

JAERI-M

8 9 1 5

各国における高レベル廃棄物固化処理用
ホウケイ酸ガラスの物性比較評価

1980年6月

桐山 雄二・降矢 喬・加藤 修・妹尾 宗明
馬場 恒孝・三田村久吉・石崎寛治郎^{*}・岡本 雅道^{**}
田代 晋吾・荒木 邦夫・天野 恕

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問合せは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

各国における高レベル廃棄物固化処理用
ホウケイ酸ガラスの物性比較評価

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部
桐山雄二・降矢喬・加藤修・妹尾宗明・
馬場恒孝・三田村久吉・石崎寛治郎・岡本雅道^{*}
田代晋吾・荒木邦夫・天野恕

(1 9 8 0 年 5 月 2 9 日 受理)

使用済み核燃料の再処理により発生する高レベル放射性廃棄物の固化処理法としては、世界的にホウケイ酸ガラス固化技術を中心として研究開発が進められており、一部の国では実用化の直前まで技術水準が達している。我が国では、現在海外に委託している使用済み燃料の再処理に伴い、廃棄物固化体が返還される可能性がある。本報告ではこの固化体の受け入れに対する技術的な検討を行うため、各国で実用化を前提として開発している組成のガラス固化体について物性評価を行った。ベースガラスについては16種のものを、次いで廃棄物含有ガラスについてはその中から5種類を選び、廃棄物含有率を一律に14%として、溶融性状、密度、熱伝導率、熱膨張率、軟化温度及び浸出率等を評価し比較検討した。

* 外来研究員； 秩父セメント(株)

** 外来研究員； (株)日本製鋼所

JAERI-M 8915

Characteristics of Potential Borosilicate Glass
Compositions for High-Level Waste Solidification
in Several Countries

Yuji KIRIYAMA, Takashi FURUYA, Osamu KATO,
Muneaki SENOO, Tsunetaka BANBA, Hisayoshi MITAMURA,
Kanjiro ISHIZAKI, * Masamichi OKAMOTO, ** Shingo TASHIRO,
Kunio ARAKI and Hiroshi AMANO

Division of Environmental Safety Research, Tokai Research
Establishment, JAERI

(Received May 29, 1980)

Characteristics of various borosilicate glass compositions for high-level waste solidification were evaluated.

There is possibility of returning to Japan the solidified high-level wastes in overseas fuel reprocessing by entrustment.

In order to study the technical problems in receiving the solidified products, various potential compositions in several countries were examined. The following properties were evaluated for the basic data in preparation of the total criteria : melting characteristic, density, thermal conductivity, thermal expansion coefficient, softening temperature and leach rate.

Keywords; Solidification, Borosilicate Glass, High-Level Waste, Overseas Entrusted Reprocessing, Properties Evaluation.

* On leave from Chichibu Cement Co. Ltd.

** On leave from THE JAPAN STEEL WORKS LTD.

目 次

| | |
|--------------------------------|----|
| 前 言 | 1 |
| 1. ベースガラスの基礎実験 | 2 |
| 1.1 緒 言 | 2 |
| 1.2 世界各国のベースガラス組成について | 2 |
| 1.3 ガラス原料の調製 | 3 |
| 1.4 溶融条件 | 4 |
| 1.5 溶融試験結果 | 4 |
| 1.6 ベースガラスの物性 | 5 |
| 1.7 むすび | 8 |
| 2. 模擬再処理廃棄物を含有したガラスの基礎実験 | 8 |
| 2.1 緒 言 | 8 |
| 2.2 模擬廃液の組成 | 9 |
| 2.3 模擬廃液の調製 | 10 |
| 2.4 ベースガラスフリットの調製 | 10 |
| 2.5 模擬廃棄物含有ガラス原料の調製 | 11 |
| 2.6 溶融条件 | 12 |
| 2.7 溶融試験結果 | 12 |
| 2.8 模擬廃棄物入りガラスでの物質収支 | 13 |
| 2.9 ガラス固化体の物性 | 14 |
| 2.10 むすび | 17 |
| 3. 総 括 | 17 |

Contents

| | |
|---|----|
| Foreword | 1 |
| 1. Primary experiments of base glasses. | 2 |
| 1.1 Introduction. | 2 |
| 1.2 Composition of HLW glasses. | 2 |
| 1.3 Preparation of glass frits. | 3 |
| 1.4 Melting conditions. | 4 |
| 1.5 Results of melting tests. | 4 |
| 1.6 Characterization of base glasses. | 5 |
| 1.7 Conclusion. | 8 |
| 2. Characterization of simulated HLW glasses. | 8 |
| 2.1 Introduction. | 8 |
| 2.2 Composition of simulated HLLW. | 9 |
| 2.3 Preparation of simulated HLLW. | 10 |
| 2.4 Preparation of glass frits. | 10 |
| 2.5 Calcination and mixing. | 11 |
| 2.6 Melting conditions. | 12 |
| 2.7 Results of melting tests. | 12 |
| 2.8 Material valance of simulated HLW glasses. | 13 |
| 2.9 Characteristics of simulated HLW glasses. | 14 |
| 2.10 Conclusion. | 17 |
| 3. Discussion. | 17 |
| Acknowledgement. | 21 |
| Reference. | 21 |
| Appendix. | 23 |

前　　言

使用済み核燃料の湿式再処理によって生ずる高レベル放射性廃棄物は、発生初期には通常、廃液貯槽に貯蔵されるが、長期にわたる液状保管は安全性の観点から望ましくない。これに代る方法として廃液を減容固化して貯蔵隔離しやすい形態に転換するガラス固化法が各国において研究されている。特にホウケイ酸ガラスを基材とする固化法は、従来のガラス工業の技術蓄積を活用できるという利点がある。またガラスは、廃棄物含有率の高い均質な固化体が得られる可能性があり、化学的、熱的に安定性が高く、水に対する浸出率が低いなどの点から集中的¹⁾に技術開発が行われ、一部の国においては技術水準が工業化直前にまで達している。

我が国では、現在海外に委託している使用済み燃料の再処理に伴い、廃棄物固化体が返還される可能性がある。しかし、ガラス固化体、特にベースガラスの評価法に関しては、各国で必ずしも一致していなかった。

本報告においては、使用済み燃料として軽水炉燃料を選び、これをPurex 法によって再処理するものとして、原研のDCHAIN コードにより計算し調製した模擬廃液 (JW-B²⁾) を使用して各種ガラスについて比較検討することとした。

第1章では、放射性廃棄物と混合固化するためのベースガラスとして各国が開発の目標としている16種類のガラスを選び、実験室規模で溶融性状、密度、熱伝導率、転移点、熱膨張率、浸出率などについて相対的なガラス特性として比較検討した。第2章では、前章で検討した16種類のベースガラスのうち、代表的なもの5種類を選び、これに一律14%の模擬廃棄物仮焼体を混合・溶融し、高レベル廃棄物ガラス固化体としての諸性質を第1章と同一の項目について比較検討した。第3章においては総合的考察を試みた。表1に本試験で行った検討項目及び試験項目を示す。

なお、本報告は得られた知見を報告する目的とともに、ベースガラスの調製および廃棄物入りガラス固化体の調製のためのマニュアルとしての性格を有するために、第1章と第2章はそれぞれ独立した構成にした。

1. ベースガラスの基礎実験

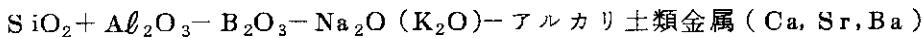
1.1 緒 言

放射性高レベル廃液をガラス質化するために添加されるベースガラスとしては、次の条件が必要である。

- (1) 耐水性が良いこと、すなわちNa, Si等の溶出が少ないとこと。
 - (2) F.P.を含有させることを考えれば、揮発を少なくするために、ガラス化温度ができるだけ低いこと。
 - (3) 溶融時にガラスの巨視的な均質性と溶融温度での流動性、すなわち粘性が低いこと。できれば、100～1000 ポイズ($\log \eta = 2 \sim 3$)にする。
 - (4) 溶融時に、顕著な分相を生じないこと。また、一方、永久貯蔵時を考えれば、結晶化温度(失透)が高いこと。
 - (5) 熱伝導率が高いこと。
 - (6) 熱衝撃を考慮すれば、熱膨張率はできる限り小さい方が望ましいが、ガラスのキャニスターへの注入、冷却時を考えるとキャニスターの材質(ステンレス、インコネル等)の熱膨張率に近い方が望ましい。この点は、今後、特に検討を必要とする。
 - (7) 放射線損傷が小さいこと。
 - (8) F.P.および随伴する金属をできる限り多く含有できること。
 - (9) 機械的強度、耐衝撃強度が大きいこと。
 - (10) ガラス溶融時、ガス化成分が10～15%前後で、それ以上大きくなく、半溶融状態のクラフトを突き上げ、メルター側壁より溢れたりして、溶融不安定な状態を生じないこと。
- ベースガラス16種類について以上の観点から基礎実験を行なった。

1.2 世界各国のベースガラス組成について

ベースガラスの世界各国の代表的な組成の一覧表を表2に示す。何れも、現在、世界各国が取組んでいるホウケイ酸ガラスで、その組成は、要約すると



系に属している。

高レベル廃棄物入りホウケイ酸ガラス固化体の組成面のみから考えられる理想系は、恐らく、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Waste}$ 酸化物系であろう。しかし、この系では、難溶性であり、溶融時の分相、失透化現象は避けられない。例えば、動燃のベースガラスG-2は、溶融後、ルツボより取り出した時、急冷と同時に白濁する。G-2ガラスでは、 Na_2O 1.49%， K_2O 2.99%である。これは、 Na_2O あるいは B_2O_3 を増量することにより改善される。一方、失透温度は下がるが、水に対する浸出率を下げるためには、 B_2O_3 あるいは Na_2O の一部をアルカリ土

類金属に置換するのが一般的な組成面での対策である。こうした基礎的な考え方から言えば、現在の世界各国で行なわれているベースガラスの組成面での $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ - アルカリ土類金属系は充分首肯されるところにきていると言える。

ベースガラスの組成の三角図を図1に示す。

1.3 ガラス原料の調製

ガラス原料の調製には、ケイ砂、無水ホウ砂以外はすべて特級あるいは一級の試薬を使用した。ケイ砂は、最初、沈降性シリカ（試薬）を使用したが、非常に、かさばり、溶融性が劣るため、日窒工業（株）製ハイシリカHを使用した。ハイシリカHの成分は、 SiO_2 99.85%， Fe_2O_3 0.0015 ~ 0.003%， Al_2O_3 0.02%， Ig. Loss 0.05%，である。また、粒度分布は下記のとおりである。

| | |
|--------------|-------|
| 48 ~ 60 メッシュ | 0.93 |
| 60 ~ 100 | 22.05 |
| 100 ~ 200 | 54.36 |
| 200 ~ 400 | 17.08 |
| 400 ~ | 5.58 |
| | 100 % |

なお、密度は、沈降性シリカ、 0.84 g/cm^3 、ハイシリカH、 1.27 g/cm^3 であった。

ホウ砂は、最初、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ （試薬）を使用したが、溶融性状が良くなく、無水ホウ砂に切替え、工業用輸入ホウ砂（三象印）を使用した。

これらの各原料を精密天秤で所定量秤量後、池田理化（株）製ミクロV形ミキサー（容量 550 ml）で 60 分間混合した。1 回の調合量は、約 250 ~ 400 ml である。なお、試薬使用に際して、純度補正は行なわなかった。ガラス溶融時の揮散補正は、下記のとおり実施した。

| | |
|-------------------------|-----------|
| B_2O_3 | 8.0 % up. |
| Na_2O | 0.5 |
| K_2O | 0.3 |
| Li_2O | 0.5 |
| As_2O_3 | 1.0 |

B_2O_3 の揮散補正に関しては、湿式分析を実施した結果、8%の揮散があり、8.0% upとした。代表的な 5 種類のものについて、その原料調合表を付録-1 に例示した。

JAERI (J-10)では、原料に天然のゼオライトを使用したが、このゼオライトは図-2 に示すような仮焼減量曲線を持つ。本試験では、秤量の精度等を考慮し、 600°C , 2 hr で仮焼したゼオライトを使用した。天然ゼオライトの組成を付録に示す。ゼオライト単独の仮焼時には、 200°C 前後で突沸を起こすことがあるので昇温操作には注意を要した。具体的には $120^\circ\text{C}/\text{hr}$ 程度の昇温速度が適当である。また、ガラスの溶融中の攪拌混合を調節するために、調合原料中のガス化成分を 10 ~ 15% にコントロールすることとし、使用原料の B_2O_3 源として $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と H_3BO_3 との混合比を、および Al_2O_3 源として Al_2O_3 と Al(OH)_3 との混合比を

適宜付録のように調整し、ガラスの溶融性の向上を計った。

1.4 溶融条件

- (1) 電気炉
 - 発熱体：炭化ケイ素
 - 内容積：150 × 150 × 250 mm
 - 最大加熱容量：12 KVA
 - 炉内温度測定：PR熱電対
- (2) 使用ルツボおよびガラス溶融量
 - 磁製ルツボ：SSA-H, 130 又は 280 ml
 - 白金ルツボ：Pt/Rh 5 %, 300 ml

- (3) 溶融温度および時間
 - 温度：1200, 1300, 1350°C
 - 時間：90, 120, 180 min.

なお、時間は、各温度水準に保持した時間である。

(4) 溶融スケジュール

1回の溶融に必要な量をルツボに入れ、ルツボごと電気炉内に置き、所定時間溶融した。溶融後、ルツボを炉より取り出し、グラファイト製の板の上にガラスを流し出し、所定の徐冷温度で徐冷した。

(5) 徐冷条件

- Hahn-Meitner : 600°Cで2 hr 保持し、以後 30°C/hr で徐冷。
- その他のサンプル：500°Cで2 hr 保持し、以後 30°C/hr で徐冷。

1.5 溶融試験結果

16種類のベースガラスを溶融した結果を表-3にまとめた。この表によると、最も溶融しやすく、均質で泡切れ性の良いのは、Harwell (2)で、これについてHarwell (1)であった。泡切れ性は、ガラスの高温粘性および清澄剤（例えば、Hahn-Meitner の $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$ ）により決ってくる。この2つのベースガラスは、溶融条件 $1200^\circ\text{C} \times 2\text{ hr}$ で充分溶融可能である。ついで、溶融しやすいのは、Karlsruhe で $1200^\circ\text{C} \times 2\text{ hr}$ で溶融可能であるが、小泡が少しある。この溶融条件に入るクラスが、Battelle Pacific Northwest の 77-62, 73-1, 76-101 であるが、Karlsruhe に比較して微細な泡が多い。Battelle の4種類の中で泡切れ性の良いのは $77-62 > 73-1 > 76-101$ の順序になり、76-199は黒色ガラスで粘度高く判別が困難であった。Marcoule (1)はKarlsruhe に比較して溶融し難く、溶融条件 $1200^\circ\text{C} \times 2\text{ hr}$ では、泡は消失せず $1200^\circ\text{C} \times 3\text{ hr}$ か、 $1300^\circ\text{C} \times 2\text{ hr}$ の条件が必要であった。Hahn-Meitner は、この16種類のベースガラス中、一番の難溶性のガラスで粘性が高く、 $1200^\circ\text{C} \times 2\text{ hr}$ では未溶融物があり、溶融条件として $1350^\circ\text{C} \times 2\text{ hr}$ は必要である。未溶融物の有無、すなわち、砂利切れ性は、原料中のケイ砂、 Al_2O_3 , ZrO_2 等難溶物の粒度、含

有量と添加アルカリ源の大小に大きく左右され、Hahn-Meitner は R_2O で 2.6 %である。JAERI (J-10) は、 $1200^{\circ}C \times 2\text{ hr}$ で充分溶解し、泡はなかった。溶融性状は、最も溶け易い Harwell (2) に匹敵する。しかし、仮焼ゼオライトを原料として使用しても溶融中 700~800°C 前後で溶融面のクラストの盛り上がりが激しくルツボより溢れ出る状態になり、温度調節が難しい。なお、JAERI (J-10) の Na_2O 含有量を半分に減少させた組成 (表 2, $\frac{1}{2}Na_2O$) で溶融したガラスは泡もなく問題はなかった。すなわち、 Na_2O 含有量を半分にしても溶融性状には問題なかった。JAERI (J-10), Hahn-Meitner, Harwell (1), Karlsruhe, Marcoule (1) のエッジライトによる砂利、気泡の残存状態を示す。(写真-1)

残存脈理に関しては、アルミナルツボを用いて溶融したため、各種ガラス全てについてルツボ浸蝕によるアルミナ質の脈理が多く、ガラス本来の脈理の強弱をこの試験から判断することが困難であった。

1.6 ベースガラスの物性

ベースガラスの物性評価試験には、表 3 に示すもののうち溶融性状の点から代表的な 5 種類のガラスを選んで用いた。

(i) サンプルの作製条件

溶融炉としては、炭化ケイ素発熱体の大型電気炉を用いた。溶融温度は、PR 熱電対により、ルツボの上方 6 cm の位置で測定した。使用した白金ルツボは、Pt/Rh 5 % 製の容量 300 cc のものである。1 回のガラス溶融量は、溶融ガラスで 200g とした。ガラスの調合は、付録 2 に示すような割合で行った。ガラスの徐冷は、Hahn-Meitner ガラスについては、 $600^{\circ}C$, 2 hr 保持後 $30^{\circ}C/hr$ で冷却し、その他のガラスについては、 $500^{\circ}C$, 2 hr 保持後 $30^{\circ}C/hr$ で冷却した。

(ii) 試料寸法

サンプルは、巾 80 mm × 長さ 100 mm × 深さ 10 mm の黒鉛鋳型に流し込んで成形した。

(a) 密度

ガラスの密度測定は水置換法で行なったが、ベースガラスの場合は、浸出率測定用サンプル 5 mm × 5 mm × 5 mm のサンプル約 15 個の体積及び重量測定より算出した。その結果を表 5 に示す。

板ガラスの密度 2.50 に比較して特に高い値のものは Hahn-Meitner のもので、これは BaO の含有率が 18.1 % と高いことが大きく効いている。Marcoule (1) の密度が小さいのは、 SiO_2 , B_2O_3 の含有率が他のガラスより一段と高いことが原因と思われる。

(b) 热伝導率

昭和電工(株) 製の QTM 快速熱伝導率計により測定した。この結果を表 6 に示す。

その他参考までに、溶融試験中磁製ルツボで溶融したサンプルの熱伝導率を表 7 に示す。

(c) 示差熱分析によるガラスの転移点測定

(i) 測定方法

示差熱分析装置は理学電気工業(株)製高温型示差熱分析計を用いた。試料容器は白金製で、基準物質として α -Al₂O₃を使用し、熱電対はPt/Rh 13%を用いた。試料はメノウ乳鉢により指頭に感じない程度に粉碎し、約60mgを精秤して測定に供した。

測定は示差熱分析(DTA)と熱重量分析(TG)に関して空気雰囲気中で20°C/minの速度で常温から900°Cまでの昇温時及び、降温時(40°C/min)に実施した。

ガラスの転移点は軟化点T_s(Softening point)と失透温度T_d(devitrification temperature)³⁾である。これらの測定は、それぞれ示差熱分析曲線上の吸熱ピークと発熱ピークから行った。この転移点の測定では、M.J.Pledinec, J.R.Wileyの同定結果³⁾を参考にして測定した。

(ii) 測定結果

表8にベースガラスの転移点を示す。

(iii) 考 察

軟化温度の最も低いガラスはKarlsruheで、次いでHarwell(1)である。JAERI(J-10)は中間の546°C付近で軟化し、Marcoule(1)は586°C、Hahn-Meitnerが624°Cとかなり高い軟化温度を示した。Hahn-Meitnerが高いのは、アルカリの含有量が低く、アルミナ分が多いためである。KarlsruheとHarwell(1)の軟化温度の低い理由は酸化リチウムの含有量が高いためと考えられる。

失透温度は軟化温度と必ずしも相関関係にはないが、最も低いガラスはKarlsruheで、最も高いガラスはHahn-Meitnerで軟化温度と同一であった。又、失透温度は軟化温度のピークのように明確でないため、精度は軟化温度より低い。

常温から900°Cまで加熱したときのガラスの重量変化は非常に少く、0.5%以下の変化であった。

尚、T_s, T_dの各ベースガラス別のグラフを2章の方でまとめて添付する。

(d) 熱膨脹率

(i) 試料調製

ガラスのブロックから切断機を使用して約3mm×約3mm×約16mmの角柱試料を切り出し、切断面は研磨機によって削り落した。角柱試料が直方体であることは、試料を水平な床面に立てて、肉眼観察によって確認した。直方体からの試料角柱のずれは、研磨機によって修正した。試料の各面は特別に研磨することとはしなかった。

(ii) 測定方法

測定は、試料と標準試料との熱膨脹の差を差動トランスで測定する理学電機(株)製微小定荷重膨脹計を使った。この熱膨脹計の構成を図3に示す。試料は測定前に室温中へ最低30分間放置した。試料の寸法測定には、室温中に静置しておいたマイクロメーターを使って1/100mmまで測定した。室温の測定には水銀温度計を使い、1/10°Cまで測定した。標準試料には石英ガラスを使い、寸法はマイクロメーターを使って各測定毎にその室温中で

