

放射性スラッジ固化のための 鉄リン酸塩系ガラスの特性と構造

北村 直登

2018年3月

目次

第1章 序論.....	4
1.1 放射性スラッジの処分.....	4
1.1.1 放射性廃棄物の発生.....	4
1.1.2 福島第一原子力発電所で発生した放射性スラッジ.....	5
1.1.3 高レベル廃液中の放射性スラッジ.....	6
1.2 放射性スラッジの固化.....	8
1.2.1 放射性廃棄物の固化手法.....	8
1.2.2 ガラス固化媒体の選定.....	8
1.3 鉄リン酸塩系ガラスについての既往研究.....	10
1.3.1 鉄リン酸塩ガラスによる廃棄物固化検討.....	10
1.3.2 リン酸塩ガラスネットワーク構造と特性.....	10
1.3.3 鉄リン酸塩ガラスの構造と特性.....	13
1.4 本研究の目的.....	14
第2章 BaO-FeO-Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ ガラスの組成最適化.....	19
2.1 緒言.....	19
2.2 実験方法.....	20
2.2.1 試料ガラスの作製.....	20
2.2.2 試料ガラスの組成分析.....	22
2.2.3 耐結晶化性評価.....	24
2.2.4 耐水性評価.....	25
2.2.5 ラマンスペクトル測定.....	26
2.3 実験結果.....	26
2.3.1 ガラス形成確認.....	26
2.3.2 試料ガラスの分析組成とO/P比の算出.....	27
2.3.3 耐結晶化性評価.....	29
2.3.4 耐水性評価.....	30
2.3.5 ガラスの構造解析.....	32
2.4 考察.....	35
2.4.1 O/P比による組成最適化.....	35
2.4.2 試料ガラスの特性とガラス構造の関係.....	38
2.5 結論.....	41
2.6 謝辞.....	41
第3章 FeO-Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ 系ガラスへのZrO ₂ 添加効果.....	44
3.1 緒言.....	44

3.2 実験方法	45
3.2.1 試料調製	45
3.2.2 浸出試験	45
3.2.3 構造解析	46
3.3 実験結果	46
3.4 考察	52
3.5 結論	53
3.6 謝辞	53
第4章 BaO-FeO-Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ ガラスの耐水性に及ぼす	56
水との反応層の影響	56
4.1 緒言	56
4.2 実験方法	57
4.2.1 試料調製	57
4.2.2 浸出試験	57
4.2.3 反応層の組織観察	58
4.3 実験結果	58
4.3.1 重量減少量の時間変化	58
4.3.2 浸出試験後の試料の外観変化	58
4.3.3 反応層の断面観察	62
4.3.4 反応層の組成および構成相	65
4.4 考察	68
4.4.1 水への浸出挙動に対する反応層の役割	68
4.4.2 反応層の構成相と形成要因	69
4.4.3 BaO の添加効果	70
4.4.4 反応層の形成プロセス	71
4.5 結言	73
第5章 結論	76
5.1 本研究の総括	76
5.2 今後の展開	78

第1章 序論

1.1 放射性スラッジの処分

1.1.1 放射性廃棄物の発生

原子力は、基礎科学、医療応用、産業応用など様々な分野になくてはならない存在である。特に原子力発電は、安定な資源供給と環境問題対策を背景に多くの国々で採用されており、わが国でも5基の原発が稼働している(2017年12月現在)。原子力技術を今後も利用していくためには、発生する放射性廃棄物の処分対策が必要不可欠であり、現在も課題解決に向けた取り組みが進められている。

放射性廃棄物の処分に当たっては、廃棄物の放射能レベル、性状、放射性物質の種類などに応じて適切な処理を行う必要がある。例として、原子力発電後の使用済み核燃料の再処理によって発生する高レベル廃液について、その処理・処分方法を述べる。再処理工程では、使用済み核燃料を酸で溶解し、未使用のUや生成したPuを新たな燃料源として回収する[1-1]。その結果、核分裂によって生成した放射性物質(核分裂生成物)を多量に含む廃液が残され、これを高レベル廃液と呼ぶ。高レベル廃液のような液体状態の廃棄物は、長期にわたる貯蔵や処分には適さないことから、廃液とガラス原料を混ぜ合わせて高温で熔融し、固形のガラス状態とする[1-2,1-3]。

このように、液体状態またはスラッジ(汚泥)状の放射性廃棄物は、保管に課題があることから、その処理・処分方法を慎重に考える必要がある[1-4]。近年、福島第一原子力発電所事故によって新たに処分方法を検討する必要がある放射性廃棄物が発生しており、その中には放射能レベルの高いスラッジ状の廃棄物も含まれている。また、高レベル廃液のガラス固化において、廃棄体中の廃液成分の割合を向上させ、最終的な廃棄物の総量を減少させる取り組みが進められている。その課題として廃液充

填量の向上を妨げる成分を濃縮した放射性スラッジの発生がある。本論文では、以下に示す2種類の放射性スラッジに着目して議論する。

1.1.2 福島第一原子力発電所で発生した放射性スラッジ

2011年3月11日に発生した東日本大震災とそれに伴う巨大津波によって、福島第一原子力発電所事故が発生し、廃止措置に向けた作業が進められている。廃止措置への課題の一つとして、施設内に滞留した放射能汚染水(以下、汚染水)の処理がある。汚染水は原子炉内の核燃料を冷やすために投入されている冷却水が放射性物質を溶かし込むことで発生し、Fig. 1.1に示すような除染プロセスによって放射性物質を除去し、再度冷却水として用いられている[1-5,1-6]。除染の初期段階(2011年6-9月)に使用されていたAREVA社の除染装置は、BaSO₄を用いた共沈法によって⁹⁰Srを沈殿させ、フェロシアン化ニッケルカリウム(a preformed precipitate of Nickel Ferrocyanure: ppFeNi)を用いて¹³⁵,¹³⁷Csを吸着沈殿させることで、汚染水から放射性物質を取り除くプロセスをとっていた[1-7]。よって、多量の放射性物質を含むスラッジ状の二次放射性廃棄物が、現在までに597 m³発生している[1-8]。

この放射性スラッジは、主に放射性Srとともに共沈したBaSO₄から構成されており(約78%)、炉心廃棄物等に匹敵する10¹⁴ Bq/tという高い放射能レベルを有している[1-8]。半減期は高レベル廃液と比較して非常に短いものの、放射性物質とみなさない(クリアランスレベル)10⁵~10⁶ Bq/t程度まで減衰するまでには~700年の年月が必要であることから[1-9]、長期的に保管可能な固体状態への処理が喫緊の課題である。

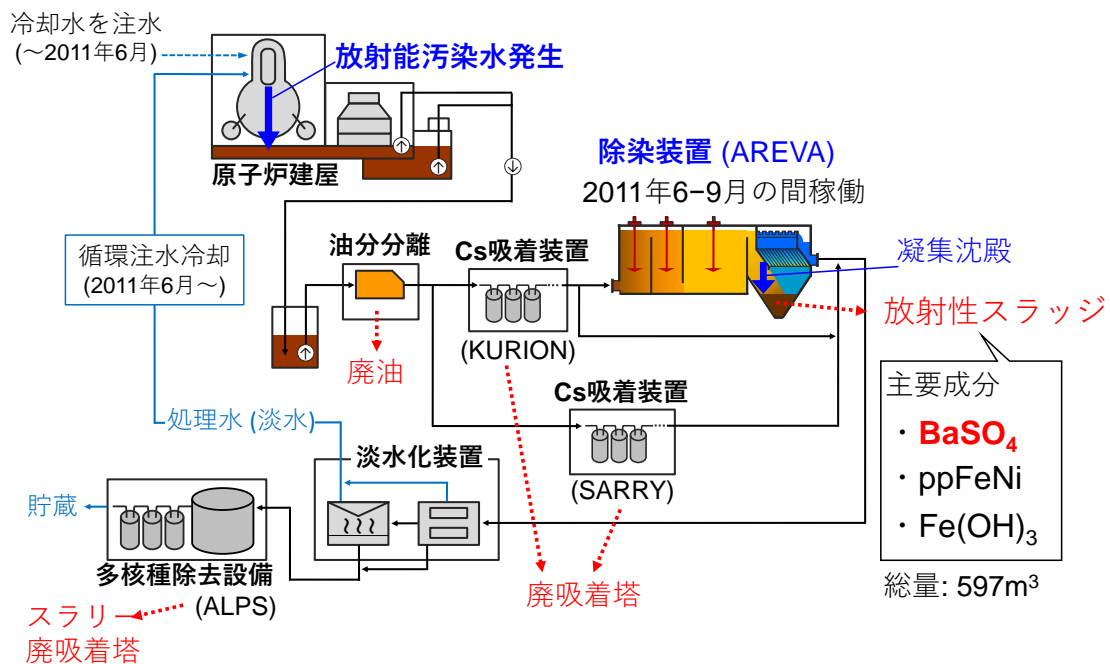


Fig. 1.1 福島第一原子力発電所における放射能汚染水処理の流れ[1-6]

1.1.3 高レベル廃液中の放射性スラッジ

高レベル廃液の特徴は、放射能が高く、その放射能による危険性が長期にわたることである。例えば、 ^{241}Am は半減期が 433 年もあり、クリアランスレベルに達するまでには 1.5 万年必要である[1-9]。そこで、高レベル廃液は、ガラス原料とともに溶融したガラス固化体とした後、地層深くに処分される計画となっている[1-2]。

国土が狭く、地震や火山活動による危険があるわが国では、発生するガラス固化体の本数を削減することが重要な課題である。よって、原料組成を見直し、ガラス固化体中

の廃棄物成分の割合を向上させる検討が進められている。

Fig. 1.2 に使用済み核燃料の再処理と高レベル廃液の処理の模式図を示す。高レベル廃液は、加熱によって脱酸および減容化された後、ガラス固化されるまで貯蔵槽に保管される。この保管の過程において、廃液中の元素同士が反応し、沈殿物 (スラッジ) が生じる [1-10]。この放射性スラッジは、モリブデン酸ジルコニウム (ZMh: $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$) を主成分として有している [1-11]。再沈殿物の存在は、高レベル廃液組成の不均一化を招き、原料ガラス組成の最適化を妨げることから、早急に対処すべき課題である。

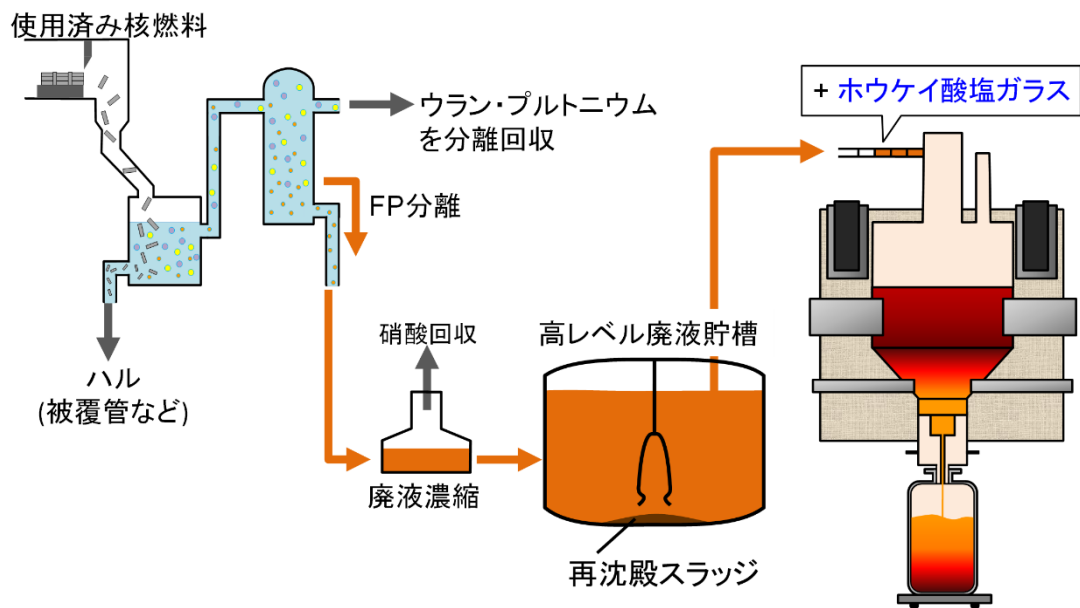


Fig. 1.2 使用済み核燃料の再処理によって発生する高レベル廃液のガラス固化工程

1.2 放射性スラッジの固化

1.2.1 放射性廃棄物の固化手法

放射性廃棄物の固化手法は様々あるが、代表的なものとしてセメント固化法とガラス固化法が挙げられる。セメント固化法は、セメントが水と反応し硬化する性質を利用して放射性物質を閉じ込める技術である[1-12]。処理装置が簡易で、放射線による劣化が起こりにくいことから低レベルの放射性廃棄物固化などに広く利用されている。一方で、後述するガラス固化法に比べて化学的耐久性が劣ること、崩壊熱の影響を受けることなどの課題がある。ガラス固化法は、ガラス原料と廃棄物を混合して加熱、熔融し、冷却固化する方法である。ガラスは、ガラスを構成する成分が網目構造を形成し、イオン半径の異なる種々の放射性物質を網目の中に均一に保持することができる。放射性物質は、ガラス成分の一つとしてガラスを形成していることから、様々な廃棄物成分を化学的に安定な状態で固化することが可能である[1-13,1-14]。本論文で対象とする放射性スラッジは、高い放射能レベルを持つことから、ガラス固化法による固化検討を行った。

1.2.2 ガラス固化媒体の選定

廃棄物固化ガラスは、優れた化学的耐久性、耐熱性、耐放射線性を持つ必要がある[1-15]。耐水性と耐結晶化性は、放射性物質の拡散防止の観点において重要な特性である。耐水性は、化学的耐久性の一つで水への浸出し難さを示す。ガラス固化体は、最終的に地下数百 m より深い安定な地層に処分される計画である[1-2]。よって、ガラス固化体は地下水にさらされることを想定し、良好な耐水性を有する必要がある。また、耐結晶化性は、熱による変質（結晶化）しにくさを示す特性である。ガラスは熱力学的に準安定状態にある物質であるため、崩壊熱の蓄積などによって分相や結晶化を生じ、性

能が悪化する恐れがある。そこで、高温において結晶化し難い、耐結晶化性の高いガラスが求められる[1-16]。

現在、高レベル廃液を有するほぼすべての国で採用されているのが、ホウケイ酸塩ガラスによる固化である。ホウケイ酸塩ガラスは、 SiO_2 と B_2O_3 をガラス形成成分とするガラスであり、耐浸出性等の特性を満たし、ガラスの熔融を比較的低温($1100\text{--}1200^\circ\text{C}$)で行えること、比較的高い廃棄物含有量 (廃棄物含有量 : 約 $20\text{--}25 \text{ wt}\%$) を有することなどの理由からガラス固化媒体に適している[1-14,1-17]。

しかし、今回対象とする放射性スラッジは、主成分として BaSO_4 等の硫酸塩や ZMh 等のモリブデン酸塩を有している。過去の研究[1-18,1-19]より、ホウケイ酸塩ガラスへの硫酸成分の溶解度は $0.8 \text{ wt}\%$ (SO_3 換算) であり、溶解度を超過して添加された場合、水溶性のアルカリ硫酸塩が析出する。また、モリブデン酸塩は、イエローフェーズの析出を防ぐためホウケイ酸塩ガラスへの充填量を制限 ($\leq 3 \text{ wt}\%$) されている成分である[1-20]。イエローフェーズは、 A_2MoO_4 (A: アルカリ金属) および CaMoO_4 を主成分とする水溶性の結晶相[1-21,1-22]であり、ガラス固化体の耐水性に深刻な問題を引き起こす。現行のホウケイ酸塩ガラスは、Mo 元素が高レベル廃液に均一に分散している条件において安定的にガラス形成可能となるように組成の最適化が行われている。スラッジによって Mo 成分が濃縮、偏在することで局所的に溶解度を超過し、イエローフェーズを発生させる恐れがある。

以上の背景から本研究では、放射性スラッジ固化のための新たなガラス固化媒体として鉄リン酸塩系ガラス (以下、IP ガラスと記す) に着目した。

1.3 鉄リン酸塩系ガラスについての既往研究

1.3.1 鉄リン酸塩ガラスによる廃棄物固化検討

IP ガラスは、1990 年代後半にミズーリ科学技術大学で開発されたガラスであり、アメリカ合衆国等の保有する種々の放射性廃棄物に対して研究が行われている[1-23]。例えば、IP 系ガラスは、リン酸を含有した高レベル廃棄物 (HLW) やアルカリ硫酸塩を含む廃棄物 (SBW) への適用検討がなされており、それぞれ >25 wt%, 40 wt%の廃棄物成分を含有した上で、米国エネルギー省 (DOE) の定める基準をすべて満たす化学的耐久性を有することがわかっている[1-24,1-25]。さらに、ホウケイ酸塩ガラスへの溶解度が低い Cr_2O_3 [1-26], MoO_3 [1-27], 塩化物およびハロゲン化物[1-28]などの成分を比較的高濃度に含有してガラス形成が可能である。

1.3.2 リン酸塩ガラスネットワーク構造と特性

リン酸塩ガラスネットワーク構造は、IP 系ガラスの特性を決定する要因の一つである。

リン酸塩ガラスは、ガラス形成酸化物である P_2O_5 がガラス中で PO_4 四面体を形成し、この四面体同士が頂点を共有することでガラスネットワークを形成している (Fig. 1.3)。このとき種々の金属イオンは、リン酸塩の鎖状ネットワーク構造の間に電気的中性条件を満たすように配位され、高濃度 ($\geq 50 \text{ mol}\%$) に金属酸化物を溶解することが可能である[1-29]。 PO_4 四面体は、架橋酸素の数により 4 種類の構造を有し、 Q^n 構造 ($n = 0-3$) と示される[1-30]。Fig. 1.4 に Q^n 構造の模式図を示す。ここで n は、 PO_4 四面体 1 個当たりの架橋酸素の数を表している。

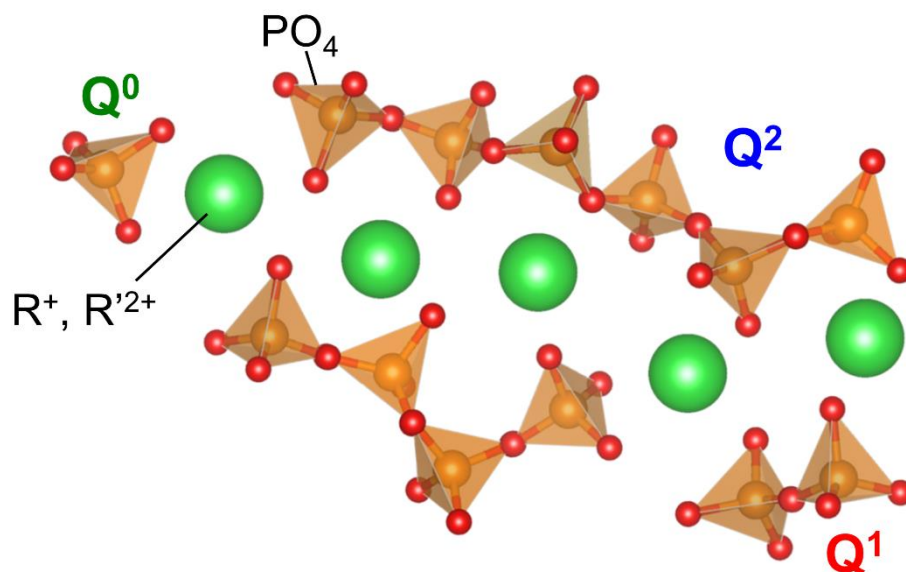


Fig.1.3 リン酸塩ガラスネットワーク模式図

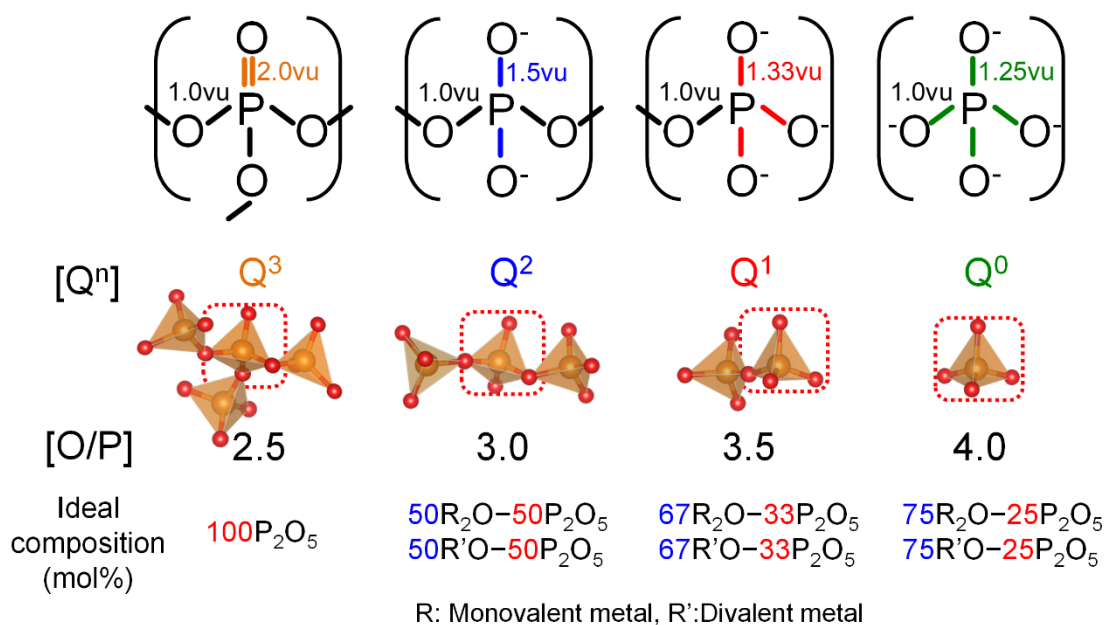


Fig.1.4 リン酸塩ガラスネットの Q^n ($n = 0-3$) 構造とその組成[1-30]

