

ガラス表面変質層内の元素拡散に関する研究(Ⅱ)

(動力炉核燃料開発事業団 研究内容報告書)

1995年2月

技術資料		
開示区分	レポート No.	受領日
Σ	J1638 95-001	1995.10.4
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

岩手大学工学部材料物性工学科

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。注)

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

ガラス表面変質層内の元素拡散に関する研究¹(Ⅱ)

中嶋 英雄

協力研究者
岩手大学工学部
材料物性工学科
山口 明

要 旨

地層処分的人工バリアの一つであるガラス固化体からの放射性核種の長期的な移行量を予測することは性能評価上不可欠である。核種の移行はガラス固化体の溶解挙動に依存しており、長期的な溶解機構に関する知見を必要としている。本研究では、このようなガラスの長期的な溶解機構を解明するために、浸出試験を行ったガラス表面変質層内の元素を系統的に調べることを主な目的としている。

今年度は90℃の条件で短期浸出試験に供した模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスについてガラス中の水素およびナトリウムの濃度分布をそれぞれ反跳粒子検出法(ERDA)および核反応検出法(NRA)を用いて測定した。これらの実験結果に基づいてナトリウムの溶解、水素の侵入過程についての知見を得た。

¹ 本報告書は、岩手大学工学部が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

Diffusion in Surface Layers on Nuclear Waste Glasses²(II)

Hideo Nakajima

Abstract

Nuclear waste glasses have been shown to react with water via a number of reaction processes including molecular water diffusion, ion exchange, surface reaction and secondary mineral formation. The interactions between the processes are significantly affected by such reaction variables as glass composition, solution composition, reaction temperature and reaction time so that separating the competing effects of each process complicates the development of an understanding of the reaction mechanism. The knowledge of diffusion of various elements is important for the understanding and elucidating the long-term dissolution of the nuclear waste glasses.

The aim of the present work is to elucidate the diffusion processes which rule the solution and hydration of the nuclear waste glasses. The diffusion in two kinds of the glasses, PNC Reference Glass and synthetic volcanic glass, has been investigated in hydration tests performed at 90°C for 1 to 28 days. The concentration profiles of hydrogen and sodium in the outer layers on these glasses have been measured by Elastic Recoil Detection Analysis(ERDA) and Nuclear Reaction Analysis(NRA), respectively. It is confirmed that sodium analysis was carried out with NRA using $^{23}\text{Na}(p, \alpha)^{20}\text{Ne}$. The results are discussed in comparison with the PNC Reference glass and the synthetic volcanic glass.

² Work performed by the Faculty of Engineering, Iwate University under contract with Power Reactor and Nuclear Development Corporation.

目 次

第1章 緒言	1
1・1 研究の目的	1
1・2 研究内容	2
1・3 研究スケジュール	2
第2章 実験方法	4
2・1 試料	4
2・2 浸出試験	4
2・3 核反応検出法	5
2・4 反跳粒子検出法	9
第3章 実験結果および考察	25
3・1 核反応検出法によるナトリウムの分析結果	25
3・2 反跳粒子検出法による水素の分析結果	27
3・3 水素の拡散係数	29
第4章 結論	52

表・図目次

表 2-1	模擬廃棄物ガラス (P0798) および合成火山ガラス (V000) の組成分析 値	13
表 2-2	浸出試験条件	14
表 2-3	固体内軽元素の深さ分布決定に用いられる核反応	15
図 2-1	核反応検出法のエネルギー解析法で用いられる(a)試料配置と、(b)得られ るデータ	16
図 2-2	60 keVの ^3He イオン注入したバナジウム試料のエネルギースペクトルと それに対応した深さプロファイル。ここでは、 $^3\text{He}(d, \alpha)^1\text{He}$ 核反応が用い られた。ただし、 $\theta=90^\circ$ $\theta_2=70^\circ$ である。	17
図 2-3	核反応検出法の共鳴法で用いられる試料配置、核反応散乱断面積、およ び、得られるデータ	18
図 2-4	反跳粒子検出法で用いられる試料配置	19
図 2-5	10 keVの D^+ イオンを注入したSiC試料より得られた反跳粒子スペクトル とTRIMコードにより計算された飛程分布	20
図 2-6	^4He を入射したときの運動学的因子 K_r の反跳粒子の質量依存性	21
図 2-7	H,D,Tに ^4He を入射したときの K_r の反跳角 θ に対する変化	22
図 2-8	約10 keVの H^+ と D^+ を注入したSiCz試料からの反跳粒子スペクトル	23
図 2-9	反跳粒子検出法によって測定されたSi中の注入水素の反跳粒子スペクト ル：入射ビームは12MeVの ^{12}C および2.4MeVの ^4He イオン。	24

表 3-1	模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスの浸出液分析結果	31
表 3-2	浸出試験から決定したガラス中の水素の拡散係数	32
図 3-1	核反応検出法によって測定された合成火山ガラス（標準試料）のエネルギー ギースペクトル（その1）	33
図 3-2	核反応検出法によって測定された合成火山ガラス（標準試料）のエネルギー ギースペクトル（その2）	34
図 3-3	核反応検出法によって測定された合成火山ガラス（標準試料）のNa濃度 スペクトル	35
図 3-4	核反応検出法によって測定された合成火山ガラス（蒸留水中で1日間浸 出試験を行った試料）のNa濃度スペクトル	36
図 3-5	核反応検出法によって測定された合成火山ガラス（珪酸水中で1日間浸 出試験を行った試料）のNa濃度スペクトル	37
図 3-6	核反応検出法によって測定された合成火山ガラス（蒸留水中で28日間 浸出試験を行った試料）のNa濃度スペクトル	38
図 3-7	核反応検出法によって測定された合成火山ガラス（珪酸水中で28日間 浸出試験を行った試料）のNa濃度スペクトル	39
図 3-8	核反応検出法によって測定された合成火山ガラスのNa濃度スペクトル	40
図 3-9	反跳粒子検出法における試料の配置	41
図 3-10	水素濃度分布と $\text{erfc}^{-1}(C/C_0)$ のXに対するプロット（NPD）	42
図 3-11	水素濃度分布と $\text{erfc}^{-1}(C/C_0)$ のXに対するプロット（PDL）	43
図 3-12	水素濃度分布と $\text{erfc}^{-1}(C/C_0)$ のXに対するプロット（PSL）	44
図 3-13	水素濃度分布と $\text{erfc}^{-1}(C/C_0)$ のXに対するプロット（NPS）	45
図 3-14	水素濃度分布と $\text{erfc}^{-1}(C/C_0)$ のXに対するプロット（PDL）	46
図 3-15	水素濃度分布と $\text{erfc}^{-1}(C/C_0)$ のXに対するプロット（NVD）	47
図 3-16	水素濃度分布と $\text{erfc}^{-1}(C/C_0)$ のXに対するプロット（NVS）	48

図 3-17	水素濃度分布と $\operatorname{erfc}^{-1}(C/C_0)$ のXに対するプロット (VDL)	49
図 3-18	水素濃度分布と $\operatorname{erfc}^{-1}(C/C_0)$ のXに対するプロット (VSL)	50
図 3-19	ガラス骨格の溶解と水素濃度分布	51

第1章 緒言

高レベル放射性廃棄物には長寿命の放射性核種が多量に含まれているので、放射能の影響がなくなるまでの数10～100万年にわたって完全に隔離する必要がある。隔離方法としては、廃棄物をホウケイ酸ガラスで固化してキャニスターやオーバーパック材、緩衝材で被い、地下500～2000mの深地層中に建設した地下処分場に埋設する深地層隔離処分が適当と考えられており実用化の研究と開発が進行している。

ホウケイ酸ガラス固化体は、人工バリアの一つである。このようなガラス固化体の地下水に対する化学的耐久性を調べることは、放射性廃棄物を隔離するシステム全体の安全性を検討する上での最重要課題の一つである。

1・1 研究の目的

地層処分の人工バリアのひとつであるガラス固化体からの放射性核種の長期的な移行量を予測することは性能評価上不可欠である。特に、可溶性核種の移行はガラス固化体の溶解挙動に依存しており、長期的溶解機構に関する知見を必要としている。溶液中のSiO₂濃度が飽和した条件下でのガラス固化体の溶解速度として、残存溶解速度が与えられており長期間の浸出試験により取得されている。この残存溶解速度について、ガラス表面変質層内の元素の拡散モデル、ガラス母相－表面変質層界面の化学反応モデルなどが提案されており、実験およびモデルの両面からこれらを確認する必要がある。

本研究では、ガラス表面変質層内の元素拡散モデルの評価を目的に、SiO₂飽和溶液および蒸留水を用いた浸出試験に供したガラス表面変質層の元素分析、解析を行っている。昨年度はガラス表面分析法として核反応検出法(NRA: Nuclear Reaction Analysis)および反跳粒子検出法(ERDA: Elastic Recoil Detection Analysis)の測定条件を検討した。さらに、これらの分析法を用いて短期浸出試験後の模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラス表面変質層内のNa⁺, H⁺について予備分析を実施した。その結果、SiO₂飽和溶液中に浸漬したガラス表面では蒸留水中に浸漬したガラスと比較して、

より深くまでH⁺が侵入していることが明らかになった。

今年度は、浸出試験後のガラスについて表面分析を実施し、ガラス表面変質層内の水素イオンの拡散についての検討を行う。

1・2 研究内容

(1) 浸出試験後のガラス表面変質層における元素拡散挙動の検討

動力炉核燃料開発事業団が浸出試験に供した模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラス表面層の元素(H⁺,Na⁺など)の拡散挙動を、反跳粒子検出法(ERDA: Elastic Recoil Detection Analysis)などの表面分析法を利用して分析し、ガラスの長期的溶解機構における元素拡散モデルの定量的評価を行う。

(2) 今後の研究課題の抽出および提案

今年度の成果をもとに、今後に行う必要があると考えられる研究項目を提案する。

1・3 研究スケジュール

本研究は以下のスケジュールの下に遂行する。

(1) 平成6年8月～9月

90℃の一定温度の下で蒸留水および珪酸水中において、模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスの短期浸出試験を行う。浸出期間は1日～28日間である。(動力炉核燃料開発事業団実施)

(2) 平成6年10月

ガラス中のH⁺イオンおよびNa⁺イオンの濃度分布を高精度に測定するための最適条件を見出すために、反跳粒子検出法および核反応検出法の実験を行う。

(3) 平成6年11月～12月

核反応検出法および反跳粒子検出法を用いて、浸出試験実施済みの模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスの表面変質層内でのNa⁺ およびH⁺イオンの濃度分布を測定する。

(4) 平成7年1月～2月

H⁺イオンの濃度分布からそれらのガラス中における水素の拡散係数を定量的に評価する。上記の研究成果をまとめ、報告書を作成する。

第2章 実験方法

2・1 試料

浸出試験に供した試料は模擬廃棄物ガラス(P0798)および合成火山ガラス(V000)の2種類であった。表2-1には、それらの組成分析値を示した。

2・2 浸出試験（動燃事業団実施）

ガラスの溶解反応は一次反応モデルによると、 SiO_2 の溶解に律速されると考えられているが、この溶解では、 SiO_2 に飽和した条件で溶解反応を説明することはできない。そこで、珪酸水を浸漬液とし、 SiO_2 飽和条件下で短期浸出試験を実施した。比較のために、蒸留水を浸漬液とした試験についても行った。試験条件を以下に示す。

試験方法： 静的浸出試験（MCC-1準拠）

試験温度： 90℃

試験期間： 1、4、7、28日間

試料形状： 板状（10×10×1mm³）

n数： 2

SA/V比： 10m⁻¹

試験溶液： 珪酸水（ $\text{SiO}_2(\text{am})$ 飽和溶液）、蒸留水

また、試料名と浸出条件との対応を表2-2に示した。

2・3 核反応検出法 (Nuclear Reaction Analysis, NRA)

本研究では、浸出試験を行った合成火山ガラス試料の表面変質層内のNaイオンの定量分析を核反応検出法を用いて行った。核反応は決まった入射粒子と標的核の組み合わせによって生じるので、限られた元素のみに適用される。しかし、核反応を起こす元素には他の方法による検出が困難な水素やヘリウムなどの軽元素が含まれているために、それらの元素の検出にこの方法は多用されている。表2-3には、固体内の軽元素の深さ分布の測定に用いられる核反応の例を示した。

なお、核反応の解析には、エネルギー解析法(E-A法)と共鳴法の2つの方法が採用されている。前者は、核反応断面積が滑らかにエネルギーの関数として変化するとき用いられ、解析ビームのエネルギーを一定に保持しつつ核反応による粒子のエネルギーのスペクトルの変化を検出することによって深さ方向のエネルギー(濃度)分布が得られるものである。一方、後者は、ある特定の入射エネルギーにおいて反応スペクトルに鋭い共鳴によるピークが現われるときに使われる方法である。この場合には、入射エネルギーを小刻みに変化させて反応生成物の収量の変化から深さ方向のエネルギー(濃度)分布を求めることができる。以下に、この2つの方法の原理を簡単に述べる。

2・3・1 エネルギー解析法 (E-A法)

上述のようにE-A法は反応断面積がエネルギー関数としてスムーズに変化する時、深さプロファイルとして使用できる。原理を図2-1に示す。

エネルギー E_0 をもった a 粒子が表面に垂直に θ_1 の角度でターゲットに入射している。深さ X において $A(a,b)B$ 核反応は局在する A の濃度に比例して起こり、 b 粒子(入射ビームに対して θ の角度で出射)が検出されエネルギー解析される。深さ X から出射された b 粒子のエネルギー E_b は核反応運動学に依存しており以式のように書ける。

$$E_b(X) = f(E_a, \theta) - \int_0^{X/\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dX} \right)_b dX \quad (1)$$

ここで、

$$E_a(X) = E_0 - \int_0^{X/\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dX} \right)_a dX \quad (2)$$

(dE/dX): a, b粒子のストッピングエネルギー(エネルギー損失量/単位通過距離)

θ_2 : 検出されるb粒子と表面に垂直に引いた線との間の角度

またb粒子のエネルギーはa粒子のエネルギー: $E_a(X)$ と角度 θ に依存する。式(1)の第2項は運動学からb粒子が徐々に減少しているのが分かる。 E_b は深さXの関数だからスペクトルを計ったときのエネルギー尺度は深さ尺度に対応する。深さ分解能限界を無視できるなら、エネルギースペクトル収量は下式のように与えられる。

$$Y(E_b)dE_b = I \cdot N(X) \left\{ d\sigma(E_a(X), \theta) / d\Omega \right\} \Delta\Omega dE_b / \left(\frac{dE_b}{dX} \right) \cos\theta_1 \quad (2)$$

I: 入射粒子数

$d\sigma/d\Omega$: 微分反応断面積

$N(X)$: 不純物濃度プロファイル

$\Delta\Omega$: 立体角

ここで dE_b/dX は式(1)から導かれるので、ジオメトリカルアレンジメント、I, ストッピングパワー, 反応断面積が分かれば不純物プロファイルはエネルギースペクトルから理論上求められる。

また深さ分解能が影響してくる場合は、式(2)や分解能関数を考慮して深さプロファイルを得る。また、測定されたエネルギースペクトルから深さプロファイルを得るため、反復方法が行われ、比較計算の結果スペクトルが決定される。

不純物分布が粒子のストッピングパワーや反応断面積が不変となる 位近表面の時や、深さ分解能が無視できる時エネルギースペクトルは 直接、式(1)を経て不純物プロファイルに置き換えられる(下式)。

$$\Delta E = \left[\left(\frac{dE_b}{dE_a} \right) \left(\frac{dE}{dX} \right)_a / \cos\theta_1 + \left(\frac{dE}{dX} \right)_b / \cos\theta_2 \right] \Delta X \quad (3)$$

ΔX : 深さ増加分

ΔE : 解析エネルギー変化

ここで、縦軸は式(2)を経て濃度スケールとなる。

例として、 ^3He の深さプロファイル測定の結果を図2-2に示す。

2・3・2 共鳴法

深さプロファイルに対する共鳴法は、エネルギー関数として反応断面積にシャープピーク（共鳴）を要する。ここで、断面カーブ中に1つの共鳴だけが存在する理想的な場合を考える。図2-3に原理を示す。

この方法は、入射ビームエネルギー関数に従って入射ビームと不純物原子間に起こる相互作用で出てくる反応収量（殆どが γ 線）の測定からなる。不純物濃度を知るには、共鳴エネルギー(E_0)より高い入射エネルギー E を入射させゆっくり E_0 まで下げて深さ X まで到達させる。そうすれば核反応が不純物濃度に比例して起こる。その深さ X や入射ビームエネルギー E は下式の様な関係になっている。

$$E = E_0 + \left(\frac{dE}{dX} \right)_a \frac{X}{\cos\theta_1} \quad (4)$$

θ_1 : 入射ビームと表面に垂直な面との角度

$(dE/dX)_a$: 入射ビームに対してのストッピングエネルギー

深さ分解能限界を無視すると、収量カーブは収量の単純な変化や濃度と深さそれぞれのスケールに対応したエネルギーによって濃度プロファイルに換算できる。収量のカウント量から不純物濃度へ換算する場合、しばしば標準試料が用いられる。

また深さ分解能が無視できない場合はより精巧な解析が可能となる。

詳細な断面関数を考慮に入れると（エネルギーストラグリングなど）、得られる γ 線収量は以下のようなになる。

$$Y(E_s, t) = I \varepsilon \int_0^t \int \int N(X) g(E_s, E_i) f(E_i, E, X) \sigma(E, E_R) dE dE_i dX \quad (5)$$

$Y(E_s, t)$: 入射エネルギー E_s に対して検出される γ 線収量

t : ターゲット厚さ

ε : 検出器効率（ジオメトリカルアレンジメントを含む）

I : 入射粒子数

$N(X)$: 不純物分布関数

$g(E_s, E_i) dE_i$: 入射粒子が E_i と $E_i + E d_i$ の間にエネルギーを持つ確率

$f(E_i, E, X)dE$: エネルギー E_i を持った入射粒子が深さ X で E と $E+dE$ の間に入る確率
(f はエネルギーストラグリングと複数散乱の影響を考慮。)

$\sigma(E, E_R)$: エネルギー E での反応断面積

式(5)を使用する時、反復方法が利用され(試験的なプロファイルを仮定)測定された収量カーブが比較される。

2・4 反跳粒子検出法 (Elastic Recoil Detection Analysis, ERDA)

この方法の利点は、①多種類の軽原子を同時に分析できる。②断面積が大きく収率が高い。③解析が容易な事などを持つ軽元素分析法である。中でも今回紹介するのは、近年開発された低エネルギー⁺Heイオンを用いた水素同位体分析を中心に説明する。

原理としては、入射粒子との弾性衝突により反跳された軽元素を検出し、そのエネルギー分析することで濃度分布を決定する方法である。

試料が薄い場合は透過した反跳粒子を、厚い場合は入射面側へ反跳してくる粒子を検出する。厚い試料におけるアレンジメントを図2-4に示す。

ここで、

Z_1, M_1 : 入射粒子の原子番号、質量

Z_2, M_2 : 反跳検出粒子の原子番号、質量

E_{in} : 試料表面に入射する前の入射粒子
エネルギー

E_1 : 標的核と衝突する直前のエネルギー

E_2 : 衝突直後の反跳粒子のエネルギー

E_{out} : 試料表面から抜け出たときのエネルギー

E_{det} : フィルタを通過して検出される粒子のエネルギー

検出器では反跳粒子の他に母材料原子による多量の散乱粒子も検出されるため、測定スペクトルは複雑になるだけでなく、測定において信号の数え落としやバックグラウンドが増加する。そこで、通常は反跳粒子のみ検出して散乱された入射粒子を阻止するために、フィルタ(Mylar)を検出器の前面に置く。

図のように、衝突は1回のみで多重散乱を省き、入射粒子と反跳粒子の物質中でのエネルギー損失はそれぞれの試料内での行路長に比例する。ここで深さXの位置で、入射ビームの方向に対し、反跳角 $\theta (= \alpha + \beta)$ の方向に放出される反跳粒子のエネルギー E_{det} は、

$$E_{det} = E_{out} - \Delta E \quad (1)$$

$$E_2 = K_r E_1 = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta E_1 \quad (2)$$

$$E_{out} = E_2 - \langle S \rangle_X = K_r E_1 - \left\{ \frac{K_r S_{in}}{\sin \alpha} + \frac{S_{out}}{\sin \beta} \right\} X \quad (3)$$