1/100 mmまで測定した。熱膨脹計に使用した荷重用重りは、ガラスへの荷重を少くするため2 gとした。試料の温度はプラチネル熱電対で測定した。測定時の試料の雰囲気はロータリーポンプで真空に引き、付属のガイスター管が薄紫色に光る程度の真空度を保った。測定時の試料の昇温速度は、測定開始時から50°C付近までの立上がりの区間を除いて、5°C/min ± 0.8°C/minとした。標準試料と試料の相対的伸びは、試料温度とともに記録計(記録紙送り速度5 mm/min)で記録した。

(iii) 測定結果

ベースガラス5種類(JAERI (J-10), Karlsruhe, Harwell (1), Hahn-Meitner, Marcoule (1))の各温度での熱膨脹の測定値を図4に示した。各測定値を最小二乗法により、二次曲線で近似し、この曲線の微分値から熱膨脹率を求めた。この結果は、温度の一次関係

$$\alpha = a t + b$$

α : 热膨脹率 [1/°C]

t : 温度 [°C]

a, b: 定数

で表わされ、定数a, bの各値を表9に示した。この関係式を図示したものが図5である。

これより、平均熱膨脹率 $\bar{\alpha}$ (温度 t_1, t_2 の間の平均値)は

$$\bar{\alpha} = a \cdot \frac{t_1 + t_2}{2} + b$$

で与えられる。この値を表10に示した。

尚追加して、上記5種類のベースガラス以外のベースガラスの熱膨脹係数を図6に示した。

(e) 浸出率

(i) 試料調製

浸出試験用の試料は、表面積を寸法測定から評価出来るようにすべてブロック状で調製した。5種類のベースガラスを切断機によって1辺が約5 mmの立方体15個を切り出し、これらの表面積(21.89 ~ 22.79 cm²)、重量(4.4881 ~ 4.8948 g)を測定し、浸出試験用試料とした。ただし、Hahn-Meitnerのベースガラスについては切断の困難さにより約15 mm × 10 mm × 5 mmの直方体5個を切り出し、その表面積、重量はそれぞれ31.67 cm²、13.6446 gのものを使用した。重量測定は、エチルアルコールで洗浄し125°Cで1時間乾燥させた後行った。

(ii) 試験方法

図7に Soxhlet型浸出試験装置の概観図を、写真2に装置写真を示す。Soxhlet型浸出試験装置には、石英ガラス製のものを使用した。この装置の還流液温度はCA熱電対で測定したところ100°Cであった。また、洗浄回数は約4回/hであった。浸出試験は、イオン交換水60 cm³を使用して24 h行い、試験後試料はエチルアルコールで洗浄後、125°C、1 h乾燥して重量減を測定した。浸出液はNaについて原子吸光分析を行った。

(iii) 浸出率の計算方法

浸出率の計算は次式を使用した。

$$[\text{浸出率}(\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day})] = \frac{[\text{試料中の初期量}(\text{g})][\text{時間}(\text{day})]}{\frac{[\text{試料の表面積}(\text{cm}^2)]}{[\text{試料の重量}(\text{g})]}}$$

重量減からの浸出率の算出においては上式で

$$[\text{試料中の初期量}] = [\text{試料の重量}]$$

となるので、上式は

$$[\text{浸出率}] = [\text{浸出量}] / [\text{時間}] [\text{試料の表面積}]$$

となる。

(IV) 測定結果

表 11, 12 に各種ベースガラスの浸出試験データを示す。

(V) 結果の考察

ベースガラスの浸出試験に使用した試料の重量、表面積、Na 含有量、浸出試験による重量減少、Na 浸出量を表 11 に示した。これらのデータから浸出率の計算式を用いて計算した浸出率結果を表 12 に示した。ベースガラスについては、Hahn-Meitner が最も耐浸出性にすぐれており、最も劣る Marcoule(1) に比べると約 20 倍浸出率が小さくなつた。JAERI (J-10), Karlsruhe, Harwell(1) のベースガラスは、Hahn-Meitner, Marcoule(1) の中間に位置し、ほぼ同じ浸出率を示すことがわかる。重量減少から求めた浸出率と Na の浸出率を比較してみると、傾向としては同じであるが、しかし個々については Na 浸出率が 1.2 ~ 3.0 倍大きくなつた。これは、Na の浸出がガラスの溶解とガラスマトリックスからの拡散によって浸出してくるものとの和であることを示している。又、ベースガラス別浸出率のグラフは 2 章の模擬廃棄物入りガラスの浸出率の項で一緒に図示する。

1.7 むすび

世界各国のベースガラス 16 種類について、溶融の難易、泡切れ性、均質性、末溶融物の有無などの溶融性状を調べ、さらに、代表的なベースガラス 5 種について物性測定を行なつた。

Hahn-Meitner が、難溶性ではあるが、ベースガラスの物性値として最もすぐれていた。溶融の容易さを考慮すれば、Karlsruhe が安定した物性を示した。Marcoule(1) は、特に、浸出率が劣っていた。JAERI (J-10) および Harwell(1) の物性値は、中間の位置に属した。

2. 模擬再処理廃棄物を含有したガラスの基礎実験

2.1 緒 言

日本における原子力発電所も年々増加し、現在総発電量で約 17,000 MWe とその規模におい

$$[\text{浸出率}(\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day})] = \frac{[\text{試料中の初期量}(\text{g})][\text{時間}(\text{day})]}{\frac{[\text{試料の表面積}(\text{cm}^2)]}{[\text{試料の重量}(\text{g})]}}$$

重量減からの浸出率の算出においては上式で

$$[\text{試料中の初期量}] = [\text{試料の重量}]$$

となるので、上式は

$$[\text{浸出率}] = [\text{浸出量}] / [\text{時間}] [\text{試料の表面積}]$$

となる。

(IV) 測定結果

表 11, 12 に各種ベースガラスの浸出試験データを示す。

(V) 結果の考察

ベースガラスの浸出試験に使用した試料の重量、表面積、Na 含有量、浸出試験による重量減少、Na 浸出量を表 11 に示した。これらのデータから浸出率の計算式を用いて計算した浸出率結果を表 12 に示した。ベースガラスについては、Hahn-Meitner が最も耐浸出性にすぐれており、最も劣る Marcoule(1) に比べると約 20 倍浸出率が小さくなつた。JAERI (J-10), Karlsruhe, Harwell(1) のベースガラスは、Hahn-Meitner, Marcoule(1) の中間に位置し、ほぼ同じ浸出率を示すことがわかる。重量減少から求めた浸出率と Na の浸出率を比較してみると、傾向としては同じであるが、しかし個々については Na 浸出率が 1.2 ~ 3.0 倍大きくなつた。これは、Na の浸出がガラスの溶解とガラスマトリックスからの拡散によって浸出してくるものとの和であることを示している。又、ベースガラス別浸出率のグラフは 2 章の模擬廃棄物入りガラスの浸出率の項で一緒に図示する。

1.7 むすび

世界各国のベースガラス 16 種類について、溶融の難易、泡切れ性、均質性、末溶融物の有無などの溶融性状を調べ、さらに、代表的なベースガラス 5 種について物性測定を行なつた。

Hahn-Meitner が、難溶性ではあるが、ベースガラスの物性値として最もすぐれていた。溶融の容易さを考慮すれば、Karlsruhe が安定した物性を示した。Marcoule(1) は、特に、浸出率が劣っていた。JAERI (J-10) および Harwell(1) の物性値は、中間の位置に属した。

2. 模擬再処理廃棄物を含有したガラスの基礎実験

2.1 緒 言

日本における原子力発電所も年々増加し、現在総発電量で約 17,000 MWe とその規模におい

て米国に次ぐ容量を持つに至っている。今後、その原子炉使用済み燃料を再処理すると、高レベル放射性廃棄物の量も増加の一途を辿り、莫大な量に達することになる。

今後20年間の高レベル放射性廃棄物の発生量は low case の場合でも表-13のようになる。⁴⁾

そのため、この高レベル放射性廃棄物を管理するために、如何に安全な固化体とするかが世界的な研究テーマになっている。我国でも昭和48年前後から本格的に研究にとりくんでいる。

本報告では高レベル放射性廃棄物の模擬廃液による基礎的なガラス固化試験とその物性値の比較を実施した。模擬廃棄物を含有するガラス固化体として、組成の検討についてはガラス固化体の巨視的な均質性と溶融温度での流動性に注目した。物性値については水に対するNa, Cs, Sr等の浸出率、熱伝導率、密度、熱膨張率、DTA法による軟化温度、失透温度の測定を実施した。実験室規模での溶融試験の検討としては、電気炉で溶融する際の、融液の安定性を重視し、炉内で保持される温度での流動性、顕著な分相現象、失透現象を生じないことを確認の上、組成を検討した。そして、模擬廃棄物に添加するベースガラスとしては、第一章ベースガラスの中で試験した16種類のガラスの中、代表的なタイプのベースガラス5種類を選定し試験した。その代表的な添加ベースガラスの種類は表-14に示してある。

2.2 模擬廃液の組成

使用済み原子炉燃料の再処理工程において、発生する高レベル放射性廃棄物には核分裂生成物(FP)および超ウラン元素(TRU)等が含まれる。ここでの高レベル放射性廃棄物の組成の推定は、日本原子力研究所で開発されたDCHAINコードによる計算結果²⁾を使用した。

使用した模擬廃棄物JW-Bを表-15に示す。

模擬廃液組成計算のための条件は以下のとおりである。

- a) 炉のタイプ-軽水炉(LWR)
- b) 0.5 eV以下の熱中性子束- $2.23 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$
- c) 原子炉の比出力-35 MW/T-UO₂
- d) 燃焼率-33,000 MWD/T-UO₂
- e) 再処理時期-炉とり出し後180日
- f) 貯蔵期間-再処理後5年
- g) 再処理による回収率-Br=Kr=Xe=100%

$$I = 90\%, U = 99.9\%, Pu = 99.7\%$$

- h) 廃液発生量-500 l/T-UO₂
- i) 混入する化学物質-HNO₃=2 mol/l-HLW, Na=0.597 mol/l-HLW,
PO₄=0.0263 mol/l-HLW
- j) 腐蝕生成物-Fe=0.194 mol/l-HLW, Cr=0.0296 mol/l-HLW,
Ni=0.0261 mol/l-HLW

模擬廃液JW-Bはガラス固化体の浸出試験、熱伝導率等の物性測定における目的としたものでこの模擬廃液では微量含有成分であるSe, Sn, Sbは無視し、さらに、希土類元素(Y,

La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd), アクチノイド元素は"混合希土"で模擬し, TeはMnでRu, Rh, Pdはそれぞれ同一族に属するFe, Co, Niで代替した。

混合希土の分析値(螢光X線及びICPによる)は表-16に示す。

2.3 模擬廃棄物の調製

模擬廃棄物は、JW-Bの組成に従って秤量し、粉体で混合した。使用薬品としては、試薬特級あるいは一級を使用したため純度補正はしなかった。但し、純度の低いH₃PO₄だけは85%として補正した。模擬廃棄物309.07gを精粹し500ml容量の磁製坩堝SSA-Mに入れニクロム線電気炉で650°C, 2時間(650°C保持時間)で仮焼した。

模擬廃棄物中の代表的薬品の融点は次のようである。

Fe (NO₃)₃ 9H₂O - 47°C

Co (NO₃)₂ 6H₂O - 56

Ni (NO₃)₂ 6H₂O - 56.7

Mn (NO₃)₂ 6H₂O - 25.8

Cr (NO₃)₃ 9H₂O - 66.5

100°C以下で溶液となるため、60°C以下で溶液状にして長時間かけて蒸発乾固した後、650°Cで仮焼した。蒸発乾固中は突沸したり、坩堝より溢れ出たりしたので慎重な操作が必要であった。今後簡易な模擬廃棄物組成としては各金属の酸化物使用も考える必要があるだろう。

650°C, 2時間で仮焼した前後の重量変化は以下のとおりである。

使用試薬合計 - 309.43g

(309.07gに對し秤量誤差)

仮焼後酸化物重量 - 127.9 g

酸化物としての計算値 - 108.04g であり、従って、

仮焼体の補正係数

$$\frac{127.9 \text{ g}}{108.04 \text{ g}} = 1.185$$

従って、以後試験に用いた仮焼体は未分解硝酸根の補正として18.5%を上乗せした。又、(模擬廃棄物の酸化物):(ベースガラス)の比は、14:86とした。

2.4 ベースガラスフリットの調製

a) 使用した電気炉

炭化珪素発熱体の大型電気炉(内容積200×200×270mm³)を使用した。最大容量16KVA, 溶融温度の測定は白金ルツボ上6cmの位置で、PR熱電対を用いて行なった。

b) 使用ルツボおよびガラス溶融量

るつぼ: 300cc Pt/Rh 5% 坩堝

* K.K. 稀産金属研究所製。

溶融量：200g 溶融量 (as molten glass)

c) ベースガラスの種類、溶融温度及びその温度での保持時間

| ガラス種類 | 温度 | 時間 |
|----------------|--------|--------|
| JAERI (J-10) | 1200°C | 2 hrs. |
| Harwell (1) | 1200 | 2 |
| Marcoule (1) | 1200 | 2 |
| Karlsruhe | 1200 | 2 |
| Hahn-Meitner | 1350 | 2 |

d) ベースガラスフリットの組成

ベースガラスの調合割合表は第1章で説明したとおりである。(付録 参照)

e) 溶融スケジュール

1回の溶融量に相当するベースガラスを白金ルツボに入れ、ルツボごと電気炉に入れ、所定時間溶融した。溶融後、ルツボを炉より取り出し、グラファイト製の型 ($100 \times 80 \times 10 \text{ mm}^3$) に流し出し、以下で示すような条件で徐冷した。

ガラス名称

| | | |
|--------------|---------------|-----------------|
| Hahn-Meitner | 600°C, 2時間保持後 | 30°C/hr cooling |
| その他 | 500°C, 2時間保持後 | 30°C/hr cooling |

f) 粉碎

各ベースガラスのブロックを粗碎機で粗粉碎後、擂潰機で微粉碎し、ベースガラスフリットを作った。其の粒度分布は、透過型偏光顕微鏡 ($\times 100$) でチェックしたところ、

| 粒 径 | 割合 |
|-------------------|-----------|
| < 10μ | 20% |
| $10 \sim 100\mu$ | 40% |
| $100 \sim 200\mu$ | 40% であった。 |

2.5 模擬廃棄物含有ガラス原料の調製

a) 模擬廃棄物仮焼体の調製

模擬廃液仮焼体を擂潰機にかけ微粉碎する。粉碎後透過型偏光顕微鏡 ($\times 100$) でチェックしたところ、1次粒子は 10μ 以下のものが大部分だが $100 \sim 200\mu$ の2次粒子を形成し易く、集合体が多いことが観察された。

b) ベースガラスフリット

2.4で述べたベースガラスフリットを使用した。

c) 秤量混合

(模擬廃棄物仮焼体重量 $\times 1.185$) : ベースガラスフリット重量 = 14 : 86 の割合で総量で 200 ~ 220g を秤量し、池田理化(株)製ミクロ形V形ミキサーで約30分間混合して模擬廃棄物入りガラス原料を調製した。

2.6 溶融条件

模擬廃棄物入りガラスの溶融は次のような条件で実施した。

a) 使用した電気炉

2.4 のベースガラスフリット作成と同じ電気炉を使用した。溶融温度測定も同じ指示計を使用した。

b) 使用したルツボおよびガラス溶融量

ルツボ 300cc Pt/Rh 5%，溶融量 200～250g (as molten glass)。

c) 溶融温度とその温度での保持時間を表-17に示す。

d) 溶融スケジュール

1回の溶融量に相当する廃棄物入りガラス原料をルツボに入れ、ルツボごと電気炉内に入れ、所定温度、時間で溶融した。溶融後、ルツボを炉より取り出し、グラファイト製の型 (100×80×10 mm³) にガラスを流し出し、所定の徐冷温度で徐冷した。電気炉内にはルツボ1個を入れ、1種類づつ溶融した。

Hahn-Meithner のガラスは高温溶融を必要としたので、1350°C, 90分溶融した。他のガラスは1150°C, 90分で充分溶融できた。

e) 徐冷条件

Hahn-Meitner は600°C, 2時間保ち、以後30°C/hrで徐冷した。その他4種類については500°Cで2時間保ち、30°C/hrで徐冷した。

模擬廃棄物入りガラス固化体の溶融状況の手順を写真-3に示す。

2.7 溶融試験結果

各ガラスについて比較検討した項目は、以下のとおりである。すなわち、①廃棄物入り各ガラス原料の半溶融状態500～800°C間の原料クラストの状況、②各原料の溶融条件で白金ルツボよりガラスの流出時の巨視的なガラスの素地ムラあるいは均質性および③ガラス素地の流动性である。廃棄物入りガラスは、すべて黒色不透明で透過観察によるガラスの泡の識別は不可能であり、ルツボより流出時に観察することが必要である。次に各ガラスについての試験結果は以下のとおりである。

a) Harwell (1)

溶融時1150°Cでの粘性は、5種類の廃棄物入りガラスの中で一番低い。 $(\log \eta = 2 \sim 2.5)$ 。白金ルツボよりガラスを流出させた時、全部が均質なガラスでなくルツボの底部分に黄色のガラスが少量あった。これは、 Na_2MoO_4 と思われる。

b) Marcoule (1)

溶融中750°C前後で、白金ルツボ中でクラストが盛り上り溢れやすい。そのため、ステンレススチールの細い棒でクラストを突き破りガス抜きをして溶融を完了させた。白金ルツボよりの流出時のガラス素地は素地ムラもなく、成分の偏析は見られなかった。溶融時の粘性は Harwell (1) より少し高い。

c) Karlsruhe

ガラスの素地ムラは殆どない。溶融時の粘性は Harwell (1) より高く、 Marcoule (1) より低い。均質性も Harwell (1) より良い。

d) JAERI (J-10)

溶融中の原料の膨れ上りが激しい。特に $700 \pm 50^{\circ}\text{C}$ 前後で激しく、ステンレススチールの細い棒で突き、ガス抜きをして溶融を成了させた。 1150°C での粘性は低く、 Harwell (1) と同じ位と思われる。ルツボより流出時の素地ムラは多く、 700°C 前後でクラストの盛り上り時にもガラスの分相が見られ、糸状に yellow products がルツボの縁辺に集っているのが見られた。(写真-4)

e) Hahn-Meitner

溶融温度 1300°C では白金ルツボの縁辺と中央部に未溶融物の班点があり、 1350°C まで溶融温度を上げた。ガラス素地流出時の素地ムラは少なく、 yellow products の折出はなかった。流出時のガラス中にも泡はなくガラスはきれいであった。粘性は 1350°C においても 1150°C での Harwell (1), Marcoule (1) よりも高い。

以上白金ルツボよりガラスを流出させたときの溶融時の微細な素地ムラを観察したが、グラファイト型に流し出し成型した試験ブロックには、 yellow products は見られなかった。また、このブロックから Soxhlet 装置での浸出率の測定用サンプル $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$ の試験片を切断機で 20 数個切り出したが何れのガラスサンプルの断面方向にも yellow products は見られず巨視的には均質なガラスであった。

なお、 yellow products は sodium molybdate Na_2MoO_4 と考えられ、廃棄物入りガラスでは分相析出しやすい物質で、この中にセシウム、ストロンチウム等の FP が含有されている。また、 sodium molybdate 自身、水に可溶性であるため、廃棄物入りガラスでの浸出率を大きく左右する⁵⁾。この Na_2MoO_4 の分相回避策としては、ベースガラスでの組成で Na_2O , B_2O_3 を適宜増加させるのが対策として効果があることが報告されている⁵⁾。

2.8 模擬廃棄物入りガラスでの物質収支

今回ベースガラスフリット、模擬廃棄物仮焼体、模擬廃棄物入りガラスなどの化学分析をしなかったので、模擬廃棄物入りガラスの代表例として Marcoule (1) を例にとり、白金ルツボでの溶融前後の物質収支をその重量変化で当たってみた。

| | |
|-------------------------|---|
| a) 白金ルツボ + 模擬廃棄物入りガラス原料 | 447.34 g |
| b) 白金ルツボ | 259.29 |
| c) 模擬廃棄物入りガラス原料 | 188.05 |
| d) c) の溶融後のガラス | 182.42 |
| e) 撥発率(実験値) | $\frac{188.05 - 182.42}{188.05} = \frac{5.63}{188.05} = 0.03$ |
| f) 模擬廃棄物仮焼体の撥発量 | |
| Marcoule (1) ベースガラスフリット | 157.63 |

| | |
|--------|--------|
| 廃棄物仮焼体 | 30.42 |
| 合計 | 188.05 |

ここで廃棄物の硝酸塩の分解が全部仮焼工程で進まず 18.5% 撥発量を見込んで廃棄物を秤量した。即ち、

| | |
|-----------------|------|
| 30.42 - 25.67 = | 4.75 |
| 揮発量(実験値) | 5.63 |
| 揮発量(計算値) | 4.75 |
| 差 | 0.78 |

