加熱によるモリブデン含有白金族合金の局所構造変化

Local structural change of noble metal alloy containing molybdenum by heat treatment

坂下 航輝 [1]、田中 征志朗 [1]、*松浦 治明 [1]、佐藤 勇 [1]、多田 晴香 [2]
[1] 東京都市大，[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）のガラス溶融時の揮発挙動解明に資する情報を得るため、現行使用済み燃料廃液組成に加え、高燃焼度化した場合の使用済み燃料組成を模擬した組成等の加熱前後の局所構造を、各元素個別の局所構造に着目することにより評価した。

キーワード：ファイン，モリブデン，合金，広域 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、今後再処理の対象となりうる高燃焼度化及び MOX 燃料燃焼にて発生する使用済み燃料中の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てきた[1]。ここでは、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、合金の酸化蒸発挙動の把握のため、種々の条件下で板状合金に対する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

白金族合金組成は文献調査等[2]により決定した。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、合金試料を Arc①、Arc②及び Arc③と示す(組成は Fig.1(a)の凡例参照)。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 SSD 検出器を用いた蛍光法による EXAFS 測定を実施した。板状合金試料の加工方法は、エポキシ樹脂に埋めてある合金を低速カッターで厚さ 1mm に加工し 4×4×1mm の試験片を作製した。また、合金酸化挙動評価用試料は、板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℃、等温時間 2 時間の条件にて実施し、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、さらに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

合金加熱試料の Mo-K 端 EXAFS 測定の結果を Fig.1(a, b)に示す。粉末状の場合の Mo 近傍の EXAFS 構造関数 Fig.1(a)を見ると、Arc②の第一近傍のピークは Mo 金属単体のピークと類似しているが、Arc①のピークはより長距離側に現れ、Mo と近傍金属の間の距離は延びた。Arc③の場合は 3Å辺りに酸化物に類似したピークが観測されたが、全体を見ると MoO_3 の動径構造関数との一致度は低い。粉末試料では粒径が小さいため、結晶面が壊れ Arc③のような構造関数に変化したものと考えられる。板状の試料の場合は Mo 近傍の EXAFS 構造関数 Fig.1(b)を見てみると、Arc①と②は Mo 単体金属の EXAFS 構造関数に類似し、Arc③は粉末の場合より MoO_3 の EXAFS 構造関数に類似した。以上の結果から、粉末と板状試料の比較を行うことにより、Arc①と②は粉末の方が構造に違いがみられ、Arc③は板状の方が酸化物相と明確に判断された理由は、粉末では合金全体の平均的な構造が、板状では表面酸化が起きる方向性がそれぞれ強調されたためと考えられる。講演ではその他の元素に着目した結果についても紹介する。

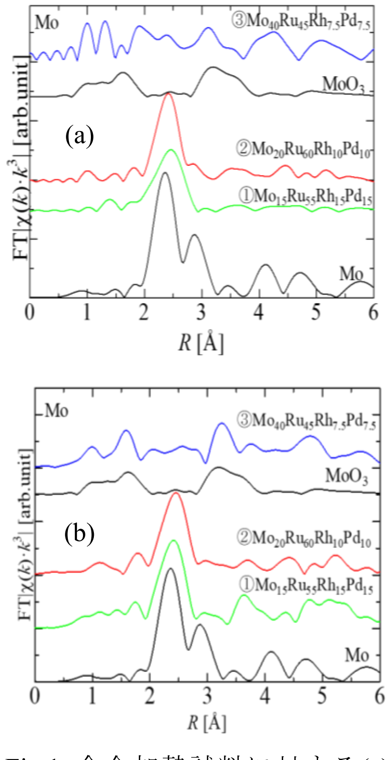

Fig.1 合金加熱試料に対する(a)粉末試料(b)板状試料 Mo 近傍 EXAFS 動径構造関数

謝辞

本報告は、経済産業省資源エネルギー庁「令和 3 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] 田中征志朗ら、2022 年日本原子力学会春の年会、1K06
[2] I. Yamagishi et al, Global 2015, in proc. Paris, France, September 20-24, 2015.

Koki Sakashita[1], Seishiro Tanaka[1], *Haruaki Matsuura[1], Isamu Sato[1], Haruka Tada[2]
[1]Tokyo City Univ., [2]IHI