

ガラスの高アルカリ変質試験に関する研究

(研究報告)

2003 年 11 月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課
電話：029-282-1122（代表）
ファックス：029-282-7980
電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2003

ガラスの高アルカリ変質試験に関する研究

(研究報告)

林 真紀, 上野 健一, 吉川 英樹, 油井 三和

要 旨

ガラス固化体の処分環境における溶解/鋳物化とそれに伴う核種浸出の機構を実験的、解析的に明らかにし、より現実的な長期浸出挙動の評価およびモデル化に資することを目的として、模擬ガラス(P0798 ガラス)を用いて変質試験を行った。本研究では、溶液 pH 一定 (pH = 11) で Na 濃度を变化させた条件で P0798 ガラスの変質試験を行い、ガラスの溶解、鋳物化、Cs 浸出に及ぼす Na 濃度の影響を評価した。試験後、浸出液について、ICP-AAS, ICP-AES, ICP-MS 分析法を用いて元素浸出量を分析した。また反応前後ガラスについて、X 線回折装置 (XRD)、比表面積測定装置 (BET)、電子顕微鏡 (SEM/EDS) を用いてガラスの状態を分析した。

これらの試験、分析から以下の結論を得た。1) 本試験条件では、Na-バイデライト (スメクタイトグループ) が生成する可能性がある。2) ガラス (P0798 ガラス) の溶解量は時間の平方根に比例して増加し、本試験条件では溶液中の溶存 Na 濃度に依存しないことがわかる。3) ガラス (P0798 ガラス) から浸出した Cs の多くは、ガラス表面の変質層形成と係わることが推定される。

Fundamental study on HLW glass dissolution in highly alkaline solution

(Research Document)

Maki Hayashi , Kenichi Ueno , Hideki Yoshikawa , Mikazu Yui

Abstract

The purpose of this study is to understand, experimentally and analytically, the altered layer formation and elemental release during aqueous corrosion of HLW glass for more realistic long-term assessment in disposal environment. Static leaching tests were performed with a simulated HLW glass, P0798 glass. The leachate pH is fixed (pH=11) and the Na concentration is changed. The effect of dissolution/alteration of glass and Na concentration in contacted water on Cs leaching were evaluated. The solution concentrations of dissolved elements were measured by ICP-AAS , ICP-AES , ICP-MS , and the unreacted and reacted glass were analyzed for comparison by using of XRD , BET , and electron microscope (SEM/EDS).

The experimental results indicated that; 1)Na-beidellite may form, 2)the dissolved glass is in proportion to square root of time , but is not dependent on Na concentration, 3)most of Cs in the glass is associated with the formation of the altered layer on the glass surface.

青色の項目をクリックすると当該ページへジャンプします

目 次

| | |
|-------------------|----|
| 1. はじめに..... | 1 |
| 2. 目的..... | 2 |
| 3. 試験方法..... | 3 |
| 3.1 試料..... | 3 |
| 3.2 変質試験..... | 3 |
| 4. 試験結果 | 6 |
| 4.1 XRD 分析 | 6 |
| 4.2 浸出液 pH..... | 6 |
| 4.3 元素浸出量 | 7 |
| 4.4 比表面積測定 | 9 |
| 4.5 電子顕微鏡観察 | 10 |
| 5. 考察..... | 10 |
| 6. おわりに..... | 11 |
| 7. 参考文献..... | 11 |

青色の項目をクリックすると当該ページへジャンプします

目 次

| | | |
|--------|--|----|
| Fig.1 | 変質試験のフローチャート..... | 12 |
| Fig.2 | 変質試験装置概略..... | 12 |
| Fig.3 | 試験前後ガラスの XRD パターン ([Na ⁺]=0.003mol/l) | 13 |
| Fig.4 | 試験前後ガラスの XRD パターン ([Na ⁺]=0.01mol/l) | 14 |
| Fig.5 | 浸出液 pH の経時変化 | 15 |
| Fig.6 | 浸出液中 Na 濃度とガラスからの Na 浸出量の経時変化 (1.8nm フィルタろ過) | 15 |
| Fig.7 | 浸出液中の B , Na , Si , Cs 各元素浸出量 (0.45μm フィルタろ過) | 16 |
| Fig.8 | 浸出液中の B , Na , Si , Cs 各元素浸出量 (1.8nm フィルタろ過) | 17 |
| Fig.9 | 反応後ガラスの BET 比表面積測定結果 | 18 |
| Fig.10 | 未反応ガラスの SEM / EDS 分析結果..... | 19 |
| Fig.11 | 反応後ガラスの SEM / EDS 分析結果 ([Na ⁺]=0.003mol/l , 50days) | 20 |
| Fig.12 | 反応後ガラスの SEM / EDS 分析結果 ([Na ⁺]=0.01mol/l , 50days) | 21 |
| Fig.13 | 反応後ガラスの SEM / EDS 分析結果 ([Na ⁺]=0.003mol/l , 80days) | 22 |
| Fig.14 | 反応後ガラスの SEM / EDS 分析結果 ([Na ⁺]=0.01mol/l , 80days) | 23 |
| Fig.15 | 反応後ガラスの SEM / EDS 分析結果 ([Na ⁺]=0.003mol/l , 100days) | 24 |
| Fig.16 | 反応後ガラスの SEM / EDS 分析結果 ([Na ⁺]=0.01mol/l , 100days) | 25 |
| Fig.17 | B 浸出量 - 時間の平方根依存性 (1.8nm フィルタろ過) | 26 |
| Fig.18 | Cs 浸出量の溶液中 Na 濃度依存性 | 26 |

青色の項目をクリックすると当該ページへジャンプします

表 目 次

| | | |
|---------|--|----|
| Table1 | P0798 模擬ガラスの組成 (wt%) | 3 |
| Table2 | 変質試験 (Na 濃度依存性) 条件 (サイクル機構実施分) | 5 |
| Table3 | XRD 測定条件 | 5 |
| Table4 | SEM 観察試料の前処理 (金蒸着) 条件 | 5 |
| Table5 | 浸出液 pH の経時変化 | 6 |
| Table6 | 浸出液中 Na 濃度の経時変化 (1.8nm フィルタろ過) | 8 |
| Table7 | 浸出液中の B, Na, Si, Cs 各元素浸出量 (0.45 μ m フィルタろ過) | 8 |
| Table8 | 浸出液中の B, Na, Si, Cs 各元素浸出量 (1.8nm フィルタろ過) | 9 |
| Table9 | 調整ガラスの BET 比表面積測定結果 | 9 |
| Table10 | 反応後ガラスの BET 比表面積測定結果 | 10 |

1. はじめに

地層処分の長期安全性を評価するためには、各バリアの長期に渡る性能を十分に評価、検討することが必要となる。ガラスの長期浸出挙動評価の一環として、処分環境におけるガラス固化体からの核種浸出過程、鉱物化反応機構を熱力学的、速度論的に評価することは重要である。

本研究は、ガラス固化体の処分環境における溶解 / 鉱物化とそれに伴う核種浸出の機構を実験的、解析的に明らかにし、より現実的な長期浸出挙動の評価およびモデル化に資することを目的としたものである。

2. 目的

九州大学の2001年度の研究¹⁾では、模擬ガラス(P0798 ガラス)をNaOH水溶液と反応させる試験を行い、変質鉱物として方沸石(analcime:ゼオライトグループ)およびNa-バイデライト(Na-beidellite:スメクタイトグループ)が生成すること、方沸石が生成する条件ではガラスの溶解速度がきわめて速くなること、これら鉱物の生成はNaOH濃度に大きく影響されること、Csの多くは生成鉱物中に固定化され浸出量が小さいことがわかった。しかし、反応時間とともに溶液pHが大きく変化し、ガラスの溶解/鉱物化を支配する素反応が、反応時間によって異なることが考えられ、速度論的な評価が十分に行えなかった。

本研究では、核燃料サイクル開発機構(以下「サイクル機構」という。)は九州大学と協力して、溶液pH一定(pH = 11)で淡水系を考慮して、Na濃度を0.003mol/lと0.01mol/lの条件でP0798ガラスの変質試験を行い、ガラスの溶解、鉱物化、Cs浸出に及ぼすNa濃度の影響を評価することを目的とした。また、ガラス試料について、X線回折装置(XRD)、比表面積測定装置(BET)、電子顕微鏡(SEM/EDS)を用いてガラスの状態を観察した。

3. 試験方法

3.1 試料

ボロシリケート系模擬ガラス(P0798 ガラス)をガラス試料とし、その組成を Table1 に示す。また、ガラス試料は粉砕、整粒によって粒径 38 μ m 以下の粉末状としたものを用いた。粉砕、整粒作業は、九州大学、サイクル機構相互で実施し、調整後 BET 法(後述する)にて比表面積の測定を行い比較した。

Table1 P0798 模擬ガラスの組成 (wt%)

| | | | | | |
|--------------------------------|-------|--------------------------------|------|---------------------------------|------|
| SiO ₂ | 46.60 | Rb ₂ O | 0.11 | SeO ₂ | 0.02 |
| B ₂ O ₃ | 14.20 | Cs ₂ O | 0.75 | TeO ₂ | 0.19 |
| Al ₂ O ₃ | 5.00 | SrO | 0.30 | Y ₂ O ₃ | 0.18 |
| Li ₂ O | 3.00 | BaO | 0.49 | La ₂ O ₃ | 0.42 |
| CaO | 3.00 | ZrO ₂ | 1.46 | CeO ₂ | 3.34 |
| ZnO | 3.00 | MoO ₃ | 1.45 | Pr ₆ O ₁₁ | 0.42 |
| | | MnO ₂ | 0.37 | Nd ₂ O ₃ | 1.38 |
| Na ₂ O | 10.00 | RuO ₂ | 0.74 | Sm ₂ O ₃ | 0.29 |
| P ₂ O ₅ | 0.29 | Rh ₂ O ₃ | 0.14 | Eu ₂ O ₃ | 0.05 |
| | | PdO | 0.35 | Gd ₂ O ₃ | 0.02 |
| Fe ₂ O ₃ | 2.04 | Ag ₂ O | 0.02 | | |
| NiO | 0.23 | CdO | 0.02 | Total | 100 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.10 | SnO ₂ | 0.02 | | |

3.2 変質試験

試験のフローチャートを Fig.1 に、試験装置概略を Fig.2 に示す。また、試験条件を Table2 に示す。

溶液は反応期間中 pH を一定とするため 0.001mol/l NaOH 水溶液 (pH=11) とし、この溶液に NaCl を加えて、Na 濃度を 0.003mol/l, 0.01mol/l に設定した。

粉末状ガラス試料重量 : 0.3g / 溶液体積 : 20ml を耐圧容器 (内容器 : テフロン、外容器 : ステンレス) に入れ、恒温槽中で 120 に保持した。

時間および Na 濃度をパラメータとし、反応時間は 2 日 ~ 100 日とした。

所定の期間経過後、試料の入った耐圧容器を恒温槽から取り出し、大気中で約 2 時間冷却した後、溶液の pH を測定した。

静置により固液を分離し、液相は 0.45 μ m フィルタおよび限外ろ過フィルタ (NMWL10,000) でろ過した。

分離した固相 (反応後ガラス試料) については、50 の恒温槽で約 24 時間乾燥させた。

< 浸出元素の分析：液相 >

ろ液中の元素濃度 (Al, B, Cs, Li, Na, Si) を ICP-MS 分析法 (横河アナリティカルシステム社 Agilent 7500 型), ICP 発光分析法 (ICP-AES : パーキン・エルマー社 OPTIMA 3300XL 型), 原子吸光分析法 (ICP-AAS : 日立 Z-8100 型) で測定した。

