

JAERI-M

9 3 8 7

模擬高レベル廃棄物を含有するガラス
固化体の高温浸出挙動

1981年2月

上園裕史・馬場恒孝・妹尾宗明・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.

模擬高レベル廃棄物を含有するガラス固化体の高温浸出挙動

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

上齋 裕史・馬場 恒孝・妹尾 宗明
田代 晋吾・荒木 邦夫・天野 索⁺

(1 9 8 1 年 2 月 4 日受理)

14 wt % の模擬廃棄物を含有するホウケイ酸ガラス固化体について、ソックスレー型の抽出器を備えたオートクレーブを使用して、100°～280°C (64 気圧) の温度範囲で浸出試験を行った。

ガラス固化体の浸出挙動は浸出温度によって著しく変化し、220°C付近を境にして浸出機構に差が認められた。

220°C以下では、主として拡散と溶解によって浸出が進み、Na, B, Moについては試料の約 60% が溶解する時点で浸出が終了する。Na, B, Mo の選択的浸出が進むと、シリカの網目構造も切断され、ガラス表面の Si ゲル層も徐々に溶解する。

220°C以上の温度では、浸出液からの結晶化、ゲル化の進行、ガラス表面の亀裂の進行が見られ、浸出機構が変化する。

⁺ 安全性試験研究センター

Leachability of a Simulated High-Level Waste Glass
Product at High Temperatures

Hiroshi KAMIZONO, Tsunetaka BANBA, Muneaki SENOO
Shingo Tashiro, Kunio ARAKI and Hiroshi AMANO⁺

Division of Environmental Safety Research, Tokai Research
Establishment, JAERI

(Received February 4, 1981)

Leachability of a simulated high-level waste (HLW) glass product was tested at 100° - 280°C (64 atm) in a water/vapor system, using a High Pressre Soxhlet Type Leachability Testing Device (HIPSOL).

Leaching behavior of simulated HLW products was changed at around 220°C. Below this temperature, leaching behaviors were dominated mainly by a diffusion and a dissolution mechanism simultaneously. The dissolution of silica network was caused by selective leachings of Na, B and Mo.

Above that temperature, crystallizations of a alumino-silicate and gel formations of calcium-silicate took place at the surface of glasses propagated into the inner parts to increase leachable surfaces. These facts complicated the leaching behavior of simulated HLW products at more than 220°C.

Keywords; Leachability, High Temperature,

Borosilicate Glass Products,

Simulated High-level Waste, Safety Evaluation

+ Reactor Safety Research Center, Tokai Research Establishment,
JAERI

目 次

| | |
|------------------------|---|
| 1. 緒 言 | 1 |
| 2. 実 験 | 1 |
| 3. 結果と考察 | 2 |
| 3.1 浸出比の時間と変化 | 2 |
| 3.2 浸出比の温度変化 | 3 |
| 3.3 浸出比と重量減少との関係 | 4 |
| 4. 結 語 | 4 |
| 文 献 | 6 |

Contents

| | |
|---|---|
| 1. Introduction | 1 |
| 2. Experimental | 1 |
| 3. Results and Discussion | 2 |
| 3.1 Time-dependence of fractional release | 2 |
| 3.2 Temperature-dependence of fractional release | 3 |
| 3.3 Relation between fractional release and weight loss | 4 |
| 4. Conclusions | 4 |
| References | 6 |

1. 緒 言

核燃料サイクルから発生する高レベル放射性廃棄物を人類の生活圏から長期間隔離する方法として、高レベル廃棄物中の各元素をガラス中に固定し、深地層に処分する方法が考えられて¹⁾いる。また、その安全評価の重要性が指摘されている。実際の地層処分を想定してみると、崩壊熱により発熱した固化体と、盤圧により圧力の高くなった地下水とが接触することによって、各元素の溶脱が進行する場合が考えられるため、100°C、1気圧以上の高温高圧での浸出試験も安全評価上重要である。²⁾ Westsik らや McCarthy ら^{3) 4)} は高温高圧の条件で熱水反応を行った例について報告しているが、少量の浸出液をカプセルに封入して反応させるため、浸出されたイオンが浸出機構に影響し、複雑になる可能性がある。

本報では、ガラス固化体の安全評価の一環としてソックスレー型の抽出器を備えたオートクレーブ⁵⁾を使用して、100°～280°C（64気圧）の範囲で浸出試験を行い、浸出挙動の時間変化及び温度変化について検討した。また浸出後のガラスについて顕微鏡観察を行い、浸出試験の結果と比較検討したので報告する。

2. 実 驗

本実験で使用したガラス固化体は、ホウケイ酸ガラス主体の基本ガラス組成に、14wt%の模擬廃棄物を加えて1150°Cで溶融して作製したものである。その組成を表1に示す。この模擬廃棄物入りガラス固化体の軟化温度は533°C、結晶化温度は740°C、密度は2.69g/cm³⁶⁾であった。

このガラス固化体を粉碎して、35～60 mesh（粒径約0.2～0.5mm）の粒度のものを分級し、エタノールで超音波洗浄を行った後、乾燥した。ガラス粒子を球と仮定して、幾何学的な表面積を計算してみると約5.6cm²/gとなった。又、島津製作所製2100D型オーア式比表面積測定装置を使用し、Kr吸着による比表面積を測定したところ、約8.0cm²/gであった。⁷⁾ この粉末1gと、300mlの脱イオン水をオートクレーブ中に封入した。オートクレーブは100°～280°Cの温度で、2～16時間の範囲で運転された。この間試料容器中の蒸留水は、毎時約10回交換された。浸出試験後のガラス試料を、脱イオン水、アセトンを用いて洗浄した後、80°Cで乾燥して顕微鏡観察用の試料とした。

浸出液中の各元素の濃度は原子吸光法で測定した（島津製作所製AA-620）。濃度を測定した元素は基本ガラスの主要成分としてSi、B、Ca、Alを、又廃棄物の主要成分としてSr、Mo、Csを、両者に共通するものとしてNa、Feを選んだ。ここでは、これら元素の浸出比（fractional release）を、

$$\text{浸出比} = \frac{\text{浸出した量 [g]}}{\text{浸出前の初期含有量 [g]}} \quad \dots \quad (1)$$

