

課題番号 : 2021B-E06
 利用課題名 (日本語) : 模擬放射性廃棄物固化ガラス中の元素の化学状態と崩壊熱による加温の影響調査
 Program Title (English) : Investigation on the chemical states of elements in nuclear-waste glasses and the effects of temperature due to decay heat
 利用者名(日本語) : 矢野哲司¹⁾, 岸 哲生¹⁾, 富田夏奈¹⁾, 廣田 翔¹⁾, 齋藤瑞登¹⁾, 角野裕之¹⁾, 櫻井遼介¹⁾, 毛利恵聖久¹⁾, 松村大樹²⁾
 Username (English) : Tetsuji Yano¹⁾, Tetsuo Kishi¹⁾, Kana Tomita¹⁾, Kakeru Hirota¹⁾, Mizuto Saito¹⁾, Hiroyuki Kadono¹⁾, Ryosuke Sakurai¹⁾, Enoku Mouri¹⁾, Daiju Matsumura²⁾
 所属名(日本語) : 1) 東京工業大学物質理工学院, 2) 日本原子力研究開発機構
 Affiliation (English) : 1) Tokyo Institute of Technology, 2) JAEA
 キーワード : 模擬放射性廃棄物固化ガラス, 崩壊熱, XAFS, シリケートガラス

1. 概要 (Summary)

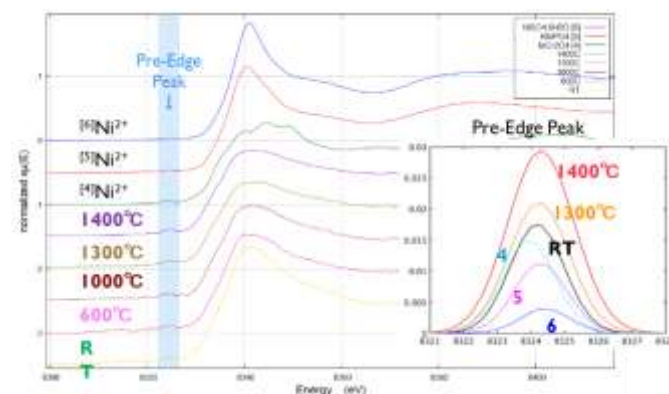
高レベル放射性廃棄物元素を固化するために、ガラスマトリックスが用いられている。適したマトリックスとするためには、廃棄物の充填性能、化学的耐久性といった超長期的性能の補償に加え、放射性廃棄物元素が発する崩壊熱によって長期間加温状態に置かれることに対する熱的安定性が重要である。高充填化が進むほど熱効果も大きくなる。ガラスは本来、熔融急冷法によって作製され、凍結された構造を有していることから、ガラスの熱に対する状態変化を総括的に理解するためにはガラス構造と温度の関係を知る必要がある。当グループでは、ガラスの熔融温度である1500℃まで昇温でき、XAFS測定できる小型加熱炉の開発を進めてきた。改良を重ね、高レベル放射性廃棄物ガラスに用いられるボロシリケート、アルミノシリケートガラスについて、最高温度1500℃のXAFSスペクトルを測定することに成功するとともに、様々な熱処理を施したガラスについて測定を実施し、構造と温度の関係を表す情報を得た。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

XAFS測定はすべて、放射光科学研究施設BL14B1にて行なった。高温スペクトルは、白金リング内に固定した厚さ1mmのガラス片を開発したXAFS用加熱炉にセットして熔融温度まで加熱し、冷却させながら測定を行った。測定元素はアルカリ土類アルミノシリケートガラス中に添加したNi²⁺であり、イオン半径等の類似性からMg²⁺をプローブする。一方、LLFP元素でもあるZrを添加したりチウムシリケートガラスに種々の処理を施し、結晶析出させた試料について室温スペクトルを測定した。いずれも透過法を用いた。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図1に、Ni²⁺高温K-edge XAFS測定結果を、またそれらから得たPre-edgeのピーク位置とピーク強度の関係を図2に示す。温度の上昇とともに、XANESスペクトルの線形は変化し、高温ほどブロードになった。Pre-edgeピークは高エネルギー側にピークシフトを示し、また吸収強度は増加した。標準スペクトルとの比較から、Ni²⁺イオンの周りの酸素配位数は温度上昇とともに4から5に移行し、融液では網目形成イオンから修飾イオ



