

本資料は 年 月 日付で登録区分、
変更する。
2001. 6. 6

[技術情報室]

実廃液ガラス固化体の α 加速試験(II) (動燃－原研共同研究)

物 性 評 價 試 験

1992年3月

動力炉・核燃料開発事業団
東 海 事 業 所

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大字村松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

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)
2001



実廃液ガラス固化体の α 加速試験（Ⅱ）（動燃－原研共同研究）
物性評価試験

実施責任者	佐々木憲明*	石川博久*
報告者	山田一夫*	北野光昭*
	清宮 弘*	黒羽光彦*
	齊藤誠美*	

要 旨

高レベル放射性廃液ガラス固化体の放射線に対する長期耐久性について知見を得るため、原研－動燃共同研究によるアルファ加速試験を実施した。

再処理工場の高レベル放射性廃液を使用して ^{244}Cm を添加したガラス固化体を作製し、アルファ線による放射線の影響を加速し、所定の経過年数に相当したガラス固化体の物性評価試験を行った。

試験に使用した ^{244}Cm 添加実ガラス固化体の成分分析の結果、 ^{244}Cm の濃度及びガラス組成はほぼ目標どおりであることが確認できた。

この試料を使用して所定の経過年数に相当したガラス固化体の物性評価試験を行った。光学顕微鏡及びEPMA観察の結果、加速年時で約1万1千年相当時においてもクラックの発生は見られなかった。また、約6千年及び1万1千年相当時における浸出試験により得られた浸出率はこれまで高レベル放射性物質研究施設において同条件で行った浸出試験結果と同オーダの値であった。

これらの結果から、高レベル放射性廃液ガラス固化体は約1万1千年相当時においてもガラス固化体の物性に著しい変化は見られず、放射線に対して長期間にわたり耐久性を有することが確認できた。

目 次

1. はじめに	1
2. ^{244}Cm 添加実ガラス固化体の製作及び受入れ	2
2.1 ^{244}Cm 添加実ガラス固化体の製作と試料の均一性	
2.2 ^{244}Cm 添加実ガラス固化体の輸送	
3. 試験方法	3
3.1 供試料	
3.2 試験方法	
3.2.1 光学顕微鏡観察	
3.2.2 EPMA観察	
3.2.3 X線回折測定	
3.2.4 示差熱測定	
3.2.5 成分分析	
3.2.6 浸出試験	
4. 試験結果	5
4.1 光学顕微鏡観察	
4.1.1 未研磨試料	
4.1.2 鏡面研磨試料	
4.2 EPMA観察	
4.3 X線回折測定	
4.4 示差熱測定	
4.5 成分分析	
4.6 浸出試験	
5. まとめ	9
6. 謝辞	10
7. 参考文献	11

表 リ ス ト

表-1	^{244}Cm 添加実ガラス固化体の製作条件	12
表-2	試験項目と目的	13
表-3	成分分析法	13
表-4	試験結果一覧表	14
表-5	ガラス中の析出物の定量分析結果	15
表-6	析出物（混合酸化物）のズペル推定計算	16
表-7	^{244}Cm 添加実ガラス固化体の放射能分析結果	17
表-8	^{244}Cm 添加実ガラス固化体の元素分析結果	18
表-9	^{244}Cm 添加ガラス浸出液中の規格化浸出量	19
表-10	^{244}Cm 添加ガラス浸出液のpH値	20

図 リ ス ト

図-1	試料調整フロー	21
図-2	^{244}Cm 添加実ガラスの試料番号と使用目的	22
図-3	X線回折測定結果	23
図-4	^{244}Cm 添加実ガラス固化体の浸出量	24
図-5	α 核種の規格化浸出量	25
図-6	γ 核種の規格化浸出量	26
図-7	Caの規格化浸出量	27

写 真 リ ス ト

写真-1	光学顕微鏡観察結果（未研磨）	28
写真-2	光学顕微鏡観察結果（研磨）	29
写真-3	ガラス基質部のEPMA観察写真	30
写真-4	析出物のEPMA観察写真	31
写真-5	析出物のEPMA観察写真	32

別添リスト

別添資料

図I	加速年時	33
表I	累積 α 崩壊個数と経過年数	34

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物中には半減期の非常に長いアクチニド元素が含まれており、それらの α 崩壊に伴う α 線及び反跳核が、この廃棄物を固化したガラスに対して、各種の放射線の中でも比較的大きな損傷を与える可能性が有ると考えられている。⁽¹⁾

従って、高レベル放射性廃液ガラス固化体の長期安定性を確認する上で、長半減期核種である α 核種の影響は重要な項目である。そこで、動燃－原研の共同研究として、ガラス固化体の α 線内部照射に対する長期耐久性について知見を得るため、実高レベル放射性廃液ガラス固化体に ^{244}Cm を添加したガラス固化体（以下、「 ^{244}Cm 添加実ガラス固化体」という。）を原研・廃棄物安全試験施設（以下、「WASTEF *」という。）で作製し、CPF** 及び WASTEF 双方でガラス固化体の評価試験を実施した。

本報告書は、CPFにおいて ^{244}Cm 添加実ガラス固化体の評価試験を実施した結果をまとめたものである。

なお、最終的には CPF 及び WASTEF で行った試験の結果を合わせ、別の報告書としてまとめる予定である。

* WASTEF (Waste Safety Testing Facility)

** CPF (Chemical Processing Facility)

2. ^{244}Cm 添加実ガラス固化体の製作及び受入れ

2.1 ^{244}Cm 添加実ガラス固化体の製作と試料の均一性

本試験に使用した ^{244}Cm 添加実ガラス固化体は、再処理工場高放射性廃液貯蔵場の272-V81 貯蔵槽の高レベル放射性廃液***を使用し、WASTEFの「ガラス固化体作製装置」で作製されたTVF仕様実ガラス固化体(88.822g)に $^{244}\text{CmO}_2$ (0.347g)を混合し、1988年9月9日に白金製るつぼで再溶融、固化されたものである⁽²⁾。図-1に試料調製フローを、表-1に ^{244}Cm 添加実ガラス固化体の製作条件を示す。(試料の製作についての詳細は、原研資料JARI-memo 02-336を参照のこと。)

作製された試料は、WASTEFにおいて密度、発熱量、 α -トラジオグラフィによって、 α 加速実験を遂行する上で固化体試料中の ^{244}Cm は十分均一に分布していると確認されている⁽²⁾。

2.2 ^{244}Cm 添加実ガラス固化体の輸送

^{244}Cm 添加実ガラス固化体の原研から動燃への輸送は、PMOX-2型輸送容器を用いて行った。輸送は、1990年6月28日と7月6日の2回実施し、合計12個(直径 $\phi 14\text{mm}$ 、厚さ2mm、白金枠付)の ^{244}Cm 添加実ガラス固化体試料をCPFに受け入れた。

*** 1987年12月24日に、東海 再処理工場より、WASTEFに輸送

3. 試験方法

3.1 供試料

受け入れた ^{244}Cm 添加実ガラス固化体をるっぽ低部より $\alpha-1$, $\alpha-2 \sim \alpha-12$ とナンバリングし各試験に使用した（図-2に ^{244}Cm 添加ガラスの試料番号と使用目的を示す）。

試料は、ガラス部で直径14mm×厚さ2mm、周囲に0.25mmの白金枠がついている状態で使用した。

3.2 試験方法

^{244}Cm 添加実ガラス固化体の物性評価を行うために光学顕微鏡観察、EPMA観察、X線回折測定、示差熱測定(DTA)、成分分析、浸出試験を実施した。表-2に試験項目と目的を示す。

各試験の条件と方法を以下に示す。

3.2.1 光学顕微鏡観察

ニコン社製放射線顕微鏡（遮蔽型光学顕微鏡）を使用し、偏光フィルターを用いて、精密切断後の試料及び表面を鏡面研磨した試料を観察した。

表面を鏡面研磨した試料についてはEPMA観察、X線回折測定を実施した。

3.2.2 EPMA観察

光学顕微鏡観察を行った後の鏡面研磨試料について、観察を行った。表面のコーティングにはカーボンを使用した。

日本電子社製 JRXA503型を使用し、二次電子像、組成像を観察した他、X線面分析、定性・定量分析を行った。

3.2.3 X線回折測定

光学顕微鏡観察を行った後の鏡面研磨試料について、X線回折測定を行った。測定条件は、管電圧50kV、管電流20mA、スキャンスピード0.5deg/minである。

測定には、理学社製のRAD-Bシステムを使用した。

3.2.4 示差熱測定(DTA)

測定試料として固体約0.2gと約0.3g及び粉体0.36gを調整した。基準物質にはアルミニウム（ $\phi 10 \times 4\text{mm}$ 固体, 0.3g 粉体）を使用し、昇温速度10°C/min、最高温度800°Cとして測定した。

測定には、真空理工社製の遠隔操作型示差熱分析装置を使用した。

3.2.5 成分分析

ガラス固化体約0.4gを粉碎し、アルカリ溶融して α 核種、 γ 核種及び元素分析を行った（表-3に成分分析方法を示す）。

3.2.6 浸出試験

精密切断後の試料を用いてMCC-1に準じた静的浸出試験を行った。

（試料表面の研磨は実施していない。）

以下に試験条件を示す。

- ① 浸出温度 90 °C
- ② 浸出液組成 二段蒸留水
- ③ S A/V 0.1 cm⁻¹
- ④ 浸出容器 ステンレス製容器（内面金メッキ）
- ⑤ 浸出時間 28日間及び91日間
- ⑥ 試料形状 $\phi 14 \times 2\text{mm}$ (ガラス実寸法) 白金枠付

評価方法

(1) 単位面積あたりの重量減少量 : WL (g/cm²)

$$WL = (W_0 - W) / SA$$

W_0 : 浸出前の試料重量 (g)

W : 浸出後の試料重量 (g)

SA : 試料の幾何学的表面積 (cm²)

(2) 核種・元素の規格化浸出量

α γ 核種

$$\text{規格化浸出量} = \frac{\text{浸出液中の濃度(Bq/ml)} \times \text{浸出液量(ml)}}{(\text{g/cm}^2) \quad \text{固化体中の重量含有量(Bq/g)} \times \text{ガラス表面積(cm}^2)}$$

元素

$$\text{規格化浸出量} = \frac{\text{浸出液中の濃度(g/ml)} \times \text{浸出液量(ml)}}{(\text{g/cm}^2) \quad \text{固化体中の重量含有率(g/g)} \times \text{ガラス表面積(cm}^2)}$$

4. 試験結果

各試験、実施日及び結果を表-4試験結果一覧表にまとめて示した。以下に各試験ごとの結果について述べる。

4.1 光学顕微鏡観察

4.1.1 未研磨試料（精密切断後）

平成2年7月16日（加速年時6400年）に観察した結果、試料の外観は、写真-1に示すとおり黒色をしており変色やひび等は見られず健全なガラスであった。ボイド及び析出物と思われるものが見られたが未研磨の為判断する事が困難であった。

同じ試料を平成3年2月1日（加速年時14000年）に再観察した結果、変化は無かった。

4.1.2 鏡面研磨試料

平成2年9月13日（加速年時7500年）に観察した結果、試料の外観は、黒色をしており微小なボイドが見られたが変色やひび等は見られず健全なガラスであった。

析出物は、試料全体に点在しており、球状で白色光沢したものと角状で灰色をしたものの二種類が観察された。析出物は、密になっている部分と疎になっている部分が見られた。これらの観察結果は、従来のガラスと同様であった（観察結果を写真-2 光学顕微鏡観察結果に示す）。

同じ試料を平成3年2月1日（加速年時14000年）に再観察した結果、変化は見られなかった。

4.2 EPMA観察

平成2年10月8日（加速年時8500年）にEPMA観察を行った。

ガラス基質部は、ガラス成分のSi, Al, 等が均一に分布していた（観察結果を写真-3ガラス基質部のEPMA観察写真に示す）。

ガラス基質部を高倍率（×1000）で二次電子像観察した結果、ひび等は見られず健全なガラスであった。

光学顕微鏡で確認された析出物について構成元素の確認を行った。

球状で白色光沢をした析出物は、従来CPPで製作されたガラス固化体中に析出したものと同様であった。析出物の主成分は白金族元素であり、その他にTeが確認された（写真-4析出物のEPMA観察結果とX線面分析の結果を示す）。

定量分析した結果、代表的な白金族元素の析出物は、Ru:Pd:Rhが1:1:0.3の重量比のものと、Ru:Pd:Rh:Teが0.1:1:0.1:0.5の重量比のものと2種類あることが分かった（表-5に定量分析結果を示す）。

角状で灰色をした析出物はCr, Fe, Ni, Zn, Oで構成されており、表-5に示す定量分析の結果から組成比は、Cr>Zn>Ni>Feの順でありCrを主成分としていることが確認できた。

4.3章に述べるX線回折測定結果と本定量分析結果からスピネルと推定し、組成比から計算すると $Zn^{+2}Cr^{+3}_2O_4$ と $Ni^{+2}Cr^{+3}_2O_4$ と $Fe^{+2}Fe^{+3}_2O_4$ とに分配できる。このことから、角状で灰色の析出物はCr, Fe, Ni, Zn, のスピネルであると考えられる。

スピネルの混合割合は、 $Zn^{+2}Cr^{+3}_2O_4$:60%， $Ni^{+2}Cr^{+3}_2O_4$:34%， $Fe^{+2}Fe^{+3}_2O_4$:6%であると推定される（表-6に析出物のスピネル推定計算の結果を示す）。

スピネルの析出物は試料全体に点在していた。写真-5にガラス基質部とスピネルの析出物のX線面分析結果を示す。

ガラス全体に対する析出物の分布状態の印象としては、数ミロン程度のCr等のスピネル析出物が全体に分布しており、白金族元素の析出物は従来の固化体に比べ少ないと感じられた。

ガラス全体として析出物が比較的多いが、従来製作してきた固化体と同様であると判断できる。

同じ試料を平成3年2月6日（加速年時14000年）に再観察した結果、変化は無かった。

4.3 X線回折測定

平成2年10月8日（加速年時7500年）にX線回折測定を行った。

キュリウム及び白金族元素の回折線は確認されず $NiCr_2O_4$ または $(Fe, Mg)(Cr, Fe)_2O_4$ のスピネルの回折線が確認された（図-3にX線回折測定結果を示す）。

この他に $ZnCr_2O_4$ や Fe_3O_4 などのスピネルの可能性が考えられるが、スピネルの回折線は各スピネルともに接近している為、断定することは困難であった。

EPMAの観察結果を参考に考えると $NiCr_2O_4$ 、 $ZnCr_2O_4$ 、 Fe_3O_4 の可能性が高い。

4.4 示差熱測定

平成2年10月30日（加速年時9500年）に示差熱測定を行った。

固体試料(0.2g, 0.3g)はDTA曲線上に熱特性を示すピークは見られず、転移点及び屈伏点とも確認することはできなかった。また、粉体試料(0.36g)ではピークらしきものは見られたが転移点を確認することはできなかった。

