

JAERI-M  
90-225

アクチニド核種添加ガラス固化体の密度変化挙動

1990年12月

稲垣八穂広\*・馬場 恒孝・松本征一郎・森川 公私\*\*  
村岡 進・田代 晋吾・古屋 廣高\*

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）にて、お申し込みください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1990

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 ニッセイエプロ株式会社

アクチニド核種添加ガラス固化体の密度変化挙動

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

稲垣八穂広\*・馬場 恒孝・松本征一郎・森川 公私\*\*  
村岡 一進・田代 晋吾<sup>+</sup>・古屋 廣高\*

(1990年11月27日受理)

アクチニド核種をドーピングし、内部 $\alpha$ 線照射した廃棄物ガラス固化体について、200℃から500℃の温度範囲で照射後焼鈍を行い焼鈍による固化体の密度変化挙動を調べた。等時焼鈍の結果、450℃以下の温度では密度は焼鈍温度と共に増加した(最大0.25%)。一方、450℃以上ではガラス転移温度域に近づいたことにより焼鈍前に比べて密度は大きく減少した。また、等温焼鈍の結果、450℃以下のどの温度においても焼鈍初期の5時間以内で密度が急激に増加し、その後各温度に対応した平衡密度に近づく傾向が観察された。これらの実験結果を解釈するために固化体中でのヘリウムバブルの形成、成長及び照射によるガラスネットワークの歪の回復を基にしたモデルを考案しその計算結果と実験結果を比較検討した。

---

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方字白根2-4

+ 実用燃料試験室

\* 九州大学

\*\* 三菱金属㈱

Density Phenomena of an Actinide-Doped  
Borosilicate Waste Glass

Yaohiro INAGAKI\*, Tsunetaka BANBA, Seiichiro MATSUMOTO  
Kosi MORIKAWA\*\*, Susumu MURAOKA, Singo TASHIRO<sup>+</sup>  
and Hirotaka FURUYA\*

Department of Environmental Safety Research  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received November 27, 1990)

The effects of annealing treatment in the temperature range from 200°C to 500°C on the density of an alpha-irradiated borosilicate waste glass were studied by the method of post-irradiation annealing. In isochronal annealing increases in density were observed at annealing temperatures below 450°C. Conversely above that temperature the density decreased because of transition temperature range of the waste glass. The density in isothermal annealing increased rapidly in the initial 5 hours and approached to its equilibrium value at each temperature. The implication of these results were discussed using the model on the basis of the formation of helium bubbles in the glass and the recovery of network distortion.

Keywords: Density, Actinides, Waste Glass, Annealing, Helium Bubble,  
Distortion, Alpha-Irradiation

---

+ Department of Reactor Fuel Examination

\* Kyushu University

\*\* Mitsubishi Metal Co.

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 実 験 .....	1
2.1 試 料 .....	1
2.2 密度測定 .....	2
2.3 焼 鈍 .....	2
3. 結 果 .....	2
4. 考 察 .....	3
4.1 ヘリウムの挙動 .....	3
4.2 密度変化挙動の解析 .....	3
5. ま と め .....	5
謝 辞 .....	6
参考文献 .....	6

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental .....	1
2.1 Sample preparation .....	1
2.2 Density measurement .....	2
2.3 Annealing treatment .....	2
3. Results .....	2
4. Discussion .....	3
4.1 Helium behavior in irradiated waste glass .....	3
4.2 Analysis of density phenomena of irradiated waste glass .....	3
5. Conclusion .....	5
Acknowledgements .....	6
References .....	6

## 1. はじめに

高レベル放射性廃液ガラス固化体は長期間の処分期間中に封じ込めた放射性核種の崩壊により照射を受け諸特性が変化する。アクチニド元素の $\alpha$ 崩壊では $\alpha$ 粒子、反跳核により照射を受けるとともに1崩壊あたり1個のヘリウムが生成されガラス固化体中に蓄積されてゆく。処理後数千年以上経過するとヘリウムの溶解量は溶解度の数百倍から数千倍に達し固化体の体積、強度等の諸特性に大きな影響を与える可能性がある<sup>1),2)</sup>。

これまでに著者らはガラス固化体中のヘリウムの挙動を解明するために、短半減期のアクチニド核種、<sup>244</sup>Cm及び<sup>238</sup>Puをドーピングして処理後約10万年の $\alpha$ 線照射線量に相当するまで加速照射したガラス固化体を用いてその固化体試料からのヘリウムの放出実験を行った。その結果、ヘリウムの挙動は固化体中の拡散とともに照射欠陥、バブル等への捕獲(トラップ)と再固溶という現象を考慮する必要のあることが明らかになるとともに、このトラップを考慮した拡散方程式を用いてヘリウムの放出挙動を非常によく説明できることがわかった<sup>3)</sup>。

本報告では、上記のヘリウムの挙動が大きく影響すると考えられる固化体の密度変化についての実験結果及びモデル化の検討結果を述べる。実験は前回のヘリウム放出実験と同一照射条件の固化体試料を300℃～500℃の温度範囲で焼鈍し、固化体の密度変化を焼鈍温度、焼鈍時間の関数として求めた。その結果を基に照射後試料の焼鈍による密度変化挙動を推定するモデルを作成、計算し、固化体の密度変化に及ぼすヘリウム挙動の影響及びそれ以外の要因についても検討した。

## 2. 実 験

### 2.1 試 料

原研WASTEFにおいてガラス固化体の耐久性に対する $\alpha$ 崩壊の影響を短時間で調べるための実験( $\alpha$ 加速試験)用に作製したガラス固化体試料<sup>4)</sup>を用いた。作製条件は、まず非放射性的の模擬廃棄物ガラス固化体粉末とキュリウム及びプルトニウム酸化物粉末の混合粉末を白金るつぼ中で1150℃2時間の熔融を行ない、その後1000℃までは150℃/hrで、500℃までは40℃/hrで冷却する。500℃で2時間保持した後、200℃までは20℃/hrで冷却、200℃から室温までは自然放冷するというものである。固化体の組成をTable 1に示す。この固化体は、模擬高レベル廃棄物を23.2wt%含有する組成に調製した。模擬廃棄物はJW-A<sup>5)</sup>を基本とし、固化体中での $\alpha$ 崩壊個数の加速用に添加したキュリウム酸化物及びプルトニウム酸化物の固化体中での重量比4.00wt%は、実際のガラス固化体で予想されるアクチニド酸化物の含有率(0.9wt%)及び希土類元素の酸化物含有率を均等比で減じた比率(3.1wt%)に合わせることで補正した。使用したキュリウム及びプルトニウム酸化物の、米国オークリッジ研究所(ORNL)から購入時に入手した組成データ

## 1. はじめに

高レベル放射性廃液ガラス固化体は長期間の処分期間中に封じ込めた放射性核種の崩壊により照射を受け諸特性が変化する。アクチニド元素の $\alpha$ 崩壊では $\alpha$ 粒子、反跳核により照射を受けるとともに1崩壊あたり1個のヘリウムが生成されガラス固化体中に蓄積されてゆく。処理後数千年以上経過するとヘリウムの溶解量は溶解度の数百倍から数千倍に達し固化体の体積、強度等の諸特性に大きな影響を与える可能性がある<sup>1),2)</sup>。

これまでに著者らはガラス固化体中のヘリウムの挙動を解明するために、短半減期のアクチニド核種、<sup>244</sup>Cm及び<sup>238</sup>Puをドーピングして処理後約10万年の $\alpha$ 線照射線量に相当するまで加速照射したガラス固化体を用いてその固化体試料からのヘリウムの放出実験を行った。その結果、ヘリウムの挙動は固化体中の拡散とともに照射欠陥、バブル等への捕獲(トラップ)と再固溶という現象を考慮する必要のあることが明らかになるとともに、このトラップを考慮した拡散方程式を用いてヘリウムの放出挙動を非常によく説明できることがわかった<sup>3)</sup>。

