



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、田中 征志朗、松浦 治明、佐藤 勇
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、ロジウム、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、ここまで今後再処理の対象として検討をされている高燃焼度化燃料及びMOX燃料にて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、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の析出も見られた。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、その試験前後の試料もEXAFS測定し、白金族合金中のPd、Rh原子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、Rh-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

各種合金の加熱後試料のEXAFS構造関数をFig.1(a),(b)に示す。Pd周りの構造関数Fig.1(a)をみると、Pd金属単体は、その第一近傍のPd-Pd相関を示す2.4 Å辺りにピークが確認され、Moの割合が少ない合金はそのピークのシフトは起きていない。しかしMoの割合が多い合金はピークが小さくブロードになった。Rh周りの構造関数Fig.1(b)をみると、Rh金属単体は、その第一近傍のRh-Rh相関を示す2.1 Å辺りにピークが確認された。また、Moの割合の多い試料のみピークが変化し、RuO₂の酸化物のピークに似た構造を取っていることが分かった。Moの酸化蒸発はPd近傍、Rh近傍にも構造に影響が出ていることが示唆される。本成果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」の一部である。

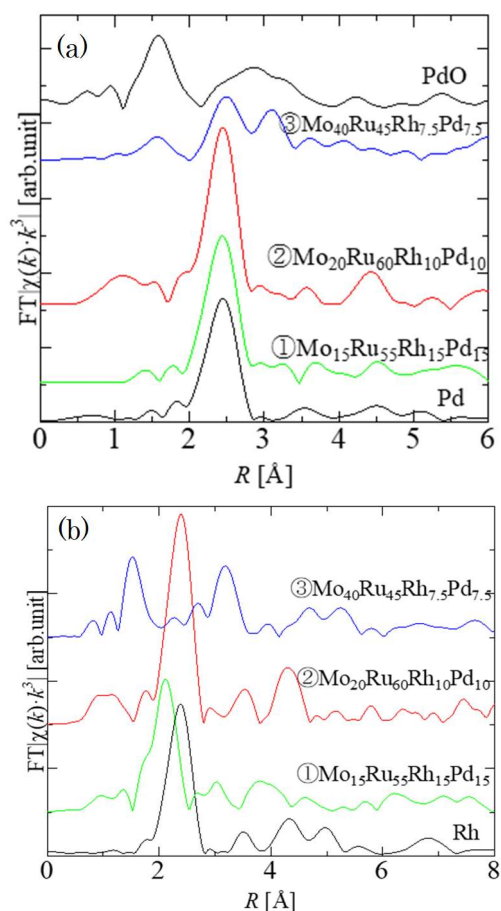


Fig.1 各種合金加熱試料(a)Pd (b)Rh周りのEXAFS構造関数