

鉄リン酸ガラス中における Zr 周りの局所構造に及ぼす Cs の添加効果

Effect of Addition Cs on Local Structure around Zr in Iron Phosphate Glasses

*田治見 祐里¹, 小藤 博英², 渡部 創², 矢野 哲司³, 門 力也³, 松浦 治明¹¹東京都市大学, ²日本原子力研究開発機構, ³東京工業大学

廃棄物固化媒体として高充填が期待できる鉄リン酸ガラス中における廃棄物充填量と各元素の存在形態との関係を明らかにするため, Cs 含有量を変化させたガラスを作製し, Zr 原子周りの配位構造を広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)により調査した。

キーワード: 鉄リン酸ガラス, セシウム, ジルコニウム, EXAFS

1. 緒言

乾式再処理により生じる高レベル放射性廃棄物に対し, 鉄リン酸ガラスは溶媒塩成分を主要成分として含み, 廃棄物を高充填率させることができる固化媒体として注目されている。このガラスはホウケイ酸ガラスでは含有率の低いモリブデン酸を高濃度で含有させることができ, 加水分解を起こしにくい, 高い化学的安定性を有するという利点が挙げられる。しかし, 核分裂生成物のうちの Zr は鉄リン酸塩ガラスに元来なじみにくいとされている [1]。既往の研究によれば, ガラス中の Zr の局所構造は電荷補償を担うアルカリイオンによって安定化されるとされ[2], 鉄リン酸塩ガラスにおいても廃棄物の一つでもある Cs をガラス成分に添加することで, Cs 含有量により Zr の分散状態が変化し, ガラスの化学的安定性の変化が観測された[3]。

そこで本研究ではガラス構造中での元素の存在形態について明らかにするために, Cs 含有量を変えた試料を対象とした EXAFS 構造解析によりガラス中における Zr 原子周りの配位構造の評価を行った。

2. 実験

$1\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}3(\text{CoO})_2\text{-}4.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}28\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}65\text{P}_2\text{O}_5$ (in mol%)をベースガラスに ZrO_2 4mass%, Cs_2O を 0, 2, 4, 8, 16, 25, 40mass%外割添加したガラスを 1300 ガラ, 2h 攪拌熔融し, 急冷・徐冷して得た。これらの試料に対し, 高エネルギー加速器研究機構 PF の BL-27B で, 透過法と蛍光法による EXAFS 測定を行った。cubic spline 法を用いて得られた EXAFS 振動をフーリエ変換することで構造関数を得, さらに EXAFS の式に基づき Fitting により構造パラメータを導いた。

3. 結果と考察

得られた EXAFS 振動を図 1 に示す。図 1 の EXAFS 振動において, 特に k の大きな領域の振動 ($k > 9 \text{ \AA}^{-1}$) を観察すると, Cs 濃度が 8%までは Cs 含有量に依存性があるように見受けられ, 特に Cs 濃度 8%と 16%の間は振動の変化が大きい。一方 Cs 濃度 16%を超えると類似した振動を示している。フィッティング解析による最近接 Zr - O 原子間距離の値からも, 同様の Cs 濃度依存性が確認され, Cs 添加の影響は Cs 濃度 16%にてほぼなくなったと考えられる。これは Zr の分散状態及び化学的安定性の変化[2]によって説明出来ると考えられる。

参考文献

[1] 天本 一平, 明珍 宗孝, 福井 寿樹, *NEW GLASS*, Vol. 22 No. 2, 2007, p.23-24.

[2] L. Galois et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, No. 8, 1999, p. 2219-24.

[3] T. Yano, T. Kishi, Y. Nakata, H. Kofuji, M. Takeuchi, *Proc. of ICG2015*, Bangkok, 2015.

本研究は、日本原子力研究開発機構「鉄リン酸塩ガラス固化体に係る基礎的検討」の成果の一部である。また、課題番号 2015G566 の高エネルギー加速器研究機構の成果の一部である。

*Yuri Tajimi¹, Hirohide Kofuji², Sou Watanabe², Tetsuji Yano³, Rikiya Kado³ and Haruaki Matsuura¹

¹Tokyo City University, ²Japan Atomic Energy Agency and ³Tokyo Institute of Technology

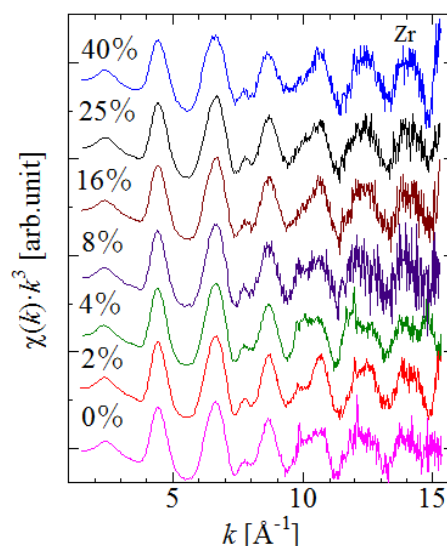


図 1 Cs₂O 濃度を 0, 2, 4, 8, 16, 25, 40mass% と変化した鉄リン酸ガラス中の Zr の EXAFS 振動