



JAEA-Review

2007-003



JP0750163

廃棄物処分条件下における使用済核燃料の腐食 (レビュー)

Corrosion of Spent Nuclear Fuel under Waste Disposal Conditions (Review)

馬場 恒孝

Tsunetaka BANBA

安全研究センター

研究計画調整室

Research Planning and Co-ordination Office
Nuclear Safety Research Center

March 2007

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp/index.shtml>)
より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター*では実費による複写頒布を行つております。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920

* 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920

廃棄物処分条件下における使用済核燃料の腐食（レビュー）

日本原子力研究開発機構 安全研究センター

研究計画調整室

馬場 恒孝

(2007年1月5日受理)

使用済核燃料を直接地層処分するケースにおいて、使用済核燃料マトリックスからの放射性核種の漏出はウランが環境へ溶け出る速度(核燃料マトリックスの溶解速度)によって支配される。本報では、処分条件下における核燃料腐食メカニズムと腐食速度に関わる検討結果をレビューするとともに、核燃料腐食についてこれまでに発表された多くの観察結果を紹介し、議論した。核燃料腐食に対して影響する広範囲なパラメータについても議論した。それらには核燃料の事前酸化、接する溶液のpH、酸素濃度、炭酸塩濃度、温度、地下水含有の化学種、水の放射線分解、腐食生成物の形成などが含まれる。さらに、使用済核燃料の挙動の解釈において、未照射 UO_2 で取得されたデータとの関連も議論した。

Corrosion of Spent Nuclear Fuel under Waste Disposal Conditions (Review)

Tsunetaka BANBA

Research Planning and Co-ordination Office

Nuclear Safety Research Center

Japan Atomic Energy Agency

Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 5, 2007)

In the case of the direct disposal of spent nuclear fuel in a deep geological formation, the release of radionuclides from the spent fuel matrix will be controlled by the rate at which uranium is released into the environment. In this paper the mechanism and kinetics of nuclear fuel corrosion under waste disposal conditions are reviewed, and the many published observations on fuel corrosion are discussed. The influence of a wide range of parameters on fuel corrosion are discussed: These include the pre-oxidation of the fuel, pH, O₂ concentration, carbonate concentration, temperature, groundwater species, the effect of water radiolysis, and the formation of corrosion product deposits. The relevance of the data recorded on unirradiated UO₂ to the interpretation of spent fuel behavior is included.

Keywords: Spent Nuclear Fuel, Direct Disposal, Corrosion, Release of Radionuclides, Fuel Dissolution, pH, Temperature, Pre-oxidation of Fuel, Corrosion Product,

目 次

1. 緒言	1
2. 燃料の種類と特性	1
2.1 LWR 燃料	1
2.2 CANDU 燃料	1
2.3 基本的な燃料特性	2
3. UO ₂ の腐食	2
3.1 UO ₂ の腐食挙動	2
3.2 UO ₂ 燃料の事前酸化による影響	5
3.3 pH の影響	6
3.4 O ₂ 濃度の影響	7
3.5 炭酸塩の影響	7
3.6 温度の影響	9
3.7 地下水に含有される他の化学種による影響	10
3.8 水の放射線分解による影響	11
3.8.1 β/γ 放射線分解	11
3.8.2 α 線分解	13
4. 種々の酸化剤の還元メカニズム	14
4.1 O ₂ の還元	14
4.2 H ₂ O ₂ の還元	15
5. 腐食挙動における使用済核燃料と未照射 UO ₂ の比較	16
6. 腐食沈殿生成物の形成と放射性核種の保持	18
7. まとめ	21
謝辞	21
参考文献	21

Contents

1. Introduction	1
2. General description of fuel types and fuel properties	1
2.1 LWR fuel	1
2.2 CANDU fuel	1
2.3 Basic fuel properties	2
3. Corrosion of UO ₂	2
3.1 Corrosion behavior of UO ₂	2
3.2 Influence of pre-oxidation of fuel	5
3.3 Influence of pH	6
3.4 Influence of O ₂ concentration	7
3.5 Influence of carbonate concentration	7
3.6 Influence of temperature	9
3.7 Influence of other potential groundwater species	10
3.8 Influence of water radiolysis	11
3.8.1 β/γ - radiolysis	11
3.8.2 α - radiolysis	13
4. Mechanism of reduction of various oxidants	14
4.1 Reduction of O ₂	14
4.2 Reduction of H ₂ O ₂	15
5. Comparison of corrosion behavior of spent fuel and unirradiated UO ₂	16
6. Formation of corrosion product deposits and the retention of radionuclides	18
7. Conclusion	21
Acknowledgements	21
References	21

1. 緒言

直接処分の対象となる高レベル放射性廃棄物の通常の形態は使用済核燃料 (SF) の集合体である。このような使用済核燃料を処分するために長期にわたって健全性が保証されるような廃棄物処分容器の開発が実現すれば、安全な処分ができるかもしれない。しかし、このような期待の一方で、より現実的に起こりうる燃料表面が酸化性条件の湿った状態になり、それによって燃料が劣化し、放射性核種が漏洩するようなシナリオの検討も必要である。もし、これらの核種の漏洩を予測し、処分サイトの総合的な性能評価を実施することになれば、その時には燃料劣化過程の科学的な解明が要求されることになるはずである。

使用済核燃料の直接処分を計画もしくは一つのオプションとして考慮中の国々においては、過去 20 年以上にわたって様々な処分条件のもとで燃料の溶解と核種の漏出過程を調べる多くの研究がなされてきた（初期の研究に関しては文献 1 が参考になる）。ここでは、それらを以下のようない観点からレビューし、まとめる。まず、二酸化ウラン (UO_2) からなる核燃料の基本的な特性と UO_2 の腐食と関わる基礎化学に関する情報を提供し、次に、処分条件下において燃料腐食を左右すると思われる様々な因子によって UO_2 の腐食がどのように影響されるかに関する研究結果をまとめる。これらの因子は、燃料の事前酸化 (pre-oxidation)、pH、酸素濃度、 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 濃度、温度、水の放射線分解、地下水含有成分（特に、Ca, Si）、未照射 UO_2 と使用済核燃料の相対的な反応性、及び 2 次相の形成とそれら 2 次相の放射性核種を保持する能力である。このまとめに際しては、放射性廃棄物処理処分に関する研究開発の初期から一貫して使用済核燃料の直接処分を目指しているカナダにおける中心的な研究者である Johnson と Shoesmith のレビュー^{1,2)}を主に参考とし、2,000 年までの知見をとりまとめた。

2. 燃料の種類と特性

2.1 LWR 燃料

Fig.1 に示すように、普通の LWR（ここでは例として加圧水型原子炉：PWR）燃料棒は Zr 合金製の被覆管内に UO_2 ペレットを積み重ねて入れたものである³⁾。50～300 本の燃料棒を集めて燃料集合体が組み立てられる（**Fig.2**³⁾ 参照）。ほとんどの燃料の被覆管はジルカロイ-2（沸騰水型原子炉 BWR）またはジルカロイ-4（PWR）という熱中性子吸収の小さい Zr を主成分とする合金でできており、他の燃料集合体構成物はインコネルとステンレス鋼で作られている。 UO_2 の ^{235}U 濃縮度は 1～5 % に調整され、この酸化物が還元雰囲気での焼結によって O/U 比、約 2.001 のペレットに製造される。 UO_2 ペレットの密度は理論密度の 94～95% になる。焼結ペレットの結晶粒径サイズは一様で、通常の燃料では 2～4 μm である⁴⁾。燃料ペレットと被覆管のギャップ部には熱伝達の良いヘリウムガスを満たして加圧しており、それはペレット表面と被覆管内面の温度差を低減するだけでなく、核分裂生成物 (FP) ガスの漏洩を最小にすることにも有効である。LWR 燃料の通常の平均線出力は 15～25 kW/m である。また、通常の LWR で燃焼度は 8～40 MWd/kgU の範囲にある。典型例として燃焼度 33 MWd/kgU の LWR（ここでは例として PWR）使用済核燃料での放射性核種インベントリーを **Table I** に示す⁵⁾。

2.2 CANDU 燃料

CANDU 燃料の UO_2 ペレットは高密度（理論密度の～97%）で、ジルカロイ-4 の被覆管内に入れられる。通常、37 本の燃料棒が束ねられて 1 つの集合体となる。集合体の形状がコンパクト

なので処分容器の設計に十分な融通性を持つことになる。天然ウランで製造される燃料ペレットはLWR燃料に匹敵する純度とO/U比を持ち、一般的なペレットの結晶粒径サイズは5–10 μmである⁶⁾。平均線出力はLWR燃料よりも高く、通常は20–55 kW/mである。また、一般的な燃焼度は6–12 MWd/kgUでその平均値は8 MWd/kgUである。FPとアクチニドのインベントリーは同じ燃焼度のLWR燃料と類似している⁷⁾。

2.3 基本的な燃料特性

商用炉の核燃料は、上記のように基本的にはUO₂（天然または濃縮ウラン）であり、製造燃料は化学量論的にわずかに酸素が過度な酸化物、UO_{2+x}である（ここでx≤0.001）。格子間イオン(O²⁻)として存在する過剰の酸素によって、少量のU(IV)がより高い原子価、U(V)またはU(VI)の原子価状態へイオン化されることになる。これは狭い領域を持つUの5fエネルギー帯内に正孔を作り出すことを意味する。この正孔は活性化エネルギーの低いポーラロン-ホッピング過程(a polaron-hopping process)によって移行し、酸化物に適度の伝導性を与えることになる⁸⁾。

燃料マトリックス中の溶解度が広い範囲に分布する多くのFPやアクチニドが燃料の燃焼によって生成する。また、それらの生成物は下記のように区分される。

- (1) 燃料と被覆管の隙間に分離、蓄積するFP(Cs, I)。
- (2) 燃料中の粒界に移行して気泡またはペロブスカイト((Ba, Sr)ZrO₃)相や金属ε相(稠密六方構造をとる相: Mo, Ru, Rh, Pd, Tc)など固体で存在するFP。
- (3) 燃料マトリックス中に保持されるFP、アクチニド、ランタニド。

生成した放射性核種の90%以上は分類(3)に入り、それらはウラン酸化物マトリックスの溶解(腐食)が支配する速度で漏洩するものと推察される。分類(2)の放射性核種の漏洩速度もそのほとんどが燃料マトリックスの劣化過程で支配されるであろう。

3. UO₂の腐食

3.1 UO₂の腐食挙動

酸化物の溶解の特徴はその速度が広い範囲に分布することで、同一の酸化物でさえも数桁違う変化をする。ゆっくり溶解する半導電性酸化物であるUO₂の溶解速度は溶液へ移動可能なイオン種(Mⁿ⁺, O²⁻)の形成に必要な表面への電荷移動、またはイオン種形成に至る表面変質のどちらかで支配される。それゆえに、UO₂の溶解速度を決定する主たる要因は固体状態での伝導性、表面の欠陥サイトでのイオン形成、溶液の酸化還元電位のような特性であるといえる。

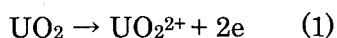
UO₂の溶解においては、溶液の酸化還元電位が極めて重要な変数である。なぜなら、Fig.3に示すようにUO₂固体が酸化されるとUO₂の溶解度は著しく増加するからである。UO₂の「酸化剤」(例えば、O₂)との反応は、Uの5fエネルギー帯への正孔の注入であると考えることができる。この反応は溶解する化学種UO₂₊²⁺の生成のみならず、酸化物表面の伝導度を増加させることにもなる⁸⁾。UO₂燃料の溶解はこのように酸化に対して感度が高いので、その溶解と密接に関係する放射性核種の漏洩は処分場の酸化還元条件に左右される。このためUO₂燃料の溶解を腐食過程として扱うことが必要になる。

処分場で想定される大部分の「酸化剤」の酸化還元電位(E_{OX/RED})は、UO₂燃料の酸化溶解の平衡電位(E(UO₂₊²⁺/UO₂))よりも正側にあり、UO₂燃料の腐食は燃料と環境との界面で生じる腐食電位(E_{CORR})で進む。通常の大気条件では、U₄O₉, U₃O₇, U₃O₈, UO₃·2H₂Oなどに至る

