

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。

[技術情報室]

高放射性廃液固化研究報告(44)

ウランを含有する模擬ガラス固化体浸出層の表面分析

Research Reports on the Solidification of High-Level
Liquid Waste (44)

Surface Analysis of the Leached Layer Formed on a Simulated
Waste Glass Containing Uranium

1983年4月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

この資料は動燃事業団の開発業務を進めるため限られた関係者だけに配布するものであり、その取扱いには十分注意を払って下さい。なお、この

本資料は、核燃料サイクル開発機構の開発業務を進めるために作成されたものです。したがって、その利用は限られた範囲としており、その取扱には十分な注意を払ってください。この資料の全部または一部を複写・複製・転載あるいは引用する場合、特別の許可を必要としますので、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

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

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



高放射性廃液固化体研究報告(44)
ウランを含有する模擬ガラス固化体浸出層の表面分析

実施責任者 永木 裕* 岡本 弘信*
報告者 石黒 勝彦* 園部 一志*
金丸 好行* 佐々木憲明*

期 間 1982年10月 ~ 1983年 1 月

目 的 ウランを含有するガラス固化体及びその浸出層の表面分析を行うことによって、ウランを中心とするガラス成分の浸出挙動解明に資する。

要 旨 ウランを含有する模擬ガラス固化体の表面浸出層をオージェ電子分光法, ESCA, SEMで解析し, 層内での組成分布, 表面形態等に関する知見を得た。又, 得られた知見と浸出率に関するデータとを合わせて, ウランをはじめとする固化体成分の浸出挙動について考察した。その結果は以下のようにまとめられる。

- ① ガラス固化体中のウランは6価の状態が存在する。
- ② pH=5.7~9.5における浸出層はウラン, 希土類元素, 遷移金属元素等の濃縮が観察された。このとき, ウランの分布はNdに近いものであった。
- ③ ウラン以外の成分の分布は, ウランを含まないガラスに対するものと一致した。
- ④ pH=2.3における浸出表面は, 激しい侵食に対応する形態を示したが, Zrの濃縮が観察された。ウランの表面濃縮は観察されなかった。
- ⑤ 一般に, 浸出層中における各成分元素の濃縮・枯渇傾向は, それらの浸出率と矛盾なく対応するものであった。特に, 既に観察されているウランの低い浸出率は, 浸出層での濃縮傾向によって裏づけられた。

* 技術部 高レベル廃棄物処理処分技術開発室



NOT FOR PUBLICATION
PNC 7N841-83-28
Apr. 1983

Research Reports on the Solidification of High-Level Liquid Waste (44)

— Surface Analysis of the Leached Layer Formed on a Simulated
Waste Glass Containing Uranium —

Hiroshi NAGAKI, Hironobu OKAMOTO
Katsuhiko ISHIGURO, Hitoshi SONOBE
Yoshiyuki KANAMARU, Noriaki SASAKI

Leached surface of a simulated waste glass containing 10 wt%UO₃ has been analysed using Auger Electron Spectrometer, ESCA and SEM. Static leaching behavior has been discussed in several pH ranges based on the surface information and the leaching kinetics of the glass.

ESCA spectra showed that uranium was incorporated in the glass matrix as hexavalent state.

Leached layers consisted of transition metal elements, rare earths, U, Si, Al and Ca in the range of pH 5.7 - 9.5. Transition metal elements, rare earths and uranium were concentrated in the layers, and others depleted. These elements showed similar depth profiles through the layers in that pH range except for at a pH 5.7, where lower depletion of Si was a marked characteristic. The profile of uranium was similar to that of neodymium which concentrated over a wide range of the layer. While leached sample at a pH 2.3 showed appreciably attacked surface high in zirconium.

These findings of the leached surface were consistent with the results of the leachate analyses, which suggested that the elements of lower solubilities in the leachant tended to be enriched in the surface. Uranium concentration in the layer was also supported by its low leachability.

* Waste Treatment and Disposal Technology Development Section, Chemical Technology Division.

目 次

1. はじめに	1
2. 内外の研究動向	2
3. 実験方法	3
3.1 試料	3
3.1.1 ガラス固化体組成	3
3.1.2 ガラス固化体の作製方法	3
3.2 浸出試験方法	3
3.3 表面分析方法	4
3.3.1 オージェ電子分光法	4
3.3.2 ESCA	5
3.3.3 SEM	5
4. 結果及び考察	6
4.1 ガラス固化体中ウランの化学状態	6
4.2 蒸留水中浸出試料の表面分析	6
4.3 pH緩衝液 (pH=2.3, 5.7, 9.5) 中浸出試料の表面分析	7
5. ま と め	10
6. 謝 辞	11
参考文献	12

1. は じ め に

高レベル廃棄物処理処分技術開発室(WTD)では、ウランを含有するガラス固化体の特性評価試験¹⁾を、昭和56年3月から昭和57年9月にかけて行い、既にその結果を報告した。その中で、化学的耐久性についても種々の知見を得たが、それらは固化体の重量変化や浸出液成分の解析を中心とするもので、固化体表面の情報は得られていなかった。しかし、浸出メカニズムを理解するためには、浸出反応の舞台であり所産である固化体表面の解析を行うことが是非とも必要と思われた。そこで、上述の化学的耐久性試験に用いた試料のうち代表的なものについて、オージェ電子分光法(AES)、X線光電子分光法(ESCA)、走査型電子顕微鏡(SEM)による表面分析を行った。

固化体中のウランの存在状態は光電子スペクトルの化学シフトを利用して評価した。浸出層の組成に関する情報は、主としてオージェ分析により深さ方向の元素濃度分布を得た。得られた情報は、前報¹⁾で得られた知見やウランを含まないガラス固化体の表面分析結果等と対照し、ウラン及びそれを含有する固化体の浸出挙動について考察した。

なお本実験のうち、ウランを含むガラス固化体の表面分析は、すべてウラン濃縮開発部開発課の施設を用いて行ったものである。

2. 内外の研究動向

ウランを含むガラスの研究報告の中で、表面分析に関するものについて概観する。

まず、ガラス中のウランの化学状態は、Argonne 国立研究所で ESCA による単純ガラスの評価が報告されている。UO₂ を添加した (Na₂O · 2 SiO₂) ガラスは大気中の熔融ガラスはすべて U⁶⁺、真空中の熔融ガラスはほとんどが U⁴⁺ の状態でウランを含有するとしている。ただし、真空中熔融ガラス中には未溶解の UO₂ が幾分含まれている。又、大気中熔融ガラスにおいても極微量の UO₃ の存在を示唆している。Savannah River 研究所は可視光吸収スペクトルによる Actinide 含有ガラスの評価を行っている。それによると、ウランは 6 価状態で修飾元素として存在するとしている。

浸出層の組成分析は ESCA⁵⁾、EPMA⁶⁾、EDX⁷⁾、SIMS⁸⁾、ラザフォード後方散乱法等による解析側が報告されている。これらは単純ガラスや廃棄物ガラスに関するものであるが、ウランの挙動について共通している点は以下のようによまとめられる。

- (1) 蒸留水中の浸出では、浸出層内にウランが bulk の組成よりも濃縮して存在する。
- (2) 粘土、Montmorillonite ペースト、ベントナイトの共存下の浸出では浸出層内でウランの濃度減少を生じる。
- (3) 上記(1)、(2)のウラン挙動は希土類元素、Zr 等とその傾向が似ている。

浸出層中のウランの化学状態に関する報告例は少ないが、Argonne 国立研究所が蒸留水で浸出した単純ガラスにおける報告を行っている。U⁴⁺ 又は U⁶⁺ を含む Na₂O · 2 SiO₂ ガラスの浸出層を ESCA により分析したところ、表面のウランはすべて U⁶⁺ の状態であった。これにより、ウランの溶出は U⁶⁺ の状態で起っているとしている。

以上、代表的な報告例について簡単に触れてきたが、本報告結果に含まれる知見は上述したような内外の研究結果と特に矛盾するものではなかった。しかし、本実験結果は以下の点が従来の報告よりも優れており、浸出挙動を考察する上でより高い信頼性を有するものである。

- ① 溶出成分が全ガラス組成にわたって分析されており、表面分析結果との対比を明確に行うことができた。
- ② ウランを含まない同種のガラスに関するデータの蓄積が十分にあるのでその対比によってウランの挙動を明確にできた。
- ③ 組成分析手法として、ほぼ確立しているオージェ電子分光法を用いているので、薄膜の深さ方向の分析としては精度高いデータが期待できる。又、SEM や ESCA による相補的なデータによる裏づけも得られてた。

3. 実 験 方 法

3.1 試 料

分析に供した試料はすべて、ウランを含有する模擬ガラス固化体の評価試験¹⁾に用いたものである。その調製法や履歴の詳細については文献(1)を参照されたい。しかし、分析の対象となった固化体については、簡単に説明を行う。

3.1.1 ガラス固化体組成

本実験で用いたガラス組成はP4008(10wt%UO₃)でその組成表を表-1に示した。P4008ガラスはG-2(白金族元素含む)ガラスに10wt%までUO₃を含有させたものである。

3.1.2 ガラス固化体の作製方法

図-1にガラス熔融・徐冷までのフローシートを示した。この後、浸出試験に供するためブロック状試片をダイヤモンドカッターで切り出した後Al₂O₃粉(0.5μm)によるバブ研磨を行い、更に500℃-2hr(16.7℃/hr降温)の徐冷を行った。

3.2 浸出試験方法

静的試験法

(1) 試料形状：10×10×10mm³(3.1.2で調製したもの)

