

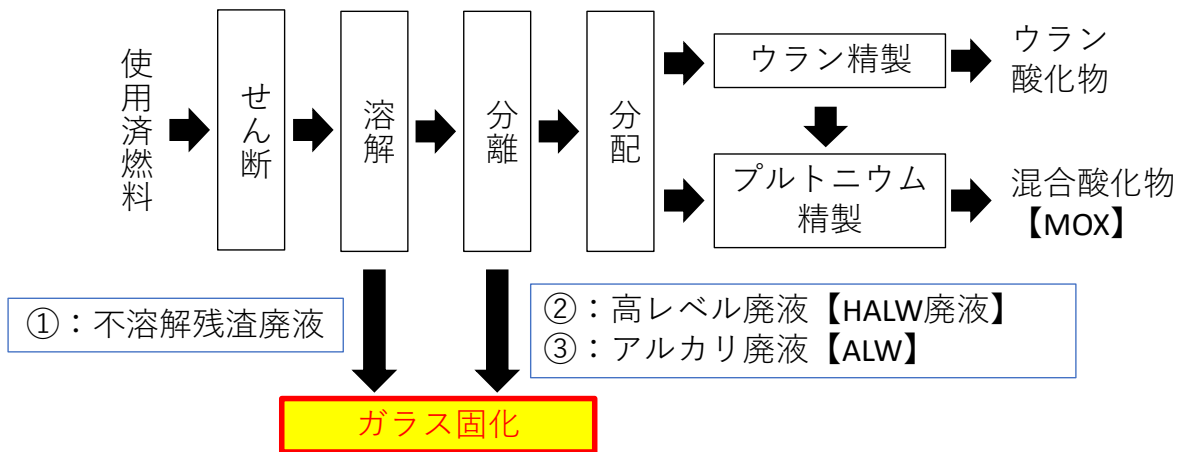
高レベル放射性廃液中の不溶解残渣(白金族合金)の酸化蒸発挙動に関する研究

Oxidation and Vaporization Behaviors of Insoluble Residue (noble metal precipitation) during Fabrication of High Level Radioactive Liquid Wastes

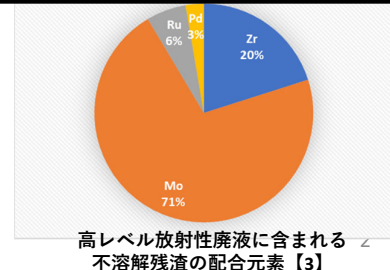
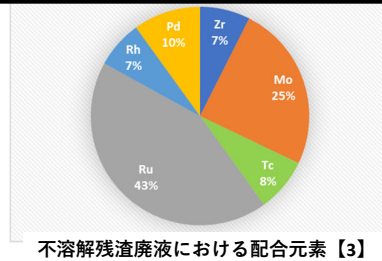
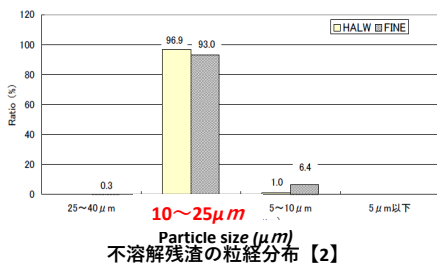
¹東京都市大学, ²株式会社IHI
 服部 亮平¹(現職: 中部電力), 坂下 航輝¹, 佐藤 勇¹, 松浦 治明¹, 多田 晴香²

