

課題番号 : 2022B-E03
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
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⁾, 齋藤瑞登¹⁾, 角野裕之¹⁾, 毛利恵聖久¹⁾, 松村大樹²⁾
Username (English) : T. Yano¹⁾, M. Saito¹⁾, H. Kadono¹⁾, E. Mouri¹⁾, D. Matsumura²⁾
所属名 (日本語) : 1) 東京工業大学物質理工学院, 2) 日本原子力開発機構

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)

原子力発電所より発生する高レベル放射性廃棄物の処理には、ガラスにこれらの元素をイオンレベルで分散溶解させて固めるガラス固化の技術が用いられ、福島第一原子力発電所の廃炉の廃棄物もターゲットとなる。原子力発電所からは、現在の使用済燃料に加え、燃料の高燃焼度化や MOX 燃料の使用が計画されており、これらの再処理工程から新たな高レベル放射性廃棄物が生じる予定となっている。放射性廃棄物はガラス固化後も崩壊熱を発生し続けることから、ガラス固化体はガラス転移温度以下の温度まで加温され、その状態でのガラスに内包させた放射性廃棄物元素の化学的状态の変化には関心を払う必要である。

本研究では、ガラス融液の高温 XAFS 測定用加熱ユニットを用いることで、室温からガラス熔融温度 (約 1200°C, 最高温度 1600°C までは想定) までの温度範囲で模擬放射性廃棄物固化ガラスの化学状態に関する情報を得た。より多くの測定結果を積算し、室温から高温までの種々の温度状態のスペクトル測定を実施し、pre-edge ピークおよび EXAFS 領域の解析から、測定元素の酸素配位数との間に明瞭な関係を見出した。これらの結果は、測定精度確保の難しい高温測定による配位状態評価に対して有用で精度の高い測定手法を提示する。

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、2022A 期での実験と同様に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。測定試料は、NiO 添

加 Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂ ガラス, NiO 添加 Na₂O-B₂O₃-SiO₂ ガラス, 模擬高レベル放射性廃棄物を含む Li₂O-Na₂O-CaO-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂, SrO-ZrO₂-Al₂O₃-La₂O₃ ガラスである。温度プログラムも 2022A 期と同様に昇温速度 10K/min とし、室温→ガラス転移温度→1600°C または 1450°C (ガラス組成による) で保持・測定した後-10K/min で降温しながら所定温度で保持・測定を繰り返すものと、10K/min で室温から昇温する過程で所定温度で保持・測定を繰り返すものの 2 種である。測定元素はガラス中に付加的に添加した Ni²⁺ であり、イオン半径等の類似性から Mg²⁺ をプローブする。また、核分裂生成元素でもある Mo と MA 元素の代替元素である Nd についても測定を行った。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図 1 に、NiO 添加 Na₂O-B₂O₃-SiO₂ ガラスに対して得られた室温および高温 Ni²⁺ K-edge XAFS 測定結果から得られた Pre-edge のピーク位置と、EXAFS 領域の解析より得られた Ni²⁺ 周りの酸素配位数との関係を示している。図中の三角マークは高温の測定結果を示しており、それ以外は室温のデータを示す。これより、ほとんどのデータが直線関係の上に載っており、測定温度に関わらず、Pre-edge ピークの位置から酸素配位数を予測することができる。EXAFS 領域から求める酸素配位数は、EAXAFS 振動の強度など S/N 比が小さいデータとなることが多く、またポテンシャルの非対称性を考慮した解析が必要になるなど信頼性が低い傾向にある。図 1 の結果は、Pre-edge ピークの位置を正確に測定することで配位数とその変化を温度と共に測定追跡できることを示している。そのため、測定時間を