従って $0.78 \div 182.42 = 0.004$ で、 Marcoule (1) の模擬廃棄物入りガラスでの物質収支はよく一致している。

2.9 ガラス固化体の物性

模擬廃棄物入りガラス固化体の物性評価のサンプルは 2.7 の溶融試験を実施したガラスサンプルを使用した。

以下、測定したガラス固化体の物性の結果を説明する。

(1) 密 度

模擬廃棄物入りガラス固化体の密度測定は水置換法(水道水使用、アルキメデス法)で測定した。サンプルサイズは約 $10 \times 80 \times 100 \text{ mm}^3$ 位である。結果を表-18に示す。

(2) 热伝導率

測定方法はベースガラスの熱伝導率測定と同じ方法を用いた。その結果を表-19に示す。

(3) 示差熱分析による廃棄物入りガラスの転移点

測定方法は第1章ベースガラスの転移点測定法と全く同じである。測定結果を表-20に示す。

(4) 結果と考察

模擬廃棄物を 1.4% 混入したガラスの熱転移温度の測定結果を表20に示し、また、図8には、アルカリ濃度と熱転移温度との相関を示した。アルカリ濃度の増加と共に、軟化温度および失透温度は低下した。また、廃棄物を混入したガラスは、ベースガラスに比べて、軟化温度および失透温度が 2 ~ 68°C 低下したが、これはアルカリ濃度の増加に伴うものであると考える。常温から 900°C まで加熱した時の模擬廃棄物含有ガラス固化体の重量変化は、ベースガラスと同様に非常に小さく、0.5% 以下の変化であった。また、示差熱分析による 5 種類のベースガラスおよび模擬廃棄物を入れたガラスの示差熱曲線 T_s, T_d の測定結果を図9-1 ~ 5 に示した。

(a) 热膨脹率

i) 試料調製

ベースガラスでの熱膨脹率の節で述べたものと同様である。

ii) 測定方法

ベースガラスでの熱膨脹率の節で述べたものと同様である。

III) 測定結果

廃棄物入りガラスの膨脹測定用サンプルは、表-21に示す5種類である。熱膨脹率 α は次式で示される。

$$\alpha = at + b \quad [1/\text{°C}]$$

ここで、tは温度(°C)である。各々の試料のa, bの値を表-21に示す。この結果を図10, 図11に示す。次に平均熱膨脹率 $\bar{\alpha}$ を次式で表わすと、その結果は表-22の通りである。

$$\bar{\alpha} = a \frac{t_1 + t_2}{2} + b \quad (\text{温度 } t_1 \sim t_2 \text{ の間の平均値})$$

IV) 結果の考察

記録計から読みとった試料の相対的な伸びに石英標準ガラスの伸びを加え、空試験の結果を考慮して、試料の真の伸びを求めた。標準石英ガラスの線膨脹係数は次の通りである*

| | |
|------|-----------------------------------|
| 0°C | $3.2 \times 10^{-7} \text{ 1/°C}$ |
| 200 | 5.0×10^{-7} |
| 400 | 5.4×10^{-7} |
| 600 | 5.2×10^{-7} |
| 800 | 5.0×10^{-7} |
| 1000 | 5.2×10^{-7} |

図10には試料の真の伸びを試料の室温での長さで除した熱膨脹対温度の関係を示してある。図10の各点を最小二乗法によって二次曲線で近似した。図10中の実線は上記の二次曲線である。この近似曲線を表わす式を温度で微分して、熱膨脹係数を出した。図11には熱膨脹係数と温度との関係を示した。この図から25°C ~ 400°Cおよび100°C ~ 400°Cの $\bar{\alpha}$ の値を出し、廃棄物入りガラスの平均熱膨脹係数として表にして示してある。

また、図12と図13にガラス試料毎のベースガラスおよび廃棄物入りガラスの温度対熱膨脹係数の関係を示してある。傾向として廃棄物入りガラスの方が1ポイントから12ポイント大きくなっている。ベースガラスでの熱膨脹係数では、膨脹係数への寄与因子として、Na₂O, K₂O, BaO等のアルカリおよびアルカリ土類金属が大きく、SiO₂およびB₂O₃などの寄与は小さい。JAERIのJ-10, KarlsruheがHahn-Meitner, Marcoule(1)に比べて大きな熱膨脹係数を持つ。これは、前二者の、Na₂OおよびLi₂Oの含有率の高いことが大きく原因している。一方、Marcoule(1)ではNa₂O含有率が高い(13.11%)にもかかわらずSiO₂, B₂O₃が相対的に多いため、小さな熱膨脹係数を示すものと考えられる。

熱膨脹係数は加成性が成立するのでこれで計算してみると、

$$\bar{\alpha} = \sum_{n=1}^n \alpha_n P_n$$

ここで、P_nは各成分のモル百分率、 α_n は各成分の膨脹係数因子である。今、ベースガラスで計算してみると、

*) 理学電機社の装置カタログから引用。

| | | | |
|--------------------------------|------|--------------------------------|------|
| α_n : SiO ₂ | 0.6 | MgO | 6.0 |
| B ₂ O ₃ | 4.0 | CaO | 14.5 |
| Al ₂ O ₃ | 3.1 | Fe ₂ O ₃ | 5.0 |
| Na ₂ O | 29.5 | Li ₂ O | 24.5 |
| K ₂ O | 33.3 | BaO | 25.0 |

この高橋の因子⁶⁾を使用して求めた計算値と実測値の比較を表-23に示す。

(b) 浸出率

i) 試料調製

ベースガラスと同様で5種類すべて一辺が約5mmの立方体15個を試料として使用した。それらの表面積、重量はそれぞれ20.88~22.67cm², 4.6404~5.486gであった。

ii) 試験方法

試験の手順はベースガラスの浸出試験と同様である。ただし、浸出液は廃棄物入りガラスについては、1/2~1/3に濃縮して、原子吸光分析を行った。分析元素はNa, Cs, Srの3元素とした。なお、ソックスレー型浸出試験装置に石英製、バイレックス製の2種類があり、これらの72時間のプランクテストによるNaの溶出量は次のようになった。

$$\text{石英製装置(2)} \quad 0.80(\text{ppm}) \times 46.23(\text{ml}) = 3.70 \times 10^{-5}(\text{g})$$

$$\text{石英製装置(3)} \quad 0.58(\text{ppm}) \times 43.51(\text{ml}) = 2.52 \times 10^{-5}(\text{g})$$

$$\text{石英製装置(6)} \quad 0.46(\text{ppm}) \times 46.06(\text{ml}) = 2.12 \times 10^{-5}(\text{g})$$

$$\text{バイレックス製装置(4)} \quad 2.70(\text{ppm}) \times 55.53(\text{ml}) = 1.50 \times 10^{-4}(\text{g})$$

$$\text{バイレックス製装置(5)} \quad 3.00(\text{ppm}) \times 56.53(\text{ml}) = 1.70 \times 10^{-4}(\text{g})$$

バイレックス製ソックスレー装置のNa浸出量は石英製の約5倍であるが、バイレックス製でもガラス試料よりのNa浸出量の0.5~1.0%以内で問題とはならない。

浸出率の計算式はベースガラスの場合と同様である。

iii) 測定結果

表24, 表25に各種廃棄物入りガラス固化体の浸出試験結果を示す。

iv) 結果の考察

表24, 表25において、重量減少から求めた浸出率に注目すると、ベースガラスと同様の傾向を持っており、Hahn-Meitnerの浸出率がもっとも小さく、 $3.54 \times 10^{-4}\text{g/cm}^2\text{day}$ で、Karlsruhe, JAERI(J-10), Harwell(1)が $1.78 \sim 0.926 \times 10^{-3}\text{g/cm}^2\text{day}$ で次に来る。Marcoule(1)の試料がもっとも大きくて $6.01 \times 10^{-3}\text{g/cm}^2\text{day}$ である。G. Malow等は、本試験で使用したガラスより廃棄物含有率が高いMarcoule(1)のガラス(廃棄物: 28.0%), Harwell(1)のガラス(廃棄物: 25.7%)の浸出率はそれぞれ $3.1 \times 10^{-3}\text{g/cm}^2\text{day}$, $0.3 \times 10^{-3}\text{g/cm}^2\text{day}$ であると報告している⁷⁾。G.Malow等の報告では浸出試験用サンプルの形態、サイズ、浸出時間等は記載がなく、模擬廃液組成も本試験のものと違うので、そのままの数字は比較できない。

ベースガラスの重量減少から得た浸出率と廃棄物含有ガラスの重量減少、および各元素の浸出率をB₂O₃との相関で図14に示した。B₂O₃を増加させると共に浸出量は増加した。

また、廃棄物含有ガラスとベースガラスを比較すると、すべての廃棄物含有ガラスはベースガラスに比べて浸出率が小さくなっている。これは5種類のガラスが廃棄物含有ガラスとして開発されたものであることを考えれば、当然の結果であろう。しかし、廃棄物の含有率が14%である本試験の試料については、ベースガラスの浸出傾向がほとんどそのまま現われていることを考えると、廃棄物ガラスとして優れたものであるためには、ベースガラスそれ自身も優れたものでなければならぬと言える。元素個々の浸出率については、Na, Csは重量減少の傾向とほぼ同様であるにもかかわらず、Srが逆の傾向を示した。これは浸出率の大きい試料の浸出液中ではSrがSiと難溶性化合物を生成して、原子吸光による分析値が真的Sr浸出量よりも小さく出たものと推定される。

今後は、浸出液の注目元素の分析の他に浸出液の沈殿性浮遊物の分析が必要と思われる。
(写真-5)。

2.10 むすび

ベースガラスの項で選択した5種類のガラス (JAERI (J-10), Harwell(1), Marcoule (1), Karlsruhe, Hahn-Meitner) に模擬廃棄物を酸化物換算で14%添加して廃棄物入りガラス固化体を作成した。その溶融の難易、溶融性状を調べ、その後、ガラス固化体としての物性評価をした。ベースガラスでよい溶融性状を示したもののは、廃棄物入りガラスでもよい性状を持ち越し、物性値も同じ傾向を示した。ベースガラスの組成を通じて溶融条件の検討が一層必要になると思われる。

3. 総括

1章ベースガラスの基礎実験、2章模擬廃棄物入りガラスの基礎実験を通じて、以下にまとめて、これまでの結論と種々気付いた点と今後残された問題点を説明する。

3.1 実験結果に対するまとめ

3.1.1 ベースガラス

1章ベースガラスの基礎実験の緒言で述べたように、最終的には、廃棄物入りガラス固化体として、安全の面から、永久貯蔵隔離の出来るガラス固化体が理想である。そしてベースガラスの基本的諸性質が、最終的な模擬廃棄物入りガラス固化体に持ち越され、優れた物性値を示したベースガラスは、廃棄物入りガラス固化体でも他を凌駕する諸性質を示した。以下説明するベースガラスとしては、16種類のベースガラスの溶融性状と組成とを重点にクラス分けして5種類を選び出し、それらについて結論づけると次のようである。

また、廃棄物含有ガラスとベースガラスを比較すると、すべての廃棄物含有ガラスはベースガラスに比べて浸出率が小さくなっている。これは5種類のガラスが廃棄物含有ガラスとして開発されたものであることを考えれば、当然の結果であろう。しかし、廃棄物の含有率が14%である本試験の試料については、ベースガラスの浸出傾向がほとんどそのまま現われていることを考えると、廃棄物ガラスとして優れたものであるためには、ベースガラスそれ自身も優れたものでなければならないと言える。元素個々の浸出率については、Na, Csは重量減少の傾向とほぼ同様であるにもかかわらず、Srが逆の傾向を示した。これは浸出率の大きい試料の浸出液中ではSrがSiと難溶性化合物を生成して、原子吸光による分析値が真的Sr浸出量よりも小さく出たものと推定される。

今後は、浸出液の注目元素の分析の他に浸出液の沈殿性浮遊物の分析が必要と思われる。
(写真-5)。

2.10 むすび

ベースガラスの項で選択した5種類のガラス (JAERI (J-10), Harwell(1), Marcoule (1), Karlsruhe, Hahn-Meitner) に模擬廃棄物を酸化物換算で14%添加して廃棄物入りガラス固化体を作成した。その溶融の難易、溶融性状を調べ、その後、ガラス固化体としての物性評価をした。ベースガラスでよい溶融性状を示したもののは、廃棄物入りガラスでもよい性状を持ち越し、物性値も同じ傾向を示した。ベースガラスの組成を通じて溶融条件の検討が一層必要になると思われる。

3. 総括

1章ベースガラスの基礎実験、2章模擬廃棄物入りガラスの基礎実験を通じて、以下にまとめて、これまでの結論と種々気付いた点と今後残された問題点を説明する。

3.1 実験結果に対するまとめ

3.1.1 ベースガラス

1章ベースガラスの基礎実験の緒言で述べたように、最終的には、廃棄物入りガラス固化体として、安全の面から、永久貯蔵隔離の出来るガラス固化体が理想である。そしてベースガラスの基本的諸性質が、最終的な模擬廃棄物入りガラス固化体に持ち越され、優れた物性値を示したベースガラスは、廃棄物入りガラス固化体でも他を凌駕する諸性質を示した。以下説明するベースガラスとしては、16種類のベースガラスの溶融性状と組成とを重点にクラス分けして5種類を選び出し、それらについて結論づけると次のようである。

(1) 溶融の難易、溶融性状

溶融の難易を順位づけると、

Harwell (1), JAERI (J-10) > Karlsruhe > Marcoule (1) > Hahn-Meitner

JAERI (J-10) はゼオライト使用のため溶融中 700°C 前後で原料のクラストの盛り上がりがあり安定性を欠く。この傾向は Marcoule (1) においても見られた。Hahn-Meitner は難溶性で高温溶融を必要とするが溶融状況は安定している。

(2) 水に対する耐浸出性

Na の浸出率と煮沸中の重量損失とは同一傾向を示すので Na の浸出率で代表させる。耐浸出性としては浸出率の逆数になるがその順位と浸出率は以下のようである。

Hahn-Meitner 0.91×10^{-3} (g/cm² day) > Karlsruhe 1.4×10^{-3} >

J A E R I (J - 1 0) 4.85×10^{-3} > Harwell (1) 7.68×10^{-3} > Marcoule (1) 11.9×10^{-3}

Hahn-Meitner と Karlsruhe とが安定した性質を示す。

(3) 热伝導率

热伝導率による順位づけは以下のようになる。

Harwell (1) 1.009 (kcal/m°C hr) > Karlsruhe 0.919 > Marcoule (1) 0.894 >

J A E R I (J - 1 0) 0.880 > Hahn-Meitner 0.795

Harwell (1) および Karlsruhe が良好で Hahn-Meitner は热伝導率では劣る。Hahn-Meitner の低いのは、Na₂O, K₂O の含有量が少いことによる。

(4) 热膨胀係数

耐熱性から考えれば、热膨胀率の低い方が望ましい。热膨胀率の低い順に以下のようになる。

Hahn-Meitner 71 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) ≈ Marcoule (1) > Harwell (1) 99 > Karlsruhe 111 > JAERI (J-10) 123

热膨胀係数は Karlsruhe, JAERI (J-10) が大きい。Na₂O · CaO の高含有率が効いている。Hahn-Meitner の値が小さいのは Na₂O が少いことによる。

(5) 軟化温度

高レベル放射性廃棄物入りガラス固化体としては長期保存を考えれば放射性核種による発熱があり軟化温度の高いものが望ましい。順位は以下のようである。

Hahn-Meitner 624 (°C) > Marcoule (1) 586 > JAERI 546 > Harwell (1) 523 > Karlsruhe 513

(6) 失透温度

失透現象による分相、ひいては浸出率の増加を考えれば、失透温度の高い方がよく、順位は以下のようになる。

Hahn-Meitner 847 (°C) > Harwell (1) 776 > Marcoule (1) 765 > JAERI (J-10) 740 > Karlsruhe 733

(7) 密 度

決定的な物性値ではないが、ガラス固化時の減容、热伝導率、porosity などの二次的要因として関係し、密度の大きい方がよいことにはなる。順位と密度は以下のようになる。

Hahn-Meitner 3.01 (g/cm³) > JAERI (J-10) 2.53 > Karlsruhe 2.51 >

Harwell (1) 2.41 > Marcoule (1) 2.34

以上の諸性質からベースガラスとして高温溶融を必要とする Hahn-Meitner が一番優れ、
1200°C × 2 hr の溶融条件では Karlsruhe が一番安定している。

3.1.2 模擬廃棄物入りガラス固化体

14%の模擬廃棄物入りガラスとしては、ベースガラスの基本的な物性を引継いでおり、ベースガラスの物性から充分予想される。

(1) 溶融の難易、溶融性状

これを廃棄物入りガラスで順位づけると

Harwell (1) · JAERI (J-10) > Karlsruhe > Marcoule (1) > Hahn-Meitner
溶融の容易さから言えば、Harwell (1)が一番であるが、白金ルツボの底部分に yellow products が少しではあるが残ったことと、JAERI (J-10)はベースガラスと同様 700°C 前後で原料面のクラストの膨れ上りが激しく不安定である。Marcoule (1)もクラストの膨れ上りは大きいが、JAERI (J-10)よりはその度合は小さい。Karlsruhe が一番安定している。高温粘性は Harwell (1)より高いが Marcoule (1)より低い。Hahn-Meitner はベースガラスと同様高温溶融を必要とした。

(2) 水に対する耐浸出性

Cs の耐浸出性の順序（数字は浸出率）

Hahn-Meitner 0.481 ($\times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ day}$) > Harwell (1) 1.13 > Karlsruhe 1.17
> JAERI (J-10) 1.18 > Marcoule (1) 3.40

Na の耐浸出性として（数字は浸出率）

Hahn-Meitner 0.5 ($\times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ day}$) > Karlsruhe 1.27 > JAERI (J-10) 2.42 > Harwell (1) 4.47 > Marcoule (1) 6.64

Hahn-Meitner と Karlsruhe とが安定した性質を示す。

(3) 熱伝導率

Karlsruhe 0.966 (kcal/m°C hr) > Harwell (1) 0.956 > Marcoule (1) 0.874 >
Hahn-Meitner 0.839 > JAERI (J-10) 0.831

Karlsruhe および Harwell (1) が良好、JAERI (J-10), Hahn-Meitner は劣る。

(4) 熱膨脹係数

熱膨脹係数は低い方が望ましいので小さい方から順にならべると、

Marcoule (1) 83 ($\times 10^{-7}/\text{°C}$) > Hahn-Meitner 84 > Harwell (1) 104 >
Karlsruhe 114 > JAERI (J-10) 124

ベースガラスと同じ傾向で 1 ~ 12 ポイント (1 ポイント $\times 10^{-7}/\text{°C}$) ベースガラスより大きくなっている。

(5) 軟化温度

Hahn-Meitner 603 (°C) > Marcoule (1) 574 > JAERI (J-10) 533 >
Harwell (1) 515 > Karlsruhe 511

熱的性質が Karlsruhe は劣るのが今後の開発研究の必要な点である。

(6) 失透温度

Hahn-Meitner 817 (°C) > Marcoul(1) 740 > JAERI (J-10) 740 >
Harwell(1) 708 > Karlsruhe 707

(7) 密度

Hahn-Meitner 3.20 (g/cm³) > Karlsruhe 2.73 > JAERI (J-10) 2.69 >
Harwell(1) 2.64 > Marcoule(1) 2.58

以上の諸性質から模擬廃棄物入りガラス固化体としては、高温溶融を必要とする Hahn-Meitner が一番優れ、1150°C × 90 分の溶融条件では Karlsruhe が一番安定している。 Marcoule(1) は Na, Cs の浸出率で劣る。

3.2 実験結果中で問題と思われる種々の点

(1) ガラスの分析

ベースガラス中の B₂O₃ の揮発のチェックのための分析しか湿式の化学分析はされていない。ベースガラスの全分析がされていないので、Na₂O, Li₂O 等の揮発もはつきりしない。廃棄物入りガラスの分析も未だ全く手がついていない。微妙な浸出率測定にはガラス固化体自体の分析もさることながら浸出液中の沈殿性化合物の分析が必要と思われる。

(2) 浸出率測定

今回は、Soxhlet leach test の試料として、すべて浸出表面積と重量をより正確にするため、10 × 80 × 100 mm のガラスブロックから約 5 × 5 × 5 mm のサイコロ状試験片に切断し、角部分のバリのみ研磨して取り除いた。普通ガラスの場合、ガラス面を fire polish (火炎をあてて glaze する) すると面の光沢も上がり、Na その他の水への浸出が抑えられ耐候性が上るのでガラス製品ではよく行われている。この観点から言えば、5 mm 角の切断品のベースガラスおよび廃棄物入りガラスのサンプルは浸出率としてはよりきびしい条件で実施されることになる。各ガラス相互の相対的な比較では正確な結果を出していると思うが、今後、よりよく面研磨を実施するか、モールドで小さいボタン状にサンプルをプレスして試験してみる必要もあると思われる。しかし実際の永久貯蔵中のガラス固化体からの放射性元素の浸出機構は fine polish の面とかモールト接触面より切断面に近いと思われる。又、最初、廃棄物入りガラス固化体からの Cs および Na の浸出率は小さいと考えられたので、浸出液を $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{2}$ に濃縮して分析したが、今後試験時間 24 hr の場合には濃縮の必要はないと思われる。濃縮工程で浸出母液中の SiO₂ などのコロイド状の沈殿物がより凝集し、Sr とか Ba などが silicate として沈殿し、浸出液中の Sr, Ba が原子吸光分析ではより少なくなるのではないかと考えられる。又、浸出時間を考えて、短い時間でチェックしながら長時間浸出試験をする手段も必要と思われる。

