

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,*}, 岡本芳浩², 下山巖³, 馬場祐治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・物質科学研究センター, 〒679-5148 佐用町光都 1-1-1

³ 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

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,*} Yoshihiro Okamoto² Iwao Shimoyama³ Yuji BaBa³
Daisuke Akiyama⁴ and Tatsumi Arima⁵

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

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

³Advanced Science Research Center, JAEA, 2-4 Shirakata, Tokai-mura, 319-1195, Japan

⁴IMRAM, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba, Sendai, 980-8577, Japan

⁵Faculty of Engineering, Kyushu University, 744 Moto-oka, 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、技術の高度化を目指した研究を実施している。

筆者らは、ガラス固化に係る基盤的な知見を充実させるため、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測定で評価している^[1]。また、ウラン(U)含有廃棄物のガラス固化処理を想定し、作製条件によるガラス中のU状態を評価している^[2]。さらに、組成や作製条件によるSi-O構造の変化をラマン分光測定で確認したこと^[3]から、ガラス原料や模擬廃棄物ガラスのケイ素(Si)のK吸収端XANES測定を実施している。

今回は、前回のNa₂Oや模擬HAWの添加によってSiのK吸収端スペクトルが変化した結果を踏まえ、ホウケイ酸ガラスへ添加するNa₂O濃度やHAW成分のランタニド酸化物等の共存によるSiのK吸収端スペクトルへの影響を観察した。また、ランタニド酸化物や模擬HAWが共存した組成のU含有ガラスを作製し、共存によるU状態への影響を観察した。

2 実験

SiのK吸収端XANES測定は、BL27Aで全電子収量法(TEY)により実施した。試料は、表1の組成を基本としてNa₂O濃度を変えたガラス原料やランタニド酸化物等を添加したガラスである。試料の作製は、Al₂O₃ルツボに原料を入れて1150°Cで熔融した後、黒鉛容器に移して室温まで徐冷したガラス塊か

ら0.5mm厚の薄板に切り出して測定面をカーボン蒸着した。測定は、銅(Cu)基板へカーボン両面テープで貼り付けて真空チャンバ内にセットした。

表1 Na₂Oを除いたガラス原料組成 (mol%)

SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃
63.6	16.8	8.2	4.4	3.0	4.0

UのL₃吸収端XAFS測定は、BL27Bで透過法により実施した。試料作製は、ガラス原料と模擬HAW乾固物の混合粉末に重ウラン酸ナトリウム(Na₂U₂O₇)を添加してAl₂O₃皿にのせて図1の管状炉へセットし、Ar-20%O₂ガスを掃気しながら1150°Cで2h加熱した。また比較試料として、別途作製したCeガラス等へNa₂U₂O₇を添加して同様に加熱した。測定は、U含有ガラスをAl₂O₃皿に固着した状態のままポリ袋に封入し、封入状態でXAFS測定に供した。

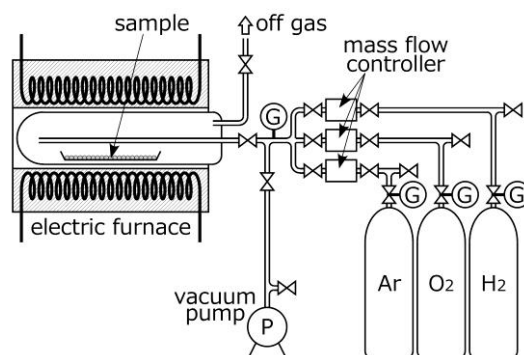


図1 U含有ガラス作製に用いた管状炉構成

3 結果および考察

ケイ酸ガラス中の Si の K 吸収端ピークは、 Na_2O 濃度の増加とともに低エネルギー側へシフトする^[4]ことから、ホウケイ酸ガラス組成も同様なピークシフトが予想され、 Na_2O 濃度を変えたガラス原料の XANES 測定を実施した。その結果、図 2 に示すように Na_2O 濃度の増加とともに 1847 eV 付近のピークが低エネルギー側へシフトすることを確認した。なお、15wt% Na_2O のピーク高さが 7wt% Na_2O より低くなった要因として、 Na_2O 濃度の高いガラスを Al_2O_3 ルツボで熔融した場合、 Al_2O_3 溶出が増える傾向にあり、ガラスの Al_2O_3 濃度の増加が Si 局所構造へ影響してピーク高さを抑制した可能性が考えられる。

