

PNC  J1603 91-003

分置

本資料は 02 年 2 月 25 日付けで登録区分、
変更する。

[技術情報室]

核分裂生成貴金属合金の物理的・ 化学的性質に関する調査研究(Ⅲ)

1991年3月

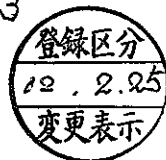
名古屋大学

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)



核分裂生成貴金属合金の物理的・化学的性質に関する調査研究 (Ⅲ)

内藤奎爾, *松井恒雄*

要 旨

不溶解性残渣から貴金属元素を回収する際に必要となる貴金属合金の硝酸への溶解挙動について文献調査および溶解実験を行った。

貴金属および合金の溶解に関する定量的な研究は極めて少なく、Kleykampによる研究と著者らの研究のみである。Kleykampの報告によると単一金属の溶解速度は $Mo > Pd > Rh > Ru$ の順番で、 $Mo-Ru-Rh-Pd$ 合金の全溶解速度は合金の組成によって異なり、 Mo の量が多くなると全溶解速度は速くなり、 Ru の量が増すと逆に遅くなる。また合金中の各元素は均一溶解すると報告している。一方、著者らの最近の $Mo-Ru-Pd$ 合金の溶解実験では、 Pd が溶けやすく、 Mo と Ru が溶けにくい選択溶解（不均一溶解）で、溶解機構は、粒径や硝酸濃度によらず一次反応である表面反応律速であった。また、溶解速度はKleykampに比べて1-3桁程度小さかった。

使用済燃料中の核分裂生成貴金属合金の溶解挙動については2件の報告例がある。燃焼度、線出力密度によって溶解度が異なる場合や、放射線により再沈殿する場合もあり（特に Ru の再沈殿が著しく）複雑である。

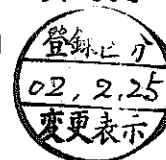
本研究で行った $Mo_{0.40}Ru_{0.40}Rh_{0.10}Pd_{0.10}$ 合金の硝酸溶解実験では、合金中の各元素の溶解速度は、 $Pd > Rh > Mo > Ru$ の順番で、不均一溶解をすることがわかった。溶解機構は、溶解量が少ない初期（0-12h）では、一次反応の表面反応律速で、それ以後は溶解量が、溶解時間の $1/2$ 乗に比例する拡散反応律速であった。初期の表面反応律速の際の溶解速度は、著者らの従来の $Mo-Ru-Pd$ 合金のそれに比べて約1-2桁大きく、Kleykampによる $Mo-Ru-Rh-Pd$ 合金のそれと比べて約1桁小さかった。

本報告書は、内藤奎爾と松井恒雄が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：

事業団担当部課室および担当者：核燃料技術開発部先端技術開発室（和田幸男）

※：工学部原子核工学科



Literature Survey and Experiment on the Physical and Chemical
Properties of Fission - Produced Noble Metal Alloy (III)

Keiji Naito ※

Tsuneo Matsui ※

Abstract

Literature survey and experiment on the dissolution behavior of the fission-produced noble metal alloy in nitric acid, which is necessary for the recovery of the noble metals from insoluble residue of spent fuel, were carried out.

The quantitative studies on the dissolution of noble metal alloy are few. Kleykamp reported that the dissolution rates of the simulated fission produced noble metal alloys (Mo-Ru-Rh-Pd alloys) varied with composition and the dissolution was homogeneous. The present authors recently studied the dissolution behavior of Mo-Ru-Pd alloys, and found that the alloy dissolved inhomogeneously i.e. the dissolution rate of Pd was larger than those of Mo and Ru. The dissolution of each constituent element of the alloy obeys the linear process (surface dissolution reaction). The averaged total dissolution rate of Mo-Ru-Pd alloy was determined to be 1-3 orders of magnitude lower than those of Mo-Ru-Rh-Pd alloys reported by Kleykamp. A few studies on the dissolution of fission-produced noble metal alloy in spent fuel have been reported. The dissolution rate was observed to be complex, i.e. in some cases, depending upon burn-up, linear heating rate and the reprecipitation by occurrence of hydrolysis and radiolysis.

In the present experiment, the dissolution behavior of the $\text{Mo}_{0.40}\text{Ru}_{0.40}\text{Rh}_{0.10}\text{Pd}_{0.10}$ alloy in 3N boiling nitric acid solution was

studied. The alloy was observed to dissolve preferentially, i.e. the dissolution rate of Pd is largest and that of Ru is smallest. The dissolution of each constituent element of the alloy obeys the linear process (surface dissolution reaction) in the beginning of the dissolution process (0-12 h) and then obeys the parabolic process (diffusional dissolution reaction) up to 50 h. The averaged total dissolution rate of $\text{Mo}_{0.40}\text{Ru}_{0.40}\text{Rh}_{0.10}\text{Pd}_{0.10}$ alloy for 0-12 h determined in this study was 1-2 orders of magnitude larger than that of Mo-Ru-Pd alloy obtained previously by the present authors and about 1 order smaller than those of Mo-Ru-Rh-Pd alloys reported by Kleykamp.

Work performed by K. Naito and T. Matsui under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liaison :

※ : Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University

目 次

1. まえがき	1
2. 硝酸溶解に関する従来の研究調査	2
2. 1 文献リスト	2
2. 2 文献の概要	2
3. 貴金属合金の硝酸溶液に関する実験	12
3. 1 目 的	12
3. 2 実験方法	12
3. 3 実験結果	12
参考文献	18

1. まえがき

不溶解性残渣中の貴金属元素回収において必要となる貴金属合金の硝酸への溶解挙動に関する従来の研究報告を調査し、更に模擬試料を用いて実際に溶解実験を行った結果についてまとめた。

2. 貴金属（合金）の硝酸溶解に関する従来の研究調査

金属の溶解に関する定量的な研究は少ない。特に貴金属元素は、酸に不溶または難溶とされ、定量的な溶解挙動及び溶解速度定数に関する論文・報告は極めて少ない。この章では、前回の報告書で抜けていたり、その後報告された模擬および実際の核分裂生成貴金属合金の硝酸溶解に関係する文献の内容についてまとめた。

2. 1. 文献リスト

最近の硝酸溶解に関する文献では次のとおりである。

- (1) T.Adachi, T.Muromura, H.Takeishi and T.Yamamoto, "Metallic Phases Precipitated in UO_2 Fuel, II. Insoluble Residue in Simulated Fuel", J. Nucl. Mater. 160 (1988) 81-87.
- (2) T.Adachi, M.Ohnuki, N.Yoshida, T.Sonobe, W.Kawamura, H.Takeishi, K.Gunji, T.Kimura, T.Suzuki, Y.Nakahara, T.Muromura, Y.Kobayashi, H.Okashita and T.Yamamoto, "Dissolution Study of Spent PWR Fuel: Dissolution Behavior and Chemical Properties of Insoluble Residues" J. Nucl. Mater. 174 (1990) 60-71.
- (3) B.S.M.Rao, E.Gantner, J.Reinhardt, D.Steinert and H.J.Ache, "Characterization of the Solids Formed from Simulated Nuclear Fuel Reprocessing Solutions", J. Nucl. Mater. 170 (1990) 39-4.
- (4) T.Matsui, T.Yamamoto and K.Naito, "Dissolution of a Simulated Fission - Produced Noble Metal Alloy in Nitric Acid Solution at 383 K", J. Nucl. Mater. 174 (1990) 16-21.