(2) 浸出液：① 蒸留水(60cm³)

② pH緩衝溶液(各60cm³)

• pH=2.3 : glycine sulphateで調整

• pH=5.7 : glycineで調整

• pH=9.5 : tris(hydroxymethyl)aminomethaneで調整

(3) 温 度： 98℃

(4) 浸出時間

• P4008 (2) 蒸留水浸出 1日, 10日

(b) pH試験 1日

(5) SA/V比：0.1cm⁻¹(=6cm²/60cm³)

(6) 浸出容器

• 石英ガラスフラスコ : 1日浸出試験(蒸留水, pH試験)

• テフロン製フラスコ : 10日浸出試験(蒸留水)

これらの試験結果で浸出率に関するもののうち、本実験と関連するものを文献(1)より抜粋し、表-2, 3, 図-2, 3に示した。

3.3 表面分析方法

3.3.1 オージェ電子分光法

アルゴンスパッタ法を併用することにより、浸出層深さ方向の元素分布の測定に用いた。

(1) 測定試料

- 浸出前のP4008ガラス
- 蒸留水中1日, 10日浸出のP4008ガラス
- pH=5.7, 9.5で1日浸出したP4008ガラス

(2) 装置 Perkin-Elmer 590A

(3) 測定条件

- (a) 一次電子加速電圧: 5 kV
- (b) 変調電圧: 6 eV p-p
- (c) 測定雰囲気: 5×10^{-5} Torr Ar
- (d) スパッタイオン加速電圧: 5 kV (25 mA)
- (e) 走査エネルギー: 20-2020 eV

- スペクトルの測定はイオンスパッタと交互に行った。測定時間は1スキャンで約5分を要した。
- スパッタ速度の確認は行っていないが、2kV-30 mAの作動条件下で静的浸出層に対し約 $30 \text{ \AA}/\text{min}$ であることを多重干渉法により既に確認している²⁾。今回条件、5kV-25 mAでは同一試料(1000 \AA のTa₂O₅)に対する評価結果より、約2-3倍のスパッタ効果が期待されたので60-90 $\text{\AA}/\text{min}$ のスパッタ速度と推定される。

(4) 相対的元素濃度の算出

オージェ分析ではその検出感度(通常数dt%以上)の関係上、定量的な表面濃度の算出は不可能である。ここでは検出された元素の相対的な濃度比較ができれば、十分に分析の目的を達するので以下に示すような解析を行った。ただし、酸素に関してはスパッタ途中でスペクトルの変化をきたし、分析精度を著しく欠くと思われたので濃度算出の対象から除いた。しかし、浸出層中及びガラス中の酸素濃度はほとんど一定していると考えられるので他の元素の相対的比較には影響しないであろう。

一般にオージェピーク強度からの元素濃度の算出は相対感度係数を用いる次式で行った。¹⁰⁾

$$C_i = 100 \cdot (H_i / S_i) / \sum_k (H_k / S_k)$$

C_i : 元素iの濃度(at%)

H_i : 元素iのオージェピーク強度

S_i : 元素iの相対感度係数

上式で \sum^n は検出元素に対する総和であるが、本実験では酸素に対するものを除いている。
 各元素の相対感度は大部分が金属状態を基準としたものを用いているが、ガラスの場合酸
 化物状態を基準としたほうが望ましいので、主要成分については酸化物から感度を求めた。
 これらを表-4にまとめて示した。ただし、アルカリ元素は一次電子ビームによる帯電効
 果のためほとんど検出されなかった。カリウムはわずかに検出されているが、その量は過
 少評価されていると思われる。

浸出表面及び浸出前の表面からの代表的なオージェスペクトル例を図-4に示した。検
 出元素の数がガラス成分数より少ないのは、検出感度が低いため(≧数at%)である。

3.3.2 ESCA

ガラス固化体中のウランの化学状態を知るために未浸出試料で測定を行った。また、強度の
 チャージアップのため、オージェ分析が不可能であった pH=2.3 における浸出試料の組成分析
 に用いた。

(1) 測定試料

- 浸出前の P4008 ガラス (表面調製の影響を軽減するため、軽い表面スパッタの後に測定)
- pH=2.3 1日浸出の P4008 ガラス

(2) 装置 Perkin-Elmer 550E

(3) 測定条件

- 励起X線: MgK α , 10kV-20mA
- 測定雰囲気: P < 2 × 10⁻⁹ Torr

3.3.3 SEM

表面形態の比較的是っきりしている蒸留水中10日浸出試料、及び pH=2.3 における浸出試
 料の観察を行った。

4. 結果及び考察

4.1 ガラス固化体中のウランの化学状態

図-5にP4008ガラス及び U_3O_8 のU 4f光電子スペクトルを示した。又、図中に文献値¹¹⁾から得たU, UO_2 , UO_3 の4fピーク位置を参考のために示した。P4008からのスペクトルは UO_3 のピーク位置よりもやや高エネルギー側にシフトしているが、±1eV程度の実験誤差を考慮しても、ほぼ U^{6+} に対応するものと考えられる。本実験におけるガラス溶融は大気中で行ったものである³⁾のが、大気中での溶融では単純ガラス、⁴⁾廃棄物ガラスともにウランは U^{6+} の状態で存在するという報告例が存在するので妥当な結果であろう。しかし、ウランの状態としては比較的溶出しやすい形態となっているものと考えられる。

4.2 蒸留水中浸出試料の表面分析

図-6は蒸留水(98℃)中で浸出したP4008(10wt% UO_3)ガラスのオージェ分析結果である。縦軸は酸素を除く検出元素の和を100at%に規格化して示してある。横軸は、イオンスパッタ時間で表面からの浸出層の厚さに対応する。正確な値は不明であるが、層の厚さは1日浸出で0.3~0.6 μm , 1.4~2.8 μm と推定される。なお、浸出層/ガラス界面は浸出層内にはほとんど存在しないBの濃度が回復する部分で判断した。図-6より得られた知見は以下のようにまとめられる。

- ① 浸出層の構成元素は、Fe, Ni, Zn, Zr, Nd, La, U, Ca, Si, Al等であった。このうち、常にガラス母相よりも濃縮して存在するものは、Fe, Ni, Zn, Zr, Nd, La, Uであった。
- ② Na, K, Bは浸出層中でほとんど検出されなかった。
- ③ 浸出層内の各元素の分布状態は、最表面の分布を除けば、時間的に大きく変化していないが層の厚さは増加している。最表面層の構成元素は、はじめFe, Znであるが、10日目にはZn, Ni, Al, Siが主成分となる。10日目の浸出層は、最表面層の次にFe, Uの濃縮した層、更にU, R. E. が一様に分布した層へと続く。Uの分布状態はNdのそれに比較的近い。

これらの知見のうち、Uの挙動を除いてはすべてUを含まないP0500,²⁾ P0545¹³⁾ガラスにおいて得たものと全く一致している。又、Uについても蒸留水中での浸出ガラスで一般に観察されているように、浸出層内部富化して存在する傾向を示した。これらのガラスの浸出成分の分析結果(図-2, 又は表-2)と比較すると一般に浸出率が低い成分が浸出層の構成成分となっている。¹⁴⁾ 又、ガラス固化体成分の溶解度試験結果、⁶⁾金属水酸化物の溶解度を参考にするとそれらは、蒸留水中への溶解度が比較的低い成分に相当する。従って、ウランを含まないガラスの場合と同様に浸出層は浸出率の小さい成分が、浸出されずにガラス表面に残留し、再配列したものと考え

られる。(このときの各成分の分布は、浸出層中の易動度の違いによって生じたものと考えられる。)ただし、図-6の10日浸出試料で最表面層にSiとAlの濃縮がみられるが、これらは浸出液から再析出した可能性も考えられる。

浸出層は時間的にその厚さを増しているが、これは浸出反応の時間的変化にほぼ対応するものと思われる。表-5は図-6に対応する1日、10日浸出ガラスの重量減少量、ホウ素の規格化した浸出量(NL)、NLから算出したホウ素の枯渇深さ(ND)、及びAuger分析結果より推定した浸出層の厚さをまとめたものである。NL、NDでホウ素を用いたのは、ガラス中と浸出層中での濃度差が最も顕著であるためである。NDと浸出層厚さに対して、1日、10日の各値を比較すると絶対値の一致はないがその比はほぼ一致している。これは、浸出反応と浸出層との対応を意味し、浸出層が特定成分の溶出(H^+ 、 H_3O^+ とのイオン交換)後に残った難溶性成分の堆積層であることを裏づけている。浸出層の厚さが[ND] B_2O_3 よりも一般に小さいのは、網目形成成分自体も溶出していることと、乾燥により浸出層全体が収縮したことによるものと考えられる。

浸出層中のウランの存在状態については、知見を得ることができなかつたが、ガラス固化体中¹⁵⁾の6価状態であったこと及び、 UO_2 の溶出メカニズム、単純ガラス浸出表面のESCA分析結果等を参考にすると同じ6価の状態⁵⁾で浸出層内に存在し、又溶出したものと考えられる。浸出層内では、 $UO_3 \cdot 2H_2O$ 又は $UO_2(OH)_2$ 、水溶液中では、 $UO_2(OH)^+$ 又は $UO_2(OH)_2^0$ に近い状態¹⁴⁾で存在している可能性がある。

