

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^{1,*}, 刀根雅也¹, 勝岡菜々子¹, 岡本芳浩², 馬場祐治³, 秋山大輔⁴

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

Takayuki Nagai^{1,*} Masaya Tone¹ Nanako Katsuoka¹

Yoshihiro Okamoto² Yuji BaBa³ and Daisuke Akiyama⁴

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

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、ホウケイ酸ガラス組成に含有する各種元素の化学状態等をXAFS測定で評価してきた¹⁾。また、中性子利用実験による構造解析に供する試料として、中性子断面積の大きい¹⁰Bを排除した¹¹Bガラスを用いている。しかしながら、Si-O構造のラマンスペクトルやシミュレーション解析結果から、B同位体組成によるSi-O構造に差が認められた。そこで、2021年度に¹⁰Bと¹¹Bの模擬廃棄物ガラスのSi, Cr, Fe, MoのK端、CeのL₃端をXAFS測定し、いずれの元素もB同位体組成による差をほとんど確認できなかった。

2022年度は、¹⁰Bと¹¹Bの単純組成ガラス原料でSiのK端をXAFS測定し、ガラス中で複数の原子価が存在するCe, Uを対象に¹⁰Bと¹¹BのCe含有ガラスとU含有ガラスを作製してCe, UのL₃端をXAFS測定した。

2 実験

¹⁰B又は¹¹Bの単純組成ガラス原料は、表1に示す組成となるようH₃¹⁰BO₃又はH₃¹¹BO₃、SiO₂、Na₂CO₃の混合粉末をSiCルツボに入れ1150°Cで溶融し室温まで冷却した。SiのK端XAFS測定は、冷却後のガラス原料塊を薄板状の試料に加工して測定面をカーボン蒸着し、銅(Cu)基板へカーボン両面テープで貼り付け、BL-27AのXPS測定系の真空チャンバ内にセットして電子収量法で行った。

表1 ガラス原料組成 (目標値: mol%)

B ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O
17.2	65.5	17.3

Ce添加ガラス試料は、¹⁰B,¹¹Bの単純組成ガラス原料粉末にCeO₂を0.33mol%添加してAl₂O₃ルツボに入れて1150°Cで再溶融し、黒鉛容器に移して徐冷した後、ガラス塊の破断面とガラス凝固表面を測定に供した。CeのL₃端XAFS測定は、BL-27Bの多素子検出器を用いて蛍光法で行った。

U添加ガラス試料は、¹⁰B,¹¹Bの単純組成ガラス原料粉末に重ウラン酸ナトリウム(Na₂U₂O₇)を添加してAl₂O₃皿にのせて管状炉へセットし、O₂ガス又はAr-H₂混合ガスを掃気しながら1150°Cで溶融し冷却した。UのL₃端XAFS測定は、図1に示すU添加ガラス試料をAl₂O₃皿に固着した状態のままポリ袋に封入し、封入状態のまま、BL-27Bにおいて透過法で行った。



図1 作製したU添加ガラスの外観写真

3 結果および考察

SiのK端ピークは1848 eV付近に出現し、図2に示すように¹⁰B,¹¹BガラスはNa₂Oを含むためSiO₂

ガラスより低エネルギー側へピークがシフトする。このシフトは、 Na_2O 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²⁾と同様である。一方、B 同位体組成による Si-K 端 XANES スペクトルの差は小さく、 ^{10}B ガラスの K 端ピークが ^{11}B ガラスより高エネルギー側に現れたが、この差は測定誤差範囲に収まる。つまり、単純組成ガラス原料において、B 同位体組成による Si 局所構造への影響は小さいと考えられる。