2. 2. 文献の概要

- (1) T.Adachi et al., J. Nucl. Mater. 160 (1988) 81-87.

種々の条件（温度 1 2 7 3 - 2 2 7 3 K、酸素分圧：He、 $CO_2 + 50\% CO$ 、 $10\% CO_2 + 90\% CO$ 、 $4\% H_2 + 96\% He$ ）で作った 5 - 3 0 % F I M A 燃焼度模擬燃料を 3 M 硝酸溶液に 3 6 8 K で 2 時

間溶解した。溶解せずに残った不溶解残渣は ICP-AES、XRD等を用いて分析した。不溶解残渣の主成分はMoとRuであり、RhとPdの濃度は低かった。残渣の量は10% FIMA 燃焼度まで1wt%以下であったが、それ以上の高燃焼度では著しく増加した。1873K以上の高温で作った時は¹⁾、 α 相の形成の為、残渣量が、減少した。高酸素分圧下で作った時は、金属残渣量とMo/Ru比は共に減少した²⁾。また、高燃焼度・高酸素分圧下で作った模擬燃料の溶解過程の際には、ジルコニウムモリブデン酸水酸化物(水和物) $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ が発生した(多分、再沈殿物であろう。)³⁾。

- 1) PdがSp、Te、Agなどと硝酸に溶けやすい α 相(fcc)金属間化合物を作る為
- 2) Moの酸化の為
- 3) どの燃焼度においても中位の酸素ポテンシャルで残渣量が最大になる。これは、 $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ の形成の為と考えた。

(2) T. Adachi et al., J. Nucl. Mater. 174 (1990) 60-71.

7000-39000 MWd/tの燃焼度のPWR使用済燃量を3M硝酸溶液に100℃で2時間溶解した際の不溶解残渣をX線回折、SEM、EPMA等を用いて調べた。残渣量は、7000-30000 MWd/tの間は燃焼度に対して直線的に増加したが、30000 MWd/t以上では、高燃焼度での²³⁹Puの核分裂寄与が増加し、Ru、Rhが増加した為、直線からはずれて著しく増加した。残渣の約70%は、Mo、Tc、Rh、Pdの核分裂生成物(ϵ 相のみ確認)から成り立ち、残りの30%は被覆管等であった。残渣中の重量存在割合はRu > Mo > Rh \geq Pd > Tcの順序であり、Origen2計算コードによるF.P.生成量の推定濃度の順番Mo > Ru > Pd \geq Tc > Rhとは異なっていた。

特に興味ある結果は、次の3点である。

①粒径の成長の件

溶解後の2.5h後の硝酸溶液中に懸濁している不溶解残渣の平均粒径は68nm(0.68 μ m、少なくとも100nm以下)、更に

$Mo/Ru \leq 2$ の時、 $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ が形成。

$Mo/Ru > 2$ の時、"に加えて
 MoO_3 が形成。

② Zr がない時、 $UO_2Mo_2O_7 \cdot 1.3H_2O$ や $Pu(MoO_4)_2H_2O$ が析出。

③ Ru の効果

Ru の有無にかかわらず沈殿物の組成に変化がなかった。従って Ru の効果なしと考えられる。

④ γ 線による照射効果

^{60}Co による室温での照射（最大220 K Gy）によっても沈殿は余分に生じない。照射効果なしと考えられる。Kleykampの照射効果があり、特に Ru が良く沈殿するという考え方とは反する。

(4) T. Matsui et al., J. Nucl. Mater. 174 (1990) 16-21.

$Mo-Ru-Pd$ 三元系模擬合金粉末（0.36と0.66 μm ）の3 Nおよび8 N沸騰硝酸への溶解挙動を調べた。次の結論を得た。

① 溶解速度は $Pd > Mo > Ru$ の順であり、不均一溶解であった。

② 同じ8 Nの硝酸では、粒径の小さい方が良く溶け、同じ粒径の試料では、3 Nよりも8 Nの硝酸に良く溶けた。しかしその差は少ない。

③ 溶解機構は、粒径、硝酸濃度によらず、1次反応である表面反応律速であることが解った。表面反応律速に基づいて、解析を行った結果、溶解速度定数は、各条件において $10^{-3} \sim 10^{-4} (mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1})$ となった。

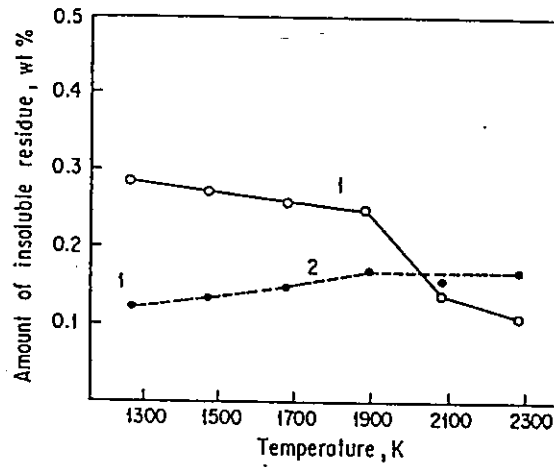


Fig. 1 Effect of heat-treatment temperature on the amount of the insoluble residue for burnup of 5% FIMA. (1): 4% H₂ + 96% He; (2): He.¹⁾

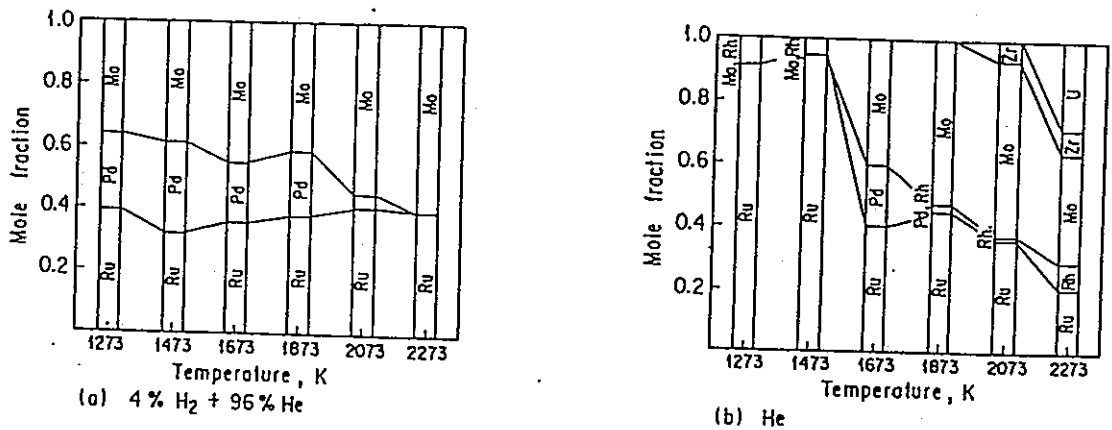


Fig. 2 Effect of heat-treatment temperature on the elemental composition of the insoluble residue under the atmosphere of (a) 4% H₂ + 96% He and (b) He for burnup of 5% FIMA.¹⁾

