

JAERI-M

8574

高レベル廃棄物ガラス固化における
金属製溶融炉内の遊離金属の生成

1979年11月

岡本 雅道^{*}・妹尾 宗明・田代 晋吾・馬場 恒孝
三田村久吉・荒木 邦夫・天野 恕

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

高レベル廃棄物ガラス固化における金属製溶融炉内の遊離金属の生成

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

岡本 雅道^{*}・妹尾 宗明・田代 晋吾・馬場 恒孝
三田村久吉・荒木 邦夫・天野 恕

(1 9 7 9 年 1 0 月 2 5 日受理)

ガラス固化試験装置にクロムを主成分とする金属製溶融炉を採用し、1200℃～1300℃の温度域で約150時間、76回に及ぶホウケイ酸ガラスの作製試験を行ない、本報告では、フリーズバルブの上部に認められた遊離金属の生成機構について論じた。

遊離金属の組織観察および組成分析により、次の結果を得た。遊離金属は、溶融炉内壁において、炉材成分であるクロムによって還元された廃棄物中の元素、モリブデンおよび鉄と炉材との反応により生成したものであり、種々の組織の集合体である。各組織の組成は、Fe-Cr-Mo三元係状態図において、炉材組成から低融点領域（およそ20%Cr 55%Fe 25%Mo）に向う線上に位置しており、こうした反応により生成した遊離金属が溶融炉内壁に沿って沈降し、フリーズバルブの上部に堆積凝固したものと考える。

* 外来研究員：株式会社 日本製鋼所

Formation of Isolated Metal in a Metallic Melter
for Vitrification of High-Level Waste

Masamichi OKAMOTO*, Muneaki SENOO, Shingo TASHIRO,
Tsunetaka BANBA, Hisayoshi MITAMURA, Kunio ARAKI
and Hiroshi AMANO

Division of Environmental Safety Research, Tokai Research
Establishment, JAERI

(Received October 25, 1979)

A metallic melter made of chromium-based alloy used in the HLW vitrification testing apparatus, which had been in service for a total of about 150 hours at 1200°C and 1300°C, was examined to evaluate its durability.

The reaction mechanism for the isolated metal found at a freeze valve is described, along with the results of microscope structure observation and of isolated waste components determination.

The isolated metal formed from the redox reaction between chromium in the melter and molybdenum / iron in the glass. It consisted of several different structures. These respective compositions lay on a line toward a low melting region in the phase diagram of Fe - Cr - Mo ternary alloy system.

The isolated metal formed by the reaction on the melter wall solidified at the freeze valve.

Keywords; Metallic Melter, Chromium-based Ally, Isolated Metal, Redox Reaction, Melting Point, Phase Diagram, Vitrification, Durability, High-Level Waste, Formation Mechanism.

* On Leave From Japan Steel Works,LTD

目 次

1. 緒 言	1
2. 供試材及び実験方法	1
2.1 供 試 材	1
2.2 実 験 方 法	2
(1) 試料採取法	2
(2) 組織観察法	2
(3) 遊離金属の加熱試験法	2
(4) 組成分析法	2
(5) ガラスの元素分析法	2
3. 結果及び考察	3
3.1 組織観察	3
3.2 遊離金属の加熱試験	3
3.3 組成分析	4
3.4 ガラスの元素分析	4
4. 結 言	5
謝 辞	5
引用文献	6

C o n t e n t s

1. Introduction	1
2. Material and Experimental Procedures	1
2.1 Material	1
2.2 Experimental Procedures	2
(1) Specimen Preparations	2
(2) Metallographic Examination	2
(3) Heating Test for Isolated Metal	2
(4) Chemical Analysis for Isolated Metal	2
(5) Chemical Analysis for HLW Glass Product	2
3. Results and Discussion	3
3.1 Metallographic examination	3
3.2 Heating Test for Isolated Metal	3
3.3 Chemical Analysis for Isolated Metal	4
3.4 Chemical Analysis for HLW Glass Product	4
4. Conclusion	5
Acknowledgments	5
References	6

1. 緒 言

高レベル放射性廃棄物を安全に処理処分するためには固化処理の必要があり、廃棄物固化体としては現在ホウケイ酸ガラス固化体がもっとも有力視されている⁽¹⁾。

ホウケイ酸ガラスにより良質のガラス固化体を製造するには1200°C前後の高温域に加熱溶融する必要があり、このための溶融炉の開発がガラス固化技術開発の重要な項目のひとつとなっている。

現在諸外国において使用されている溶融炉としては、フランス、イギリスを中心に開発された金属製溶融炉とアメリカ、西ドイツで開発が進んでいるセラミックス製溶融炉の2つの型式がある⁽²⁾。

原研においては、昭和50年5月に設置したガラス固化試験装置⁽³⁾にて、誘導加熱方式と組み合わせた金属製溶融炉を採用し種々のガラス固化体作製に供した。

本報告においては、高レベル廃棄物のガラス溶融に長時間使用した金属製溶融炉の使用実績について述べ、次いで解体された溶融炉について内部を調べ、見出されたフリーズバルブ上部の遊離金属に関する組織観察及び分析を行い、ガラスと金属の相互作用について論じた。

2. 供試材及び実験方法

2.1 供 試 材

誘導加熱方式により加熱された本溶融炉はKRIMAX®と呼ばれるCr基耐熱合金による鋳造品である。その化学成分及び形状をTable 1, Fig. 1に示す。

ガラス固化した模擬廃棄物組成をTable 2に示す。表中、W-1～W-3, W-5～W-6はカルスルーエの組成を基本としたものであり、W-4は動燃廃棄物を模擬したものである。ガラス固化素材の成分比をTable 3に示す。ゼオライトまたはシリカを主成分とし、これにナトリウム、ボロン等を添加したホウケイ酸ガラス組成である。

交換に至るまでの溶融炉の使用実績をTable 4に示す。熱的履歴としては1200～1300°Cの温度域で約150時間、試験回数にして76回の加熱冷却が行われた。

なお、これまでの実験でガラス中に遊離金属が認められたのが2例あり、その1つはRun No. 33(1300°C加熱)であって、金属球(MP-1)の直径は約10mmであった。また、Run No. 73(1200°C加熱)においても直径約10mmの金属球(MP-2)数個が認められた。

1. 緒 言

高レベル放射性廃棄物を安全に処理処分するためには固化処理の必要があり、廃棄物固化体としては現在ホウケイ酸ガラス固化体がもっとも有力視されている⁽¹⁾。

ホウケイ酸ガラスにより良質のガラス固化体を製造するには1200°C前後の高温域に加熱溶融する必要があり、このための溶融炉の開発がガラス固化技術開発の重要な項目のひとつとなっている。

現在諸外国において使用されている溶融炉としては、フランス、イギリスを中心に開発された金属製溶融炉とアメリカ、西ドイツで開発が進んでいるセラミックス製溶融炉の2つの型式がある⁽²⁾。

原研においては、昭和50年5月に設置したガラス固化試験装置⁽³⁾に、誘導加熱方式と組み合わせた金属製溶融炉を採用し種々のガラス固化体作製に供した。

本報告においては、高レベル廃棄物のガラス溶融に長時間使用した金属製溶融炉の使用実績について述べ、次いで解体された溶融炉について内部を調べ、見出されたフリーズバルブ上部の遊離金属に関する組織観察及び分析を行い、ガラスと金属の相互作用について論じた。

2. 供試材及び実験方法

2.1 供 試 材

誘導加熱方式により加熱された本溶融炉はKRAMAX®と呼ばれるCr基耐熱合金による鋳造品である。その化学成分及び形状をTable 1, Fig. 1に示す。

ガラス固化した模擬廃棄物組成をTable 2に示す。表中、W-1～W-3, W-5～W-6はカルスルーエの組成を基本としたものであり、W-4は動燃廃棄物を模擬したものである。ガラス固化素材の成分比をTable 3に示す。ゼオライトまたはシリカを主成分とし、これにナトリウム、ボロン等を添加したホウケイ酸ガラス組成である。

交換に至るまでの溶融炉の使用実績をTable 4に示す。熱的履歴としては1200～1300°Cの温度域で約150時間、試験回数にして76回の加熱冷却が行われた。

なお、これまでの実験でガラス中に遊離金属が認められたのが2例あり、その1つはRun No. 33(1300°C加熱)であって、金属球(MP-1)の直径は約10mmであった。また、Run No. 73(1200°C加熱)においても直径約10mmの金属球(MP-2)数個が認められた。

2.2 実験方法

(1) 試料採取法

溶融炉を縦方向に2分割し、切断面の目視観察により特徴的な様相が認められた4個所から、Fig. 2に示す試料KR-1～4を採取した。

遊離金属はFig. 3に示す位置で切断しCL-1～6を得た。またCL-2及びCL-3についても同様の組織を有する2～3mm[□]の試片を4個採取した。

(2) 組織観察法

溶融炉内壁から採取したKR-1～4、遊離金属CL-1, 4, 5, 6及び遊離金属MP-1, 2を樹脂成形後、アルミナ研磨により鏡面仕上げを行い、万能透影機及び光学顕微鏡による観察を行った。

なお、遊離金属の顕鏡面はFig. 3において斜線を施した面である。

(3) 遊離金属の加熱試験法

遊離金属CL-2及びCL-3から得られた各試片は酸化を防ぐためシリカチューブ内に真空封入し、1150°C, 1175°C, 1200°C各温度に3分間加熱後急冷し、加熱前後の組織的変化を調べた。

(4) 組成分析法

遊離金属の組織観察結果に基づき、フリーズバルブに堆積した遊離金属の6つの代表的組織及びガラス固化体中に認められた遊離金属MP-1, 2について鉄、クロム、モリブデンに注目した組成分析を行った。

分析方法としては、比較的大マクロな領域の分析が可能であり、任意の形状が選べかつ試料調製が容易なR I 融光X線分析法を用いた。励起用X線源には¹⁰⁹Cd(AgK) X線源(1mCi及び10mCi)を用い、試料から放出される二次X線をSi(Li)半導体検出器により検出した。分析法の構成図をFig. 4に示す。

遊離金属CL-1, 4, 5及び遊離金属MP-1, 2についての半定量分析結果から予想される組成範囲と一致させるため5つの合金を作製し、これを標準試料として検量線を作成した。標準試料の組成をTable 5に示し、これにより得られた鉄、クロム、モリブデンの検量線をFig. 5～7に示す。

(5) ガラスの元素分析法

作製されたガラス固化体中のクロムの分析を行い、原配合との増減を調べた。

分析に供したガラスの原配合及び廃棄物中各元素のガラス中における重量比をTable 6, 7に示す。なおガラス溶融は1200°Cで2時間行った。

200mgのガラス試料を2mℓのHClO₄及び10mℓのHFで分解し、水で希釈して100mℓとした後溶液中のクロムを原子吸光法で定量した。

3. 結果及び考察

3.1 組織観察

組織観察結果を Photo. 1~7 に示す。

目視による観察で内壁の腐食がもっとも激しかった A 点高さの断面 (KR-1) を Photo. 1-a, b に示す。

炉材とガラスとの境界に、ガラスを多量に取り込んだ反応層と考えられる厚さ 0.2~0.3 mm の金属層が認められる。反応層とガラスとの界面では、混入したガラスによって反応層が小片ならびに微細粒子に分断され、ガラス中に離脱していく様子がみられる。

また反応層と接するガラス中には、炉材から溶出し、界面近傍で過飽和となったクロムが再結晶したと考えられる針状結晶が多数認められる。

Photo 1-c, d に見られるように、KR-2においても反応層の形成及びガラス中への離脱は認められるが、KR-2 の反応層は比較的炉材と似かよった組織であり、ガラスの混入量も少なくなっている。また、微細粒子状での反応層の離脱も認められない。

一方、フリーズバルブに近い KR-3 及び KR-4 では、炉材とガラスとの境界には Photo. 2-a, b にみられる如く、異なる 2, 3 の組織よりなる金属層があり、下方にいくに従い厚みを増している。また、炉材界面においてはガラスによる侵食の形跡はほとんど認められない。

