

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,*}, 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,*}, 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

原子力機構は、核燃料再処理工場で発生した高レベル放射性廃液 (HAW) のガラス固化体製造技術を確立し、日本原燃への技術移転を進め、日本原燃 (株)再処理工場の竣工に向けた協力を継続している。

筆者らは、ガラス固化に係る基盤的な知見を蓄積するため、HAW 中の希土類化合物等を非 RI 試薬で代替した模擬 HAW とホウケイ酸ガラス原料から模擬ガラス固化体試料を作製し、含まれる元素の化学状態や局所構造等を XAFS 測定で評価してきた^[1-2]。

また、原子力施設の廃止措置等で発生する放射性廃棄物の処理に、ガラス固化技術の適用が有望視されており、ウラン系廃棄物のガラス化の基礎検討として、ウラン含有ホウケイ酸ガラス研究を開始した。

これまでに SiO₂ と B₂O₃ の組成比を変えたガラス原料からウラン含有ガラス試料を作製し、試料中のウラン (U) の化学状態を XAFS 測定で評価した^[3]。その結果、Ar-10%O₂ ガス掃気条件で作製したガラス中の U は、SiO₂/B₂O₃ 比を変えても 6 価であり、Ar-10%H₂ ガス掃気条件で作製したガラス中の U は還元され、一部が UO₂ として析出することを確認した。

今回は、放射性廃棄物に鉄 (Fe) が比較的多く含まれ、また模擬ガラス固化体試料中の Fe が 2 価と 3 価の混在状態であることに着目し、Fe を添加したガラス原料からウラン含有ガラス試料を作製し、XAFS 測定で U と Fe の化学状態を評価した。

2 実験

ウラン含有ガラス試料の作製に供したガラス原料は、ホウケイ酸ガラス組成に Fe₂O₃ と NaNO₃ を添加して大気中 1150°C で熔融し、冷却後に粉末化した。ガラス原料の組成を表 1 に示す。試料作製に供したウラン化合物は、2017 年度と同様に重ウラン酸ナトリウム (Na₂U₂O₇) を用いた。Na₂U₂O₇ は、U₃O₈ と NaNO₃ の混合物を 750°C で加熱合成し、合成物の同定を XRD 測定で確認した。

試料の作製手順は、ガラス原料粉末へ Na₂U₂O₇ を添加して乳鉢で混合し、この混合試料を Al₂O₃ 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、Ar-10%O₂ 又は Ar-10%H₂ 混合ガスで掃気しながら、1000°C 又は 1150°C で 2 h 加熱熔融処理した。

作製したウラン含有ガラス試料は、Al₂O₃ 皿に固着した状態でポリ袋に封入し、KEK-PF の BL27B にて U の L₃ 吸収端を透過法、Fe の K 吸収端を蛍光法で XAFS 測定し、U と Fe の化学状態を評価した。

表 1 ガラス原料の化学組成 (mol%)

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	CaO
N10-Fe	54.5	14.3	7.0	3.8
NBS-Fe	60.8	16.0	—	—
	ZnO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
N10-Fe	2.6	3.5	9.4	4.9
NBS-Fe	—	—	18.3	4.9

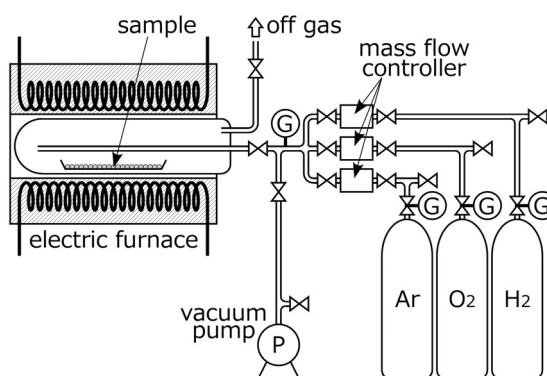


図 1 ウラン含有ガラス試料作製に用いた装置構成

3 結果および考察

作製したガラス試料の状況を目視観察した結果、Ar-10%O₂ ガス掃気の酸化性雰囲気で作製した試料は Fe の 3 価特有の茶褐色を呈し、ガラス表面に光沢が認められ、析出物や未溶解物はないと推察した。

ガラス原料による色調の差は NBS-Fe の方が N10-Fe より薄く、加熱温度による色調の差は認められなかった。一方、Ar-10%H₂ ガス掃気の還元性雰囲気で作製した試料は青緑色に近い色調を呈し、1000°C加熱試料はFe金属と見られる微粒子がガラス表面を覆い、1150°C加熱の試料は表面に微粒子の凝集は少ないものの、ガラス相内に斑状灰色の部位が観察された。ガラス原料による差は、N10-Fe の方が NBS-Fe よりも微粒子凝集や斑状灰色部位が多く認められた。

ウラン含有ガラス試料及びU₃O₈粉末試料の透過法 XAFS 測定により得られた U の L₃ 吸収端の規格化 XANES スペクトルを、図 2 に示す。ガラス原料 N10-Fe から作製した試料は、Ar-10%O₂ ガス掃気のスเปクトル (青、赤) が U₃O₈ より僅かに高エネルギー側へシフトし、U が 6 価状態であることが確認でき、加熱温度による差は小さい。Ar-10%H₂ ガス掃気のスぺクトル (緑、紫) は、U₃O₈ より低エネルギー側へシフトしており、U が還元されて 4 価状態へ近付くことを確認した。特に 1150°C加熱のスぺクトル (紫) は 4 価状態にあると見られ、UO₂ 微粒子析出の可能性も考えられたが、EXAFS 解析による動径構造関数では UO₂ の U-U 対ピークは観察されず、ガラス相内に 4 価状態で存在すると判断した。