ΔE : 反跳粒子がマイラーフィルタを通過する際のエネルギー損失

S_{in}, S_{out} : 入射粒子及び反跳粒子の試料内における物質阻止能

(単位長さあたりの損失エネルギー)

で与えられる。

実際に得られるスペクトルは、多重波高分析器により検出粒子のエネルギー ΔE_{det} あたりの収率となっている。そこで、(1)~(3)式を用いると、測定される反跳粒子のエネルギースケールは深さスケールに変換することができる。又、反跳粒子のエネルギーと深さ X の間にはほぼ直線的な関係があるから、反跳断面積が分析イオンのエネルギーに依存しないとするならば、測定される収率-エネルギー曲線は粒子エネルギーの減少を深さの増加と読み替えるとほぼそのまま軽元素の濃度分布を与えるので、測定結果の解釈は至って簡単である。

例として、図 2-5 に 10 keV の D^+ イオンを注入した SiC 試料より得られた反跳粒子スペクトルと TRIM モンテカルロ・コードにより計算された飛程分布との比較を示した。実測された D イオンの深さ濃度分布には機器等による分解能によるぼけが含まれていることを考慮すると、両者は良く一致していると言える。

多種類の軽元素の同時分析に関しては、反跳粒子のエネルギー E_2 がその質量に依存することは、(2)式より明らかである。 4He イオンをプローブビームとして用いた場合における Kr の標的核の質量に対する変化を図 2-6 にまた H, D および T に対する Kr の反跳角依存性を 図 2-7 に示す。

反跳粒子のエネルギーがこのように標的核の質量により著しく異なることを利用すると、多種類の軽原子の深さ方向の濃度分布を同時に求めることができる。図 2-8 に 12.5 keV の H^+ を SiC 結晶に打ち込んだ後、引き続き 11 keV の D^+ を注入したために起こる置換過程を反跳粒子検出法により調べた結果を示す。D のスペクトルが高エネルギー側に、H のスペクトルが低エネルギー側に明瞭に分離して現れ、0.2~0.3 μm の深さまでの H と D の濃度分布が同時に測定できる。

深さとXとX+ΔXの間において、弾性衝突により反跳されて検出器に入る粒子の数Yは、検出される原子の固体中での局所的な濃度N(X)に比例し、

$$Y = Q \cdot N(X) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \Delta\Omega \cdot \Delta X \quad (4)$$

Q:入射イオン総数

(dσ/dΩ):反跳微分断面積

ΔΩ:検出器立体角

で与えられる。

分析ビームとして、重イオンを用いた反跳粒子検出法においては、ラザフォード散乱公式が適用されるので、実験室系における反跳微分断面積は、

$$\left(\frac{d\sigma_r}{d\Omega} \right) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_1} \right)^2 \left(\frac{M_1 + M_2}{M_2} \right)^2 \frac{1}{\cos^3 \theta} \quad (5)$$

で与えられる。これより、断面積はZ₁が大きいほど大きくなること、また標的軽元素の原子番号にも強く依存することが分かる。ゆえに、分析ビームとしてはZ₁が大きいほど（重イオンの場合）、シグナル/バックグラウンド比が大きく、検出感度が高くなることが期待される。また重イオンの場合、物質の阻止能が軽イオンに比べて大きいので、深さ分解能が向上するだけでなく、散乱したプローブビームの除去もより容易になる。図2-9に、DoyleとPeecyによって行われた12MeV¹²Cと2.4MeV⁴Heの反跳粒子検出法により測定されたSi中における注入Hの反跳粒子スペクトルの比較を示す。

¹²C⁺より得られた反跳粒子スペクトルは⁴Heによるものよりもピーク幅が小さく収率も高いので、深さ分解能、検出感度ともに高エネルギー重イオンを用いる方が優れていることが分かる。しかしながら、重イオンビームを利用するためには、大型の高エネルギー(10~50MeV)加速器を必要とし、さらに分析に際して試料の受ける照射損傷が大きいなどの不利な点がある。

⁴Heなどの軽イオンを利用する場合には、数MeVの入射エネルギーであっても、衝突の最近接距離 $b (=Z_1 Z_2 e^2 / E_{cm})$; E_{cm} は重心系での運動エネルギー

$E_{cm} = \{M_2 / (M_1 + M_2)\} E_{in}$ が、標的核の半径 $R (R = 1.2 \sim 1.4 \times 10^{-13} A^{1/3} \text{ (cm)}; A$ は質量数) と同程度の大きさとなり、強い短範囲力である核力が作用するため、反跳微分断面積はラザフォード散乱公式に比べて大幅に増加する可能性がある。それゆえ、特に水素同位体の濃度を反跳粒子検出法により定量するためには、水素原子密度の知られたリファレンスと対比する必要がある。

表 2 - 1 模擬廃棄物ガラス(P0798)および合成火山ガラス(V000)の組成分析値

模擬廃棄物ガラス(P0798)

合成火山ガラス(V000)

(wt%)	
P0798	
Glass Frit	
SiO ₂	46.60
B ₂ O ₃	14.20
Al ₂ O ₃	5.00
Li ₂ O	3.00
Na ₂ O	
K ₂ O	
CaO	3.00
ZnO	3.00
Sub total	74.80
Waste	
Na ₂ O	10.00
P ₂ O ₅	0.30
Fe ₂ O ₃	2.04
Cr ₂ O ₃	0.10
NiO	0.23
Rb ₂ O	0.11
Cs ₂ O	0.75
SrO	0.30
BaO	0.49
ZrO ₂	1.46
MoO ₃	1.45
MnO ₂	0.37
RuO ₂	0.74
Rh ₂ O ₃	0.14
PdO	0.35
Ag ₂ O	0.02
CdO	0.02
SnO ₂	0.02
SeO ₂	0.02
TeO ₂	0.19
Y ₂ O ₃	0.18
La ₂ O ₃	0.42
CeO ₂	3.34
Pr ₆ O ₁₁	0.42
Nd ₂ O ₃	1.38
Sm ₂ O ₃	0.29
Eu ₂ O ₃	0.05
Gd ₂ O ₃	0.02
Sub total	25.20
Total	100.00

(wt%)	
V000	
SiO ₂	56.0
Al ₂ O ₃	15.5
Fe ₂ O ₃	11.0
TiO ₂	1.5
MgO	4.5
CaO	8.5
Na ₂ O	2.5
K ₂ O	0.5
Total	100.0

表2-2 浸出試験条件

試験温度 90℃

試料記号	浸出期間 (日)	試験液	試料の種類
NPD-1-1	1	蒸留水	模擬廃棄物ガラス(P0798)
NPD-1-2	1	蒸留水	模擬廃棄物ガラス(P0798)
PDL-1-1	1	蒸留水	模擬廃棄物ガラス(P0798)
PSL-1-1	1	珪酸水	模擬廃棄物ガラス(P0798)
NPS-1-1	1	珪酸水	模擬廃棄物ガラス(P0798)
NPS-1-2	1	珪酸水	模擬廃棄物ガラス(P0798)
PDL-4-1	4	蒸留水	模擬廃棄物ガラス(P0798)
PSL-4-1	4	珪酸水	模擬廃棄物ガラス(P0798)
NPD-7-1	7	蒸留水	模擬廃棄物ガラス(P0798)
NPS-7-1	7	珪酸水	模擬廃棄物ガラス(P0798)
NPD-28-1	28	蒸留水	模擬廃棄物ガラス(P0798)
NPS-28-1	28	珪酸水	模擬廃棄物ガラス(P0798)
NVD-1-1	1	蒸留水	合成火山ガラス(V000)
NVD-1-2	1	蒸留水	合成火山ガラス(V000)
VDL-1-1	1	蒸留水	合成火山ガラス(V000)
VSL-1-1	1	珪酸水	合成火山ガラス(V000)
NVS-1-1	1	珪酸水	合成火山ガラス(V000)
NVS-1-2	1	珪酸水	合成火山ガラス(V000)
VDL-4-1	4	蒸留水	合成火山ガラス(V000)
VSL-4-1	4	珪酸水	合成火山ガラス(V000)
NVD-7-1	7	蒸留水	合成火山ガラス(V000)
NVS-7-1	7	珪酸水	合成火山ガラス(V000)
NVD-28-1	28	蒸留水	合成火山ガラス(V000)
NVS-28-1	28	珪酸水	合成火山ガラス(V000)

表 2-3 固体内軽元素の深さ分布決定に用いられる核反応

Nuclear reaction	Incident beam energy (MeV)	Energy of emitted particles (MeV)	Counting rate (Count/min)	Resolution (Target) (Å)	Sensitivity (at.ppm)	Method
H(t,n) ³ He	~5	~4		5000(Ti)	~5*10 ⁴	E-Ameth
H(¹¹ B, α) ⁸ Be	1.6-2.5	1-4		600(Si)	~10 ³	resonance
H(¹⁵ N, α γ) ¹² C	6.385	4.43		40(Si)	~10 ³	resonance
H(¹⁹ F, α γ) ¹⁶ O	16~18	6.1,6.9,7.1		400(SiO ₂)	~10 ³	resonance
H(⁷ Li, γ) ⁸ Be	2.7~7.0	14.7,17,6		1000(Fe,Cd)	~1	resonance
D(d,p)T	~2	~4		800(Ni)	~2*10 ³	E-Amethn
D(d,n) ³ He	~1.5	~4		5000(Ti)	~10 ³	E-Amethn
D(³ He, α) ¹ H	~0.7	~3	20000	700(ErD ₂)	~10 ³	E-Ameth
T(p,n) ³ He	~2.5	~1		2500(Ti)	~10 ³	E-Ameth
³ He(d, α) ¹ H	~0.5	~3		400(Nb)	~10 ³	E-Ameth
³ He(d,p) ⁴ He	0.4~3.0	~13		30000(Nb)	~10	resonance
⁴ He(¹⁰ B,n) ¹³ N	3.5~5.0	~3		600(Al)	~10 ⁴	resonance
⁴ He(⁷ Li, γ) ¹¹ B	1.6~3	~5		300(Ni)	~5*10 ³	resonance
⁶ Li(d, α) ⁴ He	0.7	9.25	930			E-Ameth
⁷ Li(p, α) ⁴ He	1.6	7.84	400			E-Ameth
¹¹ B(p, α) ⁸ Be	0.675	4.07				resonance
¹⁰ B(n, α) ⁷ Li	Neutron	1.47,1.78				E-Ameth
¹² C(d,p) ¹³ C	1.00	3.0	20000			resonance
¹⁴ N(d,p) ¹² C	1.30	6.76	470			resonance
¹⁶ O(d,p) ¹⁷ O	0.96	1.52	1600			resonance
¹⁸ O(p, α) ¹⁵ N	0.845	3.38	4600			resonance
²³ Na(p, α γ) ²⁰ Ne	0.592,1.01 γ	1.632(γ)				resonance

※E-Ameth・・・エネルギー解析法

resonance・・・共鳴法

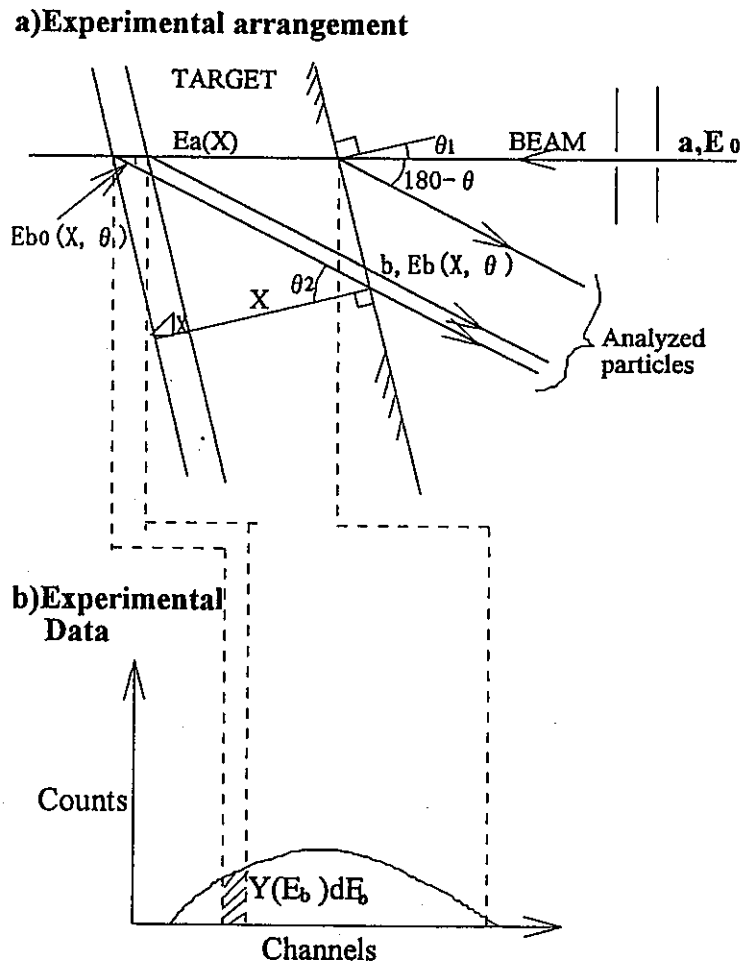


図 2 - 1 核反応検出法のエネルギー解析法で用いられる(a)試料配置と、(b)得られるデータ

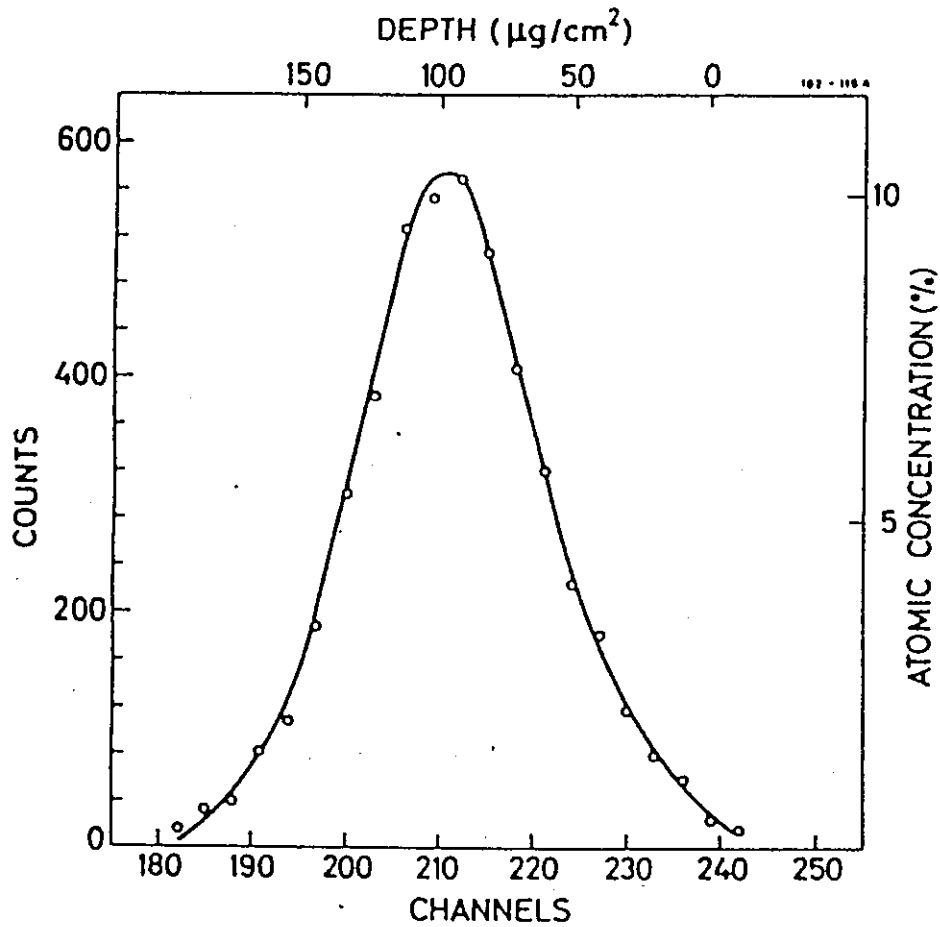


図 2-2 60 keVの ^3He イオン注入したバナジウム試料のエネルギースペクトルとそれに対応した深さプロファイル。ここでは、 $^3\text{He}(d, \alpha)^1\text{He}$ 核反応が用いられた。ただし、 $\theta=90^\circ$ $\theta_2=70^\circ$ である。