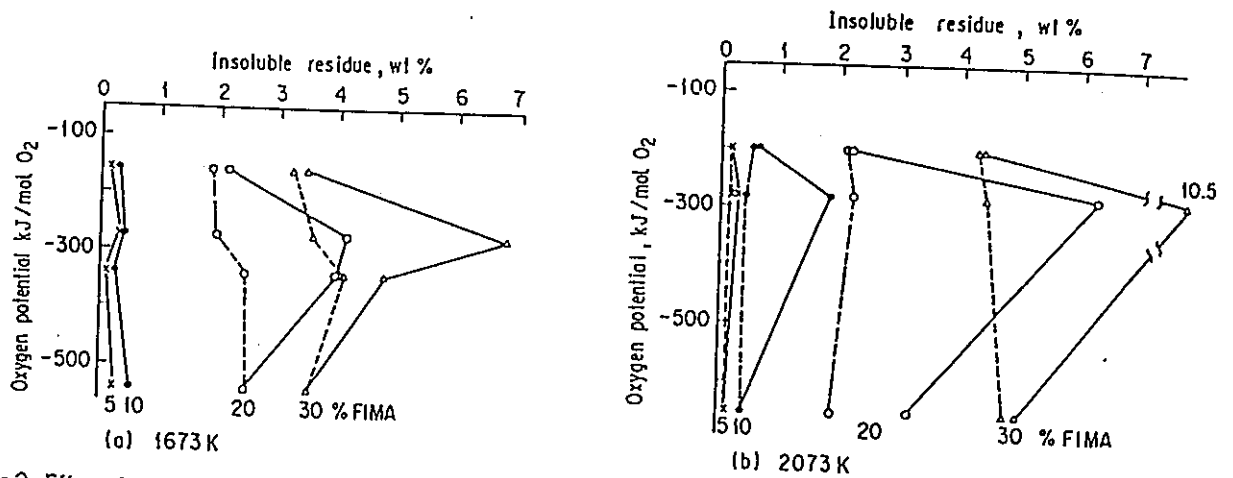


Fig. 3 Effect of oxygen potential and burnup on the amount of the insoluble residue at (a) 1673 K and (b) 2073 K. Dotted lines are corrected for the amount of ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂.¹⁾

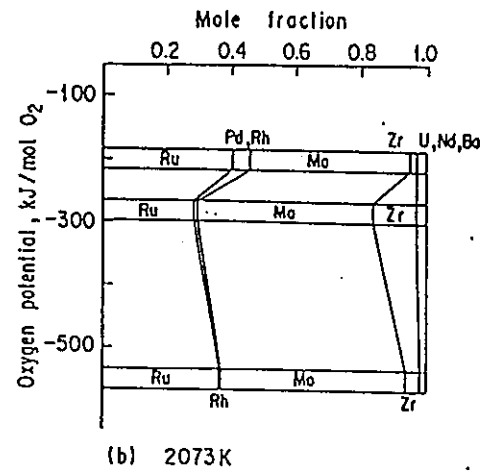
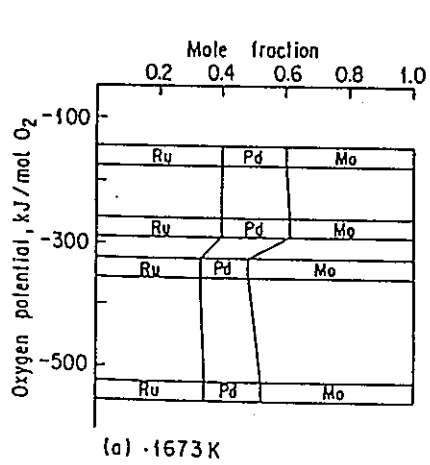


Fig. 4. Effect of oxygen potential on the elemental composition of the insoluble residue at (a) 1673 K and (b) 2073 K for burnup of 5% FIMA.¹⁾

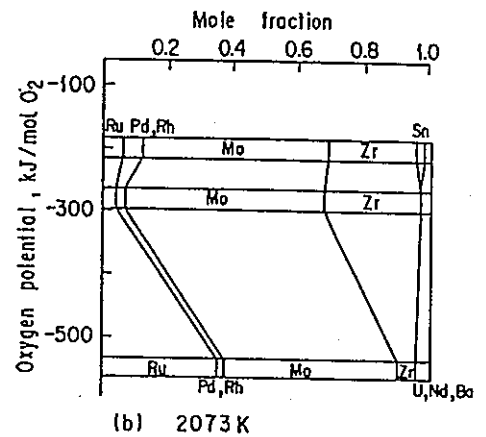
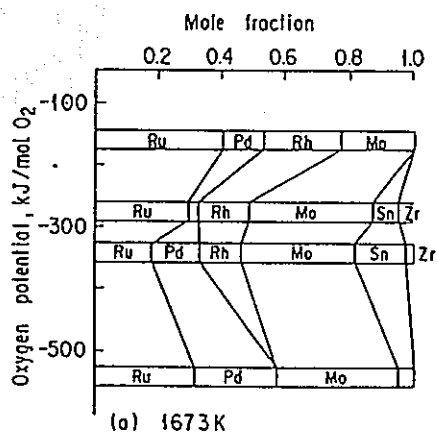


Fig. 5. Effect of oxygen potential on the elemental composition of the insoluble residue at (a) 1673 K and (b) 2073 K for burnup of 10% FIMA.¹⁾

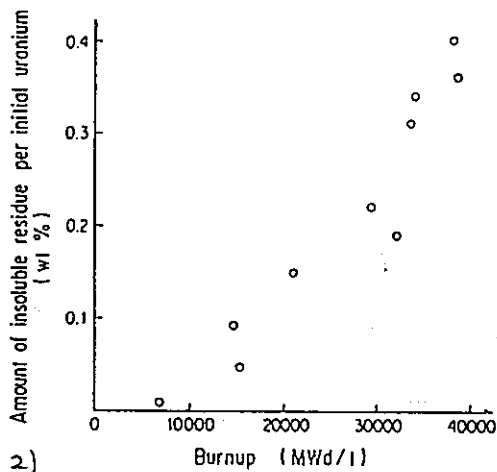


Fig. 6 Relation between the amount of insoluble residue and burnup of PWR fuel.

