

XAFS 測定によるホウケイ酸ガラス中のウラン化学状態評価

Evaluation of uranium chemical state in borosilicate glasses by using XAFS measurement

永井崇之^{1,*}, 小林秀和¹, 岡本芳浩², 秋山大輔³, 佐藤修彰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, 〒679-5148 佐用郡佐用町光都 1-1-1

³ 東北大学・多元物質科学研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

Takayuki Nagai^{1,*}, Hidekazu Kobayashi¹, Yoshihiro Okamoto², Daisuke Akiyama³, Nobuaki Sato³

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

²Materials Sciences Research Center, JAEA, 1-4-1 Koto, Sayo-cho, Sayo-gun, 679-5148, Japan

³Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,

2-1-1 Katahira, Aoba, Sendai, 980-8577, Japan

1 はじめに

JAEA は、高レベル放射性廃液 (HAW) のガラス固化技術の高度化として、HAW 成分を内包したガラス試料の化学的安定性等を評価し、原料ガラスであるホウケイ酸ガラス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、ガラス固化プロセスに係る基盤的な知見を蓄積するため、HAW に含まれる希土類元素等の化合物を非 RI 試薬で代替し、模擬 HAW や模擬廃棄物ガラスに含まれる含有元素の化学状態や局所構造等の解析評価を、放射光 XAFS 測定を用いて評価している^[1-4]。

模擬 HAW を用いたガラス固化プロセス実験は、ウランの代替元素として、化学的性質や物理的性質の類似性からランタニド元素を用いている。しかしながら、ウラン化合物は多様な化学形態をとり得るため、ホウケイ酸ガラスに含まれるウランの化学状態を理解し、ウランの代替元素を適切に選定する必要がある。また、今後の原子力施設の廃止措置により発生する多様な放射性廃棄物の処理技術として、ガラス固化技術の適用が有望視されていることから、ガラス中に内包したウランの化学状態を把握しておくことが有用な技術情報となる。

本研究は、ホウケイ酸ガラス中に含有させたウランの化学状態を把握するため、ウラン含有ガラス試料の XAFS 測定を実施した。XAFS 測定に供したウラン含有ガラス試料は、ガラス固化体製造に用いる原料ガラス組成を参考に調製し、またガラス試料作製で添加するウラン化合物も、ガラス固化プロセスで想定される組成とした。

2 実験

ガラス固化プロセスで処理する HAW は NaNO_3 を多く含むことから、ガラス熔融に至る加熱環境において重ウラン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$) の生成が想定される。そこで、ウラン含有ガラス試料の作製に供するウラン化合物として、酸化ウラン (U_3O_8) と

NaNO_3 の混合物を 750°C で加熱合成した $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ を供した。合成物の同定は XRD 測定により確認した。原料ガラスは、ホウケイ酸ガラスの基本組成である SiO_2 と B_2O_3 の混合粉末を大気中 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ で熔融処理した後、粉末化した。

ウラン含有ガラス試料の作製手順は、原料ガラス粉末へ $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ を添加し乳鉢で混合し、この混合試料を Al_2O_3 皿にのせて図 1 に示す管状炉内の石英反応管へセットし、混合ガス (試料①~③: $\text{Ar}-10\%\text{O}_2$, 試料④と⑤: $\text{Ar}-10\%\text{H}_2$) を掃気しながら、 1000°C で 2h 加熱熔融した。表 1 に、作製したウラン含有ガラス試料の化学組成を示す。

これら作製したウラン含有ガラス試料を KEK-PF の BL27B において、ウラン L_3 吸収端の XAFS 測定を実施し、ウランの化学状態を評価した。

表 1 ウラン含有ガラス試料の化学組成 (mol%)

	①	②	③	④	⑤
Na	9.3	9.3	9.3	11.1	9.2
B	13.2	10.3	8.5	8.1	9.1
Si	13.2	15.5	17.0	16.3	18.3
U	2.1	2.1	2.1	2.0	0.9
O	62.2	62.8	63.1	62.5	62.5

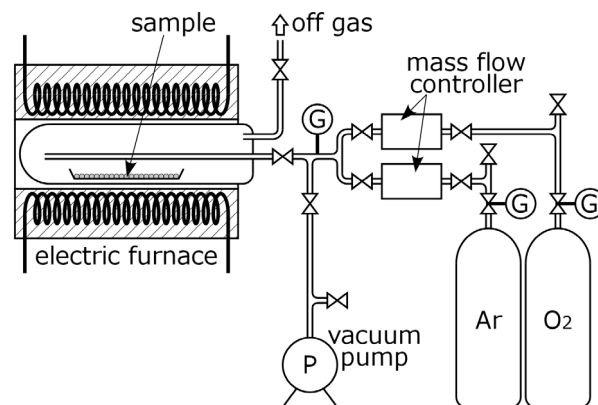


図 1 ウラン含有ガラス試料の加熱熔融装置概要

3 結果および考察

作製したウラン含有ガラス試料の状況を目視観察した結果、Ar-10%O₂ ガス掃気時の酸化性雰囲気で作製した試料①～③は透明な黄色を呈し、析出粒子が観察されないことから、添加した Na₂U₂O₇ 中のウランがガラス相へ溶解したと判断した。一方、Ar-10%H₂ ガス掃気時の還元性雰囲気で作製した試料④と⑤は黒色の部分が見られ、特に試料④は表面全体が黒色を呈していた。そこで、XAFS 測定の対象箇所を、ウラン含有ガラス試料①～③と⑤のガラス相及び試料④と⑤の黒色部分、並びにウラン含有ガラス作製に供した Na₂U₂O₇、U₃O₈ とした。

