

本資料は 年 月 日付けで登録区分、

変更する。 2001. 6. 20

【技術情報室】

実規模ガラス固化体の浸出試験（II）

1992年3月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

は複製、転載、
下さい。また今

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

社内資料

PNC TN8410 92-114

1992年3月

※録区分
2001.6.20
表示

実規模ガラス固化体の浸出試験（Ⅱ）

実施責任者 佐々木憲明*, 石川 博久*

報告者 園部 一志*, 石黒 勝彦**

要旨

クラックの存在量が既知の大型模擬ガラス固化体を用いて静的及び動的（回分式流水）条件下で浸出試験を実施した。試験試料には、キャニスターに充填された実規模模擬ガラス固化体（ $\phi 410\text{mm} \times H 1300\text{mm}$ ）を厚さ約230mm程度に輪切り状に切断し、内在するクラック量を測定したもの用いた。浸出条件は、98°C、蒸留水系とし、静的条件では、共存物が無い場合と圧縮ベントナイトを共存させた系での実験を行った。また、動的条件では、共存物が無い状態で、毎日21.6Lの浸出液（蒸留水）の交換を行う回分式流水条件下で行った。試験期間は、いずれも90日間とし、浸出後に浸出液、ガラス表面変質層の組成分析等を実施した。

その結果、ベントナイトを共存させない系でのガラスサンプルからの主要成分の静的／動的条件における浸出挙動は、従来の小型試料の試験結果や浸出モデルでその傾向を説明できるものであった。ベントナイト共存系の浸出試験で、ベントナイト成分と重複しない溶出成分は、ホウ素のみが検出されたが、その濃度の時間的変化は、圧縮ベントナイト中のホウ素の拡散を考慮してほぼ説明できるものであった。また、内在するクラック表面の走査型電子顕微鏡観察及び二次イオン質量分析装置による分析の結果、クラック表面の平均浸出速度は、いずれの浸出条件においても外表面部の浸出速度の約0.6%であった。また、既に前報¹⁾で報告した実規模ガラス固化体の360日間の浸出試験結果と比較すると、クラック表面の変質層の厚みは同程度であり、90日以降の浸出速度はそれまでの平均浸出速度よりも更に小さいことが示唆された。3つの試験条件において、クラック部の表面変質層は、動的条件>静的条件>ベントナイト共存条件の順に厚く、クラック部の液交換が僅かながらもこの順に大きいことが推察された。観察されたクラック部での浸出抑制現象は、高S（ガラスの表面積）/V（溶液の体積）環境におけるSi成分の溶解度による溶出制限効果によって定性的に説明することができた。

* 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

目 次

1. はじめに	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	5
2-4 試験後の評価	10
3. 結 果	14
3-1 浸出液分析結果	14
3-2 試験後の固化体評価	32
3-3 内在するクラックが全体の浸出に与える影響	55
4. 考 察	56
4-1 外表面(切断面)の浸出挙動	56
4-2 クラック表面の浸出挙動	60
5. まとめ	69
6. 参考文献	70
7. 謝 辞	72

1. はじめに

本研究の特徴は、実スケール大の模擬ガラス固化体試料を用いてガラス固化体の浸出挙動を評価することにあり、前報¹⁾(PNC SN8410 90-068)では、静的浸出条件において、大型試料と小型試料間のスケール効果と内在するクラック部の全体の浸出に及ぼす影響に焦点を当てた試験評価を行った。その結果、スケール効果はほとんど認められず、観察された全体的な浸出挙動は従来の小型試料におけるものと同様か又は既存の知見から説明がつくものであった。一方、クラック表面については、外表面部に比べて浸出が著しく抑制されることを確認した。

本実験はクラック部の浸出挙動に焦点を当て、前報での観察結果の再現性の確認を含め、クラック部の浸出挙動に関する情報をより広く収集し、地層処分時における固化体の浸出の概念モデルの構築に資することを目的としたものである。

ガラス固化体からの核種の放出率の評価においては、核種の溶解度に溶出が制限されるモデル²⁾とガラスの長期的な浸出速度によってその放出率が決まるモデル³⁾とのどちらかが問題とする系での核種特性に応じて用いられている⁴⁾。クラック部の浸出の寄与が大きいのは後者の場合であり、固化体からの放出率はクラックによる固化体の幾何学的表面積の増倍比に比例する形で評価されている^{3) 4)}。しかし、溶液のSi成分が飽和に達しているような長期的浸出条件において、クラック部の全体的な浸出への寄与については実験的な知見はないのが現状である。一方、クラック部のみならず固化体の外表面部においても長期的にはSi成分の飽和後の長期的浸出速度により、固化体の変質速度が律速されるものと考えられており⁵⁾、高S(ガラスの表面積)／V(溶液の体積)比の条件下で長期的な浸出速度を実験的に求める試みがなされているが^{6) 7) 8)}、データは少なく、データそのものにも変動がみられる。前報でも評価したように、実スケール模擬ガラス固化体のクラック部は高S／V比の環境であり、長期浸出速度に関しても有効な情報が得られるものと期待される。

本実験では、実スケールのキャニスターに充填した模擬ガラス固化体を輪切り状に切断し、切斷面となった両端面を外部表面として浸出系に露出するような試料形状とした。浸出条件として静的条件のほか、浸出液の一部を定期的に交換する動的条件、試料両端の露出面を緩衝材として考えられている圧縮ベントナイト^①で覆う形のベントナイト共存条件の3条件で試験を行い、クラック部の浸出挙動を中心に比較評価を行った。

2. 試験

2-1 大型静的浸出試験装置¹⁾

本試験に用いた装置の概略図を図-1に示す。

本試験装置は、ガラスサンプル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。

浸出槽内には、ガラスサンプルを収納することができる内側容器が配置されている。浸出液は槽内7ヶ所（槽内上、中、下、各部2ヶ所、ドレン1カ所）のサンプリングノズルから採取することができる。

槽内温度は、間接加熱により昇温し、その際の液温は、PID制御により設定温度±1°C以内に保持することができるものである。

2-2 ガラス固化体

試験に供したガラス固化体は、実規模模擬ガラス固化体をダイヤモンドカッターで輪切り状に切断し、切断面のガラス表面を露出させたもの（以下、クラック内在ガラスと呼ぶ。）である。以下にガラス試料の特徴を示す。

[クラック内在ガラス]

形状：φ 410mm × 約H 230mm

ガラス溶融炉（モックアップ（Ⅱ）メルタ）にて温度1150°C、25時間程度溶融したガラスを厚さ6mmのSUS 304L製キャニスタに充填し、空气中にて大気放冷したものである。その後、キャニスタに充填した状態のまま厚さ約230mmの輪切り状に切断したものを浸出試験に供した。切断後、切断面の写真撮影及び切断面上のクラックパターンのトレースを行った。また、試料の両切断面でのクラックの長さをCurvi Meter（内田製）で測定し、次式により、各ガラスサンプルに内在するクラック表面積を概算した。

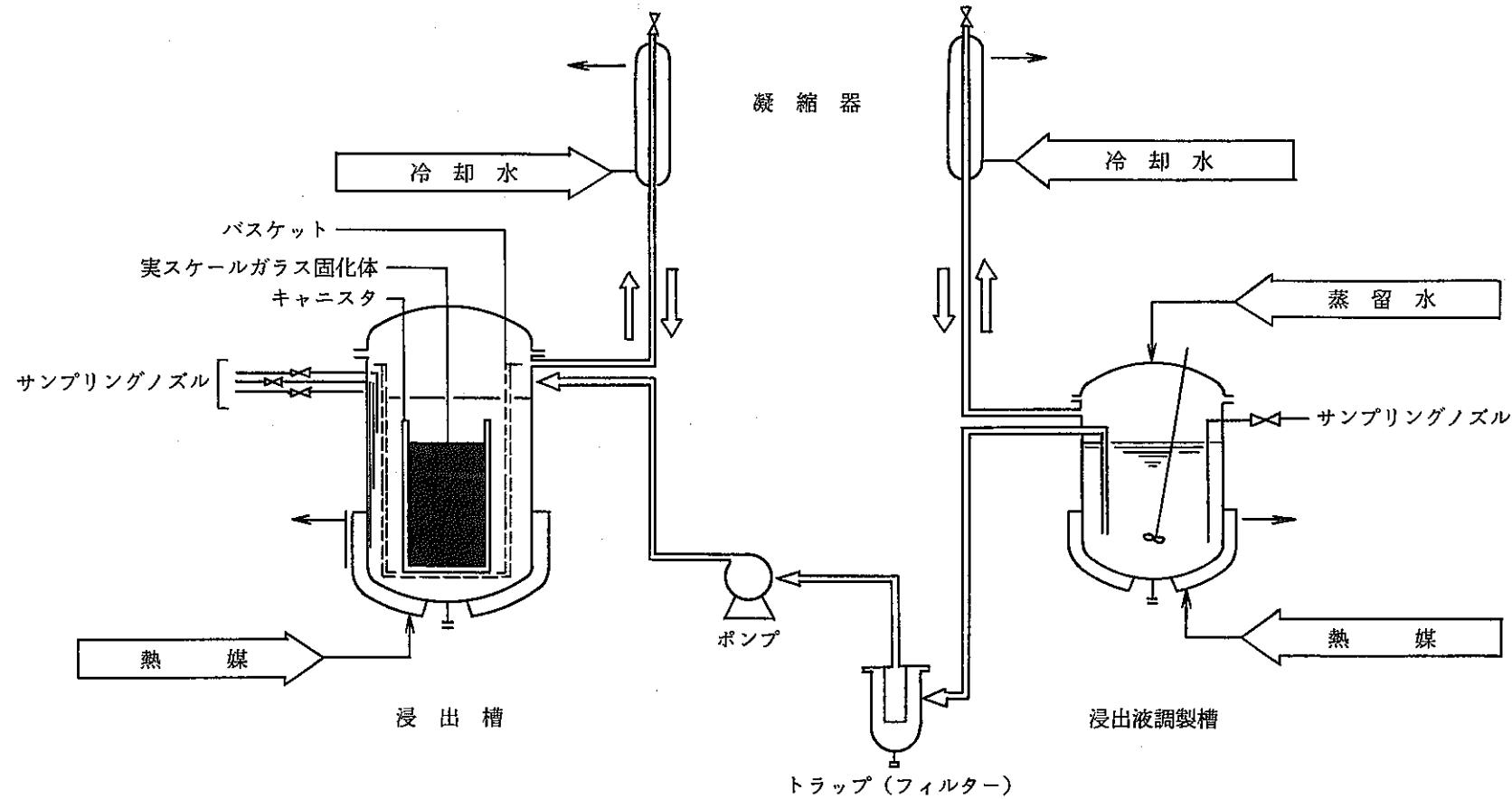


図-1 大型静的浸出試験装置

$$\text{クラック全面積} = \frac{2 \times (\text{試料の厚み}) \times (\text{上断面のクラックの総長さ} + \text{下断面のクラックの総長さ})}{2}$$

以下に本報での試験に供したガラス試料に内在するクラック表面積の概算値を示す。また、各々の切断面のトレースを図-2～3に示す。

・各試験に用いたクラック内在ガラスのクラックの表面積の概算値

静的条件：約 7.5m^2 (27) () 内は上、下面のガラス露出

動的条件：約 6.9m^2 (25) 面の幾何学的表面積に対するクラ

ベントナイト共存条件：約 9.6m^2 (35) クック表面積の比

ガラス組成は表-1に示したとおりである。静的／動的試験とベントナイト共存試験とでは用いたガラス固化体の組成が若干異なるがその差はわずかであり、全体の浸出挙動を評価する上では同等のガラスとして考えた。

2-3 浸出試験

本報での浸出試験は、クラック内在ガラスの浸出挙動を多角的な見地から評価検討するため、静水環境下（以下、静的条件）、流水環境下（以下、動的条件）、圧縮ベントナイト共存下（以下、ベントナイト共存条件）の3種類の条件下で、いずれも98°Cの蒸留水を浸出液として90日間行った。以下、各条件ごとに試験方法の概要を記述する。また、表-2に試験条件をまとめて示した。

(1) 静的条件

浸出槽に蒸留水を入れ蓋をし、98°Cまで熱上げする。

その後、蓋を開け、内側容器に入れたクラック内在ガラスを槽内に入れ蓋を閉め、90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(I C P) 及び原子吸光法(A A S) により行った。

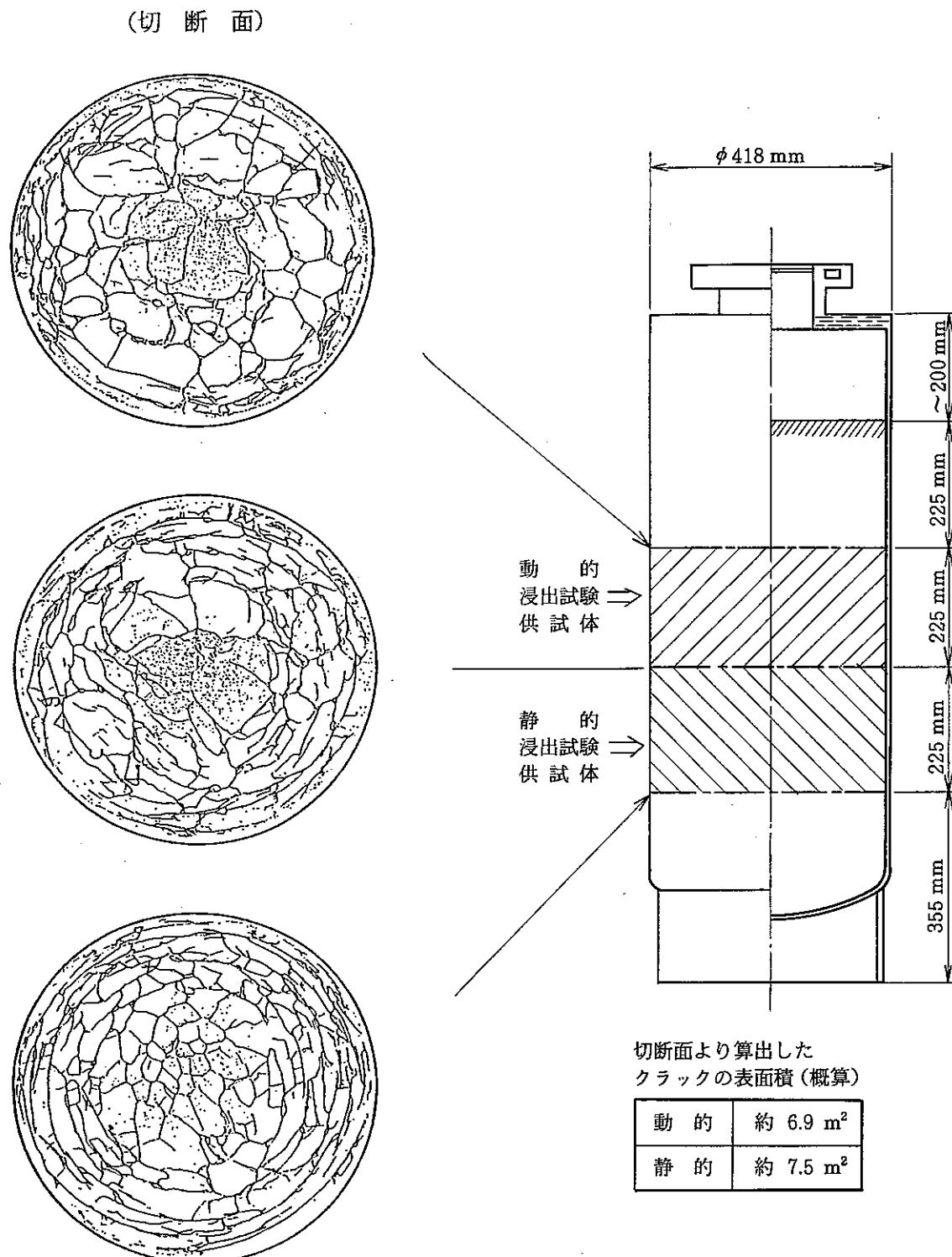
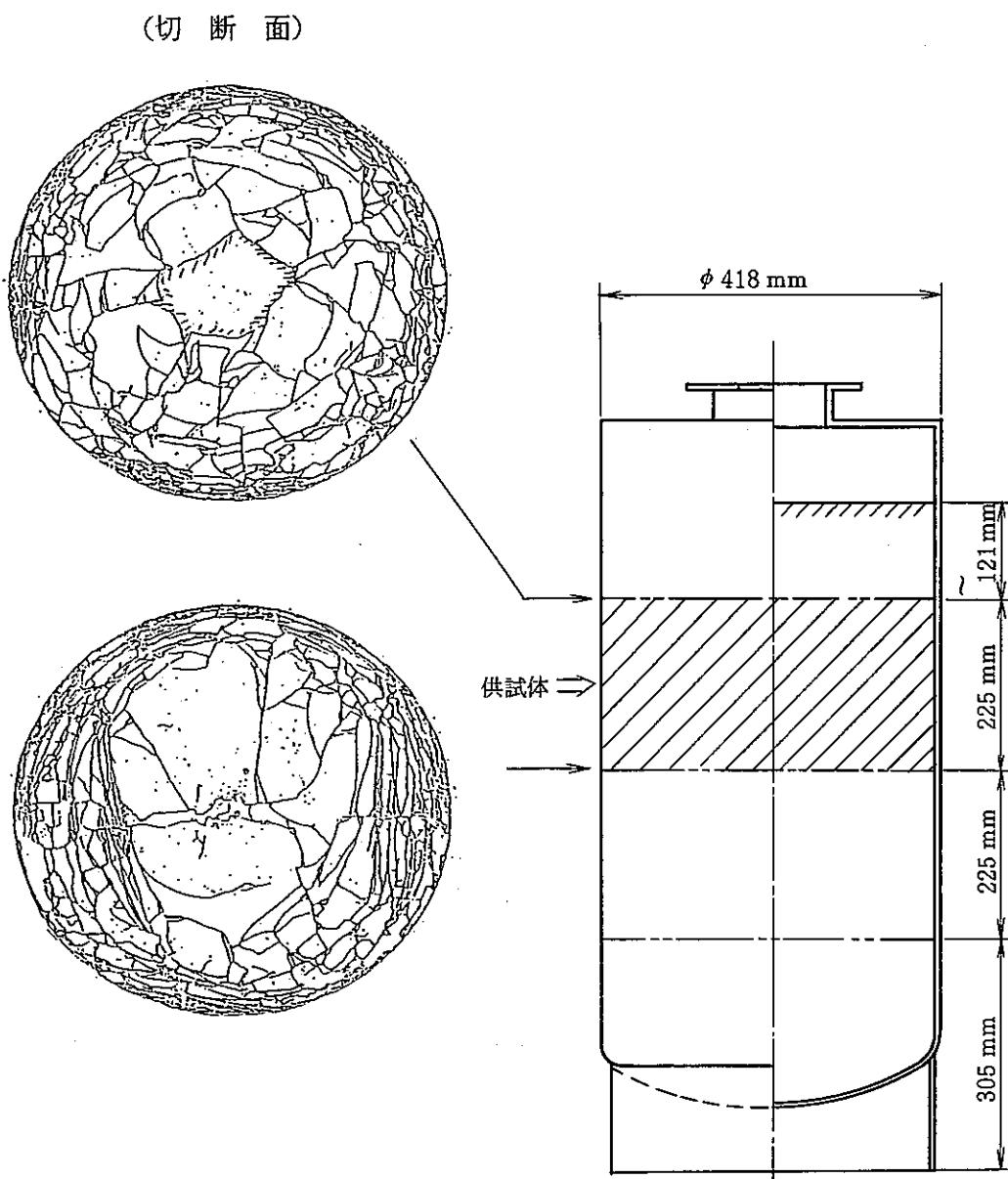


図-2 静的、動的条件の浸出試験に供したガラス固化体
(斜倒立 9m, 鋼板上落下試験に供したもの)



切断面より算出したクラックの表面積（概算）
9.6 m^2

図-3 ベントナイト共存条件の浸出試験に供したガラス固化体
(正立 9 m, 鋼板上落下試験に供したもの)

表-1 模擬ガラス固化体組成

サンプル名 酸化物	ベントナイト共存 試験に供したクラ ック内在ガラス	静的・動的試験 に供したクラッ ク内在ガラス
Glass Frit		
SiO ₂	45.00	45.00
B ₂ O ₃	14.20	14.20
Al ₂ O ₃	3.60	3.60
Li ₂ O	3.00	3.00
Na ₂ O		
K ₂ O		
CaO	3.00	3.00
ZnO	3.00	3.00
BaO	3.00	3.00
Sub total	74.80	74.80
Waste		
Na ₂ O	10.00	10.00
P ₂ O ₅	0.30	0.30
Fe ₂ O ₃	2.04	2.78
Cr ₂ O ₃	0.10	0.10
NiO	0.23	0.58
Rb ₂ O	0.11	0.11
Cs ₂ O	0.75	1.05 (K)
SrO	0.30	
BaO	0.49	0.49
ZrO ₂	1.46	1.46
MoO ₃	1.45	1.45
MnO ₂	0.37	0.37
RuO ₂	0.74	*
Rh ₂ O ₃	0.14	0.14 (Co)
PdO	0.35	
Ag ₂ O	0.02	
CdO	0.02	
SnO ₂	0.02	
SeO ₂	0.02	
TeO ₂	0.19	0.19
Y ₂ O ₃	0.18	
La ₂ O ₃	0.42	
CeO ₂	3.34	
Pr ₂ O ₁₁	0.42	
Nd ₂ O ₃	1.38	
Sm ₂ O ₃	0.29	
Eu ₂ O ₃	0.05	
Gd ₂ O ₃	0.02	
Sub total	25.20	25.12
Total	100.00	99.92

() は代用元素

* : 混合希土類酸化物

表-2 浸出試験条件

項目 \ 浸出条件	静的	動的	ベントナイト共存
模擬ガラス 固化体寸法	$\phi 0.41\text{m} \times ^b 0.23\text{m}$ (キャニスターも含めて輪切り 状にしたもの)	同左	同左
※ 固化体表面積 (S)	$2.64 \times 10^{-1}\text{m}^2$	同左	同左
液容積 (V)	1.0 m^3	(同左)	$8.7 \times 10^{-1}\text{m}^3$
S / V	$2.6 \times 10^{-1}\text{m}^{-1}$	同左	$3.1 \times 10^{-1}\text{m}^{-1}$
ガラス組成	表-1参照	同左	同左
浸出液	蒸留水	同左	同左
温度	98°C ($\pm 1^\circ\text{C}$)	同左	同左
期間	90日間	同左	同左
流水条件		21.6 ℓ/day (回分式)	
共存物			Na型ベントナイト (石英60wt%含有)

※ 上、下面の幾何学的表面積

(2) 動的条件

上述した静的条件と同様の条件でクラック内在ガラスを浸出槽内にセットし、90日間保持する。

動的条件として、毎日、浸出液を所定量、浸出槽ドレン弁から抜き、同量の新鮮な蒸留水を供給する液の交換による回分式流水条件を付加した。

1日当たりの交換液量は、 $21.6\text{ l}/\text{日}$ とした。これは、流速約 $10\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{y}$ に相当するもので、流水系における従来の浸出試験検討例¹⁰⁾を参考に、流速の影響がある程度明確になる領域としてこの値を設定した。

なお、試験中の浸出液の採取分析は静的条件と同様の方法で行った。

(3) ベントナイト共存条件

静的条件と同様の方法で浸出槽内の蒸留水の熱上げを行う。

その後、試験体固定用の内側容器にクラック内在ガラスを入れ、その上部と下部に、圧縮ベントナイト($\phi 445\text{mm} \times H 100\text{mm}$ 半円形状のものを組み合わせたもの)を配置し、さらに、試験中ベントナイトが浸出液中に容易に分散しないよう、ベントナイトの上側と下側にはステンレス製(SUS316)の焼結フィルターを配置した後、浸出槽内へセットした。試験体の状態を図-4に示す。また、試験までの一連の工程を写真-1～4に示す。

試験に用いた圧縮ベントナイトは乾燥密度 2g/cm^3 で、Na型ベントナイト40wt%，石英砂60%から成るものである。試験に供したベントナイトの組成及び基本物性値を表-3に示す。また、外観写真を写真-5に示す。

試験期間中の浸出液の採取、分析は静的条件と同様の方法で行った。

2-4 試験後の評価

(1) 浸出液の評価

浸出液の分析結果から主要元素の浸出率を算出した。

ベントナイト共存系も含め静的条件での浸出時間における各成分の規格化重量

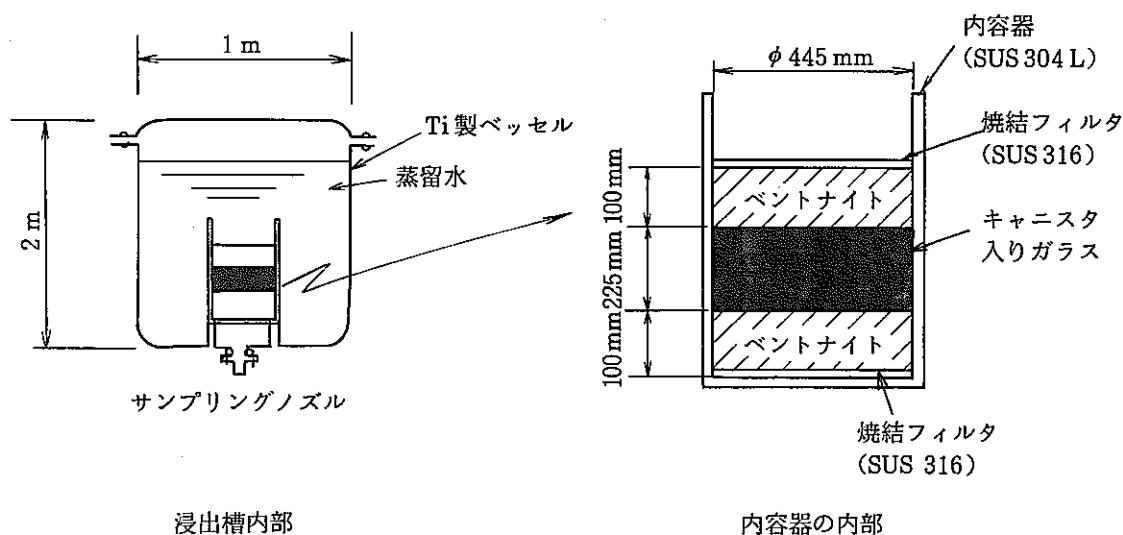


図-4 ベントナイト共存下での供試体の状態

表-3 ベントナイトの物性値 (Na型圧縮成型ベントナイト)