Fig. 1 に示す誘導加熱用コイルの設置位置から、KR-3, 4 は KR-1, 2 と比べかなり低い温度域に当ると考えられ、KR-3, 4 にみられる金属層 (Photo-2 b, corrosion product 層) は KR-1, 2 付近で生成した遊離金属 (Photo-1 a, boundary layer) が沈積したものと推定される。

遊離金属の組織観察結果を Photo. 3~6 に示す。いずれの断面にも形態の異なる複数個の組織がみられ、各組織間の境界は比較的明瞭なものが多く、中には Photo. 5 にみられるように、境界 (矢印部) に存在するガラスあるいは空隙によって区分されているものもある。また、Photo. 4-e あるいは Photo. 6-c 等は Photo. 2 に示した KR-3, 4 の金属層のガラス相と接する部位組織と極めて類似している。

ガラス固化体中に見出された遊離金属 MP-1, 2 の組織を Photo. 7 に示す。Photo. 3~6 に示すような遊離金属の組織と比べると粒状析出物及び共晶組織は全くみられず、極めて緻密なものになっている。これが金属球として取り出されたことは、溶融時に遊離金属はガラス中を浮遊しており、そのままガラスと共に取り出されたことを示す。またその組織の緻密さは取り出し時の急冷によるものと推定される。

3.2 遊離金属の加熱試験

遊離金属の生成温度域を推定するため遊離金属を 1150, 1175, 1200 °C で加熱試験し

た結果を Photo. 8 a~c に示す。

Photo. 8-a に示すように、 1150°C 加熱で溶融による変形は認められないが、共晶組織の樹枝状部が球状に変化している。

1175°C 加熱ではじめて溶融が認められ、Photo. 8-b に示すように一次晶と考えられる一部の相を除いてはすべて消失しており、これに代わり、非常に微細なデンダライト組織がみられる。さらに、 1200°C 加熱では Photo. 8-b に示すようにほとんどデンダライト組織に変化している。

従って遊離金属の生成温度域はおよそ $1175^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ と考えられ、少なくともこの温度域において遊離金属は流動性をもつことが確認された。

3.3 組成分析

遊離金属中の元素の同定及び標準試料作成を目的とした半定量分析を行った。分析結果の一例を Fig. 8 に示す。いずれの試料からもクロム、鉄、ニッケル、タンクステン、ストロンチウム、ニオブ、モリブデンの各元素が検出された。このうち、モリブデン、ニッケル、ストロンチウムは模擬廃棄物中に含まれる元素であり、特にモリブデンは鉄、クロムと共に遊離金属の主成分になっている点は注目される。

上記の結果から、鉄、クロム、モリブデンに注目した定量分析を行った。分析結果の一例を Fig. 9 に示す。

各元素の計数及び検量線により重量パーセントに換算した値を Table. 8 に示す。

MP-1 についてはモリブデンの含有量はわずかであり（約 0.3%），クロムと鉄の含有量がほぼ 1 : 1 の割合となっている。一方、MP-2 及び CL-1~7 はおよそ 20~30% クロム、50% 鉄、10~20% モリブデンの組成比であり、鉄、クロム、モリブデンの合計で 90% 前後の値を得た。

Table 8 中の各金属の合計値をあらためて 100% に換算し、Fig. 10 に示す。D.R.F. West が求めた鉄—クロム—モリブデン 3 元系状態図⁽⁴⁾ にプロットし、液相線温度との関係をみた。遊離金属の組成を示す各点を結ぶ曲線は、交差する液相線をほぼ直角に横切っていることから、遊離金属はより低融点になるような組成変化をしていることがわかる。

また、組成変化の傾向に注目すると炉材から MP-1 までの変化においてはモリブデンの増加はほとんどなく、クロム—鉄相互の反応が示唆される。これに対して、MP-1 から MP-2 に至る組成変化では、鉄の変動が比較的少なく、クロム—モリブデン間の相互反応が主体となっている。

3.4 ガラスの元素分析

作製されたガラス固化体中のクロムについての分析結果を次表に示す。

(Wt %)		
原配合	分析値	増加量
0.09	0.29	0.20

ガラス中のクロムは、原配合に対し約3倍に増加している。ガラス中への溶出したクロムは Photo. 1-b にみられたように酸化物の形をとるものと推定される。そこで、クロムの酸化によるガラス成分との反応に関するひとつの目安として、模擬廃棄物元素の1200°Cにおける標準自由エネルギーを Table 9 に示す。⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾ クロムは、モリブデン、鉄あるいはニッケルよりも自由エネルギー変化が大きく、自らの酸化によって、これらの元素を還元する作用があることを示している。

したがって、炉材とガラス界面における合金の生成、及び生成された合金の低融点に向けての組成変化は、いずれも炉材のクロムとガラス中の鉄、モリブデンとの酸化還元反応により進行したものと考えられる。

4. 結 言

高レベル廃棄物ガラス固化試験に長期間使用する過程において、その問題点が明らかになった金属製溶融炉内の遊離金属の生成に関する種々の試験から、次の点が明らかになった。

- (1) 溶融炉内壁とガラスとの界面には反応層と考えられる金属層が存在し、ガラスとの界面において小片に分断され、ガラス中へ離脱している様子が認められた。
- (2) ガラス中へ離脱した遊離金属は内壁に沿って沈降し、低温域のフリーズバルブで堆積凝固したと推定される。
- (3) ガラス固化体中に認められた金属球は、内壁で生成した遊離金属の一部がガラス中を浮遊する間に凝集し、ガラス取出し時の急冷により凝固したものと考えられる。
- (4) フリーズバルブに認められた遊離金属は1150°C加熱で組成変化を示し、1175°C加熱では大半が溶融したことから、ガラス溶融時において、遊離金属は流動性をもつことが確認された。
- (5) 遊離金属はいずれも鉄、クロム、モリブデンを主成分とし、Fe-Cr-Mo 3元系状態図において、炉材組成から低融点領域にかけて、交差する液相線を直角に横切る線上に位置している。
- (6) 遊離金属の生成は、炉材のクロムと廃棄物中に含まれるモリブデン及び鉄との酸化還元反応によると考える。

謝 辞

本研究の遂行に当って、RI 螢光X線分析は、RI 利用開発室、試料調製及び顕微鏡観察は、燃料安全第3研究室にて実施した。装置、機器等の利用を心よくお引受け下さり、有益な御助言をいただいた富永 洋室長代理、川崎 了室長ならびに両研究室員の皆様に心から感謝致します。

(Wt %)		
原配合	分析値	増加量
0.09	0.29	0.20

ガラス中のクロムは、原配合に対し約3倍に増加している。ガラス中への溶出したクロムは Photo. 1-b にみられたように酸化物の形をとるものと推定される。そこで、クロムの酸化によるガラス成分との反応に関するひとつの目安として、模擬廃棄物元素の1200°Cにおける標準自由エネルギーを Table 9 に示す。⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾ クロムは、モリブデン、鉄あるいはニッケルよりも自由エネルギー変化が大きく、自らの酸化によって、これらの元素を還元する作用があることを示している。

したがって、炉材とガラス界面における合金の生成、及び生成された合金の低融点に向けての組成変化は、いずれも炉材のクロムとガラス中の鉄、モリブデンとの酸化還元反応により進行したものと考えられる。

4. 結 言

高レベル廃棄物ガラス固化試験に長期間使用する過程において、その問題点が明らかになった金属製溶融炉内の遊離金属の生成に関する種々の試験から、次の点が明らかになった。

- (1) 溶融炉内壁とガラスとの界面には反応層と考えられる金属層が存在し、ガラスとの界面において小片に分断され、ガラス中へ離脱している様子が認められた。
- (2) ガラス中へ離脱した遊離金属は内壁に沿って沈降し、低温域のフリーズバルブで堆積凝固したと推定される。
- (3) ガラス固化体中に認められた金属球は、内壁で生成した遊離金属の一部がガラス中を浮遊する間に凝集し、ガラス取出し時の急冷により凝固したものと考えられる。
- (4) フリーズバルブに認められた遊離金属は1150°C加熱で組成変化を示し、1175°C加熱では大半が溶融したことから、ガラス溶融時において、遊離金属は流動性をもつことが確認された。
- (5) 遊離金属はいずれも鉄、クロム、モリブデンを主成分とし、Fe-Cr-Mo 3元系状態図において、炉材組成から低融点領域にかけて、交差する液相線を直角に横切る線上に位置している。
- (6) 遊離金属の生成は、炉材のクロムと廃棄物中に含まれるモリブデン及び鉄との酸化還元反応によると考える。

謝 辞

本研究の遂行に当って、RI 螢光X線分析は、RI 利用開発室、試料調製及び顕微鏡観察は、燃料安全第3研究室にて実施した。装置、機器等の利用を心よくお引受け下さり、有益な御助言をいただいた富永 洋室長代理、川崎 了室長ならびに両研究室員の皆様に心から感謝致します。

(Wt %)		
原配合	分析値	増加量
0.09	0.29	0.20

ガラス中のクロムは、原配合に対し約3倍に増加している。ガラス中への溶出したクロムは Photo. 1-b にみられたように酸化物の形をとるものと推定される。そこで、クロムの酸化によるガラス成分との反応に関するひとつの目安として、模擬廃棄物元素の1200°Cにおける標準自由エネルギーを Table 9 に示す。クロムは、モリブデン、鉄あるいはニッケルよりも自由エネルギー変化が大きく、自らの酸化によって、これらの元素を還元する作用があることを示している。

したがって、炉材とガラス界面における合金の生成、及び生成された合金の低融点に向けての組成変化は、いずれも炉材のクロムとガラス中の鉄、モリブデンとの酸化還元反応により進行したものと考えられる。

4. 結 言

高レベル廃棄物ガラス固化試験に長期間使用する過程において、その問題点が明らかになつた金属製溶融炉内の遊離金属の生成に関する種々の試験から、次の点が明らかになった。

- (1) 溶融炉内壁とガラスとの界面には反応層と考えられる金属層が存在し、ガラスとの界面において小片に分断され、ガラス中へ離脱している様子が認められた。
- (2) ガラス中へ離脱した遊離金属は内壁に沿って沈降し、低温域のフリーズバルブで堆積凝固したと推定される。
- (3) ガラス固化体中に認められた金属球は、内壁で生成した遊離金属の一部がガラス中を浮遊する間に凝集し、ガラス取出し時の急冷により凝固したものと考えられる。
- (4) フリーズバルブに認められた遊離金属は1150°C加熱で組成変化を示し、1175°C加熱では大半が溶融したことから、ガラス溶融時において、遊離金属は流動性をもつことが確認された。
- (5) 遊離金属はいずれも鉄、クロム、モリブデンを主成分とし、Fe-Cr-Mo 3元系状態図において、炉材組成から低融点領域にかけて、交差する液相線を直角に横切る線上に位置している。
- (6) 遊離金属の生成は、炉材のクロムと廃棄物中に含まれるモリブデン及び鉄との酸化還元反応によると考える。

謝 辞

本研究の遂行に当って、R I 螢光X線分析は、R I 利用開発室、試料調製及び顕微鏡観察は、燃料安全第3研究室にて実施した。装置、機器等の利用を心よくお引受け下さり、有益な御助言をいただいた富永 洋室長代理、川崎 了室長ならびに両研究室員の皆様に心から感謝致します。

また、分析標準試料を御提供下さいました(株)日本製鋼所室蘭製作所鈴木是明研究部長ならびに小沢幸男研究員に深く感謝いたします。KRIMAXに関する資料を提供下さいました栗本鉄工所松本正義氏に厚く御礼申し上げます。