(3) ゼオライトの問題

ゼオライトの分析は 1 回行われ、その結果を使用して調合計算をしたが、天然物のため、成

分はかなりバラついているものと思われる。その点チェックの必要があろう。当初ゼオライトの使用は、高レベル放射性廃液の仮焼時、天然ゼオライトを加えて揮発性核種をイオン交換的吸着で保持しようとの意図があったが、今回の試験では試されていないので、もし廃液仮焼時にゼオライトを混合添加すれば、浸出率に好影響をもたらしたかとも考えられるので、これを加味して試験してみる必要があろう。

3.3 今後の問題

- (1) 廃棄物量を1~4%以上添加したときの物性変化
- (2) 長期間における浸出性の変化
- (3) 機械的性質
- (4) 放射線劣化
- (5) 組成、溶融条件及び熱処理条件の改善

謝 辞

本試験に関し、御指導と御援助を賜った天野 昇所長並びに村主 進副所長に感謝申し上げます。

ガラス溶融試験に際して、電気炉等を、またガラス中ホウ素の中性子吸収法分析に際して、線源及び測定器等を貸与下さり、有益な御助言を頂いたアイソトープ事業部利用開発室 富永洋室長、和田延夫研究員ならびに室員の方々に感謝します。

熱膨脹率測定に当っては、測定装置を快く貸して下さった黒鉛材料研究室の松尾秀人氏、ならびに試料調製に有益な御指導を頂いた分析センター 木村喜久雄係長に感謝します。

浸出量等の測定試料調製にあたっては、精密切断機及び研磨機を燃料安全第3研究室から借用した。使用に当って快く許可と御指導を頂いた 川崎 了室長ならびに室員の方々に感謝します。

また、本試験の遂行に当り、試験調製等に関し、協力頂いた高レベル廃棄物処理処分研究室の木村英雄研究員ならびに山形 茂研究員に感謝します。

引用文献

1. IAEA Technical Report Series No. 187 14 (1979)
2. 馬場、木村、妹尾 他 投稿中
3. M.J. Plodinec, J.R. Willey ; Prepared for the USA Department of Energy Under Contract AT 107-21-1, 12 (1979)
4. Working Group for Waste Management ; JAERI-M 8592, 11 (1979)
5. J.E. Mendel et al ; BNWL-2252, 9 (1977)
6. 高橋 ; 窯業協会誌, 63, 18 (1955)

7. G. Malow, J.A.C. Marples, et al ; European Atomic Energy Community First Annual Report 8 (1977)
8. IAEA Technical Report Series No.187 97~104 (1979)
9. G. Malow, J.A.C. Marples, et al ; European Atomic Energy Community First Annual Report 17 (1977)
10. N. Jacquet, Francillon, et al ; Radiochimica Acta 25, 233 (1978)
11. Karlsruhe Report to be published
12. 馬場, 田代; JAERI-M 8706, 12 (1980)
13. M.J. Pledinec, J.R. Willey ; Prepared for the USA Department of Energy Under Contract AT 107-21-1, 9 (1979)
14. J.E. Mendel et al ; BNWL - 2252 (Annual Report on the Characteristics of High-Level Waste Glasses) 8 (1977)
15. 妹尾, 田代, 馬場 他 JAERI-M 8572 (1979)

Table 1. Search and test items.

(A) Investigation

- (1) Computation of HLW composition
- (2) Compositions search of waste
- (3) Neutron absorptiometry
- (4) Search of analysis methods
- (5) Comparison of leach test methods

(B) Glass making

- (1) Base glass
- (2) Simulated HLW glass

(C) Characterization

- (1) Fusibility
- (2) Chemical analysis
- (3) Volatility
- (4) Thermal expansion
- (5) Thermal conductivity
- (6) Leach rate
- (7) Devitrification

Table 2. Recipe of typical base glasses in several countries.

| | UK | | France | | FRG | | JAERI | | JAPAN | | USA | |
|--------------------------------|---------|--------|----------|--------|-----------|--------|------------------------|------------------------|--------|--------|----------|--------|
| | Harwell | | Marcoule | | Karlsruhe | | Hahn- | J-10 | PNC | | Savannah | Battle |
| | (1) | (2) | (1) | (2) | Meitner | | (1/2Na ₂ O) | (1/4Na ₂ O) | 6-2 | River | Frit | Frit |
| SiO ₂ | 68.49 | 55.53 | 60.56 | 56.00 | 57.53 | 43.4 | 44.51* | 44.51 | 50.77* | 53.90* | 52.5 | 37.0 |
| B ₂ O ₃ | 14.97 | 29.26 | 26.39 | 21.88 | 12.59 | 5.2 | 15.14 | 15.14 | 17.27 | 18.34 | 20.90 | 10.0 |
| Al ₂ O ₃ | | | | | 1.64 | 12.9 | 4.10* | 4.10 | 4.68* | 4.97* | | |
| Na ₂ O | 11.17 | 10.27 | 13.05 | 14.59 | 10.00 | 1.4 | 21.95 | 21.95 | 10.98 | 5.49 | 18.5 | 5.5 |
| K ₂ O | | | | | | | 1.32* | 1.32 | 1.51* | 1.60* | 2.99 | |
| Li ₂ O | 5.37 | 4.94 | | | 5.53 | 1.2 | | | | 4.48 | 4.0 | |
| MgO | | | | | 5.41 | 1.8 | 1.73* | 1.73 | 1.97* | 2.09* | | 2.0 |
| CaO | | | | | 2.59 | 4.8 | 7.67 | 7.67 | 8.75 | 9.29 | 2.99 | 5.0 |
| SrO | | | | | | | | | | | 2.0 | |
| BaO | | | | | | 18.1 | | | | | 2.0 | |
| TiO ₂ | | | | | 4.71 | 3.5 | 0.07* | 0.07 | 0.08* | 0.08* | 10.0 | |
| P ₂ O ₅ | | | | | | | 1.25* | 1.25 | 1.43* | 1.52* | | |
| As ₂ O ₃ | | | | | | 0.6 | | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | | | | | 7.53 | | 2.19* | 2.19 | 2.49* | 2.64* | | |
| ZnO | | | | | | | 6.1 | | | | 2.99 | |
| MnO | | | | | | | | 0.06* | 0.06 | 0.07* | 0.08* | |
| ZrO ₂ | | | | | | | | 1.0 | | | | 4.5 |
| CuO | | | | | | | | | | | | |
| Total | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| Reference | 8) | 8) | 9) | 10) | 11) | 8) | 12) | | 8) | 13) | 14) | 14) |

*from natural zeolite

Table 3. Melting characteristics of base glasses.

| Sample | Melting temperature | | | | | | Note | |
|-------------------------------|---------------------|-----|--------|-----|-----|-----|--|--|
| | 1200°C | | 1300°C | | | | | |
| | 120 min | 180 | 90 | 120 | 180 | | | |
| Harwell (1) | A/A | A/A | — | A/A | — | — | | |
| Harwell (2) | A/A | A/A | A/A | A/A | — | — | Crucible : eroded | |
| Marcoule (1) | B/B | A/A | — | A/A | — | — | | |
| Marcoule (2) | A/? | A/? | — | A/? | — | — | Black : difficult in judging seed condition | |
| Hahn-Meitner | C/C | C/C | — | B/B | B/B | — | | |
| Karlsruhe | A/B | A/A | — | A/A | — | — | | |
| JAERI (J-10)* | A/A | A/A | — | — | — | — | | |
| JAERI (J-10M) | A/A | A/A | — | — | — | # | | |
| JAERI (1/2Na ₂ O)* | A/A | — | — | — | — | ## | | |
| JAERI (1/4Na ₂ O)* | — | C/C | — | — | — | ### | | |
| PNC (G-2) | A/A | A/A | — | A/A | — | — | Content of Na ₂ O is low : opaque | |
| Savannah River (Frit 21) | A/B | — | — | — | — | — | Cracked during annealing. | |
| Battelle Pacific Northwest | 73-1 | A/B | — | — | — | — | | |
| | 76-199 | B/? | — | — | — | — | Black | |
| | 77-62 | A/A | — | — | — | — | Yellowish | |
| | 77-101 | A/B | — | — | — | — | Yellowish | |

Prepared with simple oxides instead of Zeolite.

Content of Na₂O was reduced to $\frac{1}{2}$ as much as that of J-10.### Content of Na₂O was reduced to $\frac{1}{4}$ as much as that of J-10.

Melting characteristics ;

Fusibility / Seed remained in glass

A: Excellent A: Non detectable

B: Good B: Little seed remained

C: Difficult C: Much seed remained

* with natural zeolite.

Table 4. Melting condition of base glasses.

| Sample | Temperature (°C) | Time (hr) |
|--------------|------------------|-----------|
| JAERI (J-10) | 1200 | 2 |
| Harwell (1) | 1200 | 2 |
| Marcoule (1) | 1200 | 2 |
| Karlsruhe | 1200 | 2 |
| Hahn-Meitner | 1350 | 3 |

Table 5. Density of base glasses at room temperature.

| Sample | Density (g/cm ³) |
|--------------|------------------------------|
| Harwell (1) | 2.41 |
| JAERI (J-10) | 2.53 |
| Marcoule (1) | 2.34 |
| Karlsruhe | 2.51 |
| Hahn-Meitner | 3.01 |

Table 6. Thermal conductivity of base glasses at room temperature.

| Sample | Thermal conductivity (kcal/m °C hr) |
|--------------|--|
| Harwell (1) | 1.009 |
| JAERI (J-10) | 0.880 |
| Marcoule (1) | 0.894 |
| Karlsruhe | 0.919 |
| Hahn-Meitner | 0.795 |

Table 7. Thermal conductivity of other base glasses at room temperature.

| Sample | Melting condition (°C - hr) | Thermal conductivity (kcal/m °C hr) |
|--------------|----------------------------------|--|
| PNC (G-2) | 1200 - 3 | 1.004 |
| Harwell (2) | 1200 - 2 | 1.005 |
| Marcoule (2) | 1300 - 2 | 0.803 |

Table 8. Transition temperature of base glasses.

| Base glass | Ts* (°C) | Td** (°C) |
|--------------|------------|-------------|
| Harwell (1) | 523 | 776 |
| Marcoule (1) | 586 | 765 |
| Karlsruhe | 513 | 733 |
| JAERI (J-10) | 546 | 740 |
| Hahn-Meitner | 624 | 847 |

* Ts : Softening temperature

** Td : Devitrification temperature

Table 9. Thermal expansion coefficient of base glasses,
 $\alpha = a \cdot T + b$.

| Sample | $a [{}^{\circ}\text{C}^{-2}]$ | $b [{}^{\circ}\text{C}^{-1}]$ |
|--------------|-------------------------------|-------------------------------|
| JAERI (J-10) | 5.82×10^{-9} | 1.10×10^{-5} |
| Karlsruhe | 1.54×10^{-8} | 7.82×10^{-6} |
| Harwell (1) | 7.41×10^{-9} | 8.32×10^{-6} |
| Hahn-Meitner | 4.53×10^{-9} | 6.26×10^{-6} |
| Marcoule (1) | 1.62×10^{-9} | 6.78×10^{-6} |

Table 10. Mean thermal expansion coefficient $\bar{\alpha}$
of base glasses.

| Sample | $\bar{\alpha}$ (25-400°C) | $\bar{\alpha}$ (100-400°C) |
|--------------|--|--|
| JAERI (J-10) | $123 \times 10^7 / {}^{\circ}\text{C}$ | $124 \times 10^7 / {}^{\circ}\text{C}$ |
| Karlsruhe | 111 | 117 |
| Harwell (1) | 99 | 102 |
| Hahn-Meitner | 72 | 74 |
| Marcoule (1) | 71 | 72 |

Table 11. Amount of Na leached from base glasses testing with Soxhlet leach test apparatus
for 24 hours at 100°C.

| Sample | Initial weight of glass (g) | Surface area (cm ²) | Initial amount of Na in glass (g) | Weight loss of glass (g) | Amount of leached Na (g) |
|--------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Harwell (1) | 4.6812 | 22.78 | 0.3879 | 0.0581 | 0.014 ₅ |
| Karlsruhe | 4.5233 | 21.89 | 0.3355 | 0.0267 | 0.002 ₃ |
| Marcoule (1) | 4.4881 | 22.50 | 0.4345 | 0.1784 | 0.025 ₉ |
| Hahn-Meitner | 13.6446 | 31.67 | 0.1417 | 0.0126 | 0.000 ₃ |
| JAERI (J-10) | 4.8948 | 22.79 | 0.7970 | 0.0439 | 0.018 ₀ |

Table 12. Leach rates of base glasses.

| Sample | Weight loss (wt %) | Leach rate (weight loss) (g/cm ² day) | Leach rate of Na (g/cm ² day) |
|--------------|-----------------------|--|---|
| Harwell (1) | 1.24 | 2.55×10^{-3} | 7.68×10^{-3} |
| Karlsruhe | 0.59 | 1.22×10^{-3} | 1.43×10^{-3} |
| Marcoule (1) | 3.97 | 7.93×10^{-3} | 1.19×10^{-2} |
| Hahn-Meitner | 0.09 | 3.98×10^{-4} | 9.12×10^{-4} |
| JAERI (J-10) | 0.90 | 1.93×10^{-3} | 4.85×10^{-3} |

Table 13. Amount of HLW generated in nuclear facilities.⁴⁾

| | Year | | | |
|-----------------------------------|-------|--------|--------|--------|
| | 1980 | 1985 | 1990 | 2000 |
| Nuclear generating capacity (GWe) | 17 | 26 | 45 | 100 |
| *Number of canister | 1139 | 1740 | 3010 | 6700 |
| Volume of HLW (m ³) | 87.70 | 133.98 | 231.77 | 515.90 |
| ** Weight of HLW(ton) | 263.1 | 401.9 | 695.3 | 1547.7 |

* Volume of canister = 0.077m³

** The bulk density of HLW glass ≈ 3.0 g/cm³

Table 14. Waste glass composition (wt %).

| Composition | Harwell (1) | Karlsruhe | Marcoule (1) | Hahn-Meitner | JAERI (J-10) |
|--------------------------------|----------------|-----------|-----------------|--------------|-----------------|
| SiO ₂ | 58.90 | 49.48 | 52.08 | 37.32 | 38.28 |
| B ₂ O ₃ | 12.87 | 10.82 | 22.70 | 4.47 | 13.02 |
| Al ₂ O ₃ | | 1.41 | | 11.09 | 3.53 |
| Li ₂ O | 4.62 | 4.76 | | 1.03 | |
| Na ₂ O | 9.61 | 8.60 | 11.22 | 1.20 | 18.87 |
| MgO | | 4.65 | | 1.55 | 1.49 |
| CaO | | 2.23 | | 4.13 | 6.60 |
| BaO | | | | 15.57 | |
| TiO ₂ | | 4.05 | | 3.01 | 0.06 |
| ZrO ₂ | | | | 0.86 | |
| As ₂ O ₃ | | | | 0.52 | |
| ZnO | | | | 5.25 | |
| P ₂ O ₅ | | | | | 1.08 |
| MnO | | | | | 0.05 |
| Fe ₂ O ₃ | | | | | 1.88 |
| K ₂ O | | | | | 1.14 |
| Waste (JW-B) | 14.0 | 14.0 | 14.0 | 14.0 | 14.0 |
| Total | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

Table 15. Composition of JW-B simulated HLW.

| Element | Reagents used | | | Compounds in HLW glass | | | |
|---------|---|----------------|----------------|-----------------------------------|----------------------|------------------------|---------|
| | | M _w | g/l | Oxide form | M _w | Oxide Reagents used | g/l |
| Rb | RbNO ₃ | 147.417 | 1.16 | 1/2Rb ₂ O | 93.468 | 0.6338 | 0.735 |
| Sr | Sr(NO ₃) ₂ | 211.634 | 4.02 | SrO | 103.62 | 0.4896 | 1.968 |
| Zr | ZrO(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O | 267.266 | 20.70 | ZrO ₂ | 123.22 | 0.4610 | 9.544 |
| Mo | H ₂ MoO ₄ ·H ₂ O | 179.972 | 12.60 | MoO ₃ | 143.94 | 0.7998 | 10.077 |
| Mn | Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 287.048 | 4.94 | MnO ₂ | 86.938 | 0.3029 | 1.496 |
| Fe | Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 404.012 | 17.20 | 1/2Fe ₂ O ₃ | 79.847 | 0.1976 | 3.399 |
| Co | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 291.043 | 2.69 | CoO | 74.933 | 0.2575 | 0.693 |
| Ni | Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 290.810 | 7.36 | NiO | 74.7 | 0.2569 | 1.891 |
| Ag | AgNO ₃ | 169.875 | 0.25 | 1/2Ag ₂ O | 115.868 | 0.6821 | 0.171 |
| Cd | Cd(NO ₃) ₂ | 236.414 | 0.33 | CdO | 128.4 | 0.5431 | 0.179 |
| Te | TeO ₂ | 159.6 | 1.32 | TeO ₂ | 159.6 | 1.00 | 1.320 |
| Cs | CsNO ₃ | 194.912 | 7.85 | 1/2Cs ₂ O | 140.905 | 0.7229 | 5.675 |
| Ba | Ba(NO ₃) ₂ | 261.314 | 6.19 | BaO | 153.3 | 0.5867 | 3.631 |
| Na | NaNO ₃ | 84.997 | 50.70 | 1/2Na ₂ O | 30.99 | 0.3646 | 18.485 |
| P | H ₃ PO ₄ (85 %) | 97.998 | 2.58 (3.04) | 1/2P ₂ O ₅ | 70.974 | 0.7242 | 1.868 |
| Fe | Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 404.012 | 78.40 | 1/2Fe ₂ O ₃ | 79.847 | 15.492 | 15.492 |
| Cr | Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 400.161 | 11.80 | 1/2Cr ₂ O ₃ | 75.996 | 2.241 | 2.241 |
| Ni | Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 290.81 | 7.59 | NiO | 74.7 | 1.950 | 1.950 |
| RE | RE(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | 438.357 | 70.93 | 1/2RE ₂ O ₃ | 168.24 | 27.223 | 27.223 |
| Total | | 309.07 | | Total | 1/2Rb ₂ O | | 108.038 |

Table 16. Composition of mixed rare earthes. (% as R₂O₃)

| Element | Methods of analysis | |
|---------|---------------------|----------------|
| | Fluorescent X-ray | Induced plasma |
| La | 9.95 | 9.97 |
| Ce | 32.1 | 32.92 |
| Pr | 4.8 | 5.15 |
| Nd | 20.66 | 21.0 |
| Sm | 8.8 | 9.62 |
| Gd | 8.1 | 9.11 |
| Tb | 1.24 | — |
| Dy | 4.25 | 5.16 |
| Er | 0.87 | — |
| Y | 8.099 | 8.13 |

Table 17. Melting condition of simulated HLW glasses.

| Sample | Temperature (°C) | Time (min.) |
|--------------|------------------|-------------|
| JAERI (J-10) | 1150 | 90 |
| Harwell (1) | 1150 | 90 |
| Marcoule (1) | 1150 | 90 |
| Karlsruhe | 1150 | 90 |
| Hahn-Meitner | 1350 | 90 |

Table 18. Density of simulated HLW glasses
at room temperature.

| Sample | Density (g/cm ³) |
|--------------|----------------------------------|
| Harwell (1) | 2.64 |
| JAERI(J-10) | 2.69 |
| Marcoule (1) | 2.58 |
| Karlsruhe | 2.73 |
| Hahn-Meitner | 3.20 |

Table 19. thermal conductivities of simulated HLW glasses
at room temperature.

| Sample | Thermal conductivity (kcal/m °C hr) |
|--------------|--|
| Harwell (1) | 0.956 |
| JAERI (J-10) | 0.831 |
| Marcoule (1) | 0.874 |
| Karlsruhe | 0.996 |
| Hahn-Meitner | 0.839 |

Table 20. Transition temperature of simulated HLW glasses.

| Sample | T _s [*] (°C) | T _d ^{**} (°C) |
|--------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Harwell (1) | 515 | 708 |
| Marcoule (1) | 574 | 740 |
| Karlsruhe | 511 | 707 |
| JAERI (J-10) | 533 | 740 |
| Hahn-Meitner | 603 | 817 |

* softening temperature

** devitrification temperature

Table 21. Thermal expansion coefficient of simulated HLW glasses, $\alpha = a \cdot T + b$.

| Sample | a [$^{\circ}\text{C}^{-2}$] | b [$^{\circ}\text{C}^{-1}$] |
|--------------|-------------------------------|-------------------------------|
| JAERI (J-10) | 8.74×10^{-9} | 1.05×10^{-5} |
| Karlsruhe | 1.19×10^{-8} | 8.87×10^{-6} |
| Harwell (1) | 7.90×10^{-9} | 8.74×10^{-6} |
| Hahn-Meitner | 6.19×10^{-9} | 7.09×10^{-6} |
| Marcoule (1) | 1.81×10^{-9} | 7.94×10^{-6} |

Table 22. Mean thermal expansion coefficient $\bar{\alpha}$ of simulated HLW glasses.

