

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月10日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560848

研究課題名（和文） リン酸塩ガラス異常現象を利用した高レベル放射性廃棄物  
固化ガラスの開発研究課題名（英文） Development of High-Level Nuclear Waste Glasses  
using Phosphate Glass Anomaly

研究代表者

大倉 利典（OKURA TOSHINORI）

工学院大学・工学部環境エネルギー化学科・教授

研究者番号：70255610

研究成果の概要（和文）：リン酸マグネシウムガラスは、メタ組成付近で組成－物性間にリン酸異常現象と呼ばれる非線形性を示し、anomalous タイプに分類される。このガラスを用いて模擬放射性廃棄物を固化させたガラス固化体について、熱的安定性や耐水性の評価、振動スペクトルを用いた構造変化の検討を行った。メタ組成付近で廃棄物含有量が 45 mass% の固化ガラスの浸出率は  $10^{-6}$  g/cm<sup>2</sup>·day オーダーとなり、ホウケイ酸塩ガラス固化体（廃棄物含有量 25 mass%）の浸出率  $2.5 \times 10^{-6}$  g/cm<sup>2</sup>·day と比べてかなり低い値となった。ガラスネットワーク中のクロス・リンケージの密度の増加が耐水性を向上させたものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Leaching behavior and structure of magnesium phosphate glasses containing 45-55 mol% MgO incorporated with simulated high-level nuclear waste (HLW) were studied. The gross leach rate of the glass waste form containing 50 mol% MgO and 45 mass% simulated HLW is of the order of  $10^{-6}$  g/cm<sup>2</sup>·day at 90°C, which is small enough as compared with the corresponding release from a currently used borosilicate glass waste form. The isolated ions such as dimeric (P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>4-</sup> and monomeric (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> increase as increasing the incorporating amount of the simulated HLW. The changes in properties can be attributed to the structure changes owing to the incorporation of the simulated HLW.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1170,000	5,070,000

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：総合工学、地球・資源システム工学

キーワード：高レベル放射性廃棄物、ガラス固化、リン酸塩ガラス異常現象

## 1. 研究開始当初の背景

原子力発電所から発生する使用済核燃料には再び燃料として使用できるウランやプルトニウムが含まれている。これらを再利用するための再処理工程では、燃料となるウランやプルトニウムの抽出を行い、その残りが

高レベル放射性廃棄物として発生する。この高レベル放射性廃棄物は、現在ホウケイ酸塩ガラスによって固化されている。しかし、このガラス固化体は廃棄物含有量が最大で 25 mass%程度であること、廃棄物中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の濃度が高くなると分相してしまい固化性能

が低下することなどが問題とされている。そこで報告者は、ホウケイ酸塩ガラスと同様に融点が低く、多種の元素を取り込める特性を持つリン酸塩ガラスに着目してきた。なかでも、 $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスのように組成-物性間に非線形性（リン酸異常現象）を示すガラスが、メタ組成付近における構造変化の際により多くの高レベル放射性廃棄物元素を含有できると考え、このようなガラスによる模擬放射性廃棄物固化の研究を行ってきた。他の組成としては、 $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスと同様にリン酸異常現象を示すことが知られている  $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ 系ガラス、またそれらの混合系  $\text{MgO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスである。

## 2. 研究の目的

図1にそれぞれの系のガラスによる母ガラス(W0)と模擬廃棄物 25, 45 mass%含有固化体(W25, W45)の浸出試験 20日後の浸出率 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ )を示す。どの系でも母ガラスに廃棄物を含有することで浸出率が低くなっていることがわかる。しかし、母ガラスでは  $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスの浸出率がどの系よりも低いのに、廃棄物固化体になると浸出率の低くなる系が母ガラスの時とは逆になるという結果になった。また、浸出試験後の試料を見るとガラスの系や組成によって残さ物の形態もかなり異なっていた。以上のことからこれら系の異なるガラス固化体を評価するには、詳細な浸出挙動を把握する必要があると思われる。また、現在の地層処分における高レベルガラス固化体の性能評価においても、ガラス固化体の水への溶解および核種浸出に関する現象理解は長期の処分期間において信頼性向上の観点から重要視されている。そこで本研究では母ガラスとしてのリン酸塩ガラスとそれらを用いた廃棄物固化体の浸出挙動を明らかにすることを目的とした。