さらに、特異な温度上昇は見られなかった。

4.5 成分分析

^{244}Cm の濃度は、添加量からの計算値($1.0 \times 10^{10} \text{Bq/g}$, 1988年9月2日)とCPFで行った分析値(1990年10月23日から1988年9月2日に補正した値 $1.0 \pm 0.1 \times 10^{10} \text{Bq/g}$)は良く一致した。添加量は計算どおり添加されていることが確認できた。

$^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ の濃度は、CPFで同廃液を使用し製作したTVF仕様ガラス固化体である10ランガラス固化体より1桁程度高い値であった(表-7に放射能分析結果を示す)。これは、添加した ^{244}Cm が製造してから約20年経過しているので ^{244}Cm から α 崩壊により生成した ^{240}Pu 等、添加した ^{244}Cm に含まれていたPuによるものと考えられる。 γ 核種濃度については、10ランガラス固化体の分析値とほぼ同程度の値であった。

表-8に示す元素分析の結果からNiの濃度が10ランガラス固化体より1桁程度高い値であった。また、Crの濃度も10ランガラス固化体より約6倍程度高い値であった。これは、WASTEFのガラス溶融ルツボがIncone1600*を使用しているために、その主成分であるNi、Crが溶解したものと考えられる。Crがガラス中に0.5%以上入ると酸化クロムの析出が生じやすいことが一般的に知られている⁽³⁾が ^{244}Cm 添加実ガラス固化体はCrの含有量が0.5~0.7%であった(表-8の元素分析結果を参照)ため、この影響でCr等のスピネルが析出したと考えられる。Ni、Cr以外の元素については、10ランガラス固化体の分析値とほぼ同程度の値であった。

(* : Incone1600, Ni=72%, Cr=14~17%, Fe=6~10%)

4.6 浸出試験

加速年時約6000年相当時、約11000年相当時に浸出試験を実施した。

試験結果を以下に示す。

加速年時 (年)	浸出期間 (日)	浸出前重量 (g)	浸出後の重量 (g)	表面積 (cm ²)	SA/V (cm ⁻¹)	重量減少量 (g/cm ²)
約6000年	28	1.3224	1.3162	3.08	0.1	2.01×10^{-3}
約6000年	28	1.2182	1.2131	3.08	0.1	1.66×10^{-3}
約6000年	91	1.2732	1.2667	3.08	0.1	2.11×10^{-3}
約6000年	91	1.2872	1.2790	3.08	0.1	2.66×10^{-3}
<hr/>						
約11000年	28	1.2205	1.2129	3.08	0.1	2.47×10^{-3}
約11000年	28	1.3478	1.3391	3.08	0.1	2.82×10^{-3}
約11000年	91	1.3526	1.3441	3.08	0.1	2.76×10^{-3}
約11000年	91	1.2582	1.2485	3.08	0.1	3.15×10^{-3}

^{244}Cm 添加実ガラス固化体(TVF仕様)の重量減少量は、CPFで製作した TVF仕様のガラス固化体の重量減少量と同オーダーの値と考えられる(図-4に ^{244}Cm 添加実ガラス固化体の浸出量を示す)。

α 核種、 γ 核種、元素の規格化浸出量を求めた。各核種の浸出傾向について以下に述べる。

α 核種はガラスの重量減少量に比べ1桁低くなる傾向を示した(表-9、図-5参照)。

^{240}Pu 、 ^{241}Am の規格化浸出量は、CPFで製作した TVF仕様ガラス固化体の規格化浸出量とほぼ同オーダーの値であった。

^{244}Cm と ^{241}Am はほぼ同様な挙動を示すと考えられていたが、今回の試験では、 ^{244}Cm は加速年時約6000年及び約11000年において1桁低い値であった。

γ 核種 ^{134}Ce 、 ^{137}Ce の規格化浸出量は重量減少量とほぼ同程度の値であり CPFで製作した TVF仕様ガラス固化体の規格化浸出量とほぼ同オーダーの値であった。(表-9、図-6参照)。

Caの規格化浸出量は重量減少量とほぼ同程度の値であり CPFで製作した TVF仕様ガラス固化体の規格化浸出量とほぼ同オーダーの値であった(表-9、図-7参照)。

浸出液のpH濃度を測定した結果、約6000年相当時で8.5～8.7、約11000年相当時で8.1～9.0の値であった(表-10にpH値を示す)。0年相当時と比較するとやや高い値を示していた。これは重量減少量が0年相当時と比較してやや高い値であることから、溶出したガラス成分による影響と考えられる。

5. ま と め

- (1) 成分分析の結果, ^{244}Cm の濃度およびガラス組成はほぼ目標どおりであった。
- (2) 光学顕微鏡観察, EPMA観察を実施した結果, α 崩壊個数で約6000年相当時及び14000年相当時においてもクラックの発生等の変化は見られなかった。
- (3) α 崩壊個数で約6000年相当時及び11000年相当時における浸出試験 (90°C, 28及び91Day) の結果は, それぞれ平均で $1.84 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ (28Day), $2.39 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ (91Day) 及び $2.65 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ (28Day), $2.96 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ (91Day) であった。この値は, これまで CPF で製作してきた高レベル放射性廃液ガラス固化体の同条件での浸出量 (28Day) $5.91 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ ~ $2.08 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ と同オーダーの値であった。

以上の結果から, 高放射性廃液ガラス固化体は約1万年相当時においても物性に著しい変化は見られず, 放射線に対して長期にわたり耐久性を有することが確認できた。

6. 謝 辞

^{244}Cm 添加実ガラス固化体の物性評価を行うにあたり再処理技術開発部 プロセス・分析開発室、研究施設管理課の皆様の他、多数の方々の御協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

7. 参考文献

- (1) W. J. Weber, "Radiation Effects in Nuclear Waste Glass", Nucl. Instruments and Method in Physics Research, B32, 471 (1988)
- (2) 馬場 他, 「実廃液ガラス固化体の α 加速試験 (I)
— α 加速試験試料の製作—」
JAERI-memo 02-336 (1990年10月)
- (3) ガラスハンドブック 1981年 8月1日 第4刷

表-1 ^{244}Cm 添加実ガラス固化体の製作条件

実ガラス固化体		
TVF仕様	調整組成	使用廃液
成 分	組 成 (wt%)	再処理工場HAW施設 272-V31 貯槽 10 ℥
S i O ₂	46.7	使用フリット
B ₂ O ₃	14.3	P F 7 9 8
A l ₂ O ₃	5.0	
L i ₂ O	3.0	
C a O	3.0	溶融方法及び温度
Z n O	3.0	
N a ₂ O	9.6	WASTEF 内No.2ネットセル内「ガラス 固化体作製装置」 (インコネル 600 容器使用)
F P	9.8	
アチニド	2.4	1200°Cで2時間溶融
その他	3.2	600°Cまで急冷後, 2時間保持後20°C/hr で除冷
合 計	100.0	
^{244}Cm 添加実ガラス固化体		
調整組成(推定値)	^{244}Cm 添加方法	
成 分	組 成 (wt%)	実ガラス固化体を粉碎しCmO ₂ 粉末を添加混合して白金るつぼで再溶融 粒度調整 <100mesh ボールミル混合
S i O ₂	46.3	
B ₂ O ₃	14.2	
A l ₂ O ₃	4.9	^{244}Cm 添加量および月日
L i ₂ O	3.0	10 G B q (g/g-glass) 1988年9月9日
C a O	3.0	
Z n O	3.0	
N a ₂ O	9.5	
F P	9.7	溶融方法及び温度
アチニド	2.4	
$^{244}\text{CmO}_2$	0.4	白金るつぼ4本に分割, それぞれ別々に溶融, 固化
$^{240}\text{PuO}_2$	0.4	1000°Cで1.5時間 予備加熱
その他	3.2	600°Cまで急冷 1200°Cで2時間溶融 600°Cまで急冷後, 2時間保持後20°C/hr で除冷
合 計	100.0	

表-2 試験項目と目的

試験項目	目的
光学顕微鏡観察	ガラスの健全性・析出物の確認
EPMA観察	ガラスの健全性・析出物の確認 ガラスの生地部・析出物の定性 ガラス中の析出物の定量分析
X線回折測定	結晶の同定
示差熱測定	熱特性温度の確認
成分分析	ガラス組成の確認及び放射性核種濃度の確認
浸出試験	ガラスの化学的耐久性の確認

表-3 成分分析法

分析成分	分析方法
α 核種	α 波高分析法
γ 核種	γ 波高分析法
元素	直流アークプラズマ発光分光法(DCP)

表-4 試験結果一覧表

試験項目	試験実施日	試験結果
1. 光学顕微鏡観察		
1.1未研磨試料	H2年 7月16日	<ul style="list-style-type: none"> ・黒色、変色等無し ・微小ボイドらしきもの有り ・白色光沢のある析出物有り ・ひび等は無し
1.2鏡面研磨試料	H2年 9月13日	<ul style="list-style-type: none"> ・黒色、変色等無し ・微小なボイド有り ・析出物有り タイプ1 …… 角状で灰色している析出物 タイプ2 …… 球状で白色光沢している析出物 ・ひび等は無し
2. EPMA観察	H2年10月～11月	<ul style="list-style-type: none"> ・ガラス基質部 …… Si, Al, Naが均一に分布 ・析出物 タイプ1 …… Cr, Fe, Ni, Zn の混合析出物 タイプ2 …… Ru, Rh, Pd, Te の混合析出物 ・ひび等は無し ・Niの量がこれまでのガラス固化体よりかなり多い ・Cmの析出物は無し
EPMA再観察 (SEM観察)	H3年 2月 6日	<ul style="list-style-type: none"> ・H2年10月の観察結果と比較して顕著な差は無かった
3. X線回折測定	H2年 9月14日	<ul style="list-style-type: none"> ・NiCr₂O₄のピークが確認された
4. 示差熱測定	H2年10月30日	<ul style="list-style-type: none"> ・転移点の確認はできなかった
5. 成分分析	H2年11月	<ul style="list-style-type: none"> ・²⁴⁴Cmの濃度は添加量からの計算値とほぼ一致した ・Puの量がこれまでのガラス固化体* より1桁程度高い ・Niの量がこれまでのガラス固化体* より1桁程度高い ・Crの量がこれまでのガラス固化体* より5～7倍程度高い (*CPFで製作したTVP仕様ガラス固化体)
6. 浸出試験	-----	<p>----- M C C - 1 法に準拠して実施した (静的浸出試験)</p> <ul style="list-style-type: none"> ①浸出温度 …… 90°C ②浸出液組成 …… 二段蒸留水 ③S A / V …… 0.1 cm⁻¹ ④浸出容器 …… ステンレス製容器(内面金メッキ) ⑤浸出時間 …… 28日間及び91日間 ⑥試料形状 …… φ14×2mm 白金枠付
6.1 6000年相当時	H2年 7月 5日～	<ul style="list-style-type: none"> ・28日間の重量減少量(g/cm²) 2.01×10^{-3} (g/cm²) , 1.66×10^{-3} (g/cm²) ・91日間の重量減少量(g/cm²) 2.11×10^{-3} (g/cm²) , 2.66×10^{-3} (g/cm²)
6.2 11000年相当時	H2年12月12日～	<ul style="list-style-type: none"> ・28日間の重量減少量(g/cm²) 2.82×10^{-3} (g/cm²) , 2.47×10^{-3} (g/cm²) ・91日間の重量減少量(g/cm²) 2.76×10^{-3} (g/cm²) , 3.15×10^{-3} (g/cm²)

表-5 ガラス中の析出物の定量分析結果

分析条件						
析出物をZAF法を用いて定量分析した結果を示す。 分析点を①～⑦と設定した。これは、組成像及びX線像による面分析の結果から組成の異なる点を選び分析した。 分析元素は、定性分析で確認されたもの(O, Cr, Fe, Ni, Zn, Ru, Rh, Pd, Te)について行った。						
スピネル系 (wt %)					測定箇所	
元素	分析点	①	②	③	平均	重量比
Cr	①	36.8	36.5	36.5	36.6	1. 0
Fe	②	2.3	2.3	2.1	2.2	0. 1
Ni	③	8.4	8.2	8.2	8.3	0. 2
Zn	④	13.1	13.2	13.0	13.1	0. 4
O	⑤	34.2	34.6	35.0	34.6	0. 9
合計		94.8	94.8	94.8	94.8	

白金族系(その1) (wt %)					測定箇所
元素	分析点	④	⑤	平均	重量比
O	④	7.3	7.8	7.6	0. 2
Ru	⑤	43.2	45.8	44.5	1. 0
Rh	⑥	12.0	11.5	11.8	0. 3
Pd	⑦	44.8	42.7	43.8	1. 0
Te		0.4	0.4	0.4	(0.01)
合計		107.7	108.2	108.1	

白金族系(その2) (wt %)					測定箇所
元素	分析点	⑥	⑦	平均	重量比
O	⑥	12.7	11.6	12.2	0. 2
Ru	⑦	4.1	3.9	4.0	0. 1
Rh	⑧	5.0	4.8	4.9	0. 1
Pd	⑨	66.0	65.8	65.9	1. 0
Te		33.5	33.7	33.6	0. 5
合計		121.3	119.8	120.6	

表-6 析出物（混合酸化物）のスピネル推定計算

元素名	重量比	質量数	原子数比 重量比 質量数	SPINEL XY_2O_4 $Zn^{+2}Cr^{+3}_2O_4$	SPINEL XY_2O_4 $Ni^{+2}Cr^{+3}_2O_4$	MAGNETITE XY_2O_4 $Fe^{+2}Fe^{+3}_2O_4$
Cr ⁺³	1.0	52	0.0192	0.0192 - 0.0122 = 0.007	0.007 - 0.0068 = 0	
Fe ⁺² Fe ⁺³	0.1	55.85	0.0018			0.0006 × 3 = 0.0018 0.0018 - 0.0018 = 0
Ni ⁺²	0.2	58.69	0.0034		0.0034 / 0	
Zn ⁺²	0.4	65.39	0.0061	0.0061 / 0		

〔補足〕

$ZnCr_2O_4$ $Zn=0.0061$ と $Cr=0.0122(0.0061 \times 2)$ が析出物（混合酸化物）となる。Crの残り0.007となる。

$NiCr_2O_4$ $Ni=0.0034$ と $Cr=0.0068(0.0034 \times 2)$ が析出物（混合酸化物）となる。CrとNiの残りはほぼ0となる。

Fe_3O_4 $Fe^{+2}=0.0006$ と $Fe^{+3}=0.0018$ が析出物（混合酸化物）となる。Feの残りは0となる。

∴ 混合酸化物は、 $ZnCr_2O_4$ ， $NiCr_2O_4$ ， Fe_3O_4 の形のスピネルであると考えられる。

混合割合は、 $ZnCr_2O_4=60\%$ ， $NiCr_2O_4=34\%$ ， $Fe_3O_4=6\%$ であることが計算より求められた。

表-7 ^{244}Cm 添加実ガラス固化体の放射能分析結果 (単位Bq/g)