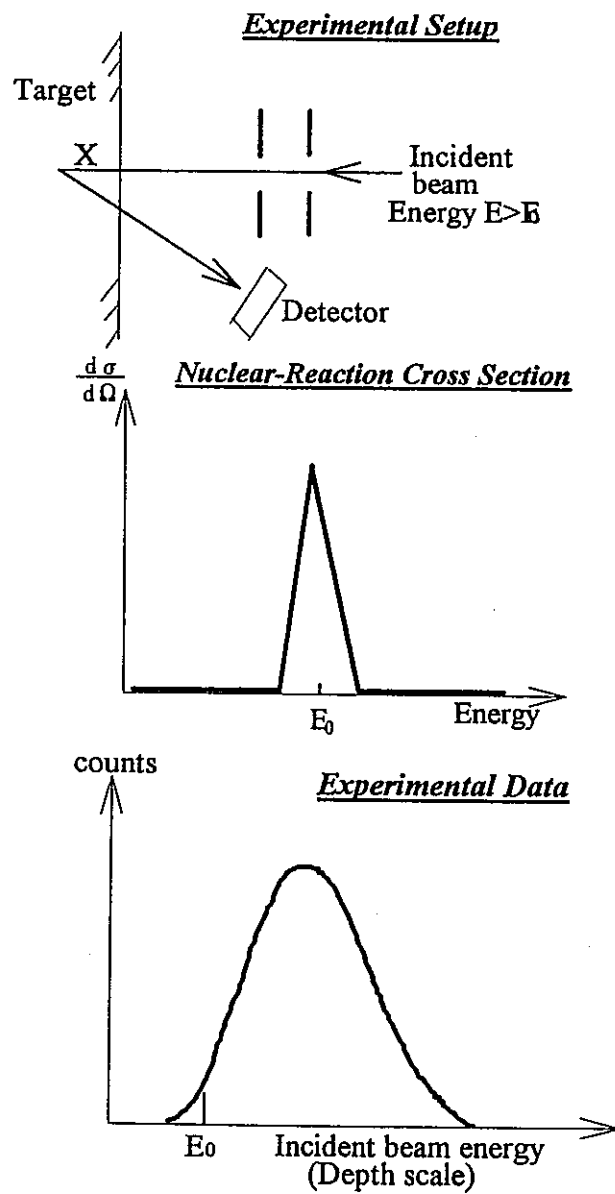


図 2-3 核反応検出法の共鳴法で用いられる試料配置、核反応散乱断面積、および、得られるデータ

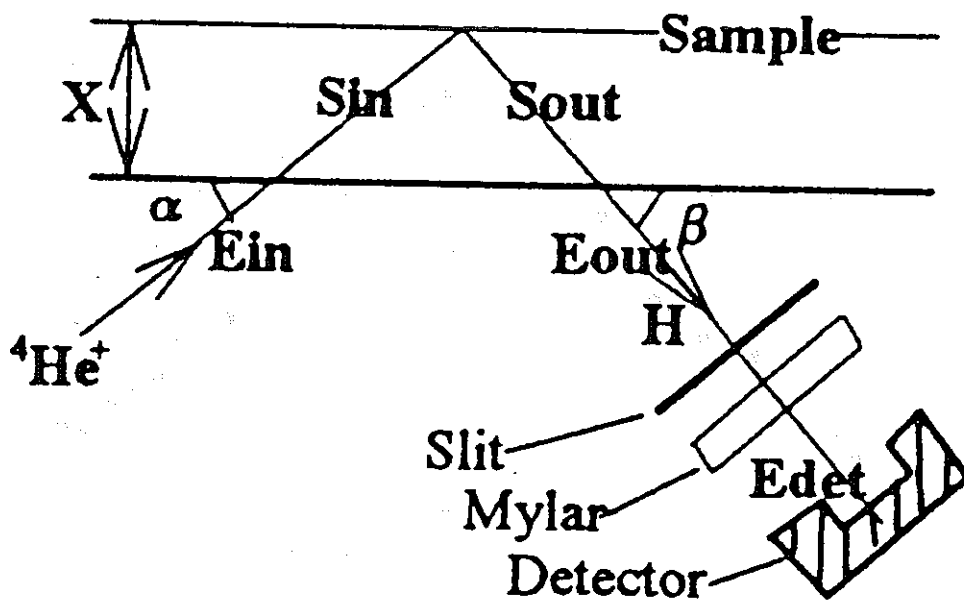


図 2 - 4 反跳粒子検出法で用いられる試料配置

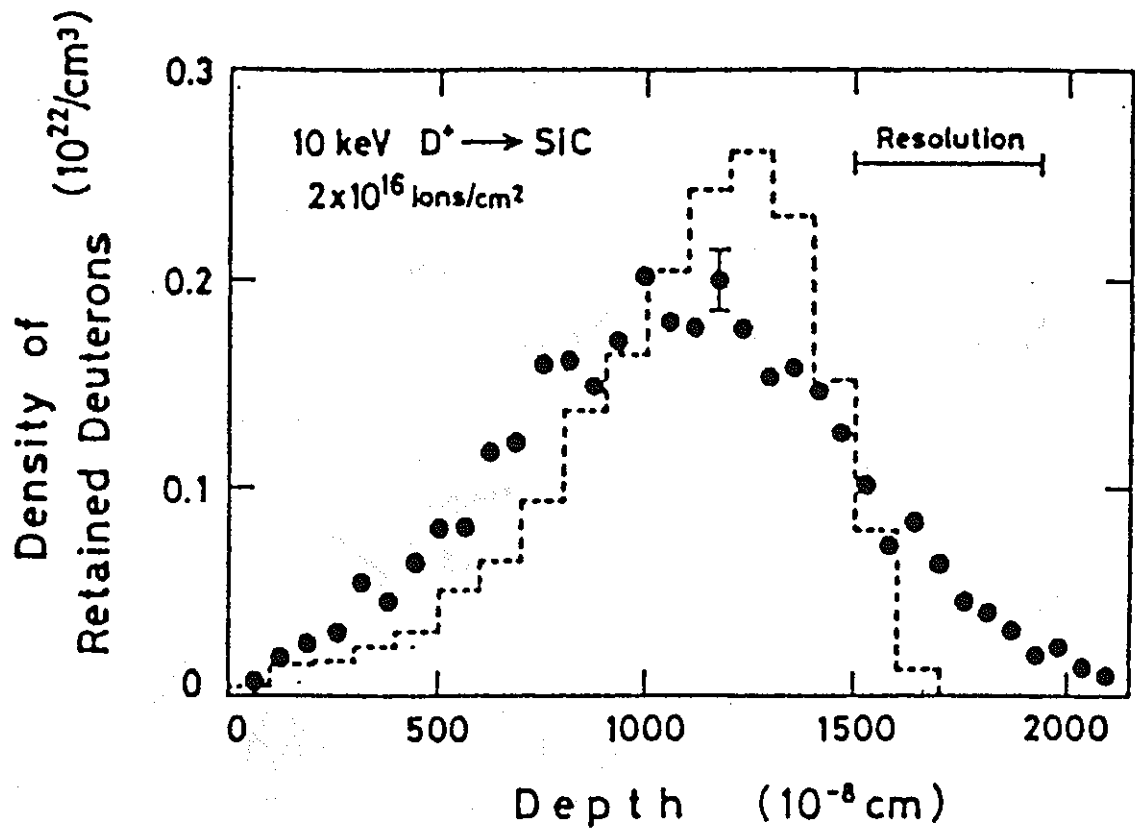


図 2-5 10 keVの D^+ イオンを注入したSiC試料より得られた反跳粒子スペクトルとTRIMコードにより計算された飛程分布

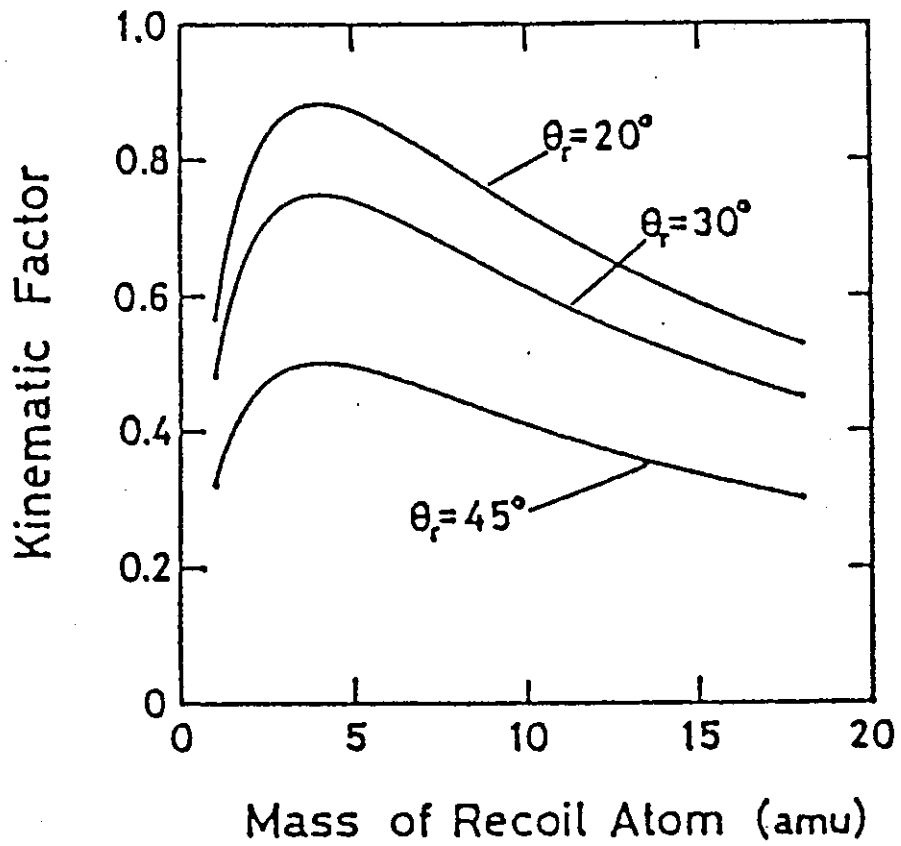


図 2-6 ^4He を入射したときの運動学的因子 K_I の反跳粒子の質量依存性

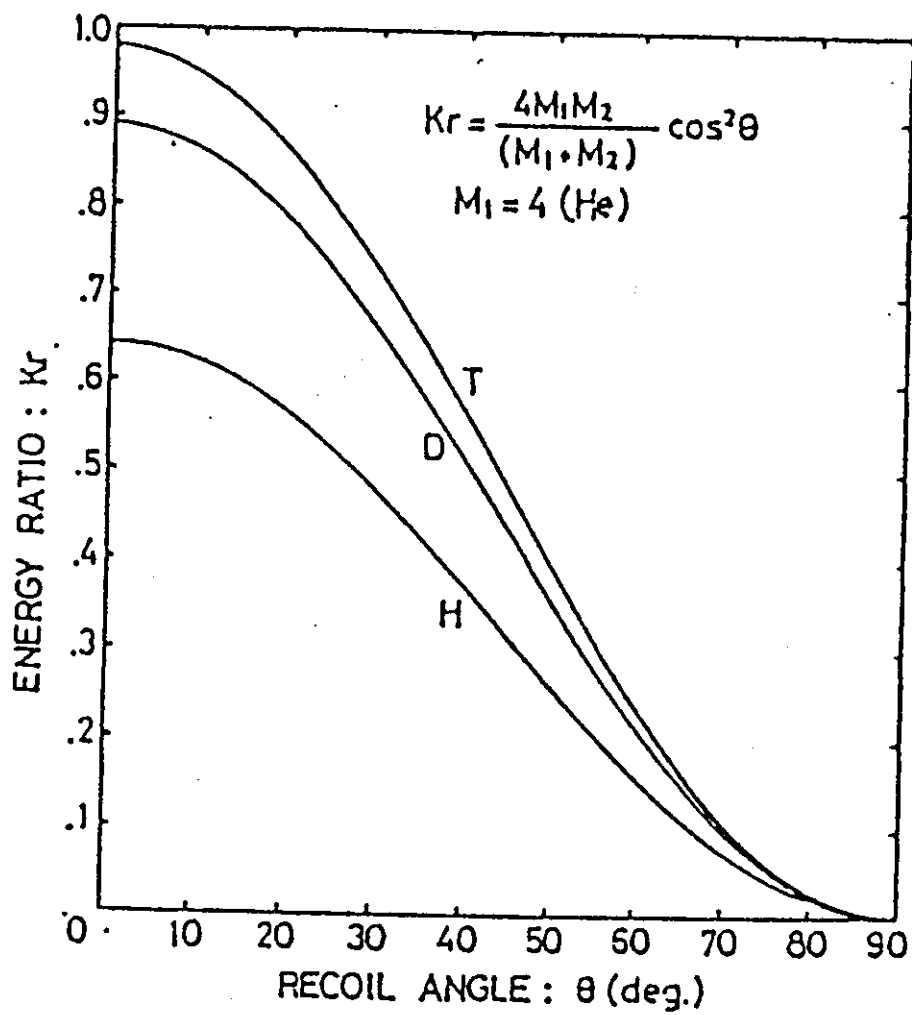


図 2-7 H,D,Tに⁴Heを入射したときの K_r の反跳角 θ に対する変化

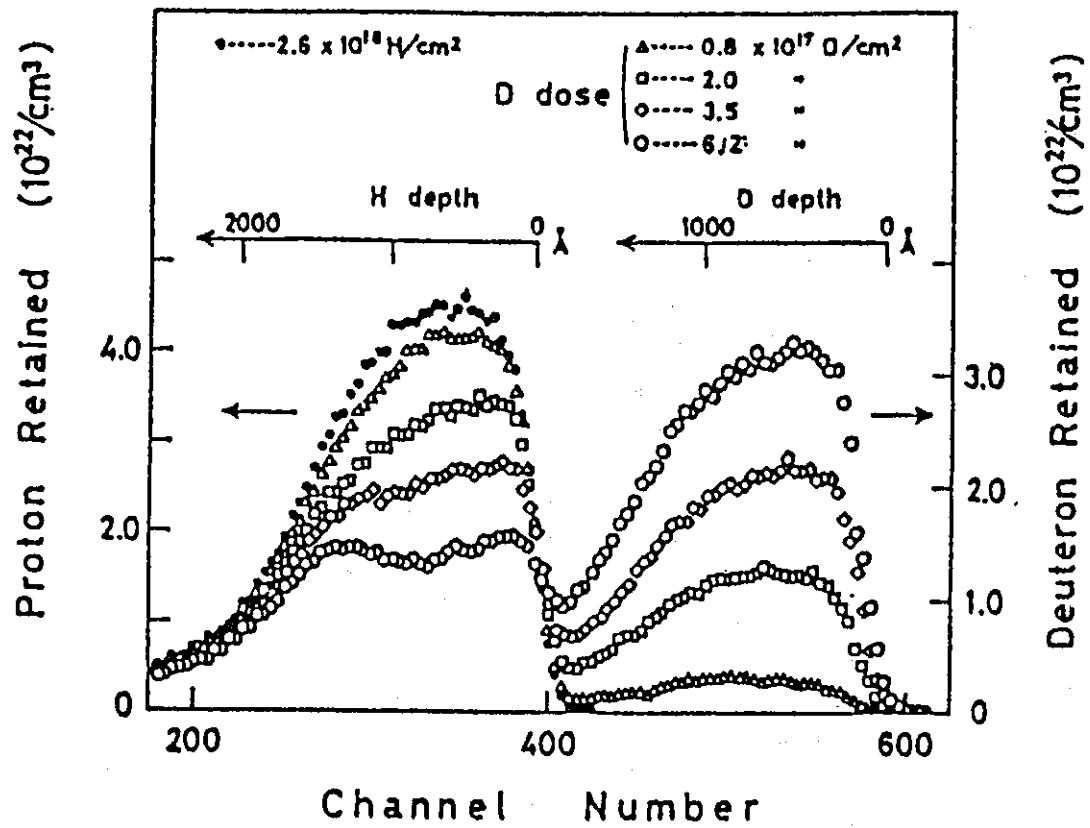


図 2-8 約 10 keV の H^+ と D^+ を注入した SiC 試料からの反跳粒子スペクトル

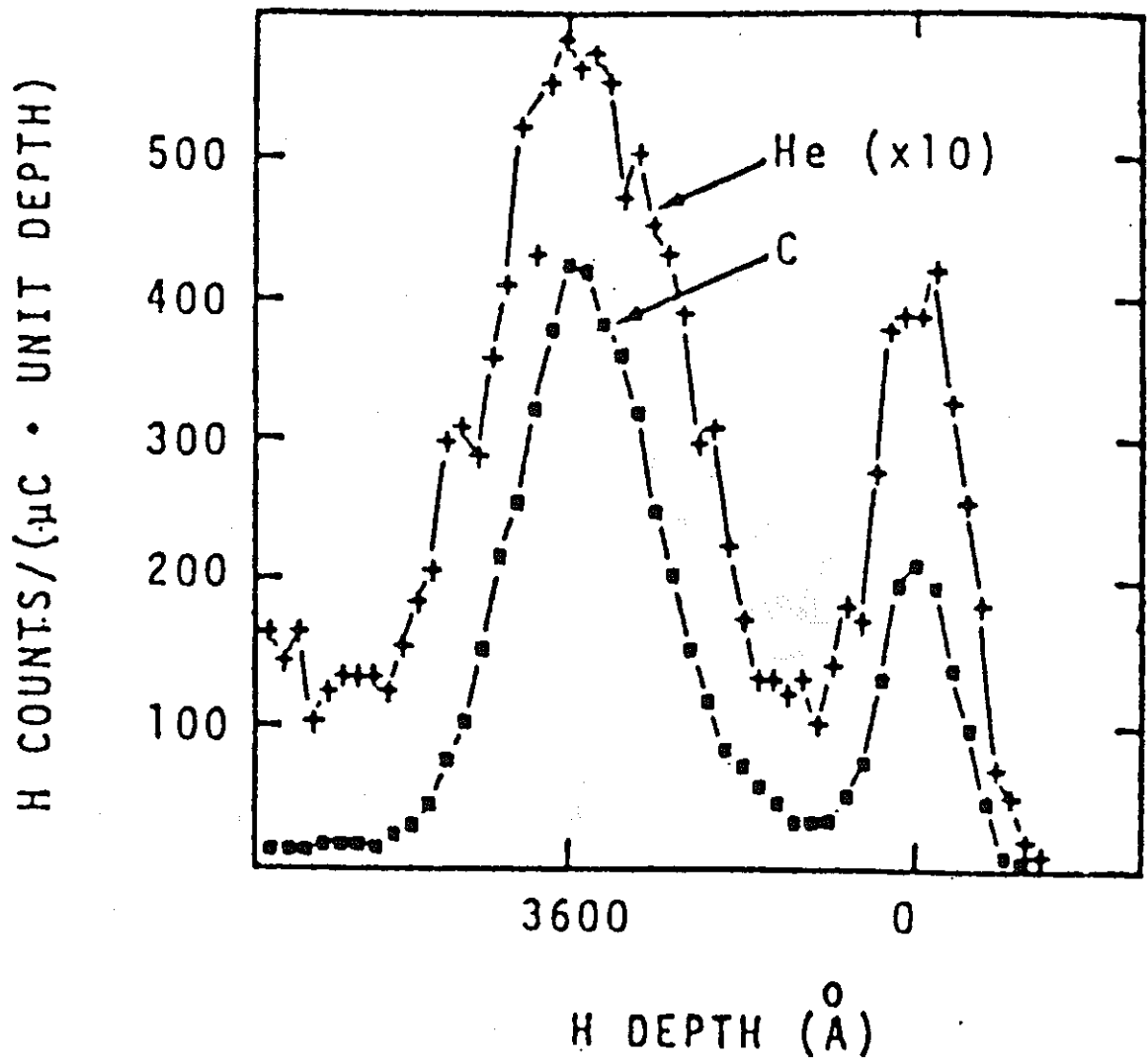


図 2-9 反跳粒子検出法によって測定されたSi中の注入水素の反跳粒子スペクトル：入射ビームは12MeVの ^{12}C および2.4MeVの ^4He イオン。

第3章 実験結果および考察

3・1 核反応検出法によるナトリウムの分析結果

合成火山ガラスのようなB（ホウ素）を含まないガラスに対しては、核反応検出法として $^{23}\text{Na}(p, \alpha)^{20}\text{Ne}$ （共鳴エネルギー 0.592MeV）の共鳴反応を利用することができる。一方、Bを含んだガラスでは、 $^{11}\text{B}(p, \alpha)\alpha$ 反応が同時に起こってしまい障害となるために、別の核反応 $^{23}\text{Na}(p, \alpha\gamma)^{20}\text{Ne}$ （共鳴エネルギー 1.01MeV）反応を利用し、1.632MeVの γ 線を検出して分析を行う。いずれにしても共鳴反応における半値幅が小さいので、プロトンのビームエネルギーの安定性を上げて1keVずつエネルギーを変化させて検出することができる。

しかしながら、現段階では、我々は γ 線検出器を保有していないので、本研究では、 $^{23}\text{Na}(p, \alpha)^{20}\text{Ne}$ 共鳴反応を利用してBを含まないガラス（合成火山ガラス）についてのみ分析を行った。また、本研究では、検出収量を向上させるために広口タイプの検出器を新たに購入して分析に供した。図3-1から図3-8までに、測定した濃度プロファイルの結果を示した。

図3-1および図3-2は、合成火山ガラスの標準試料における反応スペクトルで、プロトンの入射エネルギーを592~616keVまで変化させた場合のエネルギースペクトルであり、ピークが変化していることがわかる。これから、反応ピーク部分を積分して（おおよそ100~250チャンネル程度の幅で）深さ方向に対する収量を示したものが、図3-3以降に示したものである。図3-8にはそれらの結果をすべてまとめた。ここで、入射エネルギー1keVの変化は試料表面から深さ方向に換算して約150Åの変化に対応する。いま、ここで、Naの濃度が半減した深さをNa溶出深さとする、それぞれの試料のNa溶出深さは、

標準試料	~800 Å
蒸留水 1 日間浸出	~1300 Å
珪酸水 1 日間浸出	~1000 Å
蒸留水 2 8 日間浸出	~1500 Å
珪酸水 2 8 日間浸出	~1800 Å

である。

蒸留水中浸出試験では、わずか1日間でかなりのNaが溶出するが、その後28日間の間溶出の進行は緩慢である。一方、珪酸水中浸出試験では、始めの1日間では、Naはあまり溶出せず、その後の28日間で溶出が進行している。しかも、溶出の度合は28日間で比較すれば、珪酸水中の方が蒸留水中よりも顕著であった。

3・2 反跳粒子検出法による水素の分析結果

図3-9には、反跳粒子検出法における試料の配置を示した。使用した入射粒子はタンデム型加速器で加速されたエネルギー2.0 MeVの ${}^4\text{He}^{2+}$ イオンで、イオン電流は6 nAであった。また、ERDA検出器への後方散乱 ${}^4\text{He}^{2+}$ イオンの侵入を避けるために検出器の前面に厚さ8 μm のマイラーフィルムを吸収体として用いた。

図3-10から図3-18には、前節で説明した解析方法に基づいてデータ解析を行った深さ方向の水素濃度分布である。縦軸にはオングストロームあたりの水素原子数（濃度）を、横軸には試料の表面からの深さ（オングストローム）がとってある。

これらの測定結果から見掛け上、珪酸水中における模擬廃棄物ガラスへの水素の侵入距離は蒸留水の場合よりも長いように観察された。しかしながら、蒸留水中と珪酸水中でのガラスへの水素の侵入深さの違いは、蒸留水に浸漬した場合にガラスの骨格が溶解することによるもので、侵入の容易さではないと考えられる。動燃の三ツ井らは次の方法で浸出液の分析結果からガラスの溶解厚さを見積った。表3-1は三ツ井らの模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスの浸出液分析結果を示したものである。この表より、PDL-1-1の場合のガラスの溶解厚さを考えてみる。

