

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 (5)
(共同研究)

Structural Investigation of Borosilicate Glasses
by Using XAFS Measurement in Soft X-ray Region (5)
(Joint Research)

永井 崇之 青山 雄亮 岡本 芳浩 柴田 大輔
朝倉 清高 長谷川 毅彦 佐藤 誠一 深谷 茜音
菊池 哲也 畠山 清司

Takayuki NAGAI, Yusuke AOYAMA, Yoshihiro OKAMOTO, Daisuke SHIBATA
Kiyotaka ASAKURA, Takehiko HASEGAWA, Seiichi SATO, Akane FUKAYA
Tetsuya KIKUCHI and Kiyoshi HATAKEYAMA

核燃料サイクル工学研究所
TRP廃止措置技術開発部

TRP Decommissioning Technology Development Department
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories

November 2025

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

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

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 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 (5) (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 TRP 廃止措置技術開発部

永井 崇之、青山 雄亮、岡本 芳浩⁺¹、柴田 大輔^{*1}、朝倉 清高^{*1}、
長谷川 毅彦^{*2}、佐藤 誠一^{*2}、深谷 茜音^{*3}、菊池 哲也^{*3}、畠山 清司^{*3}

(2025 年 8 月 7 日受理)

軟X線領域におけるXAFS測定はX線の透過率が低いため、試料表層の化学状態を評価することに適している。

本研究は、アルミナ濃度を高めた原料ガラス組成から作製した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ため、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と比べて高くなる傾向を確認した。一方、OのK吸収端XANESスペクトルは、各ガラス試料とも測定部位によって差が認められたが、ガラス試料毎にその差の傾向が異なった。この理由として、アルミナ濃度を高めた原料ガラスは熔融状態の粘度が高いため、均一な組成の模擬廃棄物ガラスを作製できないと考えられる。また、Na及びSiのK吸収端スペクトルは、各ガラス試料と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」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

*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 (5)
(Joint Research)

Takayuki NAGAI, Yusuke AOYAMA, Yoshihiro OKAMOTO⁺¹,
Daisuke SHIBATA^{*1}, Kiyotaka ASAKURA^{*1}, Takehiko HASEGAWA^{*2}, Seiichi SATO^{*2},
Akane FUKAYA^{*3}, Tetsuya KIKUCHI^{*3} and Kiyoshi HATAKEYAMA^{*3}

TRP Decommissioning Technology Development Department,
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories,
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received August 7, 2025)

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.

This study measured the K-edges of the glass-forming elements boron (B), oxygen (O), sodium (Na), and silicon (Si), as well as the L₃-edge of the waste component cerium (Ce), to verify the differences between the coagulated layer and the inside of simulated waste glasses made from raw glass compositions with increased alumina concentration.

As a result, from the B K-edge XANES spectra, 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. On the other hand, the O K-edge XANES spectra showed differences by measuring points for each glass sample, but the trends of those differences varied between the glass samples. The reason is that the molten raw glass with increased alumina concentration has a high viscosity, making it impossible to produce waste glasses with a uniform composition. The Na and Si K-edge spectra showed no differences between the coagulated layer and the inside of glass samples. In addition, the Ce L₃-edge XANES spectra confirmed that the Ce valence in the coagulated layer of glass samples was more oxidized compared to that in the inside of glass samples.

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

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

+1 Materials Sciences Research Center, Nuclear Science Research Institute

*1 Synchrotron Radiation (SR) Center, Ritsumeikan University

*2 Inspection Development Company Ltd.

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

目 次

1. 緒言	1
2. ガラス試料	2
2.1 XAFS 測定に供したガラス試料	2
2.2 ガラス試料の作製履歴	11
2.3 ガラス試料のラマンスペクトル	19
2.4 凝固層縦断面の LA 法 ICP-AES 分析	41
2.5 溶融原料ガラスのサイクリックボルタンメトリ	47
3. XAFS 測定方法	49
3.1 SR センター施設概要	49
3.2 ビームライン BL-11 及び XAFS 測定方法	50
3.3 XANES スペクトル解析方法	52
4. XAFS 測定結果	54
4.1 B の K 吸収端 XANES スペクトル	54
4.2 O の K 吸収端 XANES スペクトル	76
4.3 Na の K 吸収端 XANES スペクトル	92
4.4 Si の K 吸収端 XANES スペクトル	109
4.5 Ce の L ₃ 吸収端 XANES スペクトル	116
5. 結言	120
参考文献	121

Contents

1. Introduction	1
2. Glass sample	2
2.1 Glass samples for XAFS measurement	2
2.2 Preparation history of glass samples	11
2.3 Raman spectra of glass samples	19
2.4 LA-ICP-AES analysis of the solidification layer cross-section	41
2.5 Cyclic voltammetry of molten raw material glass	47
3. XAFS measuring method	49
3.1 Outline of measuring equipment in SR Center	49
3.2 Beam Line No.11 and XAFS measuring method	50
3.3 XANES spectral analysis method	52
4. XAFS measuring result	54
4.1 XANES spectra of B K-edge	54
4.2 XANES spectra of O K-edge	76
4.3 XANES spectra of Na K-edge	92
4.4 XANES spectra of Si K-edge	109
4.5 XANES spectra of Ce L ₃ -edges	116
5. Conclusion	120
References	121

図リスト

図 2-1	ルツボ内で溶融後に凝固させたガラス試料の作製手順……………	11
図 2-2	1100°C で溶融したガラス試料作製時の温度パターン……………	12
図 2-3	ルツボを用いて 1150°C で溶融したガラス試料作製時の温度パターン……………	13
図 2-4	流下ガラス試料作製に用いた管状炉型加熱装置の概略……………	16
図 2-5	管状炉型加熱装置を用いたガラス試料作製時の温度パターン……………	16
図 2-6	JAEA 熱上げカレット 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a のラマンスペクトル……………	19
図 2-7	JAEA 熱上げカレット 5°C/min 冷却ガラス No.1b のラマンスペクトル……………	20
図 2-8	SiO ₄ 四面体構造の Si-O 架橋組織イメージ……………	20
図 2-9	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……………	21
図 2-10	JAEA 熱上げカレット 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a のスペクトル波形分離結果……………	21
図 2-11	JAEA 熱上げカレット 5°C/min 冷却ガラス No.1b のスペクトル波形分離結果……………	22
図 2-12	JAEA 熱上げカレット 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a 及び 5°C/min 冷却ガラス No.1b の Si-O 架橋構造ピーク占有面積割合……………	23
図 2-13	通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 凝固表層のラマンスペクトル……………	24
図 2-14	通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 凝固表層のスペクトル波形分離結果……………	25
図 2-15	通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 凝固表層の Si-O 架橋構造ピーク占有面積割合……………	26
図 2-16	改良原料ガラス No.5~7 のラマンスペクトル……………	28
図 2-17	改良原料ガラス No.5~7 のスペクトル波形分離結果……………	29
図 2-18	改良原料ガラス No.5~7 の Si-O 架橋構造ピーク占有面積割合……………	30
図 2-19	SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 のラマンスペクトル……………	32
図 2-20	SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 のスペクトル波形分離結果……………	32
図 2-21	SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の Si-O 架橋構造ピーク占有面積割合……………	33
図 2-22	MOX 廃液を加えた ¹¹ B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 のラマンスペクトル……………	33
図 2-23	MOX 廃液を加えた ¹¹ B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 のスペクトル波形分離結果……………	35
図 2-24	MOX 廃液を加えた ¹¹ B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の Si-O 架橋構造ピーク占有面積割合……………	37
図 2-25	STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面のラマンスペクトル……………	39
図 2-26	STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面のスペクトル波形分離結果……………	40
図 2-27	STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の Si-O 架橋構造ピーク占有面積割合……………	40
図 2-28	LA 法 ICP-AES 分析後のガラス試料表面の照射レーザ痕跡……………	41
図 2-29	Si, Al, B, Ca, Ce, Li, Mo, Na, Nd, Zn の ICP 発光強度……………	42
図 2-30	Si の発光強度を 1 で換算した各元素の発光強度比 (対数表示) ……………	43
図 2-31	Si の発光強度を 1 で換算した各元素の発光強度比 (実数表示) ……………	45
図 2-32	CV 測定の電極構成……………	47
図 2-33	1100°C 溶融状態の原料ガラスのサイクリックボルタモグラム……………	48
図 3-1	SR センターのビームライン配置……………	49
図 3-2	BL-11 の光源～測定試料の光学経路……………	50
図 3-3	BL-11 の測定試料位置における X 線強度分布……………	51
図 3-4	B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離……………	52
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……………	53

図 4-1	冷却速度を変えて作製した JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の B の K 吸収端 XANES スペクトル	54
図 4-2	B ₂ O ₃ 粉末及び JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の B のスペクトル波形分離結果	55
図 4-3	JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の 3 配位構造 Peak A と 4 配位構造 Peak (B ₁ +B ₂)の面積比	56
図 4-4	JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の 3 配位構造 Peak A のエネルギー値	57
図 4-5	通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 の B の K 吸収端 XANES スペクトル	58
図 4-6	通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 の B のスペクトル波形分離結果	59
図 4-7	通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 の 3 配位構造 Peak A と 4 配位構造 Peak (B ₁ +B ₂)の面積比	61
図 4-8	通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 の 3 配位構造 Peak A のエネルギー値	62
図 4-9	改良原料ガラス No.5~7 の B の K 吸収端 XANES スペクトル	63
図 4-10	改良原料ガラス No.5~7 の B のスペクトル波形分離結果	64
図 4-11	改良原料ガラス No.5~7 の 3 配位構造 Peak A と 4 配位構造 Peak (B ₁ +B ₂)の面積比	65
図 4-12	改良原料ガラス No.5~7 の 3 配位構造 Peak A のエネルギー値	66
図 4-13	SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の B の K 吸収端 XANES スペクトル	66
図 4-14	SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の B のスペクトル波形分離結果	67
図 4-15	SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の 3 配位構造 Peak A と 4 配位構造 Peak (B ₁ +B ₂)の面積比	68
図 4-16	SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の 3 配位構造 Peak A のエネルギー値	68
図 4-17	MOX 廃液を加えた ¹¹ B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の B の K 吸収端 XANES スペクトル	69
図 4-18	MOX 廃液を加えた ¹¹ B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の B のスペクトル波形分離結果	70
図 4-19	MOX 廃液を加えた ¹¹ B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の 3 配位構造 Peak A と 4 配位構造 Peak (B ₁ +B ₂)の面積比	72
図 4-20	MOX 廃液を加えた ¹¹ B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の 3 配位構造 Peak A のエネルギー値	73
図 4-21	STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の B の K 吸収端 XANES スペクトル	74
図 4-22	STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の B のスペクトル波形分離結果	74
図 4-23	STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の 3 配位構造 Peak A と 4 配位構造 Peak (B ₁ +B ₂)の面積比	75
図 4-24	STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の 3 配位構造 Peak A のエネルギー値	75
図 4-25	冷却速度を変えて作製した JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の O の K 吸収端 XANES スペクトル	76
図 4-26	冷却速度を変えて作製した JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の O のスペクトル波形分離結果	77
図 4-27	JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の O スペクトルのプリエッジピーク占有面積割合	77
図 4-28	通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 の O の K 吸収端 XANES スペクトル	78
図 4-29	通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 の O のスペクトル波形分離結果	79
図 4-30	¹¹ B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 の O スペクトルのプリエッジピーク占有面積割合	81
図 4-31	改良原料ガラス No.5~7 の O の K 吸収端 XANES スペクトル	82

図 4-32	改良原料ガラス No.5～7 の O のスペクトル波形分離結果……………	83
図 4-33	SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の O の K 吸収端 XANES スペクトル	84
図 4-34	SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の O のスペクトル波形分離結果……	85
図 4-35	SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の O スペクトルのプリエッジピーク占有面積割合……………	85
図 4-36	MOX 廃液を加えた ¹¹ B 組成模擬廃棄物ガラス No.9～11 の O の K 吸収端 XANES スペクトル……………	86
図 4-37	MOX 廃液を加えた ¹¹ B 組成模擬廃棄物ガラス No.9～11 の O のスペクトル波形分離結果……………	87
図 4-38	MOX 廃液を加えた ¹¹ B 組成模擬廃棄物ガラス No.9～11 の O スペクトルのプリエッジピーク占有面積割合……………	89
図 4-39	STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の O の K 吸収端 XANES スペクトル……………	90
図 4-40	STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の O のスペクトル波形分離結果……………	90
図 4-41	STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の O スペクトルのプリエッジピーク占有面積割合……………	91
図 4-42	冷却速度を変えて作製した JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の Na の K 吸収端 XANES スペクトル……………	92
図 4-43	冷却速度を変えて作製した JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の Na のスペクトル波形分離結果……………	93
図 4-44	冷却速度を変えて作製した JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の Na の K 吸収端ピーク占有面積割合……………	95
図 4-45	通常の徐冷条件で作製したガラス No.2～4 凝固表層の Na の K 吸収端 XANES スペクトル……………	96
図 4-46	通常の徐冷条件で作製したガラス No.2～4 凝固表層の Na のスペクトル波形分離結果	97
図 4-47	通常の徐冷条件で作製したガラス No.2～4 凝固表層の Na の K 吸収端ピーク占有面積割合……………	97
図 4-48	改良原料ガラス No.5～7 の Na の K 吸収端 XANES スペクトル……………	98
図 4-49	改良原料ガラス No.5～7 の Na のスペクトル波形分離結果……………	99
図 4-50	改良原料ガラス No.5～7 の Na の K 吸収端ピーク占有面積割合……………	100
図 4-51	SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の Na の K 吸収端 XANES スペクトル	101
図 4-52	SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の Na のスペクトル波形分離結果……	102
図 4-53	SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の Na の K 吸収端ピーク占有面積割合	102
図 4-54	MOX 廃液を加えた ¹¹ B 組成模擬廃棄物ガラス No.9～11 の Na の K 吸収端 XANES スペクトル……………	103
図 4-55	MOX 廃液を加えた ¹¹ B 組成模擬廃棄物ガラス No.9～11 の Na のスペクトル波形分離結果……………	105
図 4-56	MOX 廃液を加えた ¹¹ B 組成模擬廃棄物ガラス No.9～11 の Na の K 吸収端ピーク占有面積割合……………	106
図 4-57	STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の Na の K 吸収端 XANES スペクトル……………	107
図 4-58	STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の Na のスペクトル波形分離結果……………	108
図 4-59	STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の Na の K 吸収端ピーク占有面積割合……………	108
図 4-60	冷却速度を変えて作製した JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b 凝固表層の Si の K 吸収端 XANES スペクトル……………	109

図 4-61	通常の徐冷条件で作製したガラス No.2～4 凝固表層の Si の K 吸収端 XANES スペクトル……………	110
図 4-62	改良原料ガラス No.5～7 の Si の K 吸収端 XANES スペクトル……………	110
図 4-63	異なる Li ₂ O 濃度の原料ガラス切断面の Si の K 吸収端 XANES スペクトル……………	111
図 4-64	改良原料ガラス No.5, 6a の Si のスペクトル波形分離結果……………	112
図 4-65	Li ₂ O 濃度と原料ガラスの Si の K 吸収端ピークのエネルギー位置の相関……………	112
図 4-66	Li ₂ O+Na ₂ O 濃度と原料ガラスの Si の K 吸収端ピークのエネルギー位置の相関……………	113
図 4-67	SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の Si の K 吸収端 XANES スペクトル……………	113
図 4-68	MOX 廃液を加えた ¹¹ B 組成模擬廃棄物ガラス No.10, 11 の Si の K 吸収端 XANES スペクトル……………	114
図 4-69	STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 の Si の K 吸収端 XANES スペクトル……………	115
図 4-70	SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の Ce の L ₃ 吸収端 XANES スペクトル……………	116
図 4-71	¹¹ B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10 の Ce の L ₃ 吸収端 XANES スペクトル……………	116
図 4-72	廃液を加えた模擬廃棄物ガラスの Ce のスペクトル波形分離結果……………	117
図 4-73	廃液を加えた模擬廃棄物ガラスの Ce 原子価割合……………	118
図 4-74	廃液を加えた模擬廃棄物ガラスの B-O 配位構造と Ce ^(III) 存在割合の相関……………	119

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	ガラス試料の測定部位及び測定項目……………	3
表 2-3 (1)	ガラス No.1a, 1b の原料 (JAEA 熱上げカレット) の組成 (設定値、分析値) ……	4
表 2-3 (2)	ガラス No.2～4 の化学組成 (設定値) ……	5
表 2-3 (3)	ガラス No.2～4 の元素モル組成 (設定値) ……	6
表 2-3 (4)	ガラス No.5～7 の化学組成 (設定値、分析値) ……	7
表 2-3 (5)	ガラス No.5～7 の元素モル組成 (設定値、分析値) ……	7
表 2-3 (6)	ガラス No.8～10 の化学組成 (設定値) ……	8
表 2-3 (7)	ガラス No.11～13 の化学組成 (設定値) ……	9
表 2-3 (8)	ガラス No.8～13 の元素モル組成 (設定値) ……	10

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……………	49
写真 3-2	BL-11 装置外観……………	50
写真 3-3	真空チャンバ内の検出器等……………	50

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可能であり、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、核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の継続が記された。これらを受け、再処理で発生する高レベル放射性廃液の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熔融・固化プロセスへの対応が求められる。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（以下、原子力機構）は、株式会社 IHI、日本原燃株式会社、一般財団法人電力中央研究所とともに、経済産業省資源エネルギー庁の「令和 6 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た。この「構造解析によるガラスの健全性評価」の具体的な実施内容は、核種構造解析手法を用いてガラスマトリックスや原料供給形態の改良等によるガラス構造への影響を明らかにするため、模擬廃棄物ガラスを構成する原料・廃棄物成分の化学状態・局所構造等を評価することとした。

本研究は、2023 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を解明するため、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、基盤研究事業で選定した原料ガラス組成から作製される模擬ガラス固化体試料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、廃棄物成分であるセリウム (Ce) の L_3 吸収端を XAFS 測定した。このうち、B、O 及び Na の K 吸収端の XAFS 測定は SR センターにおいて行い、Si の K 吸収端及び Ce の L_3 吸収端の XAFS 測定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）において測定した。

本報告書は、本研究で実施したガラス試料の作製、ラマン分光測定及び XAFS 測定及びこれら測定データの解析結果等を記している。

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 13 組成、15 種類である。表 2-1 に示したガラス No.1a 及び No.1b は、原子力機構のガラス固化技術開発施設で使用する JAEA 熱上げカレットを原料として、熔融ガラス状態から凝固までの冷却速度を変えて作製した。表 2-1 のガラス No.2 から No.4 及び No.8 から No.10 は、過去に作製した原料ガラス及び模擬廃棄物ガラスを原料に用いて再熔融して作製した。表 2-1 のガラス No.5 から No.7 及び No.11 から No.13 は、2024 年度新たに熔融作製した原料ガラス及び模擬廃棄物ガラスである。

本研究に供したこれらガラス試料の測定部位及び測定項目を表 2-2 に、ガラス試料の化学組成及び元素モル組成を表 2-3 (1)～(8)に示し、各ガラス試料の作製履歴の詳細を 2.2 節に記す。

また、XAFS 測定に供したガラス試料を対象にラマン測定を行い、その結果を 2.3 節に記す。

表 2-1 本研究に供したガラス試料リスト

No.	ガラス試料名	ガラス試料の作製概要
1a	JAEA 熱上げカレット 0.5°C/min 冷却	[JAEA 熱上げカレット]を 1100°C 熔融後に 0.5°C/min で冷却
1b	JAEA 熱上げカレット 5°C/min 冷却	[JAEA 熱上げカレット]を 1100°C 熔融後に 5°C/min で冷却
2	¹¹ B 組成 N4-798	[¹¹ B-PF798 カレット]+NaNO ₃ を 1150°C 熔融し、1100°C 再熔融後に冷却
3	¹¹ B 組成 SiB300NF812	[¹¹ B-PF798 カレット]+H ₃ ¹¹ BO ₃ +NaNO ₃ 等を 1150°C 熔融し、1100°C 再熔融後に冷却
4	¹¹ B 組成 SiB300NF812 +14wt%高燃焼度廃液	[¹¹ B-SiB300NF812 カレット]+NaNO ₃ +[高燃焼度廃液(Gd,Rh→La, Pd 代替),14wt%充填]を 1150°C 熔融し、1100°C 再熔融後に冷却
5	SiB300NF812	[SiB300NF812 ビーズ]を 1100°C 熔融後に冷却
6a	STDBF	[STDBF ビーズ]を 1100°C 熔融後に冷却
6b	1400°C 熔融 STDBF	[STDBF ビーズ]を 1400°C 熔融後に冷却
7	Na ₂ O 追加 ¹¹ B 組成 STDBF	[¹¹ B-PF798 カレット]+H ₃ ¹¹ BO ₃ +NaNO ₃ 等を 1150°C 熔融し、1100°C 再熔融後に冷却
8	SiB300NF812 +14wt%高燃焼度廃液	[SiB300NF812 ビーズ]+NaNO ₃ +[高燃焼度廃液,充填率 14wt%]を 1150°C 熔融し、1100°C 再熔融後に冷却
9	¹¹ B 組成 PF798 +20wt%MOX 廃液	[¹¹ B-PF798 カートリッジ]+NaNO ₃ + [MOX 廃液(Gd,Rh→La,Pd 代替),20wt%充填]を 1150°C 熔融流下し、1100°C 再熔融後に冷却
10	¹¹ B 組成 PF798 +21wt%MOX 廃液	[¹¹ B-PF798 カートリッジ]+NaNO ₃ + [MOX 廃液(Gd→La 代替), 21wt%充填]を 1150°C 熔融し、1100°C 再熔融後に冷却
11	¹¹ B 組成 STDBF +14wt%MOX 廃液	[¹¹ B-STDBF カレット]+ NaNO ₃ + [MOX 廃液(Gd→La 代替),14wt% 充填]を 1150°C 熔融し、1100°C 再熔融後に冷却
12	STDBF +14wt%MOX 廃液	[STDBF ビーズ]+ NaNO ₃ + [MOX 廃液,14wt%充填]を 1150°C 熔融後に冷却
13	STDBF +23.4wt%MOX 廃液	[STDBF ビーズ]+ NaNO ₃ + [MOX 廃液,23.4wt%充填]を 1150°C 熔融後に冷却

表 2-2 ガラス試料の測定部位及び測定項目

No.	ガラス試料	ガラスの種別	測定部位	測定項目					
				ラマン測定	XAFS 測定				
					B-K	O-K	Na-K	Si-K	Ce-L ₃
1a	JAEA 熱上げカレット 0.5°C/min 冷却	廃棄物	凝固表層	○	○	○	○	○	
			切断研磨面	○	○	○	○		
1b	JAEA 熱上げカレット 5°C/min 冷却	廃棄物	凝固表層	○	○	○	○	○	
			切断研磨面	○	○	○	○		
2	¹¹ B 組成 N4-798	原料	凝固表層	○	○	○	○	○	
			切断面		○	○			
3	¹¹ B 組成 SiB300NF812	原料	凝固表層	○	○	○	○	○	
			切断面		○	○			
4	¹¹ B 組成 SiB300NF812 +14wt%高燃焼度廃液	廃棄物	凝固表層	○	○	○	○	○	
			切断面		○	○			
5	SiB300NF812	原料	凝固表層	○	○	○	○	○	
			切断研磨面	○	○	○	○	○	
			切断面		○	○	○		
6a	STDBF	原料	凝固表層	○	○	○	○	○	
			切断研磨面	○	○	○	○	○	
			切断面					○	
6b	1400°C 溶融 STDBF	原料	凝固表層	○				○	
7	Na ₂ O 追加 ¹¹ B 組成 STDBF	原料	凝固表層	○				○	
			切断面		○	○	○	○	
8	SiB300NF812 +14wt%高燃焼度廃液	廃棄物	凝固表層	○	○	○	○	○	○
			切断研磨面	○	○	○	○	○	○
			切断面		○	○	○		○
9	¹¹ B 組成 PF798 +20wt%MOX 廃液	廃棄物 (流下)	凝固表層	○	○	○	○		
			切断研磨面	○	○	○	○		
10	¹¹ B 組成 PF798 +21wt%MOX 廃液	廃棄物	凝固表層	○	○	○	○	○	○
			切断研磨面	○	○	○	○	○	○
			切断面		○	○	○		○
11	¹¹ B 組成 STDBF +14wt%MOX 廃液	廃棄物	凝固表層	○	○	○	○	○	
			切断研磨面	○	○	○	○	○	
			CeO ₂ 研磨面	○	○	○	○		
12	STDBF +14wt%MOX 廃液	廃棄物	凝固表層					○	
			切断面	○	○	○	○	○	
13	STDBF +23.4wt%MOX 廃液	廃棄物	凝固表層					○	
			切断面	○	○	○	○	○	

表 2-3 (1) ガラス No.1a, 1b の原料 (JAEA 熱上げカレット) の組成 (設定値、分析値)

	重量濃度 (wt%)		モル濃度 (mol%)			元素モル濃度 (mol%)	
	設定値	分析値[*1]	設定値	分析値[*1]		設定値	分析値[*1]
					O	58.617	58.837
SiO ₂	46.70	47.97	52.731	53.985	Si	15.850	16.267
B ₂ O ₃	14.30	13.95	13.935	13.547	B	8.377	8.164
Al ₂ O ₃	5.00	5.01	3.327	3.322	Al	2.000	2.002
CaO	3.00	3.02	3.630	3.641	Ca	1.091	1.097
ZnO	3.00	2.84	2.501	2.363	Zn	0.752	0.712
Li ₂ O	3.00	2.98	6.812	6.756	Li	4.095	4.072
Na ₂ O	10.00	9.55	10.945	10.413	Na	6.581	6.275
P ₂ O ₅	0.28	0.30	0.134	0.141	P	0.080	0.085
Fe ₂ O ₃	2.60	2.52	1.105	1.067	Fe	0.664	0.643
NiO	0.78	0.75	0.728	0.698	Ni	0.219	0.210
Cr ₂ O ₃	0.50	0.47	0.205	0.193	Cr	0.123	0.117
Rb ₂ O	0.11	0.11	0.040	0.039	Rb	0.024	0.024
Cs ₂ O	0.73	0.73 [*2]	0.176	0.175 [*2]	Cs	0.106	0.106 [*2]
SrO	0.29	0.27	0.190	0.176	Sr	0.057	0.053
BaO	0.51	0.65	0.226	0.288	Ba	0.068	0.087
ZrO ₂	1.39	1.39	0.765	0.764	Zr	0.230	0.230
MoO ₃	1.38	1.33	0.650	0.625	Mo	0.196	0.188
MnO	0.36	0.30	0.344	0.290	Mn	0.103	0.088
Ag ₂ O	0.01	0.01	0.003	0.004	Ag	0.002	0.002
SnO ₂	0.01	0.01 [*2]	0.005	0.004 [*2]	Sn	0.001	0.001 [*2]
TeO ₂	0.14	0.15	0.060	0.063	Te	0.018	0.019
La ₂ O ₃	2.69	2.57	0.560	0.534	La	0.337	0.322
CeO ₂	1.25	1.23	0.493	0.485	Ce	0.148	0.146
Pr ₆ O ₁₁	0.50	0.47	0.033	0.031	Pr	0.060	0.057
Nd ₂ O ₃	1.27	1.21	0.256	0.244	Nd	0.154	0.147
Sm ₂ O ₃	0.05	0.05	0.010	0.010	Sm	0.006	0.006
CoO	0.15	0.16	0.136	0.142	Co	0.041	0.043
total	100.00	100.00	100.000	100.000	total	100.000	100.000

[*1] : JAEA 熱上げカレットをアルカリ融解し、溶液化した後に ICP-AES にて定量。

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

表 2-3 (2) ガラス No.2～4 の化学組成（設定値）

	No.2		No.3		No.4	
	¹¹ B 組成 N4-798		¹¹ B 組成 SiB300NF812		¹¹ B 組成 SiB300NF812 +14wt%高燃焼度廃液	
	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%
SiO ₂	60.71	61.63	55.61	57.45	44.002	50.054
¹¹ B ₂ O ₃	16.90	14.72	21.60	19.15	17.092	16.686
Al ₂ O ₃	5.67	3.39	7.56	4.60	5.979	4.008
Li ₂ O	4.21	8.59	3.76	7.81	2.975	6.805
Na ₂ O	4.00	3.94	3.95	3.96	10.000	11.028
CaO	4.02	4.37	3.76	4.16	2.974	3.625
ZnO	4.49	3.36	3.76	2.87	2.978	2.501
Rb ₂ O	—	—	—	—	0.124	0.045
SrO	—	—	—	—	0.293	0.193
Y ₂ O ₃	—	—	—	—	0.183	0.055
ZrO ₂	—	—	—	—	1.571	0.871
MoO ₃	—	—	—	—	1.637	0.777
MnO	—	—	—	—	0.389	0.375
RuO ₂	—	—	—	—	0.976	0.501
PdO	—	—	—	—	0.721	0.403
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	0.156	0.067
NiO	—	—	—	—	0.015	0.014
Ag ₂ O	—	—	—	—	0.026	0.008
SnO ₂	—	—	—	—	0.020	0.009
Sb ₂ O ₃	—	—	—	—	0.004	0.001
TeO ₂	—	—	—	—	0.195	0.084
Cs ₂ O	—	—	—	—	0.856	0.208
BaO	—	—	—	—	0.661	0.295
La ₂ O ₃	—	—	—	—	1.619	0.340
CeO ₂	—	—	—	—	0.904	0.359
Pr ₆ O ₁₁	—	—	—	—	0.435	0.029
Nd ₂ O ₃	—	—	—	—	2.828	0.574
Sm ₂ O ₃	—	—	—	—	0.305	0.060
Eu ₂ O ₃	—	—	—	—	0.051	0.010
P ₂ O ₅	—	—	—	—	0.023	0.011
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	0.008	0.004
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.000	100.000

表 2-3 (3) ガラス No.2～4 の元素モル組成（設定値）

	No.2	No.3	No.4
	¹¹ B 組成 N4-798	¹¹ B 組成 SiB300NF812	¹¹ B 組成 SiB300NF812 +14wt%高燃焼度廃液
	mol%	mol%	mol%
O	59.994	59.990	58.016
Si	20.541	19.150	16.685
¹¹ B	5.888	7.660	6.674
Al	1.357	1.841	1.603
Li	5.728	5.207	4.537
Na	2.624	2.637	7.352
Ca	2.186	2.081	1.812
Zn	1.682	1.434	1.250
Rb	—	—	0.030
Sr	—	—	0.097
Y	—	—	0.022
Zr	—	—	0.290
Mo	—	—	0.194
Mn	—	—	0.187
Ru	—	—	0.167
Pd	—	—	0.201
Fe	—	—	0.027
Ni	—	—	0.007
Ag	—	—	0.005
Sn	—	—	0.003
Ab	—	—	0.000
Te	—	—	0.028
Cs	—	—	0.138
Ba	—	—	0.147
La	—	—	0.136
Ce	—	—	0.120
Pr	—	—	0.010
Nd	—	—	0.230
Sm	—	—	0.024
Eu	—	—	0.004
P	—	—	0.003
Cr	—	—	0.001
total	100.000	100.000	100.000

表 2-3 (4) ガラス No.5～7 の化学組成（設定値、分析値）

	No.5				No.6				No.7	
	SiB300NF812				STDBF				Na ₂ O 追加 ¹¹ B 組成 STDBF	
	設定値		分析値		設定値		分析値		設定値	
	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%
SiO ₂	55.68	57.46	54.83	56.73	60.48	63.68	61.00	64.21	54.93	57.79
B ₂ O ₃	21.50	19.15	22.88	20.43	23.36	21.23	22.52	20.46	—	—
¹¹ B ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	21.34	19.27
Al ₂ O ₃	7.57	4.60	7.74	4.72	8.20	5.09	8.43	5.23	7.45	4.62
Li ₂ O	3.76	7.80	3.66	7.61	1.96	4.15	1.95	4.13	1.78	3.77
Na ₂ O	3.96	3.96	4.02	4.03	2.07	2.11	2.12	2.16	10.93	11.15
CaO	3.76	4.16	3.57	3.96	1.96	2.21	2.04	2.30	1.78	2.01
ZnO	3.77	2.87	3.30	2.52	1.97	1.53	1.94	1.51	1.79	1.39
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 2-3 (5) ガラス No.5～7 の元素モル組成（設定値、分析値）

	No.5		No.6		No.7
	SiB300NF812		STDBF		Na ₂ O 追加 ¹¹ B 組成 STDBF
	設定値	分析値	設定値	分析値	設定値
	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%
O	59.991	60.028	62.200	62.222	59.536
Si	19.152	18.909	21.227	21.404	19.266
B	7.659	8.172	8.491	8.184	—
¹¹ B	—	—	—	—	7.708
Al	1.841	1.888	2.035	2.092	1.848
Li	5.201	5.076	2.766	2.752	2.511
Na	2.641	2.688	1.409	1.442	7.433
Ca	2.079	1.979	1.106	1.150	1.003
Zn	1.436	1.260	0.766	0.754	0.695
total	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

表 2-3 (6) ガラス No.8~10 の化学組成 (設定値)

	No.8		No.9		No.10	
	SiB300NF812 +14wt%高燃焼度廃液		¹¹ B 組成 PF798 +20wt%MOX 廃液		¹¹ B 組成 PF798 +21wt%MOX 廃液	
	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%
SiO ₂	43.73	49.706	42.92	51.191	42.82	51.217
B ₂ O ₃	17.32	16.987	—	—	—	—
¹¹ B ₂ O ₃	—	—	13.16	13.470	13.13	13.478
Al ₂ O ₃	5.77	3.866	4.62	3.244	4.61	3.246
Li ₂ O	3.08	7.048	2.76	6.609	2.75	6.612
Na ₂ O	10.00	11.018	10.00	11.562	10.00	11.597
CaO	3.08	3.756	2.76	3.522	2.75	3.523
ZnO	3.01	2.521	2.76	2.427	2.75	2.428
Rb ₂ O	0.13	0.046	0.09	0.035	0.09	0.034
SrO	0.30	0.196	0.18	0.124	0.18	0.123
Y ₂ O ₃	0.18	0.054	0.12	0.039	0.12	0.039
ZrO ₂	1.52	0.842	1.47	0.853	1.45	0.845
MoO ₃	1.52	0.720	2.00	0.994	1.97	0.984
MnO	0.38	0.362	0.53	0.531	0.52	0.526
RuO ₂	0.93	0.476	1.58	0.850	1.56	0.842
Rh ₂ O ₃	0.16	0.043	—	—	0.85	0.240
PdO	0.50	0.279	1.74	1.018	1.31	0.769
Fe ₂ O ₃	0.14	0.062	0.44	0.197	0.43	0.195
NiO	0.02	0.014	0.04	0.041	0.04	0.041
Ag ₂ O	0.03	0.007	0.09	0.027	0.09	0.026
SnO ₂	0.02	0.009	0.04	0.019	0.04	0.019
Sb ₂ O ₃	0.00	0.001	0.01	0.002	0.01	0.002
TeO ₂	0.21	0.089	0.29	0.131	0.29	0.130
Cs ₂ O	0.84	0.204	1.34	0.340	1.32	0.337
BaO	0.62	0.277	0.89	0.416	0.88	0.412
La ₂ O ₃	0.44	0.091	3.75	0.825	3.70	0.817
CeO ₂	0.86	0.339	1.06	0.441	1.05	0.437
Pr ₆ O ₁₁	0.44	0.030	0.53	0.037	0.53	0.037
Nd ₂ O ₃	3.04	0.616	4.22	0.899	4.17	0.891
Sm ₂ O ₃	0.31	0.060	0.46	0.095	0.46	0.094
Eu ₂ O ₃	0.05	0.010	0.09	0.018	0.09	0.017
Gd ₂ O ₃	1.36	0.256	—	—	—	—
P ₂ O ₅	0.02	0.012	0.07	0.033	0.06	0.032
Cr ₂ O ₃	0.01	0.003	0.02	0.010	0.02	0.010
total	100.00	100.000	100.00	100.000	100.00	100.000

表 2-3 (7) ガラス No.11～13 の化学組成（設定値）

	No.11		No.12		No.13	
	¹¹ B 組成 STDBF +14wt%MOX 廃液		STDBF +14wt%MOX 廃液		STDBF +23.4wt%MOX 廃液	
	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%
SiO ₂	46.87	54.425	48.51	56.342	40.54	50.544
B ₂ O ₃	—	—	18.73	18.776	15.60	16.788
¹¹ B ₂ O ₃	18.21	18.144	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	6.36	4.350	6.58	4.504	5.50	4.041
Li ₂ O	1.52	3.546	1.57	3.667	1.30	3.259
Na ₂ O	10.00	11.256	7.46	8.400	11.14	13.463
CaO	1.52	1.889	1.57	1.954	1.30	1.736
ZnO	1.53	1.307	1.58	1.355	1.30	1.196
Rb ₂ O	0.06	0.022	0.06	0.022	0.10	0.040
SrO	0.12	0.081	0.12	0.081	0.20	0.145
Y ₂ O ₃	0.08	0.025	0.08	0.025	0.13	0.043
ZrO ₂	0.98	0.552	0.96	0.544	1.60	0.973
MoO ₃	1.33	0.644	1.31	0.635	2.18	1.134
MnO	0.35	0.344	0.34	0.334	0.58	0.612
RuO ₂	1.05	0.550	1.03	0.540	1.73	0.974
Rh ₂ O ₃	0.29	0.078	0.28	0.077	0.47	0.139
PdO	0.88	0.503	0.87	0.496	1.45	0.887
Fe ₂ O ₃	0.29	0.128	0.29	0.127	0.48	0.225
NiO	0.03	0.027	0.03	0.028	0.05	0.050
Ag ₂ O	0.06	0.017	0.06	0.018	0.09	0.029
SnO ₂	0.03	0.012	0.03	0.014	0.04	0.020
Sb ₂ O ₃	0.01	0.001	0.01	0.001	0.01	0.002
TeO ₂	0.19	0.085	0.19	0.083	0.32	0.150
Cs ₂ O	0.89	0.220	0.87	0.215	1.46	0.388
BaO	0.59	0.269	0.58	0.264	0.97	0.474
La ₂ O ₃	2.49	0.534	0.37	0.079	0.63	0.145
CeO ₂	0.71	0.286	0.69	0.280	1.16	0.505
Pr ₆ O ₁₁	0.36	0.024	0.35	0.024	0.50	0.037
Nd ₂ O ₃	2.81	0.582	2.76	0.572	4.62	1.028
Sm ₂ O ₃	0.31	0.061	0.30	0.060	0.50	0.107
Eu ₂ O ₃	0.06	0.011	0.06	0.012	0.09	0.019
Gd ₂ O ₃	—	—	2.31	0.445	3.86	0.798
P ₂ O ₅	0.04	0.021	0.04	0.020	0.07	0.037
Cr ₂ O ₃	0.01	0.006	0.01	0.006	0.02	0.012
total	100.00	100.000	100.00	100.000	100.00	100.000

表 2-3 (8) ガラス No.8～13 の元素モル組成 (設定値)

	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13
	SiB300NF812 +14wt% 高燃焼度廃液	¹¹ B 組成 PF798 +20wt% MOX 廃液	¹¹ B 組成 PF798 +21wt% MOX 廃液	¹¹ B 組成 STDBF +14wt% MOX 廃液	STDBF +14wt% MOX 廃液	STDBF +23.4wt% MOX 廃液
	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%
O	57.914	57.960	57.974	59.368	60.215	58.630
Si	16.568	17.064	17.073	18.141	18.781	16.848
B	6.795	—	—	—	7.510	6.715
¹¹ B	—	5.388	5.391	7.257	—	—
Al	1.547	1.298	1.298	1.740	1.801	1.616
Li	4.699	4.406	4.408	2.364	2.444	2.172
Na	7.345	7.708	7.731	7.504	5.600	8.975
Ca	1.878	1.761	1.762	0.944	0.977	0.868
Zn	1.261	1.213	1.214	0.654	0.677	0.598
Rb	0.031	0.023	0.023	0.015	0.015	0.027
Sr	0.098	0.062	0.062	0.040	0.040	0.072
Y	0.022	0.015	0.015	0.010	0.010	0.017
Zr	0.281	0.284	0.282	0.184	0.181	0.324
Mo	0.180	0.248	0.246	0.161	0.159	0.284
Mn	0.181	0.266	0.263	0.172	0.167	0.306
Ru	0.159	0.283	0.281	0.183	0.180	0.325
Rh	0.017	—	0.096	0.031	0.031	0.055
Pd	0.140	0.509	0.384	0.251	0.248	0.444
Fe	0.025	0.079	0.078	0.051	0.051	0.090
Ni	0.007	0.021	0.021	0.014	0.014	0.025
Ag	0.005	0.018	0.018	0.012	0.012	0.019
Sn	0.003	0.006	0.006	0.004	0.005	0.007
Ab	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001
Te	0.030	0.044	0.043	0.028	0.028	0.050
Cs	0.136	0.227	0.224	0.147	0.144	0.259
Ba	0.139	0.208	0.206	0.135	0.132	0.237
La	0.036	0.330	0.327	0.214	0.032	0.058
Ce	0.113	0.147	0.146	0.095	0.093	0.168
Pr	0.010	0.013	0.013	0.009	0.008	0.013
Nd	0.246	0.360	0.356	0.233	0.229	0.411
Sm	0.024	0.038	0.038	0.025	0.024	0.043
Eu	0.004	0.007	0.007	0.005	0.005	0.008
Gd	0.102	—	—	—	0.178	0.319
P	0.003	0.009	0.009	0.006	0.006	0.011
Cr	0.001	0.004	0.004	0.003	0.003	0.005
total	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

2.2 ガラス試料の作製履歴

表 2-1 のリストに記した各ガラス試料の作製履歴の詳細を、以下に記す。

(1) JAEA 熱上げカレット 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a の作製履歴

JAEA 熱上げカレット 0.5°C/min 冷却のガラス No.1a は、熔融状態から凝固状態に至る冷却過程がガラス構造へ与える影響を確認するため、通常の冷却速度より極端に冷却速度が遅い条件で作製した。図 2-1 に示すように表 2-3 (1)の原料（JAEA 熱上げカレット）を alumina 製蓋付ルツボに装荷し、大気雰囲気のマッフル炉内で 1.5 h かけて 1100°C まで昇温し、1100°C で 1 h 保持してから 600°C まで 0.5°C/min の冷却速度で降温した。600°C から室温までの冷却は、通常の徐冷操作（16.7°C/h で降温）と同様に行った。

JAEA 熱上げカレット 0.5°C/min 冷却のガラス No.1a の測定部位は、表 2-2 に示したように凝固表層と切断研磨面の 2 箇所であり、図 2-1 に示すように冷却後の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）をコア抜きし、ガラス円柱の凝固面（上面）と中央部から厚さ 1 mm 程度の薄い円板試料を湿式切断機で切出した。凝固表層のガラス試料は、円柱から切出したままの状態での測定に供した。切断研磨面のガラス試料は薄い円板の片面を鏡面研磨仕上げし、この研磨面を測定した。凝固表層及び切断研磨面のガラス試料の厚みは、ともに 1 mm 程度である。

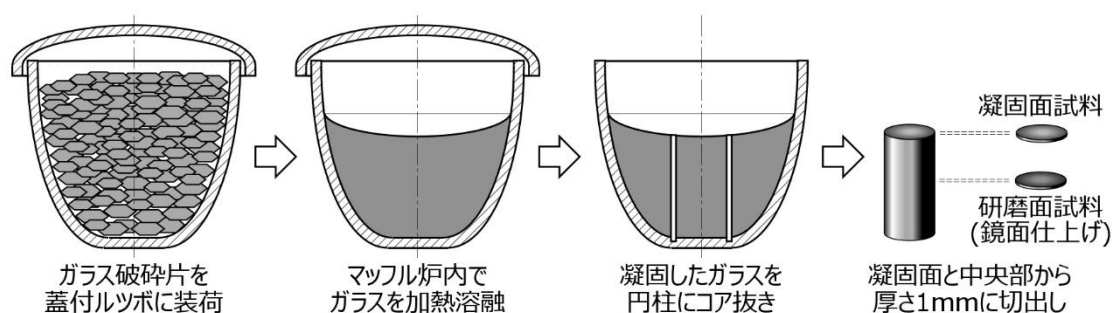


図 2-1 ルツボ内で溶融後に凝固させたガラス試料の作製手順

(2) JAEA 熱上げカレット 5°C/min 冷却ガラス No.1b の作製履歴

JAEA 熱上げカレット 5°C/min 冷却のガラス No.1b の作製は、上記(1)項の 0.5°C/min 冷却のガラス No.1a の作製手順と同様に行い、1100°C で 1 h 保持してから 600°C まで 5°C/min の冷却速度で降温した。この 5°C/min 冷却のガラス試料作製時の温度パターンは、図 2-2 に示す通りであり、後述する過去に作製した模擬廃棄物ガラス等は、1100°C まで加熱して再溶融したガラス試料も同様な温度パターンで作製した。

JAEA 熱上げカレット 5°C/min 冷却のガラス No.1b の測定部位は、表 2-2 に示した凝固表層と切断研磨面の 2 箇所であり、上記(1)項と同様に作製した。

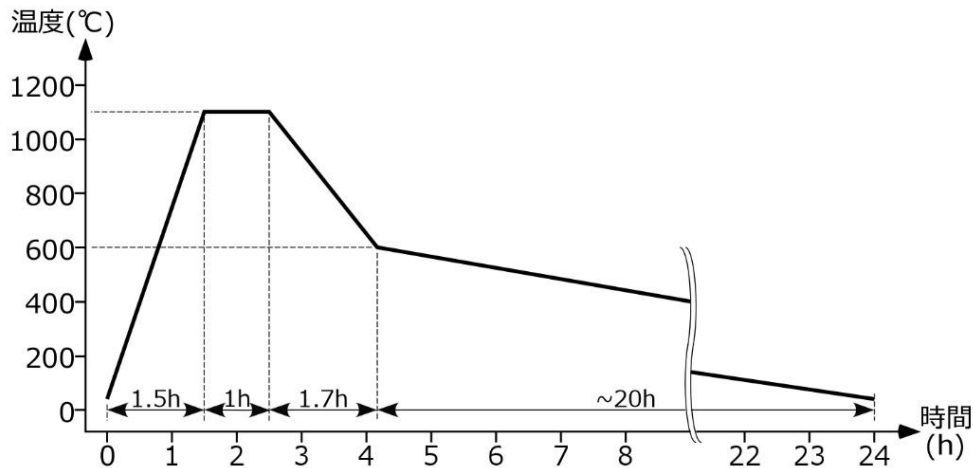


図 2-2 1100°C で溶融したガラス試料作製時の温度パターン

(3) ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2 の作製履歴

^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2 は、1150°C で溶融作製した表 2-3 (2), (3)に示す ^{11}B 組成 N4-798 カレットを原料として、図 2-1 に示すように alumina 製蓋付ルツボに装荷し、図 2-2 に示す温度パターンで 1.5 h かけて 1100°C まで昇温し、1100°C で 1 h 保持してから 600°C まで 5°C/min の冷却速度で降温した。

^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2 の測定部位は、表 2-2 に示した凝固表層と切断面の 2 箇所であり、凝固表層のガラス試料を上記(1)項と同様に加工し、この凝固表層の裏面（研磨仕上げを施さなかった切断したままの状態）を切断面のガラス試料とした。

^{11}B 組成 N4-798 カレットの作製履歴は、中性子線利用ガラス構造解析に供する原料ガラス ^{11}B 組成 PF798 カレットと Na_2CO_3 粉末試薬を alumina 製ルツボに装荷して、大気雰囲気のマッフル炉内で 1150°C まで昇温して 2.5 h 保持し、ガラス組成を均一にするため、1150°C 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攪拌した。1150°C 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 に予熱した円筒形状（内径 30 mm）の黒鉛モールドに流し込み、徐冷炉内にて 510°C で 2 h 保持後、室温まで徐冷操作（16.7°C/h で降温）して凝固させた。 ^{11}B 組成 N4-798 カレットは、この円柱状のガラス塊をカレット状に破碎した。この ^{11}B 組成 N4-798 カレットの作製をはじめ、ルツボを用いた 1150°C 加熱によるガラス試料作製時の温度パターンを図 2-3 に示す。

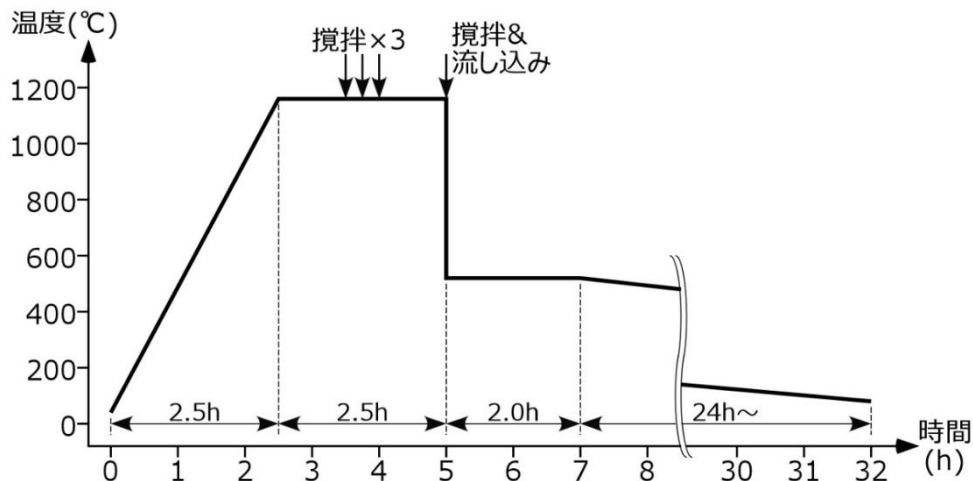


図 2-3 ルツボを用いて 1150°C で溶融したガラス試料作製時の温度パターン

(4) ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 の作製履歴

^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 は、過去に 1150°C で溶融作製した表 2-3 (2), (3)に示す ^{11}B 組成 SiB300NF812 カレットを原料に用いて、上記(3)項と同様に 1100°C で再溶融して作製した。

^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 の測定部位は、表 2-2 に示した凝固表層と切断面の 2 箇所であり、上記(3)項と同様、凝固表層のガラス試料の裏面を切断面のガラス試料とした。

^{11}B 組成 SiB300NF812 カレットは、基盤研究事業で選定した SiB300NF812 組成に合わせて、中性子線利用ガラス構造解析に供する原料ガラス ^{11}B 組成 PF798 カレット、 ^{11}B 組成の $\text{H}_3^{11}\text{BO}_3$ 粉末試薬、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 及び CaCO_3 の粉末試薬を alumina 製ルツボに装荷して、上記(3)項に記した ^{11}B 組成 N4-798 カレットと同様に作製した。

(5) ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 の作製履歴

^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 は、過去に 1150°C で溶融作製した表 2-3 (2), (3)に示す ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液カレットを原料に用いて、上記(3)項と同様に 1100°C で再溶融して作製した。

^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 の測定部位は、表 2-2 に示した凝固表層と切断面の 2 箇所であり、上記(3)項と同様、凝固表層のガラス試料の裏面を切断面のガラス試料とした。

^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液カレットは、上記(4)項で記した ^{11}B 組成 SiB300NF812 カレットへ高燃焼度模擬廃液 (Gd を La に、Rh を Pd に等モルで代替) を廃棄物充填率が 14wt%となるように混合し、加熱溶融して作製した。なお、必要量の高燃焼度模擬廃液をビーカーに入れてホットスターラで加熱・攪拌しながら減容し、濃縮した模擬廃液を ^{11}B 組成 SiB300NF812 カレットとともに alumina 製ルツボへ移し替えて、マッフル炉内で 650°C まで加熱して 5 h 保持し、廃液に含まれる硝酸成分を加熱脱硝した。その後、650°C から図 2-3 の温度パターンに沿うように 1150 °C まで加熱し、上記(3)項の ^{11}B 組成 N4-798 カレットと同様に作製した。

(6) SiB300NF812 ガラス No.5 の作製履歴

SiB300NF812 ガラス No.5 は、基盤研究事業で選定した表 2-3 (4), (5)に示す SiB300NF812 ビーズを原料に用いて、上記(1)項と同様に 1100°C で再溶融して作製した。

SiB300NF812 ガラス No.5 の測定部位は、表 2-2 に示した凝固表層、切断研磨面及び切断面の 3 箇所であり、上記(1)項と同様に凝固表層及び切断研磨面のガラス試料を作製して測定に供した。切断面のガラス試料は、上記(3)項と同様、凝固表層のガラス試料の裏面を測定に供した。

(7) STDBF ガラス No.6a の作製履歴

STDBF ガラス No.6a は、基盤研究事業で選定した表 2-3 (4), (5)に示す STDBF ビーズを原料に用いて、上記(1)項と同様に 1100°C で再溶融して作製した。

STDBF ガラス No.6a の測定部位は、表 2-2 に示した凝固表層、切断研磨面及び切断面の 3 箇所であり、上記(1)項と同様に凝固表層及び切断研磨面のガラス試料を作製して測定に供した。切断面のガラス試料は上記(3)項と同様、凝固表層のガラス試料の裏面を測定に供した。いずれのガラス試料も、STDBF ビーズに内在する気泡が多数残存していた。

(8) 1400°C 溶融 STDBF ガラス No.6b の作製履歴

1400°C 溶融 STDBF ガラス No.6b は、上記(7)項の STDBF ガラス No.6a に気泡が多数残存していたため、表 2-3 (4), (5)に示す STDBF ビーズを alumina 製蓋付ルツボに装荷し、大気雰囲気のマッフル炉で 2 h かけて 1400°C まで加熱して再溶融した後、1400°C の到達直後から炉内で室温まで放冷した。

1400°C 溶融 STDBF ガラス No.6b は、上記(7)項の STDBF ガラス No.6a と同様、気泡の残存状況が観察されたため、ルツボからガラス試料を切出して凝固表層又は切断面を測定に供した。

(9) Na₂O 追加 ¹¹B 組成 STDBF ガラス No.7 の作製履歴

Na₂O 追加 ¹¹B 組成 STDBF ガラス No.7 は、中性子線利用ガラス構造解析に供する模擬廃棄物ガラスの作製用に別途準備した表 2-3 (4), (5)に示す Na₂O 追加 ¹¹B 組成 STDBF カレットを alumina 製蓋付ルツボに装荷して、上記(1)項と同様 1100°C で再溶融した。

Na₂O 追加 ¹¹B 組成 STDBF ガラス No.7 の測定部位は、表 2-2 に示した凝固表層及び切断面であり、ルツボからガラス試料を切出して測定に供した。

Na₂O 追加 ¹¹B 組成 STDBF カレットは、基盤研究事業で選定した原料ガラス STDBF 組成を参考に ¹¹B 組成の H₃¹¹BO₃, SiO₂, Al₂O₃, Li₂CO₃ 及び CaCO₃ の粉末試薬を混合し、後述する ¹¹B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液のガラス No.11 の Na₂O 濃度が 10wt%となるように Na₂CO₃ 粉末試薬を追加混合した組成であり、これら粉末等を alumina 製ルツボに装荷して、上記(3)項に記した ¹¹B 組成 N4-798 カレットと同様に作製した。Na₂O 追加 ¹¹B 組成 STDBF カレット中の Na₂O 濃度は 10.9wt%に設定した。

(10) SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の作製履歴

SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 は、1150°C で溶融作製した表 2-3 (6), (8)に示す SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液カレットを原料に用いて、上記(3)項と同様に 1100°C で再溶融して作製した。

SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の測定部位は、表 2-2 に示した凝固表層、切断研磨面及び切断面の 3 箇所であり、上記(5)項と同様、凝固表層と切断研磨面のガラス試料を作製し、凝固表層の裏面を切断面のガラス試料とした。

SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液カレットは、SiB300NF812 ビーズへ高燃焼度模擬廃液を廃棄物充填率が 14wt%となるように混合し、加熱溶融して作製した。なお、必要量の高燃焼度模擬廃液をビーカーに入れてホットスターラで加熱・攪拌しながら減容し、濃縮した模擬廃液を SiB300NF812 ビーズとともに alumina 製ルツボへ移し替えて、マッフル炉内で 650°C まで加熱して 5 h 保持し、原料に含まれる硝酸成分を加熱脱硝した。その後、650°C から図 2-3 の温度パターンに沿うように 1150°C まで加熱し、上記(5)項の ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液カレットと同様に作製した。

(11) ^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液ガラス No.9 の作製履歴

^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液ガラス No.9 は、図 2-4 に示す管状炉型加熱装置を用いて 1150°C で溶融流下した表 2-3 (6), (8)に示す ^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液カレットを原料に用いて、上記(3)項と同様に 1100°C で再溶融して作製した。

^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液ガラス No.9 の測定部位は、表 2-2 に示した凝固表層及び切断研磨面の 2 箇所であり、上記(1)項と同様、凝固表層と切断研磨面のガラス試料を作製した。

^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液カレットは、 ^{11}B 組成 PF798 カートリッジへ NaNO_3 を追加した MOX 模擬廃液 (Gd を La に、Rh を Pd に等モルで代替) を廃棄物充填率が 20wt%となるように含浸し、乾固処理した廃液含浸カートリッジを図 2-4 に示す alumina 製漏斗型容器へ収納して、管状炉型加熱装置で加熱溶融して漏斗型容器の底部より溶融ガラスを流下した。なお、MOX 模擬廃液を含浸したカートリッジは、漏斗型容器へ収納する前に alumina 製ルツボへ入れてマッフル炉で 650°C まで昇温して 5 h 保持し、硝酸成分を加熱脱硝した後、管状炉型加熱装置内へセットした。管状炉型加熱装置による加熱は、1150°C まで 2 h かけて管状炉内を昇温し、1150°C に到達してから 2.5 h 保持した後、管状炉下部炉の位置を上げて漏斗状容器の底部ノズル付近を加熱し、溶融ガラスを別途 510°C に予熱しておいた円筒形状 (内径 30 mm) の黒鉛モールドへ流下した。管状炉型加熱装置を用いたガラス試料作製時の温度パターンを図 2-5 に示す。

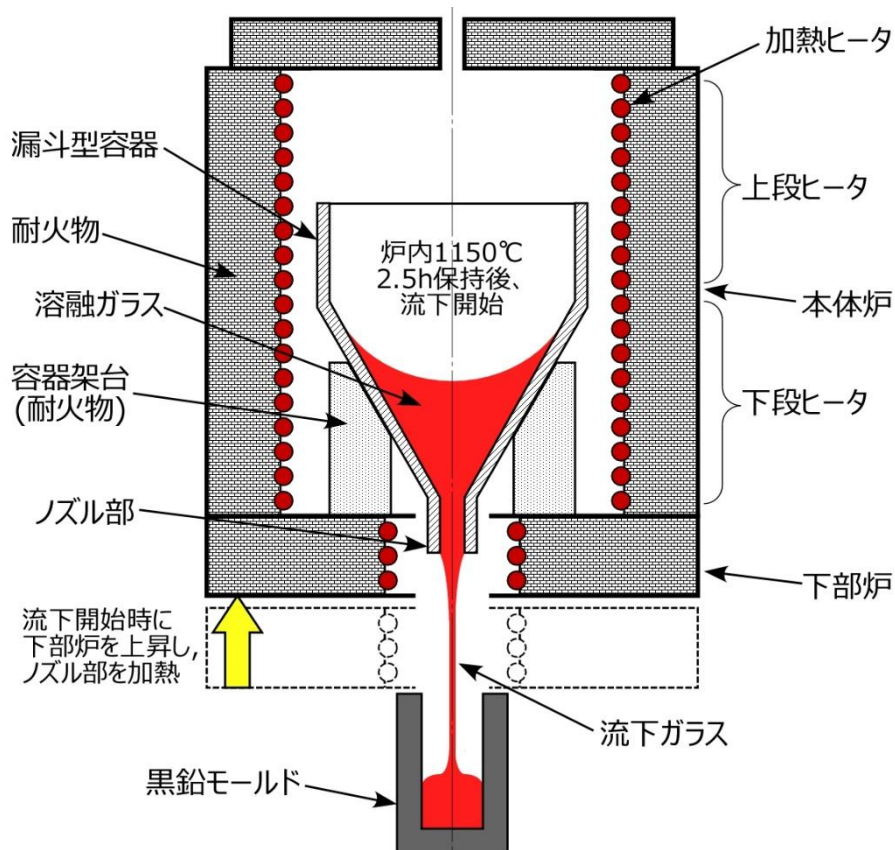


図 2-4 流下ガラス試料作製に用いた管状炉型加熱装置の概略

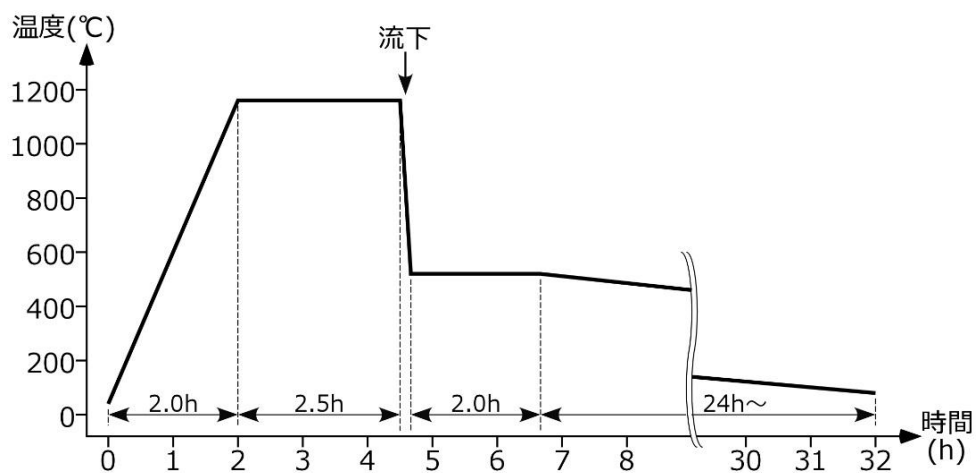


図 2-5 管状炉型加熱装置を用いたガラス試料作製時の温度パターン

(12) ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10 の作製履歴

^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10 は、1150°C で溶融作製した表 2-3 (6), (8)に示す ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液カレットを原料に用いて、上記(3)項と同様に 1100°C で再溶融して作製した。