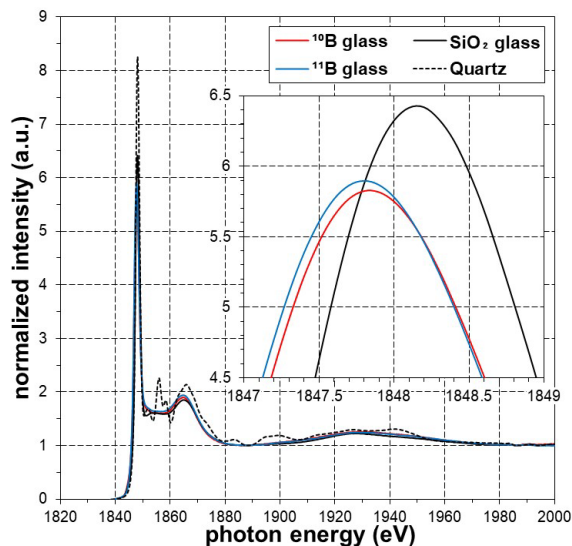


図2 SiのK端 XANES スペクトル

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 Ce を 3 価に還元調整したガラスと CeO_2 の L_3 端 XANES スペクトルは形状が大きく異なる。 ^{10}B と ^{11}B のガラス中の Ce はいずれも 3 価と 4 価の共存状態にあり、破断面のスペクトルから B 同位体組成による差は認められないが、 ^{11}B ガラス凝固表面のみ他と比べてピークが高い。このことから、単純組成ガラス原料に Ce を添加した組成において凝固表面に若干の差が認められたが、B 同位体組成による Ce 局所構造への影響は小さいと考えられる。

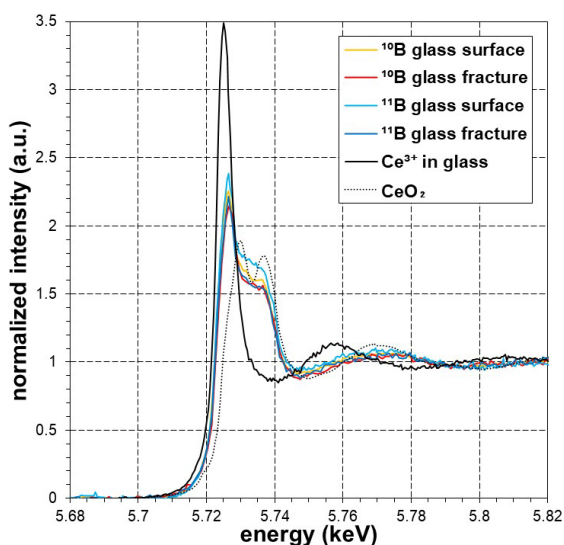


図3 CeのL3端 XANES スペクトル

ホウケイ酸ガラス中の U は概ね 6 価状態で存在するが、熔融時の雰囲気によって容易に還元され、この還元反応の進行はガラス化学組成によって差が認められる。図 4 中の挿入図に示すように酸化性雰囲気である O_2 ガス掃気条件で熔融した $^{10}\text{B}, ^{11}\text{B}$ の U 含有ガラスのホワイトラインは、両者とも UO_3 と一致し 6 価状態にあり、両者のスペクトル形状に差は見られない。また還元性雰囲気であり $\text{Ar}+\text{H}_2$ 混合ガス掃気条件で熔融した $^{10}\text{B}, ^{11}\text{B}$ の U 含有ガラスのホワイトラインは、両者とも UO_2 と一致し 4 価状態にあり、両者に差は見られない。これらのことから、B 同位体組成によるガラス中の U の局所構造への影響はほとんどないと考えられる。

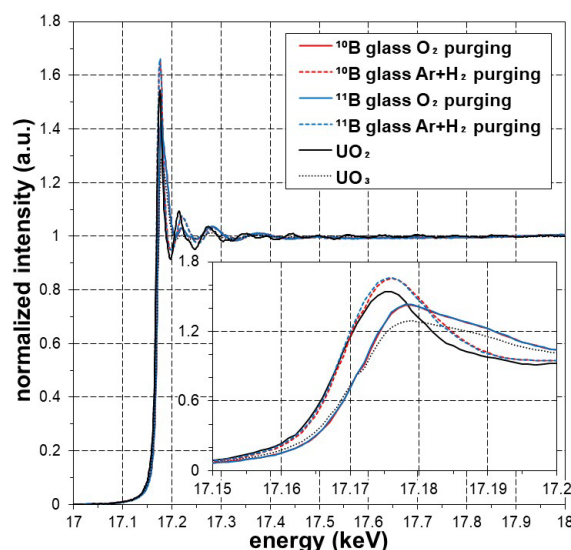


図4 UのL3端 XANES スペクトル

4 まとめ

2021 年度に XAFS 測定した ^{10}B と ^{11}B の模擬廃棄物ガラスの結果から、B 同位体組成による含有元素の局所構造への影響は認められなかった。ただし、ガラス中に共存する元素間の酸化還元挙動の影響が大きく、B 同位体組成による影響を検知できない可能性が考えられた。

そこで 2022 年度は、単純組成ガラス原料に測定元素のみを添加したガラスを作製し、B 同位体組成による影響を確認した。その結果、複数の原子価が存在する Ce や U はその影響がほとんど認められず、ガラス原料である Si も僅かな差に留まった。これらのことから、B 同位体組成による含有元素の局所構造への影響はかなり小さいと判断する。

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@jaea.go.jp