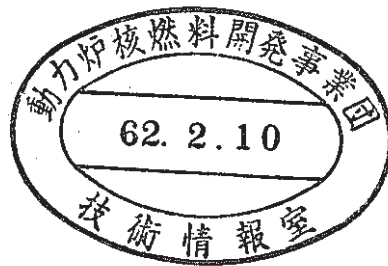


ハル処理技術に関する研究(Ⅳ)

概要版

1986年7月



 株式会社神戸製鋼所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Evaluation and Patent Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

1986年7月

ハル技術に関する研究 (IV)

澤田 昌久 ^{*1}	北川 一男 ^{*1}
小松 史明 ^{*1}	田辺 博三 ^{*2}
古屋 武美 ^{*3}	
草道 龍彦 ^{*4}	昌木 隆義 ^{*1}
高木 郁二 ^{*1}	碓水 英雄 ^{*5}

要 旨

ジルカロイ・ハルを減容安定化処理する方法として、HIP処理法及び溶融処理法をとりあげて、最適処理条件の検討を行った。また、実施設の組成を模擬した処理対象物をこの処理法で固化し、その物性の評価を行った。

この結果、HIP処理法における TRU核種の挙動、トリチウム挙動が明らかになると共に、温度条件、圧力条件等 HIP処理条件が明らかになった。又、溶融処理法における TRU核種の挙動を明らかにし、溶融方法及び温度条件等溶融処理法の処理条件を明らかにした。

本報告書は、株式会社神戸製鋼所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号： 6000295

事業団担当者： 間野 正（大洗工学センター管理部廃棄物処理課）

- * : *1 技術開発本部 機械研究所機械技術センター高エネルギー原子力研究室
 *2 技術開発本部 技術情報企画部第2技術室
 *3 技術開発本部 材料開発センター非鉄金属開発室
 *4 技術開発本部 材料研究所鉄鋼技術センター製錬製鋼研究室
 *5 技術開発本部 試作実験センター第3試作実験室

July 1986

Study on the Management of Hull Wastes (IV) *

Yoshihisa Sawada* ¹	Kazuo Kitagawa* ¹
Fumiaki Komatsu* ¹	Hiromi Tanabe* ²
Takemi Furuya* ³	Tatsuhiko Kusamichi* ⁴
Takayoshi Masaki* ¹	Yuugi Takagi* ¹
Hideo Usunaga* ⁵	

ABSTRACT

The HIP method and autectic melting method were studied to determine the optimum conditions for zircalloy hull volume reduction and stabilization. For estimating the properties of these methods, object with compositions similar to those employed in actual manufacturing were produced.

The results indicated the behavior of TRU nuclear species and of tritium in the HIP method, as well as process conditions of the HIP method such as temperature and pressure. They also demonstrated the behavior of radioactive nuclear species in the autectic melting method and process conditions of the autectic melting method, such as melting and temperature.

*Work performed by KOBE STEEL, Ltd. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison : Tadashi Mano, Waste Management Section,
Oarai Engineeasrong Center.

- * 1 : Mechanical Engineering Research Laboratory.
- * 2 : Technical Information and Planning Department.
- * 3 : Material Development Center.
- * 4 : Iron & Steel Technical center, Material Research Center.
- * 5 : Technical Tesfing & Development Center.

1. ま え が き

1. 本研究の目的*

使用済燃料の再処理に伴って発生するジルカロイハルは超ウラン元素により汚染されており、その潜在的毒性は超長期にわたる。従って、これを減容安定化し、超長期的に生物環境から隔離するための技術を確立することは重要な課題である。

このハル処理技術に関して、1981年度より国内外の技術の調査・検討を行うと共に基礎研究を実施し、基礎データの収集蓄積を行ってきた。昨年度までの検討の結果、22通りの処理技術が見出され、この中から実用化可能な処理技術として、セメント固化法・銅粉混合HIP処理法、高温高圧HIP処理法（HIP処理法）、熔融処理法、酸化焼結固化法の5つを抽出した。

本年度は、これら5つの方式のうちからHIP処理法及び熔融処理法の2つの方式をとりあげて重点的に検討を行った。

2. 本研究の実施項目

本年度は、ハル処理術としてHIP処理法及び熔融処理法をとりあげ、以下に示す項目の検討を行った。

- (1) HIP処理法における最適処理条件
- (2) HIP処理法を用いた模擬ハル固化体の作製及び評価
- (3) HIP処理法におけるトリチウム及び水素の挙動調査
- (4) HIP処理法以外の廃棄物処理への適用性
- (5) 熔融処理法における最適処理条件
- (6) 熔融処理法を用いた模擬ハル固化体の作製及び評価
- (7) 熔融処理法に用いられる溶解法
- (8) 熔融処理法以外の廃棄物処理への適用性

II. HIP 処理法

1. 概 要

HIP処理法は、廃棄体であるジルカロイハルの優れた耐蝕性を利用して、ジルカロイハル圧縮体の中に放射性核種を長期間封じ込めようとするものである。

ここでは、このHIP処理法の主要プロセスである予備成形及びHIP処理における最適処理条件を文献調査及び実験に基づき検討し、次いでジルカロイハル中に含まれるトリチウムガスのHIP処理した際の挙動について、文献調査ならびにトリチウムの模擬物質として水素を用いた試験を行ない評価した。

また、模擬ハル固化体の物性を調査するためにハードウェアを含む実処理対象物の組成を模擬したものを、予備成形及びHIP処理し、模擬ハル固化体を作製し、この固化体の物性について調査した。この他、HIP処理法の適用拡大を目的として、ジルカロイハル以外の廃棄物を対象に、処理の可能性を調査した。

2. 得られた成果

2.1 最適処理条件の検討

2.1.1 予備成形条件

HIP処理回数の減少と固化体発生個数の低減を目的として、HIP処理の前処理方法として、嵩密度の小さいジルカロイハルを圧縮成形する条件について検討した。ここではプレス方式、プレス圧力、プレス速度、カプセル肉厚についてそれぞれ調査した。

(1) プレス方式の検討

プレス方式として直接プレス法、カプセル・プレス法、イン・キャン・プレス法の3方法について比較検討した。この中で直接プレス法とカプセル・プレス法は試験を併なった評価をおこなった。これら3種類の方法のうち、直接プレス法は付着TRU核種と圧縮ハルの剝離脱落が見られるため削除し、実用化の可能性のある方法としてカプセル・プレス法とイン・キャン・プレス法を見出した。本年度はカプセル・プレス法について予備成形条件を検討した。

(2) プレス圧力

カプセル・プレス方式を用いた場合のプレス圧力と真密度比の関係を調べた。結果は、予備成形体の真密度比60%を達成するのに必要なプレス圧力は1.5Ton

/cm³、真密度比70%の場合、2.8 Ton/cm³が必要である。

(3) プレス速度

ジルカロイハルがプレス成形によって圧縮変形する際、表面に付着する TRU核種が剥離する可能性がある。ここではプレス速度が TRU核種の剥離にどのように影響を与えるかを調べた。プレス速度を変化させた場合の金型内に残留する物質中の酸化ジルコニウムの量を分析した結果、プレス速度を30mm/sec から3mm/sec と遅くした場合、剥離量は1/2ないし1/3以下に低減でき、プレス速度は極力遅くした方がよいことがわかった。

(4) カプセル肉厚

カプセルは圧縮変形の際に剥離する TRU核種の飛散防止と成形後のハルの脱落防止を目的に使用されるものである。ここでは肉厚をもとに成形性と破損性をしらべた。この結果 0.4mm厚さのもので十分その機能を達成できることが判明した。

2.1.2 HIP 処理条件

HIP処理する際の圧力、温度、保持時間そして処理パターンについて過去のデータと試験をもとに調査した。試験では、特に基礎的なデータを収集するために今回は実処理で想定される HIP処理用コンテナ中での相互の関係、例えばハル同志、ハルとハードウェアさらには TRU核種の閉じ込めについて相互の接触界面の挙動をこれらの条件で調査し、条件設定に反映させた。

(1) 圧 力

圧力については 1,000気圧と 1,500気圧について、処理温度を 1,000℃一定とし保持時間は1時間と3時間の2条件の中で調査した。この結果、500気圧の差に対する有意性は表われず、過去の試験と文献結果からも判断して、1,000気圧の圧力で十分な HIP効果が得られることを確認した。

