

高レベル廃液固化体の放射線損傷に
関する調査
(受託研究)

昭和 56 年 3 月

九州大学工学部応用原子核工学教室

高レベル廃液固化体の放射線損傷に関する調査

古屋 廣高* 佐藤 正知*

〔要 旨〕

高レベル放射性廃液固化体内での原子核崩壊によって生じる固化体の照射効果については70年代半ばになって欧米各国で研究が開始され、現在、急速にデータが蓄積されつつある現況である。本報告では、最新の文献を含めこれらを調査し検討した。

照射効果については次の7点が検討の対象とされている、1)照射による体積変化、2)蓄積エネルギーとその放出挙動、3)浸出率への影響、4)結晶相の非晶質化と割れの問題、5)α崩壊によるヘリウム蓄積と応力発生、6)機械的性質への影響、7)崩壊による原子価変化と化学的特性への影響。

各種崩壊による照射効果への寄与については、α崩壊からの損傷形成による効果はその大半を占めることが明らかになった。そこで各国とも、短半減期α崩壊核種を固化体に溶解させ内部照射する、所謂、加速試験を最も信頼できる方法として採用している。この方法は、強いα線とγ線を放出する為、代替法も検討され重イオン照射、中性子照射、核分裂破片による方法など検討されている。

加速試験による上記7点について各国で実験的に検討した結果につき以下に示す。1)については最大±1%程度、2)についてはデータに差もあるが蓄積エネルギーの放出は、ゆるやかで温度の急上昇などの問題はない、3)浸出率のデータは誤差をとともうが、照射試料と非照射試料で特に差は認められないが、最大2倍程度のデータもある、4)結晶化させた固化体については析出結晶相によって割れが生じた、この点については今後とも検討の必要があると思われる、5)については生成ヘリウムは拡散係数も小さく、ほぼ固化体内に蓄積される、固化体内での圧力や、万一の温度上昇などでプレナム内にヘリウムが放出したときの圧力等計算された。6)破壊後の粒度分布測定がなされ、照射、非照射試料について差は認められなかつ

* 九州大学工学部応用原子核工学教室

本報告書は九州大学工学部応用原子核工学教室が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

た。7) 現在までほとんど研究されていないが、問題となり得ることはないと考えられている。

以上が現在までの結果の要約であるが、照射効果の研究はまだ開始されたばかりであり、今後の研究の進展が期待される。特に我が国においては固化体の照射効果についての実験的検討は皆無である。加速試験を行なう場合、 α 集積線量が飽和値に達するまで照射開始後2年程度は必要であり、この方面での早急な対策が望まれる。

目 次

I 緒 言	1 頁
II ガラス固化体の照射効果研究のあしどり	4
III 照射効果解明の為の実験法	6
III-1. 超高圧電子顕微鏡, 加速器による電子線照射	6
III-2. γ 線照射	7
III-3. 中性子照射	8
III-4. 重イオン照射	10
III-5. 鉍物のメタミクト状態の研究と照射効果	11
III-6. 短半減期 α 崩壊核種を利用する加速試験	12
IV ガラス固化体の照射効果	13
IV-1. 米国での研究	13
IV-2. 西ドイツでの研究	19
IV-3. フランスでの研究	22
IV章のまとめ	23
V 国内でのガラス固化体の照射効果を検討する上での利用可能な施設	24
VI 今後我国で研究されるべき課題	26
VI-1. α , γ ホットセル施設で今後行われるべき研究	26
VI-2. 大学等の研究機関での研究	27
参考文献	29
表	32
図	36
付録1. 固化体中の ^{242}Cm の α 崩壊によるはじき出し原子数の簡単な計算例	49
付録2. β 線による損傷量の概算	51
付録3. 速中性子照射による固化体に付与されるエネルギーの概算	55

1 緒 言

軽水炉等の動力炉からの使用済核燃料は再処理によりU, Puを取り除いた後、核分裂生成元素の硝酸溶液として蓄わえられる。この溶液は高い放射能(数Ci/ml)を有する為、化学的に安定な状態にした後、生活環境から完全に隔離されなければならない。これには、現在、種々の方法が検討されているが、核分裂生成物硝酸塩を仮焼した酸化物をホウケイ酸ガラスに溶解させるガラス固化法が最も信頼できる方法の一つとされており、仏では既に1978年6月よりガラス固化体製造実証プラントが稼動中である。

高レベル放射性廃棄物ガラス固化体の諸物性値の測定と、これをもとにした安全性の評価は固化技術の開発とその信頼性を問う上で重要な課題である。このうち熱伝導度、比熱のデータを用いての温度分布の決定、結晶化挙動や熱膨張率など熱的性質、弾性率、破壊試験等機械的性質、粘性係数、拡散係数など動的性質、浸出率などの化学的耐久性、キャニスターの腐蝕挙動、地層中の核分裂生成物やアクチニドの移動についてのデータなど蓄積されつつある。

しかし、ガラス固化体の諸物性の中でも特徴的で、他の諸物性に対しても複雑な影響を与えらると思われる照射効果に関するデータの集積は、欧米各国においても70年代半ば以後にはじまったばかりであり、我国においては未だ手がつけられていない。固化体は数百年以上にわたり主に半減期約30年の ^{137}Cs 、 ^{90}Sr による β 線照射を受けるが、これに加えて0.5~1重量%のPu, Am, Cmの超ウラン元素が溶存しその α 崩壊の半減期は数万年又はそれ以上と非常に長く、ガラス固化体が冷却した後固化体内に放射線損傷を蓄積させる。ガラス固化体の照射効果として次の様な検討すべき問題が掲げられる。

- 1) 体積変化
- 2) 蓄積エネルギーとその放出挙動
- 3) 浸出率への影響
- 4) 結晶相の非晶質化と割れの問題
- 5) ヘリウム蓄積と応力発生
- 6) 機械的性質への影響
- 7) 崩壊による原子価変化と化学的性質への影響

などがあり、従来、非放射性模擬ガラス固化体で測定されて来た浸出率、機械的性質、熱的性質等のデータへの影響について詳しく見積る必要がある。

7) は主に β 崩壊の結果として生じるが、その他は α 崩壊、 β 崩壊、 γ 崩壊の際の α 線やその反跳粒子、 β 線、 γ 線及び少量の中性子線による損傷が関与し得る。

図 1 に示す様にガラス固化体製造後の数年から十数年の間に β 崩壊による約 0.5 MeV の β 線により集中的に照射される。しかし、後に説明する様に、 β 線、 γ 線の照射による生成はじき出し原子数は小さく、一回の β 崩壊あたり約 0.1 個程度、 γ 線ではこれ以下、であり、そのほとんどのエネルギーを核外電子の励起やイオン化で消失する。更にこの期間では固化体の温度は高く、放射線損傷は熱的焼鈍により回復することが期待される。これに対し、 α 壊変率は β 壊変率に比べ、特に、固化体製造初期においては小さいが、 α 粒子、又は、その生成娘核によるはじき出し数は一回の崩壊あたり 2,000 個程度と大きく、しかも固化体の温度が低下した後 α 崩壊は持続する所に特長がある。

α 崩壊による特にその反跳娘核による照射効果への寄与が最も大きいものと考えられる。その一例を表 1 に示す⁽⁴⁾。表から、ガラス固化体の核分裂生成物 1.2 wt%，はじき出しエネルギー 25 eV (580 kcal - mol⁻¹)，固化体製造後 100 年経過の時点で固化体 1 ml あたりのはじき出し原子数は α 崩壊によるものが、 $5 \times 10^{20} \sim 2.5 \times 10^{22}$ となり、 β 、 γ 崩壊から生じるものの $10^2 \sim 10^3$ 倍となる。中性子は α 崩壊 $10^5 \sim 10^6$ あたり一回程度と寄与は非常に小さい。又、 α 粒子に比べ、その反跳粒子による損傷形成量は約 10 倍となることがわかる。

付録 1 に半減期 1.8 年の ²⁴⁴Cm が崩壊した場合生じるはじき出し原子数の、 α 粒子と生成反跳娘核について簡単な計算例を示す。

ガラス固化体 1 g あたりの集積 α 線量と時間の関係を図 2⁽²⁾ に示す。ここに、3.3%濃縮 UO₂燃料と、リサイクルした軽水炉燃料のそれぞれ 33000 MWD/MTU，燃料冷却時間(長い程 ²⁴¹Pu \rightarrow ²⁴¹Am となり、固化体中の放射能増加)150日としている。Puを含むリサイクル燃料(fully recycle)の方が α 集積線量は約 10 倍大きいことがわかる。後述するように、最近、Pu, Am, Cm 等半減期の短い α 放射体を用いて長期にわたる照射効果を模擬する実験が行われているが、図 2 はその目安を与える意味で重要である。

放射線損傷は温度が増加することにより、徐々に、又は、急激に消滅する。この為、固化体の温度分布、及び、その経時変化は損傷を考察する上で重要な要素となる。図 3⁽³⁾ に残余蓄積エネルギーと温度の関係を示す。350℃以上では 1 か月程度の時間で蓄積された欠陥はすべて回復してしまう。従って、放射線損傷は核分裂生成物が充分崩壊し、温度が低下した後、特に問題となり得る。固化体の諸物性への放射線による影響につき問題とする時、最も大きく寄与

する α 崩壊による効果に重点を置き，調査した文献内容を整理し，今後計画されるべき実験内容につき言及する。

II ガラス固化体の照射効果研究のあしどり

1956年、英国での最初の商業用原子炉の稼動開始と前後して、高レベル放射性廃棄物固化に関する研究が各国ではじめられた。1959年には、仏でガラス固化体がつくられ、1963年には1000 Ci/ℓ、5～15 kgの固化体を製造し、20年近くを経過した今日、固化体の諸性質を検討する上で貴重なデータを与えるに至っている。60年代に入って、英国のFINGALプラントでホット試験が行われ(1966)、仏ではPIVERプラントにより(1969)73年までに3000 Ci/ℓ、12トンのガラス固化体が製造された。米国では66年よりWSEP計画が進められ、33キャニスタ、 5×10^7 Ci、2000ℓの固化体が製造された。1972年、仏では従来のポットガラス固化方式から、連続的な固化方式に新めるAVM実証プラントの建設を決定し、1978年6月以後、高レベル放射性廃液の製造が行われている。

このような工学規模での開発とあわせ、安全性の向上の立場から、主に、非放射性的の模擬ガラス固化体を用いての諸物性の測定が行われている。既に、ガラス組成の開発、ガラス組織の観察、粘性係数、拡散係数、電気伝導度、熱伝導度、熱膨張係数、結晶化挙動、浸出率、機械的性質等について実験的に検討された。

固化体の照射効果の研究は、このような原子力エネルギー開発や放射性廃棄物処理の歴史の中でも最も遅れてはじまった。照射効果は固化体に特徴的な性質でその解明が待たれていたが、長期間にわたる照射効果を実験室的に実現する問題、高い α 、 β 、 γ 放射能の問題があり、遅れて開始された。従来、照射損傷による基礎的計算により、 α 崩壊による損傷が最も重要であることが指摘されていたが、1975年に入って、西独では ^{242}Cm 、 ^{241}Am をホウケイ酸ガラスに溶解させる照射効果の検討が開始され(2.6 Ci/g、4.9%アクチニド)、同年、仏でも同様な研究が開始された。その後、時間の経過とともに α 蓄積線量は増加し、より高照射下でのデータが得られるに至っている。一方、英国では ^{238}Pu を5%ホウケイ酸ガラスに溶解させ 6×10^{15} α /gを得ている。米国では ^{244}Cm を溶解させ、照射効果についての一連の詳しいデータが報告された。更に最近の報告では、照射効果が飽和値に達した段階での固化体の物性や、結晶化との関連など急速にデータが蓄積されつつある。

このように70年代半ばに各国ともほぼ時を同じくして照射効果の研究が開始されたが、まだはじまったばかりであり、周辺の基礎的研究もきわめて不十分な段階にあると言わざるを得ない。特に、我国においては未だ照射効果についての研究は開始されていない。現在最も照射

効果研究上信頼できる方法である、所謂、短半減期アクチニド元素を利用しての加速試験を行う場合でも、飽和値を与える線量を得るのに二年程度の時間を必要とすることを考えると、今後、この方面での研究開発に向けての一層の努力が期待される現況にあると言える。

Ⅲ ガラス固化体の照射効果解明の為の実験法

Ⅲ-1. 超高压電子顕微鏡，加速器による電子線照射

ガラス固化体中には図 1 にも示すように，固化体製造後，10～10 数年の間に β 崩壊の大部分が進行し， β 線照射を受ける。このうち代表的な β 崩壊核種 ^{137}Cs ， ^{90}Sr の場合 β 線のエネルギーは最大約 0.5 MeV である。

付録 2 に示す様に，固化体成分原子のはじき出しエネルギー，例えば，25 eV を与えるには 0.27 MeV の β 線エネルギーを要する。従って， β 線は 0.5～0.27 MeV の間ではじき出し原子を生成し得る。これと平行して β 線はそのほとんどのエネルギーを成分原子の励起やイオン化によって失う。結果的に 0.5 MeV の β 線は 1 個あたり平均として 0.1 個のはじき出し原子を生成することとなり，その他のエネルギーは熱として放出されることになる。このような β 崩壊による照射効果を明らかにする上で，従来，加速器による電子線照射と超高压電子顕微鏡を用いての実験がある。

超高压電顕 (HVEM) を利用しての照射効果についての実験の特徴につき述べる。HVEM では，例えば，ビーム電流は 15 μA 程度と小さいが，試料上直径 5 μm と微小領域にしぼって電子線を照射する為，

$$\frac{15 \times 10^{-6} \text{ C/sec}}{1.6 \times 10^{-19} \text{ C/e} \times 3.14 \times (2.5 \times 10^{-4})^2 \text{ cm}^2} = 5 \times 10^{20} \text{ e}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$$

となり，局部的に $5 \times 10^{20} \text{ e}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$ という平均電子線線量率となる。飛程が約 1 μm とすると， $5 \times 10^{21} \text{ e}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$ となり，固化体が 100 年後に $2 \times 10^{19} \sim 1 \times 10^{20} \beta/\text{cm}^2$ であるとの Hall ら⁽⁴⁾ の計算と比較すると，一秒程度でこの期間の照射量を実現できることになる。このように超高压電顕は局部的ではあるが，高い集積線量を短時間に実現することが可能であり，また照射とともに組織の観察ができる長所がある。この実験から，照射温度，ターゲット原子あたりのはじき出し数に対し，ボイドの半径，ボイドの密度，スウェリング量とその速度，等の知見が得られる。又，固化体では α 崩壊によるヘリウム発生があるが，これが β 線照射によるボイドの発生に影響を与える可能性など検討できる。一方，短所であるが，微小域でのデータとなり，固化体全体としての生成欠陥の焼鈍過程や，スウェリングの問題，浸出率への影響については大きな試料を用いての照射が必要となる。

次に，加速器を利用した電子線照射であるが，現在，我国でも 20 mA、2～3 MeV 程度ま

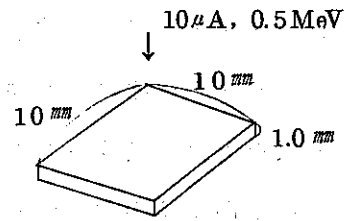
での加速器を利用できる。ここでは Hall ら⁽⁴⁾が行った Van de Graaff を用いての照射例について説明する。彼らは $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 電流密度、 0.5 MeV の条件で 45 時間照射を行った。固化体の飛程は約 1.0 mm である。

従って、 $1 \text{ cm}^2 \times 1 \text{ mm}$ あたり、

$$\frac{10 \times 10^{-6} \text{ C/sec}}{1.6 \times 10^{-19} \text{ C/e}} \times 45 \times 3600 \text{ sec} = 1 \times 10^{19} \text{ e}$$

従って、単位体積あたり、 1×10^{20} β 崩壊 / ml に対応する。これは約 100 年後の固化体中の集積 β 線量に対応する。

以上、 β 線照射による固化体の照射効果についての実験につき、説明を加えたが、この方面での報告は、現在まで、数もきわめて少なく、今後のこの方面での成果が期待される。



III-2. γ 線照射

1 MeV 程度のエネルギーを有する γ 線が固化体中を通過する過程で、主に電子励起やイオン化が起こる。しかし、わずかにははじき出し原子も生成する。この原因は、 γ 線がコンプトン効果、光電効果、又は電子対生成 (1.02 MeV 以上の入射 γ 線) によって、高エネルギー電子が生成し、この電子によって (前節や、付録 2 参照) はじき出しが生じることによる。このように、 γ 線によるはじき出しは固化体内で均一に二次的電子線照射を受けることによるものと理解できる。いづれにしても Hall⁽⁴⁾ らの指摘するように、 β 崩壊による照射効果に比べて小さいと考えられる。

γ 崩壊による照射効果を検討する為の実験であるが、 100 年間で固化体は約 10^{11} Rad の γ 線照射を受ける。これを模擬する為には 1) ^{60}Co 照射施設を利用する、2) 使用済核燃料を用いての Grover⁽⁵⁾ らが行った方法を採用するかのいづれかになる。Grover らは Mol の γ 線照射施設で、照射済直後の燃料要素をくりかえし利用し、 12 か月にわたり、約 $1 \times 10^{11} \text{ Rad}$ の照射を行った。我国では、約 50 万 Ci の ^{60}Co 照射施設が最大であり、これにより現在 $\sim 10^8 \text{ Rad}$ までの照射は可能である。ガラス固化体のキャニスター本あたりの初期の γ 線放射能が数 10 万 Ci であることを考慮すると、 ^{60}Co 施設では長期にわたる γ 線による照射効果を実験によって模擬することは現在のところ容易ではない。放射線損傷は照射による高エネルギー電子によりつくられることから、 γ 線照射による照射効果を電子線照射におきかえて実験を行うことが適当と思われる。

Ⅲ-3. 中性子照射

Ⅲ-3-1. 高速中性子照射

ガラス固化体の照射効果に最も大きな影響を与える α 崩壊にともなう反跳娘核による照射効果を実験的に検討する上で高速中性子を利用する方法がある。

速中性子は固化体構成原子との弾性衝突により、進行経路にそってターゲット原子に運動エネルギー、 T 、を付与する。この際生じたターゲット原子(PKA)は固化体中を進み次々と弾性衝突により、はじき出し原子を生成する。

