



23 高レベル放射性廃棄物ガラス固化体および

その基本となる石英、硼珪酸ガラスの照射損傷の陽電子消滅研究

Positron annihilation study of structural subnanovoids and irradiation damages in silica-based glasses.

井上耕治

K. Inoue

東北大学金属材料研究所

Institute for Materials Research, Tohoku University

概要

放射性廃棄物固化体ガラス中の構造的サブナノボイドを、陽電子消滅2次元角相関および陽電子寿命法を用いて調べた。構造的サブナノボイド中に局在するポジトロニウム（陽電子と電子の束縛状態）をプローブとして利用することにより、その寸法が、ガラス中の網目構造を形成するガラス形成体(Glass Former)の割合に対応して系統的に変化することがわかった。放射性廃棄物モデルガラスにおいては、Psを局在させるのに十分な大きさ（半径が約0.1nm以上）の構造的サブナノボイドがほとんど存在しないことがわかった。

1. 研究目的

高レベル放射性廃棄物の最終処分として、ガラス固化体をオーバーパック銅容器に入れ、地下300m以深の安定な岩盤に掘った坑道で、粘土層に埋めて保管することが検討・研究されている。ここで重要になってくる課題の1つに、ガラス固化体を1000年間程度健全に保つことがあげられる。ガラス固化体は、その内部の高レベル放射性核種からの放射線（アルファ、ベータ、ガンマ線、中性子）を受けることになる。これら放射線による原子のはじき出しに由来する照射欠陥と構造変化が生じ、ガラス中の放射性核種の安定閉じ込めに影響が出る恐れがある。このため、長期間の照射によってガラス固化体にどのような照射欠陥、構造変化が起こっているかの原子スケールでの理解・評価が必要となる。

ガラス固化体中の放射性核種は、図1のようにガラス構造の大きな空隙であるサブナノボイド[1]に閉じ込められていると考えられる。内部放射線照射による構造的サブナノボイドの変化などが放射性核種閉じ込めに影響を及ぼすと考えられるが、ガラス中の構造的サブナノボイドを評価できる実験手法がほとんどないため、未だよく理解されていない。

陽電子がガラス中に入射すると陽電子と電子の

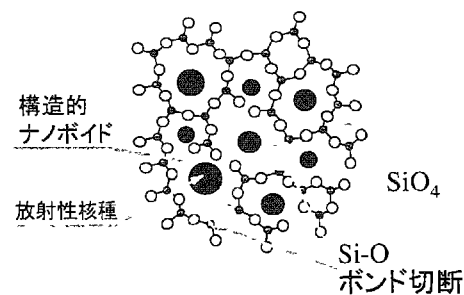


図1 廃棄物ガラスの模式図

束縛状態であるポジトロニウム (Ps) が生成する。Ps はガラス中の構造的サブナノボイドに局在して消滅し、その構造的サブナノボイドに関する情報を選択的に与えてくれることに注目し、陽電子消滅法を用いて構造的サブナノボイドの寸法について調べた。

2. 研究方法

2. 1. 試料

ガラス試料として、SiO₂ 濃度が 100%の合成石英ガラス (Suprasil F300) から、硼珪酸ガラス (Corning 7056、SiO₂ モル濃度約 75%、B₂O₃ モル濃度約 17%)、放射性廃棄物モデルガラス (SiO₂ モル濃度約 54%、B₂O₃ モル濃度約 13%) など一連のシリカ基ガラスを用意した (表 1)。

廃棄物モデルガラスの主成分はアルミナ硼珪酸ガラスであるが核分裂生成物に相当する酸化物成分が多く含まれており、複雑な組成になっている。ガラスの成分は、SiO₂ や B₂O₃ などのガラスの網目構造を形成するガラス形成体 (Glass Former) と、網目構造に入り込んで網目を切断する Na₂O などのガラス修飾体 (Glass Modifier) に大きく分けられる [2]。放射性核種は、ガラス修飾体として網目構造の空隙 (構造的サブナノボイド) に閉じこめられたり、ガラス形成体として網目構造そのものに取り込まれたりすると考えられる (図 1)。表 1 に、各種ガラスのガラス形成体のモル濃度を示す。

