



AichiSR

# 鉄リン酸ガラスの廃棄物固化への適用性評価のための XAFS 及び X 線回折実験

田治見 祐里<sup>1</sup>、梶並 昭彦<sup>2</sup>、松浦 治明<sup>1</sup>、小藤 博英<sup>3</sup>、渡部 創<sup>3</sup>、矢野 哲司<sup>4</sup>、都築 達也<sup>5</sup>  
<sup>1</sup>東京都市大学、<sup>2</sup>神戸大学、<sup>3</sup>日本原子力研究開発機構、<sup>4</sup>東京工業大学、<sup>5</sup>セントラル硝子(株)

キーワード：鉄リン酸ガラス，高レベル放射性廃液，EXAFS，XRD

## 1. 測定実施日

2018年8月22日 BL6N1 (2シフト)

2018年8月23日 BL5S2 (2シフト)

## 2. 概要

乾式再処理由来の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、P原子周りの配位構造をEXAFSにより、動径分布関数をXRDにより調査した。

## 3. 背景と研究目的

鉄リン酸塩系ガラスの示す最も特徴的な性質は、その放射線廃棄物充填量の大きさと、極めて高い化学的耐久性にある。これらは、現在、高レベル放射性廃棄物ガラスの固化に用いられようとしているボロシリケートガラスに比較して、同等かあるいはそれ以上の優位性を示している。放射性廃棄物の乾式処理のプロセスでは、アクチノイド系放射性元素を吸着分離し、処分することが必要となるが、その特性においてもリン酸塩ガラスは有効に活用できる吸着能を有しており、そのままガラス固化体として処分可能であるという利点もある。今後の廃炉等を含めたバックエンドプロセスにおいては、様々な選択肢と可能性を展開し、適宜活用できる基礎的知見を絶やすことなく収集する必要がある。

これまでの研究では、鉄リン酸塩ガラスに対する核分裂生成物(FP)の含有量は最大40 mass%であること、また使用済み核燃料廃棄物処理工程で発生する長寿命放射性元素のセシウムが、乾式再処理廃棄物に含まれるジルコニウムの充填と安定化に効果を示すことが示されている。しかし、その起源となるガラス中でのこれらの元素の局所構造や、安定化をもたらす要因は不明であり、これらの知見を集中して集める必要がある。一方で本系は、遷移金属イオンを多く含む系であるため、X線回折等のみによって構造など物性を左右する重要な情報の収集が困難であることから、EXAFS解析を組み合わせた構造の調査から着手することを考案した。本研究では、EXAFS、X線回折を組み合わせた部分相関関数及びトータルの動径分布関数の評価を行い、ここで得られた知見を基に、分子動力学計算等からより広範囲の構造情報を得ることで、放射性廃棄物処理に資する知見を得ることを目的とする。

## 4. 実験内容

### 4.1 試料組成割合

表1に、本試験で用いたガラスの組成を示す。 $1\text{Cr}_2\text{O}_3 - 3(\text{CoO})_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3 - 28\text{Fe}_2\text{O}_3 - 65\text{P}_2\text{O}_5$  (in mol%)のベースガラスに $\text{ZrO}_2$  4 mass%、 $\text{Cs}_2\text{O}$  を 0, 2, 4, 8, 16, 25, 40 mass%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。

表 1 ガラス試料の組成

試料名	廃棄物成分(g)	
	ZrO <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> O
ベースガラス	0	0
Cs 濃度 0%	2.4	0
Cs 濃度 2%	2.4	1.2
Cs 濃度 4%	2.4	2.4
Cs 濃度 8%	2.4	4.8
Cs 濃度 16%	2.4	9.6
Cs 濃度 25%	2.4	15

ガラス成分 60g に対して上記の廃棄物(g)を添加

#### 4.2 EXAFS 実験

前節で調製したガラス試料を粉碎・粉体化し、カプトン窓を持つワッシャーの丸孔に詰めたものを測定試料とした。EXAFS 測定は、あいちシンクロトロン光センターBL6N1にて、PのK吸収端を蛍光法、電子収量法同時測定によって行った。