1. 緒 言

核燃料サイクルから発生する高レベル放射性廃棄物を人類の生活圏から長期間隔離する方法として、高レベル廃棄物中の各元素をガラス中に固定し、深地層に処分する方法が考えられて¹⁾いる。また、その安全評価の重要性が指摘されている。実際の地層処分を想定してみると、崩壊熱により発熱した固化体と、盤圧により圧力の高くなった地下水とが接触することによって、各元素の溶脱が進行する場合が考えられるため、100°C、1気圧以上の高温高圧での浸出試験も安全評価上重要である。²⁾ Westsik らや McCarthy ら^{3) 4)} は高温高圧の条件で熱水反応を行った例について報告しているが、少量の浸出液をカプセルに封入して反応させるため、浸出されたイオンが浸出機構に影響し、複雑になる可能性がある。

本報では、ガラス固化体の安全評価の一環としてソックスレー型の抽出器を備えたオートクレーブ⁵⁾を使用して、100°～280°C（64気圧）の範囲で浸出試験を行い、浸出挙動の時間変化及び温度変化について検討した。また浸出後のガラスについて顕微鏡観察を行い、浸出試験の結果と比較検討したので報告する。

2. 実 験

本実験で使用したガラス固化体は、ホウケイ酸ガラス主体の基本ガラス組成に、14wt%の模擬廃棄物を加えて1150°Cで溶融して作製したものである。その組成を表1に示す。この模擬廃棄物入りガラス固化体の軟化温度は533°C、結晶化温度は740°C、密度は2.69 g/cm³⁶⁾であった。

このガラス固化体を粉碎して、35～60 mesh（粒径約0.2～0.5mm）の粒度のものを分級し、エタノールで超音波洗浄を行った後、乾燥した。ガラス粒子を球と仮定して、幾何学的な表面積を計算してみると約5.6 cm²/gとなった。又、島津製作所製2100D型オーア式比表面積測定装置を使用し、Kr 吸着による比表面積を測定したところ、約8.0 cm²/g であった。⁵⁾ この粉末1gと、300mlの脱イオン水をオートクレーブ中に封入した。オートクレーブは100°～280°Cの温度で、2～16時間の範囲で運転された。この間試料容器中の蒸留水は、毎時約10回交換された。浸出試験後のガラス試料を、脱イオン水、アセトンを用いて洗浄した後、80°Cで乾燥して顕微鏡観察用の試料とした。

浸出液中の各元素の濃度は原子吸光法で測定した（島津製作所製AA-620）。濃度を測定した元素は基本ガラスの主要成分としてSi, B, Ca, Alを、又廃棄物の主要成分としてSr, Mo, Csを、両者に共通するものとしてNa, Feを選んだ。ここでは、これら元素の浸出比（fractional release）を、

$$\text{浸出比} = \frac{\text{浸出した量 [g]}}{\text{浸出前の初期含有量 [g]}} \quad \dots \quad (1)$$

として計算した。

3. 結 果 と 考 察

3.1 滲出比の時間変化

ガラス固化体の浸出量と浸出時間との関係について一般に、

Q ; 浸出量（本報告の浸出比とは、 $Q = \text{浸出比} \times \text{初期試料重量}$ ）の関係があり、
 Q と浸出比とは比例する。）

t ; 時間

A, B : 定数 (この中に $\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ の温度依存性が含まれる。)

の関係で表わされるという報告がある。⁷⁾ 式中の時間の $1/2$ 乗に比例する項は拡散の寄与を示し、時間の 1 乗に比例する項は溶解の寄与を示す。実際には時間の $1/2$ 乗から 1 乗の中間の値に比例する場合があり、⁹⁾ 拡散と溶解は同時に寄与すると思われる。これを経験式として表わすと

$\left\{ \begin{array}{l} Q, t \quad \text{は(2)式と同じ意味} \\ C, n ; \text{定数} \end{array} \right.$

と書け。 n は浸出機構により変化する定数となる。主に拡散によって浸出する場合 ($A \gg B$) は、 n は $1/2$ に近い値となり、主に溶解によって浸出が進行する場合 ($B \gg A$) は、 n は 1 に近い数字となる。結晶化やゲル化などが起こる場合には、 n はさらに小さい数値になると思われる。

図1に100°C及び220°Cにおける各成分の浸出比の時間変化を示す。Feは浸出比が小さいため、図に記入していない。(3)式の定数nの値を図1から求め、その結果を表2に示す。全体的な傾向としては、Na, B, Moは類似しており、nの値は0.8前後の値である。ここで使用したガラス固化体に $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として固相分離が起こる場合があるため、Naと同程度にMoも浸出すると考えられる。その他Ca, Cs, Cr, Si等については0.42~0.66の小さい値である。⁶⁾

各元素の100°Cのnの値(n_{100})と220°Cのnの値(n_{220})を比較してみると、Na, B, Moについては n_{220} と n_{100} は近い値であるが、 n_{220} の方がやや大きく、溶解の寄与が高温になると大きくなることを示すと考えられる。一方、Ca, Cs, Sr, Si, Alについては n_{220} と n_{100} はほぼ等しいか、又は n_{220} の方が小さくなっている。特にAlは温度により著しく異なる。

浸出時間が8時間で、幾何学的表面積を $5.6\text{ cm}^2/\text{g}$ とした場合、重量減少の値から浸出率を

として計算した。

3. 結 果 と 考 察

3.1 滲出比の時間変化

ガラス固化体の浸出量と浸出時間との関係について一般に、

Q ; 浸出量（本報告の浸出比とは、 $Q = \text{浸出比} \times \text{初期試料重量}$ ）の関係があり。
 Q と浸出比とは比例する。）

t ; 時間

A, B : 定数 (この中に $\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ の温度依存性が含まれる。)

の関係で表わされるという報告がある。⁷⁾ 式中の時間の $1/2$ 乗に比例する項は拡散の寄与を示し、時間の 1 乗に比例する項は溶解の寄与を示す。実際には時間の $1/2$ 乗から 1 乗の中間の値に比例する場合があり、⁹⁾ 拡散と溶解は同時に寄与すると思われる。これを経験式として表わすと

Q, t は(2)式と同じ意味
 C, n ; 定数

と書け、 n は浸出機構により変化する定数となる。主に拡散によって浸出する場合 ($A \gg B$) は、 n は $1/2$ に近い値となり、主に溶解によって浸出が進行する場合 ($B \gg A$) は、 n は 1 に近い数字となる。結晶化やゲル化などが起こる場合には、 n はさらに小さい数値になると思われる。

