

ガラス表面変質層内の元素拡散に関する研究 (IV)

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1997年3月

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(IV)

中嶋 英雄*, 野中 勝彦**

要 旨

地層処分の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放出量を予測することは性能評価上、不可欠である。NaおよびCsなどの可溶性元素の放出量はその浸出挙動に依存しており、長期的な浸出挙動に関する情報を必要としている。

今年度はガラス固化体からのCsの浸出挙動とNa, Bの浸出挙動の違いに関する基礎的知見を得ることを目的として、トレーサー法とイオンビームスパッタセクションング法を併用し、模擬ガラス固化体中の²²Naの拡散係数を温度範囲428K-574Kにおいて測定した。その結果、²²Naの拡散は次のようなアレニウスの式で表された。

$$D_{Na} = 2.7 \times 10^{-4} \exp [-(113 \pm 4) \text{kJmol}^{-1} / RT] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

この式より、模擬ガラス固化体中の²²Naの拡散のための活性化エネルギーは113kJmol⁻¹で、振動数項は $2.7 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と評価された。²²Naと昨年度、測定された¹³⁷Csの拡散係数を拡散温度574Kで比較すると、²²Naの拡散係数は¹³⁷Csのそれより約10桁大きい値を示すことがわかった。

Nernst-Planckの式を適用し、模擬ガラス固化体中の自己拡散係数 D_{Na} と D_{Cs} から評価した相互拡散係数の比 $\tilde{D}_{H_3O^+, Na} / \tilde{D}_{H_3O^+, Cs}$ と、浸出試験から求めた相互拡散係数の比を比較してみると、12桁の相異があった。従って、浸出挙動が拡散律速によると仮定すると、Nernst-Planckの式を用いて自己拡散係数から相互拡散係数を評価することは困難であると結論された。

一方、Darken-Manningの式を適用し、模擬ガラス固化体中の自己拡散係数 D_{Na} と D_{Cs} から相互拡散係数 $\tilde{D}_{H_3O^+, Na}$ と $\tilde{D}_{H_3O^+, Cs}$ を評価したところ、その値は浸出試験から評価した相互拡散係数と両元素ともに1桁の精度で一致した。さらに、この比 $\tilde{D}_{H_3O^+, Na} / \tilde{D}_{H_3O^+, Cs}$ も浸出試験から評価した相互拡散係数の比と1桁の精度でよい一致を示した。以上のことから、Darken-Manningの式を適用することにより、乾いたガラス中での自己拡散係数から浸出試験における相互拡散係数を予測できる可能性を示した。

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

* 大阪大学産業科学研究所

**岩手大学工学部材料物性工学科

Diffusion in Surface Layers on Vitrified Waste¹

Hideo Nakajima* and Katsuhiko Nonaka**

Abstract

The knowledge of diffusion of various elements is important for understanding and elucidating the long-term dissolution of the nuclear waste glass.

The aim of the present work is to elucidate the different leaching behavior of Cs and Na, B in vitrified waste. This study has been measured self-diffusion of Na in P0798 simulated nuclear waste glass by an ion beam sputter-sectioning technique using the radioactive isotope ²²Na. The temperature dependence of the diffusion coefficient on the temperature range from 428 to 574K in P0798 could be expressed by the following equations:

$$D_{\text{Na-}amorphous} = 2.7 \times 10^{-4} \exp [- (113 \pm 4) \text{kJmol}^{-1} / RT] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

The ²²Na diffusivity was about ten orders of magnitudes larger than ¹³⁷Cs diffusivity at 574K, which is measured by the present authors last year.

The ratio of interdiffusion coefficient $\tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Na}} / \tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cs}}$, evaluated from self-diffusivities of Na and Cs through the Nernst-Planck equation is about eleven orders of magnitudes different from that estimated from the leaching test. It was not suitable to evaluate the interdiffusion coefficient on the leaching test from self-diffusion coefficient by the Nernst-Planck equation.

On the other hand, the ratio $\tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Na}} / \tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cs}}$ evaluated through the Darken-Manning equation is in good agreement with that for the leaching test. Therefore, the Darken-Manning equation is valid to evaluate interdiffusion coefficient of leaching test from self-diffusion coefficient.

¹ Work performed by the Faculty of Engineering Iwate University under contract with Power Reactor and Nuclear Development Corporation.

*The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University.

**Department of Materials Science and technology, Faculty of Engineering, Iwate University.

目 次

第1章 緒言	1
1.1 研究の目的	1
1.2 研究内容	2
第2章 実験方法	3
2.1 試料	3
2.2 平滑鏡面研磨	3
2.3 トレーサー ²² Naの付着	3
2.4 拡散アニール	3
2.5 スパッタ冶具	4
2.6 イオンビームスパッタセクションング法	5
2.7 スパッタリングレートの測定	5
2.8 ²² Naの放射線強度の測定	6
2.9 ²² Naの拡散係数の導出	6
第3章 実験結果	21
3.1 模擬ガラス固化体中の ²² Naの濃度分布測定	21
3.2 模擬ガラス固化体中の ²² Naの拡散係数の温度依存性	21
第4章 考察	26
4.1 模擬ガラス固化体中における ²² Naの拡散係数の温度依存性	26
4.2 模擬ガラス固化体中における ²² Naと ¹³⁷ Csの拡散係数の比較	26
4.3 拡散における原子サイズ効果	27
4.4 模擬ガラス固化体中の ²² Na及び ¹³⁷ Csの相互拡散係数と 浸出挙動の検討	27
4.4.1 Nernst-Planckの解析による相互拡散係数の評価	28
4.4.2 Darken-Manningの解析による相互拡散係数の評価	30
第5章 結論	41
謝辞	42
参考文献	43

表・図 目次

図 2-1	大阪大学ラジオアイソトープ総合センター	8
図 2-2	実験方法	9
表 2-1	模擬ガラス固化体 (P0798) の化学組成	10
図 2-3	X線回折により決定した模擬ガラス固化体 (P0798) の T-T-T 図 ⁽⁶⁾ ○ : 過冷却液体相領域 (T_c 以上) ● : 過冷却液体相 + 結晶相	11
表 2-2	拡散処理温度と処理時間	12
図 2-4	スパッタ治具に試料をセットアップした外観写真	13
図 2-5	スパッタ治具各部の図面 (a) スパッタ治具本体 (b) スパッタ治具のスペーサ (c) スパッタ治具の組立断面	13
図 2-6	イオンビームスパッタセクション装置の外観写真	14
図 2-7	イオンビームスパッタセクション装置の原理図	15
表 2-3	スパッタセクションにおけるイオンガンの設定条件	16
図 2-8	スパッタリングレートの測定	17
表 2-4	^{22}Na の崩壊形式 ⁽⁷⁾	18
図 2-9	^{22}Na の崩壊図式 ⁽⁷⁾	18
図 2-10	(a) (b) ^{22}Na の γ 線のエネルギーと放射線強度	19
図 2-11	拡散係数導出の模式図	20
図 3-1	模擬ガラス固化体中のアモルファス領域における ^{22}Na の濃度分布プロファイル	22

図 3 - 2	模擬ガラス固化体中のアモルファス領域における ²² Naの濃度分布（任意目盛）プロファイル	23
表 3 - 1	模擬ガラス固化体中のアモルファス領域における ²² Naの拡散係数	24
図 3 - 3	模擬ガラス固化体中の ²² Naの拡散係数の温度依存性	25
図 4 - 1	模擬ガラス固化体中の ²² Naの拡散係数の温度依存性	32
図 4 - 2	模擬ガラス固化体中の ²² Naおよび ¹³⁷ Csの拡散係数の温度依存性	33
図 4 - 3	放射性廃棄物含有ガラス及び各種ケイ酸塩ガラスにおけるNa ⁺ 及びCs ⁺ の自己拡散係数のアレニウスプロット ⁽⁸⁾	34
表 4 - 1	模擬ガラス固化体HB-II', HB-II''の化学組成 ⁽⁹⁾	35
図 4 - 4	模擬ガラス固化体中の ²² Naおよび ¹³⁷ Csの拡散係数の温度依存性	36
図 4 - 5	結晶における原子半径 ⁽¹⁰⁾	37
図 4 - 6	元素の原子半径の周期性 ⁽¹⁰⁾	37
図 4 - 7	Ni ₅₀ Zr ₅₀ アモルファス合金の拡散温度573Kにおける各種トレーサーの拡散係数と原子半径の関係 ⁽¹¹⁾	38
図 4 - 8	α-Zrとα-Tiの拡散温度1100Kにおける各種トレーサーの拡散係数と原子半径の関係 ⁽¹²⁾	39
図 4 - 9	飽和珪酸水中における模擬ガラス固化体のNaとCsの浸出挙動の比較（動燃未公開データ） ⁽¹⁵⁾	40

第1章 緒言

1.1 研究の目的

使用済み核燃料の再処理によって発生する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ため、人間とその生活環境に影響を及ぼさないように長期にわたって安全に隔離する必要がある。隔離方法としては、高レベル放射性廃棄物をホウ珪酸ガラスで固化したガラス固化体とし、それをオーバーパック（金属）、さらに緩衝材（ベントナイト）で包み、地下数百m以深の深地層中に建設した地下処分場に埋設する”地層処分”が適当と考えられており、現在研究開発が進められている。

ガラス固化体は、放射性核種の移行を抑制する障壁、すなわち人工バリアの一つである。したがって、処分環境におけるガラス固化体からの核種の放出量の評価は、放射性廃棄物の地層処分システムの安全性を検討するうえで、重要な課題の一つとされている。放射性核種のうち、NaやCsなどの可溶性元素の放出量はその浸出挙動に依存しており、長期的な浸出挙動に関する情報を必要としている。地下水がSi成分に飽和した条件での可溶性元素の長期的な浸出挙動は、ガラス固化体の残存溶解に関係すると考えられており、そのメカニズムとしては、(a)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⁽¹⁾、もしくは、(b)ガラス内への水素イオン (H^+ もしくは H_3O^+) の拡散による水和反応⁽²⁾であるとする二通りの考え方がある。

本研究では、ガラス固化体の残存溶解のメカニズムとしての(b)の元素拡散モデルの妥当性の評価を目的に、Si成分に飽和した条件で変質した模擬ガラス固化体の元素分析を実施してきた。その結果、Si成分に飽和した条件での模擬ガラス固化体の変質はガラス内への水素イオン (H^+ もしくは H_3O^+) の拡散による水和反応に起因し、NaやBといった可溶性元素は時間の平方根に比例して浸出することがわかった⁽³⁾。一方、Csの浸出挙動については、NaやBとは完全に一致せず、その要因は明らかにされていない⁽²⁾。

昨年度、著者らの研究により、模擬ガラス固化体(P0798)におけるCsの拡散係数をイオンビームスパッタセクションング法によって始めて測定することができた⁽⁴⁾。このCsの結果とYamanakaら⁽⁵⁾の測定したNaのデータより、90°Cにおける自己拡散係数からNernst-Planckの式により求めたNaとCsの相互拡散係数の比は $\tilde{D}_{H_3O^+, Na} / \tilde{D}_{H_3O^+, Cs} = 6.7 \times 10^{13}$ であった。一方、浸出試験より算出した相互拡散係数の比は $\tilde{D}_{H_3O^+, Na} / \tilde{D}_{H_3O^+, Cs} = 1 \times 10^2 (m^2 s^{-1})$ であった。これらの結果を比較すると、自己拡散係数の小さい元素は飽和珪酸水中での浸出量が少ないという点では一

致したが、両者には約1.1桁の大きな相違があることが明らかになった。

しかし、これまで模擬ガラス固化体におけるNaの拡散係数の測定は、Yamanakaらによるグライディング法による結果のみであった。

本年度は、模擬ガラス固化体におけるNaの拡散係数をCsと同じイオンビームスパッタセクション法により測定し、Naの拡散係数が測定方法により違いがないかどうかを検証し、これら信頼できるデータを基に再度CsとNaの自己拡散係数および浸出挙動の関係を検討することを目的とする。

1.2 研究内容

模擬ガラス固化体におけるNaの自己拡散係数をCsと同様に、トレーサーを併用したイオンビームスパッタセクション法により測定し、Yamanakaらがグライディング法により測定したNaの拡散係数と比較するとともに、浸出試験の結果についても再度検討し併せて考察する。

第2章 実験方法

図2-1に大阪大学ラジオアイソトープ総合センターの施設を示す。本実験はこの施設を利用して遂行された。実験方法の大まかな流れを図2-2に示す。以下この項目にそって説明する。

2.1 試料

拡散実験に供した試料は動燃より支給された模擬ガラス固化体(P0798)で、形状は $10 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ の板状であった。表2-1にその化学組成を示す。模擬ガラス固化体におけるガラス原料成分の割合は75mass%で、その主成分は SiO_2 (46.6mass%)および B_2O_3 (14.2mass%)であり、廃棄物成分の割合は25mass%である。本実験で用いた試料は放射性物質を全く含んでいない模擬ガラス固化体である。

2.2 平滑鏡面研磨

拡散測定用の試料は平行研磨器を用い上下の面が平行となるように耐水ペーパー#500~#1500を用い湿式で研磨した後、バフ研磨機によりダイヤモンドペースト(粒度 $1 \mu\text{ m}$)を研磨剤として仕上げた。

2.3 トレーサー ^{22}Na の付着

^{22}Na はE. I. Du Pont de Nemours & Co. Inc. から購入したものをを用いた。この溶液はpH5で化学系はNaCl水溶液として受け入れた。試料へのトレーサーの付着は、鏡面研磨した試料にトレーサーを真空蒸着法により行った。タングステンボートにトレーサー ^{22}Na のNaCl水溶液を滴下乾燥させ、その後、真空度 4×10^{-6} Torr以下の雰囲気中でボートに直接通電加熱することにより試料に蒸着した。蒸着したままの各試料の γ 放射線強度は2.8で後述するエネルギー範囲450~600keVの設定条件で約30万CPMであった。

トレーサーを付着させた後、電気炉によりアニールする試料については、Ta箔で包み、真空排気装置により真空度 4×10^{-6} Torr以下で石英管中に封入した。

また、赤外線加熱装置によりアニールする試料については、Ta箔に包み、そのまま装置内にセットし、雰囲気を真空度 4×10^{-6} Torr以下に保った。

2.4 拡散アニール

アモルファス材料の拡散実験においては拡散アニール後においても結晶相の析出がなくアモルファス一相であることが大切である。図2-3にX線回折により決定

された模擬ガラス固化体(P0798)のT-T-T図を示す⁽⁶⁾。図において、白丸は過冷却液体相の試料で、黒丸は結晶相が確認された試料の領域である。過冷却液体領域の750°C前後にノーズがあり、この温度ではほぼ10hrで結晶化がスタートする。ガラス遷移温度 T_g 近傍492°Cにおける結晶化スタートは10000hr以上で、一年以上は結晶相が析出しないアモルファス相である。

表2-2に本実験の拡散処理温度と処理時間を示す、拡散処理は428~574Kの温度範囲で、焼鈍時間は約8min~3dayの間で行った。いずれもアモルファス相の領域で行った。

拡散アニールは数時間以内の場合は赤外線加熱装置により行い、数十時間以上の場合は電気炉を用いて行った。

実際の拡散実験では室温から拡散アニール温度までの昇温時の補正が必要となる。そこで、昇温時には、一定温度に到達するまでに要する時間を考慮して、拡散時間の補正を(2-1)式を用いて行った。

$$D_0 t_{eff} = \int_0^{t_{end}} D [T(t)] dt \quad (2-1)$$

ここで D_0 は、一定温度 T_0 において補正した実質的な時間 t_{eff} に対する拡散係数であり、 D は温度 T における拡散係数、 $T(t)$ は時間 t における拡散温度、 t_{end} は拡散終了時間である。これによって t_{eff} は次式で表される。

$$t_{eff} = \frac{\int_0^{t_{end}} D_0 \exp [-Q/RT(t)] dt}{D_0 \exp (-Q/RT_0)} \quad (2-2)$$