PDL-1-1の浸出液Si濃度	1.6 ppm (= g/m ²)
ガラスの比重	2.7 g/cm ³
ガラス中のSiの存在比	0.2178
ガラスの表面積	4.8 cm ²
浸出液の量	48 ml = 4.8 × 10 ⁻⁵ m ³

①ガラス溶解重量を以下のように計算する。

$$\begin{aligned} & \frac{[\text{Si濃度}] \times [\text{浸出液量}]}{[\text{Si存在比}]} \\ = & \frac{1.6 \times 4.8 \times 10^{-5}}{0.2178} \\ = & 3.5 \times 10^{-4} \text{ g} \end{aligned}$$

②ガラス溶解厚さを次に計算する。

$$\begin{aligned} & \frac{[\text{ガラス溶解重量}]}{[\text{ガラスの比重}] \times [\text{ガラス表面積}]} \\ = & \frac{3.5 \times 10^{-4}}{2.7 \times 4.8} \\ = & 2.7 \times 10^{-5} \text{ cm} \\ = & 2700 \text{ \AA} \end{aligned}$$

従って、ガラスの溶解厚さは2700 Åと評価された。いま、ERDAの結果に基づいて評価されたPSL-1-1とPDL-1-1との水素の濃度分布の変位は約2000 Åでこの変位は蒸留水に浸漬したガラスの骨格が溶解して生じたと考えれば、この両者の大きさはほぼ一致していると言える。

以上の様子を模式的に図3-19に示した。

3・3 水素の拡散係数

図3-10から図3-18までに示した測定結果を用いてガラス中の90℃における水素の拡散係数の評価を試みた。

最も単純な場合として、

$$\text{初期条件} \quad C(x,t)=0, \quad t=0, \quad x>0$$

$$\text{境界条件} \quad C(x,t)=C_0, \quad t>0, \quad X=0$$

の下でFickの第2則に式を解くと、

$$C(x,t)/C_0 = \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{Dt})$$

を得る。従って、 $\operatorname{erfc}^{-1}(C(x,t)/C_0)$ を x に対してプロットすればその直線の勾配が $1/2\sqrt{Dt}$ になるはずである。

図3-10から図3-18には、このようにして得られた $\operatorname{erfc}^{-1}(C(x,t)/C_0)$ を x に対してプロットした結果を示した。上式に基づけばこのプロットは原点を通る直線にならなければならない。プロットが原点を通らないものはこの水素侵入が拡散以外の効果によるものであると考えられる。これは主として水素による破過が起きているためと考えられる。この点と考慮して、 $\operatorname{erfc}^{-1}(C(x,t)/C_0)$ を x に対してフィッティングしたものから拡散係数を決定した結果を表3-2に示した。これらをまとめると、

(1) 模擬廃棄物ガラスでの水素の拡散係数の平均値

$$\text{蒸留水中} \quad 2.0 \times 10^{-20} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

$$\text{珪酸水中} \quad 2.7 \times 10^{-20} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

(2) 合成火山ガラスでの水素の拡散係数の平均値

$$\text{蒸留水中} \quad 3.4 \times 10^{-21} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

$$\text{珪酸水中} \quad 6.5 \times 10^{-21} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

従って、模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスでの水素の拡散係数には浸出液の

種類の違いによる有意の差は認められなかった。また、模擬廃棄物ガラスでの水素の拡散係数は合成火山ガラスでの水素の拡散係数よりも1桁大きいことがわかった。動燃の三ツ井らは粉末ガラスの浸出試験結果から水素の拡散係数を評価している。彼らは、Inagakiらの拡散モデルで仮定した水素の拡散係数 $5.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ を用いて、合成火山ガラスでの水素の拡散係数を $5.2 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と評価した。彼らの結果は「模擬廃棄物ガラスでの水素の拡散係数は合成火山ガラスでの水素の拡散係数よりも2桁大きい」といえる。しかし、彼らの結果において粉末の粒径に依存して拡散係数が増加することを考慮すると、定性的ではあるが、今回の水素の拡散係数の測定結果は三ツ井らのデータと矛盾しないと考えられる。

表3-1 模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスの浸出液分析結果
(動燃・三ツ井らによる)

浸出液分析結果(ppm) : 模擬廃棄物ガラス(P0798)

No.	期間(日)	Na	Cs	Al	B	Ca	Fe	Mo	Si	pH	重量減少量(g)
PDL- 1-1	1	0.6	0.05	<0.2	0.3	<0.2	<0.2	<0.4	1.6	8.01	0.00035
	2	1.0	0.05	<0.2	0.3	<0.2	<0.2	<0.4	1.7	8.32	0.00035
PDL- 4-1	4	2.3	0.21	0.8	1.5	0.6	<0.2	<0.4	6.9	8.69	0.00120
	2	1.1	0.10	<0.2	0.6	0.3	<0.2	<0.4	2.0	6.71	0.00038
PDL- 36-1	36	8.5	1.10	1.8	5.4	1.9	<0.2	1.2	22	8.78	0.00200
	2	8.6	0.98	1.9	5.5	1.9	<0.2	1.2	21	8.79	0.00390
PDL-100-1	100	8.6	0.95	1.6	4.8	1.8	<0.2	1.2	21	9.12	0.00409
	2	8.8	0.83	1.7	5.0	1.9	<0.2	1.2	21	9.18	0.00403
PSL- 1-1	1	0.4	0.04	<0.2	0.3	<0.2	<0.2	<0.4	-	7.15	0.00008
	2	0.5	0.04	<0.2	0.2	<0.2	<0.2	<0.4	-	7.21	0.00001
PSL- 4-1	4	0.8	0.07	<0.2	0.5	<0.2	<0.2	<0.4	-	7.46	0.00013
	2	0.8	0.07	<0.2	0.4	<0.2	<0.2	<0.4	-	7.45	0.00014
PSL- 36-1	36	2.5	0.16	<0.2	1.6	0.2	<0.2	<0.4	-	7.55	0.00016
	2	2.5	0.16	<0.2	1.6	0.2	<0.2	<0.4	-	7.56	0.00014
PSL-100-1	100	3.0	0.20	<0.2	1.7	0.3	<0.2	<0.4	-	7.84	0.00022
	2	4.5	0.20	<0.2	1.5	0.4	<0.2	<0.4	-	7.37	0.00029

浸出液分析結果(ppm) : 合成火山ガラス

No.	期間(日)	Na	K	Al	Ca	Fe	Mg	Ti	Si	pH	重量減少量(g)
VDL- 1-1	1	<0.1	<0.3	<0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	<0.2	5.64	0.00009
	2	<0.1	<0.3	<0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	<0.2	5.38	0.00006
VDL- 4-1	4	<0.1	<0.3	<0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	<0.2	5.19	0.00009
	2	<0.1	<0.3	<0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	0.4	6.69	0.00008
VDL- 36-1	36	0.2	<0.3	<0.2	0.6	<0.2	0.2	<0.2	2.6	5.44	0.00035
	2	0.4	<0.3	0.7	1.2	<0.2	0.5	<0.2	4.7	7.40	0.00071
VDL-100-1	100	0.6	0.5	1.3	1.9	<0.2	0.8	<0.2	8.4	7.64	0.00112
	2	0.9	0.5	2.4	2.9	<0.2	1.1	<0.2	11	8.00	0.00155
VSL- 1-1	1	<0.1	<0.3	<0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	-	6.38	0.00004
	2	<0.1	<0.3	<0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	-	6.15	0.00003
VSL- 4-1	4	<0.1	<0.3	<0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	-	6.27	0.00002
	2	<0.1	<0.3	<0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	-	6.28	-0.00002
VSL- 36-1	36	<0.1	<0.3	<0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.2	-	6.55	-0.00004
	2	0.1	<0.3	<0.2	0.2	<0.2	<0.1	<0.2	-	4.40	0.00009
VSL-100-1	100	<0.1	0.6	<0.2	<0.1	<0.2	<0.1	<0.2	-	6.68	-0.00003
	2	0.6	0.9	<0.2	<0.1	<0.2	0.1	<0.2	-	6.28	-0.00001

表3-2 浸出試験から決定したガラス中の水素の拡散係数

試料記号	ガラスの種類	溶液	水素の拡散係数 (m^2s^{-1})
NPD-1-1	模擬廃棄物ガラス	蒸留水	1.8×10^{-20}
NPD-7-1	模擬廃棄物ガラス	蒸留水	1.7×10^{-20}
PDL-1-1	模擬廃棄物ガラス	蒸留水	1.5×10^{-20}
PDL-4-1	模擬廃棄物ガラス	蒸留水	2.5×10^{-20}
PSL-1-1	模擬廃棄物ガラス	珪酸水	3.0×10^{-20}
PSL-4-1	模擬廃棄物ガラス	珪酸水	1.5×10^{-20}
NPS-1-1	模擬廃棄物ガラス	珪酸水	4.7×10^{-20}
NPS-7-1	模擬廃棄物ガラス	珪酸水	1.4×10^{-20}
PDL-4-1	模擬廃棄物ガラス	蒸留水	2.5×10^{-20}
NVD-7-1	合成火山ガラス	蒸留水	4.7×10^{-21}
NVD-28-1	合成火山ガラス	蒸留水	1.9×10^{-21}
NVS-1-1	合成火山ガラス	珪酸水	8.1×10^{-21}
NVS-7-1	合成火山ガラス	珪酸水	6.1×10^{-21}
NVS-28-1	合成火山ガラス	珪酸水	9.8×10^{-21}
VDL-4-1	合成火山ガラス	蒸留水	3.6×10^{-21}
VSL-4-1	合成火山ガラス	珪酸水	2.3×10^{-21}