(1) 原 料

ベントナイト (工業用クニゲル)	40wt%
石 英 砂 (フラタリー珪砂)	60wt%

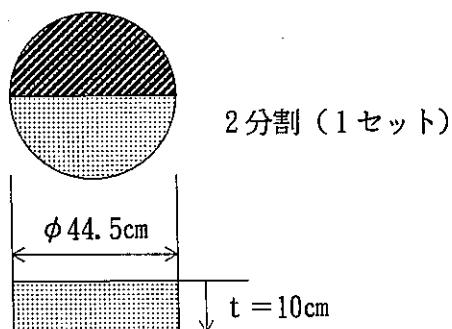
(2) 物性値

- 1) 含水率 約 10%
 2) 密 度 2 g/cm^3
 3) 化学組成 (無水物について)

S i O	88.43 %
T i O	0.05
A l ₂ O ₃	5.64
F e ₂ O ₃	0.91
M g O	0.98
C a O	0.67
N a ₂ O	0.91
K ₂ O	0.12
I g. l o s s	1.86
T o t a l	99.57

- 4) 陽イオン交換容量 (C E C) $23.8 \text{ meq}/100\text{g}$
 Schollenberger氏法による
 5) 透水係数 $4.69 \times 10^{-11} \text{ cm/sec}$
 供試体 直 径 20.0mm
 厚 さ 5.0mm
 水頭压 10.0 kg/cm^2
 6) 膨潤圧 2.5 kg/cm^2 (測定開始 6 時間後)
 供試体 直 径 20.0mm
 厚 さ 4.2mm

(3) 形 状



減少量を次式で表した。

$$(NWL)_i = \frac{A_i}{A_s} \times \frac{W_o}{S} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

ここで、(NWL)_i：成分 i の規格化重量減少量 (g/m²)

A_i : t 時間に浸出した i 成分の量 (g)

A_i : W₀中に含まれている i 成分の初期量 (g)

W₀ : 試験前のガラス試料の重量 (g)

S : 試料の表面積* (m^2)

動的条件の規格化重量減少量は、サンプリング日の分析値と浸出槽中の浸出液量から上記(1)式にて求めた値に、回分式流水を付加した期間の分析値とその期間での合計流水量から、(1)式に代入して求めた値を合わせたものとして示した。

(2) ガラスサンプルの観察及び表面分析

試験後、固化体を取り出し、以下の観察評価を行った。

クラック内在ガラスの上、下部表面の目視観察を行う他、ガラス中に存在するクラックに沿って、ガラスの採取を行い、浸出液の侵入によるクラック表面の変質（色）の程度を目視によって観察した。

また、ガラスサンプル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、クラック内在ガラスの上下部表面の観察及び分析を行った。

SIMSでは、クラック内在ガラス中に存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。

* : 上下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）。

3. 結 果

3-1 浸出液分析結果

各条件での浸出液分析結果を表-4～6、図-5～9に示す。

また、各条件での主要元素の規格化重量減少量を表-7～9、図-10～15に示す。

図-11、12、14、15は縦軸を規格化重量少量、横軸を時間として両対数グラフで示した。

以下に各浸出試験条件毎の傾向を記述する。

(1) 静的条件及び動的条件

① 90日間での主要成分(Si, B, Li, Ca, Na, Sr)の規格化重量減少量は、静的、動的条件共同様な傾向を示し、Ce, Nd等の希土類成分は検出下限値以下であった。(表-7～9、図-10～15)

② 前報¹⁾同様、規格化重量減少量を $W = A t^n$ (A : 定数, t : 時間)で整理すると、静的、動的条件共に初期(0～28日)は $n \approx 1$ 、後期(50日以降)は、 $n = 1/2$ に近づく傾向を示しているが、試験時間が前報¹⁾(360日)に比べて短いので、この傾向は余りはっきりしていない。全体的な浸出量は動的試験のほうがやや大きい。

(2) ベントナイト共存条件

本条件では、浸出液中に、ガラスからの溶出成分とベントナイトからの溶出成分为混在しており、それらを分別して分析することは不可能であった。

分析の結果、ベントナイト中に含まれない成分で、クラック内在ガラスからの溶出成分として、確認されたのは、ホウ素(B)だけで、試験開始後、42日目から検出された。

その溶出量は、ベントナイトが共存しない系での値に比べると最高でもその約 $1/6$ の値であった(90日目での比較)。結果を表-6、図-9に示す。

表-4 静的条件における浸出液分析結果*

(g/m³)

元素 \ 期間 (日)	7	14	28	42	56	70	90
S i	2.43	4.53	7.48	9.48	11.75	13.25	15
B	0.73	1.43	2.65	3.28	4.25	4.8	5.58
N a	1.2	2.28	4.15	5.75	6.53	7.7	8.88
C s	<0.02	←	←	←	←	←	1.2
S r	0.02	0.05	0.07	0.10	0.11	0.12	0.14
M o	<0.4	←	0.48	0.7	0.9	1.08	1.2
C e	<0.2	←	←	←	←	←	←
N d	<0.2	←	←	←	←	←	←
C a	<0.2	0.25	0.5	0.65	0.7	0.78	0.8
L i	<0.5	←	0.73	1.0	1.1	1.3	1.6
p H	8.5	9.0	9.2	9.0	9.5	9.4	9.4

* サンプリングノズル4ヵ所からの平均値

表-5 動的条件における浸出液分析結果

(g/m³)

元素 \ 期間 (日)	1~2	3	4~6	7	8~13	14	15~27	28	29~55	56	57~69	70	71~89	90
S i	<0.2	0.7	1.6	2.2	3.2	4.0	5.2	5.9	6.6	6.8	7.0	6.9	7.0	7.0
B	<0.2	0.3	0.6	0.8	1.2	1.5	2.0	2.3	2.8	2.6	2.7	2.7	2.5	2.5
N a	0.4	0.8	1.2	1.6	2.3	2.7	3.5	3.9	4.3	4.6	4.4	4.4	4.2	4.4
C s	<0.02	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
S r	<0.005	0.008	0.016	0.021	0.030	0.036	0.041	0.049	0.054	0.057	0.059	0.059	0.060	0.064
M o	<0.4	←	←	←	←	←	←	←	0.8	<0.4	←	0.7	<0.4	←
C e	<0.2	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
N d	<0.2	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
C a	<0.2	←	←	←	←	←	←	0.3	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0.5
L i	<0.5	←	←	←	←	←	0.5	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
R u	<0.2	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
p H	8.0	8.2	8.7	8.7	8.9	8.9	9.0	9.0	8.9	9.0	9.0	9.0	9.0	9.1

表-6 ベントナイト共存条件における浸出液分析結果

(g/m³)

元素 \ 期間 (日)	7	14	28	42	70	90
S i	53	44	46	50	53	53
B	< 0.2	←	←	0.3	0.6	0.9
N a	12.6	17.2	23	29	38	42
L i	< 0.5	←	←	←	←	←
M o	0.4	< 0.4	←	←	←	←
C s	—	< 0.02	←	←	←	←
S r	—	0.037	0.036	0.034	0.041	0.036
C a	—	1.8	1.8	1.5	1.9	1.7

注) ベントナイト中に全く含まれていない元素はB, M oである。

表-7 静的条件における主要元素の規格化重量減少量

(g/m²)

元素 \ 期間 (日)	7	14	28	42	56	70	90
S i	4.52×10^1	8.43×10^1	1.4×10^2	1.76×10^2	2.19×10^2	2.46×10^2	2.79×10^2
B	6.29×10^1	1.23×10^2	2.28×10^2	2.82×10^2	3.66×10^2	4.13×10^2	4.8×10^2
N a	6.11×10^1	1.16×10^2	2.11×10^2	2.93×10^2	3.33×10^2	3.92×10^2	4.52×10^2
C s	—	—	—	—	—	—	—
S r	$< 3.02 \times 10^1$	7.56×10^1	1.06×10^2	1.51×10^2	1.66×10^2	1.81×10^2	2.12×10^2
M o	$< 1.56 \times 10^2$	←	1.87×10^2	2.73×10^2	3.51×10^2	4.21×10^2	4.68×10^2
C e	$< 2.78 \times 10^1$	←	←	←	←	←	←
N d	$< 6.41 \times 10^1$	←	←	←	←	←	←
C a	$< 3.48 \times 10^1$	4.35×10^1	8.71×10^1	1.13×10^2	1.22×10^2	1.36×10^2	1.39×10^2
L i	$< 1.15 \times 10^2$	←	1.68×10^2	2.3×10^2	2.54×10^2	3×10^2	3.69×10^2

注) 重量減少量の算出には上下部表面の幾何学的表面積を使用。

表-8 動的条件における主要元素の規格化重量減少量 (1)

(浸出槽内+サンプリング液による浸出量)

単位: g/m²

元素 \ 期間	3 日	7 日	14 日	28 日	56 日	70 日	90 日
S i	1.33×10^1	4.4×10^1	8.68×10^1	1.52×10^2	2.43×10^2	2.84×10^2	3.42×10^2
B	2.64×10^1	7.43×10^1	1.51×10^2	2.72×10^2	4.44×10^2	5.23×10^2	5.99×10^2
N a	4.26×10^1	8.9×10^1	1.64×10^2	2.79×10^2	4.47×10^2	5.05×10^2	5.98×10^2
S r	1.24×10^1	3.43×10^1	6.4×10^1	1.03×10^2	1.64×10^2	1.94×10^2	2.41×10^2
M o	—	—	—	—	1.82×10^2	4.61×10^2	1.88×10^2
C e	—	—	—	—	—	—	—
N d	—	—	—	—	—	—	—
C a	—	—	—	1.06×10^2	1.65×10^2	1.86×10^2	2.17×10^2
L i	—	—	—	1.73×10^2	2.94×10^2	3.43×10^2	4.13×10^2

表-9 動的条件における主要元素の規格化重量減少量 (2)

表9-(1) 浸出槽内での規格化重量減少量

単位: g/m²

期間 元素	3日	7日	14日	28日	56日	70日	90日
S i	1.3×10^1	4.09×10^1	7.44×10^1	1.1×10^2	1.27×10^2	1.28×10^2	1.3×10^2
B	2.58×10^1	6.89×10^1	1.29×10^2	1.98×10^2	2.24×10^2	2.32×10^2	2.15×10^2
N a	4.08×10^1	8.15×10^1	1.38×10^2	1.99×10^2	2.34×10^2	2.24×10^2	<—
C s	—	—	—	—	—	—	—
S r	1.21×10^1	3.18×10^1	5.44×10^1	7.41×10^1	8.62×10^1	8.92×10^1	9.68×10^1
M o	$<1.56 \times 10^2$	<—	<—	<—	<—	2.73×10^2	$<1.56 \times 10^2$
C e	$<2.78 \times 10^1$	<—	<—	<—	<—	<—	<—
N d	$<6.41 \times 10^1$	<—	<—	<—	<—	<—	<—
C a	$<3.48 \times 10^1$	<—	<—	1.05×10^2	1.22×10^2	<—	<—
L i	$<1.15 \times 10^2$	<—	<—	1.38×10^2	1.61×10^2	<—	<—

表9-(2) サンプリング液*による規格化重量減少量

単位: g/m²

期間 元素	1~3日	4~7日	8~14日	15~28日	29~56日	57~70日	71~90日
S i	2.82×10^{-1}	2.82×10^0	9.34×10^0	2.96×10^1	7.44×10^1	3.94×10^1	5.63×10^1
B	5.59×10^{-1}	4.84×10^0	1.62×10^1	5.27×10^1	1.46×10^2	7.04×10^1	9.32×10^1
N a	1.76×10^0	5.73×10^0	1.82×10^1	5.45×10^1	1.33×10^2	6.8×10^1	9.29×10^1
C s	—	—	—	—	—	—	—
S r	2.62×10^{-1}	2.26×10^0	7.07×10^0	1.9×10^1	4.96×10^1	2.7×10^1	3.94×10^1
M o	—	—	—	—	1.82×10^2	5.9×10^0	—
C e	—	—	—	—	—	—	—
N d	—	—	—	—	—	—	—
C a	—	—	—	1.13×10^0	4.18×10^1	2.11×10^1	3.05×10^1
L i	—	—	—	3.54×10^1	9.78×10^1	4.89×10^1	6.98×10^1

* 21.6 ℓ/day

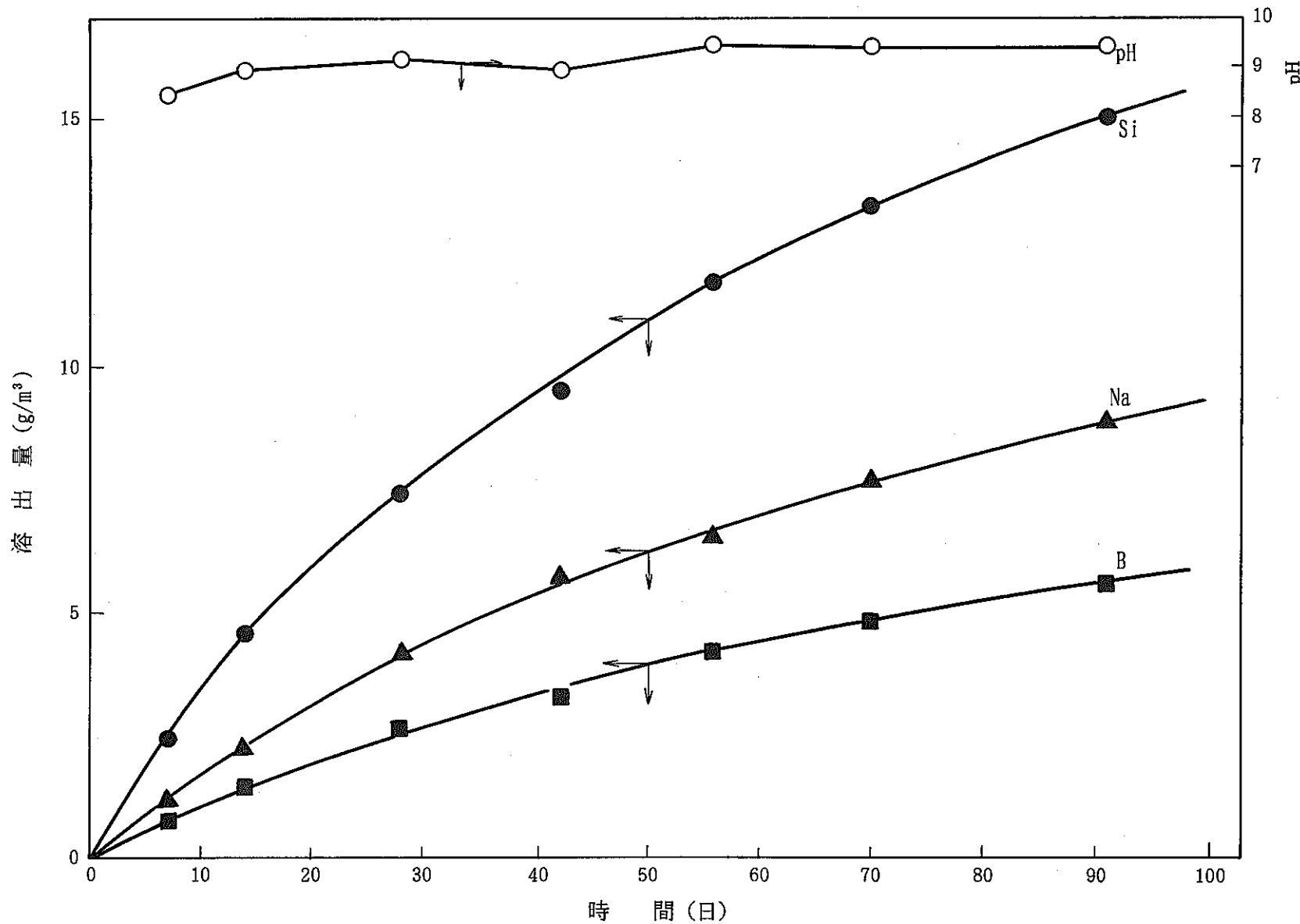


図-5 静的条件浸出液分析結果-(1)

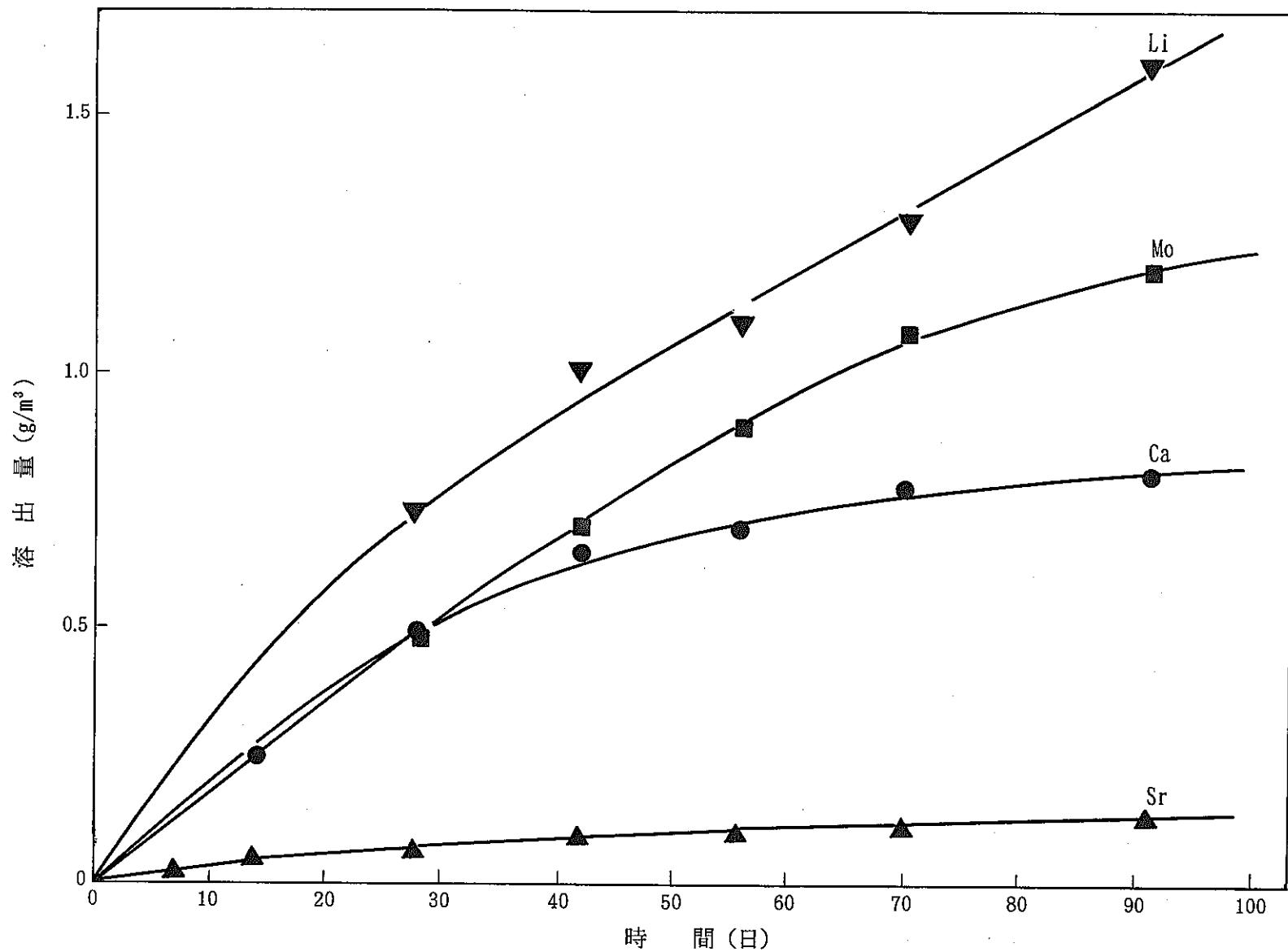


図-6 静的条件浸出液分析結果-(2)

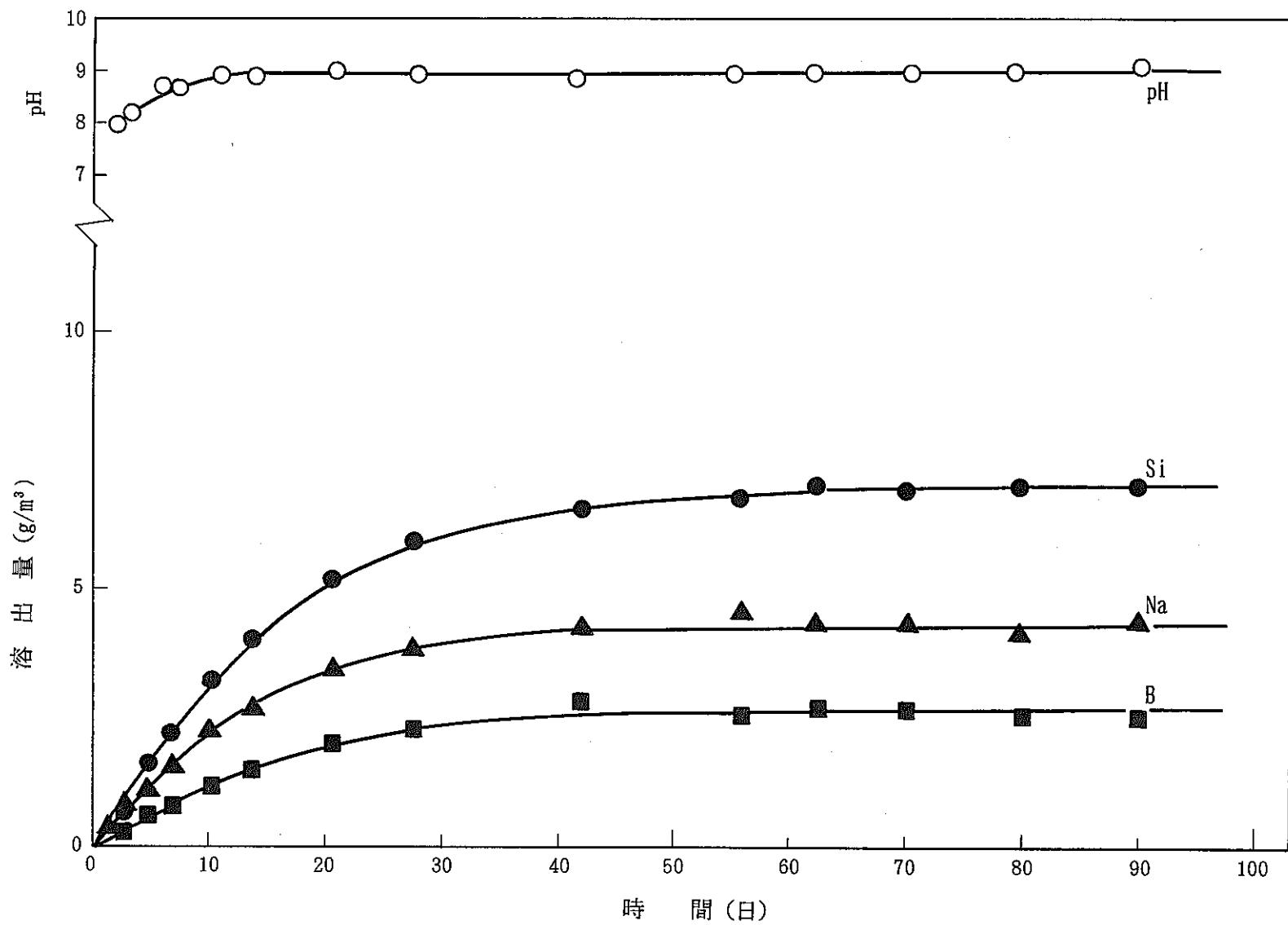


図-7 動的条件浸出液分析結果-(1)

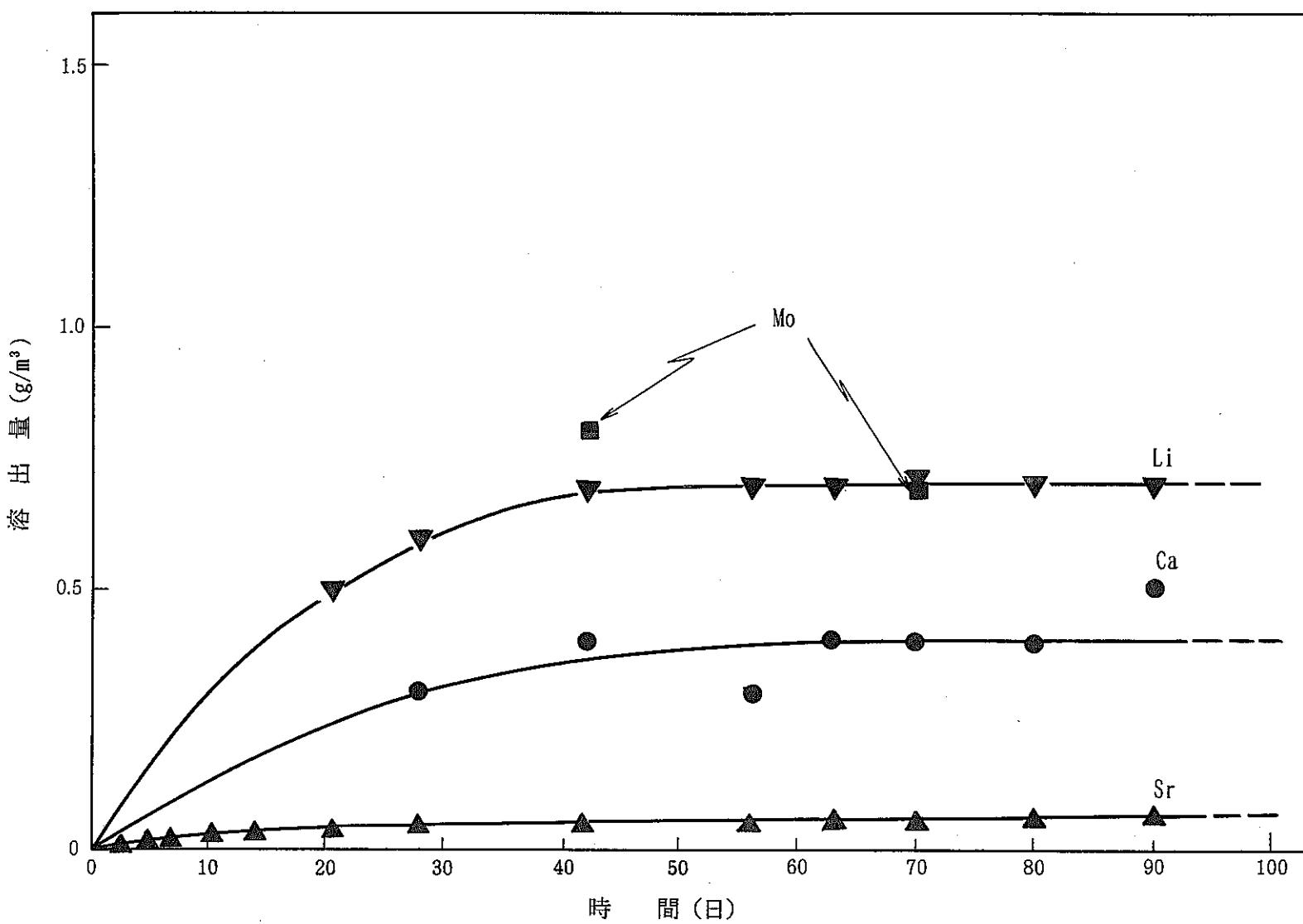


図-8 動的条件浸出液分析結果-(2)