D_0 は前指数項、 Q は原子が拡散するための活性化エネルギー、 R は気体定数である。また、恒温時の温度変化の補正は、平均値を求めることで行った。

2.5 スパッタ治具

図2-4にスパッタ治具に試料をセットアップした外観写真を示す。ステンレス製マスクの中央部に3mmφの穴があり、その部分にスパッタされる試料面がセットされる。マスクは4本のネジで図2-5(a)に示すスパッタ治具本体に固定される、

と同時に試料も固定する。スパッタ治具本体は試料の加熱を少なくするように熱伝導の良好な純銅を用いた。また、試料面をスパッタ治具本体の上面に合わせるために、図2-5(b)のような純銅製のスパッタ治具のスペーサを用いた。また、高さの微調整はアルミホイルをスペーサと同じ大きさにカットし用いた。図2-5(c)にスパッタ治具組立断面図を示す。以上のような構造であるため、拡散測定可能な試料サイズは上下の面が平行で外径が3mmφ~18mmφ以内（スパッタする部分はマスクの選択による）で高さが8mm~数十μmである。本実験では3mmφのマスクを使用した。

2.6 イオンビームスパッタセクションング法

本実験のセクションングにはイオンビームスパッタリング法を用いた。この方法で測定できる拡散係数の範囲は $10^{-16} \sim 10^{-23} \text{m}^2/\text{s}$ であり、小さな拡散係数の測定が可能である。

図2-6にイオンビームスパッタセクションング装置の外観写真を示す。この装置はイオンビームスパッタセクションング装置チャンパー本体と、制御部（写真右側のラック）の二つの部分から成っている。

図2-7にイオンビームスパッタセクションング装置の原理図を示す。イオンガンで加速されたAr原子が試料に対してほぼ45度の方向から照射され試料をセクションングする。試料台は試料の加熱防止のために水冷されており、また、均一にスパッタがされるように回転機構を備えている。スパッタ堆積物はマイラーフオイルに順次回収される仕組みになっている。

この装置の運転は試料をセットした後、チャンパー内部をロータリーポンプおよびターボ分子ポンプにより $5 \times 10^{-7} \text{Torr}$ 程度に排気した後、アルゴンガスを導入し $1.4 \times 10^{-4} \text{Torr}$ の雰囲気ですパッタリングを行う。本実験では表2-3に示すようなイオンガンの設定条件ですパッタセクションングを行った。

2.7 スパッタリングレートの測定

本実験の拡散測定では、装置の運転条件を一定にし単位時間当たりの試料のセクションング深さを最初に決定した。図2-8にスパッタリングレートの測定結果を示す。この図は、鏡面研磨した試料をスパッタ治具にセットし、イオンガンの運転条件を表2-3のようにセットした後、2250secの間スパッタリングを行ない、試料のスパッタされた部分とマスクされた部分の段差をDektak膜厚計(Sloan社製)により測定した結果である。縦軸が表面の粗さ(Å)で横軸はスキャン距離(μm)を示す。図の左側上部のラインはマスクにより被われた部分で鏡面研磨のままの部分であり、図の右下側ジグザグのラインがスパッタされた部分であり、段差の平均

値は9101Åであった。これよりスパッタリングレートは4.0448Å/secと決定された。スパッタされた部分のジグザグの凹凸は第2相またはボイドなど欠陥の存在による試料の不均一性に起因すると思われる。

2.8 ^{22}Na の放射線強度の測定

表2-4に ^{22}Na の壊変形式を、図2-9には ^{22}Na の壊変図式を示す⁽⁷⁾。 ^{22}Na は半減期2.602年で、崩壊形式は β^+ 崩壊90%でエネルギーは546keVおよび軌道電子捕獲(EC)10%である。また、おもな γ 線のエネルギーと放出の割合は1275keVと511keVである。このことより ^{22}Na の放射線強度の測定は β 線、あるいは γ 線のいずれの強度を測定してもよいことが分かる。本実験では γ 線の放射線強度を測定した。

γ 線の測定はWell型 γ 線カウンター(Aloka ARC-380B)を使用した。図2-10(a)(b)に購入した、トレーサー ^{22}Na の γ 線のエネルギーと放射線強度の測定結果を示す。この図より511keVに γ 線の最も大きなピークが存在していることがわかる。今回のトレーサー実験においては、図2-10(b)に示すようなピーク両サイドの縦線で示した450-600keVの範囲の放射線強度を測定することにより濃度分布を決定した。

2.9 ^{22}Na の拡散係数の導出

図2-11に拡散係数の導出の模式図を示す。

Fickの第2法則は(2-1)式のように表される。

$$\delta C / \delta t = \delta / \delta X (D \delta C / \delta X) \quad (2-1)$$

(2-1)式は拡散原子の流束についての連続の方程式であり、濃度Cが時間tと共に変化する場合、すなわち非定常状態に対して適用できる。

微量な放射性同位元素をトレーサーとして、純金属や合金中の自己拡散係数や不純物拡散係数を測定する場合には、拡散係数の濃度依存性を無視してよいので式(2-1)は、(2-2)式となる。

$$\delta C / \delta t = D \delta^2 C / \delta X^2 \quad (2-2)$$

実験条件が本研究のように薄膜状の拡散原子を半無限的な長さを持つ円筒状試料に拡散させるとみなせる場合、(2-2)式の解は次の境界条件のもとで(2-3)式で表せる。

境界条件 : $X=0$ では $t \rightarrow 0$ につれて $C \rightarrow \infty$
 $X > 0$ では $t \rightarrow 0$ につれて $C \rightarrow 0$

$$C(X, t) = M / (\pi Dt)^{1/2} \exp(-X^2 / 4Dt) \quad (2-3)$$

ここで、 $C(X, t)$ は拡散距離 X 、拡散時間 t におけるトレーサーの濃度、 M は拡散前に $X=0$ に付着させたトレーサーの総量である。式(2-3)の両辺の対数をとると、

$$\log C(X, t) = -0.434x(X^2 / 4Dt) + \text{constant} \quad (2-4)$$

となる。 $\log C$ を X^2 に対してプロットすればその傾きから拡散係数を算出することができる。



図 2-1 大阪大学ラジオアイソトープ総合センター

実験方法

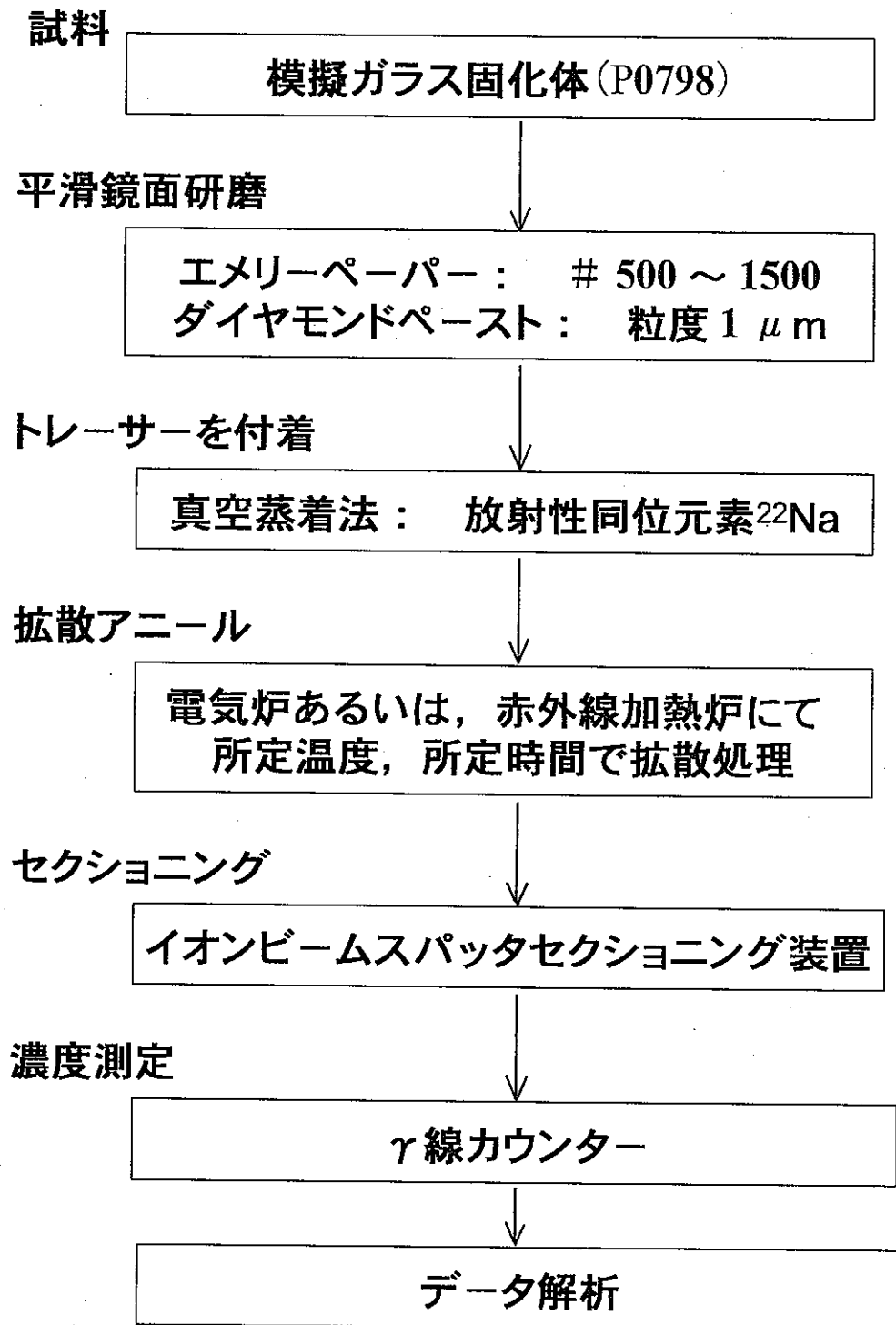


図 2 - 2 実験方法

表 2-1 模擬ガラス固化体 (P0798) の化学組成

GLASS FRIT			WASTE		
SiO ₂	46.60	(mass%)	Na ₂ O	10.00	(mass%)
B ₂ O ₃	14.20		P ₂ O ₃	0.30	
Al ₂ O ₃	5.00		Fe ₂ O ₃	2.04	
Li ₂ O	3.00		ZrO ₂	1.46	
Na ₂ O			Sm ₂ O ₃	0.29	
K ₂ O			MoO ₃	1.45	
CaO	3.00		Cs ₂ O	0.75	
ZnO	3.00		SrO	0.30	
TOTAL	74.80		BaO	0.49	
			MnO ₂	0.37	
			RuO ₂	0.74	
			PdO	0.35	
			CeO ₂	3.34	
			Pr ₈ O ₁₁	0.42	
			Nd ₂ O ₃	1.38	
		etc	1.52	
			TOTAL	25.20	

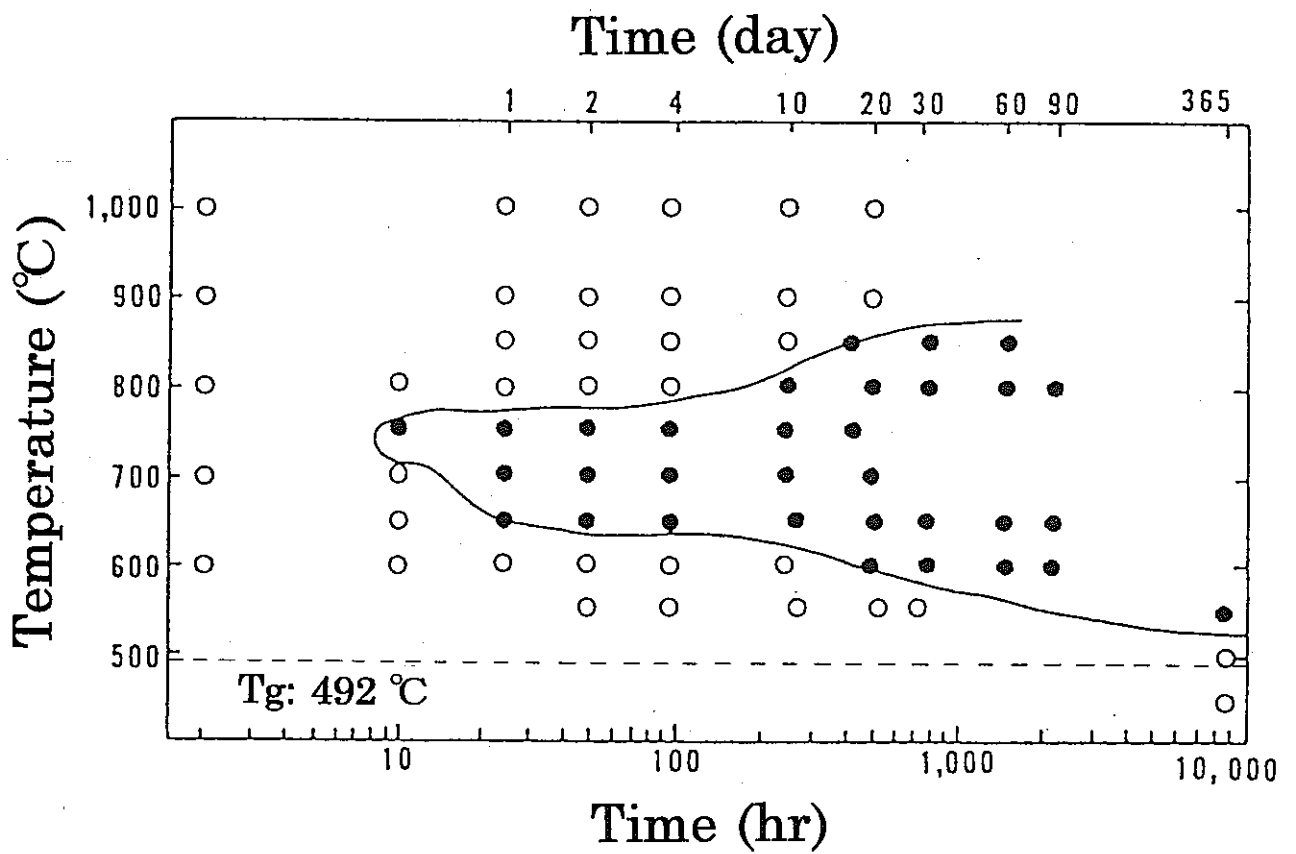


図 2-3 X線回折により決定した模擬ガラス固化体(P0798)のT-T-T図⁽⁶⁾
 ○ : 過冷却液体相領域 (T_g以上) ● : 過冷却液体相+結晶相

表 2 - 2 拡散処理温度と処理時間

Phase	Temperature (K)	Annealing Time (s)
Amorphous	574	4.80×10^2
	524	3.05×10^3
	499	7.27×10^3
	477	6.17×10^4
	451	2.48×10^5
	428	2.60×10^5

