

高レベル放射性廃液ガラス固化体の熱的性質

佐藤正知*, 古屋廣高*

Thermal Properties of High-level Radioactive Waste Glass

Seichi Sato* and Hiroataka Furuya*

Radioactive waste management has been briefly reviewed. Then, thermal properties of radioactive waste glass such as thermal conductivity, concentration redistribution under temperature gradient, stored energy and its release properties, and thermal performance of metamict state have been reviewed and discussed, including authors' latest data.

1. はじめに

原子炉で核燃料を利用する体系として、次の二つの方式がある。

1) 使い捨て(once through)方式：原子炉で燃焼させた使用済核燃料をそのまま最終廃棄物として処分する体系である。2) 核燃料サイクル(fuel cycle)方式：使用済核燃料を化学的に再処理(re-processing)し、その中に含まれる高レベル放射能強度を持つ核分裂生成物を除去後、新たな核燃料として再循環させる体系である。2)の方式では、天然ウラン中に99.3%の同位体富化度を有する²³⁸Uが有効利用できるため、核燃料の利用効率は使い捨て方式に比べ数10倍大きくなる。再処理

時発生する高レベル放射性廃液が最終廃棄物となる。代表的な核燃料サイクルの一例をFig.1に示す。

両方式における最終廃棄物(使用済核燃料, 高レベル放射性廃液)は、いずれも高レベルの放射能強度を有することから、長期間生活環境から隔離、処分しなければならない。この処分方法として、地層処分、深海底堆積

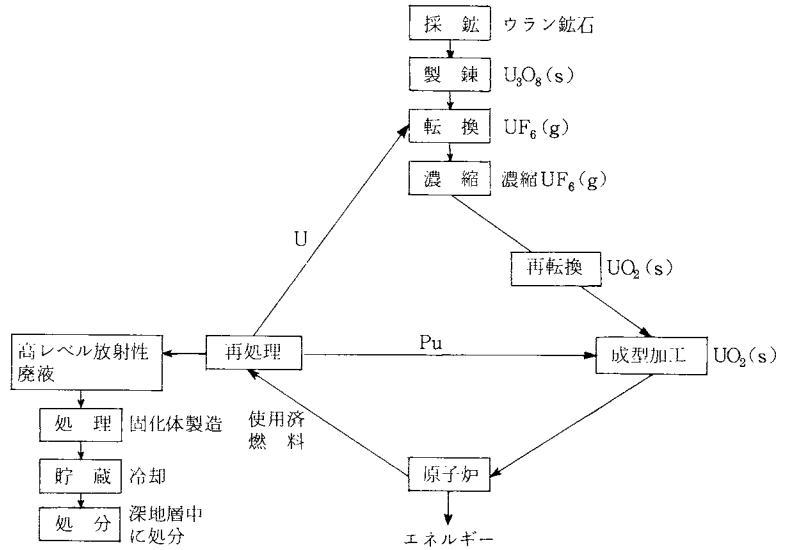


Fig. 1. Nuclear fuel cycle flow diagram

層処分, ロケットによる宇宙投棄, 等が考えられているが, 地下500~1000mの地層処분이最も有望である。

使い捨て方式で発生する使用済核燃料はそのまま容器に封入し, 放射性核種吸着能に優れたベントナイトで包み, 深地層内に建設する処分施設のコンクリート孔に納め, 孔を密封し処分する方法が一般的である。これに対し, エネルギー資源の少ない我が国, ヨーロッパ各国では, 核燃料の利用効率が大きい核燃料サイクルの確立をめざしているため, 高レベル放射性廃液を処理した後, 深地層に処分しなければならない。

*九州大学工学部応用原子核工学科：福岡市東区箱崎 7 812

Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812 JAPAN

2. 高レベル放射性廃液の処理処分の概観

高レベル放射性廃液は数Ci/ml以上の高い放射能を持つ液体である。液体では取扱い時に飛散しやすく、地層中でも拡散しやすい。そこで、固体状態に処理し、機械的衝撃による破砕や、水と接触したときの放射能の環境への放出量を極力抑え得る固化体とし、管理貯蔵時、輸送過程、及び、処分に関して安全面で充分信頼できる技術として確立しなければならない。

固化体の代表的な例を次に上げる。1) ガラス固化体：廃液を仮焼し、粉末状でホウケイ酸ガラスとともに1000℃以上で熔融固化する。2) スーパーカルサイン (super calcine)：廃液を仮焼する前に、Si, Ca, Al, Sr等の酸化物を添加し、適当な条件で焼結させ、核分裂生成核種を化学的に安定な pollucite, monazite, apatite, scheelite, sodalite, fluorite, spinel, corundumからなる結晶の中に固溶させ封じ込める。3) ガラスセラミックス固化体：ガラスは熱力学的安定状態にはないので、適当な成分を添加し、熱処理してガラス相内にはじめから安定な結晶相を生成させ、ガラス固化体の補強をねらう。4) 合成岩石固化体 (synrock)：廃棄物とともに高温で、又は、高温加圧下で熔融させた後、冷却して火成岩と類似の性質を持つ合成岩石とする。主な結晶相は、hollandite, perovskite, zirconolite, 廃棄物濃度は5~10%と2)に比べ低い。5) サーマット固化体：廃棄物を還元雰囲気中で金属媒体中に分散合金化したもの。

固化体にはこの他にも多くの種類があり¹⁾検討されているが、その中で、工学的な面から一貫した処理システムとして技術的にはほぼ実証されているのがガラス固化法である。1978年6月より仏のマルクールにある固化プラントは世界に先駆け実証規模で運転され、ガラス固化体を製造している。我国でも動力炉核燃料開発事業団がほ

Table 1. Typical composition of radioactive waste glass (w/o)

Inert		Fission products and actinides			
SiO ₂	43.2	Rb ₂ O	0.15	TeO ₂	0.26
B ₂ O ₃	14.1	Cs ₂ O	1.02	RuO ₂	1.02
Al ₂ O ₃	3.5	SrO	0.41	Rh ₂ O ₃	0.20
Li ₂ O	3.0	BaO	0.68	PdO	0.48
Na ₂ O	8.42	Y ₂ O ₃	0.25	Pr ₂ O ₃	0.28
K ₂ O	2.0	La ₂ O ₃	0.58	Sm ₂ O ₃	0.08
CaO	2.0	Ce ₂ O ₃	1.14		
ZnO	2.0	Nd ₂ O ₃	2.50	actinides	
Fe ₂ O ₃	7.41	ZrO ₂	2.00		
Cr ₂ O ₃	0.49	MoO ₃	1.99		
NiO	0.49	MnO ₂	0.29		