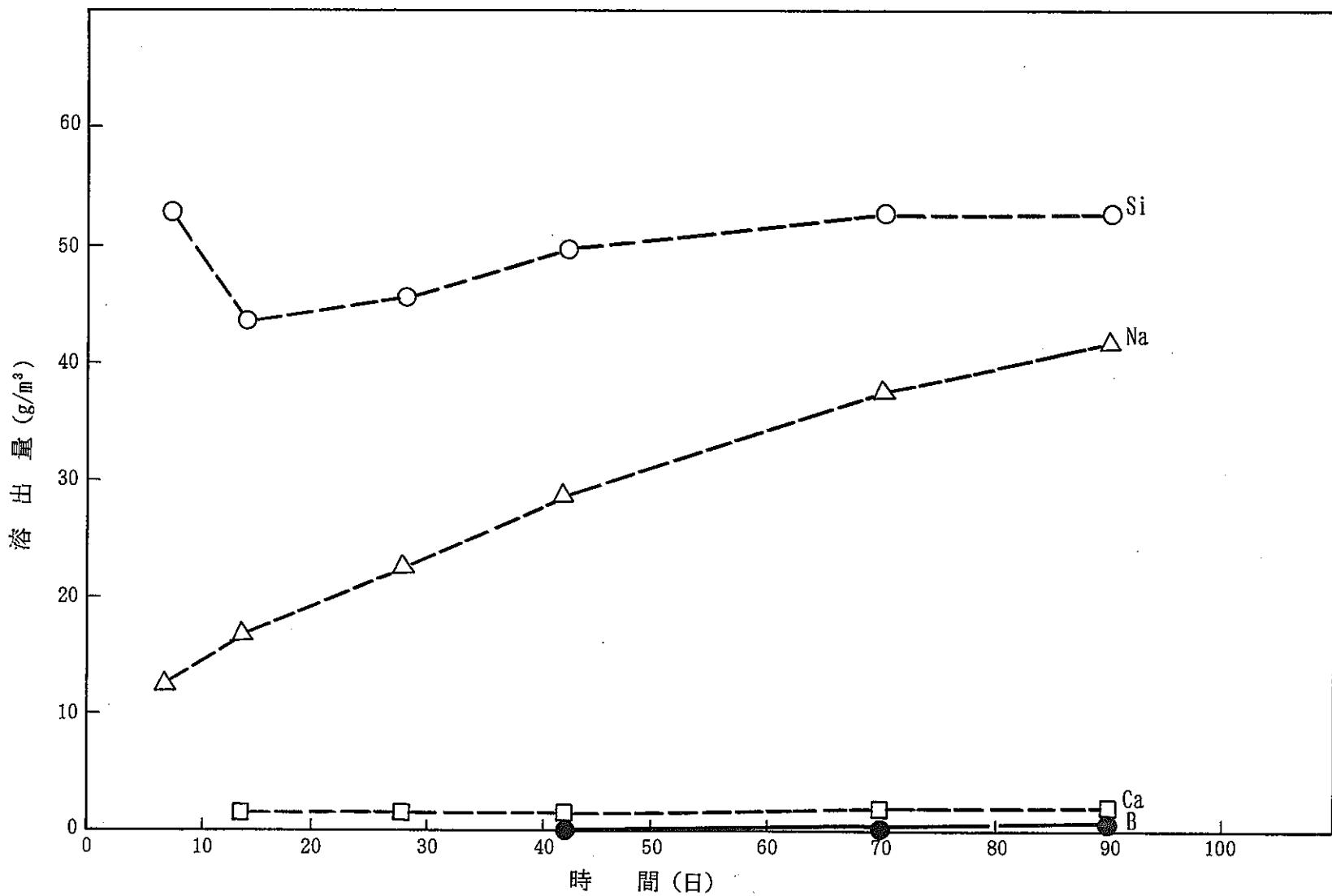


図-9 ベントナイト共存条件浸出液分析結果

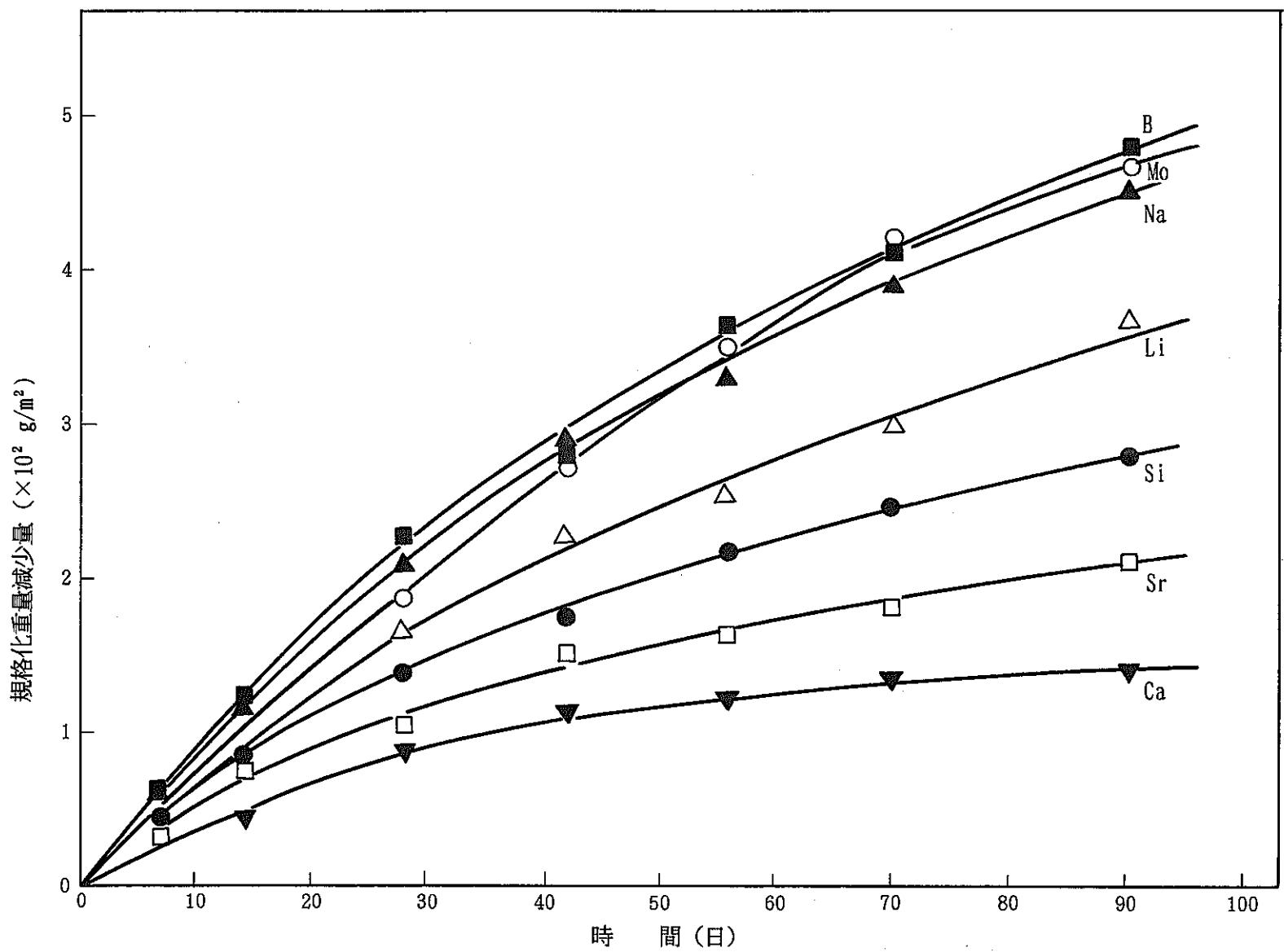


図-10 静的条件規格化重量減少量

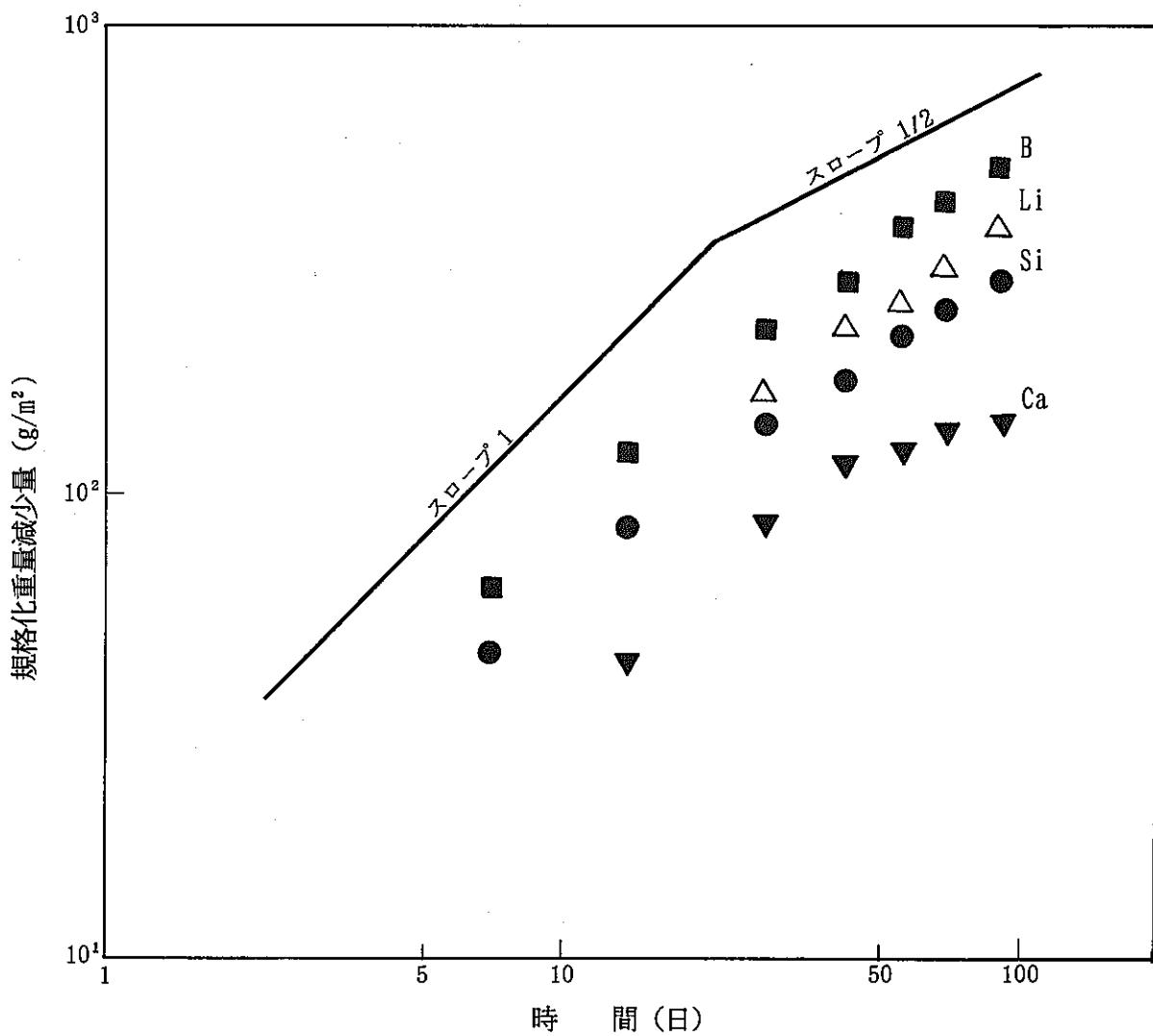


図-11 静的条件規格化重量減少量(両対数グラフ-(1))

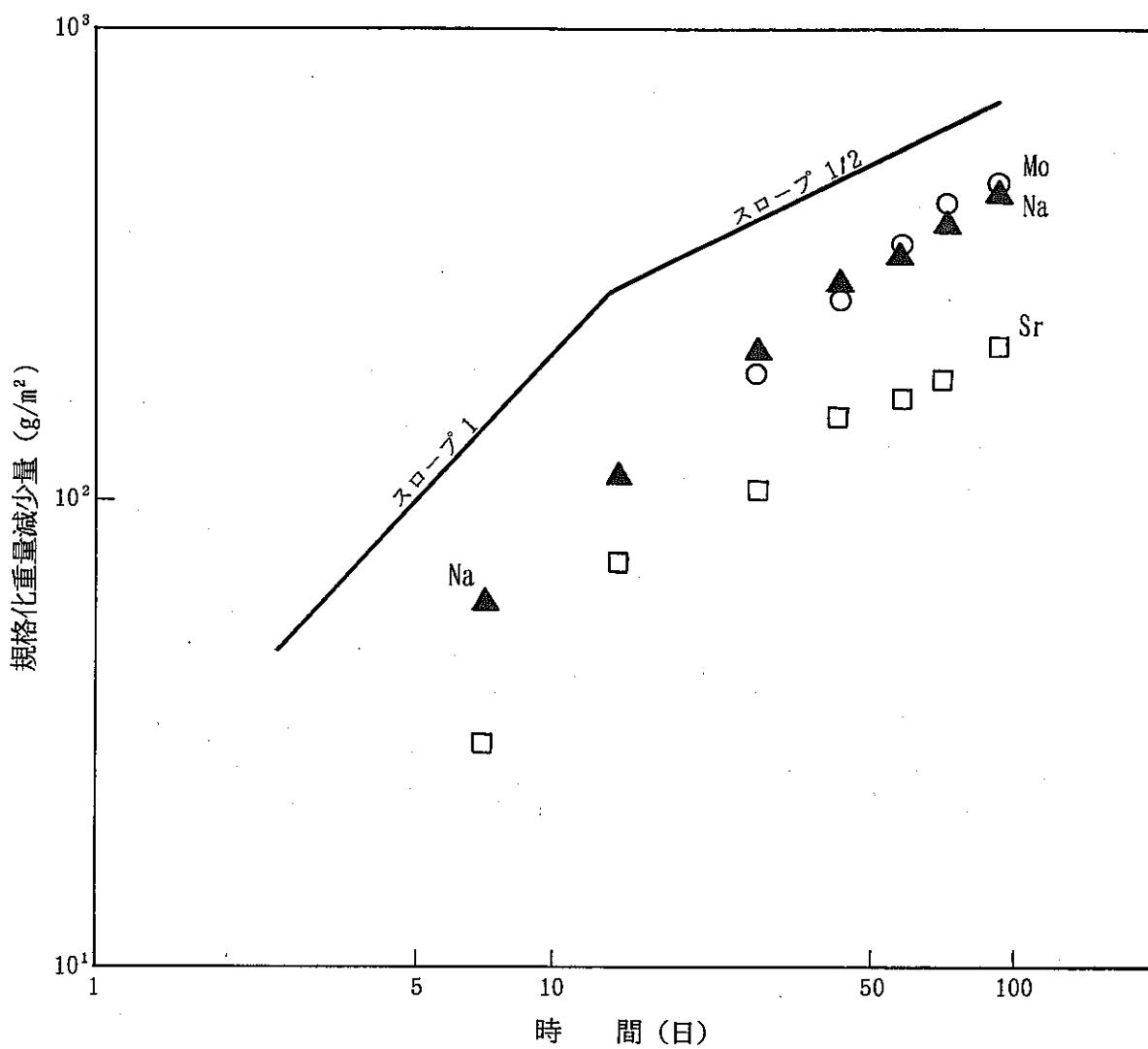


図-12 静的条件規格化重量減少量（両対数グラフ-（2））

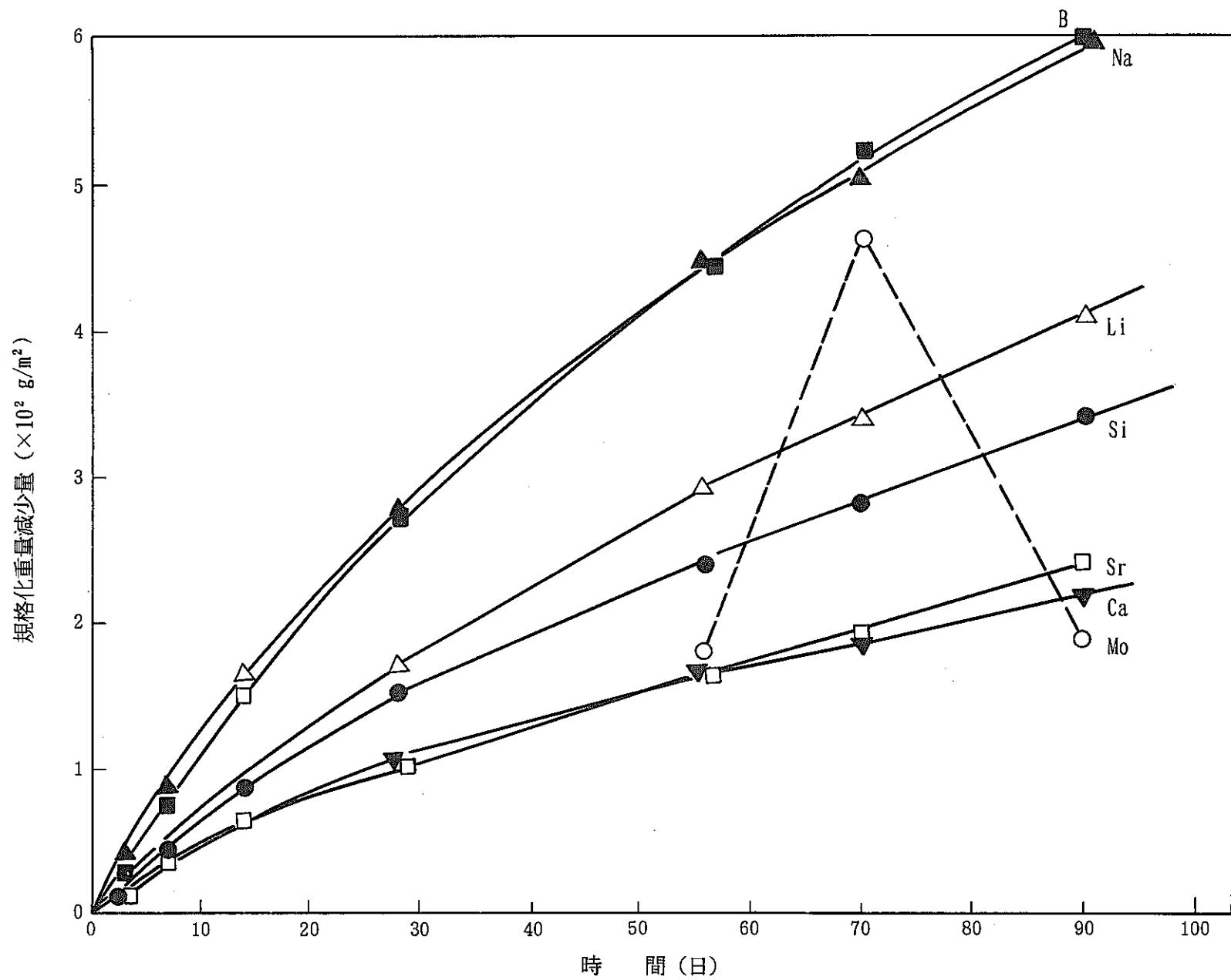


図-13 動的条件規格化重量減少量

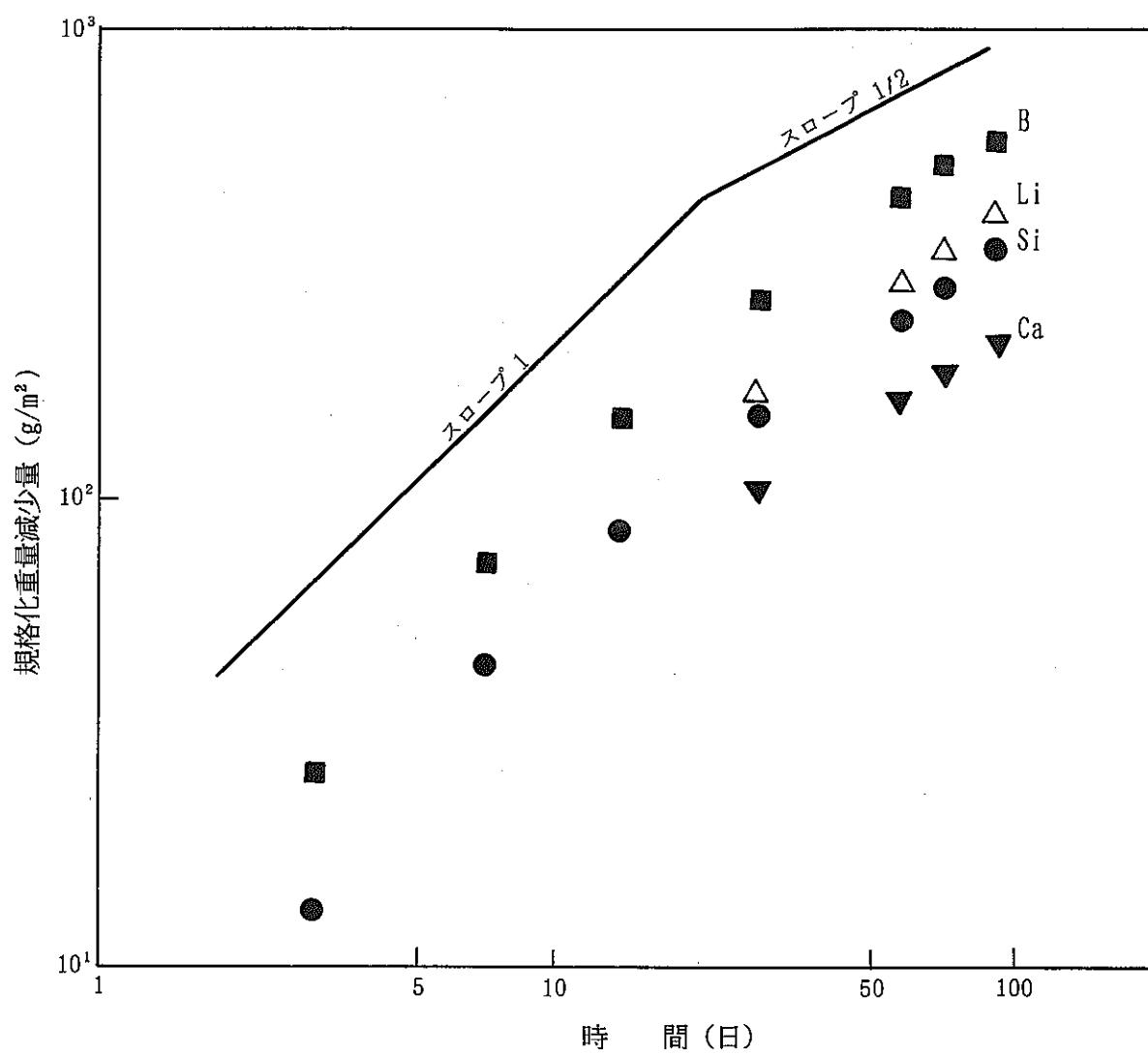


図-14 動的条件規格化重量減少量(両対数グラフ-(1))

