

溶融及び凝固条件が模擬廃棄物ガラス構造に 与える影響

Effects of Melting and Coagulating Conditions on
the Structure of Simulated Waste Glasses

永井 崇之 青山 雄亮 岡本 芳浩 長谷川 毅彦
佐藤 誠一 菊池 哲也 畠山 清司

Takayuki NAGAI, Yusuke AOYAMA, Yoshihiro OKAMOTO, Takehiko HASEGAWA
Seiichi SATO, 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

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

溶融及び凝固条件が模擬廃棄物ガラス構造に与える影響

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、
長谷川 豊彦^{*1}、佐藤 誠一^{*1}、菊池 哲也^{*2}、畠山 清司^{*2}

(2025年10月2日受理)

高レベル放射性廃液のガラス固化プロセス研究において、模擬廃棄物ガラスに内在した析出物をXRDで検出しているが、析出物の状態（微細、極微量）によってXRDパターンに析出物ピークが観察されない場合がある。

本研究は、ガラス中の廃棄物成分の溶存状態をより詳細に把握するため、溶融条件や凝固条件を変えて作製した模擬廃棄物ガラスを対象に、ラマン分光測定等によりガラス構造を評価した。

XRDパターンで析出物ピークが観察されなかった模擬廃棄物ガラスをラマン分光測定した結果、ガラス相内の微細な異物を検出できることができた。また、ガラス作製において、溶融状態のガラスを攪拌することや、溶融状態からの冷却速度を速くすることによって、ガラス相内の異物生成を抑制する可能性が高いことを確認した。

ラマン分光計を用いて模擬廃棄物ガラスのSi—O架橋組織を評価した結果、異物が内在する部位と異物が存在しない部位でSi—O架橋組織に違いはなかった。このため、ラマン分光測定で検出された異物はCeO₂やCaMoO₄ではなく、spinel等の化合物組成であると考えられる。

高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設において、模擬廃棄物ガラス内部の状況をX線透過画像観察した結果、溶融状態のガラスを攪拌する操作は、ガラス相内に内在する気泡を低減する効果が認められた。また、ガラスに含まれるMo, Ce, SiのXAFS測定を行った結果、溶融状態での攪拌操作はガラスに含まれるMo, Ce, Siの化学状態に影響しないことを確認した。

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 検査開発株式会社

*2 株式会社E&Eテクノサービス

Effects of Melting and Coagulating Conditions on the Structure of Simulated Waste Glasses

Takayuki NAGAI, Yusuke AOYAMA, Yoshihiro OKAMOTO⁺¹,
Takehiko HASEGAWA^{*1}, Seiichi SATO^{*1}, Tetsuya KIKUCHI^{*2} and Kiyoshi HATAKEYAMA^{*2}

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

(Received October 2, 2025)

In the vitrification process study of high-level radioactive waste liquids, precipitates present in the simulated waste glasses are detected by X-ray diffraction (XRD), but due to the state of the precipitates (fine size, extremely small amount), precipitate peaks cannot be observed in the XRD pattern.

We have evaluated the glass structure of simulated waste glasses prepared under different melting and coagulated conditions using Raman spectroscopy and other methods, in this study.

The simulated waste glass, which does not show any precipitate peaks in the XRD pattern, was subjected to Raman spectroscopy, and it was confirmed that precipitate particles in the glass phase could be detected. And it was confirmed that in glass preparation, stirring the molten glass and increasing the cooling rate from the molten state are likely to suppress the formation of precipitate particles in the glass phase.

The evaluation of the Si—O bridging structure of the glass revealed no difference in the Si—O bridging structure between areas with and without precipitates. The precipitates detected by Raman spectroscopy are not ceria (CeO_2) or calcium molybdate (CaMoO_4), but they are presumed to be compounds such as spinel.

In experiments using synchrotron radiation, X-ray transmission images of the internal state of glasses were observed, and it was confirmed that stirring molten glass is effective in reducing bubbles present in the glass phase. The XAFS measurements of Mo K-edge, Ce L₃-edge, and Si K-edge confirmed that stirring the molten glass does not affect the chemical state of Mo, Ce, and Si contained in the glass.

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

⁺¹ Materials Sciences Research Center, Nuclear Science Research Institute

^{*1} Inspection Development Company Ltd.

^{*2} E&E Techno Service Co., Ltd.

目 次

1. 緒言	1
2. ガラス試料	2
2.1 ガラス試料の組成	2
2.2 ガラス試料の作製方法	4
2.3 ガラス試料の XRD パターン	7
3. ラマン分光測定	9
3.1 顕微レーザラマン分光光度計	9
3.2 ラマン分光測定方法及びスペクトル解析方法	10
3.3 ラマンスペクトル相関係数マッピング	13
3.4 異物を含むガラス相の Si-O 架橋組織	28
3.5 ガラス相に含まれる異物の同定	34
3.6 ラマン分光測定のまとめ	36
4. 放射光利用実験	37
4.1 模擬廃棄物ガラスの X 線透過画像観察	37
4.2 模擬廃棄物ガラスの XAFS 測定	39
4.3 放射光利用実験のまとめ	41
5. 結言	42
参考文献	43

Contents

1. Introduction	1
2. Glass sample	2
2.1 Composition of glass samples	2
2.2 Glass preparation method	4
2.3 XRD pattern of glass samples	7
3. Raman spectrometry	9
3.1 Micro laser Raman spectrophotometer	9
3.2 Raman spectroscopy measurement and spectrum analysis	10
3.3 Mapping of correlation coefficients of Raman spectrum	13
3.4 Si—O bridging structure of glass phase containing precipitate	28
3.5 Identification of precipitates contained in glass phase	34
3.6 Summary of Raman spectroscopy measurement	36
4. Synchrotron radiation utilization experiment	37
4.1 Observation of X-ray transmitted image of glass	37
4.2 XAFS measurement of simulated waste glass	39
4.3 Summary of Synchrotron radiation utilization experiment	41
5. Conclusions	42
References	43

図リスト

図 2-1 ガラス試料 No.1～3 の加熱冷却パターン.....	5
図 2-2 ガラス試料 No.1～3 の測定サンプル加工手順.....	5
図 2-3 ガラス試料 No.4, 5 の加熱冷却パターン.....	6
図 2-4 ガラス試料 No.4, 5 の測定サンプル作製手順.....	6
図 2-5 ガラス試料 No.1～3 測定サンプル研磨仕上げ面の XRD パターン.....	7
図 2-6 ガラス試料 No.1～3 測定サンプル切断面の XRD パターン.....	7
図 2-7 ガラス試料 No.1～3 粉末の XRD パターン.....	8
図 3-1 ガラス円柱頭部の深さ方向ラマンスペクトル.....	10
図 3-2 SiO ₄ 四面体構造の Si—O 架橋組織イメージ.....	11
図 3-3 Si—O 架橋状態(Q ³ 構造, Q ² 構造, Q ¹ 構造)の細分化イメージ.....	12
図 3-4 ガラス試料 No.1 円柱頭部平滑面を測定したラマンスペクトル.....	13
図 3-5 ガラス試料 No.1 円柱頭部平滑面の規格化ラマンスペクトル.....	14
図 3-6 ガラス試料 No.1 円柱頭部平滑面のスペクトル相関係数マッピング.....	14
図 3-7 ガラス試料 No.2 円柱頭部平滑面の規格化ラマンスペクトル.....	15
図 3-8 ガラス試料 No.2 円柱頭部平滑面のスペクトル相関係数マッピング.....	15
図 3-9 ガラス試料 No.3 円柱頭部平滑面の規格化ラマンスペクトル.....	16
図 3-10 ガラス試料 No.3 円柱頭部平滑面のスペクトル相関係数マッピング.....	16
図 3-11 ガラス試料 No.1 研磨仕上げ面の任意箇所 A の規格化ラマンスペクトル.....	17
図 3-12 ガラス試料 No.1 研磨仕上げ面の任意箇所 A のスペクトル相関係数マッピング.....	17
図 3-13 ガラス試料 No.1 研磨仕上げ面の任意箇所 B の規格化ラマンスペクトル.....	18
図 3-14 ガラス試料 No.1 研磨仕上げ面の任意箇所 B のスペクトル相関係数マッピング.....	18
図 3-15 ガラス試料 No.1 研磨仕上げ面の任意箇所 C の規格化ラマンスペクトル.....	19
図 3-16 ガラス試料 No.1 研磨仕上げ面の任意箇所 C のスペクトル相関係数マッピング.....	19
図 3-17 ガラス試料 No.2 研磨仕上げ面のスペクトル相関係数マッピング.....	20
図 3-18 ガラス試料 No.3 研磨仕上げ面のスペクトル相関係数マッピング.....	20
図 3-19 2°C/min 冷却ガラス試料 No.4 凝固表層の規格化ラマンスペクトル.....	21
図 3-20 2°C/min 冷却ガラス試料 No.4 凝固表層のスペクトル相関係数マッピング.....	21
図 3-21 0.2°C/min 冷却ガラス試料 No.5 凝固表層の規格化ラマンスペクトル.....	22
図 3-22 0.2°C/min 冷却ガラス試料 No.5 凝固表層のスペクトル相関係数マッピング.....	22
図 3-23 2°C/min 冷却ガラス試料 No.4 切断面の任意箇所 A の規格化ラマンスペクトル.....	23
図 3-24 2°C/min 冷却ガラス試料 No.4 切断面の任意箇所 A のスペクトル相関係数マッピング.....	23
図 3-25 2°C/min 冷却ガラス試料 No.4 切断面の任意箇所 B の規格化ラマンスペクトル.....	24
図 3-26 2°C/min 冷却ガラス試料 No.4 切断面の任意箇所 B のスペクトル相関係数マッピング.....	24
図 3-27 2°C/min 冷却ガラス試料 No.4 切断面の任意箇所 C の規格化ラマンスペクトル.....	25
図 3-28 2°C/min 冷却ガラス試料 No.4 切断面の任意箇所 C のスペクトル相関係数マッピング.....	25

図 3-29 0.2°C/min 冷却ガラス試料 No.5 切断面の任意箇所 A の規格化ラマンスペクトル.....	26
図 3-30 0.2°C/min 冷却ガラス試料 No.5 切断面の任意箇所 A のスペクトル相関係数マッピング.....	26
図 3-31 0.2°C/min 冷却ガラス試料 No.5 切断面の任意箇所 B の規格化ラマンスペクトル.....	27
図 3-32 0.2°C/min 冷却ガラス試料 No.5 切断面の任意箇所 B のスペクトル相関係数マッピング.....	27
図 3-33 ガラス試料 No.1 円柱頭部平滑面のラマンスペクトル波形分離.....	28
図 3-34 ガラス試料 No.1 研磨仕上げ面の任意箇所 A のラマンスペクトル波形分離.....	29
図 3-35 2°C/min 冷却ガラス試料 No.4 凝固表層のラマンスペクトル波形分離.....	29
図 3-36 2°C/min 冷却ガラス試料 No.4 切断面の任意箇所 B のラマンスペクトル波形分離.....	30
図 3-37 0.2°C/min 冷却ガラス試料 No.5 凝固表層のラマンスペクトル波形分離.....	30
図 3-38 0.2°C/min 冷却ガラス試料 No.5 切断面の任意箇所 B のラマンスペクトル波形分離.....	31
図 3-39 ラマンスペクトル波形分離から算出した各 Q^N 構造ピークの占有面積割合.....	32
図 3-40 模擬廃棄物ガラス円柱頭部の深さ方向ラマンスペクトルを波形分離して算出した各 Q^N 構造ピークの占有面積割合.....	33
図 3-41 異物由来のピークが出現した測定点のラマンスペクトル.....	34
図 3-42 析出粒子含有ガラスのラマンスペクトル.....	35
図 4-43 異物由来のピークが出現した測定点のラマンスペクトル.....	35
図 4-1 ガラス試料 No.1~3 の Mo の K 吸収端透過法 XANES スペクトル.....	39
図 4-2 ガラス試料 No.1~3 及び標準試料の Ce の L ₃ 吸収端計方法 XANES スペクトル.....	40
図 4-3 ガラス試料 No.1~3 の Si の K 吸収端蛍光法 XANES スペクトル.....	40

表リスト

表 2-1 TVF 熱上げカレットの化学組成(メーカ設定値と原子力機構 ICP-AES 分析値)	2
表 2-2 ガラスの溶融条件及び冷却条件.....	4
表 3-1 顕微レーザラマン分光光度計 NRS-5100 の基本仕様及び本研究測定条件.....	9

写真リスト

写真 3-1 本研究に用いた顕微レーザラマン分光光度計.....	9
写真 4-1 ガラス試料 No.1~3 の 20.1 keV (Mo の K 吸収端エネルギー直後) X 線透過画像.....	37

1. 緒言

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

ガラス固化技術に関する研究開発は、ガラス固化体の深地層処分場の建設費等を軽減するため、原料ガラスに充填するHAW量を増やし、ガラス固化体の製造本数を削減する方策が検討された。また、2014～2024年度に経済産業省資源エネルギー庁の「放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術の基盤研究事業」（以下、基盤研究事業）において、原子力発電所の稼働率向上や燃料費の低減を目指した燃料の高燃焼度化や、ウラン・プルトニウム混合酸化物燃料の利用計画から将来発生が予想される多様なHAW組成に適したガラス固化プロセスの検討が行われた。筆者は、上記基盤研究事業の実施項目「構造解析によるガラスの健全性評価」において、顕微レーザーラマン分光計により原料ガラスや模擬廃棄物ガラスを測定し、ガラス組成や作製条件によるホウケイ酸ガラスのSi-O架橋組織等の変化を評価した^[1]。

顕微レーザーラマン分光計は、照射するレーザ光を数μmサイズに集光して焦点位置のラマン散乱光を検出することから、測定したラマンスペクトルはこの焦点位置の局所的な構造を反映している。照射レーザ光の焦点位置を測定サンプルの表面や深さ方向に走査し、焦点位置毎に記録したラマンスペクトルを比較することで、測定部位が微小な領域に限定されるものの、2次元の平面的、3次元の立体的な構造を評価することができる。一例として、模擬廃棄物ガラス塊を対象に凝固したガラス表層を深さ方向にラマン分光測定し、凝固表層とガラス内部のSi-O架橋組織等が異なることを報告している^[2]。また、ガラス相のラマン散乱光強度がCeO₂やCaMoO₄等の析出粒子のラマン散乱光強度と比較して極端に弱いことから、ガラス試料中に点在する微粒子を容易に検出することができる。これについても、模擬廃棄物ガラス表面をXY方向のメッシュ状にラマン分光測定を行い、ガラス相から析出した微粒子の分散状況を把握できることを確認している^[3]。

既往研究^[4]では、模擬廃棄物ガラス中にHAW成分が均一に溶存することを判断するため、XRDパターンに析出物ピークが出現しないことを確認しているが、測定サンプル中に含まれる析出物が少量の場合、測定したXRDパターンに析出ピークが鮮明に観察できない可能性も想定される。そこで、本研究は、溶融条件や凝固条件を変えて作製した模擬廃棄物ガラス塊をラマン分光測定し、溶融条件や凝固条件によるガラス構造への影響を評価した。本研究では、ラマン分光測定による評価結果に加えて放射光XAFS測定による評価も実施し、これらの結果を本報にまとめて記す。

2. ガラス試料

2.1 ガラス試料の組成

本研究に供したガラス試料は、表 2-1 に示す TVF 熱上げカレットを原料に、後述する溶融条件及び冷却条件で作製した。

表 2-1 TVF 熱上げカレットの化学組成（メーカ設定値と原子力機構 ICP-AES 分析値）

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

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

表 2-1 に記した TVF 熱上げカレット組成は、ガラスメーカが作製したフレーク状のガラス片であり、ガラスカレット作製に関する使用原料組成、溶融設備及び溶融条件はメーカ機密扱いの情報であるため、入手できない。同メーカから提供された情報は、原料に無機化合物試薬を使用していること、バッチ作業で耐熱容器に装荷した原料を加熱溶融し、冷却後にフレーク状に粉碎・分級して模擬廃棄物ガラスカレットを製造しているとの説明に限られている。同メーカが添付したガラスカレット組成（メーカ設定値）と原子力機構による ICP-AES 分析結果の比較からカレット作製状況を推定すると、 Al_2O_3 を主成分とするセラミックス製容器で溶融したと考えられる。過去に同メーカへ別組成のガラス試料作製を委託した際の現場作業記録を踏まえると、無機化合物試薬を 1200～1300°C に加熱して 90 min 以上保持した後、液体金属（Sn 等）を敷いたフロートバス又は金属板上に溶融ガラスを移し、厚さ 1mm 程度の模擬廃棄物ガラス板に成形し、室温まで徐冷してから粉碎したと推察する。

2.2 ガラス試料の作製方法

表 2-1 に記した組成の TVF 熱上げカレット 50~100 g を Al_2O_3 ルツボ (SSA-H : 95%- Al_2O_3 、3% SiO_2 、又は SSA-S : 99.6%- Al_2O_3 、0.1% SiO_2) に装荷し、大気雰囲気のマッフル炉内で加熱溶融して作製したものをガラス試料とした。ガラス試料の溶融条件及び冷却条件を表 2-2 に記す。

表 2-2 ガラスの溶融条件及び冷却条件

No.	容器	加熱条件	冷却条件
1	Al_2O_3 ルツボ (SSA-H)	<ul style="list-style-type: none"> マッフル炉で加熱 室温→1150 °C : 2 h で昇温 1150°C で 2.5 h 保持 攪拌操作：無 	<ul style="list-style-type: none"> 黒鉛モールドへ流し込み 510°C→室温：徐冷操作
2	Al_2O_3 ルツボ (SSA-H)	<ul style="list-style-type: none"> マッフル炉で加熱 室温→1150 °C : 2 h で昇温 1150°C で 2.5 h 保持 攪拌操作：3 回 	<ul style="list-style-type: none"> 黒鉛モールドへ流し込み 510°C→室温：徐冷操作
3	Al_2O_3 ルツボ (SSA-H)	<ul style="list-style-type: none"> マッフル炉で加熱 室温→1150 °C : 2 h で昇温 1150°C で 2.5 h 保持 攪拌操作：3 回 (No.2 の 3 倍程度の攪拌) 	<ul style="list-style-type: none"> 黒鉛モールドへ流し込み 510°C→室温：徐冷操作
4	Al_2O_3 ルツボ (SSA-S) 蓋付	<ul style="list-style-type: none"> マッフル炉で加熱 室温→1100 °C : 1.5 h で昇温 1100°C で 0.5 h 保持 攪拌操作：無 	<ul style="list-style-type: none"> Al_2O_3 ルツボのまま冷却 1100°C→600°C : 2°C/min 冷却 600°C→室温：炉内放冷
5	Al_2O_3 ルツボ (SSA-S) 蓋付	<ul style="list-style-type: none"> マッフル炉で加熱 室温→1100 °C : 1.5 h で昇温 1100°C で 0.5 h 保持 攪拌操作：無 	<ul style="list-style-type: none"> Al_2O_3 ルツボのまま冷却 1100°C→600°C : 0.2°C/min 冷却 600°C→室温：炉内放冷

ガラス試料 No.1~3 は、溶融ガラス状態における攪拌操作によるガラス構造へ与える効果を確認するために作製した。ガラス試料 No.1~3 の作製手順は、1150°C の溶融状態を 2.5 h 保持した後、溶融ガラスを Al_2O_3 ルツボ (SSA-H) から黒鉛モールドへ流し込み、510°C から室温まで徐冷操作（標準降温速度 16.7°C/h）を行った。図 2-1 にガラス試料 No.1~3 の加熱冷却パターンを示す。また、ガラス試料 No.2 と No.3 は 1150°C 到達から 1.0 h 後、1.25 h 後、1.5 h 後の計 3 回、マッフル炉から一時的にルツボを取り出し、石英ガラス棒を用いて溶融ガラスを攪拌した。ガラス試料 No.2 の攪拌操作は従来と同様に行い、ガラス試料 No.3 は従来の 3 倍程度の回数で攪拌した。

図 2-1 に付記した写真（ガラス円柱（例））に示すように、溶融ガラスが凝固する際にガラス自体が熱収縮するため、黒鉛モールドから取り出したガラス試料 No.1~3 のガラス円柱頭部の中央に深さ 10 mm 程度の引け巣が形成される。ラマン分光測定に供したガラス試料 No.1~3 は、図 2-2 に示

すように円柱の中央部から厚さ 1 mm の薄板形状に湿式切断機で切出した後、片面を鏡面仕上げした測定サンプルに加えて、ガラス円柱頭部平滑面を測定に供した。

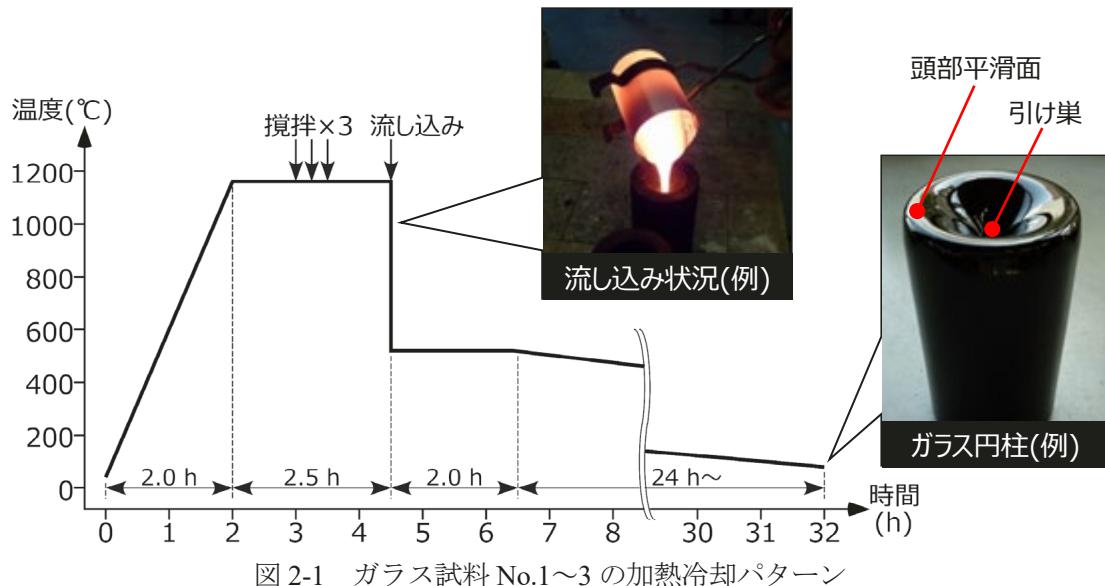


図 2-1 ガラス試料 No.1～3 の加熱冷却パターン

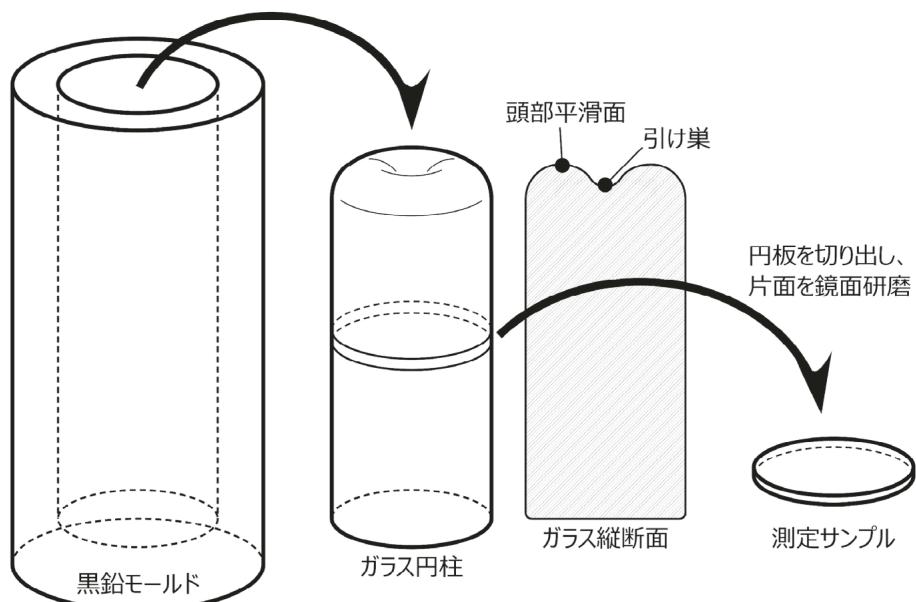


図 2-2 ガラス試料 No.1～3 の測定サンプル加工手順

ガラス試料 No.4, 5 は、溶融ガラス状態から凝固に至る冷却速度によるガラス構造へ与える効果を確認するために作製した。ガラス試料 No.4, 5 の作製手順は、蓋付 Al_2O_3 ルツボ (SSA-H) で 1100°C の溶融状態を 0.5 h 保持した後、攪拌操作を行わず、 Al_2O_3 ルツボに入れたままの状態でガラス試料 No.4 は 2°C/min、ガラス試料 No.5 は 0.2°C/min の冷却速度で 600°C まで降温し、その後マップル炉内で室温まで自然放冷した。図 2-3 にガラス試料 No.4, 5 の加熱冷却パターンを、図 2-4 に測定サンプルの作製手順を示す。

