## 溶融廃棄物ガラス中のルテニウム化合物の 電気伝導度に関する研究

ー 高レベル放射性廃液固化研究報告 ー

(先行基礎工学研究に関する共同研究報告書)

## 2003年3月

## 核燃料サイクル開発機構 東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課
電話:029-282-1122(代表)
ファックス:029-282-7980
電子メール:jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute) 2003

JNC TY8400 2003-004 2003 年 3 月

溶融廃棄物ガラス中のルテニウム化合物の電気伝導度に関する研究

### 高レベル放射性廃液固化研究報告

(先行基礎工学研究に関する共同研究報告書)

山下 勝\*,赤井 智子\*,山中 裕\*,捧 賢一\*\*

### 要 旨

高レベル放射性廃液をガラス固化する際に溶融ガラスから分離析出するルテニウム化合物の溶解 及び析出の挙動を把握することは、ガラス溶融炉の安定運転を確保する上で重要な課題の一つである。

本研究では,ガラス中のルテニウムの溶解及び析出挙動について,ルテニウム含有ガラスの顕微鏡 観察や透過スペクトルの測定,導電率の測定等によって,溶融温度,ルテニウム含有量,ルテニウム 原料の化学形等による影響を調べた。

その結果,(1)ルテニウムの一部は1400 以上の高温では4価のルテニウムイオンとして溶融ガラ ス中に溶解するが,その溶解度はそれ程大きくなく(およそ 0.03mass%以下),(2)工学規模溶融炉 における溶融温度(1200 以下)ではルテニウムの溶解度がさらに低くなるため,ほとんどすべて のルテニウムが二酸化ルテニウムとして析出し沈澱すること,(3)仮にルテニウムを1400 以上の高 温で溶解させても高レベル廃液のようにルテニウム含有量が多い場合には,ガラス温度が低下する際 に溶解していたルテニウムイオンが素早く析出することが明らかになった。また,(4)ルテニウムが 硝酸塩水溶液として存在している場合にはガラス原料の軟化温度よりも低温で分解して酸化ルテニ ウム結晶となり,(5)そのサイズや形はガラス粒の隙間の大きさで決まること,(6)他の廃液成分の影 響は大きくないことが明らかとなった。

\* 産業技術総合研究所

\*\* 東海事業所 再処理センター 環境保全部 処理第三課

JNC TY8400 2003-004 March, 2003

# Study on conductivity of ruthenium compounds in nuclear waste glass melt

Research Report on solidification of high-level liquid waste

(Document on Collaborative Study: JNC Cooperative Research Scheme on the Nuclear Fuel Cycle)

Masaru Yamashita\*, Tomoko Akai\* and Hiroshi Yamanaka\*, Ken-ichi Sasage\*\*

## Abstract

Detail understanding on dissolving and crystallizing behavior of ruthenium compounds which separate and crystallize from glass melt during vitrification of high-level liquid waste is important in order to ensure stable operation of the glass melter.

In this study, effect of melting temperature, ruthenium content and ruthenium chemical form on dissolving and crystallizing behavior of ruthenium in glass melt were examined by means of microscope observation, transmission spectra measurement and electrical conductivity measurement of glass containing ruthenium.

As the result, these were found that (1) a part of ruthenium dissolve in glass melt as four-valent ruthenium ion at high temperature such as over 1400 degree centigrade, but their solubility are not so much (approximately less than 0.03 mass%), (2) at melting temperature in engineering glass melter (under 1200 degree centigrade), as solubility of ruthenium are very low, almost all of the ruthenium separate as ruthenium dioxide and precipitate, (3) even if ruthenium dissolve at high temperature over 1400 degree centigrade, in case of ruthenium content is high like high-level liquid waste, dissolved ruthenium ions are immediately separate during glass temperature declines. Also, (4) in case of ruthenium are in the form of nitrosyl nitrate solution, they decompose at low temperature under softening temperature of glass frit and form ruthenium dioxide, (5) size and shape of the ruthenium dioxide crystals are determined by size of space between glass grains, (6) effect of other components in liquid waste on size and shape of ruthenium dioxide crystals are little, were clarified.

\* National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

\* \* Vitrification Technology Section, Waste Management Division, Tokai Reprocessing Center, Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC) 目 次

1	はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2	試験方法 ************************************
2.1	ガラス試料の作製・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.1.1	1 ベースガラスの作製・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.1.2	2 ルテニウム成分の添加・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.1.3	3 ルテニウム添加ガラスの溶融・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.1.4	4 他の成分の添加・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.2	ルテニウム含有量の分析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.2.1	1 蛍光 X 線分析による Ru 量の確認・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.2.2	2 湿式法によるルテニウムイオンの分析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.3	電気的特性の測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.3.1	1 溶融状態での導電率の測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.3.2	2 溶融状態での抵抗値の測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.3.3	3 溶融状態での酸化還元電位の変化の測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.4	酸化ルテニウム析出状態の観察・・・・・6
2.4.1	1 観察用試料の作製6
2.4.2	2 X線回折による酸化ルテニウムの同定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.4.3	3 透過スペクトルの測定 ************************************
2.4.4	4 肉眼及び光学顕微鏡観察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3	試験結果 ************************************
3.1	ルテニウムの揮発 <sup>8</sup>
3.2	1400 再溶融時のルテニウムの溶解と析出 ************************************
3.2.1	1 急冷時のルテニウムの溶解・・・・・・8
3.2.1	1(1) 目視による観察
3.2.1	1(2) 吸収スペクトル
3.2.1	1(3) ルテニウムイオンの溶解量 1000000000000000000000000000000000000
3.2.2	2 徐冷時のルテニウムの溶解と析出 1011000000000000000000000000000000000
3.2.2	2(1) 目視による観察
3.2.2	2(2) 吸収スペクトル
3.2.2	2(3) 顕微鏡観察
3.2.2	2(4) 1400 再溶融後 1200 保持による結晶析出 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・14
3.2.3	3 溶融雰囲気の影響
3.2.3	3(1) 目視による観察

3.2.3(2) 窒素雰囲気中溶融時の析出物の同定 15
3.2.4 添加物の効果
3.2.5 熱処理による着色 ····································
3.3 1200 再溶融時のルテニウムの析出 ************************************
3.3.1 ルテニウム原料による違い 18
3.3.1(1) ニトロシル硝酸ルテニウムの熱分解 18
3.3.1(2) 目視による観察 ······18
3.3.1(3) 顕微鏡観察 19
3.3.2 ガラス粉末サイズによる違い 19
3.3.2(1) 目視による観察 ······19
3.3.2(2) 顕微鏡観察 21
3.3.3 ニトロシル硝酸ルテニウムの熱分解時の凝集 22
3.3.4 モリブデンの添加効果 22
3.3.5 鉄の添加効果 23
3.3.6 廃液成分の添加効果 23
3.4 導電率 ***********************************
3.4.1 導電率の測定
3.4.2 ルテニウム析出沈澱時の抵抗値の測定 25
3.5 ルテニウム含有ガラス融液の酸素活量変化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・26
4 試験結果に対する考察 ************************************
4.1 1400 溶融時におけるルテニウムの溶解と析出 ************************************
4.1.1 1400 でのルテニウムの溶解度 27
4.1.2 酸化ルテニウムの析出 27
4.1.3 ガラスの着色 28
4.2 1200 溶融時の析出物の形態 28
4.3 酸化還元雰囲気の影響 29
4.4 酸化ルテニウムの凝集・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
5 おわりに 31
6 参考文献 32

## 図目次

义	2.1	溶融ガラス導電率測定装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・5			
义	2.2	溶融ガラスの抵抗測定装置・・・・・・6			
义	2.3	酸素活量測定装置 6			
义	3.1	1400 で再溶融したルテニウム含有急冷ガラスの吸光度スペクトル ・・・・・・9			
义	3.2	ルテニウム含有ガラスの着色部分の吸収スペクトル・・・・・・・・・・・・・12			
义	3.3	1400 で再溶融した 0.1mass% RuO2 含有ガラスの冷却速度による吸光度スペクト			
		ルの違い 12			
义	3.4	1400 で再溶融した 0.05mass% RuO2含有ガラスの 1200 保持による吸光度スペ			
		クトルの変化 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・14			
义	3.5	窒素雰囲気中で再溶融したルテニウム含有ガラスの表面及び内部のX線回折スペク			
		トル 16			
义	3.6	ルテニウム含有 1400 再溶融ガラスの熱処理による着色・・・・・・・・・・・・・17			
义	3.7	ニトロシル硝酸ルテニウムの TG・DTA 曲線・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・18			
义	3.8	溶融状態でのガラスの導電率・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・			
义	3.9	ルテニウム含有ガラスの溶融による抵抗値の変化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・25			
义	3.10	RuO2 0.5mass%添加 0.55SiO2-0.15Na2O-0.1CaO-0.1Al2O3-0.1B2O3(mol%)ガラス			
		における 1200 での酸素活量変化 ・・・・・26			

## 表 目 次

表	2.1	そ液成分の組成及び原料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
表	3.1	
表	3.2	400 再溶融急冷ガラス中のルテニウムイオン含有量の分析結果 ・・・・・・・・・10