引用文献

- (1) INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY; "Characteristics of solidified high-level waste products." Technical reports series No.187, IAEA, Vienna (1977).
- (2) INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY; "Techniques for the solidification of High-Level wastes." Technical reports series No.176, IAEA, Vienna (1977).
- (3) 投稿予定, 田代, 馬場, 三田村
- (4) D.R.F. West; Cobalt, 51 (1971) 77
- (5) J.F. Elliott, M. Gleiser; Thermochemistry for Steelmaking, 1 (1960), Addison-Wesley
- (6) F.D. Richardson and J.H.E. Jeffes; J.I.S.I., 160, 261 (1948)
- (7) L.S. Darken, R.W. Gurry; Physical Chemistry of Metals McGraw Hill, New York, (1953)
- (8) Kubaschewski, Evans; Metallurgical Thermochemistry, Third Edition, Pergamon, London, (1958)

また、分析標準試料を御提供下さいました(株)日本製鋼所室蘭製作所鈴木是明研究部長ならびに小沢幸男研究員に深く感謝いたします。KRIMAXに関する資料を提供下さいました栗本鉄工所松本正義氏に厚く御礼申し上げます。

引用文献

- (1) INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY; "Characteristics of solidified high-level waste products." Technical reports series No.187, IAEA, Vienna (1977).
- (2) INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY; "Techniques for the solidification of High-Level wastes." Technical reports series No.176, IAEA, Vienna (1977).
- (3) 投稿予定, 田代, 馬場, 三田村
- (4) D.R.F. West; Cobalt, 51 (1971) 77
- (5) J.F. Elliott, M. Gleiser; Thermochemistry for Steelmaking, 1 (1960), Addison-Wesley
- (6) F.D. Richardson and J.H.E. Jeffes; J.I.S.I., 160, 261 (1948)
- (7) L.S. Darken, R.W. Gurry; Physical Chemistry of Metals McGraw Hill, New York, (1953)
- (8) Kubaschewski, Evans; Metallurgical Thermochemistry, Third Edition, Pergamon, London, (1958)

Table 1 Chemical composition of the melter (wt.%)

Material	Cr	Fe	W	Si	Mn	Nb
KRIMAX*	59.3	33.7	5.35	0.95	0.54	0.16

* ; Information from Krimoto IRON WORKS, LTD

Table 2 Recipe of simulated high-level wastes

Oxide	W-1	W-2	W-3	W-4	W-5	W-6
Na ₂ O	16.3	17.4	15.5	33.7	14.9	16.1
K ₂ O	0.6	0.6			0.5	4.8
CaO	23.6	21.5	11.6		11.4	12.3
Rb ₂ O				0.7		
Cs ₂ O			11.8	5.3	11.6	
SrO	4.5	4.0	4.1	1.8	4.1	4.4
BaO	5.1	4.7	4.8	3.7	4.8	5.1
Y ₂ O ₃				1.1		
La ₂ O ₃				2.9		
Ce ₂ O ₃				4.8		
Nd ₂ O ₃				13.4		
ZrO ₂				6.9		
MoO ₃	17.8	16.1	16.4	11.8	16.1	17.5
MnO ₃	2.1	2.4	2.9		2.4	2.6
Fe ₂ O ₃	11.0	15.6	15.7	6.7	15.5	16.8
CoO	1.1	1.0	1.0	0.5	1.0	1.1
NiO	1.8	2.1	2.1	2.4	2.1	2.2
Te ₂ O	1.9	1.8	1.8	1.3	1.8	1.9
Cr ₂ O ₃	3.1	2.9	1.9	0.6	2.9	3.1
TiO ₂	11.1	10.1	10.3		11.2	12.1

Table 3 Recipe of boro-silicate glass

Component	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6
Zeolite	46.8	46.0		43.3	47.1	51.3
Na ₂ O	16.4	16.2	8.6	24.0	16.6	9.1
B ₂ O ₃	12.3	12.1	10.5	11.3	12.2	13.3
CaO	5.3	5.2	4.8	4.9	5.3	5.8
SiO ₂			30.7			
Al ₂ O ₃						
ZnO			19.2			
Fe ₂ O ₃			4.7			
FPoxide	19.1	20.5	21.4	16.5	18.8	20.4
Component	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11	M-12
Zeolite						
Na ₂ O	14.4	17.4	16.5	16.2	17.0	15.5
B ₂ O ₃	14.4	7.0	16.6	16.2	17.0	15.5
CaO						
SiO ₂	47.9	52.3	55.2	53.8	56.7	51.6
Al ₂ O ₃				6.4	4.3	
ZnO						
Fe ₂ O ₃	13.3	13.3	6.7			10.0
FPoxide	10.0	10.0	5.0	7.5	5.0	7.5
Component	M-13	M-14	M-15	M-16	M-17	M-18
Zeolite	47.0	48.0	46.4	45.4	48.1	46.5
Na ₂ O	16.0	14.4	16.0	15.0	16.0	15.0
B ₂ O ₃	12.0	10.0	11.0	10.0	10.9	10.0
CaO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
SiO ₂						
Al ₂ O ₃		3.8	1.6	4.6		3.5
ZnO						
Fe ₂ O ₃						
FPoxide	20.0	18.8	20.0	20.0	20.0	20.0
Component	M-19	M-20	M-21			
Zeolite	47.0	37.0	27.0			
Na ₂ O	16.5	16.5	16.5			
B ₂ O ₃	12.4	12.4	12.4			
CaO	5.3	5.3	5.3			
SiO ₂						
Al ₂ O ₃						
ZnO						
Fe ₂ O ₃						
Si		10.0	20.0			
FPoxide	18.9	18.9	18.9			

Table 4 Operation record of the melter

Run No.	Melting Temp. (°C)	Simulated Waste	Glass Forming Material	Sample Weight (g)	Note	Run No.	Melting Temp. (°C)	Simulated Waste	Glass Forming Material	Sample Weight (g)	Note
1	1200	3.4				45	1200	1.9		2310	
2	1200	2.1				46	1200	2.5		510	
3	1200	0.3				47	1200	2.5		600	
4	1200	1.3	*1			48	1200	2.6			
5	1200	1.5	*2			49	1200	1.6		2800	
6	1200	2.5	*2			50	1200	2.0			
7	1200	2.4	*3			51	1200	2.5		585	
8	1200	0.2				52	1200	2.7		513.3	
9	1200	2.3	M-1			53	1200	3.3		2820	
10	1200	0.3				54	1200	3.4		2800	
11	1200	2.1				55	1200	2.5		620.2	
12	1200	0.3				56	1200	2.8			
13	1200	2.4				57	1200	2.4			
14	1200	0.2				58	1250	1.7		2180	
15	1200	2.4				59	1200	2.2		723	
16	1200	3.4				60	1200	2.3		729.7	
17	1200	1.3				61	1200	2.2		762.2	
18	1150	1.0				62	1200	2.3		723.3	
19	1200	1.3				63	1200	2.2		703.4	
20	1200	2.1				64	1250	2.6		2480	
21	1200	0.5				65	1200	2.2			
22	1200	1.7				66	1300	2.0			
23	1200	1.3				67	1200	2.7		W-5	
24	1200	1.1				68	1200	2.0		M-19	
25	1200	1.4				69	1200	2.3			
26	1200	3.2				70	1200	2.1		W-5	
27						71	1200	0.3		M-20	
28	1200	2.2				72	1200	1.0		W-6	
29	1200	3.5				73	1200	2.3		M-20	
30	1200	2.7				74	1200	2.2		M-21	
31	1200	5.2				75	1200	1.3		M-19	
32	1250	2.4				76	1200	3.4		1327.6	
33	1300	1.3								828	
34	1200	0.8									
35	1200	2.3									
36	1250	2.5									
37	1300	2.3									
38	1200	2.3									
39	1250	2.3									
40	1300	2.3									
41	1250	2.3									
42	1200	2.5									
43	1200	1.3									
44	1300	0.5									

*1 : SiO₂(54.6), SiO₂(54.6), Na₂O(15.4), B₂O₃(5.7), CaO(24.3)
 *2 : SiO₂(51.3), Na₂O(20.4), B₂O₃(13.0), TiO₂(9.3)
 *3 : Al₂O₃(2.4), CaO(3.6)
 *4 : Zeolite(50.2), Na₂O(17.6), B₂O₃(13.2), CaO(5.7)
 *5 : SiO₂(62.5), Na₂O(18.8), B₂O₃(18.7)
 (wt.%)

trouble[†]; trouble with the heating device

Table 5 Chemical composition of standard alloy for X-ray fluorescence analysis (wt. %)

Sample	Cr	Fe	Ni	W	Nb	Mo
No. 1	59.9	33.0	<.01	4.68	0.35	0.24
No. 2	50.6	38.2	0.90	4.98	0.31	3.64
No. 3	41.8	42.2	1.76	4.68	0.50	7.00
No. 4	30.6	48.8	2.67	4.86	0.34	10.7
No. 5	20.6	53.9	3.64	4.76	0.29	14.1

Table 6 Recipe of boro-silicate glass

Components	wt.%
Zeolite	47
Na ₂ O	16
B ₂ O ₃	12
CaO	5
Waste	20

Table 7 Weight percentage of waste component metal in the glass

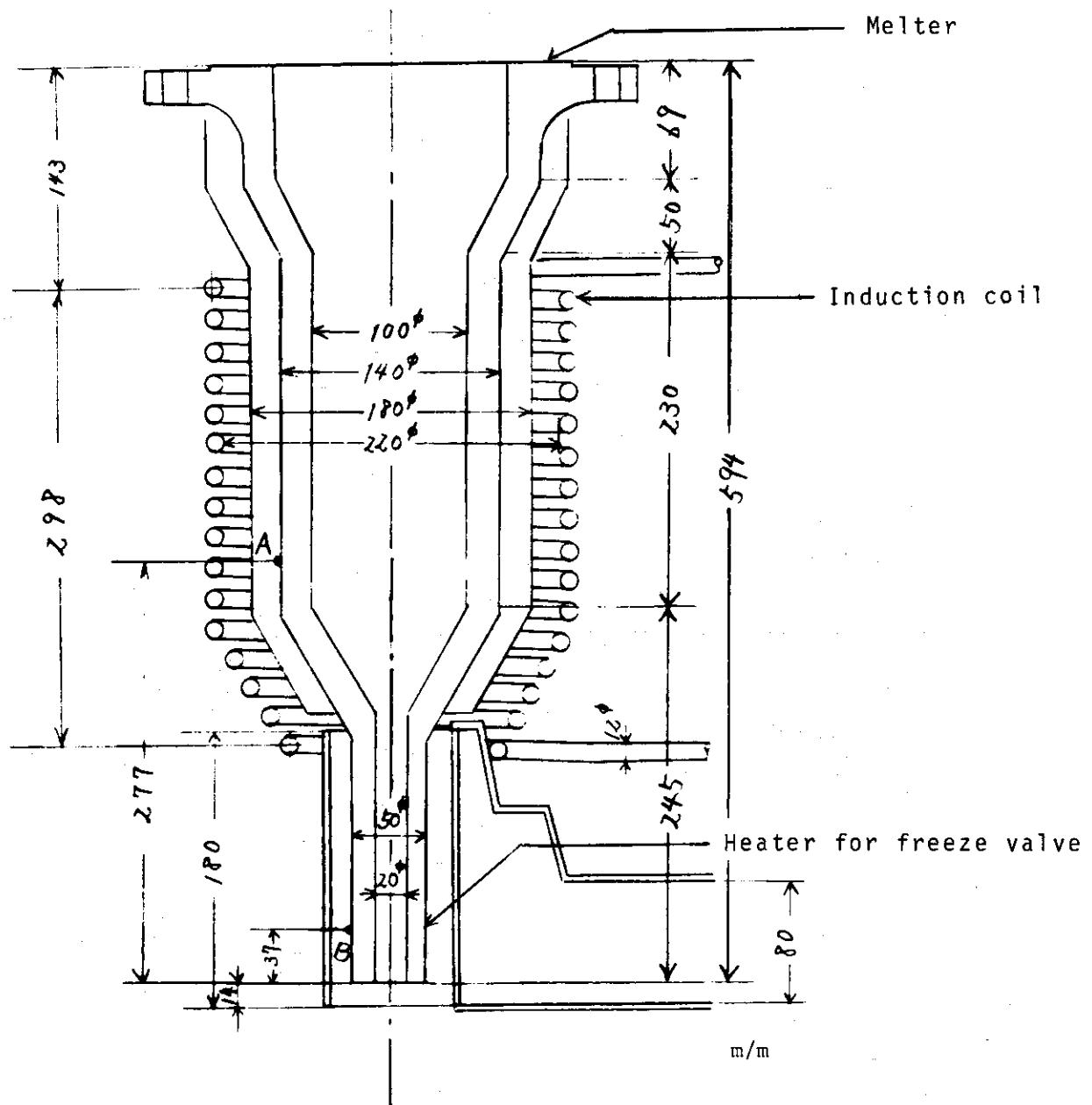
Elements	wt.%
Na	4.29
K	0.06
Cs	1.04
Sr	0.32
Ba	0.70
Mixed rare earth elements	4.28
Zr	1.41
Mo	1.64
Fe	1.09
Co	0.08
Ni	0.39
Te	0.22
Cr	0.09