写真-1に10日浸出試料表面のSEM像を示した。浸出層表面は一般に平坦な形態をしている。表面に1~3 μm 大の析出物が観察されている。これ等の中には規則正しい形状のものがあり、溶出成分の再析出による結晶相と考えられる。それらの組成については不明であるが、Auger分析結果より判断するとZn, Ni, Al, Siを含む可能性が大きい。写真中に縦横する線は、試料乾燥時に生じた割れたと考えられ、浸出時に水和していたことを示唆するものである。

4.3 pH緩衝溶液(pH=2.3, 5.7, 9.5)中浸出試料の表面分析

図-7にP4008(10wt% UO_3)ガラスのpH=5.7, 9.5における浸出層のオージェ分析結果を示した。これらの特徴をまとめると以下のようになる。

{ pH=5.7 }

- ① 浸出層の構成元素は蒸留水中の形成層とはほぼ同様であったが、Zn, Niは観察されなかつた。
- ② 浸出層内でbulkガラス組成よりも顕著に濃縮したものはFe, Zrのみであり、U.R.E.は蒸留中ほどの富化は観察されなかつた。
- ③ 逆に、蒸留水中の形成層で枯渇していたAlはやや富化する傾向をみせた。Siもその枯渇が

最表面層のみにとどまり、内部層では富化する傾向さえ示した。

- ④ 浸出層の厚さをホウ素の枯渇層より判断すると蒸留水中形成層よりもやや薄いものであった。
〔 pH=9.5 〕
- ⑤ 浸出層の構成元素及びそれらの富化、枯渇傾向は蒸留水中の形成層と全く一致した。
- ⑥ 浸出層の厚さは、蒸留水中のものよりやや薄かった。

以上の知見は、浸出液の分析結果（表-3参照）と良く対応している。pH=5.7では各pH試験の中で最も小さい重量減少量を記録しているが、これにはSiO₂の溶出量の低下が大きく寄与している。このことは③で述べたSiに関する観察結果に良く対応している。この他、元素の枯渇や濃縮が著しくないのは、浸出反応がアルカリ成分やBなど易溶性成分を主としているため、ガラス構造の一部が保存されているためであろう。

pH=9.5においても浸出液の分析結果（表-3参照）との対応は良いものであった。又、浸出層の構成が蒸留水中のものと良く一致している点も両者の各成分の浸出傾向が似ていることを思えば矛盾のない結果である。蒸留水中（100°C SA/V=0.1cm⁻¹）の浸出では、pH=6-7が浸出開始時のpHと考えられるが、15時間程度の浸出でその値は8-9に上昇することを確認している。従って、蒸留水中においても大部分は高pH領域での浸出であるので、pH=9.5の浸出と傾向が一致するのは妥当な結果といえよう。

さて、pH=2.3における浸出層はその厚みが比較的厚く、しかも形態的に起伏が激しいのでオージェによる分析が困難であったので、ESCAによる最表面のみの分析にとどめた。図-8はP4008（10wt%UO₃）ガラスの1日浸出前後の光電子スペクトルである。ESCAの分析深さは、50Å以下と考えられるので、いずれも最表面層の情報を示している。ただし、浸出後の表面汚染（主として炭素）を取り除くため、測定前に軽いイオンスパッタを行っている。

pH=2.3では浸出前の表面に比べて、Zr, Al, Bの濃縮、Si, Na, Uの枯渇が観察された。他に、Feも浸出前と同程度に検出された。この中で、Zrの濃縮は浸出液の解析結果と対応するものであった。浸出層内部での情報が明らかでないので、他の元素の挙動を断定できないが、表-3における各成分の溶出量から判断すると、Ba, Te, 白金族元素（Ru, Pd, Rh）以外の成分は層中に残っている可能性は少ない、ウランも内層上わずかに残留している見込みもあるが、層内の大部分で枯渇していよう。

写真-2にESCA分析資料に対応するpH=2.3の浸出層内SEM像を示した。他のpH領域に比べて比較的高い浸出速度に対応するような起伏の激しい表面形態となっており、図-3でみられたような高い浸出率に対応している。

これまで述べてきたように、ガラス固化体中のウランは中性・アルカリ性領域でその溶出量が他の浸出成分に比べて十分に小さく、浸出層中に濃縮して存在することがわかった。浸出層中の

分布状態を他の成分と比較すると、Ndとそのプロファイルが似ている。希土類元素の化学的性質がアクチノイドのそれと比較的近いので妥当な結果と思われる。La, Ce 等他の希土類成分はそのオージェスペクトルがFeのピークと重なったため、そのはっきりした分布が得られなかったが、層内での分布はNdと大差ないであろう。

他のアクチノイド成分の挙動もウランのそれに近いことが予想される。Puはウランに近い層内分布をとり、Npも層内で濃縮するというEPMAによる分析例が報告されている¹⁶⁾。又、アルファスペクトロメトリによる解析でも同様の報告がなされている¹⁷⁾。従って、アクチノイド元素の浸出挙動をウランのそれによって推定可能であることを示している。又、今回確かめられたように、希土類元素の挙動によってもある程度の推定が可能であろう。

5. ま と め

ウランを含有するガラス固化体の表面浸出層をオージェ電子分光法, ESCA, SEMで解析し, 浸出層の組成分布に関する知見を得た。又, 浸出層に関する知見と浸出率に関するデータとを合わせて, 固化体全体の浸出挙動について考察した。その結果は, 以下のようにまとめられる。

- (1) ガラス固化体中のウランは6価の状態で存在することがわかった。
- (2) pH=5.7~9.5における浸出層は, 希土類元素, 遷移金属元素, U, Al, Si, Ca等から構成される。この中で, bulk組成より濃縮するものは, 希土類元素, 遷移金属元素, Uでは減少する傾向を示した。
- (3) 浸出層中のウランを除く成分元素の分布傾向は, ウランを含まないガラスのものと同様であった。又, ウランの層内濃縮傾向は, 希土類元素の分布に近く他のESCAやEPMAによる報告例とも一致した。
- (4) 浸出層内での各成分の濃縮・枯渇傾向はそれらの溶出傾向と矛盾しないものであった。特に, ウランの低い浸出率は層内での濃縮傾向より裏づけられた。
- (5) pH=2.3における浸出表面の分析でも, Zrの濃縮がみられ, その比較的近い浸出率と対応するものであった。又, ウランの表面濃縮は観察されなかった。
- (6) 浸出層の構成成分は浸出率の小さい成分であり, 液中への溶解度の低い成分と対応することがわかった。

6. 謝 辞

本実験を遂行するにあたり、表面分析装置の使用に御便宜をいただきました笹尾課長はじめ、ウラ
ン濃縮開発部開発課の皆様には厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) PNC SN841-83-01
- 2) PNC SN841-83-15
- 3) B.W. Veal et al., Nuclear Technol., 51 (1980) 136
- 4) D.G. Karraker, J. Am. Ceram. Soc., 65 (1982) 53
- 5) D.P. Karim et al., "Scientific Basis for Nuclear Waste Management 3" (Plenum Press, 1980) P.397
- 6) B.T. Kenna, Nuel. Chem. Waste Mange., 3 (1982) 69
- 7) F. Inza and C. Ronsecco, "Scientific Basis for Nuclear Waste Management V" (North-holland, 1982) p.125
- 8) L.L. Hench et al., *idd.*, p. 153
- 9) B.C. Sales et al., J. Non-Cryst. Solids, 53 (1982) 201
- 10) Handbook of Auger Election Spectroscopy"
(Perkin-Elmer Corporation, 1978)
- 11) 石黒 勝彦 他, 日本金属学会誌, 45 (1981) 360
- 12) C.G. Pohtoho et. al., J. Non-Crys. Solids., 19 (1975) 41
- 13) PNCT N841-82-54
- 14) PNL 3614
- 15) R. Wang and Y.B. Katayama, Nuel, Chem. Waste Manage., 3
(1982) 83
- 16) S.Pickering et al., "Scientific Basis for Nuclear Waste Management 5" (North-Holland, 1982) p.113
- 17) H. Diamond and A.M. Friedman, Nuclear Chem. Waste Manage.,
2 (1981) 207

表 リ ス ト

- 表-1 P4008 ガラスの組成
- 表-2 規格化された浸出量の時間依存性
- 表-3 規格化された浸出率の pH 依存性
- 表-4 オージェピークの相対感度係数, S_i
- 表-5 浸出量と浸出層厚さとの対応

表-1 P4008ガラスの組成

		(wt%)		
Frit		Waste		
	SiO ₂	38.76	Rb ₂ O	0.14
	B ₂ O ₃	12.62	Cs ₂ O	0.93
	Li ₂ O	2.70	SrO	0.37
	Na ₂ O	0.90	BaO	0.62
	K ₂ O	1.80	ZrO ₂	1.82
	CaO	1.80	MoO ₃	1.81
	ZnO	1.80	TeO ₂	0.24
	Al ₂ O ₃	3.16	MnO ₂	0.26
			RuO ₂	0.93
			Rh ₂ O ₃	0.18
			PdO	0.44
			Y ₂ O ₃	0.23
Waste	Na ₂ O	6.73	CeO ₂	1.04
	Fe ₂ O ₃	6.73	La ₂ O ₃	0.53
	Cr ₂ O ₃	0.45	Pr ₆ O ₁₁	0.25
	NiO	0.45	Nd ₂ O ₃	2.27
			Sm ₂ O ₃	0.07
			UO ₃	10.00

表-2 規格化された浸出量の時間依存性

($\times 10^{-5}$ g/cm²)

