

高レベル廃棄物に関わる諸材料の機能と物性

1996年12月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 0-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1996

高レベル廃棄物に関わる諸材料の機能と物性

報告者

河村和廣*

要 旨

本報告書は、筆者が平成8年12月25日に開催された日本原子力学会、第7回機能材料の基礎と応用研究専門委員会で講演した内容をまとめたものである。

本報告では、廃棄物に関わる諸材料の基本機能は閉じ込め機能であるという視点で、処理から処分にいたる高レベル廃棄物に関わる諸材料（ガラス、耐火物、電極材料、キャニスタ材料、オーバパック材料、緩衝材、多孔質／亀裂性媒体）の機能と物性を概観し、閉じ込め機能に重要な役割を果たすミクロの現象（ガラス構造、各種環境における材料の界面での反応、バリア層の形成、吸着等）の解明と媒体中での拡散、熱力学データ等の基礎データの整備など材料特性に関連する共通課題を提示した。

* 環境技術開発部、環境技術第一開発室

目 次

1. 高レベル廃棄物の処理、処分	1
2. 高レベル廃棄物の処理、処分で使用される材料	1
2.1 ガラス	1
2.2 耐火物	1
2.3 電極材料	2
2.4 キャニスタ材料	2
2.5 オーバパック材料	2
2.6 緩衝材	2
2.7 多孔質／亀裂性媒体	2
3. 材料の閉じ込め機能	2
参考文献	3
補足資料 第7回機能材料の基礎と応用研究専門委員会で使用したOHP資料	24

高レベル廃棄物に関わる諸材料の機能と物性

第7回機能材料の基礎と応用研究専門委員会

平成8年12月25日

動力炉・核燃料開発事業団

河村和廣

1. 高レベル廃棄物の処理、処分

ガラス固化技術開発施設 (Tokai Vitrification Facility : TVF) では、平成7年より東海再処理工場から発生する高レベル放射性廃液を液体供給式直接通電型セラミックメルターを使用し、ホウケイ酸ガラスの形態に溶融後、キャニスタへ流下し、固化している (図-1)⁽¹⁾。高レベル廃棄物 (ガラス固化体) は30年から50年間程度冷却のための貯蔵を行い、その後地層処分する計画である⁽²⁾。地層処分時には人工バリア (ガラス固化体とその保護容器であるオーバパック及びその周辺岩盤との間に充填する緩衝材からなる) と天然バリア (地層) からなる多重バリアシステムにより長期にわたる安全が確保される (図-2)⁽³⁾。

本報告では、廃棄物に関わる諸材料の基本機能は閉じ込め機能であるという視点で、処理から処分にいたる高レベル廃棄物に関わる諸材料の機能と物性を概観し、材料特性に関連する共通課題を考える。

2. 高レベル廃棄物の処理、処分で使用される材料

2.1 ガラス

高レベル放射性廃液は、ホウ素とケイ素とを主成分としたガラス原料とともに約1150℃の高温で溶融される。化学的耐久性等の優れた廃棄物ガラス組成を追及した結果、各国で同様な組成のホウケイ酸ガラスが開発された (表-1)⁽⁴⁾。廃棄物成分は結合強度の大きい網目形成酸化物の構造に閉じ込められている (表-2⁽⁵⁾、図-3⁽⁶⁾)。結晶材料の場合、廃棄物元素の価数、サイズにより特定の結晶構造に閉じ込められるのに対し (図-4)⁽⁶⁾、ガラスの場合は、原子の配列が不規則なため、多様な元素を閉じ込めうるという特徴を持っている。ガラスの構造と関連する物性としては密度があり、廃棄物含有率、Na₂O含有率を変動させたガラスの密度変化 (図-5)⁽⁷⁾ は、ガラス構造を反映している。直接通電法によるガラス溶融、流下時に関連する物性は、電気抵抗、粘度である (図-6、7)⁽⁸⁾。メルター内へのガラスの閉じ込めは、冷えるとガラスが固まる性質を利用しており、ガラスの流下ノズル部にはフリーズドバルブ方式を採用している。廃棄物成分のガラスへの溶解度、生成自由エネルギー、結晶化試験結果等 (表-3、4、5、図-8、9)^{(8) - (10)} から廃棄物ガラス中の元素の存在状態、熱的安定性が評価されている。溶融時の揮発現象、処分時のガラスからの浸出現象、結晶化、 α 線によるヘリウムバブルの生成といった処理から処分にいたるガラスに関連した現象に共通しているのは元素の拡散である。廃棄物ガラス中の元素の拡散係数と各現象のモデル図を図-10 から図-14^{(11) - (15)} に示す。長期にわたる結晶化度は、粘度測定データから拡散係数と粘度との関係を用いて推定されている (図-15)⁽¹⁶⁾。浸出率についてはガラス組成を基に水和自由エネルギーとの関係も研究されている (図-16)⁽¹⁷⁾。これらガラスの特性を評価するためには、各種反応に関わる熱力学データおよび元素の拡散に関するデータが基礎データとして重要である。

2.2 耐火物

熔融ガラスと接触する耐火物は、耐食性に優れ、電気抵抗の大きなクロミア・アルミナ系電鍍れんが (Monofrax K3@表-6)⁽¹⁸⁾ を用いている。侵食試験結果を図-17⁽¹⁹⁾ に示す。侵食試験後の界面分析結果を図-18⁽²⁰⁾ に示す。Al、Mg の溶出と Si、Zn の侵入により界面組成が $MgCr_2O_4$ から $ZnCr_2O_4$ へ移行している。

2.3 電極材料

ガラスに電気を流すための電極材料としては、熔融ガラスに対する耐食性及び耐熱性に優れた材料としてニッケル基クロム合金 (Inconel690@表-7)⁽²¹⁾ を用いている。侵食試験結果を図-19⁽¹⁹⁾ に示す。侵食試験後の界面分析結果を図-20⁽²²⁾ に示す。0.2-0.6A/cm² で緻密な酸化クロム層、さらにガラス側に亜鉛を含むクロムスピネル層ができる。0.8 A/cm² 以上では酸化クロム層が破壊する。

2.4 キャニスタ材料

耐食性、経済性等を考慮してステンレス鋼 (SUS304L 表-8⁽²³⁾、図-21⁽¹⁾) を選定している。ガラス注入時、固化体貯蔵時の環境条件を考慮した耐食性評価 (大気酸化、応力腐食割れ、熔融ガラス及び固化ガラスとの反応) を行っている (図-22)⁽²³⁾ ⁽²⁴⁾。

2.5 オーバパック材料

オーバパックが置かれる深部地下環境での耐食性等を考慮して各種材料が比較評価されている (表-9)⁽³⁾。オーバパックの設計では、耐食性、耐圧性、耐熱性、耐放射線性、遮蔽性、還元環境維持性、製作性が考慮される。金属材料の純度によっても耐食性が異なるので考慮が必要である⁽²⁵⁾。一般的な腐食の形態、皮膜等に関する図を図-23 から 25⁽²⁶⁾ に示す。表面に形成される各種皮膜の評価を行い、全面腐食の場合は進展速度の把握が、局部腐食の場合は皮膜の破壊につながる臨界条件の把握が重要である。

2.6 緩衝材

緩衝材としては、止水性、自己シール性、核種吸着遅延性に優れる Na 型ベントナイト (主成分はスメクタイト) が有望である。緩衝材の設計では、止水性、自己シール性、核種吸着遅延性、熱伝導性、化学的緩衝性、オーバパック支持性、応力緩和性、施工性が考慮される⁽³⁾。スメクタイトの層状構造を図-26⁽²⁷⁾ に示す。低原子価イオンとの置換により、層が負の電荷を帯び、これを補うために層間に陽イオンが存在する。この層間の陽イオンが交換可能であることから、イオン吸着特性を持っている。また構造上のすき間サイトに合うサイズのイオンが固定されることもある。

2.7 多孔質／亀裂性媒体

多孔質／亀裂性媒体 (図-27、28)⁽³⁾ と地下水が共存する地下環境で放射性核種がイオン交換、物理・化学吸着、化合物の生成、コロイドのろ別等の機構により閉じ込められる。媒体中／亀裂中の移流・分散、核種の吸着、岩体へのマトリクス拡散、放射性崩壊がモデル化され、核種の移行挙動が解析されている。

3. 材料の閉じ込め機能

高レベル廃棄物に関わる諸材料は、材料の原子構造による廃棄物元素の閉じ込め、表面層の形成によるバリアといったミクロの世界での閉じ込め機能から人工バリアと天然バリアで構成されるマクロの世界での閉じ込め機能まで、各種の物性を利用して多重バリアを構築し

ている。各種環境における材料の界面での反応、バリア層の形成、吸着等のミクロの現象が解明され、媒体中での拡散、熱力学データ等の基礎データが整備されることにより、元素の状態、挙動、材料の構造、物性が予測評価でき、より閉じ込め機能の優れた新材料を設計し、開発することができると考えられる。

参考文献

- (1) TOMIKAWA, H. et al.: Proc. of 10th Pacific Basin Nuclear Conference, 1273 (1996).
YOSHIOKA, M. et al. : Waste Management 12, 7 (1992).
- (2) 原子力開発利用長期計画 昭和 62 年 6 月.
- (3) 動燃 : 高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書、PNC TN 1410 92-081 (1992).
動燃 : 動燃技報 No.85 (1993).
- (4) SAVEROT, P.M. et al. : Proc. of SPECTRUM '92, 453 (1992).
BONNIAUD, P.A. et al. : Proc. of Waste Management '79, (1979).
MARPLES, J.A.C. et al. : EUR 13389, 302 (1991).
EWEST, E. et al. : IAEA-CN-48/177, 269 (1988).
MARRA, S.L. et al. : Proc. of Environmental and Waste Management Issues in the Ceramic Industry, Ceramic Transactions Vol.39, 283 (1994).
EATON, W.C. et al. : Nuclear Waste Management IV, Ceramic Transactions Vol.23, 509 (1991).
- (5) SUN, K.H. : J. Am. Ceram. Soc., 30, 277 (1947).
- (6) HENCH, L.L. et al. : Nuclear and Chemical Waste Management, 5, 149 (1984).
- (7) 河村他 : 第 29 回熱測定討論会講演要旨集, M118B, 218 (1993).
- (8) KAWAMURA, K. et al. : Nuclear Waste Management III, Ceramic Transactions Vol.9, 469 (1990).
- (9) O'BOYLE, D.R. et al. : J. Nuclear Materials, 29, 27 (1969).
- (10) KAWAMURA, K. et al. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.353, 87 (1995).
- (11) MATZKE, H. et al. : J. Nuclear Materials, 201, 295 (1993).
- (12) KAMIZONO, H. et al. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.257, 191 (1992).
- (13) INAGAKI, Y. et al. : J. Nuclear Materials, 208, 27 (1994).
- (14) MALOW, G. et al. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.127, 153 (1989).
- (15) INAGAKI, Y. et al. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.257, 199 (1992).
- (16) BOULOS, E.N. et al. : J. Am. Ceram. Soc., 63, No.9-10, 496 (1980).
- (17) PLODINEC, M.J. et al. : Nuclear Waste Management, Advances in Ceramics Vol.8, 491 (1984).
- (18) Monofrax K3 パンフレット.
- (19) 正木他 : 日本原子力学会 1991 年春の年会 K44 (1991).
- (20) 若林他 : 日本原子力学会昭和 59 年秋の分科会 G56 (1984).
- (21) Inconel690 パンフレット.
- (22) 江口他 : 日本原子力学会昭和 58 年秋の分科会 K26 (1983).
- (23) 黛 : 原子力工業, 第 41 巻, 第 10 号, 17 (1995).
- (24) 間野他 : PNC TN 4410 90-005 (1990).

- (25) ISHIGURO,K. et al.: Nuclear Engineering and Design, 116, 61(1989).
- (26) 増子：さびのおはなし、日本規格協会（1990）.
- (27) 林他：原子力工業，第42巻，第12号，62（1996）.

表一覧

- 表-1 高レベル廃棄物固化ガラス組成⁽⁴⁾
- 表-2 単結合強度によるガラス形成能の分類⁽⁵⁾
- 表-3 廃棄物成分のガラスへの溶解度(1150℃)⁽⁸⁾
- 表-4 廃棄物含有率変動ガラス中の析出結晶⁽¹⁰⁾
- 表-5 廃棄物含有率 40wt%ガラスの熱処理条件による析出結晶と浸出率の変化⁽¹⁰⁾
- 表-6 Monofrax K3 の組成⁽¹⁸⁾
- 表-7 Inconel690 の組成⁽²¹⁾
- 表-8 キャニスタ材料を含めたステンレス鋼の成分比較⁽²³⁾
- 表-9 オーバパック用金属材料の耐食性等の比較⁽³⁾

表-1 高レベル廃棄物固化ガラス組成⁽⁴⁾

固化施設名	TVF	R7/T7	AVM	WVP	PAMELA	DWPF	WVDP				
ガラス組成 (重量%)	SiO ₂	46.6	45.1	40.0	46.3	53.60	51.90	43.43			
	B ₂ O ₃	14.2	13.9	16.0	16.4	13.24	8.05	10.28			
	Al ₂ O ₃	5.0	4.9	13.0	4.9	4.02	4.16	6.55			
	Li ₂ O	3.0	2.0	—	4.0	3.86	4.44	3.15			
	CaO	3.0	4.0	—	—	4.69	1.03	0.50			
	ZnO	3.0	2.5	—	—	—	—	0.02			
	Na ₂ O	10.0	9.8	17.0	8.3	8.62	9.13	11.44			
	FP酸化物	10.1	*12.8	4.0	11.1]TiO ₂ 4.45 SO ₃ 0.35 その他 7.17]21.29 **** (10.91)]24.63 ***** (12.12)			
	その他酸化物	5.1	5.0	**10.0 (5.0)	9.0 (5.4)				***	****	*****
備考	動燃ガラス コード P0798	*Zr酸化物、 金属粒含む	**Fe ₂ O ₃ 分 軍用廃液 固化組成	***MgO分 マグノック ス廃液固化 組成	LEWC廃液 固化組成	****Fe ₂ O ₃ 分 混合廃液 固化組成	***** Fe ₂ O ₃ 分				

表-2 単結合強度によるガラス形成能の分類⁽⁵⁾

	酸化物 MO _y /x	MO _y /x 1モル当りの解離 エネルギー (kcal)	Mの酸素 配位数	単結合強度 (kcal/mol)
網目形成酸化物	B ₂ O ₃ /2	356	3	119
	SiO ₂	424	4	106
	Al ₂ O ₃ /2	402-317	4	101-79
	B ₂ O ₃ /2	356	4	89
	P ₂ O ₅ /2	442	4	111-88
中間酸化物	ZrO ₂	485	6	81
	ZnO	144	2	72
	Al ₂ O ₃ /2	317-402	6	53-67
	ThO ₂	516	8	64
	ZrO ₂	485	8	61
網目修飾酸化物	La ₂ O ₃ /2	406	7	58
	Y ₂ O ₃ /2	399	8	50
	ThO ₂	516	12	43
	Li ₂ O/2	144	4	36
	ZnO	144	4	36
	CaO	257	8	32
	SrO	256	8	32
	Na ₂ O/2	120	6	20
	K ₂ O/2	115	9	13
	Cs ₂ O/2	114	12	10

表-3 廃棄物成分のガラスへの溶解度 (1150°C) ⁽⁸⁾

Component	Solubility(wt%)	Crystalline Phases
P ₂ O ₅	2	(P,Ca)oxide, (P,Ce,Nd)oxide
Fe ₂ O ₃	16	Fe ₂ O ₃
NiO	7	(Ni,Fe,Zn)oxide
Cr ₂ O ₃	1	(Cr,Fe,Zn)oxide
ZrO ₂	10	ZrSiO ₄ , ZrO ₂
MoO ₃	3	(Mo,Cr)yellow phase
PdO	0.05	Pd-Te
RuO ₂	<0.1	RuO ₂
Gd ₂ O ₃	20	Ca ₂ Gd ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂

表-4 廃棄物含有率変動ガラス中の析出結晶 ⁽¹⁰⁾

	Waste Content / wt%									
	25	30	35	40	45	50	55	60	65	
XRD	<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="border-top: 1px solid black; width: 100%;"></div> <div style="text-align: center;">RuO₂</div> <div style="border-top: 1px solid black; width: 100%;"></div> <div style="text-align: center;">CeO₂, Apatite</div> </div>									
EPMA	<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="border-top: 1px solid black; width: 100%;"></div> <div style="text-align: center;">Spinel</div> <div style="border-top: 1px solid black; width: 100%;"></div> <div style="text-align: center;">CeO₂</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center; margin-top: 5px;"> <div style="border-top: 1px solid black; width: 100%;"></div> <div style="text-align: center;">Apatite</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center; margin-top: 5px;"> <div style="border-top: 1px solid black; width: 100%;"></div> <div style="text-align: center;">RuO₂</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center; margin-top: 5px;"> <div style="border-top: 1px solid black; width: 100%;"></div> <div style="text-align: center;">Pd-Te-(Rh)</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center; margin-top: 5px;"> <div style="border-top: 1px solid black; width: 100%;"></div> <div style="text-align: center;">Rh</div> </div>									
				Rh	Ru	Rh	Rh	Rh	Pd,Rh	Rh

表-5 廃棄物含有率 40wt%ガラスの熱処理条件による析出結晶と浸出率の変化 ⁽¹⁰⁾

Heat treatment	Crystals *1	Normalized leach rate *2 / 10 ⁻⁴ kgm ⁻² d ⁻¹								Weight loss rate*2
		Si	B	Li	Ca	Al	Na	Sr	Mo	
as prepared	None	4.0	10.1	6.4	1.4	2.2	5.3	1.3	7.0	2.4
450°C, 1000h	None	2.7	5.7	6.2	2.5	3.3	7.9	1.1	1.4	2.4
550°C, 1000h	Ap,C	3.2	6.3	6.9	2.6	5.0	7.7	1.0	0.5	2.8
650°C, 1000h	Ap,C	3.1	19.7	20.8	0.3	1.8	15.8	0.2	16.0	4.4
700°C, 1000h	Ac,Ap,C,S	2.7	7.5	8.4	1.3	3.3	8.2	0.8	13.0	2.5
750°C, 1000h	Ac,Ap,C,S	1.3	2.3	3.3	1.1	1.3	3.5	0.4	7.4	1.1
800°C, 1000h	Ac,Ap,C,S	1.7	3.0	4.1	2.0	3.7	4.3	1.5	4.7	1.6
900°C, 1000h	Ap,C,S	2.2	3.8	5.0	2.2	4.8	5.0	1.5	4.3	2.0
950°C, 30h	C,S	2.5	4.3	4.9	0.9	3.4	4.8	1.0	5.5	2.0
1000°C, 30h	S	2.1	3.4	3.8	0.9	3.8	3.7	1.0	3.4	1.6
1050°C, 30h	S	2.6	3.9	4.7	1.0	4.0	4.3	0.9	5.3	2.0
1100°C, 30h	S	2.2	2.8	3.7	1.1	5.5	3.3	1.1	3.4	1.7

* 1: crystals detected by XRD (Ac: acmite, Ap: apatite, C: cerium oxide, S: spinel)

* 2: static leach test: 98°C, 1d, distilled water, SA/V=300m⁻¹

表-6 Monofrax K3 の組成 ⁽¹⁸⁾

化学組成 (wt%)		鉱物組成 (vol%)	
Al ₂ O ₃	58.0	Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ 固溶体	65
Cr ₂ O ₃	27.3	スピネル族	34
MgO	6.0	ガラス相	1
SiO ₂	1.5		
Fe ₂ O ₃	6.0		
Na ₂ O	0.5		
CaO	0.5		
TiO ₂	0.1		

表-7 Inconel690 の組成 ⁽²¹⁾

Nickel	58.0 min.
Chromium.....	27-31
Iron.....	7-11
Carbon	0.05 max.
Silicon.....	0.50 max.
Manganese.....	0.50 max.
Sulfur	0.015 max.
Copper	0.50 max.

* Amendments for nuclear applications: 28-31 Cr, 0.04 max. C, 0.10 max. Co.

