

廃棄物低減を目指すガラス固化技術高度化のための放射光利用

岡本芳浩

(国)日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 物質科学研究センター
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

永井崇之

(国)日本原子力研究開発機構 核燃料サイクル工学研究所 再処理技術開発センター
〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

塩飽秀啓

(国)日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 物質科学研究センター
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨

ガラス固化技術は、放射性廃棄物の処理法として有望であるが、多くの種類の元素をガラス原料内に安定に閉じ込めることが要求されており、それらを確認する必要がある。我々は、元素選択性を有する放射光 XAFS 分析を利用し、様々なガラス固化試料における各元素の挙動を明らかにしてきた。さらに、イメージング XAFS の活用、XAFS データの積み重ねにより、ガラス固化技術の高度化へ貢献する活動へと展開している。

1. はじめに

使用済み燃料の再処理工程で発生する高レベル放射性廃液は、ガラス固化処理されて保管廃棄される計画になっている¹⁾。ホウケイ酸ガラス原料を利用したガラス固化体の製造は、フランス、イギリスおよび日本で実施されており、かつてアメリカおよびドイツでも製造された実績がある。ガラス固化技術の多くは、ホウケイ酸ガラスを原料とし、ガラス熔融炉内で廃液成分と混合して、炉の底部から熔融ガラスを流下する方式をとっている²⁾。現在、それら既存のガラス固化技術の高度化、高レベル廃液以外の廃棄物処理への適用を探る研究開発が進められている。また、福島第一原発事故の処理においても、廃棄物やデブリ（溶け落ちた燃料と原子炉構造材の反応生成物）の処分法としてガラス固化技術の利用が候補に挙げられている³⁾。ガラス固化体は、廃棄する成分とそれを包含するガラス原料からなるが、固化体発生量の低減のために、より多くの廃棄物成分を安定に閉じ込める性能が、ガラス原料物質には求められる。一口にホウケイ酸ガラスと言っても様々な種類があり、Si と B の比率を変える、化学的安定性を向上するために添加物を加えるなどの研究が進められている⁴⁾。一方、包含される廃棄物成分は多種類に及び、必然的に固化体は多成分系となり、構成元素の化学状態も複雑であると考えられる。高レベル放射性廃液は、使用済み燃料の再処理工程において燃料を溶解した硝酸溶液から、ウランと

プルトニウムを抽出する第1サイクルで分離された廃液を蒸発濃縮したものが主成分となる。その組成は、核分裂生成物 (Fission Products; FP)、超ウラン元素 (TRans Uranium element; TRU)、ナトリウムや工程機器からの腐食物などからなり、元素の種類は30以上にも及ぶ。固化体の健全性を担保するためには、これらの全成分がどのような化学状態で存在しているのかを把握する必要がある。典型的なガラス固化体では、廃棄物成分である多く元素は、各々 1 wt% 前後の濃度で含まれている。それらの各成分元素の化学状態を調べる手段として、高い元素選択性を有し、低濃度の成分をも検出可能な放射光 XAFS 分析法が有効であることは、国内外の研究動向からも認識されつつある。ガラス固化処理の研究開発が行われている海外では、廃棄物成分の化学状態の把握に放射光 XAFS が積極的に利用されている。フランスは、原子力分野の研究で世界をリードするとともに、ESRF (運営は欧州) や SOLEIL をかかえる放射光分野においても先進国であるが、ガラス固化体の研究開発において、積極的に放射光を利用している。フランスでは、実際のガラス固化体の成分を非放射性物質で模擬したガラス試料 SON68 を主な対象として、ガラス中のカチオンの構造情報が Calas ら⁵⁾ によりまとめられているが、それらのほとんどが XAFS 分析法を用いた成果である。筆者らは、この SON68 ガラス試料中カチオンの構造情報の「日本版」を作成するべく、同様に日本の再処理工程で発生した廃液成分を非放射性物質

で模擬したフルスペックのガラス固化試料を対象に、放射光 XAFS 分析を実施している。これまでに実施されたガラス中の廃棄物成分の評価は、フルスペックの廃液成分を採用せず、対象元素のみを原料ガラスに含有させて試験する事例が多い。たとえば、ホウケイ酸ガラスにモリブデンを加えただけの、イエローフェーズ（ガラス内に析出するモリブデン酸化合物結晶相）に関する試験などが典型的な例である。しかし、このトピックスの中でも紹介するように、廃棄物成分どうしが影響を及ぼし合うこともある。また、ガラス原料と廃棄物成分に分けて言及しているが、廃棄物成分の中には、ガラスの骨格構造に入って、ガラス原料側の物質のように振る舞う元素もあることが解明されつつある。そのため、単純化した試料を用いた試験は、正確さに欠けるばかりか、場合によっては誤った知見をもたらす危険性すらある。また、最近では、廃棄物成分をガラス原料に混ぜる場合の化学形も、ガラス中における化学状態に影響を与えることが認識されつつある。こうした背景から、多成分系試料に強みを発揮する放射光 XAFS の有効性はますます大きくなると考えており、ガラス固化試料の分析において、放射光 XAFS は必要不可欠な分析技術になりつつある。ここでは、ガラス固化技術の高度化に放射光 XAFS を適用してきた中から、高エネルギー XAFS⁶⁾ とイメージング XAFS を利用して得られた成果⁷⁻⁹⁾ を俯瞰し、ガラス固化技術への放射光分析の利用を紹介する。