本報告では、上記のヘリウムの挙動が大きく影響すると考えられる固化体の密度変化についての実験結果及びモデル化の検討結果を述べる。実験は前回のヘリウム放出実験と同一照射条件の固化体試料を300℃～500℃の温度範囲で焼鈍し、固化体の密度変化を焼鈍温度、焼鈍時間の関数として求めた。その結果を基に照射後試料の焼鈍による密度変化挙動を推定するモデルを作成、計算し、固化体の密度変化に及ぼすヘリウム挙動の影響及びそれ以外の要因についても検討した。

## 2. 実 験

### 2.1 試 料

原研WASTEFにおいてガラス固化体の耐久性に対する $\alpha$ 崩壊の影響を短時間で調べるための実験( $\alpha$ 加速試験)用に作製したガラス固化体試料<sup>4)</sup>を用いた。作製条件は、まず非放射性的の模擬廃棄物ガラス固化体粉末とキュリウム及びプルトニウム酸化物粉末の混合粉末を白金るつぼ中で1150℃2時間の熔融を行ない、その後1000℃までは150℃/hrで、500℃までは40℃/hrで冷却する。500℃で2時間保持した後、200℃までは20℃/hrで冷却、200℃から室温までは自然放冷するというものである。固化体の組成をTable 1に示す。この固化体は、模擬高レベル廃棄物を23.2wt%含有する組成に調製した。模擬廃棄物はJW-A<sup>5)</sup>を基本とし、固化体中での $\alpha$ 崩壊個数の加速用に添加したキュリウム酸化物及びプルトニウム酸化物の固化体中での重量比4.00wt%は、実際のガラス固化体で予想されるアクチニド酸化物の含有率(0.9wt%)及び希土類元素の酸化物含有率を均等比で減じた比率(3.1wt%)に合わせることで補正した。使用したキュリウム及びプルトニウム酸化物の、米国オークリッジ研究所(ORNL)から購入時に入手した組成データ

を基に計算した固化体作製時(1983年8月5日)における同位体組成をTable 2, Table 3に示す。 $^{244}\text{Cm}$ 及び $^{238}\text{Pu}$ の放射エネルギーはそれぞれ $3.08 \times 10^{12}\text{Bq}$ ,  $3.07 \times 10^{11}\text{Bq}$ であった。試料中での放射能濃度で表すと $^{244}\text{Cm}$ は $4.55 \times 10^{10}\text{Bq/g-glass}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ は $4.53 \times 10^9\text{Bq/g-glass}$ になり、実験時における照射線量は $1.7 \times 10^{19} \alpha/\text{cm}^3$ となった。この線量は33,000MWD/MTUの燃焼度の使用済み燃料再処理廃液ガラス固化体で処理後約10万年の値に相当する<sup>3)</sup>。E-DEP-1コードを用いて計算したはじき出し原子数は $\alpha$ 崩壊あたり1380であり<sup>6)</sup>、この試料の照射線量は、1原子あたりの平均はじき出し原子数に換算すると0.28dpaとなる。本実験で使用した試料は、円盤状固化体から超音波ディスクカッター(Gatan社製, model 601)で抜き取った $3.0\text{mm}\phi \times 1.0\text{mm}$ 及び $3.0\text{mm}\phi \times 2.0\text{mm}$ の2種類とした。

## 2.2 密度測定

密度測定はWASTEFグローブボックス内で重液を用いた浮沈法により行なった。密度測定の概略をFig. 1に示す。重液には1,1,2,2-テトラブromoエタンと $\alpha$ -ブromoナフタレンの混合液を用いた。重液密度の温度依存性は $20^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ の温度範囲でピクノメーター法により決定した。その結果、重液密度と温度の関係は次式で示すことができた。

$$\rho = 2.8177 - 2.089 \times 10^{-3}T \quad [\text{g}/\text{cm}^3]$$

ここで $\rho$ は重液の密度、 $T$ は重液の温度( $^\circ\text{C}$ )である。密度測定時の重液の温度はサーミスターにより測定した。

## 2.3 焼鈍

WASTEFホットセル内で固化体試料の焼鈍を行なった。焼鈍は各温度に保った電気炉内に試料を投入し、所定の時間保持後、炉外に取り出し室温まで急冷する方法で行なった。まず初めに等時焼鈍を行なった。温度範囲は $200 \sim 500^\circ\text{C}$ 、焼鈍時間は1時間であった。焼鈍後試料の密度測定を行ない密度変化の温度依存性を調べた。

次に等温焼鈍を行なった。焼鈍温度は $300, 400, 450, 500^\circ\text{C}$ 、焼鈍時間は最大24時間であった。同じく焼鈍後試料の密度測定を行ない密度変化の時間依存性を調べた。

## 3. 結 果

1時間等時焼鈍の密度変化結果をFig. 2に示す。試料は焼鈍温度の上昇とともにわずかに収縮し、 $200 \sim 450^\circ\text{C}$ の温度範囲では明確なピークは見られなかった。よってこの温度範囲では金属試料に見られる様な特別な回復段階(回復ステージ)<sup>7)</sup>は存在しないものと考えられる。しかし $450^\circ\text{C}$ 以上では急激に膨張した。この急激な膨張は未照射のガラス固化体(本実験試料とは組成



を基に計算した固化体作製時(1983年8月5日)における同位体組成をTable 2, Table 3に示す。 $^{244}\text{Cm}$ 及び $^{238}\text{Pu}$ の放射エネルギーはそれぞれ $3.08 \times 10^{12}\text{Bq}$ ,  $3.07 \times 10^{11}\text{Bq}$ であった。試料中での放射能密度で表すと $^{244}\text{Cm}$ は $4.55 \times 10^{10}\text{Bq/g-glass}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ は $4.53 \times 10^9\text{Bq/g-glass}$ になり、実験時における照射線量は $1.7 \times 10^{19} \alpha/\text{cm}^3$ となった。この線量は33,000MWD/MTUの燃焼度の使用済み燃料再処理廃液ガラス固化体で処理後約10万年の値に相当する<sup>3)</sup>。E-DEP-1コードを用いて計算したはじき出し原子数は $\alpha$ 崩壊あたり1380であり<sup>6)</sup>、この試料の照射線量は、1原子あたりの平均はじき出し原子数に換算すると0.28dpaとなる。本実験で使用した試料は、円盤状固化体から超音波ディスクカッター(Gatan社製, model 601)で抜き取った $3.0\text{mm}\phi \times 1.0\text{mm}$ 及び $3.0\text{mm}\phi \times 2.0\text{mm}$ の2種類とした。

## 2.2 密度測定

密度測定はWASTEFグローブボックス内で重液を用いた浮沈法により行なった。密度測定の概略をFig. 1に示す。重液には1,1,2,2-テトラブromoエタンと $\alpha$ -ブromoナフタレンの混合液を用いた。重液密度の温度依存性は $20^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ の温度範囲でピクノメーター法により決定した。その結果、重液密度と温度の関係は次式で示すことができた。

$$\rho = 2.8177 - 2.089 \times 10^{-3}T \quad [\text{g/cm}^3]$$

ここで $\rho$ は重液の密度、 $T$ は重液の温度( $^\circ\text{C}$ )である。密度測定時の重液の温度はサーミスターにより測定した。

## 2.3 焼鈍

WASTEFホットセル内で固化体試料の焼鈍を行なった。焼鈍は各温度に保った電気炉内に試料を投入し、所定の時間保持後、炉外に取り出し室温まで急冷する方法で行なった。まず初めに等時焼鈍を行なった。温度範囲は $200 \sim 500^\circ\text{C}$ 、焼鈍時間は1時間であった。焼鈍後試料の密度測定を行ない密度変化の温度依存性を調べた。

