



イオン注入法によるクリプトン固定化技術の開発

林 晋一郎 神谷 茂 中道 秀哉
池田 諭志 中西 芳雄

東海事業所 環境技術開発部

資料番号：101-11

Development of Immobilization Technology for Krypton Gas by Ion Implantation and Sputtering Process

Shinichiro HAYASHI Sigeru KAMIYA Hideya NAKAMICHI
Satoshi IKEDA Yoshio NAKANISHI
Waste Technology Development Division, Tokai Works

東海事業所環境技術開発部においては、再処理せん断・溶解オフガス中に含まれる放射性クリプトンの放出低減化技術開発を実施している。本技術開発の一環として、オフガスから液化蒸留プロセスにより分離・回収されたクリプトンの貯蔵技術として、ガス状のクリプトンを金属中に固定化し貯蔵する新しい貯蔵技術を昭和58年頃から開発している。

クリプトンは不活性ガス種に属し、他の物質と反応性が極めて弱い気体であることから、固定化には、クリプトンをグロー放電でイオン化し、電界により加速して金属中に打ち込むイオン注入技術の応用プロセスを開発している。

コールド試験により、金属材料の選定、電気的特性等を評価し、連続的にクリプトンを固定化できる装置およびシステムを開発するとともに、クリプトンを注入固定化した金属固化体の熱安定性等の特性を明らかにした。また、大型装置開発試験を進めるとともに、ホット試験設備を製作し、平成8年7月にはクリプトン回収技術開発施設内への設置を完了した。

本報告では、コールドの注入試験および固化体評価試験の結果を報告するとともに、動燃事業団におけるクリプトン固定化技術の開発経緯、(今後の)試験計画等の開発状況全般について紹介する。

At the Waste Technology Development Division of PNC's Tokai Works, we are developing recovery and storage technology for the purpose of reducing the levels of radioactive krypton present in the shearing and melting process off-gas which is discharged during reprocessing. As part of this project, since 1983 we have been developing a new type of storage technology in which krypton is separated and collected from the off-gas by a liquification/distillation process, then stored by means of gas state fixation in metal.

Krypton is an inert gas that chemically reacts only very weakly with other substances. So in order to achieve fixation, we have developed an application process using an ion implantation technique in which the krypton is ionized in a glow discharge plasma and the ions are then accelerated in an electromagnetic field and impinged on a metal alloy target.

We selected suitable metallic materials and evaluated their electrical characteristics in cold tests, and we have developed a system capable of performing krypton fixation on a continuous basis. In addition, we clarified such properties as the thermal stability of the metal alloy target in which the krypton is immobilized. We also proceeded with large-scale device development and at the same time we constructed a hot test facility. In July 1996, we completed the installation of this device in the krypton recovery technology development facility.

In this report, we detail the results of our cold implantation tests and immobilization alloy evaluation tests. Moreover, we introduce PNC's krypton immobilization technological development process and the overall development situation including future test plans.

キーワード

放射性クリプトン、ALARA、イオン注入、固定化、スペクトリング、ディポジット、グロー放電、プラズマ、オフガス処理

Radioactive Krypton, ALARA, Off-Gas Treatment, Ion Implantation, Immobilization, Sputtering, Deposit, Glow Discharge, Plasma.

1. はじめに

放射性クリプトン (Kr-85) は、半減期10.76年を持つ核分裂生成物で、使用済燃料の再処理時に燃料のせん断工程および溶解工程でオフガスに移行し、排気筒から希釈拡散され大気中に放出される。放出されるクリプトンの影響については、インベントリーを基に、気象条件、放出条件等により評価され、基準値を十分下回り問題のないことが確認されている。一方、動燃事業団では、ALARA (As Low As Reasonably Achievable) の考えに基づき、放射性核種の環境への放出を抑えるための技術開発に取り組んでおり、その一環として、放射性クリプトンの放出低減化技術開発を実施している。

クリプトンの回収技術については、液化蒸留法を採用したクリプトン回収技術開発施設 (Krypton Recovery Technology Development Facility、以下、クリプトン施設という) において開発を進めている。

今回報告するイオン注入法によるクリプトンの固定化技術は、液化蒸留プロセスにより回収されるクリプトンの貯蔵技術の一つで、長期間の貯蔵の安定性および安全性をシリンダ貯蔵よりさらに向上させる技術であり、その開発の現状について以下に詳細に報告する。

2. 開発経緯

2.1 開発の背景

クリプトン施設においては、再処理工場のせん断工程および溶解工程のオフガスを用いた実証試験を進めている。クリプトン施設におけるクリプトン回収のブロックダイアグラムを図1に示す。クリプトン施設では、オフガス中で数10ppm程度に希釈されているクリプトンを受け入れ、回収処理を行う。

処理はまず、オフガスからヨウ素を除去した後、処理流量を一定量に調整し、酸素、水分、炭酸ガス、キセノン等の不純物を除去する。次に、ほぼ窒素成分となったオフガスを精留工程に送り、オフガスをクリプトンの液化温度 (-153°C) 以下に冷却する。クリプトンは液化し、窒素成分(液化温度: -193°C) のみを蒸発させ、最終段階では、クリプトン濃度を90%以上まで上昇させクリプトンを回収する。

回収したクリプトンは再び気化し、シリンダ内に圧縮しガス状態で容積約50ℓの高圧シリンダ(最大充てん圧力約24kg/cm²)に貯蔵し保管する。

このように回収されたクリプトンをガス状態で

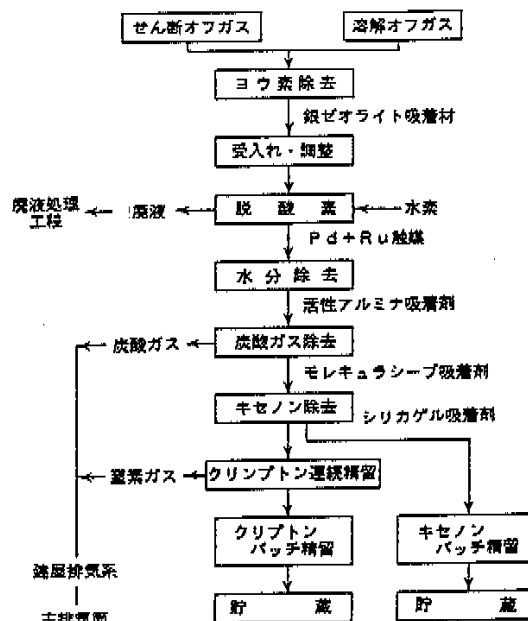


図1 クリプトン回収のブロックダイアグラム

貯蔵することは、放射性廃液を貯槽に保管していることと同様と考えられ、より安定な形態として貯蔵することが望まれる。そこで、クリプトンガスを安定に固定化する技術開発を施設建設当初より進めている。

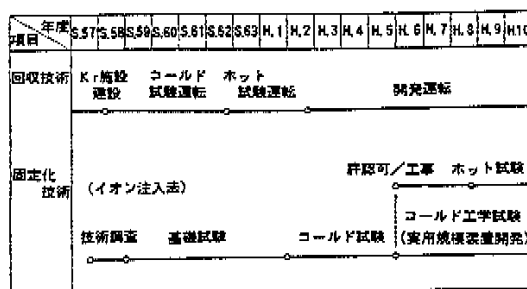
高圧シリンダによる貯蔵方法については、万一のリークに対するバックアップシステムを設ける必要があるとともに、高圧ガス取締法(平成9年4月からは、高圧ガス保安法)の適用を受けるため、貯蔵シリンダの容器再検査および充てん系配管類の保安検査の方法等で様々な制約を受けることになる。このように、高圧シリンダによる貯蔵方法は、貯蔵管理が煩雑になる面を抱えており、これらの問題を解決できる回収クリプトンの貯蔵法として、固定化技術の開発の重要性が増してきた。

2.2 開発スケジュール

クリプトン固定化技術開発のスケジュールを表1に示す。クリプトンの固定化技術としては、イオン注入固定化法のほかに、ゼオライト封入固定化法についても基礎試験を実施している。

イオン注入固定化法の開発は、半導体分野においてイオン注入技術を有する国内メーカである㈱東芝と開発を進めてきた。昭和58年に、海外におけるイオン注入固定化技術を中心に技術調査を実施し、翌59年度から基礎試験を行いクリプトンの

