

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,*}, 青山雄亮¹, 勝岡菜々子¹, 岡本芳浩², 馬場祐治², 秋山大輔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・原子力科学研究所, 〒319-1195 東海村白方 2-4

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,*} Yuusuke Aoyama¹ Nanako Katsuoka¹ Yoshihiro Okamoto² Yuji Baba²
and Daisuke Akiyama⁴

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

²Nuclear Science Research Institute, JAEA, 2-4 Shirakata, Tokai-mura, 319-1195, Japan

³IMRAM, 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（HAW）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構成元素の化学状態への影響を評価している。

本研究は、模擬廃棄物ガラスカレットを溶融したガラス塊の凝固表面と切断面を対象にXAFS測定し、部位の違いによる化学状態を比較した。

2 実験

XAFS 測定に供したサンプルは、表 1 に示す模擬廃棄物ガラスカレット（6 種類）を蓋付アルミナ製ルツボに入れて 1100℃ まで昇温して 1 h 保持後、室温まで徐冷した。その後、ルツボ内の凝固ガラス塊をダイヤモンド製ビットでコア抜きし、コア抜きしたガラス円柱の凝固表面と円柱中央部から 1 mm 厚の円板に切出した。切断面サンプルは測定面を研磨し、凝固表面サンプルは切出したまま XAFS 測定に供した。図 1 にサンプルの作製概要を図示する。表 1 のサンプル 26F と 26C, 14F と 14C の違いは模擬廃棄物ガラスカレット作製時に供した原料ガラス形態であり、F はファイバーカートリッジ原料ガラス、C はカレット原料ガラスを用いた。

表 1 模擬廃棄物ガラスの組成（単位: mol%）

	M26	M14	26F	26C	14F	14C
SiO ₂	48.4	50.7	49.9	49.9	51.5	51.5
B ₂ O ₃	13.2	14.6	12.8	12.8	14.6	14.6
Li ₂ O	6.4	7.2	6.4	6.4	7.3	7.3
CaO	3.2	3.7	3.3	3.3	3.7	3.7
ZnO	2.4	2.8	2.5	2.5	2.7	2.7
Al ₂ O ₃	4.5	5.1	3.3	3.3	4.1	4.1
Na ₂ O	12.7	11.1	12.0	12.0	10.1	10.1
CeO ₂	0.6	0.3	0.8	0.8	0.5	0.5
others	8.6	4.5	9.0	9.0	5.5	5.5

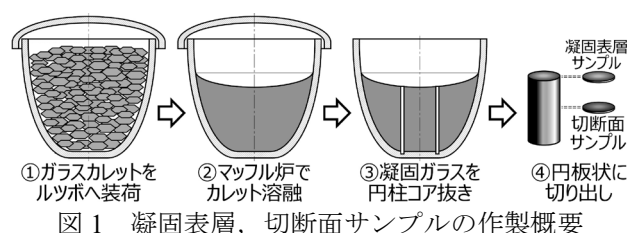


図 1 凝固表面、切断面サンプルの作製概要

XAFS 測定は、BL27A において Si K 吸収端を BL27B において Ce L₃ 吸収端を蛍光法で行った。

3 結果および考察

XAFS 測定した各組成の Si K 吸収端 XANES スペクトルは、図 2 に示すように凝固表面と切断面で差異が認められず、凝固ガラス表面とガラス内部の Si 局所構造が同等と推察される。

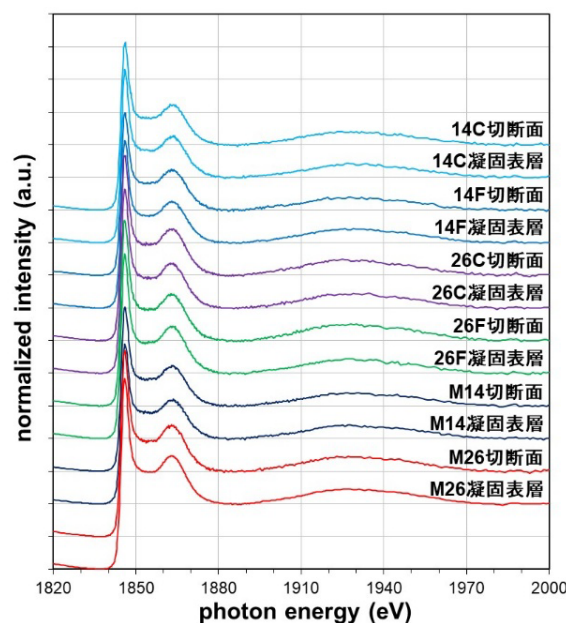


図 2 凝固表面、切断面の Si K 吸収端 XANES スペクトル

1847 eV 付近に出現する Si K 吸収端ピークに着目すると、過去に Na_2O 濃度の異なる原料ガラスサンプルを電子収量法で測定し、 Na_2O 濃度の上昇とともに低エネルギー側へピークシフトを確認した^[1]が、今回のサンプル測定結果はいずれも同等なエネルギー値にピークが現れ、HAW 成分がピークシフトを抑制する可能性が考えられる。一方、吸収端ピーク高さは、HAW 成分（表 1 の CeO_2 と others）濃度の高い M26、26F、26C サンプルが HAW 成分濃度の低い M14、14F、14C サンプルより高くなる傾向を示した。ただし、M26 サンプル等の Na_2O 濃度は M14 サンプル等より高く、ピーク高さが Na_2O 濃度の影響を受ける可能性も考えられる。