XAFS 測定により得られたウラン L₃ 吸収端の規格化 XANES スペクトルを、図 2 に示す。ウラン含有ガラス試料の作製に供した Na₂U₂O₇ のスペクトルは、U₃O₈ のスペクトルより高エネルギー側へシフトし、ウラン原子価は 6 価と判断される。

Ar-10%O₂ ガス掃気条件で作製したウラン含有ガラス試料①～③は、いずれのガラス相の XANES スペクトルとも Na₂U₂O₇ のスペクトルと同等であり、ウランは 6 価状態にあると考えられる。ここで、試料①～③は、原料ガラス成分である Si/B モル比を 1～2 と変えたものの、スペクトルに差が見られないことから、ホウケイ酸ガラス中のウラン化学状態は Si/B モル比によって影響を受けないと考えられる。

一方、Ar-10%H₂ ガス掃気条件で作製した試料⑤のガラス相、試料④と⑤の黒色部分のスペクトルは、試料①～③のガラス相のスペクトルと比べて低エネルギー側にシフトしており、試料中のウランが還元されて 5 価又は 4 価の状態にあると考えられる。また、図 2 に示した試料⑤の黒色部分のスペクトルは、試料④の黒色部分や⑤のガラス相のスペクトルと比べて EXAFS 領域の振動が大きい。

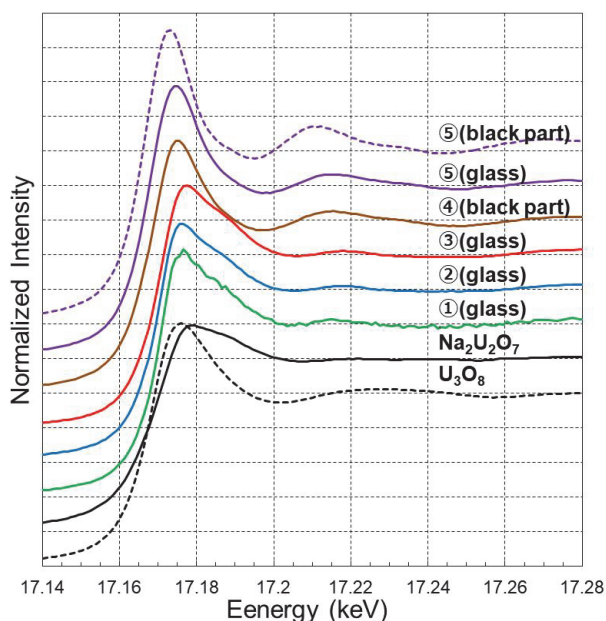


図 2 ウラン L₃ 吸収端の規格化 XANES スペクトル

そこで、試料⑤の黒色部分のスペクトルを対象に EXAFS 解析により動径分布関数を求めた結果、図 3 に示す 2 つのピークを確認した。図 3 のウランの動径分布関数は、これまでの知見から UO₂ 結晶の動径分布関数と酷似しており、試料⑤の黒色部分はウラン 4 価状態の UO₂ であると考えられる。

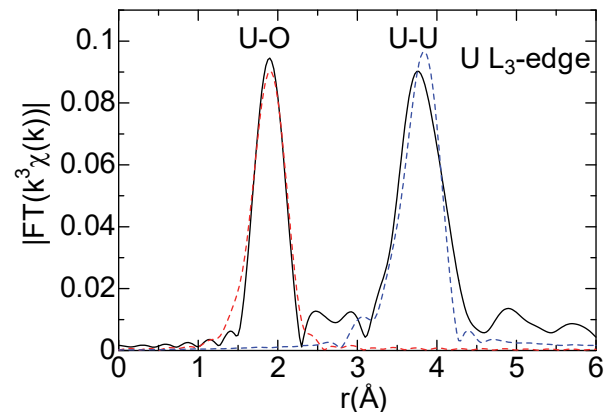


図 3 Ar-10%H₂ ガス掃気で作製したウラン含有ガラス試料⑤の黒色部分のウラン動径分布関数

4 まとめ

Ar-10%O₂ ガス掃気条件で溶製したホウケイ酸ガラス中のウランは、原料ガラス成分の Si/B モル比を多少変動しても 6 価状態にある。また、Ar-10%H₂ ガス掃気条件の還元性雰囲気で作製したホウケイ酸ガラス中のウランが還元されるものの、一部は UO₂ としてガラス相から析出する可能性がある。

今後、模擬廃棄物成分を添加したウラン含有ガラス試料を作製し、廃棄物成分がウランの化学状態へ与える影響を評価する計画である。

謝辞

当該 XAFS 測定及び試料の受入・払出に係る手続きを、BL-27B 担当の宇佐美先生をはじめ、放射線管理担当の方々に対応頂き、ここに感謝の意を表します。

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] 永井, 他, 第34回PFシンポジウム 046D (2017).

* nagai.takayuki00@jaca.go.jp