

模擬廃棄物ガラス凝固表面の放射光分析

Synchrotron analysis of coagulated surface of simulated waste glasses

永井崇之^{1,*}, 勝岡菜々子¹, 岡本芳浩², 馬場祐治³, 秋山大輔⁴¹ 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 4-33² 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 1-1-1³ 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 2-4⁴ 東北大学・多元物質科学研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1Takayuki Nagai^{1,*}, Nanako Katsuoka¹, Yoshihiro Okamoto², Yuji Baba³ and Daisuke Akiyama⁴¹Nuclear Fuel Cycle Engineering Lab., JAEA, 4-33 Muramatsu, Tokai-mura, 319-1194, Japan²Materials Sciences Research Center, JAEA, 1-4-1 Koto, Sayo-cho, 679-5148, Japan³Advanced Science Research Center, JAEA, 2-4 Shirakata, Tokai-mura, 319-1195, Japan⁴IMRAM, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba, Sendai, 980-8577, 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のガラス固化体製造技術確立し、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知見の充実を図るため、原料ガラス組成や溶融条件による廃液成分元素の化学状態への影響をXAFS測定等により評価している。

本研究は、ガラス組成や溶融条件によってCe原子価が変化することに着目し、廃液成分を単純化した模擬ガラス固化体試料を作製して、凝固ガラス表面とガラス内部のCe原子価状態の差異を確認するため、模擬ガラス固化体試料を放射光XAFS測定した。XAFS測定は、BL27BにおいてCeのL₃吸収端を、BL27AにおいてSiのK吸収端を蛍光法で行った。

2 実験

放射光 XAFS 測定に供した模擬ガラス固化体試料の組成を、表1に示す。Na₂Oを含むガラス固化体用原料ガラスビーズを粉砕し、この原料ガラス粉末へ所定量のCeO₂、Fe₂O₃及びCr₂O₃の粉末試薬を添加して乳鉢で均一に混合した。試料中のCe濃度を0.20 mol%、Fe濃度を3.00 mol%に揃え、Cr濃度を0.00~0.20 mol%に調整した。

表1 模擬ガラス固化体試料の組成 (単位:mol%)

	FC00	FC01	FC02	FC05	FC10	FC20
SiO ₂	54.17	54.16	54.15	54.12	54.08	53.99
B ₂ O ₃	14.26	14.25	14.25	14.25	14.23	14.21
Al ₂ O ₃	3.43	3.43	3.43	3.43	3.43	3.42
CaO	3.73	3.73	3.73	3.72	3.72	3.71
ZnO	2.57	2.57	2.57	2.57	2.56	2.56
Li ₂ O	6.99	6.99	6.99	6.99	6.98	6.97
Na ₂ O	9.37	9.36	9.36	9.36	9.35	9.33
Fe ₂ O ₃	4.84	4.84	4.84	4.84	4.84	4.84
Cr ₂ O ₃	—	0.02	0.03	0.08	0.16	0.32
CeO ₂	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65

混合粉末を蓋付アルミナ製ルツボに装荷して、大気下のマッフル炉内で加熱溶融した。加熱は、室温から2 hで1200°Cまで昇温して2.5 h保持した(攪拌操作無し)後、室温まで炉内で自然冷却した。冷却後にルツボを破砕してガラス塊を回収し、鉛直方向にガラス塊を破断して測定に供した。

模擬ガラス固化体試料の凝固ガラス表面と破断面平滑部(ガラス内部)を対象に、CeのL₃吸収端等のXAFS測定を行った。

3 結果および考察

CeのL₃吸収端 XAFS 測定で得られた凝固ガラス表面及びガラス内部(破断面平滑部)のXANESスペクトルを図1, 2に示す。凝固ガラス表面は、Cr濃度が高いガラスほどCeの4価由来の5.735 keVピークが上昇し、3価由来の5.724 keVピークが低下した。一方、ガラス内部はCr濃度に関係なく、3価由来のピークのみを観察した。

