

放射線シャヘイ窓 ガラスの放射線に 対する安定性

研究報告 No. 10

1960年7月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

放射線シャヘイ窓ガラスの放射線に 対する安定性について

要　　旨

Co-60, 10kc ケーブの窓のシャヘイ用ガラスの性質については、さきに研究報告 No. 5¹⁾において、光学的性質と、その性質に影響をおよぼす諸因子について実験した結果を報告した。

今回はシャヘイ用ガラスの放射線に対する安定性を研究した。放射線の照射による屈折率、密度の変化を測定したが、実験誤差の範囲で変化のないことが確かめられた。また照射による着色および照射後の退色を測定した結果、密度 6.2 の High density ガラスでは相当着色するが、照射後の退色もかなり速いことがわかった。また密度 3.6 の non-browning ガラスはほとんど着色しないことが確かめられた。

田　野　暁　文
山　本　格　治^{*}
小　池　満

Radiation Stability of the Radiation Shielding Window Glasses

Abstract

Optical properties of the shielding windows which were installed in the Co-60 Gamma Radiation Facility were reported in the previous paper of JAERI-1005. In the present paper, the radiation stability of the radiation shielding window glasses manufactured by Nippon Kogaku Co. was studied. Some physical properties, such as index, density and optical transmittance, of the window glasses should be free from the change after the irradiation. The results of our measurement have shown that indices and densities of the glasses do not change with the irradiation of 1.2×10^8 r. On the other hand, the transmittance of the high density glass ($\rho=6.2$) decreases with increasing radiation dose but the fading of the colour in the glass is very rapid. The transmittance of the non-browning glass ($\rho=3.6$) has a little change after the irradiation of 1.2×10^8 r. This fact is very suitable for the shielding window glass.

March 10, 1960

AKIBUMI DANNO, KAKUJI YAMAMOTO,
and MITSURU KOIKE

Japan Atomic Energy Research Institute, Division of Radiation Applications.

* 嘱託、静岡大学文理学部

目 次

1. まえがき	1
2. 実験方法とその結果	1
2.1 試験片ならびに測定	1
2.2 照射条件	1
2.3 密度および屈折率の測定値	2
2.4 着色現象	2
2.5 退色	5
3. 結論ならびに検討	9
3.1 密度および屈折率	9
3.2 着色現象	9
3.3 退色	10
参照文献	10

CONTENTS

1. INTRODUCTION	1
2. EXPERIMENTAL METHODS AND RESULTS	1
2.1 TEST PIECES	1
2.2 IRRADIATION CONDITION	1
2.3 SPECIFIC GRAVITY AND REFRACTIVE INDEX	2
2.4 COLORATION	4
2.5 FADING	7
3. DISCUSSION AND CONCLUSION	7
3.1 CHANGES IN SPECIFIC GRAVITY AND REFRACTIVE INDEX	7
3.2 CHANGES IN COLORATION	7
3.3 CHANGES IN FADING	10
REFERENCES	10

TABLE CONTENTS

TABLE 1. NOTATION OF SAMPLES AND THEIR IRRADIATION CONDITION	1
" 2. SPECIFIC GRAVITIES AND THEIR VARIATION BY IRRADIATION	2
" 3. INDEX AND THEIR VARIATION BY IRRADIATION	2
" 4. INCREASE RATIO OF ABSORPTION FOR VARIOUS WAVE LINES	10

FIGURE CONTENTS

Fig. 1. COLORATION OF THE IRRADIATED

GLASS H-1	3
Fig. 2. COLORATION OF THE IRRADIATED GLASS H-2	3
Fig. 3. COLORATION OF THE IRRADIATED GLASS M-1	4
Fig. 4. COLORATION OF THE IRRADIATED GLASS M-2	4
Fig. 5. COLORATION VS ABSORBED DOSE OF GLASS H-1	5
Fig. 6. COLORATION VS ABSORBED DOSE OF GLASS H-2	5
Fig. 7. COLORATION VS ABSORBED DOSE OF GLASS M-1	5
Fig. 8. COLORATION VS ABSORBED DOSE OF GLASS M-2	5
Fig. 9. FADING CURVE OF THE IRRADIATED GLASS, H-14	6
Fig. 10. FADING CURVE OF THE IRRADIATED GLASS, H-24	6
Fig. 11. FADING CURVE OF THE IRRADIATED GLASS, M-14	7
Fig. 12. FADING CURVE OF THE IRRADIATED GLASS, M-24	7
Fig. 13. FADING ABSORPTION VS TIME ELAPSED (GLASS H-14)	8
Fig. 14. FADING ABSORPTION VS TIME ELAPSED (GLASS H-24)	8
Fig. 15. FADING ABSORPTION VS TIME ELAPSED (GLASS M-14)	9
Fig. 16. FADING ABSORPTION VS TIME ELAPSED (GLASS M-24)	9

1. まえがき

放射線シャハイ窓は、放射線をシャハイするために密度の高い、数種のガラスから構成されている。この窓ガラスの性質については、さきに研究報告 No. 5¹⁾において、光学的性質と、その性質に影響をおよぼす諸因子、すなわちシャハイ窓ガラスの全透過率や、アワ、石、脈理、ひずみや折込みなどについて実験した結果を報告した。今回はシャハイ用ガラスの放射線に対する安定性として、放射線の照射による屈折率、密度の変化の有無、放射線による着色および照射後の退色について実験した結果を報告する。

普通のガラスは放射線によって一般に着色することが報告されている²⁾。放射線シャハイ窓ガラスも放射

線の照射によって着色すると、シャハイ窓の透明度が低下する恐れがある。この着色による透明度の低下は窓ガラスの使用に支障をきたすことになる。それゆえシャハイ窓ガラスには、特に着色しない non-browning ガラスが使われている。また放射線の漏れを防ぐために比重の高いガラスが使われている。この密度が照射によって変化しては困るので試験してみた。

実験に供したシャハイ窓ガラスは日本光学製の比重 6.2 の high density ガラスと密度 3.6 の non-browning ガラスである。Corning Glass Works 製と Pen berthy Instruction Co. 製のシャハイ窓ガラスの試料は入手できなかったので、今回は実験できなかった。

2. 実験方法とその結果

2.1 試験片ならびに測定

放射線のシャハイ窓はいろいろの比重のガラス板(厚さ 10cm~20cm)を数枚組み合せてある。それらのガラスの配列は、hot side に 1 枚のカバーガラスをおき、その次に密度中位(3.6~4.2)で着色しない、いわゆる non-browning ガラスをおき、それについて cold side 側に密度高位(≈ 6.2)のものをおき、最後にまたカバーガラスをつけてある。各ガラス板の間には数 mm のすきまがあり、そのすきまには乾燥空気を入れたものと、油を入れたものとがある。

実験に用いた試験片は日本光学製の窓ガラスから取った密度 3.6 の non-browning ガラスと、密度 6.2 の high density ガラスである。試験片の大きさは 10×10×30mm で、両面を平面研磨したものである。

これらの試料について未照射のままで屈折率、密度、着色および退色を測定した。屈折率の測定の場合には試験片の大きさおよび形は底面が 10mm の 60° プリズムで、各平面は完全に平面研磨し、ピクノメーターおよび分光計によって各波長、すなわち Hg の g(435.9

