

モリブデン酸ジルコニウムを含むホウケイ酸ガラスの放射光分析

Synchrotron radiation analysis of borosilicate glass containing zirconium molybdate

刀根雅也^{1,*}, 馬場祐治², 永井崇之¹, 勝岡菜々子¹, 前田裕太^{1**}, 岡本芳浩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 茨城県那珂郡東海村村松 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 茨城県那珂郡東海村白方 2-4

³ 日本原子力研究開発機構・物質科学研究センター, 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方 2-4

Masaya Tone^{1,*} Yuji Baba², Takayuki Nagai¹ Nanako Katsuoka¹ Yuta Maeda¹ and Yoshihiro Okamoto³

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

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

³Materials Sciences Research Center, JAEA, 2-4, Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1195, Japan

1 はじめに

高放射性廃液 (HAW) の有用な処理方法の一つとして、ホウケイ酸ガラスを主成分としたガラス固化が行われている。ホウケイ酸ガラスは、化学的耐久性、耐放射線性が高く優れたガラスマトリクスであるが、モリブデン (Mo) や硫黄の溶解度が比較的低い。特に Mo のガラスへの溶解度は約 3wt% (MoO₃換算) であり、溶解度を超えた Mo はアルカリ金属やアルカリ土類金属とモリブデン酸塩 (イエローフェーズ) を形成する¹。アルカリ金属のモリブデン酸塩は水溶性であることから、地層処分した際に地下水の影響により、¹³⁷Cs や ⁹⁰Sr などの核分裂生成物を随伴してガラス固化体から流出する可能性がある²。

JAEA ではガラス固化技術開発施設 (TVF) にて HAW のガラス固化を行っており、現状 TVF におけるガラス固化体の製造では、イエローフェーズの析出は確認されていない。しかし、将来的には、不溶解残渣 (スラッジ、主成分はモリブデン酸ジルコニウム (ZrMo₂O₈))^{3,4} を含む廃液をガラス固化することを想定し、スラッジを含む廃液のガラス化挙動やガラス固化体の構造評価も必要であると考える。

そこで本試験では、ZrMo₂O₈ を含むガラス固化体の構造評価の一環として、TVF 標準ガラス原料組成に ZrMo₂O₈ を加えたガラス試料を作製し、XAFS 測定及び X 線光電子分光 (XPS) にてジルコニウム (Zr) 及び Mo の局所構造と化学結合状態の解析を実施するとともにイメージング XAFS にて析出物の形状・分布を確認した。

2 実験

ガラス固化体の Mo モル濃度が等しくなるように、TVF 標準ガラス原料組成に ZrMo₂O₈ を加えたガラス試料及び MoO₃ を加えた試料の混合粉末をアルミナ

製ルツボに入れ 1150 °C で溶融し室温まで冷却し、ガラス固化体を作製した。ZrMo₂O₈ 及び MoO₃ を原料としたガラス固化体の組成は、それぞれ 53.80SiO₂-14.16B₂O₃-3.41Al₂O₃-6.95Li₂O-3.70CaO-2.55ZnO-9.30Na₂O-4.09MoO₃-2.05ZrO₂ (mol%) 及び 54.97SiO₂-14.47B₂O₃-3.48Al₂O₃-7.10Li₂O-3.78CaO-2.61ZnO-9.50Na₂O-4.09MoO₃ (mol%) であり、それぞれの MoO₃ 成分の重量換算での含有率は 8.91 wt% 及び 9.09 wt% とした。各ガラス固化体は、各測定用に加工を行った。XPS 測定用試料は薄板状に加工したものに鏡面研磨を施して測定を行い、Mo の K 吸収端 XAFS 測定及びイメージング XAFS 測定試料は、薄板状に加工したもの用いて測定を行った。

3 結果及び考察

図 1 に ZrMo₂O₈ を原料としたガラス固化体 (ZrMoN10) 及び MoO₃ を原料としたガラス固化体 (MoN10) の XPS 測定結果を示す。

ZrMoN10 の Si 1s ピークは MoN10 の Si 1s ピークと比較して低結合エネルギー側にシフトした。これは、Zr 原子がガラス中で Zr-O-Si 結合を形成し、Zr-O 間の分極により、Si 原子の化学結合状態にも影響が出ている可能性が示唆される。

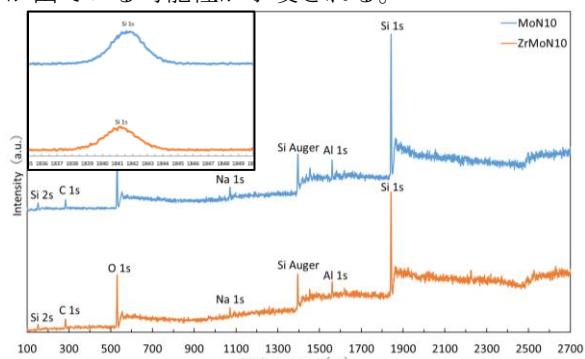


図 1 $h\nu=3000$ eV で測定した XPS スペクトル

図2に試料電流法で測定したZrMoN10及び標準試薬であるZrO₂、ZrMo₂O₈のZr-L_{III}端XAFS測定結果を示す。

ZrO₂及びZrMo₂O₈のスペクトルを比較すると、ZrO₂のスペクトルはL_{III}吸収端のピークAの強度がピークBより低いのに対し、ZrMo₂O₈のL_{III}吸収端では、ピークAがピークBより高い強度を示している。試料中のZrが7または8配位の場合、ピークAの強度がピークBより高い傾向となり、6配位の場合はピークAとピークBが同程度の強度となる傾向にある⁵。ZrMoN10のL_{III}吸収端はピークAの方が高いことから、Zrは6配位で存在していると考えられる。