(2) 処理温度

HIP処理用コンテナ中にジルカロイとハードウェア材を図1に示す組合せで挿入し、処理温度による相互界面の反応を調査した。処理温度として 950℃から50℃間隔で1,100℃まで変化させた。圧力は 1,000気圧、保持時間は界面の反応が十分進むように3時間とした。

この結果は写真1に示すように、950℃の温度領域から拡散接合が開始され

て HIP処理の効果が得られている。処理温度が上昇すると 1,000℃では特にインコネルとジルカロイの界面が反応（共晶反応）を生じ、特に酸化皮膜を有するジルカロイとの反応が著しくなる。1,100℃ではコンテナ内がほぼ熔融状態に達していることが判明した。この結果、コンテナの安全性を考慮すれば、処理温度として 1,000℃が最も安全で、しかも確実に HIP処理できる温度であり、1,050℃が上限であることが確認された。

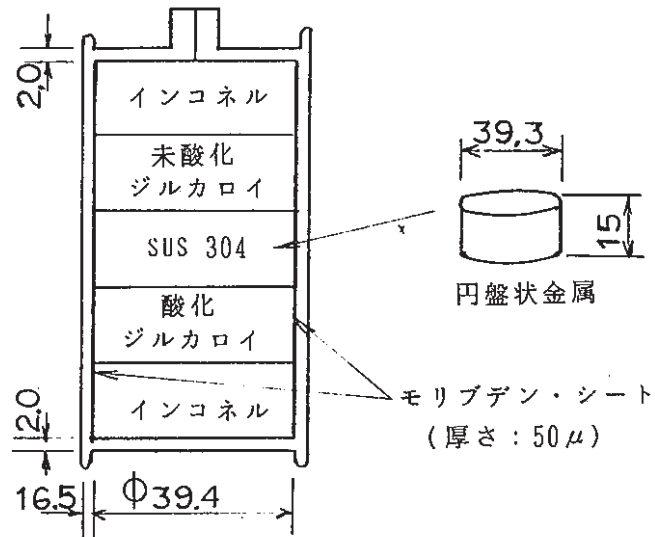


図1 HIP処理温度の影響調査に用いた HIPコンテナ試料

インコネル ↓
 ジルカロイ金属 ↓
 未酸化被膜 ↓
 SUS 304 ↓
 ジルカロイ金属 ↓
 酸化被膜 ↓
 インコネル ↓

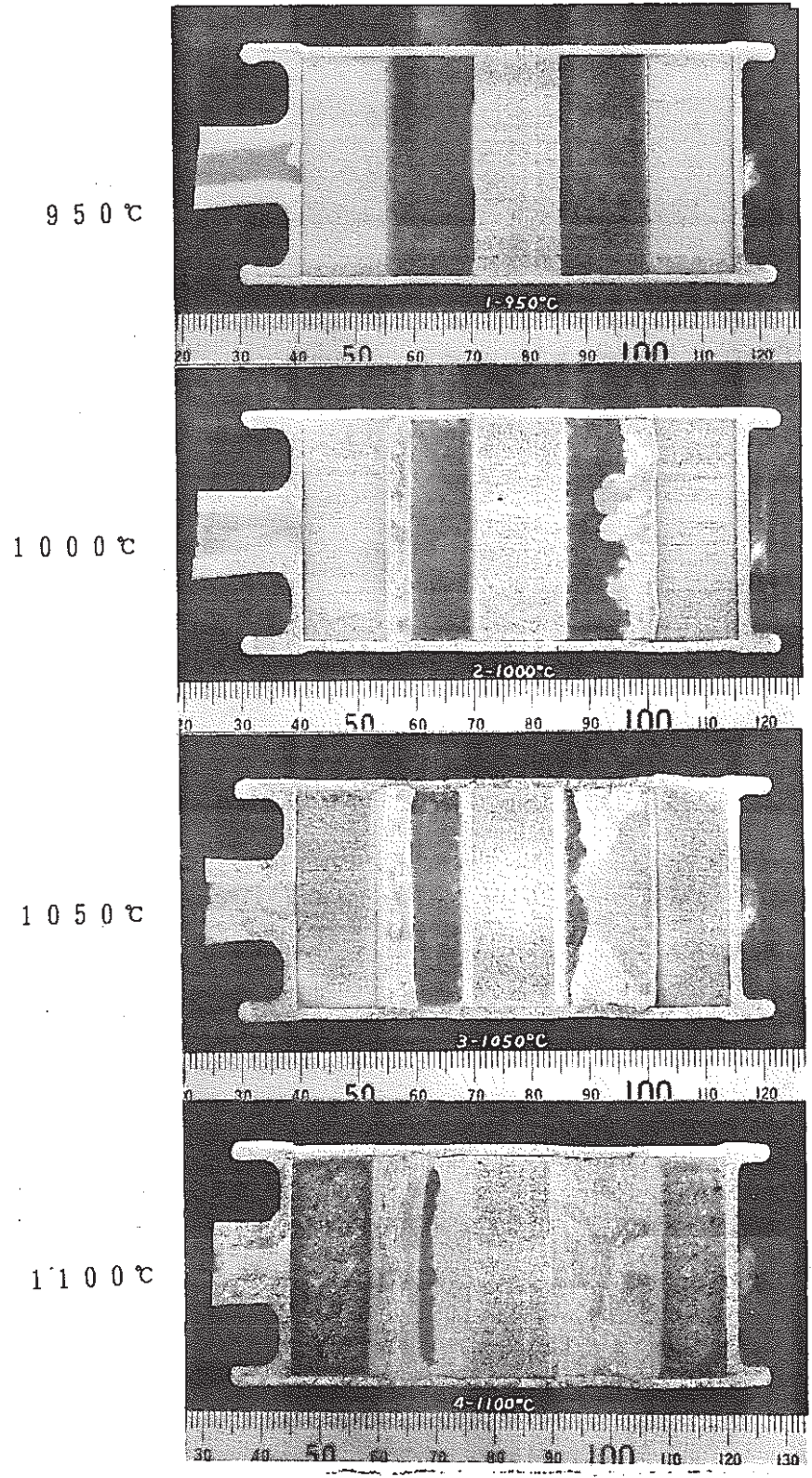


写真 1 H I P 処 理 温 度 の 影 響 調 査 試 験 結 果

(3) 保持時間

保持時間を長くすると界面反応が進み安全に対して考慮すべき面を有する。この反応領域は共晶熔融が生じていると考えられ、これはできる限り小さくすることが望ましい。今回の試験結果を合わせて保持時間は1時間あれば十分効果があることが判明した。

(4) 処理パターン

HIP処理を行なうパターンとしては処理対象物が金属の場合は一般的なHIP処理条件と同じく昇温先行型が良好な結果が期待できると判断した。

2.2 模擬ハル固化体の作製及び評価

2.2.1 模擬ハル固化体作製

HIP固化体の物性を調査するために必要な固化体を、極力実処理に近い模擬物質を使用して作製した。表1に実際のハル及びハードウェア材の組成の一例を示す。

表1 使用済燃料1MTU当たりのハル及びハードウェア組成の1例

材 料	ハ ル	ハ ー ド ウ ェ ア				合 計
	ジルカロイ (ジルカロイ - 2 or 4)	ジルカロイ - 4	SUS 304	インコネ ル - 718	インコネ ル × 750	
重量(kg) 〔割合 (%)〕	270 (92.5)	5.5 (1.9)	8.5 (2.9)	7.0 (2.4)	1.0 (0.3)	292 (100)

表1の組成をもとに動燃事業団から提供されたハードウェア材を使用し、今回の調査で判明した予備成形条件ならびにHIP処理条件をもとにHIP固化体を作製した。HIP処理用コンテナは内寸120φ×150^mで、厚みは3mmのSUS304で作られたものを用いた。このコンテナの中にカプセル・プレス法で作られた3個の予備成形体を装入後、脱気密封した。HIP処理条件は1,000℃、1,000気圧、1時間とした。表2に今回、作製したHIP固化体の組成配合割合を示す。TRU模擬核種としてHfO₂とCeO₂を模擬ハル内面にそれぞれ添加した。HIP処理後の固化体の断面を写真2に示す。

表2 模擬ハル固化体を作製する組成

(単位: g)

