

# 高レベル放射性廃棄物含有ガラスの浸出機構 と長期安全性

山村硝子(株)ニューガラス研究所

(前)大阪工業技術試験所 寺井 良平

## Leaching mechanism and long-term stability of glass containing high level radioactive wastes

Ryohei Terai

New Glass Research Laboratory  
Yamamura Glass Co., Ltd

### 1. はじめに

我が国の高レベル放射性廃液は、ホウケイ酸ガラスとして固化され、地層処分されることに決定している。これは、先年アメリカにおいて、今まで開発された20種を越える各種固化方法を厳しく評価した結果、ガラス固化体が最も高い支持を獲得したことにも対応している。その際、① ガラスは化学的に安定である、② 廃棄物のガラス固化が可能である、③ 製造技術が確立している、などのメリットが評価された。今日、再処理によって発生する高レベル廃液は、ほとんどの国において、まずガラスとして固化する方向で研究開発が進められている。

高レベル廃液のガラス溶融方式には、大きく分けて2つの方法がある。一つはフランスにおいて実績のあるメタリック・メルター方式であり、もう一つはアメリカ、ドイツ、及び我が国が開発しているセラミック・メルターである。両者の差は、ガラス溶融槽に用いる材料がインコネル系の金属であるか、モノフラックス系のクロム含有セラミックスであるかによっている。しかし、後者は廃液を仮焼せずに液体状態のまま供給できる上、やや高温で溶融するため良質なガラスが得られること、及び炉材が長寿命であることなどの特徴があり、更にまた商用再処理工場付属の固化プラントにも、このセラミック・メルターの採用が決定している。

溶融されたガラスは、約150 lのステンレス鋼製キャニスターに鑄込まれ、密閉されてから30～50年の保管貯蔵後、崩壊熱の冷却をまって安定地層に永久処分されることになる。現在、動燃や原研では、処分のための研究開発が懸命に進められている。

ここで問題になるのが、ガラス固化体の長期安定性である。特にキャニスターが腐食した後の、ガラスと地下水との接触時における浸出現象が検討対象となる。しかし、 $10^3 \sim 10^6$ 年に亘る長期の安全性を評価するのに利用できるデータは非常に少ない。そこで、今までに得られたガラスに関する化学的耐久性のデータを整理して、速度論的、あるいは平衡論的取扱いによってガラスの浸出挙動をモデル化すること、及びナチュラル・アナログ的手法によって、天然に存在するガラスを用いて、 $10^3$ 年を越える長期の安全性を評価することなどが現在の主要な研究課題となっている。

### 2. ホウケイ酸ガラスの選択

高レベル廃液のガラス固化にホウケイ酸ガラスが選ばれた第一の理由は、その優れた化学的耐久性にある。Pyrex<sup>®</sup>をはじめとする多くの理化学用ガラス器具が、主としてホウケイ酸ガラスによって作られていることは以前からよく知られている。ホウ酸の導入によって溶融温度が低くなり、加工も容易になると同時に、ガラス中のホウ素が

移動度の大きいアルカリイオンなどをガラス網目に固定化する役割も無視できない。

ホウケイ酸ガラスが選ばれたもう一つの大きな理由は、さまざまな元素をよく溶解する能力のあることである。例えば f. p. (核分裂生成物)中に多量に存在するモリブデンは、シリカをベースにしたガラスに対しては相分離を起こしてなかなか溶け合わないが、ホウ酸塩ベースの組成に対しては多量に溶ける。

ただし、アルカリ・ホウ酸塩の高温メルトは、その蒸気圧がかなり大きく、そのため揮発による逃散が著しくなる。そこで溶融はできるだけ低温で行われる。また転移温度付近において長時間保持されると、シリカ相とホウ酸相への2相分離や結晶化の発生する恐れがある。そのため崩壊熱による温度上昇は廃棄物含有量、キャニスター寸法、貯蔵施設の構造等で調整される。Table 1 は最終

的に選定されたホウケイ酸ガラスの組成を示しており、問題の f. p. は約 10% 含有されていることが分かる。

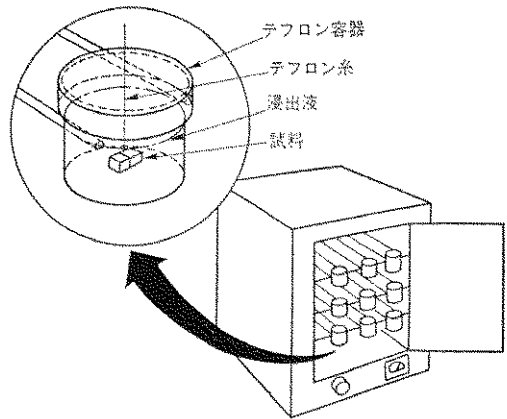
### 3. ガラスの耐水性試験法

ガラスの化学的耐久性試験法の中で最も有名なのは、JIS-R-3502 に規定する粉末法であろう。日本光学硝子工業会の規格もほぼそれに準拠している。

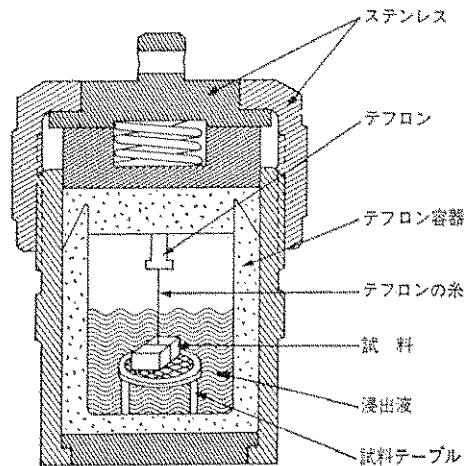
最近、放射性廃棄物関連の浸出試験法として、アメリカのエネルギー省が取り決めた MCC (Materials Characterization Center) 法は、広く

