

徐冷した模擬放射性廃棄物ガラスにおけるモリブデン相の結晶化

Crystallization of molybdenum phase from simulated high-level waste glass under slow cooling

*菅原 透¹, 大平俊明¹, 関根彩可^{1,2}, 足立麻希^{1,2}, 佐藤 瞳¹

¹秋田大学,²日本原燃

ホウケイ酸塩メルトならびに模擬放射性廃棄物のガラス融液を徐冷したときのモリブデン相の結晶析出挙動を調べた。Mo 相の析出のしやすさはメルトの粘性率と関連しており、粘性率が低いメルトでは Na_2MoO_4 の析出は抑制されるが、 CaMoO_4 の結晶化は促進されることがわかった。

キーワード：ガラス固化体、ホウケイ酸塩ガラス、結晶化、モリブデン

1. 緒言 ガラス固化体には様々な廃棄物成分を均質に溶解することが求められるが、廃棄物の充填率を高めると分相や結晶化をしやすくなる。廃棄物成分の中でモリブデンは熔融ガラスに対する溶解度が低いために、 CaMoO_4 相や水溶性の高い $(\text{Na}, \text{Li}, \text{Cs})_2\text{MoO}_4$ 相として析出しやすい。ガラス固化体の物理的・化学的耐久性を向上させるためには、モリブデン相の析出挙動よく知る必要がある。本研究では、様々な組成の模擬ガラスに対して徐冷実験を行い、熔融炉の低温部やキャニスター充填時に生ずる結晶化挙動とガラス組成の関係を明らかにした。

2. 実験方法 実験は次の4種類の組成群に対して行なった：(SBACN 組成) $53.3\text{SiO}_2\text{-}13.3\text{B}_2\text{O}_3\text{-}16.6\text{CaO}\text{-}16.6\text{Na}_2\text{O}$ (mol%) を基本とし、 SiO_2 , B_2O_3 の一部を Al_2O_3 に置換または B_2O_3 を SiO_2 に置換した組成 (計 5 組成), (S 組成) 現行のガラスビーズ組成に Na_2O を加えた組成, (SCS 組成) S 組成に廃棄物成分を加えた組成 (SCS 組成), (添加組成) S 組成または SCS 組成に La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , V_2O_5 , ZrO_2 , BaO のうちのひとつを 2mol% 加えた組成 (計 12 組成)。それぞれの組成に対して 0.5 から 3mol% までの MoO_3 を添加して実験を行なった。目的の組成となるように試薬を調合、混合したのち白金るつぽに入れた。加熱炉を用いて 1200°C で 24 時間保持したのち、キャニスター充填時に想定される $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で試料を冷却した。試料は実体顕微鏡と EPMA 装置によりガラスの色調と反射電子像を観察するとともに、XRD 分析により析出している結晶相を調べた。ガラスが白色を呈するときの最低 MoO_3 量を MoO_3 のみかけの溶解度 ($X_{\text{MoO}_3}^{\text{App}}$) とした。

3. 結果と考察 ガラスが白色を呈するとき反射電子像には直径 $1\sim 10\mu\text{m}$ の球状粒子が観察された。SBACN 組成では Powellite (Pw, CaMoO_4) と Na_2MoO_4 (NM) が析出し、それ以外ではいずれも Pw が析出していた。 BaO を添加した試料では BaMoO_4 も析出した。NM は高温で分相したモリブデン酸塩メルトが結晶化したのに対し、Pw は冷却中の過冷却メルトから直接結晶化したものと考えられる。

SBACN 組成については Al/S 比, Al/B 比, Si/B 比が高いほど NM の析出が抑制され、 $X_{\text{MoO}_3}^{\text{App}}$ が低下したが、Pw の析出量との相関は見られなかった。S 組成と SCS 組成の比較から、廃棄物成分には Mo 相の析出を抑制し $X_{\text{MoO}_3}^{\text{App}}$ を高める効果があることが分かった。希土類酸化物を添加したとき、基本組成が S 組成と SCS 組成のいずれの場合も $X_{\text{MoO}_3}^{\text{App}}$ が増加したが、 V_2O_5 , ZrO_2 , BaO を添加したときは $X_{\text{MoO}_3}^{\text{App}}$ が低下した。希土類酸化物または V_2O_5 を添加した試料では、球状粒子の Pw の他に、デンドライト組織の Pw も観察された。全ての試料の中で SCS 組成に Gd_2O_3 を添加したガラスの $X_{\text{MoO}_3}^{\text{App}}$ が最大であった。各実験試料のメルトの粘性率の計算値と結晶析出の関係を調べたところ、メルトの粘性率が低くなるほど分相が抑制されるために NM が析出しにくくなる一方で、低粘性のメルトでは Pw の核形成と結晶成長が促進されることが示唆された。このことは、ガラス組成の変更で NM と Pw の析出を同時に抑制することが容易ではないことを示している。

*Toru Sugawara¹, Toshiaki Ohira¹, Ayaka Sekine^{1,2}, Maki Adachi^{1,2} and Hitomi Sato¹

¹Akita Univ., ²Japan Nuclear Fuel Limited