材 料 サ ン プ ル No.	ハ ル	ハ ー ド ウ ェ ア				TRU模 擬 核 種		合 計
	ジ ル カ ロ イ - 2	ジ ル カ ロ イ - 4	SUS 304	イ ン コ ネ ル - 718	イ ン コ ネ ル × 750	HfO ₂	CeO ₂	
S-1	2174.2 (94.4)	0 (0)	66.8 (2.9)	55.1 (2.4)	7.9 (0.3)	0 (0)	0 (0)	2304.0 (100)
S-2	2170.8 (94.2)	0 (0)	67.0 (2.9)	55.0 (2.4)	8.2 (0.4)	2 (0.09)	1.8 (0.08)	2305.0 (100)
S-3	2166.7 (94.3)	0 (0)	66.9 (2.9)	55.3 (2.4)	8.1 (0.4)	0 (0)	0 (0)	2297.0 (100)

注1) ()内の値は割合(%)

注2) HIP処理用コンテナの中には底の方からS-1、S-2、S-3と重ねられて封入されている。

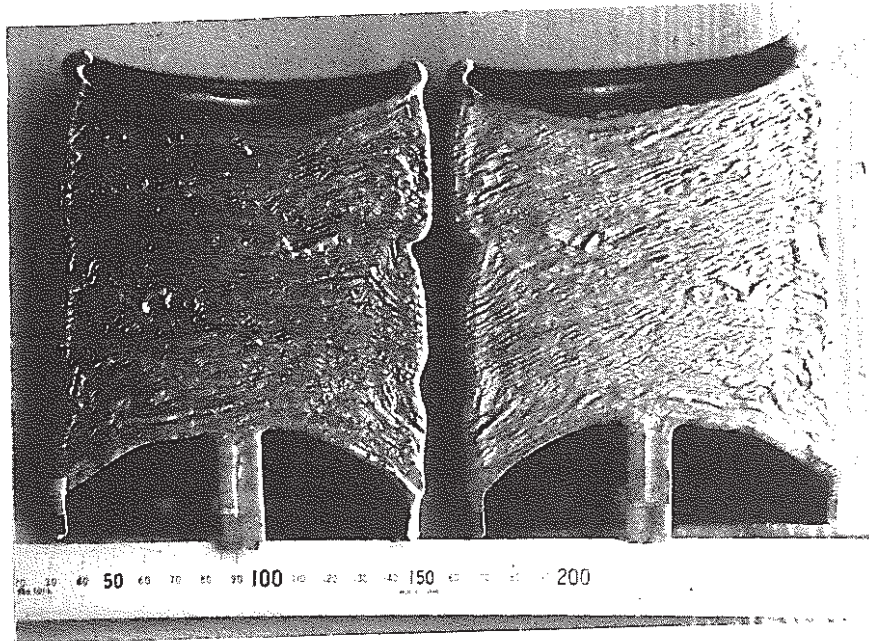


写真2 HIP固化体の断面

2.2.2 模擬ハル固化体の評価

固化体の評価試験として(a)金相試験、(b)機械的性質、(c)熱的性質、(d)密度の項目について調べた。金相試験の結果からジルカロイ管相互ならびにジルカロイ管とハードウェア材は良好に拡散接合している。ハードウェア材との接合部は一部相互溶解し、ハードウェア材の成分である鉄、クロム、ニッケルが粒界状で粒子状に存在している。TRU模擬核種は接合界面に存在しその大部分は酸化物の形で存在しており、その一部はジルコニウムの還元作用をうけた形で閉じ込められていることがわかった。

機械的性質としては引張試験の結果から破断応力はジルカロイ表面の酸化層とハードウェア材によって脆い化合物を形成した結果 $19\sim 32\text{kgf/mm}^2$ と不均一な値を示した。熱的性質としてはHIP固化体の高さ方向と半径方向から求めた。この結果、比熱は $0.070\sim 0.108\text{ Cal/g }^\circ\text{C}$ 、熱拡散率 $0.072\sim 0.046\text{cm}^2/\text{sec}$ 、熱伝導率 $0.033\sim 0.038\text{ cal/cm}\cdot\text{sec }^\circ\text{C}$ の値を示し、高さ方向が高い値を全ての項目について示した。密度は $6.59\sim 6.73\text{g/cm}^3$ の値が得られた。

2.3 システムの評価

2.3.1 トリチウムおよび水素によるHIP装置内汚染の可能性調査

文献調査の結果、ステンレス鋼中のトリチウムと水素の透過係数はトリチウムより水素が高いことが判明し、コールド状態でのトリチウムの模擬は水素で代表させれば安全側に評価できることが判明した。

実処理に於けるトリチウムと水素のHIP装置内での放出量を表3に示す条件で試算した。この結果、HIP処理を 1000°C で行なった場合、トリチウムは全体の99.9%以上がハル中に残留することが示された。ところが水素を含まないアルゴンガスを用いた 1000°C 、 1000気圧 のHIP処理実験の結果では、平均して 40ppm の水素を吸蔵した模擬ハル中の水素が 80ppm の濃度に増加していた。このことは 1000°C の高温下で、HIP装置内に当初付着していた空気中の湿度にもとづく水などが分解するなどして発生した水素がHIPコンテナであるステンレス容器を透過して浸入拡散したことを示している。この結果をもとにコンテナ外部にもあらかじめ水素が存在するものとして、表3の条件下で試算を行なうと、アルゴンガス中の水素濃度は 500ppm 程度であり、一般に言われている水素脆化の生じる濃度である 10000ppm と比べて、少ないことから水素によるHIP圧力容器の脆化の危険性

表3 HIP装置内での挙動を推定するために用いた条件

項目	記号	単位	値	備考
ハル処理量 / 1charge	M _z	kgハル	200	PNC-SJ116 83-06(2)
ハル中水素濃度	H _z	g / kgハル	0.2 (20モル / 1charge)	
ハル中トリチウム濃度	T _z	C _i / kgハル	0.7 (140C _i / 1charge)	
HIP処理圧力	P	kgf / cm ²	1000	アルゴンガス φ 500 × ℓ 1000 平均密度 500 g / ℓ 表C(T=1000℃) α-Zrの値
処理温度	T	℃	1000	
HIP装置容積	V	ℓ	200	
使用アルゴンガス量	V _A	N m ³	56	
水素のハル中の溶解度	S _H	ppm/Torr ^{1/2}	109	

はないと言える。トリチウムはハル中と HIP装置内に分配され、約5% (約7 μCi) のトリチウムがハルから放出されると推定できる。

2.4 他の廃棄物への HIP法の適用性の検討

ジルカロイハルならびにハードウェア材以外の廃棄物としてタイププレート、ノズル等の大形金属廃棄物、さらには非金属廃棄物としてフィルタ、シリカゲル、レンガおよびガラスについて HIP法の適用性を検討した。

この結果、タイププレートとノズルについては前処理しないで HIPコンテナに供給した後、図2に示すように、プレスを用いて軽く圧縮した後、ステンレス粉末を供給することによって、HIP処理が可能であるとの結果を導き出した。

フィルタならびにシリカゲルは加熱中にガスを発生することが予想され、そのまま HIP処理することには問題がある。レンガ・ガラスについては前処理して粉砕工程を設ければ可能である。