ガラス試料 No.4, 5 の測定サンプルは、図 2-4 に示すようにルツボに入れたまま凝固させたガラス塊の凝固面付近を湿式切断機で切出し、緩やかな凹面形状の凝固表層及び切断した平滑面を測定に供した。

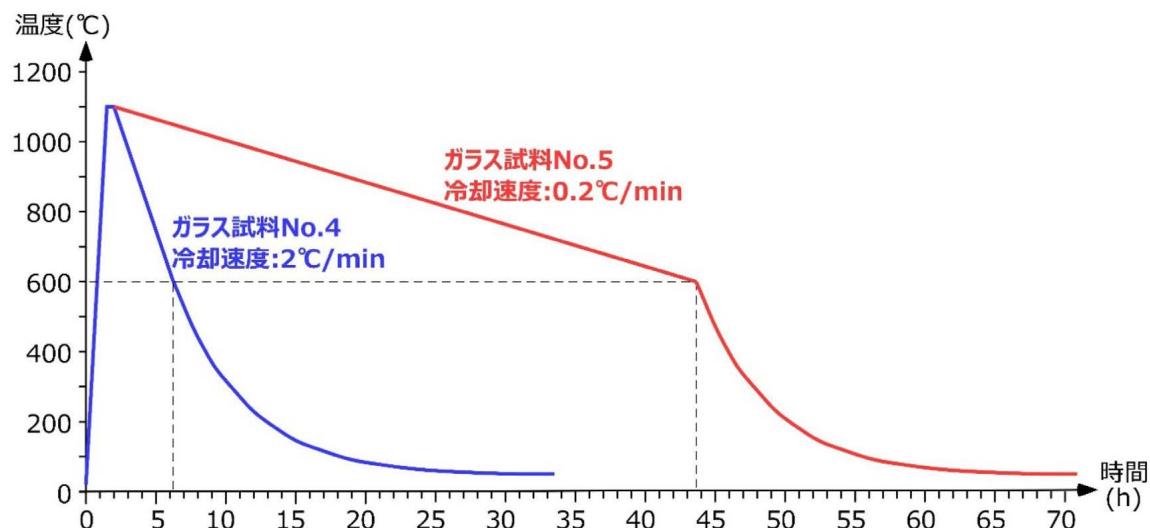


図 2-3 ガラス試料 No.4, 5 の加熱冷却パターン

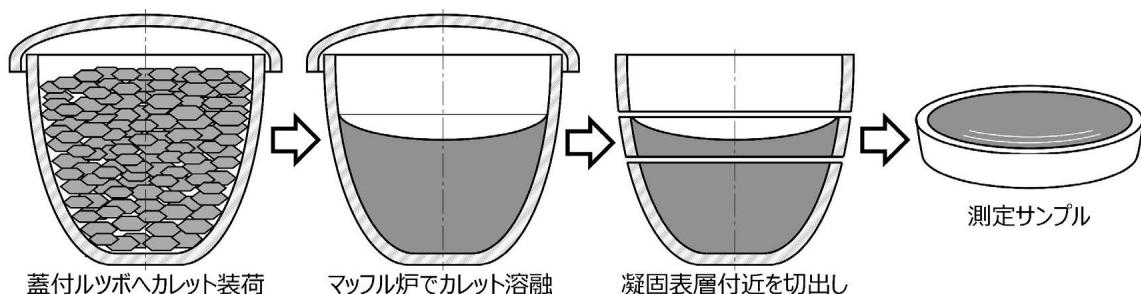


図 2-4 ガラス試料 No.4, 5 の測定サンプル作製手順

2.3 ガラス試料の XRD パターン

本研究に供したガラス試料は、XRD パターンに有意な析出物ピークが出現しないと予想されるが、ガラス試料 No.1~3 の測定サンプル（薄板形状）の状態を確認するため、研磨仕上げ面と切断面を XRD 測定した。XRD 測定は、東北大学多元物質科学研究所の X 線回折装置 Mini Flex 600（株式会社リガク製）を用いて、サンプルホルダへ測定サンプルを直接セットし、回折角度 5~90°で測定した。図 2-5 に研磨仕上げ面、図 2-6 に切断面の XRD パターンを示す。いずれの XRD パターンも析出物ピークは出現せず、攪拌操作による差や測定面の差は認められなかった。

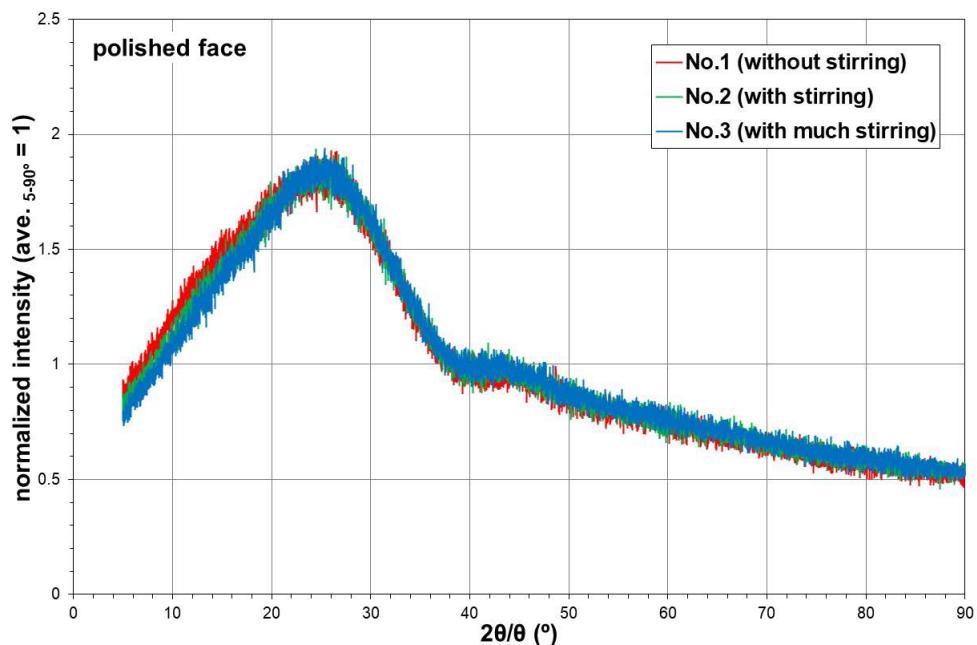


図 2-5 ガラス試料 No.1~3 測定サンプル研磨仕上げ面の XRD パターン

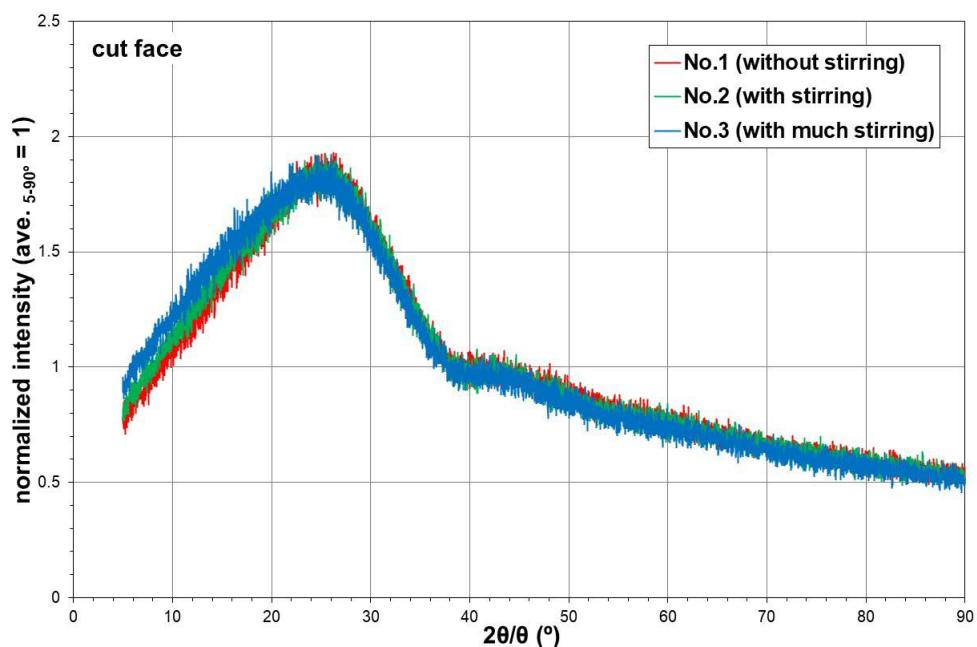


図 2-6 ガラス試料 No.1~3 測定サンプル切断面の XRD パターン

また、図 2-2 に示した測定サンプルを切出したガラス試料 No.1～3 のガラス円柱残材の一部を粉末化し、X 線回折装置 Ultima IV（株式会社リガク製）を用いて、回折角度 10～80°で測定した。粉末サンプルを測定した結果、図 2-7 に示すように XRD パターンとも析出物ピークは出現せず、図 2-5 及び図 2-6 に示した薄板形状の測定サンプルの XRD パターンと比較して 20°以下の低角度側のパターン形状が若干異なるものの、同等の XRD パターンを示し、溶融ガラス状態における攪拌操作による XRD パターンの差異は確認されなかった。

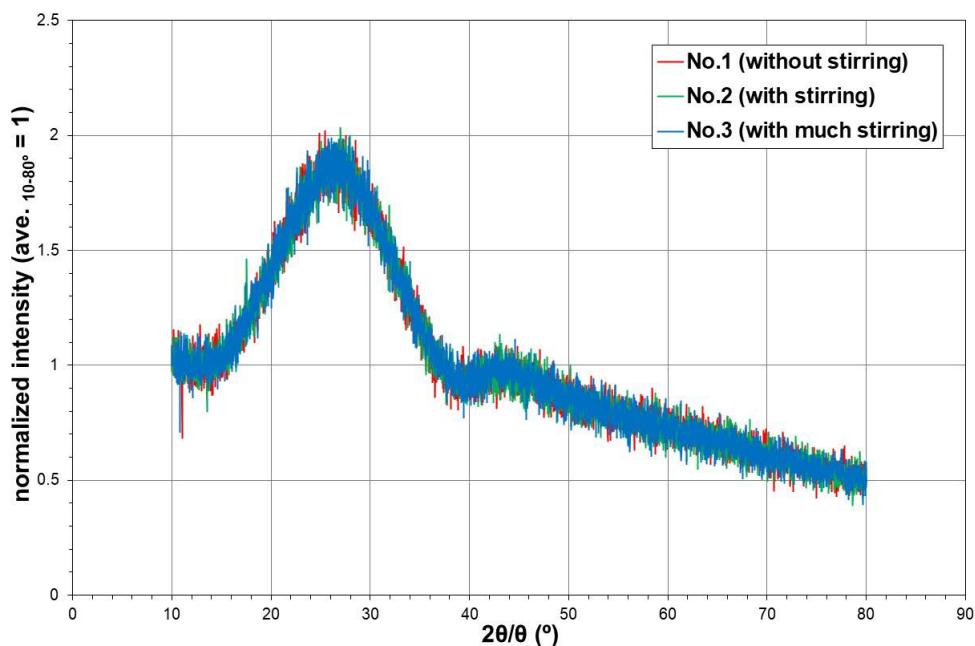


図 2-7 ガラス試料 No.1～3 粉末の XRD パターン

3. ラマン分光測定

3.1 顕微レーザラマン分光光度計

本研究に用いたラマン分光計は、顕微レーザラマン分光光度計 NRS-5100（日本分光株式会社製）の基本仕様（表 3-1 参照）から、主な研究対象であるガラス等の非晶質酸化物のラマン散乱光の検出に適した装置構成へ変更し、レーザ発振器の出力を 500 mW（波長 532 nm）に増強している。ラマン分光計は写真 3-1 に示すように分光計本体と制御用 PC 等から構成され、分光計本体は地震等の振動による光路変動を軽減するため、免振台上に設置している。なお、日本産業規格（JIS C6802 「レーザー製品の安全基準」）によれば、レーザ発振器の出力 500 mW はレーザ機器のクラス 4 に相当するが、分光計測定扉が閉じた状態でのみレーザ光が導入されるインターロックが設置されており、分光計本体から漏洩するレーザ光の出力は 0.39 mW 以下に低減されるため、当該ラマン分光計はレーザ機器のクラス 1 となり、メーカ取扱説明書に則って使用する限り、特段の制約は受けない。

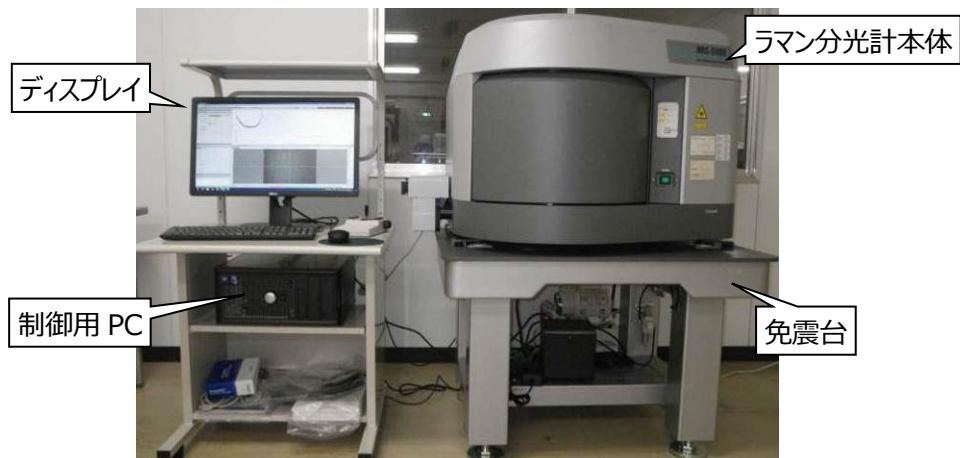


写真 3-1 本研究に用いた顕微レーザラマン分光光度計

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

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

3.2 ラマン分光測定方法及びスペクトル解析方法

既往研究^[2]より、ガラス相以外の異物が存在しない化学組成が均質なガラスを表 3-1 に記したラマン分光計基本仕様で測定した場合、概ね同様な形状のラマンスペクトルが得られることが分かっている。ここで、スリットのサイズを大きくすると、検出するラマン散乱光の強度は高くなるものの、測定したラマンスペクトルの波数分解能が下がり、結晶性の測定サンプルから観察される先鋭なラマンピークがブロードな形状に変化する。一方、ピンホールスリットを選択すると、照射レーザ光の焦点以外からのラマン散乱光を軽減でき、矩形スリットで測定したラマンスペクトルと比較して高い空間分解能のスペクトルが得られるが、空間分解能や波数分解能を高めた条件で測定した場合、検出されるラマン散乱光の強度が低くなり、明瞭なスペクトルを得るために露光時間を長く設定する必要がある。また、ラマン散乱光の強度を高める目的で照射レーザ光の出力を単純に上げた場合、レーザ光によって測定サンプルが損傷（溶融）する。このため、測定サンプルに影響を与えない条件選定が重要となる。

1 章の緒言で述べたように、ピンホールスリットを用いて模擬廃棄物ガラス塊を対象に凝固したガラス表層を深さ方向にラマン分光測定し、凝固表層とガラス内部の Si-O 架橋組織等の相違を観察した^[2]。例として、既往研究^[2]において作製したガラス（原料ガラス PF798 に Na₂O を 10wt% 添加）の円柱頭部平滑面と、表 2-1 の TVF 熱上げカレットから表 2-2 のガラス試料 No.2 と同様に作製したガラス円柱頭部平滑面を対象に、ピンホールスリット 25 μmφ を用いて深さ方向に焦点距離を変えて測定したラマンスペクトルを図 3-1 に示す。

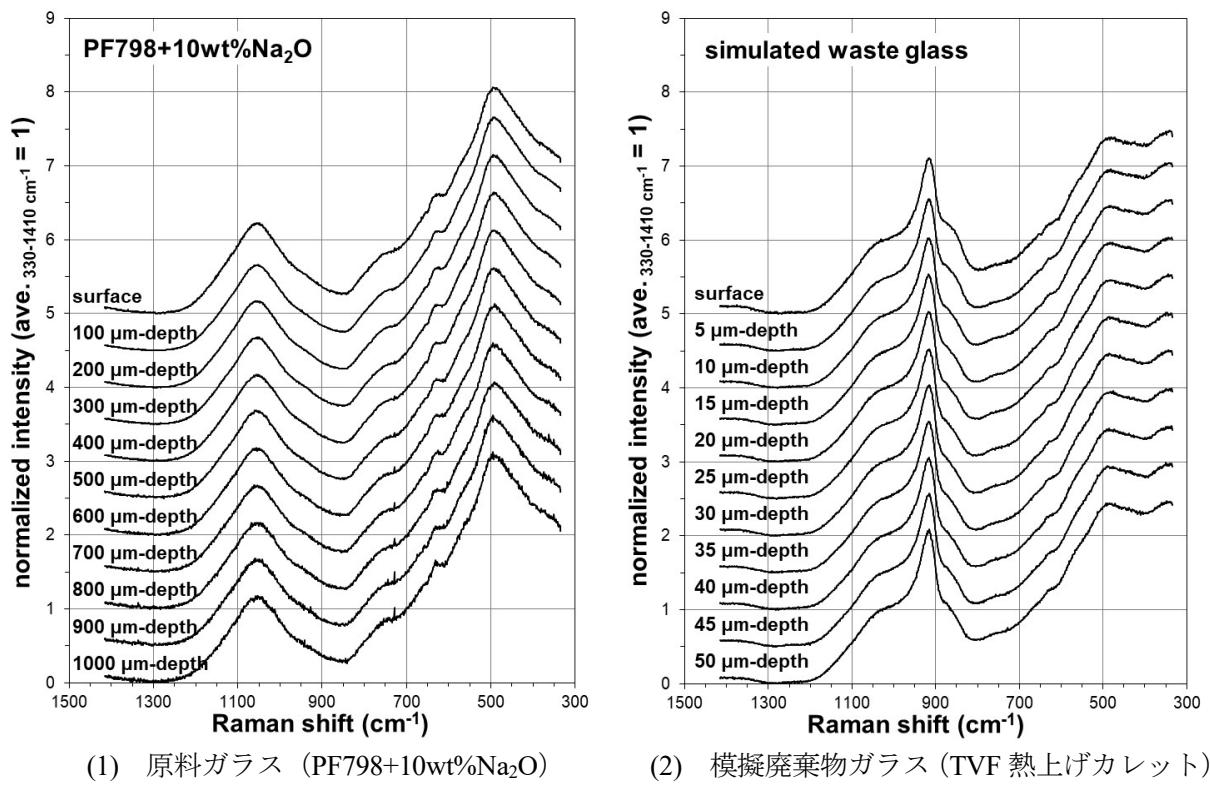


図 3-1 ガラス円柱頭部の深さ方向ラマンスペクトル

図 3-1(1)に示した原料ガラスの場合、表面から深さ 1000 μm に焦点位置を合わせてラマン分光測定しても表面と同様なスペクトルが得られる。これは、原料ガラスが可視光領域（照射レーザ及びラマン散乱項の波長）で高い透過率を有し、照射レーザ光焦点からのラマン散乱光が減衰せずに検出器に達するためである。一方、図 3-1(2)に示した模擬廃棄物ガラスの場合、可視光領域に高い吸光度を持つ元素が含まれており、照射レーザ光の減衰に加えて焦点からのラマン散乱光も減衰するため、明瞭なスペクトルが得られる深さの限界は表面から 50 μm 程度と考えられる。また、模擬廃棄物ガラスは、溶融状態から凝固する過程で凝固表層の組成がわずかに異なるため、凝固表面から深さ 20 μm までにスペクトル形状が変化し、深さ 20~50 μm で概ねスペクトル形状が安定する。

そこで、本研究でラマン分光測定におけるマッピング評価は、照射レーザの焦点距離を表面から深さ 20 μm 又は 50 μm で行った。マッピング評価に資するラマンスペクトルは、XY 両軸 10 μm 間隔で X 方向 -300~+300 μm、Y 方向 -200~+200 μm の領域 600×400 μm ($61 \times 41 = 2501$ 点) を測定し、得られた各スペクトルの測定波数範囲 (330~1410 cm⁻¹) における最小強度を 0、最大強度を 1 に規格化し、ガラス相の X=0 μm, Y=0 μm の規格化スペクトルを基準スペクトル形状として、各測定点の規格化スペクトル形状との相関係数を算出し図示した。マッピング評価の手順は、後述する 3.3 節の評価結果冒頭に記す。

原料ガラス及び模擬廃棄物ガラスはホウケイ酸ガラスであり、図 3-1 に示したラマンスペクトルは、600 cm⁻¹ 以下にケイ酸ガラスの Si—O 環状組織由来のラマンピーク^[5]、600~800 cm⁻¹ にホウ酸ガラスの B—O 組織由来のラマンピーク^[6]、及び 800~1300 cm⁻¹ にケイ酸ガラスの Si—O 架橋組織由来のラマンピークが出現する。これまでガラス作製履歴等による Si—O 架橋組織への影響を評価しており^[2]、本研究も同様に 800~1300 cm⁻¹ に出現する Si—O 架橋組織由来のラマンピークを評価した。本研究で評価した TVF 熱上げカレットは表 2-1 に記したように MoO₃ 及び P₂O₅ を含み、900 cm⁻¹ 付近に Mo—O 組織由来のラマンピーク^[7]、890~950 cm⁻¹ に Mo—O—P 結合由来のラマンピーク^[8]が出現する。なお、リン酸化合物の P—O 組織由来の尖鋭なラマンピークは 950~1000 cm⁻¹ に出現し^[9]、測定サンプル中にリン酸化合物粒子が掲載された場合、容易に検出することができる。

Si—O 架橋組織は、Si—O 環状組織と同様な SiO₄ 四面体構造であるが、架橋酸素数が 4 つの Q⁴ 構造、3 つの Q³ 構造、2 つの Q² 構造、1 つの Q¹ 構造、全くない Q⁰ 構造の 5 種類が存在する^[10]。Q^N 構造のイメージを図 3-2 に示す。また、同じ Q^N 構造 (N=1~3) でも隣接する Si—O 構造によってラマンピーク波数が若干異なるため、隣接する Q^N 構造の N 値を併記して Q^N 構造を細分化して標記する事例^[11]もあり、これら Q^N 構造を細分化したイメージを図 3-3 に示す。