## 写 真 目 次

写真	3.1	酸化ルテニウム含有 1400 再溶融急冷ガラスの外観・・・・・・・・・・・・8
写真	3.2	酸化ルテニウム含有 1400 再溶融急冷ガラスの切断研磨面・・・・・・・・・・・・9
写真	3.3	酸化ルテニウム含有 1400 再溶融徐冷ガラスのルツボ上部からの外観・・・・・・11
写真	3.4	酸化ルテニウム含有 1400 再溶融徐冷ガラスの切断研磨面・・・・・・・・・・・・11
写真	3.5	酸化ルテニウム 0.05mass%含有 1400 再溶融徐冷ガラス中に見られた析出結晶 ** 13
写真	3.6	酸化ルテニウム 0.2mass%含有 1400 再溶融徐冷ガラス中に見られた析出結晶 *** 14
写真	3.7	酸化ルテニウム 0.05mass%含有 1400 再溶融後 1200  1 時間保持したガラス中
		に見られた針状結晶・・・・・・15
写真	3.8	窒素中で 1400 再溶融したルテニウム含有ガラス・・・・・・・・・・・・・15
写真	3.9	酸素中で 1400 再溶融した酸化ルテニウム 0.05mass%含有ガラス ・・・・・・15
写真	3.10	酸化鉄,酸化セリウム,酸化アンチモンを添加したルテニウム含有ガラス・・・・・16
写真	3.11	酸化鉄又は酸化セリウムを添加したルテニウム含有ガラスの切断研磨面・・・・・・17
写真	3.12	1200 再溶融時の酸化ルテニウム原料の違いによる析出状態の違い・・・・・・・19
写真	3.13	1200 再溶融時の酸化ルテニウム原料の違いによる析出状態の差の顕微鏡観察 **20
写真	3.14	1200 再溶融時のベースガラス粉末サイズによる酸化ルテニウム析出状態の違い 20
写真	3.15	1200 で 30 時間再溶融したときのベースガラス粉末サイズの違いによる析出酸
		化ルテニウムの沈澱凝集状態の違い・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
写真	3.16	1200 再溶融時のベースガラス粉末サイズの異なるガラスの酸化ルテニウム析
		出状態の差の顕微鏡観察・・・・・・21
写真	3.17	1200 再溶融ガラスでの酸化モリブデン MoO₃の添加効果 ・・・・・・・・・・・22
写真	3.18	廃液成分を添加したガラスでの酸化ルテニウムの分散析出状態の違い・・・・・23
写真	3.19	ルテニウム含有ガラスの溶融状態での抵抗測定後の外観・・・・・・・・・・・・・・・26

1 はじめに

使用済核燃料を再処理する際に発生する高レベル放射性廃液はガラス固化した後,30 年から 50 年貯蔵してから地層処分される予定である。このガラス固化体は,ガラス原料(ファイバーカート リッジ)に廃液を染み込ませてガラス溶融炉に供給され,炉内で溶融ガラスに直接通電させジュー ル加熱することによって製造される。廃液成分には種々の核分裂生成物や鉄などの廃液による腐食 生成物,超ウラン元素等が含まれている。この中でルテニウムやパラジウムなどの白金族元素はガ ラス中にはほとんど溶解せず分離析出することが知られている<sup>1)</sup>。

高レベル放射性廃液をガラス固化するガラス溶融炉は,炉底部を傾斜させ白金族元素を抜き出し 易い構造としている<sup>2)</sup>が,炉内への白金族元素の凝集が進むと,溶融炉運転に影響を及ぼすことが 考えられる。

このため,白金族元素,特に含有量の多いルテニウムの挙動を明らかにして,ガラス融液中での ルテニウム化合物の析出形態およびそのガラスの導電率に対する影響を調べておくことは重要であ る。パラジウムおよびロジウムについては,以前の研究でのルツボ実験では,ガラス中の溶解度は 低く,金属として析出しガラス融液上に分離することがわかっている<sup>3)</sup>。ルテニウムの場合は導電 性の酸化物として析出する<sup>1.4)</sup> ことが知られており,パラジウム等とはかなり挙動が異なり含有量 が多いためガラス物性に対する影響も大きいので,その挙動の把握は重要である。本研究ではガラ ス組成,ルテニウム含有量,溶融温度および雰囲気を変えることによってルテニウムの状態の変化 を調べ,ガラス物性(特に導電性)への影響をより明らかにすることを目的とした。 JNC TY8400 2003-004

2 試験方法

溶融ガラスの導電率は融液内に析出した酸化ルテニウム結晶の形態によって大きく影響を受ける と考えられた。このため,主としてガラス中のルテニウムの存在状態について,溶融温度,時間, 溶融雰囲気,酸化ルテニウムの添加量,添加形態等による違いを調べた。さらに結晶析出状態の違 いによる導電率の変化について検討した。ガラス組成はナトリウム以外の廃液成分を含まない組成 を基本とし,廃液成分の添加による効果を検討した。

2.1 ガラス試料の作製

2.1.1 ベースガラスの作製

ベースガラス組成は 57.2SiO<sub>2</sub>・7.5Na<sub>2</sub>O・3.7Li<sub>2</sub>O・3.7CaO・6.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・17.9B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3.7ZnO (mass%) とした。原料には SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, ZnO を用い, 溶融後に 250g になるように原料を調合し乳鉢でよく混合して,電気炉内で白金ルツボ中 1200 で溶融し黒 鉛板上に流し出してガラス片を作製した。以下,組成について特に示さない場合は上記のベースガ ラス組成である。

ガラス片は超硬合金製の試料粉砕器で粉砕し,必要に応じてふるい分けした。

2.1.2 ルテニウム成分の添加

ルテニウムは,酸化ルテニウム粉末(RuO2,99.9%,添川理化学製)又はニトロシル硝酸ルテニ ウム(Ru(NO)(NO3)3・nH2O,Ru 31.3mass%含有,Alfa Aesar 製)として添加した。ニトロシル 硝酸ルテニウムは一部の実験を除いて少量の水に溶解した水溶液として添加した。

なお,ニトロシル硝酸ルテニウムの熱分解は,熱重量分析及び示差熱分析装置(セイコー電子製 TG・DTA 装置)を用いて調べた。

2.1.3 ルテニウム添加ガラスの溶融

ガラス粉末に所定量の酸化ルテニウム又はニトロシル硝酸ルテニウムを添加し, 微細なガラス粉 末(150 メッシュ以下)の場合には乳鉢内で, ニトロシル硝酸ルテニウム水溶液をそれ以上の粗い ガラス粉末に添加する場合にはビーカ内でよく混合し, アルミナルツボ(SSA-S, ニッカトー製) に入れて再溶融した。ガラス量は通常は 40g とし, その場合アルミナルツボは B3 のサイズのもの を用いた。ルテニウム及びホウ酸の揮発を防ぐためにルツボにはアルミナ製のふたを被せた。

溶融は室温から昇温速度約 200 /1 時間で所定温度まで上げ,通常は2時間保持したのち急冷 又は徐冷した。以下,溶融時間を示していない場合は2時間溶融である。急冷は,ルツボごと水中 に投入,又は黒鉛板上に流し出し黒鉛片でプレス急冷という方法を用いた。徐冷は電気炉内で 300 /1時間程度の冷却速度による放冷によって行った。この際には 600 で1時間保持して歪みを除 いた。これらの中間的な冷却としては,溶融温度でルツボを炉から取り出してそのまま室温で放冷 という方法をとった。

ー部の試料では窒素中又は酸素中で再溶融を行うため,雰囲気溶融炉中で窒素又は酸素置換した後,さらに同ガスを送りながら溶融した。

ガラス試料はアルミナルツボを割ることにより取り出した。電気炉中で徐冷した試料以外は,電気炉で580 に加熱して炉内で放冷することにより歪みを除いた。

2.1.4 他の成分の添加

ガラス中にモリブデン,鉄,セリウム等を添加する場合にはガラス粉末にルテニウム原料と同時 に Na2MoO4, Fe2O3, CeO2 等を加えることによって行った。ルテニウム原料としてニトロシル硝 酸ルテニウム水溶液を用いた場合には硝酸鉄 Fe(NO3)3・9H2O,硝酸セリウム Ce(NO3)3・6H2O 等を 用い水溶液として添加した。模擬廃液成分の添加の場合,ガラス粉末に表 2.1 に示すようなアクチ ニド以外の廃棄物成分を含む組成の試薬を調合したものを加えて再溶融して再び粉砕し,これにル テニウム原料を加えた。

成分	mass%	原料	g/glass100g
ベースガラス	88.04		
$P_2O_5$	0.29	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.95	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> • 9H <sub>2</sub> O	9.85
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.52		0.52
NiO	0.46	NiCO <sub>3</sub>	0.72
MoO <sub>3</sub>	1.43		1.43
TeO <sub>2</sub>	0.15		0.15
Rb <sub>2</sub> O	0.11	Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.14
Cs <sub>2</sub> O	0.76	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.87
SrO	0.30	SrCO <sub>3</sub>	0.43
BaO	0.53	BaCO <sub>3</sub>	0.68
ZrO <sub>2</sub>	1.44		1.44
MnO <sub>2</sub>	0.37	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> • 6H <sub>2</sub> O	1.23
Ag <sub>2</sub> O	0.01	AgNO <sub>3</sub>	0.02
CdO	0.02	CdSo	0.03
SeO <sub>2</sub>	0.02	Cuse	0.03
SnO <sub>2</sub>	0.01		0.01
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> • 6H <sub>2</sub> O	0.46
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.56	La2(CO3)3• 8H2O	1.04
CeO <sub>2</sub>	0.82	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> • 6H <sub>2</sub> O	2.07
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.41		0.41
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.37	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> • xH <sub>2</sub> O	3.45
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> • xH <sub>2</sub> O	0.75
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> • xH <sub>2</sub> O	0.04
廃棄物成分合計	11.96		

