研 究

高レベル放射性廃棄物（模擬）含有ガラス -銅混合物の連続加圧焼結*

木下 実**, 永田 一三***, 寺井 良平**

Makoto Kinoshita, Ichizo Nagata and Ryohei Terai: Preparation of glass containing highlevel radioactive wastes (simulated) —copper composite compacts by a continuous pressure sintering method.

Glass-copper composite compacts were studied concerning solidification of radioactive wastes. The powder mixtures of the glass, which was a borosilicate glass containing about 27wt% high-level radioactive wastes (simulated) offered by PNC, and electrolyzed, fine copper powder were subjected to pressure sintering.

At first, sintering behavior of the mixtures and thermal properties of the compacts were investigated. The mixtures sintered almost to full densities at the temperatures above the yield point of the glass, when the copper content was not so much. The thermal conductivity of the compact containing 30wt% copper was about 4.5 times higher than that of original glass.

In order to obtain long size composite compacts, a continuous pressure sintering apparatus was built as trial. Using the mixture containing 30wt% copper powder, the compacts of the diameter of 5 cm and of the length exceeding 30 cm were successfully prepared at the sintering conditions of 560°C and 150 kg/cm².

(Received March 17, 1981)

I 緒 言

原子力発電の使用済核燃料の再処理から生じる高レベルの放射性廃液は人間社会から隔離して、極めて長期間、安全に貯蔵保管しなければならない。この放射性廃棄物の貯蔵に当っては、その容積および安全性の点から固体であることが望ましいので、各種の固化処理法が開発されつつある^{1),2)}。中でも放射性物質をガラス構造中に取り込んで固体とするガラス固化法が最も有望であって、現在我が国でもこの方法によるパイロットプラントが建設中である³⁾。しかしガラス固化法は未だ完成されたものではなく、ガラス組成や溶融法、また固化体の安全性について一層の研究が進められている^{4),5)}。一方、貯蔵保管中の最大の問題の一つに、含有する放射性物質の崩壊による固化体の発熱があり、その温度上昇の程度によってはガラスが変質劣化する危険性がある⁶⁾。これを避けるには、冷却法の検討と共に、固化体の熱伝導性の向上を図る必要がある。しかしガラス組成の選択のみでは熱伝導性の大幅な向上は望み得ず、廃棄物含有ガラスと熱伝導の良い金属との混合固化体によってこれを改善することが考えられる⁷⁾。この見地から、これまでに固化体を作る方法として加圧焼結法を採用し、各種ガラス、金属粉末を用いて、それぞれあるいは混合粉

体の焼結性状や得られた混合焼結体の熱伝導性などについて検討してきた^{8)~11)}。加圧焼結法は比較的低い温度で焼結、緻密化できることがその特長の一つであり、ガラス溶融の際のように放射性物質の揮発について考慮する必要はない。しかしその欠点の一つとして、大きな、あるいは長尺の焼結体を得られないので、これを解決するために連続加圧焼結装置を試作し、長尺の混合焼結体を作る試みを行ってきた¹²⁾。

ここでは動力炉・核燃料開発事業団（動燃）で開発中の、標準的な廃棄物含有ガラスを対象として、これと銅との混合焼結体の熱的性質や上述の装置によるガラス—銅混合粉体の連続加圧焼結について報告する。

II 実験方法

II-1 原 料

用いたガラスは動燃より提供された、放射性廃棄物（模擬）含有ガラス（G2と呼称されている、以下G2ガラスと記す）のカレットである。このガラス組成をTable 1に示す³⁾。これには酸化物として約27 wt.%の模擬廃

* 昭和55年10月本協会秋季大会にて発表，昭和56年3月17日受理

** 大阪工業技術試験所，〒563 池田市緑丘1丁目8-31

*** 近畿大学理工学部，〒577 東大阪市小若江3丁目4-1

Table 1 Composition of G2 glass.

SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	CaO	Wastes *				
45.1	14.4	3.5	3.1	1.0	2.1	2.1	3.1	27.0 wt %				
Na ₂ O	K ₂ O	SrO	BaO	ZrO ₂	MoO ₃	MnO ₂	TeO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	CoO	Rare earth oxides
9.18	0.56	0.55	0.91	2.67	2.66	0.39	0.34	1.79	0.17	0.51	0.16	6.9 wt %

* Simulated wastes.

棄物を含んでいる。そのうち、放射性物質は K₂O, SrO, BaO, ZrO₂, MoO₃, MnO₂, TeO₂ および希土類酸化物で代表される。Fe₂O₃, Cr₂O₃, NiO および CoO などは核燃料の金属部材から由来するものである。また多量の Na₂O を含んでいるが、これは核燃料の再処理過程から入るものである。なお G2 ガラスの Na₂O 含有量はガラス化のときに加えるものと廃棄物中のものとを合すると 10.2 wt. % となる。このカレットを約 2mm 以下に粉碎し、銅粉と混合し焼結実験に供した。

ガラスと組み合わせる銅粉として、これまでの検討より最適と考えられる電解銅粉（福田金属箔粉，CE-25，以下 CE 銅粉と記す）を用いた。

II-2 加圧焼結

ガラス、銅粉単味、あるいはその混合粉体の焼結性状を調べたり、焼結体の性質を調べる試料を得るために、1 回の焼結で 1 個の試料を得る、従来法による加圧焼結を行った。すなわち、高周波誘導によって加熱される黒鉛型中に粉末を充填し、200 kg/cm² の圧力で、所定温度で焼結した。この方法によって得られる焼結体の寸法は 50mm 径、32mm 径あるいは 20mm 角で、厚さは約 10mm である。

Photo. 1 Continuous pressure sintering apparatus.

Fig. 1 Schematic structure of continuous pressure sintering apparatus.

II-3 連続加圧焼結

試作した連続加圧焼結装置の主要部の外観を photo. 1 に、またその構造の概略を Fig. 1 に示す。

この加圧焼結用の型やパンチは黒鉛製であって、高周波誘導によって加熱される。焼結時の温度は後述するように、比較的低温であるので、黒鉛型の周囲はカーボンフェルトで断熱しているが、型の上部および下部は空気にさらされており、型の酸化防止対策は行っていない。

黒鉛型の内径は 50 mm で、下部パンチを所定位置におき、混合粉体を充填して上部パンチにより加圧する。焼結後は加圧したままの状態下部パンチを下降させて焼結済み試料を移動させ、次いで上部パンチを引き上げて粉体を再び充填し、上部パンチを下降させて加圧するという操作を続ける。焼結済み試料が積み重なり、長くなるとこれが黒鉛型下部から押し出されてくる。したがってこの部分の焼結体は下部パンチの役割をもち、上部からの加圧に耐えなければならない。加圧により変形しないように焼結体の温度を低くしておく必要があるの、黒鉛型を支える台は水冷とし、型に積極的に温度勾配をつけた。この装置の上部パンチの移動は油圧式で、この実験での圧力は 150 kg/cm² とした。また下部パンチの移動は歯車減速電動式であって、最長約 40cm までの焼結体の作成が可能である。

型の温度を CA 熱電対によって検出し、所定温度に自

動保持した。またこの温度や型の下部の温度および上部パンチの移動を指示記録させた。

II-4 熱伝導率などの測定

試料密度はアルキメデス法で測定した。試料の組織は研磨して光学顕微鏡で観察した。

焼結試料から約 3 mm 角、約 20 mm 長さの試片を作り、石英ガラスを標準試片として熱膨張挙動を調べた。

熱伝導率は定常熱流比較法によって測定した。これは石英ガラス円柱を比較用の標準試料としたもので、これに同径の測定試料を重ね、この試料堆の一方から加熱し、熱的に定常状態になったときの各試料面間の温度差から熱伝導率を求める方法である¹⁰⁾。測定試料は径 30 mm、厚さ約 5 mm で、ヒーターを含む試料堆を真空槽中におき、対流による熱損失を除き、測定試料温度が約 50°C のときの熱伝導率を測定した。