| Sample | $\bar{\alpha} \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (25-400°C) | $\bar{\alpha} \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (100-400°C) |
|--------------|--|---|
| JAERI (J-10) | $124 \times 10^7/^{\circ}\text{C}$ | $127 \times 10^7/^{\circ}\text{C}$ |
| Karlsruhe | 114 | 118 |
| Harwell (1) | 104 | 107 |
| Hahn-Meitner | 84 | 86 |
| Marcoule (1) | 83 | 84 |

Table 23. Calculated and measured thermal expansion coefficients of base glasses.

| Sample | Calculated α (0-400°C) | Measured α (25-400°C) | $\frac{\alpha_{\text{calc.}} - \alpha_{\text{meas.}}}{\alpha_{\text{meas.}}} \times 100$ |
|--------------|--|--|--|
| JAERI (J-10) | $120 \times 10^{-7} (^{\circ}\text{C}^{-1})$ | $123 \times 10^{-7} (^{\circ}\text{C}^{-1})$ | - 2.4 |
| Karlsruhe | 97 | 111 | - 12.6 |
| Harwell (1) | 95 | 99 | - 4.0 |
| Hahn-Meitner | 66 | 72 | - 8.3 |
| Marcoule (1) | 73 | 71 | - 2.8 |

Table 24. Leaching behavior of Na, Cs and Sr from simulated HLW glass.

| Sample | Initial weight of glass (g) | Surface area (cm^2) | Initial amount of element(g) | | | Weight loss (g) | Leached amount (g) | | |
|--------------|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | | Na | Cs | Sr | | Na | Cs | Sr |
| Harwell (1) | 4.6404 | 21.86 | 4.133 $\times 10^{-1}$ | 3.223 $\times 10^{-2}$ | 9.998 $\times 10^{-3}$ | 3.89 $\times 10^{-2}$ | 8.7 $\times 10^{-3}$ | 1.71 $\times 10^{-4}$ | 2.37 $\times 10^{-5}$ |
| Karlsruhe | 4.8902 | 22.24 | 3.989 $\times 10^{-1}$ | 3.397 $\times 10^{-2}$ | 1.054 $\times 10^{-2}$ | 2.06 $\times 10^{-2}$ | 2.3 $\times 10^{-3}$ | 1.80 $\times 10^{-4}$ | 3.21 $\times 10^{-5}$ |
| Marcoule (1) | 4.7466 | 22.67 | 4.795 $\times 10^{-1}$ | 3.297 $\times 10^{-2}$ | 1.023 $\times 10^{-2}$ | 1.363 $\times 10^{-1}$ | 1.52 $\times 10^{-2}$ | 5.36 $\times 10^{-4}$ | 1.34 $\times 10^{-5}$ |
| Hahn-Meitner | 5.4861 | 20.88 | 1.464 $\times 10^{-1}$ | 3.811 $\times 10^{-2}$ | 1.182 $\times 10^{-2}$ | 7.4 $\times 10^{-3}$ | 3 $\times 10^{-4}$ | 6.98 $\times 10^{-5}$ | 2.48 $\times 10^{-5}$ |
| JAERI (J-10) | 4.7608 | 21.78 | 7.511 $\times 10^{-1}$ | 3.307 $\times 10^{-2}$ | 1.026 $\times 10^{-2}$ | 2.65 $\times 10^{-2}$ | 8.3 $\times 10^{-3}$ | 1.78 $\times 10^{-5}$ | 3.62 $\times 10^{-5}$ |

Table 25. Leach rates of Na, Cs and Sr from simulated HLW glasses with Soxhlet leach test apparatus for 24 hours at 100°C.

| Sample | Weight loss (%) | Weight loss ($\text{g}/\text{cm}^2 \text{day}$) | Na ($\text{g}/\text{cm}^2 \text{day}$) | Cs ($\text{g}/\text{cm}^2 \text{day}$) | Sr ($\text{g}/\text{cm}^2 \text{day}$) |
|--------------|-----------------|---|--|--|--|
| Harwell (1) | 0.84 | 1.78×10^{-3} | 4.47×10^{-3} | 1.13×10^{-3} | 5.03×10^{-4} |
| Karlsruhe | 0.42 | 9.26×10^{-4} | 1.27×10^{-3} | 1.17×10^{-3} | 6.70×10^{-4} |
| Marcoule (1) | 2.87 | 6.01×10^{-3} | 6.64×10^{-3} | 3.40×10^{-3} | 2.74×10^{-4} |
| Hahn-Meitner | 0.13 | 3.54×10^{-4} | 5.38×10^{-4} | 4.81×10^{-4} | 5.51×10^{-4} |
| JAERI (J-10) | 0.56 | 1.22×10^{-3} | 2.42×10^{-3} | 1.18×10^{-3} | 7.71×10^{-4} |

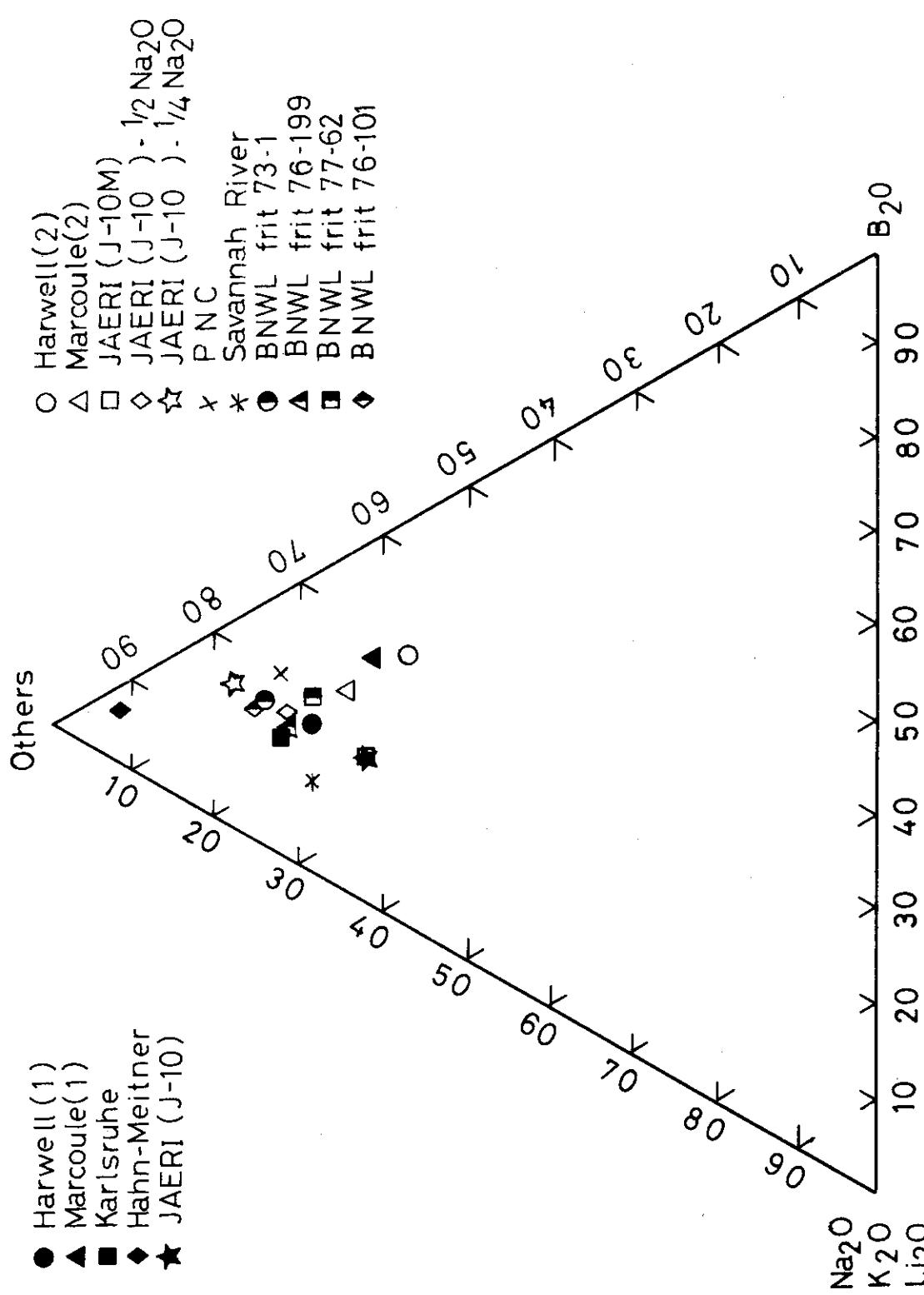


Fig. 1 Composition of five base glasses

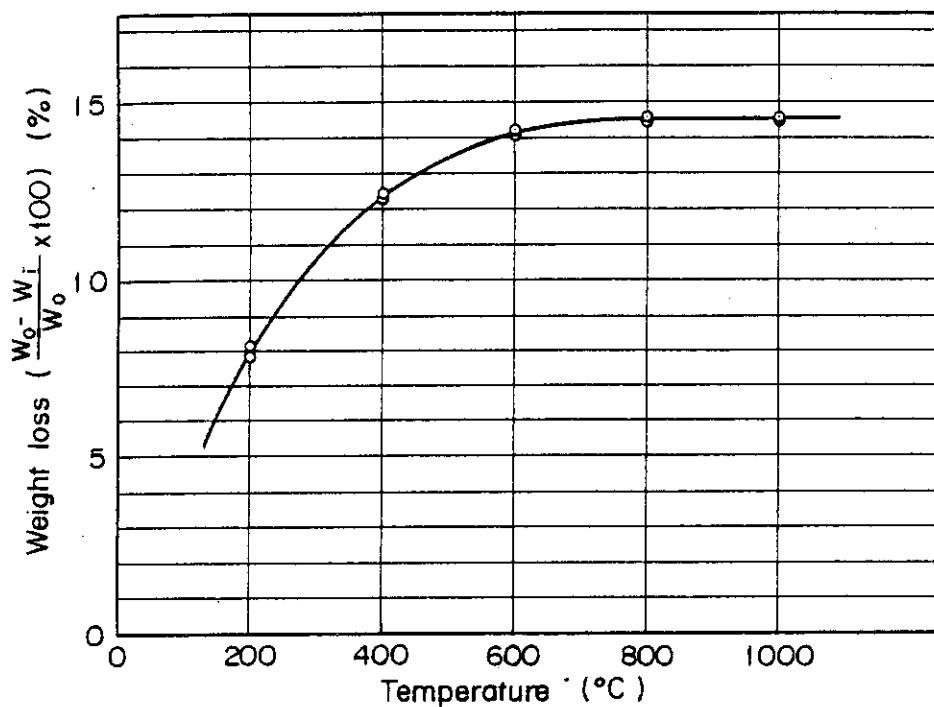


Fig.2 Weight loss of natural zeolite at different temperatures for 1 hr.

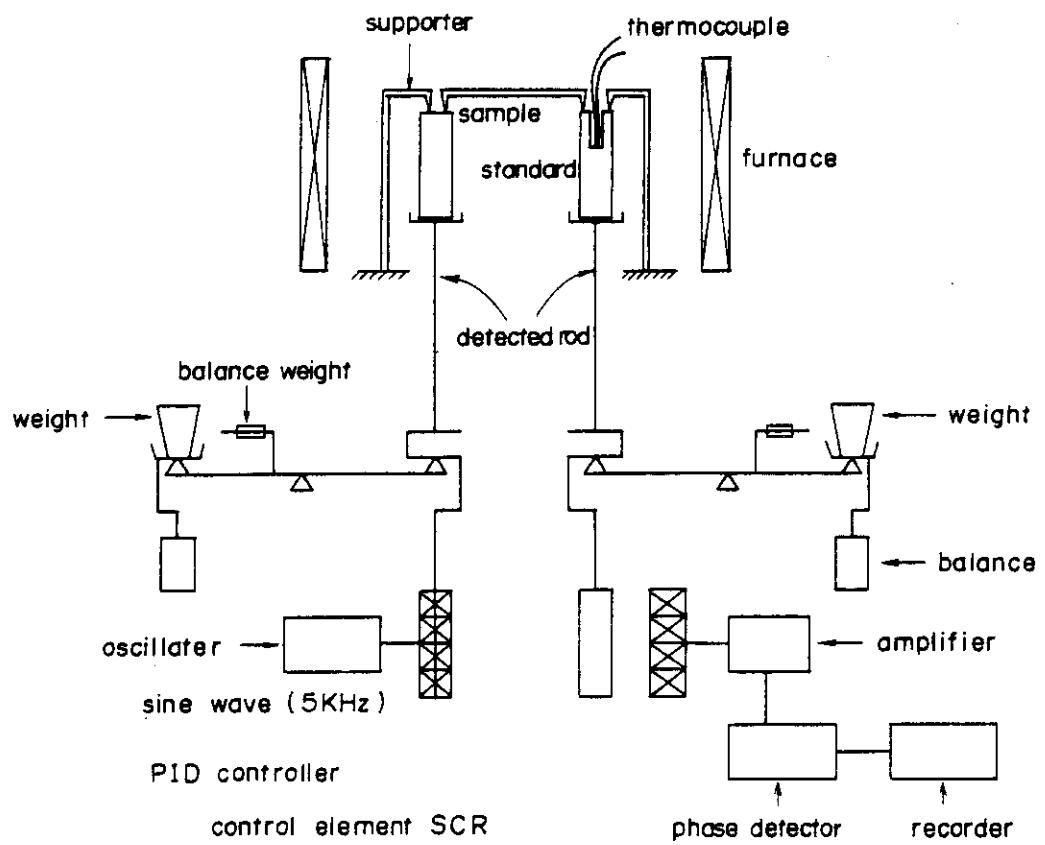


Fig.3 Block diagram of thermo-mechanical analyzer.

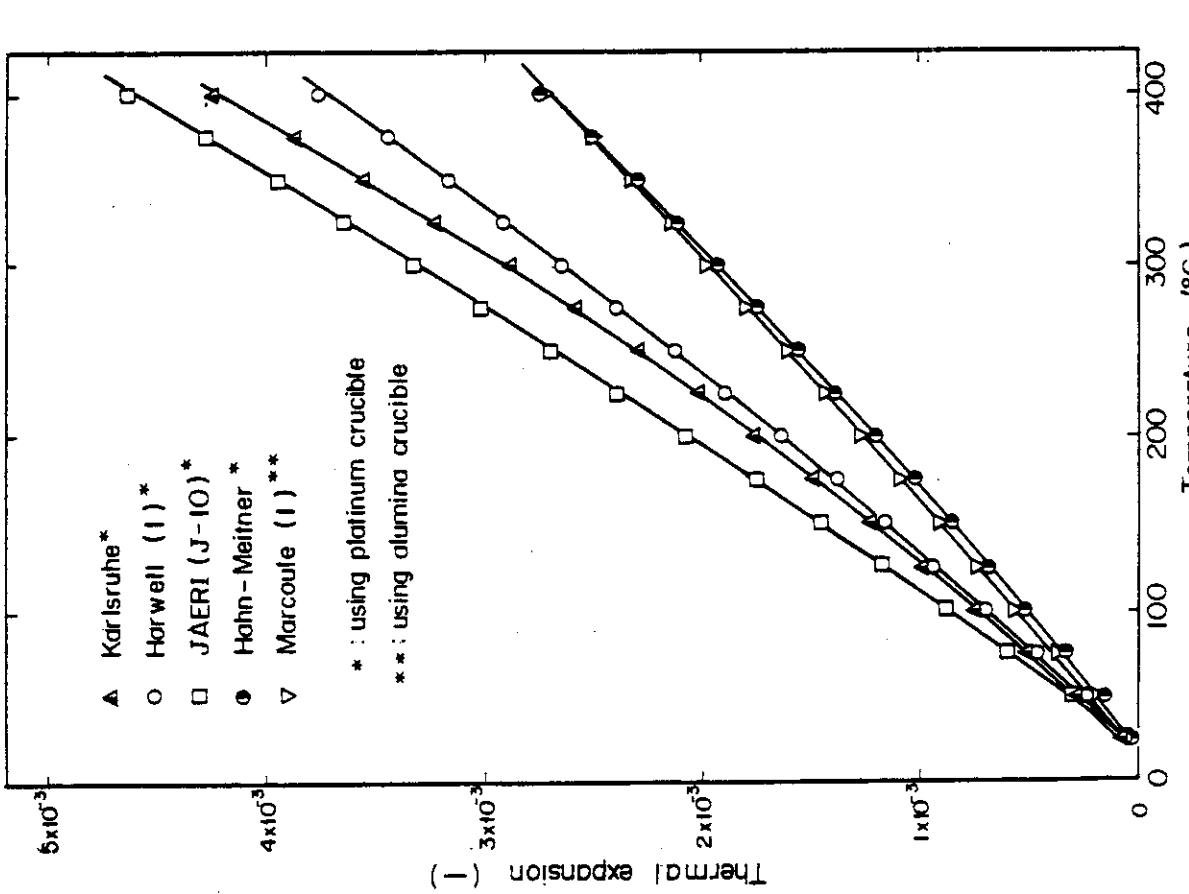


Fig. 4 Thermal expansion of base glasses vs. temperature.

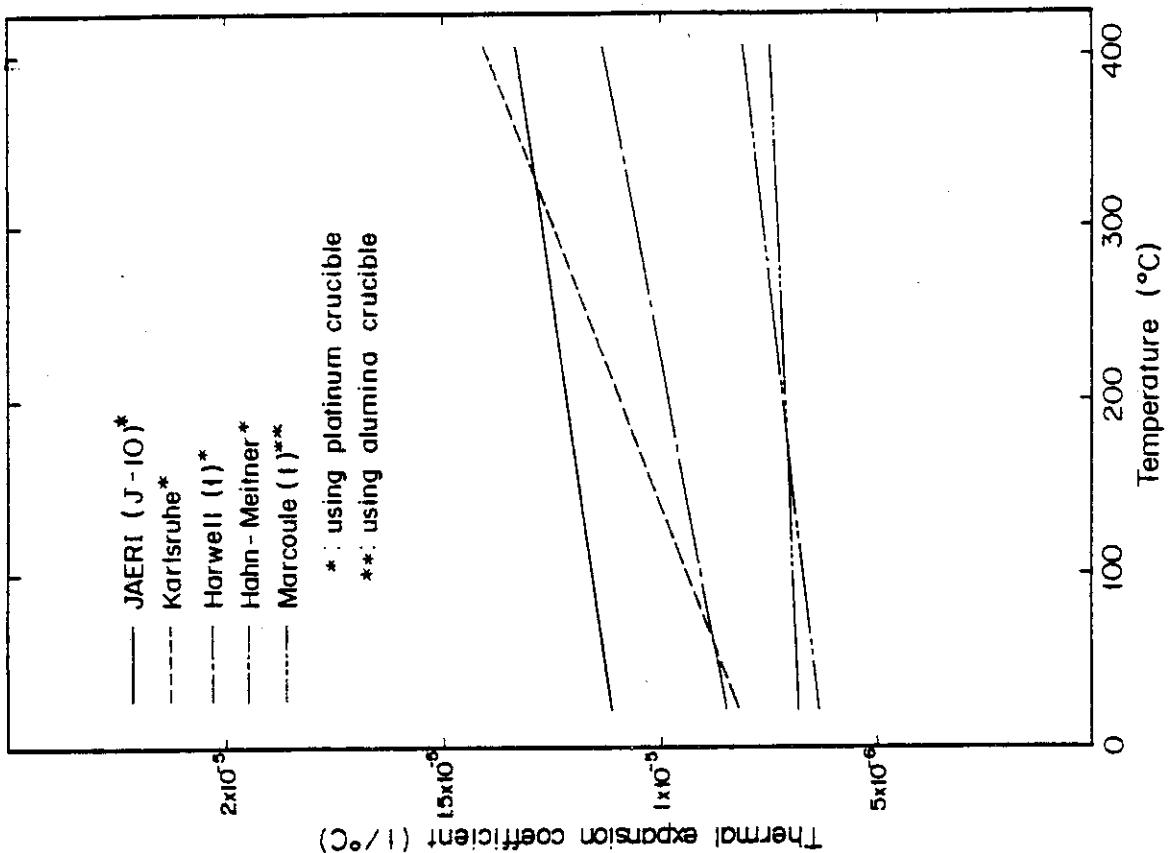


Fig. 5 Thermal expansion coefficient of base glasses vs. temperature.