次に等温焼鈍を行なった。焼鈍温度は $300, 400, 450, 500^\circ\text{C}$ 、焼鈍時間は最大24時間であった。同じく焼鈍後試料の密度測定を行ない密度変化の時間依存性を調べた。

## 3. 結 果

1時間等時焼鈍の密度変化結果をFig. 2に示す。試料は焼鈍温度の上昇とともにわずかに収縮し、 $200 \sim 450^\circ\text{C}$ の温度範囲では明確なピークは見られなかった。よってこの温度範囲では金属試料に見られる様な特別な回復段階(回復ステージ)<sup>7)</sup>は存在しないものと考えられる。しかし $450^\circ\text{C}$ 以上では急激に膨張した。この急激な膨張は未照射のガラス固化体(本実験試料とは組成

が僅かに異なるガラス)の焼鈍でも観察されており<sup>8)</sup>, 焼鈍温度がガラス転移温度に近づいたためと考えられる。また, 試料サイズによる密度変化の違いはみられなかった。

次に等温焼鈍の密度変化結果をFig. 3からFig. 5に示す。300, 400, 450 °Cでは焼鈍初期の数時間で急激に収縮し, その後緩やかに収縮した。500 °Cでは焼鈍中に試料表面が軟化によって変形する等の現象が観察され, 試料密度のデータに再現性のある結果が得られなかった。

## 4. 考 察

### 4.1 ヘリウムの挙動

すでに行なった照射後ガラス固化体からのヘリウムの放出実験より, ヘリウムの挙動は固化体中の拡散とともに照射欠陥, バブル等への捕獲(トラップ), 再固溶という現象を考慮した次式で表されることがわかった<sup>3)</sup>。この式は円柱状固化体試料について表したものである。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{He}} \left\{ \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right\} - gC + bM \quad (1)$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} = gC - bM \quad (2)$$

ここで,  $C$  [ $\text{m}^{-3}$ ] は固化体中のヘリウム濃度,  $D_{\text{He}}$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] はヘリウムの拡散係数,  $g$  [ $\text{s}^{-1}$ ],  $b$  [ $\text{s}^{-1}$ ] はそれぞれヘリウムがバブルにトラップされる過程及びバブルから固体に再固溶する過程の速度定数,  $M$  [ $\text{m}^{-3}$ ] は固化体単位体積中に存在する欠陥やバブルにトラップされたヘリウム原子の数である。(1), (2)式を用いてヘリウム放出実験の結果を最適化することにより, それぞれの焼鈍温度における $D_{\text{He}}$ ,  $g$ ,  $b$ の値が求められている。Table 4にその結果を示す。

### 4.2 密度変化挙動の解析

密度変化に関する実験結果の解析において, まず初めに上述のトラップされたヘリウム原子の数 $M$ が全てヘリウムバブル形成に寄与するものと仮定し, 解析を試みた(Trapping model)。固化体中の応力を無視すると, バブル中のヘリウム圧力 $p$  [Pa]と固化体の表面張力 $r$  [ $\text{J}/\text{m}^3$ ]及び時間 $t$  [s]におけるバブル半径 $R(t)$  [m]の関係は次式で与えられる。

$$p = \frac{2r}{R(t)} \quad (3)$$

また, 時間 $t$ での1個のバブル中に含まれるヘリウム原子の数 $m(t)$ は次式で表される。

が僅かに異なるガラス)の焼鈍でも観察されており<sup>2)</sup>, 焼鈍温度がガラス転移温度に近づいたためと考えられる。また, 試料サイズによる密度変化の違いはみられなかった。

次に等温焼鈍の密度変化結果をFig. 3からFig. 5に示す。300, 400, 450 °Cでは焼鈍初期の数時間で急激に収縮し, その後緩やかに収縮した。500 °Cでは焼鈍中に試料表面が軟化によって変形する等の現象が観察され, 試料密度のデータに再現性のある結果が得られなかった。

## 4. 考 察

### 4.1 ヘリウムの挙動

すでに行なった照射後ガラス固化体からのヘリウムの放出実験より, ヘリウムの挙動は固化体中の拡散とともに照射欠陥, バブル等への捕獲(トラップ), 再固溶という現象を考慮した次式で表されることがわかった<sup>3)</sup>。この式は円柱状固化体試料について表したものである。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{He}} \left\{ \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right\} - gC + bM \quad (1)$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} = gC - bM \quad (2)$$

ここで,  $C$  [ $\text{m}^{-3}$ ] は固化体中のヘリウム濃度,  $D_{\text{He}}$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] はヘリウムの拡散係数,  $g$  [ $\text{s}^{-1}$ ],  $b$  [ $\text{s}^{-1}$ ] はそれぞれヘリウムがバブルにトラップされる過程及びバブルから固体に再固溶する過程の速度定数,  $M$  [ $\text{m}^{-3}$ ] は固化体単位体積中に存在する欠陥やバブルにトラップされたヘリウム原子の数である。(1), (2)式を用いてヘリウム放出実験の結果を最適化することにより, それぞれの焼鈍温度における $D_{\text{He}}$ ,  $g$ ,  $b$ の値が求められている。Table 4にその結果を示す。

### 4.2 密度変化挙動の解析

密度変化に関する実験結果の解析において, まず初めに上述のトラップされたヘリウム原子の数 $M$ が全てヘリウムバブル形成に寄与するものと仮定し, 解析を試みた(Trapping model)。固化体中の応力を無視すると, バブル中のヘリウム圧力 $p$  [Pa]と固化体の表面張力 $r$  [ $\text{J}/\text{m}^3$ ]及び時間 $t$  [s]におけるバブル半径 $R(t)$  [m]の関係は次式で与えられる。

$$p = \frac{2r}{R(t)} \quad (3)$$

また, 時間 $t$ での1個のバブル中に含まれるヘリウム原子の数 $m(t)$ は次式で表される。

$$m(t) = \frac{pV}{k_B T} \quad (4)$$

ここで、 $V$ はバブルの体積 [ $m^3$ ]、 $T$ はバブル中の温度 [K]、 $k_B$ はボルツマン定数 [J/K] である。これより

$$m(t) = \frac{pV}{k_B T} = \frac{r}{k_B T} \cdot \frac{8}{3} \pi R(t)^3 \quad (4')$$

よって、固化体単位体積中のバブルに含まれるヘリウム原子の数は、 $N$ を固化体単位体積中のバブルの数 [bubbles/ $m^3$ ] として次式で表される。

$$M(t) = m(t)N = \frac{rN}{k_B T} \cdot \frac{8}{3} \cdot \pi R(t)^3 \quad (5)$$

4.1節で述べたHe放出実験より $M(t)$ が求められているので、 $N$ 、 $r$ の値が決定されればバブル半径 $R(t)$ が求められる。

次に固化体の体積変化率は $R(t)$ を用いて次のように表される。

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{4}{3} \cdot \pi R(t)^3 N \quad (6)$$

よって、バブル形成による固化体の密度変化は次式で表される。

$$\rho_{tr}(t) = \frac{\rho_0}{1 + (4/3) \pi R(t)^3 N} \quad (7)$$

ここで $\rho_0$ はバブルを含まない固化体の密度 [ $g/cm^3$ ]、即ち照射前の固化体密度である。しかしながら、本実験ではこの値の測定が不可能ということで焼鈍時間を十分長くした時の密度 $\rho(\infty)$ を計算に使用した。また、ガラス固化体に関する他の研究結果<sup>9,10)</sup>より $N = 1 \times 10^{18}$  [bubbles/ $m^3$ ]、 $r = 2$  [J/ $m^3$ ]とし、これらの値が温度により変化しないとして(7)式より $\rho_{tr}(t)$ を求めた。その計算結果をFig.6~Fig.8に点線(trapping model)で示す。いずれの温度でも、このtrapping modelによる計算結果は実験値に比べ、かなり小さい密度になることを示しており、このモデルでは $\alpha$ 崩壊によって生じたガラスの密度変化の焼鈍による回復現象を完全には説明できないことがわかる。