図1に100°C及び220°Cにおける各成分の浸出比の時間変化を示す。Feは浸出比が小さいため、図に記入していない。(3)式の定数nの値を図1から求め、その結果を表2に示す。全体的な傾向としては、Na, B, Moは類似しており、nの値は0.8前後の値である。ここで使用したガラス固化体に $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として固相分離が起こる場合があるため、Naと同程度にMoも浸出すると考えられる。その他Ca, Cs, Cr, Si等については0.42~0.66の小さい値である。⁶⁾

各元素の100°Cのnの値(n_{100})と220°Cのnの値(n_{220})を比較してみると、Na, B, Moについては n_{220} と n_{100} は近い値であるが、 n_{220} の方がやや大きく、溶解の寄与が高温になると大きくなることを示すと考えられる。一方、Ca, Cs, Sr, Si, Alについて n_{220} と n_{100} はほぼ等しいか、又は n_{220} の方が小さくなっている。特にAlは温度により著しく異なる。

浸出時間が 8 時間で、幾何学的表面積を $5.6 \text{ cm}^2/\text{g}$ とした場合、重量減少の値から浸出率を

計算すると、100°Cと220°Cでは、それぞれ 9.8×10^{-4} g/cm²·day, 9.9×10^{-3} g/cm²·day であり、後者は1桁高い数値となる。

220°Cで各時間浸出した試料の光学顕微鏡写真を図2に示したが、浸出時間による大きな差は特に認められない。これら試料について、走査型電子顕微鏡を用いて、さらに高倍で観察した結果を図3に示す。浸出前と比較して、2時間浸出させたものでは表面に 0.1 μm程度の荒れが生じている。16時間浸出させたものでも荒れの様子は大きく変化していない。これらの結果は同一温度では浸出機構が大きく変化していないことを示すと考えられる。

3.2 浸出比の温度変化

図4に、浸出時間2時間の場合の、浸出比と浸出温度の逆数との関係を示す。Al, Sr, Ca を除いて、各元素とも比較的直線に近い浸出比の増加を示している。220°Cまでは元素の種類による浸出比の差は小さい。280°Cになると、Na, B, Mo は浸出比が増加し、Al, Sr, Ca の減少する傾向を示しており、全体として浸出比の差が大きくなっている。従って220°C付近を境にして、低温側と高温側では浸出機構が異っていると考えられる。この傾向は、浸出時間を8時間に固定した場合にも認められた。

図5に、各温度で8時間浸出した試料の光学顕微鏡写真的代表例を示す。浸出前のガラス表面には、ガラス特有の貝がら状破面が認められるが、Kr 吸着による BET 比表面積は幾何学的な計算値の高々 1.4 倍であり、これはガラス表面が比較的平滑な破面であることを示している。

100°Cで浸出した試料表面には、浸出前には認められなかった細いすじが見えている(図5(b)の矢印部分)。また150°Cで浸出した試料では、このすじがかなり多くなる。このすじの幅は数 μm 程度であり、ガラス表面を数 10 μm 平方程度の区域に分割している。このガラス粒子の切断面を作製し、光学顕微鏡で観察したところ、すじは粒子内部には認められず、又すじのはいった部分の厚さは、光学顕微鏡の分解能以下であり、非常に薄いものであった。従ってこれらのすじは、Na, B, Mo 等の元素が浸出した後、Si を主体とする網目構造はガラス表面に水和ゲル層¹⁰⁾を構成し、その結果体積収縮して、薄くかつ細かいひび割れが入ったものと推察される。

さらに220°Cになると、すじは認められなくなるが、10 μm 前後の広さの付着物が島状に多数認められるようになる。これは浸出がさらに進行し、一部のシリカの網目構造の溶脱が進むとともに、表面のゲル層も部分的に溶解したためと思われる。

浸出後の各試料についてX線回折試験を行ったところ、特に220°Cで浸出させた試料から、NaAl(SiO₃)₂ · 2H₂O (Analcite) が同定される場合があった。従って Al の濃度の低い場合があるのは、Analciteが熱水中から結晶化して、浸出液から一部の Al が除かれたためと考えられる。Sr, Ca については、これを構成成分とする結晶相は X 線的には認められなかったが、Analciteはゼオライト系の鉱物であり、Sr, Ca 等を吸着している可能性もある。

X線マイクロアナライザー観察では、図6に示すように、220°Cで浸出した試料では、表面のゲル層の部分に Si 及び Ca の濃縮した部分を認めたことから、X線的には非晶質に近い

Ca-Silicate 等がゲル層の一部を形成し、各元素の浸出に影響を与えていいると思われる。また浸出液中の Ca 濃度の低い場合があるのは、Ca のゲル化によると考えられる。

以上の 220°Cまでの観察結果と比較して、280°Cで浸出した試料には異った特徴が見られた。表面の付着物は 220°Cの場合と同様に多数認められるが、X線マイクロアナライザーによると、一部に Fe の濃縮している部分が認められる。又表面から 100 μm 以上の深さの亀裂が入っており、ガラス自体の幾何学的表面積が増加していることがわかる。280°Cで浸出したガラスを乾燥せずにそのまま観察すると、図 4(f)に示すように、ガラスの破片（矢印部分）、表面のゲル状付着物と同様のものが、ガラス近傍の液中にも認められる。

従って 280°Cで浸出した場合の、ガラス表面のゲル状性質の性格、及びガラスの破損状況は 220°C以下とは異っており、図 4 に示したように浸出比の温度依存性が 220°Cを境にして変化していることに対応している。

3.3 浸出比と重量減少との関係

図 1 及び図 4 の結果について、浸出比と試料の重量減少との関係を両対数プロットし、図 7 に示す。ここで重量減少は、

$$\text{重量減少} = \frac{\text{初期重量 [g]} - \text{浸出後の重量 [g]}}{\text{初期重量 [g]}} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

のように表わした重量の減少割合を示す。従って図中の傾き 1 の太線は重量減少に相当した各元素の浸出比を示す。全体的傾向として、浸出比の順序は

B > Mo ≈ Na ≈ (Weight loss) > Cs > Si > Al > Sr > Ca > Fe

となっている。

最も浸出しやすい B, Mo, Na については、試料の約 60% が溶解する時点で全量浸出するが、浸出比と重量減少との関係はほぼ比例関係にあり、浸出の各段階での浸出量を重量減少から予想できることを示している。