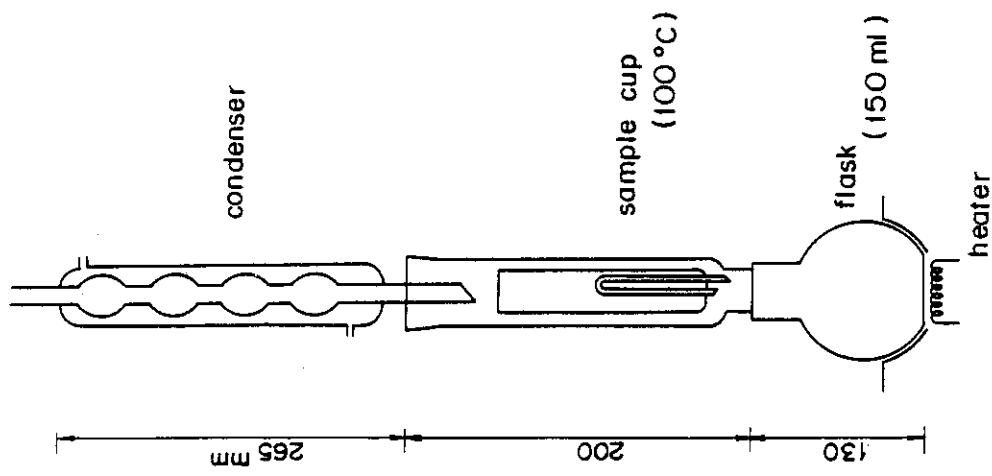


Fig. 7 Soxhlet leach test apparatus

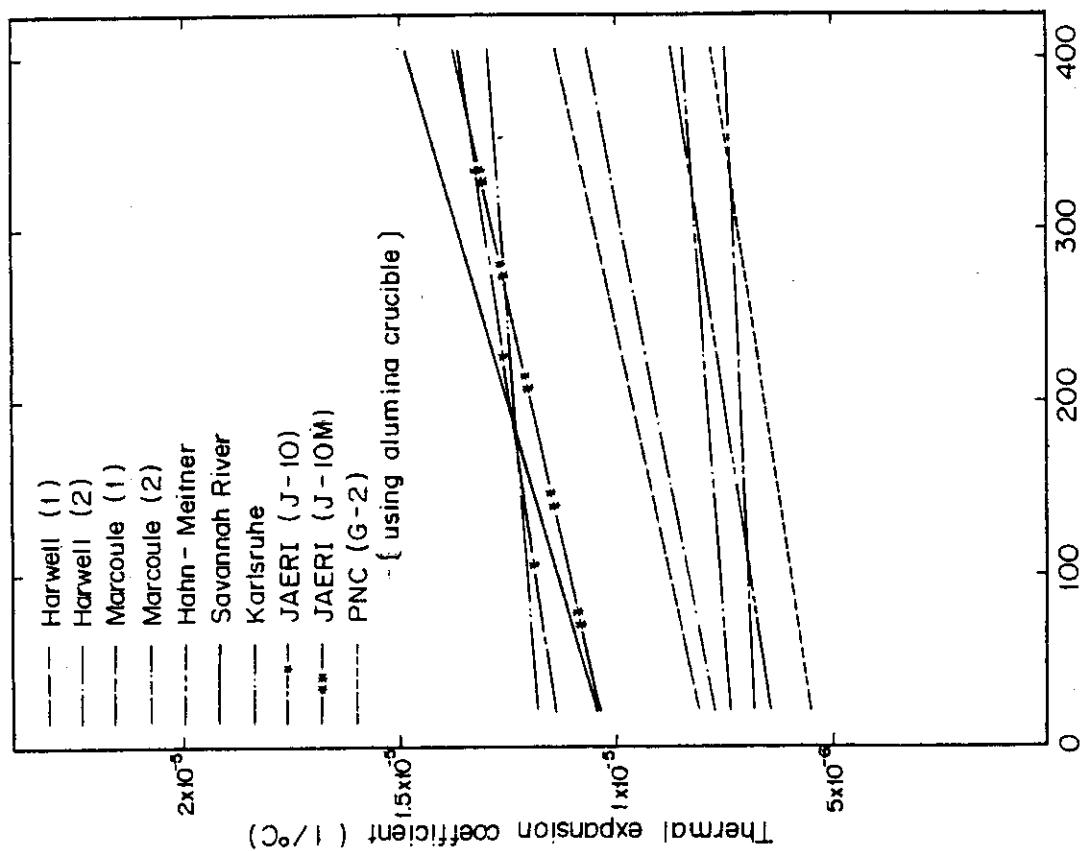


Fig. 6 Thermal expansion coefficient of base glasses vs. temperature

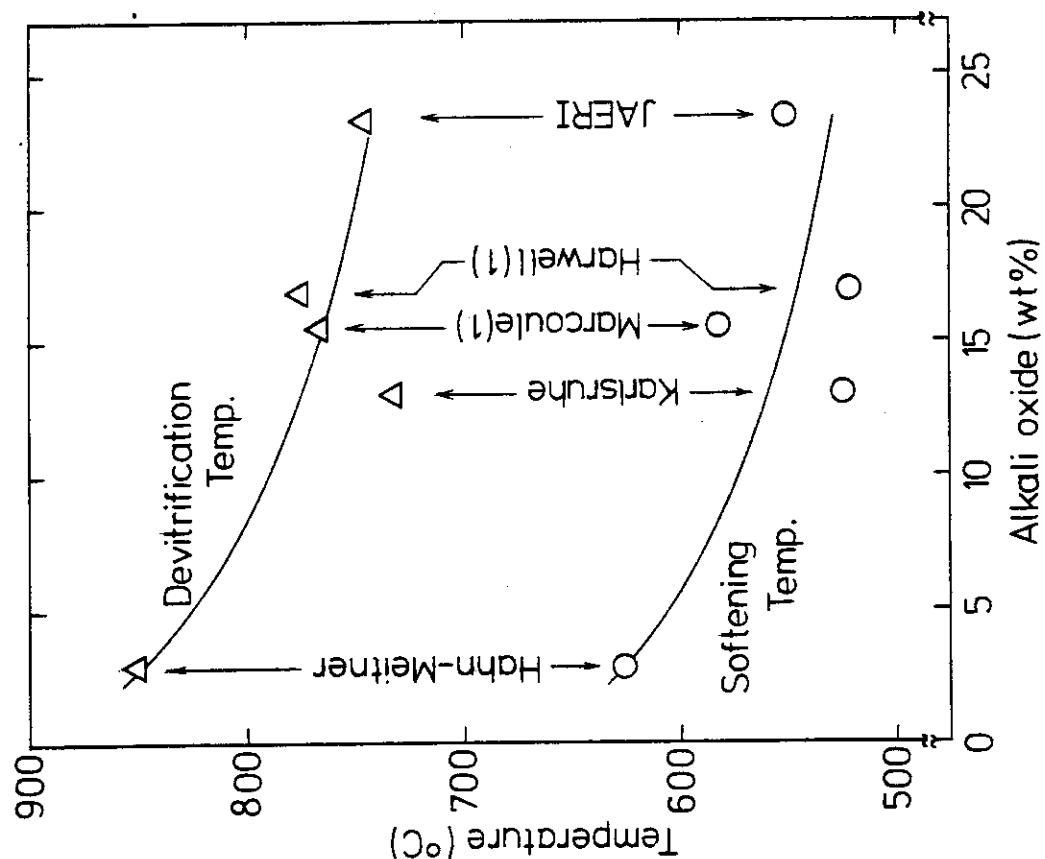
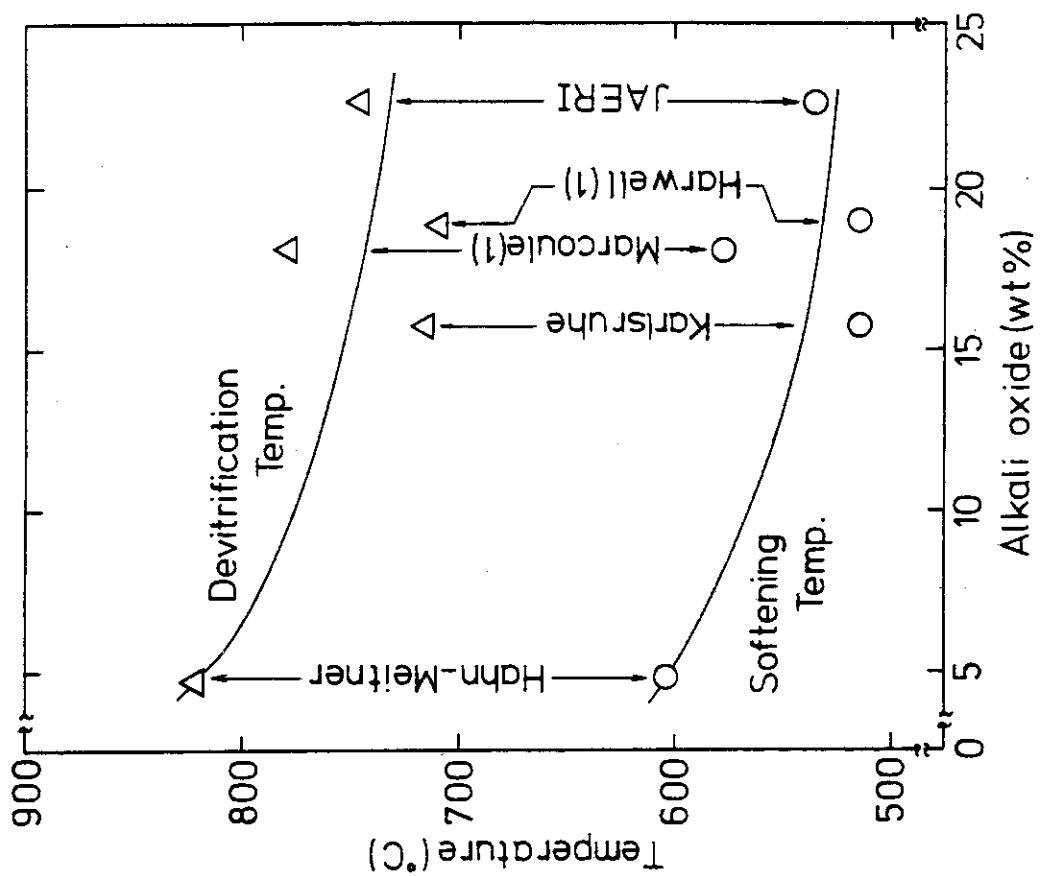


Fig. 8-1 The effect of total alkali oxides in the base glass on transition temperature.

Fig. 8-2 The effect of total alkali oxides in the simulated HLW glass on transition temperature.

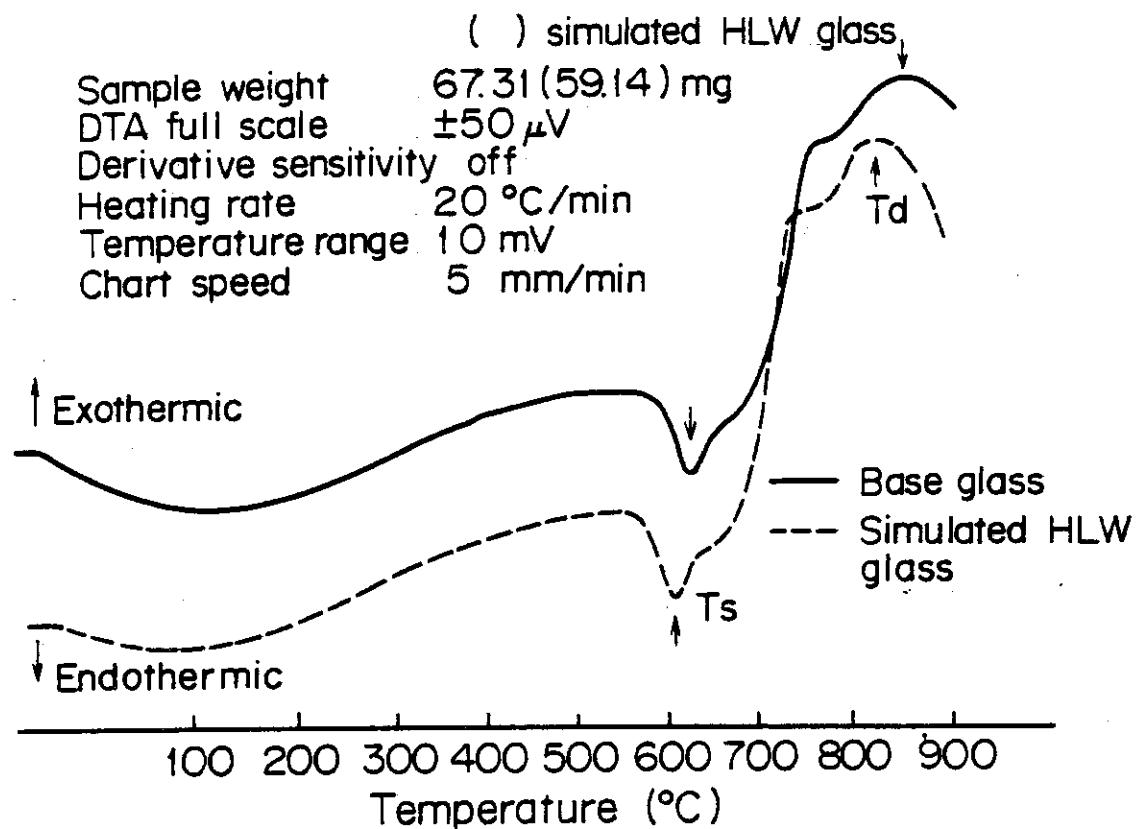


Fig. 9-1 DTA-curves of Hahn-Meitner glasses

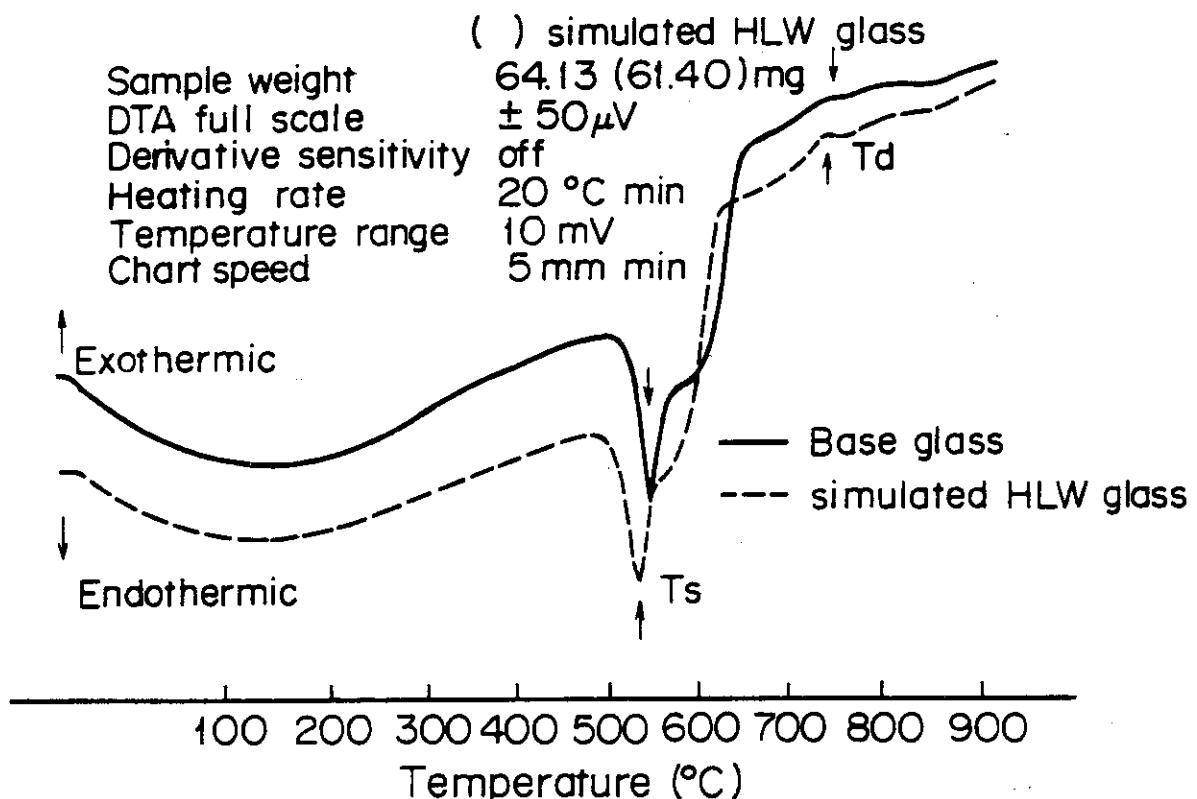


Fig. 9-2 DTA-curves of JAERI (J-10) glasses.