Table 8 Composition of the isolated metal

Sample	Cr	Fe	Mo	Total
MP-1	45.5	43.6	0.3	89.4
CL-6-b	30.0	49.6	11.3	90.9
CL-6-e	27.0	50.2	11.4	88.6
CL-1-c	25.0	50.1	12.8	87.9
CL-6-d	24.4	51.6	15.7	91.7
CL-5-c	22.2	52.0	18.8	93.0
CL-5-b	25.3	50.8	20.6	96.7
MP-2	22.5	51.5	20.9	94.9

Table 9 Gibbs' free energy of the metal elements
in the waste and the melter

Reaction				ΔG (Kcal) at 1200°C
4Fe ₃ O ₄	+	O ₂	=	6Fe ₂ O ₃
2Ni	+	O ₂	=	2NiO
2/3 Mo	+	O ₂	=	2/3 MoO ₃
2Co	+	O ₂	=	2CoO
6FeO	+	O ₂	=	2Fe ₃ O ₄
W	+	O ₂	=	WO ₂
2Fe	+	O ₂	=	2FeO
Mo	+	O ₂	=	MoO ₂
4/3 Cr	+	O ₂	=	2/3 Cr ₂ O ₃
4/5 Nb	+	O ₂	=	2/5 Nb ₂ O ₅
2Mn	+	O ₂	=	2MnO
Si	+	O ₂	=	SiO ₂
4/3 B	+	O ₂	=	2/3 B ₂ O ₃
Ti	+	O ₂	=	TiO ₂
2Sr	+	O ₂	=	2SrO
2Ca	+	O ₂	=	2CaO



A,B : Contact points of PR thermocouples

Fig. 1 Dimensions of the melter

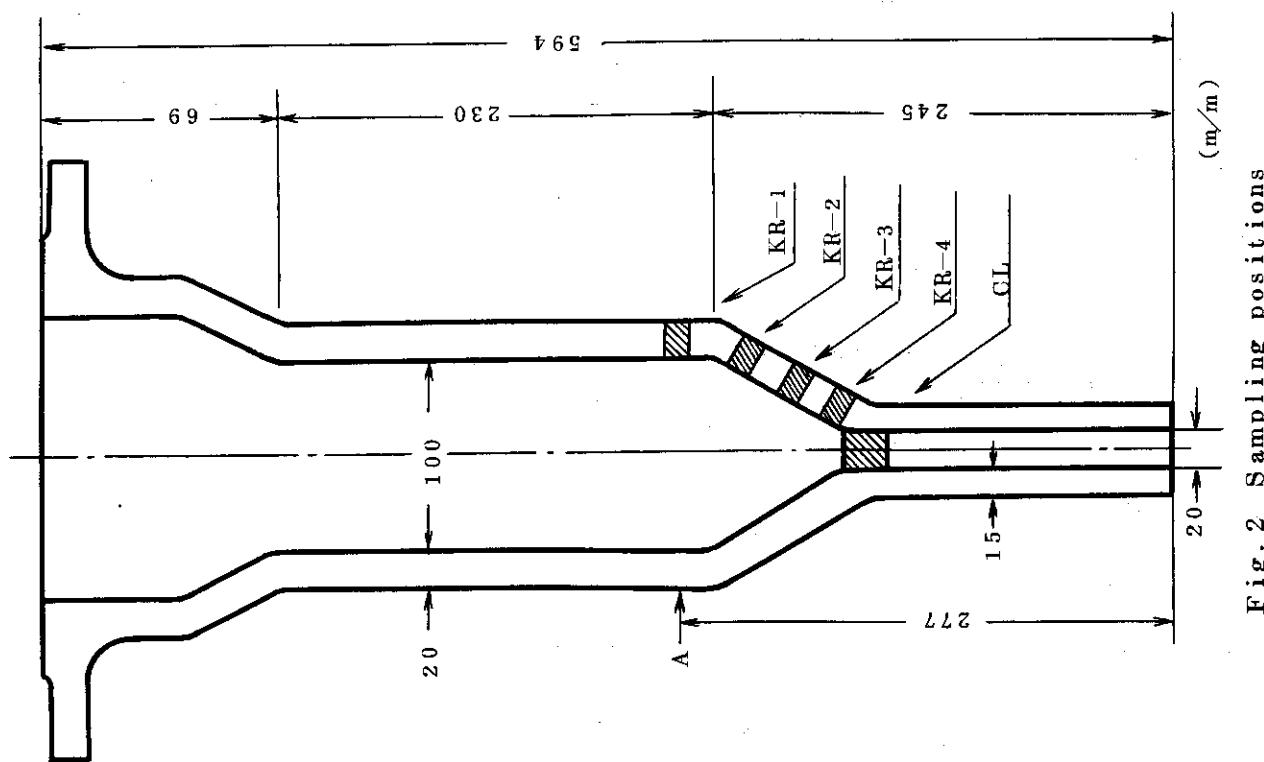


Fig. 2 Sampling positions

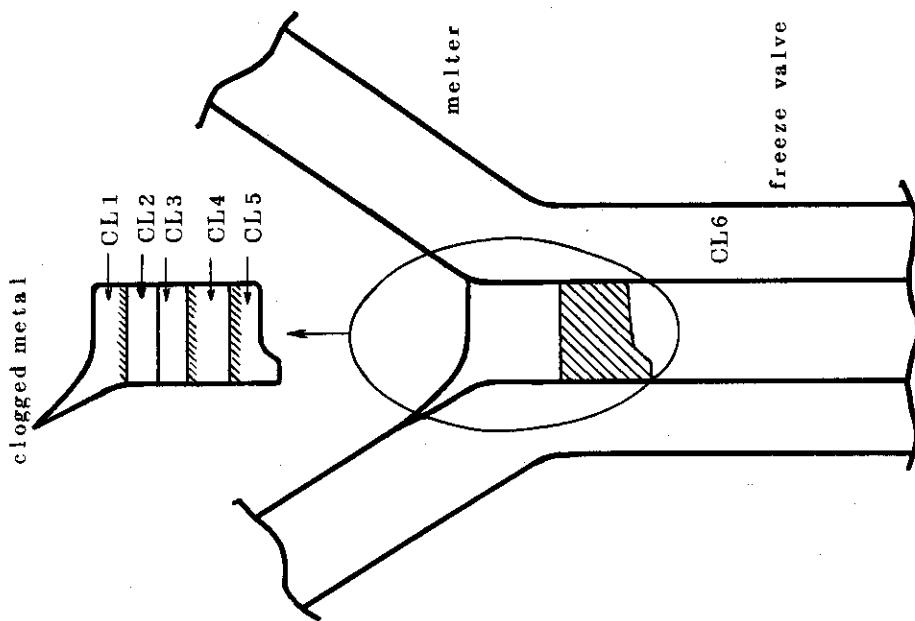


Fig. 3 Schematic view of clogged metal and numbering for each cutted piece.

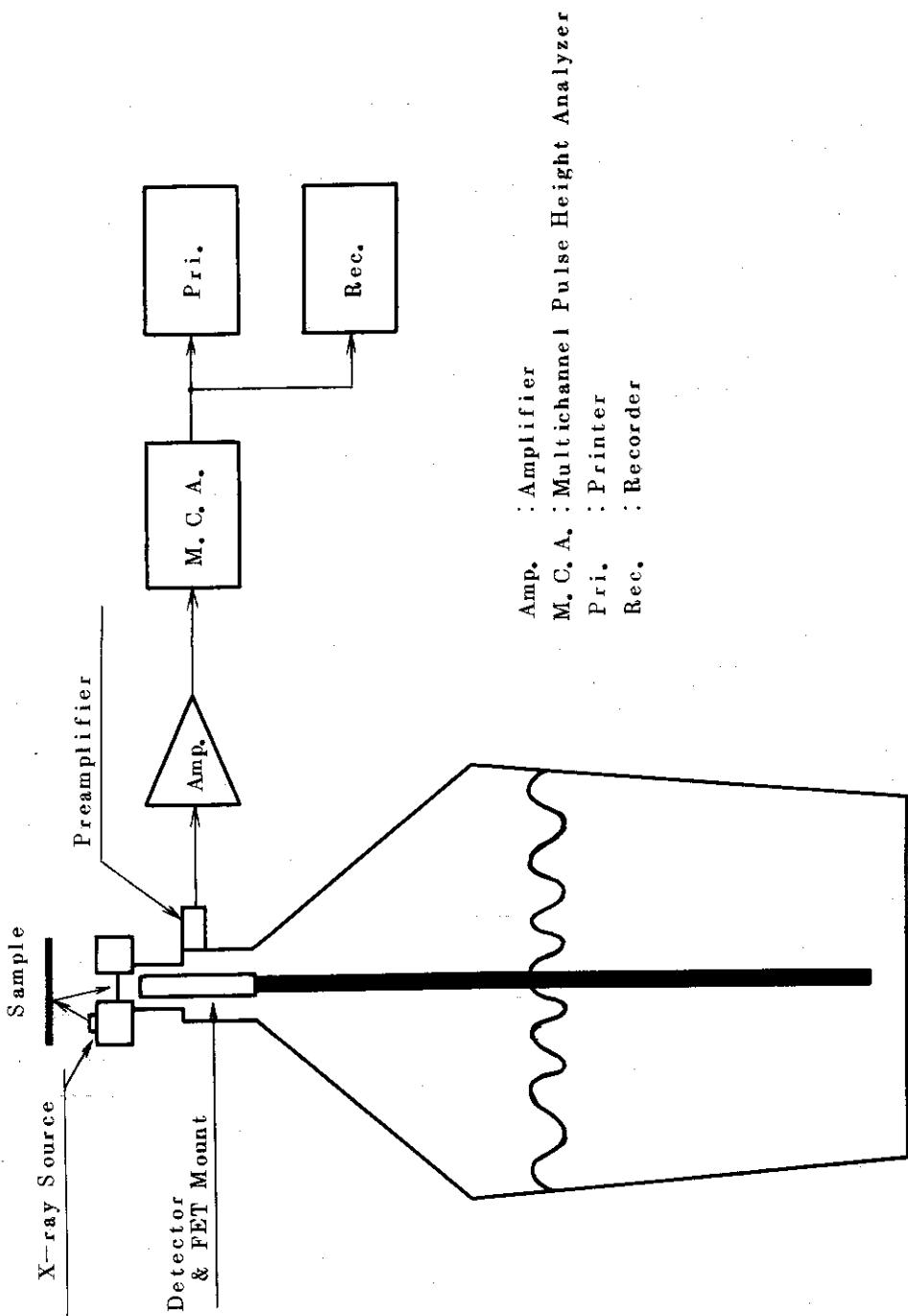


Fig. 4 Block diagram of an energy dispersive X-ray fluorescence analyzer.