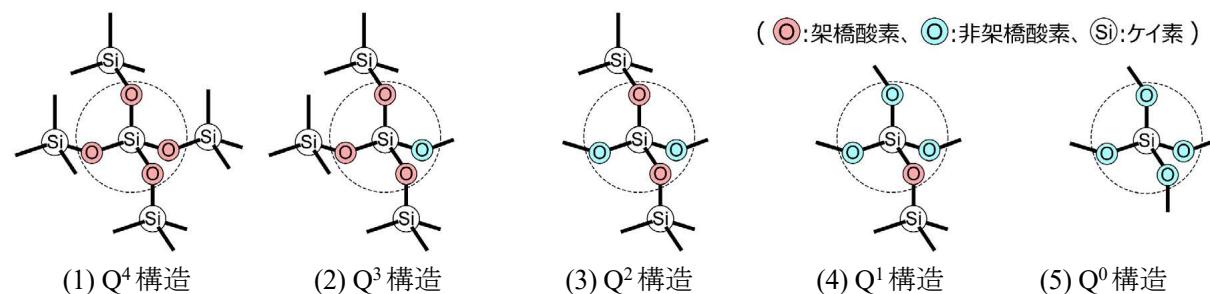
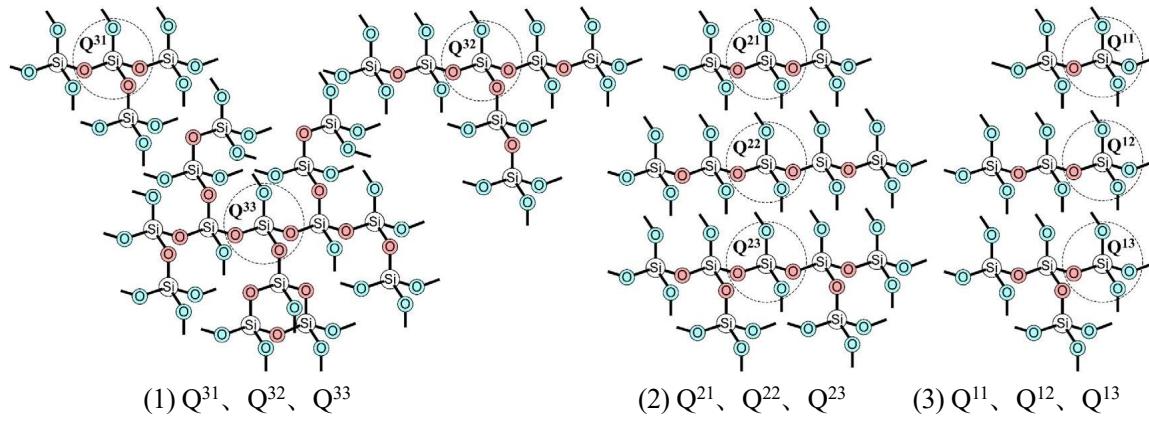


図 3-2 SiO₄ 四面体構造の Si—O 架橋組織イメージ

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

ラマンスペクトルの解析方法は、測定スペクトルから $800\sim1300\text{ cm}^{-1}$ に出現する Si-O 架橋組織の架橋酸素数 $N = 0\sim4$ の Q^N 構造と Mo-O 組織由来の各ピークへ波形分離し、各ピークの占有面積を求め、ラマンスペクトルにおける各ピークの占有面積割合の変化を評価した。ここで、測定スペクトルの規格化は、測定波数範囲 $330\sim1410\text{ cm}^{-1}$ におけるラマン散乱強度の最小値を 0、平均値を 1 として算出し、各ピークへの波形分離は、ピーク波形がガウス関数に近似できると仮定し、最小二乗近似により波形をフィッティングした。また、図 3-3 に示した Si-O 架橋組織の Q^1 構造、 Q^2 構造及び Q^3 構造の各ピークは、 $Q^{1(1)}$ 構造、 $Q^{1(2)}$ 構造、 $Q^{2(1)}$ 構造、 $Q^{2(2)}$ 構造、 $Q^{3(1)}$ 構造、 $Q^{3(2)}$ 構造として波形を分離した。波形分離計算は、ケイ酸ガラスの Q^N 構造ピーク波数^[10]を参考に、 Q^N 構造ピークの中心波数を $Q^0 : 850\text{ cm}^{-1}$ 、 $Q^{1(1)} : 880\text{ cm}^{-1}$ 、 $Q^{1(2)} : 920\text{ cm}^{-1}$ 、 $Q^{2(1)} : 950\text{ cm}^{-1}$ 、 $Q^{2(2)} : 1000\text{ cm}^{-1}$ 、 $Q^{3(1)} : 1050\text{ cm}^{-1}$ 、 $Q^{3(2)} : 1100\text{ cm}^{-1}$ 、 $Q^4 : 1200\text{ cm}^{-1}$ に固定し、各 Q^N 構造ピークの振幅と高さを算出した。Mo-O 組織由来のピークは、初期条件の中心波数を 900 cm^{-1} として、Si-O 架橋組織の各 Q^N 構造ピークのフィッティングとともに、ピークの中心波数、振幅及び高さを求めた。なお、Mo-O-P 結合由来のラマンピークは、Mo-O 組織由来のピークと出現する波数領域が重畠しており、表 2-1 に記した TVF 熱上げカレット組成で Mo 濃度を比較して P 濃度が低いことから、本研究のスペクトル解析では評価から除外した。

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

3.3 ラマンスペクトル相関係数マッピング

(1) 搅拌操作によるガラス凝固表層の異物分布状況

ラマンスペクトルの相関係数マッピング評価の一例として、溶融ガラス状態での搅拌操作を省いて作製したガラス試料 No.1 のガラス円柱頭部平滑面（図 2-2 参照）を対象に、評価手順を以下に記す。

照射レーザ焦点をガラス試料 No.1 の円柱頭部平滑面の表面から深さ 50 μm に合わせ、XY 両軸 10 μm 間隔で X 方向 -300～+300 μm, Y 方向 -200～+200 μm の領域 600×400 μm (61×41 = 2501 点) のラマンスペクトルを測定した。ここで、スペクトル形状の相関係数を比較するため、領域の中心 (X = 0 μm, Y = 0 μm) の測定スペクトルにガラス相以外のラマンピークが出現しないことを予め確認した上で、これを基準スペクトルに設定した。測定したラマンスペクトルは、図 3-4 に示すように測定点によって散乱光強度に強弱が観察される。基準スペクトルに設定した中心 (X = 0 μm, Y = 0 μm) の測定スペクトルを図 3-4 中の黒線で示し、ガラス相以外のラマンピークが出現した他の測定点 (X = -200 μm, Y = -70 μm) のスペクトルを赤線等で示す。

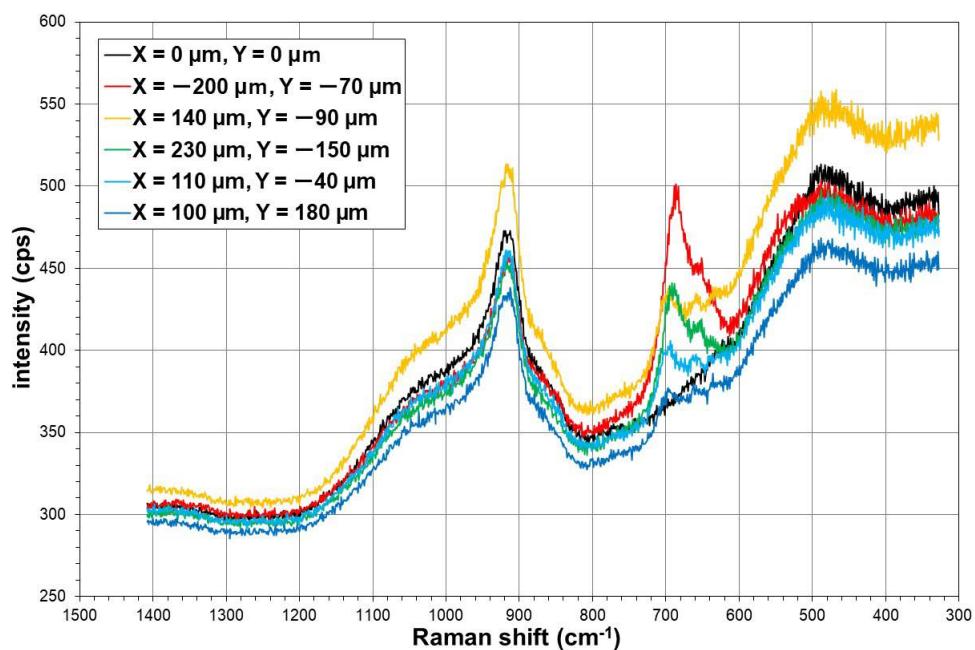


図 3-4 ガラス試料 No.1 円柱頭部平滑面を測定したラマンスペクトル

図 3-4 の測定スペクトル毎に測定波数範囲の最小強度を 0、最大強度を 1 に規格化したスペクトルを図 3-5 に示す。この図を見ると中心 (X = 0 μm, Y = 0 μm) のスペクトル（図 3-5 中の黒線）と比較して、測定点 (X = -200 μm, Y = -70 μm) のスペクトル（図 3-5 中の赤線）は、800～1300 cm⁻¹ に出現する Si-O 架橋組織由来のラマンピーク形状に大きな差は認められないものの、600～700 cm⁻¹ にガラス相以外のラマンピークが出現しており、極微量の異物がガラス相に内在していると推察できる。図 3-5 中の黒線で示した中心 (X = 0 μm, Y = 0 μm) のスペクトル形状を基準に計 2501 点のスペクトル形状の相関係数を算出し、相関係数の分布を図 3-6 に図示した。

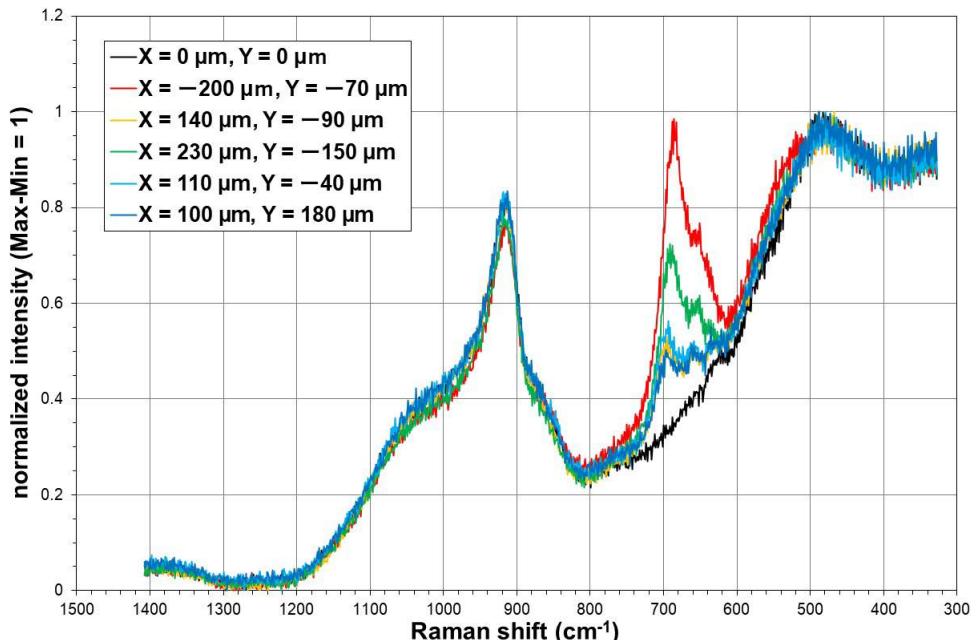


図 3-5 ガラス試料 No.1 円柱頭部平滑面の規格化ラマンスペクトル

ここで、相関係数が 1 の場合、基準スペクトルと一致した形状であり、相関係数が小さくなるほど基準スペクトル形状から変化していることを示す。図 3-6 中に黄緑色の箇所 ($X = -200 \mu\text{m}$, $Y = -70 \mu\text{m}$) と黄色の箇所 ($X = 230 \mu\text{m}$, $Y = -150 \mu\text{m}$) が確認でき、これら測定点は図 3-5 に示した異物由来のピークが $600\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ に出現している。このことから、図 3-6 のようなマッピング評価により、異物を検知できると判断した。

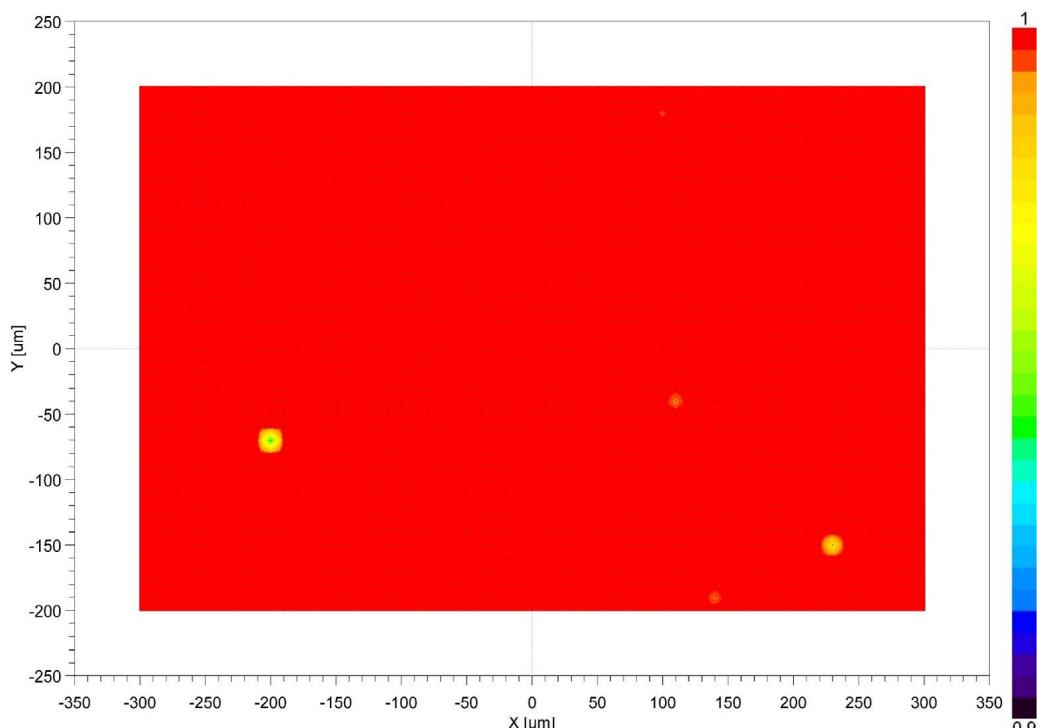


図 3-6 ガラス試料 No.1 円柱頭部平滑面のスペクトル相関係数マッピング

前述の手順に従い、従来の攪拌操作で作製したガラス試料 No.2 のガラス円柱頭頂平滑面をラマン分光測定し、図 3-7 に示すスペクトルに規格化してスペクトル形状の相関係数の分布を図 3-8 に図示した。図 3-7 に示したスペクトルは 600~700 cm⁻¹ に異物由来の小さなピークが出現するが、図 3-8 に示した測定領域 600×400 μm において全体的に異物がほとんどないガラス相であると認識できる。

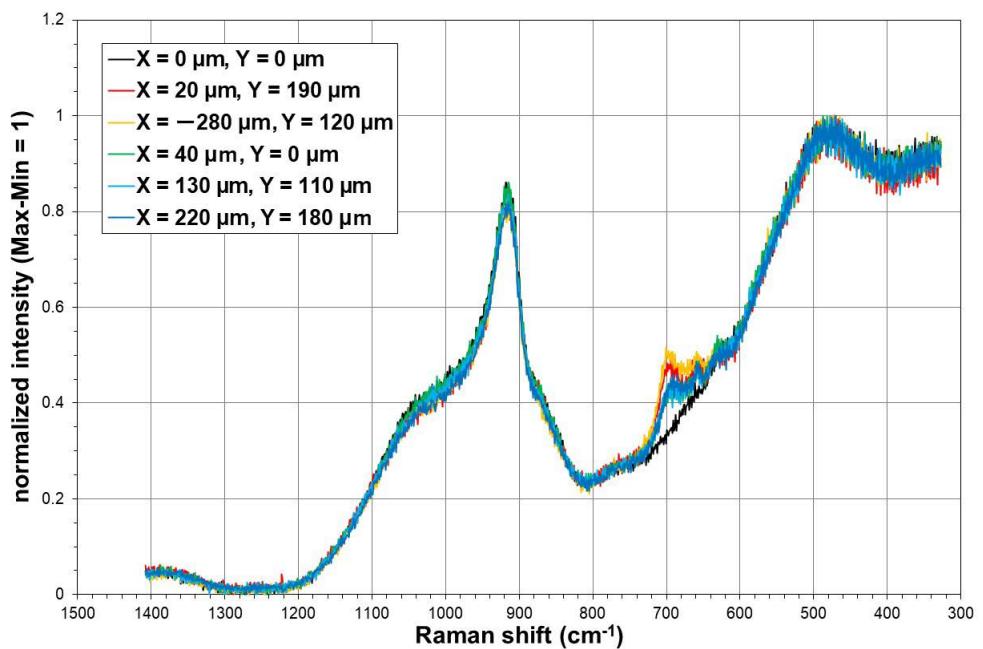


図 3-7 ガラス試料 No.2 円柱頭部平滑面の規格化ラマンスペクトル

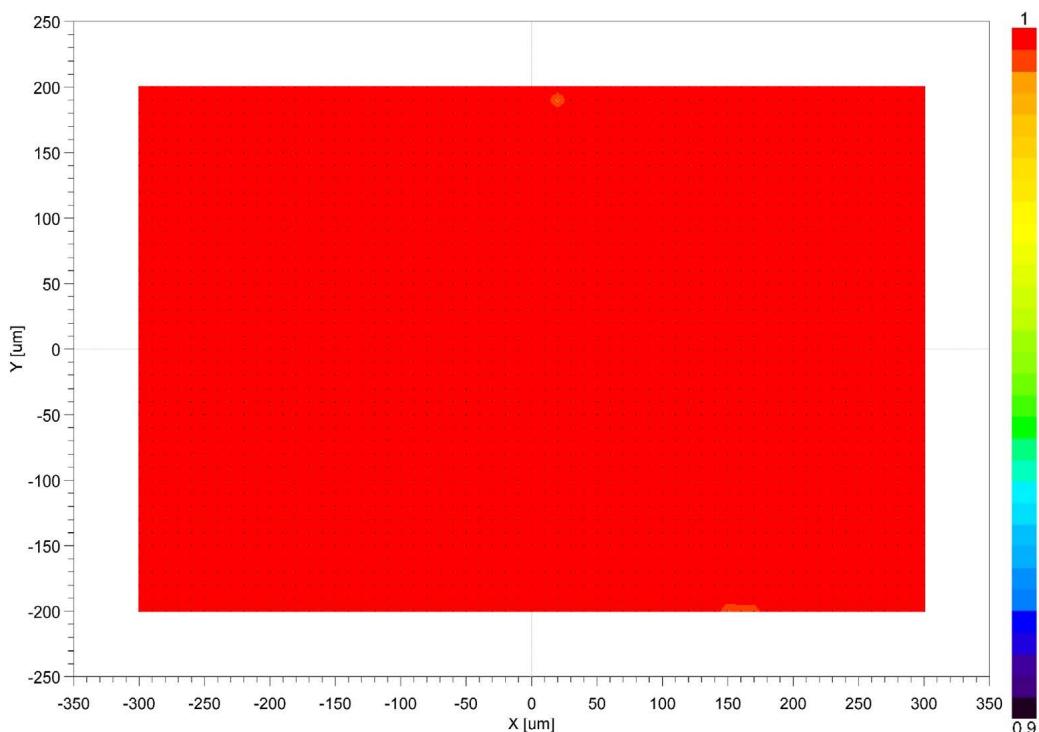


図 3-8 ガラス試料 No.2 円柱頭部平滑面のスペクトル相関係数マッピング

同様に、従来の3倍程度の回数攪拌したガラス試料No.3のガラス円柱頭頂平滑面をラマン分光測定し、図3-9に示すスペクトルに規格化してスペクトル形状の相関係数の分布を図3-10に図示した。図3-9に示したスペクトルは600～700 cm⁻¹に異物由來のピークの出現はわずかであり、図3-10に示した測定領域600×400 μmは異物がないガラス相と判断できる。

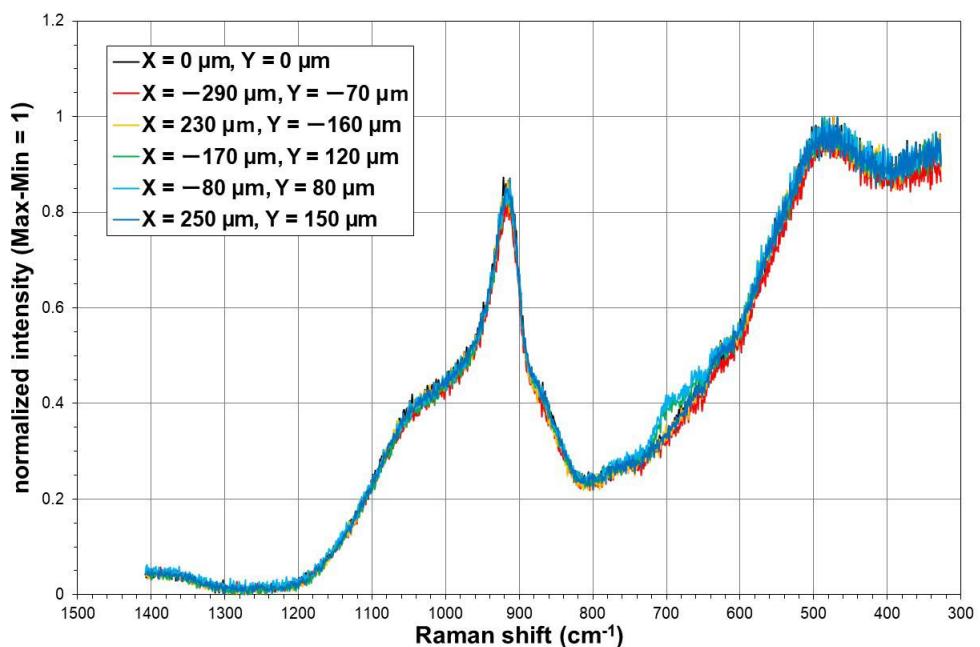


図3-9 ガラス試料No.3円柱頭部平滑面の規格化ラマンスペクトル

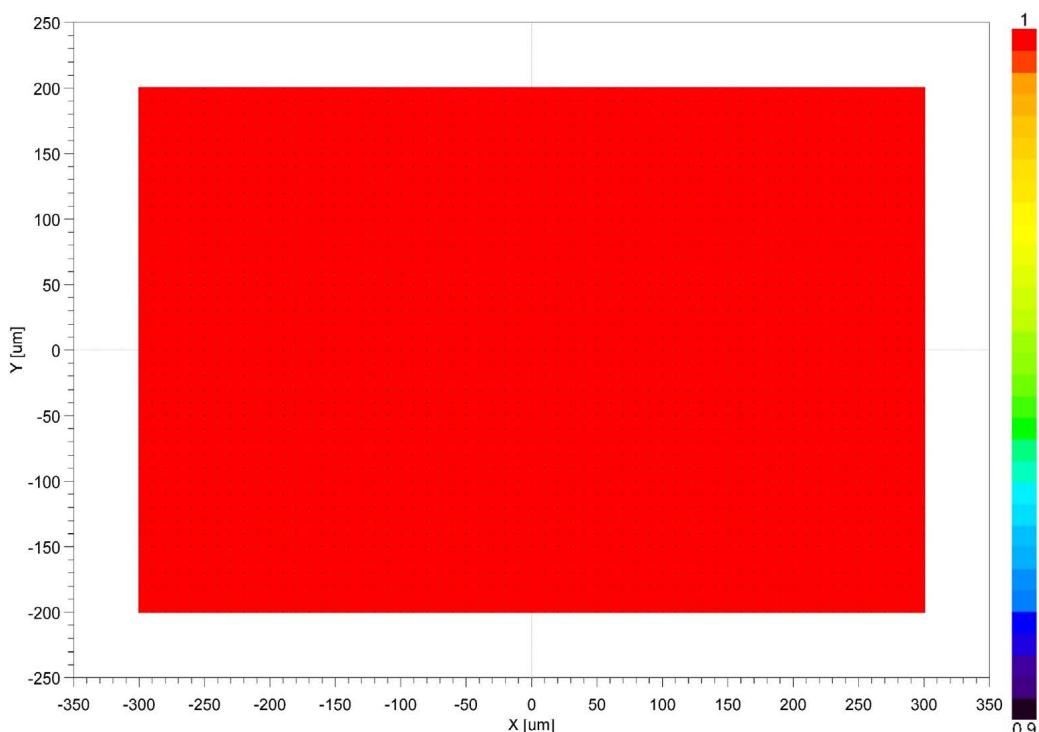


図3-10 ガラス試料No.3円柱頭部平滑面のスペクトル相関係数マッピング

(2) 搅拌操作によるガラス内部の異物分布状況

ガラス円柱から切出したガラス試料 No.1 測定サンプル（図 2-2 参照）の研磨仕上げ面の任意箇所 A を対象に、レーザ焦点をサンプル表面から深さ 20 μm に合わせてラマン分光測定し、図 3-11 に示すスペクトルに規格化してスペクトル形状の相関係数の分布を図 3-12 に図示した。図 3-6 の円柱頭部平滑面と比較して異物が観察されたため、同サンプルの任意箇所 B, C を追加測定した。

