

鉄化学形態のメスバウアー分光分析に関する研究 (II)

(動力炉・核燃料事業団 研究委託内容報告書)

技 術 資 料		
開示区分	レポ ー ト No.	受 領 日
T	J1639 95-001	1995.4.7
<p>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</p>		

1995年3月

昭和薬科大学

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒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

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Evaluation and Patent Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

1994年 3月

鉄化学形態のメスバウアー分光分析に関する研究 (II)

遠藤 和豊[※]

要旨

本研究では、炭素鋼およびマグネタイトが模擬廃棄物ガラス固化体の侵出性を与える影響を検討するために、ガラスの表面積と液量の比 (SA/V) をパラメーターとした侵出試験を行い、ガラスと鉄を脱気蒸留水中に浸漬させた。鉄試料の化学状態の変化をメスバウアー分光法および粉末X線回折法により検討した。

炭素鋼と蒸留水の比(0.1g/l)として、ガラス粉末SA/V=1 cm⁻¹、90日間、およびガラス粉末SA/V=10 cm⁻¹、364日間浸漬した試料ではいずれも完全に腐食変質していることが示された。炭素鋼にガラス粉末を混ぜないで蒸留水との比(10g/l)で28日間、90日間、364日間浸漬した場合では変化は観測されず、ガラス粉末の存在が腐食に寄与していることがわかった。

マグネタイトを蒸留水中に浸漬した試料 (10g/l) は、ガラスの相対濃度の高い条件では鉄の変質が大きいこと、その変質の度合は浸漬時間に依存していることが示される。

ガラス濃度に対してマグネタイト量が少ないと変質の割合は多いことが示され、ガラスの量がマグネタイトの変質に影響を与えていることが明らかにされた。

これらのことから、炭素鋼とマグネタイトではいずれも蒸留水だけでは変質は観測されないこと、ガラス粉末と接触させた場合には炭素鋼と水の比に依存して変質することが明らかになった。

※本報告書は、昭和薬科大学が動力炉・核燃料事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号 060D0176

事業団担当部課室：環境技術開発推進本部処分研究グループ 佐々木憲明

※：物理化学研究室

MARCH, 1995

Mossbauer Spectroscopic Analysis on the Chemical States of Iron
in Engineered Barrier Materials

Kazutoyo Endo*

Abstract

Chemical states of iron in engineered barrier for geological disposal of radioactive wastes such as carbon steel and buffer materials under a supposed condition were examined by means of Mossbauer spectroscopy and X-ray diffractometry. Carbon-steel and magnetite mixed with powdered glasses were immersed in distilled water for 28, 90 and 364 days. No changes on the chemical states were observed for samples immersed in water. However, Fe(III)-species as corrosion species were observed for carbon steel and magnetite mixed with powdered glasses under the sample-to-water ratio of 10 g/l. The present results indicate that the corrosion behaviors of carbon steel and magnetite are markedly influenced by the relative ratio of the materials to glass powder (or magnetite).

* Work performed by Showa College of Pharmaceutical Sciences under contract with Power Research and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison: Radioactive Waste Management Project

Isolation System Research Program

Noriaki Sasaki

** Laboratory of Physical Chemistry

目次

	頁
1 序論	----- 1
2 分析法の原理	----- 3
2.1 粉末X線回折法	----- 3
2.2 メスバウアー分光法	----- 3
2.2.1 異性体シフト	----- 5
2.2.2 四極分裂	----- 5
2.2.3 磁気分裂	----- 7
2.2.4 無反跳分率	----- 7
2.2.5 実在固体の振動分布とデバイ模型	----- 9
3 実験	----- 12
3.1 試料	----- 12
3.2 試料の処理	----- 12
3.3 測定	----- 12
3.3.1 粉末X線回折の測定	----- 12
3.3.2 メスバウアースペクトルの測定	----- 13
4 結果	----- 15
4.1 ガラス成分の溶出	----- 15
4.1.1 炭素鋼およびマグネタイト共存下での ガラスの浸出	----- 15
4.1.2 炭素鋼-ガラス、およびマグネタイト-ガラス 共存下におけるpHの変化	----- 16

4.2	炭素鋼のメスバウアースペクトル	-----	30
4.3	マグネタイトのメスバウアースペクトル	-----	38
4.4	炭素鋼とマグネタイトの粉末X線回折	-----	45
5	結論	-----	50
6	参考文献	-----	51
7	謝辞	-----	52

図の目次

	頁
Fig.1 メスバウアースペクトルの検出、透過法と散乱法	----- 10
Fig.2 ^{57}Co の壊変図	----- 11
Fig.3 核のエネルギー準位の変化とメスバウアースペクトル	----- 11
Fig.4 ガラス固化体の浸漬試験	----- 14
Fig.5 炭素鋼共存下でのガラスの侵出試験 ($\text{SA/V} = 10 \text{ cm}^{-1}$) Siの侵出量	----- 18
Fig.6 炭素鋼共存下でのガラスの侵出試験 ($\text{SA/V} = 100 \text{ cm}^{-1}$) Siの侵出量	----- 19
Fig.7 炭素鋼共存下でのガラスの侵出試験 ($\text{SA/V} = 10 \text{ cm}^{-1}$) Bの侵出量	----- 20
Fig.8 炭素鋼共存下でのガラスの侵出試験 ($\text{SA/V} = 100 \text{ cm}^{-1}$) Bの侵出量	----- 21
Fig.9 炭素鋼共存下でのガラスの侵出試験 ($\text{SA/V} = 10 \text{ cm}^{-1}$) Naの侵出量	----- 22
Fig.10 炭素鋼共存下でのガラスの侵出試験 ($\text{SA/V} = 100 \text{ cm}^{-1}$) Naの侵出量	----- 23
Fig.11 マグネタイト共存下でのガラスの侵出試験 ($\text{SA/V} = 10 \text{ cm}^{-1}$) Siの侵出量	----- 24
Fig.12 マグネタイト共存下でのガラスの侵出試験 ($\text{SA/V} = 100 \text{ cm}^{-1}$) Siの侵出量	----- 25
Fig.13 マグネタイト共存下でのガラスの侵出試験 ($\text{SA/V} = 10 \text{ cm}^{-1}$) Bの侵出量	----- 26
Fig.14 マグネタイト共存下でのガラスの侵出試験 ($\text{SA/V} = 100 \text{ cm}^{-1}$) Bの侵出量	----- 27
Fig.15 マグネタイト共存下でのガラスの侵出試験 ($\text{SA/V} = 10 \text{ cm}^{-1}$) Naの侵出量	----- 28

Fig.16	マグネタイト共存下でのガラスの侵出試験 (SA/V = 10 cm ⁻¹) Naの侵出量	----- 29
Fig.17	蒸留水中の炭素鋼 (10/l) のメスバウアースペクトル; (上) ガラス無、28d; (中) ガラス無、90d; (下) ガラス無、364d	----- 31
Fig.18	ガラス共存下における蒸留水中の炭素鋼 (10/l) のメスバウアースペクトル; (上) MCC-1, SA/V = 0.1 cm ⁻¹ , 364d; (中) MCC-3, SA/V = 1 cm ⁻¹ , 90d; (下) MCC-3, SA/V = 1 cm ⁻¹ , 364d	----- 32
Fig.19	ガラス共存下における蒸留水中の炭素鋼 (10/l) のメスバウアースペクトル; (上) MCC-3, SA/V = 10 cm ⁻¹ , 28d; (中) MCC-3, SA/V = 10 cm ⁻¹ , 90d; (下) MCC-3, SA/V = 10 cm ⁻¹ , 364d	----- 33
Fig.20	ガラス共存下における蒸留水中の炭素鋼 (0.1/l) のメスバウアースペクトル; (上) MCC-3, SA/V = 1 cm ⁻¹ , 90d; (中上) MCC-3, SA/V = 1 cm ⁻¹ , 364d; (中下) MCC-3, SA/V = 10 cm ⁻¹ , 90d (下) MCC-3, SA/V = 10 cm ⁻¹ , 364d	----- 34
Fig.21	ガラス固化体および金属鉄の浸出機構	----- 35
Fig.22	ガラスの共存しない蒸留水中のマグネタイト (10/l) のメスバウアースペクトル; (上) 28d; (中) 90d; (下) 364d	----- 39
Fig.23	ガラス共存下における蒸留水中のマグネタイト (10/l) のメスバウアースペクトル; (上) MCC-1, SA/V = 0.1 cm ⁻¹ , 364d; (中上) MCC-3, SA/V = 1 cm ⁻¹ , 28d; (中下) MCC-3, SA/V = 1 cm ⁻¹ , 90d (下) MCC-3, SA/V = 1 cm ⁻¹ , 364d	----- 40
Fig.24	ガラス共存下における蒸留水中のマグネタイト (10/l) のメスバウアースペクトル; (上) MCC-3, SA/V = 10 cm ⁻¹ , 28d; (中) MCC-3, SA/V = 10 cm ⁻¹ , 90d; (下) MCC-3, SA/V = 10 cm ⁻¹ , 364d	----- 41

- Fig.25 ガラスおよび、ガラス共存下における蒸留水中のマグネタイト (0.1/l) の
メスバウアースペクトル; (上) ガラス粉末 ; (中) MCC-1,
SA/V = 0.1 cm⁻¹, 364d; (下) MCC-3, SA/V = 10 cm⁻¹, 364d ----- 42
- Fig.26 炭素鋼のX線回折パターン; (上) MCC-3, SA/V = 1 cm⁻¹, 90d;
(中) MCC-3, SA/V = 1 cm⁻¹, 90d; (下) 炭素鋼のみ ガラス無. ----- 46
- Fig.27 マグネタイトのX線回折パターン; (上) MCC-1, SA/V = 0.1 cm⁻¹, 364d,
マグネタイト(0.1g/l); (上中) MCC-3, SA/V = 10 cm⁻¹, 364d,
マグネタイト (0.1g/l); (中) マグネタイト; (中下) MCC-3,
SA/V = 1 cm⁻¹, 90d, マグネタイト(10g/l);
(下) マグネタイト(10g/l)、ガラス無 ----- 47

表の目次

Table 1	鉄試料およびガラス共存下における水のpH変化	-----	17
Table 2	炭素鋼のメスバウアーパラメーター（その1）	-----	36
Table 3	炭素鋼のメスバウアーパラメーター（その2）	-----	37
Table 4	マグネタイトのメスバウアーパラメーター（その1）	-----	43
Table 5	マグネタイトのメスバウアーパラメーター（その2）	-----	44
Table 6	炭素鋼とマグネタイトの粉末X線回折パターンの結果	-----	48
Table 7	炭素鋼とマグネタイトのFe(III)への変質率	-----	49

1.序論

再処理施設において使用済み核燃料から分離される高レベル放射性廃棄物の処分対策については、原子力委員会の基本方針に基づき動燃事業団を研究開発の中核推進機関とし、日本原子力研究所、地質調査所等との適切な役割分担の下に、地質処分技術の確立を目指した研究開発、ならびに地質環境の適性を評価するための調査が鋭意続けられてきた。原子力委員会放射性廃棄物対策専門部会は、地層処分の方法として多重バリアシステムについての長期的性能の評価が重要な課題であること、そして現段階ではできるだけ広範な地質環境条件に適合しうる多重バリアシステムの見通しを示していくことが必要であることを示した。さらに、このような研究開発には当面十数年以上を要すると考えられること、国民的理解を得つつ進めることが重要であること、地層処分の技術と可能性を総合的評価すべき時期に至っていることが指摘された。

地層処分の安全性確保の考え方は十分な信頼性を有する適切な手段をもって人間環境から離れた安定な地層中に埋設することにより、人間の制度的管理を条件とせずに、処分した固化体及びその中の核種が人間とその環境に影響を与えないようにすることである。そのために地質環境が本来備える包蔵性（天然バリア）と人工的に設けられる多層の安全防護系（人工バリア）とを組み合わせた多重バリアシステムを構築することにより安全確保を図ることが考えられている

日本において地層処分を行うことを計画している高レベル放射性廃棄物は、再処理の工程で使用済み燃料から分離した核分裂生成物等を含む高レベル放射廃液を高温でガラスと共に熔融し、ステンレス製キャニスター中にガラス固化体として固めたものである。ガラス固化することにより、溶液状の放射性物質は化学的に安定で物理的に動きにくい形態となる。ガラス固化体は更にオーバーパックとして腐食しにくい炭素鋼の容器を外側に施し固化体を物理的に保護するとともに、ガラス固化体と地下水の接触の接触を阻止するものである。また、ガラス固化体からの放射線を遮蔽する役割も期待されている。オーバーパックは緩衝材（ベントナイト）を固く敷き詰めた中に置かれる。ベントナイトは地下水を通しにくく廃棄物が地下水にさらされる機会を少なくし、各種有機物、無

機物を吸着する性質を持っている。

そしてこれらの機能が約1000年の間、起こりうる様々な条件でも機能されることが証明される必要があるために、去年は、地下の過酷条件下における緩衝材の化学状態の変化を検討した。本研究は、1ヶ月～12ヶ月の浸出試験を実施し模擬ガラス固化体からの、ガラスの浸出性及び、オーバーパックについて鉄の腐食、変質が模擬ガラス固化体に与える影響を、X線粉末回折法により構造の変化を解析し、また固化体の鉄の化学状態分析に優れた特徴を持っているメスバウアー分光法を用いて研究を行った。

2 分光法の原理

2.1 粉末X線回折

X線を物質に照射するとその一部はエネルギーを減じて散乱（コンプトン散乱）し、他の一部はエネルギーを減じることなく散乱（レイリー散乱）する。さらに他の一部は物質の構成元素の固有X線を発生させる物質が結晶性の場合にはレイリー散乱は互いに干渉しあって回折線として観測される。結晶に照射されたX線の λ と結晶のある面の格子面間隔と回折が起こる角度との間には、

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

の関係があり、ブラッグの条件と呼ばれている。ただし、 n は回折次数（正整数）、 d は結晶の面間隔、 θ は反射角で通常ブラッグ角（ $< 90^\circ$ ）と呼ばれている。

結晶にX線が照射されると、ラウエ条件またはブラッグ条件が満足されれば、そのXは反射する。これを結晶によるX線の回折と呼んでいる。X線が結晶によって回折されるとき回折方向と回折されたX線（回折X線）の強さは、その結晶に特有なものであるから、回折が起こった角度と回折されたX線の強度をはかることによって、物質中の結晶がどのような構造であるかを知ることができ結晶性化合物の定性および半定量に利用される。

2-2. メスバウアー分光法

原子核が無反跳で励起状態から基底状態に遷移する際に放出する γ 線を、基底状態にある同種の原子核が吸収して共鳴的に励起される現象をメスバウアー効果という。原子による可視・紫外光の放出・吸収の場合とは異なり、 γ 線による核の反跳で失われるエネルギーは核のエネルギー準位幅 Γ よりはるかに大きく、 γ 線の共鳴吸収の観測は困難とされていたが、1958年にR. L. Mössbauerにより、核が固体中にある場合は、ある確率（無反跳分率）で固体全体が反跳を引き受けてエネルギー損失が無視できる程度となり共鳴吸収が起きることが示され、メスバウアー効果と呼ばれるようになった。原子核は有限の体積中に分布した陽電荷をもち、また多くの場合、電気的四極モーメント、磁気モーメントをもつので、これらを通して核外電子や近接イオンの状態が核のエネルギー準位のシフトや分裂として反映される（超微細相互作用）。メスバウアー効果を利用してこれらを測定し、核の周囲の物理的・化学的状态を知るのがメスバウアー分光法であり、メスバウアー核種を持つ鉄やスズ（ ^{57}Fe 、 ^{119}Sn がメスバウアー核種）などの状態分析に利用されている。

標準的な ^{57}Fe の吸収メスバウアースペクトルを測定するには、まず線源と試料のいずれかに相対的な速度を与えることにより γ 線のエネルギーを変え、線源と吸収体の電子密度の違いに基づく原子核のエネルギー準位の違いをドップラー速度の形で補うことで行われる。このために、通常はトランスデューサーにより線源が駆動され、 γ 線が変調される。Fig. 1 に示したように、吸収体の後方に検出器を置くと、共鳴吸収の起こるところで γ 線の強度が減少し、吸収スペクトルが得られる（透過法）。検出器を入射 γ 線の後方とは異なる方向に置くと、共鳴点で γ 線の散乱ピークが検出され、散乱スペクトルが得られる（散乱法）。

^{57}Co のEC壊変により核スピン（ $I = 5/2$ ）をもつ ^{57}Fe の第二励起準位が生じ、この ^{57}Fe （ $I = 5/2$ ）は半減期 8.8 ns で約91%が $I = 3/2$ の第一励起準位となり、残りの約9%は直接 ^{57}Fe の基底状態（ $I = 1/2$ ）となる。第一励起準位となった約91%の ^{57}Fe は半減期 97.8 ns で基底状態となる。その際に放出される14.4 keVの γ 線を ^{57}Fe -メスバウアー分

光法の γ 線として用いる (Fig. 2)。

メスバウアースペクトルから得られる情報としては異性体シフト、四極分裂、磁気分裂が代表的である。メスバウアースペクトルの与える情報の関係図を Fig. 3 に示す。

2-2-1. 異性体シフト (isomer shift、I.S.)

原子核の励起状態と基底状態では核の大きさが異なるため、核の位置での電子密度が異なれば核と電子のクーロン相互作用に従って遷移エネルギーに差が生じる。これが異性体シフト δ で次式で表される。

$$\delta = (4/5) \pi Z e^2 R^2 (\Delta R/R) \{ |\phi(0)|_a^2 - |\phi(0)|_b^2 \} \quad (2-8)$$

ここで、 Z は原子番号、 R は有効核半径、 ΔR はその励起状態と基底状態での差、 $|\phi(0)|^2$ は吸収体 a と線源 b における核の位置での電子密度を示す。 ^{57}Fe では励起状態の核半径の方が基底状態におけるよりも小さく、 $\Delta R/R$ は負の値 (-5.2×10^{-4}) をとるので、高スピン化合物低原子価ほど電子による遮蔽のため電子密度が減少し、正の大きな異性体シフトを示す。

異性体シフトはメスバウアースペクトル上ではピーク (分裂のある場合はピーク群) の重心位置として測定され (Fig. 3c)、価数やスピン状態についての情報が得られる。異性体シフトは相対的なものであるから、基準を選ぶことが必要で、 ^{57}Fe では金属鉄が用いられる。

また異性体シフトには原子の平均二乗速度に依存する二次ドップラーシフトが常に重なって観測される。この値は、わずかな温度変化をする。

2-2-2. 四極分裂 (quadrupole splitting、Q.S.)