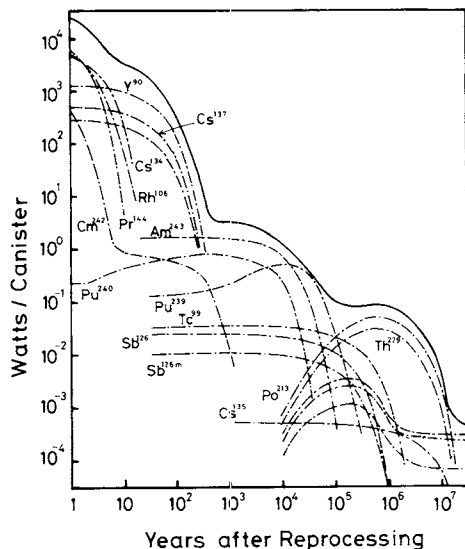


Fig. 2. Thermal power released from a typical canister⁽²⁾

ぼ同様な方式で開発を進めている。その他の固化体を用いた同化法については現在なお研究開発の段階にある。ガラス固化体の組成の一例をTable 1に示す。SiO₂, B₂O₃, Na₂O等のガラス融剤, Fe₂O₃, Cr₂O₃, NiO等の処理工程で加わる成分と、核分裂生成元素の酸化物、アクチニド酸化物がガラス固化体の成分となる。ガラス固化体は、直径320mm、高さ1500mmのステンレス容器に封入する。その放射能は1本あたり、初期に10⁶~10⁷Ciと極めて高く、崩壊熱もかなり大きくなる。崩壊熱の時間変化の一例をFig. 2に示す²⁾。再処理廃液をどの時点で固化処理するかによるが、キャニスタ1本あたり、数キロワットにもなるため、数10年管理貯蔵し発熱量の減衰を待つ。

固化体の最終的処分については、事故、天変地異の際にも環境への放射性核種の放出を防止するため、幾重に

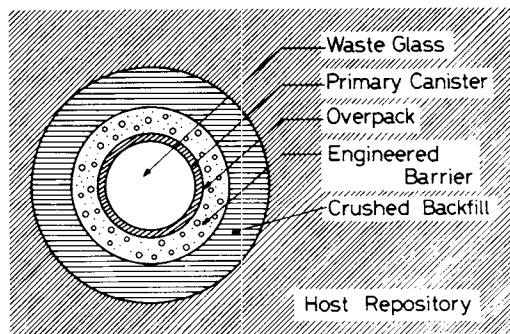


Fig. 3. Conceptual multibarrier system for isolation of high-level radioactive waste form.

も様々な機能を持つ体系を用いる。これを多重障壁方式と称し、Fig. 3 に示すように、内部から、1) 固化体、2) ステンレス製固化体封入容器、3) 輸送、処分過程での衝撃緩衝機能と、処分後は放射性核種拡散の障壁となる包含材(overpack)、4) 水と核種の移動を抑えるベントナイト製工学障壁、5) pHの緩衝、イオン交換、機械的応力の緩和の諸機能を持ち、地表からの酸素供給を断つ充填材(backfill)、及び、6) 核種拡散に対する最終的障壁である深地層からなる³⁾。

固化体処分に利用する深地層として、花崗岩層、玄武岩層、粘土鉱物層、岩塩層、等について検討が進められており、固化体から環境への放射性核種の放出挙動についても多数の報告⁴⁾が見られる。

以上概観すると、この分野は従来の研究分野と大きく異なる特徴がある。その第1は、廃液及び固化体の放射能が非常に高いこと、第2は、Fig. 2 から分かるように固化体に含まれる放射性核種の半減期が著しく長く、後々の世代に対しての影響を充分に検討しておく責任があるという点である(核分裂生成核種では、⁹⁰Sr、¹³⁷Cs、が長く、それぞれ28年と30年、アクチニド核種では、²³⁹Puで、 2.4×10^4 年、²⁴¹Amで458年)。現在の科学技術の粋を集めて後々の世代の生物環境、生活環境に与える影響を充分無視できる程度に抑え得る技術を確立しなければならない。そのためには、基礎科学的、工学的研究、大規模試験施設での試験研究を行ない、結果を互いにフィードバックする体制が必要となる。

3. ガラス固化体と熱的性質

このような観点に立って、従来のデータの利用や、新しいデータの蓄積が望まれる。Table 2 に、固化体の処理貯蔵処分時の従来及び今後の研究分野について示した。このうち、ガラス固化体について、諸物性を明らかにし固化体や固化方式の改良や、安全性の評価検討を行なうため、熱的性質、機械的性質、化学的耐久性、耐放

射線性について検討されている。拙稿では、主に、ガラス固化体の熱的性質について以下紹介する。

3.1 ガラス固化体の熱伝導度

ガラス固化体の熱伝導度は固化体の温度分布を決定する上で、単位体積あたりの崩壊熱、貯蔵時、処分後の環境の熱伝導度とともに必要とされるデータである。熱伝導度は、温度分布を通して固化体の結晶化挙動、浸出率、照射効果など固化体の基本的物性値に影響を与えるため、最も重要なデータのの一つとなる。

従来、ガラス固化体の熱伝導度測定について三つの報告がある。Grover⁵⁾ら、Mendel⁶⁾らは動径熱流法により室温から1000℃で、寺井ら⁷⁾はレーザーフラッシュ法により室温から400℃で熱伝導度を決定している。最近、著者ら⁸⁾は動径熱流法により、室温から1000℃で熱伝導度を測定した。その測定に用いた二つの型のセルをFig. 4 に示す。750 Kのガラス転移温度以下での測定では、Fig. 4 A) に示すセルを、転移温度以上では、試料形状の軟化による変形を考慮し、Fig. 4 B) に示すセルを用いて測定した。著者らの結果も含め、ガラス固化体の熱伝導度をFig. 5 に示す。ガラス転移温度以下ではデータはほぼ一致している。これに対し、転移温度以上では、Grover, Mendel, 著者らのデータは互いに固化体によって組成が異なることを考慮に入れても大きく異なっている。熱伝導度は、結晶化、浸出挙動、照射効果に密接な関係があるため、今後ともデータの蓄積が必要とされる。