密度変化の要因としては、ヘリウムバブル以外に照射欠陥によるガラス母相の歪とその熱的回復が挙げられる。そこで次にこの母相歪による密度変化の熱的回復について検討する(distortion model)。照射欠陥の熱的回復が単一過程で起こるとすれば欠陥濃度 $n(t)$ は一般に次式で表される<sup>11)</sup>。

$$n(t) = n_0 \cdot \exp(-\beta t) \quad (8)$$

ここで $t$ は焼鈍時間、 $n_0$ は $t = 0$ における欠陥濃度、 $\beta$ は回復速度に関する係数である。欠陥に

よる密度変化量 $\Delta\rho$ が欠陥濃度 $n$ に比例すると仮定すれば焼鈍時間 $t$ における密度 $\rho(t)$ は(8)式を用いて次のように表さる。

$$\begin{aligned}\rho(t) &= \rho(\infty) - \Delta\rho(t) \\ &= \rho(\infty) - \Delta\rho(0) \cdot \{\exp(-Bt)\}\end{aligned}\quad (9)$$

ここで $\rho(\infty)$ は焼鈍時間無限大のときの密度であり欠陥濃度ゼロのときの密度に対応する。また、 $\Delta\rho(0)$ は $t=0$ のときの密度変化量であり、 $B$ は回復速度に関する係数である。 $\rho_b$ を $t=0$ のときの密度とすれば $\rho(\infty) = \rho_b + \Delta\rho(0)$ より(9)式は次のようになる。

$$\begin{aligned}\rho(t) &= \rho_b + \Delta\rho(0)[1 - \{\exp(-Bt)\}] \\ &= \rho_b + \{\rho(\infty) - \rho_b\}[1 - \{\exp(-Bt)\}]\end{aligned}\quad (10)$$

以上より母相歪の熱的回復による密度変化は次式で与えられる。

$$\rho_{\text{dis}}(t) = \left[1 + \left(\frac{\rho(\infty)}{\rho_b} - 1\right)\{\exp(-Bt)\}\right]\rho_b\quad (11)$$

この式で実験データから決めた $\rho(\infty)$ 、 $\rho_b$ 、 $B$ を使い $\rho_{\text{dis}}(t)$ を計算した結果をFig. 6～Fig. 8に破線 (distortion model) で示す。trapping modelとdistortion modelによる計算値の和(12)式を実線 (total model) で同じくFig. 6～Fig. 8に示す。

$$\rho_{\text{tot}}(t) = \rho_{\text{tr}}(t) + \rho_{\text{dis}}(t)\quad (12)$$

この両モデルを結合した計算結果 $\rho_{\text{tot}}(t)$ は、400及び450°Cでの測定結果と非常に良い一致を示した。しかし、300°Cでは結果との大きなずれがあった。上述のモデルによる計算では400、450°Cの場合焼鈍初期のバブル成長による密度の減少(スウェリング)は僅かであるのに対し300°Cの場合、焼鈍5時間程度まではバブルの成長による大きなスウェリングが生ずることを示している。しかし、300°Cの実験結果ではそのような大きなスウェリングは見られなかった。これら両者に違いが生じた原因としては次のことが考えられる。

- ① 低温焼鈍ではトラップされたヘリウム原子が全てバブル形成に寄与するとは限らないこと
- ② ヘリウムバブルによる密度変化の計算に必要な物性値( $N$ 、 $r$ 等)が正確でないこと

以上の問題点を解決するためには、固化体中で形成されるヘリウムバブルの直接観察等を含め、固化体中でのヘリウムバブルの形成、成長過程を明らかにする実験が必要であり、現在その一部を進めている。

## 5. ま と め

固化体の密度変化挙動は様々な要因が影響しあう現象である。その代表的なものとしてここでは照射欠陥(原子のはじき出し、結合の変化等)とその回復、ヘリウムバブルの形成という2つの要因について検討を試みた。その結果、実験で求めた400、450°Cでの密度変化挙動をこの2

よる密度変化量 $\Delta\rho$ が欠陥濃度 $n$ に比例すると仮定すれば焼鈍時間 $t$ における密度 $\rho(t)$ は(8)式を用いて次のように表さる。

$$\begin{aligned}\rho(t) &= \rho(\infty) - \Delta\rho(t) \\ &= \rho(\infty) - \Delta\rho(0) \cdot \{\exp(-Bt)\}\end{aligned}\quad (9)$$

ここで $\rho(\infty)$ は焼鈍時間無限大のときの密度であり欠陥濃度ゼロのときの密度に対応する。また、 $\Delta\rho(0)$ は $t=0$ のときの密度変化量であり、 $B$ は回復速度に関する係数である。 $\rho_b$ を $t=0$ のときの密度とすれば $\rho(\infty) = \rho_b + \Delta\rho(0)$ より(9)式は次のようになる。

$$\begin{aligned}\rho(t) &= \rho_b + \Delta\rho(0)[1 - \{\exp(-Bt)\}] \\ &= \rho_b + \{\rho(\infty) - \rho_b\}[1 - \{\exp(-Bt)\}]\end{aligned}\quad (10)$$

以上より母相歪の熱的回復による密度変化は次式で与えられる。

$$\rho_{\text{dis}}(t) = \left[1 + \left(\frac{\rho(\infty)}{\rho_b} - 1\right)\{\exp(-Bt)\}\right]\rho_b\quad (11)$$

この式で実験データから決めた $\rho(\infty)$ 、 $\rho_b$ 、 $B$ を使い $\rho_{\text{dis}}(t)$ を計算した結果をFig. 6 ~ Fig. 8に破線 (distortion model) で示す。trapping modelとdistortion modelによる計算値の和(12)式を実線 (total model) で同じくFig. 6 ~ Fig. 8に示す。

$$\rho_{\text{tot}}(t) = \rho_{\text{tr}}(t) + \rho_{\text{dis}}(t)\quad (12)$$

この両モデルを結合した計算結果 $\rho_{\text{tot}}(t)$ は、400及び450°Cでの測定結果と非常に良い一致を示した。しかし、300°Cでは結果との大きなずれがあった。上述のモデルによる計算では400、450°Cの場合焼鈍初期のバブル成長による密度の減少(スウェリング)は僅かであるのに対し300°Cの場合、焼鈍5時間程度まではバブルの成長による大きなスウェリングが生ずることを示している。しかし、300°Cの実験結果ではそのような大きなスウェリングは見られなかった。これら両者に違いが生じた原因としては次のことが考えられる。

- ① 低温焼鈍ではトラップされたヘリウム原子が全てバブル形成に寄与するとは限らないこと
- ② ヘリウムバブルによる密度変化の計算に必要な物性値( $N$ ,  $r$ 等)が正確でないこと

以上の問題点を解決するためには、固化体中で形成されるヘリウムバブルの直接観察等を含め、固化体中でのヘリウムバブルの形成、成長過程を明らかにする実験が必要であり、現在その一部を進めている。

## 5. ま と め

固化体の密度変化挙動は様々な要因が影響しあう現象である。その代表的なものとしてここでは照射欠陥(原子のはじき出し、結合の変化等)とその回復、ヘリウムバブルの形成という2つの要因について検討を試みた。その結果、実験で求めた400、450°Cでの密度変化挙動をこの2

つの要因を考慮したモデルで十分説明できることがわかった。

これにより、ヘリウムバブルの挙動が固化体の密度変化に影響を与える重要な要因の1つであることが明らかになった。今後は固化体中のヘリウムバブルの挙動を電子顕微鏡等を用いて直接観察することにより、計算に使用する物性値を求め、このモデルの検証を進めるとともに必要に応じてモデルの改良も行なう。