$m\mu$), e(546.1 $m\mu$), Na の D(589.3 $m\mu$) および H の F(486.1 $m\mu$), C(656.3 $m\mu$) の波長に対して測定した。着色および退色現象の場合には 10×10×30mm の角材を平面研磨し、これを Beckman の自記式分光計にて波長 300 $m\mu$ より 1200 $m\mu$ の領域にて測定をおこなった。

TABLE 1. Notation of samples and their irradiation conditions

Test Piece	H-10	H-11	H-12	H-13	H-14	H-15
H-20	H-21	H-22	H-23	H-24	H-25	
M-10	M-11	M-12	M-13	M-14	M-15	
M-20	M-21	M-22	M-23	M-24	M-25	
Irradiation Hour (h. min)	0	2.30	7.30	25.00	75.02	290.07
Total Dose (r)	0	10^6	3×10^6	10^7	3×10^7	1.16×10^8

2.2 照射条件

ガラス試験片の照射は Co-60, 10kc の γ 線で照射した。試料は線源の中心から 17.5 cm のところにおき、線量率は 4×10^5 r/hr で、室温(18°C)で照射した。照射時間と全線量は TABLE 1 に示す。

なお表中の試験の記号 H は密度 6.2 の High density ガラス、M は密度 3.6 の non-browning ガラスを示し、

TABLE 2. Specific gravities and their variation by irradiation

Test Piece	Unirradiated	After Irradiated	Variation
H-11	6.1585	6.1588	0.0003
	12	6.0818	-0.0005
	13	6.1985	0.0005
	14	6.1830	0.0006
H-21	6.2388	6.2382	-0.0006
	22	6.2420	0.0006
	23	6.2823	0.0002
	24	6.2937	-0.0001
M-11	3.4973	3.4979	0.0006
	12	3.5008	-0.0003
	13	3.5028	-0.0005
	14	3.5488	-0.0002
M-21	3.5456	3.5453	-0.0003
	22	3.5044	-0.0004
	23	3.5943	0
	24	3.5831	0.0002

アラビヤ数字の1ケタ目のは照射の度合を、2ケタ目のは試験片の種類を示す。

2.3 密度および屈折率の測定値

以上のような条件で照射した試験片につき、比重およびNaのD線(波長589.3m μ)に対して測定した屈折率の値を TABLE. 2, 3 に示す。なお表中の負の記号は未照射のものよりも減少していることを示す。

2.4 着色現象

ガラスは一般に放射線を受けると着色するが、いわゆる non-browning ガラスは着色が非常に少ない。これらの試料について、照射後の吸光度の変化を測定すると Fig. 1, 2, 3 および Fig. 4 のようになる。Fig. 1, Fig. 2 は密度 6.2 のガラス H-1, -2 に対するものである。このガラスは non-browning になつてないから、図に示すように、線量が増すと次第に吸光度が増加し約10⁷r で吸光度が最大となる。それ以上の照射を受けると逆に吸光度が減少してくる。同様な傾向は Fig. 3, Fig. 4 の密度 3.6 の non-browning ガラス、M-1, M-2 についても見られるが、その変化は非常に小さい。

Fig. 1, 2 で H-1, H-2 の照射による吸光度の変化は短波長および長波長領域でもっともいちじるしく、波長 $\lambda=700\text{m}\mu$ 付近ではその変化が比較的少く、吸光度の最少、すなわち透明度の最大があることを示している。このことはケーブの内部照明にナトリウムランプ

TABLE 3. Indices and their variation by irradiation

Test Piece	Unirradiated	After Irradiated	Variation
H-11	1.95016	1.95017	0.00001
	12	1.94973	0.00003
	13	1.95319	0.00001
	14	1.94936	0.00003
H-21	1.95240	1.95246	0.00006
	22	1.95144	0
	23	1.95472	0.00005
	24	1.95001	-0.00003
M-11	1.62771	1.62770	-0.00001
	12	1.62902	0.00004
	13	1.62880	0.00006
	14	1.62790	-0.00002
M-21	1.62259	1.62259	0
	22	1.62843	0.00002
	23	1.62705	-0.00001
	24	1.62807	-0.00002

(Na-D線) を用いても、その波長のところに吸光度の変化の最小がないので、照射を受けると透明度は減少する。次に Fig. 3 および Fig. 4 は、それぞれ密度 3.6 の non-browning ガラスに対する結果である。線量が増大するといくぶん茶カツ色に着色し、透明度は低下する。またこの吸光度曲線は線量が増加すると、短波長側においては長波長側に移動している。

この結果、放射線の照射を受けると密度 6.2 の high density ガラスははなはだしく着色し、吸光度は増大する。一方密度 3.6 の non-browning ガラスはいくぶん着色するが、その吸光度の増加は微少である。しかしながら、吸光度は線量に比例して増大せず、ある一定線量以上では、かえって低下している。この様子を知るために Fig. 1, 2, 3 および Fig. 4 より F, e, D および C線の波長につき吸光度を求めて、線量に対する吸光度の変化をあらわしたのが、Fig. 5, 6, 7 および Fig. 8 である。密度 6.2 のガラスでは Fig. 5 および Fig. 6 に示すように特に吸光度の変化ははなはだしく、その変化の最大はいずれも各波長につき全線量が 10⁷r のところにあり、それ以上の線量になると、逆に低下している。一方、密度 3.6 のガラスでは Fig. 7 および Fig. 8 に示すように、前者とその変化の傾向、および吸光度の最大となる線量はほぼ同じであるが、その変化の割合ははるかに少く、その様子も全然異なることが明かである。なおこの吸光度の変化の様子はさらに線量を多くしたときには、どんなに変化するかは不明であ

