

課題番号 : 2023A-E02
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温度の影響
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⁾, 毛利恵聖久¹⁾, 中川未夢¹⁾, 加藤駿¹⁾, 富田夏奈¹⁾, 榎枝竜之介²⁾, 宮部大亮²⁾, 松村大樹³⁾
Username (English) : T. Yano¹⁾, E. Moruri¹⁾, M. Nakagawa¹⁾, T. Kato¹⁾, K. Tomita¹⁾, R. Enoeda²⁾, D. Miyabe²⁾, D. Matsumura³⁾
所属名 (日本語) : 1) 東京工業大学 物質理工学院, 2) 日本板硝子株式会社, 3) 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) 目的・用途・実施内容

高レベル放射性廃棄物を閉じ込めたガラス固化体では、その後も核分裂を起こし続けて崩壊熱を発生し続ける。可能な範囲の充填度と処分前の冷却期間により温度制御はされるが、ガラスには「ガラス転移温度」と呼ばれる液相-固相の相転移を示す特性温度があり、この温度以下の範囲においてもガラス状態の変化について注意を払う必要がある。特に放射性元素や多価原子価をとる遷移金属イオンの状態について注意が必要である。すなわち、放射性廃棄物元素の化学的環境がガラス固化時と比較して変化するかどうか、ガラスへの固定化という観点でその有効性は損なわれることなく維持されるのかを知る必要がある。

本研究では、高温その場測定による X 線吸収スペクトル測定 (高温 XAFS) を通して、ガラス中の金属イオン元素の化学環境の温度変化の検出とガラス組成依存性についてデータを得た。

2. 実験 (目的, 方法) (Experimental)

室温から熔融温度の範囲のガラス状態を”in-situ”測定するため、透過法 XAFS 測定を可能とする電気炉を用いた。今回は、加熱中の組成の変化を防ぐために G3 乾燥空気を電気炉内に 10mL/min の流量でフローした。測定は SPring-8 BL14B1 ビームラインで、Ni-K 端に対し測定エネルギー 8114~8874eV の間で測定を行った。測定サンプルは熔融急冷法によって作製したガラスを専用の白金製リングに保持し、電気中で所定の温度水準 (室温から最高 1600°C) で温度が一定になった状態を確認して測定を行った。測定した組成を図1の3成分系状態図に示す。そのほか、Cu K 端、

Mo K 端, W K 端についても測定を実施した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

熔融温度まで昇温した実験の中で、昇温過程の前後で同じ温度 400°Cでの測定結果を比較したところ、スペクトル形状は綺麗に一致し、昇温過程における組成変動は乾燥空気を流すことで十分に抑制できていることをスペクトルからも確認できた。加熱状態での XAFS スペクトルは SN 比も含め精度よく測定でき、EXAFS 解析の適用も可能なものであった。

Pre-edge ピークは 1s-3d 遷移に対応し、3d 軌道と配位する酸素との関係から、配位状態と強く関係する。図1に代表的な組成について Pre-edge ピーク位置と温度との関係を示す。Pre-edge ピーク位置は温度の上昇とともにシフトを示すものの、そのシフトは組成により高エネルギー側、低エネルギー側と異なる傾向を持つことがわかる。NMA5123, 5133 (Na₂O リッチ) は高エネルギー側 (酸素配位数は高配位数側) へのシフトとなるが、NMA5153 組成を境として MgO が多い組成では低エネルギー側 (低配位数側) へシフトすることがわかった。EXAFS については温度が上昇すると振幅が小さくなる変化は全てに共通して見られた。これは構造的・熱的な乱れが大きくなることにより振動が減衰するためである。高温域の EXAFS 解析については、EXAFS 振動の位相の温度変化に着目した。NMA5123 と比較して NMA5163 の位相は温度上昇ごとに長くなっていくことが確認され、室温と高温における位相因子の変化が小さいと仮定すると、Na₂O リッチの NMA5123 と比較して MgO リッチの NMA5163 は高温になると Ni-O の距離が近くなる