表 1 各種ガラスに含まれるガラス形成体 (Glass Former) および SiO₂ のモル濃度

	Suprasil F300	Corning# 7740	Corning# 7056	BK7	Asahi# 5000	Soda-lime glass	Asahi# 1380	廃棄物 ガラス	SF6
Glass Former (Mol.%)	100.0	94.6	91.8	83.3	72.9	72.9	68.1	67.8	58.4
SiO ₂ (Mol.%)	100.0	83.3	74.7	71.7	72.9	72.9	68.1	53.5	58.4

2. 2 測定手法

電子の反粒子である陽電子は、ガラスに入射すると多くの場合、陽電子と電子の束縛状態であるポジトロニウム (Ps) が生成する。この Ps にはスピン 1 重項状態のパラ・ポジトロニウム (p-Ps) と 3 重項状態のオルソ・ポジトロニウム (o-Ps) がある。この Ps はガラスの構造的サブナノボイドに局在し、そこで消滅して γ 線を放出する。この消滅 γ 線を検出することによって Ps の状態を調べ、構造的サブナノボイドの寸法を見積ることができる。本研究では、o-Ps の pick-off 消滅率と p-Ps の運動量分布という異なる観点から、構造的サブナノボイドの大きさを見積った。以下にその手法について述べる。

2. 2. 1 陽電子寿命法

o-Ps は真空中で平均寿命 142ns で自己対消滅するが、物質中ではスピン反平行の電子と対消滅する (pick-off 消滅) ため、平均寿命は真空中よりも短くなる。この時の o-Ps の平均寿命は周囲に存在する電子密度、つまり、Ps が局在する構造的サブナノボイドの大きさに依存する。構造的サブナノボイドの寸法が大きくなると、Ps と構造的サブナノボイド周囲の電子との波動関数の重なりが小

さくなるので、pick-off 消滅率 (o-Ps の平均寿命の逆数) は小さくなる。よって、陽電子寿命測定を行い、o-Ps の pick-off 消滅率を求めることにより、構造的サブナノボイドの大きさを見積ることができる[3]。

構造的サブナノボイドの大きさを見積方法については、高分子中の自由体積孔の大きさを求める場合に使用されるモデルを用いた[3]。Ps が局在する空隙を、半径 R_0 で、高さ無限大の井戸型ポテンシャルで近似する。仮定した井戸型ポテンシャルの内壁に、実効的に厚さ ΔR の電子層がしみ出し、空隙の半径 R_V を、 $R_V = R_0 - \Delta R$ と近似すると、Ps を形成する陽電子は、その波動関数と、この電子層との重なり積分の値に比例して、pick-off 消滅すると考える。その結果、o-Ps の pick-off 消滅率 $\lambda_{pick-off}$ は、

$$\lambda_{pick-off} = 2 \left[1 - \frac{R_V}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R_V}{R_0} \right) \right], \quad R_V = R_0 - \Delta R \quad (1)$$

と近似できる[3]。 $\Delta R = 0.166[\text{nm}]$ とすると、式 (1) は、高分子では実験値と良く一致することが知られている。

陽電子寿命スペクトルを3成分に分解し、最も長い寿命である τ_3 (その相対強度 I_3) 成分が構造的サブナノボイド内の o-Ps の pick-off 消滅による成分であるので、これを用いて $\lambda_{pick-off}$ を求め、構造的サブナノボイドの寸法を見積った。

2. 2. 2 陽電子消滅2次元角相関法

陽電子消滅2次元角相関(2D-ACAR)測定法ではスペクトルの運動量零付近に、p-Ps の自己消滅に由来する幅狭い分布が現れる。この成分の磁場依存性[4]から、p-Ps 成分の並進運動量分布を求め、その分布幅からも、不確定性原理に基づいて、Ps が局在する空隙の大きさを見積もることができる。空隙の大きさが大きくなれば零点運動エネルギーも小さくなるので、運動量分布は狭くなる。