Table 1 高レベル放射性廃液固化ガラスの化学組成 (wt. %) 例

(Frit)		(f. p.)	
SiO <sub>2</sub>	43.47	Rb <sub>2</sub> O	0.11
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.15	Cs <sub>2</sub> O	0.75
Li <sub>2</sub> O	3.54	SrO	0.30
BaO	3.03	BaO	0.49
CaO	3.03	ZrO <sub>2</sub>	1.46
ZnO	3.03	MoO <sub>3</sub>	1.45
SnO <sub>2</sub>	1.01	Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.54	RuO <sub>2</sub>	0.74
		Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14
(Non-radioactive Waste)		PdO	0.35
Na <sub>2</sub> O	10.00	Ag <sub>2</sub> O	0.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.30	CdO	0.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.04	SnO <sub>2</sub>	0.02
NiO	0.23	SeO <sub>2</sub>	0.02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	TeO <sub>2</sub>	0.19
		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18
		La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.42
TRU		CeO <sub>2</sub>	0.87
UO <sub>3</sub>	2.47	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0.42
NpO <sub>2</sub>		Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.37
PuO <sub>2</sub>		Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.29
Am <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Pm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01
Cm <sub>3</sub> O <sub>3</sub>		Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05
		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02



(a) MCC-1 浸出率測定装置



(b) MCC-2 浸出率測定セル

Fig. 1

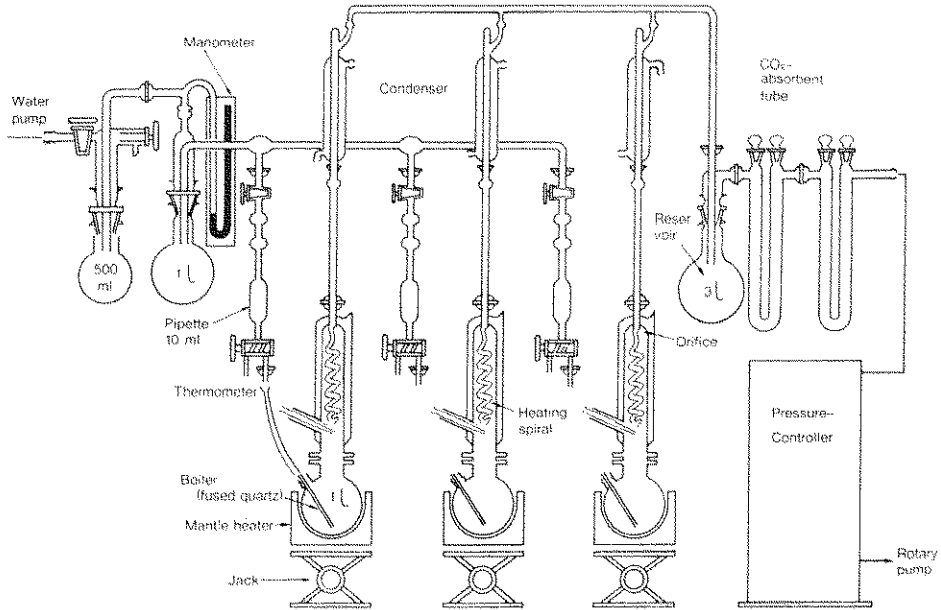


Fig. 2 Soxhlet 型浸出率測定装置 (室温~100°Cの任意温度で沸騰)

一般のセラミックスにも利用されつつあり、我が国においてもよく用いられるようになってきた<sup>1)</sup>。Fig. 1(a)(b)はMCC-1と2の概略、及び試料セルの部分を示している。MCC法は5種の方法を組合せ、更にAES, ESCA, EDXなどの表面分析装置による解析結果を加えて、総合的に評価するシステムを採用しているが、確かにガラスの耐水性は単純なモデルで表現できない複雑さがあり、その意味ではMCCは大変合理的なやり方であると思われる。

しかし、ガラスの水との反応を厳密に取り扱う方法としては、ソックスレー法が以前から用いられてきた。その装置の例をFig. 2に示す。これはRana & Douglasの用いたもの<sup>2)</sup>を改良し、大工試において作成したもので、動燃でもこれを用いて3年間の連続試験が実施された。同じガラス試料について、このソックスレーとMCC-1を用いて長期間浸出処理を行った実験結果をFig. 3(a)(b)に比較して示す。これから分かるように、ソックスレー法ではガラスが絶えず流動する純水と接触するので、このガラスの場合、アルカリの溶出がほぼ直線的となり、逆にMCCでは溶液の変

