PNC TN8410 90-068

~~本資料は2001年06月20日付けで~~
~~登録区分変更する。 [東海事業所技術情報室]~~

本資料は2002年07月01日付けで
登録区分変更する。 [東海事業所技術情報室]

実規模ガラス固化体の浸出試験

1990年7月

動力炉・核燃料開発事業団
東 海 事 業 所

この資料は，動燃事業団の開発業務を進めるため，限られた関係者だけに配布

さい。なお，この

す。

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184　茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

電話:029-282-1122(代表)
ファックス　:029-282-7980
電子メール:jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)

区分変更
公開資料

PNC TN8410 90-068
1 9 9 0 年 7 月

実規模ガラス固化体の浸出試験

実施責任者　佐々木憲明*
報　告　者　園部　一志*，石黒　勝彦**

目　　的　(1) 実規模ガラス固化体の浸出挙動を把握する。
(2) ガラス固化体に内在するクラックが全体の浸出に及ぼす影響を評価する。

方法及び結　果　実規模ガラス固化体の浸出挙動を把握するため，大型静的浸出試験装置を製作し，98℃の蒸留水中で 360日間の静的浸出試験を実施した。試験試料には，ガラス溶融炉で溶融したガラスを鋼製キャニスタに充填したもの(φ410mm×H620mm)を用いた。また，比較のため，約1/17スケールのミニキャニスタに充填したガラスについても同様の試験を行った。その結果，実規模ガラス固化体からの主要成分の溶出量は，ミニスケールガラスと同程度であり，試験後の固化体表面状態にも顕著な差がないこと。また，実規模ガラス固化体に内在していたクラックの総表面積は約 20.8m² で上部鋳込み面の約160 倍と評価されたが，クラックの幅が極めて小さいため，静的環境下ではクラック内の水の移動が少ないことから，クラックからの浸出量は全体の約32%程度であることがわかった。

結　　論　(1) 実規模ガラス固化体とミニスケールガラスの浸出挙動は同様なものであり，これまでの実験室規模との挙動とも矛盾しないことがわかった。さらに，浸出機構についても，浸出後期の過程を皮膜中の硅素（Si）の拡散律速でほぼ説明できることを示した。
(2) 実規模ガラス固化体に内在するクラックが全体の浸出に与える影響は，表面積の増加割合に比べ極めて少ない。これは，微細なクラック内(最大幅:0.5mm)に水が侵入してもガラスと反応する水の量に対するガラスの表面積の比（SA/V比）が大きく，しかも水の動きがほとんどないことに起因する浸出成分の飽和による抑制効果が働いたためと考えられた。

---

*　環境技術開発部　地層処分開発室
**　本社，環境技術開発推進本部

This is a blank page

目　　次

1. 緒　言 …… 1
2. 試　験 …… 3
　2－1　大型静的浸出試験装置 …… 3
　2－2　ガラス固化体 …… 3
　2－3　浸出試験 …… 4
　2－4　試験後の固化体評価 …… 5
3. 結　果 …… 6
　3－1　浸出液分析結果 …… 6
　3－2　試験後の固化体評価 …… 7
4. 考　察 …… 12
　4－1　浸出機構に関する検討 …… 12
　4－2　実スケールガラス／ミニスケールガラスの浸出条件の検討 …… 16
5. 結　論 …… 18
6. 参考文献 …… 19
7. 謝　辞 …… 21

1. 緒　言

使用済燃料の再処理工程で発生する高レベル放射性廃液は，ガラス固化され30～50年間の中間貯蔵後，地下数百mより深い安定な地層中に処分されることが考えられている[1)]。

処分後のガラス固化体の健全性は主に化学的耐久性を中心に試験評価が進められ，内外で多くのデータの蓄積がなされつつある[2)]。動燃でも，小型サンプル（例：10mm×10mm×10mm，約3g等）を用いた実験室規模での試験評価を行っており，ガラス固化体の基礎的な浸出挙動については概ね把握することができた[3)]。

しかし，実際のガラス固化体は，直径 430mm，高さ約1300mmの鋼製のキャニスタに充填され，重量も 300kgに達する大型のものである。そのため，これまでの実験データに対するスケール効果の関与が不明確なものとなっていた。また，溶融ガラスをキャニスタに注入する際，ガラスが冷却する過程で熱応力によるクラックが発生する。クラックは，ガラスの実効表面積の増加を招き，処分後の地下水との接触面積を増加させ，放射性核種の放出率を増加させる可能性が指摘されていた。

諸外国では，フランスの CEA，米国PNL，SRL等の研究機関で実規模固化体の試験評価が行われた実績がある。

フランスのCEA では，Pu，Cs，Sr等の核種を含んだセメント，コンクリート，ビチューメン各75～200ℓの固化体をIAEA法により浸出試験を行っている[4)]。

また，米国PNLでは，Puを含有させた約150kgのセメント固化体を用いて MCC－１法による浸出試験を実施している[5)]。

ただし，ガラス固化体での実規模の試験は少なく，僅かに米国SRLで行っている程度である[6)]。

SRLでは，直径24inch(約610mm）の模擬ガラス固化体から輪切り状に切り出したものをサンプルとして MCC－１法に準じた浸出試験を行っている。また実規模の試験と並行して同一条件下で小型サンプルの浸出試験を行っている。その結果，大型固化体（実規模）の方が，小型よりもおよそ３倍程度高い浸出量を示し，その原因は切断面の粗さが関与したものと結論づけている。しかし，内在するクラックについては，定量的な評価を加えていないため，それらの影響が不明確であった。

以上のように，実規模のガラス固化体を用いた評価試験は非常に少なく，得られている知見も限られている。そこで，動燃では実規模ガラスの浸出挙動を把握するため，大型静的浸出試験装置を製作し，以下の２点に着目し MCC－１法に準ずる静的浸出試験を行った。本報ではその結果について報告する。

(1) 実規模ガラス固化体の浸出挙動の把握

(2) ガラス固化体に内在するクラックが全体の浸出に及ぼす影響評価

2. 試　　験

2－1　大型静的浸出試験装置

実規模ガラス固化体（以下，実スケールガラス）の浸出挙動を評価するために用いた装置の概略図を図－1，外観写真を写真－1に示す。

装置は，固化体の浸出を行う浸出槽と試験に用いる浸出液を調製する浸出液調製槽に分かれている。主な仕様を表－1に示す。

(1)　浸出槽

槽内には，2つのTi製バスケットを設置し，内側のバスケットにはキャニスタに充填されたガラス固化体，内側のバスケットと外側のバスケットの間の空間に岩石や緩衝材等を納めることができる。また，浸出液を採取するためのサンプリングノズルが7カ所（槽内上，中，下各部2カ所，ドレン1カ所）付設されている。液のサンプリングはN_2ガスボンベにより層内気相部を加圧し行うことができる。

浸出槽の加熱は，熱媒(Neo SKオイル）を槽周辺部のジャケットに流すことにより行う。また，槽内液の温度は，PID制御で設定温度±1℃以内に保持することができる。

気相部の蒸気は，コンデンサにより槽内へ還流される。

(2)　浸出液調製槽

本槽は，付属の蒸留水製造装置(製造能力10ℓ/hr）から送られてくる蒸留水の貯留や蒸留水と岩石片等を共存させ，試験に用いる浸出液を調製するためのものである。調製中，浸出液の均質化を図るため回転式攪拌機により攪拌することができる。槽内には，浸出槽と同様のサンプリングノズルが2カ所（槽内下部1カ所，ドレン1カ所）付設されており，液の採取が可能である。槽内液の加熱や蒸気の還流方式は浸出槽と同様である。

2－2　ガラス固化体

試験に供したガラス試料は，実スケールガラス，ミニスケールガラス，小型ガラスブロックの3種類である。小型ガラスブロックは，これまでの実験室規模の浸出試験に用いてきた標準的な形状のサンプルであり，本試験では，実験室規模の浸出環境と実スケールガラスの浸出環境とを比較するためのモニターとして，実スケールガラスの浸出槽に共存させた。また，ミニスケールガラスは，実スケールガラスとの試験結果を比較するためのもので，実スケールガラスの試験と同様の条件で並行して浸出試験を行った。

以下に各ガラス試料の特徴を示す。

(1) 実スケールガラス（図－２）

形　状：φ41cm×H62cm

ガラス溶融炉（モックアップ（Ｉ）メルタ）にて温度1150℃，25時間溶融したガラスを厚さ１cmのSUS 304L製キャニスタに充填し，空気中にて大気放冷したものである。固化体上部面は鋳込面である。充填後の固化体にはクラックの存在も確認された(写真－２，３)。ガラスの組成を表－２に示す。

(2) ミニスケールガラス

形　状：φ2.3cm×H4.5cm

実スケールガラス同様，ガラス溶融炉からの流下ガラスをSUS 304L製のミニスケールキャニスタ（肉圧：２mm）に充填後，クラックの発生を避けるため 700℃で数時間加熱後徐冷した。徐冷は，510℃で２時間保持後16.7℃/hrで室温まで冷却する方法によった。その後，固化体を切断し上部面を鏡面研磨した。ガラス組成は，実スケールガラスと同じである。

(3) 小型ガラスブロック

形　状：10mm×10mm×10mm（立方体）

小型電気炉を使用し，白金ルツボ中で1150℃，２hr溶融後，黒鉛ルツボに流下し徐冷した。徐冷条件はミニスケールガラスと同様である。その後黒鉛モールドよりガラス固化体を取出し，上記形状に切断し各面を鏡面研磨した。この形状の試料は通常の実験室規模の試験に多用しているものである。ガラス組成は，実スケールガラスと同じである。

２－３　浸出試験

浸出試験条件を表－３に示す。

(1) 実スケールガラス，小型ガラスブロック

浸出槽に蒸留水に入れた後，内側バスケットに入れた実スケールガラスを槽内に入れる（写真－4)。その後，小型ガラスブロック６個を槽内任意の位置に入れ，浸出槽の蓋をし98℃まで熱上げする。98℃に到達した日から360日間保持する。

試験期間中，適時（７～35日間程度の間隔）浸出液をサンプリングノズル４カ所（槽内上部，中部，下部，ドレン）から採取し，pH測定及び主要元素の分析を行った。主要元素の分析は，誘導プラズマ発光分光法（ICP)，原子吸光法（AAS）により行った。

(2) ミニスケールガラス

98℃に保持した恒温槽内においてテフロン容器内に蒸留水とともにミニスケールガラスを静置させて浸出試験を行った。試験中は実スケールガラスと同様，浸出液のサンプリングを行い，pH測定，主要元素の分析を行った。浸出試験の様子を写真－５に示す。

2－4　試験後の固化体評価

浸出試験後，固化体を取出し，以下の観察評価を行った。

(1)　実スケールガラスに内在するクラックの観察

実スケールガラスを大型切断機にて2カ所輪切り状に切断し，切断面の写真撮影，クラックパターンのトレースを行った。また，各切断面でのクラックの長さを Curvi Meter（内田製）で測定し，充填ガラス底面から固化体軸方向の上面まで積分することにより，クラック表面積を求めた[7]。

(2)　表面分析

固化体を走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型エックス線分析装置（SEM-EDX，SEM：明石製作所製　DS-130型，EDX：日本フィリップス社製 PV9100/70型），二次イオン質量分析装置（SIMS：アルバックファイ社製 250A型）により試料表面の観察及び元素分析を行った。

SEM-EDX では，実スケールガラス，ミニスケールガラスの上部面と小型ガラスブロック表面の観察及び分析を行った。その際，試料表面には，一次電子のチャージアップを防ぐため金蒸着を施した。

SIMSでは，実スケールガラスに内在するクラック表面の変質層の深さ方向の元素分布を分析した。

3. 結　　果

3－1　浸出液分析結果

実スケールガラス，ミニスケールガラスの浸出液分析結果を表－4～5，図－3～10に示す。図－7～10は縦軸に溶出量，横軸を時間として両対数グラフで示した。

ここで，実スケールガラスの浸出試験時に共存させた小型ガラスブロック6個については，浸出液と接する表面積は，実スケールガラス上部面の表面積（幾何学的表面と仮定した場合）の約2.7％にしかすぎず，実スケールガラスに内在するクラックからの浸出も考慮すると，小型ガラスブロックからの浸出は全体の浸出に比べ非常に小さいものと考えられる。このため，浸出液の分析結果に関しては，小型ガラスブロックからの寄与は除外して考えることとした。

また，浸出液中の各元素からの溶出量から浸出率を算出した。

浸出率は各成分についてのガラス中組成で規格化し，次式で算出した。

$$(NLR)_i = \frac{Ai}{Ao} \cdot \frac{Wo}{SA \cdot t} \qquad \cdots\cdots (1)$$

ここで，$(NLR)_i$：i成分の規格化浸出率（$g/cm^2 \cdot day$）

Ai　：t時間に浸出したi成分の量（g）

Ao　：Wo中に含まれているi成分の初期量（g）

Wo　：試験前のガラス試料の重量（g）

SA　：試料の表面積*（cm^2）

t　：浸出時間（day）

＊：実スケールガラスについては，上部表面の幾何学的表面積（クラックの表面積は考慮していない）

(1)　360日間における実スケールガラスからの主要成分の溶出量は

Sr＜Cs＜Mo＜Li＜B＜Na＜Si

の順で，Fe，Ce，Ndは検出下限値以下であった。これらの傾向はミニスケールガラスについても同様であった。

(2)　溶出量を$W=At^n$（A：定数，t：時間）で整理すると実スケールガラス，ミニスケールガラス共，初期(0～90日）は n≃1，後期(154日以降）は n≃1/2 に近い傾向を示した。図－7～10より実スケールガラスとミニスケールガラスの各元素の挙動をみると若干実スケールガラスの方がスロープ1から2へ移行する時期が早い。しかし，全体的には，両者の

元素は期間中，スロープ1から2への移行過程を経ており，基本的には両者の浸出挙動（メカニズム）に違いはないものと考えられる。

また，各時期における実スケールガラスからの浸出率をミニスケールガラスのそれで割ったものをFactorとし，ミニスケールガラスの浸出率を基準とした実スケールガラスの浸出率を整理した（表－6）。その結果，初期では1.5～3.7，後期では2.6～4.9となり，全体的に実スケールガラスからの浸出率が高い傾向を示した。

(3) 任意期間における1日当たりの浸出量を表－7，また，そこから求めた浸出速度の経時変化*を図－11～12に示す。これより，300日以降の浸出速度は，初期に比べ1/4～1/10以下に減少していることがわかる。

＊：浸出期間（360日間）を浸出液採取日で区切り（約7～35日間隔），その期間の浸出率を求め，初期（0～7日間）を1とし，以降の期間の浸出率の比を表したもの。

3－2 試験後の固化体評価

(1) 実スケールガラスに内在するクラック観察

試験後の固体化上部面を写真－6～8に示す。ガラスの表面には，一様に茶褐色の皮膜の生成が認められた。

さらに，固化体を取出し観察したところ，固化体上部に図－13に示す空洞部の存在が確認された。これは引け巣と呼ばれるもので流下ガラスをキャニスタに充填する際，外側から冷却されるため中心部の流動性をもったガラスが徐々に固まることから生じるものとされている[8]。

この引け巣の容積は約3.2ℓであり，液の侵入が認められた。

その後，固化体を大型切断機で輪切り状に3分割し内在クラックの状態を観察した。切断面は，底部から138mmと306mmの高さの位置である。切断位置と切断面の写真及びクラック面のトレースを写真－9～10，図－14に示す。トレースからもわかるようにクラックはキャニスタ内壁部からガラスの中心部に移行するに従い少なくなっている。これらのクラックは，流下直後のガラスが冷却する過程でキャニスタとの熱膨張係数の違いによる応力等によって生じたものであり，既に別の試験で確認されているものである[8]。今回の観察で確認されたクラックの最大幅は0.5mmであった。

また，切断面からクラック面に沿い上下方向にガラスを採取しながらクラックの存在状態を調べたが，切断面と同程度であった。このことからトレースに示すようなクラックが，一様にガラス中に分布しているものと考えられた。

そこで，各切断面でのクラック長さを求め内在クラックの表面積を算出した。その結果，内在するクラックの総表面積（クラックの両面）は約20.8m²（図－15）であり，固化

体上部幾何学的表面積（0.13m²）の約160 倍であることがわかった。また，観察した大部分のクラック表面には光沢を保った表面に干渉色が認められた。このことから，内在するクラックの大部分に水の侵入があり，浸出に関与しているものと考えられた。観察したクラック表面の代表的なものを写真－11に示す。一方，キャニスタ内壁面と接しているガラスは，キャニスタとの密着性が良く，ガラス表面にも顕著な干渉色等は認められなかった。このことから，キャニスタ内壁とガラスの界面への水の侵入は，内在クラック表面に比べ極端に少ないものと考えられた。従って，以降の評価ではこの部分は考慮しないこととした。

(2) 表面分析

(2)－1 SEM－EDXによる評価

① 実スケールガラス

ガラス表面皮膜の代表的な部分の断面の二次電子像を写真－12に示す。その結果，皮膜全体の厚さは，80～110μm（平均約100μm）であった。さらに皮膜は，2つの層に分かれており，このうち，内側（ガラス側）の層には，乾燥時に生じたと思われる亀裂が観察され，外側（浸出液側）の液と接していた表面には析出物らしき物質の点在が観察された（写真－13）。これら皮膜の断面及び表面の析出物をEDXで点分析した。各点での定性及び半定量分析結果を図－16に示す。EDX の結果より，内側の皮膜には，浸出前の組成に比べCe，Ba，Fe等の増加が顕著でSi，Alの減少が認められた。また，外側の皮膜には，Zn，Ni，Mn等の増加，Ba，Ce，Caの減少が顕著であった。析出物は，外側の皮膜と比べFeの増加が顕著であった。また，EDX の結果をまとめたものを下表に示す。

	皮膜		析出物
	内側（ガラス側）	外側（液側）	
増加	Ce，Ba，Fe	Zn，Ni，Mn	Fe，Zn，Ni，Mn
減少	Si，Al	Ba，Ce，Ca	Ba，Ce，Ca

さらに表面皮膜を採取して，粉末状にし，ガラス成分に対応した全元素の分析をICP，AASにより行った。その結果を表－8に示す。皮膜全体を試料としたため，皮膜の内側，外側の比較はできないが，全体的な傾向は，B，Na，Cs 等の枯渇及び希土類元素の濃縮が顕著で，EDX や浸出液分析結果とも矛盾しないものであった。

また，エックス線回析により結晶相の有無も調べた。結果を図－17に示す。有意な結晶相のピークは認められず，皮膜は非晶質なものであると考えられる。

② ミニスケールガラス

試験後のミニスケールガラスの外観を写真－14～15に示す。上部のキャニスタ表面は浸出前と同等の光沢を保っており，腐食の形跡は認められなかった。上部のガラス表面には褐色の皮膜の生成が認められた。この皮膜をSEM にて観察した結果，実スケールガラスと同様２つの層に分かれており，全体的な形状も類似していた（写真－16)。しかし，皮膜全体の厚さは約35μm程度であり，実スケールガラス上部表面皮膜のおよそ1/3 の厚さであった。内側の皮膜には試料乾燥時に生じたと思われる亀裂が認められた。また，外側の皮膜を取り去り，内側の皮膜をみたところ螺旋形をした特徴的な形態が観察された（写真－17～18）。この形成過程は今回の試験からは明らかにできなかった。

外側の皮膜の表面には，実スケールガラスと同様な析出物が認められた(写真－19)。

これらの皮膜の断面及び析出物をEDX で点分析した。各点の半定量分析結果を図－18に示す。また，EDXの結果をまとめたものを下表に示す。

	皮膜		析出物
	内側（ガラス側）	外側（液側）	
増加	Ce, Fe	Zn, Ni, Mn	Zn, Ni, Mn
減少	Si	Si, Ca, Ba	Ce, Ba, Ca

皮膜中の主要元素の存在傾向は，実スケールガラスと同様であり，析出物にはZnの増加が認められた。

また，キャニスタ上部表面をEDX で分析したところ，Fe, Cr, Ni等のSUS 304L相当の結果が得られた（図－19）。しかし，ガラスに近い表面では，僅かではあるがSi, Al, Ca, Ba, Zn等の固化体成分が検出された（写真－20, *－5, 図－20)。これは，ガラスからの溶出成分の付着であると考えられる。また，ガラスとキャニスタ内壁との密着性は良く，界面への水の侵入も少ないものと考えられ，今回の試験に於いて，ガラスと浸出液の反応の大部分は，上部表面との間で生じたものと考えられる。

③ 小型ガラスブロック

試験後の固化体を写真－21に示す。表面には茶褐色の皮膜の生成が認められた。この皮膜の断面をSEM で観察した結果，皮膜は２つの層に分かれており全体の皮膜の厚さは約100μmで実スケールガラスと同程度であった（写真－22)。

また，外側の皮膜の表面には，析出物のような物が認められ，実スケールガラスのものと比べると成長が顕著で表面に一様に分布していた（写真－23）。この析出物を除く全体的な皮膜の状態も実スケールガラスと同程度であった。これら皮膜の断面を

EDXで点分析した。各点における半定量分析結果を図－21に示す。また，EDXの結果をまとめたものを下表に示す。

	皮膜	
	内側（ガラス側）	外側（液側）
増　加	Ce，Fe	Fe，Zn
減　少	Si，Ca	Si，Ca，Ba

全体的な表面皮膜の形態は，実スケールガラス，ミニスケールガラスと同様の傾向であり，実スケールガラスの析出物に対応する外側皮膜の表面にはZnの増加が顕著であった。（小型ガラスブロック表面の析出物は，上述したように表面に一様に分布していたので表では省略した。）

(2)－2　SIMSによる評価

比較的表面皮膜の薄い実スケールガラスの内在クラック表面をSIMSによって分析した。分析に供したサンプルは実スケールガラス上部表面から底部に至る任意の位置から採取した。採取位置を図－22に示す。分析時のスパッタは5KVのArイオンとし，照射中，試料表面に蓄積される一次イオンを中和するため2KVの電子線を照射しながら行った。結果を図－23-1～23-9に示す。図中の縦軸は二次イオン強度で各成分の濃度に対応する。横軸は，一次イオンによるスパッタ時間で分析箇所の深さ方向の厚さに対応する。いずれのサンプルもLa，Fe等は表面に濃縮し，Na，Li，B等は表面皮膜内で枯渇する傾向を示した。また，ガラス中の主成分であるSiの深さ方向に対する濃度の変化は，必ずしも一定の傾向を示してはいなかった。一方，もう一つの主成分であるBは，皮膜中で濃度の減少が認められた。また，これまでの室内試験結果でも，浸出によって生成した皮膜中にBが枯渇していることが確認されている。Bの枯渇層の厚さから表面に生成した皮膜の厚さを判断すると，ガラス固化体上部で0.2～0.5μm，底部で0.1～0.3μmと評価することができる（平均約0.3μm）。なお，皮膜厚さは，模擬ガラス（P0545）におけるスパッタキャリブレーション（54A/min）より求めた。

(3)　実スケールガラスにおける内在クラックからの浸出量

3－2の(1)，(2)を基に，実スケールガラスに内在するクラックからの浸出量を算出した。算出方法は，上部表面と内在クラック表面に生成された皮膜が，浸出に関与したものとして扱い，それらの体積比より求めた。（但し，キャニスタと接していたガラス表面は3－2(1)の観察事実により考慮していない。）

その結果，固化体全体の浸出量の中で内在クラックからの浸出が寄与する割合は，およそ32％程度であると評価できた。

（算出方法）

	面　　積	表面皮膜厚さ（平均）
上　部　表　面	0.13m² （幾何学的表面積）	100μm
内在クラック表面	20.8m²	0.3μm

皮膜の体積

ⓐ 上　部　表　面　　0.13m²×100μm＝13m³ ×10⁻⁶ m³

ⓑ 内在クラック表面　　20.8m²×0.3μm≒6.2m³ × 10⁻⁶ m³

$$\frac{ⓑ}{ⓐ+ⓑ} = \frac{6.2}{13+6.2} = 0.32 \text{（約32％）}$$

4. 考　察

実スケールガラスについて得られた浸出速度に係る結果に対して，現在有力となっているガラス固化体浸出機構とモデルをもとに考察を試みた。また，本試験で観察された実スケールガラスとミニスケールガラスとの浸出速度の差異について，その理由の検討を行った。