核種	固化体下部 (α -1)	固化体中部 (α -5)	平均値	10ランガラス **
$^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$	3.3×10^7	3.3×10^7	3.3×10^7	1.2×10^6
$^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am}$	1.1×10^8	7.5×10^7	9.3×10^7	7.4×10^7
^{244}Cm	9.5×10^9	* 9.6×10^9	9.5×10^9	* 6.7×10^7
T- α	9.6×10^9	* 9.7×10^9	9.6×10^9	* 1.4×10^8
^{134}Cs	2.7×10^8	* 2.6×10^8	2.7×10^8	* 2.4×10^8
^{137}Cs	3.6×10^9	* 3.4×10^9	3.5×10^9	* 3.4×10^9
^{144}Ce	7.5×10^7	* 6.8×10^7	7.2×10^7	* 6.6×10^7
^{154}Eu	1.2×10^8	* 1.3×10^8	1.3×10^8	* 1.6×10^8
^{155}Eu	5.9×10^7	* 6.7×10^7	6.3×10^7	* 2.6×10^7
T- γ	4.2×10^9	* 3.9×10^9	4.0×10^9	* 3.9×10^9

CPFにおける分析値

 Cm 添加ガラス分析日H2年10月23日 (α -1) H3年 2月17日 (α -5)

10ランガラス分析日

S62年 7月

*: 減衰補正を行った値

$$N = N_0 (1/2)^{t/T}$$

t = 減衰期間 H2年10月23日に分析値を減衰補正

T = 半減期

** : CPFで製作した TVF仕様ガラス固化体

表-8 ^{244}Cm 添加実ガラス固化体の元素分析結果 (単位wt%)

元 素	固化体下部 (α -1)	固化体中部 (α -5)	平均値	10ランガラス **
B a	0. 3	0. 4	0. 4	—
C a	2. 5	1. 6	2. 1	2. 5
C e	0. 4	0. 4	0. 4	0. 6
C r	0. 5	0. 7	0. 6	0. 1
F e	1. 0	2. 0	1. 5	1. 5
L a	0. 1	0. 5	0. 3	0. 4
L i	0. 9	0. 7	0. 8	1. 4
N d	0. 6	0. 5	0. 6	1. 0
N i	2. 1	1. 7	1. 9	0. 2
S m	0. 1	0. 1	0. 1	0. 3
S r	0. 2	0. 1	0. 2	0. 2

CPFにおける分析値

* : CPFで製作したTVF仕様ガラス固化体

— : 未分析

表-9 ^{244}Cm 添加実ガラス浸出液中の規格化浸出量

核種名 & 元素名	規格化浸出量 (g/cm ³)									
	0年相当 *		6000年相当				11000年相当			
	28日間	91日間	28日間 (α -1)	28日間 (α -2)	91日間 (α -3)	91日間 (α -4)	28日間 (α -5)	28日間 (α -6)	91日間 (α -7)	91日間 (α -8)
^{238}Pu ^{240}Pu	6.0×10^{-5} 1.1×10^{-4}	2.9×10^{-4} 5.3×10^{-4} 3.7×10^{-4}	1.8×10^{-4}	1.2×10^{-4}	1.4×10^{-4}	1.4×10^{-4}	2.0×10^{-4}	2.7×10^{-4}	2.1×10^{-4}	3.1×10^{-4}
^{241}Am	1.5×10^{-5} 2.8×10^{-5}	1.6×10^{-4} 2.1×10^{-4} 1.7×10^{-4}	2.0×10^{-5}	1.5×10^{-5}	2.5×10^{-5}	2.0×10^{-5}	2.2×10^{-5}	2.9×10^{-5}	8.9×10^{-6}	1.7×10^{-4}
^{244}Cm	1.5×10^{-5} 2.9×10^{-5}	1.6×10^{-4} 2.1×10^{-4} 1.6×10^{-4}	2.5×10^{-6}	1.5×10^{-6}	1.4×10^{-5}	9.7×10^{-6}	1.8×10^{-6}	1.5×10^{-6}	7.7×10^{-6}	6.4×10^{-6}
^{134}Cs	1.0×10^{-3} 9.1×10^{-4} 8.5×10^{-4}	1.1×10^{-3} 1.2×10^{-3} 1.1×10^{-3}	3.6×10^{-3}	2.9×10^{-3}	3.4×10^{-3}	3.1×10^{-3}	3.5×10^{-3}	3.3×10^{-3}	4.0×10^{-3}	4.2×10^{-3}
^{137}Cs	9.0×10^{-4} 8.6×10^{-4} 7.6×10^{-4}	1.1×10^{-3} 1.2×10^{-3} 1.2×10^{-3}	3.7×10^{-3}	2.9×10^{-3}	3.4×10^{-3}	3.1×10^{-3}	3.5×10^{-3}	3.4×10^{-3}	4.0×10^{-3}	4.1×10^{-3}
Ca	7.5×10^{-4} 5.6×10^{-4}	3.1×10^{-3} 3.4×10^{-3} 1.3×10^{-3}	2.4×10^{-3}	1.8×10^{-3}	3.1×10^{-3}	2.5×10^{-3}	4.1×10^{-3}	2.9×10^{-3}	3.1×10^{-3}	3.3×10^{-3}

* : CPFで製作した TVF仕様ガラス固化体 (10ランガラス)
各加速年時ごとに減衰補正を行った

表-10 ^{244}Cm 添加実ガラス浸出液のpH値

	0年相当*		6000年相当		11000年相当	
浸出期	28日間	91日間	28日間 (α -1) (α -2)	91日間 (α -3) (α -4)	28日間 (α -5) (α -6)	91日間 (α -7) (α -8)
pH	7.7	7.7	8.5	8.5	8.8	8.2
	8.1	8.0	8.5	8.7	9.0	8.1

* : CPFで製作したTVF仕様ガラス固化体(10ランガラス)

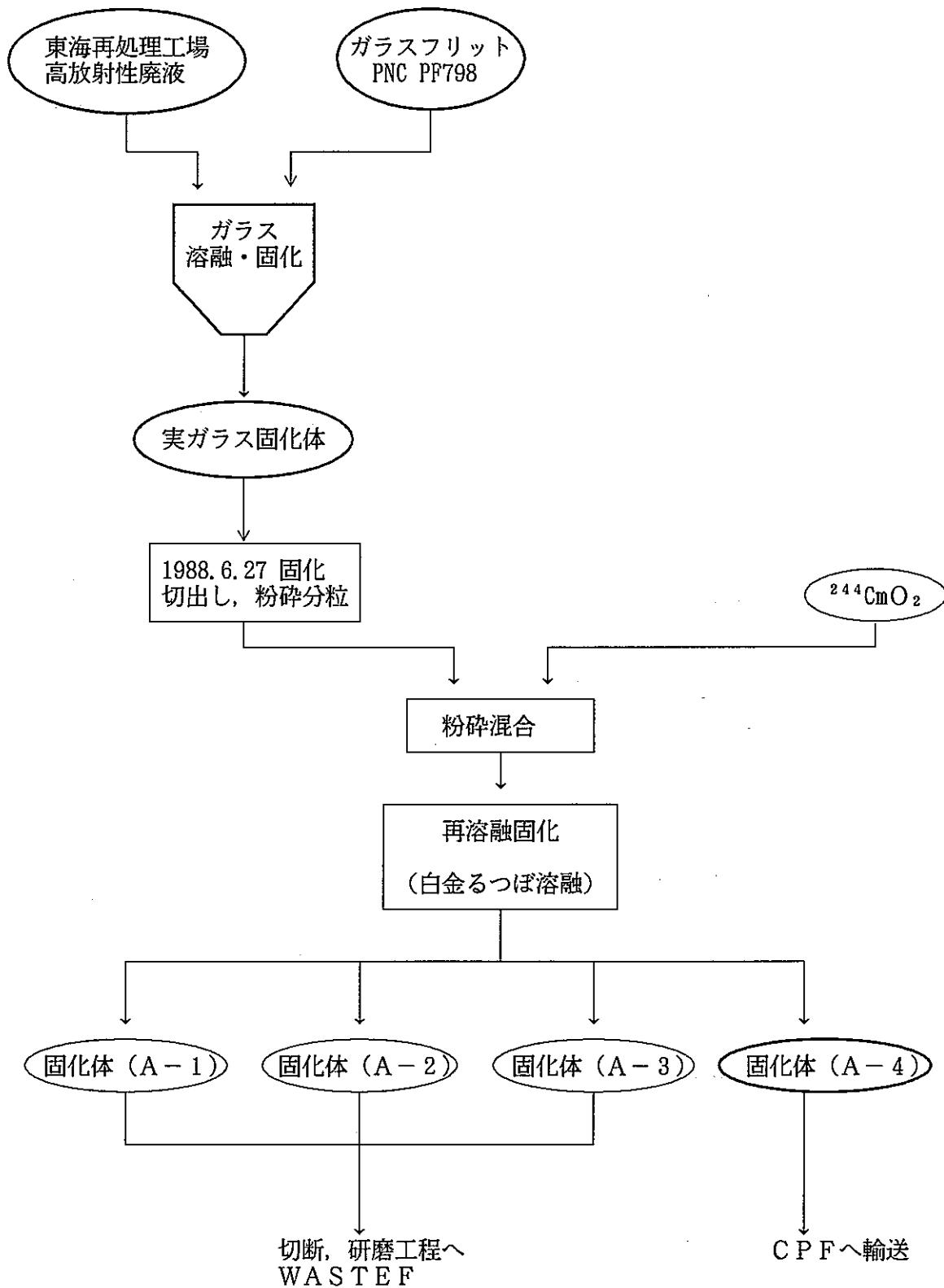
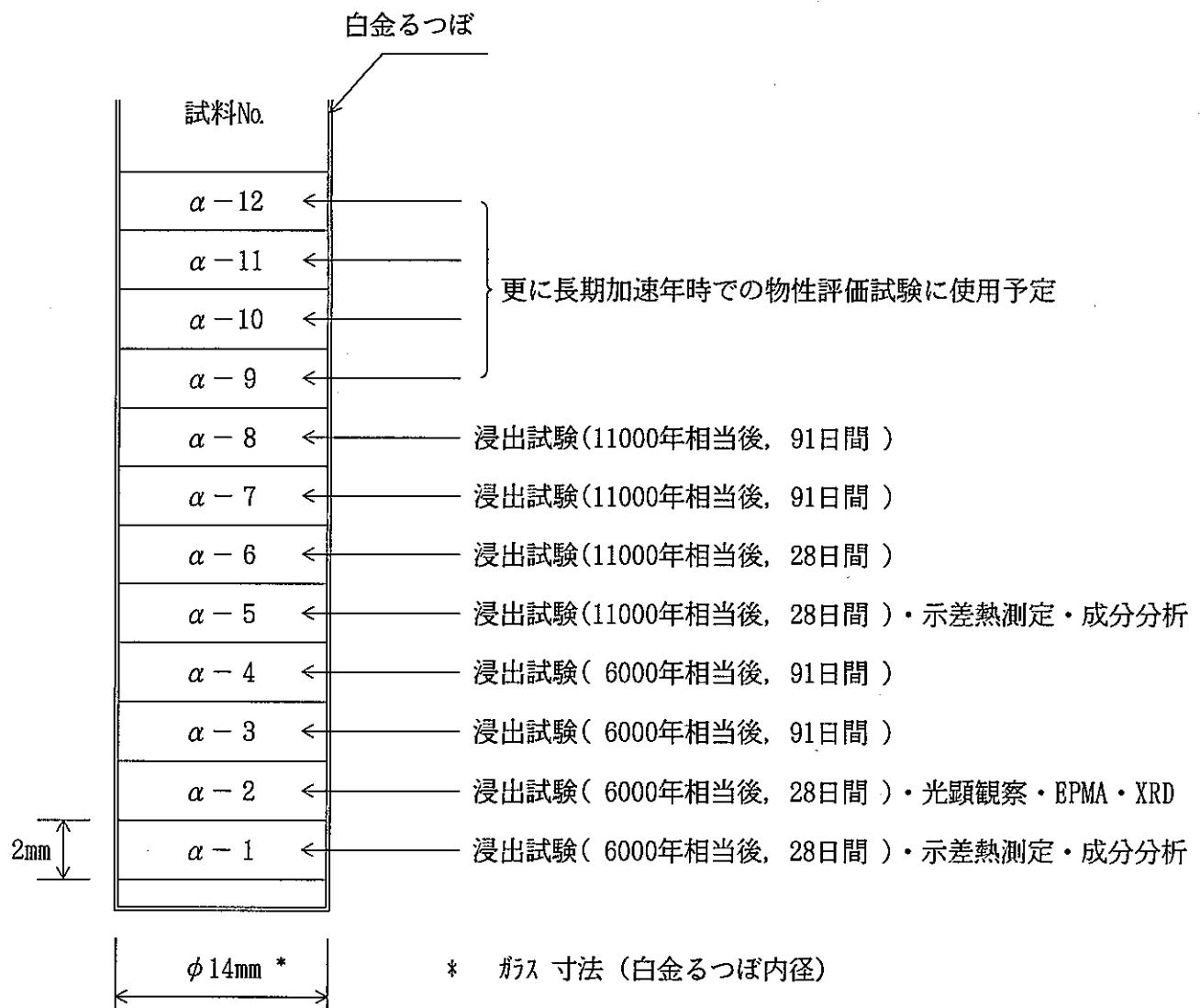


