

付 録 3

ガラスとは何かーその性質と 放射性廃液ガラス固化への応用

本資料は、「核燃料サイクル技術の安定性に関する検討」委員会の作花済夫委員（京都大学名誉教授）による解説である。

ガラスとは何か—その性質と放射性廃液ガラス固化への応用

京都大学名誉教授

作花 済夫

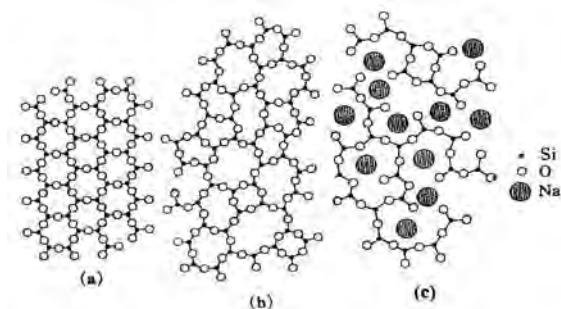
ガラスは透明で光を透過させる。このためガラスはフォトニクス材料として情報通信技術を支えている。一方、ガラスはいろいろな元素を酸化物として溶解するという溶媒性と微粒子を分散させるというマトリックス性を有している。耐水性も高い。また、高温で流動性の高いガラス融液を冷却すると連続的に流動性が減少し、数百度で固体ガラスとなる。このような透明性以外の特性を利用してガラスは放射性廃液の固化に応用されている。

I. ガラスの特徴、原子配列ならびに生成

‘ガラス’は‘結晶’に対して使われる言葉である。従って、いろいろな組成のガラスがある。ここでは実用ガラスの大部分を占める酸化物ガラスを取り上げる。

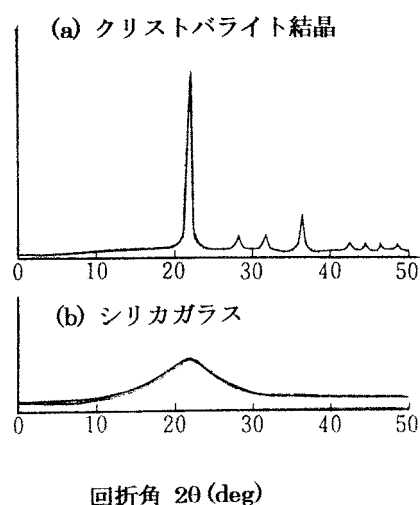
1. ガラスの原子配列

第1図にシリカ結晶(a)、シリカガラス(b)、およびナトリウムシリケートガラス(c)の原子配列のモデルを示す。結晶では原子が規則的に並び、構造単位が整然と繰り返されているのに対し、ガラスでは原子配列は無秩序である。ただし、第一配位圏の SiO_4 四面体はどこでもほぼ同じ Si-O 距離と O-Si-O 角を有しており、結晶中とほぼ同じ四面体である。すなわち、短距離秩序はあるが、長距離秩序が無いのがガラスである。図(c)から、網目修飾イオンの Na^+ がガラス網目に切れ目をつくることがわかる。



第1図 SiO_2 結晶(a)、 SiO_2 ガラス(b) および $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラス(c) の原子配列

What is Glass? —Properties and Application to
Vitrification of Radioactive Liquid Waste:
Sumio Sakka