表-8 キャニスタ材料を含めたステンレス鋼の成分比較 ⁽²³⁾

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
NF Z15 CN24, 13	≦0.20	≦1.00	≦2.00	≦0.040	≦0.030	11.00~14.00	22.00~25.00	残部
JIS SUH 309	≦0.20	≦1.00	≦2.00	≦0.040	≦0.030	12.00~15.00	22.00~24.00	残部
JIS SUS 309S	≦0.08	≦1.00	≦2.00	≦0.045	≦0.030	12.00~15.00	22.00~24.00	残部
JIS SUS 304	≦0.08	≦1.00	≦2.00	≦0.045	≦0.030	8.00~10.50	18.00~20.00	残部
JIS SUS 304L	≦0.03	≦1.00	≦2.00	≦0.045	≦0.030	9.00~13.00	18.00~20.00	残部

表-9 オーバパック用金属材料の耐食性等の比較⁽³⁾

材 料	腐食形態	全面腐食		すきま腐食		孔 食		粒界腐食		脱成分腐食		応力腐食割れ		水素脆化		機械的強度	しゃへい性能	還元環境の維持性能
	環境の酸化性と還元性	酸化性	還元性	酸化性	還元性	酸化性	還元性	酸化性	還元性	酸化性	還元性	酸化性	還元性	酸化性	還元性			
高耐食性金属	ステンレス鋼 (オーステナイト系)	●	●	×	△	△	●	△	△	●	●	×	△	●	●	○	○	△
	高ニッケル合金 (インコイ系合金)	●	●	△	●	△	●	△	△	●	●	●	●	●	●	○	○	△
	ニッケル基合金 (インコニ系合金) (ハステロイ系合金)	●	●	△	△	●	●	△	△	●	●	●	●	●	●	○	○	△
	チタン、低合金チタン	●	●	△	●	●	●	●	●	●	●	●	●	△	△	○	△	△
準耐食金属	炭素鋼、鋳鉄	△	△	△	△	△	●	●	●	△	△	△	△	●	●	○	○	○
	純 銅	▲	●	△	●	△	●	●	●	●	●	△	●	●	●	△	○	△

凡例：● 耐食性 良，△ 可能性あり，× 劣る

凡例：○ 良い，△ 課題あり

図一覧

- 図-1 TVF メルター ⁽¹⁾
- 図-2 処分区画の仕様例と人工バリアの概念図 ⁽³⁾
- 図-3 廃棄物ガラスの構造概念図 ⁽⁶⁾
- 図-4 SYNROC 中の結晶相の構造 ⁽⁶⁾
- 図-5 SiO₂ 容積%による密度 (25℃) の変化 ⁽⁷⁾
 - 廃棄物、Na₂O 含有率変動ガラス
 - ◇ : 0-40、10 wt%
 - ▽ : 15、0-30 wt%
 - △ : 0、0-30 wt%
- 図-6 廃棄物、Na₂O 含有率変動ガラスの電気抵抗 ⁽⁸⁾
- 図-7 廃棄物、Na₂O 含有率変動ガラスの粘度 ⁽⁸⁾
- 図-8 FP 酸化物等の生成自由エネルギー ⁽⁹⁾
- 図-9 廃棄物含有率変動ガラスの結晶化範囲 (T-T-T 図) ⁽¹⁰⁾
- 図-10 廃棄物ガラス中の元素の拡散係数 ⁽¹¹⁾
- 図-11 廃棄物ガラスからの揮発現象 ⁽¹²⁾
- 図-12 廃棄物ガラスからの元素浸出／拡散モデル ⁽¹³⁾
- 図-13 廃棄物ガラス中の結晶成長時間と拡散係数 ⁽¹⁴⁾
- 図-14 廃棄物ガラス中のヘリウム拡散モデル ⁽¹⁵⁾
- 図-15 廃棄物ガラスの粘度と結晶成長時間 ⁽¹⁶⁾
- 図-16 廃棄物ガラスの浸出率と水和自由エネルギーとの関係 ⁽¹⁷⁾
- 図-17 Monofrax K3 の侵食速度と温度との関係 ⁽¹⁹⁾
- 図-18 Monofrax K3 の侵食試験後の界面分析結果 ⁽²⁰⁾
- 図-19 Inconel690 の侵食深さと温度、表面電流密度との関係 ⁽¹⁹⁾
- 図-20 Inconel690 の侵食試験後の界面分析結果 ⁽²²⁾
- 図-21 TVF 用キャニスタの仕様と設計要素 ⁽¹⁾
- 図-22 応力腐食割れの発生条件 ⁽²³⁾
- 図-23 自然環境で生成する皮膜 ⁽²⁶⁾
- 図-24 腐食の形態 ⁽²⁶⁾
- 図-25 不動態皮膜の破壊 ⁽²⁶⁾
- 図-26 スメクタイトの層状構造 ⁽²⁷⁾
- 図-27 多孔質媒体の構造モデルの例と核種移行モデルの概念図 ⁽³⁾
- 図-28 亀裂性媒体の構造モデルの例と核種移行モデルの概念図 ⁽³⁾

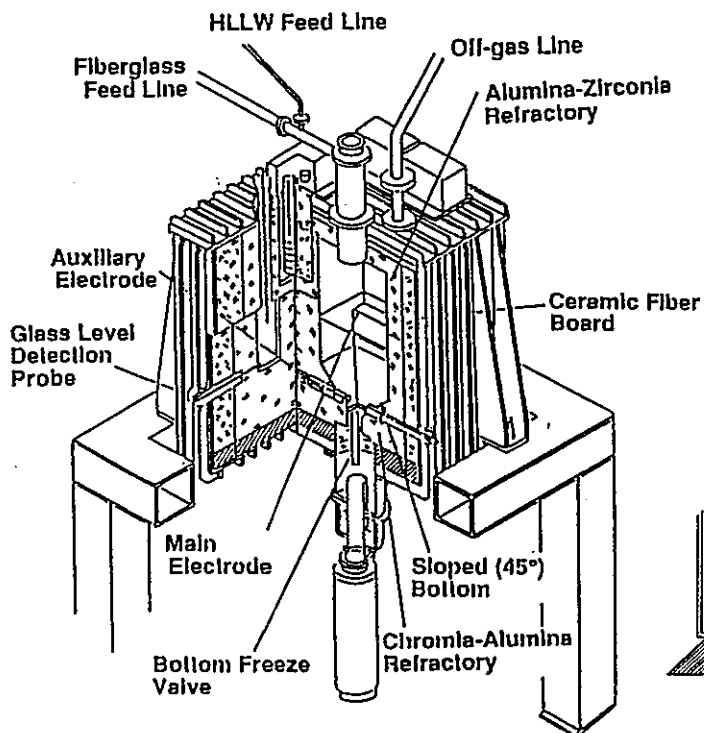


図-1 TVF メルター (1)

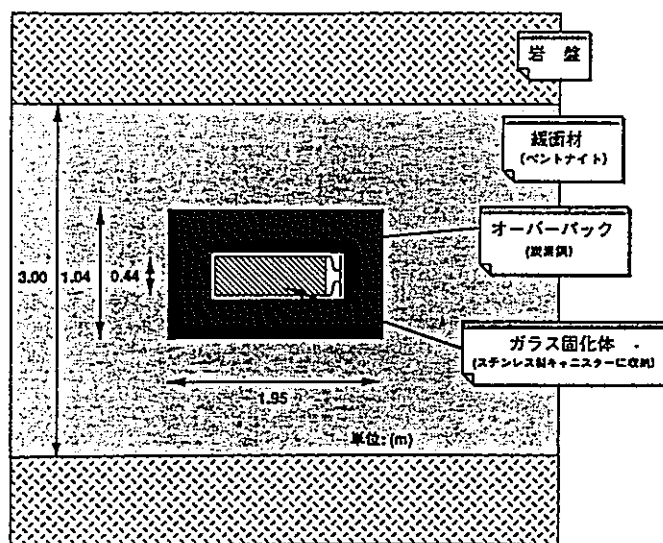
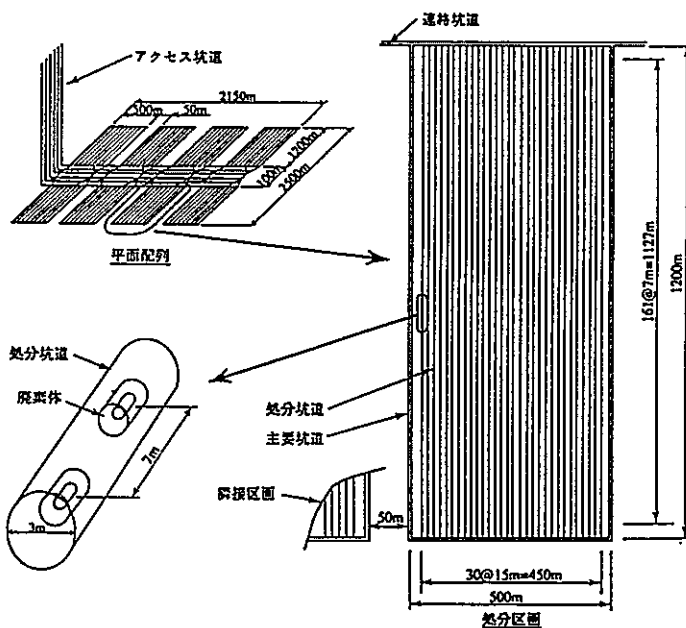


図-2 処分区画の仕様例と人工バリアの概念図 (3)

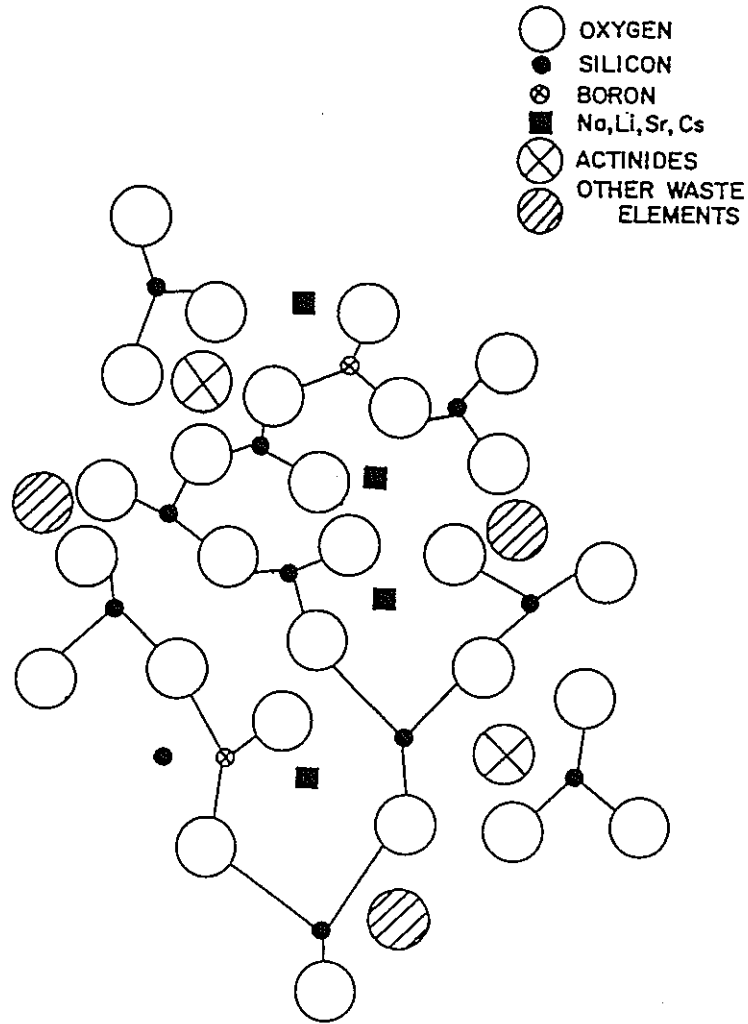


図-3 廃棄物ガラスの構造概念図 (6)

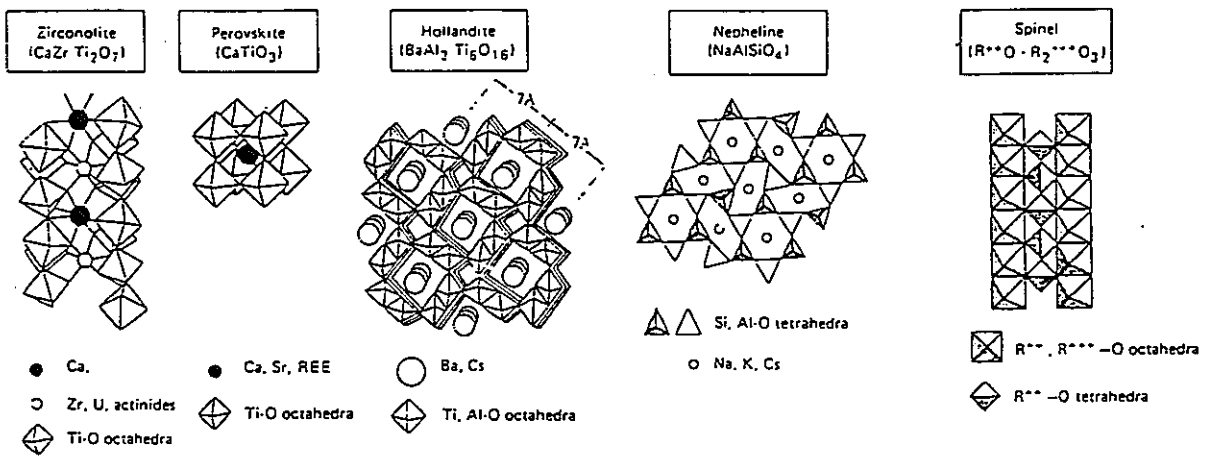


図-4 SYNROC 中の結晶相の構造 (6)

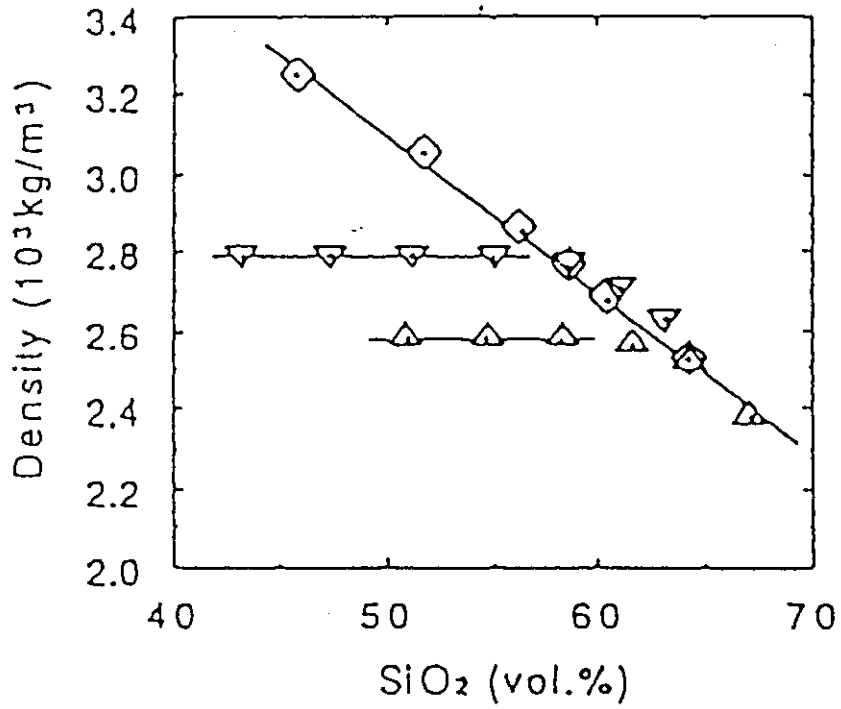


図-5 SiO₂容積%による密度 (25°C) の変化⁽⁷⁾
 廃棄物、Na₂O含有率変動ガラス

◇: 0-40, 10 wt%
 ▼: 15, 0-30 wt%
 △: 0, 0-30 wt%

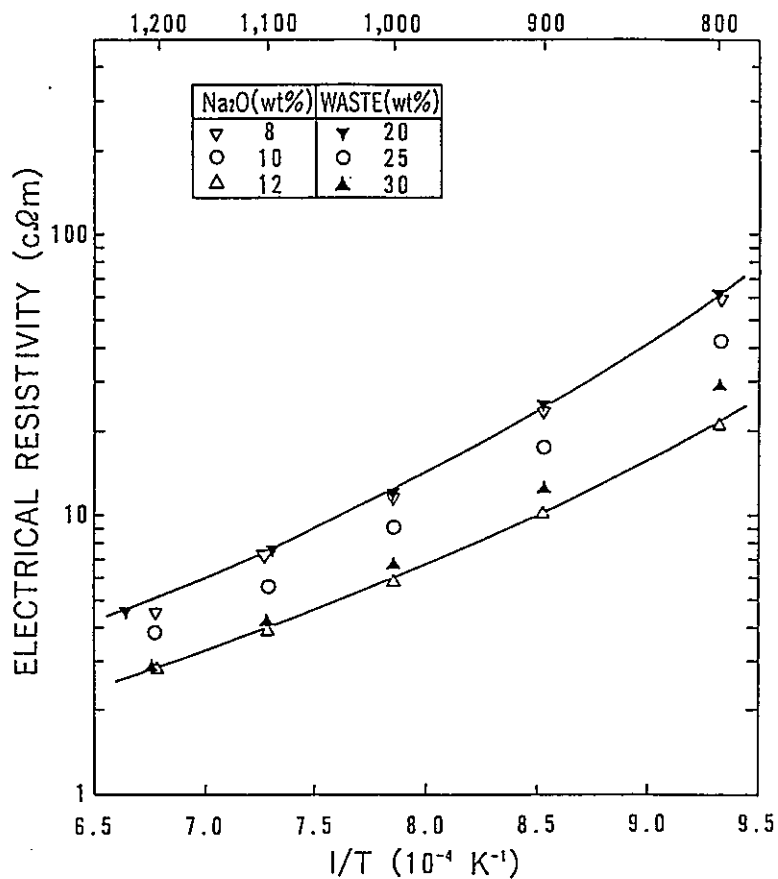


図-6 廃棄物、Na₂O含有率変動ガラスの電気抵抗⁽⁸⁾

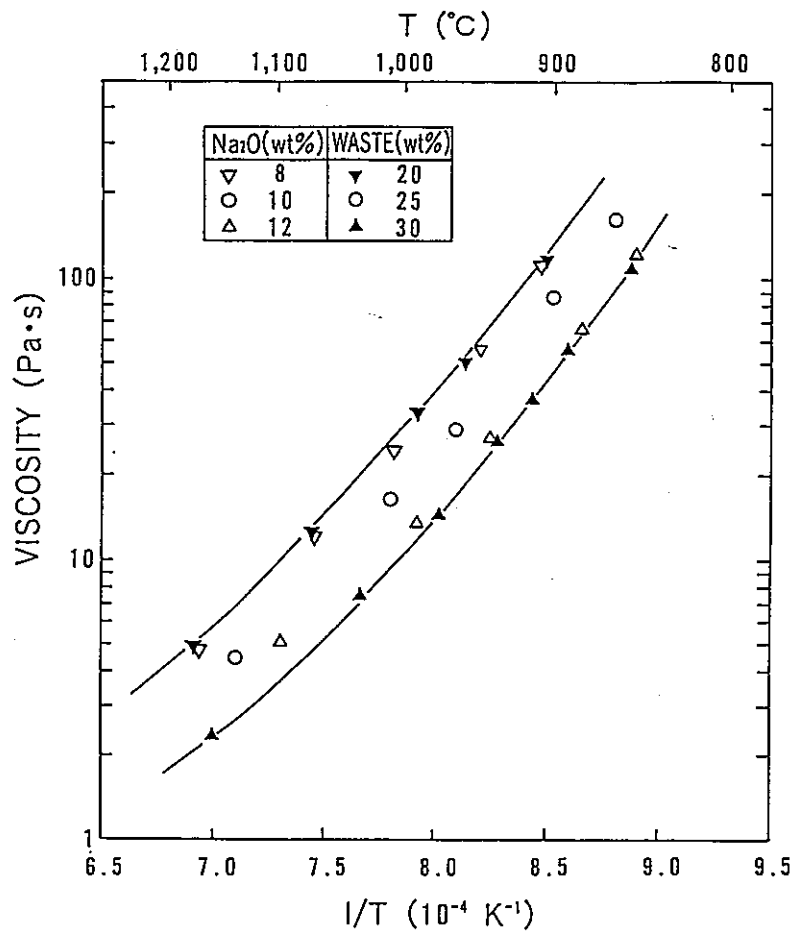


図-7 廃棄物、Na₂O含有率変動ガラスの粘度⁽⁸⁾

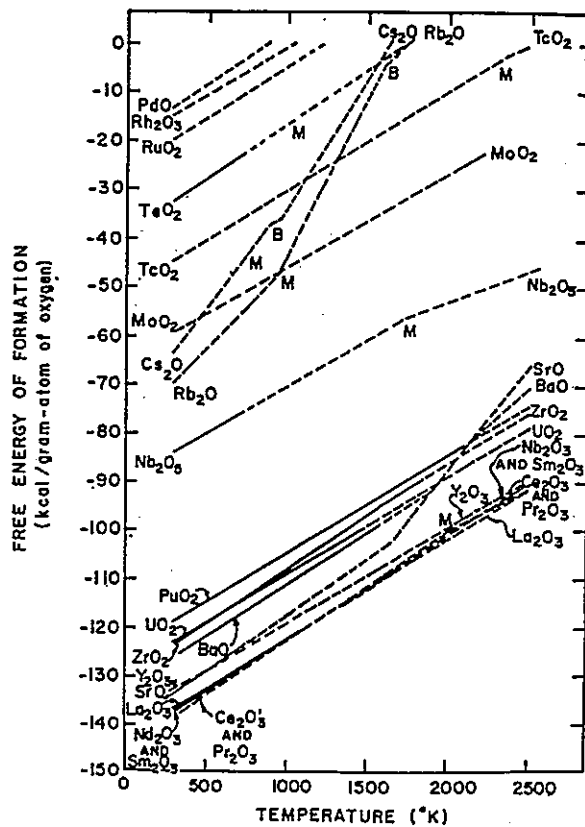


図-8 FP酸化物等の生成自由エネルギー⁽⁹⁾

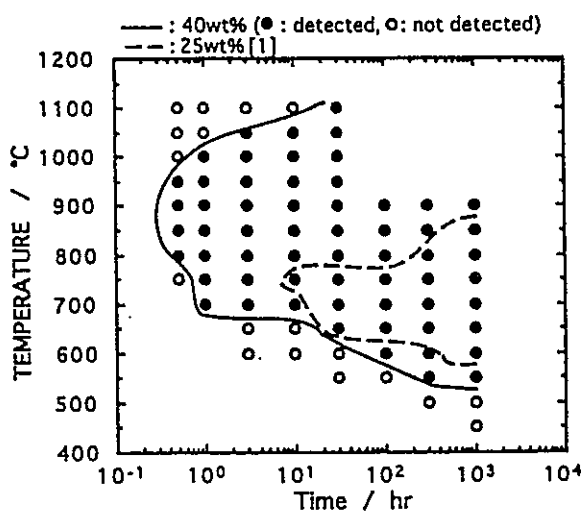


図-9 廃棄物含有率変動ガラスの結晶化範囲 (T-T-T 図) (10)

