

早稲田大学各務記念材料技術研究所 共同利用報告書

所属機関 部局・職名	東京都市大学大学院総合理工学研究科 共同原子力専攻 教授
研究代表者	マツウラ ハルアキ
	松浦 治明
研究テーマ	不溶解残渣廃液共存下での白金族合金長期保管による溶解影響検討
使用装置	XPS
実験・測定内容	使用済燃料の再処理工程において不溶解残渣廃液中に含まれる白金族合金 (Mo-Ru-Rh-Pd-Tc) の組成変動による廃液保管中の溶解挙動の調査の一環として、廃液内での長期保管における白金族合金の溶解挙動解明を行うことを目的とし、極表面に着目した実験を行った。 白金族合金の模擬として作製した組成の異なる 2 種類の合金 R6-2 (Mo:15wt%,Ru:65wt%,Rh:10wt%,Pd:10wt%)、R6-4 (Mo:30wt%,Ru:50wt%,Rh:10wt%,Pd:10wt%) を室温条件下で 2.0M 硝酸または模擬廃液に浸漬させ 50 日間溶解試験を実施した。 浸漬試験後回収した合金に対し、XPS(日本電子製 JPS-9010MC)を用いて極表面分析を実施した。各試料に対しカウフマン型 Ar イオンエッチングにて 5nm エッチングした後ワイドスキャン及び Mo、Ru、Rh、Pd、Zr、O のナロースキャン、以降 25nm エッチング、分析を繰り返し合計 80nm まで分析を行った。

分析の結果 Mo、Ru、Pd の電子軌道において主に表面から 30nm 以内にピークシフトが確認された。例として硝酸に浸漬させた合金の Mo3d5/2 軌道付近のスペクトル及びそのピーク位置と深さとの相関を図1に示す。図1からもピークシフトが表面付近で生じている様子が確認できる。また、ピークシフトの大きさや方向は元素、合金組成、浸漬液によって差が見られた。XPS にて見られるスペクトルはそれぞれの結合によって生じるピークの合成ピークである。そのため合成されたピーク同士の距離が近ければ一つの大きなピークのように見え、また、合成されるピークの種類や強度が変わることでピークシフトが生じる。そのため、本試験で確認されたピークシフトにおいても元の合金とは結合の異なる Mo、Ru、Pd が存在しており、ピークシフトが大きいものほど異なる結合状態の合金元素の強度、すなわち存在量が多いのではないかと推測される。

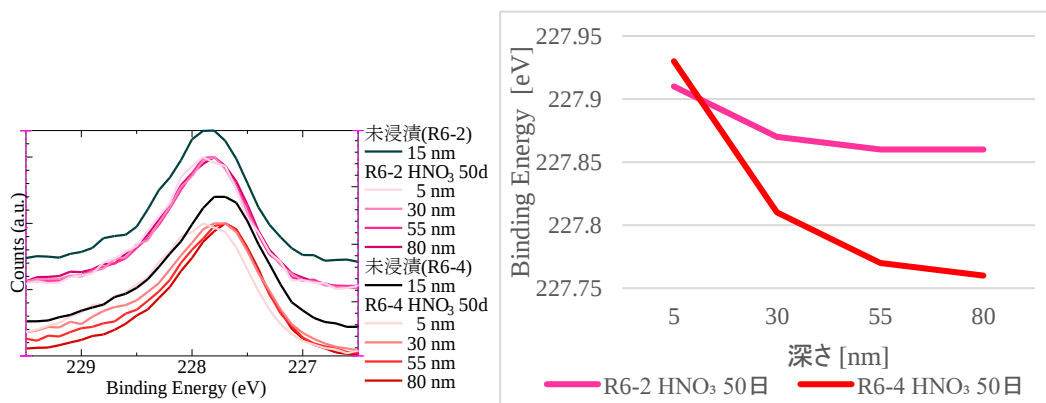


図 1. 50 日硝酸浸漬板状合金 R6-2、R6-4 の光電子スペクトル (Mo3d5/2 付近) 及びピーク位置と測定深さの相関

そこで本試験で見られたピークシフトの傾向を文献値の調査により得られた傾向と比較し表 1 にまとめた。

表 1. エネルギーシフトの方向依存性

	文献評価		観察情報			
	価数 ↑	価数 ↓	組成(Mo ↑)	組成(Mo ↓)	深い	単体→合金
Mo	↑	↓	↓	↑	↓	↓
Ru	↑	↓	↓	↑	↓	↓
Pd	↑	↓	↑	↓	↑	↑