< ガラス試料の分析：固相 >

X 線回折装置 (XRD : (株) リガク RINT2100) を用いて回折パターンを測定し、ガラス試料の分析を行った。測定試料は、未反応ガラス, 反応後ガラス (30 日, 50 日, 80 日, 100 日) である。測定条件を Table3 に示す。

< 試料作成 >

- ・乾燥させたガラス試料 0.1g をポリプロピレン容器中に分取し、これに脱イオン水 0.1ml を加えて超音波洗浄器中に約 5 分おき、ガラス粉末を脱イオン水中に分散させたスラリー状試料とした。
- ・スラリー状試料を XRD 用無反射ガラス試料台に塗布し、75 ° の恒温槽に数分間入れ、試料表面を乾燥させた後、室温で 10 ~ 12 時間乾燥させた。

比表面積測定装置 (BET : QUANTACHROME CORPORATION QSI8) を用いてガラスの比表面積を測定した。未反応ガラス, 反応後ガラス (2 ~ 100 日) 0.18g (0.13g) を、脱気温度 200 °C, 70 分で脱気したものを測定試料とした。吸着ガスは窒素ガスを用い、脱離ガスと検量ガスの値が 10% 以内に収まるようにした。各試料 3 回測定を行った。

電子顕微鏡観察 (SEM/EDS : (株) トプコン DS-130L) を行い、ガラス表面の状態を観察し、定性分析を行った。測定試料は、未反応ガラス, 反応後ガラス (50 日, 80 日, 100 日) である。

< 前処理 >

ガラス試料は前処理として、金蒸着を行った。蒸着の条件を Table4 に示す。

< SEM >

加速電圧 15kV、倍率 1.00 ~ 6.00kX でガラス試料の観察を行った。

Table2 変質試験 (Na 濃度依存性) 条件 (サイクル機構実施分)

| 固液比 | 反応温度 [] | 溶液 [mol/l] | | | 反応時間 [day] |
|-------------------------|-------------|------------|-------|--------------------|---------------------------|
| | | NaOH | NaCl | [Na ⁺] | |
| Glass 0.3g / 溶液 20ml | 120 | 0.001 | 0.002 | 0.003 | 2, 5, 10, 30, 50, 80, 100 |
| | | | 0.009 | 0.01 | |
| | | 初期 pH=約 11 | | | |

Table3 XRD 測定条件

| | |
|-------------|---------------------------|
| X線 | Cu K-ALPHA1 / 40kV / 20mA |
| カウンタ | シンチレーションカウンタ |
| ゴニオメータ | RINT2000 広角ゴニオメータ |
| アタッチメント | 標準試料ホルダー |
| フィルタ | 未使用 |
| カウンタモノクロメータ | 全自動モノクロメータ |
| 走査モード | 連続 |
| スキャンスピード | 0.500 ° / min |
| スキャンステップ | 0.010 ° |
| 走査軸 | 2 / |
| 走査範囲 | 3.000 ~ 45.000 ° |
| 発散スリット | 1deg. |
| 散乱スリット | 1deg. |
| 受光スリット | 0.3mm |

Table4 SEM 観察試料の前処理 (金蒸着) 条件

| サンプル | コーティング時間 [min] | イオン化電流 [mA] | コーティング膜厚 [] |
|-----------------------------|-------------------|----------------|-----------------|
| 未反応ガラス | 4 | 8 | 250 |
| 反応後ガラス (50, 80, 100days) | 3 | 7 ~ 8 | 180 ~ 200 |

4. 試験結果

4.1 XRD 分析

未反応ガラスと反応後ガラスの XRD 分析結果を Fig.3 , Fig.4 に示す。未反応ガラスでは、 $2\theta = 28^\circ$ 付近および 35° 付近に記号”R”で示す小さなピークが観察され、これはガラス中に析出している RuO_2 からのものと判断される。

また、反応時間 50 日において $2\theta = 7^\circ$ 付近に記号”B”で示す極わずかなピークが観察された。 $2\theta = 7^\circ$ 付近のピークはスメクタイト特有のものであり、ガラスの組成および、2001 年度の九州大学試験結果¹⁾から判断して、Na-バイデライト(Na-beidellite、理想組成 $\text{Na}_{0.33}\text{Al}_2(\text{Si}_{3.16}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) のピークである可能性もあるが明確にできなかった。ピークは反応時間 100 日においても明確なものとはならず、また、方沸石の生成も確認されなかった。

4.2 浸出液 pH

浸出液 pH の経時変化を Table5 と Fig.5 に示す。[Na⁺]=0.003mol/l , 0.01mol/l の溶液ともに、pH は初期の約 11 から反応時間 2 日までに約 10 に低下し、その後は 100 日まで約 10 でほぼ一定の値となった。反応初期の pH の低下は、ガラスの溶解に伴う以下の反応によって pH が緩衝されたためである。²⁾



Table5 浸出液 pH の経時変化

| 反応時間 [day] | [Na ⁺]=0.003mol/l | [Na ⁺]=0.01mol/l |
|------------|-------------------------------|------------------------------|
| 2 | 9.84 | 9.92 |
| 5 | 9.90 | 9.94 |
| 10 | 10.02 | 10.01 |
| 30 | 10.08 | 10.06 |
| 50 | 10.08 | 10.06 |
| 80 | 10.02 | 10.02 |
| 100 | 10.09 | 10.06 |

4.3 元素浸出量

浸出液中の Na 濃度の経時変化を Table6 と Fig.6 に示す。初期溶液中の Na 濃度は $[\text{Na}^+]=0.003\text{mol/l}$, 0.01mol/l である。反応期間中、ガラス中の Na が浸出することにより浸出液中 Na 濃度は増加し、 $[\text{Na}^+]=0.003\text{mol/l}$ の場合は 80 日で初期濃度の約 4 倍近くまで増加した。また、 $[\text{Na}^+]=0.01\text{mol/l}$ の場合は約 2 倍近くまで増加した。 $[\text{Na}^+]=0.003\text{mol/l}$ のときの Na 濃度増加量は、100 日後で $0.012-0.003=0.009[\text{mol/l}]$, $[\text{Na}^+]=0.01\text{mol/l}$ のときは、 $0.016-0.01=0.006[\text{mol/l}]$ となる。このように、浸出液中 Na 濃度の増加すなわちガラスからの Na 浸出量は、 $[\text{Na}^+]=0.003\text{mol/l}$ のほうが $[\text{Na}^+]=0.01\text{mol/l}$ の試験の場合よりもいくらか大きくなる。Fig.7 , Fig.8 より、 NC_{Na} は NC_{B} よりも少し小さくなっている。これはガラスから浸出した Na の一部がガラス表面変質層中に固定化され、その固定化量が $[\text{Na}^+]=0.01\text{mol/l}$ の試験では大きくなるためと推定される。ここで、 NC_i は元素 i の規格化濃度で、以下のように表される。

$$\text{NC}_i [\text{g/m}^3] = C_i / f_i \quad (4)$$

C_i : 浸出液中 i 元素濃度 $[\text{g/m}^3]$

f_i : 反応前ガラス中の i 元素分率 [-]

B , Na , Si , Cs の浸出量の経時変化を Table7 , Table8 および Fig.7 , Fig.8 に示す。ここで、Table7 と Fig.7 は浸出液を $0.45\mu\text{m}$ のフィルタでろ過した場合、Table8 と Fig.8 は 1.8nm (NMWL10,000) のフィルタでろ過した場合の結果である。浸出量はいずれも NC_i を用いて表される。

B の浸出量は時間とともに増加し、100 日で両試料とも $\text{NC}_{\text{B}}=\text{約 } 4000[\text{g/m}^3]$ となった。B 浸出量の Na 濃度依存性はほとんど見られなかった。また、ろ過の種類による影響も見られなかった。 $\text{NC}_{\text{B}}=\text{約 } 4000[\text{g/m}^3]$ はガラス中の B の約 25% が浸出したことを示し、100 日以降もゆっくりと増加することが予想される。

Si の浸出量は両試料とも反応時間 10 日まで増加し、その後は $\text{NC}_{\text{Si}}=500 \sim 700[\text{g/m}^3]$ でほぼ一定となった。この値はガラス中の Si の約 5% が浸出したことを示し、B の浸出量との比較より Si の多くはガラス表面に留まり表面変質層形成に係わるものと考えられる。Si 浸出量の Na 濃度依存性、ろ過の種類による影響は見られなかった。

Cs の場合は初期に浸出量の低下が起こった後に、両試料とも反応時間 10 日以降ほぼ一定の値となり、反応時間 100 日では、 $\text{NC}_{\text{Cs}}=\text{約 } 100[\text{g/m}^3]$ (ガラス中の Cs の約 1% が浸出) となった。これはいったん浸出した Cs がガラス表面変質層に固定化されることを示すものである。

Table6 浸出液中 Na 濃度の経時変化 (1.8nm フィルタろ過)

| 反応時間 [day] | [Na ⁺]=0.003mol/l | | | [Na ⁺]=0.01mol/l | | |
|---------------|-------------------------------|---------------|------------------|------------------------------|---------------|------------------|
| | 浸出量 [g/m ³] | 濃度 [mol/l] | 濃度増加量 [mol/l] | 浸出量 [g/m ³] | 濃度 [mol/l] | 濃度増加量 [mol/l] |
| 2 | 94 | 0.0041 | 0.0011 ± 0.00041 | 205 | 0.0089 | 0 |
| 5 | 126 | 0.0055 | 0.0025 ± 0.00055 | 227 | 0.0099 | 0 |
| 10 | 160 | 0.0070 | 0.0040 ± 0.00070 | 264 | 0.011 | 0.0010 ± 0.0011 |
| 30 | 212 | 0.0092 | 0.0062 ± 0.00092 | 314 | 0.014 | 0.0040 ± 0.0014 |
| 50 | 234 | 0.010 | 0.0070 ± 0.0010 | 331 | 0.014 | 0.0040 ± 0.0014 |
| 80 | 265 | 0.012 | 0.0090 ± 0.0012 | 359 | 0.016 | 0.0060 ± 0.0016 |
| 100 | 269 | 0.012 | 0.0090 ± 0.0012 | 365 | 0.016 | 0.0060 ± 0.0016 |

但し分析誤差 10%とした。

Table7 浸出液中の B, Na, Si, Cs 各元素浸出量 (0.45μm フィルタろ過)

| [Na ⁺] [mol/l] | 反応時間 [day] | NCi [g/m ³] | | | |
|-------------------------------|---------------|-------------------------|-------|-------|-------|
| | | B | Na | Si | Cs |
| 0.003 | 2 | 454.6 | 402.8 | 280.6 | 302.8 |
| | 5 | 1028 | 774.6 | 419.1 | 186.2 |
| | 10 | 1759 | 1363 | 499.4 | 79.46 |
| | 30 | 2683 | 1983 | 594.6 | 107.6 |
| | 50 | 3294 | 2479 | 671.3 | 105.9 |
| | 80 | 3613 | 2789 | 678.2 | 94.03 |
| | 100 | 3924 | 2789 | 720.9 | 126.8 |
| 0.01 | 2 | 437.4 | 0 | 266.8 | 323.7 |
| | 5 | 904.8 | 0 | 375.8 | 266.3 |
| | 10 | 1635 | 619.7 | 449.6 | 112.2 |
| | 30 | 2597 | 1239 | 553.2 | 178.3 |
| | 50 | 3106 | 1549 | 596.4 | 141.3 |
| | 80 | 3539 | 1859 | 628.6 | 97.84 |
| | 100 | 3777 | 1859 | 659.4 | 165.4 |