スピンの1以上の核は電氣的四極モーメントをもち、核の位置に電場勾配 (電氣的四極場) があれば、核のエネルギー順位が分裂する。これがメスバウアースペクトルにピークの分裂として観測される。

電氣的四極相互作用のハミルトニアンは

$$H_Q = (e^2 q Q) / \{4I(2I-1)\} \{3 I_z - I + (\eta/2)(I_+^2 + I_-^2)\} \quad (2-9)$$

となる。ここで I は核スピン、 I は核に対するスピン核運動量演算子で、 I_z はその主軸成分の演算子となる。 $q = V_{zz}/e$ (V_{zz} は電場勾配の主軸成分)、 Q は核の電氣的四極モーメント、 η (非対称パラメーター) $= (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ である。軸対称の場合には、式 (2-9) の固有値は

$$E_Q = (e^2 q Q) / \{4I(2I-1)\} \{3m^2 - I(I+1)\} \quad (2-10)$$

となり、核の準位が核スピンの主軸成分 m の絶対値に従って分裂することがわかる。 ^{57}Fe や ^{119}Sn では基底状態はスピンの $1/2$ で電氣的四局相互作用はなく、一方、励起状態はスピン $3/2$ で $m = \pm 1/2$ と $\pm 3/2$ の二つの準位に分裂し、多結晶試料のスペクトルには通常強度の等しい二本のピークが観測される (Fig. 3 f)。両ピークの間隔を四極分裂と呼び、 2ε 、 ΔE_Q など表す。 ^{57}Fe 核についての Q.S. は次式で与えられる。

$$\Delta E_Q = 2\varepsilon = 1/2 e^2 q Q (1 + \eta/3)^{1/2} \quad (2-11)$$

ここで、 $eq = V_{zz}$ は z 軸を最大の電場勾配の方向にとったときの電場勾配、 η は非対称定数と呼ばれ、 x および y 軸方向の電場勾配 V_{xx} および V_{yy} を用いて $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ と定義される。 $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ のように軸を決めるので $0 \leq \eta \leq 1$ の関係がある。また、実際に核の位置に生ずる電場勾配 eq は、核外原子価電子の作る電場勾配 eq_{valence} や隣接イオンなどの作る電場勾配 eq_{lattice} と、それぞれ内殻電子のゆがみによる補正因子 $(1-R)$ および $(1-\gamma_\infty)$ を用いて次のように書ける。

$$eq = eq_{\text{valence}}(1-R) + eq_{\text{lattice}}(1-\gamma_\infty) \quad (2-12)$$

R および γ_∞ は核外電子およびイオン・配位子による内殻電子の分極効果の大きさを表す係数であり、これをシュテルンハイマーの遮蔽定数と言ひ、 $R = 0.32$ 、 $\gamma_\infty = -9 \sim -11$ の値が報告されている。

電場勾配は価電子と配位子イオンによってつくられるから、四極相互作用からそれらの配置を推定することができる。

2-2-3. 磁気分裂

スピンの1/2以上の核は磁気モーメントをもち、磁場に対して準位がm個に分裂する。この作用のエネルギーは

$$E_M = -g_N \beta_N H_z m \quad (2-13)$$

で表される。 g_N は核のg因子、 β_N は核磁子、 H_z は核の位置における磁場（超微細磁場）である。この磁場は試料自身に由来する場合も、外部から加えたものである場合もある。前者の場合、反強磁性体のようにマクロには磁化が打ち消し合って磁性を示さない場合にも、核というミクロなプローブから観察しているために超微細磁場が観測される。 ^{57}Fe や ^{119}Sn の場合、基底状態は二つ、励起状態は四つの準位に分裂するが、M1遷移の選択律 $\Delta m = 0, \pm 1$ により、メスバウアースペクトルには対称な6本線が観測される（Fig. 3g）。金属鉄のスペクトルが典型的な例である。

2-2-4. 無反跳分率

メスバウアースペクトルのスペクトル強度や線幅の測定から求められる無反跳分率fは、固体の動力学的性質を反映する。

無反跳分率fは

$$f = \exp\{-(4\pi^2/\lambda^2)\langle u^2 \rangle\} \quad (2-14)$$

で表される。 λ は γ 線の波長、 $\langle u^2 \rangle$ はメスバウアー核の平均二乗変位である。従って、fは γ 線のエネルギーが大きくなるほど、また高温ほど小さくなる。 $\langle u^2 \rangle = 0$ 、すなわち反跳運動量が100%固体全体に伝達される場合に対して、原子が動きうるようになるにつれて非弾性的となり、反跳運動量が完全には周囲に伝達されなくなり、振動励起に費やされるようになる割合を示すのがこのfに相当している。 $\langle u^2 \rangle$ は温度が上がるにつれて増大するので、無反跳分率は高温になるに従って減少し、特に γ 線の波長の小さいつまりエネルギーの大きい場合には、低温でなければメスバウアー共鳴減少は認められないことがわかる。

無反跳分率はスペクトルの強度と線幅に影響し、逆にこれらから求められる。線幅も

無反跳分率と関係するのは、ローレンツ形に分布する線源から放出される無反跳 γ 線がローレンツ形の断面積をもつ吸収体により共鳴吸収される際に、有限の厚みをもつ吸収体を通過するためである。

2-2-5. 実在固体の振動分布とデバイ模型

デバイ模型は、固体の比熱、特に低温における結果に関してうまく説明している。しかしこの理論では固体を連続体として扱っていて、原則的には適用できる範囲は等方的単原子固体についてのみである。化学の分野で取り扱う多原子分子の固体物質では、一般に振動数分布も複雑であり、上記のような単純な模型をそのまま適用するわけにはいかない。

Born と von Karman は固体内の各原子についての運動方程式を解き、固体の振動は一般に音響学的振動様式と光学的振動様式の二種類に分けられることを示した。たとえば分子性結晶においては、分子全体が振動するものが音響学的様式に相当し、各分子内において原子が振動するものが光学的様式に相当している。また、一般に音響学的様式の方が光学的振動様式よりも低い振動数領域に現われるので、無反跳分率には音響学的振動様式の効果が多い。この点、他の研究手段（赤外スペクトルやラマンスペクトルなどの光学的測定）の結果とメスバウアー分光学による結果との比較に際して注意を要する。

しかしながら、分子間の結合の強さが同一（すなわち音響学的振動数分布が同一）で、分子内の結合の振動が相違する固体であれば、無反跳分率の値、およびその温度依存性が、分子内振動の相違によって異なることが期待される。具体的には、一般に複雑な分子になるほど（分子間の相互作用が等しいという条件下では）無反跳分率は高くなると考えられるが、現在のところまだ詳しい実証はされていない。

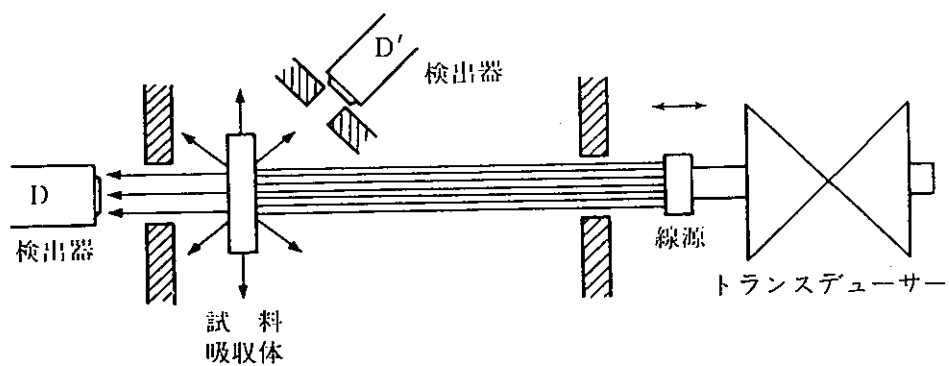


Fig.1 メスバウアースペクトルの検出、透過法と散乱法

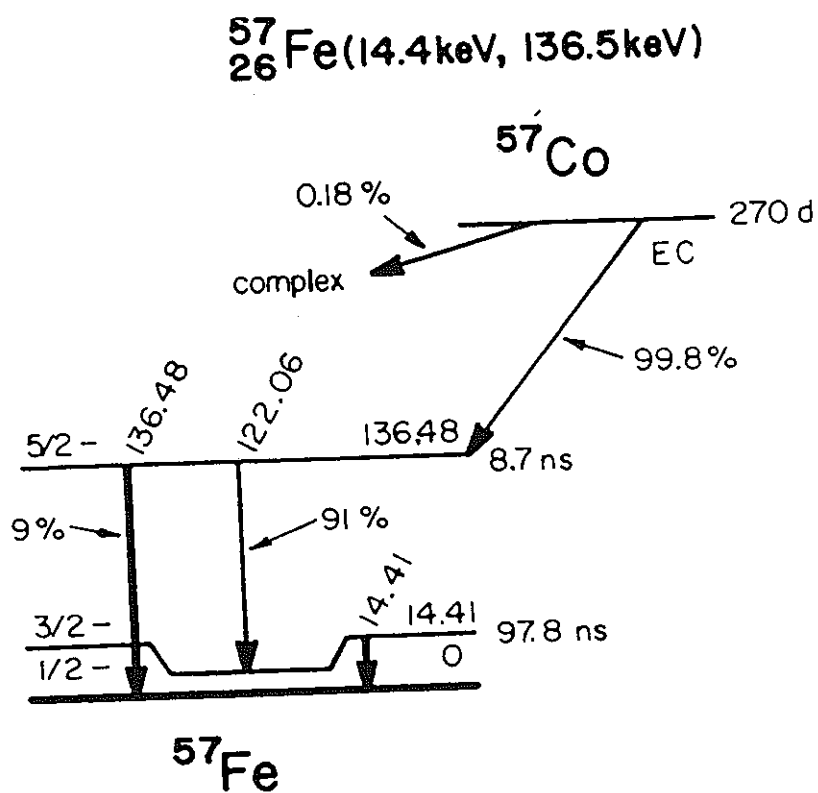


Fig.2 ^{57}Co の壊変図

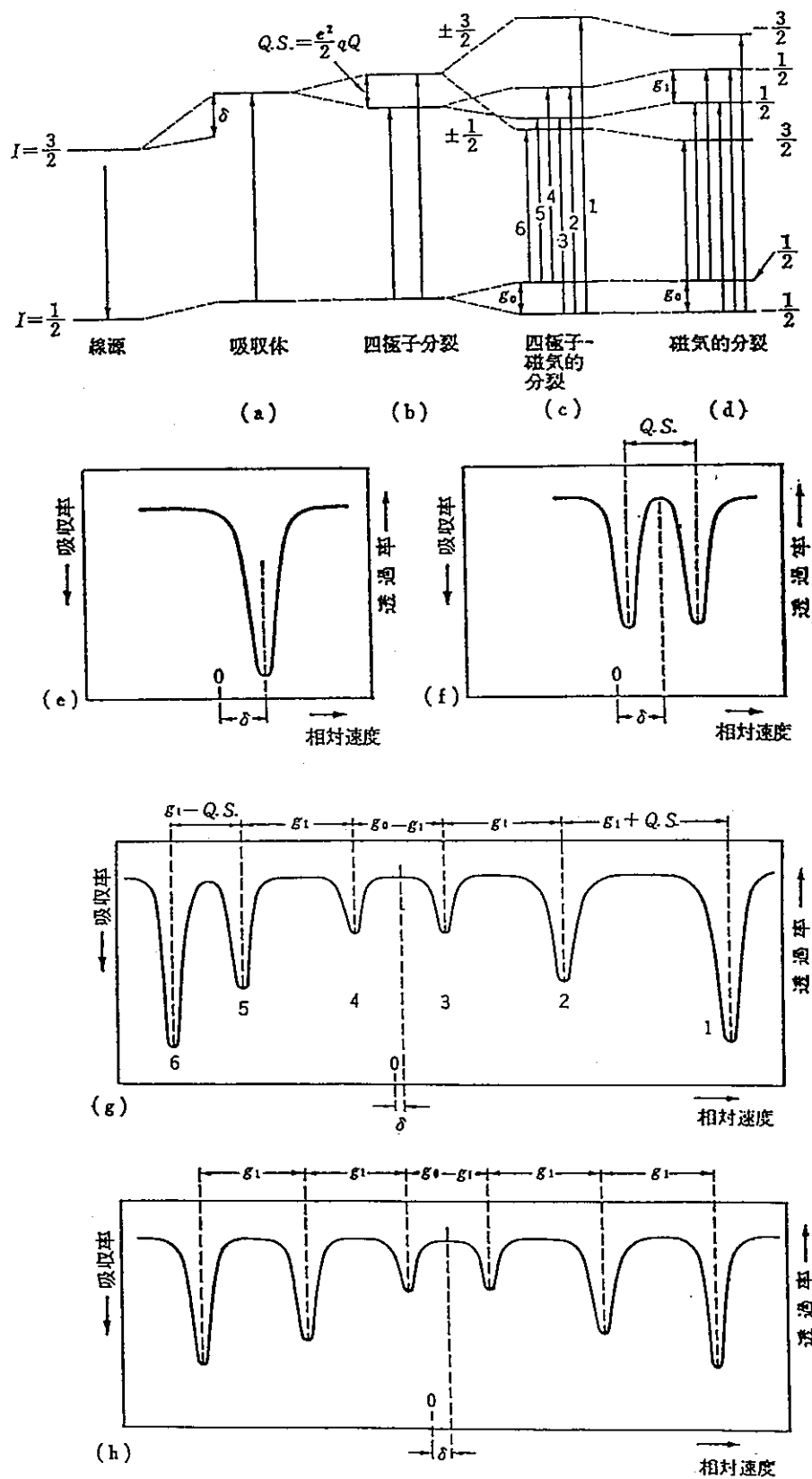


Fig. 3 核のエネルギー準位の変化とそれに対応する
メスバウアースペクトル

3. 実験

3.1 試料

試料オーバーパックについて、候補材料である炭素鋼及び比較のためのマグネタイトが模擬廃棄物ガラス固化体の浸出性に与える影響を検討するためにガラスの表面積と液量の比 (SA/V) をパラメーターとした浸漬試験を実施しガラスと鉄を脱気蒸留水中に28日、90日、364日間浸出させた。水中に浸出したガラス成分は原子吸光法により定量し、一方鉄試料の化学状態の変化をメスバウアー分光法及び粉末X線回折法により検討した。

実験に使用したガラス固化体は形状10 mm x 10mmx 10 mmの小型ガラスブロック (MCC-1試験に使用)、および粒度250-420 μm (表面積134 cm^2/g (BET法で測定) MCC-3試験に使用) の2種類である。

鉄試料としてはオーバーパックの候補材料である炭素鋼をもちいた。また、比較のために鉄の酸化物としてマグネタイト (和光純薬、表面積5 cm^2/g) を用いた。炭素鋼はアメトル300-lot No OY312A(神戸製鋼)、表面積は0.6 cm^2/g であった。

3.2 試料の処理

試験条件は、還元性雰囲気を維持できる雰囲気制御BOX中で試験を行い、ガラスのSA/Vを0.1, 1, 10 cm^{-1} とし、共存させる炭素鋼については、ブロックおよび粉末 (0.1, 1, 10 g/l) の濃度とした。マグネタイトについては粉末 (0.1, 1, 10 g/l) の濃度で実験を行った。本実験での温度いずれも25°Cで浸出試験期間は28日、90日、364日として蒸留水は雰囲気制御BOX中でArガスを流入し、低溶存酸素濃度とした脱気蒸留水を使用した。

上記の処理は、動力炉・核燃料事業団 東海事業所 環境技術開発部地層処分開発室の吉川英樹氏により行われた (Fig. 4)。

3.3 測定

3.3.1 粉末X線回折の測定

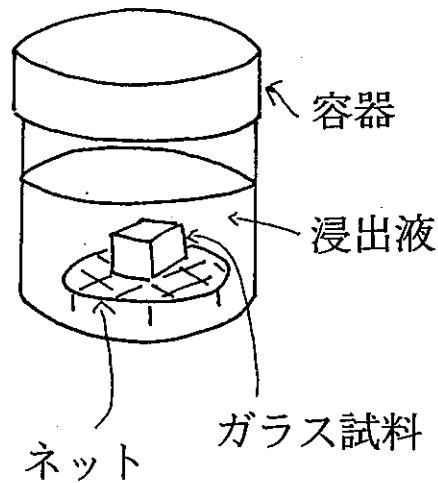
粉末X線回折の測定は、昭和薬科大学中央機器室のマックサイエンス社製M03XHFを用いX源はCu-K α (35KeV, 10mA) Cr-K α (40KeV, 35mA)を用いた。

3.3.2 メスバウアースペクトルの測定

メスバウアースペクトルの測定は昭和薬科大学RI測定室で行い、ガラスと共存していない試料のみ室温、低温（80k）で測定し、それ以外の試料に関しては室温で測定を行った。

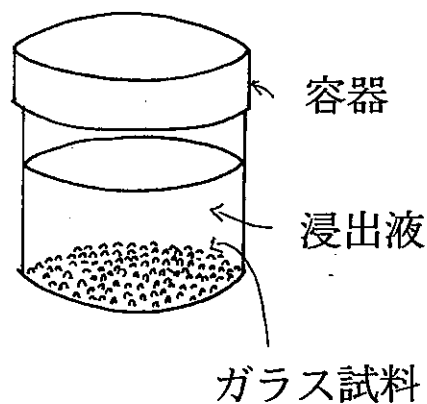
線源はNEN社製 ^{57}Co （Rhマトリックス）、放射能強度370MBqを用い、14.4keVメスバウアー γ 線の観測にはロイターストークス社製のXe比例計数管を用いた。駆動装置はWissel社製デジタルファンクションジェネレーター（DEG-1200）、メスバウアードライビングユニット（MDU-1200）を用い、等加速度方式で駆動させた。多重波高分析装置（ORTEC5500）をMCSモード（512ch）で用いて、メスバウアースペクトルを観測した。ドップラー速度の校正には純鉄箔を用いた。メスバウアースペクトルは最小二乗フィッティングプログラムによりローレンツ関数で最適化してパラメーターを求めた。

MCC-1（静的浸出試験）



ガラス試料	:	実高レベルガラス固化体 (比放射能：約50GBq/g)
試料形状	:	φ10mm×h約8mm
浸出液	:	蒸留水
浸出温度	:	室温(30℃)
浸出期間	:	～368日
試料表面積／浸出液量	:	0.1cm ²
(SA)	(V)	
浸出容器	:	SUS製容器(内側金メッキ)
試験回数	:	2回

MCC-3（動的浸出試験）



ガラス試料	:	実高レベルガラス固化体 (比放射能：約50GBq/g)
試料形状	:	840μm以下
浸出液	:	蒸留水
浸出温度	:	室温(30℃)
浸出期間	:	～368日
固液比	:	1.00g
浸とう回数	:	12回／分
浸出容器	:	テフロン
試験回数	:	2回

