

XAFS 測定による模擬廃棄物ガラスの化学状態評価 Investigation of chemical state of simulated waste glasses by using XAFS measurement

永井崇之^{1,*}, 下山 巖², 岡本芳浩³, 秋山大輔⁴, 有馬立身⁵

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・先端基礎研究センター, 〒319-1195 東海村白方 2-4

³ 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

⁴ 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

⁵ 九州大学大学院工学研究院, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

Takayuki Nagai^{1,*}, Iwao Shimoyama², Yoshihiro Okamoto³, Daisuke Akiyama⁴, Tatsumi Arima⁵

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

²Advanced Science Research Center, JAEA, 2-4 Shirakata, Tokai-mura, 319-1195, Japan

³Materials Sciences Research Center, JAEA, 1-4-1 Koto, Sayo-cho, Sayo-gun, 679-5148, Japan

⁴Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba, Sendai, 980-8577, Japan

⁵Faculty of Engineering, Kyushu University, 744 Motooka, Nishi, Fukuoka, 819-0395, Japan

1 はじめに

JAEA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、さらなる技術の高度化を目指して関係機関と協力しながら研究開発を進めている。

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成分を非RIで代替した模擬HAWを用いて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へガラス固化技術の適用を想定して、ウラン(U)含有ガラス研究を併せて実施している。

これまでにAr-10%O₂ガス掃気条件で作製したU含有ガラス中のUは6価であり、HAWに含まれるFe₂O₃が共存しても変わらず、Ar-10%H₂ガス掃気条件で作製するとUは4価に還元することを確認した^[3]。

今回は、ガラス固化体にUが含まれた場合を想定し、模擬HAWやガラス原料にU化合物を添加してU含有模擬廃棄物ガラスを作製し、U等の化学状態を硬X線領域のXAFS測定により評価した。また、ラマン分光測定でガラス組成や作製条件によってSi-O構造が異なること^[4]から、軟X線領域のSiのK吸収端XAFS測定を試みた。

2 実験

軟X線領域のXAFS測定は、KEK-PFのBL27AにおいてXPS測定装置構成で、SiのK吸収端を全電子収量法(TEY)で測定した。測定試料は、ガラス原料N4、模擬廃棄物ガラス及び石英(SiO₂)の各粉末

であり、各粉末をインジウム(In)板の表面上に固定化してチャンバ内にセットした。ガラス原料N4は、表1に示す組成にSiO₂, H₃BO₃, Li₂CO₃等の試薬を白金(Pt)容器へ装荷し、大気下1150°Cで加熱溶解して作製し、模擬廃棄物ガラスは、N4破砕片に模擬HAWを添加し、同様に1150°Cで溶解作製した。

表1 ガラス原料N4の化学組成 (mol%)

SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
61.0	16.1	7.9	4.2	2.9	3.9	4.0

硬X線領域のXAFS測定は、2018年度と同様KEK-PFのBL27BにおいてUのL₃吸収端を透過法、CeのL₃吸収端を蛍光法で実施した。測定試料は、表1のガラス原料N4粉末と600°Cで乾燥脱硝処理した模擬HAW乾固物粉末へ、重ウラン酸ナトリウム(Na₂U₂O₇)を添加混合し、Al₂O₃皿にのせて図1に示す管状炉内の反応管へセットし、Ar-20%O₂混合ガスで掃気しながら、所定温度(700~1150°C)で2h加熱溶解処理した。作製したU含有模擬廃棄物ガラスは、Al₂O₃皿に固着した状態でポリ袋に封入し、封入された状態のままXAFS測定を実施した。

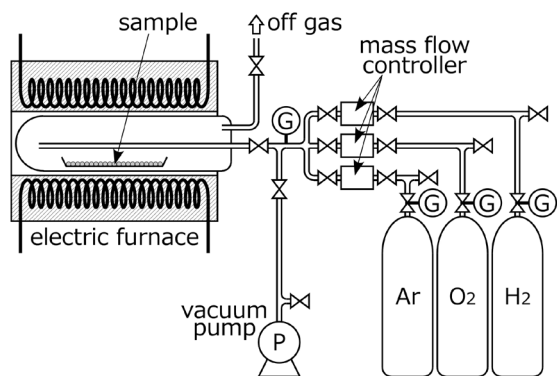


図1 U含有ガラスの作製に用いた管状炉構成

3 結果および考察

ガラスの Si 局所構造は、 SiO_4 骨格が堅牢であり、ガラス原料と模擬廃棄物ガラスによる Si の K 吸収端 XANES スペクトルの差は小さいと推察される。測定の結果、図 2 に示すようにガラス原料と模擬廃棄物ガラスのスペクトルは類似であり、石英(SiO_2)のみ SiO_2 結晶構造由来の EXAFS 振動が観察された。ガラス組成による差を比較するため、1846 eV 付近のピークを拡大すると、図 2 挿入図に示すように石英(SiO_2)、ガラス原料、模擬廃棄物ガラスの順に、低エネルギー側へのピークシフトを確認した。