ガラス固化体は、比較的溫度が低く輻射伝熱の寄与が充分小さければ、熱伝導はフォノンによって支配される。比熱 C と、熱伝導度 k のデータを用い、フォノンの平均自由行程は、

$$l_{\text{phon}} = k / \left(\frac{1}{3} C v \right) \quad (3.1.1)$$

と書ける。音速 v を $5.5 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ⁹⁾とすると、 l_{phon} は 8 \AA となり、 SiO_4 四面体の大きさと同程度となる。従って、溫度が上昇しても結晶の場合と異なり l_{phon} はもはや小さくならず、良く知られているように、熱伝導度の溫度変化は比熱の溫度依存によって決まる。

著者らは、高温になると無視できなくなる熱伝達に占める輻射伝熱の寄与について検討した⁸⁾。分光光度法に従って、波長 λ での入射光強度 I_0 、透過光強度 I 、試料厚さ x との間には、

$$I/I_0 = \exp(-\mu(\lambda) \cdot x) \quad (3.1.2)$$

Table 2. Subjects under investigation on engineered and natural barriers

固化体		封入容器	工学的諸障壁	深地層
処理時の融体の物性	処理後の諸物性	腐食挙動	緩衝材の機械的性質と塑性特性	断層の構造
多成分系状態図	熱伝導度比		イオン吸着特性	岩石の諸特性
蒸気圧と蒸発挙動	熱結晶化挙動		pH緩衝特性	処分後の地層の溫度分布
熱伝導度	相分離		酸素の透過性	地下水の溶液的性質
粘性係数	浸出挙動		地下水の透過性	地下水の移動速度
電気伝導度	機械的性質			溫度勾配下での水や溶解成分の移動
組成均一性	照射効果			挙動

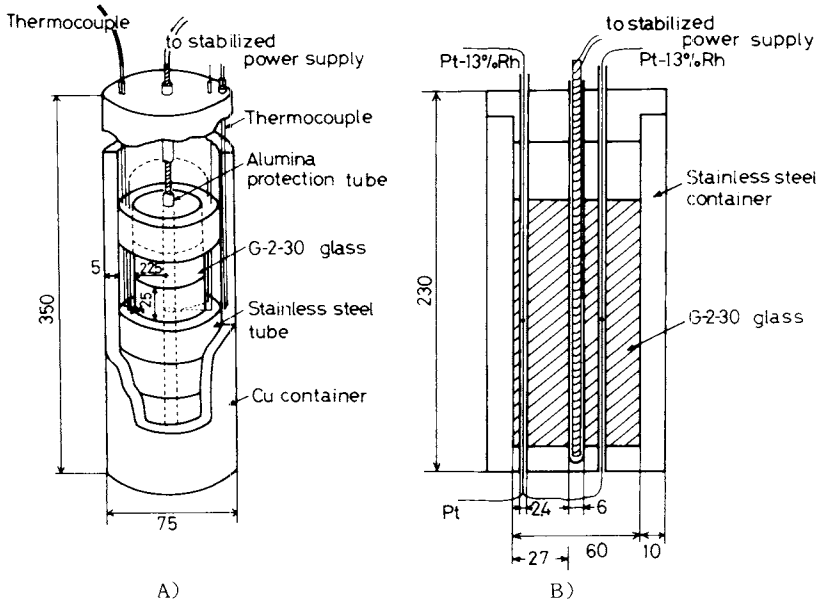


Fig. 4. Cells for measurement of thermal conductivity. A) below glass transition temperature; B) above the temperature.

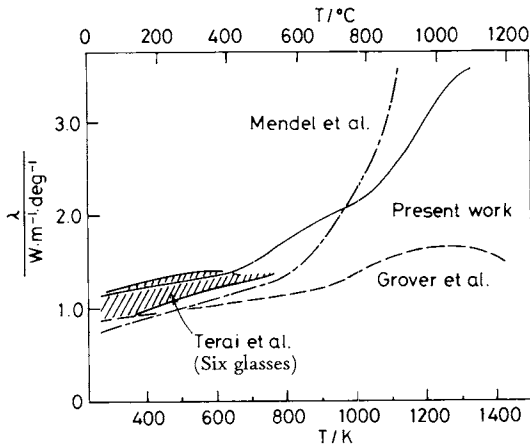


Fig. 5. Thermal conductivity of several simulated waste glasses.

が成り立つ。ここに、 $\mu(\lambda)$ は吸光係数である。 $I/I_0 = 1/e$ を与える試料ガラス中の光の侵入深さ $l = 1/\mu(\lambda)$ は、波長 λ のフォトンの平均自由行程と定義できる⁹⁾。分光光度計により測定した模擬ガラス固化体(G-2)の吸光係数とフォトンの平均自由行程をFig. 6に示す。比較のため、Fig. 6には窓ガラスの吸光係数についても示す。これより、ガラス固化体中の核分裂生成物、即、遷移金属イオン、希土類イオンによる吸収のため、フォトンの平均自由行程は他のガラスに比べ著しく小さくなる。G-2模擬ガラスでは、平均自由行程の最大値は0.15 cm

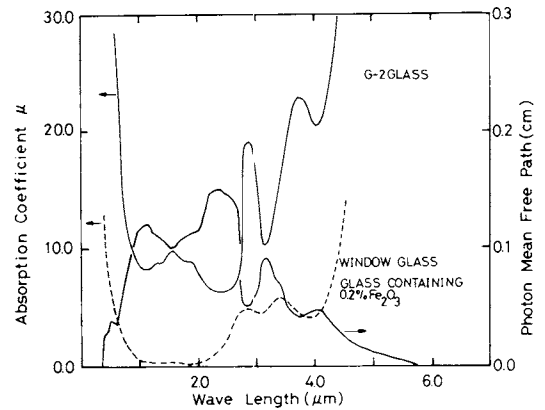


Fig. 6. Absorption coefficient for waste glass (G-2) and photon mean free path as a function of wave length.