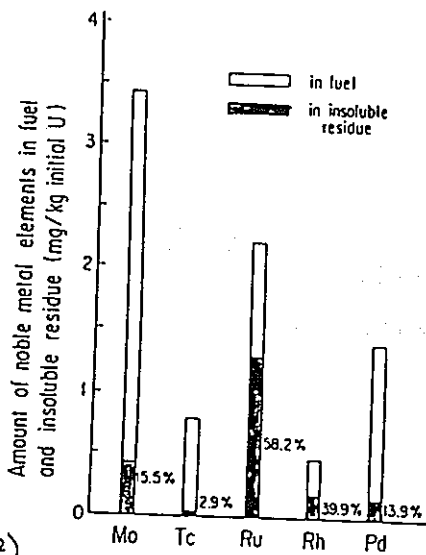


Fig. 7 Amount of noble metal elements in fuel (ORIGEN2) and in insoluble residue at 34100 MWd/t corresponding to sample No. 8.

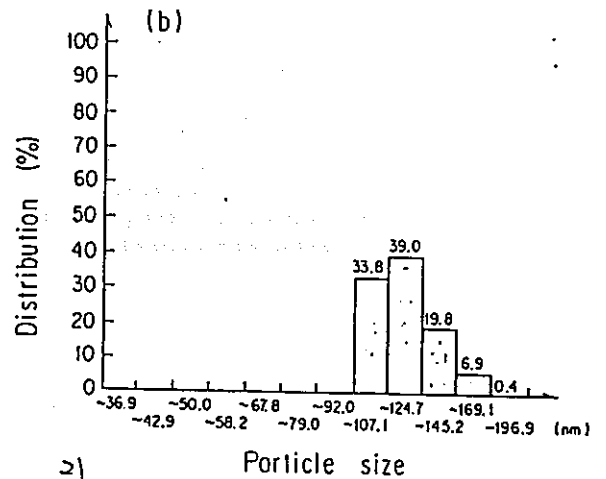
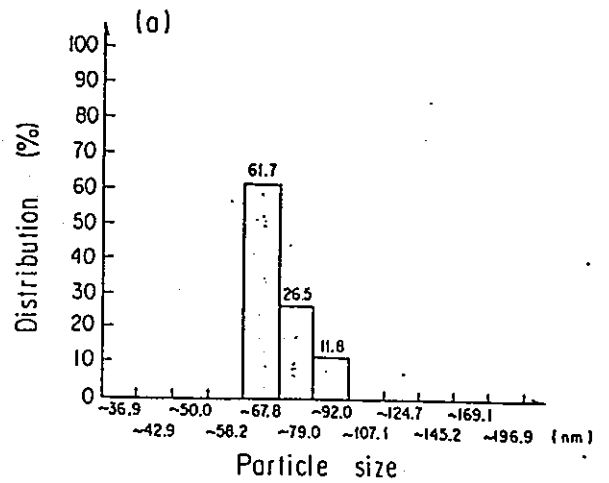


Fig. 8 Particle size distribution of suspended insoluble residue measured by laser beam dispersion. Sample: No. 10; burnup: 38100 MWd/t; solution: 3M nitric acid; temperature: 21.9°C. (a) 2.5 h after dissolution, mean particle size 68.4 nm; (b) 3.5 h after dissolution, mean particle size 117 nm.

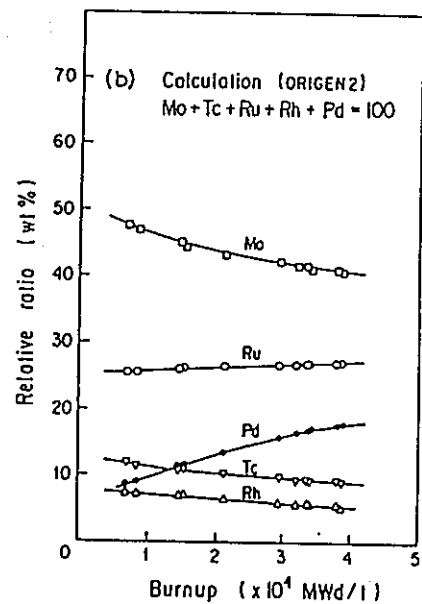
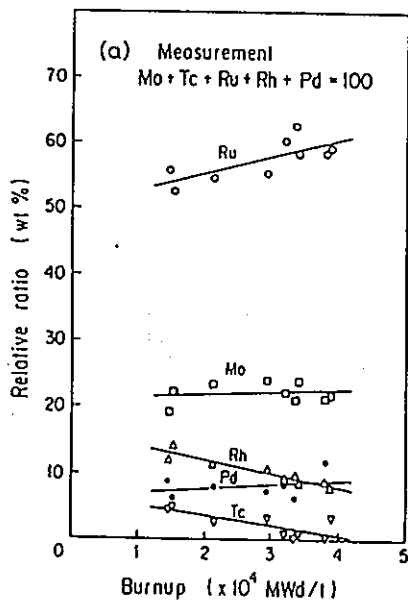


Fig. 9 Measured and calculated relative ratio of molybdenum, technetium, ruthenium, rhodium and palladium. (a) Measured in insoluble residue, and (b) calculated by ORIGEN2 in fuel.

3)
Table 1

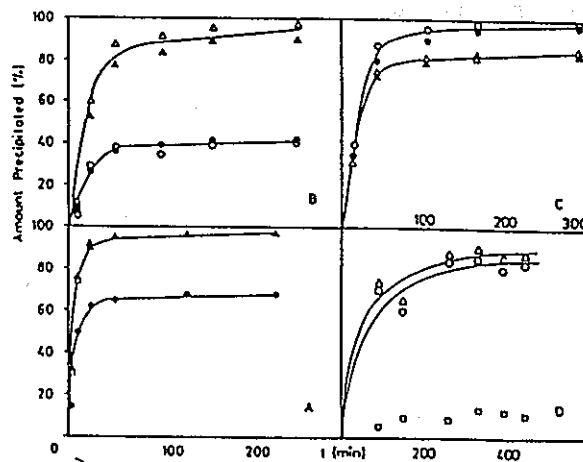
Experimental conditions employed in the study of solids formation from synthetic nuclear fuel reprocessing solutions in 3 M HNO₃

Experiment no.	Zr (mg/ml)	Mo (mg/ml)	Ru (mg/ml)	Pu (mg/ml)	U (M)	Mole ratio			Compound formed
						Mo/Zr	Mo/Pu	Mo/U	
1	2	2	2	-	-	2.1 (2.2)	-	-	ZrMo ₂ O ₇ (OH) ₂ ·2H ₂ O
2	2	4	2	-	-	2.2 (2.3)	-	-	ZrMo ₂ O ₇ (OH) ₂ ·2H ₂ O and MoO ₃
3	2	6	2	-	-	2.5 (2.5)	-	-	
4	1	6	-	-	-	4.0	-	-	ZrMo ₃ O ₇ (OH) ₂ ·2H ₂ O and Pu-Mo compound
5	1	6	-	-	1	not measured	-	-	
6	2	5	-	-	1	2.2	-	-	ZrMo ₃ O ₇ (OH) ₂ ·2H ₂ O and Pu-Mo compound
7	2	5	-	1.1	-	2.3 (2.6)	-	-	
8	2	5	2	1.1	-	2.3 (2.5)	-	-	ZrMo ₃ O ₇ (OH) ₂ ·2H ₂ O and Pu-Mo compound
9	2	5	-	1.1	1	2.2 (2.5)	-	-	
10	-	6	-	-	1	-	-	2.0	UO ₃ ·2MoO ₃ ·1·3H ₂ O
11 ^{a)}	-	2	-	1.1	-	-	2.0	-	Pu(MoO ₄) ₂ ·2H ₂ O
12 ^{b)}	2	5	5	-	1	-	-	-	No precipitation

Notes: The total reaction volume in all cases was 300 ml except in experiments containing Pu where it was 35 ml. The elemental mole ratios were from the analysis of the filter samples and those in the parantheses indicate the values obtained from the analysis of the filtrate samples. The data for experiment no. 4 are taken from ref. [7].