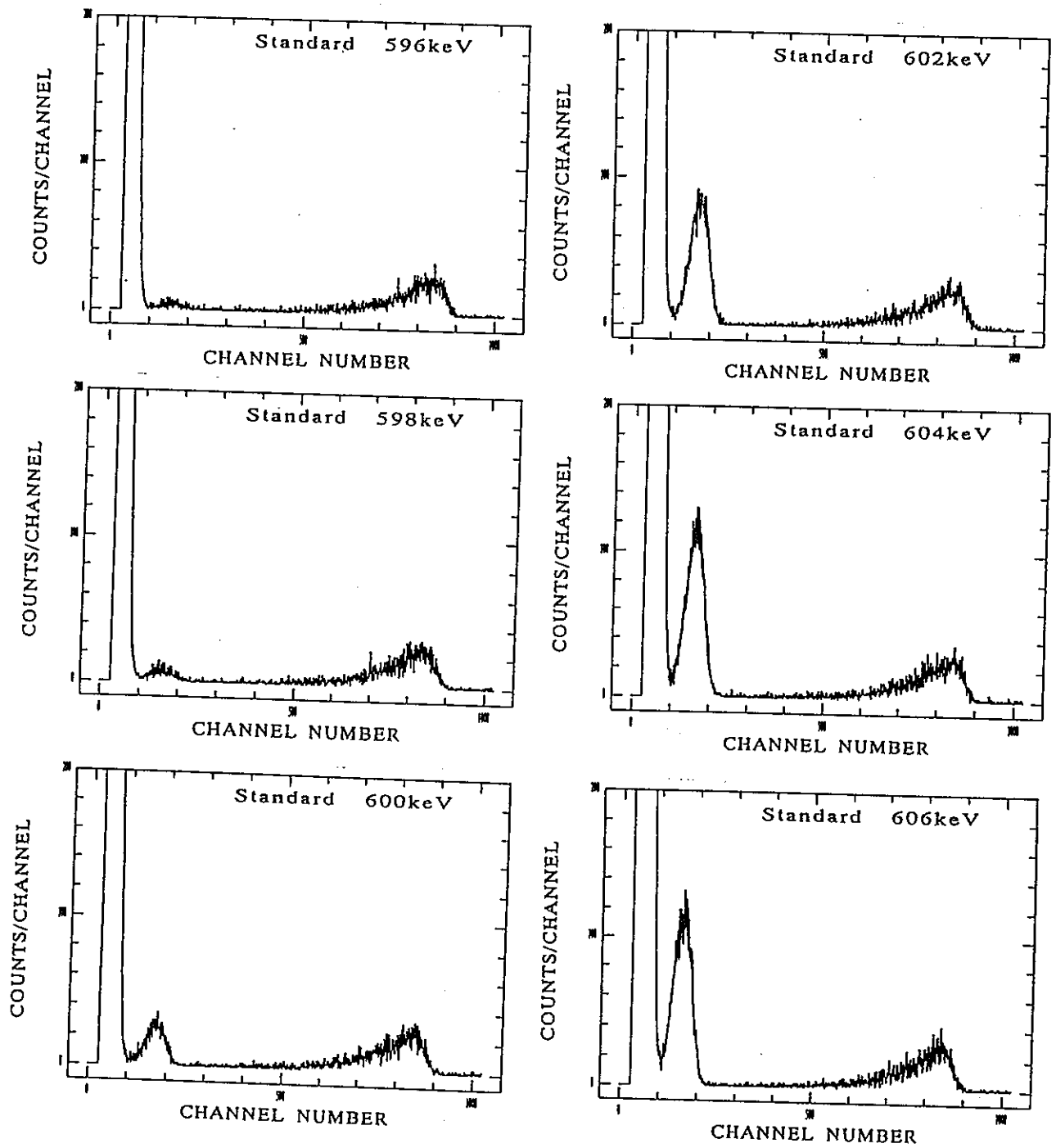


図3-1 核反応検出法によって測定された合成火山ガラス（標準試料）のエネルギースペクトル（その1）

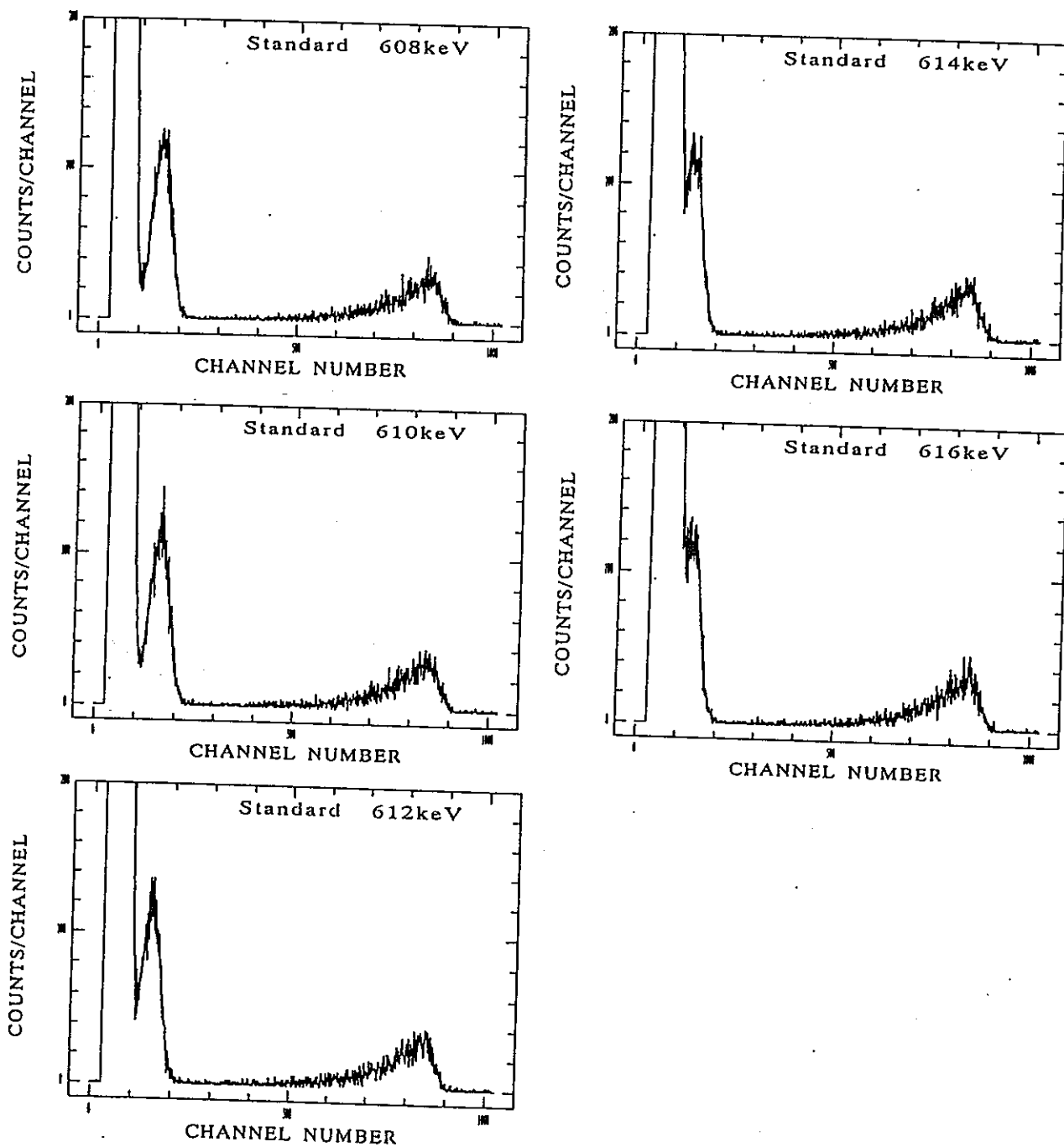


図3-2 核反応検出法によって測定された合成火山ガラス（標準試料）のエネルギースペクトル（その2）

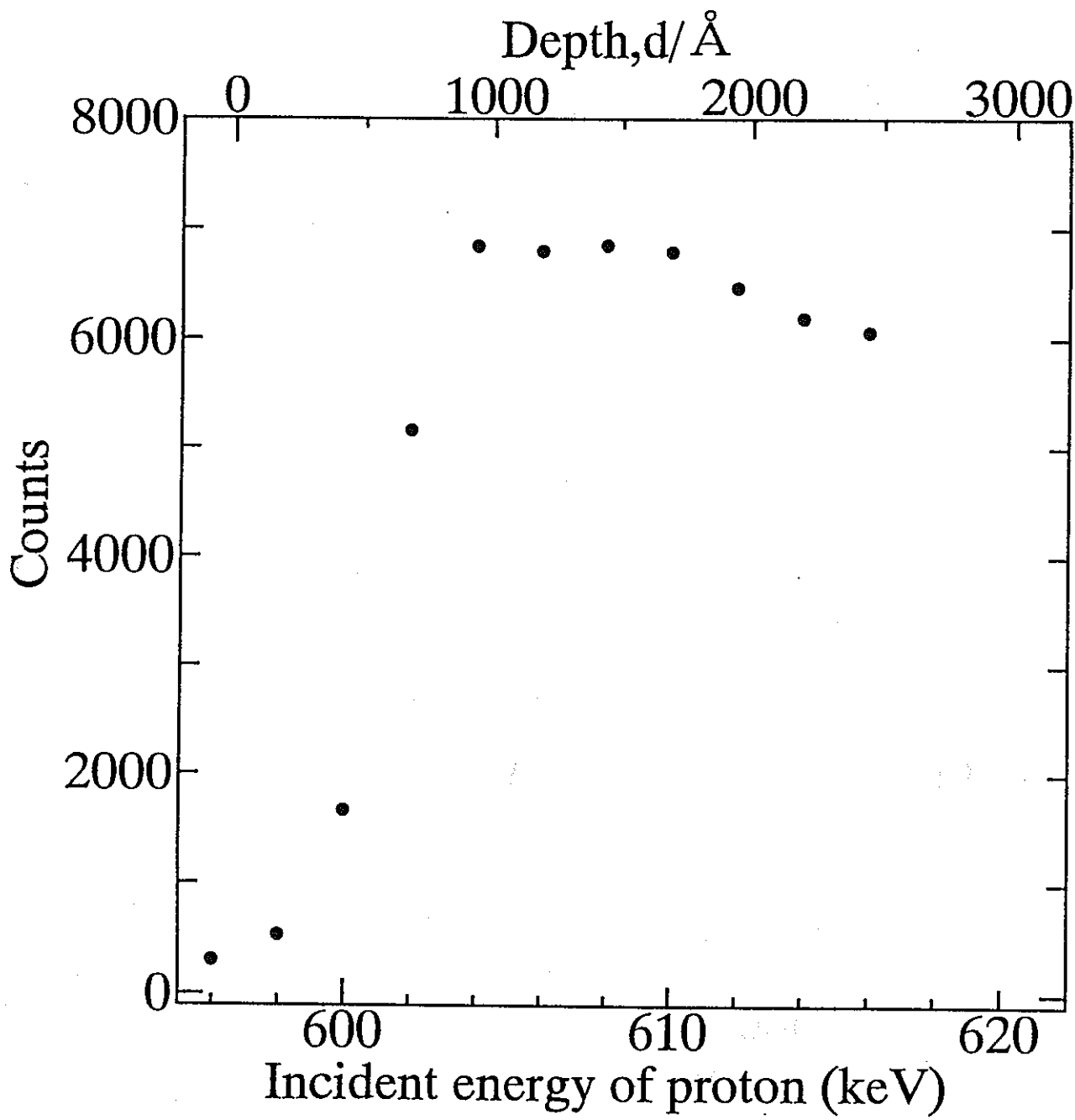


図3-3 核反応検出法によって測定された合成火山ガラス（標準試料）のNa濃度スペクトル

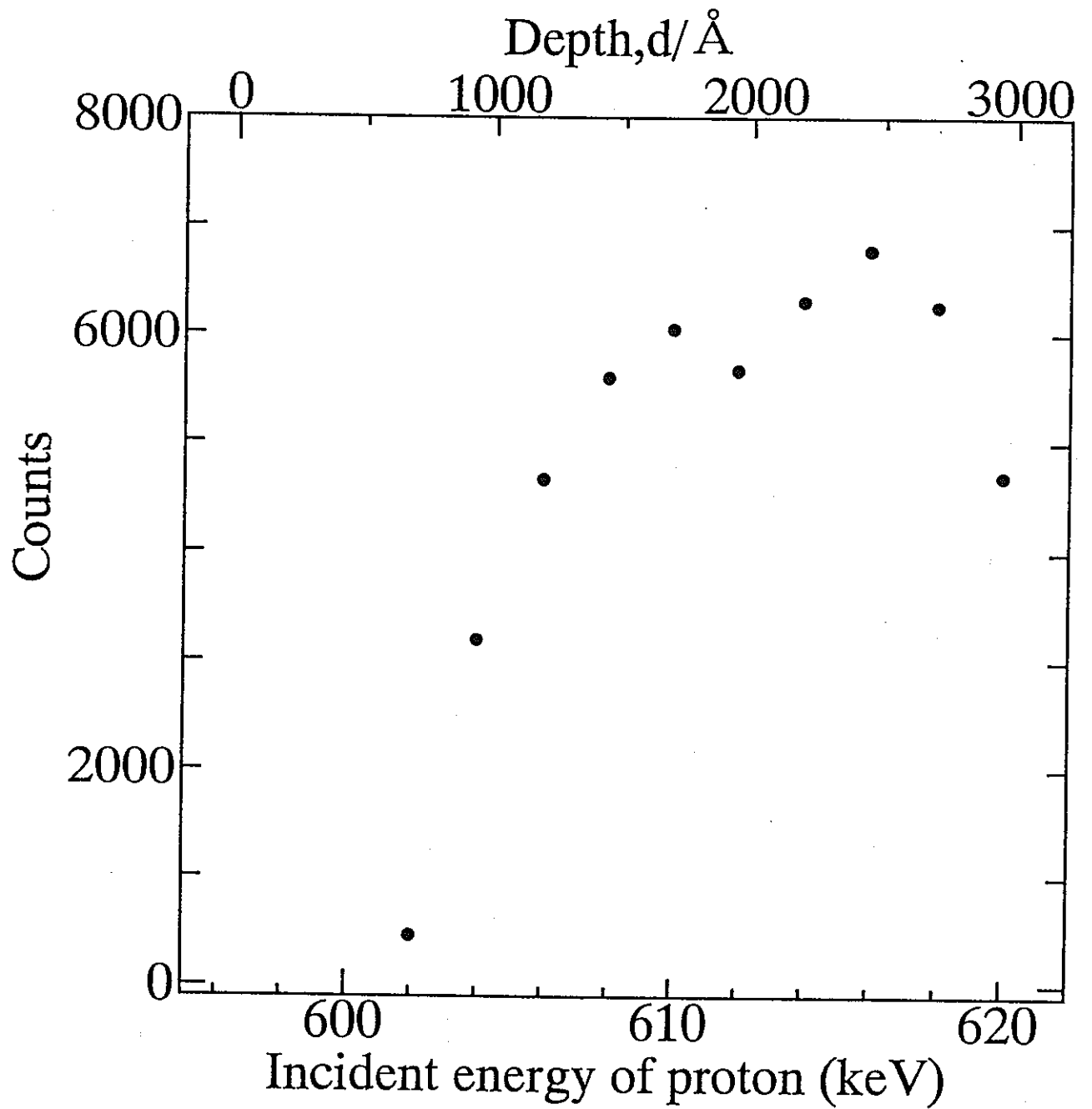


図3-4 核反応検出法によって測定された合成火山ガラス（蒸留水中で1日間浸出試験を行った試料）のNa濃度スペクトル

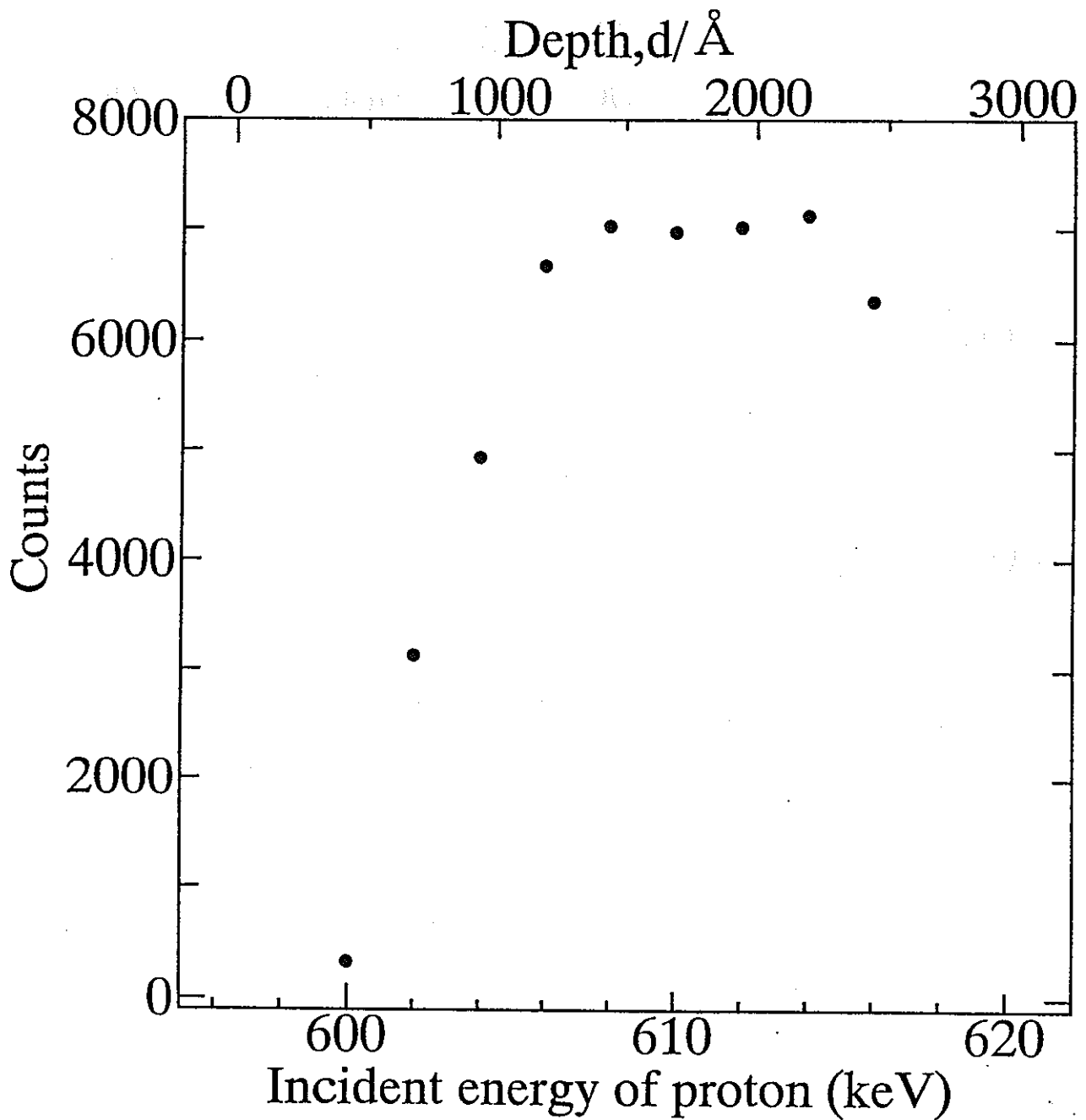


図3-5 核反応検出法によって測定された合成火山ガラス（珪酸水中で1日間浸出試験を行った試料）のNa濃度スペクトル

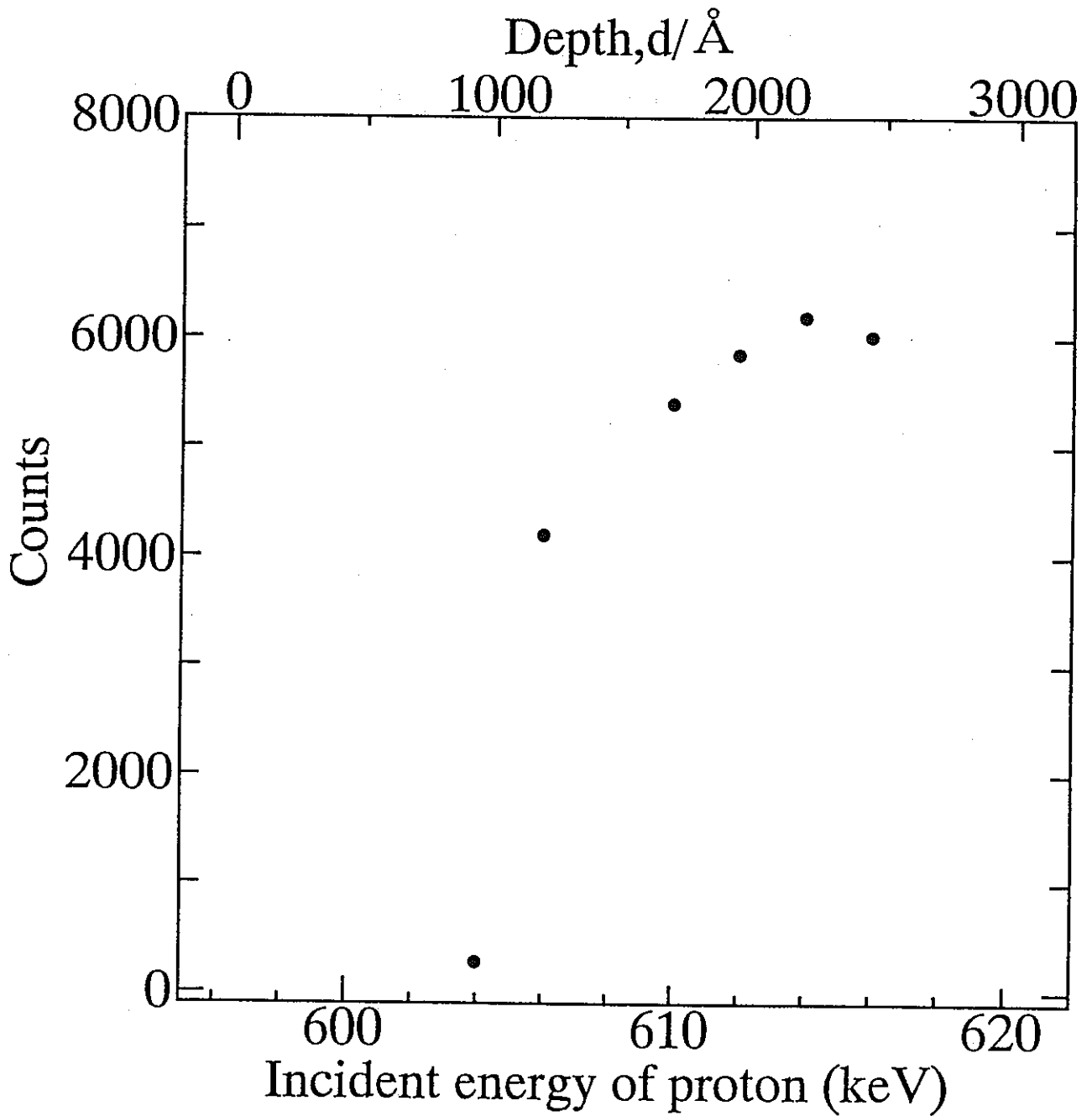


図3-6 核反応検出法によって測定された合成火山ガラス（蒸留水中で28日間浸出試験を行った試料）のNa濃度スペクトル

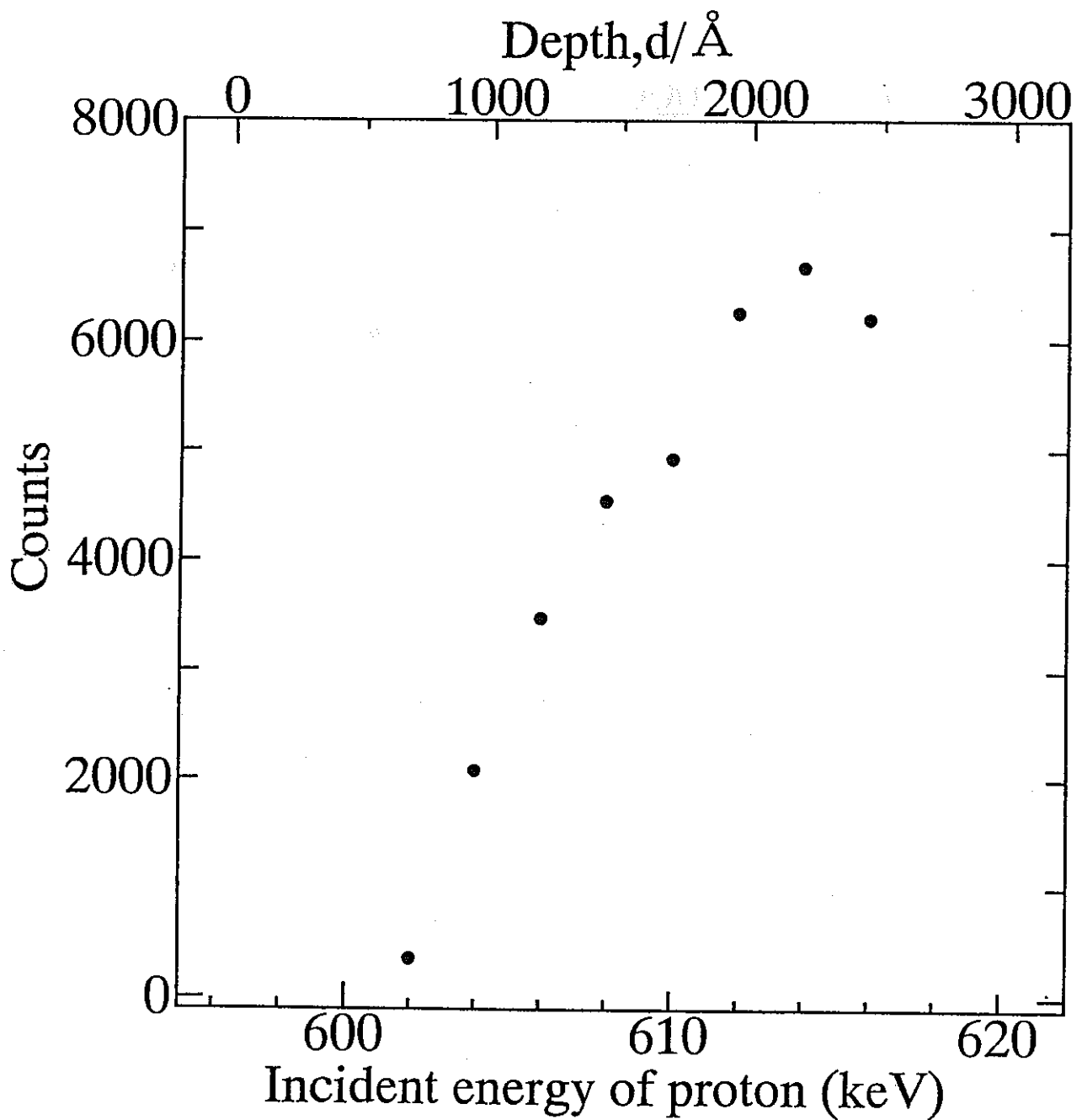


図3-7 核反応検出法によって測定された合成火山ガラス（珪酸水中で28日間浸出試験を行った試料）のNa濃度スペクトル