## 謝 辞

ガラス固化体試料の調製、密度測定等のホットセル及びグローブボックス内操作に協力いただいた鴨志田 守氏、菊池 修氏、宮崎 崇氏に感謝する。また、本報告書をまとめるにあたり非常に有益な議論をして下さった三田村 久吉氏に感謝する。

## 参 考 文 献

- 1) Turcotte, R.P., "Radiation Effects in Solidified High-Level Wastes, Part 2-Helium Behavior", BNWL-2051, Battelle Pacific Northwest Laboratory (1976).
- 2) Weber, W.J. and Roberts, F.P., "A Review of Radiation Effects in Solid Nuclear Waste Forms", Nucl. Technol., **60**, 178 (1983).
- 3) 古屋他, "ガラス固化体中のヘリウムの挙動に関する基礎研究", 第1回原研・大学プロジェクト共同研究成果発表会報文集, p.87 (1990).
- 4) Tashiro, S. et al., "Safety Examination of HLW Solidified Products at WASTE", Proceedings of the 1989 Joint International Waste Management Conference, Kyoto, p.153 (1989).
- 5) Banba, T. et al., "Simulated HLLW Compositions for Cold Test of Waste Management Development", JAERI-M 82-088 (1982).
- 6) Manning, I. and Mueller, G.P., "Depth Distribution of Energy Deposition by Ion Bombardment", Comp. Phys. Comm., **7**, 85 (1974).
- 7) 石野, "照射損傷", p.138, 東京大学出版会 (1979).
- 8) 小坂, "ガラス固化体の照射による体積変化の回復過程", 九州大学工学部応用原子核工学科, 修士論文 (1985).
- 9) Sato, S. et al., "Volumetric Change of Simulated Radioactive Glasses Irradiation by the  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$  Reaction as Simulation of Actinide Irradiation", J. Nucl. Mater., **152**, 265 (1988).

つの要因を考慮したモデルで十分説明できることがわかった。

これにより、ヘリウムバブルの挙動が固化体の密度変化に影響を与える重要な要因の1つであることが明らかになった。今後は固化体中のヘリウムバブルの挙動を電子顕微鏡等を用いて直接観察することにより、計算に使用する物性値を求め、このモデルの検証を進めるとともに必要に応じてモデルの改良も行なう。

## 謝 辞

ガラス固化体試料の調製、密度測定等のホットセル及びグローブボックス内操作に協力いただいた鴨志田 守氏、菊池 修氏、宮崎 崇氏に感謝する。また、本報告書をまとめるにあたり非常に有益な議論をして下さった三田村 久吉氏に感謝する。

## 参 考 文 献

- 1) Turcotte, R.P., "Radiation Effects in Solidified High-Level Wastes, Part 2-Helium Behavior", BNWL-2051, Battelle Pacific Northwest Laboratory (1976).
- 2) Weber, W.J. and Roberts, F.P., "A Review of Radiation Effects in Solid Nuclear Waste Forms", Nucl. Technol., **60**, 178 (1983).
- 3) 古屋他, "ガラス固化体中のヘリウムの挙動に関する基礎研究", 第1回原研・大学プロジェクト共同研究成果発表会報文集, p.87 (1990).
- 4) Tashiro, S. et al., "Safety Examination of HLW Solidified Products at WASTEF", Proceedings of the 1989 Joint International Waste Management Conference, Kyoto, p.153 (1989).
- 5) Banba, T. et al., "Simulated HLLW Compositions for Cold Test of Waste Management Development", JAERI-M 82-088 (1982).
- 6) Manning, I. and Mueller, G.P., "Depth Distribution of Energy Deposition by Ion Bombardment", Comp. Phys. Comm., **7**, 85 (1974).
- 7) 石野, "照射損傷", p.138, 東京大学出版会 (1979).
- 8) 小坂, "ガラス固化体の照射による体積変化の回復過程", 九州大学工学部応用原子核工学科, 修士論文 (1985).
- 9) Sato, S. et al., "Volumetric Change of Simulated Radioactive Glasses Irradiation by the  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$  Reaction as Simulation of Actinide Irradiation", J. Nucl. Mater., **152**, 265 (1988).



つの要因を考慮したモデルで十分説明できることがわかった。

これにより、ヘリウムバブルの挙動が固化体の密度変化に影響を与える重要な要因の1つであることが明らかになった。今後は固化体中のヘリウムバブルの挙動を電子顕微鏡等を用いて直接観察することにより、計算に使用する物性値を求め、このモデルの検証を進めるとともに必要に応じてモデルの改良も行なう。

## 謝 辞

ガラス固化体試料の調製、密度測定等のホットセル及びグローブボックス内操作に協力いただいた鴨志田 守氏、菊池 修氏、宮崎 崇氏に感謝する。また、本報告書をまとめるにあたり非常に有益な議論をして下さった三田村 久吉氏に感謝する。

## 参 考 文 献

- 1) Turcotte, R.P., "Radiation Effects in Solidified High-Level Wastes, Part 2-Helium Behavior", BNWL-2051, Battelle Pacific Northwest Laboratory (1976).
- 2) Weber, W.J. and Roberts, F.P., "A Review of Radiation Effects in Solid Nuclear Waste Forms", Nucl. Technol., **60**, 178 (1983).
- 3) 古屋他, "ガラス固化体中のヘリウムの挙動に関する基礎研究", 第1回原研・大学プロジェクト共同研究成果発表会報文集, p.87 (1990).
- 4) Tashiro, S. et al., "Safety Examination of HLW Solidified Products at WASTEF", Proceedings of the 1989 Joint International Waste Management Conference, Kyoto, p.153 (1989).
- 5) Banba, T. et al., "Simulated HLLW Compositions for Cold Test of Waste Management Development", JAERI-M 82-088 (1982).
- 6) Manning, I. and Mueller, G.P., "Depth Distribution of Energy Deposition by Ion Bombardment", Comp. Phys. Comm., **7**, 85 (1974).
- 7) 石野, "照射損傷", p.138, 東京大学出版会 (1979).
- 8) 小坂, "ガラス固化体の照射による体積変化の回復過程", 九州大学工学部応用原子核工学科, 修士論文 (1985).
- 9) Sato, S. et al., "Volumetric Change of Simulated Radioactive Glasses Irradiation by the  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$  Reaction as Simulation of Actinide Irradiation", J. Nucl. Mater., **152**, 265 (1988).

- 10) DeNatale, J.F. and Howitt, D.G., "A Mechanism for Radiation Damage in Silicate Glasses", Nucl. Instr. and Meth., B1, 489 (1984).
- 11) Damask, A.C., Dienes, G.J., "Point Defects in Metals", Gordon and Breach, New York (1963).

Table 1 Bulk Composition of An Actinide-Doped Borosilicate Waste Glass.

Component	wt %	Component	wt %
Additives		Wastes	
SiO <sub>2</sub>	45.15	Cs <sub>2</sub> O	0.97
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.90	BaO	0.62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.89	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14
Li <sub>2</sub> O	2.00	CeO <sub>2</sub>	0.28
Na <sub>2</sub> O	9.78 <sup>a</sup>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0.14
CaO	4.00	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.45
ZnO	2.47	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09
Wastes		Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02
Rb <sub>2</sub> O	0.12	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01
SrO	0.34	SeO <sub>2</sub>	0.02
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	RuO <sub>2</sub>	0.80
ZrO <sub>2</sub>	2.64 <sup>b</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.90
MoO <sub>3</sub>	1.73	NiO	0.40
MnO <sub>2</sub>	0.26	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50
Ag <sub>2</sub> O	0.03	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.30
CdO	0.03	Ru	0.12
SnO <sub>2</sub>	0.02	Rh	0.15
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	Pd	0.43
TeO <sub>2</sub>	0.23	Cm Oxides <sup>c</sup>	3.04
		Pu Oxides <sup>d</sup>	0.96
		Total	100.00

<sup>a</sup> Partly contains Na<sub>2</sub>O as chemicals added in the reprocessing.