表 2.1 廃液成分の組成及び原料

2.2 ルテニウム含有量の分析

2.2.1 蛍光 X 線分析による Ru 量の確認

ルテニウムは RuO4として揮発することが知られており,ルツボのふたがずれていた場合には長時間の溶融によってルテニウム残存量の減少がみられた。これを防ぐために隙間のないようにふた を置いて溶融を行った。この場合には,揮発したホウ酸ナトリウム成分がふたのふちに凝縮してふたが固着した。この場合ルテニウムの揮発がないことを確認するために蛍光 X 線分析を行った。

試料として,酸化ルテニウムを 0.2mass%含有するガラスの再溶融後の全量を粉砕してよく混合 し,そのうちの 1g をプレス成形した。比較のために同ガラスの再溶融前の粉末を 1g 取って同様に プレス成形した。これらを蛍光 X 線分析装置(リガク製 3370)を用い,Rh 管球にフィルタを通し た X 線を用いて RuKα線前後のスペクトルを測定し,ルテニウム量の分析を行った。

2.2.2 湿式法によるルテニウムイオンの分析

ガラス中のルテニウムイオン量の分析は湿式法による比色分析を用いた <sup>5)</sup>。RuO2 結晶は,酸に溶 解しないことを利用し,フッ化水素酸で溶解したガラス試料をろ過することにより取り除いた。

ガラス試料1~2gの重量を計り,これを約20%のフッ化水素酸5cm<sup>3</sup>と濃塩酸0.5cm<sup>3</sup>を加えて テフロン容器内で約80 で6時間溶解した。これを白金製蒸発皿に移し,テフロン製フラスコ内に 置いて,アルゴンガスを100cm<sup>3</sup>/min送りながら120 で過剰のフッ化水素酸を蒸発させ試料を乾 固した。アルゴンガスはテフロンチューブを介して水酸化ナトリウム,水酸化カルシウム混合水溶 液に通した。蒸発乾固ののちさらに6N塩酸を約1cm<sup>3</sup>加えて加熱し,乾固をさらに2回繰り返し て試料からフッ化物イオンを除いた。この試料に6N塩酸とエタノール1:1混合液を加えて溶解 し,RuO2を含む不溶成分をNo.5Cろ紙を用いてろ過した。さらに沈殿物に上記混合液を通して可 溶成分を洗い出し,ろ液に10%チオ尿素水溶液0.5cm<sup>3</sup>を加えて発色させた。発色後,全量をメス フラスコに移し,上記混合液で10cm<sup>3</sup>になるように希釈した。

ルテニウム標準液には塩化ルテニウム(RuCl<sub>3</sub>•nH<sub>2</sub>O(Ru38%))を用いた。RuCl<sub>3</sub>•nH<sub>2</sub>O 1.05g を蒸留水で溶解して 100cm<sup>3</sup>に希釈し,これをさらに 25 倍に希釈した。この溶液をピペットで適量 取り,上記の6N塩酸とエタノール1:1混合液と10%チオ尿素水溶液 0.5cm<sup>3</sup>を加え,85 で 10 分加熱して発色させたのち混合液を加えて全量 10cm<sup>3</sup>とした。標準液は3種類の濃度の異なるもの を用意した。

ガラス試料をフッ化水素酸と塩酸で溶解した溶液では 85 10 分の加熱では発色せず,室温以上 (約 30)で12時間以上放置することによって発色がみられた。加熱した場合には長期の保存に よる退色が早かったため,85 での加熱は行わず,約 30 で48時間以上放置した試料を分析に用 いた。

比色分析は,分光光度計(日立製作所製 U-4000)を用い,光路長1cmの石英セル中に試料溶液 を入れて透過スペクトルを測定した。スペクトル形状から,吸収曲線が極大を示す 640nm におけ る透過率を用いてルテニウム濃度を算出した。 JNC TY8400 2003-004

2.3 電気的特性の測定

2.3.1 溶融状態での導電率の測定

溶融状態での導電率の測定には図 2.1 に示す装置を用いた<sup>6</sup>。試料ガラスは下部に白金板を置い た内径 8 mm 高さ 10mm のアルミナ管(SSA-S,ニッカトー製)中に約 1000 で溶融して封入し, 上部を白金網でおおったものを用いた。これを装置内で 100 /h で昇温しながら白金間の抵抗値を LCR メータ(hp 製 4262A)を用いて測定した。測定は 110Hz, 1 kHz, 10kHz で行い,測定値か ら 10kHz での値が妥当であると判断された。導電率は測定された抵抗値とアルミナ管の形状から 算出した。



図 2.1 溶融ガラス導電率測定装置

2.3.2 溶融状態での抵抗値の測定

溶融状態での酸化ルテニウムの析出に伴う抵抗値の変化の測定は,図2.2 に示す電極配置で行った。ルツボにはB3サイズのアルミナルツボ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>99.9%, PSA)を用い,電極には10mm角の白金板を用いた。白金電極には径1mmφの白金リード線を2本溶着し,白金リード線はアルミナ管に通して炉外へ導いた。ルテニウムの揮発を少なくするために ルツボには穴を開けたふたを置き,リード線はこの穴を通した。抵抗値は上記の LCR メータを使用して測定した。電極間距離は約10mm であるが,ルツボ内にガラス粉末を入れた後に上から電極を入れてふたを置くため,電極セット時に電極間距離を正確に保つことはできなかった。



図 2.2 溶融ガラスの抵抗測定装置

2.3.3 溶融状態での酸化還元電位の変化の測定

酸化ルテニウム含有ガラスの1200 保持時の酸化還元電位は図2.3に示す装置を用いて測定した <sup>7)</sup>。電位の基準には安定化ジルコニア電極を用い,これに対する白金電極の電位差をデジタルボル トメータ(アドバンテスト製2114H)を用いて測定した。

2.4 酸化ルテニウム析出状態の観察

2.4.1 観察用試料の作製

光学顕微鏡観察及び透過スペクトルの測定のために,得られたルテニウム含有ガラスを切断した 試料を作製した。ガラス片を精密切断機(Buehler 製 ISOMET)を用いて厚さ約2mmに切断し, ガラス板上で#600のSiC研磨粉を用いて断面の角を落としたのち,試料ホルダに貼り付けて,試 料研磨機(ポリシステム製 PS-2000)で光学研磨した。透過スペクトル測定用試料は両面を光学研 磨した。 JNC TY8400 2003-004

2.4.2 X線回折による酸化ルテニウムの同定

析出結晶について,粉末X線回折装置(リガク製)を用いて加速電圧40kV電流20mAでモノク ロメータを通した CuKα1線によって測定した。試料はアルミニウムホルダに入る大きさのガラス 板状のものをそのまま用いた。

2.4.3 透過スペクトルの測定

試料の赤外可視紫外分光透過スペクトルは,分光光度計(日立製作所製 U-4000)を用いて測定 した。得られた透過率 T からは試料の厚さ d を用いて

 $A = \log(1/T) / d$ 

によって単位厚さ当たりの吸光度を算出した。

2.4.4 肉眼及び光学顕微鏡観察

片面又は両面を研磨した試料は肉眼及び光学顕微鏡(Olympus 製 BHM-NE)を用いて観察した。 光学顕微鏡観察は上方からの落射照明による暗視野観察によって行った。試料の写真にはデジタル カメラ(NIKON E950)を用い,顕微鏡写真はスケール入り接眼レンズを通して撮影した。

#### 3 試験結果

3.1 ルテニウムの揮発

1400 で溶融した酸化ルテニウムを 0.2mass%含有するガラスについて,蛍光 X 線分析によって ルテニウム含有量を測定した。ルテニウムはニトロシル硝酸ルテニウム水溶液として添加した。表 3.1 はその結果である。Sample1 と 2 は,粉砕混合した同一のガラス試料粉から 1 g ずつ採取した ものである。この試料の場合には調合したガラス原料の一部を再溶融前に採取し残りの原料を再溶 融したものである。表のように,再溶融前後でルテニウム含有量はほぼ一致し,隙間なくふたをし て再溶融後にふたが固着した場合にはルテニウムの揮発はほぼ無視できることがわかった。このた めルツボのふたは隙間のないように合わせて置いた結果,1400 の溶融ではすべての試料でふたは 再溶融冷却後に固着し内部は減圧状態になっていた。1200 の溶融では固着していない場合もあっ たが,この場合でもふたは隙間なく置いてあるためルテニウムの揮発はほとんどないものと考えて いる。

なお,初期の実験においてルツボとふたの間に大きな隙間があった場合には,1200 20 時間再 溶融後にはルテニウム含有量は約80%になっていた。

2.487

Sample		ルテニウム量比
ガラス粉末+RuO2 0.2mass% 溶融前		1
RuO2 0.2mass%添加ガラス(溶融後)	1	0.999
同上	2	1.016

