課題番号　　:2020A-E04
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], 内田 光 [1], 松本慎太郎 [1], 上田菜々子 [1], 黒田健太 [1], 松村大樹 [2]
Username (English)　　:Tetsuji Yano[1], Tetsuo Kishi[1], Kana Tomita[1], Hikaru Uchida[1], Shintaro Matsumoto[1], Nanako Ueda[1], Kenta Kuroda[1], Daiju Matsumura[2]
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 ）

高レベル放射性廃棄物元素を固化するためのマトリックスとして，ガラス材料はその充填性能や化学的耐久性に加え，放射性廃棄物元素が発する崩壊熱により長期間加熱状態に置かれることとなるため，熱的安定性にも注意を払う必要がある．ガラスの熱に対する状態変化を研究する上で，レドックス平衡も含めた内包されている元素の種々の変化をプローブイオンを通して検出し，加温条件に対してガラス中の（模擬）放射性元素の化学状態の変化を知る必要がある．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で高い崩壊熱を発する元素の固定化に適するように開発した新規ガラスマトリックスを対象に，種々の元素の局所構造をXAFS測定によって調査するとともに，今年は高温測定の実験を開始し，室温環境下との状態の違いや変化を含む情報を行った．

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, Mo, Zr, Sr, Nd, La 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-Al_2O_3-ZrO_2 系ガラス）を用意した．シリケートガラスは通常の溶融急冷法で，新規マトリックスガラスは気中溶融法により作製した．これらのうち，MgO-Al_2O_3-SiO_2 ガラスについては，高温測定を実施し，最高温度 1600°C を目標として高温融液の状態の測定を行った，また，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および CO_2 レーザーで局所加熱を実施した試料を用意し，測定に供した．今回は全ての試料で透過法を用いた．

3. 結果と考察（Results and Discussion）

高温測定を実施した Ni K-edge XFAS のスペクトルを示す．測定温度はプログラム上，測定から最高 1600 °C とし，ガラスを一旦高温平衡融液状態とし，冷却させながら過冷却過程を測定した．Ni^{2+}イオンは小さなイオン半径を有する 2 価カチオンであり，Mg^{2+}イオンと化学的性質が類似するため，ガラスマトリックスの変化をプローブするイオンとして有用である．

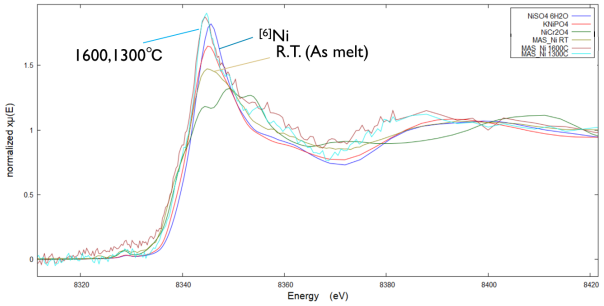

図 1　MgO-Al_2O_3-SiO_2 のガラス中の Ni K 吸収端 X 線吸収スペクトル

図 1 に示すように，温度とともに XANES 領域のスペクトルの変化および pre-edge, EXAFS 領域にも温度依存性が観測されている．EXAFS 解析では配位数変化及び Ni-O 結合距離など局所構造変化が認められ，ガラスネットワークの変化（例えば結晶化）を示している．今回の測定では，試料温度の正確な把握ができていなかった可能性があり，試料固定ホルダーや測温方法などいくつ

かの課題が抽出された．より正確な評価のための指針を得ることができたとともに，本ガラス系の高温測定の意義が明らかとなり，適用する温度条件についても情報を収集することができた．

一方，マイナーアクチノイドなど崩壊熱を発生する放射性元素を固定化するために開発した新規ガラスに対して測定した Zr, La の EXAFS 解析結果を図 2 には示す．

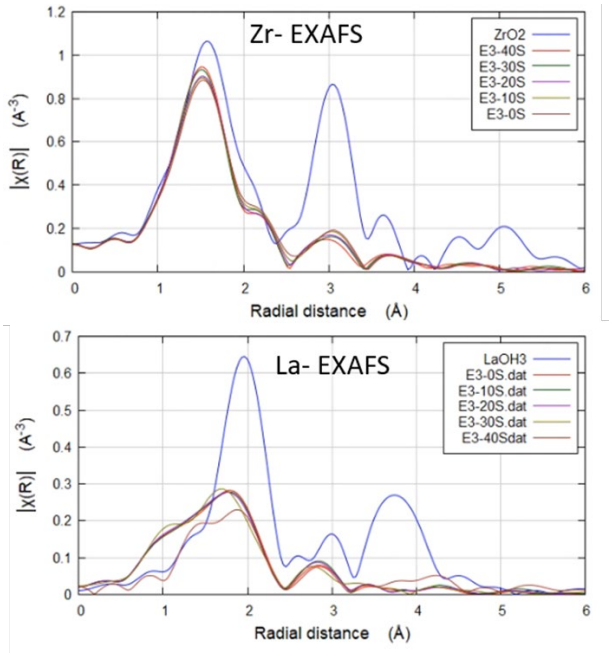

図 2　Sr-Al-Zr-La4 成分酸化物からなる新規酸化物ガラスに対して測定した Zr(上)，La(下)の EXAFS 動径分布

新規ガラス系は熱的安定性の向上によりガラス形成しやすい組成域が見出されているが，Zr, La の局所構造はその特性に対応して変化を示しており，全く新しいガラスの構造と物性の関係の理解に有用な情報を抽出することができ，引き続き詳細なデータの収集が期待された．その他にも，加熱によって生じるガラスの分相挙動に対して，金属イオンの局所構造変化とその凝集挙動といった新たな構造情報を得ることができ，整理して論文化を進めている．

今後，高温測定の高精度化とデータの集積，種々の組成及び熱履歴を与えたガラスの構造を解析することで，崩壊熱によるガラスの変化及び安定性に関する情報集をさらに進め，放射性廃棄物固化に関する信頼性にかかる知見を集めていくことが求められる．

4. その他・特記事項（Others）

なし．