

# ホットサーモカップルを用いた鉄リン酸ガラス原料調製時の Fe-K 吸収端 XANES スペクトル高温測定 High temperature Fe-K edge XANES spectrum measurement in preparing iron phosphate glass frit by using hot thermo-couple heating system

永井崇之<sup>1,\*</sup>, 小林秀和<sup>1</sup>, 岡本芳浩<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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

Takayuki Nagai<sup>1,\*</sup> Hidekazu Kobayashi<sup>1</sup> Yoshihiro Okamoto<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Materials Sciences Research Center, JAEA, 2-4 Shirakata-Shirane, Tokai, 319-1195, 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、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溶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、放射光 XAFS 測定による含有元素の化学状態や局所構造等の解析評価を実施している<sup>[1-3]</sup>。

現行プロセスの原料マトリックスはホウケイ酸ガラスであるが、我々は、廃液充填率の向上を目指した原料マトリックスとして、廃液成分である希土類酸化物等の溶解度が高い鉄リン酸ガラスに着目している<sup>[4]</sup>。鉄リン酸ガラスは、米国や韓国等で放射性廃棄物の固化マトリックスとして実用化技術開発が進められ、近い将来に工学規模の実証試験が期待されている<sup>[5,6]</sup>。

しかしながら、鉄リン酸ガラスをガラス固化プロセスへ適用する際に必要な知見は十分に把握できていない。このため、模擬廃液を添加した鉄リン酸ガラス試料を作製し、化学的安定性やガラス構造の評価を進めている<sup>[7,8]</sup>。

本研究は、鉄リン酸ガラス原料の出発物質である酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) と正リン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) の混合物を試料とし、鉄リン酸ガラス原料の調製過程における鉄 (Fe) の原子価状態を評価するため、加熱装置を用いた放射光 XAFS 測定により Fe-K 吸収端 XANES スペクトルを観察した。本報は、放射光 XAFS 測定実験の状況及び得られた結果を報告する。

## 2 実験

試料は、鉄リン酸ガラス原料の出発物質である  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{H}_3\text{PO}_4$  を秤量混合し、大気雰囲気電気炉内で  $200^\circ\text{C}$ 、1 h 仮焼成することで  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中の残留水分を除去し、得られた乾固物を粉末化して供した。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{H}_3\text{PO}_4$  の混合割合は、調製後に得られる鉄リン酸ガラス原料が  $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$  ( $x = 30,$

35, 40) の 3 組成に設定した。これら 3 成料は、高い廃液充填率と優れた化学的安定性が期待できる<sup>[9,10]</sup>。以降、30mol% $\text{Fe}_2\text{O}_3$  鉄リン酸ガラス原料が得られる粉末試料を 30FeP、35mol% $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末試料を 35FeP、40mol% $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末試料を 40FeP と記す。

試料加熱に用いたホットサーモカップル (HTC) 装置 (テクセル(株)製) は、スラグ等酸化物試料の溶融状態を目視観察する汎用装置である。本測定では、図 1 の高温 XAFS 測定状況に示すように、XAFS 測定用に HTC 装置測定子の設置孔や放射光窓等を設置した改良ガラス容器を用いた。

放射光 XAFS 測定は、純水を含浸させた試料粉末を HTC 装置測定子 (Pt-Rh 熱電対) の先端に塗布し、表 1 に示す測定温度条件で、多素子検出器を用いた蛍光法により Fe-K 吸収端を測定した。

表 1 高温 XAFS 測定条件

試料	測定温度 ( $^\circ\text{C}$ )
30FeP	室温→600→800→1000→1200→急冷後
	室温→800→900→1000→1100→急冷後
35FeP	室温→800→900→1000→1100→急冷後
40FeP	室温→600→800→1000→1200→急冷後