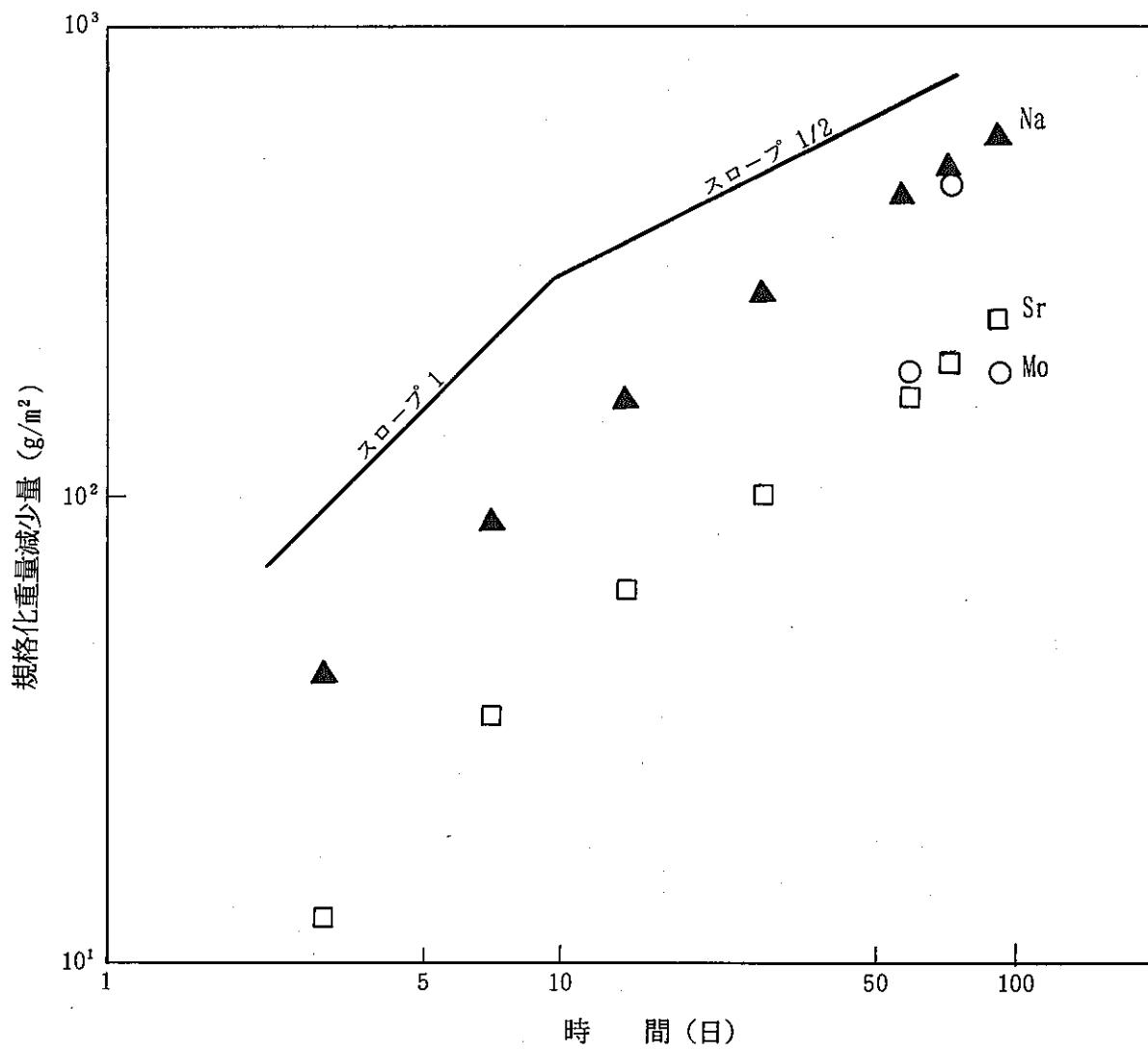


図-15 動的条件規格化重量減少量（両対数グラフ-(2)）

3 - 2 試験後の固化体評価

(1) ガラスサンプルの観察及び表面分析

① 静的及び動的条件

(a) 目視による観察結果

試験後の固化体上部、下部表面の状態を写真-6～9に示す。両者のガラス表面には一様に茶褐色の皮膜の生成が認められた。

また、下部表面の一部は、内側容器底面と接触していたため、一部に皮膜の生成具合が不完全な箇所が認められた。

さらに、表面のクラックに沿って、内部方向のガラスサンプルの採取を行いながらクラック表面の観察を行った。その結果、内部のクラック表面には、上下部表面に認められた茶褐色の皮膜の生成は認められず、写真-10に示す光沢を保った干渉色の皮膜の生成が認められた。

(b) S E Mによる観察結果

静的／動的試験試料ともに、表面に生成した皮膜の形態に大きな違いはなく、以下の点が共通していた。

- ・ 皮膜表面は、写真-11に代表されるような網状の形態を示しており、中には写真-12のような玉状の形態もみられた。
- ・ 各条件のサンプルの断面を写真-13、14に示す。皮膜は2～3層から成り、浸出液側の層の方がガラス側に比べ空隙が多く亀裂も少ない。一方ガラス側の層は、浸出液側の層に比べ緻密であり、亀裂も多く見受けられる。この亀裂は乾燥時に生じたものと考えられる。
- ・ 皮膜が剥離した部分のガラス母相は、表面に凸凹面がみられ、剥離した皮膜の裏地によく対応していた。各条件のサンプル表面に生成した皮膜の厚さを測定した。その結果を表-10に示す。

表-10 各サンプル表面に生成した皮膜厚さ

条件	部位	上面 (μm)	下面 (μm)
	クラック内在ガラス	約 95	約 60
静的	クラック内在ガラス	約 95	約 50
動的			

表-10から、クラック内在ガラスの上、下面に生成した皮膜の厚さは、静的、動的条件とも、ほぼ同じ値であった。下面部の皮膜のほうが薄いのは、浸出系の構造上試料下面部での浸出液の交換度が上面部に比べて小さいためと考えられる。

(c) EDXによる分析結果

i) クラック内在ガラスの静的条件サンプル上面

• 皮膜表面

皮膜の生地と玉状の形態の部分との間で組成に大きな差はなかった。

• 皮膜断面

ガラス母相の成分に比べ皮膜及び皮膜表面の玉状の形態の部分での各元素の増減を表-11に示す。

表-11 ガラス母相と皮膜及び、玉状の形態部の元素濃度（定性的）の比較

(EDXによる分析に基づく)

	皮 膜		玉状の形態の部分
	内側（ガラス側）	外側（液側）	
増 加	Ce, Fe	Fe, Ni, Zn, Mn	Fe, Ni, Zn, Mn
減 少	K	Ca, K	K

ii) クラック内在ガラスの静的条件サンプル下面

全般的には、上面と同様の傾向であった。

iii) クラック内在ガラスの動的条件サンプル上面

• 皮膜表面

皮膜の生地と玉状の形態部との間で組成に大きな差はない（静的条件サンプルと同様）。

• 皮膜断面

ガラス母相（下面*）の成分に比べ皮膜中の各元素の増減を表-12に示す。

表-12 ガラス生地と皮膜の元素濃度（定性的）の比較
(EDXによる分析に基づく)

		皮 膜	
		内側（ガラス側）	外側（液側）
増 加		Fe, Ni, Zn	Fe, Ni, Zn
	減 少	K	Ba, K

なお、本サンプルでは、静的サンプルにみられた顕著な玉状の形態部の生成はなかった。上述した部分を除き、全体的な傾向は静的条件のサンプルと大きな差はなかった。

iv) クラック内在ガラスの動的サンプル下面

全般的には、上面と同様の傾向であった。

(d) 静的、動的条件サンプルの皮膜のICP, AAS分析

各サンプルの上部表面に生成した皮膜を採取し、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-13に示す。

* : 上面ガラス母相の分析は、サンプル形状の複雑さから一次電子によるチャージアップのため不可能であった。

表-13 静的及び動的条件のクラック内在ガラス
上部面に生成した皮膜の元素分析結果

(w t %)

	ガラス組成(目標値)	静 的	動 的
S i O ₂	43.47	22.3	20.8
B ₂ O ₃	14.15	0.8	0.5
L i ₂ O	3.54	0.17	0.10
B a O	3.52	4.1	2.9
C a O	3.03	2.1	1.8
Z n O	3.03	10.2	11.4
S n O ₂	1.01	< 0.02	< 0.02
A l ₂ O ₃	3.54	5.8	6.0
N a ₂ O	10.00	0.48	0.34
P ₂ O ₅	0.30	0.19	0.29
F e ₂ O ₃	2.78	11	12
N i O	0.58	2.6	2.9
C r ₂ O ₃	0.10	0.34	0.42
K ₂ O	0.86	0.03	0.03
S r O	0.30	0.15	0.11
Z r O ₂	1.46	3.7	3.9
M o O ₃	1.45	0.59	0.63
M n O ₂	0.37	1.2	1.4
T e O ₂	0.19	0.59	0.66
Y ₂ O ₃	0.18	0.03	0.03
L a ₂ O ₃	0.42	3.4	3.7
C e O ₂	3.34	12	13
P _{r6} O ₁₁	0.42	0.90	0.98
N d ₂ O ₃	1.38	4.1	4.6
S m ₂ O ₃	0.29	0.35	0.39
E u ₂ O ₃	0.05	—	—
G d ₂ O ₃	0.02	—	—
C ₆ O	0.14	0.53	0.61

さらに、表-13からガラス組成に比べ増減が顕著（ガラス組成よりも50%以上の差のあるもの）な元素をまとめ表-14に示す。

表-14 静的、動的条件のサンプル表面の皮膜中の存在量と
ガラス母相との比較

(EDXによる分析に基づく)

	静的	動的
増加	Zn, Fe, Ni, Cr, Zr Mn, Te, La, Ce, Pr Nd, Co	同左
減少	Si, B, Li, Sn, Na K, Sr, Mo, Y	同左

(本表では、表-13からガラス組成に比べ増減が50%以上上の差のあるものをまとめた)

以下に、表-13, 14から認められる傾向を示す。

- ① 静的・動的共に同様の傾向である。
- ② 増加傾向を示しているグループのうち、Zn, Fe, Ni等は、SEM-EDXの皮膜の分析結果とも傾向は一致している。
- ③ 減少傾向を示しているグループの大半は、溶液への溶解度が比較的高いものであり、これらの傾向も浸出液の分析結果と矛盾しないものであった。

(e) SIMSによるクラック表面の分析結果

内在するクラック表面をSIMSによって分析した。

分析に供したサンプルはクラック内在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。分析時における表面の剥離は5KVのArイオンを照射することにより行った。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-16~22に示す。図中の

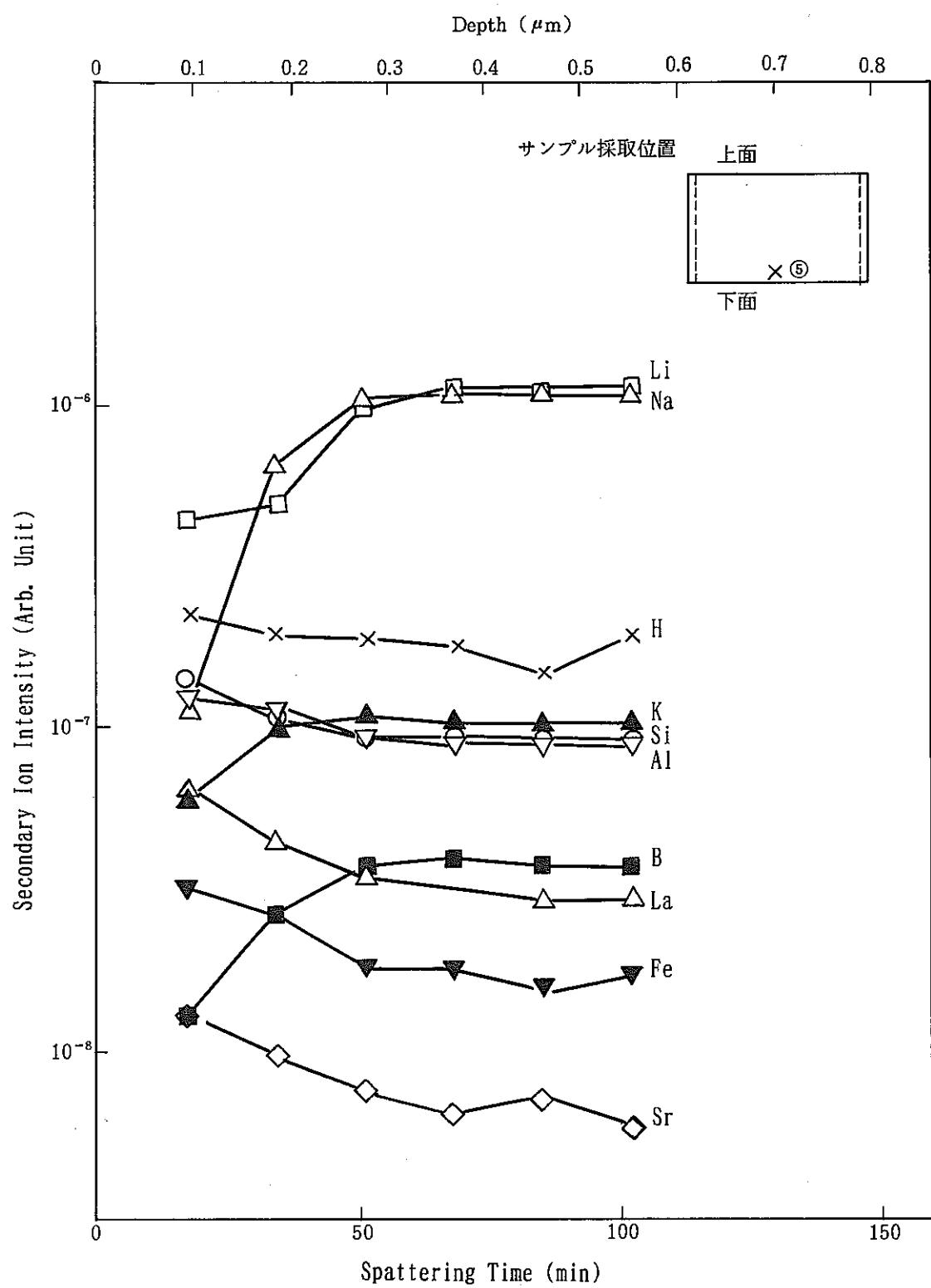


図-16 SIMS分析結果（静的⑤）

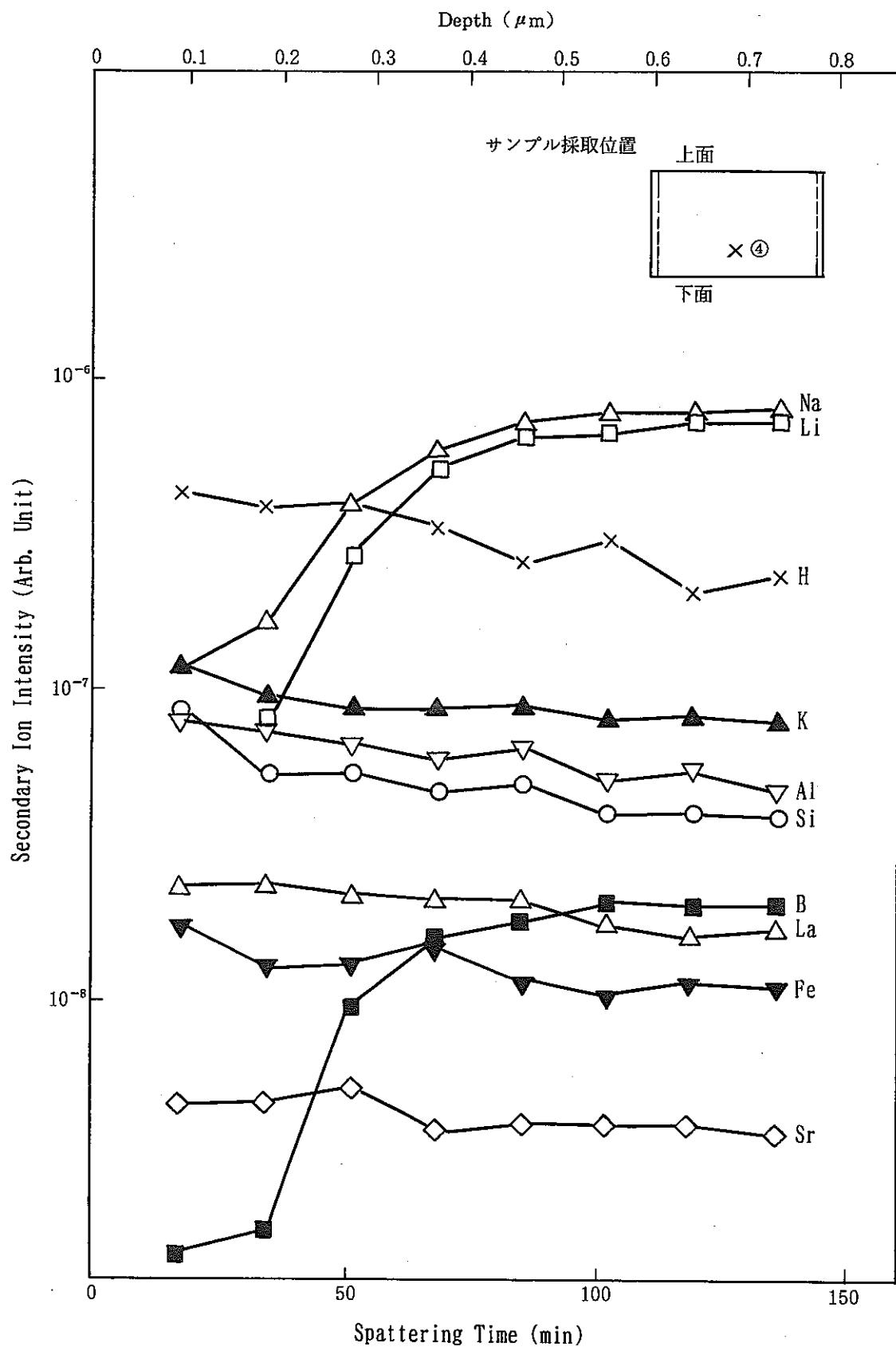


図-17 SIMS分析結果（静的④）

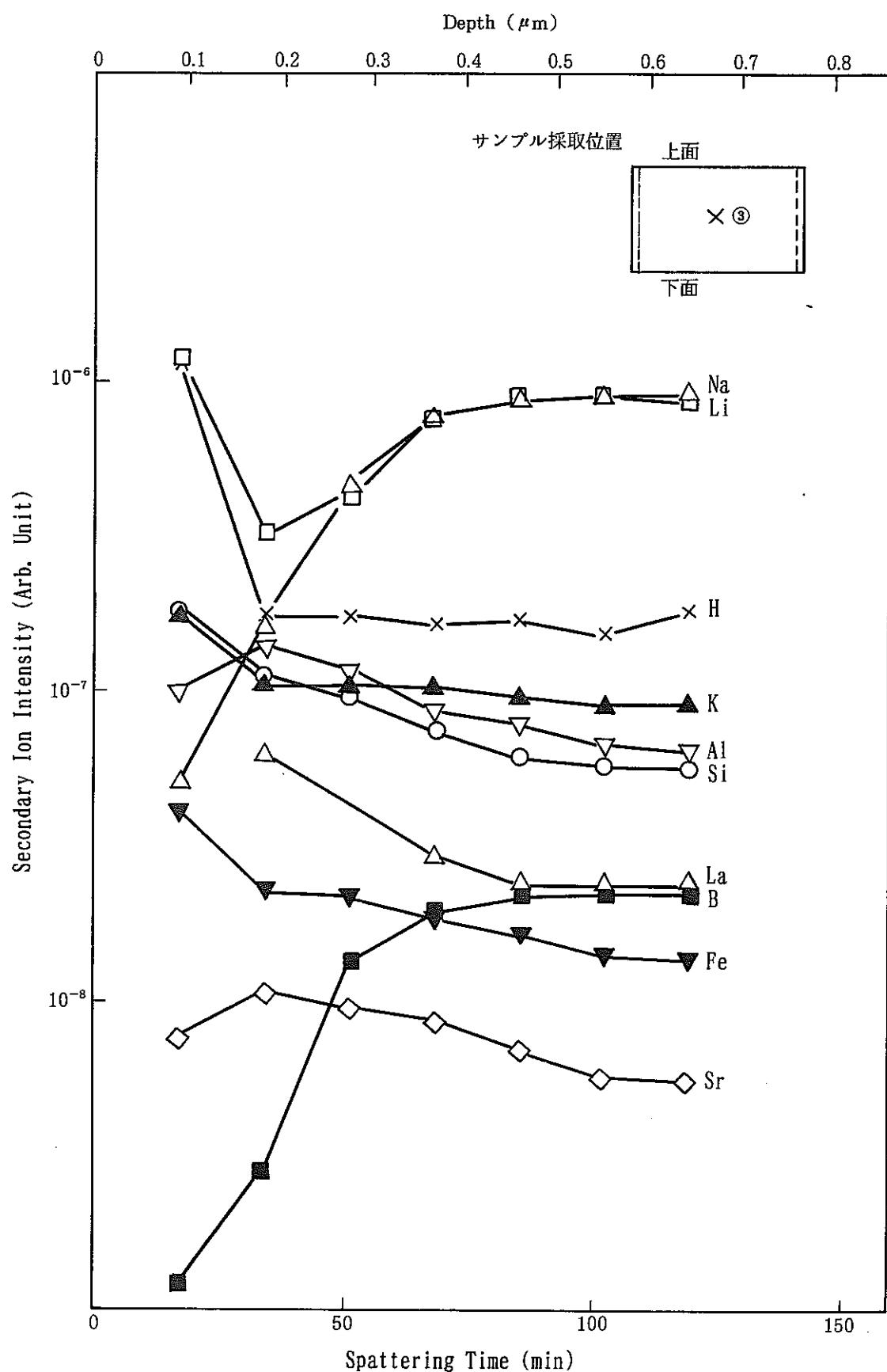


図-18 SIMS分析結果（静的③-1）

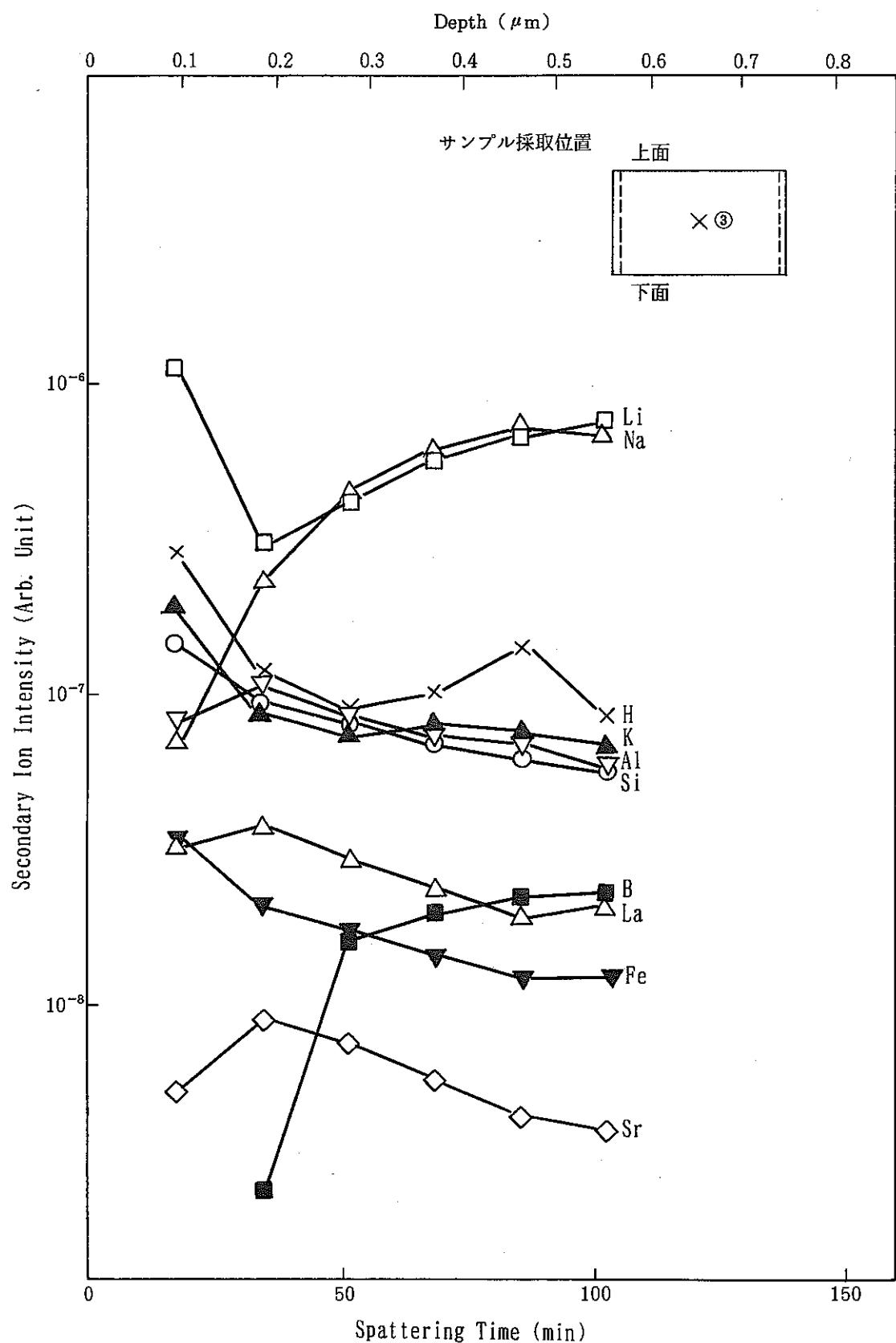


図-19 SIMS分析結果(静的③)-2)