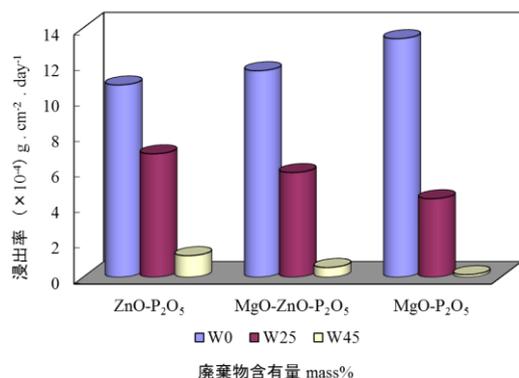


図1 各系における浸出率の比較

## 3. 研究の方法

母ガラスとなる  $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$  および  $\text{MgO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスは、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ と

$\text{MgO}$  および  $\text{ZnO}$  を所定量秤量・混合し、アルミナルツボに入れ十分乾燥した後  $1250^\circ\text{C}$  で1時間熔融し、急冷してガラス化させたものを用いた。

模擬放射性廃棄物固化体は、作製した母ガラスを粉碎し、表1に示す模擬廃棄物を固化体の含有率が 25, 45 mass%になるようにそれぞれ混合し、アルミナルツボに入れ  $1250^\circ\text{C}$  で2時間熔融後、急冷して得た。

表1 模擬放射性廃棄物組成

廃棄物成分	原料	mass%
Na	$\text{NaNO}_3$	64.8
Sr	$\text{SrO}$	2.9
La	$\text{La}_2\text{O}_3$	16.1
Mo	$\text{MoO}_3$	7.5
Mn	$\text{MnO}_2$	1.2
Fe	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6.6
Te	$\text{TeO}_2$	0.9

浸出試験は MCC 試験法に基づいて行った。MCC 試験法は DOE (米国エネルギー省) の指導の下に設立された MCC (Materials Characterization Center) によって提案された一連の試験法であり、ガラス溶解/浸出速度の測定手法として広く用いられている方法である。作製した試料は粉碎して  $10\sim 20$  メッシュパスとし、その試料 1 g を PFA 容器に入れ、イオン交換水、酸溶液として  $0.1 \text{ mol/L HCl}$  水溶液、アルカリ溶液として  $0.1 \text{ mol/L NaOH}$  水溶液 50 mL に浸して密閉した。これを  $90^\circ\text{C}$  でそれぞれ 1, 3, 7, 12, 20 日間保持した後、ろ過、乾燥後、試料全体の質量減少より浸出率を求めた。

浸出試験後の浸出液は ICP 発光分析により溶出元素を特定し、その元素濃度から規格化浸出率 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) を求めた。規格化浸出率は各元素の浸出液中の濃度を実験条件やガラス組成を考慮することで均一化するものであり、各元素の浸出量をガラス表面積当たりのガラス溶解量に換算した値となる。そのため各元素がその組成比に従ってガラス表面から一様に溶解すれば規格化浸出率はすべての元素について同じ値となる。

## 4. 研究成果

ここでは  $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスとそれを用いて作製した廃棄物固化体の浸出挙動について述べる。母ガラスの浸漬液の違い（イオン交換水、 $0.1 \text{ mol/L HCl}$  水溶液および  $0.1 \text{ mol/L NaOH}$  水溶液）による浸出量を図2に示す。同様に図3に廃棄物 25 mass% 固化体の浸漬液の違いによる浸出量を示す。図2より母ガラスでは水と酸による浸出試験の結果、浸漬液に酸を用いた方が浸出量は高くなったが、水を用いたときと比べてそれほど大

