

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01921

研究課題名(和文) 中性子線による構造学的理解が拓くガラス固化技術の高度化

研究課題名(英文) Development of vitrification technique based on structural analysis using neutron scattering

研究代表者

元川 竜平 (MOTOKAWA, Ryuhei)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究主幹

研究者番号：50414579

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、中性子回折、中性子小角散乱法、及び中性子イメージング法を用いてガラス固化に用いられるホウケイ酸ガラスと模擬ガラス固化体のマルチスケール構造解析を行った。ホウケイ酸ガラスの構造解析では、ナトリウム、リチウム、カルシウム、亜鉛等の添加剤が微視的な構造に対して与える影響を明らかにした。また、模擬ガラス固化体の中性子共鳴イメージング法を用いた検討では、目視レベルでの空間的不均一性と廃棄物の空間分布が一致しないこと等を明らかにした。ガラス内部のナノ・メソスケールの構造は理解が進んでおらず、これらの結果がガラス固化技術の高度化に寄与すると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ガラス固化技術は、放射性廃棄物の処分方法として最も重要な技術の一つである。これまで、ナノ・メソスケールの構造情報に関する理解は進んでいなかったが、本研究は、中性子散乱技術がこれらの理解に有効であることを示している。今後、さらに構造科学からの検討を進めることで廃棄物の減容化等、我が国のエネルギーセキュリティに貢献できることを示した。

研究成果の概要(英文)：We investigated the microscopic structure of borosilicate glasses with and without high-level radioactive liquid waste (HLLW) by using neutron diffraction, small-angle neutron scattering, and neutron imaging techniques. The nanoscopic structure of the borosilicate glasses in the presence of the additives Na₂O and CaO/ZnO with and without Li₂O was clarified based on these methods. Additionally, the neutron resonance absorption imaging revealed that the inhomogeneity of the glasses in macroscale did not agree with the spatial distribution of the HLLW. We believe that the findings obtained in this work contribute to the development of the nuclear waste vitrification techniques.

研究分野：原子力科学

キーワード：中性子散乱 ガラス固化 ナノ構造

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

原子力施設から生じる放射性廃棄物の処理技術の確立は、我が国の原子力科学研究における主要課題の一つである。高レベル放射性廃棄物処理の主たる方法であるガラス固化は、近年、原子力発電所や再処理施設、東京電力福島第一原子力発電所の事故対応によって発生する低レベル放射性廃棄物の処理への応用でも期待されている。また、国外でも核兵器廃棄物の処理方法の研究が進められている。このうち、長年継続されてきた高レベル放射性廃棄物の処理において顕在化した大きな問題として、ガラス化処理過程で現れる白金族化合物やモリブデン酸塩(イェローフェイズ)の析出現象が挙げられる。これらは安定的な再処理工場の運転を阻害するため、析出を抑制して、より多くの廃棄物を取り込んで減容化できるガラス固化技術の開発が継続して進められてきた。我々は、この問題の解決に向けて、原料ガラスの組成や処理条件を最適化させる取り組みに加えて、より基礎的な構造の知見が必要だと考えていた。近年、X線吸収微細構造(XAFS)法などの新たなプローブにより、特定金属イオン周辺の局所構造の理解が徐々に進んできているが、ナノスケール以上の全体の構造情報は依然欠如している。既存のガラス固化処理に用いるホウケイ酸ガラスには、各種性能向上を目的として、ガラスの融点降下に Li_2O 、耐水性向上に Al_2O_3 、ガラスの分相抑制に ZnO/CaO などの添加物が経験的に加えられている。一方で、これらの成分がナノスケールでのガラスのフレームワーク構造、析出物やマイクロ相分離、マクロスケールでのクラックやポイド等の生成に対してどのような影響を与えるか、構造解析からの裏付けは進んでいない。このような背景を鑑み、我々は、ガラスを構成する元素の組成変化や作製条件による幅広い空間スケールでの構造変化を可視化することに併せ、核種の浸出挙動及び化学的安定性との相関関係を系統的に明らかにすることで、構造的見知に基づいたガラス固化技術の高度化が可能になると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、原料ガラス及び廃棄物を含んだ模擬ガラス固化体について、原子レベルからマクロに渡る幅広い空間スケールの階層構造を中性子散乱・イメージング技術を用いて明らかにし、さらなる性能向上に資することを目的とする。本研究の特徴の1つは、マルチスケールの構造解析を複雑な組成をもつガラス固化体を用いて取り組む点である。従来の研究では、核種の浸出挙動や溶解度に基づいたガラス組成の最適化が行われ、構造解析の点では、X線回折による析出物やハローパターンの確認に留まっていた。これに対して本提案では、ガラスの微視的構造をマルチスケールで網羅して、種々の添加物や作製条件の違いが構造に与える影響を包括的に理解し、析出问题や浸出挙動・溶解度との関係を明らかにする点が新しく、学術的に独自性の高い成果を得ることが期待できる。

