

(様式第 5 号)

ガラス固化体に含まれる Ca の局所構造解析 Local structure analysis of Ca in vitrified wastes

増野 敦信, 泉 智
Atsunobu Masuno, Satoshi Izumi

弘前大学大学院理工学研究科
Graduate School of Science and Technology

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

30 元素以上を含む模擬ガラス固化体の Ca 周囲の局所構造を原子レベルで理解するために、Ca *K*-edge XAFS（蛍光法）を測定し、組成依存性を調べた。XANES スペクトルは、参照試料である CaMoO₄ 結晶とは大きく異なっていたが、ガラスごとの差はほぼ無かった。一方で EXAFS スペクトルから得られた動径構造関数には大きな違いが見られた。とくにガラスの Na 成分が増えたことによって、Ca の局所構造に変化が確認された。このことは、修飾酸化物の量や種類を変えることが、別の修飾酸化物周囲の構造に変化をもたらすことを示唆している。

(English)

Composition dependence of local structures around Ca in simulated waste glasses including more than 30 elements were investigated by using Ca *K*-edge XAFS spectra. XANES spectra were almost identical to each glass but significantly different from that of crystalline CaMoO₄. There were large discrepancies in the Fourier transforms of EXAFS signals between glasses. Especially, it was found that the local structures around Ca atoms changed depending on the amount of Na in glasses. These results suggested that the amount of and the kind of modifier oxides in simulated waste glasses affect local structures around other modifier oxides.

2. 背景と目的

再処理施設から出される高レベル放射性廃液は、ガラスビーズと混合し、高温の電気炉で熔融させた後、ステンレスキャニスター中に流し出してガラスとして固化し、処理される。高レベル放射性廃液に含まれる核分裂生成物等をより多く、安定的に取り込むことができれば、ガラス固化体の発生本数の低減が可能となるため、現在、ホウケイ酸ガラスをベースとした新しいガラス組成の開発が進められている。ただし核分裂生成物等はそもそもガラス形成酸化物ではないため、その含有量を増やすと必然的に結晶化しやすくなってしまふ。とくにモリブデン酸塩 (Na₂MoO₄) を主成分とするイェローフェーズと呼ばれる相は、キャニスターへ流し出すときに射出口を詰まらせたり、成形後のガラス固化体の耐水性を悪化させたりすることから、その結晶化は避けなければならない。

モリブデン酸塩の溶解度を向上させるためとして、これまでにいくつもの改良ガラス組成が提案さ

れ、物性の観点から様々な知見が得られた。例えば、 B_2O_3/Al_2O_3 比や SiO_2/B_2O_3 比を変えることで、 Na_2MoO_4 の析出を避けてモリブデン酸塩溶解可能な組成域を設定できる可能性があること、 Na_2MoO_4 ではなく $CaMoO_4$ が析出する場合は耐水性が低下しないこと、また廃棄物量を増加させると充填可能な組成候補範囲が変化するなどである。これらの組成に依存した物性変化を理解し、制御するためには、組成と構造との関係を明らかにする必要がある。しかしながら、ベースとなるホウケイ酸ガラスに 12 wt%の廃液が混合される結果、ガラス固化体は 30 以上の成分が含まれる超多成分組成となり、その構造解析は極めて挑戦的な課題であるといえる。

現在、経済産業省資源エネルギー庁によって、「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事業」が進められているが、本研究はその一部として、ガラス固化体の構造解析を担っている。XAFS や NMR など特定の元素周囲の局所構造を調べられる分光学的手法を、数多くの元素に対して適用することで、30 元素以上を含むガラス固化体の局所構造を調べ、その結果から、全体のガラス構造を明らかにすることを試みている。本実験課題では、ガラス固化体におけるモリブデン酸塩の溶解・析出挙動に強い影響を与える元素（とくに Ca）について、その局所構造を明らかにし、構造学的見地に基づいた新たなガラス固化体組成設計指針の確立に資することを目的とする。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

実際の高レベル放射性ガラス固化体を使うことはできないため、本研究では放射化元素を安定元素で置き換えた模擬ガラス固化体を作製し、その構造解析を行った。原料となるガラスビーズはホウケイ酸塩系であり、 CaO 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 Li_2O 、 Na_2O を含んでいる。ここに廃棄物成分である各種希土類酸化物、遷移金属酸化物、白金族酸化物など合計約30成分が12 wt%となるよう加えられた。現在六ヶ所村再処理工場で使われている組成（現行マトリックス）をガラス固化体の基準組成とし、これをもとに主に SiO_2/B_2O_3 比や、 Al_2O_3 濃度、 Li_2O/Na_2O 比などを変化させた組成のガラスを設計した。それぞれについてSaga-LS BL11でCa K-edge XAFS測定を行い、模擬ガラス固化体の局所構造を調べた。