他の元素については、重量減少よりも常に少なく浸出するため、重量減少で測った浸出比は全体的傾向をとらえるための最大値として使うことができる。

即ち、100°Cを越した温度においても、ガラス固化体の浸出挙動の全体的傾向をとらえるのに重量減少を測定するのが目安になると思われる。

4. 結 語

模擬廃棄物を含むガラス固化体の高温での浸出挙動について、浸出機構の検討を行った。

本実験で使用したガラス固化体は 220°C以下では比較的簡単な機構で浸出が進行することがわかった。浸出の初期においては Na, B, Mo は選択的に浸出し、Si の多いゲル層を残す。さらに浸出が進行するとシリカの網目構造が溶解し、温度の上昇とともに溶解の寄与が大

Ca-Silicate 等がゲル層の一部を形成し、各元素の浸出に影響を与えていると思われる。また浸出液中の Ca 濃度の低い場合があるのは、Ca のゲル化によると考えられる。

以上の 220°Cまでの観察結果と比較して、280°Cで浸出した試料には異った特徴が見られた。表面の付着物は 220°Cの場合と同様に多数認められるが、X線マイクロアナライザーによると、一部に Fe の濃縮している部分が認められる。又表面から 100 μm 以上の深さの亀裂が入っており、ガラス自体の幾何学的表面積が増加していることがわかる。280°Cで浸出したガラスを乾燥せずにそのまま観察すると、図 4(f)に示すように、ガラスの破片（矢印部分）、表面のゲル状付着物と同様のものが、ガラス近傍の液中にも認められる。

従って 280°Cで浸出した場合の、ガラス表面のゲル状性質の性格、及びガラスの破損状況は 220°C以下とは異っており、図 4 に示したように浸出比の温度依存性が 220°Cを境にして変化していることに対応している。

3.3 浸出比と重量減少との関係

図 1 及び図 4 の結果について、浸出比と試料の重量減少との関係を両対数プロットし、図 7 に示す。ここで重量減少は、

$$\text{重量減少} = \frac{\text{初期重量 [g]} - \text{浸出後の重量 [g]}}{\text{初期重量 [g]}} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

のように表わした重量の減少割合を示す。従って図中の傾き I の太線は重量減少に相当した各元素の浸出比を示す。全体的傾向として、浸出比の順序は

B > Mo ≧ Na ≧ (Weight loss) > Cs > Si > Al > Sr > Ca > Fe

となっている。

最も浸出しやすい B, Mo, Na については、試料の約 60% が溶解する時点で全量浸出するが、浸出比と重量減少との関係はほぼ比例関係にあり、浸出の各段階での浸出量を重量減少から予想できることを示している。

他の元素については、重量減少よりも常に少なく浸出するため、重量減少で測った浸出比は全体的傾向をとらえるための最大値として使うことができる。

即ち、100°Cを越した温度においても、ガラス固化体の浸出挙動の全体的傾向をとらえるのに重量減少を測定するのが目安になると思われる。

4. 結 語

模擬廃棄物を含むガラス固化体の高温での浸出挙動について、浸出機構の検討を行った。

本実験で使用したガラス固化体は 220°C以下では比較的簡単な機構で浸出が進行することがわかった。浸出の初期においては Na, B, Mo は選択的に浸出し、Si の多いゲル層を残す。さらに浸出が進行するとシリカの網目構造が溶解し、温度の上昇とともに溶解の寄与が大

きくなる。試料の約 60%が溶解する時点では、Na, B, Mo は全量浸出する。220°C以上では、Al, Ca, Fe 等の元素の結晶化やゲル化が顕著になり、浸出機構が全体的に変化していく。

このような高い温度でもガラス固化体の浸出挙動の全体的傾向を知るのに、重量減少を測定するのが便利であることがわかった。

謝 辞

燃料安全第3研究室の川崎了室長、大友隆氏にはX線マイクロアナライザーを使用させていただいた。中性子回折研究室の正木典夫氏には、X線粉末回折装置を使用させていただいた。低レベル廃棄物処理処分研究室の前田頌氏には簡易型走査電子顕微鏡を使用させていただいた。

日本製鋼所の岡本雅道氏には走査型電子顕微鏡による写真撮影をしていただいた。これらの方々に感謝する。

文 献

- 1) 例えば、J. E. Mendel et al., "Physical Properties of Waste Glass" あるいは F. A. Donath "Relation of Solids to Nuclear Waste Isolation" in Proceedings of the Conference on High-Level Radioactive Solid Waste Forms" US-NRC, December (1978)
- 2) 植村 武, 水谷伸治郎編「地球科学」9, 岩波書店 p. 141
- 3) J. H. Westsik Jr. and R. P. Turcoffe
"Hydrothermal Reactions of Nuclear Waste Solids. A Preliminary Study" PNL-2759. Pacific Northwest Laboratory (Sep. 1978)
- 4) G. J. McCarthy, W. B. White, R. Roy, B. E. Scheetz S. Komarneni, D. K. Smith and D. M. Roy "Interactions between nuclear waste and surrounding rock", Nature, 273(5), 216 (1978)
- 5) Mineaki Senoo et al., JAERI M-8571, November (1979)
- 6) 桐山雄二他, JAERI M-8915, June (1980)
- 7) IAEA Technical Reports Series No 187 "Characteristics of Solidified High-Level Waste Products" p66, p79
- 8) W. Heimerl et al., "Research on glasses for fission product fixation" HMI-B109, September (1971)
- 9) J. E. Mendel et al., "Annual Report on the Characteristics of High-Level Waste Glasses" BNWL-2252, June (1977)
- 10) 例えば、L. L. Hench, D. E. Clark and E. L. Yen-Bower, Nuclear and Chemical Waste Management. Vol 1. 59-75 (1980)
"Corrosion of Glasses and Glass-Ceramics"
- 11) 中川善兵衛 他, 岩石鉱物鉱床学会誌 68(2) 58-69 (1973)