図-1 試料調整フロー

図-2 ^{244}Cm 添加実ガラスの試料番号と使用目的

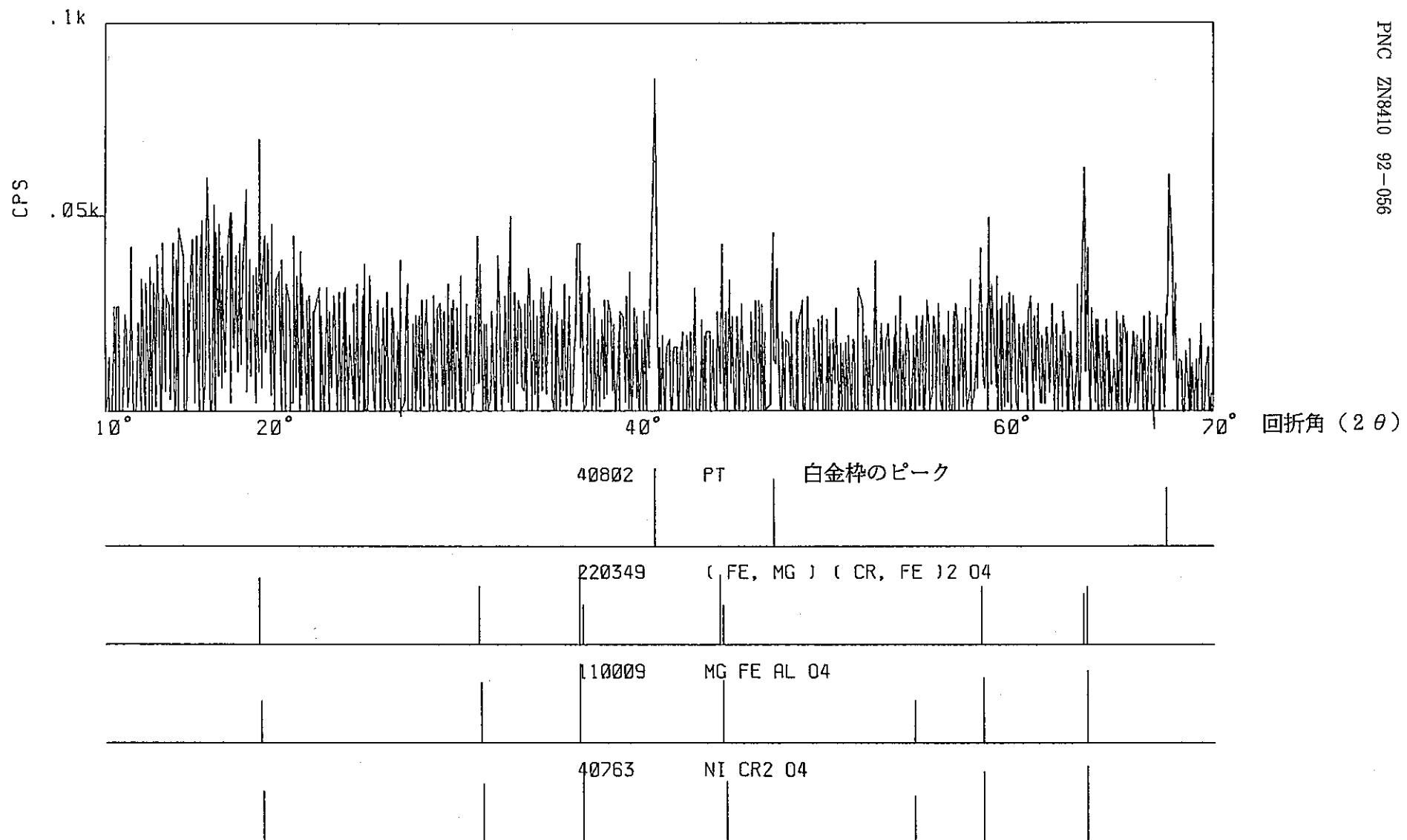


図-3 X線回折測定結果

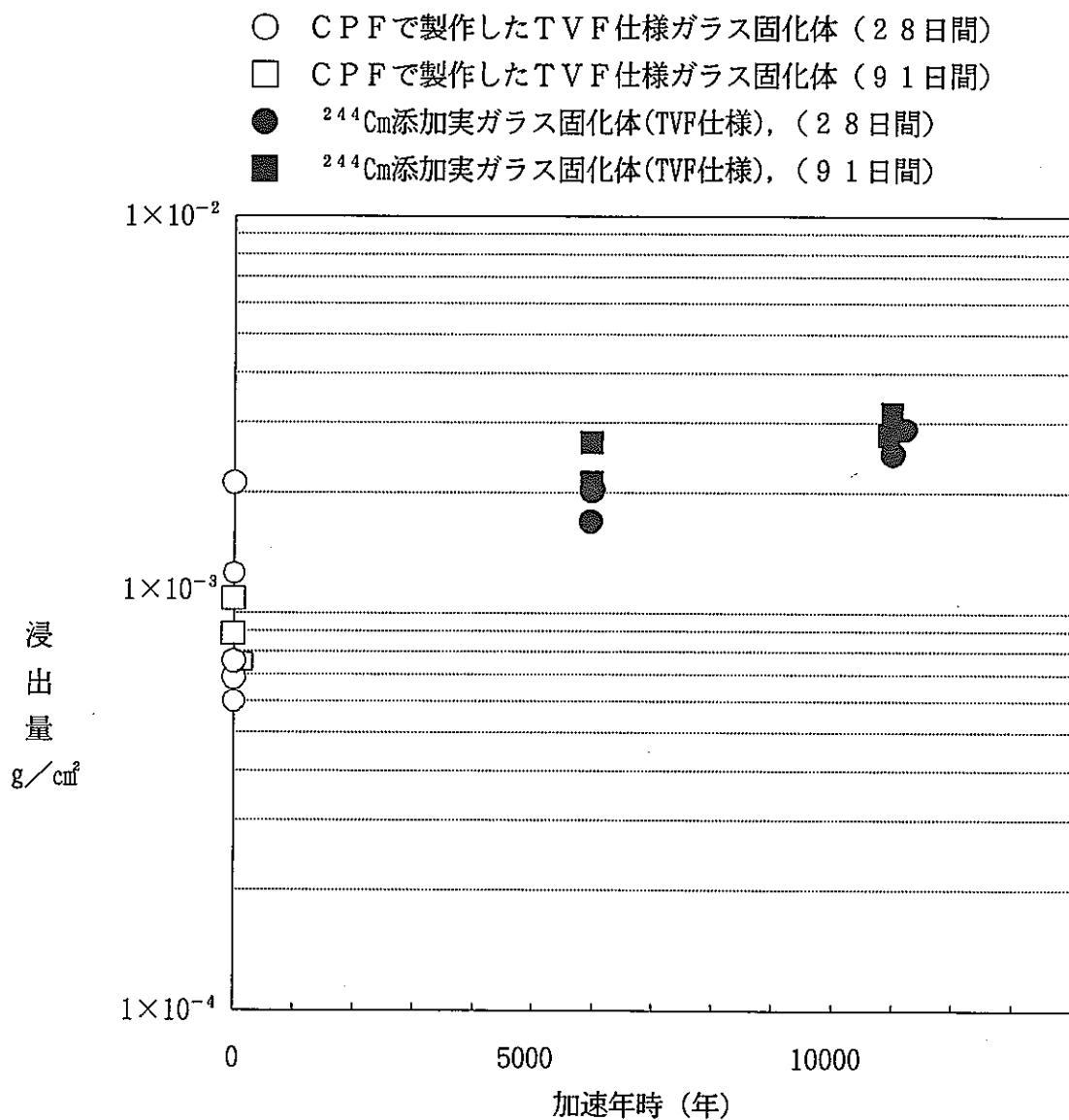


図-4 ^{244}Cm 添加実ガラス固化体の浸出量

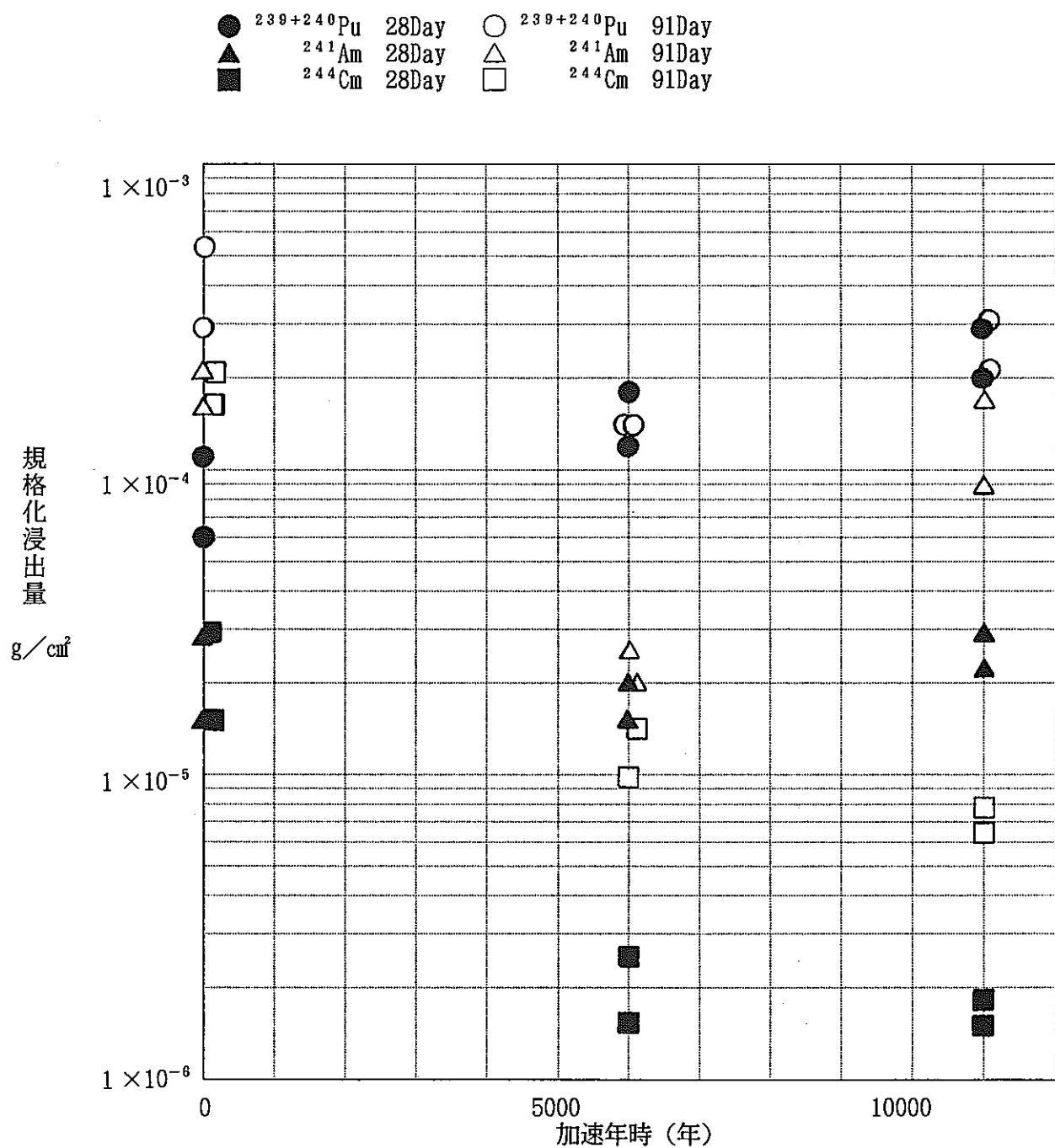


図-5 α 核種の規格化浸出量

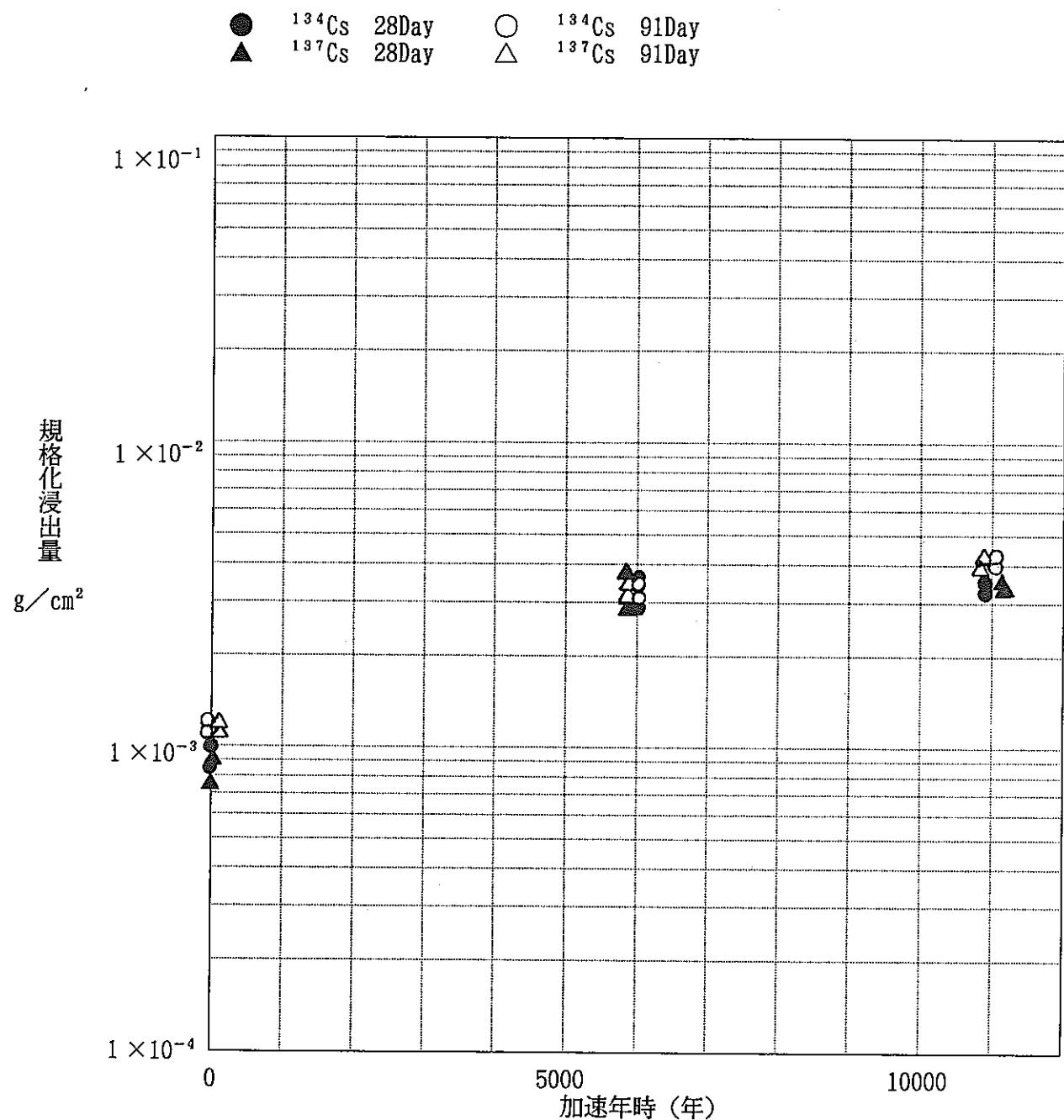


図-6 γ 核種の規格化浸出量

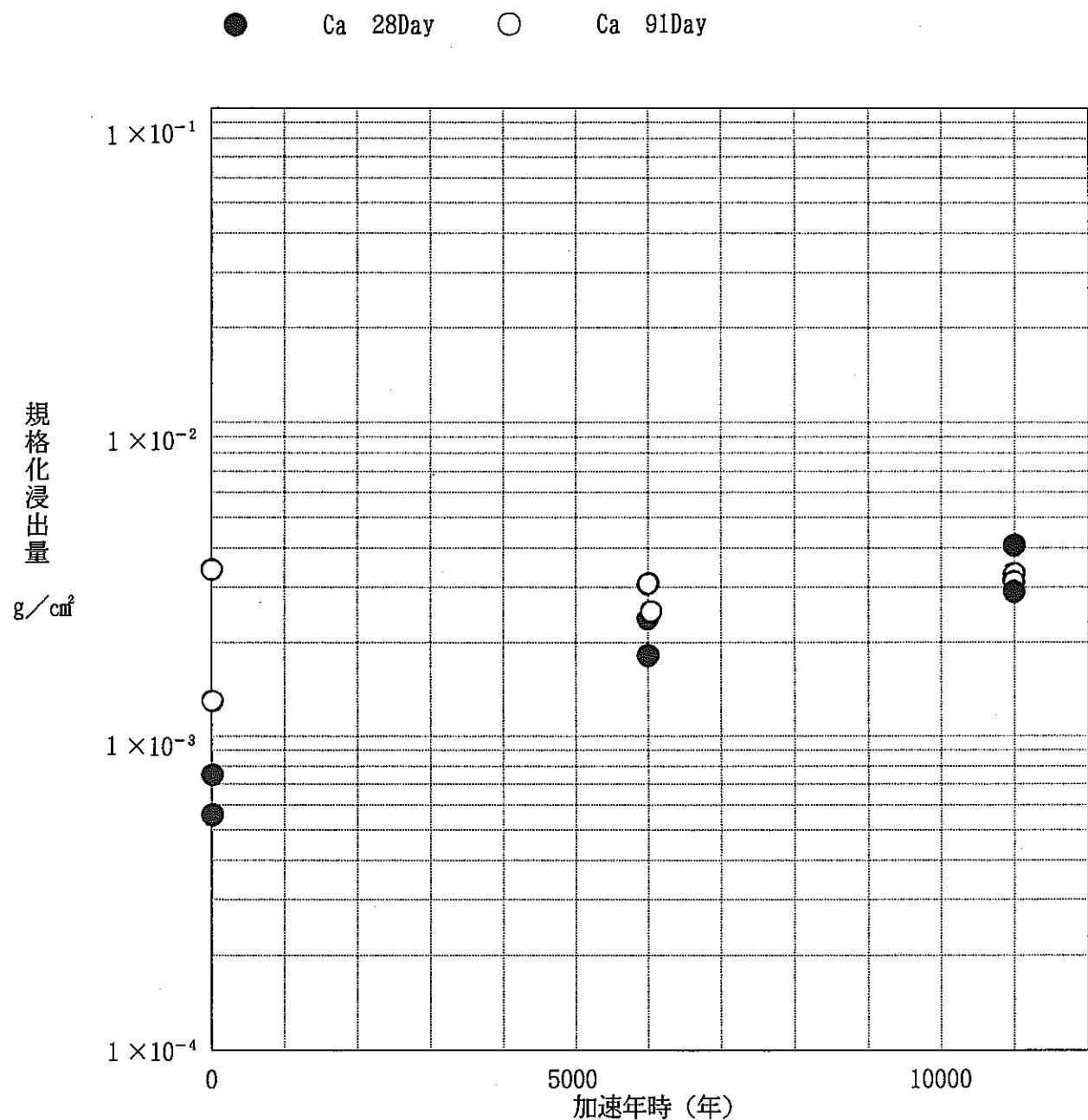
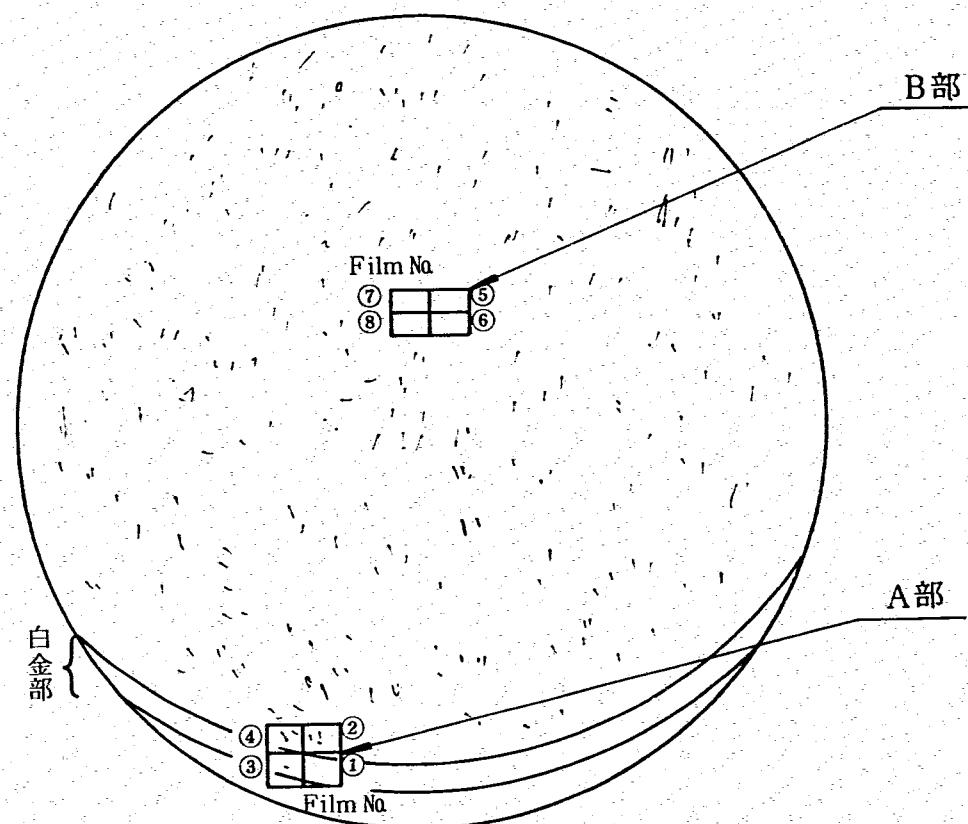
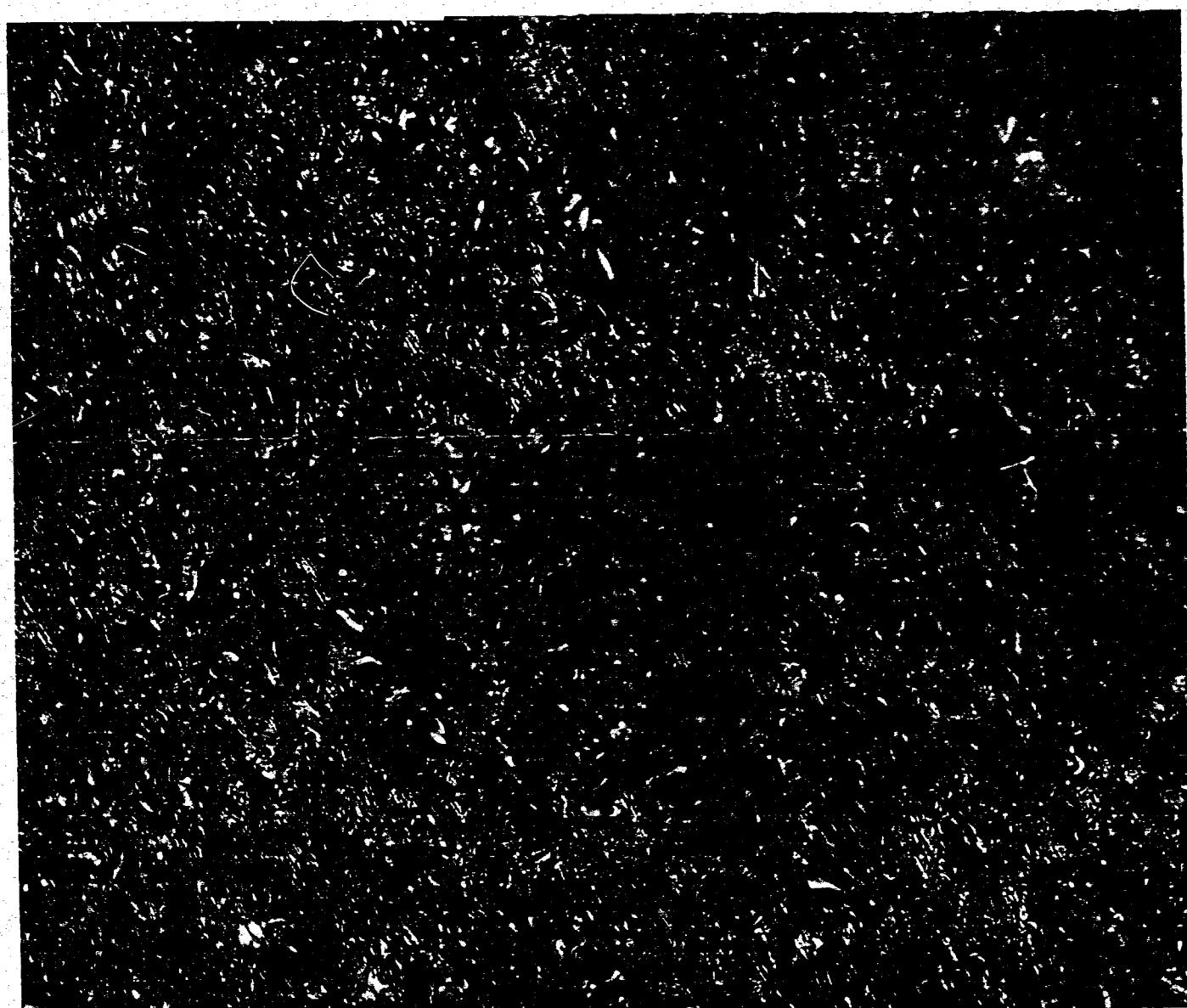