^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10 の測定部位は、表 2-2 に示した凝固表層、切断研磨面及び切断面の 3 箇所であり、上記(1)項と同様に凝固表層及び切断研磨面のガラス試料を作製して測定に供した。切断面のガラス試料は、上記(3)項と同様、凝固表層のガラス試料の裏面を測定に供した。

^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液カレットは、 ^{11}B 組成 PF798 カートリッジへ NaNO_3 を追加した MOX 模擬廃液 (Gd を La に等モルで代替) を廃棄物充填率が 20wt%となるように含浸し、乾固処理した廃液含浸カートリッジを alumina 製ルツボへ入れてマッフル炉で 650°C まで昇温して 5 h 保持し、硝酸成分を加熱脱硝した。その後、650°C から図 2-3 の温度パターンに沿うように 1150°C まで加熱し、上記(5)項の ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液カレットと同様に作製した。

(13) ^{11}B 組成 STDBF+14wt% MOX 廃液ガラス No.11 の作製履歴

^{11}B 組成 STDBF+14wt% MOX 廃液ガラス No.11 は、1150°C で溶融作製した表 2-3 (7), (8)に示す ^{11}B 組成 STDBF+14wt% MOX 廃液カレットを原料に用いて、上記(3)項と同様に 1100°C で再溶融して作製した。

^{11}B 組成 STDBF+14wt% MOX 廃液ガラス No.11 の測定部位は、表 2-2 に示した凝固表層、切断研磨面及び CeO_2 研磨面 (CeO_2 を含む研磨溶液で研磨仕上げ) の 3 箇所であり、上記(1)項と同様、図 2-1 に示すようにガラス塊からガラス円柱をコア抜きし、ガラス円柱の凝固面 (上面) と中央部から厚さ 1 mm の 2 片の薄い円板試料を切出した。凝固表層のガラス試料は、円柱から切出したままの状態測定に供した。切断研磨面のガラス試料は薄い円板の片面を鏡面研磨仕上げし、 CeO_2 研磨面のガラス試料は片面を CeO_2 含有研磨溶液で研磨仕上げして測定に供した。 CeO_2 研磨面は、切断研磨面の物理的研磨作用に加えて CeO_2 が酸化剤として化学的研磨作用が付加されることから、研磨処理による影響を確認するため、 CeO_2 研磨面のガラス試料を作製した。

^{11}B 組成 STDBF+14wt% MOX 廃液カレットは、上記(9)項で作製した Na_2O 追加 ^{11}B 組成 STDBF カレットへ MOX 模擬廃液 (Gd を La に等モルで代替) を廃棄物充填率が 14wt%となるように混合し、加熱溶融して作製した。なお、必要量の MOX 模擬廃液をビーカに入れてホットスターで加熱・攪拌しながら減容した後、濃縮した模擬廃液を Na_2O 追加 ^{11}B 組成 STDBF カレットとともに alumina 製ルツボへ移し替えて、マッフル炉内で 650°C まで加熱して 5 h 保持し、原料に含まれる硝酸成分を加熱脱硝した。その後、650°C から図 2-3 の温度パターンに沿うように 1150 °C まで加熱し、上記(5)項の ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液カレットと同様に作製した。

(14) STDBF+14wt% MOX 廃液ガラス No.12 の作製履歴

STDBF+14wt% MOX 廃液ガラス No.12 は、基盤研究事業で選定した表 2-3 (4), (5)に示す STDBF ビーズへ MOX 模擬廃液と NaNO_3 を廃棄物充填率 14wt%、 Na_2O 濃度 7.46wt%となるように混合し、加熱溶融して作製した。なお、必要量の MOX 模擬廃液へ NaNO_3 を追加添加し、ビーカに入れてホットスターラで加熱・攪拌しながら減容した後、濃縮した模擬廃液を STDBF ビーズとともに alumina 製ルツボへ移し替えて、マッフル炉内で 650°C まで加熱して 5 h 保持し、原料に含まれる硝酸成分を加熱脱硝した。その後、650°C から図 2-3 の温度パターンに沿うように 1150°C まで昇温した。1150°C 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た。しかし、1150°C 到達後も溶融ガラスの粘性が極めて高く、攪拌操作ができなかったため、ルツボに溶融ガラスが収納された状態のままマッフル炉内で室温まで放冷した。冷却後、図 2-1 に示す切出し加工により凝固表層と切断面のガラス試料を切出した。

STDBF+14wt% MOX 廃液ガラス No.12 は非常に脆く、可能な範囲で測定を試みることにした。ガラス No.12 の組成（設定値）を表 2-3 (7), (8)に示す。

(15) STDBF+23.4wt% MOX 廃液ガラス No.13 の作製履歴

STDBF+23.4wt%MOX 廃液ガラス No.13 は、上記(14)項と同様、表 2-3 (4), (5)に示す STDBF ビーズへ MOX 模擬廃液と NaNO_3 を廃棄物充填率 23.4wt%、 Na_2O 濃度 11.14wt%となるように混合し、加熱溶融して作製した。なお、必要量の MOX 模擬廃液へ NaNO_3 を追加添加し、ビーカに入れてホットスターラで加熱・攪拌しながら減容した後、濃縮した模擬廃液を STDBF ビーズとともに alumina 製ルツボへ移し替えて、マッフル炉内で 650°C まで加熱して 5 h 保持し、原料に含まれる硝酸成分を加熱脱硝した。その後、650°C から図 2-3 の温度パターンに沿うように 1150°C まで昇温して 2.5 h 保持し、ガラス組成を均一にするため、1150°C 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攪拌した。1150°C 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 に予熱した円筒形状（内径 30 mm）の黒鉛モールドに流し込み、徐冷炉内にて 510°C で 2 h 保持後、室温まで徐冷操作（16.7°C/h で降温）して凝固させた。冷却後、円柱状のガラス塊から円板状に切出し、測定に供した。ガラス No.13 の組成（設定値）を表 2-3 (7), (8)に示す。

2.3 ガラス試料のラマンスペクトル

後述する XAFS 測定に先立ち、ガラス試料の状態を確認するため、2023 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。

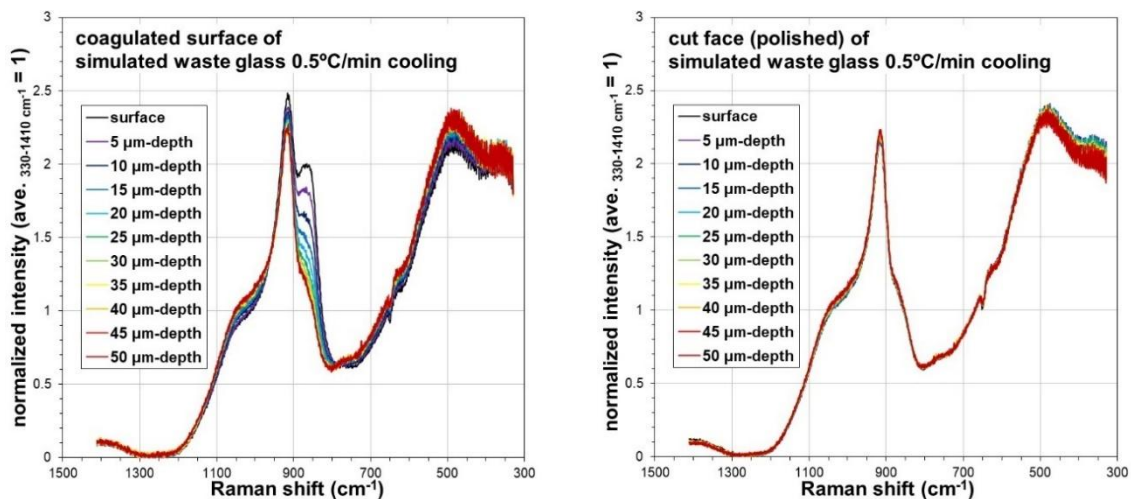
ラマン分光測定は、表 2-2 に示す各組成の凝固表層、切断研磨面及び切断面のガラス試料を対象に行い、顕微レーザラマン分光光度計 NRS-5100（日本分光株式会社製）を用いて、倍率 50 倍、照射出力 30～35 mW、25 $\mu\text{m}\phi$ スリットの条件でラマンスペクトルを測定した。ガラス試料表面に照射レーザ光の焦点位置を合わせて深さ方向に 5 μm 間隔で 50 μm まで（一部のガラス試料は 2 μm 間隔で 20 μm まで）変えながら測定し、測定したラマンスペクトルは、波数範囲 330～1410 cm^{-1} におけるラマン散乱強度の最小値を 0、平均値を 1.0 として規格化した。

ガラス試料の種類毎に評価したラマンスペクトルの結果を記す。

(1) 冷却速度を変えて凝固させた模擬廃棄物ガラスのラマンスペクトル

JAEA 熱上げカレット 0.5°C/min 冷却のガラス No.1a、5°C/min 冷却のガラス No.1b の凝固表層及び切断研磨面のラマンスペクトルを図 2-6 及び図 2-7 に示す。

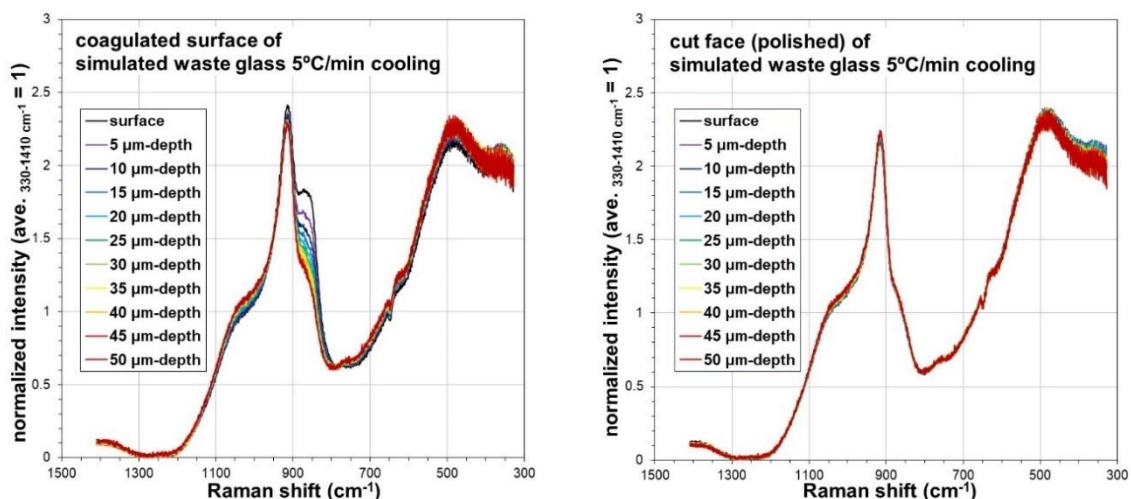
図 2-6 (1)に示す 0.5°C/min 冷却のガラス No.1a の凝固表層は 850 cm^{-1} 付近のピークが表面から深くなるに従い低下し、図 2-6 (2)に示す切断研磨面は表面からの深さを変えてもスペクトルに変化は見られなかった。同様に、図 2-7 に示す 5°C/min 冷却のガラス No.1b も凝固表層は 850 cm^{-1} 付近のピークが表面から深くなるに従い低下し、切断研磨面は表面からの深さを変えても変化が認められなかった。冷却速度 0.5°C/min と 5°C/min によるスペクトルの違いは、図 2-6 (1)の 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a の凝固表層の深さ方向に対するピーク高さの変化が図 2-7 (1)の 5°C/min 冷却ガラス No.1b の凝固表層より大きくなった。



(1) 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a 凝固表層

(2) 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a 切断研磨面

図 2-6 JAEA 熱上げカレット 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a のラマンスペクトル

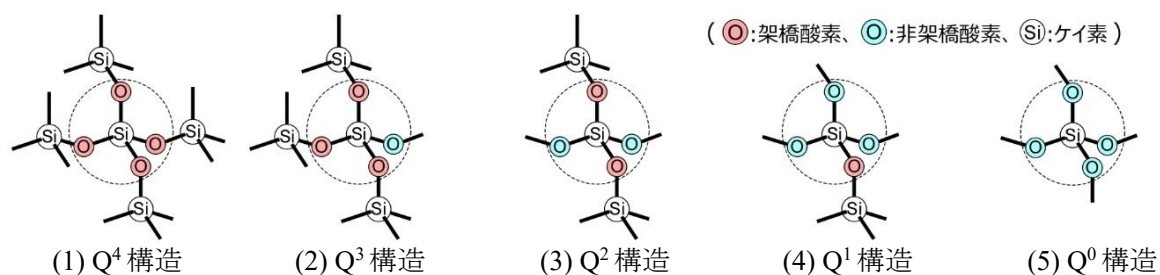


(1) 5°C/min 冷却ガラス No.1b 凝固表層

(2) 5°C/min 冷却ガラス No.1b 切断研磨面

図 2-7 JAEA 熱上げカレット 5°C/min 冷却ガラス No.1b のラマンスペクトル

次に、凝固表層と切断研磨面の Si-O 架橋組織を詳細に比較するため、図 2-6 及び図 2-7 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 四面体構造であり、架橋酸素数が 4 つの Q^4 構造、3 つの Q^3 構造、2 つの Q^2 構造、1 つの Q^1 構造、全くない Q^0 構造の 5 つが存在し^[2]、これら Q^N 構造を図 2-8 に示す。また、同じ Q^N 構造 ($N=1\sim3$) 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 2-9 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 $N=0\sim4$ 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 2-9 に示した Q^1 構造、 Q^2 構造と Q^3 構造について、 $\text{Q}^{1(1)}$ 構造、 $\text{Q}^{1(2)}$ 構造、 $\text{Q}^{2(1)}$ 構造、 $\text{Q}^{2(2)}$ 構造、 $\text{Q}^{3(1)}$ 構造、 $\text{Q}^{3(2)}$ 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、 Q^N 構造によってラマン散乱光の強弱に差があるため、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ないことに留意する必要がある。

図 2-8 SiO_4 四面体構造の Si-O 架橋組織イメージ

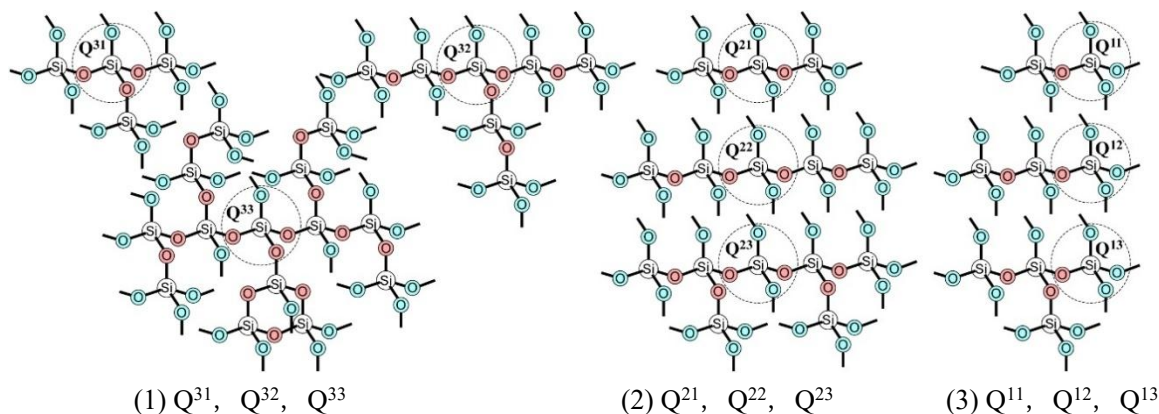
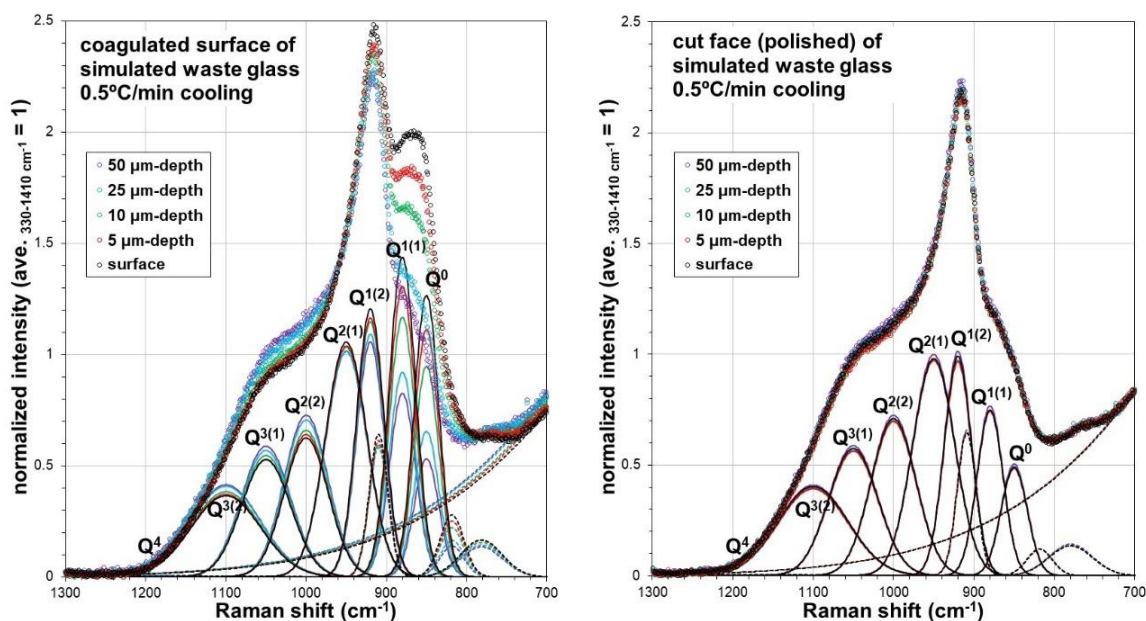


図 2-9 Si-O 架橋状態 (Q^3 構造, Q^2 構造, Q^1 構造) の細分化イメージ

この手順で求めた JAEA 熱上げカレット 0.5°C/min 冷却のガラス No.1a、5°C/min 冷却のガラス No.1b の凝固表層及び切断研磨面のスペクトル波形分離結果を図 2-10 及び図 2-11 に、また Si-O 構造由来の Q^N 構造 ($N=0\sim4$) ピーク占有面積割合を図 2-12 に示す。

0.5°C/min 冷却ガラス No.1a の凝固表層は、図 2-10 (1)に示すように架橋酸素数の少ない Q^0 構造等のピーク高さが表面から深くなるに従い低下し、架橋酸素数の多い Q^3 構造ピーク高さが上昇していた。一方、図 2-10 (2)に示す 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a の切断研磨面は、深さに対する Q^N 構造 ($N=0\sim4$) ピーク高さが安定していた。



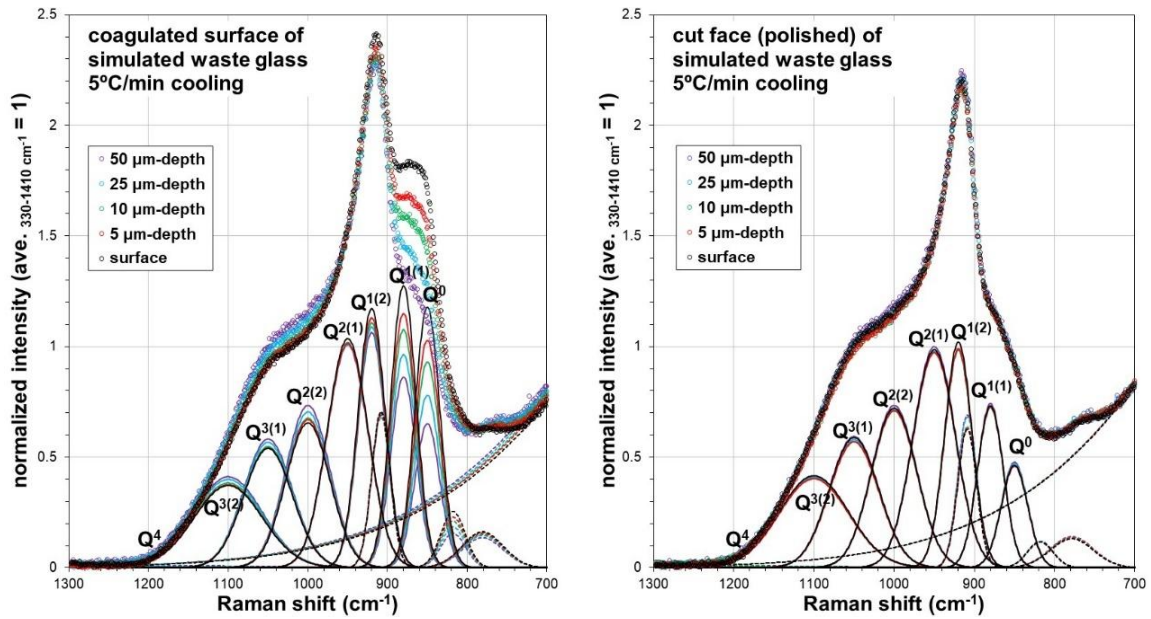
(1) 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a 凝固表層

(2) 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a 切断研磨面

図 2-10 JAEA 熱上げカレット 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a のスペクトル波形分離結果

同様に、図 2-11 に示す 5°C/min 冷却ガラス No.1b も、凝固表層は Q^0 構造等のピーク高さが表面から深くなるに従い低下し、 Q^3 構造ピーク高さが上昇しており、切断研磨面は変化が見られなかった。冷却速度 0.5°C/min と 5°C/min による違いは、図 2-10 (1)の 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a

の凝固表層の Q^N 構造 ($N=1\sim4$) ピーク高さの変動が、図 2-11 (1)の 5°C/min 冷却ガラス No.1b の凝固表層と比較して大きい傾向が認められた。



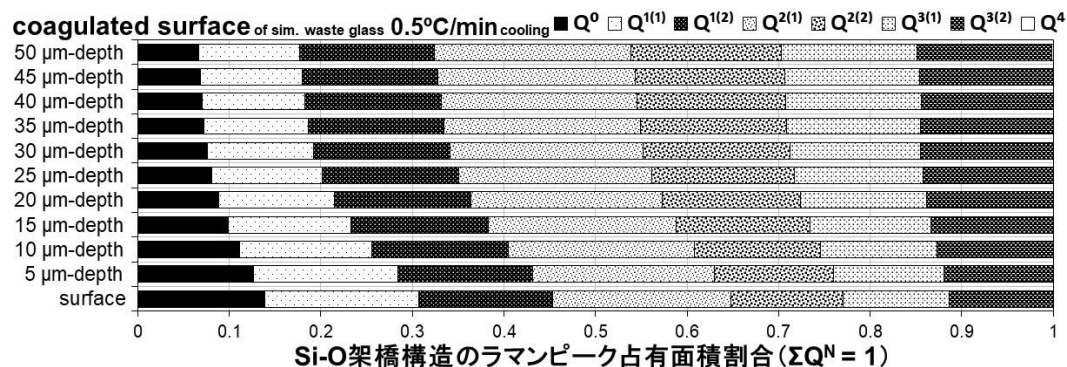
(1) 5°C/min 冷却ガラス No.1b 凝固表層

(2) 5°C/min 冷却ガラス No.1b 切断研磨面

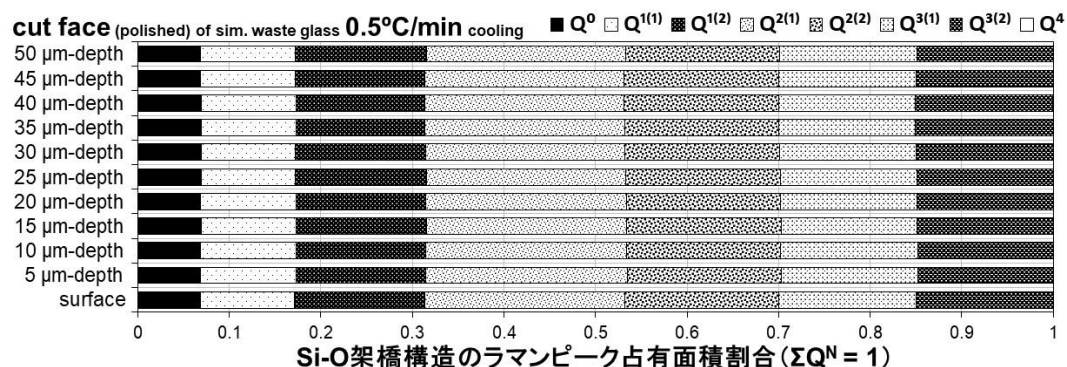
図 2-11 JAEA 熱上げカレット 5°C/min 冷却ガラス No.1b のスペクトル波形分離結果

図 2-12 に示す Si-O 構造由来の Q^N 構造 ($N=0\sim4$) ピーク占有面積割合は、 Q^N 構造 ($N=1\sim4$) の存在割合と一致するものではないが、深さ方向に対する Q^N 構造 ($N=0\sim4$) の増減を示す指標となる。これら深さ方向に対するピーク占有面積割合を比較すると、図 2-12 (1)に示す 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a の凝固表層が大きく変動し、図 2-12 (3)に示す 5°C/min 冷却ガラス No.1b の凝固表層も比較的大きく変動した。これら凝固表層の変動と比較して、図 2-12 (2)、(4)に示す切断研磨面のピーク占有面積割合は、深さ方向に対し概ね一定であった。これらの結果から、凝固表層は Si-O 架橋組織が構造的に一定でなく深さ方向に対して変化し、切断研磨面であるガラス内部は、安定した Si-O 架橋組織の構造であると判断できる。

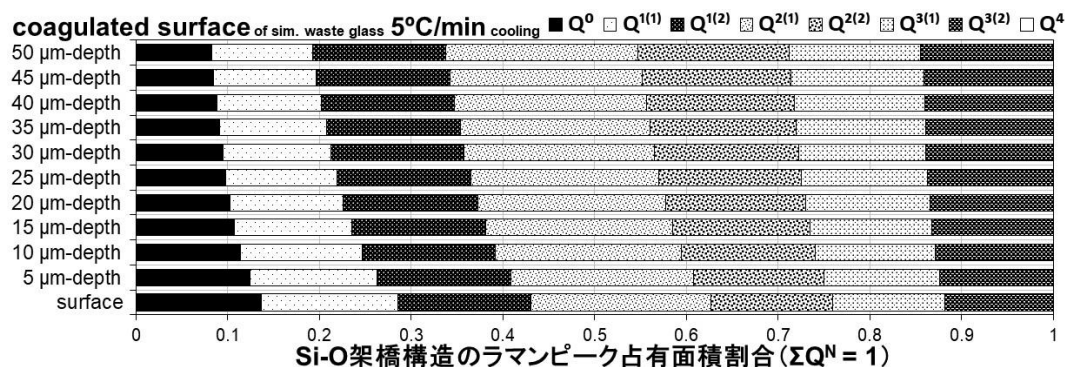
また、冷却速度による違いは、図 2-12 (1)に示す 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a の凝固表層における深さ方向に対するピーク占有面積割合の変動幅が図 2-12 (3)に示す 5°C/min 冷却ガラス No.1b の凝固表層の変動幅より大きく、表面から深さ方向に対して急激に変化していると推察される。このことから、熔融状態から凝固に至る冷却時間が長くなるほど、凝固表層における Si-O 架橋組織の構造的変化が大きくなると想定される。



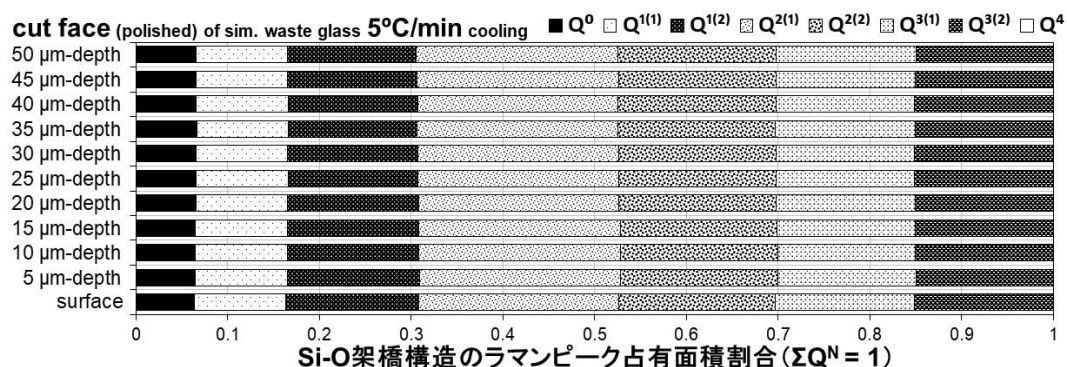
(1) 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a 凝固表層



(2) 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a 切断研磨面



(3) 5°C/min 冷却ガラス No.1b 凝固表層



(4) 5°C/min 冷却ガラス No.1b 切断研磨面

図 2-12 JAEA 熱上げカレット 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a 及び 5°C/min 冷却ガラス No.1b の Si-O 架橋構造ピーク占有面積割合

(2) 通常の徐冷条件で作製したガラス凝固表層のラマンスペクトル

通常の徐冷条件(図 2-3 参照)で作製した ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2、 ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 及び ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 の凝固表層のラマンスペクトルを図 2-13 に示す。これら試料は、中性子線利用による構造解析に供するため ^{11}B 組成で作製しており、N4-798 ガラスは現行の原料ガラス組成であり、SiB300NF812 ガラスは基盤研究事業で選定された改良した原料ガラス組成である。

原料ガラスである図 2-13 (1)の ^{11}B 組成 N4-798 ガラスと図 2-13 (2)の ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラスを比較すると、Si-O 架橋組織由来の $800\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ のスペクトル形状が異なり、表 2-3 (2), (3)に示した組成により Si-O 構造由来の Q^{N} 構造 ($\text{N}=0\sim 4$) 存在割合が異なる可能性が考えられる。また、 750 cm^{-1} 付近に現れる B-O 構造由来のピーク高さは ^{11}B 組成 N4-798 ガラスより $^{11}\text{B}_2\text{O}_3$ 濃度を高く設定した ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラスの方が高くなった。

^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラスに廃液を混合溶解した ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 は、図 2-13 (3)に示すように Si-O 架橋組織由来の $800\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ のピークが大きく、廃棄物成分が原料ガラスと化合することによって Si-O 環状組織が Si-O 架橋組織へ移行することが確認できた。図 2-13 (3)に示す ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 のスペクトル形状は、同じ模擬廃棄物ガラスである上記(1)項の JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の図 2-6 や図 2-7 と比較して 700 cm^{-1} 以上のラマン散乱光強度が左上がり大きく立ち上がっていることを確認した。この原因は、表 2-3 (1)に示す JAEA 熱上げカレットに Eu は含まれていないことから、表 2-3 (2), (3)の組成から廃棄物成分の Eu による蛍光発光と推察する。

なお、いずれのガラス試料も、図 2-13 に示したように深さ方向に対するスペクトル変化は小さいことを確認した。

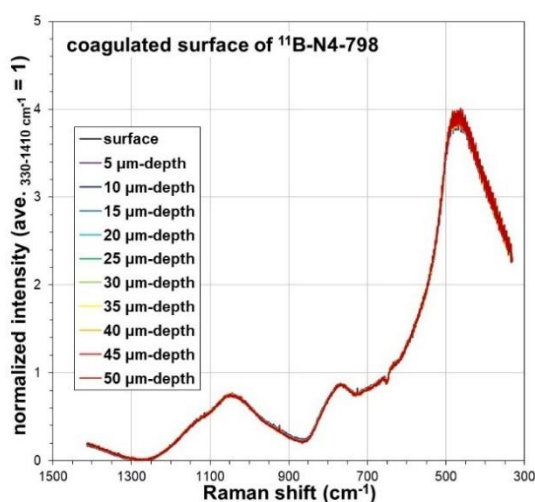
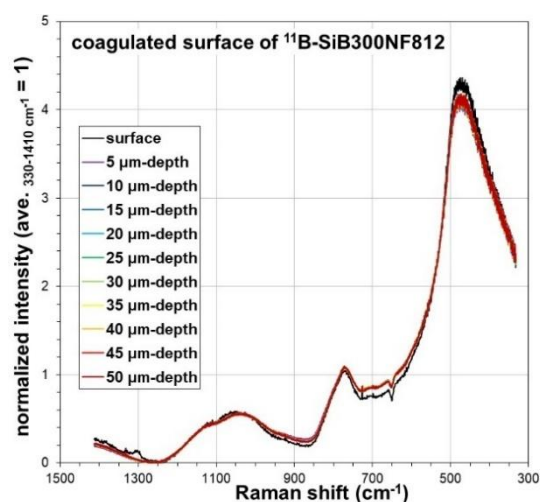
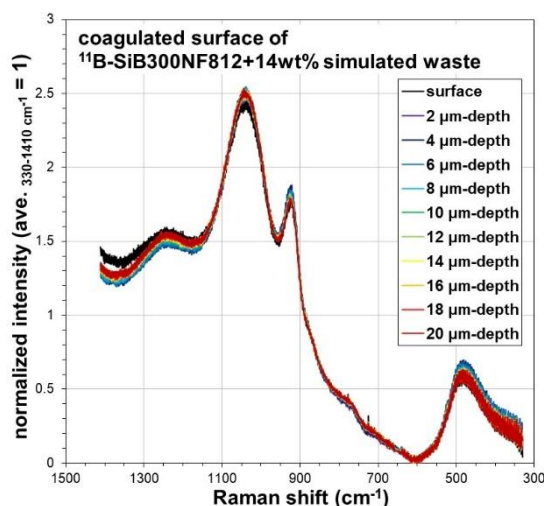
(1) ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2 凝固表層(2) ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 凝固表層

図 2-13 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 凝固表層のラマンスペクトル(1/2)

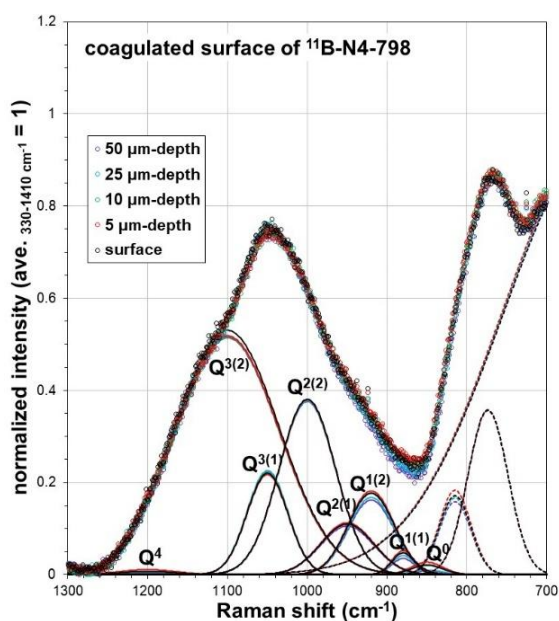


(3) ^{11}B 組成 $\text{SiB300NF812+14wt\%}$ 高燃焼度廃液
ガラス No.4 凝固表層 (深さ $2\text{ }\mu\text{m}$ 間隔)

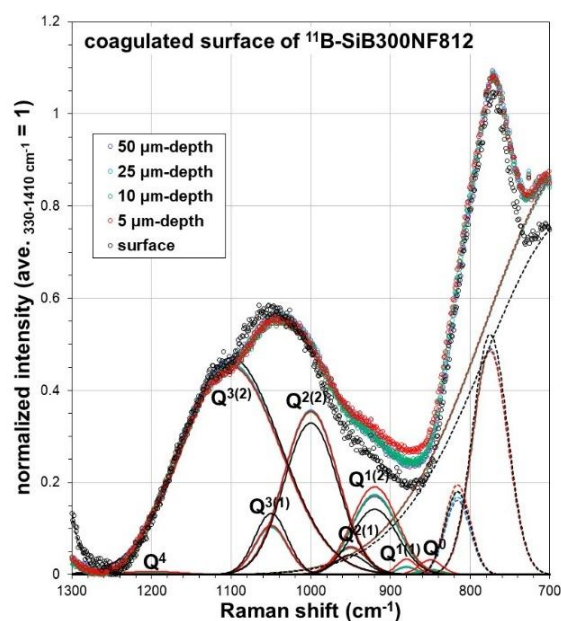
図 2-13 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 凝固表層のラマンスペクトル(2/2)

上記(1)項と同様、図 2-13 のスペクトルを波形分離した結果を図 2-14 に、Si-O 構造由来の Q^{N} 構造 ($\text{N}=0\sim 4$) ピーク占有面積割合を図 2-15 に示す。

図 2-14 (1)の ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2 と比較して、図 2-14 (2)に示す ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 の凝固表層は、最表面付近で若干の変動が認められた。図 2-14 (3)に示す ^{11}B 組成 $\text{SiB300NF812+14wt\%}$ 高燃焼度廃液ガラス No.4 の凝固表層は、原料ガラスである図 2-14 (2)の ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 より架橋酸素数の少ない Q^1 構造等のピークが高くなったが、深さ方向に対する Q^{N} 構造 ($\text{N}=0\sim 4$) ピーク高さの変動は見られなかった。

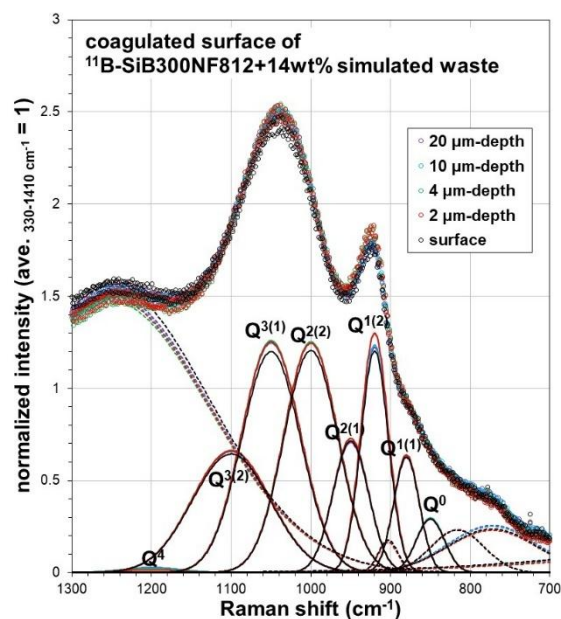


(1) ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2 凝固表層



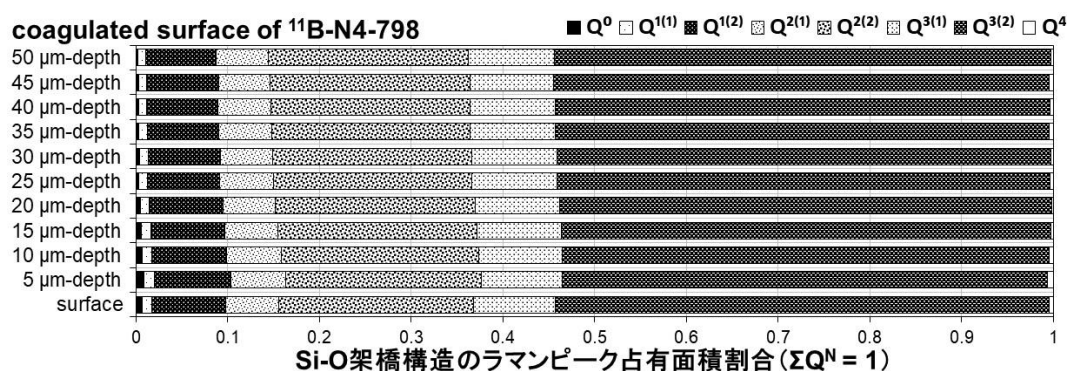
(2) ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3
凝固表層

図 2-14 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 凝固表層のスペクトル波形分離結果(1/2)

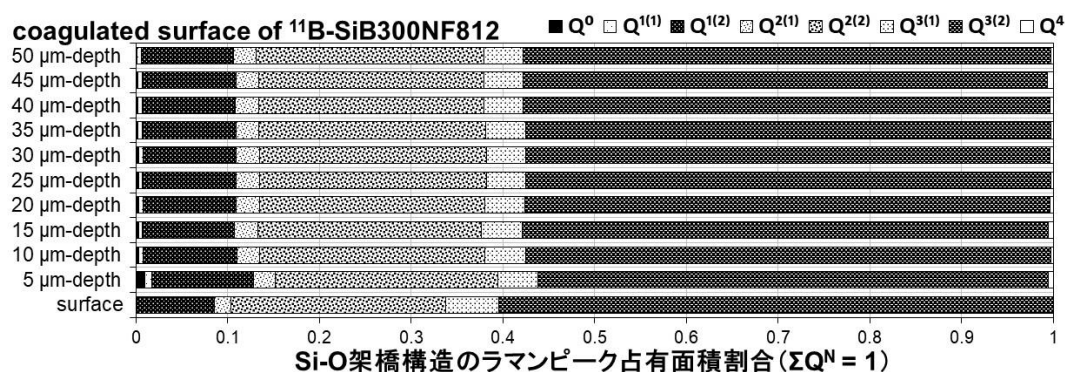


(3) ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt% 高燃焼度廃液
ガラス No.4 凝固表層 (深さ 2 μm 間隔)

図 2-14 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 凝固表層のスペクトル波形分離結果(2/2)

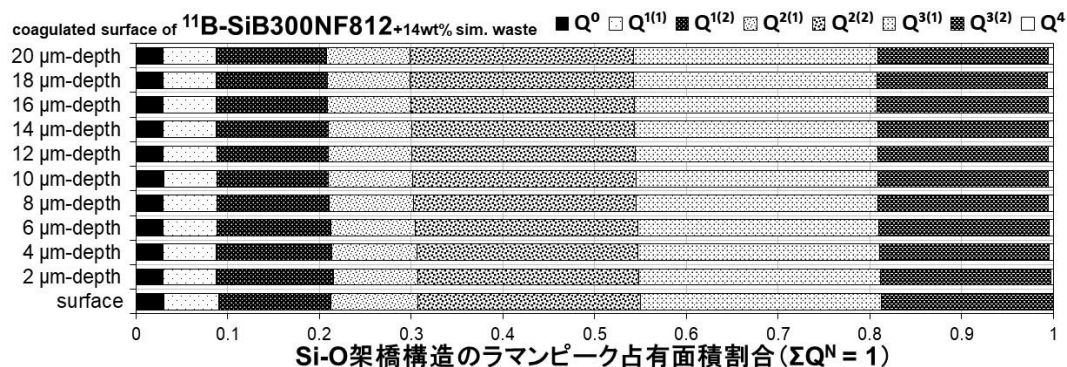


(1) ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2 凝固表層



(2) ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 凝固表層

図 2-15 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 凝固表層の Si-O 架橋構造ピーク占有面積割合(1/2)



(3) ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 凝固表層（深さ 2 μm 間隔）

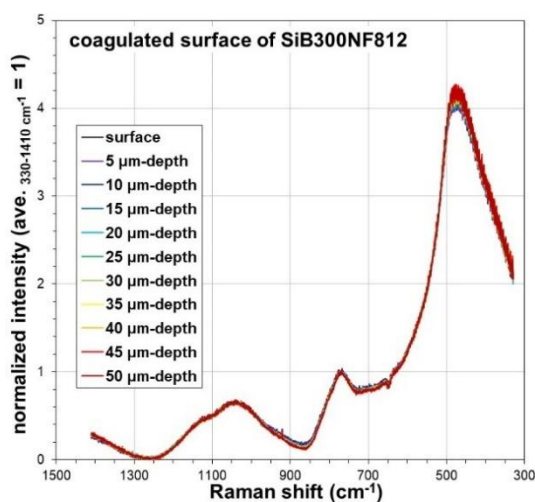
図 2-15 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2～4 凝固表層の Si-O 架橋構造ピーク占有面積割合(2/2)

これら凝固表層の深さ方向に対するピーク占有面積割合を比較すると、図 2-15 (2)の ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 の凝固表層の表面と深さ 5 μm に若干の変動が認められたが、いずれの凝固表層も深さ方向に対して Q^N 構造 ($N=0\sim4$) ピーク占有面積割合はほぼ安定していた。図 2-15 (3)の ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 は、 ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 より架橋酸素数の少ない Q^1 構造等ピークの占有面積割合が増えるが、深さ方向に対する Q^N 構造 ($N=1\sim4$) ピーク占有面積割合は安定していた。ここで、(4)に後述する SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の凝固表層と切断研磨面の深さ方向に対する Q^N 構造 ($N=1\sim4$) ピーク占有面積割合は両者とも一定であり、 ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 の凝固表層と切断面の Q^N 構造ピーク占有面積割合は同様であると予想される。これらの結果から、基盤研究事業で選定した改良原料ガラス SiB300NF812 ビーズを用いて充填率 14wt%で製造したガラス固化体は、Si-O 架橋組織が安定構造にあると推察する。

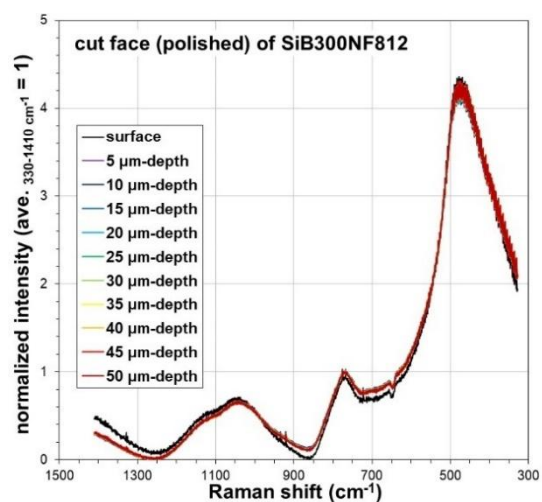
(3) 基盤研究事業で選定した原料ガラス SiB300NF812、STDBF のラマンスペクトル

基盤研究事業で選定した SiB300NF812 ガラス No.5、STDBF ガラス No.6a の凝固表層と切断研磨面、及び 1400°C 溶融 STDBF ガラス No.6b、 Na_2O 追加 ^{11}B 組成 STDBF ガラス No.7 の凝固表層のラマンスペクトルを図 2-16 に示す。

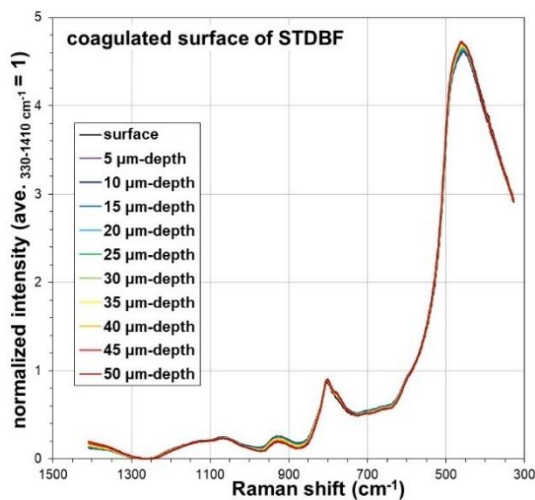
SiB300NF812 ガラス No.5 は、図 2-16 (1), (2)に示す凝固表層と切断研磨面のスペクトルに差は見られず、図 2-13 (2)に示した ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 凝固表層のスペクトルと類似しており、 ^{11}B 組成によるスペクトルへの影響は認められなかった。STDBF ガラス No.6a は、図 2-16 (3), (4)に示す凝固表層と切断研磨面ともにスペクトルの Si-O 架橋組織由来のピーク高さが SiO_2 ガラスのスペクトルのように小さく、また凝固表層と切断研磨面で 750 cm^{-1} 付近の B-O 構造由来のピーク分裂に違いが認められ、ガラス組成が均一でないことが伺える。この組成が不均質である可能性は、1400°C 溶融 STDBF ガラス No.6b も観察され、図 2-16 (5)に示したスペクトルの Si-O 環状組織由来のピーク範囲内の 450 cm^{-1} 付近に尖鋭ピークが出現し、 Al_2O_3 等を含む析出化合物が形成された可能性がある。一方、図 2-16 (6)の Na_2O 追加 ^{11}B 組成 STDBF ガラス No.7 凝固表層のスペクトルは、 Na_2O 濃度を 10.9wt%に高めたことで Si-O 架橋組織由来の 800 $\sim$ 1200 cm^{-1} のピークが大きく、 Na_2O 濃度を高めたことでガラス組成が均質化されたと推察する。



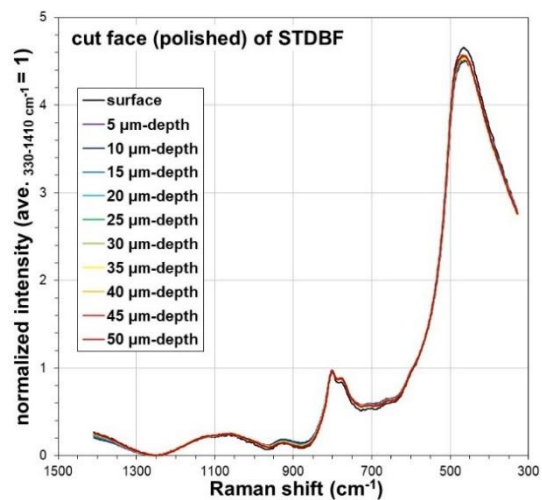
(1) SiB300NF812 ガラス No.5 凝固表層



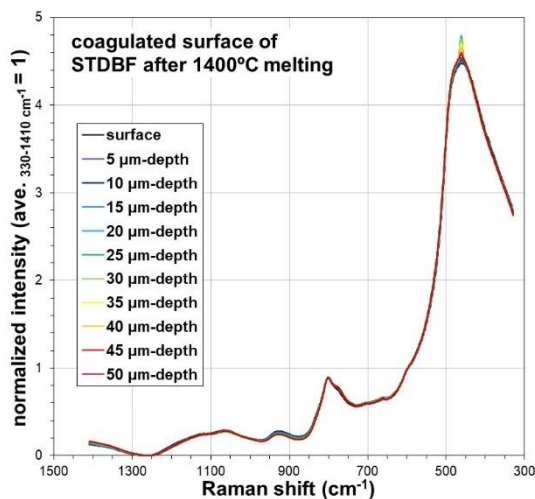
(2) SiB300NF812 ガラス No.5 切断研磨面



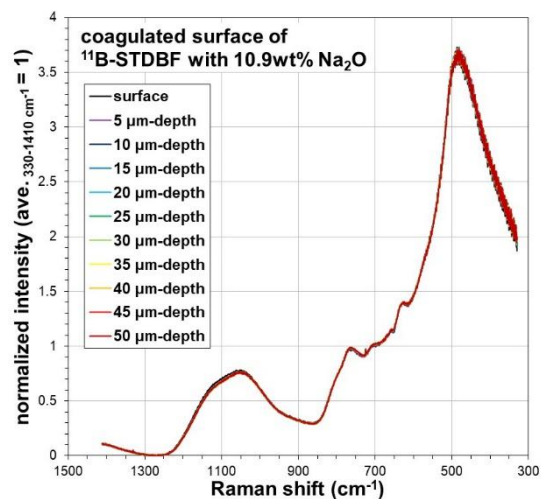
(3) STDBF ガラス No.6a 凝固表層



(4) STDBF ガラス No.6a 切断研磨面



(5) 1400°C 溶融 STDBF ガラス No.6b 凝固表層



(6) Na₂O 追加 ¹¹B 組成 STDBF ガラス No.7 凝固表層

図 2-16 改良原料ガラス No.5~7 のラマンスペクトル

上記(2)項と同様、スペクトル波形分離結果を図 2-17 に、 Q^N 構造 ($N=0\sim 4$) ピーク占有面積割合を図 2-18 に示す。図 2-17 (1), (2)及び図 2-18 (1), (2)に示す SiB300NF812 ガラス No.5 は、図 2-13 (2)及び図 2-14 (2)の ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 と同様、最表面付近で若干の変動が認められた。図 2-17 (3), (4)の STDBF ガラス No.6a は、図 2-17 (5)の 1400°C 溶融 STDBF ガラス No.6b と同様、Si-O 架橋組織のピークが小さく、算出した図 2-18 (3)~(5)の Q^N 構造 ($N=0\sim 4$) ピーク占有面積割合に大きな誤差が含まれ、また STDBF ガラス No.6a の化学組成が均一でない可能性が高いと考えられる。図 2-17 (6)の Na_2O 追加 ^{11}B 組成-STDBF ガラス No.7 の深さ方向に対する Q^N 構造ピーク高さは変わらず、図 2-18 (6)のピーク占有面積割合は安定していた。

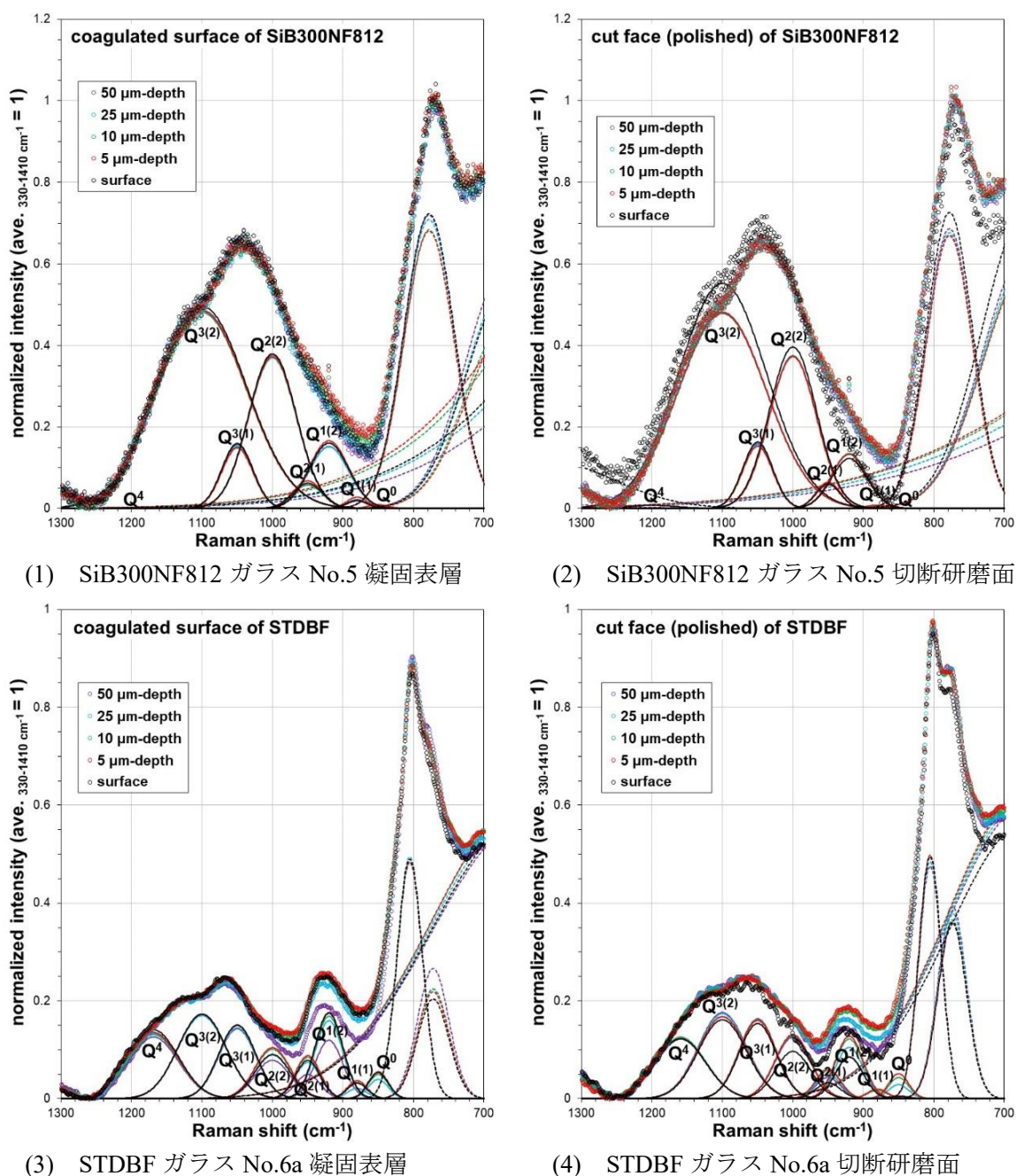
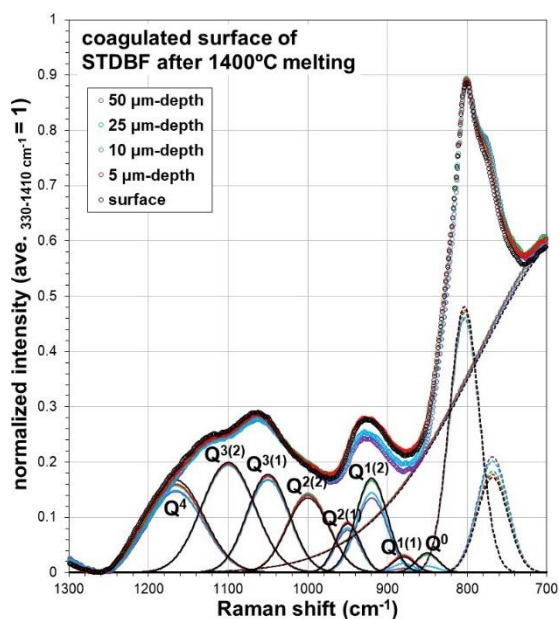
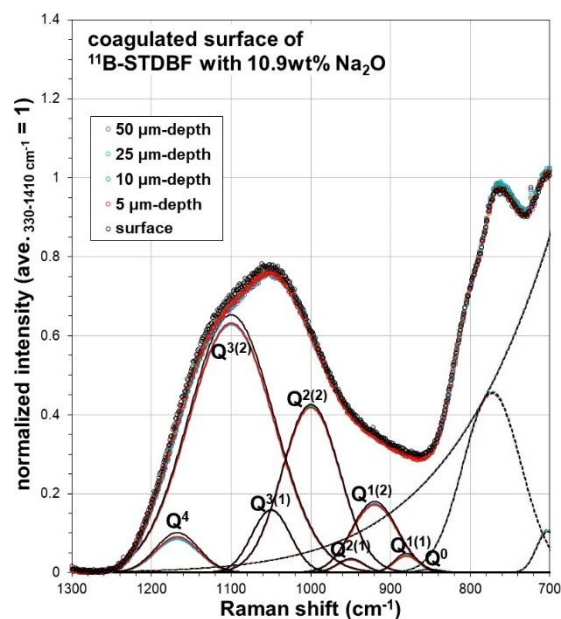


図 2-17 改良原料ガラス No.5~7 のスペクトル波形分離結果(1/2)

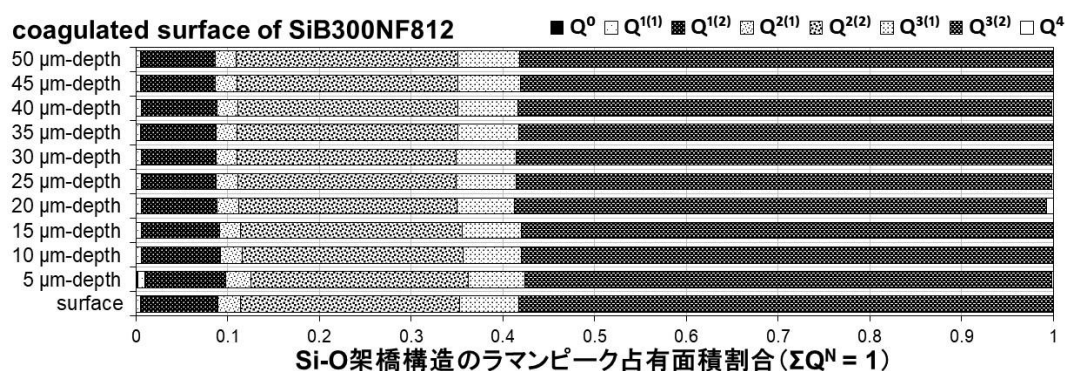


(5) 1400°C 溶融 STDBF ガラス No.6b
凝固表層

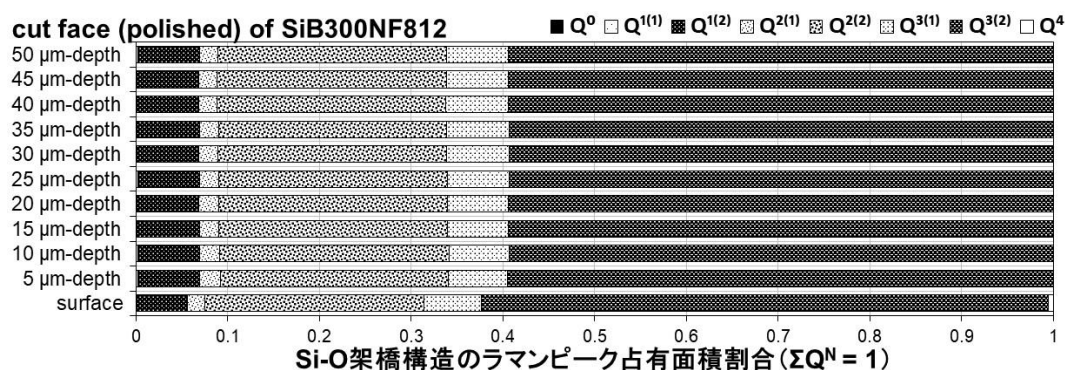


(6) Na₂O 追加 ¹¹B 組成 STDBF ガラス No.7
凝固表層

図 2-17 改良原料ガラス No.5～7 のスペクトル波形分離結果(2/2)

