

中性子照射によるホウケイ酸ガラスへの影響 Influence of borosilicate glass by neutron irradiation

永井崇之^{1,*}, 小林秀和¹, 岡本芳浩², 上原章寛³, 藤井俊行³

¹ 日本原子力研究開発機構・核燃料サイクル工学研究所, 〒319-1194 東海村村松 4-33

² 日本原子力研究開発機構・物質科学研究センター, 〒319-1195 東海村白方 2-4

³ 京都大学・原子炉実験所, 〒590-0494 大阪府熊取町朝代西 2

Takayuki Nagai^{1,*}, Hidekazu Kobayashi¹, Yoshihiro Okamoto², Akihiro Uehara³ and Toshiyuki Fujii³

¹Nuclear Fuel Cycle Engineering Lab., JAEA, 4-33 Muramatsu, Tokai, 319-1194, Japan

²Quantum Beam Science Center, JAEA, 2-4 Shirakata-Shirane, Tokai, 319-1195, Japan

³Research Reactor Institute, Kyoto Univ., 2 Asashiro-nishi, Kumatori, Osaka, 590-0494, Japan

1 はじめに

JAEA は、高レベル放射性廃液のガラス固化プロセス技術の高度化を目指し、様々なガラス試料の化学的安定性等を実験的に評価し、固化体原料組成の改良やガラス熔融炉運転条件の改善を図ってきた。また、当該プロセスに係る基盤的な知見を蓄積するため、廃液に含まれる核分裂生成物の希土類や白金族化合物を非 RI 試薬で代替した模擬廃棄物ガラス試料を作製し、ラマン分光測定による酸化物構造評価、放射光 XAFS 測定による含有元素の化学状態や局所構造解析を進めている^[1,2]。一方、放射線照射によるガラス物性変化等の評価事例は少なく、放射線照射に係る知見は蓄積されていない。これまでの模擬廃棄物ガラスの放射線照射実験は、核種壊変や γ 線照射による強度への影響評価がほとんどである。

そこで、本研究は、京都大学原子炉実験所においてホウケイ酸ガラス試料の中性子照射実験を行い^[3]、照射済ガラス試料の物性変化をラマン分光測定及び放射光 XAFS 測定により評価した。本報は、これら評価結果について報告する。

2 実験

固化体ガラス原料 N10-798 ($57.3\text{SiO}_2-15.1\text{Al}_2\text{O}_3-3.9\text{CaO}-2.7\text{ZnO}-7.4\text{Li}_2\text{O}-9.9\text{Na}_2\text{O}$) を参考に、中性子照射による放射化を軽減するため、ZnO 等を除いたガラス試料の組成を選定した。ガラス試料の調製は、 SiO_2 , H_3BO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 の各粉末試薬に廃液成分として希土類酸化物 (RE_2O_3 : CeO_2 , Nd_2O_3 , Y_2O_3) 試薬を添加し、これらを Al_2O_3 ルツボに装荷して、大気雰囲気のマッフル炉内で 1150°C に加熱し、2.5 h 熔融保持してから、黒鉛容器に流し込み 550°C から室温まで 20 h かけて徐冷した。冷却後、黒鉛容器からガラス塊を取出し、 $10 \times 5 \times 0.5$ mm の薄板ガラス片に加工した。最終的なガラス試料の組成は、 $63\text{SiO}_2-16.6\text{B}_2\text{O}_3-19\text{Na}_2\text{O}-1.4\text{RE}_2\text{O}_3$, $63\text{SiO}_2-16.6\text{B}_2\text{O}_3-8.1\text{Li}_2\text{O}-10.9\text{Na}_2\text{O}-1.4\text{RE}_2\text{O}_3$ である。

中性子照射実験は京都大学原子炉 KUR で実施し、ガラス試料をポリ袋に封入した上でポリ容器に収納

し、気送管 Pn-2 で炉内へ送り込み、出力 1 MW の条件で 10 min 照射した。照射直後のガラス試料の線量が高いため、バックグラウンド程度に線量が減衰した後（照射から 1 年後）、照射済ガラス試料をラマン分光測定及び放射光 XAFS 測定により評価した。