燃料の各酸化反応に対する平衡電位のすべてが E_{CORR} 以下となるので、 UO_2 燃料の腐食が進行するにつれて様々な U 酸化物の関わる複雑な複雑な表面化学反応が生ずるものと考えられている⁸⁾。

UO_2 燃料の腐食において、環境に次いで重要な「酸化剤」の発生源は水の放射線分解である。**Fig.4** は UO_2 燃料表面での α 、 β 、 γ 線量率の計算値である⁹⁾。この値は CANDU 燃料集合体(燃焼度: 721 GJ/kgU; 冷却期間: 炉取り出し後 10 年)に対して計算したものであるが、LWR 燃料集合体でも類似のプロファイルが得られる。放射線によって生成する「酸化剤」の濃度は、環境で存在する酸化還元条件と必ずしも無関係ではない。放射線環境のもとでは(特に β/γ 線環境)、溶存酸素の存在によって放射線で生じる「酸化剤」の量が増加する。また、高湿度の大気環境で放射線分解が生じれば、 NO 、 NO_2 のような窒素の固定及び HNO_3 のような酸の生成に至るプロセスも起こりうる¹⁰⁾。

腐食電位 (E_{CORR}) は、式(1)の陽極反応と式(2)の陰極反応のつり合いで決まる。



これらの反応は腐食反応の全体をまとめたものである。腐食電位 E_{CORR} で、陽極電流 I_A は陰極電流 I_c に等しく符号は反対で、腐食電流 I_{CORR} に等しい。 I_c の値は UO_2 燃料腐食に関する「酸化剤」の還元反応すべての電流の和である。ファラデーの法則を使えば、 I_{CORR} は次式の質量損失速度として表現できる。

$$W/t = I_{CORR} A_w / nF \quad (3)$$

この式で、 W は質量損失 (g)、 A_w は UO_2 の分子量、 n は含まれる電子の数(反応式 1 では 2)、 F はファラデー定数、 t は腐食時間である。一般的には、腐食材料の密度と表面積の測定結果を使ってこの質量損失を表面への侵入速度に変換できる。しかしながら、使用済核燃料試料の表面積は粒界や亀裂があることで正確な測定が困難であり¹¹⁻¹³⁾、この評価の適用には注意が必要である。

反応式、(1)と(2)は燃料特性とその環境によって影響を受ける。 UO_2 燃料の腐食反応の大きな特徴は **Fig.5** に表したように電位とともに変化する表面組成にある¹⁴⁾。表面組成と電位の関係は、電気化学条件及び自然条件で腐食した UO_2 試料片の X 線光電子分光分析(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)によって明らかにされている¹⁵⁻¹⁸⁾。**Fig.5** に示す電位は、電気化学条件では加電圧を表し、自然腐食条件では UO_2 燃料の腐食電位を表す。

UO_2 燃料の酸化の各段階は、**Fig.6** に示す周期ボルタメトリー実験の電位による電気化学電流の変化によって区別できる。この図で、ピーク I は電位領域 $-0.8 \sim -0.4$ V (vs SCE: Standard Calomel Electrode) で生じている。熱力学的にはこのような低い電位で酸化が起こることはない。電位走査を $E \leq -0.4$ V で逆戻りすると、電荷の 100% が回収可能であり、この酸化過程は可逆的である。ここではほんのわずかな電荷しか伴わないので、この酸化は表面のサブモノレイヤー領域に限定されるものと考えられる。

ピーク II は、フルオライト結晶格子の間隙サイトで O^{2-} イオンが取り込まれることによって UO_2 マトリックスが $UO_{2.33}$ に近い化学量論組成にまで酸化されることで生じる。この電位領域を走査した後では、光電流信号に減少が生じること⁸⁾と光熱偏向分光分析(PDS: Photothermal deflection spectroscopy)によって -0.3 V 程度の低電位で溶解が検出されること¹⁹⁾で示されているように、この酸化は ~ -0.4 V を超えると不可逆になる。

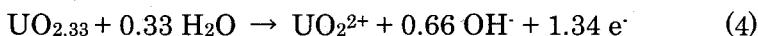
電位が -0.4 V を超えて増加すると、電気化学条件、自然腐食条件ともに酸化表面層の厚さは増

加する⁸⁾。-100 mV 程度で $\text{UO}_{2.33}$ ～ $\text{UO}_{2.4}$ に近い化学量論表面組成になる。電位が-100 mV を超えると、 UO_2^{2+} として溶解することによって $\text{UO}_{2.33}$ 表面酸化層が厚みを増し始めることになり、Fig.6 の領域 IIIにおいて、その酸化層が 5～10 nm という定常厚さに達する。100°Cから 200°C という高温では、この層は一定の組成に達するが、厚さは時間とともに増加し続ける。また、酸化の深さも温度とともに増加することがわかっている^{20,21)}。

ここで、粒界に存在しやすい超化学量論サイトで燃料の酸化が優先的に生じることを示す研究例を紹介する。AECL (Atomic Energy of Canada Ltd.) の研究者たちは、粒界のない単結晶を試料として用いた PDS とボルタンメトリー実験で、Fig.6 の領域 I では顕著な酸化電流は生じず、領域 II でも極めて僅かな酸化電流しか検出できなかったことから、粒界がないと領域 I、領域 II では溶解がほとんど起こらないと判断した²⁾。また、調製した超化学量論組成を持つ試料 UO_{2+x} のボルタンメトリー実験によって、領域 I と領域 II の両方で酸化電流が大きく増加する結果も得ている²²⁾。さらに、そこでは酸化の速度と深さが超化学量論組成の程度とともに増加することも分かっている。

これらの結果を総合すると、粒界中で超化学量論組成の UO_{2+x} が存在すれば、明らかにそこで反応性が増すことになる。ただ、 UO_2 の酸化に伴って現れる単位格子定数のわずかな収縮がこれらの超化学量論サイトでの優先的な酸化にブレーキをかけやすい。また、このような収縮は燃料ペレットにもろい性質を持ち込むので使用済核燃料の粒界域を弱めることになり、注意を要する^{23,24)}。多くの FP は粒界に存在するのでこの過程が使用済核燃料の腐食進行中に起こると極めて重要となる。

一度溶解が始まると、腐食過程を邪魔するような U (VI) 含有相が燃料表面に析出する可能性がある。そのような相が形成するかどうかは燃料表面積と溶液容積の比 (SA/V 比)、溶液中の UO_2^{2+} の溶解度、局所的な溶液の移動状況などに依存する。Fig.7 には、錯体を形成しない中性溶液中で行った電気化学実験によって求めた溶解電流と加電圧の関係が示される^{25,26)}。この図から、電位 $E \leq 300 \text{ mV}$ の領域 A では、燃料は変質を受け、できた U (VI) の 100% 近くが $\text{UO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ として燃料表面へ蓄積し溶解を邪魔するので、変質速度を表わす電流は時間とともに連続的に減少し、定常状態には至らないことがわかる。この条件では、溶液が飽和しているので溶解面の全面に万遍なく腐食生成物の蓄積が生じる²⁷⁾。電位 $E > 300 \text{ mV}$ の領域 B では、定常の溶解電流が得られ、その電流は電位に対して対数的な依存性を示す。このように領域 A と領域 B の間に転換点が存在することは次の溶解過程で理解できる。領域 B のような高電位領域では $\text{UO}_{2.33}$ の陽極溶解 (式(4)) の速度が非常に速く、局所的な酸性化の生じるような大規模な加水分解 (式(5)) は溶解サイトが塞がれたところでしか生じない。そこでは、pH は 5 以下に抑えられ、 $\text{UO}_{2.33}$ 層を溶解することになり²⁸⁾、溶解速度は更に加速することになる。



また、Fig.3 で示したようにこのような低い pH では UO_2^{2+} の溶解度は増加し、 UO_2^{2+} の析出が生じなくなり、燃料溶解過程の妨害もなくなる。この条件では、燃料表面の激しいエッティング、粒界の貫通、ピットの形成などが生じることになる²⁷⁾。Bottomley ら²⁹⁾は、3%の Na_2CO_3 溶液中の非常に高い正電位条件で類似の現象を観察したことを報告している。

Shoesmith らは、通常の処分場環境で想定される中性からアルカリ性溶液での UO_2 の腐食挙動を時間と ECORR の関係で Fig.8 のようにまとめている³⁰⁾。図に示した反応の流れは XPS を用

いた電気化学実験などで検証されている^{15,18,31)}。このECORRと表面組成との関係はSunderらがまとめた**Fig.9**及び**Fig.10**の2つの図にはっきりと示される³¹⁾。**Fig.9**は表面層の組成と厚さに直接比例する値である陰極電荷とECORRの関係を示しており、**Fig.10**はUO₂表面の化学量論をECORRの関数で示している。電位領域-400mVから~0mVで、表面層組成の成長と変化(~UO_{2.33}/UO_{2.4}まで)の様子がよくわかる。0mV以上ではECORRが定常に達するとU(VI)/U(IV)比が高くなりU(VI)の沈殿が支配的になることがわかる。

Fig.8のECORR一時間曲線は、大気開放溶液^{15,28)}、過酸化水素溶液³²⁾、 γ と α 放射線分解溶液^{14,31)}、使用済核燃料³⁰⁾と模擬使用済核燃料試料(SIMFUEL: Simulated high burnup UO₂ nuclear fuel)の電極表面³³⁾などの広い環境領域でのデータから得られている。ECORRが定常に達するところ((ECORR)_{ss})での速度は、燃料酸化反応UO₂→UO_{2.33}/UO_{2.4}の速度である。そして、(ECORR)_{ss}の値は陽極及び陰極半反応(反応式(1)と(2))の速度がつり合ったことを表す指標とみなせる。

3.2 UO₂燃料の事前酸化による影響

処分後早い時期で廃棄物容器が破損するとUO₂は乾燥状態で酸化されることになる。米国ユックマウンテン処分場で想定されている条件³⁴⁾のように燃料が100°C以上の高い温度になる処分シナリオでは、燃料の酸化は広範囲に及ぶ可能性がある。燃料のU₃O₈への酸化によって燃料粒子の破壊や体積の増加(1.35倍程度まで)が生じる。この膨張は燃料被覆管に応力をかけ、それによって被覆管が破れ、結果として表面積の大きい燃料が水に接することになる可能性がある。Gray and Thomas³⁵⁾は燃料表面積の上記事象による増加をおよそ150倍と見積もった。このプロセスのメカニズムについては他で詳しくレビューされている^{34,36)}。Siegmundの計算結果によると、廃棄物容器の閉じ込め性が100~150年間しか保証されないとすると、上記のような処分シナリオは成立しそうもないという³⁷⁾。

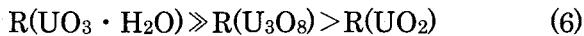
廃棄物容器と被覆管の損傷によって燃料が空気中の湿潤環境にさらされて、空気中の蒸気との反応で事前酸化が生じる可能性は高い。Taylorらは空気と蒸気の混合系における未照射UO₂の酸化について研究した³⁸⁻⁴⁰⁾。この研究で得られた重要な知見は、酸化が粒界で優先的に生じ、結果として燃料ペレットの破壊が生じることである。この優先的な粒界腐食は、使用済核燃料で一層明瞭に現れ、それは放射線分解効果による加速の結果であると推察されている⁴¹⁾。

また、彼らの150°Cでの燃料貯蔵実験によって、酸化による生成物は高温乾燥空气中での酸化で観察されるU₃O₈ではなくて、U(VI)酸化物の水和変質によってできるU₃O₇の薄い層であることがわかった。未照射UO₂での短期試験及び使用済核燃料での長期試験の双方において、変質物は反応しやすい粒界内に蓄積した。使用済核燃料試験では、粒界内での酸化/溶解プロセスの抑制を示唆する変質物の存在が確認されている。

完全浸漬条件下では、燃料溶解速度への事前酸化の影響は小さい³⁵⁾。浸漬に先立ち、試料の表面組成をU₃O₈形成の徴候が全くない~UO_{2.4}なる化学量論組成にするために、2種類の使用済核燃料試料、ATM(Approved Testing Material)-105(中程度の燃焼度でFPガスの漏洩が少ない燃料)とATM-106(高燃焼度でFPガスが高い割合で漏洩する燃料)が空気中、110~200°Cの条件で事前酸化された。ATM-105の腐食速度に対する事前酸化処理の影響は小さい。一方、ATM-106に対する影響はおよそ5倍の増加であった。この増加は、FPガスの漏洩が多い燃料ではその粒界が事前酸化に対して影響を受け易いことによると解釈されている。Gray⁴²⁾はその後