研究背景

使用済燃料再処理プロセス



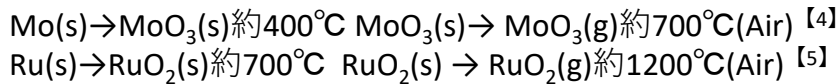
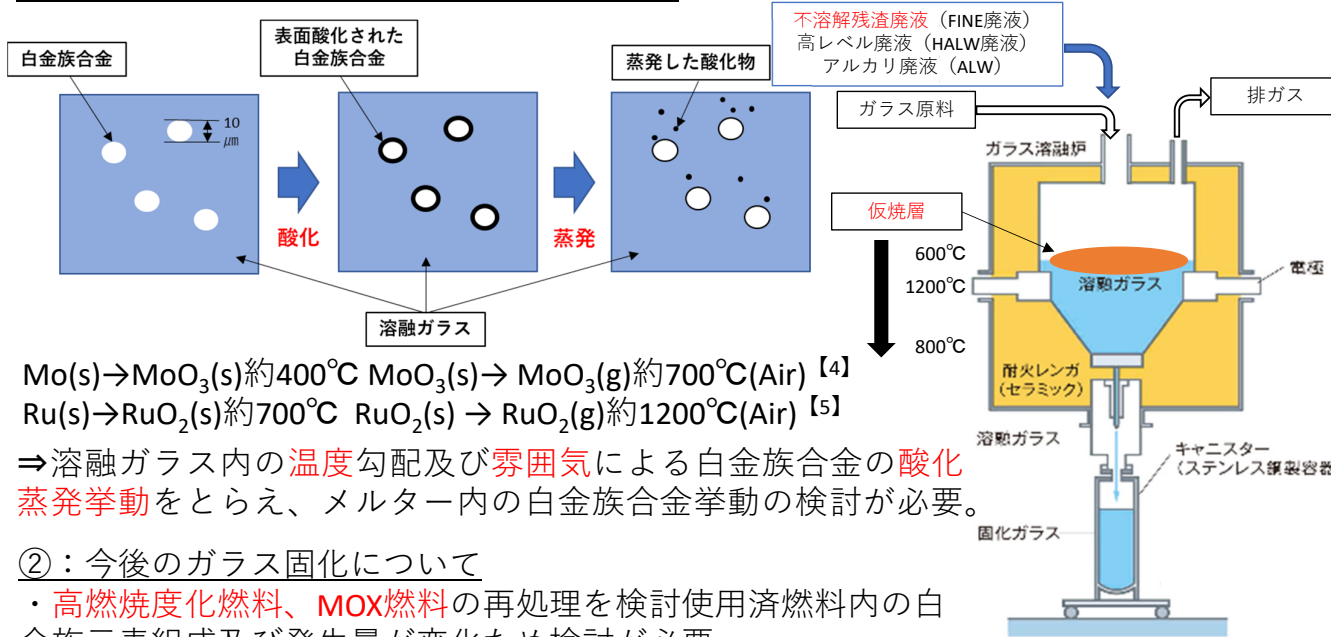
①: 不溶解残渣廃液 } 白金族合金: Mo,Ru,Rh,Pd,Tcなどの硝酸溶解度の低い元素で形成(60~80%が白金族合金 [1])
 ②: 高レベル廃液 }



研究背景

白金族合金によるガラス固化への影響

①：白金族元素のガラス固化時における影響



⇒ 熔融ガラス内の温度勾配及び雰囲気による白金族合金の酸化蒸発挙動をとらえ、メルト内の白金族合金挙動の検討が必要。

②：今後のガラス固化について

・ 高燃焼度化燃料、MOX燃料の再処理を検討使用済燃料内の白金族元素組成及び発生量が変化ため検討が必要。

発生量⇒高燃焼度化燃料：1.35倍 MOX燃料：1.47倍

研究目的・発表内容について

1. 模擬白金族合金作製試験

種々の燃料に対する白金族合金組成検討方法の検討を実施
合金作製方法の検討、作製合金の模擬性評価

① 高燃焼度化燃料及びMOX燃料の不溶解残渣組成の検討

燃料及び燃焼度による合金組成影響の検討⇒ORIGEN

② 模擬白金族合金作製方法の検討

マッフル炉、高周波加熱炉、アーク溶解による試料作製を実施。

③ 作製合金の模擬性評価方法の検討

試料観察：SEM-EDS、EF-SEM、EPMA 形態調査：XRD、EXAFS

2. 白金族元素の選択的酸化蒸発挙動試験

白金族合金に対する加熱試験を実施し、白金族元素の酸化蒸発挙動を定性及び定量的な観点から評価する。

① 単体、混合状態の白金族元素に対する酸化蒸発試験

Mo, Ru, Rh, Pd, Re粉末及び混合粉に対するTG-DTA昇温試験を実施。

② 白金族合金に対する酸化蒸発試験

合金に対するTG-DTA昇温試験及び等温加熱試験を実施。

③ 白金族元素の酸化速度論評価

定量的な評価方法の確立を目指すため、Moに対するTG-DTA等温加熱試験結果から酸化速度論評価を実施。

実験結果

模擬白金族合金作製試験

② 模擬白金族合金作製方法の検討

※モル比による割合

1.5g/個	Mo	Ru	Rh	Pd	検討対象
Arc①	21	59	9	9	UO ₂
Arc②	16	55	15	14	高燃焼度化
Arc③	42	44	7	7	Mo検討

