

# ホウ素同位体組成を変えた模擬廃棄物ガラスの放射光分析 Synchrotron analysis of simulated waste glasses different in boron isotope ingredient

永井崇之<sup>1,\*</sup>, 岡本芳浩<sup>2</sup>, 馬場祐治<sup>3</sup>, 秋山大輔<sup>4</sup>, 有馬立身<sup>5</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, 〒679-5148 佐用町光都 1-1-1

<sup>3</sup> 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

<sup>4</sup> 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

<sup>5</sup> 九州大学大学院工学研究院, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

Takayuki Nagai<sup>1,\*</sup>, Yoshihiro Okamoto<sup>2</sup>, Yuji Baba<sup>3</sup>, Daisuke Akiyama<sup>4</sup> and Tatsumi Arima<sup>5</sup>  
<sup>1</sup> Nuclear Fuel Cycle Engineering Lab., JAEA, 4-33 Muramatsu, Tokai-mura, 319-1194, Japan

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

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

<sup>4</sup> IMRAM, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba, Sendai, 980-8577, Japan

<sup>5</sup> Faculty 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、当該技術の高度化を目指した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充実させるため、非RIで代替した模擬ガラス固化体試料を作製し、含有元素の化学状態等をXAFS測定で評価してきた<sup>[1]</sup>。また、中性子利用実験によるガラス構造評価研究にも着手しており、ガラス固化体がホウケイ酸ガラス組成であるため、中性子断面積の大きい<sup>10</sup>Bを排除した<sup>11</sup>Bガラスが評価対象となる。しかしながら、単純組成ガラスのラマン分光測定やシミュレーション解析による検討において、B同位体組成によるSi-O構造に差異が認められた。

そこで今回は、B同位体組成によるホウケイ酸ガラス中の含有元素の化学状態や局所構造等への影響把握を目的として、<sup>10</sup>Bと<sup>11</sup>Bの組成ガラスを作製し、Si, Cr, Fe, Mo-K端, Ce-L<sub>3</sub>端をXAFS測定した。

## 2 実験

XAFS測定に供したガラス試料は、表1に示す組成を目標に H<sub>3</sub><sup>10</sup>BO<sub>3</sub> 又は H<sub>3</sub><sup>11</sup>BO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> 各粉末を混合して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ルツボに装荷して 1150°Cで熔融した後、黒鉛容器に移して室温まで徐冷操作を行い、黒鉛容器から取り出したガラス塊を 0.5mm 厚の薄板に切り出した。

表1 ガラス組成 (目標値: mol%)

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>
16.1	61.2	18.5	0.34	1.68	0.50	1.68

Si-K 端 XAFS 測定は、BL27A において全電子収量法(TEY)で行った。ガラス試料は、切り出した薄板の測定面をカーボン蒸着し、Cu板へカーボンテープで貼り付けて真空チャンバ内にセットした。

また BL27B での硬 X 線領域 XAFS 測定は、Cr-K 端, Ce-L<sub>3</sub> 端を蛍光法, Fe, Mo-K 端を透過法で、切り出したガラス薄板をポリ袋に入れた状態で測定した。

## 3 結果および考察

Si-K 端ピークは 1848 eV 付近に出現し、図1に示すように Na<sub>2</sub>O を含む <sup>10</sup>B ガラスや <sup>11</sup>B ガラスのピークが石英や SiO<sub>2</sub> ガラスより低エネルギー側へシフトする。このシフトは、Na<sub>2</sub>O 含有によるケイ酸ガラス Si-K 端ピークが低エネルギー側へシフトする状況<sup>[2]</sup>と同様である。一方、本研究目的の B 同位体組成による Si-K 端 XANES スペクトルの差はほとんどない。両者の Si-K 端ピークも <sup>10</sup>B ガラスが <sup>11</sup>B ガラスより僅かに高エネルギー側に現れたが、この差は誤差範囲である。つまり、今回のガラス組成において B 同位体組成による Si 局所構造への影響は小さい。

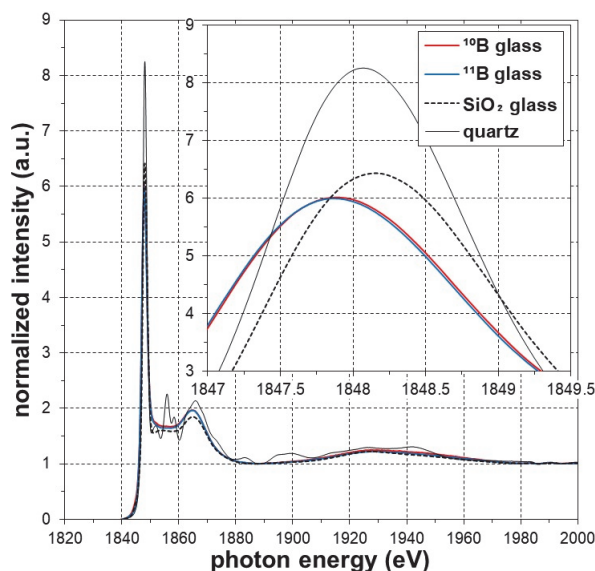


図1 Si-K 端 XANES スペクトル

模擬ガラス固化体試料は6価状態のCrが含まれる場合があり、Cr-K 端前にプリエッジが出現する。 $^{10}\text{B}$  ガラスと  $^{11}\text{B}$  ガラスは両者ともプリエッジが小さく、6 価の Cr はあまり存在しないことが分かった。また両者の XANES スペクトルが概ね一致したことから、今回のガラス組成において B 同位体組成による Cr 化学状態への影響はほとんどないと考えられる。