ンへと役割が変化していることが分かった。これにより、

図1 NiOを添加したNa₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂ガラスおよび高温融液について測定したXAFSスペクトルと、Pre-edge peak領域の拡大図。
⁶⁴Ni等は標準結晶のスペクトルを示す。

ガラス中のMg²⁺イオンのガラス構造中の役割について議論できるようになるとともに、高温ラマンスペクトル測定の結果と照らし合わせて、ガラスの網目が融液中でどのように変化を示すのかについて議論が可能となった。

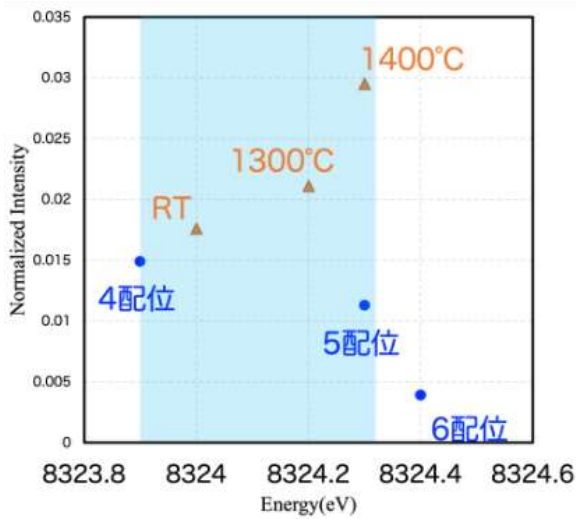


図2 NiO を添加した $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ガラスおよび融液について測定した Pre-edge ピークの位置と強度の関係。4~6 配位のプロットは標準結晶についての測定点を示す。

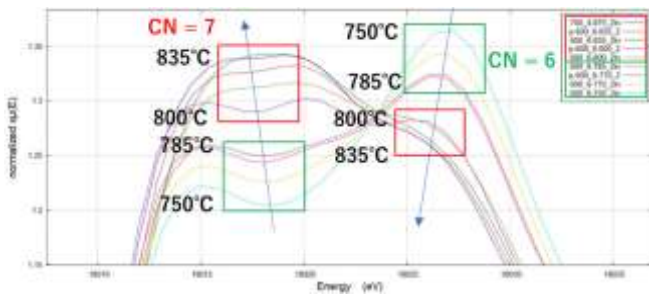


図3 Zr K-edge XANES スペクトルのピーク部分の拡大図。表示している温度は試料に施した熱

処理温度を示す。

ZrO_2 を含むケイ酸塩ガラスは熱処理によって結晶化を示すことが知られている。図3に、種々の温度条件で熱処理した試料について測定を行った Zr の XANES スペクトルのピーク部分の拡大図を示す。熱処理温度を 750°C から 835°C へと上げていくと、酸素 6 配位に相当するピークは強度を減少させ、代わりに 7 配位構造に相当するピークが増加することが分かる。粉末 XRD 測定から求められた Zr を含む結晶相と Zr の配位数の変化は良い一致を見せ、 ZrO_2 成分のガラスの結晶化過程における役割を明確に示した。

その他、熱処理により分相を示すガラスにおける Ni^{2+} イオンの挙動や、Mo、Nd といった高レベル放射性廃液に含まれる主要元素についての系統的測定を終了し、ガラスマトリックスの違いによる放射性元素の局所構造との関係に関するデータを収集した。

4. その他・特記事項 (Others)

なし