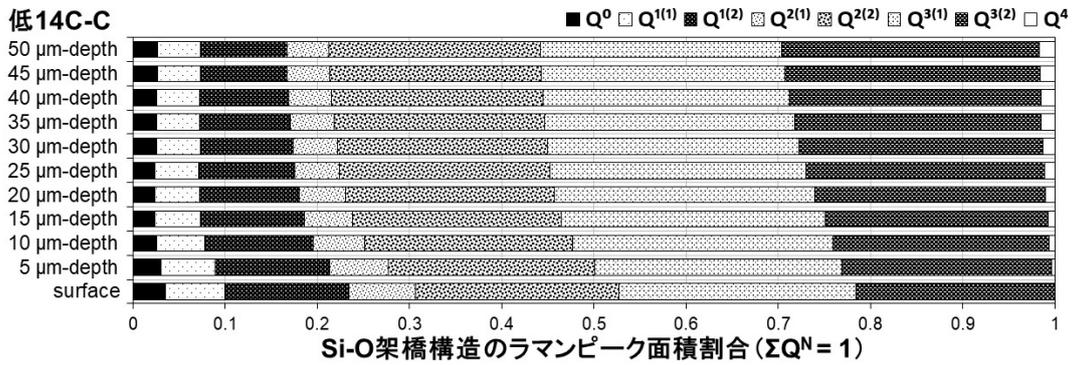
図 2-8 深さ方向スペクトルの Si-O 架橋構造の各ピーク占有面積割合 (1/3)



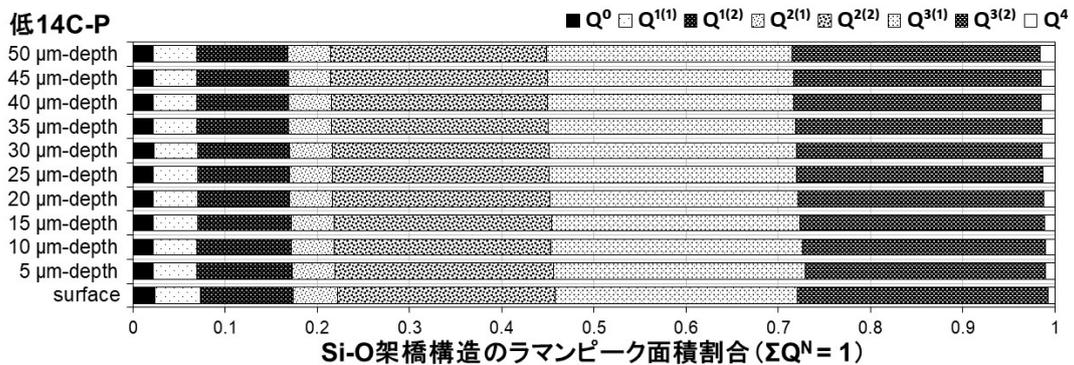
(5) 低 14F-C 試料 (凝固表層)



(6) 低 14F-P 試料 (切断面)

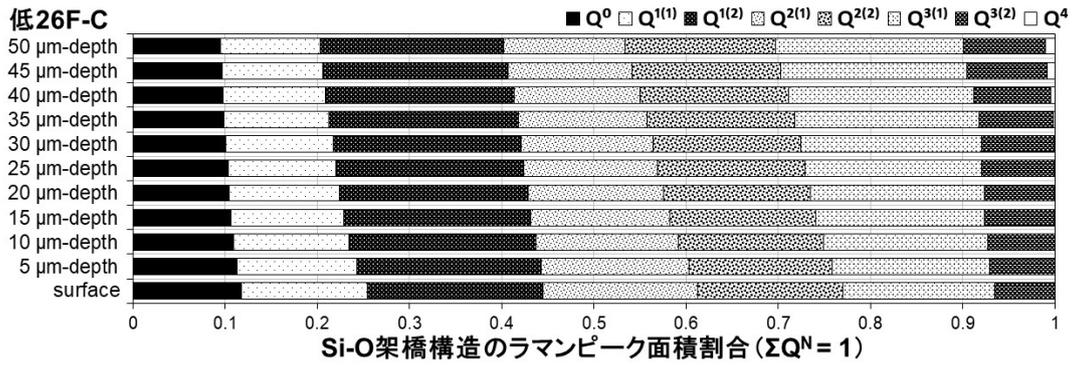


(7) 低 14C-C 試料 (凝固表層)

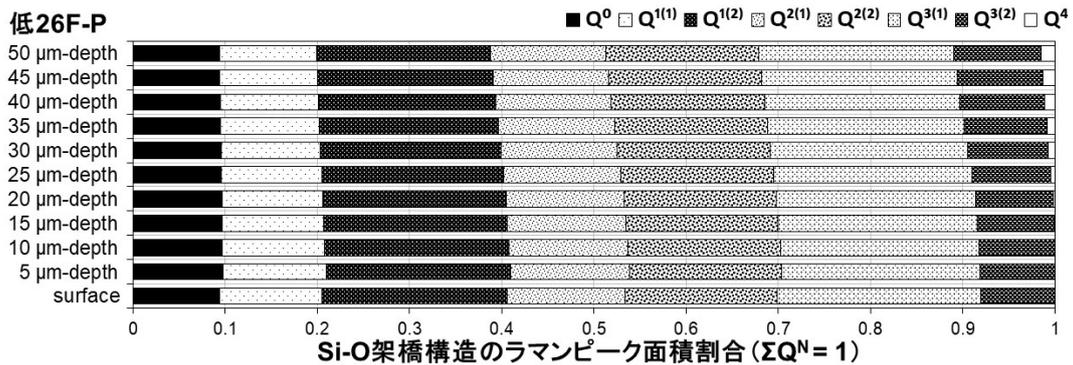


(8) 低 14C-P 試料 (切断面)

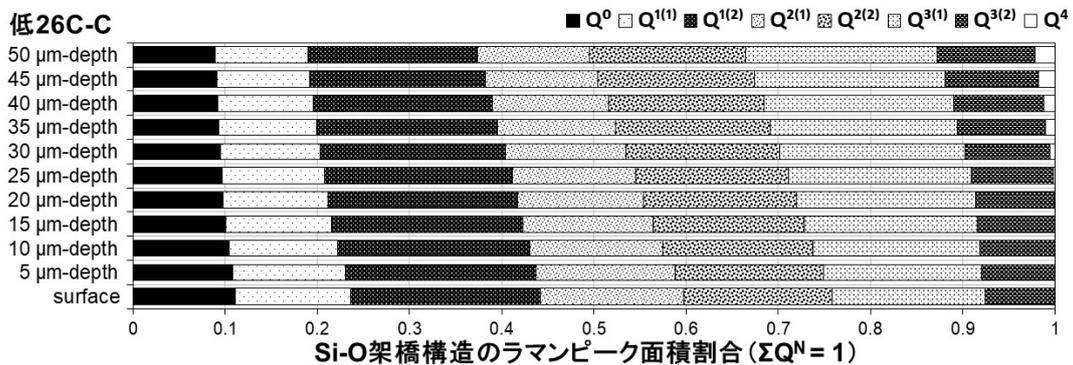
図 2-8 深さ方向スペクトルの Si-O 架橋構造の各ピーク占有面積割合 (2/3)



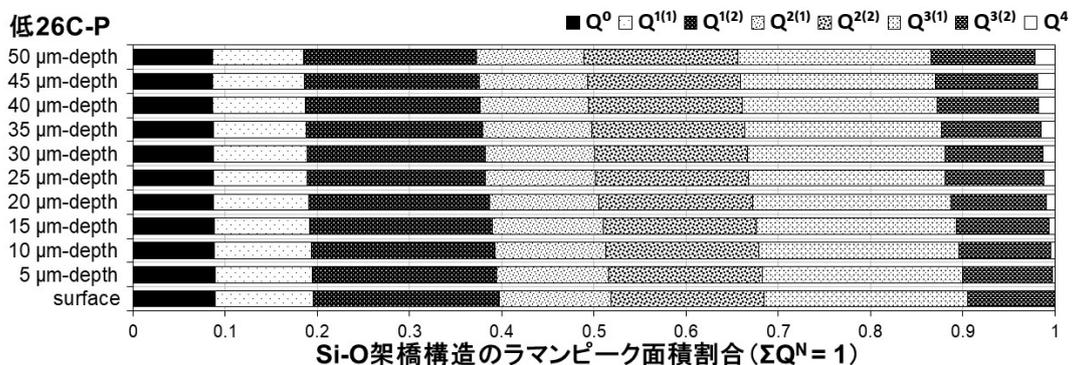
(9) 低 26F-C 試料 (凝固表層)



(10) 低 26F-P 試料 (切断面)



(11) 低 26C-C 試料 (凝固表層)



(12) 低 26C-P 試料 (切断面)

図 2-8 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 (3/3)

3. XAFS 測定方法

3.1 SR センター施設概要

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を図 3-1 に示す計 13 本のビームラインへ提供している。

2023 年度の XAFS 測定は、2022 年度までと同様にビームライン BL-11 を用いた。

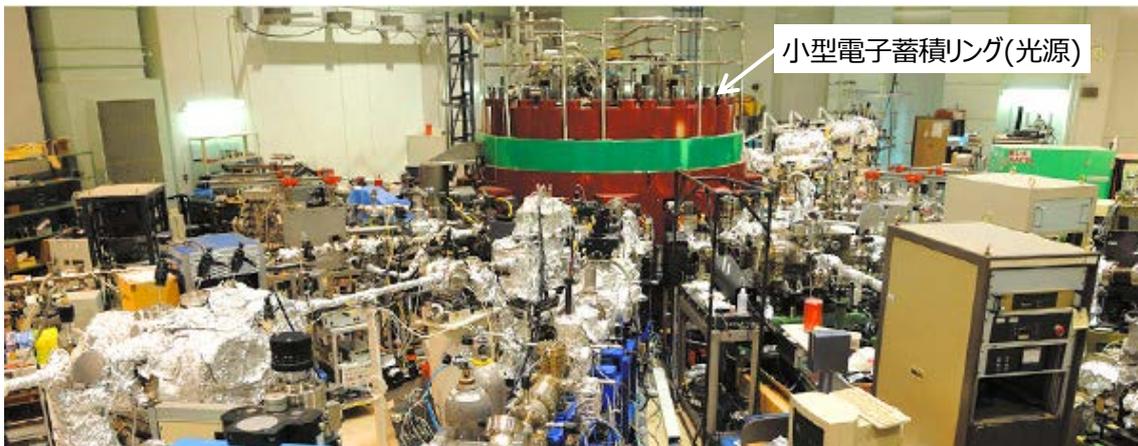


写真 3-1 立命館大学 SR センターの放射光実験施設 (中央部が小型電子蓄積リング)

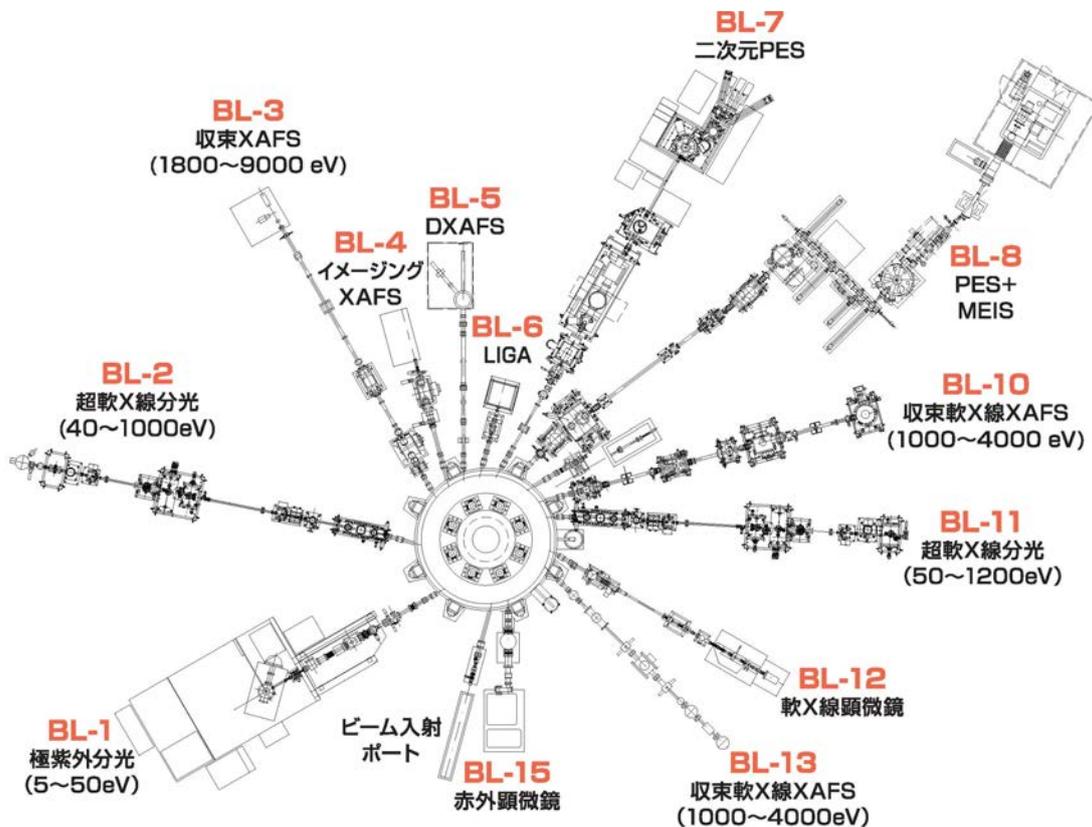


図 3-1 SR センターのビームライン配置 (本研究は BL-11 を使用)

3.2 ビームライン BL-11 及び XAFS 測定方法

SR センターでの XAFS 測定は、ガラス試料に含まれるホウ素 (B)、酸素 (O)、ナトリウム (Na) の K 吸収端エネルギーがそれぞれ 194 eV 付近、540 eV 付近、1070 eV 付近であるため、2022 年度と同様にエネルギー 50~1200 eV (超軟 X 線領域) の測定に適した BL-11 を使用した。

軟 X 線領域の XAFS 測定は、大気雰囲気では放射光が減衰するため、写真 3-2 の BL-11 測定装置に示す真空チャンバ内で実施する。真空チャンバの観察窓 (⇨) からチャンバ内の検出器等の位置を確認しながら、ホルダーにカーボンテープで貼り付けた測定試料を写真 3-3 に示すようにセットした。BL-11 の光源から測定試料までの光学経路を図 3-2 に、BL-11 の X 線強度分布を図 3-3 に示す。

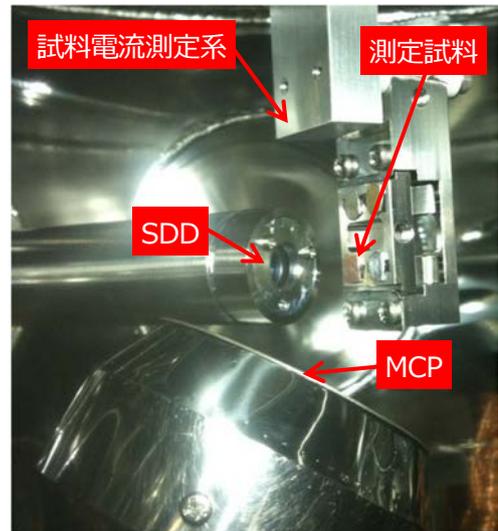
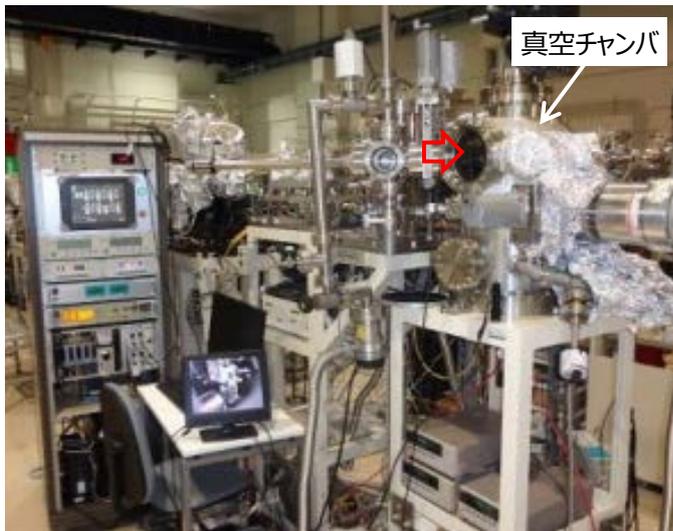


写真 3-2 BL-11 装置の外観 (⇨から観察: 写真 3-3)

写真 3-3 真空チャンバ内の検出器等

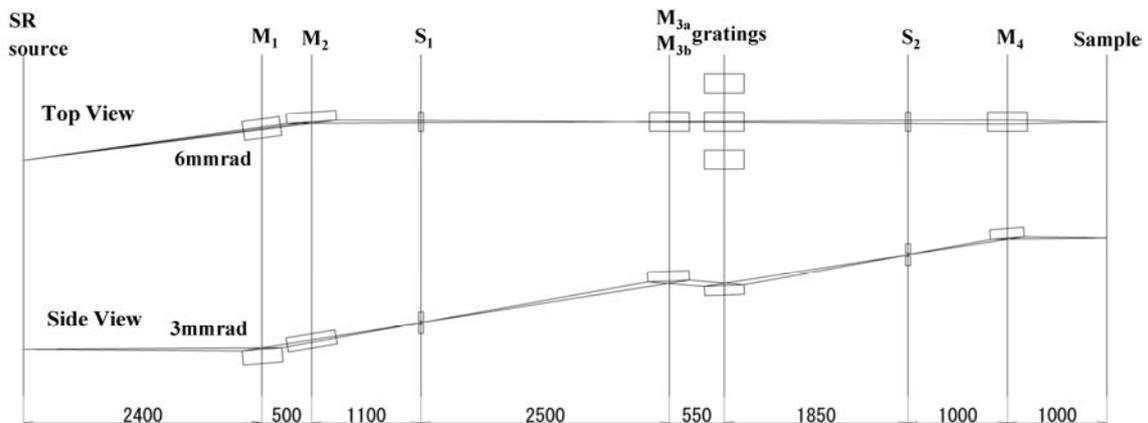
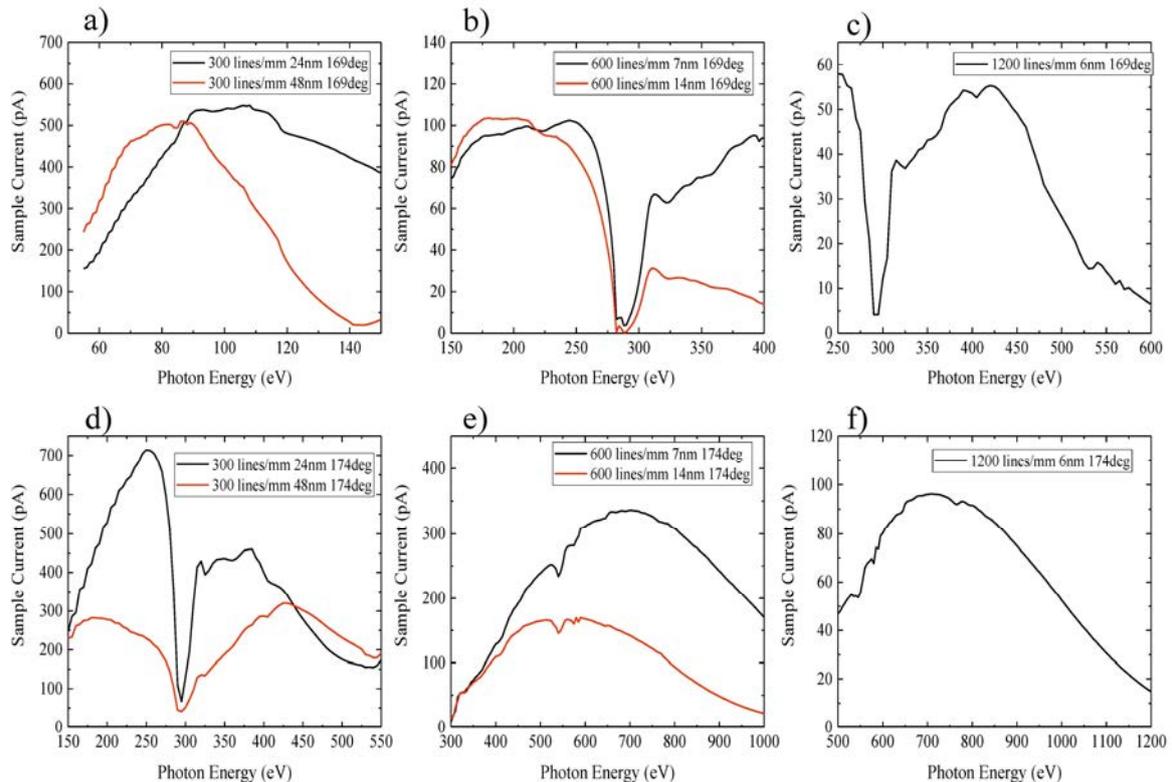