化も影響して飽和曲線的な様相を示す。したがって、ガラスと水の反応を理論的に厳密に取り扱う方法としては、やはりソックスレー法による必要がある。

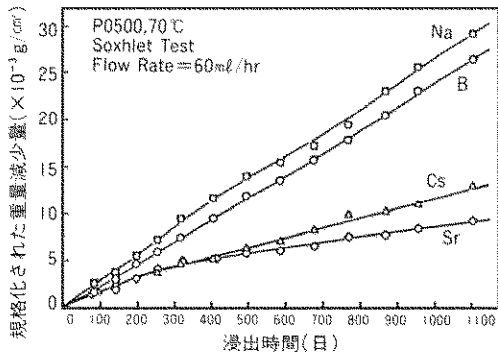
#### 4. 浸出の速度論的研究(1) : Boksayのモデル

前述のよすに、ソックスレーを用いたRanaらの研究は、ガラスと水の反応を厳密に取り扱い、比較的短時間でのアルカリ溶出量は、時間の平方根に対して直線的となり、長時間でのアルカリ溶出量は時間に対して直線的となることを示した<sup>2)</sup>。前者がアルカリの拡散律速、後者がガラス構造そのものの崩壊溶出律速と想定されており、この両過程は

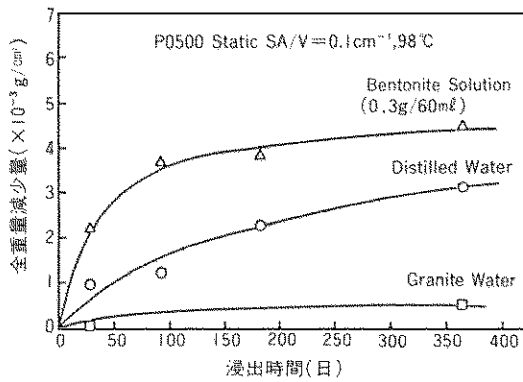
$$Q = at^{1/2} + bt \quad (1)$$

で表される。ここで $Q$ は浸出成分の量であり、 $t$ は時間、 $a$ と $b$ はそれぞれある定数である。そして、この式はガラスの耐水性を表す一般式として大変よく用いられる。

その後、Boksayらは、ガラスからのアルカリ浸出過程を①ガラス中でのアルカリの拡散と②反応界面の後退という2つの項で数学的に表現する



(a) Soxhlet 型浸出率測定装置による実験結果  
(3年間の連続運転——動燃)



(b) MCC-1による実験結果  
(1年間の連続運転——動燃)

Fig. 3

ことを試み、次式を与えた<sup>3)</sup>。

$$c/c_0 = 1 - \exp\{-a/D\}y \quad (2)$$

ここで、 $a$  は界面後退速度、 $D$  はガラス中でのアルカリの拡散係数、 $y$  は

$$y = x - at \quad (3)$$

で定義される時間  $t$  における最初の表面からの後退距離を、また、 $c/c_0$  はガラス中におけるアルカリの初期濃度に対する溶出成分の比率を示している。

この式は、ある組成のガラスに対してはよく適合したが、別の組成のガラスに対しては必ずしも適合せず、次に述べる Doremus の修正を受けることになる。

## 5. 浸出の速度論的研究(2) :

### Doremus のモデル

この時期に、Scholze は浸出液に重水溶液と軽水溶液を用いて、その両者に差のあることを明らかにした。pH を変えても、また浸出したアルカリとシリカを測定しても、明らかに重水を用いた方が浸出量は少なかった。それ故、Scholze はガラスからのアルカリ浸出反応が、ガラス中のアルカリの拡散によって律速されるのではなく、むしろ溶液側からのプロトン等のガラス中への拡散が反応を律速すると考えた。

Doremus は、ガラス表面におけるイオン交換反応を厳密に取扱い、Nernst-Planck の式から次式を誘導し、これから得られる相互拡散係数 ( $\bar{D}$ ) を、先の Boksay の示した式の拡散係数の代わりに用いるべきであると提言した<sup>4)</sup>。すなわち、

$$\bar{D} = \frac{D_A D_B}{D_A N_A + D_B N_B} \cdot \frac{d \ln a_A}{d \ln N_A} \quad (3)$$

ここで、 $D_i$  は交換にあずかる両イオンの自己拡散係数、 $N_i$  はそのモル分率、最後の項はイオン間の相互作用に関係した「熱力学的活量補正項」である。そこでこの相互拡散係数を用いると、先の(2)は、

$$c/c_0 = \frac{1 - \exp(-a/D_B)y}{1 + b \exp(-a/D_B)y} \quad (4)$$

となる。ただし、ここで

$$b = (D_A/D_B) - 1 \quad (5)$$

である。

## 6. Lanford の実験

Doremus のモデルは、Lanford らの NRA を用いる実験によって証明されることとなった。Fig. 4 はその代表的な結果の一例を示している<sup>5)</sup>。