表 3.1 蛍光 X 線によるルテニウム含有量の分析結果

3.2 1400 再溶融時のルテニウムの溶解と析出

ガラス粉末+RuO2 0.5mass% 溶融前 (参考)

3.2.1 急冷時のルテニウムの溶解

### 3.2.1(1) 目視による観察

写真 3.1 はルテニウムを RuO<sub>2</sub> として 0.02~0.5mass%となるようにニトロシル硝酸ルテニウム 水溶液で添加し,急冷したガラスの外見である。ガラス試料は水中への投入による急冷によって多



写真 3.1 酸化ルテニウム含有 1400 再溶融急冷ガラスの外観。酸化ルテニウムはニトロシル硝酸ルテニウム水溶液として添加し,含有量は,(a):0.02,(b):0.03,(c):0.05,(d)0.5 mass%。



写真 3.2 酸化ルテニウム含有 1400 再溶融急冷ガラスの切断研磨面。酸化ルテニウム含有量は,(a):0.02,(b):0.03,(c):0.05 mass%。

数の割れとひびがみられた。酸化ルテニウム 0.02mass%の試料,写真 3.1(a)では黄色で,他の試料 は黄緑色を呈していた。写真 3.2 はこれらの試料の切断研磨面である。酸化ルテニウム含有量 0.05mass%未満の場合には黒色粒子がわずかに見られ,含有量 0.05mass%以上の試料では,ルテ ニウム含有量に応じてガラス中に多くの黒色粒子の析出がみられた。

3.2.1(2) 吸収スペクトル

図 3.1 は上記試料の透過スペクトルから厚さ1mm あたりの吸光度を算出したスペクトルである。 850nm 付近にみられる段差は分光計検出器の切り替えによる影響である。この吸収スペクトルの形



図 3.1 1400 で再溶融したルテニウム含有急冷ガラスの吸光度スペクトル。RuO<sub>2</sub> 含有量は, 一点鎖線(a):0.02mass%,点線(b):0.03mass%,実線(c):0.05mass%,破線(d):0.1mass%。

状は Mukerji らによって測定されたソーダライムシリケートガラス中のルテニウム<sup>8-11)</sup> 及びルテニウム酸カリウム(K<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub>)水溶液<sup>10)</sup>のものと一致しており,4価のルテニウムイオン Ru<sup>4+</sup>によるものであると思われた。酸化ルテニウム含有量0.02mass%の試料は吸光度が小さかったが含有量0.03mass%と0.05mass%の試料はほぼ同じ吸光度を示した。0.1mass%含有試料はベースラインが高かったが,これは析出した黒色粒子の吸収によるものであると考えられる。

3.2.1(3) ルテニウムイオンの溶解量

塩化ルテニウム水溶液から求めたルテニウムイオン濃度 C(mass%)と吸光度 A の検量線は A<sub>640nm</sub> = C・0.0245 × 10<sup>4</sup>

であった。誤差は吸光度が0.04のとき5%,吸光度が0.2以上のときには1%以内であった。表3.2は,写真3.1に示す各試料のルテニウムイオン含有量をこの検量線を用いて定量した結果である。 試料量は各試料の吸光度が0.1以上になるように取った。

発色剤のチオ尿素を加える前の溶液の色は,塩化ルテニウムでは薄茶色,ガラスを溶解した分析 試料では薄緑色であった。発色後の各分析試料の吸収スペクトルの形状は塩化ルテニウム水溶液と ほぼ一致していたが,分析試料では 500nm 以下の吸収がわずかに少なかった。これは発色前の色 の影響であると考えられた。分析操作等を考慮に入れると,誤差は 10%以内であると考えられる。

酸化ルテニウム量に換算したルテニウムイオン含有量は酸化ルテニウム 0.02mass%添加試料で 0.0106mass%であり 0.03mass%試料では 0.0175mass%が溶解していた。0.05mass%以上添加した (c)及び(d)はいずれも 0.025mass%程度であった。

試料 ( 写真 No. )	酸化ルテニウム添加量 ( mass% )	ルテニウムイオン量 ( RuO₂ 換算, mass% )
3.1 (a)	0.02	0.0106
3.1 (b)	0.03	0.0175
3.1 (c)	0.05	0.0250
3.1 (d)	0.1	0.0239

表 3.2 1400 再溶融急冷ガラス中のルテニウムイオン含有量の分析結果

3.2.2 徐冷時のルテニウムの溶解と析出

3.2.2(1) 目視による観察

写真 3.3 は電気炉内で徐冷されたガラスをルツボの上から見たものである。ルテニウムはニトロ シル硝酸ルテニウム水溶液又は酸化ルテニウム粉末として添加し,RuO2 としての含有量は 0.005 ~0.5mass%である。一部のガラスは冷却中にひびが入っている。写真ではひびや撮影条件の差に よって明瞭には見られないが,添加ルテニウムの化学形による差は特にみられなかった。酸化ルテ ニウム 0.05mass%含有の(g),(h)のガラスはやや緑色を呈した黄色であり,底の部分は濃緑色を呈 していた。ルテニウム含有量が少ないガラスでは黄色及び底の濃緑色は薄くなっていた。酸化ルテ ニウム 0.1mass%以上のガラスではガラスは黒色析出粒子によって無彩色の灰色に見えた。写真 3.4 は写真 3.3(g)及び(j)の切断研磨面である。酸化ルテニウム 0.05mass%含有の写真 3.4 (a)では,下

## JNC TY8400 2003-004





(e)

(f)

(g)

(h)



写真 3.3 酸化ルテニウム含有 1400 再溶融徐冷ガラスのルツボ上部からの外観。 酸化ルテニウム含有量は, (a),(b): 0.005, (c),(d): 0.01, (e),(f): 0.02, (g),(h): 0.05, (i): 0.1, (j):0.2,(k):0.5 mass%。(a),(c),(e),(g),(k)は酸化ルテニウム粉末を添加,他はニトロシル硝酸ル テニウム水溶液として添加。



写真 3.4 酸化ルテニウム含有 1400 再溶融徐冷ガラスの切断研磨面。 酸化ルテニウム含有量は, (a): 0.05, (b): 0.2 mass%。



図 3.2 ルテニウム含有ガラスの着色部分の吸収スペクトル。(a):1400 溶融徐冷 RuO2 0.05mass%含有ガラスのルツボ底部の深緑色部分,(b):同ガラスのルツボ上部黄色部分,(c):ル テニウム非含有のベースガラスの吸収スペクトル。



図 3.3 1400 で再溶融した 0.1mass% RuO2含有ガラスの冷却速度による吸光度スペクトルの違い。破線(a):水中に投入して急冷,点線(b):黒鉛板上に流し出してプレス急冷,実線(c):電気炉内で徐冷。

方に深緑色の部分,中央下に小さな黒色結晶が析出した帯がありその他ところどころに黒色結晶が 見られる以外は,黄色透明であった。(b)では全面に黒色結晶が析出していたが,結晶が凝集したよ うな部分はなかった。

3.2.2(2) 吸収スペクトル

図 3.2 は酸化ルテニウム含有量 0.05mass%の徐冷ガラスのルツボ上部の黄色の部分とルツボ下部 の深緑色の部分の吸収スペクトルである。黄色の部分は図 3.1 と同じスペクトルであるが,深緑色 の部分は 570nm 付近の吸光度が少し小さく他の波長では高い吸光度ではっきりしたピークは示さ ず,何に起因するものかは同定できなかった。

図 3.3 は酸化ルテニウム含有量 0.1mass%のガラスで冷却速度を変えたときの吸収スペクトルの 差である。(a)は図 3.1(d)と同一のものであり,溶融状態から水中に投入した試料である。(b)は黒鉛 板上に流し出して黒鉛片でプレス急冷した試料であり,(c)は写真 3.3(i)のガラスを切断研磨した試 料によるものである。(a),(b)は類似のスペクトルであり4価のルテニウムイオンの存在を示したの に対し,(c)は黒色粒子の析出によって吸光度が高く,また可視域では吸光度の差はほとんどなく, ルテニウムイオンがガラス中にほとんど存在していないことを示した。

3.2.2(3) 顕微鏡観察

写真 3.5 は酸化ルテニウム含有量 0.05mass%の写真 3.4(a)の内部に存在する結晶である。(a) (b), (c)はそれぞれ試料の上部,中央,下部にみられた結晶である。析出した結晶は少なく,その大部分 は(c)に見られるような小さな不定形のものであったが,ところどころに(a)や(b)のような針状結晶 が見られた。(b)は長さ 50μm あり,最も長かったものであるが,析出結晶の少なかった部分には 10μm 以上の長さのものがところどころに見られた。

写真 3.6 は酸化ルテニウム含有量 0.2mass%の写真 3.4(b)の試料内部である。写真 3.5 のものと比 べて析出結晶は多く,下部には少し大きめの固まりも見られた。針状結晶は数が少なく長さも 5 μm 未満の短いものしか見られなかった。



写真 3.5 酸化ルテニウム 0.05mass%含有 1400 再溶融徐冷ガラス中に見られた析出結晶。 (a):ルツボ上部,(b):ルツボ中央,(c):ルツボ下部。