固化体の中には2グループの核分裂生成核種があり、一方は質量数90程度、他方は140近傍の値を有する。前者の原子が速中性子に打たれてPKAとなった場合、付録1に示すように、そのイオン化のしきい値 E_i に達する運動エネルギーは0.09MeV、一方後者は0.14MeVとなる(これより軽いSi, B, O, Na等は小さい運動エネルギーでしきい値に達する為、はじき出し原子数は低下する)。 α 崩壊による反跳娘核のエネルギーは100KeV(付録1参照)なので、速中性子によりこれら核分裂生成イオンに大きなエネルギーを与えても0.09又は0.14MeV以下になってそのエネルギーのほとんどすべてを弾性衝突によるはじき出しでエネルギー損失をする。従って、 α 崩壊による反跳娘核のはじき出し原子数と同程度の(キンチン=ピースモデルでは $E/2Ed$)の照射損傷を与えることができる。次にF, P, と娘核の飛程を考えると、0.1MeVのF, P, 原子は同じエネルギーの α 崩壊娘核より、質量数の小さいF, P, グループで75%, 質量数の大きなF, P, グループでは35%増加する。従って、F, P, 原子の単位長さあたりのエネルギー損失は $(1/1.75) \cong 0.6$, $(1/1.35) \cong 0.75$ との崩壊反跳娘核より低い値を持つことにある。しかし、この程度の両者の差を認めても速中性子による照射効果の研究は充分意味を持つと考えられる。

付録3にRoberts⁽⁵⁾らによる速中性子照射により、固化体内に生じるPKAを通じて付与されるエネルギー T_T の計算例につき説明を加えた。上述の様に、速中性子によるF, P, 反跳粒子の挙動が結果的に α 反跳核とおおよそ同じであると考え、短半減期の α 崩壊核種の反跳娘核のはじめのエネルギーと対比させると興味深い。

ここで、短半減期の崩壊核種を利用しての、所謂、加速試験と同程度の照射効果を速中性子を用いて実現する場合について検討する。

- 1) 短半減期 α 崩壊核種を用いての加速試験の際の固化体の付与エネルギーの計算
8重量%の ^{244}Cm を含む模擬ガラス固化体1.0gを考える。この中には

(0.08/244) × 6.0 × 10²³ 個の ²⁴⁴Cm, 半減期 18 年, がある。この核種により, 2 年間 固体を照射したとき, その反跳粒子による固体へ付与するエネルギーは, 崩壊原子数

$$\begin{aligned} N_0 - N &= N_0 (1 - e^{-\lambda t}) \\ &= (0.08/242) \times 6.0 \times 10^{23} (1 - \exp(-0.693 \times 2/18)) \\ &= 1.5 \times 10^{19} \text{ 個となる。} \end{aligned}$$

従って 100 keV のエネルギーを有する α 崩壊反跳娘核による吸収エネルギー

$$\begin{aligned} T_T^{\text{tot}} &= 100 \times 10^3 \times 1.6 \times 10^{-19} \times 1.5 \times 10^{19} \text{ J} \\ &= 2.4 \times 10^5 \text{ J となる。 (より正確には } \alpha \text{ 粒子による約 1 割の寄与を加える。)} \end{aligned}$$

2) 速中性子照射を利用した PKA を通じて固体に付与されるエネルギーの計算

一例として, 単純すぎる例ではあるが, 実際にガラス固体を速中性子照射した場合, 固体に付与されるエネルギーを計算してみる。計算を簡単にする為に質量数 90 からなる 20 重量パーセントのガラス固体を 10¹⁵ neutron cm⁻² sec⁻¹ の速中性子で 1 日照射したとき 固体に付与されるエネルギーの総量 T_T^{tot} を計算する。`仮に` 1 MeV の速中性子が質量数 90 の原子に衝突するとき, イオン化のしきい値,

$$E_i = 0.09 \text{ MeV} \quad (1)$$

PKA への最大付与エネルギー

$$T_m = \frac{4E_n}{M_2} = 0.044 \text{ MeV} \quad (2)$$

E_n は入射中性子エネルギー, (1), (2) より T_m < E_i 故 1 個の中性子あたりの付与エネルギーは付録 3 より,

$$T_T = \sigma_n \left\{ \frac{2E_n}{M_2} - \frac{T_e^2 M_2}{8E_n} \right\}$$

中性子散乱断面積を 3 barn とすると,

$$\begin{aligned} T_T &= (3.0 \times 10^{-24}) \left\{ \frac{2 \times 1.0}{90} - \frac{(0.025)^2 \times 90}{8 \times 1.0} \right\} \text{ MeV} \cdot \text{cm} \\ &= 4.5 \times 10^{-26} \text{ MeV} \cdot \text{cm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{従って, } T_T^{\text{tot}} &= (1 \times 10^{15} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}) \times (3600 \times 24 \text{ sec}) \times (4.5 \times 10^{-26} \text{ MeV} \cdot \text{cm}) \\ &\quad \times (1 \times 0.20 \times \frac{1}{90} \times 6.0 \times 10^{23}) \end{aligned}$$

$$= 8 \times 10^2 \text{ J/g} \quad (1.0 \text{ MeV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J} \times 10^6)$$

正確には(i)照射炉の中中性子のエネルギー分布を用いて(ii)それぞれの核分裂生成原子の固化体中の濃度や、再処理時に混入する Fe, Ni, Cr, Na, Al等の濃度も入れ、それぞれの T_m と E_i の条件下で計算しなければならない。

以上、本節の(1), (2)で計算したように、短半減期 α 崩壊核種を用いての加速試験と、速中性子照射による双方の T_T^{tot} を等しくするように、照射量を選ぶことにより、加速試験の代替法として速中性子照射実験を利用することが可能である。新ためて注意を要することは、 T_T^{tot} の一部は熱エネルギーとなる為、直接蓄積エネルギーあるいははじき出し原子数で置き換えるには更にもう一段仮定が入る。いずれにしても、短半減期 α 崩壊核種を用いての加速試験と、速中性子照射の照射効果を比較する場合 T_T^{tot} はきわめて重要な量である。

III-3-2. 熱中性子照射

ホウケイ酸ガラス中に含まれる B_2O_3 中の B には 20% の ^{10}B が含まれている。従って、固化体を熱中性子により照射すると、 $^{10}B(n, \alpha) ^7Li$ による α 粒子と 7Li 反跳核が生成し、これを利用することにより、固化体の照射効果を検討することができる。通常の α 崩壊加速試験では数千年後の照射効果を得るのに III-3-1 でも述べた様に、1~2年を要するが、この方法を用いると、 10^5 年の集積線量を1日の照射で実現できる⁽⁶⁾としている。

III-4. 重イオン照射

ガラス固化体へのヘリウム原子核や、各種重イオンの照射により、照射損傷を形成し、実際の照射効果を模擬する方法が考えられる。重イオン照射は重照射可能で放射化の問題も避けることができる点有利であるが、 ~ 1 MeV のエネルギーを有する照射でも表面から数十~数 μm 程度までの限られた部分についての損傷を与える不均一照射となる。例えば ^{238}Pu を固化体表面に付着させてスウェリングの挙動を調べた例で、バルクの均一照射と反対のデータが得られるなど、問題も指摘されているが、いくつかの照射によるボイド発生や、割れの問題、浸出率への寄与など検討されている。

最近、種々のセラミックスを数 μm 又はそれ以下の微粒子にそろへ、ほぼ単層状に金属試料台上に並べ、加速器により He, Ar, Xe 等のイオン照射を行い、照射効果を検討している。⁽⁷⁾ この場合試料が微粒子で単層状の為、照射後試料の解析は X線回析による格子定数の変化やピークの広がりによる欠陥濃度の変化、電顕による観察などできる。しかし、試料はほぼ均

一に微粒子内を通じて照射される為、照射試料を多く集めることにより、DSCによる蓄積エネルギーの放出挙動や浸出率への影響、スウェリングについてなど、ガラス固化体についても、今後、実験的な検討が可能になるものと思われる。

III-5. 鋳物のメタミクト状態の研究と照射効果

メタミクト状態とはウラン、トリウムを含む鋳物が、主に α 崩壊による α 線又はその反跳娘核による照射が原因で、結晶質であったものが非晶質の状態になったものを言う。鋳物は照射や天候、地質学的時間を至ての変成過程のもとで、現在に至っていることから、ガラス固化体の照射効果を研究する上でも一つの有力な研究材料となる。0.5重量パーセント程度の UO_2 、 ThO_2 を含む鋳物でメタミクト状態のものがある。これらは、一般に、密度、屈折率、複屈折率が減少し、水和、変成、微細な割れが増大し、弾性率も変化する。X線回析ピークは広がり、回析角 2θ は減少し、ついにはガラスのX線回析像と同様バックグラウンドと区別できなくなる。

鋳物のメタミクト状態について少量のウランを含む $(Zr, U)SiO_2$ 、ジルコン、が最も研究されている。ウラン・鉛、トリウム・鉛年代決定法により、 α 集積線量が決まる。この結果図4⁽⁸⁾に示すように、 $1 \times 10^{18} \alpha/g$ で密度減少がはじまり、 $1 \times 10^{19} \alpha/g$ で飽和に達する。この際、密度は照射前の4.7から3.9 g/cm³と減少し、X線回析ピークは $5 \sim 7 \times 10^{18} \alpha/g$ でバックグラウンドと区別できなくなる。

メタミクト状態の結晶学的構造についてはまだ充分明らかにされてはおらず、X線で結晶質と認められる0.01 μ mの粒径以下の微細結晶の集まりか非晶質の状態にあるのかにつき議論がある。メタミクト鋳物の蓄積エネルギーが融解熱にほぼ等しいとの非晶質性を示唆するデータがある。また、透過型の電子顕微鏡観察により、X線で区別できない0.01 μ m以下について検討した例がある。それによると、 $10^{19} \alpha/g$ のZirconについて回析像が得られ、多少ひづんだ $\sim 0.01 \mu$ m程度の微小結晶の集合であるとの報告もある。

メタミクト状態の進行にともなう化学的性質への影響も興味深いが、まだ浸出率への影響などについては有用となるデータはない。

結晶構造によって、照射効果は異なることが知られている。例えば、tetragonalなジルコンは通常4重量%以下の $(U, Th)O_2$ を含むが、照射の進行とともにメタミクト状態になる。一方 monoclinicな $CePO_4$ (モナズ石)は時に20重量%もの $(U, Th)O_2$ を含むが、

メタミクト状態にある例は少ない。とは言え、0.5～1重量%の短減期の放射体であるPu+Am+Cmを含むセラミック固化体として、適当であるか否かについては現在のところ報告もなく、結論できない。BattelleのPNLでこの点につき研究される予定である。

Ⅲ-6. アクチニド核種を利用した加速試験

放射線損傷は既に述べたように、 α 崩壊の際にその大部分が形成される。⁽⁴⁾ α 崩壊は数万年、又は、数十万年以上の長期にわたり継続する。実験室的にはこれを模擬する場合、

1) 加速器を用いてまとまった量の α 線、重イオン照射を行う、2) 速中性子、熱中性子による $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ や核分裂破片を利用する、3) 半減期の短い α 放射体を酸化物の形で固化体に溶解させる、の大きく分けて3種類の方法がある。1)については重照射を与えることは容易であるが、表面から数～数10 μm の限られた部分につき損傷を与える点につき、数 μm の微粒子の単層状態での照射など工夫する必要がある。2)については、いずれも内部均一照射となる点3)と同様であるが、 α -recoil粒子と同様なエネルギーを与える上で仮定も入り、実際の固化体の損傷と定量的に比較する上では間接的データとなる。

従って、 ^{238}Pu 、 ^{241}Am 、 ^{244}Cm などの短半減期の α 放射体を利用した実験が固化体の長期に及ぶ損傷を模擬する上で適当と考えられる。ガラス固化体の放射線損傷の研究に用いられた α 放射体と、その半減期を示す。 ^{238}Pu 87.7年、 ^{241}Am 433年、 ^{242}Cm 163日、 ^{244}Cm 18.1年。これまで表2に示す研究機関で実験が行われた。⁽⁹⁾

アクチニドを使用する場合、1) きわめて高い α 放射能を有する点で危険な核種であること、2) 0.043MeV γ 放射能を有する。 γ 線については、例えば従来の研究で最も CmO_2 濃度の高い8重量%試料について、1.0gの試料では、約6Ci、1mはなれた所で 1.5×10^2 mR/h、程度となる。従ってグローブボックスでは取り扱いえず、充分設備のととのった照射後試験施設などでの実験となる。

IV ガラス固化体の照射効果

IV-1. 米国での研究

米国, Battelle Pacific Northwest Lab. (PNL) での実験

PNLでは1975年以後, ガラス固化体の放射線損傷に関するまとまった報告^(3, 10, 11)がみられる。最近の報告を含めその内容について紹介する。

放射線自己照射により問題となり得る点として次の7点が掲げられている。

1. 蓄積エネルギーの増加と放出挙動
2. 試料の全体としての, 又は, 局部的体積変化
3. 結晶化速度の変化
4. 結晶層の非晶質化
5. 機械的強度の変化
6. 浸出率の変化
7. ヘリウム蓄積

α 放射体としては, ^{238}Pu , ^{242}Cm , ^{244}Cm が用いられている。これにより, 数か月から数年にわたる実験により, 数千年以上の長期に渡る放射線損傷を模擬している。短半減期の α 放射体を用いての実験で, 蓄積線量をどのように選べば良いかという点について, Mendelらは次のような立場をとっている。 α 崩壊による蓄積線量が増加し, ある値に近づくと, 放射線効果としてはその後ほとんど変化しない飽和値に達する。体積変化, 蓄積エネルギー等の上述の諸性質につき放射線効果を測定することにより, それぞれの飽和値を得る。飽和値での蓄積線量と, 実際のガラス固化体で予想できる線量を関係づけることにより, 固化体の損傷につき評価できるとする立場である。固化体の体積変化については $2 \times 10^{18} \alpha/g$ 以下で, 蓄積エネルギーについては $4 \times 10^{18} \alpha/g$ 以上で飽和値に達した。一方集積 α 線量ははじめの 1×10^5 年後で UO_2 燃料からの廃棄物ガラス固化体については $3 \times 10^{18} \alpha/g$, リサイクル燃料からの固化体では $3 \times 10^{19} \alpha/g$ である。従って, 実際の固化体を 1×10^5 年以上の充分長期にわたり地中投棄した場合, 飽和になり得る。そこで PNL では最大 8wt% の ^{244}Cm を含むガラス固化体を製造し,⁽¹⁾ $1 \times 10^{19} \alpha/g$ に対応する損傷を形成させる実験を行った。また損傷形成への α 線量率依存につき調べる為, 1wt%と3wt%の $^{244}\text{CmO}_2$ を含むガラス固化体についても実験した。その結果, ここに示された CmO_2 濃度範囲では α 線量率依存は

特に認められなかった。また、 CmO_2 はガラス相中で、一応均一に溶解している。1wt % Cm のオートラジオグラフを図 5⁽²⁾ に示す。なお結晶化したガラスについてはアクチニドの偏在など生じる場合がある。

以下はじめに示した 7 項目の物性につき説明する。

IV-1-1. 放射性廃棄物ガラス固化体の蓄積エネルギーとその放出挙動

蓄積エネルギーとは、放射線損傷により、特にガラス固化体の場合、溶存アクチニドの α 崩壊の際生じる反跳娘核と α 粒子により、ガラスでの安定な原子位置から原子がはじき出され、より高いエネルギーを有する状態に凍結されることによる吸収エネルギーを言う。実際の固化体では、その温度が環境温度程度に近づいた後、蓄積エネルギーは時間とともに増加する。Roberts⁽⁵⁾ らは蓄積エネルギーを (1) 逆投下法により、高温熱量計を用いて測定し、一度に放出された時の固化体の最大温度上昇 (2) DSC (示差走査熱量計) を用いて、より実際の蓄積エネルギーの放出挙動について、安全性を評価する立場で実験を行った。

(1) 高温熱量計を用いての蓄積エネルギーの測定

図 6 に 1000 °C まで使用可能な Calvet - type の高温熱量計の検出部を示す。セル内での熱効果に対応して中心部と、まわりの熱浴との間に生じた温度差を、この間に用意された thermopile によって熱起電力として検知する方法であり、既に確立された高温熱測定の方法である。⁽³⁾ 熱量の定量は標準アルミナを用いた熱量計の校正により可能となる。蓄積エネルギーは単位質量あたり、

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{stored}} &= \{ H^{\text{Irr}}(T_i) - H^{\text{Irr}}(T_a) \} - \{ H^{\text{non}}(T_i) - H^{\text{non}}(T_a) \} \\ &= H^{\text{Irr}}(T_i) - H^{\text{non}}(T_i) \quad , \quad H^{\text{Irr}}(T_a) = H^{\text{non}}(T_a)\end{aligned}$$

できまる。ここに、 T_a は蓄積エネルギーがすみやかに熱量計の測定時間内に放出される高温側温度、 T_i は低温側での温度、Irr は照射試料について、non は非照射試料についての結果を示す。最近の Roberts による数種類のガラス固化体試料について、1 ~ 8wt % の $^{244}Cm_2O_3$ を含む加速試験の結果を図 7 に示す。⁽⁴⁾ $2 \times 10^{18} \alpha/g$ 以下で蓄積エネルギーは飽和し、その値は 90 ~ 130 J/g の範囲にある。ガラス固化体の比熱を約 1.0 J/g とすると、⁽⁵⁾ 最大温度上昇は 90 ~ 130 °C であることになる。