図 3-2 BL-11 の光源～測定試料の光学経路 (単位: mm)



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

図 3-3 BL-11 の測定試料位置における X 線強度分布

BL-11 で使用可能な測定方法は、試料電流を検出する全電子収量法 (TEY)、試料-検出器間に阻止電場を印可し、マイクロチャンネルプレート (MCP) により運動エネルギーの高い電子のみを検出する部分電子収量法 (PEY)、シリコンドリフト検出器 (SDD) を用いて蛍光 X 線を検出する部分蛍光収量法 (PFY) の 3 種類がある。

SR センターで測定した B、O 及び Na の K 吸収端エネルギー付近は、模擬廃棄物ガラス試料の電子伝導性が悪く、チャージアップの影響で歪んだスペクトルが得られることから、PFY でのデータを採用した。なお、試料状態により PFY 以外で測定した XANES スペクトルは、以降に示す結果に測定方法を付記した。

KEK-PF での Si の K 吸収端エネルギー (1850 eV 付近) の測定は、SR センターと同様に SDD を用いた蛍光収量法を採用し、BL-27A においてアクリル製小型チャンバに測定試料をセットして減圧状態で実施した。また、KEK-PF での Ce の L₃ 吸収端エネルギー (5.72 keV 付近) の測定は、Ge 多素子検出器を用いた蛍光収量法を採用し、BL-27B において試料ホルダーへ測定試料をセットして大気雰囲気下で実施した。

3.3 XANES スペクトル解析方法

B の K 吸収端 XANES スペクトルは、B-O 配位構造である 3 配位 sp^2 構造 (BO_3) と 4 配位 sp^3 構造 (BO_4) によってスペクトル形状が変化する^[4-7]。本研究では、前例^[4]にならい 2022 年度までと同様、 BO_3 由来のスペクトルと BO_4 由来のスペクトルに波形分離し、配位構造の割合 $[BO_3]/[BO_4]$ を評価した。

ここで、B の K 吸収端 XANES スペクトルの解析手順に関し、図 3-4 に示す PF798-12HLW、C1-26HLW 試料を例に述べる。PF798-12HLW 試料は、現行ガラス固化体製造用の原料ガラス PF798 に廃棄物成分を 12wt% (酸化物換算) 添加した模擬廃棄物ガラスであり、C1-26HLW 試料は、PF798 組成の Si/B モル比 1.84 から Si/B モル比 0.61 に調製した原料ガラスへ廃棄物成分を 12wt% (酸化物換算) 添加した模擬廃棄物ガラスである。

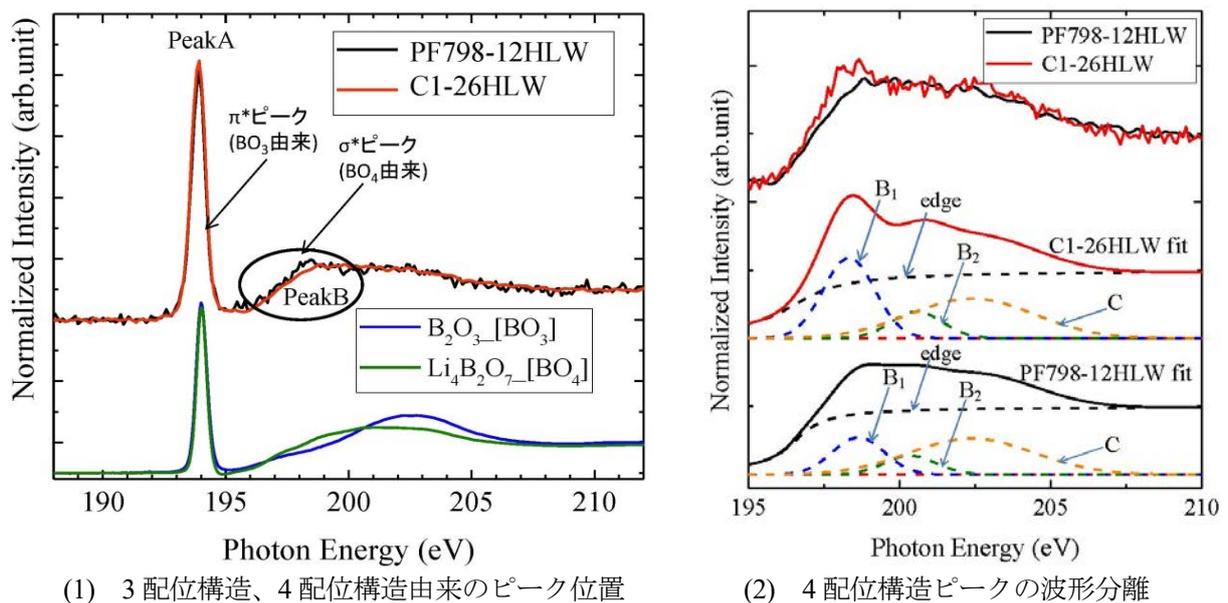


図 3-4 B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離

B の K 吸収端 XANES スペクトルは、図 3-4 (1)に示す Peak A と記した 194 eV 付近の尖塔形状の BO_3 由来の π^* ピークと、Peak B と記した 196~202 eV 付近のブロードな BO_4 由来の σ^* ピークに区別できる^[4]。このスペクトルの波形分離計算の妥当性は、図 3-4 (1)の下端に示す 3 配位 sp^2 構造 (BO_3) が主な B_2O_3 粉末と 4 配位 sp^3 構造 (BO_4) を含む $Li_4B_2O_7$ のスペクトル形状からも判断できる。ただし、Peak B は図 3-4 (2)に示すように、 B_1 及び B_2 の 2 つの波形が重畳し、また edge や C として分離されるブロードな吸収を含んでいる。ここでは、edge や C の吸収も除外して、 π^* ピーク面積 A と σ^* ピーク面積 B_1+B_2 の割合 $(B_1+B_2)/A$ から 3 配位構造 (BO_3) と 4 配位構造 (BO_4) の割合を評価した。よって、 π^* ピークの積算面積 A と σ^* ピークの積算面積 B_1+B_2 の割合 $(B_1+B_2)/A$ を、3 配位構造 (BO_3) と 4 配位構造 (BO_4) の割合 $[BO_3]/[BO_4]$ とみなし、 $(B_1+B_2)/A$ の値が上昇すれば BO_3 が減少し BO_4 が増加すると判断した。図 3-4 に示す C1-26HLW 試料は PF798-12HLW 試料より B 含有率が高く、原料ガラス組成である B_2O_3 の 3 配位構造 (BO_3) の割合が高くなると予想されるが、廃棄物充填率が PF798-12HLW 試料より高いため、4 配位構造 (BO_4) 由来の Peak

B が大きくなることを過去の共同研究^[8]において確認している。

Na の K 吸収端 XANES スペクトルは、Na-O 配位構造によって形状が変化する。過去に測定した図 3-5 に示すホウ酸化合物 ($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$) やケイ酸化合物 ($\text{Na}_2\text{O}-(\text{Li}_2\text{O})-\text{SiO}_2$) の Na の K 吸収端 XANES スペクトル^[9]から、後述するガラス試料の Na の K 吸収端 XANES スペクトルは、図 3-5 中のケイ酸化合物 ($\text{Na}_2\text{O}-(\text{Li}_2\text{O})-\text{SiO}_2$) と酷似しており、概ねケイ酸化合物と判断できる。そこで、本研究の Na の K 吸収端 XANES スペクトル解析は、ケイ酸ガラスにおける Na の K 吸収端 XANES スペクトル^[10-14]を参考に、規格化した XANES スペクトルを対象に Na の K 吸収端エネルギーを算出し、ガラス組成との相関を評価した。また、規格化 XANES スペクトルをガウス関数及び逆正接関数に波形分離し、主だったピークのエネルギーとガラス組成の相関を評価した。

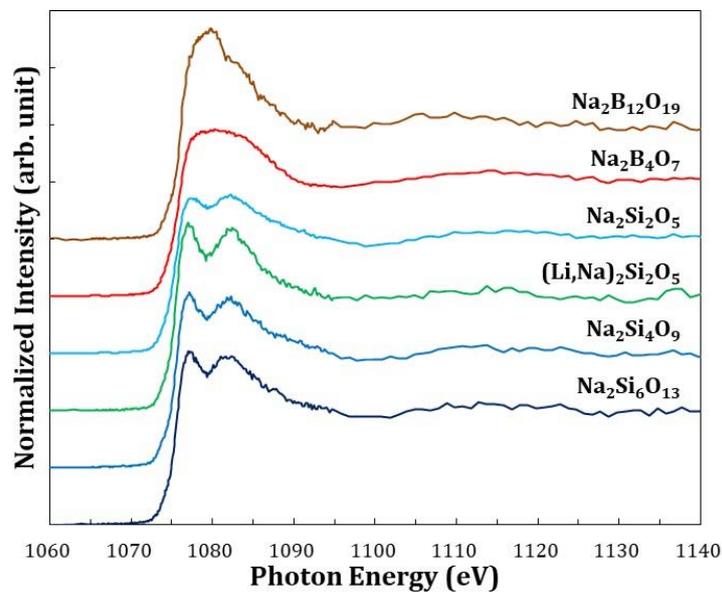


図 3-5 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-(\text{Li}_2\text{O})-\text{SiO}_2$ の Na の K 吸収端 XANES スペクトル^[9]

O 及び Si の K 吸収端 XANES スペクトルの解析は、B 及び Na の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離方法に倣い、規格化したスペクトルを相互に比較することで評価した。

Ce の L_3 吸収端 XANES スペクトルの解析は、標準試料として CeO_2 粉末試薬及び還元調整した Ce^{3+} 含有ガラスのスペクトルを基準に、 Ce^{3+} と Ce^{4+} の存在割合を評価した。

4. XAFS 測定結果

4.1 B の K 吸収端 XANES スペクトル

本研究に供したガラス試料と B_2O_3 粉末の B の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-1 に示す。ガラス試料のスペクトルは、194 eV 付近の 3 配位構造 (BO_3) 由来のピークと共に、197~199 eV に B_2O_3 粉末のスペクトル (図中の破線) で確認されない 4 配位構造 (BO_4) 由来のピークが観察でき、3 配位構造 (BO_3) と 4 配位構造 (BO_4) が混在する。また、いずれのガラス試料とも 197~199 eV の 4 配位構造 (BO_4) 由来ピークは、凝固表層 (-C 試料) の方が切断面 (-P 試料) より高く出現した。

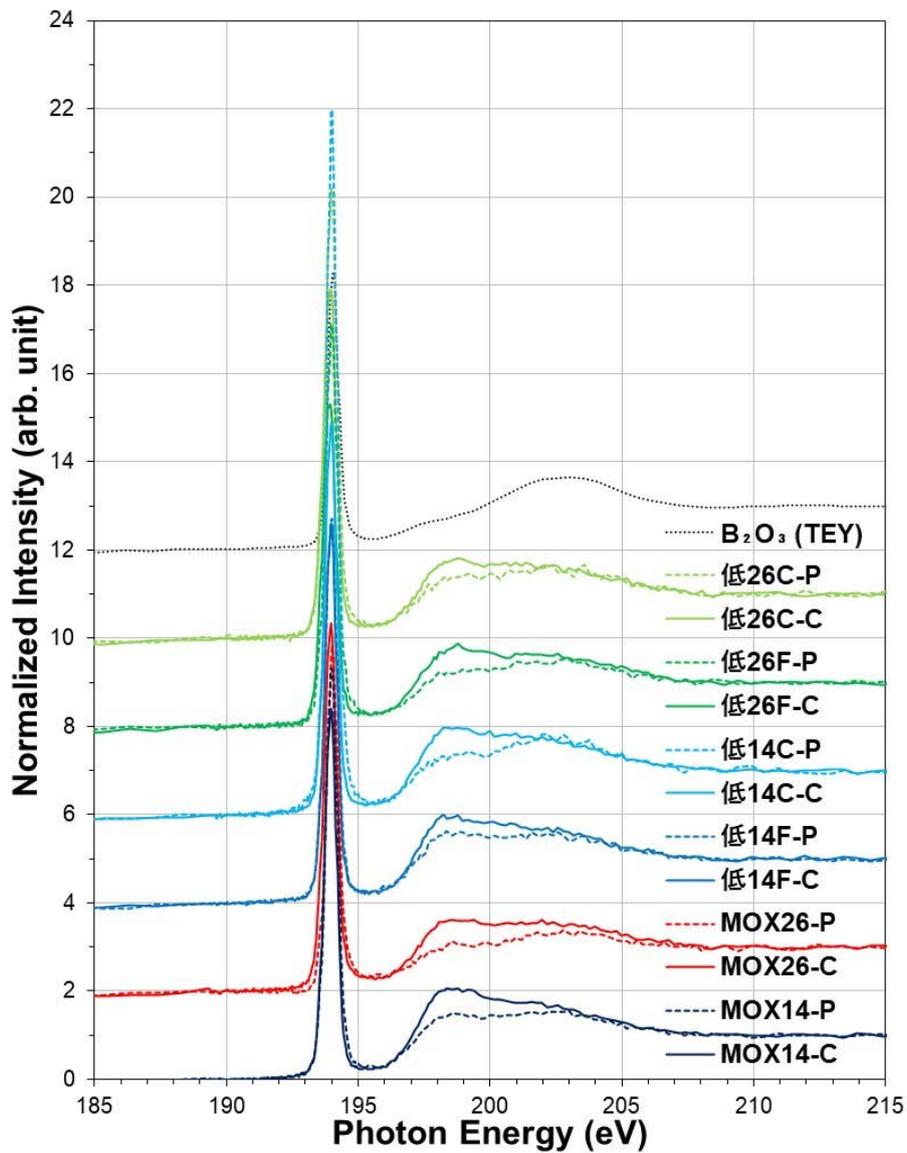
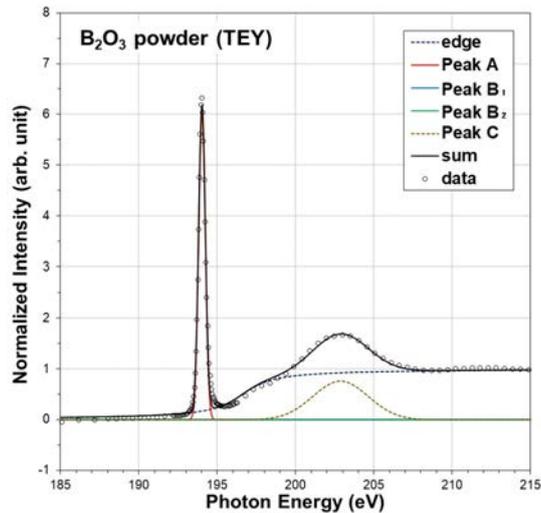
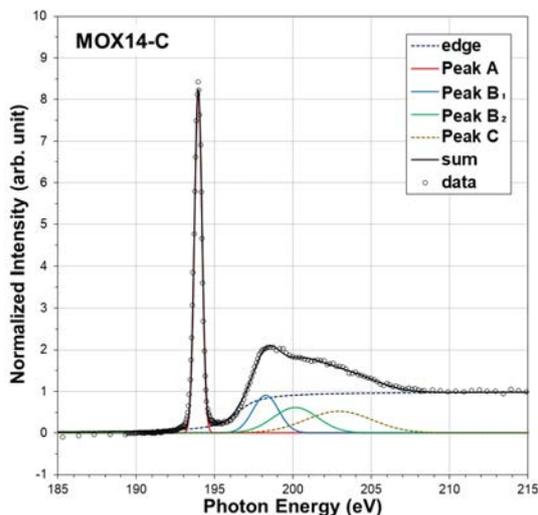


図 4-1 本研究に供したガラス試料の B の K 吸収端 XANES スペクトル

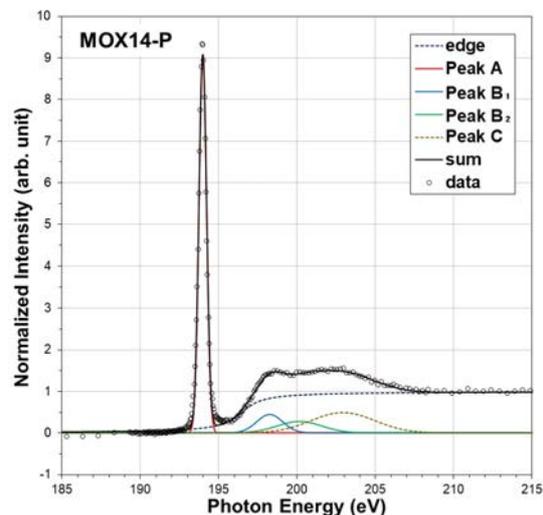
ここで、図 4-1 に示した B_2O_3 粉末と凝固表層と切断面の各ガラス試料の K 吸収端 XANES スペクトルを対象に、図 3-4 の要領に従い、3 配位構造 (BO_3) 由来の π^* ピークを Peak A、4 配位構造 (BO_4) 由来の π^* ピークを Peak B_1 と Peak B_2 として、その他の edge と Peak C に波形分離した結果を図 4-2 (1)~(13)に記す。 B_2O_3 粉末は 3 配位構造 (BO_3) のみと考えられ、図 4-2 (1)の波形分離結果に示すように 3 配位構造 (BO_3) 由来の Peak A のみとなり、4 配位構造 (BO_4) 由来の Peak B_1 と Peak B_2 は認められない。一方、図 4-2 (2)~(13)に示した各ガラス試料の波形分離結果は、3 配位構造 (BO_3) 由来の Peak A と 4 配位構造 (BO_4) 由来の Peak B_1 と Peak B_2 が出現する。



(1) B_2O_3 粉末 (TEY 測定)

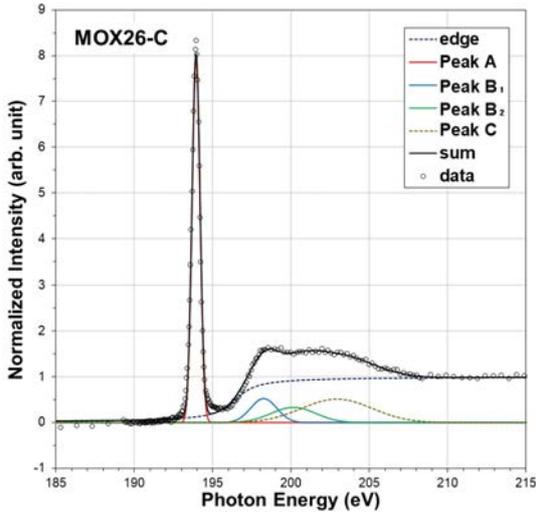


(2) MOX14-C 試料 (凝固表層)

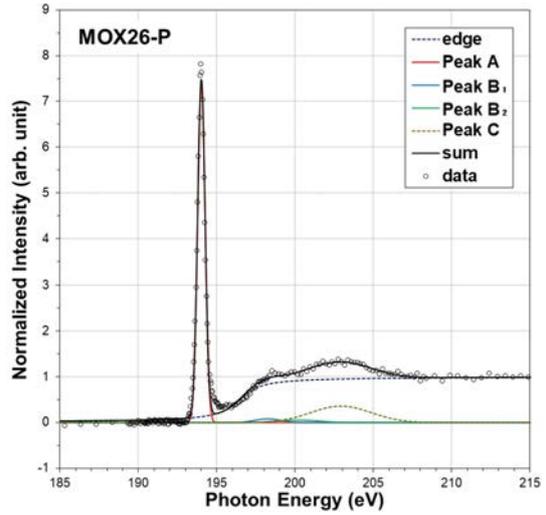


(3) MOX14-P 試料 (切断面)