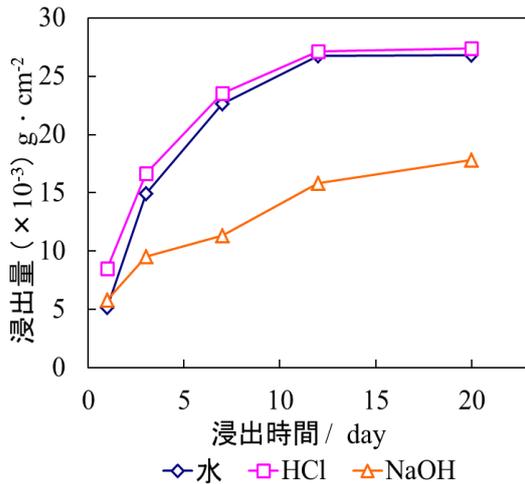


図2 浸漬液の違いによる浸出量の比較 (母ガラス)

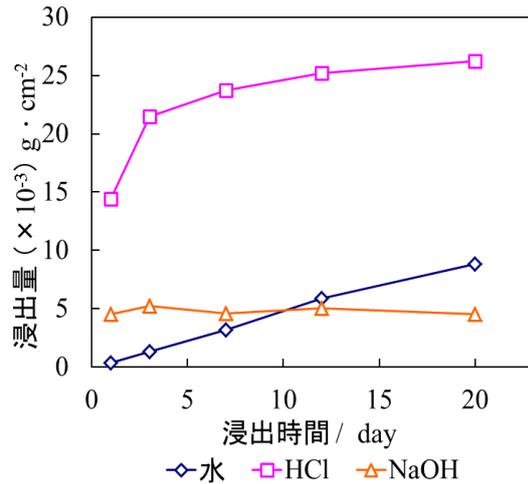


図3 浸漬液の違いによる浸出量の比較 (廃棄物 25mass%固化体)

きな差は見られなかった。一方、図3に示した廃棄物 25 mass%固化体では浸漬液に水と酸を用いたときの浸出量の差は母ガラスの時と比べかなり大きくなっていることがわかる。また、浸漬液にアルカリを用いたときの浸出量を見ると、母ガラスではどの浸漬液よりも浸出量が低く、廃棄物 25 mass%固化体では浸出量が試験期間 20 日間を通してほとんど変わっていない。しかし、浸出試験後の試料を見ると母ガラスでは試験 1 日後の試料でもガラスはほとんどなく、白い析出物が多く生成していることがわかる。このことから、アルカリ溶液による浸出試験で得られた浸出量は、ガラスの溶解による影響よりも析出物の生成による影響が大きいと考えられるため、ここではアルカリ溶液によるガラスおよびガラス固化体のガラス溶解挙動の評価は行っていない。

浸漬液に水と酸を用いたときの浸出挙動の違いを理解するには、まずリン酸塩ガラスの溶解機構を考える必要がある。リン酸塩ガラスの溶解にはおもに「ガラス中の金属元素架橋構造の水和反応」と「P-O-P 結合の加水分解反応」による二つがある。リン酸塩ガラスは長い鎖状の重合リン酸アニオン同士が修飾金属元素によってイオン結合されている。このイオン結合が切れ、重合リン酸アニオンが解けるように溶解するのが水和反応による溶解であり、鎖状の重合リン酸アニオンの P-O-P 結合を開裂させて溶解するのが加水分解反応による溶解である。しかし、これら二つの反応によるガラス溶解の活性化エネルギーは、水和反応の方が加水分解反応よりも低くなるためリン酸塩ガラスの溶解は水和反応が支配的に進むとされている。