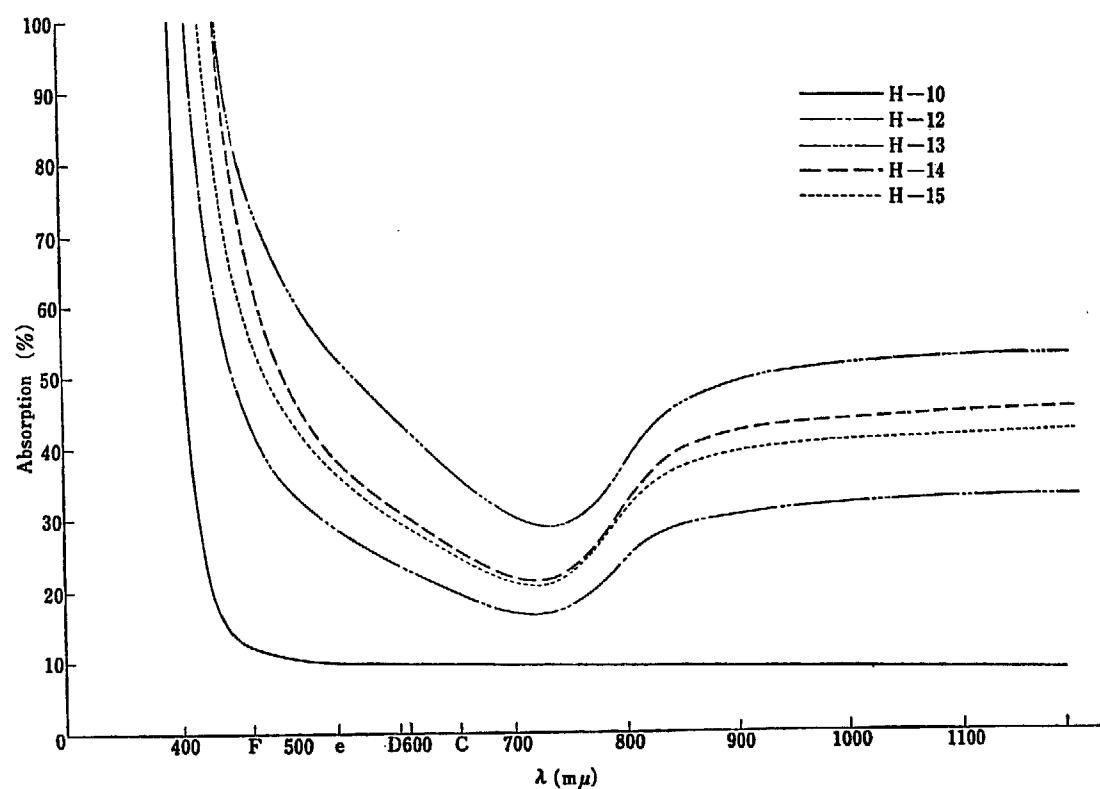


Fig. 1 Coloration of irradiated Glass H-1

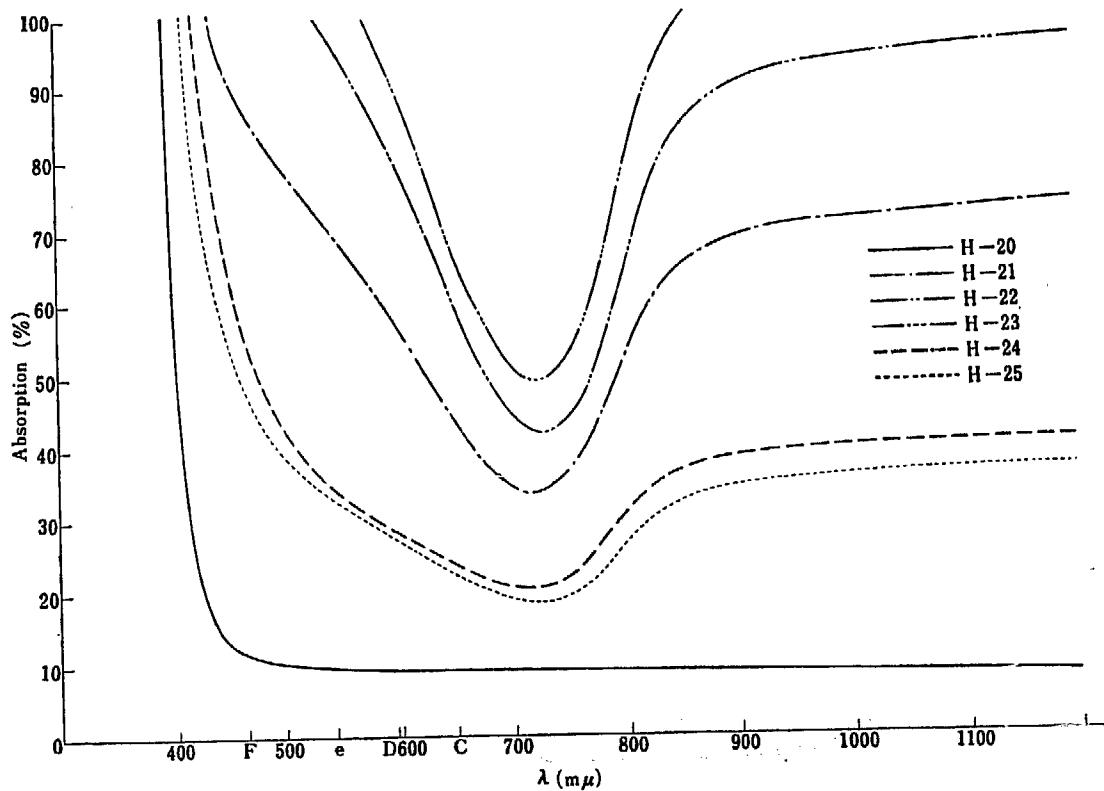


Fig. 2 Coloration of irradiated Glass H-2

るが、光学ガラスとしてのホウケイクラウンガラス B K-7 およびプリントガラス F-2 の 2 種類につき照射

した結果⁵⁾によれば、線量をさらに多くすると吸光度が増大する傾向を示した。

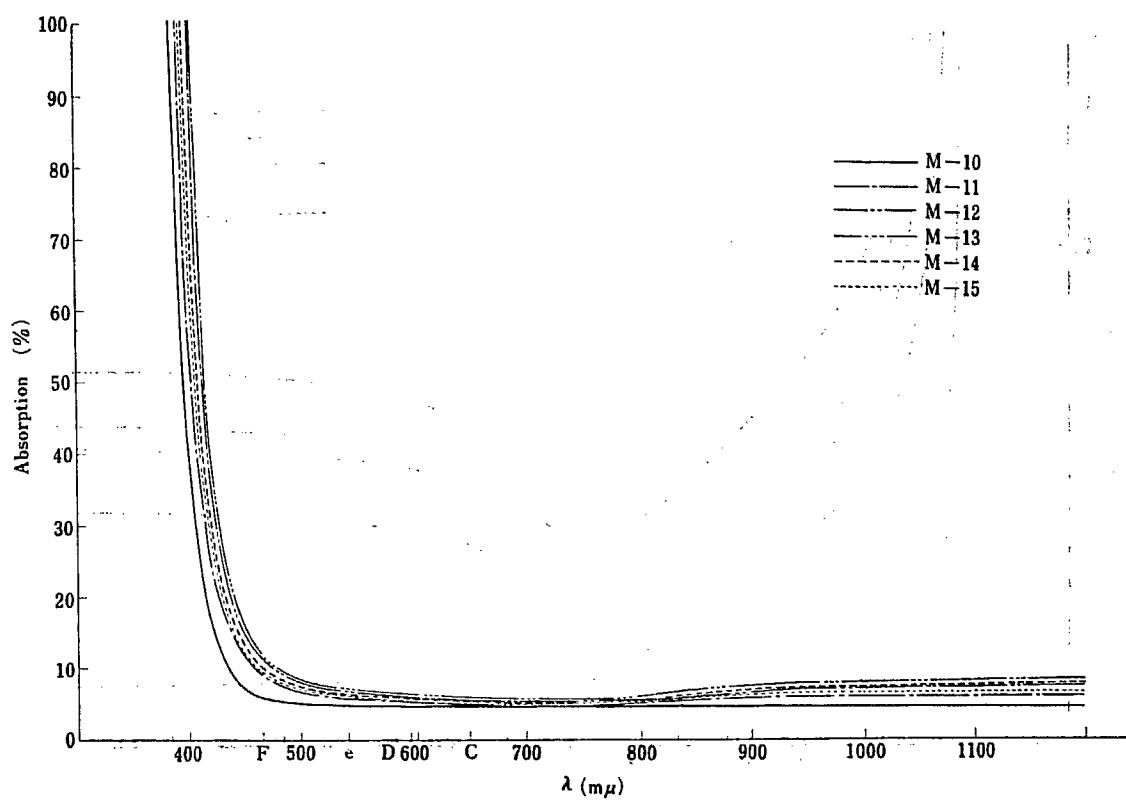


Fig. 3. Coloration of irradiated Glass M-2

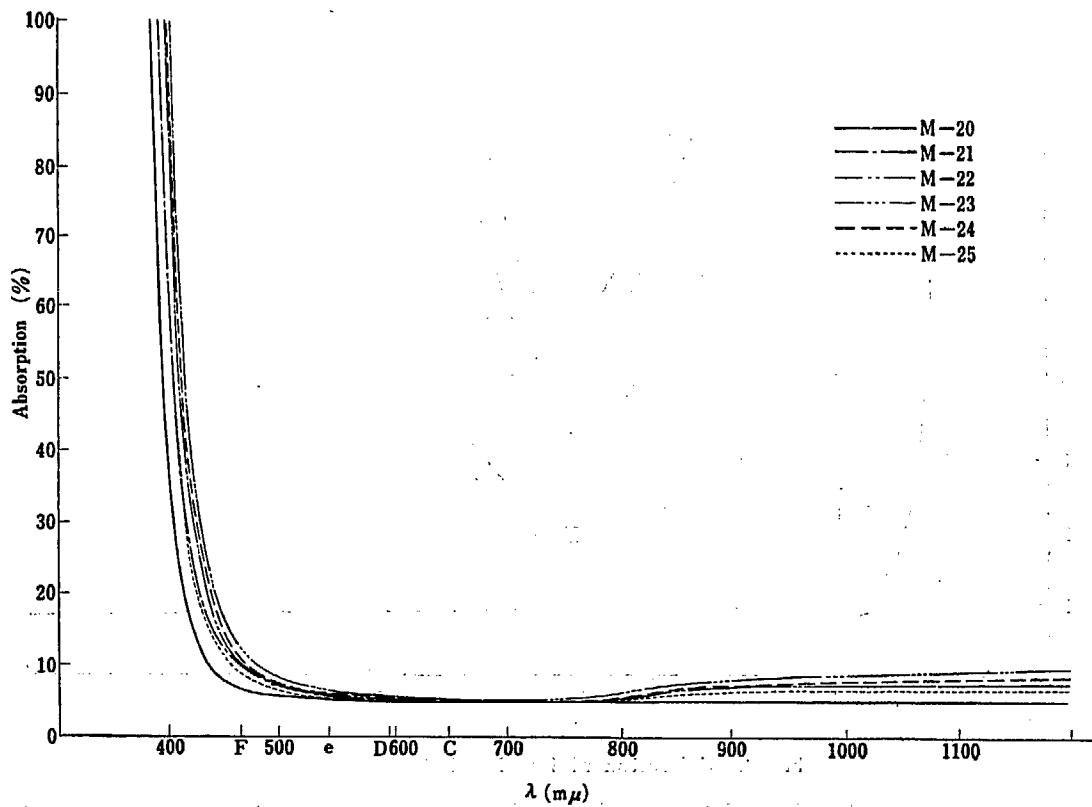


Fig. 4 Coloration of irradiated Glass M-2

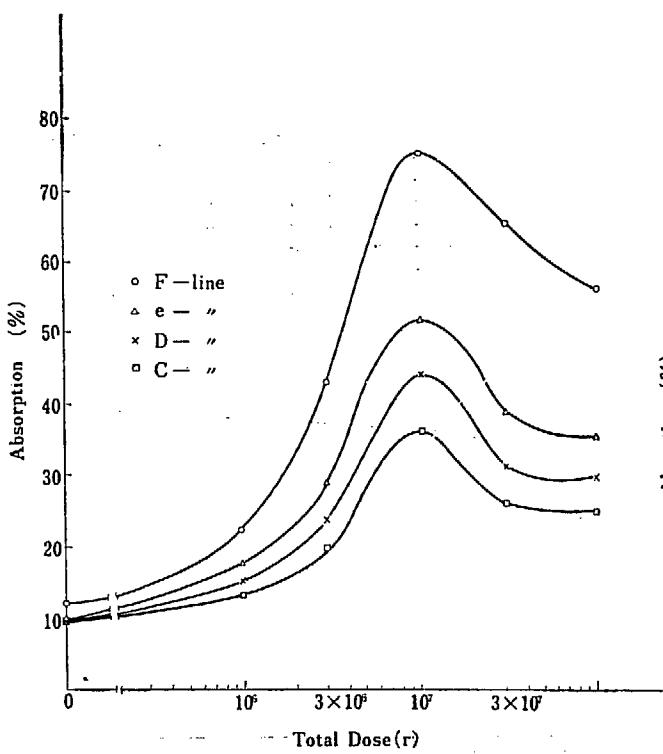


Fig. 5 Colouration vs absorbed dose of Glass H-1.

2.5 退色 (Fading)