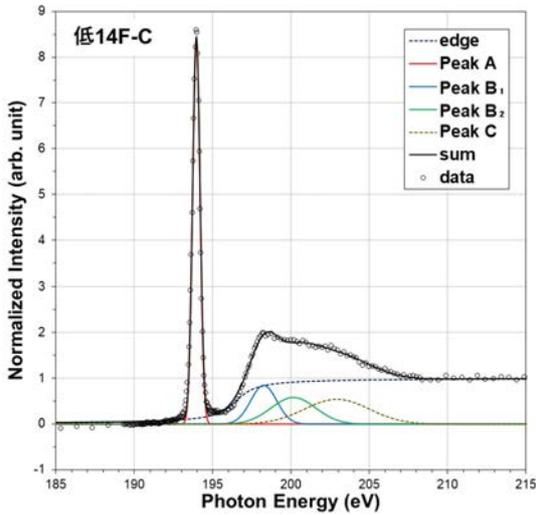
図 4-2 凝固表層及び切断面の B の K 吸収端 XANES スペクトル波形分離結果 (1/3)



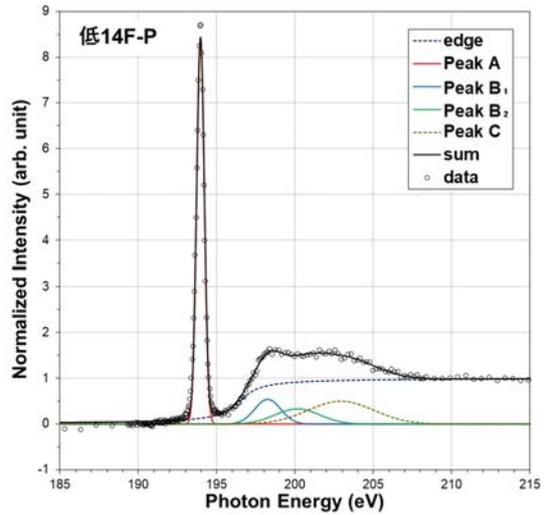
(4) MOX26-C 試料 (凝固表層)



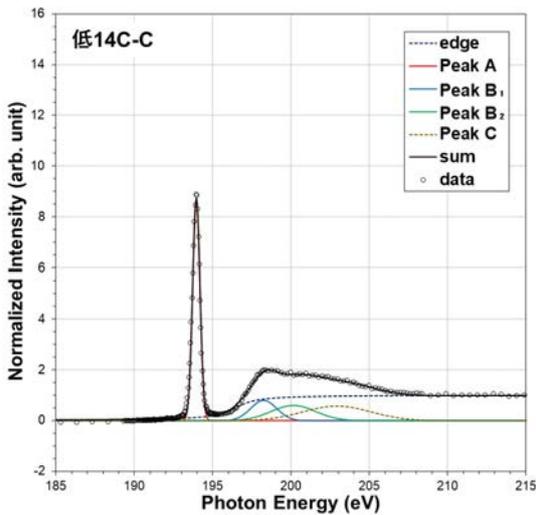
(5) MOX26-P 試料 (切断面)



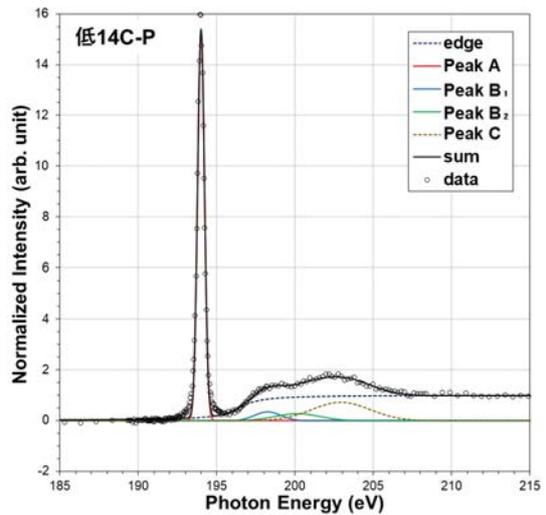
(6) 低 14F-C 試料 (凝固表層)



(7) 低 14F-P 試料 (切断面)



(8) 低 14C-C 試料 (凝固表層)



(9) 低 14C-P 試料 (切断面)

図 4-2 凝固表層及び切断面の B の K 吸収端 XANES スペクトル波形分離結果 (2/3)

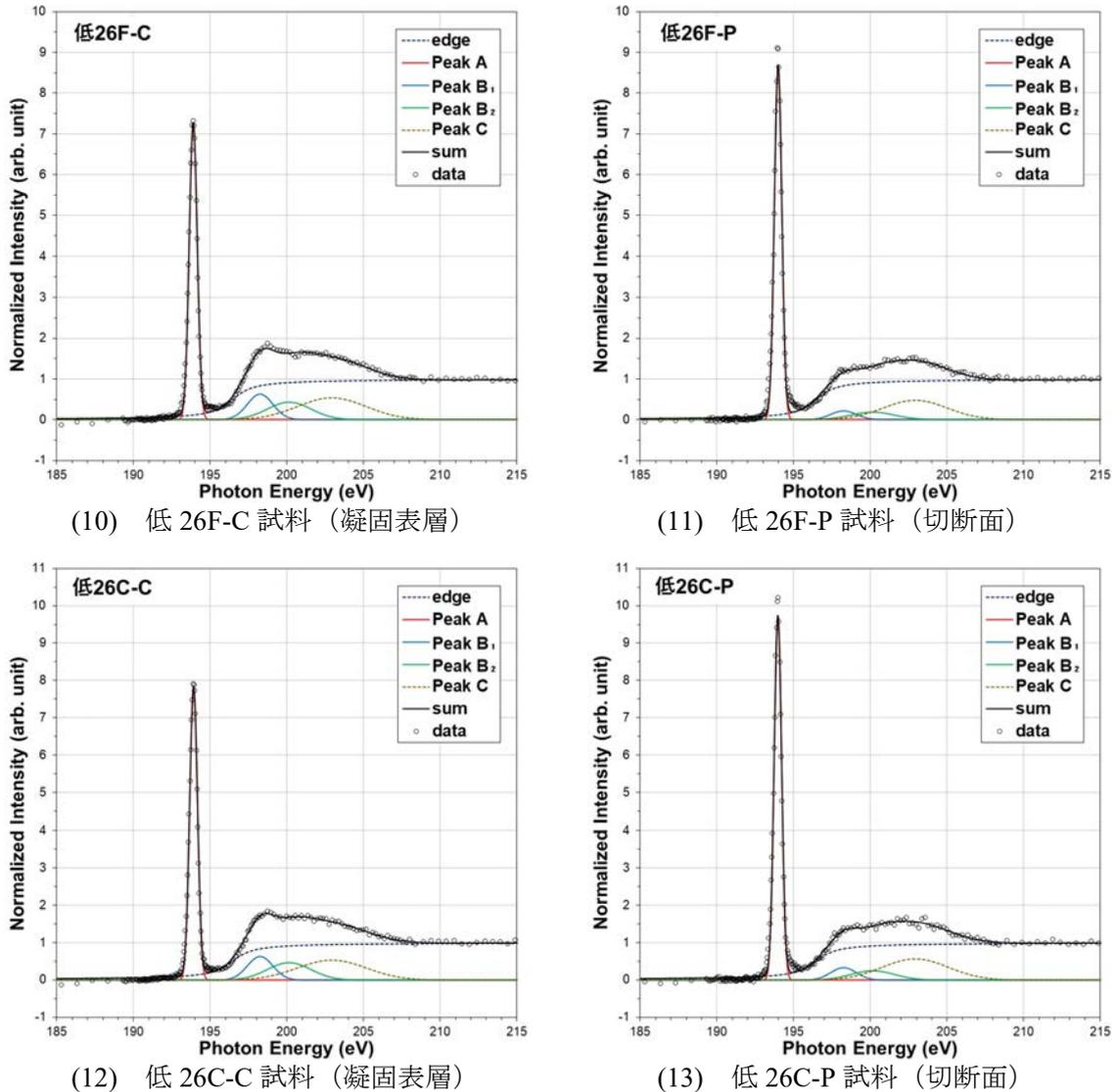


図 4-2 凝固表層及び切断面の B の K 吸収端 XANES スペクトル波形分離結果 (3/3)

図 4-2 (2)~(13)に示したガラス試料の B の K 吸収端 XANES スペクトル波形分離結果から、3 配位構造 (BO_3) 由来の Peak A と 4 配位構造 (BO_4) 由来の Peak (B_1+B_2) のピーク面積比 $(\text{B}_1+\text{B}_2)/\text{A}$ 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の作製に供した廃液組成や廃棄物充填率による違いよりも、凝固表層と切断面でピーク面積比 $(\text{B}_1+\text{B}_2)/\text{A}$ に大きな差が現れることを確認した。なお、ピーク面積比 $(\text{B}_1+\text{B}_2)/\text{A}$ は、3 配位構造 (BO_3) と 4 配位構造 (BO_4) の存在比と一致するものではなく、3 配位構造 (BO_3) と 4 配位構造 (BO_4) の割合が増減する傾向を示しているに過ぎない。

本研究に供した模擬廃棄物ガラス試料のいずれも、凝固表層 (-C 試料) のピーク面積比 $(\text{B}_1+\text{B}_2)/\text{A}$ が切断面 (-P 試料) より大きな値を示している。このことは、凝固したガラス表層の B-O 配位構造がガラス内部の B-O 配位構造と比較して 4 配位構造 (BO_4) の割合が高くなることを示唆する。なお、切断面 (-P 試料) の作製において、円柱状のガラス塊から切出した薄いガラス円板の表面を研磨処理した際、切断面 (-P 試料) に存在した B-O の 4 配位構造 (BO_4) が処理水へ溶

出した可能性も否定できない。しかしながら、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^[15]が知られている。仮に研磨処理で B-O 成分が溶出したと想定すれば、3 配位構造 (BO₃) が 4 配位構造 (BO₄) より多く失われ、切断面 (-P 試料) のピーク面積比(B₁+B₂)/A は高い値を示すが、測定スペクトルから研磨処理による B-O 成分の溶出は少ないと判断できる。

また、MOX 模擬廃液 (白金族あり) を用いて作製した廃棄物充填率 14wt% の MOX14-C, -P 試料は、廃棄物充填率 26wt% の MOX26-C, -P 試料よりピーク面積比(B₁+B₂)/A が高く、廃棄物濃度が高くなると 4 配位構造 (BO₄) の割合が高くなると考えられる。同様に、高燃焼度模擬廃液 (白金族なし) と原料ガラスカートリッジから作製した廃棄物充填率 14wt% の低 14F-C, -P 試料のピーク面積比(B₁+B₂)/A は、26wt% の低 26F-C, -P 試料より高い値を示す。しかし、高燃焼度模擬廃液 (白金族なし) と原料ガラスカレットを用いた廃棄物充填率 14wt% の低 14C-P 試料 (切断面) は 26wt% の低 26C-P 試料 (切断面) よりピーク面積比(B₁+B₂)/A が低い。過去に廃棄物充填率が異なるリン添加ガラスを本研究と同様に評価した結果、廃棄物充填率が高いほどピーク面積比 (B₁+B₂)/A が高くなるが、廃棄物成分を含まないリン添加原料ガラスのピーク面積比(B₁+B₂)/A が模擬廃棄物ガラスより高い値を示した^[16]。つまり、模擬廃棄物ガラスの廃棄物充填率が高くなるとともに、B-O 配位構造は 4 配位構造 (BO₄) の割合が高くなる傾向があるものの、廃棄物成分の中に 3 配位構造 (BO₃) から 4 配位構造 (BO₄) への移行を抑制する成分の存在が予想される。

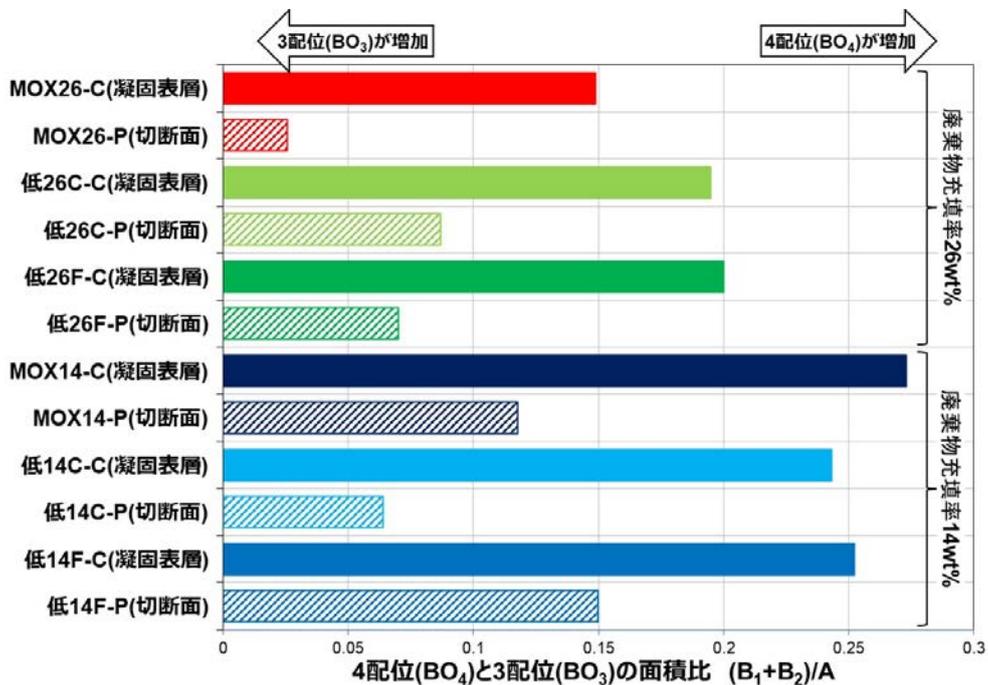


図 4-3 3 配位構造 (BO₃) Peak A と 4 配位構造 (BO₄) Peak (B₁+B₂) の面積比 (廃棄物充填率 26wt% 試料を上側、14wt% 試料を下側に記載)

次に、図 4-2 (2)~(13) のガラス試料の 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 Peak A に着目し、これら模擬廃棄物ガラスの凝固表層 (-C 試料) と切断面 (-P 試料) の Peak A エネルギー位置を図 4-4 に示す。同じガラス塊から採取した凝固表層 (-C 試

料)と切断面(-P 試料)の Peak A エネルギー位置を比較すると、いずれのガラス試料とも切断面(-P 試料、図中の白抜き○)より凝固表層(-C 試料、図中の塗り潰し●)が低エネルギー側に出現した。切断面(-P 試料)が熔融ガラス状態の B-O 配位構造を冷却凝固後も維持し、凝固表層(-C 試料)が冷却凝固する過程で図 4-4 中の矢印「→」で記した Peak A の低エネルギー側へシフトしたと仮定すると、この Peak A のエネルギーシフトの原因として、凝固したガラス表層の組成がガラス内部の組成から変化した可能性が想定される。

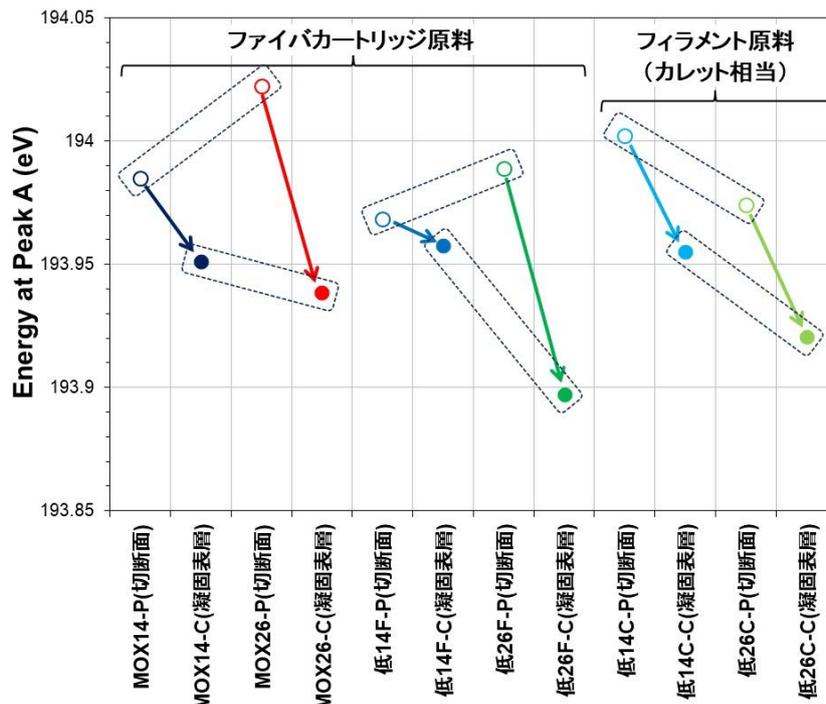


図 4-4 3 配位構造 (BO₃) Peak A のエネルギー位置
 (「→」は切断面から凝固表層への変化、点線枠は廃棄物充填率による比較)

これまで原料ガラスと模擬廃棄物ガラスの切断面試料を対象に Peak A エネルギー位置を評価した結果^[17]、原料ガラスへ廃棄物成分を含有させた模擬廃棄物ガラスが原料ガラスより低いエネルギー位置に Peak A が出現することを確認している。また本研究と同じ原料ガラス PF798 組成で作製した廃棄物充填率の異なる模擬廃棄物ガラスを比較した結果、廃棄物充填率 26wt% のガラス試料の Peak A エネルギー位置は廃棄物充填率 12wt% のガラス試料より低エネルギー側に出現することを確認しており^[18]、この廃棄物充填率 26wt% ガラス試料の化学組成は、Na₂O 濃度が廃棄物充填率 12wt% のガラス試料より高い。そこで、実ガラス固化体に含まれる Na₂O がモル濃度換算で最も多い廃棄物成分であることも考慮し、2022 年度に測定した Na₂O 添加原料ガラス PF798 の切断面の XANES スペクトルから波形分離計算により Peak A エネルギー位置を求めた。その結果、Na₂O モル濃度に対する Peak A エネルギー位置の相関^[19]は、図 4-5 に示すように Na₂O モル濃度が高くなるに従って Peak A エネルギー位置が低エネルギー側へシフトすることが確認できる。つまり、Peak A が低エネルギー側へシフトする事象の一因として、熔融ガラスが冷却凝固する過程において廃棄物成分である Na₂O がガラス凝固表層に凝集した可能性が考えられる。

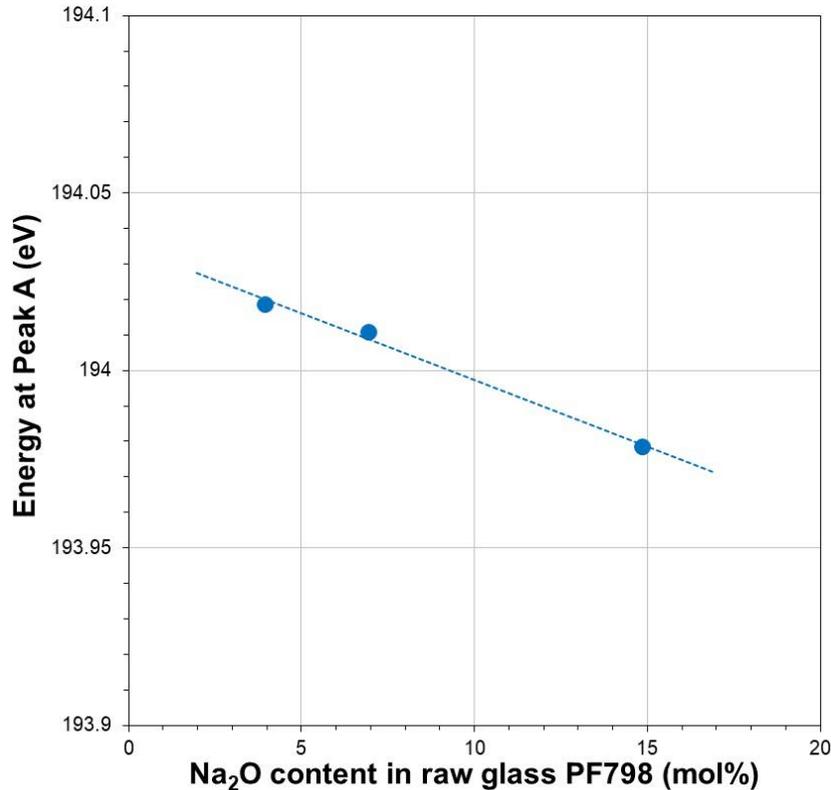


図 4-5 Na₂O 濃度に対する PF798 組成 3 配位構造 (BO₃) Peak A のエネルギー位置

さらに、図 4-4 に示した 3 配位構造 (BO₃) 由来ピークの Peak A エネルギー位置に関し、図中の点線枠で示したように模擬廃棄物ガラスの凝固表層 (-C 試料) 同士又は切断面 (-P 試料) 同士を比較すると、廃棄物充填率に対する Peak A エネルギー位置の相関が異なっている。ファイバカートリッジ原料ガラスから作製した模擬廃棄物ガラスの凝固表層 (-C 試料) の Peak A のエネルギー位置は、廃棄物充填率 14wt% の MOX14-C 試料や低 14F-C 試料が廃棄物充填率 26wt% の MOX26-C 試料や低 26F-C 試料より高く、反対に切断面 (-P 試料) の Peak A のエネルギー位置は、MOX14-P 試料や低 14F-C 試料が MOX26-C 試料や低 26F-C 試料より低い。一方、フィラメント原料ガラス (ガラスカレット相当) と高燃焼度模擬廃液 (白金族なし) から作製した凝固表層 (-C 試料) の Peak A のエネルギー位置は、廃棄物充填率 14wt% の低 14C-C 試料が廃棄物充填率 26wt% の低 26C-C 試料より高く、切断面 (-P 試料) も低 14C-P 試料が低 26C-P 試料より高くなった。