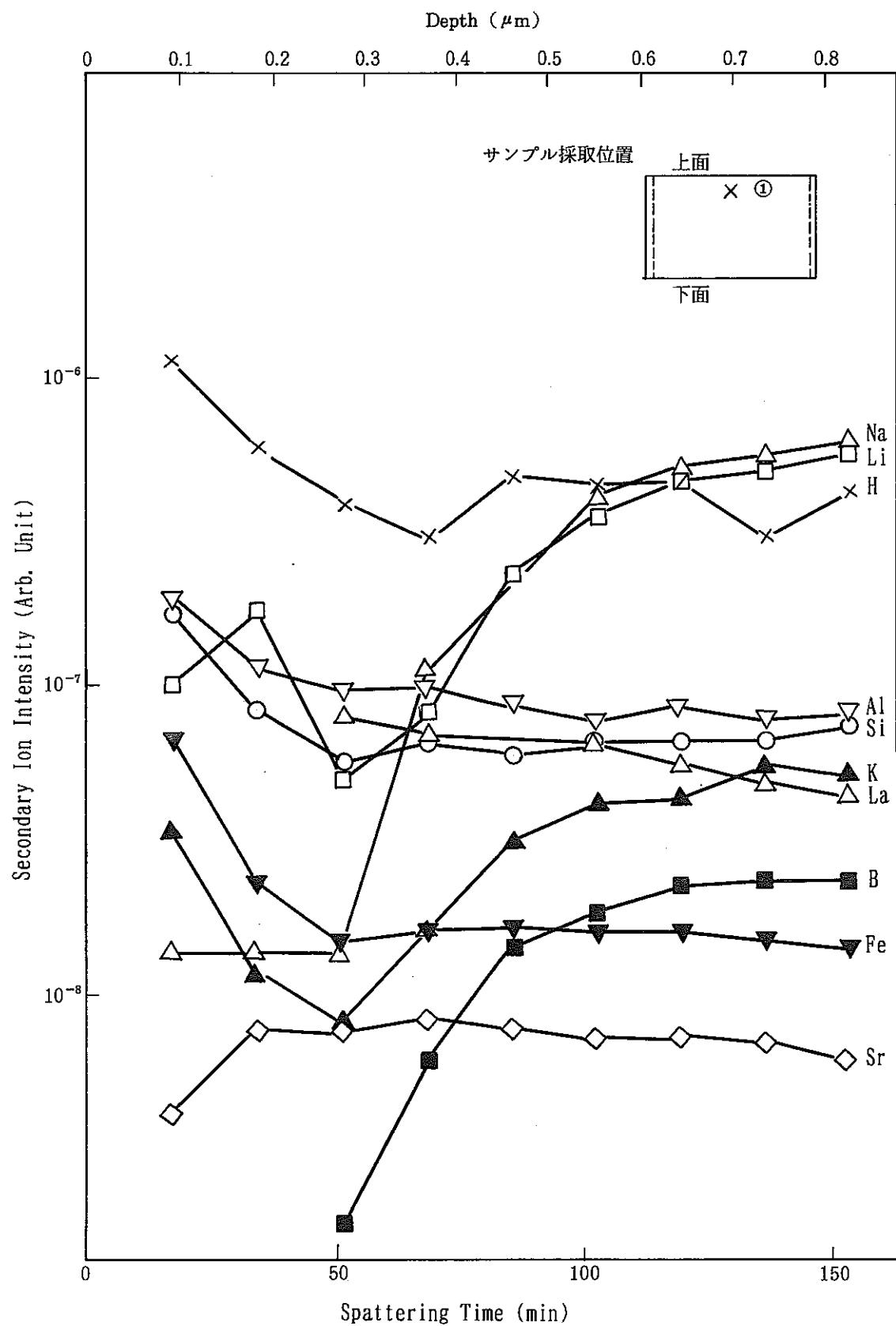


図-20 S I M S 分析結果（動的①）

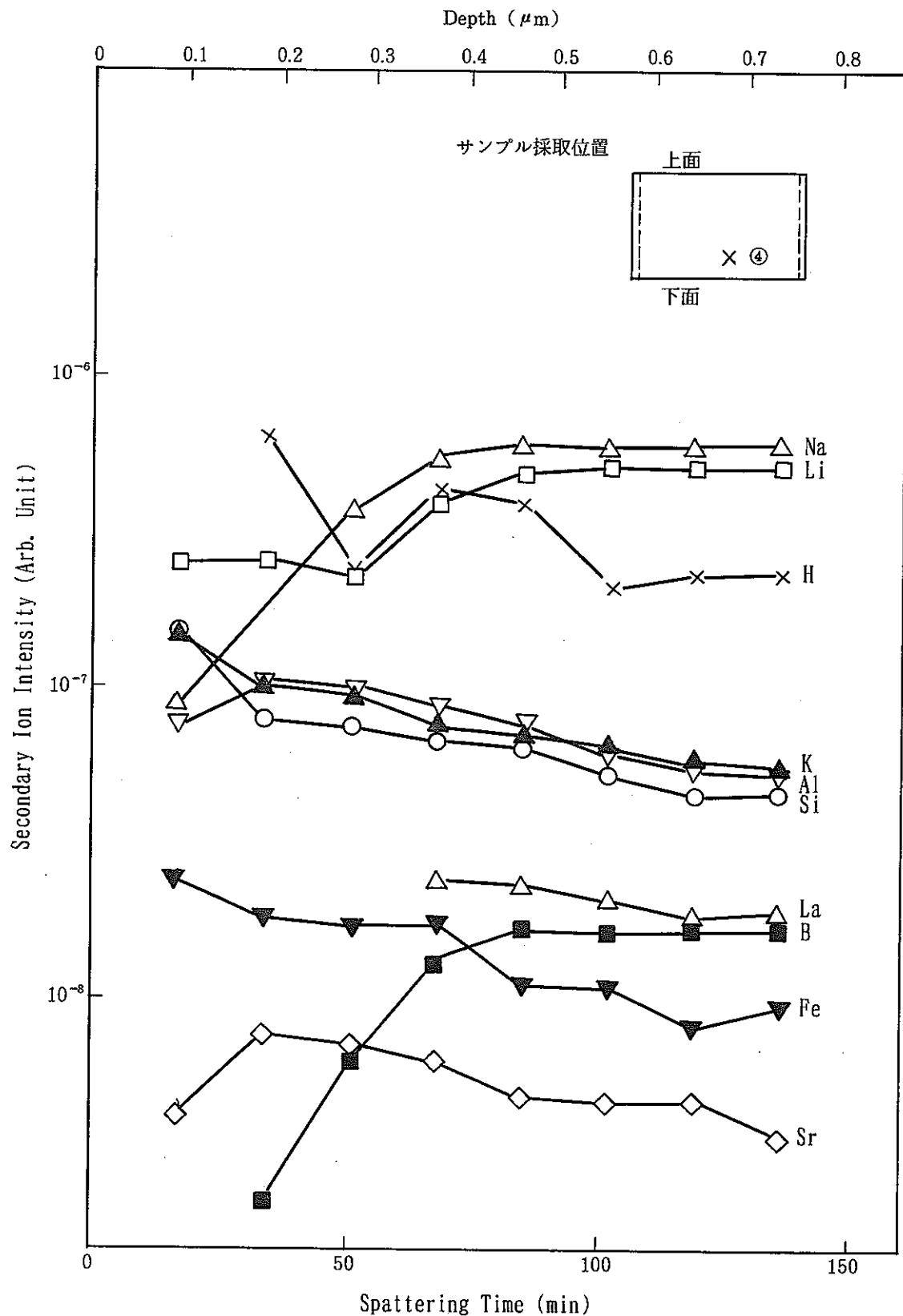


図-21 SIMS分析結果（動的④）

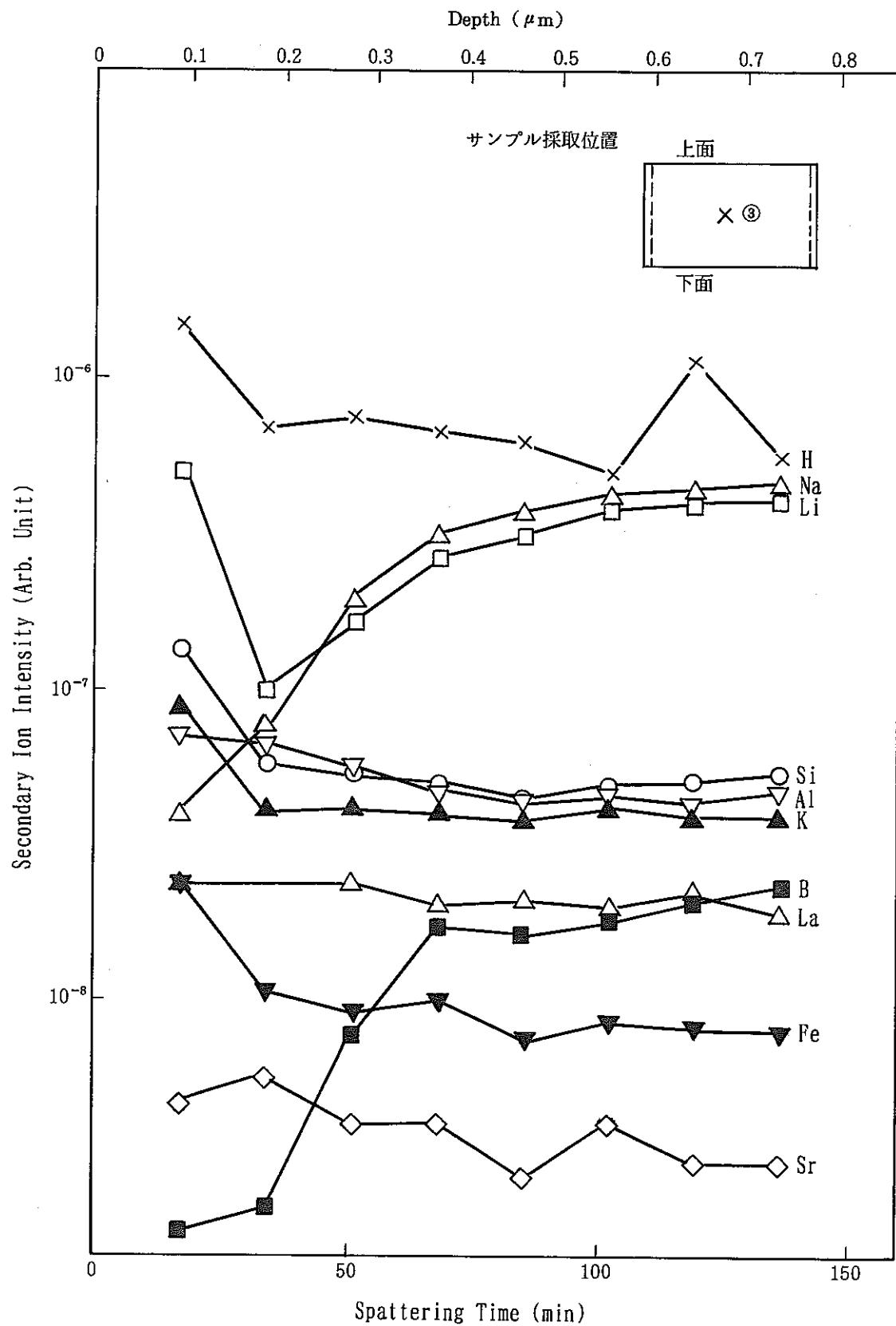


図-22 SIMS分析結果（動的③）

るスパッタ時間で分析箇所の深さ方向の距離に対応する。いずれのサンプルもLa, Fe, Al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。

従来の研究での小型試料による浸出試験においても皮膜中のBの枯渇¹¹⁾が確認されており、また、Bは溶出量からガラスの浸食深さを評価する場合の指標として用いられているので、各サンプル表面のBの枯渇層の厚さから表面に生成した皮膜の厚さを評価した。その結果、皮膜の厚さは、静的条件で0.3~0.4μm、動的条件では0.3~0.6μmであり、動的条件のサンプルでは、ガラスの中心部のクラックの皮膜が外側のクラックよりも僅かに薄くなる傾向を示した。一連の傾向をまとめたものを図-23に示す。

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(54Å/min)より求めた。

上述した傾向は、前報¹¹⁾の結果と良く一致している。

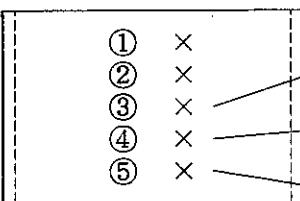
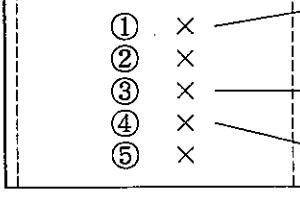
浸出条件	サンプル採取位置	浸出層の厚さ(μm)
静的	上面	0.3~0.4
		0.3~0.4
	下面	0.3~0.4
動的	上面	0.5~0.6
		0.3~0.4
	下面	0.4~0.5

図-23 サンプルの浸出層の厚さ(Bの濃度変化で判断)

② ベントナイト共存条件

(a) 目視による観察結果

ベントナイトと接していたガラス表面には、茶褐色の浸出層が生じており、その一部が剥離し、ベントナイトに付着しているものも認められた（写真-15, 16）。

また、他のクラック内在ガラスと同様、内部方向にガラスを採取し、クラック表面の観察を行ったところ表面の大部分は光沢を保った干渉色が認められた（写真-17）。これらは、他のクラック内在ガラス同様浸出液の侵入により生成したものと考えられる。

(b) SEMによる観察結果及びEDXによる分析結果

ベントナイトと直接接していた上、下各面のガラス表面には、写真-18に示すような皮膜の生成が認められ、それらの厚さは、上面で約40μm、下面で約45μmであった。これらの傾向を静的、動的条件の結果も合わせ表-15に示す。

表-15 各サンプル表面に生成した皮膜の厚さの比較

条件	部位	上面(μm)	下面(μm)
静的		約 95	約 60
動的		約 95	約 50
ベントナイト共存		約 40	約 45

各サンプルの皮膜の厚さは、若干の差はあるものの、40~95μmの範囲であり、オーダー的には一致している。静的／動的各条件の下面に生成した皮

膜厚さは、上面に生成した皮膜に比べ薄くなっている傾向を示したが、ベントナイト共存条件では、それらの傾向は認められなかった。

生成された皮膜を E D Xにより分析した結果、ガラス生地に比べ、Fe, Ba, Ce等の濃縮が認められた。（図-24）

上述した内容は、ベントナイトが共存しない系と顕著な差はなかった。

ガラス表面皮膜は、上、下各面共、写真-19に示すような形態をしていた。また、試験前の表面状態と比較するため、浸出前のガラス試料を大型切断機で切断した面の断面を S E Mにて観察した（写真-20）。表面の粗さの程度は浸出前後共に、大きな変化はない。

また、クラックに沿って採取したガラスサンプルを切断し光沢を保った干渉色の部分の断面を観察したところ、写真-21に示す約 $0.35\mu\text{m}$ の厚さをもつ皮膜が認められた。この皮膜厚さは、後に述べる S I M Sによる分析結果でのBの枯渇深さとほぼ一致した。

(c) S I M Sによるクラック表面の分析結果

分析結果を図-25～28に示す。

（いずれもサンプルも表面は、写真-17に示すような光沢を保った干渉色を呈していた。）

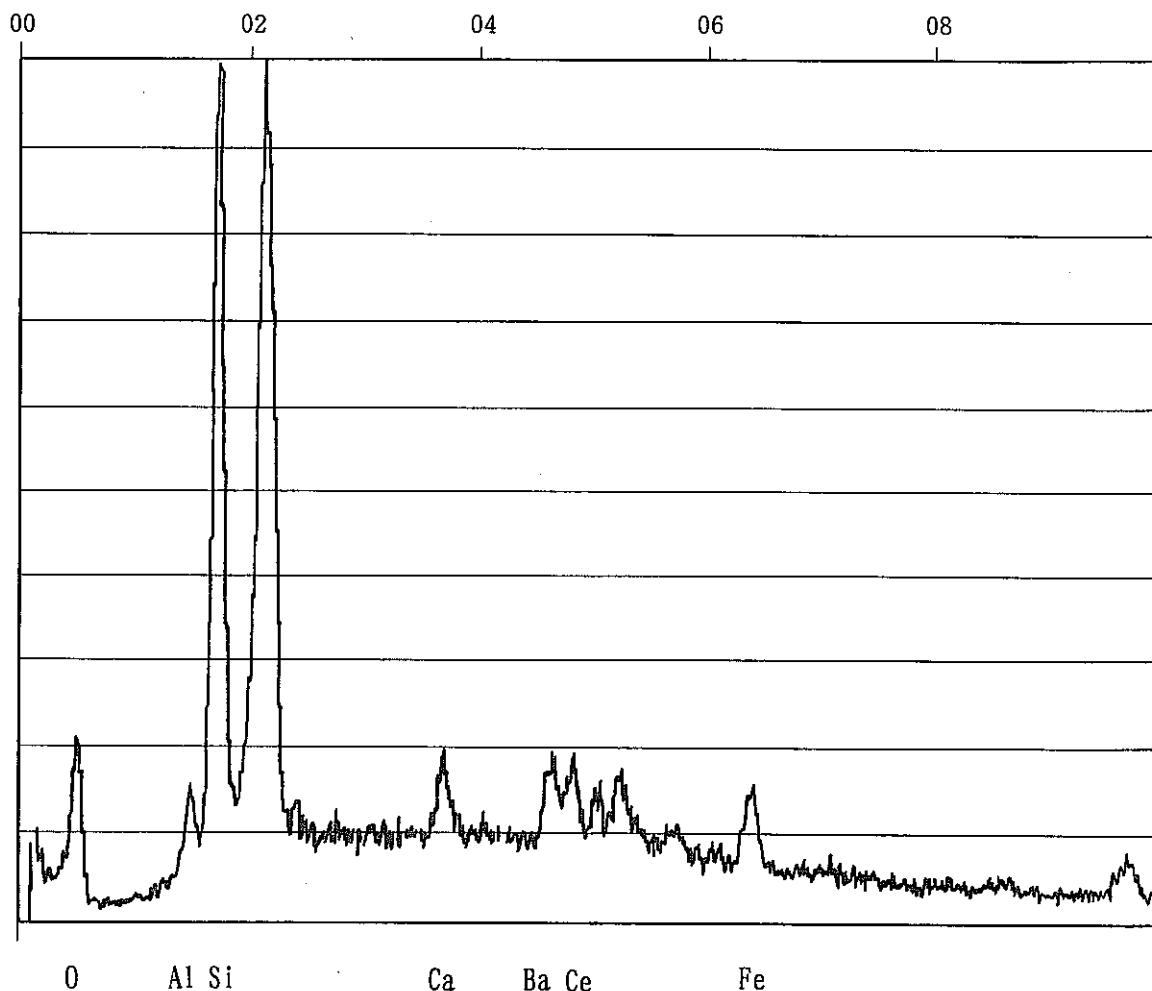
④ 各試料共、最表面には、Fe, Al等の濃縮、B, Na, Li等の枯渇が認められた。ガラスの主成分ではあるSi及びCsの皮膜の深さ方向に対する濃度変化は少なかった。本試験ガラスのみに含まれているCsの挙動を除けば、静的／動的試験試料と同様の傾向であった。

⑤ Bの枯渇から浸出によって生成された皮膜の厚さを推定すると、各サンプルとも $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ 程度であると考えられる。これらをまとめたものを図-29に示す。上述した傾向は、静的及び動的条件の結果と大きな差はなかった。

(2) ベントナイトの観察及び分析

① 試験後のベントナイトの寸法を測定した結果、体積は試験前に比べ約30%以

18 - NOV - 88 15 : 52 : 47
RATE : CPS TIME 100 LSEC
00 - 20 KEV : 10 EV / CH PREST : 100 LSEC
A : B :
FS = 1508 MEM : A FS = 200



CURSOR <KEV> = 05.000
LB-L-2<DW-98C-90D>

EDAX

図-24 下面表面皮膜（浸出層）のEDX分析結果
(写真-18*2)