<sup>b</sup> Partly contains ZrO<sub>2</sub> as zircalloy filings.

<sup>c</sup> See Table 2 which shows the radionuclide content of curium source.

<sup>d</sup> See Table 3 which shows the radionuclide content of plutonium source.

Table 2 Estimated Assay\* of 2.051 g of the Curium Source.

Component	Content (g)	Activity ( $\times 10^{12}$ Bq)
$^{244}\text{CmO}_2$	1.163	3.08
$^{245}\text{CmO}_2$	0.015	--- <sup>a</sup>
$^{246}\text{CmO}_2$	0.083	--- <sup>a</sup>
$^{247}\text{CmO}_2$	0.001	--- <sup>a</sup>
$^{248}\text{CmO}_2$	0.001	--- <sup>a</sup>
$^{238}\text{PuO}_2$	0.001	--- <sup>a</sup>
$^{240}\text{PuO}_2$	0.787	0.006
Total	2.051	3.09

\*Values as of August 5, 1983. These are calculated on the basis of shipping data from ORNL.  
<sup>a</sup>Activity is  $< 0.001 \times 10^{12}$  Bq.

Table 3 Estimated Assay\* of 0.648 g of the Plutonium Source.

Component	Content (g)	Activity ( $\times 10^{11}$ Bq)
$^{238}\text{PuO}_2$	0.550	3.07
$^{239}\text{PuO}_2$	0.054	--- <sup>a</sup>
$^{240}\text{PuO}_2$	0.004	--- <sup>a</sup>
$^{241}\text{PuO}_2$	0.001	--- <sup>a</sup>
$^{234}\text{UO}_2$	0.039	--- <sup>a</sup>
Total	0.648	3.07

\*Values as of August 5, 1983. These are calculated on the basis of shipping data from ORNL.  
<sup>a</sup>Activity is  $< 0.001 \times 10^{11}$  Bq.

Table 4 The Values of Diffusion Coefficient:  $D_{\text{He}}$ , Trapping Rate Constant:  $g$ , and Re-solution Rate Constant:  $b$  of Helium in the Waste Glass.

Temperature(°C)	$D_{\text{He}}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$g$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$b$ ( $\text{s}^{-1}$ )
260 <sup>a</sup>	$1.4 \times 10^{-12}$	0.12	0.04
300 <sup>a</sup>	$2.5 \times 10^{-12}$	0.10	0.12
350 <sup>a</sup>	$6.5 \times 10^{-12}$	0.08	0.28
370 <sup>a</sup>	$7.0 \times 10^{-12}$	0.09	0.35
400 <sup>b</sup>	$1.5 \times 10^{-11}$	0.08	1.2
430 <sup>b</sup>	$2.5 \times 10^{-11}$	0.10	1.5
450 <sup>b</sup>	$2.6 \times 10^{-11}$	0.12	2.0
500 <sup>c</sup>	$5.7 \times 10^{-11}$	0.09	3.2

<sup>a</sup>: Use the samples in size of 3.0 mm x 0.5 mm.

<sup>b</sup>: Use the samples in size of 3.0 mm x 1.0 mm.

<sup>c</sup>: Use the samples in size of 3.0 mm x 2.0 mm.

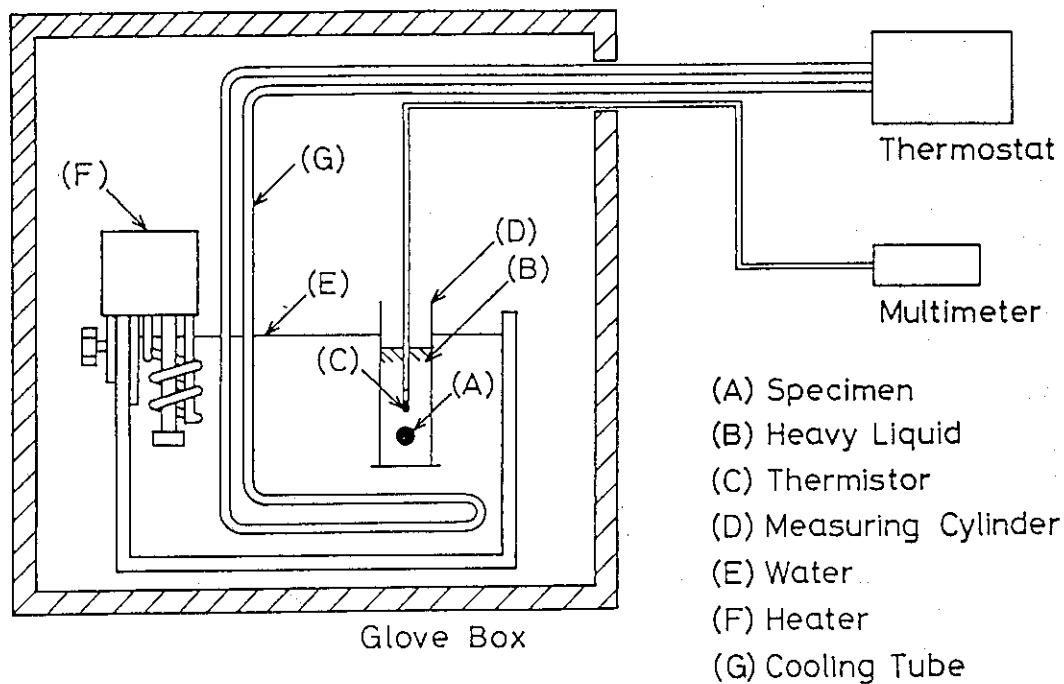


Fig.1 View of apparatus for density measurement.

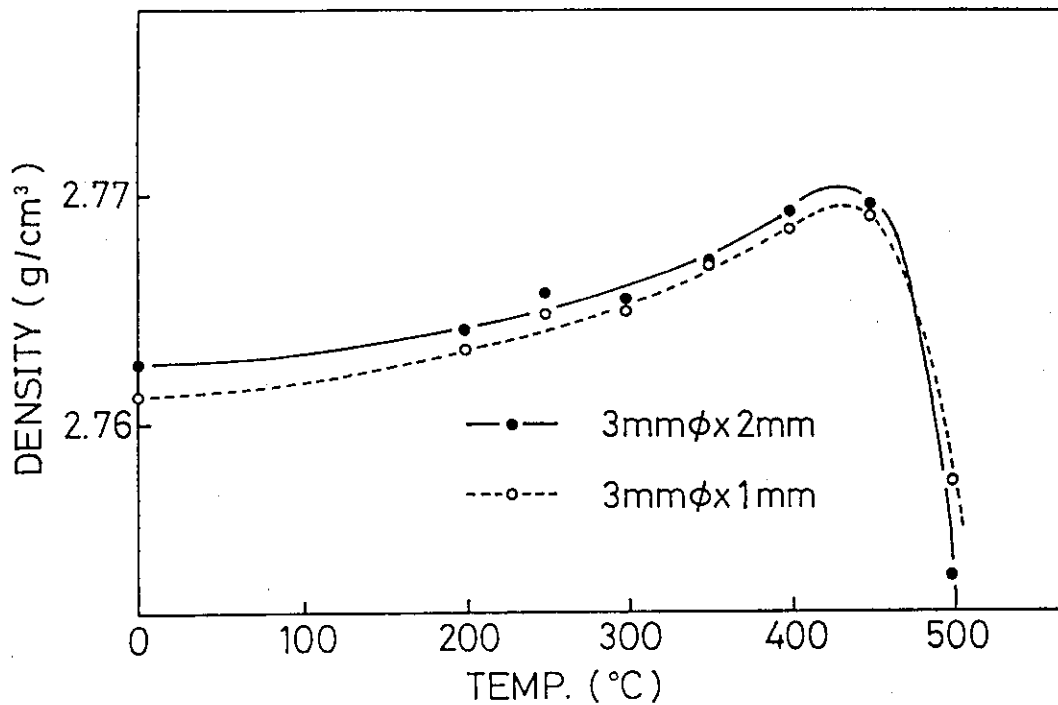


Fig.2 Density change in isochronal annealing for 1 hour at each temperature for irradiated specimens.