であり、 $X_{\infty} = 3.5 \times 0.15$ cmより試料が厚くなると⁹⁾、光の吸収はランダム過程となり、輻射による熱伝達は試料の幾何学的条件や表面状態によらず、熱伝導と同様、温度勾配に比例する¹⁰⁾。従って、輻射による熱の流れ J_{rad} は輻射熱伝導度(radiative thermal conductivity) k_{rad} を用いて、

$$J_{rad} = -k_{rad} \cdot \frac{dT}{dx} \quad (3.1.3)$$

と記述できる。Fig. 4の試料は X_{∞} に比べ厚いため、測定した熱伝導度 k は、フォトンとフォトンの二つの寄与

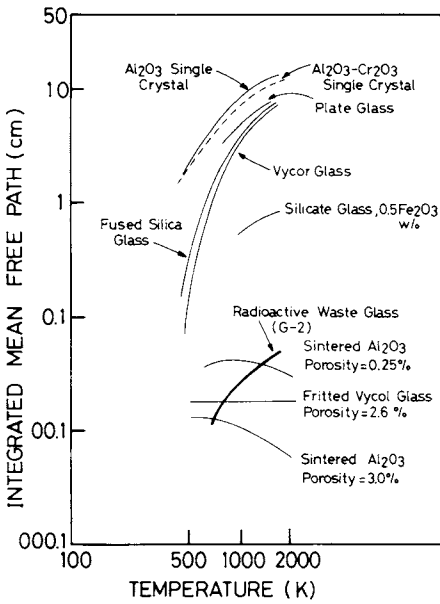


Fig. 7. Integrated mean free path, $\tilde{l}(T)$, of waste glass (G-2) as a function of temperature.

を含むことになり、

$$k = k_{\text{phon}} + k_{\text{rad}} \quad (3.1.4)$$

となる。

このような輻射伝熱の場合、フォトン強度がプランクの分布に見られるように波長とともに変化するので、この分布を考慮に入れ、積分平均自由行程 (integrated photon mean free path) が意味を持つパラメータとなる。これは、

$$\tilde{l}(T) = \frac{\int_0^\infty l(x) \cdot x^2 / (e^x - 1) dx}{\int_0^\infty x^2 / (e^x - 1) dx}, \quad x = \frac{hc}{\lambda k_B T} \quad (3.1.5)$$

と書ける。ここに、 h はプランク定数、 c は光の速度、 k_B はボルツマン定数である。関数 $x^2 / (e^x - 1)$ はエネルギーの分布ではなく、フォトン数密度の分布を示す。このようにして決まる積分平均自由行程を用い、輻射熱伝導率は、

$$k_{\text{rad}} = \frac{16\sigma n^2 T^3}{3} \cdot \tilde{l}(T) \quad (3.1.6)$$

と書ける¹¹⁾。ここに、 σ はステュファン=ボルツマン定数、 n は屈折率である。ガラス固化体の $\tilde{l}(T)$ を他の耐火性の材料とともに Fig. 7 に示す。ガラス固化体は、多孔質のアルミナや、多孔質のガラスと同じ程度の輻射による寄与を有することがわかる。また、G-2 ガラス固化体では、 k_{rad}/k は 1200 K で 14% となった。

高温になると輻射の寄与が多くなり、(3.1.6)式で $\tilde{l}(T)$ は温度にはほぼ比例して増加するため、 k_{rad} は T^4 に比例して増大する。しかし、Fig. 5 に見られるように、著者ら、Grover らによる熱伝導率は 1200 K 以上ではこのような増加は見られない。この点に関して著者らはガラス内に溶存している H_2O 、 CO_2 、 MoO_3 など揮発性の化学種が気泡を形成しフォトンを散乱し、その結果、平均自由行程が温度上昇とともに減少するためと考えている。

3.2 ガラス固化体の温度勾配下での濃度再分布

ガラス固化体の管理貯蔵時、固化体は核分裂生成核種の崩壊熱のため 10 年程度、中心温度が 720~470 K となる。このため温度勾配が生じ、固化体中の各種イオンの温度勾配下での濃度再分布の可能性がある。¹³⁴Cs、¹⁰⁶Rh、¹⁴⁴Pr、⁹⁰Sr、¹³⁷Cs の核種は崩壊により固化体を内部から加熱するので、もし中心側へ移動すると固化体の温度は上昇し、結晶化、浸出挙動等への影響が懸念される。従って、核種の濃度再分布について定量的に検討する必要がある。

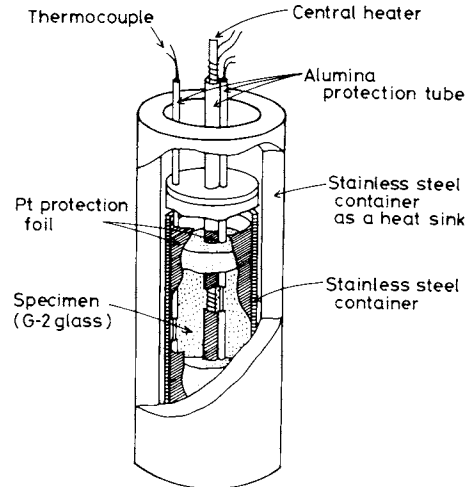


Fig. 8. Cell for measurement of concentration distribution under temperature gradient.

著者らは、Fig. 8 に示すようなセルを用い、中心ヒーターで動径方向に温度勾配をつくり、1120 K で G-2 ガラスの濃度再分布を検討した¹²⁾。固化体貯蔵時に比べ高い温度で短時間に再分布を進行させ、冷却後、試料を X 線マイクロアナライザーでいくつかの元素について、動径方向の濃度分布の測定を行なった。

Fig. 9 にガラス固化体成分元素中最も拡散係数の大きい、従って、熱拡散の緩和時間の短いナトリウムの濃度再分布の結果を示す。非平衡の熱力学によれば^{13~15)}、物質の単位の流れに付随する熱の流れ Q^* を輸送熱と呼

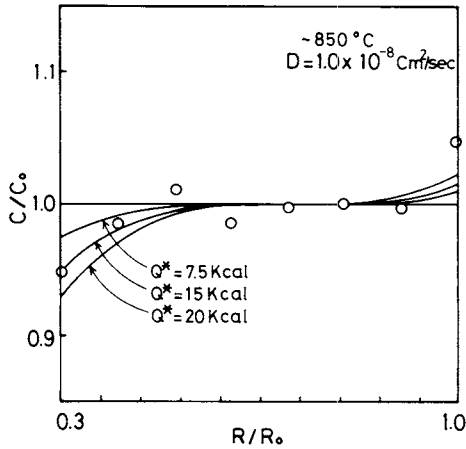


Fig. 9. Redistribution of sodium ion in waste glass (G-2) during 10 days-annealing under temperature gradient of 45 K/cm at 1120 K.