X線吸収スペクトルから cubic spline 法を用いて EXAFS 振動を抽出し、これをフーリエ変換することで構造関数を得た。さらに EXAFS の式 (1) に基づいてフィッティングを行い、構造パラメータを導いた。

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i F_i(k_i)}{k_i d_i^2} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin(2k_i r_i + \phi_i(k_i)) \quad (1)$$

$S_0$ : 減衰因子、 $\phi_i$ : 位相因子、 $N_i$ : 原子 i の配位数  
 $d_i$ : 原子 i までの平均距離、 $\sigma_i$ : Debye-Waller 因子

#### 4.3 XRD 実験

本研究では鉄リン酸塩ガラス中の Zr イオンの近接構造を調べるため、Zr の K 吸収端エネルギー (17.998 keV) 近傍のエネルギーで回折測定を行い、回折パターン変化について調べた。Zr イオンを 0.7 mol% を含有する鉄リン酸塩ガラスを内径 0.3 mm 厚み 0.01 mm のリンデマン製ガラス毛細管に充填・封入した。BL5S2 の PILATUS 4 連装システムにより、X 線エネルギー 17.978 keV (以後  $E_1$  と示す) と 17.498 keV (以後  $E_2$  と示す) でその試料の透過 X 線回折測定を行った。 $2\theta=0.03^\circ$  から  $132.52^\circ$  の範囲を各角度で 1000 秒以上積算を行い、 $E_1$  および  $E_2$  にて回折強度 (それぞれ、 $I_s(E_1, \theta)$ 、 $I_s(E_2, \theta)$ ) を求めた。また空のガラス毛細管の X 線回折測定から、容器の回折強度 (それぞれ、 $I_c(E_1, \theta)$ 、 $I_c(E_2, \theta)$ ) を同じ条件で求めた。前者の回折強度から容器強度を差し引き、吸収補正を行うことにより、試料強度  $I(E_1, Q)$  および  $I(E_2, Q)$  を求めた ( $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ,  $\lambda = 12.4$  (keV) /  $E_n$ : 入射 X 線波長 (Å),  $n=1, 2$ )。高角度法<sup>1)</sup>により、測定強度を電子単位に規格化し、換算強度 ( $i(E_1, Q)$  および  $i(E_2, Q)$ ) を求めた。換算強度  $i(E_n, Q)$  を (2) 式によりフーリエ変換し、 $E_1$  および  $E_2$  での動径分布関数  $4\pi r^2 \rho_{En}(r)$  ( $n=1, 2$ ) を求めた。

$$4\pi r^2 \rho_{En}(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{Q_{max}} Q i(E_n, Q) \sin(Qr) dQ \quad (2)$$

ここで  $\rho_{En}(r)$  はそれぞれ原子間距離  $r$  での電子密度を示す。 $\rho_0$  は平均電子密度であり、試料の密度から計算した。なお、 $Q_{max} = 14.5 \text{ \AA}^{-1}$  とした。

## 5. 結果および考察

### 5.1 PK 吸収端 XAFS

ZrO<sub>2</sub>が 4 mass%の場合の P 周りの EXAFS 振動及び構造関数を図 1 に示す。図の左右に記載してある数値は Cs の添加割合を示す。求めた構造関数の第一近傍のピークを用いて Fitting 解析を行い、構造パラメータを明確にした。結果を表 2 に示す。図 2 には、P-O 距離を Cs 添加量に対してグラフにプロットしたものを示す（ベースガラスなし）。

図 2 より、ベースガラスと Zr のみを添加したガラスを比べると P-O 距離が短縮した。このことから、Zr 添加によりリンの構造にも影響が及んでいることが分かった。Cs 濃度 4 mass%のとき、距離が他のガラスと比べ、極端に短くなっている。また、Cs 濃度 16 mass%を超えると、P-O 距離が 1.53 Å 付近で変動するようになる。

