

課題番号 :2023B-E08
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) :Effect of decay heating on the chemical state of radioactive elements encapsulated in glass matrices using high-temperature XAFS
利用者名(日本語) :矢野 哲司¹⁾, 毛利 恵聖久¹⁾, 角野 裕之¹⁾, 加藤 駿¹⁾, 宮部 大亮²⁾, 榎枝 竜之介²⁾
Username (English) :T. Yano¹⁾, E. Mori¹⁾, H. Kadono¹⁾, T. Kato, D. Miyabe²⁾, R. Enoeda²⁾
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
キーワード: 模擬放射性廃棄物固化ガラス 崩壊熱 放射性廃棄物元素 X線吸収スペクトル 温度効果

1. 概要 (Summary) 目的・用途・実施内容

原子力発電所での使用済燃料の再処理で排出される高レベル放射性廃棄物を閉じ込めたガラス固化体では、含まれている核分裂生成物は引き続きその後も核分裂を起こす。その際に崩壊熱を発生するためにガラス固化体の温度が高い状態が持続し、固化体製造後は冷却期間を設けて温度制御される。ガラスには液相-固相の相転移を示す「ガラス転移温度」があるため、この温度以下の範囲において冷却保持されるものの、ガラス状態の変化について注意を払う必要がある。放射性元素自身や多価原子価をとる遷移金属イオン、また異なる化学状態への移行(分相や結晶の生成)についても注意が必要である。放射性廃棄物元素の化学的環境がガラス固化時と加温状態を経た後でどうかかわるのか、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必要があるためその温度の効果を知る必要がある。

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)を測定し、ガラス中に含まれた金属イオンの化学環境の温度変化のデータを得た。

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。加熱中の試料ガラスの組成の変化を防ぐために G3 乾燥空気を電気炉内にフローした。測定は SPring-8 BL14B1 ビームラインで、Ni-K 端、Mo K 端に対し測定を行った。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;ただし最高温度は試料によって異なる)で温度が一定になった状

態を確認して測定を行った。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

高レベル放射性廃棄物元素(ここでは使用済 MOX 燃料の再処理後を想定した模擬廃液)を固化したホウケイ酸塩ガラスの加温下での Mo K 端の動径分布関数(実空間)を示す(図 1)。MOX 由来の放射性廃棄物において充填すべき濃度(ここでは 25mass%)を含んだガラス固化体は白金以外の析出物の発生もなくガラス化することが確認されているが、そのガラスを再加熱して最高温度 780°C までの温度範囲で加熱しても Mo イオンの周りの局所構造変化が生じないと同時に、Mo イオンの凝集(Mo 元素が濃縮される分相やモリブデン酸塩結晶の析出)の兆候と見られる Mo-Mo 相関が現れなかった。放射性廃棄物を溶かし込むガラスマトリックスはこの廃棄物のために新たに開発されたものであるが、加温による廃棄物の化学状態変化として最も避けられるべき分相や可溶性結晶の析出が生じないことが明らかとなり、MOX 使用済燃料のガラス固化処分へのマトリックスの有用性と加温に対する固化体の耐久性を示すことができた。

ケイ酸塩ガラス中の遷移金属イオンの化学状態の温度変化を測定した Ni K 端の酸素配位状態の温度依存性の解析結果を示す(図 2)。溶けているガラス状態の局所構造解析には結晶モデルを適用することができない。そこで、干渉スペクトルをモンテカルロ法と同じ原理で素スペクトルの重ね合せで解析し、Ni イオンの周りの局所構造を得た。Ni イオン周りには最近接酸素(配位数約 4)に加えて第 2 近接酸素が存在し、融液状態でその配位数を変えること(4 ↔ 5 ↔ 6 配位)、その変化はガラス組成(本研究ガラスの組成では、Na₂O/MgO 比

率)によって変化が異なることを示すことができた。これは、ガラス融液のような配位環境が動的に変化している系の EXAFS スペクトルの取り扱いについて新たな解析方法を提案することができたと同時に、この解析結果と Pre-edge のピーク情報とが相関し矛盾なく説明ができる (Pre-edge は最近接酸素の情報を与える) ことから、ガラス融液から取り出した XAFS スペクトルを Pre-edge, XANS, EXAFS から多角的に解析できることを明示することができ、放射性廃棄物固化ガラスのように多種類の元素を含むガラスの化学状態の温度変化を理解する上で、有用な手法であることが示された。今後、他の金属イオンに対する測定を系統的に実施することで、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を調べ、固化体の性能の一つとして評価していくことが必要である。

4. その他・特記事項 (Others)

なし

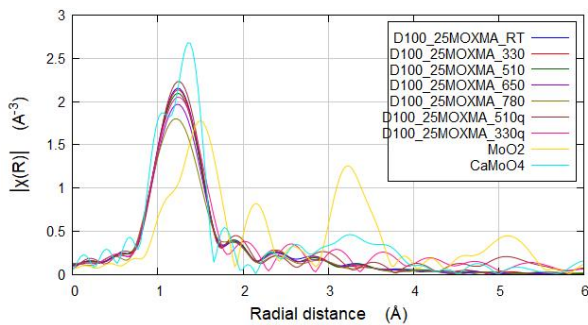


図1 使用済 MOX 燃料由来の高レベル放射性廃棄物 25mass%充填ガラス固化体の高温 Mo K 端 EXAFS から求めた動径分布関数

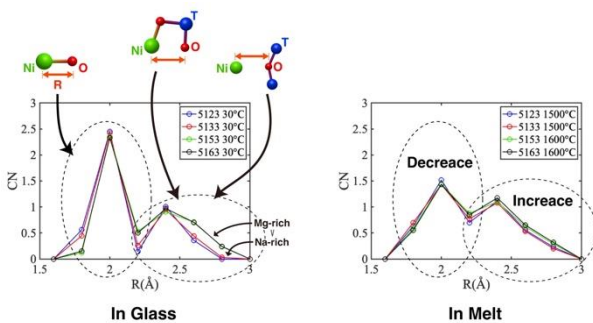


図2 高温 Ni K 端 EXAFS のモンテカルロ様解析によって得たケイ酸塩ガラスおよび融体中の Ni の局所構造の温度データ (左：室温, 右：1500°C) の比較