ラマン分光測定は、京都大学原子炉実験所の顕微レーザーラマン分光計 NRS-3100（日本分光株式会社製）を用いて測定した。放射光 XAFS 測定は、KEK-PF の BL-27B にポリエチレン袋で三重に密封したガラス試料を持ち込み、密封状態のまま XAFS 測定装置（多素子検出器含む）を用いて、Ce-L_{III} 吸収端を蛍光法により測定した。

3 結果および考察

ラマン分光測定で得られた Si-O 架橋構造の規格化ラマンスペクトルを図 1, 2 に示す。Si-O 架橋構造は非架橋酸素数(NBO)が少ない順に Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 構造となり、 Q^N 構造毎に異なるラマンシフトの波数を示す^[4]。そこで、波形分離により未照射試料と照射済試料の Q^N 構造を比較すると、照射によって NBO の少ない Q^4 , Q^3 構造が減少し、NBO の多い Q^2 , Q^1 構造が増加することを確認した。

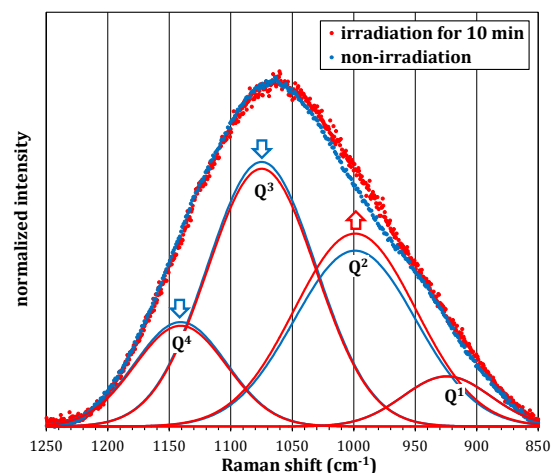


図 1 $63\text{SiO}_2-16.6\text{B}_2\text{O}_3-19\text{Na}_2\text{O}-1.4\text{RE}_2\text{O}_3$ の Si-O 架橋構造の規格化ラマンスペクトル