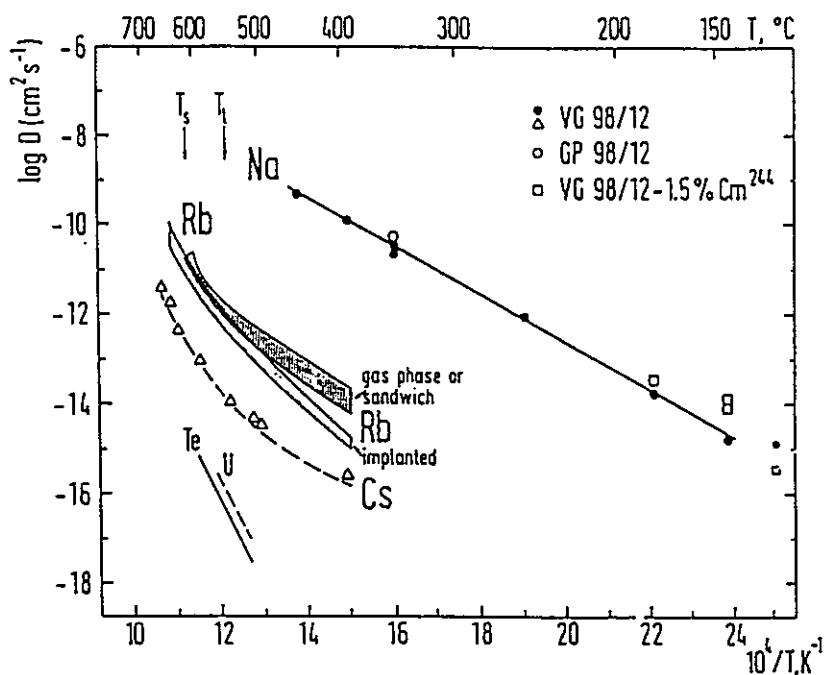


図-10 廃棄物ガラス中の元素の拡散係数 (11)

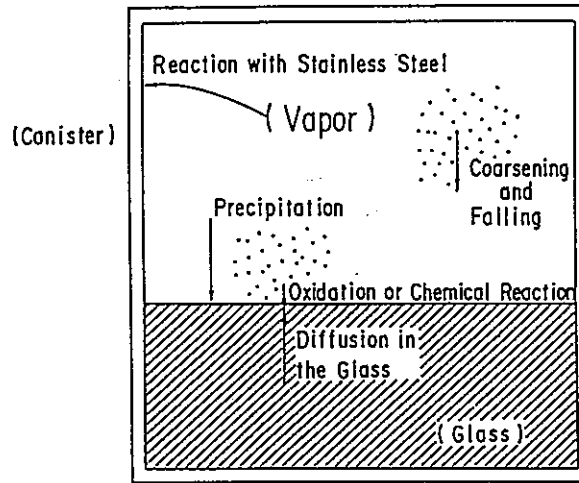


図-11 廃棄物ガラスからの揮発現象 (12)

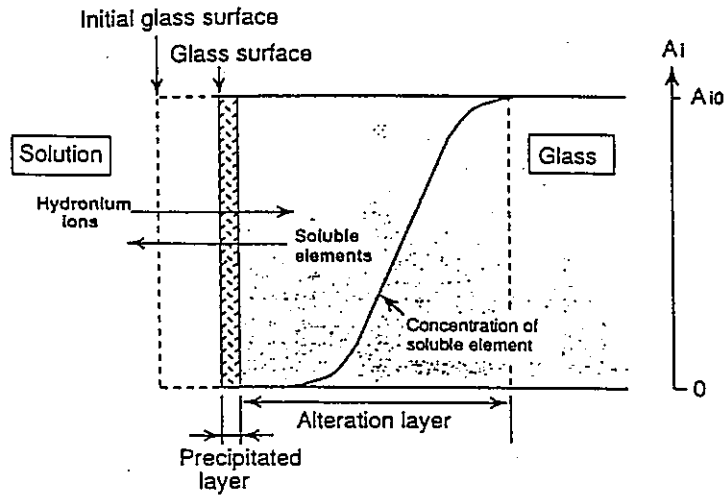


図-12 廃棄物ガラスからの元素浸出／拡散モデル (13)

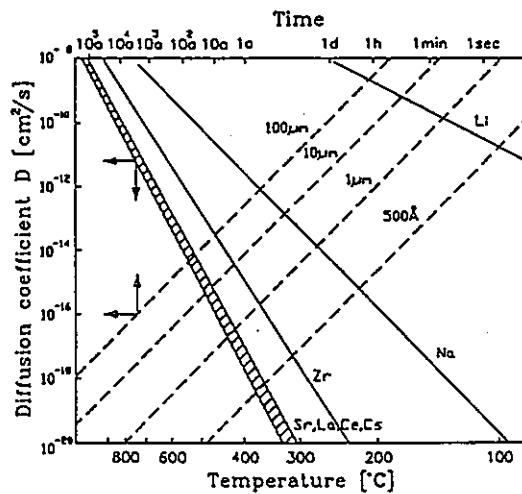


図-13 廃棄物ガラス中の結晶成長時間と拡散係数 (14)

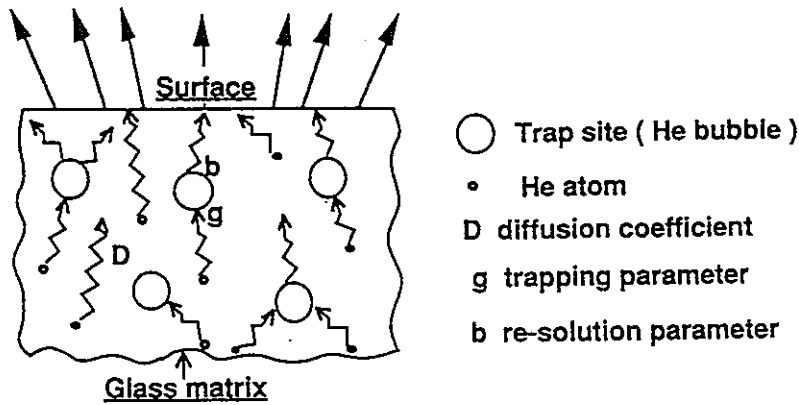


図-14 廃棄物ガラス中のヘリウム拡散モデル (15)

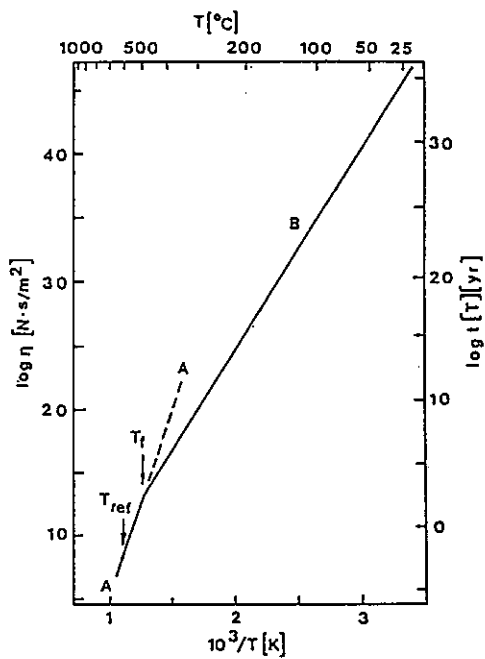


図-15 廃棄物ガラスの粘度と結晶成長時間 (16)

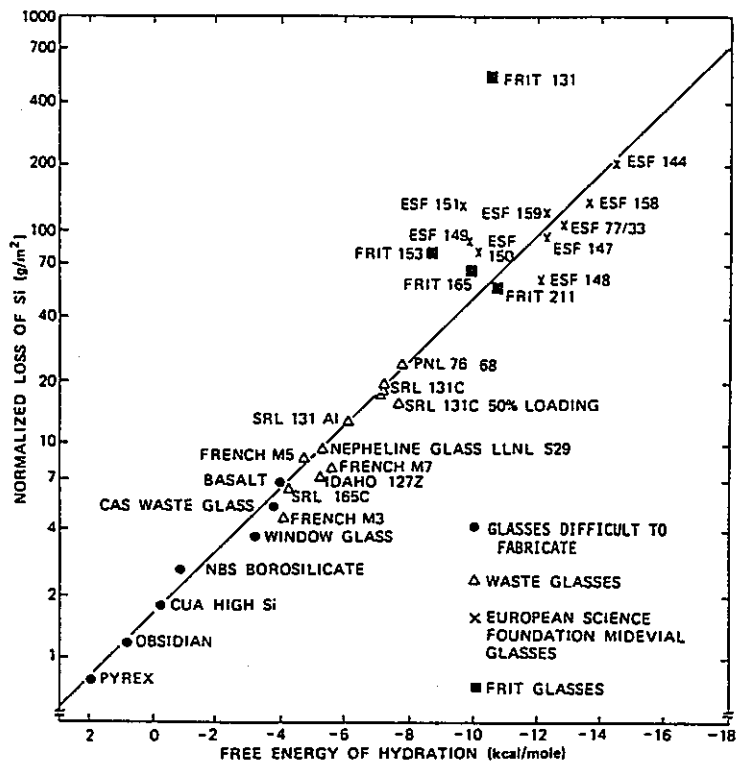


図-16 廃棄物ガラスの浸出率と水和自由エネルギーとの関係 (17)

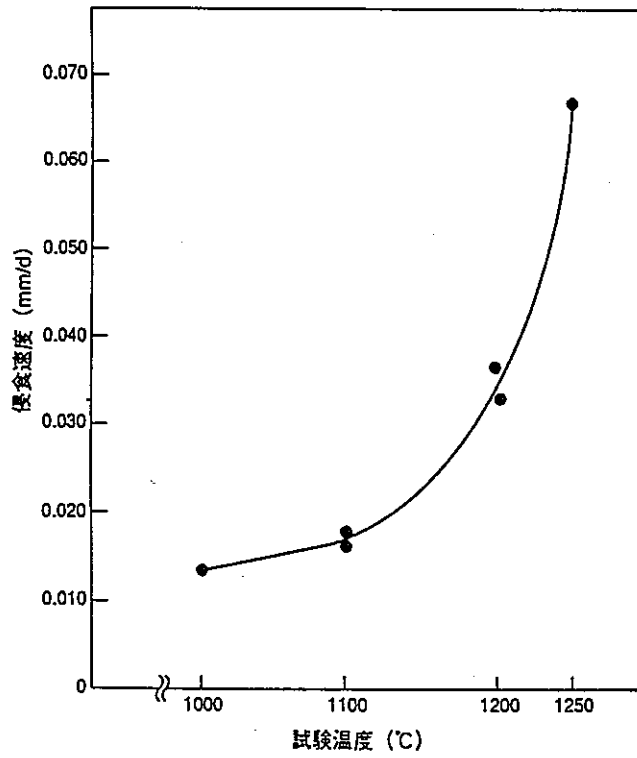


図-17 Monofrax K3 の侵食速度と温度との関係 (19)

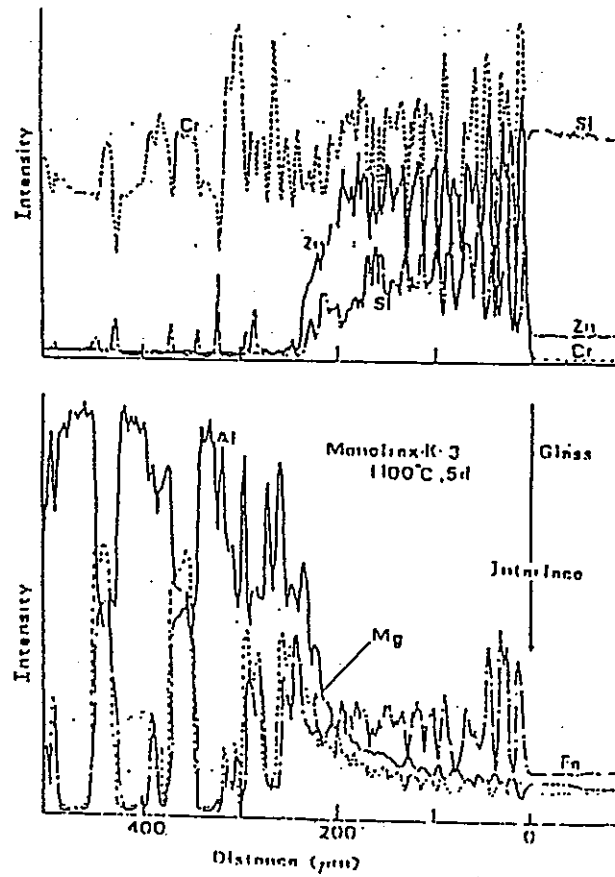


図-18 Monofrax K3 の侵食試験後の界面分析結果 (20)

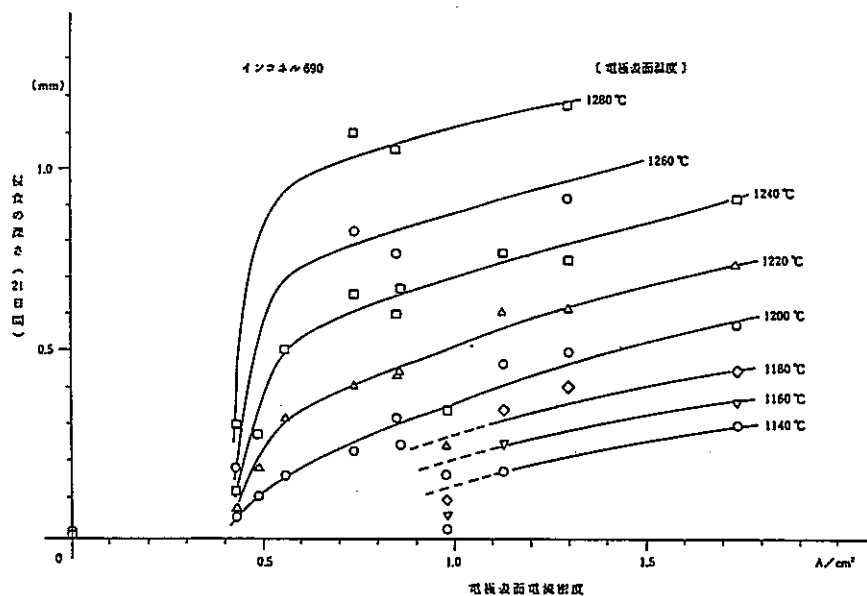


図-19 Inconel690 の侵食深さと温度、表面電流密度との関係 (19)

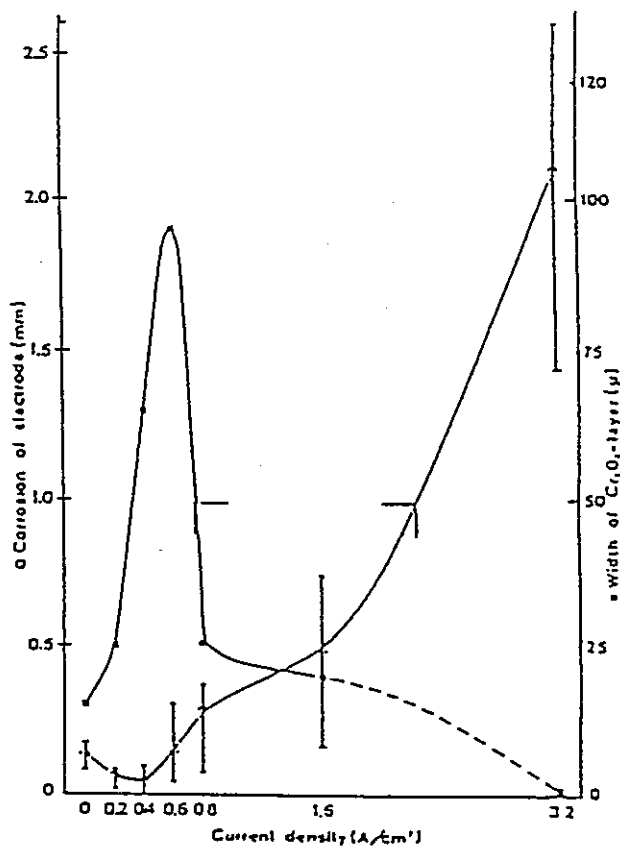


図-20 Inconel690 の侵食試験後の界面分析結果 (22)