2. 高エネルギー XAFS による高温熔融スラグ中成分の化学状態分析

放射性廃棄物は、その発生量の抑制が重要であり、廃棄物の減容化は最重要課題の一つである。放射性廃棄物を減容する技術は、圧縮法、焼却法および熔融法に大別できる。減容化のためには「かさばらない」ことが重要であり、その観点からほぼ真密度まで減容が可能な「熔融法」が有望視されている¹⁰⁾。文字通り廃棄物をまとめて高温で熔融して固めるものである。ガラス固化技術も、処理対象の廃棄物にガラス原料を混ぜるという点で、厳密な意味で性格は異なるが、一種の熔融法と見なせる。ここでは、主に低レベル放射性廃棄物の処理に使用されている熔融法の研究において、高温熔融状態の高エネルギー XAFS 分析を適用した例⁶⁾ を紹介する。低レベル廃棄物を構成する元素とその量は、地球上の地表付近に存在する元素の割合であるクラーク数の順番通りとはいかないものの、Si, Al, Fe, Ca などからなっている。これらの元素を多く含む身の周りの不燃材料として、鋼材、ガラス、コンクリートなどが思い浮かぶ。それらをまとめて溶かした混合物を「スラグ」と呼んでいる。ここでは、熔融スラグ中に含まれる微量成分の元素がどのような化学状態にあるのかを、高エネルギー XAFS 分析によって調べた。

評価したスラグの組成は $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ であ

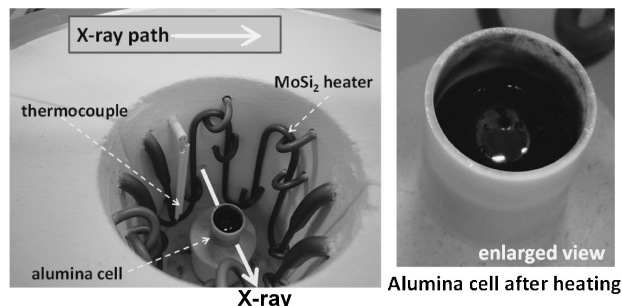


Fig. 1 Top view of electric furnace (left) and alumina cell after high-temperature XAFS measurement (right).

り、分析対象の CeO_2 の濃度は 5 mol% とした（スラグ B3）。測定にはいったん熔融混合して固化したスラグを使用した。つまり、試料を再度加熱して、熔融状態にしたときに、XAFS データを取得した。測定時の電気炉内の様子を Fig. 1 に示す。使用した試料容器は、厚み 1 mm の円柱状のアルミナセルで、内径 10 mm である。そこに入れたスラグを溶かして、アルミナセルの側面から X 線を当てて貫く形の吸収法により XAFS スペクトルを取得した。このように、スラグやガラス固化体試料の分析では、比較的軽い元素からなるマトリックス中の重元素成分が興味の対象になることが多い。スラグやガラス固化試料中の重元素成分の局所構造解析は、一件厳しい測定条件のように思えるが、ランタノイド元素の K 吸収端を利用した高エネルギー XAFS に関しては、透過法に適した条件になっている。我々が使用した SPring-8 の BL11XU は、ランタノイド元素の K 吸収端の高エネルギー XAFS を、効果的に利用できる測定環境が整っている。筆者らは以前に、高温熔融塩系の XAFS 測定を SPring-8 で実施していたが、そこでも軽元素からなるアルカリ塩化物混合融体中のランタノイドイオンの局所構造解析を実施して成果を得ることが出来た^{11,12)}。