Fig. 4 模擬ガラス固化体の浸漬試験

4. 結果

4.1 ガラス成分の溶出

4.1.1 炭素鋼およびマグネタイト共存下でのガラスの浸出

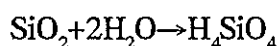
ガラスに注目してFigs. 5-10に炭素鋼共存下におけるガラスの浸出試験の結果を示した。ここでブランク試験とは、炭素鋼の存在しない条件でのガラス成分であるSi, B, Na等の分析値を示す。炭素鋼の場合には、浸出する各成分と（炭素鋼を含まない）ブランクとの溶出量の差は少ない。そして、ブロック、10g/l, 0.1g/lと炭素鋼の量が少なくなると各元素の浸出量は減少している。

以前に動燃事業団はガラス固化体の浸出機構に関する検討を行っている。pH4-11における廃棄物ガラスの浸出機構をまとめると次のように要約されている。

◎ガラスの網目構造を構成する SiO_2 、（非晶質） B_2O_3 、 Al_2O_3 等が、水和反応を経て溶液中に溶解する。

◎網目の空隙に配位していた修飾元素が、上の反応によって水和して溶解する。このとき、アルカリ元素は H_3O^+ とのイオン交換により溶脱し、水への溶解度も大きいので溶液中に溶解する。Fe, Zn、希土類元素などは、水への溶解度が小さいので、水和反応が進行しても液相中には極少量しか溶出せずには大部分はガラス表面に残る。

◎ガラス表面には溶け残ったガラス成分（Si, Fe, Zn、希土類元素）の水和相が形成される。ガラス固化体の SiO_2 の溶解は、



であるとして、ガラス母相の溶解または変質（水和）の律即過程として溶解速度がモデル化されている。

マグネタイト共存下において浸出するガラス成分は炭素鋼の場合と同様に、いずれの元素もマグネタイトの量が多くなると、多くなり、ガラスからの溶出が促進されていることがわかる。またNaにおいては炭素鋼の場合に比べて（マグネタイトを含まない）ブランクと溶出量の差は大きいことが示されている。Si, Bの浸出量についてはガラス構造（四面体）の骨格をなすSiとそれを置換しているBイオンはガラス構造の空隙に静電的に入っているNaよりも一桁多い。これはマグネタイトが酸性イオン交換として働き、塩基としてガラスが反応しているためと考えられる。

4.1.2 炭素鋼-ガラス、およびマグネタイト-ガラス共存下におけるpHの変化

炭素鋼 (0.1 g/l), $SA/V = 10 \text{ cm}^{-1}$ では浸漬前のpH8.89より91日間ガラス粉末とともに浸漬するとpH9.95になった。また、同じように、炭素鋼 (10 g/l), $SA/V = 10 \text{ cm}^{-1}$ では浸漬前のpH9.36より91日間ガラス粉末とともに浸漬するとpH10.54になった。炭素鋼 (0.1 g/l), $SA/V = 10 \text{ cm}^{-1}$ では浸漬前のpH8.78より364日間ガラス粉末とともに浸漬するとpH9.77になった。

マグネタイトの場合には濃度 (0.1 g/l), $SA/V = 10 \text{ cm}^{-1}$ では浸漬前のpH5.16より364日間ガラス粉末とともに浸漬するとpH8.71になった。また、マグネタイト濃度が10g/lの場合にはpH9.12から pH9.96に変化した。

ガラス 粉末の共存しない場合には炭素鋼、およびマグネタイトともに浸漬におけるpHの変化は少なかった。たとえば、炭素鋼 (10 g/l), $SA/V = 10 \text{ cm}^{-1}$ では浸漬前のpH9.23より364日間ガラス粉末なしで浸漬するとpH8.89になった。マグネタイトの場合には濃度 (0.1 g/l), $SA/V = 10 \text{ cm}^{-1}$ では浸漬前のpH3.90より364日間ガラス粉末とともに浸漬するとpH5.67になった。これらのことからガラスの溶出によりpHが大きく変わることが確かめられた。

Table 1 鉄試料および、ガラス共存下における水のpH変化(室温)

		91日	364日	
炭素鋼 (0.1g/l)	浸出前	8.89	8.78	
	浸出後	9.95	9.77	
炭素鋼 (10g/l)	浸出前	9.36	----	
	浸出後	10.54	----	
マグネタイト (0.1g/l)	浸出前	8.89	5.16	
	浸出後	9.95	8.71	
マグネタイト (10 g/l)	浸出前	9.37	9.12	
	浸出後	----	9.96	
炭素鋼 (10g/l)	浸出前	----	9.23	(ガラス無し)
	浸出後	----	8.89	(ガラス無し)
マグネタイト (0.1g/l)	浸出前	----	3.90	(ガラス無し)
	浸出後	----	5.67	(ガラス無し)
マグネタイト (10g/l)	浸出前	----	8.43	(ガラス無し)
	浸出後	----	9.19	(ガラス無し)

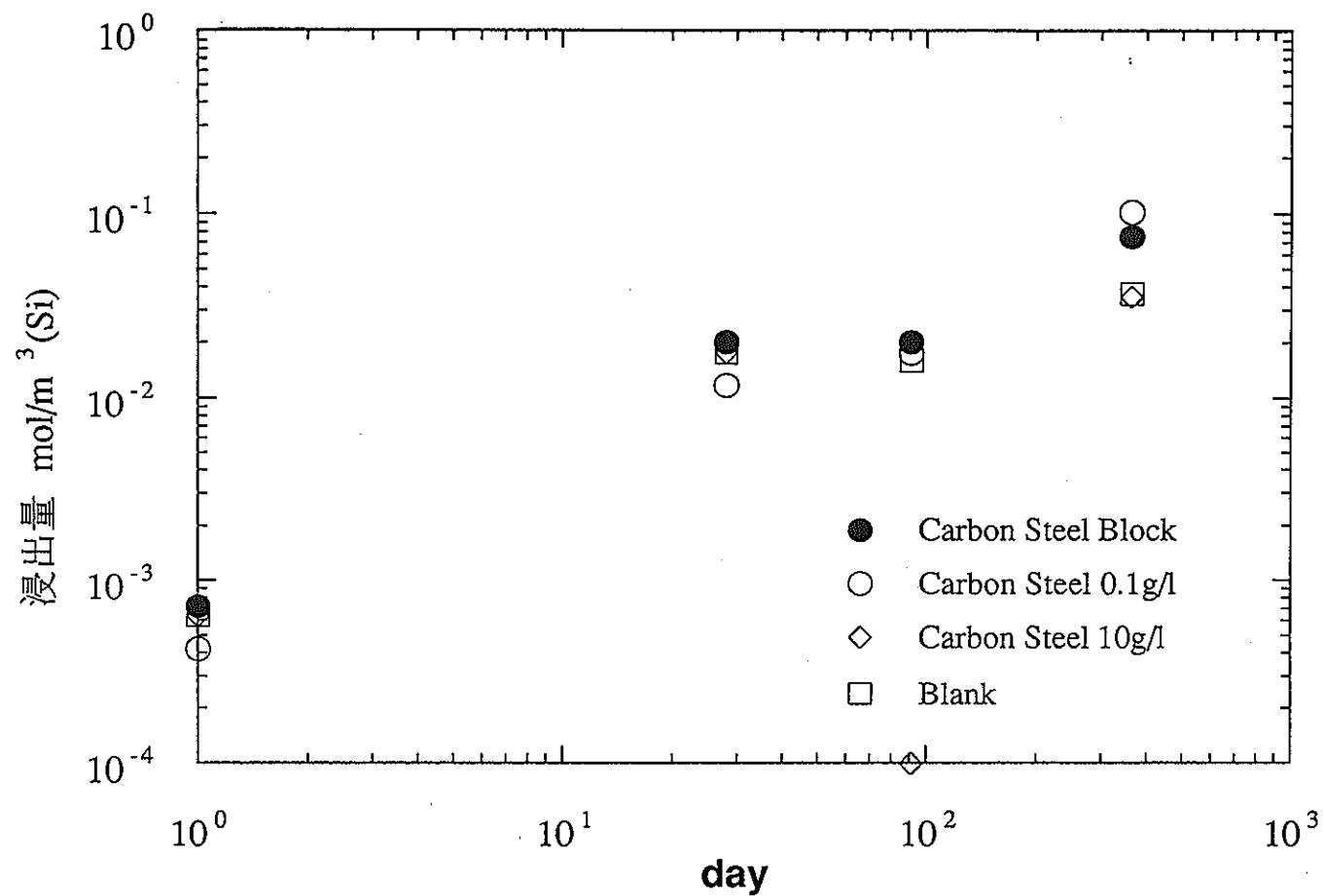


Fig.5 炭素鋼共存下でのガラスの浸出試験
(SA/V=10m⁻¹)

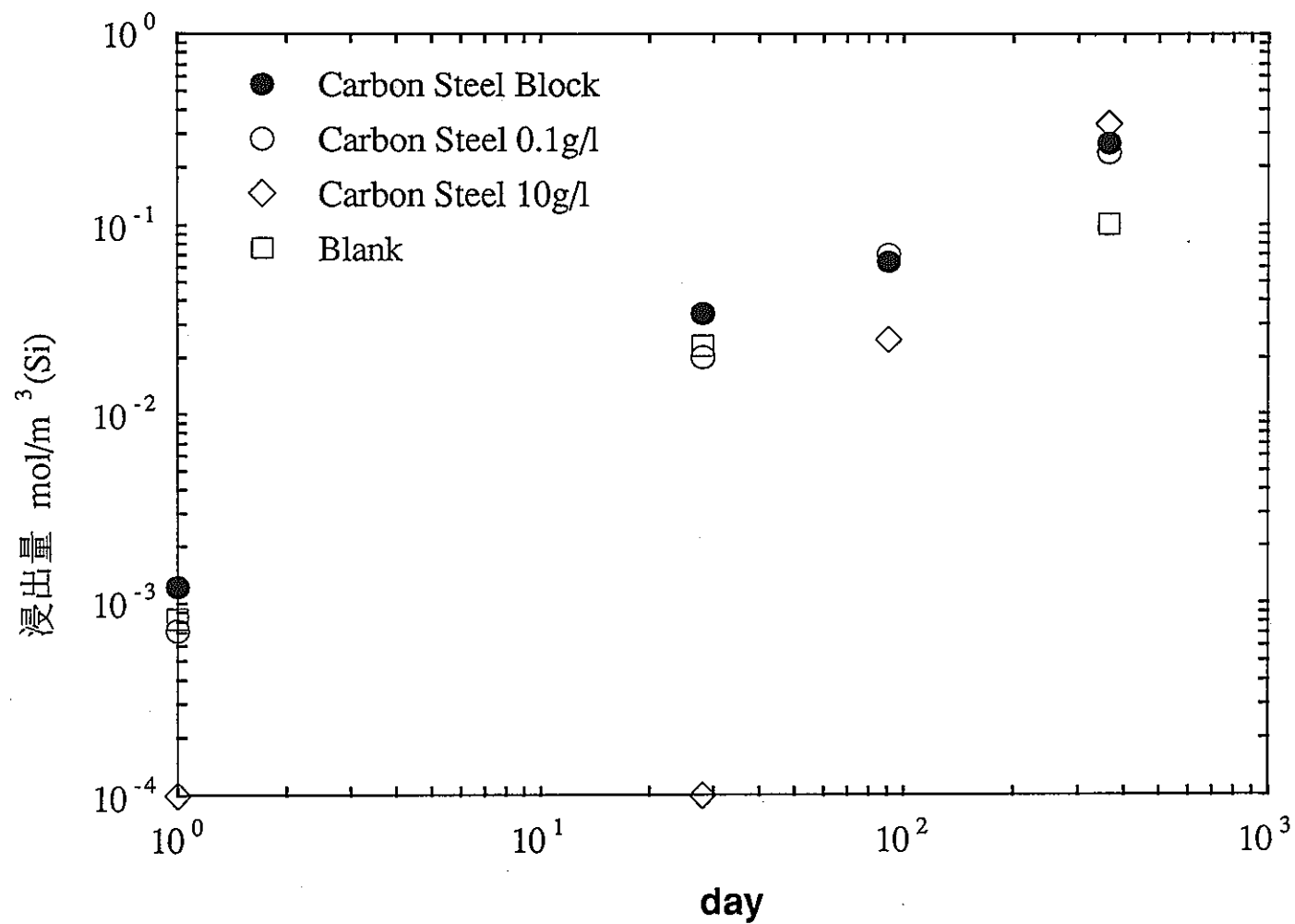


Fig.6 炭鋼共下でのガラスの浸出試験
(SA/V=100m⁻¹)

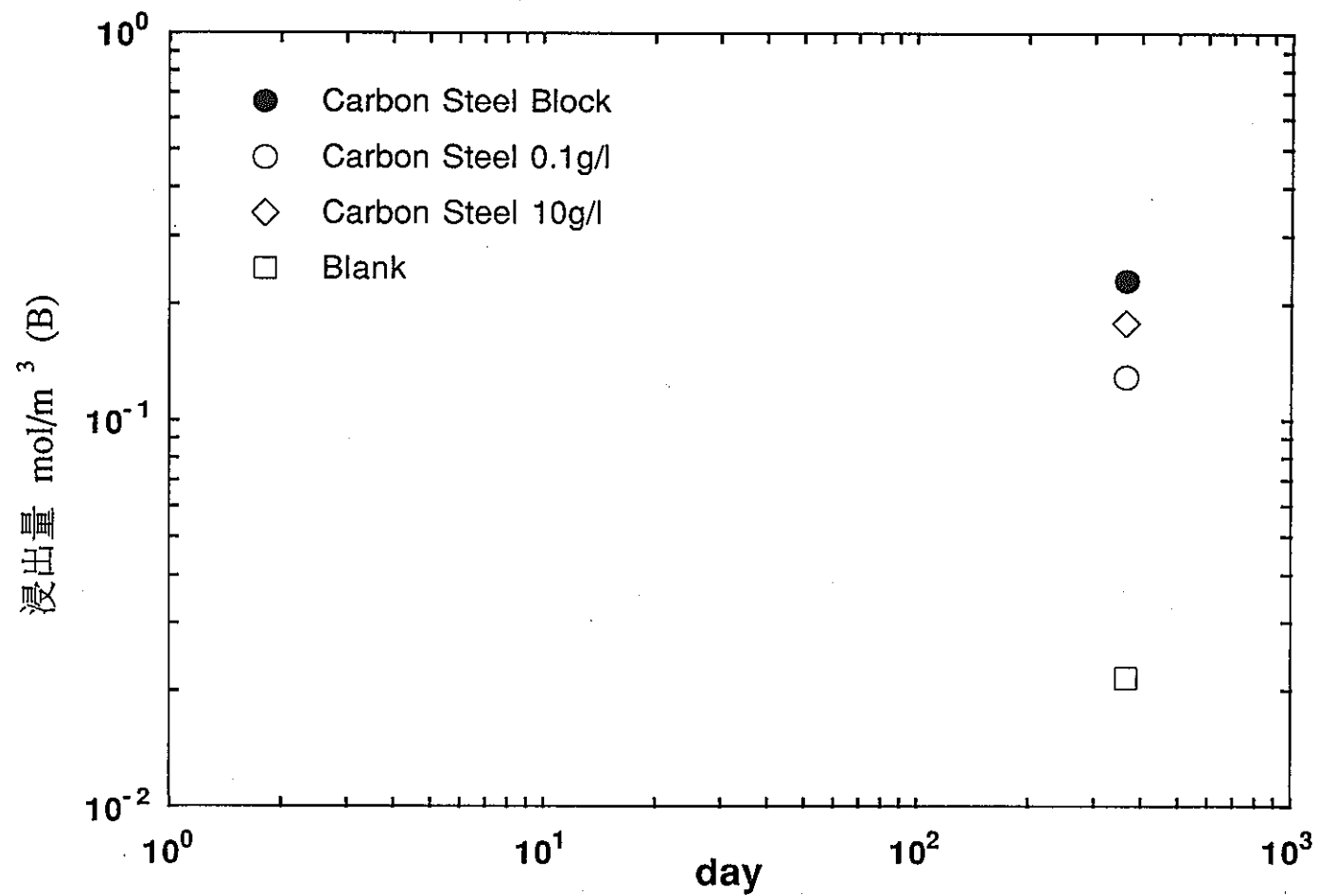


Fig.7 炭素鋼共存下でのガラスの浸出試験
(SA/V=10m⁻¹)

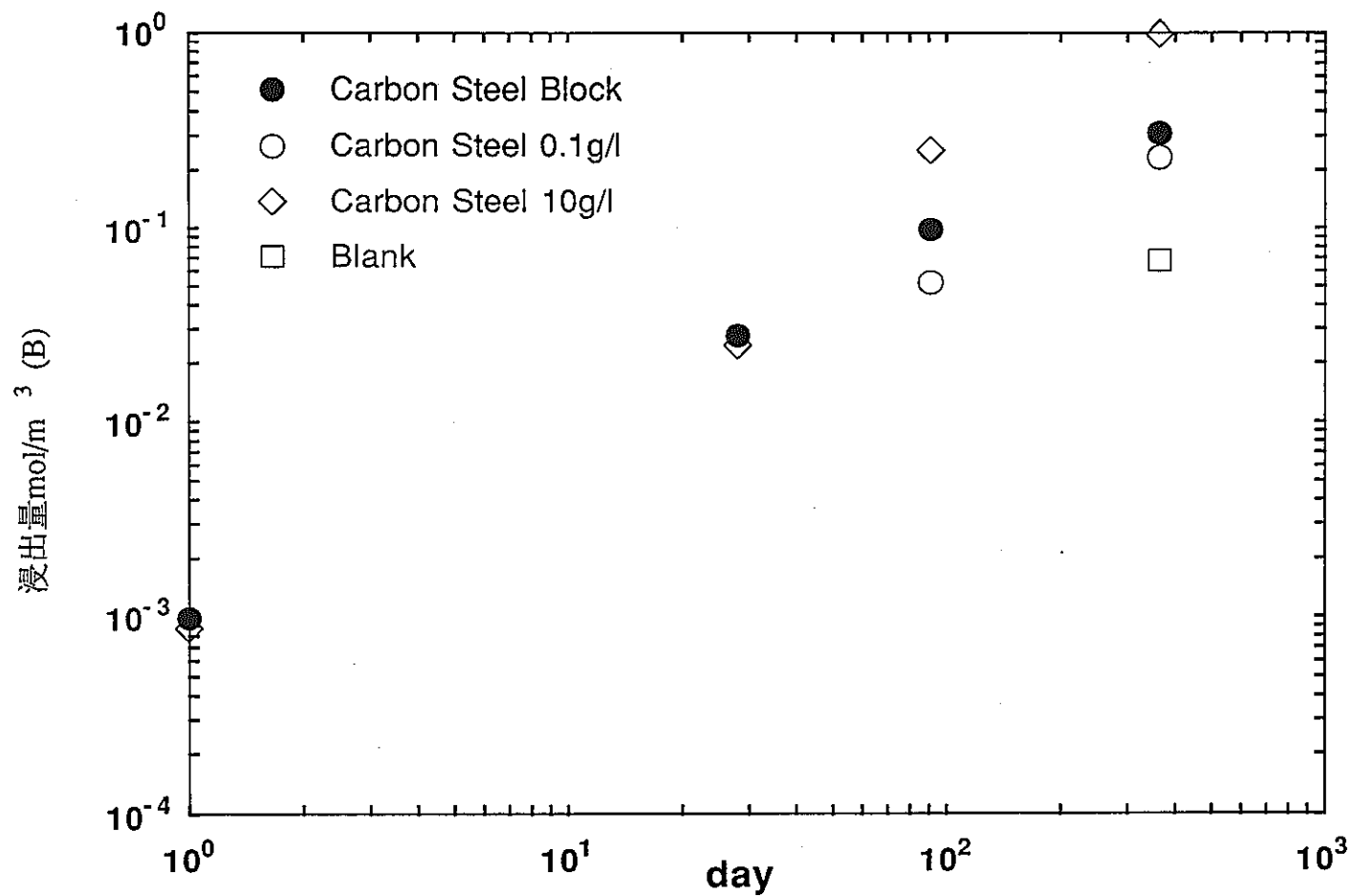


Fig.8 炭素鋼共存下でのガラスの浸出試験
(SA/V=100m⁻¹)