NC_{Na} については、溶液中の溶存 Na 濃度を引いた値を示す。

Table8 浸出液中の B, Na, Si, Cs 各元素浸出量 (1.8nm フィルタろ過)

| [Na ⁺] [mol/l] | 反応時間 [day] | NCi [g/m ³] | | | |
|-------------------------------|---------------|-------------------------|-------|-------|-------|
| | | B | Na | Si | Cs |
| 0.003 | 2 | 449.0 | 340.8 | 265.6 | 279.8 |
| | 5 | 1006 | 774.6 | 388.9 | 185.9 |
| | 10 | 1667 | 1239 | 424.6 | 67.02 |
| | 30 | 2660 | 1921 | 571.1 | 96.71 |
| | 50 | 3095 | 2169 | 595.5 | 90.77 |
| | 80 | 3584 | 2789 | 553.7 | 70.70 |
| | 100 | 3847 | 2789 | 674.1 | 109.4 |
| 0.01 | 2 | 429.1 | 0 | 251.4 | 302.7 |
| | 5 | 883.1 | 0 | 353.0 | 250.5 |
| | 10 | 1600 | 309.8 | 402.9 | 96.71 |
| | 30 | 2547 | 1239 | 519.7 | 159.9 |
| | 50 | 2964 | 1239 | 546.8 | 124.1 |
| | 80 | 3457 | 1859 | 515.5 | 71.97 |
| | 100 | 3706 | 1859 | 623.1 | 136.5 |

NC_{Na} については、溶液中の溶存 Na 濃度を引いた値を示す。

4.4 比表面積測定

< 試料調整の比較 >

九州大学とサイクル機構双方で調整した試料の確認のために、BET 比表面積測定結果を Table9 に示す。

Table9 調整ガラスの BET 比表面積測定結果

| 測定回数 [n] | サイクル機構調整ガラス [m ² /g] | 九州大学調整ガラス [m ² /g] |
|----------|---------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 0.479 | / |
| 2 | 0.475 | |
| 3 | 0.472 | |
| 平均 | 0.475 (±0.004) | 0.56 |
| S / V | 7,130m ⁻¹ | 8,400m ⁻¹ |

n=3 は同一試料の測定

< 反応後ガラスの測定 >

反応後ガラス試料の BET 比表面積測定結果を Table10 と Fig.9 に示す。比表面積は両試料とも、反応時間 10 日までに 10 倍以上増加した。反応溶液が [Na⁺]=0.003mol/l, 0.01mol/l では、反応時間 100 日において比表面積変化に大きな違いは見られなかった。比表面積は反応時間 10 日以降緩やかに増加し、100 日で初期表面積の約 15 倍と

なる。100 日以降ゆっくりと増加することも予想される。比表面積増加の原因として、ガラス表面に比表面積の大きな鉱物などの二次相が生成、成長することが考えられる。

Table10 反応後ガラスの BET 比表面積測定結果

| 反応時間 [day] | 比表面積 [m ² /g] | |
|------------|-------------------------------|------------------------------|
| | [Na ⁺]=0.003mol/l | [Na ⁺]=0.01mol/l |
| 5 | 3.994 | 3.986 |
| 10 | 5.959 | 5.325 |
| 30 | 6.344 | 6.275 |
| 50 | 7.554 | 6.875 |
| 80 | 6.227 | 7.272 |
| 100 | 8.419 | 7.888 |

同一試料，n=3 の平均値

4.5 電子顕微鏡観察

未反応ガラスと反応後ガラスの表面の状態を電子顕微鏡 (SEM / EDS) を用いて観察した。観察結果の一例を Fig.10 ~ Fig.16 に示す。

Fig.10 は、未反応ガラスの SEM 写真および で示す部分の EDS 分析結果である。EDS 分析からは、Si, O, Na, Al などの存在が確認された。

Fig.11 ~ Fig.16 に反応時間が 50, 80, 100 日における、反応後ガラスの SEM / EDS 分析結果を示す。SEM 写真より、ガラスのほぼ全表面に線状の凹凸が見られ、表面変質層の生成が確認できるが、EDS 分析結果 (面分析) からは、未反応ガラスの EDS 分析結果と差は見られず、鉱物などの析出か否かは分析できなかった。2001 年度の九州大学試験結果¹⁾では、より高アルカリ条件の試験で Cs の存在が EDS で検出され、Cs は生成鉱物中に固定化されることがわかっているが、本試験条件では検出されていない。

5. 考察

ガラス溶解量 (B 浸出量) を反応時間の平方根に対してプロットした結果を Fig.17 に示す。ガラス溶解量は一つの直線上にプロットされ、本試験条件では、ガラスの溶解速度は溶液中の溶存 Na 濃度に依存しないことがわかる。

また、Fig.18 に Cs 浸出量の溶液中 Na 濃度依存性を B 浸出量とともに示す。いずれの条件においても、Cs の浸出量はガラス溶解量 (B 浸出量) に比べて小さいことが確認され、Cs の多くはガラス表面変質層に固定化された可能性がある。電子顕微鏡観

察では、SEM 写真よりガラスのほぼ全表面に線状の凹凸が見られ、表面変質層の生成が確認できるが、EDS 分析結果からは Cs の存在が確認できなかった。これはガラス試料中の Cs 濃度が 0.75wt% と低く (Table1) ガラス表面変質層に多少濃縮されたとしてもその量は EDS の検出限界以下であったためと考えられる。

今後、試験条件を変更するなど (例えば溶液中の溶存 Na 量や液温など) 変質層と Cs の挙動について詳細な検討が必要であると思われる。また、地層処分におけるベントナイト緩衝材は、主成分であるスメクタイトが層間に交換性陽イオンを有することから、間隙水中の Cs⁺などの陽イオンはイオン交換によりスメクタイトに収着されることがわかっている³⁾。ベントナイト共存下でガラスの変質試験を行い、ガラスの溶解、変質および核種浸出に及ぼすベントナイト共存の影響を解析評価することも必要であると思われる。

6. おわりに

本研究では、ガラス (P0798 ガラス) の変質試験を行い、以下の結果を得た。

- ・本試験条件では、Na-バイデライト (スメクタイトグループ) が生成する可能性がある。
- ・ガラス (P0798 ガラス) の溶解量は時間の平方根に比例して増加し、本試験条件では溶液中の溶存 Na 濃度に依存しないことがわかる。
- ・ガラス (P0798 ガラス) から浸出した Cs の多くは、ガラス表面の変質層中に固定化されることが推定される。

7. 参考文献

- 1) 稲垣 八穂広：“ガラス固化体の長期鉱物化に関する研究”，核燃料サイクル開発機構技術資料 (委託研究報告書；九州大学)，JNC TJ8400 2002-052，(2002)
- 2) J.T.Drever：The Geochemistry of Natural Waters：Surface and Groundwater Environments, 3rd ed., Prentice Hall Inc., Englewood Cliff, NJ, p.99-101 (1992)
- 3) 核燃料サイクル開発機構：“わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 - 地層処分研究開発第 2 次取りまとめ - 分冊 3 地層処分システムの安全評価”，JNC TN1400 99-023，p.IV-24- IV-35 (1999)