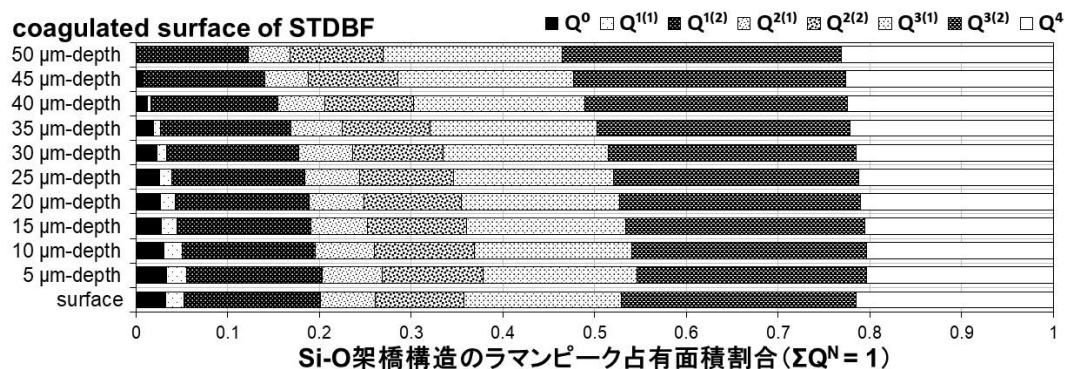


(1) SiB300NF812 ガラス No.5 凝固表層

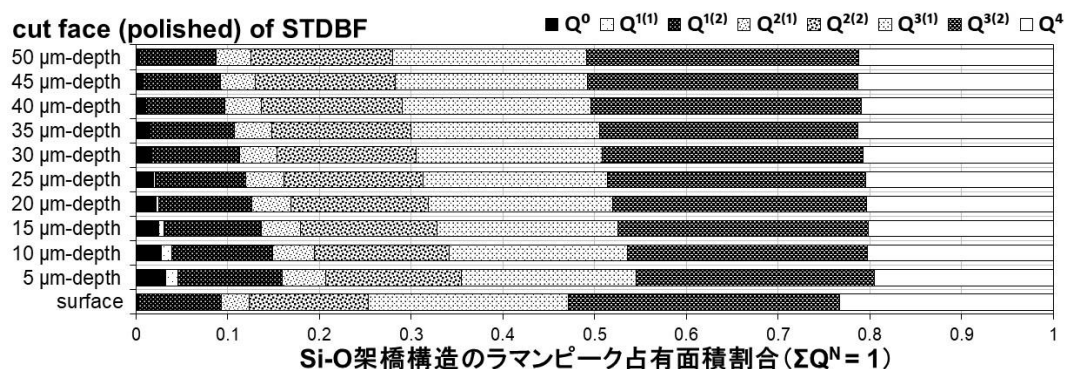


(2) SiB300NF812 ガラス No.5 切断研磨面

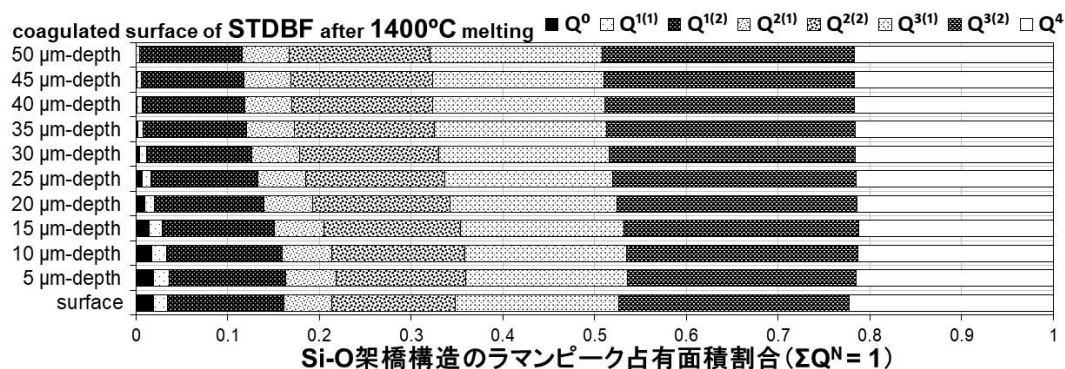
図 2-18 改良原料ガラス No.5～7 の Si-O 架橋構造ピーク占有面積割合(1/2)



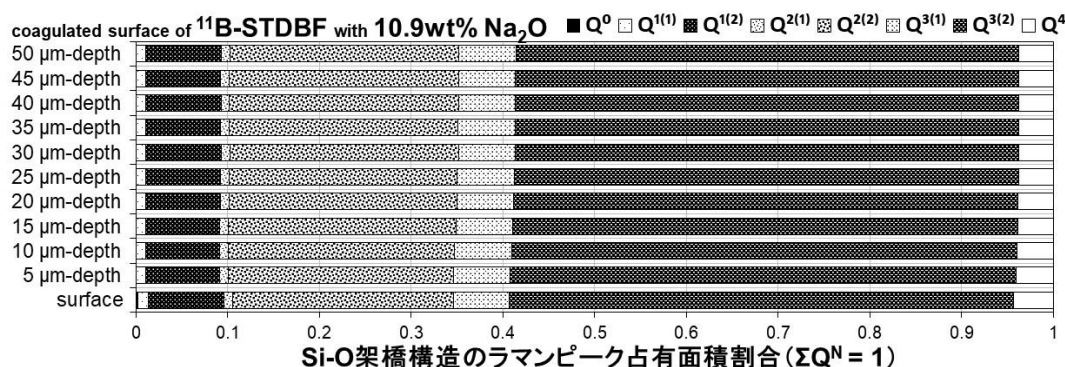
(3) STDBF ガラス No.6a 凝固表層



(4) STDBF ガラス No.6a 切断研磨面



(5) 1400°C 熔融 STDBF ガラス No.6b 凝固表層



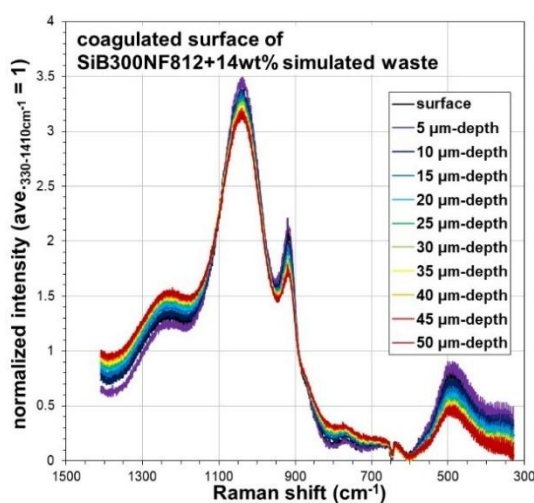
(6) Na₂O 追加 ¹¹B 組成 STDBF ガラス No.7 凝固表層

図 2-18 改良原料ガラス No.5～7 の Si-O 架橋構造ピーク占有面積割合(2/2)

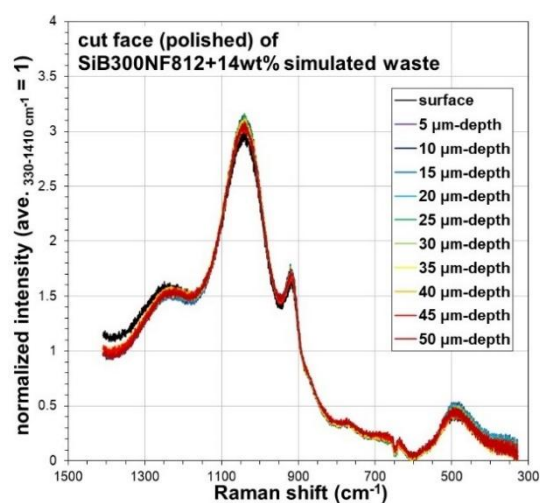
(4) SiB300NF812 へ高燃焼度廃液を 14wt%加えた模擬廃棄物ガラスのラマンスペクトル

基盤研究事業で選定した SiB300NF812 ビーズへ高燃焼度模擬廃液を添加した SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の凝固表層及び切断研磨面のラマンスペクトルを図 2-19 に示す。

図 2-19 (1)に示す凝固表層は深さ方向に対して徐々に変化し、図 2-19 (2)に示す切断研磨面は深さ方向に対し概ね一定であることを確認した。図 2-20 に示す波形分離結果から、凝固表層は表面から深くなるに従い Q^1 構造ピーク低下と Q^3 構造ピークが上昇し、図 2-21 (1)に示す凝固表層のピーク占有面積割合が表面から深さ 15 μm に若干の変動が認められた。一方、図 2-21 (2)に示す切断研磨面のピーク占有面積割合は深さ方向に対して一定であった。

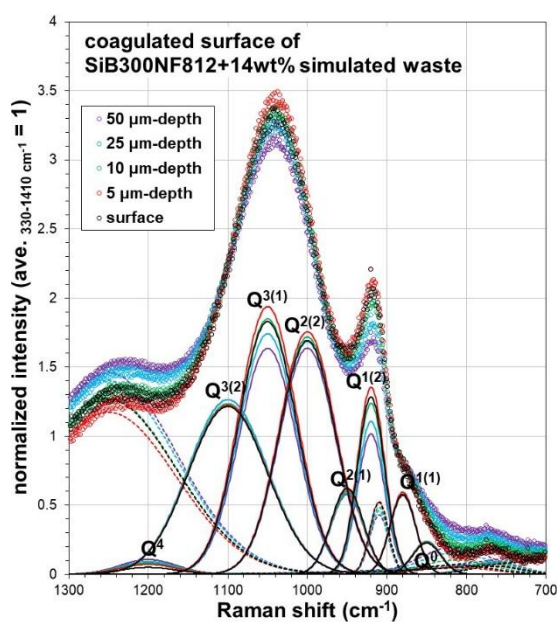


(1) 凝固表層

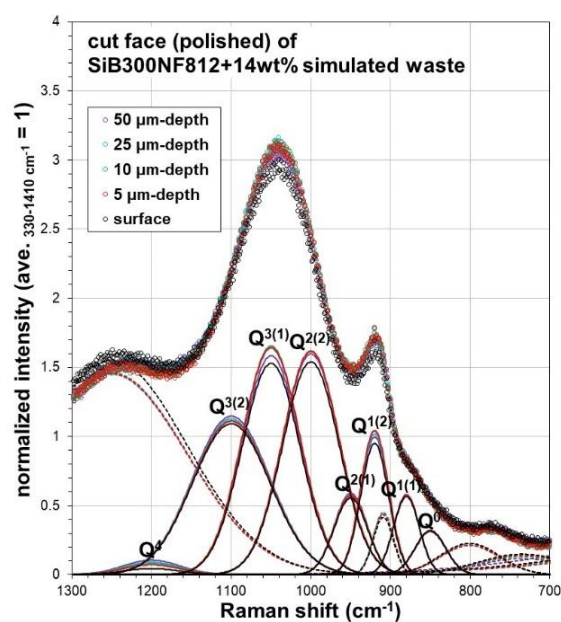


(2) 切断研磨面

図 2-19 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 のラマンスペクトル

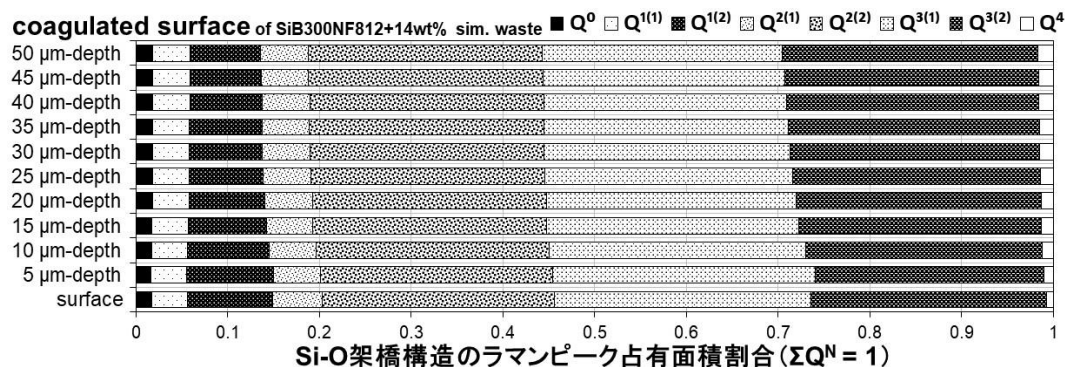


(1) 凝固表層

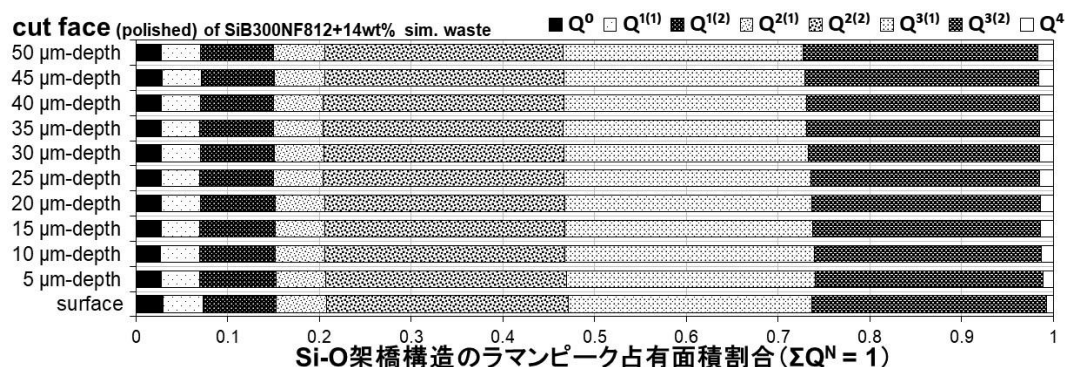


(2) 切断研磨面

図 2-20 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 のスペクトル波形分離結果



(1) 凝固表層

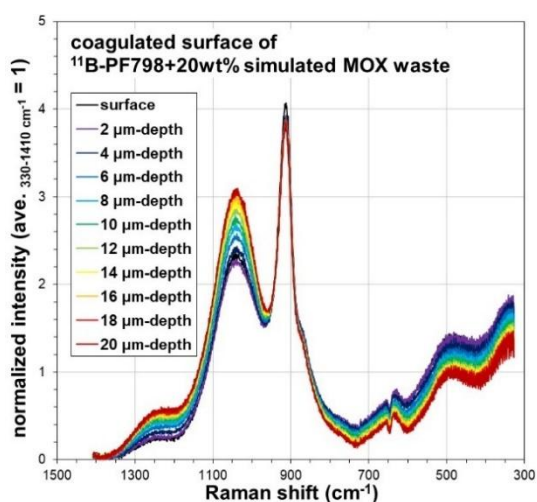


(2) 切断研磨面

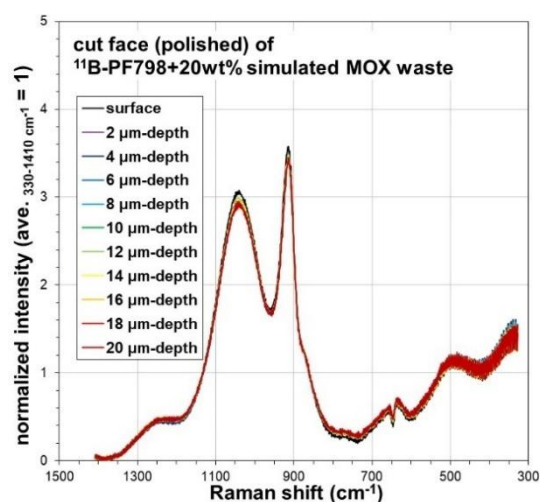
図 2-21 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の Si-O 架橋構造ピーク占有面積割合

(5) MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成の模擬廃棄物ガラスのラマンスペクトル

MOX 模擬廃液を添加して作製した模擬廃棄物ガラスのラマンスペクトルは、図 2-22 に示すように凝固表層が深さ方向に対して変化し、切断研磨面は変化しないことを確認した。

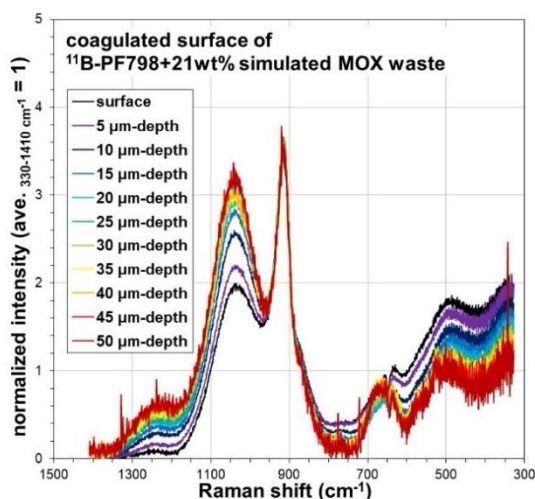


(1) ^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液
ガラス No.9 凝固表層 (2 μm 間隔)

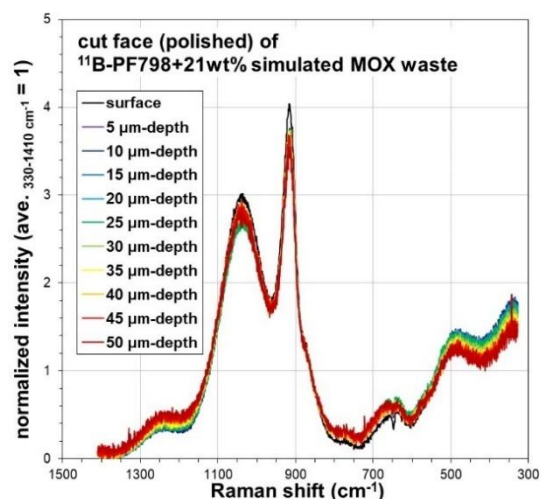


(2) ^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液
ガラス No.9 切断研磨面 (2 μm 間隔)

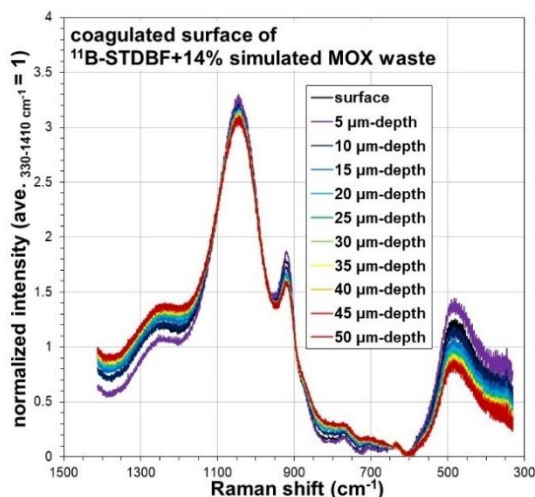
図 2-22 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 のラマンスペクトル(1/2)



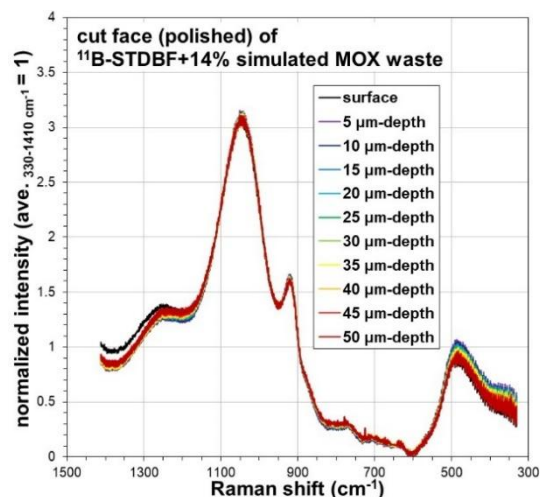
(3) ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液
ガラス No.10 凝固表層



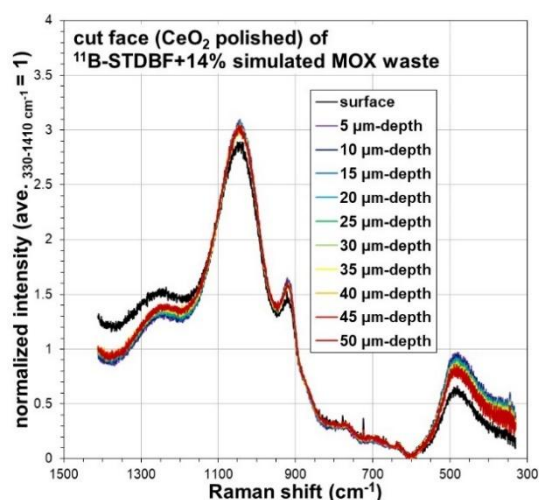
(4) ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液
ガラス No.10 切断研磨面



(5) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液
ガラス No.11 凝固表層



(6) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液
ガラス No.11 切断研磨面



(7) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液
ガラス No.11 CeO_2 溶液研磨仕上げ面

図 2-22 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 のラマンスペクトル(2/2)

MOX 模擬廃液を添加して作製した模擬廃棄物ガラスの凝固表層は、図 2-23 に示す波形分離結果から、表面から深くなるに従い Q^3 構造ピークが上昇し、図 2-24 (1), (3), (5) に示すピーク占有面積割合が表面から深さ 10 μm 付近まで変動することを確認した。一方、図 2-24 (2), (4), (6) に示す切断研磨面のピーク占有面積割合は深さ方向に対し一定であった。

なお、基盤研究事業で選定した原料ガラス STDBF 組成を用いた場合、凝固表層、切断研磨面、 CeO_2 研磨面のラマンスペクトル結果への違いはほとんど確認されなかった。

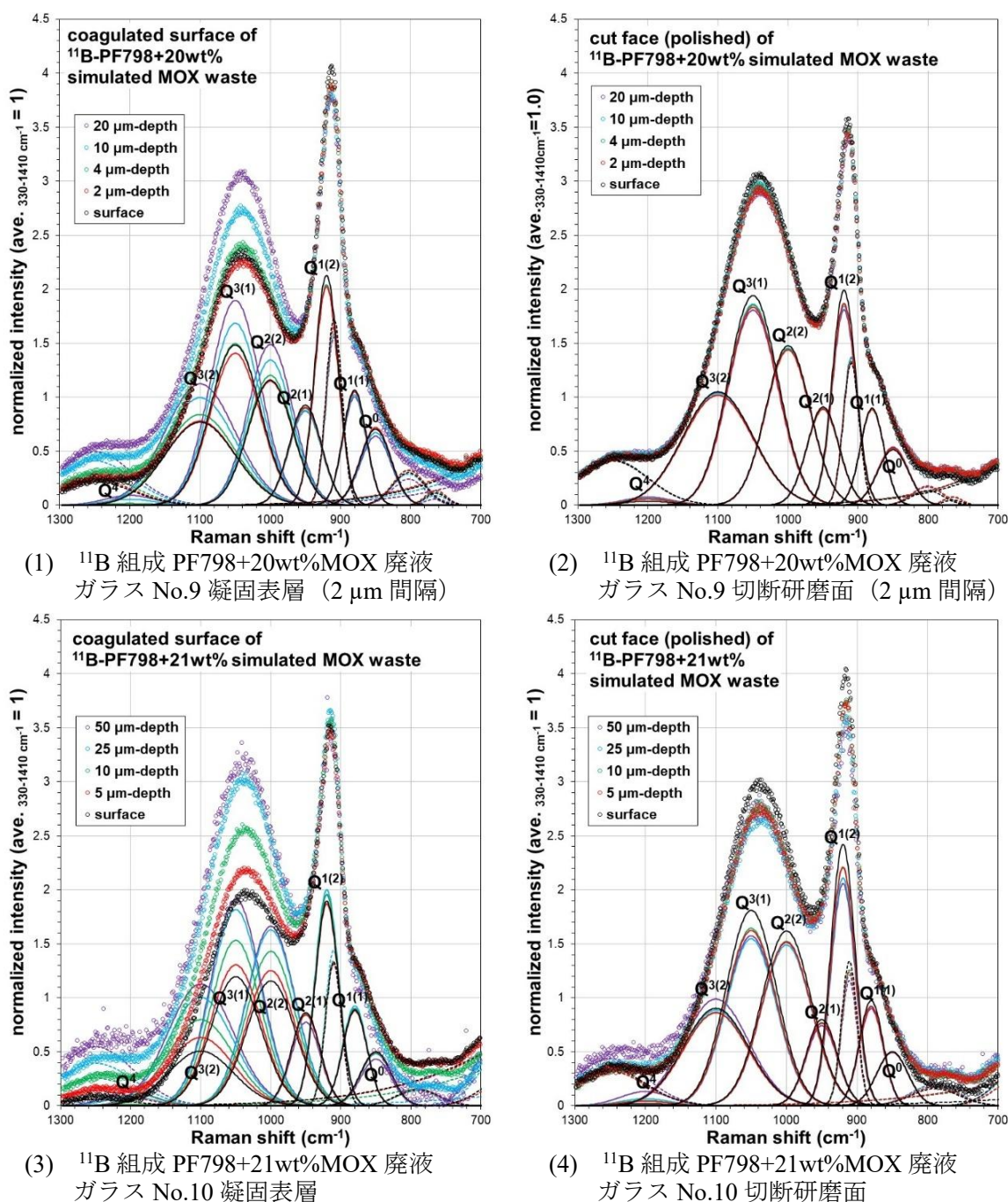
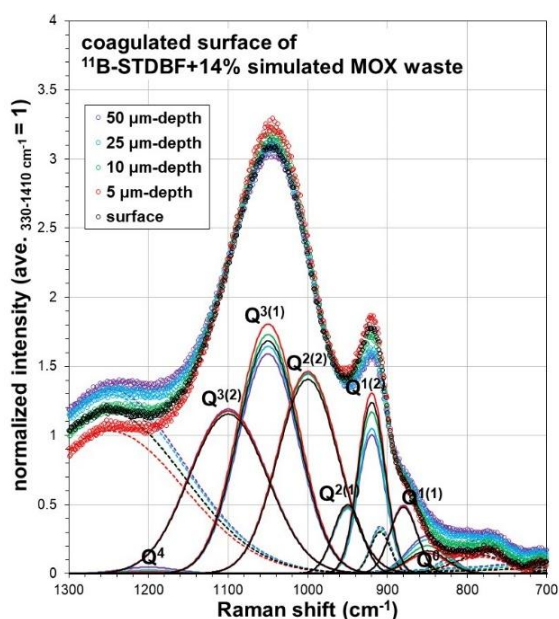
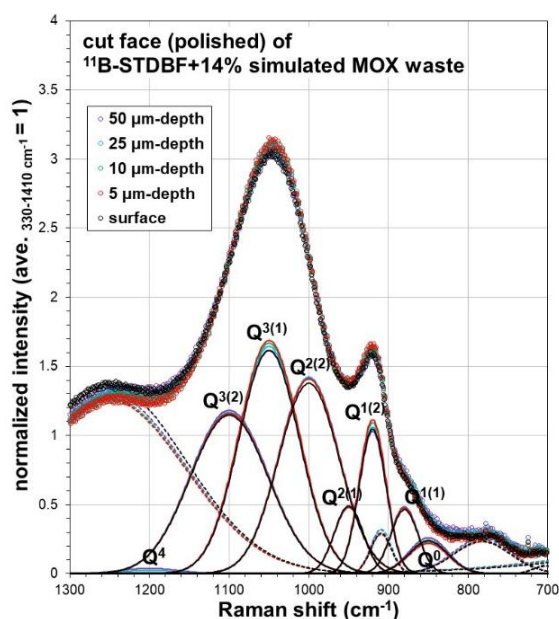


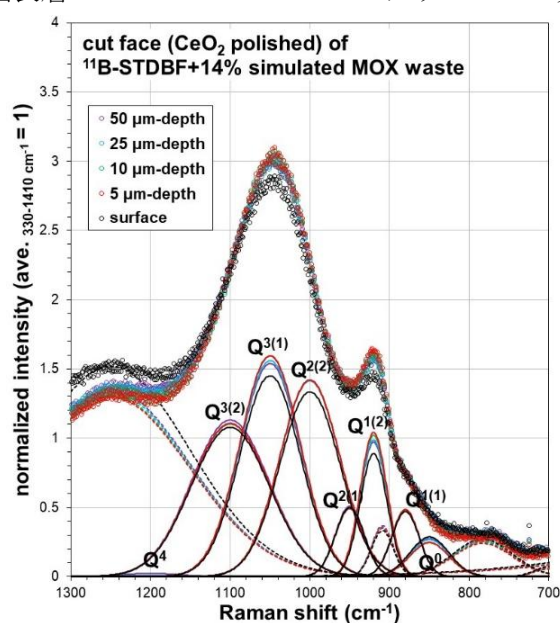
図 2-23 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 のスペクトル波形分離結果(1/2)



(5) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液
ガラス No.11 凝固表層

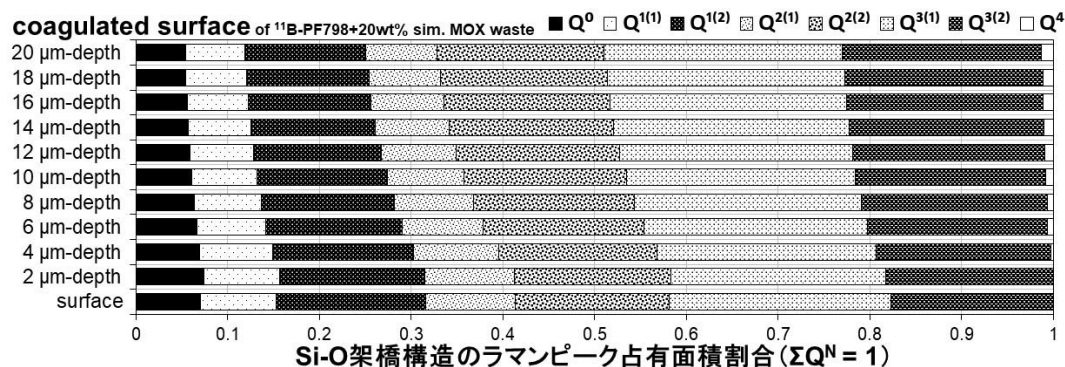


(6) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液
ガラス No.11 切断研磨面

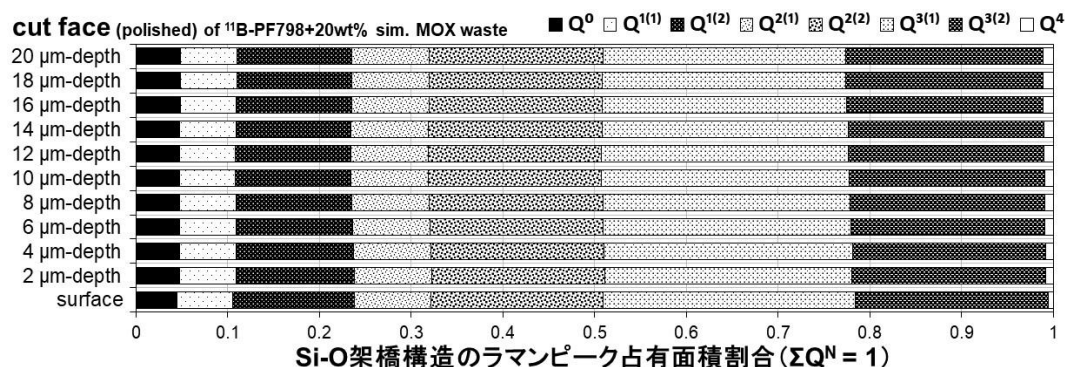


(7) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液
ガラス No.11 CeO_2 溶液研磨仕上げ面

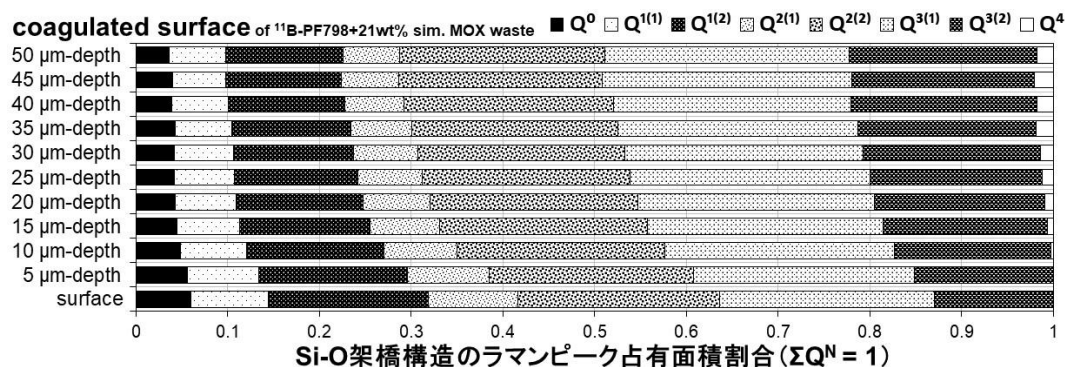
図 2-23 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 のスペクトル波形分離結果(2/2)



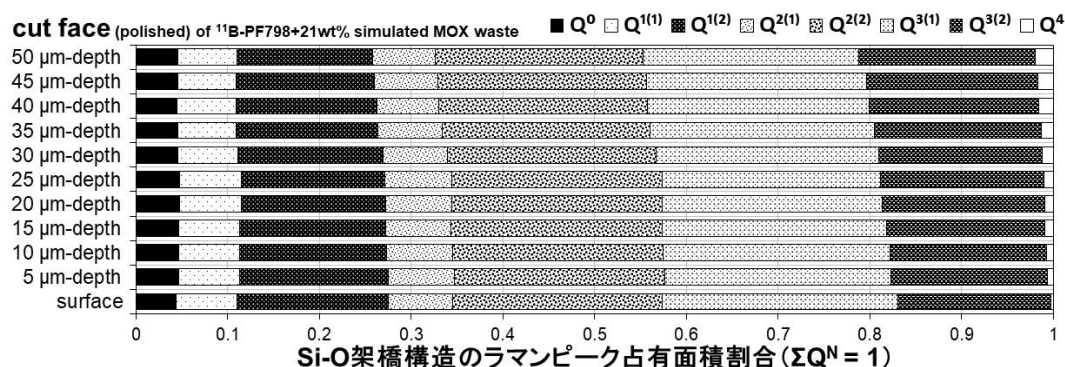
(1) ^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液ガラス No.9 凝固表層 (2 μm 間隔)



(2) ^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液ガラス No.9 切断研磨面 (2 μm 間隔)

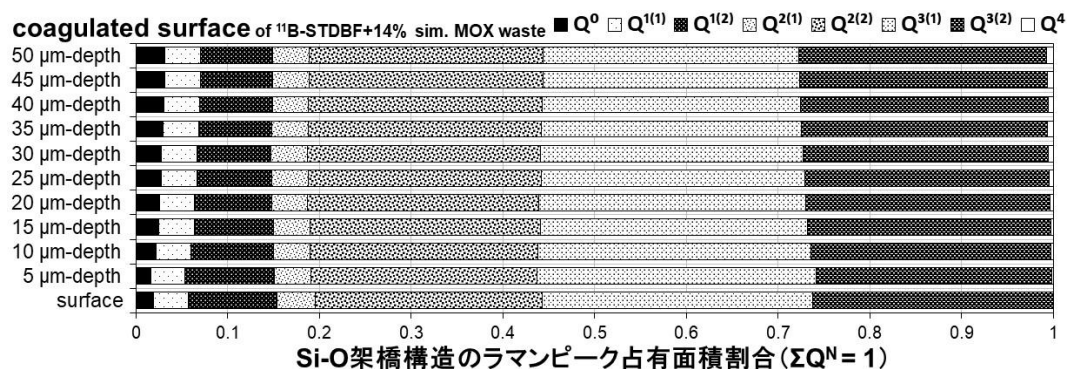
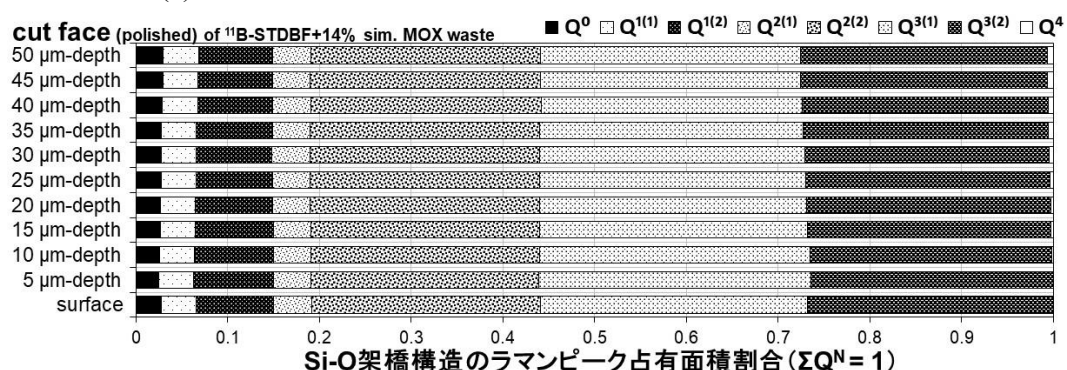
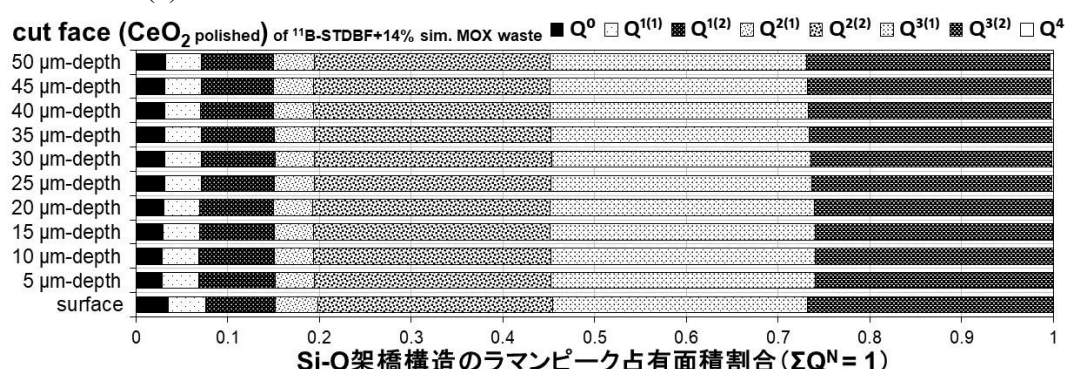


(3) ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10 凝固表層



(4) ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10 切断研磨面

図 2-24 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の Si-O 架橋構造ピーク占有面積割合(1/2)

(5) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11 凝固表層(6) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11 切断研磨面(7) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11 CeO_2 溶液研磨仕上げ面図 2-24 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の Si-O 架橋構造ピーク占有面積割合(2/2)

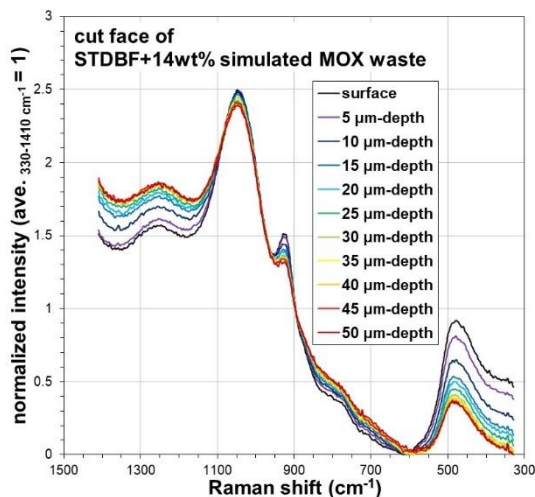
(6) STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラスのラマンスペクトル

基盤研究事業で選定した STDBF ビーズへ MOX 模擬廃液を添加した STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.12 及び STDBF+23.4wt%MOX 廃液ガラス No.13 の切断面のラマンスペクトルを図 2-25 に示す。なお、原料ガラス STDBF ビーズから作製したガラス試料は脆く、切断後の研磨処理を省いたことから、切断面をラマンスペクトル測定したが、得られたスペクトルのノイズが大きく、図 2-25 に示すスペクトルは FTT 処理によりノイズを除去している。

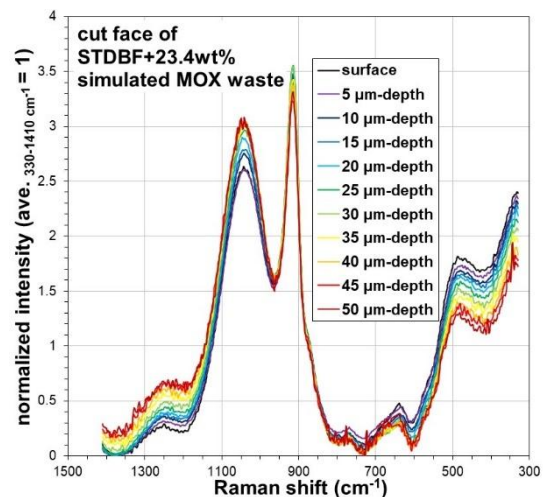
図 2-25 に示すガラス No.12 及び No.13 の切断面のラマンスペクトルは、前述した他のガラス試料の切断研磨面や切断面のスペクトルと比較して、深さ方向に対する変動が大きく、ガラス試料を熔融した際に原料ガラス STDBF ビーズと廃棄物成分が十分に化合しなかった可能性が

高い。

図 2-25 (1)に示す STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.12 の切断面のスペクトルは、上記(2)項の図 2-13 (3)に示した ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 と同様、廃液に含まれる Eu の蛍光発光により 700cm^{-1} 以上の散乱光強度が左上がりに増大したと推察する。一方、廃棄物充填率を高めた図 2-25 (2)に示す STDBF+23.4wt%MOX 廃液ガラス No.13 の切断面のスペクトルは、 700cm^{-1} 以上の強度増大は見られない。両ガラス試料の組成の違いとして廃棄物成分濃度以外に、ガラス No.12 の Na_2O 濃度 7.46wt%に対し、ガラス No.13 は 11.1wt%と高く、この Na_2O 濃度が低い場合に Eu の蛍光発光による影響を受け易くなる可能性が考えられる。また、図 2-25 (1)に示すガラス No.12 のスペクトルの特徴として、 820 cm^{-1} 付近に出現する Mo-O 構造由来のピークが他の模擬廃棄物ガラスと比較して極端に小さい。このことは、原料ガラス STDBF ビーズと模擬廃液が通常のガラス作製方法で十分に化合できないことを裏付けている。



(1) STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.12 切断面



(2) STDBF+23.4wt%MOX 廃液ガラス No.13 切断面

図 2-25 STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面のラマンスペクトル

図 2-25 に示したスペクトルを波形分離した結果を図 2-26 に、Si-O 架橋組織のピーク占有面積割合を図 2-27 に示す。前述した ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11 の切断研磨面は、図 2-23 (6)に示した深さ方向に対する Q^n 構造 ($N=0\sim 4$) ピーク高さは変わらず、また図 2-24 (6)に示したピーク占有面積割合も一定していたが、図 2-26 及び図 2-27 に示す STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.12 及び STDBF+23.4wt%MOX 廃液ガラス No.13 の切断面の結果は、いずれも深さ方向に対して比較的大きな変動が観察された。これらの結果から、基盤研究事業で選定した STDBF ビーズを用いて作製した STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.12 及び STDBF+23.4wt%MOX 廃液ガラス No.13 は組成や構造が均質でないと推察する。

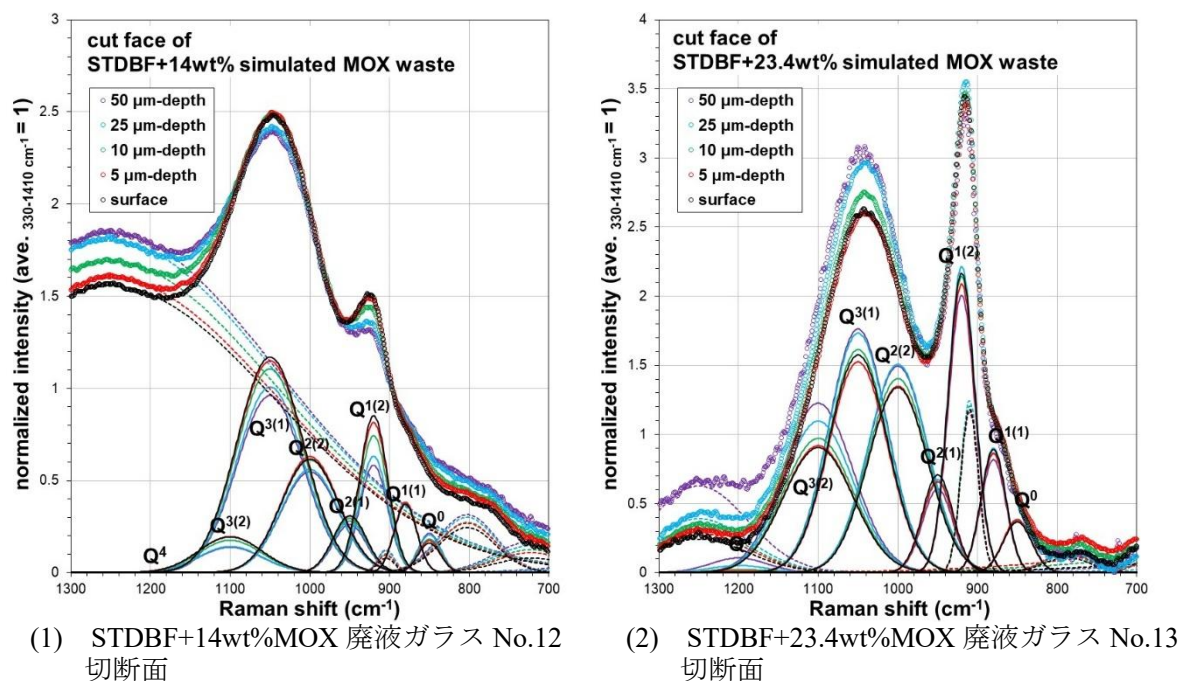
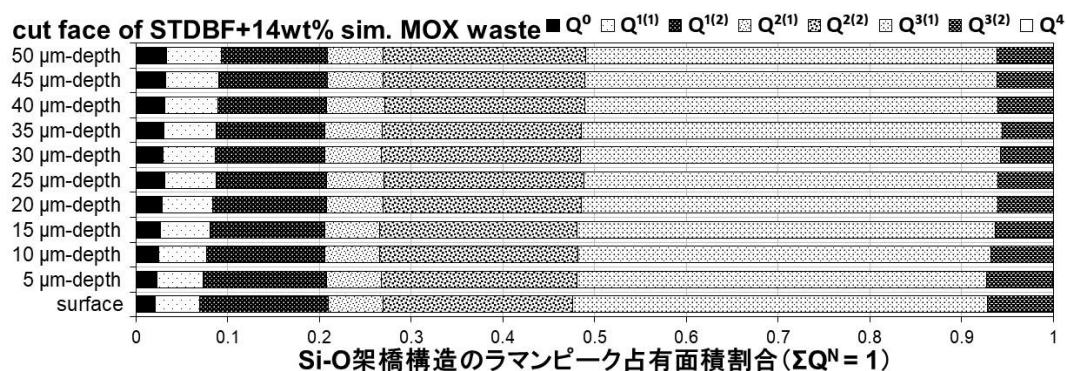
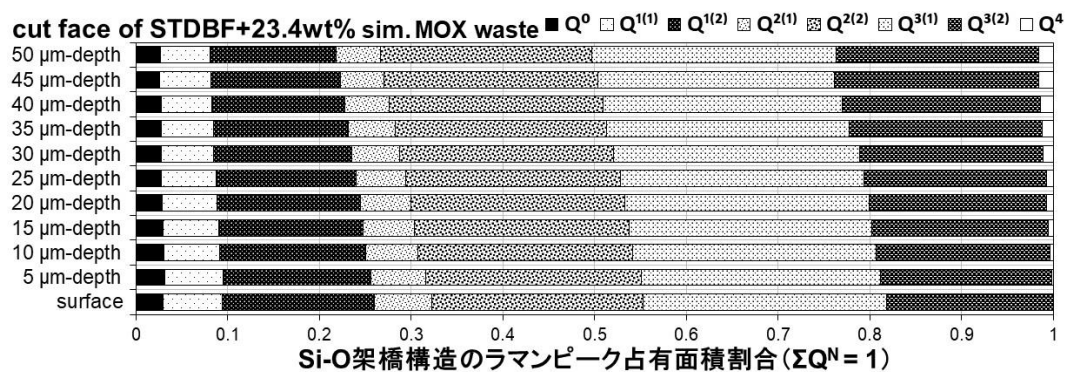


図 2-26 STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面のスペクトル波形分離結果



(1) STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.12 切断面



(2) STDBF+23.4wt%MOX 廃液ガラス No.13 切断面

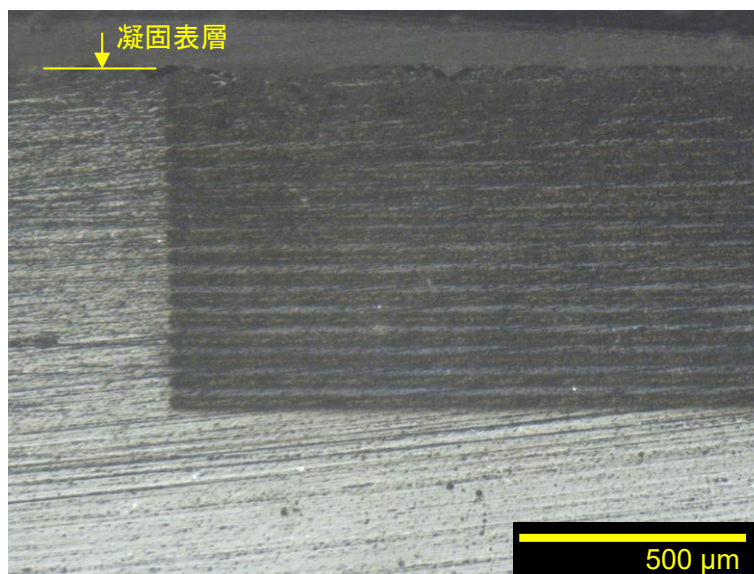
図 2-27 STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の Si-O 架橋構造ピーク占有面積割合

2.4 凝固層縦断面の LA 法 ICP-AES 分析

2.3 節で記した軟 X 線 XAFS 測定に供した模擬廃棄物ガラスの凝固表層と切断研磨面を対象にラマン測定を行った結果、Si-O 架橋組織のラマンスペクトルに大きな相違が認められた。また、原料ガラスを STDBF 組成とした場合、模擬廃棄物ガラスの深さ方向に対するラマンスペクトルの変動が大きく、ガラス内の組成が均質でない可能性が想定された。

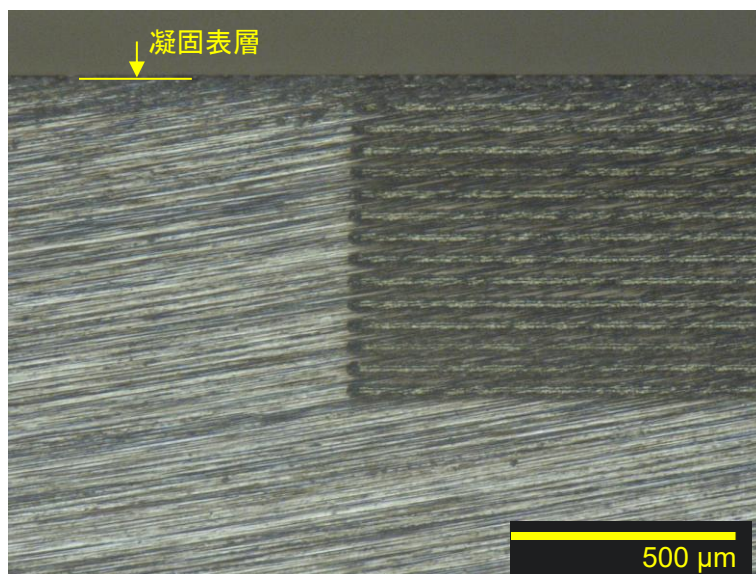
そこで、STDBF 組成の模擬廃棄物ガラスの中で深さ方向に対するラマンスペクトルの変動が比較的小さかった表 2-2 の ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11、及びガラス組成が均質と考えられる表 2-3 (1)の JAEA 熱上げカレット 5°C/min 冷却ガラス No.1b を対象に、これら軟 X 線 XAFS 測定に供したガラス試料の残材から凝固表層を鉛直方向に切出した縦断面を、凝固表層から深さ方向に 50 μm 深さから 750 μm 深さまで 50 μm 毎に、レーザアブレーション (LA) 法 ICP-AES ライン分析を行い、検出したプラズマ発光強度を比較検討した。

LA法ICP-AES分析は、LA装置によりサンプル表面へレーザ光を照射し、分析サンプル表面から発生したエアロゾルをキャリアガスでICP-AES装置へ導入することで、サンプルの化学種とその濃度を検出する。通常のガラス組成分析は、ガラスをアルカリ融解して溶液化しICP-AES法で定量するが、分析サンプルとガラス構造が同等な標準ガラスを用意することで、LA法ICP-AES分析によってガラスに含まれる化学種を定量することも可能である。今回は、LA装置 (ESI社製 NWR213 : 波長213 nm) とICP-AES装置 (Perkin Elmer社製Optima7300DV) で構成されるLA法ICP-AES分析装置を用いて、検出した化学種の発光強度を評価した。分析手順は、ビーム径110 μm 、強度が約4 J/cm²、繰返し数20 Hzのレーザ光を走査速度50 $\mu\text{m}/\text{s}$ で一方向に移動させながら照射し、発生したエアロゾルをキャリアガス (Heガス流量 : 1000 mL/min) でICP-AES装置へ導入して、ガラス試料の主な元素 (Si, Al, B, Ca, Ce, Li, Mo, Na, Nd, Zn) のICP発光強度を取得した。分析に供した試料は、ラマン測定した凝固表層と同じ作製履歴の試料縦断面であり、分析後の縦断面のレーザ光照射痕をマイクロスコープで観察した写真を図2-28に示す。



(1) ^{11}B 組成STDBF+14wt%MOX廃液ガラスNo.11の縦断面 (左から右にレーザ光を走査)

図 2-28 LA 法 ICP-AES 分析後のガラス試料表面の照射レーザ痕跡(1/2)

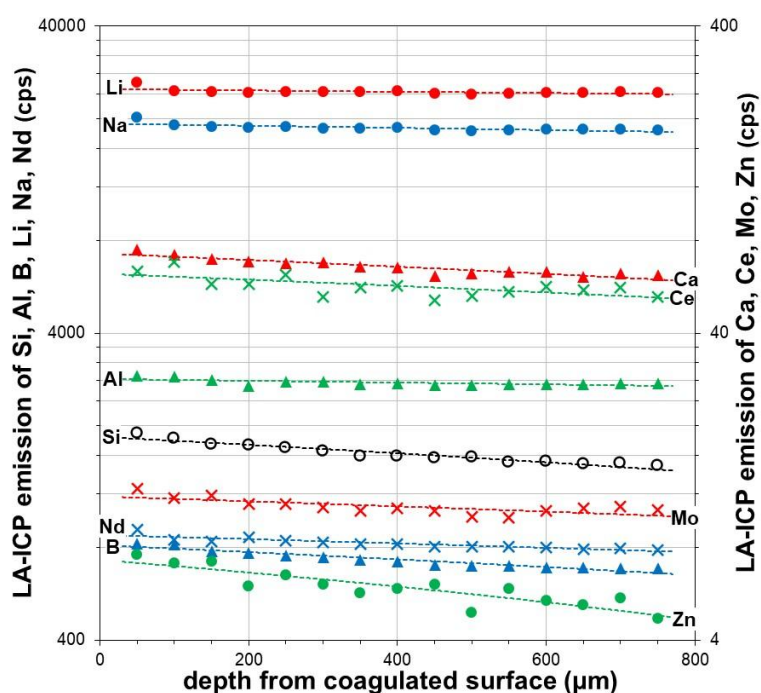


(2) JAEA熱上げカレット5°C/min冷却ガラスNo.1bの縦断面（左から右にレーザー光を走査）

図 2-28 LA 法 ICP-AES 分析後のガラス試料表面の照射レーザー痕跡(2/2)

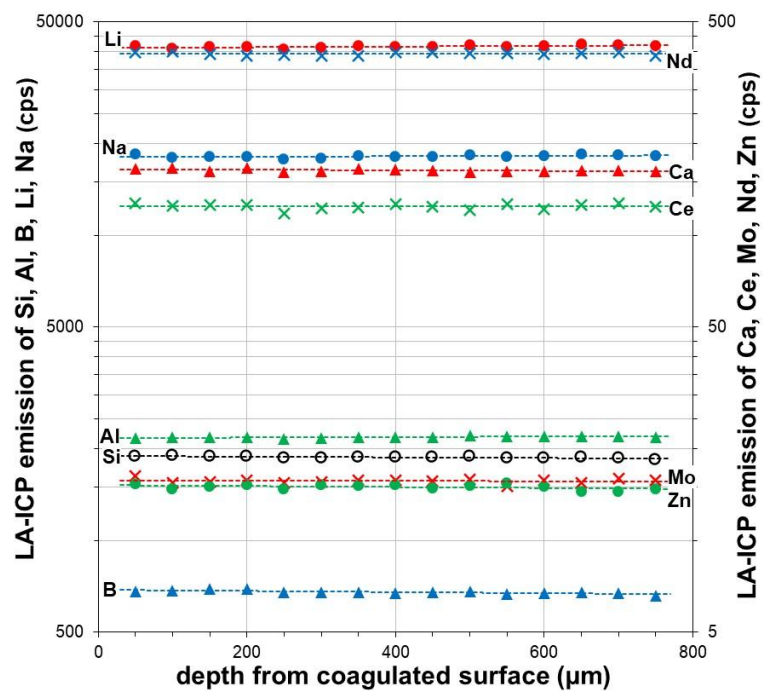
図 2-29 に、 ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11 及び JAEA 熱上げカレット 5°C/min 冷却ガラス No.1b の縦断面を LA 法 ICP-AES 分析した Si, Al, B, Ca, Ce, Li, Mo, Na, Nd, Zn の ICP 発光強度を示す。

図 2-29 (1)に示す ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11 は、凝固表層からの深さ方向に対して各元素の発光強度に若干変動が見られ、図 2-29 (2)に示す JAEA 熱上げカレット 5°C/min 冷却ガラス No.1b は、深さ方向に対する各元素の発光強度は安定していた。



(1) ^{11}B 組成STDBF+14wt%MOX廃液ガラスNo.11の縦断面

図 2-29 Si, Al, B, Ca, Ce, Li, Mo, Na, Nd, Zn の ICP 発光強度(1/2)



(2) JAEA熱上げカレット5°C/min冷却ガラスNo.1bの縦断面

図 2-29 Si, Al, B, Ca, Ce, Li, Mo, Na, Nd, Zn の ICP 発光強度(2/2)

ここで、 ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11 及び JAEA 熱上げカレット 5°C/min 冷却ガラス No.1b の縦断面で検出した Si の発光強度を 1 として Al, B, Ca, Ce, Li, Mo, Na, Nd, Zn の各発光強度比を換算して対数表記したグラフを図 2-30 に示す。

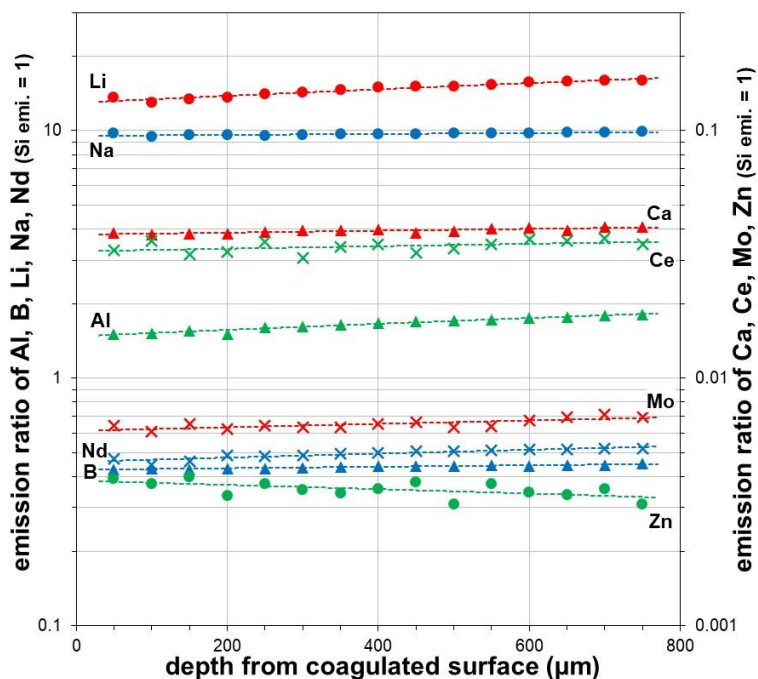
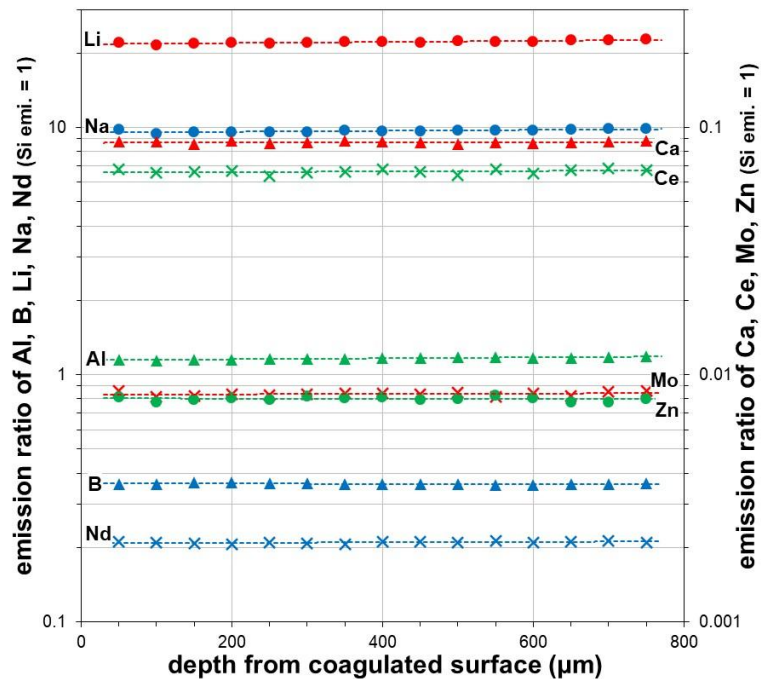
(1) ^{11}B 組成STDBF+14wt%MOX廃液ガラスNo.11の縦断面