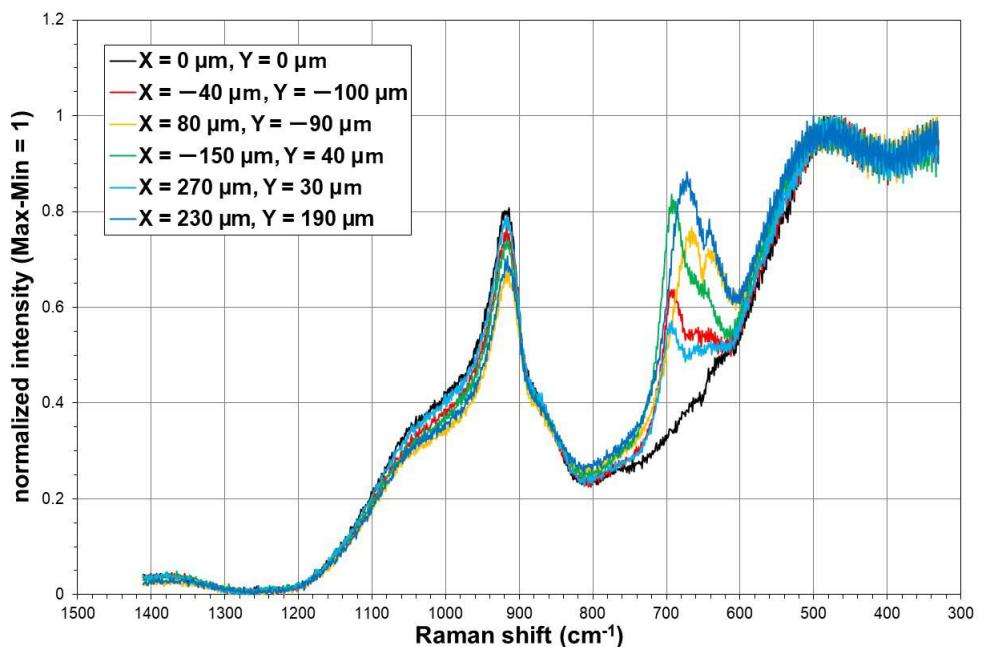


図 3-11 ガラス試料 No.1 研磨仕上げ面の任意箇所 A の規格化ラマンスペクトル

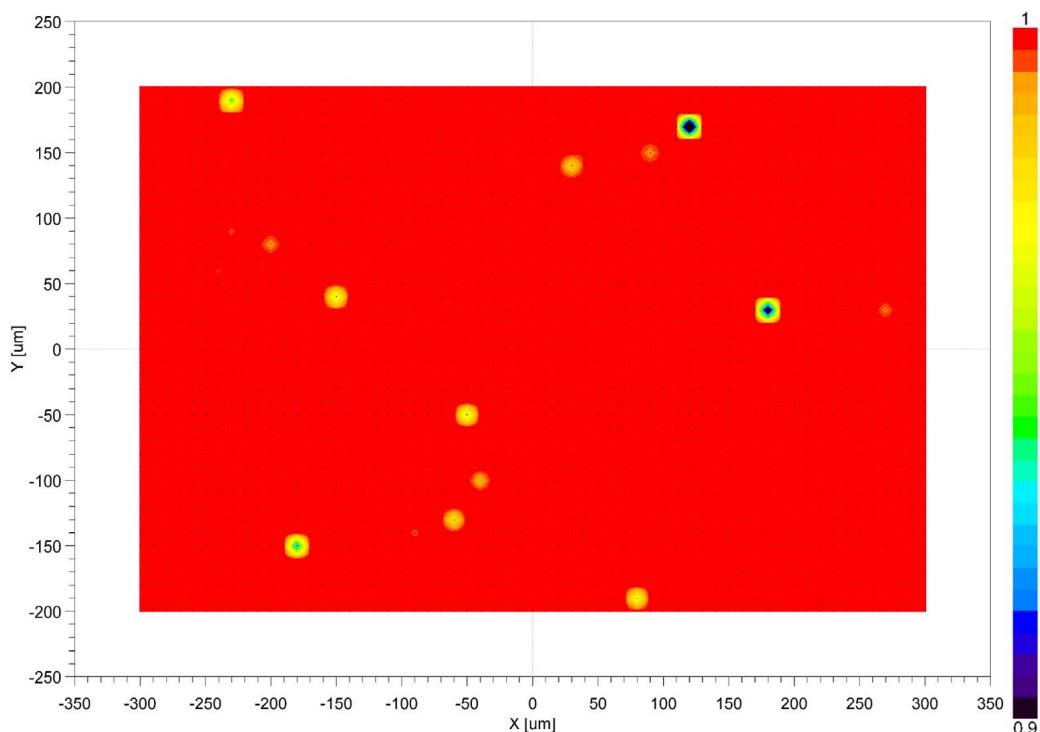


図 3-12 ガラス試料 No.1 研磨仕上げ面の任意箇所 A のスペクトル相関係数マッピング

ガラス試料 No.1 測定サンプルの研磨仕上げ面の任意箇所 B を対象に、表面から深さ 20 μm に合わせて追加測定し規格化したスペクトルを図 3-13 に示す。これらスペクトルから算出した相関係数をマッピングすると、図 3-14 に示すように相関係数の分布に異物の数は少ないものの、X = 120 μm , Y = -180 μm (図 3-13 中の赤線) に基準スペクトル形状と異なる異物由来のピークが大きく出現し、600 cm^{-1} 以下の Si-O 環状組織由来のピーク形状も異なっていた。

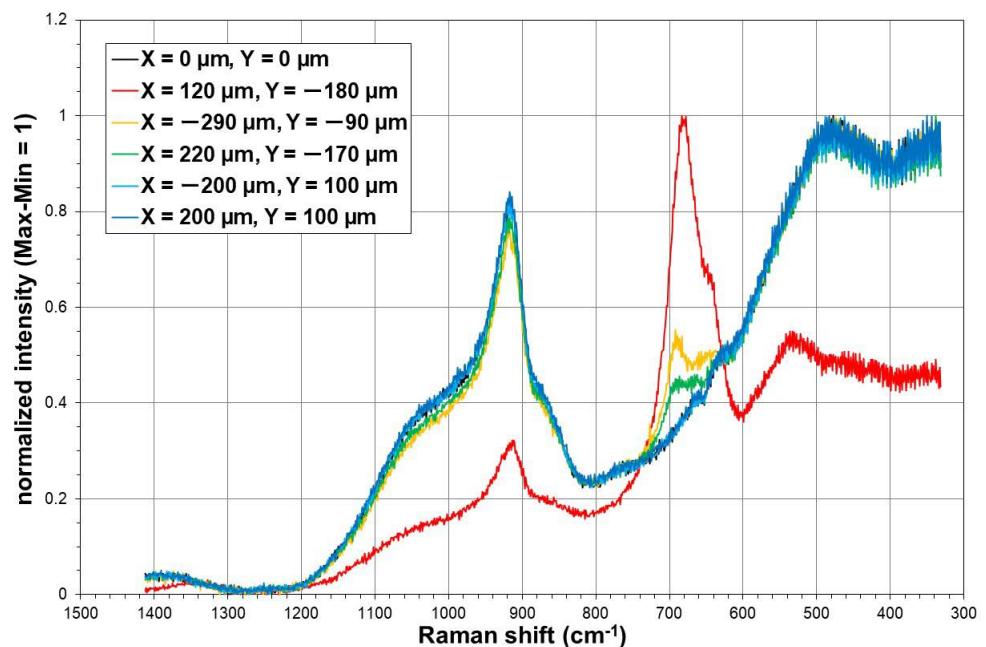


図 3-13 ガラス試料 No.1 研磨仕上げ面の任意箇所 B の規格化ラマンスペクトル

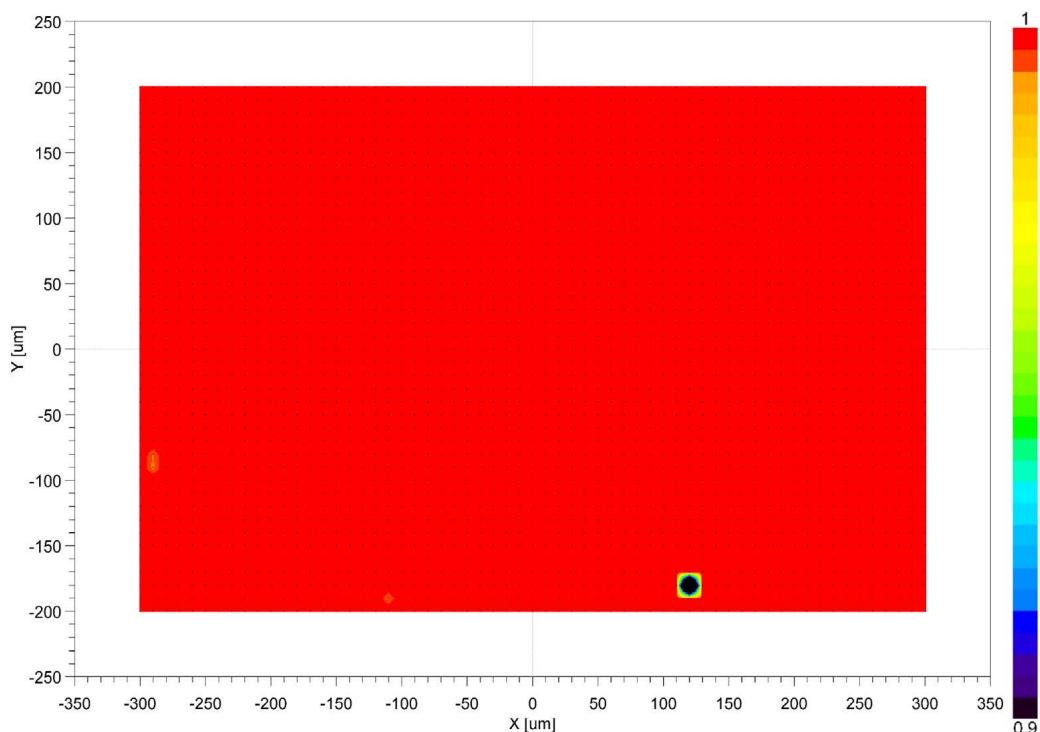


図 3-14 ガラス試料 No.1 研磨仕上げ面の任意箇所 B のスペクトル相関係数マッピング

ガラス試料 No.1 測定サンプルの研磨仕上げ面の任意箇所 C を追加測定した結果、図 3-15 のスペクトルが得られ、図 3-16 に示すスペクトル形状の相関係数の分布となった。ここで、図 3-16 中の X = -130 μm , Y = -160 μm , X = 100 μm , Y = 190 μm と X = 110 μm , Y = 200 μm の測定点は、図 3-15 に示すように異物由来のピークが Si-O 架橋組織由来のピークより大きく、600 cm^{-1} 以下の Si-O 環状組織由来のピーク形状も異なっていた。

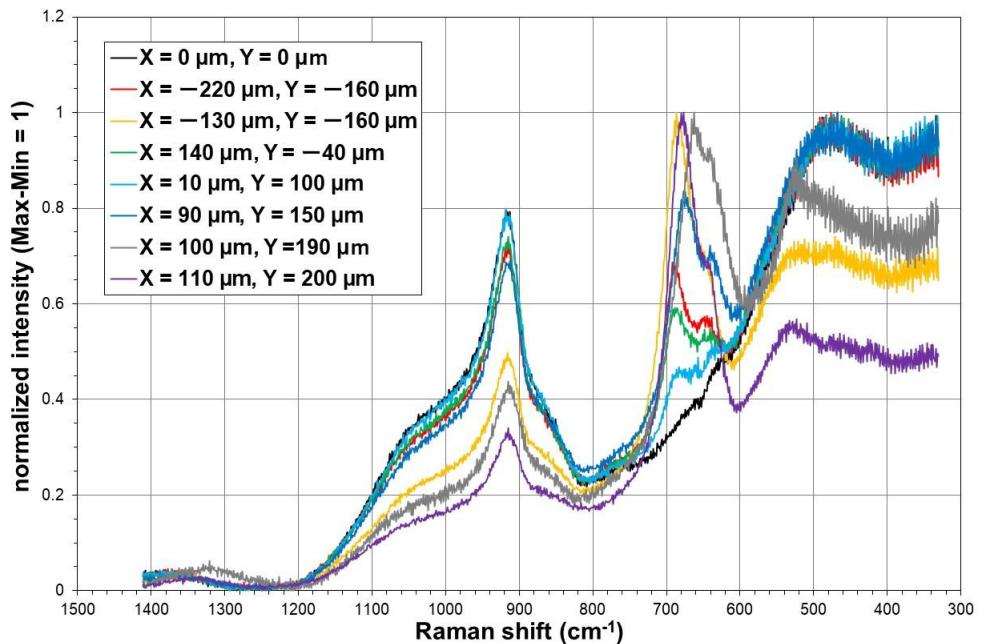


図 3-15 ガラス試料 No.1 研磨仕上げ面の任意箇所 C の規格化ラマンスペクトル

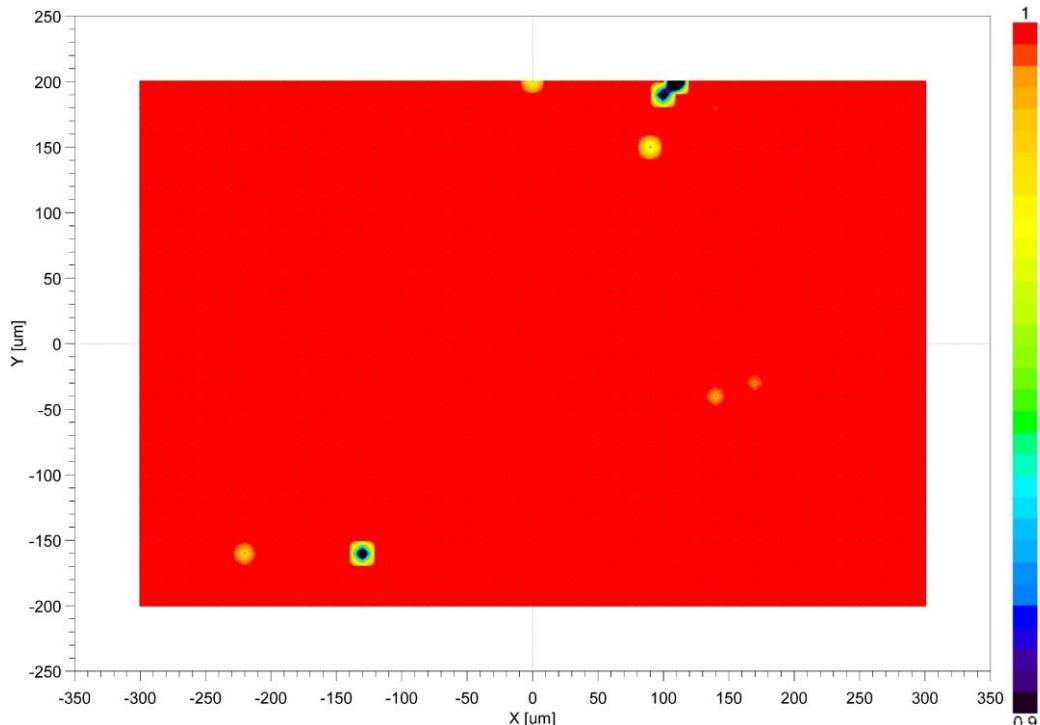


図 3-16 ガラス試料 No.1 研磨仕上げ面の任意箇所 C のスペクトル相関係数マッピング

一方、溶融ガラス状態で攪拌操作を行ったガラス試料 No.2, 3 の測定サンプル研磨仕上げ面は、安定した一様なスペクトルが得られ、スペクトル形状の相関係数の分布は図 3-17 及び図 3-18 に示すように全体的に同一であり、異物の存在は確認できなかった。

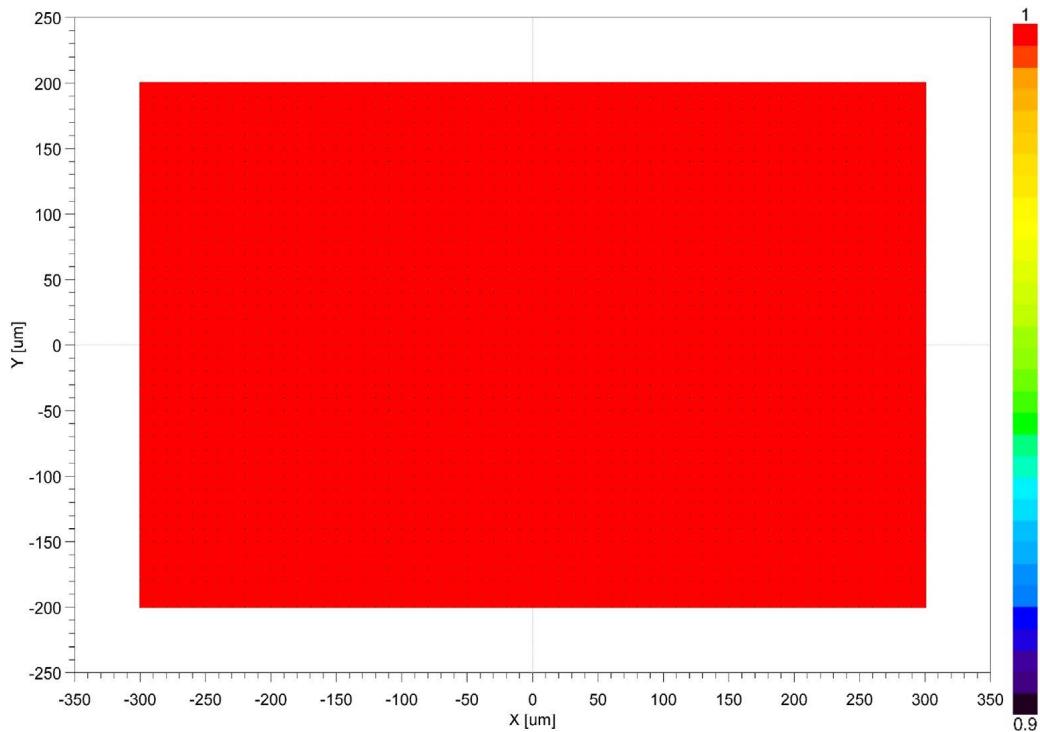


図 3-17 ガラス試料 No.2 研磨仕上げ面のスペクトル相関係数マッピング

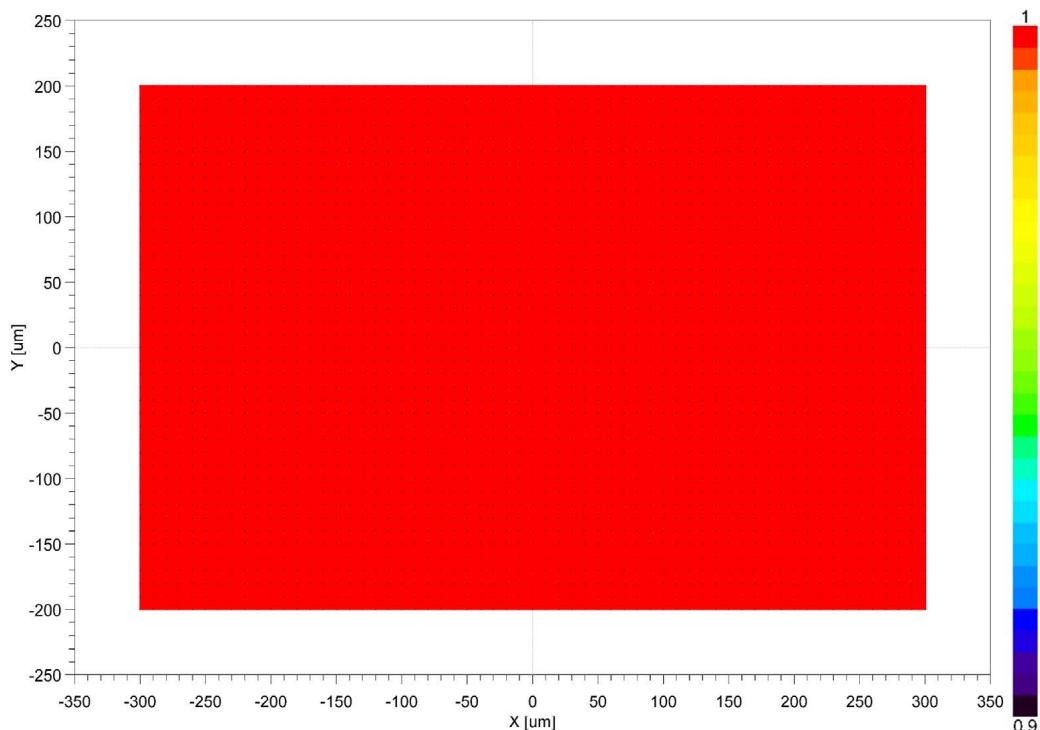


図 3-18 ガラス試料 No.3 研磨仕上げ面のスペクトル相関係数マッピング

(3) 冷却速度によるガラス凝固表層の異物分布状況

1100°C の溶融状態から 600°C まで 2°C/min で冷却したガラス試料 No.4 の凝固表層を対象に、凝固表面から深さ 20 μm に合わせてラマン分光測定し、図 3-19 に示すスペクトルに規格化してスペクトル形状の相関係数の分布を図 3-20 に図示した。後述する 0.2°C/min で冷却したガラス試料 No.5 と比較すると、異物由来のピークが観察される測定点の分散に偏りが見られた。