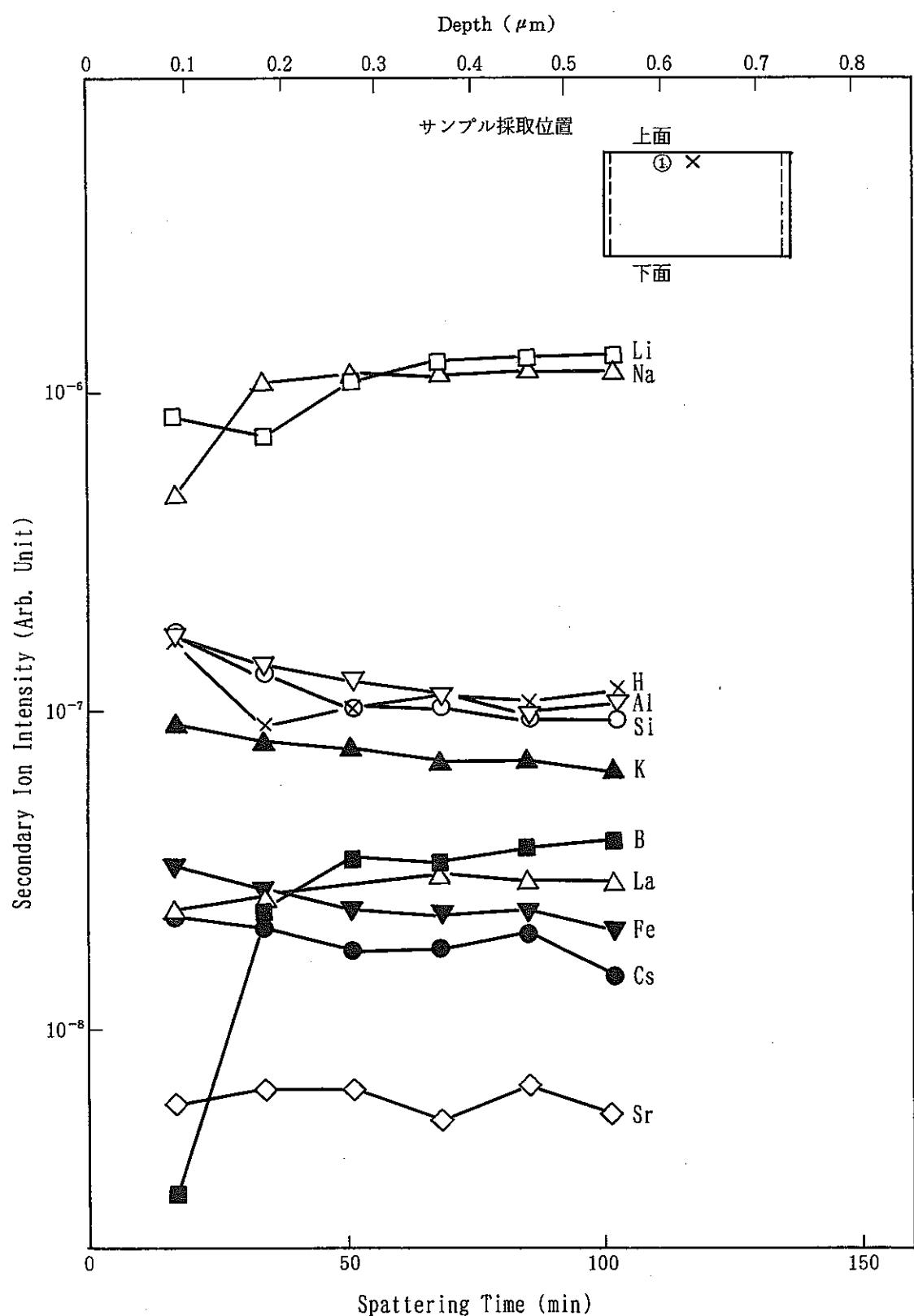


図-25 SIMS分析結果（ベントナイト共存①）

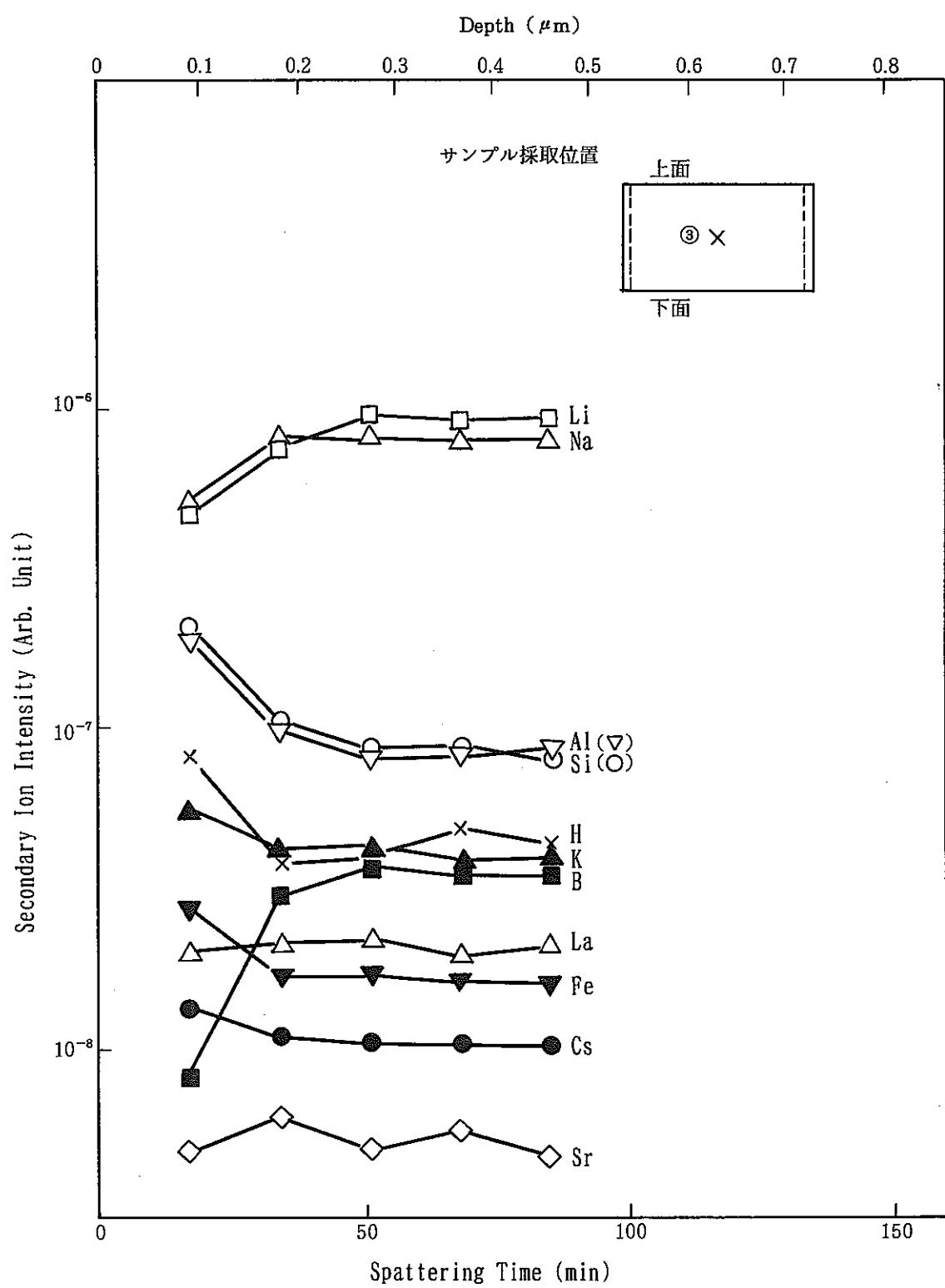


図-26 SIMS分析結果（ベントナイト共存③）

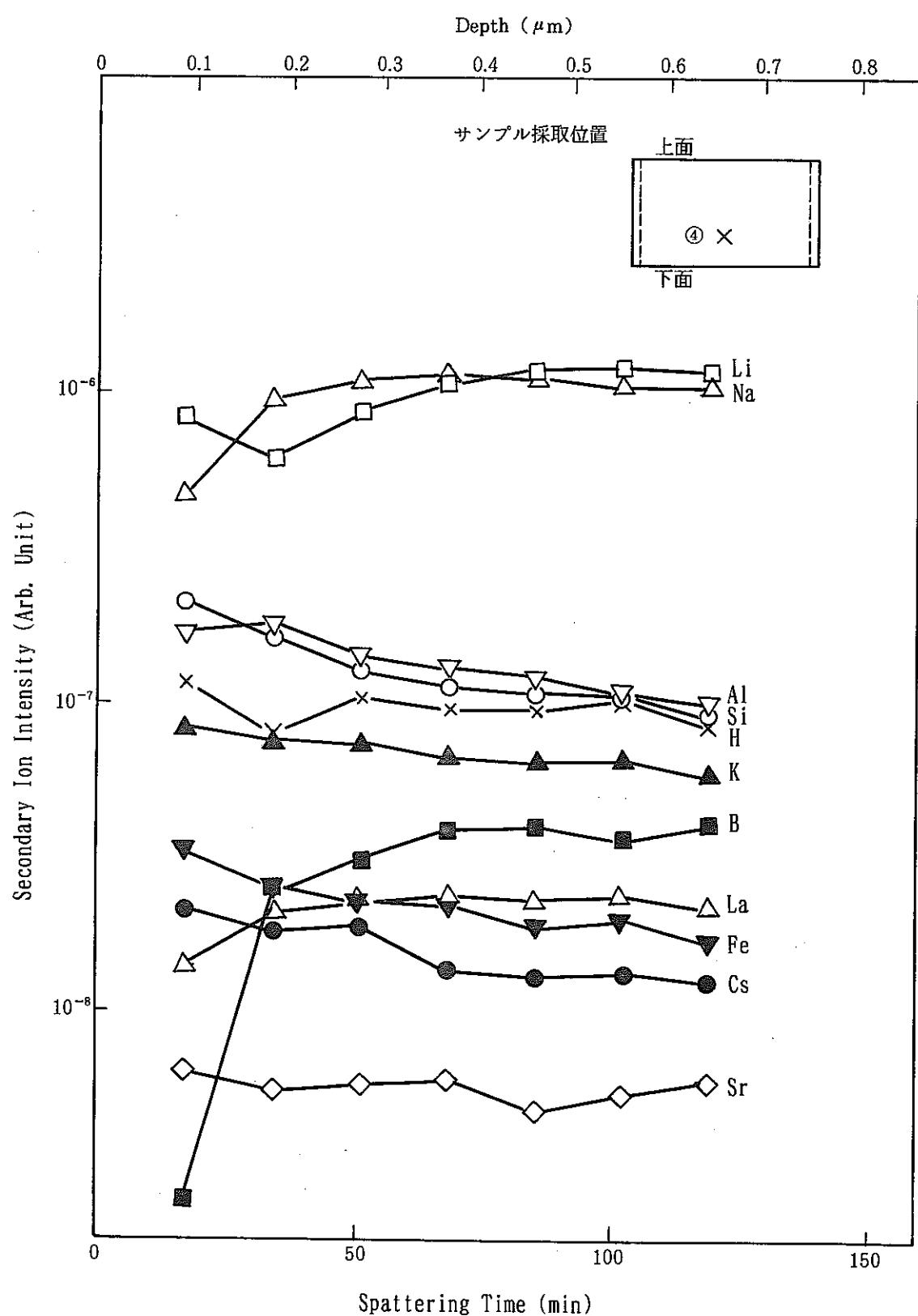


図-27 SIMS分析結果（ベントナイト共存④）

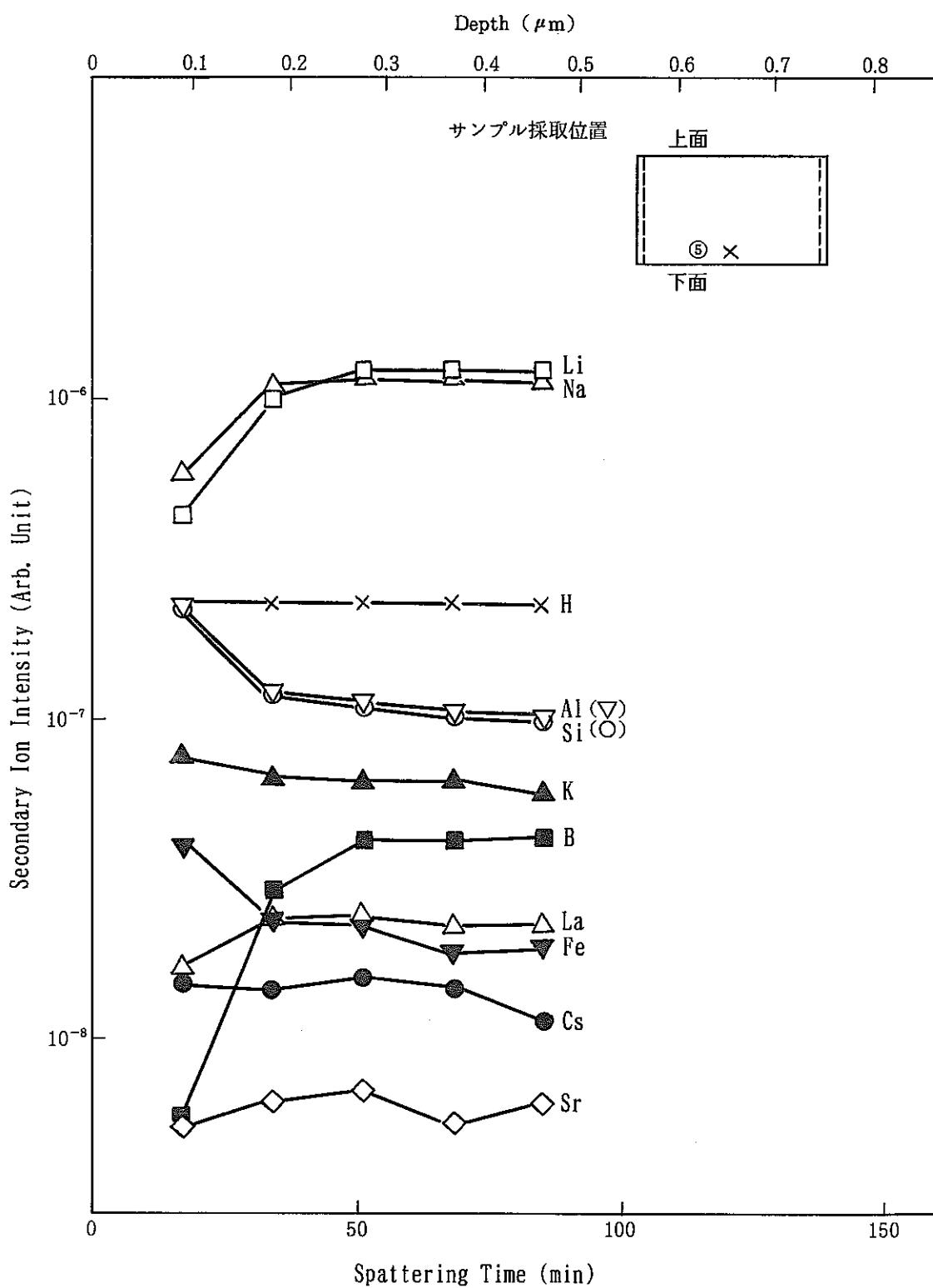


図-28 SIMS分析結果（ベントナイト共存⑤）

上増加しており (Appendix-I 参照) , 上面ガラス上のベントナイトを支持するため配置した固定治具の変形等からも水の吸収による膨潤が大きいものと推定された。 (写真-22, 23)

- ② ガラス試料の上, 下に配置したベントナイトは, ガラス面に密着しており, ガラスから容易に分離することは困難であった。 (写真-24~26)
- ③ 容器から取出した際, ベントナイトの一部に緑色の変色が認められた。この変色は, 内容器の溶接線に沿っており, 変色したベントナイトを採取し ICP 等による元素分析を行った結果, Fe, Cr, Ni 等の成分が含まれていることがわかった (表-16, №.⑦)。このことから緑の変色は, 内容器溶接部が腐食によって変色し, ベントナイトに付着したものと考えられる。

サンプル採取位置		浸出層の厚さ (μm)
上面	ベントナイト	0.2~0.3
中間	ガラス ① X ② X ③ X ④ X ⑤ X	0.2~0.3
下面	ベントナイト	0.2~0.3

図-29 SIMS に供したサンプルの採取位置と浸出層の厚さ
(B の濃度変化で判断)

- ④ 下面ベントナイトと接していた焼結フィルタ (SUS-316) の一部に腐食生成物が認められた。

- ⑤ 上面ベントナイトのコアを5分割したもの（採取位置を図-30、表-16及び写真-27に示す）を I C P, A A Sにより分析した結果を表-16に示す。その結果、試験前の組成と違いはなかった。

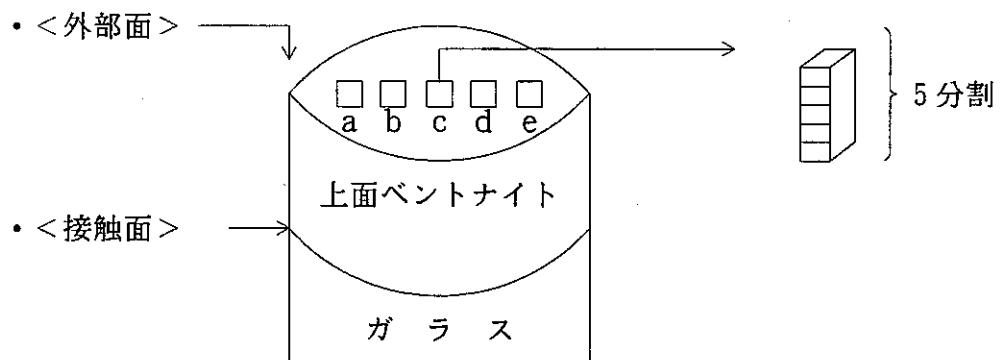
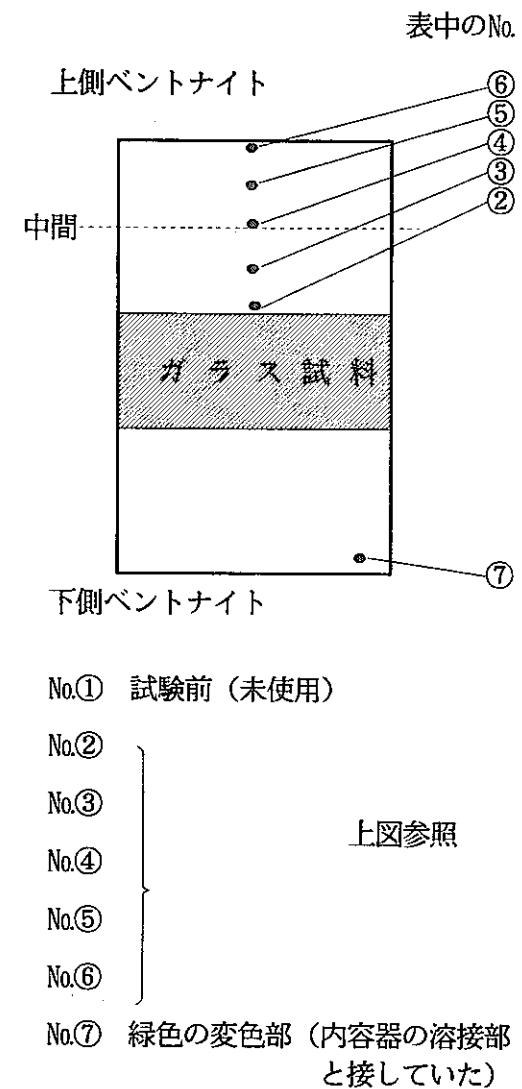


図-30 I C P, A A S分析に供したベントナイトサンプルの採取位置

表-16 ベントナイト共存条件における試験後のベントナイトの分析結果

No.	試料No.	元素								
		B	L i	N a	M o	C s	S r	F e	C r	N i
①	LB-0	<0.1	<0.02	0.80	<0.04	<0.03	<0.03	0.59	0.04	<0.05
②	LB-90-1	<0.1	<0.02	0.73	<0.04	<0.03	<0.03			
③	LB-90-2	<0.1	<0.02	0.73	<0.04	<0.03	<0.03			
④	LB-90-3	<0.1	<0.02	0.71	<0.04	<0.03	<0.03			
⑤	LB-90-4	<0.1	<0.02	0.70	<0.04	<0.03	<0.03			
⑥	LB-90-5	<0.1	<0.02	0.69	<0.04	<0.03	<0.03			
⑦	LB-90-6	<0.1	<0.02	0.63	0.10	<0.03	<0.03	0.96	0.14	0.08

(w t %)



3 - 3 内在するクラックが全体の浸出に与える影響

内在クラック表面に生成した皮膜厚さとガラスサンプルの上、下面に生成した皮膜厚さの比から、全体の浸出に及ぼすクラック部の寄与する割合を算出した（キャニスター接触面以外のガラス表面が全て浸出に関与したものと仮定）。それらをまとめたものを表-17に示す。

表-17 ガラスサンプル表面と内在クラック表面と生成した皮膜の厚さ

		静的	動的	ベントナイト共存
ガラス表面	上面	95 μm	95 μm	40 μm
	下面	60 μm	50 μm	45 μm
	①平均	77.5 μm	72.5 μm	42.5 μm
②内在クラック表面 (平均)		0.35 μm	0.45 μm	0.25 μm
厚さの比 $\left(\frac{\text{②}}{\text{①}} \right)$		6.2×10^{-3}	6.2×10^{-3}	5.9×10^{-3}
内在クラック部浸出量の全体浸出量に対する割合 Rc^*		0.11	0.14	0.18

※ 算出式

$$Rc = \frac{\text{内在クラック表面の皮膜体積}}{\text{ガラス表面の上、下面の皮膜体積}^{**} + \text{内在クラック表面の皮膜体積}^{***}}$$

** ; ガラス表面の面積 = 0.13 m^2 (幾何学的表面積) から算出

*** ; 内在クラック表面の面積から算出

$$\text{静的} = 7.5 \text{ m}^2$$

$$\text{動的} = 6.9 \text{ m}^2$$

$$\text{ベントナイト共存} = 9.6 \text{ m}^2$$

4. 考 察

クラック内在の大型ガラス固化体試料の浸出挙動について、浸出液に露出した固化体の外表面部（切断面）とクラック表面部とに分けて以下に考察を行う。

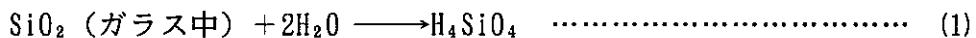
4-1 外表面（切断面）の浸出挙動

(1) 静的／動的条件間の比較

3.1節で述べたように、動的条件のほうが静的条件を上回る平均浸出速度を示している。

このような傾向は、小型試料を用いた従来の研究例^{1) 2) 3)}で認められているものであり、試験系における流速の影響を説明するためのモデル化^{4) 5)}もいくつか行われている。

ここでは、以下に示すSiの溶出の一次反応を律則とするモデル⁵⁾を基本として、得られた試験結果の検討を行う。



静的条件の試験溶液中における浸出時間 t における SiO_2 成分 (H_4SiO_4) の濃度は次式で記述できる。

$$C_{si} = C_{si}^* \left[1 - \exp \left(- \frac{S \cdot R_o}{V \cdot C_{si}^*} t \right) \right] \quad \dots \quad (2)$$

ここで、 C_{si} : 溶液中の Si 成分濃度

C_{si}^* : Si 成分の溶解度又は飽和濃度

S : 試料表面積

V : 系の溶液の体積

R_o : 初期浸出速度

t : 浸出時間

一方、系に流速下が与えられている動的系での Si 成分濃度は次式で記述できる¹⁶⁾。

$$C_{si} = \left(\frac{1}{C_{si}^*} + \frac{F}{R_o S} \right)^{-1} \cdot \left(1 - \exp \left[- \frac{1}{V} \left(\frac{R_o S}{C_{si}^*} + F \right) t \right] \right) \quad (3)$$

(2), (3)式を用いて計算したSi濃度と今回の試験結果との比較を図-31に示した。

また、このとき用いた各パラメータ値を以下に示す。なお、ここで

C_{si}^* : 134 g/m³ (溶解度試験結果¹¹⁾に基づく)

S : 2.6×10^{-1} m² (クラック表面の寄与は無視する)

V : 1.0 m³

R_o : 静的試験 1.4 g/m² (最初の7日間のSiの平均浸出率)

動的試験 9.2×10^{-1} g/m² (最初の3日間のSiの平均浸出率)

F : 2.2×10^{-2} m³/day

図-31で示されたように実験値と計算値とでは絶対値そのものには開きがあるが、濃度の時間変化の傾向は一致している。浸出濃度の絶対値が両者で余り良く一致しないのは前報¹⁾でも論じたように、浸出の抑制効果としてガラス表面変質層のバリア効果等のSi溶出の一次反応以外の浸出機構の寄与によるものと考えられる。

(2) ベントナイト共存試験結果の解釈

試験期間中に検出されたガラス固化体からの溶出成分のうち、ベントナイトからの溶出成分とはっきり区別でき、挙動が明確な元素はホウ素のみであった。90日目のホウ素の溶出量は、静的条件での試験の1/6程度であったが、ガラス表面変質層の厚み(表-17)の比較評価より、全体の浸出量は静的及び動的試験の約

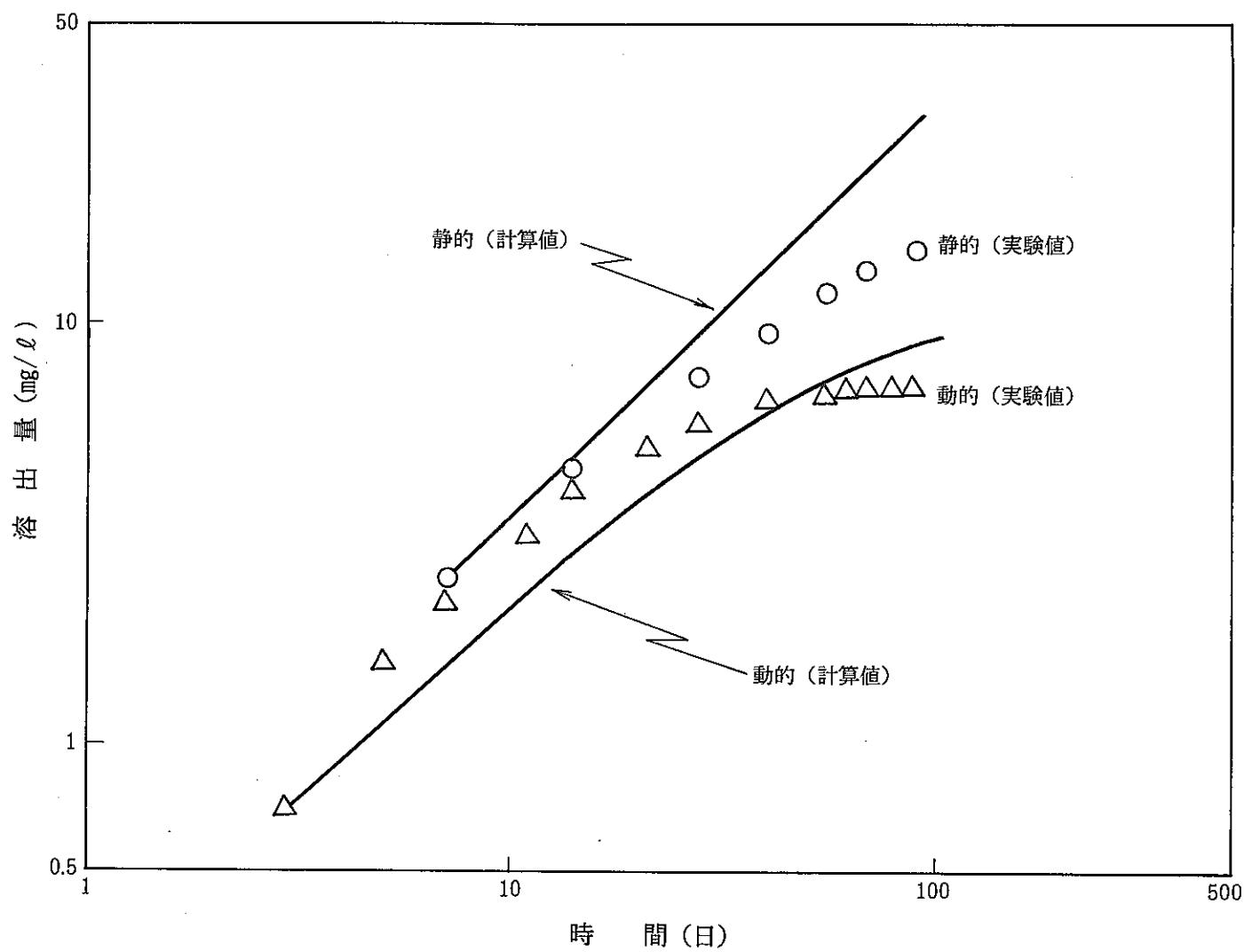


図-31 Siの溶出量の経時変化

60%であると推察される。

そこで、簡単な物質移動の計算より、観察されている溶液中のホウ素の濃度とその時間変化が既知のパラメータとベントナイト中の拡散モデルで説明し得る範囲内にあるかどうかを評価した。

ガラス固化体／ベントナイト界面における固化体からのホウ素の浸出率を F 。（一定）とし、浸出したホウ素が厚さ L のベントナイトを拡散で外側に移行するものとする。

ベントナイト／溶液界面でのホウ素濃度を零とすると、ベントナイト空隙中のホウ素濃度分布は次式¹⁷⁾で与えられる。

$$C_o(x, t) = \frac{F_o x}{D_o} - \frac{8 F_o L}{D_o \pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} e^{-De(2n+1)^2 \pi^2 t / 4L^2} \times \sin \frac{(2n+1)\pi x}{2L} \quad \dots \quad (4)$$

ベントナイトから溶液への放出率は

$$F_1 = -D_o \left. \frac{d C_o(x, t)}{d x} \right|_{x=0} \quad \dots \quad (5)$$

ガラスの外表面積を S とし、溶液側の体積を V とすると、溶液中のホウ素濃度の時間変化は、

$$C_B(t) = \frac{S}{V} \int_0^t F_1 dt \quad \dots \quad (6)$$

ここで、

$C_o(X, t)$: ベントナイト中のホウ素濃度

D_o : ベントナイト中のホウ素の実効拡散係数

F_o : ガラス固化体からベントナイトへのホウ素の移行率

L : ベントナイトの厚さ

X : ベントナイト／溶液界面からの距離

t : 浸出時間

S : ガラス固化体の表面積

V : 溶液の体積

以下のパラメータ設定により、(4)～(6)式からホウ素濃度を計算し、実験値と比較した。その結果を図-32に示した。

$$D_o : 3 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{d}$$

$$F_o : 4.0 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$$

$$L : 0.1 \text{ m}$$

$$S : 2.6 \times 10^{-1} \text{ m}^2$$

$$V : 1.0 \text{ m}^3$$

図-32より、観察されたホウ素の濃度は、算出した値とほぼ一致しており、静的条件と同程度の浸出率とベントナイト中での拡散とで説明できるオーダーの量であることがわかる。ただし、観察されたホウ素濃度の変化率は計算値から求められるものよりも小さいので、ベントナイト共存系では時間とともに浸出率が低下していることが推察される。

4-2 クラック表面の浸出挙動

クラック表面の浸出によって形成した表面変質層のS I M Sによる分析結果を中心として、3つの条件（静的、動的、ベントナイト共存）における浸出挙動について考察する。本実験によって得られたクラック部の浸出に対して得られた主要な知見を整理すると以下のようになる。

- ① ガラス表面変質層の厚みから評価すると、クラック表面の平均浸出速度は、外表面部に比べて著しく小さいものであった。（外表面部の約0.6%）。
- ② 表面変質層の組成分析によると、B, Na, Liは顕著に溶脱する傾向が見られ、

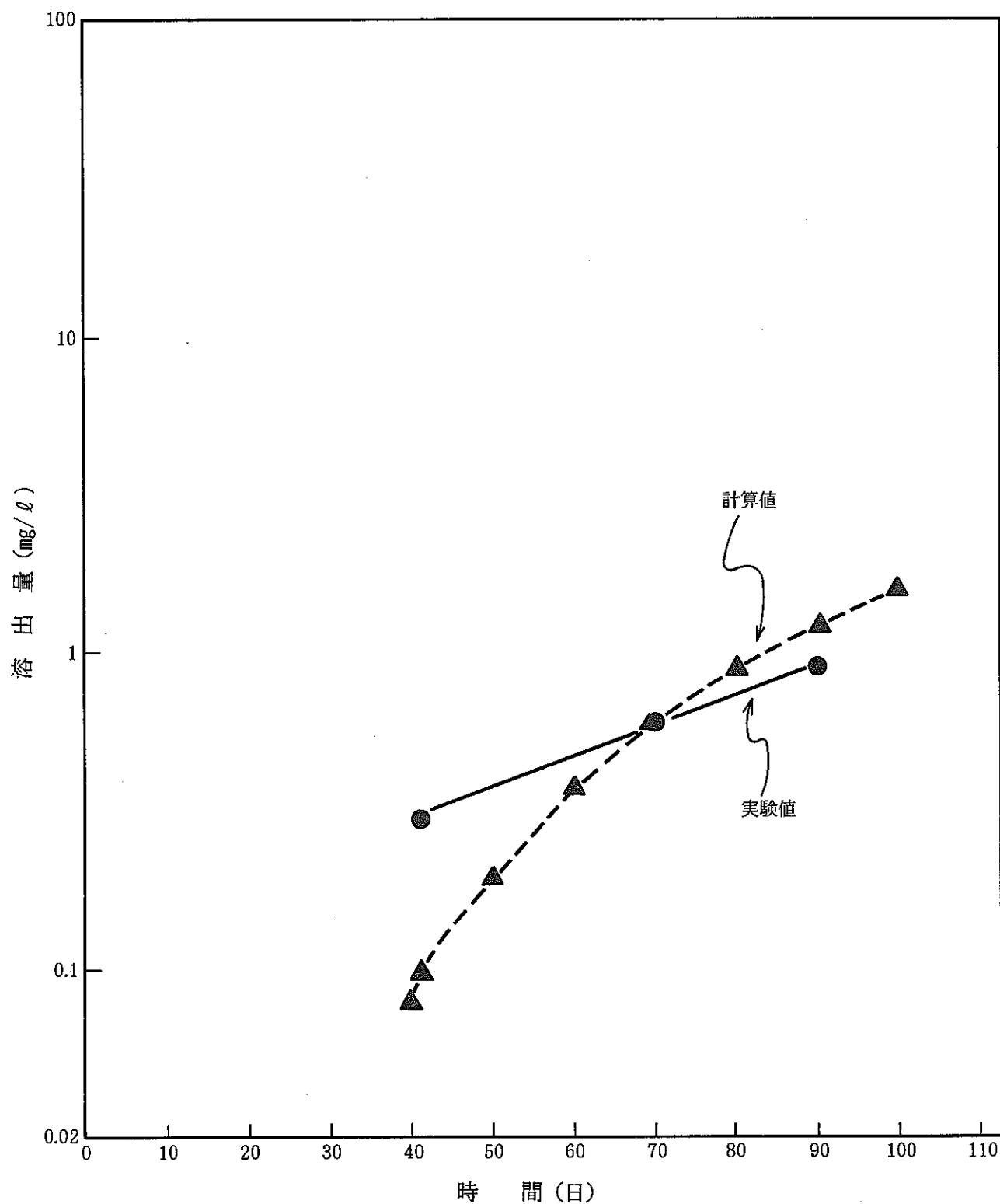


図-32 溶液中でのホウ素濃度の経時変化

これらは外表面部の変質層に見られる傾向と同様であった。Si, Cs (ベントナイト共存系) の挙動は、ほとんど濃度変化がないかむしろ濃縮する傾向を示し、外表面部とは異なるものであった（図-33, 34参照）。