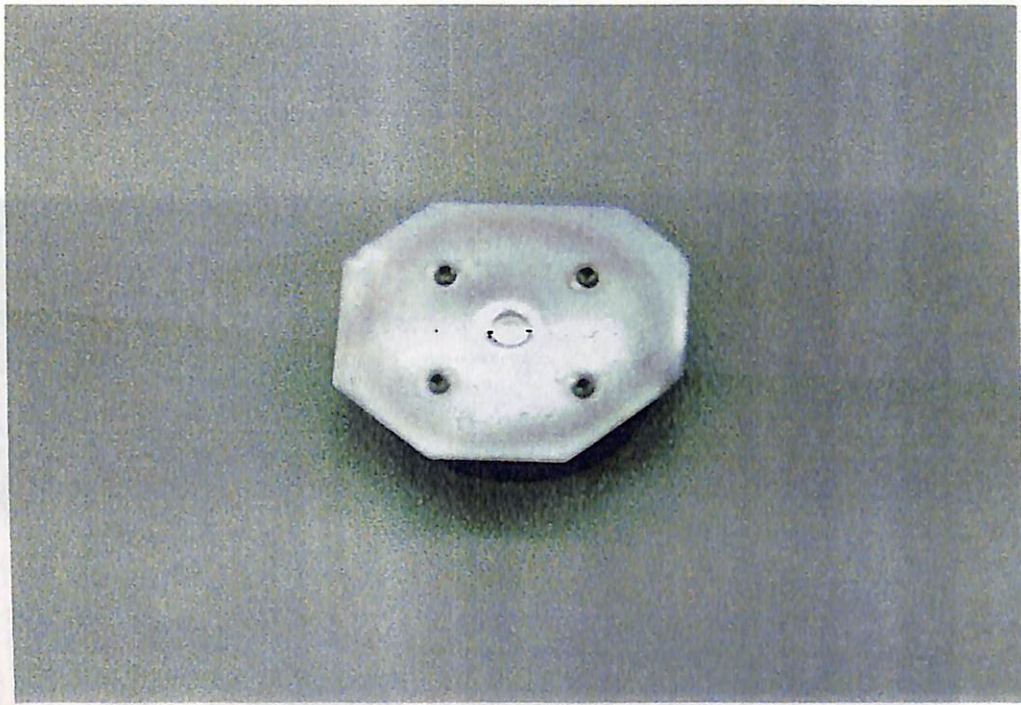


図 2-4 スパッタ治具に試料をセットアップした外観写真

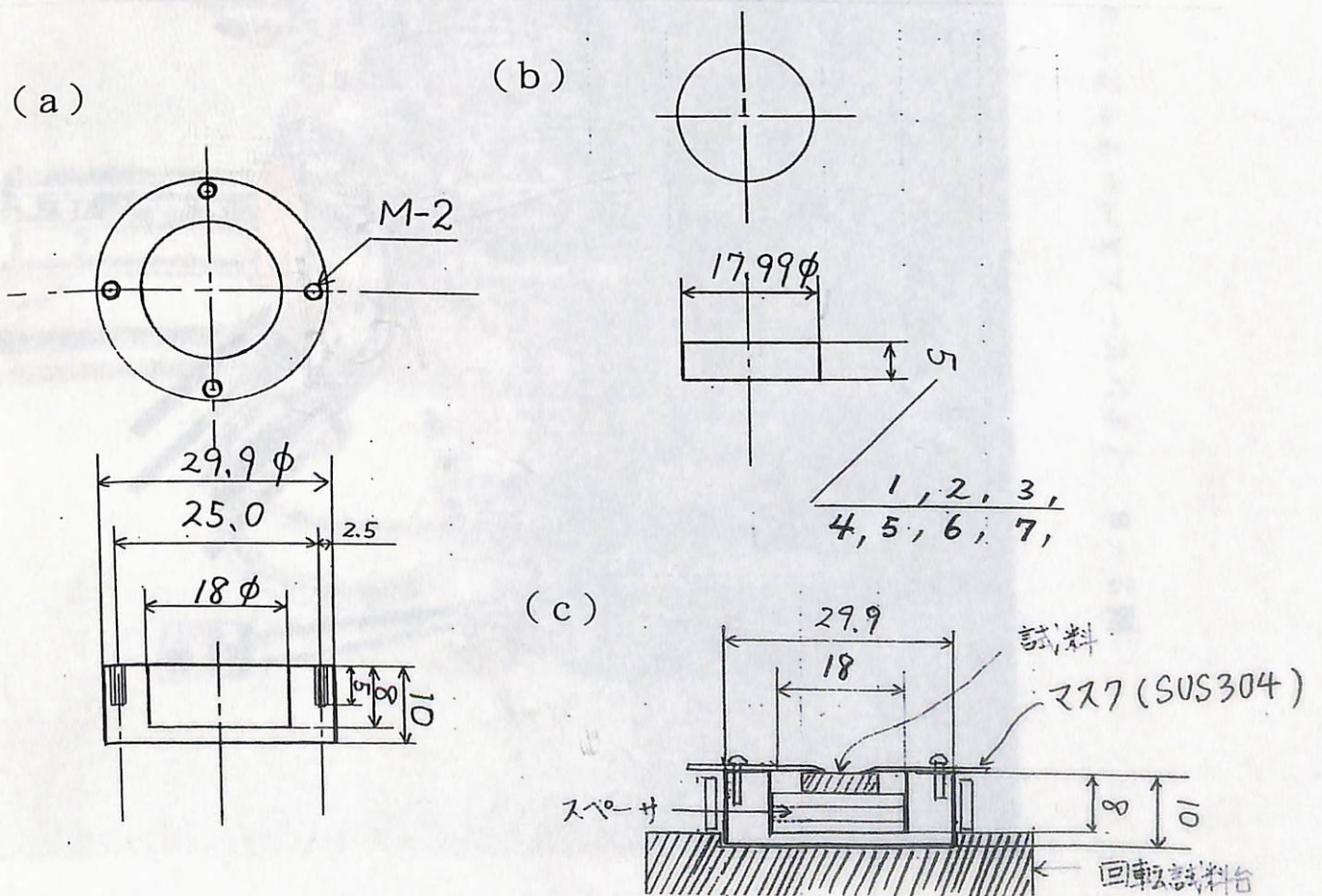


図 2-5 スパッタ治具各部の図面
 (a) スパッタ治具本体
 (b) スパッタ治具のスペーサ
 (c) スパッタ治具の組立断面

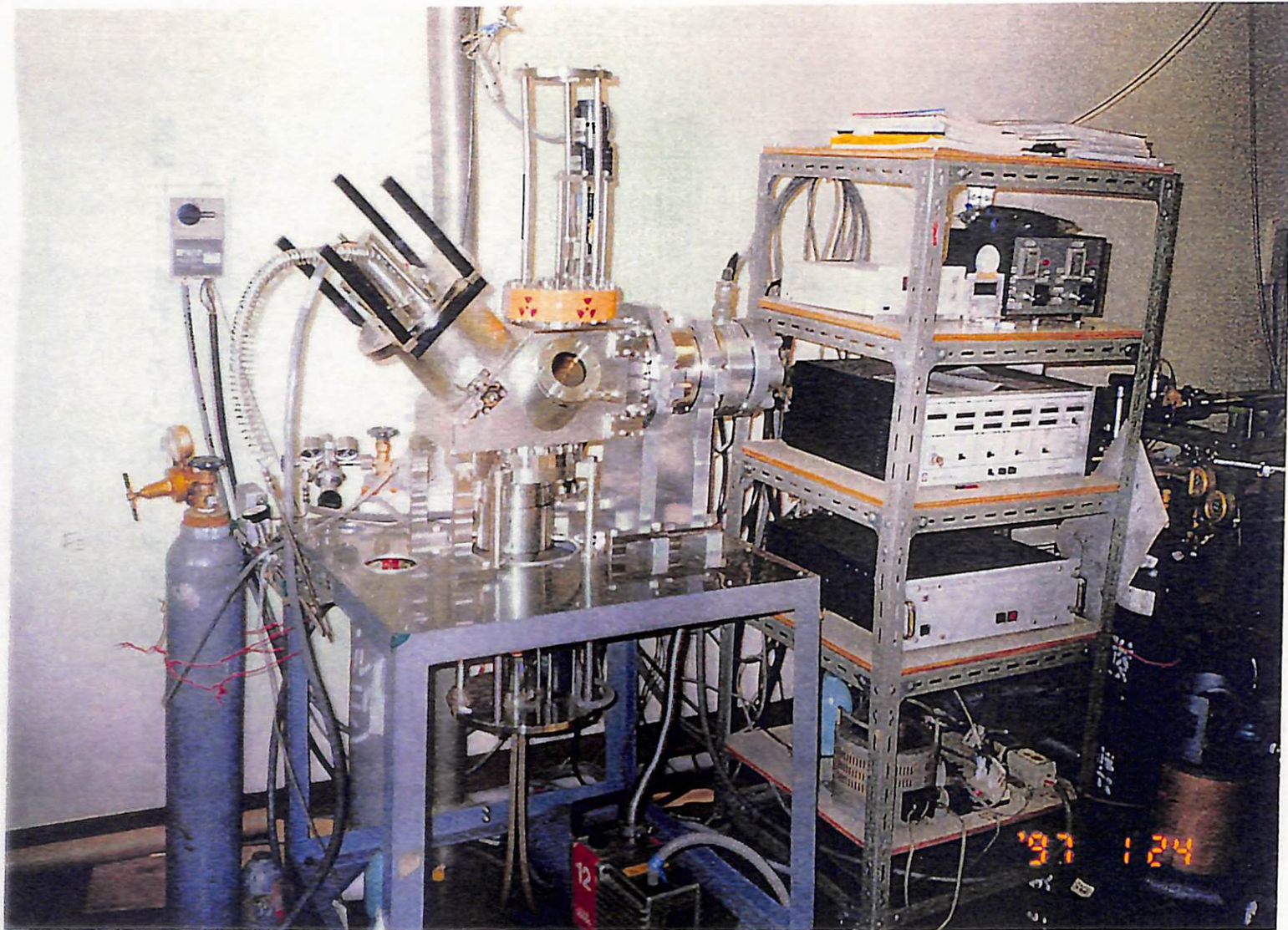


図 2-6 イオンビームスパッタセクション装置の外観写真

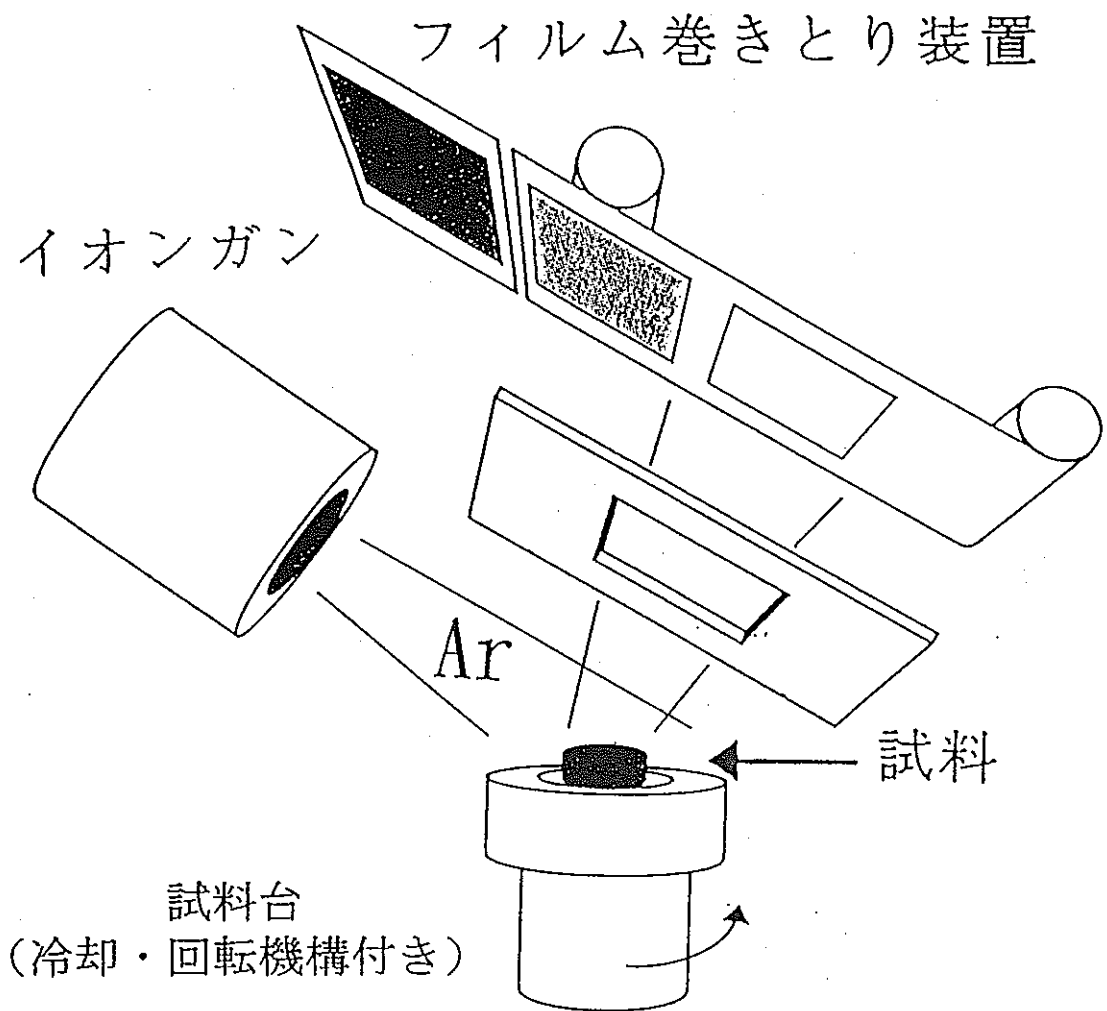


図2-7 イオンビームスパッタセクション装置の原理図

表 2-3 スパッタセクションにおけるイオンガンの設定条件

アルゴンガス流量	3.5 cc/s
真空度 (Ar flow)	1.4×10^{-4} Torr
Discharge Current	0.28 A
Discharge Voltage	38.0 V
Beam Current	20 mA
Beam Voltage	400 V
Accelerator Current	1 mA
Accelerator Voltage	350 V
Neutralizer Emission Current	25 mA

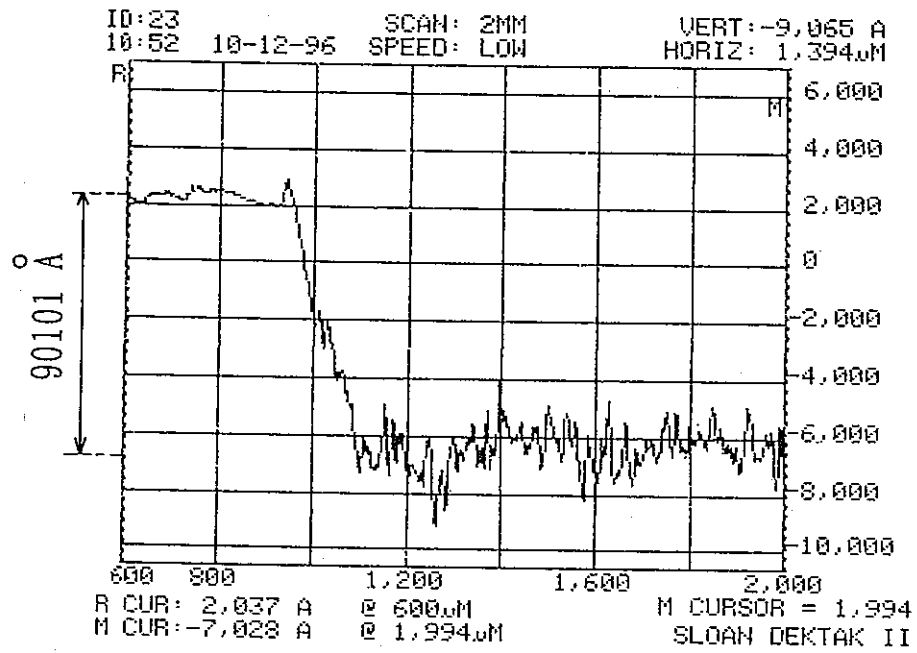


図 2-8 スパッタリングレートの測定

表 2-4 ^{22}Na の崩壊形式⁽⁷⁾

核種	半減期	壊変形式	おもな β 線(または α 線)のエネルギーと放出の割合	おもな γ 線のエネルギーと放出の割合	内部転換電子の放出の割合(%)	1cm線量当量率定数(空気衝突カーマ率定数)	おもな生成反応
^{22}Na	2.602 y	β^+ EC	0.546-90% 10%	1.275-100% 0.511 β^+		0.327 (0.280)	$^{24}\text{Mg}(d, \alpha)^{22}\text{Na}$