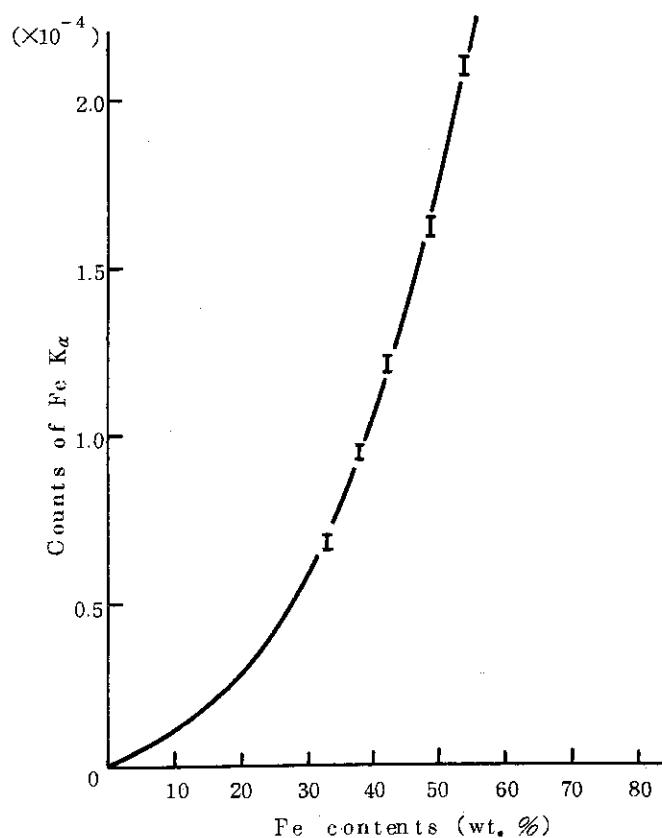


Fig. 5 Calibration curve of iron.

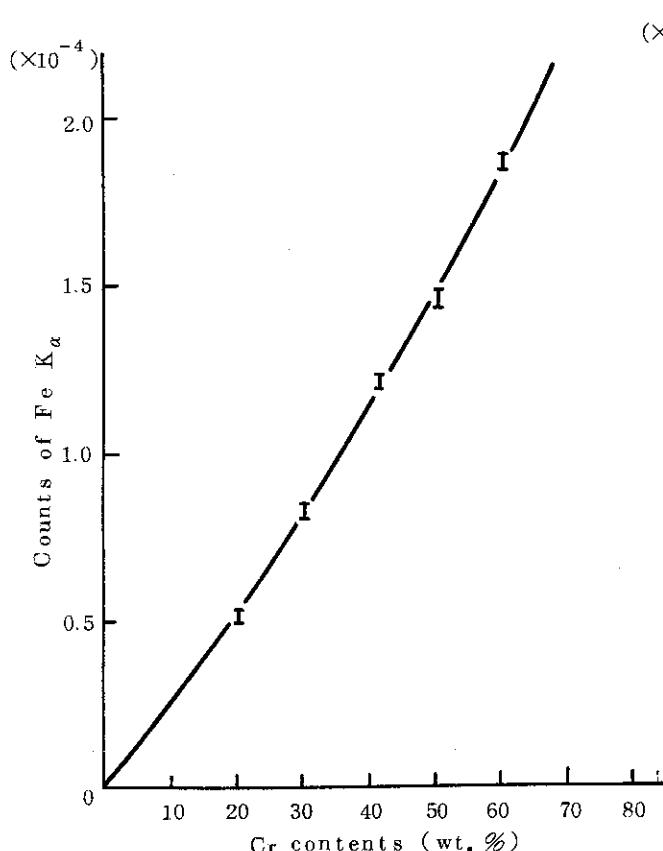


Fig. 6 Calibration curve of chromium.

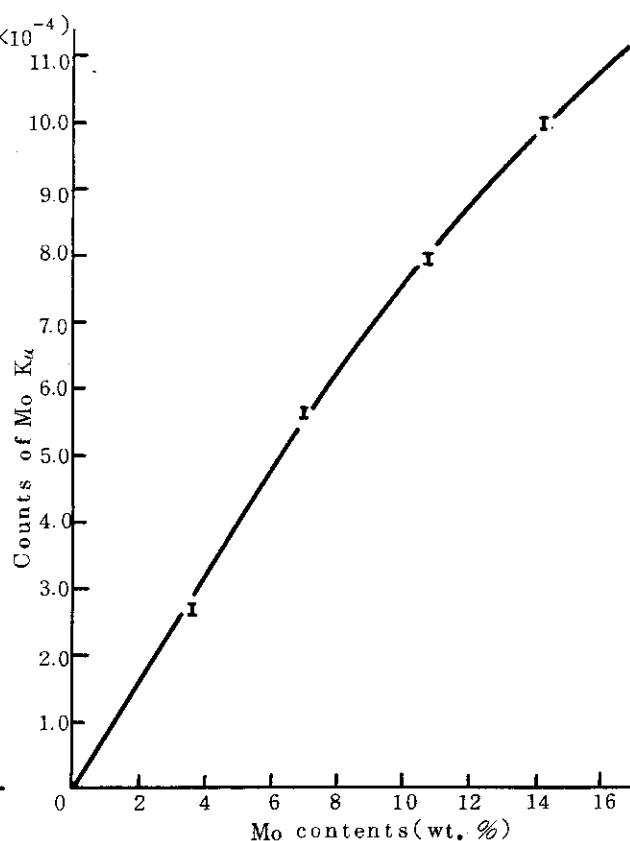


Fig. 7 Calibration curve of molybdenum.

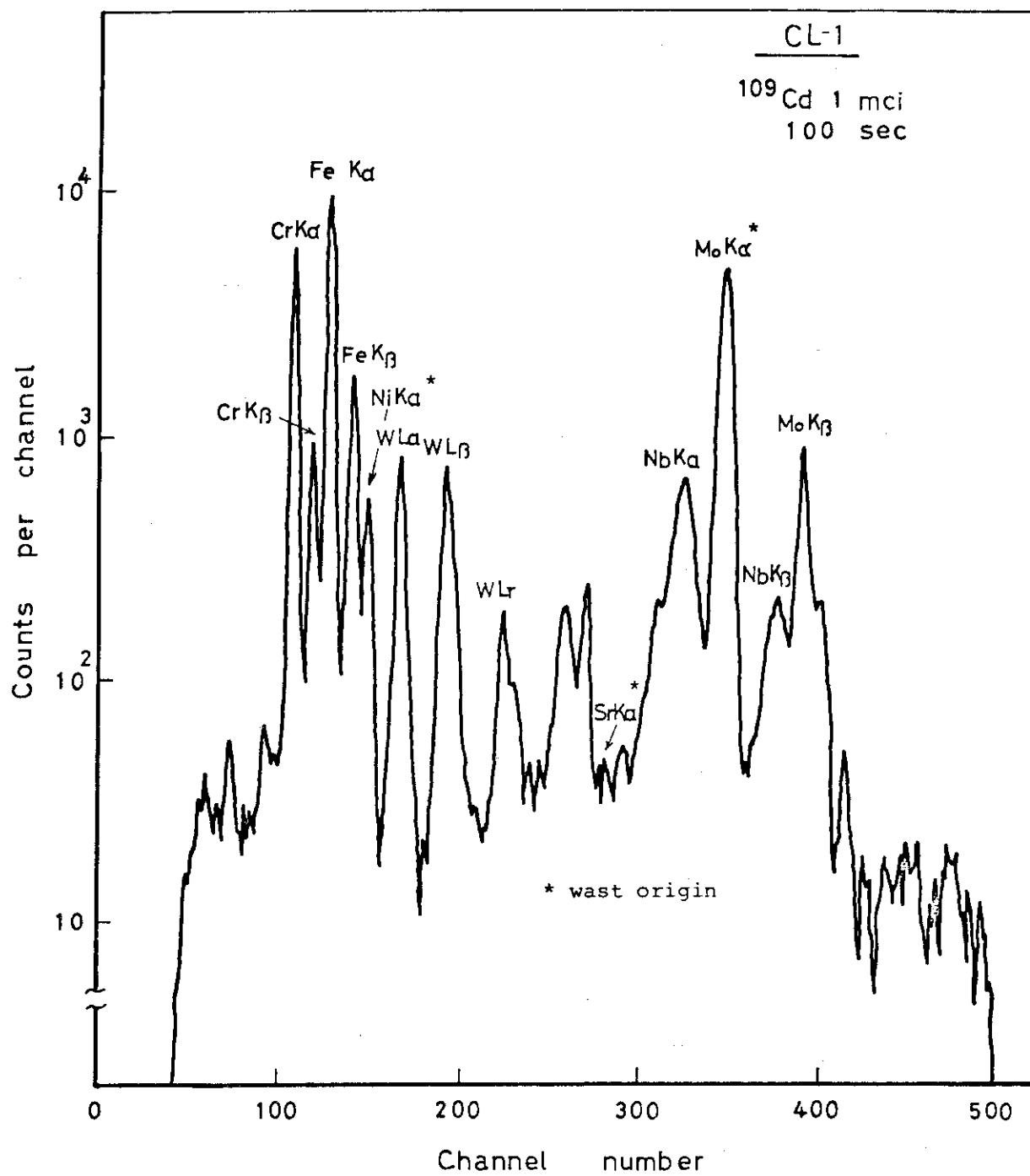


Fig.8 Fluorescent X-ray spectrum of CL-1

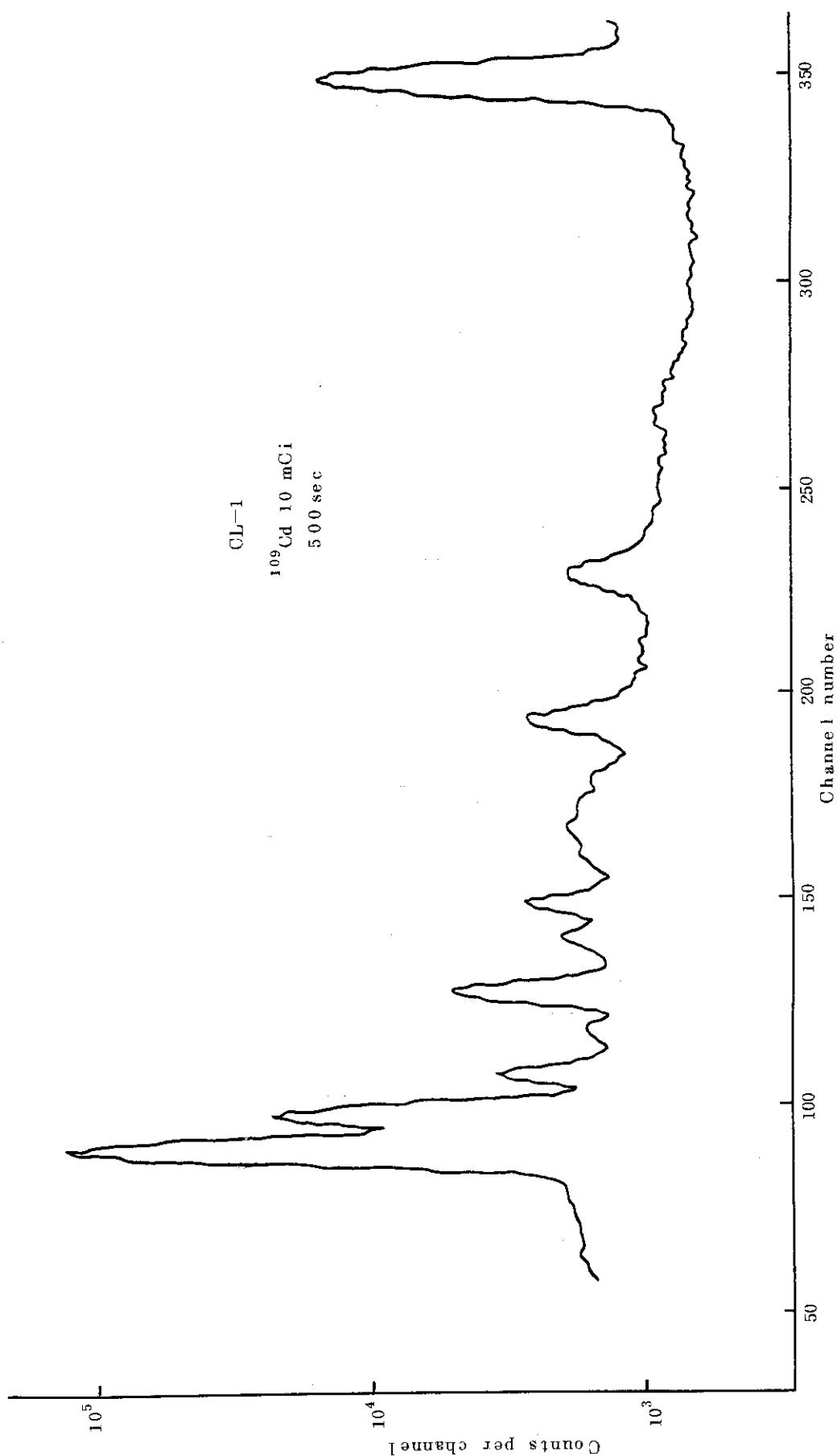


Fig. 9 Fluorescent X-ray spectrum of CL-1.