III 実験結果と考察

III-1 G2 ガラスの緻密化性

粉砕した G2 ガラスを 200 kg/cm² の圧力で、約 100°C/min で昇温させていったときの密度増加の様子を Fig. 2 に示す。

このガラスは 500°C を超えると急速に焼結し始め、600°C にもなるとほぼ完全に緻密化する。ガラス粉末の加圧焼結においては、そのガラスの屈伏点温度が完全緻密化の目安であるが¹³⁾、この G2 ガラスの転移点 (T_g) は約 490°C、また屈伏点 (Y_p) は約 530°C であって、保持時間を考えればこのガラスでは 530°C~600°C が完全緻密化のための温度と考えられる。焼結温度はこれよりも高くてもよいが、黒鉛型の酸化消耗の点からはなるべく低い温度が望ましい。

III-2 G2-CE 混合焼結体の緻密化

Fig. 2 に 3 種の銅粉についての結果も示してある¹²⁾。At は球状の噴霧銅粉（福田金属箔粉、Cu-At-100）、ま

Fig. 2 Density increase during heating up period. heating rate; about 100°C/min, pressure; 200 kg/cm².

Fig. 3 Densities of glass-copper composite compacts pressure sintered at 200 kg/cm² for 20 min. sintering temperature; 560°C for G2-CE, 650°C for GB-CE and 700°C for GB-At systems.

た C3 はどう砕銅粉（同、C-3）である。At 銅粉は粒度が粗くて緻密化性が悪い。C3 銅粉は低温ですでに密度は大きい、温度が高くなっても密度増加は少く、また薄い片状粉末であるので空气中に飛散浮遊しやすく取り扱いに難がある。CE 銅粉は室温時の密度は低いが 400°C を超えると緻密化が始まり、高温になると C3 銅粉よりも高密度になる。したがって G2 ガラスと組み合わせる銅粉として、この CE 銅粉をえらんだ。また銅粉の混合量は熱伝導性の向上と焼結体密度の点から 30 wt.% とした。

ガラス量が多い混合粉体ではそのガラスの屈伏点以上の温度で加圧焼結すればほぼ完全に緻密化する。G2-CE 系焼結体の密度を Fig. 3 に示すが、銅量が 30 wt.%（体積で約 11.6%）では 560°C、20 分焼結で完全に緻密化していると言える。同図に GB ガラス（東芝、GB-733 ガラスビーズ）と CE、At 銅粉の混合焼結体の密度も示してあるが¹²⁾、銅量が多くなると完全緻密化には至らず、銅粉の焼結性に影響される。なお GB ガラスの屈伏点は約 610°C であって、G2 ガラスよりも高い焼結温度が必要である。

III-3 熱膨張挙動

混合焼結体ではその熱膨張挙動にガラスの影響があらわれる。昇温速度を 10°C/min として測定したときの G2 ガラスおよび CE 銅粉をそれぞれ 30 wt.%, 70 wt.% 含有した混合焼結体の熱膨張曲線を Fig. 4 に示す。銅量が少いときは G2 ガラスでみられる転移点および屈伏点の挙動が観察されるが、多くなるとこの挙動は認められなくなる。熱膨張は銅量が多くなると増大する。なお G2 ガラスの 100°C~300°C における平均熱膨張率は $1.01 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 、30 wt.% CE 含有焼結体のそれは $1.15 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であった。

Fig. 4 Thermal expansion behaviors of G2 glass and G2-CE composites. sample length; about 19mm, reference; fused quartz, heating rate; 10°C/min.