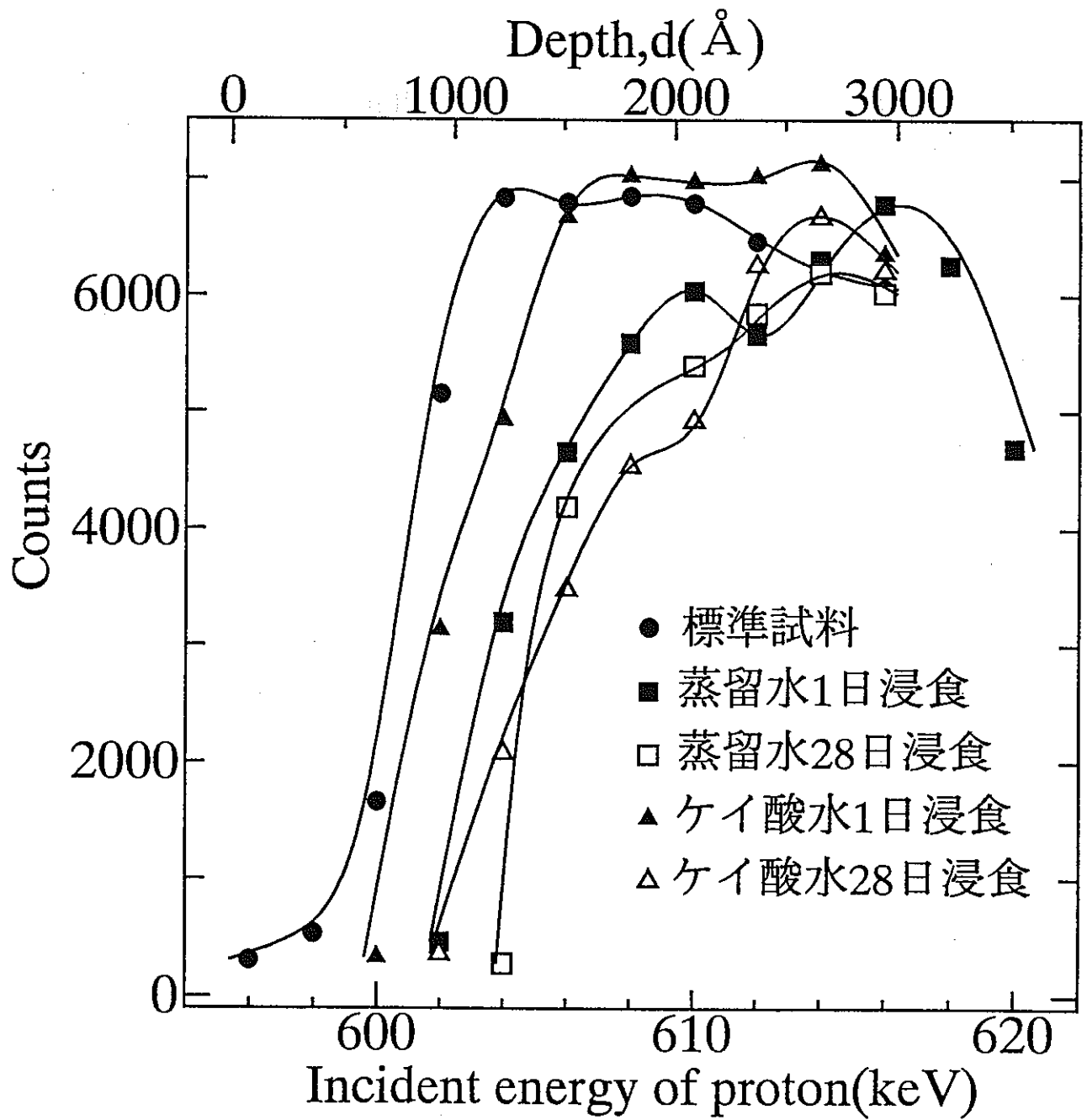


図3-8 核反応検出法によって測定された合成火山ガラスのNa濃度スペクトル

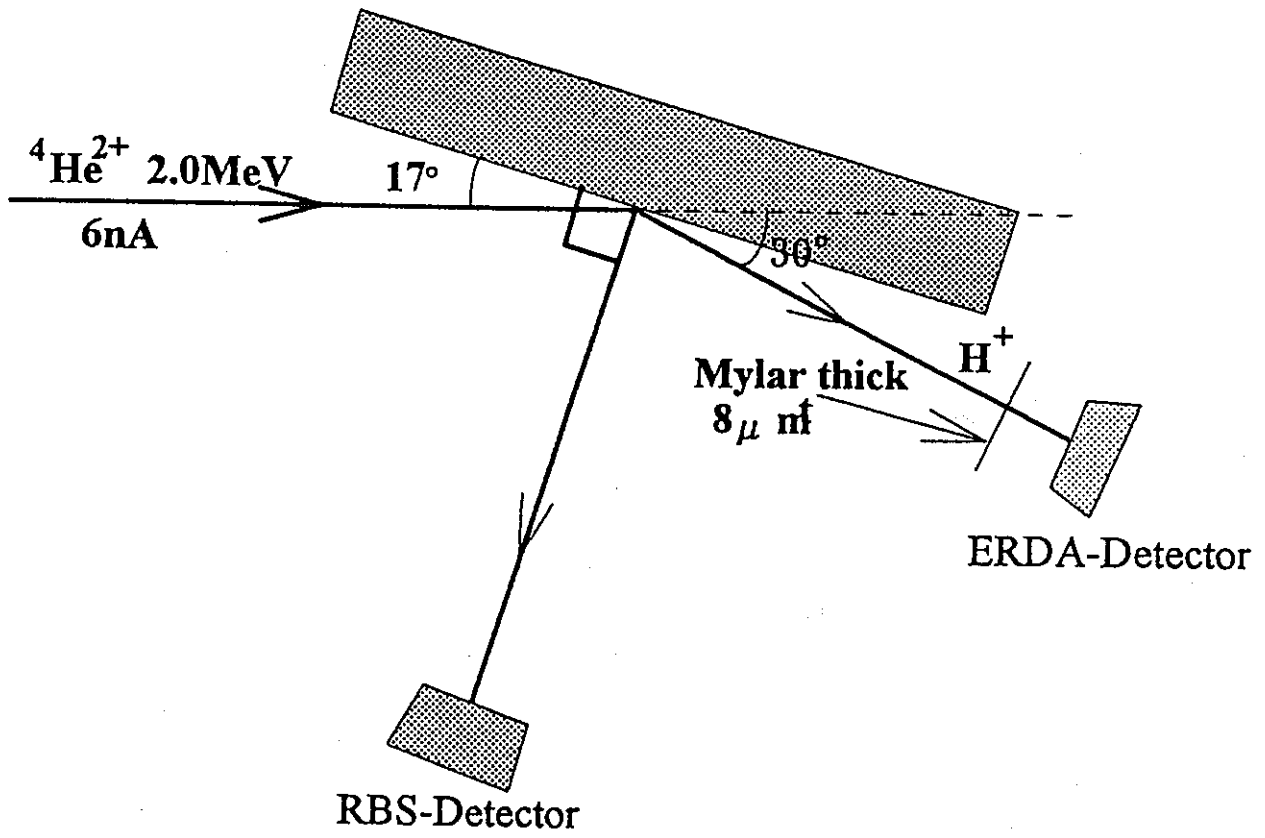
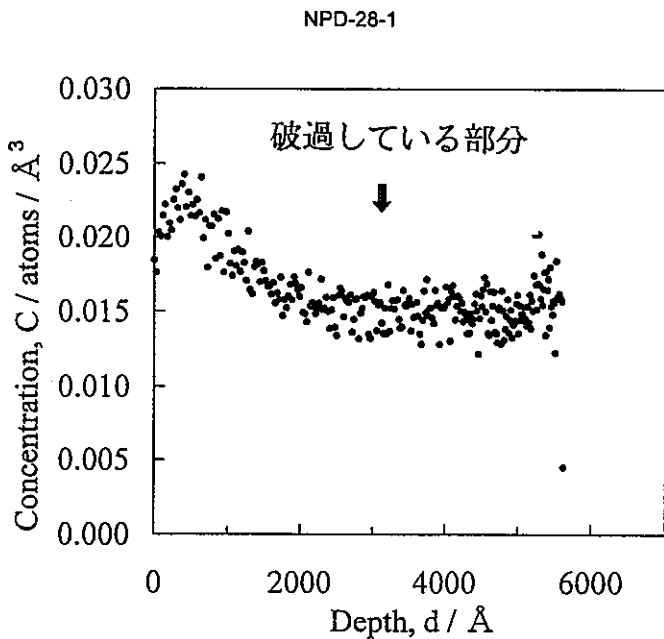
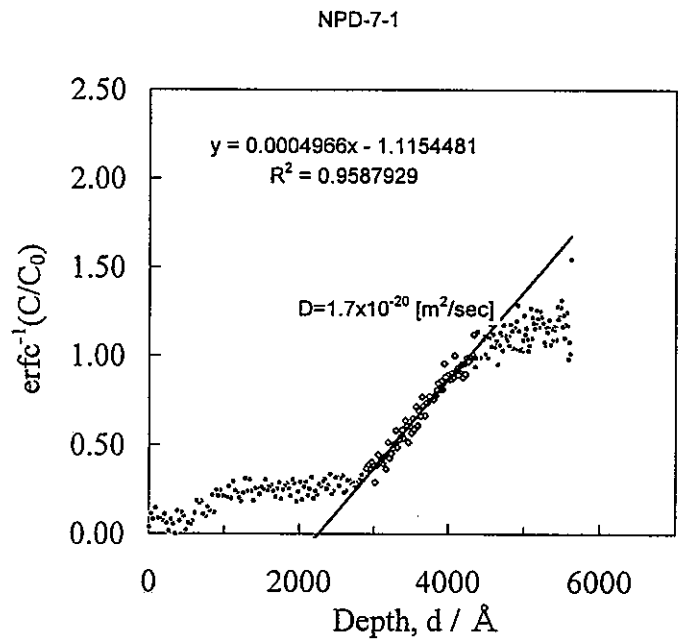
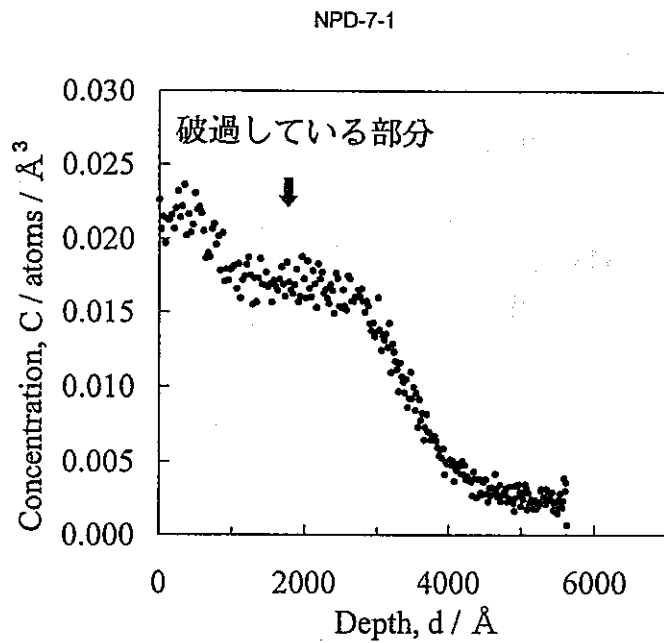
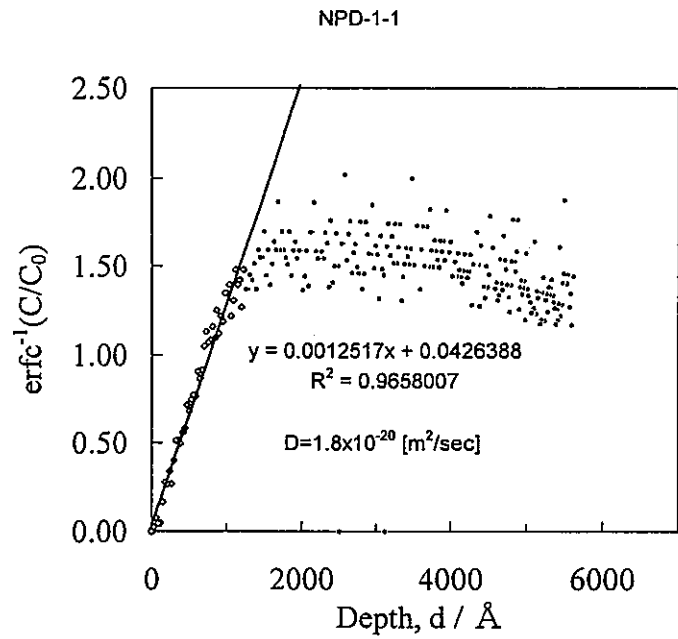
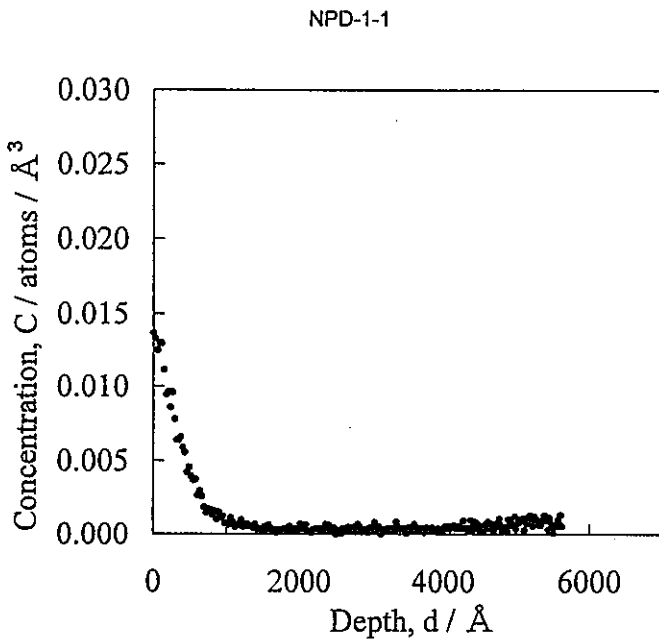


図3-9 反跳粒子検出法における試料の配置



全領域が破過して
いるので解析不可

図 3-10 水素濃度分布と $\text{erfc}^{-1}(C/C_0)$ の X に対するプロット (NPD)

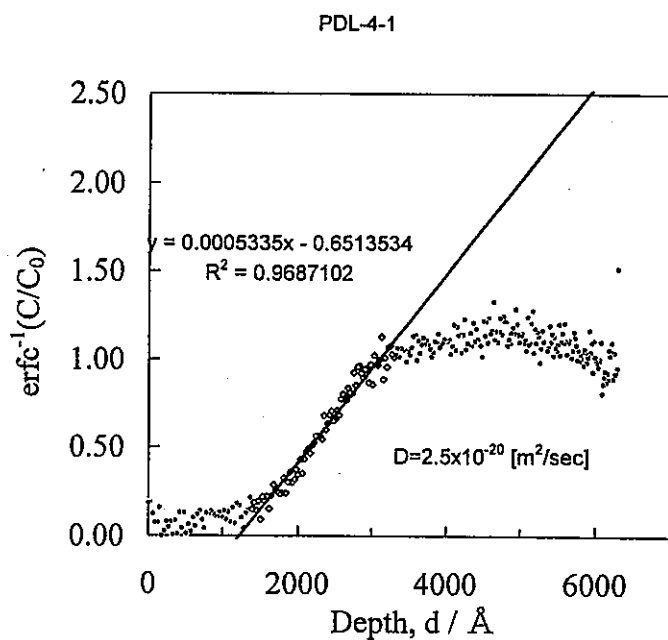
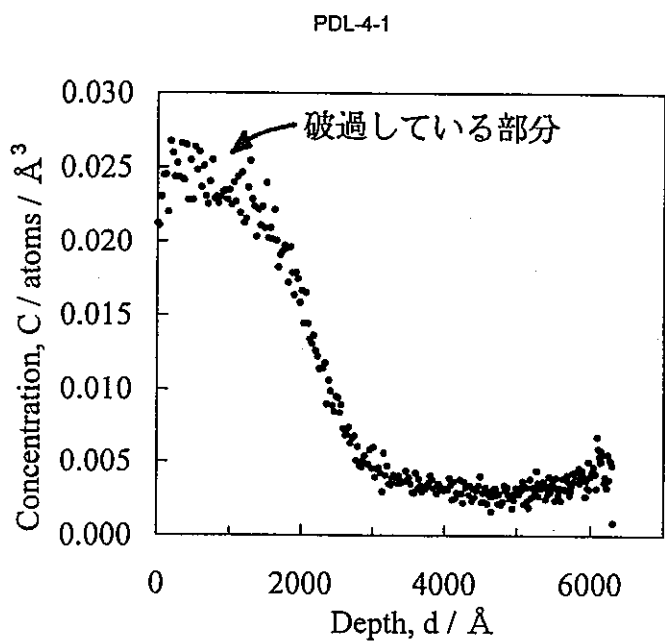
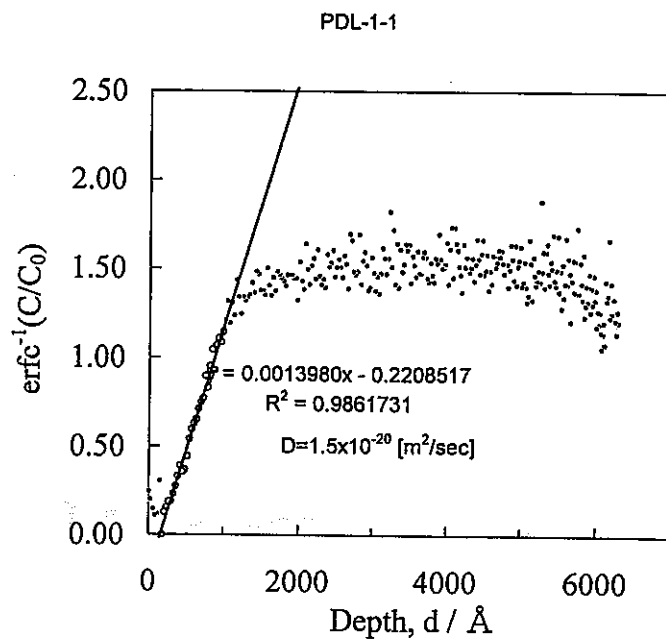
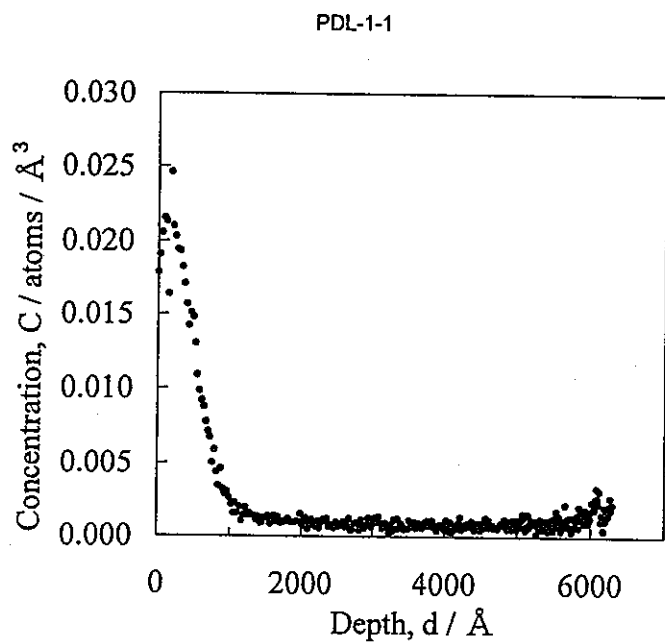


図 3 - 1 1 水素濃度分布と $\text{erfc}^{-1}(C/C_0)$ の X に対するプロット (PDL)