10 mm ϕ のペレット状に成形した試料をサンプルパックに入れ、そのまま蛍光法で測定した（Figure 1）。3858–4784 eVの範囲を、ステップスキャンで30分かけて測定した。参照試料として $CaMoO_4$ も測定した。得られた蛍光スペクトルについては、吸収端でのジャンプの1/2に対応するエネルギーを E_0 として設定した。規格化に用いたエネルギー範囲は、プレピーク領域では–34–16 eV、EXAFS領域では100–500 eVとした。すべてのデータ処理はAthenaで行った。

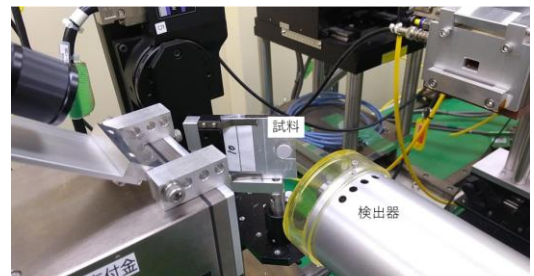


Figure 1. 測定配置

4. 実験結果と考察

Figure 2はCa K-edge XANES スペクトルである。ガラスと $CaMoO_4$ とは明確に異なっていることがわかる。 $CaMoO_4$ では2つの pre-edge ピークがあるのに対して、ガラス固化体のスペクトルには一つだけ存在しており、かつそのピーク位置もより低エネルギー側にずれている。ただしこのピーク位置、相対強度はいずれもガラス組成に対する依存性は全く見えなかった。メインピークに対してもほとんど組成依存性はないものの、ややショルダーの強度に違いがあるようにも見える。

Figure 3はCa K-edge EXAFS スペクトル ($k^2\chi$) をフーリエ変換して得られた動径構造関数である。ガラスごとに明確な差が見られた。 $CaMoO_4$ におけるCaのサイトは1つであり、それを反映して動径構造関数のピークも第一配位圏には一つしかない。一方でガラスの場合はかなり非対称性が強い。またそのピーク位置は $CaMoO_4$ の位置よりも短いものと同程度のもの一つずつ存在しているように見える。現時点でCaのサイトが2つに分かれているように見えることに対して考察するには材料が不足しており、今後の課題である。したがってガラスの組成依存性についても言及するのは難しいが、S106C12, S106Na8, S106Na10とNaが多いガラスほど、Caのピークがブロードになる様子が見られることには何か意味があるのかもしれない。少なくともこのことは、修飾酸化物の量や種類を変えることが、別の修飾酸化物周囲の構造に変化をもたらすことを示唆している。

第二配位圏に関しては $CaMoO_4$ にはCa-Mo相関が見えるが、ガラスには全く存在しない。 Ca^{2+} が修飾カチオンとしてあまり秩序性のない環境にいることは主張してもよいと思われる。