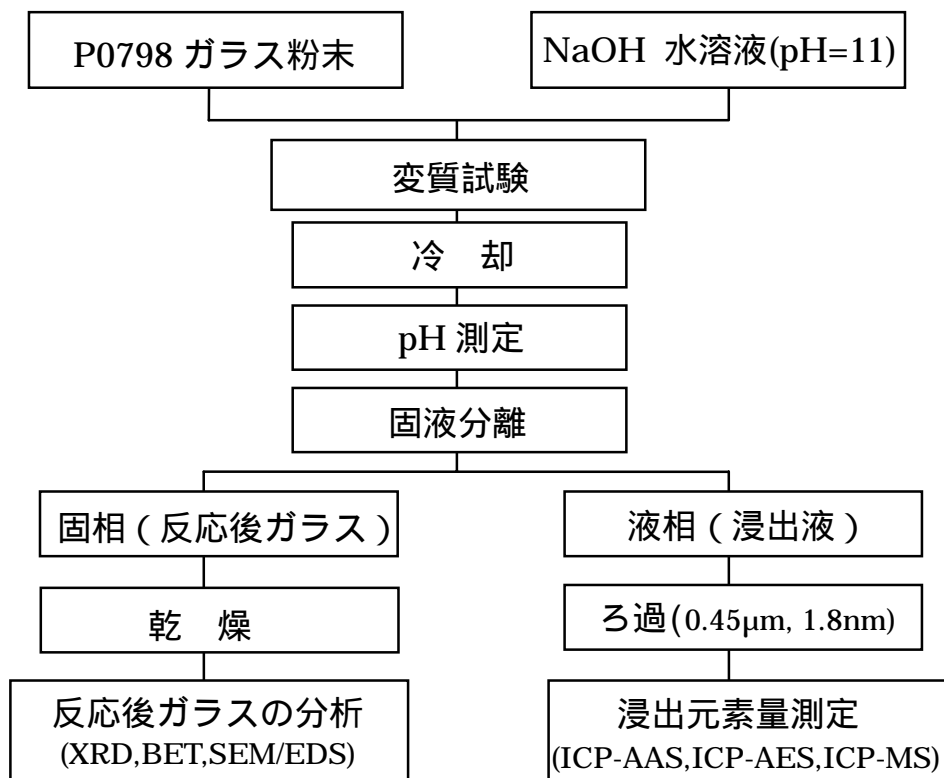


Fig.1 変質試験のフローチャート

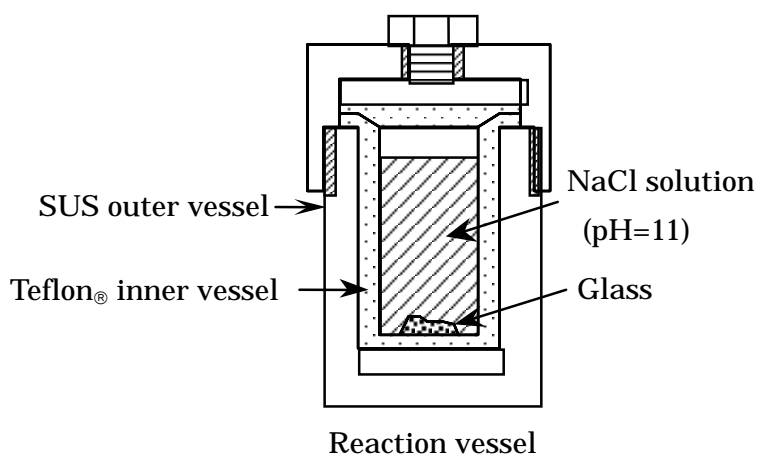


Fig.2 変質試験装置概略

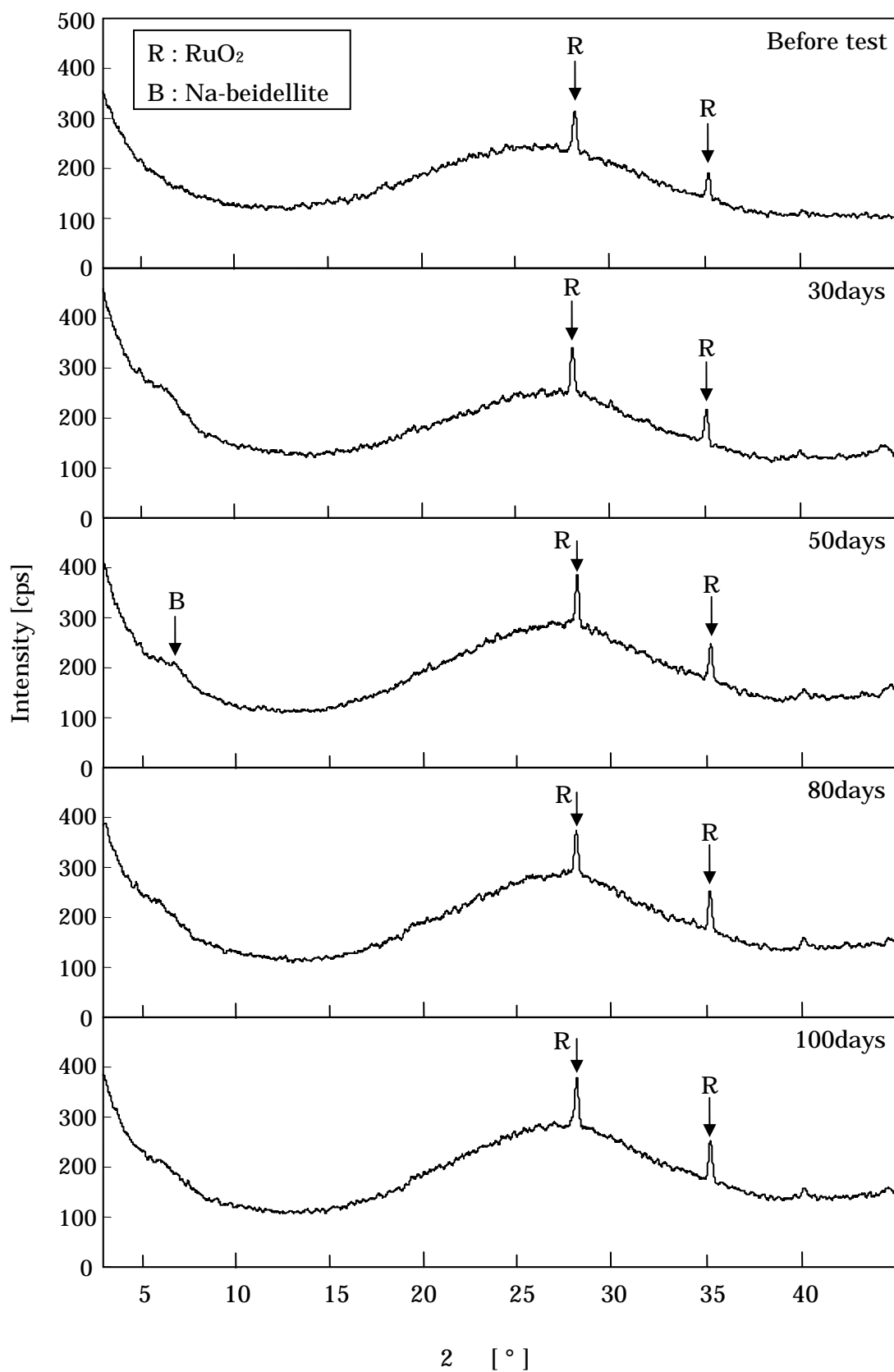


Fig.3 試験前後ガラスの XRD パターン ([Na⁺]=0.003mol/l)

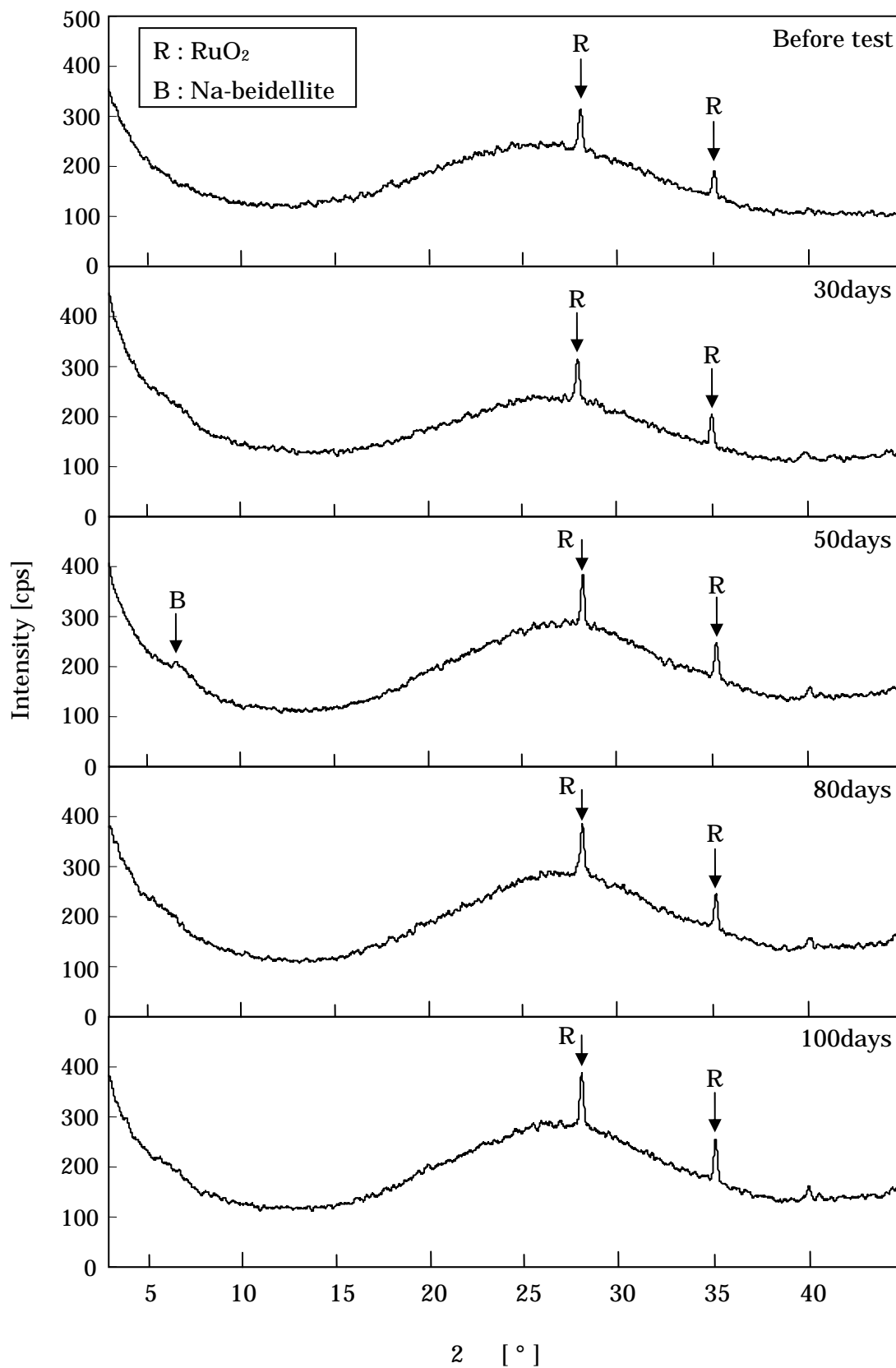


Fig.4 試験前後ガラスの XRD パターン ([Na⁺]=0.01mol/l)

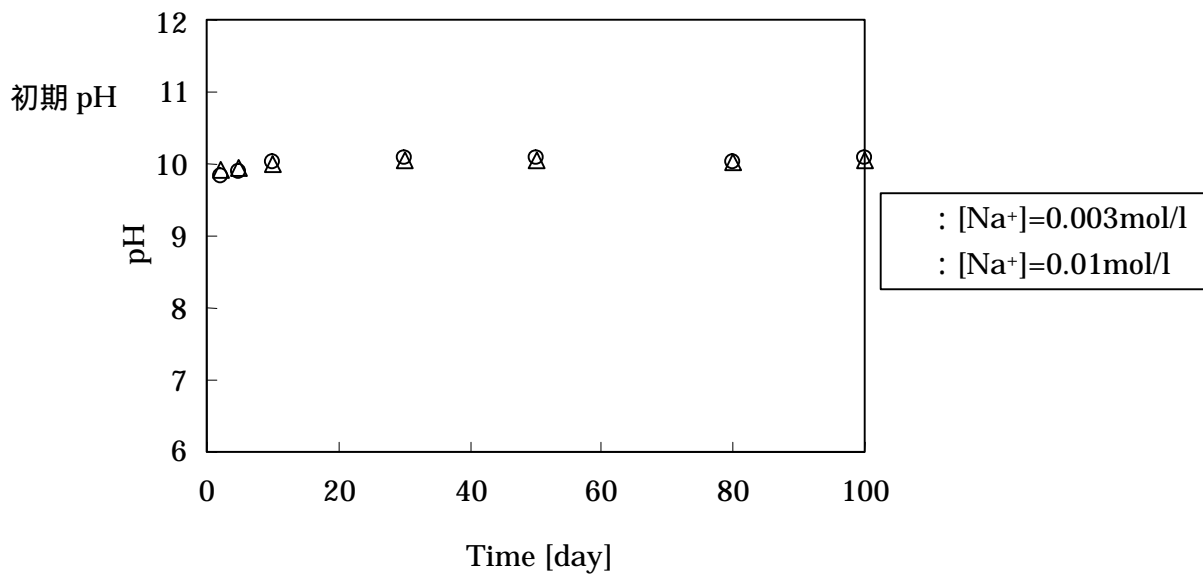


Fig.5 浸出液 pH の経時変化

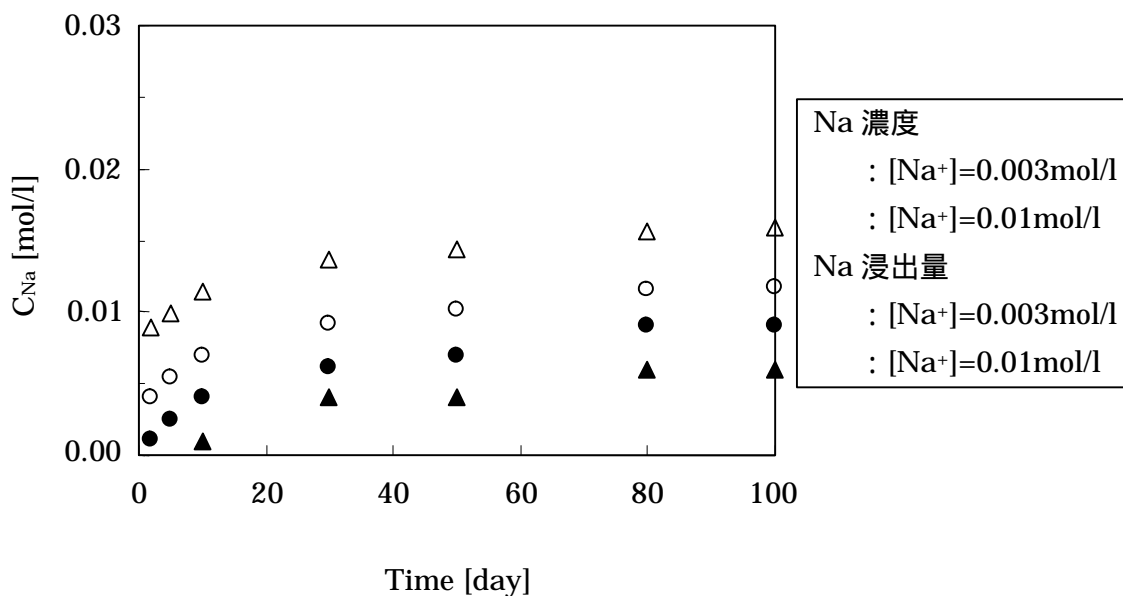


Fig.6 浸出液中 Na 濃度とガラスからの Na 浸出量の経時変化
(1.8nm フィルタろ過)