第2図 2種のシリカ(SiO_2)のX線回折図。

(a) クリソバライト結晶

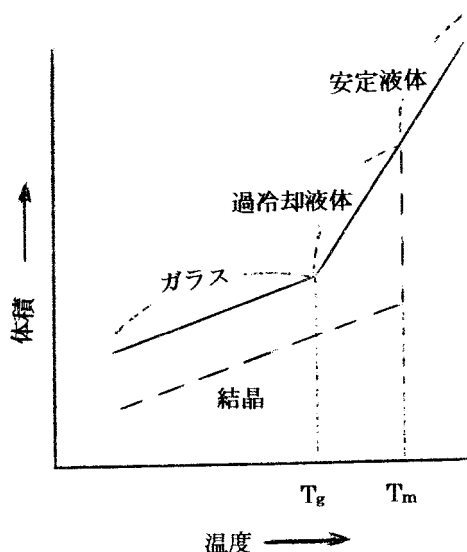
(b) シリカガラス

第2図から、結晶はシャープなX線回折ピークを示すのに対し、ガラスの回折帯はディフューズであることがわかる。

2. ガラスの生成

ガラスをつくるためには原料混合物を 1200°C あるいは 1500°C という高温で加熱して融液とし、冷却する。融液がガラスになるまでの過程を体積の温度変化(第3図)に基づいて説明する。同組成の結晶の熔点より高い温度の融液(熱力学的に安定な液体)を冷却すると、実線に沿って体積が収縮し、熔点 T_m になっても特別な勾配変化なく収縮を続ける。ただし、 T_m 以下では熱力学的に安定でないので過冷却液体と呼ばれる。温度がさらに低くなるとガラス転移温度 T_g で融液はガラス状態に変わり、異なる熱膨張係数で収縮し、室温のガラスになる。ガラスを再加熱したときは T_g で固体のガラスが液体(融液)に変わる。

結晶化しやすく、ガラスとならない液体を冷却すると、



第3図 ガラス形成液体の体積の温度変化。

(例) T_g : 500°C 付近 T_m : 1100°C

図の鎖線をたどって融点で結晶に変わり、それ以下では、結晶の熱膨張係数に従って収縮する。

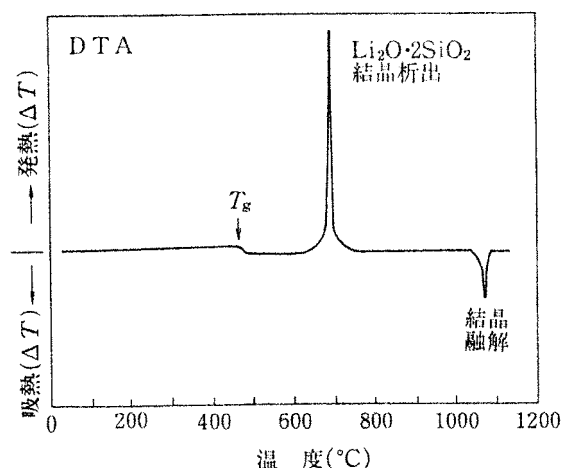
3. ガラス転移温度

ガラス転移温度 T_g は冷却時に融液がガラスに、加熱時にガラスが融液になる温度であり、この温度の上下で性質が大きく変る。 T_g 以上では液体で、構成原子、分子の配列が時々刻々変化するのに対し、 T_g 以下では原子配列の変化はおこらない。酸化物ガラスについて、 $T_g/T_m \approx 2/3$ であることが経験的に確かめられている。

4. ガラスの結晶化

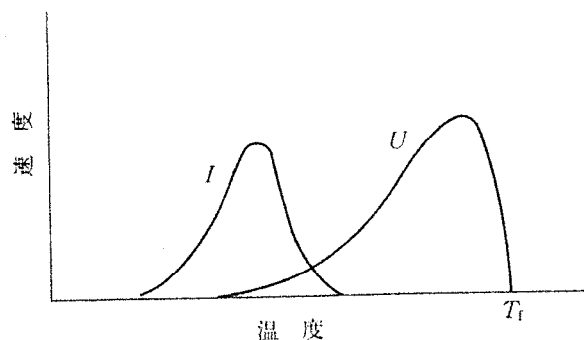
ガラスは熱力学的に結晶に比べて不安定であるから、原子やイオンの移動と再配列が可能な T_g 以上、 T_m 以下の温度に保持すると結晶化することがある。第4図は結晶化ガラス製品をつくるための基になった $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスの示差熱分析曲線である。460°C 付近に吸熱が認められるが、これは T_g に対応している。さらに温度を上げると、ガラスと同じ $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成の結晶の析出による発熱ピークが 680°C 付近に、その融解を示す吸熱ピークが 1070°C 付近に現れる。結晶析出は T_g と T_m の中間の過冷却液体でおこる。