母ガラスが廃棄物元素 (M) を含むとガラス構造中の結合がどのように変化するかを表2に示す。ガラス中の廃棄物含有量が増えることで廃棄物元素が母ガラスの P-O-P 結

表2 廃棄物含有によるガラス構造中の結合状態の変化

結合状態	廃棄物含有量		
	W0	W25	W45
P-O-Mg	多い	少ない	少ない
P-O-P	多い	少ない	少ない
P-O-M	含まない	多い	多い

合を切り、強い結合の P-O-M 結合を生成する。また、廃棄物ガラス固化体では含まれる母ガラスの割合が減るので P-O-P 結合とともに Mg<sup>2+</sup>による金属元素架橋構造も減少する。しかし、廃棄物元素による P-O-M 結合の生成により全体としての金属元素架橋構造は母ガラスに比べ多くなる。

以上のように、廃棄物固化体では結合の強さは異なる (P-O-Mg 結合, P-O-M 結合) ものガラス中の金属元素架橋構造が増え、酸溶液により水和反応が促進され P-O-M 結合も切断されるため浸漬液による浸出量の差が顕著に出たと考えられる。一方、母ガラスではガラス中の金属元素架橋構造は P-O-Mg 結合だけで、この結合は浸漬液が水でも切ることができるため浸漬液による浸出量の差がそれほど見られなかったと考えられる。

次に組成変化 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含有量 : P50 = 50 mol%, P53 = 53 mol%, P60 = 60 mol%) による浸出量の変化を調べるため、浸漬液を水とし、MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系ガラスの母ガラスと廃棄物 25 mass%含有固化体の組成変化による浸出量を調べた (図4, 5)。母ガラスの浸出量の変化では P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含有量の多い組成のガラスの方が、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含有量の少ない組成よりも浸出速度が遅くなっている。一方、廃棄物 25 mass%含有固化体の方では P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含有量の多い組成で浸出速度が早くなっている。この場合でもガラスの溶解はガラス構造中の結合状態に

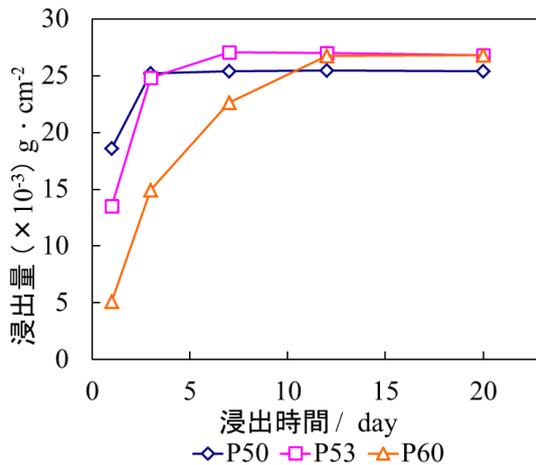


図4 母ガラスの組成による浸出量の変化 (水)

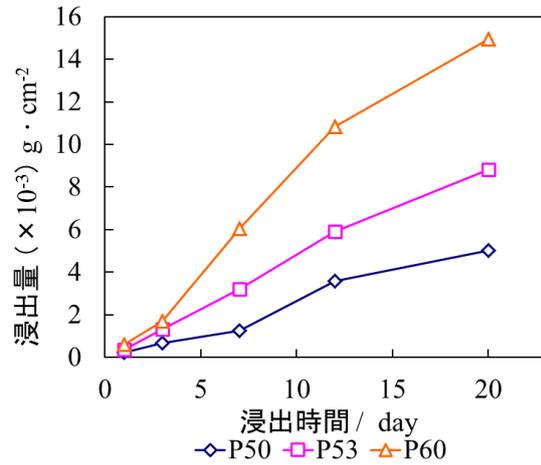


図5 廃棄物固化体の組成による浸出量の変化 (水)

表3 ガラスの組成変化によるガラス構造中の結合状態の変化

結合状態	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含有量		
	P50	P53	P60
P-O-Mg	多い	少ない	少ない
P-O-P	少ない	多い	多い
P-O-M	同じ	同じ	同じ