- ▲ LWR-UO₂
- FBR-oxide
- Mo₂₁Ru₅₉Rh₉Pd₉
- Mo₁₆Ru₅₅Rh₁₅Pd₁₄
- Mo₄₂Ru₄₄Rh₇Pd₇
- Mo₄₀Ru₄₀Rh₁₀Pd₁₀

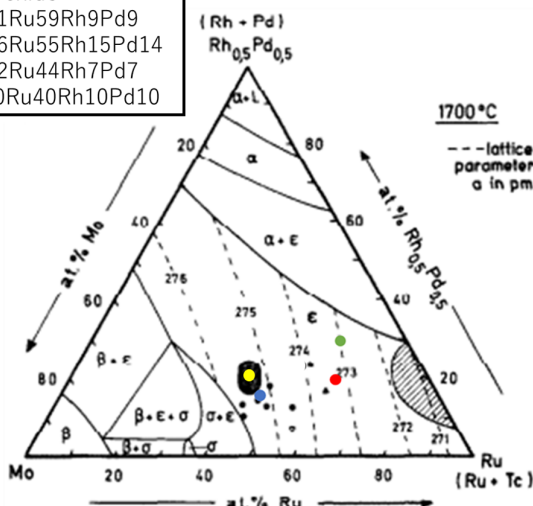


図 Mo-(Ru-Tc)-(Rh-Pd) 状態図 [3]

定量混合粉をペレット作製

アーク溶解にて合金化
(Ar雰囲気)

樹脂埋め込み及び研磨

SEM-EDS, XRD, XEFS

樹脂取出し及び機械式粉碎

TG-DTA

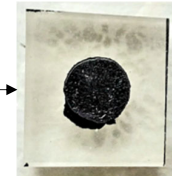


図 樹脂埋め試料

5

実験結果

模擬白金族合金作製試験

③ 作製合金の模擬性評価方法の検討 (XRD, SEM-EDS)

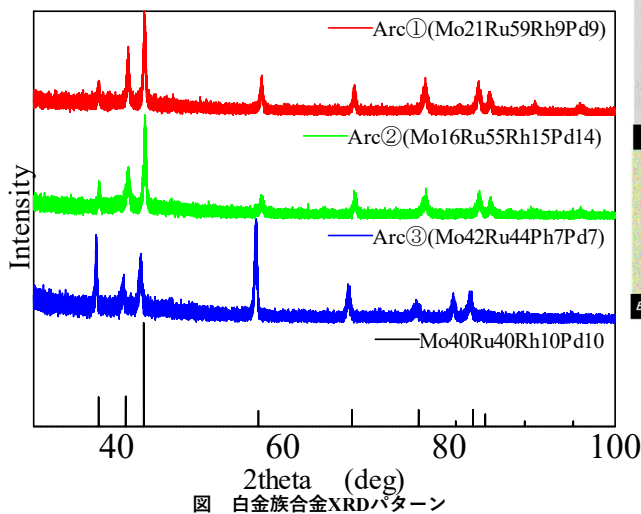


図 白金族合金XRDパターン

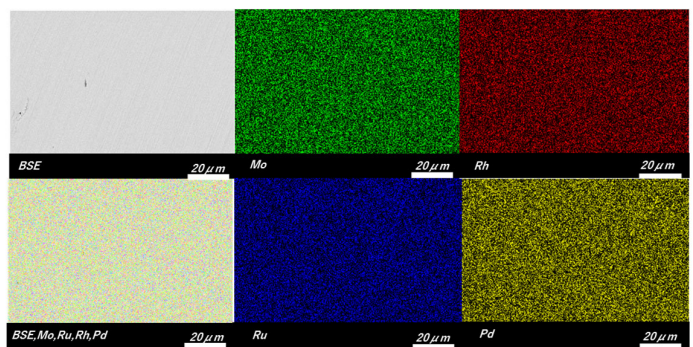


図 白金族合金EDS元素マッピング(Arc①×3000)
表 EDS検出カウントの比較 (カウント比)

	Mo	Ru	Rh	Pd
Arc①	20.47	61.53	11.64	6.36
Arc②	15.42	68.00	13.33	3.25
Arc③	35.91	48.02	10.78	5.28