図-7 Ca の規格化浸出量



Film No. ⑦



Film No. ⑤

Film No. ⑥

(×125 倍)

Film No. ⑧

B部 観察

0 100 200 300 400 500
(μ m)

Film No. ④ ガラス

Film No. ②

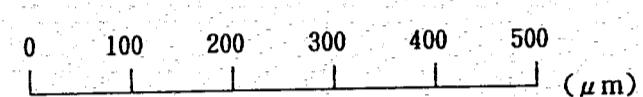
Film No. ⑦

Film No. ⑤

Film No. ⑧

Film No. ⑥

(×125 倍)



B 部 觀察

Film No. ④ ガラス部

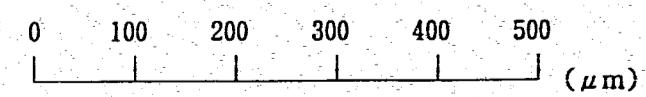
白金部

Film No. ③

Film No. ②

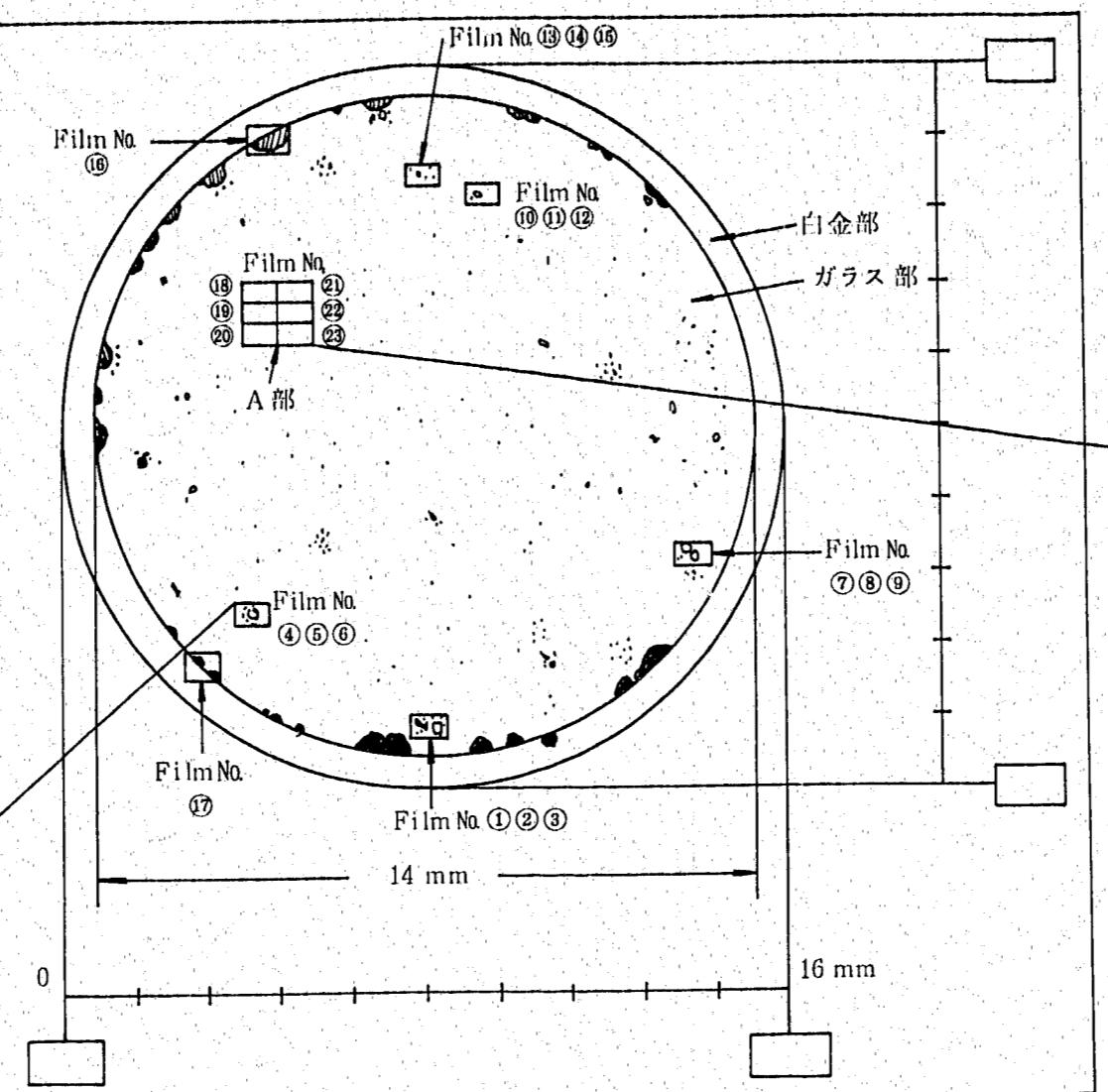
Film No. ①

(×125 倍)