コード名 浸出核種	P4008	P4008	P4008	P4008
	1日	3日	7日	10日
浸出率※	16.33	36.98	68.24	71.01
SiO ₂	25.18	60.43	106.66	113.25
B ₂ O ₃	30.12	60.48	108.87	136.12
Li ₂ O	46.35	79.01	121.58	153.88
Na ₂ O	29.77	65.90	107.22	127.65
K ₂ O	28.50	69.21	109.09	132.40
CaO	28.50	38.20	39.08	47.66
Al ₂ O ₃	33.86	43.64	86.04	100.43
ZnO	< 57.00	≤ 31.83	≤ 52.74	52.96
Rb ₂ O	22.17	38.94	86.09	96.12
Cs ₂ O	26.62	54.11	90.23	115.43
SrO	16.02	18.03	25.59	25.65
BaO				
ZrO ₂				
MoO ₃	34.13	78.58	129.90	142.68
TeO ₂	< 4.35	7.38	32.45	22.65
MnO ₂	< 156.23	< 87.24	< 144.55	< 145.15
RuO ₂	< 22.19	46.98	36.85	< 20.61
Rh ₂ O ₃				
PdO	< 70.36	< 130.95	260.39	< 65.37
Y ₂ O ₃	< 45.25	< 39.52	< 41.87	< 42.04
CeO ₂	< 19.79	15.26	< 18.32	< 18.39
La ₂ O ₃	< 39.06	< 21.81	< 36.14	< 36.29
Pr ₆ O ₁₁	< 404.42	< 225.81	< 374.18	< 375.72
Nd ₂ O ₃	< 9.05	< 5.06	< 8.38	< 8.41
SmO ₃	< 281.43	≤ 160.57	< 260.39	< 261.46
Fe ₂ O ₃	< 0.46	≤ 0.30	≤ 0.54	< 0.43
Cr ₂ O ₃	< 2.31	< 1.29	< 2.14	< 2.14
NiO	< 11.54	< 6.45	< 10.68	< 10.72
UO ₃	< 2.05	< 1.15	< 1.91	2.86

※ 重量減少法による

表-3 規格化された浸出率の pH 依存性 (P4008 ガラス)

 $(\times 10^{-5} \text{g/cm}^2 \cdot \text{day})$

コード名 PH 浸出核種	P4008	P4008	P4008	P4008
	2.3	5.7	7※	9.5
重量減少	55530	230	18.43	1205
SiO ₂	521.29	7.42	17.42	31.63
B ₂ O ₃	598.51	15.26	29.24	19.87
Li ₂ O	667.56	27.47	45.54	31.29
Na ₂ O	613.69	18.52	28.35	18.72
K ₂ O	597.54	14.20	22.74	17.94
CaO	614.27	22.00	19.36	16.13
Al ₂ O ₃	631.23	17.92	17.19	29.63
ZnO	690.38	< 39.92	< 48.39	< 48.45
Rb ₂ O	519.61	12.31	< 6.27	16.80
Cs ₂ O	543.82	7.10	20.40	6.27
SrO	12.21	16.19	13.83	13.32
BaO	92.34	7.59	< 5.66	≦ 11.74
ZrO ₂	36.45	62.14	< 2.40	< 24.05
MoO ₃	566.91	< 15.93	28.97	≦ 20.93
TeO ₂	83.34	< 3.08	< 3.70	9.88
MnO ₂	673.47	< 109.40	< 132.64	< 132.77
RuO ₂	233.01	< 15.54	< 18.83	< 18.85
Rh ₂ O ₃	< 18.56	< 16.07	< 19.49	< 19.51
PdO	290.65	< 49.27	< 59.73	< 59.80
Y ₂ O ₃	645.91	< 31.69	< 38.42	< 38.46
CeO ₂	631.84	< 13.86	< 16.80	< 16.82
La ₂ O ₃	862.69	< 27.35	< 33.16	< 33.18
Pr ₆ O ₁₁	708.06	< 283.18	< 343.08	< 343.71
Nd ₂ O ₃	451.23	< 6.34	< 7.69	< 7.70
SmO ₃	796.53	< 197.06	< 241.08	< 239.17
Fe ₂ O ₃	622.46	≦ 0.65	≦ 5.85	1.97
Cr ₂ O ₃	619.51	3.23	17.57	5.25
NiO	< 18.67	≦ 18.61	< 19.60	< 19.62
UO ₃	492.59	6.57	≦ 2.20	≦ 3.21

※ 蒸留水

表-4 オージェピークの相対感度係数, Si

元素名	加速電圧	3 kV	5 kV	基準物質
	エネルギー(eV)			
Si	1 6 1 9	0.1 8 6	0.2 5 7	SiO ₂ (PNC)
B	1 7 9	0.1 5	0.1 2	単体(Φ)
Na	9 9 0	0.2 2	0.2 5	WO ₃ Na (Φ)
K	2 5 2	0.8	0.9	KCl (Φ)
Ca	2 9 1	0.4 7	0.4 0	単体(Φ)
Zn	9 9 4	0.1 7	0.1 9	単体(Φ)
Al	1 3 9 6	0.1 2 1	0.1 3 6	Al ₂ O ₃ (PNC)
Fe	5 9 8	0.2 0 9	0.1 8 0	Fe ₂ O ₃ (PNC)
	6 5 1	0.2 9 2	0.2 5 4	
	7 0 3	0.2 7 5	0.2 3 8	
Ni	8 4 8	0.3 4 6	0.3 1 9	NiO (PNC)
La	6 2 5	0.0 9 2	0.0 8 8	単体(Φ)
Ce	6 6 1	0.0 6 7	0.0 6 9	単体(Φ)
	7 6 9	0.0 3	0.0 3 1	
Nd	7 3 0	0.0 3 9	0.0 4 6	単体(Φ)
Zr	1 8 4 5	0.0 4 6	0.0 7 5	ZrO ₂ (PNC)
Sn	4 3 0	0.8 2	0.9 0	単体(Φ)
Ba	5 8 4	0.1 2	0.1 2	単体(Φ)
Cs	5 6 3	0.1 7	0.1 6	CsI (PNC)
U	2 8 0	0.1 4	—	単体(Φ)

Φ: Handbook of Auger Electron Spectroscopy

(Perkin-Elmer Corporation, 1978)

表-5 浸出量と浸出層厚さとの対応

	A	B	$\frac{B}{A}$
	1 Day Test	10 Day Test	
Weight Loss	$1.6 \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}$	$7.1 \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}$	4.3
[NL] B ₂ O ₃	$3.0 \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}$	$1.4 \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}$	4.6
[ND] B ₂ O ₃	1.0 μm	4.6 μm	4.6
Depth of Leached Layer	0.3 ~ 0.6 μm	1.4 ~ 2.8 μm	~ 4.7

• [NL] Normalized Mass Loss

• [ND] Normalized Depletion Depth (=NL/ρ, ρ: glass density)

図 リ ス ト

- 図-1 ガラス作製のフローシート
- 図-2 規格化された浸出量の時間変化
- 図-3 規格化された浸出率の pH 依存性
- 図-4 浸出前及び浸出液ガラス表面からのオージェスペクトル例
- 図-5 ガラス固化体中ウランの ESCA スペクトル
- 図-6 蒸留水による浸出層の深さ方向分析結果
- 図-7 pH 緩衝溶液による浸出層の深さ方向分析結果
- 図-8 pH 2.3 における浸出表面からの ESCA スペクトル