ガラスの結晶化は結晶化ガラスをつくるためには役立つが、ガラスとして使用する場合には障害となる。結晶化は結晶核生成と結晶成長の2過程に分けられ、核生成がおこりそれが成長して初めて結晶化がおこる。第5図で、結晶成長速度最大の温度は核形成速度最大の温度より高温側にある。そのため、融液を冷却するときよりもガラスを再加熱するときに結晶化が起りやすい。また、核形成速度



第4図 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成のガラスの示差熱分析曲線

最大の温度は T_g 付近にあることが知られている。



第5図 結晶成長速度 U および核形成速度 I の温度変化。

II 酸化物ガラスの組成

実用の酸化物ガラスは、ガラス形成成分と修飾成分とからできている。第1表に成分の役割ごとに具体的な酸化物を記す。安定化成分の Al_2O_3 はガラス修飾成分であるが、ガラス製造時に結晶化や分相を抑制するので、安定化成分とした。

ガラス形成成分はガラス化に必要な主成分で、その種類によってガラスの名称が与えられている。 SiO_2 を主成分とするガラスのグループはケイ酸塩ガラス、 $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ の場合はホウケイ酸塩ガラス、 B_2O_3 だけであればホウ酸塩ガラス、 P_2O_5 の場合はリン酸塩ガラスと呼ばれる。後述の

第1表 ガラスの成分の役割

ガラス形成成分	安定化成分	修飾成分の例	
SiO_2	Al_2O_3	Li_2O	ZnO
$\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$		Na_2O	TiO_2
B_2O_3		K_2O	Fe_2O_3
P_2O_5		MgO	V_2O_5
		CaO	CeO_2

放射性廃液固化ガラスはホウケイ酸塩ガラスである。修飾成分はそれ自身はガラスにならないが、形成成分に加えられて熔融温度を下げ、ガラスを作り易くする。

III ガラスの製造

ガラスは原料混合物を千数百度に加熱して均質なガラス融液とし、これを冷却固化させてつくる。第6図のタンク窯は板ガラスの溶融に用いられている。横形で一方の端から原料を投入し、溶融均質化された融液を他端から取りだし成形して製品とする。これにたいして、わが国で開発されている放射性廃液のガラス固化用炉¹⁾は縦形で、上部から原料（廃液とガラス）を投入し、下部から融液を流し出してキャニスターに注入する。タンク窯では重油を燃料とするが、ガラス固化炉では融液に電流を流し、ジュール熱でガラスを溶融する。

IV ガラスの応用：放射性廃液のガラス固化

固化材料としてガラスが選ばれた理由、ガラス固化の問題点を検討する。

1. 放射性廃液の固化技術

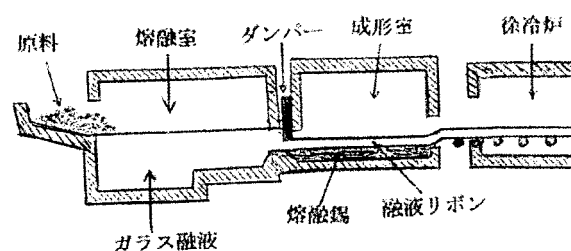
地中への埋入処分をするために放射性廃液を固化することが必要であるが、そのための技術として、(1) セメント封入、(2) 結晶化ガラス固化、(3) シリカエアロゲル焼結、(4) ガラス固化などが知られている。(1) のセメントには気孔があり、気孔を通して空気や水分が入り出し、廃液成分の溶出がおこり、危険である。細孔のない緻密質の優れたセメントもつくられているが、廃液成分が加わると気孔が生じる。(2) のシンロック（合成岩石）などの結晶化ガラスはガラスを再加熱してつくる。結晶そのものの耐水性や耐酸性はガラスより大きい。しかし、結晶化ガラスは多結晶体であるため、粒界が多量に存在し、そこに、結晶構造中に取り込まれないモリブデン酸ソーダや硫酸ソーダなどのイエローフェイズを構成する成分が集まるので容易に水に溶けだす²⁾。シリカエアロゲル³⁾は微粒子がつながった網目構造を有し、その気孔は98体積%に達する。これを廃液中に浸して液を吸収させ、乾燥後加熱して焼結固化する。この方法は検討に値するが、エアロゲルをつくるのに超臨界乾燥を必要とし、廃液を吸収させるのに長時間かかるという難点がある。(4) のガラス固化では廃液とガラスを同時に加熱して均一ガラスとするので、耐水性、耐酸性を高める組成設計をすることにより優れた固化技術となる。