表1 クリプトン回収・固定化技術開発の経緯



固定化に利用可能なことを確認した。一方、ゼオライト封入固定化法については、昭和52年～昭和56年に実施した基礎試験の段階では、封入後の安定性点で課題があったが、昭和58年度からの非品質化の研究により、クリプトンの固定化技術として利用可能なことを確認した。

平成元年度には、実用化に向けた技術開発を実施するにあたり、この2つの固定化方法についての比較評価を行い、技術の実用化の観点からイオン注入固定化技術を選定し、平成2年度から、東海事業所内においてコールド試験を行っている。また、実際に回収されたクリプトンを用いての技術確証を図ることを目的として、クリプトン施設内に小型のホット試験設備を設けることとし、平成6年度には、設備設置に向け許認可等を開始した。コールド試験では小型装置によるクリプトンの連続固定化処理を達成し装置の大型化を図り、実用技術として経済性を含めた成立性を達成するための試験を進めるとともに、ホット試験設備の設置を終了した。

3. 固定化技術の選定（ゼオライト封入法との比較評価）

クリプトンの固定化技術については、イオン注

表2 イオン注入法とゼオライト封入法の概要・特徴・操作方法

	イオン注入法	ゼオライト封入法
概 要	高電圧の電極間でグロー放電によりイオン化されたクリプトンイオンを電界加速し、電極に衝突させ電極表面をスパッタする。スパッタされた金属原子は、対向する電極上に沈着するが、この時、クリプトンイオンも高電圧の電極上にトラップされ形成される金属中に固定化する。方法。	ゼオライトの結晶上の空洞に高電圧のクリプトンを活性化拡散効果により封入すると同時に、含まれる水分による高温高圧下の水熱反応により、結晶構造を非晶質化しゼオライトの開口を開くことによりクリプトンを安定に閉じ込め固定化する方法。
特 徴	① 真空（低圧）運転プロセスであり、工程内の処理ガスインベントリが少なく、操作上の安全性が高い。 ② 機械的（動的）操作はなく、電気的（放電）制御で行う、静的なプロセスであり、メンテナンスの必要性が少ない。 ③ 固定体そのものが金属であり、基本的には、機械的強度、耐食性、熱伝導性、耐放射線性に優れている。 ④ 注入装置そのものが、貯蔵容器として使用できる二次廃棄物の発生が少ない。	① 高温（400～500℃）、高圧（～1000気圧）のバッチプロセスであり、工程内の処理ガスインベントリが大きいが一度に多くのクリプトンを固定化できる。 ② 難燃材料に封入する方法であり熱的に安定なことが期待できる。 ③ 高圧の放射性ガスをホールドするバックアップシステムが必要となる。 ④ 高圧ガスのポンプ操作が必要であり、高圧ガス取締法の規制を受ける。
操 作 方 法	注入装置を真空ポンプによる排気を行って放電洗浄を行う。その後、排気を停止し、装置に電圧を印加してクリプトンを供給し、クリプトンの注入運転を行う。装置内に供給されたクリプトンは、スパッタリングで形成される金属膜中にイオン注入され固定化される。 運転後は、真空ポンプにより残ガスを排気し、容器は、そのまま貯蔵容器として取り扱う。注入運転は、低圧下で行われ、供給したクリプトンはほぼ全量法入され、運転中のインベントリも少ない。	ゼオライトを水分調整した後、封入装置（オートクレーブ）にセットし、充填用のクライオスタットを加温しクリプトンを加圧充填した後、圧力、温度を調整しクリプトンをゼオライト内に封入する。封入後は、残存するクリプトンをクライオスタットにより回収する。ゼオライトの固定体は、封入後、より取り出し、貯蔵容器（カプセル）に入れ貯蔵する。封入操作は、バッチ運転となる。封入効率は40%程度となり、残ガス中のクリプトンはクライオスタットおよびコールドトラップにより、水分と分離し回収する。

入法、ゼオライト封入法の2つの固定化技術について、基礎試験を実施した。両方の方法の概要、特徴、操作方法を表2に示す。

基礎試験では、操作条件の把握、小型装置による原理実証、形成された固定体の安定性等の評価をした結果、それぞれの方法ともクリプトンの固定化法として適用できる可能性が高いことを確認した。次に工学試験およびホット試験を進めるにあたっては、より実用性の高い技術を両方法の中から選択することとし、両方法の比較評価を実施した。その結果を表3に示す。イオン注入法は負

表3 イオン注入とゼオライト法の比較結果

項目	小項目	イオン注入法	ゼオライト法との比較	ゼオライト法
操作性	運転操作	プロセスは簡易であり、自動運転技術が確立すれば操作はさらに簡易。処理量に合わせ多量連続運転が必要で運転制御の信頼性が重要。	△	操作工程は多いが、バッチ処理プロセスで操作性に裕度がある。処理量が大きく運転に余裕がある。
	保守・点検	装置構成が簡易であり、保守・検査が容易。高圧ガス取締法の規制なし。	○	安全装置、測定機器の保守管理が煩雑。高圧ガス取締法に基づき検査が必要。
貯蔵性		現シリング貯蔵法の2倍程度の貯蔵密度となる可能性がある。注入装置がそのまま貯蔵容器となるが、装置形状が固定される。	○	現シリング貯蔵法と同程度の貯蔵密度となる。容器形状がある程度フレキシブル。
安全性		高圧プロセスでインベントリが少なく潜在的な危険がない。	◎	高温・高圧（500℃、100MPa）操作でのインベントリが大。シール機構、リーク時のバックアップ装置等の安全対策が必要。

◎ 優位 ○ やや優位 △ 優位差なし

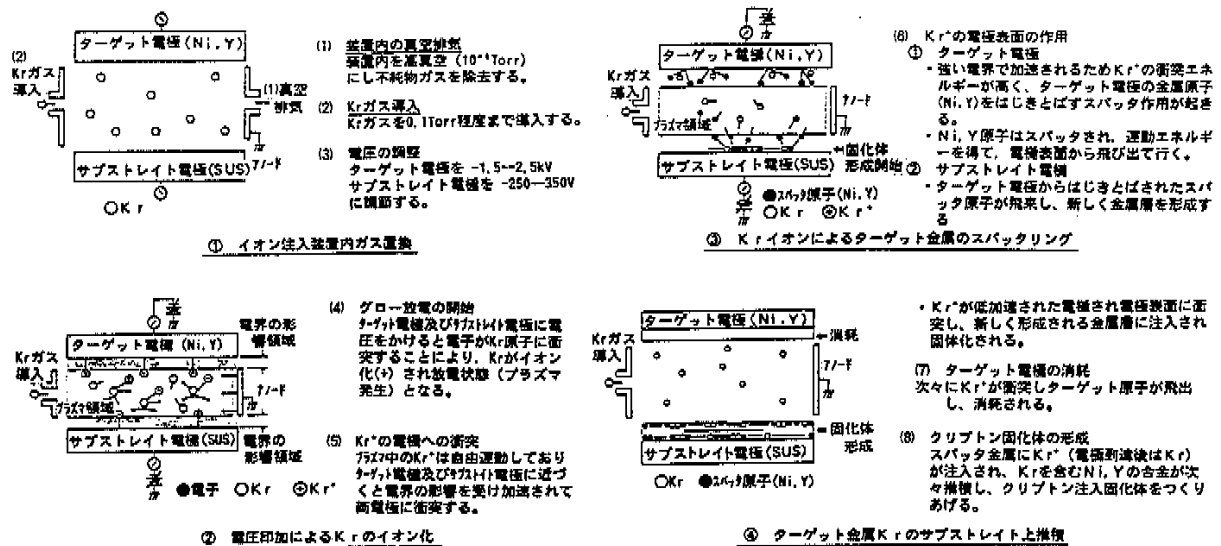


図2 イオン注入法の原理

圧プロセスでプロセスインベントリーが少なく、プロセスが簡素である。これらは放射性的なガスを取り扱う上で、潜在的危険性が少なく、プロセスの安全性が高い点で優位である。よって、実用化を目指す技術として、イオン注入法を選択し開発を進めていくこととした。

以下、イオン注入固定化法の開発状況について述べる。

4. イオン注入固定化技術開発

4.1 イオン注入固定化法の原理

イオン注入法の原理を図2 (①～④) に示す。イオン注入固定化装置は、グロー放電が生じ易い0.01～0.1 Torr程度の圧力に、クリプトンの供給が制御される。放電電極は、ターゲット、サブストレイト、アノード（アース）の3電極で構成される。ターゲット電極は2種類の金属（Ni, Y）で作られている。

