高レベル放射性廃液中の不溶解残渣(白金族合金)の構造解析

Structural analyses of insoluble residue (platinum group metals) in high-level radioactive liquid waste

*坂下 航輝¹, 服部 亮平¹, 佐藤 勇¹, 松浦 治明¹, 多田 晴香²

¹東京都市大学,²株式会社 IHI

ガラス固化時において白金族元素は合金の形態で不溶解残渣廃液及び高レベル廃液中に含まれており、この 合金はガラスへの溶解度が低い。このため、本研究では白金族元素の合金を作製し、合金の模擬性、化学形 態及び構造に関する情報を得るため、EXAFS 測定を用いて Mo、Ru、Rh 及び Pd 原子周辺の原子の存在状態 を評価した。

キーワード: 核分裂生成物, 不溶解残渣, ガラス固化, X線吸収微細構造

1. 緒言

ガラス固化に供される廃液中に含有される白金族合金は、ガラス固化工程の際に溶融炉内の条件によって は、オフガス系への移行による配管の閉塞、白金族合金の凝集・沈降によるガラス流下性の悪化など、種々 の問題を引き起こす可能性がある。我々の研究チームでは、ここまでに今後再処理の検討をされている高燃 焼度化燃料及び MOX 燃料にて発生する白金族合金の組成検討、及びこれら合金の酸化蒸発挙動を調査する ことで、白金族合金がガラス固化時にどのような影響を及ぼすのか検討した。ここでは、複数の手法で作製 した白金族合金(模擬ファイン相)を対象とした EXAFS 構造解析を系統的に実施し、白金族合金中の Mo、 Ru、Rh 及び Pd 原子の局所構造を明らかにすることにより、合金の結晶構造に関する知見を得ることを目的 とした。また、合金の酸化蒸発挙動の把握のため、種々の条件下で合金に対する酸化試験を行いこれら試験 前後の試料も EXAFS 測定した。

2. 実験方法

白金族合金組成は文献調査等[1]により決定した。合金作製では定量混合粉をペレットにし、アーク溶解法 (Ar 雰囲気)にて合金化、エポキシ樹脂に埋め込み研磨した。以下合金試料を arc①、arc②及び arc③と示す (組成は図 1(b)に示す)。これら試料はあいちシンクロトロン光センター、BL11S2 ビームライン、高エネルギ

ー加速器研究機構、BL27 にて Mo-K, Ru-K 吸収端について SDD 検出器を用いた蛍光法による EXAFS 測定を実施した。また、合 金酸化挙動評価用試料は、粉末状合金試料に対して、昇温試験 を空気雰囲気、昇温速度 10℃/min、900℃、の条件にて実施し、 等温加熱試験では同条件に加え等温時間を 2 時間にて TG-DTA に供されたものである。加熱前後の合金試料に対して XRD を 実施し、その試料も同ビームライン及び条件にて EXAFS 測定 に供した。

3. 結果と考察

熱処理を行った後の合金試料 EXAFS 構造関数を Fig.1(a)及び (b)に示す。Mo 周りの構造関数 Fig.1(a)を見ると、arc③以外の試 料は Mo 金属単体との比較により、その第一近傍の Mo-Mo 相関 を示す 2.5Å 辺りにピークが確認された。一方、arc③の構造関 数は異なる形状のピークが見られた。これは、arc③の合金は Mo の割合が多く酸化に敏感なため、Mo 周りの構造関数 Fig.1(b)では、 こちらも arc③以外の試料は Ru 金属単体との比較によりその第 一近傍の Ru-Ru 相関を示す 2.5Å 辺りのピークが確認されたが、 arc②のピークの大きさが小さくなった。その理由として、arc② の合金は Ru の割合が多いため、熱処理を加えることで Ru 近傍 の構造が変化したためと考えられる。arc③のピーク位置は、む しろ Mo ピーク位置にシフトしており、その理由として、arc③ は Mo の割合が多く、Mo の影響で Ru 近傍の構造が変化したた めと推察される。

本研究は,経済産業省資源エネルギー庁「平成31年度放射性 廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術の基盤研究事業」の成 果の一部である。

参考文献

(1) 服部 亮平 他 日本原子力学会「2020 年秋の大会」2B16



(a)arc(3) 900°C 2h [arb.unit] <u>r</u>3 $\frac{3}{k}$ arc² 900°C 2h FT. arc① 900°C 2h 2 3 4 0 5 6 *R* [Å] arc①: Mo20Ru60Rh10Pd10 arc⁽²⁾: Mo15Ru55Rh15Pd15 (b) unit] arc③ : Mo40Ru45Rh7.5Pd7.5 [arb. arc3 900°C 2h $\cdot k^{3_1}$ E FTIX(arc2 900°C 2h arc(1) 900℃ 2h 0 2 3 4 5 6 *R* [Å] Fig.1 熱処理後の各種合金の(a) Mo 周り (b) Ru 周りの EXAFS 構造関数