4－1　浸出機構に関する検討

(1)　外部表面の浸出機構

弱酸性から弱アルカリ性溶液（pH 4 －11）における廃棄物ガラスの浸出機構を諸外国の研究[9)－11)]や動燃の従来の研究成果[3)，12)－15)]に基づき整理すると以下のようにまとめられる。

① ガラスの網目構造を構成するSiO_2，B_2O_3，Al_2O_3 などが，水和反応を経て溶液中に溶解する。

② 網目の空隙に配位していた修飾元素が，①によって侵入した水と反応（イオン交換や水和）する。このとき，アルカリ金属元素はH_3O^+とのイオン交換により溶脱し，水への溶解度も大きいので容易に溶液中に溶解する。一方，Fe，Zn，希土類元素，アクチニド元素等は，水への溶解度が著しく小さいため，水和反応は進行するが液相中にはごく僅かしか溶出せず，ガラス表面に大部分が残存する。

③ ①及び②の反応の進行に伴い，ガラス表面には溶け残ったガラス成分（Si，Fe，Zn，希土類，アクチニド元素等）の水和層からなる変質層が形成される。変質層の最表面層に結晶相を形成することがある。

ガラス固化体の溶解プロセスはこの変質層とガラス母相との界面で各成分の水和やイオン変換による溶出が進行し，変質層の先端でそれら液相への溶解が進む。

上記①の反応は，ガラス構造の骨格をなすSiO_2（非晶質）の水への溶解度によって制限される。また，②の反応のうち，溶解度の比較的大きいアルカリ金属元素などの溶解は，遅い反応である①同様SiO_2の水への溶解に支配される。

一方，SiO_2(非晶質) よりも十分に溶解度が小さい希土類元素やアクチニド元素などは，それぞれの溶解度によって溶出が制限される。

今回の浸出試験における浸出液の分析結果（表－4，5），及びガラス表面皮膜の分析結果（3－2(2)－1の各表及び表－8）は，これから述べるように上述した一般的な浸出傾向とよく合致したものとなっている。

下表にガラス固化体成分の水への溶解度評価試験[12) 14)]による各成分の飽和濃度と今回の360日目の浸出液濃度（実スケールガラス）との比較を示す。

（単位：ppm）

	Si	B	Li	Na	Cs	Sr	Mo	Fe	Nd	Ce
飽和濃度	134	3,800	740	4,200	30	2.6	>1,320	< 0.6 (0.001)*	< 0.4 (0.02) *	< 0.4 (0.02) *
360 日目の元素濃度	25.0	9.45	3.06	14.23	0.65	0.15	1.78	< 0.3	< 0.2	< 0.2

* Fe, Nd, Ce については検出限界値以下であったので，Fe, Nd, Ce の水酸化物（いずれも３価）を想定して pH=9 におけるそれらの溶解度を示した。

この表から，今回の浸出時間では溶解度に達していないと考えられる Si, B, Li, Na, Cs, Sr, Mo が浸出の主要成分となっていること，及び溶解度がこれらの元素と比べて極めて小さいFe, Nd, Ceが溶解中に検出されず表面皮膜に濃縮していることなどから，溶解度の制限による不均一な溶解(incongruent dissolution) が起こっていることがわかる。

一方，浸出の速度論に関しては，これまで多くの議論がなされてきた。経験則としては，$Q=at^{1/2}+bt$[17)] や $Q=Kt^{1/n}(n<1)$[18)] などの速度式（Q：浸出量，a•b•k•n：定数，t：時間）が得られている。

しかし，これらの式に合致しない例も多々あることや溶解度による制限効果など浸出成分の効果を理論的に説明できないことなどから，現在では以下に述べる１次反応モデルが有力視され広く用いされている[18)-20)]。 ガラス固化体の各成分の溶解速度Riは各成分の溶解度をCi*とすると，

$$Ri=Ki\left(1-\frac{Ci}{Ci^*}\right) \quad \cdots\cdots (1)$$

ここで，Ki：定数，Ci：時間ｔにおける成分ｉの濃度

$$Ci \ll Ci^* \text{ のとき } Ri \approx Ki \quad \cdots\cdots (2)$$

したがって，Kiは閉鎖系の実験ではごく初期の浸出速度に相当する。７日までの浸出速度を近似的にKiとすれば，

$$Ri/Ki=1-\frac{Ci}{Ci^*} \quad \cdots\cdots (3)$$

ここで左辺を$Fi(t)=Ri/Ki$ とすると，これは図－11に示した量に相当する。一方，$Gi(t)=1-Ci/Ci^*$ とし，先の飽和濃度の値と表－７からGi(t)を算出して図－11の上に示すと図－24のようになる。図からこの実験範囲ではつねに$Fi(t)<Gi(t)$であり，各成分の溶解度による溶出の制限効果は小さいことがわかる。そこで，浸出の後期で図－７～図－

10に見られるような$W=At^{1/2}$ に近い浸出が観察されたことから，表面皮膜が拡散バリアとなることによる浸出速度の抑制効果について検討する。今，表面皮膜の厚さをｄとし，皮膜の内側，外側界面での元素ｉの濃度をそれぞれCi^0，Ci とし皮膜内の拡散係数をDiとして定常時の元素のフラックスRsを１次元で表示する。

$$Rs=Di(Ci^0-Ci)/d \quad \cdots\cdots (4)$$

全体の反応を律速していると思われ，しかも皮膜内に濃度勾配があることがSEM－EDXの分析結果（図－16，21）より確認されているSiについて，360 日目におけるRsを以下の数値設定で概算し，測定値Ro（330－360日の平均，表－７）と比較すると下表のようになる。

Dsi　：$10^{-8}cm^2/sec$[11]

Csi^0　：134ppm

Csi　：25ppm　（実スケールガラス）

　　18ppm　（ミニスケールガラス）

d　　：100μm（実スケールガラス）

　　35μm　（ミニスケールガラス）

（単位：$g/cm^2\cdot d$）

	実スケールガラス	ミニスケールガラス
Rs	1.0×10^{-5}	2.9×10^{-5}
Ro	1.3×10^{-5}	4.8×10^{-6}

ミニスケールガラスではRsとRoに６倍程度の差があるが，オーダー的に皮膜中の拡散律速を考えても矛盾のない値と考えられる。しかし，さらに反応が進んで$Ci\approx Ci^*$ となる段階では(1)式のような１次反応モデルに従うことが予想される。Wallace[21] も今回の実験のようにSA/V（表面積(SA)：水(V)の比）が小さい場合には，log(浸出量)－log(時間）の傾きｎが１から1/2 へ移行することをモデルから予測している。また，Harvey[22] は浸出が$W=At^{1/2}$ 型から(1)式の解である $W=\alpha Ki(1-e^{-\beta t})$ 型に変化するような例を報告しており，今回観察された速度則の変化と類似した傾向を示している。

以上，議論してきたように今回の実験で観察された実スケールガラス，ミニスケールガラスの全体的な浸出挙動は成分の溶解度，皮膜中の拡散等を考慮した一般的なモデルで説明でき，従来の研究結果と矛盾するものではないことがわかる。

(2)　クラック表面の浸出機構

今回の試験では，実スケールガラスの上部表面と内在クラック表面に生成した皮膜の厚さに顕著な差が認められ，両者の浸出条件に違いがあることを示すものと考えられる。内

在クラック表面に生成した皮膜の平均厚さは約0.1～0.5μm であり，上部表面に生成した皮膜の平均厚さは約100μmであった。このようにクラック表面の浸出が著しく抑制されたのは，そこでのSA/Vが上部表面に比べて著しく大きいため，Si等の浸出を律速する成分が比較的短い時間で飽和してしまうため（(1)式においてCi≈Ci*）と解釈できる。今，仮にクラックの平均開口を0.5mm とすると，クラック部の浸出に対するSA/Vは40cm^{-1}であり，部表面のそれの約21,000倍であり，クラック表面部は上部表面部に比べて溶出成分の飽和に達し易い条件にあったと考えられる。このことはSIMSによるクラック表面に生じた皮膜の分類結果（図－23－1，3，5，6，8)にも表れており，すなわち，上部表面の皮膜に見られたようなSiの溶脱がほとんど認められない。

ガラス固化体中のSiの溶解は，

$$SiO_2 + 2H_2O \rightarrow H_4SiO_4 \quad \cdots\cdots (5)$$

による１次反応がガラスマトリックスの変質（水和）の律速過程と考えられている[9),18),19)]。(1)式よりその変質速度は，

$$Rsi = Ksi\left(1 - \frac{Csi}{Csi^*}\right) \quad \cdots\cdots (6)$$

Csi＝Csi*のとき，Rsi＝０となるのでガラスの水和とそれに伴う浸出は止まるはずであるが，ガラスの水和反応(6)式は不可逆反応なので実際には，Rsi ＝０とはならない。そこで，

$$Rsi = Ksi\left(1 - \frac{Csi}{Csi^*}\right) + Rr,\ si \quad \cdots\cdots (7)$$

として，Rr，siによってSiが溶解度に達した後の水和速度を表す。Siが溶解度に達した後は，Siの溶出は進行しないが，水和層中の可溶性の成分（Li，Na，B，Mo等）の溶出が時間に比例する速度則として観察されている[11)]。今回のSIMS による表面皮膜の分析結果はこのような傾向とよく一致しており，Siの溶脱は見られないが，Li，Na，Bなどの皮膜からの溶脱が観察されている。

クラック表面の浸出の大部分がSiの飽和後の浸出であるRr，siによるものとしてクラック表面の皮膜厚さからRr，siを推定すると以下のようになる。

$$Rr,si = \frac{d \times \rho \times fsi}{360}\ (g/cm^2 \cdot d) \quad \cdots\cdots (8)$$

$$Rr = \frac{d \times \rho}{360}\ (g/cm^2 \cdot d) \quad \cdots\cdots (9)$$

ここで，

d　：360日間の浸出によるクラック表面の皮膜厚さ（cm）

ρ　：ガラス固化体の密度（g/cm^3）

fsi ： ガラス固化体中のSiの重量分率

Rr ： ガラス固化体全体に対するRr

$d = 3 \times 10^{-5}$（平均）とすると，

Rr，si$=4.9\times10^{-8}$ (g/cm^2・d)

Rr $=2.3\times10^{-7}$ (g/cm^2・d)

Rrについての評価例は，90℃で$1.7\sim9\times10^{-7}$g/cm^2・d の値が報告されており，今回のRrの試算値はオーダー的にはそれらの評価結果とよく一致している。

しかし，クラック表面の浸出にはSiが飽和に達するまでの浸出の寄与分が少なからずあると考えられること，諸外国の評価例[11] ももとのデータにバラツキがあることなどを考えると今後のRrの評価をさらに精密に実施していく必要があるものと考えられる。また，系全体でSiの溶出が飽和したあとでのクラック表面からの核種放出の寄与についてもRrの検討と合わせて今後評価していく必要がある。

4－2 実スケールガラス／ミニスケールガラスの浸出条件の検討

本試験では実スケールガラスとミニスケールガラスの浸出条件を同程度としたにもかかわらず，全体的には実スケールガラスの方がみかけで3倍程度の浸出速度を示した。

当初，この原因として実スケールガラスに内在するクラックの影響が考えられたが，3－2，4－1での検討よりその効果は小さいと評価される。そこで，もうひとつの原因として各試料の表面粗さの違いを考え，以下にその影響を検討した。

試験液と接する試料表面の粗さは，実効表面積の増加に対応するため，本試験に於ける浸出液中の溶出量の評価に少なからず影響を与えることが考えられる。そのため，今回の試験に用いたガラス試料の接液表面の粗さを測定し，試験結果との関係を調べた。

ミニスケールガラスはキャニスタ充塡後，切断し上部表面を鏡面状に研磨している。一方，実スケールガラスにおいては，上部表面と内在クラック表面が検討対象となるが，前述したように内在クラック表面が関与した割合は少ないため，ここでは上部表面と実スケールガラスの浸出試験に共存させた小型ガラスブロック（10mm×10mm×10mm：鏡面研磨処理）について考慮することとする。

実スケールガラス上部表面と鏡面研磨された試料として小型ガラスブロックの2試料を触針式の表面粗さ測定機（東京精密社製 Surfcom 1024C型）により測定した。その結果，両試料表面の平均粗さRa（JIS 規格にて規定）は，実スケールガラスで約0.7μm，小型ガラスブロックで約0.2μmとなり，両者の粗さの間には約3倍程度の差があることがわかった。しかし，別途実施した実験室規模（10mm×10mm×10mmの小型ガラスブロック使用）での浸出に及ぼす表面粗さ依存性試験[23]（Ra＝0.2，0.9，1.3μmの3通り）では，浸出初期の浸出率に粗さの違いがみられるものの，28日間程度の時間の経過と共に浸出率に差がなくなる傾向が確

認された（図－25）。このことから，本試験のような1年間に及ぶ長期の試験では，3倍程度の粗さが全体の浸出挙動に大きな影響を及ぼすことは考えにくい。

また，実スケールガラス上部面及び小型ガラスブロック表面に生成した皮膜の厚さは両者共，約100μm程度であり，表面に生成した皮膜の厚さを浸出の目安とすれば，表面の粗さと直接対応しないことがわかる。

よって，ミニスケールガラスとの溶出量の差は，別の原因が関与したものと考えられる。

5. 結　　論

(1) 浸出液の分析結果並びに試験後の固化体の表面状態は実スケールガラス，ミニスケールガラス共に良く似ており，これまでの実験室規模での試験結果と同様であった。また，両スケールガラスの浸出挙動も同様なものであり，実スケールガラスの浸出挙動はこれまでの実験室規模の挙動とも矛盾しないことがわかった。浸出機構についても溶解成分の飽和による浸出の抑制効果と表面皮膜のバリア効果の観点から検討し，後半の$t^{1/2}$則は皮膜中のSiの拡散律速でほぼ説明できることがわかった。

(2) 今回の試験に使用した実スケールガラスに内在していたクラックの総表面積は約20.8m^2で，上部鋳込み面（上部表面の幾何学的表面積）の約 160倍と評価されたが，そこからの浸出量は全体の約32％であり，内在するクラックが全体の浸出に与える影響は極めて少ないことがわかった。これは，微細なクラック内に水が侵入してもガラスと反応する水の量に対するガラスの表面積の比（SA/V比）が大きく，しかも水の動きがほとんどないと考えられるため，浸出成分の飽和効果により，浸出が抑制されたためと考えられた。

6. 参考文献

1）原子力委員会　放射性廃棄物対策専門部会「高レベル放射性廃棄物の地層処分研究開発の重点項目とその進め方」　1989年12月

2）例えば，'Chemical Durability and Related Properties of Solidified High-Level Waste Forms' IAEA Technical Report Series No.257, 1985

3）佐々木　憲明他，PNC SN841-83-15 高放射性廃液固化研究報告（41）
—基礎ガラス固化体の化学的耐久性—　1983年２月

4）A.Bernard J.C.Nomine et al. Nuclear and Chemical Waste Management, Vol. 3, 161-168 (1982)

5）J.H.Westsik, Jr C.O.Harvey el at. Mat. Res. Soc. Symp. Proc, Vol. 15, 243-249 (1983)

6）Dennis F.Bickford Daniel J.Pellarin Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.84, 509-518 (1987)

7）大森　栄一他　PNC SN841-85-43 ガラス固化体パッケージ評価試験　成果報告書　1985年10月

8）林　浩一，稲田　栄一他　PNC N841-81-42高放射性廃液固化研究報告（XXX）
—キャニスターの残留応力の測定及びガラス固化体のクラック観察と評価—　1981年６月

9）R.Grauer, Syntheses of Recent Investigations on Corrosion Behaviour of Radioactive Waste Glasses. NAGRA Technical Report 85-27.

10）J.E.Mendel et al., Final Report of the Defense High-Level Waste Leaching Mechanism Program, PNL-5157, UC-70, 1984.

11）L.Werme et al., Chemical Corrosion of Highly Radioactive Borosilicate Nuclear Waste Glass Under Simulated Repository Conditions, J.Mater. Res., Vol.5, No.5, May 1990, pp.1130-1146.

12）石黒　勝彦，園部　一志他，"高レベルガラス固化体の長期浸出挙動"「陸地処分のソースターム」放射性廃棄物研究連絡会，1985年11月，pp.88-102.

13）K.Ishiguro et al., Effects of Rocks and Backfill Materials on Waste Glass Leaching, Mat. Res. Symp. Proc. Vol.50, 1985, pp.247-254.

14）K.Ishiguro et al., Experimental Approach to Performance of Engineered Barriers Under Repository Conditions, Nuel. Eng. Design. 116 (1989) pp.61-70.

15）K.Hara et al., Study of the Performance of Solidified High-Level Waste Forms and Engineered Barriers Under Repository Conditions of PNC, IAEA Research

Co-ordination Meeting on the "Performance of Solidified High-Level Waste Forms and Engineered Barriers Under Repository Conditions, June 5-9, 1989 at Pinawa, Canada.

16) R. Grauer, Glasses Used in the Solidification of High-Level Radioctive Waste, NAGRA Technical Report NTB 83-01E, 1983.

17) F. K. Altenheim, W. Lutze, Long-Term Radioactivity Release from Solidified High-Level Waste-PART-II, Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 15 (1983) pp. 269-280.

18) B. Grambow, A General Rate Equation For Nuclear Waste Glass Corrosion, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 44, 1985, pp. 15-27.

19) B. P. McGrail et al., A Coupled Chemical-Mass Transport Submodel for Predicting Radionuclide Release from An Engineered Barrier System Containing High-Level Waste Glass, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 176 (1990) pp. 785-792.

20) 大江他, "高レベルガラス固化体の地層処分時の長期挙動予測", 電力中央研究所報告, T89022.

21) R. M. Wallace et al., Leaching Chemistry of Defence Borosilicate Glass, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 15 (1983) P. 23.

22) K. B. Harvey, A Semiunified Approach to Leach Testing of Nuclear Waste Forms, Nucl. Chem. Waste Management 4 (1983) 201.

23) 河村　和廣, 未公開資料

7. 謝　辞

本実験において，再処理技術開発部プロセス・分析開発室の皆様には，浸出液の分析等，多大な御協力をいただきました。ここに深謝致します。

表－1　浸出槽，浸出液調製槽の性能

	浸　出　槽	浸出液調製槽
容　量	1.7m³	0.2m³
寸　法	φ1m×h 2m	φ0.6m×h1.2m
サンプリングノズル	7ヶ所（上，中，下各2ヶ所 ドレン　1ヶ所）	2ヶ所（下　1ヶ所 ドレン　1ヶ所）
使用材質	Ti 2	
浸出法	静水式（蒸気還流型）	
使用温度範囲	常温～100℃	
使用圧力	常圧（大気圧）	
加熱方式	熱媒による間接加熱	

表－2　ガラス固化体組成（P0686）

酸化物成分	重量割合（wt%）
ガラス形成成分	
SiO_2	45.0
B_2O_3	14.2
Li_2O	3.0
CaO	3.0
ZnO	3.0
BaO	3.0
Al_2O_3	3.6
プロセスイナート	
Na_2O	10.0
P_2O_5	0.3
C.P	
Fe_2O_3	2.04
Cr_2O_3	0.1
NiO	0.23
F.P	
Rb_2O	0.11
Cs_2O	0.75
SrO	0.30
BaO	0.49
ZrO_2	1.46
MoO_3	1.45
MnO_2	0.37
RuO_2	0.74
Rh_2O_3	0.14
PdO	0.35
Ag_2O	0.02
CdO	0.02
SnO_2	0.02
SeO_2	0.02
TeO_2	0.19
Y_2O_3	0.18
La_2O_3	0.42
CeO_2	3.34
Pr_6O_{11}	0.42
Nd_2O_3	1.38
Sm_2O_3	0.29
Eu_2O_3	0.05
Gd_2O_3	0.02
合　　計	100.00

表－3 浸 出 試 験 条 件

スケール / 項目	実スケール	ミニスケール
固化体寸法	ϕ41cm×^{h}62cm	ϕ2.3cm×^{h}4.5cm
固化体表面積(SA)	1320cm^2 *-1	4.15cm^2
液容積(V)	6.93×10^5cm^3	10^3cm^3
SA/V	1.9×10^{-3}cm^{-1}	4.15×10^{-3}cm^{-1}
固化体重量	217kg	0.045kg
固化体試料名	P0686	
液温	98℃（±1℃）	
浸出期間	360日	
浸出液	蒸留水	
キャニスター材質	SUS 304L	
浸出法	静的浸出試験法	
評価	浸出液分析，pH測定，固化体観察等	

*-1 上部面の幾何学的表面積

表－4　実スケールガラス浸出液分析結果

＜本データは，4ヶ所からサンプリングしたものの平均値＞　(mg/ℓ)

元素＼日数	7	14	28	56	70	90	118	154	178	210	239	270	300	330	360
Si	1.17	2.23	6.2	9.57	10.77	13.5	13.0	14.25	16.5	19.0	20.0	20.25	21.0	21.0	25.0
B	0.47	0.83	2.33	3.33	3.9	5.1	5.37	6.08	6.7	7.73	8.0	8.13	8.6	9.18	9.45
Na	0.76	1.31	3.55	5.57	5.6	7.75	9.03	6.63	9.98	11.93	12.25	12.55	13.3	13.98	14.23
Cs	0.04	0.07	0.15	0.23	0.27	0.34	0.38	0.38	0.47	0.42	0.52	0.48	0.47	0.64	0.65
Sr	0.01	0.03	0.05	0.06	0.08	0.09	0.11	0.11	0.13	0.13	0.14	0.14	0.17	0.15	0.15
Mo	< 0.4	< 0.4	0.49	0.67	0.7	0.9	1.0	1.1	1.28	1.4	1.45	1.6	1.53	1.58	1.78
Fe	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3
Nd					< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Ce					< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Ti						0.5	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	≦0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Li						1.73	1.94	2.12	2.09	2.43	2.55	2.77	3.00	2.98	3.06
pH	7.1	7.9	9.1	9.1	8.9	9.0	7.8	9.4	9.3	9.4	9.4	9.1	9.4	9.0	9.4

表－5　ミニスケールガラス浸出液分析結果

(mg/ℓ)

元素＼日数	7	14	28	56	70	90	118	154	178	210	239	270	300	330	360
Si	0.30	1.4	4.4	8.9	9.0	13.0	9.0	11.0	13.0	14.0	14.0	15.0	16.0	16.0	18.0
B	0.25	0.59	1.0	2.1	2.4	3.1	2.9	3.5	4.0	4.0	4.4	4.5	4.7	4.6	5.0
Na	0.32	0.91	1.77	3.41	3.54	4.72	4.9	3.43	5.69	5.71	6.51	6.97	6.74	6.67	7.60
Cs	< 0.02	0.05	0.11	0.24	0.28	0.34	0.32	0.35	0.43	0.36	0.46	0.48	0.44	0.51	0.57
Sr	0.01	0.02	0.04	0.08	0.09	0.13	0.12	0.12	0.15	0.15	0.14	0.16	0.18	0.16	0.15
Mo	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	0.4	0.6	0.4	0.6	0.7	0.7	0.8	1.0	0.8	0.8	0.9
Fe	< 0.3	0.46	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3
Nd					< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Ce					< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Li						1.02	1.00	1.11	1.18	1.21	1.36	1.51	1.51	1.63	1.59
pH	6.3	6.8	8.4	8.8	8.4	8.8	7.5	9.1	8.9	9.0	9.0	8.7	9.0	8.6	9.0