ターゲット電極は、アノード電極のアース電位に対して数千Vの負電位とする。電極間ではグロー放電が発生し、クリプトンはイオン化(+)する。ターゲット電極では、加速されたクリプトンイオンが衝突し、表面から原子が弾き出されるスパッタ現象が起こる。スパッタで飛び出たターゲット電極の金属原子は、対向するサブストレイト電極表面に付着してアモルファス合金膜を形成する。

これと同時に、サブストレイト電極は、ターゲット電極と同様に、アノード電極のアース電位に対して数百Vの負電位としており、サブストレイ

ト電極近傍のクリプトンイオンが電極に電気的に吸引され、アモルファス合金膜中に固定化される。

上記のように、直流放電で連続的にスパッタリングを行い、順次新しい合金膜を形成させることによって、サブストレイト電極上に厚いクリプトンを含む合金固化体が形成される。

4.2 イオン注入装置の構造

イオン注入装置は、図3に示すように2重円筒状の構造とし、中央にスパッタにより消耗されるターゲット電極を配置し、その外側をサブストレイト電極が取り囲み、その内表面にクリプトンを含む合金固化体が形成される。注入運転終了後は、容器全体をそのまま貯蔵することができる。

イオン注入装置全体とターゲット電極およびサブストレイト電極の写真を図4、図5に示す。

ターゲット電極は2種の金属の組み合わせにより

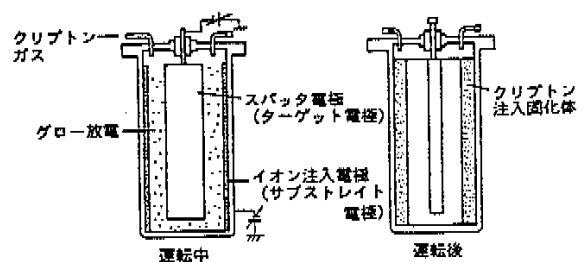


図3 イオン注入によるクリプトンガスの固定化貯蔵の概念

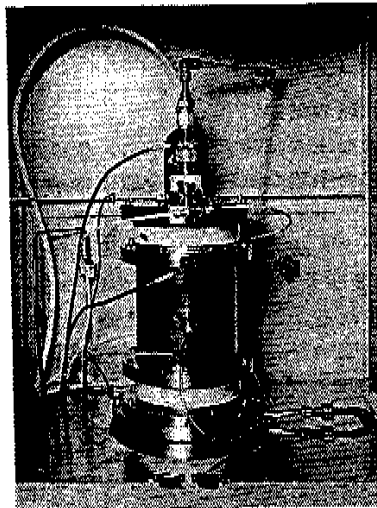


図4 イオン注入装置

構成されており、その構成はNi母材にYをはめ込んでいる。ターゲット電極およびサブストレイト電極は、上限のアース電極（0 電位）に対してそれぞれマイナスの独立した電位を保つようにそれぞれの電極間にセラミックの絶縁体を挟み込んでいる。また、両電極へは冷却水が供給され、イオンの衝突で発生する熱を除去する。

4.2 システム構成と操作要領

(1) システム構成

イオン注入法プロセスのシステム構成を図6に、コールド試験設備の全体写真を図7に示す。システム構成は、イオン注入固定化装置とそれにクリプトンガスを供給するガス供給系、および真空排気のための排気系等で構成される簡素な装置構成となる。装置には、圧力調節弁を通じてクリプトンガスが供給される。装置内でクリプトンガ

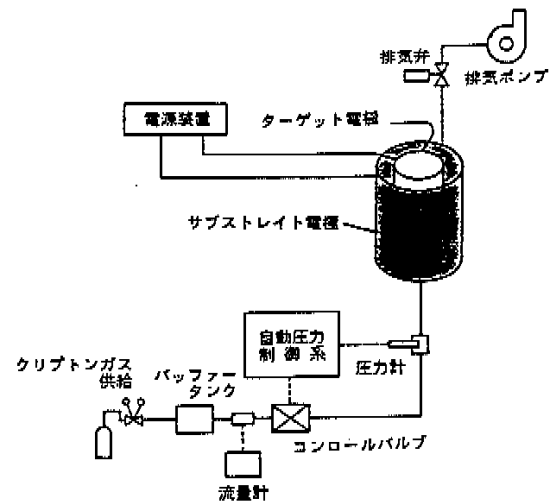


図6 イオン注入プロセスのシステム構成

スの固定化が行われ、装置内の圧力が下がる。この圧力低下を検知し、自動的に圧力一定に保つようクリプトンガスが供給される。

電源装置からは、ターゲット電極およびサブストレイト電極に一定電圧が供給される。また、注入運転中の両電極の電流は、電源設備で測定され、過電流の発生を検知した場合等制御回路により安定したグロー放電を維持するよう制御される。

(2) 注入操作要領

イオン注入によるクリプトン固定化の操作要領を図8に示す。操作は以下の手順で行う。

① イオン注入固定化装置内を真空排気する。

(1×10^{-5} Torr 程度)

② ターゲット電極およびサブストレイト電極へ冷却水を供給する。

③ クリプトンガスを導入する。(0.01 Torr 程度)

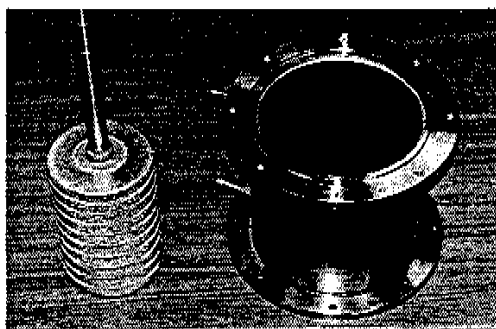


図5 ターゲット電極(左)とサブストレイト電極(右)

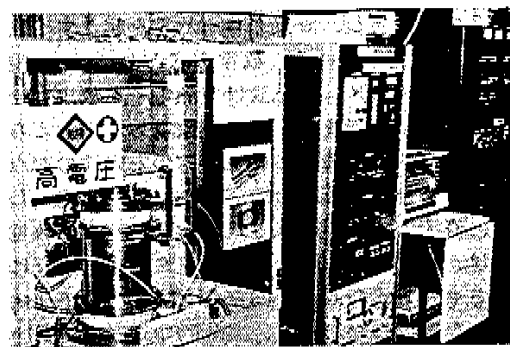


図7 コールド試験設備

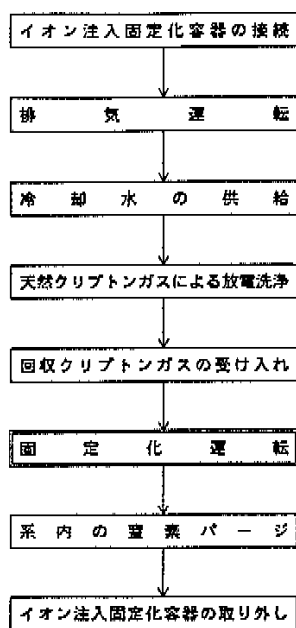


図8 クリプトン固定化操作の流れ

- ④ ターゲット電極およびサブストレイト電極に電圧を印加し注入状態とする。
- ⑤ イオン注入固定化装置の入口圧力により注入速度を調節する。

5. 注入試験結果

5.1 装置の基本構成

イオン注入装置の基本構成として、電極の構成、電源方式等が挙げられる。電極形状には、スパッタで飛来している金属原子群をサブストレイト電極面に効率かつ均一に付着させるため、端部効果の少ない同軸円筒形状としている。電極の構成は、アースとターゲットおよびサブストレイト電極の3極構造とし、直接グロー放電を起こす冷陰極放電方式としている。放電方式としては、3電極の他にフィラメントを設けて熱電子を放出させイオン密度を増加させる熱陰極放電方式も考えられるが、構造の単純化と放電制御の安定性の観点から、冷陰極放電方式を採用した。電源方式としては、直流方式とパルス方式がある。パルス放電方式は、イオン注入動作とスパッタ動作を交互に動作させる方式であり、固定化が時間的に不連続動作となる。したがって、実効的な稼働率が低下する。また、高電圧パルス電源設備が必要となり