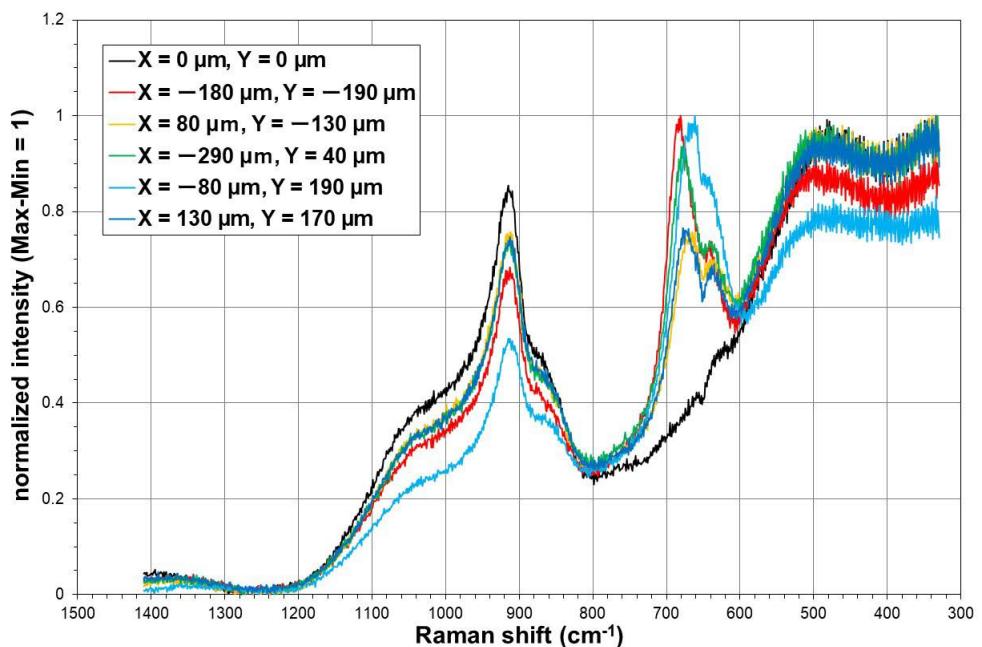


図 3-19 2°C/min 冷却ガラス試料 No.4 凝固表層の規格化ラマンスペクトル

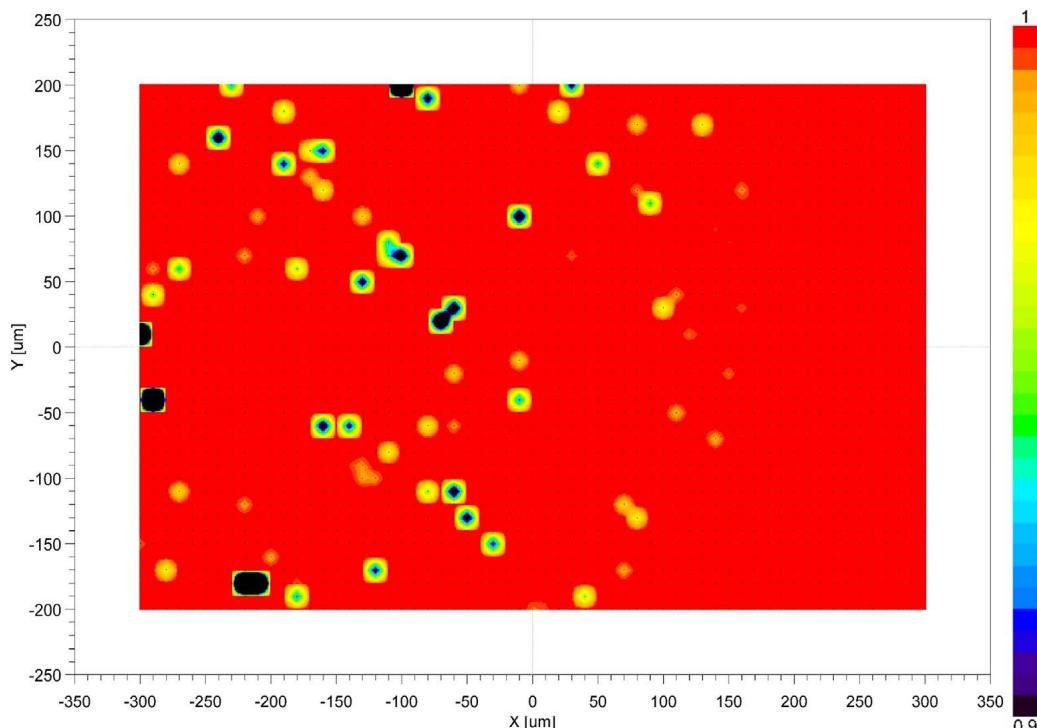


図 3-20 2°C/min 冷却ガラス試料 No.4 凝固表層のスペクトル相関係数マッピング

1100°C の溶融状態から 600°C まで 0.2°C/min で冷却したガラス試料 No.5 の凝固表層を同様にラマン分光測定し、図 3-21 に示すスペクトルに規格化してスペクトル形状の相関係数の分布を図 3-22 に図示した。2°C/min で冷却したガラス試料 No.4 と比較すると、異物由来のピークが観察される測定点が多く、測定領域全体に分散していた。

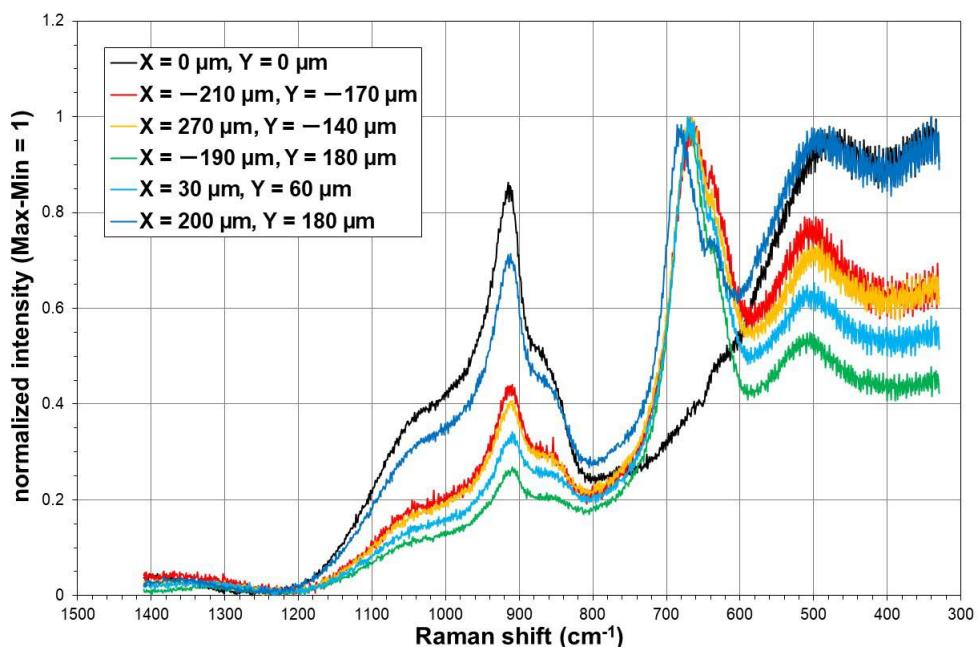


図 3-21 0.2°C/min 冷却ガラス試料 No.5 凝固表層の規格化ラマンスペクトル

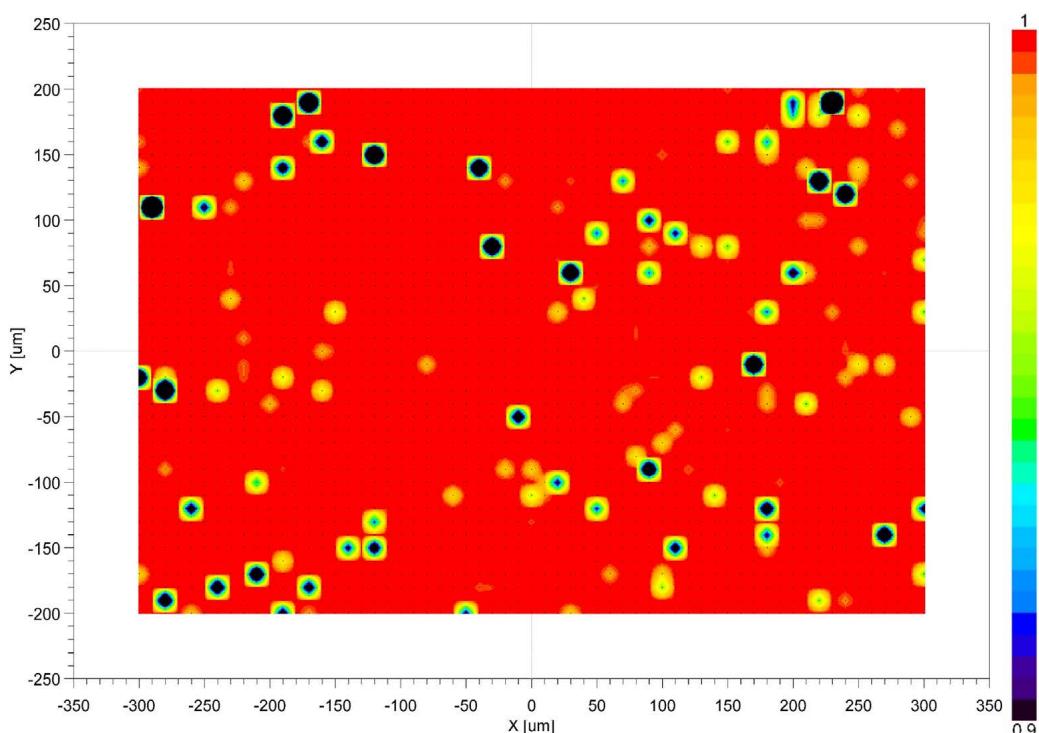


図 3-22 0.2°C/min 冷却ガラス試料 No.5 凝固表層のスペクトル相関係数マッピング

(4) 冷却速度によるガラス内部の異物分布状況

1100°C の溶融状態から 600°C まで 2°C/min で冷却したガラス試料 No.4 (図 2-4 参照) の切断面の任意箇所 A を対象に、凝固表面から深さ 20 μm に合わせてラマン分光測定し、図 3-23 に示すスペクトルに規格化してスペクトル形状の相関係数の分布を図 3-24 に図示した。異物由来のピークが出現した測定点が連続していたことから、任意箇所 B, C を追加測定した。

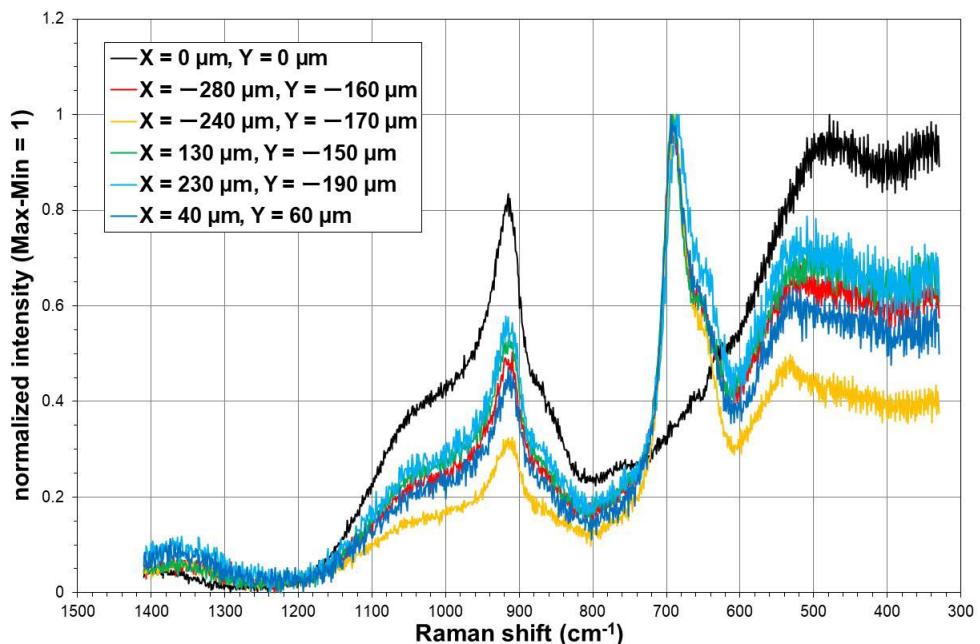


図 3-23 2°C/min 冷却ガラス試料 No.4 切断面の任意箇所 A の規格化ラマンスペクトル

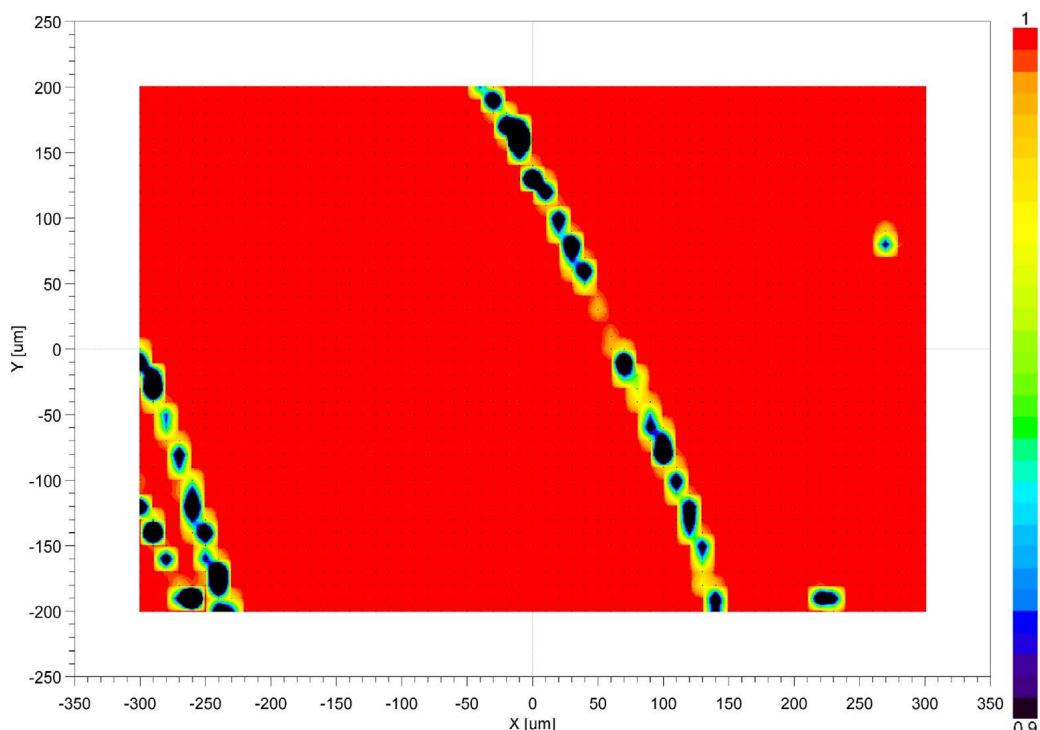


図 3-24 2°C/min 冷却ガラス試料 No.4 切断面の任意箇所 A のスペクトル相関係数マッピング

ガラス試料 No.4 切断面の任意箇所 B をラマン分光測定し、図 3-25 に示すスペクトルに規格化してスペクトル形状の相関係数の分布を図 3-26 に図示した。図 3-24 に示した異物由来のピーク測定点が連続した状況と異なるが、異物由来のピークの出現する測定点が近接している傾向が伺える。

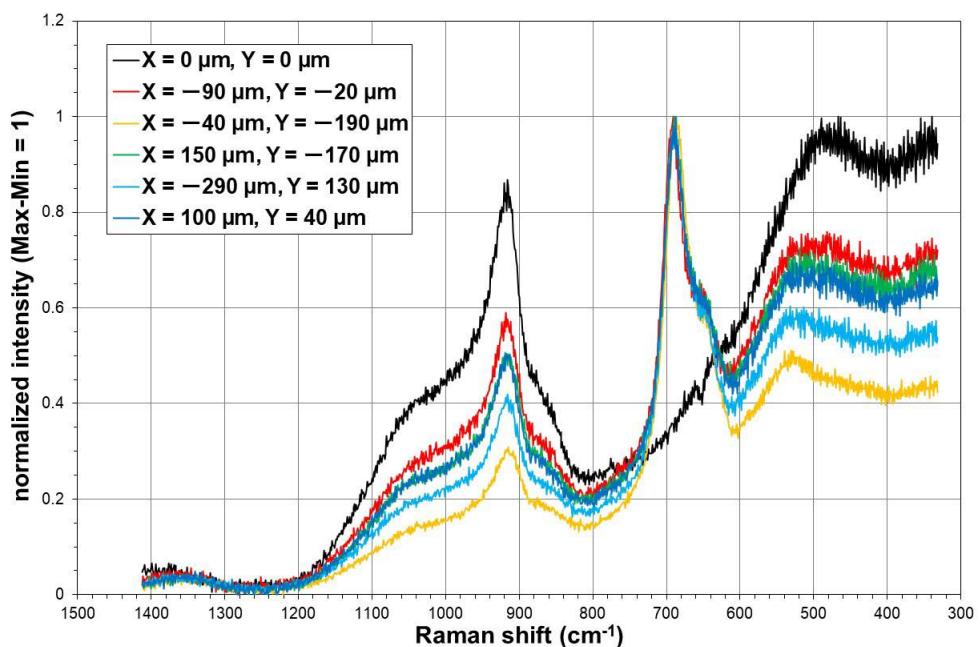


図 3-25 2°C/min 冷却ガラス試料 No.4 切断面の任意箇所 B の規格化ラマンスペクトル

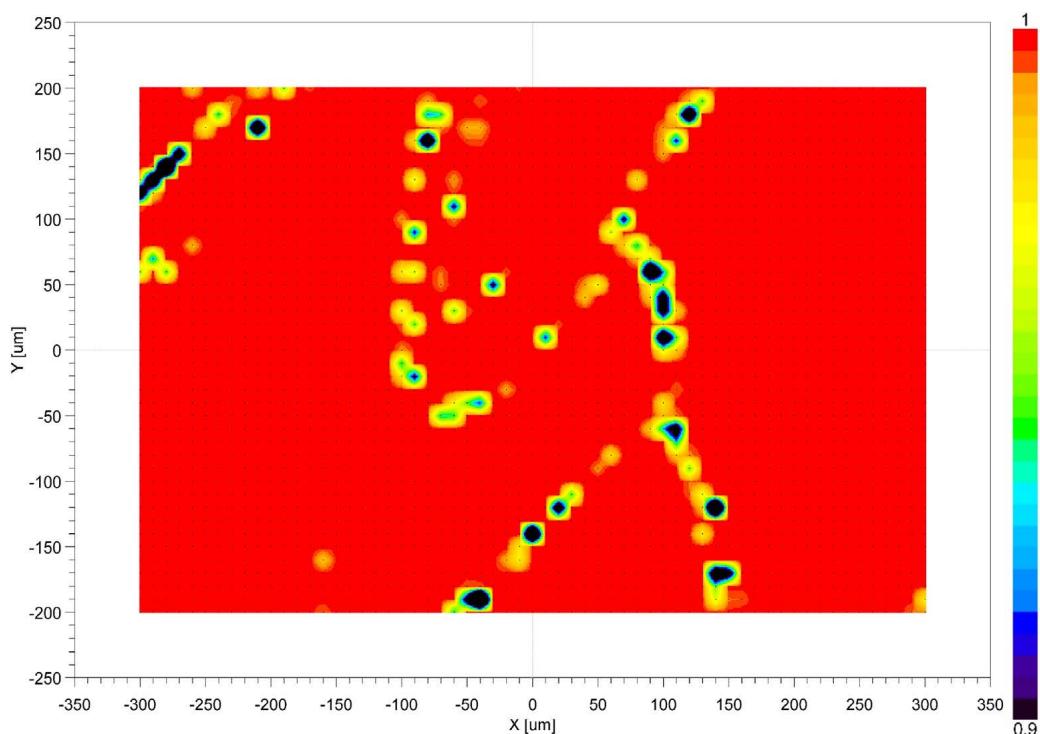


図 3-26 2°C/min 冷却ガラス試料 No.4 切断面の任意箇所 B のスペクトル相関係数マッピング

ガラス試料 No.4 切断面の任意箇所 C を追加測定した結果、図 3-27 のスペクトルが得られ、図 3-28 に示すスペクトル形状の相関係数の分布は、異物由来のピークを観察した測定点は、図 3-24 と同様に連続していた。

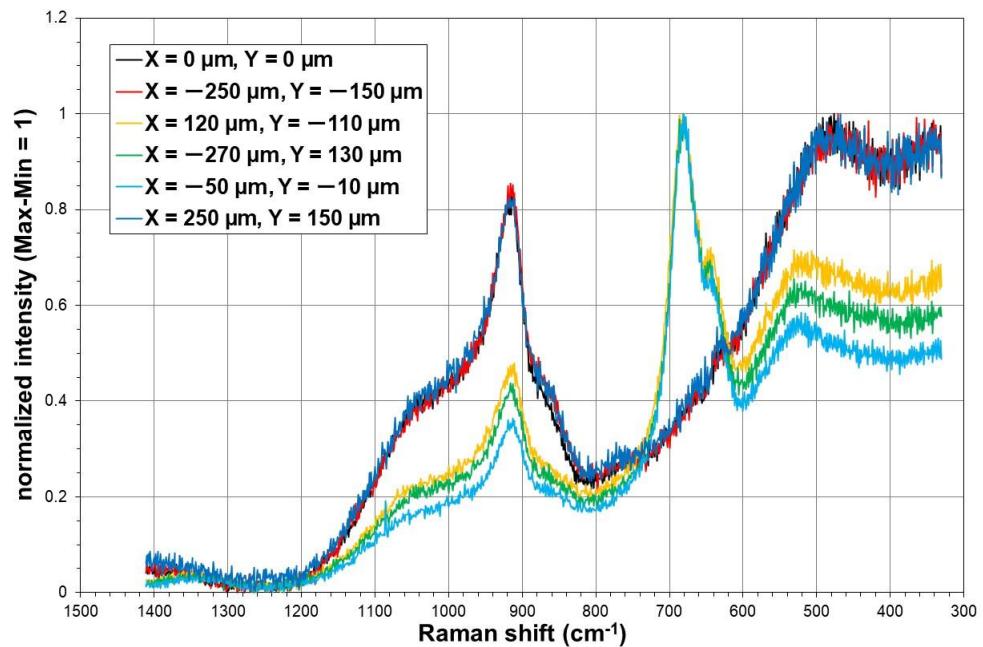


図 3-27 2°C/min 冷却ガラス試料 No.4 切断面の任意箇所 C の規格化ラマンスペクトル

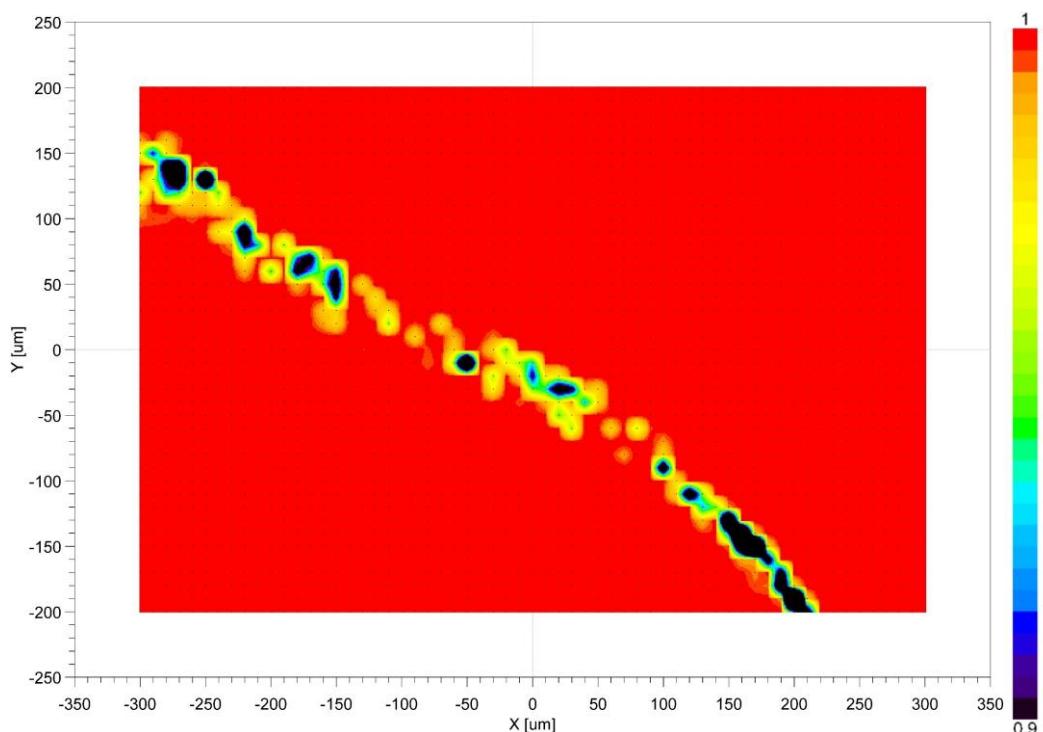


図 3-28 2°C/min 冷却ガラス試料 No.4 切断面の任意箇所 C のスペクトル相関係数マッピング

一方、1100°C の溶融状態から 600°C まで 0.2°C/min で冷却したガラス試料 No.5 切断面の任意箇所 A をラマン分光測定し、図 3-29 に示すスペクトルに規格化してスペクトル形状の相関係数の分布を図 3-30 に図示した。2°C/min で冷却したガラス試料 No.4 切断面と比較すると、異物由来のピークが観察される測定点が多く、測定領域全体に分散している。この分散状況を確認するため、切断面の任意箇所 B を追加測定した。