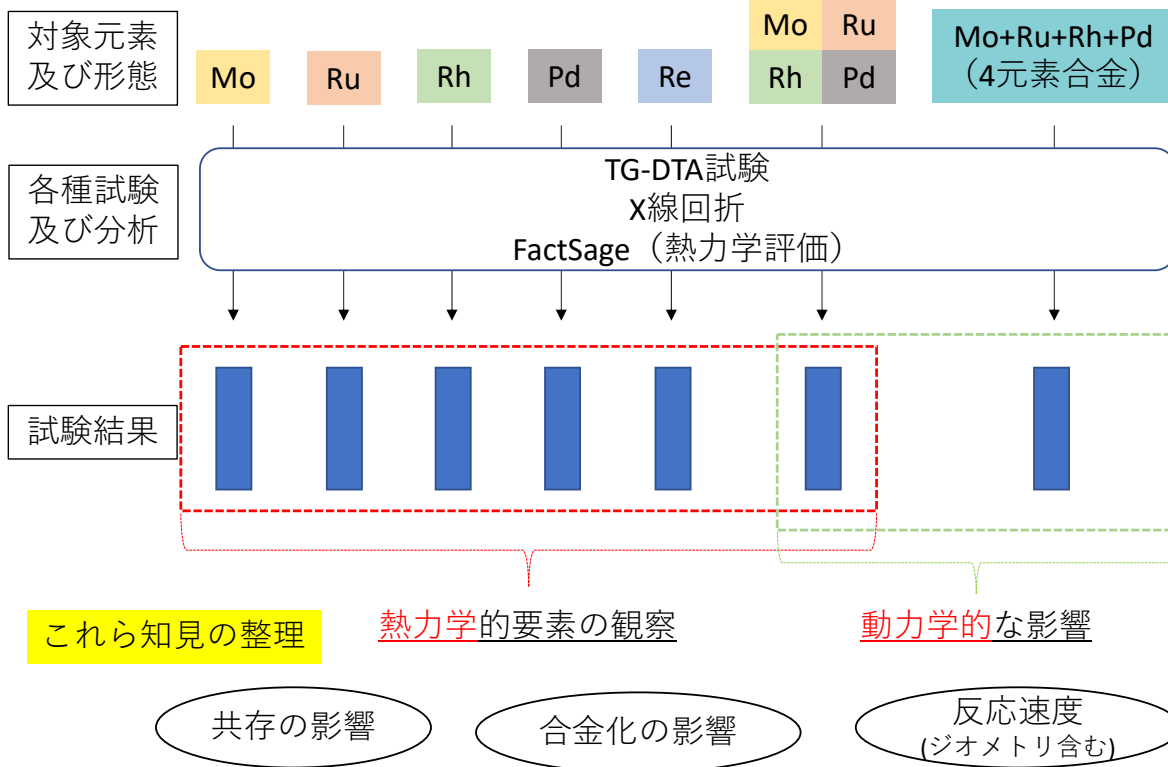
- ・アーク溶解試料では実残渣と同様の結晶構造 (HCP) を持つ試料作製に成功した。
- ⇒ Moの配合割合によってピークが低角へのシフトを観察した。(Mo置換率)
- ・EDS観察では、配合元素の均一な固溶形成を元素マッピングから観察した。
- ・元素検出カウントによる比較では初期組成と概ね一致することを確認。
- ⇒ 六方細密構造及び相分離の無い健全な試料作製方法を確立

6

実験内容

白金族元素の選択的蒸発挙動試験

(4元素混合粉)