③ 3つの条件のうち、動的試験>静的試験>ベントナイト共存試験の順で、変質層の厚みが大きくなる（浸出速度が増す）傾向が認められた（図-35参照）。表面変質層の厚みから算出した90日間の平均的浸出速度は動的、静的、ベントナイト共存試験でそれぞれ、 1.4×10^{-2} , 1.1×10^{-2} , 7.8×10^{-3} ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$) であった。上記①～③のうち、①, ②については前報¹⁾とほぼ同様の知見であり、また、今回の3つの試験条件に共通して認められる傾向であった。これらの傾向は、前報¹⁾でも一部述べたが、以下のように説明することができる。

ガラス固化体の溶解・変質、ここでは特に変質層先端部の進展速度は固化体中の SiO_2 成分溶解の一次反応式に基づき記述できるものとする。

変質速度 R_g (変質量換算) は

$$R_g = R_0 \left(1 - \frac{C_{si}}{C_{si}^*} \right) \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

ここで、 R_g : ガラス変質速度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$)

R_0 : 初期浸出速度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$)

C_{si} : 溶液中の Si 成分の濃度 (g/m^3)

C_{si}^* : 溶液への Si 成分の飽和濃度 (みかけの溶解度) (g/m^3)

一方、 $C_{si} = C_{si}^*$ となっても、変質層先端部での水和反応は進むので、 $R_g = 0$ とはならない。そこで(7)式は次式のように補正される。

$$R_g = R_0 \left(1 - \frac{C_{si}}{C_{si}^*} \right) + R_r \quad \dots \dots \dots \quad (8)$$

ここで、 R_r : 溶液中の Si が飽和に達した後のガラス変質速度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$)

また、(7)式の $t = 0$, $R_g = 0$ の条件における解を用いると、

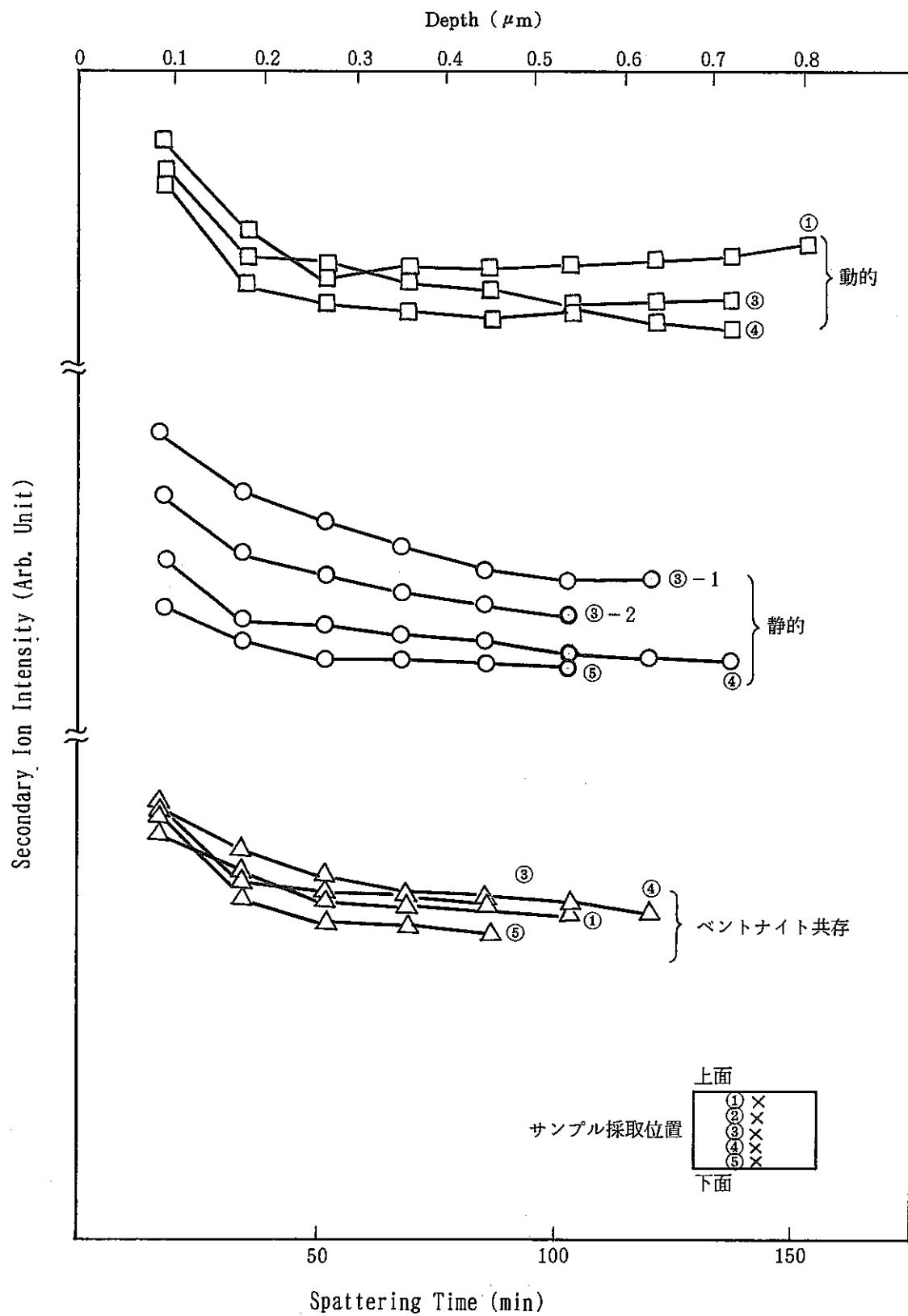


図-33 各条件のSIMSによるSiの分析結果

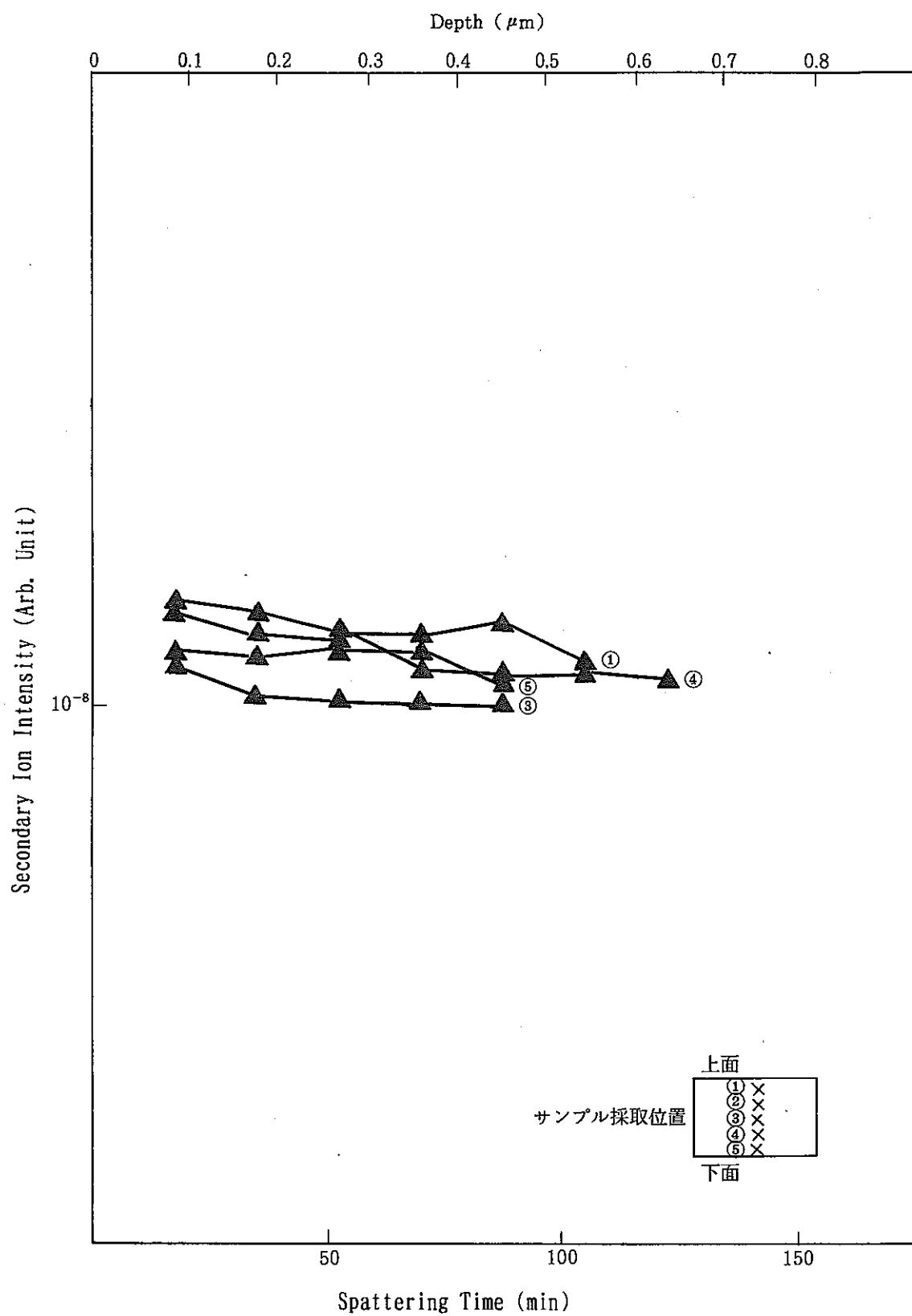


図-34 ベントナイト共存条件のSIMSによるCsの分析結果

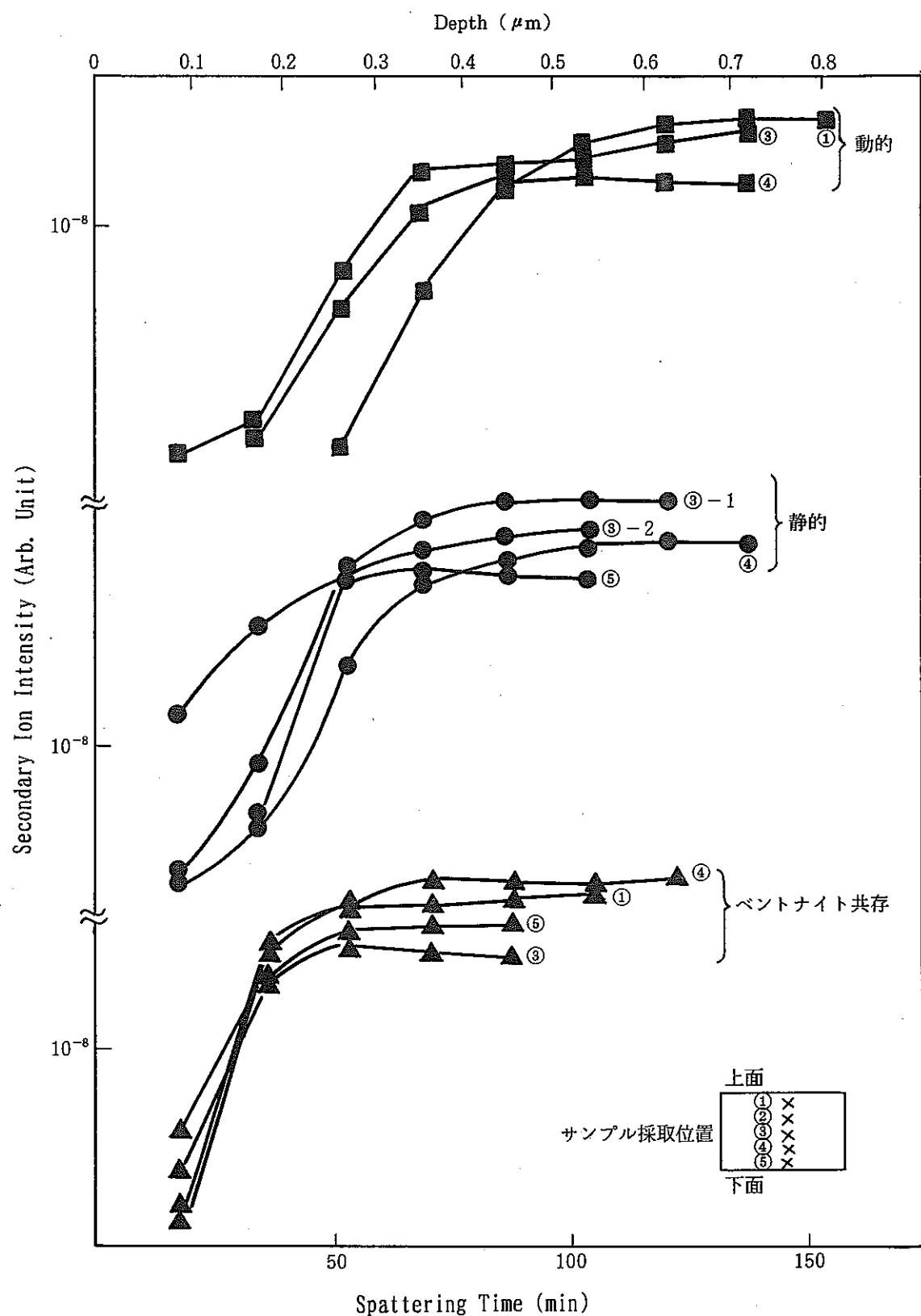


図-35 各条件のS I M SによるBの分析結果

$$R_g = R_o \exp \left(- \frac{S}{V} \frac{R_{si}}{C_{si}^*} t \right) + R_r \quad \dots \dots \dots \quad (9)$$

ここで, S : ガラス表面積 (m^2)

V : 浸出液の体積 (m^3)

R_{si} : Si成分の初期浸出速度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$)

R_o/R_r は $10^2 \sim 10^3$ ⁶⁾ であり, 静的試験を例にとると, 外表面部, クラック表面部に対する S/V 比はそれぞれ, $0.265, 4000(\text{m}^{-1})^{11}$ である。 R_o/R_r を 10^3 としたとき, 外表面部, クラック表面部における浸出で R_r 項が支配的となる時間を概算する。

$$R_r > R_o \exp \left[- \frac{S}{V} \frac{R_{si}}{C_{si}^*} t \right] \quad \dots \dots \dots \quad (10)$$

$$t > \frac{V}{S} \frac{C_{si}^*}{R_{si}} \ln (R_o / R_r) \quad \dots \dots \dots \quad (11)$$

4. - 1 節同様に, $C_{si}^* = 134 (\text{g}/\text{m}^3)$, $R_o = 1.4 (\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d})$

とすれば(11)式より

- 外表面部 $t > 2495d$
- クラック表面部 $t > 0.17d$

このように, クラック表面部は, 極めて早期に Si 成分の飽和が溶液中で達成され, Si の溶脱を伴わない水和反応の進展によりガラス固化体の溶解・変質が支配されることが推察できるとともに, 上述した①, ②の実験結果を矛盾なく説明することができる。

③で述べたように, クラック部の変質速度が 3 つの条件で違いが見られたが, これはクラック部の空隙水の交換の程度の差によるものと考えられる。すなわち, 動的試験においては浸出液の交換の影響, 静的試験においては浸出液のサンプリングや熱対流による浸出液の流動の影響により, クラック部で全くそのような流動によ

る液交換が生じないと考えられるベントナイト共存試料に比べてやや高い浸出速度が観察されたものと解釈できる。

前報¹⁾で評価した 360日の浸出試験結果も含めて表面変質層の厚みを図示すると図-36のようになる。

従って、今回、表面変質層の厚みから評価した平均浸出速度は 3つの浸出条件で $7.8 \times 10^{-3} \sim 1.4 \times 10^{-2}$ (g/m²・d)であったが、長期浸出速度 R_s は更に低い値をとることが予想される。

ガラス固化体の浸出速度に基づき、核種の放出速度を評価する場合には、長期的浸出速度 R_s がそれを支配するものとし、クラックによるガラス表面積の増加を考慮して計算される場合が多い^{3) 4) 6)}。このような評価方法をとる核種は比較的溶解度の高い核種で、重要なものの Cs がある。しかし、本研究における観察結果からすれば、クラック表面からの Cs の溶脱はほとんど認められていないので、上述のようなクラックによる表面積の増倍率を考慮した浸出評価は Cs の溶出に対しては極めて保守的な設定とみることができる。

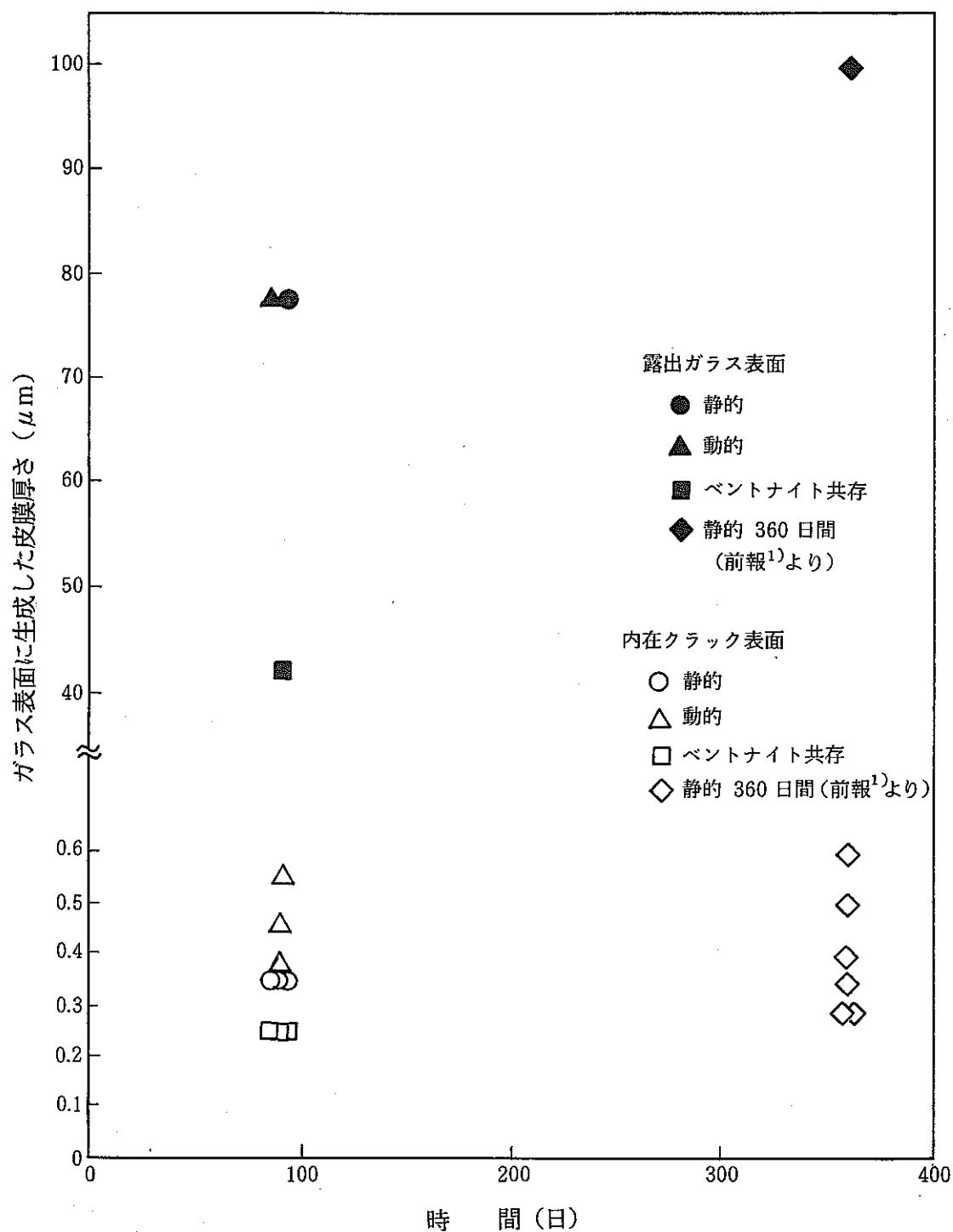


図-36 内在クラック表面と露出ガラス表面に生成した皮膜の厚さの比較

5. ま　と　め

クラックを内在する大型模擬ガラス固化体試料を用いて、静的、動的（回分式液交換）、圧縮ベントナイト共存下の3つの条件で、98°C-90日間の浸出試験を実施した。浸出液の組成分析、ガラス固化体試料の外表面部及びクラック部の表面分析を実施し、以下のような知見を得た。

- ① クラック表面の表面分析により、0.2～0.5 μmの変質層の形成が認められた。外表面部の変質層や従来の蒸留水中の変質層と組成上大きく異なる点は層中でSi, Cs（ベントナイト共存系）の溶脱が認められない点であった。
- ② 表面変質層の厚みの比較から、クラック表面の浸出速度は外表面部に比べて著しく小さく、90日間の平均浸出速度は外表面部の約0.6%程度であると評価された。
このような、クラック部における浸出の抑制はSi成分の溶解の溶解度制限によること及びそこでのガラスの変質が溶液中のSi成分飽和下の反応に支配されることを、 SiO_2 溶解の一次反応モデル及び表面変質層の組成分析結果に基づき説明できた。
- ③ 3つの試験条件のうち、クラック部の変質層の厚みは動的条件>静的条件>ベントナイト共存の順に大きく、動的／静的条件では外側の浸出液の流動の影響がクラック部に及んでいることを示唆するものであった。
- ④ 静的試験におけるクラック表面部の変質層の厚みは、前報¹⁾で評価した実規模スケール模擬ガラス固化体の360日間の浸出による変質層とほとんど変わらず、クラック部での長期的浸出速度は、今回の浸出期間での平均値よりも更に小さいものであることが推察された。

6. 参考文献

- 1) 園部一志, 石黒勝彦 他, 実規模ガラス固化体の浸出試験, PNC SN 8410 90-068
- 2) P. L. Chambré et, al. Analytical Performance Models for Geologic Repositories, L B L-14842, VC-70 Vol. II (1982).
- 3) R. W. Hartley, Release of Radionuclides to the Geosphere from a Repository for High-Level Waste, - Mathematical Model, Results -, Nagra Technical Report 85-41 (1985).
- 4) Nagra, Project Gewähr 1985, NGB 85-09.
- 5) B. Grambow, A General Rate Equation for Nuclear Waste Glass Corrosion., Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 44. (1985) pp. 15-27.
- 6) L. Werme et al. Chemical Corrosion of Highly Radioactive Borosilicate Nuclear Waste Glass under Repository Conditions., J. Mater. Res., Vol. 5, No. 5, May 1990. pp. 1130-1146.
- 7) W. Lutze et al., CEC Repository System Simulation Test Final Summary Report, EUR12544EN, CEC(1990).
- 8) I-K Björner et al. Corrosion of Radioactive, Crushed Waste Glass, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 127. (1989) pp. 113-120.
- 9) K. Hara et al., Conceptual Design Study of Geological Disposal System of High Level Waste, Proc. 2nd An. Int. Conf. Las Vegas, Nevada, April 28-May 3, 1991, pp. 347-354.
- 10) 例えば, IAEA, "Chemical Durability and Related Properties of Solidified High-Level Waste Forms", Technical Report Series No. 257, 1985.
- 11) 石黒勝彦他, 地層処分条件下におけるガラス固化体の長期的性能に関する検討, PNC, TN 4410 90-006

- 12) Materials Characterization Center (MCC) Test Methods, PNL 3940
- 13) M. J. Apted and R. Adiga, The Effect of Ground Water Flow on Release Rate Behavior of Borosilicate Glass, in Scientific Basis for Nuclear Waste Management Vol. VIII (1984), pp163-170.
- 14) R. Adiga et al., Leach Behavior of a Defence Waste Glass under Static and Dynamic Conditions, pp. 487-494.
- 15) B. Grambow et al. Reaction of Nuclear Waste Glass with Slowly Flowing Solutions, Advances in Ceramics, Vol. 20 : Nuclear Waste Management II (ACS), pp. 487-494.
- 16) D. M. Strachan, Effect of Flow Rate on the Leaching of Nuclear Waste Glass, Advances in Ceramics, Vol. 19 : Nuclear Waste Management I, pp. 12-18.
- 17) H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, "Conduction of Heat in Solids", Oxford at the Clarendon Press, 2nd Ed. (1959).