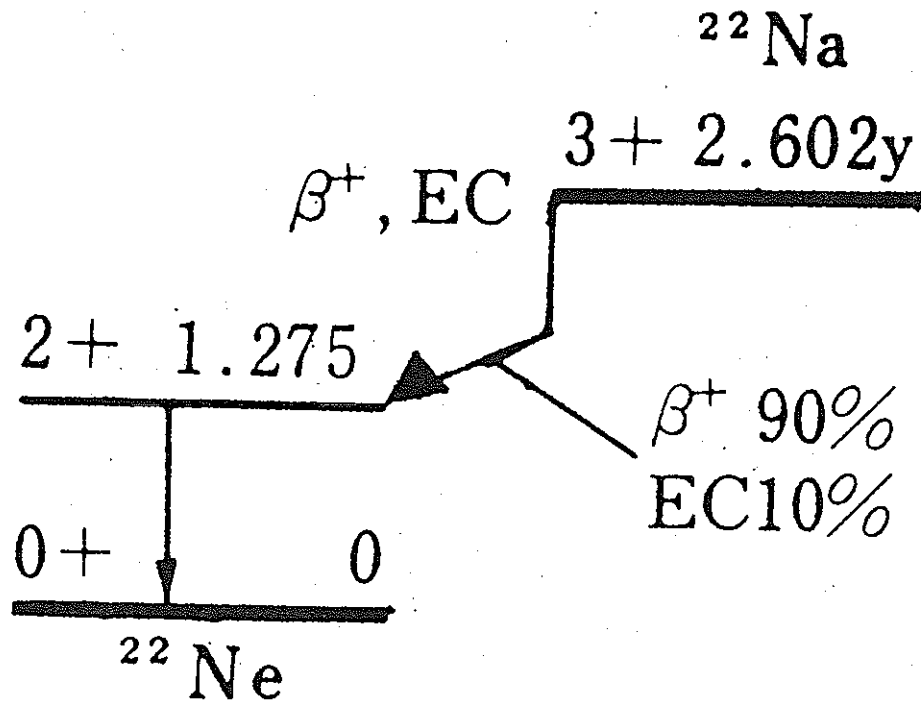
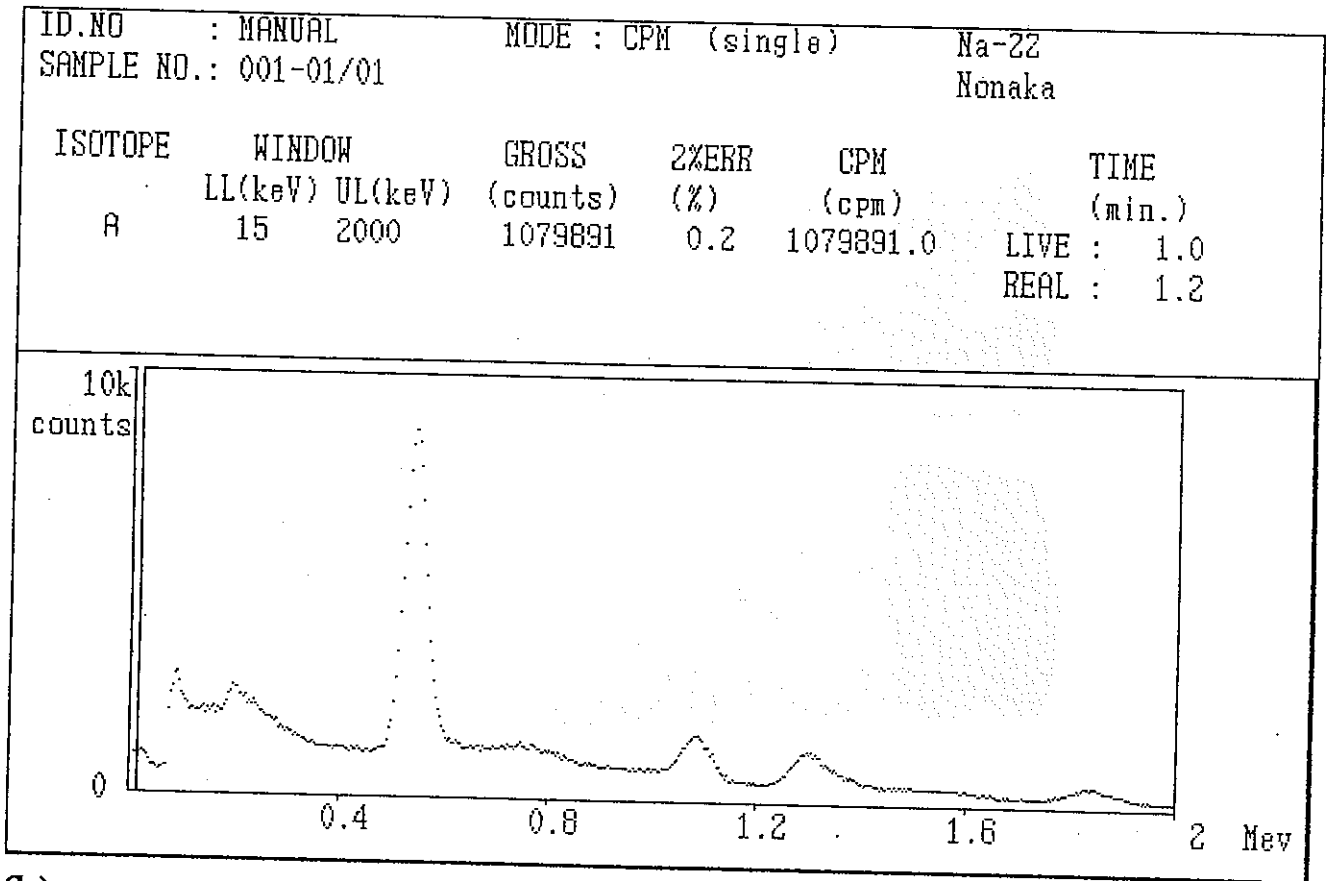


図 2-9 ^{22}Na の崩壊図式⁽⁷⁾

(a)



(b)

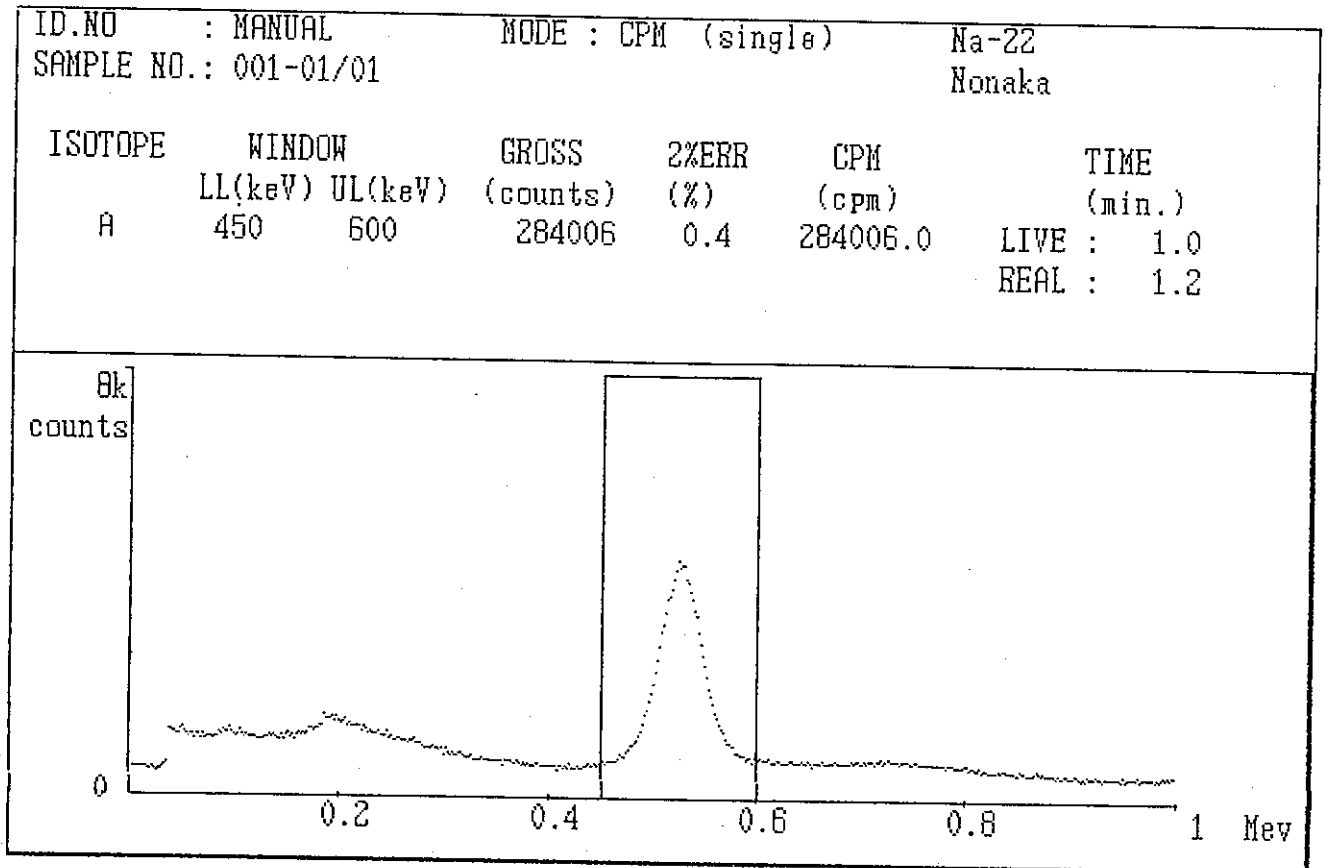


図 2 - 1 0 (a), (b) ^{22}Na の γ 線のエネルギーと放射線強度

放射性同位元素

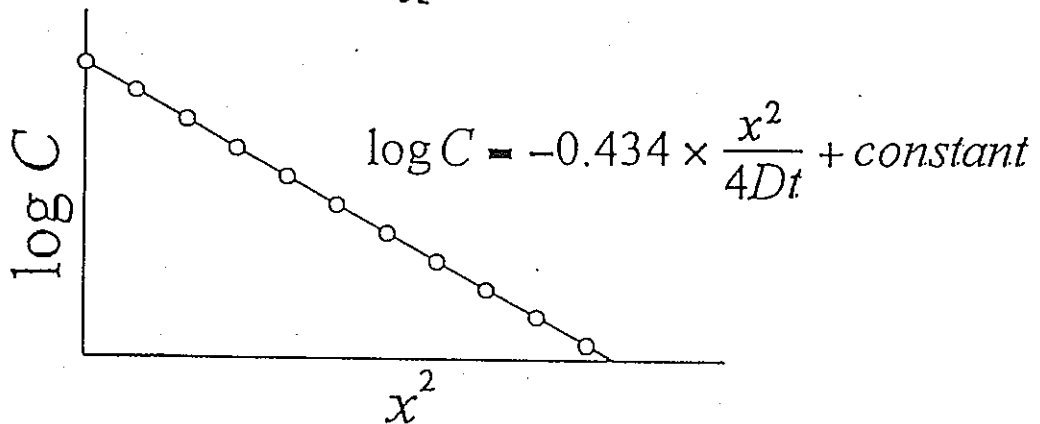
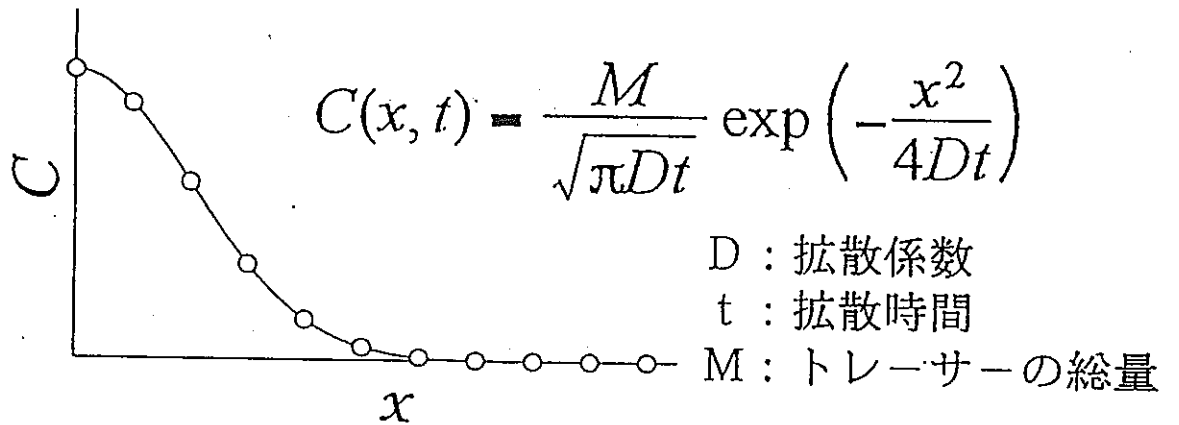
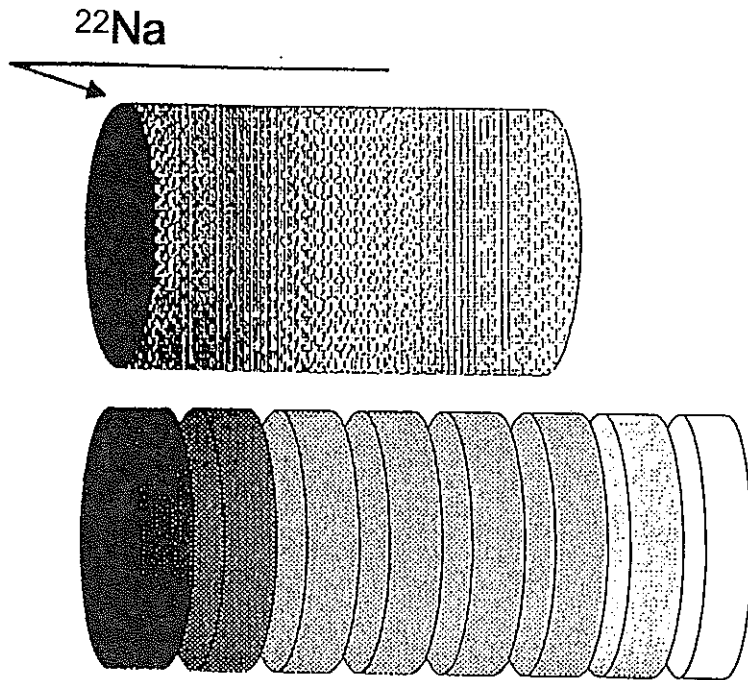


図 2 - 1 1 拡散係数導出の模式図

第3章 実験結果

3.1 模擬ガラス固化体中の ^{22}Na の濃度分布

図3-1に本実験で測定した、模擬ガラス固化体中のアモルファス領域 (T_g 以下)における、 ^{22}Na の濃度分布プロファイルを示す。縦軸にスパッタ時間1秒間当たりの放射線強度を、横軸にセクショニング距離の二乗を示す。図には、拡散温度574K~428Kでアニール処理した試料から得られた6つのプロファイルおよび比較のために、トレーサーを蒸着したまま拡散処理を行っていない試料 (as deposited) から得られたプロファイルを示す。この図よりas depositedのプロファイルは表面近傍で放射線強度が急激に低下し拡散が起こっていないことがわかる。図3-2は図3-1のプロファイルを放射線強度の任意目盛りで示した。図中プロファイルの上部に拡散処理温度を示す。プロファイルはいずれも直線となりガウスの濃度分布に従っていることが分かる。この直線の傾きから拡散係数を評価すると表3-1のようになる。

3.2 模擬ガラス固化体中の ^{22}Na の拡散係数の温度依存性

図3-3に本実験により決定した模擬ガラス固化体中の ^{22}Na の拡散係数の温度依存性を示す。この結果より、 ^{22}Na の拡散係数の温度依存性は、次のようなアレニウスの式で表される。

(アモルファス相)

$$\text{Present work} : D_{\text{Na}} = 2.7 \times 10^{-1} \exp [-(113 \pm 4) \text{kJmol}^{-1} / RT] \text{ m}^2 \text{s}^{-1} \\ (428 \sim 574 \text{K})$$

これより、模擬ガラス固化体におけるNaの拡散のための活性化エネルギーは 113kJmol^{-1} で、振動数項は $2.7 \times 10^{-1} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ と評価された。