7

実験内容

白金族元素の選択的蒸発挙動試験

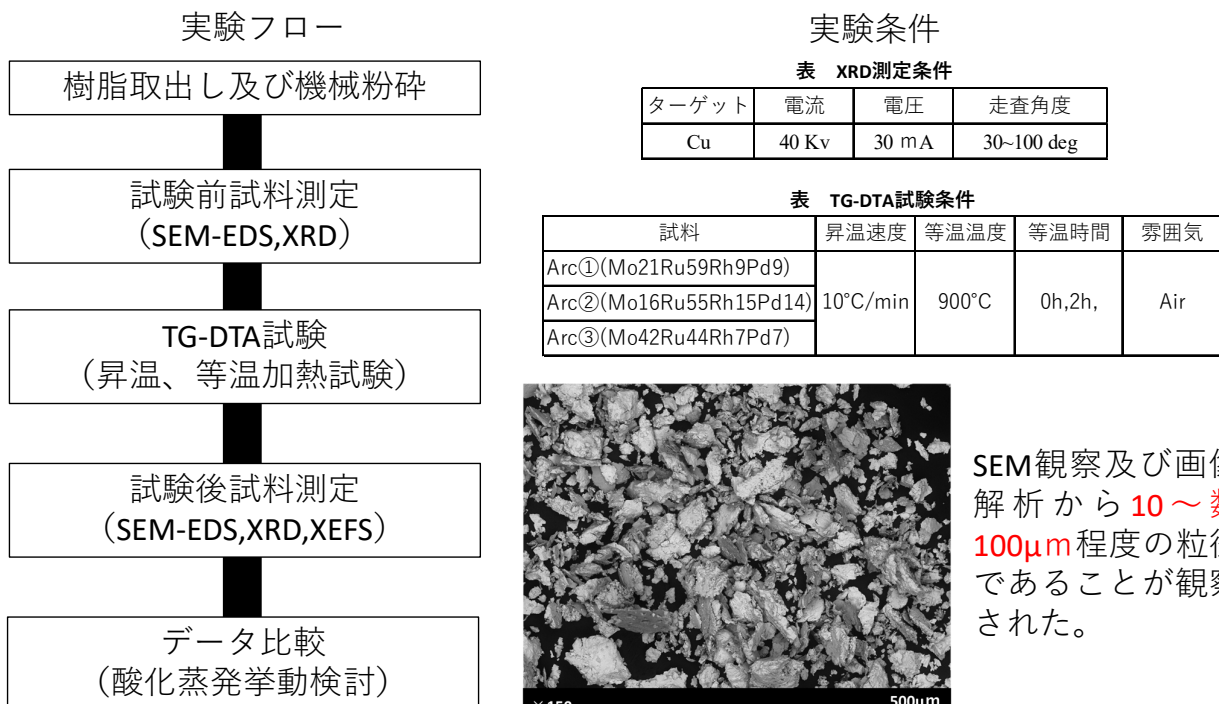


図 破碎合金SEM像 (Arc②)

8

実験結果

白金族元素の選択的蒸発挙動試験 合金に対する昇温及び等温加熱試験 (TG-DTA)

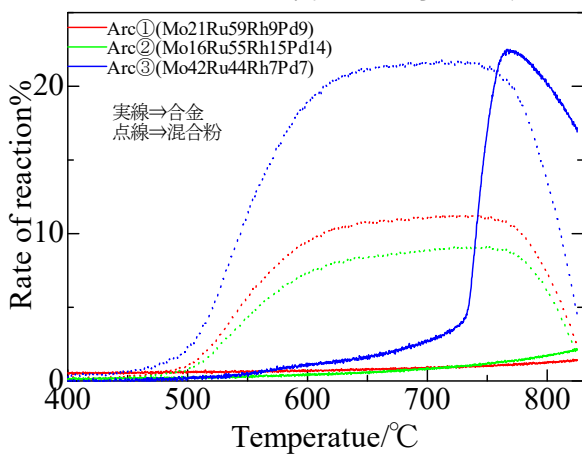


図 昇温試験のTG曲線 (合金、混合粉)

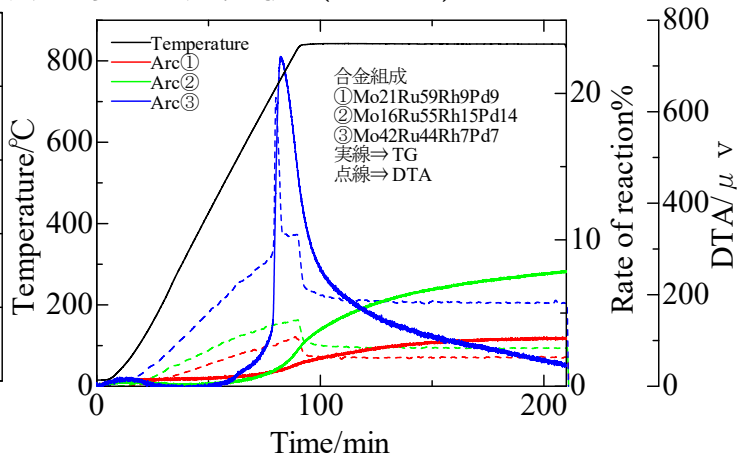


図 等温加熱試験のTG-DTA曲線 (合金)

昇温試験

・合金と混合粉では重量変化挙動が全く異なり試料形態による影響を観察。
⇒Arc③試料では混合粉と同程度の重量増加を観察 (酸化Mo) また反応開始温度の差が生じている、これは酸化メカニズムが単体と異なる可能性を示唆している。