その信頼性の問題もあり、電源が簡単で連続動作可能な直流方式を採用した。

5.2 試験の結果

連続的な注入試験を行う前に、条件設定のために実施した主要な試験結果を以下に示す。

(1) ターゲット材料の選定試験結果

イオン注入法でクリプトンを固定化するには、『注入速度が大きくかつ消費電力が少ないこと。』が要求される。これには、できるだけ高密度にクリプトン原子を固定化できる材料を選定する必要があり、イオン注入装置の場合は、スパッタされるターゲット電極材料の選定が重要な課題となる。

固定化には、単一の金属よりは、2種の金属を組み合わせ、金属構造をアモルファス化することで、金属原子同士の結合力が弱くなり、クリプトン原子をより多く含むことができる。よって材料選定にあたっては、アモルファス合金を形成する金属の組み合わせを考えた。組み合わせは、スパッタ率の比較的高いNiおよびCuを母材とした組み合わせを考え、Ni-Y、Cu-Y、Ni-Ti、Cu-Zrの4種類の組み合わせを選定し、注入試験を行い注入性能を比較した。その結果を図9に示す。固定化の性能を評価する指標としては、注入速度（単位時間あたりの処理速度）および注入効率（消費電力あたりの注入量）が重要である。この両方の値は、Ni-Yの組み合わせの場合が最も高い結果となっており、ターゲット材料に選定した。Ni-Yの混合比

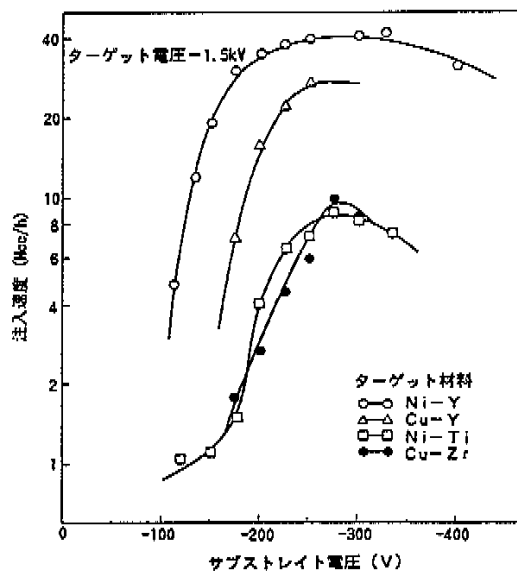


図9 ターゲット電極材料の注入性能

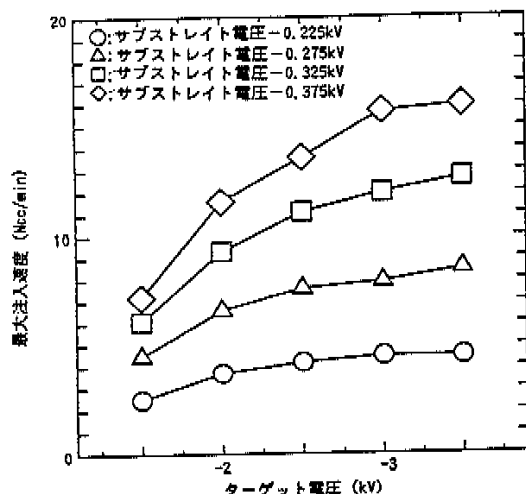


図10 ターゲット電圧と最大注入速度の関係

率については、スパッタ電極表面の構成比率を1:1、3:1、5:1として試験を行った結果、3:1の性能が最も高く、これをNi:Yの比率とした。

(2) 電気特性試験の結果

ターゲット電極およびサブストレイト電極の印加電圧と注入性能の関係について述べる。図10にターゲット電圧と最大注入速度の関係を各サブストレイト電圧毎にプロットした。最大注入速度とは、それぞれの電圧条件下で注入を行い、装置内のガス圧を上昇させ注入が限界となる時の注入速度である。また、各電圧条件の最大注入速度時の注入効率を図11に示す。注入速度については、

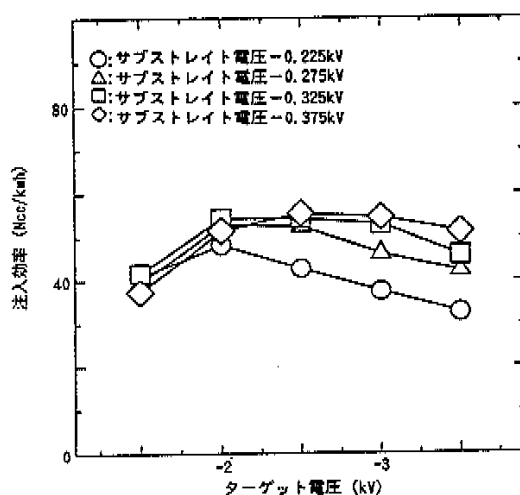


図11 ターゲット電圧と注入効率の関係

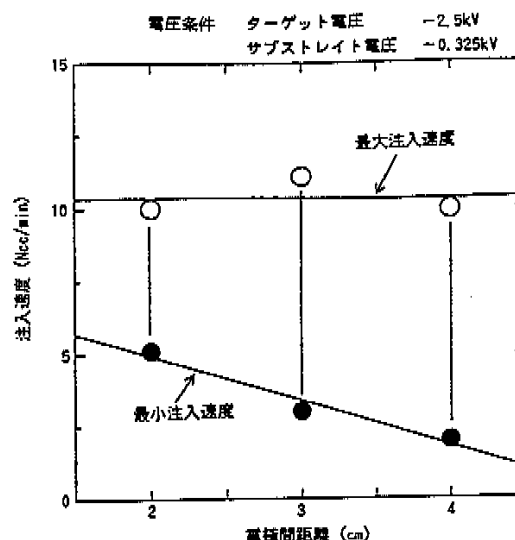


図12 電極間距離と注入速度の関係

電圧条件が高い程、速度を上昇させることが可能である。しかし、ターゲット電圧が -3.0 kV を超えると効果が少なくなる。また、電圧の高い領域では、注入効率の低下とともに放電が不安定となり、過電流が発生し易くなる。これらから、連続的に注入運転を行う電圧領域としては、ターゲット電圧が $-2.0 \sim -3.0\text{ kV}$ 程度、サブストレイト電圧が $-300 \sim -350\text{ kV}$ 程度を適正とした。

(3) 電極間距離の影響試験の結果

ターゲット電極とサブストレイト電極間の距離(放電ギャップ)と注入速度の関係を図12に示す。電極間距離は、同一のターゲット電極に対し、3種類の直径のサブストレイト電極により、2、3、4 cmの条件で試験を実施した。その結果、電極間距離の広がりに伴い注入速度の低い側での放電可能領域が広がるものの、注入速度の高い側での放電可能領域はほとんど変化はなかった。また、図13に示すように、電極間距離の広がりに伴い、注入効率が低下することから、電極間距離が広がることの利点はないと考えられる。

(4) 不純物ガス影響試験の結果

固定化の対象となるクリプトンガスは、再処理オフガスから液化蒸留プロセスによって回収されるクリプトンガスである。プロセスの特性上、回収されるクリプトンガスに含まれる不純物は、成分の多い順番にアルゴン、窒素、酸素が考えられる。よって、その影響を調べるためにクリプトンガスに各成分10%混入させ、その注入特性をクリ

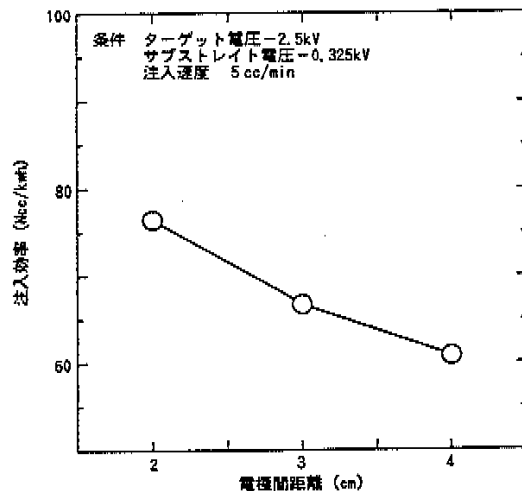


図13 電極間距離と注入効率の関係

プトン単成分の時と比較した。その結果を図14に示したが、特性に変化はなく不純物の影響はないものと考えられる。

(5) 連続注入試験

イオン注入法によるクリプトンの固定化では、スパッタ膜を連続的に成長させ数cmの厚みのクリプトンを含む固化体を形成するために、グロー放電を安定に維持し、1000時間オーダーの注入運転を続ける必要がある。連続し安定した注入運転技術の確立のために、注入試験を繰り返し実施し、