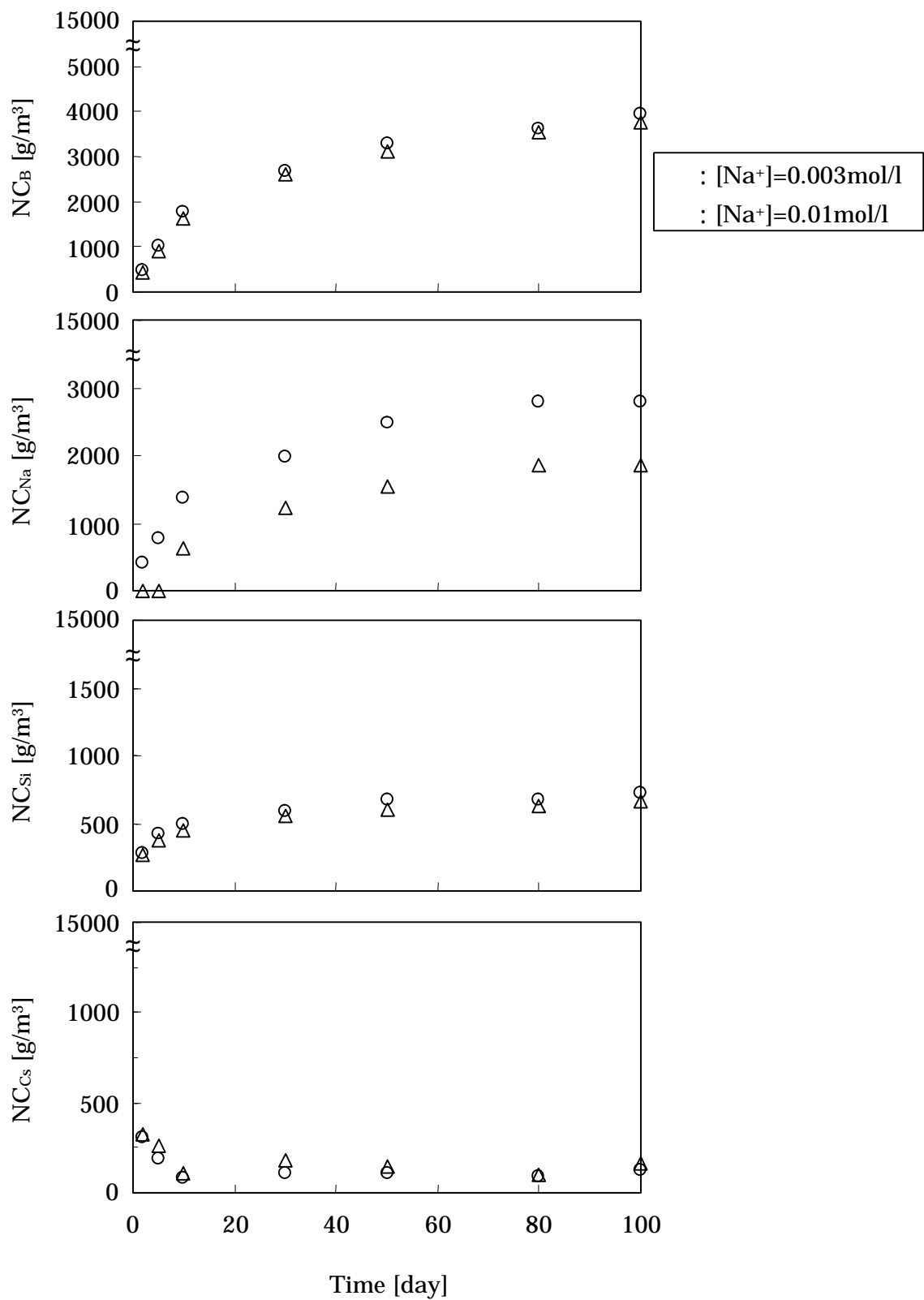


Fig.7 浸出液中の B , Na , Si , Cs 各元素浸出量 (0.45 μm フィルタろ過)

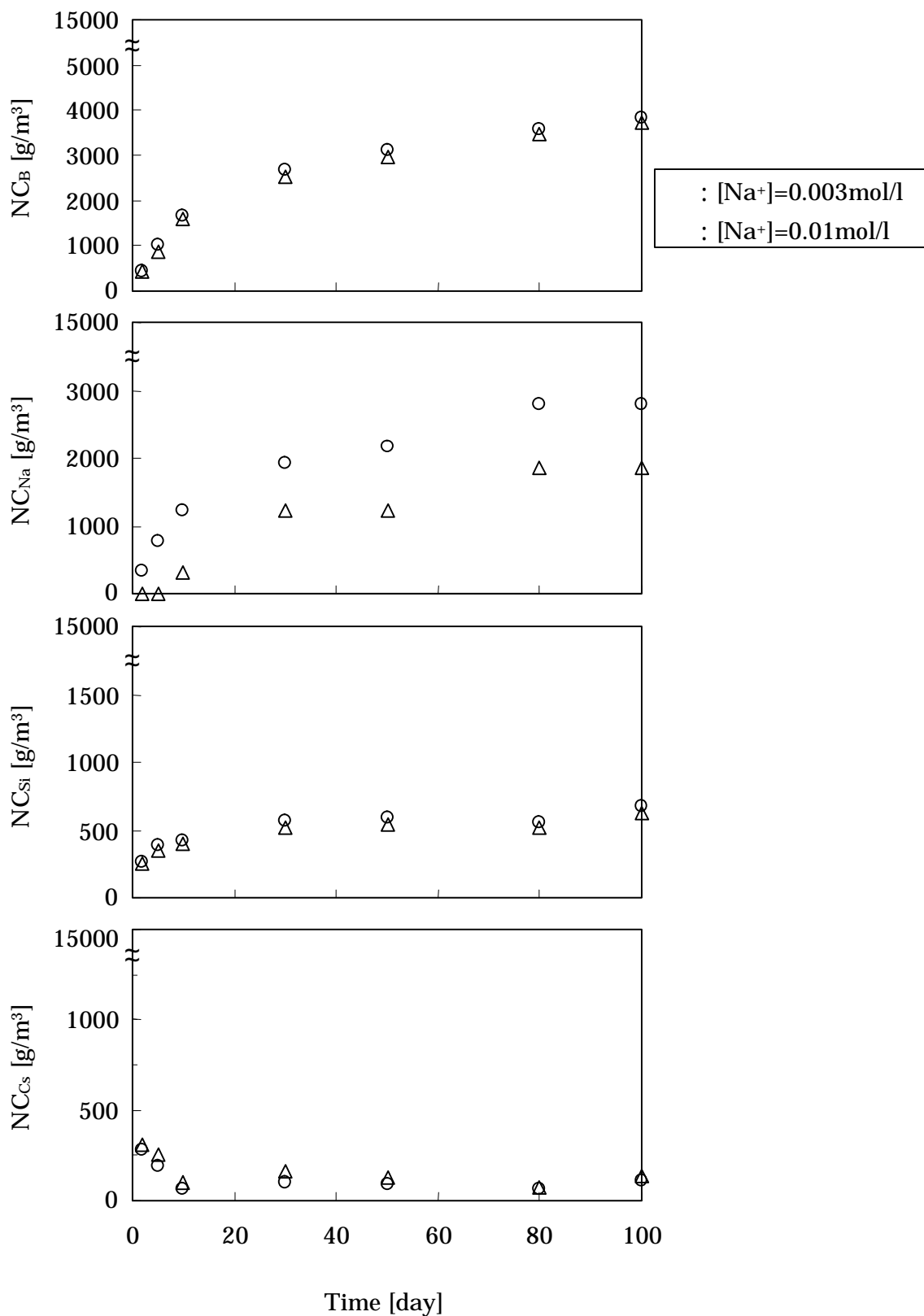


Fig.8 浸出液中の B , Na , Si , Cs 各元素浸出量 (1.8nm フィルタル過)