Fig. 2 に、スラグ B3 の Ce 元素 K 吸収端の測定から得られた EXAFS 関数と動径構造関数を示す。室温から高温の固体状態では、動径構造関数の第 1 ピークに相当する Ce-O 距離として 2.40 Å という値が得られた。この値は、4 価の CeO_2 の Ce-O 間距離 2.34 Å および CeSiO_4 の最近接 Ce-O 間距離 2.26 Å よりも明らかに長いことから、スラグ中で Ce が 3 価として存在している可能性を示唆している。第 1 ピークの遠距離側に何らかの相関の存在が認められるが、これは Ce-Si 相関による寄与とみられ、Ce がケイ酸化合物に近い状態にあるためとみられる。Ce が 3 価とみられるので、結晶形でいえば、 $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ に相当すると考えられる¹³⁾。しかし、スラグ中の Ce-O 対のデバイ・ワーラー因子が 0.015~0.018 Å² と非常に大きな値であること、構造関数の第 2 配位圏に有意なピークが認められないことから、Ce が結晶相にあるとは考えられない。熔融時の EXAFS 関数の位相の変化および動径構

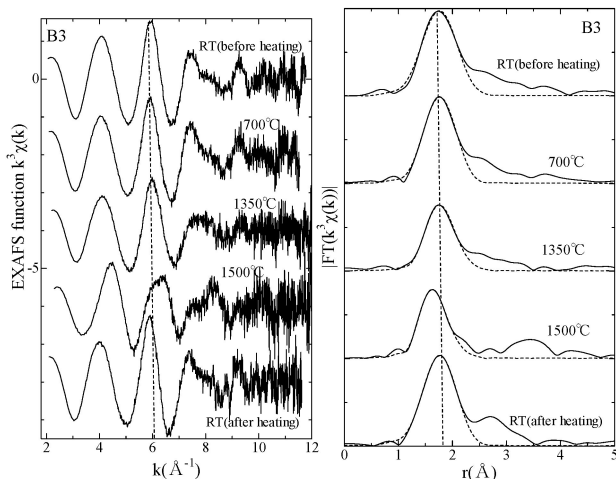


Fig. 2 Ce K-edge EXAFS functions $k^3\chi(k)$ and Fourier transform magnitudes of k^3 -weighted $|FT(k^3\chi(k))|$ of slag sample B3 (dashed lines in the FT magnitude denote theoretical fitting curves).

造関数の第1ピーク位置の変化から、室温から高温までの固体状態におけるCeの原子価は3価であったが、熔融状態ではCe-O距離が短くなり(2.34 Å)、4価に変化したと考えられる。融体を再び固化するとCe-O距離も元に戻った(2.40 Å)。Ce元素のK吸収端のXANESは、ホワイトラインがなだらかになるが、3価と4価変化に相当するエネルギーシフト¹⁴⁾が、この熔融および固化においてもはっきりと観察された。これらの結果は、高温熔融状態で、スラグ中のCeが一時的に4価に変わっていることを示している。これは、スラグ成分のFeが熔融時に還元側へ動き2価成分を増やす影響、鉄の還元に対する補償と考えられる。ホウケイ酸ガラスにおいても、Fe含有量とCeの酸化数に密接な関係があることが分かっている。

この結果のもう1つ興味深い点は、室温と1500°Cという大きな温度差があるにも関わらず、EXAFS関数の振幅、R空間で言えば動径構造関数の第1ピークの高さが、ほとんど変わらないということである。高温あるいは極低温におけるXAFS測定の経験がある方なら、EXAFSデータが測定温度にかなり敏感であること、これほどの温度差があり、しかも固体と液体という状態の違いがあれば、振幅やピーク高に極めて大きな差をもたらすと容易に想像できる。ときには、同じスケールのグラフに収めるのが困難なほどの差になることもある¹⁵⁾。しかし、このスラグ中のCeは、高温にしても熔融させても、室温状態と最近接Ce-O対の揺らぎ成分にほとんど変化が無いことが明らかになった。これは、固体状態でCeの局所構造がかなり無秩序な状態にあるためと解釈できる。

スラグ中に5%しか含まれていないCeO₂が、固体では3価、高温の熔融状態で一時的に4価になること、その高温熔融状態とほとんど変わらないゆらぎ成分をもって固体状態で存在していることは、Ce元素のK吸収端を対象と

した高エネルギーXAFSを駆使して初めて明らかにできた知見である。このように、比較的軽い元素からなるスラグ本体中の重い元素の構造情報取得は、高エネルギーXAFSの得意とするところであり、その構図はガラス固化体でも同じである。放射光XAFS法は、スラグやガラス固化体中の成分がどのような局所構造、化学状態に置かれているのかを知る上で、他の手法には替えがたいアドバンテージを有している。