表－6　幾何学的表面積から算出した各期間平均の浸出率とFactor

期間 / 元素	0～90日			154～360日			0～360日		
	浸出率(g/cm²・day)		Factor * 実スケールガラス/ミニスケールガラス	浸出率(g/cm²・day)		Factor * 実スケールガラス/ミニスケールガラス	浸出率(g/cm²・day)		Factor * 実スケールガラス/ミニスケールガラス
	実スケールガラス	ミニスケールガラス		実スケールガラス	ミニスケールガラス		実スケールガラス	ミニスケールガラス	
Si	3.74×10^{-4}	1.66×10^{-4}	2.25	1.3×10^{-4}	3.89×10^{-5}	3.34	1.73×10^{-4}	5.73×10^{-5}	3.02
B	6.74×10^{-4}	1.88×10^{-4}	3.59	1.95×10^{-4}	3.98×10^{-5}	4.90	3.12×10^{-4}	7.59×10^{-5}	4.11
Na	6.09×10^{-4}	1.7×10^{-4}	3.58	2.61×10^{-4}	6.57×10^{-5}	3.97	2.8×10^{-4}	6.86×10^{-5}	4.08
Cs	2.79×10^{-4}	1.28×10^{-4}	2.18	9.69×10^{-5}	3.62×10^{-5}	2.65	1.33×10^{-4}	5.37×10^{-5}	2.48
Sr	2.1×10^{-4}	1.39×10^{-4}	1.51	4.08×10^{-5}	1.4×10^{-5}	2.91	8.74×10^{-5}	4.02×10^{-5}	2.17
Mo	5.41×10^{-4}	1.66×10^{-4}	3.26	1.79×10^{-4}	3.62×10^{-5}	4.94	2.67×10^{-4}	6.21×10^{-5}	4.30
Li	7.26×10^{-4}	1.96×10^{-4}	3.70	1.72×10^{-4}	4.04×10^{-5}	4.26	3.21×10^{-4}	7.66×10^{-5}	4.19

＊（実スケールガラス浸出率÷ミニスケールガラス浸出率）

表－7　任意期間における１日当りの浸出量

上段……g/day
下段……(%)

	期間 / 元素	0～7	7～14	14～28	28～56	56～70	70～90	90～118	118～154	154～178	178～210	210～239	239～270	270～300	300～330	330～360
実スケールガラス	Si	1.53×10^{-1}	1.35×10^{-1}	1.12×10^{-1}	8.32×10^{-2}	6.3×10^{-2}	5.04×10^{-2}	4.05×10^{-2}	3.67×10^{-2}	2.89×10^{-2}	2.95×10^{-2}	2.39×10^{-2}	2.03×10^{-2}	1.89×10^{-2}	1.89×10^{-2}	1.68×10^{-2}
		(100)	88.2	73.2	54.4	41.2	32.9	26.5	24	18.9	19.3	15.6	13.3	12.4	12.4	11
	B	4.92×10^{-2}	4.92×10^{-2}	4.05×10^{-2}	2.92×10^{-2}	2.7×10^{-2}	2.2×10^{-2}	1.8×10^{-2}	1.4×10^{-2}	1.57×10^{-2}	9.84×10^{-3}	1.09×10^{-2}	8.12×10^{-3}	1.04×10^{-2}	4.2×10^{-3}	8.4×10^{-3}
		(100)	(100)	90	64.9	60	48.9	40	31.1	34.9	21.9	24.2	18	23.1	9.3	18.7
	Na	8.09×10^{-2}	8.09×10^{-2}	6.3×10^{-2}	5.4×10^{-2}	4.05×10^{-2}	3.46×10^{-2}	2.92×10^{-2}	2.27×10^{-2}	1.84×10^{-2}	1.77×10^{-2}	1.3×10^{-2}	1.02×10^{-2}	1.05×10^{-2}	8.4×10^{-3}	6.3×10^{-3}
		(100)	(100)	77.9	66.7	50.1	42.8	36.1	28.1	22.7	21.9	16.1	12.6	13	10.4	7.8
	Cs	3.6×10^{-3}	2.7×10^{-3}	2.7×10^{-3}	2.25×10^{-3}	1.8×10^{-3}	1.57×10^{-3}	1.35×10^{-3}	1.05×10^{-3}	7.87×10^{-4}	5.9×10^{-4}	6.51×10^{-4}	4.06×10^{-4}	4.2×10^{-4}	4.2×10^{-4}	2.1×10^{-4}
		(100)	75	75	62.5	50	43.6	37.5	29.2	21.9	16.4	18.1	11.3	11.7	11.7	5.8
	Sr	9×10^{-4}	9×10^{-4}	4.5×10^{-4}	6.75×10^{-4}	4.5×10^{-4}	3.15×10^{-4}	4.5×10^{-4}	1.75×10^{-4}	2.62×10^{-4}	1.97×10^{-4}	2.17×10^{-4}	0	1.05×10^{-4}	1.05×10^{-4}	0
		(100)	(100)	50	75	50	35	50	19.4	29.1	21.9	24.1	—	11.7	11.7	—
	Mo			9.9×10^{-3}	5.17×10^{-3}	4.5×10^{-3}	4.09×10^{-3}	3.37×10^{-3}	2.8×10^{-3}	2.36×10^{-3}	1.97×10^{-3}	1.95×10^{-3}	1.42×10^{-3}	1.47×10^{-3}	1.26×10^{-3}	8.39×10^{-4}
				(100)	52.2	45.5	41.3	34	28.3	23.8	19.9	19.7	14.3	14.8	12.7	9.0
	Li						1.12×10^{-2}	6.75×10^{-3}	3.5×10^{-3}	5.25×10^{-3}	1.97×10^{-3}	4.34×10^{-3}	2.03×10^{-3}	2.1×10^{-3}	1.05×10^{-3}	1.05×10^{-3}
							(100)	60.3	31.3	46.9	17.6	38.8	18.1	18.8	9.4	9.4
ミニスケールガラス	Si	1.43×10^{-4}	1.43×10^{-4}	1.21×10^{-4}	1.07×10^{-4}	8.57×10^{-5}	7×10^{-5}	5.71×10^{-5}	3.9×10^{-5}	3.33×10^{-5}	2.81×10^{-5}	2.41×10^{-5}	1.94×10^{-5}	2.33×10^{-5}	1.67×10^{-5}	2×10^{-5}
		(100)	(100)	84.6	74.8	59.9	49	39.9	27.3	23.3	19.7	16.9	13.6	16.3	11.7	14
	B	4.29×10^{-5}	4.29×10^{-5}	4.29×10^{-5}	3.21×10^{-5}	2.14×10^{-5}	2×10^{-5}	1.79×10^{-5}	1.11×10^{-5}	8.33×10^{-6}	9.38×10^{-6}	3.45×10^{-6}	3.23×10^{-6}	3.33×10^{-6}	3.33×10^{-6}	3.33×10^{-6}
		(100)	(100)	(100)	74.8	49.9	46.6	41.7	25.9	19.4	21.9	8	7.5	7.8	7.8	7.8
	Na	7.14×10^{-5}	5.71×10^{-5}	6.43×10^{-5}	5.36×10^{-5}	3.57×10^{-5}	3×10^{-5}	1.79×10^{-5}	1.67×10^{-5}	8.33×10^{-6}	9.38×10^{-6}	6.9×10^{-6}	6.45×10^{-6}	6.67×10^{-6}	6.67×10^{-6}	3.33×10^{-6}
		(100)	80	90	75.1	50	42	25.1	23.4	11.7	13.1	9.7	9	9.3	9.3	4.7
	Cs		4.29×10^{-6}	4.29×10^{-6}	3.57×10^{-6}	2.14×10^{-6}	2.5×10^{-6}	1.79×10^{-6}	1.11×10^{-6}	1.25×10^{-6}	9.38×10^{-7}	3.45×10^{-7}	4.84×10^{-7}	5×10^{-7}	3.33×10^{-7}	3.33×10^{-7}
			(100)	(100)	83.2	50	58.3	41.7	25.9	29.1	21.9	8.0	11.3	11.7	7.8	7.8
	Sr	1.43×10^{-6}	1.43×10^{-6}	1.43×10^{-6}	1.07×10^{-6}	1.43×10^{-6}	1×10^{-6}	3.57×10^{-7}	2.78×10^{-7}	4.17×10^{-7}	0	1.72×10^{-7}	0	1.67×10^{-7}	1.67×10^{-7}	0
		(100)	(100)	(100)	74.8	100	69.9	25	19.4	29.2	—	12.0	—	11.7	11.7	—
	Mo					5.57×10^{-6}	3.5×10^{-6}	2.86×10^{-6}	2.5×10^{-6}	1.67×10^{-6}	1.56×10^{-6}	1.38×10^{-6}	1.29×10^{-6}	6.67×10^{-7}	6.67×10^{-7}	6.67×10^{-7}
						(100)	62.8	51.3	44.9	30	28	24.8	32.2	12	12	12
	Li						7.62×10^{-6}	4.64×10^{-6}	3.89×10^{-6}	2.92×10^{-6}	2.81×10^{-6}	2.41×10^{-6}	2.26×10^{-6}	1.67×10^{-6}	2×10^{-6}	1.67×10^{-6}
							(100)	48	40.2	30.2	29.1	24.9	23.4	17.3	20.7	17.3

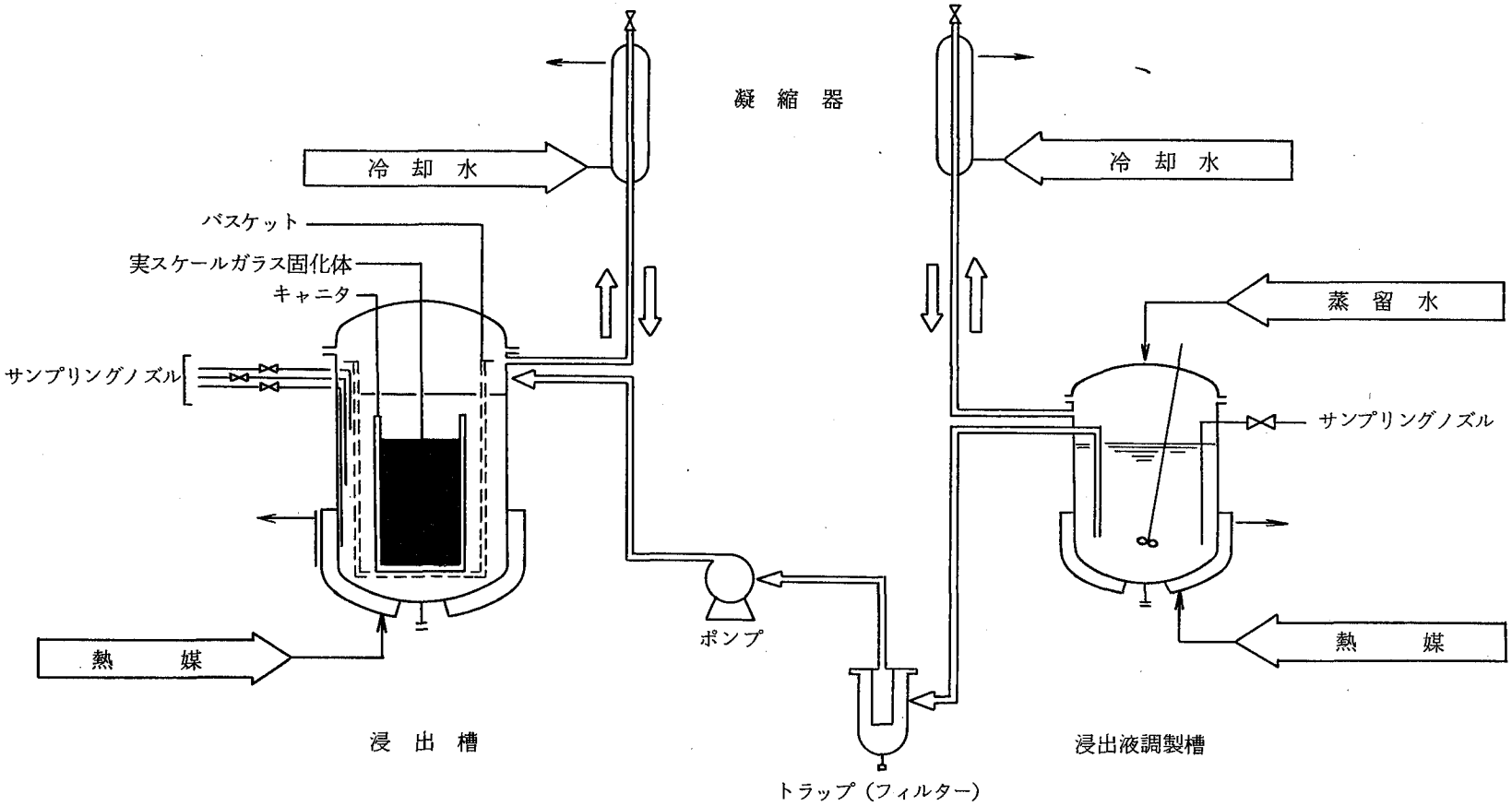
表－8　実スケールガラス上部皮膜の元素分析結果

(wt%)

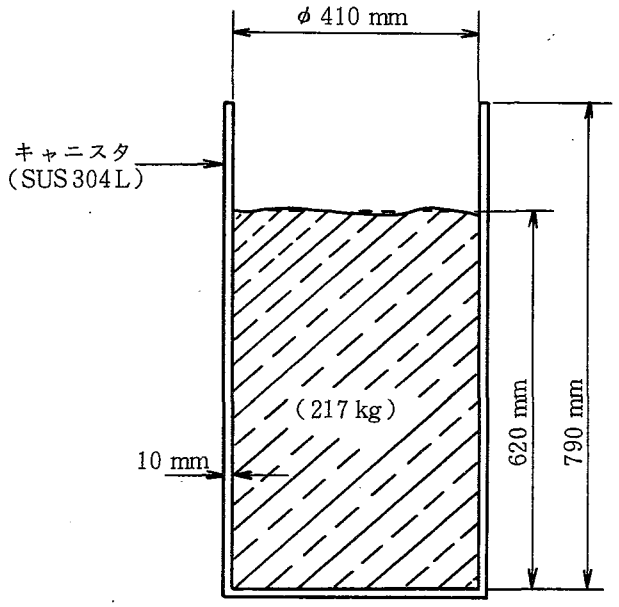
	ガラス組成 *	分　析　値
SiO_2	45.0	25.2
B_2O_3	14.2	0.5
Li_2O	3.0	0.16
CaO	3.0	3.0
ZnO	3.0	9.4
BaO	3.49 (Waste分0.49)	4.7
Al_2O_3	3.6	6.5
Na_2O	10.0	0.42
P_2O_5	0.3	0.29
Fe_2O_3	2.04	9.6
Cr_2O_3	0.1	0.69
NiO	0.23	1.1
Rb_2O	0.11	< 0.03
Cs_2O	0.75	0.03
SrO	0.30	0.24
ZrO_2	1.46	5.1
MoO_3	1.45	0.47
MnO_2	0.37	1.1
RuO_2	0.74	0.62
Rh_2O_3	0.14	——
PdO	0.35	0.51
Ag_2O	0.02	——
CdO	0.02	——
SnO_2	0.02	——
SeO_2	0.02	——
TeO_2	0.19	0.59
Y_2O_3	0.18	0.40
La_2O_3	0.42	1.8
CeO_2	3.34	9.5
Pr_6O_{11}	0.42	1.3
Nd_2O_3	1.38	5.1
Sm_2O_3	0.29	0.71
Eu_2O_3	0.05	——
Gd_2O_3	0.02	——
Total	100.00	89.03

