高レベル放射性廃液中の不溶解残渣（白金族合金）の酸化蒸発挙動に関する研究

Oxidation and Vaporization Behaviors of Insoluble Residue (noble metal precipitation) during Fabrication of High Level Radioactive Liquid Wastes

*服部 亮平[1]，新田 旭[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

高レベル放射性廃液をガラス固化する際、廃液に含まれる白金族元素を含む合金はガラスへの溶解度が低く、一部の元素ではメルター内で酸化蒸発挙動を示し、合金の形態及び組成が変化する可能性がある。本研究ではガラス固化時の温度領域における白金族元素の酸化蒸発挙動を TG-DTA を用いて評価した。

キーワード： 核分裂生成物，不溶解残渣，ガラス固化，蒸発挙動

1. 緒言

ガラス固化体作製時にメルターへ投入される高レベル放射性廃液には、不溶解残渣が含まれている。不溶解残渣は、再処理の溶解工程にて溶解せずに残るものであり、その主な成分は白金族元素で構成された合金である(1)。ガラス固化体作製時において、白金族元素は溶融炉内の温度及び酸素分圧に依存して、酸化及び蒸発挙動が変化するため，溶融炉の運転へ影響が生じることが懸念される本研究では、軽水炉燃料（現行燃焼度及び高燃焼度）及びプルサーマル燃料で発生すると考えられる不溶解残渣の白金族合金について、組成検討、模擬合金の作製及びその熱物性評価を行う。また、酸化挙動の観察の一環として、白金族合金の酸化蒸発挙動に影響を及ぼすと考えられる元素として、Mo の酸化速度を TG-DTA にて評価した。

2. 実験方法

Mo、Ru、Rh 及び Pd の粉末（純度 99.9%）を秤量のうえ混合し、ダイスを用いてプレス成型にて 200MPa で圧粉体を得た。次に圧粉体をアーク溶解装置にて溶融及び銅ハースにて急冷することで合金試料を得た。作製合金はスタンプミルにて粉砕した。この試料(40mg 程度)を、昇温試験として空気雰囲気、昇温速度 10℃/min、900℃、の条件にて、等温加熱試験として同昇温条件に加え等温時間を 2 時間で、 TG-DTA 分析を行った。加熱前後の合金試料に対して X 線回折（XRD）及び SEM-EDS 観察を実施し、結晶構造及び元素分布を評価した。一方、Mo の酸化速度試験では Mo の粉末（純度 99.9%）を 20mg 程度秤量し、空気雰囲気、450～650℃、保持時間 2、6h の等温加熱を TG-DTA を用いて実施した。重量変化から酸化速度の検討をした。

3. 結果と考察

合金に対する TG カーブでは、合金①及び②において同様の重量増加傾向が観察された。一方、合金③の TG カーブでは昇温時の 500℃付近から急激な重量増加を示し、800℃付近から明確な重量減少を示した。また、全ての試料において試験後重量の増加を観察した（図 1）。試験後試料に対する XRD 測定では、全ての合金試料に対して新たに MoO_3 系のピークパターンが観察された。また SEM-EDS 観察では表層がざらついた Mo 濃度の高い粒を観察（図 2）したが、これら粒は全体の一部に限られる。この現象は、TG-DTA の結果と合わせて考えると、合金元素のうち Mo が選択的に酸化される可能性を示唆しているものと考えられる。一方、Mo の酸化速度試験では 500℃以上の温度において酸化が始まり 600℃を超えると急激に酸化を引き起こした。これは、酸化時の発熱反応によって促進されると考えられる(2)。また、この温度(600℃)において等温とすると、生じた酸化物が蒸発する現象も生じ、重量が減少に転じている。また、酸化速度を解析するため直線則（外部酸化）及び放物線則（内部酸化）に対する反応速度定数の最適化を行い、各律速の反応速度定数を求め、その熱活性化過程が過去の知見と同程度であることを確認した。

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。

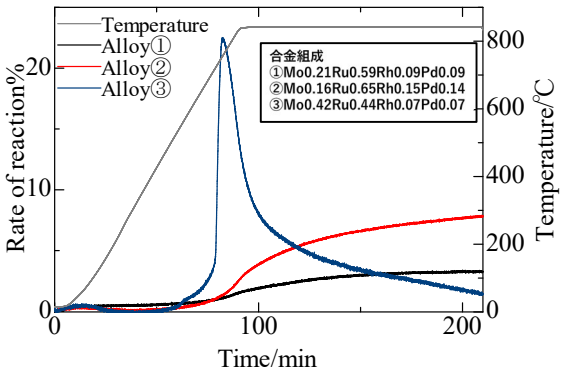

図 1 合金試料に対する等温加熱試験

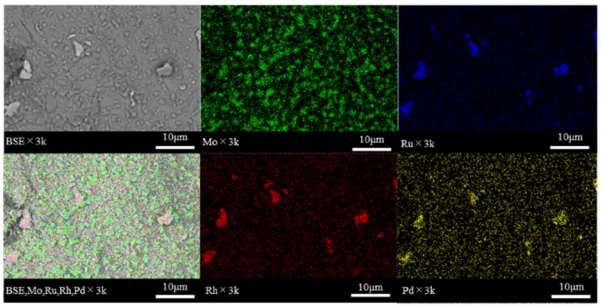

図 2 TG 試験後①合金試料に対する元素分布

参考文献

(1) H. Kleykamp, *J. Nucl. Mater.* 130 (1985) 426-433. (2) M. Simnad, *J. Metel*, September (1955)1011-1016

*Ryohei Hattori[1], Asahi Nitta[1] ,Isamu Sato[1],Haruaki Matuura[1]and Haruka Tada[2] [1]Tokyo City University., [2]IHI Corporation .