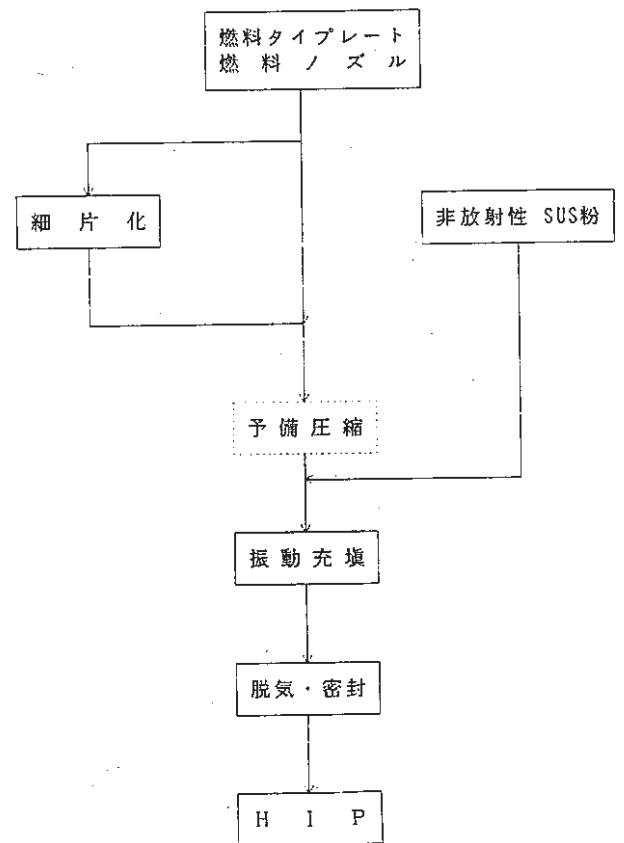


図2 燃料タイププレート・ノズルの処理フローの例

III 溶融処理法

1. 概要

溶融処理法は再処理後の不溶解残渣であるジルカロイハルあるいは他の廃棄物等を溶融して減容し、放射性核種を封じ込めようとするものである。

ここでは種々の溶解法の内、技術的に確立されている誘導溶解法を用いて、基礎的な溶解処理条件を検討した。また作製した模擬ハル固化体の物性調査も行った。

また、誘導溶解法以外の種々の溶解法と比較検討を実施した。

2. 得られた成果

2.1 誘導溶融における最適処理条件の検討

ジルカロイハルおよびハードウェア材を溶融法により減容・安定化処理することを目的として、溶融法として誘導溶解法を適用する場合の問題点を明らかにするため、基礎的な検討を実施した。

溶融プロセスに関する主な調査・検討項目は次のとおりであり、

- i) 溶融可能な成分組成範囲の明確化
- ii) TRU模擬核種の反応挙動（固化体への閉じ込めの可能性）

これら項目に及ぶ溶融条件の影響について調査を行った。

2.1.1 試験条件

溶融可能な成分組成範囲調査のために用いた真空誘導溶解炉は電源出力20kW、周波数3820Hzで、最大10kg（鋼）までの金属を溶かすことができる。本試験ではルツボとしてジルカロイとの反応の少ないグラファイトを用い、不活性ガス（Ar又はAr-10%Hz）雰囲気下、温度1600℃において、約5kgを溶解した。溶融試験条件をまとめると表4のとおりである。No.1組成はジルカロイハルとハードウェア材との典型的な組成である。No.2以降はジルカロイに融点降下材として、ステンレス鋼、インコネル、銅などを添加した場合に相当する。本試験ではTRU模擬核種として、標準生成自由エネルギーが類似したCeO₂、密度に近いHfO₂を選び添加した。

TRU模擬核種の反応挙動を調査する試験では、CeO₂、HfO₂以外にLa₂O₃、Pr₆O₁₁、Nd₂O₃、Sm₂O₃などのレアアース金属酸化物も模擬核種として用いた。これは、ジルカロイが多量に存在する条件下では、UO₂やPuO₂はZrにより還元され、U、Pu

などの蒸気圧は、Zrと比べて高いことから（図3参照）、その一部は蒸発除去されることが考えられるためである。本試験では TRU模擬核種の反応挙動（主に蒸発挙動）に及ぼす雰囲気圧力、成分組成の影響を調査するため、真空誘導溶解炉あるいは、電子ビーム溶解炉などを用いた。

なお、いずれの熔融試験においてもルツボ内で凝固させて固化体を作るイン・キャン・メルト方式を採用した。

表4 熔融試験条件

No	溶解材組成 (wt%)				模擬核種 (wt%)		雰囲気		溶湯保持時間 (分)
	ジルコイ	ステンレス鋼	インコニル	銅	HfO ₂	CeO ₂	ガス	圧力	
1	94.4	2.9	2.7	—	0.16	0.13	Ar	700Torr	約30分
2	95	5	—	—	"	"	"	"	"
3	90	10	—	—	"	"	"	"	"
4	80	20	—	—	"	"	"	"	"
5	70	30	—	—	"	"	"	"	"
6	50	50	—	—	"	"	"	"	"
7	80	10	10	—	"	"	"	"	"
8	80	—	20	—	"	"	"	"	"
9	80	—	—	20	"	"	"	"	"
10	80	20	—	—	"	"	ArH ₂ (90/10)	"	"

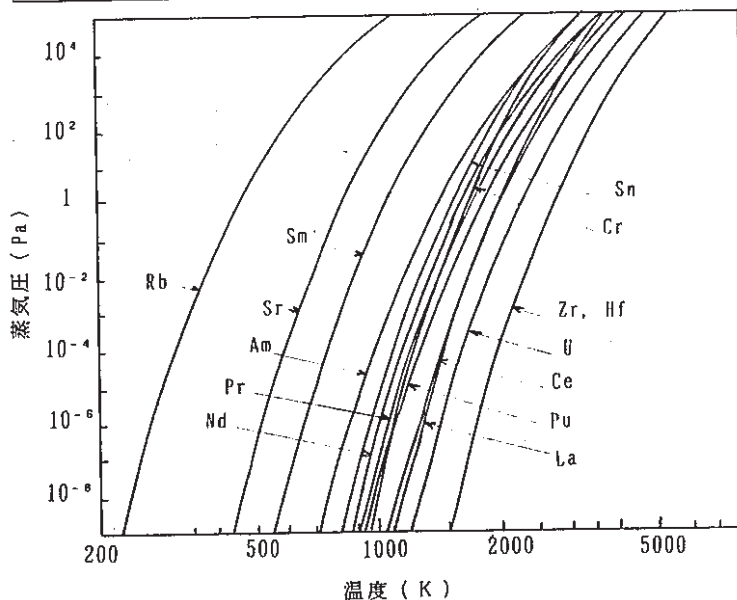


図3 関連金属元素の蒸気圧と温度との関係

2.1.2 試験結果

得られた結果をまとめると次のとおりである。

(1) 溶融可能な成分組成範囲調査

- 1) ジルカロイ単独の場合、融点は1900℃程度あるが、ステンレス鋼、インコネルなどの添加材を5 wt%以上加えると融点は1600℃程度まで低下し、溶融しやすくなる。ジルカロイハルとハードウェア材のみ場合(表3 No.1)でも1600℃程度で溶融可能であった。
- 2) ステンレス鋼、インコネル、銅などの添加材を加えると融点は低下し、添加量20~30wt%で最も低くなる。添加量をそれ以上増加すると金属間化合物の生成により逆に融点は上昇するが、溶融は可能であった。
- 3) 溶融終了後、ルツボ内で凝固させて作成した固化体は、中心部に凝固収縮に伴う巨大な穴(一般に引巣と呼ぶ)がしやすいことが明らかとなった。
- 4) 個化体の成分偏析を調査するため各部分から分析用試料を採取し、成分分析を実施した結果は図4に示すとおりであり、金属成分としてのFe、模擬核種として添加したHf、Ceなどは固化体中に均一に分布しており、成分偏析の少ないことが明らかとなった。