＊ガラス組成（P0686）

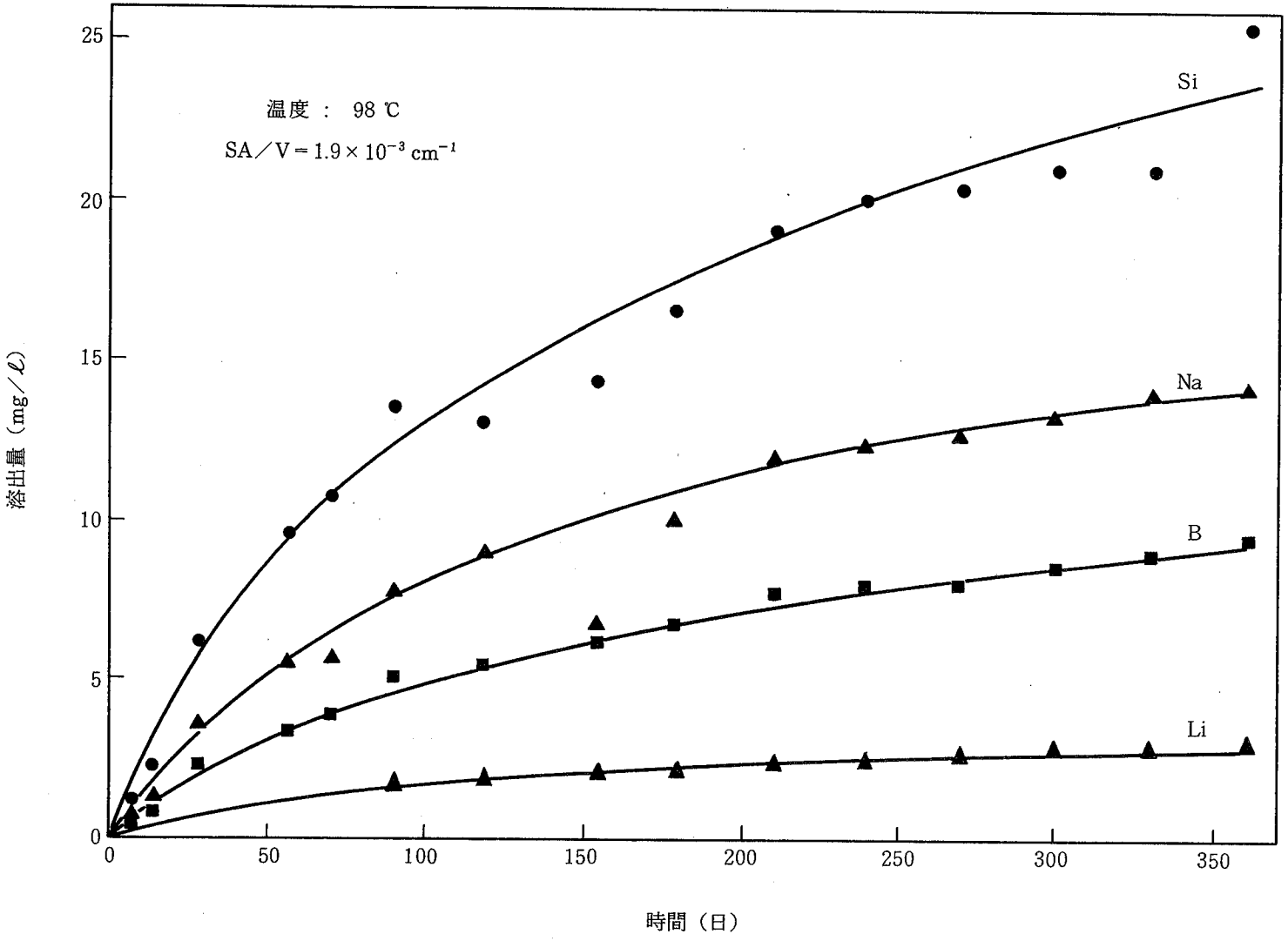
——は，サンプル量が少なかったため，分析ができなかったもの



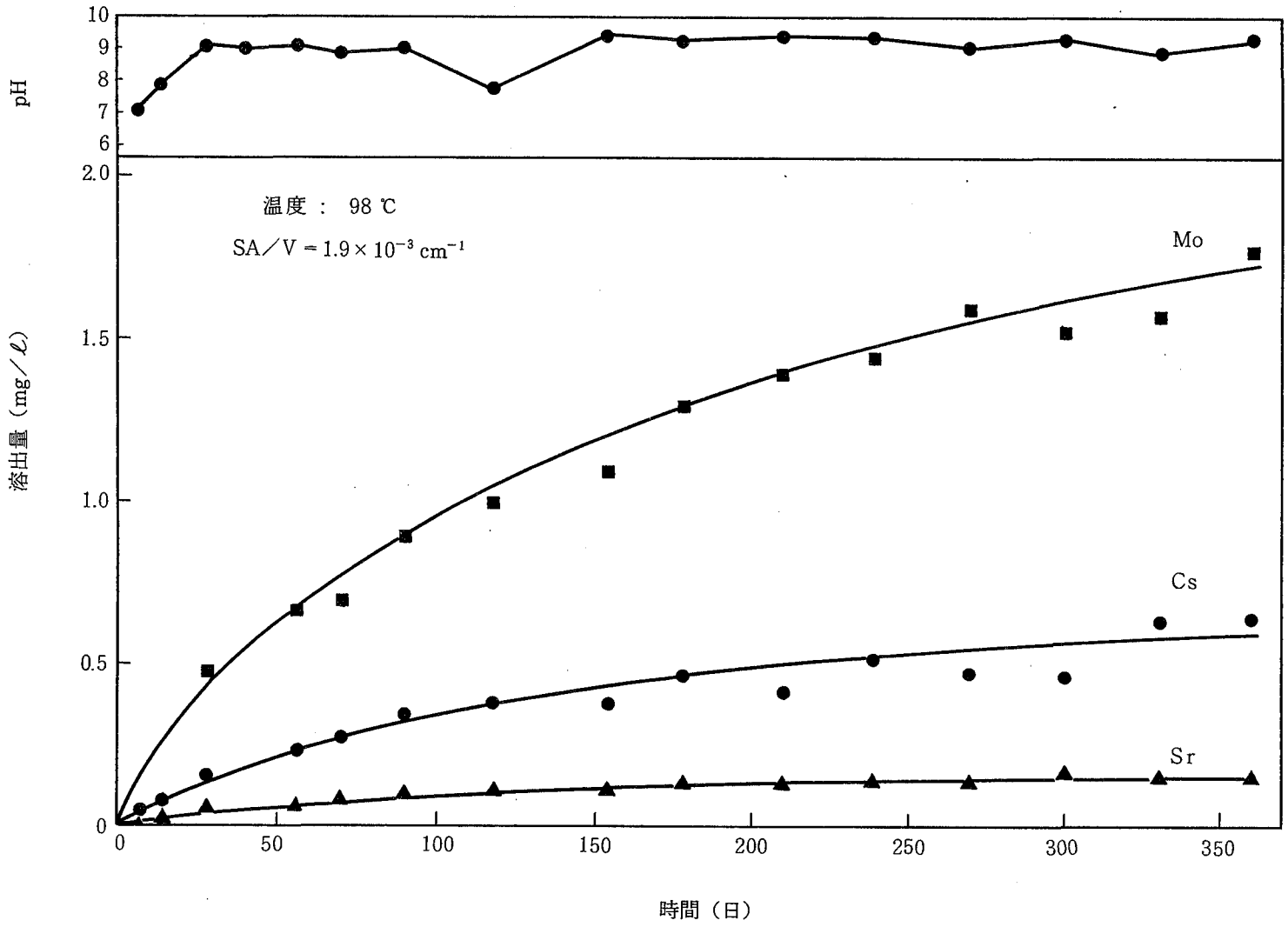
図－1　大型静的浸出試験装置



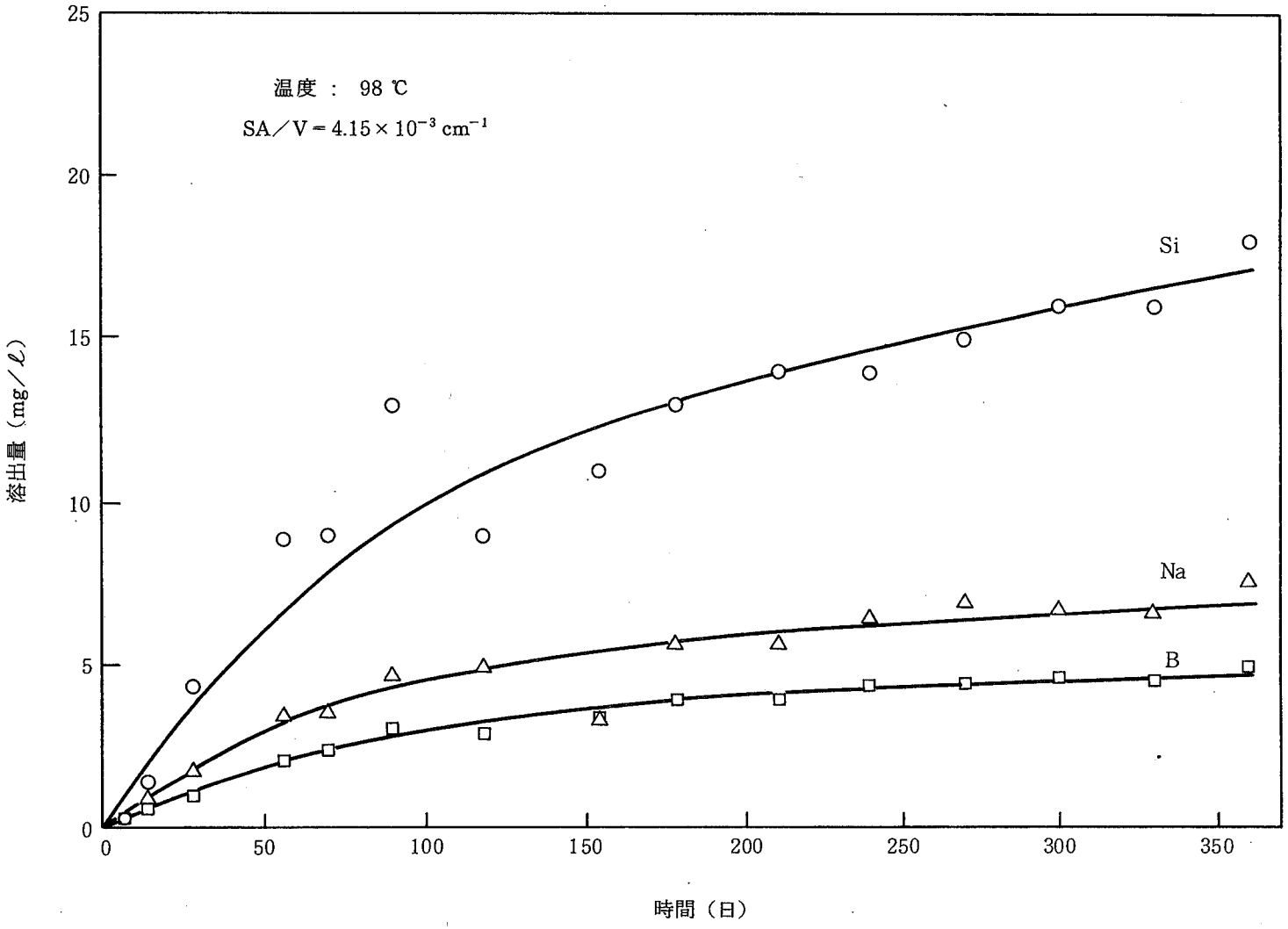
図－2　実スケールガラス



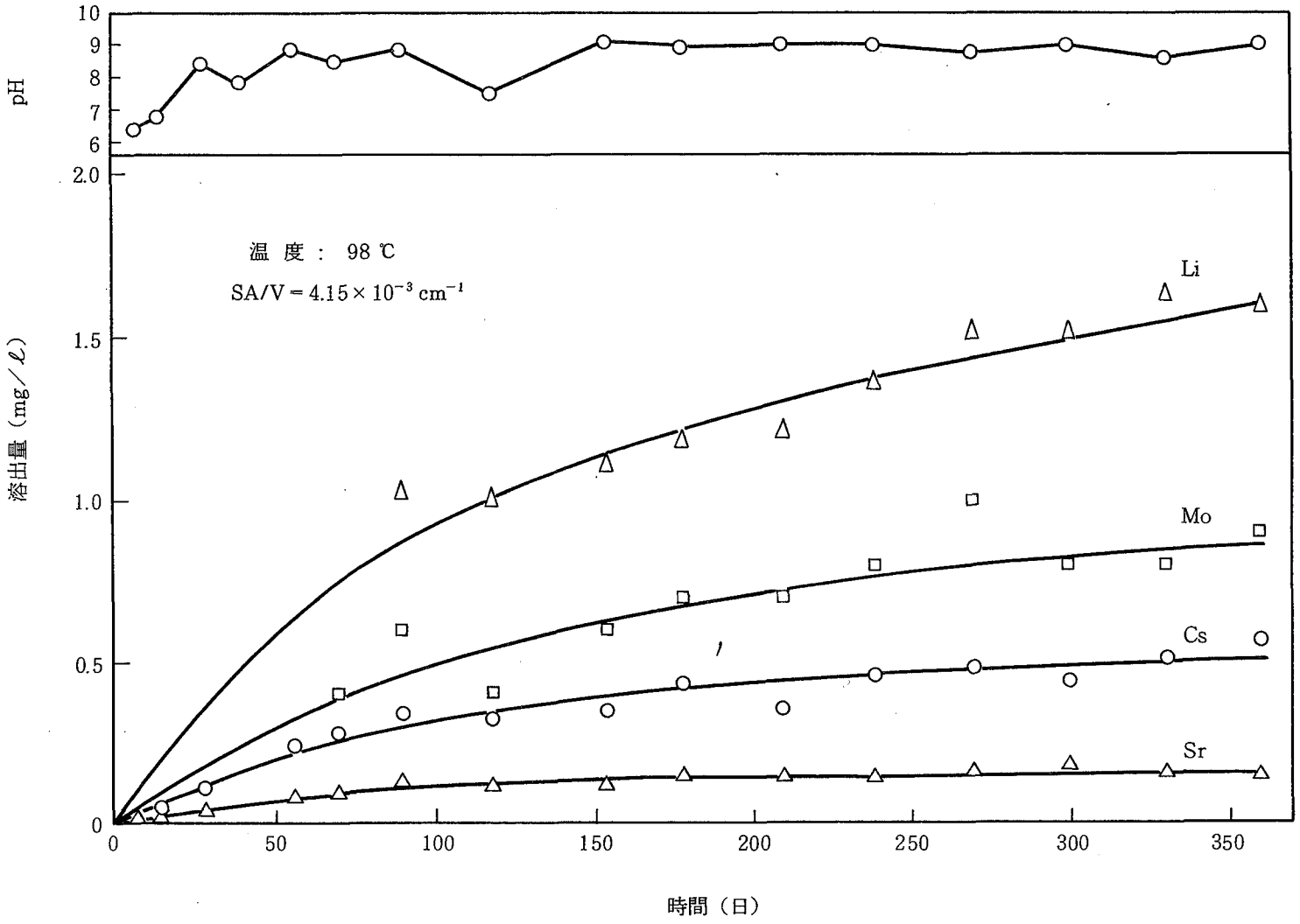
図－3　実スケールガラス浸出液中元素濃度の経時変化(1)



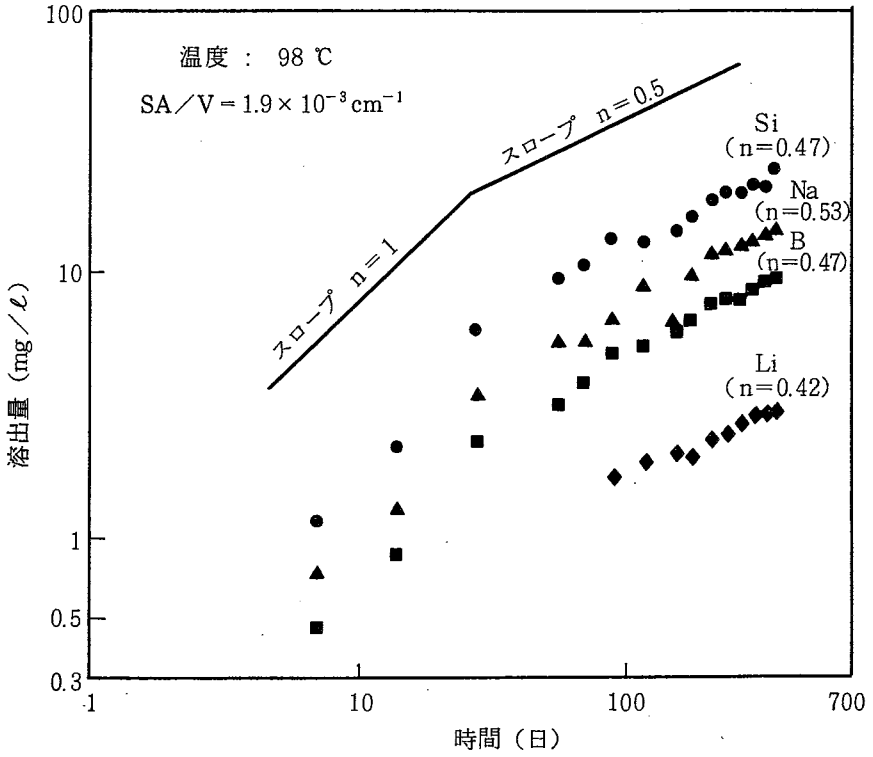
図－4　実スケールガラス浸出液中元素濃度の経時変化(2)



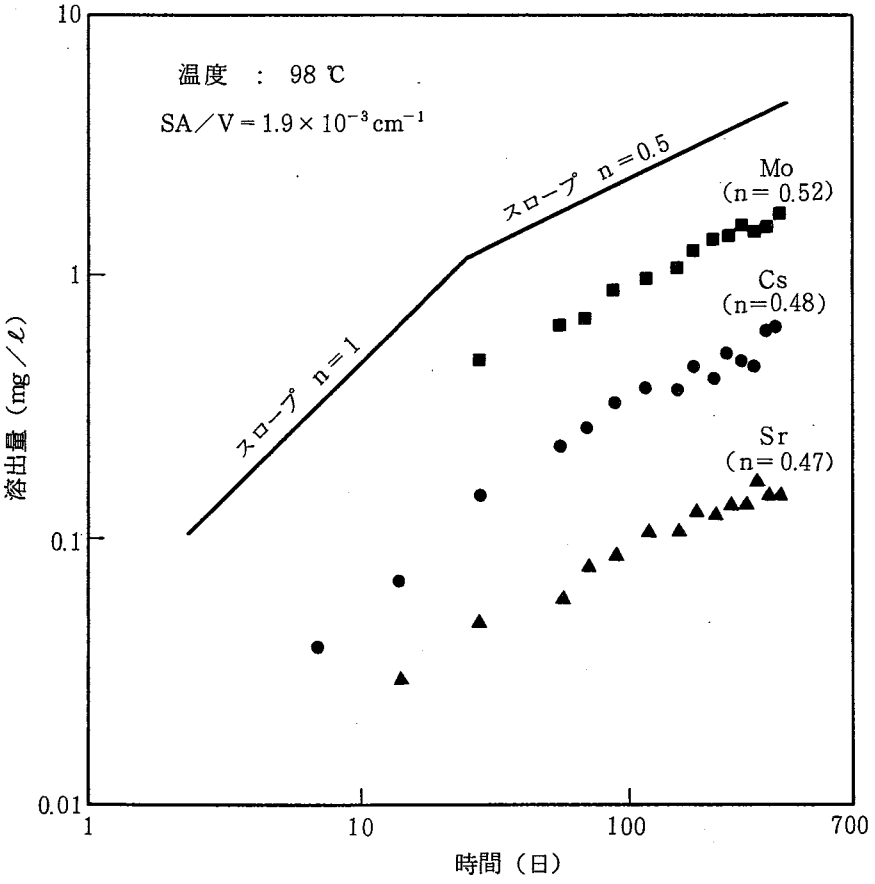
図－5　ミニスケールガラス浸出液中元素濃度の経時変化(1)



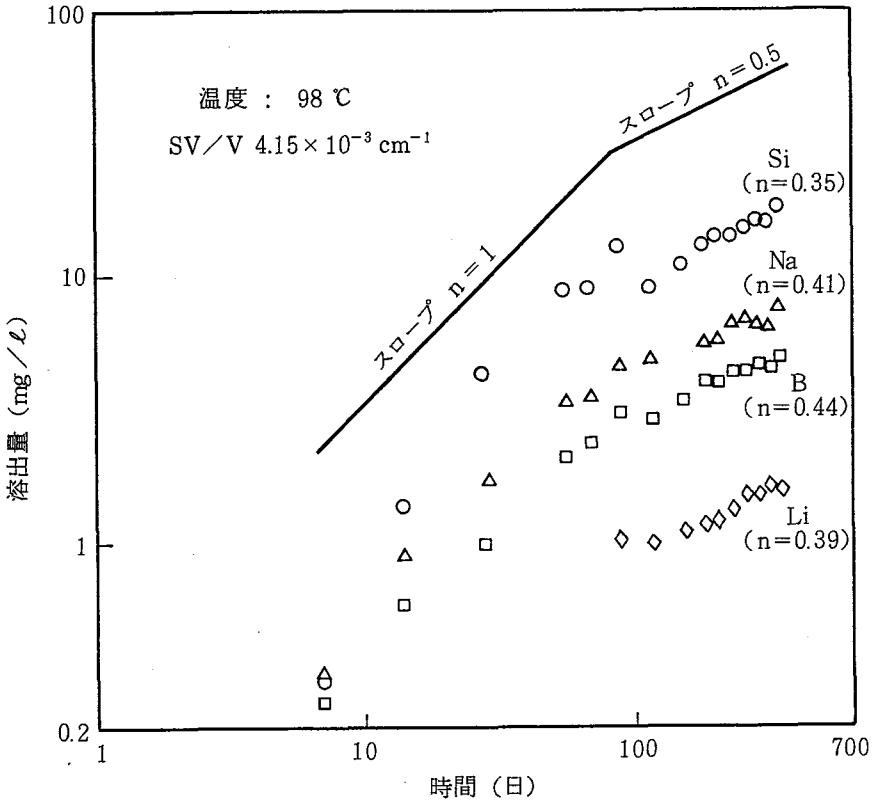
図－6　ミニスケールガラス浸出液中元素濃度の経時変化(2)