図 4-5 に示したように Na₂O モル濃度の高いほど Peak A エネルギー位置が低エネルギー側へシフトするならば、模擬廃棄物ガラスの廃棄物充填率が高いほど Na₂O モル濃度は高く、Peak A エネルギー位置の低下が想定される。しかしながら、切断面 (-P 試料) である MOX14-P 試料と MOX26-P 試料又は低 14F-P 試料と低 26F-P 試料を比較すると、図 4-5 に示した Na₂O モル濃度は高くなるに従って Peak A エネルギー位置が低くなる逆の相関となっている。この矛盾の原因として、前述した模擬廃棄物ガラスの廃棄物充填率が高くなると、B-O 配位構造は 4 配位構造 (BO₄) の割合が高くなる傾向がある一方で、3 配位構造 (BO₃) から 4 配位構造 (BO₄) への移行を抑制する廃棄物成分の存在が想定され、この廃棄物成分による配位構造の移行に影響していると考えられる。

4.2 O の K 吸収端の XANES スペクトル

本研究に供した模擬廃棄物ガラス試料を対象に、蛍光収量法（PFY）により測定した O の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-6 に示す。これまで模擬廃棄物ガラス試料等を対象に O の K 吸収端 XANES スペクトルを測定し、530～535 eV の領域に d 電子軌道を有する鉄 (Fe) 等の遷移金属元素を含む化合物によってプリエッジが出現すること^[20]を確認している。

模擬廃棄物ガラス試料の凝固表層 (-C 試料) と切断面 (-P 試料) のスペクトルを比較すると、いずれのガラス試料ともプリエッジが出現し、また 535 eV の切断面 (-P 試料、図中の破線) のホワイトラインのジャンプ高さが凝固表層 (-C 試料、図中の実線) の高さを上回った。

535 eV のホワイトラインの高さは、ガラス試料内に存在する O 量を反映することから、凝固表層と比較してガラス内部の酸化物イオン (O^{2-}) の存在量が高いと判断できる。凝固表層とガラス内部の空隙やイオン密度が同等であれば、 O^{2-} 量が多いガラス内部は O^{2-} が配位する陽イオンの原子価は高く、 O^{2-} 量が少ない凝固表層は陽イオンの原子価は低くなる。結果的に、 O^{2-} に配位する陽イオンとして原子価が+1 価のアルカリ金属イオン等が凝固表層に集中すると予想される。

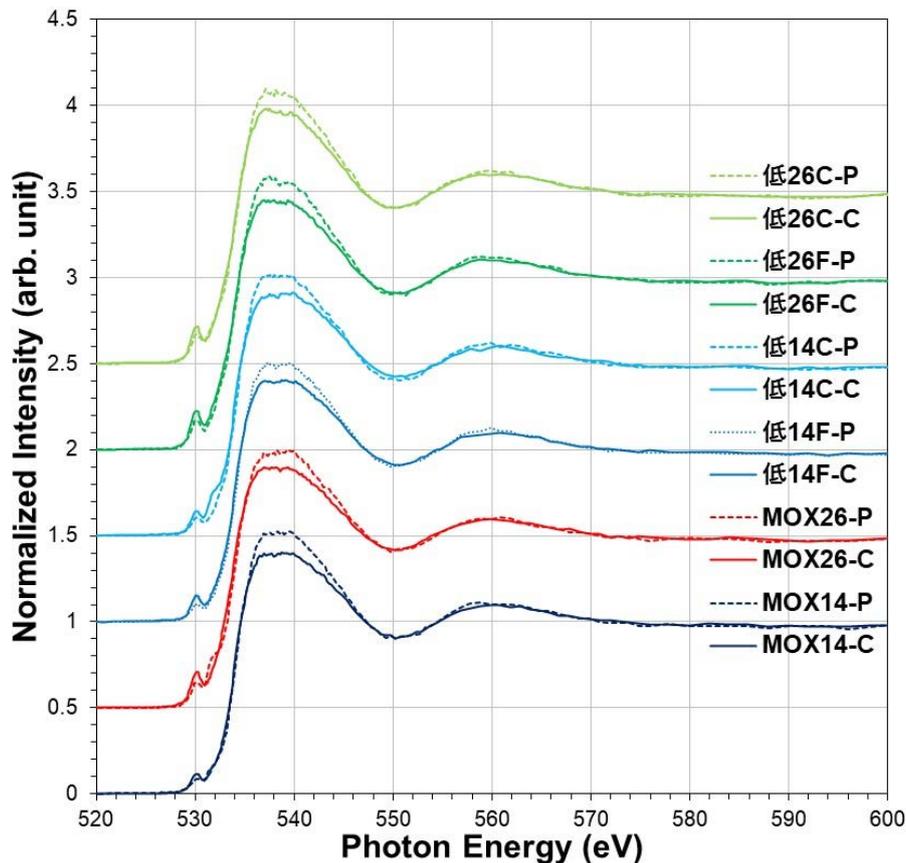
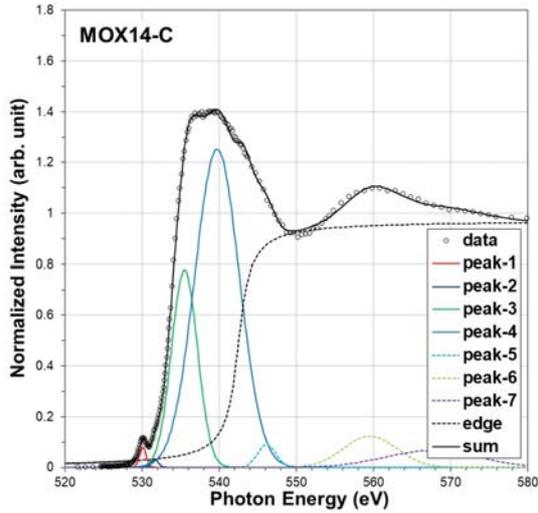
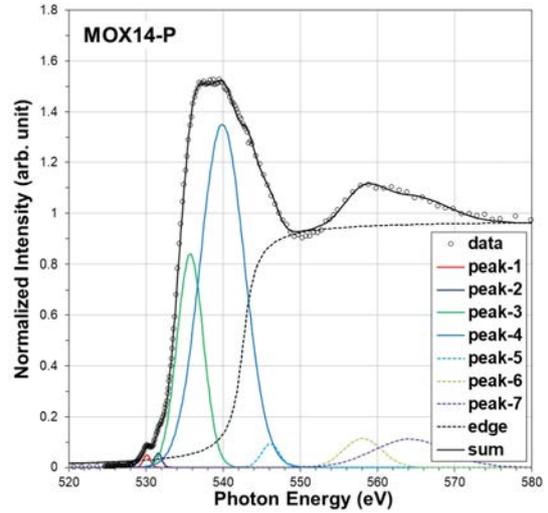


図 4-6 本研究に供したガラス試料の O の K 吸収端 XANES スペクトル

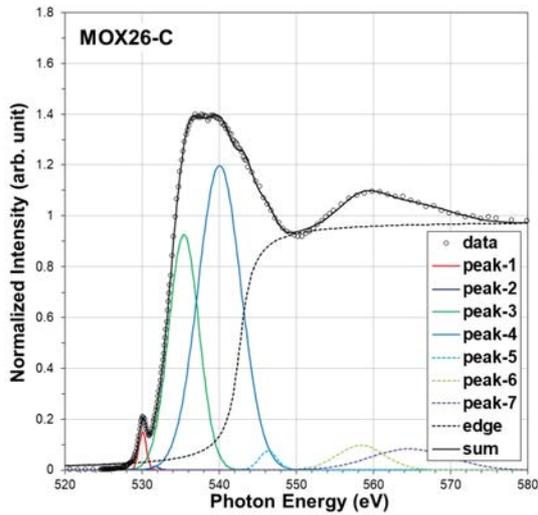
次に、図 4-6 に示したガラス試料の O の K 吸収端 XANES スペクトルを対象に、前述の B のスペクトル解析方法に倣って 7 つのガウス関数と 1 つの逆正接関数に波形分離した。波形分離の計算結果を図 4-7 (1)～(12)に示す。ここで、図 4-7 中の peak-1 及び peak-2 が Fe 等の遷移金属元素を含む化合物によるプリエッジに相当する。



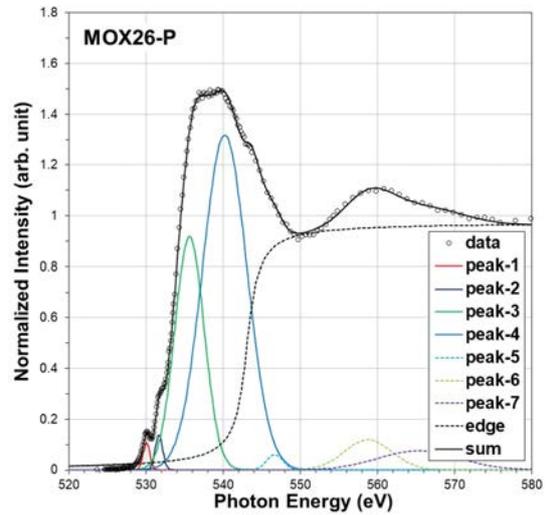
(1) MOX14-C 試料 (凝固表層)



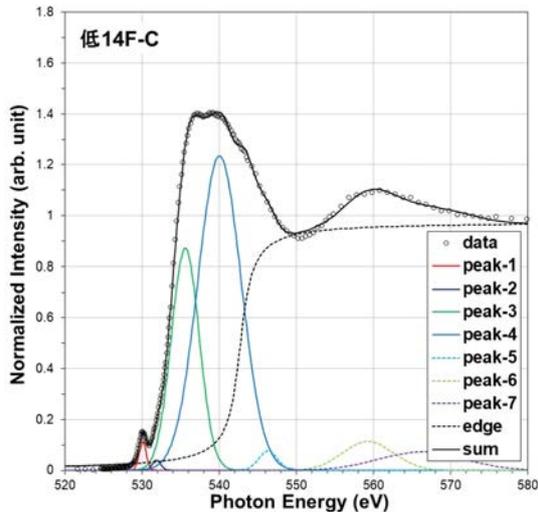
(2) MOX14-P 試料 (切断面)



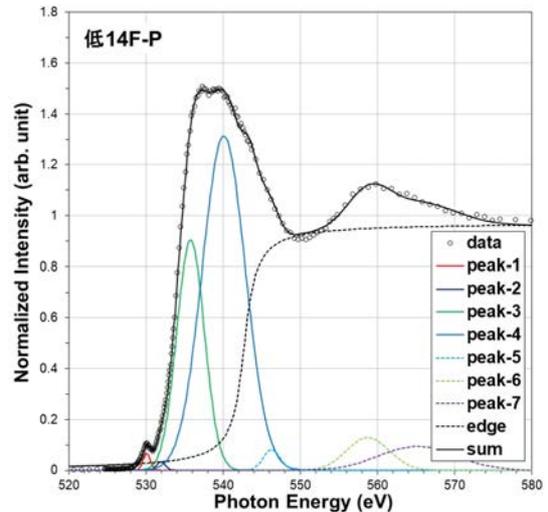
(3) MOX26-C 試料 (凝固表層)



(4) MOX26-P 試料 (切断面)

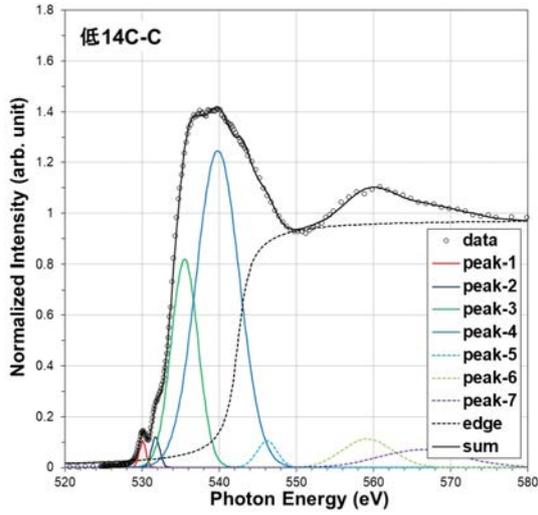


(5) 低 14F-C 試料 (凝固表層)

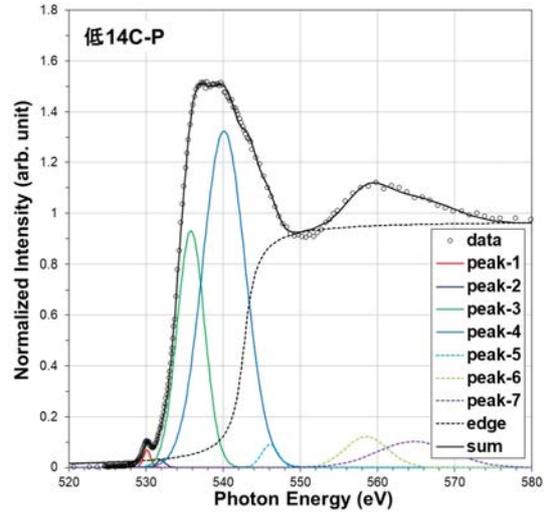


(6) 低 14F-P 試料 (切断面)

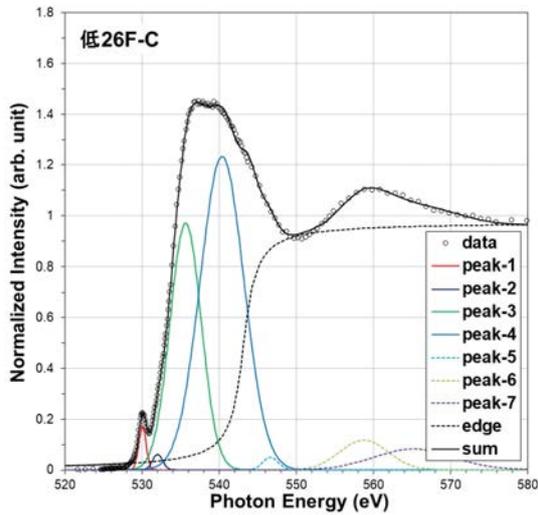
図 4-7 凝固表層及び切断面の O の K 吸収端 XANES スペクトル波形分離結果 (1/2)



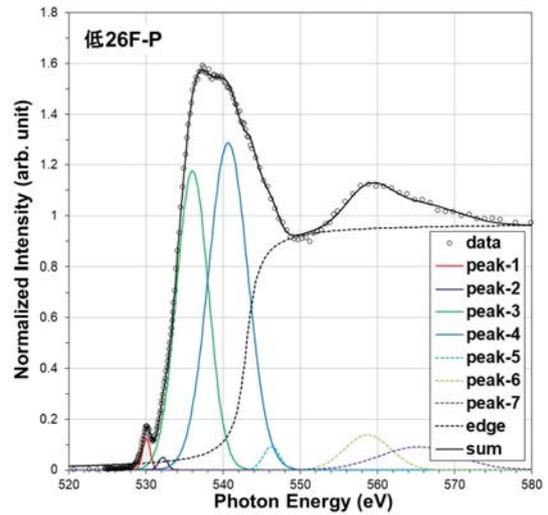
(7) 低 14C-C 試料 (凝固表層)



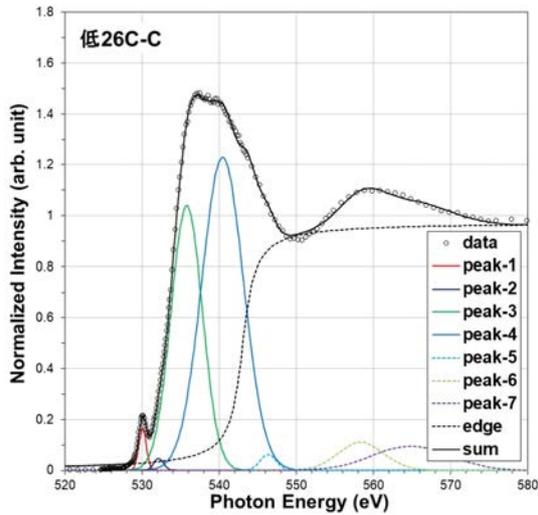
(8) 低 14C-P 試料 (切断面)



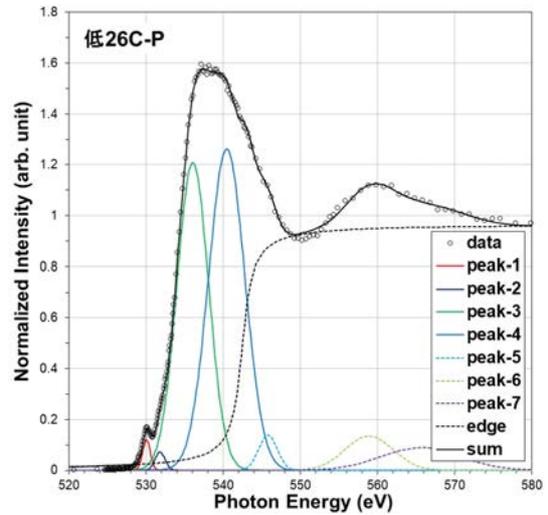
(9) 低 26F-C 試料 (凝固表層)



(10) 低 26F-P 試料 (切断面)



(11) 低 26C-C 試料 (凝固表層)



(12) 低 26C-P 試料 (切断面)

図 4-7 凝固表層及び切断面の O の K 吸収端 XANES スペクトル波形分離結果 (2/2)

図 4-7 (1)~(12)に示した O の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離結果から、模擬廃棄物ガラスの凝固表層 (-C 試料) と切断面 (-P 試料) におけるプリエッジ (peak-1 及び peak-2) のエネルギー位置を図 4-8 に示す。

図 4-8 に示すようにプリエッジ peak-1 のエネルギー位置は、いずれのガラス試料も 530.1 eV 付近に出現し、ファイバカートリッジ原料ガラスとフィラメント原料ガラス(ガラスカレット相当)による違い、廃液組成や廃棄物充填率による違い、凝固表層と切断面による違いは認められなかった。

一方、プリエッジ peak-2 のエネルギー位置は、MOX 模擬廃液 (白金族あり) から作製したガラス試料 (図 4-8 中の MOX14 切断面~MOX26 凝固表層) が廃棄物充填率や切断面と凝固表層との違いによる変化が小さいのに対し、高燃焼度模擬廃液 (白金族なし) から作製したガラス試料 (図 4-8 中の低 14F 切断面~低 26C 凝固表層) は peak-2 のエネルギー位置が大きく変化している。これら廃液組成 (MOX 模擬廃液 (白金族あり)、高燃焼度模擬廃液 (白金族なし)) による peak-2 のエネルギー位置の違いは、表 2-5 に示した MOX 模擬廃液 (白金族あり) がガラス相から析出し易い Ru や Pd を含んでおり、O の K 吸収端プリエッジの出現に寄与する Fe 等の遷移金属の濃度が高燃焼度模擬廃液 (白金族なし) よりも高いことに起因すると推察するが、詳細は不明である。なお、図 4-7 に示したスペクトル波形分離結果において、プリエッジ peak-2 は近接する大きなホワイトラインの peak-3 等と重畳するガラス試料もあり、より精度の高い測定スペクトルを取得する必要がある。