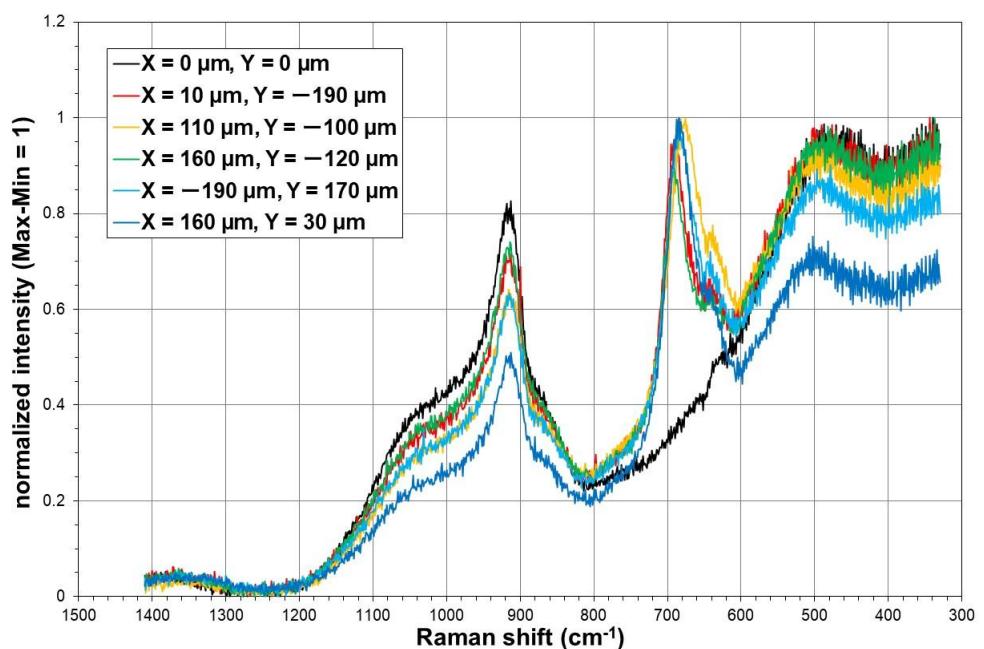


図 3-29 0.2°C/min 冷却ガラス試料 No.5 切断面の任意箇所 A の規格化ラマンスペクトル

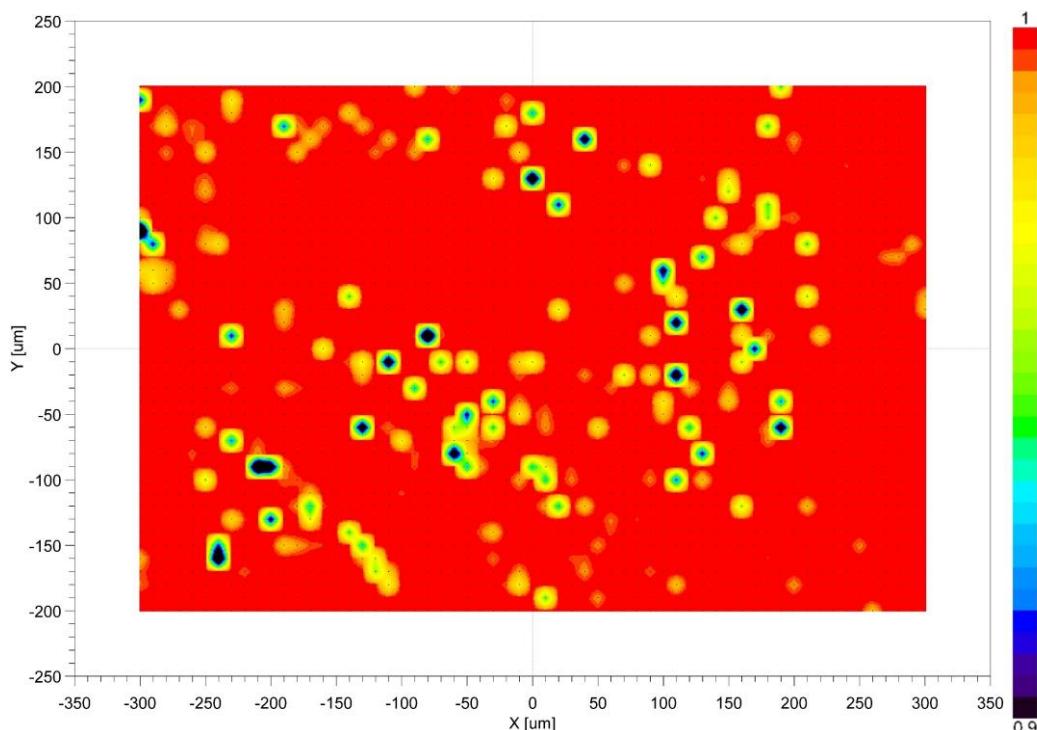


図 3-30 0.2°C/min 冷却ガラス試料 No.5 切断面の任意箇所 A のスペクトル相関係数マッピング

ガラス試料 No.5 切断面の任意箇所 B をラマン分光測定し、図 3-31 に示すスペクトルに規格化してスペクトル形状の相関係数の分布を図 3-32 に図示した。図 3-30 に示した異物由来のピーク測定点の分散と同様に、異物由来のピークの出現する測定点が測定領域全体に分布している。

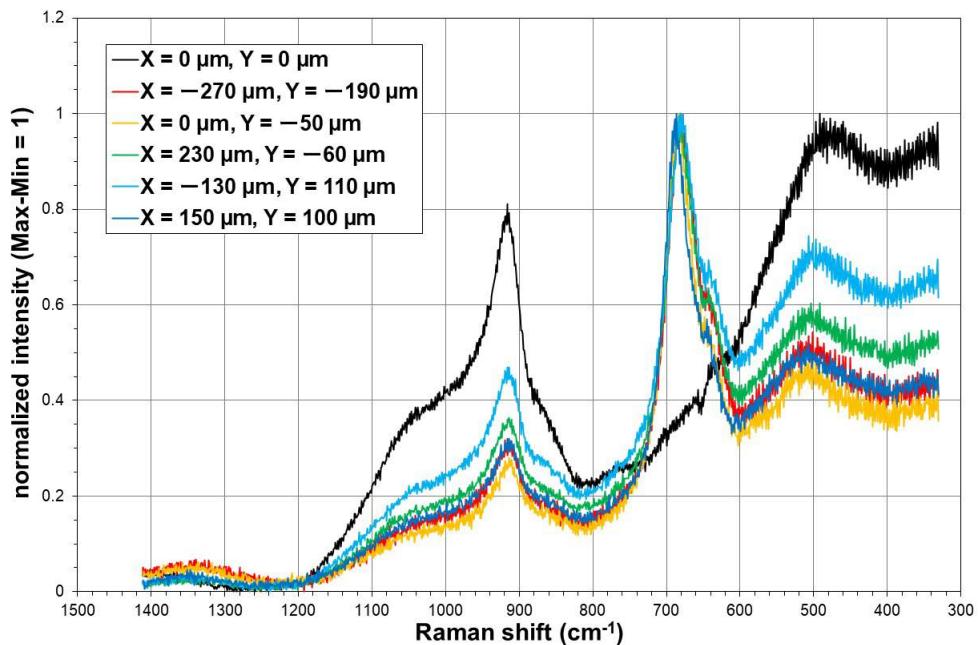


図 3-31 0.2°C/min 冷却ガラス試料 No.5 切断面の任意箇所 B の規格化ラマンスペクトル

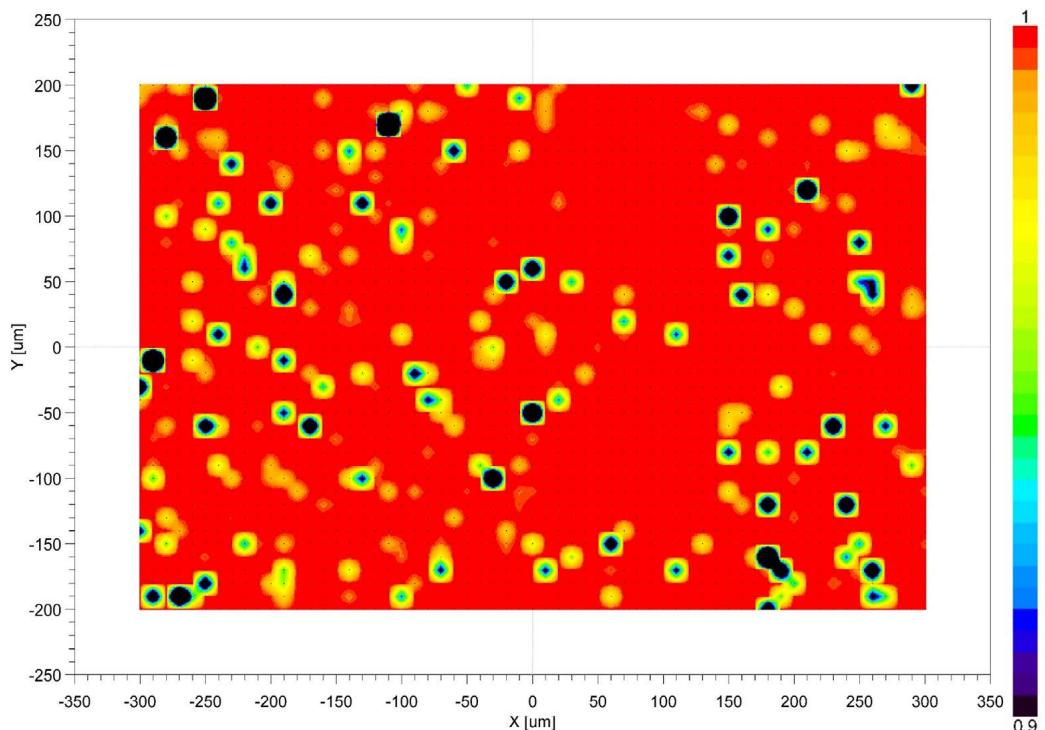


図 3-32 0.2°C/min 冷却ガラス試料 No.5 切断面の任意箇所 B のスペクトル相関係数マッピング

3.4 異物を含むガラス相の Si—O 架橋組織

溶融ガラス状態での搅拌操作を省いたガラス試料 No.1 は、搅拌して作製したガラス試料 No.2, 3 と比較して異物由来のピークの出現する測定点が多く、また $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で冷却したガラス試料 No.4 と $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で冷却したガラス試料 No.5 で異物由来のピークの出現状況に差が認められた。

そこで、この異物由来のピークが観察された箇所のガラス構造の状況を確認するため、異物由来のピークの出現した測定点が多いガラス試料 No.1 円柱頭部平滑面の凝固表層（図 3-6）と測定サンプルの研磨仕上げ面の任意箇所 A（図 3-12），ガラス試料 No.4 の凝固表層（図 3-20）と切断面の任意箇所 B（図 3-26），及びガラス試料 No.5 の凝固表層（図 3-22）と切断面の任意箇所 B（図 3-32）の計 6 サンプルを選択し、測定スペクトルの $800\sim1300\text{ cm}^{-1}$ に出現する Si—O 架橋組織の Q^N 構造を評価した。

Si—O 架橋組織の評価手順は 3.2 節に記した手順に従い、測定スペクトルを測定波数範囲 $330\sim1410\text{ cm}^{-1}$ のラマン発光強度を 1 に規格化し、架橋酸素数 $N = 0\sim4$ の Q^N 構造と Mo—O 組織由来の各ピークへ波形分離し、合計 Q^N 構造ピーク面積 (ΣQ^N) を 1 として各 Q^N 構造ピークの占有面積割合を算出した。スペクトルの波形分離は、各 Q^N 構造ピークの中心波数を $\text{Q}^0 : 850\text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{Q}^{1(1)} : 880\text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{Q}^{1(2)} : 920\text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{Q}^{2(1)} : 950\text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{Q}^{2(2)} : 1000\text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{Q}^{3(1)} : 1050\text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{Q}^{3(2)} : 1100\text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{Q}^4 : 1200\text{ cm}^{-1}$ に固定し、各 Q^N 構造ピークの振幅と高さを算出した。

選択した 6 サンプルの測定スペクトルからラマン発光強度を規格化し、上記の Q^N 構造ピークの中心波数で波形分離した結果を図 3-33～図 3-38 に示す。

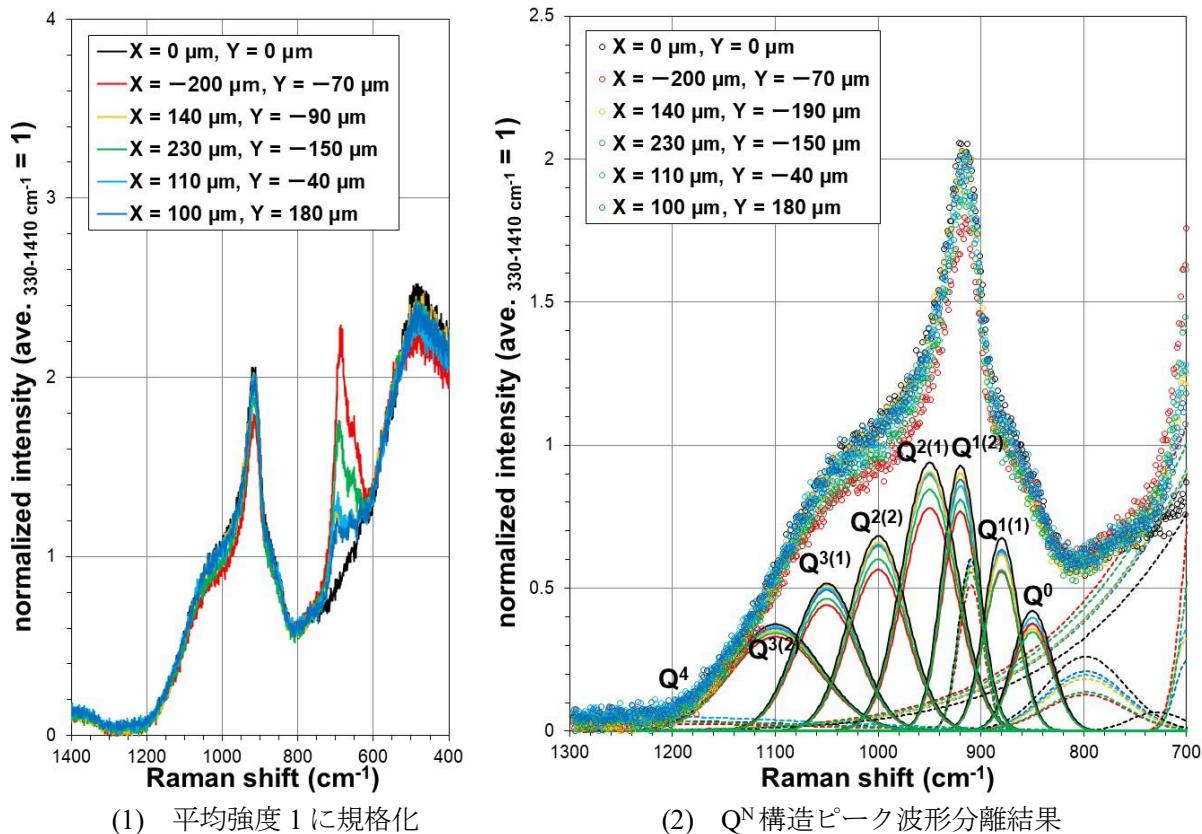
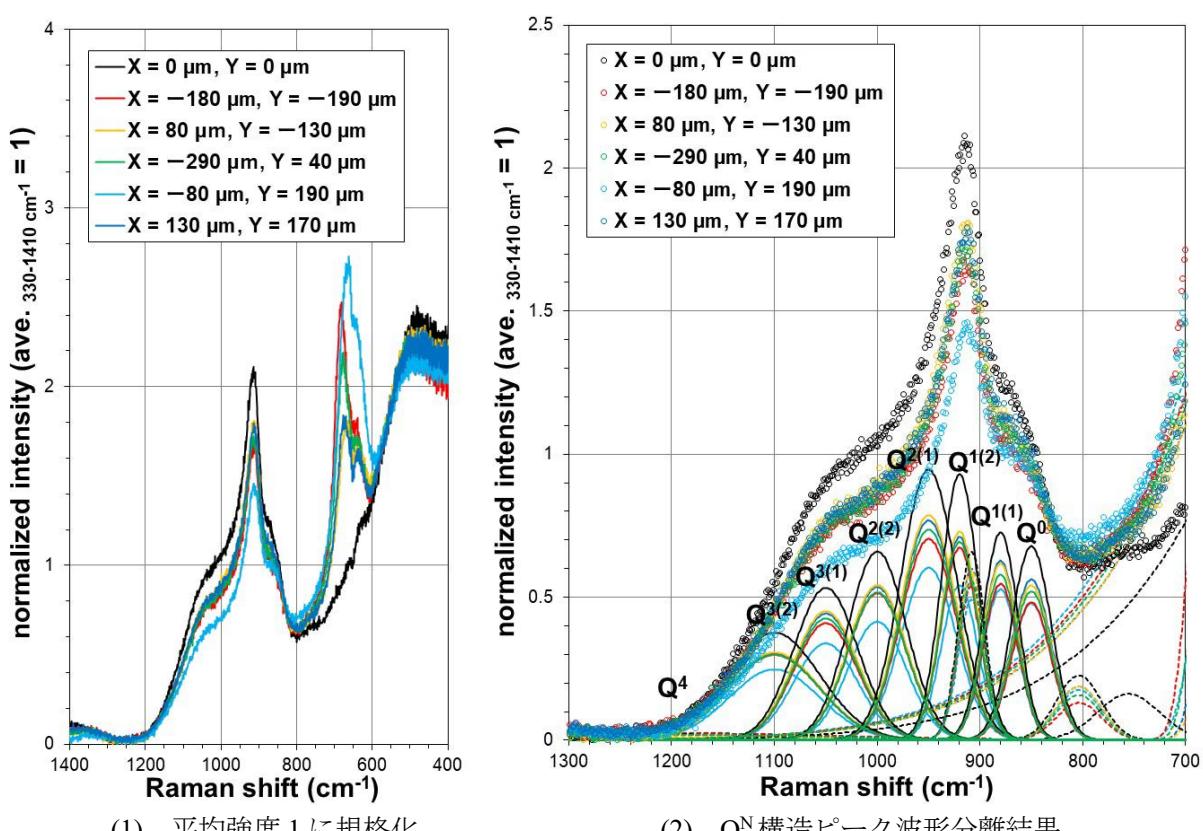
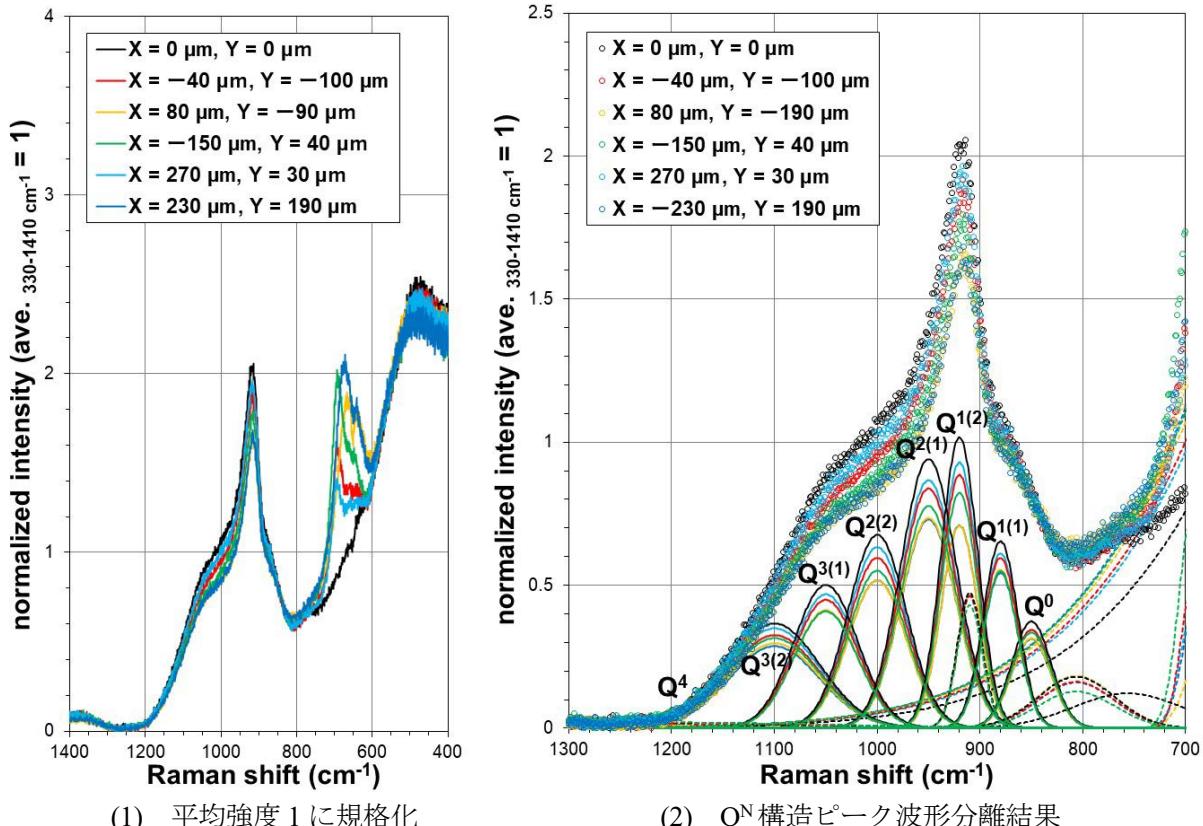