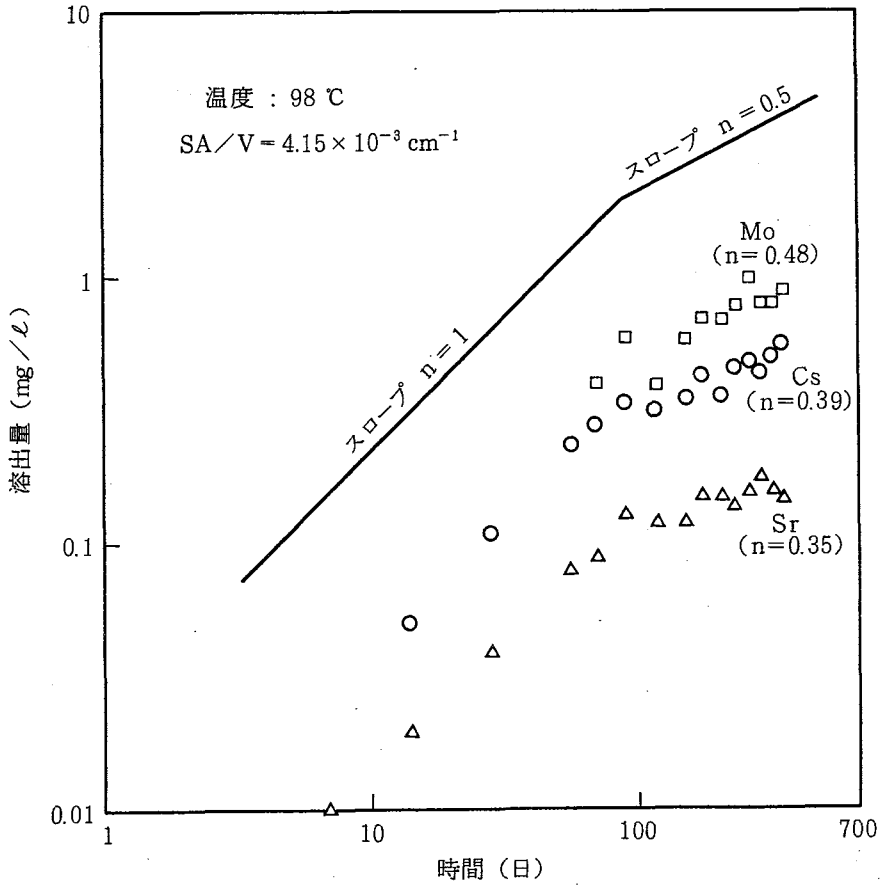
図－7　実スケールガラス浸出液中元素濃度の経時変化（両対数グラフ(1)）



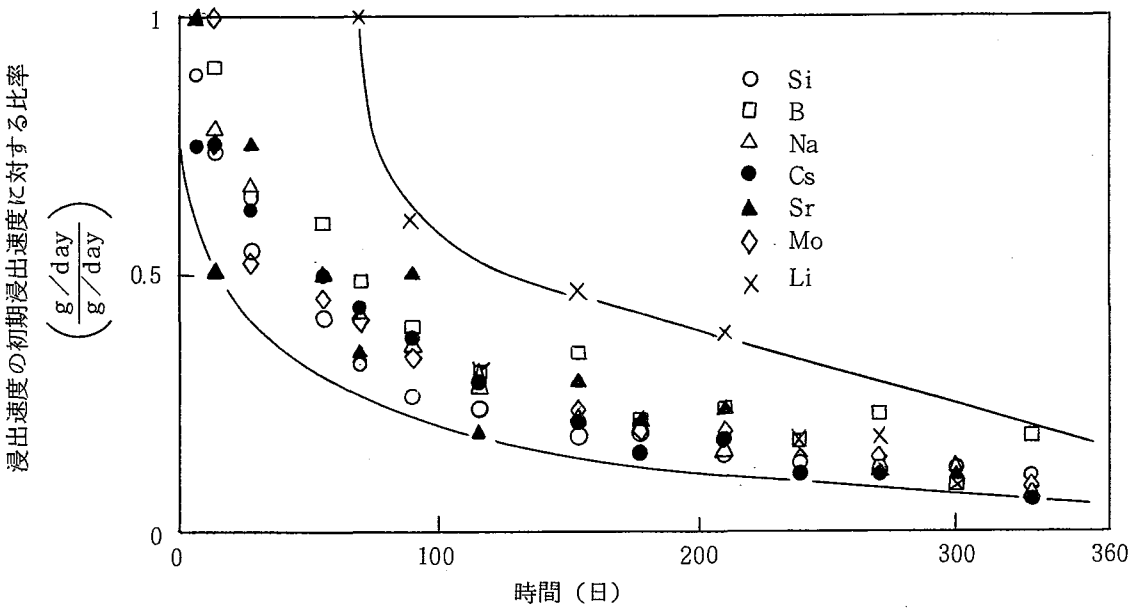
図－8　実スケールガラス浸出液中元素濃度の経時変化（両対数グラフ(2)）



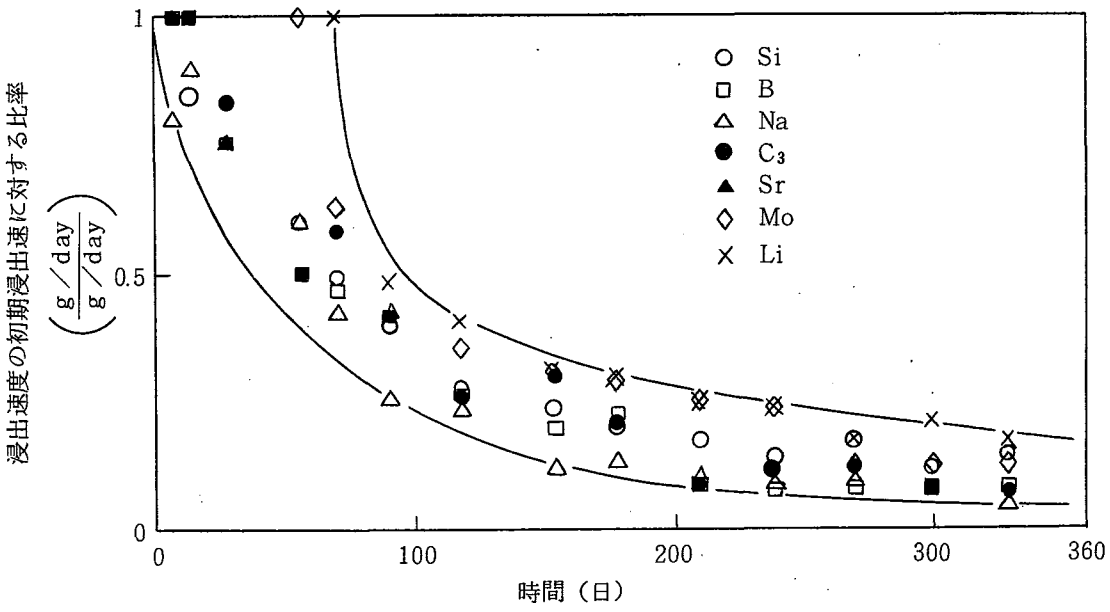
図－9　ミニスケールガラス浸出液中元素濃度の経時変化（両対数グラフ(1)）



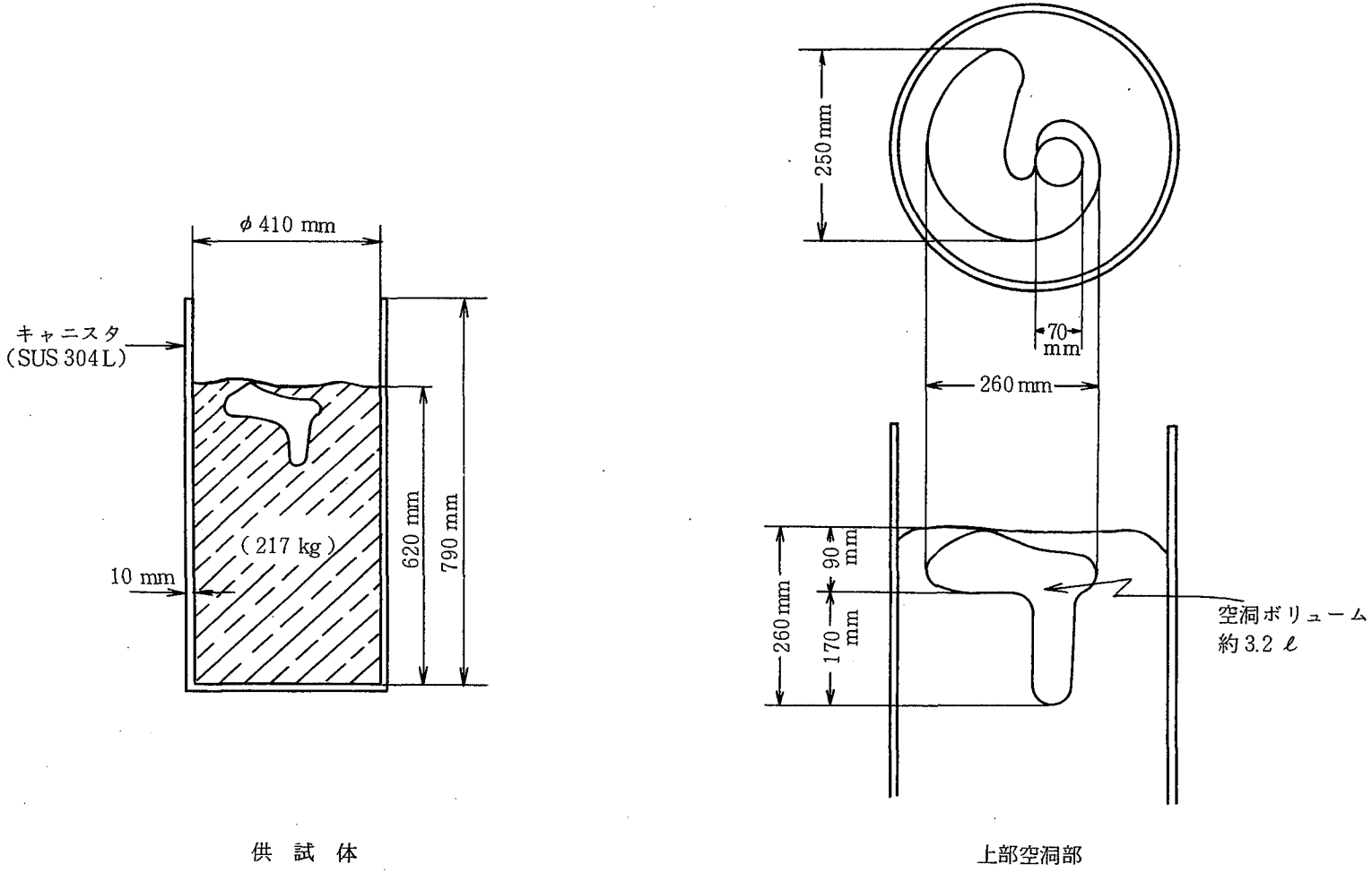
図－10　ミニスケールガラス浸出液中元素濃度の経時変化（両対数グラフ(2)）



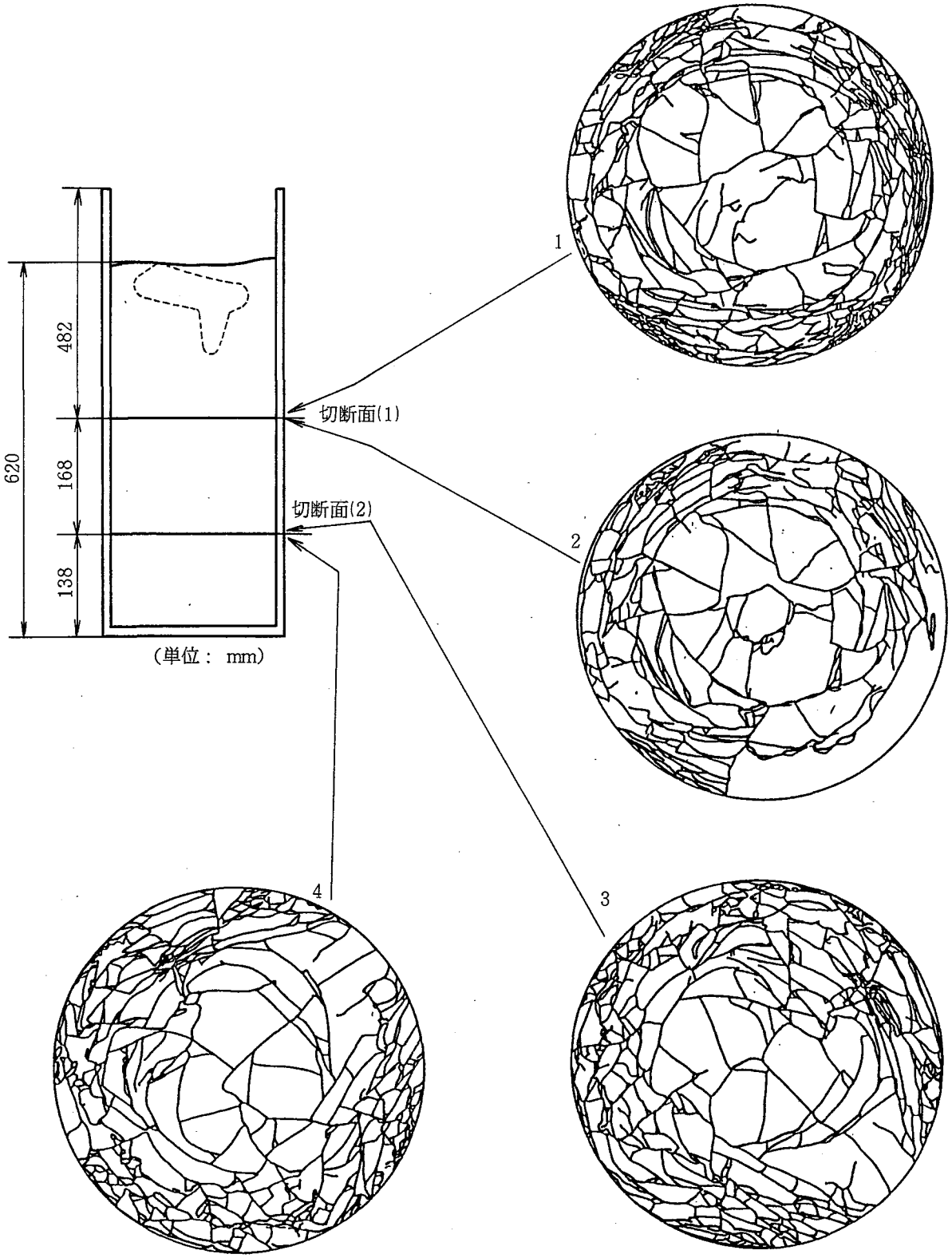
図－11　実スケールガラスの浸出速度の経時変化



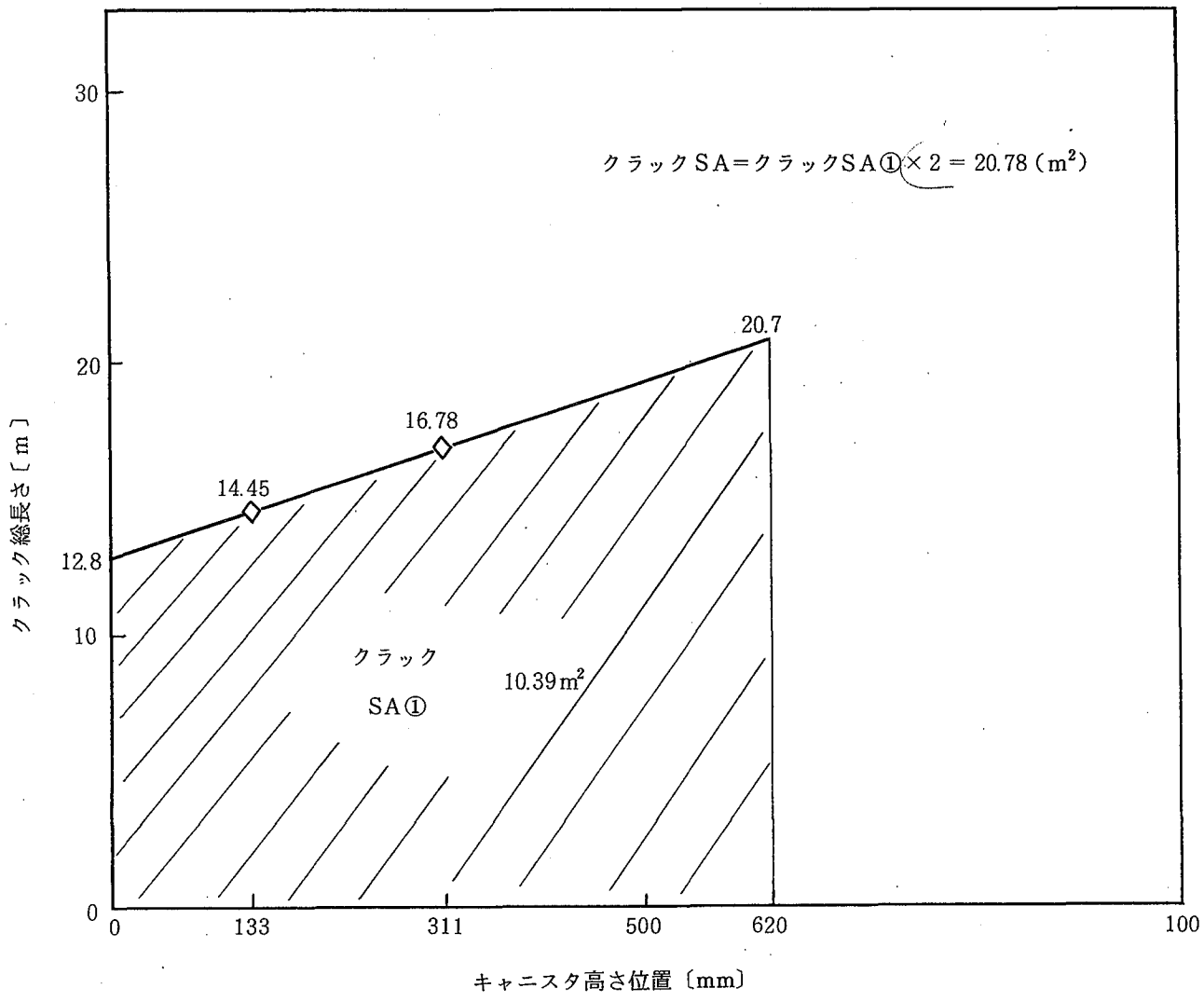
図－12　ミニスケールガラスの浸出速度の経時変化



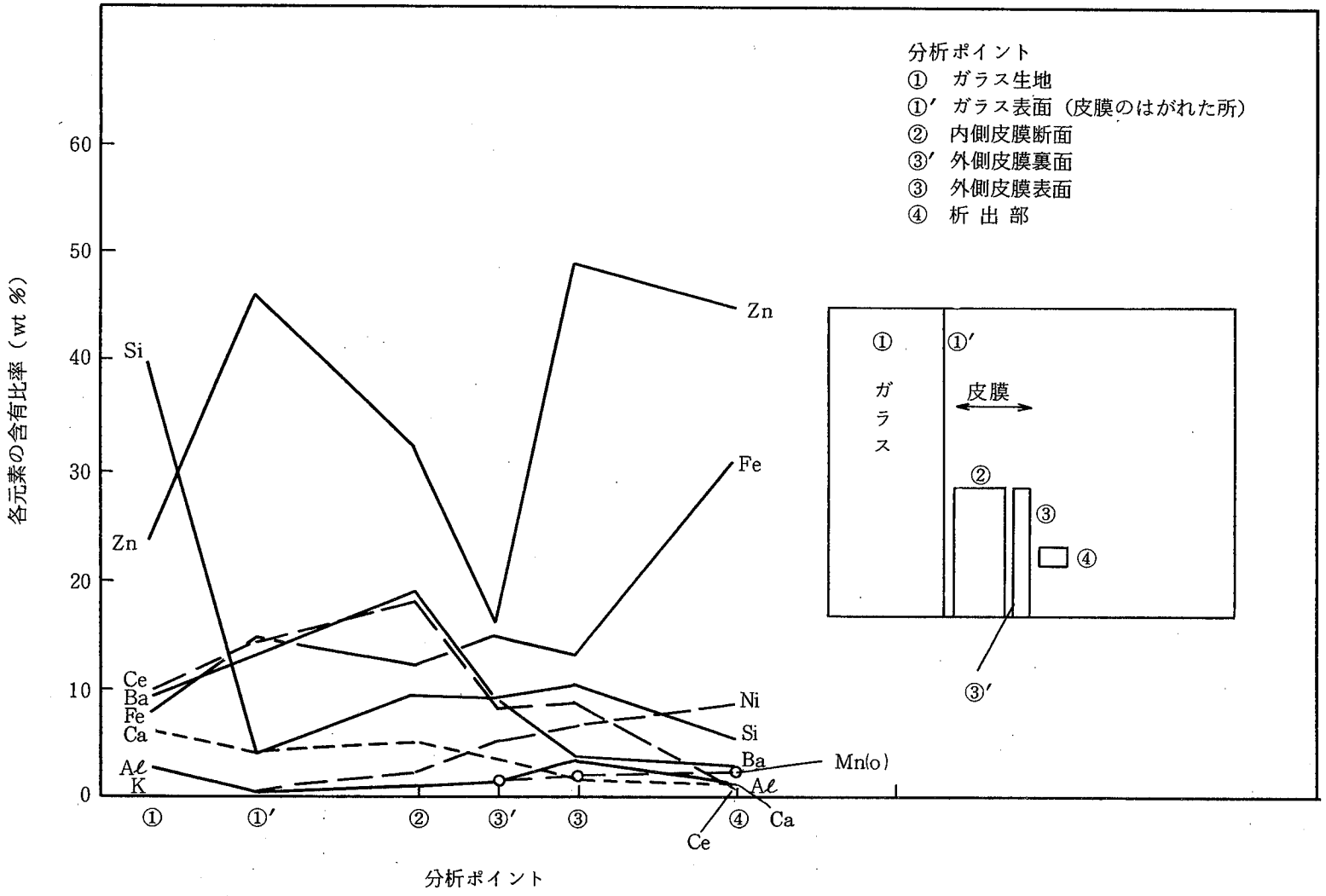
図－13　実スケールガラスの空洞部



図－14　実スケールガラスの切断面



図－15　実スケールガラスの内在クラックの表面積

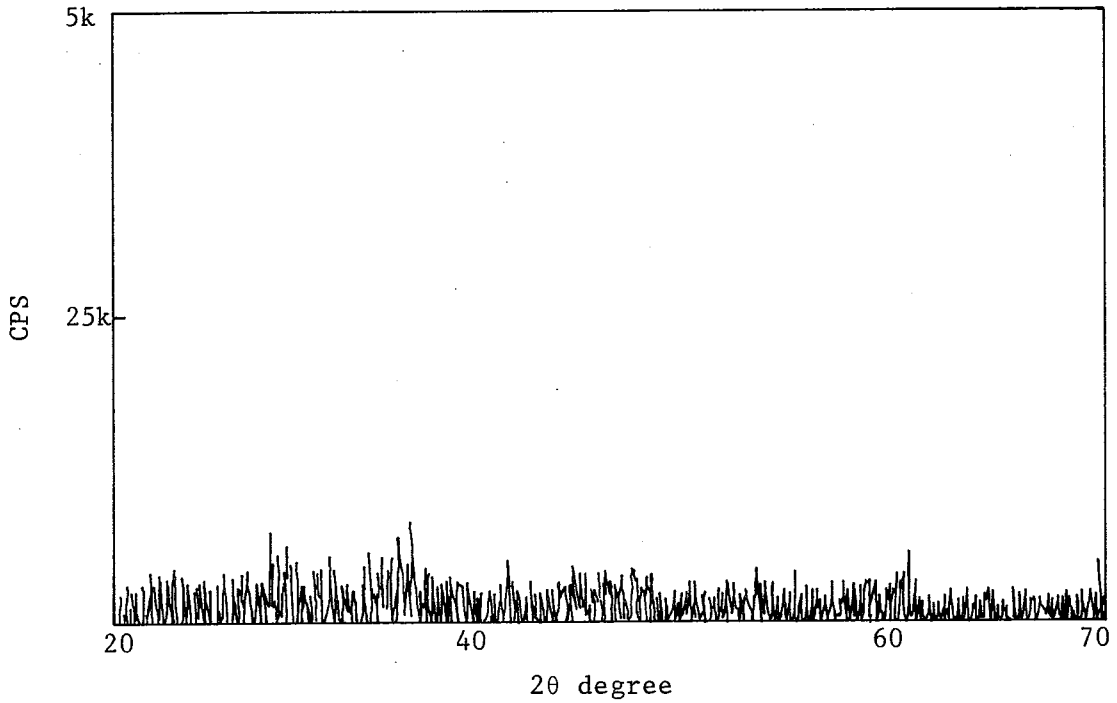


図－16　SEM-EDXによる実スケールガラス上部浸出皮膜の判定量分析結果

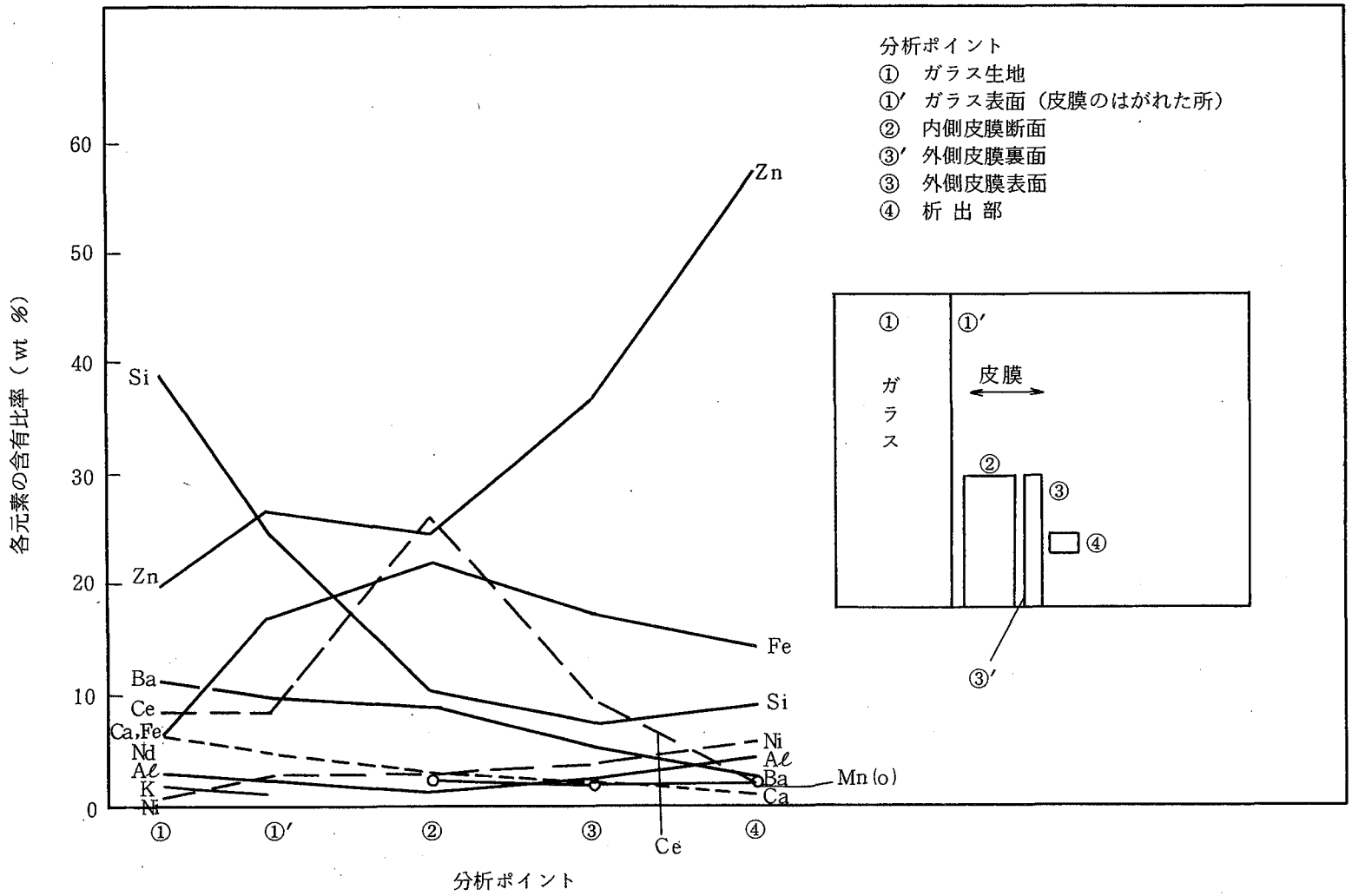
FILE NAME:L360100 DATE:07-22-1986
TARGET/FILTER(MONOCHRO):Cu
VOLTAGE/CURRENT: 40KV 20mA
SLITS:DS 1 RS .15
SCAN SPEED: 2 DEG/MIN.
STEP/SAMPLING: .01 DEG
PRESET TIME: 0 SEC
SMOOTHING: 7
OPERATOR:ABE
COMMENT:

SMOOTHING: 5
DIFFERENTIAL: 5
PEAK HEIGHT: 100
PEAK WIDTH: .1
BACK GROUND (SAMPLING): 15
BACK GROUND (REPEAT): 10

Sample Name : L360

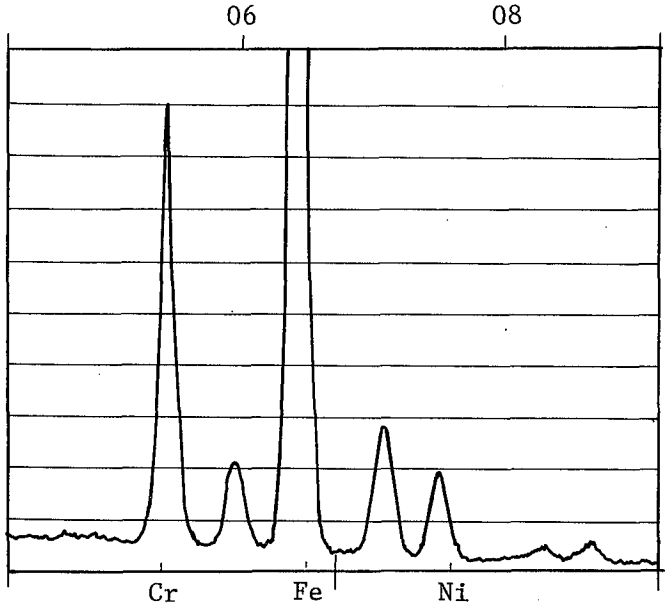


図－17 実スケールガラス上部浸出皮膜のエックス線回析結果



図－18　SEM-EDXによるミニスケールガラス上部浸出皮膜の判定量分析結果

05-NOV-86 19:18:28
RATE: CPS TIME 200LSEC
00-20KEV:10EV/CH PRST: 200LSEC
A: B:
FS- 2801 MEM: A FS- 100



CURSOR <KEV>-06.700 EDAX

686SM360
*6
20KV

半定量分析結果

LIST-% :
LABEL =
05-NOV-86 19:23:08
200.009 LIVE SECONDS

ELEM	CPS	WT % ELEM
CR K	130.954	19.630
FE K	340.669	71.469
NI K	28.539	8.901

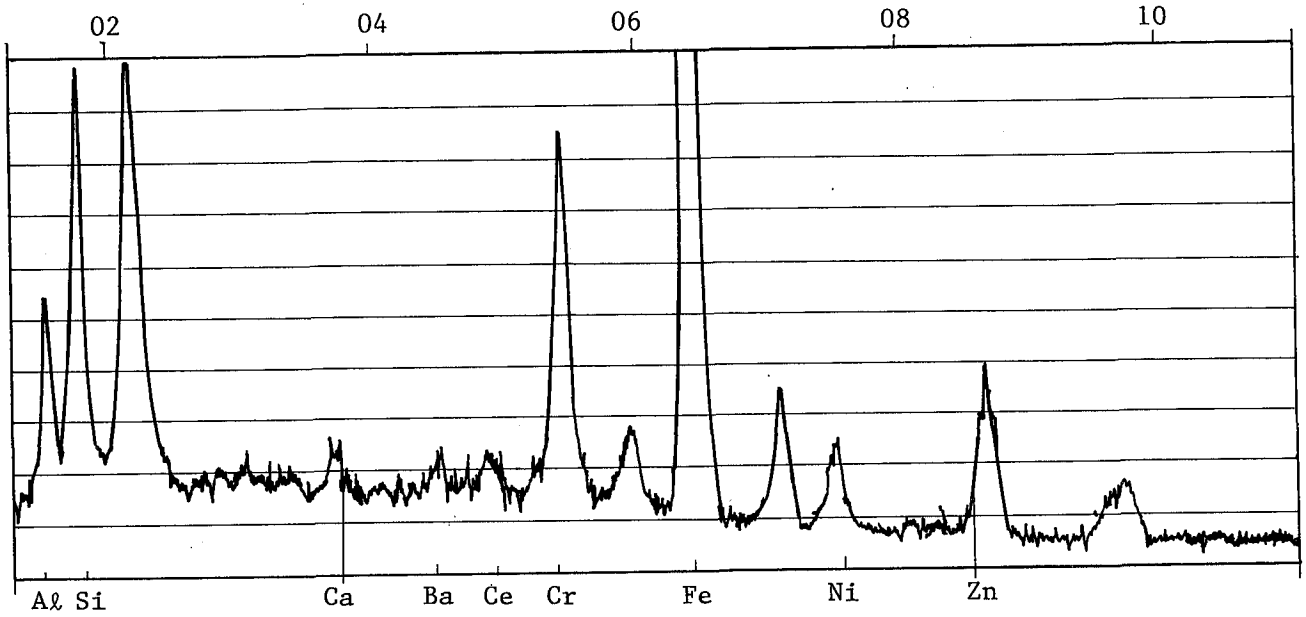
図－19 SEM-EDXによるミニスケールガラスキャニスタ表面（外側）の分析結果

半定量分析結果

LIST-% :
LABEL =
05-NOV-86 19:12:13
200.003 LIVE SECONDS

ELEM	CPS	WT % ELEM
AL K	7.795	2.015
SI K	18.490	4.180
CA K	2.595	0.895
BA L	2.129	2.740
CE L	1.165	1.648
CR K	20.830	12.046
FE K	60.459	48.935
NI K	5.370	6.462
ZN K	10.090	21.079

