



ソーダボロシリケートガラスに包含されたチタンの局所構造解析

田治見 祐里、腰越 広輝、松浦 治明
東京都市大学

キーワード：硝酸ナトリウム，低レベル放射性廃棄物，EXAFS，チタン

1. 背景と研究目的

国内の再処理施設で発生する低レベル廃棄物は焼却，圧縮，セメント固化が一般的であり，ガラス固化は導入されていない．比較的放射能レベルの高い低レベル廃棄物に対して減容性が高く，より安定した廃棄体とするためのガラス固化技術の基盤を確立することは重要である [1]．再処理施設から出る高硝酸 Na 廃液を対象としたガラスとしてソーダボロシリケートを候補として検討し， TiO_2 ， ZnO ， ZrO_2 添加によりいずれかの成分が化学的安定性を向上させることがわかっている．

前回行った測定（実験番号：201705095）では TiO_2 ， ZnO の両元素が入ったガラス測定し，それは化学的耐久性が高いガラスであることが分かったが，それは両元素の添加効果だからなのか，それとも Ti のみの添加でもよいのかは不明である．

本研究では， TiO_2 のみを添加したガラスを用いて Ti 原子周りの局所構造解析を行い，Ti がソーダボロシリケートガラスに対してどのような役割を果たすのかを知る目的で実施した．

2. 実験内容

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ をベースに TiO_2 ， ZnO ， ZrO_2 をそれぞれ決まった割合で添加し， 1100°C ，1h 熔融を 2 回繰り返した．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TiのK吸収端を用いた蛍光法による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て，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. 結果および考察

図 1 に示すように Ti のみを添加したガラスの場合，Ti の添加量に関わらず浸漬前後の Ti-O 距離は変化し，浸漬前は 2.00 \AA に対し，浸漬後は $1.97 \sim 1.98 \text{ \AA}$ となる．これは Ti のみを添加したガラスは浸漬することで変質層中において Ti の構造が平準化することが分かった．

さらに XANES に着目すると，浸漬前後のプレエッジの形状に変化が見られ，浸漬前はピーク形状が鋭かったが，浸漬することでピークが小さくなり原子価の大きな Ti の割合が増える．TOF-SIMS による結果から B が多く抜けていることが判明したが，これは TiO_2 のみの添加はその脱離を抑制していないことが化学的耐久性試験の結果よりも明らかである．

そのガラスにさらに Zn を添加することで浸漬前後の XANES のプレピーク変化は大幅に小さくなり，これは Zn 添加が Ti 周りの構造変化を抑制するように働き化学的耐久性の向上に繋がっていることが分かった．

4. 参考文献

[1] 鬼木俊郎，鍋本豊伸，福井寿樹，IHI 技報 Vol.56 No.4 (2016)

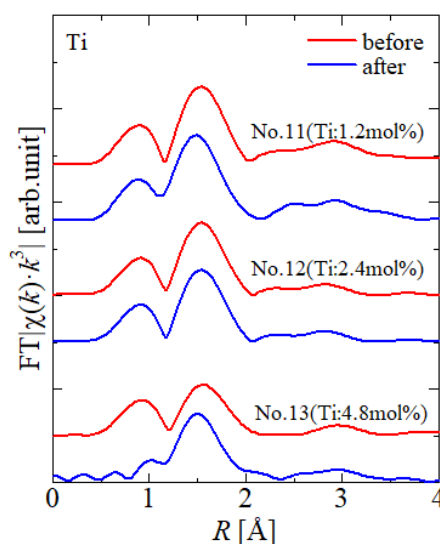


図 1 チタンモル濃度を変化させたソーダボロシリケート中のチタンの構造関数