これは、ソーダ石灰ガラスを 90°C の水で処理した場合のガラス界面付近の Na と H の深さ方向の元素分布を表している。この結果から

- ① Doremus モデルがよく適合する。すなわち、ガラスの水への浸出過程は、① ガラス表面におけるイオン交換(相互拡散)過程と、② 反応界面の後退速度過程の2つのプロセスの重畳したものである。
- ② ガラス表面層における Na/H のモデル比

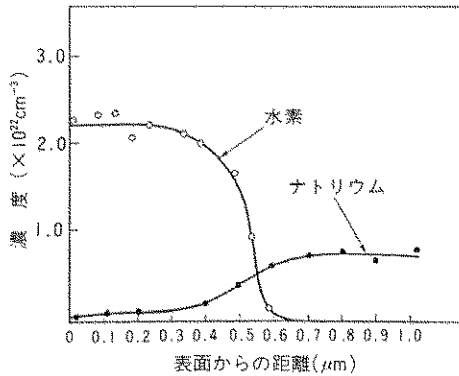


Fig. 4 Lanford らによるガラス表面の NRA 分析結果 (Na と H のプロファイル)<sup>5)</sup>

は 1/3 となり、ガラスへ拡散する H の分子種は、1 個の Na に対して 1 個の  $H_3O^+$  (ヒドロニウムイオン) である。

③  $D_{Na}/D_H$  の比は 100~1 000 であり、浸出速度は Na の 1/100~1/1 000 の易動度をもつヒドロニウムイオンの拡散によって支配されている。

④  $D_H$  は著しく濃度依存性をもつが、 $D_{Na}$  の濃度依存性は少なく、この両者の値は  $D_H = 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{Na} = 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  (90°C) となる。また、反応界面の後退速度は、およそ  $a \sim 10^{-11} \text{ cm/s}$  となる。

などの考察が行われた。

その後、多くのガラスについて NRA による分析が行われたが、それらのデータでは、Na/H = 1.7~3.6 となり、必ずしも拡散種がヒドロニウムイオンではなく、水分子の関与している可能性もある、などの議論がなされた。特に Smets らは SIMS を用いた分析によって、水分子拡散律速説を提案したが、最近再び Lanford らは真空の影響をチェックしながら、NRA によって厳密な実験を行い、やはり Na/H = 3 となることを確認している。

## 7. ガラス中でのイオンの自己拡散係数

Doremus モデルに基づく場合、その相互拡散係数は第一に交換に与かる各イオンの自己拡散係数によって決まる。そこで各種ガラス中での Na イ

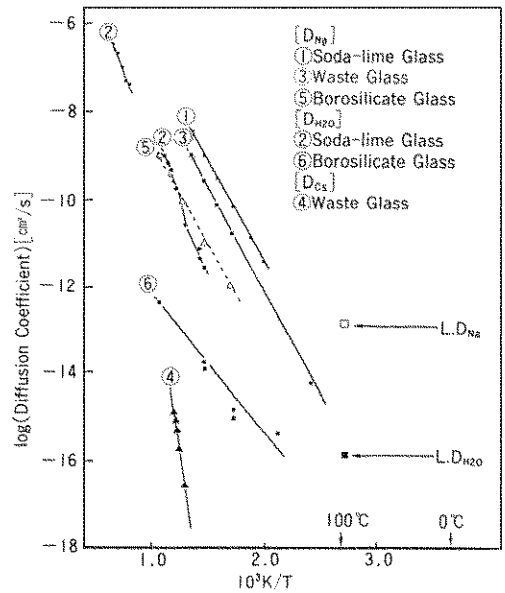


Fig. 5 ガラス中での Na, Cs,  $H_2O$  の拡散係数のアレニウス・プロット (L.D. は Lanford らのデータから(4)(5)式で計算された拡散係数)

オン、及び水の自己拡散係数の測定値が重要となる。その主なデータのアレニウス・プロットを Fig. 5 に示す。この図からソーダ・石灰ガラスやホウケイ酸ガラス中での  $D_{Na}$  は、同じガラス中での  $D_{H_2O}$  よりも約 2 桁ほど大きいことが分かる。廃棄物含有ガラスの場合でも、やはり 2~3 桁の差があることを示すデータが得られている。つまり、ナトリウムと水の交換反応では、明らかに水の拡散が反応全体を律速しているといえる。

ところが、Lanford らが実験的に得た Na や水の拡散係数は、前述のように  $D_{Na}/D_H$  比として約 2~3 桁となるけれども、トレーサ自己拡散係数と比べると、両拡散種とも約 2~3 桁大きい値を与える (Fig. 5 参照)。

このように、実測自己拡散係数よりも、Doremus モデルの示す拡散係数が大きい理由はおそらくガラス中の水の含有量の増加に関係があると思われる。Fig. 6 は含水ガラスにおける含水量と水の拡散係数の関係を示している<sup>6)</sup>。明らかに水の量に依存して、その拡散係数は急上昇することが分かる。また、ガラス中の含水量が増加すると、