(2) DSC による蓄積エネルギーの放出挙動

蓄積エネルギーの解放による最大温度上昇を(1)で議論した。しかし、実際には蓄積エ

エネルギーは一度に放出されるのではなく、徐々に放出される動的過程となるはずである。Roberts ら⁽⁵⁾は DSC を用いて検討した。20 K/min の昇温速度で照射試料の熱効果、Scan 1 を測定し、続いて同じ試料につき Scan 2, Scan 3 を繰り返した。これを図 8 に示す。Scan 2 と 3 はほぼ一致し、Scan 1 との差をプロットしたものが、図 9 である。縦軸の目もりの校正は標準試料の重量を変化させ行った。図中、室温で用意した蓄積線量の異なる試料について、放出挙動を示してある。これよりいずれの試料についても蓄積エネルギーの放出は 125 °C 前後ではじまり、600 °C で完全に終了することがわかる。同様な実験は試料をより高温で保持した後 DSC で測定することもできる。図 10 にこのような試料について種々の温度で照射した試料につき熱量計と DSC による残余エネルギー、即、室温での蓄積エネルギーに対し、高温で同じ時間照射し且つアニールした試料に蓄積され残っているエネルギー、を測定した結果を示す。△印で示すように、DSC では 20 °C/min と昇温速度が比較的速い為、蓄積エネルギーの放出が充分でないまま温度が上昇する為、遅れが生じる。放出は 120 °C 前後ではじまり、600 °C で終了するが、実は○印の熱量計による測定結果が示すように室温よりやや高温になると(100 °C 以下でも)既に蓄積エネルギーは一部放出を生じ、350 °C 以上では高温でのアニーリングの為照射による蓄積エネルギーは全く生じないことがわかる。

IV-1-2 照射と体積変化

通常のセラミックスでは最大 10 数% の程度までの Swelling を起こす。一般に、ガラスは照射による密度変化率 ($\Delta D/D$) も小さく、ガラス組成によって密度減少を起こす場合 (Swelling) と増加 (Shrinking) する場合は知られている。密度変化率について、Ross らによる報告⁽¹¹⁾の中から図 11 に示す。これより ($\Delta D/D$) は 2×10^{18} a/g 以下で飽和値に達し、その後の照射によりほとんど影響されない。この密度変化は増加、減少の双方が認められ、最大 ±1% 程度とセラミックスに比べ小さい。照射効果はガラス組成に大きく依存し、($\Delta D/D$) の小さいガラス固化体をつくるのは、例えば 76-68 ガラスのように、困難でないとと思われる。加速試験を行う際の、アクチニド酸化物の添加濃度により、幾分密度変化率は影響されることがわかる。更に、結晶化によって大きく影響を受けることがわかる。図 10 では 72-68 Zinc borosilicate ガラスについて、($\Delta D/D$) が大きく、その結晶化試料についてはその Shrinking の度合は小さくなっている。最近の Roberts⁽¹⁴⁾による報告で

はこの結晶化による影響を調べている。これを図 1 2 に示す。77-260 ガラスでは ($4D/D$)
~ 0 と小さく、結晶化したものでは負の値 (Swelling) となり - 1.0 % まで密度減少する。
以上のデータから結晶化した試料の α 照射はいずれも Swelling の方向へ寄与している、しか
し現在のところデータが少なく今後の研究が期待される。更に、Roberts の報告ではガラス
基質中の析出結晶粒の大きい方が、Swelling により大きく寄与するという重要な知見を与え
ている。析出結晶の Swelling がガラス固化体全体としての Swelling に与える影響はガラスの
機械的性質、特に Crack の発生にかかわる為、安全性の評価の立場から今後注目される現象
と思われる。この点については次の節でも検討する。密度変化による直接的な問題点として、
① キャニスターにかかるひずみ、② ガラス固化体内に発生する応力、クラックの発生など研
究されている。

IV-1-3 ガラス固化体内析出結晶相の照射効果

実際の数種類の HLW ガラス固化体と、非放射性的の模擬ガラス固化体の結晶化挙動につき
実験を行っている。その結果、両者の間で、結晶化挙動に関する差は認められなかった。この
ことは結晶化の進行がガラス転移点、約 500 °C 以上で生じるのに対し、図 3 にも認められ
るように、350 °C 以上では既に欠陥は熱的アニーリングにより消滅する為と理解される。

一方、核分裂生成物の崩壊率が減少し、固化体の温度が低下した後 (例えば図 1 0 より
100 °C 以下) 結晶化した相は放射線照射により、Swelling 又は非晶質化する場合が考えら
れる。セラミックスは一般に照射による Swelling も大きく、最近注目すべき報告が認められ
る。Weber ら⁽⁶⁾ は $^{244}\text{Cm}_2\text{O}_3$ を添加した模擬ガラス固化体試料の結晶化による影響を調べる
為、組織観察を行った。これを図 1 3 に示す。いずれも 2 wt % Cm_2O_3 を含むガラス固化体
(77-260) で (a) 図は融体から冷却された試料、(b) は 1050 °C での融体から 6 °C/hr で
徐冷させ結晶化し、25-100 μm の大きい結晶粒を析出させた試料、(c) は融体を冷却して
700 °C とし、一週間保持することによりつくった 5 μm 以下の結晶を含む試料である。(e)
は (b) の試料を冷却後 $2 \times 10^{16} \alpha/\text{cm}^2$ (f) は $8 \times 10^{17} \alpha/\text{cm}^2$ で (d) はそのオートラジオグラフであ
る。(d)(e)(f) はいずれも試料の同一部分の組織観察である。(e) の $2 \times 10^{16} \alpha/\text{cm}^2$ ではクラック
の発生はないが、 $8 \times 10^{17} \alpha/\text{cm}^2$ ではガラス固化体は照射により割れが生じている。(d) のオ
ートラジオグラフによると ^{244}Cm は結晶化したガラスではかなり不均一な分布をしている。
図 1 4 に同一ガラス固化体内の立方晶の Gd-Titanate 相の主回析ピークと、Hexagonal (apatite)

構造を有する $\text{Ca}_3\text{Gd}_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)\text{O}_2$ の (211面) からの回析ピークを、密度変化率 ($\Delta D/D$) と蓄積エネルギーと並べて示す。およそ $2 \times 10^{18} \alpha/g$ で蓄積エネルギー、($\Delta D/D$)、ともに飽和に達するが、それまでの経時変化と $\text{Ca}_3\text{Gd}_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)\text{O}_2$ の回析ピークの強度減少とはほぼ対応していることがわかる。表 3 に apatite 相, Gd-Titanate 相とそれ以外のガラス相中での ^{244}Cm の相対濃度を示す。これより、apatite 相に ^{244}Cm が多くとり込まれ、その結果、特に高照射を受け、apatite 相が非晶質化する為、回析強度が低下するものと認められる。従って、 $8 \times 10^{17} \alpha/cm^3$ での (f) による割れの発生は a 軸に 3% 伸長する apatite 相の Swelling がガラス固化体の Swelling と割れの原因として理解できる。又、この割れは、浸出率、機械的性質への影響などの面でも充分検討する必要があると思われる。

IV-1-4 浸出率への影響

$9 \times 10^4 \text{ Ci/l}$ の核分裂生成物を含む放射性廃棄物ガラス固化体について浸出率の測定を行っている。結果は非放射性的の模擬ガラス固化体の浸出率の 2 倍以下であった。浸出率測定上の精度があまり良くないことを考慮すると、特に浸出率への照射効果を問題にすることはないとしている。 $^{244}\text{Cm}_2\text{O}_3$ を添加した模擬ガラス固化体試料についても $3 \times 10^{17} \alpha/g$ までの結果を見る限り、非放射性試料の浸出挙動と差違は認められないとしている。従って、非放射性試料の浸出率で、おきかえて良いと考えられている。しかし、新しい報告ではより詳細な検討が見られる。図 15 に Weber らのデータを示す。 ^{244}Cm を添加した 77-260 ガラス固化体の浸出率を試料の重量減少と、溶液中の ^{244}Cm の放射能から決定したものを示す。図より、 $\sim 5 \times 10^{18} \alpha/cm^3$ までの蓄積線量の増加により、 6°C/hr で $25 \sim 100 \mu\text{m}$ の大きい結晶粒を析出させた試料が、重量減少、溶液中の濃度決定からの測定ともに、結晶化していない試料に比べ 10 倍近く浸出率が増加することが認められる。これは $8 \times 10^{17} \alpha/cm^3$ 以上で認められた結晶相の非晶質化や割れの発生と関係しているものと理解される。この問題と、同図に見られる ^{244}Cm の溶液中濃度測定による浸出率に比べ重量減少による浸出率が 100 倍程度大きい点など現在検討されている。以上、結晶化したガラスの特に析出結晶相の非晶質化したガラス固化体の浸出率への影響や、Scheffler⁽¹⁵⁾ による浸出率の周期的変化と、ガラス表面のはげ落ちる効果 "Periodic sloughing" の現象の報告もあり、実験が進められている。

IV-1-5 α 崩壊により生ずるヘリウムの挙動

Turcotte⁽¹⁷⁾はガラス固化体中でのヘリウムの挙動を詳しく研究している。その装置を図16に示す。ガラス固化体中に溶解している $^{244}\text{Cm}_2\text{O}_3$ からの放出ヘリウムを質量分析法にて測定する手法である。ヘリウムは1回の α 崩壊につき1個生成し、且つ2個の電子をまわりより定量的に取り込む。図17に200°Cでの種々のガラス中での拡散係数と溶解度につき示す。拡散係数はガラス固化体の場合特に小さい値であることは注目に値する。図18に350°Cでのガラス固化体内部からのヘリウム放出挙動を示す。 $^{244}\text{Cm}_2\text{O}_3$ を用いて固化体内に一定量のHeを蓄積させた後の放出と、より高温で一定量のヘリウムを溶解させ平衡にした後、同じく350°Cで放出させた場合につき実験を行っている。両者ともに、放出ヘリウムの割合が0.5までは通常の拡散挙動を示したが、それ以上では、 $^{244}\text{Cm}_2\text{O}_3$ を含む試料はみかけ上より小さい拡散係数を示した。この結果につきTurcotteは、 α 崩壊によって生じた損傷部分にヘリウムが捕獲され、損傷のないガラスとの間で差が生じたものと解釈している。

Heの捕獲のない場合のガラス固化体(Zinc borosilicate glass)のHe拡散係数

$$D_u = 2.1 \times 10^{-8} \exp(-15000/RT) \quad \text{cm}^2/\text{sec}$$

He捕獲のある場合

$$D_T = 1.7 \times 10^{-4} \exp(-15000/RT) \quad \text{cm}^2/\text{sec}$$

このデータをもとに、10体積%プレナム、30wt%廃棄物含量で、 UO_2 、リサイクル燃料(Fullrecycle)からの廃棄物についてキャニスターが受ける圧力を計算した。これを図19に示す。300°Cでは25°Cに比べヘリウムの拡散がスムーズなため、 α 崩壊によるヘリウム生成が律速となり、1本もののガラス固化体と粉碎したものとの間で差はなく、25°Cに比べ短時間にプレナムの圧力が増大する。長期間経過した後、環境からの影響、例えば熱水との接触、により温度が上昇した場合等、キャニスターのbarrierとしての安全性について検討する必要があるかも知れない。最近H-M-IのMalowらが更に詳しくHeの放出挙動を検討している。⁽⁶⁾

IV-1-6 核変換(Transmutation)による固化体の損傷

表5に、固化体中でtransmutationにあづかる核分裂生成化学種を掲げる。ここにアクチニド、ランタニドは表中の化学種に比べ、量的に無視できる為省略してある。ガラス固化体中の原子で核変換にあづかるものは2%を越えることはなく、ガラスの非化学量論的挙動を考

えると、固化体の物性が影響されることなく吸収するものと考えている。しかし、結晶化したガラス固化体については変換化学種の偏在も考えられ、検討する必要があるとしている。

以上、IV-1節では米国 PNL でのこれまでの研究内容につき紹介した。

IV-2. 西ドイツでの研究

西独、カールスルーエ原子核研究センターでの研究

固化体の安全性と照射効果の関係につき検討する為、 ^{242}Cm を用いて、ガラス固化体の長期間に渡る照射効果についての加速試験を行っている。⁽¹⁸⁾ ガラスの構造への影響、ヘリウム蓄積、機械的性質、蓄積エネルギー、浸出率への影響について検討している。

IV-2-1 試料の観察

円柱状照射後試料を表面研磨し、光学顕微鏡にて観察した。 $2 \times 10^{18} \alpha/g$ の試料についても特に変化は認められなかった。また、オートラジオグラフィにより、固化体中での Cm の濃度均一性について観察したが、照射開始直後と $2 \times 10^{18} \alpha/g$ (この蓄積線量では体積変化、蓄積エネルギーに関する照射効果は充分飽和になっていると見なされる。) とで特に差は認められなかった。

IV-2-2 ヘリウム蓄積とその放出速度について

ガラス固化体のアクチニド原子の α 崩壊によって発生する α 粒子は、その核外電子として、2 コの電子を捕獲し、ヘリウム原子となる。これは、化学的に不活性の為ガラス内に化学結合することなくとどまる為、投棄後長期間経過すると、固化体内に応力の発生が考えられる。この問題との関係で、Scheffler ら⁽¹⁸⁾ は Cm 添加ガラスからの He の透過実験を行い、He の放出挙動について検討している。実験では Cm を含む三種類のガラス試料 (10 mm ϕ , 5 g) をステンレス容器に溶接封入し、室温にて 530 日間保持した。試料を取り出し、真空中にてガスクロマトグラフにより測定を行った。20 mm の He 量に対して、測定可能であるが、He の放出は認められなかった。この結果をもとに、ガラス固化体中の He の拡散係数は $2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 以下であるとしている。この点についてはより詳しく検討した概に説明を加えた Turcotte⁽¹⁷⁾ や、後述する Malow⁽⁶⁾ の仕事がある。

照射による機械的性質への影響

ガラス固化体の機械的強度は、放射線損傷と、ヘリウムの蓄積により影響を受ける可能性がある。このため、図 20 に示す装置を用いて破壊試験を行い、機械的性質の α 集積線量依存について調べた。その結果わずかに系統的ずれが認められたが、いずれも通常のガラスの強度域におさまる結果を得たとしている。

蓄積エネルギーの測定

$2.12 \times 10^{18} \alpha/g$ の飽和域以上の α 線量を与えた後の蓄積エネルギーの値を測定した。1 g の試料あたり、64～94 cal の蓄積エネルギーの値を得た。これより、一度に蓄積エネルギーが放出された場合、300℃以下であるとしている。この蓄積エネルギーの値は米国 PNL の Roberts らの最近の報告にみられる数種類のガラスについて得られた 20～23 cal に比べ著しく大きい値となっており、最近の比熱のデータなどから、比熱は約 1.0 J/g とすると、仮想的に一度に蓄積エネルギーが解放された場合約 400℃近くの温度上昇になり、この点充分検討してみる必要があると思われる。

浸出率への影響について

IAEA の標準法と多少異なった方法を採用している。Cm を含む試料をアラルダイトに埋め込み、研磨して表面仕上げをし、仕上げ面からのガラス中のアクチニドの浸出量を 23 ± 3 において測定している。浸出液には、脱イオン水、NaCl 溶液、MgCl₂ 溶液その他を用いた。照射線量の小さい浸出開始後間もなくと、 $1.3 \times 10^{18} \alpha/g$ の線量で照射されるまでの浸出率を図 21 に示す。線量増加にともなう浸出率の増加は特に認められなかった。しかし、ここで、図中周期的浸出率の増減が認められ、ガラス基質がはげ落ちるといった効果が認められ、浸出挙動を理解する上で注目に値する。

以上、カールスルーエ原子核研究センターでの報告から要約した。

Hahn - Meitner 原子核研究所での研究

Malow らは Turcotte のガラス中の ²⁴⁴Cm を用いての照射試料からの He 放出挙動の研究と異なり、短時間で高照射可能な熱中性子を利用しての ¹⁰B(n, α) ⁷Li 反応により照射損傷をつくとともに、He 放出挙動を Turcotte が用いたと同じ組成の Zime Borosilicate glass に

ついて調べた。

実験では、0.5～1.5 mmの球状試料のガラス固化体試料を $4 \times 10^{12} \sim 1.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ の熱中性子束で2～20時間照射した。最高 $9.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ まで中性子フルエンスを上げ、 $1.5 \times 10^{19} \text{ He/cm}^2$ (2.5×10^{-5} モル/cc にあたる) のヘリウムを生成させた。照射後は、試料を液体窒素に保存し、100～650℃の温方で、等温的に焼鈍するとともに質量分析計で固化体試料からの放出ヘリウム量を測定した。固化体試料内の溶存ヘリウム量は、試料を高温で加熱することにより決めた。これより時間とともに放出されたヘリウムの割合を決定し、拡散係数を決めた。

結果を図22に示す。Turcotteの実験から示唆されたと同様な、照射によるヘリウム捕獲の効果が認められた。 $2.2 \times 10^{17} \sim 1.5 \times 10^{19} \text{ He/cm}^2$ と試料の照射量が増加すると、拡散係数は逆に低下し、これに対応し図23に整理されているように、拡散の活性化エネルギーも増加することがわかった。350℃～500℃へと温度上昇すると、それぞれ低照射試料、高照射試料の拡散挙動は、照射に依存しない45RJの活性化エネルギーを有する拡散過程に変わる。650℃を超えると、拡散係数は小さくなる。これはヘリウム気泡が生成する為であることが、走査型電顕による観察から明らかになった。

このように、Zinc Borosilicate glassは約400℃以下での照射によるヘリウム捕獲が生じる状態での拡散と、400～650℃での照射効果に依存しない、ヘリウム捕獲の効果が問題とならない拡散過程、更に650℃以上ではヘリウム気泡の生成が起こり、これがヘリウム移動を支配する過程にわけられることがわかった。400℃～650℃でのヘリウム拡散挙動が、照射線量に依存しない点については、Robertsらによる図3に示したように、350℃以上では照射欠陥がほぼ熱的に焼鈍されることを考えると、良く理解できる。

外挿によって得た室温での拡散係数は、照射効果のない最も大きい場合で、 $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ でヘリウムの移動距離は10⁵年で3cm程度と小さく、ヘリウムの固化体外への放出はほぼないと考えて良い。Malowらのこの模擬試験では、 10^{19} He/cm^2 の試験については処分後10⁵年を経過したものに相当し、試料中に割れ等生じていないことから、実際のガラス固化体についても、 α 照射とHe蓄積によっては10⁵年後でも割れの発生はないと言えるとしている。

Malowらは付録1.3に示すと同様な計算により、 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応1回あたりのはじき出し原子数を770個としており、 α 崩壊核種1回によるものの1/8と見なしている。また図23より、約0.1 dpaでHe拡散の照射効果が飽和になっている。一方Robertsら⁽⁵⁾による