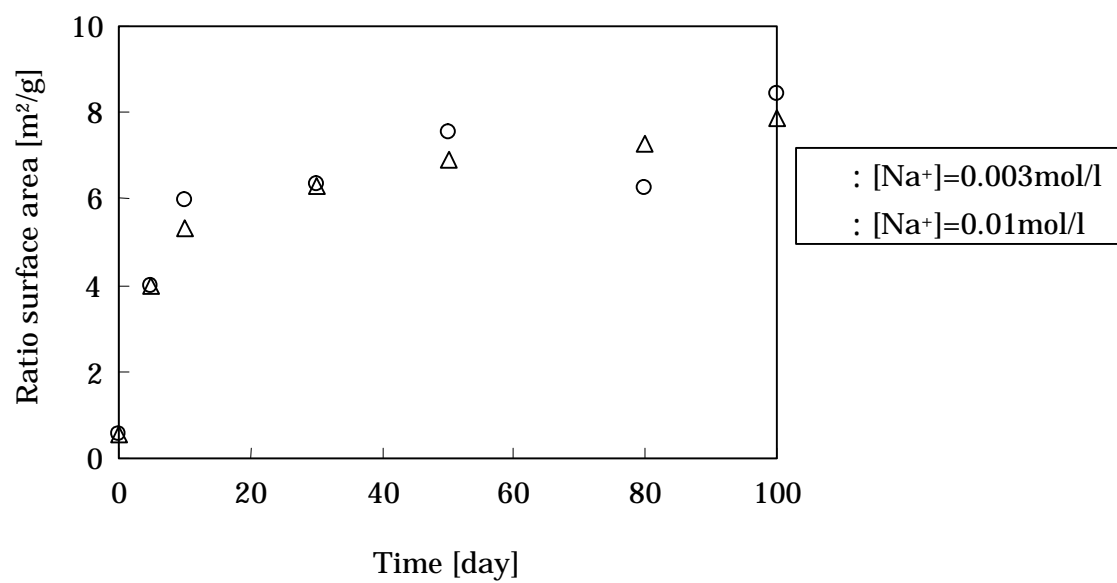


Fig.9 反応後ガラスの BET 比表面積測定結果

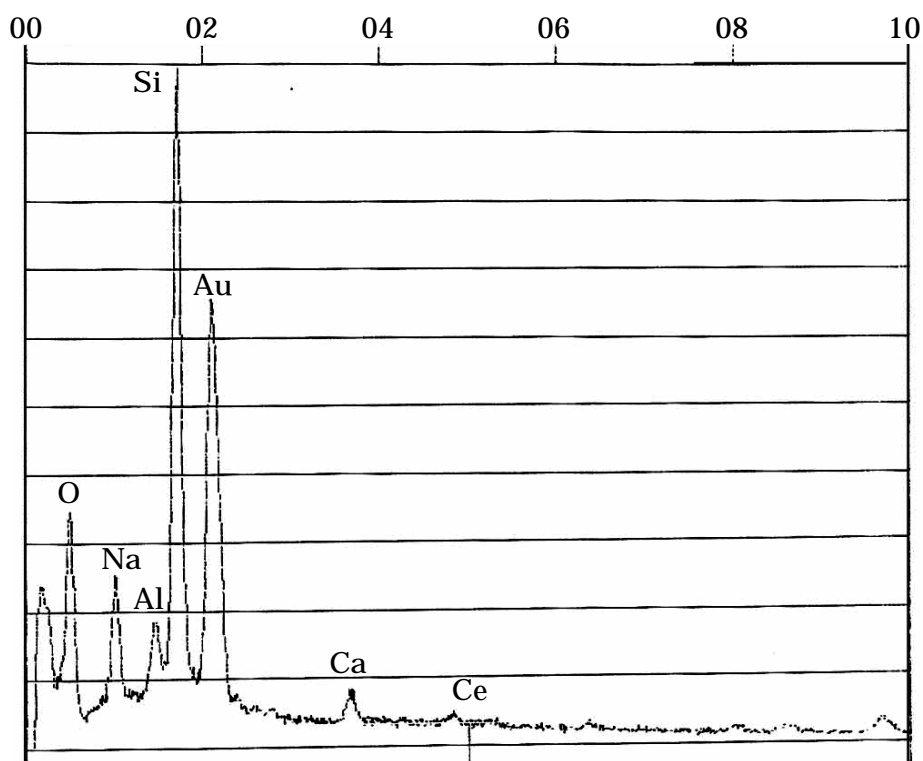
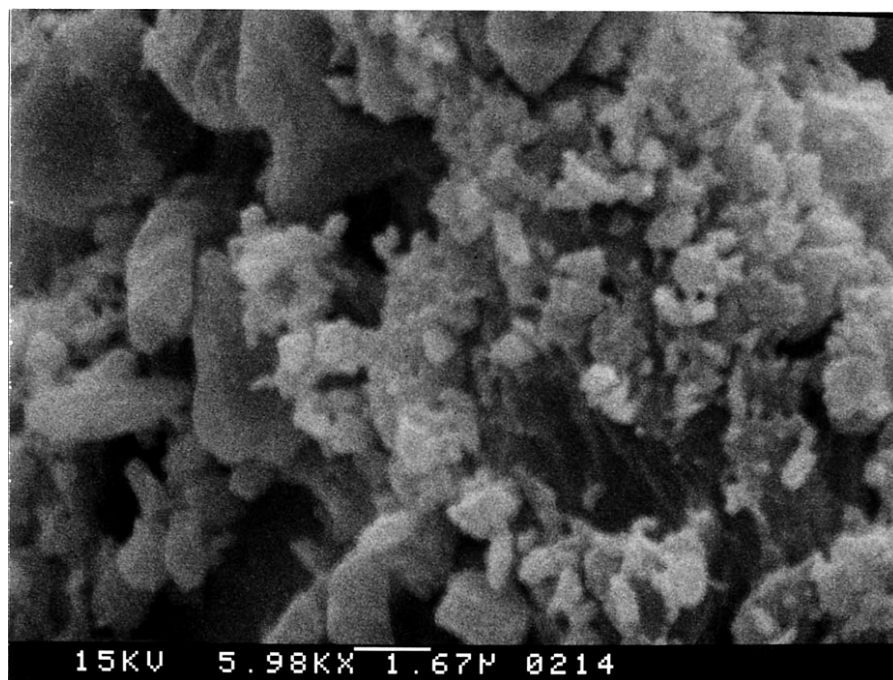


Fig.10 未反応ガラスのSEM / EDS 分析結果

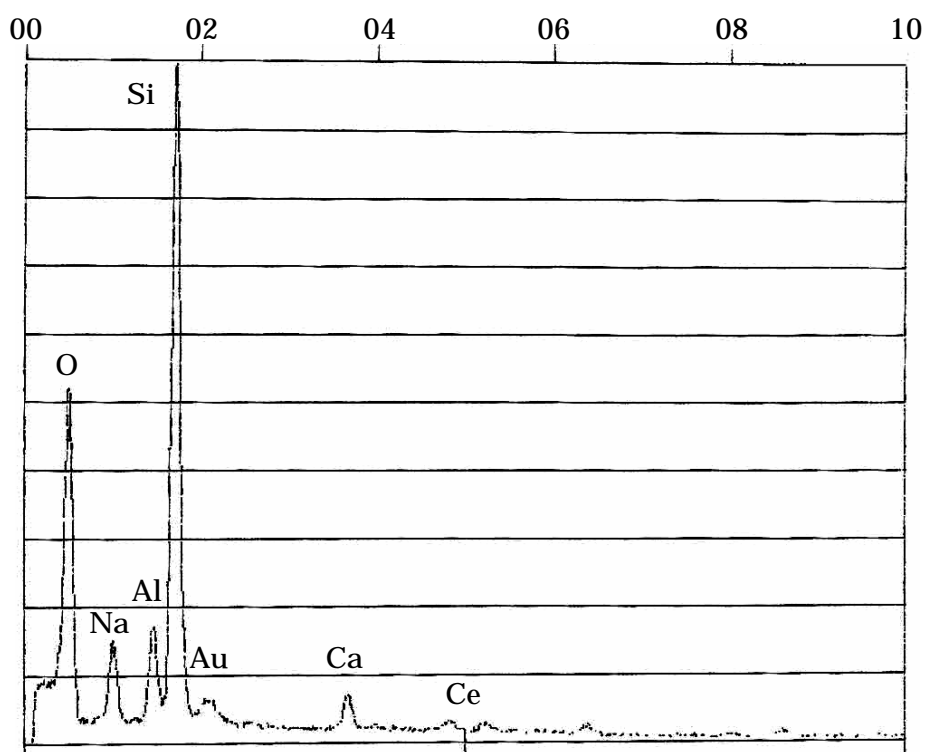
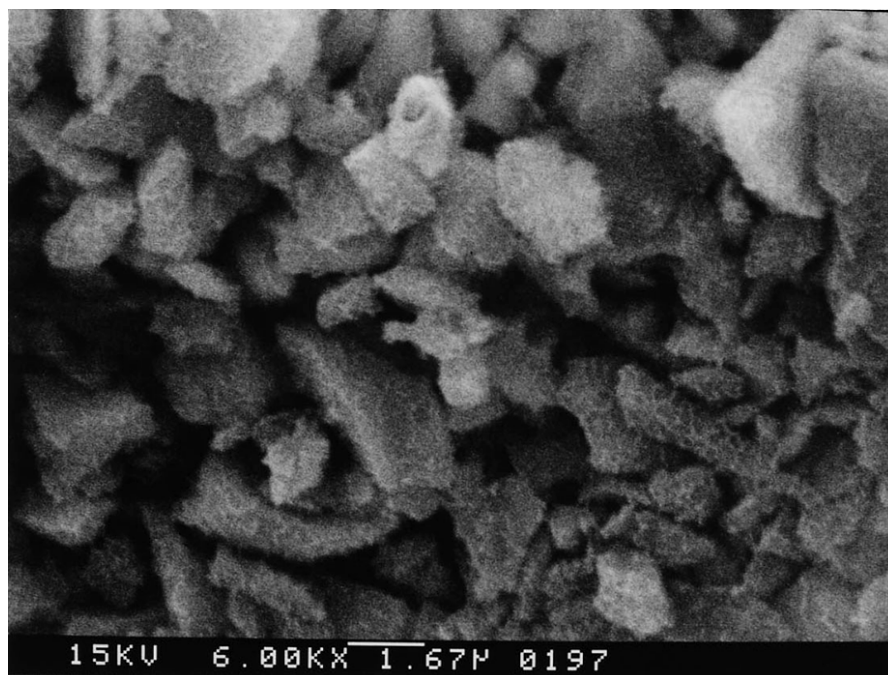


Fig.11 反応後ガラスのSEM / EDS 分析結果 ([Na⁺]=0.003mol/l , 50days)

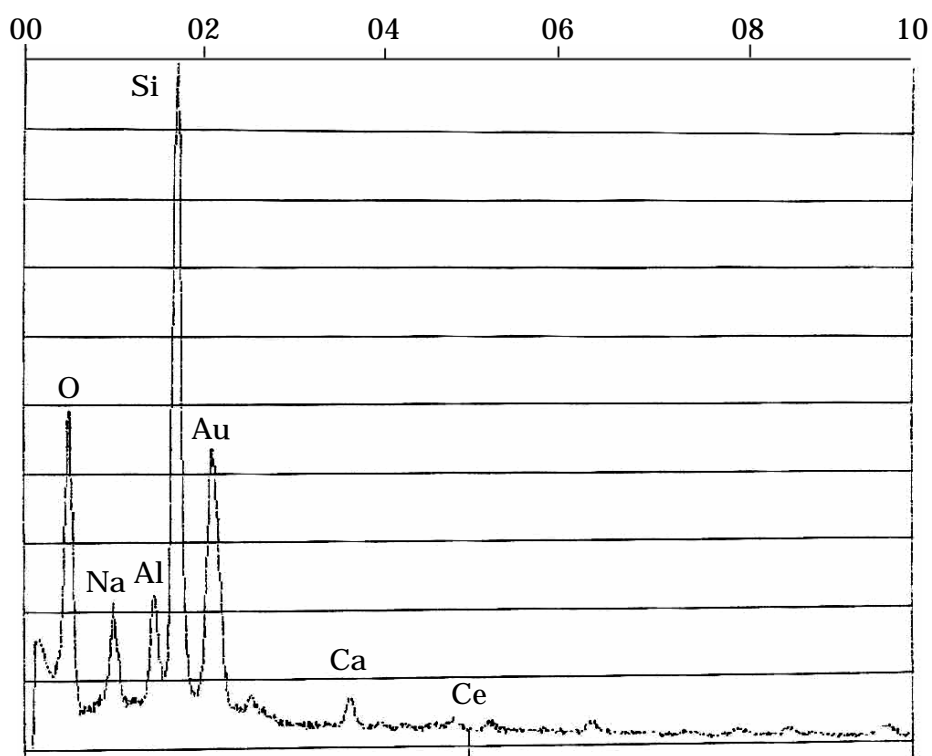
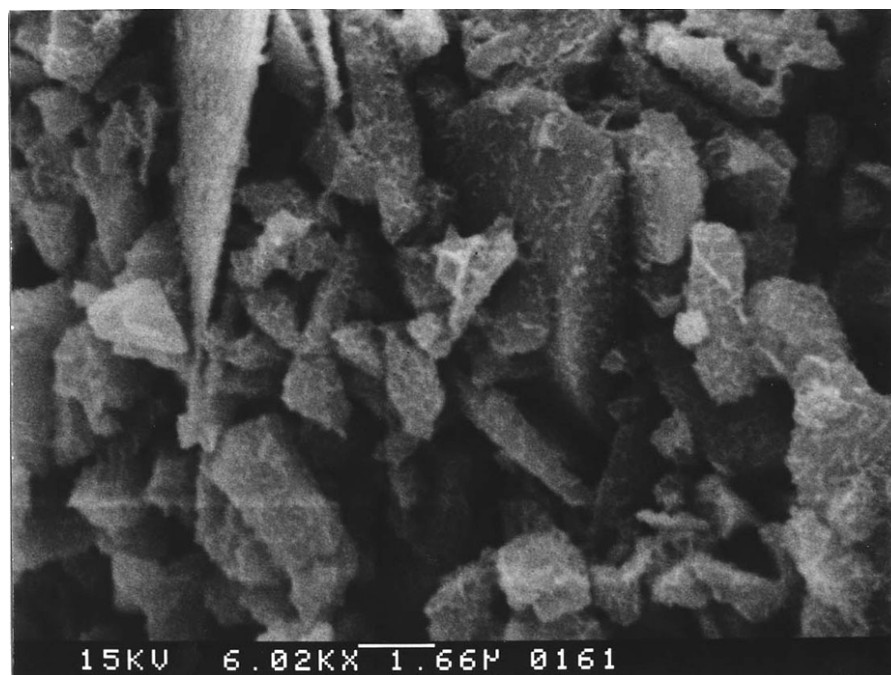