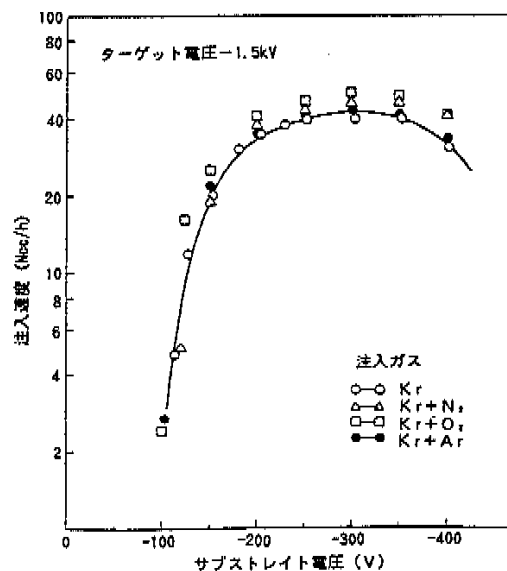


図14 10%不純物ガス混入時のクリプトン注入特性

表4 長期連続試験容器の仕様

ターゲット電極	形状	12φ×20cm L
	重量	15.7kg
	材質	ニッケル、イットリウム
サブストレイト電極	表面積比	3:1
	形状	18φ×23cm L
	重量	10.5kg
注入容器総重量		65.5kg

以下のような装置の構造、制御方法を開発した。

- ① 絶縁部へのスパッタ原子の飛来防止構造
- ② スパッタ膜安定付着構造
- ③ 注入初期のスパッタ膜の安定付着のための運転条件
- ④ 過電流発生時の自動再起動方法

5.2 長期連続試験結果

上記のような基礎的開発により、注入条件の把握、連続運転技術に見通しを得たことから、ターゲット電極が消耗されるまでの長期にわたる連続運転試験を実施した。

クリプトンの固定化量は、スパッタされるターゲット電極 (Ni, Y) の金属量から、目標を 300 Nl とした。また、注入速度は、放電の安定性等から定常時の注入速度を 5 Ncc/min とし、試験を実施した。長期連続試験に用いたイオン注入装置の仕様を表4に示す。試験は、1080時間の連続運転で、307Nlのクリプトンの固定化を行い目標を達成した。注入運転時の電圧、電流等のプロセスパラメータの変化を図15に示す。また、試験結果の一覧を表5に示す。また、注入運転前後のターゲット電極のスパッタによる消耗の変化を図16に、サブストレイト電極上に形成されたクリプトンを含む Ni-Y の合金固化体を図17に示す。

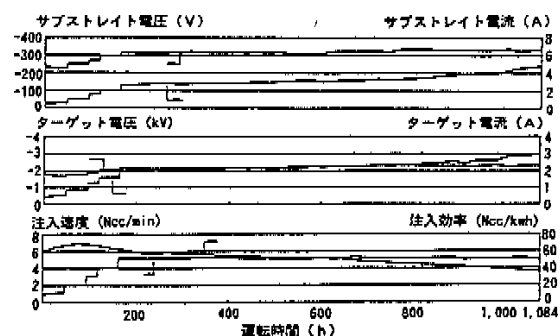


図15 連続注入運転中の各パラメータの変化

表5 長期連続試験の結果

ターゲット電圧	-1.7~-2.4kV
サブストレイ電圧	-230~-340 V
Kr 注 入 量	307N ₂
注 入 時 間	1084hr
消 費 電 力	6090kwh
平均注 入 速 度	283Ncc/hr
平均注 入 効 率	50.4Ncc/kwh
ターゲット重量減	11.3kg

6. 固化体（クリプトン注入合金）評価試験

クリプトンを固定した Ni-Y 合金の評価は、長期間貯蔵方法および処分方法を検討する上で重要となる。固化体の貯蔵時の形態（貯蔵密度、冷却方法等）により変わってくるが、イオン注入を完了した合金電極のまま貯蔵する場合、崩壊熱による温度上昇は、100℃程度と考えられる。長期連続試験により形成されたクリプトン注入合金を用いた評価試験の結果について以下に示す。

6.1 クリプトン注入合金の物性

(1) クリプトンの注入量

クリプトン注入合金中のクリプトンの量は、合金を加熱しクリプトンを完全に放出させた時の固化体の重量差で求めることができる。その結果、固化体 1g あたり、約 30Ncc/g のクリプトンが固定化されている。これを基に固化体中のクリプトンの注入密度および組成を表6に示す。固化体のクリプトンの原子比率は、約10%となる。

(2) 構造観察

クリプトン注入合金の微細構造について、透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。観察写真と顕微鏡に附属されたエネルギー分散型 X 線測定器 (EDX) による組成分析の結果を図18に示す。全体的に結晶性を持たない濃淡が広がり、アモル

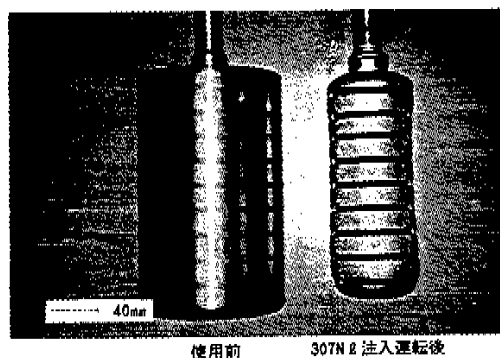


図15 ターゲット電極のスバックによる消耗の変化

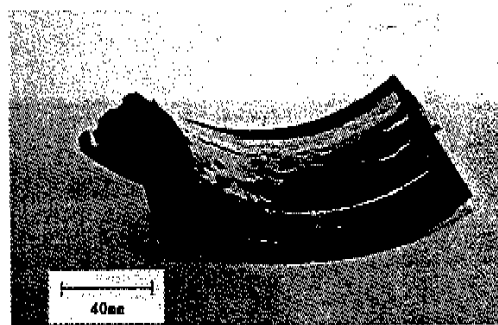


図17 サブストレイ電極上に形成されたクリプトン注入合金（全体の1/8）

表6 クリプトン注入合金中のクリプトンの注入密度および組成

Kr注入密度		組 成			
重量当たり	29.8Ncc/g	元素	Kr	Ni	Y
体積当たり	207Ncc/cm ³	重量%	10.8	76.3	12.9
(比重 6.93)		atom %	8.6	82.2	9.2

ファス性状を示している。EDX の測定から写真上の淡い斑点状（数nm）の部分にクリプトン濃度が高く、固化体中で数 nm の集合部を形成し一様に存在している様子が分かる。また、図19にクリプトンの結合状態と存在状態を確認する X 線光電子分析 (XPS) の結果を示すが、クリプトンの結合状態を示すエネルギーは、固化体深部でも変化はなく一定であり、クリプトンは、単体として存在していると考えられる。

6.2 熱的安定性評価

(1) 温度と再放出の関係

クリプトン注入合金は、高温に加熱することにより、クリプトンを再放出する。加熱温度と放出特性の関係を熱重量測定による固化体の重量変化で求めた。その結果を図20に示す。

クリプトン注入固化体を加熱（10℃/min）すると700℃付近で急激に重量減が現れており、注入されたクリプトンガスが固化体から放出される。

この加熱時の結晶変化の様子を100℃毎に X 線回折 (XRD) で測定した結果を図21に示す。加熱前には、クリプトン注入固化体はアモルファス性状を示している。400℃では結晶変化が見られ、その後、結晶化の進行が700℃付近まで続く。700℃以上では大きな変化がなくなることが分かる。放出との関係から、400℃時点の結晶変化では、クリプトンは合金内に保持されているが、徐々に