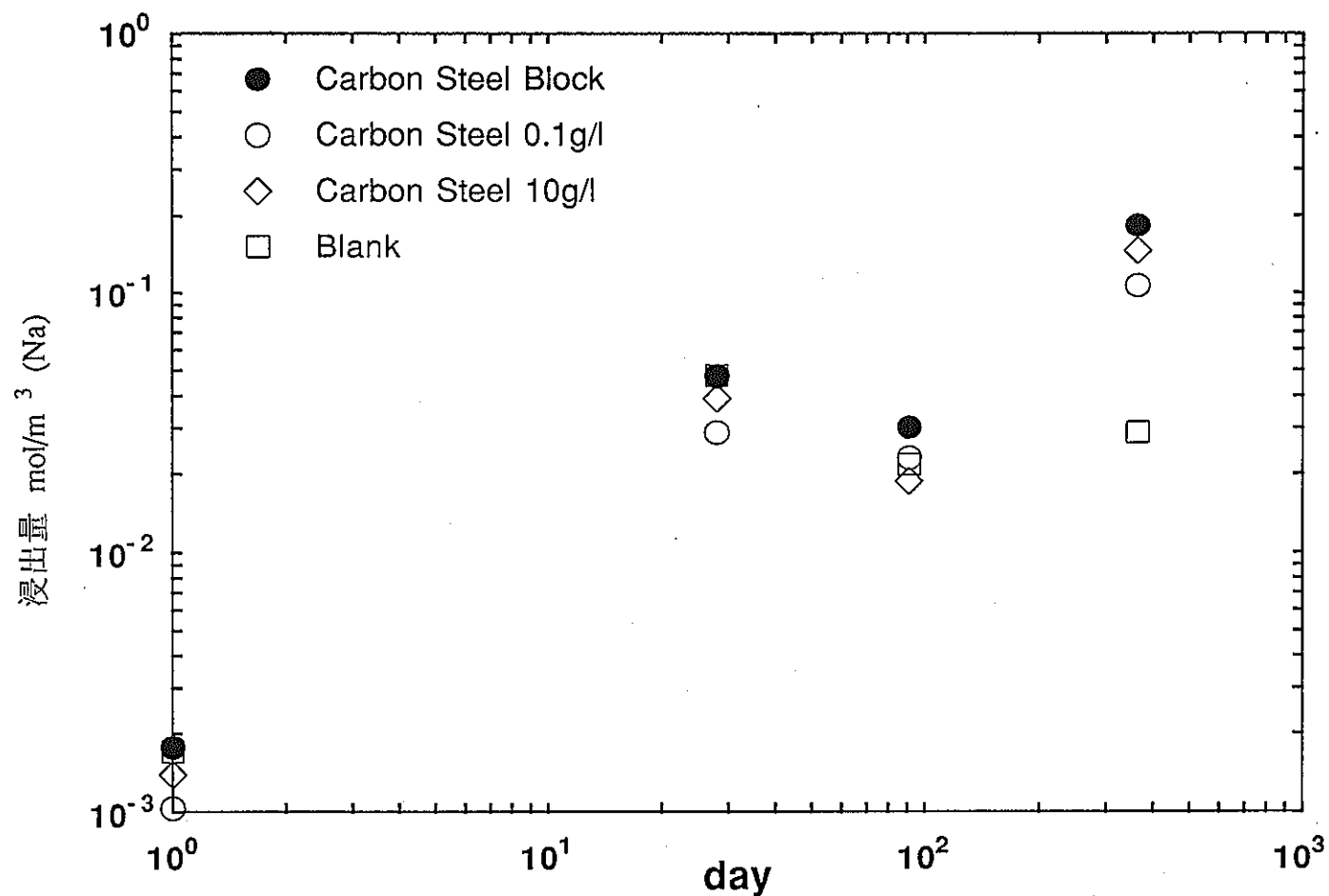


Fig.9 炭素鋼共存下でのガラスの浸出試験
(SA/V=10m⁻¹)

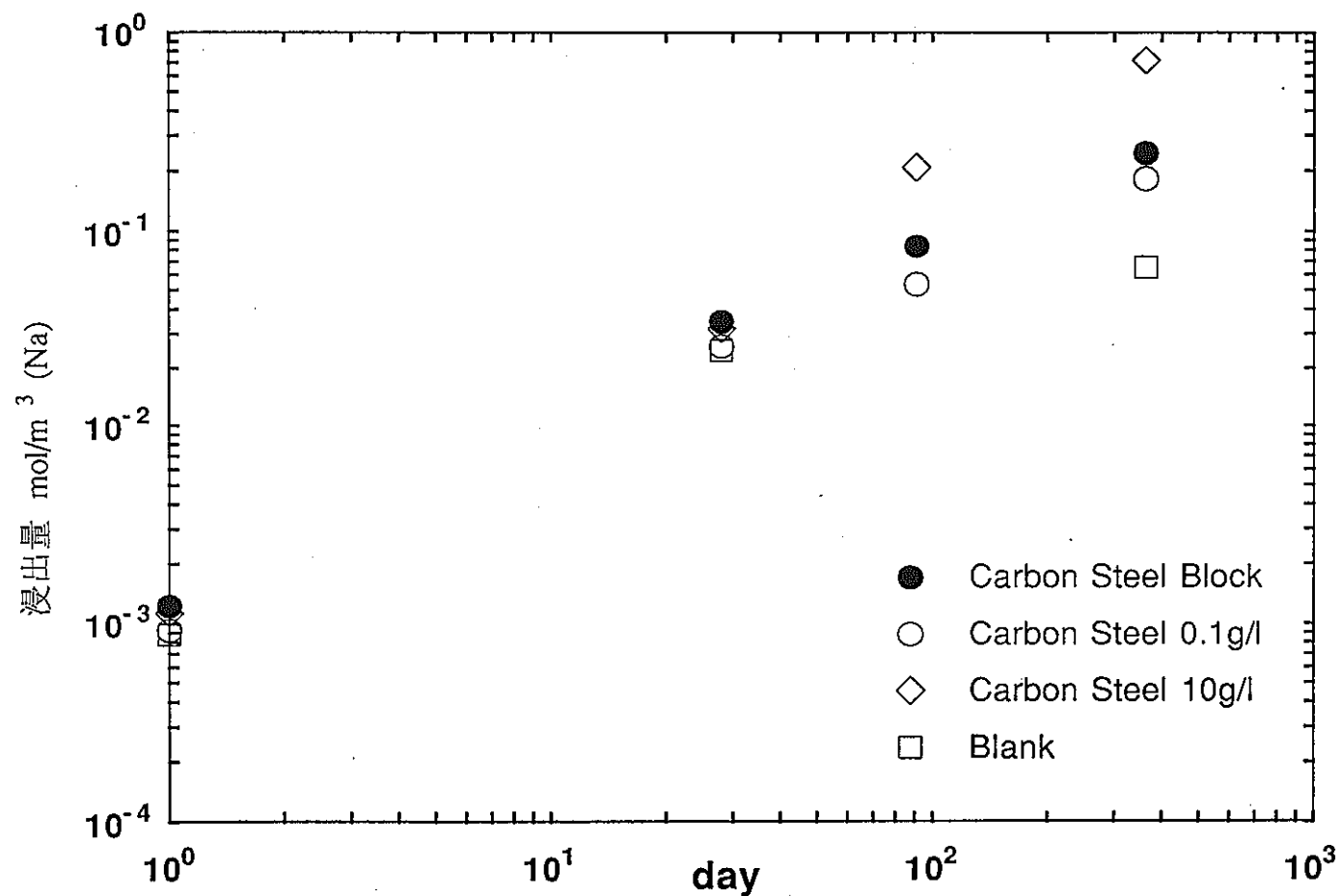


Fig.10 炭素鋼共存下でのガラスの浸出試験
($\text{SA/V}=100\text{m}^{-1}$)

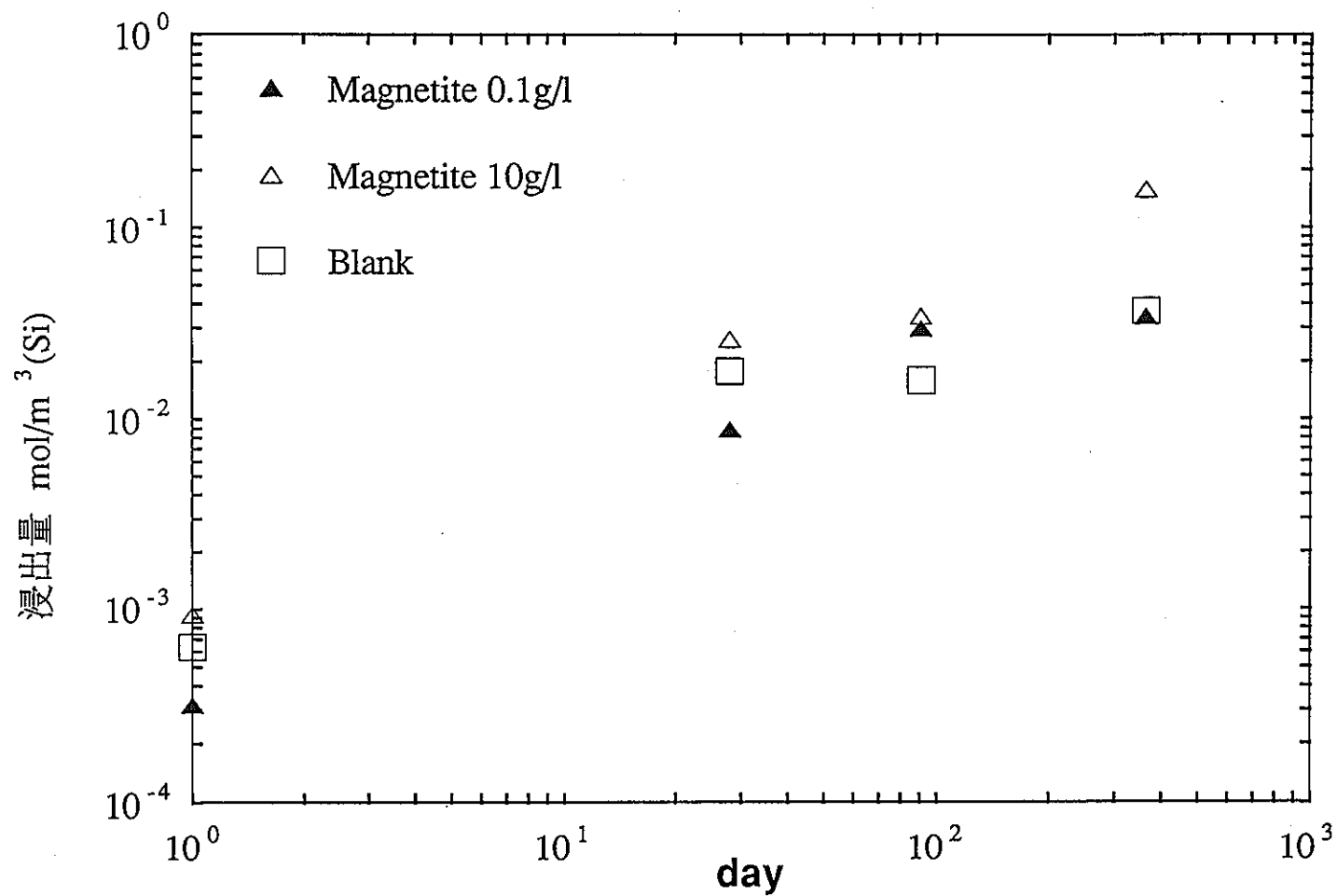


Fig.11 マグネタイト共存下でのガラスの浸出試験
(SA/V=10m⁻¹)

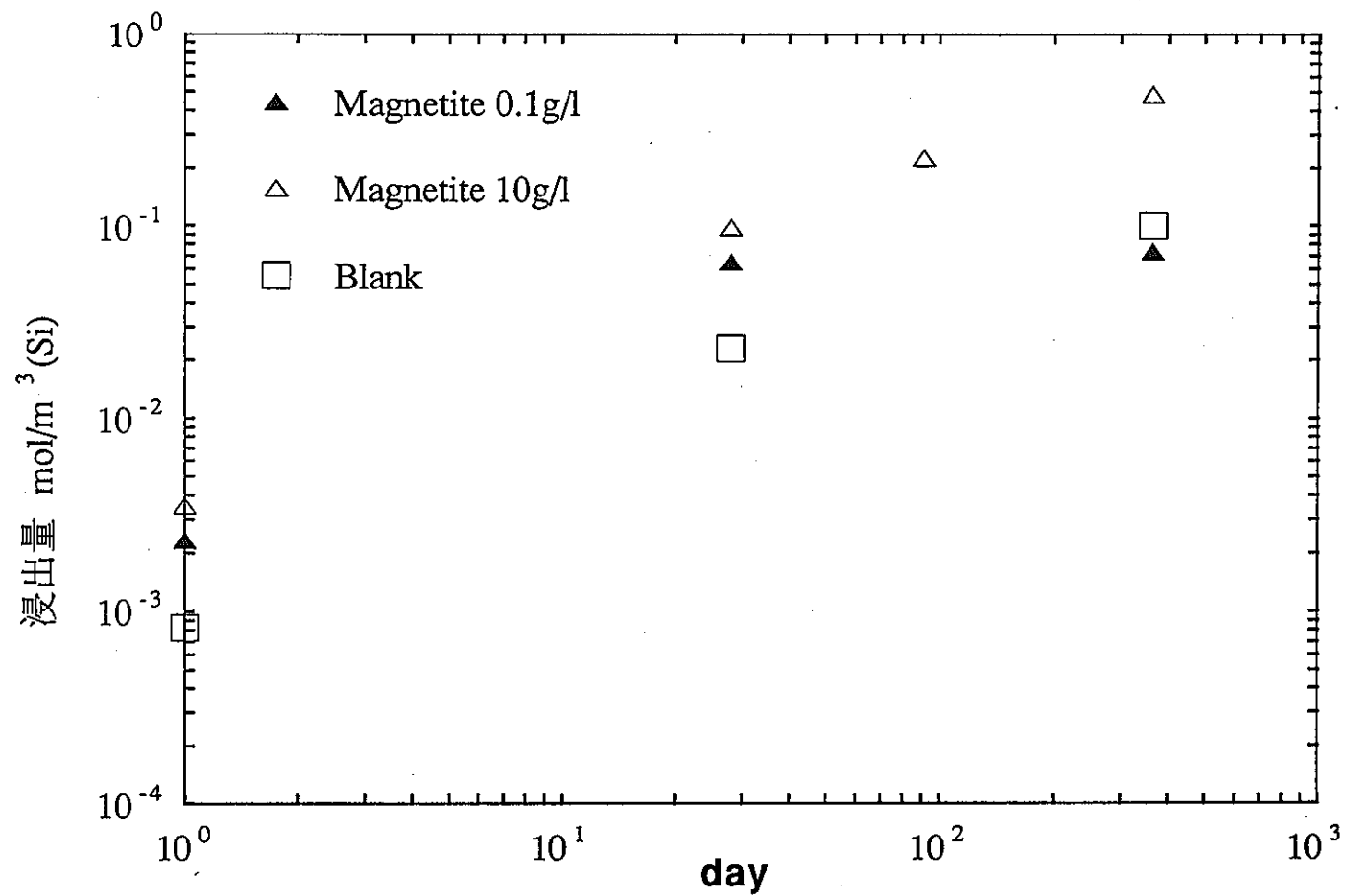


Fig.12 マグネタイト共存下でのガラスの浸出試験
(SA/V=100m⁻¹)

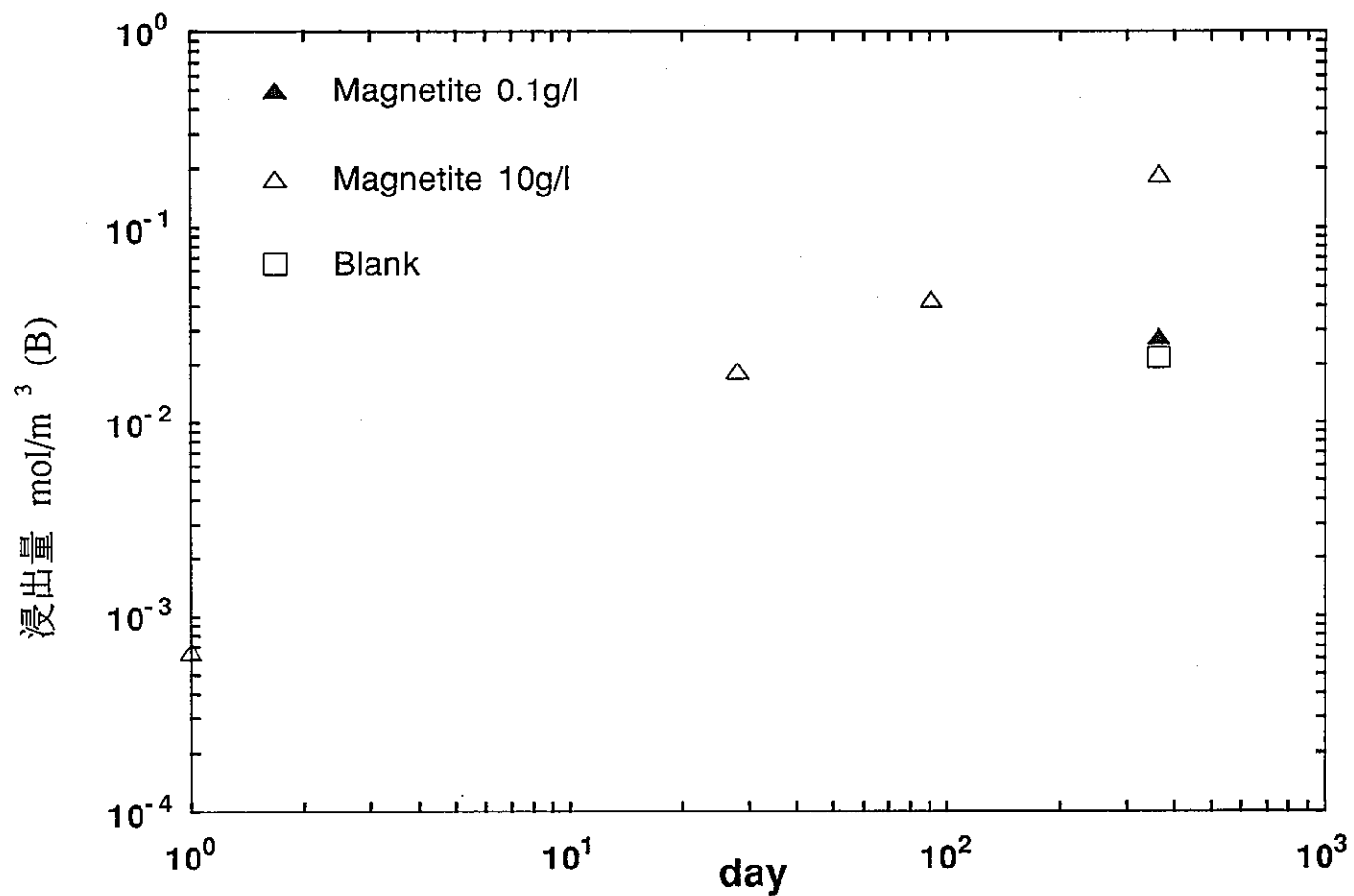


Fig.13 マグネタイト共存下でのガラスの浸出試験
($SA/V=10\text{m}^{-1}$)