3. 研究の方法

中性子小角散乱(SANS)実験は米国オークリッジ国立研究所(ORNL)の核破砕中性子源(SNS)に設置された装置(EQ-SANS, BL-6)を用いて行った。中性子波長が 0.1 から 10 \AA の中性子線(試料位置でのビーム径 $10 \text{ mm}\phi$)を試料に照射し、試料から散乱された中性子を ^3He ガス2次元検出器で検出した。試料と検出器の距離は 1.3m と 4m とした。1試料あたりに要する測定時間は約6時間であった。得られたデータは飛行時間法を用いて分析され、各波数 q に対する散乱強度を得た。

中性子回折については、ORNL の高中性子束同位体炉 (HFIR) に設置された広角回折計 WAND (HB-2C) 及び京大炉に設置された回折計 B-3 を用いて行った。WAND では、入射波長が 0.148 nm の中性子線を試料に照射し、散乱された中性子を 125 度の広角をカバーする ^3He の 1 次元検出器で検出した。B-3 では、より短波長の 0.1 nm の中性子を利用し、25 度をカバーする ^3He 検出器 25 本を 0.2 度でステップスキャンする測定を行い、散乱角 10 度から 115 度の範囲を測定した。

中性子共鳴吸収イメージング (J-PARC MLF; 螺鈿, BL22) は、数 eV から数 1000 eV の領域の中性子透過率スペクトルにおいて、元素固有のエネルギーでディップ状の強い吸収が生じることを利用し、試料の中性子透過率スペクトルを 2 次元検出器で測定することにより、試料中の元素の識別とマッピングを行った。特に、中性子の高い透過能により、電子顕微鏡等と比較して厚い試料の分析が容易であるという特徴を持つ。そこで、中性子共鳴吸収イメージングをガラス固化体試料の分析に利用するための実験条件等について検討を行った。

上記の実験に用いた模擬ガラス固化体試料は、日本原子力研究開発機構核燃料サイクル工学研究所で製作された。

4. 研究成果

(1) 中性子小角散乱測定

既存のガラス固化に用いるホウケイ酸ガラスに含まれる添加剤 (Na_2O , Li_2O , CaO/ZnO) が、ナノスケールでのガラス構造に対してどのような影響を与えるのかを明らかにするため、SANS 測定を行った。

図 1 (a) は、 Na_2O 添加量を変化させて SANS 測定を行った結果である。波数 0.06 から 0.25 nm^{-1} に観測されたピークは、ガラス内部に周期的なナノドメインが形成されたことを示す。その周期サイズ D はピーク位置 Q_m から定量され、 Na_2O 量の増加に伴い小さくなるのがわかる。添加量 10 wt% (青丸) では、ピークは消失し周期構造は形成されない。ガラス組成と周期サイズの関係から、ホウ素とケイ素をリッチに含む 2 種類のドメインが周期的に分布していると考えられる。各ドメインには、それぞれ取り込まれ易い放射性核種が偏在する可能性が高く、有益な構造情報を得ることができた。

次に、 ZnO/CaO , Li_2O の添加による影響を調べた結果を図 1 (b) に示す。 ZnO/CaO を含む試料 (赤丸) では明瞭なショルダーピークが観測され、数ナノのボイドが形成されたことが明らかにされた。本来、 ZnO/CaO は分相抑制を期待して添加されるが、ナノスケールでは不均一を形成する方向に作用することがわかった。一方、 Li_2O を同時に加えた試料 (青丸) ではショルダーピークは観測されずボイドは形成されない。 ZnO/CaO と Li_2O

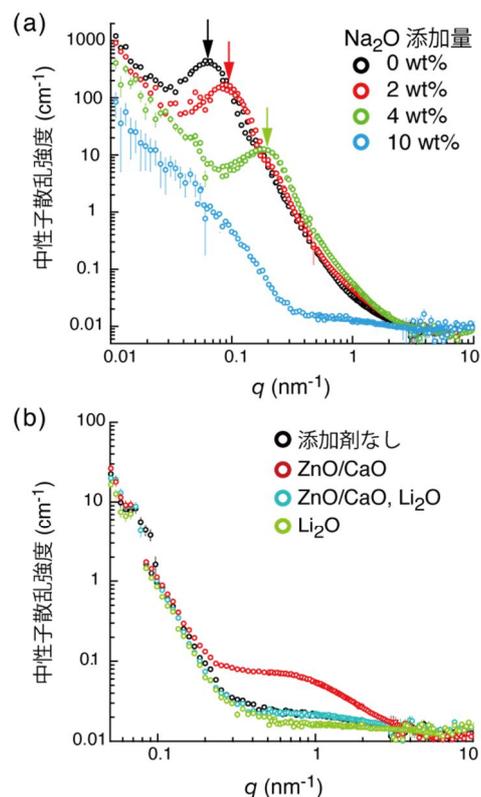


図 1. ガラス固化用ホウケイ酸ガラスで得られた中性子小角散乱 (SANS) 測定の結果。(a) Na_2O の添加量を変化させた 4 種類の試料による SANS データ。矢印で示したピーク位置とナノドメインの周期サイズには反比例の関係 ($D = 2\pi/Q_m$) が成り立つ。(b) ZnO/CaO と Li_2O の添加効果を調べる目的で測定した 4 種類の試料の SANS データ。