2. ガラス固化の問題点

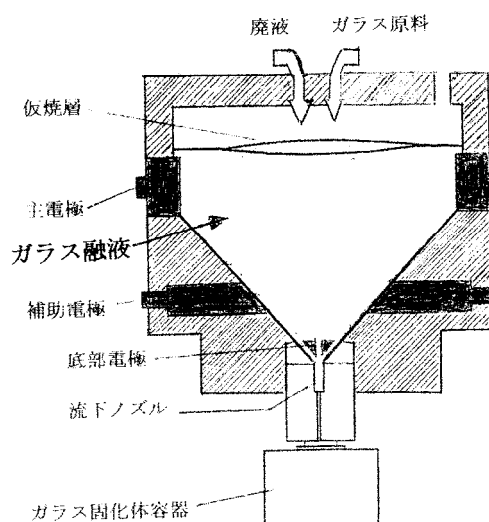
わが国で開発されている高レベル放射性廃液固化ガラスの代表的な組成⁴⁾は重量%で SiO_2 46.6, B_2O_3 14.2, Al_2O_3 5.0, Li_2O 3.0, CaO 3.0, ZnO 3.0, Na_2O 10.0, 廃液に含まれる核分裂生成物 10.1, その他の酸化物 5.1 の

ホウケイ酸ガラスである。ただし、現在では廃液に含まれ

(a) 板ガラス溶融用タンク窯



(b) 放射性廃液ガラス固化炉



第6図 ガラス溶融炉の例。(a) 板ガラス用（横形：長さ 20~30m, 幅 5~10m), (b) 放射性廃液固化用（縦形：高さ、径約 2m)

ている酸化物などの割合は 20~25%である。

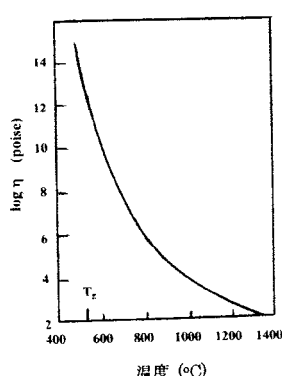
ガラス固化炉（第6図(b)参照）の操業では、廃液とガラス原料のビーズを炉の上部から投入する。この両者は混ざり合ってガラス融液の表面で、水分が蒸発し、焼結がおこって空隙の多い仮焼層が生成する。この仮焼層はガラス融液表面に広がってその上の空気層の温度が過度に高くなるのを防ぎながら下部の熔融層に溶け込んでガラス化する。熔融ガラスの温度は電極間の熔融ガラス中を流れる電流のジュール熱で $1000^{\circ}\text{C} \sim 1150^{\circ}\text{C}$ に保たれ、ガラスの均質化が進む。底部の熔融ガラスの温度はやや低くする。熔融ガラスは流下ノズルを通してキャニスターと呼ばれる保存用容器に流下し、固化する。

ガラス固化に際して問題となる成分に廃液中にあってガラスの均一な溶解を妨げるイエローフェイズがある。これを抑制するために硫酸ソーダのガラス中への溶解を促進するバナジウムをガラスに加えるなどの工夫がなされている⁵⁾。

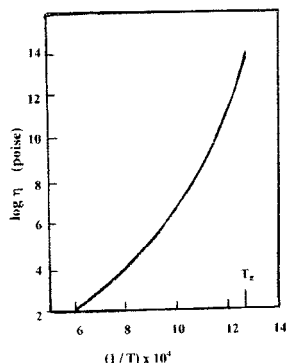
このほかに、核分裂生成物の Ru などの白金族元素が問題をひきおこす⁶⁾。白金族元素はほとんどガラスに溶解せず粒子としてガラス融液中に分散し、融液の粘度や電気伝導度に複雑な影響を及ぼす。