表 1 より、Mo、Ru、Pd いずれの元素も原子価が大きいほど高エネルギー側に、原子価が小さいほど低エネルギー側へとシフトすることが確認でき、エネルギーシフトから化合物の生成を推察できる。Mo、Ru は内部へ掘り進めるにつれ未浸漬合金と同様の状態に近づくが、Pd は未浸漬試料へと近づく傾向がはっきりとは確認できておらず、Pd のシグナルが小さいことに起因していると推察される。表面では Mo、Ru が化合物を形成するのに対し、Pd は単体状態であるものであることが分かる。

これらのことから推察される合金表面での溶解反応機構を図2に示す。図2より、合金中の

Mo、Ru の一部は硝酸溶液と接触することで表面部にてそれぞれ化合物となり、徐々に溶解していったことが推測される。この現象は主に~30nm 付近にて生じ、80nm 以深にはほとんど存在していないものであると推察される。また、特に Mo は化合物になりやすくその分溶解も促進されたものであると考えられる。

一方で、Pd は表面部では合金から単体の Pd となっており、Mo、Ru が化合物となることで、Pd が単体金属粒子として合金相から相分離している可能性が考えられる。また、他の研究にて Pd は溶解度としては低いものの、合金の組成比の割には溶解している傾向であった。すなわち、Pd は、存在量が低いので微粒子として相分離し、溶液に分散しやすい状態となり、硝酸溶液と反応して錯体などの形態を経ながら、低い溶解度である Pd であるにもかかわらず、溶解速度が他の元素より速かったのではないかと考えられる。

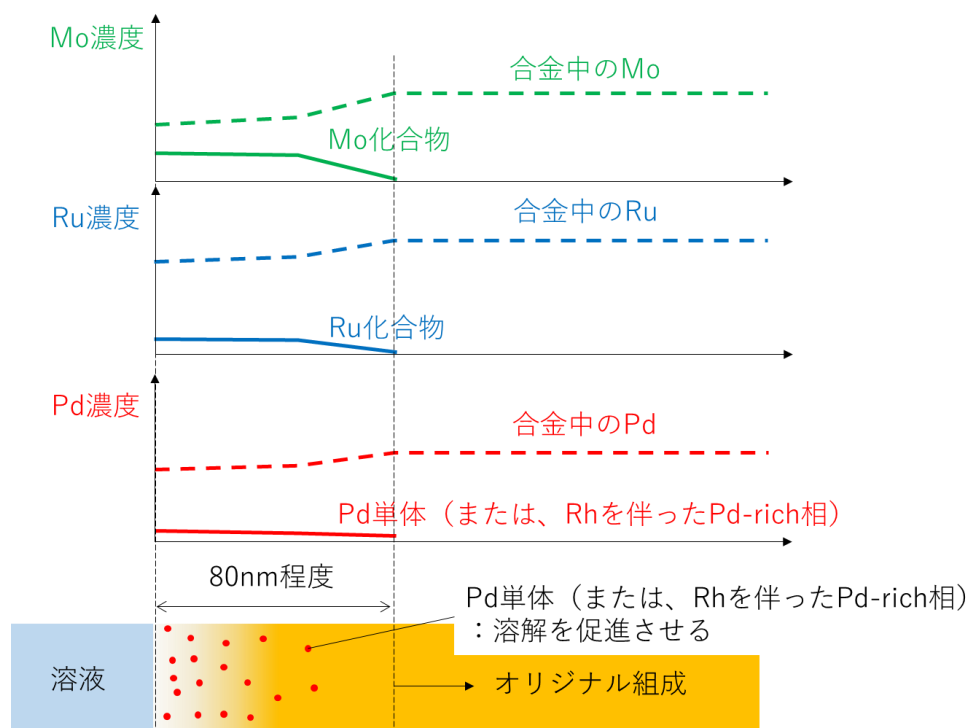


図 2. 表面反応概略図