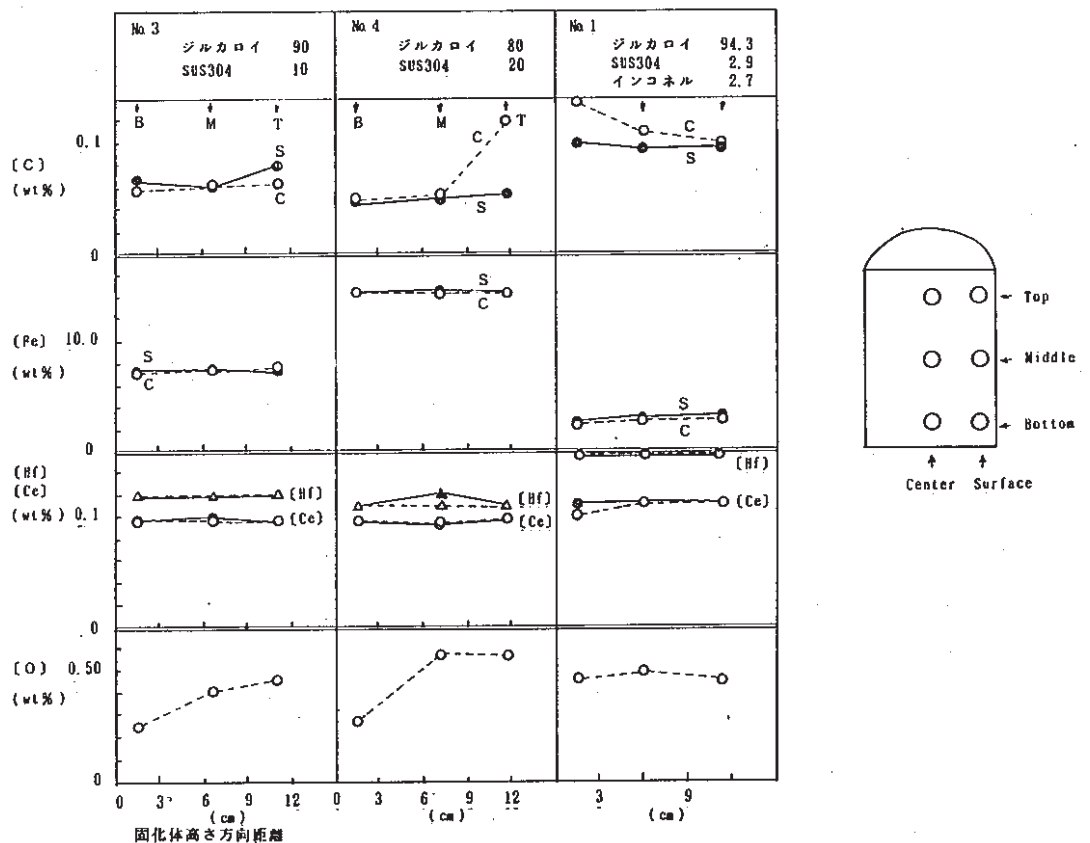


図4 固化体の成分偏析状況調査

5) ステンレス鋼添加割合を

変えた場合の固化体中〔C〕、

〔Fe〕、〔Cr〕、〔Ni〕、

〔Sn〕、〔Hf〕、〔Ce〕、

〔O〕、〔N〕分析値をス

テンレス鋼添加量に対して

プロットすると図5のとおり

である。〔Fe〕〔Cr〕、

〔Ni〕、〔Sn〕などの金属

成分濃度は添加量と比例し

ており、蒸発、あるいはル

ツボへの浸透などによる成

分変動は小さいことが判っ

た。一方ステンレス鋼添加

量の増加とともに〔C〕、

〔N〕は増加する傾向を、

また〔O〕は減少する傾向

を示すが、いずれも溶解原

料配合値から計算される値

より増加しており、溶解時

にグラファイトルツボ、あ

るいは雰囲気ガスから吸収

することが明らかとなった。

6) ステンレス鋼を含有する固化体は割れが発生しやすく、特にステンレス

鋼を30wt%以上含有する場合は非常にもろくなり健全な固化体を得るのは

困難であった。

(2) TRU 模擬核種の反応挙動

1) 添加した模擬核種の固化体中への残留割合を次式で表わし、残留割合と

$$(\text{残留割合}) = \frac{(\text{固化体中模擬核種の金属成分濃度}) \times 100}{(\text{添加した模擬核種が全量残留する場合の金属成分濃度})}$$

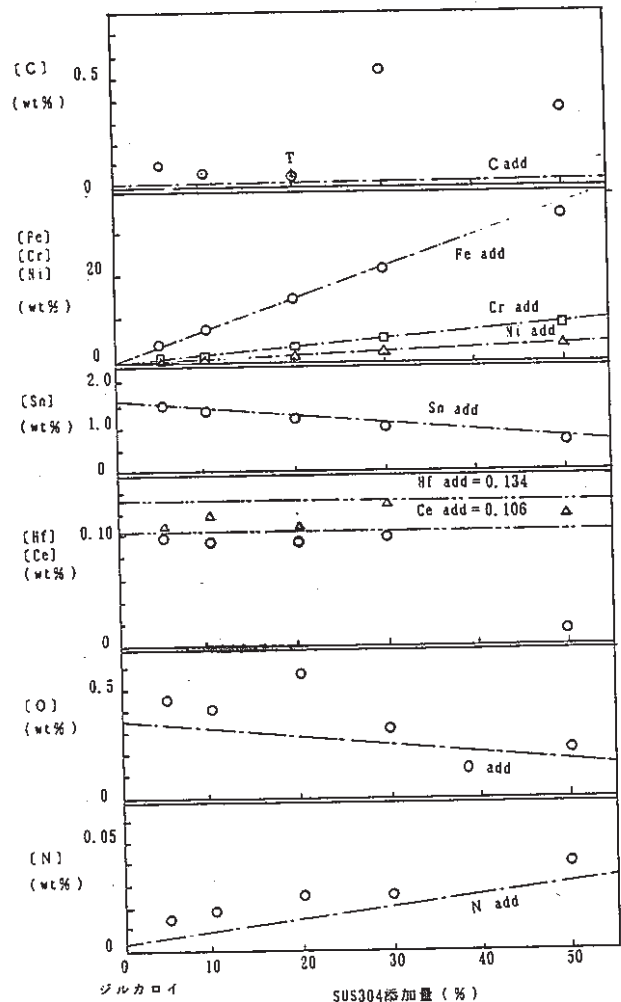
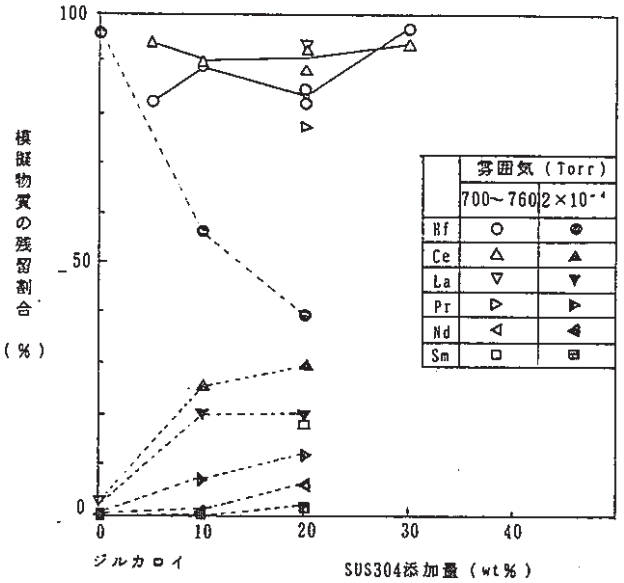


図5 固化体成分濃度と

SUS304添加量との関係

固化体中ステンレス鋼添加量との関係を常圧付近 (700Torr) と高真空下 (10^{-4} Torr台) との場合について示すと図6のとおりである。高真空下においては、模擬核種は蒸発しやすく、また、ステンレス鋼添加量が少いほど蒸発が著しくなる傾向が認められた。雰囲気ガスが存在する場合に蒸発が抑制されることも明らかとなった。

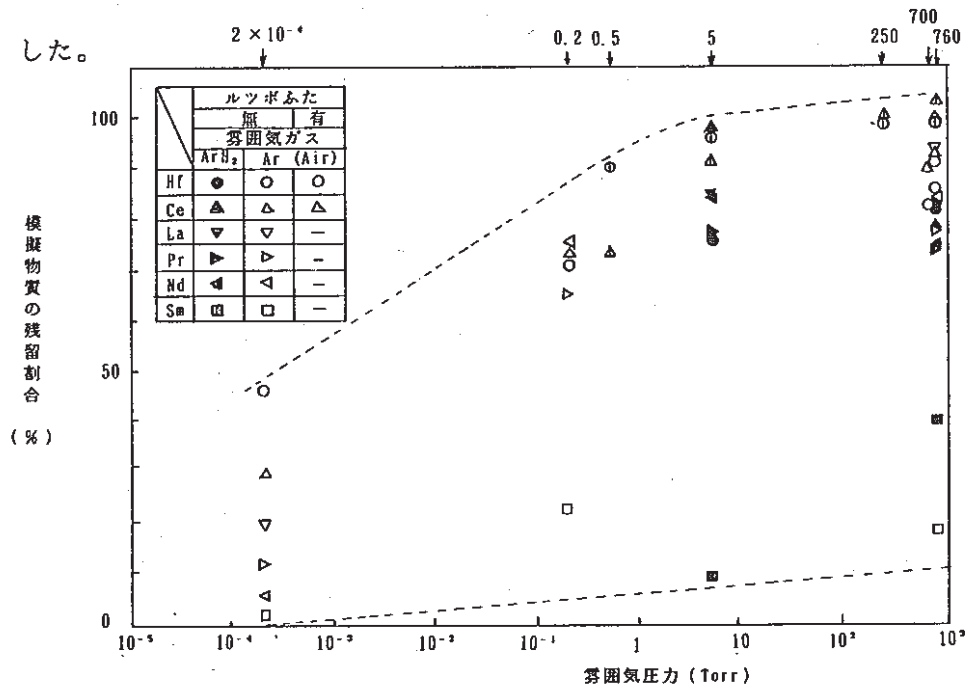


白めき：誘導溶解、黒鉛ルツボ、温度1600~1750℃
 黒めり：E B “、水冷銅ルツボ、温度1600~2000℃

2) 溶解組成を一定 (ジルカロイ 80wt%、ステンレス鋼20wt%)