の研究で U_4O_{9+x} まで事前酸化した 3 つの使用済核燃料試料の溶解速度にはほとんど違いのないことを示した。

Steward and Mones⁴³⁾は、反応に関与する溶液条件を一定に維持できる浸出試験法である Single-Pass Flow-Through(SPFT) 法¹²⁾で測定した UO_2 、 U_3O_8 及び脱水された schoepite : $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の腐食速度を報告している。それによると、腐食速度の大きさの順番は次の通りである。



$\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の腐食速度は U_3O_8 の速度より少なくとも 1 衍大きく、一方、 UO_2 の速度は U_3O_8 よりも 2 倍小さいだけである。また、 $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の腐食速度は炭酸濃度に強く依存し、それは soddyite ($(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) の炭酸塩依存性と同じであるとの報告がある⁴⁴⁾。

U_3O_8 段階までの事前酸化に対するこのようなわずかな影響は、すでに述べた酸化性条件における UO_2 溶解メカニズムの観点からはそれほど驚くことではない。 UO_2 を $\text{UO}_{2.33}/\text{UO}_{2.4}$ に変える高温処理での事前酸化によって、燃料表面の元々の化学量論組成とは関係なくその表面を水中での酸化で変わる組成と同じものに効率よく変えることができる。腐食電位の測定によって、この事前酸化が溶解前の使用済核燃料でも生じることがわかっている³⁰⁾ので、未照射 UO_2 と使用済核燃料の腐食速度に顕著な違いがあるとは思われない。

これらのことから、酸化性条件の下では使用済核燃料自身の固有の溶解速度は事前酸化によって増加することはない結論できる。もっとも、湿潤空气中での事前酸化は粒界での優先的な酸化を生み、それによって表面積の大きくなつた燃料が地下水に接することになれば、全体としてのウラン漏出速度は増加するかもしれない。

3.3 pH の影響

燃料の腐食メカニズムに対する pH の影響を明らかにする試みは従来から多くの研究者によってなされてきた^{28,45,46)}。Torrero ら⁴⁶⁾は、アルカリから中性の溶液で生成・成長する $\text{UO}_{2.33}$ の層が、 $\text{pH} \leq 5$ の溶液条件では観察されないことを XPS 分析によって示した。また、Fig.11 に示すように pH の低下に伴って溶解速度が増加することやフィッティングで求めた次式が $3 < \text{pH} < 6.7$ の範囲で有効であることなどを報告している。

$$r = 3.5 (\pm 0.8) \times 10^{-8} [\text{H}^+]^{0.37 \pm 0.01} [\text{O}_2]^{0.31 \pm 0.02} \quad (7)$$

ここで、 r は溶解速度 [$\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$] である。さらに、 $\text{pH} \leq 5$ のような酸化表面層がない条件下ではプロトンの介在した U (VI) の化学種があまりにも速く溶液へ移動するので、 O_2^- イオンが UO_2 格子内へ取り込まれないことも示している⁴⁶⁾。この式で、水素イオン濃度の小数で表される反応次数の持つ意味は、溶解段階に燃料表面での複雑な化学種の介在が生じることであると解釈されている。Nicol と Needes⁴⁵⁾は、定常状態での電気化学的溶解電流をもとに陰イオン（彼らの実験では硫酸イオンであった）と陽イオンの双方が溶解に影響することを示している。ところで、溶解速度の酸素濃度による依存性を簡単に表わす方法はないが、(7)式の 0.31 という反応次数は $\text{pH} = 4.5$ の MgCl_2 溶液に対して求められた 0.7⁴⁷⁾より小さい。 MgCl_2 溶液環境では、中間生成物としての $\text{UO}_{2.33}$ 層が存在しないことを XPS 分析によって示した報告がある¹⁷⁾。

3.1 節での議論から、 $5 \leq \text{pH} \leq 10$ の範囲においては pH による UO_2 燃料の腐食速度に対する重大な影響はないものと予想される。Mg を含有する塩水 (brine) を除けば、ほとんどすべての処分場の条件がこの pH 範囲に入るものと考えられる。この pH 範囲内では、U (VI) 腐食生成物の溶解度は最小で、pH に依存しない⁴⁸⁾。また、pH による腐食速度への影響がこの pH 範囲では

とんどないことは、 UO_2 燃料ペレットを使った Thomas and Till の溶解速度測定⁴⁹⁾、 UO_2 、使用済核燃料及び U_3O_8 を使った Steward and Mones の溶解速度測定と解析⁴³⁾などによっても報告されている。Steward and Mones⁴³⁾の結果は、pH 範囲 8–10 での実験データの解析評価をもとにしたそれぞれの酸化物の溶解速度 ($r : \text{mg}/\text{m}^2\text{d}$) として、次のような関係で示されている。

$$\begin{aligned}\log r(\text{UO}_2) &= 5.825 + 0.2260 \log[\text{CO}_3] - 0.1571 \log[\text{H}^+] - 1734 \text{T}^{-1} \\ \log r(\text{SF}) &= 7.202 + 0.2260 \log[\text{CO}_3] + 0.0905 \log[\text{H}^+] - 1628 \text{T}^{-1} \\ \log r(\text{U}_3\text{O}_8) &= 7.951 + 0.6492 \log[\text{CO}_3] + 0.1065 \log[\text{H}^+] - 1333 \text{T}^{-1}\end{aligned}\quad (8)$$

これらの式は、3つのウラン酸化物すべての溶解速度がわずかな pH 依存性しか持たないことを表している。

3.4 O_2 濃度の影響

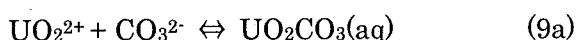
Fig.12 は、研究者たちが別々に様々な溶液条件で求めたデータを UO_2 燃料の腐食速度と溶存酸素濃度の関係としてまとめて示している。中性の炭酸塩溶液中では、Tait and Luht¹³⁾及び Steward and Weed⁵⁰⁾が反応次数~0.7を得ている。さらに、pH=4.5 の MgCl_2 塩水 (brine) に対しても類似の値が得られている⁴⁷⁾。また、炭酸塩溶液中の電気化学実験によって求めた電流と電位の関係から、0.67 と 0.8 の間の反応次数が推算されており²⁶⁾、それは上にあげた Tait and Luht¹³⁾及び Steward and Weed⁵⁰⁾の測定結果と極めて良く一致している。錯体を形成しない中性溶液中の電気化学実験で得られた反応次数はこれらの値とは一致せず、**Fig.12** に示されるように~1である。中性の花崗岩地下水を対象とした Thomas and Till⁴⁹⁾、pH=7.7 の NaCl 溶液での Grambow ら⁵¹⁾、そして中性の水で測定した Grandstaff⁵²⁾も O_2 濃度への1次依存性を報告している。

錯体を形成する酸性溶液中で純粋な UO_2 表面から UO_2^{2+} が直接溶解する反応の次数と、錯体を形成しない中性溶液中で $\text{UO}_{2.33}$ 表面から溶解し、腐食生成物が部分的に燃料表面を保護するような条件での溶解反応の次数の間で、測定結果に明らかな差がある。 UO_2 表面が溶液と接すると燃料表面にある U (VI) サイト及び/または U (V) サイトで生じる触媒反応によって酸素が還元される。もし、これらのサイトが部分的に塞がれると、酸素還元反応に遅延が生じることになる。それは \log (電流–電位) 直線の傾きの減少、つまり反応次数の増加で明示される。少量の腐食生成物が燃料表面に沈着するケースで、そのような酸素還元反応の遅延が電気化学的に観察されている⁵³⁾。

Fig.12 からわかるように、使用済核燃料の酸素濃度に関する反応次数は UO_2 のものよりも小さい。これは極めて低い酸素濃度条件で使用済核燃料の腐食反応速度が増加するという結果の解釈、すなわち Tait and Luht¹³⁾が言うように、低い酸素濃度で一層現れやすくなつた放射線分解による腐食が使用済核燃料自体の腐食を後押しする、と考えることで説明がつく。

3.5 炭酸塩の影響

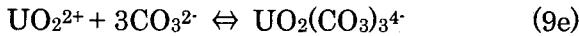
地下水に含まれるものと想定される化学種のうち、処分場の自然な pH 条件下で UO_2 の溶解を加速すると考えられる化学種の1つは炭酸塩である。炭酸塩は次式で示すように UO_2^{2+} イオンに対する強力な錯体形成化学種である⁵⁴⁾。



$$\log K_1 = 9.5 \pm 0.4 \quad (9b)$$



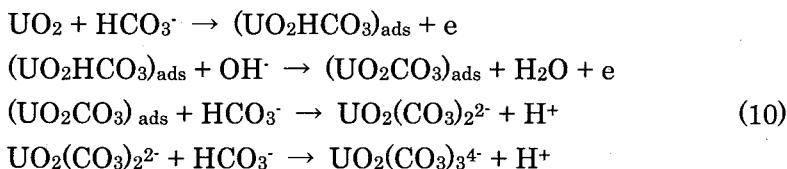
$$\log \beta_2 = 16.6 \pm 0.3 \quad (9d)$$



$$\log \beta_3 = 21.6 \pm 0.6 \quad (9f)$$

電気化学データからは、 UO_2 から $\text{UO}_{2.33}$ への酸化に対して炭酸塩は影響しないと考えられる⁵⁵⁾。しかしながら、炭酸塩溶液に長期間（100日間）浸した UO_2 のXPS分析からその表面が $\text{UO}_{2.05}$ なる化学量論組成を示すことがわかっている¹⁸⁾。これは、少なくとも濃度 10^{-2}mol/l 程度の炭酸塩溶液中で UO_2 の溶解が $\text{UO}_{2.33}$ 層を伴っては生じないという証拠となる。de Pablo ら¹⁸⁾はこの事実を、炭酸塩との錯体形成でUの酸化化学種である UO_2^{2+} が速く溶液中へ移動したため安定な酸化表面層に O^{2-} が取り込まれなかつたことの現れであると解釈した。このような結論は、表面での不可逆な酸化が始まると同時に UO_2 の溶解が生じたことを示すPDSの結果や光電流観察結果とも一致している。de Pablo ら¹⁸⁾や Torrero ら⁴⁶⁾によって例証されているように、酸化層が形成するかどうかは、 $\text{UO}_{2.33}$ を作り出す O^{2-} 取り込みの相対速度及び UO_2^{2+} イオンが溶液へ移動する相対速度で決まる。

Fig.13 は異なる炭酸塩濃度で測定した陽極溶解電流を示す。Line-1 は **Fig.7** の三角記号で示した測定点のフィッティング直線を示したものである。また、炭酸塩による溶解電流への影響を示すために傾きを Line-1 と同じにして電流値を 2 桁上にシフトさせた Line-2 を示した。Log（電流-電位）の傾きと炭酸塩濃度に関する反応次数、この両方が電位と炭酸塩濃度によって変化することがプロットしたデータからわかり、炭酸塩の UO_2 燃料腐食反応機構への影響が複合的であることを示している。さらに、 10^{-2} mol/l 以上濃度でのインピーダンス分光法による実験⁸⁾によって表面に吸着した中間生成物の存在が証明されている。元来、これらの中間生成物は $\text{UO}_{2.33}$ 層の表面に形成されると考えられた。しかし、上で述べたように de Pablo ら¹⁸⁾が報告したXPS分析の結果はそれを否定している。ウラニル炭酸塩の中間生成物を伴う溶解のもっとも妥当な反応機構は次のようなものである。



一般的には、炭酸塩の影響は濃度の関数で分類できると考えられている。すなわち、

- 1) 炭酸塩が存在しない場合：腐食生成物は沈殿蓄積し、溶解速度を抑制する(**Fig.13** の Line 1)。
- 2) 低濃度炭酸塩 ($\leq 10^{-3}\text{mol/l}$) の場合：影響は熱力学的に生ずる UO_2^{2+} 溶解度の増加である。このため腐食生成物の沈殿が妨げられる(**Fig.13** の Line 2)。
- 3) 中間濃度炭酸塩 ($10^{-3} \sim 10^{-1}\text{mol/l}$) の場合： $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ は表面中間生成物を形成することに介在しながら、溶解過程で速度論的な影響を及ぼす。
- 4) 高濃度炭酸塩の場合： UO_2CO_3 のような相が表面にできることで溶解速度が制限され始め、溶解反応の炭酸塩濃度依存性が極めて小さくなる。