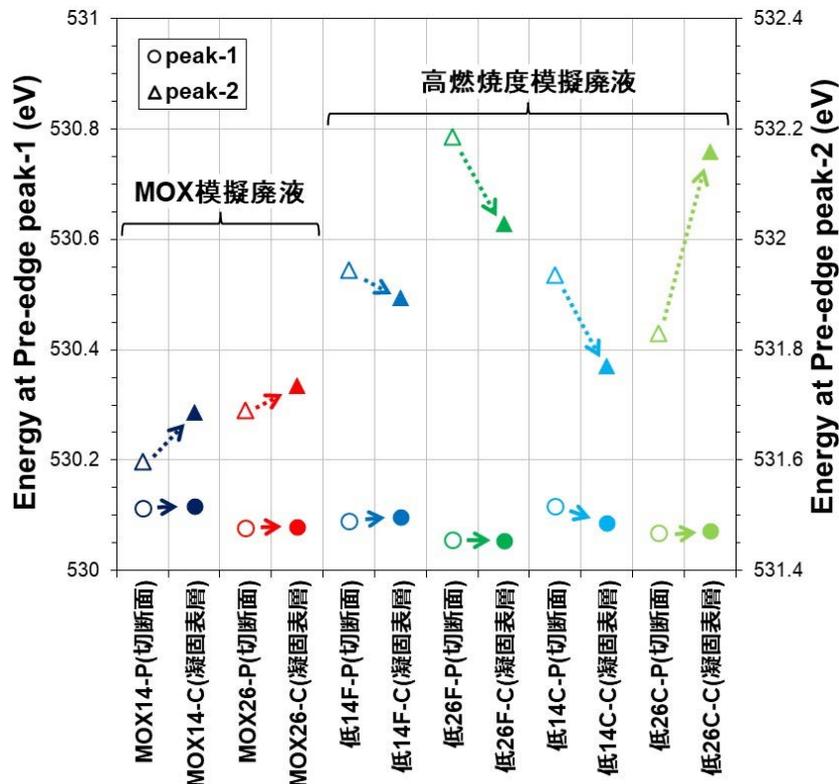


図 4-8 O の K 吸収端プリエッジ peak-1, peak-2 のエネルギー位置 (MOX 模擬廃液作製の 4 試料を左側、高燃焼度模擬廃液作製の 8 試料を右側に記載)

次に、図 4-7 (1)~(12)に示した O の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離結果からプリエッジ (peak-1 及び peak-2) の面積割合を算出した。図 4-9 に示すようにプリエッジ peak-1 の面積割合は廃棄物充填率 26wt% のガラス試料の方が 14wt% のガラス試料より高く、プリエッジ peak-2 の面積割合はバラツキが大きいものの同様に 26wt% のガラス試料の方が 14wt% のガラス試料より高い傾向が見られる。凝固表層 (-C 試料) と切断面 (-P 試料) の peak-1 面積割合を比較すると、凝固表層 (-C 試料) の方が切断面 (-P 試料) より高く、プリエッジに寄与する Fe 等の遷移金属濃度が凝固表層で高くなる可能性が推察される。一方、凝固表層 (-C 試料) と切断面 (-P 試料) の peak-2 面積割合はガラス試料によって増減傾向が一様でなく、図 4-8 に示した peak-2 のエネルギー位置のバラツキ状況と同様、より精度の高い測定スペクトルを取得する必要がある。

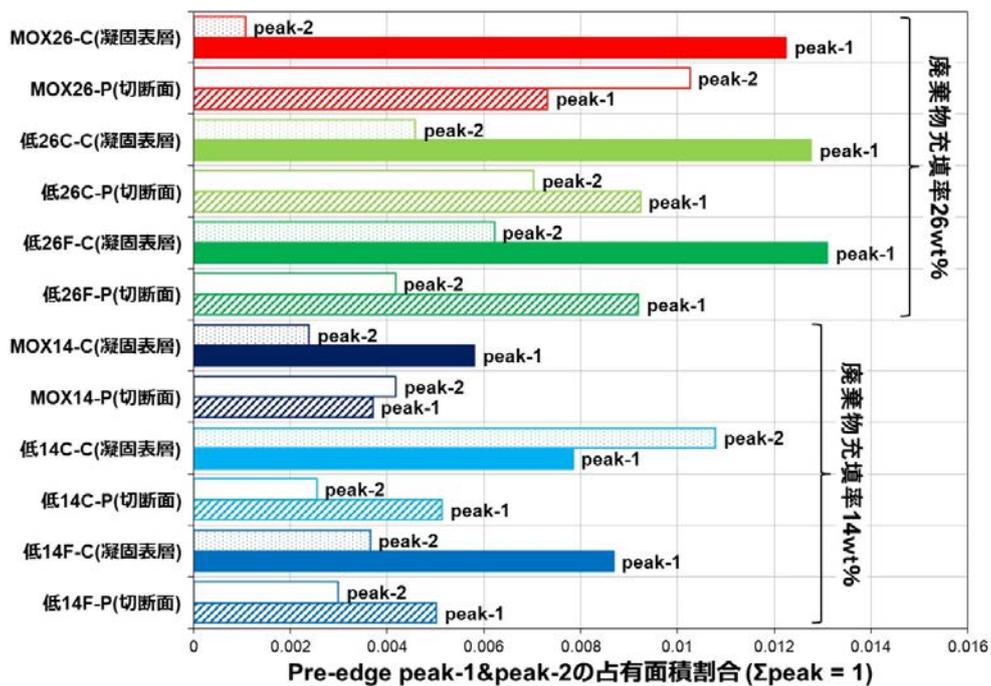


図 4-9 O の K 吸収端プリエッジ peak-1, peak-2 の面積割合 (廃棄物充填率 26wt% 試料を上側、14wt% 試料を下側に記載)

4.3 Na の K 吸収端の XANES スペクトル

本研究に供した模擬廃棄物ガラス試料を対象に、蛍光収量法（PFY）により測定した Na の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-10 に示す。模擬廃棄物ガラス試料のスペクトル形状は、原料ガラスのスペクトルと比較して第 1 ピークが低くなる傾向があり^[21]、廃棄物成分が含まれることによって図 3-5 に示したケイ酸化合物 ($\text{Na}_2\text{O}-(\text{Li}_2\text{O})-\text{SiO}_2$) の Na-O 配位構造から別の構造に移行したと推察する。なお、これら模擬廃棄物ガラス試料のスペクトルは、図 3-5 に示したホウ酸化合物 ($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$) のブロードなスペクトルとも異なっている。

また、模擬廃棄物ガラス試料の凝固表層（-C 試料、図中の実線）と切断面（-P 試料、図中の破線）を比較した結果、いずれのガラス試料も凝固表層と切断面は類似の形状を示した。4.2 節の O のスペクトルで凝固表層にアルカリ金属イオンの集中を予想したが、図 4-10 に示した凝固表層と切断面のスペクトルに差は認められない。図 3-5 に示したケイ酸ナトリウム化合物 ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$) のスペクトル形状を比較すると、Na の K 吸収端ホワイトラインの高さは Na 割合の高い $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ より Na 割合の低い $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ や $\text{Na}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$ の方が高く出現していることから、Na 割合が極端に変わらない場合、凝固表層に Na が集中する形跡を検知することはできない。

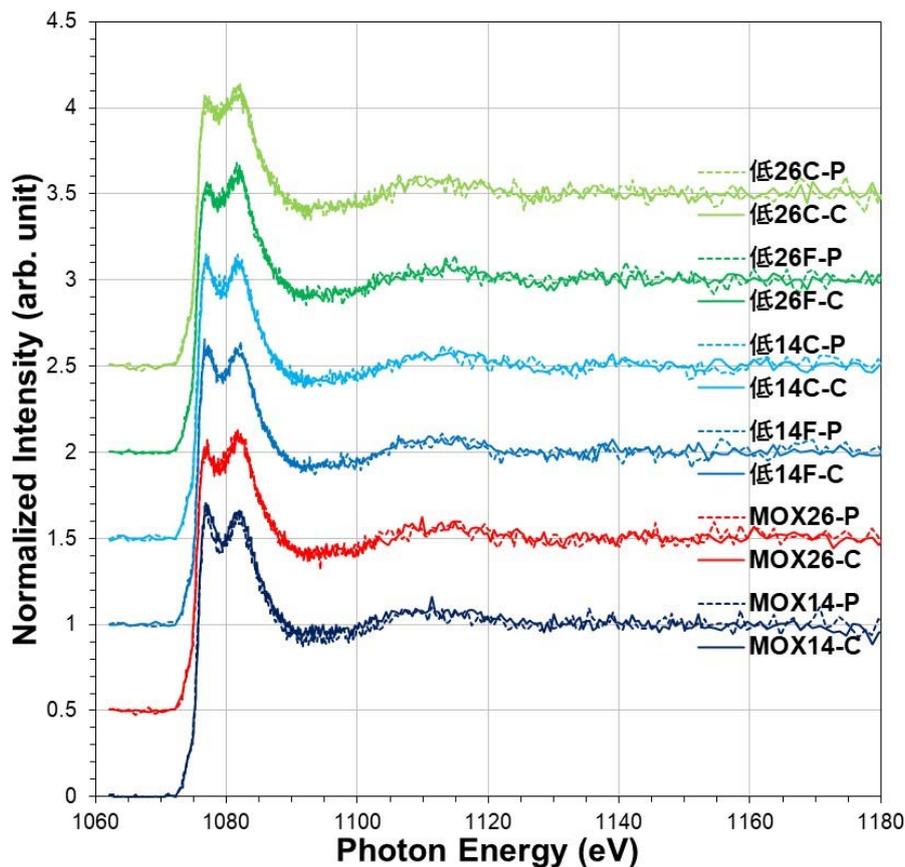


図 4-10 本研究に供したガラス試料の Na の K 吸収端 XANES スペクトル

次に、図 4-10 に示したガラス試料の Na の K 吸収端 XANES スペクトルを対象に、前述の B のスペクトル解析方法に倣って 5 つのガウス関数と 1 つの逆正接関数に波形分離し、その結果を図 4-11 (1)~(12)に示す。図 4-11 中の波形分離した 1077 eV 付近のピーク（peak-2、図中の赤色）は

Na⁺の1s殻から3p軌道への遷移^[10,12,22]に由来するピークであり、ガラス原料に廃棄物成分が含まれることで出現する。また、図4-11中の波形分離した1082 eV付近のピーク（peak-4、図中の紺色線）は、アルミノケイ酸化合物のNa配位環境に由来するピークである。これら2つのピークは、albite (NaAlSi₃O₈)^[10,12-14]のスペクトルに出現するピークと酷似している。このNaのK吸収端XANESスペクトル形状から、本研究に供したガラス試料はいずれもアルミノケイ酸化合物の一つであるalbite (NaAlSi₃O₈)と類似した構造を呈していることが推察できる。

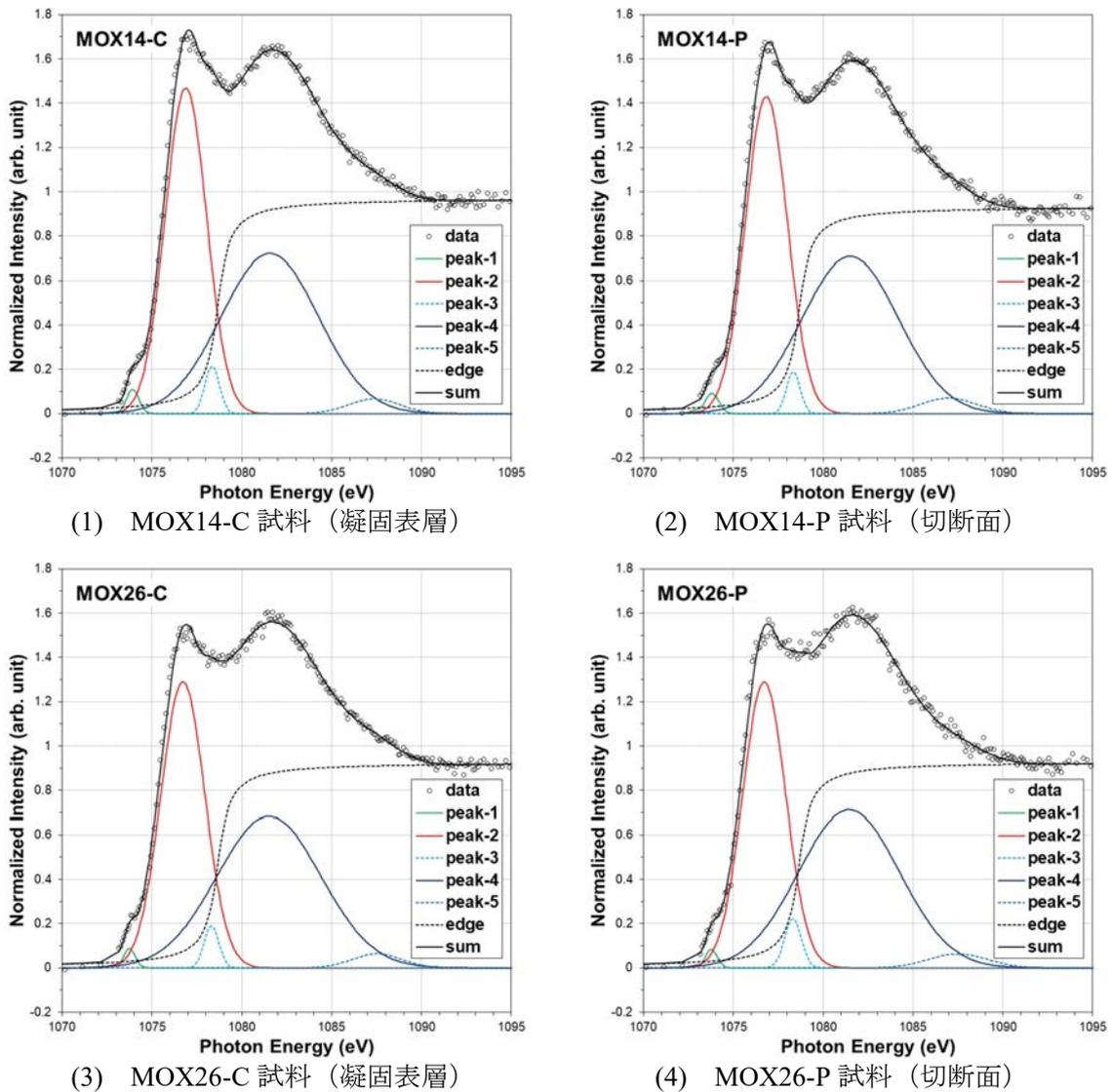
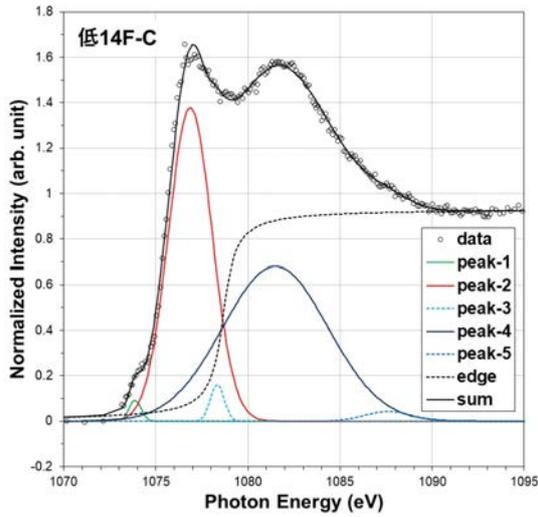
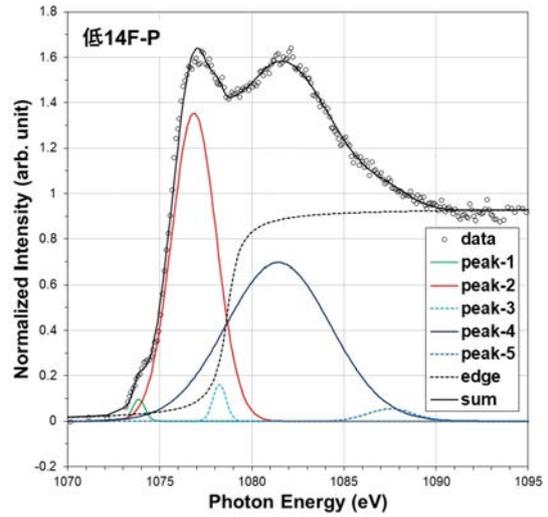


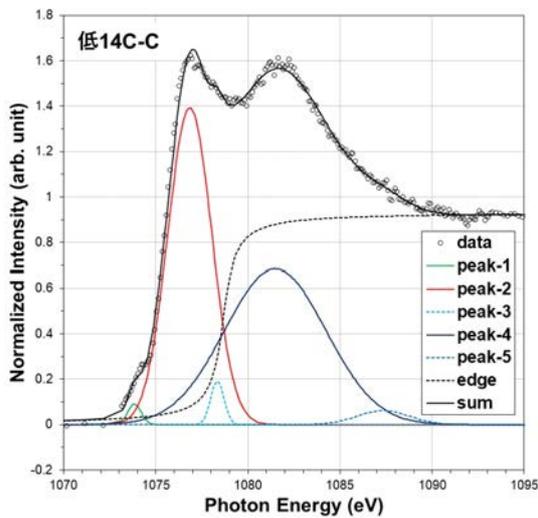
図4-11 凝固表層及び切断面のNaのK吸収端XANESスペクトル波形分離結果 (1/3)



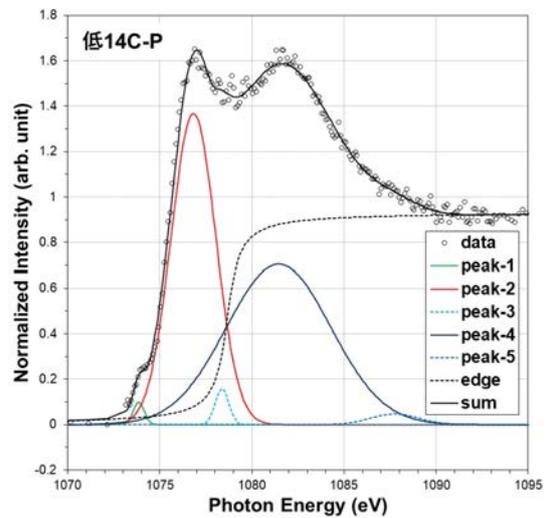
(5) 低 14F-C 試料 (凝固表層)



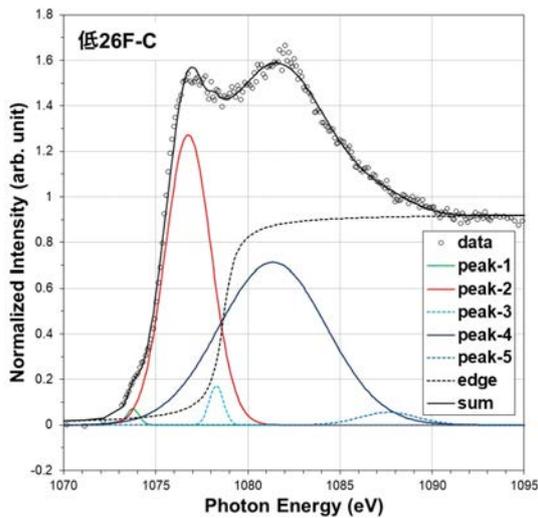
(6) 低 14F-P 試料 (切断面)



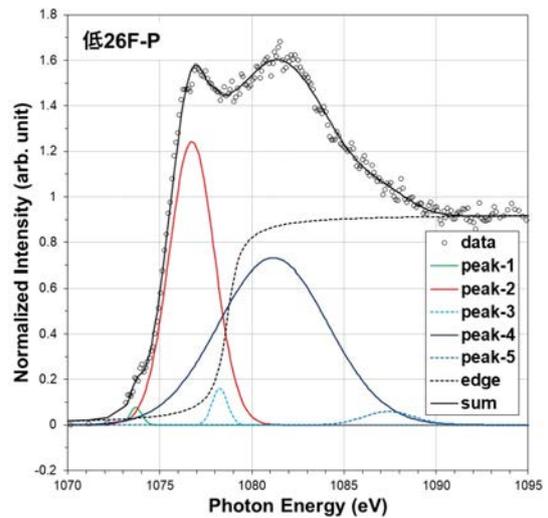
(7) 低 14C-C 試料 (凝固表層)