以上のことから、Cs を 16 mass%以上添加すると、主骨格であるリンに影響を及ぼし始めることが分かった。

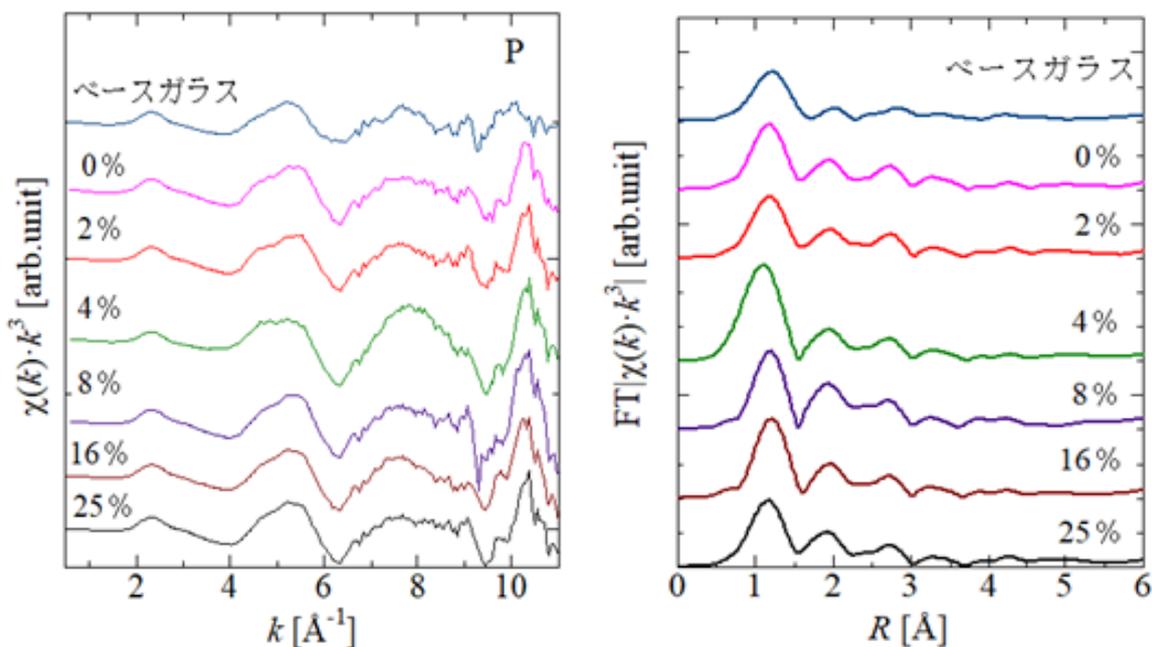


図 1 P 周りの EXAFS 振動及び構造関数  
(左) EXAFS 振動、(右)構造関数

表 2 EXAFS 解析によって得られた構造パラメータ

Cs 濃度 [%]	$N_0$	$d$ [Å]	$\sigma^2$	$E_0$ shift	Residual
ベースガラス	2.5	1.56	0.0025	19.18	3.51
Cs 濃度 0%	2.9	1.53	0.0014	17.44	1.12
Cs 濃度 2%	3.0	1.53	0.0022	17.67	1.76
Cs 濃度 4%	4.7	1.49	0.0030	17.74	14.83
Cs 濃度 8%	3.7	1.53	0.0025	18.39	4.56
Cs 濃度 16%	3.4	1.54	0.0025	19.55	4.21
Cs 濃度 25%	3.4	1.52	0.0027	16.25	2.63