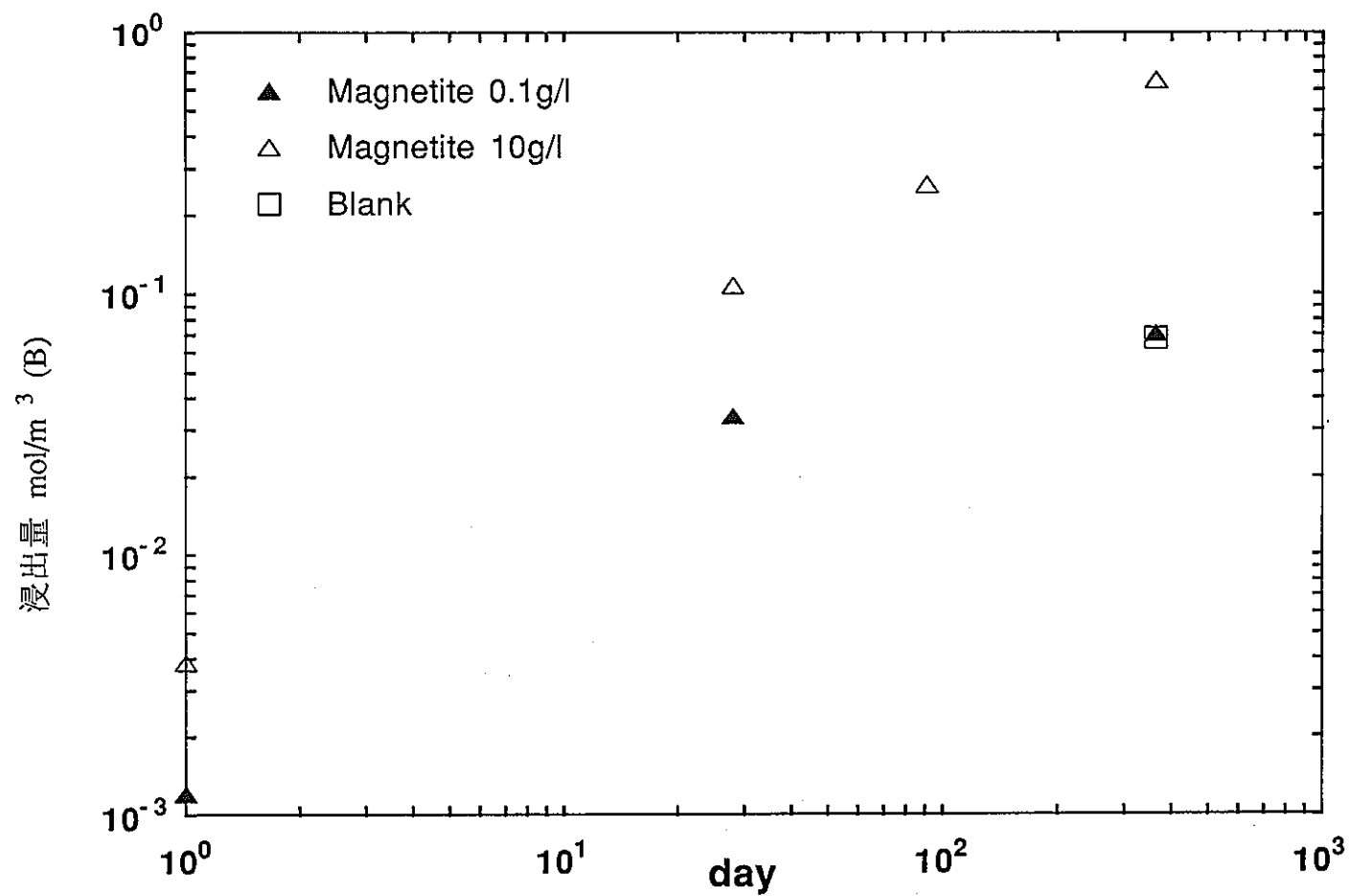


Fig.14 マグネタイト共存下でのガラスの浸出試験
(SA/V=100m⁻¹)

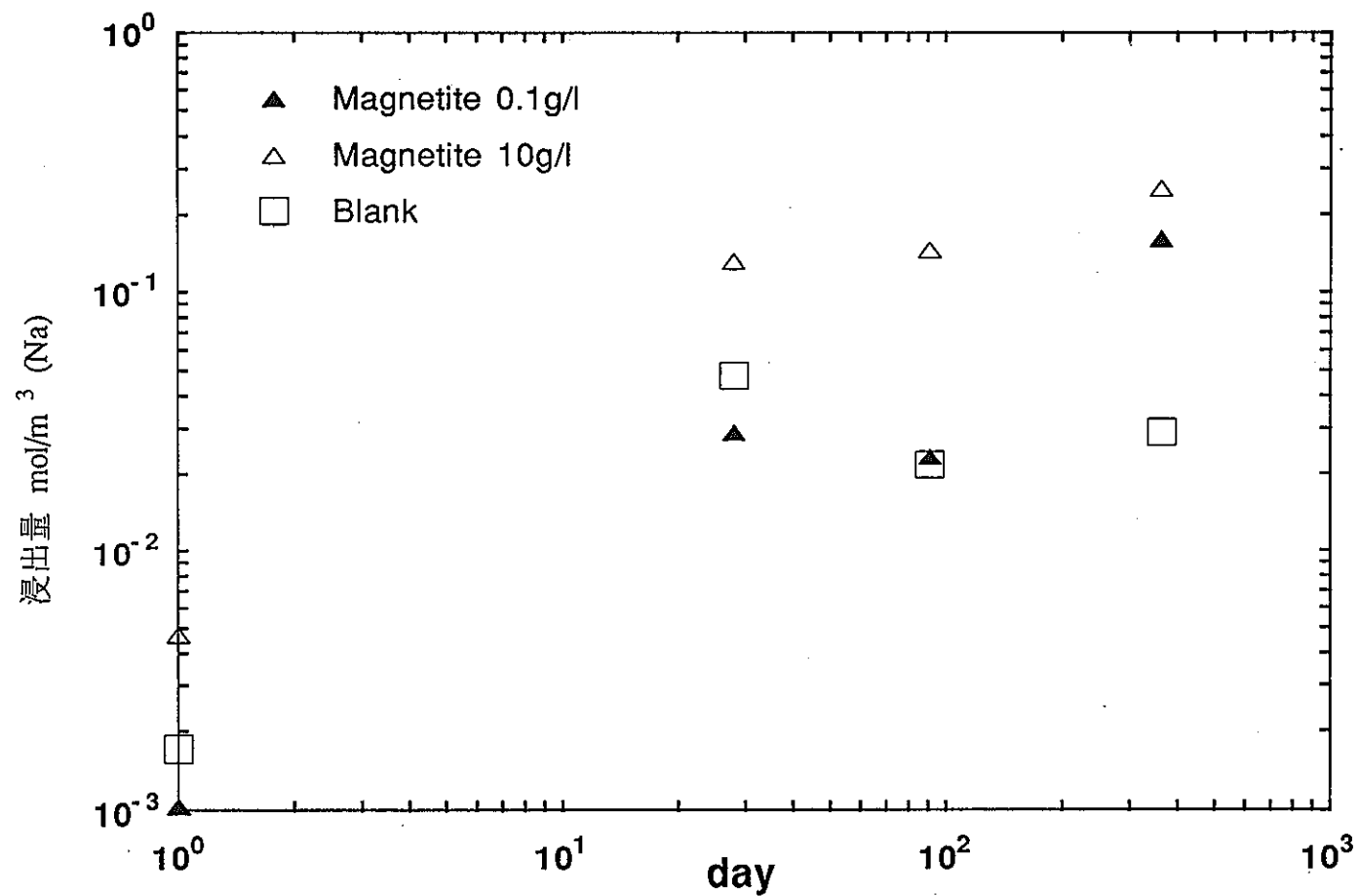


Fig.15 マグネタイト共存下でのガラスの浸出試験
(SA/V=10m⁻¹)

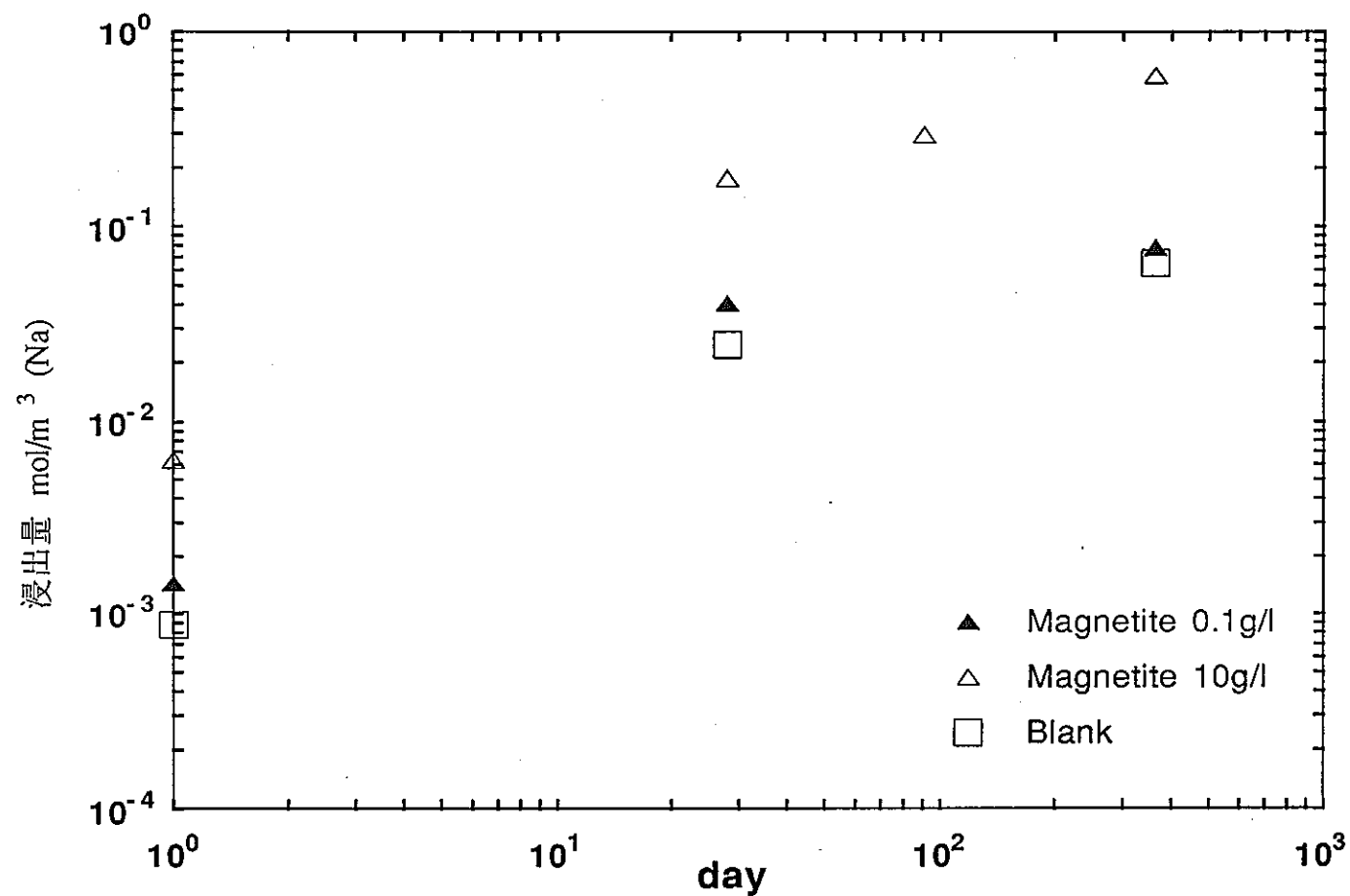


Fig.16 マグネタイト共存下でのガラスの浸出試験
(SA/V=100m⁻¹)

4.2 炭素鋼のメスバウアースペクトル

Figs. 17 - 20にメスバウアースペクトルを、Table 2, 3にメスバウアースペクトルより算出したパラメーター及びTable 7にFe(III)全体に対する割合を示した。炭素鋼を28日間、蒸留水中(10g/l)で浸漬した試料、ガラス粉末の表面積と水の量比をパラメーターとして腐食の状況をメスバウアースペクトルで追跡した。蒸留水のみの場合には、腐食しない純粋な炭素鋼に帰属される6本の磁気分裂スペクトルを示し、その内部磁場は332kOeであった。炭素鋼とガラス粉末の表面積の水の量比(SA/V=10cm⁻¹)で28日間浸漬した試料では炭素鋼に基づく共鳴線とともに常磁性Fe(III)の相対面積強度25.5%が観測された。

炭素鋼と蒸留水の比(0.1g/l)として、ガラス粉末SA/V=1cm⁻¹、90日間、及びガラス粉末SA/V=10cm⁻¹、364日間浸漬した試料ではいずれも磁気分裂ピークは観測されず常磁性Fe(III)が78~90%観測され、完全に腐食変質していることが示された。

炭素鋼と蒸留水の比(10g/l)として、ガラス粉末SA/V=1cm⁻¹、90日間、及びガラス粉末SA/V=10cm⁻¹、364日間浸漬した試料では炭素鋼に基づく磁気分裂ピークとともに、7~16%の常磁性Fe(III)が観測された。又、炭素鋼にガラス粉末を混ぜないで蒸留水との比(10g/l)で90日間、364日間浸漬した場合にはメスバウアースペクトルには変化は観測されず、ガラス粉末の存在が腐食に寄与していることがわかった。変質の程度は、この実験に関するかぎり、ガラス粉末の水に対する量よりも蒸留水に対する炭素鋼の比の小さい方が大きくきいていることが示された。

模擬ガラス粉末の存在する条件下ではガラス粉末の溶解にともなう炭素鋼の変質を考える必要がある。ガラスの網目構造を構成するSiO₂ (非晶質) B₂O₃, Al₂O₃等が、水和反応を経て溶液中に溶解する。網目の空隙に配位していた修飾元素が、上の反応によって水和して溶解する。このとき、アルカリ元素はH₃O⁺とのイオン交換により溶脱し、水への溶解度も大きいので溶液中に溶解する。Fe, Zn, 希土類元素などは、水への溶解度が小さいので、水和反応が進行しても液相中には極少量しか溶出せずに大部分はガラス表面に残る(Fig. 21)。