炭酸塩濃度による依存性をより定量化するために、 UO_2 燃料の腐食速度データを炭酸塩濃度の関数として **Fig.14** に示す。これらのデータは、SPFT 試験法¹²⁾を用い、電気化学的手法で測定したものである。白丸で示す予備実験データ¹⁵⁾を除けば、炭酸塩に関する反応次数は 0.4 - 0.6 である。また、Shoesmith らが電気化学的測定で求めた電流と電位の関係から推定した反応次数

は 0.33 - 0.4 である²⁶⁾。これらの測定値、推定値とともに、Hiskey が報告している値 0.53⁵⁶⁾や 0.46⁵⁷⁾とほぼ合っている。

炭酸塩は UO_2^{2+} に対しては強力な錯体形成剤であるが、優先的に加水分解される U^{4+} に対してはそのような働きがないので観察できる通常の酸化性条件下で腐食が極端に加速されるとは思われない。しかしながら、このことは炭酸塩による依存性が酸化還元条件で変化することを意味する。すなわち、酸化性条件が弱くなり、全体の腐食速度が CO_3 濃度に依存しなくなるにつれて、 UO_2^{2+} を生み出す酸化速度はより大きくなる。

腐食速度の炭酸塩濃度による依存性に影響を与える因子で、上記の酸化還元条件の他には温度がある。わずか 40°Cへの温度の上昇が室温(20–25°C)での反応次数 0.4 を 0.6–0.7 に変える^{49,58)}。de Pablo ら¹⁸⁾は、これを速度決定段階が表面酸化の速度から炭酸塩との錯体形成によって加速される U(VI) イオンの溶液への移動の速度へと変わった結果であると考えた。これは腐食科学の表現を使えば、腐食過程全体を支配する反応が陰極反応(酸素の還元)から陽極反応(UO_2^{2+} の溶解)に変わったと言える。

このように腐食速度の炭酸塩による依存性が複雑であることは、3.3 節の(8)式で表される Steward and Mones⁴³⁾の結果からわかるようにその依存性が比較的小さいことを反映している。また、彼らは腐食速度の CO_3 濃度依存性が次の順番で増加することも報告している。

$$r(\text{SF}) < r(\text{UO}_2) < r(\text{U}_3\text{O}_8) \ll r(\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \quad (11)$$

使用済核燃料の腐食速度の CO_3 濃度と O_2 濃度、双方に対する依存性(O_2 濃度依存性については 3.4 節参照)が未照射 UO_2 に比べて低いことを示すこの不等式は、使用済核燃料の酸化速度が UO_2 の酸化速度よりも小さいかもしれないということを示唆している。しかしながら、5 章で示すようにこれら両試料の腐食速度にあまり差がないことは、陽極反応速度と陰極反応速度のバランスが腐食速度全体に大きな影響を与えないことを示している。

$\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の溶解速度が非常に大きいことと炭酸塩濃度に強く依存することは、炭酸塩による UO_2^{2+} の錯体形成が UO_2 の溶解度を上げることと $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の溶解が酸化の段階を必要としない化学的溶解反応であって腐食反応ではないことの両方によつてもたらされた結果である。溶解速度が炭酸塩濃度に強く依存する傾向は U(VI) を含む相、soddyite ($(\text{UO}_2)_2 \text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)⁴⁴⁾についても観察されている。このように完全に酸化されたウラン相の溶解速度が炭酸塩に極めて強く依存することから、炭酸塩の主たる効果は腐食生成物の沈殿を防止することであろうと解釈できる。

3.6 温度の影響

UO_2 の腐食の活性化エネルギーが測定環境に大きく依存することは従来から指摘されている¹⁶⁾。Shoesmith and Sunder のレビュー¹⁶⁾によると、Fe(III), V(V), H_2O_2 のような酸化剤を用いた酸性溶液中で測定された活性化エネルギーは 50 – 67 kJ/mol の範囲であり、pH 範囲 8–10 で O_2 を酸化剤に用いた炭酸塩溶液中で得られた値は 42 – 63 kJ/mol であった。炭酸塩を含まず錯体形成のない中性溶液中では、測定値の範囲はかなり低く、29 – 34 kJ/mol であった。その後の測定でこれらの妥当性が確かめられている。また、SPFT 試験法による大気解放炭酸塩溶液中では、47 kJ/mol の値が得られており¹³⁾、Thomas and Till⁴⁹⁾と Park and Lee⁵⁹⁾はそれぞれ、蒸留水で 20 kJ/mol、花崗岩地下水の硼酸塩緩衝液(pH=6)で 26 – 31 kJ/mol の値を得ている。さらに、Thomas and Till⁴⁹⁾は実際の花崗岩地下水(Ca²⁺を 2130 mg/l 含む)中での測定によって、腐食

速度が温度上昇で抑制されることを見出し、それは鉱物化された沈殿物の形成に原因があると解釈している。付着性の鉱物化した沈殿物の形成が、Mg²⁺含有地下水中、90°Cでの燃料の溶解を抑制することは Lahalle ら⁶⁰⁾によっても観察されている。

高温における2次沈殿相の確認によって、炭酸塩を含まず錯体形成のない中性の地下水での低い活性化エネルギーが腐食生成物で部分的に抑制された溶解の結果であると推察できる。U(VI)含有沈殿相の溶解度が温度に対して逆依存性を持てば⁶¹⁾、温度の上昇で溶解が増すことはこの沈殿相の増加で相殺される。対照的に、炭酸塩含有溶液中では腐食沈殿物の生成が妨げられるため、抑制されることのない酸化物溶解過程の典型的な活性化エネルギーが得られる(40 - 100 kJ/mol^{62,63)})。

しかしながら、この説明は沈殿層の下にある酸化層で温度上昇によって生じる変化を無視することになる。Mazke and Turos²⁰⁾と Mazke²¹⁾は、Rutherford backscattering 法を用いて UO_{2.33}層の厚さが室温での5 - 8 nm から 150°C - 200°Cでの数百 nm (100 - 500 nm、温度と時間に依存する)に増加することを示した。層厚さは定常条件で測定されていないので、最終的にはもっと厚くなりそうである。これらの温度では層厚さが時間の平方根に依存することが観察されている。その依存性は表面の UO_{2.33}層を通る O²⁻の拡散によって支配される酸化物の成長と一致する。残念なことではあるが、層厚さの見積もりが燃料の溶解過程でもっとも重要な室温から 150°Cまでの温度範囲に対してなされていない。

炭酸塩溶液中では、温度の影響は複雑である。Steward and Mones⁴³⁾は、統計学的なデータ整理を考慮して設定、計画した実験で得たデータのフィティングにおいて、温度と炭酸塩濃度が大きな相互作用を示すこと、またそれらと相互に関係する項目を追加することによってデータのフィティングが改善されたことに注目した。彼らはまた、炭酸塩の影響が温度とともに増加することにも注目した。これは、de Pablo ら^{18,58)}によって示された溶解過程のメカニズム的特徴の多くが温度と炭酸塩濃度とともに変化することと関係する。十分に高い炭酸塩濃度に対して、中間的な UO_{2.33}層は形成しない。彼らはまた、温度領域 20 - 75°Cにおいて溶解メカニズムが変化するので、この領域で求めたどの活性化エネルギーも見かけの値にすぎないことを示した。

3.7 地下水に含有される他の化学種による影響

地下水に含まれる化学種で、低溶解度の腐食生成物の沈殿形成を促し、燃料の溶解を遅らせるものには炭酸塩の他に Ca と Si がある。

これら2元素は Fig.7 で示される領域 A 内の酸化性電位条件下で形成する腐食生成物層へ取り込まれ、それによって溶解電流を急激に抑制することが XPS 分析を用いた電気化学実験によって示された²⁷⁾。Fig.15 は腐食生成物を電気化学的に取り除く際に観測される電荷値を示す。この電荷は腐食生成物が燃料表面に一様に分布していると仮定すれば、層厚さの有効な物差しとなる。電位 E ≤ 0.4V の領域 Aにおいて、Ca²⁺を 3.7 × 10⁻¹ mol/l、Si を 5.4 × 10⁻⁴ mol/l 含むカナダの標準塩水 (Standard Canadian Shield Saline Solution : SCSSS) 中での腐食によって形成される層は Ca²⁺と Si を含まない単純な電解溶液中で形成される層よりも薄く、このことは Ca²⁺と Si を含む溶液中の変質が少ないことを意味している。また、SCSSS 中で形成される層の方が UO₂の溶解を抑制する働きが大きいと報告している²⁷⁾。このような腐食によって形成される層は、極端な酸化性条件を示す正の大きな電位でも厚くなり続け、それによって、領域 B (≥ 0.4V) への変化と局所的な激しい酸性条件の発生が妨げられ、腐食生成物が蓄積する間は溶解が抑制される。

領域 B への変化は $E \geq 0.42V$ で起こり、それは Fig.15 の陰極電荷の急激な低下として表れる。炭酸塩が存在する時の低い陰極電荷は、溶解を促進する炭酸塩の働きが厚い腐食生成物層の発達を促す Ca と Si の持つ何らかの特徴と釣り合った結果を示している。

3.8 水の放射線分解による影響

3.8.1 β / γ -放射線分解

Fig.16 に $pH=9.5$ の 0.1mol/L-NaClO_4 溶液で測定した UO_2 の腐食速度を γ 線量率の平方根の関数として示す。このデータは、十分に高い γ 線量率では UO_2 の腐食速度が線量率の平方根の一次関数で表されることを示している。つまり、近似的には腐食速度が放射線分解で生成したすべての酸化剤濃度に比例する。この1次依存性は、 UO_2 とラジカル酸化剤との反応が Fig.17 に示すような UO_2 燃料表面にできた薄い反応層内で生成するラジカルすべての拡散で支配されていると解釈できる。この考え方によると、反応層の厚さ (x) はラジカルの拡散係数 (D_r) とその有効寿命 (τ) によって決まる。

$$x = (2D_r \tau)^{1/2}. \quad (12)$$

ここで、 τ はラジカルの放射線分解による生成速度と溶液中での消費速度の収支を表す。この反応層厚さは化学種の特性と線量率によって変化する。Fig.17 に示すように、 β は低い線形エネルギー移動 (linear energy transfer : LET) 型の照射であり、その照射域は水溶液中での反応層厚さほど大きくはない。

Fig.18 には、大気解放溶液または酸素吹き込み溶液中で求めた γ 線量率と UO_2 の腐食速度の関係が示される。これらのデータは電気化学実験¹⁶⁾、SPFT 浸出試験¹³⁾、静的溶解試験⁶⁴⁾など様々な試験方法で得られたものである。従来からの方法に習えば、腐食速度の線量率による依存性はプロットしたデータの傾きで表される。Gromov が求めた依存性⁶⁵⁾は電気化学実験で得られた値¹⁶⁾と似ているが、静的試験法での測定値⁶⁴⁾と比べると低い。

残念なことではあるが、ほとんどの場合化学条件などの実験条件が異なるので報告者の違う速度データはそのまま単純には比較できない。Tait and Luht¹³⁾によって測定された炭酸塩溶液中の速度は、炭酸塩を含まず錯体形成のない溶液中の電気化学実験から求めた速度よりも 10^2 倍程度高い。近似的には、これが放射線分解のない溶液中で求められている溶解速度データの分布幅であるとみなせる。Fig.18 で水平の線(1)は、未照射、大気解放条件の炭酸塩を含まない溶液中の電気化学実験から求めた速度を表し、(2)は未照射、大気解放条件の炭酸塩を含む溶液中の SPFT 浸出試験で測定した速度を示している。これら 2 本の直線と照射条件で得たデータのフィッティング直線が交差する線量率から、炭酸塩を含まず錯体形成のない大気解放溶液中では 1Gy/h 以下の線量率で、また、錯体を形成する大気解放炭酸塩溶液中では 10Gy/h 以下の線量率において、腐食速度に対する γ 線照射の影響を無視してもよいことがわかる。