Table 1 Compositions of the base glass (J-10) and the waste (JW-B)

| Glass composition (%) | Waste (JW-B) composition (%) |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| SiO ₂ 38.28* | Rb ₂ O 0.09 |
| B ₂ O ₃ 13.02 | SrO 0.25 |
| Al ₂ O ₃ 3.53* | ZrO ₂ 1.24 |
| Na ₂ O 18.87 | MoO ₃ 1.31 |
| MgO 1.49* | MnO ₂ 0.19 |
| CaO 6.60 | Fe ₂ O ₃ 0.44 |
| TiO ₂ 0.06* | CoO 0.09 |
| P ₂ O ₅ 1.08* | NiO 0.25 |
| MnO 0.05* | Ag ₂ O 0.02 |
| Fe ₂ O ₃ 1.88* | CdO 0.02 |
| K ₂ O 1.14* | TeO ₂ 0.17 |
| Waste 14.00 | Cs ₂ O 0.74 |
| Total 100.00 | BaO 0.47 |
| <hr/> | |
| * from natural Zeolite | |
| <hr/> | |
| Elements analyzed | |
| Si, B, Al, Na, (Fe) | RE ₂ O ₃ 3.53 |
| Sr, Mo, Cs, Fe | Na ₂ O 2.40 |
| | P ₂ O ₅ 0.24 |
| | Fe ₂ O ₃ 2.01 |
| | Cr ₂ O ₃ 0.29 |
| | NiO 0.25 |
| <hr/> | |
| Total 14.00 | |

Table 2 Values of n in the formula, Q = C₁ tⁿ, calculated from plots of Fig. 2.

Q ; quantity leached

t ; time

C ; constant

| Element | slope at 100 °C | slope at 220 °C |
|---------------|-----------------|-----------------|
| Na | 0.81 | 0.89 |
| B | 0.74 | 0.80 |
| Mo | 0.73 | 0.85 |
| (weight loss) | 0.79 | 0.81 |
| Ca | 0.66 | 0.42 |
| Cs | 0.52 | 0.47 |
| Sr | 0.58 | — |
| Si | 0.60 | 0.60 |
| Al | 1.12 | 0.30 |

