



鉄リン酸ガラス少量添加物のコバルト周りの局所構造解析

田治見 祐里¹、松浦 治明¹、渡部 創²
¹ 東京都市大学、² 日本原子力研究開発機構

キーワード：鉄リン酸ガラス，高レベル放射性廃液，EXAFS，コバルト

1. 背景と研究目的

我が国の使用済燃料の再処理には湿式法を用いた方法が導入されているが、水を使用せず放射線損傷の少ない乾式法を用いる方法も以前より注目されている。しかし、長期間の電解によって核分裂生成物が蓄積された媒体を使用済み電解質（高レベル放射性廃棄物）として排出するためには、その処理が必要となる。乾式再処理から生じる高レベル放射性廃棄物をホウケイ酸ガラスに導入しようとする、廃棄物量が多くなることが課題である。そこで別種の廃棄物固化媒体として、廃棄物の高含有が期待できる鉄リン酸ガラスに注目した。核分裂生成物の一つであるジルコニウムは元来鉄リン酸ガラスとなじみにくいとされていたが、核分裂生成物に含まれるセシウムにより化学的な安定性が高まる傾向が見られた[1]。既報によれば、Zr 近傍の構造の偏倚に関し、16mass%まで Zr-O の距離が揺らぎ、それを超えると Zr-O 距離が不変になり、Cs の吸収端では第一近傍の Cs-O 相関が徐々に短距離にシフトする傾向が見て取れ、またその距離のシフト効果は Cs 濃度 16 mass% を超えると顕著になった。よって Zr 近傍の構造への Cs 添加の効果にはしきいの組成濃度の存在があることが分かった。そこで本研究では鉄リン酸ガラスに少量添加されている成分と廃棄物成分の構造との相関を調べるため、添加成分のひとつである Co の局所構造に着目し組成によりどのように変化するかを EXAFS 測定により確認した。

2. 実験内容

1Cr₂O₃-3(CoO)₂-4.5Al₂O₃-28Fe₂O₃-65P₂O₅ (in mol%) のベースガラスに ZrO₂ 2 wt%、Cs₂O を 2, 4, 8, 16 wt% 外割添加したガラスと、ZrO₂ 4wt%、Cs₂O を 0, 2, 4, 8, 16, 25, 40 wt% 外割添加したガラスを 1300°C、2h 攪拌熔融し、急冷・徐冷して得たものを、細粒化したものを試料とした。これらの試料をカプトン窓を持つワッシャーの丸孔に詰めた状態で、あいちシンクロトロン光センターBL5S1にて Co の K 吸収端を用いた透過法および蛍光法同時測定による EXAFS 測定を実施した。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た。

3. 結果および考察

図 1 に ZrO₂ が 4wt% の場合のガラスを対象とした測定によって得られた Co 周りの構造関数を示す。図の左に記載してある数値は Cs の添加割合を示す。Cs が添加されることで第一近傍の Co-O 相関が徐々に短距離にシフトする傾向が見て取れた。しかし、ZrO₂ が 2mass% の場合は Cs を添加すると Co-O の距離は縮んだり伸びたりを繰り返す、変化は一定ではなかった。ZrO₂ が 4wt% の場合は、Cs 添加割合の 2, 8wt% の試料は測定していないため、この場合も伸びたり、短縮したりする複雑な構造変化をしている可能性も考えられる。これらの事実から、Co も Zr-Cs 間の局所構造変化になんらかの影響を及ぼしている可能性のあることが示唆され、そのメカニズムについて明らかにすべく、今後より詳細に検討していく予定である。

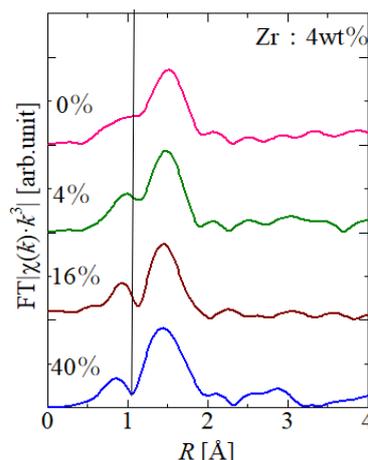


図 1 コバルトの構造関数のセシウム重量濃度依存性，Zr は 4wt%

4. 参考文献

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