3. ガラス中で起こる白金族元素の凝集

ガラス固化処理で使用されるガラス原料は、多くの元素を安定に閉じ込める性能が担保できるものを選ぶ必要がある。しかし、包含されるべき廃液成分の元素が30種以上にも及ぶと、中にはガラスに溶けない、溶けにくい元素が実際に存在してくる。ホウケイ酸ガラスでは、白金族元素が溶けにくいことが知られており、たとえばルテニウム(Ru)の溶解度は最大でも数千ppm程度と報告されている¹⁶⁾。高レベル放射性廃液はこれらの白金族元素(Ru, RhおよびPd)を含んでおり、厄介な元素となる。ガラス熔融炉を操業していると、ガラスに溶け込まない白金族元素が析出粒子として凝集し、その重みにより沈降し、熔融炉の底部に堆積していく。そのため、定期的に炉底に蓄積した白金族元素を取り除く作業(炉底残留ガラスのはつり作業)が必要になる。筆者らは、非放射性物質を使った実機大のガラス固化体製造試験から採取したガラス熔融炉底部の堆積物のXAFS分析を実施するなどして、凝集から沈降・堆積に至る挙動を把握しようとした。一方で、白金族元素の凝集は、ガラスが高温の熔融状態にあるときに発生・成長している。従って、熔融状態において白金族元素に何が起きているかを調べる必要があった。しかし、廃液が入ったガラスは黒色であり、視覚的に熔融ガラス中で白金族元素の振舞いを観察することは出来ない。また、30以上もの元素からなる対象の中から、白金族元素の動きだけを追跡することは容易ではない。

そこで、汎用の光学機器を組み合わせ整備したイメージングXAFS測定系^{7,8,17)}を用い、RuのK吸収端よりわずかに高いエネルギー帯で、透過X線の撮影による観察を試みた。イメージングXAFS測定系では、透過法のXAFS測定系のうち、試料より下流側の検出器の位置に、透過X線を可視化するビームモニター(浜松ホトニクス製AA40)と可視化した画像を保存する高感度デジタルカメラをセットする。透過X線画像は、吸収端エネルギーを超えると、吸収元素の存在する領域が取得画面上で黒く変化する。しかも、その元素が凝集し、極めて高い濃度で存在すれば、画面上でハッキリとした黒色の塊として観察できると考えた。ここでは、XAFS信号を得ることよりも、高温融体中での動きを鮮明な画像として取得し、動画を作成するという目的から、高速度のCCDカメラ

(浜松ホトニクス製 C9300-024) を使用した。Fig. 3 に、室温固体のホウケイ酸ガラス中で確認された Ru の凝集体の透過 X 線画像を示す。ホウケイ酸ガラスにおいて、ルテニウムは RuO_2 として存在する¹⁸⁾が、その生成経路が硝酸ルテニウム経由の場合に、針状結晶が成長しやすいことが知られている¹⁹⁾。この針状結晶が、引っ掻き手のように働き、どんどん絡み合っただけで大きな凝集体に成長し、その重みにより炉底に向かって沈殿していくという見方が有力である。図から、針状の析出物が互いに絡み合っただけで大きなかご状の凝集体になっていることが分かる。この画像は、Ru の K 吸収端エネルギーよりもわずかに高い 22.2 keV の X 線の透過画像である。このように、吸収端エネルギー以降の画像上の Ru 元素の黒色化により、Ru の凝集の様子が確認できる。重要なのは、このかご状の凝集体の



Fig. 3 X-ray imaging photo of the simulated glass obtained at 22.2 keV. The aggregation of needle-like RuO_2 solid is observed as a cage form.

存在もさることながら、これがどのようにして発生し、高温融体中でどう振る舞っているかを知ることである。

Fig. 4(a) および (b) に、昇温とともに観察された Ru の凝集体の様子を、加熱前から加熱終了までの 10 枚と Ru の大きな凝集体が観察された約 5 分間の 8 枚をそれぞれ示す。測定における画像取得の露光時間は 20 ms とした。高温のガラス融体の中で、Ru の凝集体が形成され、発達し、底部へ沈降していく様子が、はじめて視覚的に捉えられた。Fig. 4(a) から、ガラスが溶けた 900°C から、気泡の発生が目立ちはじめ、気泡が大きくなっている様子が認められる。その後、画面に黒い領域が現れるが、これが Ru の凝集体である。この観察で確認された大きな凝集体の出現から沈下までを Fig. 4(b) に示したが、動画において確認されたのは、凝集体が高温の熔融状態で激しく上下左右さらには回転しながら動く中で、大きく成長している様子、さらにそれが崩れることなく沈降していく様子であった。気泡の発生などにより激しく動くことで、凝集体が一定の大きさ以上には成長できず、崩壊するのではないかと予想した。しかし、ガラス固化試料の中で確認されたようなかご状の凝集体は、想像以上に頑丈で剛直 (rigid) であることが分かった。凝集体の動きが止まった時間を利用して Ru 元素 K 吸収端のイメージング XAFS を取得したが、凝集体の Ru 元素の化学形は高温でも RuO_2 であった。このような高温熔融状態における Ru 元素の動きを、様々なガラス製造条件に対して動画として記録することで、白金族元素の凝集、沈降および堆積の問題へ対処するための重要な情報になった。

