

課題番号：1208096R

BL番号：BL12

(様式第5号)

実施課題名 セメント母相中のホウ素の化学形と安定性に関する研究
Study on chemical form and stability of boron in cement matrix

著者氏名 出光一哉
English Kazuya Idemitsu

著者所属 九州大学
English Kyushu University

1. 概要

ホウ素は原子炉において制御棒と同様ケミカルシムとして使用されている。ホウ素を含む液体廃棄物はセメント系材料で固化される。この研究において、セメント系材料中のホウ素の化学形の測定を試みた。多くのホウ素化合物は潮解性を持つため、特別の輸送装置を準備した。真空容器で輸送を行なうことで、構造中に水分を含むセメント系試料中のホウ素のK端 XANES 測定を行なうことができた。

(English)

Boron is used as chemical shim of nuclear power plants as well as control rods. Liquid waste including boron will be solidified by cementitious material. In this study we tried to measure the chemical states of boron in cementitious materials. Because most of boron compounds are deliquescent, we prepared special transport equipment. Specimens carried by this transport equipment in vacuum had less volatile gas and were able to measure XANES spectrum of K-edge of boron. We could measure K-edge of boron in cementitious materials that contain water in the structure by means of transportation in vacuum.

2. 背景と目的

ホウ素は原子炉において制御棒と同様ケミカルシムとして使用されている。放射性廃液にはホウ酸が高濃度で含まれる場合がある。この廃液がセメントに混入した場合、セメントの性能（強度等）を大きく変化させる可能性がある。そこで、セメント中のホウ素の化学系を分析することが必要とされている。本研究では、XAFS によるホウ素のセメント中のホウ素の化学系分析の可否について調査を行なう。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

試料としては、ホウ素入りセメントに加え、ホウ酸 (H_3BO_3)、メタホウ酸ナトリウム ($NaBO_2$)、メタホウ酸カリウム (KBO_2)、四ホウ酸ナトリウム ($Na_2B_4O_7$)、四ホウ酸カリウム ($K_2B_4O_7$)、ホウ酸と水酸化ナトリウムを1:1で混合溶解後乾燥させた粉末を準備した。粉末約10mgをSUS鋼板（ $\square 15mm$ 、厚さ0.3mm）にカーボン両面テープ（応研商事 #15-1095 SEM用カーボン両面テープ）で固定し、これを真空搬送装置に入れ、ターボ分子ポンプ（アルカテル：ATP80：80L/s、到達圧力 $5 \times 10^{-7} Pa$ 、背圧10Pa）にて2日間真空処理を行なった。最終到達圧力は $10^{-4} Pa$ （搬送装置引き口部で測定）であった。真空搬送装置は、クイックカップリングを用いて簡単に組み立て・分解・洗浄ができる構造とした（用いた真空コンポーネント：SUS鋼ニップル NW25、L型バルブ V-025RV-MN）。

BL12（軟X線ビームライン）を利用し、高真空中にて全電子収量法でXAFS測定した。ホウ素のK-edge（192eV）を測定するにあたって、開始エネルギーを185eVとし、初期エネルギーステップを0.5eV（192eVまで）、吸収端部分を0.05eVのステップ（196eVまで）、以下206eVまでを0.2eVステップ、226eVまでを0.5eVステップで測定した。ビームサイズは約 $2mm \times 0.5mm$ である。

4. 実験結果と考察

図1に標準試料についてのXANESスペクトルを示す。すべての標準試料は194eV近辺に鋭いプリエッジピークを持ち、195eV以上のエネルギーで緩やかなピークを持つ。ホウ酸は197eVと203eVに緩やかな形状のピークを持ち、他の試料と区別可能である。四ホウ酸とメタホウ酸の区別は明確にはつけることができなかった。一方、ナトリウムとカリウム化合物にはわずかに違いが見られる。ナトリウム化合物のスペクトルが3つ(197、200、204eV)ピークを持っているのに対し、カリウム化合物は全体的になだらかな山となっている。ホウ酸と水酸化ナトリウムを1:1で混合溶解後乾燥させた粉末はナトリウムホウ酸化合物のスペクトルと一致した。図2にホウ素含有セメントのスペクトルを示す。試料の複数の箇所を測定したが、得られたスペクトルは場所によらずほぼ一致した。また、195eV以上のピークはナトリウムともカリウムともわずかに異なる形状を示していた。これは、結合しているアルカリあるいはアルカリ土類の種類の違いによるものと考えられる。