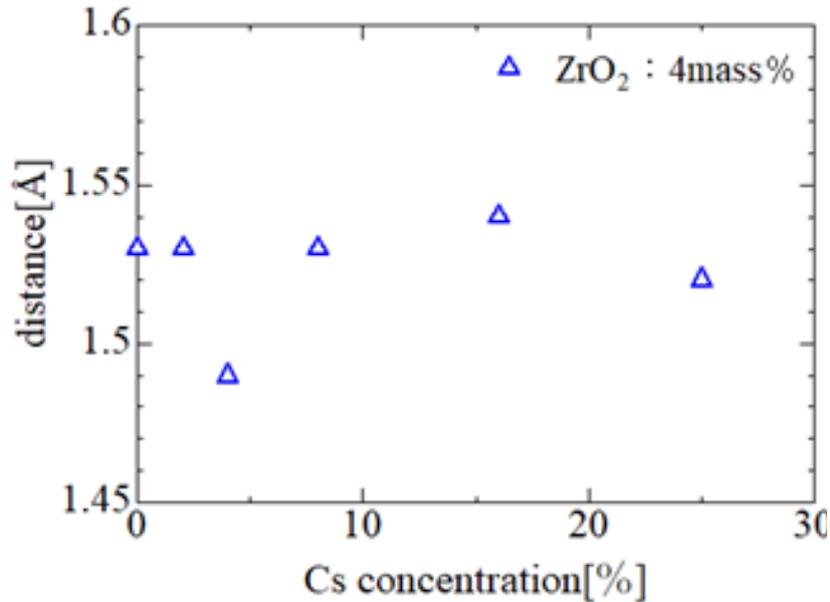


図2 最近接 P-O 距離の Cs 濃度依存性

## 5.2 XRD の結果

表 3 に 17.498 keV ( $E_1$ ) および 17.978 keV ( $E_2$ ) での Zr、Fe、P、O の  $f'$  および  $f''$  の値<sup>2)</sup> を示した。図 3 には、 $I(Q, E_1)$ 、 $I(Q, E_2)$  およびその差分  $\Delta I(Q)$  を示した。微小ではあるが、X 線回折強度の差が見られ、低角度領域 ( $Q = 6 \text{ \AA}^{-1}$  以下) では  $E_1 = 17.498 \text{ keV}$  の方が強度は大きくなり、 $\Delta I(Q)$  は  $1.9 \text{ \AA}^{-1}$  付近にブロードなピークを持つパターンを持つことが明らかとなった。

表 3 各元素の異常分散項の実数部 ( $f'$ ) および虚数部 ( $f''$ )

	$f'$		$f''$	
	17.498 keV	17.978 keV	17.498 keV	17.978 keV
Zr	-1.8083	-5.9410	0.5562	0.5299
Fe	0.3012	0.2963	0.8421	0.8022
P	0.0900	0.0855	0.0940	0.0890
O	0.0078	0.0071	0.0061	0.0057

図 4 には、 $E_1$  および  $E_2$  での動径分布関数  $4\pi r^2 \rho(r)$  を示した。いずれの動径分布関数においても  $1.6 \text{ \AA}$  付近に P-O 相関に起因するピークが見られた。また、 $2 \text{ \AA}$  付近のピークには Fe-O 相関と Zr-O の相関が含まれると思われる。このピークにおいて、17.978 keV の方が、長距離側にピークがシフトしたことがわかる。これは、表 3 に示すとおり、他に元素とよりも Zr の  $f'$  が 17.978 keV において、顕著に減少し、Zr-O の相関の動径分布関数への寄与が減少したため、短距離側に存在する Zr-O ピークが減少し、長距離側の Fe-O の寄与が大きくなったためと思われる。

早稲田らの方法<sup>3)</sup> にしたがって、 $\Delta I(Q)$  から、Zr 周辺の環境構造  $\rho_{Zr}(r)$  (部分構造関数  $\rho_{Zr, i}(r)$  の和) を導いたが、 $\rho_{Zr}(r)$  が非常に大きな値となり、Zr と他原子との原子間距離および配位数について、合理的な結果が得られなかった。その理由としては、Zr 濃度が非常に小さいために、微小な  $\Delta I(Q)$  に含まれる測定誤差が大きく拡大されたためであると思われる。Zr 濃度がより大きければ、本法により正確な  $\rho_{Zr}(r)$  が求められると思われる。