ぶ、その符号は熱流の方向と等しい時を正にする。ナトリウムは高温側から低温側へ移動しており、 Q^* は正であることがわかる。

i 化学種の温度勾配下での流束は、

$$J_i = -D_i \nabla_T C_i - \frac{D_i C_i}{RT^2} Q^* \nabla T \quad (3.2.1)$$

と記述でき、再分布が定常状態になると、 $J_i = 0$ となるため試料内の熱流の幾何学的条件によらず、

$$\ln \frac{C_i}{C_i^0} = A + \frac{Q_i^*}{RT} \quad (3.2.2)$$

となる。Fig. 9 は明らかにこの関係を満足しておらず、熱拡散が非定常状態にあることを示している。そこで、連続の方程式、

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla J_i \quad (3.2.3)$$

と(3.2.1)式より、非定常熱拡散の基礎方程式を円筒座標系で表し、

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + D_i \left(1 + \frac{Q_i^* A}{RT^2}\right) \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} - \frac{2D_i Q_i^*}{RT^3} \left(\frac{A}{r}\right)^2 C_i \quad (3.2.4)$$

を得る。ここに $A \equiv (T_2 - T_1) / \ln(r_2 - r_1)$ である。 r_1 , r_2 は半径方向の中心からの位置、 T_1 , T_2 はその位置での温度である。極めて限られたデータしかないので、ここでは Na^+ の拡散係数、 $D_{\text{Na}}(1120\text{K}) = 1.0 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ を用い、セルの温度は高温側 1130 K、低温側 1090 K なので、拡散係数の温度依存を無視し、実験結果を数値的に最適化し、輸送熱 Q^* の値を求めた。これを同じく Fig. 9 に示す。電気的中性の条件を考慮し、 $(1/2)\text{Na}_2\text{O}$ の

輸送熱として +15 kcal を得た。

系が 20 以上の化学種を含み複雑なため、輸送熱の大きさの説明は困難であるが、その符号について考察する。 Na_2O の移動の駆動力は温度勾配である。 Na_2O の流れは、駆動力の温度勾配との積で決まるエントロピーを生成し平衡に近づこうとする向きに起こる。結局、温度勾配に従って、高温側から低温側へ熱を流すのを助ける向きに Na_2O は移動する。模擬ガラス固化体の熱拡散の機構について Fig. 10 に示す。低温側では、 Na_2O による $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 架橋切断による発熱反応で熱を放出し、一方、高温側ではその逆向きの反応により熱の吸収が起こるとすれば、高温から低温側への熱流を助長する。この過程を促進する Na_2O の流れの向きは、高温から低温側へとなり、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の架橋を介しての反応により、輸送熱正の説明を与えることができる。

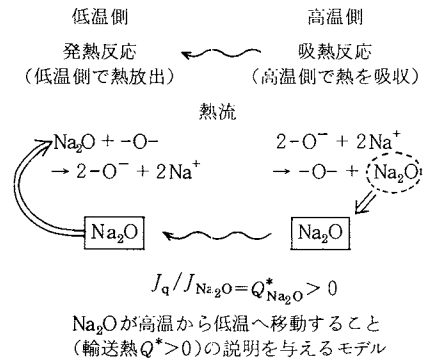


Fig. 10. Model for migration of Na_2O down to temperature gradient.

ガラス固化体の数 10 年にわたる貯蔵期間中に生じる濃度再分布を評価する。核種崩壊の進行とともに固化体中心温度は低下するが、ここでは固化体温度を 670 K で一定とした実際より過酷な条件を設定し、時間とともに濃度再分布を計算した。ここで、 $D_{\text{Na}}(670\text{K}) = 1 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ 、温度勾配 45 K/cm、輸送熱 15 kcal_{th} / $(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O})$ とし、(3.2.4)式に従って計算した。これを Fig. 11 に示す。Fig. 9 と Fig. 11 を比較すると、1120 K で 10 日間のアニールと同じ濃度再分布を得るのに、670 K では 6×10^3 日、即ち、16 年を要することがわかる。それでも、ガラス固化体のナトリウムの濃度再分布は試料の両端部分でしか起こらず、濃度変化も初期の 5% と小さい。実際の貯蔵時間とされるのは β 崩壊し、発熱に寄与する ^{137}Cs と ^{90}Sr が主であるが、これらの拡散係数はナトリウムに比べ $1/10^5$ と著しく小さい。

以上の実験結果、計算結果から、ガラス固化体の貯蔵時に発生する温度勾配下での濃度再分布が固化体の健全

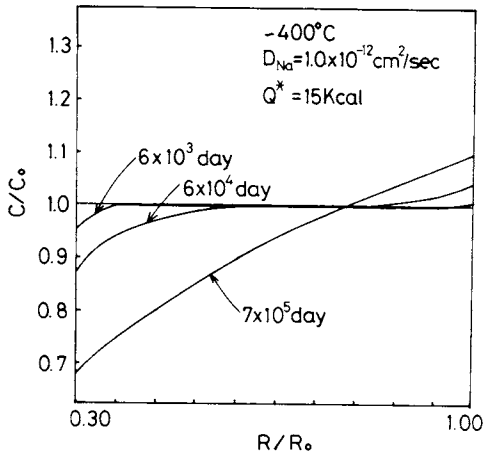


Fig. 11. Redistribution of sodium ion calculated in storage condition.