3. ガラス融液の粘度と白金族元素

板ガラスや瓶ガラスなどの汎用ガラスは普通、粒子状物質を含んでいないソーダ石灰シリカガラスである。その粘度の温度変化を第7および8図に示す。廃液の固化に使われるホウケイ酸ガラスのビーズの粘度も似た温度変化を示す。ガラス固化時の融液には白金族の粒子、主として RuO₂ 粒子が含まれているが、この粒子はガラスの粘度を増大させる。



第7図 ソーダ石灰シリカガラスの粘度の温度変化



第8図 ソーダ石灰シリカガラスの粘度の $\log \eta \sim 1/T$ プロット。直線にならないことに注意。

一方、RuO₂ の密度は7でガラスマトリックスの密度(約2.5)よりはるかに大きい。ため粒子はストークスの式に従って沈下する傾向を有している。そのため、高温のガラス融液中で粒子は平均として下方に多く分布し、したがって流下ノズルに近いところにある融液の粘度は位置と時間によって微妙に変化する。そのため、炉の操作には緻密な温度調整を行う必要がある。

4. ガラスおよびガラス融液の電気伝導

酸化物ガラスの電気伝導は通常1価イオンによるイオン伝導である。イオン伝導はガラス状態の低温(200~300°C)から融液状態の高温(たとえば1200°C)までアレニウスの式

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/RT)$$

で表わされる。E_aは電気伝導(イオン伝導)の活性化エネルギーである。すなわち、 $\log \sigma \sim 1/T$ 関係はほぼ直線で表わされる。放射性廃液のガラス固化に使われるホウケイ酸ガラスビーズも同様にイオン伝導を示す。

これにたいし、廃液とビーズが固化炉中で混合されてできたガラスには廃液中にあった白金族元素のルテニウム

が RuO₂ 粒子として分散している。この粒子は金属伝導体であるから、熔融ガラスはイオン伝導体のマトリックスと電子伝導体の分散粒子の複合体である。この系の電気伝導の機構は、RuO₂ の含有量によって変化する⁷⁾。RuO₂ 含有量が高くなると、パーコレーション伝導が起こることがある⁸⁾ので、十分な管理が必要である

V. まとめ

ガラスは、決まった規則正しい原子配列を持たない液体がガラス転移温度でそのまま固まってできた固体である。原子配列が不規則であるので、配列変化の余地が多く、そのため多くの化学組成の酸化物がガラスになり、また、結晶に比べて多量の酸化物を溶解し、ガラスとして一体化する。

また、高温から冷却するとき低粘度から高粘度になるまで連続的かつ急激に粘度が増大するので、これを利用して自由に成形し、あるいは容器に注ぎ込むことができる。

これらの特徴に基づいて、1960年代から放射性廃棄物の封入・固化のためにガラス固化が提案され、実行されつつある。本解説ではガラス固化に応用するために必要なガラスの性質、とくに粘度と電気伝導度についての研究を紹介した。高レベル放射性廃液のガラス固化についての理解の助けになれば幸いである。

参考文献

1. “再処理施設高レベル廃液ガラス流下停止について(経過報告その2) [公開版] 平成20年9月12日、日本原燃株式会社。
2. 松下和正、作花済夫、三重大学環境科学研究紀要、5号、207-218頁。
3. T.Woignier, J.Reynes, J.Phalippou and J.L. Dussossoy, J.Sol-Gel Sci.Tech., 19, 833-837 (2000).
4. 佐々木憲明、ガラスハンドブック、朝倉(1999)661-664頁。
5. D.Manara, A.Grandjean, O.Pinot, J.L.Dussossoy, and D.R.Neuville, J.Non-Cryst.Solids, 353, 12-23 (2007).
6. W.Gruenewald, G.Roth, W.Tobbie, K.Weiss, and S. Weisenburger, Glass Tech: Eur.J.Glass Sci.Technol. A, 49, 266-278 (2008).
7. C.Simonnet, and A.Grandjean, J.Non-Cryst.Solids, 351, 1611-1618 (2005).
8. R.Pfleiger, M.Malki, Y.Guari, J.Larionova and A.Grandjean, J.Am.Ceram.Soc., 92, 1560-1566 (2009)