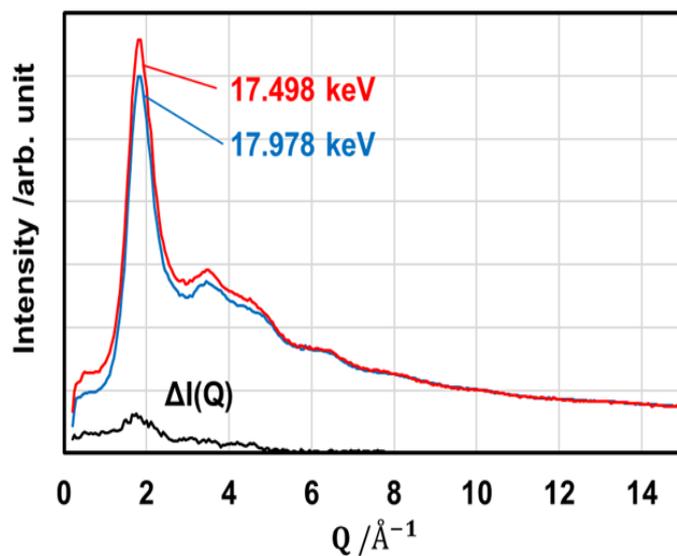


図3 Zr含有リン酸鉄塩ガラスの回折強度

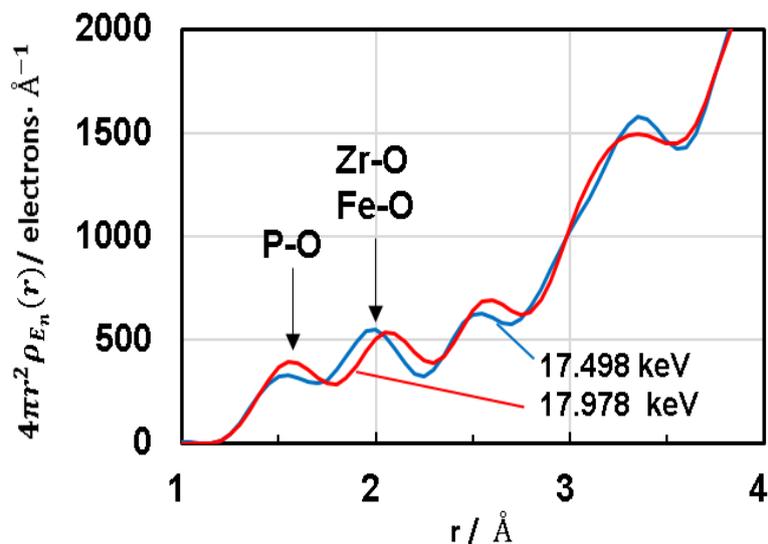


図4 Zr含有リン酸鉄塩ガラスの動径分布関数  $4\pi r^2 \rho_{E_n}(r)$

## 6. 結言

P K 吸収端 EXAFS の結果、先行研究で評価したガラス中の Zr の局部構造変化と化学的耐久性との相関性を示すことができた。また、XRD では Zr の異常分散効果を狙った実験及び解析を行い、Zr 吸収端近傍の異なるエネルギーで動径分布関数に差を見ることが出来た。今後より定量的な解析を行うため、追加解析及び実験を実施していく。

## 7. 参考文献

- [1] H. Ohno, K. Igarashi, N. Umesaki, and K. Furukawa, Trans Tech Publications, Zurich, pp.6 (1994).
- [2] D. T. Cromer and D. Liberman, J. Chem. Phys.,53, 1891 (1970).
- [3] 早稲田嘉夫, 齋藤正敏, 放射光, 10, 49 (1997).