



高レベル放射性廃棄体中の不溶解残渣（白金族合金）の構造解析

坂下 航輝, 山崎 晃也, 松浦 治明, 佐藤 勇, 田中 征志朗
東京都市大学

キーワード(keywords)：ファイン、白金族元素、パラジウム、高レベル放射性廃棄物

1. 背景と研究目的

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、今後再処理の検討をされている高燃焼度化使用済み燃料及びMOX使用済み燃料より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。先行研究の結果から、加熱により白金族合金のMo原子、Ru原子の局所構造が大きく変化しPdの表層への析出も観測された。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、合金作製時の元素の挙動解明に役立てることとした。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をEXAFS測定し、白金族合金中のPdに着目しその局所構造を明らかにすることにした。

2. 実験内容

白金族合金組成は文献調査等により決定した。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。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°C/min、900°C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。これら試料はあいちシンクロトロン光センター、BL11S2ビームラインにてPd-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。

3. 結果および考察

各種測定試料のEXAFS構造関数をFig.1(a),(b)に示す。加熱前の構造関数Fig.1(a)は、Pd金属単体は、その第一近傍のPd-Pd相関を示す2.1Å辺りにピークが確認された一方、合金試料では2.4Å辺りにピークが確認された。これは主成分であるRuのhcp構造にPdが取り込まれていることを示している。加熱後の構造関数Fig.1(b)については、合金加熱試料は2.4Å辺りにピークが確認され、3試料ともピーク位置のずれはほとんど見られなかったが、 $\text{Mo}_{40}\text{Ru}_{45}\text{Rh}_{7.5}\text{Pd}_{7.5}$ の試料のみピークが小さくなり、その理由はPdの割合が少なく、Moの揮発によるバルク構造の変化により間接的な影響を受けたものと考えられる。結論として粉末の場合加熱前後のPd周りの構造関数には大きな変化は確認されなかったため、今後は塊状試料に本方法を適用しその相違を確認する予定である。

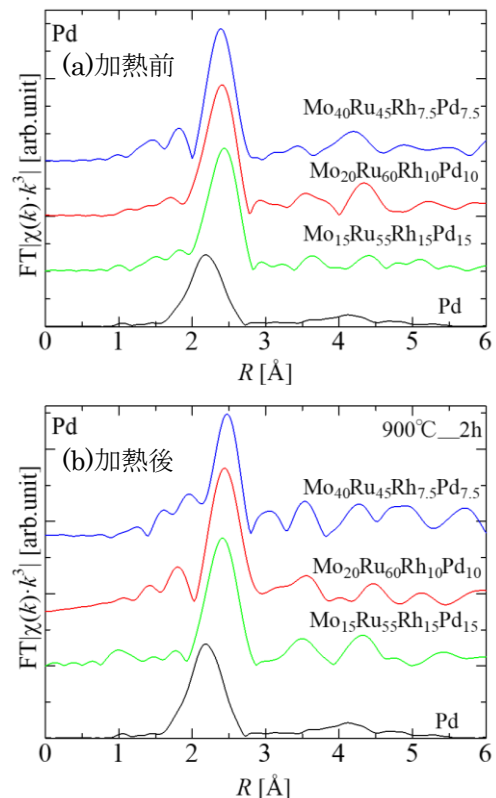


Fig.1 各種合金を900度にて2時間
(a)加熱前(b)後のPd周りのEXAFS
構造関数