大幅に短縮して温度変化をすることができることを示している。

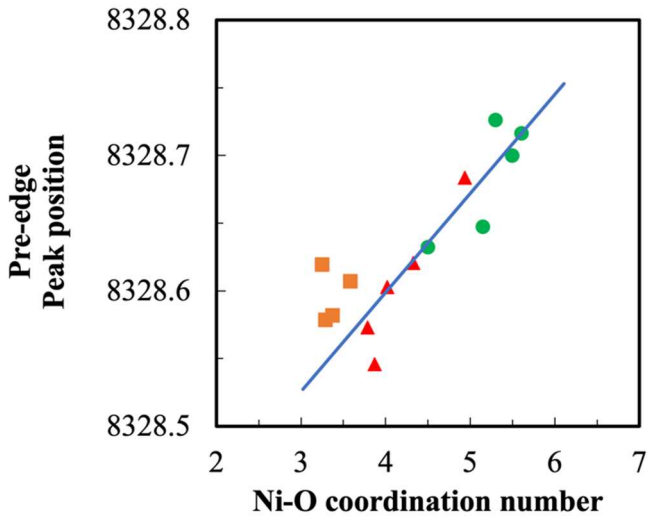


図1 Ni K-edge XAFS スペクトルの Pre-edge ピークの位置と EXAFS 解析より得られた酸素配位数との関係 (Na₂O-B₂O₃-SiO₂ ガラスのデータより) 三角マークのデータは高温測定データを示す。

図2には、NiO 添加 Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂ ガラスに対して測定したすべてのデータから Pre-edge ピークの強度を求め、酸素 6 配位の結晶のピーク位置を基準としてピーク位置との関係をプロットしたものである。これらのデータもほぼ直線関係の上にデータが載っており、また 4,5,6 配位の標準結晶のデータも同じ関係の上に載っている。これより、Ni²⁺イオンの周りの酸素配位数と Pre-edge ピークの特徴は、配位数 4~5 の間で大きく変化し、その位置関係からガラス中の Ni²⁺イオンの酸素配位数を知ることができることを表している。

これら図1, 2の結果は、Ni²⁺イオンの局所構造を実

測する上で、Pre-edge ピークの正確な測定と解析を実施することでそれらを把握できること、また、温度を変えて測定する場合には、Pre-edge~XANES のエネルギー領域を測定することで足り、不安定な EXAFS 領域を精度を上げるために長時間かけた測定を実施する必要がないことを示している。このことから、高温測定の際の試料の長時間高温保持をする必要で小さくなり、保持中の組成変動などの懸念を大きく低減できることがわかった。

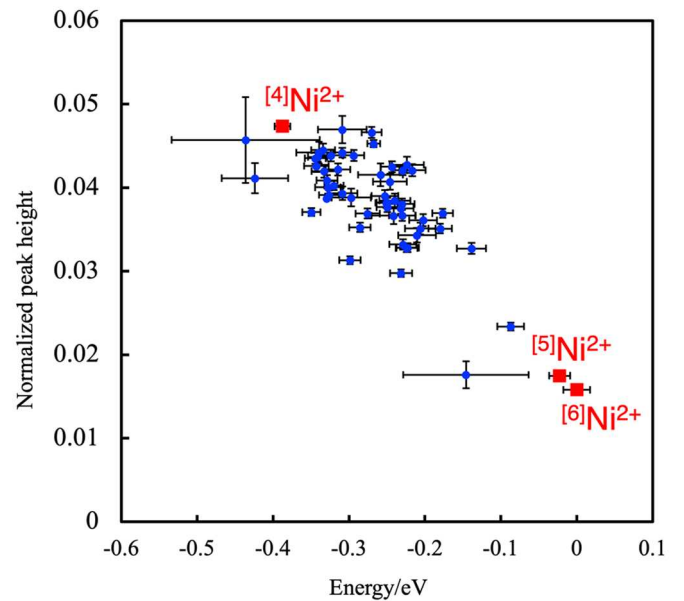


図2 種々の組成を有する NiO 添加 Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂ ガラスと、配位数の異なる標準結晶に対して測定した Ni K-edge Pre-edge ピークの測定結果から求めたピーク強度とピーク位置との関係。

4. その他・特記事項 (Others)

なし