PO₄四面体は、5 価の P 原子に対して 4 つの O 原子が配位することで四面体構造を形成している。したがって、PO₄ 四面体に配位する酸素の一つは必ず非架橋酸素となり、架橋酸素の数は 0-3 (Qⁿ 構造: Q³, Q², Q¹, Q⁰) となる。Fig. 1.4 中には、ポーリングの第 2 法則により P 原子が持つ原子価を酸素の配位数で分配した値を Qⁿ 構造における各 P-O 間の結合強度 *vu* (valence unit) と表している[1-30]。ガラスネットワーク構造における架橋酸素と P 原子の結合は酸素が 2 つの P 原子とそれぞれ共有結合しているため、1.0 *vu* となる。Q² 構造の場合、架橋酸素及び非架橋酸素を 2 個ずつ持つ。よって Q² 構造の非架橋酸素と P 原子の結合の強さは、P (5 価) から架橋酸素分を引いた残り 3 価をそれぞれの非架橋酸素で分配した 1.5 *vu* となる (Fig. 1.4)。このような非架橋酸素の分極性に起因して高分極性の水と強く相互作用することが、ケイ酸塩ガラスと比較してリン酸塩ガラスの耐水性が劣る原因のひとつとされている[1-31,1-32]。同様に Q¹ 構造及び Q⁰ 構造の非架橋酸素の結合の強さは 1.33 *vu* 及び 1.25 *vu* となる。非架橋酸素の割合が多くなるにつれて P 原子周囲の非架橋酸素の分極性が均質となり、水との相互作用が弱まることで、リン酸塩ガラスの耐水性は改善される。

多成分系のリン酸塩ガラスは、組成に依存して、各 Qⁿ 構造の占める割合が変化する。ガラス中の Qⁿ 構造の割合は、組成パラメータ O/P 比から推定可能である。O/P 比はガラス組成中の酸素 (O) 原子とリン (P) 原子の比である。O/P 比の増大は、修飾酸化物含有量の増加を意味しており、それに伴って Qⁿ 構造の分布は Q³ → Q² → Q¹ → Q⁰ と徐々に変化する[1-30]。従って、リン酸塩ガラスの耐水性は、金属酸化物の含有量および種類によって変化する。修飾酸化物として ZnO を添加した亜鉛リン酸塩 (ZnO-P₂O₅) ガラスは、ZnO 含有量の増加に伴い、水への浸出量が減少する[1-31]。これは、修飾酸化物の増加 (O/P 比の増大) に従い、水和しやすい Q² 構造が減少し、Q¹, Q⁰ 構造が増大するためである。このとき Q¹, Q⁰ 構造のみではガラス形成が困難か、耐結晶化性に劣ることから、ガラスネットワークの形成を補助する 2 価金属酸化物 ZnO, SnO および B₂O₃,

Al_2O_3 , Fe_2O_3 などの高原子価酸化物を添加する必要がある[1-33,1-34]。また、同じアルカリ土類金属である CaO と BaO をそれぞれ含有したリン酸塩ガラスでは、 BaO を含有した試料がより良好な耐水性を示す[1-32,1-35]。リン酸塩ガラスの耐水性は、 PO_4 四面体の分極性に起因することから、 Ba^{2+} イオンのようなフィールドストレングス (価数をイオン半径の 2 乗で割った値であり、酸素を引き付ける強さを表す) の弱いイオンが、耐水性の向上に寄与すると考えられる。

1.3.3 鉄リン酸塩ガラスの構造と特性

リン酸塩ガラスの耐水性はリン酸塩ガラスネットワーク構造および添加する金属酸化物によって制御することが可能であるが、その中でも IP ガラスは特に良好な耐水性を有する。Yu ら[1-36]は、 Fe_2O_3 含有量 28 mol%以上のガラス試料において、窓ガラスなどに使用されるソーダ石灰ガラスと比較して約 1/10 の溶出速度を示すと報告している。また、Reis ら[1-37]の報告は、 ZnO のような典型的な修飾酸化物と比較して、 Fe_2O_3 の耐水性への寄与が極めて大きいことを示している。IP 系ガラスの良好な耐水性は、主にガラス構造に起因する。Yu ら[1-36]および Marasinghe ら[1-38]は、良好な耐水性を IP 系ガラスが、非架橋酸素主体の構造であることから、容易に加水分解する P-O-P 結合がより水和しづらい Fe-O-P 結合に置き換わることで、耐水性の向上につながると説明している。Fe-O-P 結合の存在は、X 線および中性子線回折による手法からも明らかにされている[1-39]。この Fe-O-P 結合は主に 3 価の鉄イオンによって構成されている。過去の研究より、30 mol%以上 Fe_2O_3 を含有した IP ガラス中の鉄の価数は、 $\sim 1200^\circ\text{C}$ の溶融過程で Fe^{2+} と Fe^{3+} に分かれ、最終的に $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}} = \sim 0.2$ の割合となる[1-36,1-38]。鉄の価数は、主に溶融温度に依存し、溶融温度の上昇に伴い Fe^{2+} の割合が増加することがわかっている[1-40]。

1.4 本研究の目的

IP 系ガラスの耐結晶化性および耐水性は、主にリン酸塩ガラスネットワーク構造と鉄の価数に起因する。つまり、放射性スラッジに含まれる各成分が IP 系ガラスの構造に及ぼす影響を明らかにすることで、廃棄物の充填量に対する特性の変化や最適な充填量等を推測できると考えられる。しかしながら、IP 系ガラスの従来の研究では、放射性スラッジの主成分である硫酸化合物および ZrO_2 (ZMh 由来) を含有した IP 系ガラスについて耐結晶化性、耐水性等の特性とガラス構造の関係性は十分に検討されていない。

本研究では、放射性スラッジの主要成分である $BaSO_4$ と ZrO_2 を模擬廃棄物成分として選択し、IP ガラスの耐結晶化性および耐水性に及ぼす影響を調べるとともに、これらの特性とガラスネットワーク構造との関係を明らかにすることを目的とした。また、研究を進める過程で、表面微細構造の変化が耐水性の向上に寄与することが明らかとなった。この表面微細構造の変化が起こる要因と耐水性に及ぼす影響について議論を行った。

以下に本研究における構成を示す。

第 1 章では、背景としてわが国で発生した放射性スラッジの現状と課題、IP ガラスの特性と構造を過去の研究から調査し、本研究の目的を述べた。

第 2 章では、福島第一原子力発電所の汚染水処理によって発生した放射性スラッジを対象として、IP ガラスで固化するための組成最適化を検討した。スラッジの主要成分である $BaSO_4$ を模擬廃棄物成分として組成比の異なる 3 種の IP ガラスに添加し、ガラス形成可能な組成範囲において $BaSO_4$ 充填量、耐結晶化性、耐水性を共に満たす組成を明らかにした。また、ラマン散乱分光法によるリン酸塩ガラスネットワーク構造の評価解析から耐結晶化性および耐水性とガラス構造との相関性を調べた。

第 3 章では、高レベル廃液中で再沈殿した放射性スラッジを対象に IP ガラスに溶解し難いと考えられる廃棄物成分 ZrO_2 について、ガラスの特性および構造に及ぼす影響を調査した。粒状試料を用いた PCT-B 浸出試験において、 ZrO_2 の添加が耐水性に及ぼ

す影響を評価し、ラマン散乱分光分析の結果から耐水性とリン酸塩ガラスネットワーク構造との相関性を明らかにした。

第2章および第3章における研究の過程で、BaOを含有した試料ガラスにおいて、耐水性試験後の試料表面に可視光の波長より薄い被膜（以下、反応層）の形成が認められた。これらの試料は、巨視的な形状変化が見られず極めて優れた耐水性を有していたことから、この反応層が耐水性の向上に寄与するのではないかと推測される。そのため第4章では、重量減少量の時間変化から反応層の形成が耐水性に及ぼす影響を調査するとともに、反応層の構造を評価し、微細構造の観点から反応層の形成プロセスを考察した。

第5章では本研究を総括して主要な結論を要約した。また、今後の展開として、水への浸出特性と表面微細構造の関係性について述べた。

参考文献

- [1-1] 原子力委員会, 原子力の研究、開発及び利用に関する長期計画（平成6年）(1994).
- [1-2] Japan Nuclear Cycle Development Institute, H12 Project to Establish Technical Basis for HLW Disposal in Japan Project Overview Report (1999).
- [1-3] H. Igarashi, NEW GLASS 11, 3, 11 (1996).
- [1-4] G. Kamei, 原子力バックエンド研究 23, 1, 75 (2016).
- [1-5] I. Yamagishi, H. Mimura, K. Idemitsu, 日本原子力学会誌 54, 3, 18 (2012).
- [1-6] 日本原子力学会「福島第一原子力発電所により発生する放射性廃棄物の処理・処分」特別専門委員会, 福島第一原子力発電所により発生する放射性廃棄物の処理・処分～研究開発課題の抽出と解決に向けた考え方～報告書 (2013).
- [1-7] T. Prevost, M. Blase, H. Paillard, H. Mizuno, atw-International Journal for Nuclear Power Power 57, 308 (2012).
- [1-8] 東京電力ホールディングス株式会社, 除染装置スラッジおよび多核種除去設備スラリーの安定化・固化処理の検討状況 (2016).
- [1-9] O. Tochiyama, 放射性廃棄物処分の原則と基礎 (2016).
- [1-10] 核燃料サイクル開発機構東海事業所, 高レベル放射性廃棄物の高減容固化処理プロセスの構築 高減容固化処理プロセスの検討および要素技術の開発試験 (技術報告) (1999).
- [1-11] 日本原子力研究開発機構, 再処理プロセス・化学ハンドブック第3版 (2015).
- [1-12] R.J. Serne, J.H. Westsik, Jr., Data Package for Secondary Waste Form Down-Selection—Cast Stone (2011).
- [1-13] G. roth and S. Weisenburger, Nuclear Engineering and Design 202, 197 (2000).
- [1-14] 動力炉・核燃料開発事業団, ガラスと放射性廃棄物処理 (1997).
- [1-15] I.W. Donald, B.L. Metcalfe, R.N.J. Taylor, Journal of Materials Science 32, 5851 (1997).

- [1-16] L. Ma, R.K. Brow, L. Ghussn, M.E. Schlesinger, *Journal of Non-Crystalline Solids* 409, 131 (2015).
- [1-17] 経済産業省, 次世代再処理ガラス固化技術基盤研究事業 (ガラス固化技術の基盤整備) 評価用資料 (2016).
- [1-18] T.H. Lorier, J.M. Pareizs, C.M. Jantzen, Initial Sulfate Solubility Study for Sludge Batch 4 (SB4), (2005).
- [1-19] C.P. Kaushik, R.K. Mishra, P. Sengupta, Amar Kumar, D. Das, G.B. Kale, Kanwar Raj, *Journal of Nuclear Materials* 358, 129 (2006).
- [1-20] 独立行政法人日本原子力研究開発機構, 平成 24 年度地層処分技術調査等事業 高レベル放射性廃棄物処分関連先進的地層処分概念・性能評価技術高度化開発 報告書 (2013).
- [1-21] J. Subcik, L. Koudelka, P. Mosner, L. Montagne, B. Revel, I. Gregora, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355, 970 (2009).
- [1-22] Y. Kinoshita, M. Morishita, A. Nozaki, H. Yamamoto, *Journal of Japan Institute of Metals and Materials* 81, 10, 485 (2017).
- [1-23] D.E. Day, C.S. Ray, K. Marasinghe, M. Karabulut, X. Fang, AN ALTERNATIVE HOST MATRIX BASED ON IRON PHOSPHATE GLASSES FOR THE VITRIFICATION OF SPECIALIZED WASTE FORMS (2000).
- [1-24] D.E. Day, Z. Wu, C.S. Ray, P. Hrma, *Journal of Non-Crystalline Solids* 241, 1 (1998).
- [1-25] C.W. Kim, C.S. Ray, D. Zhu, D.E. Day, D. Gombert, A. Aloy, A. Mogus-Milankovic, M. Karabulut, *Journal of Nuclear Materials* 322, 152 (2003).
- [1-26] A. Santic, A. Mogus-Milankovic, K. Furic, V. Bermanec, C.W. Kim, D.E. Day, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353, 1070 (2007).
- [1-27] A. Mogus-Milankovic, A. Santic, A. Gajovic, D.E. Day, *Journal of Non-Crystalline*

Solids 325, 76 (2003).

[1-28] M.G. Mesko, D.E. Day, B.C. Bunker, Waste Management 20, 271 (2000).

[1-29] T. Harada, H. In, H. Takebe, K. Morinaga, Journal of America Ceramic Society 87, 408 (2004).

[1-30] R.K. Brow, Journal of Non-Crystalline Solids 263&264, 1 (2000).

[1-31] H. Takebe, Y. Baba, M. Kuwabara, Journal of Non-Crystalline Solids 352, 3088 (2006).

[1-32] J. Cha, T. Kubo, H. Takebe, M. Kuwabara, Journal of the Ceramic Society of Japan 116, 8,915 (2008).

[1-33] H. Takebe, Y. Suzuki, T. Uemura, Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B 55, 5, 207 (2014).

[1-34] A. Mogus-Milankovic, A. Gajovic, A. Santic, D.E. Day, Journal of Non-Crystalline Solids 289, 204 (2001).

[1-35] H. Takebe, Y. Baba, M. Kuwabara, Proceedings of XXIst International Congress on Glass, 10, (2007).

[1-36] X. Yu, D.E. Day, G.J. Long, R.K. Brow, Journal of Non-Crystalline Solids 215, 21 (1997).

[1-37] S.T. Reis, M. Karabulut, D.E. Day, Journal of Non-Crystalline Solids 292, 150 (2001).

[1-38] G.K. Marasinghe, M. Karabulut, C.S. Ray, D.E. Day, M.G. Shumsky, W.B. Yelon, C.H. Booth, P.G. Allen, D.K. Shuh, Journal of Non-Crystalline Solids 222, 144 (1997).

[1-39] A.C. Wright, R.N. Sinclair, J.L. Shaw, R. Haworth, G.K. Marasinghe, D.E. Day, Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B 49, 1, 1 (2008).

[1-40] M. Karabulut, G.K. Marasinghe, C.S. Ray, D.E. Day, G.D. Waddill, C.H. Booth, P.G. Allen, J.J. Bucher, D.L. Caulder, D.K. Shuh, Journal of Non-Crystalline Solids 306, 182 (2002).

第2章 BaO-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ ガラスの組成最適化

2.1 緒言

福島第一原子力発電所事故によって発生した放射性スラッジの固化処理へ IP ガラスを適用するためには、各廃棄物成分のガラスへの充填特性や特性に及ぼす影響を明らかにする必要がある。

対象となる放射性スラッジは、主に凝集沈殿処理によって発生した BaSO₄, ppFeNi, Fe(OH)₃ および凝集沈殿物を急速沈降させるために投入されたマイクロサンド等から構成される[2-1]。放射能レベルが高く、水分を多量に含むスラッジ状であることから、長期にわたる保管には適切な固化処理が必要である。しかし、放射性スラッジの主成分の内、BaSO₄は、ホウケイ酸塩ガラスに溶解しづらいことが知られていることから[2-1,2-2]、IP 系ガラスの適用が検討されている。

この放射性スラッジを IP ガラスとともに熔融凝固させ、ガラス固化体とする場合に考えるべき要素として、ガラス形成の可否とガラス固化体の安定性が挙げられる。廃棄物成分を均一に、化学的に安定な状態で保持できる非晶質構造を維持するためには、廃棄物成分を含有したうえでガラス形成が可能であることが前提となる。そのうえで、放射性物質から発生する崩壊熱や地中処分時における地下水との接触を考慮して、耐結晶化性、耐水性をそれぞれ満たすことが求められる。BaSO₄等のアルカリ、アルカリ土類金属硫酸化物を含有した IP 系ガラスの特性温度や耐水性は、Bingham らによって報告されている[2-3,2-4]。しかし、これらの特性とガラス構造との関係は十分に明らかになっていない。

そこで本章では、放射性スラッジの主要成分である BaSO₄を IP ガラスに含有させ、耐結晶化性および耐水性における組成最適化検討を行った。さらに、これらの特性とガラス構造との相関性を明らかにすることを目的とした。IP ガラスの耐結晶化性および耐

水性は、リン酸塩ガラスネットワーク構造の重合度および分極性に起因すると考えられるため、組成最適化にはガラス構造と相関性のある組成パラメータを利用する必要がある。本章では、作製したガラスの分析組成から算出した組成パラメータ O/P 比[2-5]を用いて特性を整理し、特性の変化に対するリン酸塩ガラスネットワーク構造の寄与を調べた。また、O/P 比の算出に必要な鉄の価数の割合について、実施可能な評価方法がなかったことから、IP ガラス中の鉄の価数評価方法を自らの手で考案した。

2.2 実験方法

2.2.1 試料ガラスの作製

実際のガラス固化処理と同様に、予め作製したガラス固化媒体 (IP ガラス) と廃棄物成分である BaSO₄ を混合し、熔融・凝固させることで、試料ガラスを作製した。固化媒体となる 2 元系 IP ガラスは、共同研究先であるセントラル硝子株式会社から提供された。以下に提供されたガラスのバッチ組成を示す。

- 30Fe₂O₃-70P₂O₅ (mol%)
- 35Fe₂O₃-65P₂O₅ (mol%)
- 40Fe₂O₃-60P₂O₅ (mol%)

以下、Fe₂O₃ の組成比を用いてそれぞれ IP30, IP35 および IP40 ガラスと呼称する。これらのガラスは Fe₂O₃ と H₃PO₄ を出発原料として白金るつぼで 1200-1300°C で熔融することで作製された。

試料ガラス組成は、 $x\text{BaSO}_4-(100-x)\{y\text{FeO}_z-(1-y)\text{P}_2\text{O}_5\}$ ($x = 0, 10, 20 \text{ mol}\%$, $y = 0.30, 0.35, 0.40, z = 1-1.5$) とした。以降、BaSO₄ を含有した IP ガラス試料を記載する場合は、BaSO₄ の組成比 x (mol%) と使用した IP ガラス (IP30, IP35, IP40) より $x\text{BaIP30}$, $x\text{BaIP35}$

および $x\text{BaIP40}$ とそれぞれ略記する。原料には、予め作製し、粒径を $120\ \mu\text{m}$ 以下に調整した IP ガラスと市販の BaSO_4 試薬を用い、バッチ量が $20\ \text{g}$ となるように秤量、混合を行った。混合粉末試料は、水分低減を目的に 200°C で 1 時間仮焼した後、白金るつぼを用いて $1150\text{--}1200^\circ\text{C}$ で 1 時間熔融を行った。熔融試料は、予め 400°C に加熱したカーボンモールドに鑄込まれ、ガラス転移温度 T_g 近傍で 1 時間アニールを行った後、 $1.0^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で室温まで徐冷した。各試料ガラスのバッチ組成及び熔融温度を Table 2.1 に示す。作製した試料は、粉末 X 線回析装置 (XRD) (X'Pert Powder, PANalytical 製) を用いて X 線的非晶質であるか確認を行い、ガラス形成の可否を判断した。

Table 2.1 ガラス試料のバッチ組成と熔融条件

Abbreviation	Nominal composition (mol%)	Melting temp. ($^\circ\text{C}$)
		/ Time (h)
IP30	$30\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}70\text{P}_2\text{O}_5$	1300 / 1 h
10BaIP30	$10\text{BaSO}_4\text{-}90(0.30\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.70\text{P}_2\text{O}_5)$	1150 / 1 h
20BaIP30	$20\text{BaSO}_4\text{-}80(0.30\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.70\text{P}_2\text{O}_5)$	1150 / 1 h
IP35	$35\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}65\text{P}_2\text{O}_5$	1200 / 1 h
10BaIP35	$10\text{BaSO}_4\text{-}90(0.35\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{P}_2\text{O}_5)$	1150 / 1 h
20BaIP35	$20\text{BaSO}_4\text{-}80(0.35\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.65\text{P}_2\text{O}_5)$	1150 / 1 h
IP40	$40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$	1200 / 1 h
10BaIP40	$10\text{BaSO}_4\text{-}90(0.40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{P}_2\text{O}_5)$	1150 / 1 h
20BaIP40	$20\text{BaSO}_4\text{-}80(0.40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{P}_2\text{O}_5)$	1150 / 1 h

2.2.2 試料ガラスの組成分析

組成パラメータ O/P 比を算出することを目的に、試料ガラスの組成分析を行った。試料ガラス中の Ba, Fe, P 元素の割合は、SEM-EDS (JSM-6510LA, 日本電子株式会社) から求められた。また、ガラス中の硫化物成分の割合は、蛍光 X 線分析 (XRF) (RIX2100, Rigaku) を用いて評価した。

Fe 元素は高温状態で 2 価 (Fe^{2+}) と 3 価 (Fe^{3+}) に分かれ、ガラス形成後の試料にも Fe^{2+} と Fe^{3+} が混在している。価数によって鉄酸化物の酸素の数が異なり (FeO , Fe_2O_3)、O/P 比の値が変化することから、試料ガラス中の Fe^{2+} と Fe^{3+} の割合を調べる必要がある。

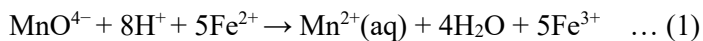
IP ガラス中の Fe^{2+} と Fe^{3+} の存在比は、 KMnO_4 溶液による酸化還元滴定によって求めた。酸化還元滴定 [2-6] は、溶液中のイオンの酸化還元反応を用いて未知試料の濃度を算出する方法である。本章では、IP ガラスに適した溶解および滴定条件を見出し、IP ガラス中の鉄の価数分析手法を確立した。以下に詳細な実験手順を示す。

N_2 ガスで満たしたグローブバッグ中において、試料ガラスを粒径 100 μm 程度まで粉砕することで粉末試料を調製した。試料粉末を 30–80 mg 測りとり、予め Ar ガスで満たしたフラスコに導入した。このとき、試料粉末の酸化の抑制と導入量を正確に測定することを目的に、試料粉末を N_2 雰囲気中で密閉容器に封入し、導入前後の容器の重量の差を添加量とした。試料粉末は、Ar ガス雰囲気下において、15 mL の 5 mol/L 塩酸溶液中で加熱溶解を行った。試料が完全に溶解したことを確認した後、液量を約 5 mL まで蒸発させた。

試料ガラスを溶解させた溶液に 50 mL の超純水と 25 mL の Zimmermann-Reinhardt (ZR) 試薬[2-6]を加えることで滴定用試料を調製した。ZR 試薬は、塩酸溶液中で酸化還元滴定を行うために必要な試薬であり、 Cl^- イオンの酸化および塩化鉄錯体由来の黄変を防ぐことで、正確な滴定量の決定に寄与する。ZR 試薬は、 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 試薬 18 g を

超純水 40 mL に溶解させたものに、濃硫酸 (95 wt%) 35 mL、リン酸 (85 wt%) 35 mL を加えることで調製された。作製した滴定用試料を 0.002 mol/L に調整した KMnO_4 溶液を用いて滴定した。滴定中は溶液の温度を 60°C に保ち、回転子を用いて攪拌を行った。また、試料中の Fe^{2+} イオンが大気によって酸化することを防ぐため、滴定は Ar ガス雰囲気中で行われた。