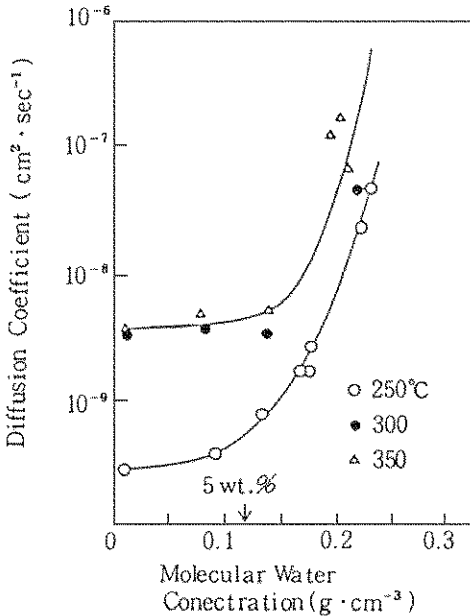


Fig. 6 ガラス中の含水量と水の拡散係数の関係<sup>6)</sup>

それに応じてガラスからのアルカリ溶出量が増大するという報告もある。したがって、ドライなガラス中でのトレーサ自己拡散係数と浸出過程から求めた拡散係数との差は、ガラス中に含有される水の量を考慮することによって、少なくとも定性的に説明が可能になると思われる。現在、それらの関係を定量化する研究が、大工試において進められている。

さて、高レベル廃棄物ガラスには、Naのようにガラスの耐水性に直接大きく影響する成分とともに、CsやSrなどの長寿命危険核種が含有されている。しかし、Csはその量が少ないこと、及びNaの共存による混合アルカリ効果によって、非常に小さい拡散係数となる<sup>7)</sup>。Fig. 5には廃棄物含有ガラス中でのNaとともに、Csの自己拡散係数も併せて示されているが、その両者に大きな差のあることが分かる。このことから、Csは、水との反応によって選択的に浸出する可能性は非常に少なく、ガラス網目の崩壊による浸出がその主過程であると推察される。SrはCs以上に難浸出性である。

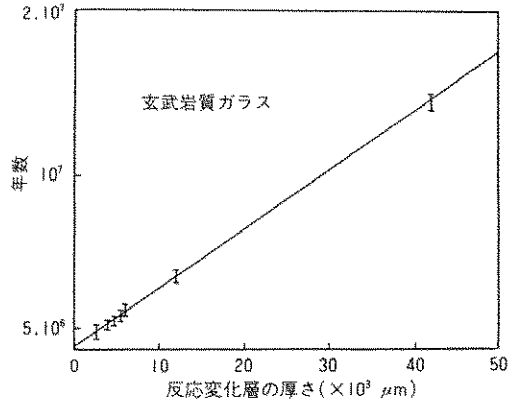


Fig. 7 海底玄武岩質ガラスの変化層厚さと年代の関係<sup>8)</sup>

## 8. 反応界面の後退速度過程

ガラスの浸出過程のもう一つの支配過程である反応界面の後退速度は、近似的には、長期に亘るガラスからの浸出量の時間的変化や表面変質層の厚さの変化速度から求めることができる。

これについては、Fig. 3(a)に示したようなデータが役立つ。超長期のデータの一例として、Fig. 7の与える数値が面白い。これはハワイ近辺の太平洋海底の玄武岩質ガラスについて、その経過年数と表面変化層の厚さの関係を示したものである<sup>8)</sup>。5×10<sup>6</sup>年から14×10<sup>6</sup>年に亘る噴出物を調べて、このガラス質部分の表面変化層がほぼ時間的に直線的に増加しており、25°Cにおける値として、 $a=10^{-12}$  cm/sとなることを示している。また黒耀石に関するデータでも、シリカ含有量に依存して、室温付近では10<sup>-12</sup>~10<sup>-15</sup> cm/sの反応界面後退速度となることが調査されている。これらの値は、実はDeremusモデルによって計算された値と非常に近く、ほぼ合理的な数値であろうと思われる。

## 9. ガラス表面の構造変化

浸出処理中に生ずるガラス表面の構造変化は、Bunkerらによるラマン分光、NMR、電顕観察の結果によって、よく理解できる。Fig. 8(a)は、単純なホウケイ酸ガラスの水処理に伴うラマン散乱