III-4 熱伝導率と組織

GB-銅系のはほぼ完全に緻密化した焼結体の熱伝導率¹²⁾と共に、この G2-30 wt% CE 混合焼結体のそれを銅の体積分率に対して示したのが Fig. 5 である。

G2-CE 焼結体は約 $0.048 \text{ J/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ の熱伝導率を示し、G2 ガスの約 4.5 倍である。またこの値は GB-CE 系のものとよく一致している。G2-CE 焼結体の組織の写真を photo. 2 に示すが、粗いガラス粒の間に銅がうずめている組織である。C3 銅粉混合の方が熱伝導率を向上させる効果が大いだが、これは薄い片状粉末のためにガラス粒の周囲をとりまきやすいためであろう。At 銅粉混合では球状の銅粒がガラス中に分散孤立するため、伝導率向上の効果は小さい。熱伝導率が元のガラスの 4 ~ 5 倍にもなれば、固化体の温度上昇もかなり防止できると考えられる。またこの銅量では混合焼結体の密度は

Fig. 5 Thermal conductivities of glass-copper composite compacts at around 50°C.

Photo. 2 Microstructure of the composite compact containing 30 wt% CE copper.

約 3.5 g/cm^3 で、それほど重量増とはならない。

III-5 連続加圧焼結

連続加圧焼結実験に先立ち、型内の温度分布を調べた。温度分布は冷却水量や誘導コイルの位置によって変動する。できるだけ型の焼結を行う部分では温度が均一であるように調整した。コイル位置を低くすると所要電力が増加し、温度勾配が大きく、また型の上部の温度が高くなりすぎて型の酸化消耗をきたすことになる。

型中にアルミナ粉末を充填し、型をそれぞれ所定温度に保ったときの温度分布を測定要領と共に Fig. 6 に示す。焼結を行う部分では型の温度より約 30°C 低いことが認められ、上部および下部パンチを通して冷却されているようである。なお position が 0 cm というのは上部パンチを下降させたときの最下限の位置で、ここに下部パンチあるいは焼結済み試料の上面がくる。

Fig. 6 Temperature distribution in the mold of the apparatus.

Fig. 7 Punch movements at various temperatures about the mixture containing 30 wt % CE powder.

連続加圧焼結に適当な型温度をえらぶため、G2 ガラスの屈伏点温度近傍、すなわち 530°C から 600°C の型温度で混合粉体の焼結を行い、何段か焼結済み試料が積み重なっている状態での上部パンチの移動状況を調べた。その結果の例を Fig. 7 に示すが、パンチの移動は始めは遅いが次第に速くなり、緻密化が完了近くなるとほとんど動かなくなる。

型の温度が 540°C、すなわち焼結を行う部分の温度が約 510°C でも充分緻密化するが、1 回の焼結に約 20 分間必要である。型の温度が高くなると所要時間は短縮されるが、充填した粉体の温度が上るのに時間を要するため、型温度が 600°C でも約 7 分間必要である。装置の操作や型の上部の温度の点から 560°C が適当な温度と考えられた。

上述の結果から型の温度を 560°C とし、G2-30 wt % CE 混合粉体を用いて長尺の焼結体の作成を試みた。1 回の焼結に約 120g の混合粉体を充填したが、これが完全緻密化すると約 20 mm 高さの焼結体となる。連続加圧焼結実験での温度および上部パンチの位置の記録例を Fig. 8 に示す。初回の所要時間が長いが、これは下部パ

Photo. 3 G2-CE composite compacts prepared by continuous pressure sintering.

ンチを通しての熱損失が大きく、焼結を行う部分の温度がより低いためであろう。したがって初回の焼結はやや長時間必要で、短縮するためには型温度を少し高めにするとういと考えられる。型の下部の温度は、型温度が 560°C に対して約 340°C である。これは必ずしも型から押し出されてくる焼結済み試料の温度ではないが、G2 ガラスの転移点（この温度以下では粘性変型はほとんど起らないと考えられる）、約 490°C に比べて充分低い。

このようにして得られた混合焼結体の外観を Photo. 3 に示す。各焼結ごとの境界が認められるが、この部分はやや黒味があり、パンチなどから少し黒鉛が混入するようである。しかし各回の試料間の接合は充分であって、この部分から分離することはなかった。写真で示した中で最長のものは焼結試料が 16 段重なったもので、径

Fig. 8 An example of temperature and punch movement records of continuous pressure sintering runs about the mixture containing 30wt% CE powder.