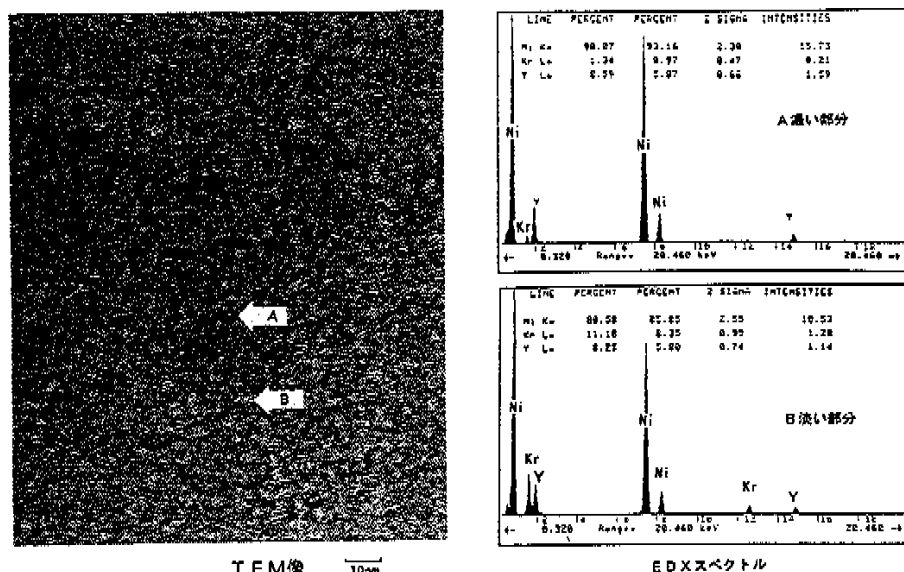


図18 TEMによるクリプトン注入合金の観察と組成分析

結晶変化し、700℃付近に到達するとクリプトンを保持できなくなるものと考えられる。図22に400℃および700℃加熱後の状態を透過型電子顕微鏡(TEM)による観察写真で示す。400℃では、クリプトン集合部が5～25nm程度まで大きくなっている様子が観察される。一方、700℃ではクリプトン集合部の廻りは結晶化が進んでいる。また、クリプトン集合部はさらに大きくなり(50～200nm)、白い空洞部分が観察され、クリプトンが外部に放出されたものと考えられる。

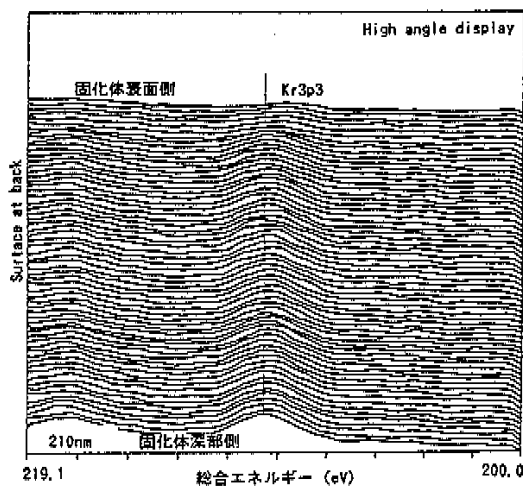


図19 XPSによる注入クリプトンの結合状態分析

(2) 長期加熱安定性試験

固化体の長期安定性を評価するため、100、200、300℃の保管温度における10,000時間の加熱試験を実施し、その間のクリプトンの再放出量を測定した。試験は、図23に示すようにガラスアンプル中に1cm³程度の固化体を封入し、恒温槽で加熱保持した。一定時間保持後、アンプル中にヘリウムガスを入れ、ガスをサンプルしクリプトン濃度をガスクロマトグラフで測定した。クリプトンのリーク量を図24に示す。200℃の場合、10,000時間の放出率は、固定化された全クリプトンに対して 2.7×10^{-5} 程度である。次に、時間の平方根とリーク量は直線関係となり、その様子を図25に示した。この直線式から、100年後のリーク量を推

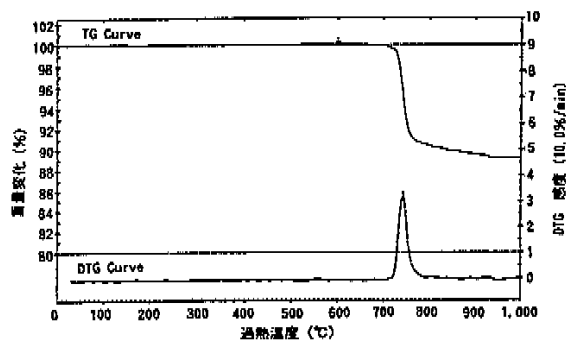


図20 クリプトン注入合金の熱量測定によるクリプトンの放出挙動

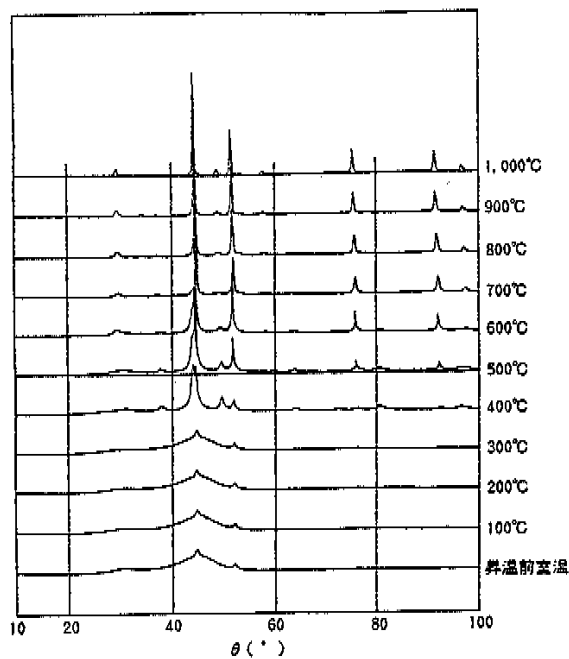


図21 クリプトン注入合金加熱時の結晶変化
(高温 XRD による100°C 毎の測定)

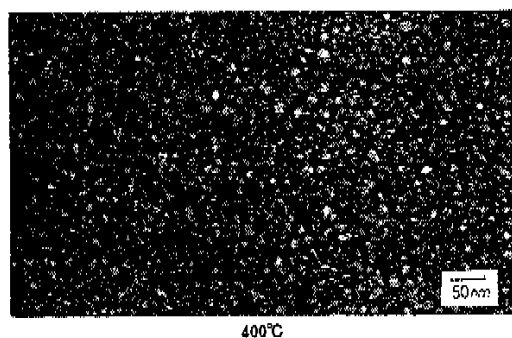
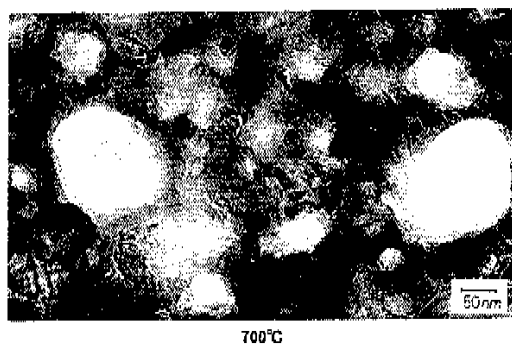


図22 TEM 観察によるクリプトン注入合金加熱時の
クリプトン集合部の変化

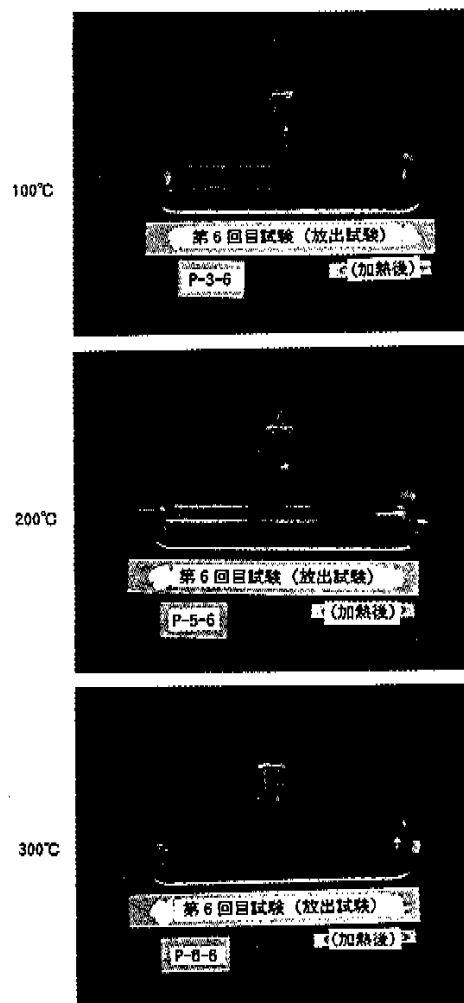


図23 長期加熱安定性試験時のガラスアンプル中の
クリプトン固化体

定すると、100°Cの条件で、 2.7×10^{-4} 、200°Cの条件で 2.7×10^{-4} となる。Kr-85の半減期（10.76年）による減衰を考えれば十分な安定性があるといえる。