写 真 リ ス ト

写真-1 蒸留水による浸出表面のSEM像

写真-2 pH 2.3における浸出表面のSEM像

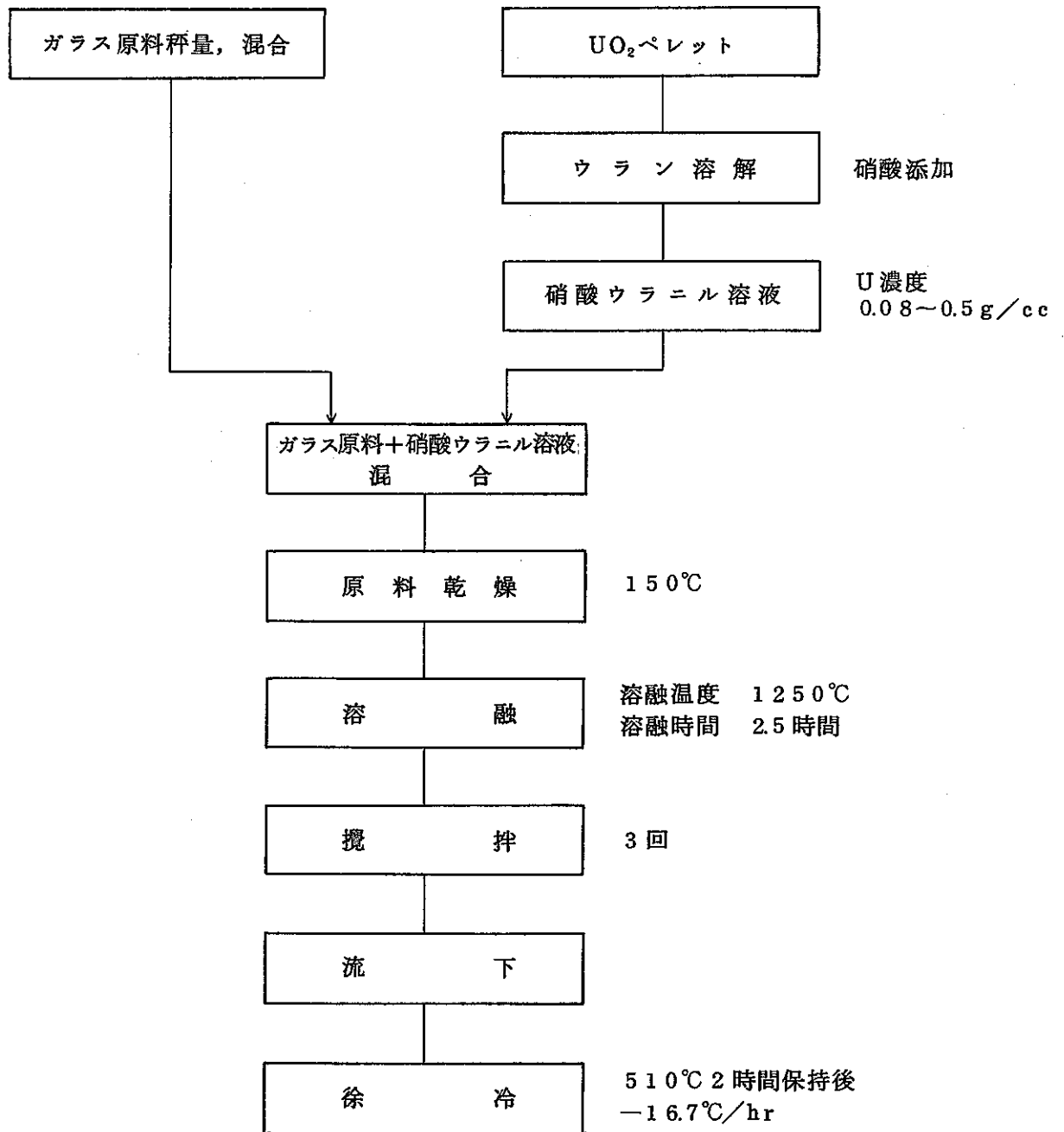


図-1 ガラス作製のフローシート

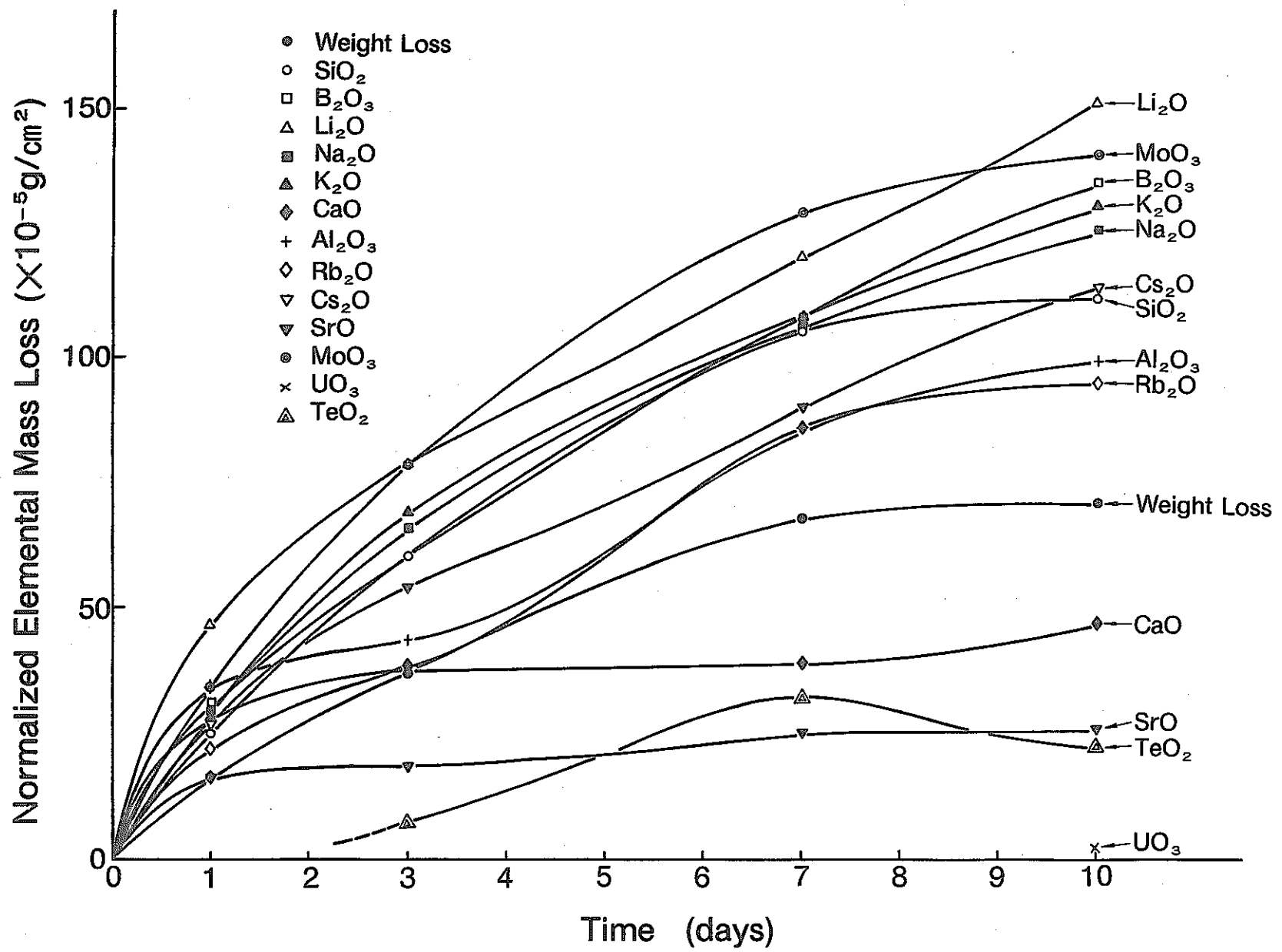


図-2 規格化された浸出量の時間依存性 (蒸留水, 98°C, SA/V = 0.1 cm⁻¹)

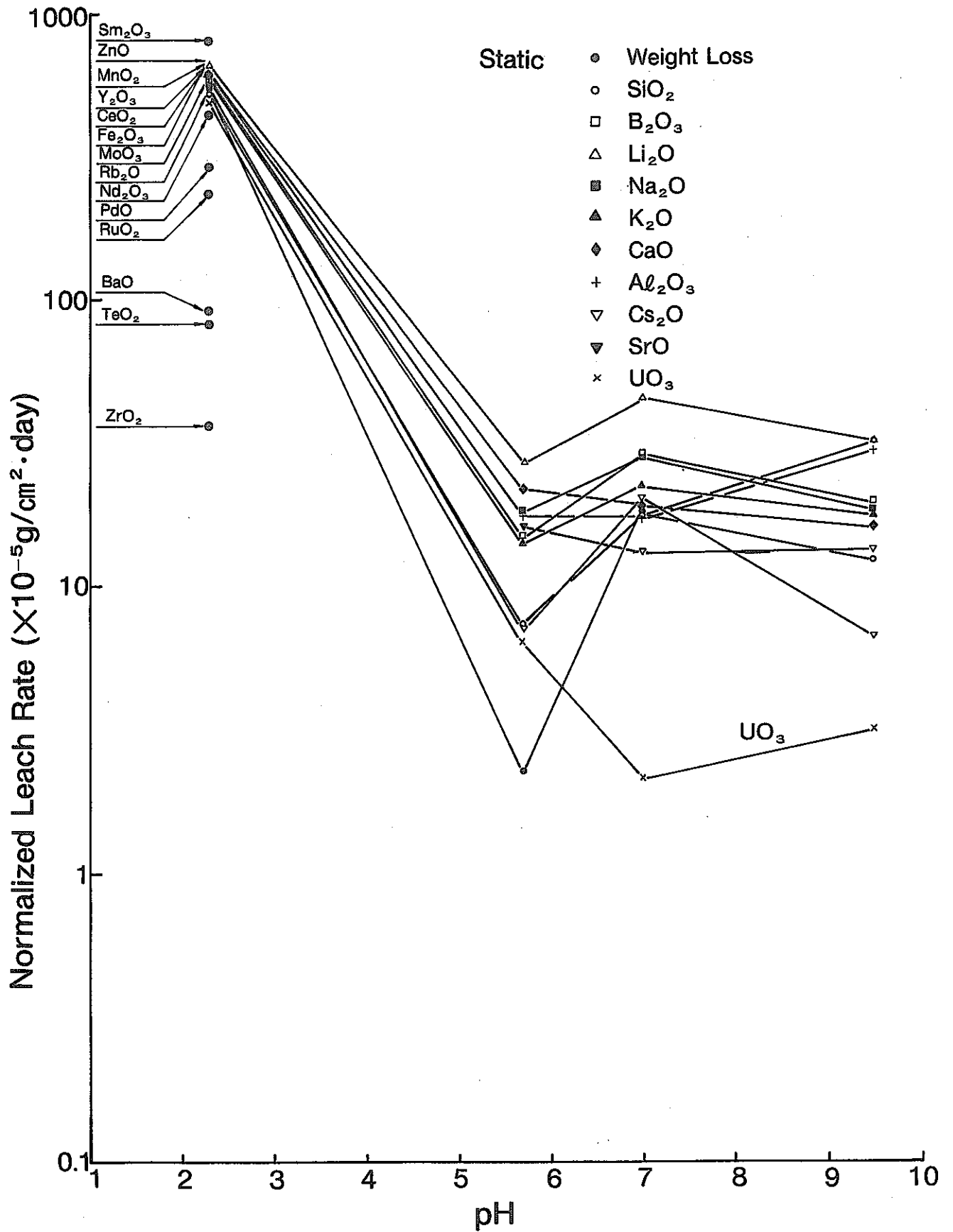


図-3 規格化された浸出率の pH 依存性 (98°C-1 day, SA/V = 0.1 cm⁻¹)