ガラス原料 NBS-Fe から作製した試料も同様、Ar-10%O₂ ガス掃気 (青、赤) で U が 6 価状態、Ar-10%H₂ ガス掃気 (緑、紫) で U が還元されると考えられる。

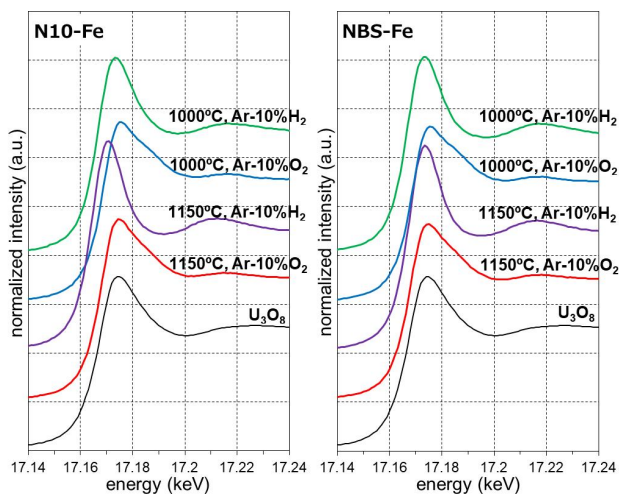


図 2 U の L₃ 吸収端の規格化 XANES スペクトル

次に、ウラン含有ガラス試料及びFe₂O₃粉末試料の Fe の K 吸収端の規格化 XANES スペクトルを、図 3 に示す。ガラス原料 N10-Fe から作製した試料は、Ar-10%O₂ ガス掃気条件のスぺクトル (青、赤) が Fe₂O₃ より僅かに低エネルギー側へシフトし、Fe の一部が 2 価状態にあると確認でき、加熱温度による差は小さい。Ar-10%H₂ ガス掃気条件のスぺクトル (緑、紫) はさらに低エネルギー側へシフトし、Fe の還元が進むと一部が金属化し、1150°C加熱の 7.095 keV ピーク強度が 1000°C加熱より低く、金属化の割合が低

下したと想定される。ガラス原料 NBS-Fe から作製した試料も同様、Ar-10%O₂ ガス掃気 (青、赤) で Fe の一部が 2 価になり、Ar-10%H₂ ガス掃気 (緑、紫) で Fe の一部が金属化し、1150°C加熱で金属化の割合低下が想定される。

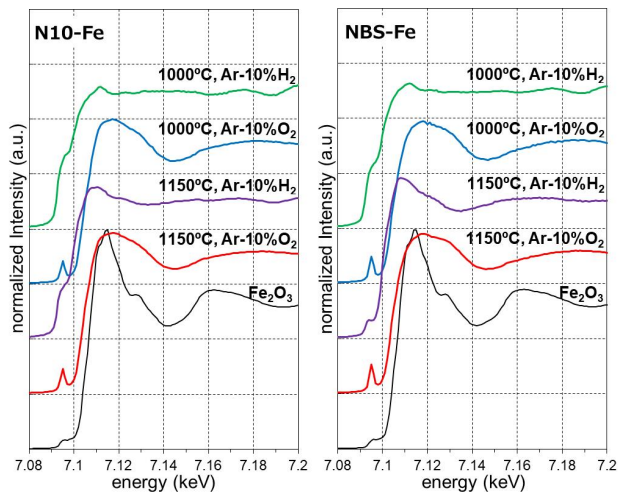


図 3 Fe の K 吸収端の規格化 XANES スペクトル

Fe を含まないガラス中の U の化学状態^[3]と比較すると、Ar-10%H₂ ガス掃気で Fe 共存も場合、UO₂ 微粒子の析出が抑制され、U が 4 価状態でガラス相内に存在する可能性が高いことが確認された。これは、Fe の酸化還元反応が容易に生じ^[4]、U は Fe の酸化還元反応を介して 4 価状態をとり、UO₂ 相として析出することなく、ガラス相内に安定化されると予想する。

4 まとめ

Fe を含むガラス原料を用いてウラン含有ガラス試料を作製し、U と Fe の化学状態を評価した。その結果、Ar-10%O₂ ガス掃気の酸化性雰囲気で作製した場合、Fe の共存による影響はなく、6 価状態でガラス中に存在することを確認した。一方、Ar-10%H₂ ガス掃気条件の還元雰囲気で作製した場合、Fe が共存すると還元された U が 4 価状態でガラス相内に存在することを確認した。

引き続き、廃棄物のガラス化に係る基礎検討として、ガラス中の U の化学状態を評価する計画である。

謝辞

XAFS 測定の実施において、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ました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 永井, 他, 第19回XAFS討論会要旨集 P01 (2016).
- [2] 永井, 他, 第34回PFシンポジウム 046D (2017).
- [3] 永井, 他, 第35回PFシンポジウム P1-035D (2018).
- [4] 永井, 他, 第64回ポーラロ討論会 2P05 (2018).

* nagai.takayuki00@jaca.go.jp