溶融ガラス中 Fine 合金の挙動解明

Elucidation of fine alloy behavior in molten glass

*山﨑 晃也[1],樽見 直樹[1],佐藤 勇[1],多田 晴香[2],松浦 治明[1]

[1]東京都市大学, [2]株式会社 IHI

抄録　高レベル放射性廃液に含まれるファイン合金（Mo-Ru-Rh-Pd-Tc）のガラス溶融下での蒸発挙動解明に資する情報を得るため、ガラスとファイン合金に含まれる金属粉末を用いて混合溶融させた試料を作製し、局所構造を複数の元素の X 線吸収端に着目することにより多角的に評価した。

キーワード：ファイン,モリブデン，ルテニウム，白金族元素，広域 X 線吸収微細構造

1. 緒言

ホウケイ酸ガラスと 3 種の廃液（高レベル濃縮廃液・不溶解残渣廃液・アルカリ濃縮廃液）を硝酸で溶解した溶液を混合させてガラス固化体を作成している。今後、燃料の仕様・照射条件の変化に伴う廃液組成等の変化が予測されるため、これに向けたガラス固化体製造プロセスには柔軟な対応が必要な可能性がある。ガラス固化体に生じると考えられる影響としては、モリブデン酸塩と関係したイエローフェーズの発生、Ru、の蒸発挙動等があげられる[1]。しかしホウケイ酸ガラス、廃液及び白金族合金を加熱した際の Mo、Ru、Rh 及び Pd 原子の局所構造に関する知見は多くない。そこで合金を加熱した際に化学変化が著しかった Mo と Ru に着目をして、白金族合金が廃液及びガラスと加熱した際の原子の局所構造を明らかにすることにより、合金の酸化蒸発挙動の把握のため、大気中での加熱処理を行い、合金の構造変化に関する知見を得ることを試みた。

2. 実験

白金族合金組成は予備検討から決定した。合金作製では混合粉を圧粉体とし、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 Mo:10,Ru:65,Rh:10,Pd:10 wt%の組成比の合金試料を ArcA と示す。これら試料は高エネルギー加速器研究機構、PF、BL27B にて Mo および Ru-K 吸収端について、あいちシンクロトロン光センター、BL11S2 にて Rh および Pd-K 吸収端について SSD 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、ガラス及び廃液成分乾燥物の加熱試験は、アルミナ製のボートを使用して中心部に合金粉末と廃液成分乾燥物の比率を 1:2 になるように秤量し、ガラスビーズで覆いかぶせるように保持し、真空加熱炉を用いて空気雰囲気、昇温速度 10℃/min、1150℃、等温時間 3 時間の条件にて供されたものである。作製した試料のガラス化が成功しているかの確認として加熱前後の試料に対してバルク状態で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

ガラス、合金及び廃液成分乾燥物の加熱試料の Mo 及び Ru-K 端 EXAFS 測定の結果を図 1 及び図 2 に示す。図 1 より廃液成分の有無にかかわらず、ガラスと溶融した合金の第一近傍構造は Na_2MoO_4 と比較的似ている。一方で、第二近傍の相関は廃液成分を含む場合、原子間距離が短くなる傾向が見られた。加熱したことにより合金の表面にある Mo が蒸発していき、合金内にある他の元素もしくは廃液に含まれる元素と入れ替わったため、第二近傍の原子間距離が近くなったと考えられる。

図 2 よりガラスと廃液成分乾燥物で溶融した合金は RuO_2 と近傍構造が似ており、酸化物に近い構造をとっていることが観察できた。一方廃液成分がない場合は Ru 金属と RuO_2 の酸化物が共存した構造になっていることが確認できた。ガラスのみでは反応はしにくいが、廃液成分共存下でガラスとの反応が促進されたものと推察される。

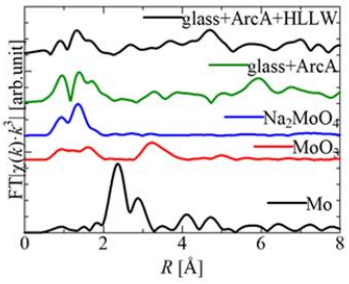

図 1　ガラス、合金及び廃液と加熱した Mo の近傍 EXAFS 構造関数

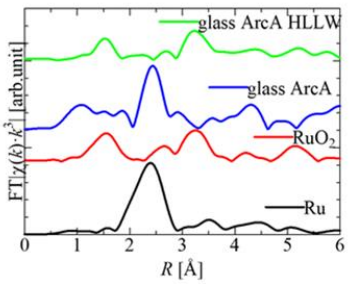

図 2　ガラス、合金及び廃液と加熱した Ru の近傍 EXAFS 構造関数

謝辞 本報告は、経済産業省資源エネルギー庁「令和 4 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(JPJ010599)」の成果の一部である。

参考文献

[1] 岡本芳浩他 放射光 2018 Vol.31 No.4 p276

*Koya Yamazaki[1], Naoki Tarumi[1], Isamu Sato[1], Haruka Tada[2] and Haruaki Matsuura[1]

[1]Tokyo City Univ., [2]IHI Corporation.