報告では $2 \times 10^{18} \alpha/g$ で照射効果は飽和値に達する。そこでこの値を dpa になおしてみる。

- 1) α 崩壊の 1 回あたりのはじき出し原子数を付録 3 にあてるように 2000 個/ α とし、
- 2) 固化体の平均原子量を 25 とする (平均原子量は G-2-30 ガラスで 20.7, PNL のレポートで、標準ガラスといわれている Zinc Borosilicate glass, PW46(2.8)73-1 で 26.4)

dpa の定義より、

$$\frac{1g \text{ あたりのはじき出し原子数}}{1g \text{ あたりの原子数}} = \frac{1.0g \times (2 \times 10^{18} \alpha/g) \times (2000/\alpha)}{(1/25) \times 6.0 \times 10^{23}} \cong 0.16 \text{ dpa}$$

従って、両者のデータは一致しており、照射効果はほぼ 0.1 dpa で飽和に達すると言っている。

IV-3. フランスでの研究

Bonnaud (CEA-Marcoule) ら⁽⁶⁾ は表 3 に示す如く、 PuO_2 , AmO_2 , CmO_2 を 1.3 ~ 3.3wt% の範囲で溶解させたガラス固化体試料をつくった。半減期の最も短い $^{244}\text{CmO}_2$ を加えた試料については α 線の放射能が高い為、50g 程度、 $^{238}\text{PuO}_2$, $^{241}\text{AmO}_2$ を含む試料については 2kg 程度、 α 線放射能で約 300 Ci までの範囲で試料を調製した。 α 放射能が高い為、 $A(\alpha, n)B$ 反応によって生じる中性子による損傷形成への寄与については 10^6 回の α 崩壊に対し 1 ~ 2 個の $A(\alpha, n)B$ が生じるということで、全体の損傷形成に占める中性子による効果は無視して考えて良いとしている。又、ホウケイ酸ガラスの場合、中性子補獲断面積の大きいホウ素濃度の影響についても、中性子のエネルギーが 1 MeV と大きく影響はないとしている。文献(6)では、以下の点につき実験を進行しつつある。

- (1) アクチニド分布の様子
- (2) アクチニド核種の浸出率
- (3) 機械的性質の挙動
- (4) 固化体結晶化挙動
- (5) ヘリウム放出挙動
- (6) ガラス内に閉じ込められた He 量の測定

IV のまとめ

- ① ガラス固化体の照射効果はその大部分が α 崩壊にともなって生じる。
- ② 高レベル放射性廃棄物ガラス固化体の放射線損傷及びこれと関係して生じる種々の挙動を解明するための実験はイオン加速器，熱中性子，速中性子照射によるよりも ^{238}Pu ， ^{241}Am ， ^{244}Cm ，等の短半減期 α 放射体を利用する方法が照射効果の模擬試験として最も直接的であり，信頼できる方法と言える。
- ③ しかし，ホウケイ酸ガラス固化体については $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応を利用した照射をはじめ，他の代替法も今後有力な方法となり得ると考えられる。
- ④ ガラス固化体の集積 α 線量と照射効果の間には線量増加にともない飽和現象が認められる。実際のガラス固化体の場合， UO_2 燃料では数千年程度であられるが，少なくともこの飽和値に至るまで α 線量を与える必要がある。飽和値は $2 \times 10^{18} \alpha/g$ 程度であり，これは約0.1 dpaに相当する。
- ⑤ α 蓄積線量を得る上での照射効果の α -線量率依存はほぼ無視できる。
- ⑥ $25 \times 100 \mu\text{m}$ 程度の固化体中でのapatite phaseの結晶相の析出は $3 \times 10^{17} \alpha/g$ ($8 \times 10^{17} \alpha/\text{cm}^3$)で固化体に割れを発生し得ることがわかった。これにより，浸出率は10倍程度増加することがわかり，この点今後の検討課題と考えられる。
- ⑦ 浸出率への影響について，⑥にあるアクチニドを取り込む結晶の成長がある様な場合を別にすれば，照射の進行が浸出率を増加させるとの結果は得られていない。従って，このような場合，非放射性的模擬廃棄物の浸出率のデータを実際の固化体のそれと浸出率測定誤差範囲で等しいと見なし得る。
- ⑧ 機械的性質への影響について， α 崩壊核種により照射したガラス固化体と，模擬ガラス固化体の破壊後の粒度分布の測定から，機械的性質は両者で特に差は認められず，市販のガラスに比べても劣ることはないとの結果を得ている。
- ⑨ 固化体内での α 崩壊の進行とともに，固化体内にHeが蓄積される。およそHe溶解度の100倍程度までHeは固化体内に蓄積する。Heの室温での拡散係数は集積の線量によって異なるが，未照射試料で $10^{-12} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ 照射量の増大とともに $10^{-19} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ まで低下する。いずれの場合でもHeのほとんどすべては固化体内にとどまることがわかった。飽和値以上まで照射した試料について特に割れ等の発生はみられなかった。なお650℃以上で，固化体内にかなりのHeが溶存していると，気泡の発生が生じることがわかった。

V 国内でのガラス固化体の照射効果を検討する上で利用可能な施設

1. γ 線照射

1-1. 原研高崎研の ^{60}Co -50万Ci照射施設

$\sim 1 \times 10^8 \text{ Rad}$ までの照射は可能であるが、実際の固化体は $\sim 10^{11} \text{ Rad}$ であり、高い照射量を得ることは事実上不可能である。

1-2. これにかわる方法としては、使用済燃料貯蔵施設での照射が考えられる。例えば Groverらが行った Mol での実験と同様に行う方法はあり得る。(III-2参照)

2. 電子線照射

β 線照射による効果を模擬する。

2-1. 原研高崎研コッククロフトーウォルトン型電子加速器により、2 MeV の電子線照射による模擬試験が可能である。 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度で約 1 mm 厚さの試料を用い、50 時間程度照射すれば、固化体の約 100 年後の β 照射量 $1 \times 10^{20} \beta/\text{ml}$ となる。この為、ビームをしぼるなどして、より短時間で照射するなど工夫を要する。

2-2. 超高压電子顕微鏡の利用

ビーム電流を $15 \mu\text{A}$ 、照射面積を $5 \mu\text{m}^2$ と微小域にしぼれば約 1 秒で $1 \times 10^{20} \text{ e}/\text{ml}$ を得る。この為電流値をおさえるなど、適当な照射条件をえらぶ。

3. イオン照射

固化体内に含まれる微量アクチニドの α 崩壊による α 粒子や、反跳娘核による照射効果を模擬する。

3-1. 理化学研究所タンデロン加速器、数 MeV、 ^{14}N までのイオン照射可能。

3-2. 原研バンデーグラフ 3.5 MeV、 $1 \mu\text{A}$ 、Ar イオンまで照射可能。

3-3. その他、東大原子核研究所のサイクロトロン、阪大核物理センターの照射施設がある。

加速電圧 2 MeV、加速電流 $5 \mu\text{A}$ 、重イオン侵入深さ $2 \mu\text{m}$ 、照射面積 100 cm^2 、ガラス固化体密度 $3.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、照射時間を 1 時間としたとき 2×10^{18} イオン/g、 $5 \times 10^8 \text{ Rad}$ 、およそ 0.1 dpa となる。

4. 中性子照射

固化体内のアクチニドによる照射効果を模擬する。

4-1. 熱中性子照射

ホウケイ酸ガラス中に含まれるホウ素中に20%の ^{10}B がある。そこで $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応による α 粒子とLiイオンにより固化体内を照射できる。この反応は1回あたりアクチニドの α 崩壊によるはじき出し原子数の約 $1/3$ を生成させる為、 $1 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}$ の熱中性子束で数時間照射すると照射効果の飽和値に達する。

4-2. 速中性子照射

付録3にあるように、速中性子によるPKAを通して固化体の照射効果を検討することができる。

これにはJMTR, 京大炉その他利用できる。

Ⅶ 今後我国で研究されるべき課題

石油にかわる代替エネルギーの利用を推進する上で、原子力エネルギーに対する期待は各国で増々大きくなっている。その一方で、環境問題をはじめとする原子力開発に対する地域住民の不安も増大している。このような状況の下で、現在、原子力発電による発電量の割合は全発電設備の12%を越えるまでに達し、更に今後とも増加していくと考えられる。

このことは原子力発電所からのウラン、プルトニウムや核分裂生成物を含む非常に強い放射能を発生する使用済核燃料が毎年増加し、蓄積するという重大な問題をまねく。そこで現在、使用済燃料中のウランやプルトニウムを再利用することとあわせ、使用済燃料を減容し、化学的に充分安定であり、耐放射線性を有するホウケイ酸ガラス中に、固化し、一定の期間管理した後、深地層に処理するガラス固化法の研究開発が推進されている。

このうち、70年代半ば以後、米国、英国、フランス、西ドイツなどで短半減期 α 崩壊核種を利用した、ガラス固化体の耐放射線性に関する研究が本格的に開始され、データが急速に蓄積されつつある。これにより、今後更に信頼できる固化技術の進展に有用となると期待できる。しかし、本報告にも見られるように、 α 崩壊核種を利用したの実験データを取得するのに、実験開始後、照射量を集積増加するのに2年は要するにもかかわらず、我国でのこの方面での研究は全く手つかずの状態である。そこで今後、できるだけ早い時期に、研究の開始が切望され科学的根拠に基づき、総合的な安全性の検討が待たれる。以下に今後の研究されるべき課題につき述べる。

Ⅶ-1. α , γ ホットセル施設で今後行われるべき研究

動燃で開発されたG-2-30、G-2工学組成等のガラス固化体を用い、 ^{238}Pu 、 ^{241}Am 、 ^{244}Cm 、を1~8重量%程度酸化物の化学形でガラス固化体に溶解させ、均一ガラス固化体、結晶化させた固化体につき、それぞれ1年~数年少なくとも 2×10^{18} α 崩壊/g、又は、0.1 dpa以上の照射を与え、従来から報告が見られる。1) 蓄積エネルギーの増加とその放出挙動、2) 試料の全体としての、又は、局部的体積変化、3) 照射による結晶化速度の変化、4) 結晶層の非晶質化、5) 機械的強度の変化、6) 浸出率の変化、7) ヘリウム蓄積と応力の発生

の諸点に加え、次の点にも注目する必要がある。1) アクチニド元素の固化体内の濃度均一性と結晶化による影響、2) ガラス固化体中でのアクチニド酸化物の溶解度の決定、

3) 固化体中の温度勾配下でのアクチニド再分布の検討, 4) アクチニド、又は、それを含む結晶層が析出した場合の局部的損傷量の評価 5) G-2-30, G-2 工学組成ガラス内で析出した化合物中へのアクチニド元素の溶解量とスウェリング量の一連の化合物での測定, 6) ヘリウム放出挙動に与える結晶化の影響, 7) 結晶化したガラスの照射量と機械的強度, など実験的に検討する必要がある。

この実験を行う上で、高い α 放射能と γ 線を放出する短半減期 α 放射体は内部被曝は言うまでもなく、外部被曝についても最も危険とされる核種であり、その取り扱いには細心の注意を要する。この為、実験施設に限られ、動燃 CPF, AGF, FMF, その他の燃料照射後試験施設での研究となる。

VI-2. 大学等の研究機関での研究

大学等の研究機関でのガラス固化体の照射効果についての研究は施設面での制約から、短半減期の崩壊元素を利用できないが、次のような研究が重要であると考えられる。

- 1) α 粒子, 重イオン照射によるガラス固化体の損傷形成, スウェリング, 又は, シュリンキング量の決定と組織観察。
- 2) 速中性子照射によるガラス固化体の放射線損傷と組織観察, スウェリング量の決定, (京大炉ホットセル等使用)
- 3) 熱中性子を利用しての $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応による照射効果の検討。
- 4) 照射試料についての生成欠陥の DSC によるアニーリング挙動, 高温カロリメータを利用しての蓄積エネルギーの正確な測定。
- 5) ガラス固化体中での CeO_2 , ZnSiO_3 , SrMoO_4 等, 又は, スーパー仮焼体, ガラスセラミック固化体の結晶相の非晶質化によるスウェリングと局部的応力の評価, (速中性子照射や, 重イオン照射により行う。)
- 6) 非放射性模擬ガラス固化体の He 溶解度, permeability 拡散係数の測定。
- 7) ガラス固化体内のヘリウム放出挙動, 応力分布, キャニスタプレナム内の内圧, プレナム体積の検討。
- 8) 模擬ガラス固化体中の核分裂生成物の崩壊による原子価変化と, 化学的耐久性, 機械的性質の検討。
- 9) ガラス固化体, 又は, その結晶化した試料についての照射析出についての検討。

- 10) α 崩壊の際の、特に反跳娘核によるガラス固化体の放射線損傷に関する計算機シミュレーション、結晶の放射線損傷とのちがいについて。
- 11) アクチニド元素を利用した加速試験と、速中性子照射、 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ による付与エネルギー、はじき出し原子数の相互比較検討。
などについて、充分研究がなされることが期待される。

参考文献

- (1) A. E. Ringwood, "Safe disposal of high level nucleu reactor wastes : A new strategy", Australian National university Press (1978)
- (2) J. E. Mendel, W.A.Ross et al., "Thermal and Radiation Eetts on Borosilicate Waste glasses"
IAEA-SM-207/100 (1976)
- (3) J. E. Mendel "Storage and Disposal of Radioactive Waste as glass in Canisters."
PNL 2764 (1978)
- (4) A. R. Hall, J. T. Dalton et al., "Development and Radiation stability of glasses for Highly Radioactive Wastes"
IAEA-SM-207/24 (1976)
- (5) F. P. Roberts, C.P.Bopp et al. "Radiation Effects in Solidified High-Level Wastes, Part 1, Stored Energy,"
BNWL 1944 (1976)
- (6) G. Malow and H. Andresen "Helium Formation from α -Decay and it's Significance for Radioactive Waste glasses"
in Scientific Basis for Nuclear Waste Management Vol 1., edited by G. J. Mc Carthy,
Plenum Press (1979)
- (7) L. Cartz, F. G. Karioris et al. "Metamictization by Heavy Ion Bombardment of α -Quartz, Zircon, Monazite and Nitride Structure"
in Proceedings of the International Sympasium on the Scientific Basis for Nuclear Waste manamement, (1980)
- (8) R. F. Haaker and R.C. Ewing, "The Metamict State Radiation Damage in Crystalline Materials," in Ceramic in Nuclear Waste management, edited by D. Chicalla and J. E. Mendel , CONF 790420 (1979)
- (9) IAEA group, "Characteristic of Solidified High-Level Waste Products,"
Tech. Rep. Ser. No. 187 IAEA, Vienna (1979)

- (10) J. E. Mendel, W. A. Ross et al. "Annual Report on the Characterization of High-Level Waste glasses"
BNWL 2252 (1977)
- (11) W. A. Ross, J E Mendel et al. "Annual Report on the Characterization of High-Level Waste glasses"
PNL 2625 (1978)
- (12) J. E. Mendel et al. "High Level Radioactive Waste Management Research and Development Program at Battelle Pacific"
in High-Level Radioactive Waste Management, edited by M H Campbell, am. Chem. Soc. pp 93 (1976)
- (13) 例えば, Seichi Sato and O J Kleppa "Thermochemistry of Liquid Alloys of Transition Metals : I. The systems Mn-Cu and Mn-Sn"
Met. Trans. 10 (B), 63 (1979)
- (14) F. P. Roberts "Irradiation Effects on Borosilicate Waste glasses"
PNL - SA - 8182 (1980)
- (15) Seichi Sato, Yuji Nishino et al., "Heat Capacities of Simulated Radioactive Waste Glasses by Drop Calorimetry." (to be published)
- (16) W. J. Weber, R P Turcotte et al. "Radiation Effects in vitreous and devitrified simulated Waste glass", in Ceramics in Nuclear Waste Management CONF-790420
- (17) R. P. Turcotte "Radiation Effects in Solidified Hiliium Behavior"
BNWL 2051 (1976)
- (18) K. Scheffler, U. Riege "Investigations on the Long-term Radiation Stability of Borosilicate Glasses against Alpha Emitters"
KFK 2422 (1977)
- (19) R. Bonniaud, A. Redon et al. "Applicatin of Borate Glasses and various Boron bearing Glasses to the Management of French Radioactive Wastes."
in Borate Glasses : Structure, Properties, Applications, Edited by L. D. Pye et al. Plenum p597 (1978)

(20) R. P. Turcotte, J. W. Wald et al. "Devitrification of Nuclear Waste glasses"
in Scientific Basis for Nuclear Waste Management vol 2., edited by
C. J. M. Northrup, Jr. Plenum Press (1980)

Radiation	Decays per ml (a)	Displacements per decay (b)	Displacements per ml
α	3×10^{17} to 1.5×10^{19}	140 (α) 1500 (recoil)	5×10^{20} to 2.5×10^{22}
β	2×10^{19} to 1×10^{20}	0.13	3×10^{18} to 1×10^{19}
γ	10^{11} - 10^{12} rads		$\sim 10^{18}$

Notes

(a) Assumes 12 wt. % fission products in the glass.

(b) Assumes $E_d = 25$ eV.

表 1. 100年後のガラス固化体内に生じるはじき出し原子数

Karlsruhe, FRG	^{241}Am (4.3%), ^{242}Cm (0.075%)
Savannah River, USA	^{244}Cm (0.5%), ^{238}Pu (1%)
Battelle, USA	^{244}Cm (1, 3, 8%)
Marcoule, France	^{238}Pu (1.2%), ^{241}Am (1.5%), ^{244}Cm (1.2%)
Harwell, UK	^{238}Pu (5%)
Eurochemie, Belgium	^{242}Cm

表 2. α - 放射体を利用したのガラス固化体の放射線損傷の実験例

²⁴⁴Cm Concentration in Devitrified 77-260 Waste Glass

Component phase	Relative concentration		
	Alpha- autoradiography, 6°C/hr	SEM-EDXS data	
		6°C/hr	700°C, 1 week
Ca ₃ Gd ₇ (SiO ₄) ₅ (PO ₄)O ₂	6	~4	~2.5
Gd titanate	4	~4	~2.5
Residual glass	1	1	1

表 3. Ca₃Gd₇(SiO₄)₅(PO₄)O₂ (apatite相) と Gd-titanate 中のガラス相に対する ²⁴⁴Cm の濃度比

Initial Ion	Transmuted Ion
Cs+1	Ba+2
Tc+7	Ru+4
Sr+2	Zr+4
Zr+4	Nb+5
Ru+4	Pd+2
Pd+0	Ag+0

(a) Actinide and lanthanide transmutations are not shown because resulting effects are small.