図 2-30 Si の発光強度を 1 で換算した各元素の発光強度比 (対数表示) (1/2)



(2) JAEA熱上げカレット5°C/min冷却ガラスNo.1bの縦断面

図 2-30 Si の発光強度を 1 で換算した各元素の発光強度比（対数表示）(2/2)

図 2-29 に示した発光強度と同様、図 2-30 の対数表記の発光強度比は、 ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11 が凝固表層からの深さ方向に対して変動が見られるのに対し、JAEA 熱上げカレット 5°C/min 冷却ガラス No.1b は深さ方向に対してほぼ一定の発光強度比を示した。

ここで、深さ方向に対する各元素の存在量を詳細に確認するため、図 2-31 にガラス No.11 と No.1b の元素毎の発光強度比を実数表記で並べて示す。

図 2-31 (1), (2)は、Si の発光強度を 1 としたアルカリ金属元素の Li, Na の発光強度比であり、 ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11 の Li 発光強度比が深さ方向に対して徐々に高くなり、ガラス No.11 の凝固した表面付近において Li 濃度が低くなる可能性が考えられる。またガラス No.11 の Na 発光強度比は、ガラス No.1b の Li, Na 発光強度比と同様、深さ方向に対し概ね一定であり、均一に分布していると考えられる。なお、表面から深さ 50~200 μm のこれらアルカリ金属元素の発光強度比を比較すると、いずれの発光強度比も深さ 50 μm より深さ 100 μm が低く、深さ 150 μm で再び高くなる傾向が見られ、凝固表層のアルカリ金属濃度が変化していると推察できる。この結果は、JAEA 熱上げカレット 5°C/min 冷却ガラス No.1b の凝固表層のラマンスペクトルを波形分離して求めた図 2-31 (3)の Si-O 架橋構造ピーク面積割合が凝固表層で大きく変化している原因の一つであると推察する。

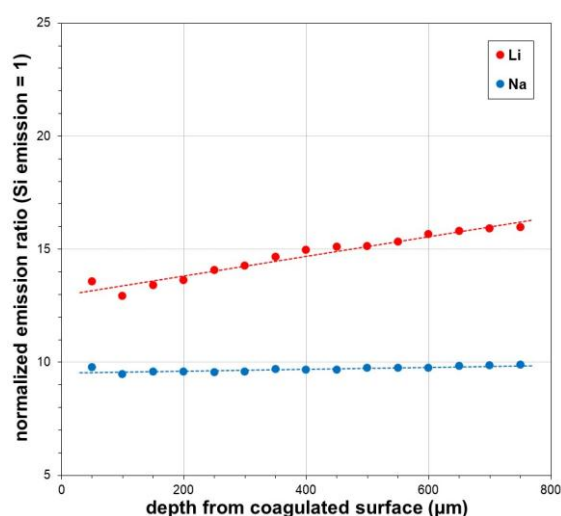
図 2-31 (3), (4)は、Si の発光強度を 1 とした Al の発光強度比であり、 ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11 の Al 濃度が表面から深くなるに従い徐々に高くなる可能性が見られ、JAEA 熱上げカレット 5°C/min 冷却ガラス No.1b の Al 濃度は均一であることが伺える。

図 2-31 (5), (6)は、Si の発光強度を 1 とした B, Nd の発光強度比であり、 ^{11}B 組成 STDBF+14wt% MOX 廃液ガラス No.11 の B, Nd 濃度が表面から深くなるに従い徐々に高くなる可能性が見られ、

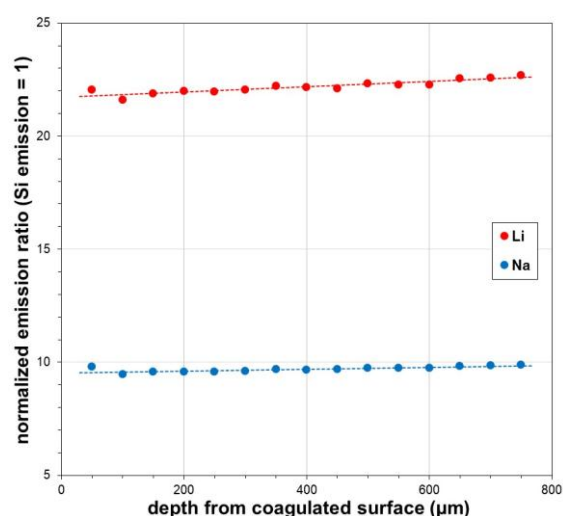
JAEA 熱上げカレット 5°C/min 冷却ガラス No.1b の B, Nd 濃度は均一であることが伺える。

図 2-31 (7), (8)は、Si の発光強度を 1 とした Ca, Ce の発光強度比であり、 ^{11}B 組成 STDBF+14wt% MOX 廃液ガラス No.11 及び JAEA 熱上げカレット 5°C/min 冷却ガラス No.1b の Ca, Ce 濃度は深さ方向に対して均一であることが伺える。

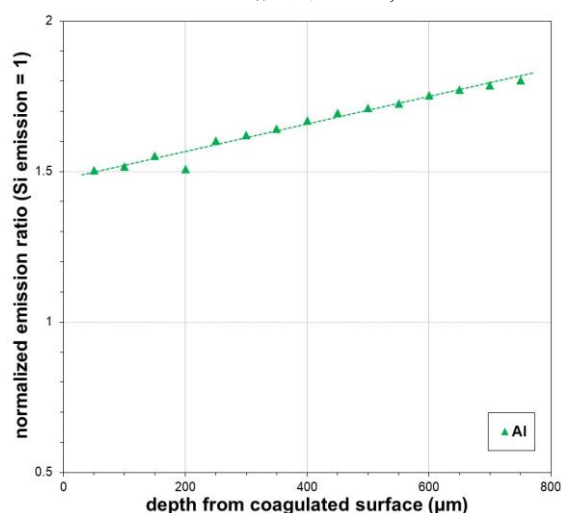
図 2-31 (9), (10)は、Si の発光強度を 1 とした Mo, Zn の発光強度比であり、 ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11 の Mo 濃度が表面から深くなるに従い徐々に高くなり、Zn 濃度は徐々に低くなる可能性が見られ、JAEA 熱上げカレット 5°C/min 冷却ガラス No.1b の Mo, Zn 濃度は概ね一定であることが伺える。



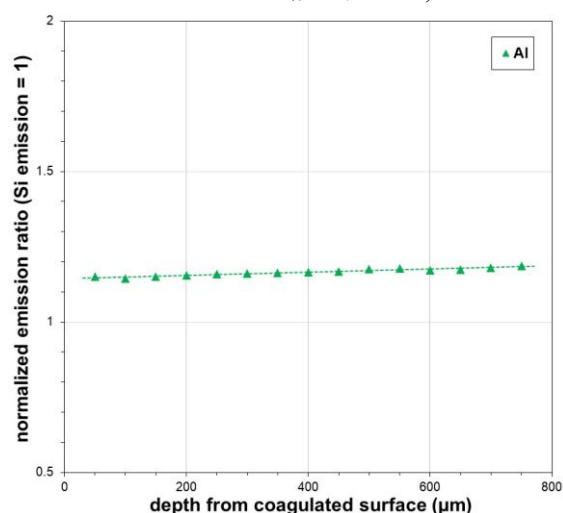
(1) ^{11}B 組成STDBF+14wt%MOX廃液ガラスNo.11縦断面のLi, Na



(2) JAEA熱上げカレット5°C/min冷却ガラスNo.1b縦断面のLi, Na

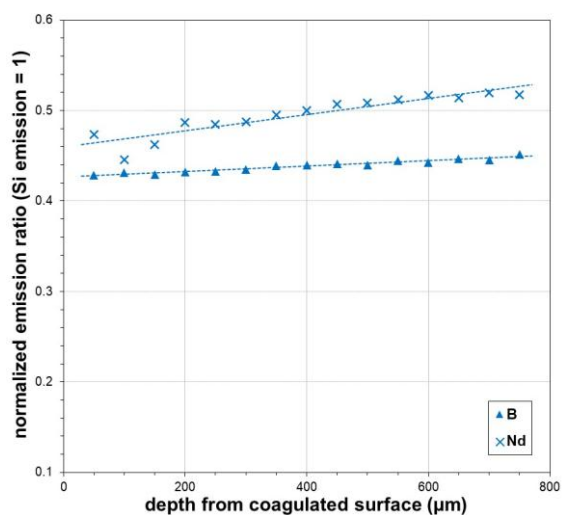


(3) ^{11}B 組成STDBF+14wt%MOX廃液ガラスNo.11縦断面のAl

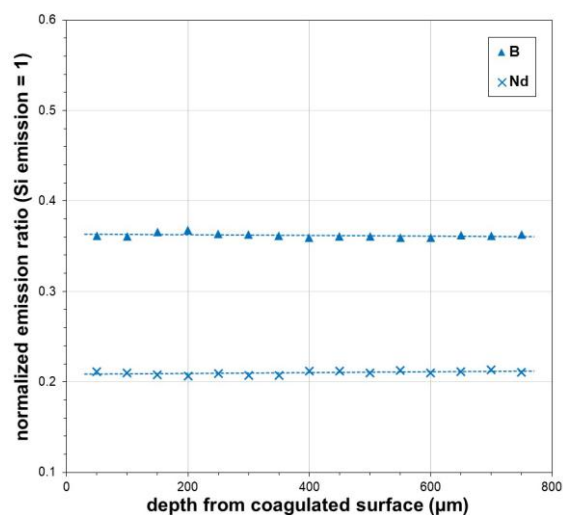


(4) JAEA熱上げカレット5°C/min冷却ガラスNo.1b縦断面のAl

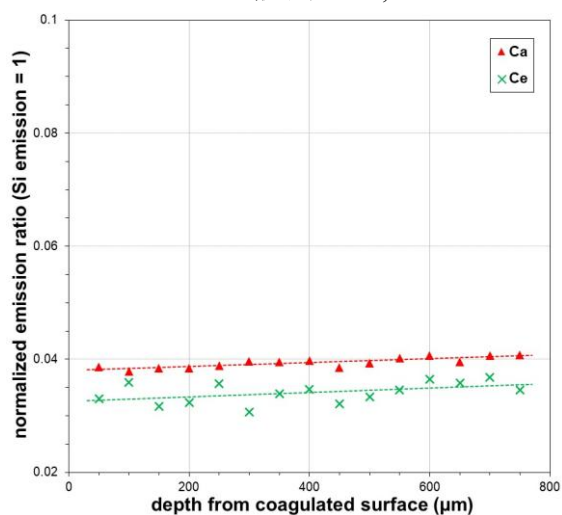
図 2-31 Si の発光強度を 1 で換算した各元素の発光強度比 (実数表示) (1/2)



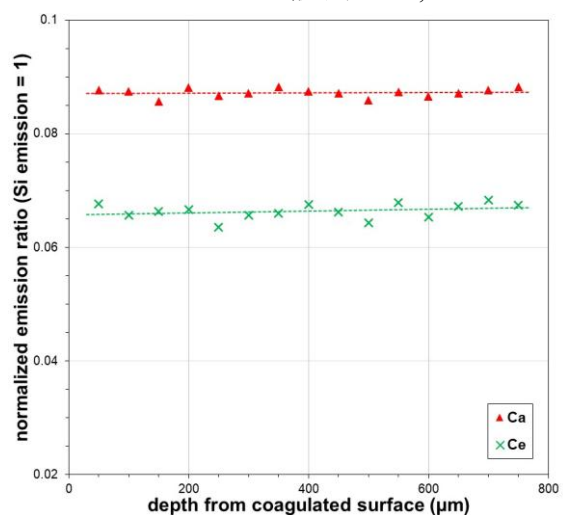
(5) ^{11}B 組成STDBF+14wt%MOX廃液
ガラスNo.11縦断面のB, Nd



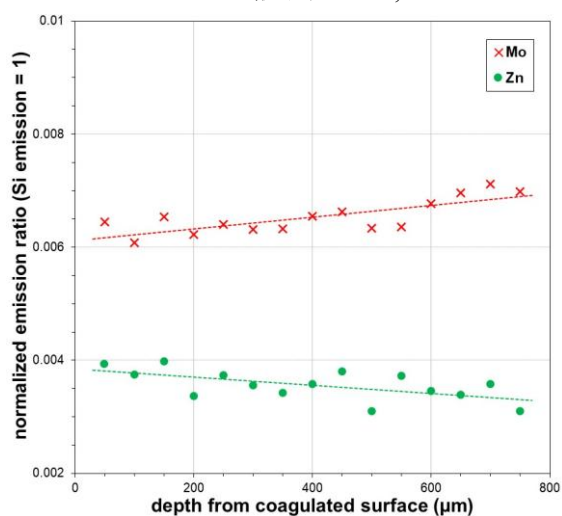
(6) JAEA熱上げカレット5°C/min冷却
ガラスNo.1b縦断面のB, Nd



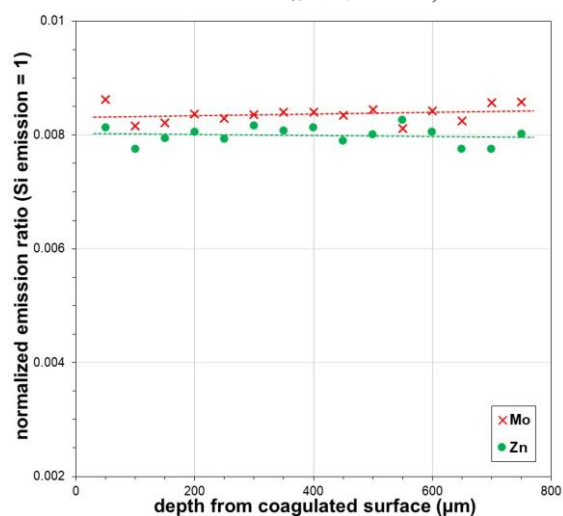
(7) ^{11}B 組成STDBF+14wt%MOX廃液
ガラスNo.11縦断面のCa, Ce



(8) JAEA熱上げカレット5°C/min冷却
ガラスNo.1b縦断面のCa, Ce



(9) ^{11}B 組成STDBF+14wt%MOX廃液
ガラスNo.11縦断面のMo, Zn



(10) JAEA熱上げカレット5°C/min冷却
ガラスNo.1b縦断面のMo, Zn

図 2-31 Si の発光強度を 1 で換算した各元素の発光強度比（実数表示） (2/2)

2.5 溶融原料ガラスのサイクリックボルタンメトリ

^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11 の作製において、STDBF 溶融ガラスの粘性が高いことが予想されたため、予め模擬廃棄物ガラスに含まれる Na_2O を原料ガラス側へ移行させた 10.9wt% Na_2O の Na_2O 追加 ^{11}B 組成 STDBF ガラス No.7 を作製した。

ここで、天然 B 組成の Na_2O 追加 STDBF ガラス (10.9wt% Na_2O) を別途調製し、1100°C で加熱溶融し、サイクリックボルタンメトリ (CV 測定) による酸化還元挙動を観察した。比較用ガラスとして、現行原料ガラスと同じ系統である N10-798 (10wt% Na_2O) ガラスを同様に 1100°C で加熱溶融し CV 測定した。CV 測定は、図 2-32 に示すように作用極と対極に白金(Pt)線、参照極にニッケル(Ni)線| NiO 含有ガラス| Vycor ガラスを用いて、測定電位幅を変えて 100 mV min⁻¹ で掃引した。

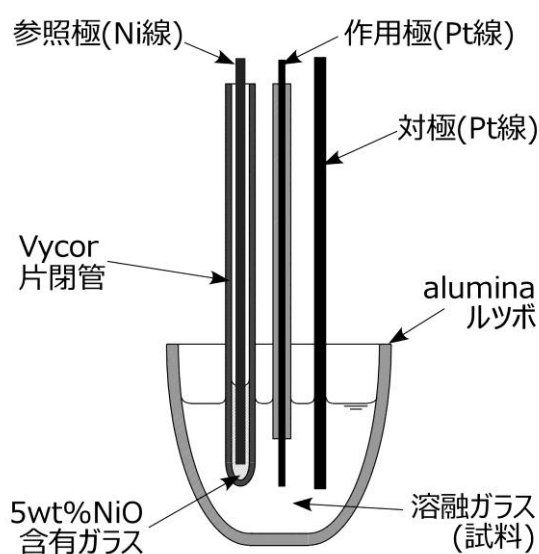
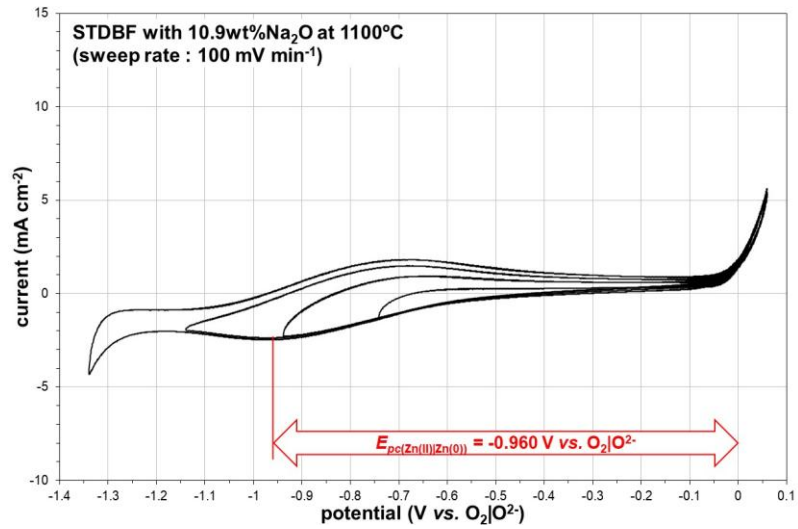
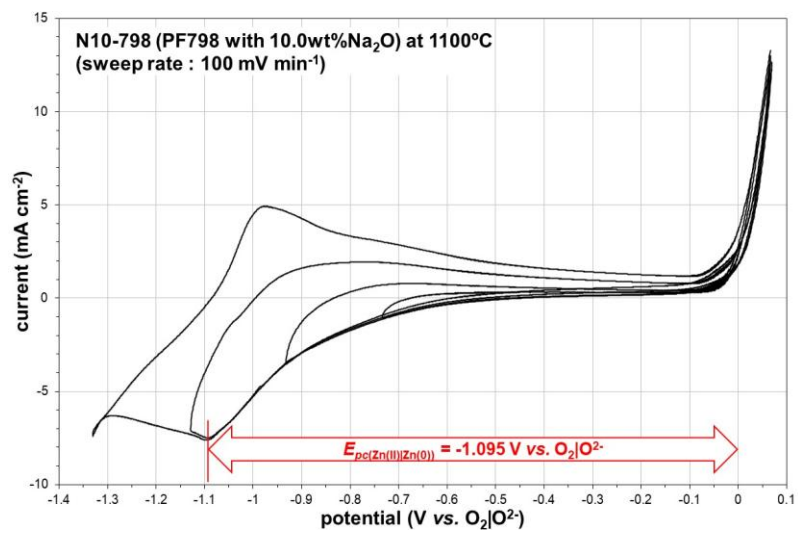


図 2-32 CV 測定の電極構成

CV 測定の結果、 Na_2O 追加 STDBF ガラスは、図 2-33 (1)に示すように酸素発生電位 ($E = 0 \text{ V vs. O}_2|\text{O}^{2-}$) を基準とすると、 $-1.0 \sim -0.9 \text{ V}$ に $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0$ 対の Zn 析出ピークが出現し、 -1.30 V 以下に $\text{Si}^{4+}|\text{Si}^0$ 対の Si 析出反応と推察される反応を観察した。一方、図 2-33 (2)に示す N10-798 は -1.30 V 以下の Si 析出反応は同様に観察されたが、Zn 析出ピークは -1.1 V 付近に出現した。両者の Zn 析出ピーク電位 ($E_{\text{pc}(\text{Zn(II)}|\text{Zn(0)})}$) を比較すると、 B_2O_3 濃度が高い Na_2O 追加 STDBF ガラスが N10-798 より貴側に出現し、 B_2O_3 濃度が高い組成ほど Zn が析出しやすいと考えられる。また、Zn 析出ピークの電流密度を比較すると、 Na_2O 追加 STDBF ガラスのピーク電流密度は N10-798 の約 1/3 と低い値を示した。 Na_2O 追加 STDBF ガラスの ZnO モル濃度が N10-798 の約 1/2 であることから、ピーク値が約 1/2 になると予想したが、実際のピーク電流密度はさらに低く、 Na_2O 追加 STDBF ガラスの Zn^{2+} の拡散挙動が N10-798 ガラスより低いことが分かった。

つまり、 Na_2O 濃度を 10.9wt%に高めた Na_2O 追加 STDBF ガラスでさえ現行原料ガラス組成より拡散挙動が低くなる傾向にあり、基盤研究事業で選定した原料ガラス STDBF の Na_2O 濃度が 2.1wt%であるため、溶融状態にある STDBF ガラス中の拡散挙動はかなり低いと予想される。

(1) Na₂O 追加 STDBF (10.9wt%Na₂O)

(2) N10-798

図 2-33 1100°C 熔融状態の原料ガラスのサイクリックボルタモグラム

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が図 3-1 に示した計 13 本のビームラインへ提供される。

2024 年度の XAFS 測定は、2023 年度までと同様にビームライン BL-11 を用いた。

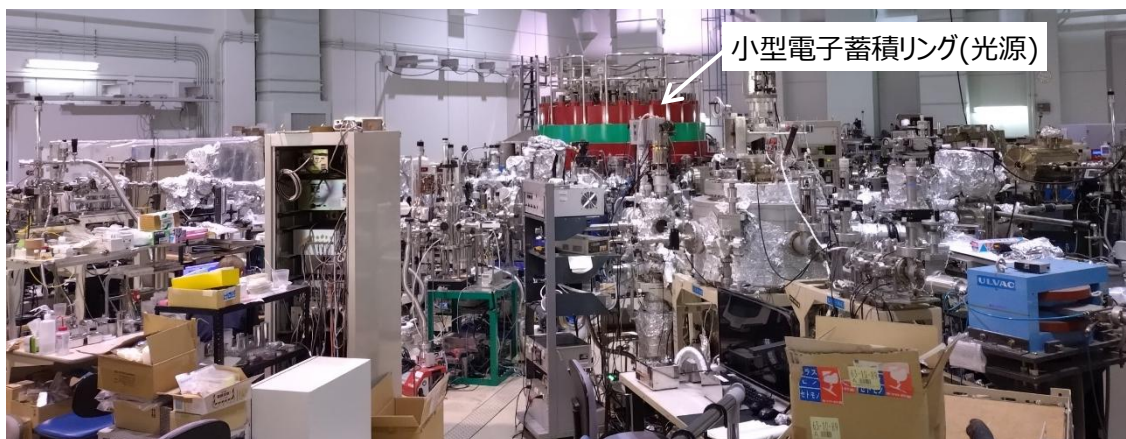


写真 3-1 立命館大学 SR センターの放射光実験施設（中央部が小型電子蓄積リング）

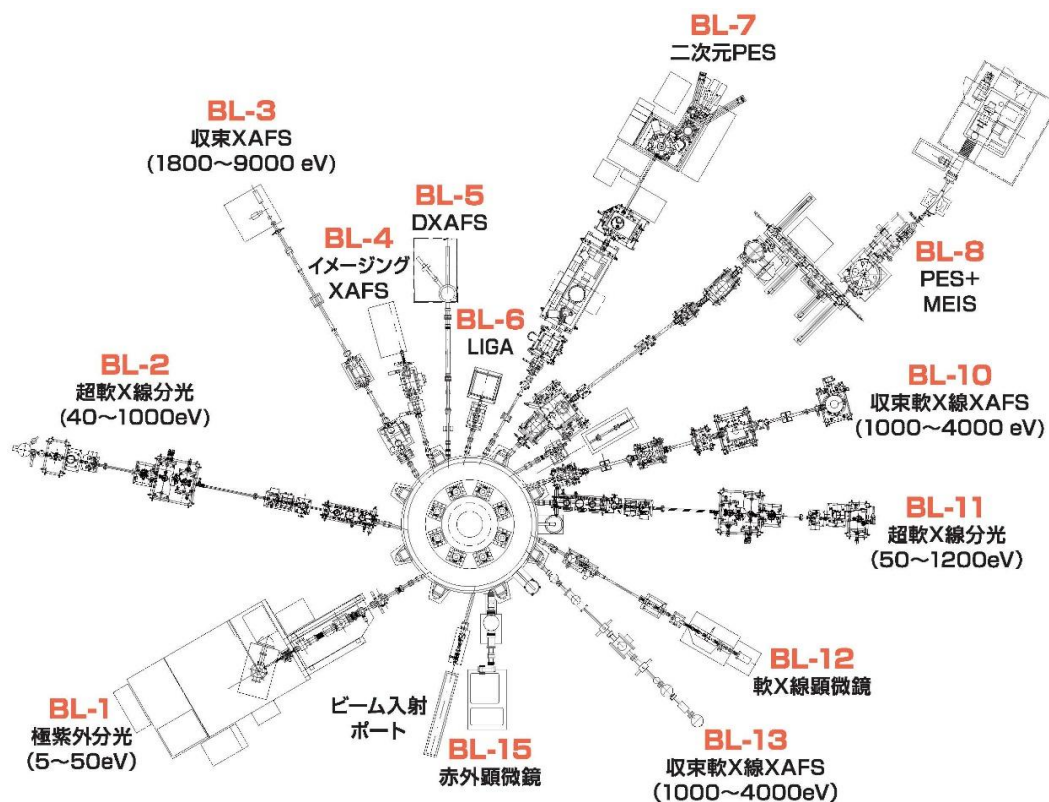


図 3-1 SR センターのビームライン配置（本研究は BL-11 を使用）

3.2 ビームライン BL-11 及び XAFS 測定方法

XAFS 測定は、ガラスに含まれるホウ素(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、2023 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、大気雰囲気中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。

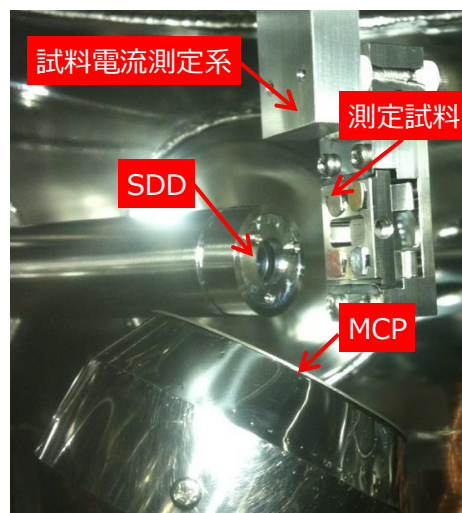
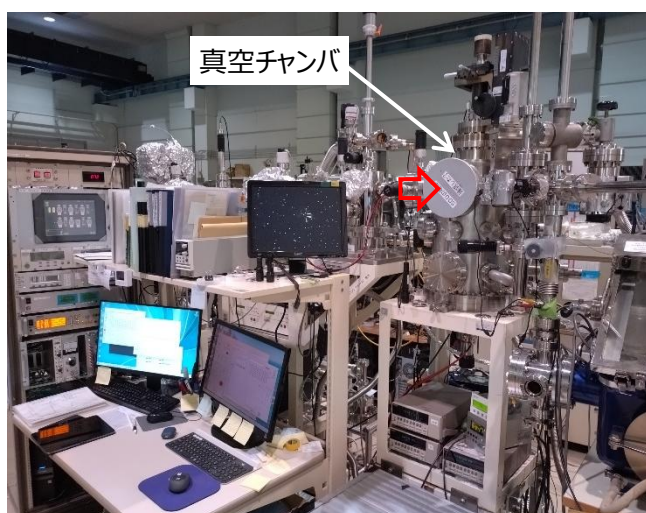


写真 3-2 BL-11 装置外観（⇒から観察：写真 3-3） 写真 3-3 真空チャンバ内の検出器等

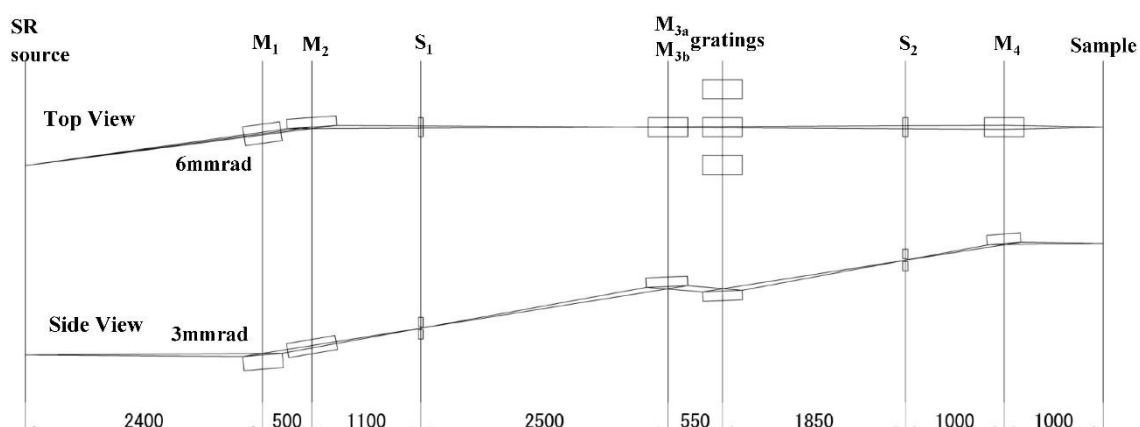


図 3-2 BL-11 の光源～測定試料の光学経路（単位：mm）

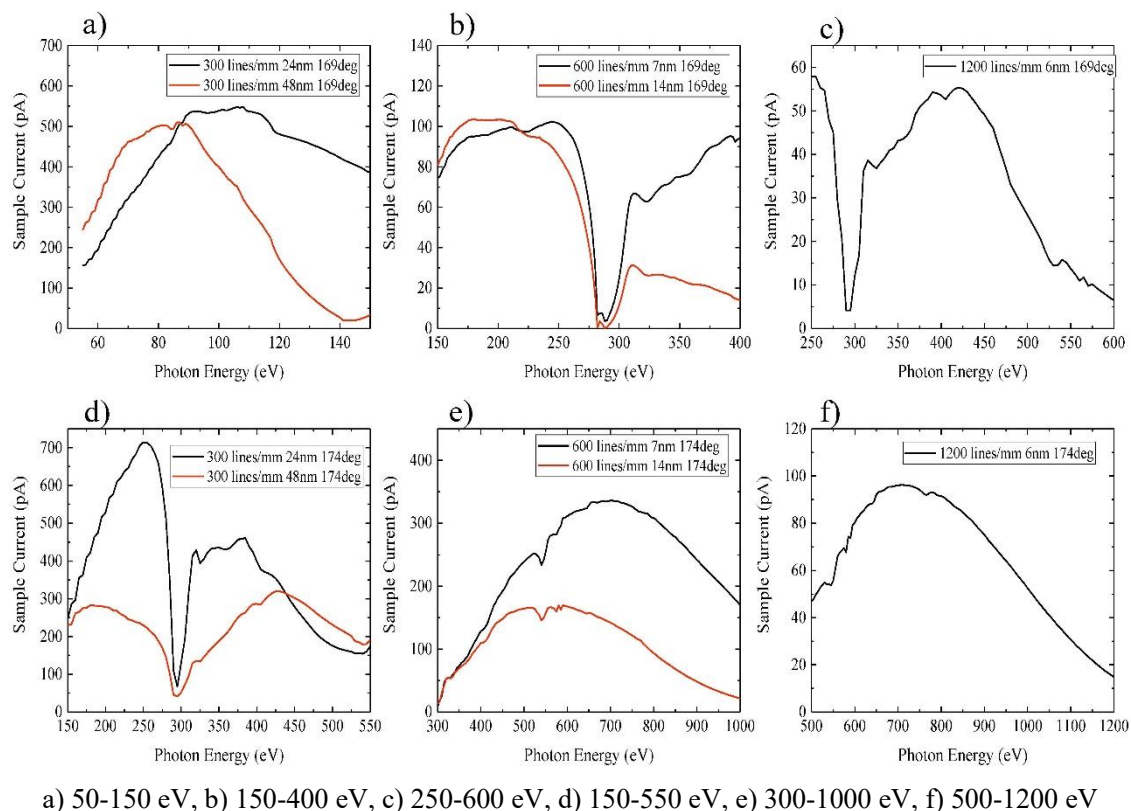


図 3-3 BL-11 の測定試料位置における X 線強度分布

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。

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、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、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]にならって 2023 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 ガラス、C1-26HLW ガラスを例に述べる。PF798-12HLW ガラスは、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 ガラスは、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。

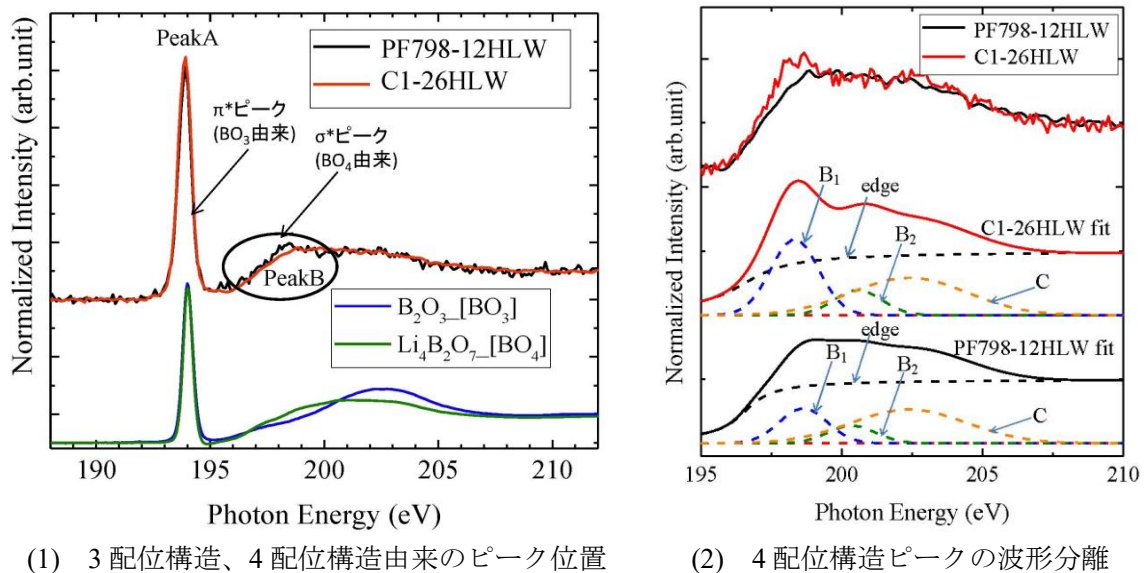


図 3-4 B の K 吸収端 XANES スペクトルの波形分離

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の妥当性は、図 3-4 (1) の下段に示す 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、Peak B₁ 及び Peak B₂ の 2 つの波形が重畳し、また edge や Peak 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 Peak 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 $(B_1+B_2)/A$ 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 B₁+B₂ 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 ガラスは PF798-12HLW ガラスより 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 ガラスより高いため、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^[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 (Na₂O-B₂O₃) やケイ酸化合物 (Na₂O-(Li₂O)-SiO₂) 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 (Na₂O-(Li₂O)-SiO₂) 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。

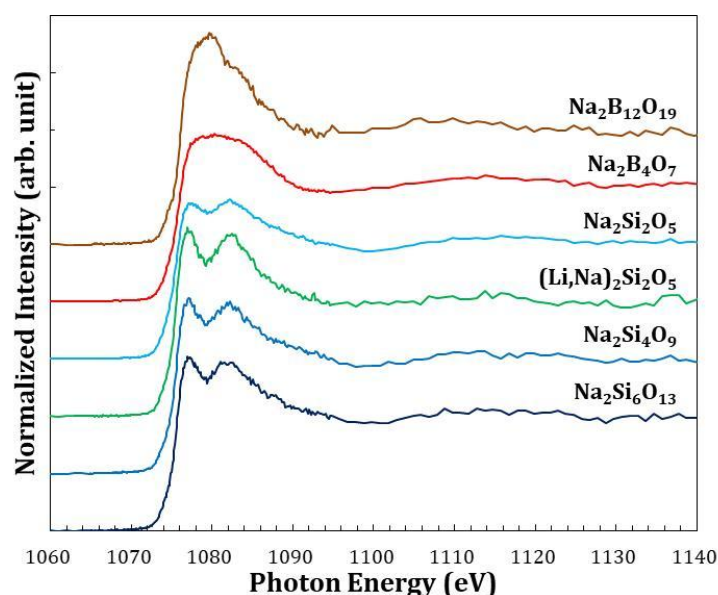


図 3-5 Na₂O-B₂O₃, Na₂O-(Li₂O)-SiO₂ の Na の K 吸収端 XANES スペクトル^[9]

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 L₃ 吸収端 XANES スペクトルの解析は、標準試料として CeO₂ 粉末試薬及び還元調整した Ce^(III)含有ガラスのスペクトルを基準に、Ce^(III)と Ce^(IV)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の種類毎に、部分蛍光収量法（PFY）により測定した B の K 吸収端 XANES スペクトルの結果を記す。

(1) 冷却速度を変えて凝固させた模擬廃棄物ガラスの B の K 吸収端 XANES スペクトル

JAEA 熱上げカレット 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a、5°C/min 冷却ガラス No.1b の凝固表層及び切断研磨面の B の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-1 に示す。いずれのガラス試料のスペクトルも、図 3-4 に示した 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 の出現を観察した。

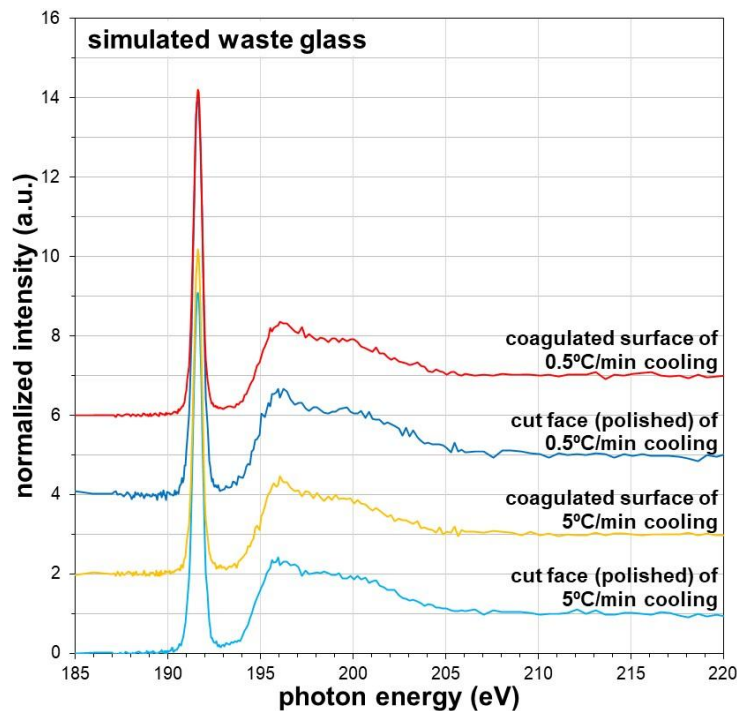
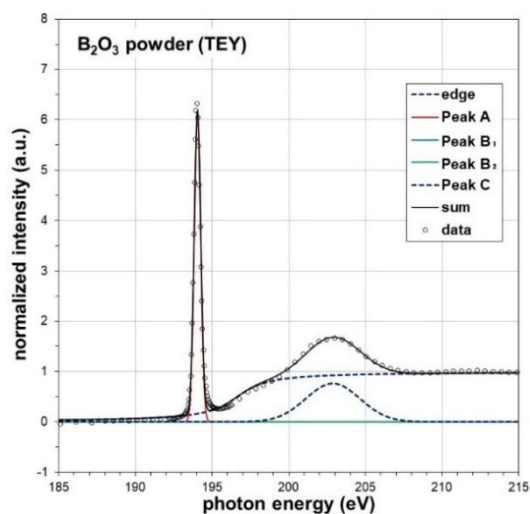
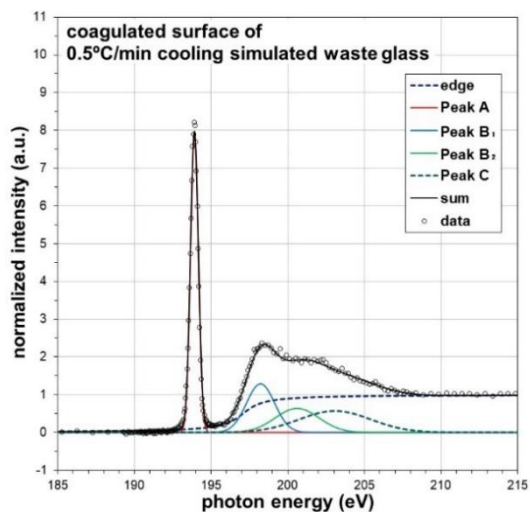
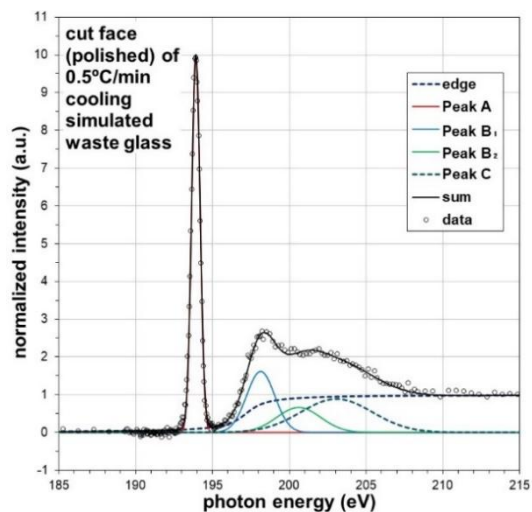


図 4-1 冷却速度を変えて作製した JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の B の K 吸収端 XANES スペクトル

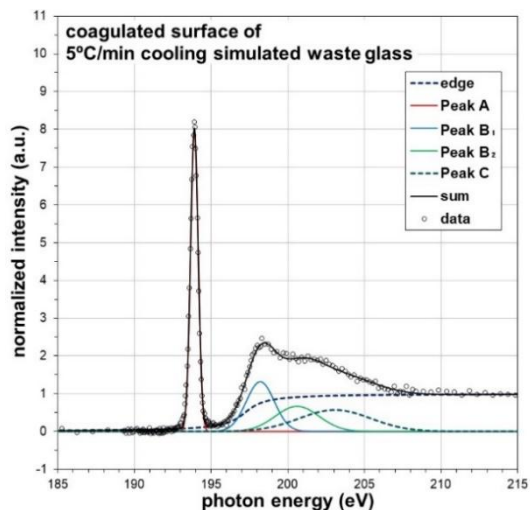
標準試料の B₂O₃ 粉末及びこれらガラス試料の K 吸収端 XANES スペクトルを図 3-4 の要領に従い、3 配位構造（BO₃）由来の π^* ピークを Peak A、4 配位構造（BO₄）由来の π^* ピークを Peak B₁ と Peak B₂ として、その他の edge と Peak C に波形分離した結果を図 4-2 に示す。図 4-2 (1) は、全電子収量法（TEY）により測定した B₂O₃ 粉末の K 吸収端 XANES スペクトルを波形分離した結果であり、3 配位構造（BO₃）由来の Peak A のみが出現し、4 配位構造（BO₄）由来の Peak B₁ と Peak B₂ は観察されない。一方、図 4-2 (2)～(5)に示した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 が出現し、3 配位構造と 4 配位構造の混在が認められた。

(1) B₂O₃ 粉末 (TEY 測定)

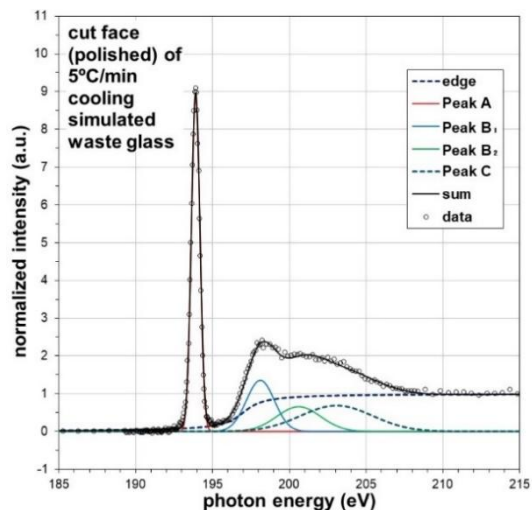
(2) 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a 凝固表層



(3) 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a 切断研磨面



(4) 5°C/min 冷却ガラス No.1b 凝固表層



(5) 5°C/min 冷却ガラス No.1b 切断研磨面

図 4-2 B₂O₃ 粉末及び JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の B のスペクトル波形分離結果

図 4-2 (2)～(5)に示した JAEA 熱上げカレット 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a、5°C/min 冷却ガラス No.1b 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 と 4 配位構造 (BO₄) 由来 Peak (B₁+B₂)のピーク面積比(B₁+B₂)/A を算出した。その結果、図 4-3 に示すように凝固表層のピーク面積比(B₁+B₂)/A が切断研磨面より大きく、凝固表層がガラス内部より 4 配位構造 (BO₄) の割合が高くなることを確認した。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、3 配位構造 (BO₃) と 4 配位構造 (BO₄) の割合の増減傾向を示す指標であることに留意する必要がある。

ここで、切断研磨面のガラス試料を作製した際、ガラス塊から切出したガラス円板の切断面を研磨処理した過程で、切断研磨面に存在する B-O の 4 配位構造 (BO₄) が研磨処理水へ溶出したことが考えられる。ホウケイ酸ガラスの浸出特性は、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]が知られており、仮に研磨処理で B-O 成分が溶出した場合、3 配位構造 (BO₃) が 4 配位構造 (BO₄) より多く失われ、切断研磨面のピーク面積比 (B₁+B₂)/A は高くなる。しかし、後述する研磨処理を省いた切断面と切断研磨面を測定した同一のガラス試料の結果を比較すると、研磨処理の有無による違いは認められなかった。つまり、図 4-3 に示した切断研磨面のピーク面積比(B₁+B₂)/A が凝固表層より低くなった結果は、研磨処理による影響でないと判断できる。

また、過去に廃棄物成分濃度等が異なる模擬廃棄物ガラスを同様に評価した結果、廃棄物成分濃度が高いほどピーク面積比(B₁+B₂)/A が高くなること^[16]を確認しており、JAEA 熱上げカレットの凝固表層と切断研磨面でガラス組成に微妙な差が生じている可能性は否定できない。

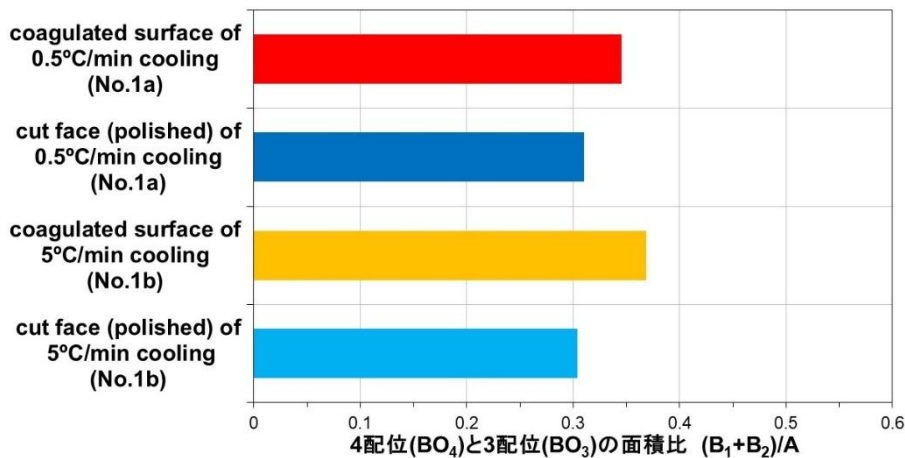


図 4-3 JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の 3 配位構造 Peak A と 4 配位構造 Peak (B₁+B₂)の面積比

次に、図 4-2 (2)～(5)に示した JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b のスペクトル波形分離して求めた 3 配位構造 (BO₃) 由来 Peak A のエネルギー値を、図 4-4 に示す。過去に組成の異なる模擬廃棄物ガラスの Peak A のエネルギー値を比較した結果、廃棄物成分濃度が高いガラス試料は凝固表層と切断面の Peak A がエネルギー値の差が大きい傾向^[17]を確認している。図 4-4 に示した Peak A のエネルギー値は同等であり、凝固表層とガラス内部でガラス組成に極端な差が生じる可能性は低いと推察する。

熔融状態から 0.5°C/min で冷却させたガラス No.1a と 5°C/min で冷却させたガラス No.1b で凝固させたガラスの B の K 吸収端 XANES スペクトルに違いは見られず、冷却速度によるスペクトルの差よりガラス試料の測定部位（凝固表層と切断研磨面）による顕著な差を確認した。

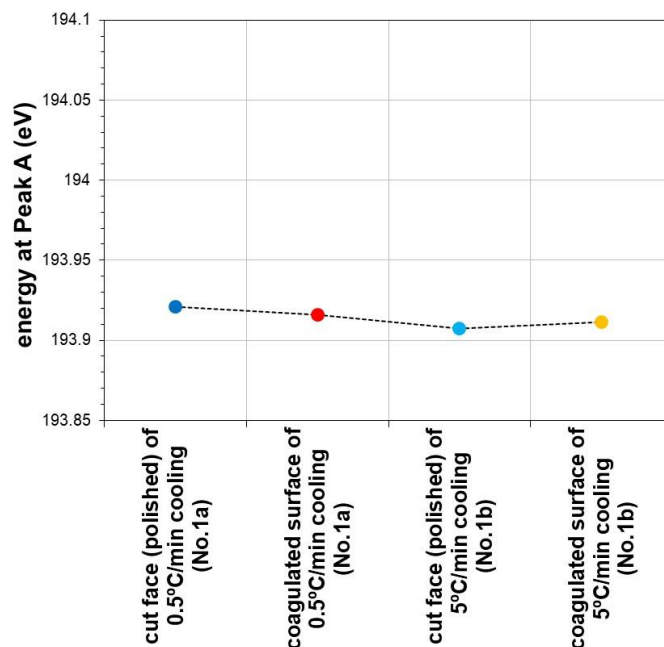
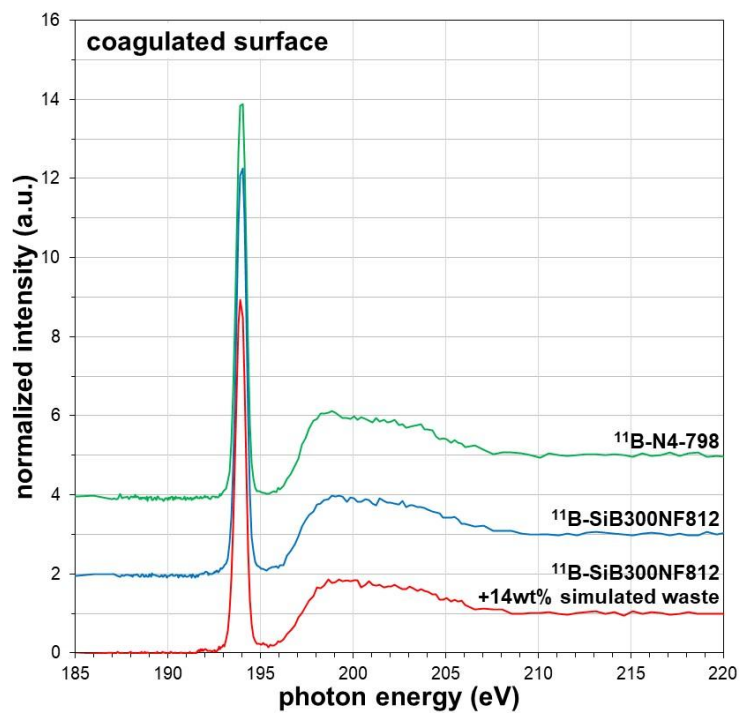


図 4-4 JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の 3 配位構造 Peak A のエネルギー値

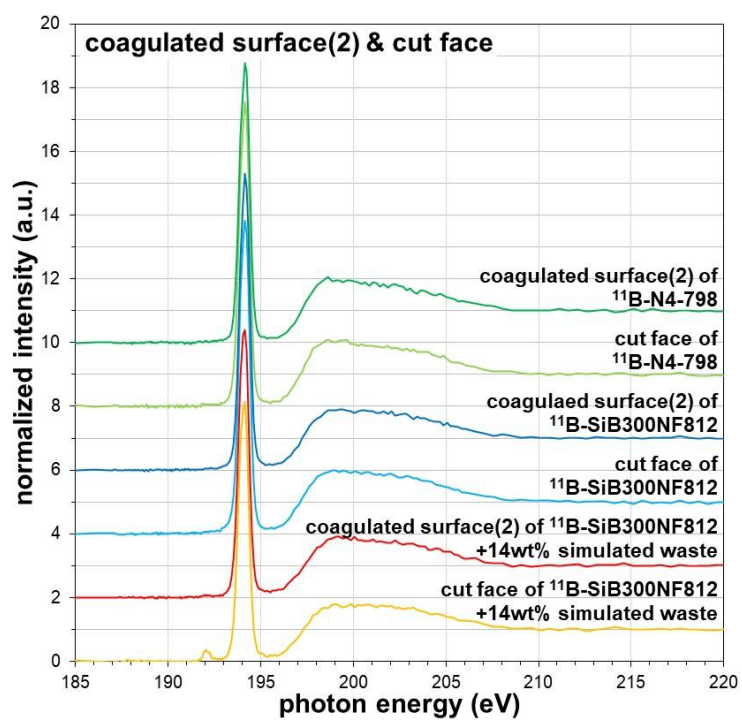
(2) 通常の徐冷条件で作製したガラス凝固表層の B の K 吸収端 XANES スペクトル

通常の徐冷条件で作製した ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2、 ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 及び ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 の凝固表層を対象に、測定した B の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-5 に示す。なお、図 4-5 (1)に示す原料ガラス ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 と高燃焼度廃液を加えた ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 の凝固表層のスペクトルに違いが観察されなかったため、図 4-5 (2)に示すようにガラス試料の凝固表層と切断面を対象に B の K 吸収端 XANES スペクトルを追加測定した。

また、上記(1)項と同様、図 4-5 に示したスペクトルを図 3-4 の要領に従い、波形分離した結果を図 4-6 に示す。いずれのガラス試料の凝固表層及び切断面のスペクトルとも、図 3-4 に示した 3 配位構造 (BO_3) 由来の Peak A と 4 配位構造 (BO_4) 由来の Peak B₁ と Peak B₂ が出現し、3 配位構造 (BO_3) と 4 配位構造 (BO_4) が混在していることを確認した。

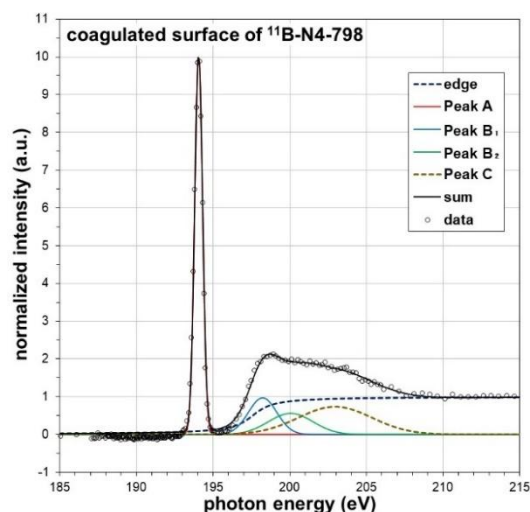


(1) 凝固表層 (1 回目測定)

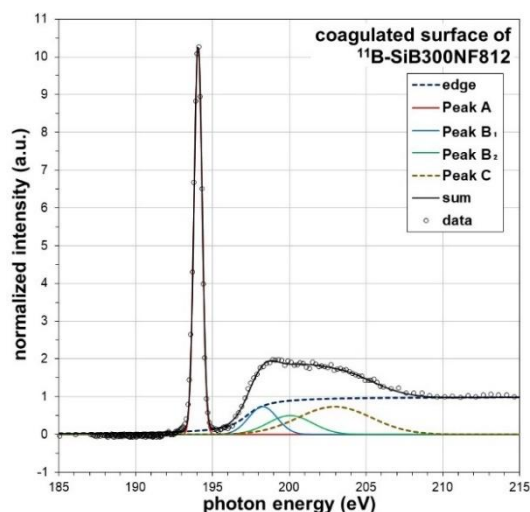


(2) 凝固表層と切断面 (2 回目測定)

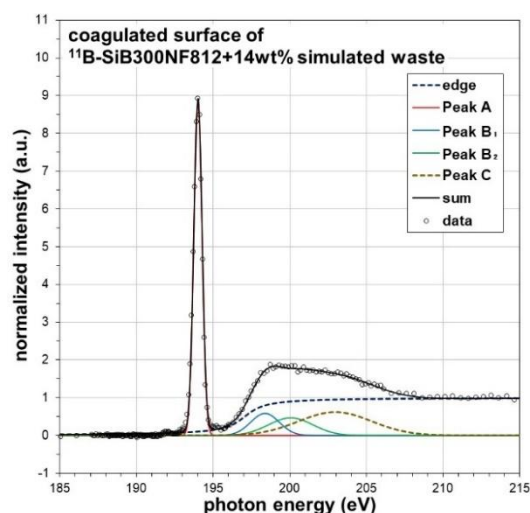
図 4-5 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 の B の K 吸収端 XANES スペクトル



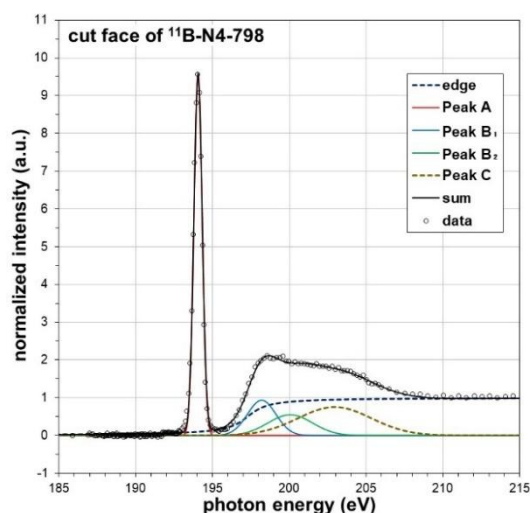
(1) ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2
凝固表層 1 回目



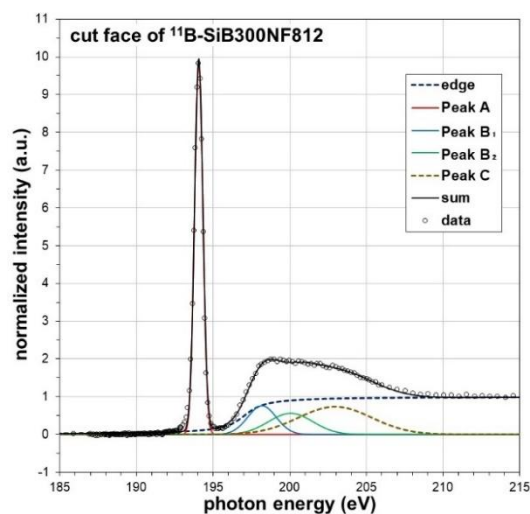
(2) ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3
凝固表層 1 回目



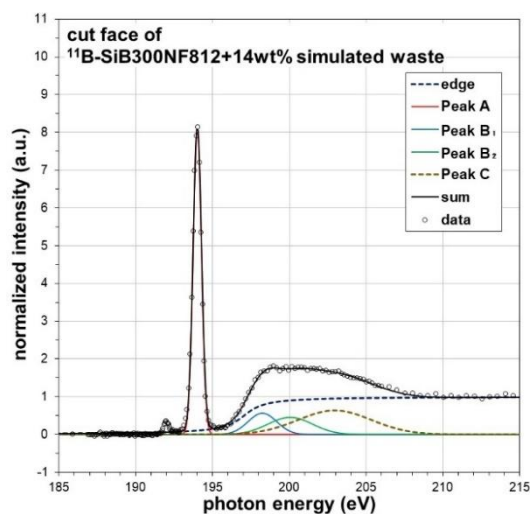
(3) ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度
廃液ガラス No.4 凝固表層 1 回目



(4) ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2 切断面



(5) ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3
切断面



(6) ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度
廃液ガラス No.4 切断面

図 4-6 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 の B のスペクトル波形分離結果(1/2)

