# 廃棄物ガラス固化体に含まれる軽元素周囲の局所構造解析

# Local structure analysis of light elements in simulated waste glasses

<u>增野 敦信 a</u>, 山田 明寛 b, 三浦 吉幸 c, 家路 豊成 d Atsunobu Masuno<sup>a</sup>, Akihiro Yamada<sup>a</sup>, Yoshiyuki Miura<sup>c</sup>, Toyonari Yaji<sup>d</sup>

<sup>a</sup>弘前大学大学院理工学研究科,<sup>b</sup>滋賀県立大学工学部ガラス工学研究センター,<sup>c</sup>日本原燃株式会社, <sup>d</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Graduate School of Science and Technology, Hirosaki university, <sup>b</sup>Center for Glass Science & Technology, The University of Shiga Prefecture, <sup>c</sup>Japan Nuclear Fuel Limited, <sup>d</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

#### e-mail: masuno@hirosaki-u.ac.jp

模擬ガラス固化体の耐水性は Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> を主成分とするイエローフェイズの析出により, 大幅に低下する. 廃棄物成分の濃度を上げ, かつ耐水性などの特性を低下させないガラス組成を開発するためには, とくに Na 周囲の局所構造を明らかにすることが重要である. Na の K 吸収端 XANES 測定を行い, 模擬ガラス固化体の組成に対する依存性を調べた. その結果,標準組成の模擬ガラス固化体中では Na はアルミノシリケート系ガラスと類似した環境に置かれていること, ただし, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分が増加するとともに, B 周囲に配位する割合が多くなることがわかった.

Local structure analyses of simulated waste glasses using Na *K*-edge XAFS were carried out to investigate structure-property relationship and to develop glass compositions containing a large amount of nuclear wastes. It was found from Na *K*-edge XANES spectra that local environment around Na atoms was similar to that in aluminosilicate glasses. Furthermore, with increasing  $B_2O_3$  content in simulated waste glasses, many of Na atoms preferred to coordinate BO<sub>3</sub> or BO<sub>4</sub> structural units.

Keywords: glass structure, Na K-edge XANES, aluminosilicate glasses

### 背景と研究目的

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、高温の電気炉で溶融さ 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させ、処理される.現在、ガラ ス固化体の発生本数の低減を目指して、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 込むことができる新しいガラス組成の開発が進められている.ただし組成によってはモリブデン酸 塩(Na2MoO4)が結晶化してしまい、成形後のガラス固化体の耐水性を悪化させたりする問題があ った.これら組成ごとの違いを理解し、ガラスの安定性を向上させるためには、組成と構造との関 係を明らかにすることが重要である.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 液を混合する結果、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<sup>[11]</sup>.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とされている軽元素(とくに Na)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の方針確立に資することを目的と する.

## <u>実験</u>

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た.模擬廃液由来の仮焼物と、組成を調整したガラスカレットを所定量秤量し、それらを白金るつぼに入れ、電気炉で1200℃、2時間加熱後、大気中で冷却してガラスを得た.

Na K-edge XAFS測定は、立命館大学SRセンターBL-10で行った。粉末化したガラス試料を試料ホ

ルダーにつけたカーボンテープ上に薄く塗りつけ,それを真空チェンバー内にいれて順次測定した. 標準試料としてNaClを測定日の最初と最後に測定し,その日のうちのエネルギーシフトを計測した. このときのメインピークのエネルギーシフトは,0.02 eVとわずかな範囲に収まっていた.1試料あ たりの測定時間はおよそ30分であった.

#### 結果、および、考察:

Na K-edge XAFS スペクトルにおいて,1170 eV あたりに吸収が見えたが,これはおそらく Gd によるものである.Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は廃液成分の中で も比較的量が多いものであり,これを除くこと は難しい.ただし,Na K-XAFS において EXAFS の解析はそもそも困難であり,XANES を調べ るにあたってはこの位置での吸収ピークはとく に問題にはならない.30 元素以上含むガラスで はあるが,Na K-edge XANES 領域でのスペクト ルに影響を及ぼす元素はなかった.

Figure 1 に Na K-edge XANES スペクトルを示 す. Neuville らにならって特徴的な形状に a, b, v, e と名前をつけた<sup>[2]</sup>.メインピークが 2 つに 分かれていることと pre-edge ピークがあること は, Jadeite や Albite などのアルミノシリケート 系鉱物やガラスのスペクトルとよく似ている. しかし注意深く見ると,ガラス固化体では Jadeite ガラスよりもさらに谷 (v) が浅くなっ ていることがわかる. Figure 2 は,SiO<sub>2</sub> と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の比 (SiB 比)を変化させた試料について,b と v の強度比を SiB 比に対してプロットしたグ ラフである.強度比が明らかに単調に変化して いることから,SiB 比が小さくなるほど,Na の 局所構造はホウ酸塩ガラスに近づいていること を意味している.すなわち B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多いほど BO<sub>3</sub>



Figure 1. Na *K*-edge XANES スペクトル.

や BO<sub>4</sub>のそばにいる Na の量が増えていると解釈できる. それ以外で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や Na<sub>2</sub>O の量に対する依存性については明瞭な違いはなかった.以上のことから,少なくとも Na の環境は,おもにネット ワークを構成する成分である SiO<sub>2</sub> と  $B_2O_3$ の状況に支配されていると考えることができる.

\*本研究は,経済産業省資源エネルギー庁「平成 30年度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」の一部として実施さ れた.

#### 参考文献

[1] G. Calas et al., Procedia Material Science 7, 23 (2014).

[2] D. R. Neuville *et al.*, European Journal of Mineralogy **16**, 809 (2004).

# 研究成果公開方法/産業への応用・展開につい て

本研究成果は日本セラミックス協会 2019 年年 会, PACRIM13 で発表予定である.



Figure 2. b と v の強度比.