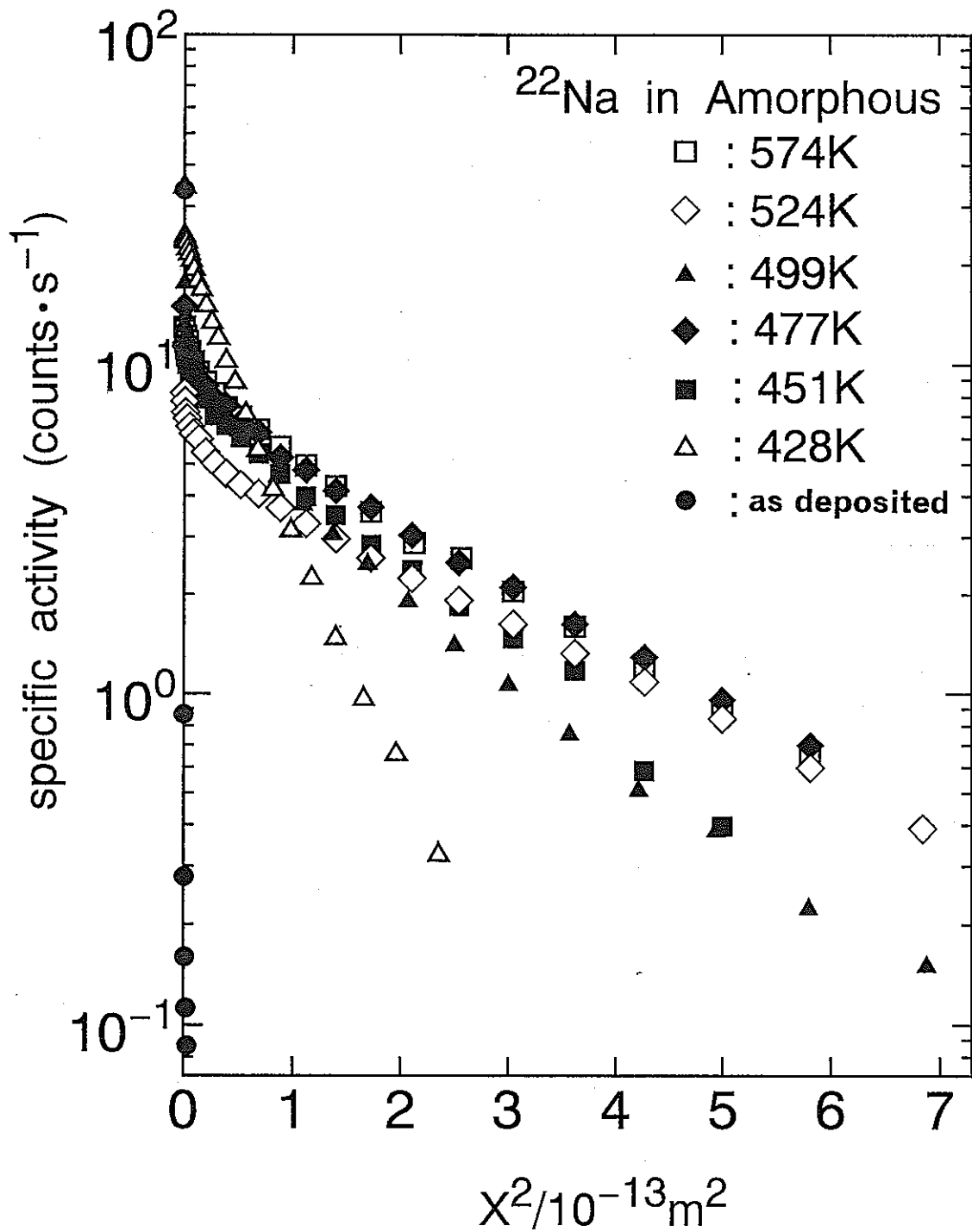


図 3 - 1 模擬ガラス固化体中のアモルファス領域における ^{22}Na の濃度分布プロファイル

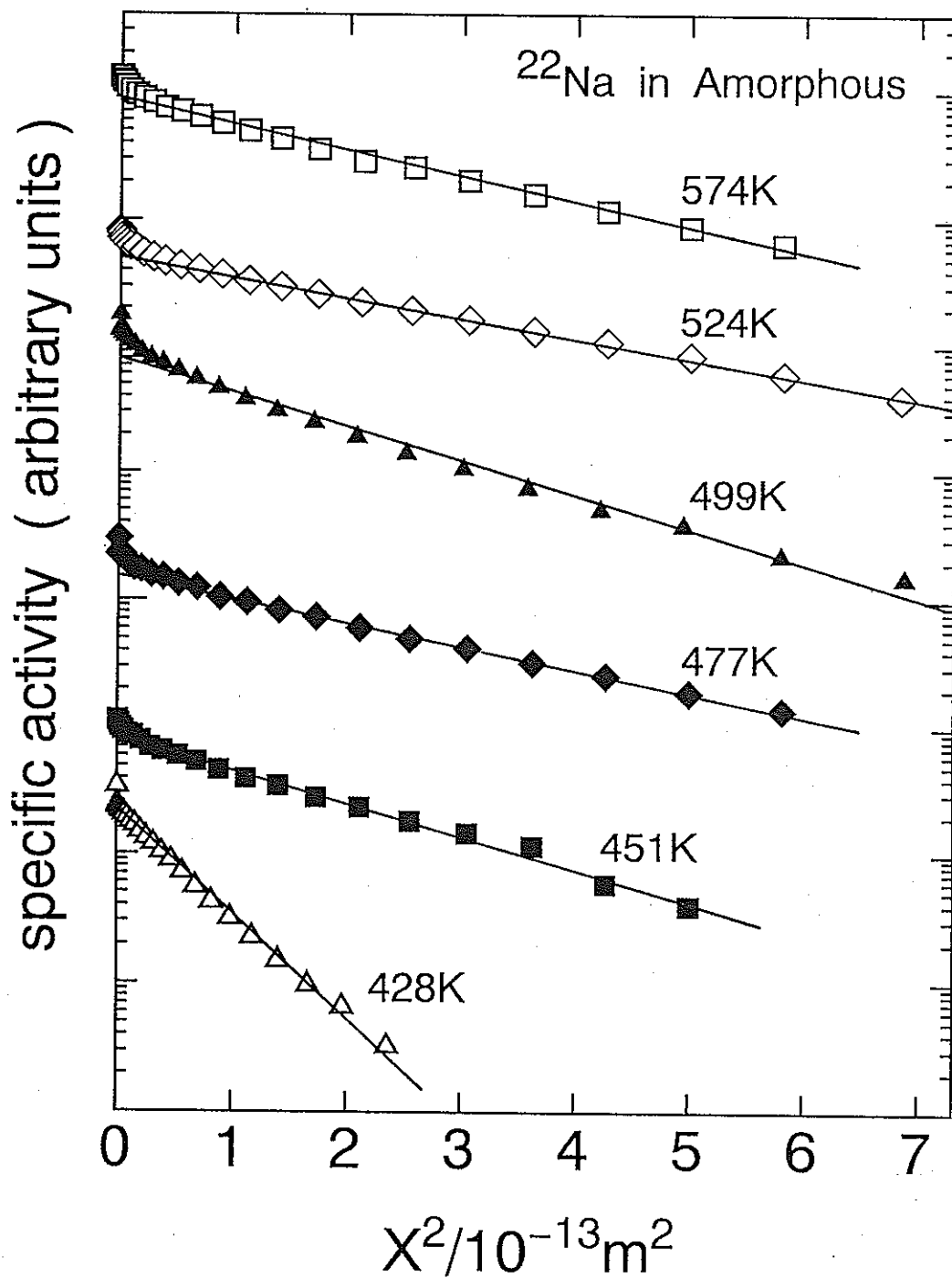


図3-2 模擬ガラス固化体中のアモルファス領域における ^{22}Na の濃度分布 (任意目盛) プロファイル

表 3 - 1 模擬ガラス固化体中のアモルファス領域
における ^{22}Na の拡散係数

Phase	Temperature (K)	Annealing Time (s)	Diffusivities (m^2s^{-1})
Amorphous	574	4.80×10^2	$(1.13 \pm 0.02) \times 10^{-16}$
	524	3.05×10^3	$(2.16 \pm 0.02) \times 10^{-17}$
	499	7.27×10^3	$(5.36 \pm 0.09) \times 10^{-18}$
	477	6.17×10^4	$(9.35 \pm 0.13) \times 10^{-19}$
	451	2.48×10^5	$(1.67 \pm 0.03) \times 10^{-19}$
	428	2.60×10^5	$(5.14 \pm 0.05) \times 10^{-20}$

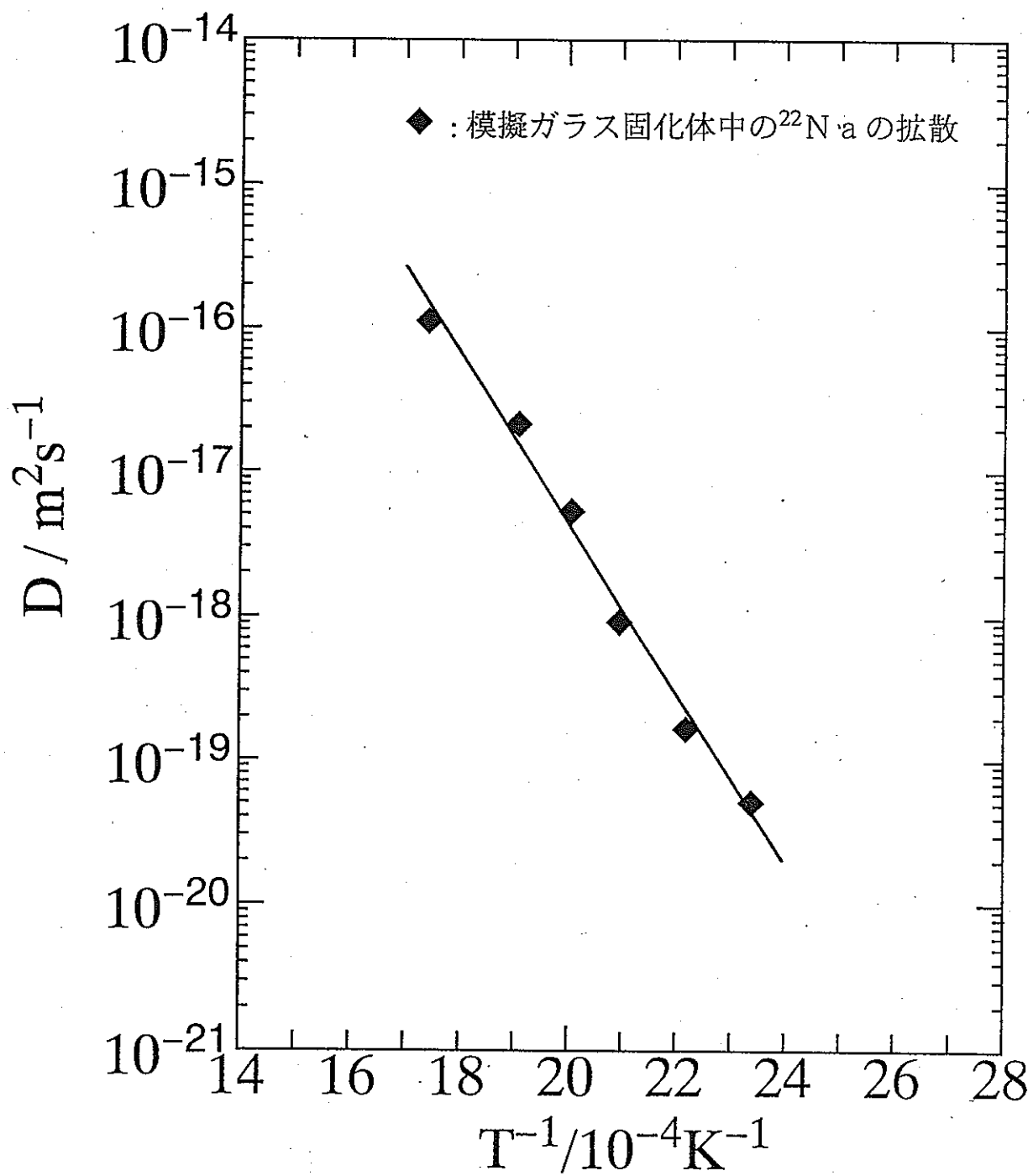


図3-3 模擬ガラス固化体中の²²Naの拡散係数の温度依存性

第4章 考察

4.1 模擬ガラス固化体中における²²Naの拡散係数の温度依存性

図4-1に本実験およびYamanakaら⁽⁵⁾により測定された模擬ガラス固化体における²²Naの拡散係数の温度依存性を示す。本実験およびYamanakaらが測定した²²Naの拡散係数の温度依存性は、それぞれ次のようなアレニウスの式で表される。

$$\text{Present work} : D_{\text{Na}} = 2.7 \times 10^{-4} \exp [-(113 \pm 4) \text{kJmol}^{-1} / RT] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \\ (428 \sim 574 \text{K})$$

$$\text{Yamanaka et. al: } D_{\text{Na}} = 1.4 \times 10^{-5} \exp [-(123 \pm 2) \text{kJmol}^{-1} / RT] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \\ (573 \sim 743 \text{K})$$

本実験で求めた²²Naの拡散のための活性化エネルギーは113kJmol⁻¹でYamanakaらの123kJmol⁻¹と比較して10kJmol⁻¹小さい値であり、振動数項は1桁程度大きい値となった。

以上の結果より、²²Naの拡散係数はグラインディング法とイオンビームスパッタセクションング法のいずれにおいても近い値を示し、測定方法による違いは認められず、²²Naの拡散係数は両測定結果とも信頼できるものと思われる。また、本実験においてはYamanakaらの測定した温度範囲よりさらに低温側を測定したため、浸出試験温度と近い領域の自己拡散係数を精度よく評価することができた。

4.2 模擬ガラス固化体中における²²Naと¹³⁷Csの拡散係数の比較

図4-2に模擬ガラス固化体中における²²Naおよび昨年度、著者らが測定した¹³⁷Csの拡散係数の温度依存性⁽⁴⁾を併せて示す。本実験で測定した模擬ガラス固化体中の²²Naの自己拡散係数は、¹³⁷Csのそれと比較すると温度574Kで10桁程度大きいことが分かった。

図4-3に寺井ら⁽⁸⁾により測定された、模擬ガラス固化体(HB-II', HB-II'')及び各種珪酸塩ガラスにおける²²Naと¹³⁷Csの自己拡散係数のアレニウスプロットを示す。表4-1に模擬ガラス固化体HB-II'およびHB-II''の化学組成を示す⁽⁹⁾。寺井らによる自己拡散測定は、研磨紙#6000で研磨した試料に²²Naまたは¹³⁷Csのトレーサーを塗布し拡散処理後²²Naについてはアルミナ研削により、¹³⁷Csについては5%HF水溶液を用いエッチング法によりセクションングを行い、残存放射能をγカウンターで測定することにより拡散係数を算出している。図中③と④は²²Na拡散のアレニウスプロットで⑥と⑦は同じく¹³⁷Cs拡散のアレニウスプロットである。寺

井らによる③と⑥のHB-II'におけるアレニウスプロットを図4-2に重ねて示すと図4-4のようになり、 ^{22}Na の拡散係数は本実験およびYamanakaらの値より1桁大きい程度である。また、 ^{137}Cs の拡散は本実験の結果と比較して同じ程度の値を示している。

ここで、寺井らのデータから温度574Kでの ^{22}Na と ^{137}Cs の拡散係数を比較すると ^{22}Na は ^{137}Cs より14桁程度大きく、本実験から算出した値より、さらに4桁程度大きいことが分かる。いずれのデータからも ^{22}Na の拡散は ^{137}Cs よりかなり大きいと言うことは確かである。

4.3 拡散における原子サイズ効果

図4-5に元素の周期律表とその結晶における原子半径を示す⁽¹⁰⁾。また図4-6に原子半径の周期性を示す⁽¹⁰⁾。 Na と Cs は共にアルカリ金属で化学的性質が類似しており、原子半径は Na が0.186nmであるのに対して Cs は0.268nmで周期律表の中では最も大きな元素であり、その比 $r_{\text{Cs}}/r_{\text{Na}}$ は約1.4である。本実験で求めた模擬ガラス固化体中における両元素の拡散係数の比は温度574Kで $D_{\text{Cs}}/D_{\text{Na}}$ は 10^{-10} 程度である。