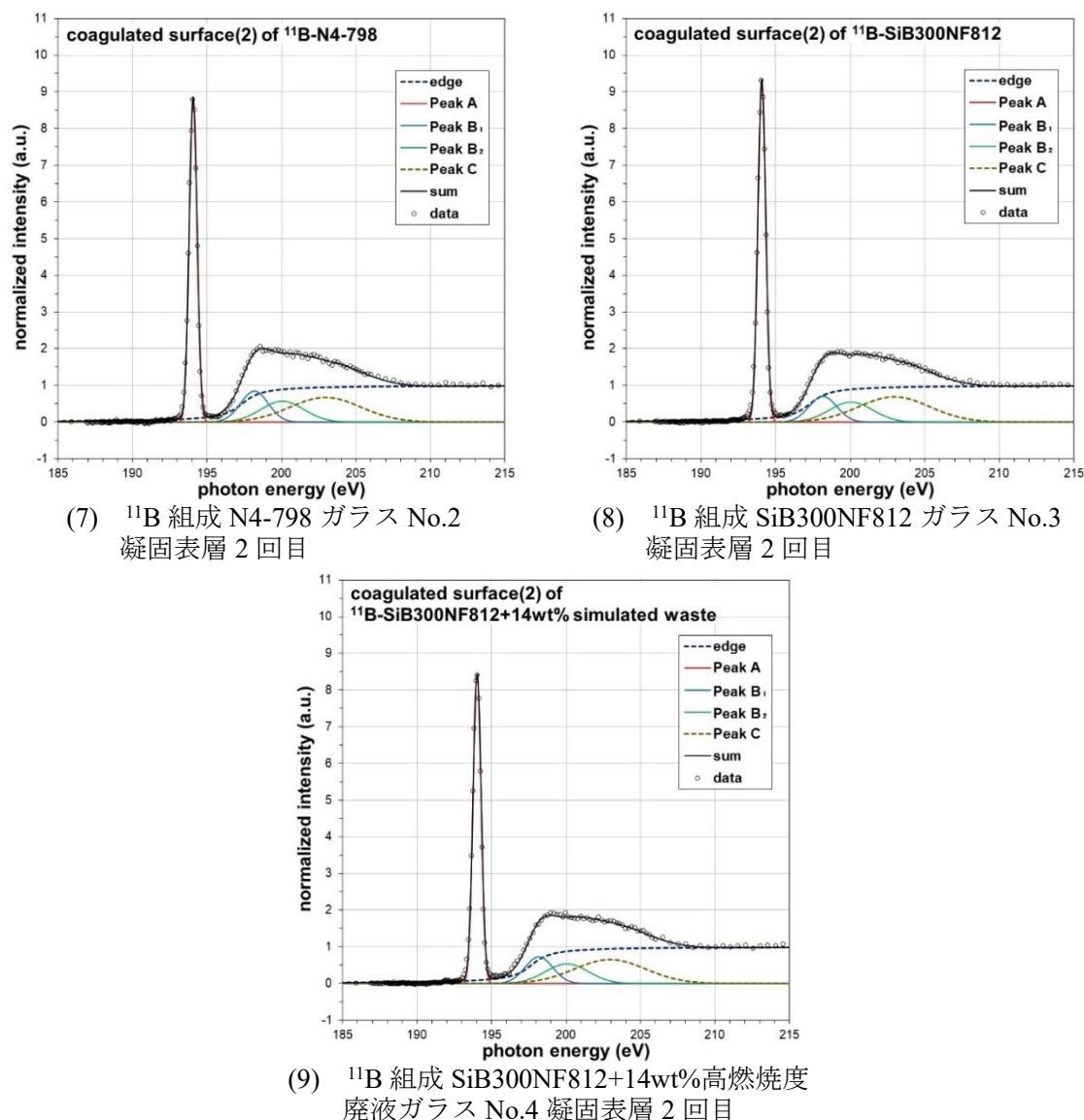
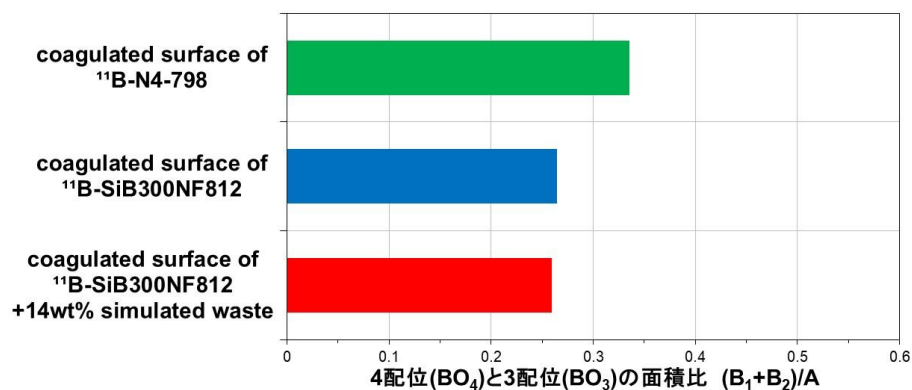


図 4-6 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2～4 の B のスペクトル波形分離結果(2/2)

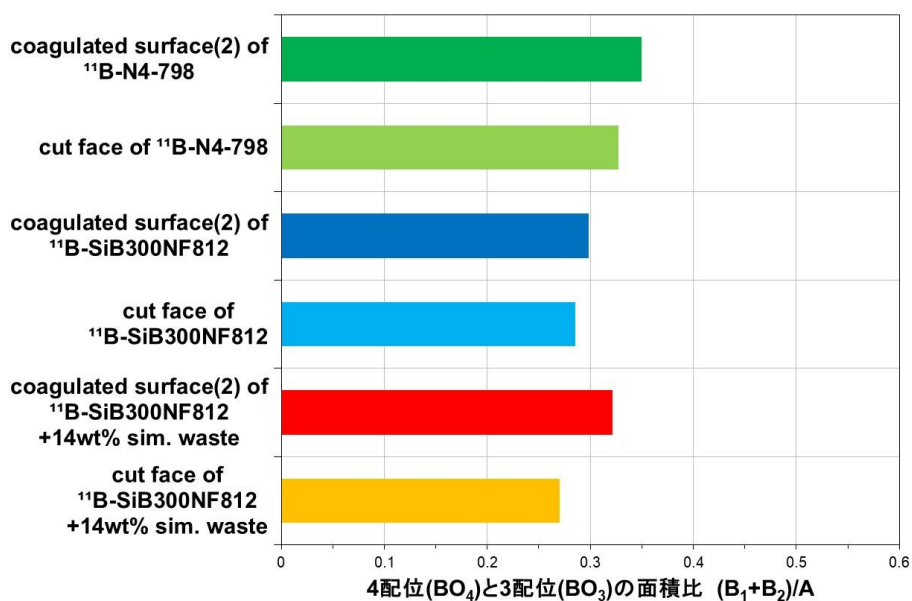
図 4-6 に示したスペクトル波形分離結果から、3 配位構造 (BO_3) 由来 Peak A と 4 配位構造 (BO_4) 由来 Peak (B_1+B_2) のピーク面積比 $(\text{B}_1+\text{B}_2)/\text{A}$ を算出した結果を、図 4-7 に示す。図 4-7 (1) に示す凝固表層のピーク面積比 $(\text{B}_1+\text{B}_2)/\text{A}$ を比較すると、 ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2 が ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 や ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 より高く、追加測定した図 4-7 (2) に示す凝固表層及び切断面のピーク面積比 $(\text{B}_1+\text{B}_2)/\text{A}$ も同様に ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2 が高く、これら 3 組成の中で 4 配位構造 (BO_4) の割合が最も高いと考えられる。また、凝固表層の図 4-7 (1) の 1 回目測定結果と図 4-7 (2) の 2 回目測定結果を比較すると、 ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 のピーク面積比 $(\text{B}_1+\text{B}_2)/\text{A}$ が大きく異なっており、測定箇所によって B-O 配位構造が異なる可能性が考えられる。この B-O 配位構造が異なる原因として、原料ガラスとして用いた ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 の Al_2O_3 濃度は高く、 ^{11}B 組成 SiB300NF812 カレット (ガラス No.3 相当) と高燃焼度廃液を混合熔融した際、熔融ガラス状態の粘性が高くなることが予想され、原料ガラス成分と廃棄物成分と十分

に化合しなかった可能性が考えられる。

上記(1)項と同様に、図 4-7 (2)に示す凝固表層と切断面のピーク面積比 $(B_1+B_2)/A$ を比較すると、いずれのガラス試料も凝固表層のピーク面積比 $(B_1+B_2)/A$ が切断面より高く、凝固表層がガラス内部より 4 配位構造 (BO_4) の割合が高くなることを確認した。



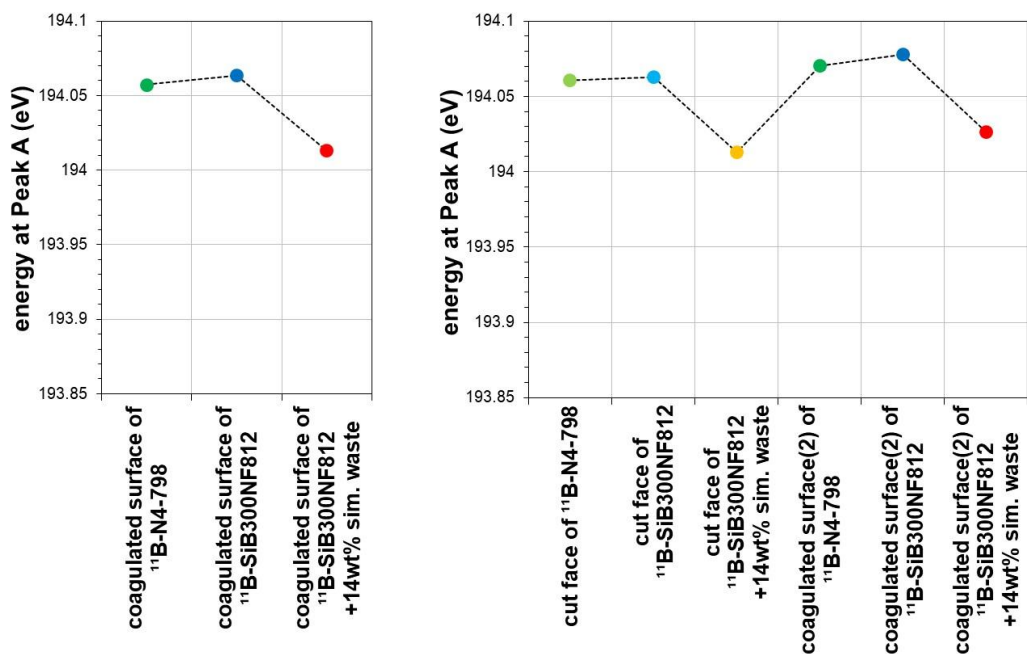
(1) 凝固表層 (1 回目測定)



(2) 凝固表層と切断面 (2 回目測定)

図 4-7 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 の 3 配位構造 Peak A と 4 配位構造 Peak (B_1+B_2) の面積比

次に、図 4-6 のスペクトル波形分離結果から 3 配位構造 (BO_3) 由来 Peak A のエネルギー値を求めた結果、図 4-8 に示すように ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 の Peak A のエネルギー値は、凝固表層及び切断面ともに、 ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2 や ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 より低エネルギー側へシフトし、過去に確認した原料ガラスへ廃棄物成分が含まれると Peak A が低エネルギー側へシフトする結果^[18]と一致している。



(1) 凝固表層 (1 回目測定)

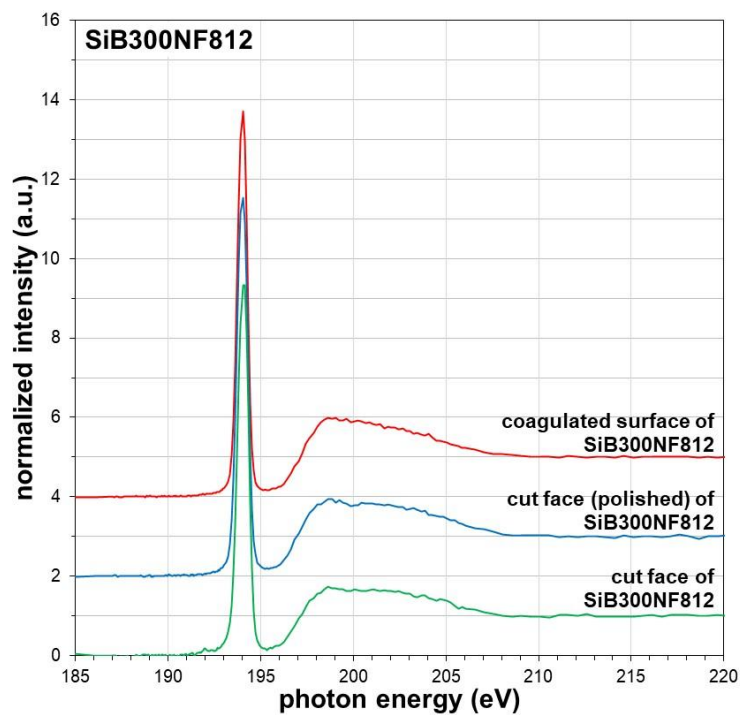
(2) 凝固表層と切断面 (2 回目測定)

図 4-8 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 の 3 配位構造 Peak A のエネルギー値

(3) 改良原料ガラス SiB300NF812 の B の K 吸収端 XANES スペクトル

基盤研究事業で選定した SiB300NF812 ガラス No.5 及び STDBF ガラス No.6a の凝固表層と切断研磨面、 Na_2O 追加 ^{11}B 組成 STDBF ガラス No.7 の切断面の B の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-9 に示す。

また、図 4-9 に示したスペクトルを図 3-4 の要領に従い、波形分離した結果を図 4-10 に示す。いずれのガラス試料の凝固表層及び切断面のスペクトルとも、図 3-4 に示した 3 配位構造 (BO_3) 由来の Peak A と 4 配位構造 (BO_4) 由来の Peak B₁ と Peak B₂ が出現し、3 配位構造 (BO_3) と 4 配位構造 (BO_4) が混在していることを確認した。



(1) SiB300NF812 ガラス No.5

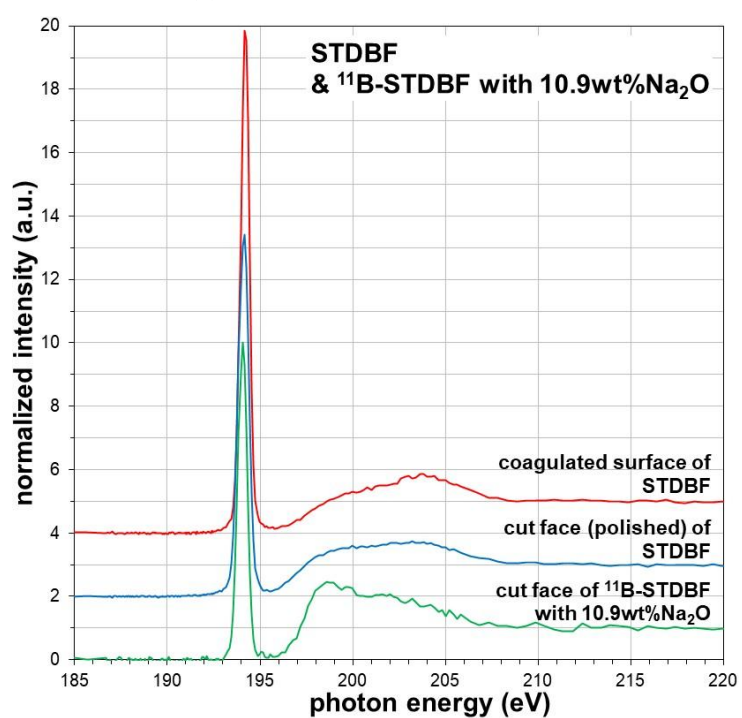
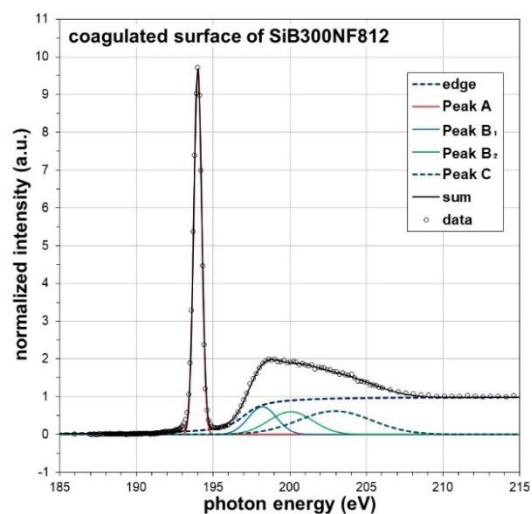
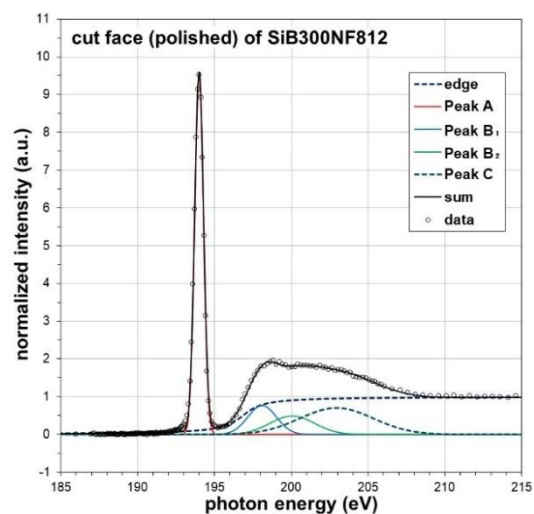
(2) STDBF ガラス No.6a 及び Na₂O 追加 ¹¹B 組成 STDBF ガラス No.7

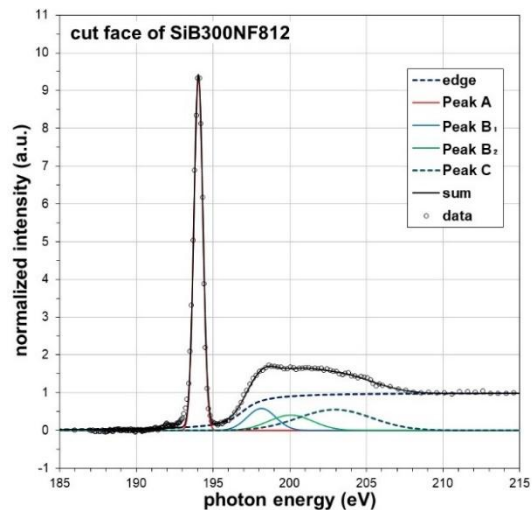
図 4-9 改良原料ガラス No.5～7 の B の K 吸収端 XANES スペクトル



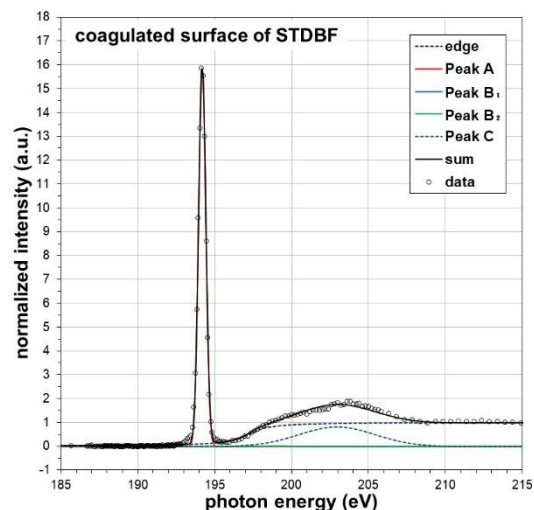
(1) SiB300NF812 ガラス No.5 凝固表面



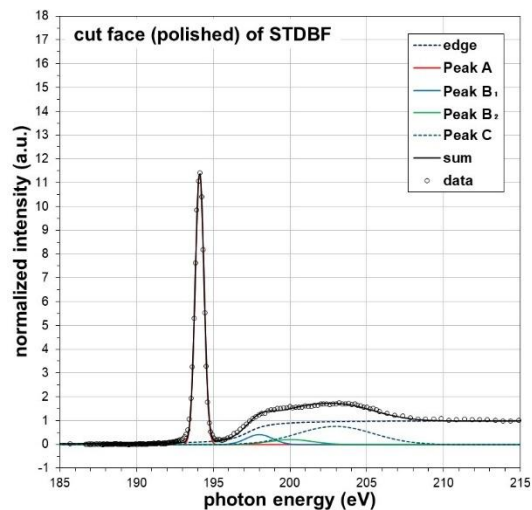
(2) SiB300NF812 ガラス No.5 切断研磨面



(3) SiB300NF812 ガラス No.5 切断面



(4) STDBF ガラス No.6a 凝固表面



(5) STDBF ガラス No.6a 切断研磨面

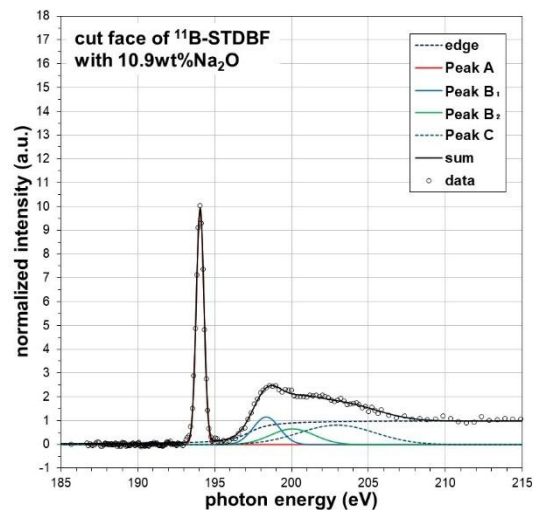
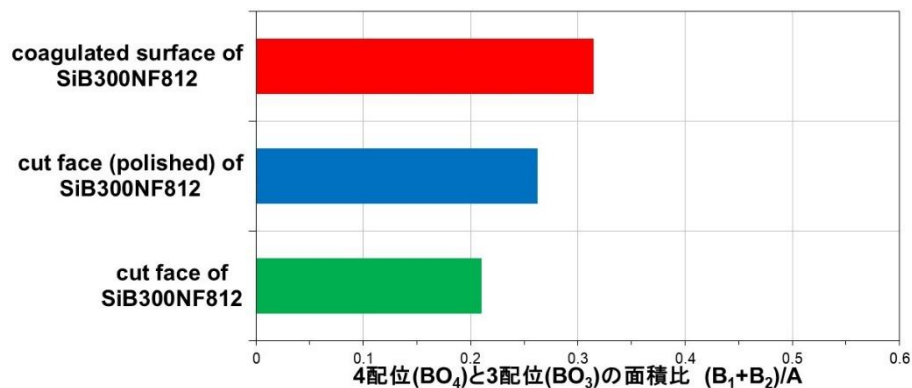
(6) Na₂O 追加 ¹¹B 組成 STDBF ガラス No.7 切断面

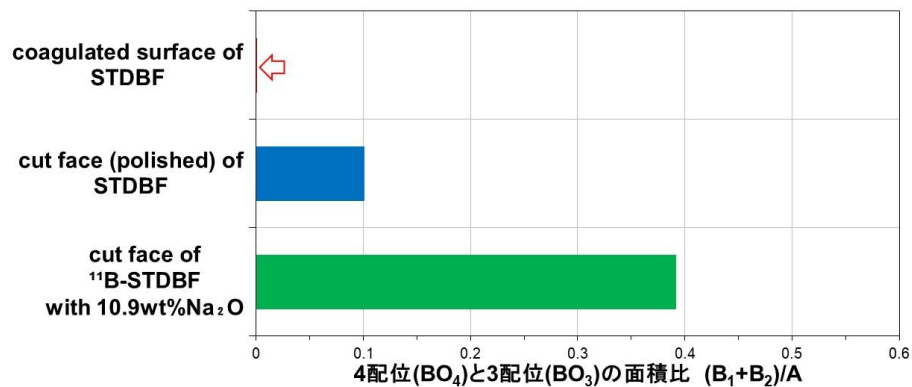
図 4-10 改良原料ガラス No.5～7 の B のスペクトル波形分離結果

図 4-10 の波形分離結果から求めた 3 配位構造 (BO_3) 由来 Peak A と 4 配位構造 (BO_4) 由来 Peak(B_1+B_2)のピーク面積比(B_1+B_2)/A を図 4-11 に、3 配位構造 (BO_3) Peak A のエネルギー値を図 4-12 に示す。図 4-11 (1)に示す SiB300NF812 ガラス No.5 のピーク面積比(B_1+B_2)/A は、高い順から凝固表層、切断研磨面、切断面となり、凝固表層の 4 配位構造 (BO_4) 割合がガラス内部より高いと考えられる。SiB300NF812 ガラス No.5 の切断研磨面と切断面のピーク面積比 (B_1+B_2)/A の差は、切断面の凹凸による測定スペクトルのノイズがピーク面積比(B_1+B_2)/A に影響したと推察する。また、図 4-12 (1)に示す SiB300NF812 ガラス No.5 の 3 配位構造 (BO_3) Peak A のエネルギー値は、凝固表層と切断研磨面が同等で、切断面が高エネルギー側へシフトした。ガラス試料の Peak A エネルギー値は廃棄物成分が含まれると低エネルギー側へシフトする^[18]が、 Na_2O 濃度が低いほど高エネルギー側へシフトする傾向^[19]も確認されており、SiB300NF812 ガラス No.5 の切断面を測定した箇所の Na_2O 濃度が低い可能性がある。

一方、図 4-11 (2)に示す STDBF ガラス No.6a の凝固表層のピーク面積比(B_1+B_2)/A は概ね 3 配位構造 (BO_3) であり、切断研磨面の面積比(B_1+B_2)/A も SiB300NF812 ガラス No.5 より低く、 B_2O_3 成分が SiO_2 成分と混合していない分相状態にあると推察する。測定に供した STDBF ガラス No.6a を目視観察すると、内部に多数の気泡が残留しており、均質なガラスを作製するには新たな熔融条件の追加検討が必要となる。図 4-11 (2)及び図 4-12 (2)に示す Na_2O 追加 ^{11}B 組成 STDBF ガラス No.7 の切断面は、 Na_2O 濃度が高いことから 4 配位構造 (BO_4) の割合が増え、Peak A のエネルギー値も低エネルギー側へシフトした。



(1) SiB300NF812 ガラス No.5



(2) STDBF ガラス No.6a 及び Na_2O 追加 ^{11}B 組成 STDBF ガラス No.7

図 4-11 改良原料ガラス No.5～7 の 3 配位構造 Peak A と 4 配位構造 Peak (B_1+B_2)の面積比

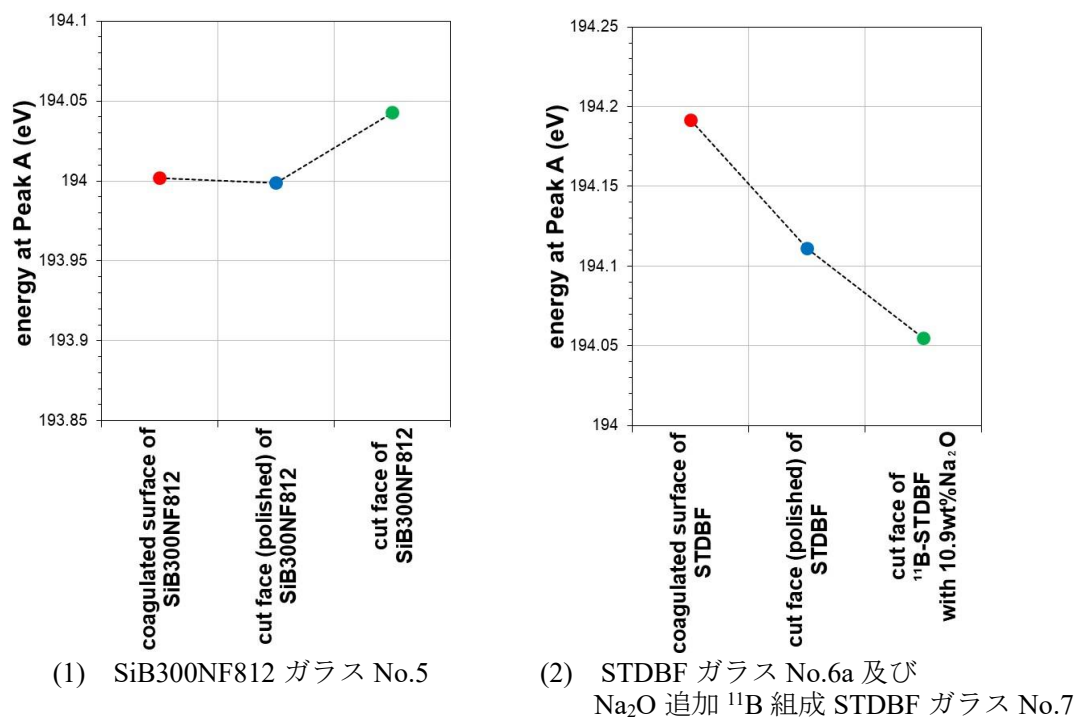


図 4-12 改良原料ガラス No.5～7 の 3 配位構造 Peak A のエネルギー値

- (4) SiB300NF812 へ高燃焼度廃液を加えたガラスの B の K 吸収端 XANES スペクトル
 SiB300NF812 へ高燃焼度模擬廃液を添加した SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8
 の凝固表層、切断研磨面及び切断面の B の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-13 に示す。

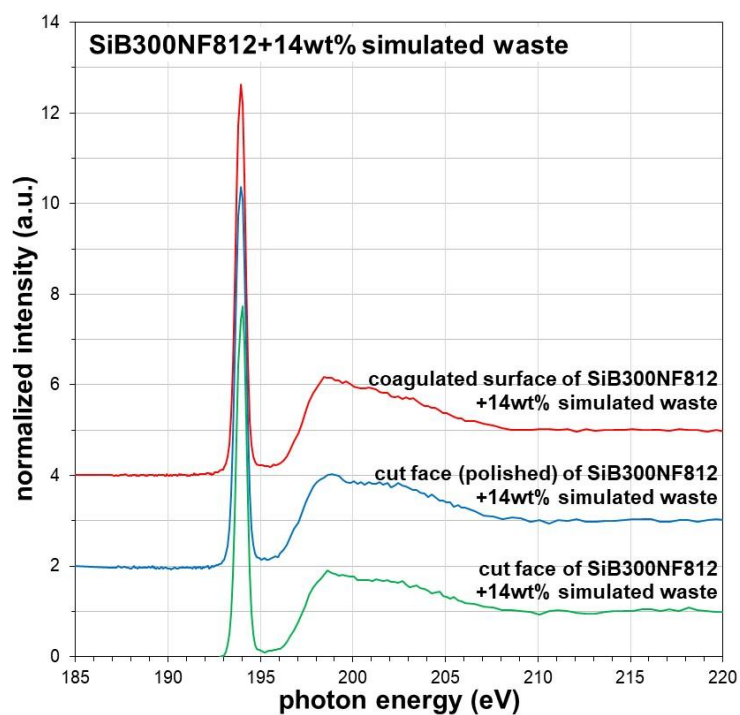


図 4-13 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の B の K 吸収端 XANES スペクトル

図 4-13 のスペクトルから図 3-4 の要領に従い波形分離した結果を図 4-14 に示す。凝固表層、切断研磨面及び切断面とも、3 配位構造 (BO_3) 由来の Peak A と 4 配位構造 (BO_4) 由来の Peak B₁ と Peak B₂ が出現しており、配位構造 (BO_3) と 4 配位構造 (BO_4) の混在を確認した。

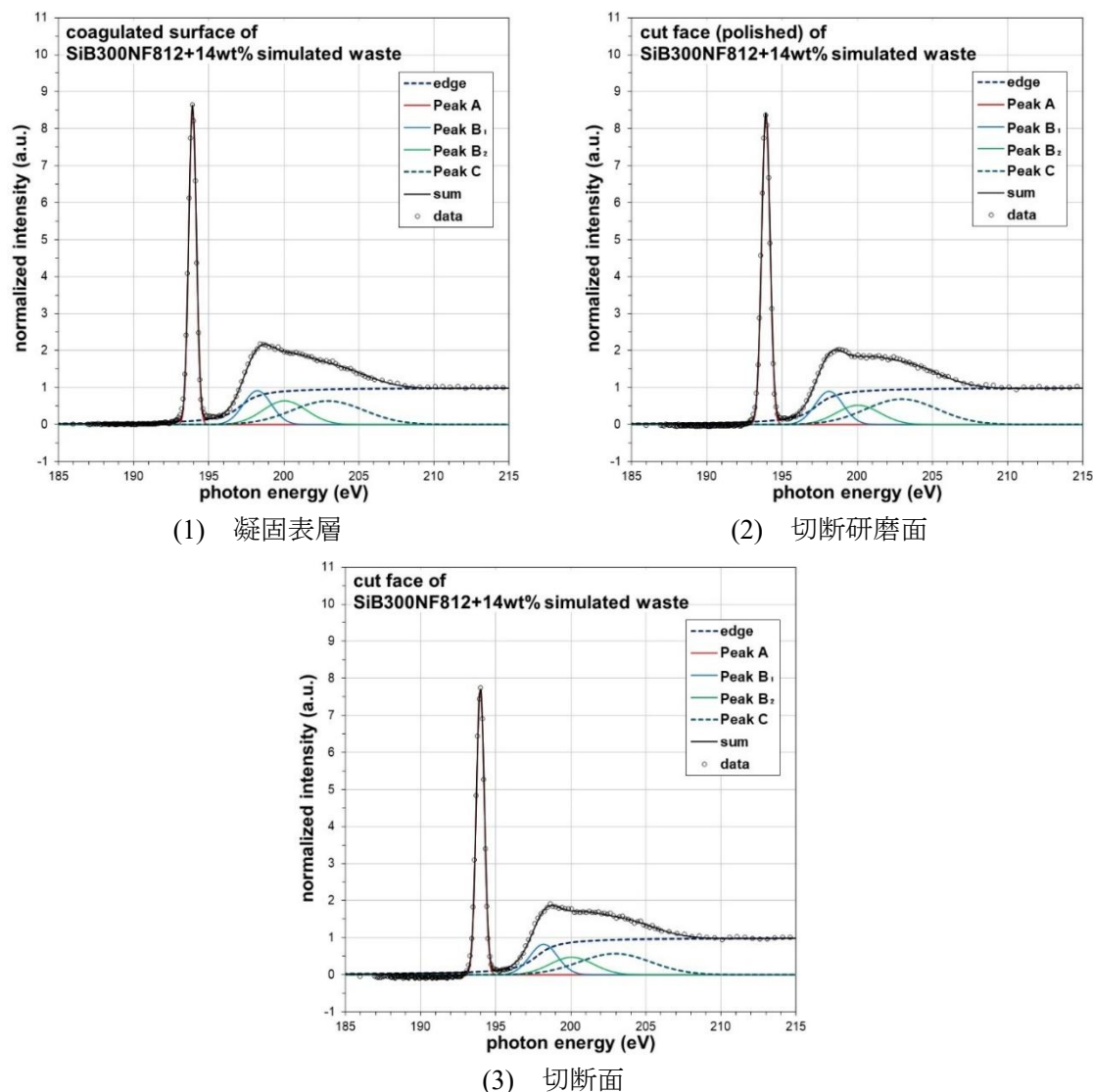


図 4-14 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の B のスペクトル波形分離結果

図 4-14 の波形分離結果から求めた 3 配位構造 (BO_3) 由来 Peak A と 4 配位構造 (BO_4) 由来 Peak (B₁+B₂)のピーク面積比(B₁+B₂)/A を図 4-15 に、3 配位構造 (BO_3) Peak A のエネルギー値を図 4-16 に示す。

図 4-15 に示す SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 のピーク面積比(B₁+B₂)/A は、凝固表層が切断研磨面や切断面より高く、凝固表層の 4 配位構造 (BO_4) 割合がガラス内部より高くなると考えられる。また、SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の切断研磨面と切断面のピーク面積比(B₁+B₂)/A は類似の値を示した。上記(3)項の図 4-11 (1)に示した SiB300NF 812 ガラス No.6a の切断研磨面と切断面のピーク面積比(B₁+B₂)/A は差が認められ、切断面の凹

凸がこの原因と推察したが、ガラスに廃棄物成分が含まれることで切断面表面の凹凸が緩和され、スペクトルのノイズが軽減された可能性が高いと考えられる。

図 4-16 に示す SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の 3 配位構造 (BO_3) Peak A エネルギー値は、凝固表層と切断研磨面が同等であり、切断面が高エネルギー側へシフトした。上記(3)項の図 4-12 に示した SiB300NF812 ガラス No.6a の切断面のみ、Peak A エネルギー値が高エネルギー側へシフトした時と同様、SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の切断面を測定した箇所の Na_2O 濃度が低い可能性が想定される。

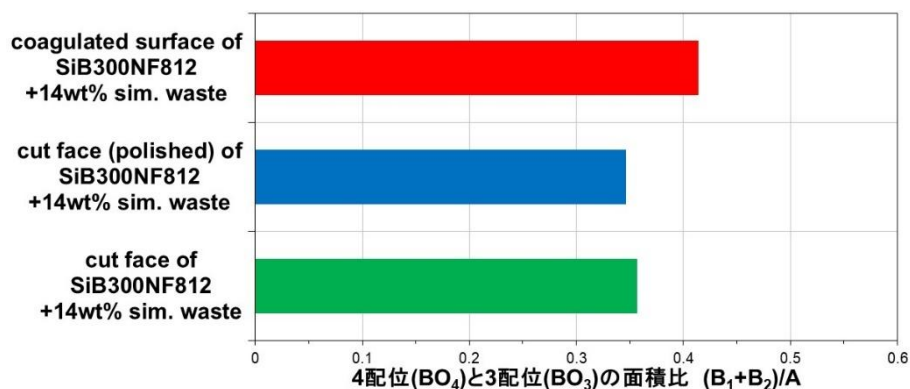


図 4-15 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の 3 配位構造 Peak A と 4 配位構造 Peak (B_1+B_2)の面積比

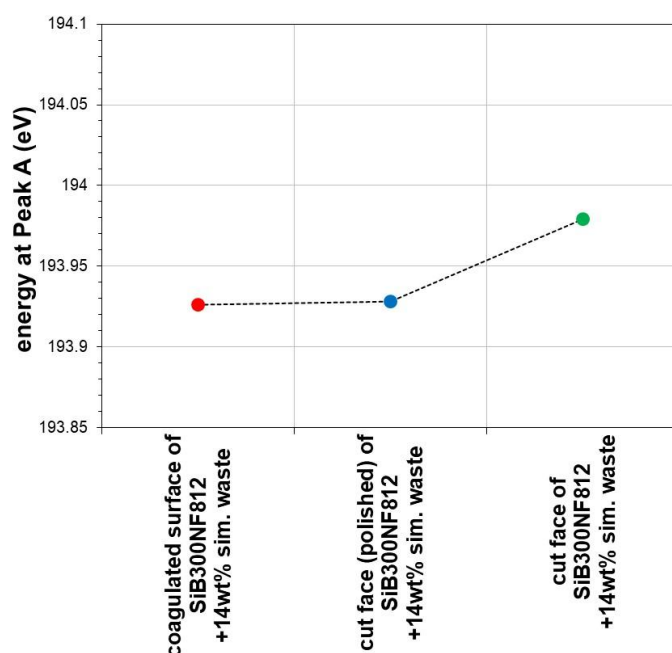


図 4-16 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の 3 配位構造 Peak A のエネルギー値

(5) MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成ガラスの B の K 吸収端 XANES スペクトル

MOX 模擬廃液を加えて作製した ^{11}B 組成の模擬廃棄物ガラス No.9~No.11 の凝固表層、切断研磨面等の B の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-17 に示す。

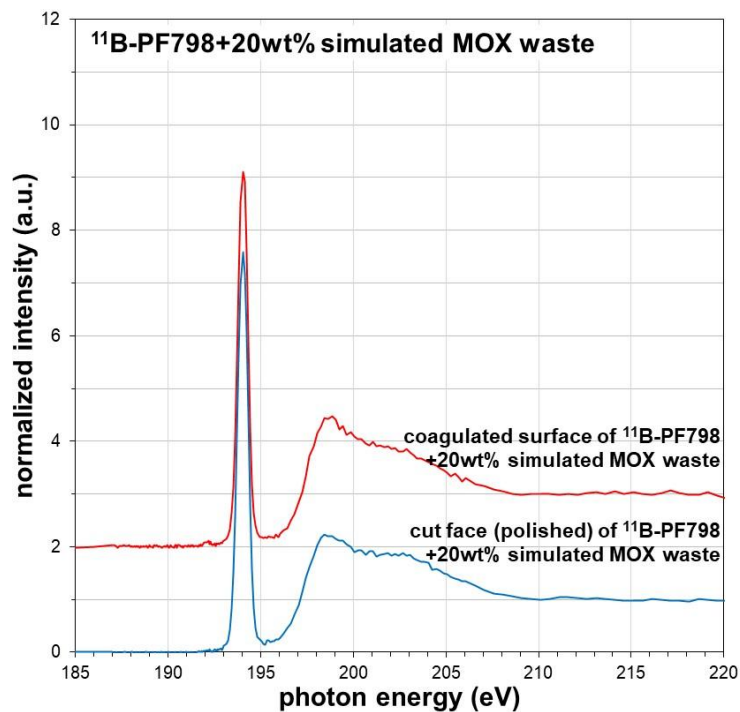
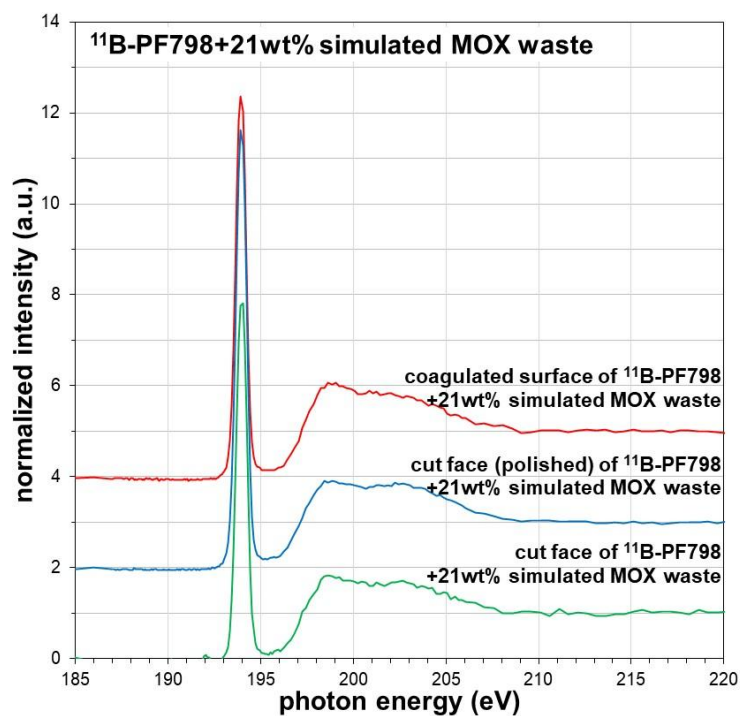
(1) ^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液ガラス No.9(2) ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10

図 4-17 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の B の K 吸収端 XANES スペクトル(1/2)

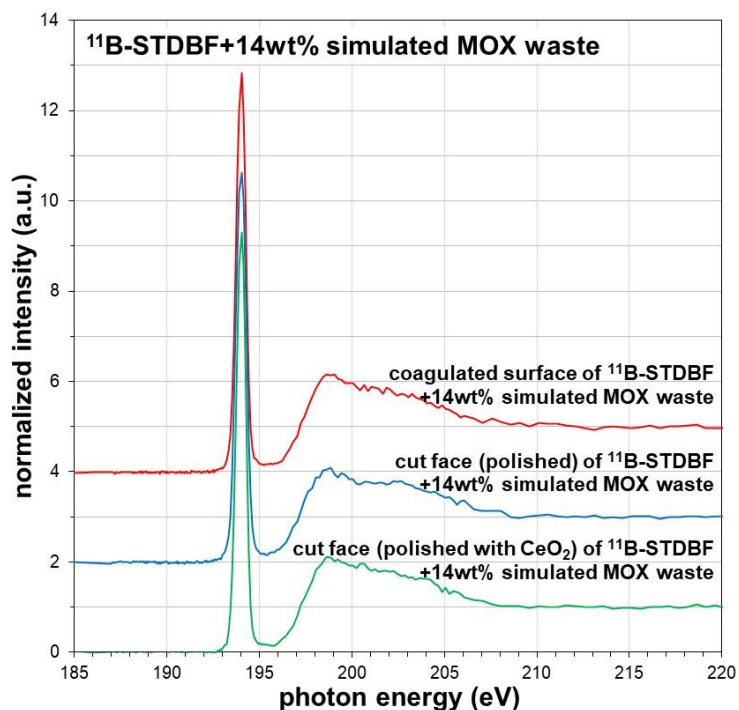
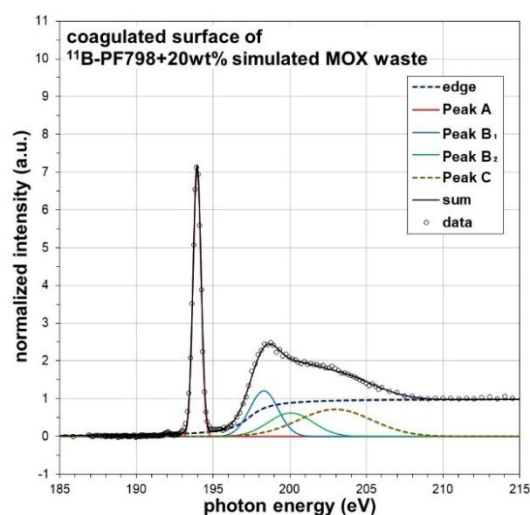
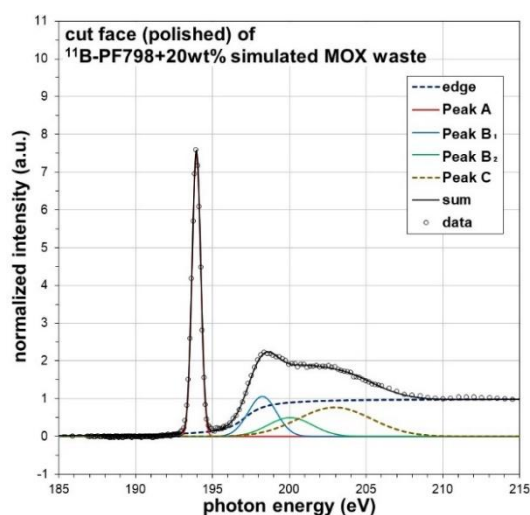
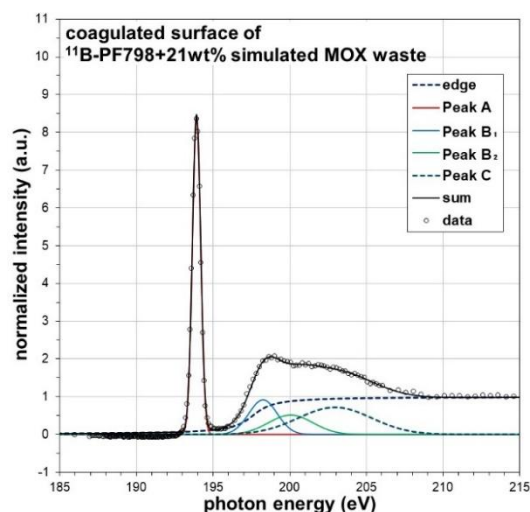
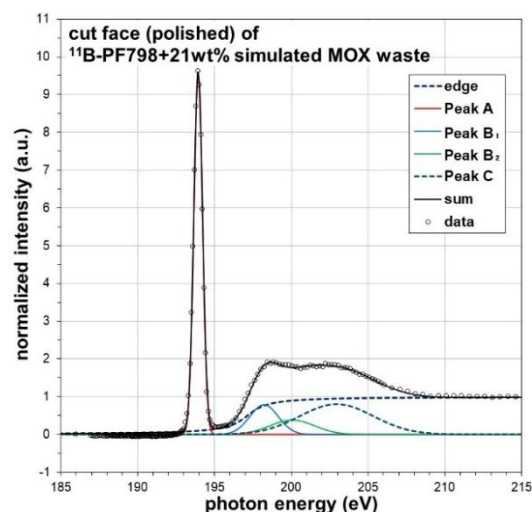
(3) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11図 4-17 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の B の K 吸収端 XANES スペクトル(2/2)

図 4-17 のスペクトルから図 3-4 の要領に従い波形分離した結果を図 4-18 に示す。凝固表層、切断研磨面及び切断面とも、3 配位構造 (BO_3) 由来の Peak A と 4 配位構造 (BO_4) 由来の Peak B₁ と Peak B₂ が出現しており、配位構造 (BO_3) と 4 配位構造 (BO_4) の混在を確認した。

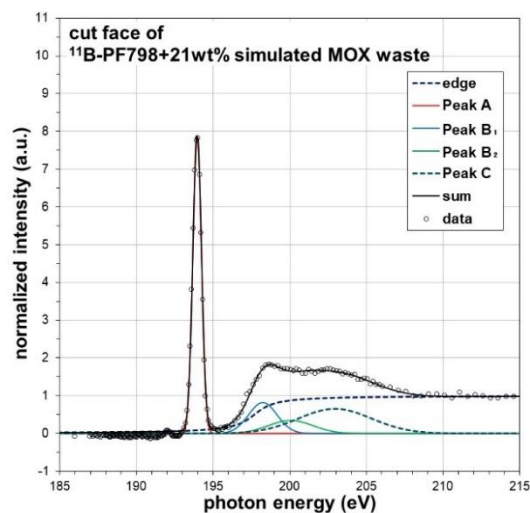
(1) ^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液ガラス No.9 凝固表層(2) ^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液ガラス No.9 切断研磨面図 4-18 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の B のスペクトル波形分離結果(1/2)



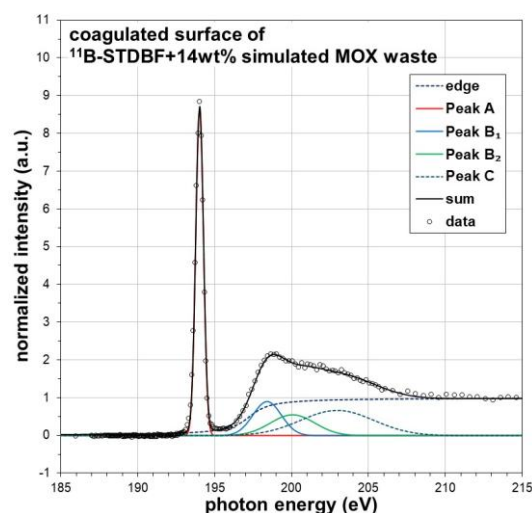
(3) ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液
ガラス No.10 凝固表層



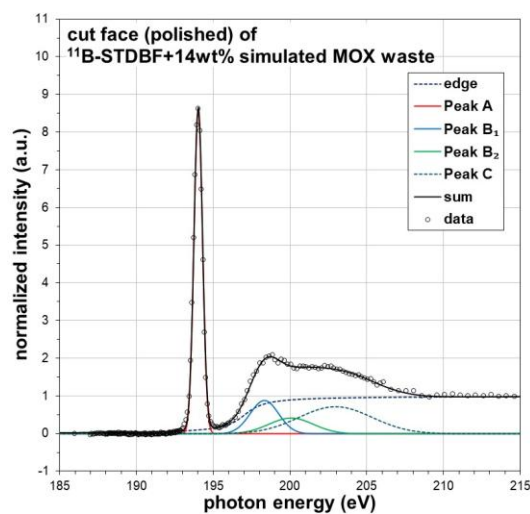
(4) ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液
ガラス No.10 切断研磨面



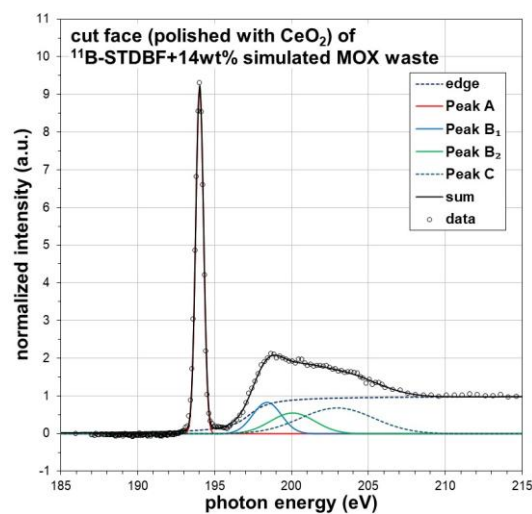
(5) ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液
ガラス No.10 切断面



(6) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液
ガラス No.11 凝固表層



(7) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液
ガラス No.11 切断研磨面



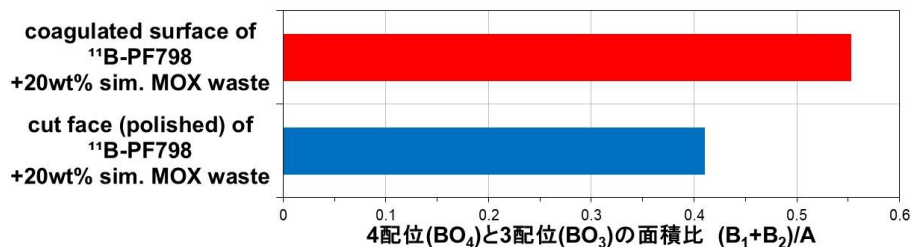
(8) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液
ガラス No.11 CeO_2 研磨面

図 4-18 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の B のスペクトル波形分離
結果(2/2)

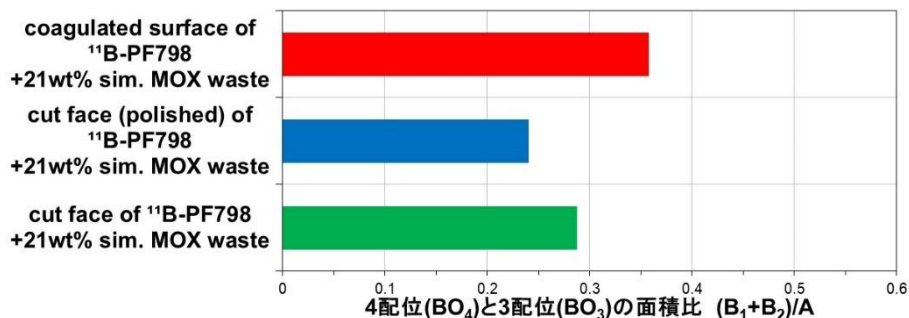
図 4-18 の波形分離結果から求めた 3 配位構造 (BO_3) 由来 Peak A と 4 配位構造 (BO_4) 由来 Peak (B_1+B_2) のピーク面積比 (B_1+B_2)/A を図 4-19 に、3 配位構造 (BO_3) Peak A のエネルギー値を図 4-20 に示す。

図 4-19 に示したいずれの模擬廃棄物ガラスとも、凝固表層のピーク面積比 (B_1+B_2)/A が切断研磨面より高く、凝固表層の 4 配位構造 (BO_4) 割合がガラス内部より高くなると考えられる。また、図 4-19 (2) の ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10 の切断面のピーク面積比 (B_1+B_2)/A は切断研磨面より高く、測定表面の凹凸によるスペクトルのノイズがピーク面積比 (B_1+B_2)/A に影響したと推察する。図 4-19 (3) の ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11 の CeO_2 研磨面の測定表面は、 CeO_2 による酸化作用を受け切断研磨面より表面に肌荒れが見られ、この影響を受けた可能性が考えられる。

図 4-19 (1) に示す ^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液ガラス No.9 の凝固表層及び切断研磨面のピーク面積比 (B_1+B_2)/A は、ガラス組成に近い図 4-19 (2) に示した ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10 より高く、4 配位構造 (BO_4) 割合が高い傾向が認められる。2.2 節に記したように両ガラス試料は作製履歴が大きく異なり、図 4-19 (1) の ^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液ガラス No.9 が図 2-4 に示した管状炉加熱装置により熔融流下した模擬廃棄物ガラスカレットを再熔融したが、一方の図 4-19 (2) の ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10 はルツボ熔融した模擬廃棄物ガラスカレットを再熔融した。両ガラス試料のピーク面積比 (B_1+B_2)/A の違いから、ルツボ熔融時の攪拌操作より漏斗型容器内の拡散対流によってガラス中の B-O 配位構造は 3 配位構造 (BO_3) から 4 配位構造 (BO_4) へ移行し易いと考えられる。

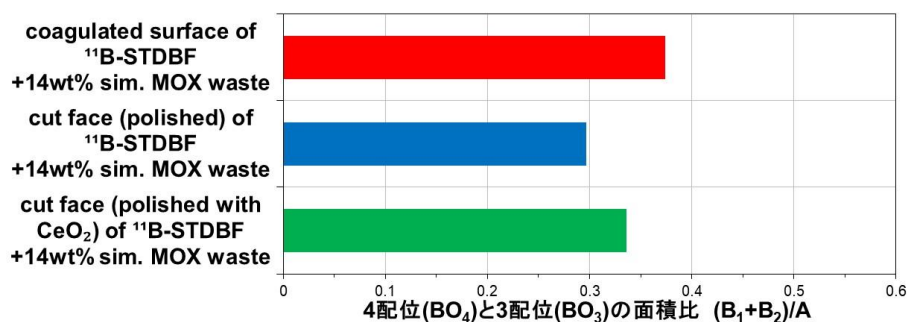


(1) ^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液ガラス No.9



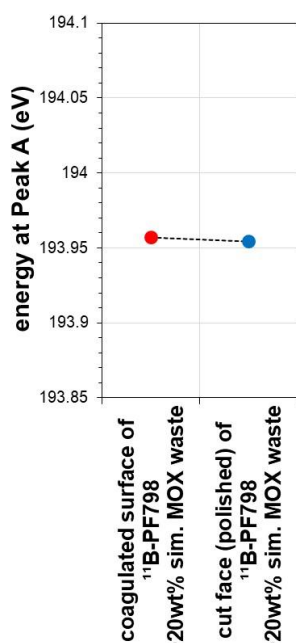
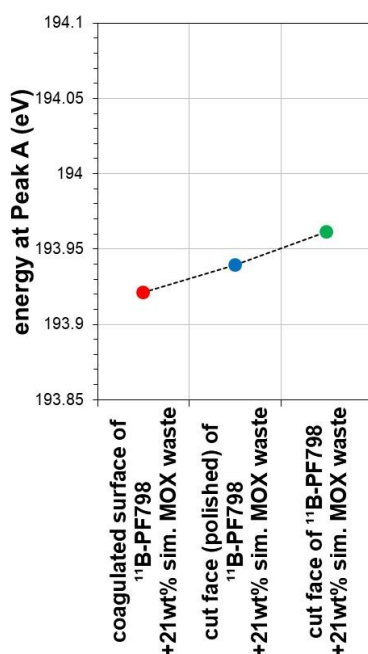
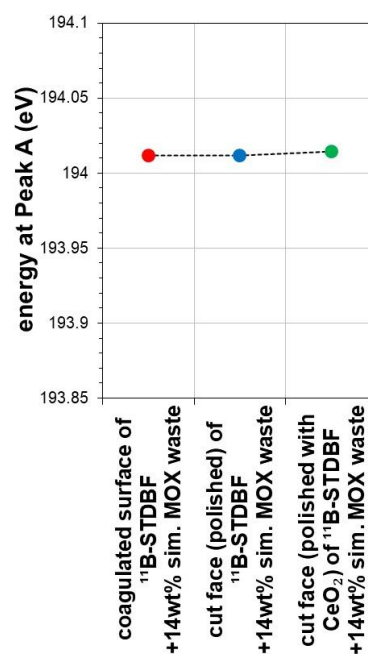
(2) ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10

図 4-19 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9～11 の 3 配位構造 Peak A と 4 配位構造 Peak (B_1+B_2) の面積比 (1/2)

(3) ¹¹B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11図 4-19 MOX 廃液を加えた ¹¹B 組成模擬廃棄物ガラス No.9～11 の 3 配位構造 Peak A と 4 配位構造 Peak(B₁+B₂)の面積比(2/2)

次に、図 4-20 に示す 3 配位構造 (BO₃) Peak A エネルギー値を比較すると、廃棄物成分濃度が高い図 4-20 (2) の ¹¹B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10 が低く、廃棄物成分濃度が低い図 4-20 (3)の ¹¹B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11 が高く、廃棄物成分濃度が高いほど Peak A エネルギー値が低エネルギー側へシフトする傾向がある。

また、図 4-20 (2)の ¹¹B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10 の Peak A エネルギー値が凝固表層、切断研磨面、切断面の順に高エネルギー側へのシフトし、測定部位によって廃棄物成分濃度が異なる可能性がある。一方、他の ¹¹B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液ガラス No.9 及び ¹¹B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11 の Peak A エネルギー値は、測定部位による差は小さく、廃棄物成分濃度が概ね均質と推察される。

(1) ¹¹B 組成 PF798+20wt% MOX 廃液ガラス No.9(2) ¹¹B 組成 PF798+21wt% MOX 廃液ガラス No.10(3) ¹¹B 組成 STDBF+14wt% MOX 廃液ガラス No.11図 4-20 MOX 廃液を加えた ¹¹B 組成模擬廃棄物ガラス No.9～11 の 3 配位構造 Peak A のエネルギー値

(6) STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラスの B の K 吸収端 XANES スペクトル

STDBF へ MOX 廃液を加えて作製した STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.12 及び STDBF+23.4wt%MOX 廃液ガラス No.13 の切断面の B の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-21 に示す。また、図 4-21 のスペクトルから図 3-4 の要領に従い波形分離した結果を図 4-22 に示す。ガラス No.13 の 4 配位構造 (BO_4) 由来の Peak B₁, B₂ は No.12 より高く、廃棄物成分により B-O 配位構造が 4 配位へ移行することが確認できる。