05-NOV-86 19:05:57
RATE: CPS TIME 200LSEC
00-20KEV:10EV/CH PRST: 200LSEC
A: B:
FS- 515 MEM: A FS- 100

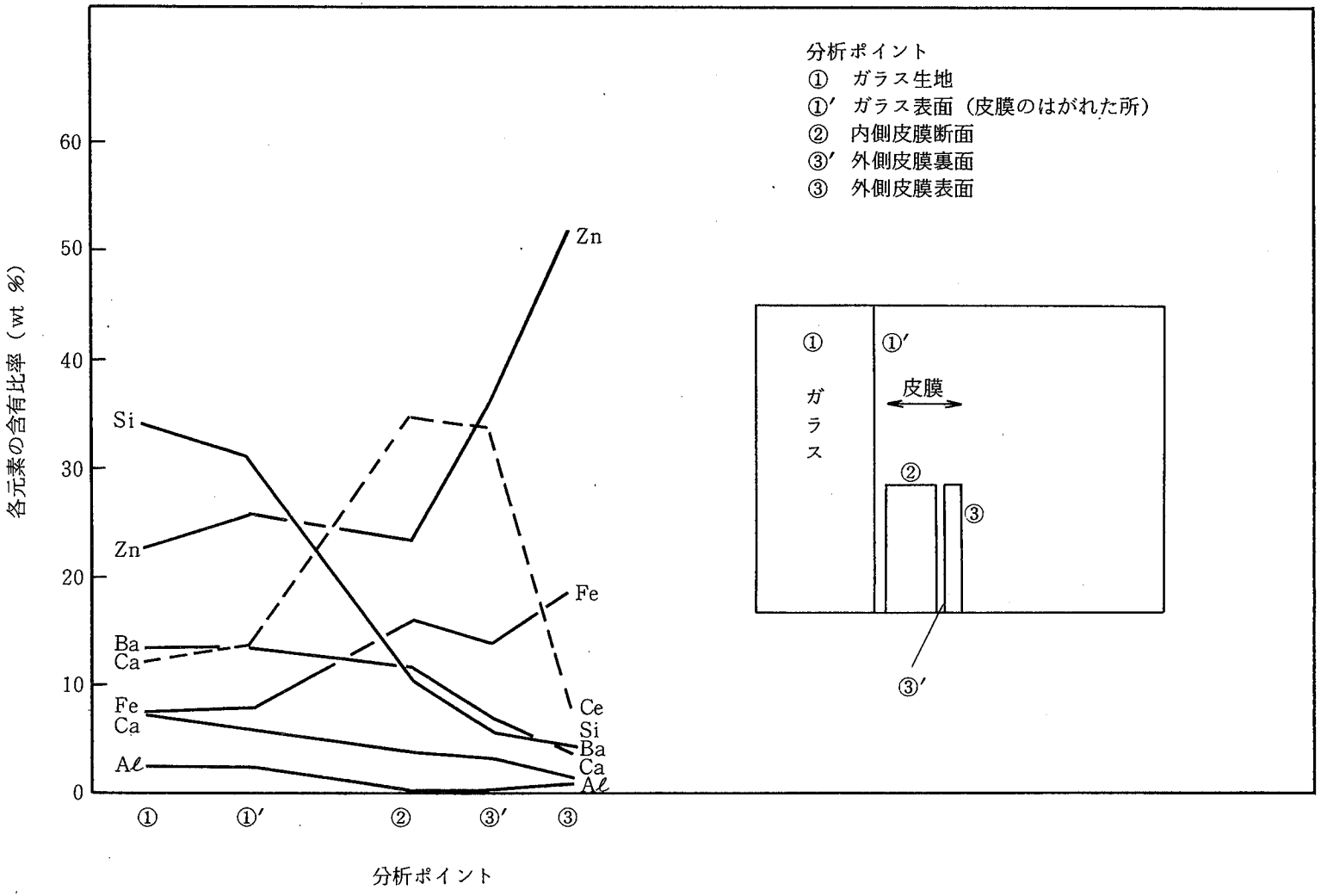


CURSOR <KEV>-03.740

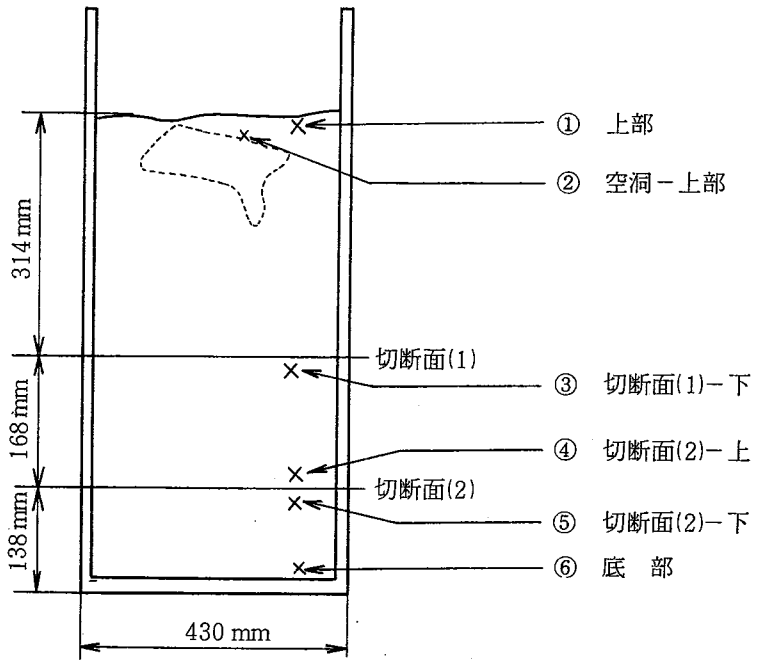
EDAX

686SM360
*5
20KV

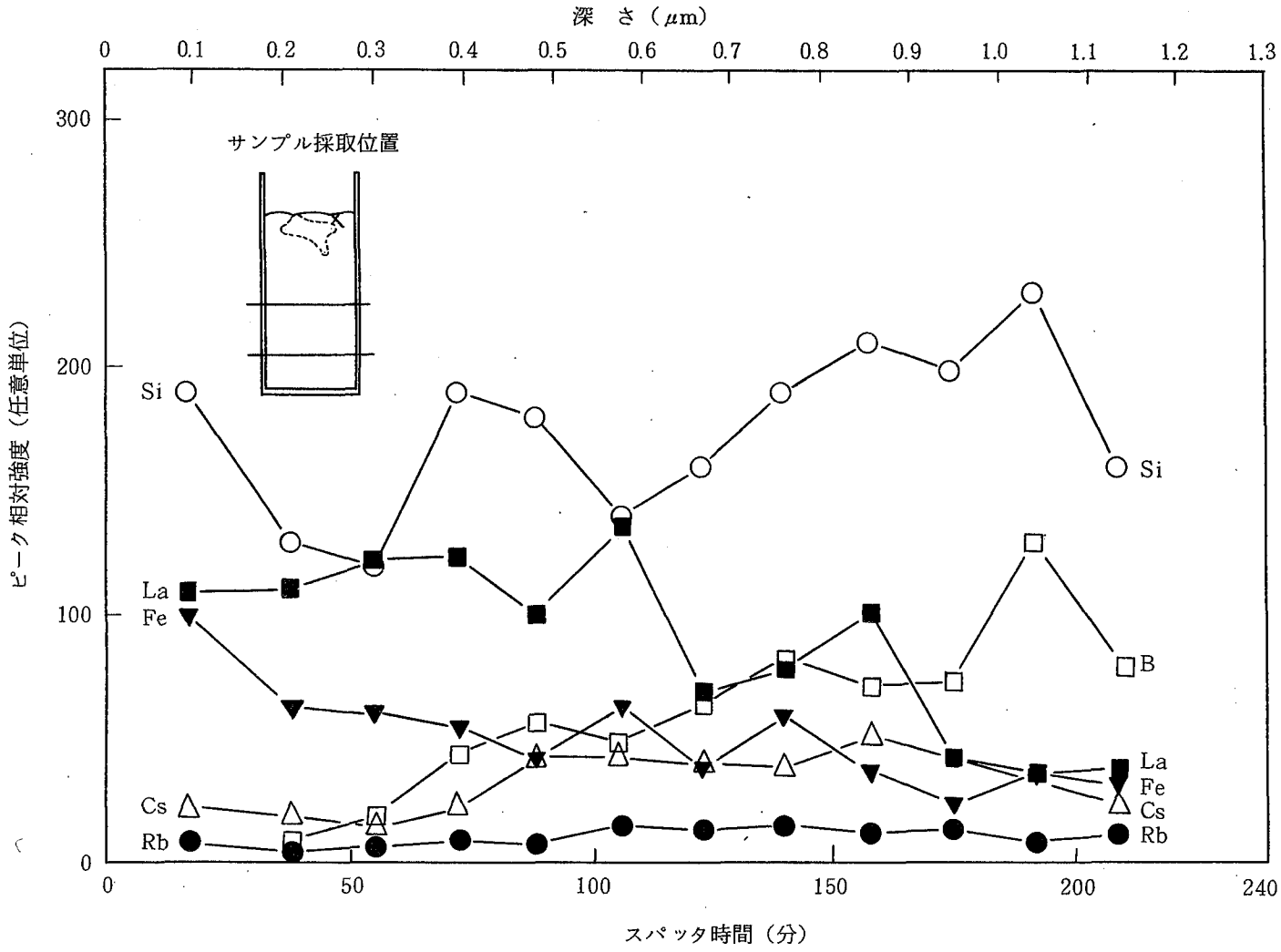
図－20 SEM-EDXによるミニスケールガラスキャニスタ表面（ガラス側）の分析結果