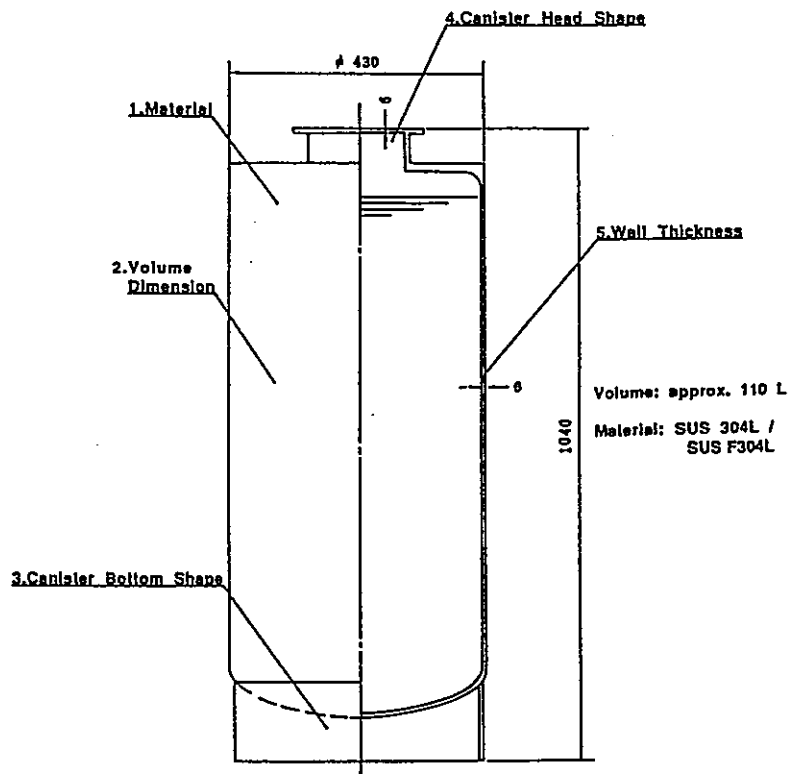


図-21 TVF用キャニスタの仕様と設計要素⁽¹⁾

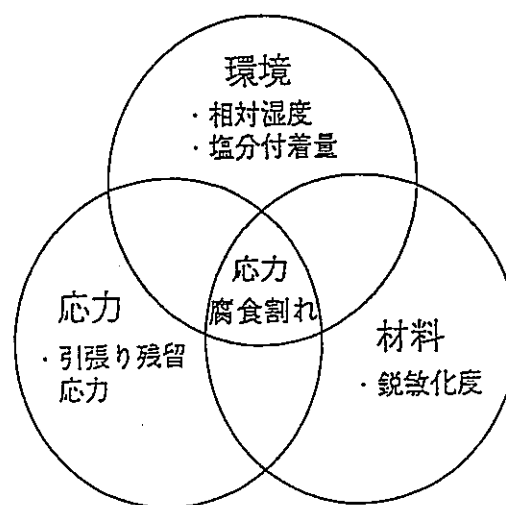


図-22 応力腐食割れの発生条件⁽²³⁾

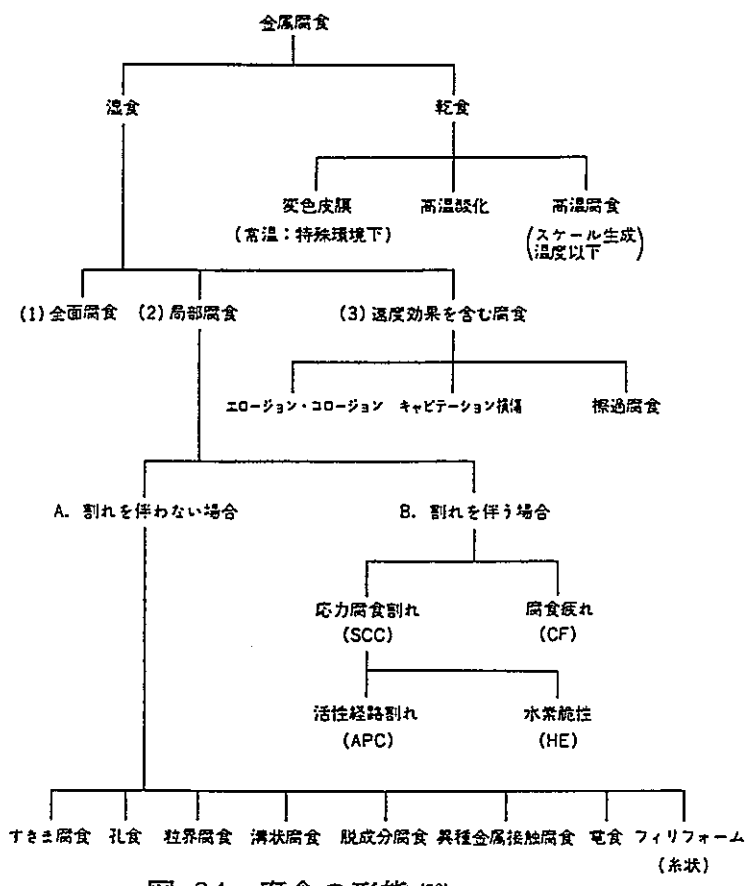
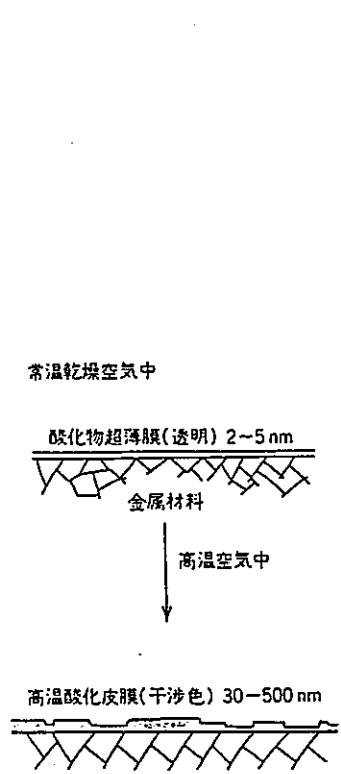


図-24 腐食の形態 (26)

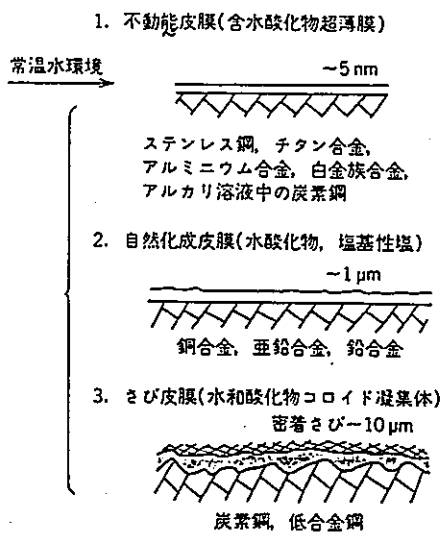


図-23 自然環境で生成する皮膜 (26)

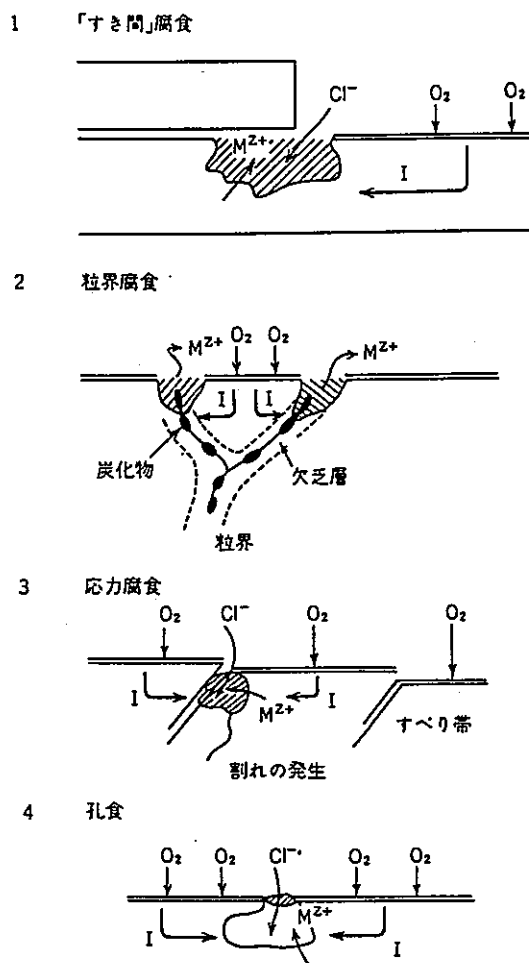


図-25 不動態皮膜の破壊 (26)

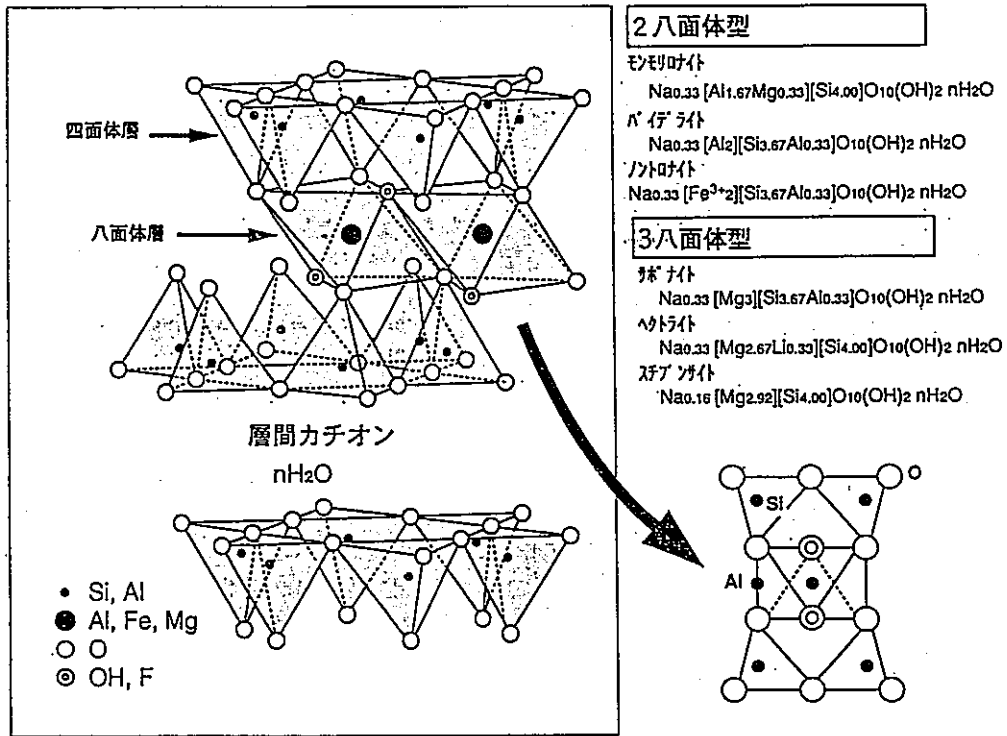


図-26 スメクタイトの層状構造 (27)

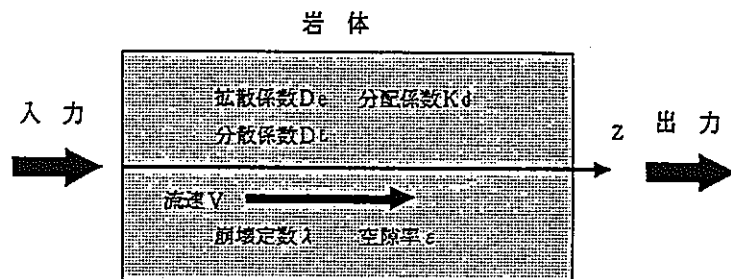
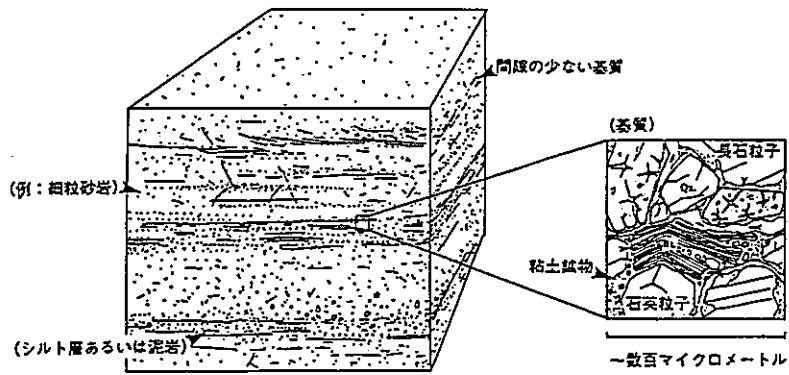


図-27 多孔質媒体の構造モデルの例と核種移行モデルの概念図 (3)

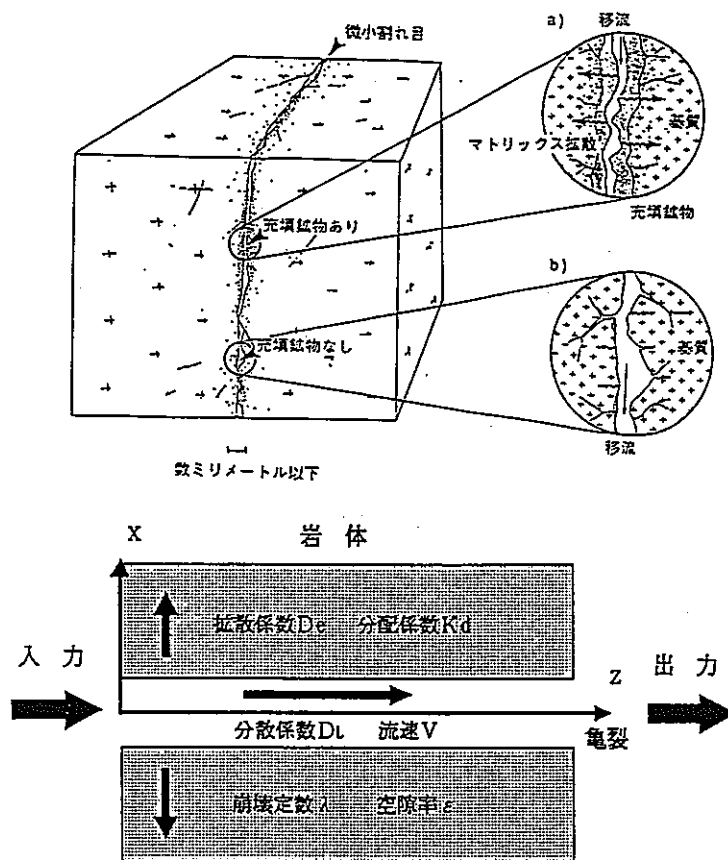


図-28 亀裂性媒体の構造モデルの例と核種移行モデルの概念図⁽³⁾

補足資料

第7回機能材料の基礎と応用研究専門委員会で使用した OHP 資料

高レベル廃棄物に関わる 諸材料の機能と物性

平成8年12月25日

第7回機能材料の基礎と応用研究専門委員会

動力炉・核燃料開発事業団
環境技術開発部、環境技術第一開発室
河村和廣

発表の趣旨

処理から処分にいたる高レベル廃棄物に関わる諸材料の機能と物性をレビューし、材料特性に関連する共通課題を考える場としたい。

基本機能---閉じ込め機能

基本コンセプト---多重バリア

1. 処理、貯蔵

- ・ ガラス 閉じ込め性／ガラス化、高温融体物性、熱的安定性、耐放射線性
- ・ 耐火物 炉構成材料／耐食性
- ・ 電極材料 炉構成材料／耐食性
- ・ キャニスタ材料 閉じ込め性／耐食性

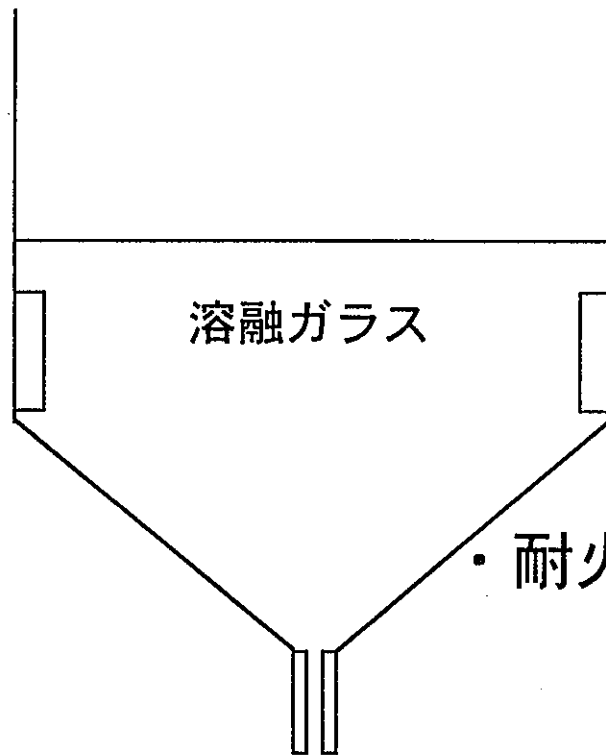
2. 処分

- ・ 人工バリア
 - ガラス 閉じ込め性／化学的耐久性
 - オーバパック材料 閉じ込め性／耐食性、耐圧性
 - 緩衝材 閉じ込め性／物理的・化学的緩衝性、止水性、吸着性
- ・ 天然バリア
 - 岩石、地下環境 閉じ込め性

1. 処理、貯蔵

- ・ ガラス

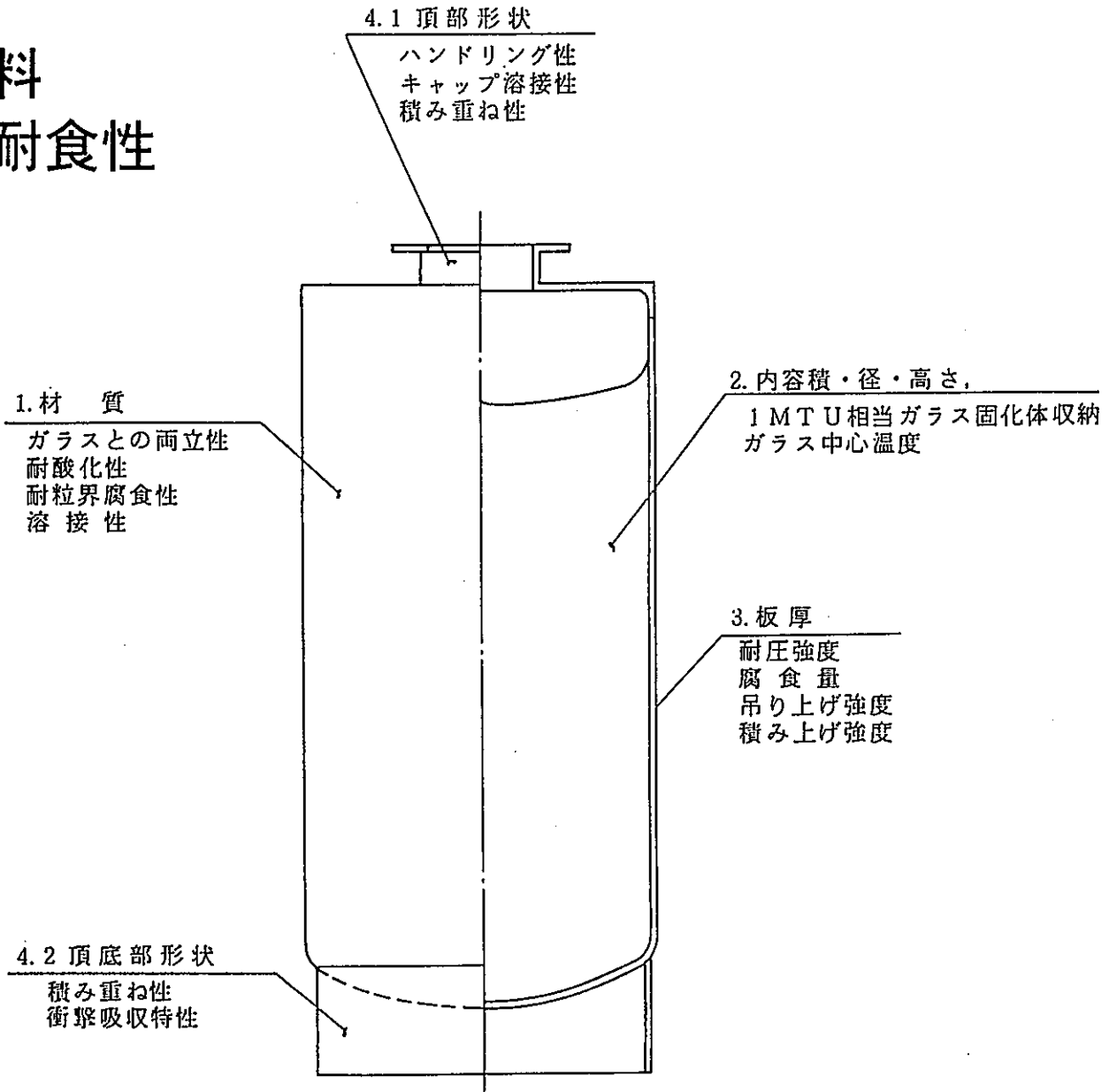
閉じ込め性／ガラス化、高温融体物性、
熱的安定性、耐放射線性



- ・ 電極材料 炉構成材料／耐食性

- ・ 耐火物 炉構成材料／耐食性

・キャニスタ材料 閉じ込め性／耐食性

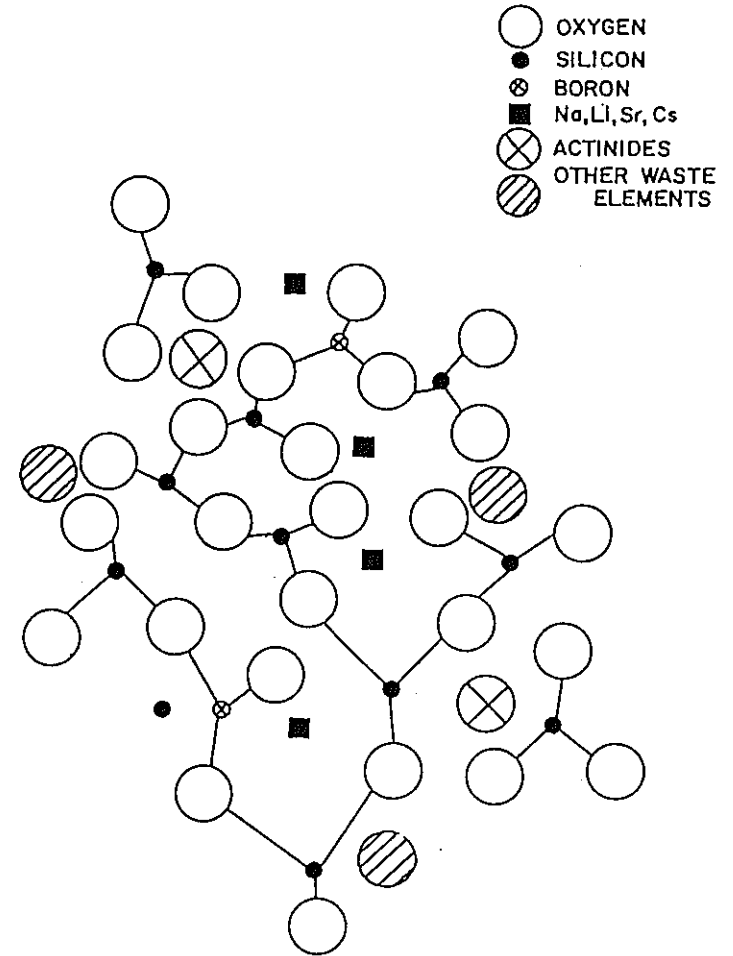


高レベル廃棄物固化ガラス組成

固化施設名		TVF	R7/T7	AVM	WVP	PAMELA	DWPF	WVDP
ガラス組成 (重量%)	SiO ₂	46.6	45.1	40.0	46.3	53.60	51.90	43.43
	B ₂ O ₃	14.2	13.9	16.0	16.4	13.24	8.05	10.28
	Al ₂ O ₃	5.0	4.9	13.0	4.9	4.02	4.16	6.55
	Li ₂ O	3.0	2.0	—	4.0	3.86	4.44	3.15
	CaO	3.0	4.0	—	—	4.69	1.03	0.50
	ZnO	3.0	2.5	—	—	—	—	0.02
	Na ₂ O	10.0	9.8	17.0	8.3	8.62	9.13	11.44
	FP酸化物	10.1	* 12.8	4.0	11.1	TiO ₂ 4.45	21.29	24.63
	その他酸化物	5.1	5.0	10.0 ** (5.0)	9.0 *** (5.4)	SO ₃ 0.35 その他 7.17	**** (10.91)	***** (12.12)
備考	動燃ガラス コード P0798	*Zr酸化物、 金属粒含む	** Fe ₂ O ₃ 分 軍用廃液 固化組成	***MgO分 マグノック ス廃液固化 組成	LEWC廃液 固化組成	**** Fe ₂ O ₃ 分 混合廃液 固化組成	***** Fe ₂ O ₃ 分	