一般的に、 UO_2 と使用済核燃料の間で固有の溶解速度に違いがあるかどうかを調べる実験においては、必然的に放射線分解の影響と折り合うことにならざるを得ない。上でも述べたように、Tait and Luht¹³⁾は、使用済核燃料の腐食速度が酸素濃度に対して低い依存性しか示さないこの原因を、極低酸素濃度条件での腐食速度データが放射線分解で生成した酸化剤の影響で大きくなることがあるとしている。Loida ら^{64,66)}は、使用済核燃料を用いた実験においてどのような予防処置がとられようとも、放射線分解によって酸化条件が持続することを示した。このため、その後の彼らの実験は、使用済核燃料表面積と溶液体積の比 (SA/V 比) をいろいろと変える手法を

用いて行われている。SA/V 比を変えることで腐食速度が変化するという結果から、Loida らは有効表面積の増加によって放射線分解で生成した酸化剤の消費効率が増加し、局所的な酸化剤の減少を生み、その結果腐食速度が抑制されると推察している。

このように放射線によって引き起こされる化学反応全般への影響がいくらはつきりしたとしても、放射線の影響がなくなるような長期挙動の評価に使用済核燃料を用いた実験結果を使うことはおかしいかもしれない。この問題を解決するためには、短期間の試験で観察される放射線による影響が β/γ 線、 α 線のどちらによるものかを特定することが必要である。**Fig.4** で示したように前者は 1,000 年以下でそれほど重大でないレベルにまで崩壊するが、後者は数千年以上持続する。あいにく、使用済核燃料を用いた実験でそれを特定することは困難である。Loida ら^{64,66)} は、SA/V 比を関数とした使用済核燃料の腐食速度データをもとに α 線によって引き起こされる影響がもっとも重要であると主張している。しかしながら、Shoesmith によると、腐食が主に α 放射線によって引き起こされる化学反応で支配されるという Loida らの主張は主として γ 線による放射線分解ガスの生成速度と燃料変質速度の比較に基づいており、これには矛盾があると指摘している²⁾。

Fig.19 に、大気解放中性溶液中で得られた種々の使用済核燃料試料に関する E_{CORR} と腐食時間の関係を示す。各試料の特性を **Table II** に示す。また、図にはホットセル内部と外部に設置された UO_2 電極のデータも示す。最も大きい正の $(E_{CORR})_{SS}$ は最も高い $(\beta + \gamma)$ 線量率を持つ燃料に対応する。この燃料は α 線量率が最も低いので、 E_{CORR} の定常状態への急速な上昇で示される電極の速い酸化と最終的に大きい正の $(E_{CORR})_{SS}$ に至る原因是 β/γ 線場であることが明白である。これは、 α 線照射の影響がない未照射 UO_2 の観察結果からも支持されている。また、ホットセル内で γ 線照射される場合、 $(E_{CORR})_{SS}$ は照射がない時よりも一層大きな正の値になる。300 mV 以上の E_{CORR} 値は、燃料の粒界でエッチングやピッティングが起こるような酸性条件を局所的に生じさせるに十分な電位領域である。そのような正の電位が α 線場のない外部 γ 線源で達成されるということは、その電位が α 線ではなく β/γ 線による放射線分解の結果であるという解釈の証拠となる。

Fig.20 に示す使用済核燃料の実験結果から、 E_{CORR} が正の方向に大きくずれる傾向は炭酸塩を加えることでほとんど瞬時に元に戻ることがわかる。類似の効果は外部 γ 線源で照射された未照射 UO_2 に対しても生じている³⁰⁾。その場合には炭酸塩の添加による E_{CORR} の急激な低下は、薄く局所的に生成した U (VI) の沈殿層が瞬時に再溶解することで生じたものと考えることができる。しかし、その一方で、 E_{CORR} の急激な変化は局所的に酸性である領域が中性化すると考えた方がより一層自然なように思える。いったん炭酸塩が加えられて pH の変化が止まると、その場の変化に対する E_{CORR} の応答は小さい。このことは、ポーラスな U (VI) の沈殿層内部で低 pH 条件が安定化するというような局所的な化学条件の持続が高い E_{CORR} を達成するために重要であるということを示している。

これらのデータから、使用済核燃料試料に対して行われた未飽和溶液を断続的に交換する条件で試料を浸漬する浸出試験（ドリップ浸出試験）において観察される激しい腐食も β/γ 場の影響によるものであることが推察できる。しかしながら、Finn らのように α 放射線分解が原因であるとの主張もある⁶⁷⁻⁶⁹⁾。彼らが行ったドリップ浸出試験の初期段階では（60 日まで⁶⁷⁾）、浸出液の幾つかで最初 8 だった pH が 4 程度に抑えられている。少量の水で行うドリップ浸出試験におけるこの結果は、酸性化学種（例えば、 HNO_3 ）の H を固定する湿潤空気の α 放射線分解によ

って生じたものであると考えることができるが、その一方で、上で述べたように完全浸漬条件での実験は、この過程が酸性条件を生み出すための必要条件ではないことも示している。

Shoesmith らの実験によると²⁾、3.7 年経過した燃料表面は腐食沈殿層で覆われており、その層は、ウラニルシリケイト相から成る緻密で燃料表面にしっかりとくっついている内部層と外側のあまり緻密でない簡単に除去できる外部層からできている。内部層は厚さ $5\text{--}10 \mu\text{m}$ で、外部層は $10\text{--}30 \mu\text{m}$ であり、両層とも主に sodium boltwoodite ($\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$) からできている。ただ、燃料から抜け出た Cs と Mo は Cs-Mo-uranyl solid (($\text{Cs}_{0.9}\text{Ba}_{0.55}$) [$(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_2)\text{O}_4(\text{OH})_6$] $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) に取り込まれている。内部層には数本の曲線が観察され、それらの幾つかは、sodium boltwoodite による置換仮像（最初の鉱物が他の鉱物に入れ替わる現象）を示唆する、元からの粒界だろうと推察している。また、実験期間を通じて Tc の漏洩が続くことからこれらの変質層によって燃料の腐食が妨げられることはないこと、さらに断面観察から溶解が粒界中に深く侵入していることがわかっている。粒界内に 2 次沈殿物がないことは、ウランが粒界の外に運び出され、内部層を通過し、外部層に沈殿するか表面から浸出液に運び出されたことを示している。これらの実験結果は、燃料表面及び粒界内において酸性度が増していく様子を示唆している。この酸性度は、燃料の外に開いた粒界を保持することと内部層の空隙を維持すること、さらに外部層の外側領域にウランが到達するまでウラニル相の析出を防ぐことなどのための重要な要件である。燃料表面及び粒界内での ECORR 値を ϵ -相の構成元素 (Tc, Mo, Ru, Rh, Pd) が可溶性イオンとなる Eh 条件から予測すると、Ru の溶解が観察されることによって、この値は 0.36 V (vs SCE) 程度の高い値でなければならない。Fig.7 からわかるように、この ECORR 値は燃料表面で生じうる酸性条件としては十分に正である。Fig.7 はまた、そのような正の値は高線量の β/γ 線場でのみ達成されることを示している。 α 線分解によってそのような激しい条件が達成される可能性はほとんどなく、このようなシナリオはありそうもないと言える。ただ、完全に除けない一つの可能性として、 α 線分解と β 線分解が結合することによって、水の α 線分解で生成した H_2O_2 が局所的な高濃度ラジカル酸化剤に変わる状況のあることを考慮しないといけないであろう。これはあまりにも機能本位のメカニズムであるかもしれないが、 β 線場が持続するかぎり重要性が残るはずである。

3.8.2 α 線分解

β/γ 線照射とは異なり、 α 線照射は高 LET 型照射である。この照射ではそのエネルギーのすべてが燃料表面に隣接した $\sim 25 \mu\text{m}$ 厚さの溶液の層で吸収され、主として分子酸化剤 H_2O_2 を生成する。実験観察^{14,70)}と計算⁷¹⁾を用いた検討によって、 α 線分解した水に浸した燃料の腐食挙動が H_2O_2 存在下で観察された腐食挙動に非常に似ていることがわかっている。すなわち、Fig.21 に示すように、 α 線源の強度が $250 \mu\text{Ci}$ 以上で (ECORR)_{SS} は線源強度に依存しなくなる。この線源強度で発生するセル内での H_2O_2 の濃度計算値が、 H_2O_2 の濃度と (ECORR)_{SS} の関係をプロットした Fig.22 でわかる (ECORR)_{SS} に影響しない濃度範囲 ($10^{-4}\text{mol/l} \sim 10^{-2}\text{mol/l}$) にあることが示されている⁷¹⁾。この類似性によって、放射線分解で生成した H_2O_2 とその酸素と水への分解が α 線照射下での燃料腐食に対する主たる影響因子であると確認できたことになる。これによって、Fig.23 に示されるような強度 (S_α) $\geq 250 \mu\text{Ci}$ で腐食速度が α 線源の強度に関係しないとする酸化還元緩衝効果に導かれる¹⁴⁾。

Fig.23 にプロットされたデータはカナダの処分場条件下での使用済核燃料の性能評価に使わ

れたものである⁷²⁾。この評価では、総合的にみて燃料腐食に対する α 線分解の影響を無視できると主張している。しかしながら、この予測評価は Fig.23 にプロットした速度の外挿を信頼したものに過ぎない。低線源強度条件での信頼性があまりないデータ点の幾つかを除くという手立てをしているにもかかわらず、フィッティングにおいてメカニズムによって根拠付けられるような関数が存在しないので、この外挿は近似にすぎない。実際には、 α 線分解の影響に関する知見に基づいて、Fig.23 のデータを 2 つの性質の異なる部分に分けるべきであると思われる。 $S_{\alpha} \geq 250 \mu Ci$ に対して（図では $\log S_{\alpha} = 2.6$ ）、速度は S_{α} に独立であり、これよりも小さい S_{α} については速度が S_{α} の減少とともに激しく低下する。高い線源強度のデータは信頼できるが、酸化還元緩衝効果によって速度が S_{α} と独立になるので、使用済核燃料が取るような低線源強度における腐食速度を予測するためにはこれらのデータを外挿の基礎には使えないという計算結果⁷¹⁾が報告されている。

さらに次の 2 点は α 線分解の影響として考慮しておくことが重要である。1 つとして、高線源強度での ECORR 値は、酸化還元緩衝効果によって大気解放溶液中で行き着く値に抑えられそうである。それゆえに、大気解放条件の環境では、 α 線分解の影響があっても溶解酸素のみで達する程度の溶解速度を越えることはない。2 番目は、 α 線分解で生成した H_2O_2 が燃料表面に保持され、移動によって環境へ失われない条件でのみ、局所的な酸性条件の生じる可能性が存在することである。ユッカマウンテンで想定されている限定された湿潤条件では、このプロセスの起こる確率は完全浸漬条件のもとで生じるよりも高い。しかしながら文献^{14,70)}に記述された測定によつて、この想定がありそうもないものであり、高線源強度で極めて限定された位置関係でのみ生じるものであるということがはっきりと示されている。

4. 種々の酸化剤の還元メカニズム

燃料の腐食速度は、主に環境と放射線分解の両方を起源とする酸化剤の特性と濃度によって支配される。酸化剤の主なものは、外部環境から処分場に入ってくる O_2 と、燃料が接する水の α 、 β 、 γ 線分解生成物である。 UO_2 燃料とこれら酸化剤との反応メカニズムの解明はこれまで多くの研究者によって試みられてきた。以下、主なものを説明する。

4.1 O_2 の還元

O_2 の陰極還元は、強力な O-O 結合の破壊を必要とすることから極めて遅い反応としてよく知られている⁵³⁾。

O_2 の還元過程を Fig.24(A) に模式的に示す²⁾。表面で酸化された U 原子は酸化物本体から電子を受け取り、引き続いて、ラングミュラー条件の下で吸着した O_2 にその電子を与える。還元反応全体が O_2 濃度と 1 次の関係にあること、及び前述したように溶解電流が電位に対して対数依存性を示し、その傾き (Tafel 傾き : $dE/d\log i$) が大きいことは、この還元反応の速度が最初の電子移動段階で決まる事を示している。吸着した超酸化物イオン (O_2^-) が水酸化物イオン (OH^-) になる還元は、単独の電子と陽子の移動段階を含む一連のルートで速やかに進む。Hocking らによつて測定された Tafel 傾きが 130~280 mV と大きく、電位でその傾きが変動することは、 O_2 還元の速度が、燃料の表面組成とその組成が電位で変動することに関係のあることを示唆している⁷³⁾。また、酸化剤濃度の変化に伴い、燃料表面の組成が UO_2 から $UO_{2.33}$ へと変化することがわかっているので、 O_2 還元の速度が酸化還元条件によつても変化することが推察される³¹⁾。こ