図6 模擬核種の歩留りに及ぼす SUS304添加量及び雰囲気の影響

とした場合の残留割合に及ぶ雰囲気圧力の影響を調査した結果は図7のとおりである。雰囲気圧力が高いほど残留割合は高くなる傾向を示すが蒸気圧の高いSmなどの蒸発は著しく、1気圧下でも残留割合は40%以下であり、蒸気圧の高い物質を溶融して固化体中に封入することの困難なことが判明した。



Melt condition: Zircaloy 80% SUS304 20%
 : Temperature 1700℃
 : Holding time 30min

図7 模擬核種の歩留りに及ぶ溶解雰囲気圧力の影響

3) TRU 模擬核種の残留割合を推定するため、熔融温度に近い2000Kにおける各種模擬核種金属元素の蒸気圧とその残留割合との関係をプロットすると図8のとおりである。

ここで、U、Pu、Amなどの2000Kにおける蒸気圧は図中上側の↓で示すとおりであり、常圧下ではU、Puなどは80%以上固化体に残留するが、Amは50%程度になると推定できる。ただし、この結果はジルカロイ80%、ステンレス鋼20%の場合についてのものであり、組成が異なるとこの値も違ってくることに注意する必要がある。

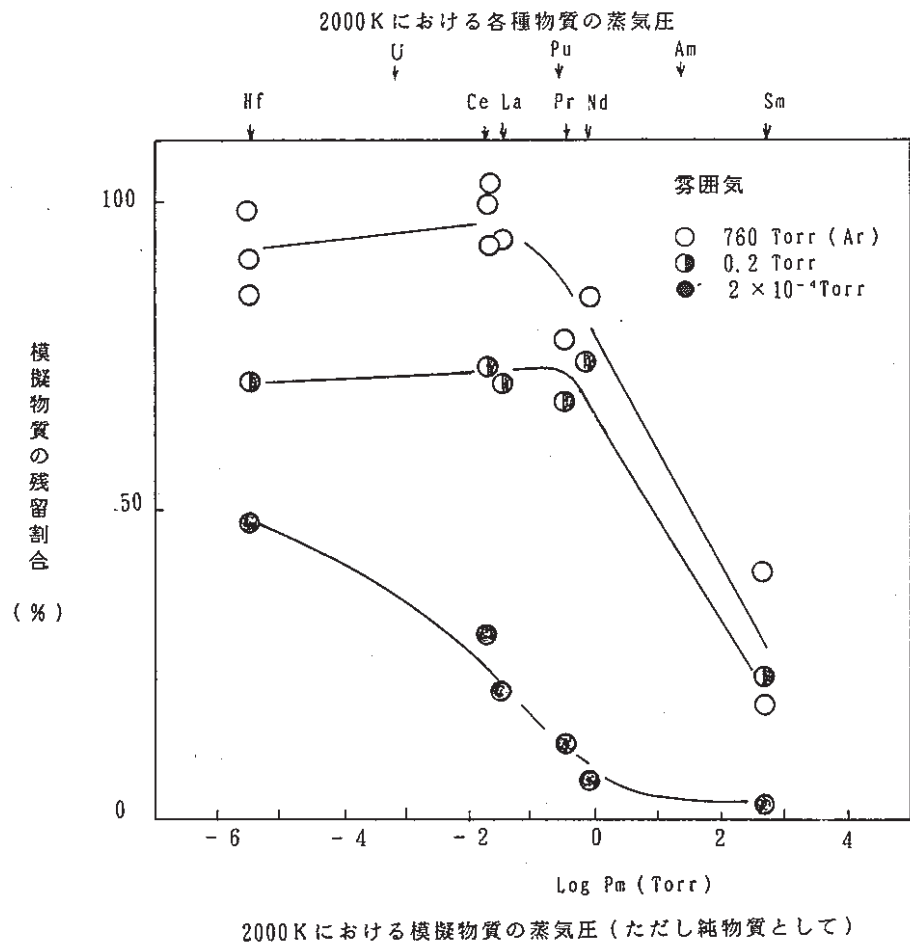


図8 溶解歩留り (残留量/添加量×100%) と2000Kにおける模擬核種蒸気圧 (ただし純物質として) との関係

4) 以上の結果より、TRU核種の酸化物およびその模擬核種のジルカロイとの反応挙動は次のように考えることができる。UO₂、PuO₂などの標準生成自由エネルギーはZrO₂と同程度である。従って多量のZrが存在する条件下

ではその一部は下式のように還元される。



ここでMはU、Pu、Amなどの金属元素を示す。

還元されて金属状態となったU、Puなどはそれ自身の蒸気圧および雰囲気圧力に応じて蒸発する。



このような反応機構をまとめると表5に示すとおりであり、TRU核種を固化体に封入するためには、添加量を多くし、低温常圧下で静かに溶解することが重要と考えられる。

表5 実験結果から推定されるジルカロイハル溶融処理時の反応機構および溶融処理（誘導溶解）目的達成のための対策

TRU核種の反応機構		反応制御因子	溶融処理の目的					
			TRU核種の封入		TRU核種の除去			
			基本方針	具体的対策		基本方針	具体的対策	
還元反応	TRU酸化物のZrによる還元 ($MO_2 + Zr \xrightarrow{\text{in melt}} [M] + 2(O)$) M: TRU核種	融体のZr活量(含有量)	反応を抑制	Zr活量を低下	添加材含有量多	反応を促進	Zr活量を増加	添加材含有量少
		融体の温度		低温で溶融	共晶溶融		高温で溶融	高出力電源を使用
		融体の攪拌状態		反応を拡散律速とするため攪拌力を低減	高周波間隔加熱(黒鉛ルツボ)		強制攪拌	低周波直接加熱
蒸発反応	金属TRUの蒸発 ($[M]_{\text{in melt}} \rightarrow M(\text{gas})$)	雰囲気ガス組成	反応を抑制	?	?	反応を促進	表面酸化を防止	還元性ガス(Ar/H ₂)利用
		雰囲気圧力		高圧にして蒸発抑制	1気圧操業		低圧、真空にして蒸発促進	真空操業
		融体の温度		蒸気圧低下のため表面温度低下	湯面位置をコイル上		蒸気圧上昇のため表面温度上昇	湯面位置をコイル下
		融体の攪拌状態		拡散律速とするため攪拌力を低減	高周波間接加熱		強制攪拌	低周波直接加熱
		スラグの利用		蒸発の防止 蒸発金属の吸収	CaF ₂ CaF ₂ -MgF ₂		?	