単結合強度によるガラス形成能の分類

	MO _y /x	MO _y /x 1モル当りの解離 エネルギー (kcal)	Mの酸素 配位数	単結合強度 (kcal/mol)
網目形成酸化物	B ₂ O ₃ /2	356	3	119
	SiO ₂	424	4	106
	Al ₂ O ₃ /2	402-317	4	101-79
	B ₂ O ₃ /2	356	4	89
	P ₂ O ₅ /2	442	4	111-88
	ZrO ₂	485	6	81
中間酸化物	ZnO	144	2	72
	Al ₂ O ₃ /2	317-402	6	53-67
	ThO ₂	516	8	64
	ZrO ₂	485	8	61
	La ₂ O ₃ /2	406	7	58
網目修飾酸化物	Y ₂ O ₃ /2	399	8	50
	ThO ₂	516	12	43
	Li ₂ O/2	144	4	36
	ZnO	144	4	36
	CaO	257	8	32
	SrO	256	8	32
	Na ₂ O/2	120	6	20
	K ₂ O/2	115	9	13
	Cs ₂ O/2	114	12	10



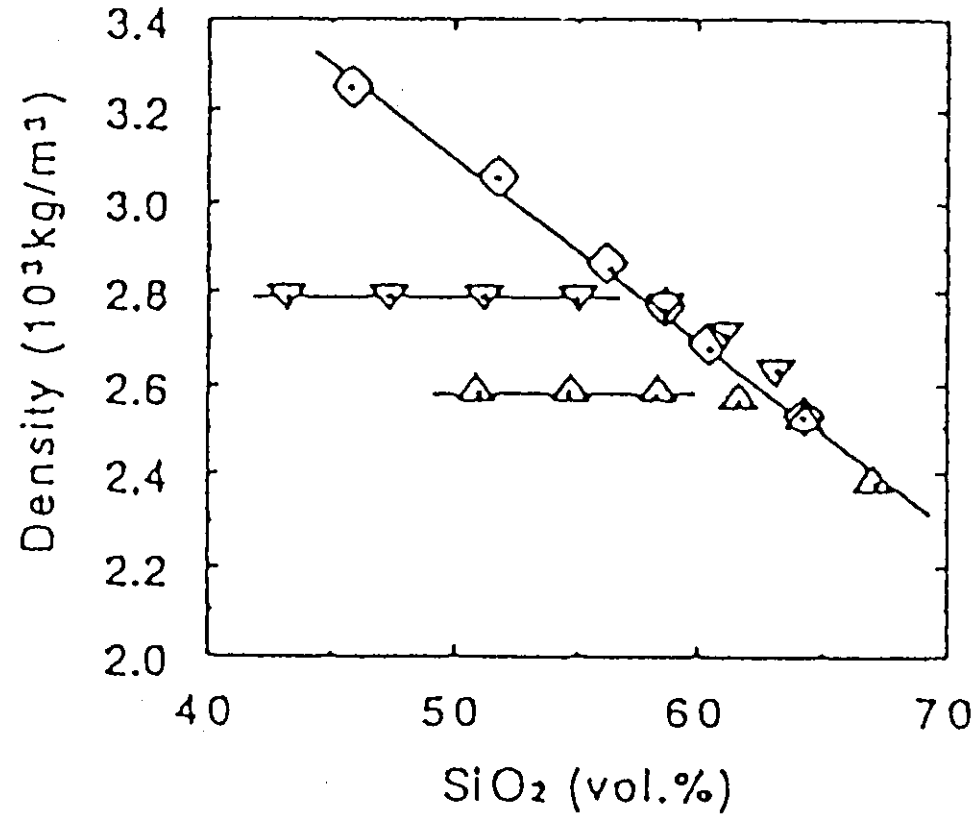


図-2 SiO₂容積%による密度 (25°C) の変化

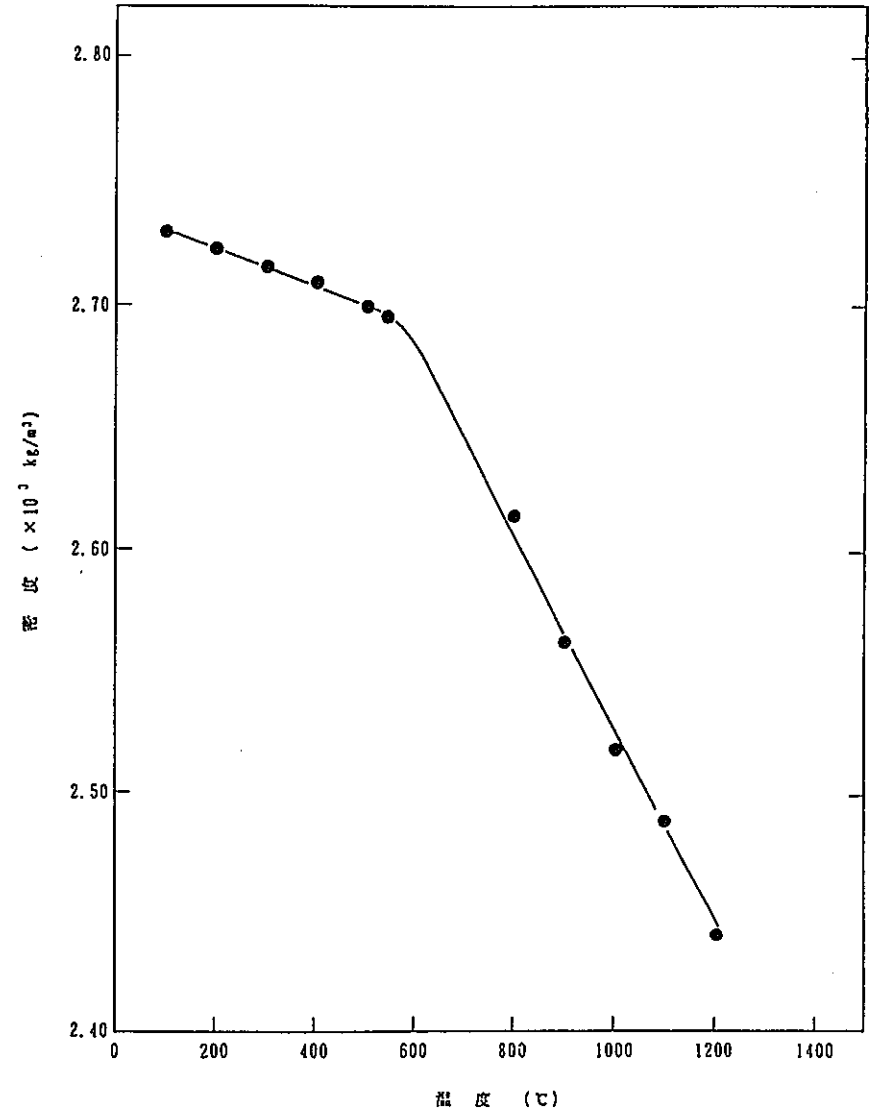


図 3 - 2 標準組成ガラス (P0798) 密度の温度依存性

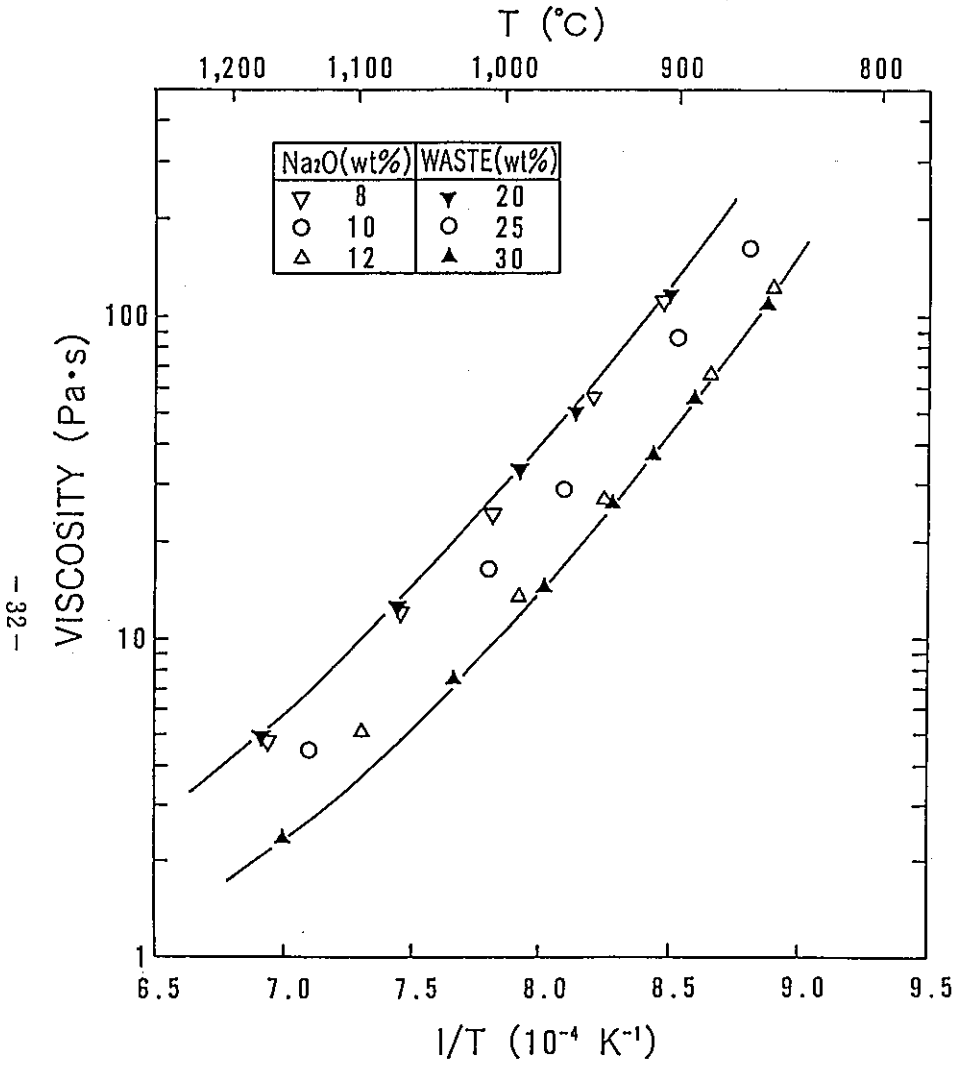


Figure 3 . Effect of Na₂O, waste content on viscosity.

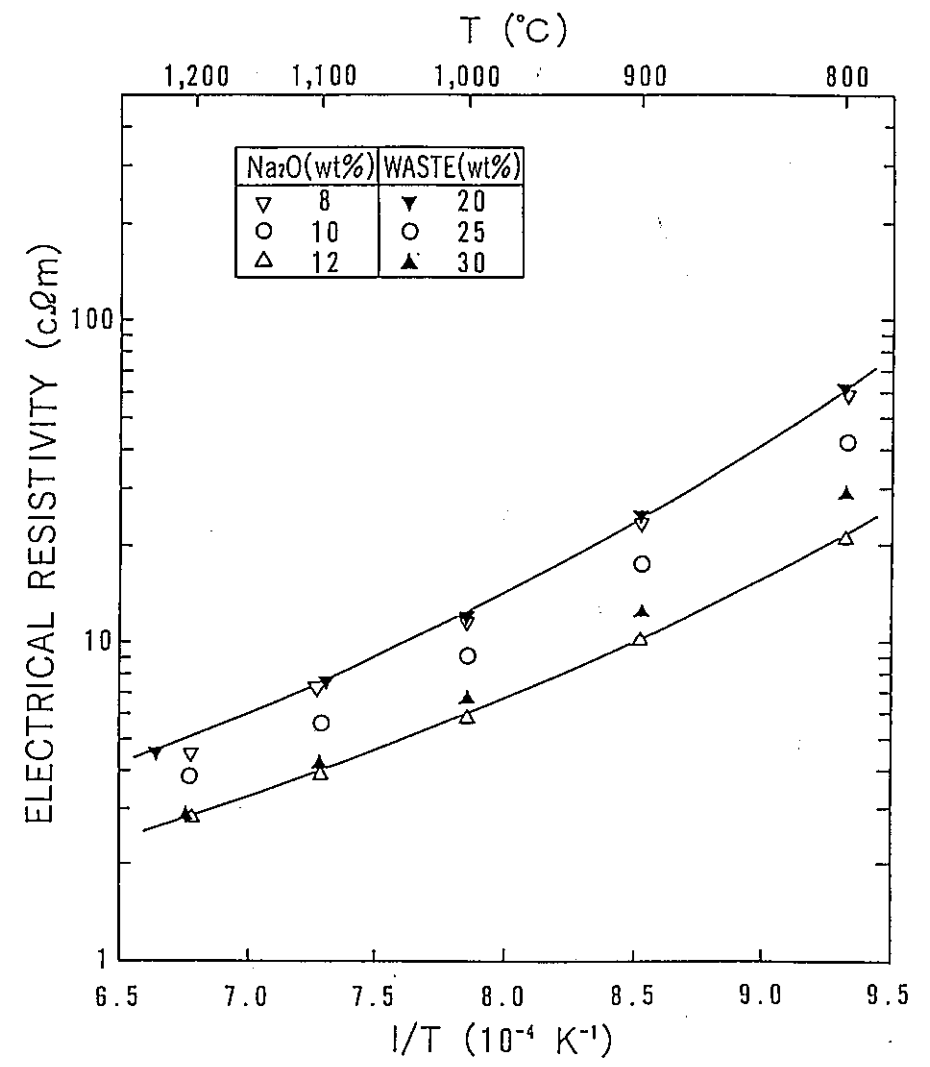


Figure 4 . Effect of Na₂O, waste content on electrical resistivity.

Table IV. Solubility of Waste Components in Glass Melted at 1,150°C

Component	Solubility(wt%)	Crystalline Phases
P ₂ O ₅	2	(P,Ca)oxide, (P,Ce,Nd)oxide
Fe ₂ O ₃	16	Fe ₂ O ₃
NiO	7	(Ni,Fe,Zn)oxide
Cr ₂ O ₃	1	(Cr,Fe,Zn)oxide
ZrO ₂	10	ZrSiO ₄ , ZrO ₂
MoO ₃	3	(Mo,Cr)yellow phase
PdO	0.05	Pd-Te
RuO ₂	<0.1	RuO ₂
Gd ₂ O ₃	20	Ca ₂ Gd ₆ (SiO ₄) ₆ O ₂

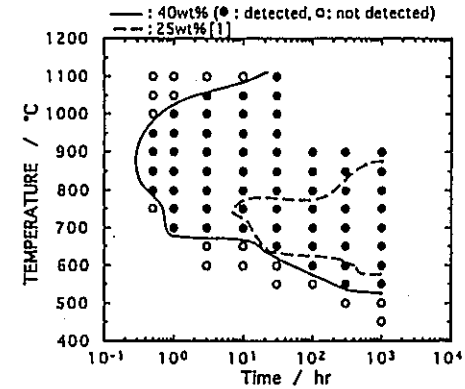


Figure 6. T-T-T diagram of waste glass melts.