性に影響を与える可能性については、問題にならないだけ十分に小さいと言える。

3.3 蓄積エネルギーの測定と放出挙動

ガラス固化体には、多くの核分裂生成核種に加え、～0.5%の ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am, ²⁴³Am, ²⁴⁴Cm 等のアクチノイド元素が溶存している。前者はβ崩壊核種であるため、崩壊による効果は比較的小さいが、後者はα崩壊し、～5MeVのα粒子と、100 keVの運動エネルギーを持つ反跳娘核に分裂し、固化体構成原子に衝突する。このエネルギーは化学反応のエネルギー、～1.0 eVに比べ 10⁴～10⁶ 倍であるため、固化体内の原子はつきつぎとはじき出され、熱力学的には準安定であるガラス構成原子の状態から更に不安定な状態に凍結され、蓄積エネルギーが増加する。急激な温度上昇等、固化体に何らかの外的要因が加わると、これら不安定な原子はもとの状態に回復しようとして熱を放出する。この蓄積エネルギー、及び、その放出挙動を知ることは、固化体の安全性を評価する上で一つの重要な課題となる¹⁷⁾。

Robertsら^{18,19)}は蓄積エネルギーとその放出挙動を主にDSC(示差走査熱量計)を用いて測定している。

3.3.1 蓄積エネルギーの測定

DSCを付加したDu Pont Model 99熱分析装置を用い、蓄積エネルギーの測定を行なっている。実際のガラス固化体中でのα崩壊による照射を模擬するため、試料には短半減期の²⁴⁴Cm₂O₃を最大80%まで添加し、短期間に2×10¹⁹α崩壊/cm³(処理後数10万年に相当)と高いα線量を得ている。この線量は0.5 dpaとなり、固化体構成原子が平均2個に1個はじき出されることを意味する。DSCの校正は、標準物質のNBS合成サファイアを試料台に置いた場合、置かない場合で、縦軸ΔT、横

軸Tからなる二つのDSC曲線の差をΔY(=ΔT₁-ΔT₂)としたとき、次式で定義するF(T)を実験的に決定して行なった。

$$F(T) = \frac{C(T) \cdot R \cdot m}{\Delta Y(T)} \quad (\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad (3.3.1)$$

ここに、Cは標準物質の比熱、Rは昇温速度(20 K/min)、mは標準物質の質量、Tは温度である。F(T)をTの関数として求めDSC曲線の校正曲線とした。F(T)を用いて、

$$\frac{dH}{dT} = \frac{F(T)\Delta Y(T)}{mR} \quad (3.3.2)$$

の関係から右辺を温度で積分し、蓄積エネルギーを決定している。Robertsら¹⁸⁾は、また、カルベ型高温カロリメータを用いた逆投下法(Transposed-temperature Drop Calorimetry)により蓄積エネルギーを決定した。両者のデータは一致、DSCのデータは信頼できると思われる。ガラス固化体試料についてのDSCを用いた測定結果¹⁹⁾をFig.12に示す。この結果、約6×10¹⁸α崩壊/cm³、又は、0.1dpaになるといずれのガラス試料も蓄積エネルギーは飽和値に達し、その値は90～130 J/gとなる。ガラス固化体の比熱はほぼ1.0 J/g²⁰⁾であるため、急激に蓄積エネルギーが放出された時の最大温度上昇も90～130 Kである。しかし、Schefflerらによる270～390 J/gという報告²¹⁾もある。

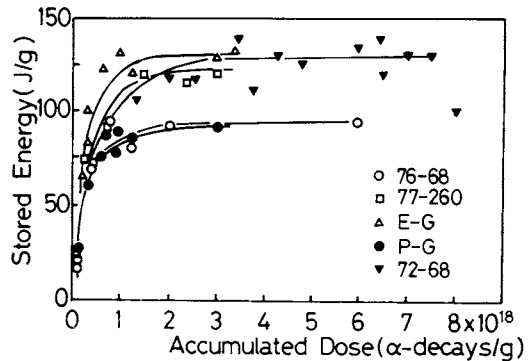


Fig. 12. Build-up of stored energy in waste glass as a function of accumulated dose.

3.3.2 蓄積エネルギーの放出挙動の研究

DSCの昇温速度20 K/minで、照射試料の熱効果、走査1を測定し、続いて同一試料について走査2を測定し、両者の差を(3.3.2)式の関係を使い熱量として温度に対し示したものがFig.13である。走査2と走査3はほとんど一致し、その差を無視した。Fig.13には、室温付近でいくつかの集積線量までα崩壊により照射した試料についての放出挙動を示す。いずれの試料についても蓄

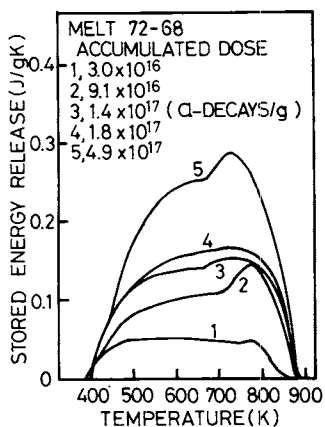


Fig. 13. Energy release rates of waste glass.

積エネルギーの放出は390 K前後ではじまり、870 Kで完全に終了することがわかる。

固化体の貯蔵温度によって、蓄積エネルギーがどのように変化するかについても検討している。 α 崩壊核種を添加し長期間照射した試料を、引き続き照射しながら4週間種々の一定温度で保持した試料の蓄積エネルギーを測定している。また、室温照射した同じ種類の試料を室温から同じくDSCで20 K/minで昇温させ、温度とともに放出した蓄積エネルギーを測定した。両者の結果をFig. 14に示す。 Δ 印の后者の測定では、温度上昇に比べ照射欠陥の熱的アニーリングは遅れを生じ、結局870 Kではほぼ完全に蓄積エネルギーは放出し終るが、前者では、照射しながら充分各温度でアニールされるため、蓄積エネルギーは620 Kですべて放出が完了している。このことから、固化体の貯蔵時のように温度変化がゆるや

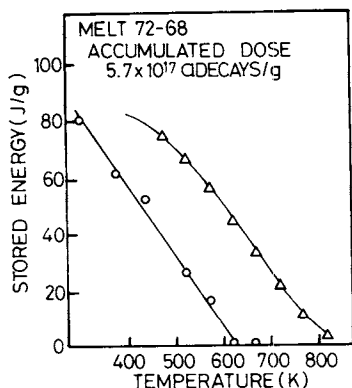


Fig. 14. Annealing behavior of stored energy. O, stored energy at given temperature; Δ , stored energy during DSC run.