以上、XPS及びXAFS測定結果を踏まえると、ガラス中のZr原子は、6配位となりガラスの網目形成酸化物となることが明らかとなった。

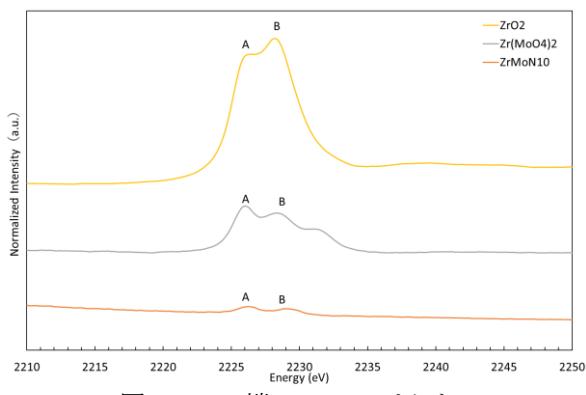


図2 Zr-L_{III}端XAFSスペクトル

図3に透過法で測定したZrMoN10、MoN10及び標準試料であるMo金属、CaMoO₄のMo-K端XAFS測定結果を示す。

20 keV付近に見られるプレエッジはMoO₄が四面体配位をしている場合に確認される⁶。また、CaMoO₄とZrMoN10、MoN10のスペクトル形状に差異が見られないことから、ガラス中のMoは6価の形(MoO₄²⁻)で存在すると推定される。なお、ZrMoN10とMoN10のスペクトルに差異がみられないことから、Zrの有無によるMoへの局所構造への影響はほとんどないと考えられる。

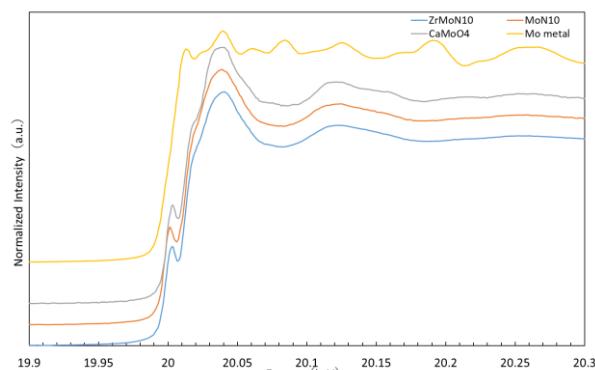


図3 Mo-K端XAFSスペクトル

モリブデン酸塩の形状、分布を確認するために、ZrMoN10とMoN10とのイメージングXAFSを測定した。測定結果を図4に示す。イメージングの測定結果から、ZrMoN10はMoN10と比較して試料中の析出物(主成分はCaMoO₄)の形状が小さく試料表面全体に分布していることが明らかとなった。

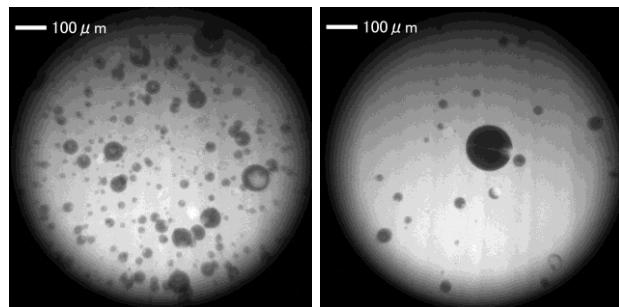


図4 Mo-K吸収端のX線透過像
(左: ZrMoN10, 右: MoN10)

4まとめ

ZrMo₂O₈を含む単純組成ガラス(ZrMoN10)とMoO₃を含む単純組成ガラス(MoN10)のMo-K端、Zr-L_{III}端をXAFS測定した結果、原料の違いによる化学状態や局所構造への影響は確認されなかった。

一方Mo-K吸収端のX線透過像では、ZrMoN10とMoN10の析出物の形状・分布に差異が確認された。析出物の形状・分布の違いは、ガラスの粘度等の物性に影響を及ぼす可能性があるため、今後、物性取得をするとともに、スラッジを含む廃棄物ガラスを対象に、化学状態や局所構造を評価する予定である。

謝辞

本実験にあたり、物質構造科学研究所、放射光実験施設の特別教授である宇佐美德子先生及び放射線管理室の方々にご協力頂きました。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] S. Sukenaga, H. Unozawa, Y. Chiba, M. Tashiro, S. Kawanishi, H. Shibata, *J. Am. Ceram. Soc.* **2023**, *106*, 293.
- [2] B. J. Greer, S. Kroeker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 7375.
- [3] Y. Kondo, N. Uchida, H. Terunuma, K. Tanaka, K. Ohyama, K. Katsurai, T. Washiya, *Grobal* **2009**, 277.
- [4] H. Koshino, D. Akiyama, T. Nagai, Y. Okamoto, A. Kirishima, 日本原子力学会2022年秋の大会 **2022**, 1B04.
- [5] P. Jollivet, G. Calas, L. Galois, F. Angeli, B. Bergeron, S. Gin, M. P. Ruffoni, N. Trcera, *J. Non-Cryst. Solids.* **2013**, *381*, 40.
- [6] F. Farges, R. Siewert, *Can. Mineral.* **2006**, *44*, 731.

*所属は当時のもの

* tone.masaya@jaea.go.jp