のこととは、大気開放溶液中での自然腐食で燃料が酸化し、その表面において UO_2 から $\text{UO}_{2.33}$ へ変化したサイトの数が増える⁵³⁾に伴い、 O_2 還元電流が増加することを示す Fig.25 の関係によつて確認できる。この結果は Fig.24(B) に模式的に示される。腐食生成物の沈殿・蓄積に至るようより激しい表面酸化によっては、ドナーアクセプターサイトが塞がれ、その結果として O_2 還元電流が抑制されることも起こる。

製造時の不完全焼結または炉内照射で誘発される構造変化で増える燃料の非化学量論組成によつて、 O_2 還元の速度論も変化する。もし、この非化学量論組成が不均質に分布していれば、即ち、粒界内に存在するかまたは構造(例えば U_4O_{9-y})の至る所に派生的な相として存在するかで、 O_2 還元速度は非化学量論サイト間で変化するかもしれない。これは特に酸化条件のもとで顕著となる。なぜなら、燃料酸化の速度は非化学量論サイトの割合が増えると急激に増加するからである。

炉内核分裂で生じる次の2つは O_2 還元の速度に影響を与える。(1) 希土類元素(例えば、3+酸化状態にある Y と Nd)と主に 4+酸化状態にある U との固溶体形成、(2) 主に粒界への析出物として形成される貴金属粒子(Ru, Mo, Rh, Pd)。(2) については、貴金属粒子が Ru-47/Mo-28/Pd-22/Rh-3(原子%)の平均組成を持つ六角形の細密充填合金、 ϵ 相として存在する。また、(1) については Fig.24(C) に模式的に示すように、化学種 RE^{3+} の導入によって等価量の U^{4+} が U^{5+} へ転換し、ドナーアクセプターサイトが新たに作られる。

O_2 還元の速度に及ぼす上の2つの影響については、一連の SIMFUEL 試料を使った研究があり、そこでは燃焼度のいろいろなレベルを模擬するために 11 元素(Ba, Ce, La, Mo, Sr, Y, Zr, Rh, Pd, Ru, Nd)を混合して調製した試料を使って FP の化学効果が調べられている²²⁾。その結果から、 O_2 還元の速度に対する希土類元素添加の影響はわずかしかない一方で、Fig.24(D) に模式的に示すとおり貴金属元素分離析出物の影響は非常に大きいことがわかっている。この研究によつて、分離析出した貴金属粒子が合金中に混ぜられた金属と似たような電極触媒的特性を持つことが示唆されている。Pd, Rh, 及び Ru の3元素はすべて、 O_2 還元に対して UO_2 よりも大きい反応性を保持しており、それは Ru の 10^2 倍から Pd の 10^4 倍までに及ぶ。

燃料の腐食はもっとも酸化性の強い条件でもっとも急速に進行するので、腐食にとって過酷な表面状態とはまさにそのような酸化性の強い条件に存在することである。したがって、自然条件下腐食した表面での電流-電位関係がもっともそれに近いことになる。しかしながら、自然条件での腐食は UO_2 表面で O_2 の還元触媒反応に導く一方で、それは Fig.26 に示すように SIMFUEL 表面での反応を抑制し、酸化した後の表面での還元電流はほぼ同じになる²⁶⁾。これは O_2 還元の触媒としての貴金属 ϵ -粒子の働きが不動態膜の形成によって失われることを示唆している。これらの観察結果を基にした推察では、使用済核燃料中の ϵ -粒子の存在が酸化性条件下での溶解特性に重大な影響を及ぼすことはないと言える。

4.2 H_2O_2 の還元

UO_2 表面での反応において、 H_2O_2 の還元が O_2 還元よりも極めて速いことの確かな裏付けとなるデータは存在する。例えば、中性溶液中の ECORR の変化速度の測定によって、 UO_2 から $\text{UO}_{2.33}$ への酸化が H_2O_2 溶液中ではそれと同じ濃度の O_2 溶液中よりも約 200 倍速く進むことが示されている³²⁾。また、Fig.27 に示す²⁶⁾ように、同じ加電圧において H_2O_2 還元電流は O_2 還元電流よりも 1 から 2 枝大きい。

このように H_2O_2 の還元が速く、 O_2 の還元よりも UO_2 をより速く酸化するという確かなデータがあるにもかかわらず、可溶性 UO_{2+2} に至る $\text{UO}_{2.33}$ の酸化溶解の段階が、酸化剤の存在には関わらずほぼ同じ速度で進むようである。これは 3.8.2 で示した H_2O_2 の濃度と $(\text{ECORR})_{\text{SS}}$ の関係を表す Fig.22 からわかるように、 $10^{-4}\text{mol/l} \leq [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 10^{-2}\text{mol/l}$ の範囲では、 $(\text{ECORR})_{\text{SS}}$ が H_2O_2 濃度によって変化しないというデータに基づいている¹⁶⁾。この結果は、 H_2O_2 の還元が、 UO_{2+2} を生む $\text{UO}_{2.33}$ の酸化と結びつくよりも H_2O_2 の酸化・分解（分解生成物、 H_2O と O_2 の生成）と結びつきやすいことによると説明できる。 H_2O_2 が分解することについては、すでに通常の腐食条件及び電気化学条件のもとで実証されている^{74,75)}。

この考え方によれば、 H_2O_2 は燃料表面で速やかに分解し、その後の分解生成物 O_2 と燃料との反応で腐食速度が決まる。燃料表面での局所的な O_2 濃度は燃料の溶解度で制限されるので、 ECORR が H_2O_2 濃度に依存しないということは O_2 濃度に変化がないことであると考えられる。この状況を模式的に表すと Fig.28 に示すとおりである²⁾。 H_2O_2 の分解は Fig.28(B) に UO_{2+x} として模式的に示される混合酸化状態を持つ酸化物表面での触媒反応によって生じることが知られている¹⁶⁾ ので、この図に示すような反応が $\text{UO}_{2.33}$ (UIVUVI O_7) 表面で生じるものと推察できる。

燃料表面での H_2O_2 による酸化還元緩衝効果は周りの条件によっては失われることがある。Fig.22 からわかるように 10^{-2}mol/l 以上の H_2O_2 濃度で、 $(\text{ECORR})_{\text{SS}}$ がその濃度とともに増加することは H_2O_2 分解反応よりも燃料腐食反応の方が重要になってくることを示唆している。このような高濃度の H_2O_2 溶液における腐食速度は H_2O_2 と 1 次の関係にあることが推察され、これは Gimenez らの測定結果⁷⁶⁾と一致している。また、Gimenez らは $10^{-2}\text{mol/l} \sim 10^{-3}\text{mol/l}$ の濃度範囲で H_2O_2 濃度に依存しない腐食速度も測定しており、これも Fig.22 の結果と一致している。

面白いことに、Fig.22 に示される $(\text{ECORR})_{\text{SS}}$ の正のシフトは炭酸塩を添加することによって抑えられ、しかもほぼ 1 mol/l の H_2O_2 濃度まで $(\text{ECORR})_{\text{SS}}$ が変化しなくなる¹⁶⁾。この濃度範囲において、XPS の測定では U (VI) / U (IV) 比の増加で検出される腐食生成物が、炭酸塩の含まれない系では蓄積し、含まれる系ではそれが妨げられる。また、炭酸塩が含まれると燃料表面にガスバブルの蓄積が観察されることから、 $[\text{H}_2\text{O}_2] > 10^{-2}\text{mol/l}$ の条件における H_2O_2 の速やかな分解が確かめられている。これは、炭酸塩が含まれると高濃度の H_2O_2 のもとで UO_2 表面の酸化還元緩衝条件が持続することを示している。これらの結果は以下のよう示唆を与える。すなわち、炭酸塩が存在しないと腐食生成物が沈殿蓄積し、 H_2O_2 の触媒反応での分解に必要な表面サイトを塞ぐ。また、高い H_2O_2 濃度で到達する正の電位は、局所的な酸性条件で予測される値に近づく。一方、炭酸塩が存在すると、腐食生成物の沈殿が妨げられるだけではなくて、電極表面で pH を減少させる傾向もなくなる。

ECORR の正のシフトが局所的な酸性化によって生じるというこの考え方には、 $(\text{ECORR})_{\text{SS}}$ に対する pH の影響に関するデータによって支持されることになる。つまり、pH が減少するにつれて ECORR はより大きな正の値になる。例えば、pH が ~ 7 で $\sim 200\text{mV}$ 、 $\text{pH} < 2$ で $> 400\text{mV}$ の値に達する¹⁶⁾。Diaz-Arocas ら⁷⁷⁾は、pH 範囲 4 - 6.5 で腐食生成物の沈殿蓄積はもちろん、 H_2O_2 溶液中の UO_2 の激しい腐食をも観察した。この沈殿物は studtite ($\text{UO}_4 \cdot 4\text{ H}_2\text{O}_2$) と同定されている。

5. 腐食挙動における使用済核燃料と未照射 UO_2 の比較

放射線分解の影響、表面積の差異及び粒界での腐食感受性を除けば、使用済核燃料が未照射

UO_2 と本質的に異なる腐食過程を有することを示唆するようなデータはほとんどない。もし影響があったとしても、その影響は識別できる限界に近く、ほんの 2 倍程度の腐食速度の増加で説明される。しかしながら、これは両燃料の特性に差異がないということを意味するわけではない。

電気化学実験での結果^{29,30,78)}は、燃料の基本的な溶解メカニズムが UO_2 と使用済核燃料で同じであることを示している。両燃料ともに、薄い酸化表面層 ($\text{UO}_{2.33}/\text{UO}_{2.4}$) が形成することによって、それぞれで異なる表面の化学的特徴が腐食環境から覆い隠され、両材料に類似した反応性が生じることになる。このことで、 UO_2 と使用済核燃料間の異なる組成上の特徴がそれほど重要でなくなるものと考えられる。そこで、Bottomley ら²⁹⁾は次のことを確かめた。つまり、希土類元素の混入のような炉内での変化は燃料の比抵抗を 10~20 倍減少させるけれども、これによって腐食速度はわずか 2 倍しか変化しない。また、Betteridge ら²²⁾の SIMFUEL を使った研究から、酸化条件下では貴金属合金が不動化されるので ϵ 相の導入によって還元反応の触媒反応化を図っても腐食は加速しないことがわかっている。さらに、FP ガスが動き易く、放射性核種の生成しやすい燃料の縁での腐食速度と燃料全体の腐食速度との間には顕著な違いのないことが Loida ら⁶⁴⁾によって示されている。

Steward and Gray⁷⁹⁾ は UO_2 と使用済核燃料 (ATM-103, 燃焼度: 33 MWD/kgU) の腐食速度を、 O_2 と炭酸塩の濃度、pH 及び温度のそれぞれの範囲にわたって系統的に比較した。それによると、概して UO_2 の腐食速度は使用済核燃料よりも 3 倍程度大きい。これは、同一試料から調製した UO_2 粉末を用いた 3 研究所 (PNL: Pacific Northwest National Laboratories, LLNL: Lawrence Livermore National Laboratories, WL: Whiteshell Laboratories) 間のラウンドロビン試験で得られた UO_2 の腐食速度の違い¹¹⁾と大体同じであることから、恐らく UO_2 と使用済核燃料の間の違いは大きくないものと結論付けられている²⁾。燃焼度範囲 30~50 MWD/kgU をカバーしたその後の研究⁴²⁾でも同じ結論に達している。一般的に、使用済核燃料の腐食速度は O_2 と炭酸塩濃度に対する依存性が小さく、温度でも同様である。 O_2 濃度による依存性は使用済核燃料に対する測定の場合、放射線場の影響によって明確にはならない可能性があるものの¹³⁾、これらの測定によって UO_2 と使用済核燃料の腐食速度の間に大きな違いのないことが確認されている。