図4-7に拡散温度573Kでの $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ アモルファス合金における各種トレーサーの拡散係数と原子半径の関係を示す⁽¹¹⁾。原子半径の小さい Ni , Co , Fe , Cu 遷移金属は拡散係数が大きく、原子半径の大きな Au , Ti , Hf 原子のそれは小さいことが分かる。ここで原子半径の比 $r_{\text{Ti}}/r_{\text{Ni}}$ は約1.2であり、また拡散係数の比 $D_{\text{Ti}}/D_{\text{Ni}}$ はほぼ 10^{-3} である。

図4-8に同じように拡散温度1100Kでの $\alpha\text{-Zr}$ と $\alpha\text{-Ti}$ における各種トレーサーの拡散係数と原子半径の関係を示す⁽¹²⁾。この場合も拡散係数は原子半径に強く依存しており、拡散係数の比 $D_{\text{Ti}}/D_{\text{Ni}}$ ($\alpha\text{-Zr}$ 中)はほぼ 10^{-6} である。

これらの例のように、原子の化学的性質が同様であるならば拡散係数は原子サイズに強く依存することが分かる。従って、模擬ガラス固化体における ^{22}Na と ^{137}Cs の自己拡散係数の比が $D_{\text{Cs}}/D_{\text{Na}}$ は 10^{-10} 程度と大きいのは、原子サイズ効果に依存していると考えられる。

4.4 模擬ガラス固化体中の ^{22}Na 及び ^{137}Cs の自己拡散係数と浸出挙動の検討

ガラス中の元素は、酸化物の水和の自由エネルギーが負の方向で大きいものほど浸出しにくいことがわかっている。そこで、浸出のしやすさの度合いによって次の3つに分類されている⁽¹³⁾。

(1) ガラス表面から完全に溶脱する成分

Na, Cs, K, B, Moなど, これらの成分の浸出速度は, ガラスに生成した表面変質層中を拡散する速度と, ガラスの網目構造の崩壊される速度に依存している。

(2) ガラス表面から一部溶脱する成分

Mg, Ba, Si, Al, Ca, Srなど, これらの成分の浸出速度は, ガラスに生成した表面変質層中を拡散する速度や, ガラスの網目構造の崩壊速度, そして表面変質層の形成速度によって支配される。

(3) ガラスからほとんど溶脱されない成分

Mn, Fe, Ni, Zr, Y, 希土類元素など, これらの成分の浸出速度は, ガラス表面に生成した変質層の溶解度によって支配される。

本実験で行った模擬ガラス固化体中のNaおよびCsは最も溶脱しやすい元素であり, また, Csはすべての元素の中で最も原子半径が大きく自己拡散係数は極めて小さい元素でもある。

4.4.1 Nernst-Planckの解析による相互拡散係数の評価

ガラス固化体が地下水と接触した場合の可溶性核種の移行はその浸出挙動に依存している。浸出挙動は核種と H_3O^+ の相互拡散係数と密接に関係しており, この相互拡散係数は自己拡散係数からNernst-Planckの式を用いることにより導出できると考えられている。Naの場合を例に(4-1)式に示す。

$$\widetilde{D}_{H_3O^+, Na} = D_{H_3O^+} \cdot D_{Na} / (D_{H_3O^+} \cdot N_{H_3O^+} + D_{Na} \cdot N_{Na}) \quad (4-1)$$

ここで $D_{H_3O^+}$: H_3O^+ の拡散係数

D_{Na} : Naの拡散係数

$N_{H_3O^+}$: H_3O^+ のモル分率

N_{Na} : Naのモル分率 ($N_{H_3O^+} + N_{Na} = 1$)

(4-1)式はCsに対しても同様な関係が成り立つ。

本実験の ^{22}Na および昨年度測定した ^{137}Cs のトレーサー実験結果から評価した, 90℃における模擬ガラス固化体のそれぞれの自己拡散係数を下に示す。

(90℃における模擬ガラス固化体中の自己拡散係数)

$$D_{Na} = 1.5 \times 10^{-20} \quad (m^2 s^{-1})$$

$$D_{Cs} = 1.5 \times 10^{-39} \quad (m^2 s^{-1})$$

ここで ^{22}Na と ^{137}Cs の自己拡散係数の比を求めると下のようになる。

$$D_{\text{Na}}/D_{\text{Cs}}=1.0 \times 10^{19}$$

また水素の拡散係数は寺井ら⁽¹⁴⁾により測定された、 $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 72\text{SiO}_2$ ガラスにおける ^3H の拡散データから 90°C での拡散係数を見積もるとほぼ次のようになる。

$$D_{\text{H}_3\text{O}^+}=1 \times 10^{-22} \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$$

これらの値を、Nernst-Planckの式に代入して H_3O^+ と Na および H_3O^+ と Cs の相互拡散係数を求めるとそれぞれ次のようになる。

(Nernst-Planckの式から求めた相互拡散係数)

$$\widetilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Na}}=2.0 \times 10^{-25} \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$$

$$\widetilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cs}}=3.0 \times 10^{-39} \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$$

このように、Nernst-Planckの式を適用して自己拡散係数から相互拡散係数を評価したところ、 Na は自己拡散係数より5桁小さくなっている。一方、 Cs は自己拡散係数と同程度の値を示しており、この相互拡散係数は模擬ガラス固化体中の Cs の自己拡散に支配され、極めて小さい値となる。この Na と Cs の相互拡散係数の比をとると次のように13桁になる。

(Nernst-Planckの式から求めた相互拡散係数の比)

$$\widetilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Na}}/\widetilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cs}}=6.7 \times 10^{13}$$

一方、図4-9に飽和珪酸水中における平板模擬ガラス固化体からの Na と Cs の浸出挙動を比較した結果を示す(動燃事業団未公開データ)⁽¹⁵⁾。これは400日間の浸出試験のデータであるが、いずれの元素の浸出も時間の平方根に比例している点では一致するが、 Na に比べて Cs は約2分の1の浸出量である。それぞれの元素の挙動が拡散によるものと仮定し、半無限媒体からの物質の拡散量に対するCrank⁽¹⁶⁾の式(4-2)により拡散係数を算出してみる。

$$M_i = 2 C_0 \sqrt{Dt/\pi} \quad (4-2)$$

ここで、単位面積あたりのガラスの溶出量である規格化浸出量(NLi)を M_i 、ガラスの密度($2.74 \times 10^6 \text{g/m}^3$)を C_0 として、相互拡散係数を見積もると次のようにな

る。

(浸出試験から評価した相互拡散係数：平板模擬ガラス固化体)

$$\tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Na}} = 3.7 \times 10^{-19} \quad (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$$

$$\tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cs}} = 9.2 \times 10^{-21} \quad (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$$

図4-9から評価した相互拡散係数 $\tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Na}}$ および $\tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cs}}$ の比をとると下の
ように2桁である。

(浸出試験から評価した相互拡散係数の比：平板模擬ガラス固化体)

$$\tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Na}} / \tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cs}} = 4.0 \times 10$$

以上のことより、Nernst-Planckの式により²²Naと¹³⁷Csの自己拡散係数から評価した相互拡散係数と浸出試験から評価したNaとCsの相互拡散係数を比較すると、Naについては6桁、Csでは18桁の相違があった。また、Nernst-Planckの式から評価した相互拡散係数の比 $\tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Na}} / \tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cs}} = 6.7 \times 10^{13}$ と、浸出試験から評価した相互拡散係数の比 $\tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Na}} / \tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cs}} = 4.0 \times 10$ は、12桁とかなりの相違があった。従って、浸出試験が拡散律速によると仮定すれば、この式を用いて自己拡散係数から浸出試験における相互拡散係数の値を予測することは困難であると結論された。

4.4.2 Darken-Manningの解析による相互拡散係数の評価

Darken⁽¹⁷⁾は拡散の駆動力が化学ポテンシャルの勾配によることを考慮し、2元系合金中の相互拡散係数と自己拡散係数の関係を導出した。その後Manning⁽¹⁸⁾により空孔流の効果を考慮して次式が示された。

$$\tilde{D} = (N_A D_B + N_B D_A) \phi S \quad (4-3)$$

$$\phi = 1 + d \ln r_A / d \ln N_A$$

$$S = 1 + 2 N_A N_B (D_A - D_B)^2 / [(f_0 (N_A D_B + N_B D_A) \cdot (N_A D_A + N_B D_B))]$$

ここで \tilde{D} は相互拡散係数、 D_A と D_B は成分AとBのトレーサー拡散係数、 N_A と N_B は成分AとBのモル分率 ($N_A + N_B = 1$)、 ϕ は熱力学因子といわれ理想溶液からのずれを示す、 S は相互拡散への空孔流の影響を考慮した因子、 f_0 は相関係数、 r_A と r_B は成分Aおよび成分Bの活量係数を示す。この中で、 S 値はfcc構造では1~1.28でbcc構造では1~1.38で多くの合金系では1.05程度である。また、 ϕ は活量の組成依存性の勾配により決まるので、活量曲線の形状に敏感であり、規則度が高くなると大

きくなる。たとえば、Ikedaら⁽¹⁹⁾は金属間化合物Ni₃Alの1400KでN_{Al}=0.25においてφ=5.25と見積もっている。

ここで、(4-3)式により、S=1.05とφ=5.25 およびN_A=0.5, N_B=0.5を用いて、90°Cにおける模擬ガラス固化体中の自己拡散係数 $D_{Na}=1.5 \times 10^{-20} \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$ と $D_{Cs}=1.5 \times 10^{-39} \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$ および水素の拡散係数 $D_{H_3O^+}=1 \times 10^{-22} \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$ の値を用いて相互拡散係数 $\widetilde{D}_{H_3O^+, Na}$ と $\widetilde{D}_{H_3O^+, Cs}$ を評価すると次のようになる。

(Darken-Manningの解析)

$$\widetilde{D}_{H_3O^+, Na}=4.2 \times 10^{-20} \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$$

$$\widetilde{D}_{H_3O^+, Cs}=2.8 \times 10^{-22} \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$$

これらの値は図4-9の浸出試験から評価した相互拡散係数

(浸出試験から評価：平板状模擬ガラス固化体)

$$\widetilde{D}_{H_3O^+, Na}=3.7 \times 10^{-19} \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$$

$$\widetilde{D}_{H_3O^+, Cs}=9.2 \times 10^{-21} \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$$

と1桁の精度で一致し、さらに、NaとCsの相互拡散係数の比をとると

(Darken-Manningの解析から評価した相互拡散係数の比)

$$\widetilde{D}_{H_3O^+, Na} / \widetilde{D}_{H_3O^+, Cs}=1.5 \times 10^2$$

のように2桁となり、浸出試験の結果の比 $\widetilde{D}_{H_3O^+, Na} / \widetilde{D}_{H_3O^+, Cs}=4.0 \times 10$ と一桁の精度で一致した。