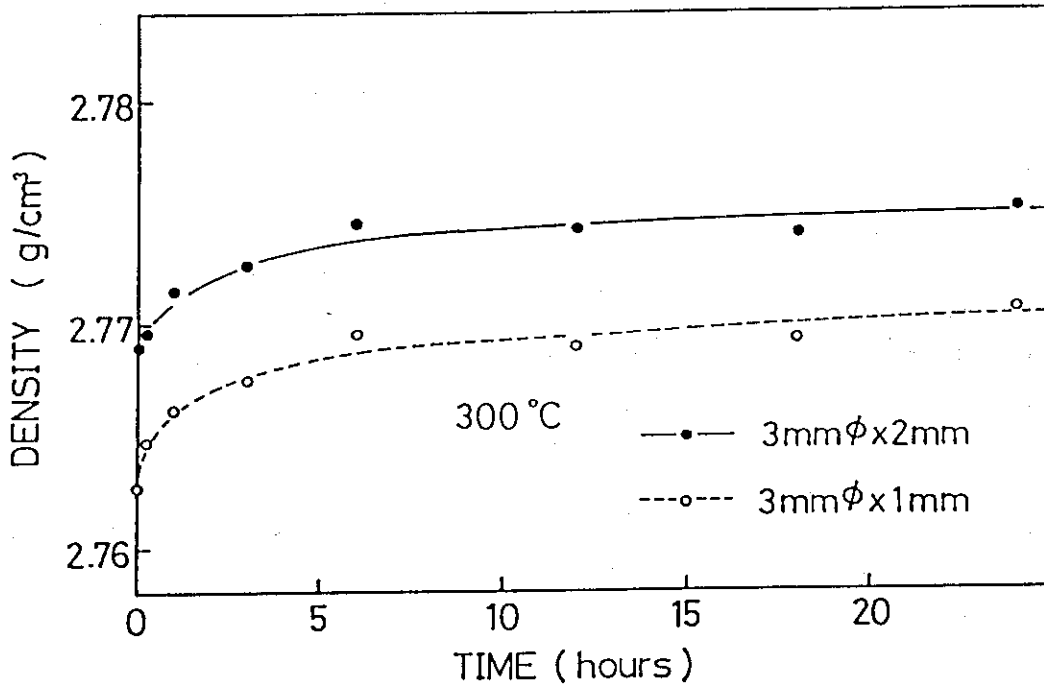


Fig.3 Density change in isothermal annealing for irradiated specimens at 300°C.

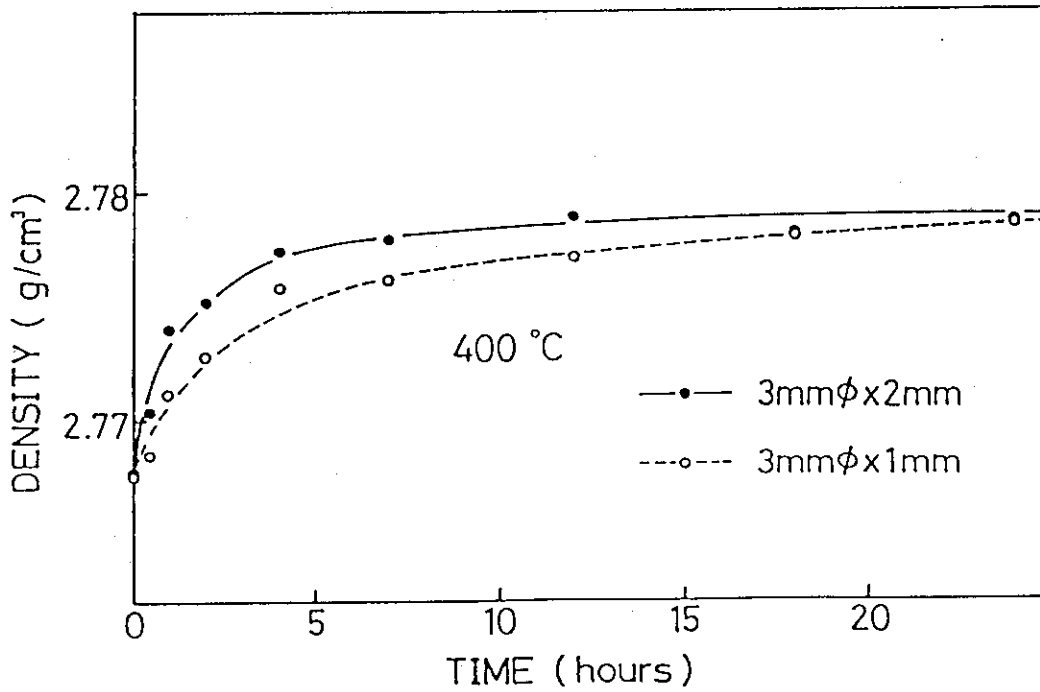


Fig.4 Density change in isothermal annealing for irradiated specimens at 400°C.

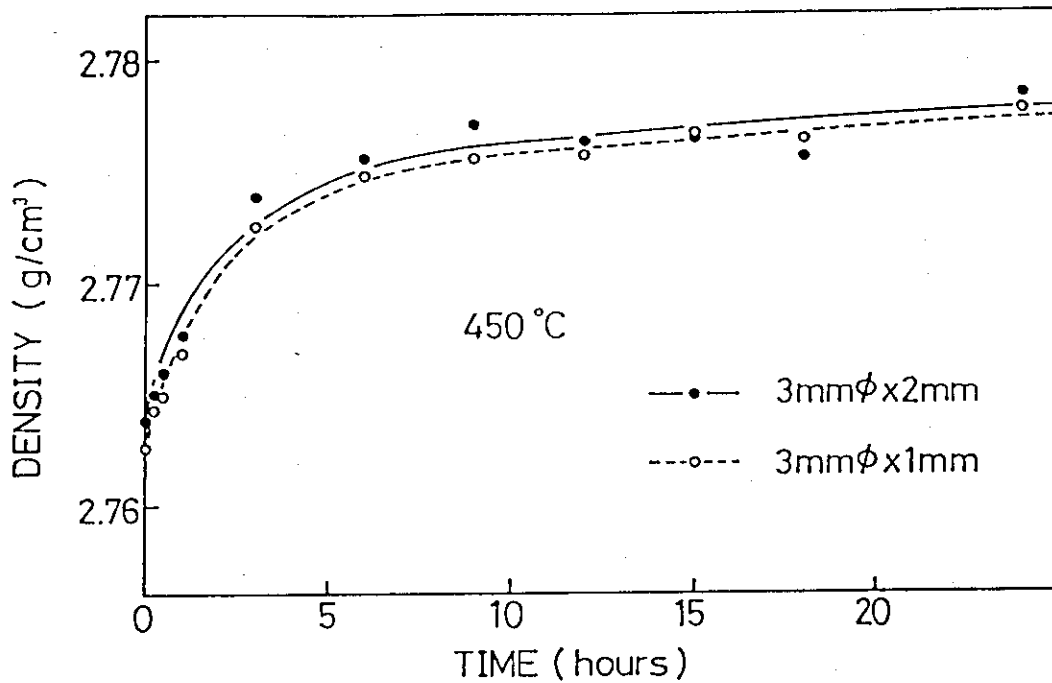


Fig.5 Density change in isothermal annealing for irradiated specimens at 450°C.