Ps が、半径 R_0 で、高さ無限大の、井戸型ポテンシャルに完全に閉じ込められて、零点運動をしているとすると、Ps の重心運動量分布の半値幅 Γ_N は、

$$R_V = \frac{1.660}{\Gamma_N} - \Delta R \quad (2)$$

と与えられる[3,5]。2次元角相関測定により、 Γ_N を求めることによって、式 (2) から、空隙の半径 R_V を見積もることができる。

3. 研究結果

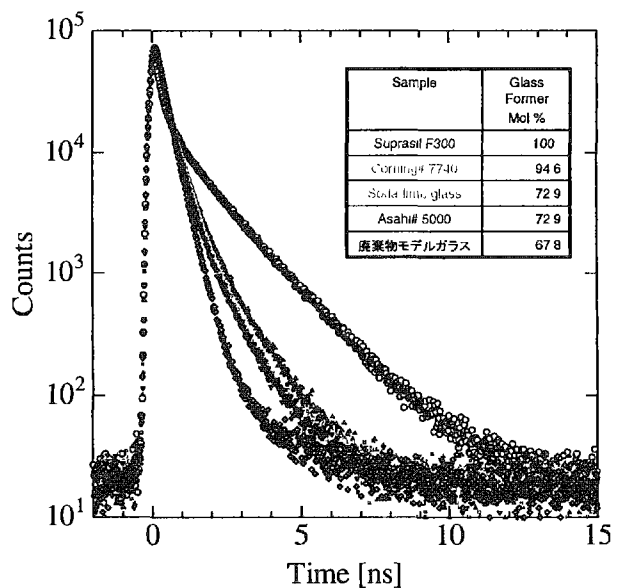


図2 各種ガラスの陽電子寿命スペクトル

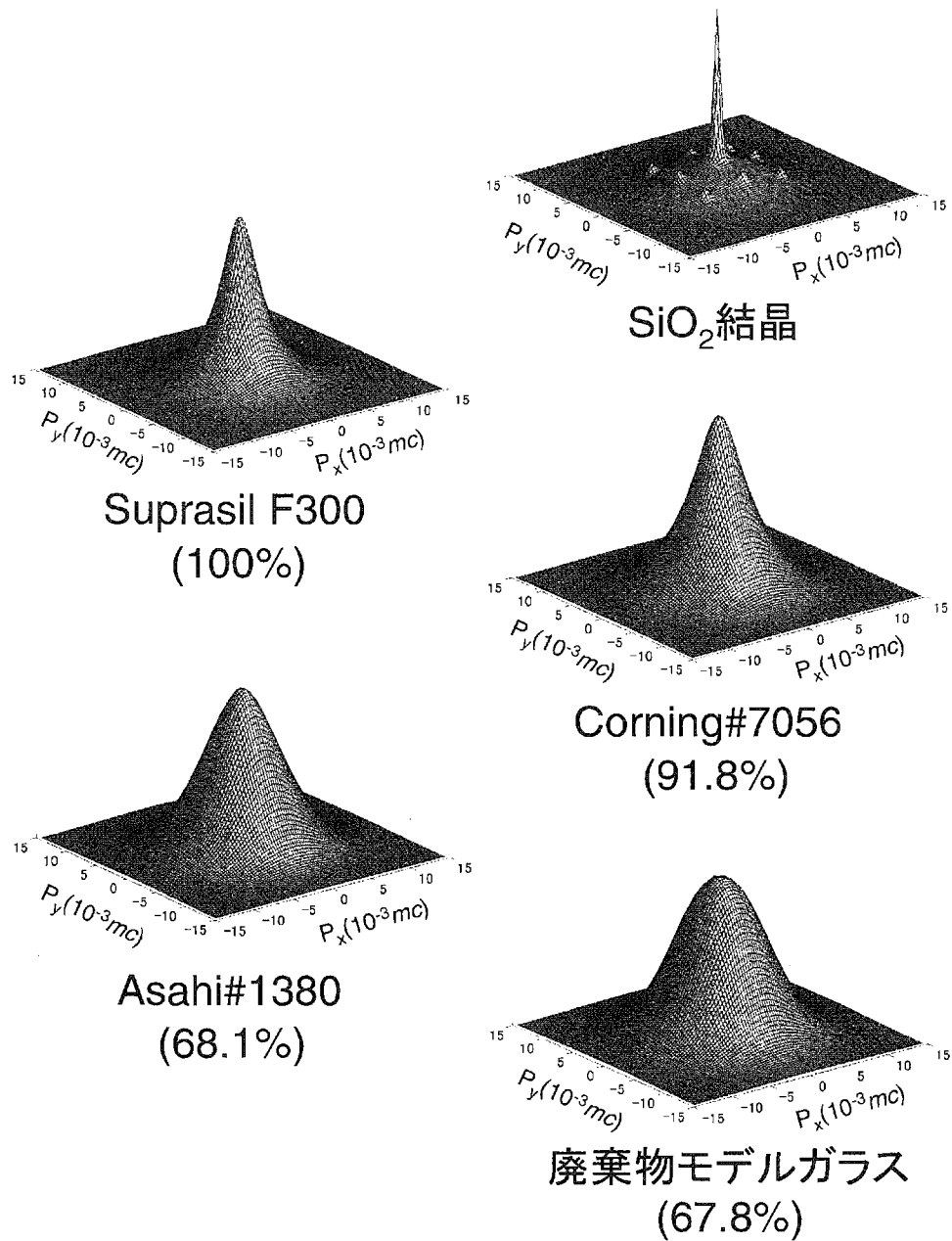


図3 各種ガラスおよびSiO₂結晶の陽電子消滅2次元角相関曲線。
 カッコ内は Glass Former モル濃度を示す。

図2に代表的なガラスの陽電子消滅寿命スペクトルを示す。長寿命成分の傾きが、 $\lambda_{pick-off}$ に対応する。ガラス中の Glass Former モル濃度が減少すると長寿命成分の寿命が短くなる (pick-off 消滅率が大きくなる) ことがわかる。

図3に代表的なガラスの陽電子消滅2次元角相関曲線を、SiO₂結晶の結果とともに示す。結晶のSiO₂では、はっきりとした鋭く細いメインピークが運動量零部分に、そしてその周囲にサテライト