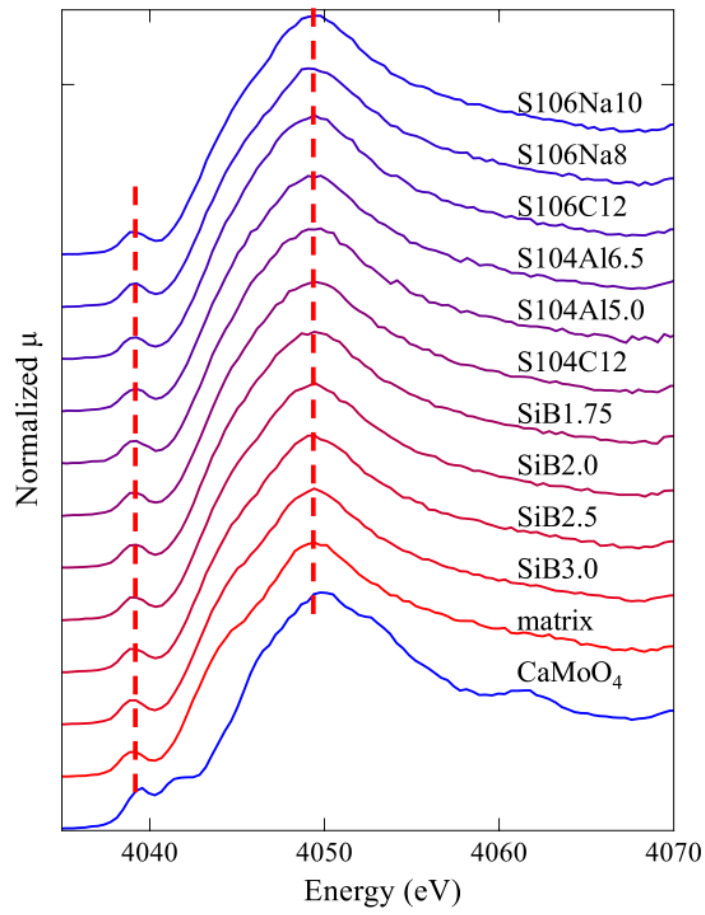


Figure 2 Ca *K*-edge XANES スペクトル

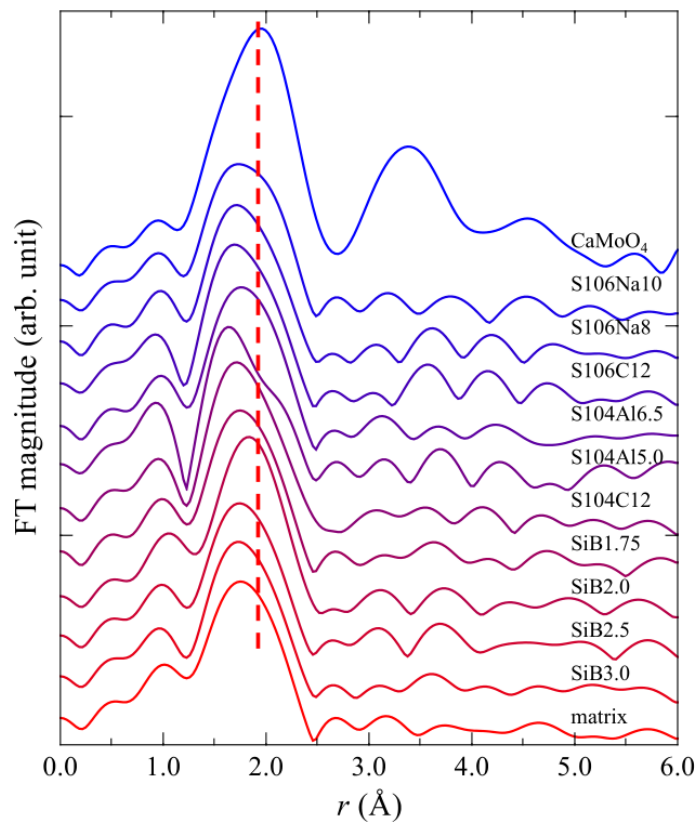


Figure 3 Ca *K*-edge EXAFS スペクトルから得られた動径構造関数

5. 今後の課題

ある目的に適したガラス組成を開発するうえで、原子レベルでのガラスの構造に基づいた議論は必須である。一般にガラスの構成成分が多ければ多いほど、各種構造解析手法で得られるデータから構造情報を抽出する際、例えばピークがブロードになったり、強度が弱くなったりするため、任意性が增大することになり、結果的に信頼性の低い解析になってしまう。従って 30 元素以上を含む模擬ガラス固化体の構造解析は、困難を極めると予想されていた。昨年度と今年度の基盤研究事業において、数多くの元素を対象とした局所構造解析の実験が行われ、超多成分組成のガラス固化体の構造に迫るためのデータは着実に蓄積されている。得られた結果は欧米で進められてきた研究と一部で合致するものもあり、そうでないところもある。ガラス固化体の組成は使用する国ごとに異なっていることから、我が国でも欧米に匹敵するような研究体制を構築し、今後の組成設計につなげていくべきである。本研究の構造解析から得られるガラスの構造と物性の相関に関する知見を整理し、今後、高レベル放射性廃棄物をより多く含有させられるガラス組成の開発に繋げることが課題である。

6. 参考文献

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

ガラス固化体, XAFS

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2018年度実施課題は2020年度末が期限となります）。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2020年 1月）