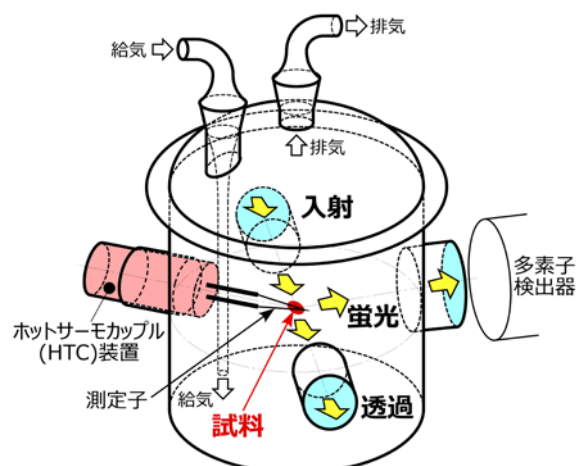


図 1 HTC 装置を用いた高温 XAFS 測定状況

### 3 結果および考察

室温から熔融状態まで昇温しながら測定した Fe-K 吸収端の規格化 XANES スペクトルを、図 2 に示す。

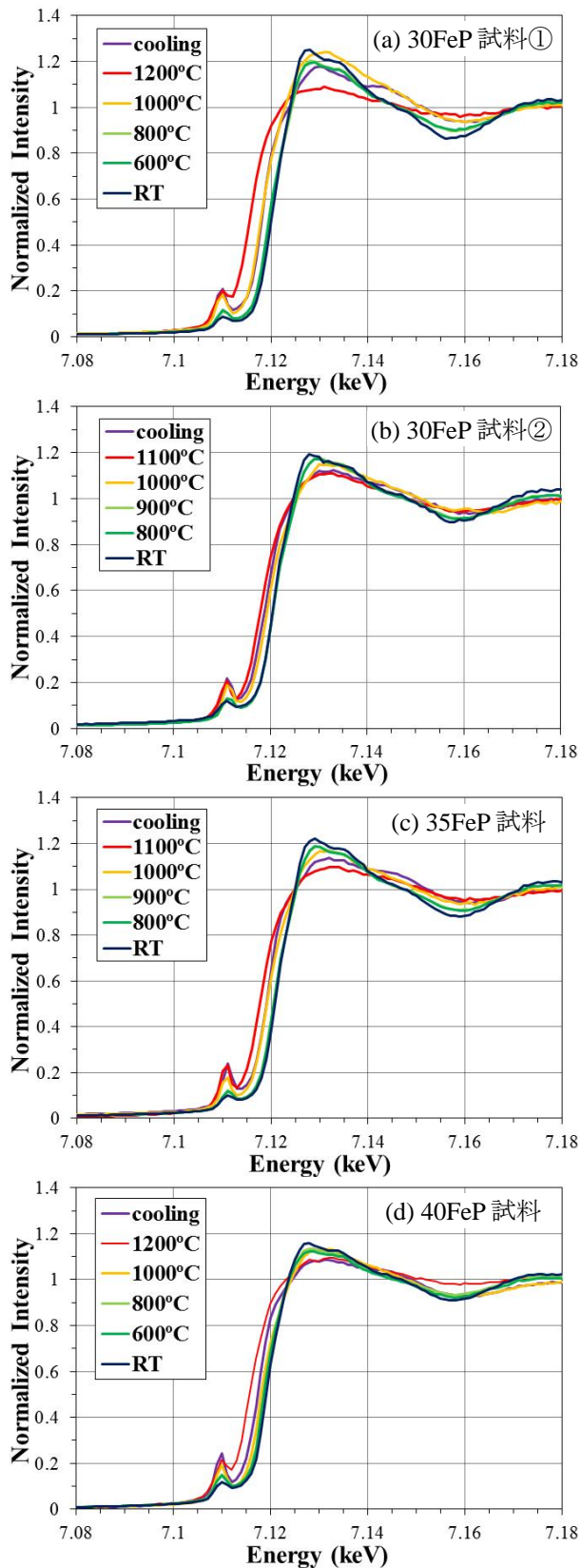


図 2 Fe-K 吸収端の規格化 XANES スペクトル

XANES スペクトルは、いずれの試料も室温から熔融状態まで昇温すると Fe-K 吸収端の立ち上がりが低エネルギー側に移行し、急冷後に吸収端の立ち上がりが高エネルギー側へ回帰していた。

初期状態の室温では、試料調製に供した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試薬の吸収端エネルギーと一致したスペクトルが得られており、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{H}_3\text{PO}_4$  を混合して  $200^\circ\text{C}$  加熱による水分除去後も  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  状態を維持していた。その後、昇温に伴う Fe-K 吸収端の低エネルギー側への移行は、 $\text{Fe}^{(\text{III})}$  から  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  への還元が進むことを示し、この還元が始まる温度は、試料が熔融する  $1000^\circ\text{C}$  付近であり、還元が液相で進行すると考えられる。また、図 2(a),(d) に示す  $1200^\circ\text{C}$  の吸収端は  $1000^\circ\text{C}$  から大きく低エネルギー側に移行しており、高温状態で  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  から  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  への還元が促進することを示す。

加熱熔融から短時間で室温まで急冷すると、Fe-K 吸収端が高エネルギー側へ回帰するものの、昇温前の室温状態まで復帰しない。これは、熔融状態で生成した  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  状態が凝固後の試料内に一定量残存するためであり、鉄リン酸ガラス原料が  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  と  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  の混在状態にあるとの分析結果と一致する。

### 4 まとめ

本研究により、HTC 装置と多素子検出器等を組み合わせ、熔融ガラス試料の蛍光法 XAFS 測定が実施できることを確認した。また、今回の測定結果から、鉄リン酸ガラス原料中に存在する  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  が原料調製時の熔融状態で  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  からの還元によって生成することが分かった。今後、熔融ガラス試料等を対象に、HTC 装置を活用した高温 XAFS 測定実験を行う計画である。

### 謝辞

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平成 28 年度次世代再処理ガラス固化技術基盤研究事業の実施項目「高レベル廃液ガラス固化の高度化」の一つとして実施した。

### 参考文献

- [1] 永井, 他, 第 17 回 XAFS 討論会要旨集 2012 (2014).
- [2] 永井, 他, 第 18 回 XAFS 討論会要旨集 2P28 (2015).
- [3] 永井, 他, 第 19 回 XAFS 討論会要旨集 P01 (2016).
- [4] D.E. Day et al., INL/EXT-13-30839 (2013).
- [5] N. Soelberg et al., INL/EXT-11-23251 (2011).
- [6] D.E. Day et al., Waste Management 2012 Conference, paper #12240, Phoenix AZ (2012).
- [7] 小林, 他, 原子力学会「2016 年秋」予稿集 1E4(2016).
- [8] 岡本, 他, 原子力学会「2016 年秋」予稿集 1E5(2016).
- [9] X. Yu et al., *J. Non-Cryst. Solids* **215**, 21 (1997).
- [10] G.K. Marasinghe et al., *J. Non-Cryst. Solids* **263-264**, 146 (2000).

\* nagai.takayuki00@jaea.go.jp