ピークが見える。このサテライトピークは結晶の逆格子点に対応しており、これは SiO_2 結晶中では Ps が非局在状態にあることを示している。一方、100% SiO_2 の石英ガラス (Suprasil F300) では、このような非局在状態のピークは観測されず、Ps が構造的サブナノボイドに局在したことに由来する幅広いピークが観測された。そして図3を見ると、ガラス中の Glass Former モル濃度が減少すると角相関曲線の幅が広がっていく様子がわかる。図4に磁場依存性を利用して p-Ps の運動量分布の半値幅から見積もった構造的サブナノボイドの半径を示す。Glass Former モル濃度が石英ガラスの 100% から減少するに従って、構造的サブナノボイドの半径がほぼ直線的に減少していく傾向がわかる。廃棄物モデルガラスでは Ps 成分は存在しなかった。

構造的サブナノボイドのサイズを陽電子消滅寿命スペクトルの pick-off 消滅率から見積もったものを図4に合わせて示す。寿命測定からも廃棄物モデルガラスでは Ps 成分は存在しなかった。o-Ps の pick-off 消滅率から求めた構造的ナノボイドのサイズは p-Ps の運動量分布から求めた結果と良く一致している。

図5に 2D-ACAR から求めた p-Ps 強度、陽電子寿命から求めた o-Ps の pick-off 寿命強度の 1/3 (o-Ps と p-Ps の形成比が 3:1であることを考慮) を、今度は SiO_2 モル濃度に対して示す。p-Ps 強度、従って Ps 形成割合は、 SiO_2 濃度と共に直線的に減少する。放射性廃棄物ガラスに相当する SiO_2 濃度 (約 54%) では、もはや Ps が局在するサブナノボイドは検出されないことがわかる。