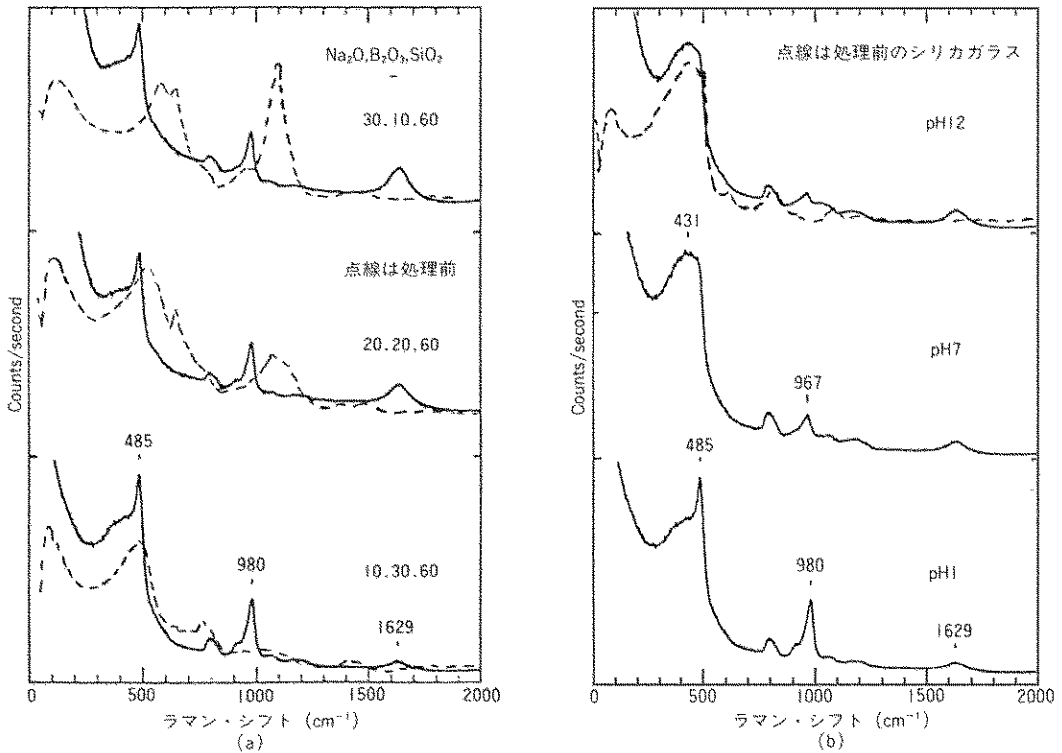


Fig. 8 (a) ホウケイ酸ガラス表面変化層のラマン散乱スペクトル (組成の影響)  
 (b) ホウケイ酸ガラス表面変化層のラマン散乱スペクトル (pHの影響)<sup>9)</sup>

の変化を示している<sup>9)</sup>。処理前では、Na含有量による差がラマン的にはっきりと見られるが、pH 1の溶液で処理すると、アルカリ含有量に無関係に、同じようなラマン・スペクトルが得られ、かなり低次のシリカ・リングの形成されている様子を見ることができる。また Fig. 8(b)では、処理液のpHが上昇するにつれてガラス表面に生ずるシリカ・リングが次第に高次化し、遂にはシリカガラスと類似の構造にまで変化することを見ることができる。

したがって、浸出処理中には、液側からのヒドロニウムイオンの浸入に伴う silanol 基の形成、その silanol による  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  の加水分解の促進、silanol の縮合による  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  の再生、などが並列的に発生していることが分かる。また、低 pH 溶液の場合には、この re-polymerization/de-polymerization 反応が求電子的に進行して低次のシリカ・リングを形成し、高 pH の場合には、

求核的な反応となって高次のシリカ・リングが形成されるものと思われる。

このようなガラス表面に形成される変質層については、各種の固体分析機器によって追跡研究されるようになって来た。

#### 10. ガラス変質層の depth-profiling

水処理されたガラス表面の変質層を深さ方向に分析する技術には、AES, ESCA, RBS, SIMS 及び先に示した NRA 等がよく用いられる。Fig. 9 は、ESCA による分析例を示している。これは、ソックスレーによって、94°C で 5 時間処理された廃棄物含有ガラスの表面を調べたもので、さまざまな操作誤差を除くために、水で処理されたものと、処理されなかったものの表面を、同一条件でスパッターしながら分析した折の、各元素の強度の比を取って表示している。この図から約 5 時間の水処理によって、500 Å の変質層が生じ、その中

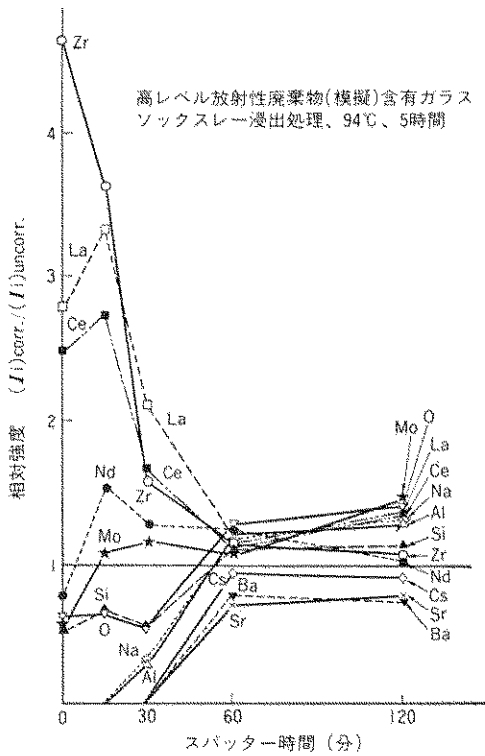


Fig. 9 浸出された廃棄物含有ガラス表面の ESCA による各種元素の depth-profile

で希土成分が著しく濃縮されていることが分かる。この各元素の濃縮率はその元素の水酸化物の溶解度積とほぼ対応しており、僅か5時間の処理でありながらも、ガラスの浸出挙動は、その成分の熱力学的特性と密接に関係しているということが出来る。このようなガラス表面に形成される保護膜に関しては、すでに Hensch らによって、6つのモデルにまとめられ、表現されている<sup>10)</sup>。この保護層が、ガラスの浸出挙動にどのように影響するかという問題は、ガラスの長期安全性予測を行う上で大変重要な問題となっている。