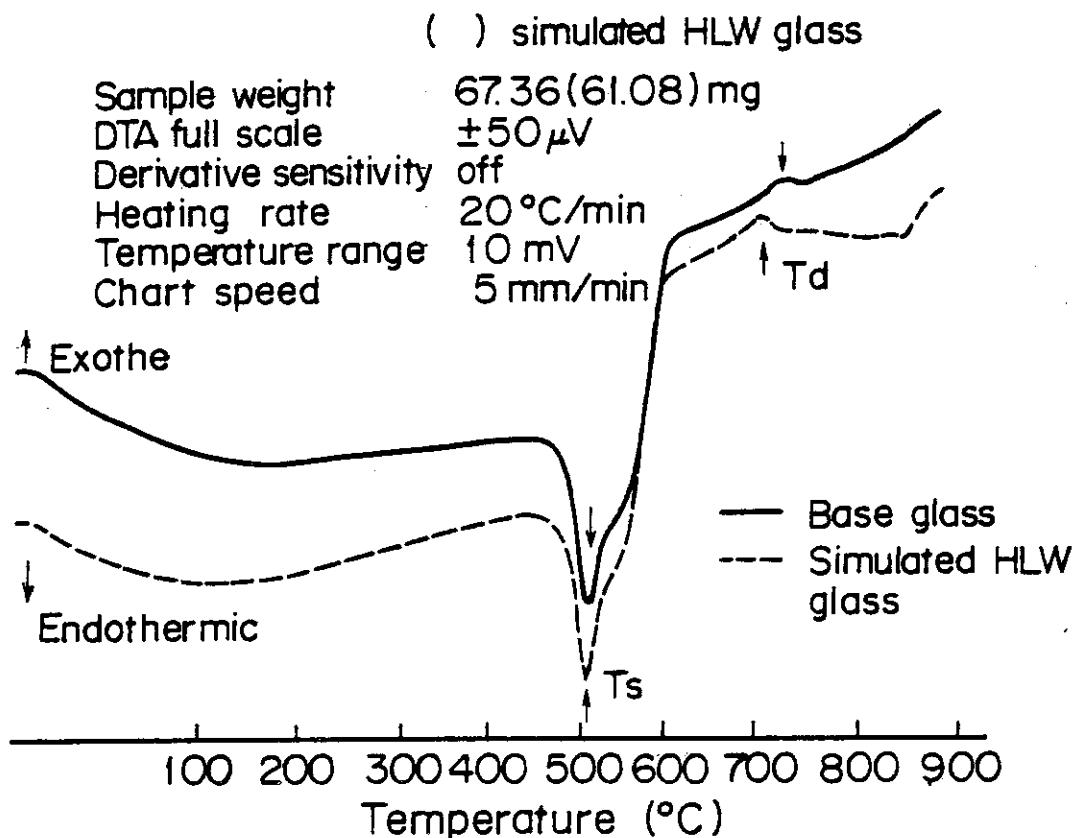


Fig. 9 - 3 DTA - curves of Marcoule (I) glasses

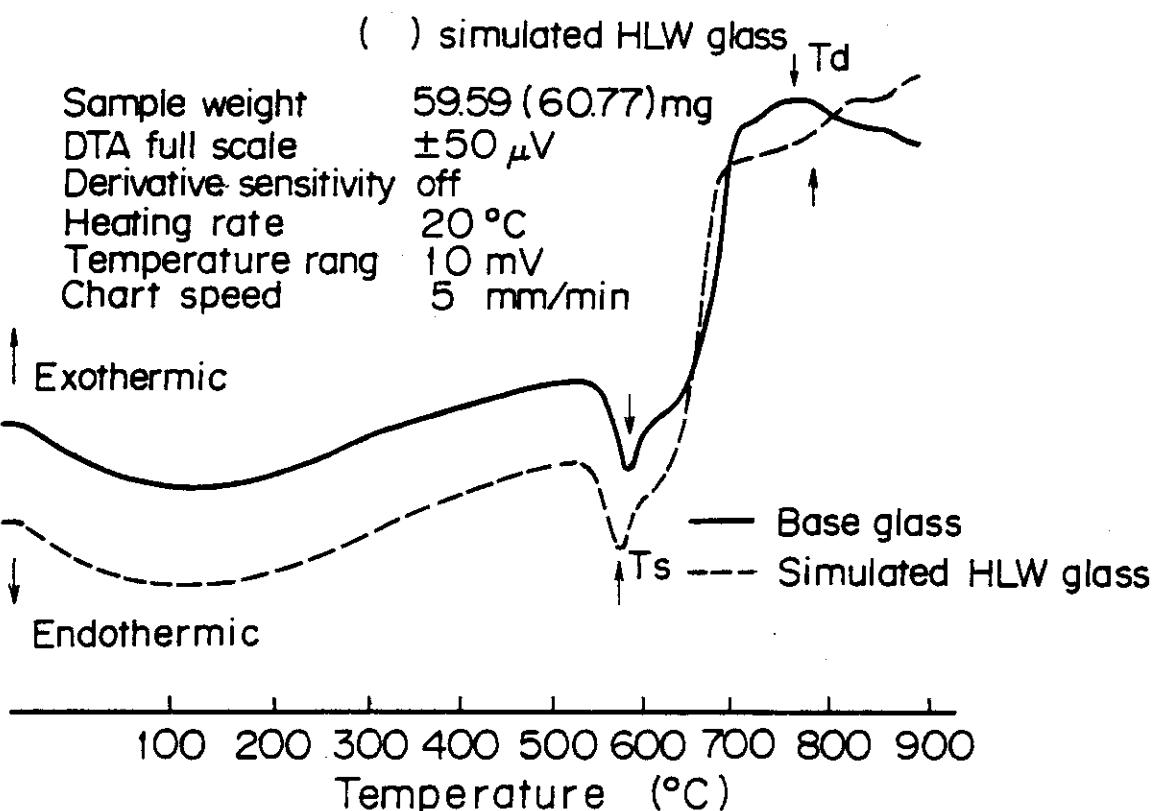


Fig. 9 - 4 DTA - curves of Karlsruhe glasses

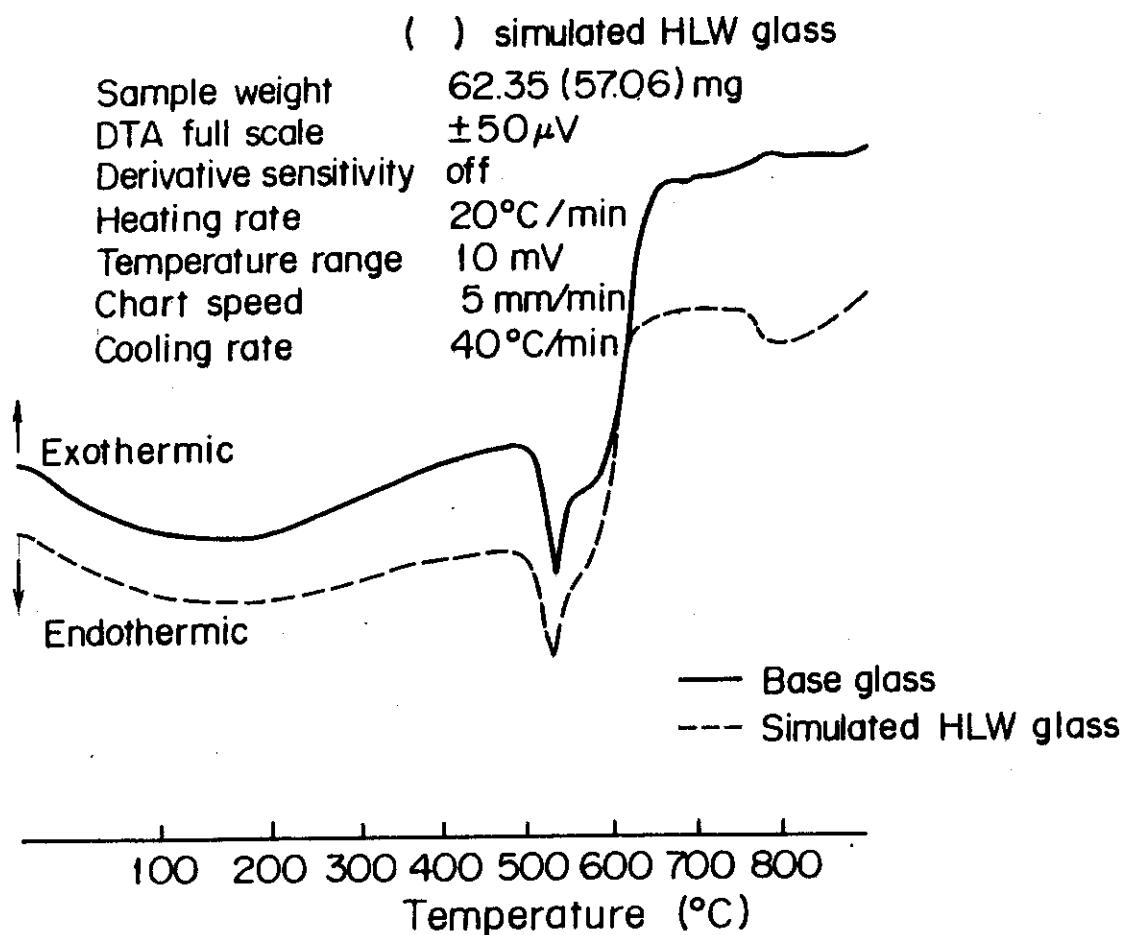


Fig. 9-5 DTA-curves of Harwell (1) glasses.

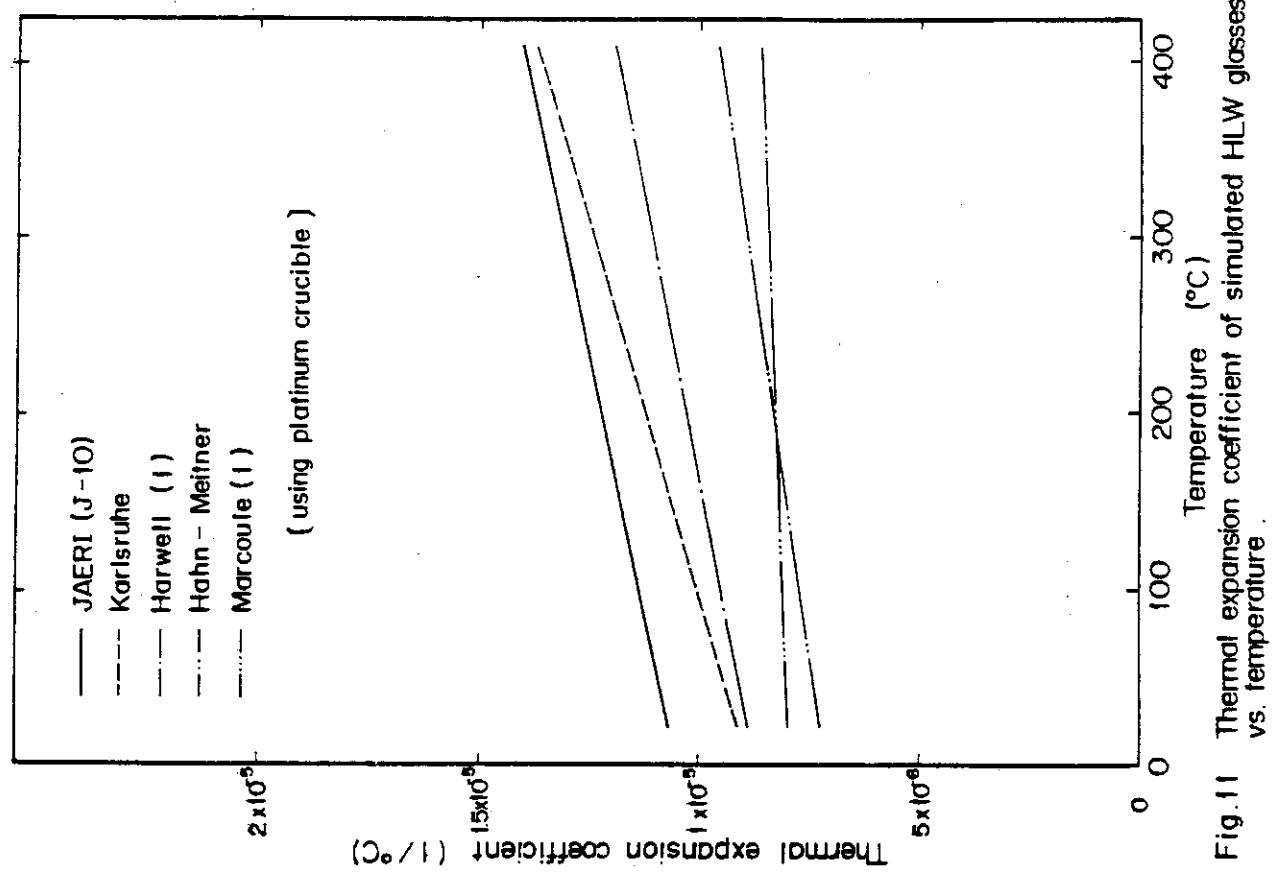


Fig. 10 Thermal expansion of simulated HLW glasses vs. temperature

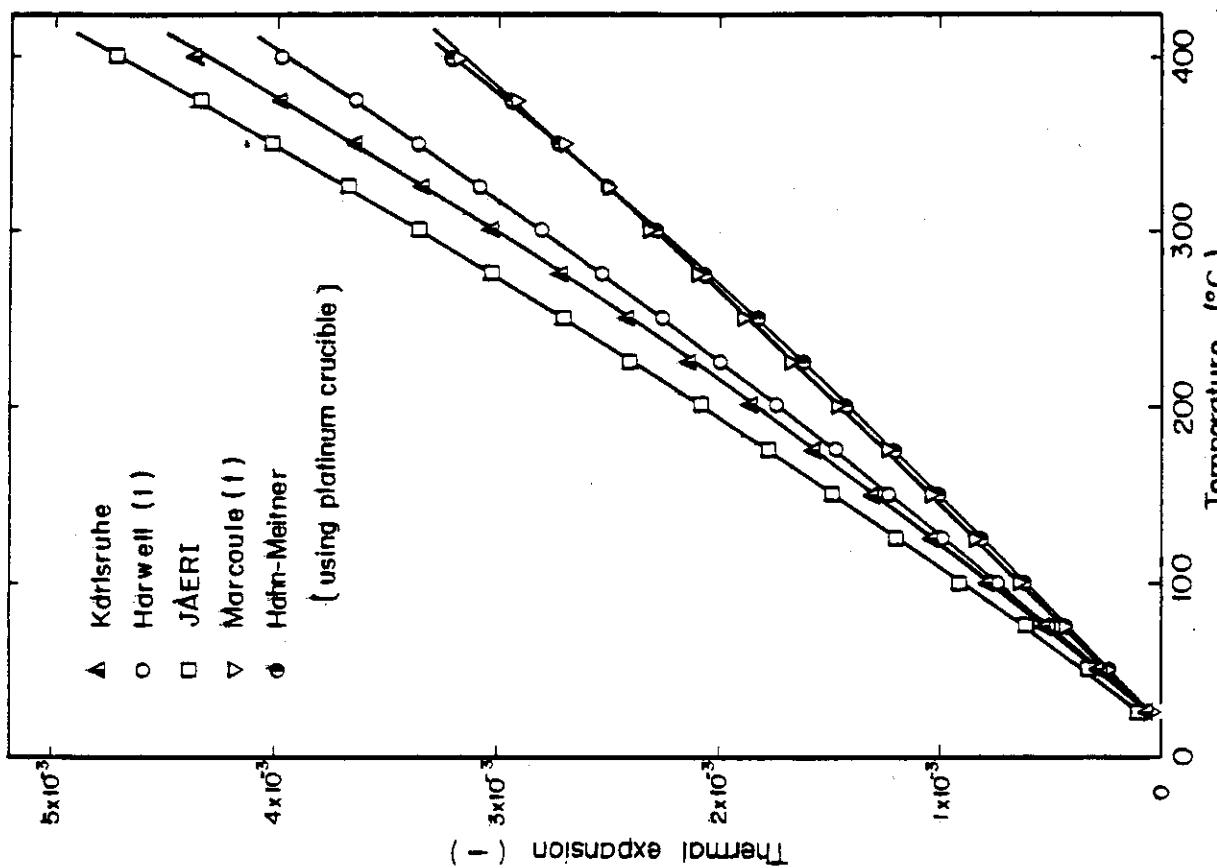


Fig. 11 Thermal expansion coefficient of simulated HLW glasses vs. temperature

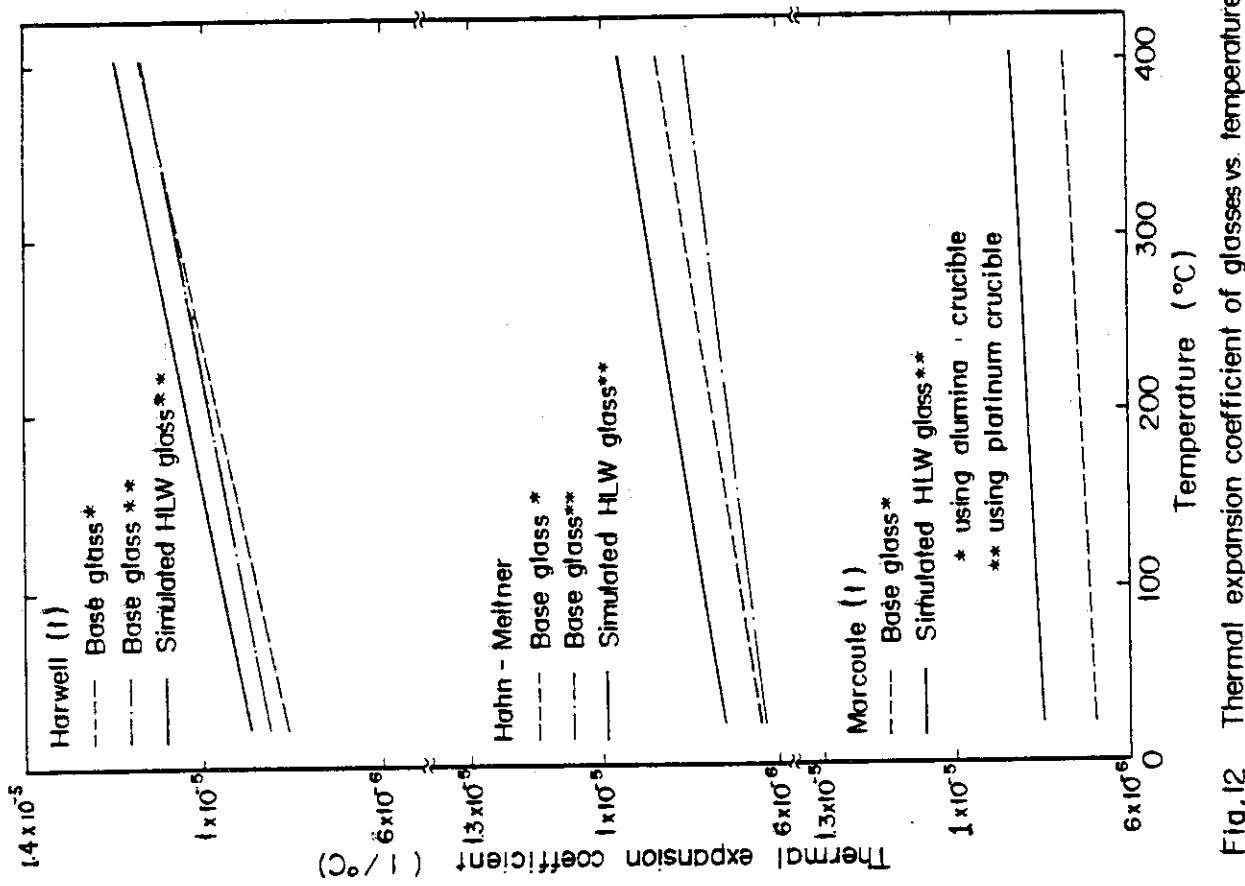


Fig. 12 Thermal expansion coefficient of glasses vs. temperature

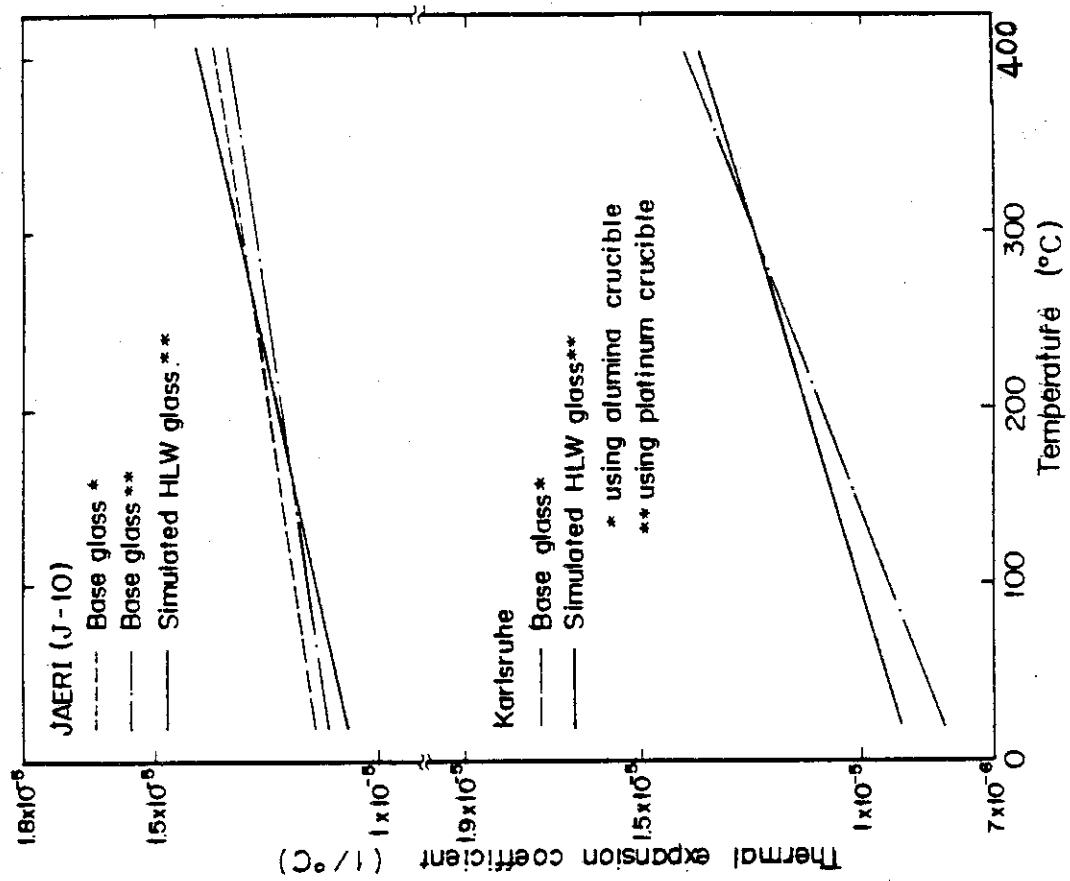


Fig. 13 Thermal expansion coefficient of glasses vs. temperature

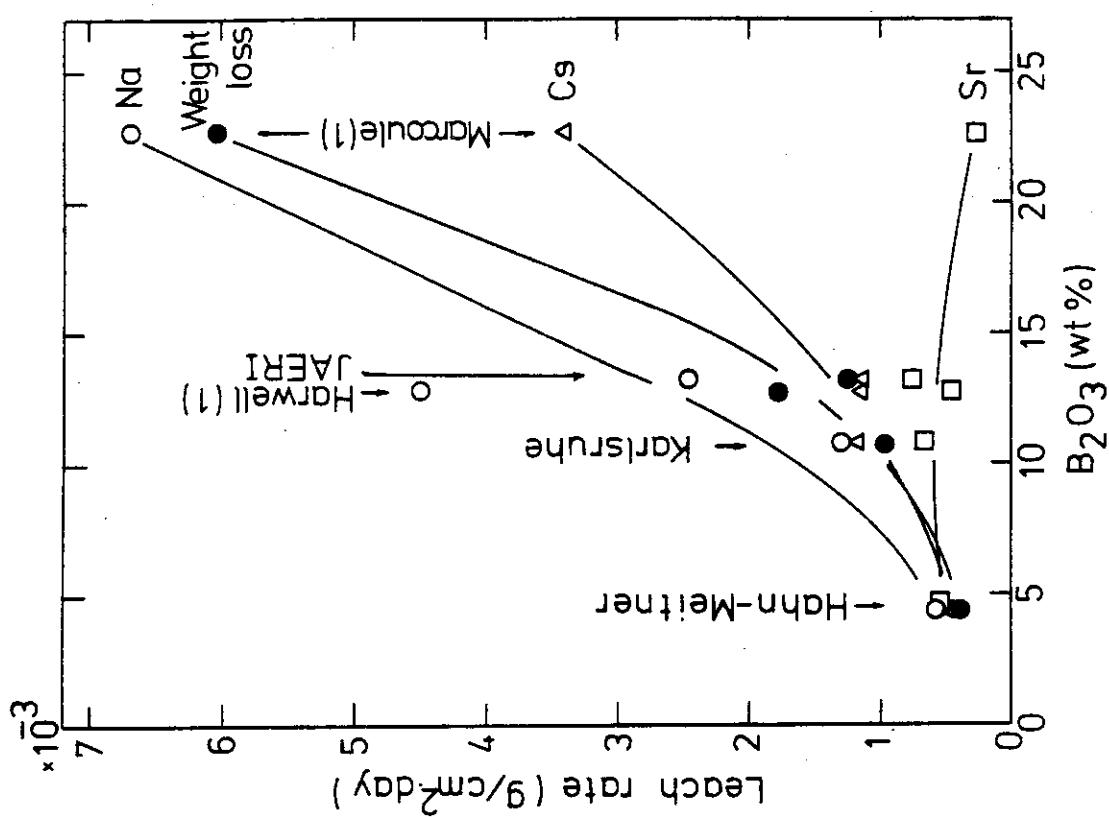


Fig. 14-1 The effect of B_2O_3 in the base glass on the leach rate.