(8) 低 14C-P 試料 (切断面)



(9) 低 26F-C 試料 (凝固表層)



(10) 低 26F-P 試料 (切断面)

図 4-11 凝固表層及び切断面の Na の K 吸収端 XANES スペクトル波形分離結果 (2/3)

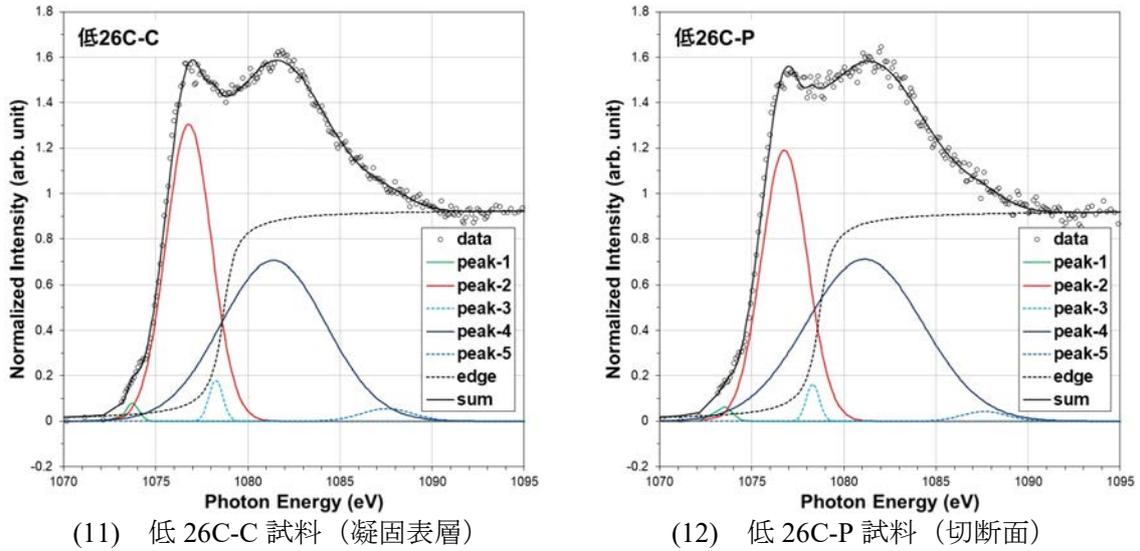


図 4-11 凝固表層及び切断面の Na の K 吸収端 XANES スペクトル波形分離結果 (3/3)

図 4-11 (1)~(12)に示した Na の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離結果から、模擬廃棄物ガラスの凝固表層 (-C 試料) と切断面 (-P 試料) における第 1 ピーク (peak-2、図中の赤線) 及び第 2 ピーク (peak-4、図中の紺線) のエネルギー位置を図 4-12 に、第 1 ピーク (peak-2) 及び第 2 ピーク (peak-4) の面積割合を図 4-13 に示す。

Na の K 吸収端の第 1 ピーク (peak-2) 及び第 2 ピーク (peak-4) のエネルギー位置は、図 4-12 に示すように廃棄物充填率 14wt%のガラス試料よりも 26wt%のガラス試料の方が低い傾向にある。凝固表層 (-C 試料) と切断面 (-P 試料) の第 1 ピーク (peak-2) 及び第 2 ピーク (peak-4) のエネルギー位置を比較すると、いずれのガラス試料とも凝固表層 (-C 試料) が切断面 (-P 試料) より高い値を示した。

Na の K 吸収端の第 1 ピーク (peak-2) 及び第 2 ピーク (peak-4) の面積割合は、図 4-13 に示すようにいずれのガラス試料とも第 2 ピーク (peak-4) が第 1 ピーク (peak-2) より大きい。廃棄物含有率による違いは、廃棄物充填率が 26wt%のガラス試料が第 1 ピーク (peak-2) と第 2 ピーク (peak-4) の面積割合の差が大きく、14wt%のガラス試料はこれら面積割合の差が小さい傾向がある。このことから、ガラス中の廃棄物成分が増えるに従い、Na の K 吸収端の第 1 ピーク (peak-2) が減少し、前述したアルミノケイ酸化合物に酷似した第 2 ピーク (peak-4) が増加することから、廃棄物成分によって Na の配位構造がアルミノケイ酸化合物と類似の状態に安定化すると考えられる。

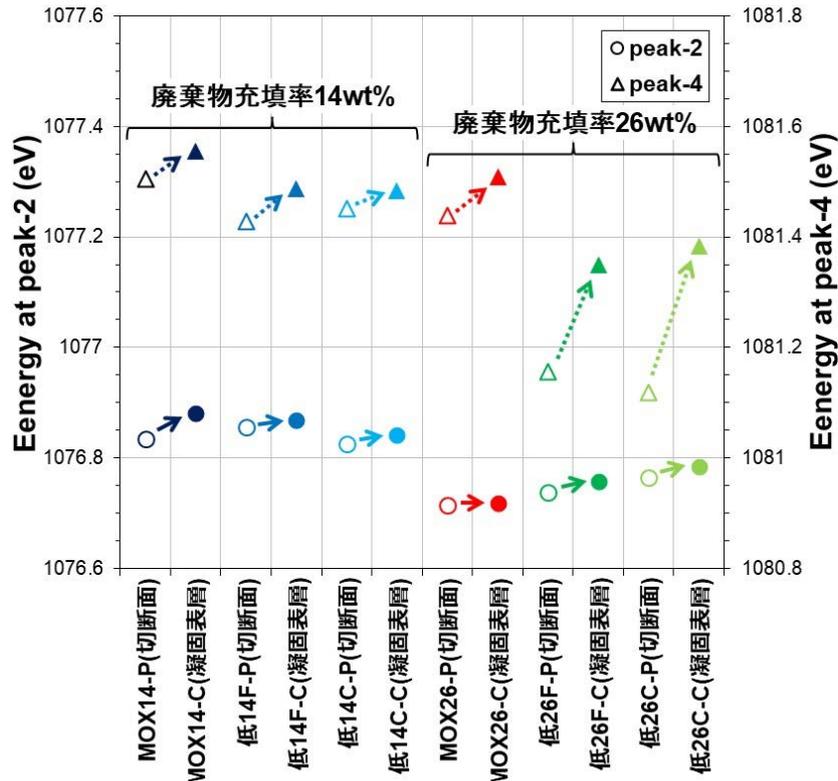


図 4-12 Na の K 吸収端 peak-2, peak-4 のエネルギー位置 (廃棄物充填率 14wt% 試料を左側、26wt% 試料を右側に記載)

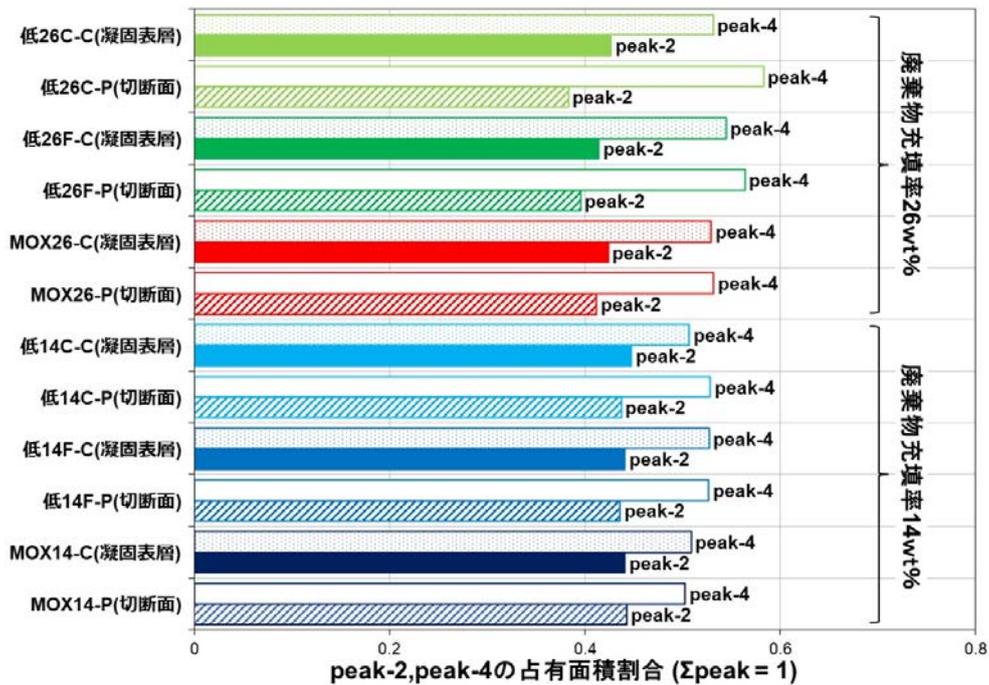


図 4-13 Na の K 吸収端 peak-2, peak-4 の面積割合 (廃棄物充填率 14wt% 試料を下側、26wt% 試料を上側に記載)

4.4 Si の K 吸収端の XANES スペクトル

SDD を用いた蛍光収量法 (PFY) により測定した模擬廃棄物ガラス試料の Si の K 吸収端 XANES スペクトルを、図 4-14 に示す。既報^[23]で、ホウケイ酸ガラス試料の Si 局所構造は SiO_4 骨格構造が堅牢であるものの、 Na_2O 濃度が高くなると Si の K 吸収端ピークエネルギー位置が低エネルギー側へシフトする傾向を観察してきた。前節までの B, O 及び Na の XANES スペクトルにおいて、凝固表層と切断面に組成の違いが予想されたが、図 4-14 に示すようにガラス試料の凝固表層 (-C 試料、図中の実線) と切断面 (-P 試料、図中の破線) のスペクトルに違いは認められなかった。

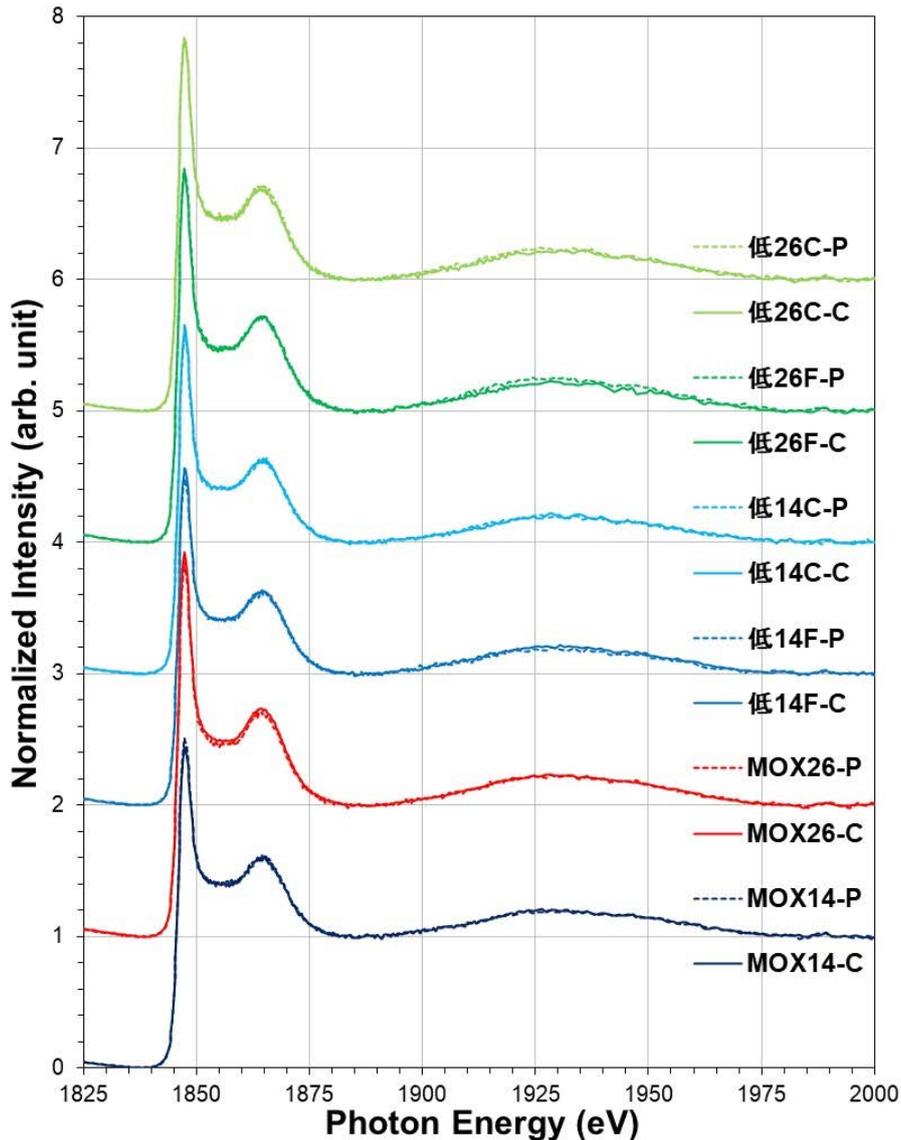
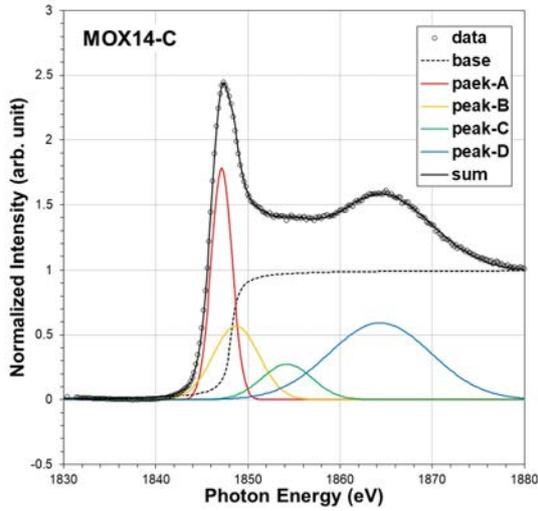
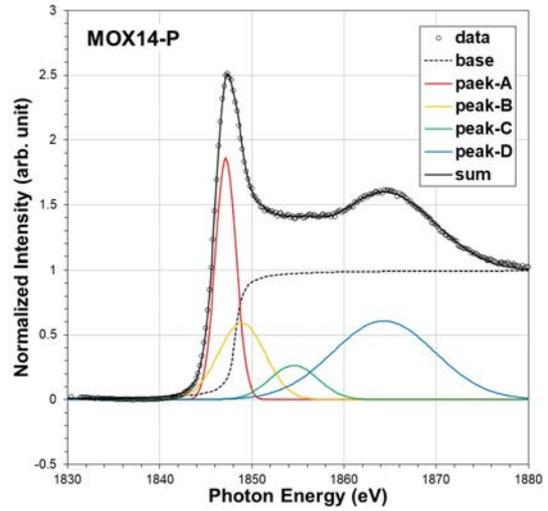


図 4-14 本研究に供したガラス試料の Si の K 吸収端 XANES スペクトル

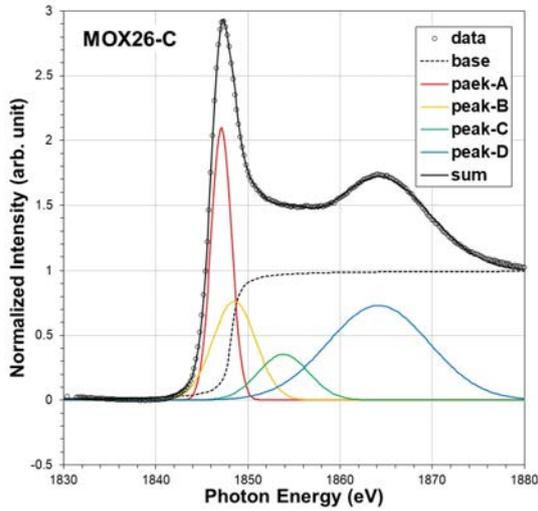
次に、図 4-14 に示したガラス試料の Si の K 吸収端 XANES スペクトルを対象に、前述の B のスペクトル解析方法に倣って 4 つのガウス関数と 1 つの逆正接関数に波形分離した。その結果を図 4-15 (1)~(12)に示す。



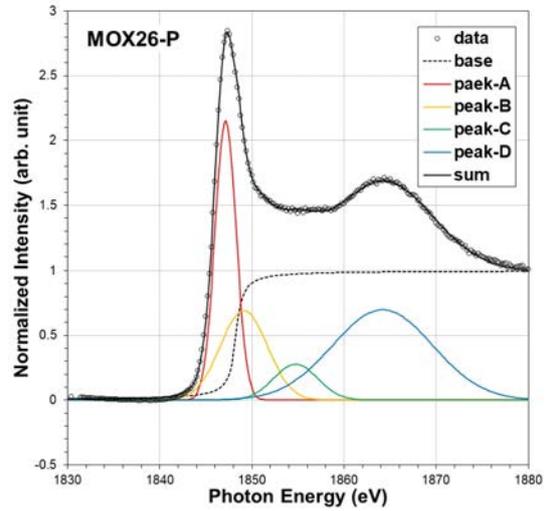
(1) MOX14-C 試料 (凝固表層)



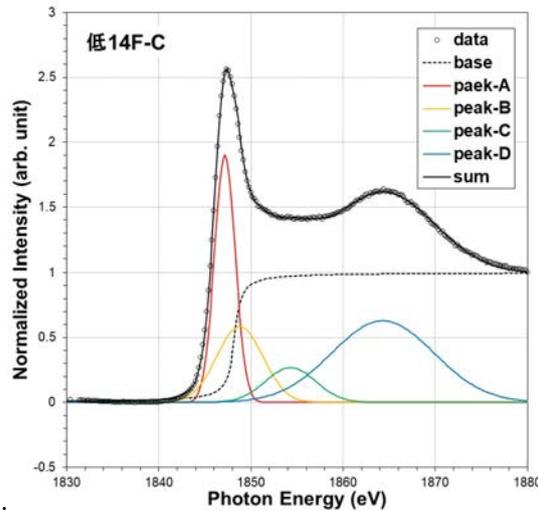
(2) MOX14-P 試料 (切断面)



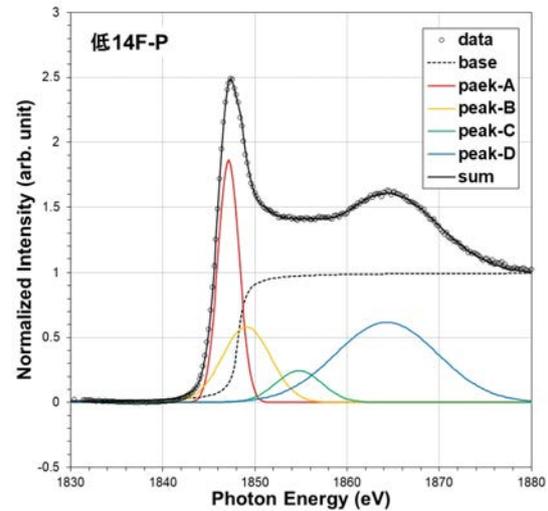
(3) MOX26-C 試料 (凝固表層)



(4) MOX26-P 試料 (切断面)

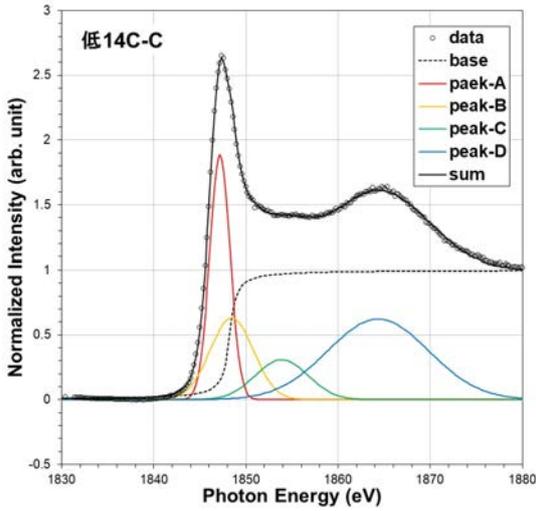


(5) 低 14F-C 試料 (凝固表層)