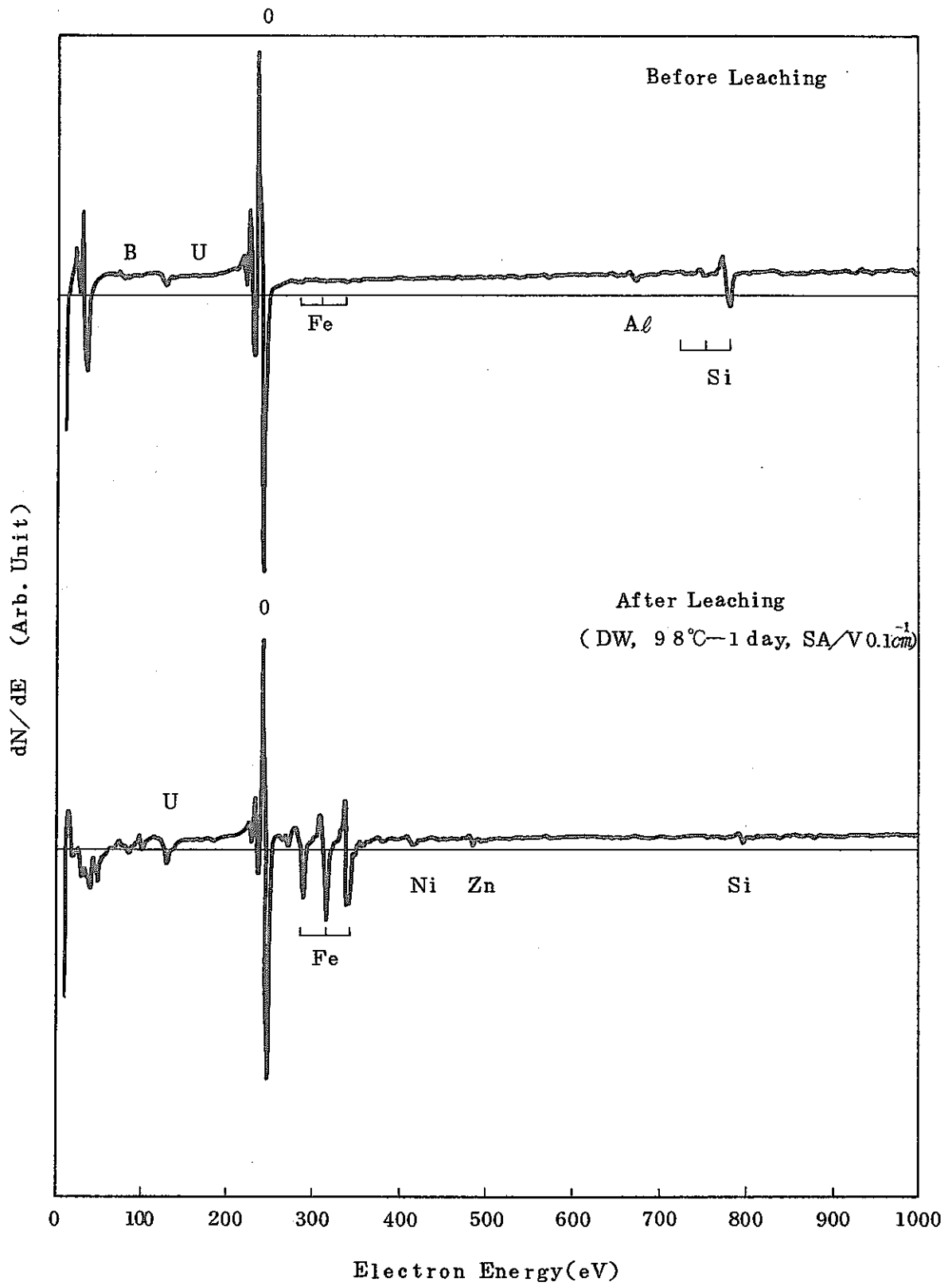


図-4 浸出前及び浸出後ガラス表面からのオージェスペクトル例

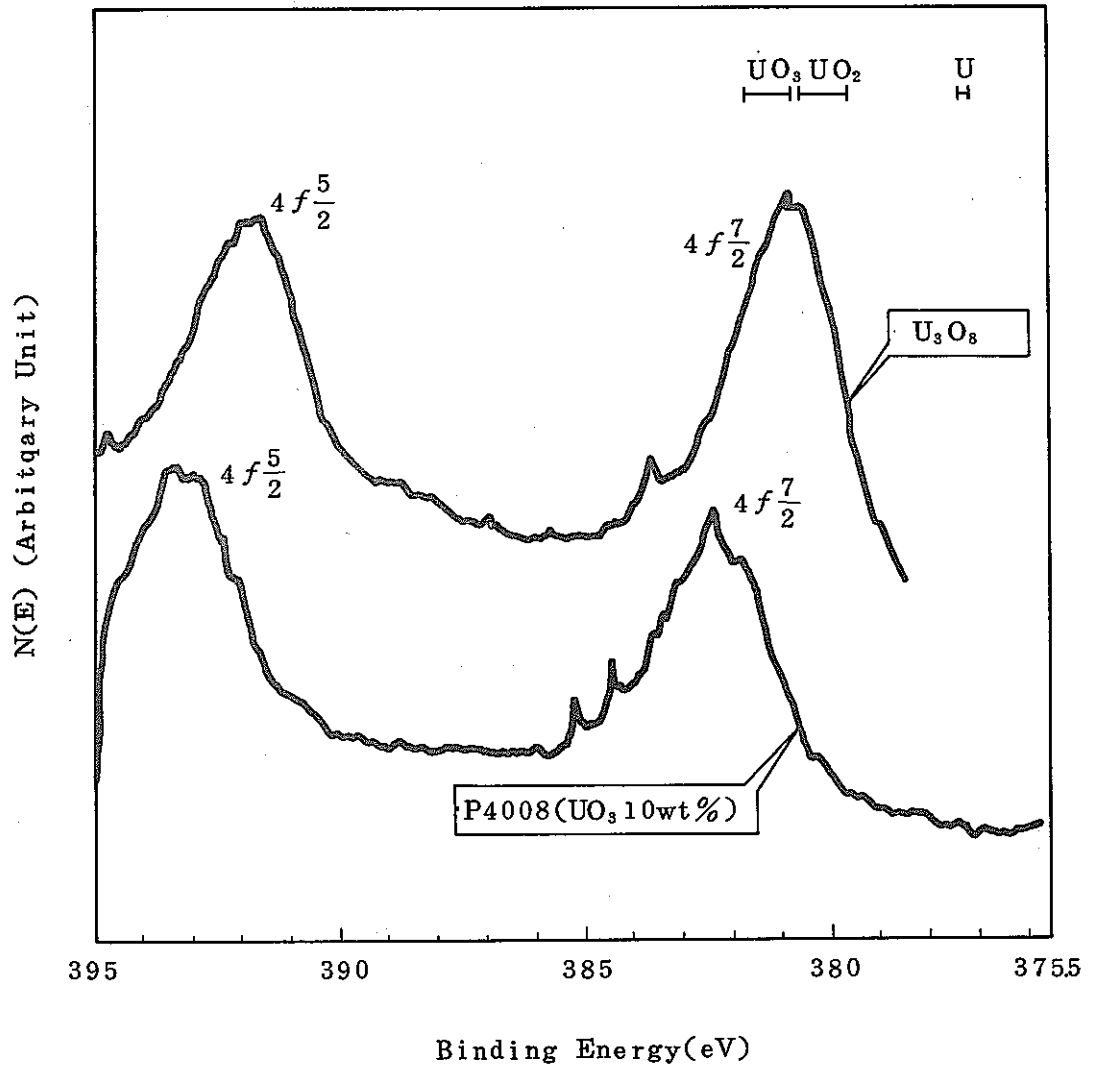