この滴定によって起こる酸化還元反応は式(1)のように表される。



式(1)より、1 mol の MnO_4^- イオンは、5 mol の Fe^{2+} イオンを酸化させる。そこで鉄イオンの原子量 (55.85 g/mol) と 0.002 mol/L の KMnO_4 溶液の滴定量から Fe^{2+} イオンの質量を算出した。

$$55.85 \text{ (g/mol)} \times 5 \text{ (mol)} \times 0.002 \text{ (mol/L)} \times \text{滴定量 (L)} = \text{Fe}^{2+} \text{ イオンの質量 (g)} \quad \dots (2)$$

式(2)により算出された Fe^{2+} イオンの質量と溶解した試料ガラス中の全 Fe 原子の質量 (Fe_{tot}) から、試料ガラス中の Fe^{2+} 存在比 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ を求めた。 Fe_{tot} は、SEM-EDS による元素分析結果から求めた鉄元素の割合と溶解した試料の重量から算出した。鉄の価数分析は各組成 3 回ずつ行った。

SEM-EDS および XRF による元素分析と鉄の価数評価の結果から試料ガラスの酸化物組成を算出し、分析組成とした。

2.2.3 耐結晶化性評価

高温における耐結晶化性は、試料ガラスの特性温度（ガラス転移温度 T_g 及び結晶化開始温度 T_x ）から評価した。示差熱分析装置 (DTA) (TG-8120, Rigaku 製) を用いて、約 20 mg のバルク状試料を昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 850°C まで加熱した。特性温度の決定方法を Fig. 2.1 に示す。得られた DTA 曲線からガラス転移による吸熱ピークと結晶化による発熱ピークの外挿線を引き、特性温度 T_g と T_x を決定した。DTA による測定は各組成 3 回ずつ行った。

耐結晶化性は、 T_x と T_g の差 (ΔT) から評価した[2-7]。DTA による昇温過程において、 T_x が観測されないものが最も耐結晶化性に優れ、 T_x が観察される場合には、 ΔT の値が大きいほど熱的安定性が高いと考えることができる。

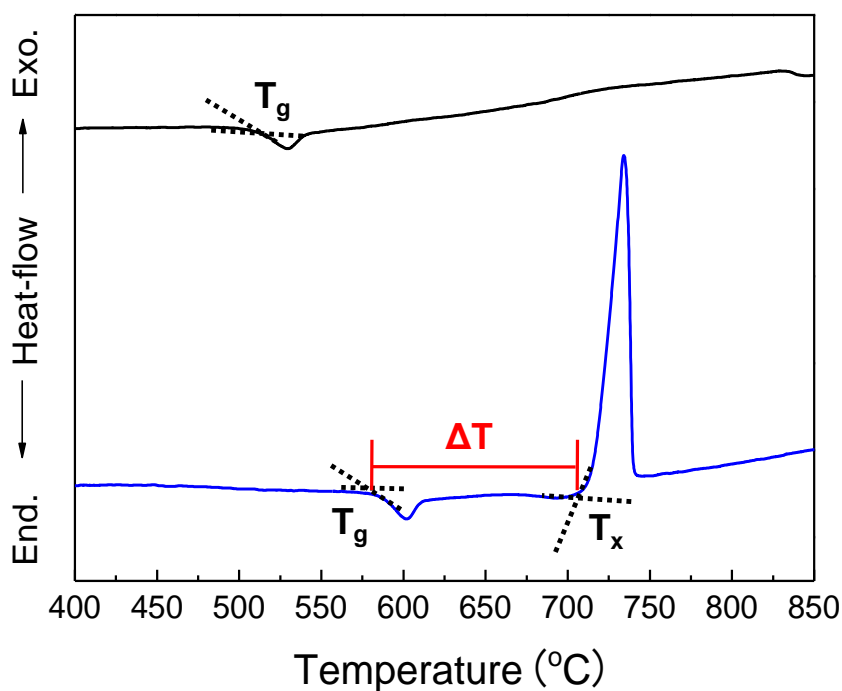


Fig. 2.1 DTA 曲線による特性温度決定方法の模式図

2.2.4 耐水性評価

耐水性試験は MCC-2 高温浸出試験法[2-8]に基づいて行われた。MCC-2 浸出試験の模式図を Fig.2.2 に示す。試料ガラスを $10 \times 10 \times 3$ mm のサイズに切り出し、6面を鏡面研磨 (粗さ: #800, #1200 及び酸化セリウムを用いたバフ) することで試験片を作製した。試験片は、ステンレス鋼製テフロン内筒容器 (TAF-SR-50, 耐圧硝子工業株式会社) 中の超純水 (比抵抗値 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) に浸漬され、 120°C の精密恒温槽 (DF411, Yamato) 中で 72 時間保持された。

試料ガラスの耐水性は、単位表面積当たりの重量減少量 $\Delta W/S$ (kg/mm^2)、試験前後の pH 変化および試験後の試料ガラスの外観変化から評価された。ここで ΔW は試験前後での重量変化 (kg), S は試料の表面積 (mm^2) である。浸漬液の pH は、pH メーター (D-51, HORIBA) で測定された。それぞれの組成に対して 2 回測定を行い、平均値から $\Delta W/S$ と pH を求めた。

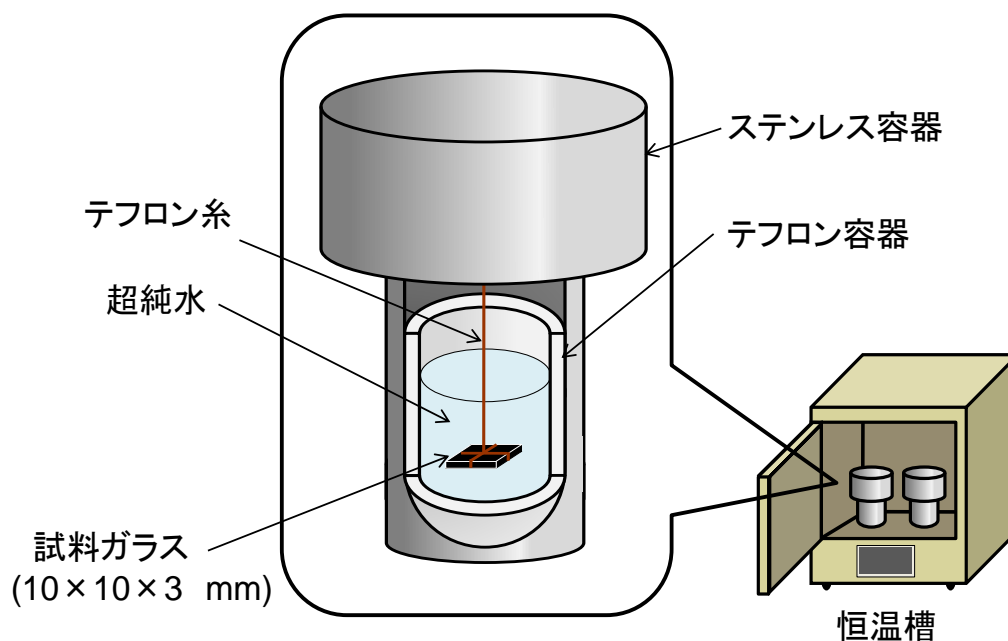


Fig. 2.2 MCC-2 高温浸出試験法の模式図

2.2.5 ラマンスペクトル測定

レーザーラマン分光光度計 (NRS-5100, JASCO 製) を用いて、 $400\text{--}1400\text{cm}^{-1}$ における、試料ガラスのラマンスペクトルを測定した。光源には励起波長 532 nm のレーザーを用い、レーザー強度 6.4 mW , 露光時間 10 s , 積算回数 20 回とした。

2.3 実験結果

2.3.1 ガラス形成確認

Fig.2.3 に試料ガラスの XRD パターンを示す。20BaIP40 ガラス以外の試料では、明瞭な結晶ピークが存在せず、ハローパターンが得られたことから、X 線的に非晶質であるとみなした。一方、20BaIP40 ガラスは内部に微結晶が析出しており、結晶ピークから $\text{Fe}(\text{PO}_4)$ と同定された。以下の評価には X 線的非晶質である試料のみを用いた。

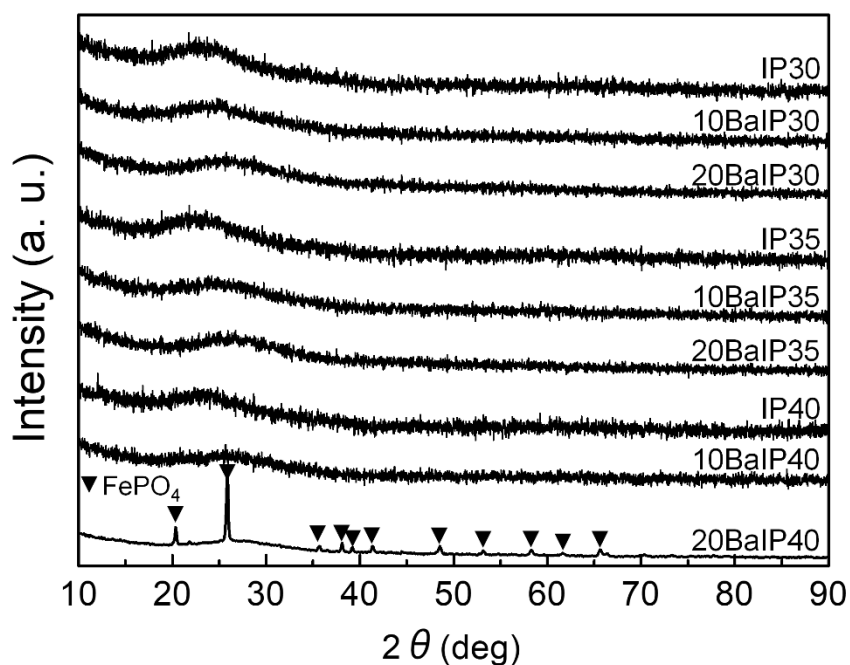


Fig. 2.3 試料ガラスの XRD パターン

2.3.2 試料ガラスの分析組成と O/P 比の算出

Table 2.2 に元素分析と鉄の価数評価の結果から算出したガラス試料の分析組成を示す。分析組成における P_2O_5 の割合は、バッチ組成と比較して 2–4% 減少していた。これは溶融過程で P_2O_5 が揮発したことを示す。 P_2O_5 の減少量が最も大きい組成は IP30 ガラスであった (バッチ組成: 70.0 mol% → 分析組成: 62.7 mol%)。酸化還元滴定法による鉄の価数分析の結果、 Fe^{2+}/Fe_{tot} の誤差は ± 0.01 に収まった。試料ガラス中の Fe^{2+} の割合は、IP30 ガラス ($Fe^{2+}/Fe_{tot} = 0.24$) を除き、0.10–0.14 の値を示した。Fig. 2.4 に Fe^{2+}/Fe_{tot} の溶融温度依存性を示す。IP ガラス中の Fe^{2+} の存在比は、溶融温度の上昇に伴い増大した。XRF による分析より、硫酸成分は $BaSO_4$ を含有した IP ガラスから検出されなかった (< 0.1 mol%)。よって、 $BaSO_4$ は BaO としてガラス中に含有されると判断した。

得られた分析組成から、組成パラメータ O/P 比を計算した。O/P 比は、組成全体の酸素 (O) 原子とリン (P) 原子のモル比から計算される。例として $BaSO_4$ を 10 mol%, IP35 ガラスに含有させた 10BaIP35 ガラス (分析組成: 9.8BaO–5.6FeO–24.8 Fe_2O_3 –59.8 P_2O_5) の O/P 比を計算すると、O 原子のモル比は $9.8 \times 1 + 5.6 \times 1 + 24.8 \times 3 + 59.8 \times 5 = 388.8$, P 原子のモル比は $59.8 \times 2 = 119.6$ となり、 $O/P = 3.25$ となる。

Table 2.2 試料ガラスの分析組成 (molar ratio)

Abbreviation	Fe ²⁺ /Fe _{tot} (±0.01)	Fe/P (±0.02)	Ba/P (±0.01)	O/P (±0.04)
IP30	0.24	0.44	---	3.11
10BaIP30	0.10	0.43	0.08	3.19
20BaIP30	0.11	0.44	0.18	3.32
IP35	0.12	0.52	---	3.25
10BaIP35	0.12	0.55	0.08	3.38
20BaIP35	0.14	0.52	0.19	3.43
IP40	0.14	0.65	---	3.43
10BaIP40	0.12	0.65	0.09	3.50

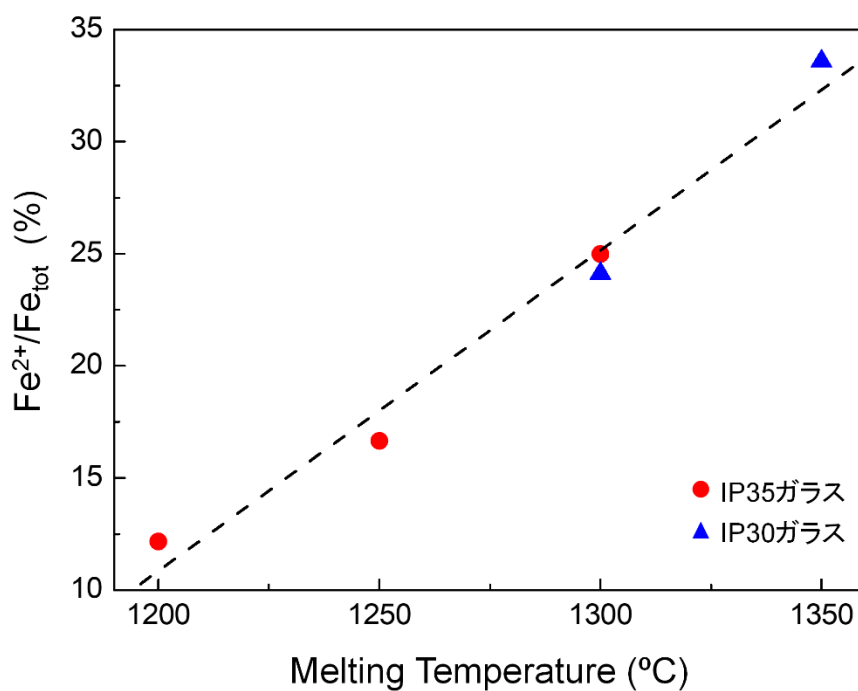


Fig. 2.4 IP30 および IP35 ガラスにおける Fe²⁺/Fe_{tot} の溶融温度依存性

2.3.3 耐結晶化性評価

Fig. 2.5 に各試料ガラスの DTA 曲線を示す。試料ガラスの T_g は BaO 含有量の増加に伴い上昇する傾向が見られる。試料ガラスの特性温度を O/P 比で整理し、Table 2.3 にまとめている。耐結晶化性の指標となる ΔT は O/P 比の増加に伴い低下する傾向を示す。10BaIP30, 20BaIP30, IP35 および 10BaIP35 ガラスにおいて T_x が見られなかったことから、O/P = 3.25–3.37 の領域で特に優れた耐結晶化性を示すと判断した。

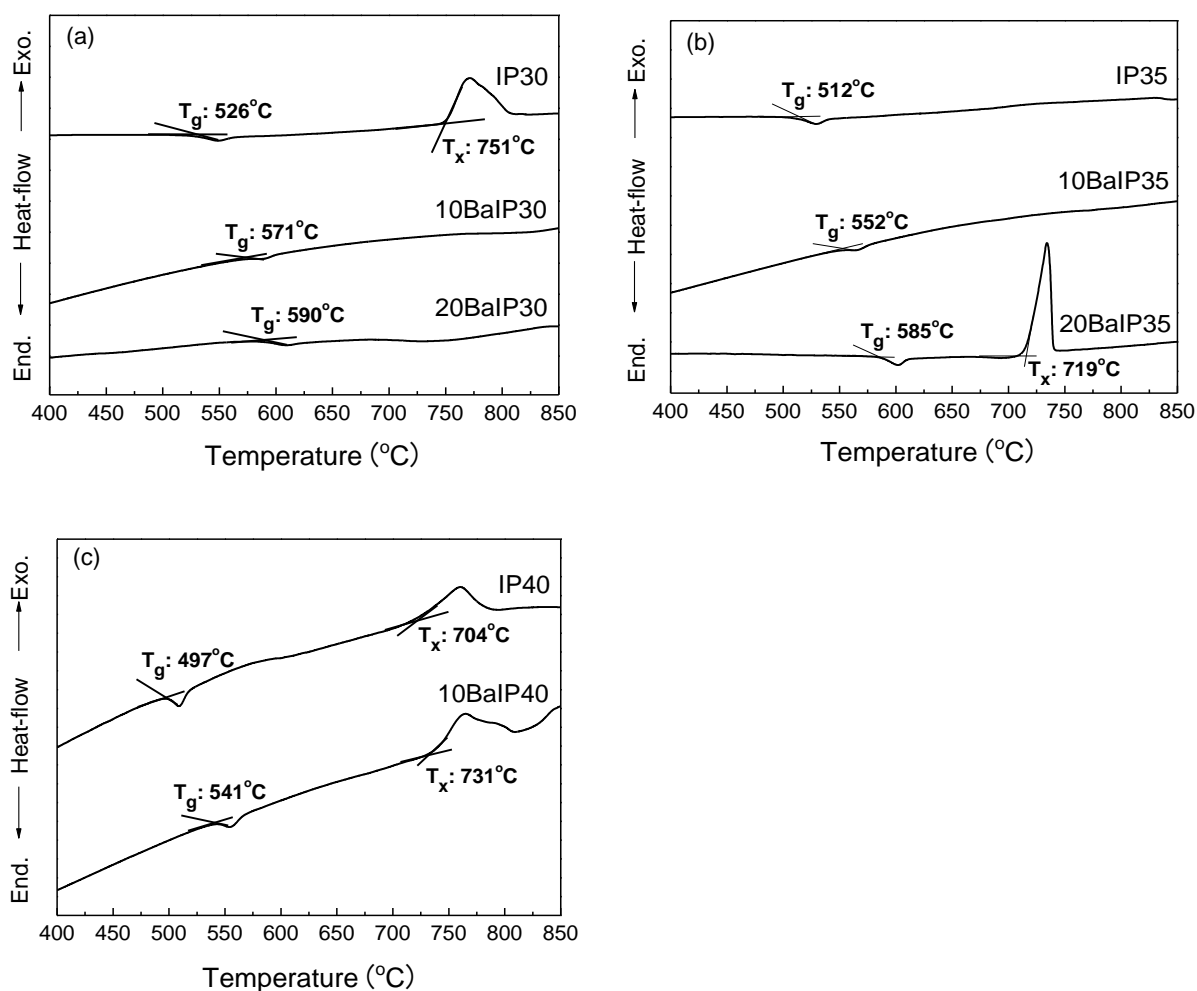


Fig. 2.5 試料ガラスの DTA 曲線: (a) IP30 シリーズ、(b) IP35 シリーズ、(c) IP40 シリーズ

Table 2.3 BaO-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ ガラスにおける特性温度の O/P 比依存性

O/P ratio	Sample	T _g (± 3 °C)	T _x (± 17°C)	T _x - T _g (°C)	Thermal stability
3.11	IP30	526	751	223	Good
3.19	10BaIP30	571	Not observed	–	Excellent
3.25	IP35	512	Not observed	–	Excellent
3.32	20BaIP30	590	Not observed	–	Excellent
3.38	10BaIP35	552	Not observed	–	Excellent
3.43	IP40	497	704	207	Good
3.43	20BaIP35	585	719	134	Moderate
3.50	10BaIP40	541	731	190	Good

2.3.4 耐水性評価

代表的な浸出試験後試料の外観写真を Fig. 2.6 に示す。浸出試験後の試料ガラスの外観は、巨視的な割れが生じた Type I (Fig. 2.6 (a)) と外観の変化がほとんど見られない Type II (Fig. 2.6 (b)) に分けられる。Type Iに属する試料は、比較的低い O/P 比を有し (O/P < 3.32), Type IIは、O/P ≥ 3.32 の試料にみられた。Type IIでみられる干渉色は、O/P ≥ 3.32 の試料の中でも BaO を含有した試料にのみ生じ、試料表面に可視光の波長よりも薄い反応層の形成を示唆している。

Table 2.4 に算出した O/P 比と試料ガラスの単位表面積当たりの重量減少量 ΔW/S および pH を示す。ΔW/S の値は O/P 比の増大によって減少し、耐水性が向上する傾向を示す。特に O/P 比 ≥ 3.32 の組成は、ΔW/S ≤ 1.0 × 10⁻⁹ kg/mm² と特に低い重量減少量を示した。これらの試料は、すべて巨視的形狀の変化の見られない Type IIに属している。また、試験後の浸出液の pH は、すべての組成で酸性側へシフトし、試験前後の pH 変化量は重量減少の増加に伴い増大する傾向を示した。

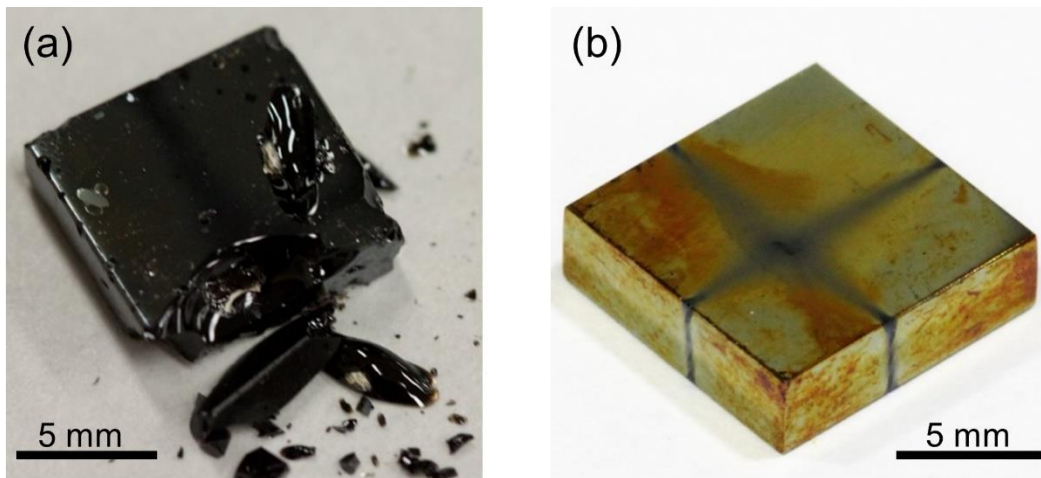


Fig. 2.6 120°C の超純水に 72 h 浸漬後の試料外観: (a) Type I (IP35 ガラス)、(b) Type II (20BaIP35 ガラス)

Table 2.4 BaO-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ ガラスの単位表面積当たりの重量減少量 $\Delta W/S$ および pH