7. 大型化の技術開発

7.1 大型装置の注入試験

現在開発中の小型装置は5.2長期連続試験結果で述べたようにクリプトン300Neの処理能力を有している。この量は、約3tの使用済燃料を処理した時に発生するクリプトン量に相当する。また、

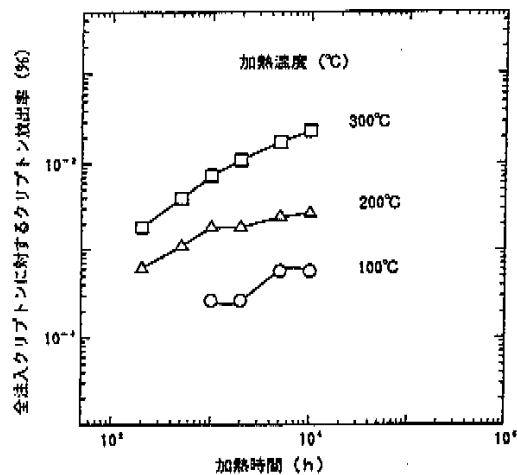


図24 長期間加熱による固化体からのクリプトン放出量

1日当りの処理能力は、7Nℓ/日程度である。この大きさのイオン注入装置を再処理工場へ適用した場合は同時運転の基数、固化体の発生基数が多くなることから、装置の大型化の開発を進めている。

これまでに長さ約2倍の形状のイオン注入装置による注入試験を実施し、約570Nℓのクリプトンの注入実績を得ている。また、小型装置の2倍の処理速度で定常的な注入運転が可能なことを確認した。図26に2倍長装置と注入後のターゲット電極の様子を示す。

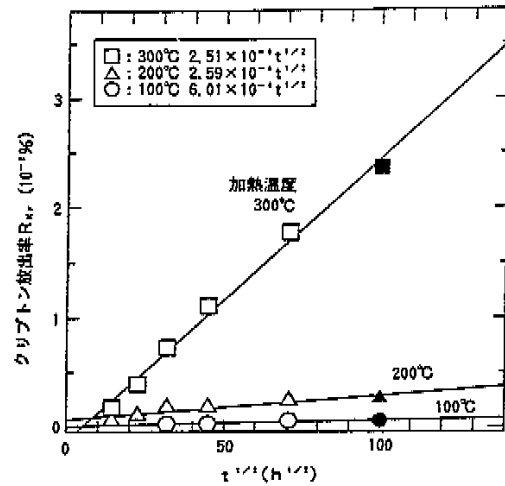
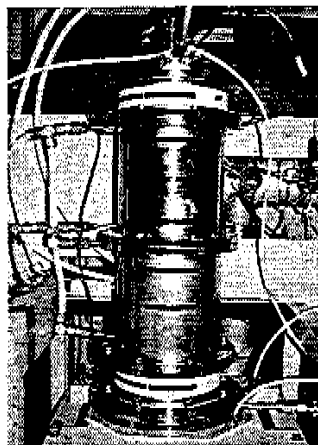


図25 加熱時間の平方根とクリプトン放出量の関係

大型装置開発では、1.2N_mのクリプトンを注入固定化可能な装置の開発を目指している。この量は、小型装置の約4倍の容量となり再処理燃料約10tから発生するクリプトンの量に相当する。図27に試作した大型装置の電極部の写真を示す。ターゲット電極は、直径16cm、長さ43cmとしスパッタされる金属量が約4倍となるよう設計している。また、大型化に際してターゲット電極の製法をこれまでの機械加工による組み合わせ方式から、Ni粉末とY粒子を混合し圧縮成形する等、製造コストの低減化を図るための改良等を加えている。

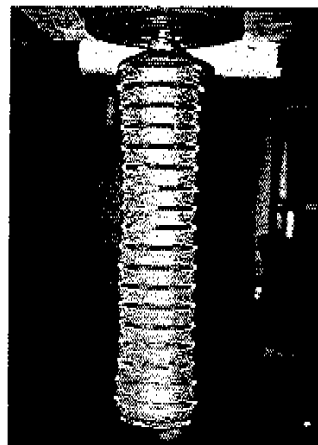


図26 2倍長のイオン注入装置と注入後のターゲット電極の様子

7.2 プラズマ解析

イオン注入法では、グロー放電内で発生したクリプトンイオンの性質を利用し、スパックリングおよびイオン注入を行うもので、放電内でのイオン、電子の動きが重要な役割を果たしている。この放電内のイオンの動きを計算により解析すること

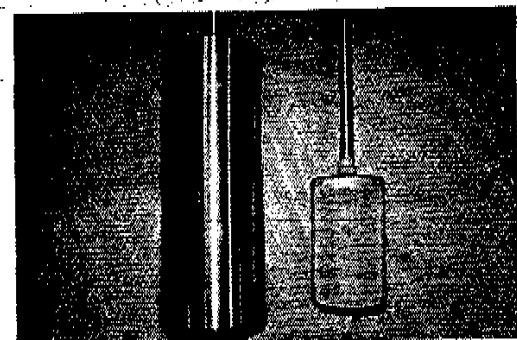
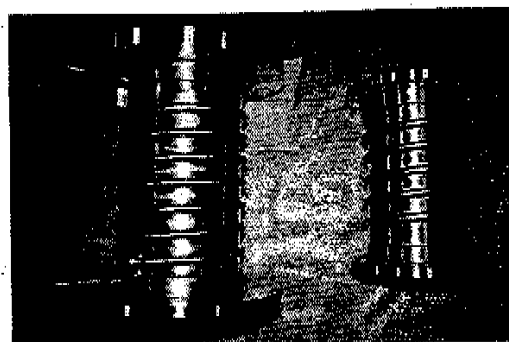
ができれば、電気的条件或いは装置構造の変化によるプラズマの形成状況、ターゲット電極の消耗過程、サブストレイト電極上での固化体の形成過程の解析が容易となると考えられる。特に装置構造が与える性能への影響について、実際の装置による試験の事前評価に役立ち、開発の効率が図れるものと考えられる。現在、実測試験による電界強度、イオン密度、電子温度等のプラズマパラメータの比較検討等を行っており、プラズマの解析コードの完成を目指していく。

8. ホット試験設備

イオン注入技術の確立には、ホットガスによる技術実証が必要となる。このため、クリプトン施設で回収された放射性クリプトンを用いた試験を計画している。

ホット試験設備(許認可上の名称は、クリプトン固定化試験設備)をクリプトン施設の一部区域を改造して設置するため、再処理設置変更を、平成6年5月に申請した。本申請は、科学技術庁による安全審査および原子力安全委員会による審査を受け、平成7年2月に認可を得た。続いて、クリプトン施設の設工認の変更を平成7年5月に申請、10月の認可後、設置工事に着手し使用前検査を受け、平成8年8月に合格証を取得した。引き続き、設備の作動試験等のホット試験準備を実施している。

図28にクリプトン施設地下1階に設置したホット試験設備とイオン注入装置の外観を示す。本設備では、クリプトン施設で回収されたクリプトンを貯蔵シリンダから供給し、注入試験を行い、注入性能を評価する。また、注入により形成された固化体の評価試験を行う設備を備えている。イオン注入装置は、鉛遮蔽体の中に格納されており、小型、大型