Fig.12 反応後ガラスのSEM/EDS分析結果 ([Na⁺]=0.01mol/l, 50days)

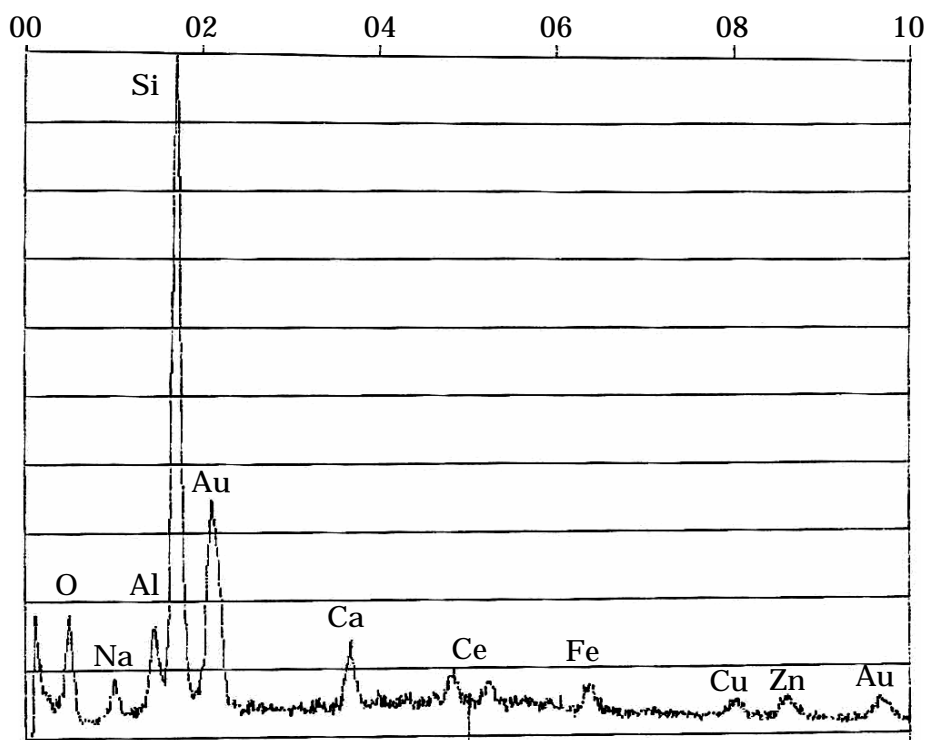
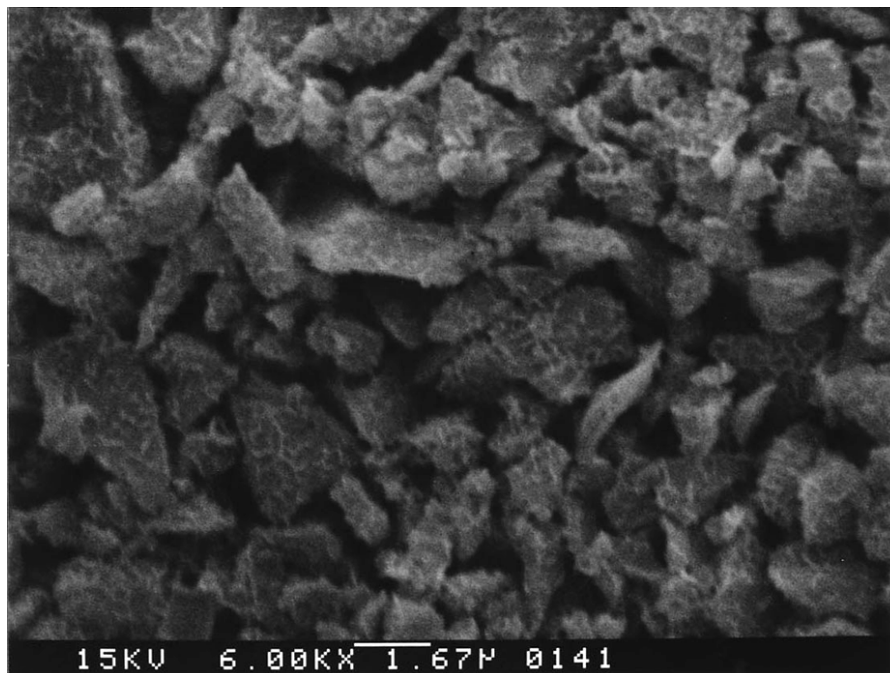


Fig.13 反応後ガラスのSEM / EDS 分析結果 ([Na⁺]=0.003mol/l , 80days)

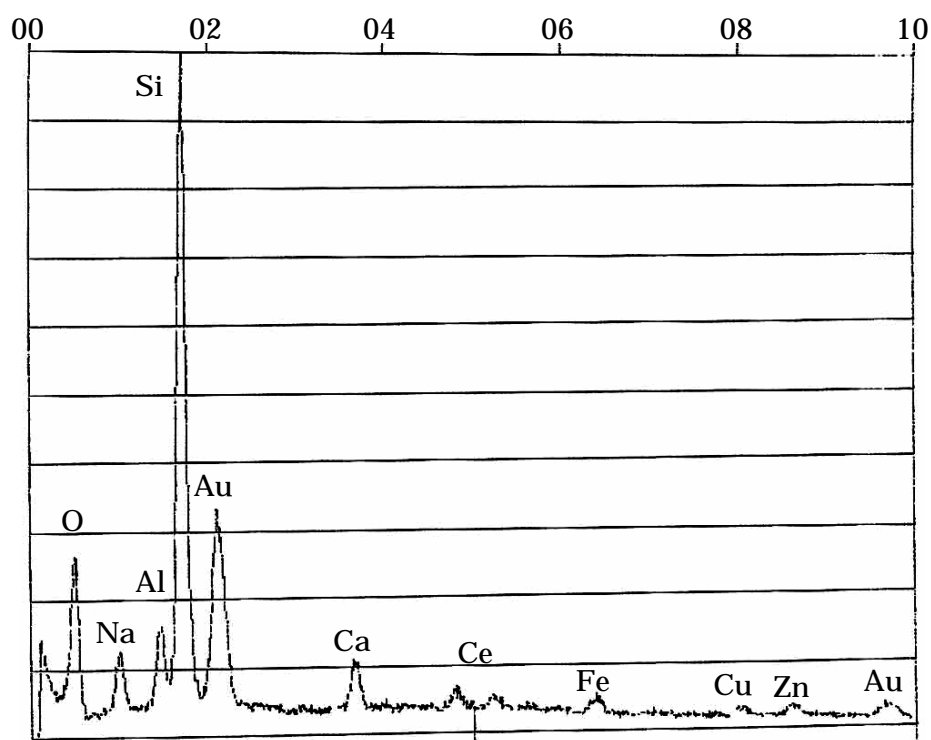
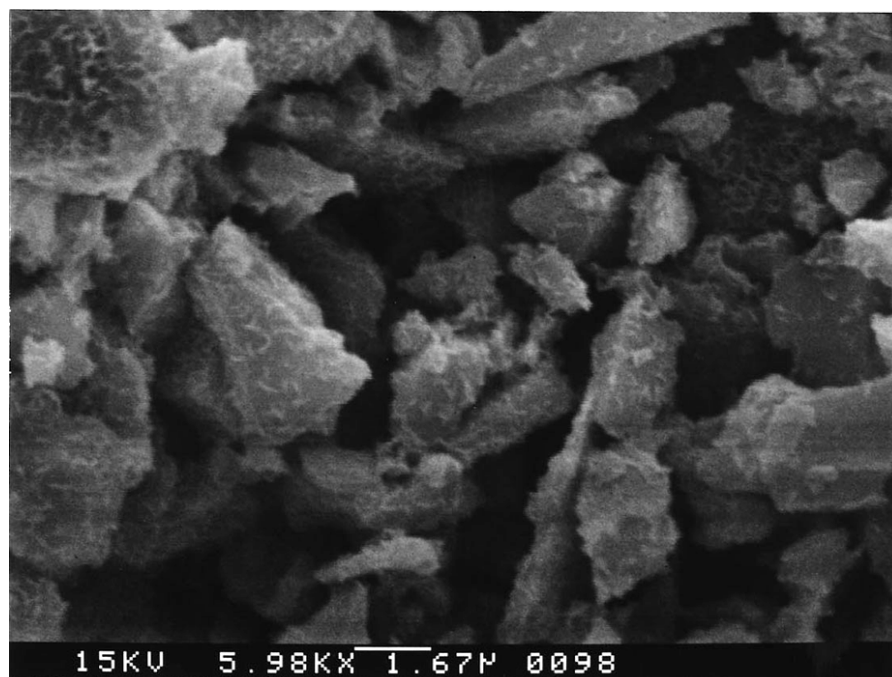


Fig.14 反応後ガラスのSEM/EDS分析結果 ([Na⁺]=0.01mol/l, 80days)

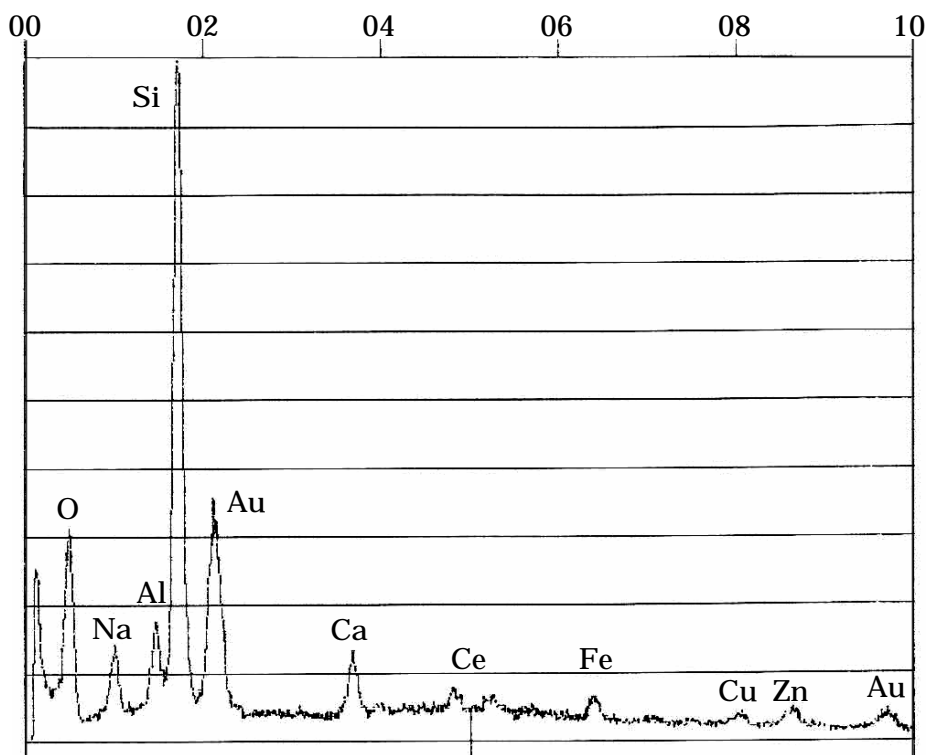
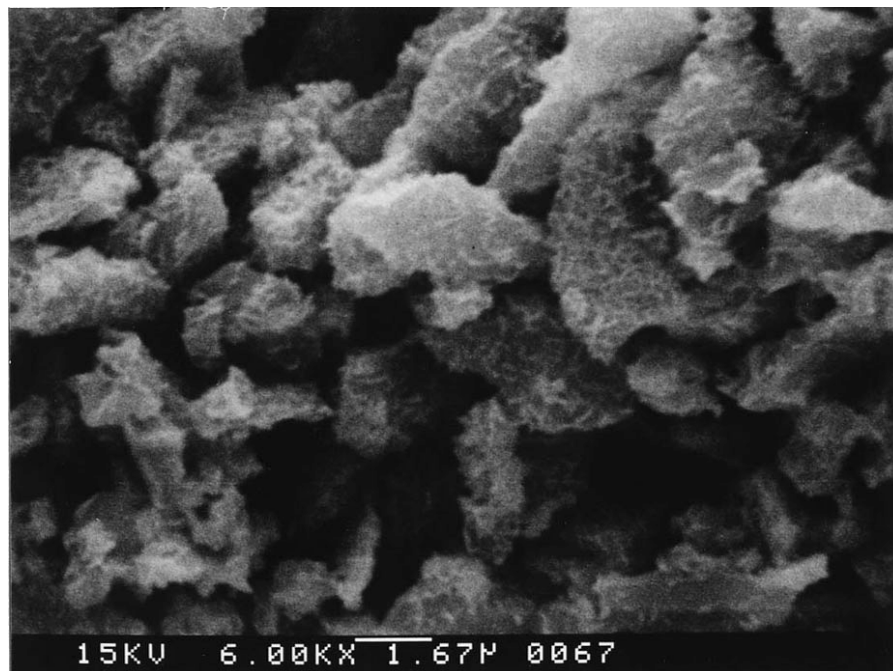


Fig.15 反応後ガラスのSEM / EDS 分析結果 ([Na⁺]=0.003mol/l , 100days)

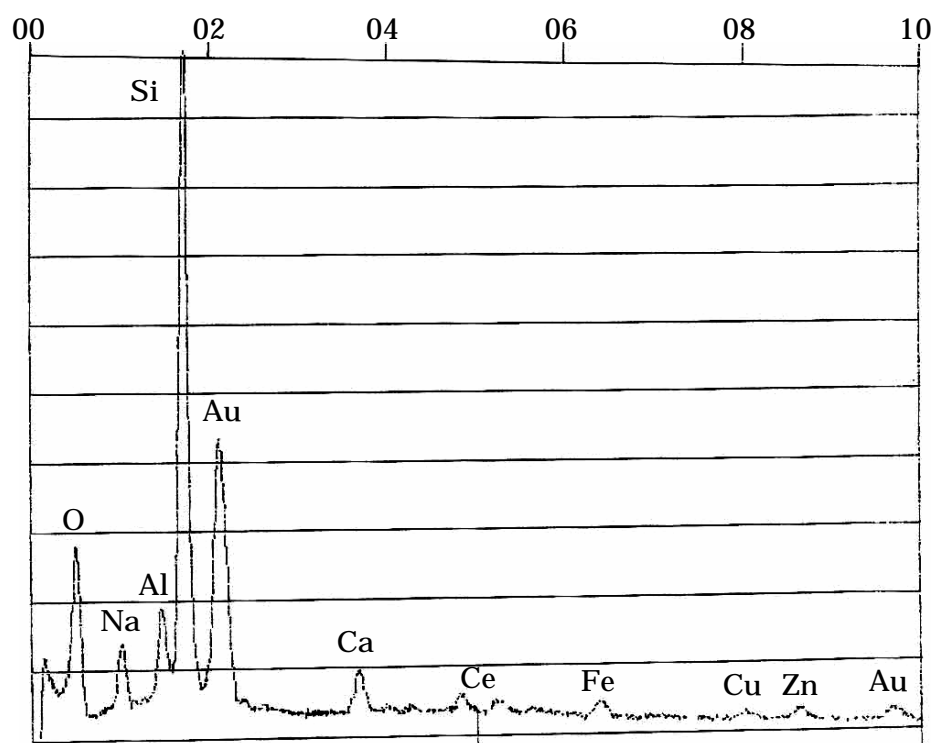
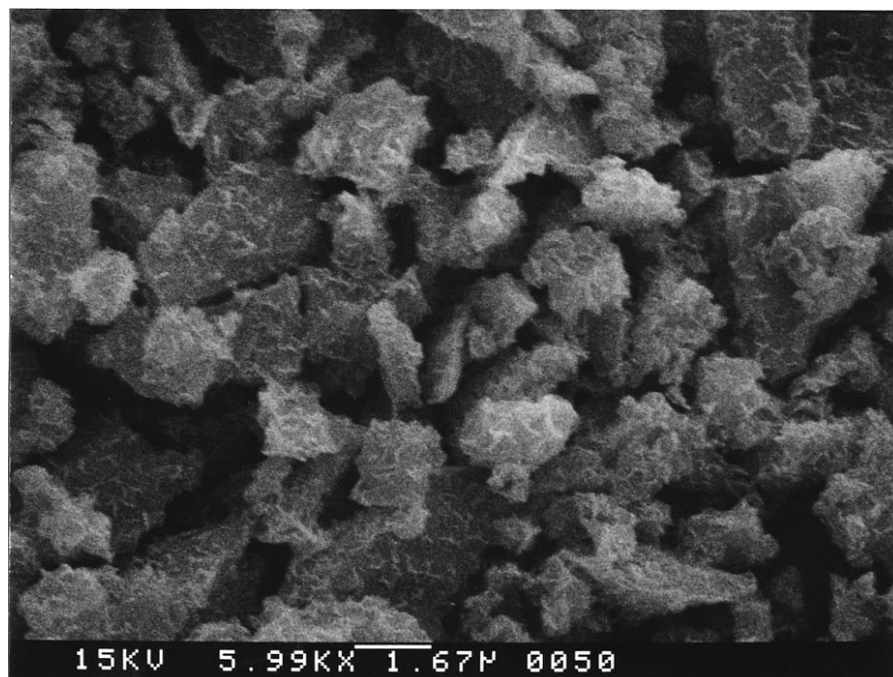


Fig.16 反応後ガラスのSEM / EDS 分析結果 ([Na⁺]=0.01mol/l , 100days)

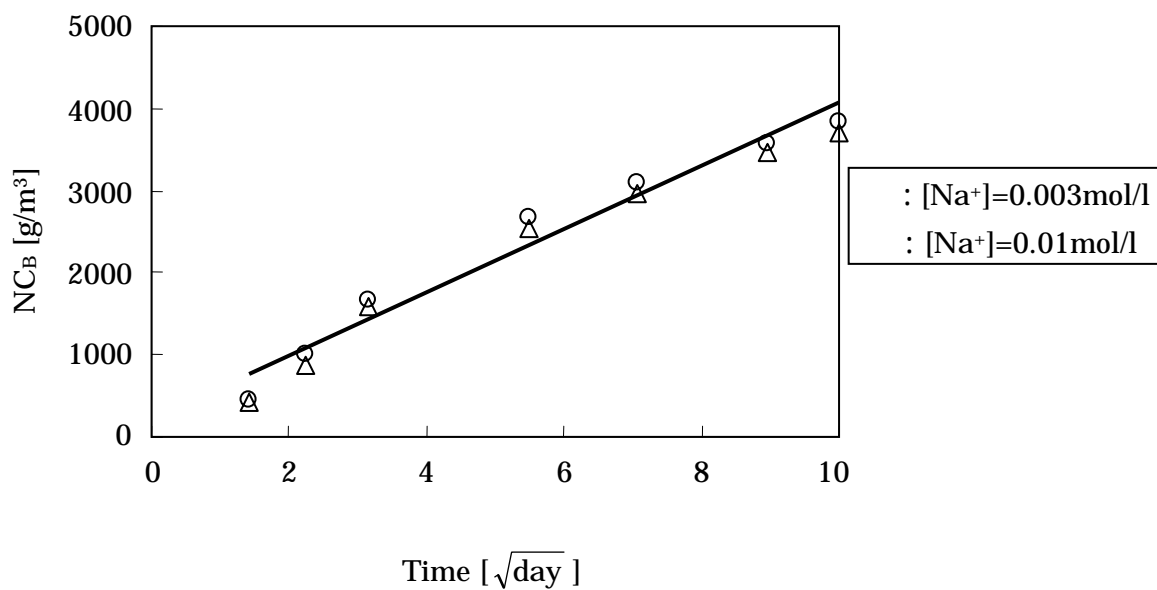


Fig.17 B 浸出量 - 時間の平方根依存性 (1.8nm フィルタろ過)

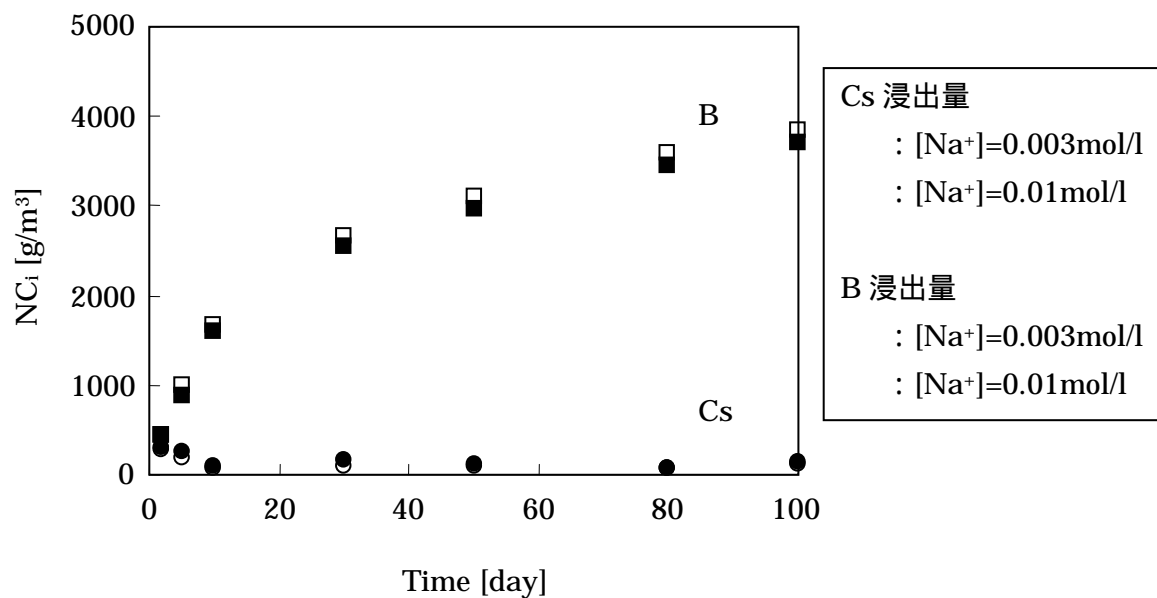


Fig.18 Cs 浸出量の溶液中 Na 濃度依存性