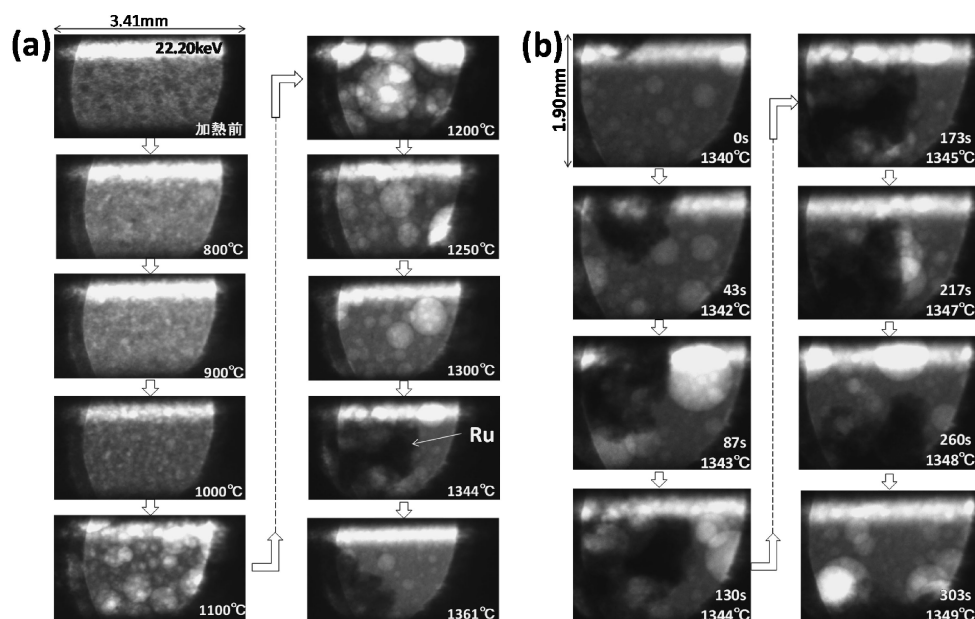


Fig. 4 X-ray imaging photos of the simulated glass at high-temperature obtained at the X-ray energy of 22.2 keV. (a) The imaging photos obtained from room temperature to melting. The aggregation of ruthenium was observed after the bubbling. (b) The motion of ruthenium aggregation observed during 5 minutes.

4. イメージング XAFS による異種元素間の化学的相関

次に、イメージング XAFS を複数の元素に利用することで、元素間の化学的な相関関係を導出した試み⁹⁾を紹介する。この解析法は、イメージング XAFS 法の拡張版、発展版にあたるが、これまでに土壤中に吸着したセシウムと土壤中の鉄の酸化数との相関関係を明らかにするなどの成果²⁰⁾をあげている。そこでは、ある土壤中で3価の鉄を多く含む領域に、セシウムがより多く吸着していることを、鉄とセシウムのイメージング XAFS を組み合わせた解析から見いだした。我々は、同様な解析法を、ガラス固化試料にも適用している。

ホウケイ酸ガラス中における白金族元素の化学形は、ほとんどのケースにおいて、Ru は RuO_2 、Pd は金属 (Pd 単体あるいは合金) である。化学状態の把握と解釈が難しいのは Rh であり、金属と酸化物が混在し、その割合がガラス溶融炉内の雰囲気や運転条件などによって、目まぐるしく変化する¹⁸⁾。さらに、XAFS 分析から、酸化物の化学形が Rh_2O_3 ではなく、酸化数が高い RhO_2 であることが明らかになっている。これまでに取得した膨大なホウケイ酸ガラス系試料の詳細な XAFS 分析から、 Rh_2O_3 の存在を示す痕跡は見つかっておらず、酸化物はすべて RhO_2 であった。Rh 金属と共存する酸化物が、単体で安定な3価の Rh_2O_3 ではなく、むしろ不安定な4価の RhO_2 であるのは、 RuO_2 との間で (Ru, Rh) O_2 固溶体が形成され、それが極めて安定であるためと解釈されている²¹⁾。しかし、Rh 金属を酸化して出来る酸化物は紛れもなく Rh_2O_3 のはずであり、それを乗り越えて4価が安定で存在し、 Rh_2O_3 がガラスから検出されないというのも不思議である。