O/P ratio	Sample	Type	$\Delta W/S$ ($\times 10^{-9}$ kg/mm ²)	pH	
				(Before)	(After)
3.11	IP30	I	6.1 (± 2.9)	6.4	3.5
3.19	10BaIP30	I	2.5 (± 0.1)	6.4	4.2
3.25	IP35	I	4.1 (± 5.9)	6.5	4.2
3.32	20BaIP30	II	0.8 (± 0.2)	6.4	4.8
3.38	10BaIP35	II	< 0.3 (± 0.1)	6.4	5.2
3.43	IP40	II	0.5 (± 0.2)	6.4	5.3
3.43	20BaIP35	II	0.6 (± 0.1)	6.4	5.1
3.50	10BaIP40	II	0.6 (± 0.1)	6.7	5.2

2.3.5 ガラスの構造解析

本研究では、650–1400 cm^{-1} の波数領域に現れる P–O 伸縮振動に起因するピークに注目して測定を行った。Fig.2.7 に各試料ガラスのラマンスペクトルを示す。リン酸塩ガラスの代表的な帯域は、過去の研究を基に帰属された (Table 2.5)[2-4,2-9]。1200–1350 cm^{-1} のピークは、 Q^2 構造に由来する非架橋酸素 P–O_{nb} の非対称および対称伸縮モードに起因する。同様に 1050–1150 cm^{-1} および 970–1020 cm^{-1} のピークは、それぞれ Q^1 構造、 Q^0 構造の非架橋酸素 P–O_{nb} に由来する。また、890–950 cm^{-1} のピークは、 Q^2 構造および Q^1 構造における架橋酸素 P–O–P の非対称伸縮モードによるものである。800–1400 cm^{-1} における各ガラス試料のラマンスペクトルは、帰属に合わせて6つのガウス曲線に波形分離された[2-9]。ガウス曲線のピーク位置および半値全幅 (FWHM) を波形に一致させることで、各帰属のピークの相対強度を決定した。波形分離後のラマンスペクトルとラマンバンドの帰属を Fig.2.8 に示す。

ラマンスペクトルの波形分離結果より、O/P 比の増大とともに 1200–1350 cm^{-1} の Q^2 構造に由来するピークの割合が減少し、1050–1150 cm^{-1} および 970–1020 cm^{-1} の Q^1 , Q^0 構造に起因する波形の割合が増加した。

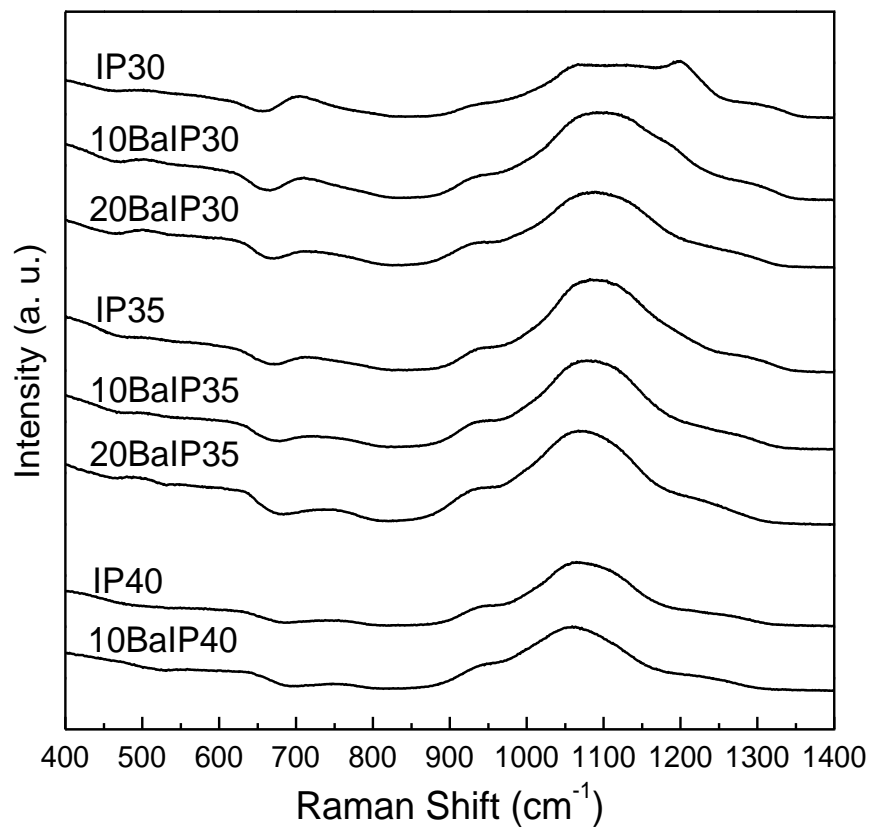


Fig. 2.7 試料ガラスのラマンスペクトル

Table 2.5 リン酸塩ガラスに由来するラマンスペクトルの帯域[2-4,2-9]

Raman frequency ranges (cm ⁻¹)	Assignment
890–1000	P–O–P asymmetric stretch
970–1020	PO ₄ symmetric stretch (Q ⁰)
1030–1100	PO ₃ symmetric stretch (Q ¹)
~1200	PO ₃ asymmetric stretch (Q ¹)
1130–1220	PO ₂ symmetric stretch (Q ²)
1250–1320	PO ₂ asymmetric stretch (Q ²)

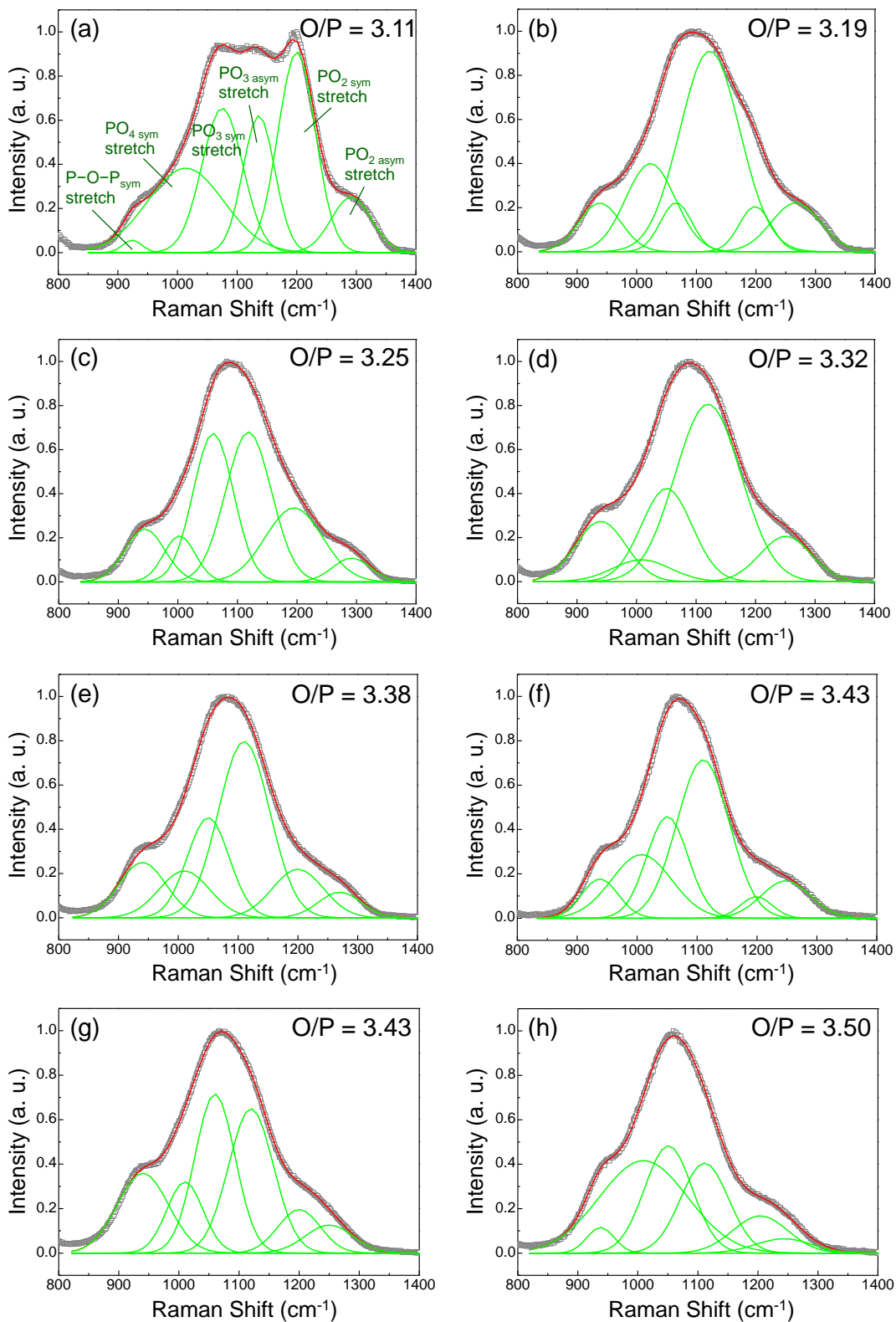


Fig. 2.8 作製した試料ガラスのラマンスペクトルと波形分離結果; (a) IP30, (b) 10BaIP30, (c) IP35, (d) 20BaIP30, (e) 10BaIP35, (f) IP40, (g) 20BaIP35, (h) 10BaIP40

2.4 考察

2.4.1 O/P 比による組成最適化

本章では、リン酸塩ガラスネットワーク構造の重合度と関係する組成パラメータ O/P 比を用いて BaSO₄ を含有した IP ガラスの特性を整理した。O/P 比は、元素分析および鉄の価数評価結果から分析組成を求め、組成中の酸素原子とリン原子のモル比として算出された。

O/P 比の算出に影響する要素として BaSO₄ と酸化鉄の価数 (FeO, Fe₂O₃) がある。SEM-EDS による元素分析の結果から、作製した試料ガラスから硫酸成分は検出されなかった (SO₃ < 0.1 mol%)。FactSage[2-10]による熱力学平衡計算の結果から、硫酸成分の消失は、熔融過程での揮発が原因であると予測される。IP35 ガラスに BaSO₄ を 10 mol% 添加した試料を例に挙げると、1400 K (1127°C) において融液から SO_x ガスが揮発する結果が得られた[2-11]。よって、BaSO₄ は BaO として IP ガラスに含有されるといえる。また、鉄の価数分析結果より、IP30 ガラスにおいて Fe²⁺ の割合が高いことがわかった。過去の研究[2-12]と同様に、IP ガラス中の鉄の価数の存在比は熔融温度に依存していることから、熔融温度の高い (1300°C) IP30 ガラスにおいて比較的高い Fe²⁺/Fe_{tot} を示したといえる。試料ガラス中の鉄の価数評価は、我々が確立した KMnO₄ 溶液による酸化還元滴定手法を用いた。鉄の価数分析結果については、メスbauer分光法によっても評価をおこなっている[2-13]。Fig. 2.9 に滴定法とメスbauer分光法で求めた Fe²⁺/Fe_{tot} の割合を示す。滴定法によって評価された Fe²⁺ の割合は、メスbauer分光法の結果と類似した値を示しており、それに伴う O/P 比の変化もわずかであった。よって、今回用いた鉄の価数分析結果およびそこから算出した O/P 比の値は妥当であると判断した。

特性温度 T_g, T_x および単位表面積当たりの重量減少量 ΔW/S を O/P 比で整理することによって、耐結晶化性および耐水性における組成最適化を行った (Fig. 2.10)。耐結晶化性は O/P = 3.19–3.37, 耐水性は O/P ≥ 3.32 の試料で特に良好な特性を示したことから、

BaO-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ ガラスにおいて O/P = 3.32-3.37 で耐結晶化性および耐水性に優れたガラス組成を得られると判断した。

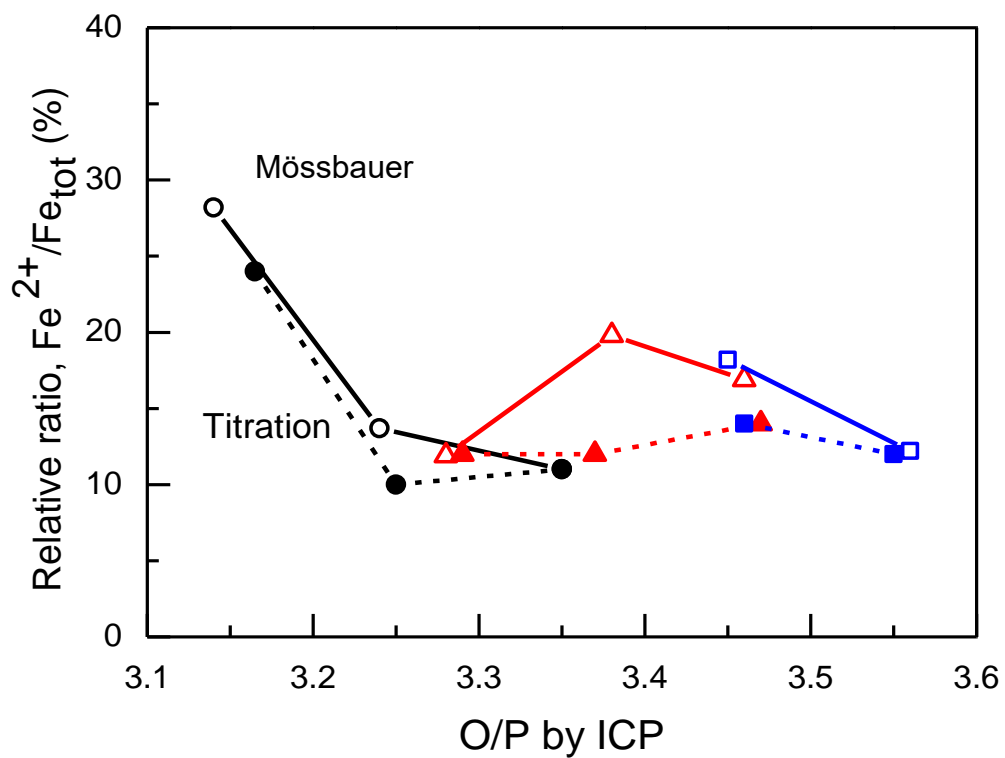


Fig. 2.9 メスbauer分光法 (中空シンボル; ○, △, □) および酸化還元滴定法 (中実シンボル; ●, ▲, ■) による鉄の価数分析結果と O/P 比の関係

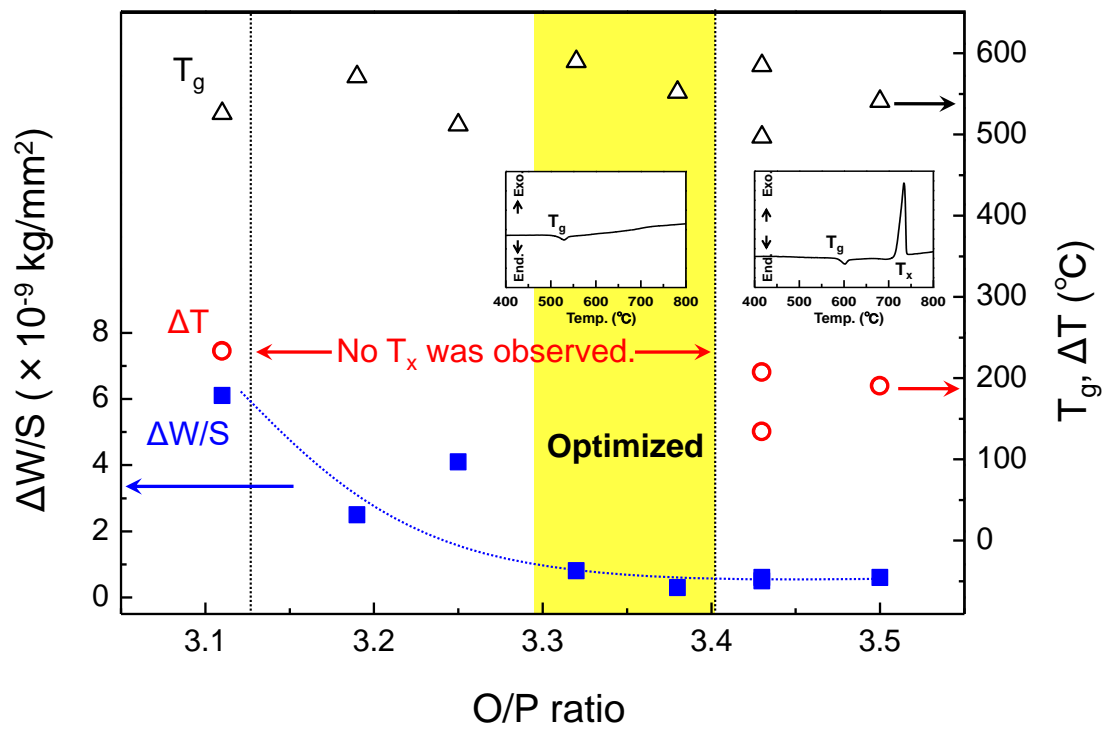


Fig. 2.10 試料ガラスの特性温度と単位表面積当たりの重量減少量の O/P 比依存性

2.4.2 試料ガラスの特性とガラス構造の関係

ラマン分光によるリン酸塩ガラスネットワーク構造の解析より、O/P 比の増大に伴い Q^2 構造の占める割合が減少し、 Q^1 , Q^0 構造主体に変化することがわかった。この結果は、高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いた PO_4 ネットワーク鎖長評価の結果からも裏付けられている[2-13]。試料ガラスの耐結晶化性および耐水性とリン酸塩ガラスネットワーク構造との相関性を調べるために、ラマンスペクトルを波形分離することで得られた各帰属のピーク強度をパラメータとして用いた。Fig. 2.11 に示すように、 Q^0 , Q^1 , Q^2 構造における非架橋酸素 PO_{NB} の対称及び非対称伸縮振動に対応するピーク強度 (I_{NB}) を求めた。そして、全ピーク強度の合計値 $I_{NB}(Q_{tot})$ と $PO_{2\ sym, asym}$ のピーク強度比 $I_{NB}(Q^2)$, $PO_{4\ sym}$ のピーク強度比 $I_{NB}(Q^0)$ から、パラメータ $I_{NB}(Q^2)/I_{NB}(Q_{tot})$, $I_{NB}(Q^0)/I_{NB}(Q_{tot})$ を算出した。このピーク強度比を用いて試料ガラスの耐結晶化性および耐水性を整理した図を Fig.2.12 に示す。IP 系ガラスの耐結晶化性は、 Q^2 構造と Q^0 構造の割合によって変化し、ピーク強度比 $Q^0/Q^2 = 0.5-0.6$ の領域で $10^\circ C/min$ の昇温で結晶化が起こらない比較的良好な耐結晶化性を有することがわかった。一方、IP 系ガラスの耐水性は、ガラスマトリクス中の Q^2 構造の割合に依存し、 $Q^2/Q_{tot} \leq 0.2$ で $\Delta W/S \leq 1.0 \times 10^{-9}$ kg/mm² の特に低い重量減少量を示した。耐結晶化性および耐水性に対してリン酸塩ガラス構造によって整理した結果は、O/P 比による組成最適化結果と一致しており、リン酸塩ガラス構造と O/P 比に相関性がみられた。

耐結晶化性は、 Q^0 構造の占める割合が増大するとともに低下する傾向を示した。これは、長いリン酸塩ガラスネットワークの重合度の増大とともに高温環境下における結晶化が起こりにくいという過去の報告とも一致している[2-14,2-15]。

一般的に Q^1 , Q^0 構造主体のリン酸塩ガラスネットワークを有するガラスは、良好な耐水性を示すことが知られている。ZnO- P_2O_5 ガラスにおいて、Brow らは加水分解の影響を受けやすい Q^2 構造の割合が減少することで耐水性の向上につながると説明している

[2-16]。さらに我々の研究室では、この耐水性の変化を PO_4 四面体の分極性から考察している[2-17]。Pは5価の陽イオンをとることから、 PO_4 四面体の非架橋酸素 (NBO) に必ず分極を生じる。結合強度を vu (valence unit) [2-18]で表すと、 Q^2 構造のNBO結合は1.5 vu の結合強度を有する。同様に、 Q^1 四面体のNBO結合は1.33 vu の結合強度を有し、 Q^0 四面体のNBO結合は1.25 vu の結合強度を有する。NBO結合の割合が増加 (Q^2 構造から Q^1 , Q^0 構造主体への変化) によって、電荷が分配され、 PO_4 四面体の分極性が低下する。これによって極性をもつ H_2O 分子やヒドロキシル基との相互作用が抑えられ、耐水性が向上する。

BaOを含有したガラス試料において、浸漬試験後の試料表面に干渉色を示しており、可視光の波長よりも薄い反応層が形成され、浸漬試験後の巨視的な形状変化が見られず極めて優れた耐水性を有することを見出している。反応層は、水と接する試料の表面に形成していることから、BaOを含有したIP系ガラスの耐水性の向上に何らかの形で寄与していることが考えられる。反応層の形成がIP系ガラスの耐水性に及ぼす影響は、第3章および第4章において考察していく。