以上のように、Darken-Manningの式を用いることにより、模擬ガラス固化体中の自己拡散係数から浸出試験における相互拡散係数の予測ができる可能性を示した。

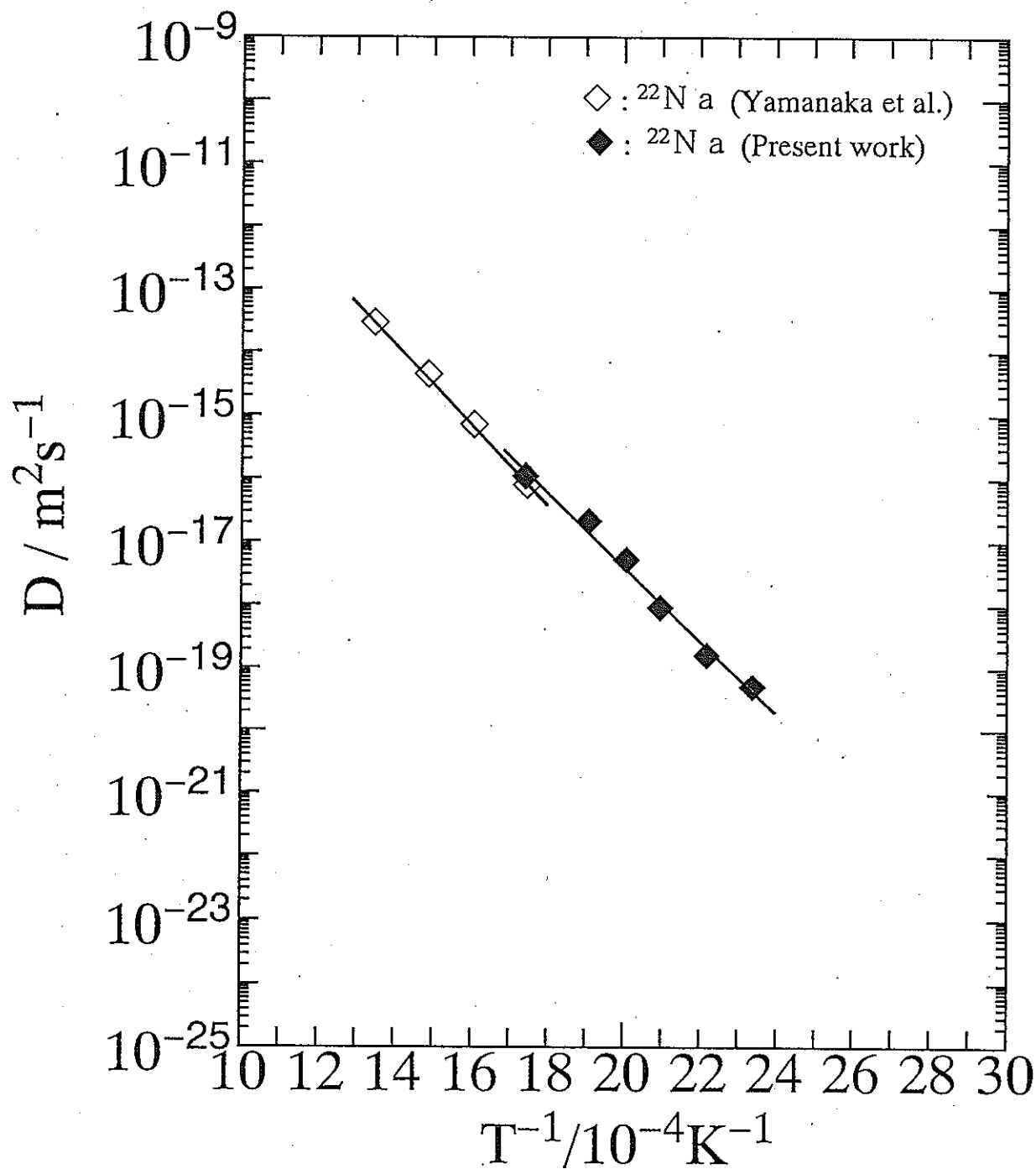


図 4 - 1 模擬ガラス固化体中の ^{22}Na の拡散係数の温度依存性

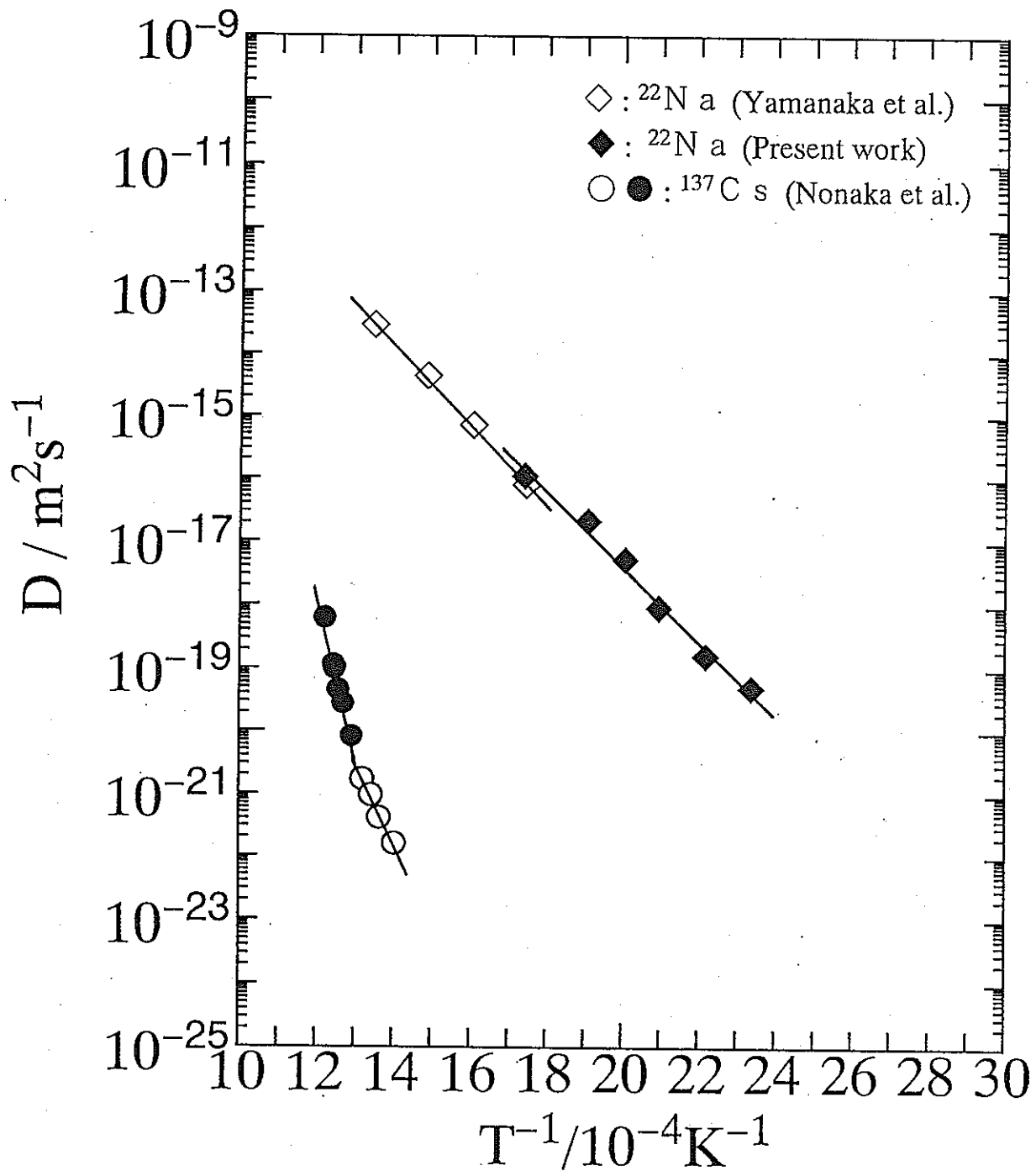


図4-2 模擬ガラス固化体中の ^{22}Na および ^{137}Cs の拡散係数の温度依存性

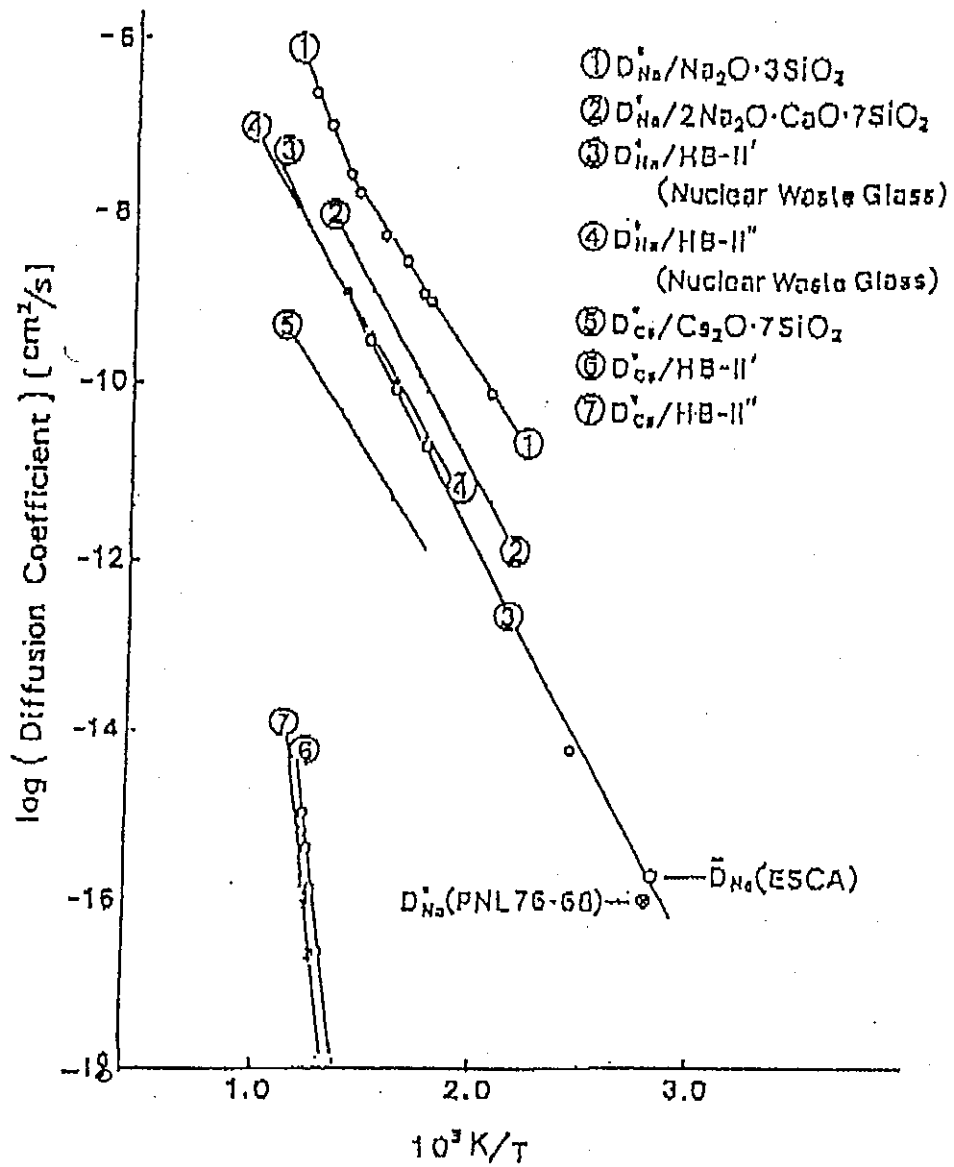


図 4 - 3 放射性廃棄物含有ガラス及び各種ケイ酸塩ガラスにおける Na^+ 及び Cs^+ の自己拡散係数のアレニウスプロット⁽⁸⁾

表 4 - 1 模擬ガラス固化体HB-II', HB-II''の化学組成⁽⁹⁾

		HB-II'	HB-II''
Glass frit	SiO ₂	42.6	"
	B ₂ O ₃	8.3	"
	Li ₂ O	1.2	0.0
	Na ₂ O	1.2	"
	MgO	7.5	"
	ZrO ₂	2.5	"
	Al ₂ O ₃	6.7	"
Waste oxides	Na ₂ O	10.1	"
	Rb ₂ O	0.2	0.0
	Cs ₂ O	1.6	0.0
	others	19.3	"

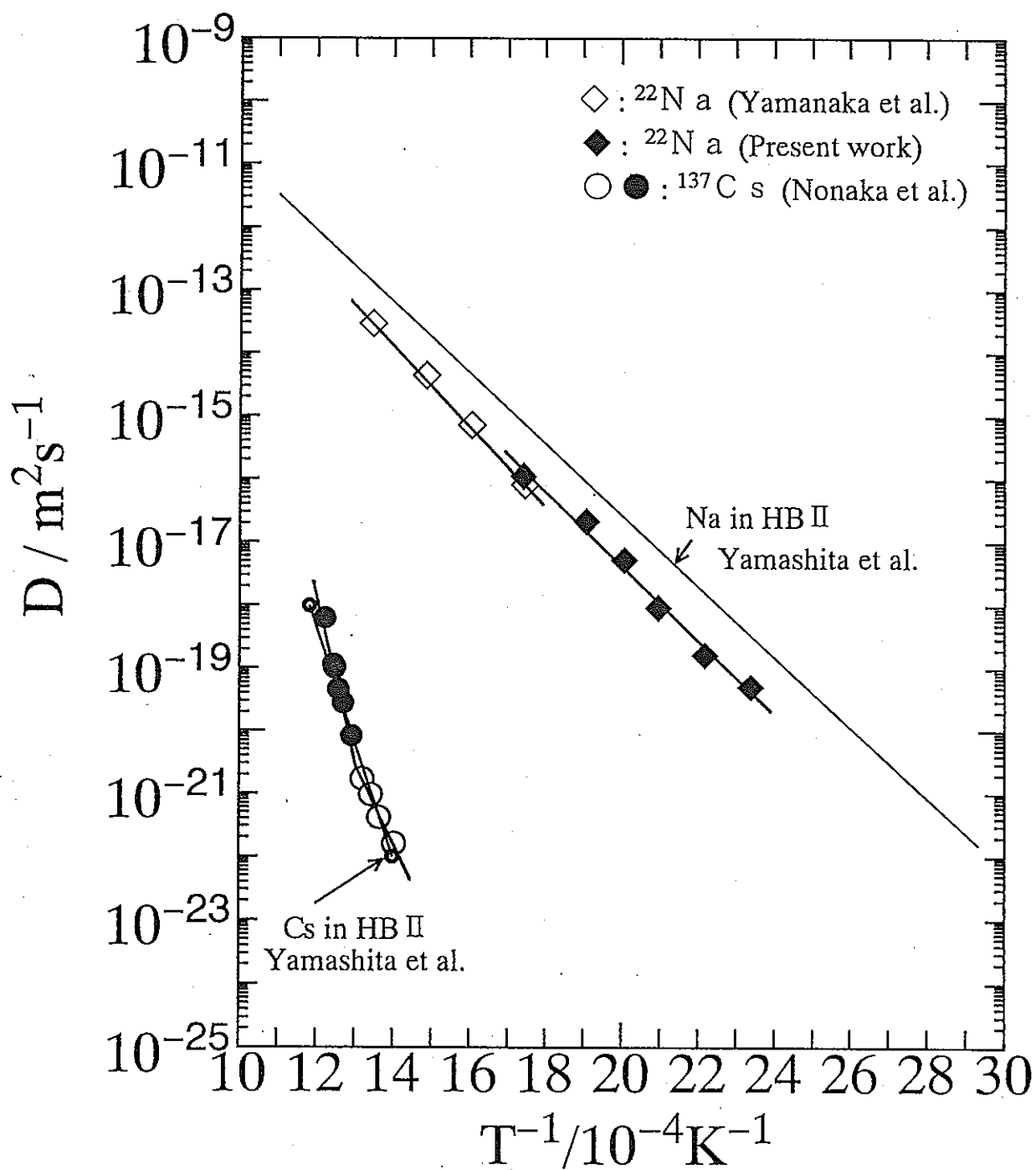
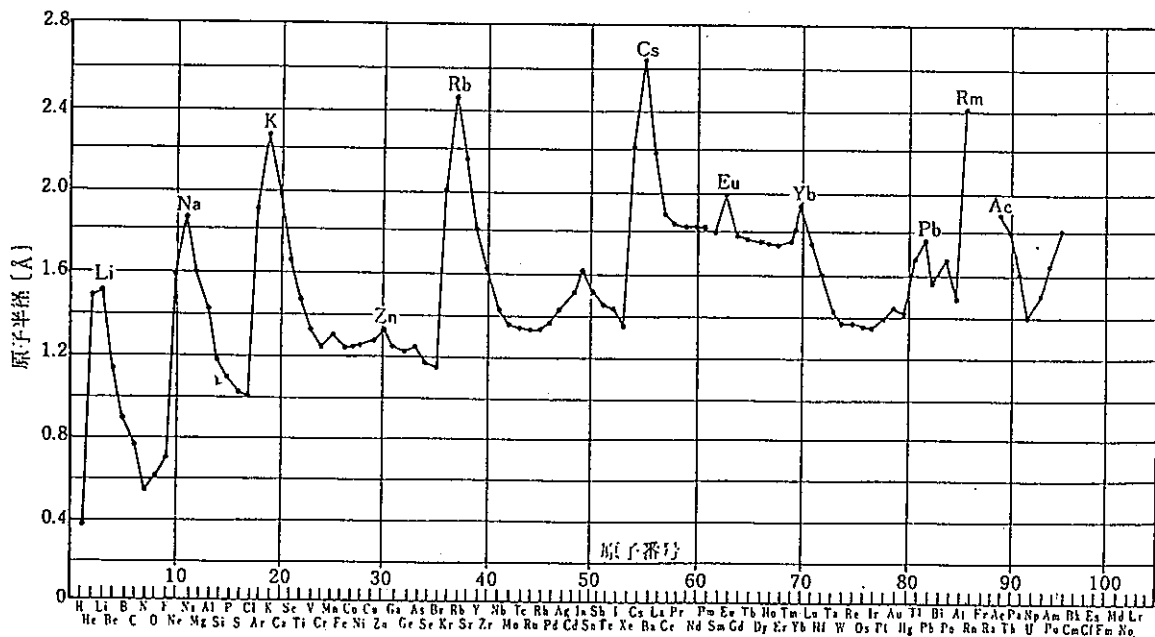


図 4 - 4 模擬ガラス固化体中の ^{22}Na および ^{137}Cs の拡散係数の温度依存性

																H	He	
																0.37	1.50	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
1.52	1.13											0.90	$\frac{0.77}{0.71}$	0.53	0.61	0.71	1.59	
[単位: Å]																		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
1.86	1.60											1.43	1.17	1.09	1.02	1.01	1.91	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
2.26	1.97	1.65	1.47	1.32	1.25	1.12 1.50	1.24	1.25	1.25	1.28	1.33 1.48	1.24 1.38	1.23	1.25	1.16	1.14	2.01	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
2.44	2.15	1.82	1.62	1.43	1.36	1.35	1.33	1.34	1.37	1.44	1.49 1.66	1.62 1.68	$\frac{1.41}{1.51}$	1.45	1.43	1.34	2.20	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
2.62	2.18	1.88	1.60	1.43	1.37	1.37	1.35	1.35	1.39	1.44	1.41 1.58	1.68 1.70	1.76	1.55	1.67	1.45	2.4	
ランタノイド		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		1.88	1.83	1.83	1.82	1.80	1.79	1.99	1.78	1.76	1.75	1.75	1.74	1.76	1.94	1.73		
Fr	Ra	アクチノイド		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu									
2.6	2.2			1.88	1.80	1.60	$\frac{1.38}{1.50}$	$\frac{1.31}{1.48}$	1.64									

数値の2倍の値が最も原子間距離。金属は金属原子半径、非金属は共有結合半径、希ガスは van der Waals 半径。金属、非金属元素の境界あたりの元素では不平等配列をとるものがある (Zn, Cd, Ga など)。多形変態で原子半径がかなり異なるものは——線で区別して両者の値を記してある (C, Sn, U など)。

図 4-5 結晶における原子半径 (10)



* 原子半径とは、最も原子間距離の半分をいう (2種あるものは短い方をとる)。

図 4-6 元素の原子半径の周期性 (10)