かな過程では、620 K以上になると、固化体は照射欠陥が生じても熱的に完全に回復し、蓄積エネルギーは存在しない。Fig. 14ではまた、 \circ 印のデータから、370 K以下で既に照射欠陥が一部熱的に回復しはじめることがわかる。

3.4 照射による鉱物のメタミクト化と熱的性質

自然界には α 崩壊核種であるU, Thを含む鉱物が存在する。たとえば、正方晶ジルコンでは4 w/o, 単斜晶モナズ石では20 w/oものU, Thを含む場合がある。これらの鉱物は地質学的年代にわたり、 α 崩壊による照射や自然環境のもとにあるため、固化体処分後の安全性を検討する上で貴重な研究対象となるとともに、基礎的にも興味深い現象を含む。

メタミクト状態とは、照射により、結晶性鉱物が非晶質化した状態であり、その進行とともに、一般に、密度、屈折率が減少し、X線回折ピーク幅が拡大する。また、メタミクト化に至る α 崩壊線の線量は結晶構造により大きく異なることも知られている。

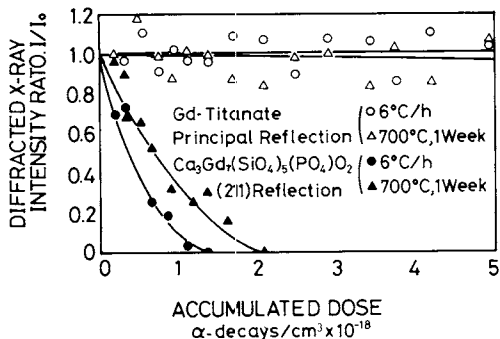


Fig. 15. Changes in diffracted X ray intensity ratio (I/I_0) as a function of accumulated dose in crystallized waste glass.

その一例をFig. 15に示す。Weberら²³⁾は α 崩壊核種を添加した模擬ガラス固化体(77-260)を図に示す条件で結晶化させ、試料とした。 α 集積線量の増加とともに、apatite構造を持つ $\text{Ca}_3\text{Gd}_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)\text{O}_2$ と、Ca-titanate, のX線回折ピークの強度を測定した。Ca-titanateは線量増加に対して強度比の変化は認められないが、apatite相は $1\sim 2 \times 10^{18} \alpha/\text{cm}^2$ でX線的には非晶質化が見られた。一般に非晶質化は体積増加、ガラス固化体内での応力や割れの発生、放射性核種浸出速度の増加に関係するため、処理処分の安全評価上重要である。

メタミクト状態の結晶学的構造はまだ充分明らかにされていない。X線回折法で結晶質と認められる粒径0.01 μm 以下の微細結晶の集まりか、結晶質の状態にあるのかに関し、議論がある²³⁾。メタミクト鉱物の蓄積エネ

ギーが融解熱にはほぼ等しいとの非晶質を示唆するデータがある²⁴⁾。一方、透過型電子顕微鏡観察により、多少わずんだ $\sim 0.01 \mu\text{m}$ の微細結晶の集合であるとの報告がある²⁵⁾。最近、徐々に材料照射の面でイオン加速器が利用できるようになり、重照射した放射能を持たない試料を入手することも可能である²⁶⁾ので、一般の研究施設でも、このような非晶質化の過程、その構造や熱的安定性など興味深い研究課題になると思われる。

3.5 処理処分に関するセラミックスと固化体の健全性について

ガラス固化体は組成、熱処理により、様々な結晶を析出する。結晶の種類によっては、1) 固化体の化学的安定性の低下、2) 結晶の成長による機械的応力の発生や割れ、3) アクチニド核種を取り込みやすい結晶相では、局部的に高い α 崩壊による照射を受け、スウェリングを起こしガラス内に応力を発生し、時には割れが生じる。以上は、結晶化が悪い影響を与えた場合である。逆に、適当な組成と熱処理条件を選び、意図的に耐放射線性や熱的安定性を有する結晶を成長させガラスセラミックス固化体のように積極的に利用する場合がある。スーパーカルサインはじめ、合成岩石固化体の場合にも多くの結晶相の処分後長期にわたる安定性を明らかにする必要がある。

このため、短時間の熱処理過程とともに、長期間に徐々に進行する過程を明らかにする動力学的データや、安定状態が何であるかを議論できる熱力学的データの蓄積が必要となる。動力学的実験としては、一定時間種々の温度でガラス固化体試料をアニールし、試料中に生成した結晶の結晶化率をX線回折強度から決定した Turcotte²⁷⁾の方法がある。これを Fig. 16 に示す。大旨結晶の種類によらず、析出速度は970K付近で最も大きい。Turcotteらは、一定の結晶化率に至るまでの時間と温度の関係を、所謂、 $T-T-T$ 曲線として整理している。これを Fig. 17 に示す。ガラス転移温度以下の低温側に向けて曲線をどのように外挿できるかが一つの課題である。また、横川²⁸⁾による高温カロリメータを用いての結晶化速度の研究も有用となると期待できる。

一方、 α 崩壊が事実上問題にならなくなるまでの長期にわたり、安全裏に処分可能とするためには、地質学・鉱物学的相関係を検討するか、又は、熱力学データが必要となる。最近、Robieらは鉱物の安定性に関して、従来の膨大な熱力学データを整理している²⁹⁾。しかし、固化体に関する化合物は一般に成分が多いこともあり、利用できる熱力学データは極めて限られている。今後のこの方面での取り組みを期待したい。

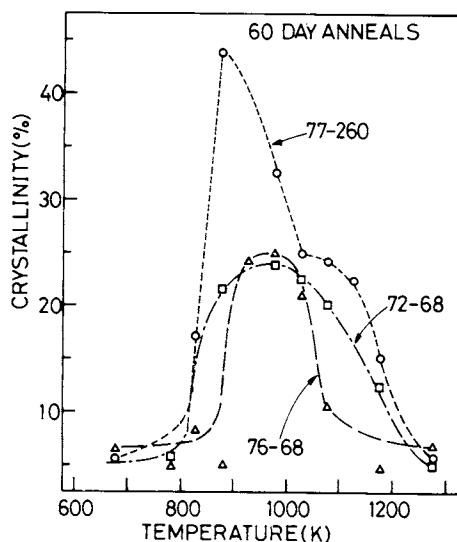


Fig. 16. Crystallinity curves as a function of temperature for simulated waste glass.

