

課題番号 : 2019B-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⁾, 門 力也¹⁾, 劉 銀¹⁾, 富田夏奈¹⁾, 内田 光¹⁾, 黒田健太¹⁾, 松村大樹²⁾
 Username (English) : Tetsuji Yano¹⁾, Tetsuo Kishi¹⁾, Rikiya Kado¹⁾, Yin Liu¹⁾, Kana Tomita¹⁾, Hikaru Uchida¹⁾, Kenta Kuroda¹⁾, 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)

放射性廃棄物固化用マトリックスとして用いられるガラス材料は、その充填性能や化学的耐久性に加え、崩壊熱による長期間の加熱状態に置かれることに対する熱的安定性にも注意を払う必要がある。ガラスにおける熱による状態変化を研究するためには、レドックス平衡も含めた種々の変化を検出することができるプローブイオンを決定し、加温条件に対してガラスに内包された模擬放射性元素の化学状態の変化をモニターする必要がある。本研究では、放射性廃棄物ガラスであるボロシリケートガラスを含めた種々のシリケートガラスおよびマイナーアクチノイドなどの長寿命元素の固定化に適する新規に開発中のガラスマトリックスを対象に、添加遷移金属や構成元素の局所構造を XAFS 測定によって調査するとともに、高温実験へ向けて適したプローブイオンを決定するための情報を取得した。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

本実験の XAFS 測定はすべて、放射光科学研究施設 BL14B1 を用いて行なった。試料には、Fe, Ni, Co イオンを添加した種々のシリケートガラス(アルカリ/アルカリ土類アルミノシリケート, アルカリボロシリケートなど)と、長寿命放射性元素固定化用新規マトリックスガラス(SrO-Al₂O₃-ZrO₂系ガラス)を用意した。シリケートガラスは通常溶解急冷法で、新規マトリックスガラスは気中溶解法により作製した。これらのうち、MgO-Al₂O₃-SiO₂ ガラスについては、熱処理により結晶化を生じさせたもの、アルカリボロシリケートガラスについては、熱処理により分相させたものを

用意し、測定に供した。ガラス試料を粉末とし、XAFS 室温測定用試料容器充填し、全て室温下で測定を行った。ほとんどの試料は透過法で、また参照試料を含むいくつかの試料については蛍光法を用いた。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fe K-edge および Ni K-edge XAFS 測定から、それぞれのイオンの配位環境はガラス組成によって系統的に変化した。酸化物ガラスの性質を表す塩基度は、酸化物イオンの電子供与性を表すが、組成を変えて塩基度が増加するとともに Fe²⁺, Fe³⁺および Ni²⁺イオンの酸素配位数が低下した。これらのデータと光吸収スペクトルから求められる配位数の変化は一致しており、ESR スペクトルから得られた Fe³⁺サイトの歪に関するデータとも整合した。Ni²⁺イオンに対して得られた Ni-O 結合長と塩基度との関係を図 1 に示す。塩基度の大きなガラス (K₂O-Al₂O₃-SiO₂; KAS) では、ほとんどの Ni²⁺イオンは 4 配位にあり、塩基度の低下とともに 5 配位へと変化した。

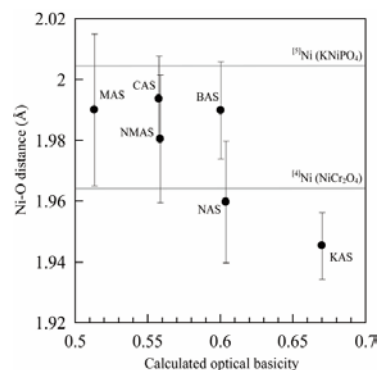


図 1 Ni K-edge EXAFS より求めた種々のガラス中の Ni-O 結合長と塩基度との関係。

また、熱処理により結晶化が誘起された試料では、結晶析出により Ni²⁺の配位数は減少した。この場合、Ni²⁺成

分は結晶に取り込まれずガラスマトリックス中に含まれていると考えられ、結晶析出によるガラス組成の変化(塩基度の変化)と整合した結果となった。一方、分相ガラスの処理による構造変化(分相の消失)に対し、Co K-edge XAFS データにはほとんど変化が観察されなかった。このことから、高温環境下での状態分析のプローブとして、Fe または Ni イオンが適していることがわかった。

新規マトリックスガラス中の Zr K-edge EXAFS 測定では、Zr⁴⁺イオンはシリケートガラス中に含まれている場合に比べ大きな酸素配位数を持つサイトを形成していることがわかった。これらのガラスは 850 °C 程度の高いガラス転移温度を有しており、ランタノイド酸化物を含むことでガラス形成しやすくなることから、長寿命核分裂生成物の固定化マトリックスとして構造と性質との関係をさらに明らかにしていく必要がある。

4. その他・特記事項 (Others)

なし。