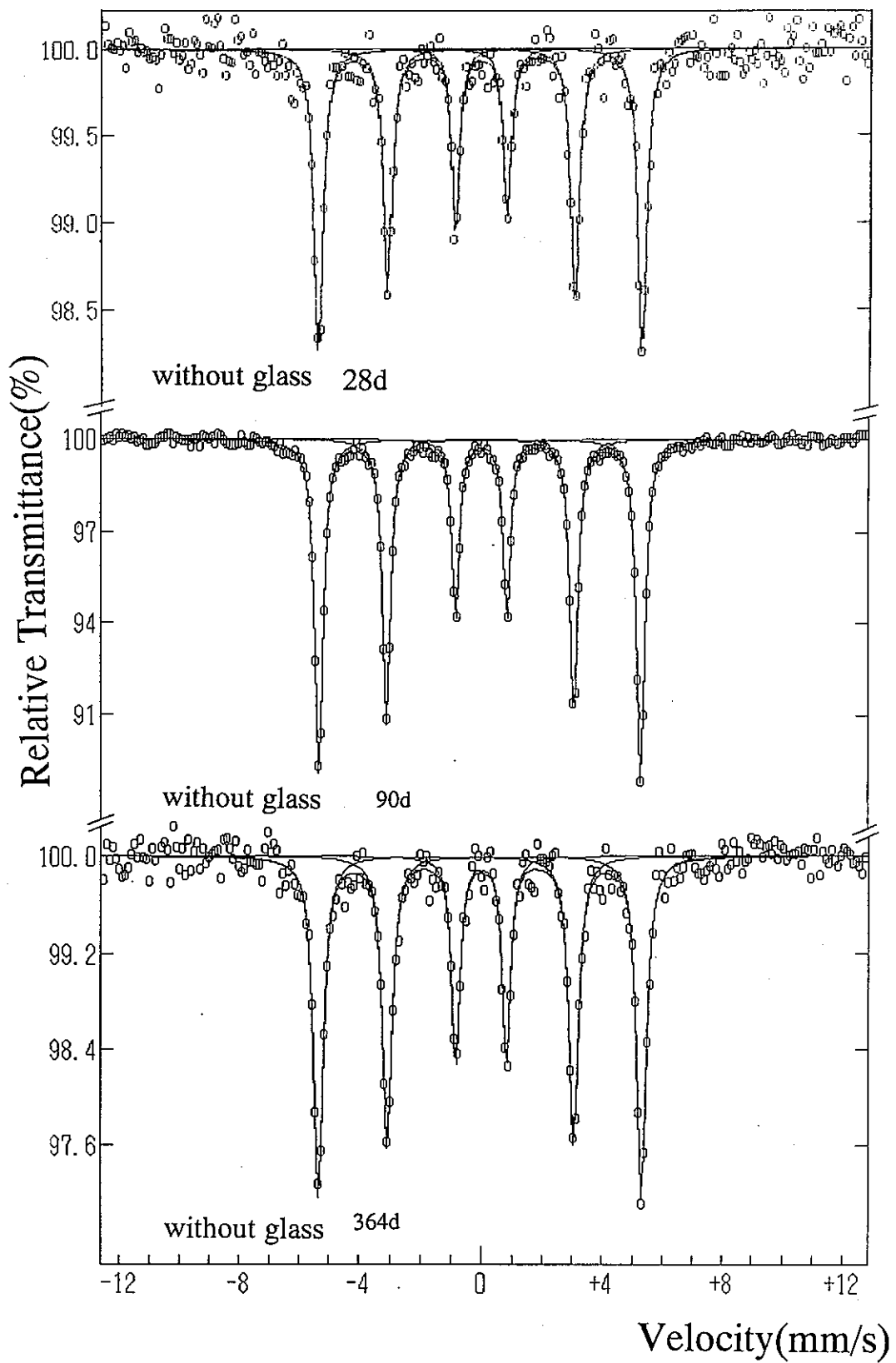


Fig.17 蒸留水中の炭素鋼(10g/l)のメスバウアースペクトル

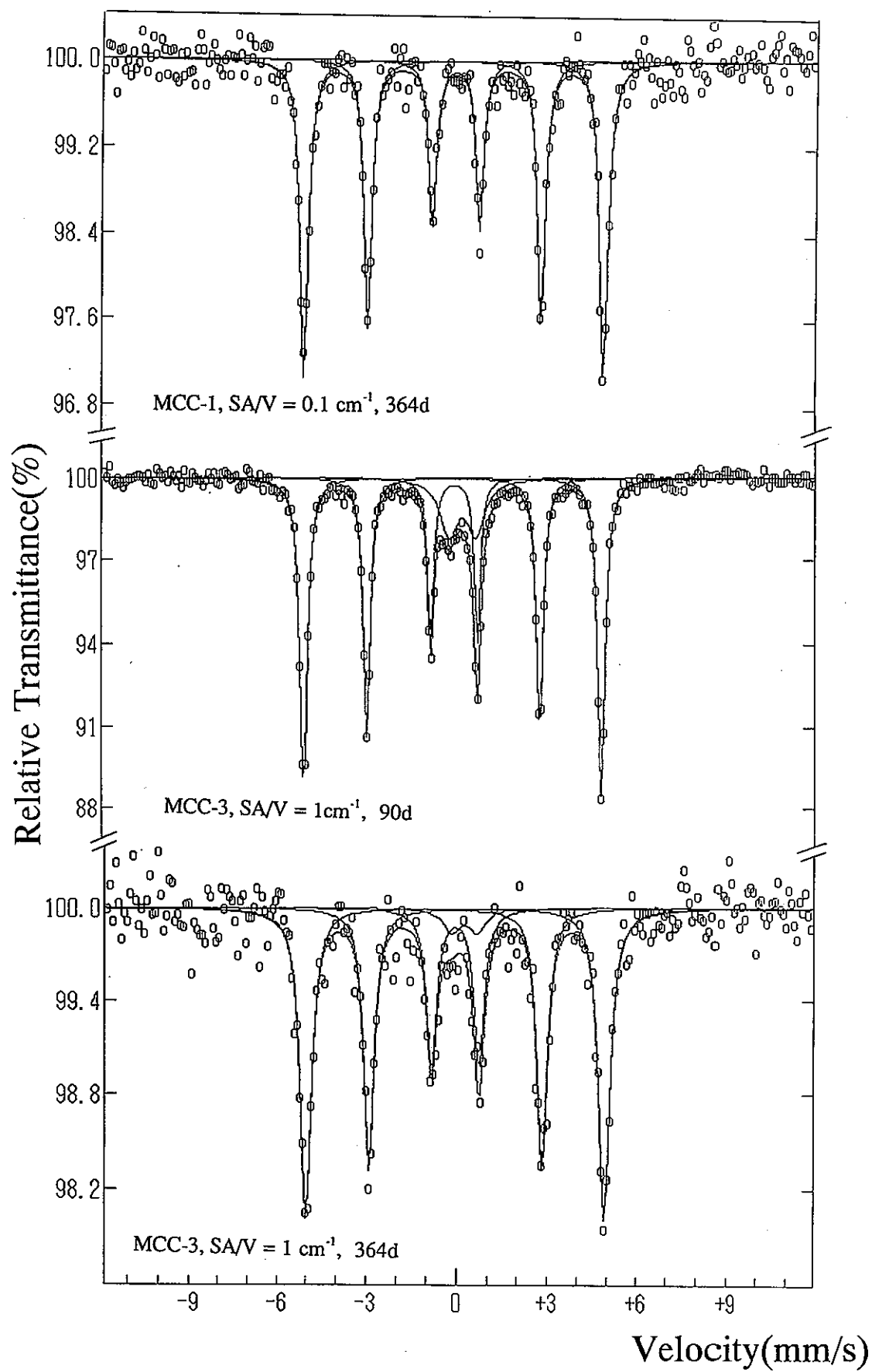


Fig.18 ガラス共存下における蒸留水中の炭素鋼(10g/l)の
メスバウアースペクトル

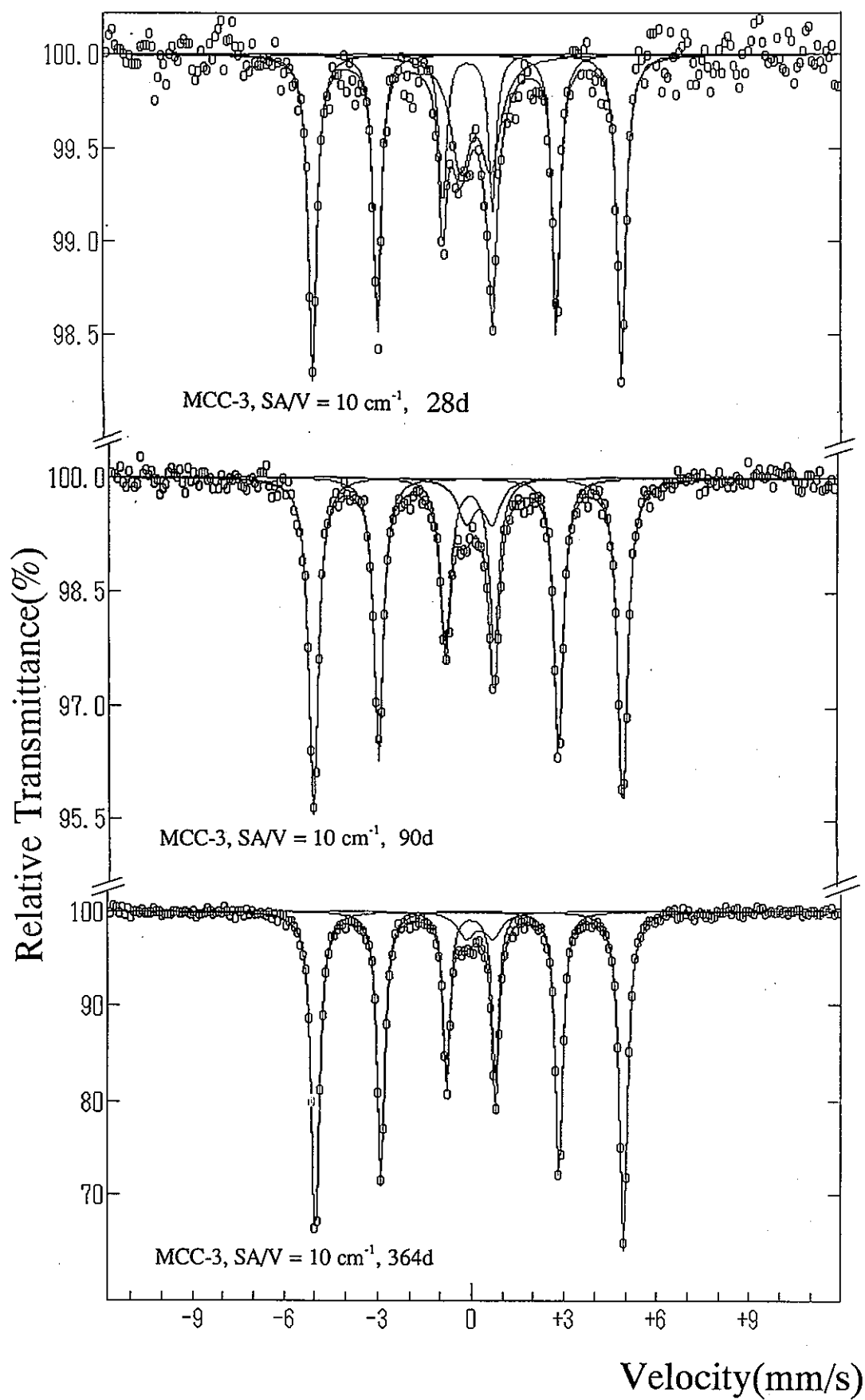


Fig.19 ガラス共存下における蒸留水中の炭素鋼(10g/l)のメスバウアースペクトル

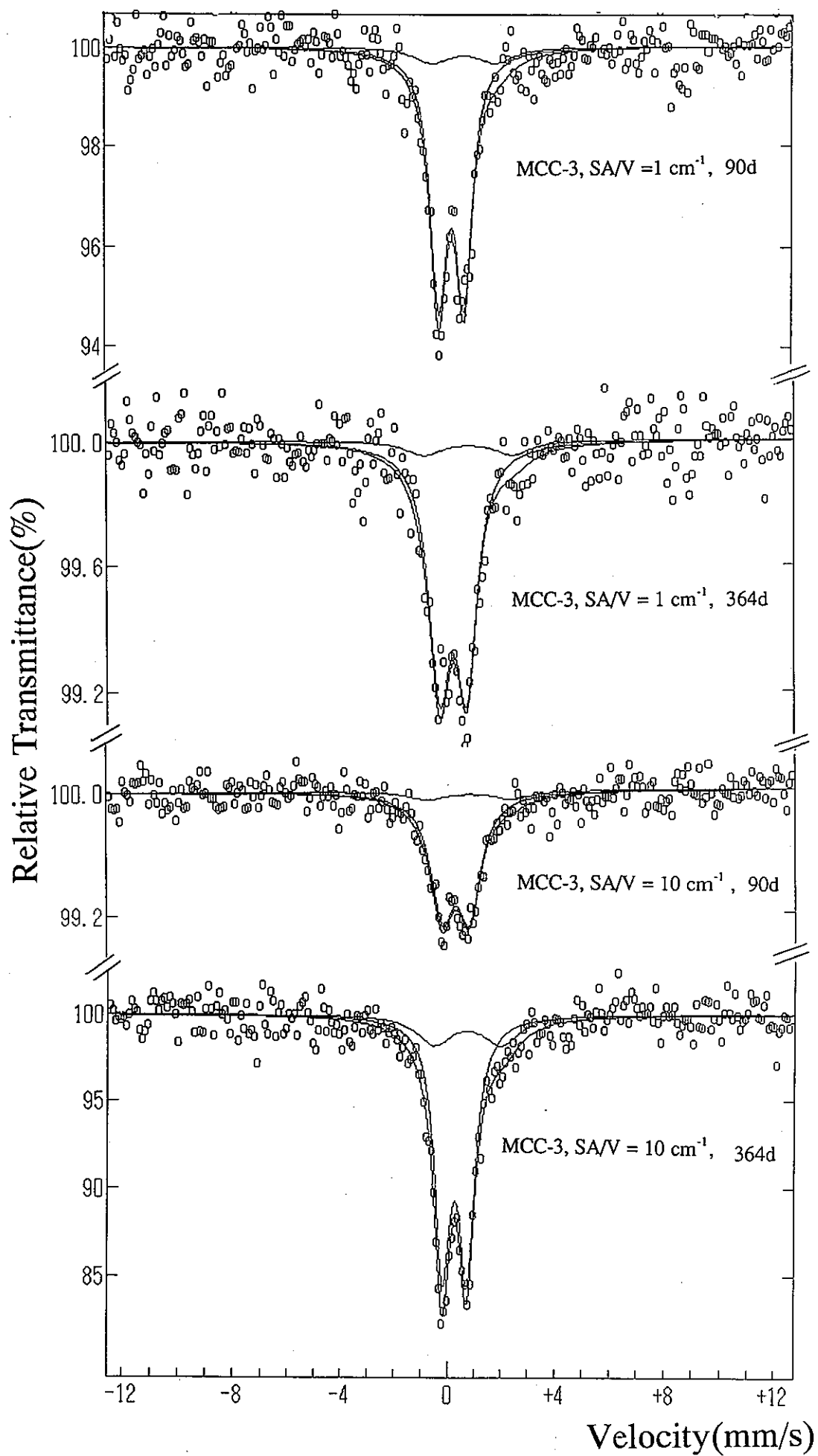


Fig.20 ガラス共存下における蒸留水中の炭素鋼(0.1g/l)の
メスバウアースペクトル

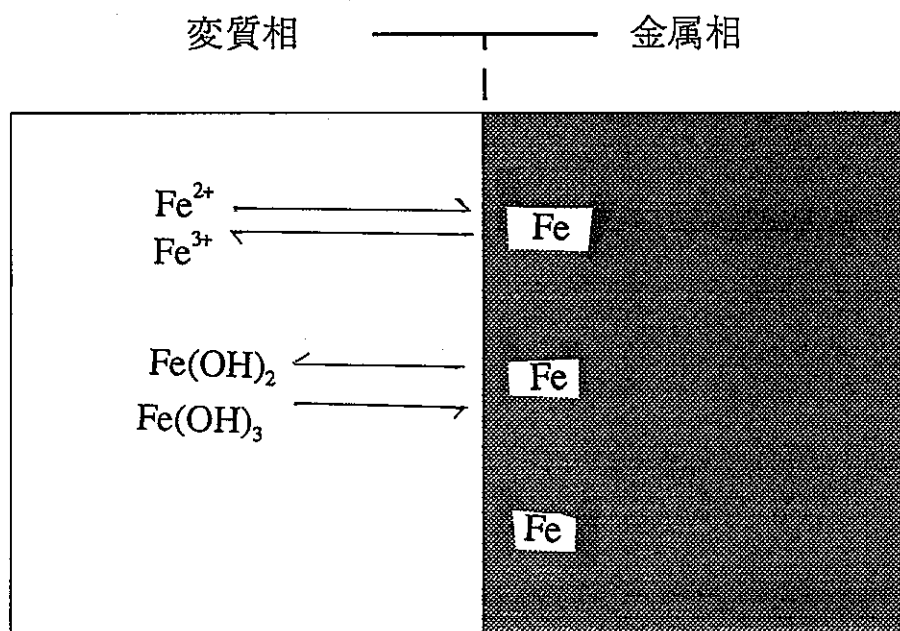
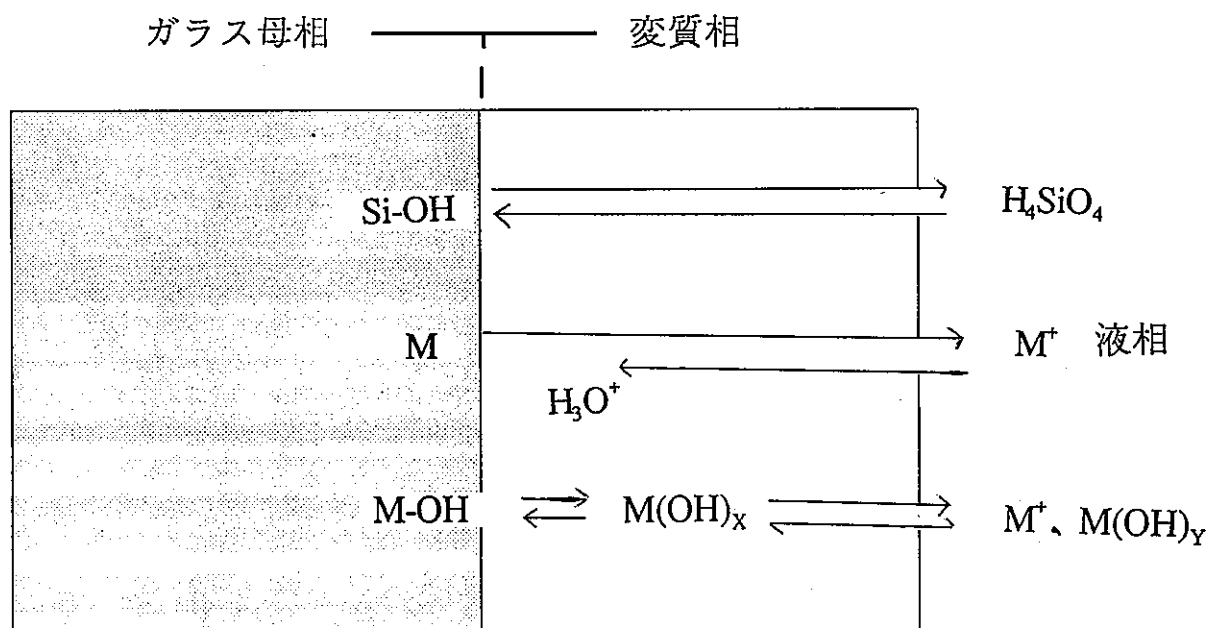


Fig.21 ガラス固化体及び金属鉄の浸出機構

Table 2 炭素鋼のメスバウアーパラメーター(その1)

Carbon steel (0.1g/l) MCC-3 SA/V=1cm⁻¹ 90d

	IS(mm/s)	QS(mm/s)	FWHM(mm/s)	AREA(%)
Fe	0.70	2.32	1.57	12.5
Fe ³⁺	0.21	0.92	0.72	87.5

Carbon steel (0.1g/l) MCC-3 SA/V=1cm⁻¹ 364d

	IS(mm/s)	QS(mm/s)	FWHM(mm/s)	AREA(%)
Fe	0.87	3.31	1.65	9.9
Fe ³⁺	0.25	1.02	0.97	90.9

Carbon steel (0.1g/l) MCC-3 SA/V=10cm⁻¹ 90d

	IS(mm/s)	QS(mm/s)	FWHM(mm/s)	AREA(%)
Fe	0.87	3.12	1.58	10.0
Fe ³⁺	0.33	1.02	1.02	90.0

Carbon steel (0.1g/l) MCC-3 SA/V=10cm⁻¹ 364d

	IS(mm/s)	QS(mm/s)	FWHM(mm/s)	AREA(%)
Fe	0.77	2.49	1.74	21.8
Fe ³⁺	0.27	0.92	0.73	78.2

Carbon steel (10g/l) MCC-1 SA/V=0.1cm⁻¹ 364d

	IS(mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe	-0.01	0.02	0.34	333.95	100.0

Carbon steel (10g/l) MCC-3 SA/V=1cm⁻¹ 90d

	IS(mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe	-0.02	0.02	0.27	310.04	84.1
	IS(mm/s)	QS(mm/s)	FWHM(mm/s)	AREA(%)	
Fe ³⁺	0.25	0.92	0.71	15.9	