ターゲット電極
大型 16cmφ×43cm L
小型 12cmφ×20cm L

図27 大型イオン注入装置の電極部

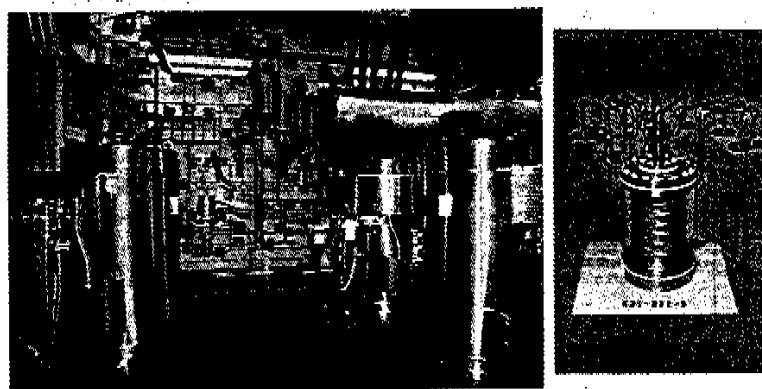


図28 ホット試験設備とイオン注入装置

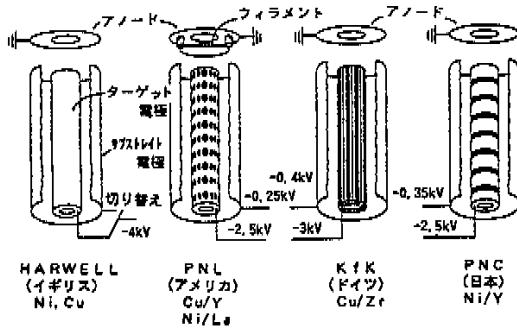


図29 各国におけるイオン注入法の原理比較

装置合わせて最大9基を使用し試験ができる。

9. 海外における固定化技術開発の状況

海外におけるイオン注入固定化法によるクリプトンの固定化技術開発は、英国 (Harwell)、米国 (PNL)、ドイツ (KfK) において実施された。各国とも1980年代で研究を終了している。図29に各国の注入装置構造の比較を示す。電圧印加方式は、Harwell がパルス印加方式である他は、定常印加方式を採用している。また、放電方式はPNLが

表7 各国のイオン注入法の性能比較

実験機関	方式	注入金属層	Kr注入温度	Kr注入効率
PNC (日本)	自動グロー放電 定常印加方式 Vt = -2.5kV Vs = -350V	・アモルファス Ni-Y	中	高
KfK (ドイツ)	自動グロー放電 定常印加方式 Vt = -3.5kV Vs = -400V	・アモルファス Cu-Zr(Fe-Zr)	中	高
PNL (アメリカ)	熱陰極グロー放電 定常印加方式 Vt = -2.5kV Vs = -250V	・アモルファス Cu-Y Ni-La	■ 高 (2-3倍)	■ 高
HARWELL (イギリス)	自動グロー放電 パルス印加方式 -3 ~ -5kV	・結晶 Ni, Cu	■ 低 (1/2 ~ 1/3)	■ 低 (1/5)

※ PNCを高率として比較

熱陰極グロー放電方式である他は、冷陰極グロー放電方式を採用している。

表7に各国のイオン注入法の性能、開発実績を示す。性能的には、放電方式の違いにより、注入速度および注入効率に差が生ずる。一方、装置の大型化および注入実績の面では、開発を継続している動燃事業団のケースが最も進んでおり実用化に近い段階にあるものと考えている。

次に、表8に各国のクリプトンの貯蔵方法としてのイオン注入法の評価を示す。

表8 海外の研究機関によるクリプトン (Kr-85) 貯蔵法の検討

機関	イギリス Harwell	アメリカ PNL	ドイツ KfK
クリン	シリンドリク貯蔵 ⁽¹⁾⁽²⁾ (1) ⁸⁵ Krガスのままシリンドリク貯蔵は望ましくない。 (シリンドリク貯蔵の破壊および腐食による放射性ガスの急激な放出の危険性有り) (2) 貯蔵シリンドリクは特別設計の建造物中に保管し定期的検査が必要である。 (貯蔵のコスト増加要因)	シリンドリク貯蔵 ⁽¹⁾ (1) シリンドリク貯蔵により急激な ⁸⁵ Krガス放出の危険性が高い。 (2) 100年間にわたり連続的に技術的な監視が必要となり、コスト高となる。	高圧シリンドリク貯蔵 ⁽¹⁾⁽²⁾ (1) 多量の放射性ガスのインベントリによる危険性が高い。 (2) 急激なガス放出の危険性が高い。 (3) 25年以上の貯蔵実績から多数の要求事項を提案。 ①100年以上にわたり定期的検査をしない。 ②腐蝕除去でシリンドリクの昇温によるガス圧上昇防止。 ③耐食性を要し200℃までの耐熱性があること、等。
固定化	1. A型ゼオライト中に固定化する ⁽¹⁾⁽²⁾ (1) 高温 (500~700℃) 高圧 (~1000気圧) プロセス。 2. ガラス中に固定化する方法 ⁽²⁾ (1) 高温 (500~700℃) 高圧 (~1000気圧) プロセス。 (2) ⁸⁵ Krの放出率が比較的高い。 1, 2の方法に採用されるプロセスは放射性ガスのプロセスには適さない。 3. イオン注入固定化法 ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾ (1) 貯蔵・運搬・廃棄に関し安全性が高い。 (2) 生成物の熱的安定性が良好である。 (3) アクシダントによる ⁸⁵ Krガスの放出が少ない。 (4) 耐食性良好 (5) ⁸⁵ Kr含有廃棄物の管理費低減の可能性ある。	1. ゼオライトまたはモレキュラーシーブ中にKrを封入 (1) 高温 (~600℃) 高圧 (~1000気圧) プロセス。 (2) 不連続封入プロセス中の ⁸⁵ Krインベントリ大である。 (3) 生成物は熱的に安定である。 (4) 吸水性良好でリーチング特性も優れている。 (5) 大きな表面積は化学反応性およびガス放出の点から賛成できない。 2. シリケート固定化法、ソーダライト固定化法 ⁽¹⁾ (1) 高温 (~1000℃) 高圧 (~1000気圧) プロセス。 (2) 生成物は熱的に安定である。 3. イオン注入固定化法 (1) 大気圧以下および通常の温度で連続的に動作する。 (2) 小さい表面積でコンパクトであるが大量の ⁸⁵ Krの固定化ができる。 (3) 材料の最悪化により熱的・化学的・物理的に安定で照射に対しても安定にできる。	1. ゼオライト封入固定化法 ⁽¹⁾⁽²⁾ (1) 高温 (300~500℃) 高圧 (300~500気圧) プロセス。 (2) 不連続封入プロセス中の ⁸⁵ Krインベントリ大である。 (3) 生成物は熱的に安定である。 (4) 吸水性良好でリーチング特性も優れている。 (5) 大きな表面積は化学反応性およびガス放出の点から賛成できない。 2. シリケート固定化法、ソーダライト固定化法 ⁽¹⁾ (1) 高温 (~1000℃) 高圧 (~1000気圧) プロセス。 (2) 生成物は熱的に安定である。 3. イオン注入固定化法 (1) 大気圧以下および通常の温度で連続的に動作する。 (2) 小さい表面積でコンパクトであるが大量の ⁸⁵ Krの固定化ができる。 (3) 材料の最悪化により熱的・化学的・物理的に安定で照射に対しても安定にできる。
プロセス提案	イオン注入固定化法が優位	イオン注入固定化法が優位	イオン注入固定化法が優位

参考文献 * 1 (1) AERE-R9341 (2) AERE-R9688 (3) Nucl. Energy, Jun. 1982, vol.21, No.3
* 2 (1) PNL-SA-10536, UC-70 (2) PNL-SA-13239 : DE86 007724
* 3 (1) Kerntechnik 54 (1989) No. 4 (2) 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, 1985

高圧ガスシリンダーへの貯蔵については、Harwell、PNL、KfKともシリンダ破損時における短期間の大量のガス放出およびそれを防ぐ対策のコストを問題と考え、固定化貯蔵をすべきと考えている。固定化の方法としては、ゼオライト封入法等との比較をしているが、負圧プロセスの安全性の面でイオン注入法は優れていることから、クリプトンの固定化に関してはイオン注入法を採用する方向で一致しており、動燃事業団の考えとも一致している。

10. おわりに

イオン注入法による固定化の技術開発は、昭和58年の技術調査以来、基礎研究、コールド試験を進め、小型装置による連続注入技術の確立、固化体評価試験による安定性評価等により、実用性の

あるプロセスであることを示す段階に進んできた。今後の課題としては、

- (1) クリプトン施設内に設置した設備におけるホット試験による固定化技術およびプロセスの安全性の確証
- (2) 大型装置開発等による商用規模施設への適用性、経済性の向上技術の確立
- (3) 固化体の貯蔵方法、処分形態の検討によるクリプトンの回収から処分までのシナリオ構築が考えられる。これらの課題は、今後3年間程度の試験開発により技術評価を行う計画であり、クリプトン施設の実証運転等で進めてきた回収技術開発の成果とともに固定化技術を総合的に評価し、再処理オフガスからのクリプトンの放出低減化技術を確立していく計画である。