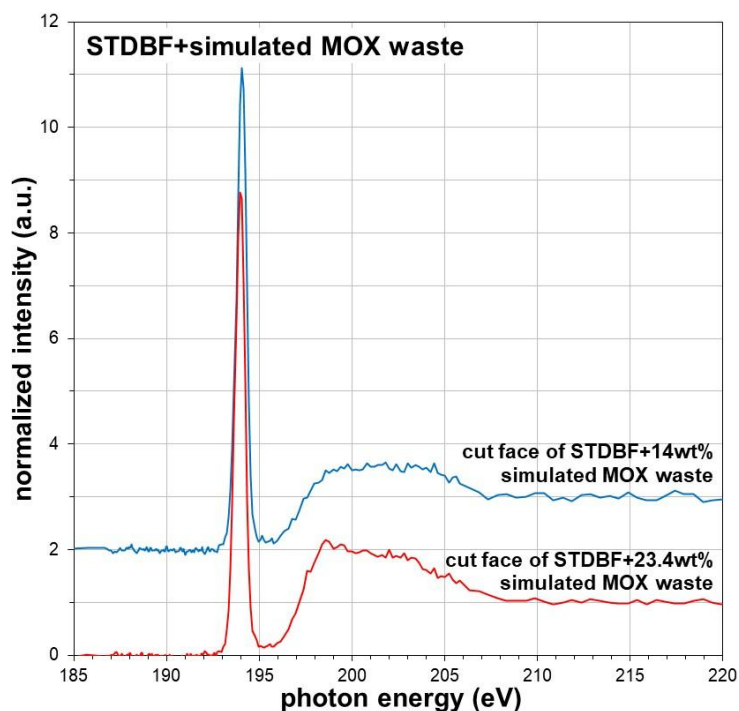
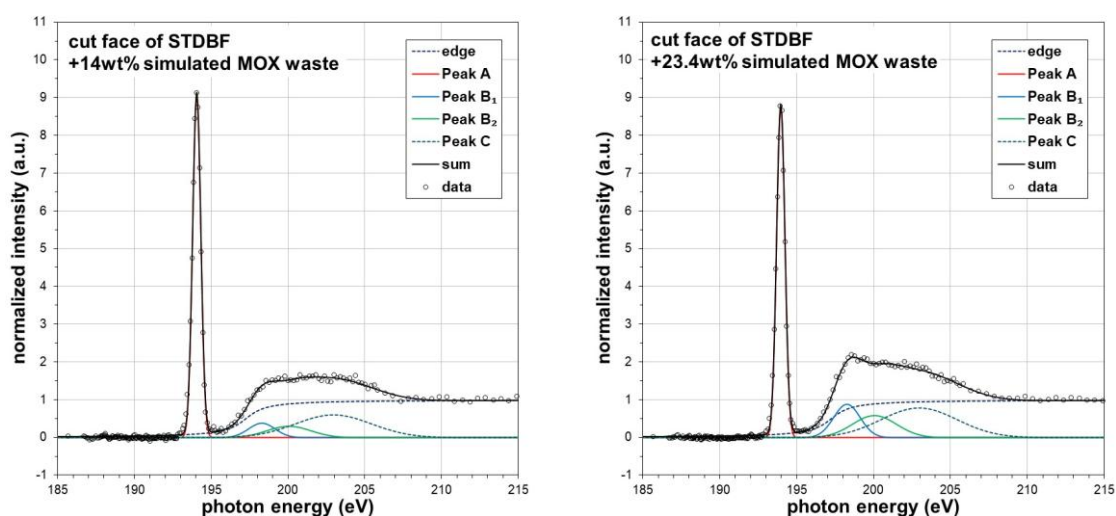


図 4-21 STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の B の K 吸収端 XANES スペクトル



(1) STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.12 切断面

(2) STDBF+23.4wt%MOX 廃液ガラス No.13 切断面

図 4-22 STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の B のスペクトル波形分離結果

図 4-22 の波形分離結果から求めた 3 配位構造 (BO_3) 由来 Peak A と 4 配位構造 (BO_4) 由来 Peak (B_1+B_2) のピーク面積比 $(\text{B}_1+\text{B}_2)/\text{A}$ を図 4-23 に、3 配位構造 (BO_3) Peak A のエネルギー値を図 4-24 に示す。ガラス No.13 は、廃棄物成分以外に Na_2O 濃度も高いことからガラス No.12 と比較して 4 配位構造 (BO_4) の割合が増え、Peak A のエネルギー値も低エネルギー側へシフトすることが確認できる。

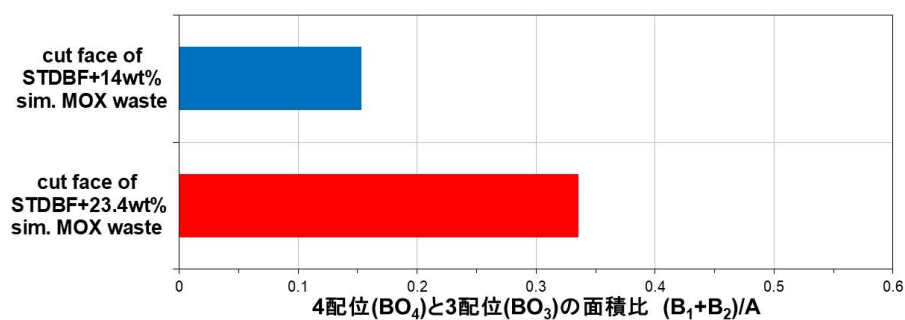


図 4-23 STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の 3 配位構造 Peak A と 4 配位構造 Peak (B_1+B_2) の面積比

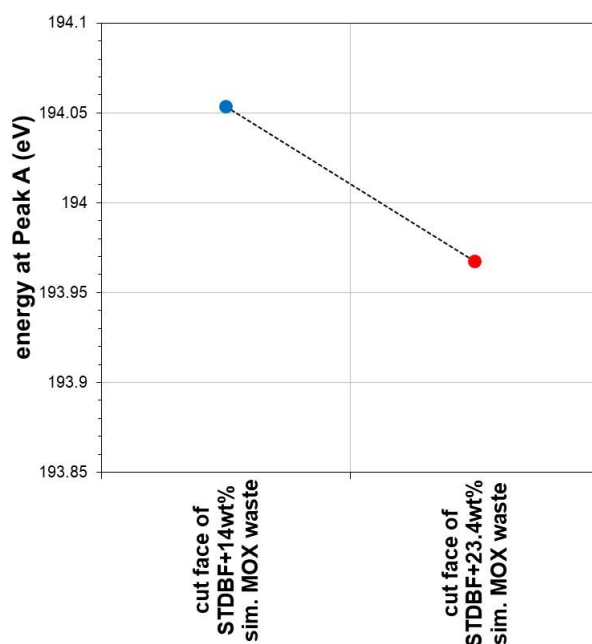


図 4-24 STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の 3 配位構造 Peak A のエネルギー値

4.2 O の K 吸収端の XANES スペクトル

本研究に供したガラス試料の種類毎に、部分蛍光収量法（PFY）により測定した O の K 吸収端 XANES スペクトルの結果を以下に記す。

なお、これまで模擬廃棄物ガラスの O の K 吸収端 XANES スペクトルにおいて、530 eV 付近に d 電子軌道を持つ鉄 (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]を確認していることから、廃棄物成分を含むガラス試料のプリエッジ状況を合わせて記す。

(1) 冷却速度を変えて凝固させた模擬廃棄物ガラスの O の K 吸収端 XANES スペクトル

JAEA 熱上げカレット 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a、5°C/min 冷却ガラス No.1b の凝固表層及び切断研磨面の O の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-25 に示す。これらスペクトルは冷却速度の違いや凝固表層と切断研磨面による違いが小さく、530 eV 付近にプリエッジが出現し、廃棄物成分である遷移金属元素を含む化合物の存在が確認できる。

また、図 4-25 のスペクトルを図 4-26 に示すように波形分離して、プリエッジのピーク（図 4-26 中の peak-1、peak-2）占有面積を算出し、edge を除いたスペクトルの全ピーク面積における peak-1 と peak-2 の占有面積の割合を求めると、図 4-27 に示すように凝固表層の peak-1 と peak-2 の占有面積割合が切断研磨面より高い。このことは、凝固表層の遷移金属元素を含む化合物濃度がガラス内部より高くなる可能性を示唆する。なお、冷却速度の違いによる peak-1 と peak-2 の占有面積割合の差は小さい。

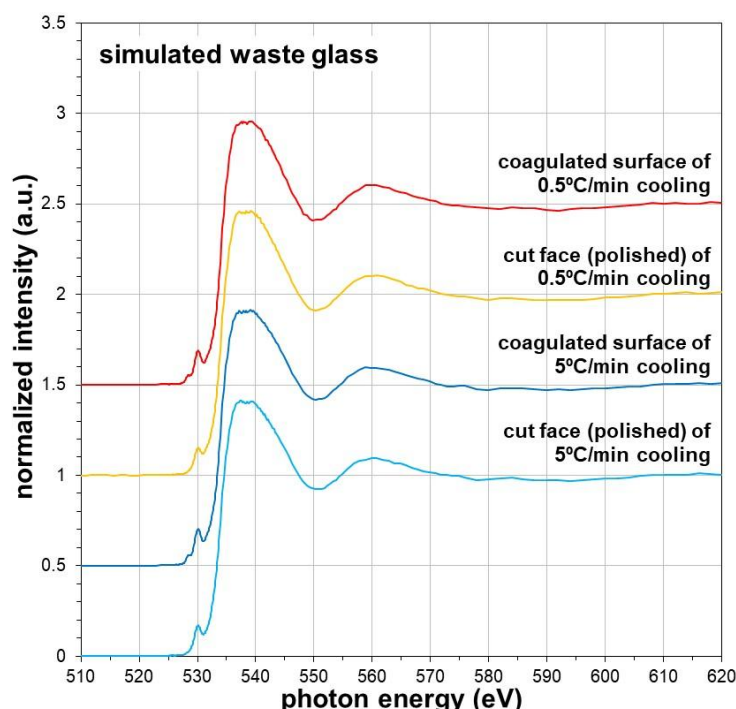
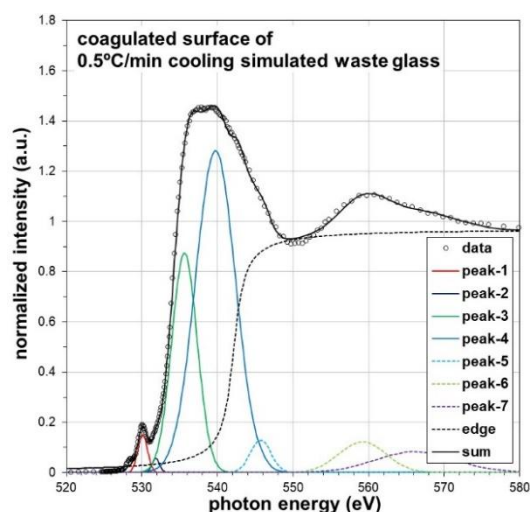
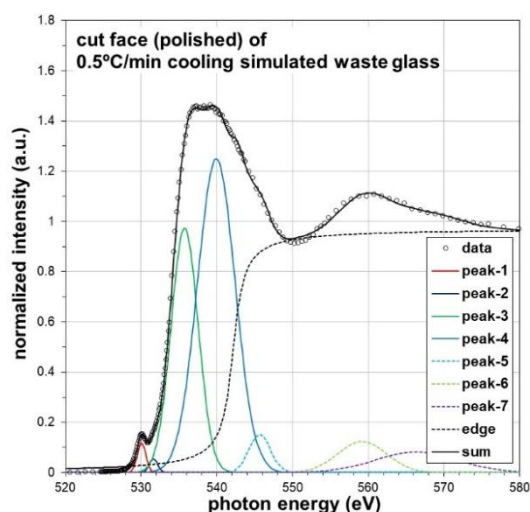


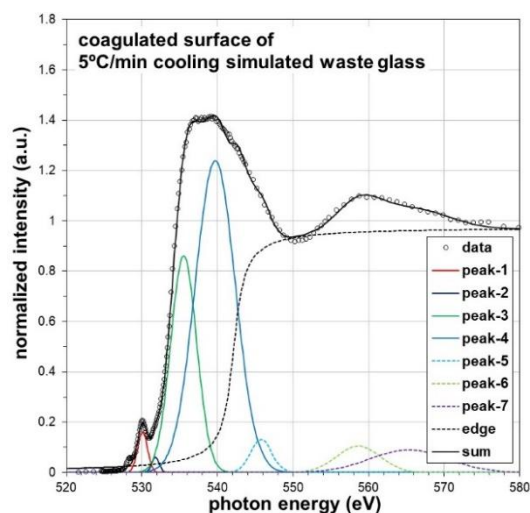
図 4-25 冷却速度を変えて作製した JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の O の K 吸収端 XANES スペクトル



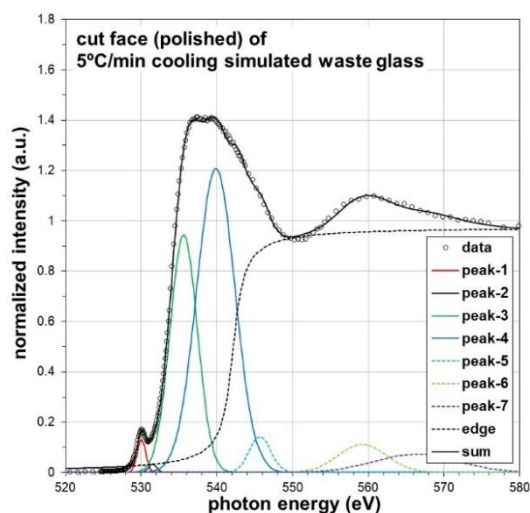
(1) 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a 凝固表層



(2) 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a 切断研磨面



(3) 5°C/min 冷却ガラス No.1b 凝固表層



(4) 5°C/min 冷却ガラス No.1b 切断研磨面

図 4-26 冷却速度を変えて作製した JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の O のスペクトル波形分離結果

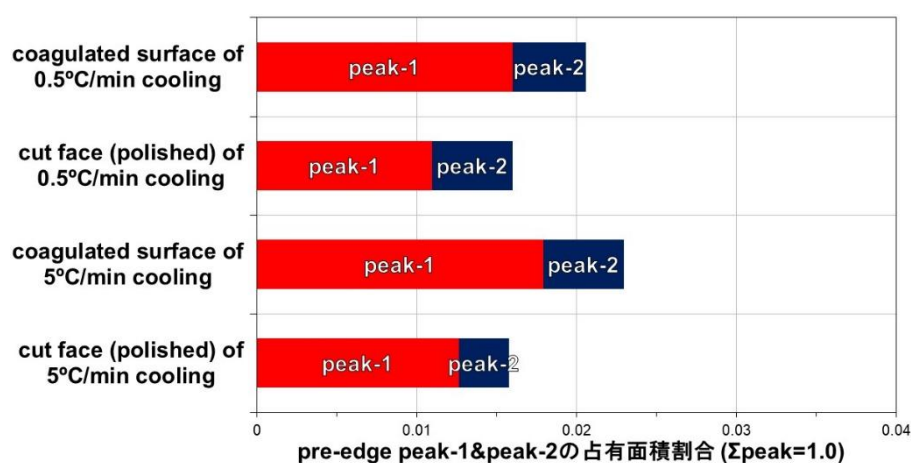
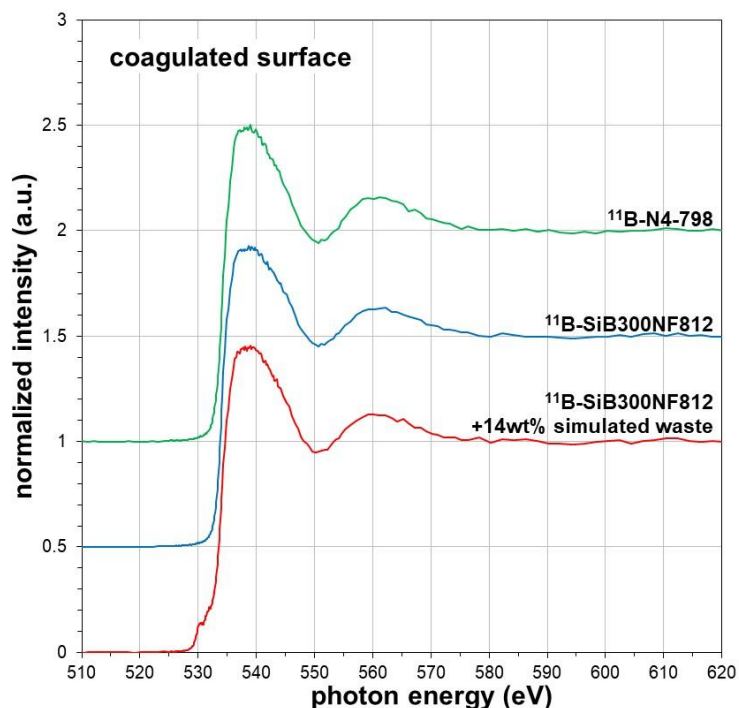


図 4-27 JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の O スペクトルのプリエッジピーク占有面積割合

(2) 通常の徐冷条件で作製したガラス凝固表層の O の K 吸収端 XANES スペクトル

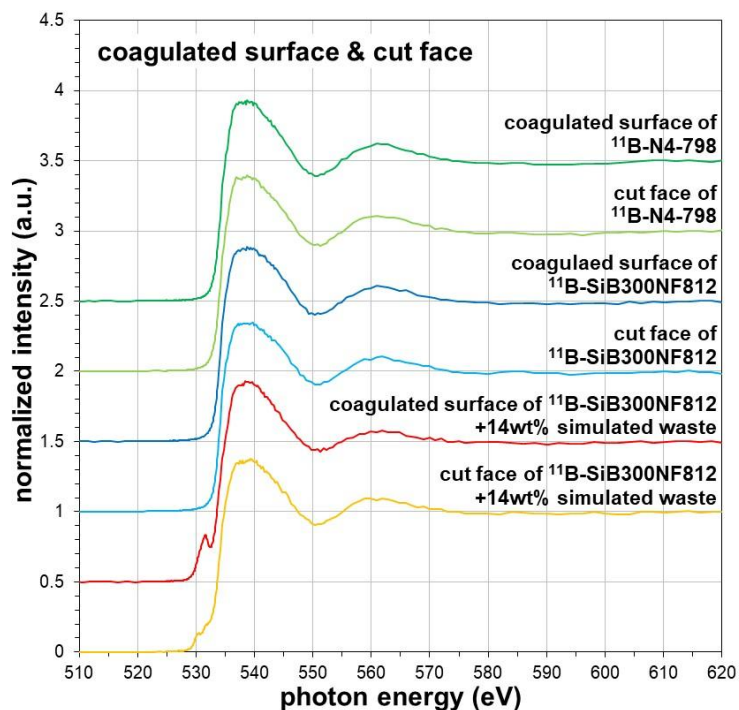
通常の徐冷条件で作製した ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2、 ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 及び ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 の凝固表層の O の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-28 に示す。なお、図 4-28 (1)に示す ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 へ廃液を加えた ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 の凝固表層のスペクトルにプリエッジの出現を観察したものの、プリエッジが小さく不鮮明であったことから確認のため、図 4-28 (2)に示す凝固表層と切断面のスペクトルを追加測定した。原料ガラスである ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2 と ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 は類似のスペクトルを示し、廃液を加えた ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 は 530 eV 付近にプリエッジが出現している。

また、上記(1)項と同様にスペクトルを波形分離した結果を図 4-29 に、廃液を加えた ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 の波形分離した peak-1 と peak-2 の占有面積割合を図 4-30 に示す。図 4-30 のガラス No.4 の peak-1 と peak-2 の占有面積割合は凝固表層より切断面が高く、図 4-27 に示した JAEA 熱上げカレットの凝固表層が切断研磨面より高い結果と逆転している。この原因として、表 2-3 のガラス組成の差が溶融ガラス粘性に影響し、凝固する状況が異なる可能性が考えられるが、詳細は不明である。なお、 ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 は、遷移金属酸化物濃度が JAEA 熱上げカレットより低く、peak-1 と peak-2 の占有面積割合も低くなると思料する。



(1) 凝固表層 (1 回目測定)

図 4-28 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2～4 の O の K 吸収端 XANES スペクトル(1/2)



(2) 凝固表層と切断面 (2 回目測定)

図 4-28 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 の O の K 吸収端 XANES スペクトル(2/2)

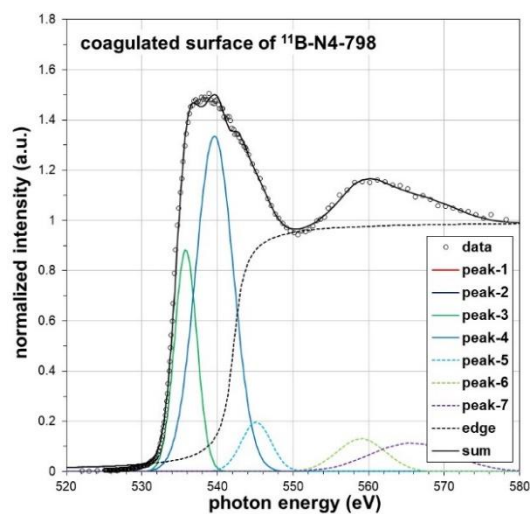
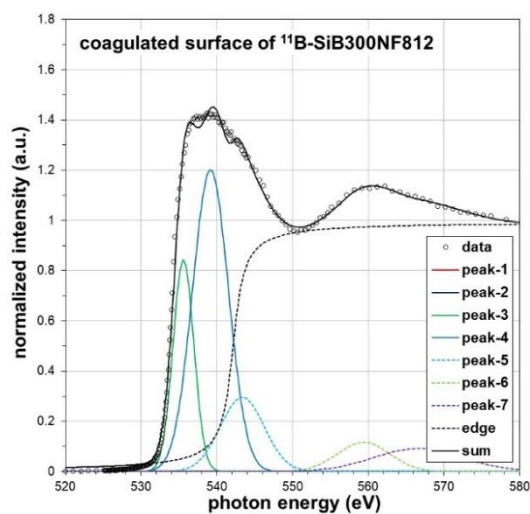
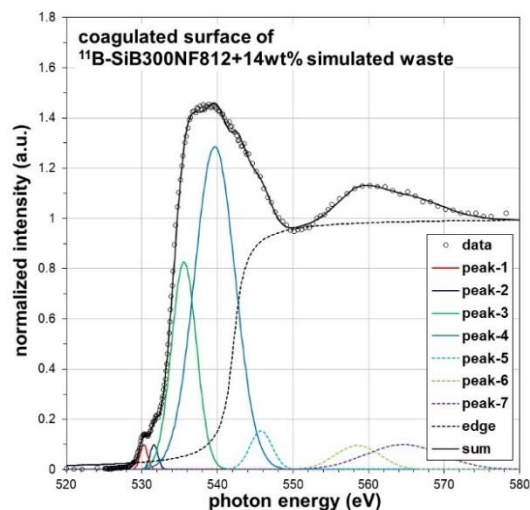
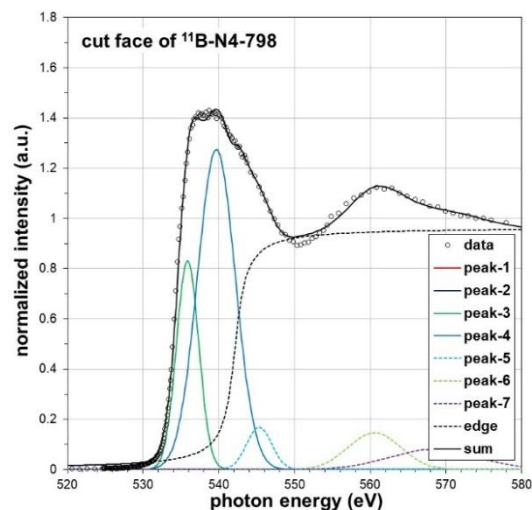
(1) ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2
凝固表層 1 回目(2) ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3
凝固表層 1 回目

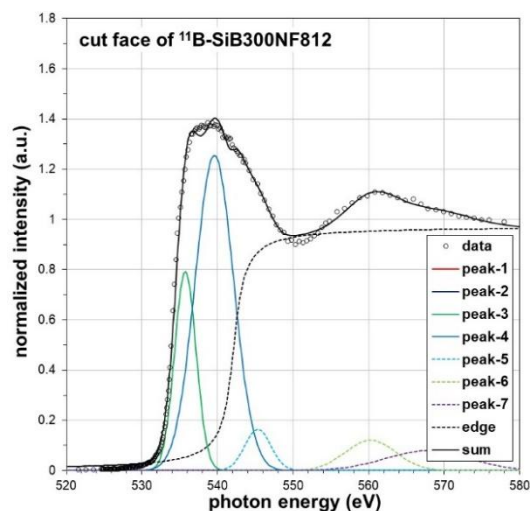
図 4-29 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 の O のスペクトル波形分離結果(1/3)



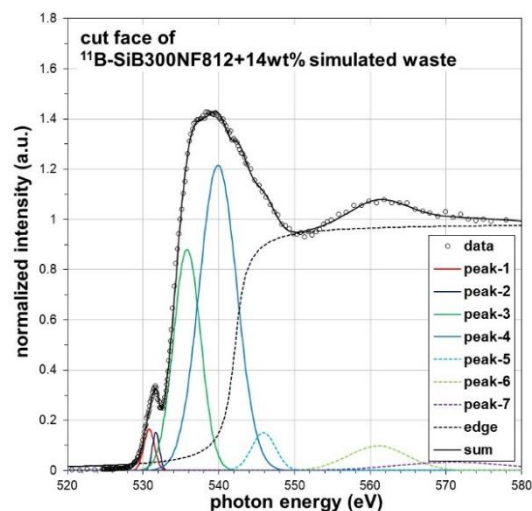
(3) ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度
廃液ガラス No.4 凝固表層 1 回目



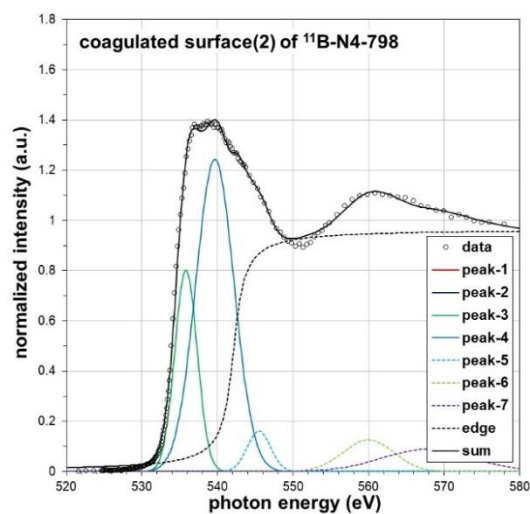
(4) ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2 切断面



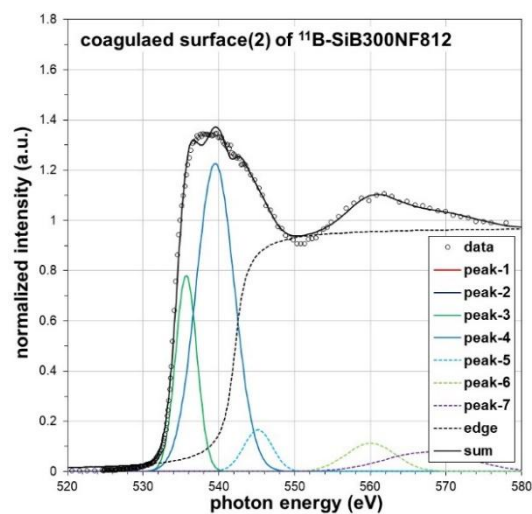
(5) ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3
切断面



(6) ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度
廃液ガラス No.4 切断面

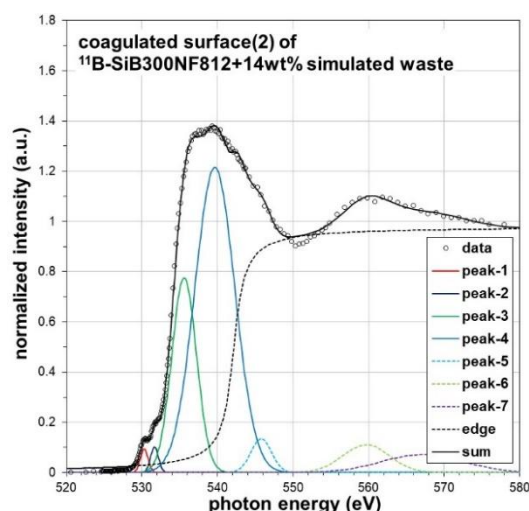


(7) ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2
凝固表層 2 回目



(8) ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3
凝固表層 2 回目

図 4-29 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 の O のスペクトル波形分離結果(2/3)



(9) ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度
廃液ガラス No.4 凝固表層 2 回目

図 4-29 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2~4 の O のスペクトル波形分離結果(3/3)

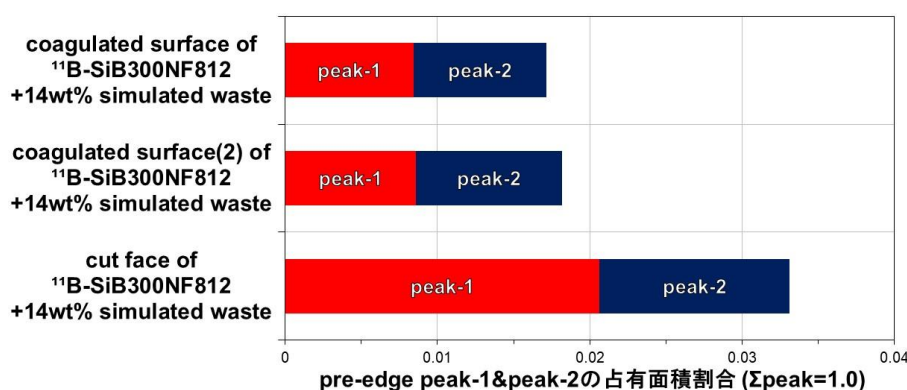
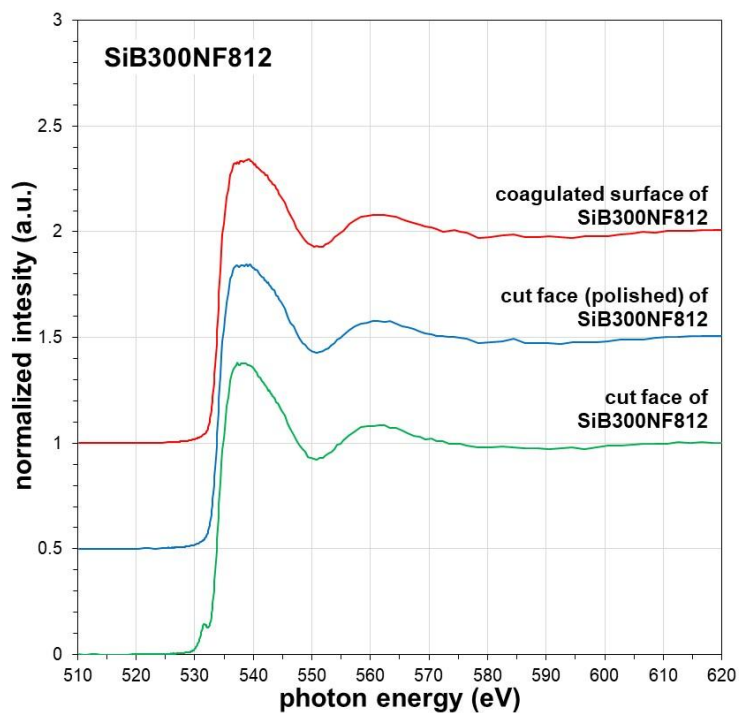


図 4-30 ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼廃液ガラス No.4 の O スペクトルの
プリエッジピーク占有面積割合

(3) 改良原料ガラス SiB300NF812、STDBF の O の K 吸収端 XANES スペクトル

基盤研究事業で選定した SiB300NF812 ガラス No.5 及び STDBF ガラス No.6a の凝固表層と切断研磨面等、 Na_2O 追加 ^{11}B 組成 STDBF ガラス No.7 の切断面の O の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-31 に示す。これらガラス試料は廃棄物成分を含まない原料ガラスであることから、上記(1)項で述べたような遷移金属元素を含む化合物由来のプリエッジは出現しないと予想したが、図 4-31 (1)の SiB300NF812 ガラス No.5 切断面にプリエッジの出現が認められた。

また、上記(1)項と同様にスペクトルを波形分離した結果、図 4-32 に示すように図 4-32 (3)の SiB300NF812 ガラス No.5 の切断面を除いてプリエッジの出現は観察されなかった。SiB300NF812 ガラス No.5 の切断面にプリエッジが出現した原因として、2.2 節に記したガラス試料の作製で、ダイヤモンド粒子が塗布されたステンレス鋼製切断刃を用いて加工しており、切断刃から剥離した Fe 等がガラス加工面に融着した可能性が考えられる。仮に、SiB300NF812 ガラス No.5 に Fe 等が含まれた場合、凝固表層及び切断研磨面もプリエッジが出現するが、図 4-32 (1), (2)のスペクトルにプリエッジは観察されなかった。



(1) SiB300NF812 ガラス No.5

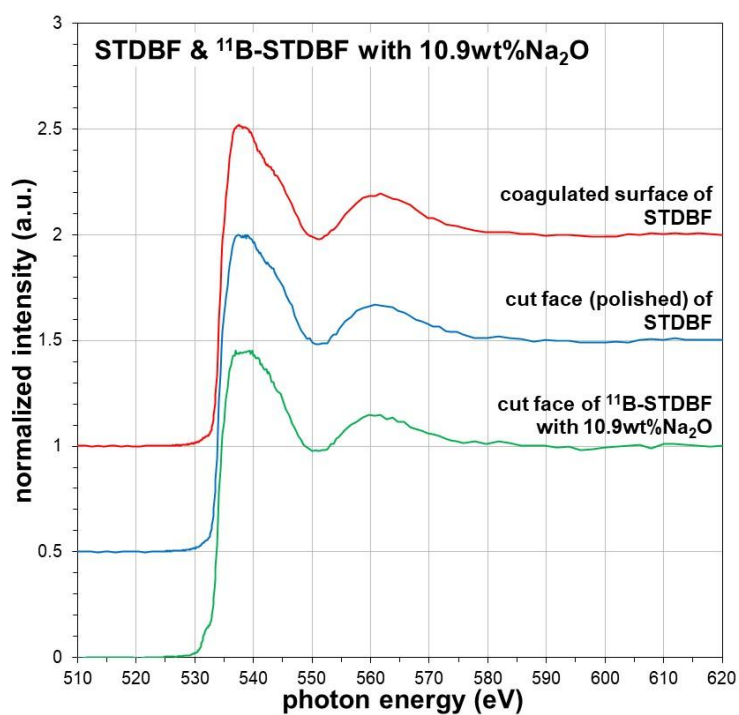
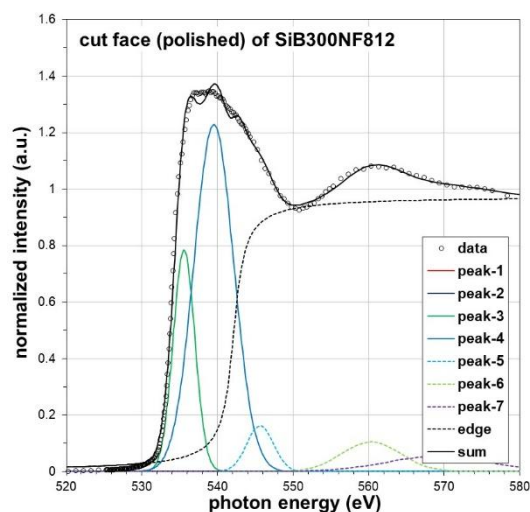
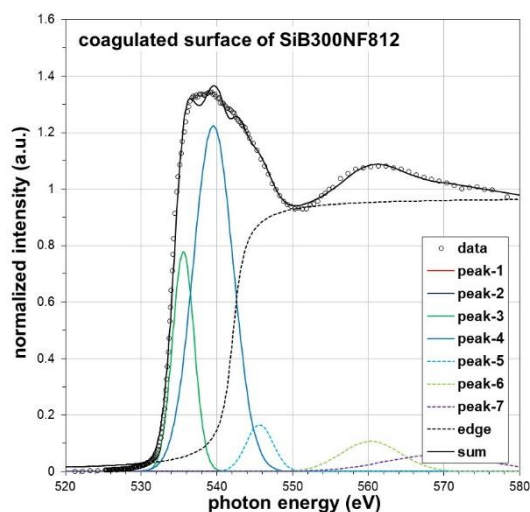
(2) STDBF ガラス No.6a 及び Na_2O 追加 ^{11}B 組成 STDBF ガラス No.7

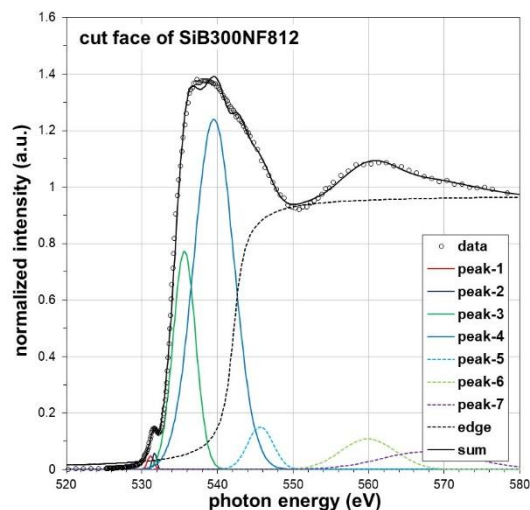
図 4-31 改良原料ガラス No.5~7 の O の K 吸収端 XANES スペクトル



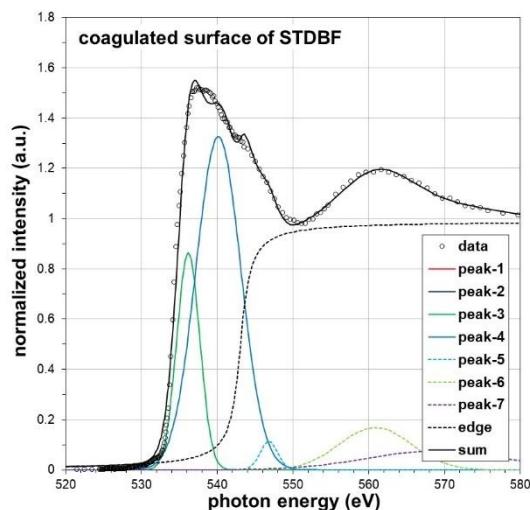
(1) SiB300NF812 ガラス No.5 切断研磨面



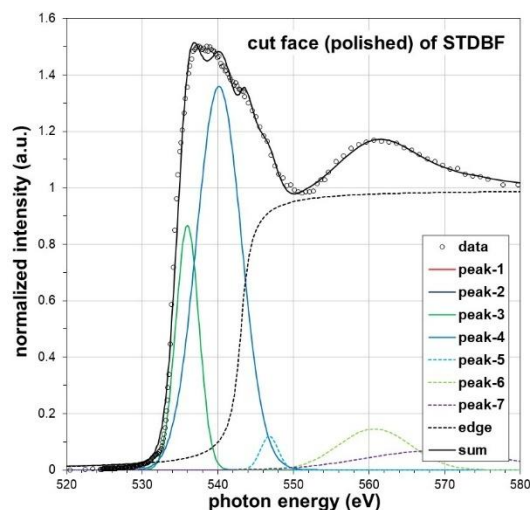
(2) SiB300NF812 ガラス No.5 凝固表層



(3) SiB300NF812 ガラス No.5 切断面



(4) STDBF ガラス No.6a 凝固表層



(5) STDBF ガラス No.6a 切断研磨面

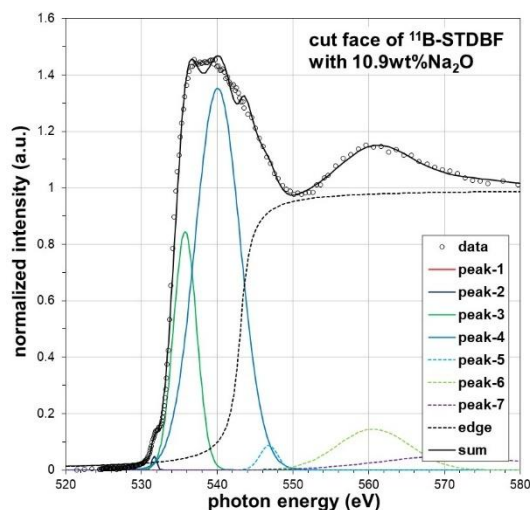
(6) Na₂O 追加 ¹¹B 組成 STDBF ガラス No.7 切断面

図 4-32 改良原料ガラス No.5～7 の O のスペクトル波形分離結果

(4) SiB300NF812 へ高燃焼度廃液を加えたガラスの O の K 吸収端 XANES スペクトル

原料ガラス SiB300NF812 ビーズへ廃液を加えた SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の凝固表層、切断研磨面及び切断面の O の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-33 に示す。また、上記(1)項と同様にスペクトルを波形分離した結果を図 4-34 に、波形分離した peak-1 と peak-2 の占有面積割合を図 4-35 に示す。

SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 は、表 2-3 (6), (8)のガラス組成に示すように上記(2)の ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 と同等な組成であり、図 4-34 に示した凝固表層、切断研磨面及び切断面のいずれもプリエッジが出現した。ガラス No.8 の各測定面における peak-1 と peak-2 の占有面積割合を比較すると、凝固表層と切断研磨面は同等であり、切断面のみ高い占有面積割合を示す。この切断面の peak-1 と peak-2 の占有面積割合が凝固表層より高くなる傾向は、図 4-30 に示した ^{11}B 組成のガラス No.4 と同様であるが、図 4-35 に示すガラス No.8 の切断研磨面の占有面積割合が同じガラス内部状態にある切断面と異なる原因は不明である。なお、上記(3)項で述べたように ^{11}B 組成のガラス No.4 の Fe_2O_3 濃度は JAEA 熱上げカレットより低く、同様にガラス No.8 の Fe_2O_3 濃度も低く、測定面による peak-1 と peak-2 の占有面積割合の違いは誤差範囲である可能性もあり得る。

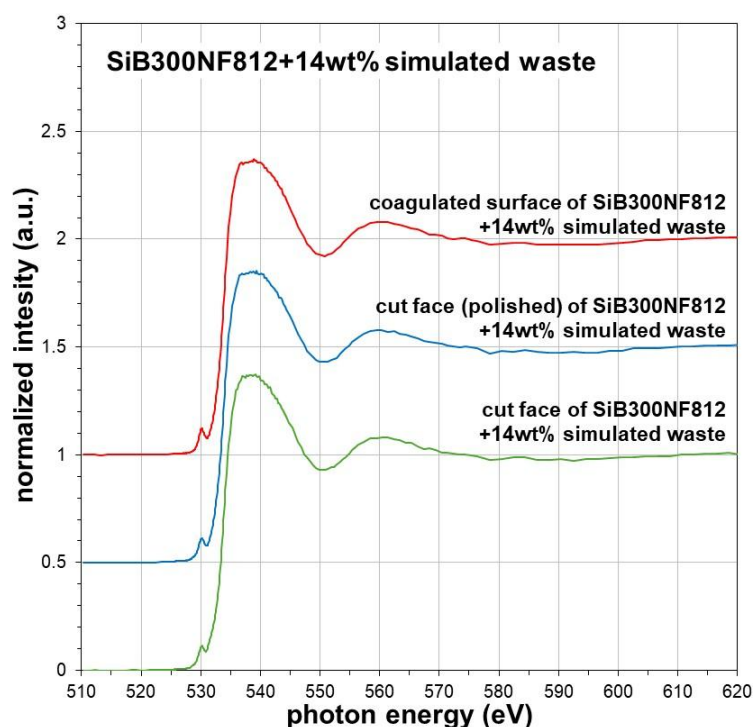


図 4-33 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の O の K 吸収端 XANES スペクトル

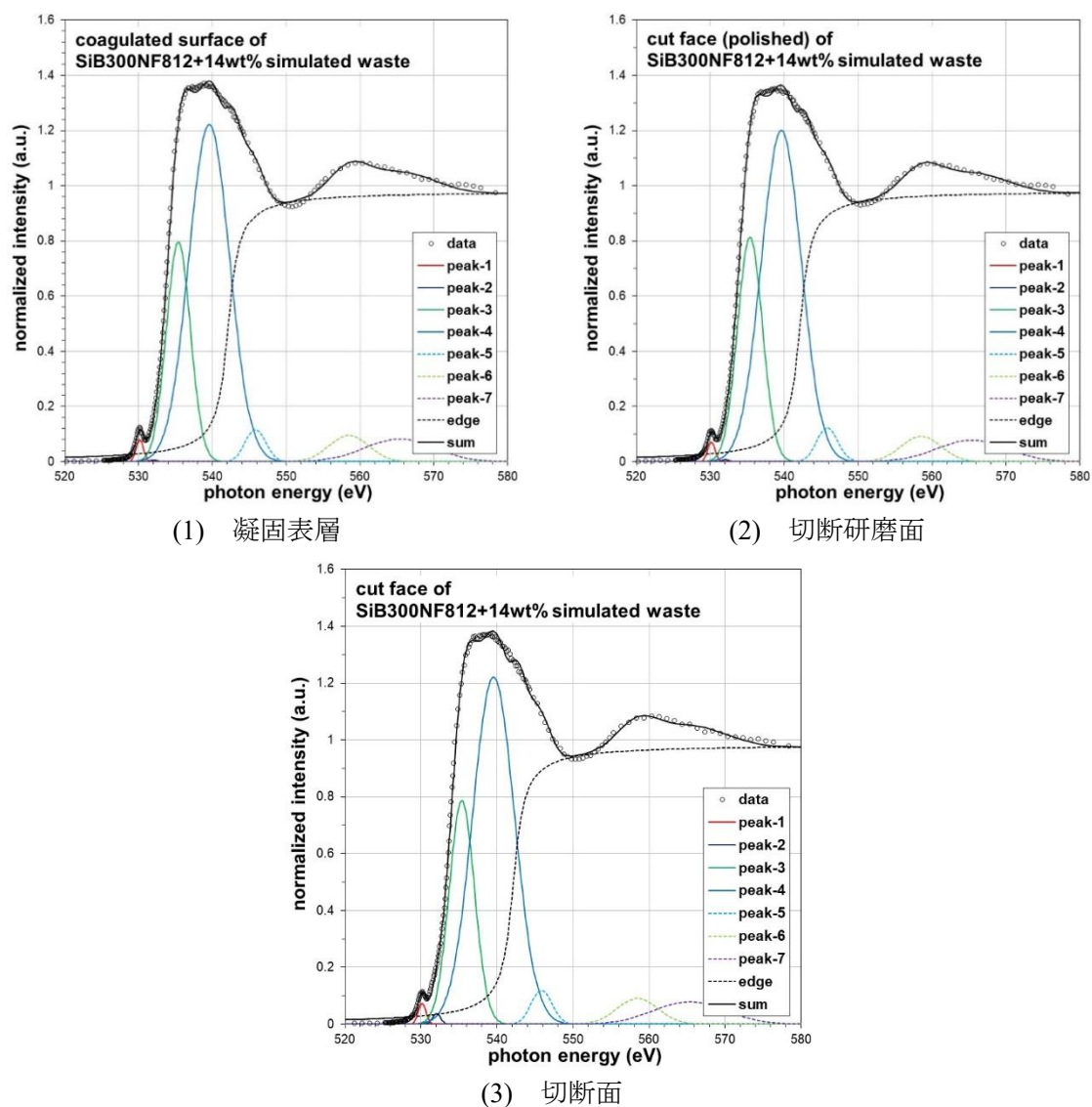


図 4-34 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の O のスペクトル波形分離結果

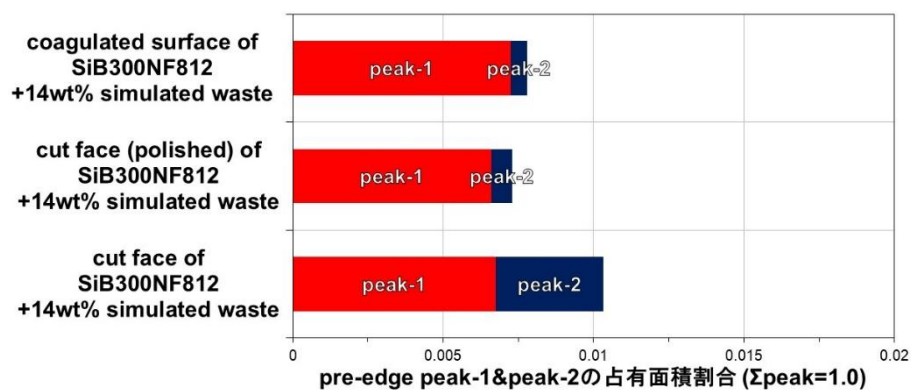


図 4-35 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の O スペクトルのプリエッジピーク占有面積割合

(5) MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成ガラスの O の K 吸収端 XANES スペクトル

MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成の模擬廃棄物ガラス No.9~11 の凝固表層等の O の K 吸収端 XANES スペクトルは、図 4-36 に示すようにいずれもプリエッジの出現を観察した。

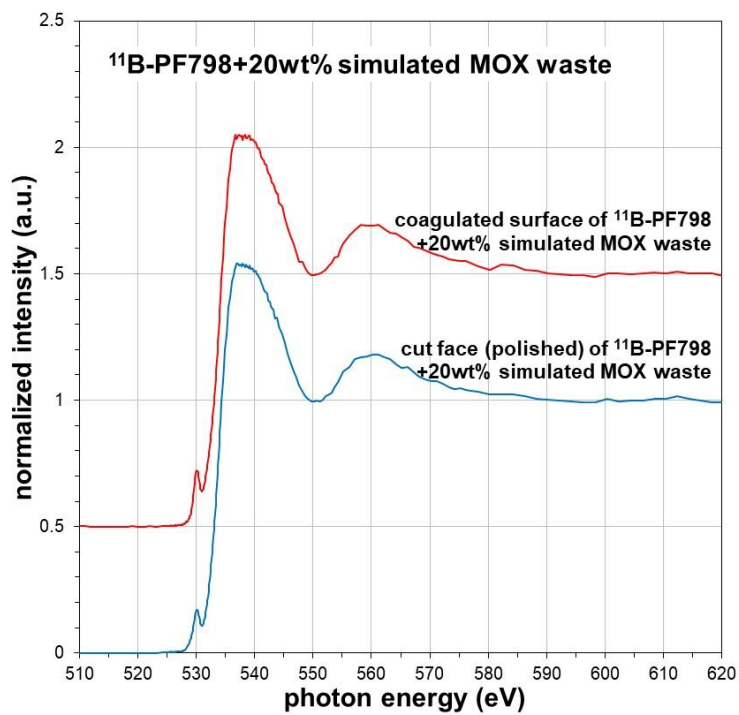
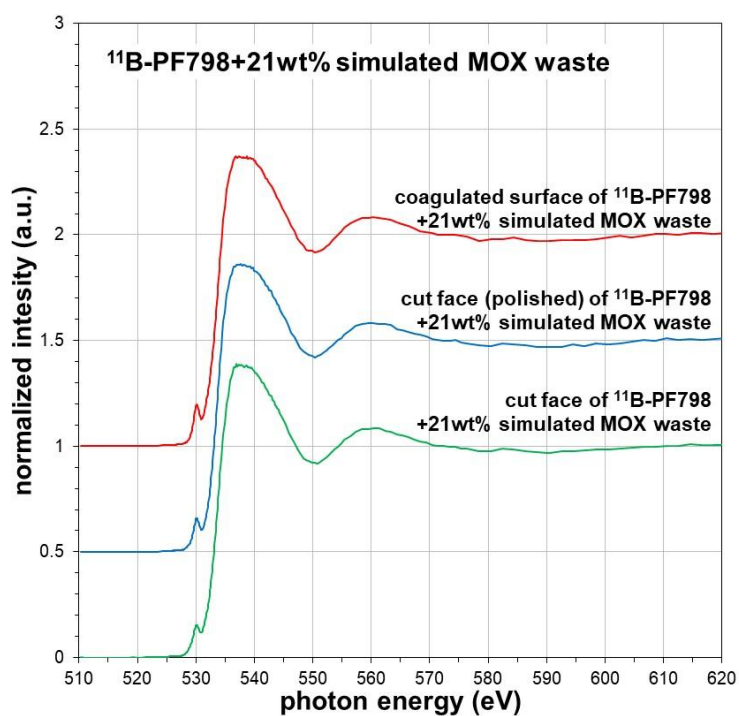
(1) ^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液ガラス No.9(2) ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10

図 4-36 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の O の K 吸収端 XANES スペクトル(1/2)

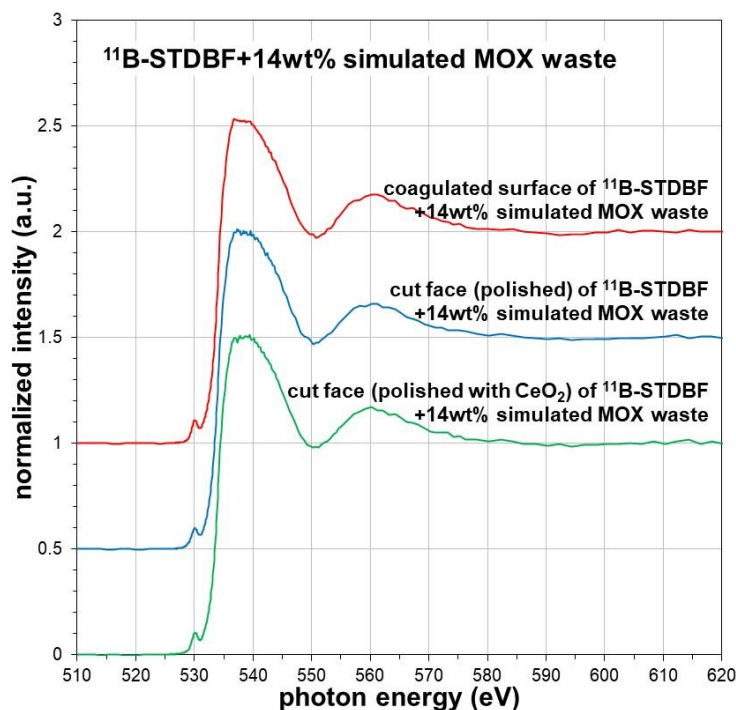
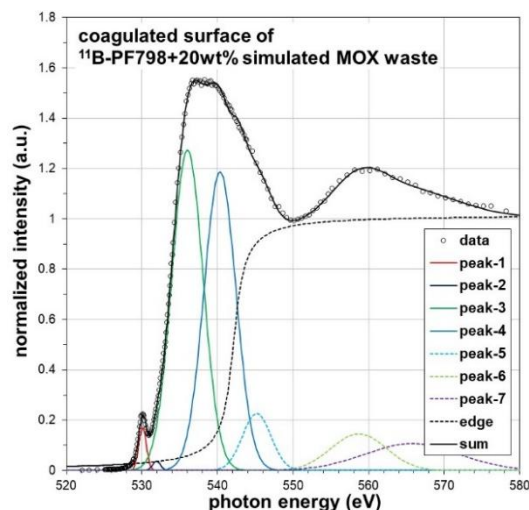
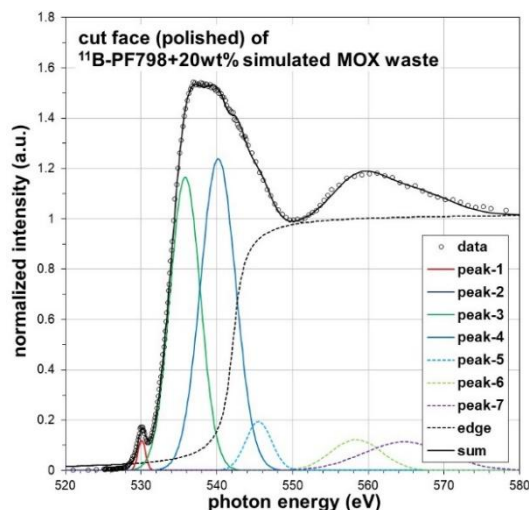
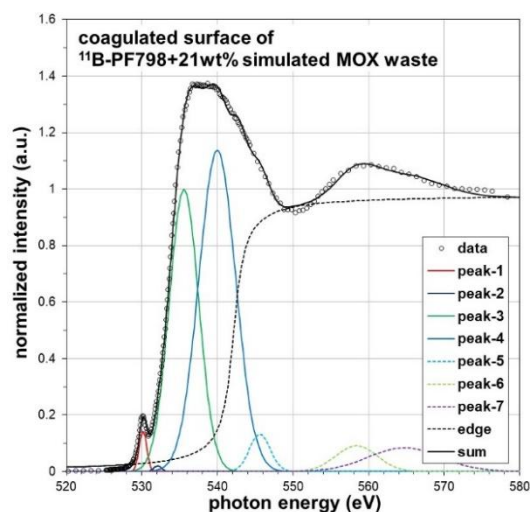
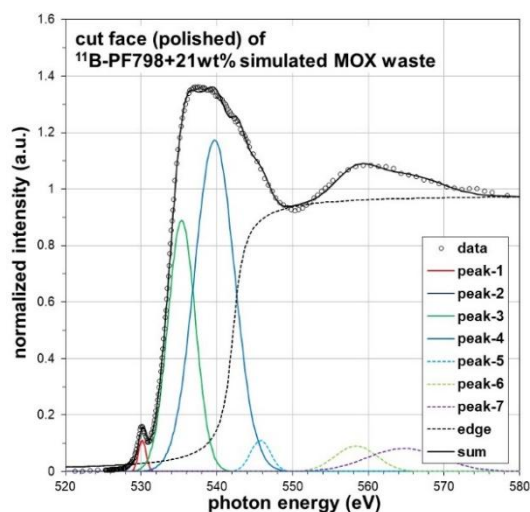
(3) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11図 4-36 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の O の K 吸収端 XANES スペクトル(2/2)

図 4-36 のスペクトルから波形分離した結果を図 4-37 に、波形分離したプリエッジの peak-1 と peak-2 の占有面積割合を図 4-38 に示す。廃棄物充填率の上昇に伴い Fe_2O_3 濃度が高くなるため、廃棄物充填率の高いガラス No.9 及び No.10 の peak-1 と peak-2 の占有面積割合がガラス No.11 より高くなったと考えられる。

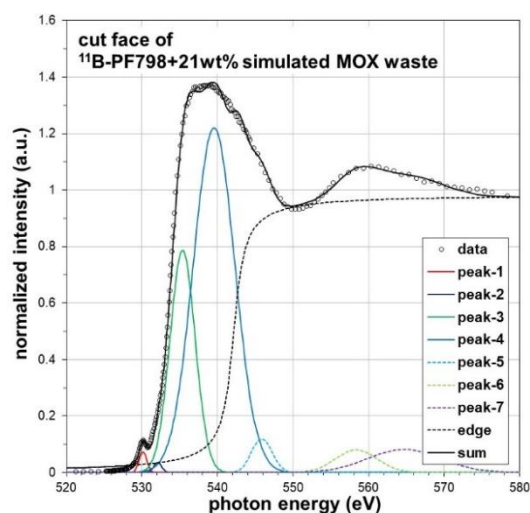
(1) ^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液ガラス No.9 凝固表層(2) ^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液ガラス No.9 切断研磨面図 4-37 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の O のスペクトル波形分離結果(1/2)



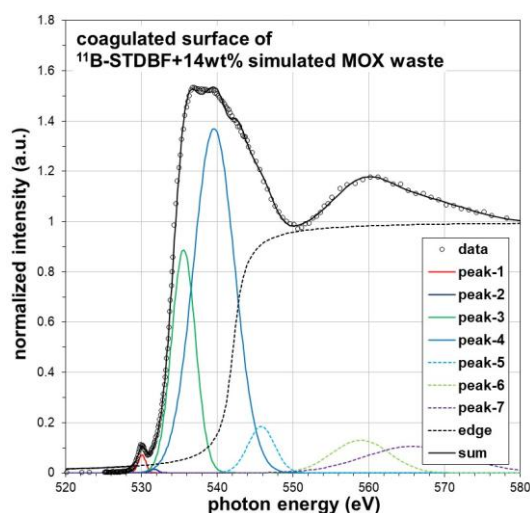
(3) ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液
ガラス No.10 凝固表層



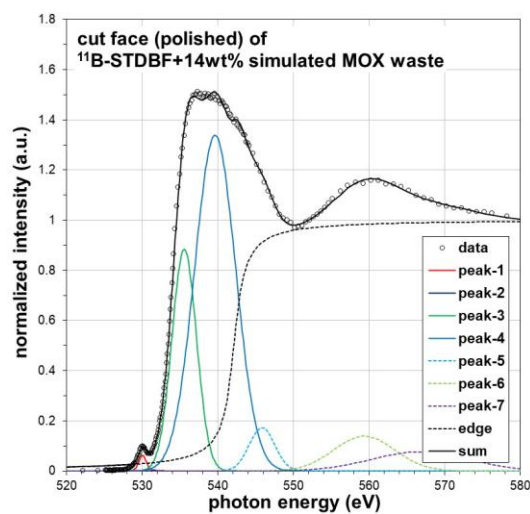
(4) ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液
ガラス No.10 切断研磨面



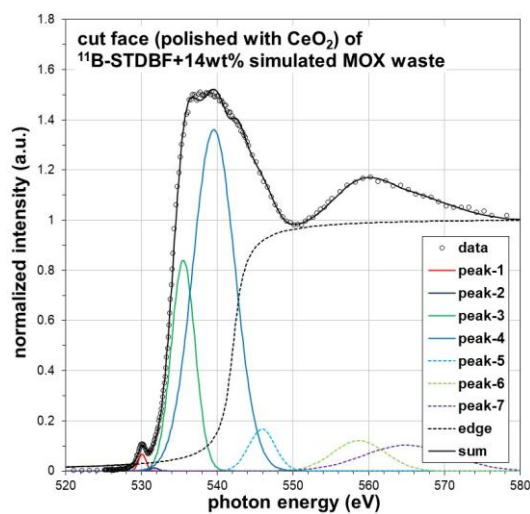
(5) ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液
ガラス No.10 切断面