図 3-33 ガラス試料 No.1 円柱頭部平滑面のラマンスペクトル波形分離



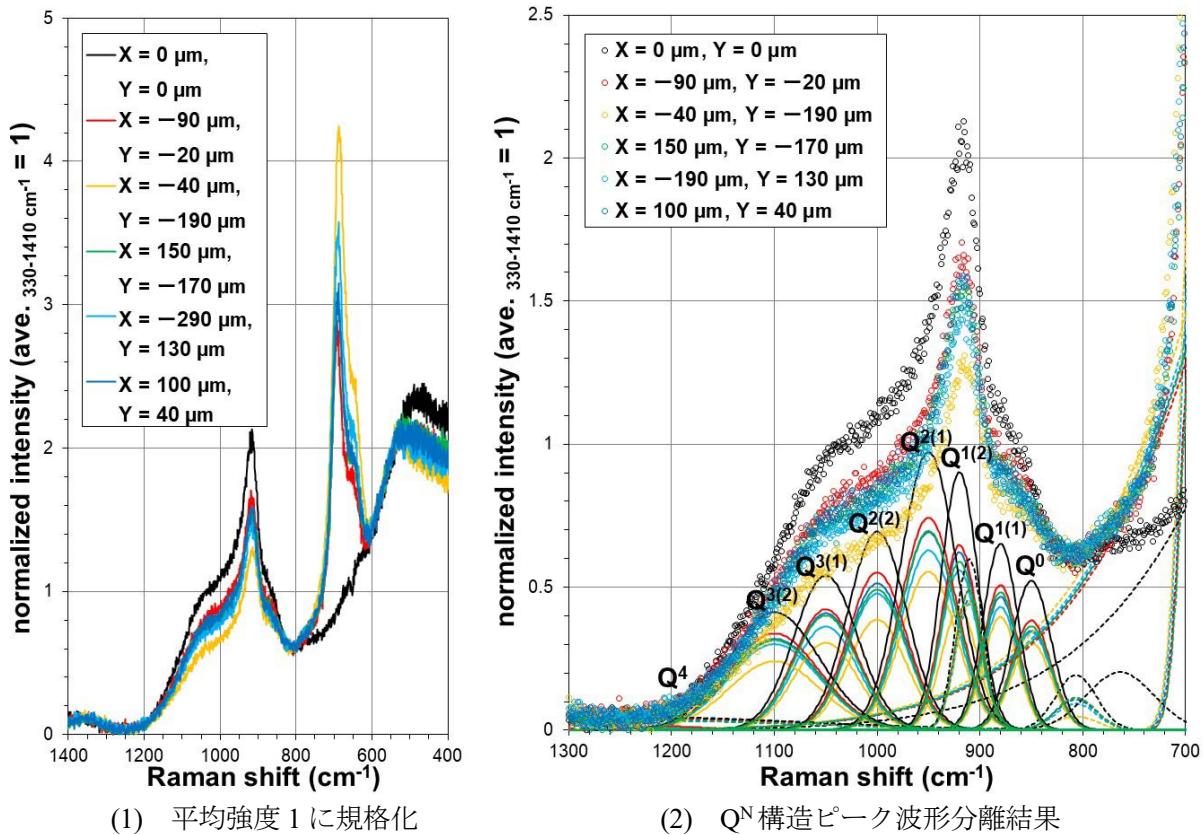


図 3-36 2°C/min 冷却ガラス試料 No.4 切断面の任意箇所 B のラマンスペクトル波形分離

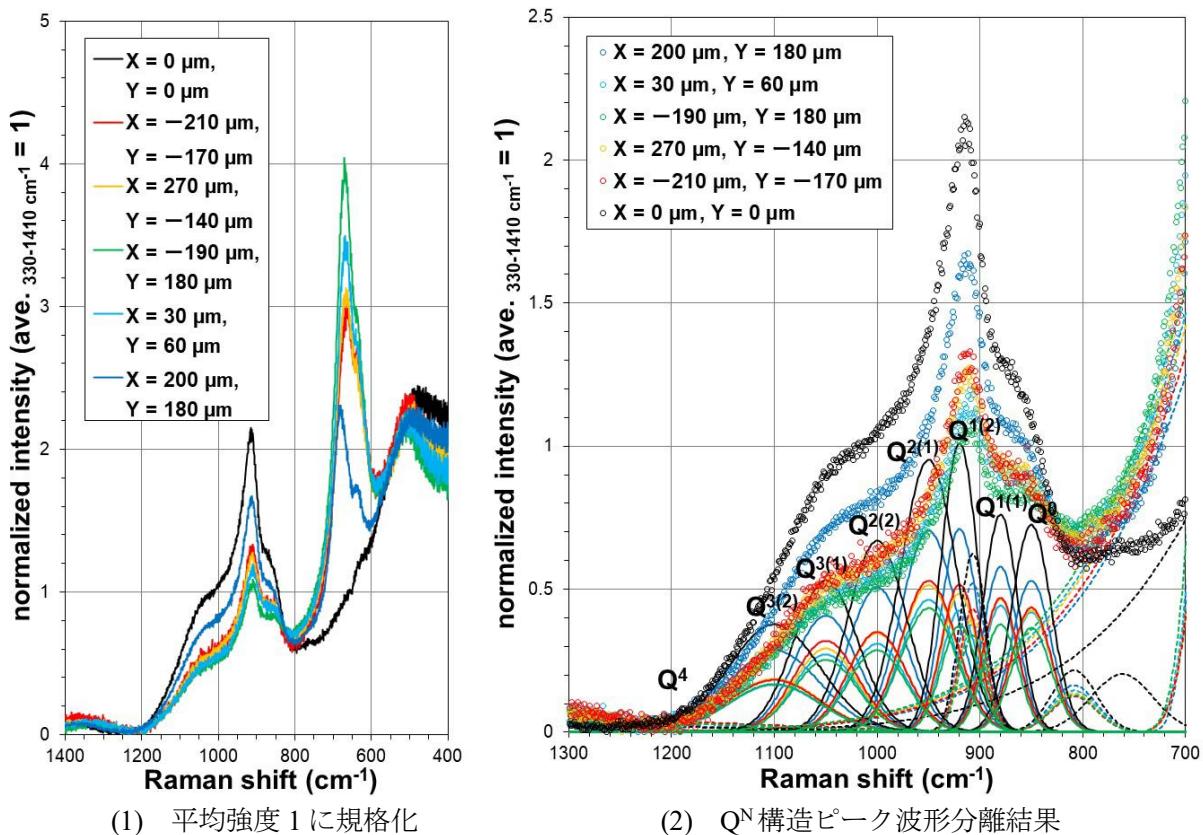


図 3-37 0.2°C/min 冷却ガラス試料 No.5 凝固表層のラマンスペクトル波形分離

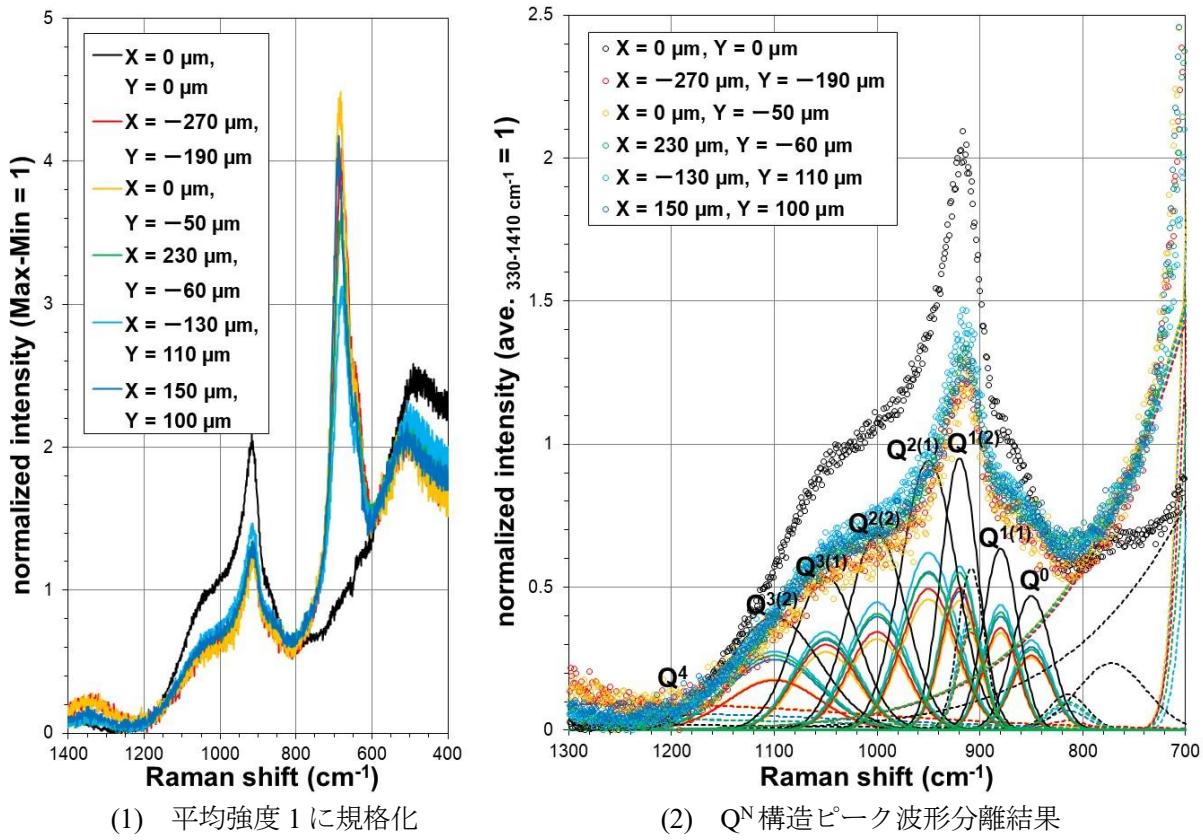


図 3-38 0.2°C/min 冷却ガラス試料 No.5 切断面の任意箇所 B のラマンスペクトル波形分離

図 3-33～図 3-38 に示した波形分離結果から、合計 Q^N 構造ピーク面積 (ΣQ^N) を 1 として算出した各 Q^N 構造ピークの占有面積割合を図 3-39 に示す。

選択した 6 サンプルとも、異物由来のピークが出現した測定点の占有面積割合は、異物由来のピークが観察されない中心 ($X = 0 \mu\text{m}$, $Y = 0 \mu\text{m}$) の占有面積割合と類似していた。ただし、中心 ($X = 0 \mu\text{m}$, $Y = 0 \mu\text{m}$) と若干異なる占有面積割合を示す測定点もあり、これらの測定点のスペクトルデータを確認すると、600～700 cm⁻¹ の異物由来のピークが 800～1300 cm⁻¹ の Si—O 架橋組織由来のピークより高く、加えて 800～1300 cm⁻¹ の測定ノイズが大きい。例えば、図 3-39 (5) に示す 0.2°C/min で冷却したガラス試料 No.5 凝固表層の中心 ($X = 0 \mu\text{m}$, $Y = 0 \mu\text{m}$) と測定点 ($X = 30 \mu\text{m}$, $Y = 60 \mu\text{m}$) の占有面積割合に差が認められ、波形分離に用いた図 3-37 のスペクトルを確認すると、図 3-37 (1) 中の緑線で示した測定点 ($X = -190 \mu\text{m}$, $Y = 180 \mu\text{m}$) のスペクトル形状は 600～700 cm⁻¹ の異物由来のピークが極端に大きく、図 3-37 (1) 中の黒線で示した中心 ($X = 0 \mu\text{m}$, $Y = 0 \mu\text{m}$) のスペクトル形状と異なり、図 3-37 (2) 中の緑色○印で示した測定点 ($X = -190 \mu\text{m}$, $Y = 180 \mu\text{m}$) のスペクトルデータに大きな測定ノイズが含まれていることが伺える。これら測定ノイズは、波形分離より算出した各 Q^N 構造ピークの占有面積割合に誤差として表れ、図 3-39 に示した各測定点の占有面積割合の差は有意でないと判断できる。参考までに、図 3-1 (2) に示した測定ノイズが少ない模擬廃棄物ガラスのスペクトルを波形分離して各 Q^N 構造ピークの占有面積割合を算出すると、図 3-40 に示すように凝固表面から深さ 15 μm まで占有面積割合が変化し、深さ 20 μm から深さ 50 μm が一定の割合に推移する状況が確認できる。

以上のことから、測定スペクトルで $600\sim700\text{ cm}^{-1}$ に異物由来のピークが出現した測定点も、ガラス相の Si—O 架橋組織の各 Q^N 構造はほぼ同等であると考えられる。

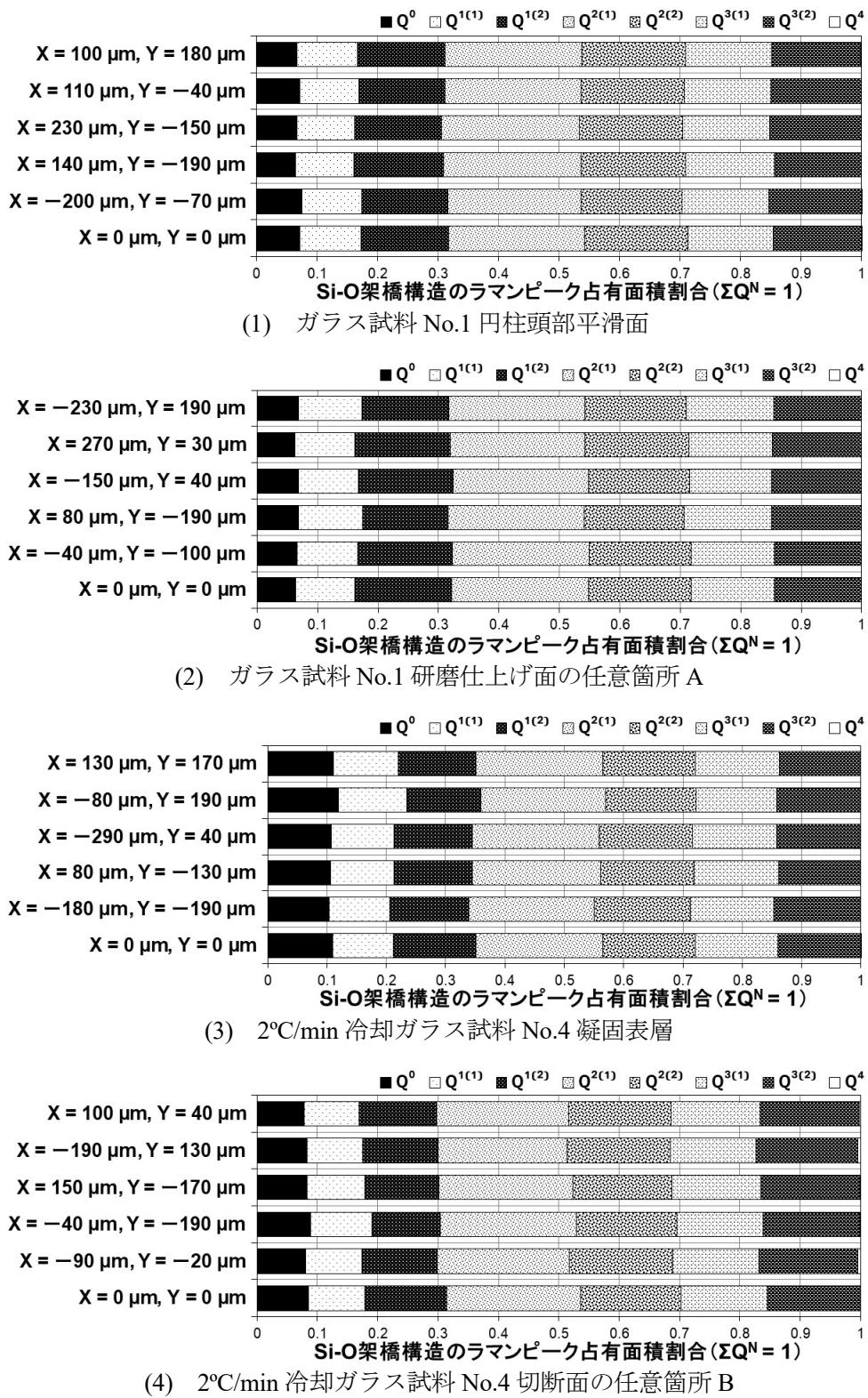
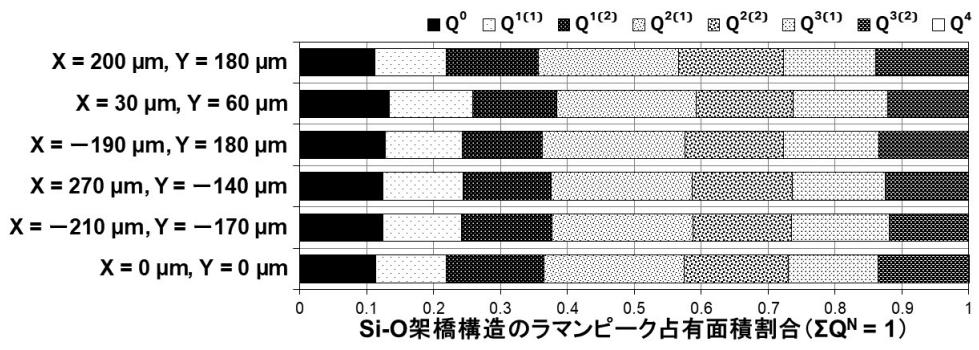
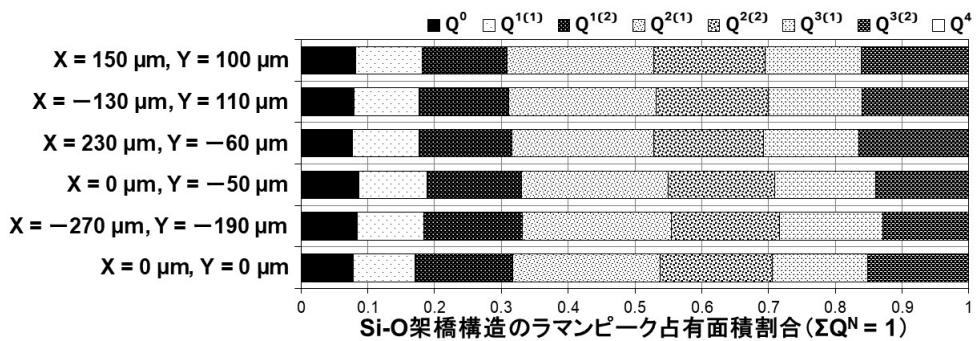


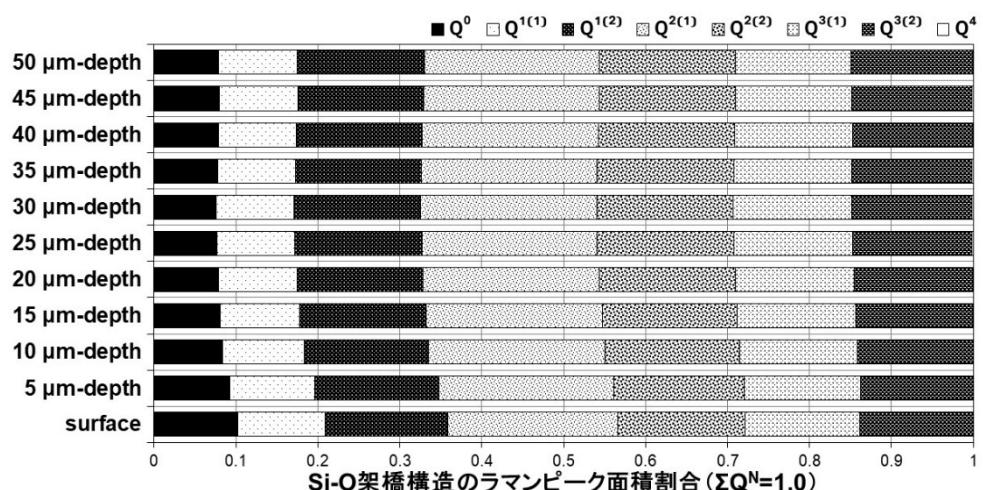
図 3-39 ラマンスペクトル波形分離から算出した各 Q^N 構造ピークの占有面積割合(1/2)



(5) 0.2°C/min 冷却ガラス試料 No.5 凝固表層



(6) 0.2°C/min 冷却ガラス試料 No.5 切断面の任意箇所 B

図 3-39 スペクトル波形分離から算出した各 Q^N 構造ピークの占有面積割合(2/2)図 3-40 模擬廃棄物ガラス円柱頭部の深さ方向ラマンスペクトルを波形分離して算出した各 Q^N 構造ピークの占有面積割合

3.5 ガラス相に含まれる異物の同定

ガラス試料中の異物は、表 2-1 に示したガラス組成に白金族元素が含まれないことから、 RuO_2 等の白金族化合物と異なる組成の微粒子としてガラス相内に内在していると考えられる。3.4 節で評価した 6 サンプルから得られた異物由来の大きなピークが出現した測定点のラマンスペクトルを重ねてみると、図 3-41 に示すように $800\sim1300\text{ cm}^{-1}$ に出現する Si-O 架橋組織や Mo-O 組織に由来するピークがいずれの測定点とも同じ波数領域に確認できる。一方、異物由来のピーク波数領域 ($600\sim700\text{ cm}^{-1}$) に若干のズレが見られた。このピークのズレは、冷却過程においてガラス相が凝固した際に生じる残留応力によるピークシフト^[12,13]であることも想定されるが、想定される既知の酸化物由来のピークと比較してピーク高さが低いことから、異物が不定形の複合酸化物である可能性が高い。

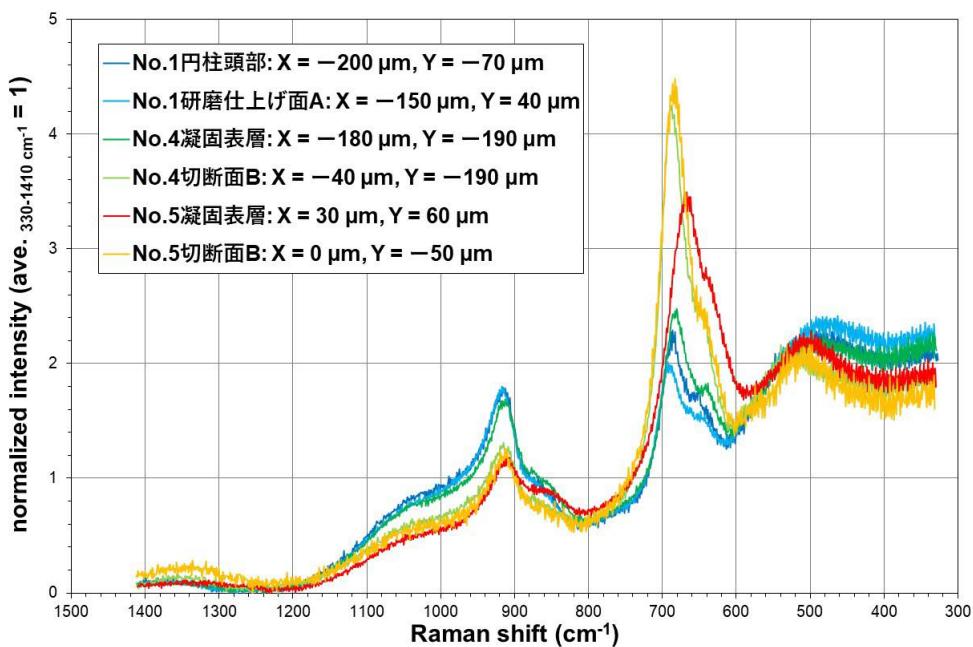


図 3-41 異物由来のピークが出現した測定点のラマンスペクトル

模擬廃棄物ガラスは熱履歴によって、ガラス相に CaMoO_4 、 CeO_2 等の酸化物や FeCr_2O_4 の spinel 等を形成し、これら析出物組成が XRD により同定されている^[4]。そこで、過去に作製した模擬廃棄物ガラスの中でガラス相に析出物粒子が形成されたガラス試料を参考サンプルとして、図 3-42 に示すラマンスペクトルを測定した。

ここで、 CaMoO_4 粒子含有ガラスは原料ガラスへ MoO_3 溶解度（約 3.0wt%）以上の $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ を Na_2CO_3 とともに原料ガラスに加えて溶融し、冷却したガラス相から析出した CaMoO_4 粒子付近を測定した。 CeO_2 粒子含有ガラスは $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 濃度を高めに設定した模擬廃液を原料ガラスへ加えて溶融し、冷却したガラス相から析出した CeO_2 微粒子付近を測定した。spinel 等化合物含有ガラスは溶融状態にある模擬廃棄物ガラスへ K3 レンガ（実機のガラス溶融炉材料）試験片を約 100 h 浸漬し、冷却後に K3 レンガ片表面近傍で形成された化合物層を測定した。なお、spinel 等化合物含有ガラスの spinel 組成は多成分であり、apatite 等の化合物も含まれる可能性が高い。

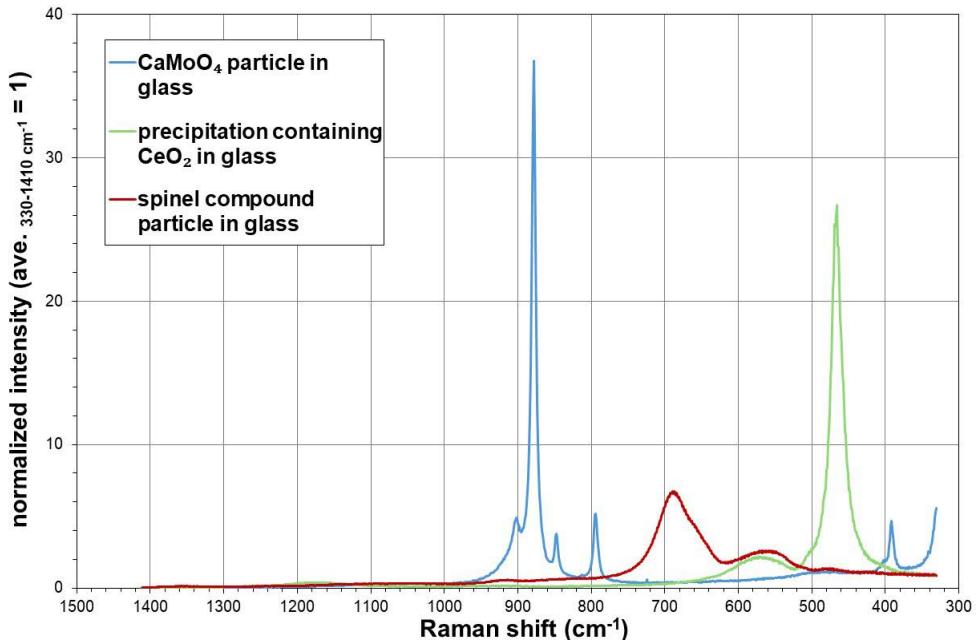


図 3-42 析出粒子含有ガラスのラマンスペクトル

両図を比較すると、図 3-41 に示した異物由来のピークは、図 3-42 に示した spinel 等の化合物含有ガラスのピークと類似の波数領域に観察される。そこで、図 3-43 に異物由来のピークが観察されたスペクトルと spinel 等化合物含有ガラスのスペクトルを重ねて示すと、異物由来のピークと spinel 等化合物含有ガラスのピーク波数が一致しない測定点もあるが、多くの測定点が一致していることから、ガラス相に参照サンプルの spinel 等化合物と同等組成の化合物が内在していると推察する。