表 4. ガラス固化体中で、核変換にあづかる主な核分裂生成化学種

Reactor System	Type of fuel	Burn up	Concentration rate	Acidity (N)	APPROXIMATIVE CHEMICAL COMPOSITION (g.l ⁻¹)										
					Al	Na	Mg	Fe	Ni	Cr	F	P	Gd	Actinides	Sp. oxides
MTR	U.Al/ Pu.Al	< 500 MWj.kg ⁻¹	12 m ³ .t ⁻¹	1.8	81	2/3		1/2				10/12			light
GRAPHITE/GAS	Sicral	1 000 MWj.t ⁻¹	30 l.t ⁻¹	1.5/2	30/35	19/23	4/5	15/17	1/2	2/3	8	1		3	15
	(Natural Uranium)	4 000 MWj.t ⁻¹	100 l.t ⁻¹	1.5	10/2	3/6	1/3	4/8	1/2	2/3	5	1		1/2	45
LWR	UO ₂	33 000 MWj.t ⁻¹	500 l.t ⁻¹	1.5	< 1	1		1/40	< 1	< 1			15/24 or 0	4/6	75
FBR	UO ₂ / PuO ₂	60 000 MWj.t ⁻¹ (mean value)	2 000 l.t ⁻¹	1/1.5		20		15/20	1/2	2/3			20/30	2/3	25

表5. Bonniaudらによるアクチニド酸化物を加えたガラス固化体試料

WASTE GLASS COMPOSITIONS, PHASES AND REFERENCES

GLASS NO.	COMPOSITIONS																	RARE EARTHS	OTHERS
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	BaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	NiO	MoO ₃	TiO ₂	ZnO	ZrO ₂	Cs ₂ O	RuO ₂	U ₃ O ₈			
72-68	27.3	11.1	4.1	1.5	4.1	2.5	--	1.0	0.7	4.0	--	21.3	3.1	1.8	1.9	1.3	7.7	0.9 Pd ; 2.1 SrO	
76-68	39.8	9.5	12.5	2.0	--	0.6	--	9.8	0.2	2.3	3.0	5.0	1.8	1.1	1.1	4.6	4.4	0.5 Pd	
76-183	35.3	9.3	11.5	2.0	2.6	0.8	1.0	2.4	0.5	3.2	6.0	--	2.5	--	--	--	15.3	3.0 CuO ; 3.2 P ₂ O ₅	
77-107	37.8	12.9	5.4	2.0	4.0	1.1	--	0.9	0.1	4.3	3.0	5.0	3.2	1.9	2.2	3.7	8.6	1.2 Pd	
77-260	35.8	9.0	11.1	1.0	2.0	0.6	2.0	1.2	--	2.0	6.0	--	1.5	0.8	0.9	5.7	14.0	3.0 CuO ; 2.4 P ₂ O ₅ ; 0.5 Pd	
78-157	41.6	14.4	8.6	3.2	3.2	3.6	3.6	1.8	0.1	1.6	--	2.5	5.3	1.0	--	--	5.3	2.0 Li ₂ O	
SRL-C-411	43.8	8.3	9.4	5.0	--	--	11.7	8.0	0.6	--	--	--	--	--	--	--	--	9.4 Li ₂ O ; 2.6 MnO ₂	
SRL-T-211	43.7	7.8	15.1	5.2	--	--	3.6	15.2	1.9	--	--	--	--	--	--	--	--	3.1 Li ₂ O, 4.0 MnO ₂	

GLASS NO.	PRINCIPLE PHASES OBSERVED					
	CeO ₂	Ni Fe ₂ O ₄	RuO ₂	Pd	Zn ₂ SiO ₄	Na Fe Si ₂ O ₆
72-68 ⁽¹⁾	CeO ₂	Ni Fe ₂ O ₄	RuO ₂	Pd	Zn ₂ SiO ₄	Na Fe Si ₂ O ₆
76-68 ⁽²⁾	CeO ₂	Ni Fe ₂ O ₄	RuO ₂	Pd	Na Fe Si ₂ O ₆	
76-183*	CeO ₂	--	--	--	Ce ₂ Fe Ti Si ₂ O ₁₁	
77-107 ⁽²⁾	CeO ₂	Ni Fe ₂ O ₄	RuO ₂	Pd	Ca Mo O ₄	
77-260 ⁽²⁾	CeO ₂	Ni Fe ₂ O ₄	RuO ₂	Pd	Gd Ti ₂ O ₇	Ca, Gd, (SiO ₂) ₄ (PO ₃) ₂
78-157*	CeO ₂	--	--	--	--	
SRL-C-411 ⁽³⁾	--	(Ni, Mn) Fe ₂ O ₄	--	--	Na Al SiO ₄	Li ₂ SiO ₃
SRL-T-211 ⁽⁴⁾	--	(Ni, Mn) Fe ₂ O ₄	--	--	Na Al SiO ₄	Na Fe Si ₂ O ₆

DEVITRIFICATION REFERENCES FOR ADDITIONAL INFORMATION

- (1) J.R. TURCOTTE AND J.W. WALD, "DEVITRIFICATION BEHAVIOR IN A ZINC BOROSILICATE NUCLEAR WASTE GLASS," PNL-2247, PACIFIC NORTHWEST LABORATORY, MARCH 1978
 - (2) W.A. ROSS ET AL., "ANNUAL REPORT ON THE CHARACTERIZATION OF HIGH-LEVEL WASTE GLASSES," PNL-2625, PACIFIC NORTHWEST LABORATORY, JUNE 1978
 - (3) J.L. McELROY, "QUARTERLY PROGRESS REPORT, RESEARCH AND DEVELOPMENT ACTIVITIES, WASTE FIXATION PROGRAM, JANUARY-MARCH, 1979," PNL-3050-1, PACIFIC NORTHWEST LABORATORY, (IN PRINT)
 - (4) J.L. McELROY, "QUARTERLY PROGRESS REPORT, RESEARCH DEVELOPMENT ACTIVITIES, WASTE FIXATION PROGRAM, JULY-SEPTEMBER, 1979," PNL-3050-3, PACIFIC NORTHWEST LABORATORY, (IN PRINT)
- * TO BE PUBLISHED AT A LATER DATE.

表 6. PNL で使用されているガラス組成 Turcotte (20)

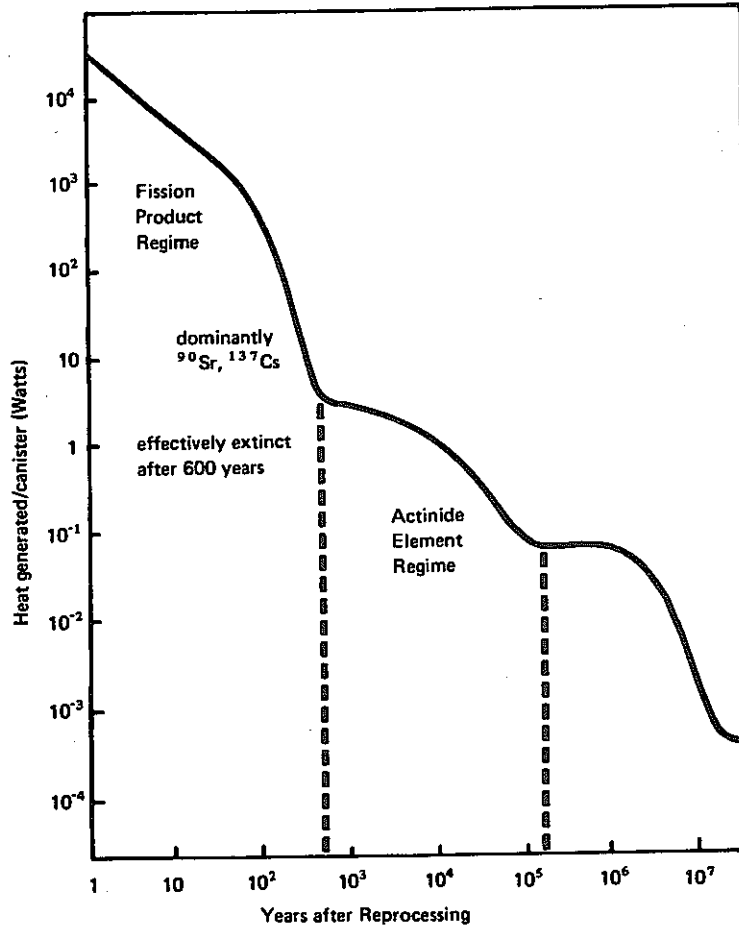


図1. 25重量%の廃棄物を含むホウケイ酸ガラス固化体のキャニスタ（直径30cm，高さ300cm）一本あたりの熱出力⁽¹⁾

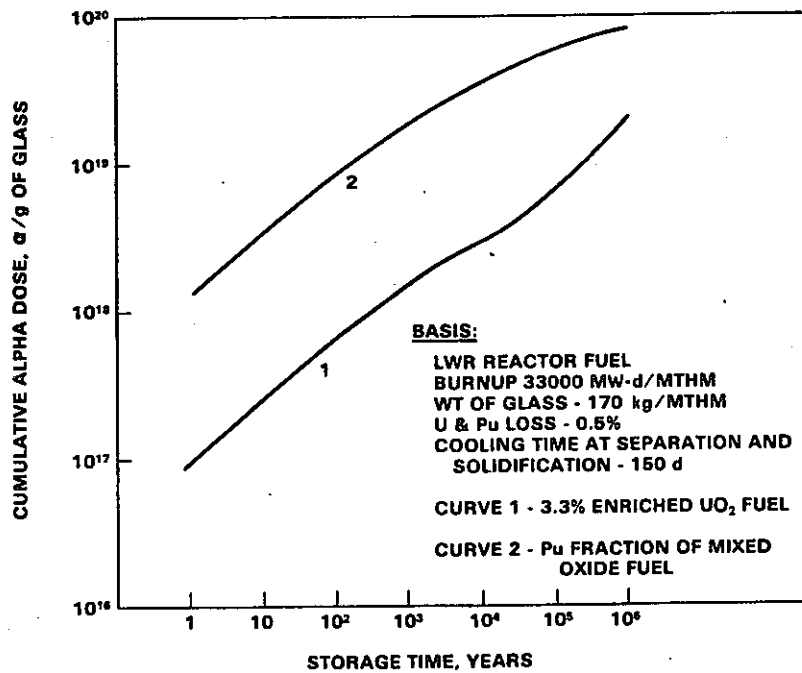


図2. ガラス固化体1gあたりのα崩壊による集積線量の経時変化 (Mendel et al. (2))

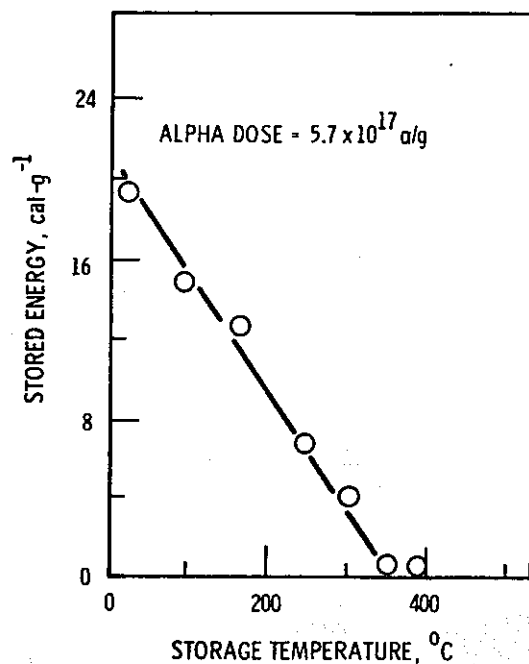


図 3. 蓄積エネルギーと照射温度 (Mendel (3))

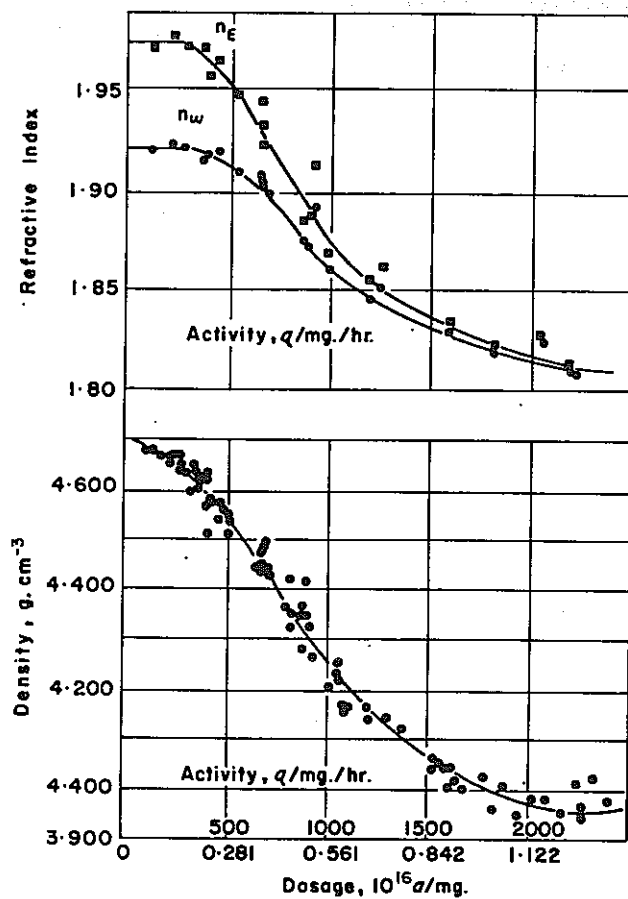
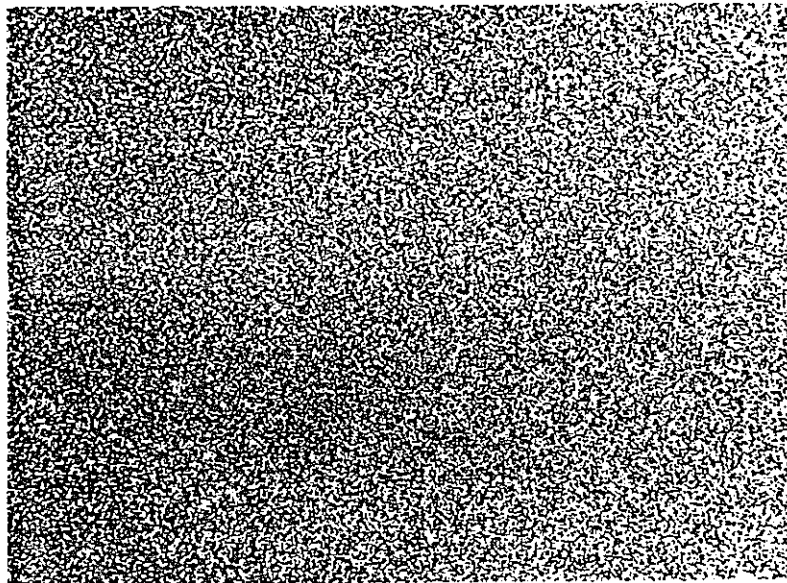


図 4. ジルコン (Ceylon Zircon) の α 集積線量と屈折率, 密度の関係⁽⁴⁾



40×

図 5. $^{244}\text{Cm O}_2$ 1wt% 含む, Zinc borosilicate ガラス
固化体のオートラジオグラフ (Mendel (12))

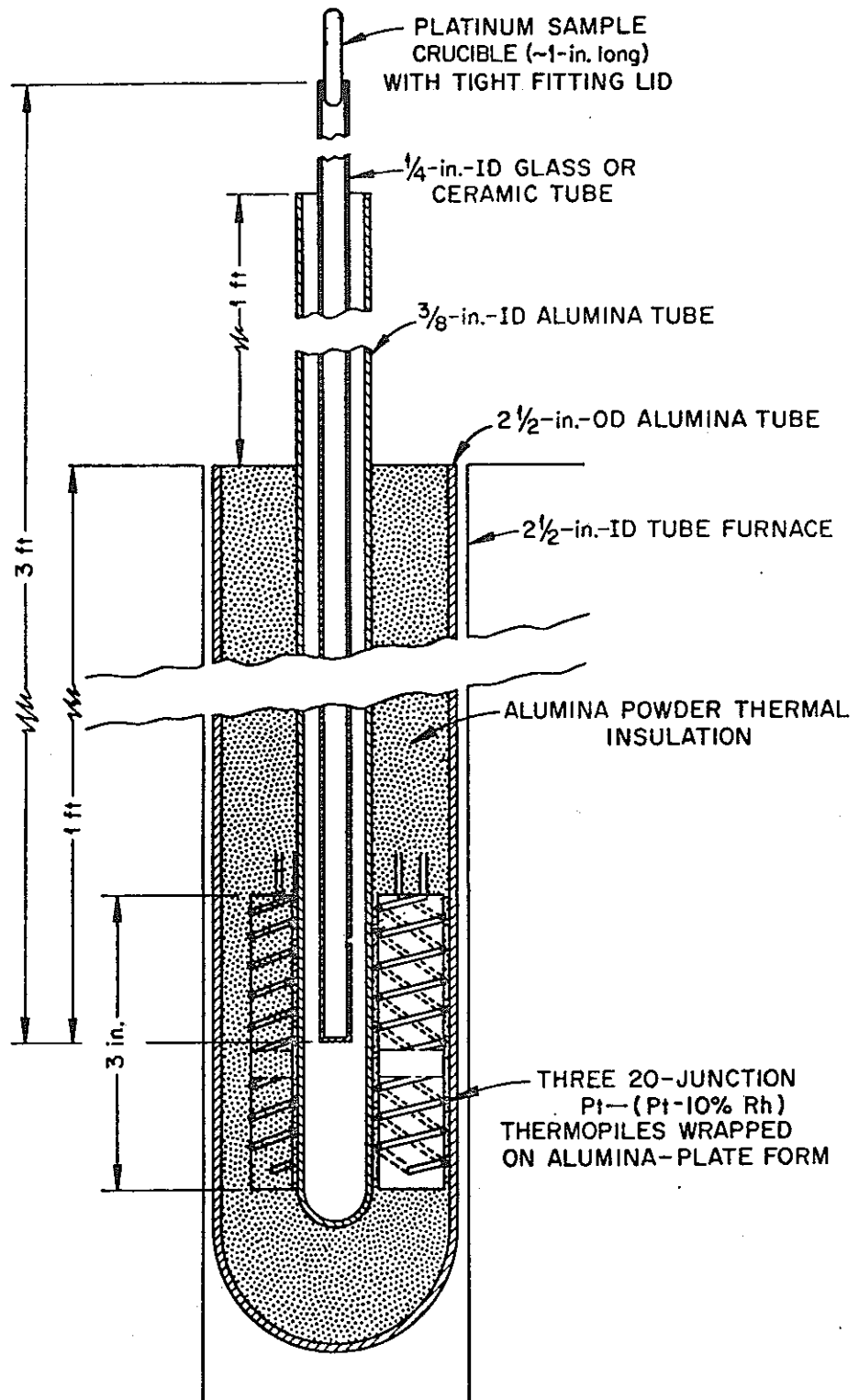


図 6. Roberts らによる蓄積エネルギーの測定に用いられた Calvet-型高温カロリメータ (Roberts et al (5))