一方、HAW 成分による影響の確認として、希土類酸化物や Fe_2O_3 を添加した 10wt% Na_2O ガラス原料の Si の K 吸収端を XANES 測定した。その結果、図 3 に示すように添加した酸化物によるピークエネルギーの差は 0.1 eV 以下であり、希土類酸化物や Fe_2O_3 による Si 局所構造への影響は小さいと考えられる。ただし、Ce ガラスのピーク高さが他のガラスより低く、ラマン分光測定で Ce ガラスのみ Si-O 構造が異なることから Si 局所構造に Ce が影響する可能性がある。

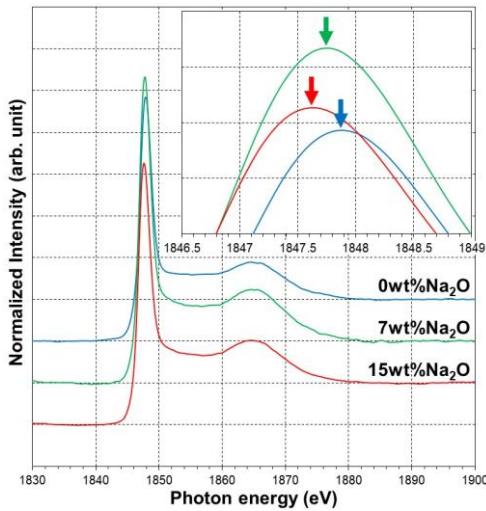


図 2 Na_2O 濃度を変えた原料ガラスの Si の K 吸収端 XANES スペクトル

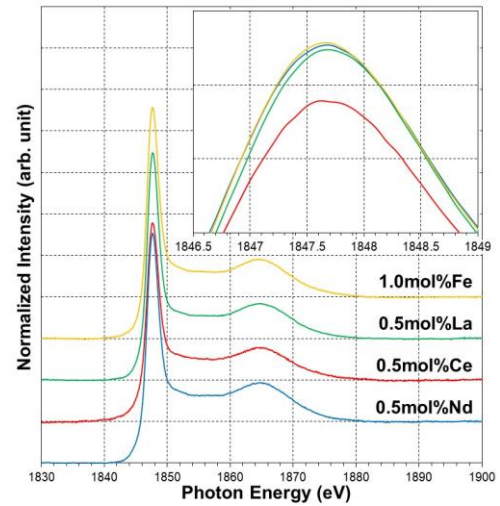


図 3 希土類酸化物等を含むガラス試料の Si の K 吸収端 XANES スペクトル

次に、ガラス組成による U 含有ガラス中の U 状態への影響の確認として、U の L_3 吸収端を XAFS 測定した。その結果、図 4 に示すようにガラスのホワイトラインは UO_3 と近似し、17.2 keV 以降の EXAFS 振動で U 含有ガラスと UO_3 に違いが見られるもの、U は概ね 6 価状態であることを確認した。また、別途測定した Ce の L_3 吸収端 XANES スペクトルで U 共存によって Ce の酸化傾向が認められており、Ce を含む組成の U 含有ガラスは U の一部が 5 価状態に還元される可能性がある。

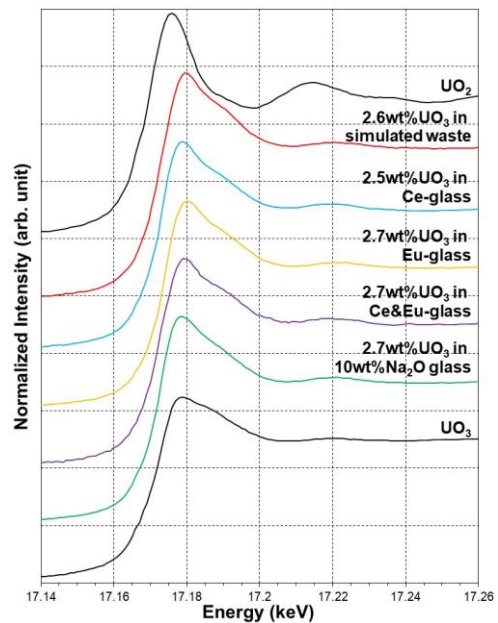


図 4 U の L_3 吸収端の規格化 XANES スペクトル

4 まとめ

ガラスの Si 局所構造が、 Na_2O 濃度や Ce 共存によって影響することを確認した。また、U 含有ガラス中の U は概ね 6 価であるが、Ce が共存した場合、U と Ce が相互に影響し合う可能性がある。

謝辞

PF 実験において、宇佐美先生及び放射線管理室の方々にご協力頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] 永井, 他, 第34回PFシンポジウム 046D (2017).
- [2] 永井, 他, 第36回PFシンポジウム 049D (2019).
- [3] 永井, 他, 原子力学会2020年春の年会 1B12 (2020).
- [4] G. S. Henderson, J. Non-Crystalline Solids, **183**, 43-50 (1995).

* nagai.takayuki00@jaca.go.jp