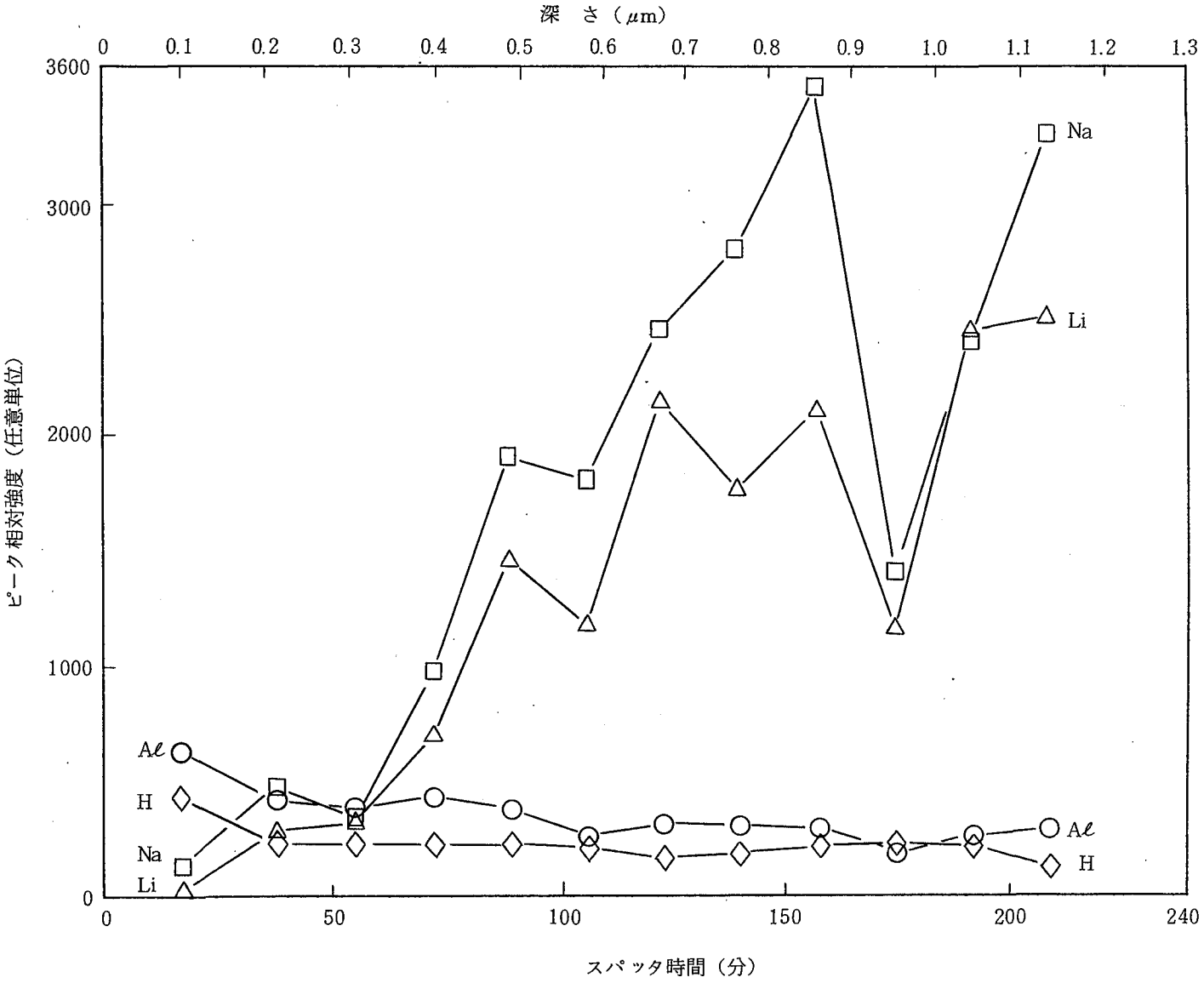
図－21　SEM-EDXによる小型ガラスブロック浸出皮膜の判定量分析結果



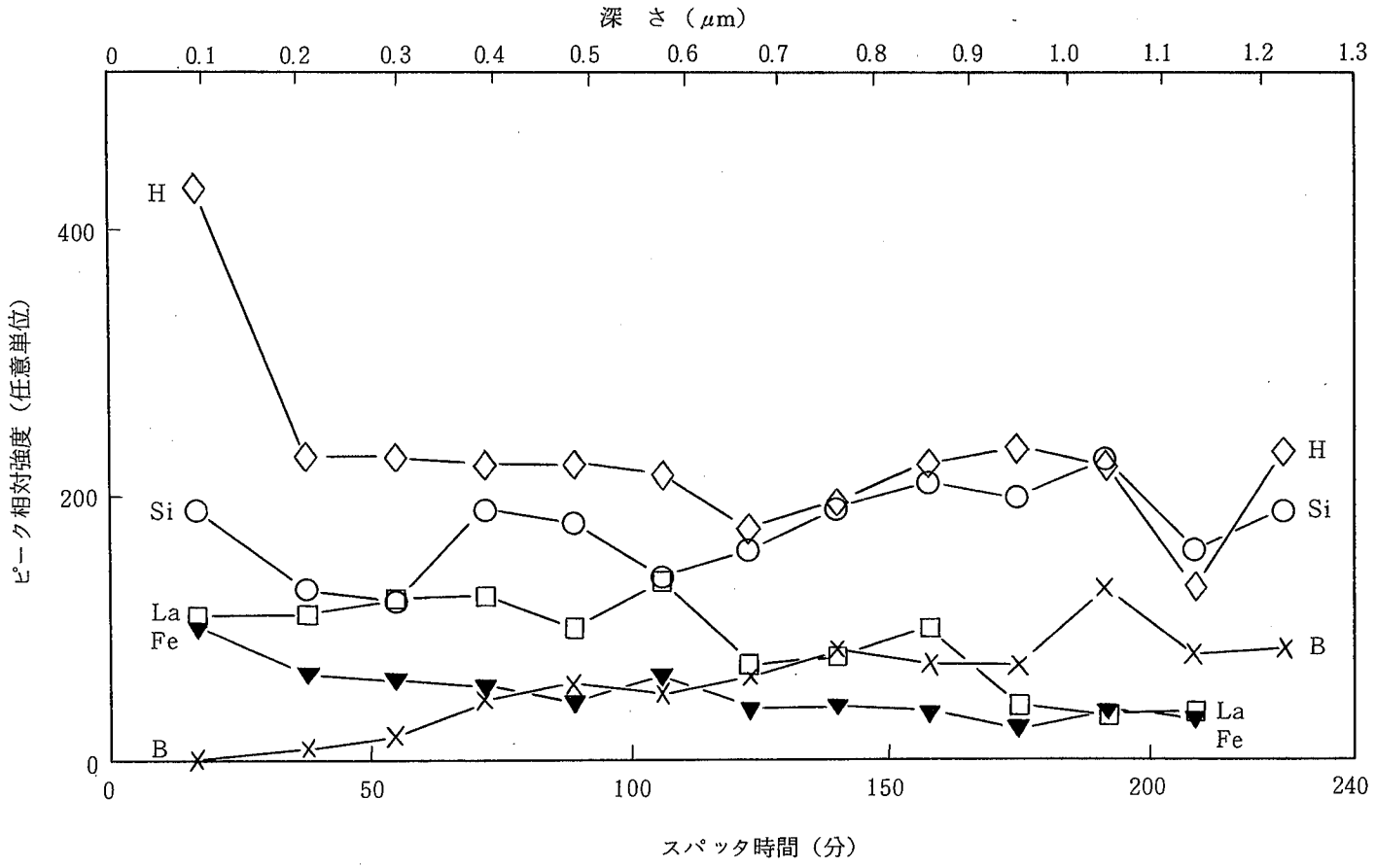
図－22 SIMS分析に供したガラスサンプルの採取位置



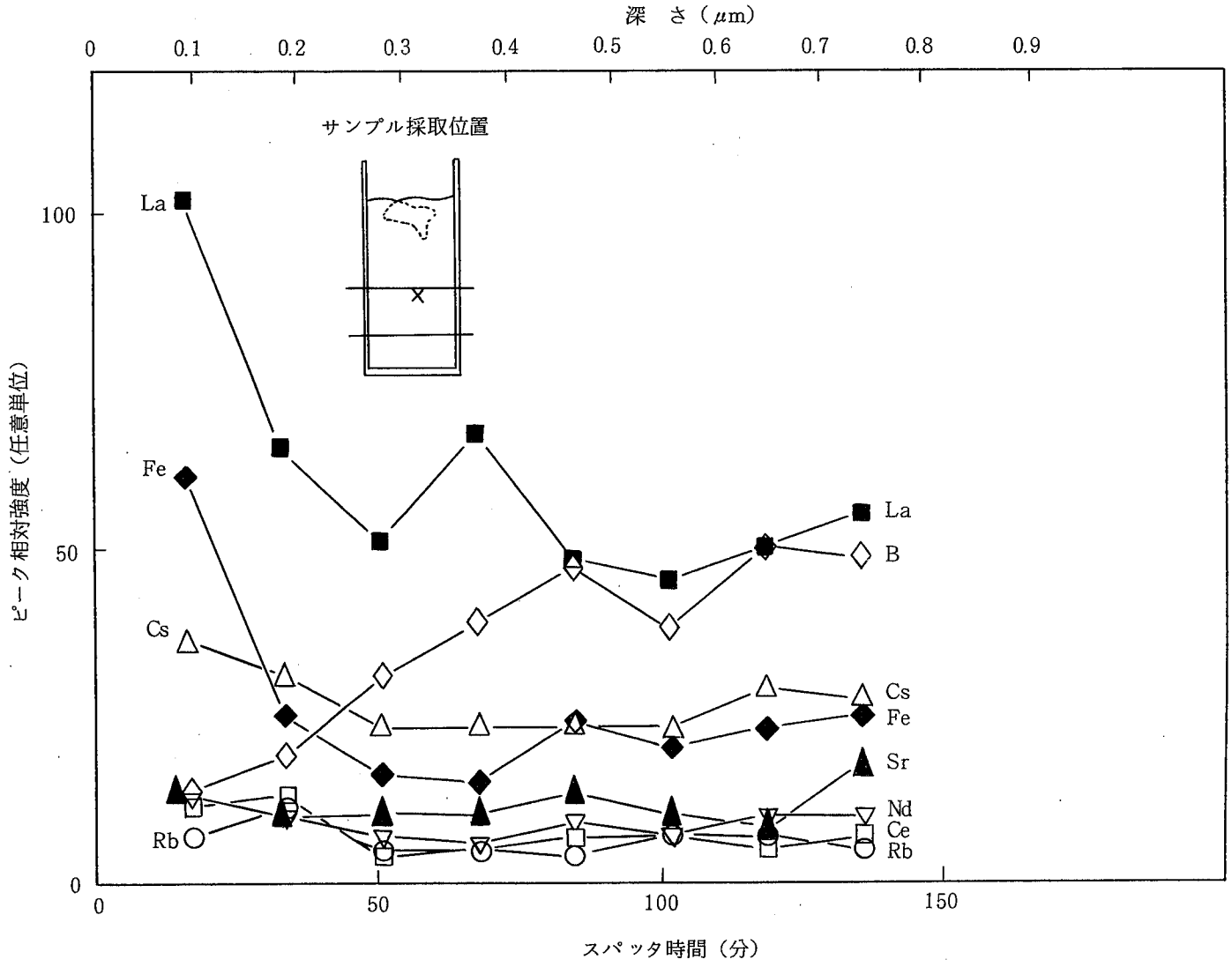
図－23－1　SIMSによる内在クラック表面の分析結果（上部－①）



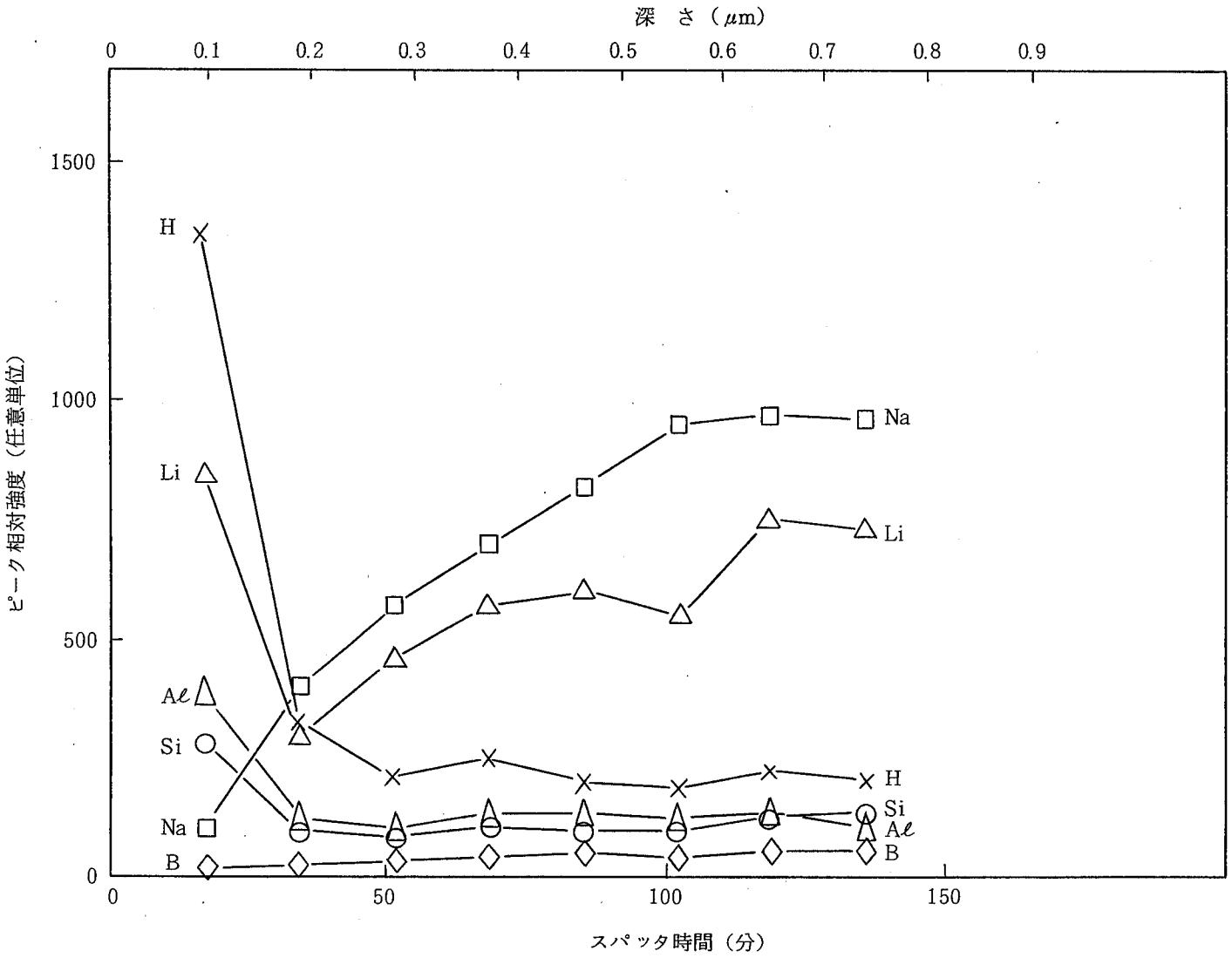
図－23－2　SIMSによる内在クラック表面の分析結果（上部－②）



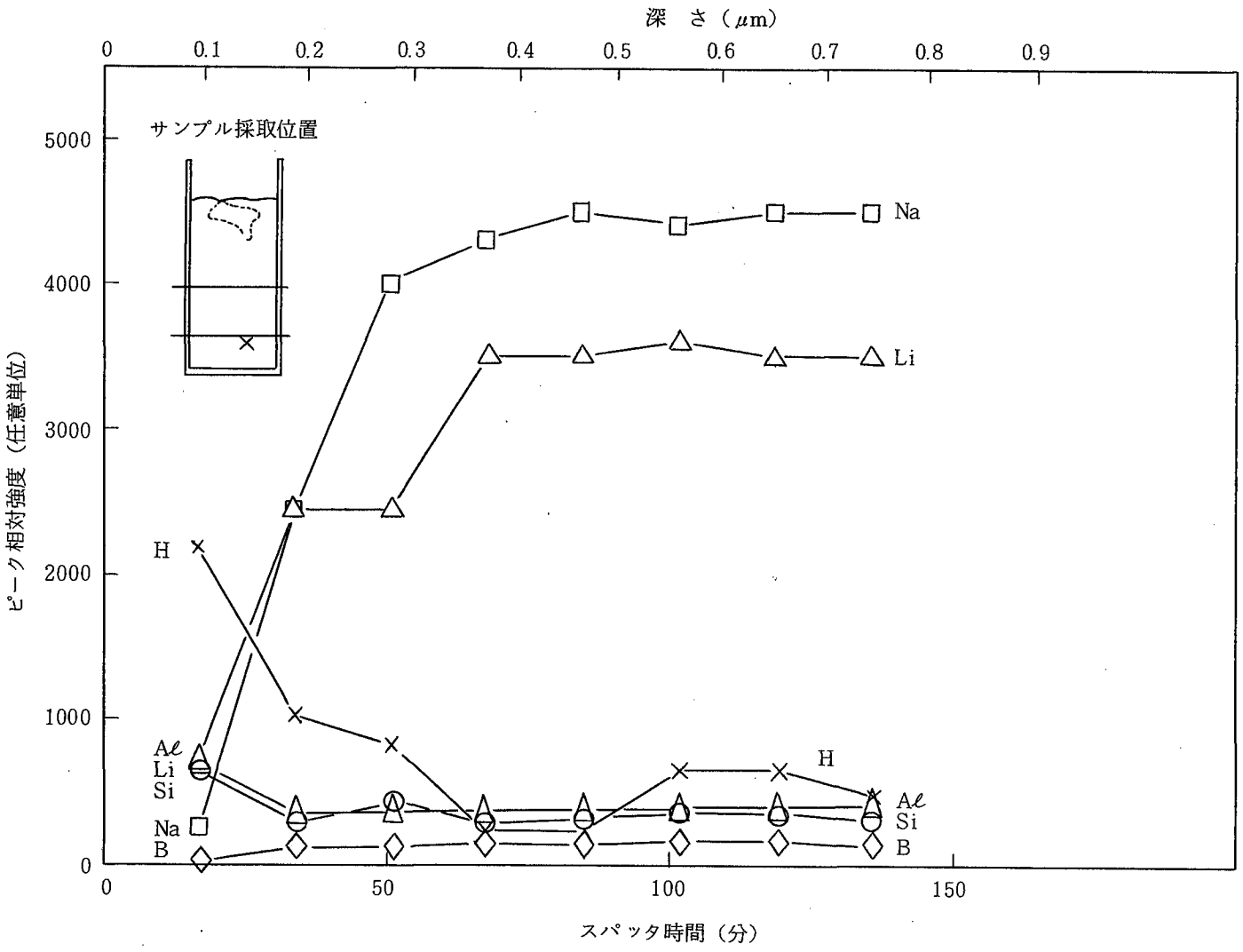
図－23－3　SIMSによる内在クラック表面の分析結果（上部の③）



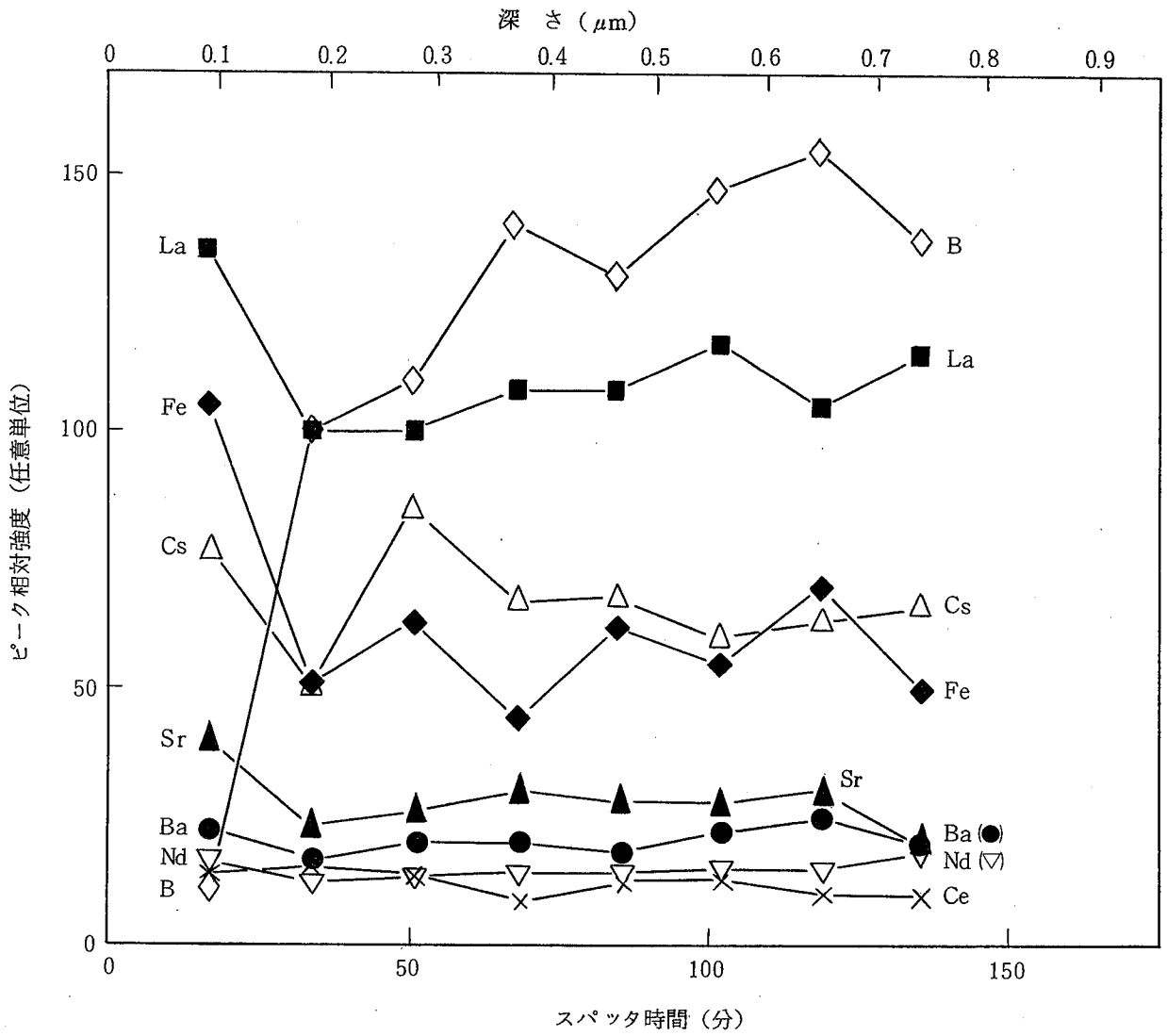
図－23－4　SIMSによる内在クラック表面の分析結果（切断面(1)－①）



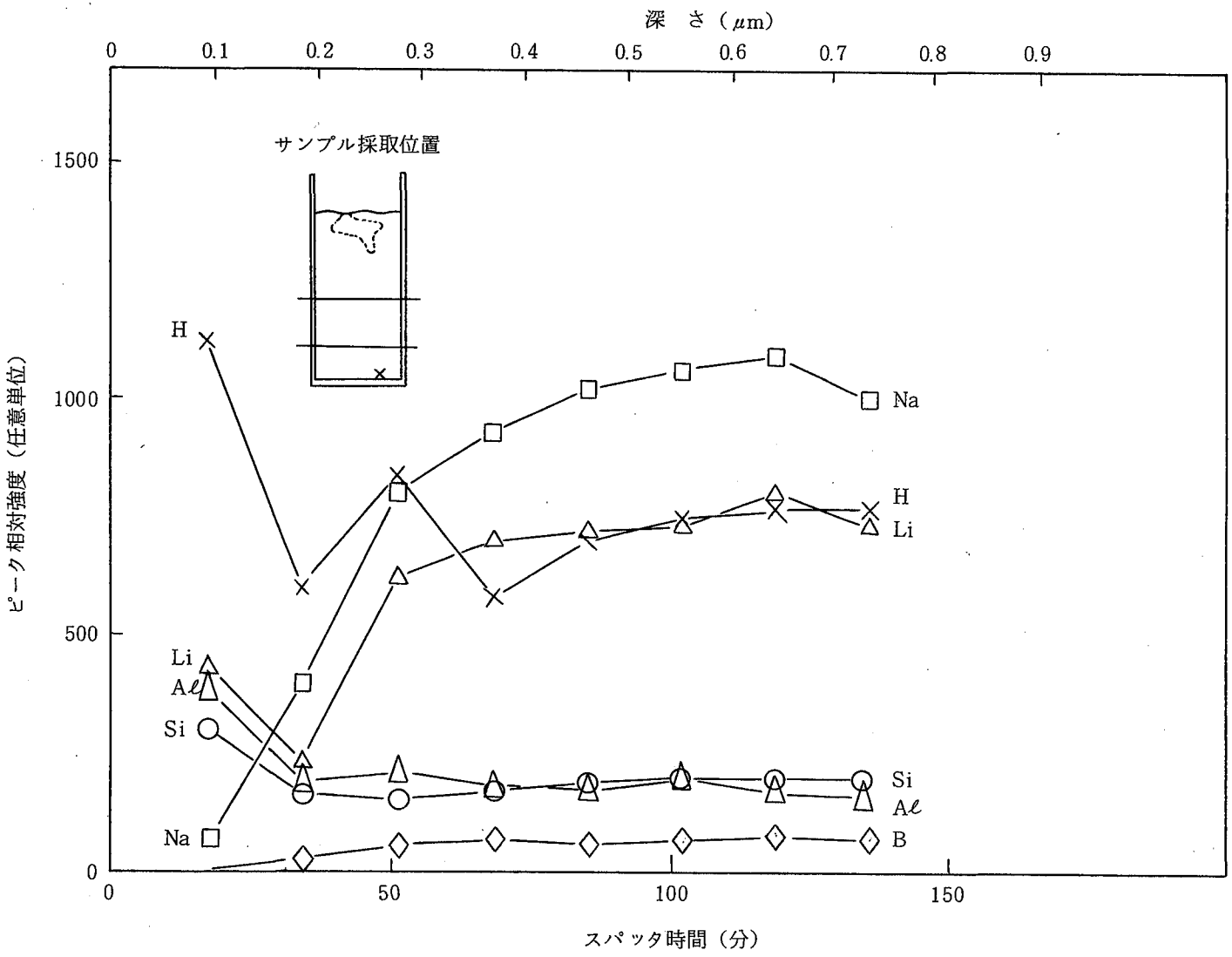
図－23－5　SIMSによる内在クラック表面の分析結果（切断面(1)－②）



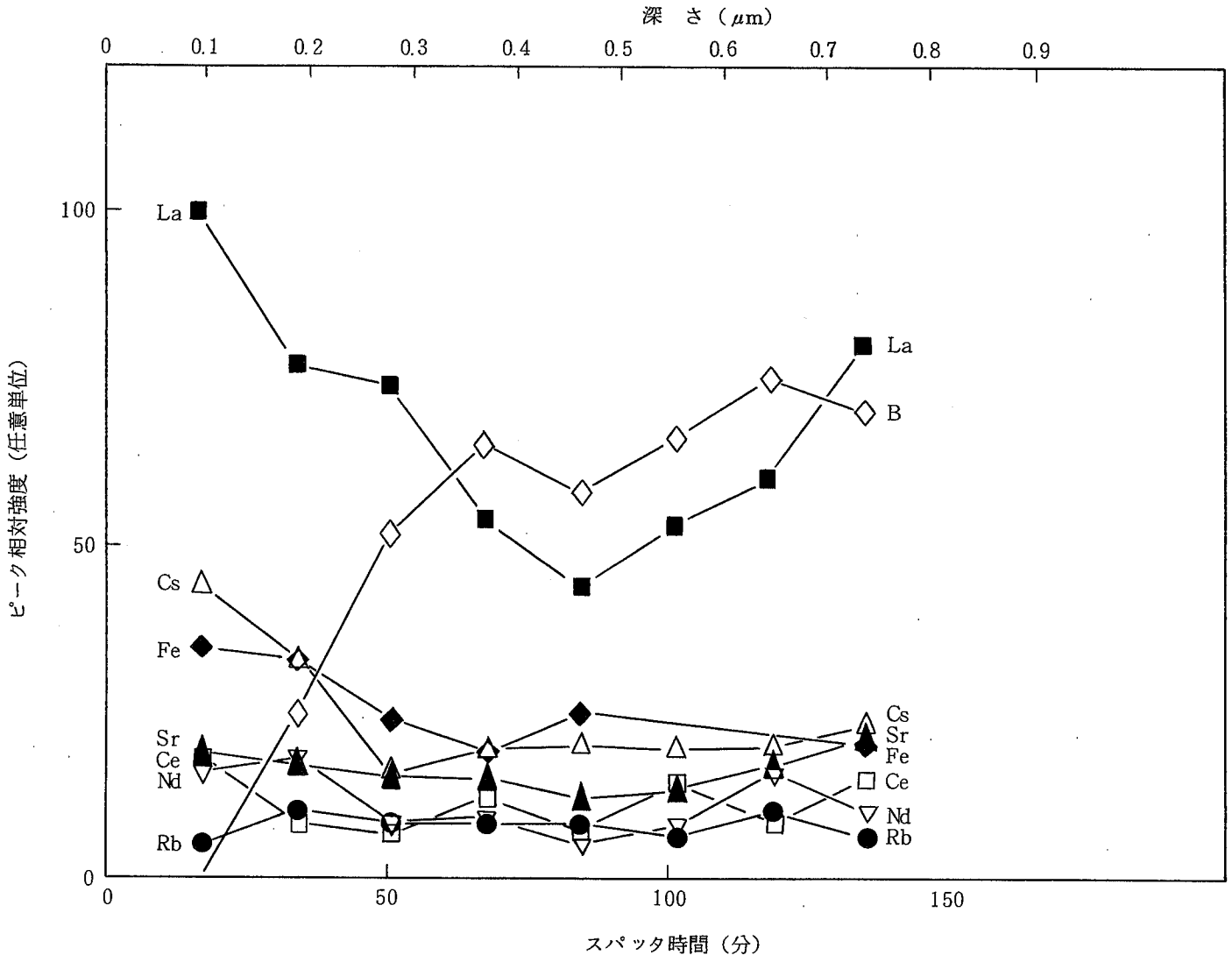
図－23－6　SIMSによる内在クラック表面の分析結果（切断面(2)－①）



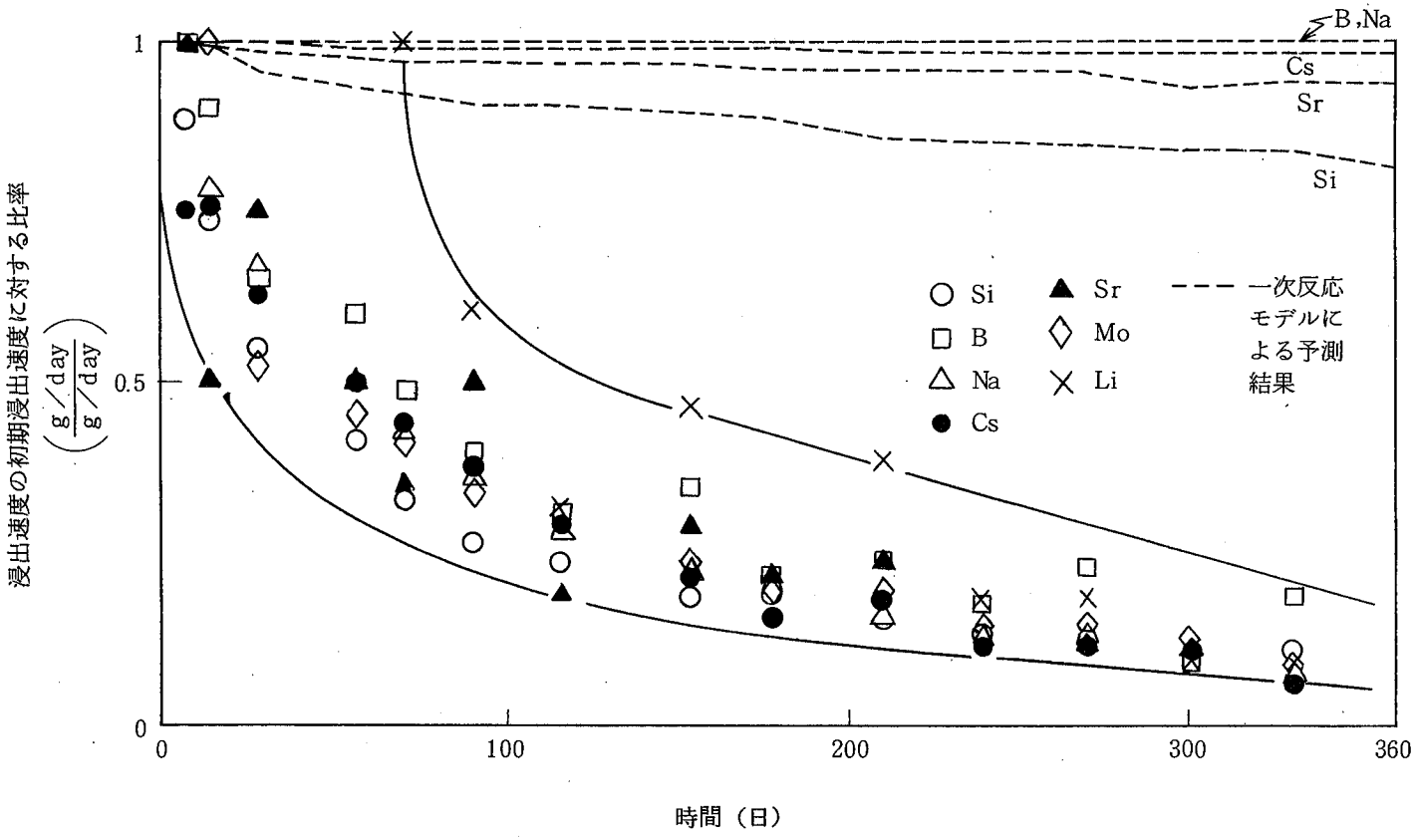
図－23－7　SIMSによる内在クラック表面の分析結果（切断面(2)－②）



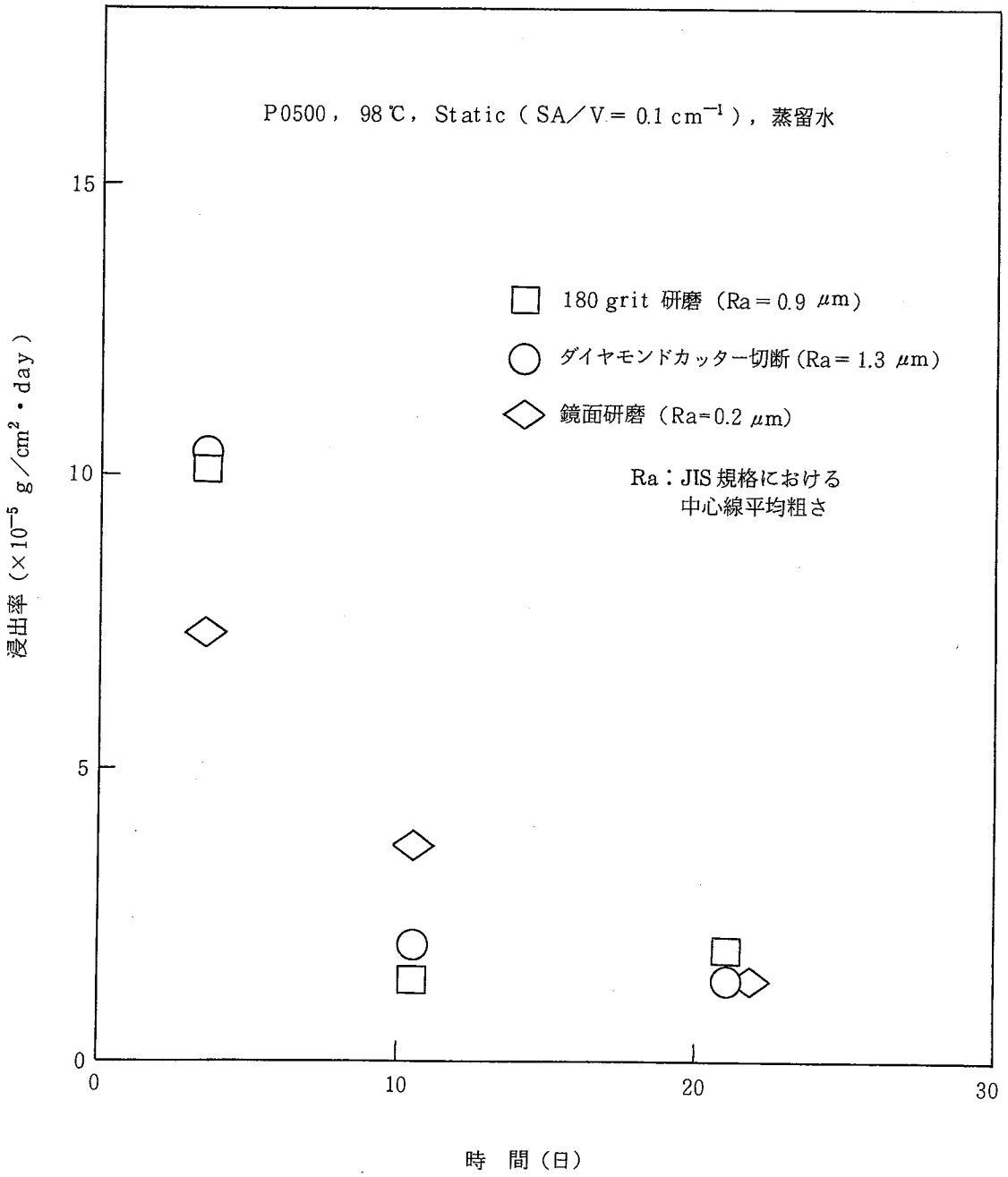
図－23－8　SIMSによる内在クラック表面の分析結果（底部－①）



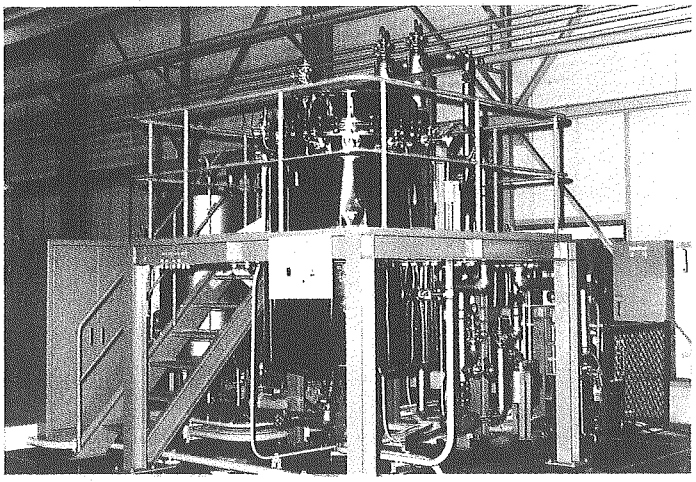
図－23－9　SIMSによる内在クラック表面の分析結果（底部－②）



図－24　実スケールガラスの浸出速度の経時変化と一次反応モデルによる予測結果

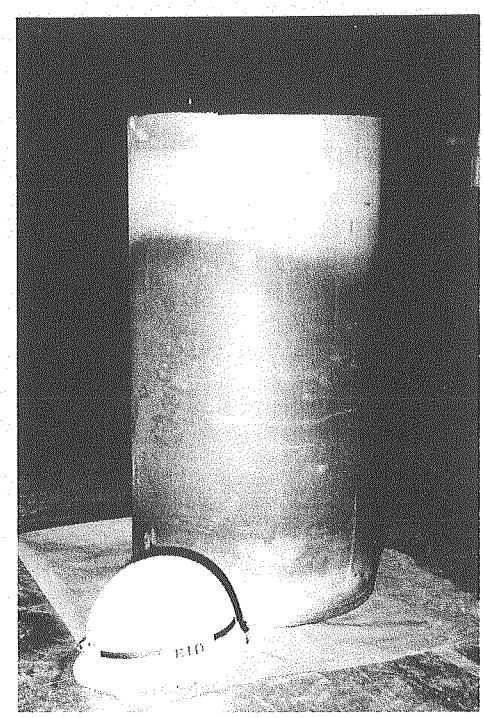


図－25　表面粗さ依存性試験結果
＜浸出率の経時変化＞

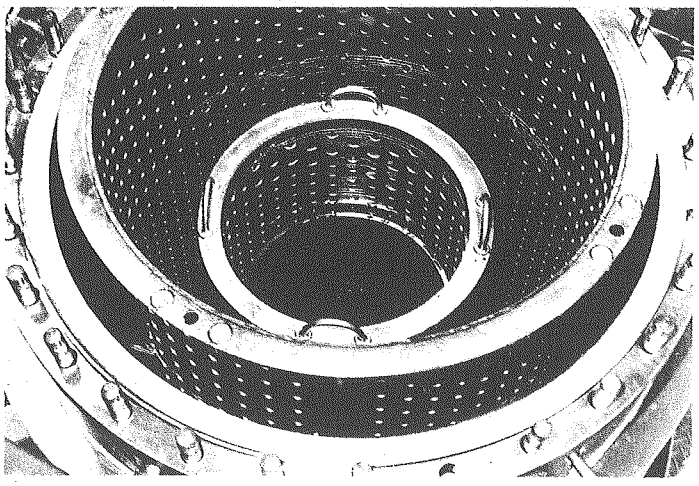


写真－1　大型静的浸出試験装置

写真－2　実スケールガラス上面
（浸出試験前）

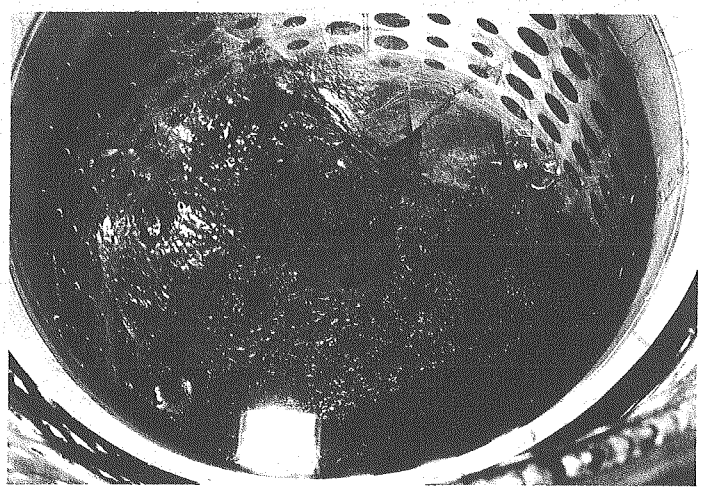


写真－3　実スケールガラス充填
後のキャニスタ
（表面は酸化による変
色が認められる）

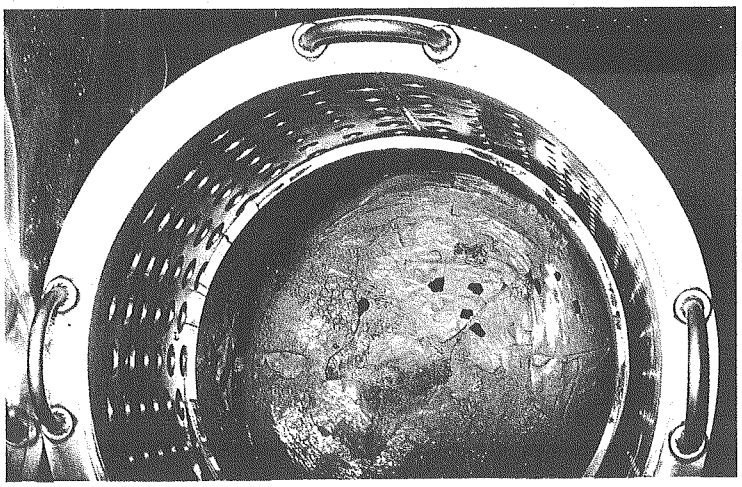


写真－4　実スケールガラスの浸出試験の様子
（中央に固化体の上面が見える）

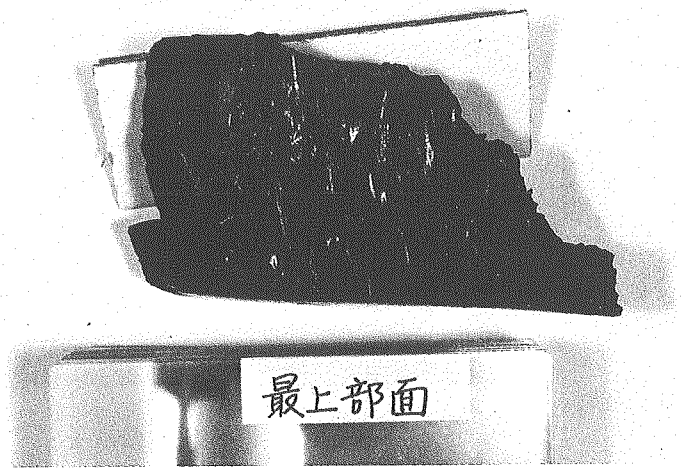
写真－5　ミニスケールガラスの浸出試験の様子