放射線によるガラスの着色は、照射後時間とともに次第に退色する。試料を紫外線で照射するか、温度を高温にすると、この退色はいちじるしく早くなる。ここではもっとも多量の放射線を受けた各種試験片を用いて、これを室温(18°C)で暗所に保ち、一定時間経過したときごとに吸光度を測定して、退色の様子を調べた。波長を横軸に、吸光度を縦軸とし、照射終了後の経過時間をパラメータとして図示したものがFig. 9, 10, 11およびFig. 12である。Fig. 9およびFig. 10は密度6.2のガラスで、着色現象がいちじるしいもの

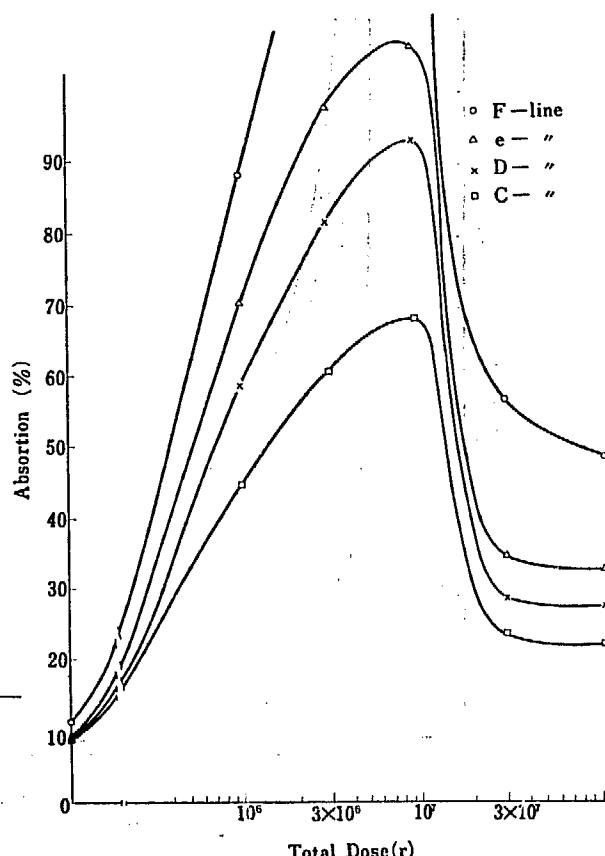


Fig. 6 Colouration vs absorbed dose of Glass H-2

であるが、その退色の現象もまた、いちじるしい。その退色は単調に減少の方向を示し、しかもその減少は可視光線領域においていちじるしいことを示している。一方Fig. 11およびFig. 12は密度3.6のnon-browningガラスのものであるので、非常にわずかしか着色していない。したがってその退色の様子も非常に微少である。以上の様子をさらに可視光線領域でF, e, DおよびCの各波長につき照射終了後の経過時間を横