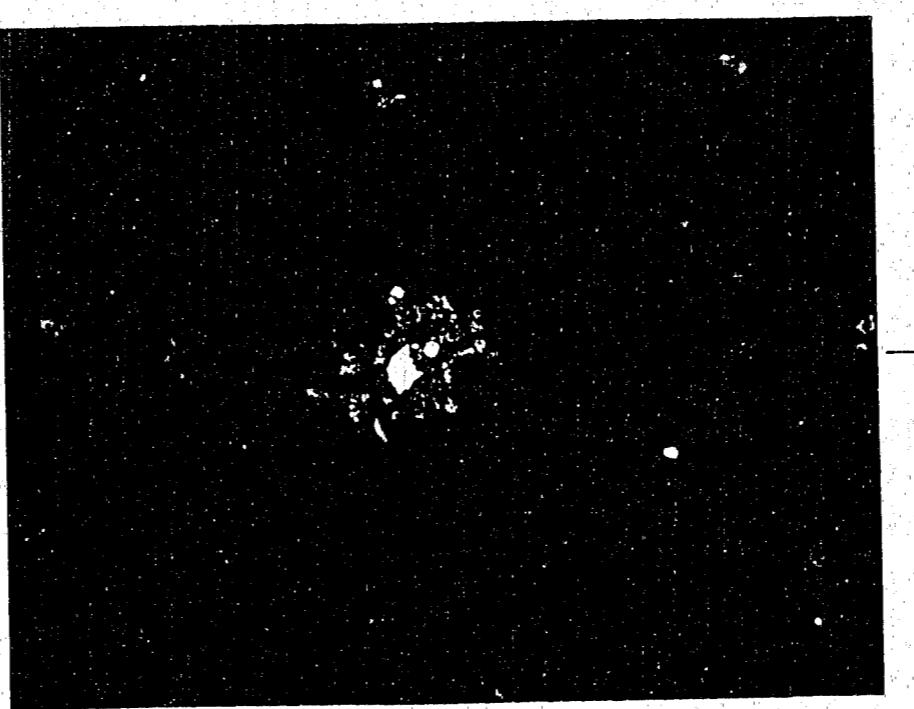


A 部 觀察

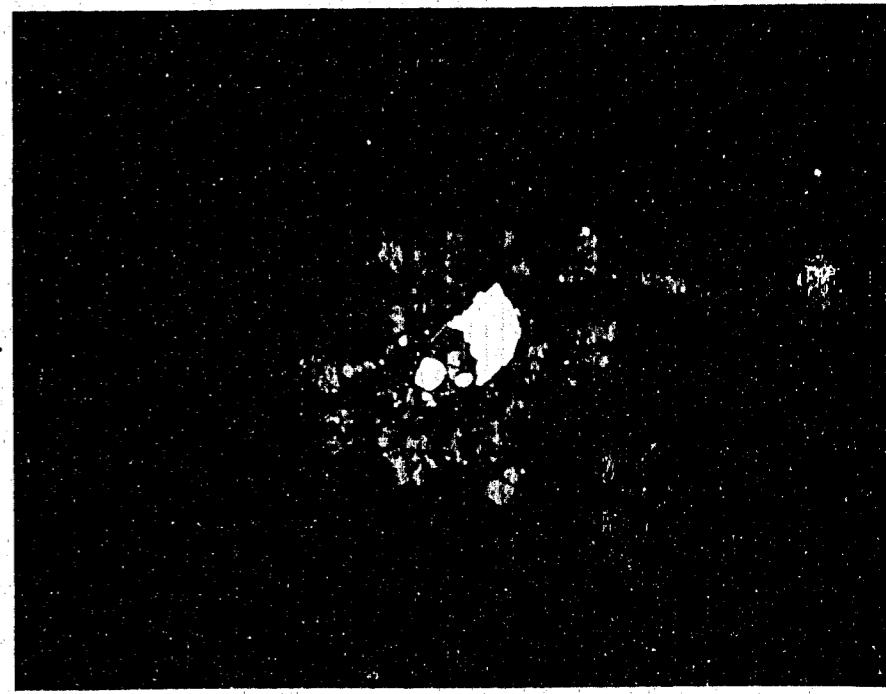
写真-1 光学顕微鏡観察結果（未研磨）

Film No. ④ $\times 125$

0 100 200
(μm)

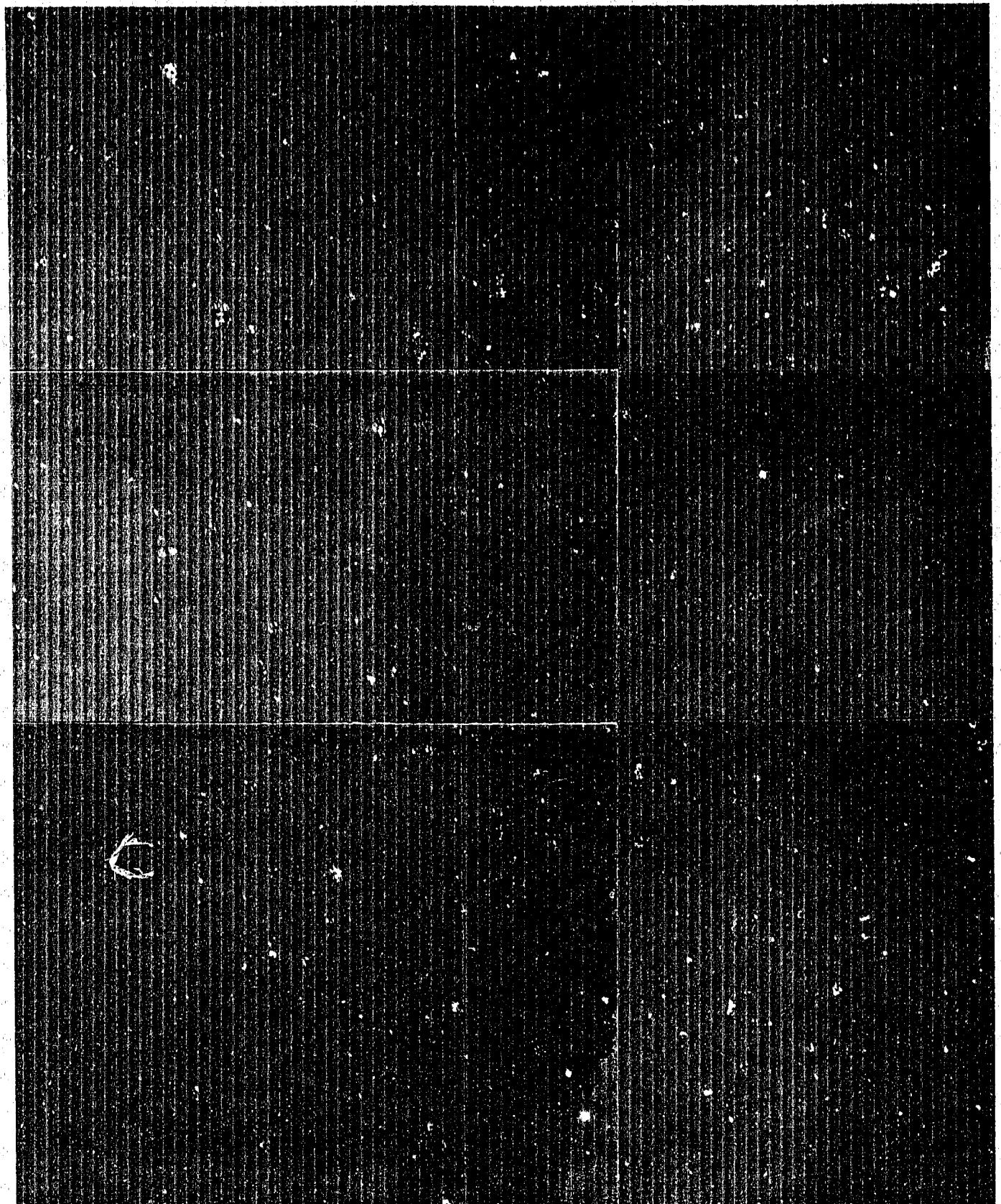
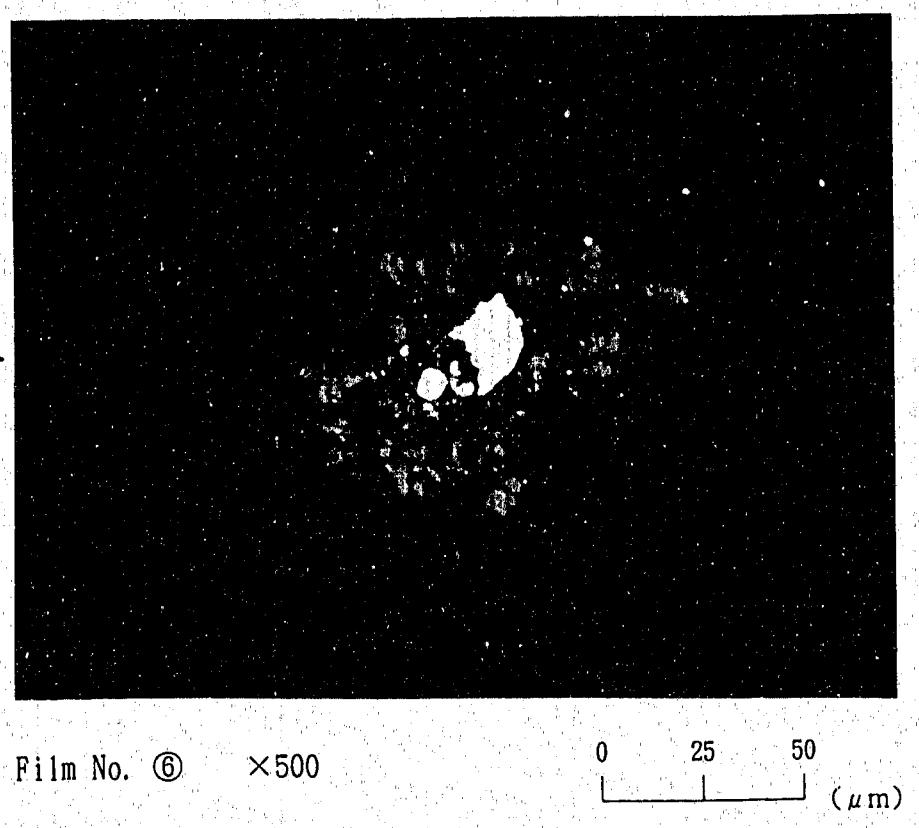
Film No. ⑤ $\times 250$

0 50 100
(μm)

Film No. ⑥ $\times 500$

0 25 50
(μm)

写真-2 光学顕微鏡観察結果（研磨）



0 100 200 300 400 500 (μm)

写真-2 光学顕微鏡観察結果(研磨)

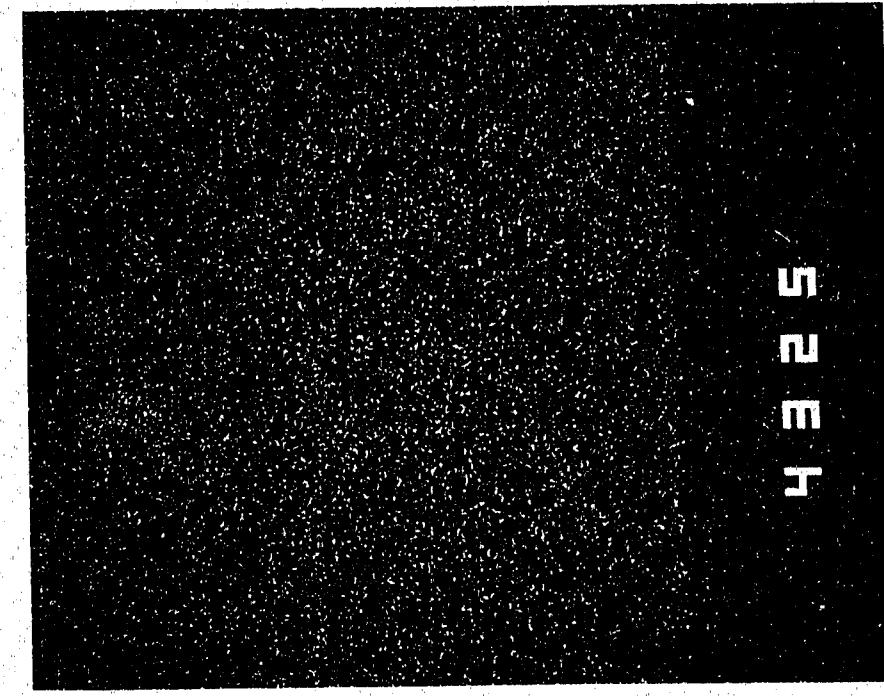
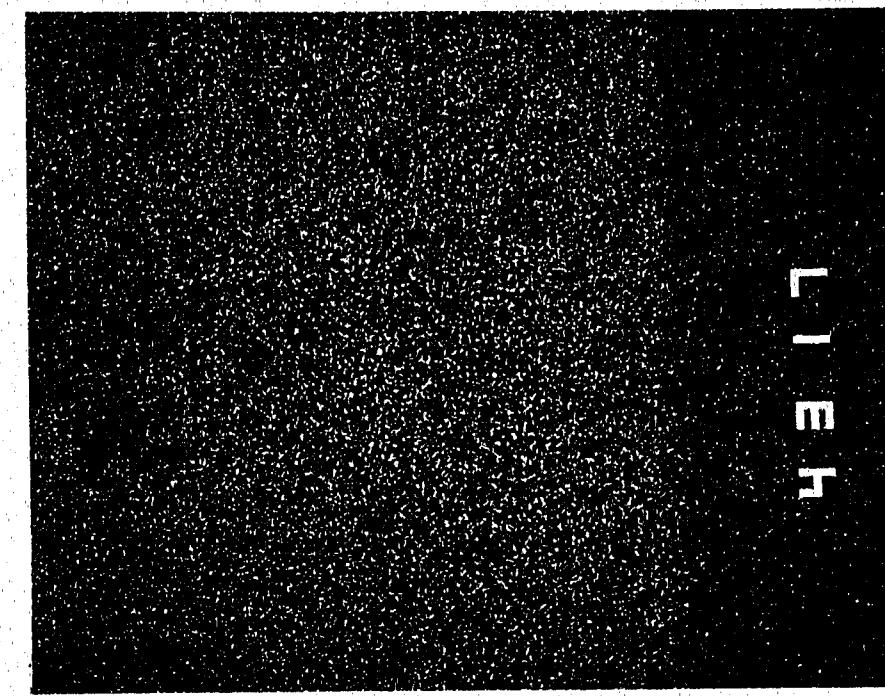
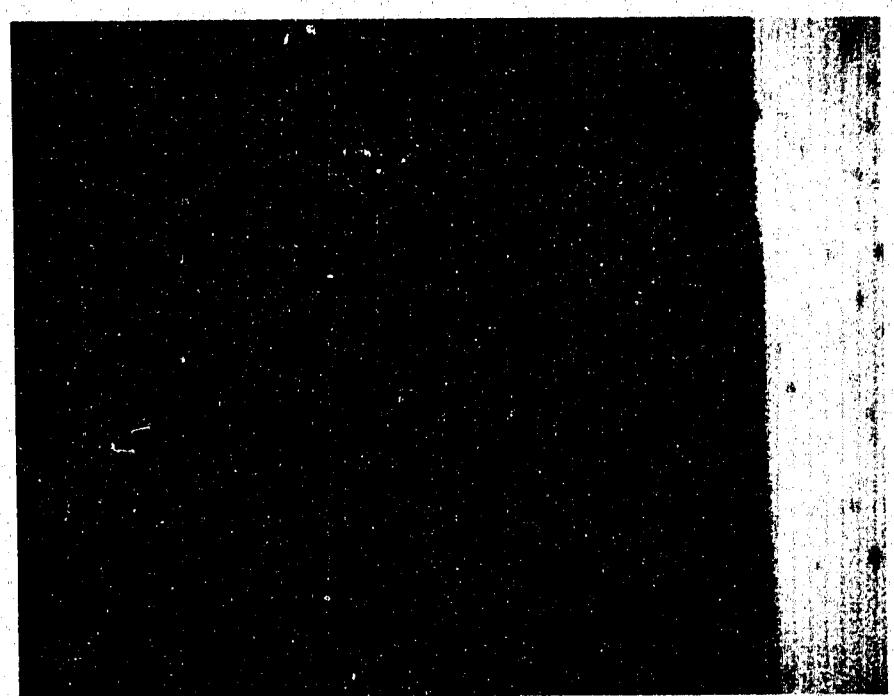
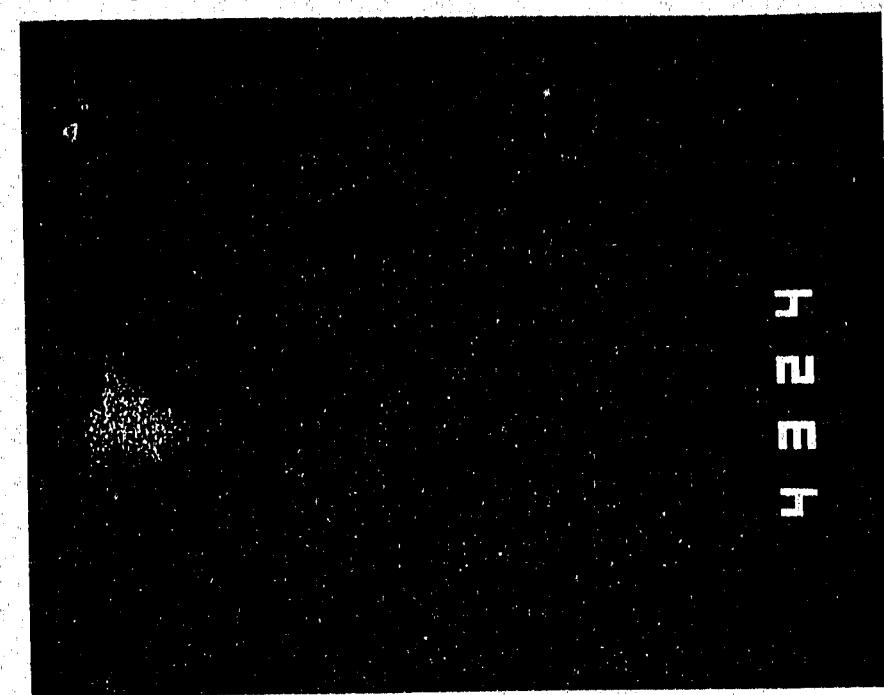
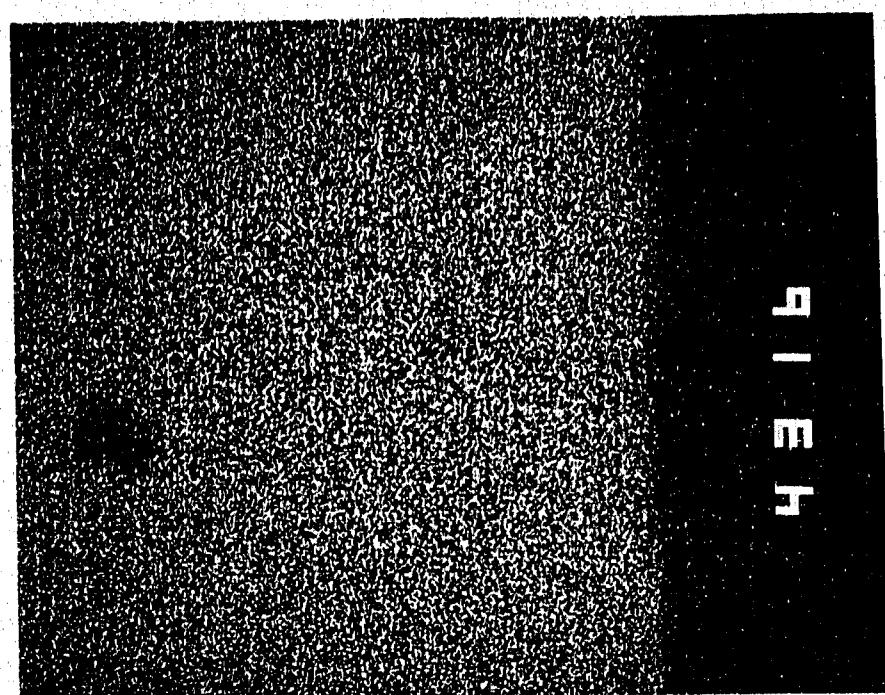
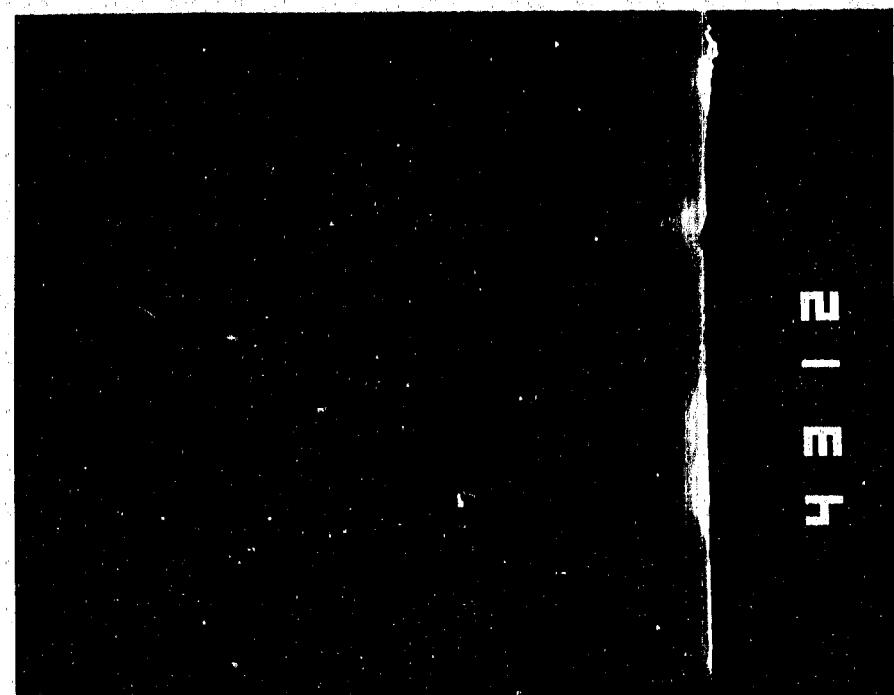