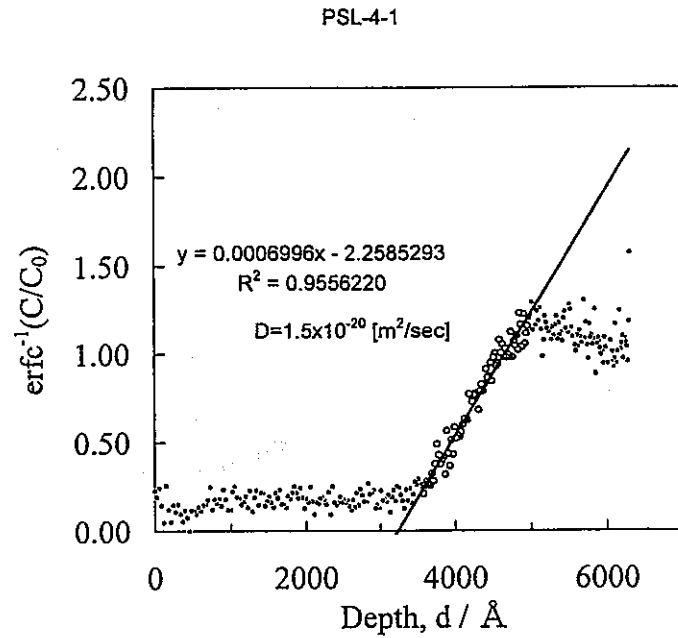
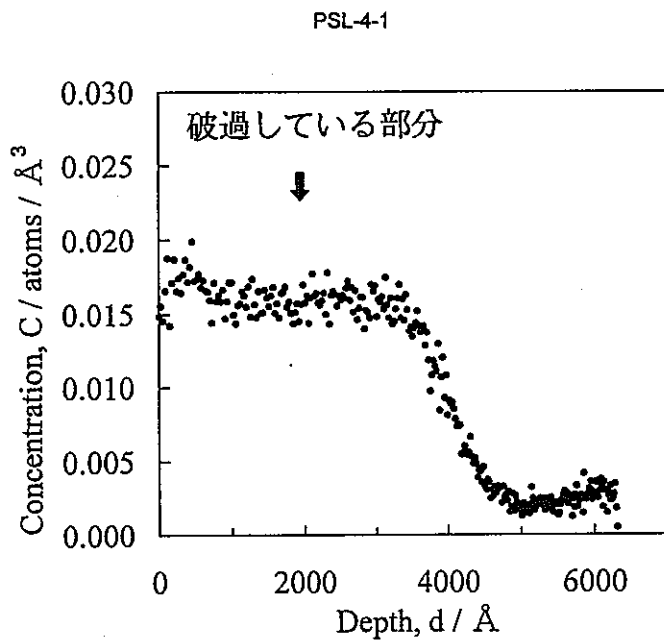
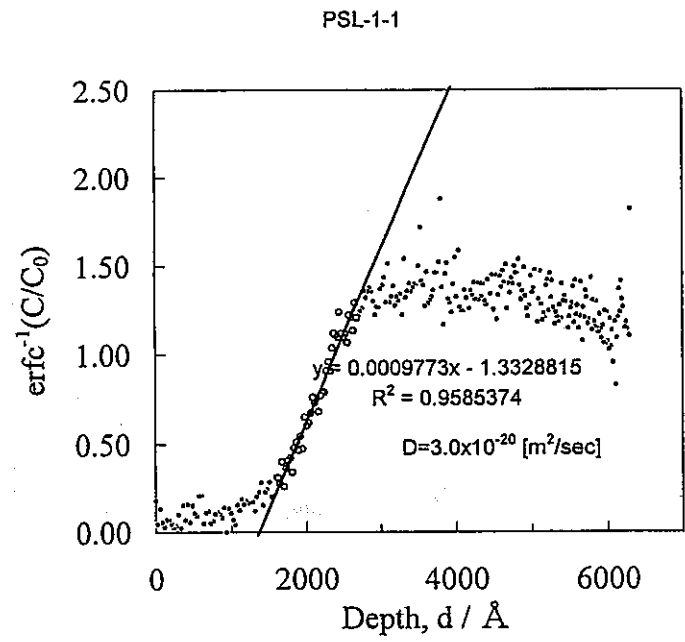
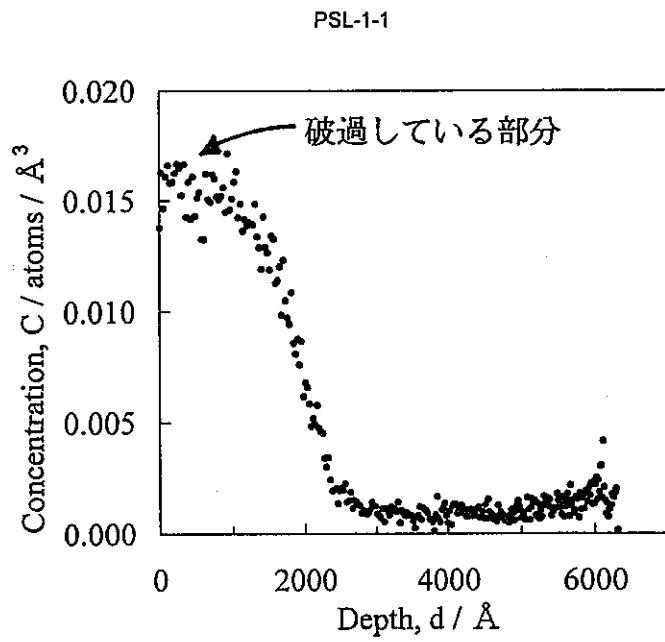
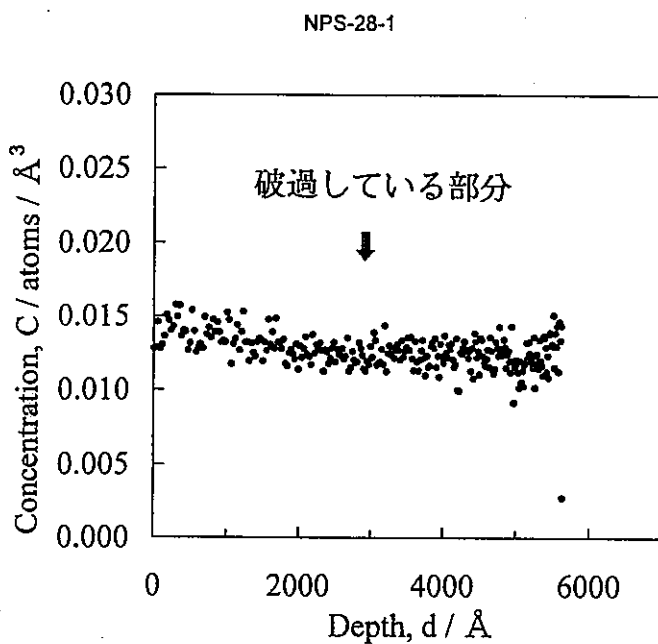
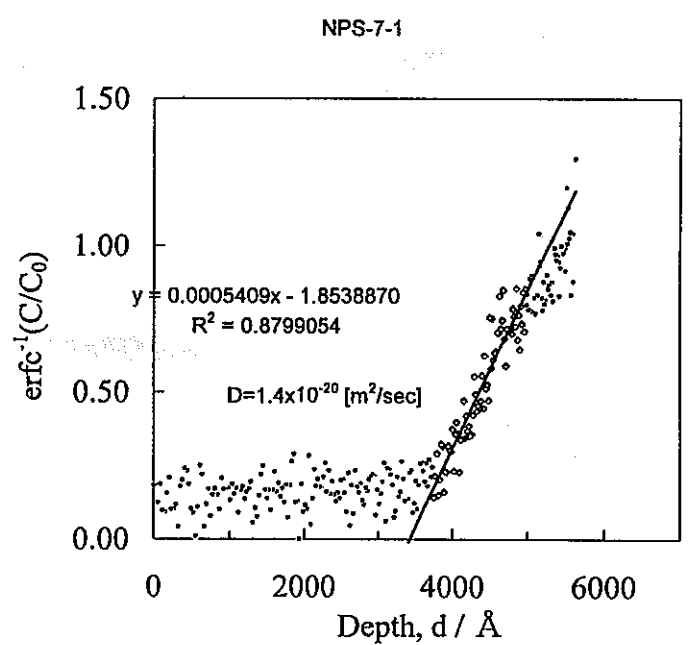
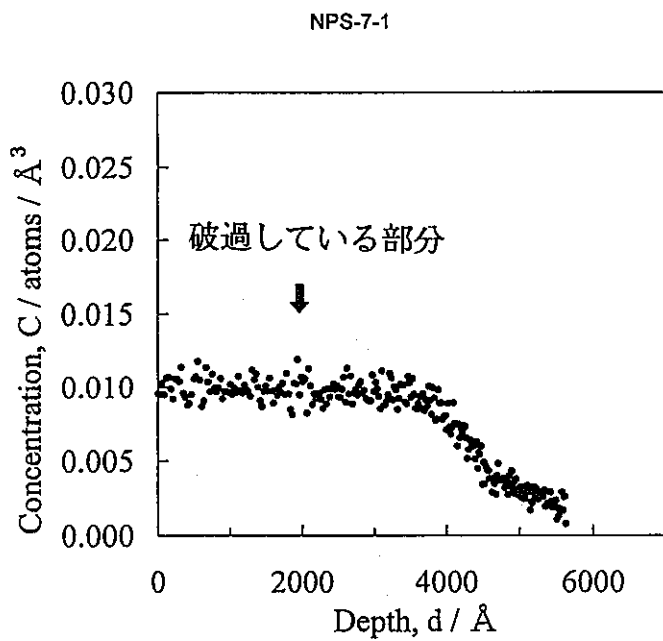
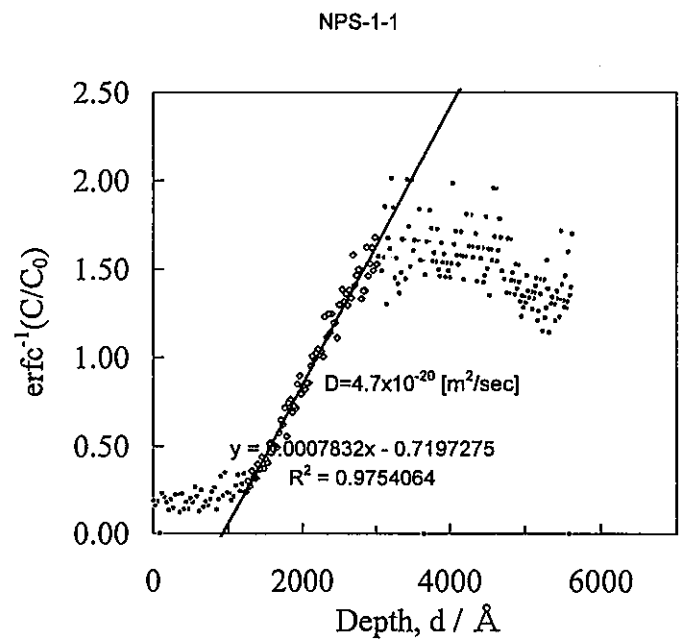
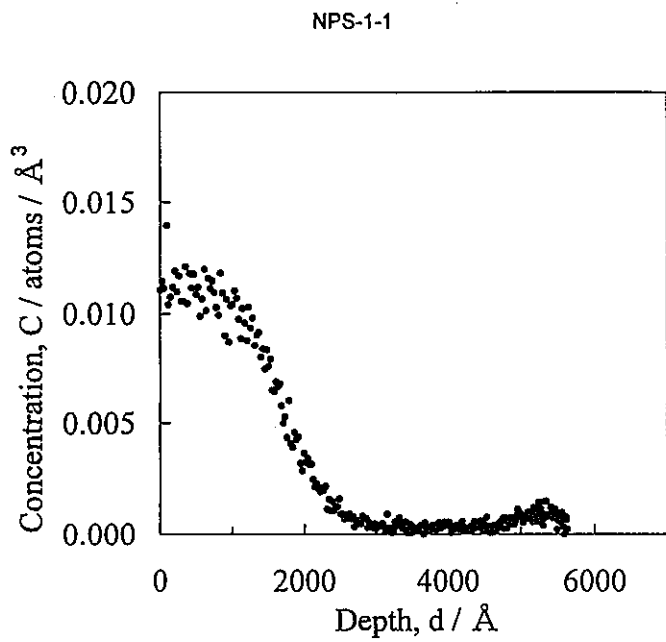


図 3-12 水素濃度分布と $\text{erfc}^{-1}(C/C_0)$ の X に対するプロット (PSL)



全領域が破過して
いるので解析不可

図 3-13 水素濃度分布と $\text{erfc}^{-1}(C/C_0)$ の X に対するプロット (NPS)

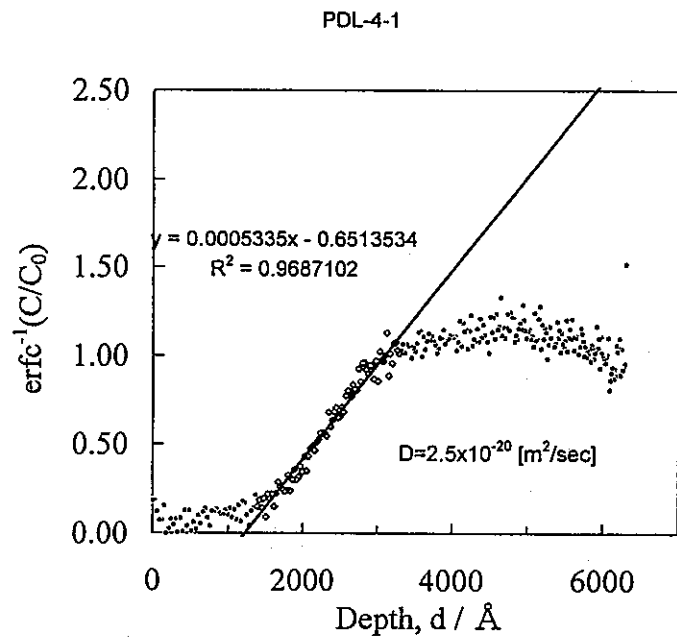
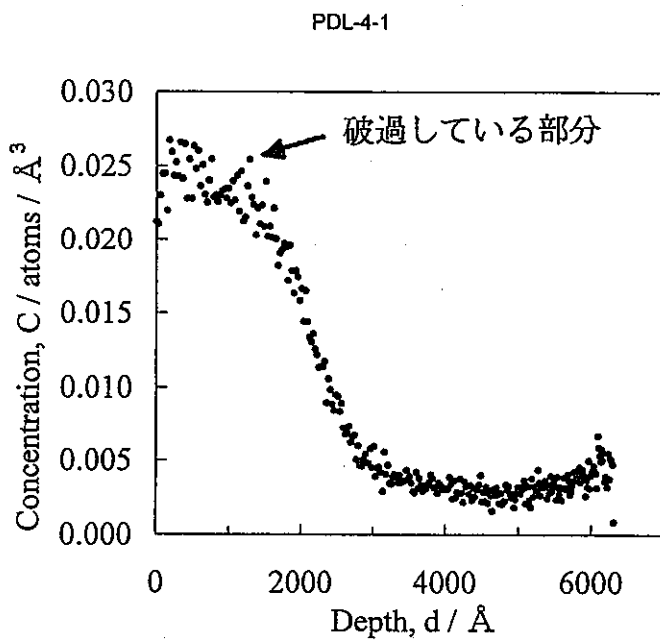
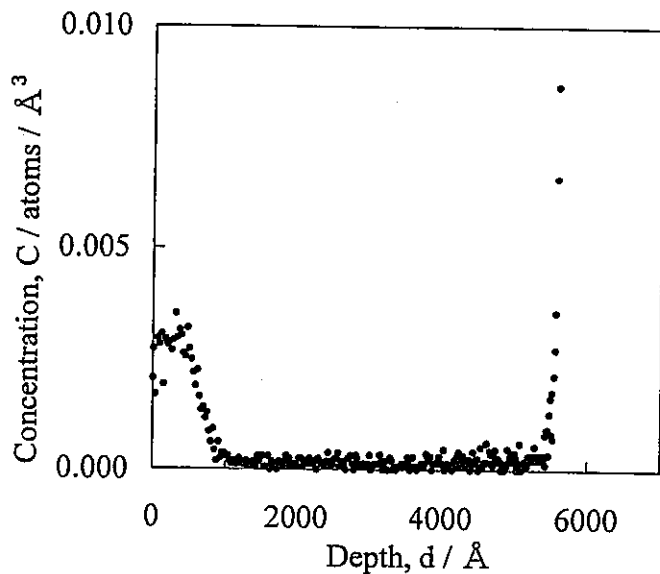
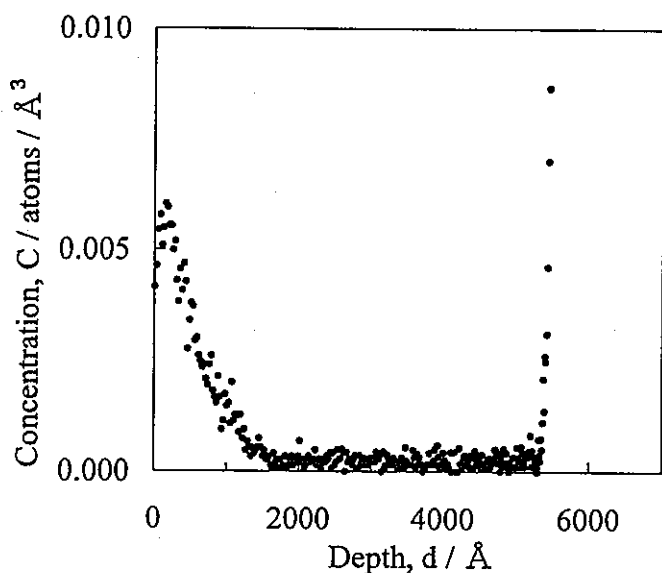


図 3-14 水素濃度分布と $\text{erfc}^{-1}(C/C_0)$ のXに対するプロット (PDL)

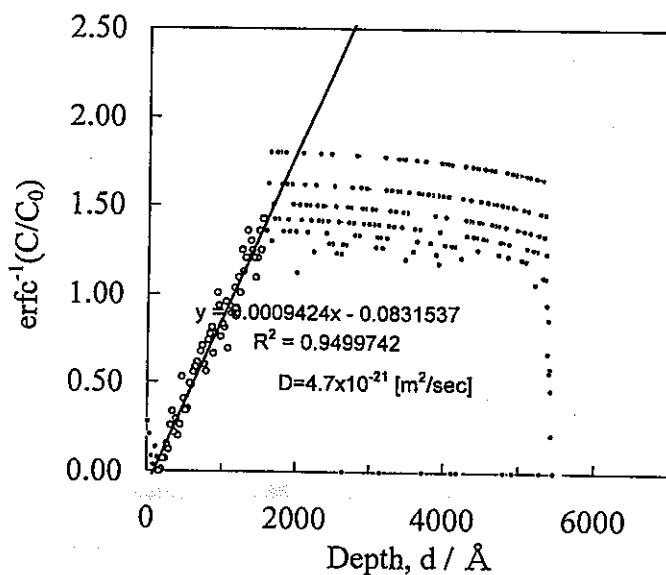
NVD-1-1



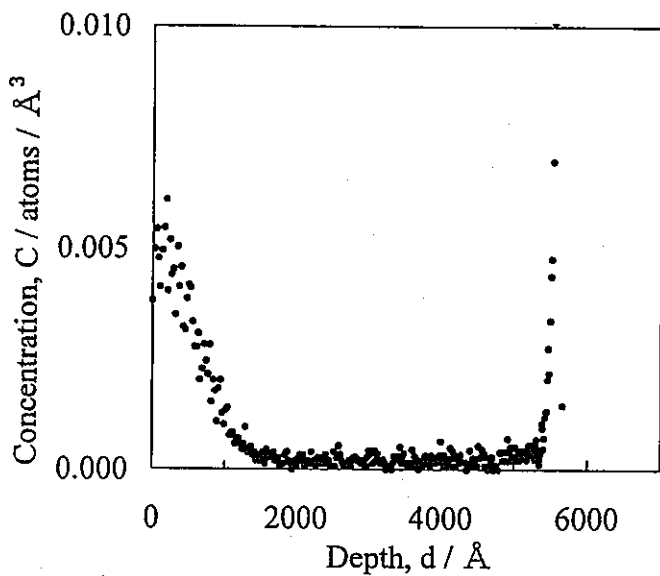
NVD-7-1



NVD-7-1



NVD-28-1



NVD-28-1

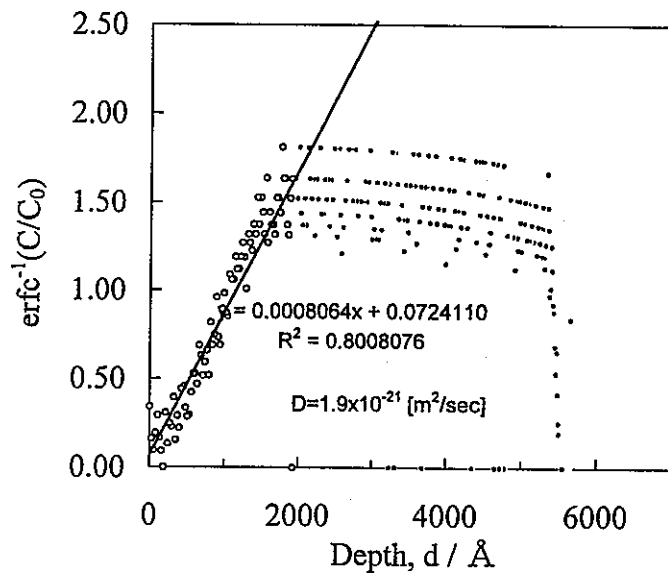


図 3-15 水素濃度分布と $\text{erfc}^{-1}(C/C_0)$ のXに対するプロット (NVD)