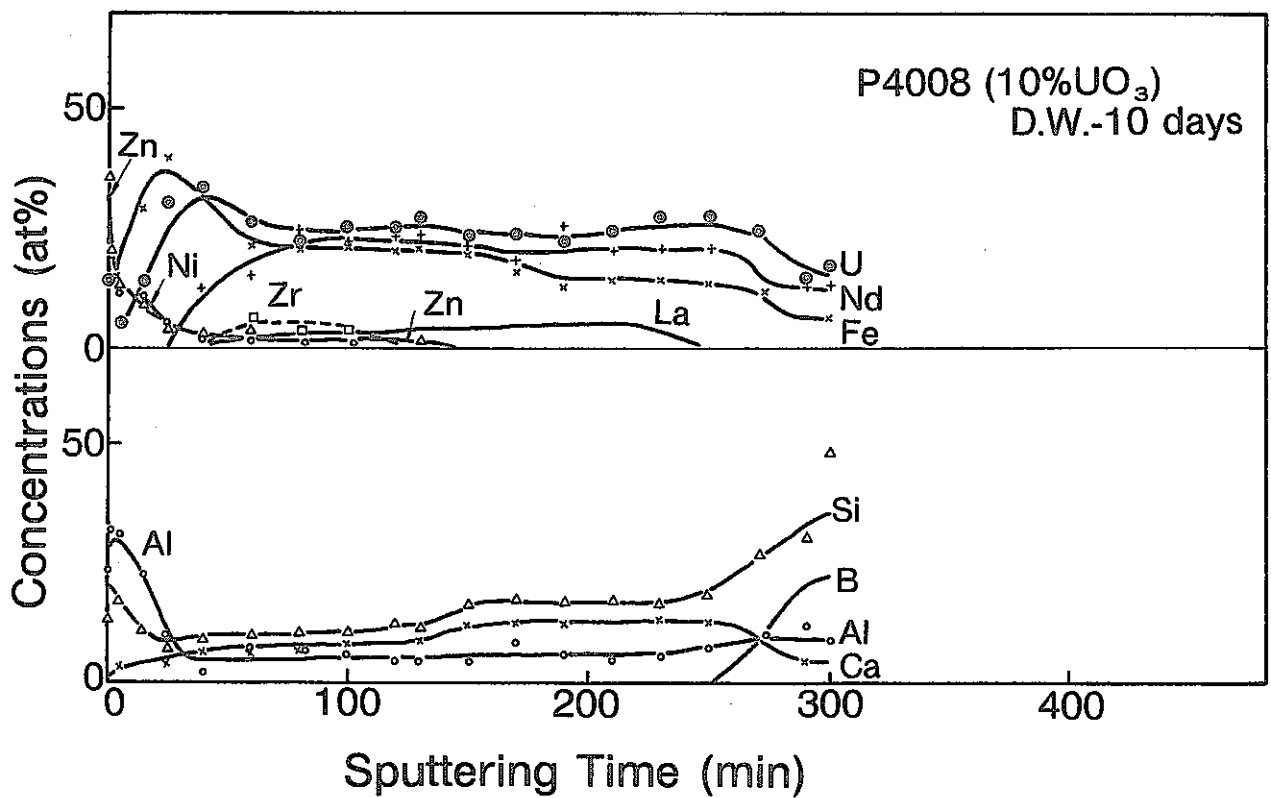
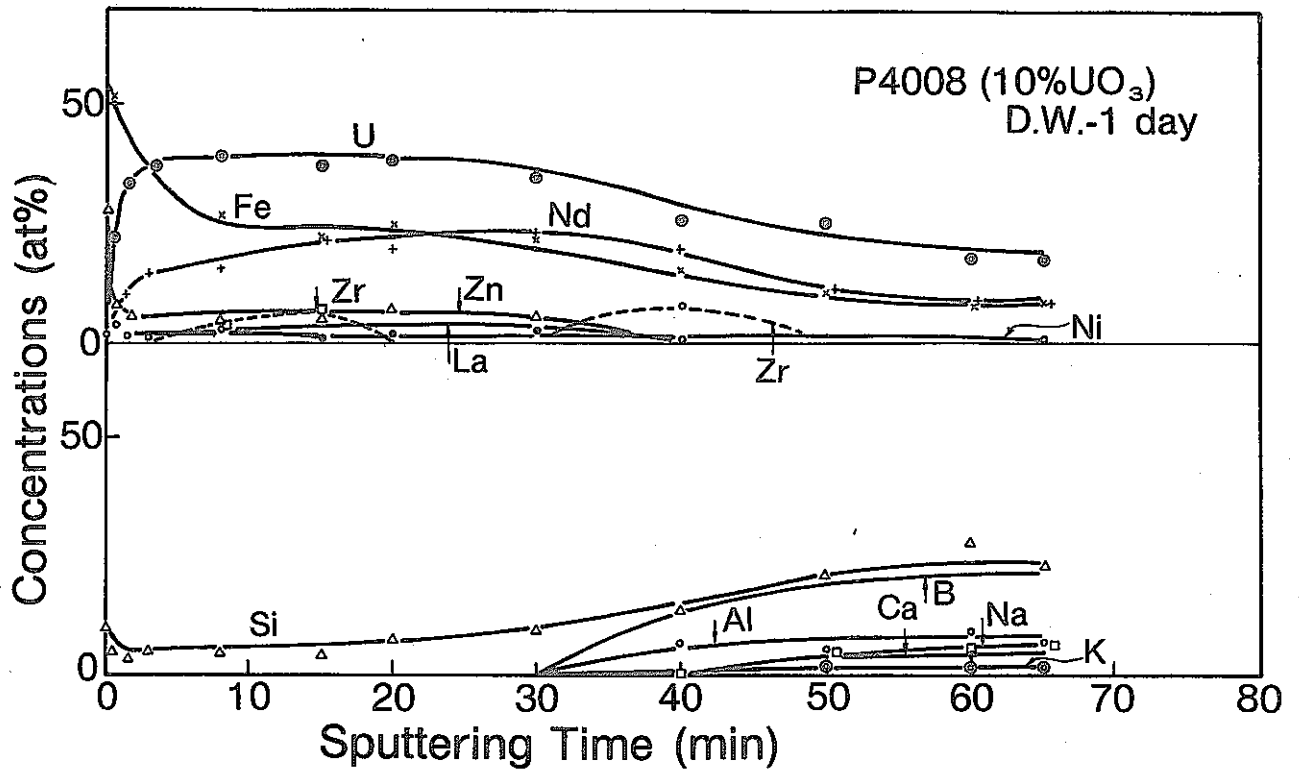
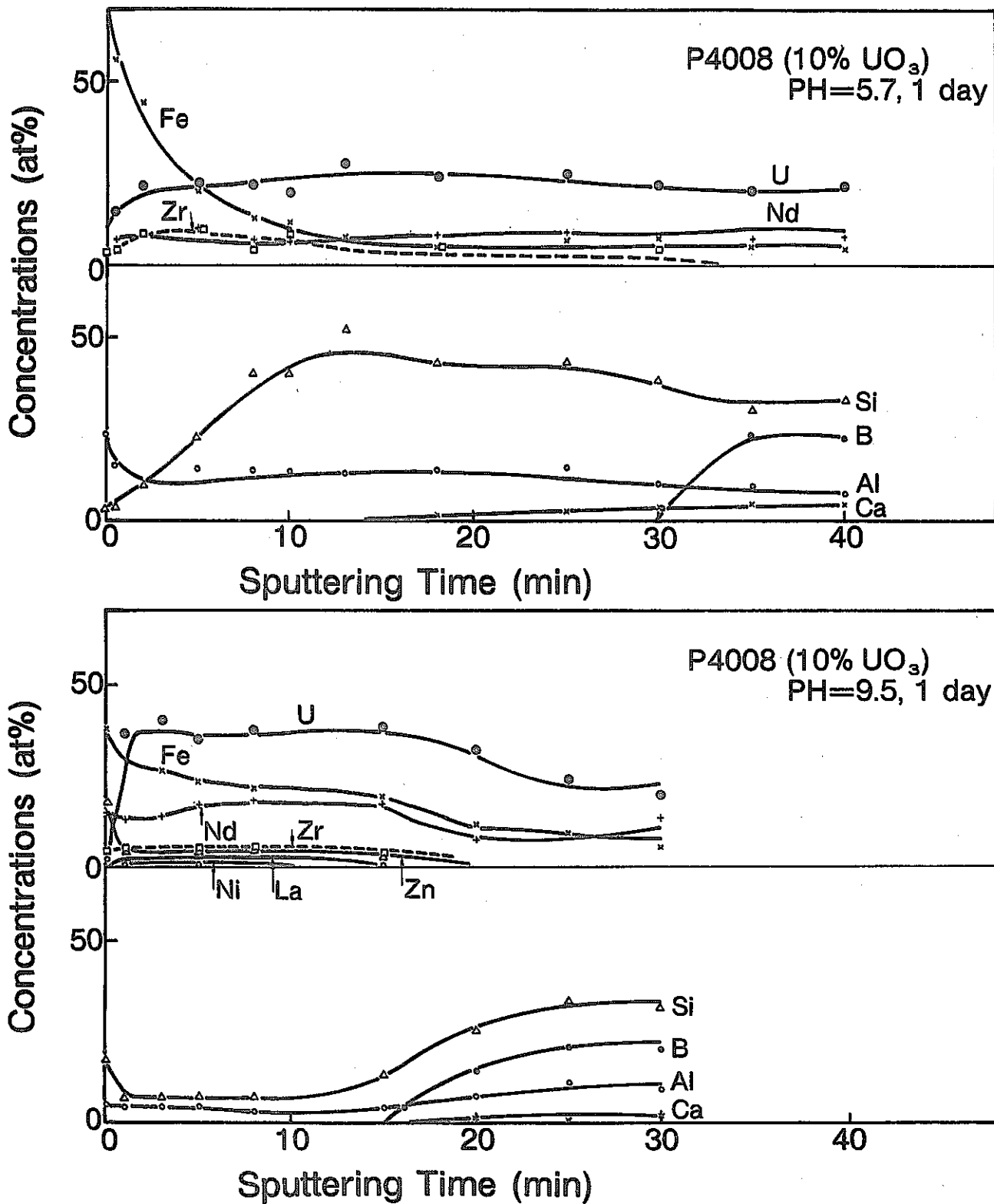