UO_2 と使用済核燃料の間にみられる顕著な腐食電位の違いはペレットの破損に伴う電位である。この破損は地下水に接する前の湿潤空気中での酸化過程を経ると特に生じ易い (3.2 節参照)。測定法を変えた表面積データの比較結果に基づくと、 UO_2 の粒界は水の侵入を許さないほど隙間がない一方で、使用済核燃料の粒界はそれほどではないことがわかるとしている⁸⁰⁾。使用済核燃料の浸出と粒界での溶解が重要であることについては様々な評価に基づく検討がなされている。Gray ら^{11,35)}と Stroes-Gascoyne ら⁸¹⁾は、溶液の粒界への侵入は一様ではなく、さらに深さで 2, 3 個の粒子のみに限られることを示している。

19 年間、酸化性溶液中で浸出試験を行った CANDU 燃料では⁸¹⁾、粒界溶解が狭いクラックの基部でのみ観察され、そして粒界溶解は残留空隙と焼結欠陥を含むと思われる外部の縁領域に限定されている。反応は 5~10 個の粒子深さで生じているようで、これは Gray ら^{11,35)}による LWR 燃料中の粒界は表面から 2~9 個の粒子深さまで溶解を受けやすいという主張と一致している。粒界の重要性は、上の 19 年間に及ぶ CANDU 燃料の浸出試験で明らかではあるが、その試験では、高温運転条件で生ずる広範な燃料破碎や微細クラックのある燃料ペレットの中央領域において、粒界での反応が全く観察されていない⁸¹⁾。

3.2 節で議論したように、事前酸化によって燃料の腐食速度は顕著な影響を受ける。それは燃

料固有の腐食速度を変えることによるのではなくて、溶液を粒界に浸透させることによって影響を与えるのである。Gray⁴²⁾ の実験では、空気中、175°Cの条件で U₄O_{9+x} にまで酸化した 3 つの異なる燃料の固有腐食速度はこの酸化によって影響されなかったが、その内の 1 つの燃料で極めて大きい粒界への水の浸透を観察している。これは上記の知見の根拠となるデータである。また、調べられた範囲は狭いけれども、燃焼度による腐食速度への依存性は認められていない。

6. 腐食沈殿生成物の形成と放射性核種の保持

燃料溶解過程に対する腐食沈殿生成物形成の影響には幾つかの要因が考えられるが、主なものとして次の 2 つを挙げることができる。すなわち、

- ①沈殿物が燃料腐食過程を妨害する。
- ②沈殿物が燃料の腐食によって放出される放射性核種を保持し、それによって放射性核種の処分地への漏洩が防止されるか、少なくとも漏洩を遅らせる。

燃料腐食過程を妨害する形式には様々なものがある。空隙の少ない沈殿物の形成は、燃料表面への酸素の移動を妨害し、予想されるよりも低い酸化性条件に導きやすい。また、沈殿物の有する空隙の程度によっては腐食と密接に関係する表面積が減少することにもなる。放射性核種が腐食生成物によって保持されるかどうかは、放射性核種の種類、共沈過程の速度論とメカニズム、溶液体積と表面積の比、局所的な対流及び拡散条件に対するホストマトリックス（必然的に U(VI) 相）の構造上の適合性、などに依存する。

まず、湿潤蒸気条件及び完全浸漬条件のどちらの条件においても腐食生成物が形成することを示すことが重要である。事前酸化に関する 3.2 節においては、湿潤蒸気条件のもとで沈殿物の蓄積が粒界内で生じることを示し、その沈殿物によって腐食／変質過程が妨害されることを示唆するデータのあることを示した。Buck ら⁸²⁾は 90°C の大気中蒸気雰囲気で使用済核燃料に形成された沈殿物の特性を調べている。その沈殿物は少量の Cs-Mo ウラニル酸化物の水和物を含む脱水 schoepite ($\text{UO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$)⁸³⁾で構成されており、924 日間の試験後、沈殿物の厚さは 100–200 μm に達していたことを報告している。また、完全浸漬条件下では、変質過程が浸漬時間の増加で遅くなることを示唆するようなデータは全くなかったとしている。Ca²⁺と Si の添加は燃料腐食速度に大きな影響を及ぼすようである。Fig.29 に示した UO₂ を用いた SPFT 浸出試験法での結果⁸⁴⁾から、 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l HCO}_3^-$ 溶液へ 15 mg/l の Ca²⁺を添加すると、流水溶液中の U 濃度を 3 倍減少させることがわかる。さらに続けて 30 mg/l の Si を添加するとこの U 濃度の減少は 100 倍にもなる。沈殿を防ぐために流れ系を用いたにもかかわらず、UO₂ 表面のオージェ分析結果から Ca と Si を含有する薄い (5–10 μm) 表面層が形成されることも確認している。類似の実験系を用いた Tait and Luht の研究¹³⁾においても、UO₂ 腐食速度に対する 200 倍の抑制というよく似た現象が観察されている。彼らの研究では、10² mol/l の HCO₃⁻ 溶液中で腐食速度を 200 倍程度に抑制するためには、10⁻⁴ mol/l 程度の少量の CaCl₂ があれば十分であることも明らかにしている。彼らはまた、使用済核燃料の腐食速度と放射性核種の漏出速度が Ca²⁺と Si を含む地下水中で類似のファクターだけ抑制されることも示した (Fig.30)。

上記のように Ca と Si の添加に対して腐食速度が即座に応答することから、非常に低い溶解度を持つ U(VI) の沈殿相が Ca と Si のイオンを取り込んで形成されるものと考えると、ほんの少量のこのような沈殿相ができるだけで腐食の抑制に至ることがわかる。これは、表面に形成される U(VI) 相へ Ca と Si が非常に速く取り込まれ、実質上 2,3 nm 厚さの膜のみで溶解が抑制さ

れることを示す電気化学実験の結果²⁷⁾と一致する。また、 γ 線場での腐食実験から、 γ 線照射下では定常腐食条件が達成されさえすればCaとSiが存在しない場合でさえも2次相が蓄積し始めることが示されている（Fig.9とFig.10を参照）。

Wronkiewiczらは、UO₂を用いた90°Cでのドリップ浸出試験によって地下水化学種の影響を詳しく調べている⁸⁵⁾。この実験は、米国ユッカマウンテン処分場を想定して損傷のある廃棄物容器内部で生じると考えられる条件を模擬して設計されている。模擬地下水EJ-13⁸⁵⁾を0.075 ml/3.5 daysと0.0375 ml/7 daysの速度で断続的に交換する実験が実施された。この地下水の重要な成分はCa²⁺ (8.81 mg/kg), Si (45.4 mg/kg) それとHCO₃⁻ (135 mg/kg) である。腐食速度に対するこれらの化学種の相対的な影響から判断すると、この地下水はCaとSiが支配的な水として分類される。放射線分解による影響がなく、UO₂と使用済核燃料の腐食メカニズムと速度の間に目立った差異がなさうなので、この実験によって酸化性条件下における長期的な燃料挙動の変遷に関するもっともよい情報が得られていることになる。また、この実験で実際の処分条件下での燃料の変質／腐食が定量的に模擬されるか否かは、処分条件（ドリップ速度、温度、接触水の組成）が実験条件に近いということを示せるかどうかに懸かっていそうである。一般的には、これらの実験は非常に厳しい条件、すなわちかなり保守的な条件を表していると思われる。

この実験での1～2年の過渡的な期間においては、粒界内での腐食から始まり、ついには断続的な液交換による対流で影響される燃料粒子の漏出に至ることがわかっている。粒界内での反応は、2～4粒子の深さで生じたが、0と10粒子の間で変化したようである。この浸透深さは、完全浸漬条件下において粒界が表面から2～9個の粒子深さまで溶解を受けやすいというGrayら^{11,85)}の主張と一致する。裏付けとなるデータが十分あるとはいえないが、ドリップ浸出試験では普通の条件と言える大きいSA/V（燃料表面積／溶液体積）比によって粒界反応が助長されることはないと考えられる。

上で示した過渡的な期間を過ぎても、アルカリイオン、アルカリ土類イオン、Siが浸出液中に抜け出すような過程とあいまって緻密な変質相から成る層が燃料表面に形成されたことを観察している。これらの変質相の特性と燃料表面に形成される過程は、長期にわたってウランの溶解度制限相となるアルカリ、アルカリ土類ウラニルシリケイトを主構成物とする天然ウラニナイト堆積物の表面風化帯で観察されたものと類似している⁸⁵⁾。

変質相から成るこのような表面層の形成によってUO₂粒子の漏出が抑制され、Uの漏出速度が低下している。しかしながら、その後に続く8年間程度の試験においては漏出速度がほとんど一定であったことから、燃料腐食速度が生成した相の進化や遷移によって観察できるほどの抑制を受けなかったものとみている⁸⁵⁾。ここで腐食が抑制されなかつたことの原因は、ドリップという断続的な液の流れによる直接的な影響であるかもしれない。なぜなら、完全浸漬条件（90°C）下ではウラニル相沈殿物から保護的な役割を持つシリケート鉱物層への進化が数週間という期間にわたって徐々に進むからである⁶⁰⁾。マグネシウムとシリケートを含む地下水を用いたこの完全浸漬実験では、どのU(VI)相にもMg²⁺/Siが混入しているというはっきりした証拠は得られなかつたものの、マグネシウムシリケート層の下にU(VI)酸化物の水和物の明らかな層形成が認められている。Mg²⁺とSiを様々な濃度で含む地下水中でのこのような実験によって、液中のSi含有量がこの層の形成を決める重要な特徴であることが示されたことになる。実験期間を通じて溶解したUの量は測定されていないが、ごく微量の変質を示唆するような極めて薄いU(VI)酸化物の水和物層の形成を確認している。これらの結果から、完全浸漬条件下での燃料腐食において

では変質表面層の形成による顕著な抑制ができると言える。

燃料の腐食で漏出した放射性核種が形成する変質相（腐食生成物）に取り込まれ、そこで保持されるか否かは多くの要因に依存する。Burns ら^{86,87)}は、結晶構造の検討から共生の経路が詳しく考察されるに従い予想される変質相の大部分は多くの放射性核種に対して潜在的なホスト相になることを示した。5+と6+の酸化状態にあるNp, Pu及びAmのような元素については、UO₂²⁺と類似する線形のアクチニルイオン(An^{5+,6+})O₂^{1+,2+}が配位化学を支配し、そしてウラニル相へのこれらの元素の取り込みを可能にする。もっとも、局所的な結合原子価の要件を満たすためにはある種の構造上の修正が求められる。An⁴⁺イオンは容易に層内のU⁶⁺と置き換わることができ、それはschoepite, ianthinite, becquerelite, compreignacite, α -uranophane, 及びboltwooditeの内部で生じている。これらの物質はすべてSiを多く含有する地下水中での使用済燃料の腐食で形成された変質相である⁸⁸⁾。 α -uranophaneとboltwooditeの層構造へのAn³⁺の取り込みは様々なウラニル相内の層間サイトへの取り込みと同じように生じる。

ホスト相の構造的な適合性が変質相の保持能力を決める重要なパラメータであるというよりは、燃料の腐食／変質過程における他の多くの特性が一層重要であると言える。例えば、もし変質が変質層と燃料マトリックスの間における仮像（元の結晶の形態でありながら別の鉱物になること）関係をも含むとすると、構造的に合う放射性核種はこの変質層へ有効に取り込まれるものと期待できよう。対照的に、粒界での溶解、ポーラスな内側層での移行、並びにそれほど固定化していない外側層での析出は、局所的なpH変化、相の溶解度、燃料表面積と溶液体積の比(SA/V比)などの特性によって支配され、それほど有効とは言えない保持過程であるかもしれない。これらの影響因子は、実験で観察できた使用済核燃料変質過程の特徴⁸⁵⁾が長期的な燃料変質過程で予想される特徴を本当に反映しているかどうかを判断するに当たって重要な要素となる。

²³⁷Npのような化学種が嫌気性と酸化性の条件でどのように保持されるかを対照する場合に、これらの放射性核種を取り込む過程の重要性が述べられている。Loida ら⁶⁶⁾は、嫌気性の塩溶液条件下で²³⁷Np(⁹⁰Sr, ⁹⁹Tc, ¹²⁵Sbと同様)がその燃料中インベントリーに比例して漏洩する(つまり、調和的に漏洩する)ことを観察した。対照的に、90°C、酸化性条件下では燃料から漏出した²³⁷Npの大部分が変質相中に保持されるとの報告もある⁸²⁾。