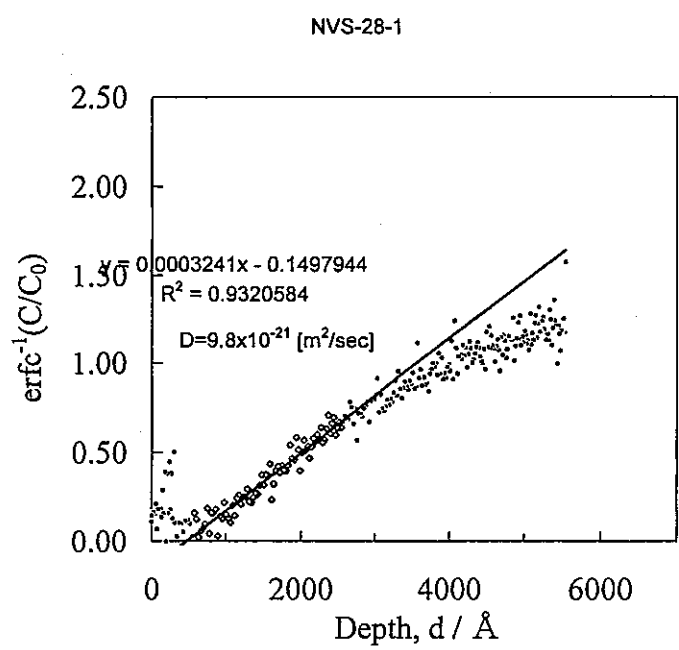
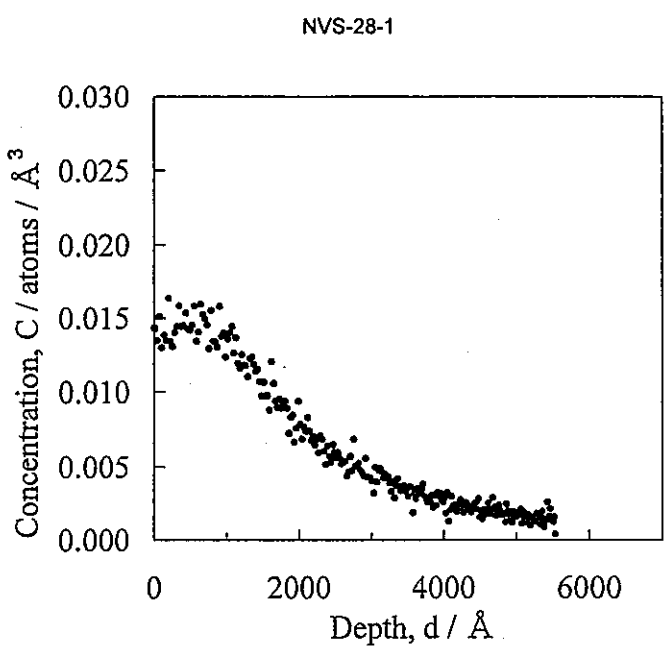
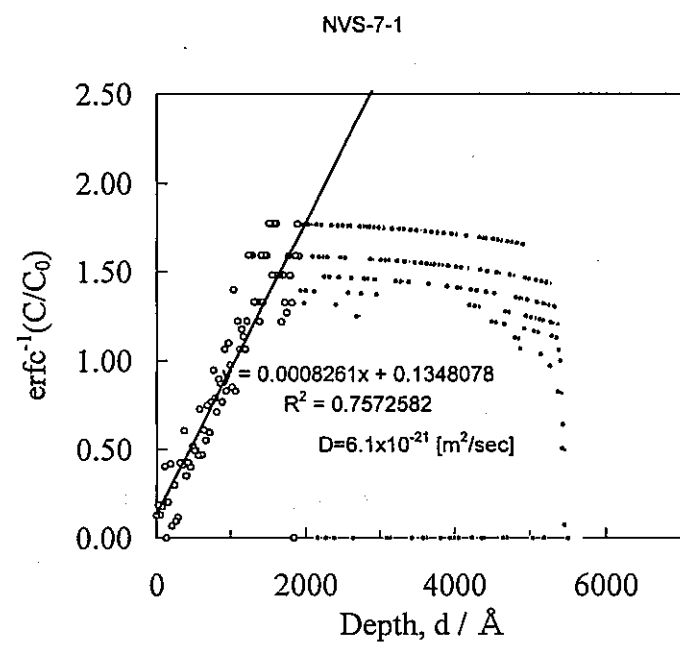
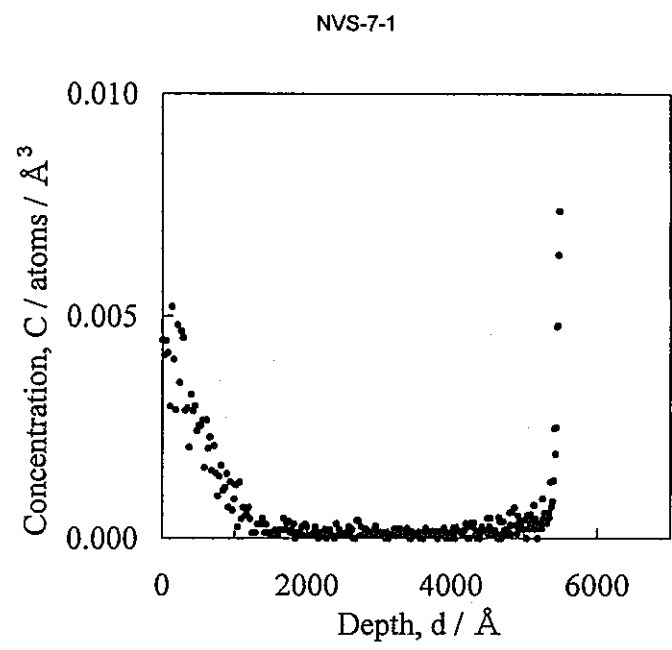
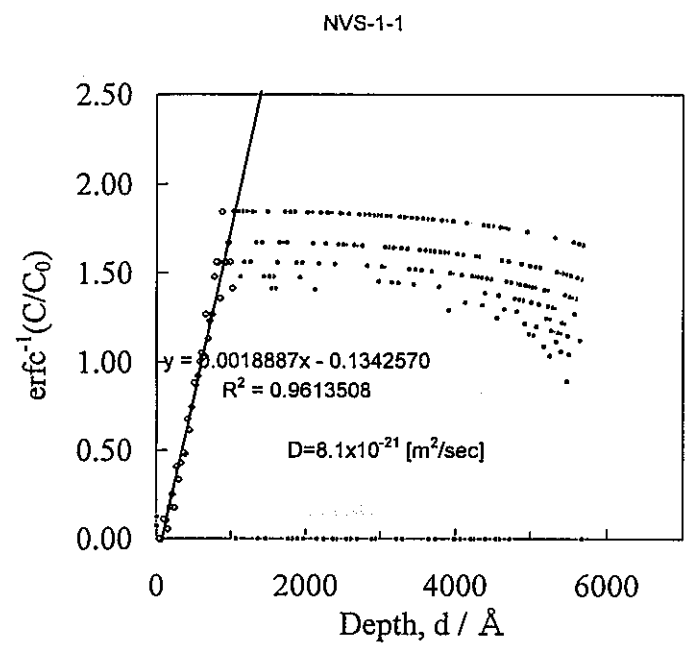
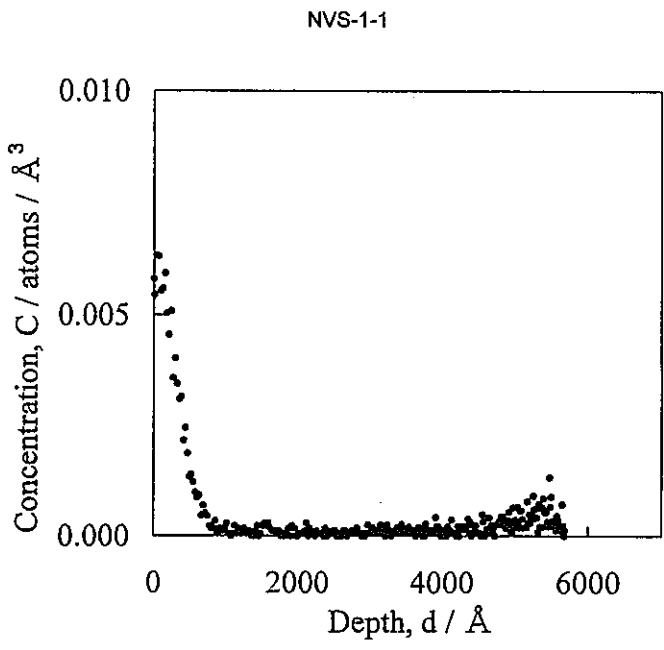


図 3-16 水素濃度分布と $\text{erfc}^{-1}(C/C_0)$ の X に対するプロット (NVS)

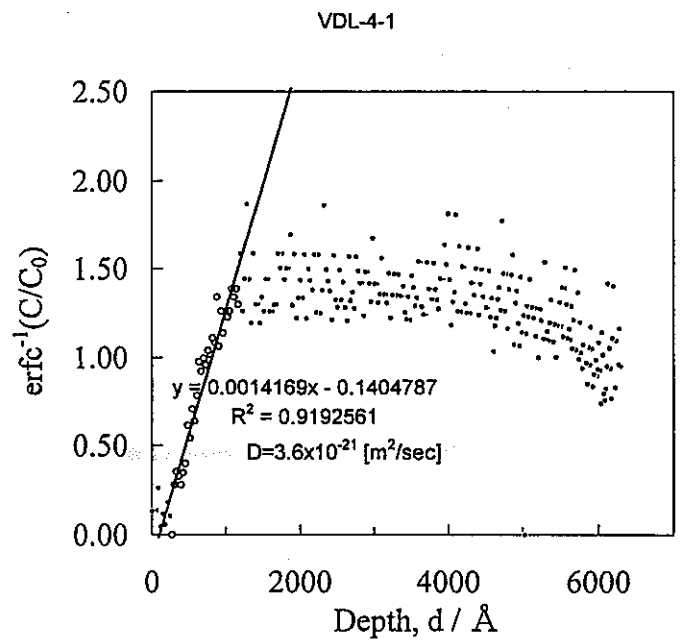
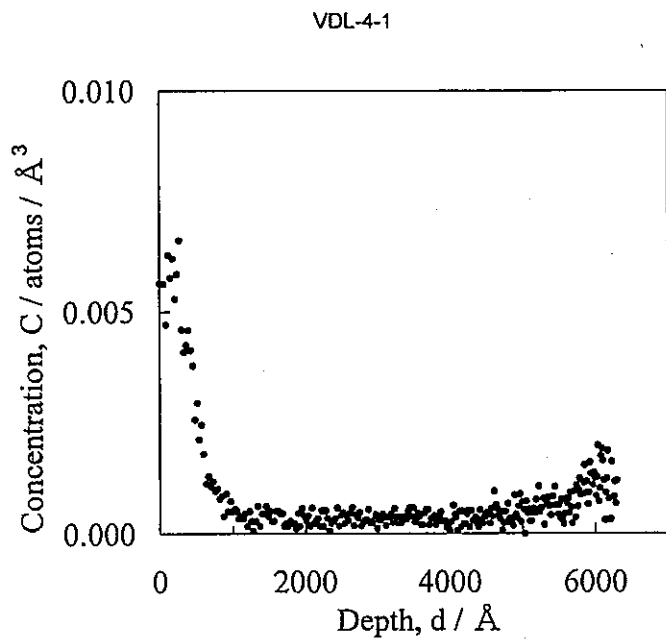
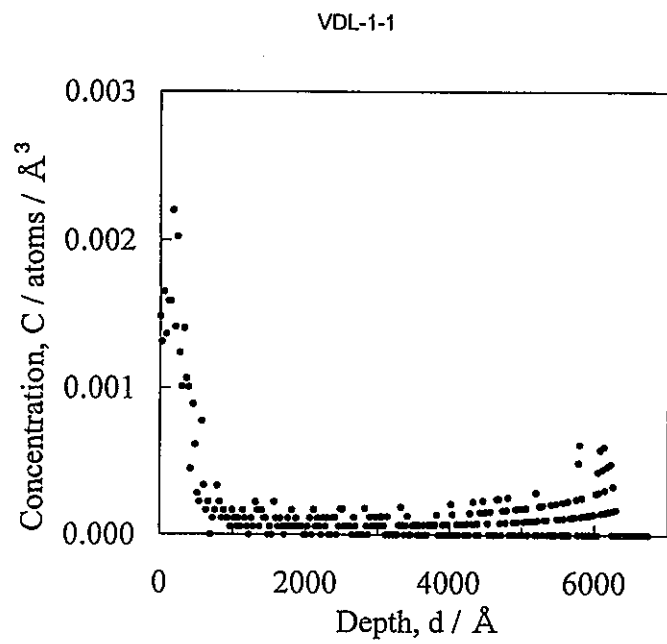
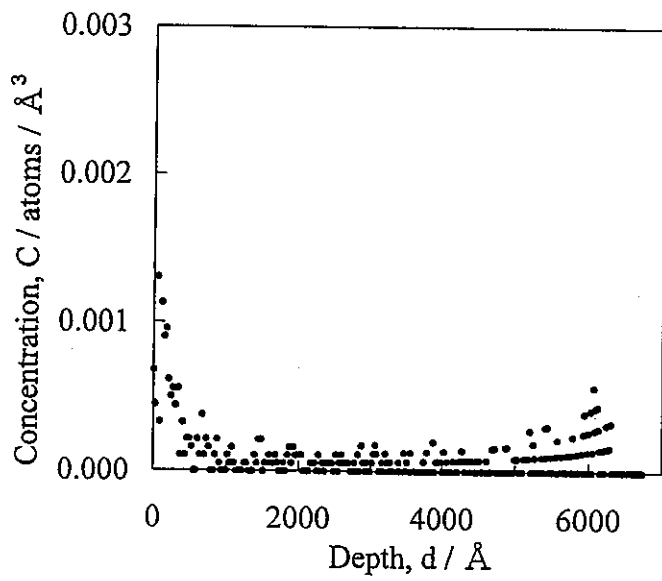
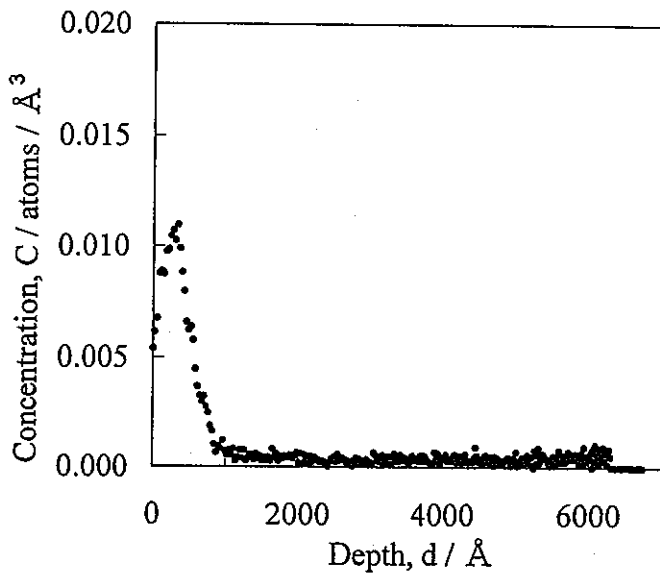


図 3-17 水素濃度分布と $\text{erfc}^{-1}(C/C_0)$ のXに対するプロット (VDL)

VSL-1-1



VSL-4-1



VSL-4-1

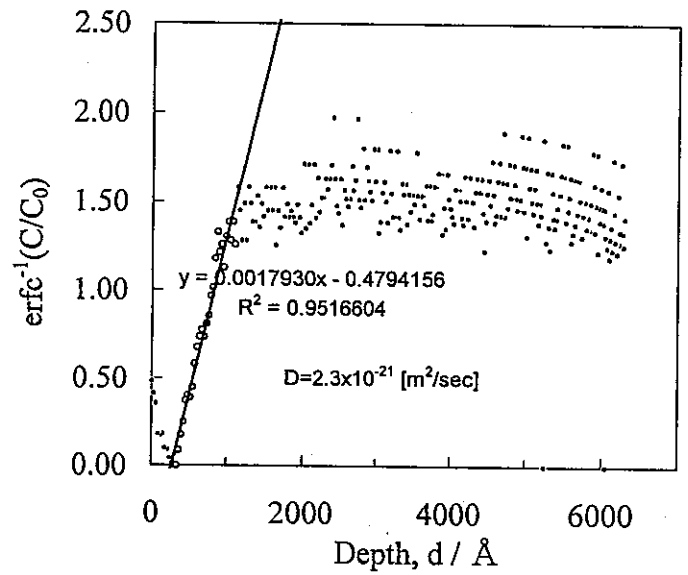
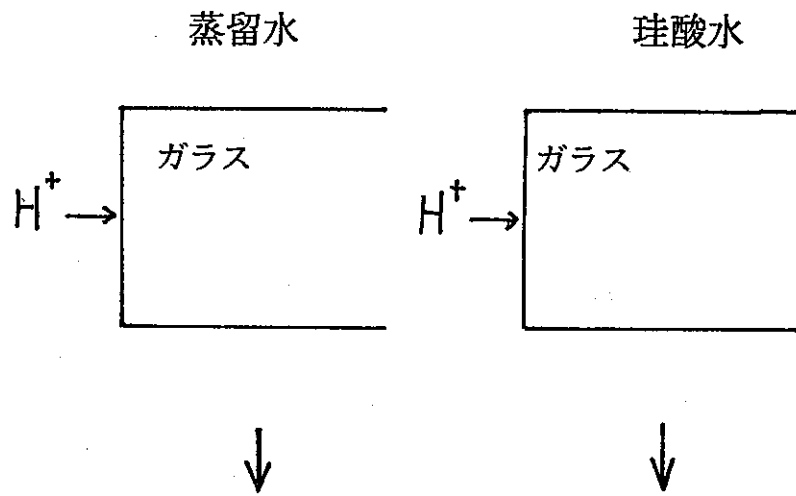


図3-18 水素濃度分布と $\text{erfc}^{-1}(C/C_0)$ のXに対するプロット (VSL)

浸出時間 = 0



浸出時間 > 0

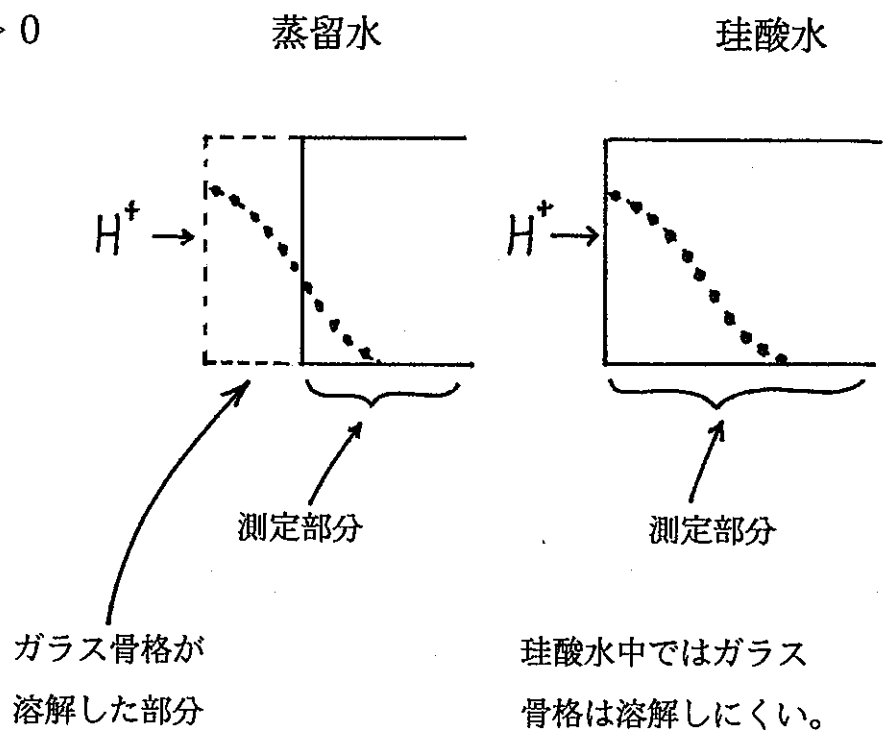


図 3-19 ガラス骨格の溶解と水素濃度分布

第4章 結論

本研究では、動力炉核燃料開発事業団が浸出試験に供した模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラス表面層の元素(H⁺,Na⁺など)の拡散挙動を、核反応検出法および反跳粒子検出法により調べた。それらの結果をまとめると、以下のように結論することができる。

(1) 蒸留水中浸出試験では、わずか1日間でかなりのNaが溶出するが、その後28日間の間溶出の進行は緩慢である。一方、珪酸水中浸出試験では、始めの1日間では、Naはあまり溶出せず、その後の28日間で溶出が進行している。しかも、溶出の割合は28日間で比較すれば、珪酸水中の方が蒸留水中よりも顕著であった。

(2) 模擬廃棄物ガラスでの水素の拡散係数の平均値

蒸留水中 $2.0 \times 10^{-20} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

珪酸水中 $2.7 \times 10^{-20} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

合成火山ガラスでの水素の拡散係数の平均値

蒸留水中 $3.4 \times 10^{-21} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

珪酸水中 $6.5 \times 10^{-21} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

と評価された。

(3) 模擬廃棄物ガラスおよび合成火山ガラスでの水素の拡散係数には浸出液の種類の違いによる有意の差は認められなかった。また、模擬廃棄物ガラスでの水素の拡散係数は合成火山ガラスでの水素の拡散係数よりも1桁大きいことがわかった。定性的ではあるが、今回の水素の拡散係数の測定結果は粉末ガラスの浸出試験による三ツ井らのデータと矛盾しないと考えられる。