もともと Ru と Rh という元素は、良く似たもの同士である。密度はほぼ同じで、金属結合半径も Ru が 1.325 \AA に対して Rh が 1.345 \AA である。 RuO_2 と RhO_2 の結晶形も同じで、格子定数もほぼ同じなので、X 線回折では区別がつかない。ガラス固化体では、結晶質の成分があることは良くないので、X 線回折によって結晶性のピークがあるかどうかを調べる。その際に、 RuO_2 と (Ru, Rh) O_2 の区別ができないのである。我々は、Ru と Rh の酸化物の区別をつけられないまま、ガラス固化体の性質を評価していることになる。一方、Rh 金属は、Pd と合金を形成していると言われている。こちらも、Rh 金属と Pd 金属がともに面心立方構造をとり、格子定数もさほど差は無く、安定な合金になる。ただし、ガラス固化体中の Pd は、Rh と合金を形成するものもあるが、Te とのあいだで Pd-Te 合金を形成し安定化すると報告がある²²⁾。これらの違いは、Pd の周りの散乱体が白金族元素か Te かで大きな違いが出るので、容易に区別が出来る。このように白金族元素どうしの性質が似通っていることから、ガラス固化体内における化学状態を理解するには、通常の

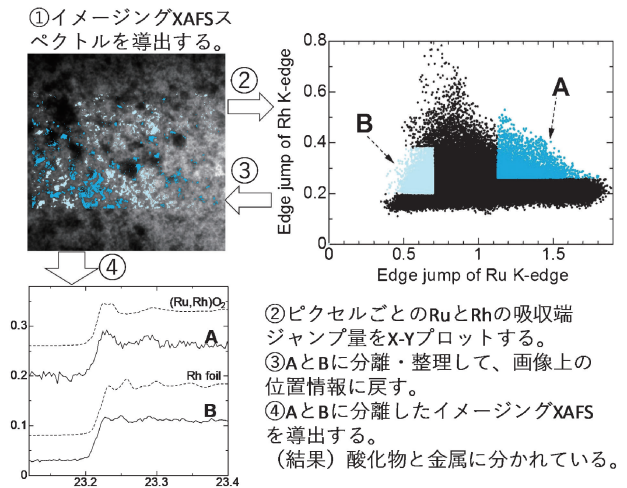


Fig. 5 Scheme of the imaging XAFS analysis including chemical correlation analysis and obtaining separated imaging XAFS.

XAFS 分析だけでは不十分なので、我々はイメージング XAFS 分析法を併用している⁹⁾。

イメージング XAFS 法を利用して、Ru と Rh の間の化学的な相関を調べた研究の流れを Fig. 5 に示す。まず、同じ試料の同じ領域 (視野) のイメージング XAFS 測定を、Ru と Rh の K 吸収端に対して実施する。すると、画像中のピクセル数に相当する Ru と Rh のイメージング XAFS スペクトルが得られる。その XAFS スペクトルの吸収端ジャンプ量を、各ピクセルに対して Ru と Rh について求め、それを X-Y プロットする (図中の②)。このプロットは、試料中の Ru と Rh の分布の特徴を表している。たとえば、Ru の分布と Rh の分布傾向が一致する、つまり Ru が多いところにも比例して Rh が多くあるのであれば、右上がりの分布になるはずである。一方、Ru と Rh の分布に何も相関が無い場合は、L 字型や円状の分布などを示す。次に、この X-Y プロットから、A と B の点の集まり (領域) を選んだ。領域 A は Ru が多く分布し Rh も多く分布する領域であり、領域 B は Ru は少ないが Rh は多い領域である。この X-Y プロットの各点は、画像中のピクセルに、1 対 1 で対応している。そのため、このプロットの特徴をもとに、特定の領域だけを分離してイメージング XAFS スペクトルを導出することが可能になる (図中③)。この操作により、A と B の領域だけからなる Rh 元素のイメージング XAFS を求めて、Ru との相関関係が評価できる (図中④)。導出された結果を見ると、領域 A のスペクトルは酸化物 (RhO_2) の特徴を示し、領域 B は金属 Rh とよく一致することが分かった。つまり、Ru と分布が一致している Rh の化学形は RhO_2 であり、一致していない Rh の化学形は金属であった。これは、Rh の化学形が、Ru 分布との相関によって決まってしまう可能性を示している。換言すれば、ガラス固化体中の Rh の化学形は、Ru の存在量とその分布によって支配されているの