廃棄物モデルガラスでは Ps が存在しないことは、ほとんど全ての構造的サブナノボイドは放射性核種によって占められており、Ps を局在させるのに十分な大きさの空間 (半径が約 0.1nm 以上の空間) がほとんど存在しないことを示している。このことは内部放射線照射によってはじき出され

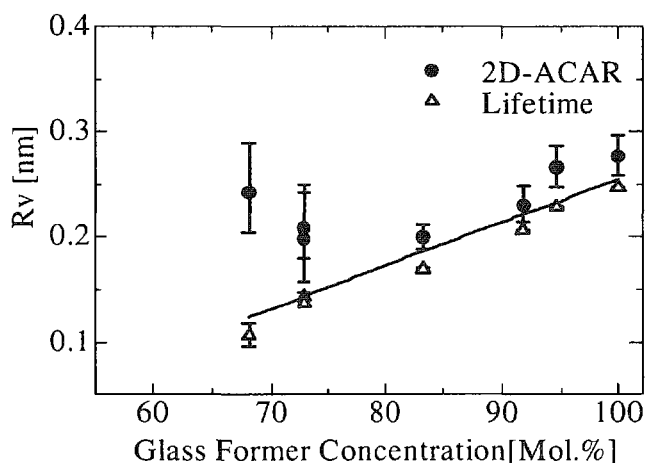


図4 構造的サブナノボイド半径の Glass Former モル濃度依存性

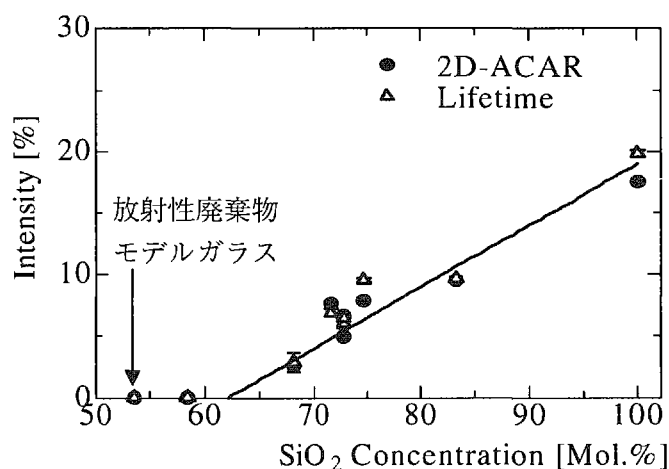


図5 p-Ps 相対強度の SiO_2 モル濃度依存性

た原子の受け皿が少ないということを意味する。放射性核種を安定に長期間閉じ込めるためには、廃棄物モデルガラス組成において、Glass Former 成分の割合を増加させたほうがよいことを示唆する。

以上の結果を元に、電子線照射した試料について電子スピン共鳴、可視紫外光吸収測定を行い、陽電子の結果と比較することにより、欠陥種の同定や構造的サブナノボイドへの影響を現在調べている。

謝辞

電子線照射は日本原子力研究所・高崎研究所のダイナミトロンにて行いました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] W. H. Zachariasen: *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (1932) 3841.
- [2] K. H. Sun : *J. Am. Ceram. Soc.*, **30** (1947) 277.
- [3] H. Nakanishi and Y. C. Jean: *Positron and positronium chemistry* (Elsevier Science, Amsterdam 1988) pp159-192.
- [4] T. Hyodo, Y. Nagashima, M. Kakimoto, and K. Fujiwara: *Phys. Rev.* **B 40** (1989) 8037.
- [5] M. Hasegawa, M. Saneyasu, M. Tabata, Z. Tang, Y. Nagai, T. Chiba, and Y. Ito: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* **B 166-167** (2000) 431-439.
- [6] R.A.B. Devine: *Phys. Rev. B* **35** (1987) 9783.