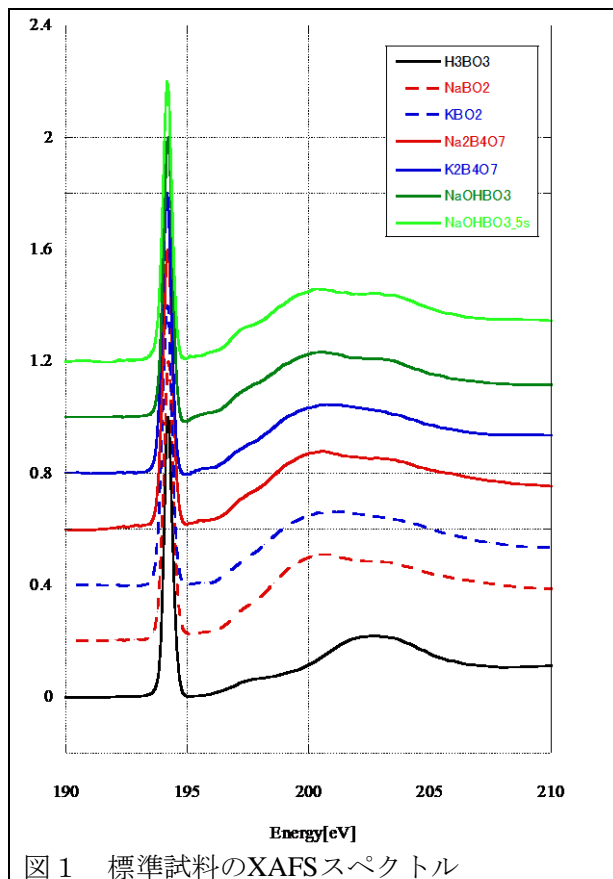


図1 標準試料のXAFSスペクトル

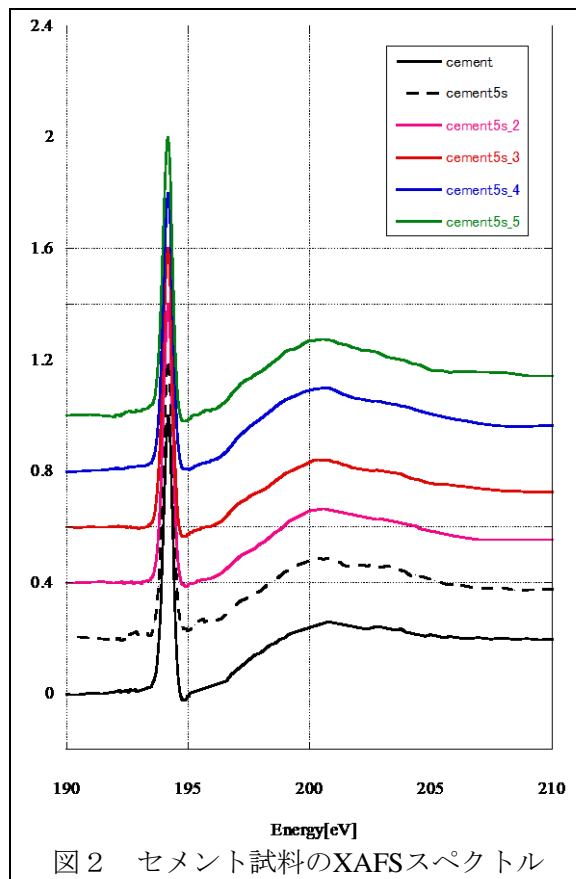


図2 セメント試料のXAFSスペクトル

5. 今後の課題

今回、ホウ酸の化学形の違いを得ることができなかった。一方、結合陽イオンの種類によってスペクトルが変化することが見いだされたので、今後陽イオンを変化させた化合物を合成し測定を行う。

6. 参考文献

笹木圭子, 九州シンクロトン光研究センター報告, 課題番号 080835PT, (2008)
野田直希 他, 九州シンクロトン光研究センター報告, 課題番号 071052GT, (2007)

7. 論文発表・特許

8. キーワード

XAFS, ホウ酸, 放射性廃液処理

9. 研究成果公開について

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期: 2013年10月)