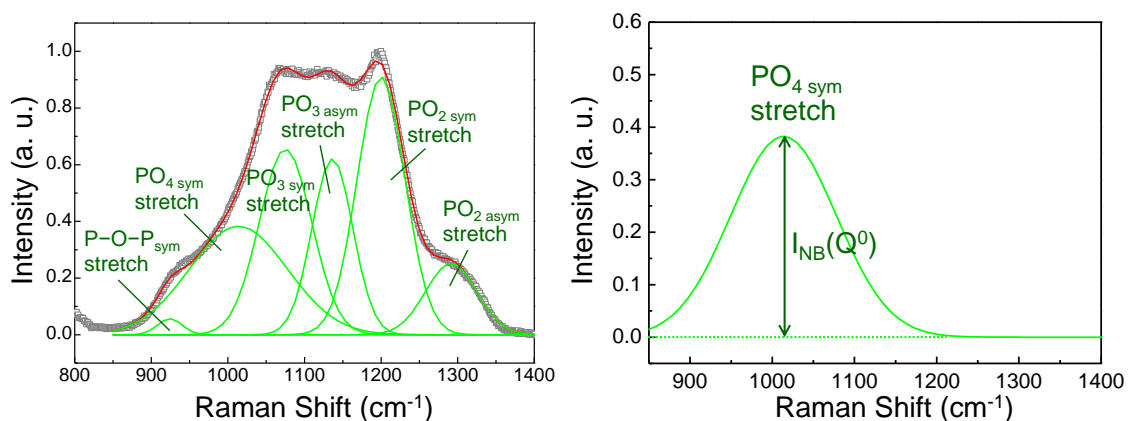


Fig. 2.11 波形分離後の各帰属ピークの強度算出

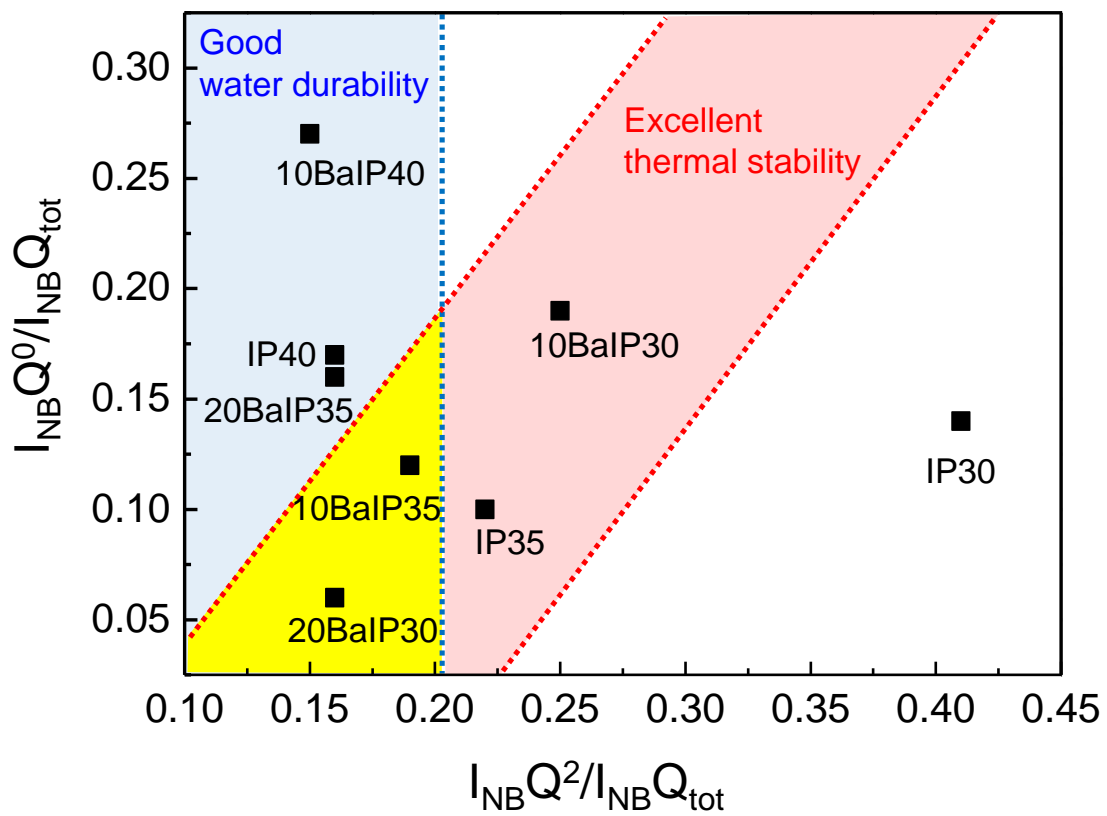


Fig. 2.12 ピーク強度比 $I_{NB}(Q^2) / I_{NB}(Q_{tot})$, $I_{NB}(Q^0) / I_{NB}(Q_{tot})$ を用いた IP 系ガラス組成の整理

2.5 結論

本研究では、IP ガラスに BaSO₄ を添加した $x\text{BaO}-(100-x)\{y\text{FeO}_z-(1-y)\text{P}_2\text{O}_5\}$ ($x=0, 10, 20$ mol%, $y = 0.30, 0.35, 0.40, z = 1-1.5$) ガラスについて、元素分析と鉄の価数分析の結果から求めた O/P 比と耐結晶化性及び耐水性、ラマンスペクトルによるガラスネットワーク構造の解析からガラス固化に必要な特性を満たす組成領域を調査した。また、被膜を形成しつつも良好な耐水性を有した 20BaIP35 ガラスについて浸出時間を変えて浸漬を行い、浸出量の時間変化から耐水性の時間依存性を調べた。

O/P = 3.19–3.38 の領域で結晶化による発熱ピークが見られず、優れた耐結晶化性を示した。試料ガラスの水への浸出量は O/P の増大に伴い減少し、O/P \geq 3.32 の領域で特に良好な耐水性を示した。O/P 比の増大に伴い、Q² 構造が減少し、Q¹, Q⁰ 構造が増加することから、ガラスネットワーク鎖長の変化により耐結晶化性が変化し、Q¹, Q⁰ 構造の増加による PO₄ 四面体における非架橋酸素の分極性の不均質性低減によって耐水性が向上したものと考えられる。

また、BaO を含有した IP 系ガラスは、浸出試験後の試料表面に可視光の波長以下の反応層の形成が確認された。反応層を形成した試料は、巨視的形狀の変化が見られず、重量減少量も低いことから、試料ガラスの耐水性に何らかの影響を及ぼしていると考えられる。

2.6 謝辞

第 2 章の研究は、以下の共同研究による研究成果の一部である。

平成 23–25 年度日本原子力研究開発機構およびセントラル硝子株式会社との共同研究「凝集沈殿物のリン酸塩ガラス固化に関する基礎検討」、「ガラス媒体によるスラッジの廃棄体かに係る技術検討」

参考文献

- [2-1] 日本原子力研究開発機構, JAEA-Review 64, 44 (2013).
- [2-2] A. Aloy, J.D. Vienna, R. Soshnikov, M.L. Elliott, E.W. Holtzschieder, A.V. Trofimenko, Improved Loading of Sulfate-Limited Waste in Glass (2006).
- [2-3] P.A. Bingham, R.J. Hand, Materials Research Bulletin 43, 1679 (2008).
- [2-4] P.A. Bingham, R.J. Hand, O.M. Hannant, S.D. Forder, S.H. Kilcoyne, Journal of Non-Crystalline Solids 355, 1526 (2009).
- [2-5] R.K. Brow, Journal of Non-Crystalline Solids 263&264, 1 (2000).
- [2-6] 長島弘三, 富田功, 分析化学, 183 (1969).
- [2-7] T. Ishibashi, H. Takebe, K. Morinaga, Journal of Ceramic Society of Japan 111, 5, 308 (2003).
- [2-8] R. Könnecke and J. Kirsch, EUR 9772 –EC static high-temperature leach test–Summary report of a European community interlaboratory round robin, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 20 (1985).
- [2-9] L. Ma, R.K. Brow, A. Choudhury, Journal of Non-Crystalline Solids 402, 64 (2014).
- [2-10] www.factsage.com
- [2-11] I. Amamoto, H. Kobayashi, N. Kitamura, H. Takebe, N. Mitamura, T. Tsuzuki, D. Fukayama, Y. Nagano, T. Jantzen, K. Hack, Journal of Nuclear Science and Technology 53, 1467 (2016).
- [2-12] X. Fang, C.S. Ray, A. Mogus-Milankovic, D.E. Day, Journal of Non-Crystalline Solids 283, 162 (2001).
- [2-13] A.Saitoh, N. Kitamura, L. Ma, P. Freudenberger, A. Choudhury, H. Takebe, R.K. Brow, Journal of Non-Crystalline Solids 460, 106 (2017).
- [2-14] L. Ma, R.K. Brow, L. Ghussn, M.E. Schlesinger, Journal of Non-Crystalline Solids 409,

131 (2015).

[2-15] L. Zhang, L. Ghussn, M.L. Schmitt, E.D. Zanotto, R.K. Brow, M.E. Schlesinger *Journal of Non-Crystalline Solids* 356, 2965 (2010).

[2-16] H. Takebe, T. Kobatake, A. Saitoh, *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B* 54, 4, 182 (2013).

H. Takebe, A. Saitoh, *セラミックス* 48, 12 (2013).

[2-17] R.K. Brow, D.R. Tallant, S.T. Sharon, T. Myers, C.C. Phifer, *Journal of Non-Crystalline Solids* 191, 45 (1995).

第3章 FeO-Fe₂O₃-P₂O₅系ガラスへの ZrO₂ 添加効果

3.1 緒言

本章では、高レベル廃液の濃縮・貯槽過程で発生した放射性スラッジを対象としてIP系ガラスへの廃棄物成分の充填性、特製への影響を評価する。

使用済み核燃料の再処理工程で発生した高レベル廃液は、脱硝酸・濃縮プロセスおよび貯蔵過程において再沈殿物を生成する。再沈殿物は、ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ (以下、ZMh) を主成分としており、ホウケイ酸塩ガラスへの溶解度が低い Mo 成分を濃縮するため、廃棄物の充填性の劣化を招くと懸念されている[3-1]。近年では、スラッジなどの Mo 成分を高レベル廃液から分離し、別途固化することで廃棄物充填量の向上を図ることも検討されている[3-2,3-3]。

このような Mo 成分を高濃度に含有する放射性スラッジの固化に IP ガラスを適用できるのではないかと考えた。リン酸塩ガラスは、MoO₃ を高濃度に含有してガラス形成できることが過去の研究からわかっている[3-4,3-5]。一方、ZMh の主要成分の一つである Zr 成分は、核燃料被覆材として用いられるジルカロイに由来する放射性元素であり[3-6]、リン酸塩ガラスに殆ど溶け込まないことが過去に報告されている[3-7]。現行のガラス固化体においても、白金族元素は、ガラスに溶解することなく、金属または酸化物として析出する[3-8]。析出した結晶相が化学的に安定かつ非晶質相の結晶化を促進しない場合、結晶相が混在した状態でもガラス固化体として機能すると考えられる。しかし、ZrO₂ の添加および結晶相の析出が鉄リン酸塩ガラスの特性や構造に及ぼす影響は明らかになっていない。

本章では、ZMh を構成する成分から、ZrO₂ を模擬廃棄物成分として選択し、IP ガラスに含有させ、ガラス形成の可否と耐水性を評価した。また、ラマン分光法を用いてリン酸塩ガラスネットワーク構造を評価し、ZrO₂ の添加がガラス構造に及ぼす影響を考察した。また、第2章において、BaOを含有した試料は、水への浸出量が減少し、耐水性試験による形状の変化が抑えられることが分かった。ZrO₂ を含有した試料においても効果が見られるか試験を行った。

3.2 実験方法

3.2.1 試料調製

試料ガラス組成は、 $x\text{ZrO}_2-(100-x)(0.3\text{Fe}_2\text{O}_3-0.7\text{P}_2\text{O}_5)$ ($x = 0, 1, 2, 3, 5, 10 \text{ mol\%}$) および $10\text{ZrO}_2-10\text{BaO}-80(0.3\text{Fe}_2\text{O}_3-0.7\text{P}_2\text{O}_5)$ とした。これらの試料は、従来の熔融急冷法によって製造された。ガラス組成系は、 ZrO_2 、 BaSO_4 試薬および予め調製した $30\text{Fe}_2\text{O}_3-70\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス粉末から調製した。原料(全量 25g)を秤量し、アルミナ乳鉢を用いて混合した。バッチを白金るつぽに入れ、大気中で 1300°C 、1 h 熔融させた。熔融物はカーボンモールドに流しだされ、急冷の後、ガラス組成に依存して $490-560^\circ\text{C}$ の温度で残留応力を除去するためにアニールされた。試料ガラスは、約 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で室温まで徐冷された。得られた試料は、XRD および SEM-EDS によってどのような相から構成されているか調べた。

3.2.2 浸出試験

作製した試料の耐水性は、PCT-B 浸出試験法[3-9]と MCC-2 高温浸出試験法に基づいて評価された。

PCT-B 法は、バルク試験で割れが生じた $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ および $\text{ZrO}_2-\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスを対象に ZrO_2 の添加効果を調べるために行われた。直径 $75-150 \mu\text{m}$ に粉碎された試料を超純水 50 mL に浸漬させ、 90°C の恒温槽中で 168 h 保持した。試験後の浸漬液を 3%硝酸で調整した後、浸漬液の元素濃度を ICP-MS を用いて測定し、規格化浸出速度 NR_i (g/cm^2) を算出した。 NR_i の計算式を式(4.1)に示す。

$$NR_i = \frac{C_i}{f_i \cdot (S \cdot V^{-1}) \cdot d} \quad (3.1)$$

ここで、 C_i は浸漬液中の元素 i の濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)、 f_i はガラス中の元素 i の質量分率 (wt%)、 S/V は試料の表面積と浸漬液の体積との比 (m^{-1})、 d は浸漬時間 (day) を示す。粉碎した試料の

表面積は、BET (FlowSorb II 2300, SHIMADZU, Japan) 一点法によって算出された比表面積を用いた。 NR_i の値は、2つの異なる試料を測定した平均値である。

MCC-2 浸出試験は、BaO の添加による巨視的形状の変化を調べることを目的に行われた。MCC-2 法の条件は、120°C, 72 h とし、単位表面積当たりの浸出量 $\Delta W/S$ (kg/mm²)から評価を行った。

3.2.3 構造解析

532nm の YAG レーザーを励起源とするマイクロラマン分光計 (NRS-5100, JASCO, Japan) を用いて各試料ガラスのラマンスペクトルを測定した。レーザーの出力は、約 50 mW であり、ビームは 50 倍の対物レンズを用いて ~10 μm の直径に集束された。ガラス上の少なくとも 2 つのスポットを測定してスペクトルの再現性を確認した。

3.3 実験結果

Fig. 3.1 は、 $x\text{ZrO}_2-(100-x)(0.3\text{Fe}_2\text{O}_3-0.7\text{P}_2\text{O}_5)$ ガラスの XRD パターンを示す。 ZrP_2O_7 に帰属される微結晶が $x \geq 3$ の試料中に析出した。SEM-EDS による試料の断面の観察により、直径 1–2 μm の粒子がマトリックス中に分布していた。XRD パターンではピークが見られない $x = 1$ の試料についても粒子が現れた。析出した粒子の分布は、 $x = 1-10$ mol% の試料について ZrO_2 含有量が増加するにつれて広がった。

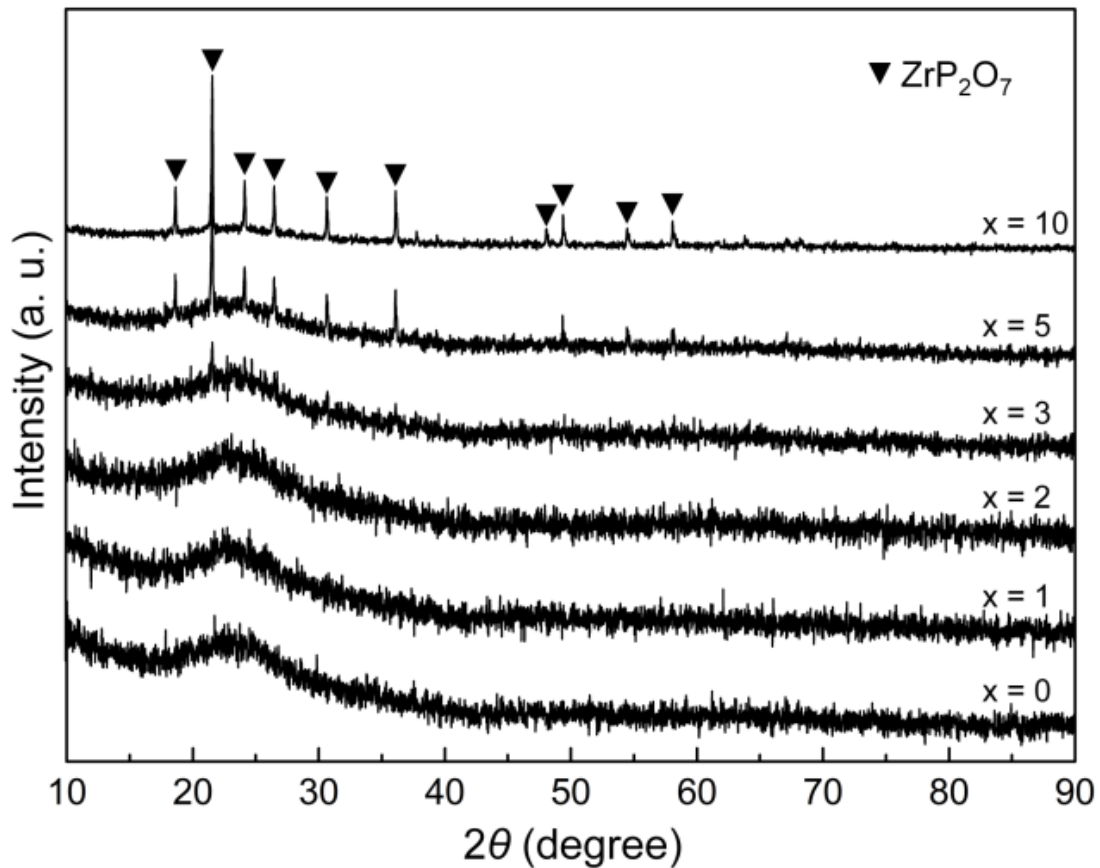


Fig. 3.1 ZrO₂の添加量 (x mol%) に伴う XRD パターンの変化

Fig. 3.2は、SEM-EDSによる $x = 10$ のガラスの選択領域における元素マッピングの画像を表す。粒子に含まれる元素は Zr および P 元素であり、Fig. 3.1 に示す XRD パターンの解析結果と一致する。元素分析結果から算出された Fe/P 比は、 $x = 0$ と $x = 10$ の場合でそれぞれ 0.39 ± 0.01 および 0.45 ± 0.07 を示した。ZrO₂ 含有量が大きな組成ほど高い Fe/P 比を有することが分かる。

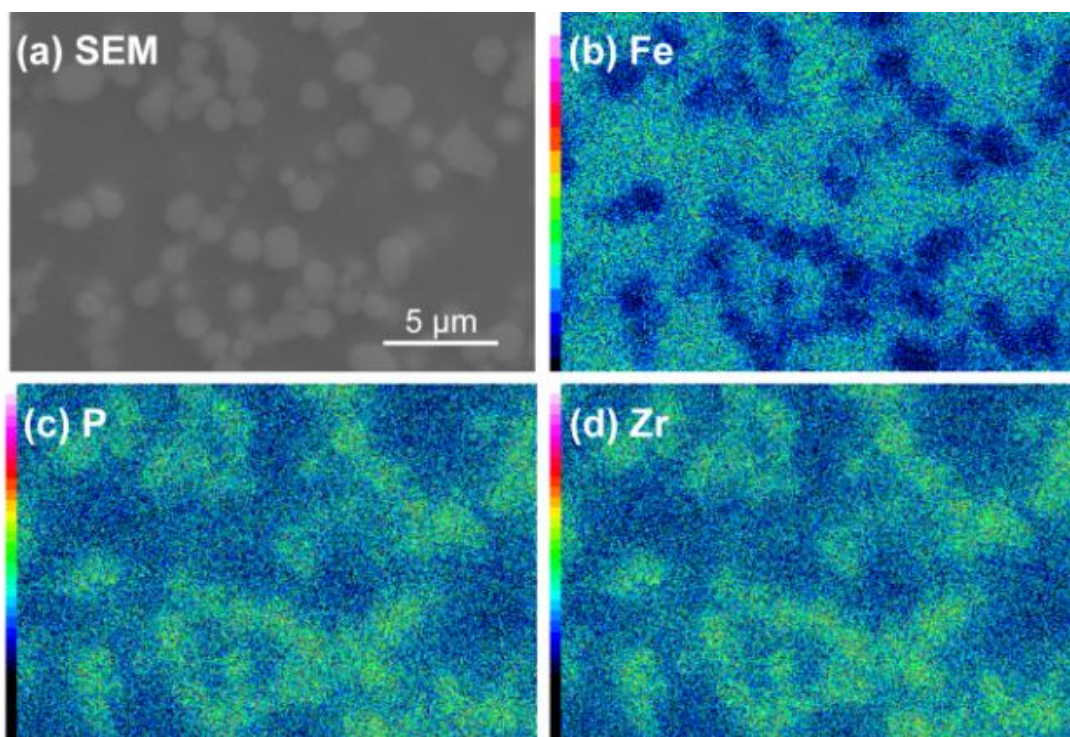


Fig. 3.2 ZrO₂ 含有量 $x=10$ の試料における SEM-EDS を用いた元素マッピング

Fig. 3.3 は、PCT-B 法による $x = 0-10$ mol% のサンプルについて得られた P および Fe 元素の浸出速度を示す。浸出速度は、各試料ガラスに含有されている元素濃度で規格化された。P 元素の浸出速度は、ガラス中の ZrO₂ 濃度の増加と共に減少した。 $x = 10$ 試料の P 元素の浸出速度は、 3.5×10^{-7} g/(cm²·day) であった。一方、Fe 元素の浸出速度は実験誤差内で変化しなかった。ICP-MS による浸漬液の測定結果から Zr 元素が検出されなかったことから、ZrP₂O₇ 結晶は溶解しなかったと判断した。

Fig. 3.4 は、浸漬条件 120°C, 72 h における MCC-2 高温浸出試験の前後の試料外観を示す。 $x = 10$ の試料は、浸漬試験後に破碎された (Fig. 3.4 (b))。これに対して、Fig. 3.4 (c) に示す

ように、10 mol% BaO を含有した $x = 10$ 試料の巨視的な形状の変化は観察されなかった。ガラスの表面は、Fig. 3.4 (c) に示すように干渉色を呈する反応層によって覆われていた。168 時間浸漬した 10 mol% BaO を含有した $x = 10$ 試料の $\Delta W/S$ の値は、 $< 5.7 \times 10^{-10} \text{ kg}/(\text{mm}^2 \cdot \text{day})$ を示し、試料の初期重量の $< 0.02\%$ に相当した。

