

放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術の基盤研究 (129) 軟 X 線領域の XAFS 測定によるホウケイ酸ガラスの構造評価

Basic research programs of vitrification technology for waste volume reduction.

(129) Structural investigation of borosilicate glasses by using XAFS measurement in soft X-ray region.

*永井 崇之¹, 岡本 芳浩¹, 柴田 大輔², 小島 一男²

長谷川 毅彦³, 佐藤 誠一³, 深谷 茜音⁴, 畠山 清司⁴

¹JAEA, ²立命館大学 SR センター, ³検査開発, ⁴E&E テクノサービス

模擬廃棄物ガラス塊の凝固表層と切断面を対象に、ガラス成分の B, Si 等の K 吸収端及び廃棄物成分の Ce の L₃ 吸収端を XAFS 測定し、ガラス塊の部位による構成元素の化学状態の相違を比較した。

キーワード: ガラス固化, ホウケイ酸ガラス, XAFS, ラマン分光, ホウ素, ケイ素, セリウム

1. 緒言 模擬した高レベル放射性廃液 (HAW) を原料ガラスに添加した模擬廃棄物ガラスを作製し、XAFS 等の構造解析により構成元素の化学状態を評価している。本報は、模擬廃棄物ガラスカレットを再溶融したガラス塊の凝固表層と切断面を対象に XAFS 測定等を行い、部位による構成元素の化学状態等を比較した。

2. 実験 模擬 HAW (MOX 廃液, 高燃焼度廃液) と原料ガラス (カレット, カートリッジ) から作製した模擬廃棄物ガラスカレット (6 組成) をサンプル原料に用いた。再溶融は、カレットを蓋付アルミナ製ルツボに装荷してマッフル炉で 1100 °C まで昇温して 1 h 保持後、600 °C まで 5 °C min⁻¹ で降温し室温まで徐冷した。サンプル加工は、ルツボ内の凝固ガラス塊をダイヤモンド製ビットでコア抜きし、コア抜きしたガラス円柱の凝固表層と円柱中央部から 1 mm 厚の円板に切出した。切断面サンプルは測定面を研磨し、凝固表層サンプルは切出したまま測定に供した。XAFS 測定は、B, O, Na, Si の K 吸収端を真空状態で、Ce の L₃ 吸収端を大気下で蛍光法により行った。また、ラマン分光測定により、各サンプルの Si-O 架橋構造を観察した。

3. 結果 凝固表層の B の K 吸収端 XANES スペクトル (図 1 の実線) は B-O 配位構造の 4 配位構造 (BO₄) ピーク (198 eV) ^[1] 高さが切断面 (破線) より高く、K 吸収端ピークエネルギー (194 eV) 値が切断面より低くなることを確認した。Na 及び Si の K 吸収端スペクトルは、凝固表層と切断面で極端な違いはなかった。凝固表層の Ce の L₃ 吸収端スペクトル (図 2 実線) は、切断面 (破線) と比較して 4 価割合が高くなることを確認した。また、Si-O 架橋構造のラマンスペクトルは、凝固表層が深さ方向に対して変化するのに対し、切断面は変化が観察されなかった。

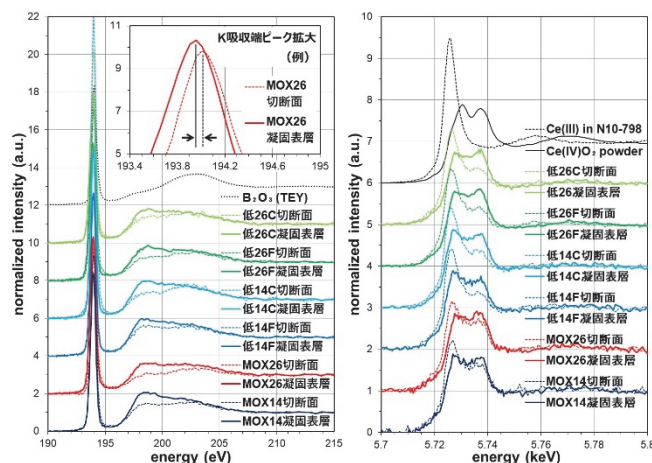


図 1 B の K 吸収端スペクトル 図 2 Ce の L₃ 吸収端スペクトル

得られた結果から、溶融状態にあるガラスが冷却凝固する過程において、凝固ガラス表層の B-O 配位構造が 4 配位構造 (BO₄) へ移行するとともに、ガラス相に内包された Ce が 4 価状態へ酸化する可能性がある。

参考文献 [1] Fleet, M. E., Muthupari, S., *J. Non-Crystalline Solids*, **255**, (1999) pp.233-241.

本報告は、経済産業省資源エネルギー庁から受託した「令和 5 年度放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術基盤研究事業(JPJ010599)」の成果を含む。また、B, O, Na の K 吸収端 XAFS 測定は立命館大学 SR センターで、Si の K 吸収端と Ce の L₃ 吸収端の測定は KEK-PF 放射光共同利用実験課題 2023G592 で実施した。

*Takayuki Nagai¹, Yoshihiro Okamoto¹, Daisuke Shibata², Kazuo Kojima², Takehiko Hasegawa³, Seiichi Sato³, Akane Fukaya⁴ and Kiyoshi Hatakeyama⁴

¹JAEA, ²SR Center, Ritsumeikan Univ., ³Inspection Development Co., ⁴E&E Techno Service Co.