^{a)} The concentration of HNO₃ was 1 M.

^{b)} The contents were irradiated at ambient temperature by γ -rays from a ⁶⁰Co source for 220 h at a dose rate of about 1 kGy h⁻¹.



3)
Fig. 3) Precipitation yields of hydrated Zr molybdate from synthetic nuclear fuel reprocessing solutions. Zr: ○—○; Mo: △—△; Pu: □—□; XRF: ○—○ and △—△; ICP-AES: ●—● and ▲—▲. (A) 2 mg/ml Zr, 4 mg/ml Mo and 2 mg/ml Ru; (B) 2 mg/ml Zr, 2 mg/ml Mo and 2 mg/ml Ru; (C) 2 mg/ml Zr, 6 mg/ml Mo and 2 mg/ml Ru; (D) 2 mg/ml Zr, 5 mg/ml Mo, 1.1 mg/ml Pu and 1 M U.

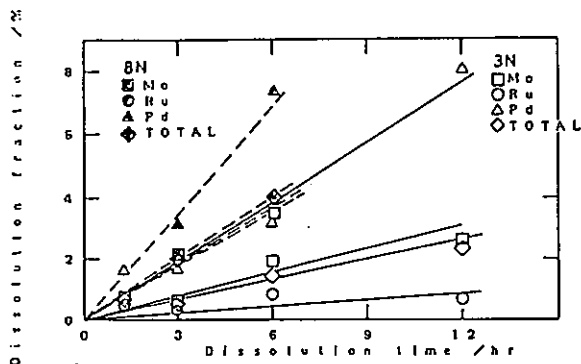


Fig. 1) Comparison of the dissolution fractions of 0.36 μm alloy powder in 3N nitric acid solution at 383 K with those in 8N nitric acid solution at 383 K.

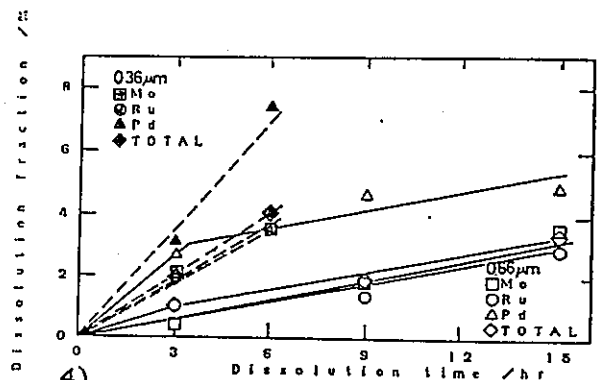


Fig. 2) Comparison of the dissolution fractions of 0.36 μm alloy powder in 8N nitric acid solution at 383 K with those of 0.66 μm particle powder in 8N nitric acid solution at 383 K.

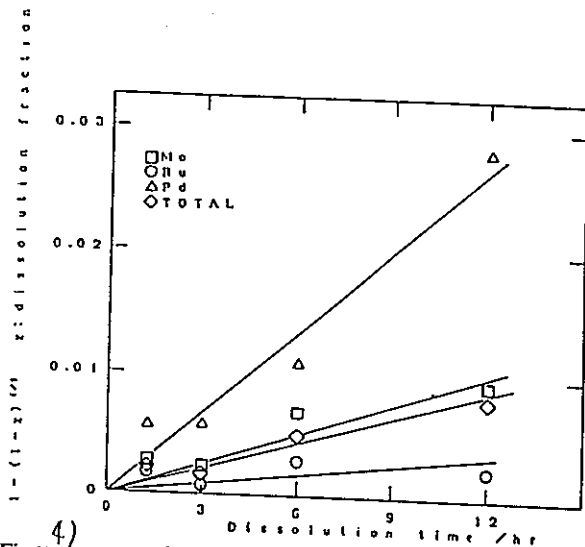


Fig. 3) $1 - (1 - x)^{1/3}$ versus t plot for the dissolution of 0.36 μm alloy powder in 3N nitric acid solution at 383 K.

Assuming a spherical particle as a first approximation, Jander's model [10,11] was employed to analyze the dissolution process. In this model the dissolution process is given as the equation:

$$\Delta m/s = \rho r_0 [1 - (1 - x)^{1/3}] = kt^n, \quad (1)$$

where Δm is the dissolved amount (g), s the unit surface area of the powder (cm^2), ρ the density (g/cm^3), r_0 the initial radius of the sphere particle before dissolution (cm), x the dissolution fraction, k the dissolution rate constant ($\text{g cm}^2 \text{h}^{-1}$), t the dissolution time (h),

and $n = 1$ when the chemical reaction at the solid-liquid interface is the rate controlling step.

Table 2⁴⁾
Dissolution rate constant k

Metals and alloys	k ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)		Dissolution conditions	Ref.
	Total	Constituent		
$\text{Mo}_{0.29}\text{Ru}_{0.59}\text{Pd}_{0.12}$	$(1 \times 10^{-3})^{\text{a)}}$	Mo: 6×10^{-4} Ru: 6×10^{-4} (Pd: 3×10^{-3}) ^{a)}	0.66 μm powder, 383 K, 8N	this study
$\text{Mo}_{0.29}\text{Ru}_{0.59}\text{Pd}_{0.12}$	9×10^{-4}	Mo: 8×10^{-4} Ru: 7×10^{-4} Pd: 2×10^{-3}	0.36 μm powder, 383 K, 8N	this study
$\text{Mo}_{0.29}\text{Ru}_{0.59}\text{Pd}_{0.12}$	3×10^{-4}	Mo: 3×10^{-4} Ru: 7×10^{-5} Pd: 9×10^{-4}	0.36 μm powder, 383 K, 3N	this study
Mo	1×10^3		foil, 5-10 μm powder, 50-100 μm powder, 50-100 μm powder, block, block, block,	383 K, 7N Kleykamp [13]
Pd	5×10^{-1}			
Rh	1×10^{-2}			
Ru	2×10^{-3}			
$\text{Mo}_{0.50}\text{Ru}_{0.20}\text{Pd}_{0.15}\text{Rh}_{0.15}$	5×10^{-1}			
$\text{Mo}_{0.35}\text{Ru}_{0.35}\text{Pd}_{0.15}\text{Rh}_{0.15}$	1×10^{-1}			
$\text{Mo}_{0.10}\text{Ru}_{0.63}\text{Pd}_{0.135}\text{Rh}_{0.135}$	5×10^{-2}			

^{a)} The dissolution rate constant was calculated using two dissolution fractions at $t = 0$ and $t = 3$ h in fig. 7.