等温加熱試験

・Arc①,②では同様の重量増加挙動を観察した、Arc③では重量減少を観察した。
⇒形成された酸化Moの蒸発による重量減少の可能性を観察。

実験結果

白金族元素の選択的蒸発挙動試験

Arc①に対する昇温試験後900°C × 0 h (SEM-EDS,XRD)

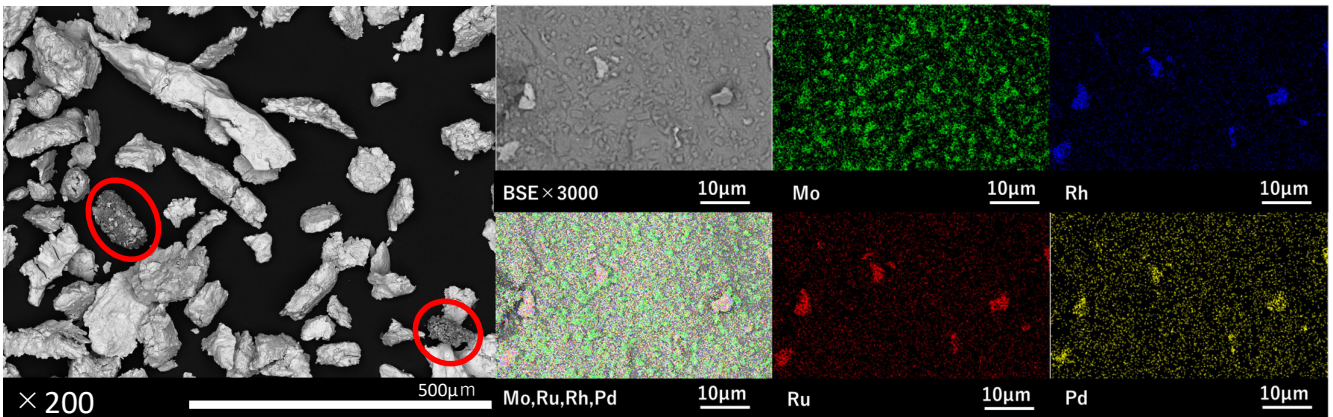
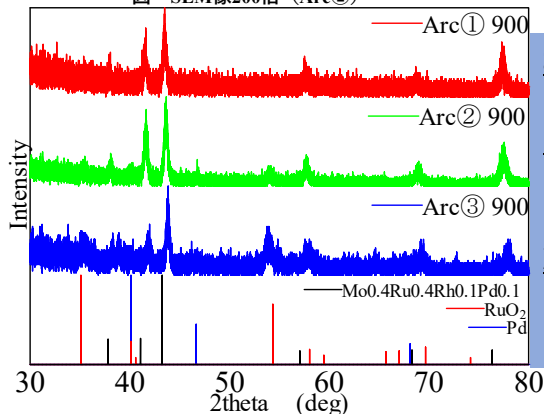


図 SEM像200倍 (Arc①)

図 EDSマッピング像3000倍 (Arc①)



SEM観察：粒の変化を観察

⇒表面がざらつき、コントラストの黒い粒を観察

元素マッピング：粒表面に数μm程度のMoが析出

⇒Moの選択酸化による酸化被膜形成の可能性が示唆される。(酸化初期段階の特徴を持つ)

XRD測定：RuO₂,Pdのピークを新たに観察

⇒Mo酸化物のピークは観察されず。(ごく表層のみの析出挙動の可能性)

実験結果

白金族元素の選択的蒸発挙動試験

Arc①に対する等温加熱試験後900°C × 2 h (SEM-EDS,XRD)