関係する。表3に廃棄物ガラス固化体の組成変化によるガラス構造中の結合状態の変化を示す。

図4および5に示すようなガラスの組成変化による浸出量の差は、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含有量が増えることによりガラス中のP-O-P結合の量が変化するためと考えられる。母ガラスの場合では、すでに述べたようにリン酸塩ガラスの溶解反応は金属元素架橋構造の水和反応が支配的に進むことから、ガラス構造中に金属元素架橋構造(母ガラスの場合はP-O-Mg結合)を多く含む組成の方がガラスの溶解が進み高い浸出量となる。しかし、廃棄物ガラス固化体ではガラス構造中に廃棄物元素による金属元素架橋構造のP-O-M結合を含むため、母ガラスとは異なる浸出挙動を示す。この金属元素架橋構造のP-O-M結合は様々な廃棄物元素(M)を含むため、母ガラス中のP-O-Mg結合より弱い結合を含むこともあるが、廃棄物含有量が増えることにより浸出量が低下することから、全体的にP-O-M結合はP-O-Mg結合よりも強い結合と考えられる。そのため、母ガラスではガラスの溶解が金属元素架橋構造(結合の弱いP-O-Mg結合)の水和反応によって支配されていたが、結合の強い金属元素架橋構造(P-O-M結合)を持つ廃棄物ガラス固化体では、ガラスの溶解がP-O-P結合の開裂による加水分解反応によって支配されていると考えられる。よって、ガラスのP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含有量が増加することで浸出量

が増加する。

次に浸漬液に酸を用いた場合のガラスの組成変化による浸出量の変化を図6と7に示す。先に示した異なる浸漬液に対する浸出量の比較から、浸漬液として酸を用いると水和反応を促進すること、また図6に示した組成変化による浸出量の変化でP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含有量が多い組成ほど浸出量が低くなっていることから、母ガラスでは浸漬液に酸を用いても水和反応によってガラスの溶解が支配されていると考えられる。一方、廃棄物ガラス固化体では浸漬液が水の場合はP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含有量が多い組成の方が高い浸出率となっていたが、酸を用いた場合は逆にP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含有量が多い組成の方が低い浸出率となっている。これは浸漬液が酸となることでガラス構造中の金属元素架橋構造を切る水和反応が促進され、浸漬液が水の場合には切ることのできなかった結合の強い金属元素架橋構造(P-O-M結合)を水和反応で切ることができるようになったため、水和反応が支配的なガラスの溶解になったと考えられる。

MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系ガラスおよびそれを用いた模擬高レベル放射性廃棄物ガラス固化体の浸出挙動を調べるため、異なる浸漬液、異なるガラス組成で浸出試験を行った。浸漬液に水と酸を用いた場合は浸出量からガラスの溶解挙動を調べることができたが、アルカリを用いた場合はガラスの溶解とともに析出物が多く見られたため、浸出量からガラスの溶解挙動を調べることはできなかった。母ガラスでは浸漬液に水と酸どちらを用いてもガラスの溶解は水和反応が支配的となった。廃棄物ガラス固化体では、浸漬液に水を用いた場合、廃棄物元素(M)による結合力の強い金属元素架橋構造のP-O-M結合の生成によって、ガラスの溶解はP-O-P結合が開裂する加水分解反応が支配的となった。しかし、浸漬液に酸を用いると水和反応が促進され、水では切断することのできなかったP-O-M結