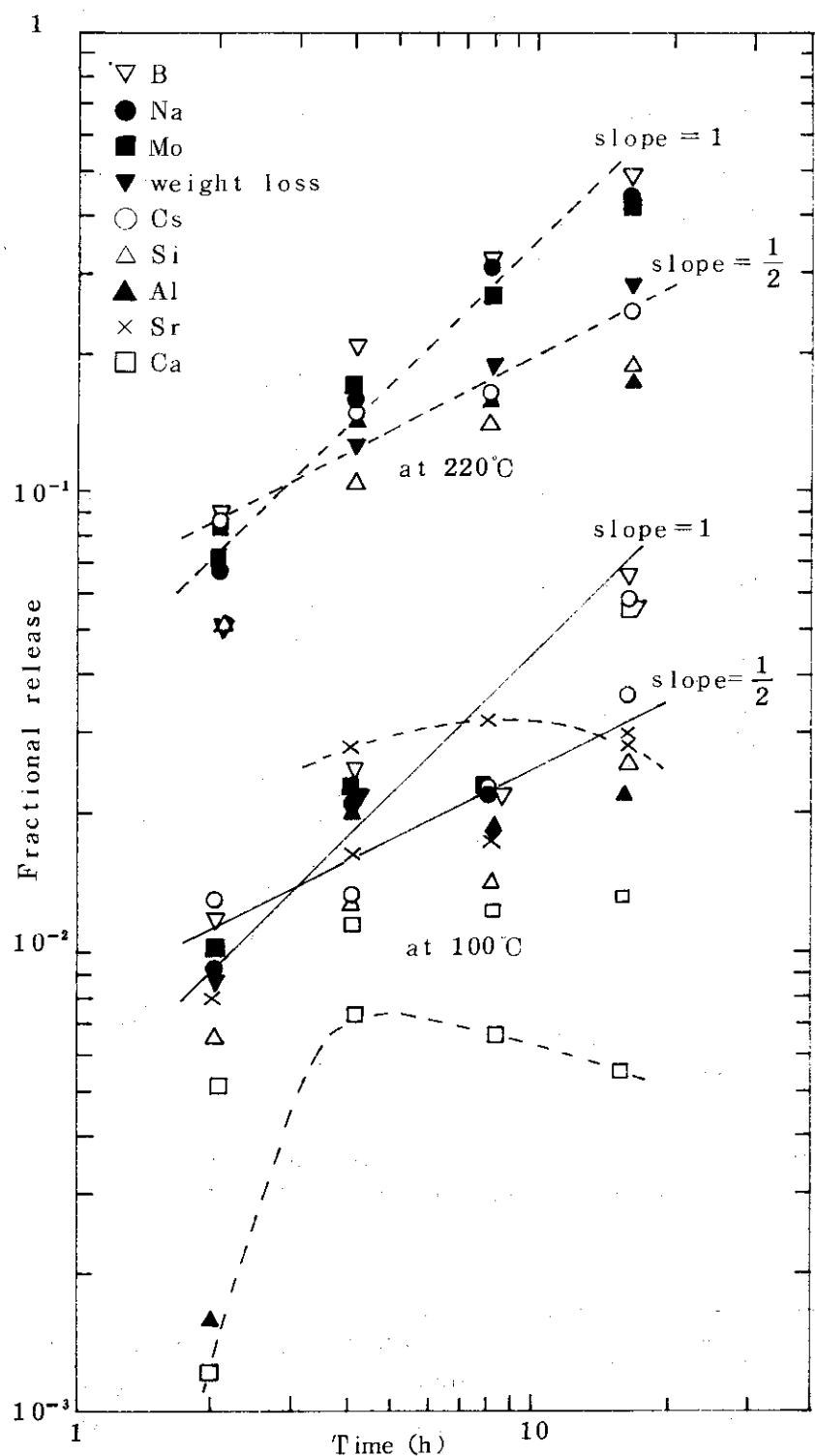


Fig.1 Fractional release vs. leach time at 100 °C and 220 °C

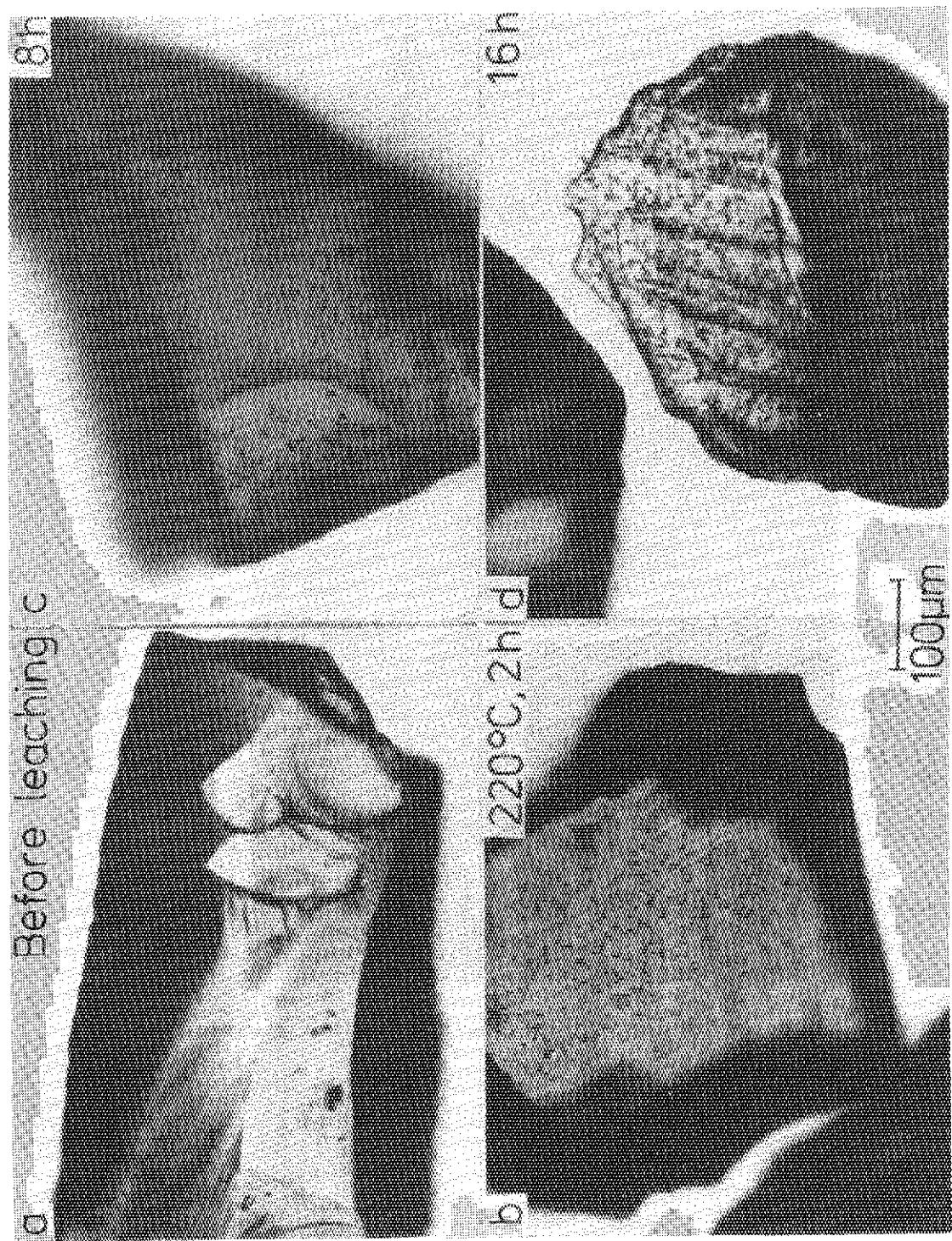


Fig. 2 Optical micrographs of the specimens leached at 220°C