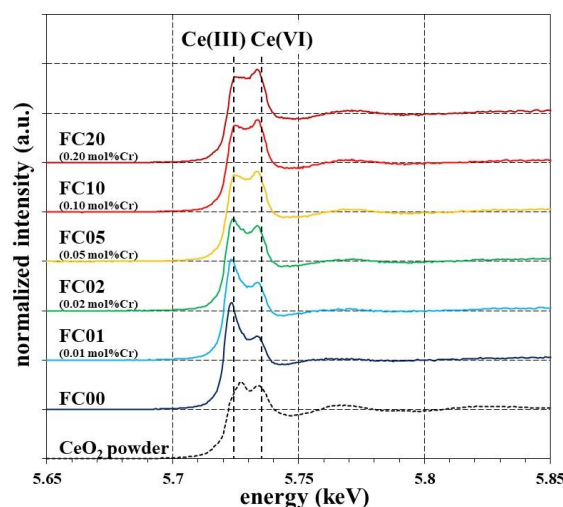


図1 模擬ガラス固化体試料の凝固ガラス表層の Ce-L₃ 吸収端 XANES スペクトル

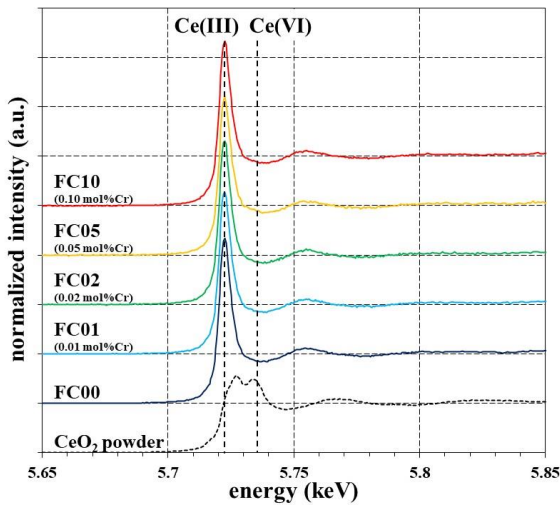


図2 模擬ガラス固化体試料のガラス内部（破断面平滑部）の Ce-L₃ 吸収端 XANES スペクトル

Ce(III)ガラスと CeO₂ 粉末のスペクトルを基準に、各測定試料のスペクトルから Ce 原子価の割合を算出した。図3に示すように、凝固ガラス表層の Ce 原子価は、ガラス内部と比較して 4 価割合が多い酸化状態にあり、廃液成分 (Fe₂O₃, Cr₂O₃, CeO₂) 濃度が高くなると 4 価割合が高くなることを確認した。

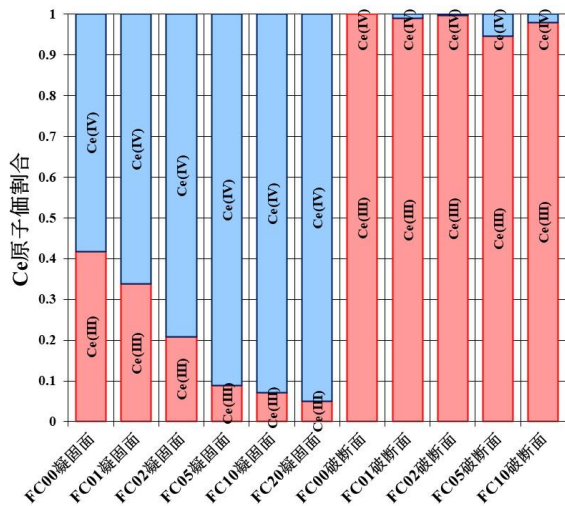


図3 模擬ガラス固化体試料の凝固ガラス表層とガラス内部の Ce 原子価割合

次に、Ce 原子価割合の変化原因を検討するため、ガラス構成元素である Si の K 吸収端を XAFS 測定した。凝固ガラス表層の Si の K 吸収端 XANES スペクトルは、図4に示すようにいずれの試料も類似であるが、K 吸収端ピークに僅かな差が認められる。

Na₂O 濃度を変えた原料ガラス切断面の Si の K 吸収端ピークのエネルギー値は、図5に示すように Na₂O 濃度とともに低下する傾向がある^[1]。図5に凝

固ガラス表層の値を併記すると、廃液成分濃度による影響が加味されるが、FC20 試料凝固ガラス表層の値は Na₂O 濃度 15 mol%原料ガラスの値に相当する。このことから、凝固ガラス表層の Na₂O 濃度はガラス全体の平均 Na₂O 濃度より高く、凝固ガラス表層の Na₂O 濃度が Ce 原子価割合に影響を与えている可能性が考えられる。

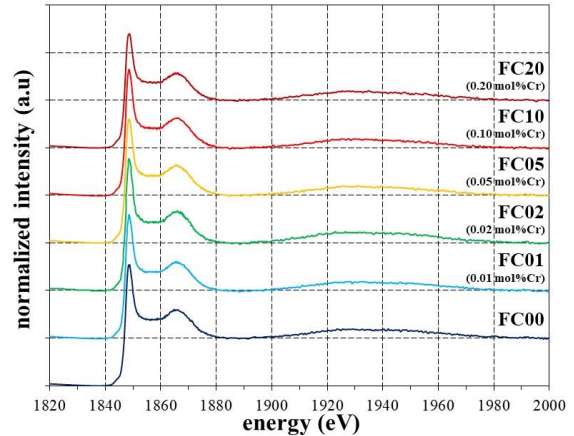


図4 模擬ガラス固化体試料の凝固ガラス表層の Si-K 吸収端 XANES スペクトル

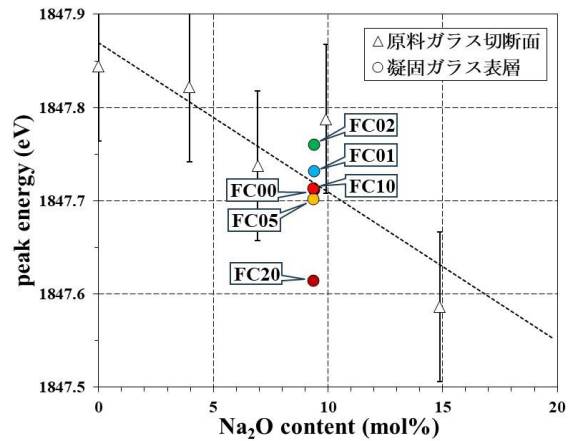


図5 ガラス中の Na₂O 濃度と Si-K 吸収端ピークのエネルギー値の相関

4 まとめ

本研究の結果から、模擬ガラス固化体試料中の Ce は、ガラス組成によって原子価が変化し、凝固ガラス表層の Ce はガラス内部より酸化状態にあることを確認した。実規模の模擬ガラス固化体試料においても凝固ガラス表層とガラス内部で差異を確認しており^[2]、引き続き評価研究を行う予定である。

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, PF Act. Rep.2020 #38, pf20b0067 (2021).

[2] 永井, 長谷川, JAEA-Research 2023-008 (2023).

* nagai.takayuki00@jaea.go.jp