2.2 模擬ハル固化体の作製および評価

2.2.1 模擬ハル固化体の作製

固化体の評価のために用いた試料は、2.1.1項において記載した方法により作製したNo.1（表4参照）固化体である。

2.2.2 熔融固化体の評価

HIP処理固化体と同じ項目について試験調査した。金相試験の結果から、熔融固化体は共晶反応で生成しており、ジルコニウム・鉄・ニッケルおよびジルコニウム・鉄・クロムを成分とした共晶化合物が形成している。固化体内部にはジルコニウム炭化物が黒い粒子状物質として点在していることがわかった。

さらに、TRU模擬核種として、ハフニウムは固化体中に均一に分散しているのに対しセリウムは酸化物の形で局部的に分布していることが見出された。

機械的性質としての破断応力値は25~30kgf/mm²を示し、この値はジルカロイ-2素材の耐力以下の応力で破断しており、極めて脆い化合物から成り立っていることが判明した。

熱的性例については比熱が0.072Cal/g℃、熱拡散率が0.053cm²/sec、熱伝導率が0.025Cal/cm・sec、℃の値が求められた。これらの値はジルカロイ-2とSUS304材の間を示した。密度は6.66g/cm³とほぼ均一な値を示した。

2.3 システムの評価

2.3.1 溶解法の比較検討

熔融法により、ジルカロイの減容・安定化を行う際に、適用可能な種々の熔融法の比較検討を行った。一般金属産業において広く用いられている種々の溶解法と、これを原子力用（特にジルカロイ溶解用）として適用する場合の問題点について比較表を作成すると表6のとおりである。

固化体中にTRU核種を封入するという見地からは真空溶解は望ましくない。従って、真空アーク溶解法（非消耗電極方式）、真空プラズマ溶解法、電子ビーム溶解法は不適切である。結局、不活性ガス雰囲気、大気圧下で溶解する方式間で比較検討する必要がある。この内、プラズマアーク溶解法の、水冷銅鑄型を用いる方式は、2次廃棄物が少なく良好方法ではあるが、プラズマガスが多量に必要であるためオフガス処理の負担が大きいこと、あるいはプラズマトーチ内カソードの寿命が100hr程度と短く、遠隔操作による交換作業が必要になることなどの間

題が考えられる。エレクトロスラグ溶融法ではZrとの反応の少ないフッ化物系のスラグを用いる必要があるが、このため消費電力が著しく増加し、またスラグによる除染効果もステンレス鋼の場合ほどには期待できない上に、スラグ自体が2次廃棄物となるなどの問題がある。

黒鉛ルツボと黒鉛電極を用いるアーク溶解法はプロセスとしては最もシンプルであるが、アークによるダスト発生量が多く、また、黒鉛電極、ルツボなどが2次廃棄物となる。また1 ton 以下の小型炉での実績が少い。

これに対して、誘導溶解法は、100~300kg 程度の小型少量サイズでの実績が多く、プロセスとして比較的シンプルであることなどを考えると、種々の溶解プロセスの内では、最もジルカロイハルの溶解に適していると思われる。

2.4 他の廃棄物への溶融法の適用性の検討

HIP 処理法で検討した同じ廃棄物に対して溶解法の適用性を検討した。タイププレートおよびノズル等のステンレス材については今回試験に用いた黒鉛るつぼ方式では鉄分にカーボンが溶解することから酸化物をコーティングした黒鉛るつぼを用いる必要がある。除染効果を加味した溶融法としてはエレクトロスラグ溶解法が望ましいと言える。フィルタ、シリカゲル、レンガ、ガラスについては黒鉛るつぼ方式でも可能であるが、溶解可能な温度（1600℃程度）が得られるように融点降下剤の添加が必要である。

VI まとめ

軽水炉ハルを対象に減容安定化処理が期待できる技術として、今年度はHIP処理と熔融処理法の2つの方法を取りあげ、実機処理としてのしほり込みのための種々の基礎的試験をおこない処理に対する概要を明らかにした。この中で熔融処理法についてはグラファイトるつぽを用いる高周波溶解法に着目し、実処理を仮定して溶解条件、TRU核種の挙動ならびに生成固化体の物性調査を実施し、基礎的な諸データを収集することができた。

使用済燃料の再処理量と貯蔵庫の貯蔵能力の観点から、実施後建設と実処理運転は1995年頃と予想される。従って、この建設スケジュールから見た場合、実用化技術の絞り込みのための基礎試験期間としては来年度(1987年度)が最終年度である。そこで、HIP処理法および熔融処理法の2つの処理法について、残された基礎試験を含め実施建設にいたるまでに必要な試験項目を処理工程ごとに調査項目、基礎試験項目、工学試験項目、ホット試験項目に区分し、その結果を表7、表8に示す。

このような試験区分を通して言えることは、HIP処理法および熔融処理法に共通する未検討項目は実ハルの性状把握ならびに固化体に要求される仕様の調査である。実ハルの性状については今後に予定されるホット試験で必要なデータを採取する必要がある。固化体仕様については、高レベル廃液ガラス固化体の性能評価試験結果等を参照にしながら、別途、定量的な目標性能を設定してゆくことが望ましい。

残された試験項目のうち、実用化技術の絞り込みに必要な基礎試験項目について調べてみるとHIP処理法に関しては、イン・キャン・プレス方式での予備成形法の検討、予備成形機の荷重を減少させることを目的としたカプセル形状の検討、固化体の大型化に対しHIP処理条件へのスケールアップの影響調査、トリチウムガスの安定化(固定化)技術の調査等が残されており、引続き実用化技術の絞り込みのための評価試験を実施する必要がある。

熔融処理法に関しては、熔融条件、TRU核種の挙動データあるいは固化体の性能評価データ等、熔融処理法の技術評価に必要な基礎データの収集はほぼ終了し、残りの未検討試験項目はトリチウムガスの安定化(固定化)技術の調査を残すのみである。

上述のR&Dの実施の他に設計面での検討も実用化技術の絞り込みに必要な実施項目のひとつである。実処理施設の試設計、工学試験設備の検討により、施設、試験設備の概要を把握すると共に、施設建設の面からの問題点の比較評価が必要である。

表6 各種溶解法の比較

項目	溶解法	アーク炉	エレクトロslag溶解法	誘導溶解法	プラズマアーク溶解法	真空アーク溶解法	真空プラズマ溶解法	電子ビーム溶解法
		E. F	ESR	IM VIM	PAM	VAM	PBM	EBM
一般産業用	構造模式図 (1例)							
	加熱方法	黒鉛電極-溶解材間のアーク	溶解スラグのジュール発熱	高周波誘導加熱	プラズマアーク加熱	真空アーク加熱	電子線衝撃加熱	電子線衝撃加熱
	溶解スタート法	アーク発熱	発熱性着火剤を使用	電源ONでOK	トーチ種類によっては短絡着火	電極ONでOK	電極ONでOK	電極ONでOK
	電源	A.C. 3φ 大電流、小電圧	A.C. 1φ 大電流、小電圧	A.C. 1500~1000Hz	D.C. 大電流、低電圧	D.C. 大電流、低電圧	D.C. 大電流、低電圧	D.C. 小電流、高電圧
	溶解容器	耐火物	水冷銅鋳型	耐火物・黒鉛ルンボ	水冷銅鋳型	水冷銅鋳型	水冷銅鋳型	水冷銅鋳型
	溶解雰囲気 (Torr)	760 (1atm)	760	760 10 ⁻² ~760	10~760	10 ⁻² ~760	10 ⁻¹ ~10 ⁻⁴	10 ⁻⁶ ~10 ⁻⁷
	一般的に溶解される金属材料	炭素鋼、特殊鋼	特殊鋼、Ni合金	特殊鋼、Ni合金 Ni~Ti合金 (黒鉛ルンボ)	特殊鋼、Ni合金 Ti合金	特殊鋼、Ni合金、Ti、Ti合金、Zr合金、Nb	Ti、Ti合金、ジルコイ	Ti、Ti合金、Zr合金、Nb合金、Mo、W
	電力原単位 (kWh/kg)	0.5~0.6	1~2	0.5~1.5	0.7~2	0.7~2	1.5~2.5	1.5~2.5
	設備規模 (t/溶解)	10~100 (鋼)	0.1~150 (鋼)	0.01~25 (鋼)	~2 (チタン)	0.1~50 (鋼)	0.01~3 (チタン)	0.1~18 (鋼)
	設備コスト (100kg炉)	?	<1億	<5千万 1億	~1億	<1億	<1億	~1億
メンテナンス項目	熱源	—	—	コイルの水漏れチェック	プラズマトーチの水漏れ	—	—	EBガン、カソード、フィラメント調整
	炉体	耐火物の補修	水冷銅鋳型の水漏れ	耐火物ルンボの場合、補修	水冷銅鋳型の水漏れ	水冷銅鋳型の水漏れ	水冷銅鋳型の水漏れ	水冷銅鋳型の水漏れ
交換部品・消耗品・等	・黒鉛電極 ・耐火物	・スラグ	・ルンボ ・真空保持のためのクリーニング	・真空保持のためのクリーニング ・真空炉内電極	・プラズマガス (Ar, N ₂ 等) ・プラズマトーチ内電極	・真空ポンプオイル、 ・Oリング	・真空ポンプオイル、 ・Oリング ・PBガン内和剤	・真空ポンプオイル、 ・Oリング ・EBガンの和剤・フィラメント
想定事故	内容	溶融金属の流出	水蒸気爆発	水蒸気爆発	水蒸気爆発	水蒸気爆発	水蒸気爆発	水蒸気爆発
	原因	耐火物の破損および溶損	鋳型接続部からの水漏れ	ルンボ浸透、溶損によるコイル溶損	プラズマトーチの水漏れ	アークによる水冷鋳型溶損	誤操作による鋳型溶損	EBビーム誤操作による鋳型溶損
原子力	ハル処理溶解炉への転用模式図							
	ジルコイの溶解法	共晶溶解法 (単独溶解法)	共晶溶解法 (単独溶解法)	共晶溶解法、単独溶解法	共晶溶解法、単独溶解法	共晶溶解法、単独溶解法	共晶溶解法、単独溶解法	共晶溶解法、単独溶解法
	プロセスの複雑さ	単純	単純	単純	複雑: プラズマトーチ	複雑: 真空排気系	複雑: 真空排気系	複雑: 真空排気系、EBガン
	プロセスの容易度	容易	容易	容易	困難	やや困難	やや困難	困難
	遠隔操作、保守性	—	—	—	プラズマトーチのメンテナンス	(真空排気系)	真空排気系	真空排気系、EBガンのメンテナンス
	メンテナンス項目	黒鉛電極の交換	非消耗電極の交換	コイルの交換 真空排気系	プラズマトーチの和剤	(真空排気系) 非消耗電極の先端	真空排気系、PBガンのホローカソード	真空排気系、EBガンフィラメント
	想定事故	溶融金属の流出	水冷容器の水漏れ	コイルからの水漏れ	水冷容器の水漏れ	水冷容器の水漏れ	水冷容器の水漏れ	水冷容器の水漏れ
	二次廃棄物	ルンボ、黒鉛電極	スラグ、非消耗電極(N)	和剤 (耐火物、黒鉛)	—	—	—	—
	放射性核種の飛散	雰囲気ガスと供に飛散	雰囲気ガスと供に飛散	雰囲気ガス 真空排気系と供に飛散	プラズマガスと供に飛散	(真空排気系に飛散)	真空排気系に飛散	真空排気系に飛散
	ダスト量	中 (金属蒸気)	大 (フッ化物)	少	中	中	中	中
総合評価	○ 黒鉛電極が2次廃棄物となる。	△ スラグも2次廃棄物となるのが問題	◎ 2次廃棄物も少なく、操作も簡単	△ プラズマトーチのメンテナンスが問題	△ 非消耗電極のメンテナンスが問題	× 真空系・ガンのメンテナンスが問題	× 真空系・ガンのメンテナンスが問題	