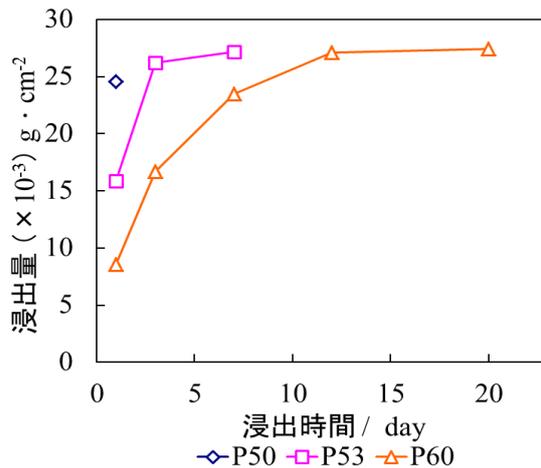


図6 母ガラスの組成による浸出量の変化(酸)

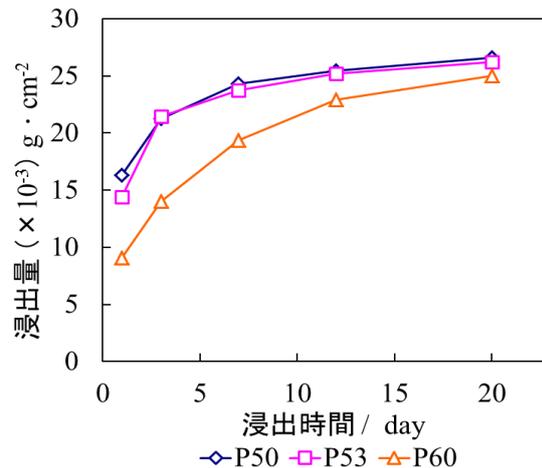


図7 廃棄物固化体の組成による浸出量の変化(酸)

合が切断され、水和反応が支配的なガラスの溶解となった。

以上のことから、ガラスの溶解はガラス表面からガラス構造中の結合を切断することで生じ、その際、水和反応と加水分解反応どちらの反応が支配的にガラスの溶解を進めるかは、浸漬液の pH や温度とガラス構造中の金属元素架橋構造、P-O-P 結合の結合力に関係すると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

(査読有のもののみ記載)

- ① T. Okura, K. Kawada, N. Yoshida, H. Monma, K. Yamashita, "Synthesis and Na<sup>+</sup> Conduction Properties of Nasicon-Type Glass-Ceramics in the System Na<sub>2</sub>O-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (X = B, Al, Ga) and Effect of Si Substitution", Solid State Ionics, in press
- ② T. Okura, H. Monma, K. Yamashita, "New Superionic Conducting Glass-Ceramics — Improvement of Ionic Conductivity and Control of Structure —", Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan (Review), in press
- ③ H. Monma, Y. Moriyoshi, H. Ogata, T. Okura, "Characterization and Hydration Reactivity of α-Tricalcium Phosphate Prepared by Heating with Gypsum", Phosphorus Research Bulletin, 27, 1-5 (2012).
- ④ H. Monma, Y. Hosoi, T. Okura, H. Ogata, Y. Moriyoshi, "Hydration-Hardening Properties of Divalent Cation-Substituted α-Tricalcium Phosphate", Phosphorus Research

Bulletin, 24, 79-82 (2010).

- ⑤ M. Nakamura, A. Nagai, T. Okura, Y. Sekijima, T. Hentunen, K. Yamashita, "Enhanced Osteoblastic Adhesion through Improved Wettability on Polarized Hydroxyapatite", Journal of the Ceramic Society of Japan, 118/ 6, 474-478 (2010).
- ⑥ T. Okura, H. Monma, K. Yamashita, "Na<sup>+</sup>-Fast Ionic Conducting Glass-Ceramics of Silicophosphates", Journal of Electroceramics (Review), 24/ 2, 84-90 (2010).
- ⑦ M. Nakamura, A. Nagai, T. Hentunen, J. Salonen, Y. Sekijima, T. Okura, K. Hashimoto, Y. Toda, H. Monma, K. Yamashita, "Surface Electric Fields Increase Osteoblast Adhesion through Improved Wettability on Hydroxyapatite Electret", ACS Applied Materials & Interfaces, 1/ 10, 2181-2189 (2009).
- ⑧ T. Okura, M. Saimaru, H. Monma, "Synthesis and Na<sup>+</sup> Conduction Properties of Phosphosilicate Glass-Ceramics in the Y-Nd Mixed System", ECS Transactions, 16/ 51, 429-433 (2009).
- ⑨ 渡部俊也、横田幸信、吉田直哉、横西遼祐、今井隆晶、大倉利典、"超の世界無機酸化物滑水性コーティングガラスの開発"、自動車技術、Vol. 63, No. 6, 96-97 (2009).
- ⑩ H. Monma, Y. Moriyoshi, T. Okura, "Interface Bonding of α-Tricalcium Phosphate Ceramic Couple Soaked in Water and Simulated Bodyfluid", Phosphorus Research Bulletin, 23, 94-97 (2009).