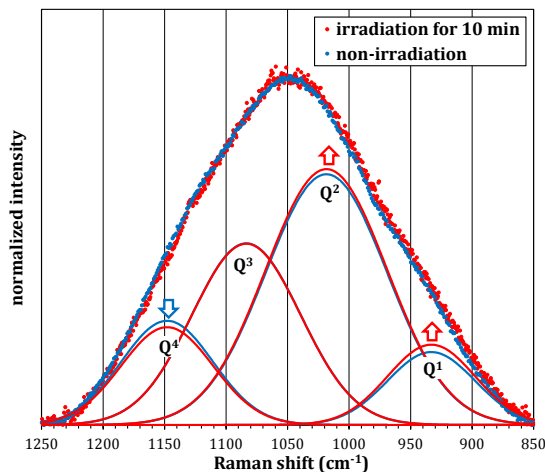


図 2 63SiO₂-16.6B₂O₃-8.1Li₂O-10.9Na₂O-1.4RE₂O₃ の Si-O 架橋構造の規格化ラマンスペクトル

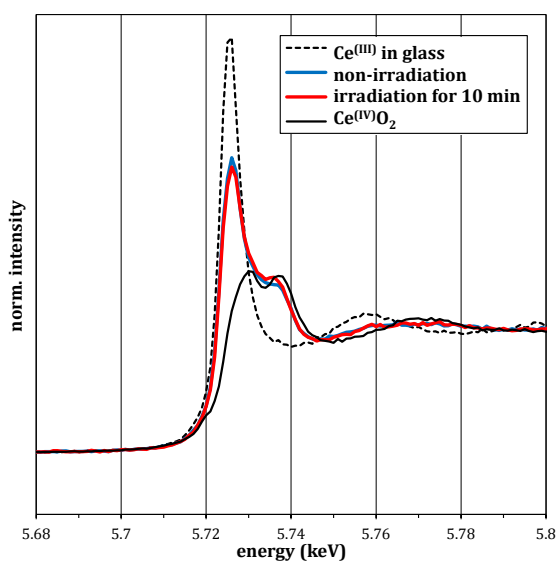


図 3 63SiO₂-16.6B₂O₃-19Na₂O-1.4RE₂O₃ の Ce-L_{III} 吸収端の規格化 XANES スペクトル

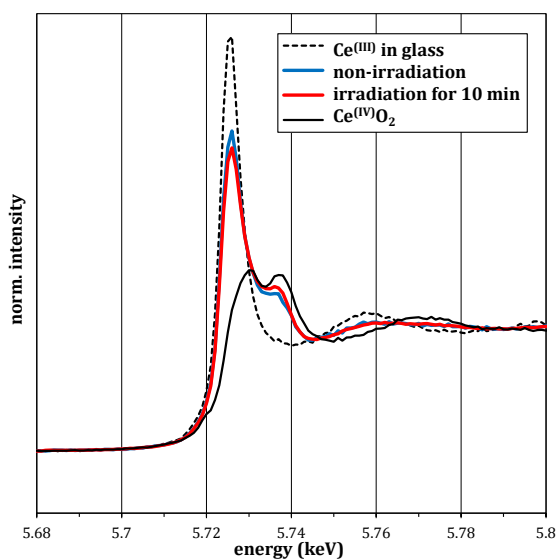


図 4 63SiO₂-16.6B₂O₃-8.1Li₂O-10.9Na₂O-1.4RE₂O₃ の Ce-L_{III} 吸収端の規格化 XANES スペクトル

次に、XAFS 測定で得られた Ce-L_{III} 吸収端の規格化 XANES スペクトルを図 3, 4 に示す。Ce^(III)の L_{III} 吸収端は 5.725 keV に鋭いピーク、Ce^(IV)は 5.730, 5.735 keV に 2 つのピークが観察され、ホウケイ酸ガラス中の Ce 原子価はガラス製造時の雰囲気等によって Ce 原子価割合が変化する。そこで、未照射試料と照射済試料の Ce-L_{III} 吸収端スペクトル形状から Ce 原子価割合を比較すると、照射済試料は Ce^(III)ピークが減少し、Ce^(IV)ピークが増加しており、照射によって Ce^(III)が Ce^(IV)へ酸化したことを確認した。

中性子照射による ¹⁰B(n,α)⁷Li 反応がホウケイ酸ガラス中の B-O 構造へ影響することは既に報告されている^[5]。しかしながら、中性子照射による Si-O 架橋構造や含有元素の原子価状態への影響は明らかにされていない。本研究で確認した中性子照射による Si-O 架橋構造の変化は、¹⁰B(n,α)⁷Li 反応で生成した Li が Si-O 架橋構造を切断し、NBO の少ない Q⁴, Q³ 構造から NBO の多い Q², Q¹ 構造へ変化したと考えられる。また Ce 原子価割合の変化は、¹⁰B(n,α)⁷Li 反応によって生じた正電荷が Li⁽⁰⁾から Li^(I)への酸化反応以外に、電荷バランスからイオン化エネルギー差の小さい Ce^(III)から Ce^(IV)への酸化反応にも作用したためと推定する。なお、本研究の中性子照射実験では、ガラス試料の吸収線量等の評価できていないことから、追加実験等を行うことを予定している。

4 まとめ

中性子照射によるホウケイ酸ガラスの物性変化について、ラマン分光及び放射光 XAFS 測定を用いて評価した結果、照射によって Si-O 架橋構造や含有元素原子価が変化することを確認した。

謝辞

本研究に供したガラス試料の作製加工を、(株)E&E テクノサービス・畠山清司氏と検査開発(株)・佐藤誠一氏に対応頂きました。また中性子照射実験作業を、京都大学原子炉実験所のスタッフに協力頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 永井, 西澤, 他, 第 17 回 XAFS 討論会講演要旨集 2012 (2014).
- [2] 永井, 小林, 他, 第 18 回 XAFS 討論会講演要旨集 2P28 (2015).
- [3] T. Nagai, A. Miyauchi, et al., *KURRI Progress Report 2014*, PR11-4 (2015).
- [4] P. McMillan, *Am. Mineralogist*, **69**, 622-644 (1984).
- [5] S. Peugnet, et al, *Nucl. Inst. Methods in Phys. Res. B*, **327**, 22-28 (2014).

* nagai.takayuki00@jaea.go.jp