### 11. 耐久性の熱力学的側面

ガラスの化学的耐久性は、

$$\text{Durability} =$$

$$f(\text{kinetics}) \times f(\text{thermodynamics})$$

の形で表現されることが多い。イオン交換速度(相互拡散)は前者に、表面濃縮などは後者に関係す

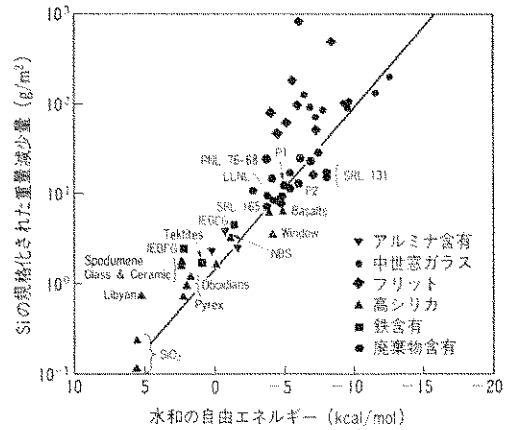


Fig. 10 各種ガラスの Si 溶出量とそのガラスの水和の自由エネルギー変化の総和との関係<sup>11)</sup>

る。熱力学的な検討に関しては、例えば、ガラス中の全成分の水和の自由エネルギー変化を計算し、これがガラスからのシリカの溶解量との間に一定の関係をもつということを示した Jantzen らの研究が面白い。Fig. 10 はその関係を示している<sup>11)</sup>。この考えを更に進めて、図の横軸をそのガラスの非架橋酸素の数に取っても、ほぼ直線性が認められる。これは、ガラスからの主成分シリカの浸出が、そのガラスの全体としての『結合の強さ』に依存していることを示しており、各種組成のガラスに対して非常によく当てはまる。

ところで、ガラス固化体はステンレス鋼製のキャニスターに格納されるが、その外側は更に鉛やチタン金属によってオーバパックされ、ベントナイトとシリカの混合砂によって埋め戻される。その際、ベントナイトが共存すると、ガラスから水への浸出量がかなり増加するということが動燃において検討された。その結果は先の Fig. 3 に示されている。これはベントナイトによって溶液中のシリカ成分が吸着され、シリカの溶解度が減少したことによる、と説明されている。このように、処理液中の成分の溶解度は、ガラスの浸出挙動に影響する重要な因子であり、処分環境を設定する場合の有力なデータとなる。

### 12. ナチュラル・アナログ研究

高レベル放射性廃棄物のガラス固化体は、f. p.



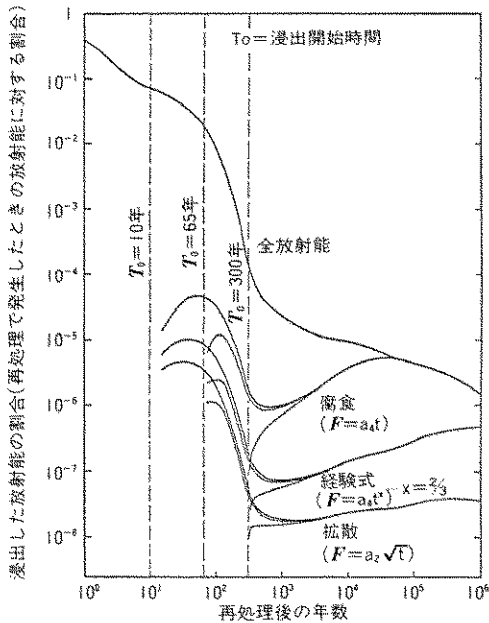


Fig. 11 処分されたガラス固化体からの放射能漏洩予想 (300年までの減衰は f. p. 特に Cs, Sr の減衰支配, 10<sup>3</sup> 年以上での緩やかな曲線は TRU 減衰支配による。またガラスからの初期浸出速度は  $2 \times 10^{-6}$  g/cm<sup>2</sup> day と仮定)<sup>12)</sup>

の消滅について 10<sup>3</sup> 年以上, TRU (超ウラン属) の消滅に対しては 10<sup>6</sup> 年という長期に亘って人間社会から隔離されねばならないが, そのような長期に及ぶ安全性の保証はなかなか得難い。人間の作成したガラスは高々 5000 年の歴史をもつに過ぎない。そこで, 天然に存在するガラス, 即ち火山噴出によって生成したと思われる黒曜石や玄武岩質ガラスについて, その年代や表面変化層の厚さの測定が行われつつある。この研究は, ナチュラル・アナログ研究と呼ばれ, 最近世界的な規模で実施されている。先に Fig. 7 に示した海底玄武岩質ガラスの超長期に亘る表面変化層の厚さの測定もこのナチュラル・アナログ研究の一例である。

ただし, 天然ガラスの組成は, 高レベル廃棄物含有ガラス固化体の組成とかなりの違いがある。特にホウ酸成分は天然ガラスには全く含まれず, またアルカリの含有量にも差のあることが問題となる。ナチュラル・アナログ研究を実際の処分