Carbon steel (10g/l) MCC-3 SA/V=1cm⁻¹ 364d

	IS(mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe	-0.09	0.10	0.32	356.99	95.2
	IS(mm/s)	QS(mm/s)	FWHM(mm/s)	AREA(%)	
Fe ³⁺	0.26	0.85	0.66	4.7	

Table 3 炭素鋼のメスバウアーパラメーター (その2)

Carbon steel (10g/l) MCC-3 SA/V=10cm⁻¹ 90d

	IS(mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe	0.01	0.07	0.39	334.81	91.3
	IS(mm/s)	QS(mm/s)	FWHM(mm/s)	AREA(%)	
Fe ³⁺	0.61	0.9	0.69	8.7	

Carbon steel (10g/l) MCC-3 SA/V=10cm⁻¹ 364d

	IS(mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe	-0.02	0.01	0.28	309.85	92.9
	IS(mm/s)	QS(mm/s)	FWHM(mm/s)	AREA(%)	
Fe ³⁺	0.26	0.85	0.69	7.1	

Carbon steel (10g/l) without glass 90d

	IS(mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe	-0.03	0.01	0.28	310.40	100.0

Carbon steel :80k (10g/l) without glass 364d

	IS(mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe	0.03	0.29	0.33	339.20	100.0

Carbon steel (10g/l) without glass 364d

	IS(mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe	-0.0003	0.02	0.36	333.57	100.0

4.3 マグネタイトのメスバウアースペクトル

Figs.22-25 にメスバウアースペクトルを、Table 4,5 にメスバウアースペクトルにより算出したパラメーター及び Table 7 にFe(Ⅲ)への腐食率を示した。マグネタイトを28日、90日、364日間蒸留水中に浸漬した試料(10g/l)のメスバウアースペクトルには腐食マグネタイトに基づく共鳴線は観測されなかったが、ガラス粉末と混合した試料($SA/V=10\text{cm}^{-1}$, $SA/V=1\text{cm}^{-1}$, $SA/V=0.1\text{cm}^{-1}$)のうち $SA/V=10\text{cm}^{-1}$ の試料は28日でFe(Ⅱ)3.9%とFe(Ⅲ)4.1%、90日で16%、364日では28%、残りは未変質のマグネタイトであった。これは、ガラスの相対濃度の高い($SA/V=10\text{cm}^{-1}$)条件では鉄の変質が大きい大きいこと、その変質の割合は28日、90日、364日の順に大きいことから、浸漬時間に依存していることが示される。マグネタイトを364日間、蒸留水中に浸漬した試料(0.1g/l)の場合、 $SA/V=0.1\text{cm}^{-1}$, $SA/V=10\text{cm}^{-1}$,では試料のスペクトルは両者とも常磁性Fe(Ⅲ)のみを示した。ガラス濃度に対してマグネタイト量が少ないと変質の割合は多いことが示され、ガラスの量がマグネタイトの変質に影響を与えていることが明かにされた。

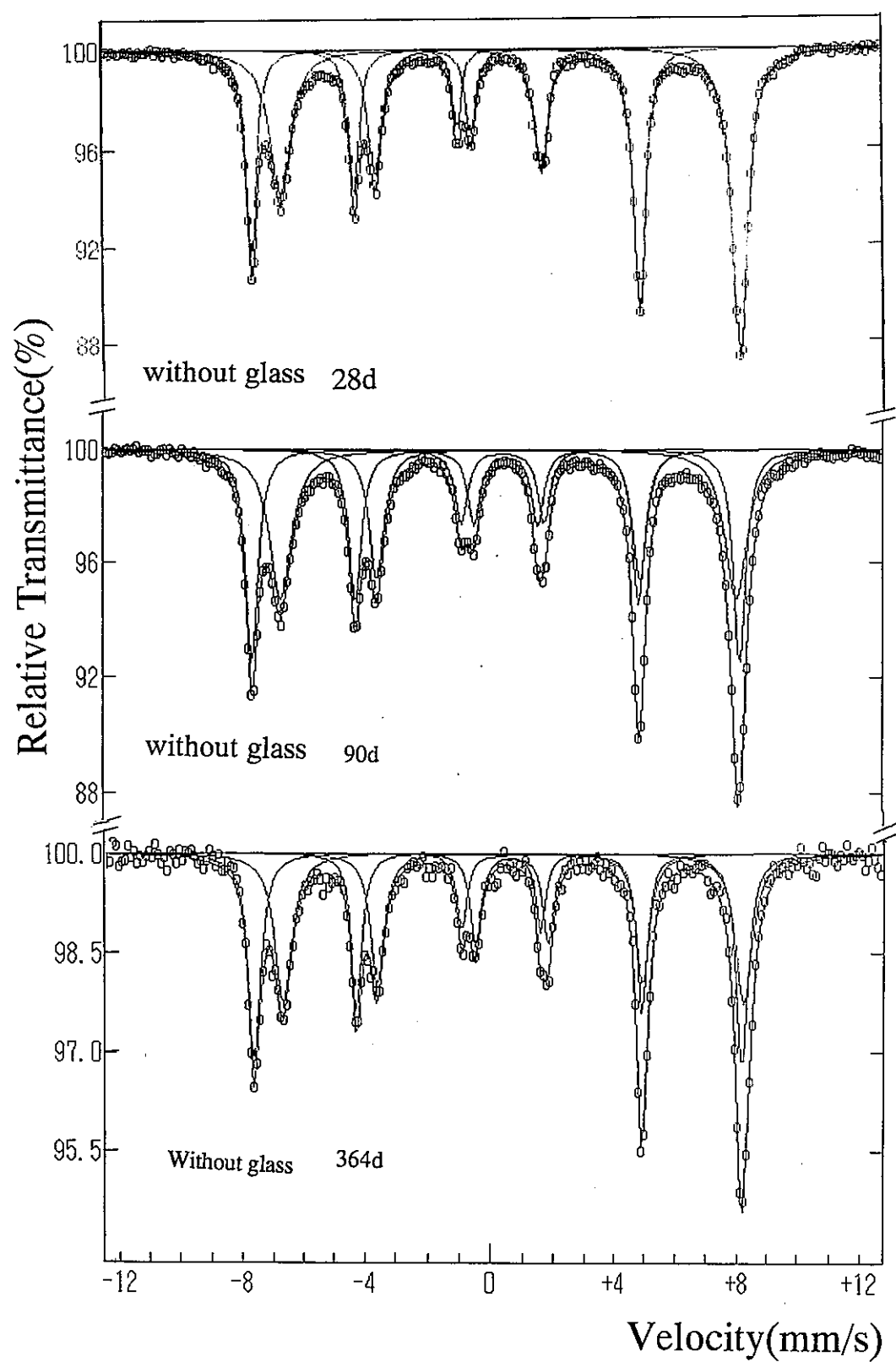


Fig.22 蒸留水中のマグネタイト(10g/l)のメスバウアースペクトル

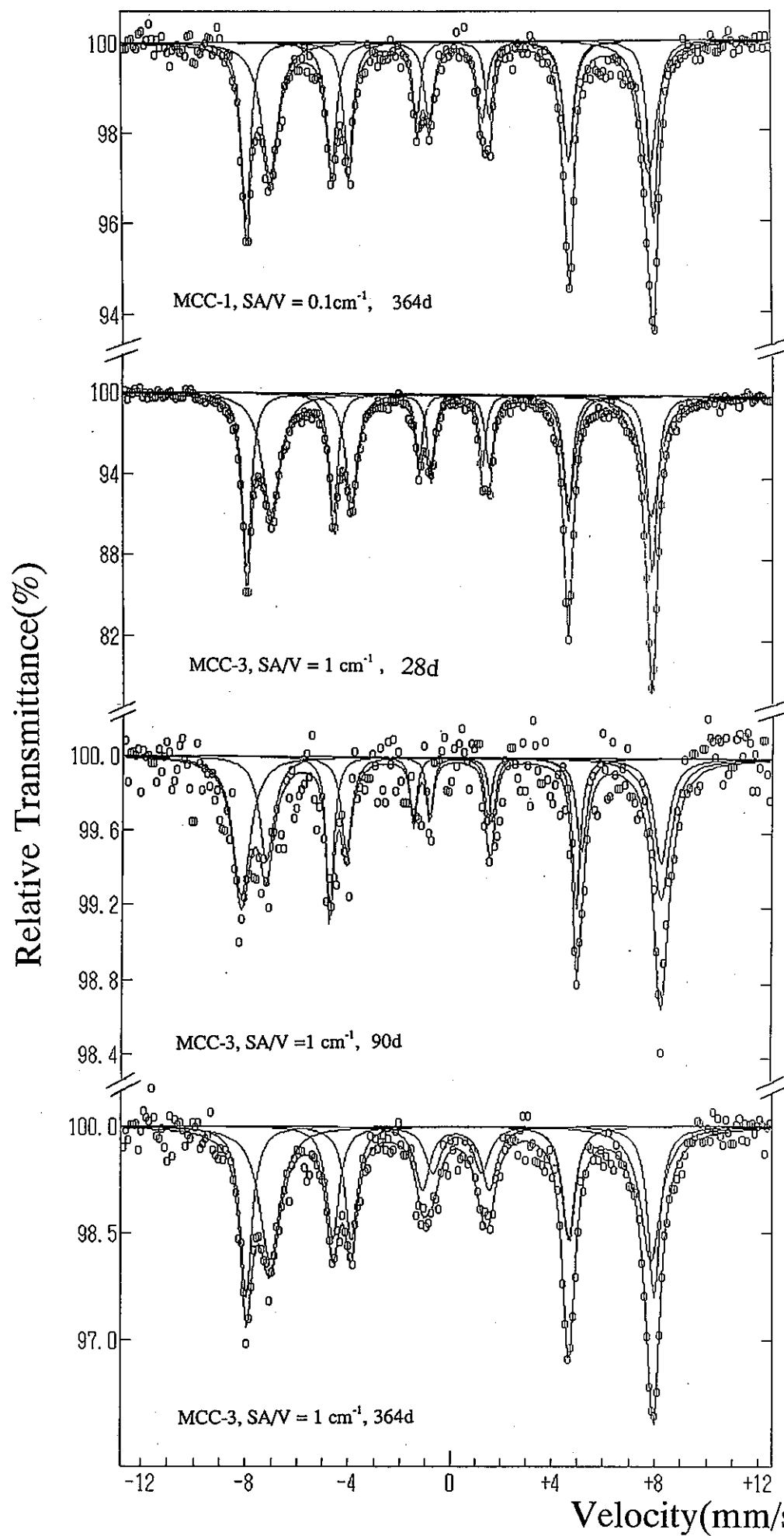


Fig.23 ガラス共存下における蒸留水中のマグネタイト(10g/l)のメスバウアースペクトル

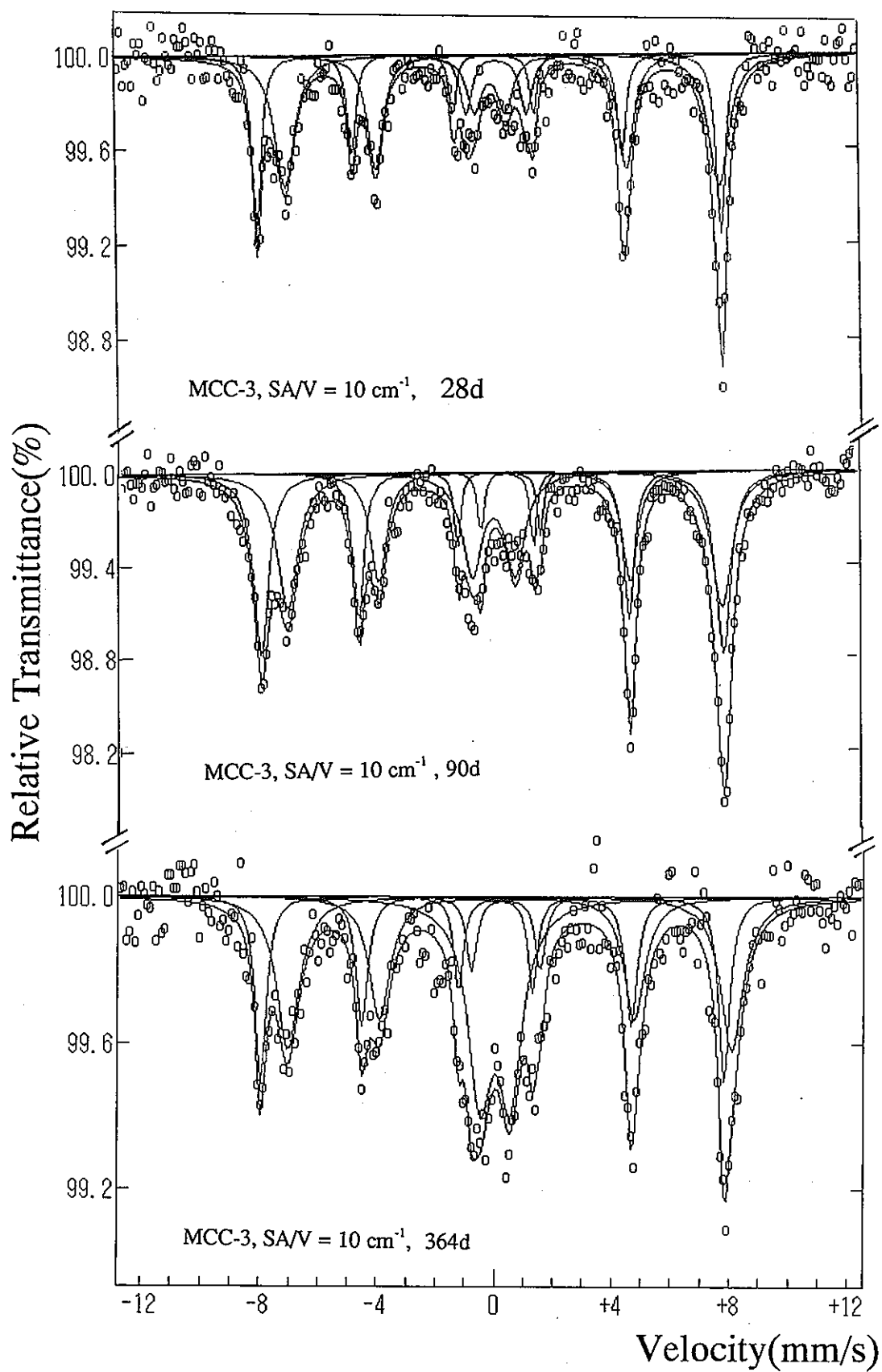


Fig.24 ガラス共存下における蒸留水中のマグネタイト(10g/l)のメスバウアースペクトル

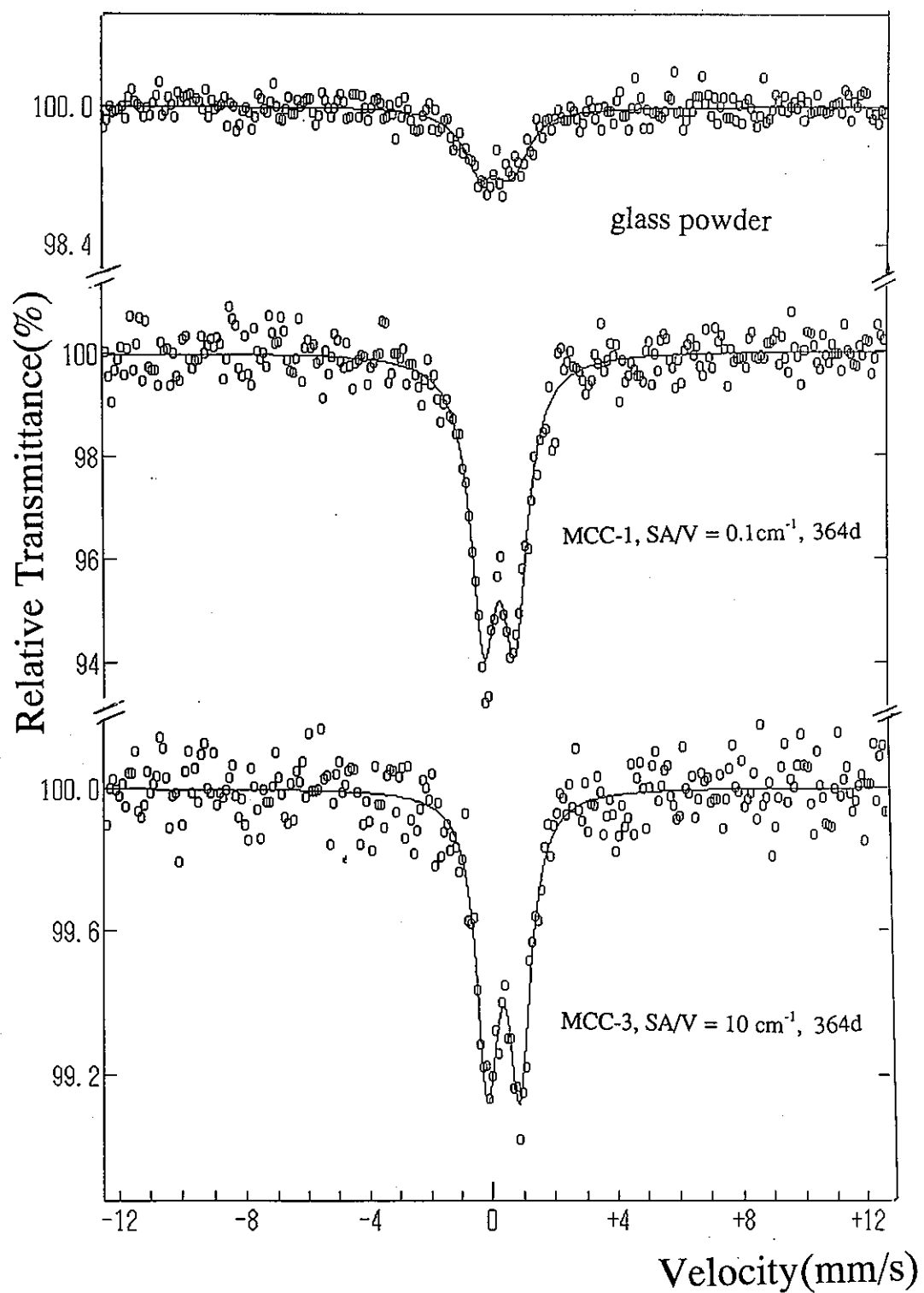


Fig.25 ガラス共存下における蒸留水中のマグネタイト(0.1g/l)のメスバウアースペクトル

Table 4 マグネタイトのメスバウアーパラメーター (その1)

Magnetite (0.1g/l) MCC-1 SA/V=0.1cm⁻¹ 364d

	IS(mm/s)	QS(mm/s)	FWHM(mm/s)	AREA(%)
Fe ³⁺	0.19	0.93	0.90	100.0

Magnetite (0.1g/l) MCC-3 SA/V=10cm⁻¹ 364d

	IS(mm/s)	QS(mm/s)	FWHM(mm/s)	AREA(%)
Fe ³⁺	0.31	0.98	0.78	100.0

Magnetite (10g/l) MCC-1 SA/V=0.1cm⁻¹ 364d

	IS(mm/s)	ΔEq(mm/s)	Γ(mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe ₃ O ₄	0.08	0.33	0.42	492.65	46.2
	0.35	0.17	0.55	457.78	53.8