ホウケイ酸ガラス中の Fe は 2 価と 3 価が共存し、いずれの原子価も Fe-K 端前にプリエッジが現れ、2 価は 3 価よりもプリエッジが低エネルギー側に出現する。 $^{10}\text{B}$  ガラスと  $^{11}\text{B}$  ガラスの Fe-K 端 XANES スペクトルは、図 2 に示すように概ね一致しているが、Fe-K 端前のプリエッジに着目すると、 $^{10}\text{B}$  ガラスが  $^{11}\text{B}$  ガラスより僅かに低エネルギー側に観察できる。このことから、今回のガラス組成において B 同位体組成による Fe 化学状態への影響は小さいものの、 $^{10}\text{B}$  ガラスが  $^{11}\text{B}$  ガラスより僅かに 2 価の Fe を多く含む可能性があるかと推察する。

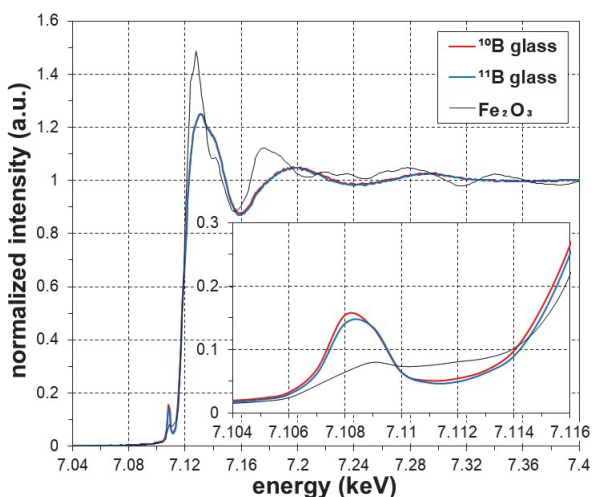


図 2 Fe-K 端 XANES スペクトル

Mo-K 端 XANES スペクトルは、Mo-K 端前のプリエッジを含めて  $^{10}\text{B}$  ガラスと  $^{11}\text{B}$  ガラスに差が認められなかった。模擬ガラス固化体試料中の Mo 局所構造に変化が確認できる事例は少なく、今回のガラス組成において B 同位体組成による Mo 局所構造への影響はないと考える。

ホウケイ酸ガラス中の Ce は 3 価と 4 価が共存し、図 3 に示すように Ce を 3 価に還元調整したガラスと  $\text{CeO}_2$  の Ce-L<sub>3</sub> 端 XANES スペクトルは形状が大きく異なる。 $^{10}\text{B}$  ガラスと  $^{11}\text{B}$  ガラスのスペクトル形状は両者とも概ね一致し、 $\text{CeO}_2$  のスペクトル形状と近似しており、両者とも 4 価状態にあると言える。このことから、今回のガラス組成において B 同位体組成による Ce 化学状態への影響はないと判断した。

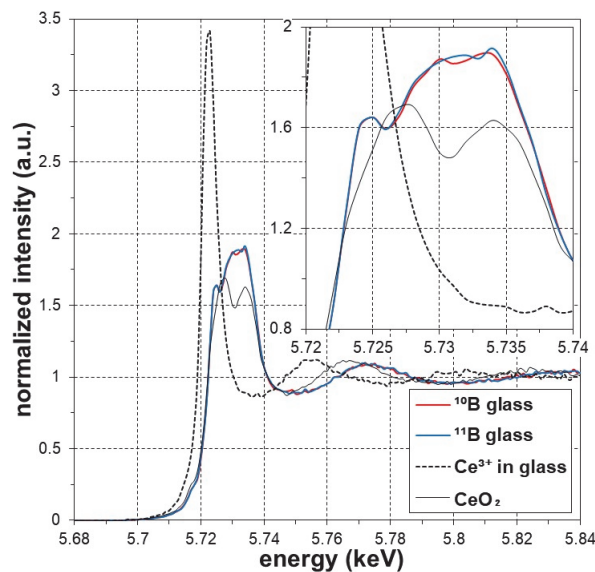


図 3 Ce-L<sub>3</sub> 端 XANES スペクトル

今回のガラス組成は、図 2 の Fe-K 端スペクトルから 2 価の Fe を含み、図 3 の Ce-L<sub>3</sub> 端スペクトルから Ce の多くが 4 価と考えられる。熔融ガラス状態で Fe の 2 価と Ce の 4 価が共存した場合、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  対は  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  対より低い酸化還元平衡電位となるため、 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$  交換反応が進むと考えられる。しかし、図 3 で示した Ce の 4 価が多く存在した状態で、図 2 の Fe の 2 価が僅かに存在することは、交換反応が停滞する可能性を示唆し、 $^{10}\text{B}$  ガラスの反応停滞が僅かい大きいと考えられる。この反応停滞の原因として、熔融ガラスの高い粘性が考えられ、液体中で  $^{10}\text{B}$  と  $^{11}\text{B}$  の拡散速度に差があることから、B 同位体組成が与える含有元素の化学状態等への影響もガラス粘性によって変化すると予想する。

#### 4 まとめ

B 同位体組成を変えて作製した  $^{10}\text{B}$  ガラスと  $^{11}\text{B}$  ガラスの Si, Cr, Fe, Mo-K 端、Ce-L<sub>3</sub> 端を XAFS 測定した結果、B 同位体組成によるスペクトルの差は小さく、含有元素の化学状態や局所構造等への影響もほとんど認められなかった。ただし、Fe と Ce の共存状態で  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$  交換反応が停滞する可能性があり、異なるガラス組成を対象に B 同位体組成による含有元素への影響をさらに評価する予定である。

#### 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] G. S. Henderson, J. Non-Crystalline Solids, **183**, 43-50 (1995).

\* nagai.takayuki00@jaca.go.jp