写真-3 ガラス基質部のEPMA観察写真

特性X線像 $\times 1000$
Ni $K\alpha 1$ ($N=1$)

特性X線像 $\times 1000$
Al $K\alpha 1$ ($N=1$)

ニ - ニ - ニ

ジ - ジ - ジ

ジ - ジ - ジ

特性X線像 $\times 1000$
Cr $K\alpha 1$ ($N=1$)

特性X線像 $\times 1000$
Fe $K\alpha 1$ ($N=1$)

ニ - ニ - ニ

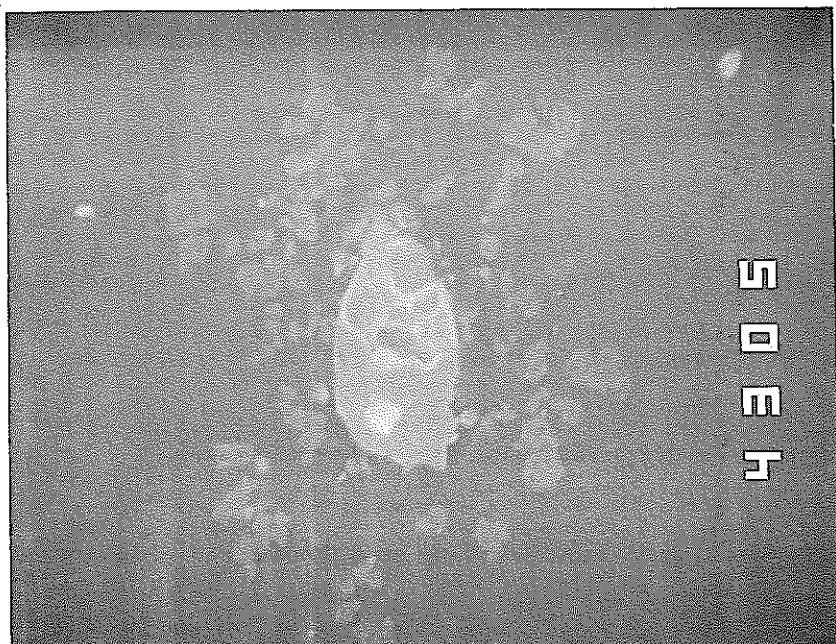
ジ - ジ - ジ

ジ - ジ - ジ

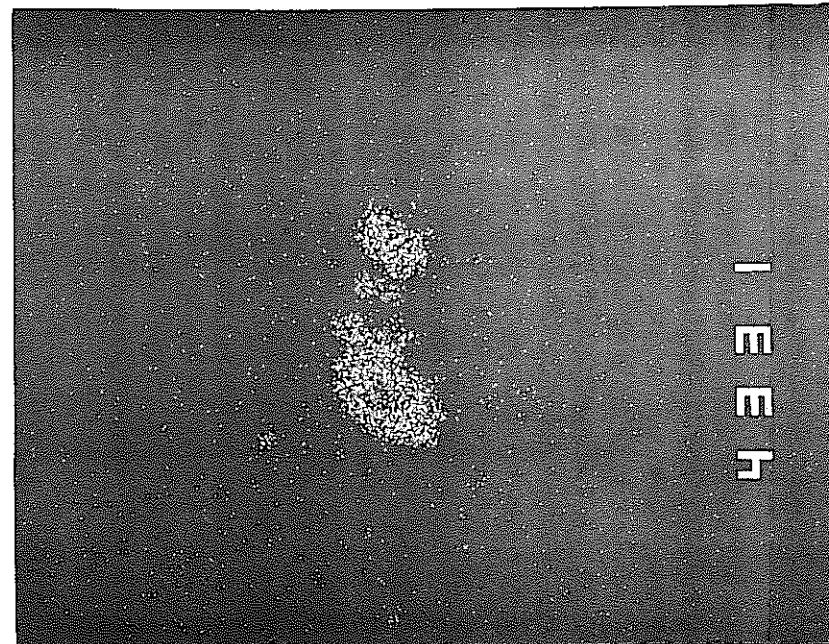
特性X線像 $\times 1000$
Ni $K\alpha 1$ ($N=1$)

特性X線像 $\times 1000$
Zn $K\alpha 1$ ($N=1$)

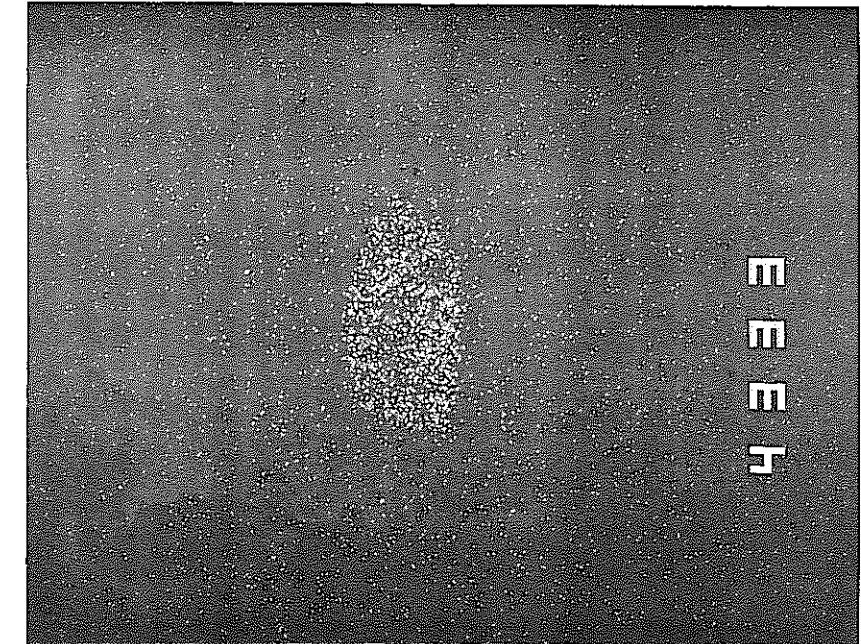
写真-3 ガラス基質部のEPMA観察写真



SEI × 1000
10 μm



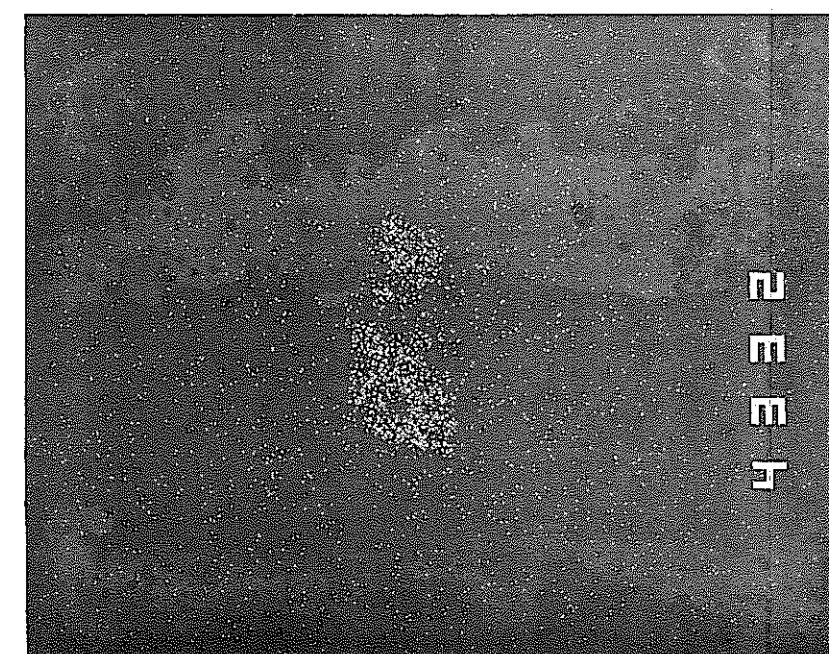
特性X線像 × 1000
Ru L α 1 (N=1)



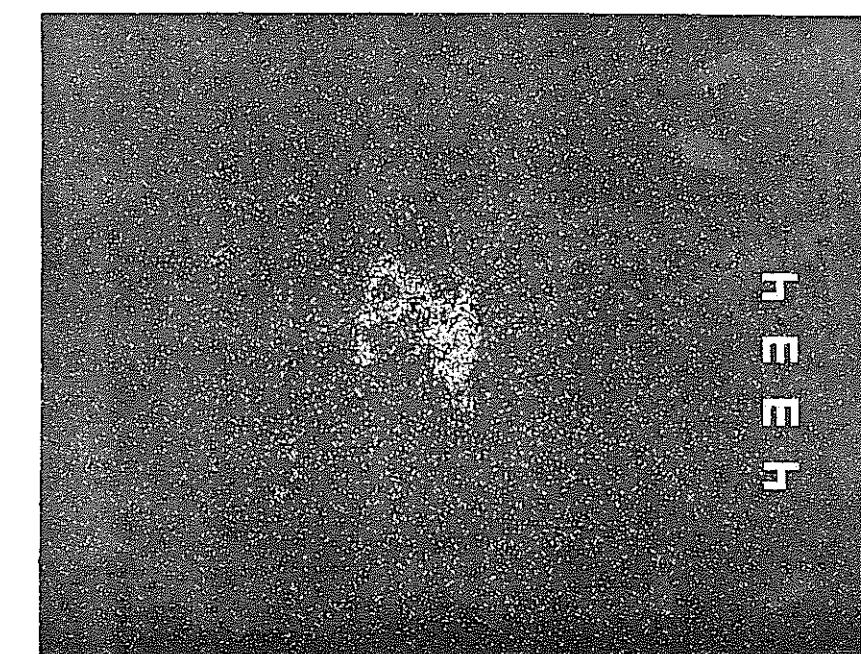
特性X線像 × 1000
Pd L α 1 (N=1)