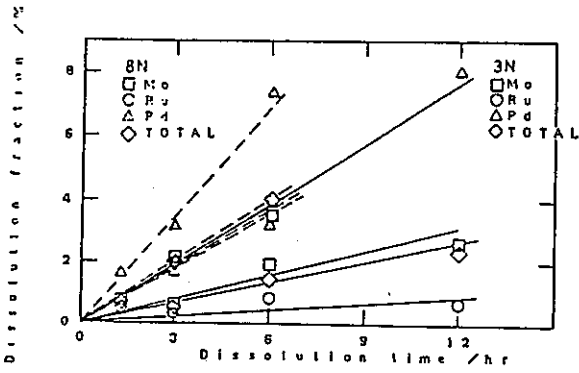


Fig. 4 Comparison of the dissolution fractions of 0.36 μm alloy powder in 3N nitric acid solution at 383 K with those in 8N nitric acid solution at 383 K. 4)

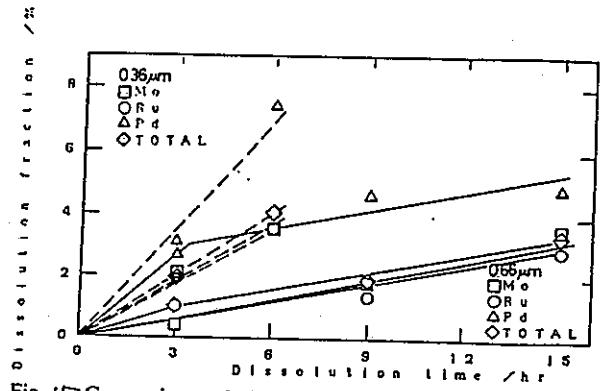


Fig. 5 Comparison of the dissolution fractions of 0.36 μm alloy powder in 8N nitric acid solution at 383 K with those of 0.66 μm particle powder in 8N nitric acid solution at 383 K. 4)

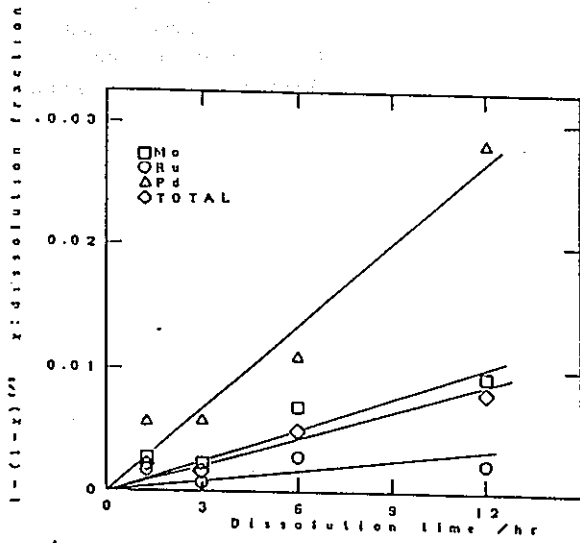


Fig. 6 $1 - (1 - x)^{1/3}$ versus t plot for the dissolution of 0.36 μm alloy powder in 3N nitric acid solution at 383 K. 4)

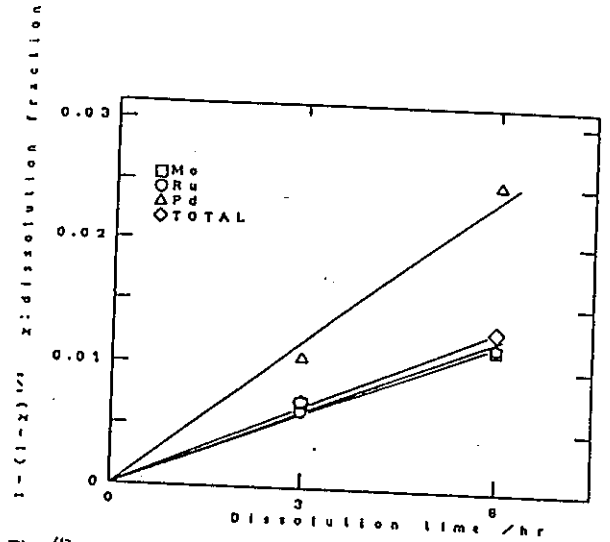


Fig. 7 $1 - (1 - x)^{1/3}$ versus t plot for the dissolution of 0.36 μm alloy powder in 8N nitric acid solution at 383 K. 4)

Table 1
Dissolution rate constant k ⁴⁾

Metals and alloys	k ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)		Dissolution conditions	Ref.
	Total	Constituent		
$\text{Mo}_{0.29}\text{Ru}_{0.59}\text{Pd}_{0.12}$	(1×10^{-3}) ^{a)}	Mo: 6×10^{-4} Ru: 6×10^{-4} (Pd: 3×10^{-3}) ^{a)}	0.66 μm powder, 383 K, 8N	this study
$\text{Mo}_{0.29}\text{Ru}_{0.59}\text{Pd}_{0.12}$	9×10^{-4}	Mo: 8×10^{-4} Ru: 7×10^{-4} Pd: 2×10^{-3}	0.36 μm powder, 383 K, 8N	this study
$\text{Mo}_{0.29}\text{Ru}_{0.59}\text{Pd}_{0.12}$	3×10^{-4}	Mo: 3×10^{-4} Ru: 7×10^{-5} Pd: 9×10^{-4}	0.36 μm powder, 383 K, 3N	this study
Mo	1×10^3		foil,	383 K, 7N Kleykamp [13]
Pd	5×10^{-1}		5-10 μm powder,	
Rh	1×10^{-2}		50-100 μm powder,	
Ru	2×10^{-3}		50-100 μm powder,	
$\text{Mo}_{0.50}\text{Ru}_{0.20}\text{Pd}_{0.15}\text{Rh}_{0.15}$	5×10^{-1}		block,	
$\text{Mo}_{0.35}\text{Ru}_{0.35}\text{Pd}_{0.15}\text{Rh}_{0.15}$	1×10^{-1}		block,	
$\text{Mo}_{0.10}\text{Ru}_{0.63}\text{Pd}_{0.135}\text{Rh}_{0.135}$	5×10^{-2}		block,	

^{a)} The dissolution rate constant was calculated using two dissolution fractions at $t = 0$ and $t = 3$ h in fig. 7.