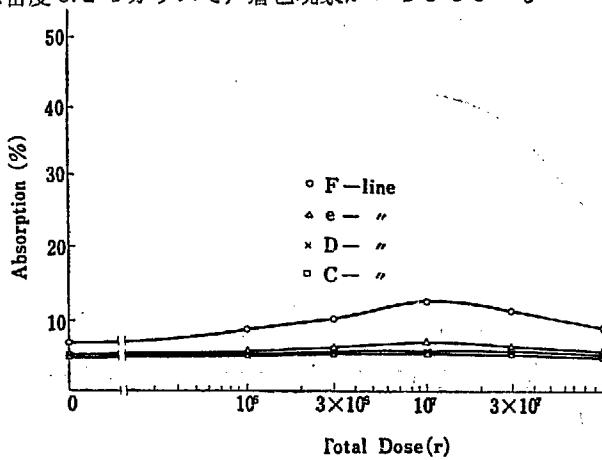


Fig. 7 Colouration vs absorbed dose of Glass M-1

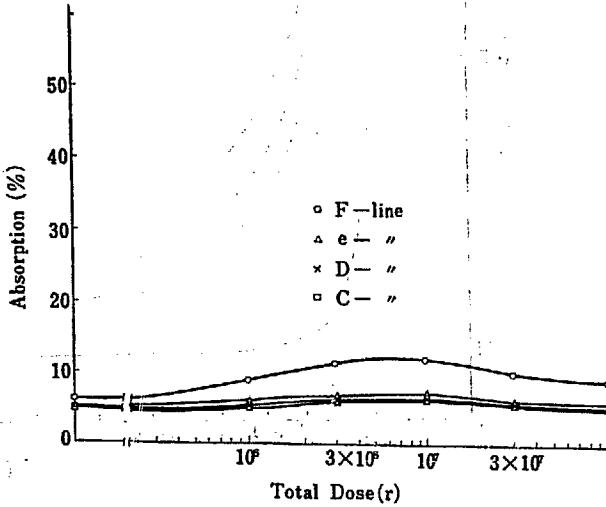


Fig. 8 Colouration vs absorbed dose of Glass M-1

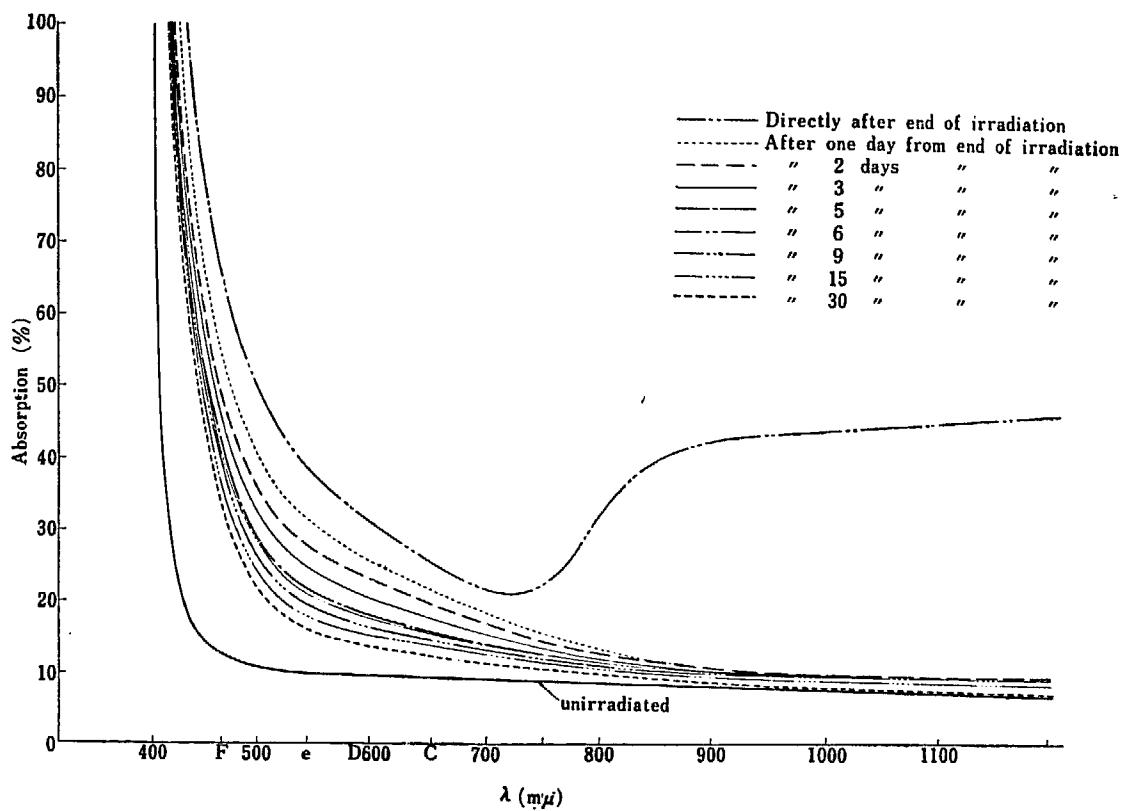


Fig. 9 Fading curve of the irradiated Glass H-14

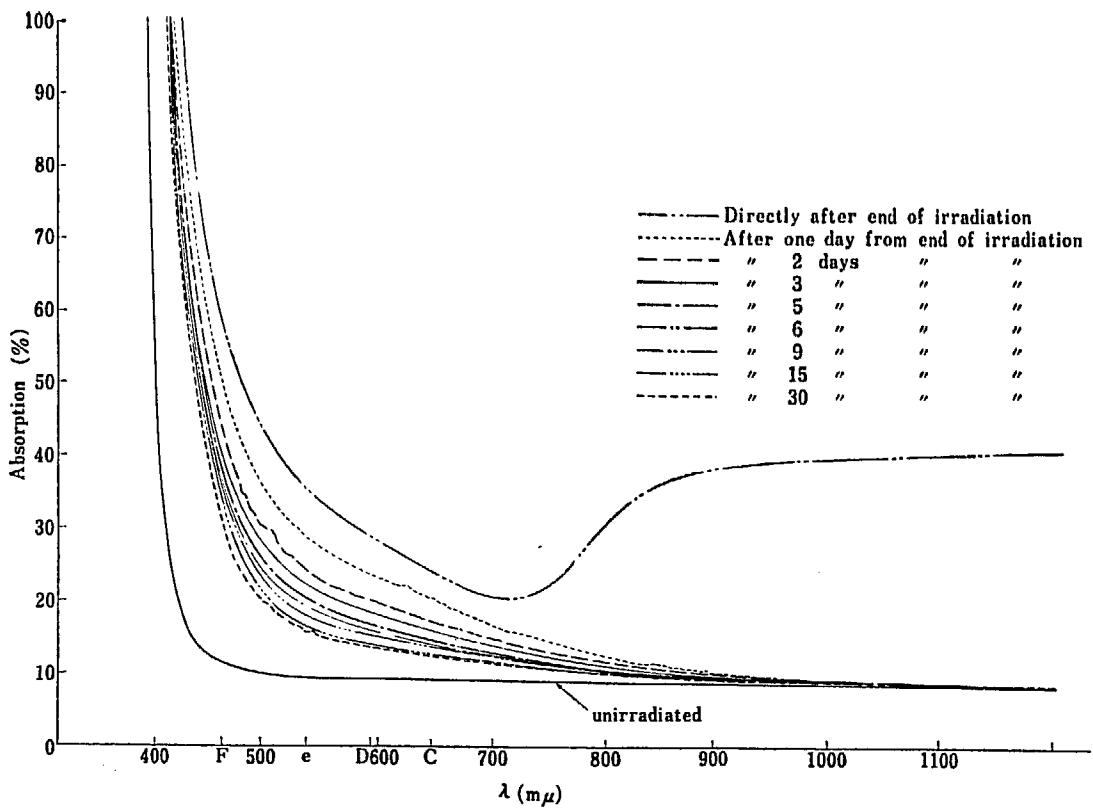


Fig. 10 Fading curve of the irradiated Glass H-24

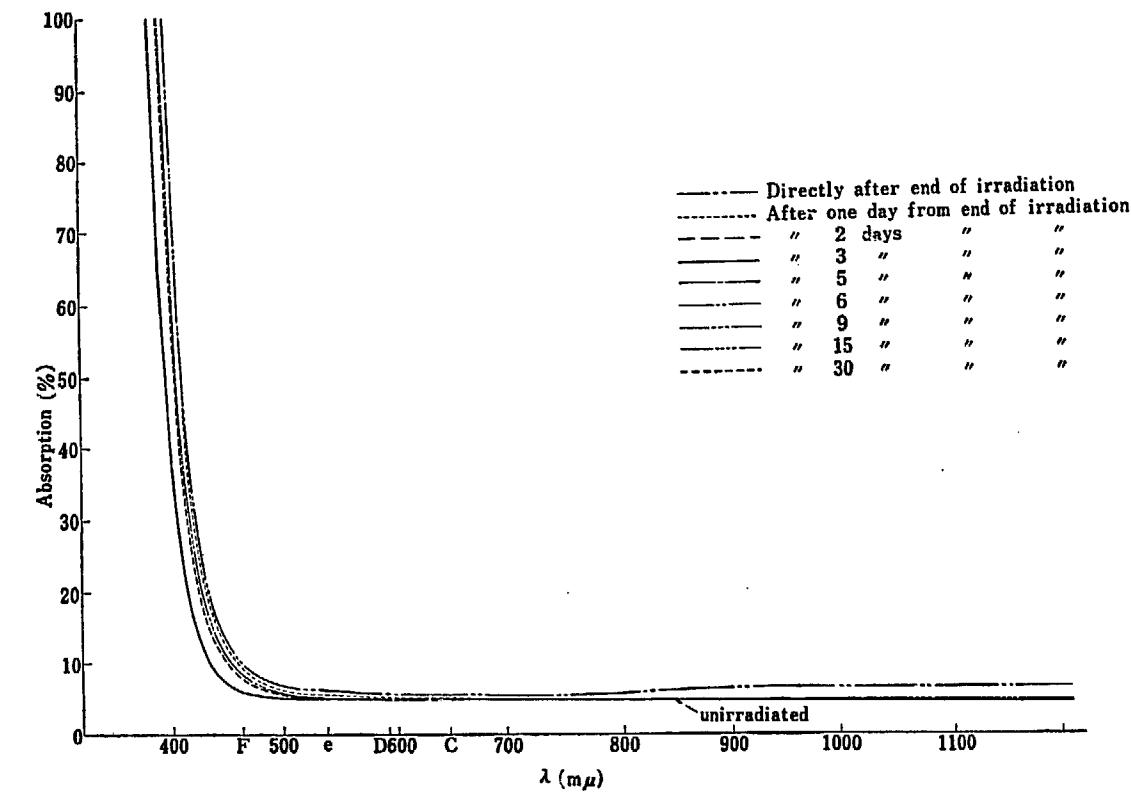


Fig. 11 Fading curve of the irradiated Glass M-15

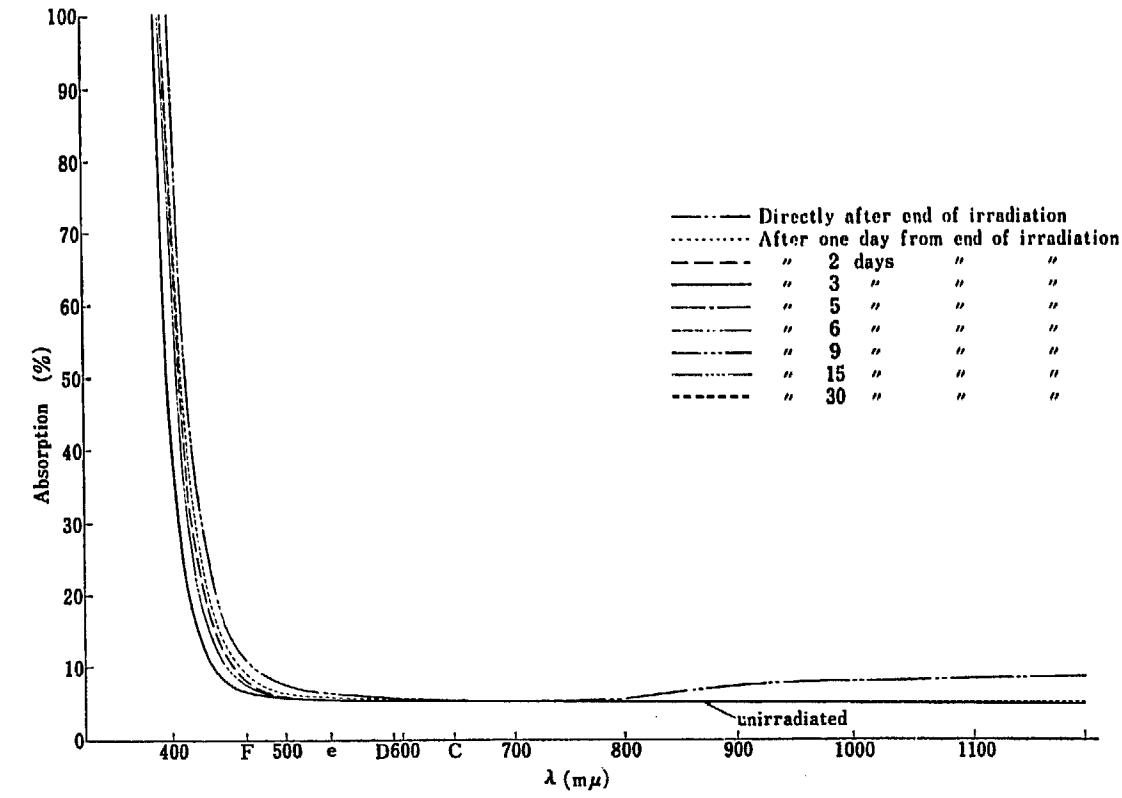


Fig. 12 Fading curve of the irradiated Glass M-24