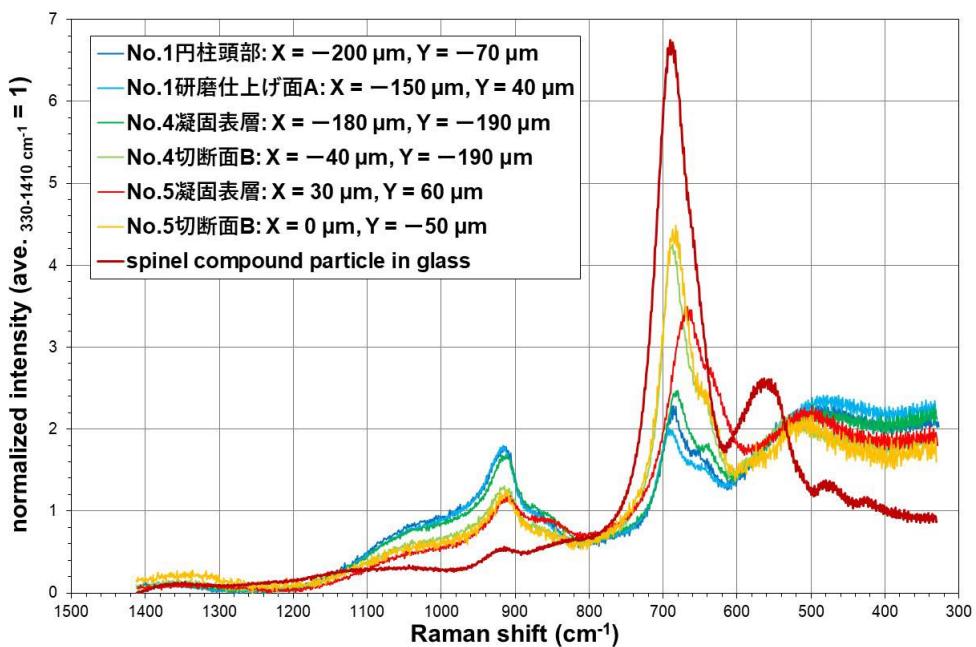


図 3-43 異物由来のピークが出現した測定点のラマンスペクトル

3.6 ラマン分光測定のまとめ

高レベル放射性廃液のガラス固化プロセス研究において、模擬廃棄物ガラス中に HAW 成分が均一に溶存することを判断するため、通常、模擬廃棄物ガラスを粉末化して XRD パターンに析出物ピークが出現しないことを確認している。本研究はラマン分光測定による異物検出の可能性を確認するため、溶融条件や凝固条件を変えて作製した模擬廃棄物ガラスを対象に、測定スペクトルから Si-O 架橋組織の構造を評価した。

今回、XRD パターンで析出物ピークが検出されない模擬廃棄物ガラスをラマン分光測定した結果、XRD で検出できない微小な異物をラマン分光測定によるマッピング評価で検出できることが分かった。また、溶融状態での攪拌操作の有無による模擬廃棄物ガラスを比較評価した結果、模擬廃棄物ガラスの溶融状態での攪拌操作がガラス相内での異物の生成を抑制する可能性が高いことを確認した。さらに、溶融ガラスが凝固するまでの冷却速度を変えて作製した模擬廃棄物ガラスを比較評価した結果、冷却速度を速くすることでガラス相内での異物の生成を抑制する可能性が高いと考えられる。

なお、本研究でラマン分光測定により検出した異物は XRD で評価された CeO₂ や CaMoO₄ 等ではなく、溶融した模擬廃棄物ガラスが K3 レンガと接触して生成する spinel 等化合物組成と推察される。また、異物の生成量は非常に微量であり、異物由来のピークが出現した測定点の Si-O 架橋組織は異物が存在しない測定点と同等であり、本研究で評価した模擬廃棄物ガラス仕様であれば、ガラス固化体の機械的強度や長期化学的安定性等へ影響することはない判断する。

本研究で検出した模擬廃棄物ガラス中の異物は、ガラス固化体の性能に影響を与えるレベルでなく、異物がガラス相内で生成し始める初期段階を検出したものと推察する。換言すれば、XRD パターンで析出物が検出されない模擬廃棄物ガラスの詳細な構造を評価する方法として、ラマン分光測定の適用が期待できる。

4. 放射光利用実験

4.1 模擬廃棄物ガラスの X 線透過画像観察

攪拌操作による模擬廃棄物ガラス内部の状態を確認するため、ガラス試料 No.1～3 の測定サンプル（厚さ 1 mm）の X 線透過画像を観察した。観察方法は、高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設（以下、KEK-PF）の BL27Bにおいて、測定サンプルへ Mo の K 吸収端エネルギー直後の 20.1 keV の放射光を照射して、ビームモニタで透過 X 線画像を観察記録した^[14]。観察した X 線透過画像は、写真 4-1 に示すように測定サンプル毎に 3 視野ずつ記録した。

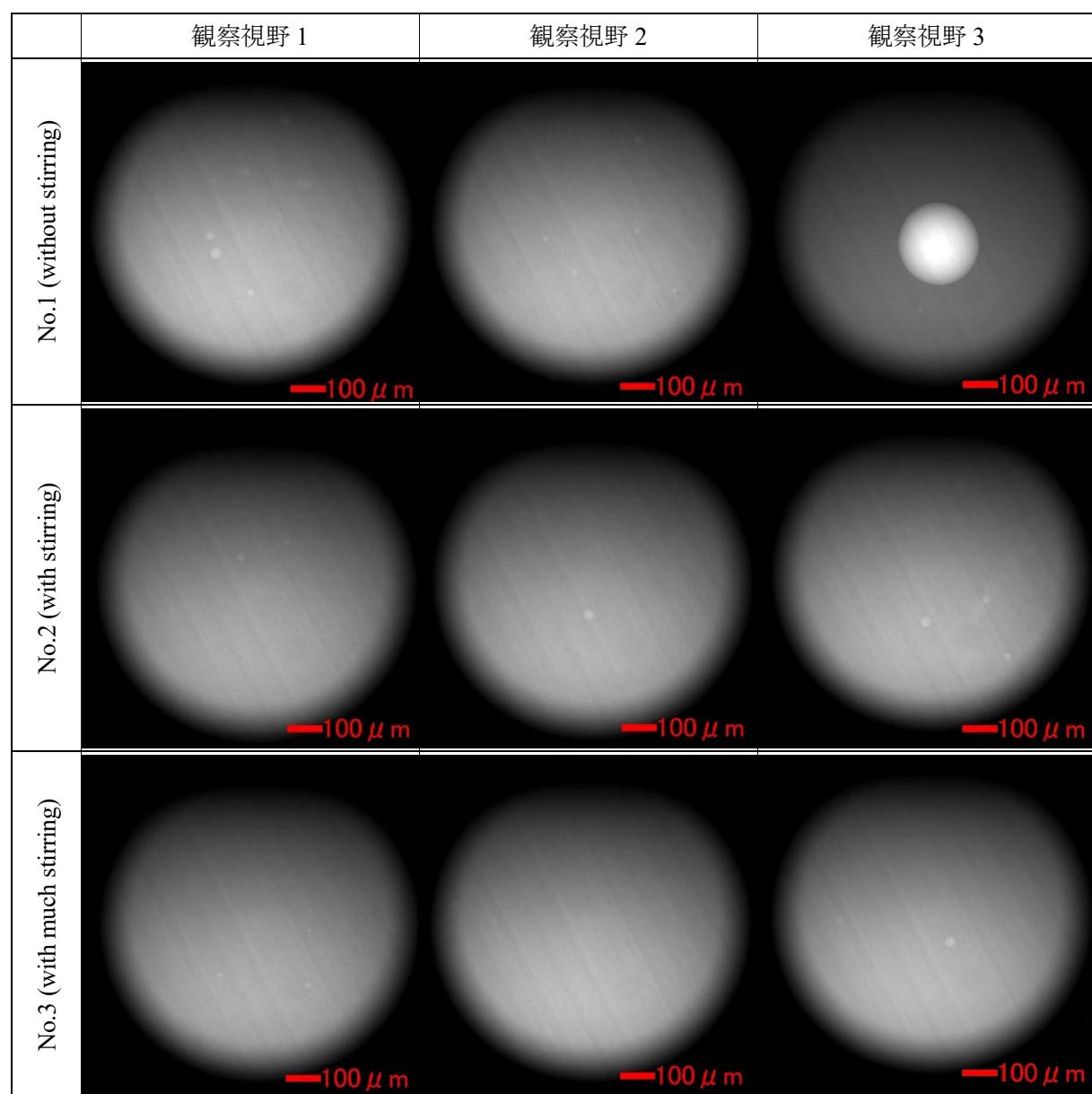


写真 4-1 ガラス試料 No.1～3 の 20.1 keV (Mo の K 吸収端エネルギー直後) X 線透過画像

X線透過画像で気泡等の空隙は白く、Mo濃度が高い部位があれば黒く表示される。溶融状態での攪拌を省いて作製したガラス試料No.1は、攪拌操作を行ったガラス試料No.2, 3と比較して気泡の数が多く、特にガラス試料No.1は観察視野3で示すように $100\mu\text{m}\varphi$ を超える気泡が観察された。気泡の発生原因は、表2-1に示したTVF熱上げカレットを溶融してガラス試料No.1～3を作製しており、カレットに内在した過剰なガス成分が溶融時に気泡として生じたものと推察する。なお、溶融前のカレット組成でMo濃度が均質であることから、写真4-1に示したMoのK吸収端エネルギー直後のX線透過画像は、気泡の箇所を除いて色調の濃淡は確認できない。

写真4-1に示したX線透過画像から溶融状態における攪拌操作による効果を考察すると、攪拌操作にはガラス相の過剰なガス成分を除去する効果があると予想される。ただし、ガラス内に気泡等の空隙が存在した場合、冷却凝固過程の熱収縮によるガラス中の残留応力が緩和される可能性も想定されることから、冷却後の気泡と残留応力の相関を検討する必要がある。

4.2 模擬廃棄物ガラスの XAFS 測定

4.1 節で観察したガラス試料 No.1~3 測定サンプル（厚さ 1 mm）を対象に、ガラス組成の Mo の K 吸収端、Ce の L₃ 吸収端、Si の K 吸収端の XANES スペクトルを KEK-PF で測定した。

Mo の K 吸収端測定は、KEK-PF の BL27B においてイオンチャンバを用いた透過法で行った。ガラス試料 No.1~3 測定サンプルの Mo の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-1 に示す。溶融状態における攪拌を省いたガラス試料 No.1 のスペクトルと攪拌したガラス試料 No.2, 3 のスペクトルは一致していた。また測定サンプルのいずれも、20.00 keV にモリブデン酸イオン(MoO_4)²⁻特有のプリエッジピークが出現し^[15]、ガラス相内に Mo が 6 値状態で安定に存在していることを確認した。

2.3 節の XRD パターンや 3 章のラマン分光測定においてガラス相に Mo 化合物等が検出されていないことから、ガラス試料 No.1~3 の作製に供したカレット中で既に Mo がガラス相内で安定な状態にあったと推察する。

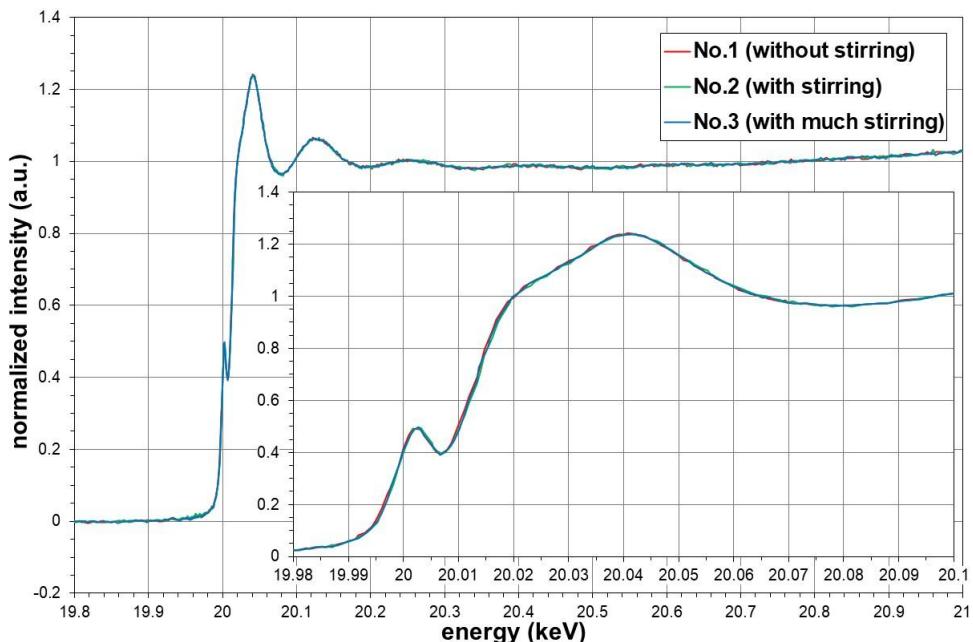
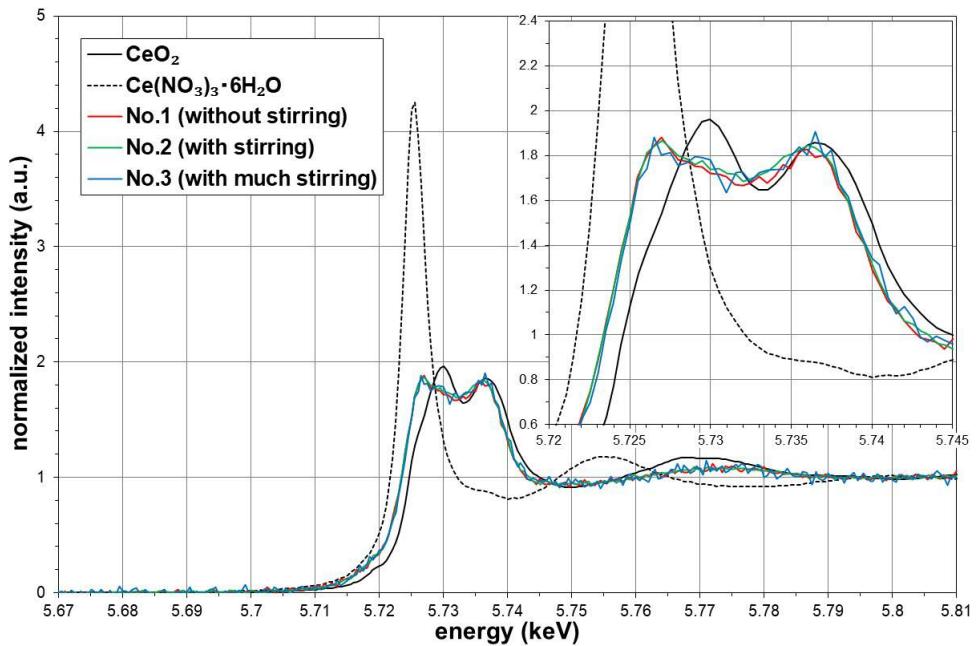


図 4-1 ガラス試料 No.1~3 の Mo の K 吸収端透過法 XANES スペクトル

Ce の L₃ 吸収端測定は、KEK-PF の BL27B において多素子検出器を用いた蛍光法で行い、測定サンプルの研磨仕上げ面に放射光を照射した。測定サンプル及び標準試料 (CeO_2 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の Ce の L₃ 吸収端 XANES スペクトルを図 4-2 に示す。一般にガラス相内の Ce は 3 値と 4 値の混在状態にあり、溶融ガラス状態における雰囲気や共存する元素等によって Ce 原子価の割合は変動する。溶融状態の攪拌を省いたガラス試料 No.1 のスペクトルと攪拌したガラス試料 No.2, 3 のスペクトルは概ね一致しており、いずれ 3 値と 4 値の Ce が混在し、Ce の原子価割合も同等であることを確認した。

溶融状態での攪拌操作によって溶融ガラスの雰囲気が変化して Ce 原子価割合へ影響することを予想したが、ガラス試料 No.1~3 の作製条件であれば Ce の化学状態へ与える影響はほとんどないと考えられる。

図 4-2 ガラス試料 No.1～3 及び標準試料の Ce の L₃ 吸収端計方法 XANES スペクトル

Si の K 吸収端測定は、KEK-PF の BL27A において Si ドリフト検出器を用いた蛍光法で行い、真空チャンバにセットした測定サンプルの研磨仕上げ面に放射光を照射した。ガラス試料 No.1～3 測定サンプル Si の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4-3 に示す。溶融状態の攪拌を省いたガラス試料 No.1 のスペクトルと攪拌したガラス試料 No.2, 3 のスペクトルは概ね一致しており、いずれの測定サンプルも Si の化学状態が同等であることを確認した。

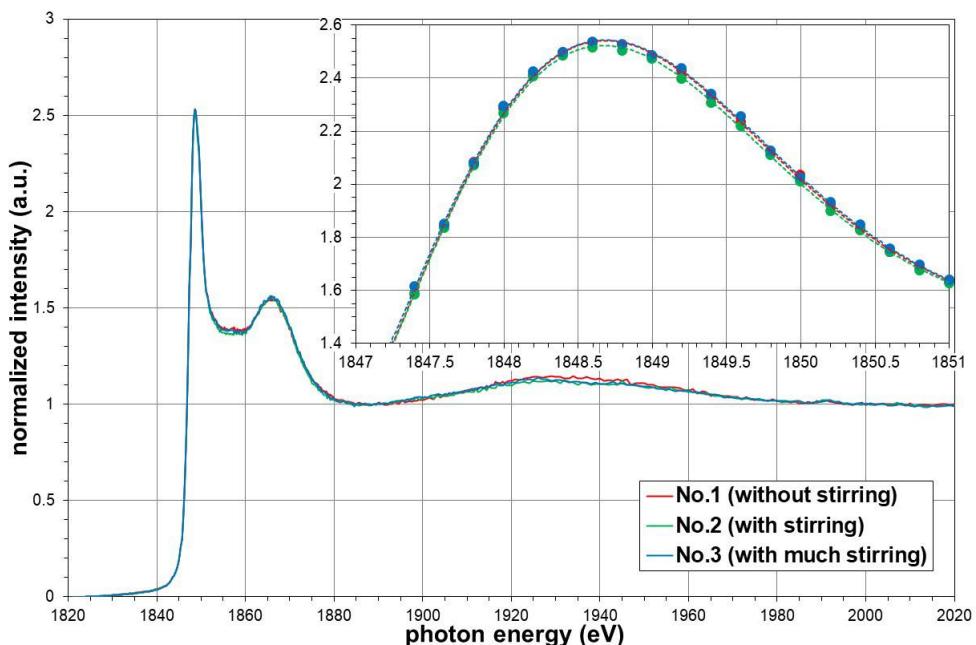


図 4-3 ガラス試料 No.1～3 の Si の K 吸収端蛍光法 XANES スペクトル

4.3 放射光利用実験のまとめ

高レベル放射性廃液のガラス固化プロセス研究において、模擬廃棄物ガラスの構成元素の化学状態や原子間距離等を解析評価するため、XAFS 測定等の放射光利用実験を実施しており、ガラス相から析出した RuO₂ 粒子の状態を容易に確認できる^[14]。本研究は溶融状態の搅拌条件を変えて作製した模擬廃棄物ガラスを対象に、X 線透過画像観察及び Mo、Ce と Si の XAFS 測定を行った。なお、評価したガラスは白金族元素を含まない TVF 熱上げカレットを原料に用いたため、ガラス中に RuO₂ 粒子等は存在しない。

XRD パターンで析出物ピークが検出されない模擬廃棄物ガラスの X 線透過画像を観察した結果、溶融状態での搅拌操作を省いたガラスは搅拌操作を行ったガラスと比較して、ガラス中の気泡の数が多く、大きい気泡が残留することを確認した。また、これらガラスの Mo と Si の K 吸収端、Ce の L₃吸収端を XAFS 測定した結果、溶融状態での搅拌操作の有無による XANES スペクトルに変化は認められなかった。

今回、ラマン分光測定で検出した異物を確認できなかったものの、X 線透過画像によりガラス中に分散した気泡を容易に観察できることから、模擬廃棄物ガラスの構造を評価する方法として、放射光利用実験が有効であることを確認した。

5. 結言

高レベル放射性廃液のガラス固化プロセス研究において、通常、模擬廃棄物ガラス中にHAW成分が均一に溶存することを判断するため、XRDパターンに析出物ピークが出現しないことを確認している。本研究は、HAW成分の溶存状態をより詳細に把握するため、溶融条件や凝固条件を変えて作製した模擬廃棄物ガラス塊をラマン分光測定し、溶融条件や凝固条件によるガラス構造への影響を評価した。

本研究の実施により、得られた成果を以下に列挙する。

- (1) XRDパターンで析出物が観察されない模擬廃棄物ガラスを対象にラマン分光測定を行った結果、ラマン分光測定によりガラス相内の異物を検出できる。
- (2) ガラス作製における溶融ガラス状態での攪拌操作は、冷却凝固したガラス相内に異物が生成することを抑制する可能性が高い。
- (3) 溶融状態から凝固する過程における冷却速度が速いほど、ガラス相内に異物が生成することを抑制する可能性が高い。
- (4) 异物が内在するガラス部位のSi—O架橋組織は、異物が存在しないガラス部位のSi—O架橋組織と同等である。
- (5) XRDパターンで観察されず、ラマン分光測定で検出されるガラス相内の異物の組成は、CeO₂やCaMoO₄と異なり、FeCr₂O₄のspinel等の化合物組成である可能性が考えられる。
- (6) X線透過画像観察の結果、ガラス作製における溶融ガラス状態での攪拌操作は、冷却凝固したガラス相内に内在する気泡を低減する効果が認められる。
- (7) Mo, Ce, SiのXAFS測定の結果、ガラス作製における溶融ガラス状態での攪拌操作は、ガラス相のMo, Ce, Siの化学状態に影響しない。

本研究における KEK-PF での放射光利用実験は、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, 2024, p.9.
- [2] 永井崇之, ラマン分光測定による模擬廃棄物ガラス凝固表面の構造評価, JAEA-Research 2022-014, 2023, p.14.
- [3] 永井崇之ほか, 模擬廃棄物含有バナジウム添加ホウケイ酸ガラス試料の評価研究, JAEA-Research 2018-007, 2018, p.52.
- [4] 河村和廣ほか, 日本の高レベルガラス固化体に対する粘度の温度依存性と結晶化時間の評価, 日本原子力学会和文論文誌, Vol.13, No.1, 2014, pp.27-33.
- [5] Matson, D. W. et al., The Structure of High-Silica Alkali-Silicate Glasses, A Raman Spectroscopic Investigation, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.58, No.2&3, 1983, pp.323-352.
- [6] Kamitsos, E. I., Chryssikos, Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies, Journal of Molecular Structure, Vol.247, 1991, pp.1-16.
- [7] Caurant, D. et al., Structural investigations of borosilicate glasses containing MoO₃ by MAS NMR and Raman spectroscopies, Journal of Nuclear Materials, Vol.396, No.1, 2010, pp.94-101.
- [8] Koudelka, L. et al., Structural study of PdO-MoO₃-P₂O₅ glasses by Raman and NMR spectroscopy, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.357, No.15, 2011, pp.2816-2821.
- [9] Litasov, K. D., Podgornykh, N. M., Raman spectroscopy of various phosphate minerals and occurrence of tuite in the Elga IIE iron meteorite, Journal of Raman Spectroscopy, Vol.48, No.11, 2017, pp.1518-1527.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Tanaka, M. et al., Measurement of residual stress in air plasma-sprayed Y₂O₃-ZrO₂ thermal barrier coating system using micro-Raman spectroscopy, Material Science and Engineering: A, Vol.419, No.1-2, 2006, pp.262-268.
- [13] 來海博央ほか, 顕微ラマン分光法を用いたサブミクロン空間分解能でのアルミニナ単結晶中の全応力成分測定, 材料, Vol.58, No.7 2009, pp.603-609.
- [14] 岡本芳浩ほか, モックアップ試験流下ガラス試料の放射光XAFS分析 (受託研究) , JAEA-Research 2018-013, 2019, p.2.
- [15] G. Calas, M. et al., Structural Role of Molybdenum in Nuclear Glasses: An EXAFS Study, Journal of Nuclear Materials, Vol.322, No.1, 2003, pp.15-20.

This is a blank page.