次に、各組成の凝固表層、切断面サンプルの Ce L_3 吸収端 XANES スペクトルを図 3、図 4 に示す。凝固表層のスペクトルは、いずれ凝固表層も 4 価由来の 5.731 eV と 5.735 keV のピークが現れ、3 価由来の 5.724 keV ピークが僅かに観察される。一方、切断面のスペクトルは、いずれも凝固表層と比較して 3 価由来の 5.724 keV ピークが大きく出現している。

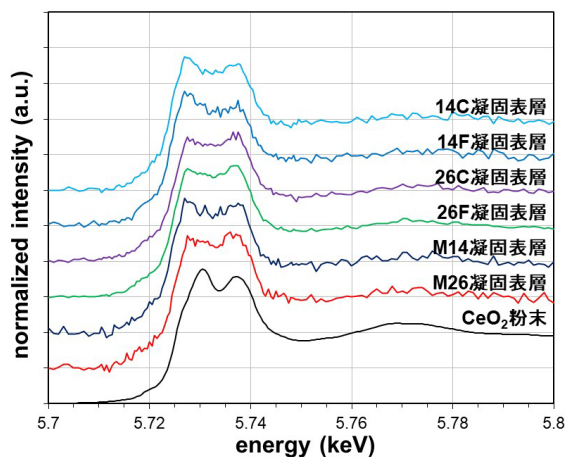


図 3 凝固表層の Ce L_3 吸収端 XANES スペクトル

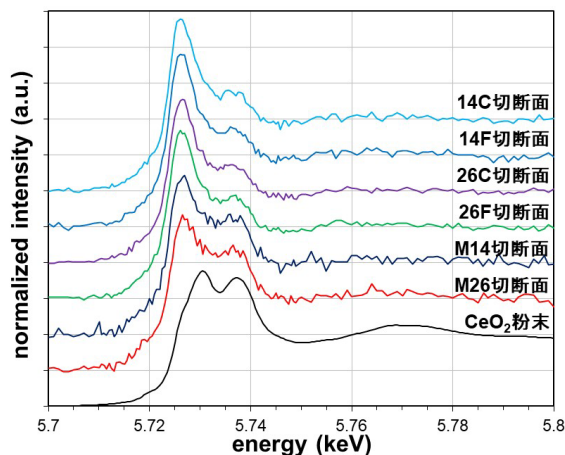


図 4 切断面の Ce L_3 吸収端 XANES スペクトル

図 3、図 4 に示したスペクトルを Ce^{3+} 含有ガラスと CeO_2 粉末のスペクトルで線形結合計算し、各組

成の凝固表層、切断面サンプルの Ce 原子価割合を求めた。図 5 に示すように凝固表層は 4 価割合が高く、切断面は凝固表層より 4 価割合が低くなることから、凝固ガラス表層はガラス内部より酸化状態にあると考えられる。過去に測定した単純組成の模擬廃棄物ガラスサンプルも、今回と同様に凝固ガラス表面がガラス内部より酸化状態にあること^[2]が確認されている。また、 Na_2O や HAW 成分の濃度の高い M26 サンプル等の凝固表層と切断面の Ce 原子価割合の変化が、 Na_2O や HAW 成分のこれら濃度の低い M14 サンプル等より大きい傾向が見られる。なお、模擬廃棄物ガラスカレット作製に供した原料ガラス形態の違いによる影響は認められない。

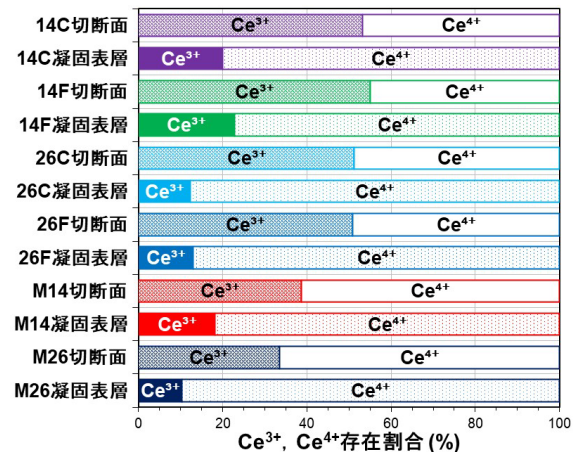


図 5 凝固表層と切断面の Ce 原子価割合

4 まとめ

本研究の結果から、模擬廃棄物ガラス中の Ce はガラス部位によって原子価割合が異なり、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の凝固ガラス表層とガラス内部も差異が認められており^[3]、引き続き、実ガラス固化プラントを想定したガラス固化体の安全性を担保するため、模擬廃棄物ガラスの評価研究を進める計画である。

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。

本報告は、経済産業省資源エネルギー庁から受託した「放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術基盤研究事業(JPJ010599)」の成果を含む。

参考文献

- [1] 永井, 他, PF Act. Rep.2020 #38, pf20b0067 (2021).
- [2] 永井, 他, PF Act. Rep.2023 #41, pf23b0063 (2024).
- [3] 永井, 長谷川, JAEA-Research 2023-008 (2023).

* nagai.takayuki00@jaea.go.jp