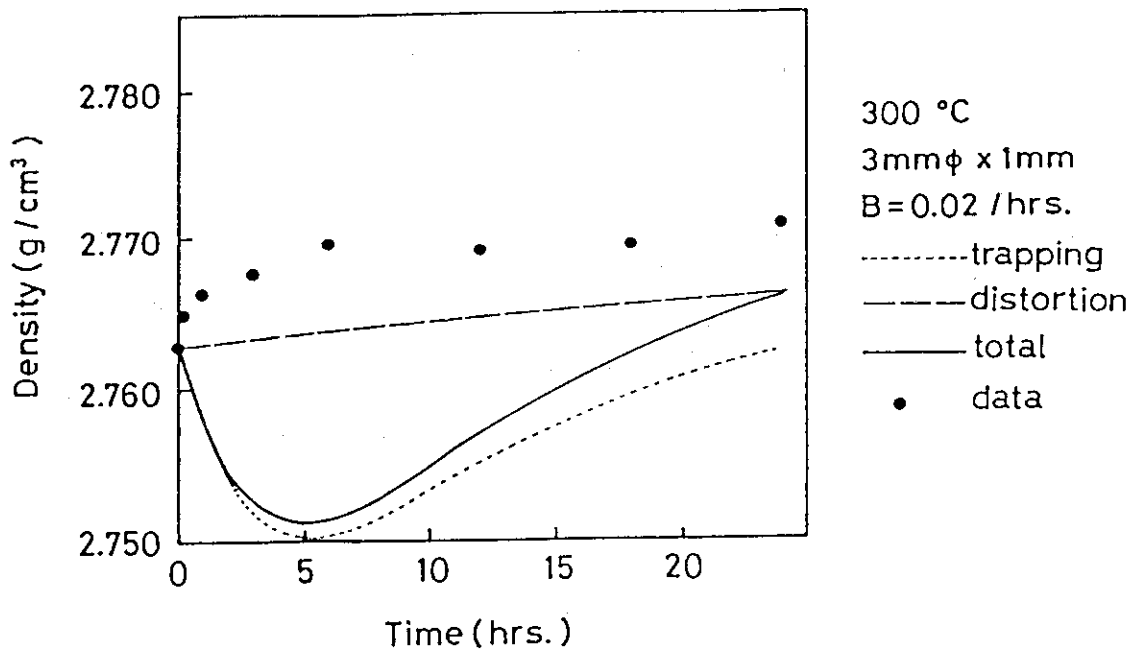


Fig.6 The curves of density change calculated by the models based on the formation of helium bubbles in the glass (trapping model) and on the recovery of glass network distortion (distortion model) in isothermal annealing at 300°C. Solid circles show the experimental data.



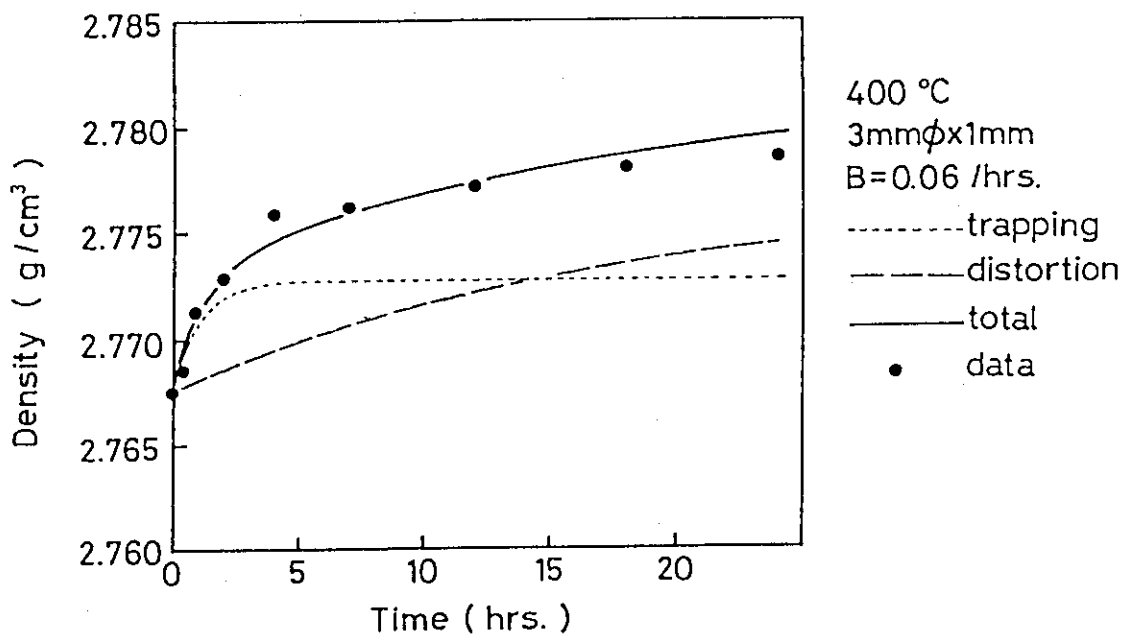


Fig.7 The curves of density change calculated by the models based on the formation of helium bubbles in the glass (trapping model) and on the recovery of glass network distortion (distortion model) in isothermal annealing at 400°C. Solid circles show the experimental data.

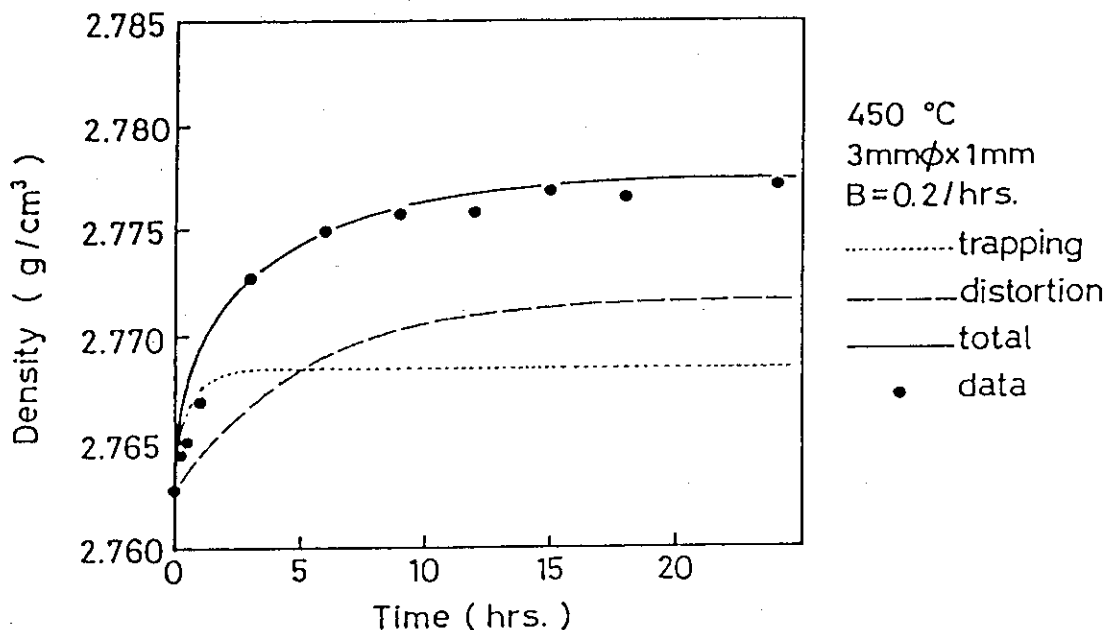


Fig.8 The curves of density change calculated by the models based on the formation of helium bubbles in the glass (trapping model) and on the recovery of glass network distortion (distortion model) in isothermal annealing at 450°C. Solid circles show the experimental data.