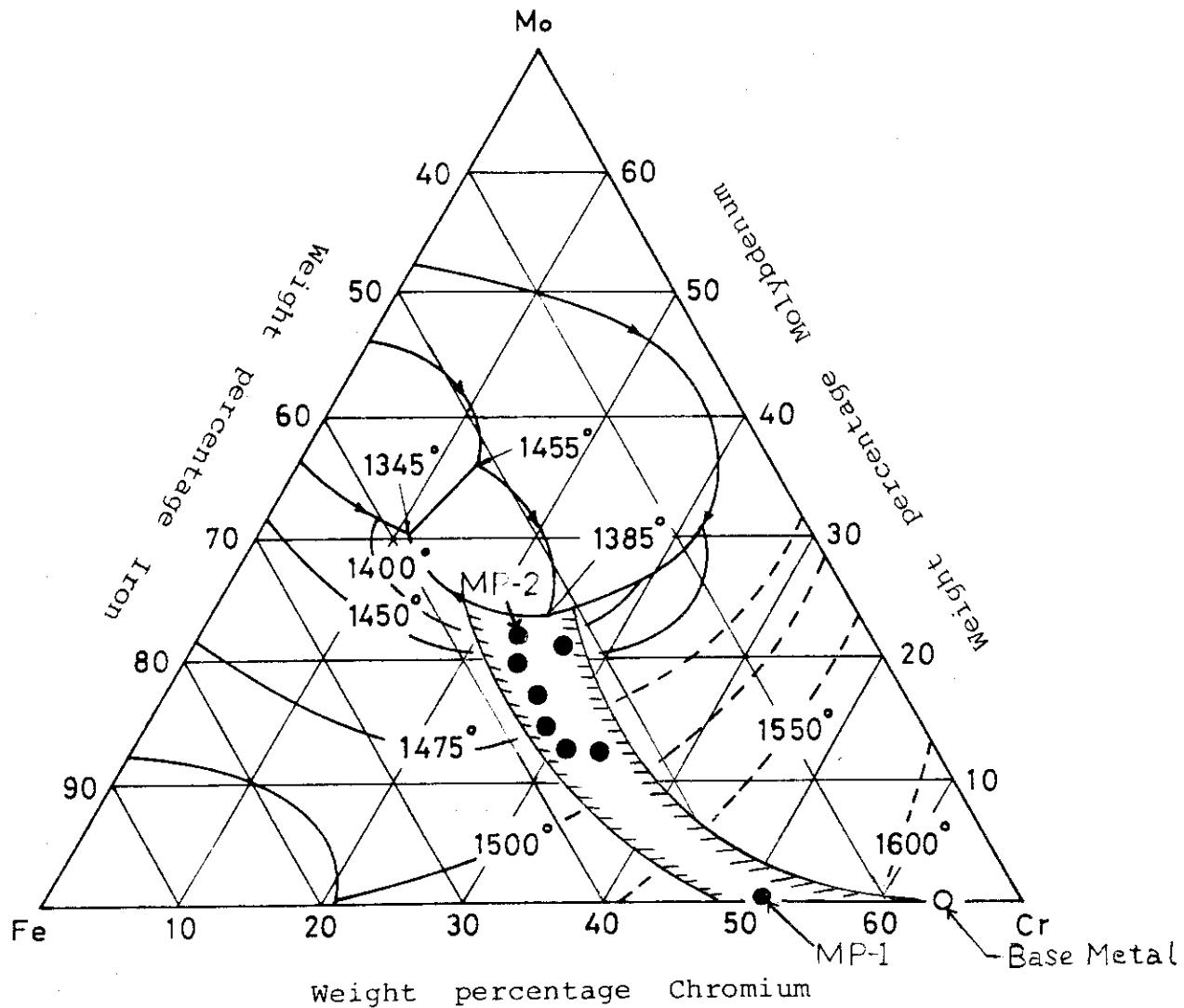


Fig. 10 Distribution of the isolated metal composition in the phase diagram of Fe - Cr - Mo ternary alloy system