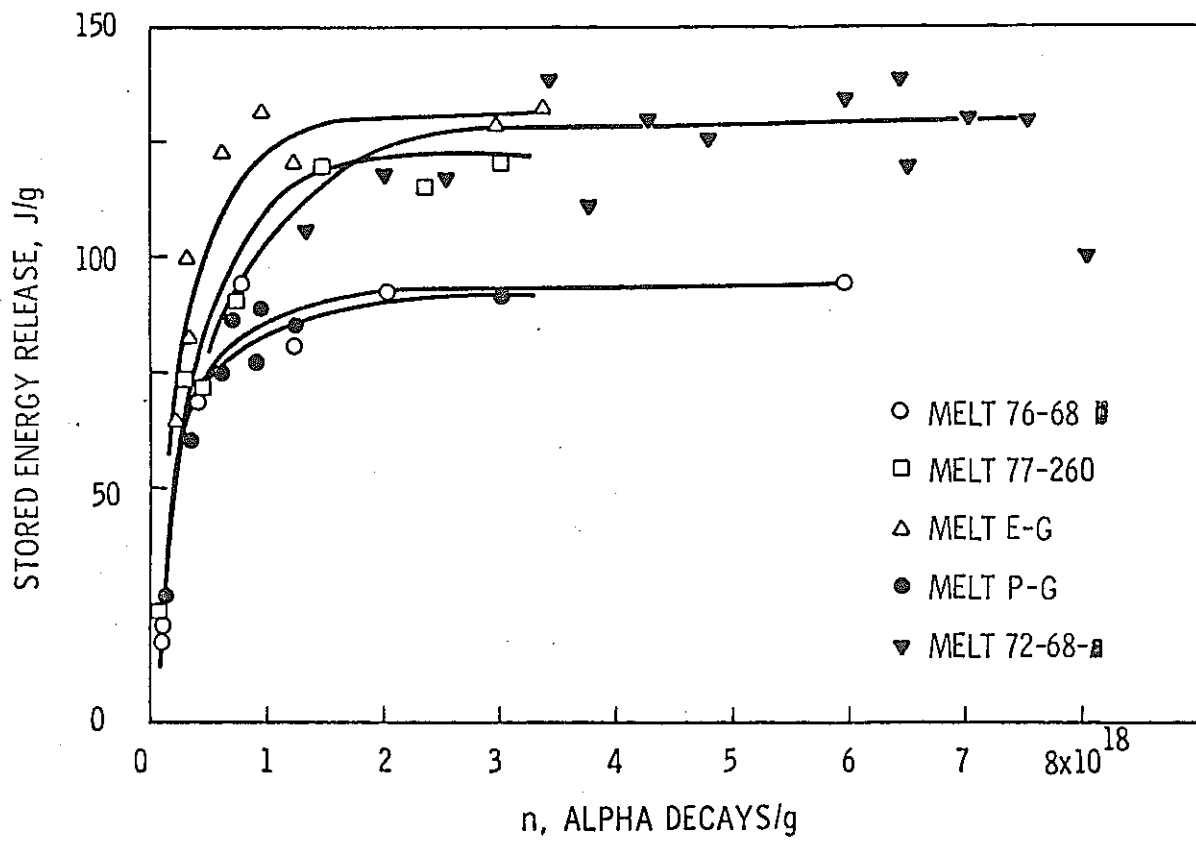


図 7. 種々のガラス固化体の蓄積エネルギー (14)

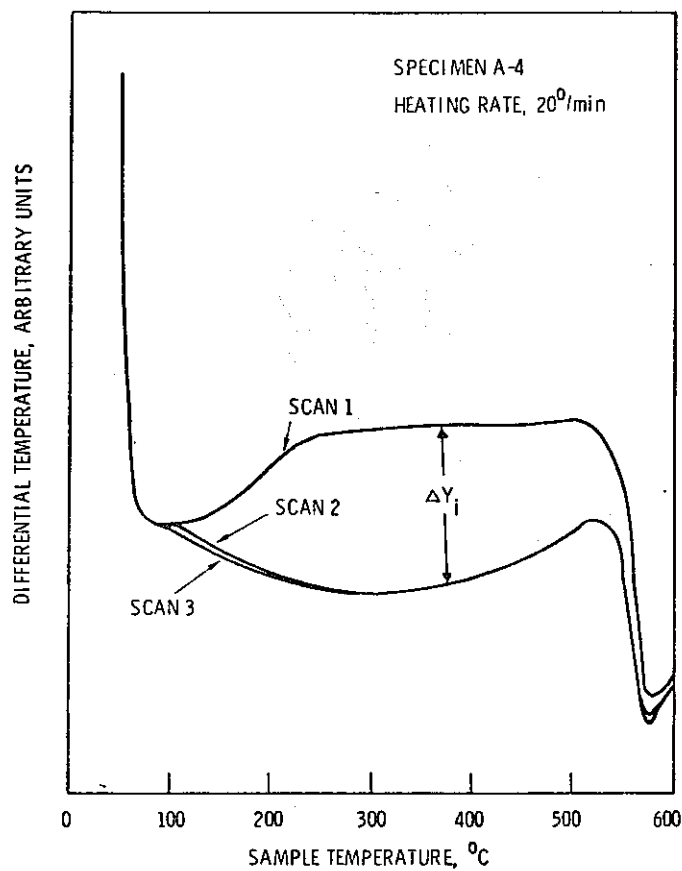


図 8. DSC (示差走査熱量計) の thermodiagram (5)

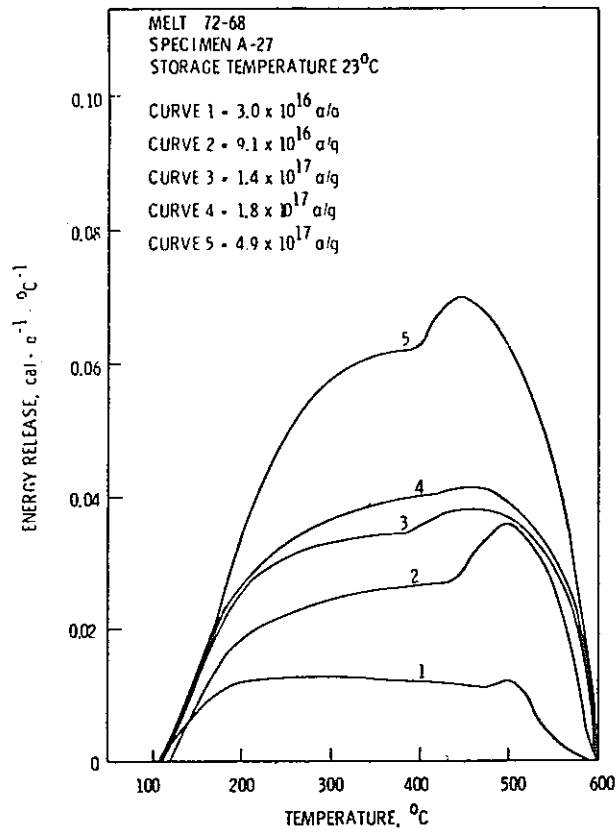


図9. 23°Cでのα崩壊による種々の蓄積線量を有する固化体試料と蓄積エネルギーの放出挙動 (Roberts et al. 10)

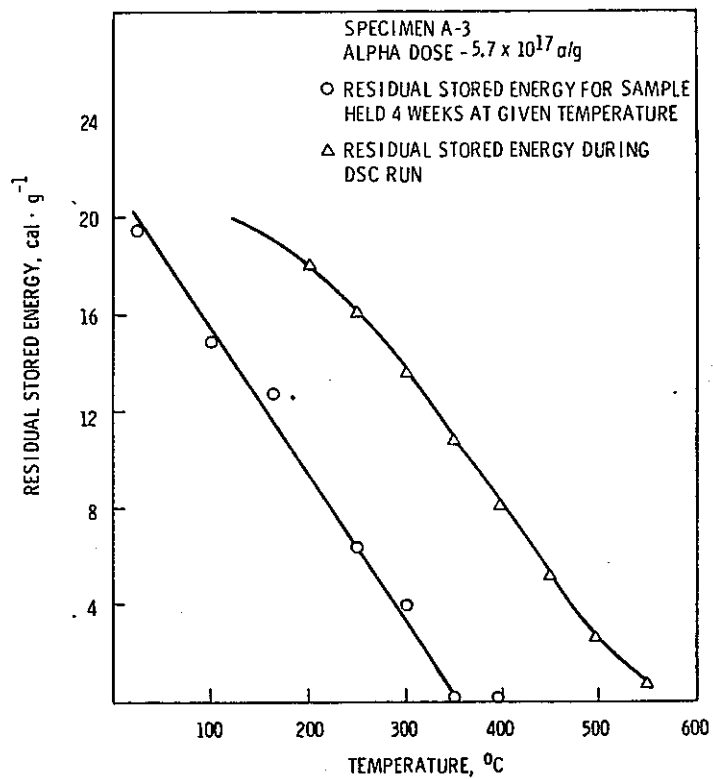


図10. 高温熱量計とDSCによる各温度での蓄積エネルギー (5)

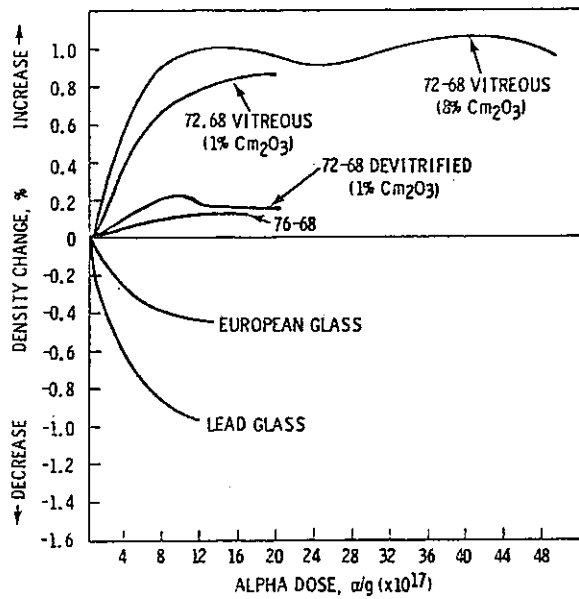


図 11. α 崩壊による蓄積線量とガラス固化体の密度変化 (Ross et al (8))

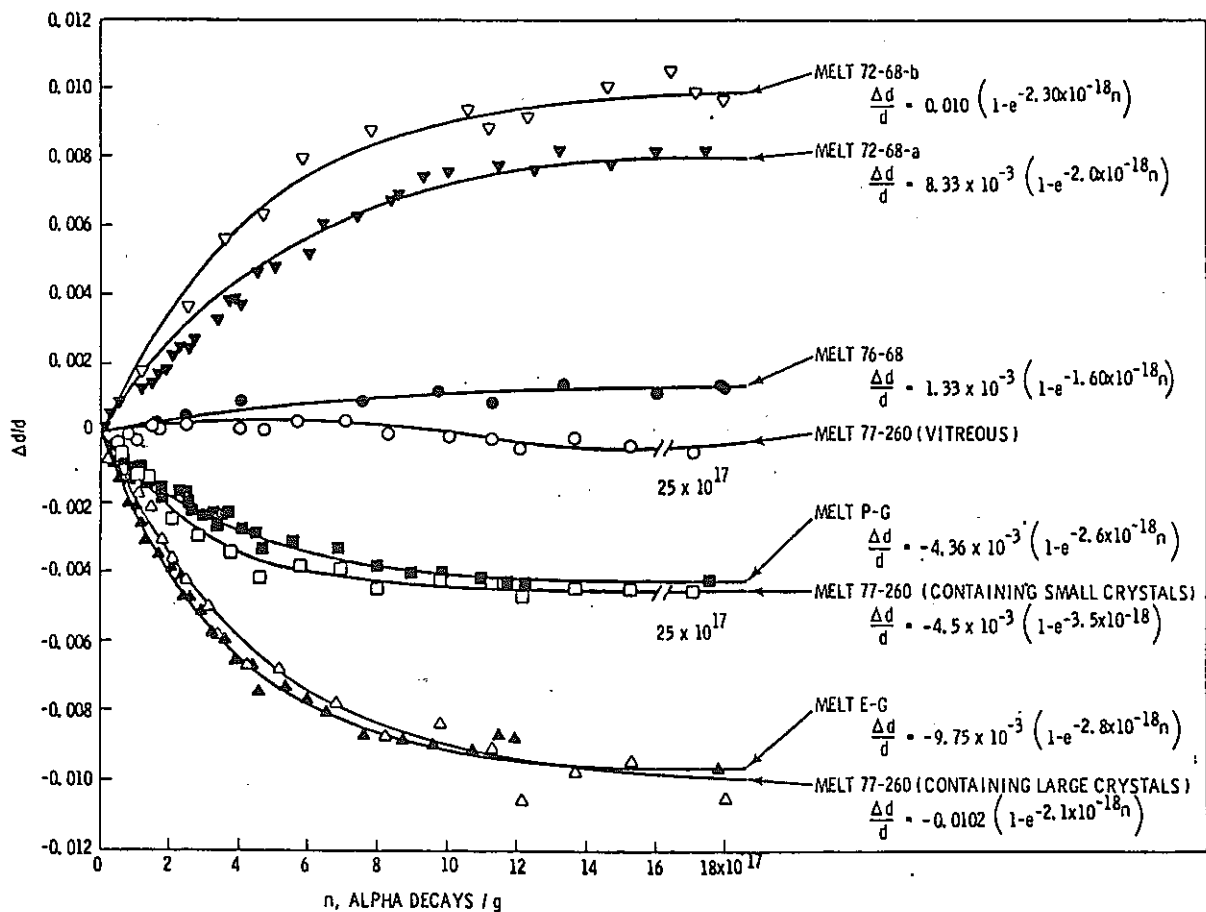


図 12. α 崩壊による蓄積線量とガラス固化体の密度変化 (Roberts (14))

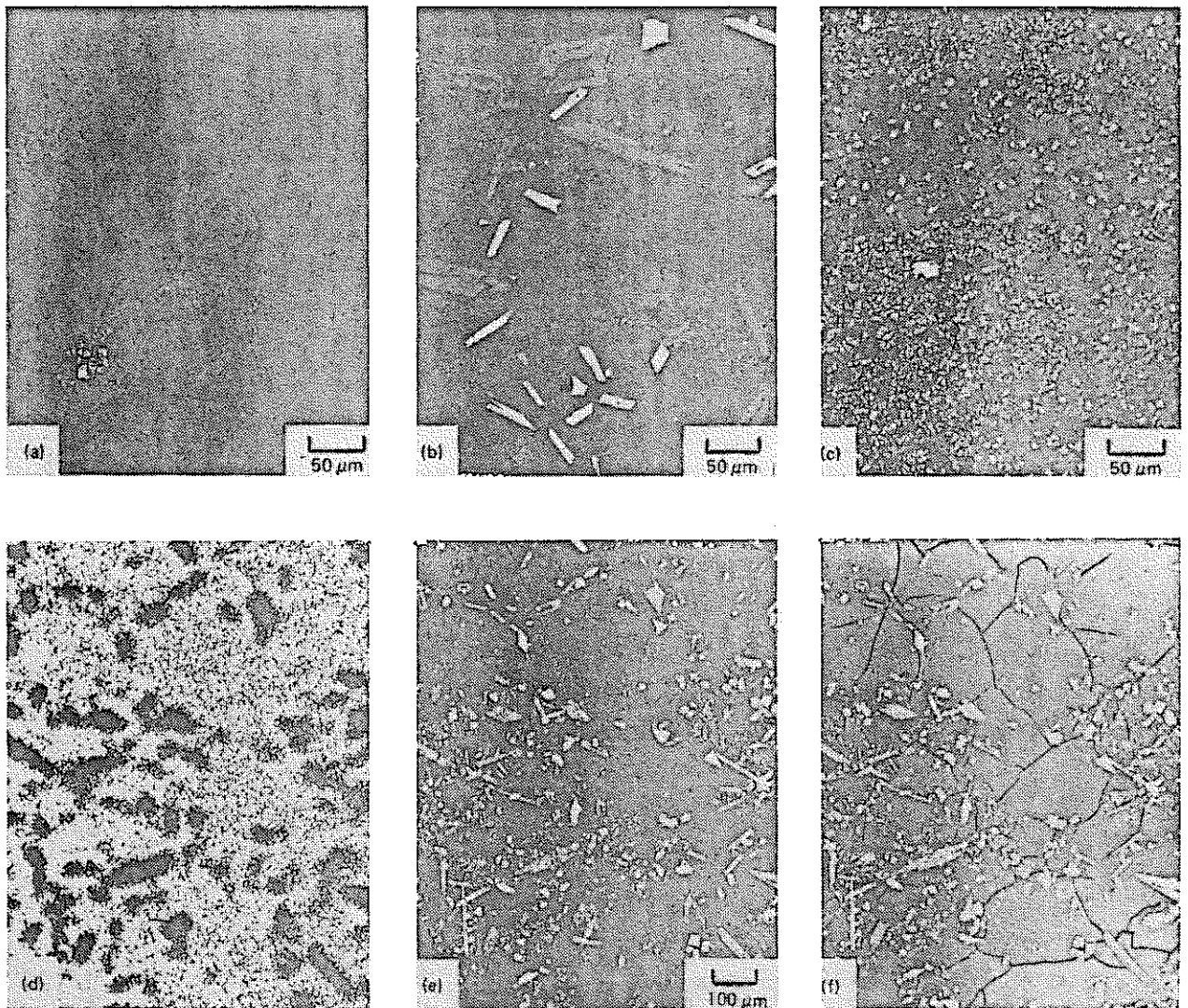


図 13. (16)