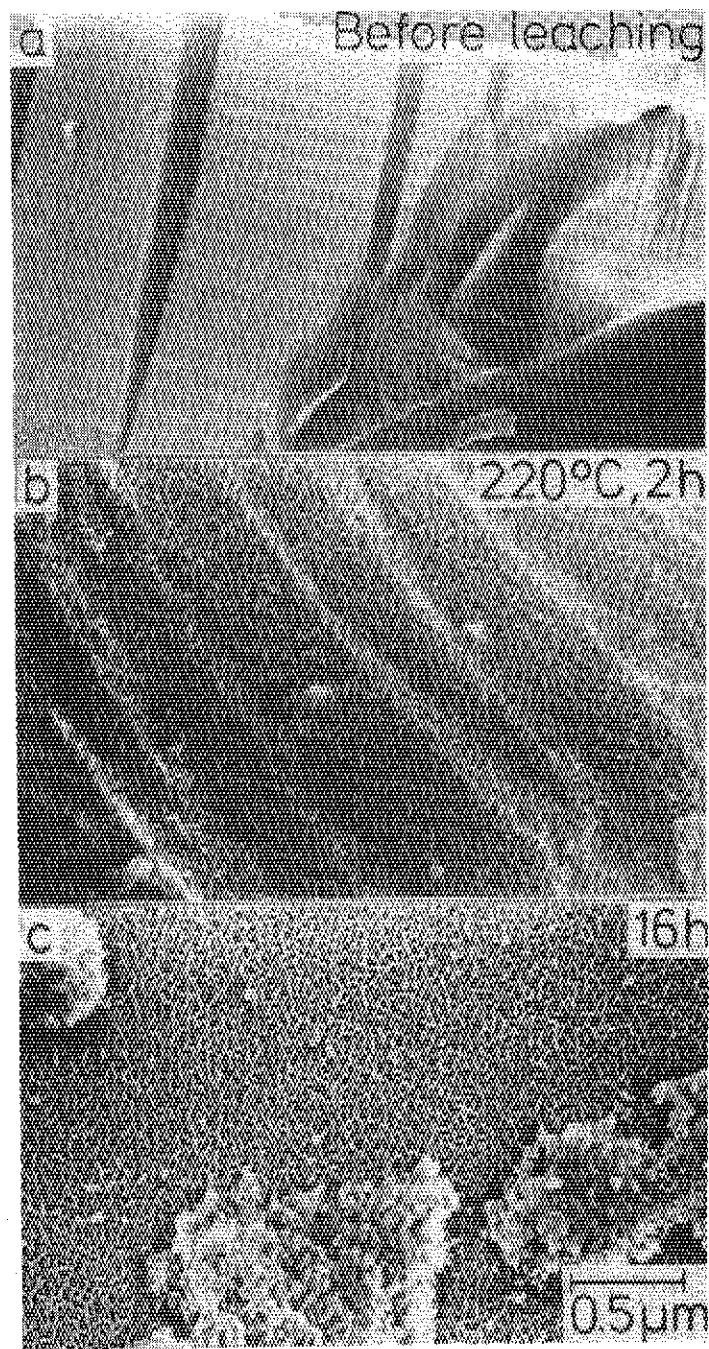


Fig.3 Scanning electron micrographs of the glasses
leached at 220°C

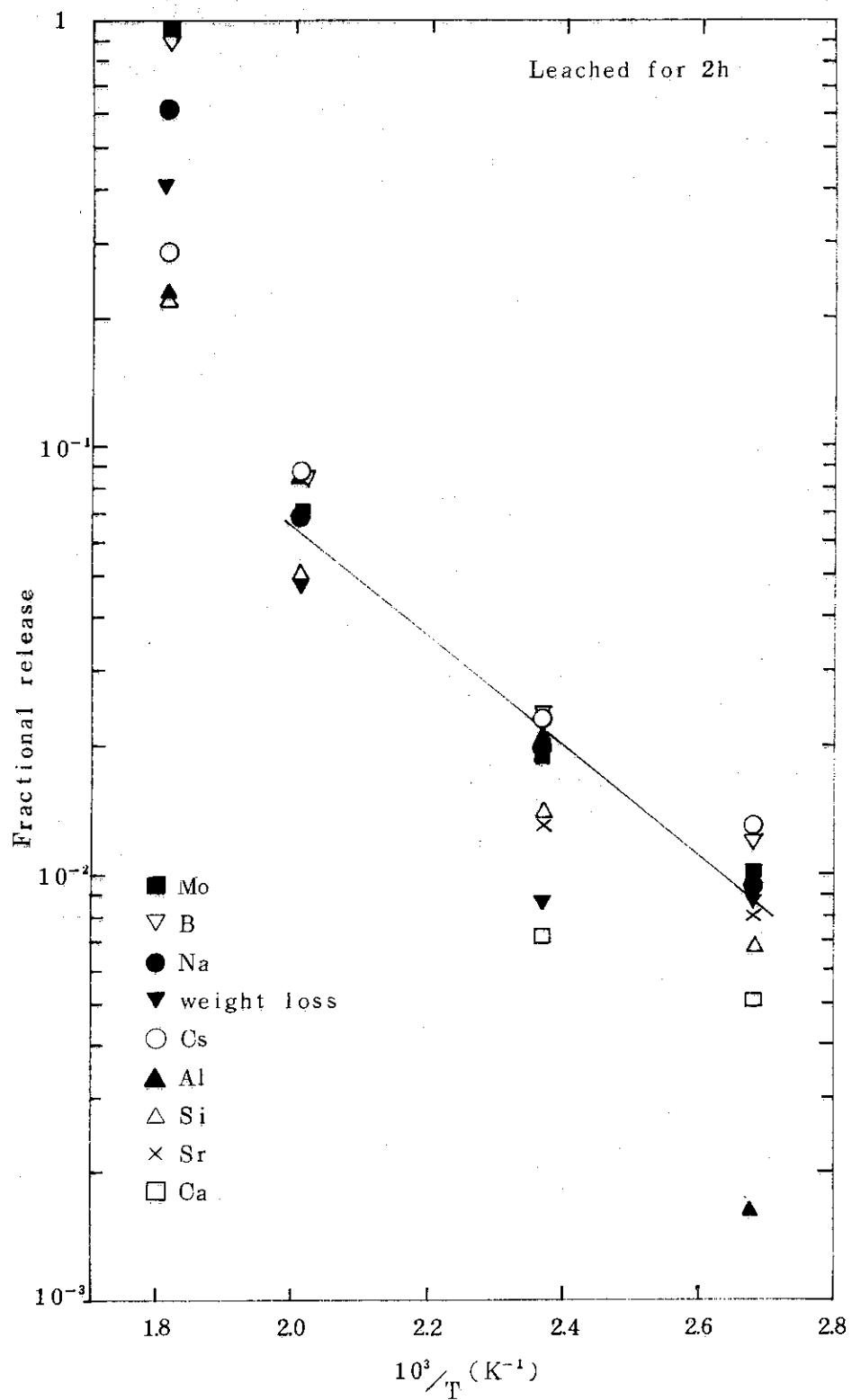


Fig.4 Fractional release vs. reciprocal temperature
at the fixed leach time of 2h