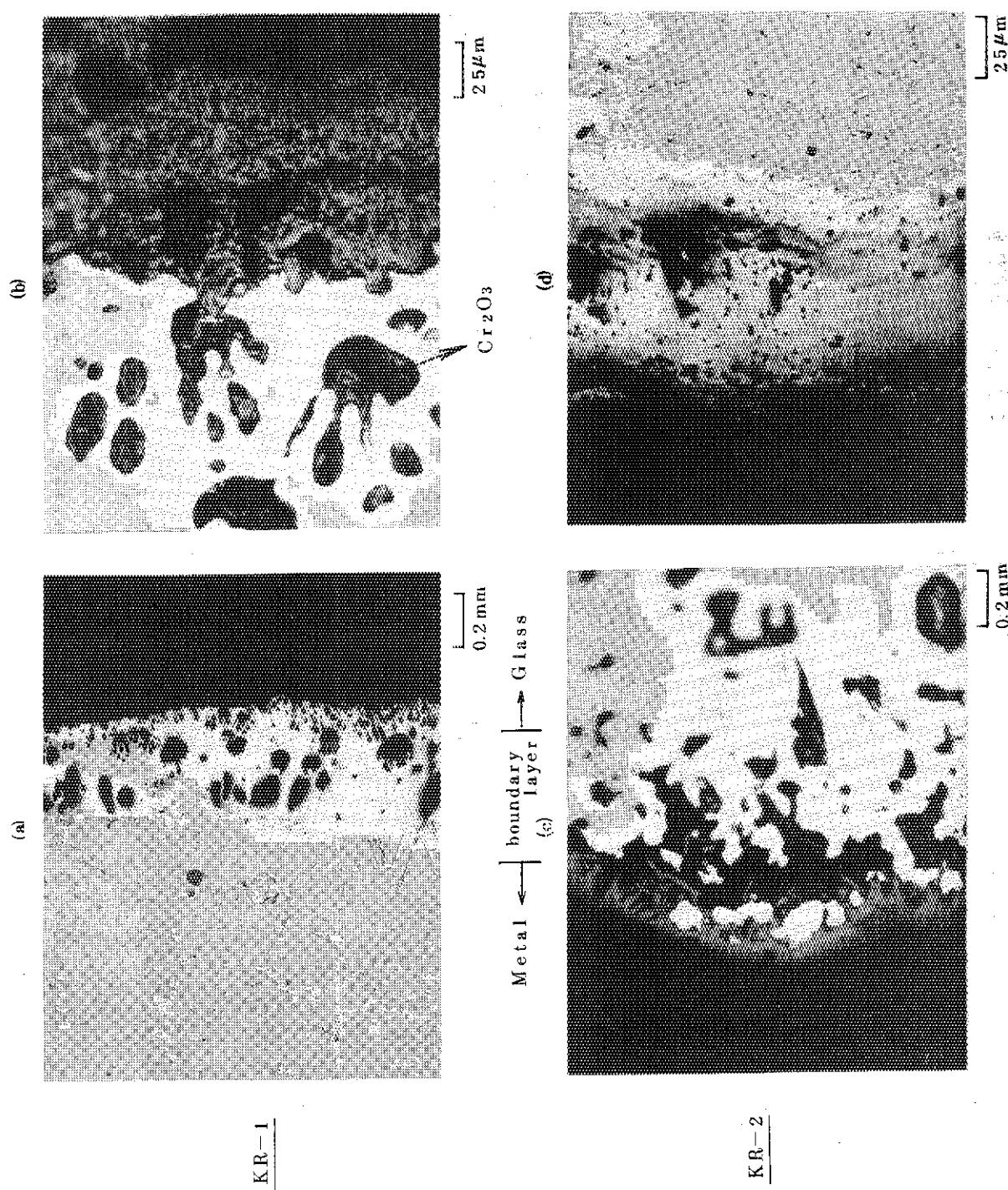


Photo. 1 Structure of vertical section of KR-1 and KR-2

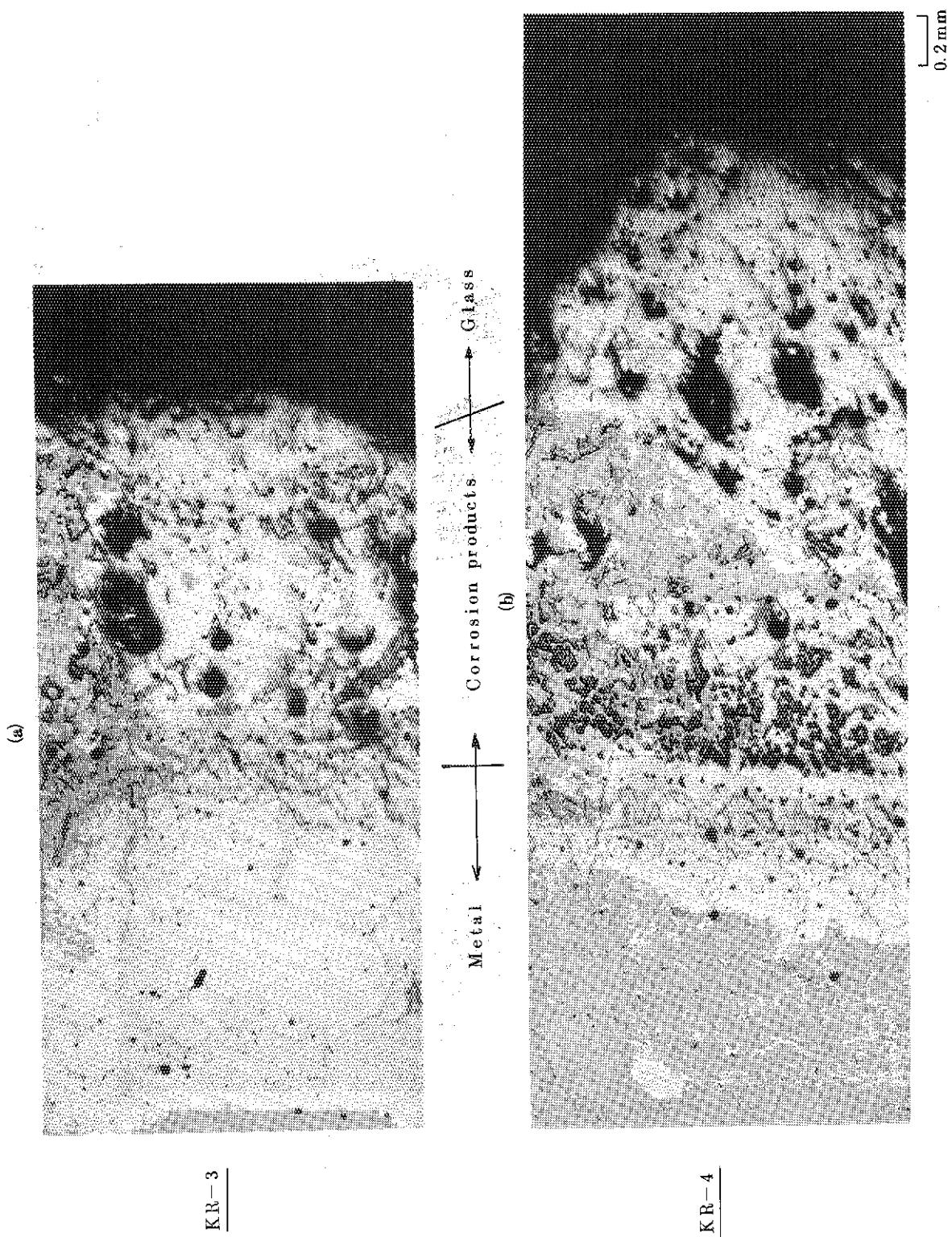


Photo. 2 Structure of vertical section of KR-3 and KR-4

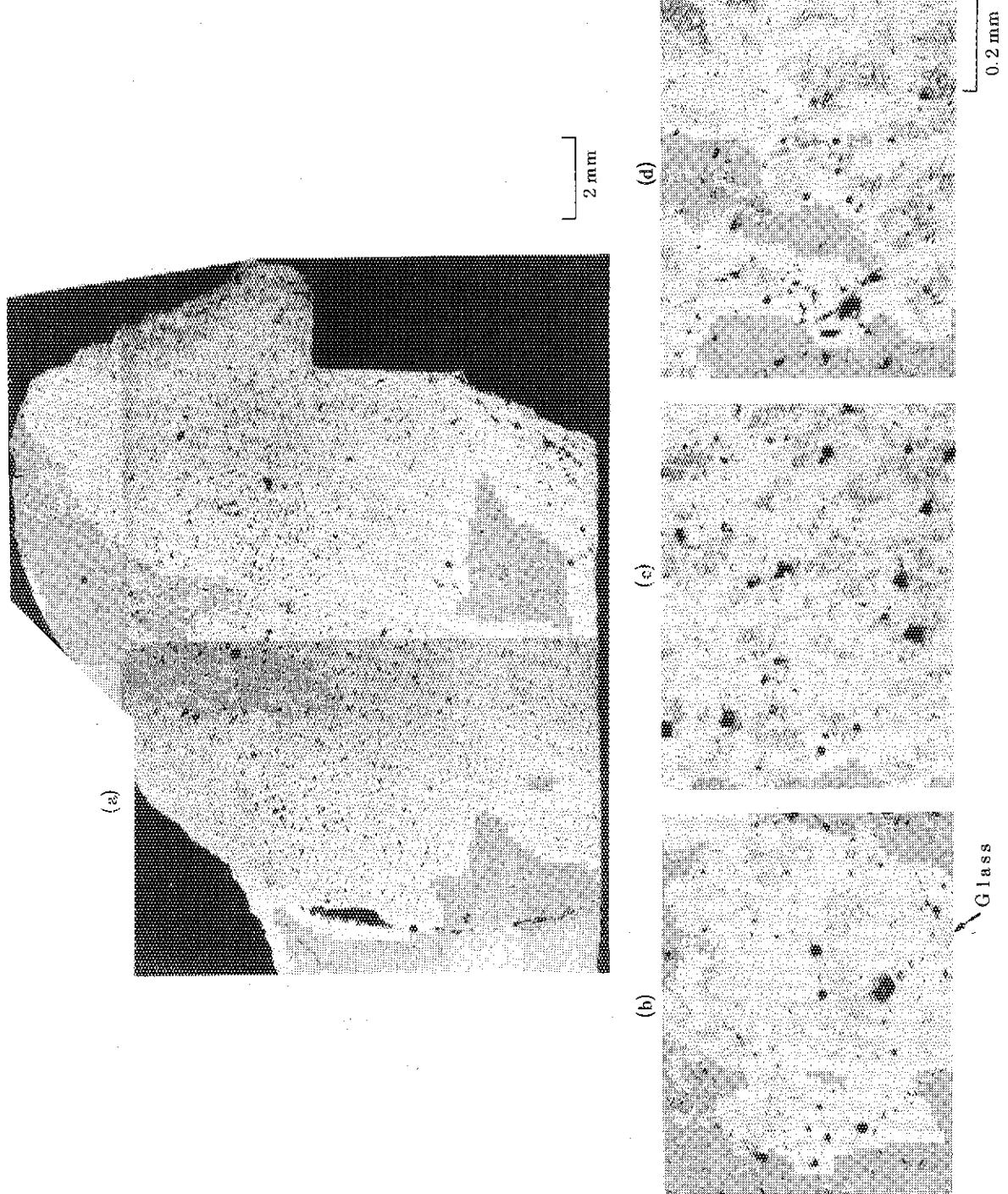


Photo. 3 Structure of clogged metal CL-1

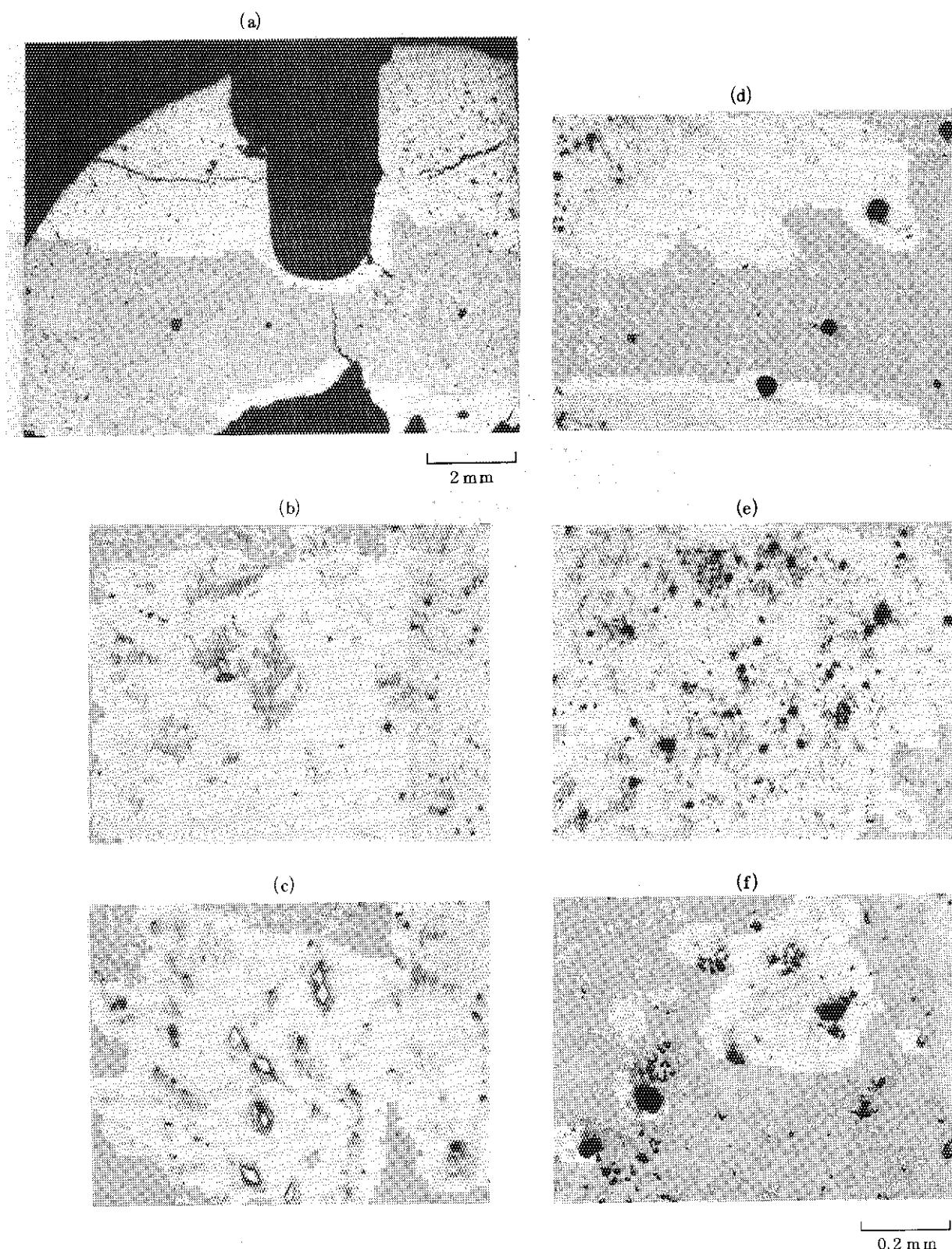


Photo. 4 Structure of clogged metal CL-4