を同時に添加する場合には、ガラス内の不均一を抑制できることが明らかになった。

(2) 中性子回折測定

(1)で用いたガラス試料について、主に4つの散乱角領域でピーク位置、及び、その強度の違いを観測することができた。最も低角の20度付近では、ショルダーピークの明瞭さ、及び、ピーク位置に僅かなシフトが観測され、配位距離が変化していること、またその距離に分布が現れていることが分かった。一方、80度付近では主に回折強度が大きく変化していることから、ケイ素原子やホウ素原子に対する配位元素が大きく変化していることが考えられる。但し天然ホウ素を含むホウケイ酸ガラス系の試料では、吸収補正による影響が大きく、定量的な解析が困難であるため将来的に吸収の少ない同位体 ^{11}B を用いた試料についての評価を行うことが中性子回折では求められる。これらのガラス試料の中性子回折では、 ^{11}B 置換試料を用いることで、より詳細な構造情報が得られることが期待される。

(3) 中性子共鳴吸収イメージング

ガラス固化体中に内包される廃棄物は、ガラスのネットワークに一様に分散しているわけではなく、それぞれの成分毎に様々な化学状態をとって不均一に分散していることが予想されている。そこで中性子共鳴吸収イメージング法を用いた可視化実験を行った。

模擬ガラス固化体の製作時における熱処理温度が異なる試料に関して測定を行ったところ、例えば、セシウム、サマリウム、ナトリウムなどは、空間的に一様に分散するが、ロジウムやパラジウムなどは模擬ガラス固化体の底部に沈積することが明らかになった。興味深い点として、目視レベルで黒色の廃棄物が確認できる位置と各元素の空間分布に相関が小さいことが挙げられる。今後、中性子共鳴吸収イメージング法をガラス固化体の性能評価に適用していくことで、より詳細な構造情報が得られる可能性が高い。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ryuhei Motokawa, Koji Kaneko, Yojiro Oba, Takayuki Nagai, Yoshihiro Okamoto, Taishi Kobayashi, Takayuki Kumada, William T. Heller	4. 巻 578
2. 論文標題 Nanoscopic structure of borosilicate glass with additives for nuclear waste vitrification	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Non-Crystalline Solids	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121352	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ryuhei Motokawa, Tohru Kobayashi, Hitoshi Endo, Junju Mu, Christopher D Williams, Andrew J Masters, Mark R Antonio, William T Heller, Michihiro Nagao	4. 巻 5
2. 論文標題 A Telescoping View of Solute Architectures in a Complex Fluid System	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Central Science	6. 最初と最後の頁 85-96
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscentsci.8b00669	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 元川竜平、熊田高之
2. 発表標題 「中性子小角散乱法の基礎 - 実験装置（SANS-J）と特徴的データの理解 - 」
3. 学会等名 有機・高分子材料研究会（有機・高分子材料への小角散乱解析法の展開）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 元川竜平
2. 発表標題 A Telescoping View of Solute Architectures in a Hydrometallurgical Chemical Separation Systems: Nuclear Science
3. 学会等名 Neutron Science in Support of Nuclear Power 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林大志
2. 発表標題 Current State of Knowledge on the Pitzer Parameters for Tc and Ni systems
3. 学会等名 6th Workshop on Actinide-Brine-Chemistry in a Salt-Based Repository (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 元川竜平、金子耕士、永井崇之、岡本芳浩
2. 発表標題 中性子小角散乱法によるガラス固化用ホウケイ酸ガラスのナノ構造解析
3. 学会等名 日本原子力学会 2018年秋の大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryuhei Motokawa
2. 発表標題 SANS Study of Hierarchical Structure Assembled by Coordination Species in Biphasic Solvent Extraction
3. 学会等名 International Exchange Meeting on Partitioning and Transmutation (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 元川竜平、金子耕士、永井崇之、岡本芳浩
2. 発表標題 ガラス固化用ホウケイ酸ガラスのナノ構造解析
3. 学会等名 日本中性子科学会 第18回年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	金子 耕士 (KANEKO Koji) (30370381)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究主幹 (82110)	
研究分担者	永井 崇之 (NAGAI Takayuki) (70421469)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・核燃料・バックエンド研究開発部門 核燃料サイクル工学研究所 再処理廃止措置技術開発センター・研究主幹 (82110)	
研究分担者	小林 大志 (KOBAYASHI Taishi) (80630269)	京都大学・工学研究科・准教授 (14301)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	HELLER WILLIAM (HELLER William)	米国オークリッジ国立研究所・SNS・Neutron Scattering Division	
連携研究者	遠藤 仁 (ENDO Hitoshi) (40447313)	大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授 (82118)	
連携研究者	篠原 武尚 (SHINOHARA Takenao) (90425629)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・J-PARCセンター・研究主幹 (82110)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
米国	Oak Ridge National Laboratory			