(a)

(b)

(c)

写真 3.6 酸化ルテニウム 0.2mass%含有 1400 再溶融徐冷ガラス中に見られた析出結晶。 (a):ルツボ上部,(b):ルツボ中央,(c):ルツボ下部。

3.2.2(4) 1400 再溶融後 1200 保持による結晶析出

図 3.4 は 1400 で 2 時間再溶融した後, (a)すぐに急冷, (b)1200 で 1 時間保持した後急冷, (c)1200 で 12 時間保持した後急冷した試料の吸光度スペクトルである。1200 での保持によって 4 価のルテニウムイオンによる吸収が時間とともに小さくなっているのがわかる。

写真 3.7 は 1200 1時間保持の試料に見られた針状結晶である。針状結晶の量は写真 3.5 の試料 よりも多かった。結晶析出量の少ない上部にはところどころに長い結晶が見られ,写真(a)のように 結晶が放射状に伸びて長さ 200µm を越えるものがあった。結晶が放射状に伸びていることから, 核となったのは単結晶ではなく,複数の微結晶が集まった多結晶であると考えられ,写真 3.5 で観



図 3.4 1400 で再溶融した 0.05mass% RuO<sub>2</sub> 含有ガラスの 1200 保持による吸光度スペクトルの変化。保持後は水中に投入して急冷。実線(a):1400 から直接急冷,破線(b):1200 1時間保持,点線(c):1200 12時間保持。



写真 3.7 酸化ルテニウム 0.05mass%含有 1400 再溶融後 1200 1時間保持したガラス中 に見られた針状結晶。(a):ルツボ上部,(b):ルツボ中央,(c):ルツボ下部。 察された結晶が不定形であったこととも一致する。塊状の結晶が見られるルツボ下部では(c)のよう

に長いものは少なかった。1200 12時間保持の試料でも同様の針状結晶が見られた。

3.2.3 溶融雰囲気の影響

3.2.3(1) 目視による観察

写真 3.8 は窒素雰囲気中で 1400 で再溶融した酸化ルテニウム含有量 0.05 及び 0.5mass%添加 ガラスである。ガラス表面の一部には金属光沢をもつ銀色の浮遊物が見られ,ガラス内部は黒色析 出物のため灰色であった。酸化ルテニウム添加量の違いはこれらの析出物量の違いのみであった。 また再溶融時にカーボンを 0.005mass%添加した場合も同様の結果であった。

写真 3.9 は酸素雰囲気下で再溶融した試料である。酸化ルテニウムはニトロシル硝酸ルテニウム 水溶液として添加した。結果は空気雰囲気で溶融したものと大きな違いはないが,着色濃度がやや 高かった。



写真 3.8 窒素中で 1400 再溶融したルテニウム含有 ガラス。ルテニウムは RuO<sub>2</sub> として添加。RuO<sub>2</sub> 添加 量は (a): 0.5mass%, (b): 0.05mass%。



写真3.9 酸素中で1400 再 溶融した酸化ルテニウム 0.05mass%含有ガラス。

## 3.2.3(2) 窒素雰囲気中溶融時の析出物の同定

窒素雰囲気下で再溶融した酸化ルテニウム 0.5mass%, カーボン 0.005mass%添加試料について X線回折によって析出結晶の同定を行った。図 3.5 はその結果であり,ガラス表面の金属光沢をも つ析出物は金属ルテニウム,ガラス中の黒色結晶は RuO<sub>2</sub> であった。



図 3.5 窒素雰囲気中で再溶融したルテニウム含有ガラスの(a)表面及び(b)内部の X線回折スペクトル。

## 3.2.4 添加物の効果

添加物として,酸化還元状態の制御効果が考えられる Fe, Ce, Sb を用いた。ルテニウムは RuO2 粉末として添加し,その含有量は0.05mass%とした。写真3.10 は酸化鉄 Fe2O3を2.6mass%,酸 化セリウム CeO2を0.8,3.2mass%,酸化アンチモン Sb2O3を2.4mass%含有するガラスの外見を 示したものである。(b)の酸化セリウム0.8mass%含有ガラスは写真3.3(g)の Ce 等を含有しないガ ラスとほぼ同じ外見であったが,その他のガラスは濃褐色から黒色であった。写真3.11 は写真 3.10(a)及び(c)の切断研磨面である。酸化鉄含有の(a)では顕微鏡観察によって大きさ5µm 未満の小 さな析出粒子が多数見られた。



写真 3.10 酸化鉄,酸化セリウム,酸化アンチモンを添加したルテニウム含有ガラス。ルテ ニウムは RuO<sub>2</sub> として 0.05mass%添加し,1400 で再溶融。添加量は,(a): Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.6mass%, (b): CeO<sub>2</sub> 0.8mass%, (c)CeO<sub>2</sub> 3.2mass%, (d)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.4mass%。



(a) (b) 写真 3.11 酸化鉄又は酸化セリウムを添加したルテニウム含有ガラスの切断研磨面。ルテニ ウム含有量は 0.05mass%。添加量は,(a): Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.6mass%,(b): CeO<sub>2</sub> 3.2mass%。

なお,ガラス組成をソーダライムガラス 74SiO<sub>2</sub>-16Na<sub>2</sub>O-10CaO(mol%)とした場合には,酸化 ルテニウムを 0.1mass%添加した場合でも微粒子の析出は見られず,ガラスはオレンジ色に着色し た。色は異なっているが,その吸収スペクトルは,520nm 付近に小さな肩が見られた以外は図 3.1 のものと類似していた。

3.2.5 熱処理による着色

黄色のルテニウム含有ガラスを 600 を越える温度で熱処理したとき,ガラスは深緑色に着色した。図 3.6 は熱処理前後での吸収スペクトルの変化である。酸化ルテニウム含有量 0.05mass%の場合には 650 程度でも着色が起き,700 以上で図のように着色濃度は高かったが,0.03mass%



図 3.6 ルテニウム含有 1400 再溶融ガラスの熱処理による着色。RuO2 含有量 0.05mass%で,(a)600 徐冷試料,(b)700 1時間熱処理後。 JNC TY8400 2003-004

含有の場合には 800 以上でないと着色濃度は薄く,0.02mass%含有の場合は 900 でも着色しなかった。また熱処理前にガラス中でわずかに緑色を帯びた部分の方が低い温度で容易に着色が起きた。図は徐冷試料での結果であるが,水中に投入して急冷した試料でも同様の現象がみられた。

3.3 1200 再溶融時のルテニウムの析出

1200 での再溶融時には,ルテニウム添加量に関係なくすべての試料でガラスは黄色に着色せず, 添加量に応じて黒色結晶が見られ,外見は灰色~黒色であった。

3.3.1 ルテニウム原料による違い

3.3.1(1) ニトロシル硝酸ルテニウムの熱分解

図 3.7 はニトロシル硝酸ルテニウム粉末の熱重量分析及び示差熱分析の結果である。ニトロシル 硝酸ルテニウムは 50 付近から脱水反応が起こり,240 付近の鋭い吸熱ピークは脱硝反応による ものであると思われる。370 付近の発熱ピークよりも高温側では重量変化がなく,この温度以下 で酸化ルテニウムに分解したものと考えられた。この発熱ピークは分解後の結晶化によるものと考 えられる。



図 3.7 ニトロシル硝酸ルテニウムの TG・DTA 曲線。400 以下で酸化ルテニウムに分解。

3.3.1(2) 目視による観察

写真 3.12 はルテニウム原料として酸化ルテニウム粉末及びニトロシル硝酸ルテニウム水溶液を 用いた試料の再溶融後の切断研磨面である。ガラス粉末としては 145 メッシュ以下のサイズのもの を用いた。(a),(b)は酸化ルテニウム含有量 0.05mass% で 2 時間溶融,(c),(d)は酸化ルテニウム含 有量 0.5mass% で 20 時間溶融である。いずれの場合も酸化ルテニウムを用いた試料ではガラス中に 小さな黒色粒子が分散していたが,ニトロシル硝酸ルテニウム水溶液を用いた試料では析出粒子は 凝集したような塊状になっていた。



写真 3.12 1200 再溶融時の酸化ルテニウム原料の違いによる析出状態の違い。(a),(c)は酸化 ルテニウム粉末,(b),(d)はニトロシル硝酸ルテニウム水溶液を使用。(a),(b)は酸化ルテニウム含 有量 0.05mass%で2時間溶融,(c),(d)は酸化ルテニウム含有量 0.5mass%で20時間溶融。

#### 3.3.1(3) 顕微鏡観察

写真 3.13 はルテニウム原料が異なるときの析出状態の違いを顕微鏡観察したものである。写真は酸化ルテニウム含有量 1 mass%で 1200 2 時間溶融の試料であるが,ルテニウム原料として酸化ルテニウム粉末を用いた場合は小さな粒子が分散しており大きな塊は見られなかったが,ニトロシル硝酸ルテニウム水溶液を用いた試料には小さな粒子の他にところどころに写真に見られるような大きな不定形の凝集した粒子がみられた。この傾向は 1200 溶融の場合にはいずれの試料でも見られた。