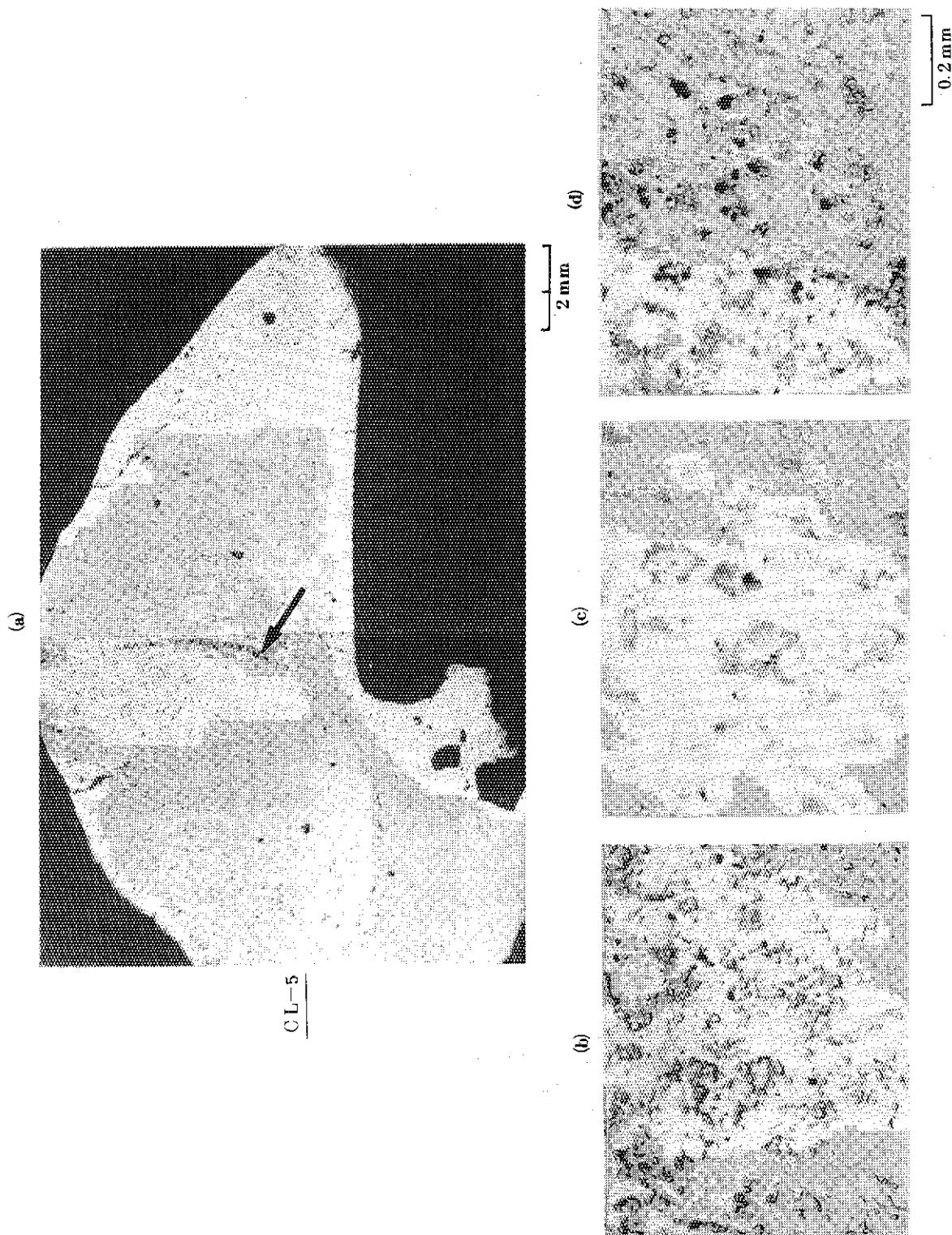


Photo. 5 Structure of clogged metal CL-5

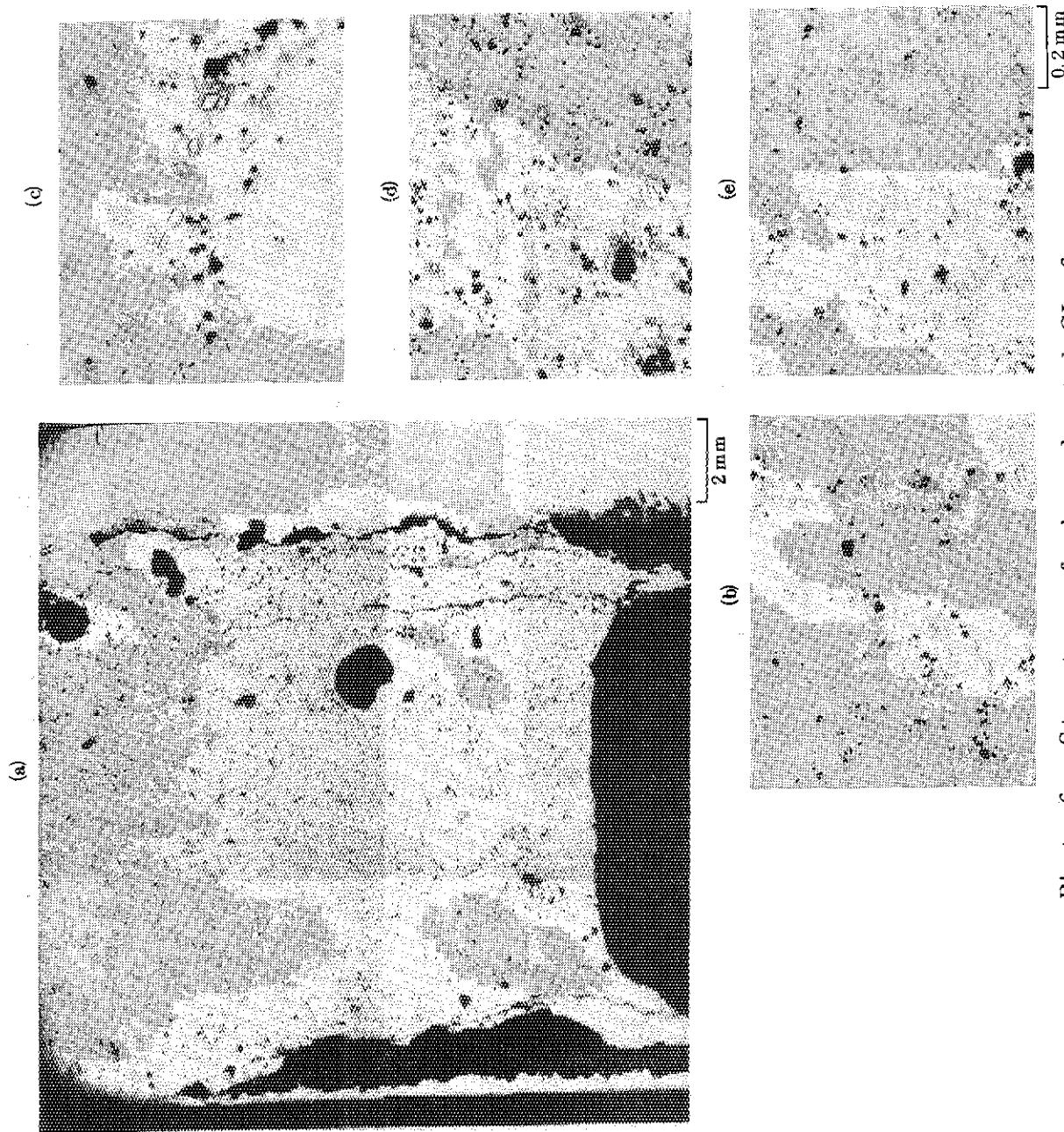


Photo. 6 Structure of clogged metal CL-6

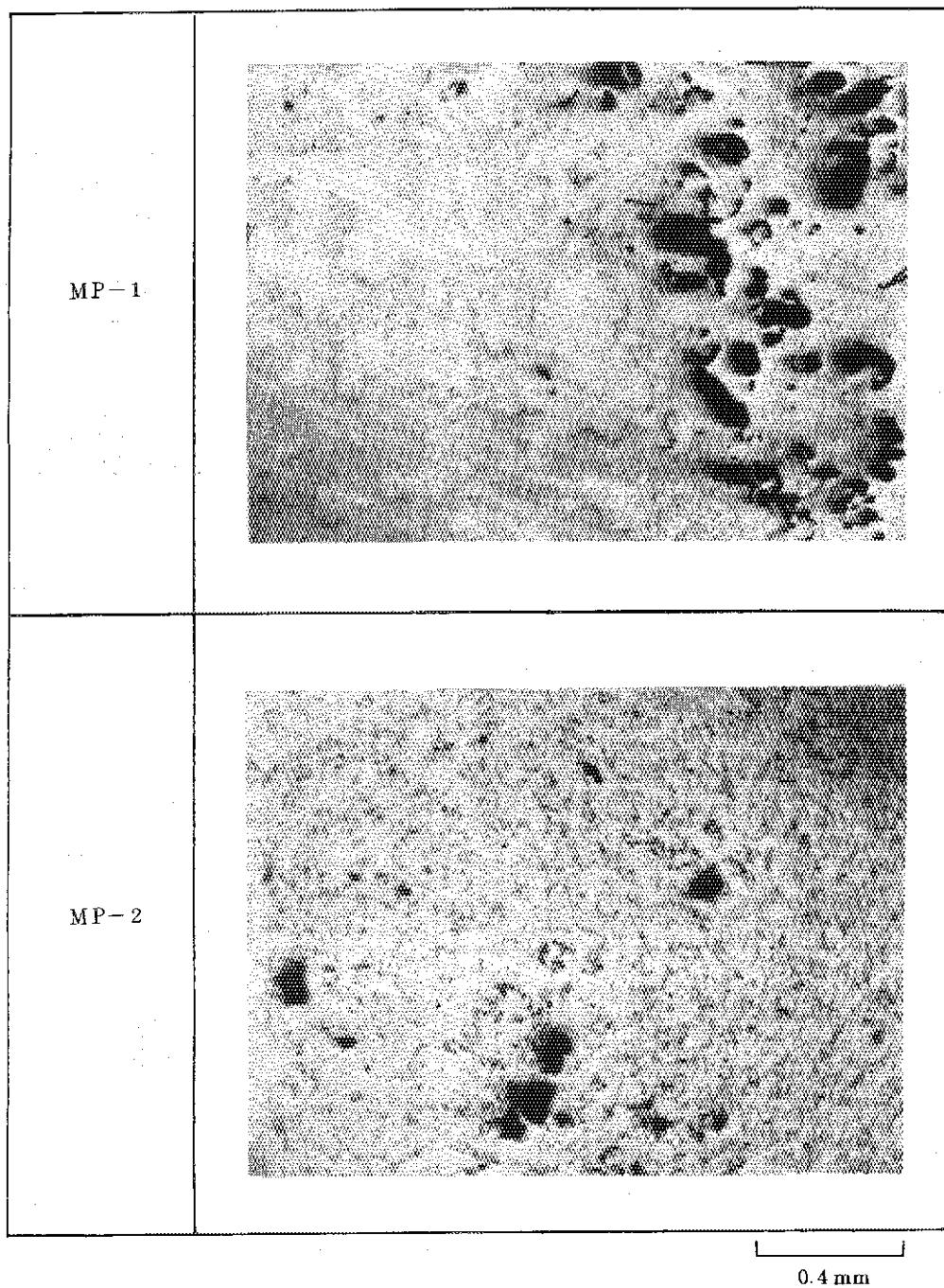


Photo. 7 Structure of isolated metal in glass products

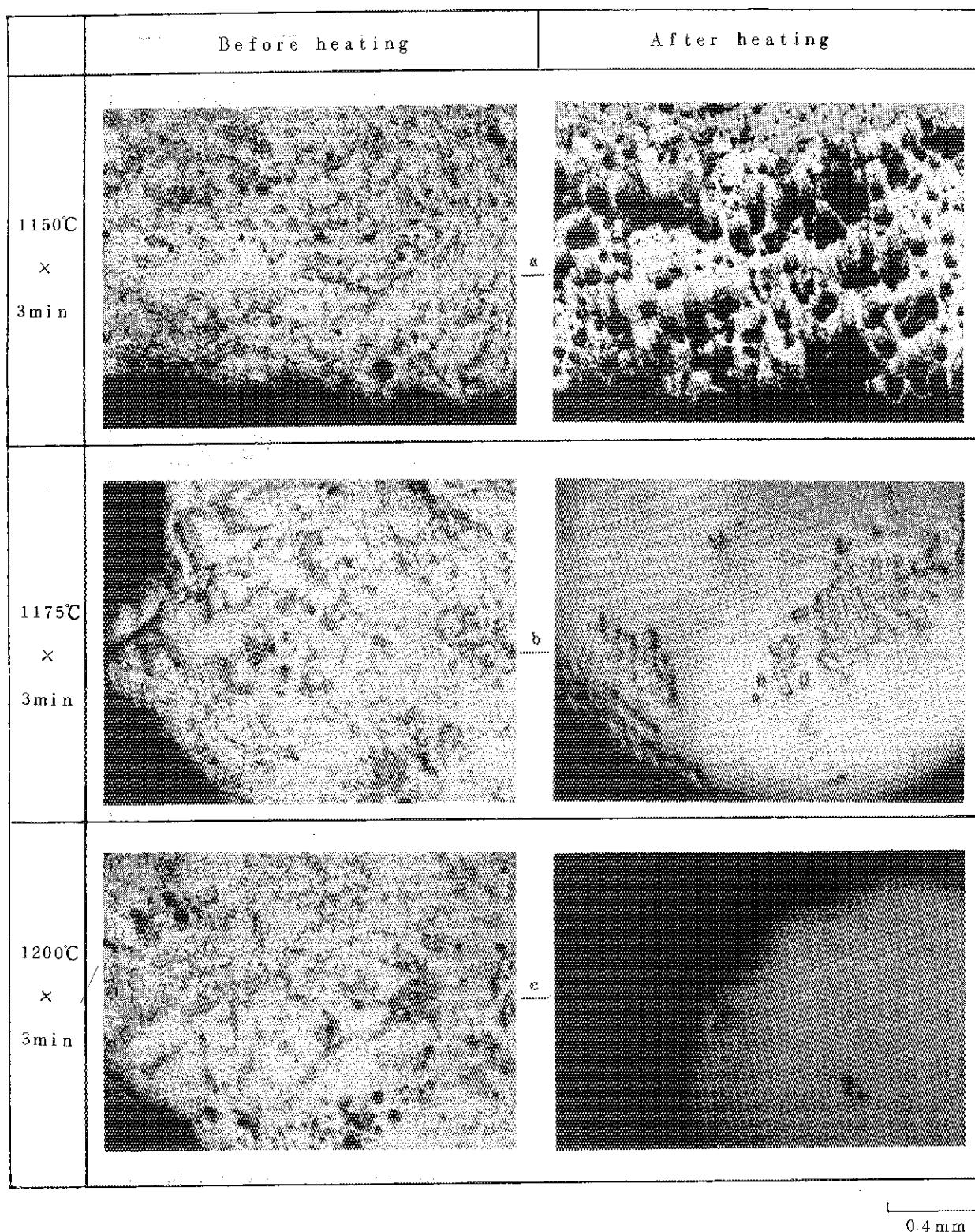


Photo. 8 Structure change of clogged metal with temperature