- (a) 融体から冷却された試料，白い部分は RuO_2 の相分離
- (b) 1050°C から 6°C/hr で徐冷させ結晶化した試料
- (c) 融体を冷却し 700°C とし，一週間保持した試料
- (d) (e), (f) のオートラジオグラフ，(e), (f) は固化体の同一部分
- (e) (b) 試料を $2 \times 10^{19} \alpha/\text{cm}^2$ 照射した試料
- (f) " $8 \times 10^{19} \alpha/\text{cm}^2$ "

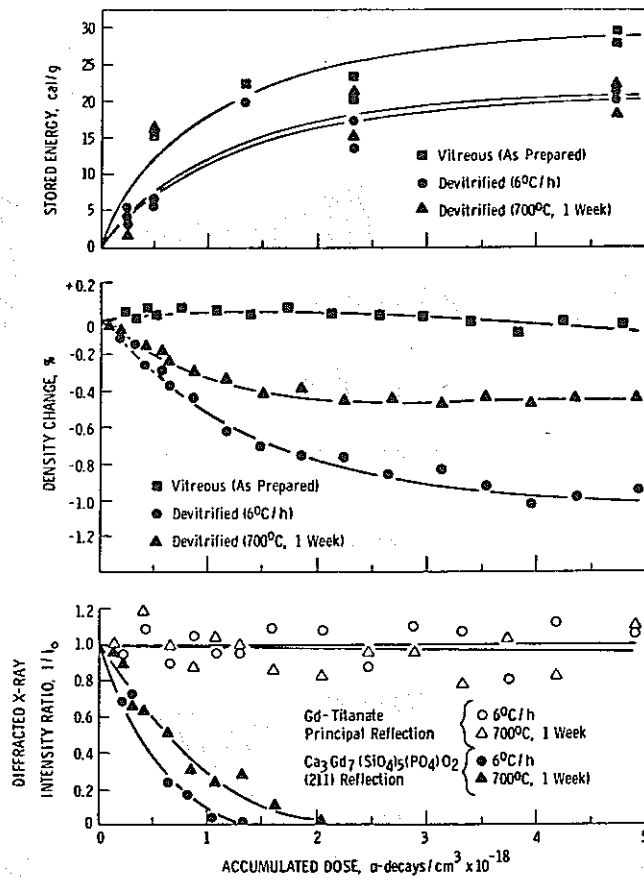


図 14. 蓄積エネルギー密度変化と固化体内に発生した析出結晶相の X 線回折ピーク強度の線量依存 (16)

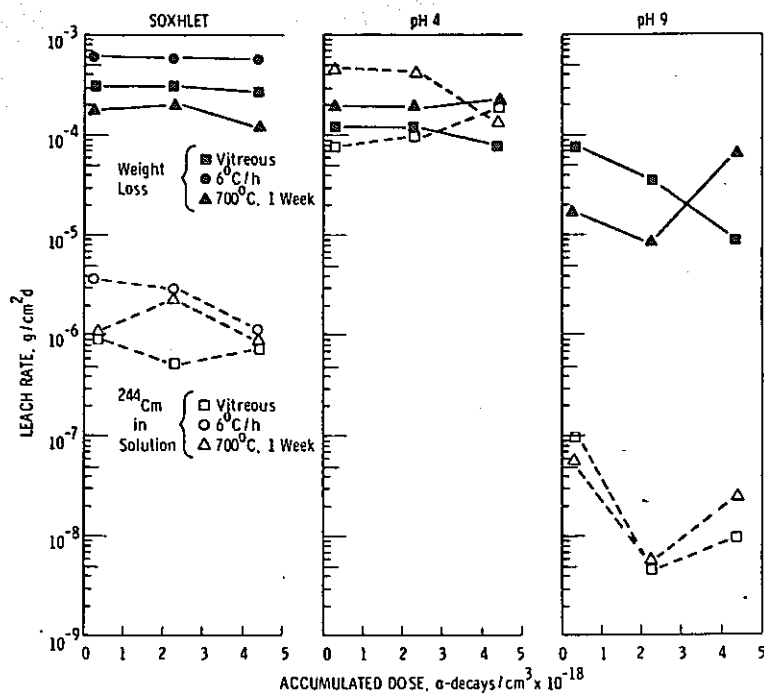


図 15. 重量減少法と浸出溶液中の ^{244}Cm の定量から決定された浸出率, 試料は時間とともに自己照射による蓄積線量が増加する(16)

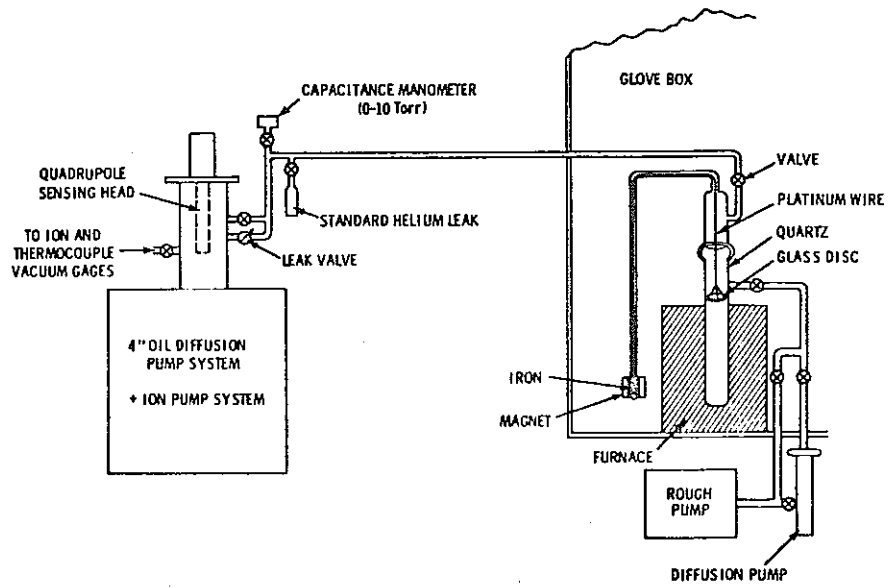


図 16. ガラス固化体試料からの He 放出測定系 (Turcotte (3))

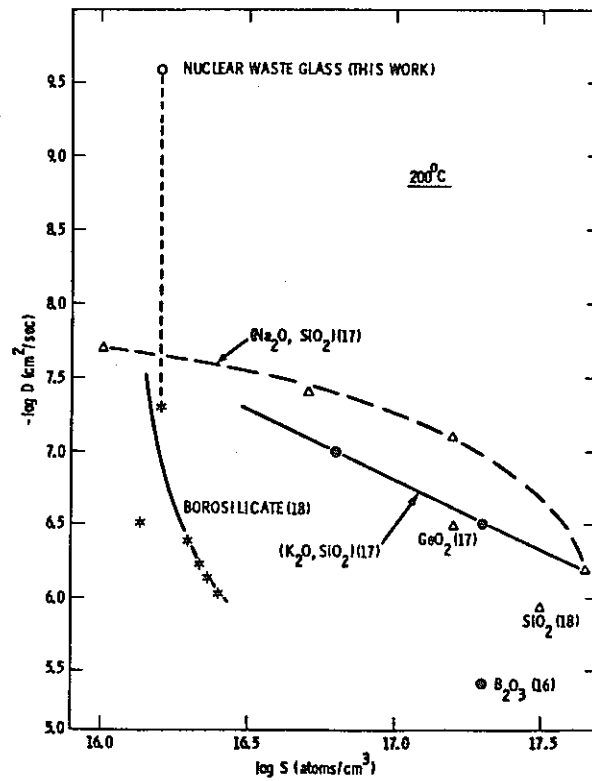


図 17. 200°Cでの He 溶解度 (730 torr)と拡散係数 (3)

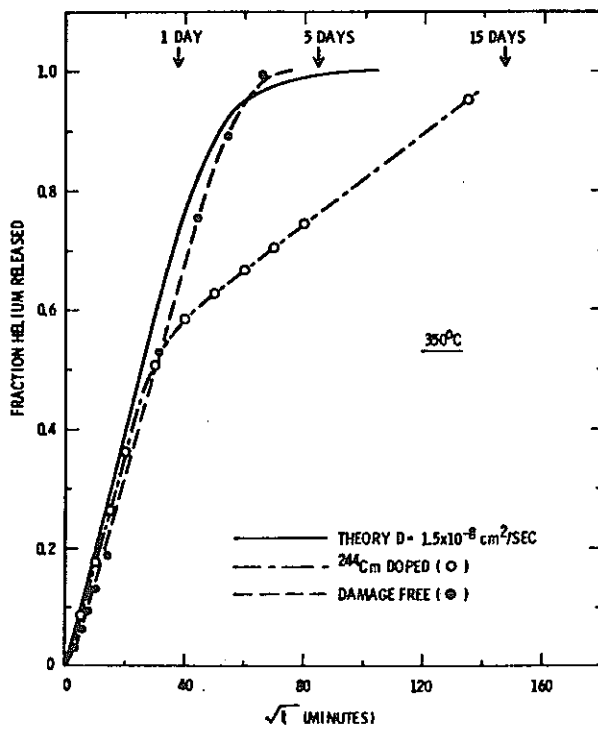


図 18. ヘリウム放出率と時間の関係 (Turcotte(3))

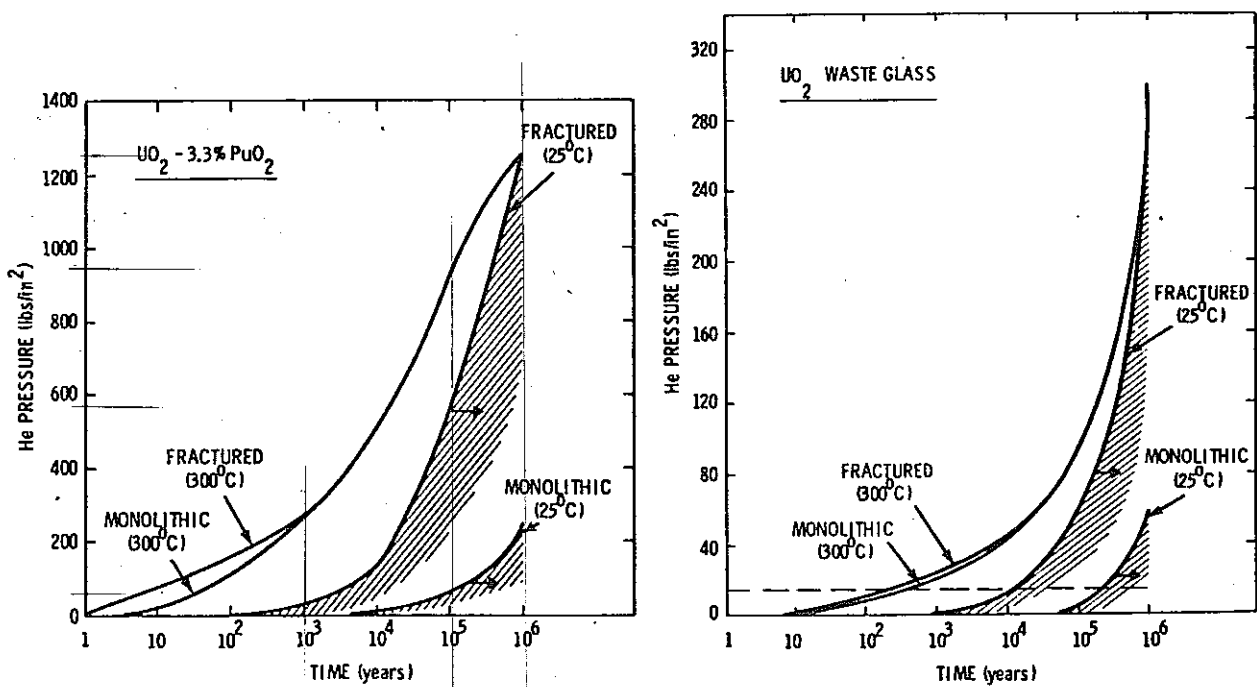


図 19. 10 vol % プレナム, 30 wt % 廃棄物含有 Zinc borosilicate glass
 固化体キャニスタ内面の圧力
 $14,216 / \text{in}^2 (\text{PSi}) = 1 \text{ kg/cm}^2$ (Turcotte (3))

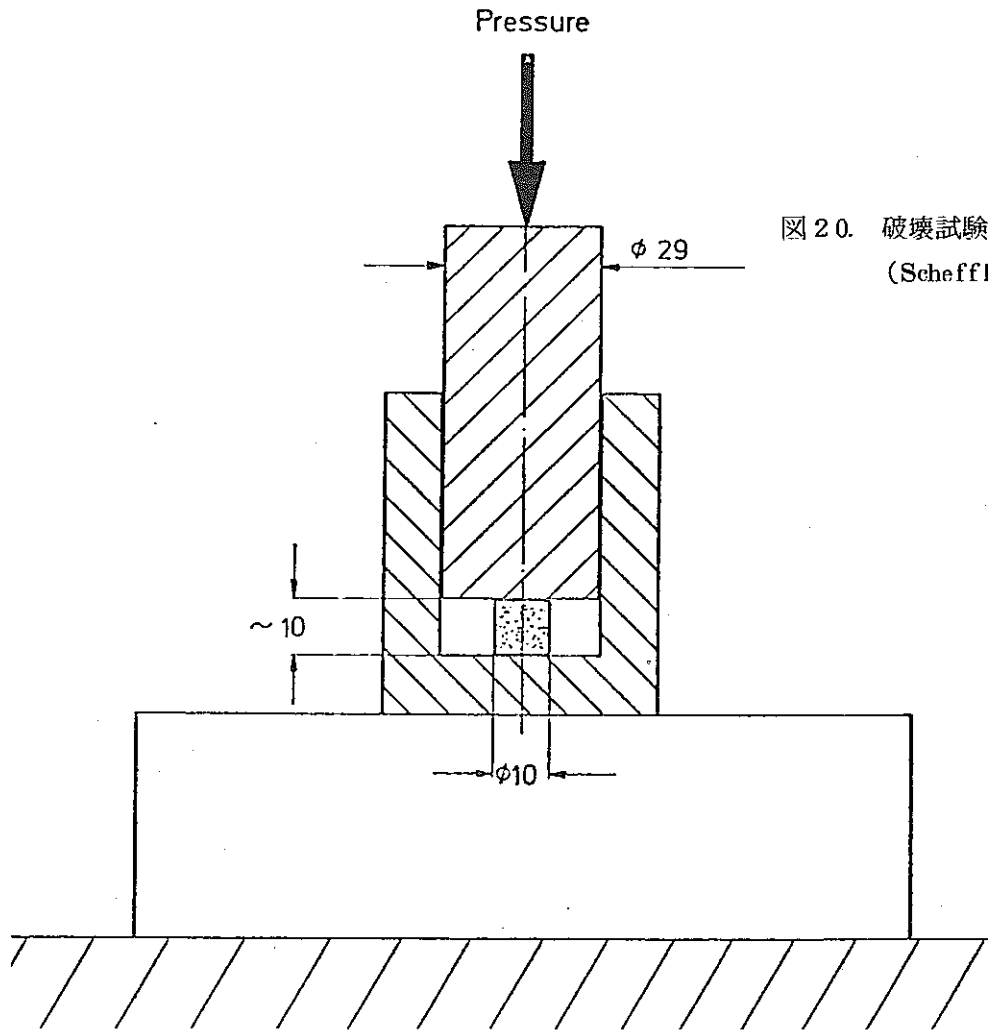


図 20. 破壊試験用の装置
(Scheffler (15))

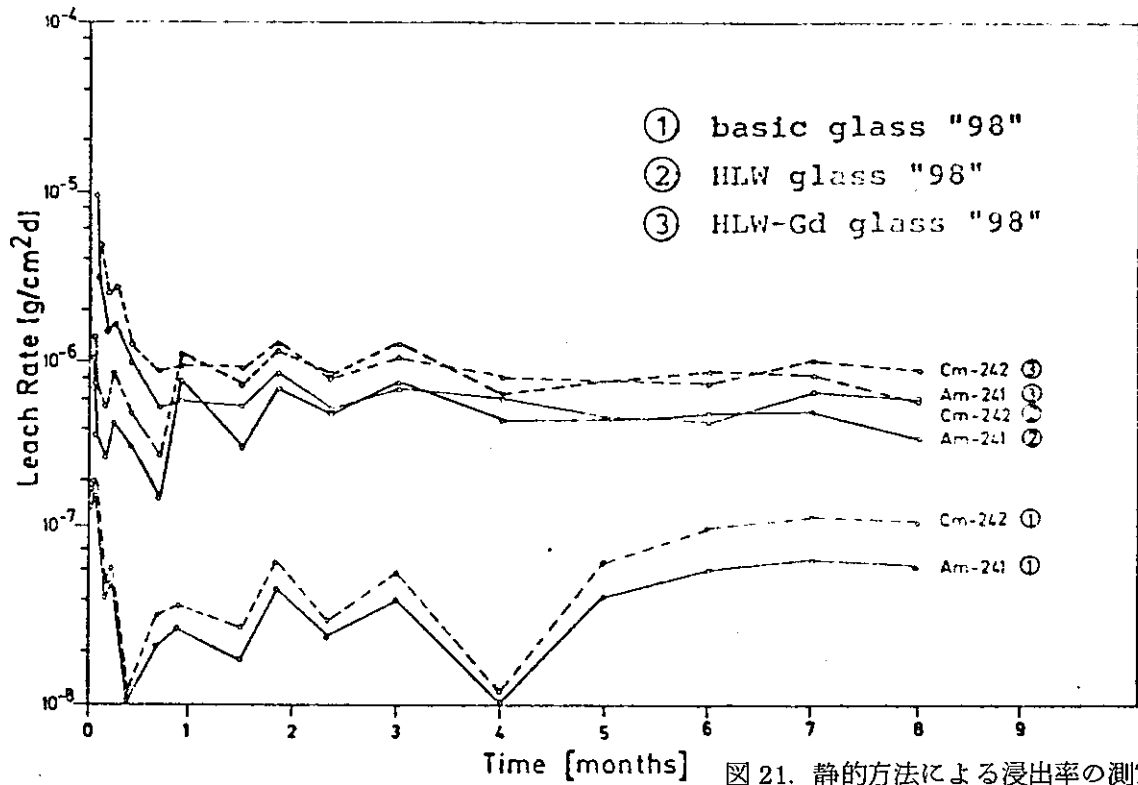


図 21. 静的方法による浸出率の測定例(15)