7. 謝 辞

本実験において、再処理技術開発部プロセス・分析開発室の関係者には、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。



写真-1 ベントナイト共存
試験手順 ①

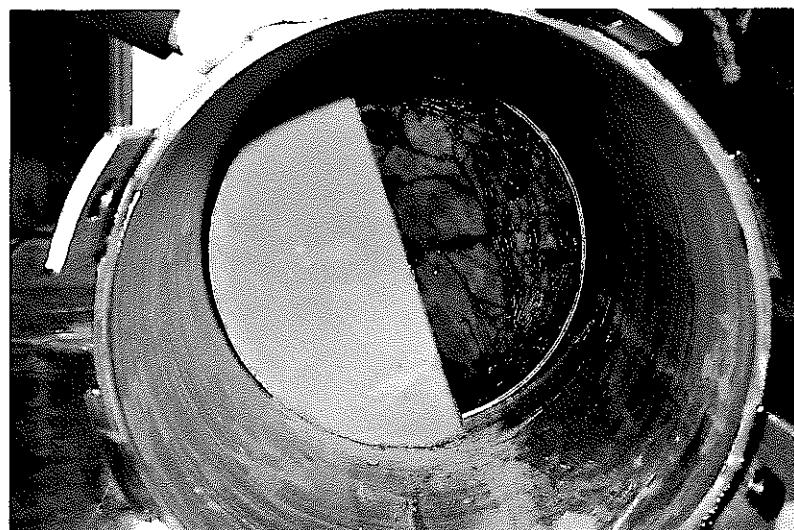


写真-2 ベントナイト共存
試験手順 ②



写真-3 ベントナイト共存
試験手順 ③



写真-4 ベントナイト共存
試験手順 ④

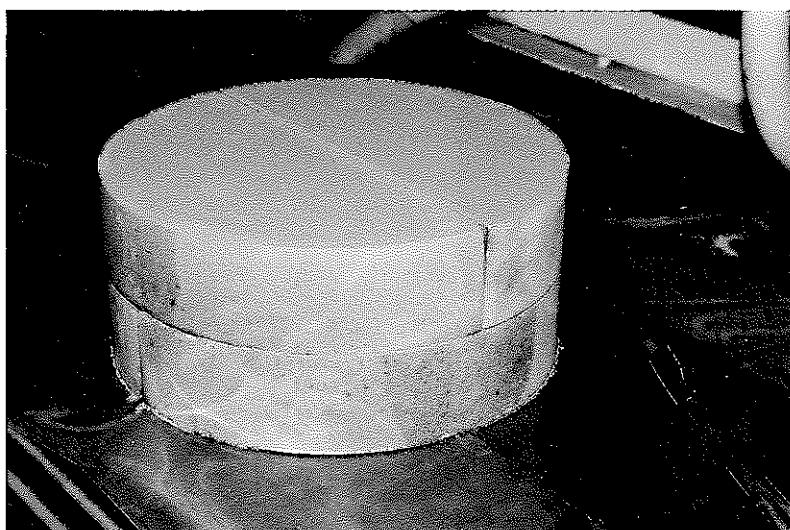


写真-5 ベントナイト共存
試験に供した圧縮
成型ベントナイト



写真-6 試験後の静的条件
サンプル（上面）



写真-7 試験後の静的条件
サンプル（下面）

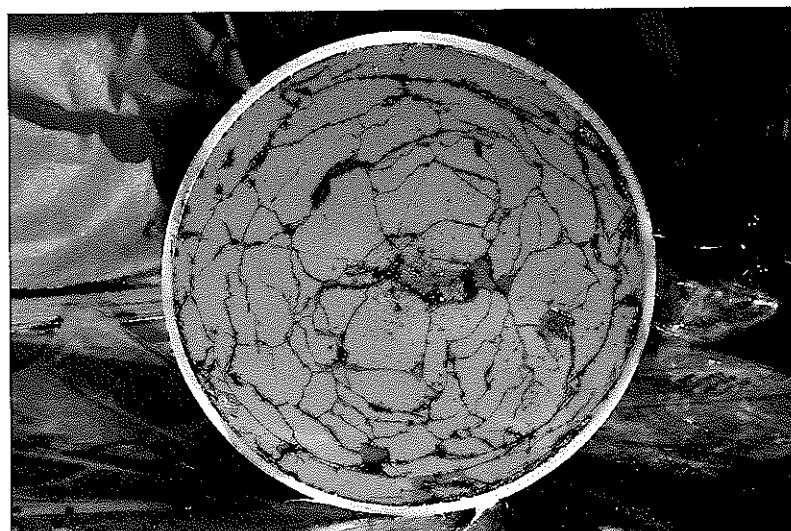


写真-8 試験後の動的条件
サンプル（上面）

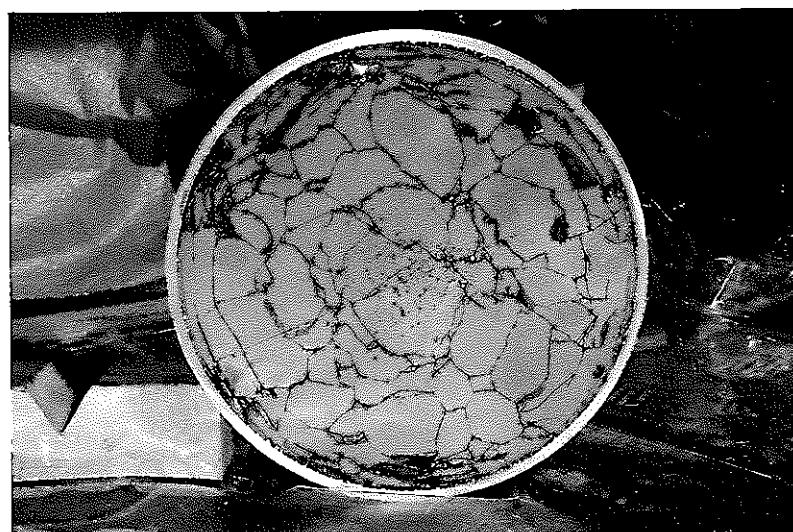


写真-9 試験後の動的条件
サンプル（下面）



写真-10 内部クラック表面
<静的条件のサンプル>

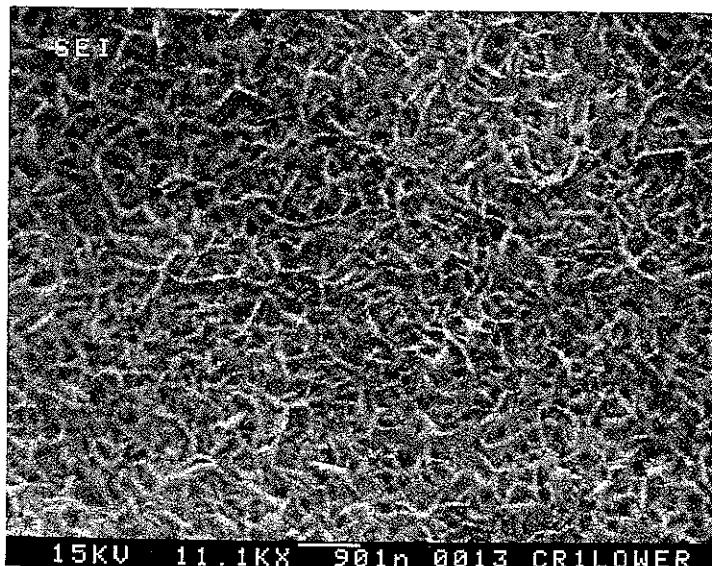


写真-11 浸出液と接している
ガラス表面
(二次電子像)
<静的条件サンプル下面>

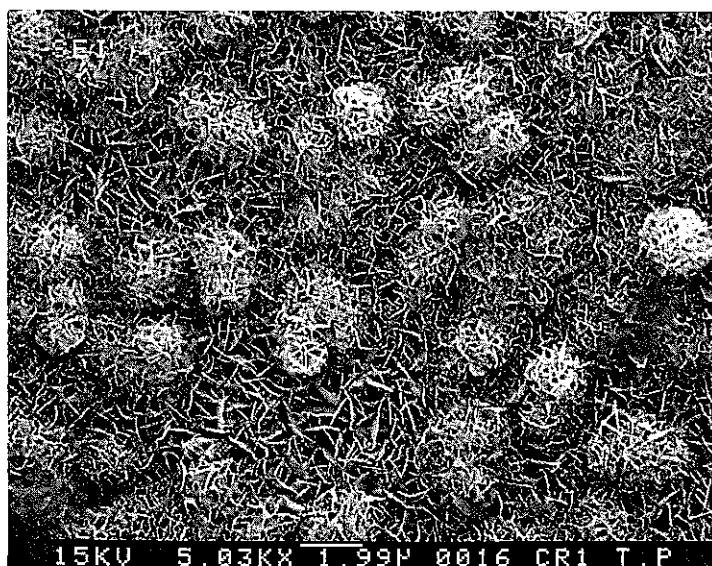


写真-12 浸出液と接している
ガラス表面に生
成した玉状の部分
(二次電子像)

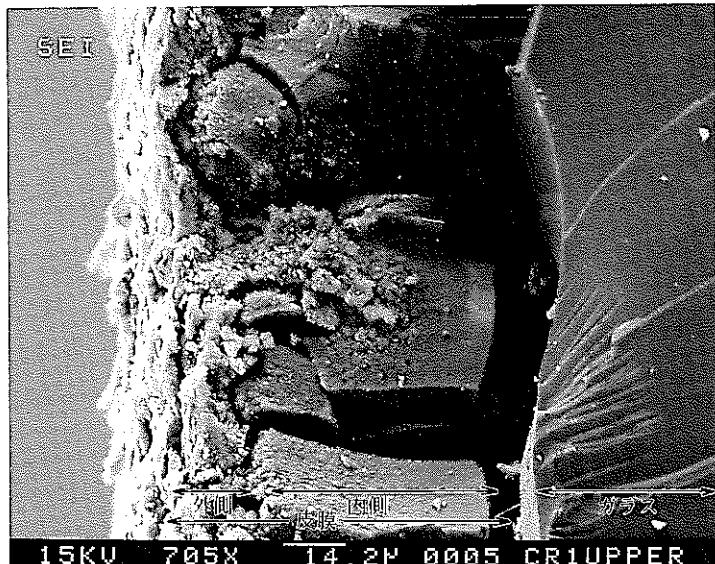


写真-13 静的条件サンプル
上面に生成した皮
膜断面
(二次電子像)

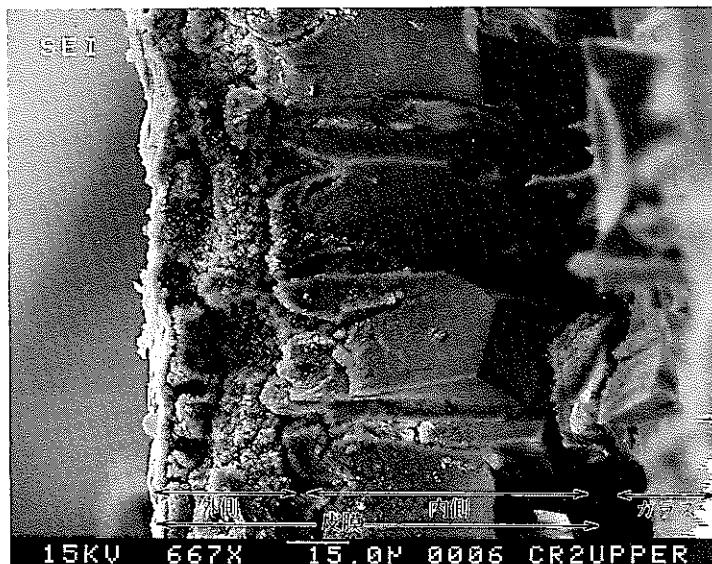


写真-14 動的条件サンプル
上面に生成した皮
膜断面
(二次電子像)

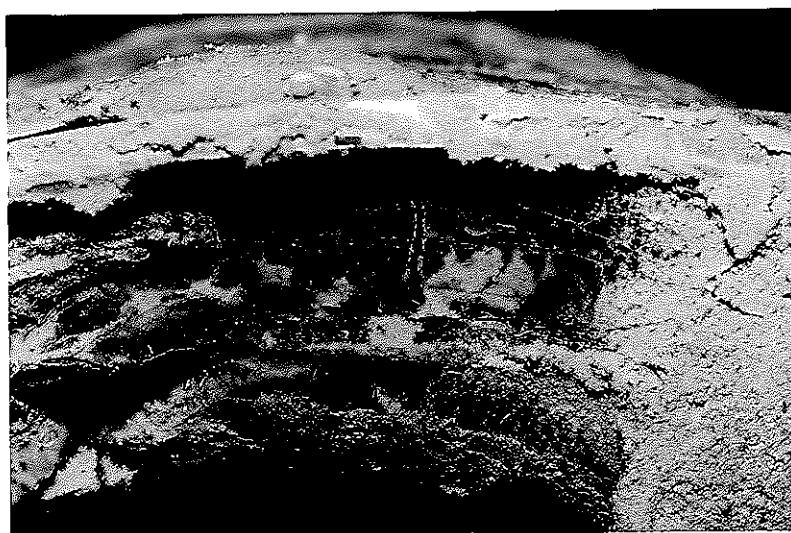


写真-15 ベントナイト共存
条件サンプル
(ベントナイトと
接していたガラス
表面)



写真-16 ガラス表面に接していたベントナイト
(一部に見られる褐色の部分はガラス表面の皮膜であると考えられる)



写真-17 内部クラック表面
ガラス表面
<ベントナイト共存条件サンプル>

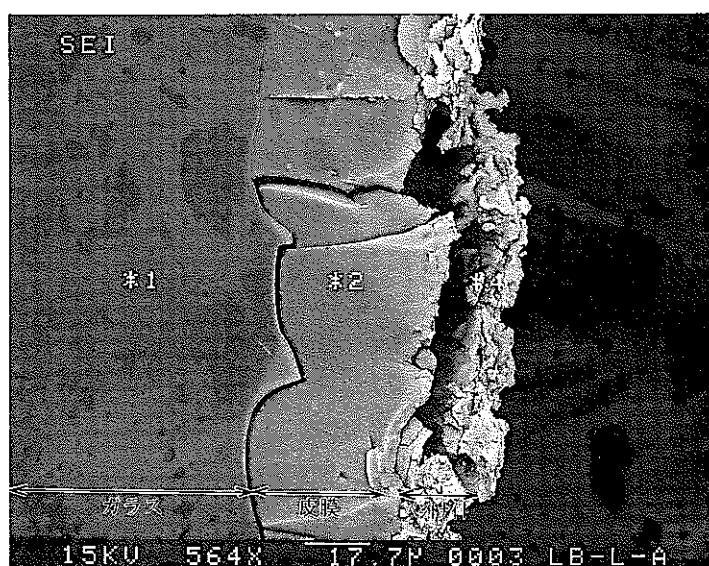


写真-18 ベントナイト共存
条件サンプル下面
に生成した皮膜断面(二次電子像)

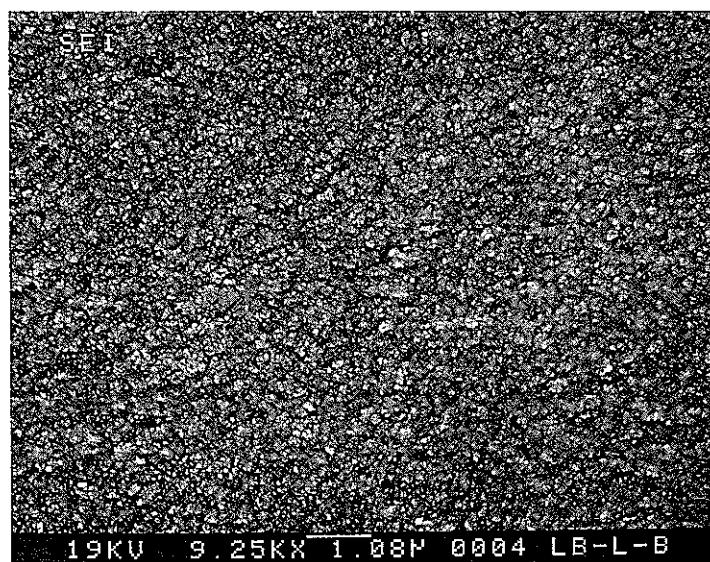


写真-19 ベントナイト共存条件サンプル皮膜部分の拡大
(二次電子像)

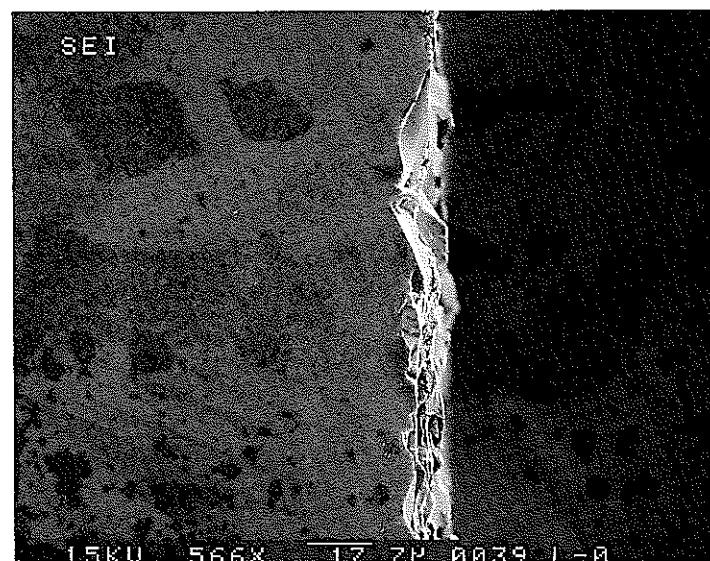


写真-20 試験前のガラス表面<試験後の断面状態と比較するための参考写真>
(二次電子像)

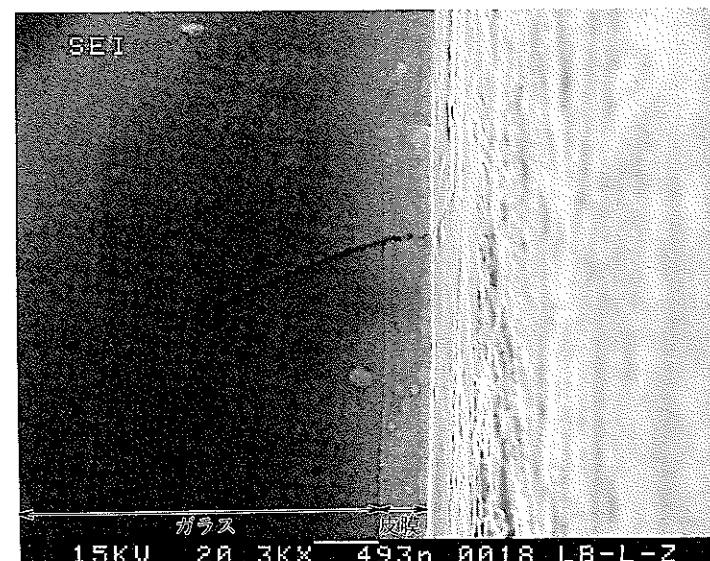


写真-21 ベントナイト共存条件サンプル内部クラック表面の断面(二次電子像)
<写真-17の光沢を保った干渉色の部分が浸出によって生成した皮膜と考えられる>

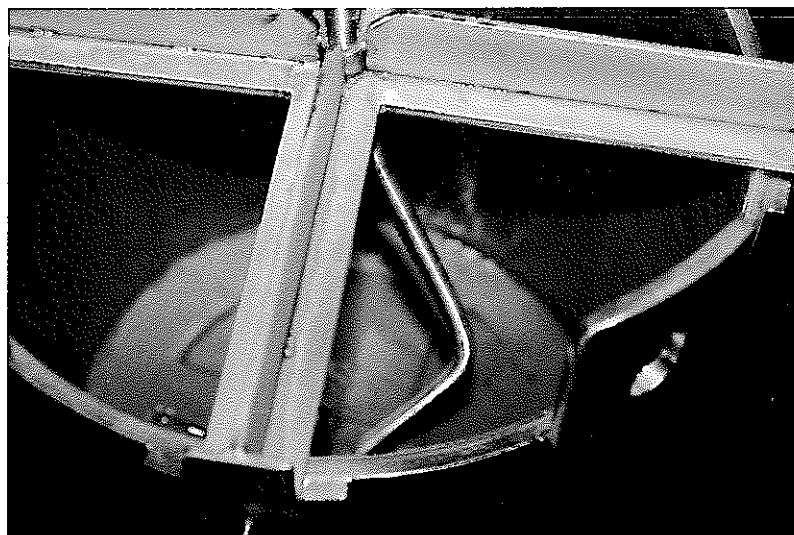


写真-22 ベントナイト共存条件の試験後の押さえ治具

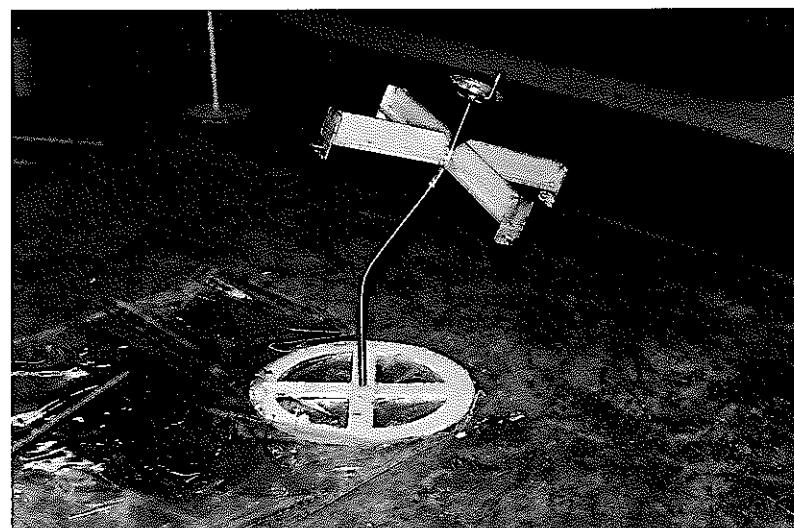


写真-23 ベントナイト共存条件の試験後の押さえ治具
(ベントナイトの膨潤圧で治具の芯が変形した様子)



写真-24 試験後のベントナイト共存条件サンプル(左側のガラスサンプルに右側のベントナイトが密着している)



写真-25 試験後のベントナイト共存条件サンプル(ベントナイトをガラスサンプルから引き離す様子)



写真-26 試験後のベントナイト共存条件サンプル(ガラス表面からベントナイトを厳密に分離することは不可能であった)

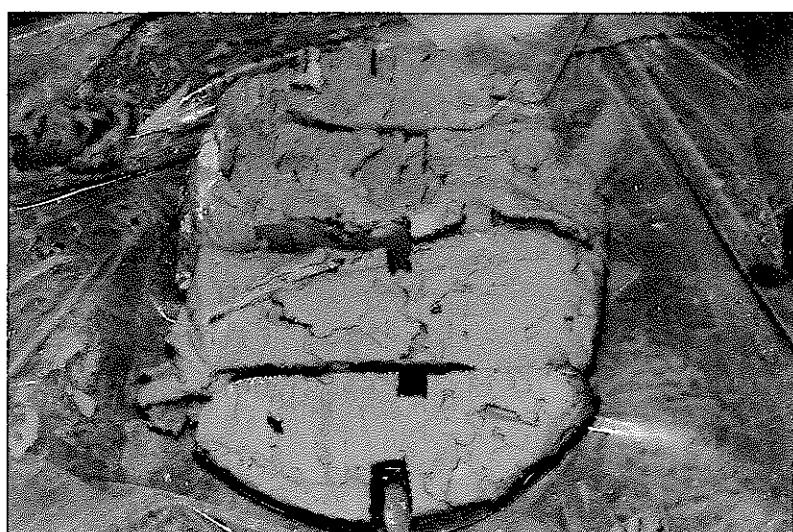
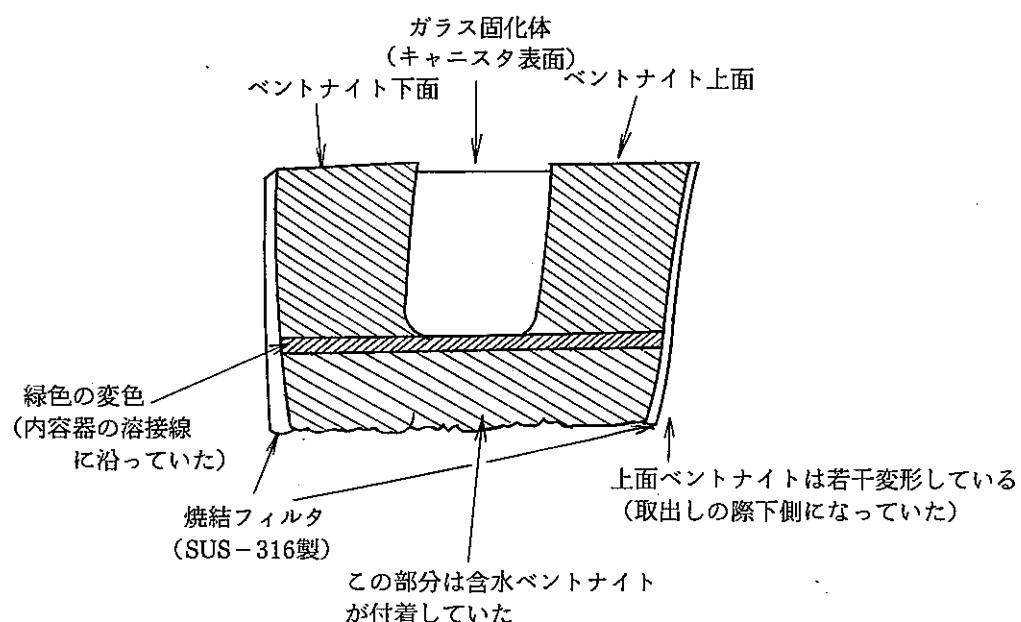


写真-27 上面ベントナイト(分割し、一部を分析に供した)

A p p e n d i x - I

ベントナイト共存浸出試験直後の試料の観察

1. 取出し直後の様子（スケッチ）



2. 試験後のベントナイトの体積

(ただし、ガラス固化体（キャニスター）に付着した分は考慮せず)

		上or下 測定箇所	上 側	下 側
A	(D)	A-A'	11.5cm (15.5cm)	10.0cm
B		B-B'	15.5cm (15.5cm)	10.5cm
C		C-C'	14.5cm (15.5cm)	12.0cm
上側	ベントナイト	D-D'	10.0cm (15.5cm)	11.5cm
	ガラス固化体			
下側	ベントナイト			
A'		平 均	12.9cm (15.5cm)	11.0cm
B'		体積 (cm³)	2.2×10^4 (2.7×10^4)	1.9×10^4
C'		増加率 (%)	37.5 (68.8)	18.8
(D')			平均 28.2 (43.8)	

試験後体積 - 試験前体積
増加率 = $\frac{\text{試験後体積} - \text{試験前体積}}{\text{試験前体積}} \times 100$ (%)

試験前体積 = $1.6 \times 10^4 \text{ cm}^3$

表中の () 内は、内容器からの取り出しの際の
変形を考慮しない場合