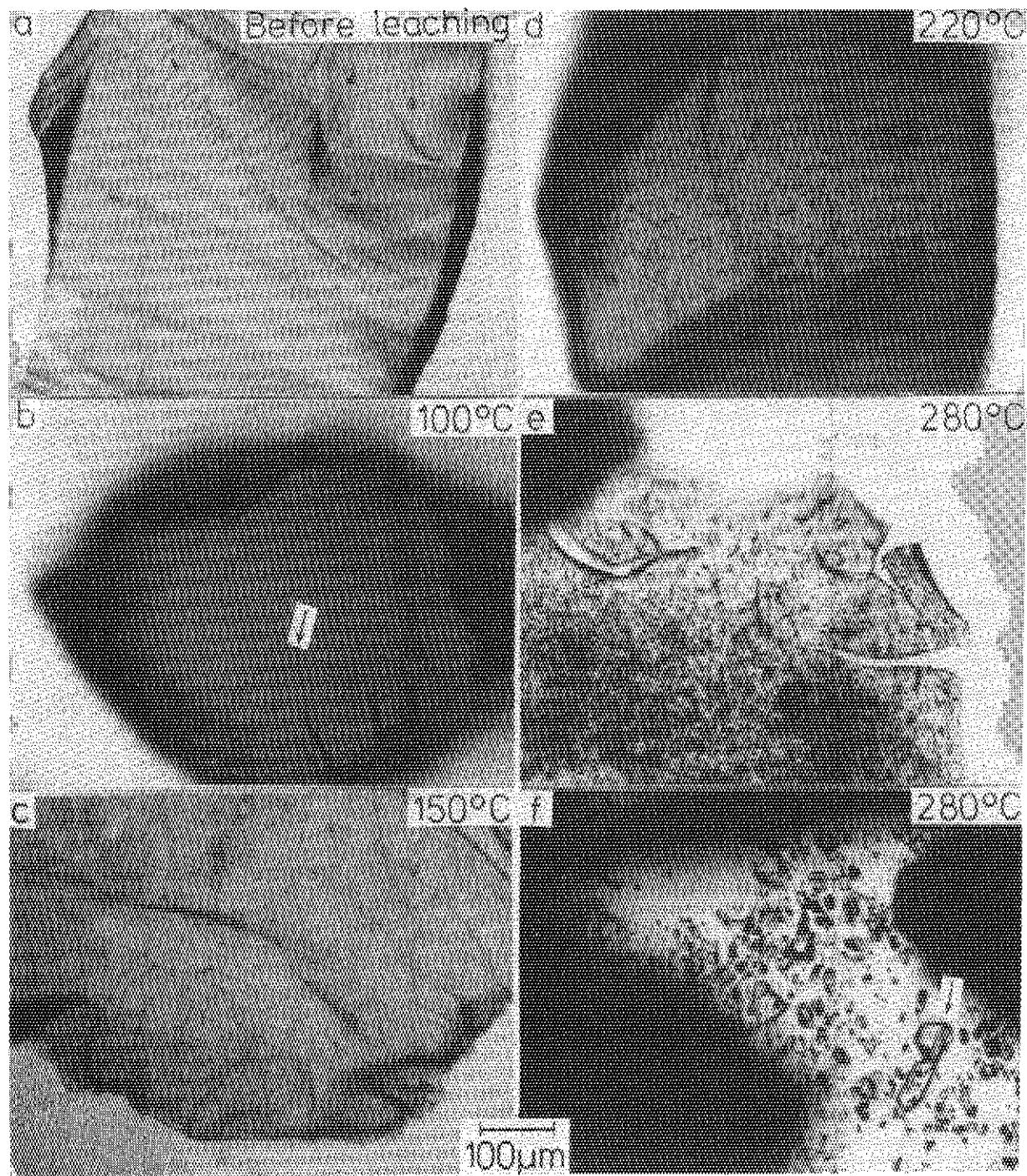


Fig.5 Optical micrographs of the specimens before and after leach tests
(a) before leaching, (b) leached at 100°C for 8h, (c) at 150°C for 8h, (d) at 220°C for 8h, (e) at 280°C for 8h, (f) near the glass leached at 280°C

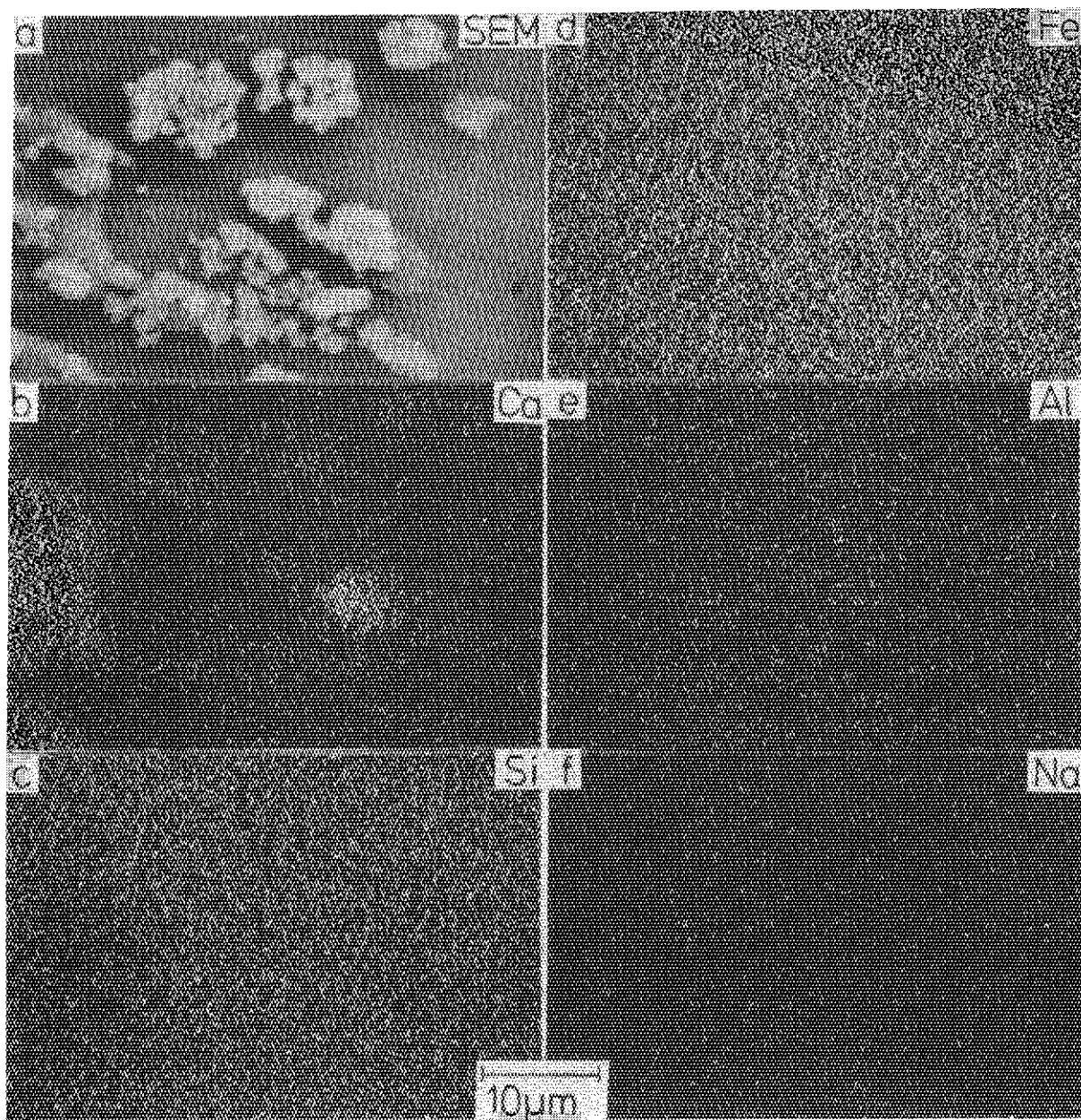


Fig.6 SEM image and XMA images of the glass leached at 220°C for 16 h