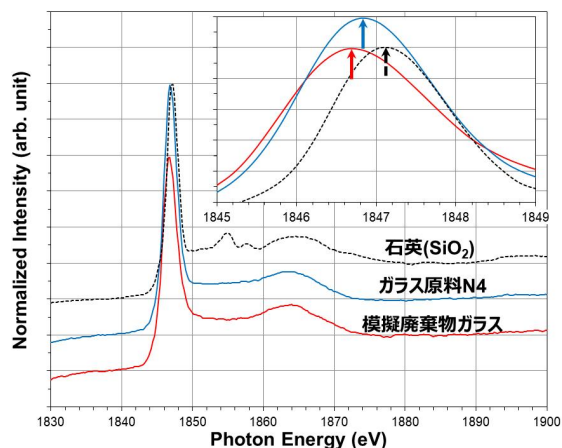


図2 SiのK吸収端の規格化 XANES スペクトル

U含有ガラス中の U の L_3 吸収端 XANES スペクトルは、図 3 に示すように模擬 HAW に Y_2O_3 が含まれるため、U の L_3 吸収端ピークより前の 17.04 keV に Y の K 吸収端ピークが出現した。加熱温度 1150°C、900°C、700°C の 3 試料とも UO_3 のホワイトラインと重畳し、ガラス原料と廃棄物成分が化合し始める 700°C 付近からガラス熔融状態に亘って U は概ね 6 価状態にある。ただし、17.2 keV 以降の EXAFS 振動を見ると、U 含有ガラスと UO_3 に差が認められ、後述する Ce 原子価が U 共存により酸化される傾向が認められることから、U の一部が 5 価状態に還元されている可能性がある。なお、1150°C 試料は、表層に白金族化合物と見られる黒色の析出物が点在し、

測定箇所 の U 成分や Y 成分が少なかった可能性が高く、図 3 中の赤線で示した U の L_3 吸収端と Y の K 吸収端のスペクトルはノイズが大きくなったと推察する。

次に、1150°C で作製した U 含有模擬廃棄物ガラスと比較として $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ を添加せずに作製した U 無添加模擬廃棄物ガラスの Ce の L_3 吸収端 XANES スペクトルを図 4 に示す。U 含有ガラスは、5.725 keV の 3 価ピークが U 無添加ガラスより低く、5.730~5.735 keV に出現する Ce の 4 価由来の 2 つのピークが増大し、U 共存によってガラス中の Ce が酸化される傾向が認められた。なお、模擬廃液乾固物と $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ の混合粉末を 700°C で加熱した試料は、図 4 中の黒破線で示すように 5.730~5.735 keV に 2 つの 4 価ピークが観察され、ガラス原料との化合反応が始まる前に Ce は 4 価であると考えられる。

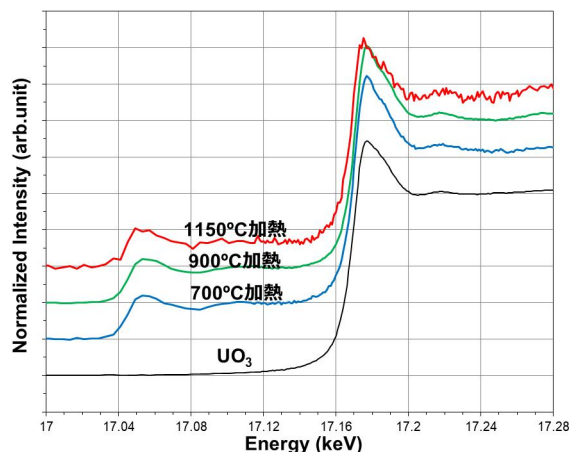


図3 UのL3吸収端の規格化 XANES スペクトル

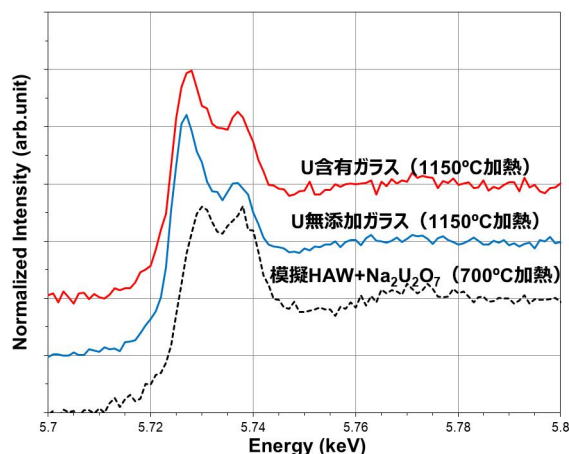


図4 CeのL3吸収端の規格化 XANES スペクトル

4 まとめ

ガラスの XAFS 測定により、Si の局所構造が組成によって僅かながら変化することを確認した。また、U 含有ガラスと U 無添加ガラスの XAFS 測定結果を比較し、廃棄物成分の Ce の原子価が U 共存により酸化される傾向を確認した。

謝辞

PF での XAFS 測定において、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36回PFシンポジウム 049D (2019).
- [4] 永井, 他, 原子力学会2020年春の年会 1B12 (2020).

* nagai.takayuki00@jaca.go.jp