Table II. Crystalline phases detected by XRD and EPMA

	Waste Content / wt%									
	25	30	35	40	45	50	55	60	65	
XRD	<div style="text-align: center;"> RuO₂ CeO₂, Apatite </div>									
EPMA	<div style="text-align: center;"> Spinel CeO₂ </div>									
	<div style="text-align: center;"> RuO₂ </div>									

Table III. Detected crystals and leach rate of heat treated 40 wt% waste glass

Heat treatment	Crystals *1	Normalized leach rate *2 / 10 ⁻⁴ kgm ⁻² d ⁻¹								Weight loss rate*2
		Si	B	Li	Ca	Al	Na	Sr	Mo	
as prepared	None	4.0	10.1	6.4	1.4	2.2	5.3	1.3	7.0	2.4
450°C, 1000h	None	2.7	5.7	6.2	2.5	3.3	7.9	1.1	1.4	2.4
550°C, 1000h	Ap,C	3.2	6.3	6.9	2.6	5.0	7.7	1.0	0.5	2.8
650°C, 1000h	Ap,C	3.1	19.7	20.8	0.3	1.8	15.8	0.2	16.0	4.4
700°C, 1000h	Ac,Ap,C,S	2.7	7.5	8.4	1.3	3.3	8.2	0.8	13.0	2.5
750°C, 1000h	Ac,Ap,C,S	1.3	2.3	3.3	1.1	1.3	3.5	0.4	7.4	1.1
800°C, 1000h	Ac,Ap,C,S	1.7	3.0	4.1	2.0	3.7	4.3	1.5	4.7	1.6
900°C, 1000h	Ap,C,S	2.2	3.8	5.0	2.2	4.8	5.0	1.5	4.3	2.0
950°C, 30h	C,S	2.5	4.3	4.9	0.9	3.4	4.8	1.0	5.5	2.0
1000°C, 30h	S	2.1	3.4	3.8	0.9	3.8	3.7	1.0	3.4	1.6
1050°C, 30h	S	2.6	3.9	4.7	1.0	4.0	4.3	0.9	5.3	2.0
1100°C, 30h	S	2.2	2.8	3.7	1.1	5.5	3.3	1.1	3.4	1.7

* 1: crystals detected by XRD (Ac: acmite, Ap: apatite, C: cerium oxide, S: spinel)

* 2: static leach test: 98°C, 1d, distilled water, SA/V=300m⁻¹

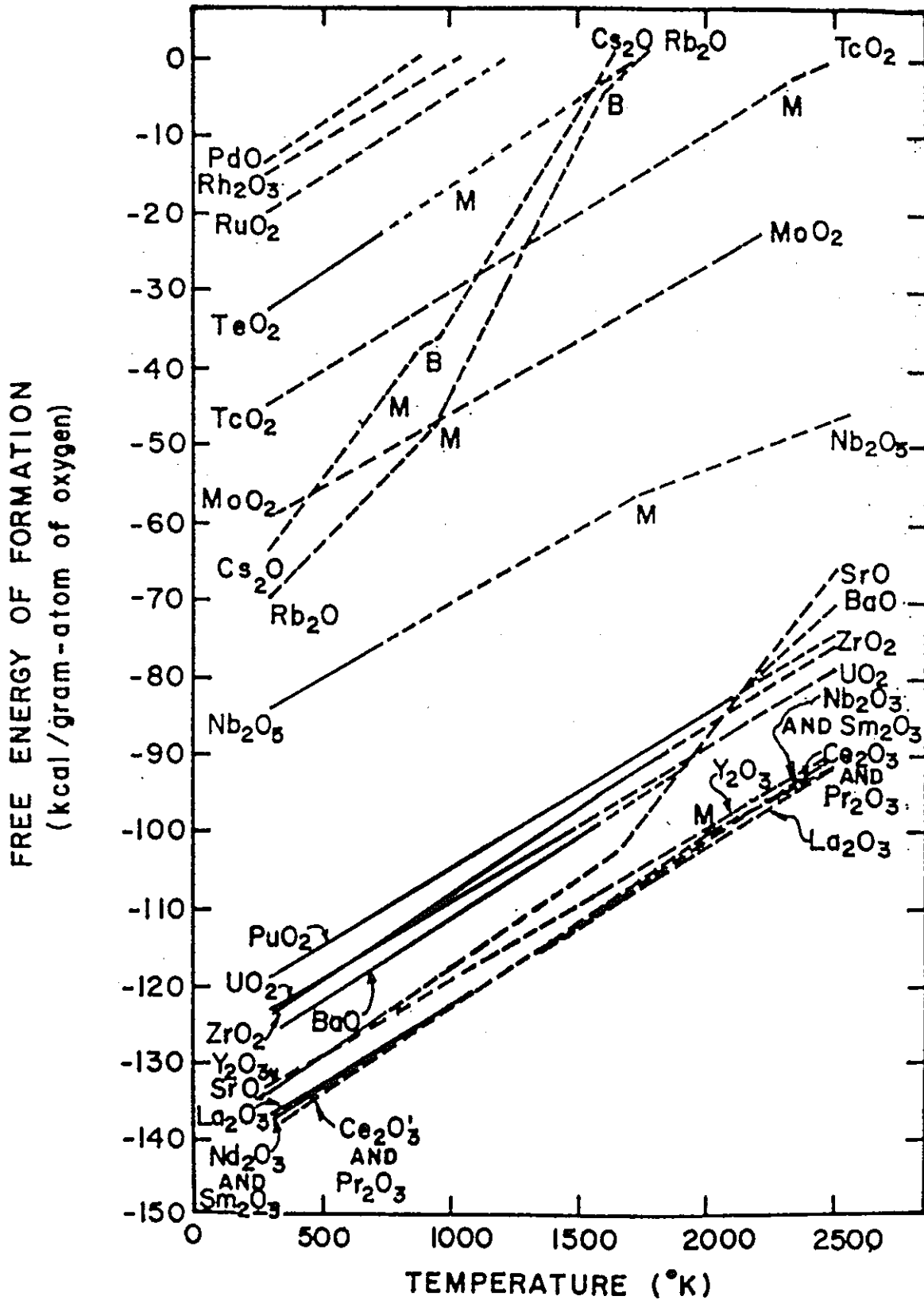


Fig. 10. Free energy of formation of UO₂, PuO₂ and 18 high yield fission-product oxides. Melting and boiling points of the oxides are indicated by M and B.

Most Important Candidate Ceramic Radiophases

Structure Type**	Illustrative Compositions	Possible Radionuclides and other F.P. Incorporated		
		Total	Major	Minor
[Monazite]	$(Ln, An^{3+})PO_4$ $An^{4+}SiO_4$ $(Ca_{0.5}An_{0.5})PO_4$	Ln, An		
[Perovskite]	$(Sr, Ba)(Ti, Zr)O_3$	Sr	Ru, Tc ⁴⁺	Ti, Cs, An, Ln
[Pollucite]	$CsAlSi_2O_6$	Cs		
[Spinel]	$(Ni, Fe)(Al, Fe)_2O_4$		Tc ⁴⁺	Ru
[Apatite]	$(Ca, Sr)_5(PO_4)_3$	Sn, Ln		Ru
[Scheelite]	$(Sr, Ba)MoO_4$	Sr	Tc ⁶⁺	Ln, An, Ru, Te
[Feldspar]	$SrAl_2Si_2O_8$	Sr		
[Fluorite]	$(An, Ln, Zr)O_{2+x}$	Ln, An		Sr
[Zirconolite*] (ordered fluorite)]	$CaZrTi_2O_7$	Sr	Ru	
[Rutile]	RuO_2	Ru, Te		
[Fcc Metal]	Pd			Pd
[Hollandite*]	$BaAl_2Ti_6O_{16}$		Cs	
[Nepheline]	$NaAlSi_3O_8$			Cs(?)
[Barium-aluminate* iron titanate]	$Ba(AlFe)_2Fe_8Ti_{13}O_{38}$		Cs	
[Magnetoplumbite*]	$BaFe_{12}O_{19}$	Sr	Cs	
[Na-Zirconophosphate = NZP] #	$NaZr_2P_3O_{12}$	Cs, Sr	Ln, An, Tc ⁴⁺ , Ru, Te	

*Cs solubility in BAIT and hollandite, first proposed by Ringwood, and in magnetoplumbite by the Rockwell Science Center group, has not yet been quantitatively determined.

**Square brackets in crystal chemical convention indicate that it refers to the structure-type and not the composition.

#Separate substitutions achieved by Alamo, Vance and Roy (Mat. Res. Bull., in press).

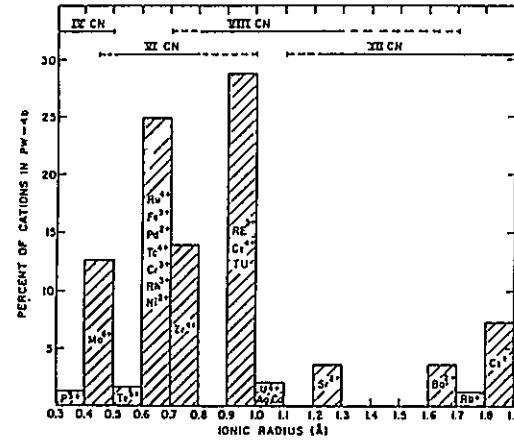


Fig. VI.I. Composition of commercial waste displayed as concentration of ions of different size. This is the parameter which controls the ceramic radiophase structures needed to accommodate the ions.

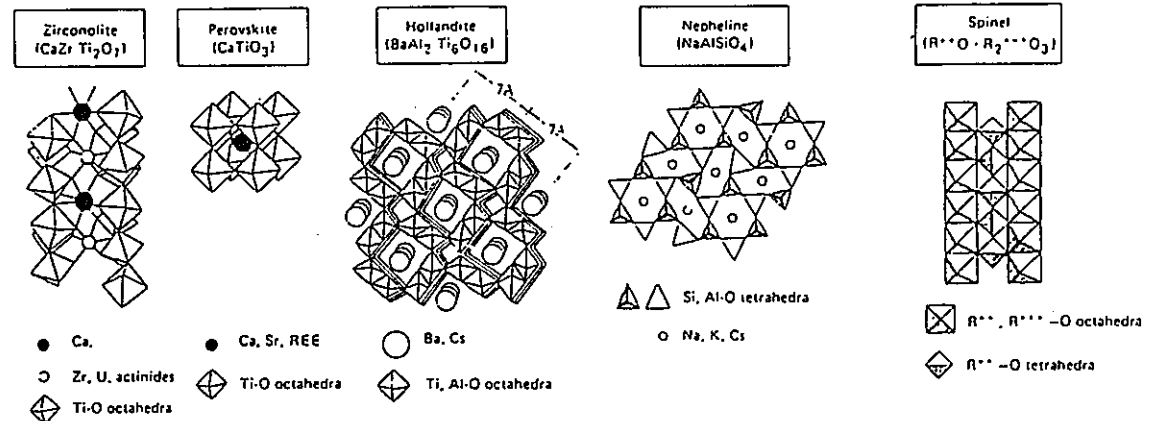


FIGURE 12. Structures of the crystalline phases in Synroc. Synroc-C is comprised of zirconolite, perovskite, and hollandite. Synroc-D is composed of zirconolite, perovskite, nepheline, and spinel.

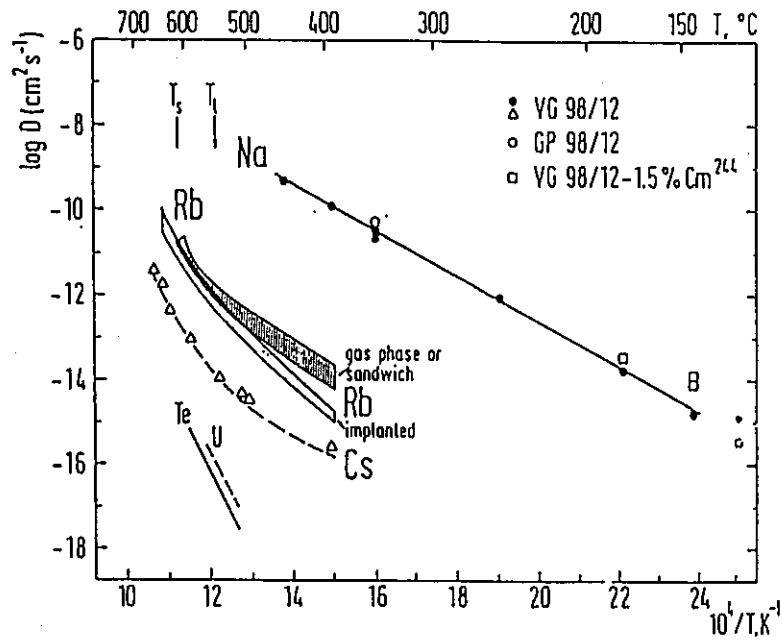


Fig. 1. Arrhenius diagram for diffusion of elements occurring in the HLW in the waste glass GP 98/12 (or VG 98/12), and U diffusion in a precursor glass [23-28,33]

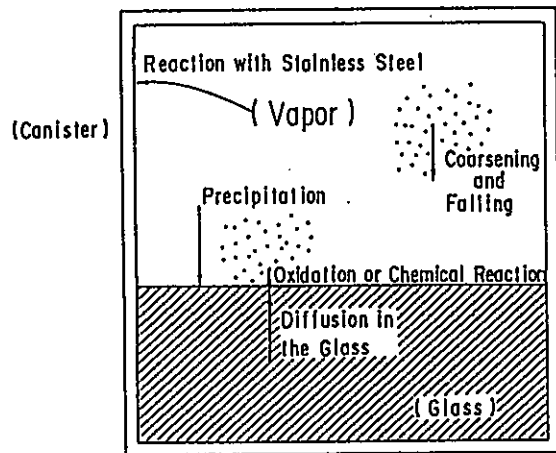


Fig.1 Illustration of the mechanisms involved (from Ref.5).

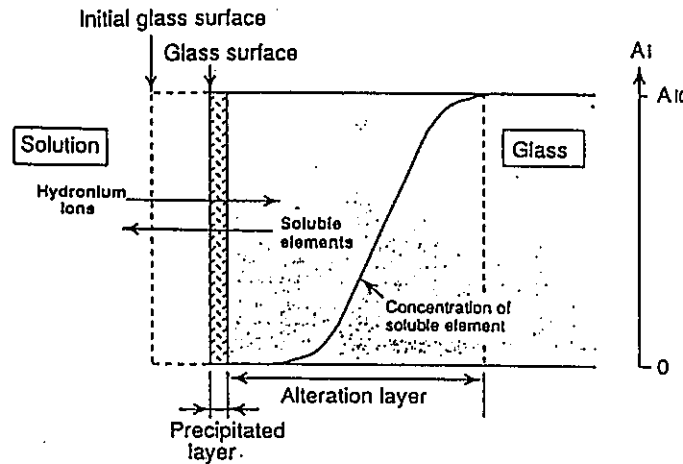


Fig. 5. Schematic representative of the diffusion-combined model.

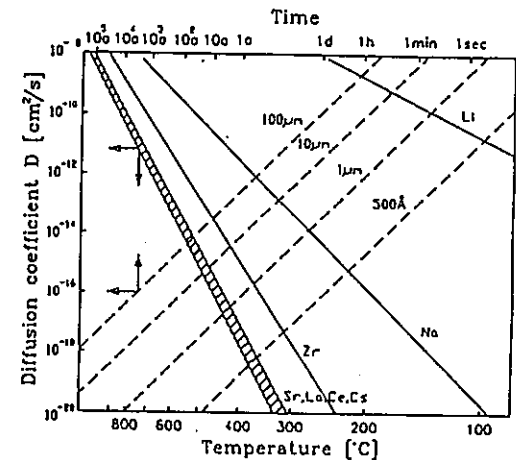


Fig.2. Temperature dependence of diffusion coefficients (—) and time of crystal growth (---) for different crystal radii for a simulated borosilicate waste glass [4].

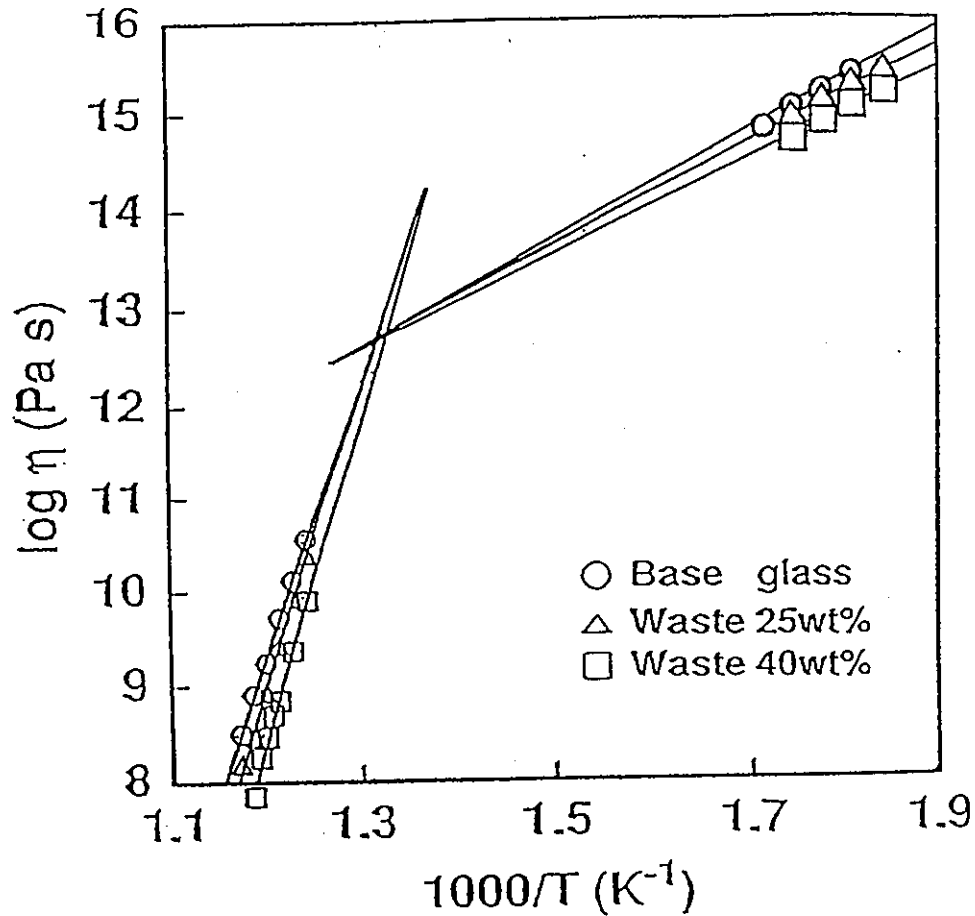


図5-7 模擬廃棄物ガラスの広い温度範囲にわたる粘度と温度の逆数の関係

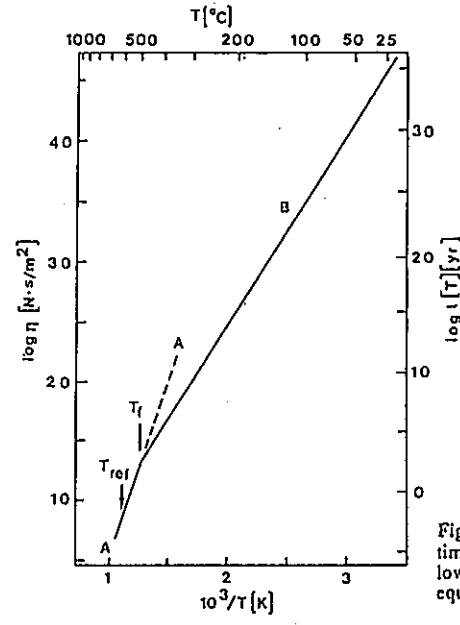


Fig. 7. Extrapolation of shear viscosity, η , and safe time limit $t(T)$ for $\approx 7\%$ crystallization of SNWDG to low temperatures for a cooling rate of 3 K/min. (A) equilibrium liquid curve, (B) glass curve.

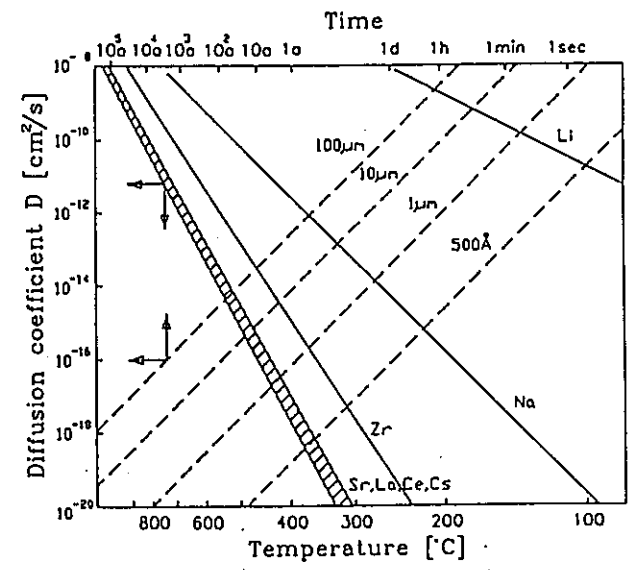


Fig.2. Temperature dependence of diffusion coefficients (—) and time of crystal growth (---) for different crystal radii for a simulated borosilicate waste glass (4).

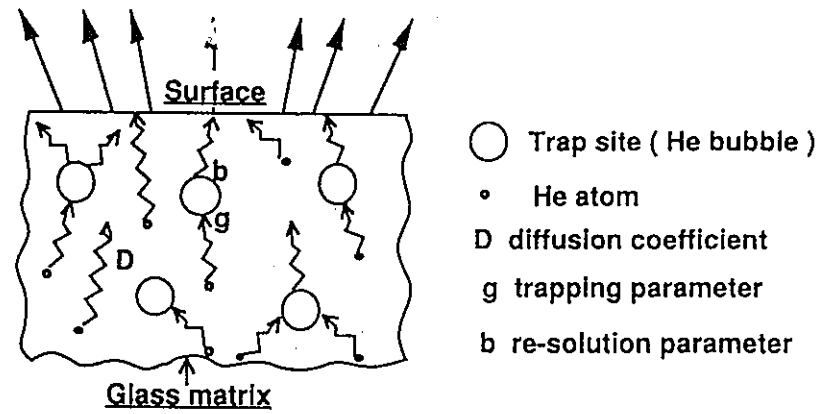


Fig.3. Schematic representative of helium diffusion model.