軸にとって示すと、Fig. 13, 14, 15 および Fig. 16 となる。比重 6.2 のガラスに対しては、Fig. 13, 14 に示す

ように退色はいちじるしい。また比重 3.6 のガラスに対しては Fig. 15 および Fig. 16 に示すように、退色は

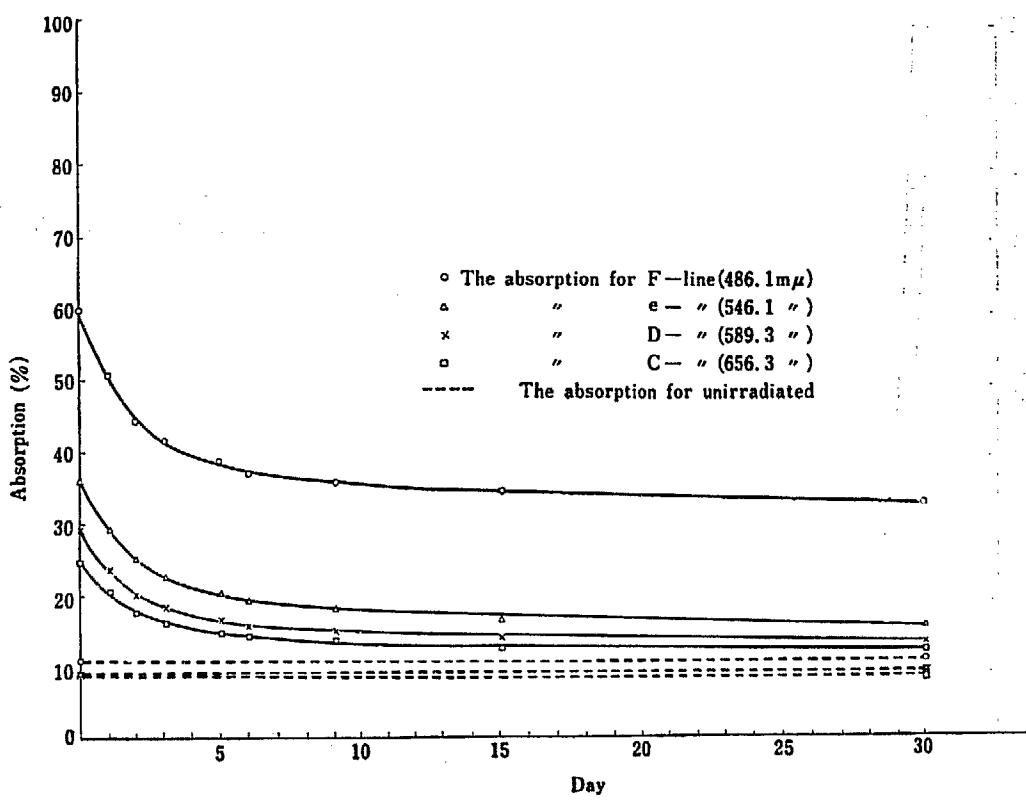


Fig. 13 Fading absorption vs time elapsed (Glass H-14)

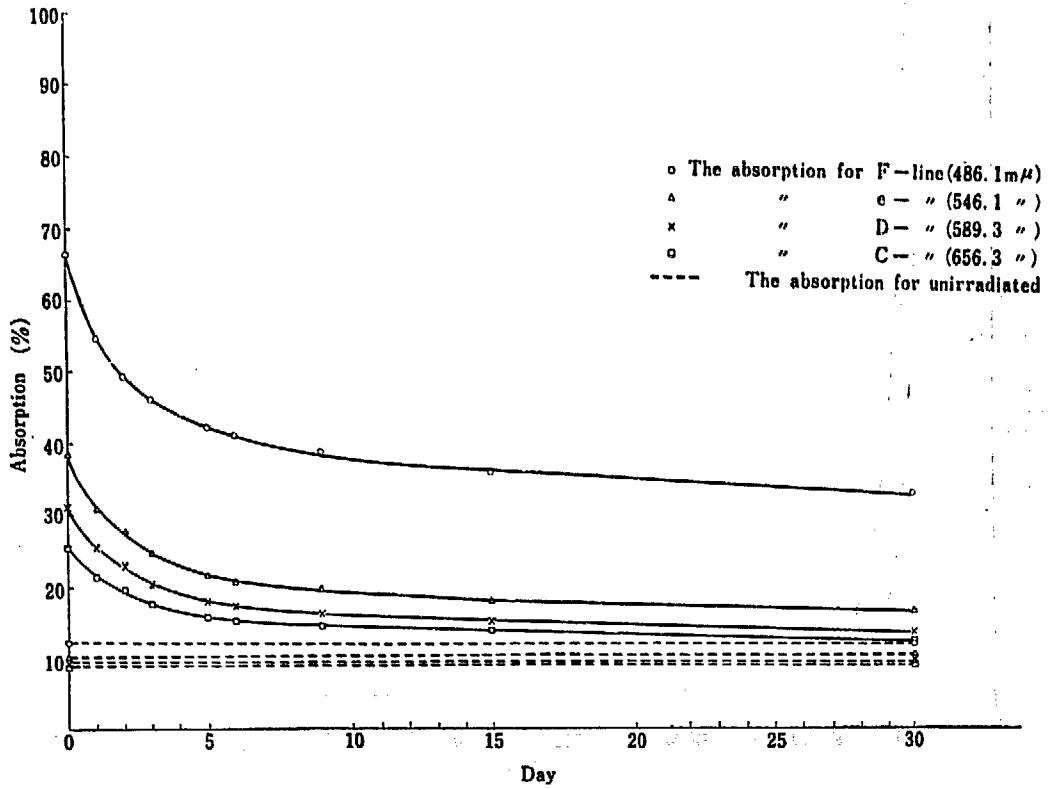


Fig. 14 Fading absorption vs time elapsed (Glass H-24)

あまり見られない。また特に退色のはなはだしいFig. 13およびFig. 14からわかるように、ケーブ内部の照

明に使用している光線に近いe線とD線の波長付近においても、なお相当の吸収が残っている。

3. 結論ならびに検討

3.1 密度および屈折率

密度および屈折率については未照射のものと、照射したものとの値が異なっているので、一応照射効果があらわれているように見えるが、同じ種類のガラスの試験片でも TABLE 2, 3 のように異なっており、またその試験片を取ったガラスのブロックの場所的なひずみ、応力、脈理、密度の相違にともなって差異があらわれる。また測定装置および測定の際にに入る誤差を考えると表記の値の変化は照射の結果として認めることは、あまりに無理であるので、この程度の照射では変化しないものとしてさしつかえない。石英ガラスを速い中性子で照射すると密度したがって屈折率の増加をきたすことが報告されており、この点では放射線の線

質の影響がことなるためと考えられる。⁶⁾

3.2 着色現象

照射したガラスの中で、濃茶カッ色になったものは密度 6.2 の high density ガラス、H-1, -2 であって、その変化は Fig. 1, 2, または Fig. 5, 6 の吸光度の曲線から明らかに認められる。したがって radiation shielding の立場からはこのガラスの密度の高い点は好都合であるが、visual observation の観点からは理想的なものとはいえない。一方密度 3.6 の non-browning のガラス、H-1, -2 は吸光度の変化は少ない。