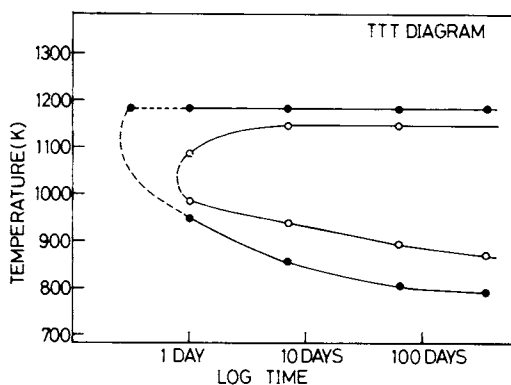


Fig. 17. Time temperature transformation behavior for simulated waste glasses. Curves represent 5% crystalline ingrowth.

○, glass 76-68; ●, glass 72-68

4. おわりに

高レベル放射性廃液ガラス固化体について、熱的挙動に焦点をあて、基礎的にも興味ある内容として紹介した。しかし、固化体は放射性核種放出を抑える第一障壁であって、その他の工学障壁や深地層を含めたシステムの中で放射性核種放出にかかわる諸課題について充分検討しなければならぬ。従って、拙稿で紹介した内容はその一部に過ぎない。今後、処理貯蔵処分の各分野で一段と研究が進み、現在蓄積されつつある核分裂生成物、及び、アクチニド元素を完全に隔離できる総合的技術の確立を切に期待したい。

著者らが研究を進める上で、動力炉核燃料開発事業団

廃棄物処理対策室には多大な御協力をいただいた。また、著者らの成果は文部省科学研究費補助金の援助によるところが大きい。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) J. L. Crandall, "Scientific Basis for Nuclear Waste Management" vol. 2, C. J. M. Northrup Jr. (ed.) Plenum Press New York (1980) pp 39.
- 2) B. L. Cohen, *Rev. Mod. Phys.* **49**, 1 (1977)
- 3) M. D. Dukes, W. C. Mosley, W. N. Rankin, M. H. Tennant, J. R. Wiley, "Scientific Basis for Nuclear Waste Management" vol. 2, C. J. M. Northrup Jr. (ed.) Plenum Press New York (1980) pp 231.
- 4) "Underground Disposal of Radioactive Wastes" vol. 1, 2, editorial stuff of IAEA (ed.), IAEA Vienna (1980)
- 5) J. R. Grover, Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing (Proc. Symp. Paris, 1972), OECD/NEA, Paris (1973) 593
- 6) J. E. Mendel, W. A. Ross, F. P. Roberts, Y. B. Katayama, J. H. Westrik, Jr., R. P. Turcotte, J. W. Wald, D. J. Bradley, BNWL 2252 (1977)
- 7) R. Terai, K. Eguchi, H. Yamanaka, "Ceramics for Nuclear Waste Management" T.D. Chikalla and J. E. Mendel (ed.), NTIS, Springfield, Va. (1979)
- 8) S. Sato, Y. Nishino, H. Furuya (to be published)
- 9) W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2nd Edn. John Wiley & Sons, New York (1976)
- 10) R. Viskanta and E. F. Anderson "Advances in Heat Transfer vol. 11. T. F. Irvine Jr. and J. P. Hartnett (ed.) Academic Press New York (1975) pp 318
- 11) W. D. Kingery, "Property Measurements at High Temperatures", John Wiley & Sons New York (1959)
- 12) S. Sato, K. Ohta, M. Saito, H. Furuya (to be published)
- 13) S. R. De Groot, "Thermodynamics of Irreversible Processes", North-Holland Amsterdam (1963)
- 14) P. G. Shewmon, "Diffusion in Solids", McGraw-Hill, New York (1963)
- 15) M. Sugisaki, S. Sato, H. Furuya, *J. Nucl. Mat.* **97**, 79 (1981)
- 16) G. Malow, E. Schiewer, HMI-B217 (1977)
- 17) 古屋廣高, 佐藤正知, **27** (No. 11) 65 (1981)
- 18) F. P. Roberts, G. H. Jenks, C. D. Bopp, BNWL 1944 (1976)
- 19) F. P. Roberts, PNL-SA-8182 (1980)
- 20) S. Sato, Y. Nishino, H. Nishikawa, H. Furuya, *J. Nucl. Sci. Tech.* **18**, 540 (1981)
- 21) K. Scheffler, U. Riege, KFK 2422 (1977)
- 22) W. J. Weber, R. P. Turcotte, L. R. Bunnell, F. P. Roberts, J. H. Westrik, Jr., "Ceramics for Nuclear Waste Management" T.D. Chicalla and J. E. Mendel (ed.), NTIS, Springfield, Va. (1979)
- 23) R. H. Haaker and R. C. Ewing, "Ceramics for Nuclear Waste Management" T.D. Chicalla and J. E. Mendel (ed.) NTIS, Springfield, Va. (1979)
- 24) A. Pabst, *Am. Mineral.* **37**, 143 (1952)
- 25) L. A. Bursill and A. C. McLaren, *Phys. Status Solidi* **13**, 331 (1966)
- 26) L. Cartz, F. G. Kariotis, R. A. Fournelle, K. P. Gowda, K. Ramasami, G. Sarkar, M. Billy "Scientific Basis for Nuclear Waste Management" vol. 3, J. G. Moore (ed.) Plenum Press New York (1981) pp 421
- 27) R. P. Turcotte, J. W. Wald, R. P. May, "Scientific Basis for Nuclear Waste Management vol. 2, C. J. M. Northrup Jr. (ed.) Plenum Press New York (1980) pp 141.
- 28) T. Yokokawa, S. Tamura, *NETSUSOKUTEI* **2**, 91 (1975)
- 29) R. A. Robie, B. S. Hemingway and J. R. Fisher, Geological Survey Bulletin 1452 (1978)