COMPO × 1000
10 μm

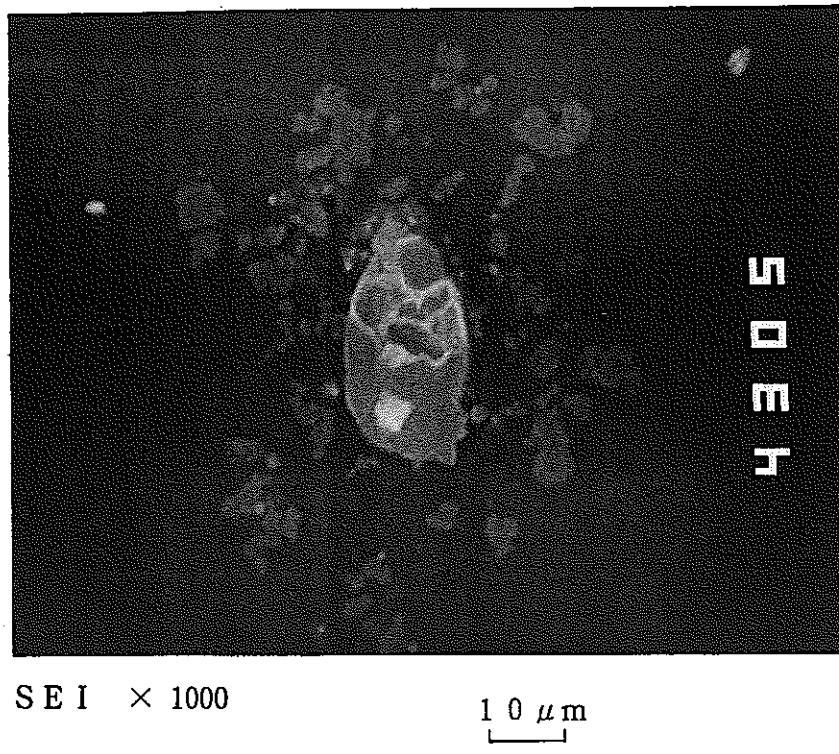


特性X線像 × 1000
Rh L α 1 (N=1)



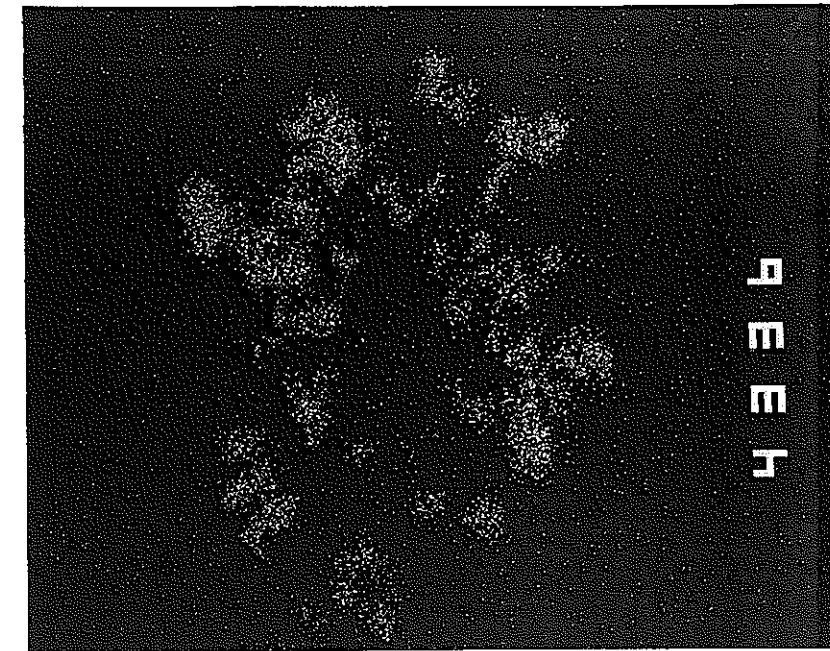
特性X線像 × 1000
Te L α 1 (N=1)

写真-4 析出物のEPMA観察写真

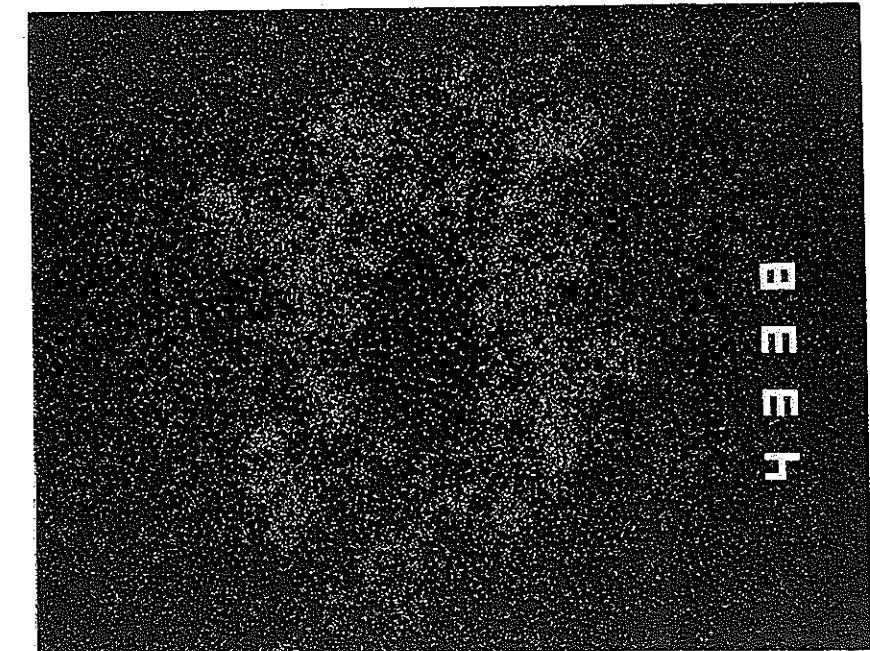


S E I × 1000

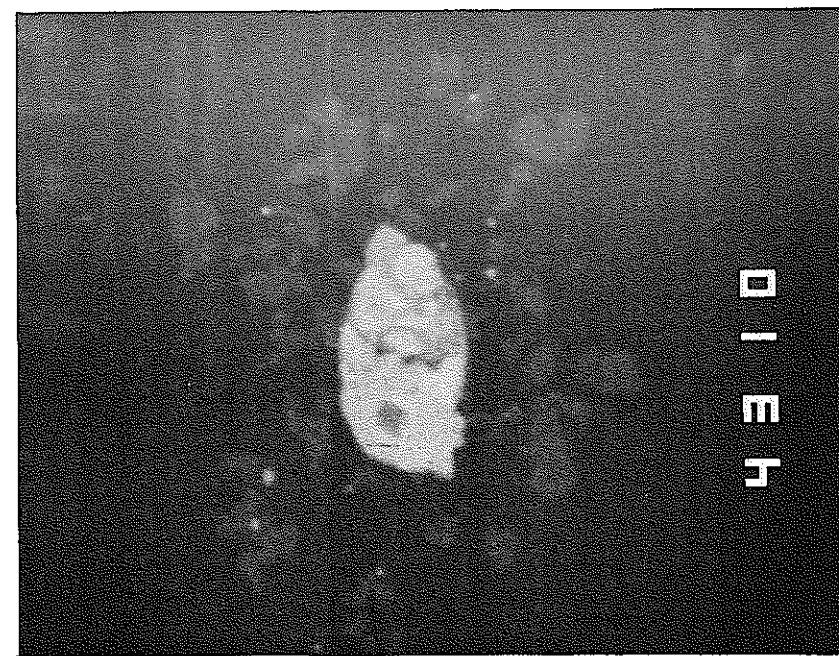
10 μm



特性X線像 × 1000
Cr K α 1 (N=1)



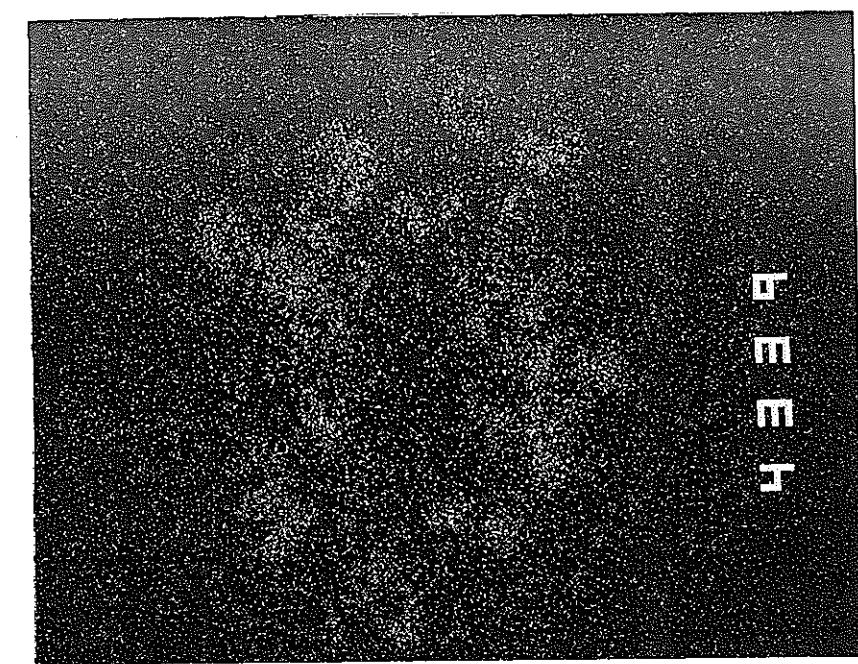
特性X線像 × 1000
Ni K α 1 (N=1)



COMPO × 1000



特性X線像 × 1000
Fe K α 1 (N=1)



特性X線像 × 1000
Zn K α 1 (N=1)

写真-5 析出物のEPMA観察写真

別添資料

図 I 加速年時

表 I 累積 α 崩壊個数と経過年数

加速年時の考え方

T V F 標準ガラスの年時経過による累積 α 崩壊個数を計算により求め、図 I のグラフを作成した。ガラスを製作した日から試験を開始するまでの経過日数から ^{244}Cm の累積 α 崩壊個数を求め（表 I 参照）、図 I のグラフから加速年時を求めた。各試験を行った時の加速年時を表 I に示す。

 α 崩壊数の計算式

$$N_0 - N(t) = N_0 (1 - \exp(-\lambda t))$$

^{244}Cm : 半減期 18.1 年 $(\lambda = 1.05 \times 10^{-4} \text{ d}^{-1})$

 ^{244}Cm 添加量

2 年間で 1 万年相当の α 崩壊個数 (6.3×10^{17} 個/g) が得られるように ^{244}Cm 添加量を、 10 GBq/g-glass とした。

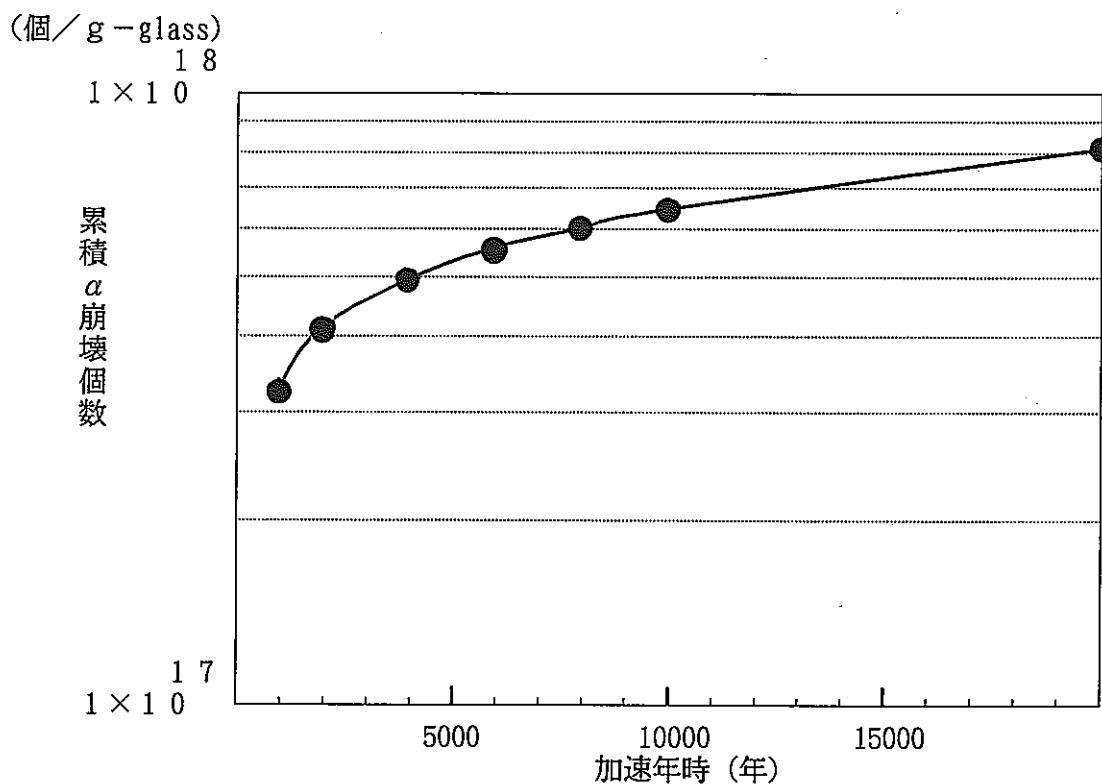


図 I 加速年時

表 I 累積 α 崩壊個数(個／g-glass)と経過年数

試験項目	試験日	経過日数	累積 α 崩壊個数	経過年数
ガラス製造	1988年 9月 9日	0		
浸出開始 α -1, 2, 3, 4	1990年 7月 5日	643	5.3×10^{17}	5600
光顕観察(未研磨)	1990年 7月16日	654	5.5×10^{17}	6400
浸出終了 α -1, 2 28day	1990年 8月 2日	671	5.8×10^{17}	7500
光顕観察(研磨)	1990年 9月13日	713	5.8×10^{17}	7500
X線回折	1990年 9月14日	714	5.8×10^{17}	7500
浸出終了 α -3, 4 91day	1990年10月 4日	734	6.0×10^{17}	8500
EPMA観察開始	1990年10月 8日	738	6.0×10^{17}	8500
成分分析 α -1 α , γ	1990年10月23日	753	6.2×10^{17}	9500
DTA	1990年10月30日	760	6.2×10^{17}	9500
成分分析 α -1 元素				
EPMA観察終了(定量)	1990年12月 7日	798	6.5×10^{17}	11300
浸出開始 α -5, 6, 7, 8	1990年12月12日	803	6.5×10^{17}	11300
浸出終了 α -5, 6 28day	1991年 1月 9日	831	6.8×10^{17}	12500
EPMA, 光顕再観察	1991年 2月 6日	859	7.0×10^{17}	14000
成分分析 α -5 α , γ	1991年 2月17日	870	7.0×10^{17}	14000
成分分析 α -5 元素	1991年 2月27日	880	7.1×10^{17}	14300
浸出終了 α -7, 8 91day	1991年 3月13日	894	7.2×10^{17}	15000