可能性が明らかになった。これは Pre-edge ピークのエネルギー変化と整合した。すなわち、一般的に配位数と結合距離には相関があり 4 配位の方が 5 配位よりも結合長が短い。Pre-edge のエネルギーシフトから NMA5123 組成は高温で結合長が大きくなりやすく、5163 組成は結合長が短くなるという傾向を示し、組成比(ここでは $\text{Na}_2\text{O}/\text{MgO}$ 比)が環境の温度変化に異なる影響を与えることを意味している。放射性廃棄物固化ガラスにおいては、熔融過程からキャニスターへの冷却、さらに崩壊熱によるガラス転移温度以下の長期間にわたる加温など特殊な熱履歴を経験することになる。Ni イオンをプローブとした加熱されたガラス中での局所構造の変化は、微小ではあるが酸素配位数や Ni-O 結合長の変化として現れることがわかった。またその変化の方向(配位数の増減や酸素との結合長の変化)はガラス組成の違いによって異なることもわかった。今回の組成調査範囲は、網目修飾酸化物の両比によって影響を受けうる

ことがわかった。高レベル放射性廃棄物固化用ガラスマトリックス選定においては、ガラス組成は様々な特性を保証するものでなければならず、網目形成・網目修飾酸化物の両比は一義的な基準では定まらない。より系統的な調査を行うことで、ガラス中に溶解させた成分の熱的安定性とガラス組成との関係を明らかにする必要がある。

4. その他・特記事項 (Others)

なし。

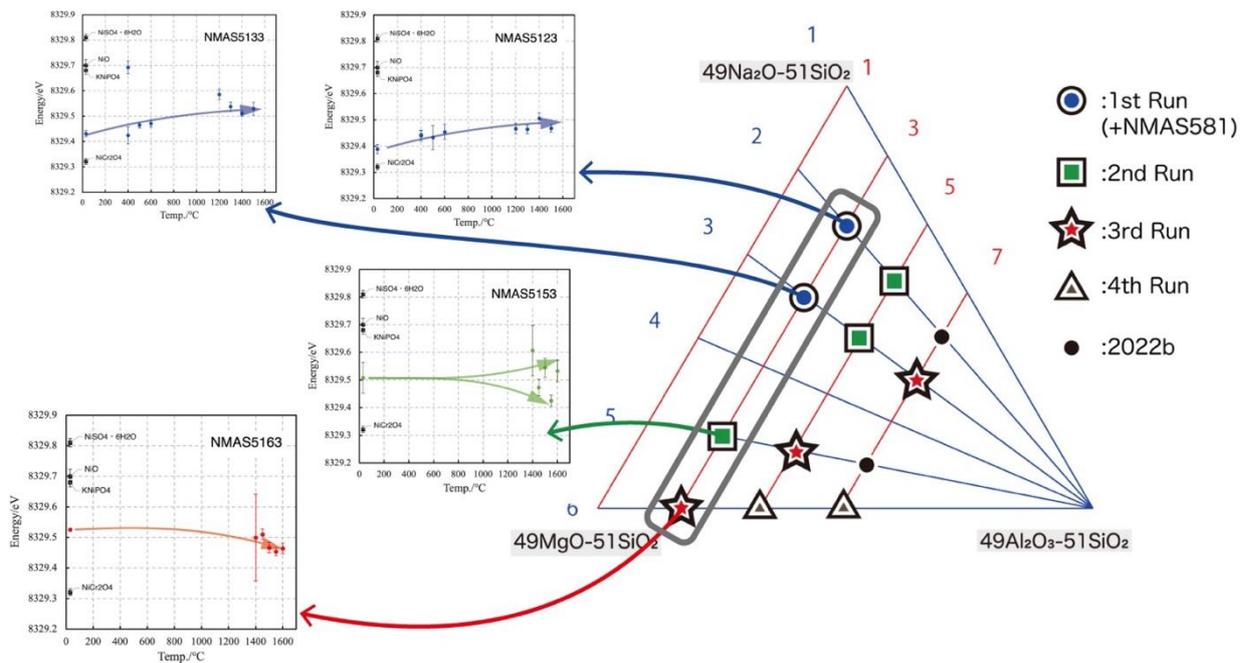


図1 高温その場測定による X 線吸収スペクトル測定(高温 XAFS)を実施したモデル組成 ($\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ガラス組成領域と Ni K 端 Pre-edge ピーク1の温度依存性。