(6) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液
ガラス No.11 凝固表層

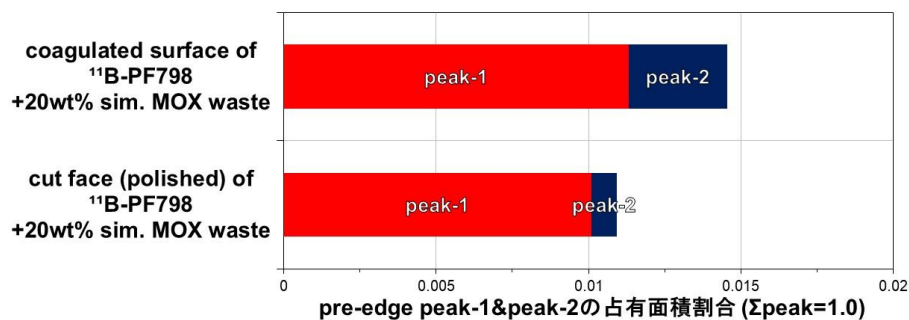
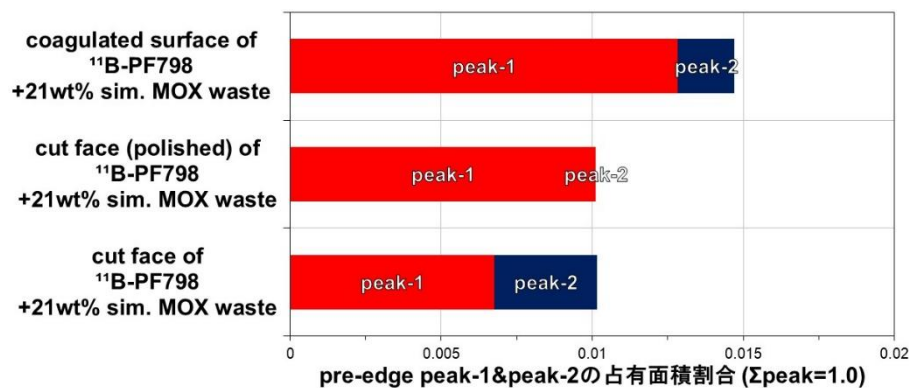
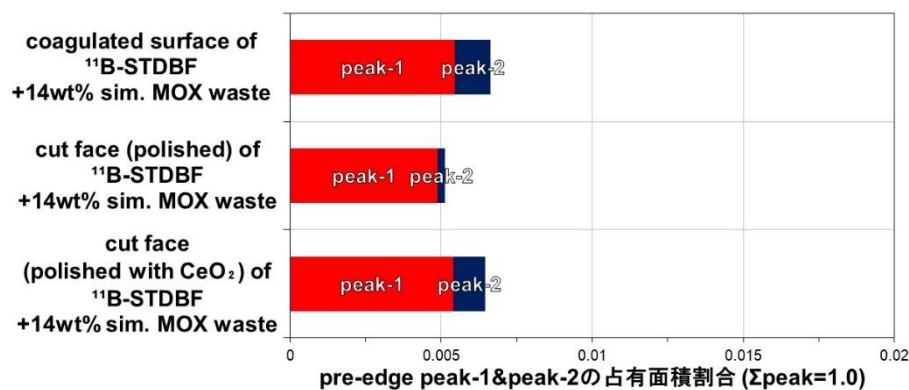


(7) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液
ガラス No.11 切断研磨面



(8) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液
ガラス No.11 CeO_2 研磨面

図 4-37 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の O のスペクトル波形分離結果(2/2)

(1) ¹¹B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液ガラス No.9(2) ¹¹B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10(3) ¹¹B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11図 4-38 MOX 廃液を加えた ¹¹B 組成模擬廃棄物ガラス No.9～11 の O スペクトルのプリエッジピーク占有面積割合

(6) STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラスの O の K 吸収端 XANES スペクトル

原料ガラス STDBF へ MOX 廃液を加えた STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.12 及び STDBF+23.4wt%MOX 廃液ガラス No.13 の切断面の O の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-39 に示す。また、図 4-39 のスペクトルから波形分離した結果を図 4-40 に、波形分離したプリエッジの peak-1 と peak-2 の占有面積割合を図 4-41 に示す。

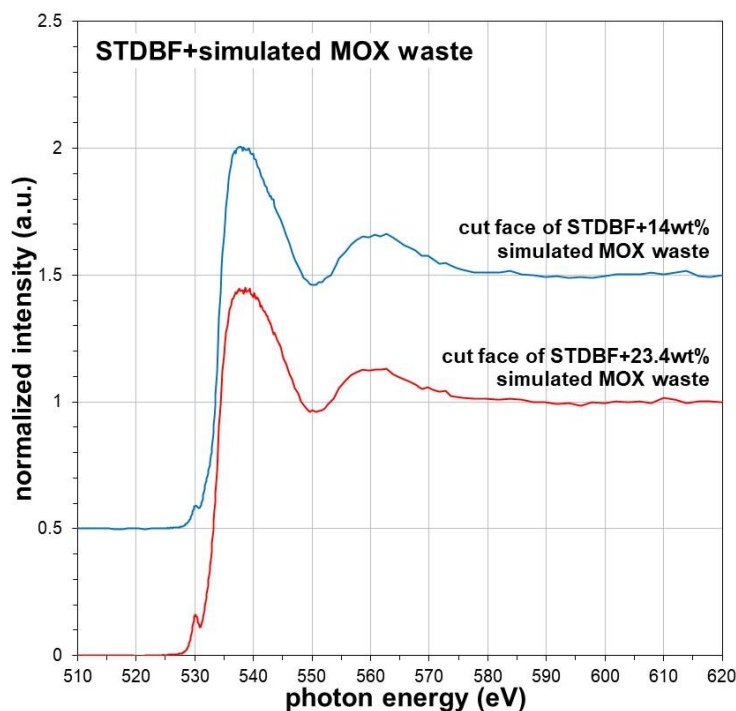
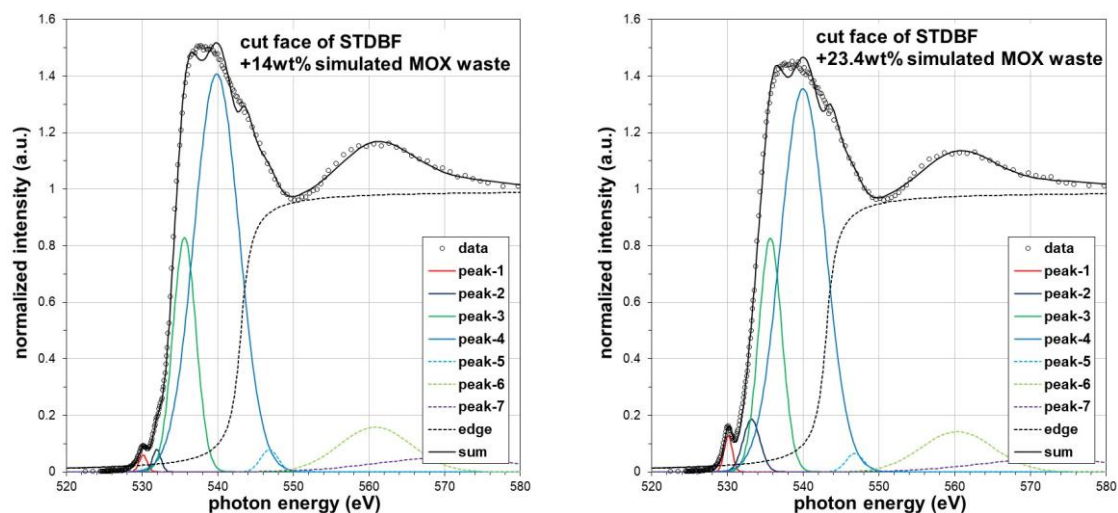


図 4-39 STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の O の K 吸収端 XANES スペクトル



(1) STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.12 切断面

(2) STDBF+23.4wt%MOX 廃液ガラス No.13 切断面

図 4-40 STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の O のスペクトル波形分離結果

図 4-41 に示す STDBF+23.4wt%MOX 廃液ガラス No.13 のプリエッジ占有面積割合は、他のガラス試料と比較して極端に高く、遷移金属酸化物の一部がガラス相に含まれず、析出している可能性が考えられる。

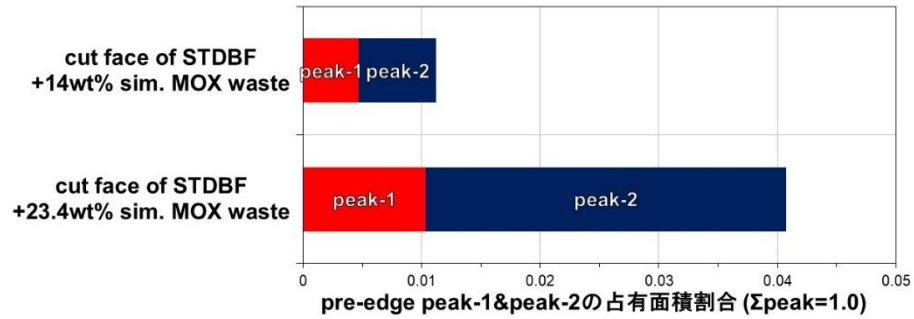


図 4-41 STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の O スペクトルのプリエッジピーク占有面積割合

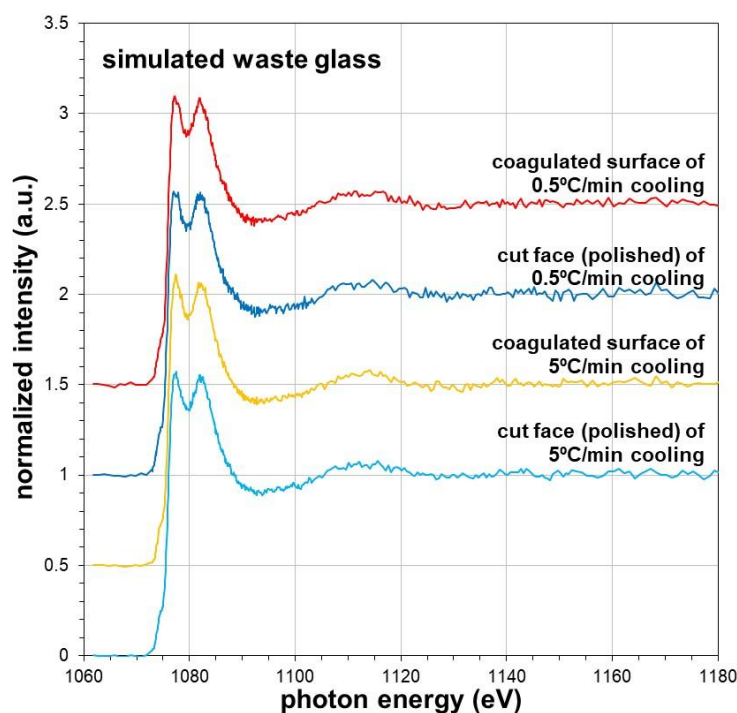
4.3 Na の K 吸収端の XANES スペクトル

本研究に供したガラス試料の種類毎に、部分蛍光収量法（PFY）により測定した Na の K 吸収端 XANES スペクトルの結果を以下に記す。

なお、廃棄物成分を原料ガラスへ加えた模擬廃棄物ガラス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される。なお、これら模擬廃棄物ガラスのスペクトルは、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る。

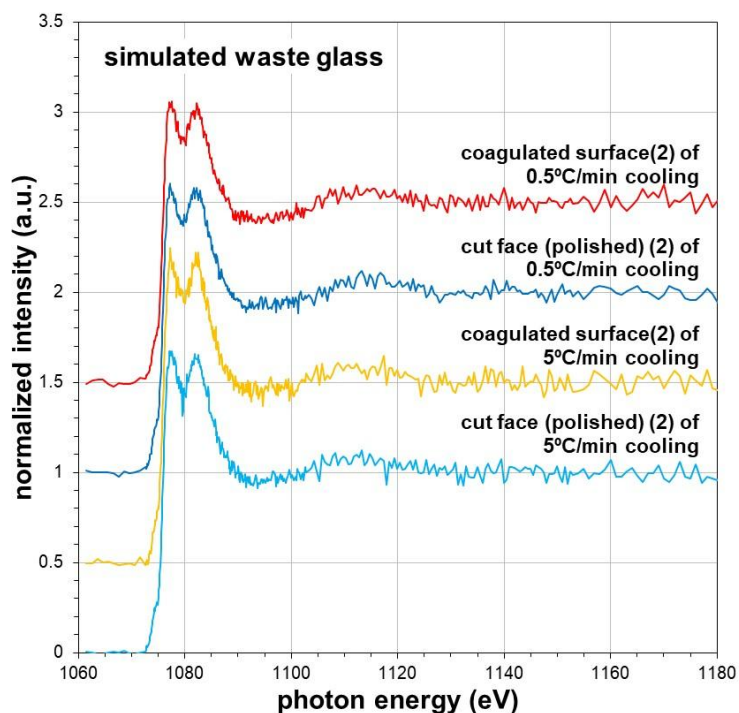
(1) 冷却速度を変えて凝固させた模擬廃棄物ガラスの Na の K 吸収端 XANES スペクトル

JAEA 熱上げカレット 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a、5°C/min 冷却ガラス No.1b の凝固表層及び切断研磨面の Na の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-42 に示す。なお、測定スペクトルの再現性を確認するため、同じガラス試料を再測定したスペクトルを図 4-42 (2)に示す。



(1) 1 回目測定

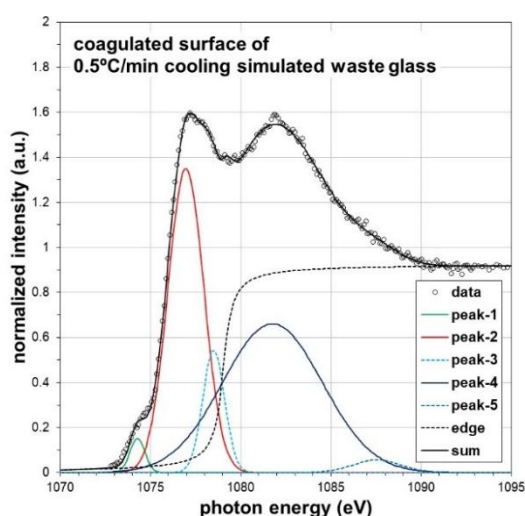
図 4-42 冷却速度を変えて作製した JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の Na の K 吸収端 XANES スペクトル(1/2)



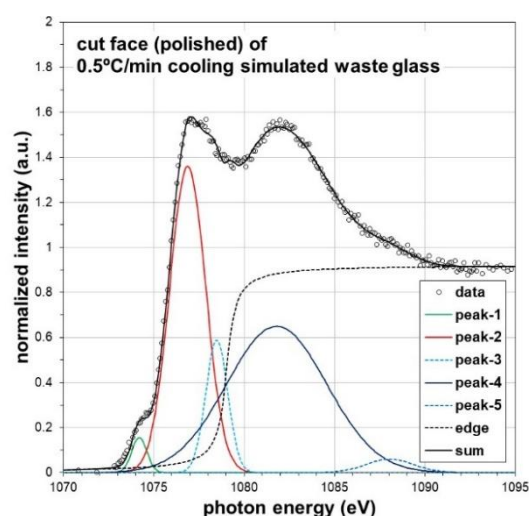
(2) 2 回目測定

図 4-42 冷却速度を変えて作製した JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の Na の K 吸収端 XANES スペクトル(2/2)

図 4-42 のスペクトルを波形分離した結果を図 4-43 に、第 1 ピーク（図 4-43 中の Peak-2）と第 2 ピーク（図 4-43 中の Peak-4）の占有面積割合を図 4-44 に示す。JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の第 1 ピーク（Peak-2）の占有面積割合は第 2 ピーク（Peak-4）より小さく、廃棄物成分を含むことで Na-O 配位構造から別の構造への移行が想定される。なお、冷却速度や凝固表層と切断研磨面による Peak-2、Peak-4 の占有面積割合の差は認められない。

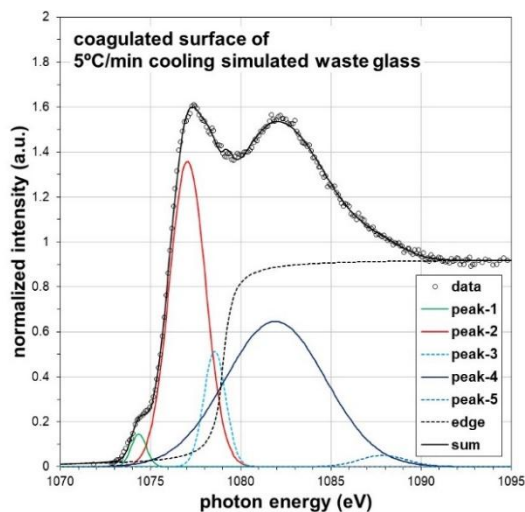


(1) 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a 凝固表層
1 回目測定

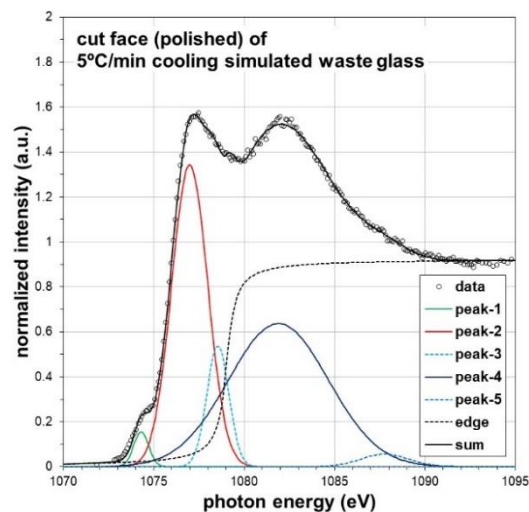


(2) 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a 切断研磨面
1 回目測定

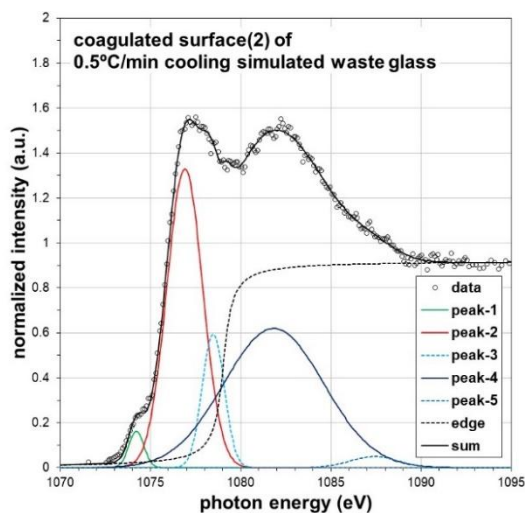
図 4-43 冷却速度を変えて作製した JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の Na のスペクトル波形分離結果(1/2)



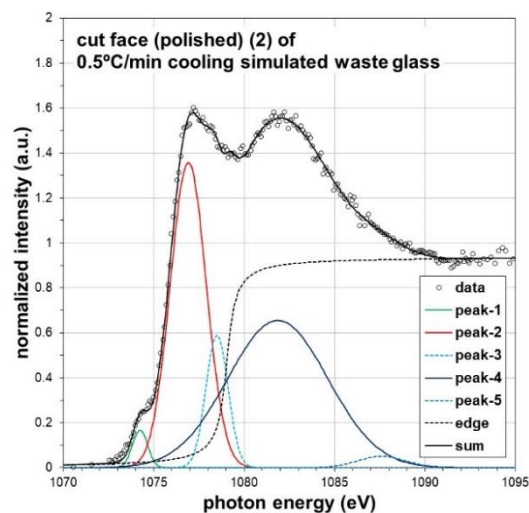
(3) 5°C/min 冷却ガラス No.1b 凝固表層
1 回目測定



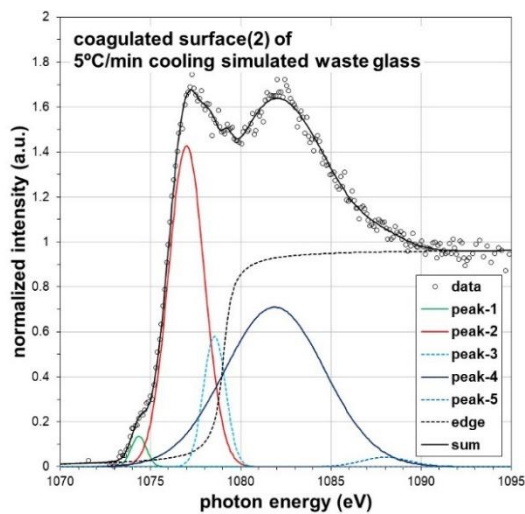
(4) 5°C/min 冷却ガラス No.1b 切断研磨面
1 回目測定



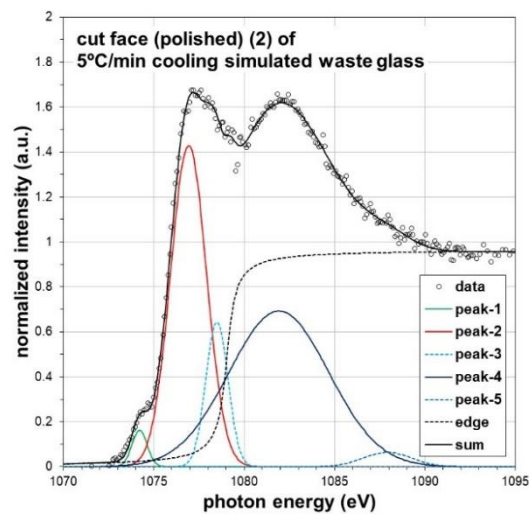
(5) 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a 凝固表層
2 回目測定



(6) 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a 切断研磨面
2 回目測定

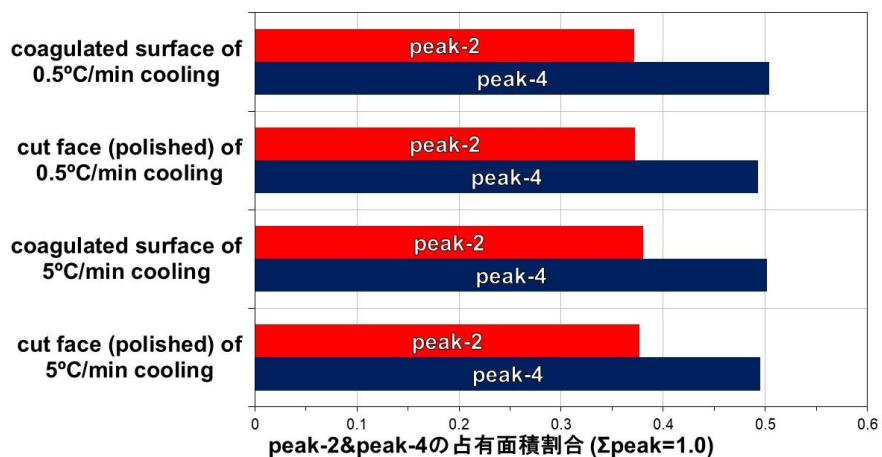


(7) 5°C/min 冷却ガラス No.1b 凝固表層
2 回目測定

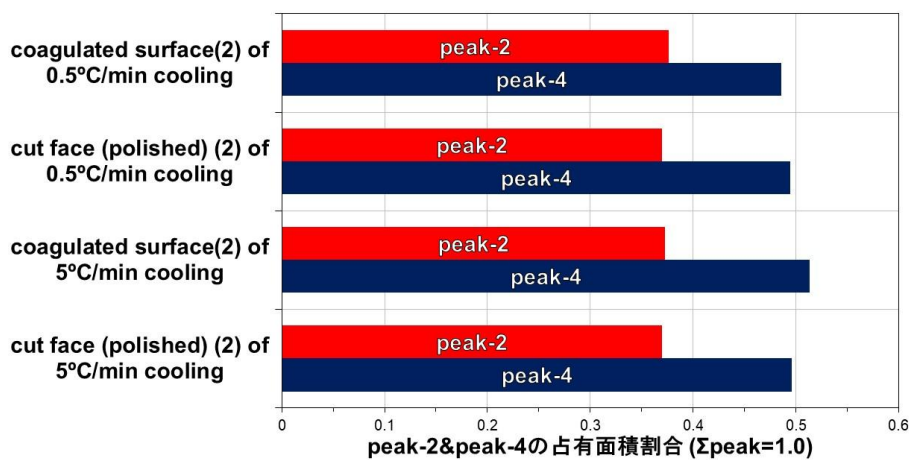


(8) 5°C/min 冷却ガラス No.1b 切断研磨面
2 回目測定

図 4-43 冷却速度を変えて作製した JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の Na のスペクトル波形分離結果(2/2)



(1) 1 回目測定



(2) 2 回目測定

図 4-44 冷却速度を変えて作製した JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a, 1b の Na の K 吸収端ピーク占有面積割合

(2) 通常の徐冷条件で作製したガラス凝固表層の Na の K 吸収端 XANES スペクトル

通常の徐冷条件で作製した ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2、 ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 及び ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 の凝固表層を対象に、測定した Na の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-45 に示す。上記(1)項に示した廃棄物成分を含む JAEA 熱上げカレットと異なり、図 4-45 中の原料ガラスである ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2 及び ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 の第 1 ピークは第 2 ピークより高く、廃棄物成分を含む ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 は第 1 ピーク高さが低下した。

図 4-45 のスペクトルを波形分離した結果を図 4-46 に、第 1 ピーク（図 4-46 中の Peak-2）と第 2 ピーク（図 4-46 中の Peak-4）の占有面積割合を図 4-47 に示す。原料ガラスであるガラス No.2 及び No.3 の第 1 ピーク（Peak-2）と第 2 ピーク（Peak-4）の占有面積割合の差は、廃棄物成分を含むガラス No.4 で広がっており、廃棄物成分が含まれることで、第 1 ピークに寄与する Na-O 配位構造が第 2 ピークに寄与する Na-O 配位構造へ移行すると推察する。

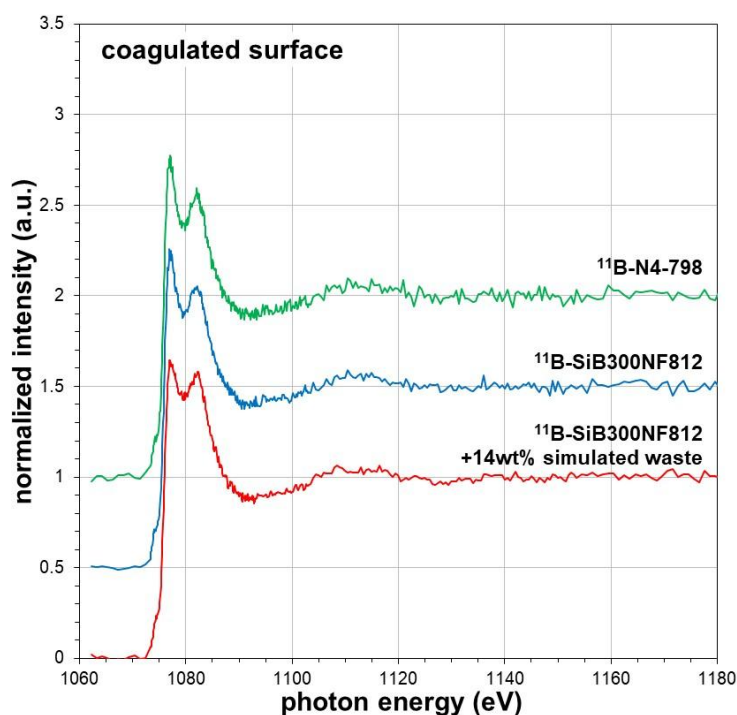


図 4-45 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2～4 凝固表層の Na の K 吸収端 XANES スペクトル

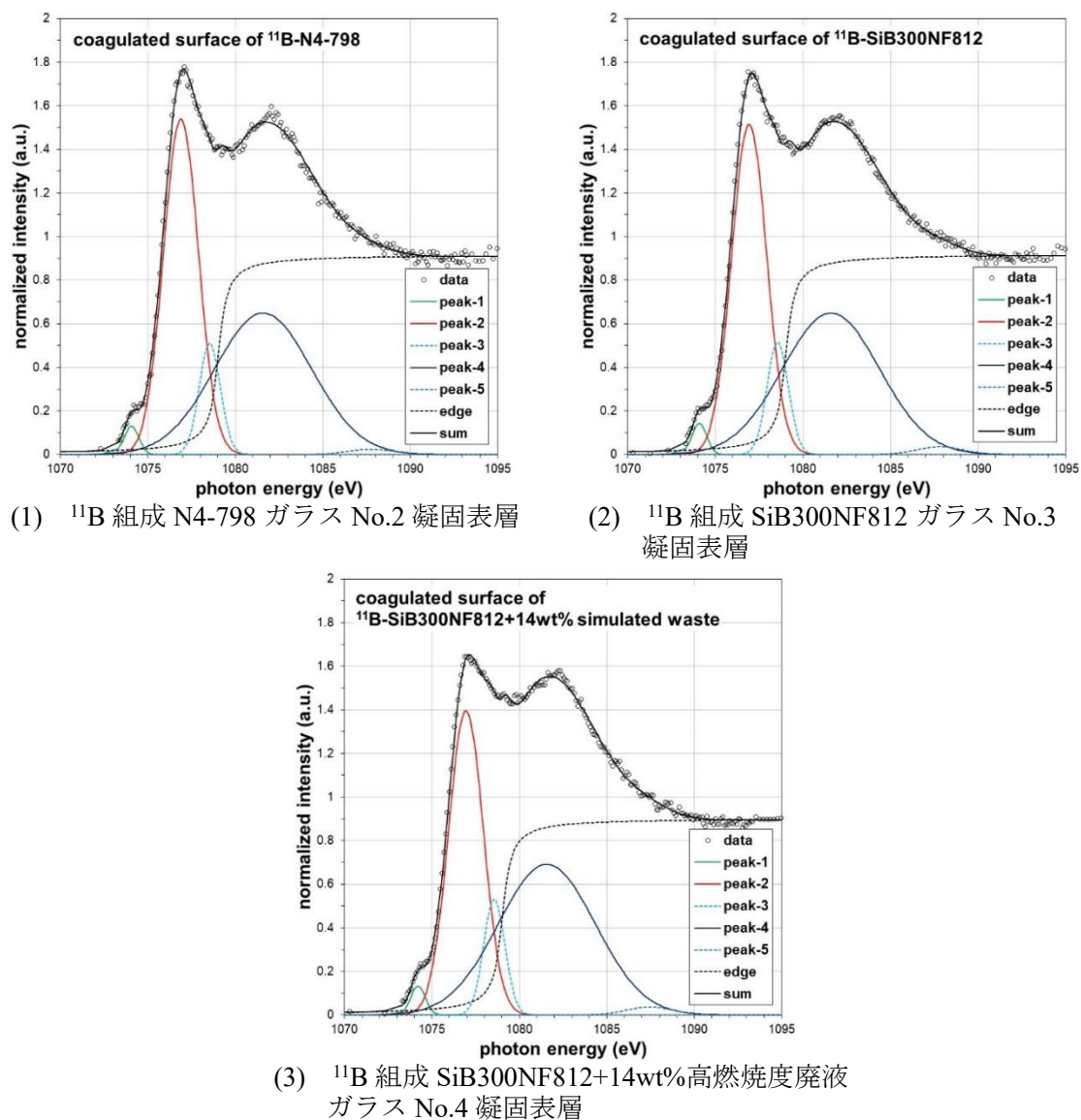


図 4-46 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2～4 凝固表層の Na のスペクトル波形分離結果

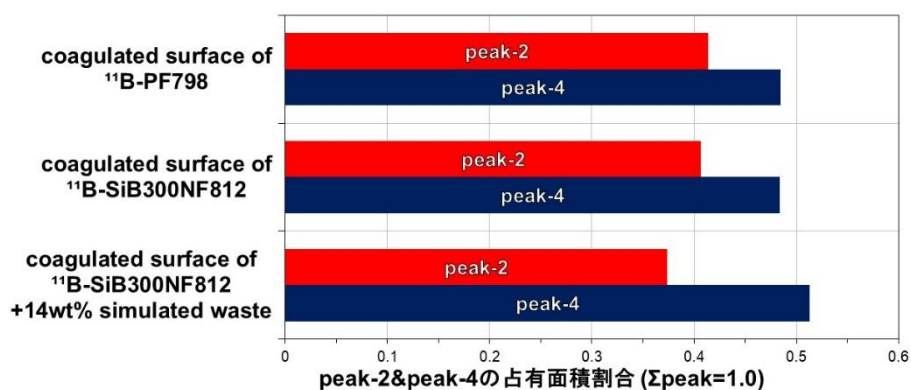
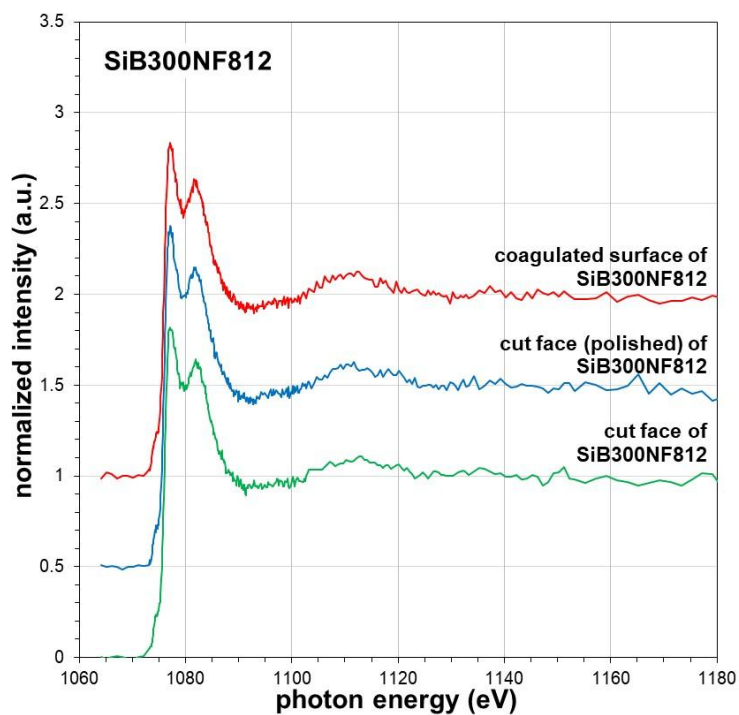


図 4-47 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2～4 凝固表層の Na の K 吸収端ピーク占有面積割合

(3) 改良原料ガラス SiB300NF812、STDBF の Na の K 吸収端 XANES スペクトル

基盤研究事業で選定した SiB300NF812 ガラス No.5 及び STDBF ガラス No.6a の凝固表層と切断研磨面等、Na₂O 追加 ¹¹B 組成 STDBF ガラス No.7 の切断面の Na の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-48 に示す。



(1) SiB300NF812 ガラス No.5

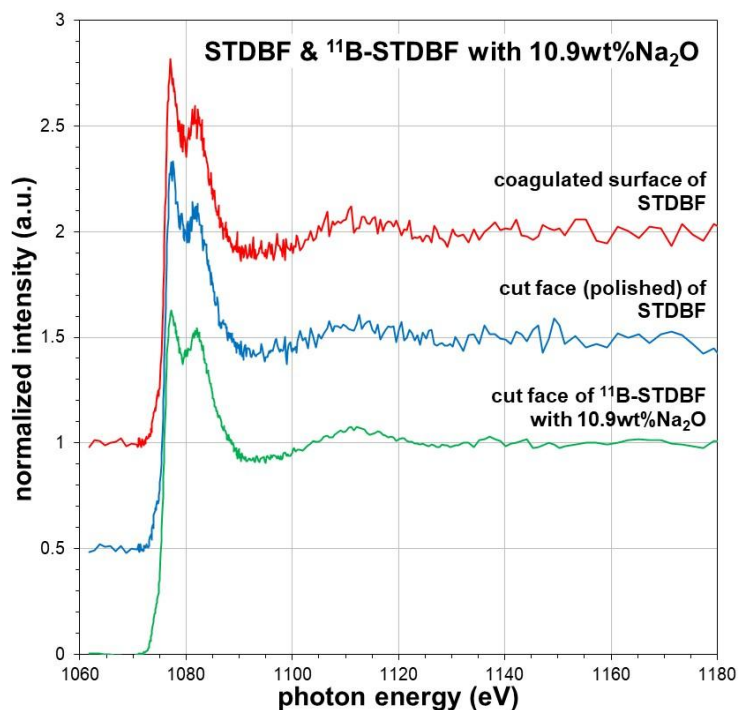
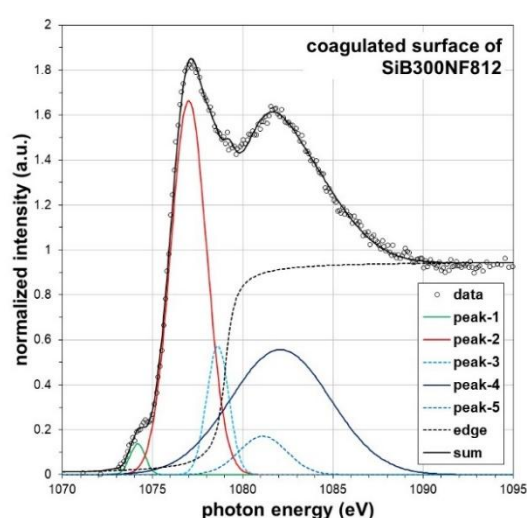
(2) STDBF ガラス No.6a 及び Na₂O 追加 ¹¹B 組成 STDBF ガラス No.7

図 4-48 改良原料ガラス No.5～7 の Na の K 吸収端 XANES スペクトル

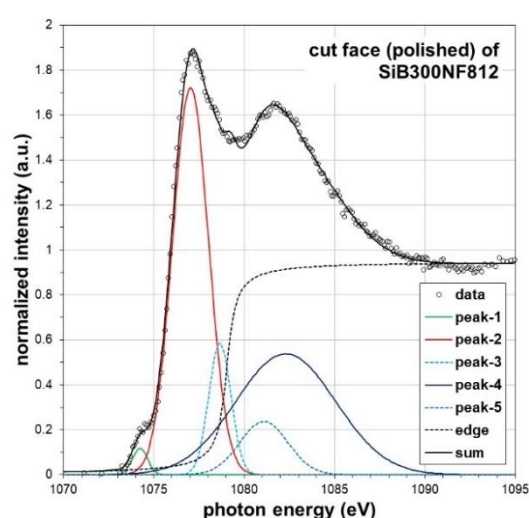
また、図 4-48 のスペクトルを波形分離した結果を図 4-49 に、第 1 ピーク（図 4-49 中の Peak-2）と第 2 ピーク（図 4-49 中の Peak-4）の占有面積割合を図 4-50 に示す。

SiB300NF812 ガラス No.5 は、図 4-48 (1)に示すスペクトルから凝固表層、切断研磨面及び切断面で差が見られないものの、図 4-50 (1)に示す第 1 ピーク（Peak-2）と第 2 ピーク（Peak-4）の占有面積割合に差が見られる。詳細な Na-O 配位構造は不明であるが、測定部位によって Na-O 配位構造が変化している可能性が高い。

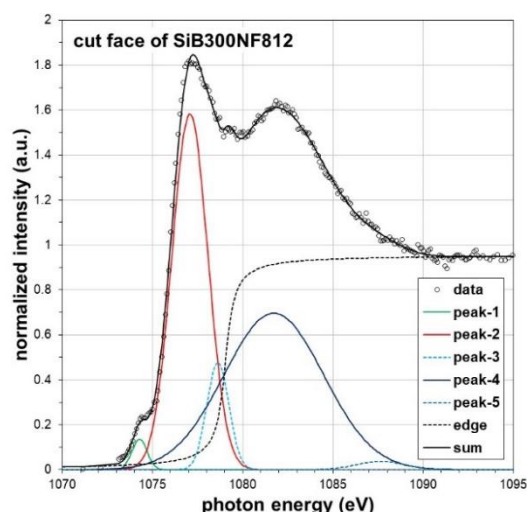
また、STDBF ガラス No.6a の凝固表層と切断研磨面等、Na₂O 追加 ¹¹B 組成 STDBF ガラス No.7 の切断面も第 1 ピーク（Peak-2）と第 2 ピーク（Peak-4）の占有面積割合に差が見られる。両者とも、この占有面積割合が前述の JAEA 熱上げカレットと類似して Peak-4 がかなり高い傾向を示し、STDBF 組成は均質なガラス構造が得られにくい可能性が高い。



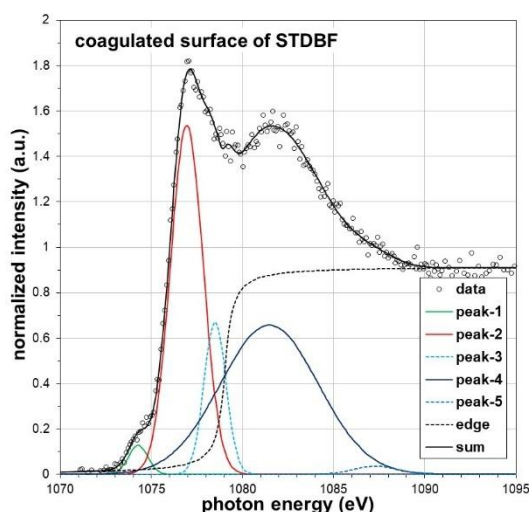
(1) SiB300NF812 ガラス No.5 凝固表層



(2) SiB300NF812 ガラス No.5 切断研磨面

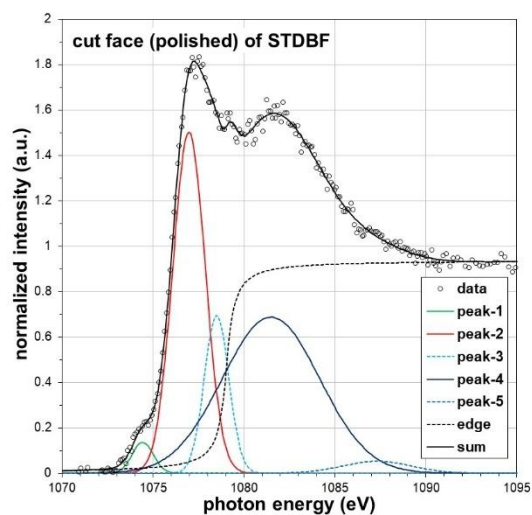


(3) SiB300NF812 ガラス No.5 切断面



(4) STDBF ガラス No.6a 凝固表層

図 4-49 改良原料ガラス No.5～7 の Na のスペクトル波形分離結果(1/2)



(5) STDBF ガラス No.6a 切断研磨面

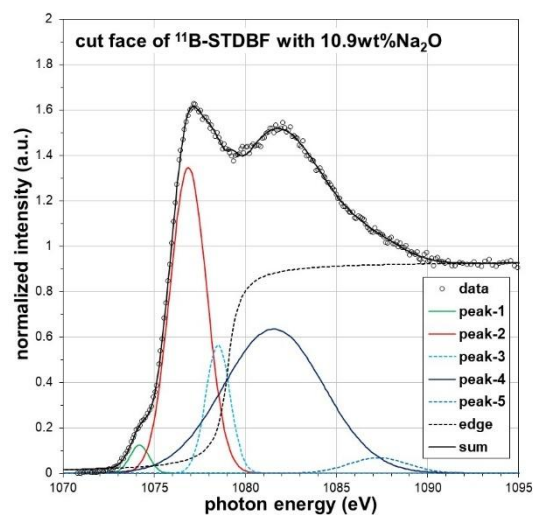
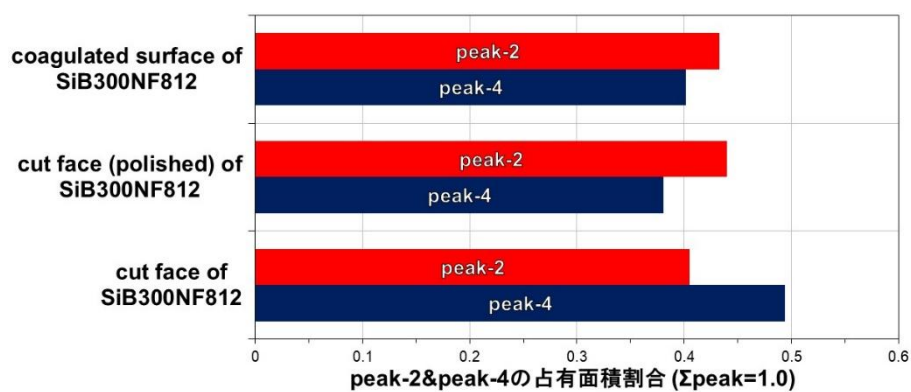
(6) Na₂O 追加 ¹¹B 組成 STDBF ガラス No.7 切断面

図 4-49 改良原料ガラス No.5～7 の Na のスペクトル波形分離結果(2/2)



(1) SiB300NF812 ガラス No.5

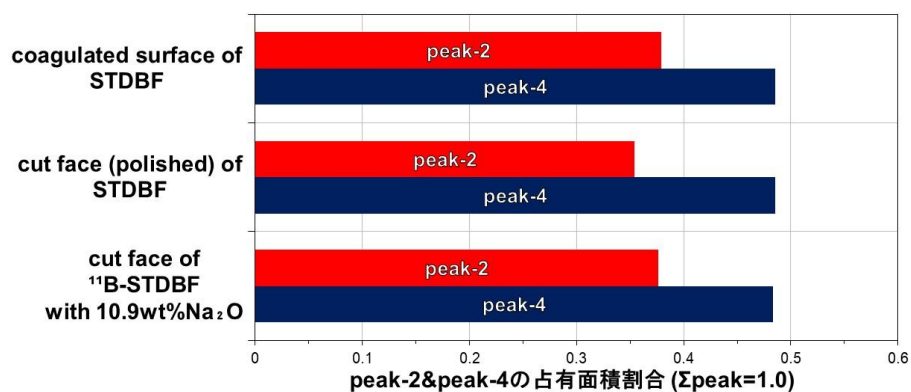
(2) STDBF ガラス No.6a 及び Na₂O 追加 ¹¹B 組成 STDBF ガラス No.7

図 4-50 改良原料ガラス No.5～7 の Na の K 吸収端ピーク占有面積割合

(4) SiB300NF812 へ高燃焼度廃液を加えたガラスの Na の K 吸収端 XANES スペクトル

SiB300NF812 ビーズへ高燃焼度模擬廃液を添加した SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の凝固表層、切断研磨面及び切断面の Na の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-51 に示す。また、図 4-51 のスペクトルを波形分離した結果を図 4-52 に、第 1 ピーク（図 4-52 中の Peak-2）と第 2 ピーク（図 4-52 中の Peak-4）の占有面積割合を図 4-53 に示す。

上記(3)項の図 4-50 (1)に示した原料ガラスの SiB300NF812 ガラス No.5 は、測定部位によって第 1 ピーク（Peak-2）と第 2 ピーク（Peak-4）の占有面積割合に差が見られたが、図 4-53 に示す廃液を加えた模擬廃棄物ガラスの SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 のこれらピーク占有面積割合は測定部位の差がなく、廃棄物成分が含まれることで SiB300NF812 組成の Na-O 配位構造が安定化すると考えられる。

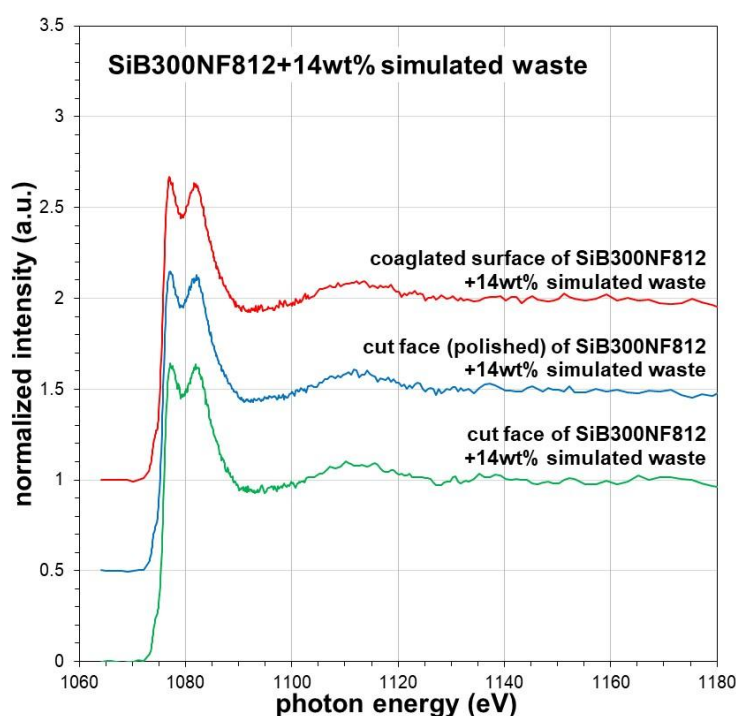


図 4-51 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の Na の K 吸収端 XANES スペクトル

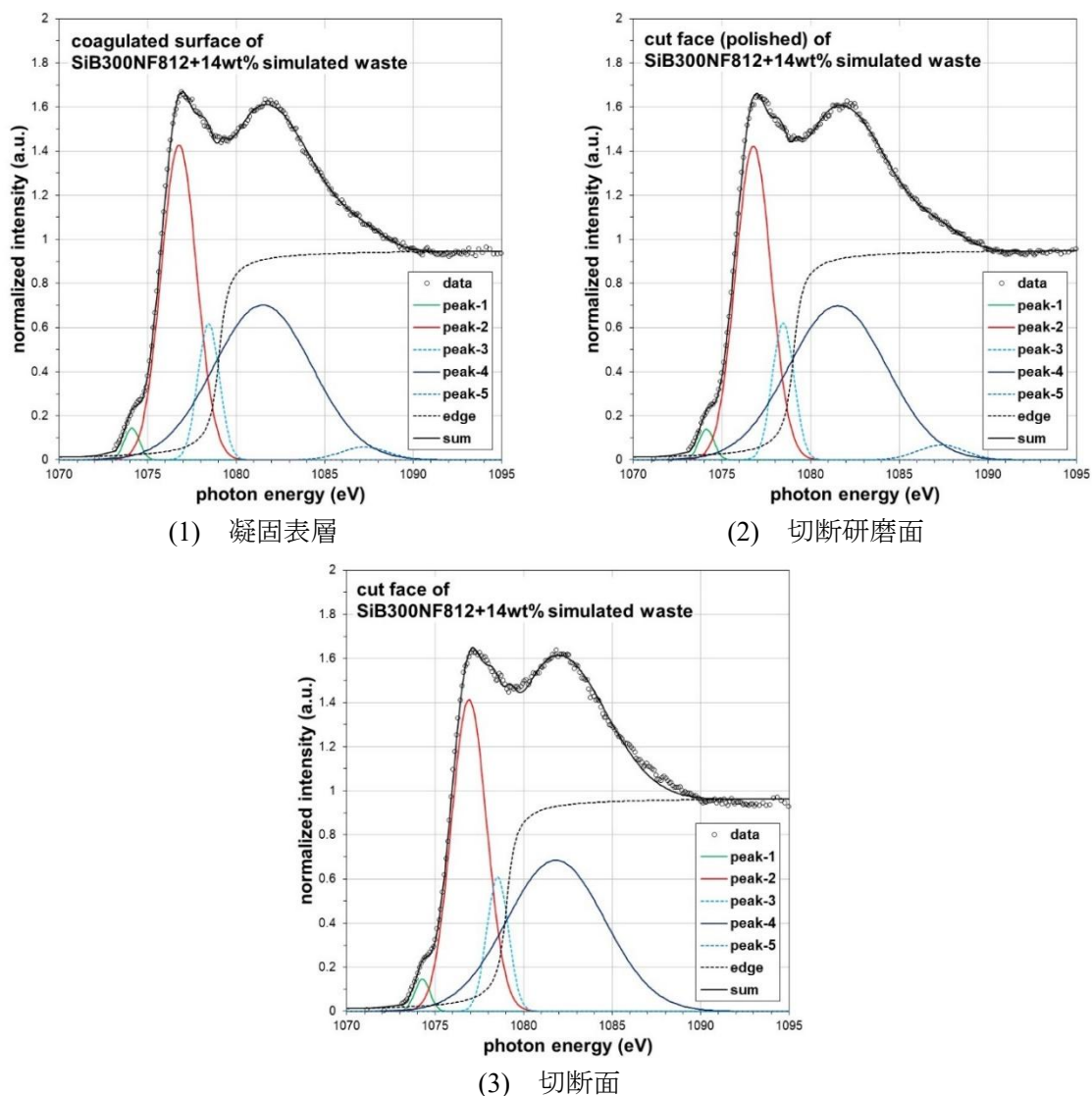


図 4-52 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の Na のスペクトル波形分離結果

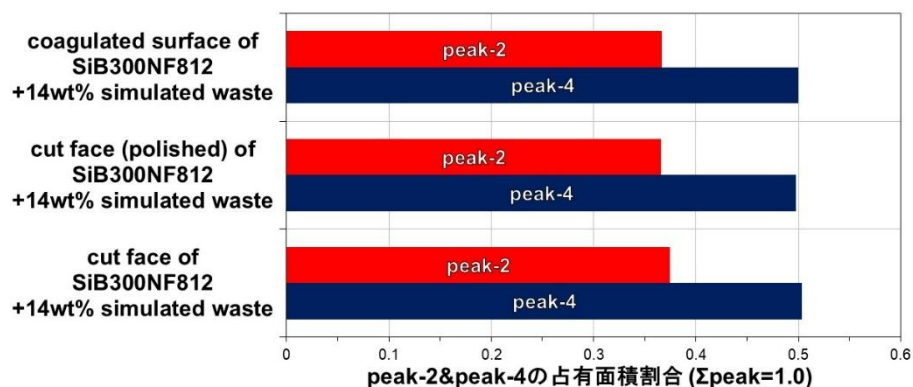
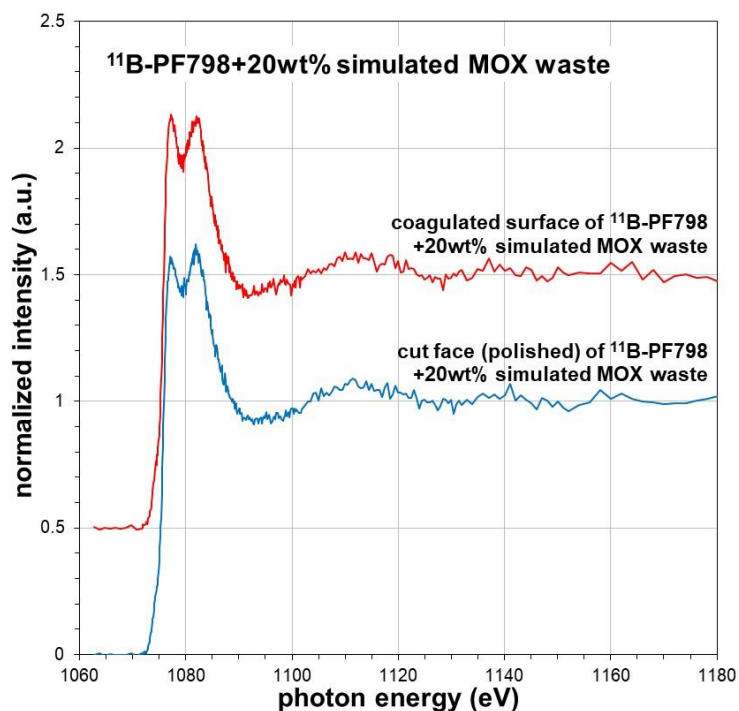


図 4-53 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の Na の K 吸収端ピーク占有面積割合

(5) MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成ガラスの Na の K 吸収端 XANES スペクトル

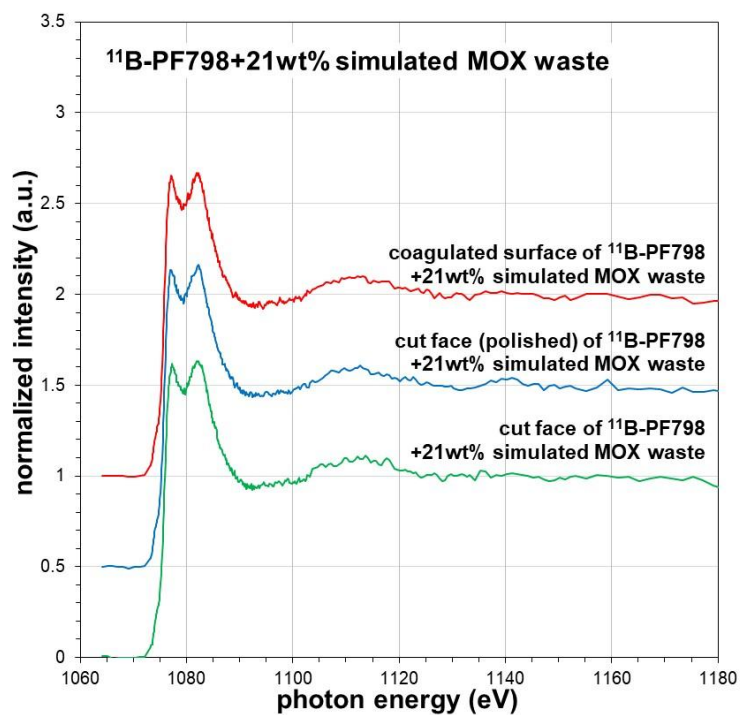
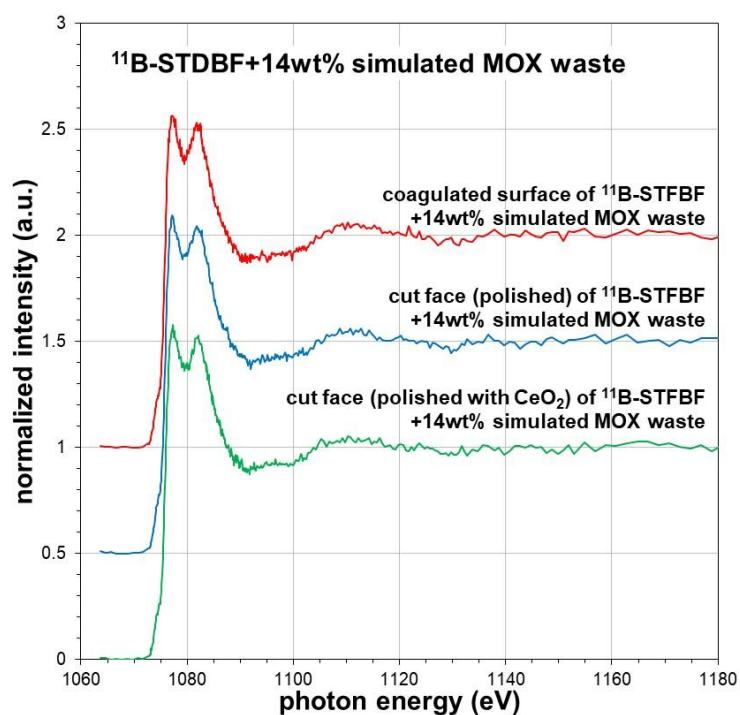
MOX 模擬廃液を加えて作製した ^{11}B 組成の模擬廃棄物ガラス No.9~No.11 の凝固表層、切断研磨面等の Na の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-54 に示す。また、図 4-54 のスペクトルから波形分離した結果を図 4-55 に、第 1 ピーク（図 4-55 中の Peak-2）と第 2 ピーク（図 4-55 中の Peak-4）の占有面積割合を図 4-56 に示す。

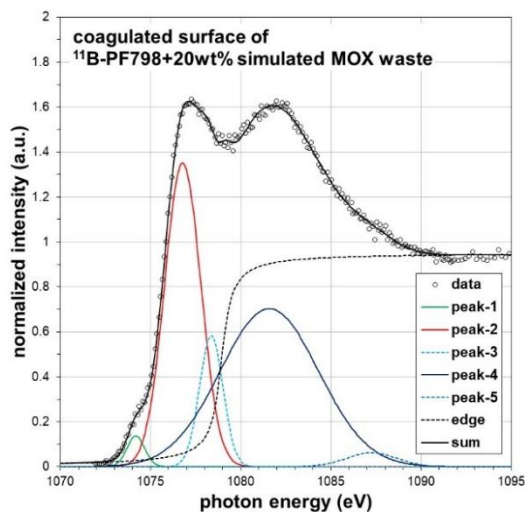
いずれのガラス試料とも測定部位による第 1 ピーク（Peak-2）と第 2 ピーク（Peak-4）の占有面積割合の差は小さかった。また、廃棄物充填率が高いガラス No.9 及び No.10 は占有面積割合が第 1 ピーク（Peak-2）より第 2 ピーク（Peak-4）が高く、廃棄物充填率が低いガラス No.11 は、これらピークの差が縮小している。この結果は、廃棄物成分が第 1 ピーク（Peak-2）に寄与する Na-O 配位構造から第 2 ピーク（Peak-4）に寄与する Na-O 配位構造へ移行させるためと推察する。



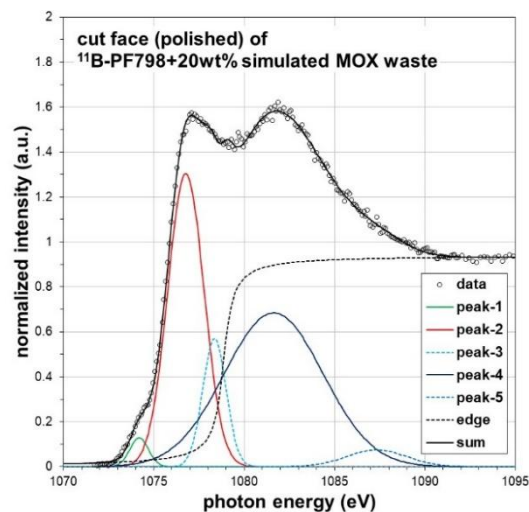
(1) ^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液ガラス No.9

図 4-54 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の Na の K 吸収端 XANES スペクトル(1/2)