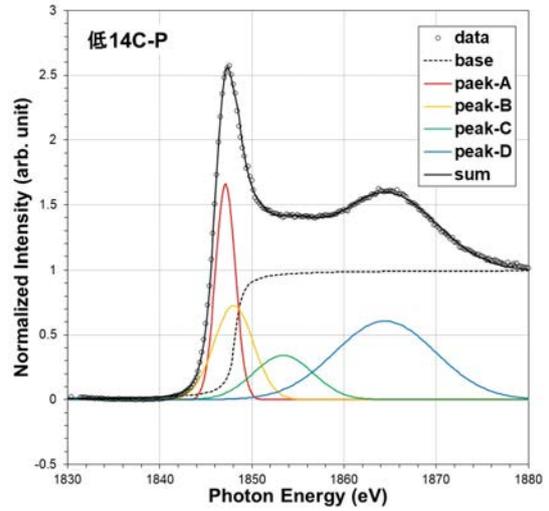


(6) 低 14F-P 試料 (切断面)

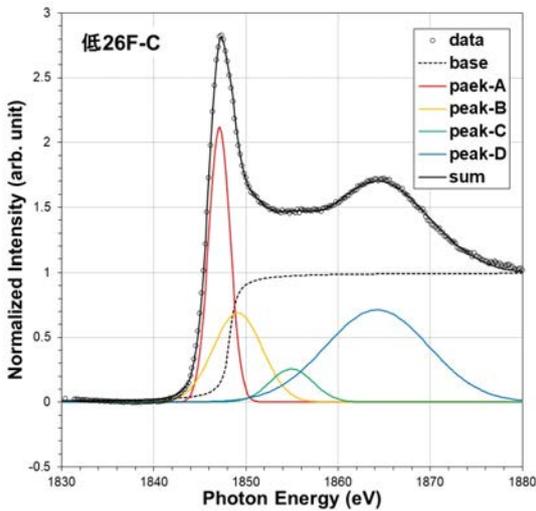
図 4-15 凝固表層及び切断面の Si の K 吸収端 XANES スペクトル波形分離結果 (1/2)



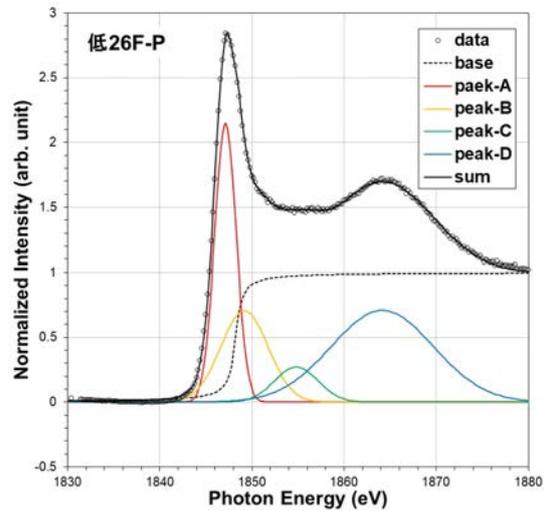
(7) 低 14C-C 試料 (凝固表層)



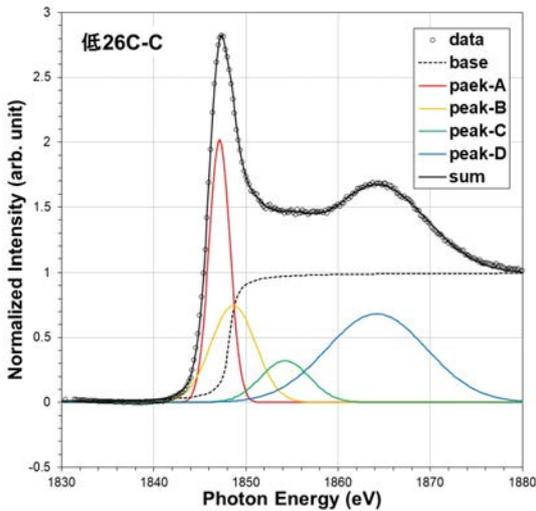
(8) 低 14C-P 試料 (切断面)



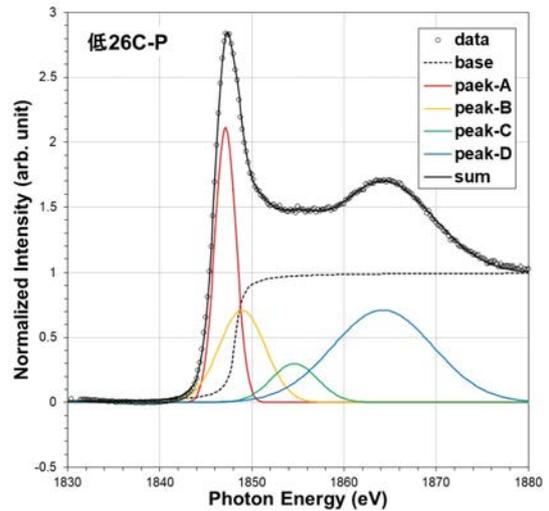
(9) 低 26F-C 試料 (凝固表層)



(10) 低 26F-P 試料 (切断面)



(11) 低 26C-C 試料 (凝固表層)



(12) 低 26C-P 試料 (切断面)

図 4-15 凝固表層及び切断面の Si の K 吸収端 XANES スペクトル波形分離結果 (2/2)

図 4-15 (1)~(12)に示した Si の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離結果から、模擬廃棄物ガラスの凝固表層 (-C 試料) と切断面 (-P 試料) における吸収端ピーク (peak-A、図中の赤線) 及び第 2 ピーク (peak-D、図中の青線) のエネルギー位置を図 4-16 に、吸収端ピーク (peak-A) 及び第 2 ピーク (peak-D) の面積割合を図 4-17 に示す。

図 4-16 に示すように、吸収端ピーク (peak-A) のエネルギー位置は、廃棄物充填率による差はあまり見られず、いずれのガラス試料も凝固表層 (-C 試料) と切断面 (-P 試料) は同等であった。一方、第 2 ピーク (peak-D) のエネルギー位置は、廃棄物充填率が 26wt% のガラス試料が 14wt% より若干高い傾向を示し、凝固表層 (-C 試料) と切断面 (-P 試料) の差にバラツキはあるものの、大きな違いは確認されなかった。

また、吸収端ピーク (peak-A) 及び第 2 ピーク (peak-D) の面積割合も、図 4-17 に示すように廃棄物充填率による違いはあまりなく、いずれの試料も凝固表層 (-C 試料) と切断面 (-P 試料) とに差は認められなかった。

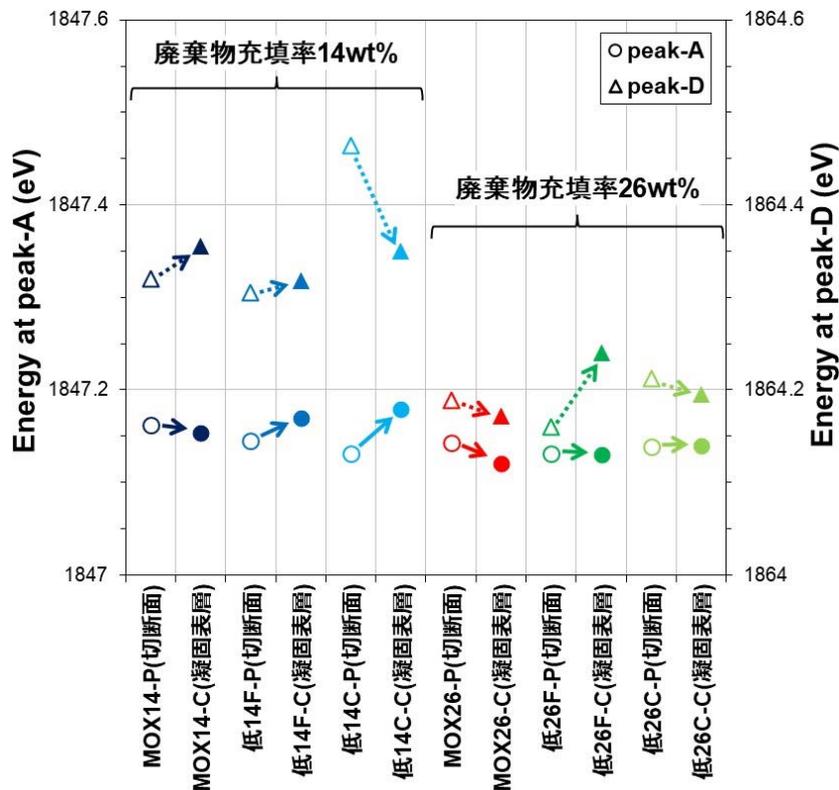


図 4-16 Si の K 吸収端 peak-A, peak-D のエネルギー位置 (廃棄物充填率 14wt% 試料を左側、26wt% 試料を右側に記載)

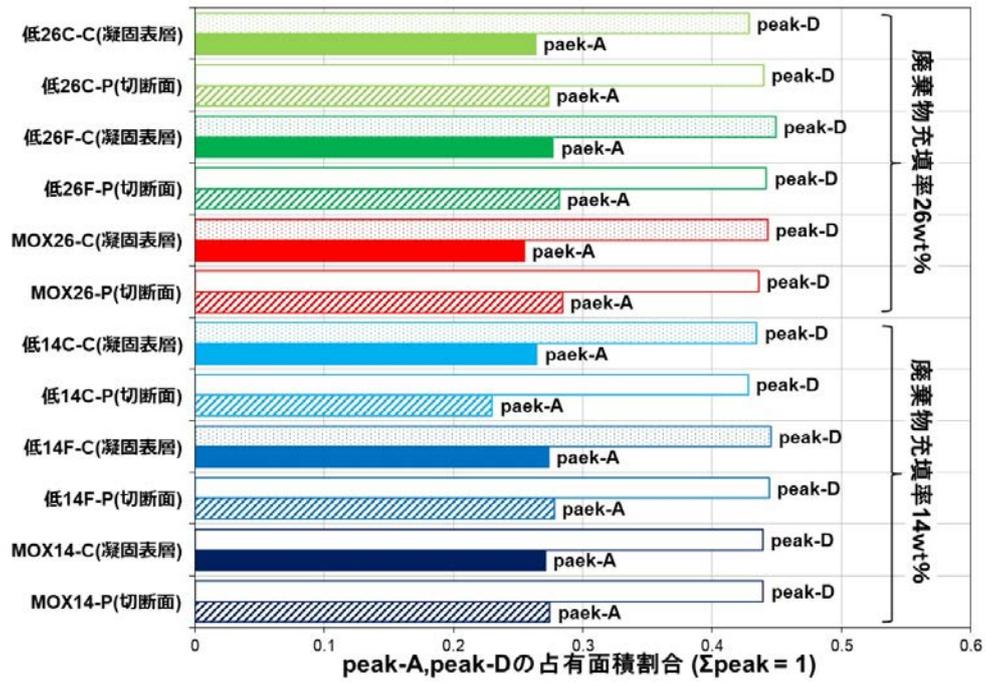


図 4-17 Si の K 吸収端 peak-A, peak-D の面積割合
 (廃棄物充填率 14wt%試料を下側、26wt%試料を上側に記載)

4.5 Ce の L₃ 吸収端 XANES スペクトル

Ge 多素子検出器を用いた蛍光収量法により測定した模擬廃棄物ガラス試料及び CeO₂ 粉末、Ce³⁺ 含有ガラスの標準試料の Ce の L₃ 吸収端 XANES スペクトルを、図 4-18 に示す。ガラス中の Ce を還元処理した Ce³⁺ 含有ガラスの L₃ 吸収端 XANES スペクトル（図中の黒点線）は 5.725 keV 付近に急峻なピークが出現し、4 価状態の CeO₂ 粉末（図中の黒実線）で観察される 5.735 keV 付近のピークが消失する^[24]。本研究に供した模擬廃棄物ガラス試料のスペクトルは 5.725 keV 付近と 5.735 keV 付近にピークが出現しており、Ce³⁺ と Ce⁴⁺ が混在した状態であることが確認できた。ただし、凝固表層試料（-C 試料、図中の実線）は CeO₂ のスペクトルに近く、切断面試料（-P 試料、図中の破線）は Ce³⁺ 含有ガラスのスペクトルに近い。

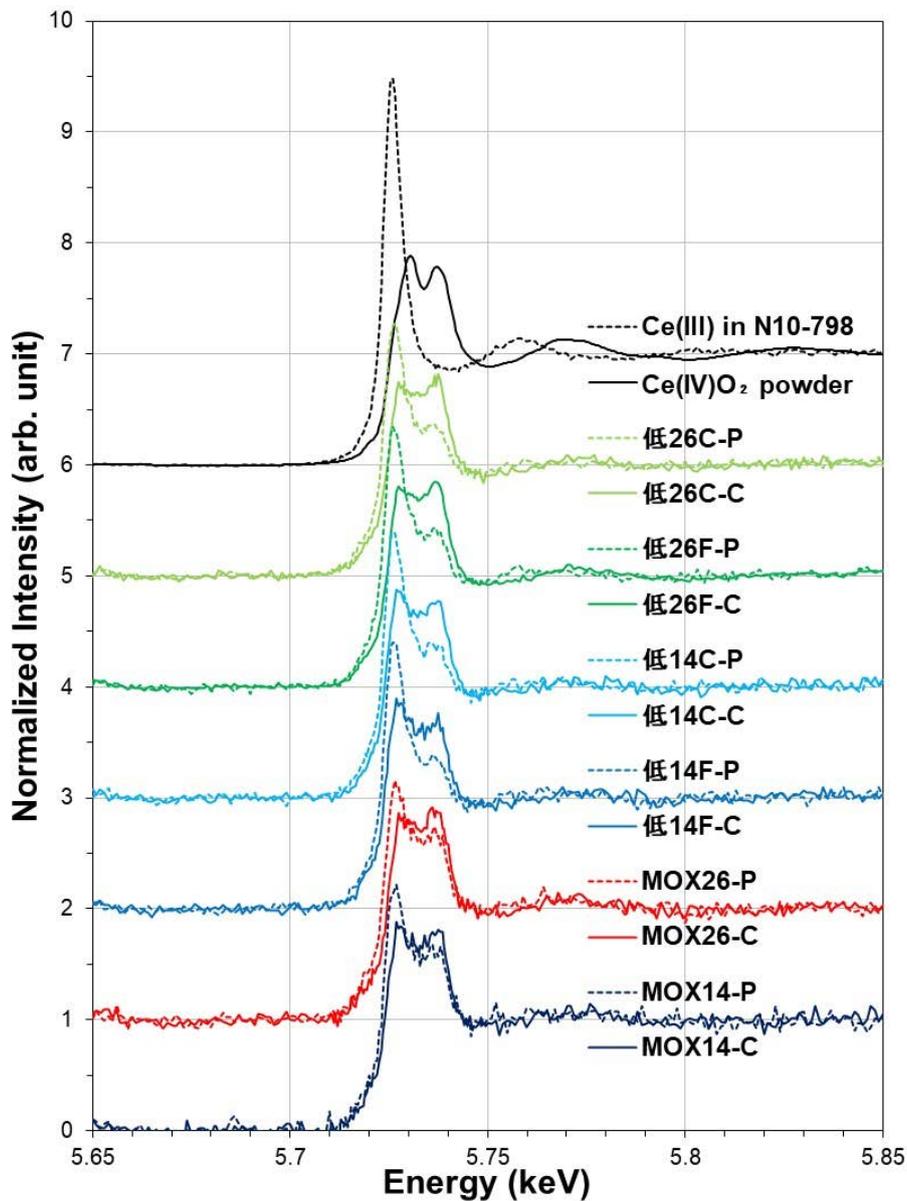


図 4-18 本研究に供したガラス試料の Ce の L₃ 吸収端 XANES スペクトル

次に、図 4-18 に示したガラス試料の Ce の L₃ 吸収端 XANES スペクトルを、CeO₂ 粉末及び Ce³⁺ 含有ガラスのスペクトル形状を基準として、線形結合によりフィッティングした結果を図 4-19 に示す。いずれのガラス試料も、凝固表層（図 4-19 (1), (3), (5), (7), (9), (11)）は赤線で記した Ce⁴⁺ が Ce³⁺ より多くを占めており、切断面（図 4-19 (2), (4), (6), (8), (10), (12)）は青線で記した Ce³⁺ が凝固表層より大きいことが確認できる。

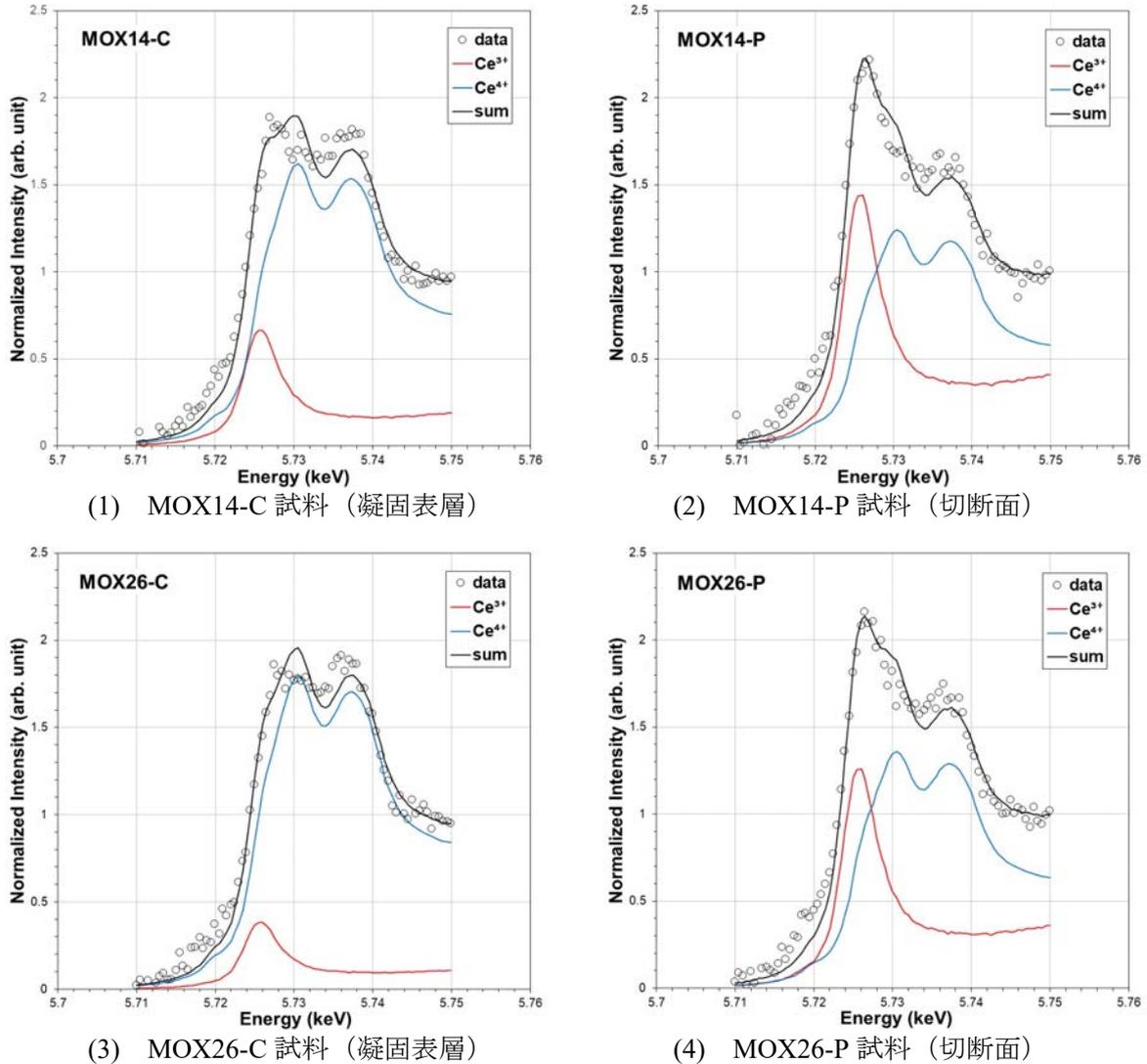
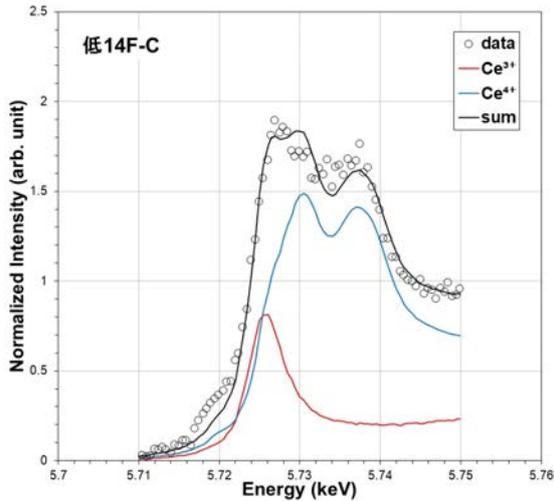
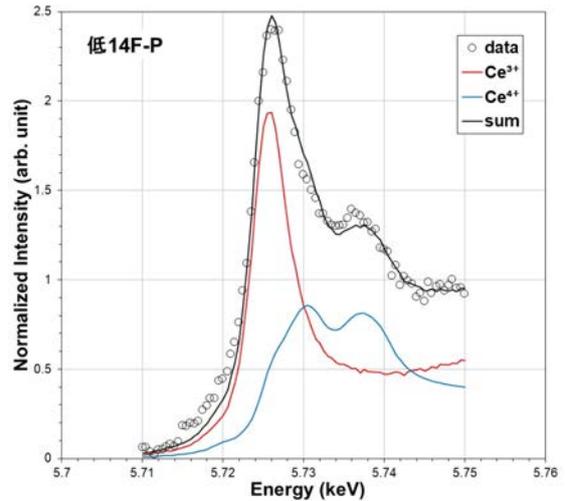