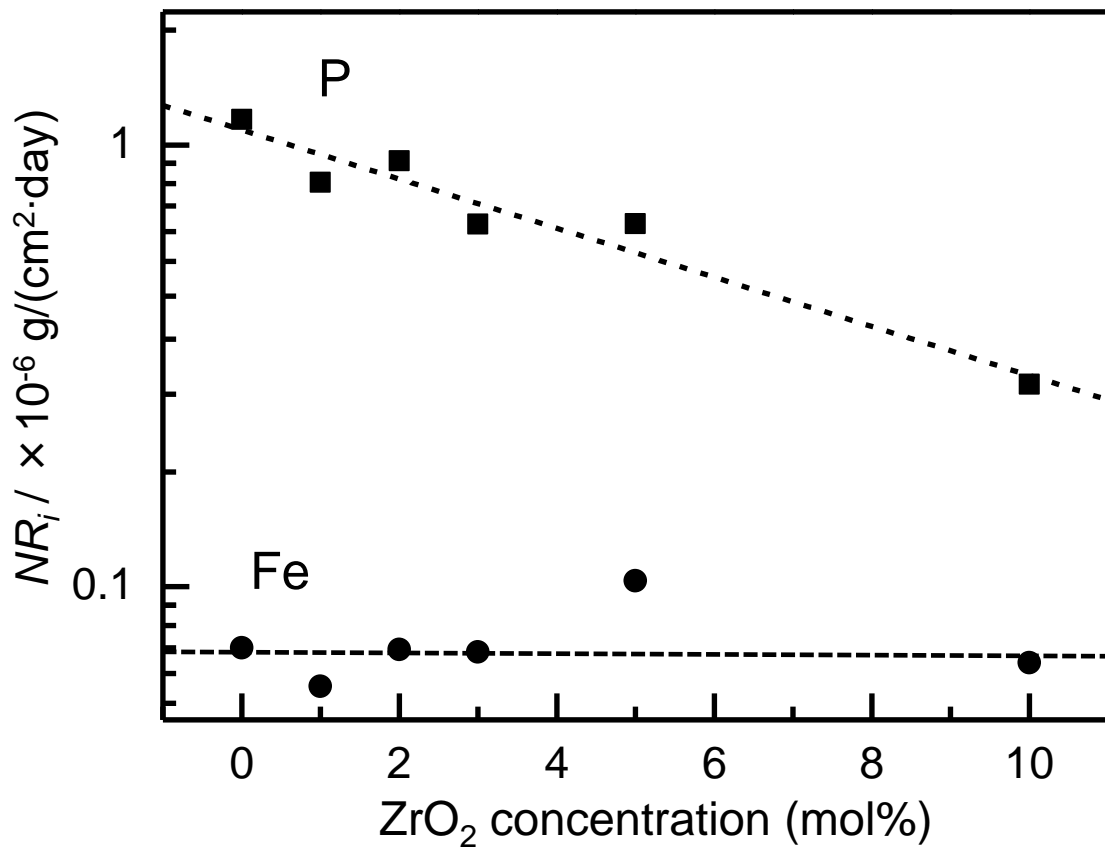


Fig. 3.3 PCT-B 法による P 元素および Fe 元素の規格化浸出量

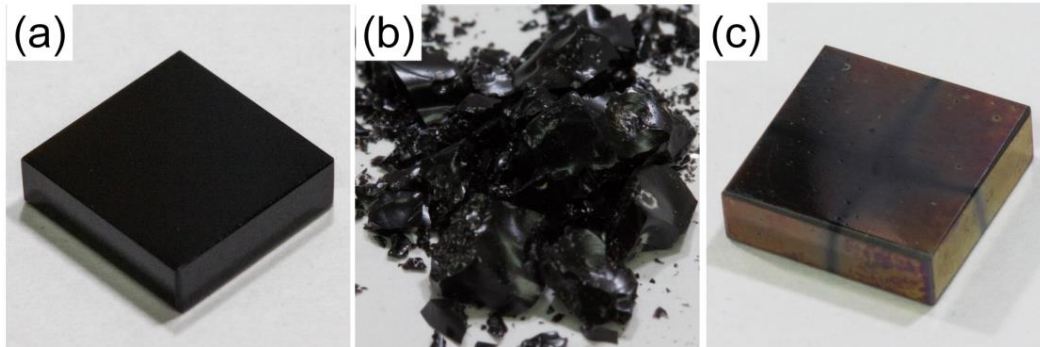


Fig. 3.4 浸漬試験前後の試料外観; (a) 浸漬試験前、(b) 168 h 浸漬後の ZrO_2 含有量 $x = 10$ 試料、(c) 168 h 浸漬後の 10 mol% BaO を含有した $x = 10$ 試料

Fig. 3.5 に作製した試料ガラスと ZrP_2O_7 結晶のラマンスペクトルを示す。リン酸塩ガラスネットワークに由来する代表的なバンドを以下に示す[3-10]。1300 と 1200 cm^{-1} のピークは、 Q^2 構造の非架橋酸素を持つ非対称および対称ストレッチングモードにそれぞれ対応する。 1130 cm^{-1} および 1060 cm^{-1} のピークは、非架橋酸素を有する P-O 非対称および対称ストレッチングモード (Q^1) によるものである。 950 cm^{-1} にみられるピークは、オルトリン酸 (Q^0) 単位の非架橋酸素の対称 P-O 伸縮モードに起因する。 750 および 710 cm^{-1} のピークは、 Q^1 単位の非架橋酸素および Q^2 単位の架橋酸素を有する P-O-P 伸縮モードを用いた対称 P-O-P 伸縮モードに帰属される。 ZrO_2 添加量の増大とともに、 Q^2 構造に由来する 1200 cm^{-1} のピークが減少し、 Q^1 構造に帰属される 1060 cm^{-1} および 1130 cm^{-1} のピークが相対的に増大した。また、 $x = 5-10$ のラマンスペクトルにおいて、 ZrP_2O_7 結晶由来のピークが現れた。この 1090 cm^{-1} および 1160 cm^{-1} のピークは、 ZrO_2 添加量とともに増大した。

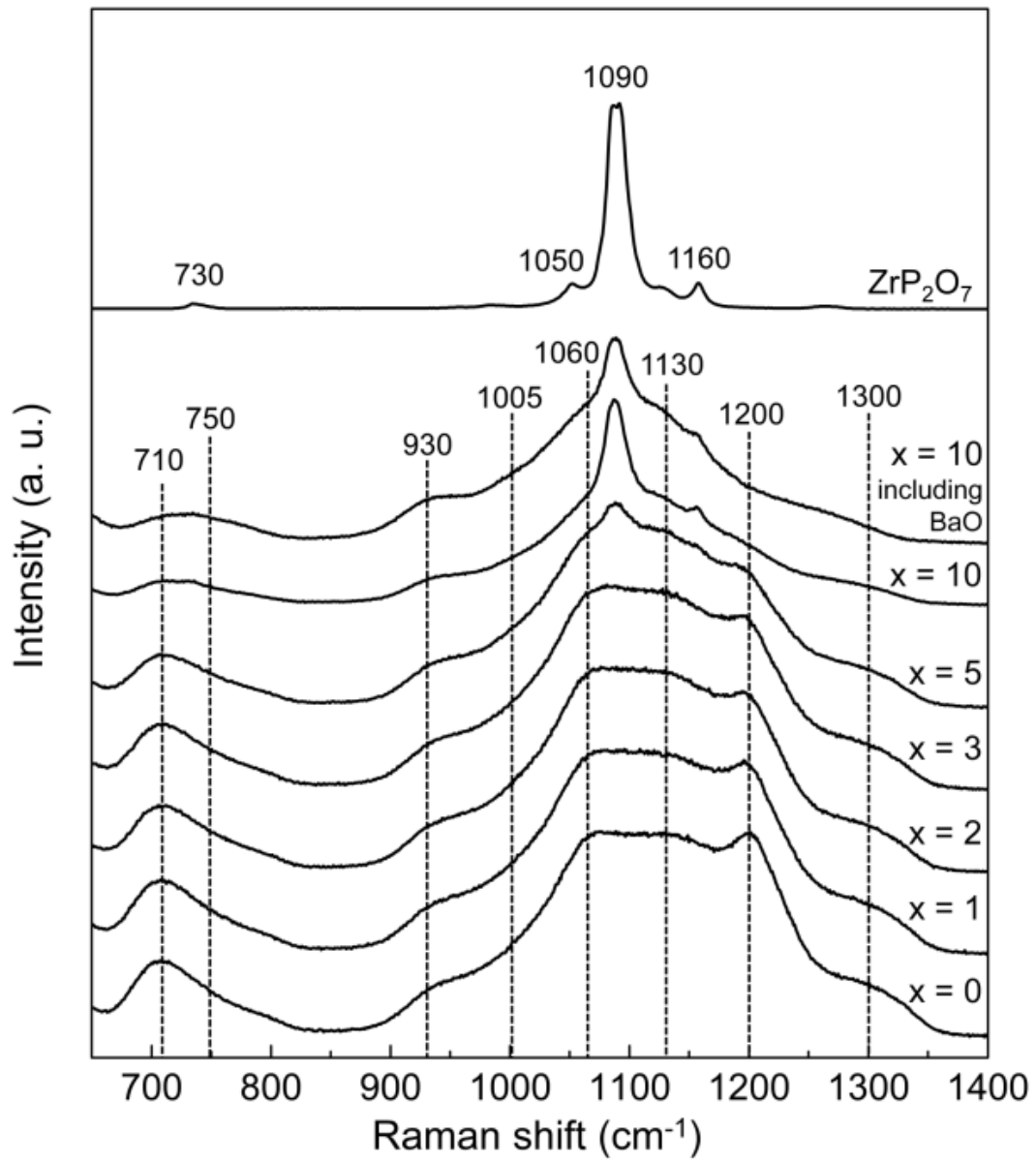


Fig. 3.5 x = 0–10 mol% ZrO₂を添加した IP 系ガラスのラマンスペクトル

3.4 考察

ZrP₂O₇結晶相[3-11]は、ZrO₂を含有したIPガラスから検出された (Fig. 3.1)。SEM-EDSの結果から ZrP₂O₇結晶相の粒径は、1–2 μm 程度であり、ガラスマトリクス中に分散する形で存在していた。ZrP₂O₇結晶は、 $x = 1$ 試料においても観察され、ZrO₂添加量とともに増加する傾向を示すことから、Zr 成分は、ガラスマトリクス中に殆ど溶解していないことが分かる。析出した ZrP₂O₇結晶は、(P₂O₇)⁴⁻ 二量体 (Q¹ 構造) を有する[3-12]。この (P₂O₇)⁴⁻ 二量体は ZrO₂ によってリン酸塩ネットワークから引き抜かれたものであると推察される。その結果、ガラスマトリクス中の P₂O₅ 濃度が減少し、Q² 構造から Q¹、Q⁰ 構造へのリン酸塩ガラスネットワーク構造の変化が起こったと考えられる。

PCT-B 法による水への浸出試験において、ZrO₂の添加量が増大するほど良好な結果を示した理由は Q² 構造の減少に由来する[3-13,3-14]。一方、バルク試料を用いた耐水性試験では、ZrO₂の添加量にかかわらず、一様に巨視的な割れを生じた。これは、ZrO₂がリン酸塩構造中の Q¹ 構造を選択的に引き抜くため、局所的に Q² 構造が残る不均一なガラス構造となっているためだと考えられる。

バルクによる浸出試験において、BaO の含有は、巨視的な形状変化を抑制する結果となった。BaOの添加は、Q² 構造を減少させることが第2章の研究より明らかになっていることから、ガラス構造の不均一性を改善し、耐水性の向上に寄与したと考えられる。また、BaO を含有した試料は、第2章の結果と同様に、浸出試験後の試料表面に干渉色を伴う反応層の形成が確認された。ガラス成分の溶出は、水と接する試料表面において進行する。よって、反応層の形成といった表面微細構造の変化が試料の耐水性に何らかの影響を及ぼすことは十分に考えられる。BaOの添加による割れ抑制効果は、劇的であったことから、この反応層についても耐水性の向上に貢献しているのではないかと推察される。

3.5 結論

本章は、 ZrO_2 を含有させた $FeO-Fe_2O_3-P_2O_5$ ガラスの耐水性の組成依存性と ZrO_2 の添加によるガラス構造の変化を調べた。 $1-2\ \mu m$ の ZrP_2O_7 粒子は、 ZrO_2 を1 mol%以上含有した試料中に析出した。ラマン分光法による構造解析から、ガラス中に析出した ZrP_2O_7 結晶の形成によって Q^2 構造に由来するピークが減少し、 Q^1 、 Q^0 構造のピークが相対的に増大した。このリン酸塩ガラス構造の変化により、PCT-B法における水への浸出量の低減を説明することができる。 BaO を10 mol%含有した $ZrO_2-FeO-Fe_2O_3-P_2O_5$ ガラスは、MCC-2試験において巨視的形狀の変化が抑えられた。この理由としては、ガラス構造の不均一性の緩和や試料表面に形成された反応層の影響が考えられる。特に、反応層に関しては、第2章および第3章の結果から耐水性との関連が認められるものの、どのように試料ガラスの耐水性に寄与しているかわかっていない。よって第4章では、この反応層のキャラクタリゼーションを行うことで、反応層の形成と耐水性の関係を明らかにすることとした。

3.6 謝辞

本章の研究は、資源エネルギー庁「平成26-28年度次世代再処理ガラス固化技術基盤研究事業」および「平成29-30年度放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術基盤研究事業」による研究成果の一部である。

参考文献

- [3-1] T. Izumida, F. Kawamura, *Journal of Nuclear Science and Technology* 27, 267 (1990).
- [3-2] 日本原子力研究開発機構, 酸化鉄吸着剤による Mo 分離要素技術開発 (2010).
- [3-3] 独立行政法人日本原子力研究開発機構, 平成 24 年度地層処分技術調査等事業 高レベル放射性廃棄物処分関連先進的地層処分概念・性能評価技術高度化開発 報告書 (2013).
- [3-4] J. Subcik, L. Koudelka, P. Mosner, L. Montagne, G. Tricot, L. Delevoye, I. Gregora, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355, 970 (2009).
- [3-5] A. Mogus-Milankovic, A. Santic, A. Gajovic, D.E. Day, *Journal of Non-Crystalline Solids* 325, 76 (2003).
- [3-6] T. Torimaru, T. Yasuda and M. Nakatsuka, *J. Nucl. Mater.*, 238, 169–174 (1996).
- [3-7] H. Wang, Q. Liao, F. Wang and H. Zhu, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 453, 125–130 (2016).
- [3-8] 核燃料サイクル開発機構東海事業所, 高レベル放射性廃棄物の高減容固化処理プロセスの構築 高減容固化処理プロセスの検討および要素技術の開発試験 (技術報告) (1999).
- [3-9] “Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear, Hazardous, and Mixed Waste Glasses and Multiphase Glass Ceramics : The Product Consistency Test (PCT)”, ASTM C1285-02 (2008).
- [3-10] Kitheri Joseph, M. Premila, G. Amarendra, K.V. Govindan Kutty, C.S. Sundar, P.R. Vasudeva Rao, *Journal of Nuclear Materials* 420, 49 (2012).
- [3-11] H. Birkedal, A.M.K. Andersen, A. Arakcheeva, G. Chapuis, P. Norby, P. Pattison, *Inorganic chemistry* 45, 4346 (2006).
- [3-12] L. Zhang, R.K. Brow, *Journal of American Ceramic Society* 94, 9, 3123 (2011).
- [3-13] R.K. Brow, D.R. Tallant, S.T. Myers, C.C. Phifer, *Journal of Non-Crystalline Solids* 191,

45 (1995).

[3-14] H. Takebe, T. Kobatake, A. Saitoh, Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B 54, 182 (2013).

第 4 章 BaO-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ ガラスの耐水性に及ぼす

水との反応層の影響

4.1 緒言

第 3 章の結果より、BaO を含有した試料において浸出試験後の試料表面に干渉色を伴う反応層を形成し、巨視的な形状変化が抑えられることを見出した。我々は、この反応層の形成が耐水性の向上に寄与したと考え、反応層のキャラクタリゼーションから耐水性との関係を明らかにすることとした。

耐水性試験後の IP ガラス表面の組成変化は、過去にも数件報告されている。矢野ら[4-1]は、Cr₂O₃, CoO および Al₂O₃ を含有させた鉄リン酸塩ガラスにおいて、90°C, 168 h の条件で水への浸漬試験を行った試料表面の組成を X 線光電子分光法 (XPS) によって評価している。浸漬試験後の試料表面の組成は、浸漬前と比較して Fe₂O₃-rich となっており、この組成変化が IP 系ガラスの耐水性向上に寄与するのではないかと報告している。また、Ma ら[4-2]は、Na₂O-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ ガラスにおいて、浸出試験後試料の組成変化を調べており、一部のガラス組成条件においてガラスマトリクスと異なる変質層の形成を示唆している。しかしながら、このような表面組成の変化および変質層の形成が具体的にどのようにして起こり、どのような機能を有しているかは、いまだ十分に明らかになっていない。

本章では、反応層の形成が BaO-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ ガラスの耐水性に及ぼす影響に着目した。反応層の形成挙動が異なる試料について、浸漬時間の観点から反応層の形成と浸出量の関係性を評価した。また、反応層について、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて特徴づけ、形成プロセスを微細構造の観点から考察した。

4.2 実験方法

4.2.1 試料調製

第2章で作製した試料ガラスより、BaOの添加によって反応層の形成挙動が異なる3種類の試料 $x\text{BaSO}_4-(100-x)\{0.35\text{FeO}_z-0.65\text{P}_2\text{O}_5\}$ ($x = 0, 10, 20 \text{ mol}\%$, $z = 1-1.5$) を本章での評価に用いた。以降、 BaSO_4 を含有した IP ガラス試料を記載する場合は、 BaSO_4 の組成比 x (mol%) と使用した IP ガラスより $x\text{BaIP}35$ と略記する。また、 BaSO_4 は、溶融過程で硫酸成分が揮発することで BaO として IP ガラス中に含有される[4-3]。

4.2.2 浸出試験

浸出試験は MCC-2 高温浸出試験法に基づき、 120°C 、24–168 h の条件で行われた。実験手順は、第2章と同様である。

試料ガラスの耐水性は、単位表面積当たりの浸出量 $\Delta W/S$ (kg/mm^2)、試験後の pH および規格化浸出量 (R_i) から評価した[4-4]。 $\Delta W/S$ および試験後の pH は第2章と同様の方法で測定され、3つの異なる試料を測定した平均値を結果に用いた。規格化浸出量 R_i (kg/mm^2) は、ICP 質量分析 (ICP-MS) (Varian 820-MS, Varian, USA) を用いて測定された浸漬液中の元素濃度から算出した。 R_i の計算式を式(3.1)に示す。

$$R_i = \frac{C_i}{f_i \cdot (S \cdot V^{-1})} \quad (3.1)$$

ここで、 C_i は浸漬液中の元素 i の濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)、 f_i はガラス中の元素 i の質量分率 (wt%)、 S/V は試料の表面積と浸漬液の体積との比 (m^{-1}) を示す。 R_i の値は、2つの異なる試料を測定した平均値を用いた。

4.2.3 反応層の組織観察

浸漬試験後の 20BaIP35 ガラス表面に形成した反応層の微細構造は、FE-SEM (S-5500, HITACHI, Japan) および 200 kV TEM (JEM-2100, JEOL Ltd., Japan) によって評価された。TEM 用の試料は、エタノール中で試料ガラスから剥離した反応層の破片を TEM グリッドに滴下することで作製された。作製した試料について、電子線回折法およびエネルギー分散型 X 線分光法 (TEM-EDS) による分析を行った。

4.3 実験結果

4.3.1 重量減少量の時間変化

Fig. 4.1 は、浸漬時間に伴う IP35, 10BaIP35, 20BaIP35 ガラスの浸出量変化を示す。IP35 ガラスの $\Delta W/S$ は、浸漬時間とともに増加し、168 h 浸漬の値は $\sim 1.1 \times 10^{-8} \text{ kg/mm}^2$ (初期重量の $< 0.3\%$) を示した。一方、BaO を含有した試料ガラスは、初期の重量減少を除き、浸漬時間による変化がほとんどみられなかった。これらのガラス試料は、168 h 浸漬において、IP35 ガラスの 1/10 の $\Delta W/S$ 値を示した ($< 1.0 \times 10^{-9} \text{ kg/mm}^2$, 初期重量の $< 0.03\%$)。各試料ガラスにおける浸漬液の pH の時間変化を Fig. 4.2 に示す。BaO の含有量が少ない試料ほど浸漬時間の経過に従い浸漬液が酸性側へシフトした。Fig. 4.3 に 20BaIP35 ガラスから溶出された Ba, P および Fe 元素の規格化浸出量を示す。20BaIP35 ガラスは、代表組成として用いられた。P > Ba > Fe の順に優先的に溶出し、72 h を境に溶出速度が抑えられた。

4.3.2 浸出試験後の試料の外観変化

浸漬試験前後の試料外観を Fig. 4.4 に示す。120°C で 168 h 浸漬した IP35 ガラスは、試験片に割れが生じた (Fig. 4.4 (b))。割れの程度は浸漬時間に伴い増大し、誤差が増大する原因となった。浸漬試験後の BaO 含有 IP (BaIP) ガラスは、巨視的な形状変化がみられず、表面に干渉色が現れた (Fig. 4.4 (c))。試料表面にみられる十字の模様は、試料を吊り下げていたテ

フロン糸の痕である。テフロン糸と接していた試料面には、ほとんど反応層が形成されていなかった。

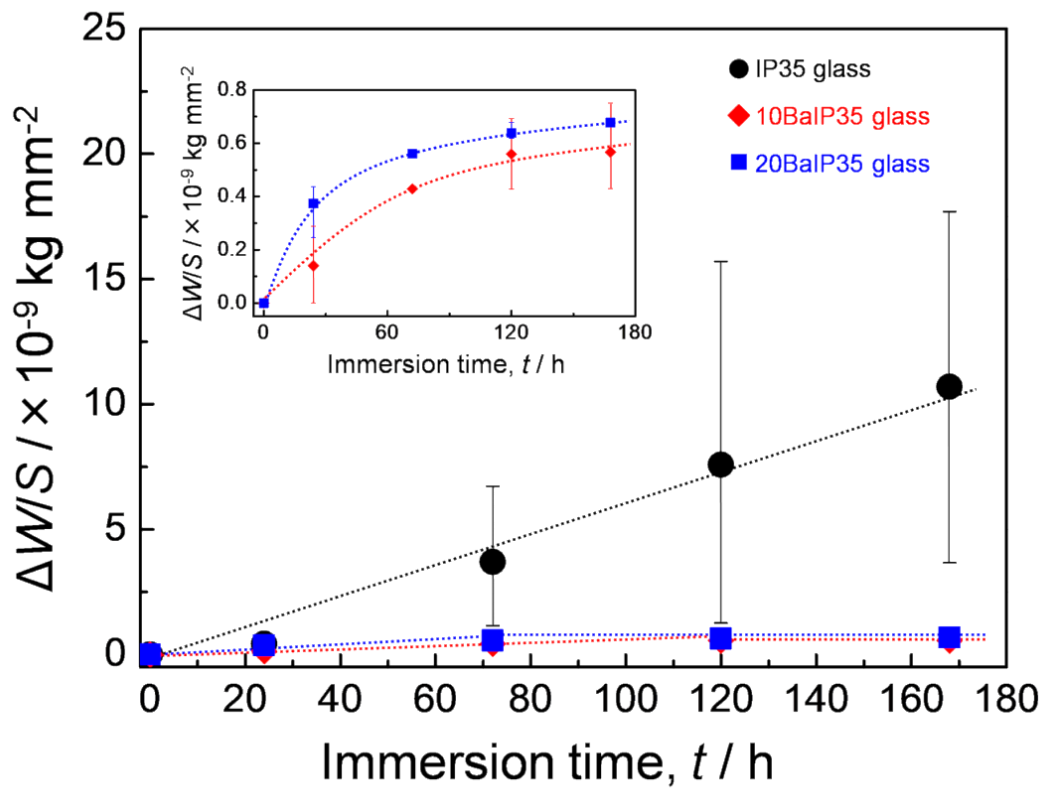


Fig. 4.1 BaO-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ ガラスにおける浸出量の時間変化