5cm, 長さ約 32cm である。

焼結済み試料が型の中で押し下げられ通過するので、黒鉛型内面が傷んでくる。特に型内面に巣があらわれている場合は、それが元になって焼結回数と共に傷が拡大されていき、遂には型が破損することになる。この傾向は巣のない、高緻密質の黒鉛を型材として用いてかなり改善された。現在のところ、1個の黒鉛型で100回以上の焼結が可能であると思われる。

IV 総 括

動燃より提供された放射性廃棄物（模擬）含有ガラスに 30 wt% の電解銅粉を加えた混合粉体について、加圧焼結における焼結性状、混合焼結体の熱的性質について検討した。

このガラスの屈伏点は約 530°C で、ガラス、混合粉体ともにこの温度付近以上で加圧焼結によりほぼ完全に緻密化した。混合焼結体の熱伝導率は元のガラスの約 4.5 倍に向上した。

長尺の混合焼結体を得るために、試作した装置によっ

て混合粉体の連続加圧焼結を試み、型温度が 560°C、圧力 150kg/cm² の条件で、径 5cm, 長さ 約 32cm までの焼結体の作成ができた。

文 献

- 1) 寺井：セラミックス, **11** (1976), 226.
- 2) 角田：ibid., **12** (1977), 913.
- 3) 角田：原子力学会誌, **21** (1979), 698.
- 4) IAEA: Techniques for the Solidification of High-Level Wastes, Technical Report Series No. 176 (1977), Vienna.
- 5) US. DOE: Ceramics in Nuclear Waste Management, (1979).
- 6) 川本, 寺井, 他：大工試季報, **27** (1976), 75.
- 7) DWK: Zur Verfestung von hochradioaktiven Abfälle in Glassmetall—Verbundlücken hat Gelsenberg das PAMELA—Verfahren entwickelt, (1978).
- 8) 木下, 豊田, 寺井：粉体および粉末冶金, **25** (1978), 174.
- 9) 木下, 森田, 寺井：大工試季報, **30** (1979), 277.
- 10) 木下, 寺井, 灰台：窯業協会誌, **88** (1980), 36.
- 11) 岩佐, 木下, 寺井：ibid., **88** (1980), 499.
- 12) 木下, 山下, 寺井：大工試季報, **31** (1980), 243.
- 13) 木下, 若林：ibid., **24** (1973), 208.

会 告

日本工学会 第38回見学会

このたび、本会が加盟している日本工学会の見学会が、下記のように計画されております。

参加を希望される方は、奮ってお申込みをされるようご案内します。

期 日：昭和56年10月27日（火）

見学機関：宇宙開発事業団地球観測センター

埼玉県比企郡鳩山村大字大橋沼上1401

〔ランドサットのデータ処理施設他〕

気象庁気象衛星センター

東京都清瀬市中清戸3-235

〔“ひまわり1号”のデータ処理施設他〕

募集人員：50名（定員になり次第締切ります。）

参加費：2,000円（貸切バス諸掛）

行 程：新宿駅西口集合（9:00）→ 地球観測センター（10:30～12:00）→ 途中昼食→ 気象衛星センター（14:00～15:30）→ 新宿駅西口（17:00）解散の予定

申 込：任意の用紙に氏名、勤務先（職名）、連絡先、所属学協会名をご記入のうえ、参加費（定額為替が便利）を添えて下記へお申込みください。

（注）参加費の領収書を必要とされる方は、その旨を付記するとともに60円切手を同封のこと。

申 込 先：〒104 東京都中央区銀座8-5-4

日本鉱業会館内

社団法人 日本工学会

TEL (03) 574-6176