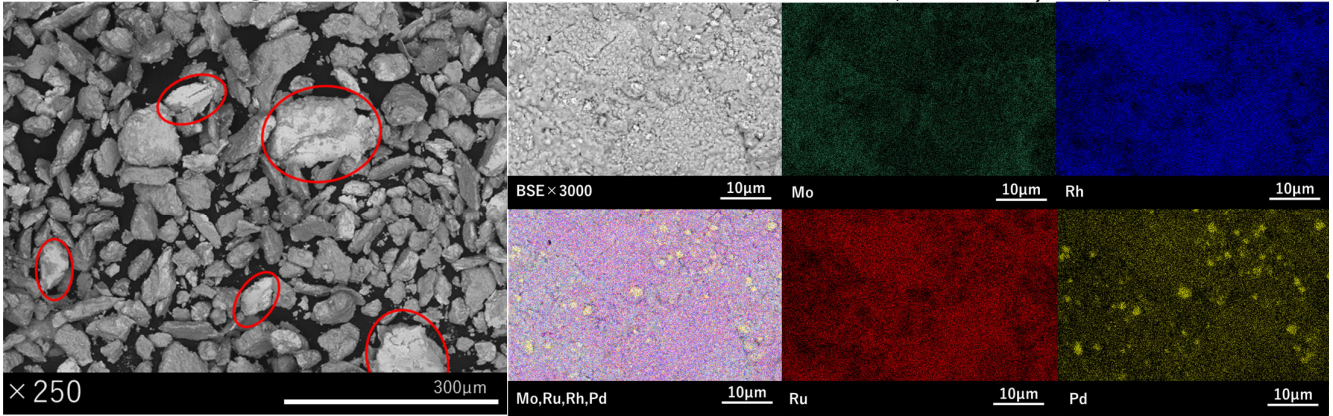
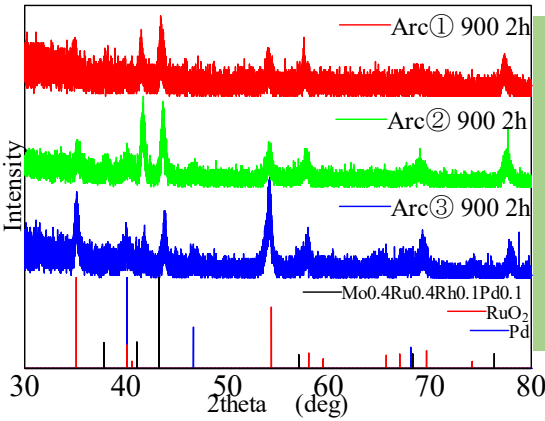


図 SEM像250倍 (Arc①)

図 EDSマッピング像3000倍 (Arc①)



SEM観察：昇温時の確認された粒が多く占める。元素蒸発時に形成されるポラススケールを観察。
元素マッピング：粒表面に数μm程度のPdが析出 ⇒ 昇温時のMo析出と同程度の大きさを持ち、Moの蒸発の影響が考えられる。
XRD測定：RuO₂, Pdがピーク強度の増加。加熱時間増加するにつれ初期合金ピークの高角へのシフトを観察。

実験結果

白金族元素の選択的蒸発挙動試験

酸化蒸発挙動のメカニズムについて (Pd析出)