密度 6.3 のガラスは広義のアルカリおよびアルカリ土類イオンを含んだケイ酸ガラスと考えられる。その着色中心⁷⁾についてはガラス中に 2 種類の酸素が存在

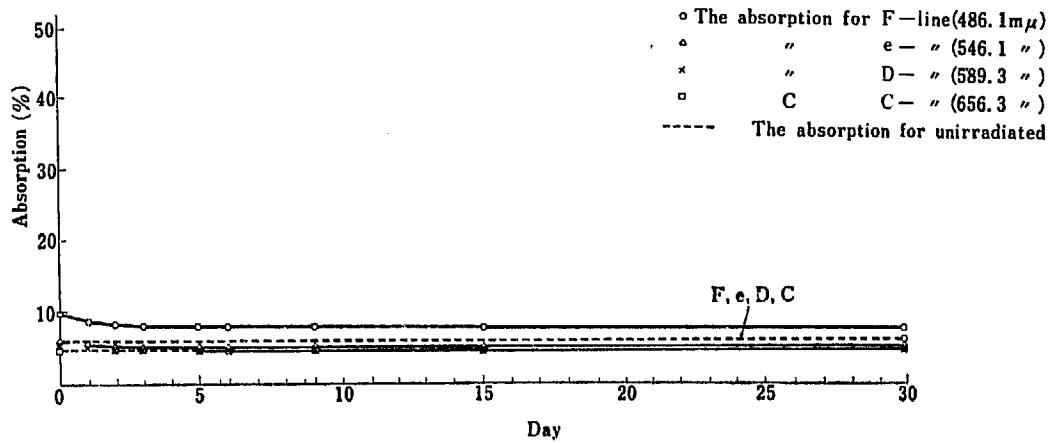


Fig. 15 Fading absorption vs time elapsed (Glass M-15)

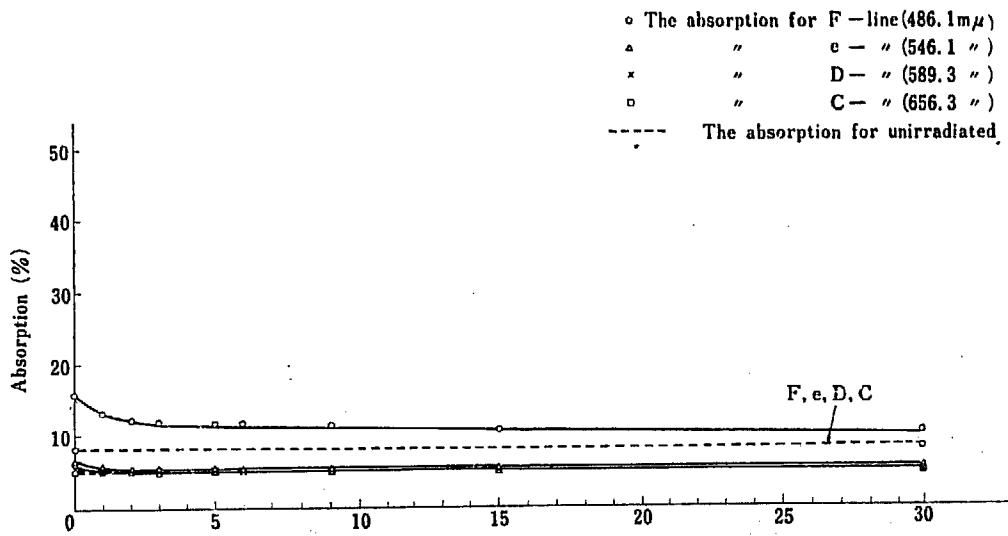
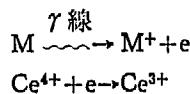


Fig. 16 Fading absorption vs time elapsed (Glass M-24)

し、その一つは2個のケイ素イオンと結合する酸素 Si-O-Si であり、他のものは1個のケイ酸とアルカリイオンに結合するもの Si-O-M がある。そこでこの酸素の空孔として前者 Si-O-Si と後者 Si-O-M の空孔が可能となるが、その存在の可能性については、前者はケイ素と強く結合するのに対して、後者は弱く結合している。さらに SiO_2 の融点が $1713 \pm 10^\circ\text{C}$ であるのに対して、ガラスは 1300°C で溶解することから見ても、Si-O-Si のほうの空孔の数は Si-O-M に比して非常に少いと考えられる。そこで吸光度の曲線で可視部の長波長側で大きくなっているのは Co-60 の γ 線の Compton 効果によってたたき出された電子が、酸素の空孔に捕獲されたものと、interstitial position にあるアルカリイオンに捕獲されたものとによるものと考えられる。また紫外線の吸収に関してはアルカリイオン空孔に酸素の正孔が捕獲されて生じたものと思われる。

密度 3.6 の non-browning ガラスでは主成分の外に数%の CeO_2 が含有されており、これが照射を受けて生じた電子を捕獲して、次のような Ce の原子価の変化を生じ



この結果、Compton effect としての電子および空孔の形成が少いことによるものと考えられる。

3.3 退色

放射線によって原子から電子がたたき出され、これが空孔と結合して着色中心を形成している。しかし、これらの退色には二つの型があるが、ここでは温度を一定にしているので、単に光学的に退色していることから、ガラス中の欠陥から電子や孔が移動したものと考えられる。すなわち着色中心が非常に不安定であるので、外部から熱的その他のエネルギーの供給を得て、との状態にもどるものである。窓ガラスの visual

TABLE 4. Increase ratio of absorption
for various wave lines.

Wave line Sample \	F	e	D	C
H - 15	1.77	0.62	0.42	0.35
H - 25	1.93	0.70	0.55	0.41
M - 15	0.27	0	0	0
M - 25	0.24	0	0	0

observation quality としては、たとえ着色しても、早く退色するのが好都合である。したがって、密度 6.2 の high density ガラスは他の条件を満足するうえに、さらにできるだけ着色がないもの、もしくは着色がさけられないものであれば、非常に速く退色することが窓ガラスとしては望ましい。

今回の実験では、吸光度が未照射のものより増大しており、その増加比率は TABLE 4 に示す。この結果、D 線に対しての透明度が 25% であると仮定し、また完全に退色しないので、この場合の透明度の大きさを求めるとき、H-15 で 10.5%，H-25 で 13.8% 程度に低下する。

シャハイ窓の visual observation quality から見ると、密度 6.3 の High density ガラスの着色および不完全な退色の現象は、窓ガラス全体の透明度を低下させる。シャハイ窓では密度 6.3 のガラスは、線源よりもっとも遠い cold side に配置されている。Co-60, 10kc 程度の強い線源を用いるところでは密度 6.3 のガラスも相当の放射線を受けるので、このガラスの着色および相当長時間経過しても、との状態に退色しないときは窓の透明度が悪くなる。それゆえ、たとえ着色しても、退色が早ければ、シャハイ窓ガラスとして好都合である。さらに密度の大きい non-browning ガラスができれば、この問題は解決されるものである。

最後に本研究に試験片を進んで提供して下された日本光学工業株式会社ならびに測定に協力して下された堀田明男氏に厚く謝意を表します。

参考文献

- 1) 団野皓文、山本格治、山口一郎、河原崎雄紀：日本原子力研究所 研究報告 No. 1005 (1959)
- 2) PRZIBRAM : *Radiation Colour and its Luminescence* (1957)
- 3) K. O. OTLEY : *Glass Ind.* Jan. 24 (1952)
- 4) K. H. SUN AND N. J. KRIEGL : *Glass Ind.* Oct. Nov. Dec. (1952)
- 5) 山本格治：放射線の測定に関する総合研究報告会 (1958)
- 6) W. PRIMAK, L. H. FUCHS AND P. DAY : *J. Am. Ceramic Soc.* 34, 135 (1955)
- 7) 横田良助：窓業協会誌, 65, C 244 (1957)