- ⑪ H. Monma, T. Okura, Y. Hara, Y. Moriyoshi, “Mechanochemical Properties of Octacalcium Phosphate and Brushite”, Phosphorus Research Bulletin, 23, 10-14 (2009).
- ⑫ T. Okura, M. Saimaru, H. Monma, K. Yamashita, “Ionic Conductivities of Nasicon-Type Glass-Ceramic Superionic Conductors in the System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{XO}_2-\text{SiO}_2$  (X = Ti, Ge, Te)”, Solid State Ionics, 180, 537-540 (2009).

[学会発表] (計 60 件)

- ① T. Okura, K. Kawada, K. Yamashita, “Synthesis and  $\text{Na}^+$  Conduction Properties of NASICON-Type Glass-Ceramics in the System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{X}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (X = B, Al, Ga) and Effect of Si Substitution”, 18th International Conference on Solid State Ionics (SSI-18), Warsaw, Norway (2011).
- ② T. Okura, “Conduction Properties of Nanostructured NASICON-Type Glass-Ceramics Synthesized by Bias Crystallization of Glass”, Nano-S&T (Invited Speech), Dalian, China (2011).
- ③ T. Okura, “Immobilization of Simulated High Level Nuclear Waste with Magnesium-Zinc-Phosphate Glasses”, XIX International Materials Research Congress (Invited Talk), Cancun, Mexico (2010).
- ④ T. Imai, T. Okura, H. Monma, “Leaching Behavior of Magnesium-Zinc-Phosphate Glasses for Nuclear Waste Immobilization”, 3<sup>rd</sup> International Congress on Ceramics (ICC3), Osaka, Japan (2010).
- ⑤ T. Okura, H. Monma, K. Yamashita, “Superionic Conducting  $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ -type (R = Rare Earth) Glasses and Glass-Ceramics: Crystallization Kinetics and Conduction Properties”, Electroceramics XII, Trondheim, Norway (2010).

他 55 件

[図書] (計 2 件)

- ① T. Okura, “Advances in Crystallization Processes [ Chapter 4 : Preparation of  $\text{Na}^+$  Superionic Conductors by Crystallization of Glass]”, InTech Publishers (Rijeka, Croatia), 83-106 (2012). ISBN: 978-953-51-0581-7
- ② 大倉利典, “気候・資源リスク回避に向けた材料開発のエコイノベーション・ロー

ドマップデータ集「放射性廃棄物処理のためのガラス固化体」, (社)未踏科学技術協会エコマテリアル・フォーラム (2009).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 無機構造物及びその製造方法、並びに無機薄膜の製造方法

発明者: 渡部俊也、吉田直哉、横西遼祐、今井隆晶、大倉利典、横田幸信、陳長川、柴山優子、中島章、古田勤

権利者: 同上

種類: 特許

番号: PCT/JP2010/65177

出願年月日: 2010 年 9 月 3 日

国内外の別: 国外

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大倉 利典 (OKURA TOSHINORI)

工学院大学・

工学部環境エネルギー化学科・教授

研究者番号: 70255610

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

( )

研究者番号: