

溶性ケイ酸飽和条件における 廃棄物ガラスの溶解変質

反跳粒子検出法およびX線光電子分光法による
模擬廃棄物ガラスの表面分析

(試験報告)

1998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・転写する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33
核燃料サイクル開発機構 東海事業所
運営管理部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :
Technical Information Section,
Administration Division,
Tokai Works,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1194
Japan

核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
1998

溶性ケイ酸飽和条件における廃棄物ガラスの溶解変質

—反跳粒子検出法およびX線光電子分光法による模擬廃棄物ガラスの表面分析—

(試験報告)

報告者 三ツ井誠一郎^{*}、久保田 満^{**}、

山口 明^{***}、中嶋英雄^{****、*****}

要 旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分研究において、処分環境でのガラス固化体の長期溶解変質挙動の評価は重要な課題の一つである。本研究では、溶性ケイ酸が飽和した条件での廃棄物ガラスの溶解変質のメカニズムを明らかにするため、飽和条件での浸出試験を実施し、反跳粒子検出法およびX線光電子分光法によって浸出試験後のガラス表面の元素分布を分析した。

その結果、溶性ケイ酸が飽和した条件ではガラスマトリクスの水和変質によってガラス表面に水和層が形成され、その水和層からは可溶性元素であるNa、Bが溶脱していることがわかった。また、ガラスマトリクスの水和変質と可溶性元素の浸出量の経時変化には密接な関係があることが示唆された。

※ 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分バリア性能研究グループ
※※ 検査開発株式会社
※※※ 岩手大学 工学部 材料物性工学科
※※※※ 現在：大阪大学 産業科学研究所

Nuclear waste glass alteration in silica saturated solution

Depth profiling by ERDA and ESCA for simulated nuclear waste glass -

Seiichiro MITSUI*, Mitsuru KUBOTA**,
Akira YAMAGUCHI***, Hideo NAKAJIMA***, ****

ABSTRACT

Leaching experiments were performed with simulated nuclear waste glasses in silica saturated water at 90 °C for periods of 28 days in order to clarify the alteration mechanism of waste glass under silica saturation. After leaching experiments, the depth profiles of some elements of glass surfaces were measured by ERDA and ESCA.

Depth profiles of H and soluble elements, such as B and Na, for the simulated nuclear waste glass after leaching experiments demonstrated the formation of glass hydration layer and the depletion of soluble elements in the glass hydration layer. The results suggest that alteration of nuclear waste glass under silica saturation is attributed to glass hydration and the leaching behaviour of soluble elements depends on the growth of the glass hydration layer.

* Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works
** Inspection Development Corporation
*** Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Iwate University
**** Present address: The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

目 次

1. はじめに	1
2. 研究方法	2
2. 1 試料	2
2. 2 浸出試験	3
2. 3 ガラス試料の表面分析	5
3. 結果	7
3. 1 浸出液分析	7
3. 2 反跳粒子検出法 (ERDA) およびX線光電子分光法 (ESCA) による分析	8
4. 考察	9
5. まとめ	10
謝 辞	11
参考文献	11

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物であるガラス固化体（以下、廃棄物ガラス）の地層処分環境での長期溶解変質挙動の把握は、地層処分システムの性能評価を行う上で重要な課題である。そのため、国内外の研究機関において様々な条件における廃棄物ガラスの浸出試験が実施され、その結果に基づいた数多くのモデルが提案されている。この内、廃棄物ガラスの溶解速度がその主成分である SiO_2 の溶解反応に律速されるとする一次溶解反応モデル（例えば、Grambow, 1985）は、廃棄物ガラスの溶解変質モデルとして広く受け入れられており、「高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書—平成3年度—」（動燃事業団, 1992）における解析モデルの一部としても採用された。しかしながら、この一次溶解反応モデルに基づく計算では浸出液の溶性ケイ酸濃度が飽和に達すると溶解速度が0となるため、粉末状のガラス試料を用いた浸出試験で観察されている飽和条件での可溶性元素Na, Bなどの浸出を長期的溶解速度 (k_l) により説明する必要があった。この長期的溶解速度による可溶性元素の浸出については、熱力学的に不安定な固相であるガラスがより安定な固相へ変化する反応に起因するという考え方（例えば、Grambow et al., 1985）がこれまで受け入れられていたが、最近では可溶性元素の浸出量が試験期間の平方根に比例して増加するという実験結果に基づいて、ガラス内への水分子などの拡散によるガラスマトリクスの水和変質に起因するという考え方が提案されている（例えば、Inagaki et al., 1994）。三ツ井ら(1996)は、溶性ケイ酸の飽和溶液を用いた浸出試験により、浸出初期の一次溶解反応の影響を除去した条件での可溶性元素の浸出挙動について検討し、Inagakiら(1994)と同様な結果を得ている。しかしながら、これらの研究はいずれも粉末状のガラスを用いた試験であったため表面分析が困難であり、ガラス表面が実際にどのように変質しているかについては確認されていなかった。

本研究では、浸出試験後の表面分析を考慮して平板状のガラス試料を用いて溶性ケイ酸が飽和した条件でのMCC-1タイプ（Mellinger, 1987）の静的浸出試験を行った。また、浸出試験後の表面分析方法として、固体試料中の水素の濃度プロファイル分析が可能な反跳粒子検出法（ERDA：Elastic Recoil Detection Analysis）や、サブミクロンオーダーの

元素濃度プロファイルの分析に有効な X 線光電子分光法 (ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) を用いて試験後のガラス表面における元素分布を分析し、飽和条件における可溶性元素の浸出について検討した。

なお、本報告書におけるガラス試料の表面分析に関わる成果は、動燃事業団の委託研究として岩手大学工学部中嶋英雄研究室において実施された「ガラス表面変質層内の元素拡散に関する研究」(PNC ZJ1638 94-001)、および「ガラス表面変質層内の元素拡散に関する研究(Ⅱ)」(PNC ZJ1638 95-001)によって得られたものである。

2. 研究方法

2. 1 試料

試験には、動燃事業団で作製した模擬廃棄物ガラス (P0798) を試料として用いた。ガラス試料の化学組成を表 1 に示す。このガラスを、約 10mm×10mm×1mm の平板として切り出し、鏡面研磨仕上げした後、エタノール中にて超音波洗浄し、乾燥させたものを試験試料とした。

表1 模擬廃棄物ガラス(P0798)の化学組成

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

2. 2 浸出試験

浸出試験条件を表2, 浸出試験方法を図1に示した。本研究では, 非晶質ケイ酸であるSiO₂(am)の飽和溶液(以下SiO₂溶液とする。)に模擬廃棄物ガラスを浸漬し, MCC-1タイプの静的浸出試験を行った。平板試料1枚とSiO₂溶液24 cm³をテフロン容器に入れ, 恒温槽中にて90℃の条件で最長28日間の浸出試験を行った。試験におけるガラス試料表面積(SA)と浸出液体積(V)の比(SA/V)は, 約10m⁻¹であった。なお, 浸出試験は大気雰囲気で行った。また, 90℃におけるSiO₂溶液のSiの濃度は約150 g/m³であり, これはFournier & Rowe (1977)がSiO₂(am)の飽和濃度として報告している値に一致している。試験前のSiO₂溶液のpHは7.53であった。

表2 試験条件

試験方法	静的浸出試験 (MCC-1タイプ試験)
試料	模擬廃棄物ガラス(P0798)
試験温度	90℃
試験期間	1*, 7, 28日
試料形状	10mm×10mm×1mmの平板試料
SA/V	10m ⁻¹
試験溶液	非晶質ケイ酸 (SiO ₂ (am)) の飽和溶液, 24 cm ³

※ 試験期間が1日の試験については、試験を2回実施した。

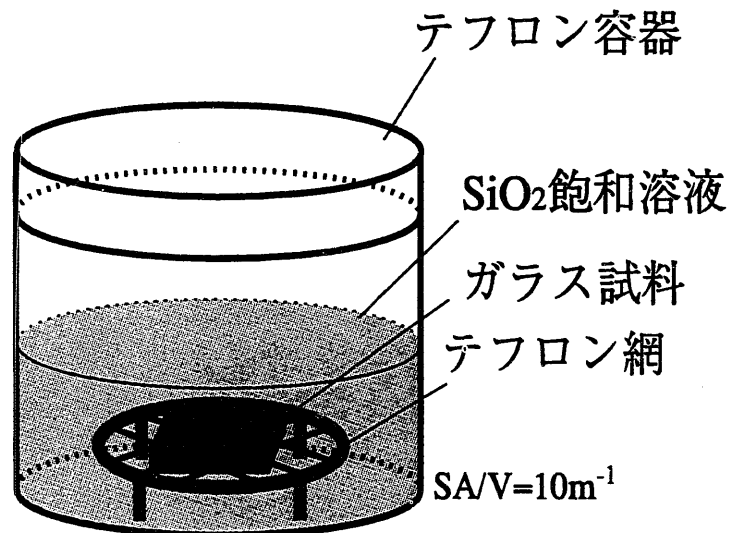


図1 浸出試験方法

試験終了後、試料を恒温槽から取り出し、pHを測定したのちに、0.2 μmのメンブランフィルターで浸出液を濾過し、濾液に濃硝酸を液量の1 vol.%加えて分析試料とした。この溶液について、Naを原子吸光法、B, Al, Ca, FeをICP発光分光分析法で分析した。ガラス試料についてはエタノールで洗浄し、乾燥した後、表面分析に供した。

2. 3 ガラス試料の表面分析

2. 3. 1 反跳粒子検出法 (ERDA)

反跳粒子検出法は、(1)多種類の軽元素を同時に分析できる、(2)断面積が大きく収率が高い、(3)解析が容易、といった利点を有し、手軽に固体試料中の軽元素の深さ方向の濃度分布を得ることができる分析手法である。その測定では、測定対象とする元素より重いイオンを低角度で試料に照射し、入射粒子との弾性衝突により反跳された軽元素のエネルギーを分析することで深さ方向の濃度分布が得られる。

本研究では、タンデム加速器で加速されたエネルギー 2 MeV の ${}^4\text{He}^{2+}$ イオンビームを試験後のガラス表面に照射し、表面から深さ $0.5\ \mu\text{m}$ 程度までの水素元素の濃度分布を測定した。測定時の試料の配置を図 2、測定条件を表 3 に示した。

表 3 ERDA測定条件

装 置	東北大学金属材料研究所イオンビーム解析装置
入射イオン	$\text{He}(2.0\text{MeV})$, 6 nA
入射角度	約 17°
反跳角度	約 30°
フ ォ イ ル	マイラー ($8.5\ \mu\text{m}$)

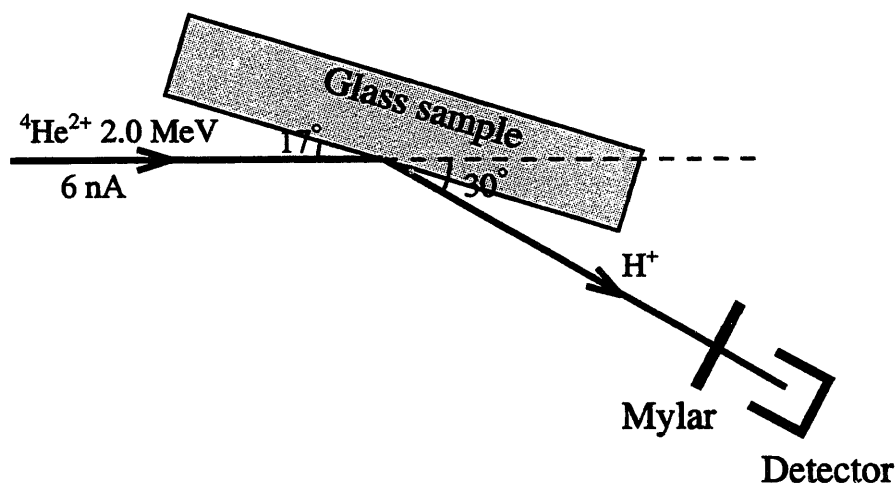


図 2 ERDAによる測定時の試料配置

2. 3. 2 X線光電子分光法 (ESCA)

X線光電子分光法は、真空中において単色の軟X線を固体試料に照射し、光電効果によって放出された電子のエネルギーを分別することによって試料表面の元素を分析する方法であり、数nmといった極表面の定量分析が可能である。深さ方向の分析にはイオンスパッタリングを併用する必要がある。

本研究では、X線源としてAlの K_{α} X線 (1486.6eV) を使用し、 Ar^+ イオンビームによるスパッタリングを併用してNaおよびBの深さ方向の濃度分布を測定した。また、電子のチャージアップを防止するため、ニュートライザーにより陽電子を照射した。測定時の試料の配置を図3、測定条件を表4に示した。

表4 ESCA測定条件

装 置	X線光電子分光分析装置PHI5600：アルバック・ファイ (株) 製
X 線 源	Al 2mm (monochromated)
スパッタ条件	イオン種 : Ar^+ イオン電圧 : 3kV イオン電流 : 約3.4nA 走査領域 : 4mm x 4mm (この条件でのガラスのスパッタ速度は約20 Å/minである。)

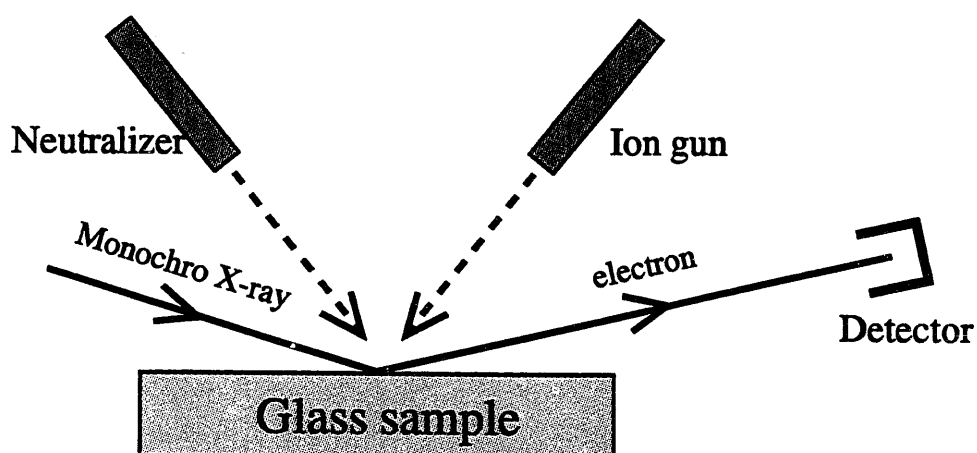


図3 ESCAによる測定時の試料配置

3. 結果

3. 1 浸出液分析

模擬廃棄物ガラスの浸出液の分析結果を表5に示した。表5から、NaおよびBの浸出量が時間とともに増加していることがわかる。また、浸出液のpHは7日目までやや増加している。図4にNaおよびBの規格化浸出量を浸出期間の平方根に対してプロットした。この図から、NaおよびBの規格化浸出量がともに時間の平方根に比例して増加する傾向が読み取れる。このような浸出挙動は、Inagakiら(1994)や三ツ井ら(1996)の試験結果と同じ傾向である。

表5 模擬廃棄物ガラス(P0798)の浸出液分析結果

期間 (日)	Na (ppm)	Al (ppm)	B (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	pH [※]
1	0.4	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	7.39
1	0.4	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	7.62
7	1.1	<0.2	0.6	<0.2	<0.2	8.02
28	2.2	<0.2	1.0	<0.2	<0.2	8.02

※ 試験開始前のpHは7.53であった。

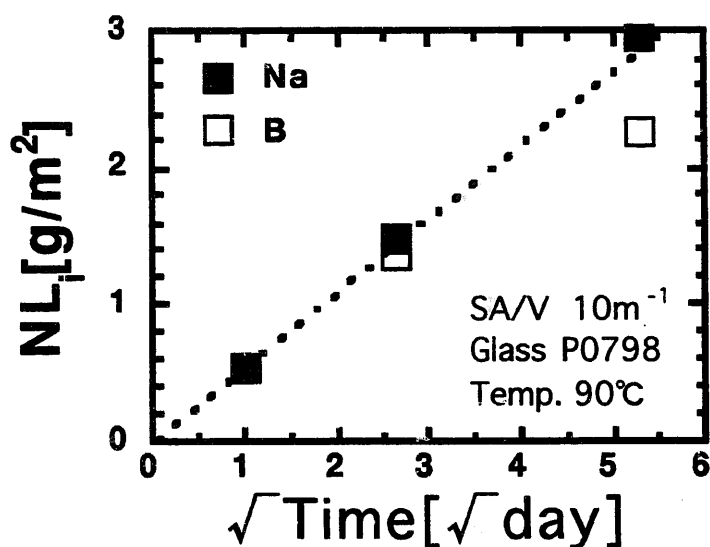


図4 NaおよびBの規格化浸出量と試験期間の平方根の関係

3. 2 反跳粒子検出法 (ERDA) および X線光電子分光法 (ESCA) による分析

図5には、試験後のガラス表面におけるERDAによる水素の濃度プロファイルとESCAによる可溶性元素NaおよびBの濃度プロファイルをあわせて示した。図5において、時間とともにガラスマトリクスに水が侵入して水素濃度がほぼ一定の水和層が形成され、水和層からNaとBが溶脱している様子が読み取れる。このようなガラスマトリクスの水和による可溶性元素の溶脱は、Lanfordら(1979)やLanzaら(1988)による実験においても観察されている。水和層の厚さは、浸出期間1日で約2000 Å、約7日で約4000 Å、28日で6000 Å*以上となっている。

* この程度の深さまでが測定の限界である。

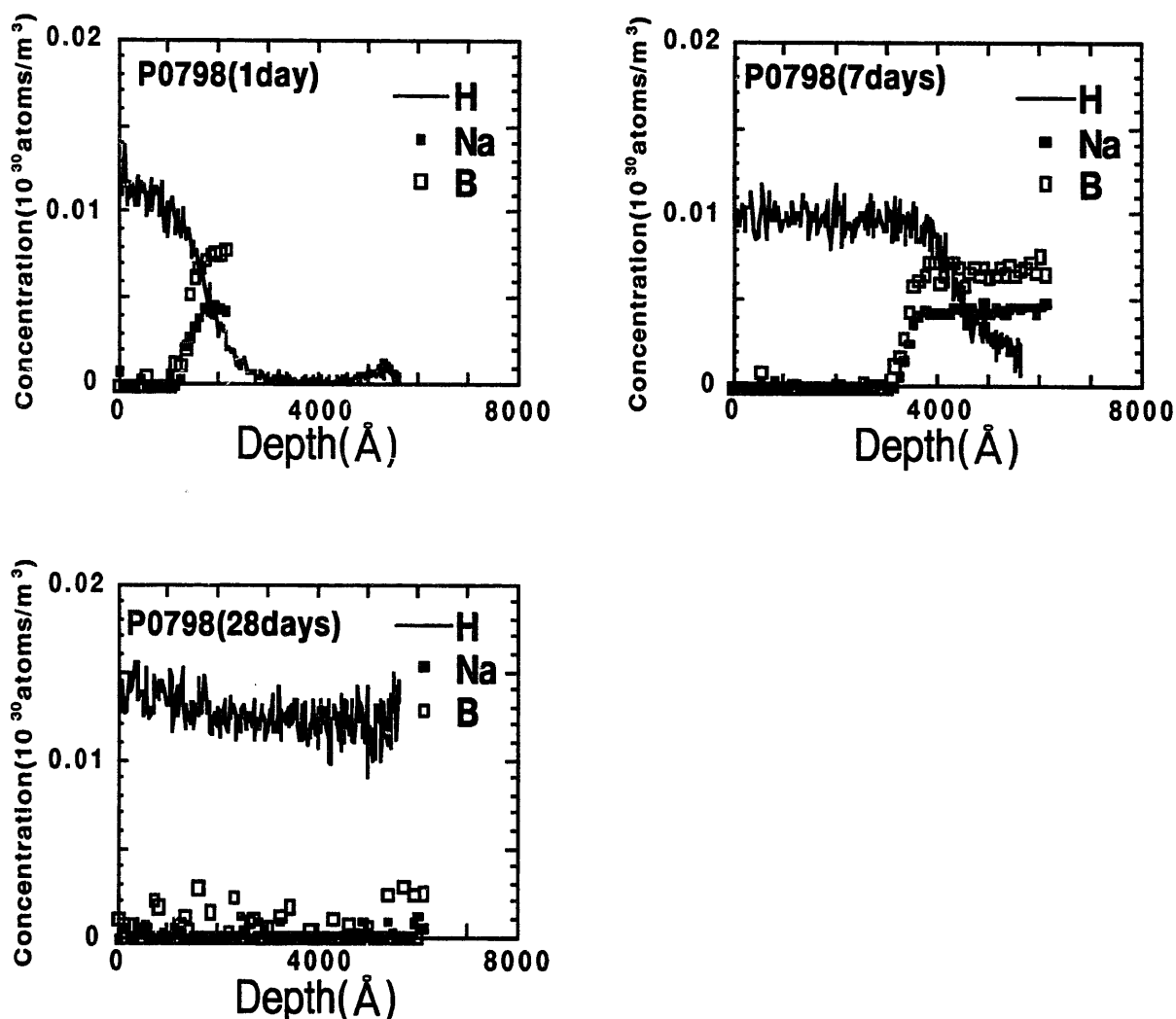


図5 ERDAおよびESCAによる浸出試験後ガラス表面のH, Na, B濃度分析結果

4. 考察

図4に示したように、模擬廃棄物ガラスからのNaおよびBの規格化浸出量は時間の平方根に比例して増加する。このような \sqrt{t} 則に従う浸出挙動は、Grambowら(1985)が提案しているような固相変化よりも、拡散が律速する現象に関連すると考える方が合理的である。ガラスの溶解変質に関わる主要なプロセスとしては、(1)ガラスマトリクスの溶解反応(Hydrolysis)と(2)ガラスマトリクスの水和反応(Hydration)がある(例えば、Feng et al.,1994)。このうち、(1)のガラスマトリクスの溶解については、はじめに述べたように主成分であるSiO₂の溶解反応に律速されるため、拡散とは無関係である。一方、(2)のガラスマトリクスの水和は、ガラスマトリクスへの水分子の拡散に律速されると考えられているが、一般には蒸留水のような希釈溶液に浸漬した際の極初期にのみ観察される現象と認識されている(例えば、Grambow, 1991)。しかし、これは希釈溶液中で同時に起こるガラスマトリクスの溶解反応の卓越により、見かけ上、水和反応が進行していないかのように見えているだけであり、本研究のようにガラスマトリクスの溶解反応を抑制する条件では、水和反応が卓越すると考えられる。

図5に示したように、試験後のガラスは明らかに水和変質しており、また水和層からの可溶性元素の浸出も認められる。さらに、水和層の厚さから浸出量を求めると、試験期間1日で約0.6 g/m²、7日で約1 g/m²、28日で約1.6 g/m²以上となり、可溶性元素の浸出量と概ね一致している(図6)。以上のことから、溶性ケイ酸が飽和した条件ではガラスマトリクスの水和変質が進行し、これと可溶性元素の浸出挙動には密接な関係があると考えられる。なお、水和層の厚さから浸出量への換算は次式を用いた。

$$NL_{\text{calc}} (\text{g/m}^2) = T_{\text{Hydration}} (\text{m}) \times \rho_{\text{glass}} (\text{g/m}^3)$$

ここで、

NL_{calc} : 水和層の厚さから換算した浸出量 (g/m²)

$T_{\text{Hydration}}$: 水和層の厚さ(m)

ρ_{glass} : 模擬廃棄物ガラス (P0798) の密度, $2.74 \times 10^6 \text{ g/m}^3$

である。

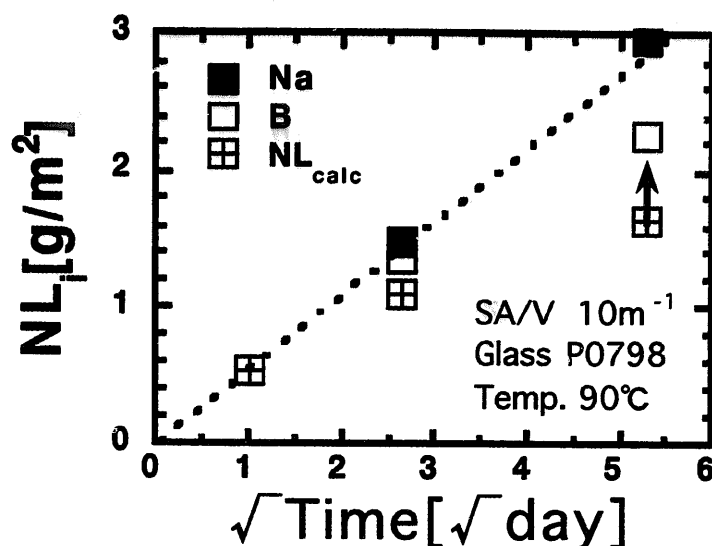


図6 NaおよびBの規格化浸出量と水和層厚から換算した規格化浸出量の比較

5. まとめ

溶性ケイ酸が飽和した条件でのガラスの溶解変質について検討するため、 SiO_2 溶液を用いたMCC-1タイプの浸出試験を実施し、試験後ガラスを反跳粒子検出法およびX線光電子分光法によって分析した。その結果、飽和条件ではガラスマトリクスの水和変質が起こり、水和層から可溶性元素が浸出することがわかった。また、ガラスマトリクスの水和変質と可溶性元素の浸出挙動の時間依存性には密接な関係があると考えられた。

今回、溶性ケイ酸が飽和した条件でのガラスの変質について、最長28日という比較的短期間の浸出試験によって検討した。現在、ガラスマトリクスの水和変質が長期的にも起こりうるか否かについてを明らかにするため、長期の浸出試験（試験期間400日）、ならびにナチュラルアナログの調査研究を実施しており、別途報告する予定である。

謝辞

本研究を進めるにあたり、大阪工業技術研究所の山中裕博士には、ガラスの水和現象に関する貴重な助言を頂いた。またERDA分析では、東北大学金属材料研究所の山口貞衛教授、永田晋二博士のご協力を頂いた。さらに旧再処理技術開発部アクチニドプロセス・分析開発室の皆様には、ガラス浸出液の元素分析でお世話になった。これらの方々に、感謝の意を表します。

参考文献

動力炉・核燃料開発事業団(1992): 高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書—平成3年度—, PNC TN 1410 92-081.

Feng, X., Cunnuane, J. C. and Bates, J. K.(1994): A Literature Review of Surface Alteration Layer Effects on Waste Glass Behavior, Ceramic Transaction 39, pp.341-352, Mellinger, G. B., ed., American Ceramic Society.

Fournier, R. O. and Rowe, J. J.(1977): The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressures, American Mineralogist, 62, pp.1052-1056.

Grambow, B.(1985): A General Rate Equation for Nuclear Waste Glass Corrosion, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, pp.15-27, Jantzen, C. M., Stone, J. A. and Ewing, R. C., eds., Material Research Society.

Grambow, B., Hermansson, H. P., Bjorner, I. K. and Werme, L.(1985): Glass/Water reaction with and without bentonite present - Experiment and model, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, pp.187-194, Jantzen, C. M., Stone, J. A. and Ewing, R. C., eds., Material Research Society.

Grambow, B.(1991): Geochemical approach to glass dissolution, in Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors, pp.124-152, Clark, D. E. and Zaitos, B. K., eds., Noyes Publications, Park Ridge, N. J., USA.

Inagaki , Y., Furuya, H., Idemitsu, K. and Yonezawa, S. (1994): Corrosion behavior of a powdered simulated nuclear waste glass: A corrosion model oncluding diffusion process, Journal of Nuclear Materials, 208, pp. 27-34.

Lanford, W. A., Davis, K., Lamarche, P., Lausen, T., Groleau, R. and Dremus, R. H.(1979):Hydration of soda-lime glass, Journal of Non-Crystalline Solids, 33, pp.249-266.

Lanza, F., Manara, A. Mammarella, L., Blasi, P. and Ceccone, G. (1988): Borosilicate HLW glass leaching in silica saturated solution, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 112, pp. 685-691.

Mellinger, G. B.(1987): Standardized test methods for use in waste compliance testing in the Department of Energy's Waste Acceptance process, Scientific Basis for Nuclear Waste Management X, pp.483-490, Bates, J. K. and Seefeldt, W. B., eds., Material Research Society.

三ツ井誠一郎、笹本広、久保田満、亀井玄人(1996): 廃棄物ガラスと火山ガラスの溶解挙動の比較 - ナチュラルアナログ研究のための室内サポート試験 - ; 放射性廃棄物研究2, pp.105-119.