ではないかということを示している。ここまでくると、では Ru が存在しない状態になれば、Rh の化学形は RhO_2 にはならないのでは？と考えられる。実際に、Ru を省いた条件下でガラスを調製すると、Rh は金属あるいは金属と酸化物 Rh_2O_3 の混合状態となり、 RhO_2 が形成されないことが確認されている²³⁾。これは、熔融ガラスの中で (Ru, Rh) O_2 が形成されたと言うよりは、Ru と行動を共にしていた Rh の化学形が酸化物として、独立して存在していた Rh は金属としてガラス中に存在しているというように考えるべきであろう。いずれにしても、Ru と Rh の化学状態は、それらの元素の分布に強い影響を受けていることが、イメージング XAFS 分析の結果、明らかになった。こうした知見を受けて、ガラス熔融炉内でバブリング操作が試験されている。バブリングによって、熔融炉内の酸化還元状態が変化するだろうという予測、対流を促すことで、白金族元素の凝集を抑制できるだろうという期待からである。我々は、Ru の凝集の様子や Rh の化学形の問題を探ってきたが、バブリング操作がどのような影響をもたらすのかを現在も調べている²⁴⁾。また、もう 1 つの白金族元素である Pd と Rh の相関についても、Rh 金属との間で合金を形成しているのかを含めて、イメージング XAFS による探求を進めている。

5. おわりに

放射性廃棄物処理においては、健全性を確保しながら、よりいっそうの廃棄物充填率向上が要求される。これら安全性と廃棄物減量の両立に応えられる廃棄物形態の研究開発が喫緊の課題である。ここでは放射光 XAFS とイメージング XAFS の適用例を紹介したが、放射光分析技術は、その開発において極めて有効なツールである。特に、多成分系試料であるガラス固化体は、分析の対象としても複雑さ難解さは際立っており、ここで紹介したトピックス以外にも、探索すべき個別の課題はまだ残っている。いわゆる「分析の道場」の様相を呈しており、放射光 XAFS 以外の放射光分析技術の活用が期待される。たとえば、ガラス固化体は結晶性を帯びてはいけませんが、X 線回折測定を実施してピークの有無をみて、結晶か非晶質か判断するというだけでは心許ない。中距離秩序を調べられる PDF 解析法、長範囲の構造を見られる小角散乱法、さらに歪み解析などで、放射光が貢献できる余地はまだ多い。我々は、こうした分析法の利用を視野に入れながら、放射光分析技術を駆使して、ガラス固化技術の高度化へ貢献していく予定である。

謝辞

本トピックスにおける放射光実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL11XU ビームライン、高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設 Photon Factory の BL-27B ス

テーションおよび同機構 PF-AR の NW10A ステーションを利用して行われた。高温スラグの高エネルギー XAFS は BL11XU における課題番号 2014A3504 および 2014B3504 において、熔融状態のイメージング観察実験は NW10A における課題番号 2010G048 において、イメージング XAFS による異種元素間の相関解析は BL-27B における課題番号 2016G064 において実施された。また、イメージング XAFS による異種元素間の相関解析は、科学研究費補助金基盤 (C) 15K04739 による成果である。

参考文献

- 1) 今田高俊, 鈴木達治郎, 武田精悦, 石橋克彦, 山口幸夫, 船橋晴俊, 千木良雅弘, 山地憲治, 柴田徳思, 大西 隆: 「高レベル放射性廃棄物の最終処分について」学術会議叢書 (21), (公)日本学術協力財団 (2014).
- 2) G. Roth and S. Weisenburger: Nucl. Eng. Des. **202**, 197 (2000).
- 3) 加藤 潤, 中川明憲, 谷口拓海, 榊原哲朗, 中澤 修, 目黒義弘: JAEA-Review 2017-015 (2017).
- 4) D. A. McKeown, H. Gan and I. L. Pegg: J. Nucl. Mater. **488**, 143 (2017).
- 5) G. Calas, L. Galois, L. Cormier, G. Ferlat and G. Lelong: Proc. Mater. Sci **7**, 23 (2014).
- 6) Y. Okamoto, T. Osugi, M. Akabori, T. Kobayashi and H. Shiwaku: J. Mol. Liq. **232**, 285 (2017).
- 7) 岡本芳浩, 中田正美, 赤堀光雄, 塩飽秀啓, 駒嶺 哲, 福井寿樹, 越智英治, 仁谷浩明, 野村昌治: 日本原子力学会和文論文誌 **11**, 127 (2012).
- 8) Y. Okamoto, M. Nakada, M. Akabori, S. Komamine, T. Fukui, E. Ochi, H. Nitani and M. Nomura: Electrochemistry **81**, 543 (2013).
- 9) 岡本芳浩, 永井崇之, 塩飽秀啓, 猪瀬毅彦, 佐藤誠一: 日本原子力学会和文論文誌 **16**, 180 (2017).
- 10) N. Nakashio, T. Osugi, H. Iseda, T. Touhei, T. Sudo, J. Ishikawa, M. Mitsuda, T. Yokobori, K. Kozawa, T. Momma and M. Ohkoshi: J. Nucl. Sci. Tech. **53**, 139 (2016).
- 11) Y. Okamoto, S. Suzuki, H. Shiwaku, A. Ikeda-Ohno, T. Yaita and P. A. Madden: J. Phys. Chem. A **114**, 4664 (2010).
- 12) Y. Okamoto, H. Shiwaku, T. Yaita, S. Suzuki and M. Gaune-Escard: J. Mol. Liq. **187**, 94 (2013).
- 13) B. Deng and J. A. Ibers: Acta Cryst. E **61**, i76 (2005).
- 14) M. Rothensteiner, S. Sara, A. Bonk, U. Vogt, H. Emerich and J. A. von Vokhoven: Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 26988 (2015).
- 15) Y. Okamoto: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **526**, 572 (2004).
- 16) H. E. Schreiber, F. A. Settle Jr., P. L. Jamison, J. P. Eckenrode and G. W. Headley: J. Less Comm. Met. **115**, 145 (1986).
- 17) 岡本芳浩, 塩飽秀啓, 鈴木伸一, 矢板 毅: X 線分析の進歩 **42**, 183 (2011).
- 18) Y. Okamoto, H. Shiwaku, M. Nakada, S. Komamine, E. Ochi and M. Akabori: J. Nucl. Mater. **471**, 110 (2016).
- 19) H. Boucetta, R. Podor, L. Stievano, J. Ravaux, X. Carrier, S. Casale, S. Gossé and A. Monteiro: Inorg. Chem. **51**, 3478 (2012).
- 20) 岡本芳浩, 矢板 毅: ぶんせき「入門講座 分析化学における放射光の利用—放射光分析の応用: 環境分析」日本分析化学会 (2015).

