



## バナジウム添加ガラス中セリウムの局所構造解析

椎名 慶、田治見 祐里、松浦 治明  
東京都市大学

キーワード：高レベル放射性廃棄物，EXAFS，バナジウム，セリウム，セシウム

### 1. 背景と研究目的

より多量のマイナーアクチノイドを充填可能なガラスマトリックスの探索を目的として「次世代ガラス固化プロセスの高度化」研究開発が展開され、その一環として我々のグループでは特にバナジウム添加ガラスに関し既に得られている知見をもとに、どのような機構でバナジウム添加が廃棄物高充填化という性質に寄与しているのかを明確にするため、広域 X 線吸収微細構造法 (EXAFS) という手法を用い、ガラスマトリックス成分やガラスに取り込まれた模擬放射性廃棄物成分の存在状況を微視的な視点から解析してきた。一連の研究を実施するなかで、流下させ固化させたバルクガラスの切片を用いた加速浸出試験を実施したところ、モリブデンについては表面とバルクの構造変化が 2 日までに認められたのに対し、ジルコニウムはそれほど大きな変化がみられなかった。このことは変質層におけるモリブデンとジルコニウムの果たす役割が異なることを如実に示している事実である。

本研究では、さらに測定対象を他の元素にも広げ、その変質層の形成がどのように化学的耐久性の良しあしに繋がるのか検討することとし、モリブデンをより多く取りこむ役割に効果があるとされているバナジウムや、模擬廃棄物成分であるセリウム、セシウムについても評価を行うこととした。

### 2. 実験内容

流下させて作成したバナジウム含有ホウケイ酸ガラスを 1x10x10 mm の切片に切り出しテフロンベースに固液比が 6 m<sup>3</sup> (幾何学的表面積/浸出液体積) になるように挟みこみテフロンの耐圧容器中 KCl-KOH 混合溶液を入れて密閉状態にし、90°C±1°C に設定した定温恒温乾燥機に入れ、浸出期間を 1, 1.5, 2, 3, 4, 4.5 日間として浸出試験を行った。取り出した試料を自然乾燥させ、あいちシンクロトロン光センター BL5S1 にて V の K 吸収端、Ce、Cs は L<sub>III</sub> 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た。

### 3. 結果および考察

浸出液の分析結果から、浸出後 2 日まではホウ素、ケイ素、ナトリウムが溶解するが、その後一旦溶解する速度が低下する傾向にあることが確かめられた。添加成分バナジウムはプレピークのエネルギーが 1 日で高エネルギー側にずれているため、主骨格のホウ素がガラスより脱離することによる電荷のバランスを調整する役割を変質層において果たしていると推察する。図 1 にはセリウムの XANES を示すが、標準的な試薬と比較して、明らかにガラス中は他の大多数の希土類と同様に 3 価のセリウムとして存在し、それは浸出後も変わらないということがわかる。一方セシウムは、浸出前後の XANES もさほど変わらず、セシウムはナトリウム同様電荷補償の役割で、残留するセシウムの局所構造には浸出試験後も変化がないことが分かった。

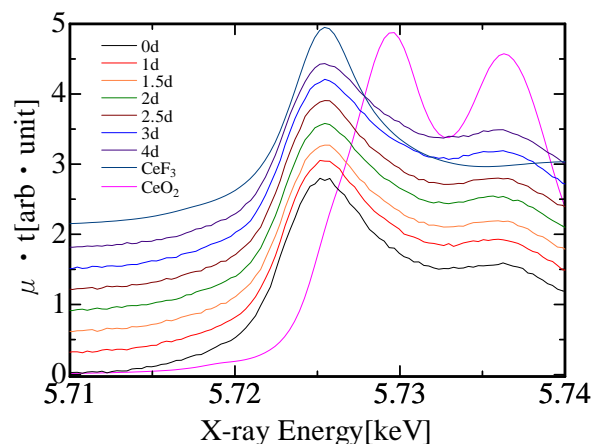


図 1 一定時間経過後に取り出した浸出試験片のセリウムの X 線吸収近傍構造