3. 貴金属合金の硝酸溶解に関する実験

3. 1. 目的

貴金属合金の硝酸への溶解挙動を、試料の組成と粉末粒径を変えて調べる。なお前回の報告では、Mo-Ru-Pd三元系合金の硝酸溶解の実験結果について報告した¹⁾。今回はMo-Ru-Rh-Pd四元系合金について実験を行った。

3. 2. 実験方法

模擬核分裂生成貴金属合金：Mo：Ru：Rh：Pd = 40：40：10：10 at %

溶解温度：383 K、硝酸濃度：3 N

粒径：1.83 μm

溶解時間：0 - 50 時間

溶液中の各成分濃度を蛍光X線を用いて分析する。

3. 3. 実験結果

- (1) 合金粉末の溶解率（硝酸中の溶解量を溶解前の合金中の成分量で割ったもの（重量%））の溶解時間依存性を図1に示す。溶解率は、Pd > Rh > Mo > Ruの順番であることがわかる。つまり不均一溶解挙動を示す。また、前回報告したMo-Ru-Pd三元系合金の粉末（0.36 μm）の3 N沸騰硝酸への溶解率の順番Pd > Mo > Ruと傾向は一致した。しかし、今回得られたMo-Ru-Rh-Pd四元系合金の溶解率の値は、前回の三元系Mo-Ru-Pd合金の溶解率よりもかなり大きかった。前回の最長溶解時間12時間で比較すると、今回得られた値は、1 - 2桁大きかった。一方Adachi et al. の³⁾ PWR使用済燃料の3 N、373 Kの硝酸中への2時間の溶解率は、Pd > Mo > Rh > Ruの順となり、今回の結果とは少し異なった。
- (2) 第一次近似として、球状粒子に対するJanderの式に従った溶解を仮定して、次式を用いて解析を行った。

$$\Delta m / s = \rho r_0 [1 - (1 - x)^{1/3}] = k t^n$$

ここで、 Δm は溶解量（g）、 s は試料粉末の表面積（ cm^2 ）、 ρ は密度（ g/cm^3 ）、 r_0 は溶解前の球状粒子の初期半径（cm）、 x は溶解率、 k は溶解速度定数（ $\text{g} \cdot \text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ ）、 t は溶解時間（h）。

$n = 1$ の時は表面反応律速、 $n = 1/2$ の時は拡散律速。

(3) 図2に、上記Janderの式に従って整理した $1 - (1 - x)^{1/3}$ vs. t プロットを示す。図から明らかな様に、 $n = 1$ ではなく三元系合金の場合¹⁾と異なった。三元系合金の最長溶解時間12時間までの溶解速度定数を、四元系の12時間までの溶解速度定数と比較すると、Pdで約30倍、Moで約50倍、Ruで約90倍四元系の方が大きかった。また、Kleykampによる $\text{Mo}_{0.35}\text{Ru}_{0.35}\text{Rh}_{0.15}\text{Pd}_{0.15}$ 合金の7N硝酸への全溶解速度定数に比べると、今回得られた四元系合金の全溶解速度定数は約1桁小さかった。

(4) 図3に、 $1 - (1 - x)^{1/3}$ vs. $t^{1/2}$ プロットを示す。図から明らかな様に図2の $1 - (1 - x)^{1/3}$ vs. t プロットに比べて直線性が良く、今回の四元系合金の溶解挙動は、 $n = 1/2$ で表せるものと考えられる。この原因として次のことが考えられる。

① 今回の試料の粒径 ($1.83 \mu\text{m}$) が三元系合金 ($0.36 \mu\text{m}$) に比べて約5倍大きい為、溶解挙動は合金試料中の原子の拡散が律速である。

② 溶解量が三元系合金に比べて大きい為、試料の組成が溶解過程で時間とともに変化する為、みかけ上溶解速度が変化した。時間とともに溶解率が大きいPdやRhの濃度が低下し、相対的にRuの濃度が高い合金組成となると、Kleykamp²⁾のデータによると全溶解率は低下する(例えば、 $\text{Mo}_{0.35}\text{Ru}_{0.35}\text{Rh}_{0.15}\text{Pd}_{0.15}$ に比べて $\text{Mo}_{0.10}\text{Ru}_{0.63}\text{Rh}_{0.135}\text{Pd}_{0.135}$ の全溶解率は約半分となる)。

③ 溶解量が多い為、試料の周辺の硝酸中のイオン濃度が高くなり、それによって、試料からの各元素の溶解がおさえられた為。つまり、硝酸中のイオンの拡散が律速である。これは、フラスコ中のスターラーの回転数(現在800回/分)や、試料と硝酸との比(現在は100mg合金/100cc硝酸)等を変えて更に検討する予定。

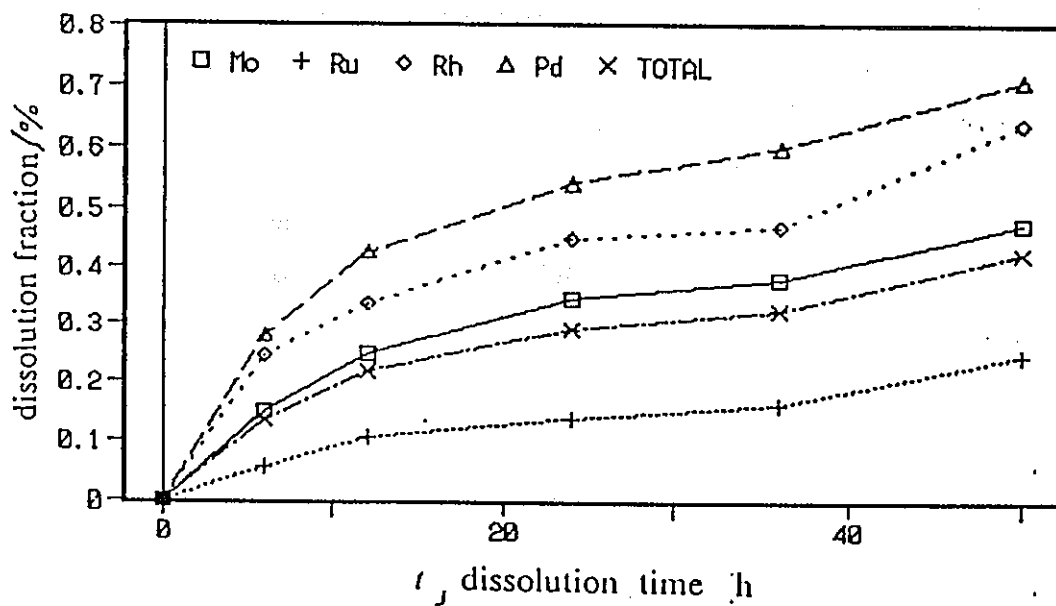


Fig.1 Time dependences of the dissolution fractions of 1.83 μm alloy powder in 3N nitric acid solution at 383 K after subtracting the dissolution fraction at $t = 0$ from the dissolution fractions at $t > 0$ in fig. 1.