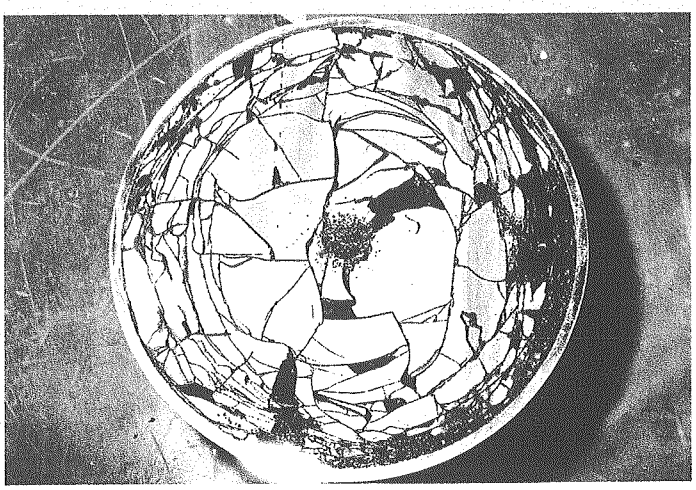
写真－6　浸出試験終了直後の実スケールガラス上部面
（浸出液中）



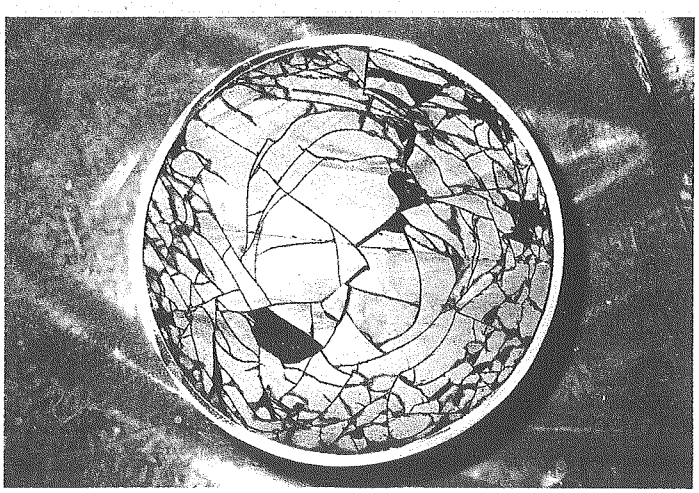
写真－7　浸出試験後の実スケールガラス上部面（乾燥後）



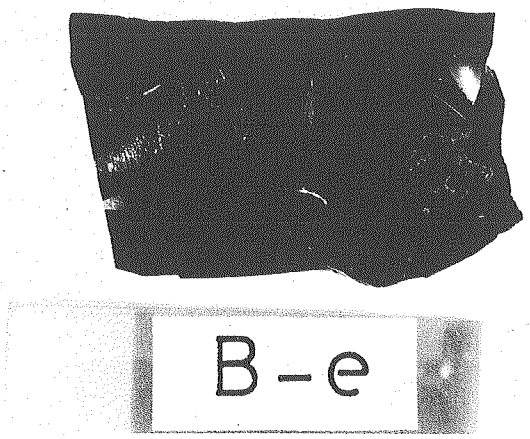
写真－8　浸出試験後の実スケールガラス上部面（浸出液との接触により茶色の変質層が生成した）



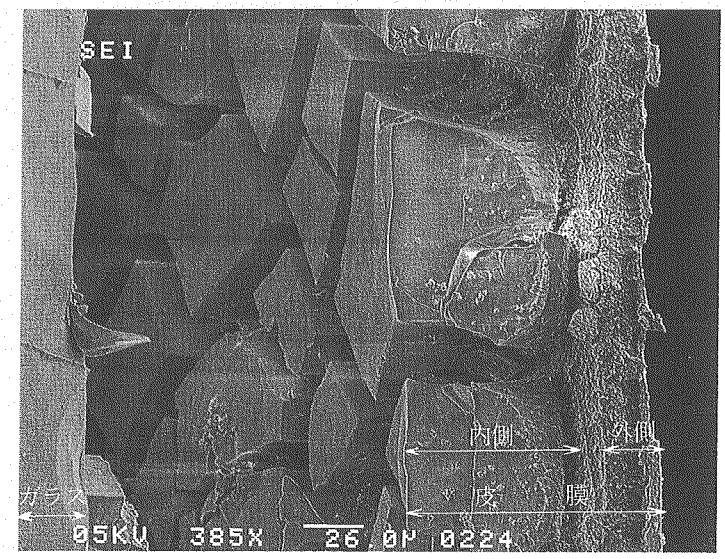
写真－9　実スケールガラスの切断面 (1)



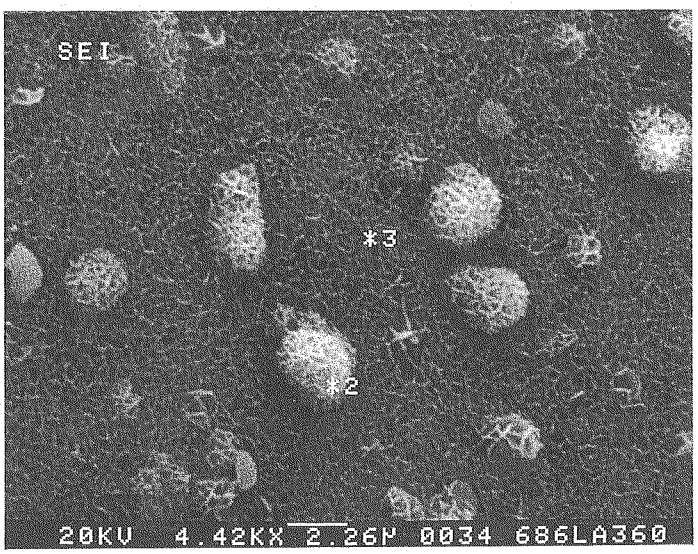
写真－10　実スケールガラスの切断面 (2)



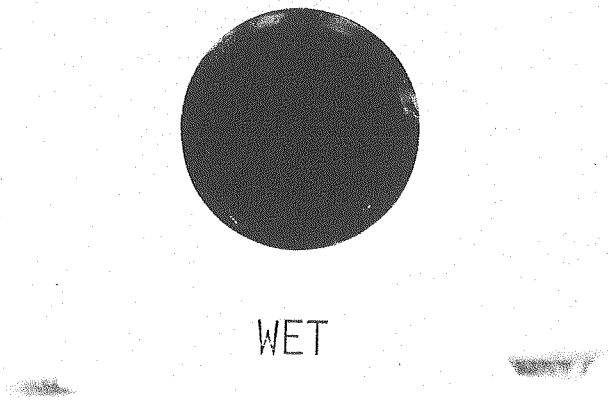
写真－11　実スケールガラスの内在クラック表面（表面には干渉色が認められる）



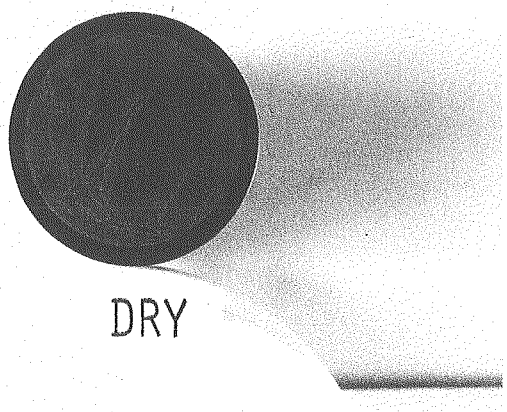
写真－12　実スケールガラス上部表面皮膜(写真－8)の断面（二次電子像）全体の皮膜厚さは80～110μm



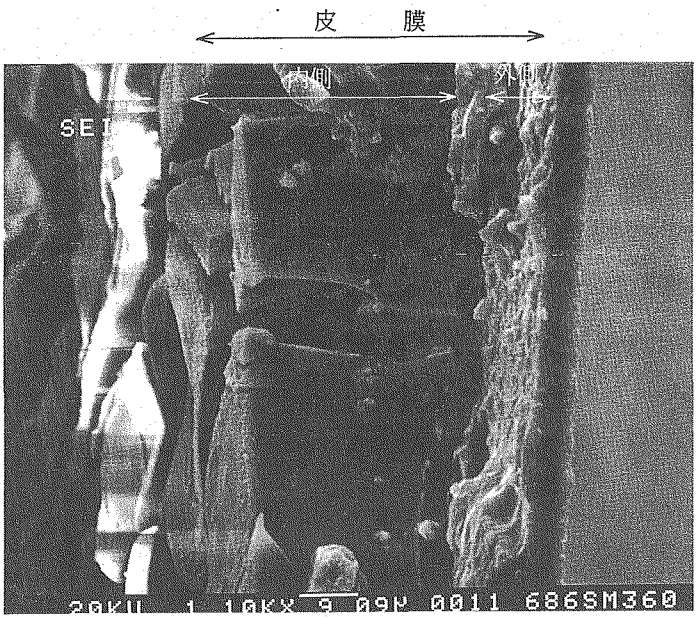
写真－13　実スケールガラス上部皮膜表面の析出物（二次電子像）



写真－14　浸出試験後のミニスケールガラス上部面（乾　燥　前）



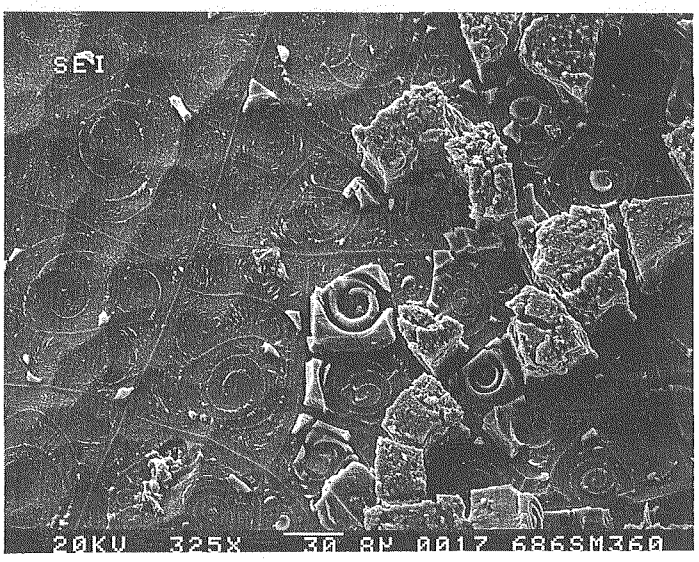
写真－15　浸出試験後のミニスケールガラス上部面（乾　燥　後）



写真－16

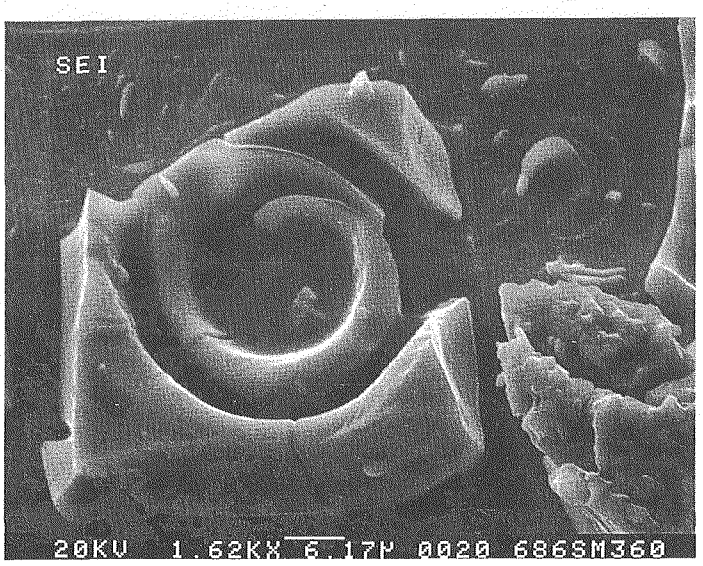
ミニスケールガラスの表面皮膜の断面（二次電子像）

全体の皮膜の厚さは約35μm



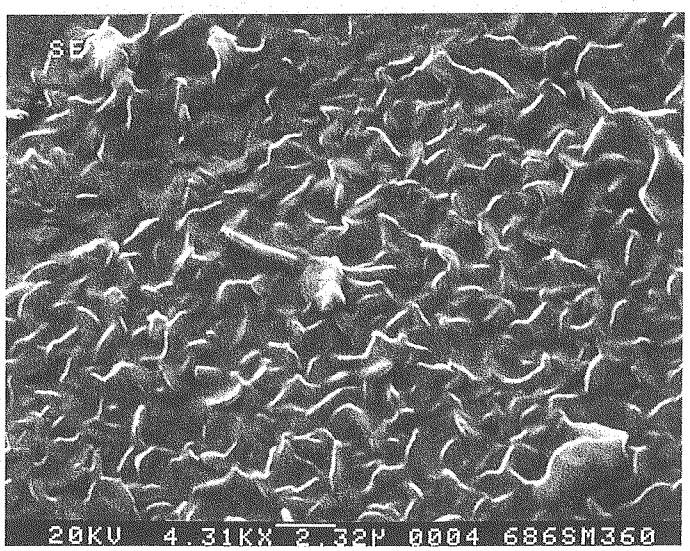
写真－17

ミニスケールガラスの内側皮膜（写真右側）とはがれた後のガラス表面（写真左側）（二次電子像）



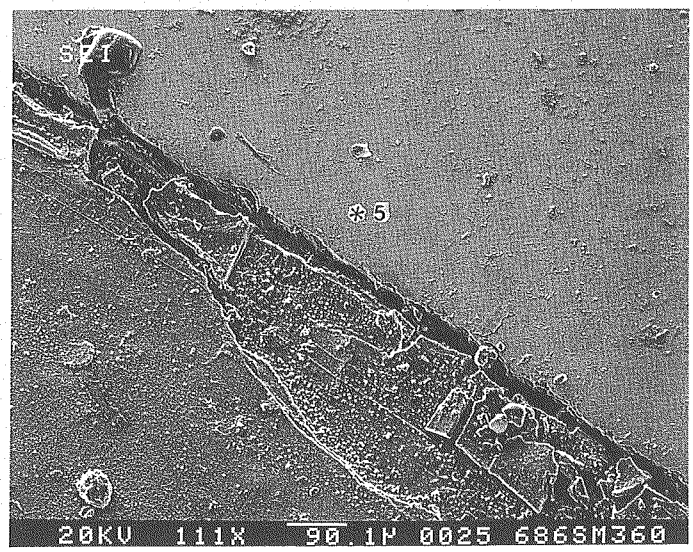
写真－18

写真－17のらせん形をした内側皮膜の拡大（二次電子像）



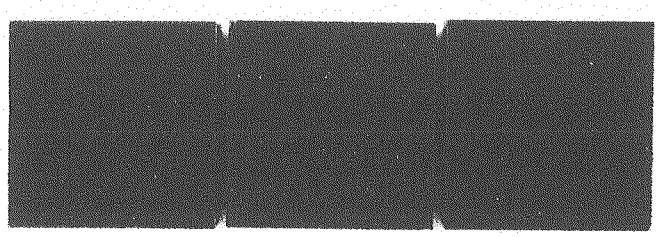
写真－19

ミニスケールガラス皮膜表面の析出物（二次電子像）



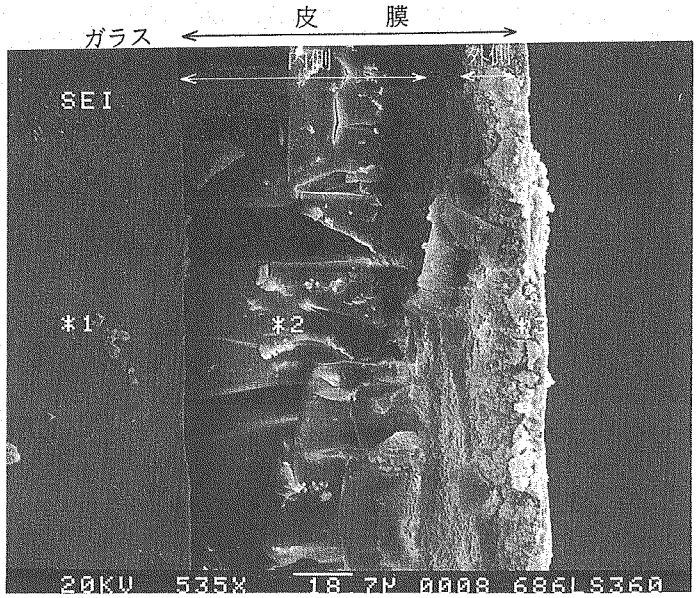
写真－20

ミニスケールガラスのキャニスタ（写真右上）とガラス（写真左下）の表面（二次電子像）

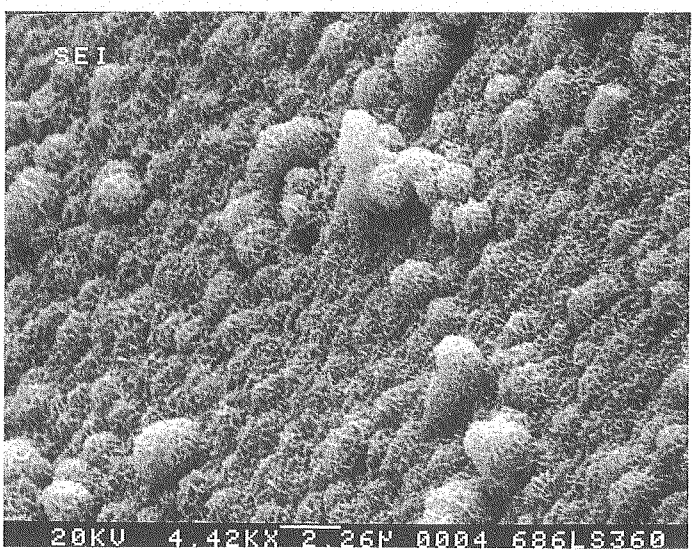


写真－21

実スケールに共存させた小型のガラスブロックの浸出後の表面３個（乾燥前）



写真－22　小型ガラスブロック表面皮膜の断面（二次電子像）



写真－23　小型ガラスブロックの皮膜表面の析出物