# 高レベル放射性廃棄物中の不溶解残渣 (白金族合金)における酸化・蒸発挙動の酸素分圧依存性評価

Evaluation of oxygen partial pressure dependence of oxidation and evaporation behavior of insoluble residues (noble metal precipitation) in high-level radioactive waste

*大岩 祐毅 [1]，佐藤 勇 [1]，松浦 治明 [1]，山﨑 晃也 [1]，樽見 直樹 [1]，千葉 紗香 [1]，多田 晴香 [2]
[1] 東京都市大学，[2] 株式会社 IHI

高レベル放射性廃棄物に含まれる白金族合金は、ガラス溶融炉内において、炉底へ沈殿・堆積する等の影響を与える。そこで、白金族合金の模擬試料を作製し、その酸化・蒸発挙動について熱分析を用いた評価を行い、加熱時の Mo の移行挙動について検討した。

**キーワード**：白金族合金，Mo，酸化，蒸発，TG-DTA，酸素分圧，反応速度論

## 1. 緒言

使用済核燃料は再処理され、一部が高レベル放射性廃棄物としてガラス固化され地層処分に供される。再処理溶解工程において硝酸を利用して使用済燃料を溶かす際に、廃液に溶け残る不溶解残渣には白金族合金（Mo、Ru、Rh、Pd 及び Tc）が含まれている[1]。白金族合金は溶融炉内で底部へ堆積することで流下ノズル閉塞など、ガラス固化プロセスに様々な影響を与える可能性がある。そこで、本研究では合金の酸化・蒸発挙動を速度論的に検討するために、模擬白金族合金を作製した。合金中の Mo、Ru の挙動について検討した。

## 2. 実験方法

核種崩壊生成コード ORIGEN2 計算や照射後試験結果を参考し、組成を複数設定し、Mo、Ru、Rh、及び Pd の粉末試薬から混合粉を得た。本試験では Mo の組成を主なパラメータとして、15wt%、20wt%及び 40wt%の 3 試料を準備した。作製した混合粉はプレス成型にて圧粉体に形成し、アーク溶解法にて溶融し、合金(ボタン状)を作製した。合金を樹脂に埋め込み、低速カッターを用いて厚さ 約 1mm の板状試料を作製した。板状試料を切り出して残った試料についてはステンレス製粉砕容器にφ10 mm ステンレス製ボールを入れた遊星ボールミルを用い、500rpm にて、10 分間の粉砕を行い、粉末状に加工した。

熱重量・示差熱同時測定（TG-DTA）装置の雰囲気の酸素分圧を Ar 割合により空気雰囲気の 1/3 に調節し、加熱試験を実施し、合金の酸化・蒸発速度の酸素分圧依存性を評価した。また、温度による重量変化量をより詳細に測定するため、既往の研究より昇温速度を 10℃/min から 5℃/min に減じて加熱試験を実施した。加熱後合金断面の冶金学的観察と酸化量（酸化被膜厚さや重量増加）をより詳細に評価することにより、合金の酸化・蒸発特性を吟味した。

## 3. 結果と考察

粉末状試料に対して、900℃で 2 時間保持した TG 曲線を図 1 に示す。Mo15wt%は 700℃付近から重量増加し、900℃保持時は放物線的に重量増加を示す。Mo20wt%以上の場合において、$MoO_3$ の融点である 795℃以上から重量減少が発生し、試料の組成の相違が TG 曲線の変化に関与していると考えられる。その後、900℃保持時においても Mo の酸化・蒸発は試料の組成割合に応じて進行し、Mo40wt%では Mo の蒸発が重量変化に大きな寄与を示す一方、Mo20wt%では Ru の酸化が同時に起こるため、重量は増加するものと考えられる。また、Mo の割合が増加するに従い、重量変化における酸素分圧依存性の感度は低下することが分かった。

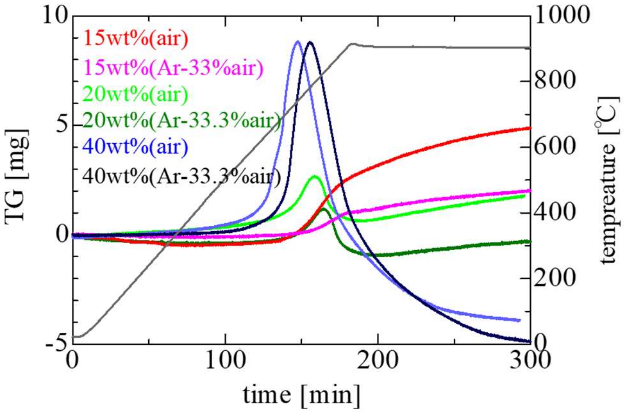


図 1　粉末状合金(3 組成)に対する TG 曲線（昇温＋900℃×2h）

また、板状試料に対しての加熱試験においては、重量の増加幅が粉末状試料と比較し、小さくなった。これは、板状試料では内部まで酸化が進行しないためであると考えられる。加熱後の板状試料を切断し、その断面を観察したところ、各試料の元素に分布に偏りは見られず、Mo15wt%、20wt%では加熱前の組成と比較し、大きな変化は見られなかった。しかし、Mo40wt%では加熱前と比較し、Mo の組成割合が大幅に低下していた。他方、既往の研究[2]において、Mo40wt%では表層付近においてのみ、著しく Mo の組成割合が低下していた。

これらのことから、合金中の Mo、Ru の酸化蒸発速度は組成割合や温度だけでなく、昇温速度や酸素分圧にも関連していることが示された。

本研究は、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] Isao Yamagishi “CHEMICAL COMPOSITION OF INSOLUBLE RESIDUE GENERATED AT THE ROKKASHO REPROCESSING PLANT”, Global 2015, in proc. Paris, France, September 20-24, 2015.
[2] Seishiro Tanaka “Kinetics on oxidation/evaporation behavior of insoluble residues (noble metal precipitation) in high-level radioactive waste”, Tokyo City Univ. , in proc. Tokyo, Japan, February 24, 2022

*Yuki Oiwa[1], Isamu Sato[1], Haruaki Matsuura[1], Koya Yamazaki[1], Naoki Tarumi[1], Sayaka Chiba[1] and Haruka Tada[2]
[1]Tokyo City Univ., [2] IHI Corporation