3.3.2 ガラス粉末サイズによる違い

3.3.2(1) 目視による観察

写真 3.14 はニトロシル硝酸ルテニウム水溶液を用い RuO2 としての含有量が 0.5mass%で,ガラス粉末として 12~20 メッシュ,35~70 メッシュ,145 メッシュ以下の 3 種のものを用いたときの



写真 3.13 1200 再溶融時の酸化ルテニウム原料の違いによる析出状態の差の顕微鏡観察。 ルテニウム原料は (a):酸化ルテニウム粉末,(b):ニトロシル硝酸ルテニウム水溶液。酸化ル テニウム添加量は1mass%。ベースガラス粉末は約150メッシュ以下の微粉末を使用。



写真 3.14 1200 再溶融時のベースガラス粉末サイズによる酸化ルテニウム析出状態の違い。 ガラス粉末サイズは,(a):12~20メッシュ,(b):35~70メッシュ,(c):145メッシュ以下。 酸化ルテニウム添加量はいずれも 0.5mass%で,ニトロシル硝酸ルテニウム水溶液を使用。



(a)

(b)

写真 3.15 1200 で 30 時間再溶融したときのベースガラス粉末サイズの違いによる析出酸化ル テニウムの沈澱凝集状態の違い。ガラス粉末サイズは,(a):12~20 メッシュ,(b):145 メッシ ュ以下。酸化ルテニウム添加量はいずれも 0.5mass%で,ニトロシル硝酸ルテニウム水溶液を使 用。





写真 3.16 1200 再溶融時のベースガラス粉末サイズの異なるガラスの酸化ルテニウム析出状態の差の顕微鏡観察。ガラス粉末サイズは,(a),(d):12~20メッシュ,(b),(e):35~70メッシュ,(c),(f):145 メッシュ以下。(a)~(c)は落射照明の暗視野像,(d)~(f)はそれぞれ同一位置の明視野像。酸化ルテニウム添加量はいずれも 0.5mass%で,ニトロシル硝酸ルテニウム水溶液を使用。暗視野像の白点,明視野像の黒点は試料表面の磨き不良による穴。

1200 2時間再溶融後の試料切断研磨面であり,厚さは 0.4mm である。(a)の 12~20 メッシュの ガラス粉末を用いた場合には大きな黒色析出物が見られガラスは無色透明であった。(b)の 35~70 メッシュのガラス粉末の場合も同様の傾向であるが,析出物のサイズはやや小さいものがやや密に 絡んだ状態であった。(c)の 145 メッシュ以下のガラス粉末を用いた場合には,析出物が連続して密 に絡んだ状態で存在しており,無色透明なガラス部分は少なかった。

写真 3.15 は上記と同じルテニウム含有量で 1200 30 時間溶融したときの違いである。用いたガ ラス粉末は, (a)は 12~20 メッシュ, (b)は 145 メッシュ以下である。粗いガラス粉を用いた(a)で はほとんどの酸化ルテニウムがルツボ底に沈殿しており, ルツボ上部には小さな析出物がところど ころに存在している程度で,わずかに黄色を帯びた透明なガラスになっていた。一方(b)においても 写真のようにルツボ底にかなりの沈殿物が見られたが,(a)と比べるとルツボ上部にもかなりの析出 物があり,ガラスはやや不透明で灰色に見えた。

以上のように,ガラス原料粉末サイズによって酸化ルテニウムの凝集状態がかなり異なることが 明らかになった。

3.3.2(2) 顕微鏡観察

写真 3.16 は, 写真 3.14 のそれぞれのガラスをさらに厚さ 0.24mm まで研磨した試料の顕微鏡写 真である。上段(a) ~ (c)は落射照明による暗視野像で,褐色に見える部分が析出した酸化ルテニウム である。下段(d) ~ (f)は明視野像であり,色の濃い部分が酸化ルテニウム粒子に相当する。粗いガラ ス粒を用いた場合には微細なガラス粒子を用いた場合よりも酸化ルテニウム粒子が小さく見えるが, (a)と(b),(c)を比較すると,(b),(c)では短径5~20µm以下の粒子が凝集して不定形の大きな塊を形成 しているのに対して,(a)では20~50µm以上の大きな粒子が独立して存在していることがわかる。 ガラス微粉末を用いた(c)ではガラス中に微小粒子が多く存在してガラスはやや不透明になってい た。このため(f)の明視野像はコントラストが低く濁った像になっていた。

3.3.3 ニトロシル硝酸ルテニウムの熱分解時の凝集

3.3.1 で述べたように,ルテニウム原料にニトロシル硝酸ルテニウム水溶液を用いたときには,生成する酸化ルテニウム粒子のサイズや形態は加熱時に400 以下で熱分解したときにほぼ決まってしまうことがわかったため,熱分解時の酸化ルテニウムサイズの制御を試みた。

ベースガラスサイズは 75~145 メッシュとし,酸化ルテニウム含有量は 0.5mass%としニトロシ ル硝酸ルテニウム水溶液で添加した。これに凝集防止効果が期待されるメタリン酸ナトリウムの水 溶液,溶液を中性にするためにメタリン酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの水溶液を加えた試料を 作製して 1200 で 2 時間溶融し,メタリン酸ナトリウムを含まないガラスと比較した。切断研磨面 の目視及び顕微鏡による観察では,これらの含有によってわずかに酸化ルテニウムのサイズが小さ くなった程度であり,凝集状態などに大きな違いは見られなかった。

また,加熱時に400 の炉中に入れて急速加熱することによって,ガラス溶解前には生成した酸 化ルテニウムサイズの減少がみられたが,ガラス溶解後の試料の切断面の観察では大きな違いは見 られなかった。

3.3.4 モリブデンの添加効果

ベースガラス粉末に酸化モリブデン MoO3添加量が1 mass%となるようにモリブデン酸ナトリウム Na2MoO4 を加え,さらにニトロシル硝酸ルテニウム水溶液を加えた試料を作製した。また,



写真 3.17 1200 再溶融ガラスでの酸化モリブデン MoO<sub>3</sub>の添加効果。ガラス粒は 12~20 メッシュのものを使用。(a):モリブデン無添加,(b):MoO<sub>3</sub>を1mass%添加,(c):ベースガラス組成からナトリウム成分を半分にしたガラス粒に MoO<sub>3</sub>を1mass%及びナトリウム成分を残り半分添加したもの。酸化ルテニウム添加量はいずれも1mass%で,ニトロシル硝酸ルテニウム水溶液を使用。

ベースガラス組成中の酸化ナトリウム Na<sub>2</sub>O 含有量を半分にしたガラスを作製しこれに炭酸ナトリ ウム Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> とモリブデン酸ナトリウム及びニトロシル硝酸ルテニウム水溶液を加えて上記と同一 組成としたガラスを作製した。ガラス粉末には 12~20 メッシュのものを用い,ルテニウム含有量 は RuO<sub>2</sub> として 1mass%とした。写真 3.17 はこれらガラスとモリブデンを含まないガラスの比較で ある。あとからナトリウム分を加えたガラスの方が凝集が少なめであったが,モリブデン含有の有 無による大きな違いは認められなかった。また顕微鏡観察においてもあまり差はなく,針状結晶は いずれの試料にも見当たらなかった。

3.3.5 鉄の添加効果

酸化鉄を 3mass%添加した場合の効果及びルテニウム原料の違いに対する効果を調べた。その結果,鉄の添加によってガラスがやや褐色を帯びた以外には変化はみられず,またルテニウム原料の 違いに対しては 3.3.1 で述べた結果と同様であり大きな違いはみられなかった。

3.3.6 廃液成分の添加効果

写真 3.18 は模擬廃液成分を添加したガラスにおけるルテニウムの分散析出の様子である。酸化ル テニウム含有量 0.05,0.5mass%のどちらの試料も,模擬廃液成分を含まない試料と比べて大きな 違いは見られなかったが,同一温度同一時間溶融のものと比べて析出物の凝集がやや進んでおりル ツボの下方に沈澱する傾向が見られた。模擬廃液成分の添加によってガラス形成酸化物の含有率が 低くなっており溶融状態での粘度が低下していると考えられるため,この粘度低下による効果であ ると思われた。



写真 3.18 廃液成分を添加したガラスでの酸化ルテニウムの分散析出状態の違い。廃液添加ガラ ス粉末は 35~145 メッシュのものを使用し,酸化ルテニウムはニトロシル硝酸ルテニウム水溶液 として添加。(a):酸化ルテニウム 0.05mass%含有ガラス,(b):酸化ルテニウム 0.5mass%含有ガ ラス。

### 3.4 導電率

3.4.1 導電率の測定

図 3.8 は図 2.1 の装置を用いて測定したガラスの溶融状態での導電率の温度依存性である。横軸 は絶対温度の逆数である。ガラスはそれぞれベースガラス,ルテニウムを酸化ルテニウム粉末とし て 0.5mass%添加したガラス,及び 0.55SiO<sub>2</sub>-0.15Na<sub>2</sub>O-0.1CaO-0.1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(mol%)組成の ガラスに酸化ルテニウム粉末を 0.5mass%添加したガラスである。これらのガラスの導電率は 550 以上ではほぼ一致していた。導電率測定後のルテニウム含有試料では黒色の微粒子が分散し た状態であった。このことから,ガラス中に酸化ルテニウム微粒子が分散して粒子同士が互いに接 触していないような場合には,酸化ルテニウムの析出は溶融状態での導電率に影響を与えないこと がわかった。