- 21) H. Mitamura, T. Murakami, T. Banba, Y. Kiriyama, H. Kamizono, M. Kurata and S. Tashiro: Nucl. Chem. Waste Manag. **4**, 245 (1983).
- 22) L. Galois, G. Calas, G. Morin, S. Pugnet and C. Fillet: J. Mater. Res. **13**, 1124 (1998).
- 23) 永井崇之, 小林秀和, 岡本芳浩, 塩飽秀啓, 秋山大輔,

佐藤修彰: 日本原子力学会2017年秋の大会 2A24, 札幌, (2017).

- 24) 岡本芳浩, 小林秀和, 永井崇之, 小林博美, 本間将啓, 廣野和也, 畠山清司, 塩飽秀啓: 日本原子力学会2017年秋の大会 2A09, 札幌, 2017年9月.

著者紹介



岡本芳浩

日本原子力研究開発機構 グループリーダー

E-mail: yokamoto@spring8.or.jp

専門: 高温化学, 熔融塩化学

【略歴】

1991年3月東京工業大学大学院理工学研究科原子核工学専攻博士課程修了。博士(工学)。1991年4月日本原子力研究所(当時)入所。2016年4月より現職。



塩飽秀啓

日本原子力研究開発機構 研究副主幹

E-mail: shiwaku@spring8.or.jp

専門: 放射光科学, 放射光測定技術開発

【略歴】

1992年3月総合研究大学院大学数物科学研究科放射光科学専攻博士課程後期修了。博士(学術)。ポスト・ドクを経て1993年4月日本原子力研究所(当時)入所。2005年4月より現職。



永井崇之

日本原子力研究開発機構 研究主幹

E-mail: nagai.takayuki00@jaea.go.jp

専門: 電気化学, 熔融塩化学

【略歴】

1987年3月大阪大学大学院工学研究科電磁エネルギー工学専攻修士課程修了。1987年4月動力炉・核燃料開発事業団(当時)入社。2007年9月京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻博士課程修了。博士(工学)。2011年5月より現職。

Synchrotron radiation based X-ray absorption study for upgrade of nuclear waste vitrification technique

Yoshihiro OKAMOTO Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency, 1-1-1 Kouto, Sayo, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

Takayuki NAGAI Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories, Japan Atomic Energy Agency, 4-33 Muramatsu, Tokai, Naka-gun, Ibaraki 319-1194, Japan

Hideaki SHIWAKU Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency, 1-1-1 Kouto, Sayo, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

Abstract As a method for disposal of nuclear waste, the use of vitrification technique is very promising. In this technique, many kinds of elements should be involved stably in the glass and chemical state of these elements in the glass must be confirmed in order to guarantee stability of the glass. We have used synchrotron based X-ray absorption fine structure (XAFS) technique, in which the element selectivity is utilized, to obtain the chemical state of each element in many kinds of simulated glass samples. In addition, imaging XAFS technique has been used to clarify correlation between constituent elements. We are going to contribute to research and development of the vitrification technique by using synchrotron radiation based XAFS analyses.