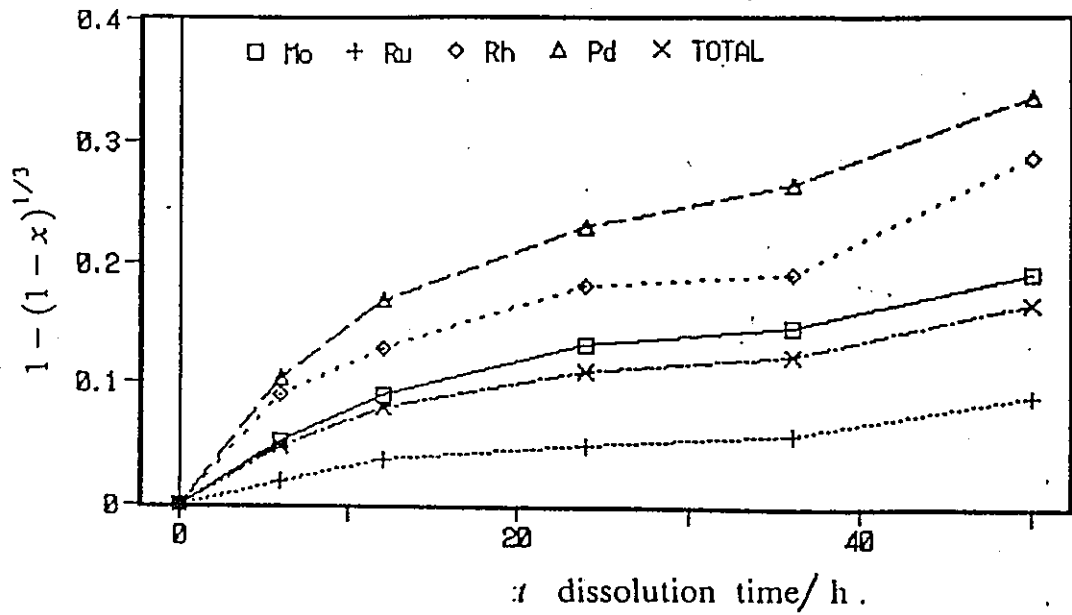


Fig. 2 $1 - (1 - x)^{1/3}$ versus t plot for the dissolution of 1.83 μm alloy powder in 3N nitric acid solution at 383 K.

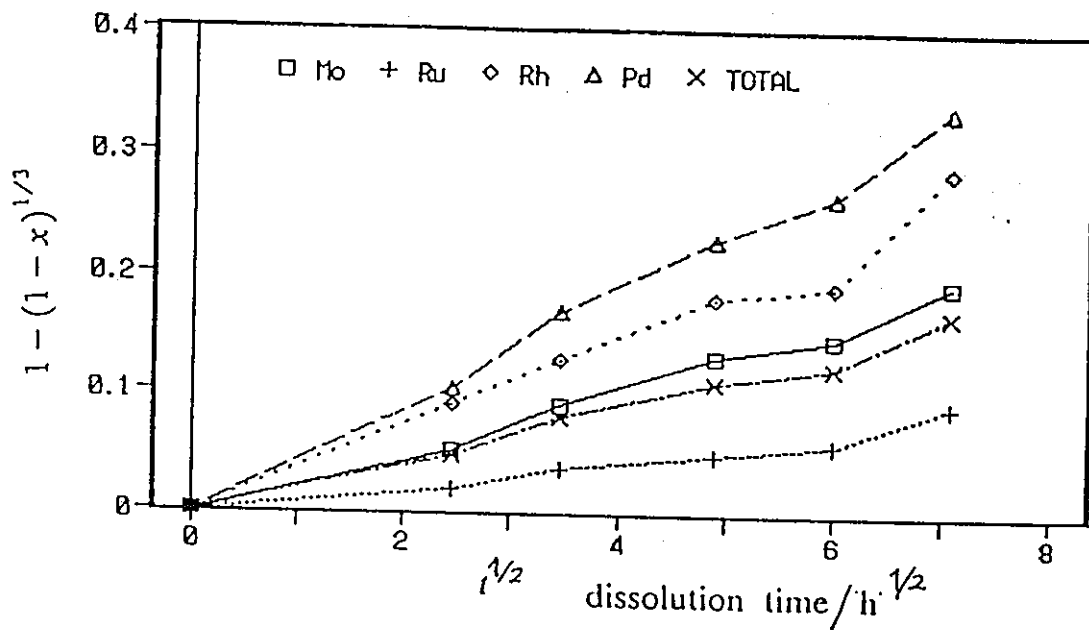


Fig. 3 $1 - (1 - x)^{1/3}$ versus $t^{1/2}$ plot for the dissolution of 1.83 μm alloy powder in 3N nitric acid solution at 383 K.

Table 1

Dissolution rate constant k

Metals and alloys	k (mgcm ⁻² h ⁻¹)		Dissolution conditions	Ref.
	Total	Constituent		
Mo _{0.40} Ru _{0.40} Rh _{0.10} Pd _{0.10}	1.4X10 ⁻²	Mo:1.6X10 ⁻² Ru:6.4X10 ⁻³ Rh:2.2X10 ⁻² Pd:2.9X10 ⁻²	1.83 μm powder, 383 K, 3N (0-12 h)	this study
Mo _{0.40} Ru _{0.40} Rh _{0.10} Pd _{0.10}	4.7X10 ⁻²	Mo:5.6X10 ⁻² Ru:2.5X10 ⁻² Rh:7.8X10 ⁻² Pd:9.7X10 ⁻²	k (mgcm ⁻² h ^{-1/2}) (0-50 h)	this study ^{a)}
Mo _{0.29} Ru _{0.59} Pd _{0.12}	(1X10 ⁻³) ^{b)}	Mo:6X10 ⁻⁴ Ru:6X10 ⁻⁴ (Pd:3X10 ⁻³) ^{a)}	0.66 μm powder, 383 K, 8N	Matsui et al. ¹⁾
Mo _{0.29} Ru _{0.59} Pd _{0.12}	9X10 ⁻⁴	Mo:8X10 ⁻⁴ Ru:7X10 ⁻⁴ Pd:2X10 ⁻³	0.36 μm powder, 383 K, 8N	Matsui et al. ¹⁾
Mo _{0.29} Ru _{0.59} Pd _{0.12}	3X10 ⁻⁴	Mo:3X10 ⁻⁴ Ru:7X10 ⁻⁵ Pd:9X10 ⁻⁴	0.36 μm powder, 383 K, 3N	Matsui et al. ¹⁾

Mo	1×10^3	foil,
Pd	5×10^{-1}	5-10 μm powder,
Rh	1×10^{-2}	50-100 μm powder,
Ru	2×10^{-3}	50-100 μm powder, 383 K, 7N Kleykamp ²⁾
Mo _{0.50} Ru _{0.20} Pd _{0.15} Rh _{0.15}	5×10^{-1}	block,
Mo _{0.35} Ru _{0.35} Pd _{0.15} Rh _{0.15}	1×10^{-1}	block,
Mo _{0.10} Ru _{0.63} Pd _{0.135} Rh _{0.135}	5×10^{-2}	block,

a) Parabolic dissolution rate constant : $\Delta m/s = kt^{1/2}$

b) The dissolution rate constant was calculated using two dissolution fractions at $t=0$ and $t=3$ h.

参考文献

- 1) T.Matsui, T.Yamamoto and K.Naito, J.Nucl.Mater. 174 (1990) 16.
- 2) H.Kleykamp, Proc. RECOD'87, vol.2 (1987) p.583.
- 3) T.Adachi et al., J.Nucl.Mater. 174 (1990) 60.