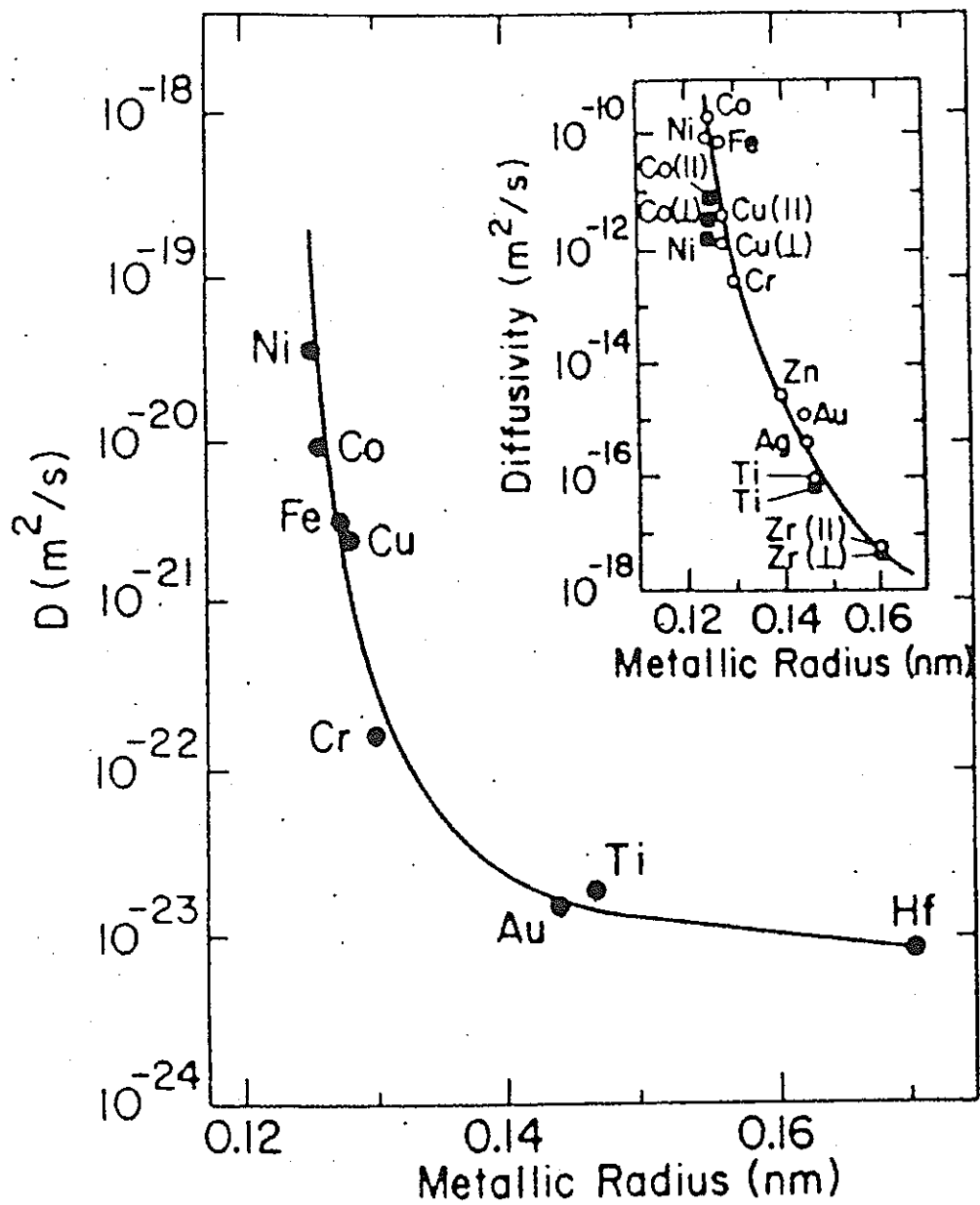


図4-7 $Ni_{50}Zr_{50}$ アモルファス合金の拡散温度573Kにおける各種トレーサーの拡散係数と原子半径の関係⁽¹¹⁾

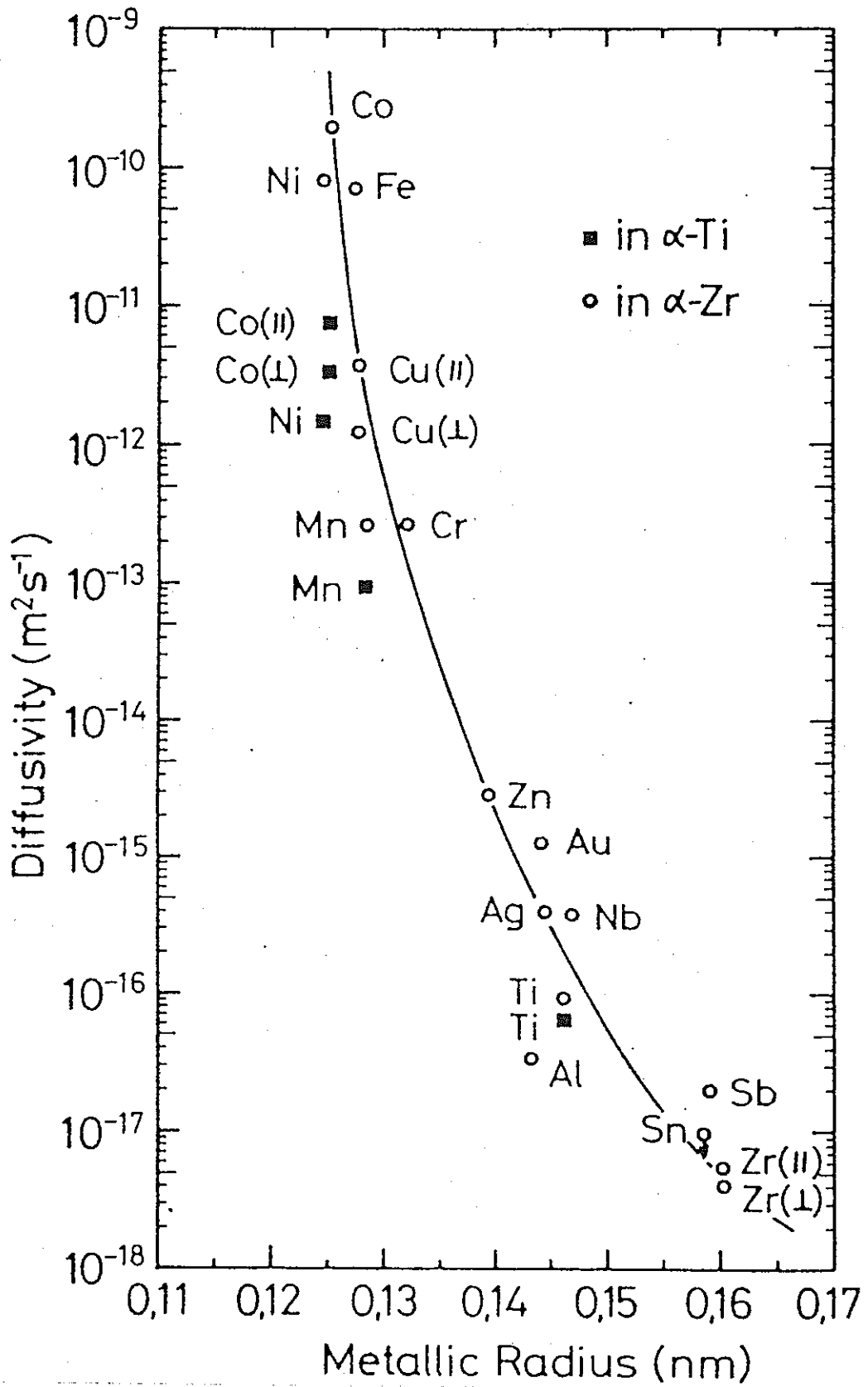


図4-8 α -Zrと α -Tiの拡散温度1100Kにおける各種トレーサーの拡散係数と原子半径の関係^(1,2)

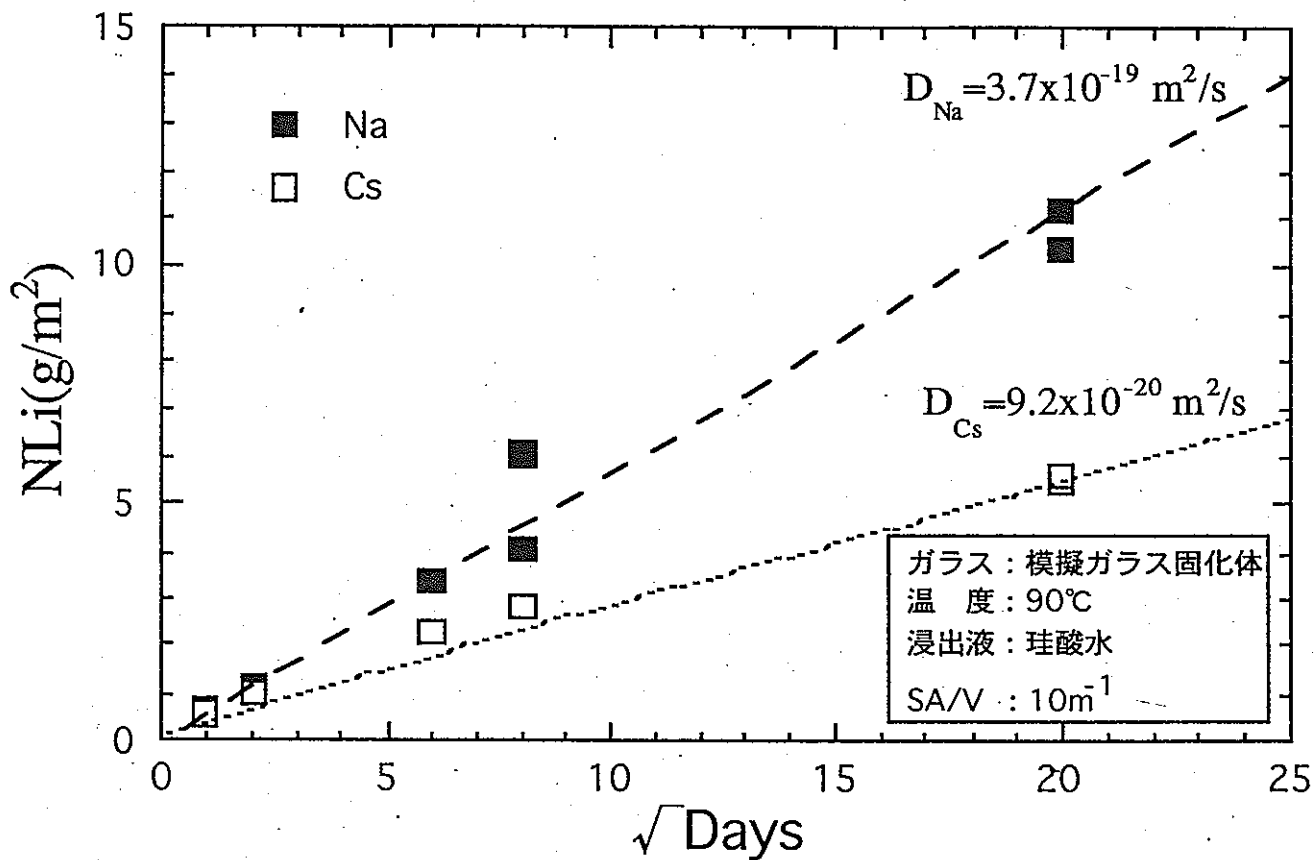


図 4 - 9 飽和珪酸水中における模擬ガラス固化体のNaとCsの浸出挙動の比較（動燃未公開データ）⁽¹⁵⁾

第5章 結論

本研究では、模擬ガラス固化体におけるNaの拡散係数を、トレーサー法とイオンビームスパッタセクション法を併用することにより測定し、その結果をもとに浸出試験の結果を検討し、以下のようなことが明らかになった。

(1) 模擬ガラス固化体における ^{22}Na の拡散の温度依存性は温度範囲 428~574Kのアモルファス領域において下のようなアレニウスの式で表され、 ^{22}Na の拡散のための活性化エネルギーは 113kJmol^{-1} で振動数項は $2.7 \times 10^{-4} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ と評価された。

$$D_{\text{Na}} = 2.7 \times 10^{-4} \exp [-(113 \pm 4)\text{kJmol}^{-1}/RT] \text{m}^2\text{s}^{-1}$$

(2) 模擬ガラス固化体中の ^{22}Na と ^{137}Cs の拡散係数を拡散温度574Kで比較するとNaはCsより10桁程度大きい値を示した。このような拡散係数の大きな相違は原子サイズ効果によるものと考えられた。

(3) 模擬ガラス固化体におけるNaとCsの自己拡散係数からNernst-Planckの式により評価した相互拡散係数の比と、浸出試験から評価した相互拡散係数の比 $\tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Na}} / \tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cs}}$ を比較すると、12桁の相異があった。従って、浸出挙動が拡散律速によると仮定すれば、Nernst-Planckの式を用いて自己拡散係数から浸出試験における相互拡散係数を評価することは困難であった。

(4) Darken-Manningの式を用いることにより、模擬ガラス固化体中の自己拡散係数 D_{Na} と D_{Cs} から相互拡散係数 $\tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Na}}$ と $\tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cs}}$ を評価したところ、その値は浸出試験から評価した相互拡散係数と両元素とも1桁の精度で一致し、さらに、この比 $\tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Na}} / \tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cs}}$ も浸出試験の結果と1桁の精度でよい一致を示した。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、実験に協力いただいた大阪大学産業科学研究所助手 W. Sprengel博士（現：シュトットガルト大学研究員）ならびに大阪大学大学院生の小嶋努氏に深く感謝いたします。また、トレーサー実験遂行上お世話になりました大阪大学ラジオアイソトープ総合センター教授 山口喜朗博士に感謝申し上げます。

本研究をまとめるにあたり、有益な御助言をいただきました岩手大学工学部材料物性工学科教授 越後谷淳一博士ならびに同学科講師 山口明博士に深く感謝の意を表します。

参考文献

- (1) B. Grambow, A General Rate Equation for Nuclear Waste Glass Corrosion : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.44, p.15 (1986)
- (2) Y. Inagaki, H. Furuya, K. Idemitsu and S. Yonezawa, Corrosion Behavior of a Powdered Simulated Nuclear Waste Glass: Journal of Nuclear Materials, Vol.208, p.27 (1994)
- (3) 三ツ井誠一郎, 久保田満, 山口明, 中嶋英雄, Si飽和条件での廃棄物ガラスと火山ガラスの溶解挙動の比較: 地球惑星関連学会1996年合同大会予稿集, p.666, (1996)
- (4) 中嶋英雄, 野中勝彦, ガラス表面変質層内の元素拡散に関する研究(Ⅲ) :PNC ZJ1638 96-001動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書, pp.1-60, (1996)
- (5) H. Yamanaka, H. Wakabayashi, M. Yamashita and J. Matsuoka, Mass Transport and Durability of Aluminoborosilicate Glass as Natural Analogue: The Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management. RECOD'91, Proceedings, Vol. II, pp.1017-1021, (1991)
- (6) K. Kawamura, T. Takahashi, M. Horie and N. Tsunoda, Characterization of High Level Waste Glass: Nuclear Waste Management III, (1989)
- (7) 日本アイソトープ協会: アイソトープ手帳, 改訂8版, 丸善, (1994)
- (8) 寺井良平, 若林肇, 山中裕, 山下勝, ガラス固化体の浸出現象: 陸地処分のソースターム, 日本原子力学会廃棄物研究連絡会論文集, p.71 (1985)
- (9) 山下勝, 山中裕, 若林肇, 寺井良平, 放射性廃棄物ガラスにおけるアルカリの拡散: 窯業協会昭和60年会, 65-1 (1985)
- (10) 日本金属学会編: 金属データブック, 改訂2版, 丸善, (1984)

- (11) R. S. Averback and H. J. Hofler, Diffusion in Amorphous Ni_xZr_(1-x) Alloys: Defect and Diffusion Date, Trans Tech Publ. DIMAT-92, Kyoto. (1992)
- (12) H. Nakajima, M. Koiwa, Y. Minonishi and S. Ono, Diffusion of Cobalt in Single Crystal α -Titanium: Transaction of the Japan Institute of Metals, Vol. 24, No.10, pp. 655 to 660, (1983)
- (13) 柳沢文孝, 高レベル放射性廃棄物のホウケイ酸ガラス固化とガラス固化体の化学的耐久性: 鉱山地質(Mining Geology), 40(6), pp. 421-428, (1990)
- (14) R. Terai and R. Hayami, : J. Non-Crystal. Solids, 18, 217 (1975)
- (15) (動燃事業団未公開データ)
- (16) Crank, J: The Mathematics of Diffusion, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, (1975)
- (17) L. S. Darken, Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems: Trans. AIME, 175, pp.184-194, (1948)
- (18) J. R. Manning, Diffusion and The Kirkendall Shift in Binary Alloys : Acta. Met., 15, pp.817-826, (1967)
- (19) T. Ikeda, A. Almazouzi, H. Numakura, M. Koiwa, W. Sprengel and H. Nakajima, Interdiffusion in Ni₃Al: Defect and Diffusion Forum, Vol.143-147, pp.275-278, (1997)