図 3.8 溶融状態でのガラスの導電率。図 2.1 の装置を用いて測定。各試料は, (a): ベースガラ スに RuO<sub>2</sub> を 0.5mass%添加, (b), (c): ベースガラスのみ, (d): 0.55SiO<sub>2</sub>-0.15Na<sub>2</sub>O-0.1CaO-0.1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(mol%)ガラスに RuO<sub>2</sub> を 0.5mass%添加。

3.4.2 ルテニウム析出沈澱時の抵抗値の測定

図 2.2 の電極配置を用いてルテニウムの析出沈澱による抵抗値の変化に対する効果を調べた。結 果を図 3.9 に示す。これらははじめに昇温し 1200 で 20 時間保持した後さらに 1330 まで昇温し て 3 時間保持し,降温した場合の抵抗であり,横軸は絶対温度の逆数,縦軸は抵抗値の対数値であ る。ルテニウムは,(a)酸化ルテニウム粉末,又は(b)ニトロシル硝酸ルテニウム水溶液で RuO<sub>2</sub>とし て 1 mass%添加しており,電極間距離は 10mm 程度であるが(a)の方がわずかに短かった。抵抗値 は 1200 での保持時にわずかに低下し,さらに 1330 まで昇温して保持したときに低下し,温度 下降時には温度上昇時よりも低い抵抗値を示した。特に 1000 以下では温度上昇時の曲線から外れ, 500 以下ではあまり上昇せず低い抵抗値を保った。500 以下での抵抗値は(a)の方が1けた小さ かった。

測定後にはルツボ底に沈殿物が凝集しているのが観察された。また電極リードの通る穴の上部の 絶縁管には黒色の付着物があり,酸化ルテニウムが多少揮発したものと思われた。ルツボ内のガラ ス上部は写真 3.19 のように透明で黒色結晶の析出は少なく,やや黄色に着色していた。



図 3.9 ルテニウム含有ガラスの溶融による抵抗値の変化。----(a);-----(b)----(c) ---(d),-----(e)。(a),(b)は RuO<sub>2</sub>含有量 1mass%でルツボ底で測定,昇温時及び降温時に測 定。(c),(d)は RuO<sub>2</sub> 0.5mass%でルツボ中央で昇温時に測定。(a),(c)は RuO<sub>2</sub>粉末として添加, (b),(d)は Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液として添加。(e)は図 3.8(a)のルテニウム含有ガラスの抵抗率。



写真 3.19 ルテニウム含有ガラスの溶融状態での抵抗測定後の外観。試料は 図 3.9(b)で,白金線上の絶縁管をとりふたを開けたところ。

## 3.5 ルテニウム含有ガラス融液の酸素活量変化

図 3.10 は 0.55SiO<sub>2</sub>-0.15Na<sub>2</sub>O-0.1CaO-0.1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(mol%)組成に RuO<sub>2</sub> 粉末を 0.5mass% 添加したガラスについて 1200 における酸素活量変化を調べた結果である。20 時間の保持の間で は図のように酸素活量の大きな変化は見られなかった。



図 3.10 RuO<sub>2</sub> 0.5mass%添加 0.55SiO<sub>2</sub>-0.15Na<sub>2</sub>O-0.1CaO-0.1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(mol%) ガラスにおける 1200 での酸素活量変化。

#### 4 試験結果に対する考察

4.1 1400 溶融時におけるルテニウムの溶解と析出

4.1.1 1400 でのルテニウムの溶解度

1400 においては,急冷試料では図3.1 にみられるように4価のルテニウムイオンがガラス中に存在した。ルテニウムイオンの溶解量はガラス組成によって異なり,3.2.4 で述べたようにソーダライムガラスではルテニウムイオンの溶解量は多かった。これはガラス中のナトリウム成分が多いためであると考えられる。(サイクル機構注:ルテニウムは,溶融塩に対し,Na2RuO4として溶解する)と報告されている。)

本研究のベースガラス組成ではルテニウム含有量が多い場合には急冷試料でも未溶解の黒色粒子 が見られ,ルテニウムイオンの溶解量は少ない。図 3.1 から溶解量は 0.03mass%以下であると考え られた。これは,図 3.1 や写真 3.2 にみられるように,酸化ルテニウム含有量が 0.03mass%の場合 には黒色析出物がほとんど見られないが,0.05mass%の場合には吸収スペクトルのピークの高さが 0.03mass%のものとほとんど変わらず,かつ,黒色析出物が見られているためである。なお,ルテ ニウムイオンの分析からは表 3.2 に示されるように約 0.0175mass%という値が得られた。

炉内で徐冷した試料では酸化ルテニウムが上記の溶解量(溶解度)0.03mass%を越える 0.05mass%の試料でもルテニウムイオンによる着色がみられたが,これはガラス温度の低下に伴い ルテニウムの溶解度が低下しても,ルテニウムイオンが析出するための核となる未溶解の酸化ルテ ニウム結晶が少なかったため析出が進まず,過飽和状態のまま固化したものと考えられる。一方, 酸化ルテニウム含有量が多い場合にはルテニウムイオンによる着色はみられなかったが,これは溶 融時にガラス中に溶解しているルテニウムイオンが,未溶解の酸化ルテニウム結晶を核として徐冷 時にガラス全体で素早く析出したためであると考えられた。

4.1.2 酸化ルテニウムの析出

酸化ルテニウム含有量が 0.05mass%以下の場合には,図 3.4 や写真 3.5,3.6 にみられるように 温度低下時のルテニウムイオンの析出速度は遅いが,0.1mass%以上のときには図 3.3(c)や写真 3.5(b)のようにルテニウムイオンは徐冷時にすみやかに析出してガラス中からなくなることがわか った。また析出速度が遅いときには写真 3.6,3.8 のように針状結晶が見られたが,析出速度が速い ときには写真 3.7 のように不定形の析出物しか見られなかった。これは,ルテニウム含有量が多い ときには未溶解の酸化ルテニウム結晶が多く存在し,温度低下によってガラス中のルテニウムイオ ンが過飽和になったときには速やかに未溶解の酸化ルテニウム結晶を核として,ルテニウムイオン が析出したためであると説明できる。さらにルテニウム含有量が少ないときには,ルテニウムイオ ンが過飽和となっても析出する際の核となる結晶が少ないために析出しづらく,温度低下時にルテ ニウムイオンがゆっくりと析出して針状結晶が成長したと説明できる。

酸化ルテニウムの針状結晶は工学規模溶融炉で溶融した廃棄物(模擬)ガラス中にも多く見られるが,Krauseらは,ガラス溶融の際に比較的低温で原料ガラスビーズの粒が軟化する前にガラス

ビーズの粒の隙間で気相成長するメカニズムを提唱している<sup>1)</sup>。その場合,酸化ルテニウムは RuO4 として揮発しこれが再び RuO2の針状結晶になるというメカニズムが想定されるため,酸化を促進 する MoO3等の存在が針状結晶の成長を促進するとしている。本研究では針状結晶は,3.3.3 に示す ように粗いガラス粒に MoO3を添加した場合でも見られず,上記のように液相からの析出であるこ とが示された。すなわち,本研究による観測事実からは,溶融ガラスがルテニウムの溶解する温度 まで上昇した後,ゆっくり温度が低下することにより,ガラスのルテニウム溶解度が低下する場合 には,ガラス融液中でも酸化ルテニウムの針状結晶が成長するということが確認された。もっとも, 本研究ではガラス溶融時は昇温中にルツボ内部がほぼ均一の温度であり,工学規模溶融炉のように コールドトップ(未溶融原料層)が形成されていないため,本研究の結果は酸化ルテニウム針状結 晶が気相成長によって生成することを直ちに否定するものではない。

## 4.1.3 ガラスの着色

徐冷ガラスでは写真 3.3(g)及び図 3.2(a)にみられるようにルツボの底に深緑色の着色があり,光 学顕微鏡観察ではこの部分には結晶は見られなかった。ルテニウムイオンが溶解している黄色部分 を熱処理したときに深緑色に着色した場合には,その吸収スペクトルは図 3.6(b)のように図 3.2(a) と同じになり,これらが同じ原因であることがわかる。ガラスの軟化点温度付近で着色が始まるこ と,X線回折でピークがみられないことや初めに薄い着色のある部分が優先的に濃く着色すること などから,これは酸化ルテニウムコロイドの生成によるものではないかと考えられる。

#### 4.2 1200 溶融時の析出物の形態

1200 の溶融時には,写真 3.12,3.14 のように,ルテニウムイオンの溶解による着色はみられ ずルテニウムはすべて酸化ルテニウムとして析出していた。その結晶サイズや形は写真 3.13 及び 3.15 のように添加ルテニウムの化学形やガラス粉末サイズで決まること,ルテニウムをニトロシル 硝酸ルテニウム粉末として添加した場合には添加粉末がそのままの形で酸化ルテニウムとしてルツ ボ底に沈殿していることなどから,1200 以下でのルテニウムの溶解度は低く,酸化ルテニウムは ほとんど溶解することなくそのまま溶融ガラス中に残っているものと考えられる。したがって,酸 化ルテニウムの形は,図 3.7 で示される 400 以下の熱分解時に決まり,ガラス粉末が軟化し溶融 する温度では短時間で変化しないものと考えられる。