表7 ハル処理技術開発/調査試験項目 一覧表 (IIP法)

○:未実施
●:実施済

No.	工 程	調 査 ・ 試 験 項 目	区 分					備 考						
			調 査		基 礎 試 験	工 学 試 験	ホ ッ ト 試 験							
			文 献	実 体										
1	共 通	1) ハル性状調査 i) ハル寸法、形状 (支持格子部形状含む) ii) ハルに付随する放射線量 iii) ハル発火条件 iv) 表面状態 2) 固化体に要求される仕様の調査 i) 物 性 ・ 機械的安定性 ・ 化学的耐久性 ・ 放射線的安定性 ・ 熱的安定性 ・ 密 度 ii) 浸 出 率		○										
2	受 入 れ	1) ハル缶、ハルキャスク、トレーラの仕様調査		○										
3	ハル供給	1) ハル缶放射線量の調査 2) ハル缶内水量の調査 3) ハル乾燥条件、及び必要乾燥度の把握		○										
4	溶 融	1) 熔融条件 i) 適正熔融成分組成範囲の調査 (共晶材の選定、添加量許容範囲) ii) ハードウェア材の影響調査 iii) 雰囲気の影響調査 ・ 雰囲気ガスの種類 ・ 圧 力 iv) 最適操業法の検討、確認 2) ルツボ i) 材質の検討 ii) 形状の検討 iii) 耐久性調査 3) 炉形式の検討 (傾斜注入、ボトム注入、インカンクト) 4) ルツボの装着及び取出機構の検討、機能確認 5) 付属設備の検討、機能確認 i) 湯面検知システム ii) ハル及びハードウェア供給機構 iii) 漏網検知システム 6) 放射性核種の挙動調査 i) トリチウムの挙動 ii) その他の核種 7) 固化体評価 i) 物 性 ・ 機械的性質 ・ 熱的性質 ・ 密 度 ii) 固化体の表面汚染状況 iii) 固化体成分偏析状態 iv) 固化体表面に生成する酸化物 v) 炭化物の成分 vi) 放射性核種の挙動 (核種の分布状況) vii) 浸 出 率			●		○					自主研究		
5	オフガス処理	1) オフガス条件の把握 i) 乾燥装置オフガス 流量、温度、放射性核種 ii) 熔融炉オフガス 流量、温度、ダスト・ヒューム量、放射性核種 2) ダスト・ヒューム捕集システムの検討、機能確認 3) トリチウムガスの除去技術ならびに安定化 (固定化) 技術の調査		○										
6	その他	1) 構成機器の保守性評価 2) 構成機器ならびにシステムの安全性評価												

表8 ハル処理技術開発/調査試験項目一覧表 (添付書)

○: 未実施
●: 実施済

No.	工 程	調 査 ・ 試 験 項 目	区 分					備 考	
			調 査		基礎試験	工学試験	ホット試験		
			文献	実体					
1	共 通	1) ハル性状調査 i) ハル寸法、形状 (支持格子部形状含む) ii) 放射線量 iii) ハル発火条件 iv) 表面状態 2) 固化体に要求される仕様の調査 i) 物 性 ・ 機械的安定性 ・ 化学的耐久性 ・ 放射線的安定性 ・ 熱的安定性 ・ 密 度 ii) 浸 出 率	● ● ● ●	○			○ ○		
2	受 入 れ	1) ハル缶、ハルキャスク、トレーラの仕様調査		○					
3	ハル供給	1) ハル缶放射線量の調査 2) ハル缶内水量の調査 3) ハル乾燥条件、及び必要乾燥度の把握		○ ○			○		
4	予備成形、 密封	1) 予備成形機 i) 予備成形圧力と成形後のハル嵩密度の測定 ii) 予備成形法の検討と機能確認 ・ カプセルプレス方式 ・ インキャンプレス方式 iii) プレス速度の検討 iv) 金型と押棒の最適形状、耐久性の確認 v) カプセル形状の検討 vi) 放射性核種の飛散量及びHIPコンテナ表面の付着量の把握 vii) 飛散粉末 (酸化被膜) の回収方法の検討及び機能確認 2) HIPコンテナ脱気/密封機能 i) 脱気ノズルの試作、脱気、密封機能確認 3) 自動溶接機能と安定性の確認			● ● ○ ● ○	○ ○ ○ ○ ○	○		
5	HIP処理	1) HIP処理条件 i) 温度、圧力、時間の把握、確認 ii) スケールアップの影響の調査 iii) 予備成形体必要嵩密度の確認 iv) 処理パターンの検討 2) HIP処理用コンテナの仕様 i) 形状の検討、確認 ii) 肉厚の検討、確認 3) 放射性核種の挙動調査 i) トリチウムの挙動 ii) その他の核種の挙動 4) 固化体評価 i) 物 性 ・ 機械的性質 ・ 熱的性質 ・ 密 度 ii) 放射性核種の挙動 (存在状況) iii) 固化体内部の性状 (拡散接合状況) iv) 固化体の表面汚染状況 vi) 浸 出 率	●		● ○ ● ● ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○	自主研究	
6	オフガス処理	1) オフガス条件の把握 i) 乾燥装置オフガス 流量、温度、放射性核種 ii) 予備成形機オフガス 流量、粉塵 (剥離酸化被膜) 量、放射性核種 iii) 脱気装置オフガス 剥離酸化被膜のオフガス中への流入量、放射性核種 iv) HIP装置オフガス 圧媒中のトリチウム量 2) トリチウムガスの除去技術ならびに安定化 (固定化) 技術 の調査		○			○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	
7	その他	1) 構成機器の保守性評価 2) 構成機器ならびにシステムの安全性評価					○ ○		