図-5 ガラス固化体中ウランのESCAスペクトル



図一六 蒸留水による浸出表面の深さ方向 Auger 分析結果



図一七 pH緩衝溶液による浸出表面の深さ方向Auger分析結果

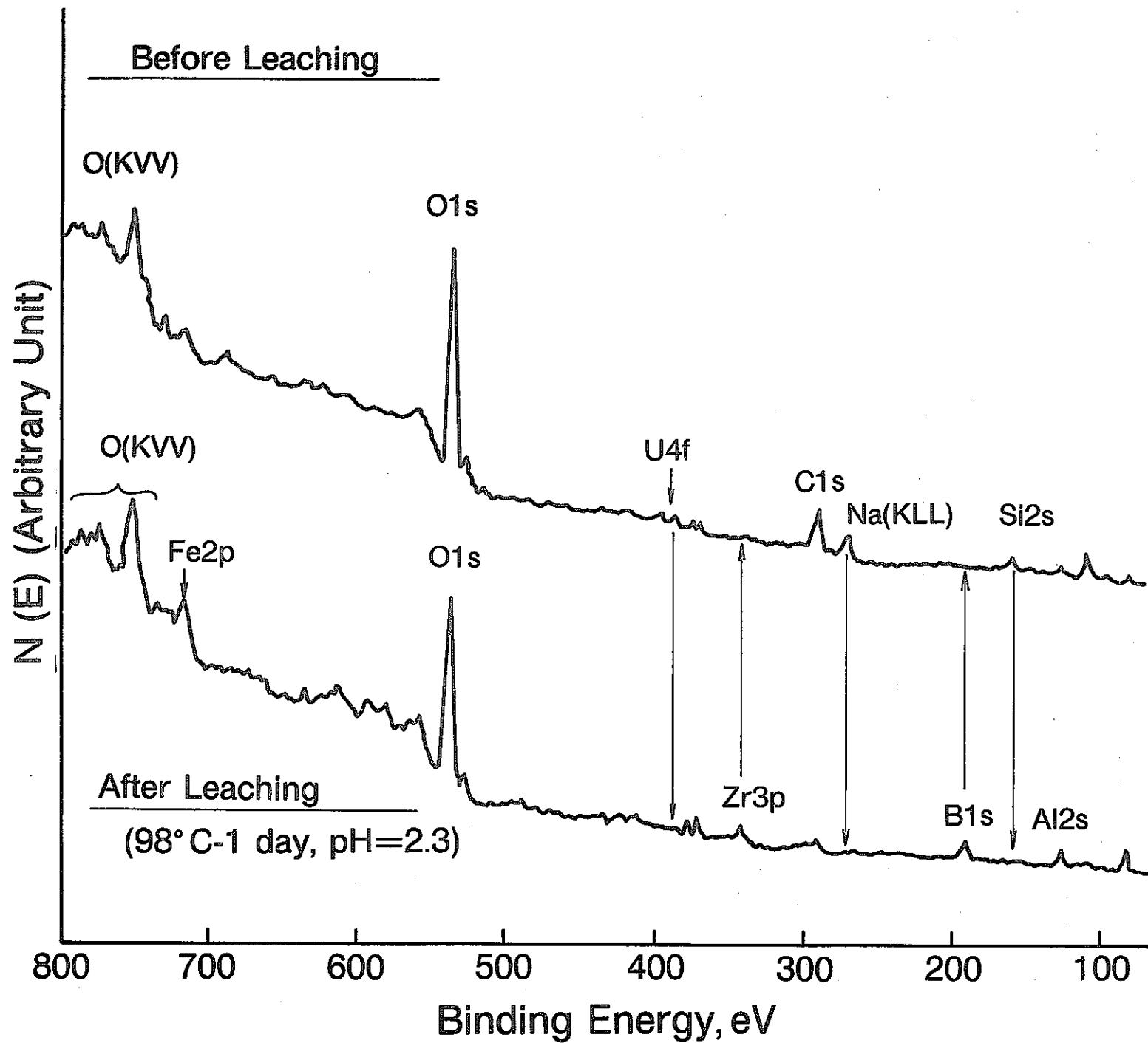
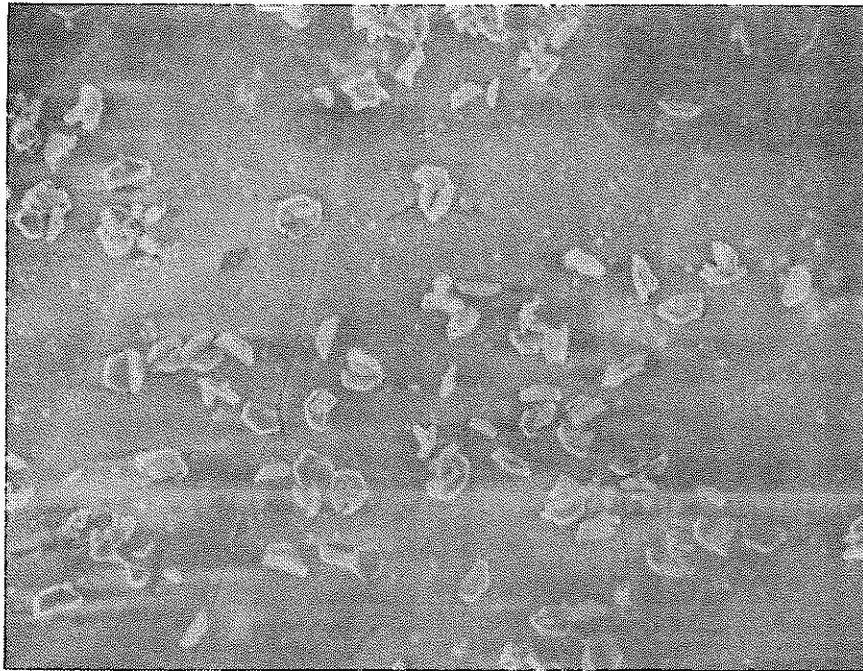
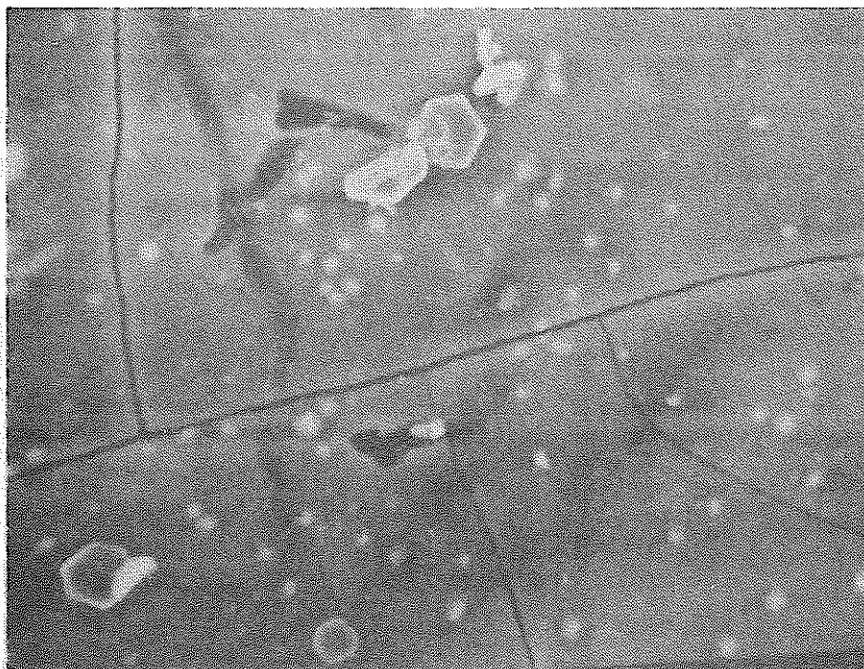


図-8 pH 2.3 における浸出表面からの ESCA スペクトル



20 μ m



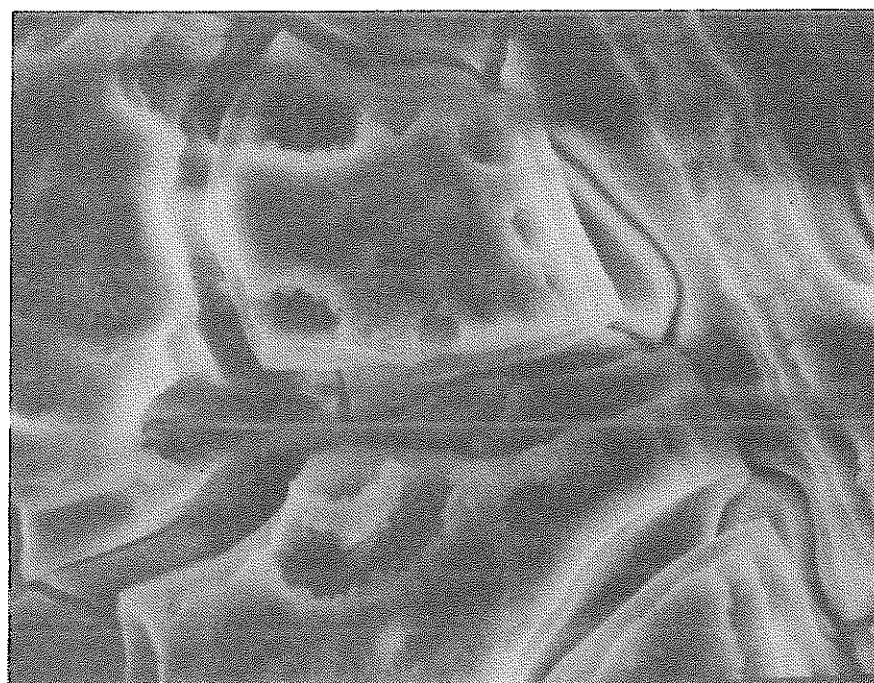
5 μ m

写真-1 蒸留水による浸出表面のSEM像

(98°C-10 days, SA/V=0.1cm⁻¹)



20 μm



5 μm

写真-2 pH 2.3 における浸出表面のSEM像