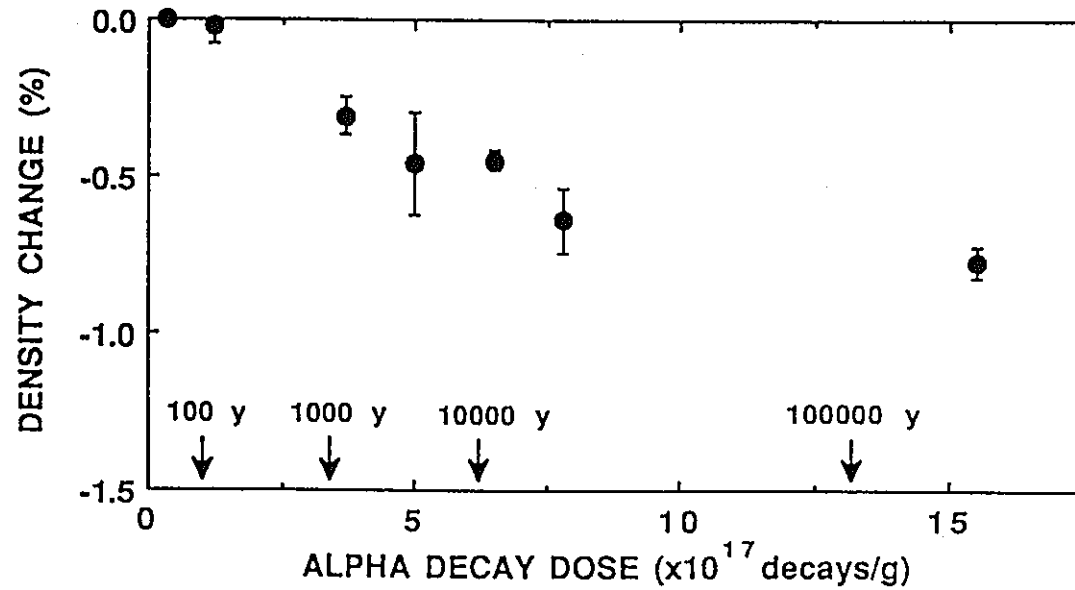


Figure 3. Density change in ^{244}Cm -doped actual waste glass. Error bars attached to the average indicate each value of two samples.

耐火物 MONOFRAX® K-3

化学組成 (wt%)

Al ₂ O ₃	58.0
Cr ₂ O ₃	27.3
MgO	6.0
SiO ₂	1.5
Fe ₂ O ₃	6.0
Na ₂ O	0.5
CaO	0.5
TiO ₂	0.1

鉱物組成 (vol%)

Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ 固溶体	65
スピネル族	34
ガラス相	1

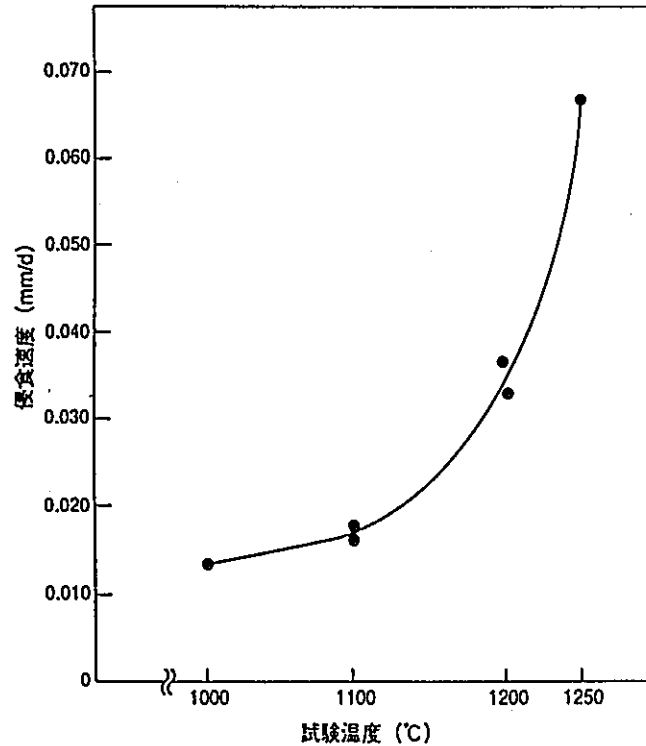


図5 Monofrax K-3の侵食速度と温度の関係³⁴⁾

Al, Mgの溶出とSi, Znの侵入
MgCr₂O₄からZnCr₂O₄への移行

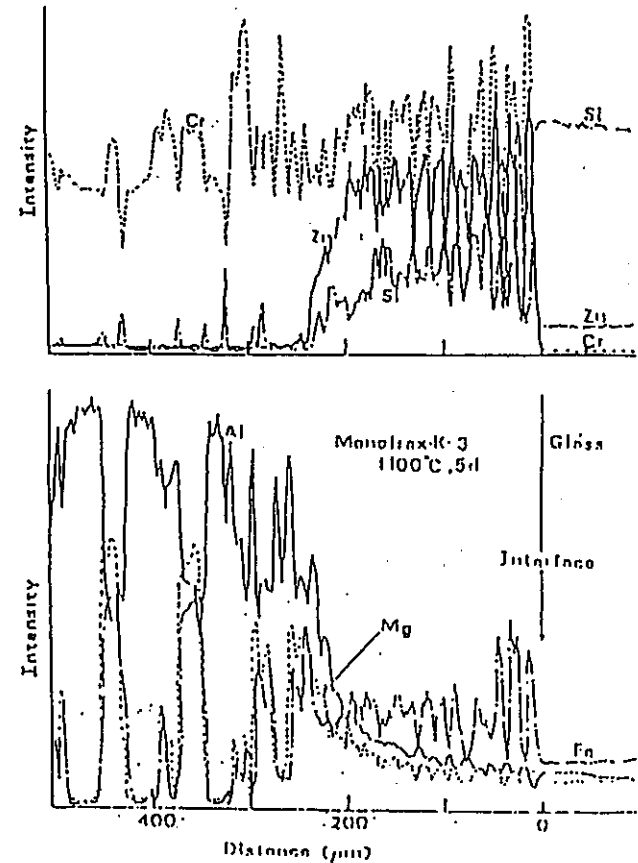


図1. 1100°C, 5日間, 侵食試験後の
HFx・K-3における界面分析結果

電極材料 INCONEL 690

Table 1—Limiting Chemical Composition, %, of INCONEL alloy 690^a

Nickel	58.0 min.
Chromium.....	27-31
Iron.....	7-11
Carbon	0.05 max.
Silicon.....	0.50 max.
Manganese.....	0.50 max.
Sulfur	0.015 max.
Copper	0.50 max.

^a Amendments for nuclear applications: 28-31 Cr, 0.04 max. C, 0.10 max. Co.

0.2-0.6A/cm²で緻密な酸化クロム層、さらにガラス側に亜鉛などによるクロムスピネル層ができる。
0.8A/cm²以上では化クロム層が破壊。
酸

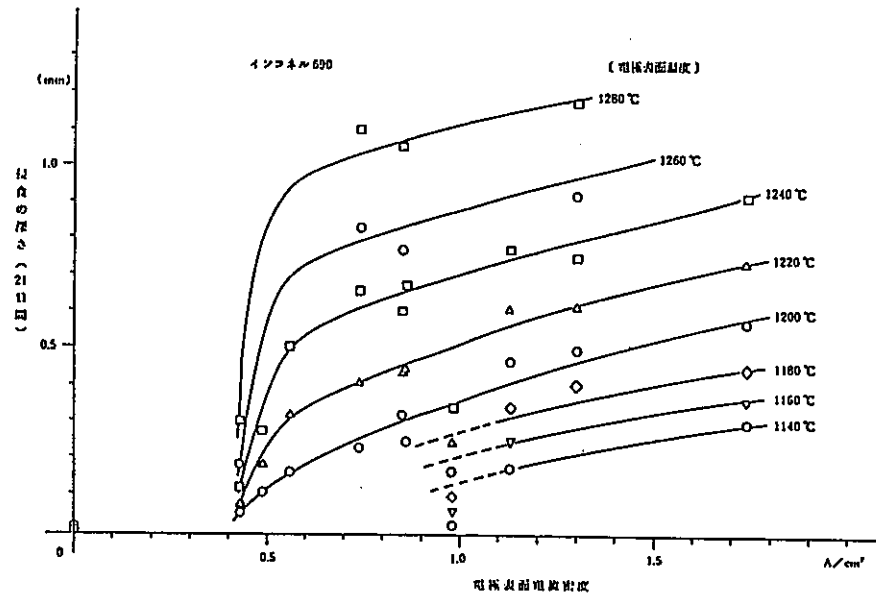
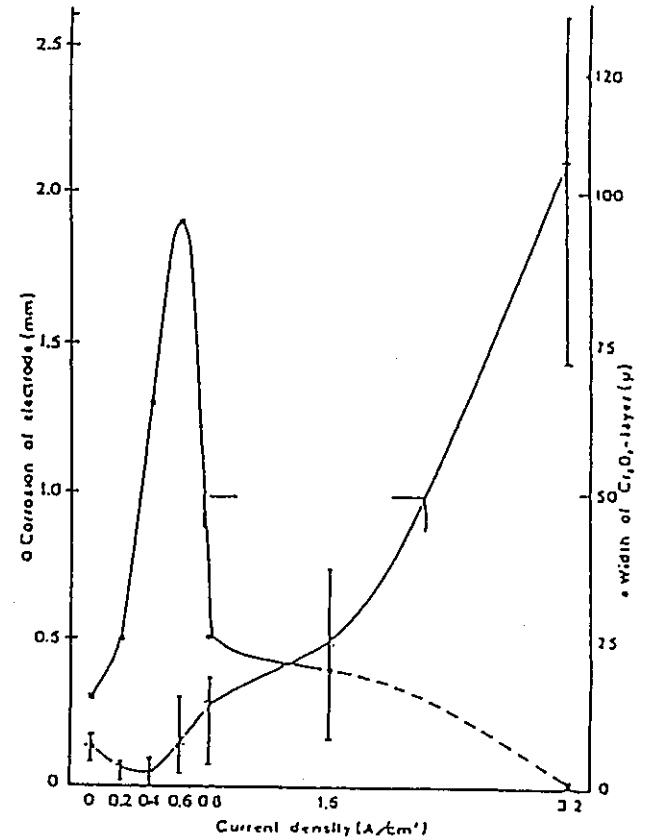


図6-8 電極表面温度1140℃から1280℃間の電流密度と電極浸食深さとの関係²⁾

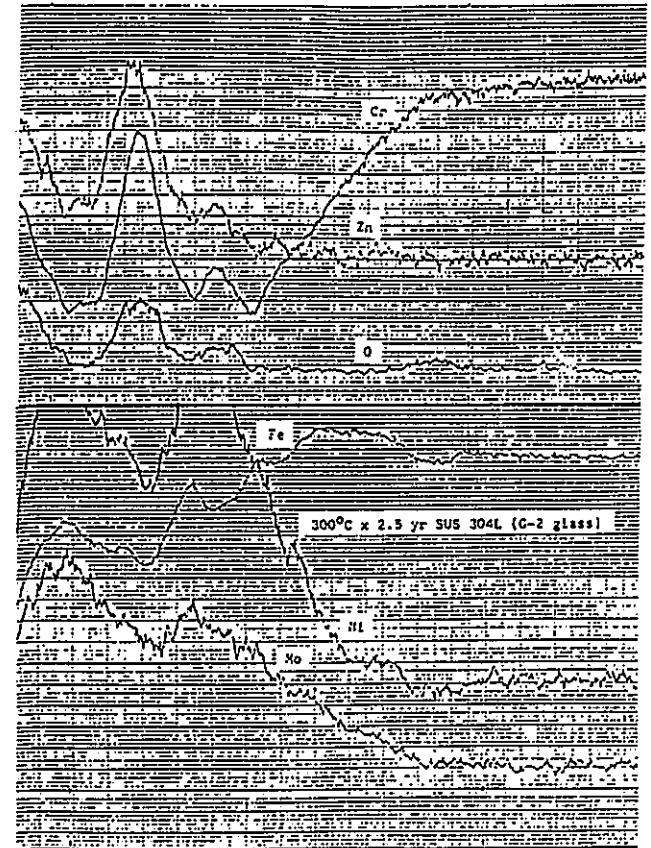


・ キャニスタ材料 SUS304L

表 1 キャニスタ材を含めたステンレス鋼の成分比較

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
NF Z15 CN 24, 13	≦0.20	≦1.00	≦2.00	≦0.040	≦0.030	11.00~14.00	22.00~25.00	残部
JIS SUH 309	≦0.20	≦1.00	≦2.00	≦0.040	≦0.030	12.00~15.00	22.00~24.00	残部
JIS SUS 309S	≦0.08	≦1.00	≦2.00	≦0.045	≦0.030	12.00~15.00	22.00~24.00	残部
JIS SUS 304	≦0.08	≦1.00	≦2.00	≦0.045	≦0.030	8.00~10.50	18.00~20.00	残部
JIS SUS 304L	≦0.03	≦1.00	≦2.00	≦0.045	≦0.030	9.00~13.00	18.00~20.00	残部

ガラス注入時、固化体貯蔵時の環境条件を考慮した耐腐食性評価（大気酸化、応力腐食割れ、熔融ガラス及び固化ガラスとの反応）



Glass ← | → Metal

図1-2 EPMAによる元素分析結果（300°C, 2.5yr）

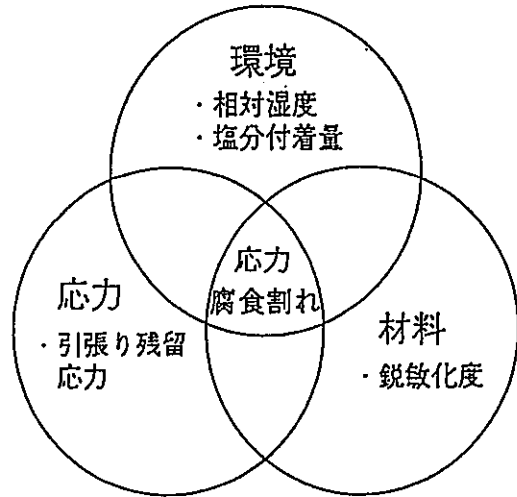
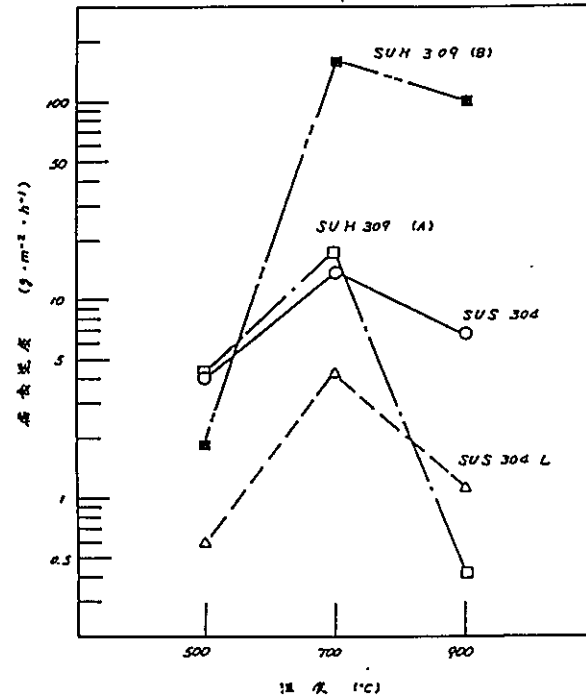


図 Ⅲ-3-4 応力腐食割れの発生条件



図Ⅳ-8 粒界腐食速度のピーク温度依存性（冷却速度：20℃・h⁻¹，24時間試験後）

2. 処分

閉じ込め機能

- ・人工バリア
- ・天然バリア

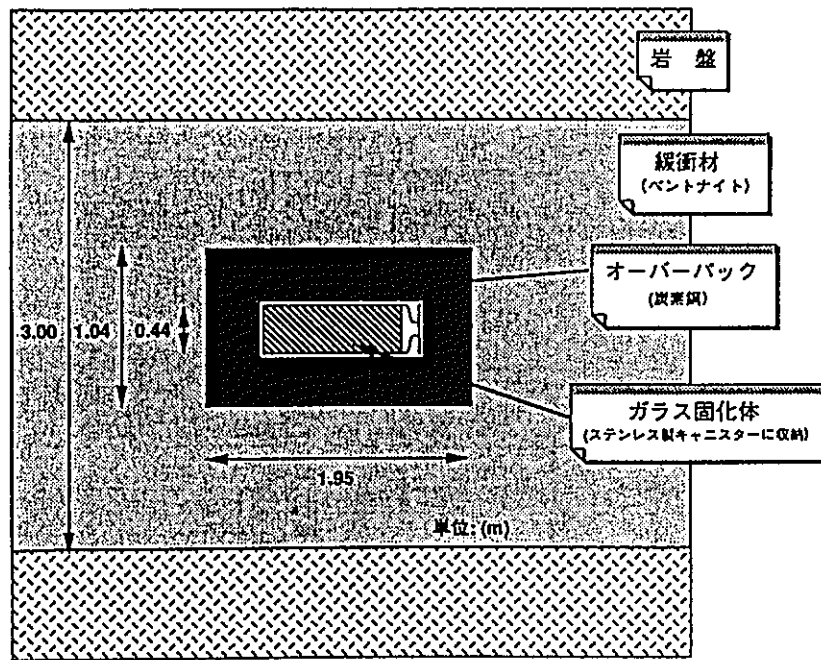


図1 人工バリアの概念図

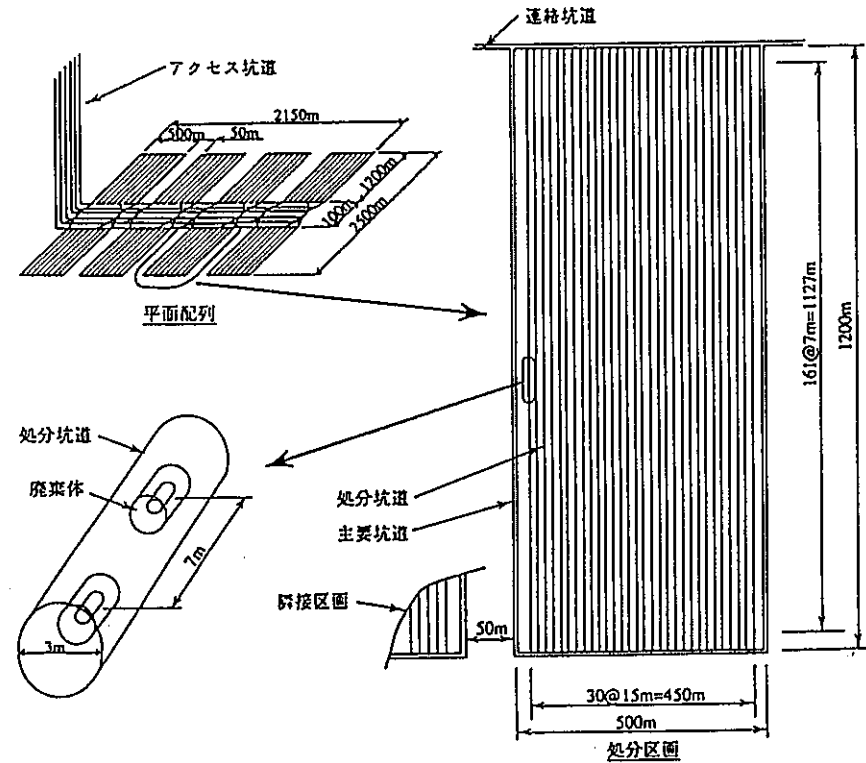


図13 処分区画の仕様例⁵⁾

ガラス 閉じ込め性／化学的耐久性

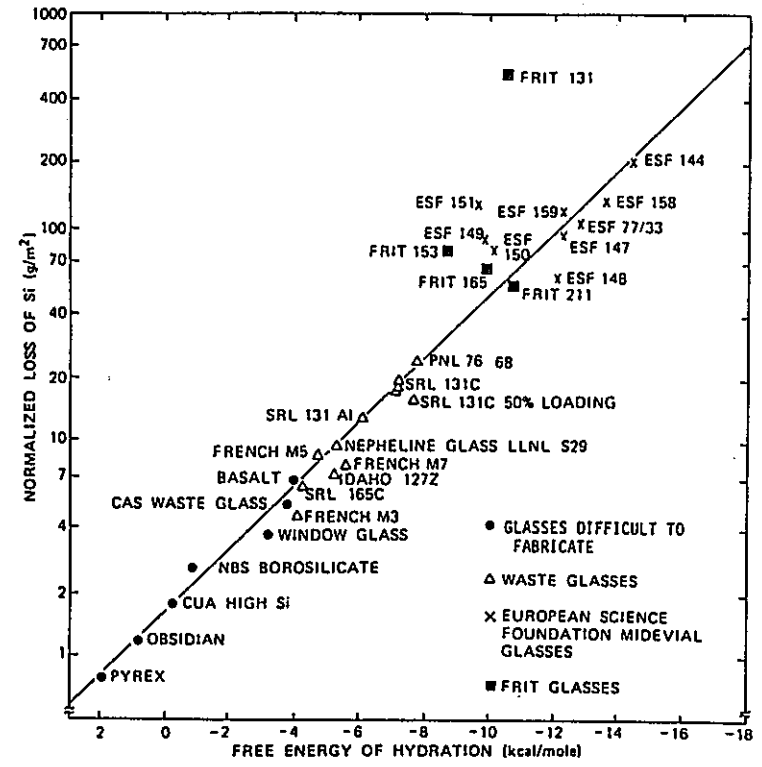
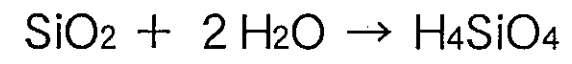


Fig. 1. Release of structural silicon as a function of glass hydration energy.