Magnetite (10g/l) MCC-3 SA/V=1cm⁻¹ 90d

	IS(mm/s)	ΔEq(mm/s)	Γ(mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe ₃ O ₄	0.08	0.59	0.49	509.67	58.0
	0.47	0.20	0.49	478.24	42.0

Magnetite (10g/l) MCC-3 SA/V=1cm⁻¹ 364d

	IS(mm/s)	ΔEq(mm/s)	Γ(mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe ₃ O ₄	0.03	0.29	0.57	493.69	44.3
	0.42	3.95	0.74	461.93	55.7

Magnetite (10g/l) MCC-3 SA/V=10cm⁻¹ 90d

	IS(mm/s)	ΔEq(mm/s)	Γ(mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe ₃ O ₄	0.31	0.52	0.43	487.75	41.20
	0.74	0.30	0.58	462.09	42.52
	IS(mm/s)	QS(mm/s)	FWHM(mm/s)	AREA(%)	
Fe ³⁺	0.26	1.44	0.79	16.28	

Magnetite (10g/l) MCC-3 SA/V=10cm⁻¹ 364d

	IS(mm/s)	ΔEq(mm/s)	Γ(mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe ₃ O ₄	0.02	1.37	0.42	488.717	28.03
	0.45	0.63	0.72	468.067	43.19
	IS(mm/s)	QS(mm/s)	FWHM(mm/s)	AREA(%)	
Fe ³⁺	0.03	1.03	0.98	28.7	

Table 5 マグネタイトのメスバウアーパラメーター (その2)

Magnetite (10g/l) without glass 90d

	IS(mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe_3O_4	0.35	0.34	0.49	493.43	47.09
	0.64	0.14	0.65	460.69	52.91

Magnetite (10g/l) without glass 364d

	IS(mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe_3O_4	0.38	0.52	0.42	490.01	48.3
	0.68	2.95	0.54	482.57	51.7

Magnetite :81K (10g/l) without glass 364d

	IS(mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe_3O_4	0.31	1.06	0.41	505.51	51.0
	0.75	1.57	0.72	482.57	46.6
	IS(mm/s)	QS(mm/s)	FWHM(mm/s)	AREA(%)	
Fe^{3+}	0.90	1.14	0.30	2.4	

Magnetite :150k (10g/l) without glass 364d

	IS(mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Γ (mm/s)	HF(kOe)	AREA(%)
Fe_3O_4	0.39	0.44	0.40	503.90	52.0
	0.73	0.06	0.49	509.57	44.9
	IS(mm/s)	QS(mm/s)	FWHM(mm/s)	AREA(%)	
Fe^{3+}	0.90	1.14	0.30	3.1	

4.4 炭素鋼とマグネタイトのX線回折

Fig. 26に粉末X線回折パターンを、Table 5に粉末X線回折によって得られた炭素鋼の面間隔と相対強度を示した。炭素鋼と蒸留水の比(10g/l)の条件でガラスを共存させない試料では純粋な炭素鋼に基づくピークが2.03 Åに観測された。ガラス共存下でその表面積と水の量比(SA/V=1cm⁻¹)でも純粋な炭素鋼に基づくピークが2.03 Åに観測され、同時に模擬ガラス固化体の中に入れた酸化物であるRuO₂, RhO₂のピークである3.19、2.55、1.68 Åが観測された。炭素鋼と蒸留水の比(0.1g/l)では、RuO₂, RhO₂のピークである3.19、2.55、1.68 Åは観測されたが炭素鋼の2.03 Åのピークは全く観測されず、完全に変質してしまったことが明らかになった。

Fig. 27に粉末X線回折パターンを、Table 5に粉末X線回折によって得られたマグネタイトの面間隔と相対強度を示した。マグネタイト（処理していない和光純薬工業）とした試料でわかるように純粋なマグネタイトは、2.52 Åのピークが観測され、変質されていないことが明らかになった。ガラス表面積と水の量比(SA/V=1cm⁻¹)でも純粋なマグネタイトに基づくピークが2.52 Åに観測された。この試料にはガラスも共存しているが、マグネタイトの相対強度が、あまりにも大きいためRuO₂, RhO₂のピークが現れていないと思われる。マグネタイトと蒸留水の比(0.1g/l)では、SA/V=0.1cm⁻¹, SA/V=10cm⁻¹ともにRuO₂, RhO₂のピークである3.18 Åが観測されたが、マグネタイトの2.55 Åのピーク強度は低く、変質されてしまったことが明らかになった。

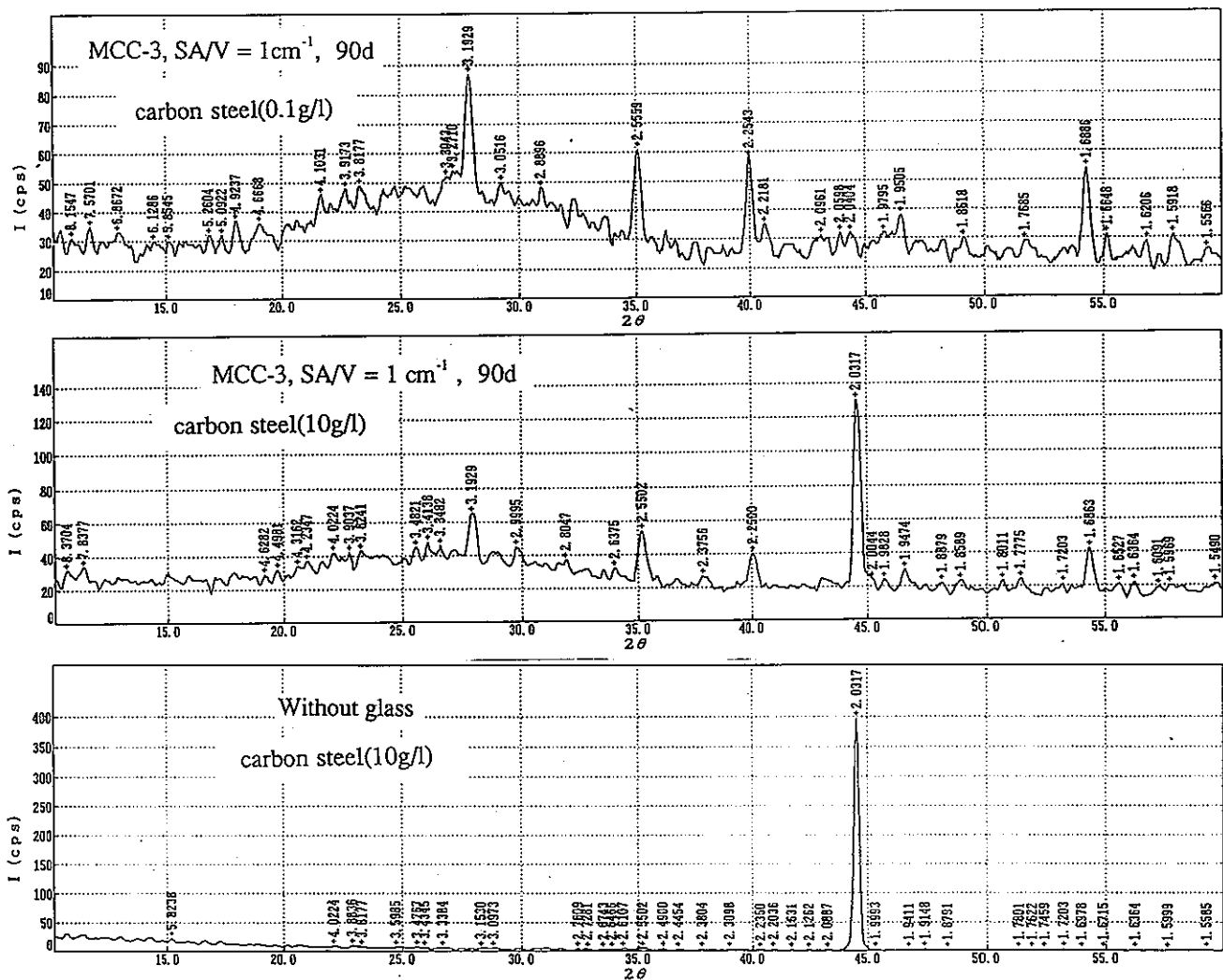


Fig.26 炭素鋼の粉末X線回折パターン

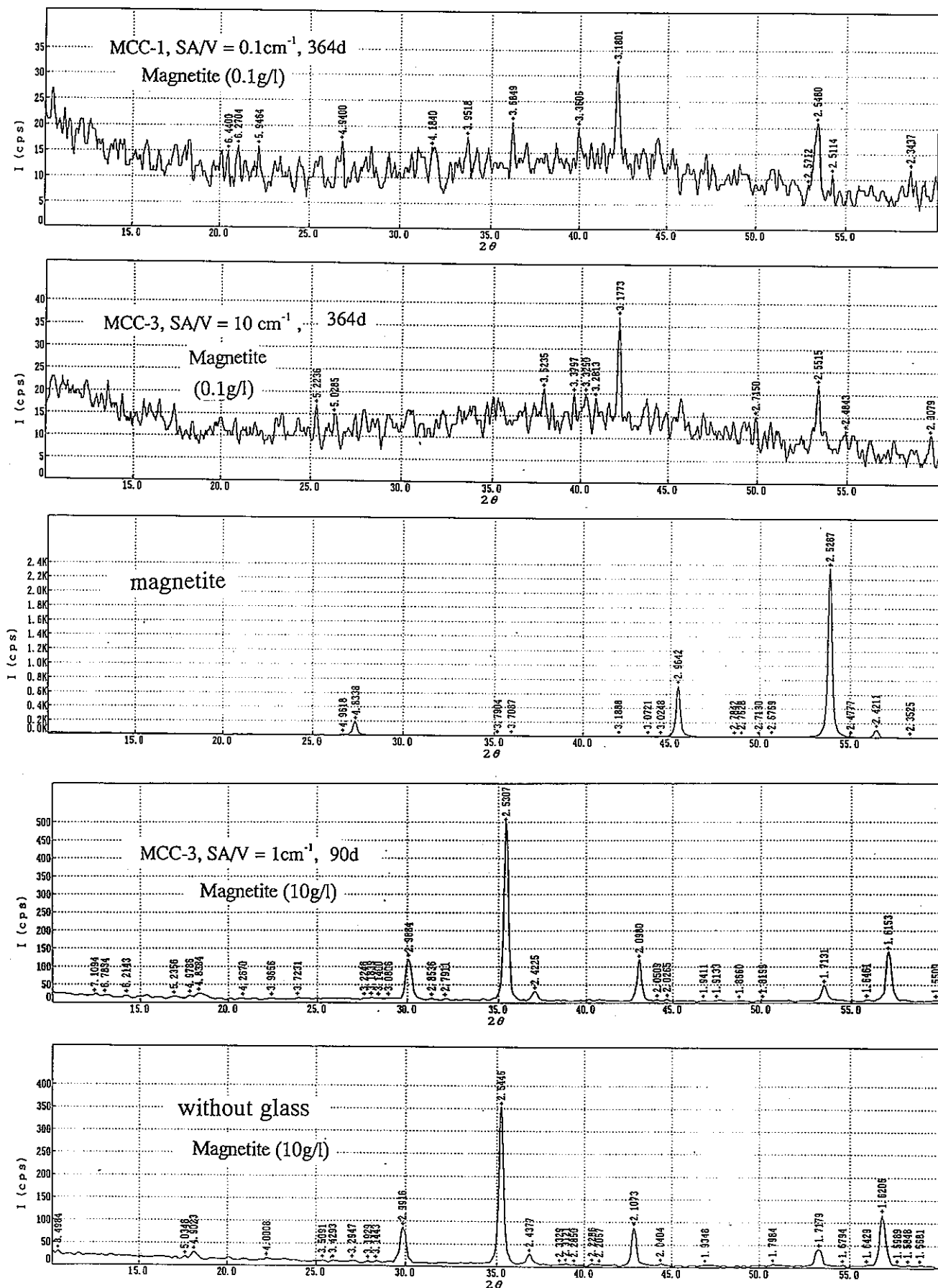


Fig.27 マグネタイトの粉末X線回折パターン

Table 6 粉末X線回折パターンの結果

Carbon steel (0.1g/l) MCC-3 SA/V=1cm⁻¹ 90d

I/I_0	100	70.1	66.7	62.1	62.1
$d(\text{\AA})$	3.19	2.55	2.25	3.27	1.68

Carbon steel (10g/l) MCC-3 SA/V=1cm⁻¹ 90d

I/I_0	100	50.0	41.5	36.9	35.4
$d(\text{\AA})$	2.03	3.19	2.55	3.41	3.34

Carbon steel (10g/l) without glass 364d

I/I_0	100	1.3	1.3	0.8	0.8
$d(\text{\AA})$	2.03	5.82	3.88	4.02	2.76

Magnetite (0.1g/l) MCC-1 SA/V=0.1cm⁻¹ 364d

I/I_0	100	78.9	47.4	42.1	36.8
$d(\text{\AA})$	3.18	2.54	3.68	5.94	3.35

Magnetite (0.1g/l) MCC-3 SA/V=10cm⁻¹ 364d

I/I_0	100	58.3	37.5	33.3	33.3
$d(\text{\AA})$	3.18	2.55	3.52	5.22	3.37

Magnetite

I/I_0	100	30.2	7.8	4.4	0.4
$d(\text{\AA})$	2.53	2.96	4.83	2.42	4.96

Magnetite (10g/l) MCC-3 SA/V=1cm⁻¹ 90d

I/I_0	100	28.5	24.3	23.9	9.8
$d(\text{\AA})$	2.53	1.61	2.96	2.09	1.71

Magnetite (10g/l) without glass 364d

I/I_0	100	32.9	23.9	22.7	10.5
$d(\text{\AA})$	2.54	1.62	2.10	2.99	1.71

Table 7 炭素鋼、マグネタイトのFe(Ⅲ)への変質率

	MCC-1	MCC-3			MCC-3			Blank		
	SA/V=0.1cm ⁻¹	SA/V=1cm ⁻¹			SA/V=10cm ⁻¹			(without glass powder)		
	28d 364d	28d	90d	364d	28d	90d	364d	28d	90d	364d
Carbon steel (0.1g/l)		Fe ³⁺ (87%)	Fe ³⁺ (90%)		Fe ³⁺ (89%)	Fe ³⁺ (78%)				
Carbon steel (10g/l)	No	Fe ³⁺ (15.9%)	Fe ³⁺ (4.7%)		Fe ³⁺ (25.5%)	Fe ³⁺ (8.7)	Fe ³⁺ (7%)	NO	NO	NO
Magnetite (0.1g/l)	Fe ³⁺ (all)					Fe ³⁺ (all)				
Magnetite (10g/l)	NO NO	NO	NO	NO	Fe ³⁺ (4.1%)	Fe ³⁺ (16%)	Fe ³⁺ (28%)	NO	NO	NO
					Fe ²⁺ (3.9%)					

5. 結論

炭素鋼と蒸留水の比を10g/lとして、ガラス粉末SA/V = 1 cm⁻¹、ガラス粉末SA/V = 1 cm⁻¹, 90日間およびガラス粉末SA/V = 10 cm⁻¹、364日間浸漬した試料では炭素鋼に基づく磁気分裂ピークとともに、10-16%の常磁性Fe(III)が観測された。また、炭素鋼にガラス粉末を混ぜないで蒸留水との比を10 g/lで90日間、364日間浸漬した場合にはメスバウアースペクトル上では変化は観測されず、ガラス粉末の存在が変質に寄与していることが明らかになった。変質の程度はガラス粉末の水に対する量よりも蒸留水に対する炭素鋼の量の少ない方が大きいことが示された。マグネタイトを蒸留水中に364日浸漬した試料(10g/l)、さらにガラス粉末と混合した試料のうちSA/V = 0.1 cm⁻¹で364日、SA/V = 1 cm⁻¹で90日および364日の浸漬試料のメスバウアースペクトルはいずれもマグネタイトに基づく共鳴線以外は観測されなかった。しかし、ガラス粉末と混合し、SA/V = 10 cm⁻¹、28日および364日間処理した試料ではFe(III)が観測された。マグネタイトと蒸留水の比が0.1g/lの場合、SA/V = 0.1 cm⁻¹、および10 cm⁻¹で364日間処理した試料のスペクトルは両者とも常磁性Fe(III)のみを示した。これらのことから炭素鋼とマグネタイトではいずれも蒸留水だけではメスバウアースペクトルで観測すると腐食変質に伴う常磁性Fe(III)は観測されなかった。ガラス粉末と接触させた場合には常磁性Fe(III)が多く生成するしており、腐食変質が速いことが示された。

これらのことから、炭素鋼とマグネタイトではいずれも蒸留水だけではメスバウアースペクトルで観測すると、腐食、変質によるFe(III)の生成は観測されず、ガラス粉末の存在が腐食に寄与していることがわかった。ガラス共存下では、マグネタイトの場合、ガラス表面積と蒸留水の量比(SA/V)を小さくすることにより、鉄成分の変化は起きずに安定な状態を保つことができる。候補材料の炭素鋼は、ガラス表面積と蒸留水の量比(SA/V)に関わらず変質が起きていた。そして、炭素鋼、マグネタイトは蒸留水の比が0.1g/lの場合には変質が大きいことが明らかになった。

6. 参考文献

1. 土井 和己 : そこが知りたい放射性廃棄物、日刊工業新聞社 (1993)
2. 佐野 博敏 : メスバウアー分光学、講談社 (1972)
3. 動力炉・核燃料開発事業団 : 動年技報 No,85 (1993)
4. 田中 誠之、飯田 芳男 : 機器分析 裳華房 (1971)
5. 鵜近 篤史 : 高レベルRI廃棄物の地層処分に関する研究 卒業論文
(平成5年度)

7. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、動力炉 核燃料事業団東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室の野間 正室長、および吉川秀樹氏に測定試料の提供、および終始有益なご助言をいただきましたことに深く感謝いたします。 また、環境技術開発推進本部 処分研究グループの園部様、さらに事業部の相様には本研究の事務上の手続きの上で大変お世話になり、心から感謝いたしております。この研究は平成5年度の本学物理化学研究室の鶴近篤君が卒業研究として取り組んでいただいたテーマを踏まえて、平成6年度当研究室の長 泰宏君が卒業研究のテーマとしてとりくんでいただき、ここに完成することができました。物理化学研究室の講師本田智香子さんと助手の蛭沼利江子さんには全面的なご協力をいただきました。大学院修士課程の斎藤育子さんにはメスバウアー測定とスペクトルの解析で全面的にお世話になりました。皆様方のご協力とお心づかいに深く感謝いたします。