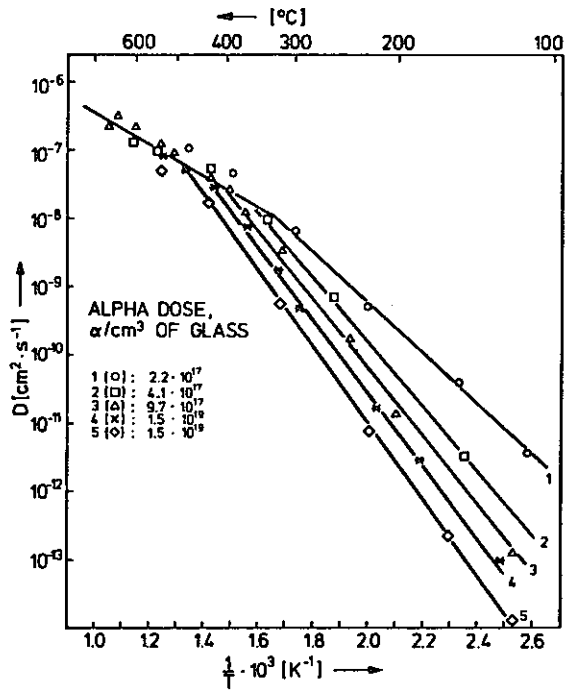


図 2.2. Zinc Borosilicate glass 中の He 拡散係数
の Arrhenius プロット (6)

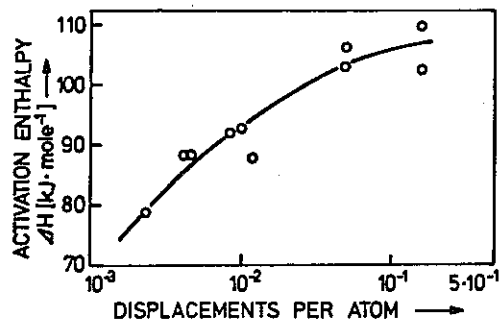


図 2.3. Zinc Borosilicate glass 中の He 拡散の
活性化エネルギーの dpa 依存 (6)

り扱いでは、 E_i 以上では核外電子とのイオン化，励起により，エネルギーを失うと考えてよいので， α 粒子は 5.8 MeV から 3.6 keV まで運動エネルギーの減少の大半はイオン化や励起により損失し，3.6 keV 以下になってはじめて，原子のはじき出しによってエネルギーを失う。一方，娘核はその E_i が 210 keV であるため，100 keV の反跳の運動エネルギーでは電子のイオン化や励起は起きず，100 keV のエネルギーは，はじき出しのしきいエネルギーに至るまですべて，はじき出しの為に消費される。このことが，放射線損傷への効果として，反跳娘核が最も寄与する原因と言える。

生成はじき出し原子数は，キンチン=ピース模型によると，はじき出しのしきいエネルギーを 25 eV としたとき，

α 粒子 1 個について

$$V_{\alpha} = \frac{E_i(\alpha)}{2Ed} = \frac{3.6 \times 10^3 \text{ eV}}{2 \times 25 \text{ eV}} = 72 \text{ 個}$$

反跳娘核 1 個あたりの生成量

$$V_{\text{娘}} = \frac{E_i(\text{娘})}{2Ed} = \frac{100 \times 10^3 \text{ eV}}{2 \times 25 \text{ eV}} = 2000 \text{ 個}$$

従って， α 崩壊の際の生成娘核によるはじき出し生成量が， α 粒子によるよりも 10 倍以上多いことになる。

付録2. β 線による損傷量の概算

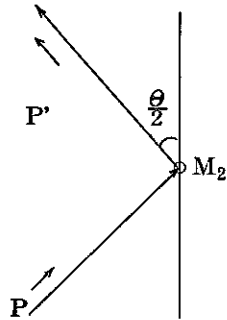
内 容

- (1) 電子線照射による最大付与エネルギー
- (2) ^{137}Cs , ^{90}Sr β 線 ($\sim 0.5 \text{ MeV}$) による平均はじき出し原子数の概算

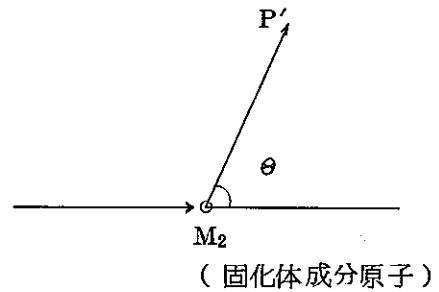
(1) 電子線照射による最大付与エネルギー

ガラス固化体の放射線損傷を模擬すべく高エネルギー電子線 ($\sim 1 \text{ MeV}$) 照射を行った場合、形成された損傷がアクチニド照射によるものとどの程度異なるかについて明らかにする。

#(1)の1. 1 MeV 電子線が固化体に衝突する際の過程



A 図



B 図

衝突過程を記述する場合、しばしば重心系が用いられるが、電子がターゲット (固化体成分原子) に衝突する場合 $M_2 \gg m$ の為実験室系と重心系は同じものとみなされる。電子が M_2 に与えるエネルギー E_T は例えば A 図に注目すると、

$$\begin{aligned}
 E_T &= \frac{(2\Delta P)^2}{(2M_2)} \\
 &= \frac{2 P^2}{M_2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \\
 &= \frac{2 (mv)^2}{M_2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \dots\dots\dots \textcircled{1}
 \end{aligned}$$

#(1)の2. $\sim 1 \text{ MeV}$ の電子の運動エネルギー

このような電子はきわめて高速となる為、相対論的効果が入り、その運動エネルギー

$E_1 = (m - m_0) C^2$ となる……………② (例えば Thompson のテキスト P123)

ここに m_0, m はそれぞれ電子の静止質量と高速電子の質量, C は光の速さ。両者には良く知られた関係

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

がある。

$$\begin{aligned} \text{②式の右辺} &= m_0 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} - 1 \right) C^2 \\ &= m_0 \left(\sqrt{\frac{c^2}{c^2 - v^2}} - 1 \right) C^2 \\ &= m_0 \left(\sqrt{1 + \frac{v^2}{c^2 - v^2}} - 1 \right) C^2 \end{aligned}$$

電子の速度が C に比べて充分小さくなると,

$$\begin{aligned} &= m_0 \cdot \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2} \cdot C^2 \\ &= \frac{1}{2} m_0 v^2 \quad \text{となる。} \end{aligned}$$

従って, $E_1 = (m - m_0) C^2$ は $v \ll c$ での $E_1 = \frac{1}{2} m_0 v^2$ を含んだ式となっている。

#(1)の3. 電子照射によるターゲットへの最大付与エネルギー

②式より

$$\begin{aligned} E_1 &= m_0 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} - 1 \right) C^2 \\ \therefore \frac{v^2}{c^2} &= 1 - \left(\frac{m_0 C^2}{E_1 + m_0 C^2} \right)^2 \dots\dots\dots \text{④} \end{aligned}$$

②④を用いて (1)の m, v を消去すると

$$\begin{aligned} E_T &= \frac{2}{M_2} \cdot \left(m_0 + \frac{E_1}{C^2}\right)^2 \cdot C^2 \cdot \left\{ 1 - \left(\frac{m_0 C^2}{E_1 + m_0 C^2}\right)^2 \right\} \sin^2 \frac{\theta}{2} \\ &= \frac{2}{M_2 C^2} \cdot E_1 \cdot (E_1 + 2 m_0 C^2) \sin^2 \frac{\theta}{2} \dots\dots\dots \text{⑤} \end{aligned}$$

M_2 の原子量を 100 としたとき,

$$E_T, \max = 40 \text{ eV} \quad \text{となる。}$$

即, 1 MeV の電子線照射により固化体成分原子に与えるエネルギーの最大値が $\sim 40 \text{ eV}$ である。はじき出しのしきいエネルギーが 25 eV とすると, 1 個のフレンケル対が生成する程度の欠陥をつくるに終わり, アクチニド照射によるような, displacement spike の様な複雑な欠陥はできない。生成欠陥も, 低温でも熱的にアニールされやすい。

実際の β 線によるガラス固化体の照射を考える場合, 温度が低下して, 生成欠陥がアニールされにくくなる低温に至るまで β 崩壊をつづける核種として ^{137}Cs と ^{90}Sr がある。これらの β 線の最大エネルギーは 0.5 MeV である。固化体の平均的原子量として 30 を用いると, ⑥の式より, $E_T, \max = 54 \text{ eV}$ となる。また $E_T = 25 \text{ eV}$ を与える入射 β 線のエネルギーは 0.27 MeV となる。従って固化体内では 0.5 \sim 0.27 MeV のエネルギーの間でのみはじき出しを起こし得る。

(2) ^{137}Cs , ^{90}Sr から生じる 0.5 MeV β 線 1 コあたりの平均はじき出し原子数 N_t の概算。

$$N_t = N \cdot x_d \cdot \sigma \quad \text{で計算できる。}$$

i) ここに x_d ははじき出し可能なエネルギー (0.5 \sim 0.27 MeV) を有する β 線の減速時に進む距離。

ii) σ , β 線によるはじき出し断面積, テキスト[☆]によると約 30 barn ($30 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$) と見なせる。

iii) N , 固化体 1 cm^3 あたりの成分原子数, $8 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$

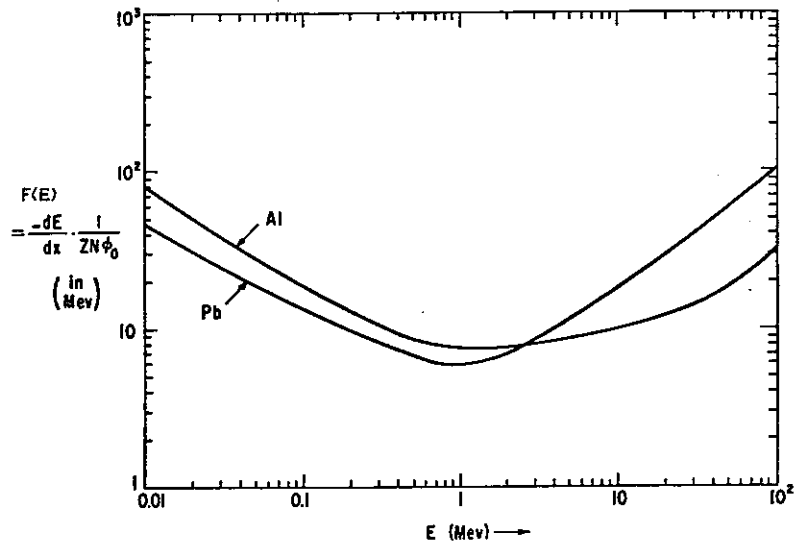
x_d の決定。

$$-\frac{dE}{dx} \cdot \frac{1}{ZN\sigma_e} = F(E)$$

ここに $(-\frac{dE}{dx})$ は弾性衝突を起こす間に, 電子励起, イオン化などの非弾性衝突によって主にエネルギーを失うが, そのエネルギー損失。 Z は原子番号, σ_e は電子の断面積で 0.66 barn である。 $F(E)$ ^{☆☆} は次の頁図に示す如く与えられる。

☆ 石野 葉, 照射損傷, 東大出版会 (1979) 39 ページ

☆☆ J.W. Corbett, Solid State Physics, edited by Seitz and Turnbull
Suppl. 7 (1966) P35



Al, Pbへの照射電子の運動エネルギーと、平均エネルギー損失,

$$\frac{1}{Z \cdot N \cdot \sigma_e} \int_{0.27}^{0.5} \frac{dE}{F(E)} = \int_0^{xd} dx$$

$$= xd$$

これより $xd = 0.04 \text{ cm}$, 即, 0.5 MeV の β 線は 0.04 cm にわたり, 固化体内を通過すると 0.27 MeV となり, E_{Tmax} が 25 eV まで減少し, もはや, はじき出し不能となる。

以上より

$$Nt = (8 \times 10^{22} \times 0.04) \times 30 \times 10^{-24} \cong 0.1 \text{ 個となり,}$$

0.5 MeV β 線 10 個の照射につき平均的に 1 個のフレンケル対が生成する程度である。

付録 3. 速中性子照射による固化体に付与されるエネルギーの概算

固化体構成原子が速中性子照射された場合，中性子から質量 M_2 の固化体構成原子に運動エネルギーが付与される。2 MeV 程度までの中性子については弾性衝突と等方散乱を仮定できる，この時の付与エネルギーを T_m とすると，エネルギー E_n の速中性子に対し，

$$T_m = \frac{4M_2}{(M_2 + 1)^2} E_n. \quad (1)$$

$M_2 \gg 1$ 故

$$T_m = \frac{4E_n}{M_2}. \quad (2)$$

PKA (中性子によってはじめにはじき出された原子) が有する平均エネルギー \bar{T} は入射粒子のエネルギー E_n ，ターゲットに対する付与エネルギーが T から $T + \alpha T$ での微分散乱断面積を $\sigma(E_n, T)$ とすると，

$$\bar{T} = \frac{\int_{T_\ell}^{T_u} T \sigma(E_n, T) dT}{\int_{T_\ell}^{T_u} \sigma(E_n, T) dT} \quad (3)$$

中性子のこのような衝突は剛体球衝突として良いので，

$$\sigma(E_n, T) = \frac{4\pi \gamma_0^2}{\Delta E_n} = \frac{\sigma_n}{\Delta E_n} \quad (4) \quad \left(\begin{array}{l} \text{例えば Olander のテキスト} \\ (17-22), (17, 39) \text{式参照の} \\ \text{こと} \end{array} \right)$$

ここに ΔE はターゲットへの最大付与エネルギー T_m に等しい。

$$\therefore \sigma(E_n, T) = \frac{\sigma_n}{T_m} \quad (5)$$

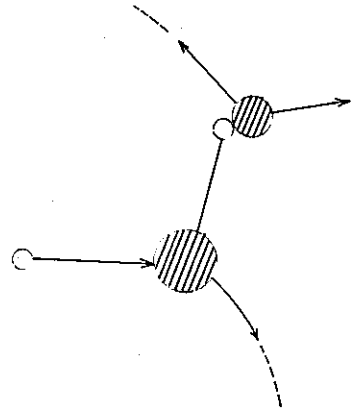
$$\begin{aligned} (3), (5) \text{より } \bar{T} &= \frac{\int_{T_\ell}^{T_u} T dT}{T_u - T_\ell} \\ &= \frac{1}{2} (T_u + T_\ell) \quad (6) \end{aligned}$$

次にエネルギー E_n を有する速中性子が固化体構成ターゲット原子に衝突し付与エネルギー T を与えるが，この中性子により次々と生成する PKA に与えられる付与エネルギーの総和 T_T は

$$T_T = \int_{T_l}^{T_u} \sigma(E_n, T) T dT$$

$$= \frac{\sigma_n}{\Delta E_n} \int_{T_l}^{T_u} T dT \quad (7)$$

$$= \frac{\sigma_n}{2T_m} (T_u^2 - T_l^2) \quad (8)$$



或る中性子がターゲット原子に衝突し、 T_u から T_l までのエネルギーを有する PKA がどんな確率で生じるか

$$N_T = \int_{T_l}^{T_u} \sigma(E_n, T) dT$$

$$= \frac{\sigma_n}{T_m} (T_u - T_l) \quad (9)$$

また次の様にも考えられる。

$$\bar{T} \cdot N_T = \int_{T_l}^{T_u} \sigma(E_n, T) T dT = T_T \quad (10)$$

I) $T_m < E_i$ のとき中性子により固化体内に付与されるエネルギー T_T を求める。この条件は $T_l < T_m < E_i$ であり、

$$T_m = \frac{4E_n}{M_2}, \quad E_i \cong 10^{-3} M_2 \text{ を用いると,}$$

$$\frac{T_l M_2}{4} < E_n < \frac{10^{-3} M_2^2}{4} \text{ となる。}$$

(7)式より $T_T = \frac{\sigma_n}{2T_m} (T_m^2 - T_l^2)$

従って $T_T = \sigma_n \left\{ \frac{2E_n}{M_2} - \frac{M_2 T_l^2}{8E_n} \right\}$ となる。

II) 次に $T_m > E_i$ のとき (即, $E_n > \frac{M_2}{4} E_i$ あるいは $E_n > \frac{10^{-3}}{4} M_2^2$ のとき)

$$\begin{aligned}
 T_T &= \frac{\sigma_n}{T_m} \int_{T_\ell}^{T_u} T \, dT \\
 &= \frac{\sigma_n}{T_m} \left\{ \int_{E_i}^{T_m} T \, dT + \int_{T_\ell}^{E_i} T \, dT \right\} \\
 &= \frac{\sigma_n}{T_m} \left\{ E_i \int_{E_i}^{T_m} \frac{dT}{E_i} + \frac{1}{2} (E_i^2 - T_\ell^2) \right\} \\
 &\hspace{15em} (\because T_m > E_i \text{ では付与エネルギーは常に } E_i) \\
 &= \frac{\sigma_n}{T_m} \left\{ E_i (T_m - E_i) + \frac{1}{2} (E_i^2 - T_\ell^2) \right\} \\
 &= \sigma_n \left\{ 10^{-3} M_2 - \frac{10^{-6} M_2^3}{8 E_n} - \frac{M_2 T_\ell^2}{8 E_n} \right\}
 \end{aligned}$$

以上に示した簡単な計算により, 固化体内に中性子によって PKA を通じ付与されたエネルギーを概算できる。