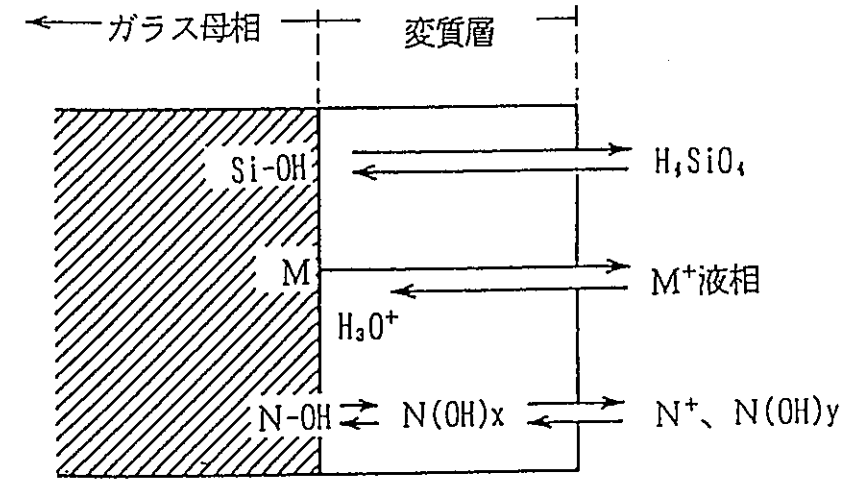


図1 ガラス固化体の水への溶解プロセスの模式図

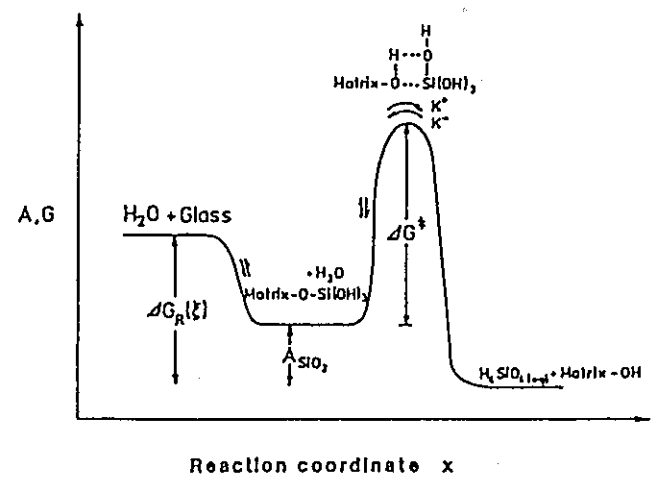


Fig.1: Schematic energy profile along the reaction coordinate.

・オーバパック材料 閉じ込め性／耐食性、耐圧性、耐熱性、耐放射線性、遮蔽性、還元環境維持性、製作性

表 各種金属材料の耐食性等の比較

材 料	腐食形態	全面腐食		すきま腐食		孔 食		粒界腐食		脱成分腐食		応力腐食割れ		水素脆化		機械的強度	しゃへい性能	還元環境の維持性能
	環境の酸化性と還元性	酸化性	還元性	酸化性	還元性	酸化性	還元性	酸化性	還元性	酸化性	還元性	酸化性	還元性	酸化性	還元性			
高耐食性金属	ステンズ鋼 (オーステナイト系)	●	●	×	△	△	●	△	△	●	●	×	△	●	●	○	○	△
	高ニッケル合金 (インコイ系合金)	●	●	△	●	△	●	△	△	●	●	●	●	●	●	○	○	△
	ニッケル基合金 (インコイ系合金) (ハステロイ系合金)	●	●	△	△	●	●	△	△	●	●	●	●	●	●	○	○	△
	チタン, 低合金チタン	●	●	△	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	△	△	○	△
準耐食性金属	炭素鋼, 鋳鉄	△	△	△	△	△	●	●	●	△	△	△	△	●	●	○	○	○
	純 銅	▲	●	△	●	△	●	●	●	●	●	△	●	●	●	△	○	△

凡例：● 耐食性 良, △ 可能性あり, × 劣る

凡例：○ 良い, △ 課題あり

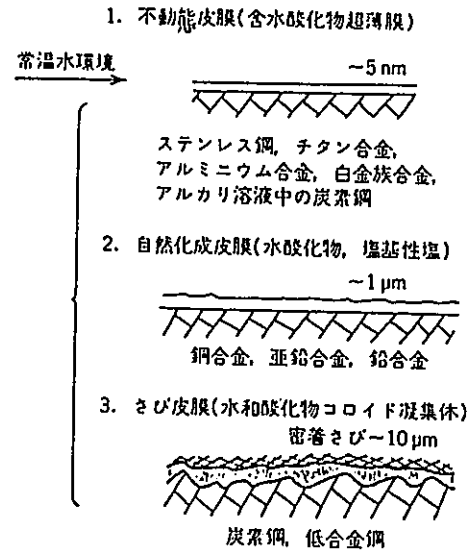
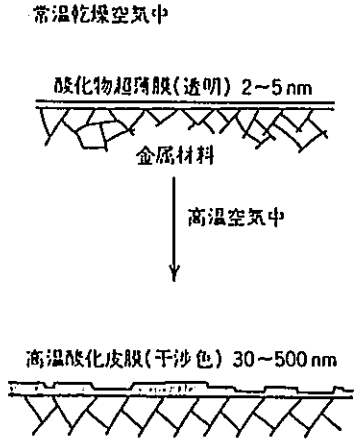


図 1.1 自然環境で生成する皮膜

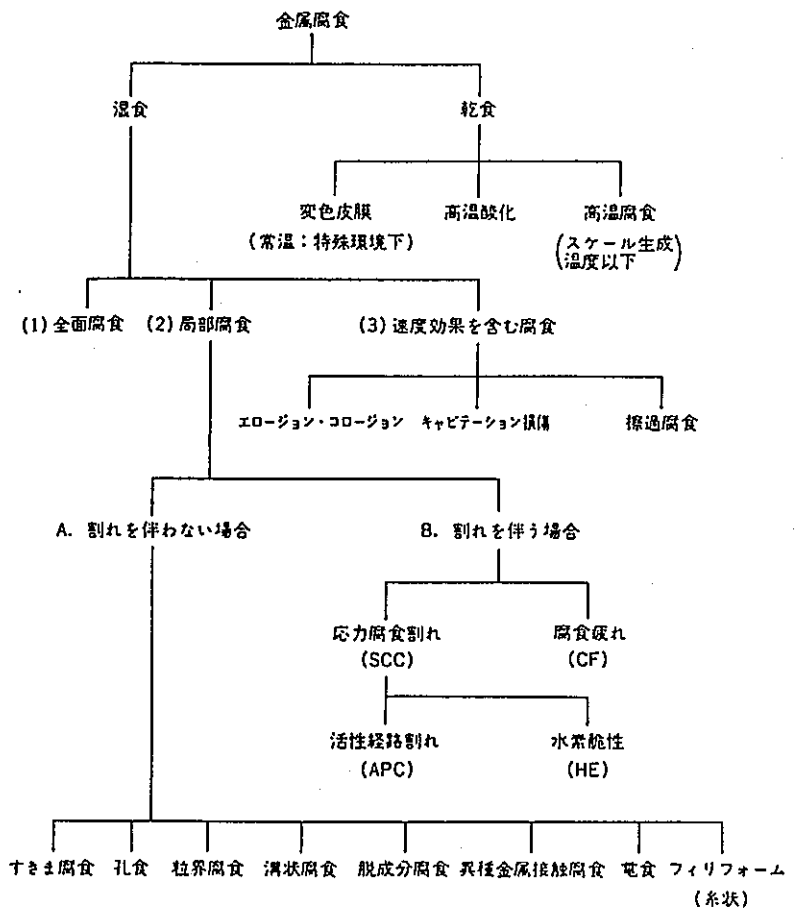


図 1.4 「さび」の形態

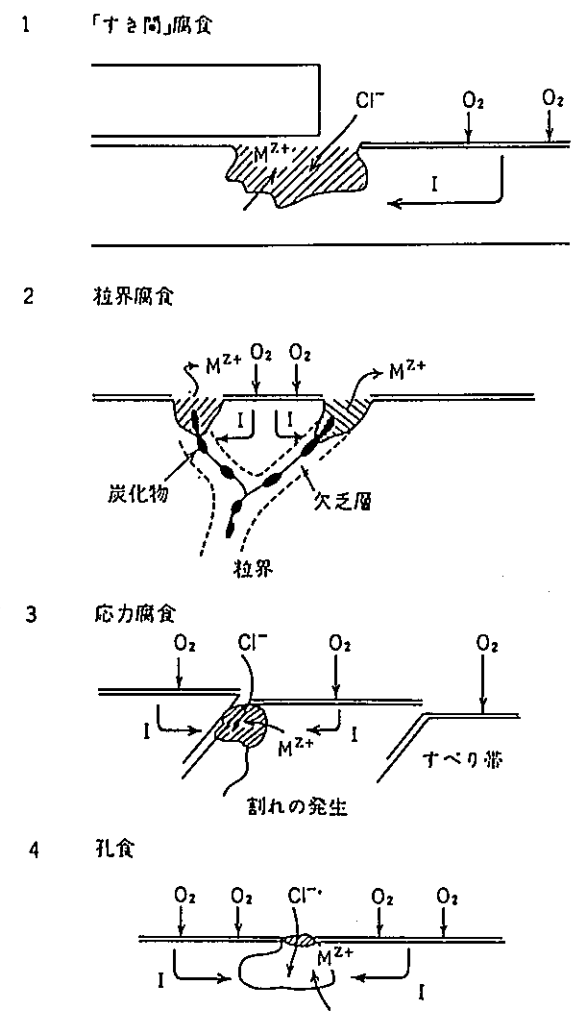


図 3.1 不動態皮膜の破壊

- ・ 緩衝材 閉じ込め性／止水性、自己シール性、核種吸着遅延性、熱伝導性、化学的緩衝性、オーバーパック支持性、応力緩和性、施工性

Na型ベントナイト（主成分はスメクタイト） --- 止水性、自己シール性、核種吸着遅延性に優れる

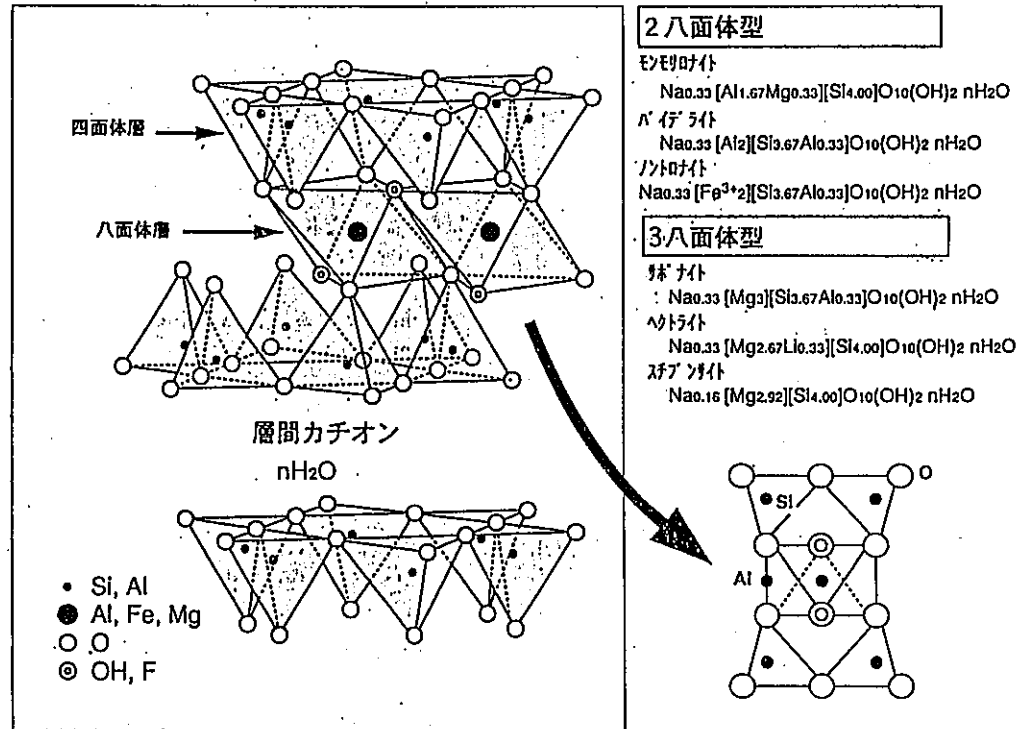


図2 スメクタイトの層状構造と分類

・天然バリア 岩石、地下環境 閉じ込め性／イオン交換、物理・化学吸着、
化合物の生成、放射性核種を含むコロイド等のろ別
多孔質媒体-----媒体中の移流／分散、核種の吸着、放射性崩壊

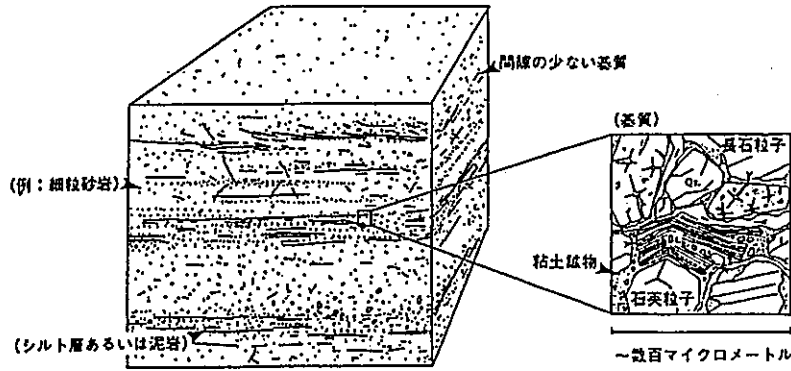


図 4.5 - 1 多孔質媒体の構造モデルの例

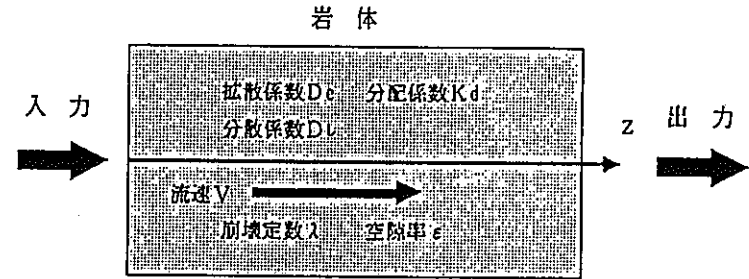


図 4.5 - 3 多孔質媒体中の核移行モデルの概念図

亀裂性媒体-----亀裂中出の移流・分散、岩体へのマトリクス拡散

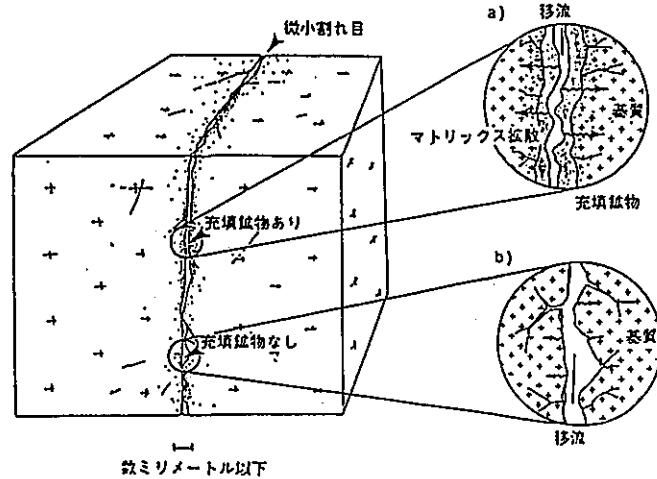


図 4.5 - 2 亀裂性媒体の構造モデルの例

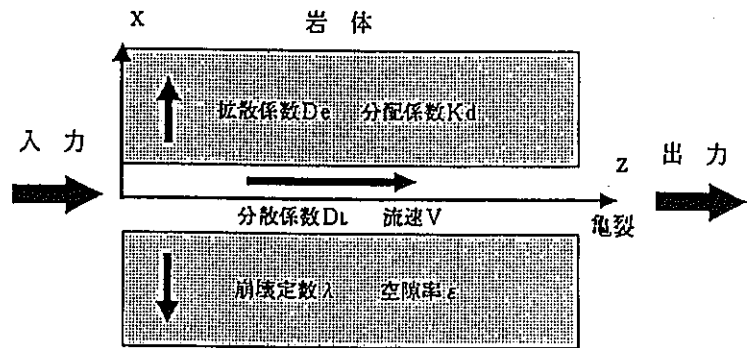


図 4.5 - 4 亀裂性媒体中の核移行モデルの概念図

まとめ

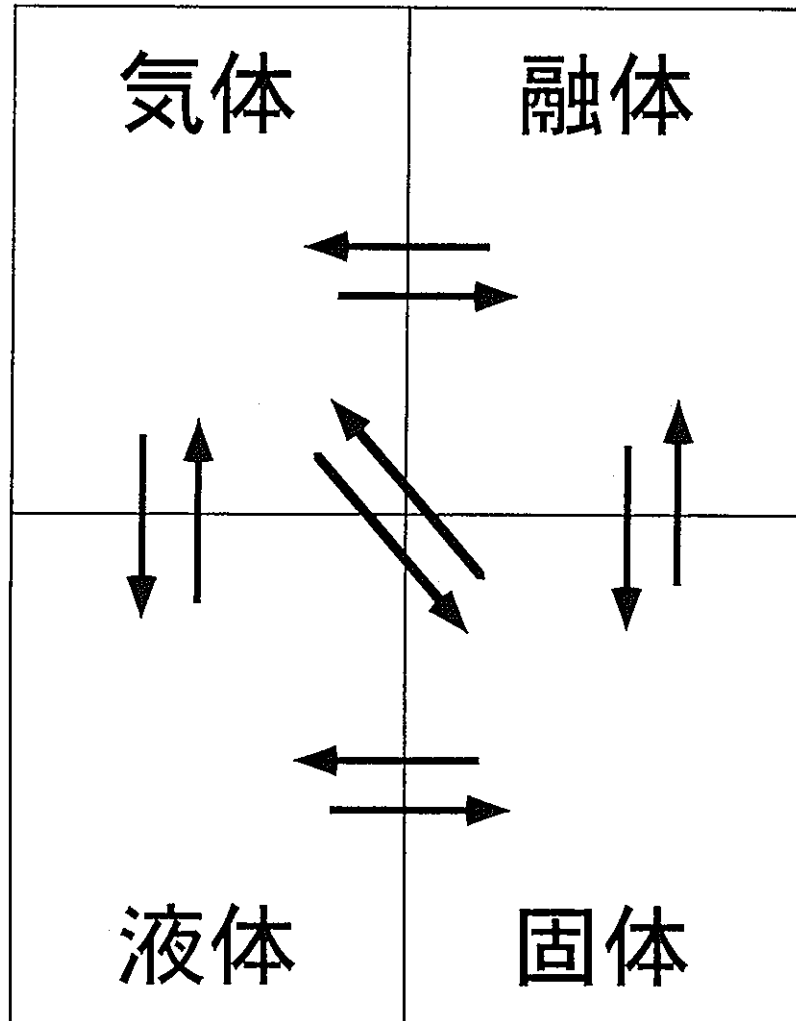
- 高レベル廃棄物に関わる諸材料の
ミクロからマクロまでの物性を
利用して

基本機能-----閉じ込め機能

基本コンセプト-----多重バリア

が構築されている

- 材料物性／元素挙動評価は、
処理から処分までの共通課題



- 界面での反応
バリア層の形成、吸着等
- 媒体中での拡散
- 熱力学データ
元素の状態
- 材料設計 構造、物性