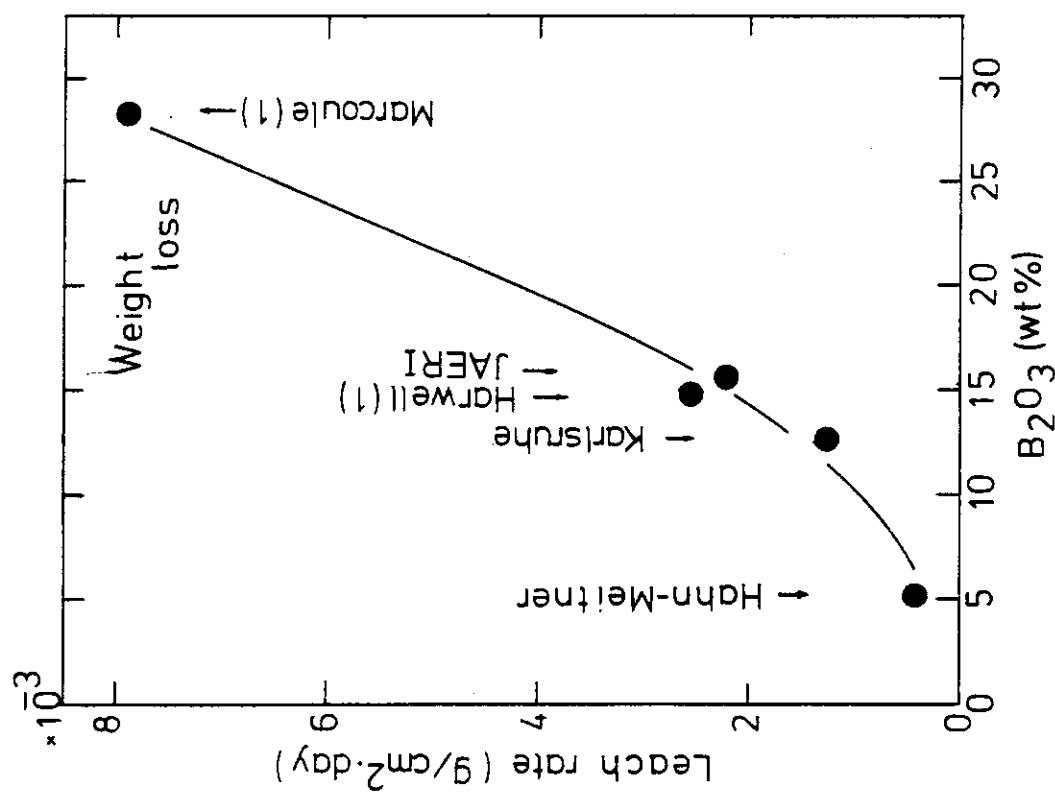
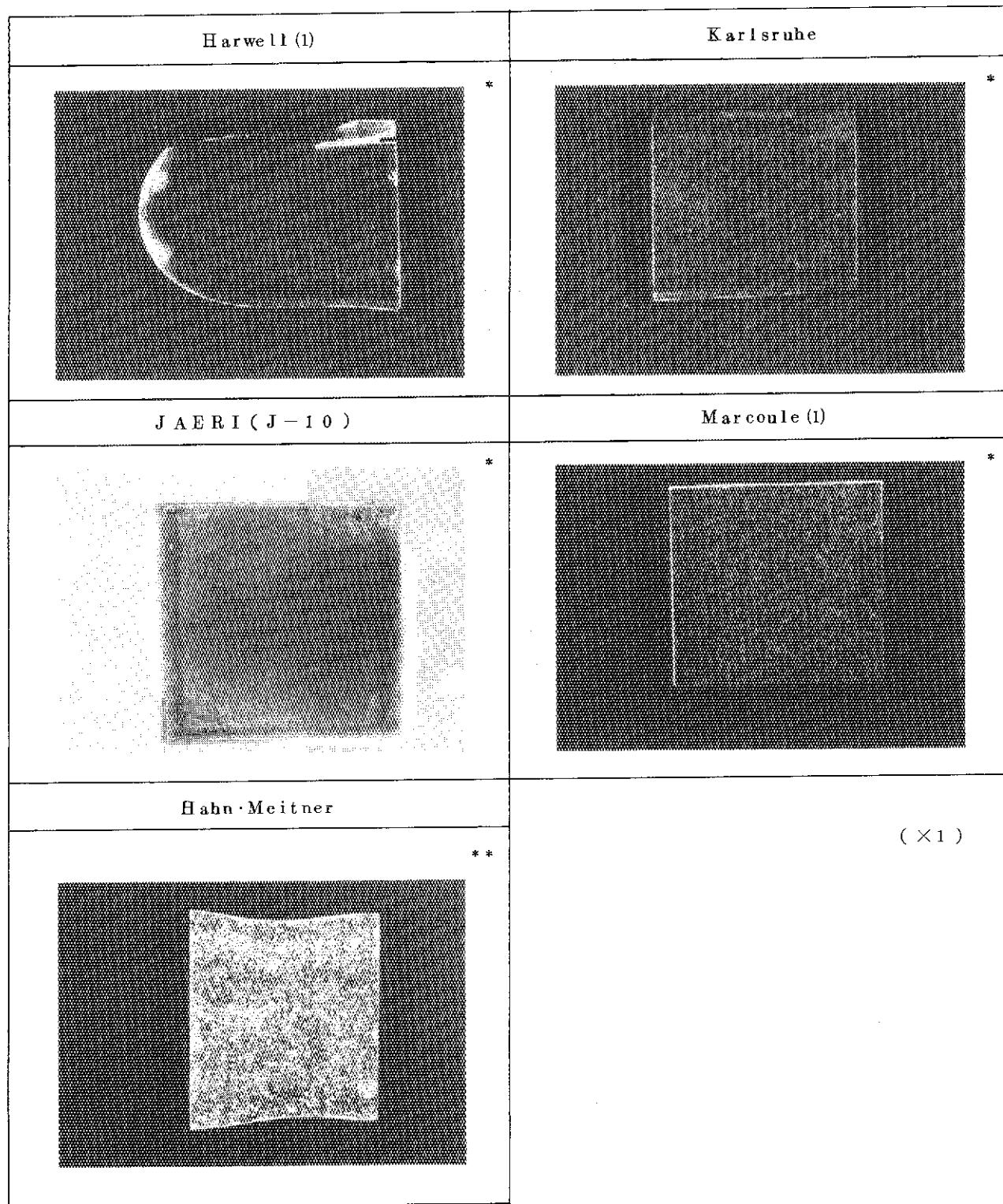


Fig. 14-2 The effect of B_2O_3 in the simulated HLW glass on the leach rate.



* melting : $1200^{\circ}\text{C} \times 2\text{ hrs}$, annealing $500^{\circ}\text{C} \times 2\text{ hrs}$, cooling rate $30^{\circ}\text{C}/\text{hr}$

** melting : $1350^{\circ}\text{C} \times 2\text{ hrs}$, annealing $600^{\circ}\text{C} \times 2\text{ hrs}$, cooling rate $30^{\circ}\text{C}/\text{hr}$

Photo - 1 Seed in base glasses

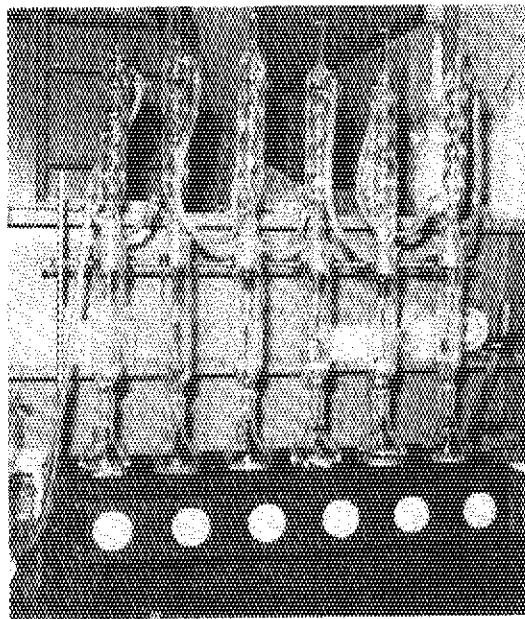


Photo - 2 Soxhlet leach test apparatus

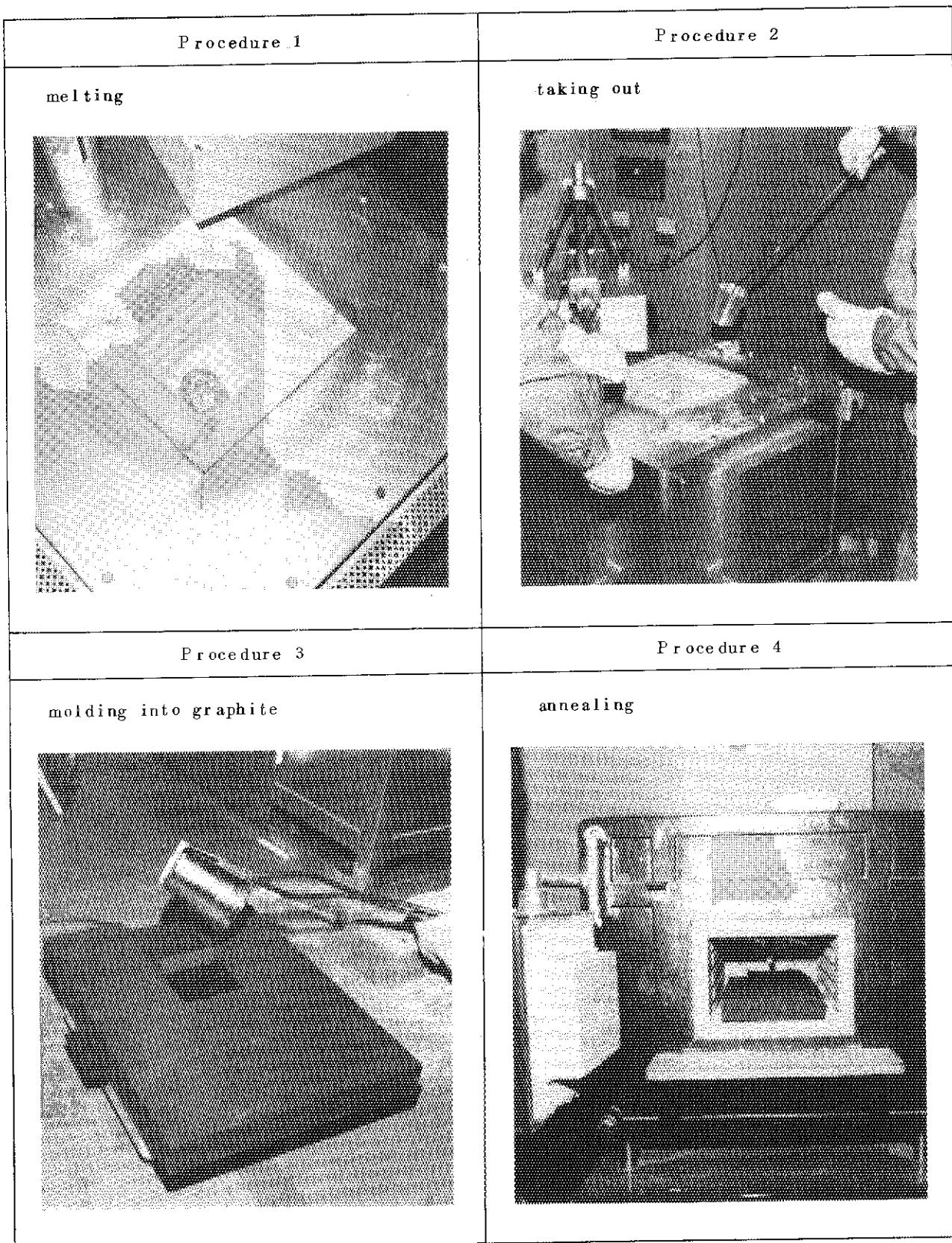


Photo - 3 Melting procedure of simulated HLW glass

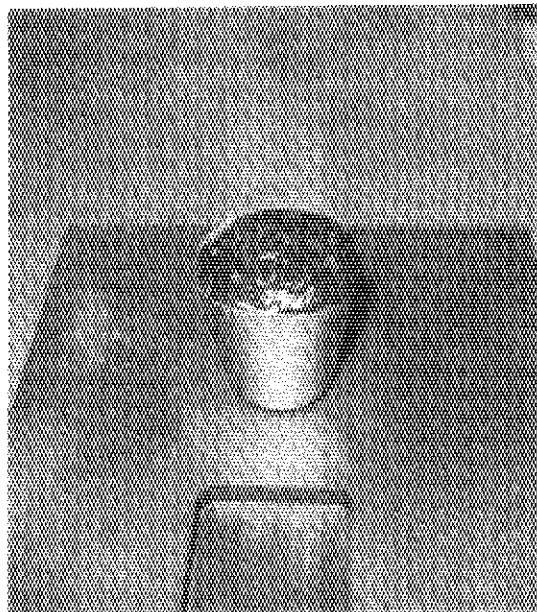


Photo - 4 Melting aspect of JAERI (J - 10)
(taking out at 700°C)

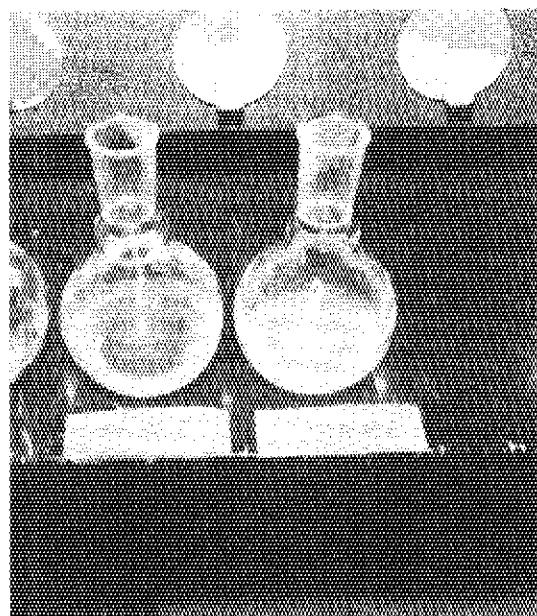


Photo - 5 Extracted liquid sample aspect after leach test
of JAERI (J - 10) and Hahn Meitner

付録：天然ゼオライトの組成およびガラス原料の調合計算表を示す。

Table 26. Composition of natural zeolite.

| Component | Analytical | Final composition | Amount after first firing | Amount after second firing |
|--------------------------------|------------|-------------------|---------------------------|----------------------------|
| SiO ₂ | 63.90 % | 73.53 % | 65.81 % | 77.60 % |
| Al ₂ O ₃ | 5.89 | 7.05 | 6.07 | 7.15 |
| Fe ₂ O ₃ | 3.15 | 3.77 | 3.24 | 3.82 |
| MgO | 2.49 | 2.98 | 2.56 | 3.02 |
| CaO | 1.60 | 1.92 | 1.65 | 1.95 |
| K ₂ O | 1.90 | 2.28 | 1.96 | 2.31 |
| Na ₂ O | 2.00 | 2.40 | 2.06 | 2.43 |
| MnO | 0.09 | 0.11 | 0.09 | 0.11 |
| P ₂ O ₅ | 1.81 | 2.17 | 1.86 | 2.20 |
| TiO ₂ | 0.14 | 0.17 | 0.14 | 0.17 |
| others | 0.57 | 0.68 | 0.59 | 0.69 |
| Ig. Loss | 16.50 | 0 | 14.00 | 1.40 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |

Table 27. Recipe of Marcoule(1) base glass.

| Reagent | Mixing ratio | glass composition (%) | SiO ₂ | B ₂ O ₃ | Na ₂ O |
|---|--------------|------------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------|
| | | Correction factor (Volatile) | 60.56 | 26.39 | 13.05 |
| | | (Corrected) | 60.56 | 28.50 | 13.11 |
| SiO ₂ * | 60.65 | | 60.56 | | |
| Na ₂ B ₄ O ₇ | 32.90 | | | 22.80 | 10.10 |
| H ₃ BO ₃ | 10.11 | | | | 5.70 |
| Na ₂ CO ₃ | 5.15 | | | | 3.01 |
| Total | 108.81 | | 60.56 | 28.50 | 13.11 |

* Reagent purity = 0.9985

$$R = \frac{\sum_i (\text{Weight of oxides})_i}{\sum_i (\text{Weight of reagents})_i} = 93.69 \text{ (%)}$$

Table 28. Recipe of Hahn-Meiter base glass.

| Reagent | Mixing ratio | SiO ₂ (%)* | B ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Li ₂ O | Na ₂ O | MgO | CaO | BaO | TiO ₂ | ZrO ₂ | As ₂ O ₃ | ZnO | | |
|---|--------------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|------|------|------|------------------|------------------|--------------------------------|------|------|-------------|
| | | Corrected (Volatile) | Corrected | 43.40 | 5.62 | 12.90 | 1.21 | 1.41 | 1.80 | 4.80 | 18.10 | 3.50 | 1.00 | 0.60 | 6.10 |
| SiO ₂ * | 43.50 | | 43.40 | | | | | | | | | | | | |
| Na ₂ B ₄ O ₇ | 4.59 | | | | | 3.18 | | | | 1.41 | | | | | |
| H ₃ BO ₃ | 4.33 | | | | | | 2.44 | | | | | | | | |
| Al(OH) ₃ | 6.12 | | | | | | | 4.00 | | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 8.90 | | | | | | 8.90 | | | | | | | | |
| Li ₂ CO ₃ | 3.46 | | | | | | | 1.21 | | | | | | | |
| MgCO ₃ | 3.77 | | | | | | | | 1.80 | | | | | | |
| CaCO ₃ | 8.57 | | | | | | | | | 4.80 | | | | | |
| BaCO ₃ | 23.29 | | | | | | | | | | 18.10 | | | | |
| TiO ₂ | 3.50 | | | | | | | | | | | 3.50 | | | |
| ZrO ₂ | 1.00 | | | | | | | | | | | 1.00 | | | |
| As ₂ O ₃ | 0.61 | | | | | | | | | | | | 0.61 | | |
| ZnO | 6.10 | | | | | | | | | | | | | 6.10 | |
| Total | 117.74 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | 43.40 | 5.62 | 12.90 | 1.21 | 1.41 | 1.80 | 4.80 | 18.10 | 3.50 | 1.00 | 0.61 | 6.10 | R = 85.30 % |

* Reagent purity = 0.9985

Table 29. Recipe of Karlsruhe base glass.

| Reagent | Mixing ratio | Glass composition (%) | | SiO ₂ | B ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Li ₂ O | Na ₂ O | MgO | CaO | BaO |
|---|--------------|-----------------------|------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|------|------|------|
| | | Corrected | (Volatile) | 57.53 | 12.59 | 1.64 | 5.53 | 10.00 | 5.41 | 2.59 | 4.71 |
| SiO ₂ * | 57.62 | 57.53 | | | | | | | | | |
| Na ₂ B ₄ O ₇ | 15.70 | | 10.88 | | | | | | | 4.82 | |
| H ₃ BO ₃ | 4.82 | | | 2.72 | | | | | | | |
| Na ₂ CO ₃ | 8.94 | | | | 5.23 | | | | | | |
| Li ₂ CO ₃ | 15.89 | | | | | 5.56 | | | | | |
| Al(OH) ₃ | 2.51 | | | | | | 1.64 | | | | |
| CaCO ₃ | 4.63 | | | | | | | 5.41 | | 2.59 | |
| MgCO ₃ | 11.32 | | | | | | | | 5.41 | | |
| TiO ₂ | 4.71 | | | | | | | | 4.71 | | |
| Total | 126.14 | | | 57.53 | 13.60 | 1.64 | 5.56 | 10.05 | 5.41 | 2.59 | 4.71 |

* Reagent purity = 0.9985

R = 80.10 %

Table 30. Recipe of JAERI(J-10) base glass.

| Reagent | mixing ratio | Corrective factor (Volatile) | SiO ₂ | B ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | CaO | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | Fe ₂ O ₃ | MnO | |
|---|--------------|---------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|------|------|
| | | (%) | 44.51 | 15.14 | 4.10 | 21.95 | 1.32 | 1.73 | 7.67 | 0.07 | 1.26 | 2.19 | 0.06 |
| Zeolite | 58.16 | 44.51 | 4.10 | 1.40 | 1.32 | 1.73 | 1.12 | 0.07 | 1.26 | 2.19 | 0.06 | | |
| Na ₂ B ₄ O ₇ | 18.17 | 13.08 | | | | | | | | | | | |
| H ₃ BO ₃ | 5.80 | 5.79 | | | | | | | | | | | |
| Na ₂ CO ₃ | 25.42 | 3.27 | | | | | | | | | | | |
| CaCO ₃ | 11.70 | 14.87 | | | | | | | | | | | |
| Total | 119.95 | 44.51 | 16.35 | 4.10 | 22.06 | 1.32 | 1.73 | 7.67 | 0.07 | 1.26 | 2.19 | 0.06 | |

R = 93.69 %

Table 31. Recipe of Harwell(1) base glass.

| Reagent mixing ratio | Glass composition | | SiO ₂ | B ₂ O ₃ | LiO ₂ | Na ₂ O |
|---|---------------------------------|-------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------------------|
| | (%) | | 68.49 | 14.97 | 5.37 | 11.17 |
| | Corrective factor (Volatile) | | | 1.08 | 1.005 | 1.005 |
| | | (Corrected) | 68.49 | 16.17 | 5.40 | 11.23 |
| SiO ₂ * | 68.59 | | 68.49 | | | |
| Na ₂ B ₄ O ₇ | 16.87 | | | 12.94 | | 5.73 |
| H ₃ BO ₃ | 5.73 | | | 3.23 | | |
| Na ₂ CO ₃ | 9.40 | | | | | 5.50 |
| Li ₂ CO ₃ | 15.43 | | | | 5.40 | |
| Total | 117.82 | | 68.49 | 16.17 | 5.40 | 11.23 |

* reagent purity = 0.9985

R = 86.00 %