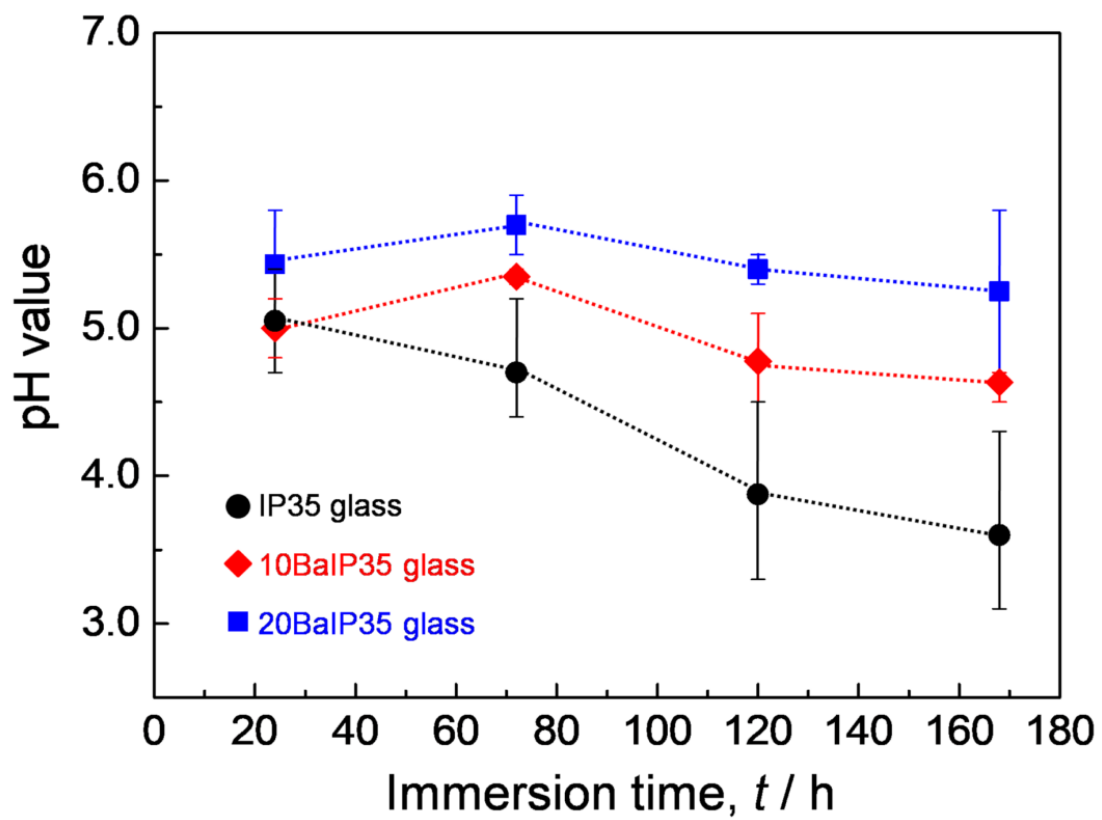


Fig. 4.2 BaO-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ ガラスにおける試験後 pH の時間変化

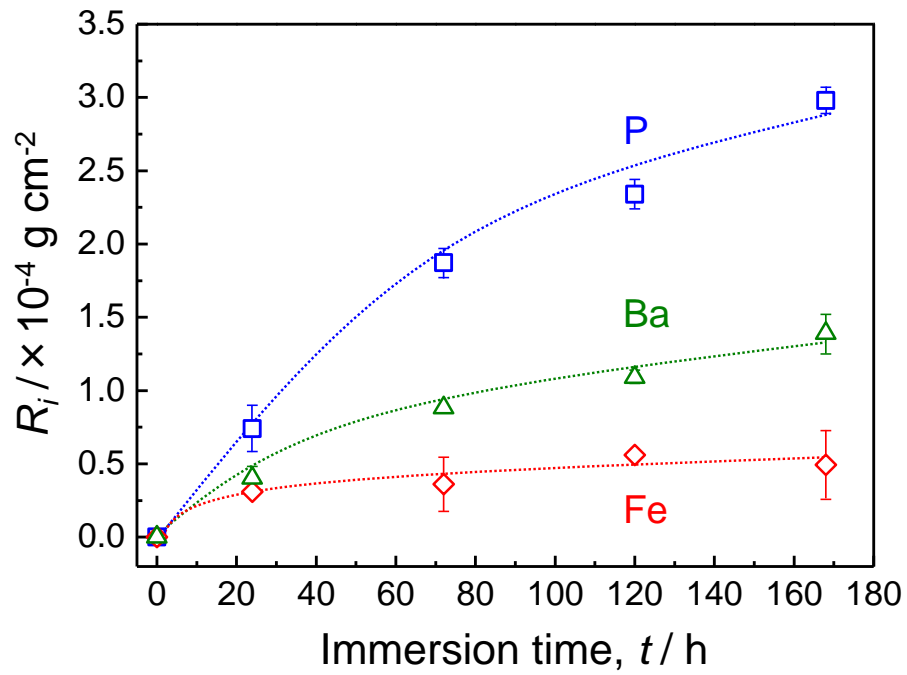


Fig. 4.3 20BaIP35 ガラスにおける Ba, P および Fe 元素の規格化浸出量

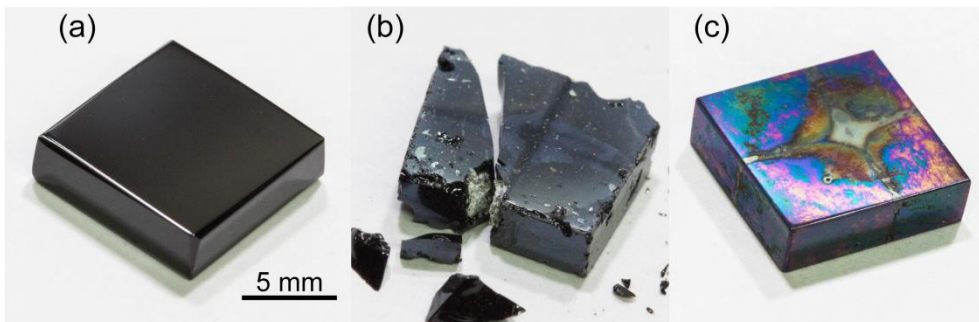


Fig. 4.4 浸漬試験片の外観写真; (a) 浸漬試験前のガラス試料、(b) 168 h 浸漬後の IP35 ガラス、(c) 168 h 浸漬後の 20BaIP35 ガラス

4.3.3 反応層の断面観察

Fig. 4.5 に (a) 24 h および (b) 168 h 浸漬させた 20BaIP35 ガラスの断面 FE-SEM 像を示す。以降の評価には、代表組成として 20BaIP35 ガラスを用いた。Fig. 4.5 より、ガラスマトリクス上に反応層の形成を確認した。反応層とガラスの間には隙間がみられ、168 時間浸漬された試料のガラスマトリクスには、溶出痕と考えられる幅 200 nm, 深さ < 1 μm の空隙が数多く観察された。各浸漬時間における反応層の厚さは、FE-SEM 像から測定された。浸漬時間 24, 72 および 120–168 h における反応層の厚さは、それぞれ 60–120, 120–170, 150–230 nm となった。Fig. 4.6 に 20BaIP35 ガラスにおける、反応層の厚さと重量減少量の関係を示す。反応層の厚さは浸漬時間とともに増加し、120 h 以降に概ね一定となった。試料ガラスの重量減少量は、反応層の厚さの増加とともに抑制傾向にあることから、反応層の形成によって試料ガラスの溶出が抑制されると判断した。

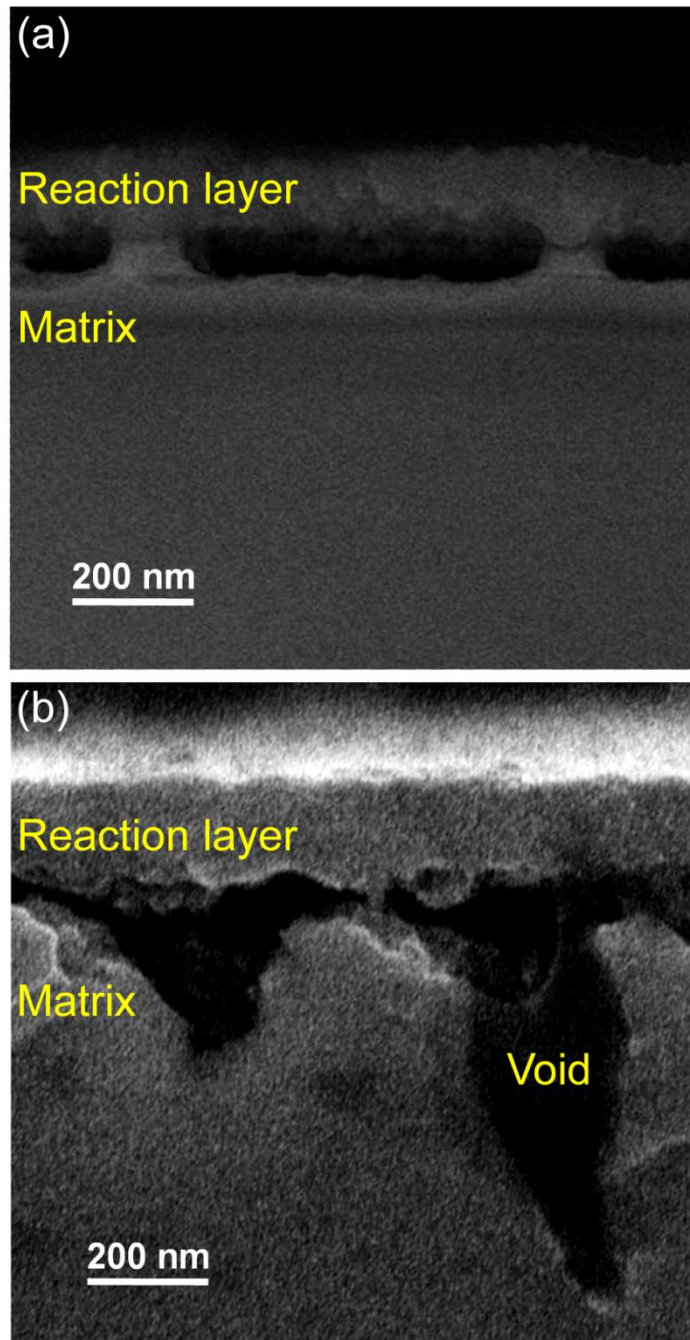


Fig. 4.5 浸漬試験後の20BaIP35 ガラス断面のFE-SEM 像; (a) 24 h 浸漬後、(b) 168 h 浸漬後

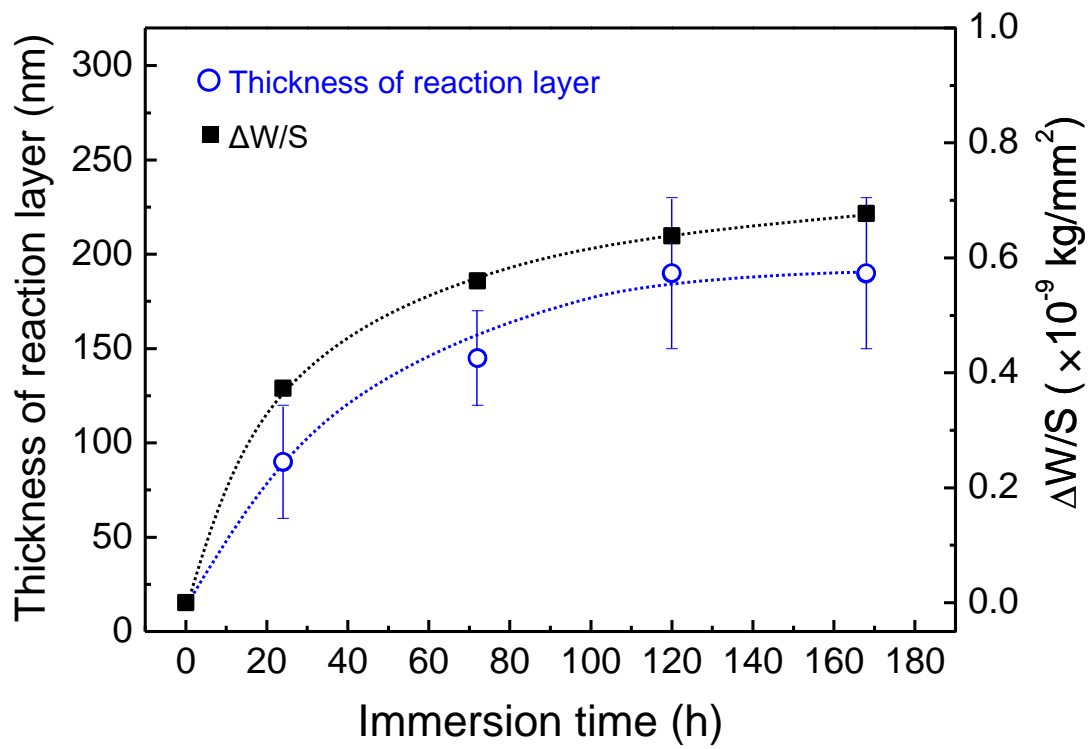


Fig. 4.6 20BaIP35 ガラスにおける反応層の厚さと浸出量の時間変化

4.3.4 反応層の組成および構成相

Fig. 4.7 に 168 h 浸漬させた 20BaIP35 ガラスに形成した反応層の (a) TEM 明視野像および (b) FE-SEM 像を示す。明視野像にみられる斑なコントラストは、FE-SEM にみられる凝集組織によるものと考えられる。

Table 4.1 に浸漬試験前の 20BaIP35 ガラスと反応層のカチオン比 Fe/P および Ba/P を示す。反応層のカチオン比は、TEM-EDS による元素分析の結果から算出した。いずれの試料からも酸素元素が検出されたことから、反応層は酸化物から構成されていることがわかる。反応層の Fe/P 比は、 11 ± 2 となり、試験前のガラス試料と比較して Fe-O の割合が大きく増加した (Fe/P = 0.5 \rightarrow 11)。また、反応層から Ba 元素は検出されなかった (<1 at%)。

直径 $\sim 1.4 \mu\text{m}$ の制限視野絞りをを用いた反応層の制限視野電子回折 (SAED) パターンを Fig. 4.8 (a) に示す。SAED パターンは、リング状を示し、0.25–0.35 nm 近傍のブロードなリングといくつかのデバイリングが観察された。このデバイリングは、面間隔 (d 値) 0.225, 0.198, 0.173 および 0.156–0.148 nm からの回折である。Fig. 4.8 (b) に直径 $\sim 140 \mu\text{m}$ の制限視野絞りをを用いた反応層の SAED パターンを示す。SAED パターンより、リング状に整列した微結晶からのスポットパターンと薄くブロードなリングがみられた。各スポットパターンは、d 値 0.225, 0.198, 0.173, 0.156 および 0.148 nm から回折しており、この面間隔は 6-line ferrihydrite と一致した (Table 4.2) [4-5-4-7]。

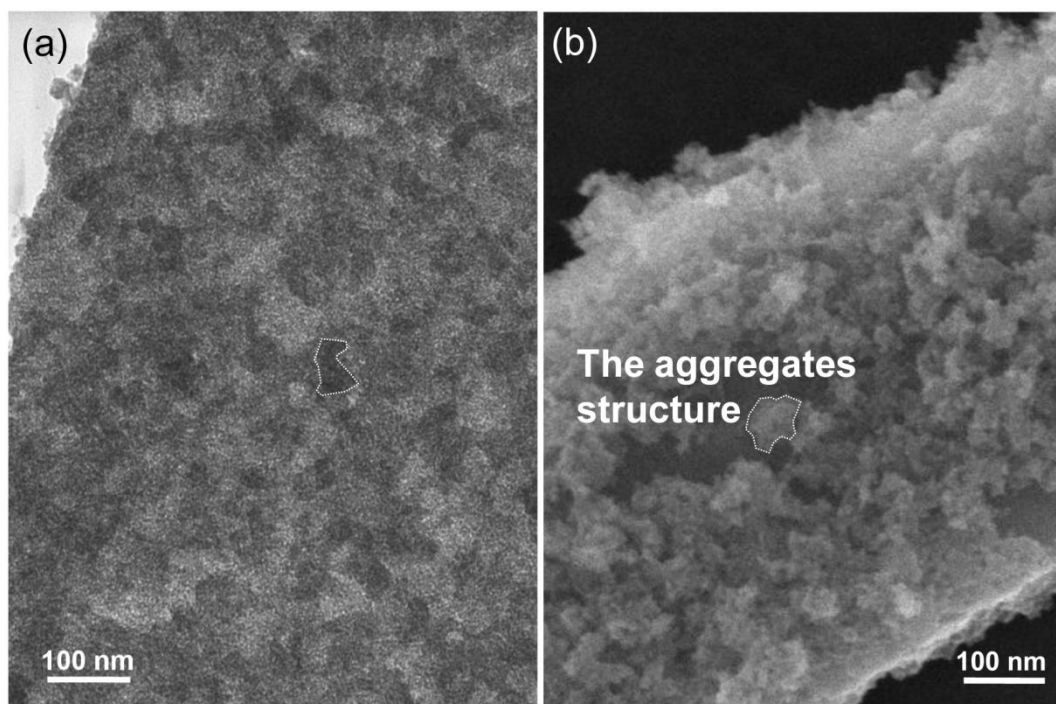


Fig.4.7 反応層の顕微鏡像; (a) TEM 明視野像、(b) FE-SEM 像

Table 4.1 浸漬試験前の 20BaIP35 ガラスと反応層のカチオン比

Sample	Fe/P (Atomic ratio)	Ba/P (Atomic ratio)
20BaIP35 glass (Before the test)	0.5 ± 0.02	0.19 ± 0.01
Reaction layer	11 ± 2	< 1

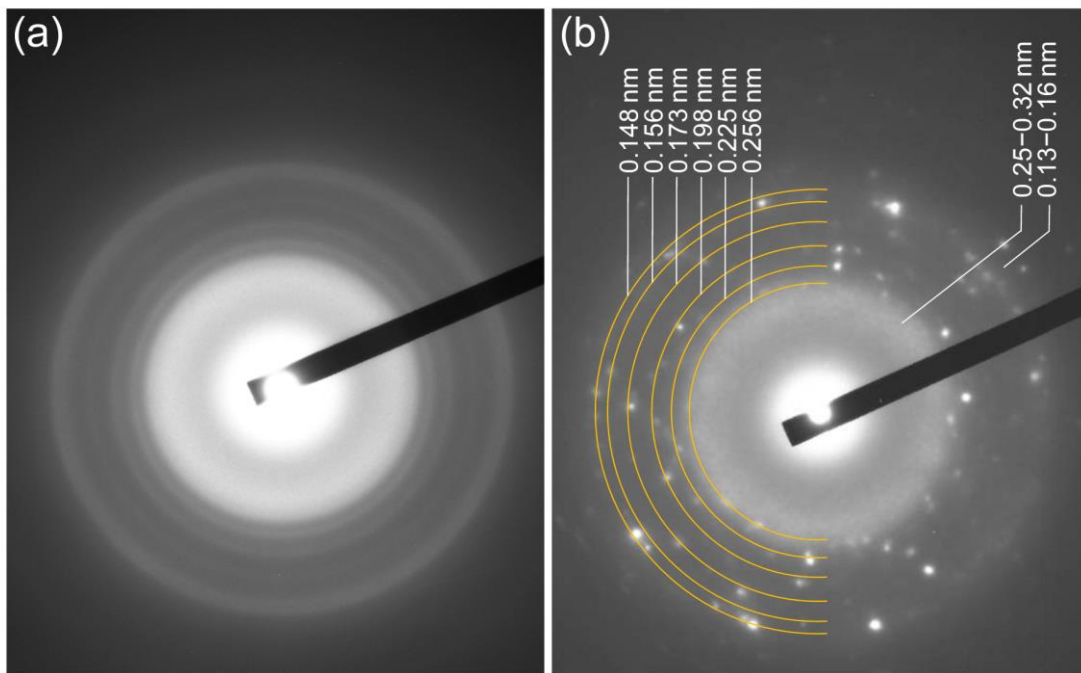


Fig. 4.8 168 h 浸漬した 20BaIP35 ガラスに形成した反応層の SAED パターン、制限視野絞りは (a) $\sim 1.4 \mu\text{m}$ および (b) $\sim 140 \text{ nm}$ を用いた.