1200 における酸素活量変化の測定では図 3.10 のように 24 時間の間に有意な変化がみられなか ったが,これは 1200 以下では酸化ルテニウムは結晶として安定であり,溶融ガラス中にそのまま 存在しているだけでほとんど反応しないということを支持している。また,酸化ルテニウムを酸化 ルテニウム微粉末として添加した図 3.8 の導電率測定結果では酸化ルテニウムの有無による導電率 の違いはみられなかったが,これは酸化ルテニウムが写真 3.13(a)のような微粒子としてガラス中に 分散している場合にはほとんど導電率に対する寄与がないことを示している。一方,高温での長時 間の保持により酸化ルテニウムが底に沈殿した場合には,図 3.9 のように,抵抗値の低下がみられ た。抵抗値の低下は,高温では溶融ガラス自体の高導電性のために明瞭ではないが,図のように温 度低下時には明らかになった。実験後にはルツボ底に酸化ルテニウムの沈澱が凝集した形で存在し ていたことから,高導電性をもつ酸化ルテニウムの結晶同士が凝集して互いに接触し,電極間でつ ながることによってはじめて低抵抗性が発現するものと考えられた。

4.3 酸化還元雰囲気の影響

ルテニウムはガラス中で3価から7価までとり得ることが知られており,さらに還元雰囲気では 金属状態で析出する。このため溶融雰囲気を変化させたり酸化還元状態を変化させる添加物を加え ることによってルテニウムの存在状態が変化する可能性が考えられた。

窒素雰囲気下で1400 で溶融した場合には,3.2.3(2)に示すように溶融ガラス表面に金属ルテニ ウムの析出がみられたが,溶融ガラスを還元状態にするためにカーボンを添加した場合には, 3.2.3(1)に示すように大きな変化はみられず,カーボンの添加効果はあまりないものと考えられる。 析出した金属ルテニウムはすべてガラス表面に存在しており,図3.5 にみられるようにガラス内部 にはなかったことから,1400 での溶融中に溶融ガラス表面近傍のルテニウムイオンが還元され表 面張力によって融液表面に浮いたものであると考えられた。

酸素雰囲気下で1400 で溶融した場合には写真3.9にみられるように空気雰囲気下での溶融とほ とんど違いはなかった。また溶融中の融液内の酸素活量を上昇させると考えられる酸化セリウムや 酸化アンチモンを添加した場合でもルテニウムの価数変化の証拠はなく,RuO<sub>2</sub>と思われる析出物 が増加してルテニウムイオンがガラス中に残存していなかった。これは,これら添加物が結晶核と して作用し酸化ルテニウムの析出を促進したためであると考えられ,これらの添加によってルテニ ウムイオンの価数は変化しないと考えられた。ルテニウムイオンの価数はガラス組成によって変化 することが知られており,アルカリやリン酸の増加によって高価数のものが安定になる。本研究の ベースガラス組成では4価が安定であり,酸化還元状態の多少の変化では価数変化は起こさないと 考えられた。

酸素活量変化の測定では 20 時間でほとんど変化は見られなかったが ,これは 4.2 で述べたように 1200 では酸化ルテニウムが安定であり , かつ , ルテニウムがほとんどガラス中に溶解しないため であると考えられ , ルテニウムイオンの価数変化が起きなかったことを示すわけではない。この測 定法では 1400 においては電極を被覆するアルミナのガラスによる侵食が激しく ,また酸化ルテニ ウムの揮発やアルミナの電子伝導性のため正確な測定は困難であるために ,1400 での実験は行わ なかった。

4.4 酸化ルテニウムの凝集

高レベル放射性廃液をガラス固化するガラス溶融炉は,炉底部を傾斜させ白金族元素を抜き出し 易い構造としているが,炉内への白金族元素の凝集が進むと,溶融炉運転に影響を及ぼすことが考 えられる。

酸化ルテニウムの凝集・沈降を緩和するためには硝酸塩溶液状態からの400 以下における熱分 解時に微粉末として分解させることが効果的であると考えられる。しかし3.3.3 で述べたように, 溶液へのリン酸塩の添加はあまり効果はなく,溶液の急速加熱による生成物の微細化も効果が小さ かった。ガラス原料粉末の微細化は3.3.2 に示されるように一定の効果があるが,操業性を低下さ せる可能性があり,検討が必要である(サイクル機構注:TVFにおいては,溶融炉からの廃液成分の揮発をできるだけ少なくすることを目的として,揮発成分に対するフィルタ効果を有するファイ バーカートリッジがガラス原料として選定された経緯がある。)。また,3.4.2の抵抗測定で示された ように,酸化ルテニウム微粉末を用いて微細な酸化ルテニウム粒子が分散したガラスにおいても, 長時間のやや高めの溶融温度では酸化ルテニウムの沈澱が進行し,電気的な短絡を生じ得る。

また溶液へ例えば還元剤等を多量添加することは,溶融状態のガラス物性の変化をもたらしたり 溶融時の廃液成分元素の状態を変化させたりする可能性があり,望ましくない現象を起こさないよ うに注意する必要がある。

これらのことから,現時点において,ガラス組成や操業条件を大きく変化させることなく酸化ル テニウムの凝集・沈降を防止することは困難であり,さらに検討を要する。 5 おわりに

放射性廃棄物ガラス中のルテニウムの分離析出挙動の把握のために,ベースガラス組成でのルテ ニウムの溶解及び析出等について検討し,以下の知見を得た。

・1400 におけるベースガラス組成のガラス融液へのルテニウムイオンの溶解度は,酸化ルテニウムとして 0.03mass%程度であった。

・ルテニウム添加量が多い場合には,1400 再溶融後の温度低下によって速やかに酸化ルテニウムが析出した。

・ルテニウム添加量が溶解度の2倍未満のときには,1400 再溶融後の温度低下時における酸化ル テニウムの析出速度は遅く,溶解したルテニウムイオンは徐冷時にも残った。また特に冷却速度が 遅い場合には200µmを越える長さの針状結晶が見られた。

・1200 でガラス再溶融を行った場合には,ルテニウムはほとんど溶解せず,酸化ルテニウムとしてガラス中に分散していた。

・1200 再溶融時の酸化ルテニウム結晶のサイズや形は添加したルテニウムの化学形やガラス粉末 サイズによって決まった。これは400 以下での硝酸塩の分解時に酸化ルテニウムの形が決まって しまうことによるものと考えられた。

・酸化ルテニウムをガラス中に均一分散させることは溶融中の沈澱及び凝集の速度を遅らせるため に有効であると考えられた。

・放射性廃液(模擬)成分の添加は酸化ルテニウムの凝集をやや促進する効果があるが,ベースガ ラスのみのものと比べて大きな違いはなかった。

今後,酸化ルテニウムの微粒子化及び均一分散のための手法をさらに検討するとともに,酸化ル テニウムの凝集に対する他の白金族元素の影響についても確認することが望ましい。

## 6 参考文献

- Ch. Krause and B. Luckscheiter: "Properties and Behavior of the Platinum Group Metals in the Glass Resulting from the Vitrification of Simulated Nuclear Fuel Reprocessing Waste", J. Mater. Res., Vol.6, pp.2535-2546 (1991)
- 2) 五十嵐 寛: "Behavior of noble metal elements in vitrification process of high-level liquid waste", 博士論文, (1993).
- 3) T. Akai et al.: "Chemical behavior of platinum-group metals in oxide glasses", J.Non-Cryst.Solids, Vol.222, pp.304-309 (1997)
- 4) H. D. Schreiber et al. : "Ruthenium in Glass-Forming Borosilicate Melts", J. Less-Common Metals, Vol.115, pp.145-154 (1986)
- 5) G. H. Ayres and F. Young : "Spectrophotometric Study of the Ruthenium-Thiourea Complex", Anal. Chem., Vol.22, pp.1277-1280 (1950)
- 6) 若林 肇,寺井良平:"溶融ガラスの電気伝導度測定", 窯業協会誌, Vol.91, p334 (1983)
- 7)山下 勝:"ガラス融液のレドックス状態の電気化学測定",溶融塩および高温化学, Vol.31, pp.215-225 (1995)
- 8) J. Mukerji and S. R. Biswas : "Solubility of Ruthenium in Soda-Silicate Glass", Cent. Glass Ceram. Res. Inst. Bull., Vol.14, pp.30-34 (1967)
- 9) S. R. Biswas and J. Mukerji : "Solubility of Ruthenium in Silicate and Phosphate Glasses", Cent. Glass Ceram. Res. Inst. Bull., Vol.15, pp.99-103 (1968)
- 10) J. Mukerji and S. R. Biswas : "Oxidation States of Ruthenium in Glass", Glass Technol., Vol.12, pp.107-111 (1971)
- 11) J. Mukerji : "Absorption Spectra of Ruthenium in Borosilicate, Phosphate, and Aluminoborophosphate Glasses", Glass Technol., Vol.13, pp.135-137 (1972)
  - ) 中原勝儼:無機化合物・錯体辞典,初版,講談社,p.240 (1997)