Table 2 ガラスの浸出反応における平均的な相互拡散係数と反応界面後退速度定数

相互拡散係数 ( $\bar{D}$ )	
$10^{-15} \sim 10^{-16}$ cm <sup>2</sup> /s	(100°C)
$10^{-18} \sim 10^{-19}$ cm <sup>2</sup> /s	(0°C)
反応界面後退速度 (a)	
$10^{-10} \sim 10^{-12}$ cm <sup>2</sup> /s	(100°C)
$10^{-12} \sim 10^{-14}$ cm <sup>2</sup> /s	(0°C)

ガラス組成, 液組成, ガラス表面積/液容積, 保護層, 境界膜, pH, Eh 等による変動幅の推定も必要

に役立てるため, 現在この両者の組成差を検討する研究が大工試において進められている。

### 13. 長期安全性の確立へ

Fig. 11 は, Ewest によって与えられたガラス固化体の処分後の放射能漏洩の時間的スキームを示している<sup>12)</sup>。放射能の減衰は, いわゆる ORIGEN コードで計算されているが, 最初の 1000 年までは f. p. の減衰により, その後は TRU の減衰によって決定されていることが分かる。その際キャニスターは 10 年, 65 年, 300 年の間, それぞれバリエーションとしての役割を果たしたと仮定し, 更にガラスが地下水と接触する場合, 壊れて粉体化したと想定して放射能の浸出を計算している。仮に危険核種がガラスから浸出するに際して, ガラス内拡散によってのみ律速されるとすると, 危険核種の浸出量は非常に低く抑えられる。すなわち, キャニスター崩壊後, かなりの期間, 危険核種の浸出量は少なく, ガラスに固化したことによるバリエーション効果ははっきりと現れていることが分かる。しかし, その浸出がガラスの全面腐食によって律速されるとすると, その浸出量はかなり増大することになる。実際には, ガラスの侵食はその中間的挙動を示すと考えられ, 例えばその中間のケースとして, 時間の平方根 (拡散律速) と 1 乗 (全面腐食) の間の 2/3 乗をとると, 図中の真中の曲線となる。この場合でも, かなりガラスによるバリエーション効果が現れている。拡散項の役割の大きい丈夫なガラスになるほど, 当然ながらその効果は大きくなる。

なお, 全面腐食の場合の速度項は, 今までの浸

出実験やナチュラル・アナログ研究で得られた値 ( $a=10^{-12}$  cm/s) が用いられているが、これは最も大きい値に想定した場合であり、また、ガラスも 400 m $\mu$  程度の粒状に崩壊したと仮定しているが、実際にはこのように微粉化することは考え難い。そこでこの図に示すような速度での危険核種漏洩の可能性は、かなり過大に見積もった場合とすることができる。いずれにしても、ガラス固化体による危険核種の閉じ込め効果の優位性をここに見ることができる。

このような計算に用いられるガラスの浸出過程における相互拡散 (イオン交換) 係数と反応界面の後退速度の平均的な値を Table 2 にまとめて示した。

高レベル廃液のガラス固化体の長期安全性を確認するためには、このようなデータや計算を数多く積み上げながら、環境条件による変動幅を考慮しつつ、ガラス浸出機構のモデル化を進め、より精密で正確な数値に基づく長期安全予測方式を確立することが大切であると思われる。

#### 参考文献

- 1) 寺井良平; セラミックス, **22**(10)902(1987)
- 2) M. A. Rana & R. W. Douglas; Phys. Chem. Glasses, **2**(6)179(1961)
- 3) Z. Boksay et al.; *ibid.*, **8**(4)140(1968)
- 4) R. H. Doremus; J. Non-Crystal. Solids, **19**, 137(1975)

- 5) W. A. Lanford et al.; *ibid.*, **33**, 249(1979)
- 6) R. F. Bartholomew; *ibid.* **56**, 331(1983)
- 7) M. Yamashita & R. Terai; *ibid.*, **79**, 213 (1986)
- 8) G. Malow & W. Lutze; *ibid.*, **67**, 305(1984)
- 9) B. C. Bunker et al.; Phys. Chem. Glasses, **29**(3)106(1988)
- 10) L. L. Hench & D. E. Clark; J. Non-Crystal. Solids, **28**, 83(1982)
- 11) C. M. Jantzen et al.; *ibid.*, **67**, 207(1984)
- 12) E. Ewest; "Scientific Basis for Nuclear Waste Management", p. 15, Plenum(1979)

#### 〔著者紹介〕



寺井 良平 (てらい りょうへい)  
 昭和 35 年 立命館大学理工学部  
 化学科卒。通商産業省大阪工業技  
 術試験所において、新種光学ガラ  
 ス、ガラス内イオン拡散、放射性廃  
 棄物のガラス固化処理とその安全  
 評価、イオン伝導性ガラス等の研  
 究に従事。  
 昭和 58 年 ガラス物性研究室長。  
 ニューガラス・フォーラム発足以  
 来、企画委員、広報委員長等に就  
 任。  
 平成元年 4 月 山村硝子株式会社  
 に入社。ニューガラス研究所・副所  
 長、工学博士。