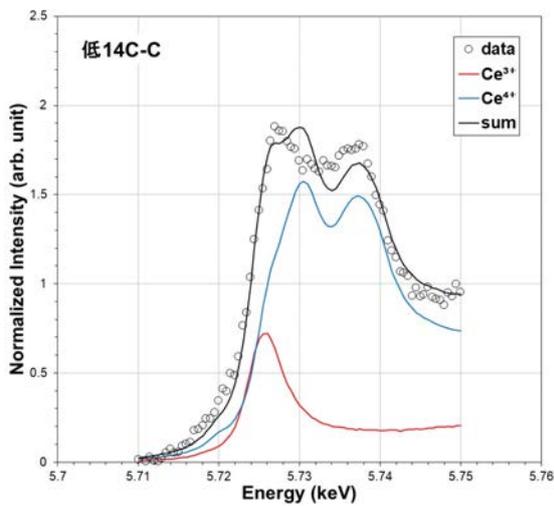
図 4-19 凝固表層及び切断面の Ce の L₃ 吸収端スペクトル波形フィッティング結果 (1/3)



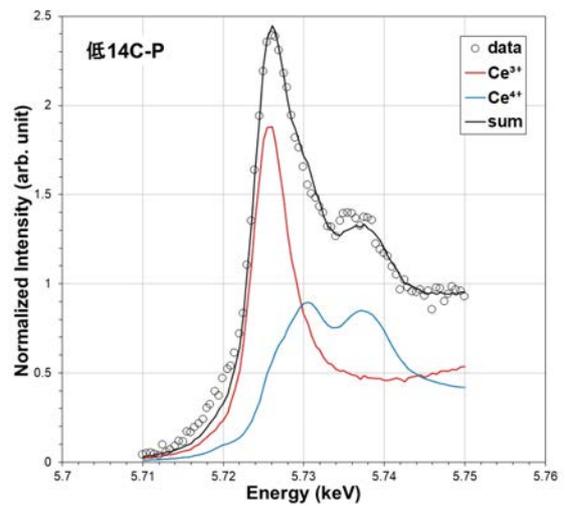
(5) 低 14F-C 試料 (凝固表層)



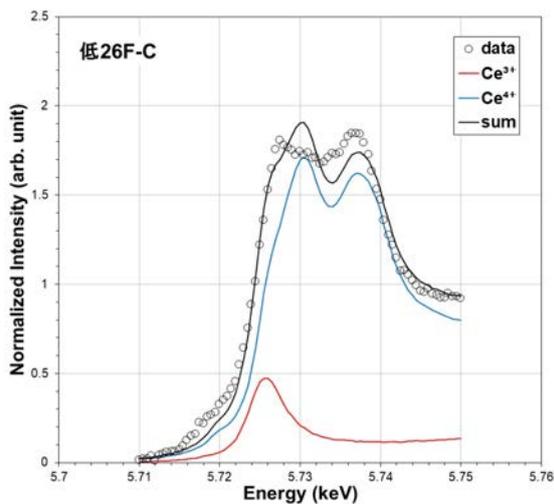
(6) 低 14F-P 試料 (切断面)



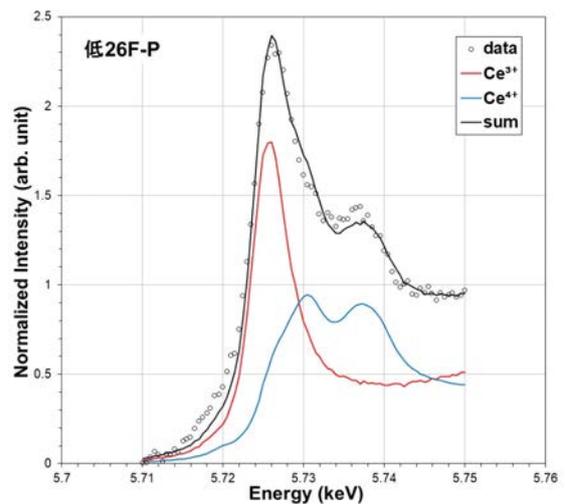
(7) 低 14C-C 試料 (凝固表層)



(8) 低 14C-P 試料 (切断面)



(9) 低 26F-C 試料 (凝固表層)



(10) 低 26F-P 試料 (切断面)

図 4-19 凝固表層及び切断面の Ce の L₃ 吸収端スペクトル波形フィッティング結果 (2/3)

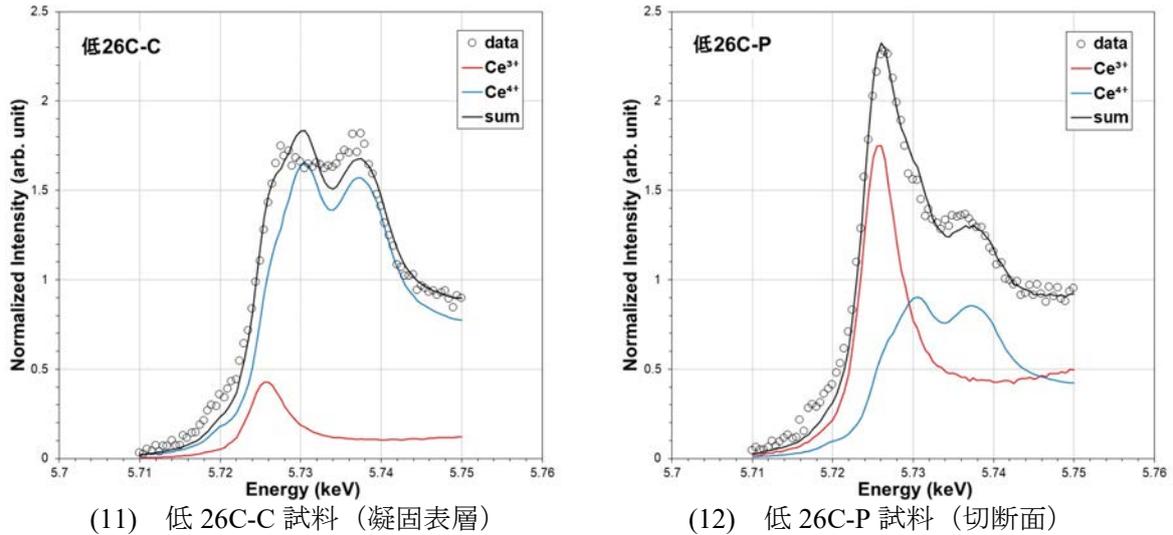


図 4-19 凝固表層及び切断面の Ce の L₃ 吸収端スペクトル波形フィッティング結果 (3/3)

図 4-19 (1)~(12)のフィッティング結果から算出した凝固表層 (-C 試料) と切断面 (-P 試料) の Ce³⁺ と Ce⁴⁺ の存在割合を図 4-20 に示す。いずれの模擬廃棄物ガラスとも、凝固表層 (-C 試料) における Ce³⁺ の存在割合は約 20%以下であり、切断面 (-P 試料) と比較して酸化していることを確認した。また、切断面 (-P 試料) の Ce³⁺ と Ce⁴⁺ の存在割合は、ガラス作製に供した模擬廃液組成によって差が認められ、白金族元素を含む MOX 模擬廃液で作製した MOX14-P, MOX26-P 試料は、白金族元素を含まない高燃焼度模擬廃液から作製した低 14F-P, 低 14C-P, 低 26F-P, 低 26C-P 試料より Ce⁴⁺ の存在割合が高い。なお、凝固表層 (-C 試料) において廃棄物充填率が高いほど Ce³⁺ の存在割合が高くなるが、切断面 (-P 試料) は廃棄物充填率による差異は小さい。

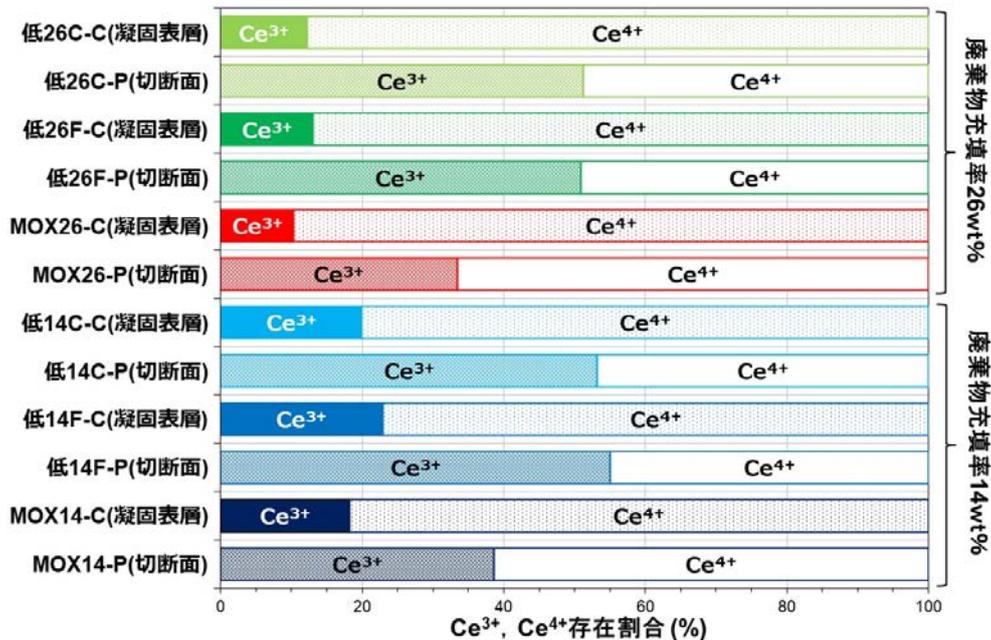


図 4-20 Ce³⁺ と Ce⁴⁺ の存在割合
(廃棄物充填率 14wt% 試料を下側、26wt% 試料を上側に記載)

4.1 節において模擬廃棄物ガラス試料の B-O 配位構造を比較した結果、図 4-3 に示した凝固表層 (-C 試料) は 4 配位構造 (BO₄) 由来のピーク面積比が切断面 (-P 試料) より高くなることを確認しており、ガラスに内包された Ce の原子価状態との相関が考えられる。そこで、模擬廃棄物ガラス試料の Ce³⁺存在割合に対し、B-O の 3 配位構造 (BO₃) 由来 Peak A と 4 配位構造 (BO₄) 由来 Peak (B₁+B₂) のピーク面積比(B₁+B₂)/A をプロットした結果を、図 4-21 に示す。

図 4-21 に示すように、本研究で評価しガラス試料の凝固表層 (-C 試料) は図中の赤色点線円内に、切断面 (-P 試料) は図中の青色点線円内に分布する。模擬廃棄物ガラスの凝固表層 (-C 試料) は、切断面 (-P 試料) と比較して 4 配位構造 (BO₄) の割合が多く、Ce⁴⁺の割合が増える傾向にあることが確認できる。

溶融した模擬廃棄物ガラスが冷却凝固する過程で、ガラス内部は溶融状態を概ね維持していると考えられ、本研究で評価した切断面 (-P 試料) はガラス内部の状態を評価したと推察する。このことから、ガラス試料の凝固表層 (-C 試料) の評価結果は、溶融ガラスが冷却凝固する過程においてガラス表層の B-O 配位構造が 3 配位構造 (BO₃) から 4 配位構造 (BO₄) へ移行するとともに、ガラス中に内包された Ce が Ce⁴⁺へ酸化する可能性が高いことを示唆する。

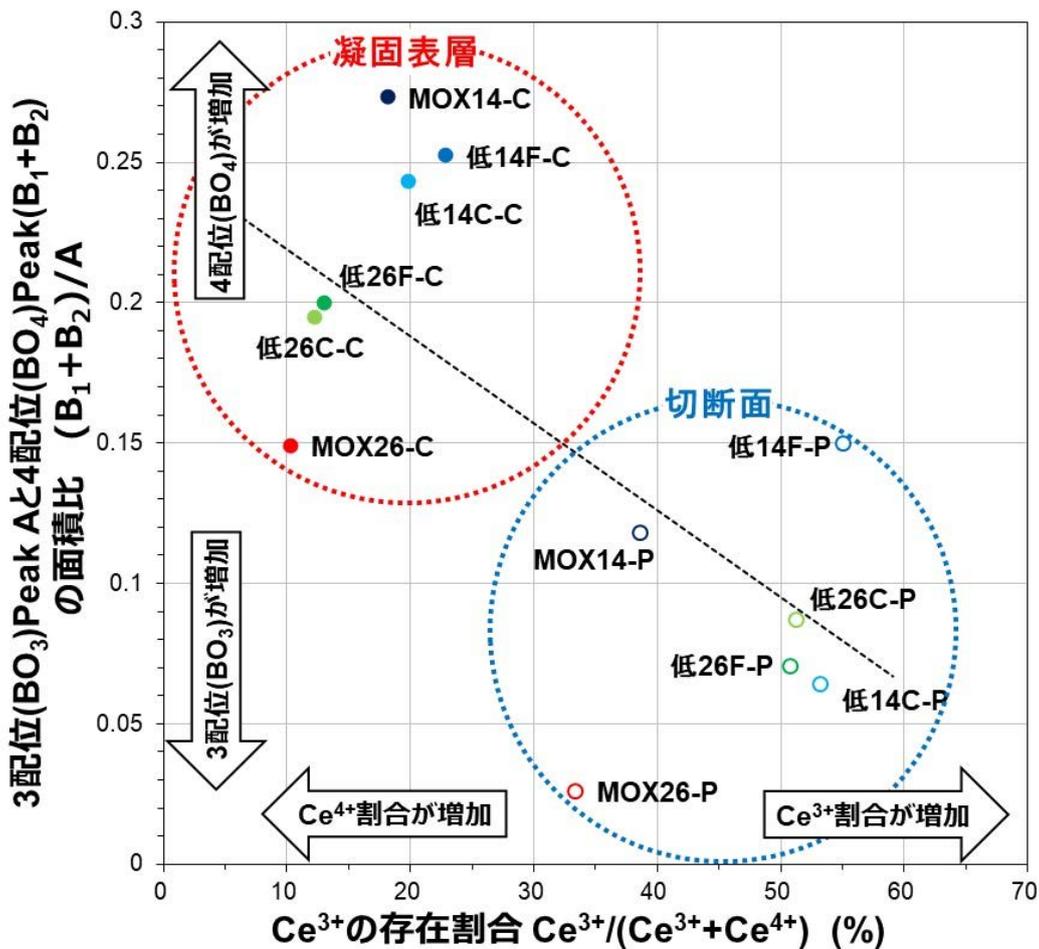


図 4-21 B-O 配位構造と Ce³⁺存在割合の相関

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 2022 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) 過去に作製した模擬廃棄物ガラスカレットを再熔融し、凝固したガラス表層とガラス内部からガラス試料を採取し、これら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。その結果、凝固ガラス表層の B-O 配位構造の 4 配位 sp^3 構造 (BO_4) 由来のピークが、ガラス内部と比較して高くなることを確認した。また、凝固ガラス表層の B の K 吸収端ピークエネルギー位置が、ガラス内部と比較して低くなることを確認した。
- (2) 上記(1)で評価した同一試料を対象に、O、Na 及び Si の K 吸収端 XANES スペクトルを測定した。その結果、O の K 吸収端 XANES スペクトルは凝固したガラス表層よりガラス内部の切断面で O の存在量が高く、凝固表層にアルカリ金属元素が集中する可能性が予想された。また、Na 及び Si の K 吸収端 XANES スペクトルは凝固ガラス表層とガラス内部の切断面で違いは認められなかった。
- (3) 上記(1)で評価した同一試料を対象に、Ce の L_3 吸収端 XANES スペクトルを測定した。その結果、凝固ガラス表層の Ce の L_3 吸収端 XANES スペクトルがガラス内部切断面と比較して酸化していることを確認した。

2024 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。

また、KEK-PF の XAFS 測定は、KEK-PF 放射光共同利用実験課題 2021G600、2023G592 にて実施した。

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(3) (共同研究), JAEA-Research 2023-004, (2023) p.16.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Fleet, M. E., Muthupari, S., Coordination of boron in alkali borosilicate glasses using XAFS, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 255, (1999) pp.233-241.
- [5] Fleet, M. E., Muthupari, S., Boron K-edge XANES of borate and borosilicate minerals, *American Mineralogist*, 85, (2000) pp.1009-1021.
- [6] Fleet, M. E., Liu, X., Boron K-edge XANES of boron oxides: tetrahedral B-O distances and near-surface alteration, *Physics and Chemistry of Minerals*, 28, (2001) pp.421-427.
- [7] Li, D., et al., B K-edge XANES of crystalline and amorphous inorganic materials, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 79, (1996) pp.71-73.
- [8] 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.
- [9] 永井崇之ほか, 模擬廃棄物含有リン添加ホウケイ酸ガラス試料の XAFS 測定 (共同研究), JAEA-Research 2018-005, (2018) p.16.
- [10] Ragoen, C., et al., A XANES investigation of the network-modifier cations environment before and after the Na⁺/K⁺ ion-exchange in silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.479, No.1, (2018) pp.97-104.
- [11] Neuville, D. R., et al., Na K-edge XANES spectra of minerals and glasses, *European Journal of Mineralogy*, Vol.16, No.5, (2004) pp.809-816.
- [12] Cormier, L., Neuville, D. R., Ca and Na environments in Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses: influence of cation mixing and cation-network interactions, *Chemical Geology*, Vol.213, No.1-3, (2004) pp.103-113.
- [13] Wispelaere, S. D., et al., Na-, Al-, and Si K-edge XANES study of sodium silicate and sodium aluminosilicate glasses: influence of the glass surface, *Chemical Geology*, Vol.213, No.1-3, (2004) pp.63-70.
- [14] McKeown, D. A., et al., EXAFS and XANES study of the local coordination environment of sodium in a series of silica-rich glasses and selected minerals within the Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ system, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.74, No.2-3, (1985) pp.325-348.
- [15] 山下勝, ガラスの耐水性, *NEW GLASS*, Vol.26, No.3, (2017) pp.45-48.
- [16] 永井崇之ほか, 模擬廃棄物ガラス試料の XAFS 測定 (共同研究), JAEA-Research 2019-003, (2019) p.30.
- [17] 上記[8], p.25.

- [18] 上記[8], p.23.
- [19] 上記[1], p.32.
- [20] Gaur, A., et al., Study of distorted octahedral structure in 3d transition metal complexes using XAFS, *Chemical Physics Letters*, vol.692, 2018, pp.382-387.
- [21] 上記[9], p.25.
- [22] Murata T., et al., Na K-XANES and EXAFS studies in sodium halides, *Physica B*, Vol.158, No.1-3, (1989) pp.610-612.
- [23] 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.34.
- [24] 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 Dec 16, 2024).