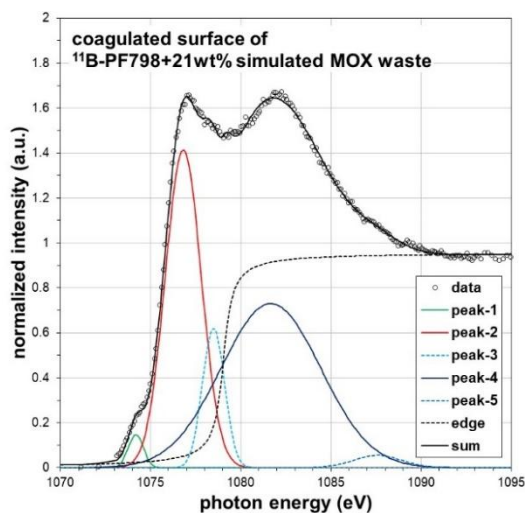
(2) ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10(3) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11図 4-54 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の Na の K 吸収端 XANES スペクトル(2/2)



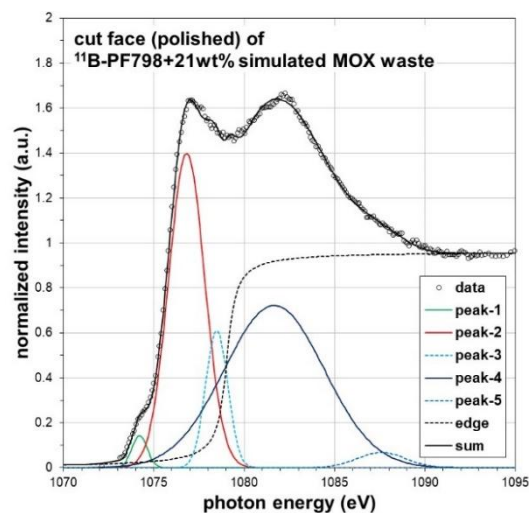
(1) ^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液
ガラス No.9 凝固表層



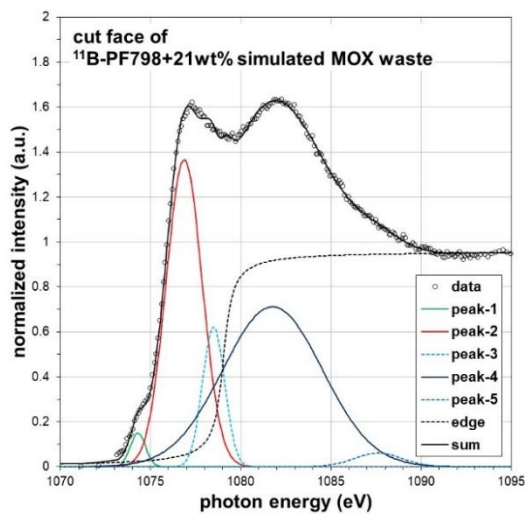
(2) ^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液
ガラス No.9 切断研磨面



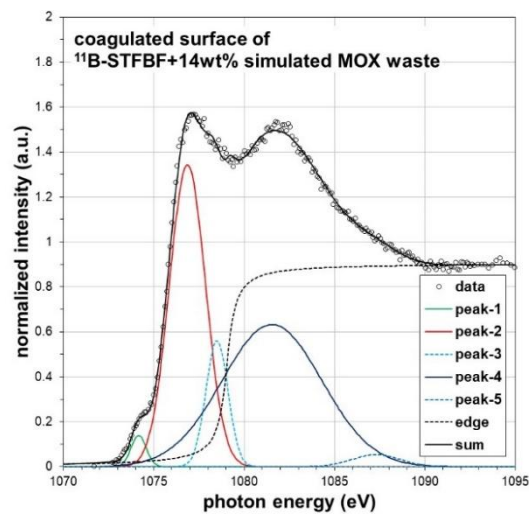
(3) ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液
ガラス No.10 凝固表層



(4) ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液
ガラス No.10 切断研磨面

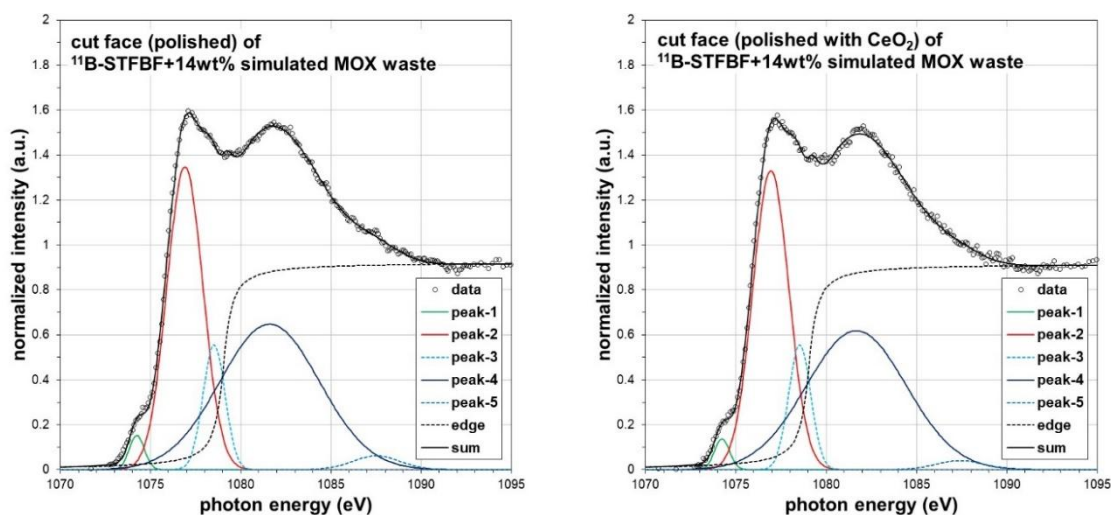


(5) ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液
ガラス No.10 切断面



(6) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液
ガラス No.11 凝固表層

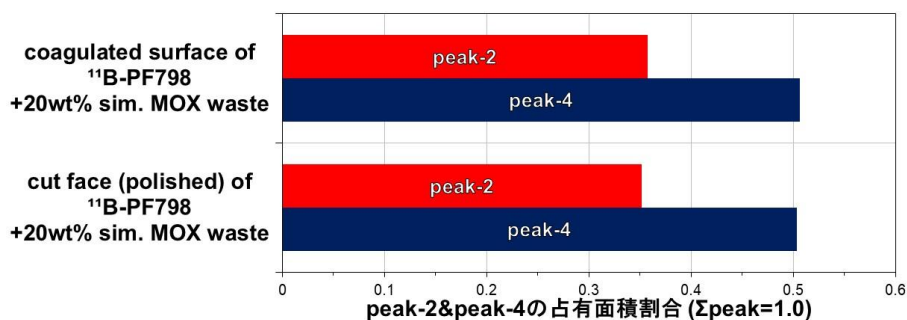
図 4-55 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の Na のスペクトル波形分離結果(1/2)



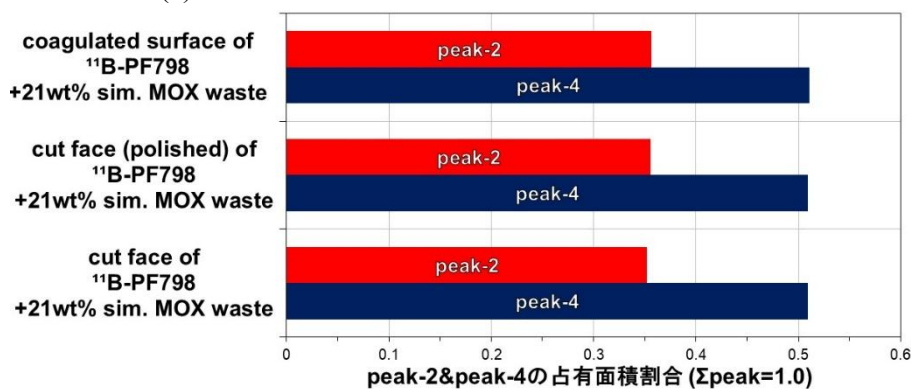
(7) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液
ガラス No.11 切断研磨面

(8) ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液
ガラス No.11 CeO_2 研磨面

図 4-55 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の Na のスペクトル波形分離結果(2/2)

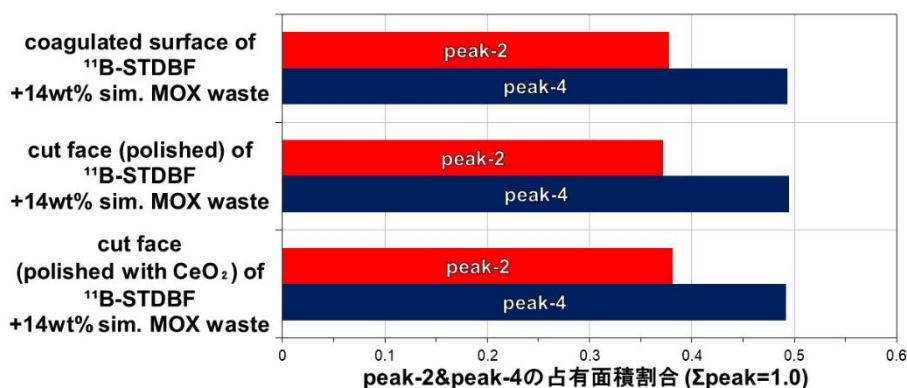


(1) ^{11}B 組成 PF798+20wt%MOX 廃液ガラス No.9



(2) ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10

図 4-56 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.9~11 の Na の K 吸収端
ピーク占有面積割合(1/2)

(3) ¹¹B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11図 4-56 MOX 廃液を加えた ¹¹B 組成模擬廃棄物ガラス No.9～11 の Na の K 吸収端ピーク占有面積割合(2/2)

(6) STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラスの Na の K 吸収端 XANES スペクトル

STDBF ビーズへ MOX 廃液を加えて作製した STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.12 及び STDBF+23.4wt%MOX 廃液ガラス No.13 の切断面の Na の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-57 に示す。また、図 4-57 のスペクトルから波形分離した結果を図 4-58 に、第 1 ピーク（図 4-58 中の Peak-2）と第 2 ピーク（図 4-58 中の Peak-4）の占有面積割合を図 4-59 に示す。前述の原料ガラスと模擬廃棄物ガラスと比較すると、廃棄物成分が含まれることで Peak-2 割合が低下し、Peak-4 割合が増える傾向があり、廃棄物成分濃度が高いほどこの差が広がると考えられる。しかしながら、図 4-59 に示す STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.12 と STDBF+23.4wt%MOX 廃液ガラス No.13 は逆の傾向を示し、廃棄物成分がガラス相に含まれていない状況も想定される。

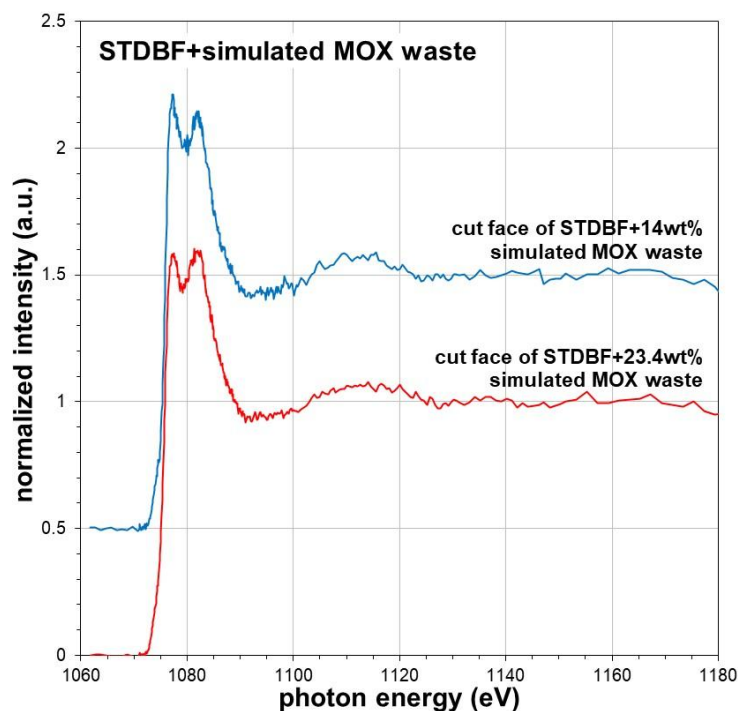


図 4-57 STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の Na の K 吸収端 XANES スペクトル

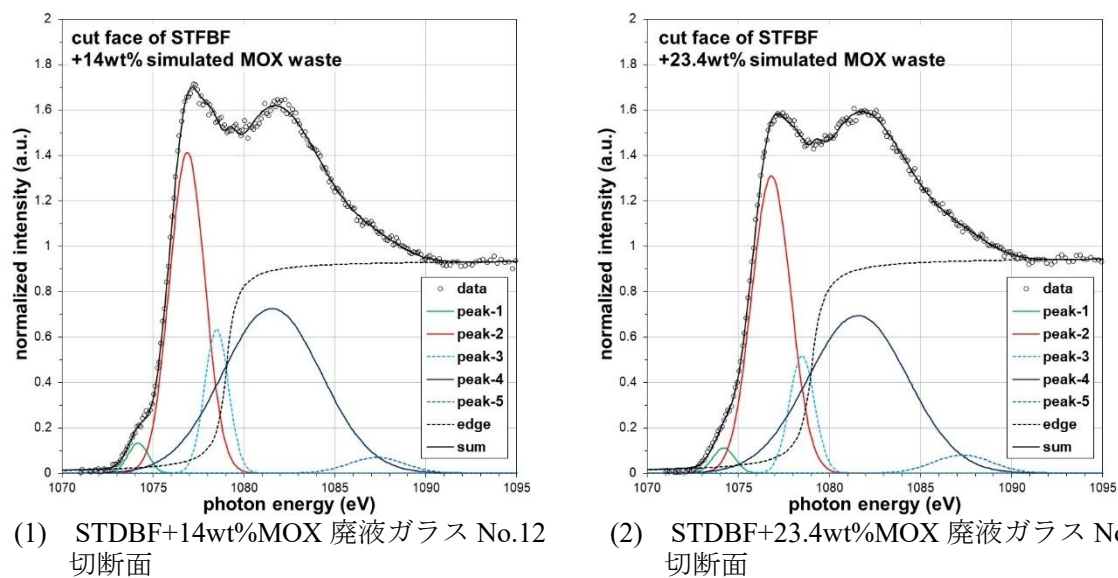


図 4-58 STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の Na のスペクトル波形分離結果

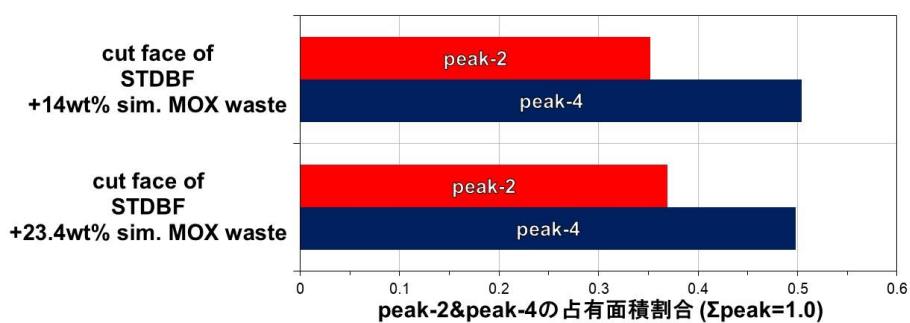


図 4-59 STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 切断面の Na の K 吸収端ピーク占有面積割合

4.4 Si の K 吸収端の XANES スペクトル

本研究に供したガラス試料の種類毎に、シリコンドリフト検出器（SDD）を用いた蛍光収量法により測定した Si の K 吸収端 XANES スペクトルの結果を以下に記す。

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り、 Na_2O 濃度が高くなると Si の K 吸収端ピークエネルギー値が低エネルギー側へシフトする傾向が見られる^[22]。

(1) 冷却速度を変えて凝固させた模擬廃棄物ガラスの Si の K 吸収端 XANES スペクトル

JAEA 熱上げカレット 0.5°C/min 冷却ガラス No.1a、5°C/min 冷却ガラス No.1b の凝固表層の Si の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-60 に示す。

冷却速度 0.5°C/min と 5°C/min による JAEA 熱上げカレット冷却ガラスの凝固表層のスペクトルは同等で違いは観察されず、冷却速度を変えても Si 局所構造の変化は小さかった。また、両ガラス試料の Si の K 吸収端ピークのエネルギー値は、図 4-60 中の挿入図に示すように同等な値を示し、冷却速度を変えても凝固表層の Na_2O 濃度が変化することはないと考えられる。

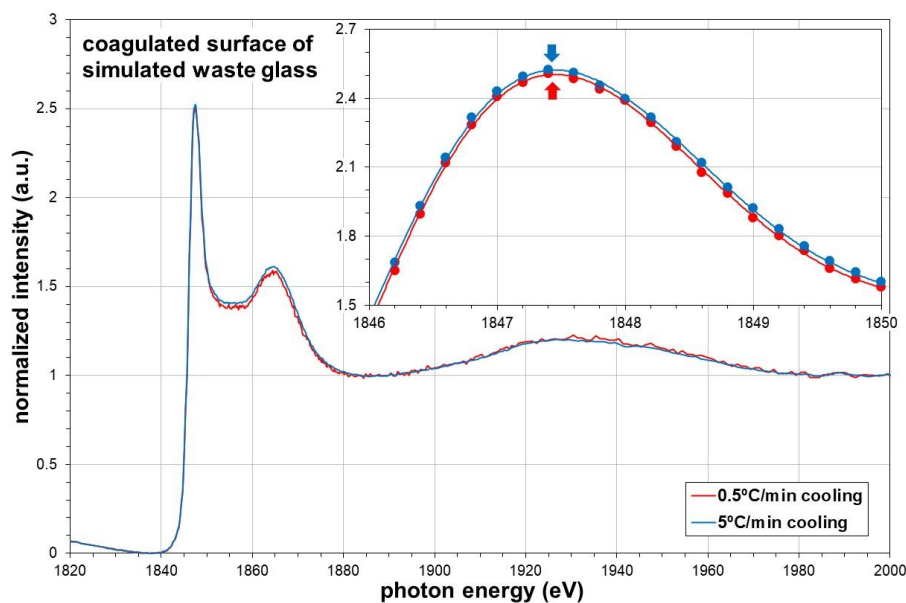


図 4-60 冷却速度を変えて作製した JAEA 熱上げカレット冷却ガラス No.1a、1b 凝固表層の Si の K 吸収端 XANES スペクトル

(2) 通常の徐冷条件で作製したガラス凝固表層の Si の K 吸収端 XANES スペクトル

通常の徐冷条件で作製した ^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2、 ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 及び ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 の凝固表層を対象に、測定した Si の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-61 に示す。

^{11}B 組成 N4-798 ガラス No.2 と ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 の凝固表層のスペクトルの違いはほとんど観察されず、表 2-3 (2), (3)に示した Na_2O 等の組成が類似した原料ガラスの場合、Si 局所構造は変化しないと考えられる。一方、廃棄物成分を含む ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 は、図 4-61 に示すように Si の K 吸収端ピークが高くなり、挿入図に示すようにピークが低エネルギー側へ 0.15 eV ほどシフトした。この理由として、表 2-3

(2), (3)に示したガラス組成から ^{11}B 組成 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.4 の Na_2O 濃度が 10.0wt% (11.028mol%) であり、原料ガラスの ^{11}B 組成 SiB300NF812 ガラス No.3 の Na_2O 濃度 3.95wt% (3.96mol%) の約 2.5 倍 (mol%比較で 2.78 倍) と高いためと考えられる。

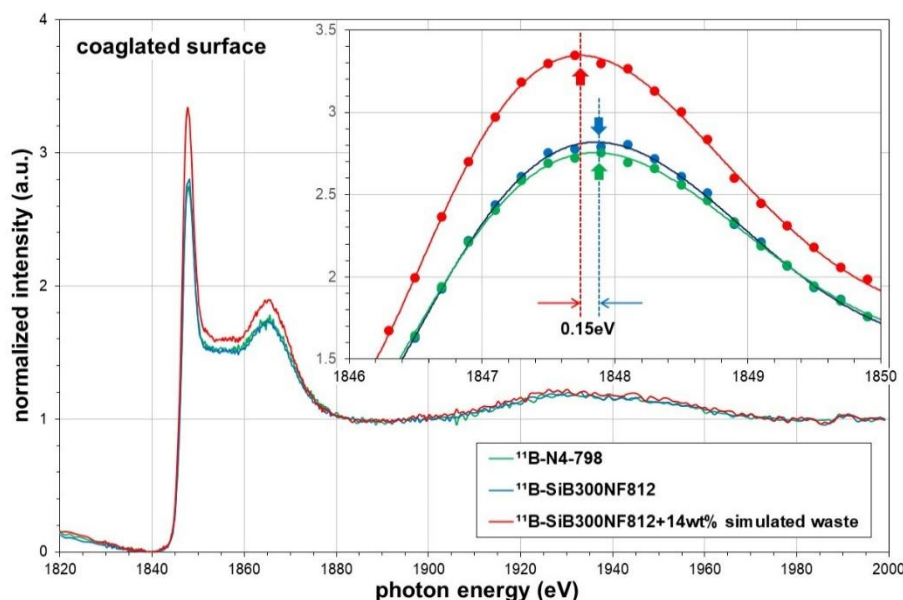


図 4-61 通常の徐冷条件で作製したガラス No.2～4 凝固表層の Si の K 吸収端 XANES スペクトル

(3) 改良原料ガラス SiB300NF812、STDBF の Si の K 吸収端 XANES スペクトル

基盤研究事業で選定した SiB300NF812 ガラス No.5 の凝固表層及び切断研磨面、STDBF ガラス No.6a の凝固表層、切断研磨面及び切断面、1400°C 溶融 STDBF ガラス No.6b の凝固表層、 Na_2O 追加 ^{11}B 組成 STDBF ガラス No.7 の凝固表層及び切断面を対象に測定した Si の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-62 に示す。

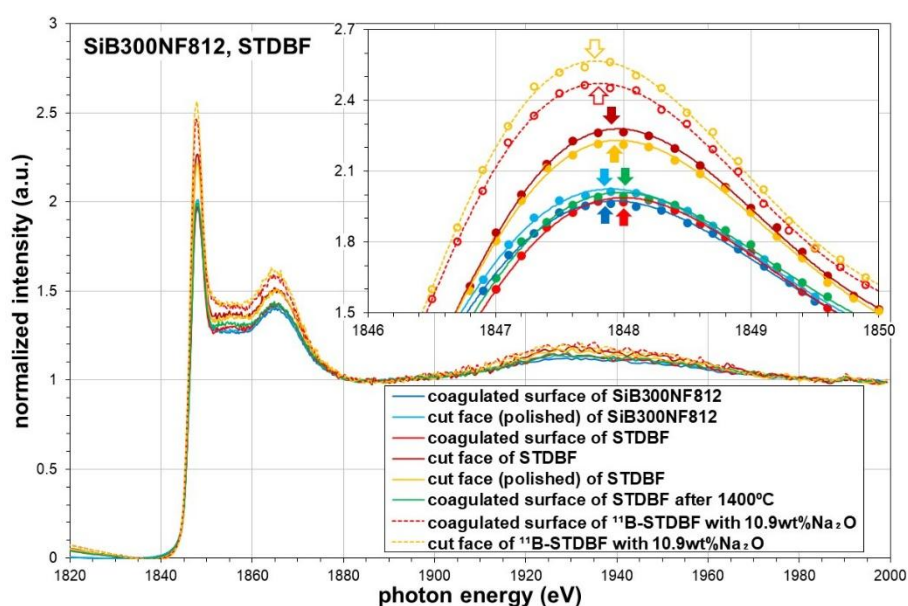


図 4-62 改良原料ガラス No.5～7 の Si の K 吸収端 XANES スペクトル

図 4-62 の挿入図に示すように、SiB300NF812 ガラス No.5 の Si の K 吸収端ピークは、凝固表層と切断研磨面でピークの高さとエネルギー値が同等であるのに対し、STDBF ガラス No.6a の切断研磨面と切断面のピーク高さが凝固表層よりも高く、ピークエネルギーが僅かに低エネルギー側へシフトしている。このことは、STDBF ガラス No.6a の Si 局所構造が、SiB300NF812 ガラス No.5 と比較して一定でなく、その原因としてガラス試料作製に供した STDBF ビーズの組成が不均質なためと推察する。また、1400°C 溶融 STDBF ガラス No.6b の凝固表層のピークは、STDBF ガラス No.6a の凝固表層と同等であり、STDBF ビーズを 1400°C で溶融してもガラス組成が均質とならない可能性が高い。Na₂O 濃度を 10.9wt% に高めた Na₂O 追加 ¹¹B 組成 STDBF ガラス No.7 のピークは、凝固表層、切断面とも STDBF ガラス No.6a より高く、低エネルギー側へシフトした。

基盤研究事業で選定した SiB300NF812 ガラス No.5 と STDBF ガラス No.6a は、いずれもアルカリ金属酸化物 (Li₂O、Na₂O) 濃度を現行原料ガラス N4-798 より低く設定している。過去に Na₂O 濃度が異なる PF798 組成の原料ガラスを対象に、Si の K 吸収端ピークのエネルギー値を評価した結果、Na₂O 濃度が高くなるに伴い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。そこで、図 4-62 に示した SiB300NF812 ガラス No.5 と STDBF ガラス No.6 に加えて、N10-798 組成 (10wt%Na₂O の現行原料ガラス) へ Li₂O を追加して作製した原料ガラスを対象に測定した Si の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-63 に示す。

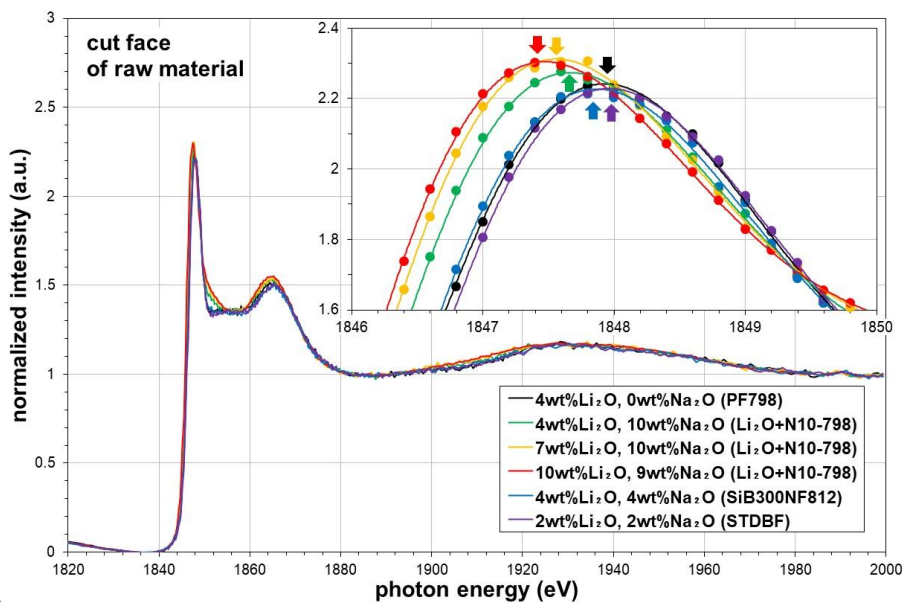
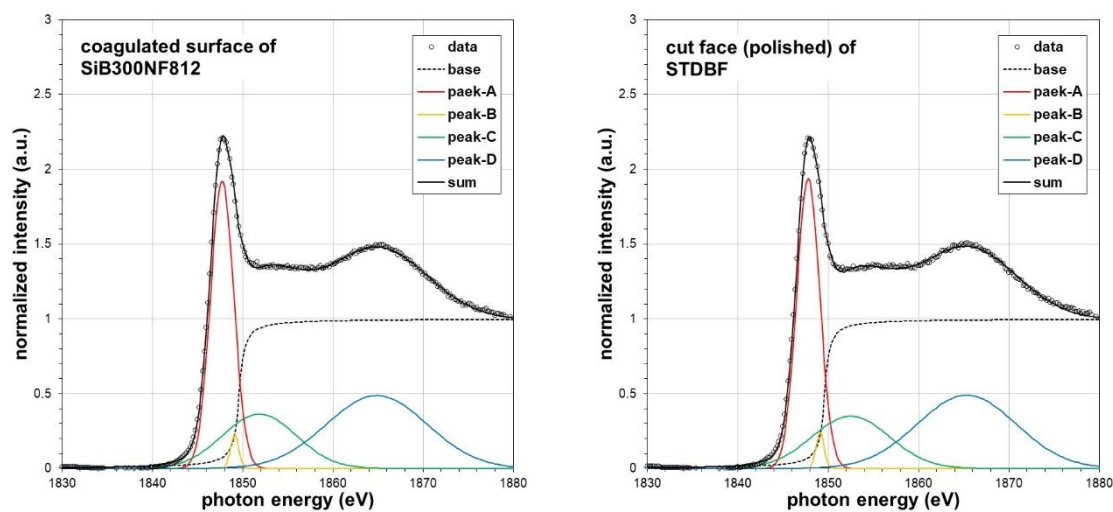


図 4-63 異なる Li₂O 濃度の原料ガラス切断面の Si の K 吸収端 XANES スペクトル

図 4-63 に示したスペクトルを波形分離し、図 4-64 に示した要領で Si の K 吸収端ピーク (図 4-64 中の Peak A) のエネルギー値を求める。その結果、ガラス試料の Li₂O モル濃度に対するピークのエネルギー値を図示すると、図 4-65 に示すようにガラス中の Li₂O モル濃度が高いほどエネルギー値が低エネルギー側へシフトすることが確認できる。なお、この Si の K 吸収端ピークは、測定部位の平滑度によってピーク高さが若干異なるものの、ガラス組成が均一であれ

ば測定部位を変えてもピークエネルギー値は同等であることを確認している。



(1) SiB300NF812 ガラス No.5 凝固表層

(2) STDBF ガラス No.6a 切断研磨面

図 4-64 改良原料ガラス No.5, 6a の Si のスペクトル波形分離結果

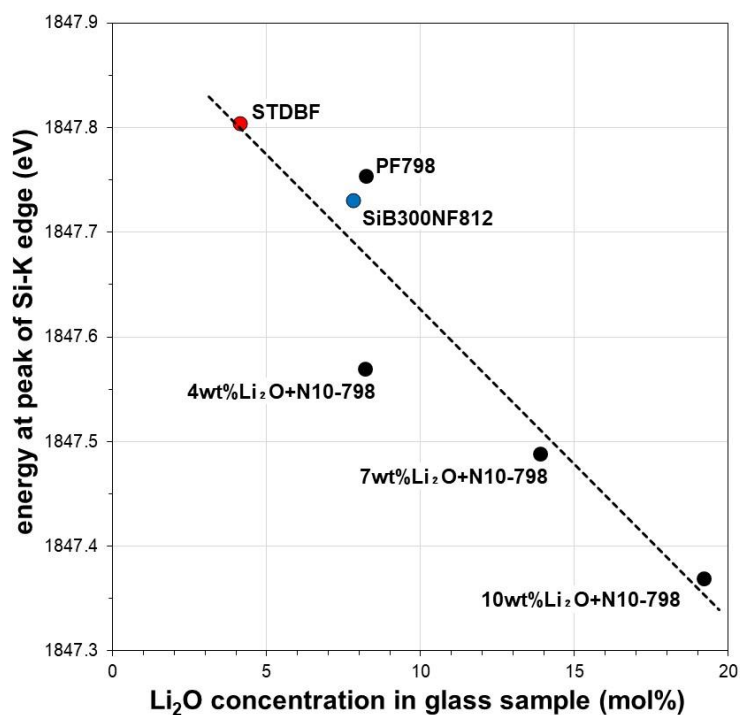


図 4-65 Li_2O 濃度と原料ガラスの Si の K 吸収端ピークのエネルギー位置の相関

また、 Na_2O モル濃度を加味した $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ モル濃度でピークのエネルギー値を図示すると、図 4-66 に示すように直線性の良い相関関係が認められる。このことから、原料ガラス組成の Si 局所構造は、Li や Na のアルカリ金属元素濃度による影響が大きいことを確認した。

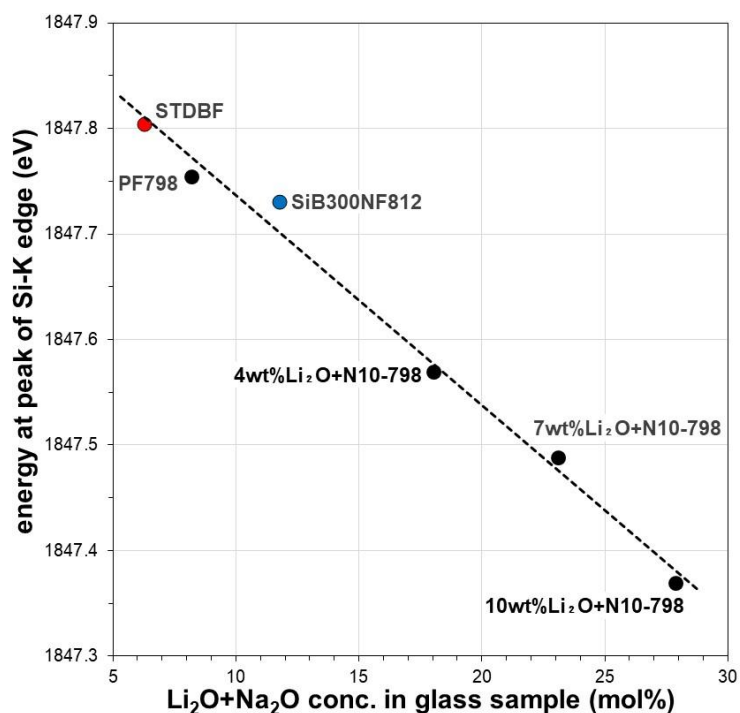


図 4-66 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 濃度と原料ガラスの Si の K 吸収端ピークのエネルギー位置の相関

- (4) SiB300NF812 へ高燃焼度廃液を加えたガラスの Si の K 吸収端 XANES スペクトル
 SiB300NF812 ビーズへ廃液を加えた SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の凝固表層及び切断研磨面の Si の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-67 に示す。

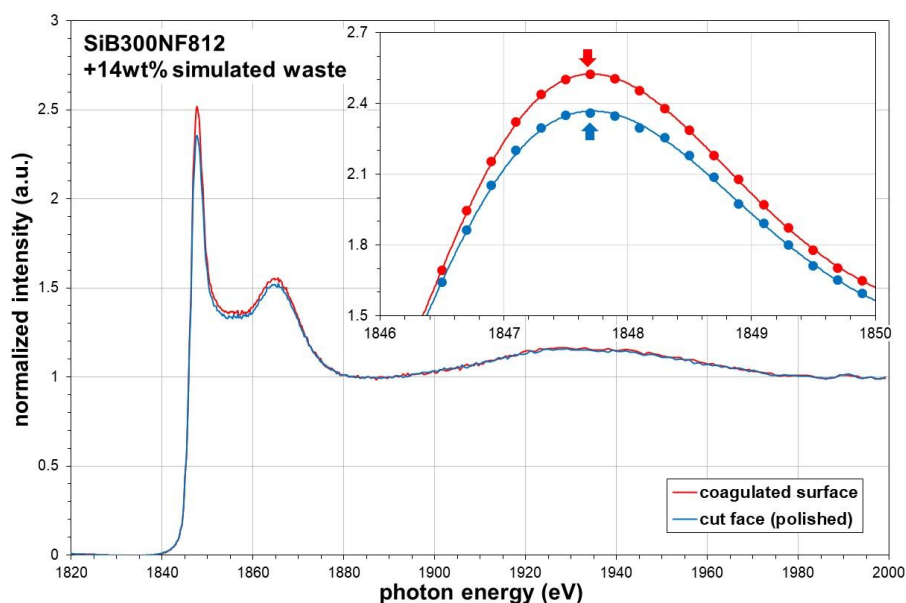


図 4-67 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の Si の K 吸収端 XANES スペクトル

図 4-67 の挿入図に示すように SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 のピークエネルギー値は 1847.65 eV であり、上記(3)項の図 4-62 に示した原料ガラスの SiB300NF812 ガラス No.5 のピークエネルギー値 (1847.80 eV) より低エネルギー側へシフトし、廃液を加えたことによる

ガラス試料の Na_2O 濃度の上昇がその原因と考えられる。また、図 4-62 に示した原料ガラスの SiB300NF812 ガラス No.5 のピーク高さが凝固表層と切断研磨面が同等であったのに対し、SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の凝固表層のピーク高さは切断研磨面より高く、凝固表層と切断研磨面で廃棄物成分濃度が異なる可能性が考えられる。4.2 節 (4)項で述べた SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の O の K 吸収端プリエッジが凝固表層と切断研磨面で異なっており、O の K 吸収端プリエッジが遷移金属酸化物濃度に依存することから、ガラス No.8 の凝固表層と切断研磨面で遷移金属酸化物濃度が異なり、Si の K 吸収端ピーク高さに差が現れたと推察する。

(5) MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成ガラスの Si の K 吸収端 XANES スペクトル

MOX 廃液を加えて作製した ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10 と ^{11}B 組成 STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.11 の凝固表層及び切断研磨面の Si の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-68 に示す。図 4-68 の挿入図に示すように、ガラス No.10 及び No.11 とともに凝固表層のピーク高さが切断研磨面より高く、エネルギー値が低エネルギー側へシフトしている。これは、これら模擬廃棄物ガラスの凝固表層の Na_2O 濃度が、ガラス内部より高まる可能性を示唆すると考えられる。

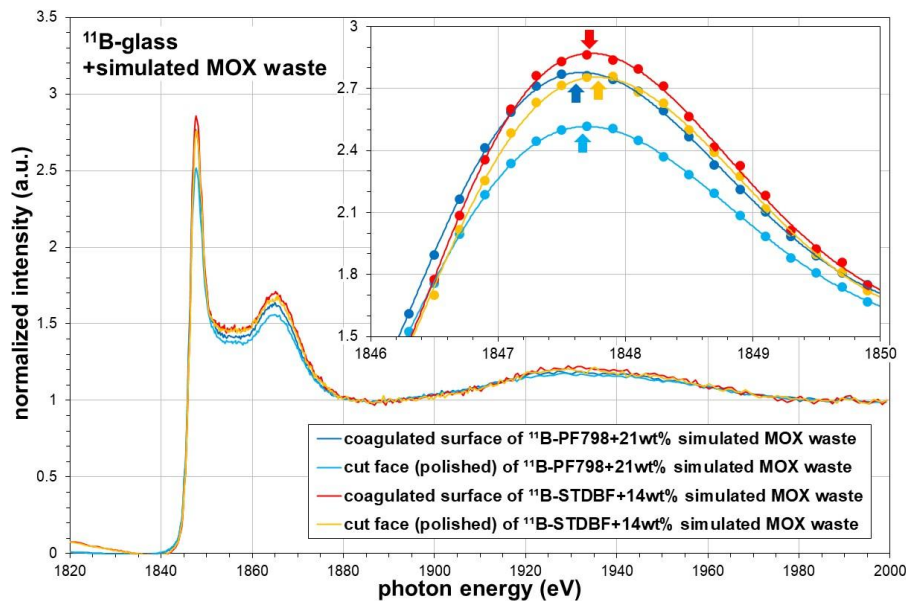


図 4-68 MOX 廃液を加えた ^{11}B 組成模擬廃棄物ガラス No.10, 11 の Si の K 吸収端 XANES スペクトル

(6) STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラスの Si の K 吸収端 XANES スペクトル

STDBF ビーズへ MOX 廃液を加えて作製した STDBF+14wt%MOX 廃液ガラス No.12 及び STDBF+23.4wt%MOX 廃液ガラス No.13 の凝固表層、切断研磨面の Si の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-69 に示す。図 4-69 の挿入図に示すように、廃棄物充填率 23.4wt% のガラス No.13 のピーク高さが 14% のガラス No.12 より高い傾向があり、この原因として表 2-3 (7), (8) の組成に示したガラス No.13 の Na_2O 濃度がガラス No.12 より高いこと起因する。また、STDBF+14wt% MOX 廃液ガラス No.12 の凝固表層のピークが切断研磨面より高く、上記(5)項の ^{11}B 組成ガラスと同様な傾向を示したが、STDBF+23.4wt%MOX 廃液ガラス No.13 は凝固表層より切断研磨面が高いピークとなった。これらの結果は、原料ガラスの STDBF ビーズを溶融した際の粘性が非常に高く、2.5 節のボルタンメトリで評価したように拡散挙動が抑制されるため、原料ガラスビーズと廃棄物成分が均一に化合し難く、特に廃棄物充填率が高い STDBF+23.4wt%MOX 廃液ガラス No.13 はガラス組成が不均質な状態にあると推察する。

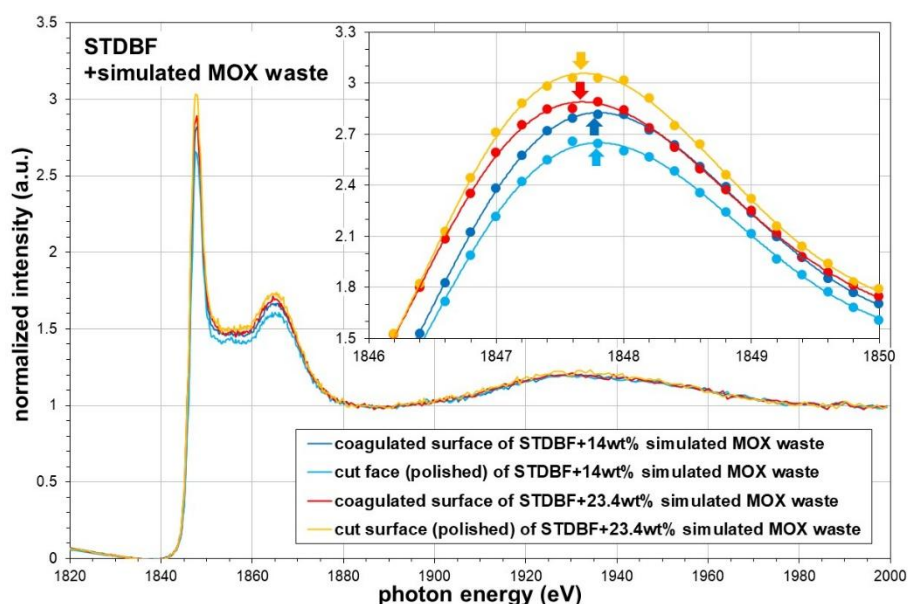


図 4-69 STDBF へ MOX 廃液を加えた模擬廃棄物ガラス No.12, 13 の Si の K 吸収端 XANES スペクトル

4.5 Ce の L₃ 吸収端の XANES スペクトル

Ge 多素子検出器を用いた蛍光収量法で測定した SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 及び ¹¹B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10 の凝固表層、切断研磨面、切断面の Ce の L₃ 吸収端 XANES スペクトルを、CeO₂ 粉末や Ce^(III)含有ガラスのスペクトルとともに、図 4-70 及び図 4-71 に示す。

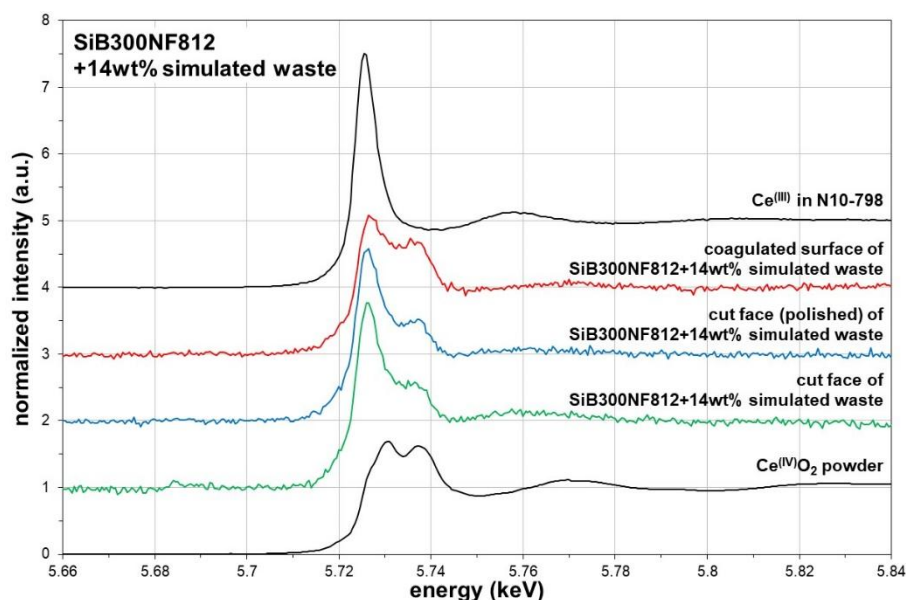


図 4-70 SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 の Ce の L₃ 吸収端 XANES スペクトル

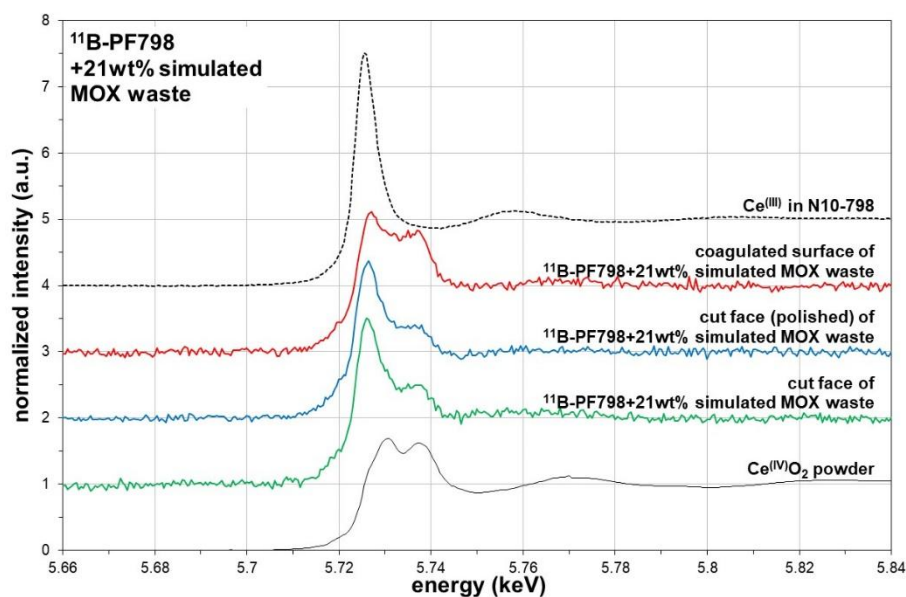
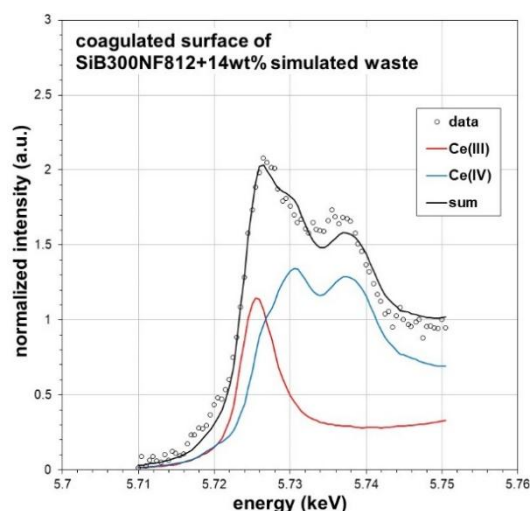


図 4-71 ¹¹B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10 の Ce の L₃ 吸収端 XANES スペクトル

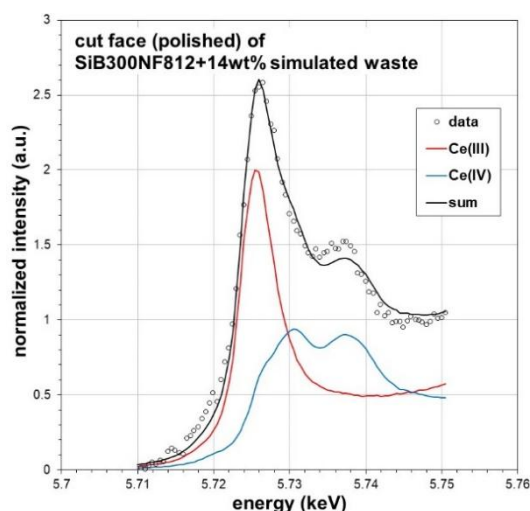
図 4-70 及び図 4-71 の最下段に示す CeO₂ 粉末のスペクトルは、Ce^(IV)状態の CeO₂ 粉末を測定したスペクトルであり、5.730～5.735 keV の領域に 2 つのピークが出現する。また、図 4-70 及び図 4-71 の最上段に示す Ce^(III)含有ガラスのスペクトルは、ガラス中の Ce を Ce^(III)状態に還元処理した

ガラスを測定したスペクトルであり、5.725 keV 付近に急峻なピークが出現し、 $\text{Ce}^{(\text{IV})}$ 状態のピークが消失している^[23]。

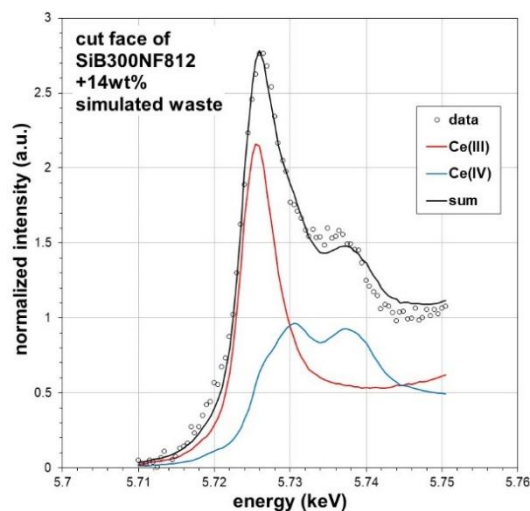
ガラス No.8 及び No.10 の各測定部位のスペクトルは、各測定部位とも 5.725 keV 付近と 5.730 ～5.735 keV にピークが出現し、 $\text{Ce}^{(\text{III})}$ と $\text{Ce}^{(\text{IV})}$ の混在状態であることを確認した。また、ガラス No.8 と No.10 の凝固表層のスペクトルは CeO_2 粉末に近く、切断研磨面及び切断面のスペクトルは $\text{Ce}^{(\text{III})}$ 含有ガラスに近い傾向にあった。これらガラス試料のスペクトルを図 4-72 に示すように CeO_2 粉末や $\text{Ce}^{(\text{III})}$ 含有ガラスのスペクトルで線形結合計算し、各測定部位における Ce 原子価割合を求める。



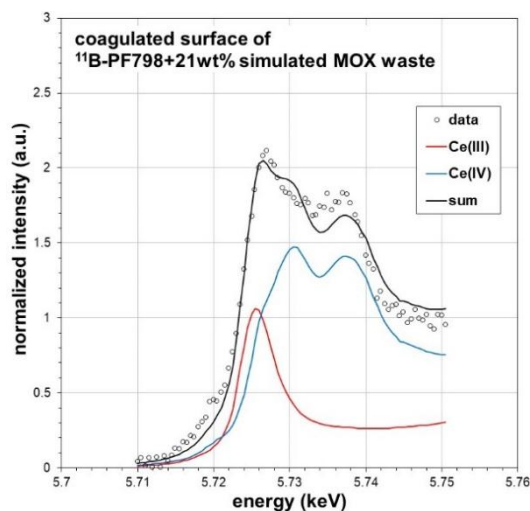
(1) SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液
ガラス No.8 凝固表層



(2) SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液
ガラス No.8 切断研磨面



(3) SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液
ガラス No.8 切断面



(4) 11B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液
ガラス No.10 凝固表層

図 4-72 廃液を加えた模擬廃棄物ガラスの Ce のスペクトル波形分離結果(1/2)

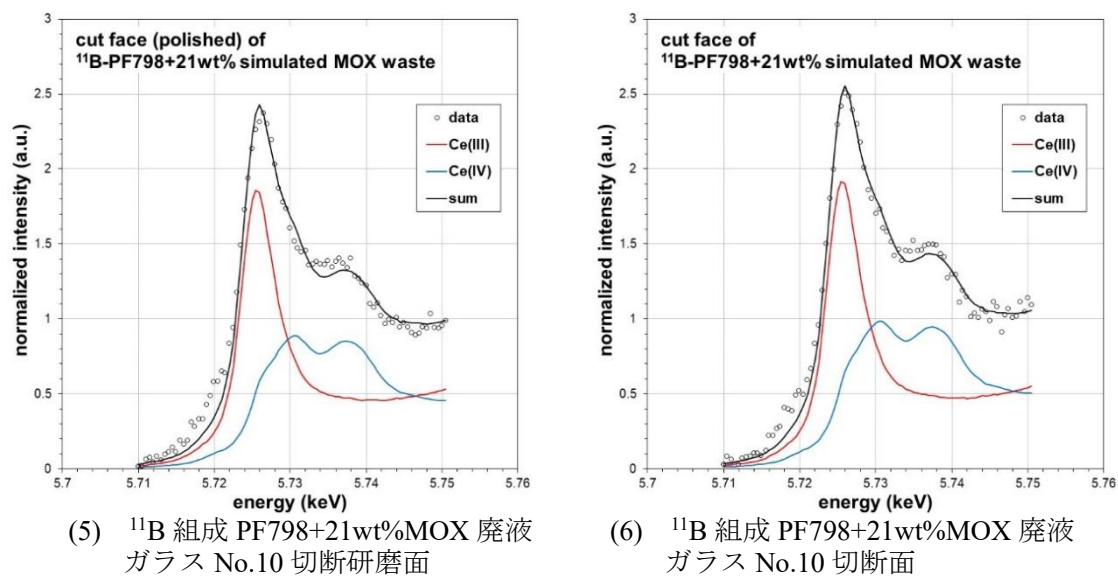


図 4-72 廃液を加えた模擬廃棄物ガラスの Ce のスペクトル波形分離結果(2/2)

SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 及び ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10 の各測定部位における Ce 原子価割合を求めた結果、図 4-73 に示すようにガラス No.8 及び No.10 と、凝固表層の Ce 原子価割合 (Ce(III) : Ce(IV)) が 30 : 70 であり、切断研磨面と切断面の Ce 原子価割合 (Ce(III) : Ce(IV)) が 50 : 50 となる。

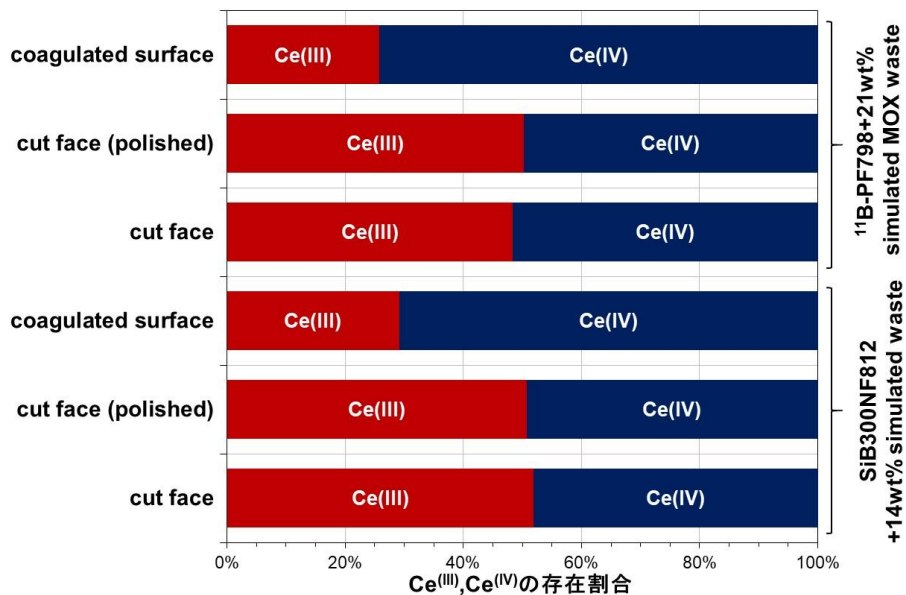


図 4-73 廃液を加えた模擬廃棄物ガラスの Ce 原子価割合

2023 年度の研究において、模擬廃棄物ガラスの凝固表層と切断面（切断研磨面）の Ce 原子価割合と 4.1 節で求めた B-O 配位構造の相関を比較した結果、模擬廃棄物ガラスの凝固表層は $\text{Ce}^{(\text{IV})}$ の存在割合が高く、B-O の 4 配位構造 (BO_4) が増える傾向があり、切断面（切断研磨面）は $\text{Ce}^{(\text{III})}$ の存在割合が高く、B-O の 3 配位構造 (BO_3) が増える傾向があることを確認した^[24]。

そこで、SiB300NF812+14wt%高燃焼度廃液ガラス No.8 及び ^{11}B 組成 PF798+21wt%MOX 廃液ガラス No.10 の凝固表層、切断研磨面及び切断面を対象に、図 4-73 に示した Ce 原子価割合 ($\text{Ce}^{(\text{III})}$: $\text{Ce}^{(\text{IV})}$) と 4.1 節の図 4-14 及び図 4-19 (2)に示した 3 配位構造 (BO_3) Peak A と 4 配位構造 (BO_4) Peak (B_1+B_2) のピーク面積比 (B_1+B_2)/A をプロットする。その結果、図 4-74 に示すように、ガラス試料の凝固表層は図中の赤色点線円内に、切断研磨面及び切断面は図中の青色点線円内に分布する。つまり、2023 年度の結果と同様、模擬廃棄物ガラスの凝固表層は、ガラス内部と比較して 4 配位構造 (BO_4) の割合が多く、 $\text{Ce}^{(\text{IV})}$ の存在割合が増える傾向にあることが確認できた。

溶融した模擬廃棄物ガラスが凝固する過程において、ガラス内部は溶融状態のガラス構造を概ね維持すると考えられ、ガラス試料の凝固表層は、B-O 配位構造が 3 配位構造 (BO_3) から 4 配位構造 (BO_4) へ移行するとともに、ガラス中の $\text{Ce}^{(\text{III})}$ が $\text{Ce}^{(\text{IV})}$ へ酸化する可能性が高いと考えられる。

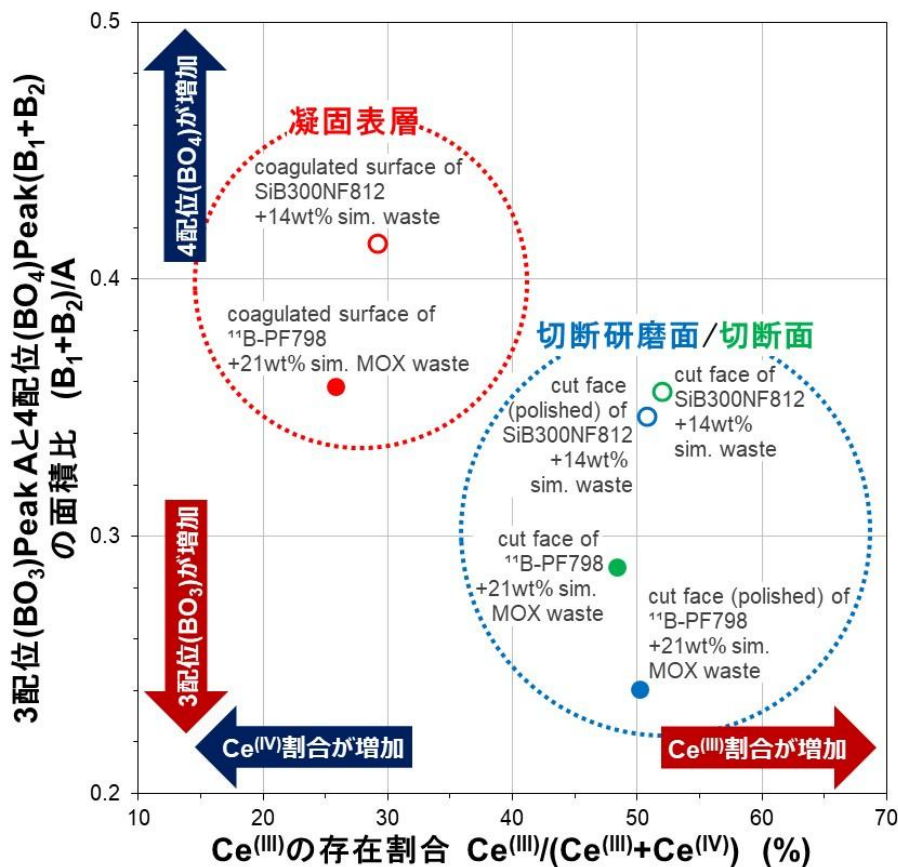


図 4-74 廃液を加えた模擬廃棄物ガラスの B-O 配位構造と $\text{Ce}^{(\text{III})}$ 存在割合の相関

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、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 2023 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) 原料ガラスビーズや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切断研磨面（切断面）の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傾向を確認した。また、基盤研究事業で選定した Al_2O_3 濃度が高い原料ガラスは熔融時の粘性が高く、正確な評価ができなかった。
- (2) 上記(1)項で評価したガラス試料を対象に、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 スペクトルは模擬廃棄物ガラスに Fe_2O_3 等の遷移金属酸化物由来のプリエッジが確認でき、測定部位によって違いがあることを確認した。また、Na 及び Si の K 吸収端 XANES スペクトルは凝固したガラス表層とガラス内部の切断面で大きな違いは認められなかった。
- (3) 上記(1)項で評価した模擬廃棄物ガラスを対象に、Ce の L_3 吸収端 XANES スペクトルを測定した。その結果、凝固したガラス表層の Ce がガラス内部の切断面と比較して酸化状態にあることを確認した。

今後も軟 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る計画である。

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 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(4) (共同研究) , JAEA-Research 2024-014, (2025) p.9.
- [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*, Vol.255, (1999) pp.233-241.
- [5] Fleet, M. E., Muthupari, S., Boron K-edge XANES of borate and borosilicate minerals, *American Mineralogist*, Vol.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*, Vol.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*, Vol. 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[1], p.30.

- [18] 上記[8], p.18.
- [19] 上記[1], p.31.
- [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] 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.
- [23] 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 Apr. 8, 2024).
- [24] 上記[1], p.51.