Table 4.2 6-line ferrihydrite の回折線と帰属

d-values, d / nm from SAED	d-values, d / nm from ref. ^[4-5-4-7]	Description
0.256	0.253 ± 0.003	110 reflection
0.225	0.224 ± 0.001	112 reflection
0.198	0.198 ± 0.001	113 reflection
0.173	0.172 ± 0.002	114 reflection
0.156	0.150 ± 0.001	115 reflection
0.148	0.148 ± 0.001	300 reflection

4.4 考察

4.4.1 水への浸出挙動に対する反応層の役割

浸出試験の結果より、BaO を含有した IP ガラスは試料表面に反応層が形成し、反応層の厚さの増加とともに重量減少が抑制された。これは、形成した反応層が保護皮膜として作用していると考えられる。本項では、溶出試験の結果に基づき、反応層を形成した試料におけるガラス成分の溶出挙動を考察した。

Fig. 4.1 のように重量減少量の変化から水への浸出量を考える場合、反応層の形成によって重量が変化し、誤差を生じる可能性がある。したがって、ICP-MS によって評価した浸出液中のカチオン濃度から反応層と水への浸出量との関係性を検討した。溶液中のカチオン濃度から算出した単位表面積当たりの水への浸出量 $\Delta W/S$ (kg/mm^2) の浸出時間依存性を Fig. 4.9 に示す。 ΔW の値は、溶液中の Ba, Fe, P 元素の濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$) を浸漬液の体積 (m^3) で除したのち、合計したものである。単位表面積 S は、試験片の表面積を用いた。 $\Delta W/S$ は、浸漬時間とともに勾配が緩やかになる曲線をとおり、2 乗した値は浸漬時間に対してほぼ勾配 1/2 の直線になった ($\Delta W/S \propto \sqrt{t}$)。この結果は、BaIP ガラスの水への溶出が拡散によって律速されていることを示す[4.8,4.9]。

ガラス固化体のように硬質で緻密な固化体の場合、主に固化体表面の溶解速度が律速因子となる[4.10]。しかし、BaIP ガラスの水への浸出挙動は、 \sqrt{t} に比例することから、試料表面に形成した反応層を通しての拡散が浸出反応を律速していると考えられる。したがって、反応層は、拡散現象を伴う緻密な組織を有しており、保護皮膜として機能することによって耐水性の向上に寄与することが明らかとなった。

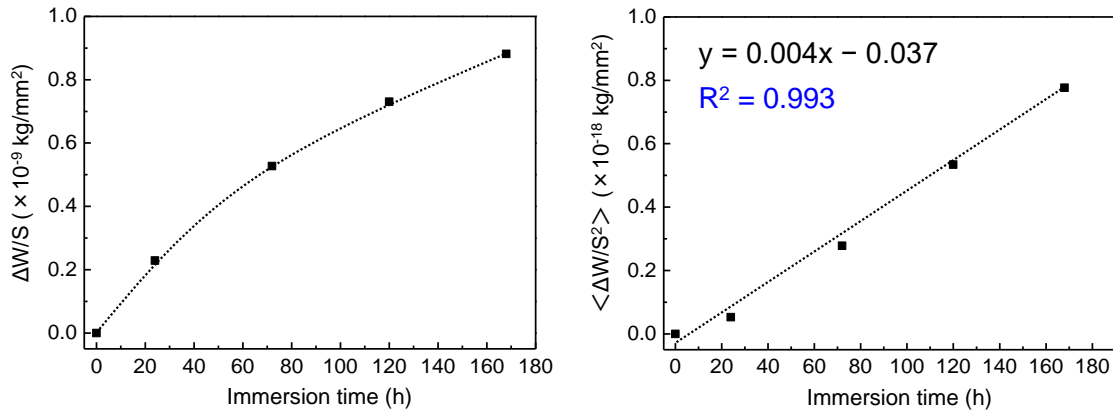


Fig. 4.9 溶液中のカチオン濃度から算出した単位表面積当たりの水への浸出量 $\Delta W/S$ および $\langle \Delta W/S^2 \rangle$ の水への浸漬時間依存性

4.4.2 反応層の構成相と形成要因

SAED パターンより、20BaIP35 ガラスに形成する反応層は、6-line ferrihydrite 相を有することがわかった。Ferrihydrite は、水酸化鉄の一種であり、公称組成は $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ である[4-11]。一方、TEM-EDSによる元素分析の結果 (Table 4.1) は、反応層にリン (P) 元素を含有する相の存在を示している。SAED パターンからは、6-line ferrihydrite 以外の回折スポットは認められなかったことから、P 元素は非晶質相中に存在していると考えられる。以上の結果から、反応層は、6-line ferrihydrite の微結晶相と P 元素を含む非晶質相から構成されていると判断した。

反応層を構成する相は、鋼板の耐食性の向上に用いられるリン酸鉄被覆処理によって形成する保護皮膜と類似している[4-12-4-14]。リン酸鉄皮膜処理は、鋼板をリン酸溶液に浸漬させ、表面に水酸化鉄およびリン酸鉄から成る保護皮膜を析出させる手法である。Pryor ら[4-15]は、室温において、鋼板を pH 4.5–12.3 の NaPO_3 溶液に浸漬させ、保護皮膜の組織と形成挙動を調べている。保護皮膜の構成元素である Fe イオンは、鋼板の溶解によって供給され、鋼板の表面で溶液中の H_2O およびリン酸イオンとの反応によって保護皮膜が形成される。彼らは、この被膜が $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相と $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相から構成されると結論付けている[4-16]。また、橋本と Cohen は、 25°C の NH_4ClO_4 , $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ および $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を溶解させた溶液におけるアノード

析出によって、 γ -FeOOH および $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ から成る被膜を形成すると報告している。[4-17]これらの報告は、溶液中の Fe イオンが H_2O および $\text{H}_n\text{PO}_4^{-(3-n)}$ イオンと反応することで水酸化鉄とリン酸鉄から成る被膜が表面に析出することを示している。

本研究では、ガラスの溶解によって被膜形成に必要な元素 (P, Fe) が浸漬液中に放出されることがわかっており (Fig. 4.3)、試料ガラス表面にリン酸鉄皮膜を形成する環境が整っているといえる。また、元素の溶出量と比較して重量減少量の変化 (Fig. 4.1) が少ないことから、溶出した元素の一部が反応層となるためであると考えられる。溶液中の鉄イオン量が溶出時間によって変化していないこともこの仮説を裏付けている。従って、ガラス試料から Fe^{2+} , Fe^{3+} およびリン酸イオン (HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) が溶出し、試料表面で析出することで反応層が形成されることが考えられる。

4.4.3 BaO の添加効果

TEM-EDS より、反応層から Ba 元素は検出されなかった (Table 4.1)。しかし、反応層は BaO を含有した試料のみに形成している。これは、BaO が間接的に反応層の形成に影響していることを示す。Pryor と Cohen は、リン酸鉄皮膜の形成に寄与する要因として処理液の pH を挙げている [4-16]。この報告より、pH 7.0 に調整した処理液では、pH 4.5 のものよりも早く皮膜が形成した。

本研究について pH の寄与を考えると、リン酸の溶解が大きな影響を及ぼすと推察される。リン酸イオンは、解離反応によって溶液中にプロトン (H^+) を供給することから、溶解時に試料近傍の pH が低下する [4-18]。Fig. 4.2 より、反応層を形成しない IP35 ガラスにおいて、pH が浸漬時間とともに減少する傾向が認められる。一方、BaO を含有した試料ガラスは、浸漬時間による pH の減少がほとんど見られなかった。この pH 変化は、 Ba^{2+} イオンの溶出に関する。ガラスの溶出過程において、アルカリ金属およびアルカリ土類金属イオンは水中のヒドロニウムイオン (H_3O^+) と交換反応を起こすことが知られている [4-19]。この反応は、



のように Ba^{2+} イオンの溶出に H^+ イオンが使用される。したがって、リン酸の解離によって発生した H^+ イオンが消費され、試料表面近傍で pH が上昇する。 BaO の添加は、局所的に pH の上昇をもたらすことで反応層の形成を促進したと推測される。

4.4.4 反応層の形成プロセス

反応層の形成プロセスは、微細構造の観点から考察された。Fig. 4.10 に反応層の形成プロセスの模式図を示す。試料ガラスが水と反応し、ガラスの構成成分である Fe^{2+} , Fe^{3+} , HPO_3^{2-} および Ba^{2+} イオンが浸漬液に放出される。水への溶解度が低い Fe^{3+} イオンは、周囲の水分子やリン酸イオンと急速に反応し、水酸化鉄 (Ferrihydrite) およびリン酸鉄として試料表面に析出する。このとき試料表面近傍では、リン酸の解離による H^+ イオンの放出と Ba^{2+} イオンの溶出による H^+ イオンの消費が起こり、析出反応が起こりやすい pH に整えられる。析出反応の進行に伴い、Ferrihydrite 等の析出物が試料表面を覆い、厚さ 60–120 nm 程度の反応層が形成する (Fig. 4.5 (a))。反応層の形成後、反応層を介した溶媒およびイオンの拡散が起こり、反応層とガラスマトリクス間で徐々に試料の溶解と再析出が進行する。その結果、Fig. 3.5 (b) のような空隙が形成され、反応層の膜厚は内側から増大する。反応層の膜厚が増大することで拡散経路長が増大し、ガラス成分の水への浸出が抑制される。

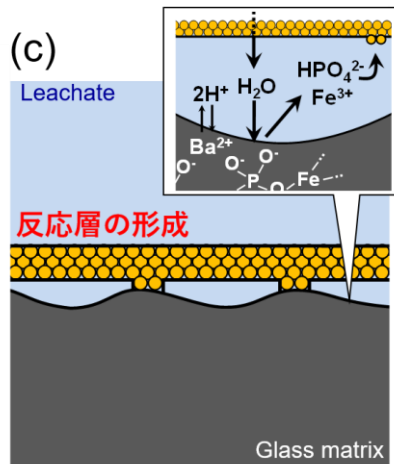
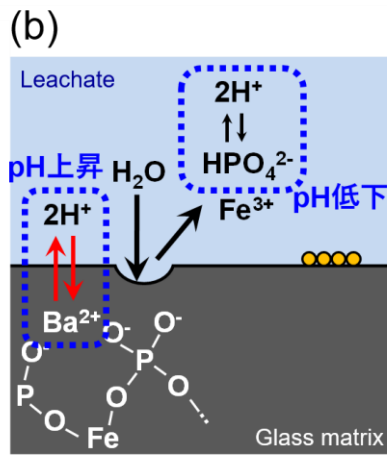
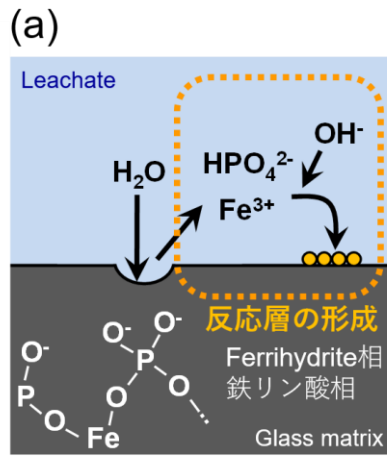


Fig. 4.10 反応層形成プロセスの模式図

4.5 結言

反応層の形成は、BaO-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ガラスの耐水性に寄与する。反応層を有するサンプルは、重量損失が非常に小さく($< 1.0 \times 10^{-9}$ kg mm⁻², 初期試料重量の0.03%未満)、浸漬時間によってほとんど変化しない。この特徴的な溶出挙動は、反応層の形成によってもたらされる。水への浸漬時間の増加に伴い、反応層の厚さが増大し、ガラス成分の溶出が抑えられた。この溶出挙動は、反応層内の拡散現象によって律速されていることから、反応層は、保護皮膜として機能していると結論付けた。反応層は、6-line ferrihydrite ナノ結晶と、リンを含む非結晶相とからなる。Fe²⁺, Fe³⁺, PO₄³⁻などのガラス成分は、試料ガラスの溶解によって浸漬液へ放出され、ガラス表面上で再析出し、反応層を形成する。TEM-EDS 分析により反応層からBaOは検出されなかった。BaOの添加は、ガラス表面近傍の局所的pHを上昇させ、反応層の形成を促進すると考えられる。

参考文献

- [4-1] T. Yano, H. Tateno, T. Kishi, S. Shibata, K. Matsuyama, T. Okita, S. Miyamoto, H. Kofuji, M. Myochin, *Journal of American Ceramic Society* 97, 2, 457 (2014).
- [4-2] L. Ma, R.K. Brow, M.E. Schlesinger, *Journal of Non-Crystalline Solids* 463, 90 (2017).
- [4-3] I. Amamoto, H. Kobayashi, N. Kitamura, H. Takebe, N. Mitamura, T. Tsuzuki, D. Fukayama, Y. Nagano, T. Jantzen, K. Hack, *Journal of Nuclear Science and Technology* 53, 1467 (2016).
- [4-4] 核燃料サイクル開発機構, 高レベル放射性廃棄物ガラス固化体 –性能評価の現状と課題– (研究報告) (2003).
- [4-5] E. Jansen, A. Kyek, W. Schäfer, U. Schwertmann, *Applied Physics A* 74, S1004 (2002).
- [4-6] V.A. Drits, B.A. Sakharov, A.L. Salyn, A. Manceau, *Clay Minerals* 28, 185 (1993).
- [4-7] D.E. Janney, J.M. Cowley, P.R. Buseck, *Clays Clay Minerals* 48, 111 (2000).
- [4-8] T.M. Harrison, E.B. Watson, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 84, 66 (1983).
- [4-9] T. Igarashi, T. Idutsu, H. Oka, *応用地質* 43, 4, 208 (2002).
- [4-10] Y. Terashima, *土木学会論文報告集* 209, 51 (1973).
- [4-11] J.L. Jambor, J.E. Dutrizac, *Chemical Reviews* 98, 2549 (1998).
- [4-12] S.L. Eisler, J. Doss, *Metal Finishing*, 60 (1954).
- [4-13] 石井 均, *表面技術* 61, 3, 216 (2010).
- [4-14] 湯浅 真, *表面科学* 22, 2, 122 (2001).
- [4-15] M.J. Pryor, M. Cohen, *Journal of the Electrochemical Society* 98, 263 (1951).
- [4-16] M.J. Pryor, M. Cohen, F. Brown, *Journal of the Electrochemical Society* 99, 542 (1952).
- [4-17] K. Hashimoto and M. Cohen, *Journal of the Electrochemical Society* 121, 37 (1974).
- [4-18] C.A. Abbott and W.C. Bray, *Journal of American Ceramic Society* 31, 729 (1909).
- [4-19] W. Huang, D.E. Day, C.S. Ray, C.-W. Kim and A. Mogus-Milankovic, *Journal of Nuclear*

Materials 327, 46 (2004).

第5章 結論

5.1 本研究の総括

本研究では、放射性スラッジの固化にIPガラスを適用可能か検討することを目的に、各スラッジの主要成分であるBaSO₄とZrO₂を模擬廃棄物成分として選択し、IPガラスの耐結晶化性および耐水性に及ぼす影響を調べ、これらの特性とガラスネットワーク構造との関係を明らかにした。また、研究を進める過程で、表面微細構造の変化が耐水性の向上に寄与することが明らかとなった。この表面微細構造の変化が起こる要因と耐水性に及ぼす影響について議論を行った。

本研究によって得られた成果は次の通りである。

第2章では、福島第一原子力発電所で発生した放射性スラッジを対象として、主要成分であるBaSO₄をIPガラスに含有させ、耐結晶化性および耐水性に対する組成最適化を行った。BaSO₄は、溶融過程でSO₃成分が揮発し、BaOとしてIPガラスに含有されることが明らかとなった。IPガラス中の鉄の価数について、酸化還元滴定を用いた分析方法を新たに考案し、再現性良く価数評価が可能であることを示した。作製された試料ガラスの耐結晶化性をDTAで耐水性をMCC-2性的浸出試験から評価し、組成分析および鉄の価数分析の結果から算出された組成パラメータO/P比によって整理した。その結果、O/P=3.32-3.38において優れた特性を有するガラス組成の最適化が可能であることを見出した。ラマン散乱分光法によるリン酸塩ネットワーク構造の評価解析の結果から、ガラス構造と耐結晶化性および耐水性との相関性を明らかにした。BaOを含有したIPガラスにおいて、浸漬試験後の試料表面に干渉色を示したことから、可視光の波長よりも薄い反応層が形成されることを見出した。

第3章では、高レベル廃液中の再沈殿物に含まれるZrO₂の添加がIPガラスの耐水性と構造に及ぼす影響を評価した。ZrO₂はIP系ガラスにほとんど溶解せず (<1 mol%)、

1–2 μm の ZrP_2O_7 結晶としてガラスマトリクス中に析出するという知見が得られた。PCT-B 静的浸出試験に基づき、ICP-MS によって測定されたガラス成分元素の溶出濃度から耐水性を評価した。 ZrO_2 の添加によりガラスの耐水性が向上し、ラマン散乱分光の結果から耐水性とリン酸塩ガラスネットワーク構造との相関性が明らかとなった。また、バルク試験において、 ZrO_2 のみを IP ガラスに添加した試料は、浸漬試験後に巨視的な割れが生じるのに対して、 BaO を共添加した試料では巨視的な形状変化が見られず、第 2 章での観察結果と同様に試験後の試料表面に干渉色を伴う反応層を形成することを見出した。

第 4 章では、第 2 章および第 3 章で確認された反応層の形成が試料ガラスの耐水性に及ぼす影響を調べ、その形成プロセスについて考察した。MCC-2 静的浸出試験から求められた単位表面積当たりの重量減少量の時間変化と FE-SEM による微細構造観察の結果から、浸漬時間の増加とともに反応層の厚さが増大し、保護層として機能することを見出した。TEM-EDS および電子線回折によって、反応層が Fe と P 元素のみをカチオン成分として含む 6-line ferrihydrite ナノ結晶と非晶質相から構成されていることを見出した。反応層の形成条件と構成相が鋼板のリン酸鉄被覆処理によって形成する保護皮膜と類似していることから、溶出したガラス成分の再析出によって反応層が形成され、 BaO の添加がガラス表面の局所的な pH を上昇させることで反応層の形成に寄与するというメカニズムを提案した。

5.2 今後の展開

本研究では、放射性スラッジに含まれる成分がガラスの構造と特性に及ぼす影響と、耐水性と微視的構造との相関性について重点的に議論を行った。それらについて、今後検討すべき課題や展望を以下に述べる。

本研究は、放射性スラッジに含まれる成分のうち、 BaSO_4 と ZrO_2 を選択して評価を行った。しかし、対象となる放射性スラッジには、ほかにも種々の成分が含まれており、それらへの対応が課題である。我々は、複雑な多成分系の IP 系ガラスにおいて、組成パラメータ O/P 比を用いたガラスの特性と構造の整理を提案している。一方、 ZrO_2 のようにガラスへ溶解しにくい元素や異なるガラス形成成分は、O/P 比から特性や構造への影響を推察することが困難である。特に高レベル廃液中の再沈殿スラッジに含まれる MoO_3 は、リン酸塩ガラス中で Mo-O-Mo 結合を形成し、相分離を起こすことが示唆されている。安定な IP ガラスネットワークと異なる層の形成によって、ガラスの耐水性などの特性に重大な影響を及ぼすことが懸念される。

IP 系ガラスの耐水性と微視的構造との関係を調べることで、従来から提唱されていたリン酸塩ガラスネットワーク構造の寄与が改めて確認されたとともに、 $\text{BaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ガラスにおいて、水への浸漬によって試料表面に形成した反応層が IP 系ガラスの耐水性向上に寄与することを新たに見出すことができた。これらの結果をまとめた模式図を Fig. 5.1 に示す。反応層が形成した試料のガラスマトリクスには溶出痕がみられたことから、ガラスの微視的構造が不均一であり、選択的溶出が起こったことが分かる。しかし、この溶出痕は、ガラスマトリクス全面に均一に分散しており、俯瞰してみれば均質に溶解したとみなせる。よって、鉄水酸化物の再析出が試料全面で均質に形成し、緻密な保護膜として機能したと考えられる。一方、 ZrP_2O_7 が析出した試料は、同様の条件での浸出試験において試料形状を保つことができなかった。この試料は、溶解しやすい Q^2 構造が局所的に偏在していたことで割れが生じたと考えられる。

このように、試料の耐水性は、ガラスの微視的構造の均一性および不均一性から考えることができる。微視的構造の均一性を組成設計によって制御することができれば、ガラス成分の溶出を抑えることはもちろん、溶出速度の制御や任意元素の選択的溶出なども可能になると考えられる。現在、リン酸塩ガラスの溶解性を用いたバイオアクティブガラスの研究が盛んにおこなわれているが、リン酸塩ガラスの溶出挙動の理解はまだ十分ではない。この溶出挙動を理解するためにもガラスの微視的構造の均一性および不均一性の観点から検討することが必要である。

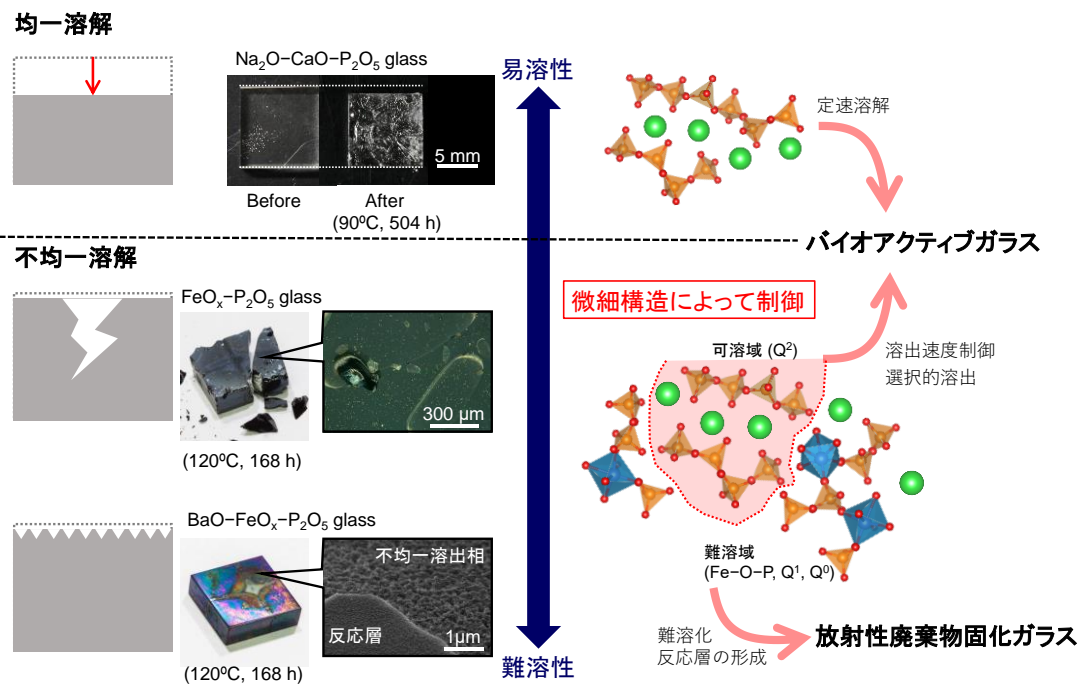


Fig. 5.1 リン酸塩ガラスの微細構造と溶出挙動の関係

謝辞

本研究の遂行ならびに取りまとめにあたり、厳しくも親身になってご指導ご鞭撻を賜りました愛媛大学 武部博倫 教授に心より感謝いたします。

また、本論文をまとめるにあたり貴重なご助言をいただきました愛媛大学 田中寿郎 教授、青野宏通 教授に深く感謝いたします。

愛媛大学 斎藤全 准教授には、学部から大学院修士課程に至るまで、親身になって相談に乗っていただきました。心よりお礼申し上げます。

本研究の遂行に欠かせない TEM による試料の評価方法について、始終懇切丁寧なご指導をいただいた阪本辰顕先生に深く感謝いたします。

本論文は、平成 23-25 年度に行われた日本原子力研究開発機構およびセントラル硝子株式会社との共同研究、資源エネルギー庁の「平成 26-28 年度次世代再処理ガラス固化技術基盤研究事業」および「平成 29-30 年度放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術基盤研究事業」による研究成果の一部を使用しており、本論文をまとめるにあたり、天本一平氏、小林秀和氏、大山孝一氏他日本原子力研究開発機構の皆様、都築達也氏、三田村直樹氏他セントラル硝子株式会社の皆様に様々なご助力を頂きました。ここに心から感謝の意を表します。

ミズーリ工科大学の R.K. Brow 教授と P. Freudenberger 氏には、データの取得や研究関わるご助言、ご協力をいただきました。厚くお礼申し上げます。

共に協力し、高めあいながら研究に励んできた材料プロセス工学研究室のメンバーに心より感謝いたします。

最後に、遠く鳥取から私を支えてくれた両親に感謝いたします。