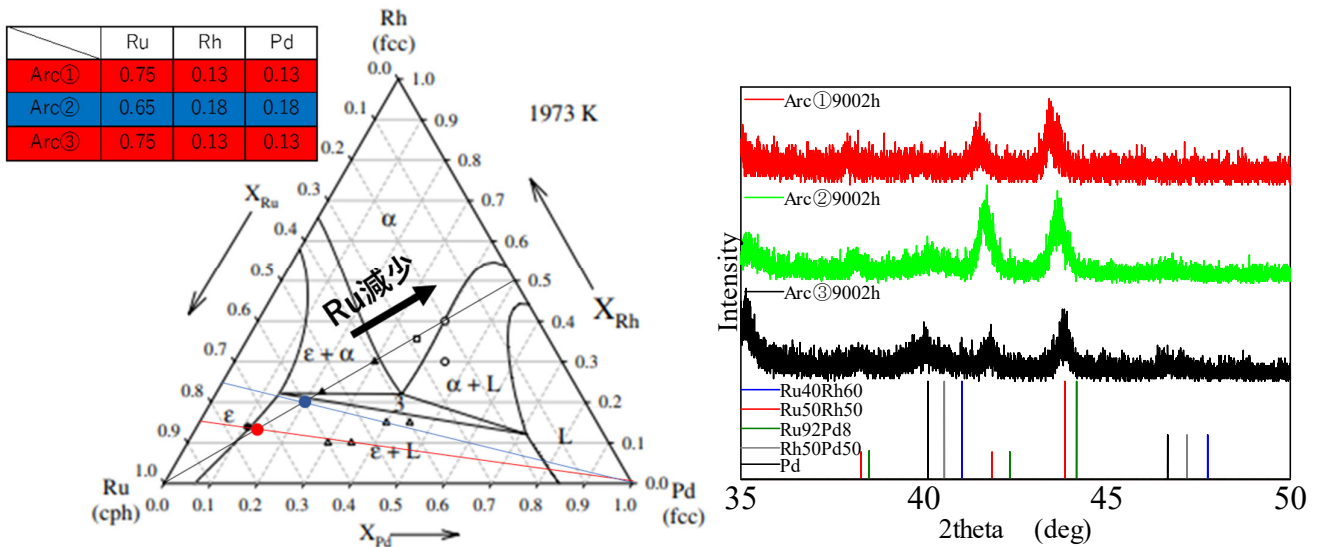


図 白金族合金と三元合金状態図

Pd析出の検討

Ru-Rh-Pd系状態図 (Moの蒸発を加味) では、Ru母材のHCP構造を持つ。一方XRD測定ではRuO₂の形成から母材内のRu濃度が低下しRu-Rh系合金の形成が考えられる。
 ⇒ XRD測定においてRu-Rh系合金ピークを観察 (Ru母相の合金形成が主)
 Ru-Rh-Pd系では、Pdの固溶率が低いため相分離したと考えられる。

まとめ

1. 模擬白金族合金作製試験：合金組成検討及び合金作製方法の検討

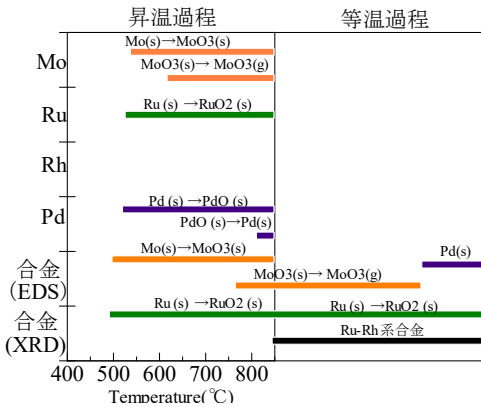
- ・ 燃焼度と核種生成量の関係を理解し、溶解度を考慮した合金組成の検討を実施した。
⇒ 蒸発元素のMo, Ru生成割合の変化と不溶解残渣の生成量のバランスを検討する必要がある。
- ・ 合金試料作製ではアーク溶解法が適する。（XRD測定、EDS観察）

2. 白金族元素の選択的蒸発挙動試験

原料粉、混合粉及び合金に対する加熱、等温加熱試験を実施し、定性定量評価を実施

- ・ 昇温、等温加熱時の酸化蒸発挙動の検討をTG曲線及びXRD測定から実施。
- ✓ 昇温時(0~900°C空気)：表層Mo→MoO₃、全体Ru→RuO₂, Pdの相分離
- ✓ 等温時(900°C空気)：表層MoO₃の蒸発, Pdの析出、全体Ru-Rh系合金形成
- ⇒ MoO₃の分相を示唆する結果を得た。

組成変化及び表層の金属析出では電気抵抗値への影響が考えられる。



検討課題

2. 白金族金元素の選択的蒸発挙動試験

- ・ Ruの酸化速度の検討（3元素組成への影響）
⇒ Ru-Rh-Pd系合金に対する試験の実施
- ・ ポーラススケールと母相酸化の影響について
⇒ Mo-Ru系合金（板状試料）への加熱試験
- ・ 酸素分圧を変数に加える。
⇒ 溶融ガラス内の酸素分圧を模擬し加熱試験を実施

13

参考文献

- 【1】 不溶解残渣に関する基礎試験等の調査結果. “日本原子燃料ホームページ”.
<https://www.jnfl.co.jp/press/pressj2010/100823tenpu2.pdf>
- 【2】 Isao Yamagishi ”CHEMICAL COMPOSITION OF INSOLUBLE RESIDUE GENERATED AT THE ROKKASHO REPROCESSING PLANT”
- 【3】 Koyu NAKAMURA ”CHARACTERISTICS OF INSOLUBLE RESIDUES IN HIGH ACTIVE LIQUID WASTES AT RRP”
- 【4】 C. A. KRIER et al. “Oxidation OF THE PLATINUM-GROUP METALS” J. Less-Common Metals, 5 (1963) 411-431
- 【5】 Tsuneo MATSUI et al. “OXIDATION OF SIMULATED FISSION-PRODUCED NOBLE METALS AND ALLOY” Solid State Ionics 40/41 (1990) 996-999
- 【6】 Paschoal J. O. A., Kleykamp H., Thümmel F Z. Metallkd, 1983, 74, 652-664.
- 【7】 H. Kleykamp, J. Nucl. Mater, 130 (1985) 426-433
- 【8】 野口 学 “「腐食防食講座-高温腐食の基礎と対策技術-」 第一報：高温腐食の基礎 I (基礎となる理論)” エバラ時報 No. 252 (2016-10) 31~39

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁「令和2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」の成果の一部である。