多くの場合、ウラン相における放射性核種の保持能力を決める実験結果は溶解度計算と対照してチェックしてきた。Quinones ら⁸⁹⁾は、5 mol/L-NaCl(pH 5.7-12)の条件で高燃焼度使用済核燃料が溶解した蒸発濃縮溶液中の^{241,243}Am, ^{242,244}Cm及び^{154,155}Euの濃度が、固体のAm(OH)₃、Cm(OH)₃との平衡から推定された値よりも一層低いことを見つけた。この結果はこれらの核種がU(VI)相に共沈されたことを示している。Loida ら⁶⁶⁾もAmと希土類元素について類似の計算を実施した。それぞれのインベントリー評価をもとにすると、嫌気性の塩溶液(酸化性条件は放射線分解によって維持され続ける)中での浸出の後に、pH<6では調和的な漏出が生じたが、pH9-10では保持の割合の増加が観察されている。pH9-10はU(VI)相に対して極小の溶解度をとるpH領域である⁴⁸⁾ので、そのような相への対象核種の取り込みが示唆される。また、溶解度計算によって、Am(OH)₃との平衡溶解度から推定できるAm濃度よりもその測定濃度が10⁵倍まで低くなるという結果を得た。この10⁵という倍率については、化学形が(REE; Am)(OH)₃である固体との平衡では無理でもU(VI)相との共沈を考慮した計算を用いれば説明できることを示している。

これらの実験は保持される放射性核種のホスト相を同定する助けになる一方で、このような実

験からだけでは、特にユッカマウンテンで普通といわれる限定された湿潤条件下における保持効率の見積に使える定量的な数量が必ずしも得られない。上記のような湿潤条件下では、保持性能は流れない溶液の蒸発によって高められるが、対流の影響によって逆に弱められるものと予想される。核種取り込みの効率を決定する場合に局所的な水や核種の移動状況が極めて重要であるということは、90°Cでのドリップ浸出試験と蒸気相試験を比較する場合において明らかである⁸²⁾。湿潤気相条件で形成された schoepite 相中の U と Np の比は 1:0.003 と 1:0.006 の間であり、使用済核燃料母相での比 1:0.0005 と比較すると明らかに大きく、これは ²³⁷Np のかなりの割合がこの相に取り込まれていることを示している。一方、ドリップ浸出試験ではウラニルシリケイト変質相について見積もられた U : Np 比は燃料内部での比 1 : 0.0005 に比べて決して大きくはないとの結果が得られており、このウラニルシリケイト相の ²³⁷Np 保持能力が低いことを意味している。また、ドリップ速度の変化も核種保持効率に影響するようである。すなわち、²³⁹Pu と ²³⁷Np の漏出割合は、高ドリップ速度 (0.75 ml/3.5 days) に対するよりも低ドリップ速度 (0.075 ml/3.5 days) に対する方が 10~10² 倍小さい。

以上の検討から、放射性核種、特にアクチニドと希土類元素が酸化性条件の下で燃料腐食生成物中に保持される確率が非常に高いことは明らかである。この保持過程は、流れのない水に完全に浸され条件や湿った蒸気に囲まれた条件の下で有効に働くが、燃料表面での水や核種の移動条件に大きく依存するようである。現在のところ、この過程もしくは燃料の腐食を防止する腐食生成物の性能を定量化する場合の科学的根拠を与える十分なデータはない。

7. まとめ

処分条件下での燃料腐食のメカニズムと速度論に関して、これまでの研究成果を調査し、まとめた。UO₂ の腐食に影響する UO₂ 自身の基本的な特性を、電気化学実験及び腐食実験をもとにした結論を含めて紹介した。U (IV) の溶解度と比較して U (VI) の溶解度が一層高いために、燃料腐食は酸化性条件の下でより進む。それゆえに、周りの環境から供給される酸化剤として O₂ 並びに放射線分解で生成される酸化剤として H₂O₂ とラジカル化学種を取りあげて、それらに関する還元のメカニズムと速度論について紹介した。

また、燃料腐食に関するパラメータの広範囲に及ぶ影響を議論した。それらは以下のようないパラメータを包含している。すなわち、燃料の事前酸化、pH、酸素濃度、炭酸塩濃度、温度、水の放射線分解などの影響、さらに腐食生成物の形成とそれらの腐食プロセスを妨げ、漏出した放射性核種を保持する性能についてである。

謝辞

本報をまとめるにあたり、ご助言をいただいた安全研究センター、廃棄物・廃止措置安全評価研究グループの山口徹治博士に感謝いたします。

参考文献

- 1) L.H. Johnson, D.W. Shoesmith, in: W. Lutze, R.C. Ewing (Eds.), Radioactive Waste Forms for the Future, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 635.
- 2) D.W. Shoesmith, *J. Nucl. Mater.* 282 (2000) 1.
- 3) R. Woodley, The characteristics of spent LWR fuel relevant to its storage in geologic repositories,

- Hanford Engineering Development Laboratory Report, HEDL-TME 83-28, 1983.
- 4) M.D. Houston, Properties of spent fuel, in: Proc. Conf. on High-Level Radioactive Solid Waste Forms, Denver, 1978, p. 567.
 - 5) J.W. Roddy, H.C. Clairborne, R.C. Ashline, P.J. Johnson, B.T. Rhyne, Physical and decay characteristics of commercial LWR spent fuel, Oak Ridge National Laboratory Report, ORNL/TM-9591/V.1, 1985.
 - 6) I.J. Hastings, Structures in irradiated UO₂ fuel from Canadian reactors, Atomic Energy of Canada Ltd. Report, AECL-MISC-249, 1982.
 - 7) L.J. Clegg, J.R. Coady, Radioactive decay properties of CANDU fuel, Vol. 1: The natural uranium fuel cycle, Atomic Energy of Canada Ltd. Report, AECL-4436/1, 1977.
 - 8) D.W. Shoesmith, S. Sunder, W.H. Hocking, in: J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.), *Electrochemistry of Novel Materials*, VCH, New York, 1994, p. 297.
 - 9) S. Sunder, Alpha, beta and gamma dose rates in water in contact with used CANDU UO₂ fuel, Atomic Energy of Canada Ltd. Report, AECL-11380, COG-95-340, 1995.
 - 10) D.T. Reed, R.A. Van Konynenburg, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 112 (1988) 393.
 - 11) W.J. Gray, L.E. Thomas, R.E. Einziger, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 294 (1993) 47.
 - 12) W.J. Gray, S.A. Steward, D.W. Shoesmith, J.C. Tait, in: Proceedings of the Fifth Annual International High-Level Radioactive Waste Management Conference (Waste Management '94), vol. 4, Las Vegas, Nevada, 22-26 May 1994, p. 2597.
 - 13) J.C. Tait, J.M. Luht, Dissolution rates of uranium from unirradiated UO₂ and uranium and radio-nuclides from used CANDU fuel using the single-pass flow-through apparatus, Ontario Hydro Report, 06819-REP-01200-0006-ROO, 1997.
 - 14) S. Sunder, D.W. Shoesmith, N.H. Miller, *J. Nucl. Mater.* 244 (1997) 66.
 - 15) D.W. Shoesmith, S. Sunder, M.G. Bailey, G.J. Wallace, *Corros. Sci.* 29 (1989) 1115.
 - 16) D.W. Shoesmith, S. Sunder, An electrochemistry-based model for the dissolution of UO₂, Atomic Energy of Canada Ltd. Report, AECL-10488, 1991.
 - 17) J. de Pablo, J. Gimenez, M.E. Torrero, I. Casas, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 353 (1995) 609.
 - 18) J. de Pablo, I. Casas, J. Gimenez, V. Marti, M.E. Torrero, *J. Nucl. Mater.* 232 (1996) 138.
 - 19) J.D. Rudnicki, R.E. Russo, D.W. Shoesmith, *J. Electro-anal. Chem.* 372 (1994) 63.
 - 20) Hj. Matzke, A. Turos, *Solid State Ionics* 49 (1991) 189.
 - 21) Hj. Matzke, *J. Nucl. Mater.* 238 (1996) 58.
 - 22) J.S. Betteridge, N.A.M. Scott, D.W. Shoesmith, L.E. Bahen, W.H. Hocking, P.G. Lucuta, Effects of hyperstoichiometry and fission products on the electrochemical reactivity of UO₂ nuclear fuel, Atomic Energy of Canada Ltd. Report, AECL-11647, COG-96-331-I, 1997.
 - 23) W.J. Gray, D.M. Strachan, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 212 (1991) 205.
 - 24) R.E. Einziger, L.E. Thomas, H.C. Buchanan, R.B. Stout, *J. Nucl. Mater.* 190 (1992) 53.
 - 25) S. Sunder, L.K. Strandlund, D.W. Shoesmith, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 2359.
 - 26) D.W. Shoesmith, F. King, A mixed-potential model for the prediction of the effects of alpha-radiolysis, precipitation and redox processes on the dissolution of used nuclear fuel, Ontario Hydro Report, 06819-REP-01200-MPM R00, 1998.

- 27) J.L.M. Luht, M.Sc. thesis, University of Manitoba, Winnipeg, 1998.
- 28) S. Sunder, D.W. Shoesmith, R.J. Lemire, M.G. Bailey, G.J. Wallace, *Corros. Sci.* 32 (1991) 373.
- 29) P.D.W. Bottomley, D.H. Wegen, M. Coquerelle, *J. Nucl. Mater.* 238 (1996) 23.
- 30) D.W. Shoesmith, S. Sunder, M.G. Bailey, N.H. Miller, *J. Nucl. Mater.* 227 (1996) 287.
- 31) S. Sunder, D.W. Shoesmith, H. Christensen, N.H. Miller, *J. Nucl. Mater.* 190 (1992) 78.
- 32) D.W. Shoesmith, S. Sunder, L.H. Johnson, M.G. Bailey, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 50 (1985) 309.
- 33) D.W. Shoesmith, W.H. Hocking, S. Sunder, J.S. Bette- ridge, N.H. Miller, *J. Alloys Compd.* 213&214 (1994) 551.
- 34) R.B. Stout, H.R. Leider, Waste form characteristics report, Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-10-108314 Version 1.2, 1997.
- 35) W.J. Gray, L.E. Thomas, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 333 (1994) 391.
- 36) B.D. Hanson, The burn up dependence of light water reactor spent fuel oxidation, Pacific Northwest National Laboratory Report, PNNL-11929, 1998.
- 37) E. Siegmann, Cladding Credit in TSPA-VA, Presented at the Waste Forms Degradation Expert Elicitation Meeting, San Francisco, 15-16 December 1997.
- 38) P. Taylor, D.D. Wood, A.M. Duclos, D.G. Owen, *J. Nucl. Mater.* 168 (1989) 70.
- 39) P. Taylor, D.D. Wood, D.G. Owen, W.G. Hutchings, A.M. Duclos, Microstructures and phase relationships of crystalline oxidation products formed on unused CANDU fuel exposed to aerated steam and aerated water near 200°C, Atomic Energy of Canada Ltd. Report, AECL-10476, COG-91-292, 1991.
- 40) P. Taylor, D.D. Wood, D.G. Owen, *J. Nucl. Mater.* 223 (1995) 316.
- 41) K.M. Wasylwich, W.H. Hocking, D.W. Shoesmith, P. Taylor, *Nucl. Technol.* 104 (1993) 309.
- 42) W.J. Gray, Spent fuel dissolution rates as a function of burn up and water chemistry, Pacific Northwest National Laboratory Report, PNNL-11895, UC-802, 1998.
- 43) S.A. Steward, E.T. Mones, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 465 (1994) 557.
- 44) I. Perez, I. Casas, M.E. Torrero, E. Cera, L. Duro, J. Bruno, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 465 (1997) 565.
- 45) M.J. Nicol, C.R.S. Needes, The mechanism of the anodic dissolution of uranium dioxide, National Institute for Metallurgy, Republic of South Africa, Report No. 7079, 1973.
- 46) M.E. Torrero, E. Baraj, J. de Pablo, J. Gimenez, I. Casas, *Int. J. Chem. Kinet.* 29 (1997) 261.
- 47) I. Casas, J. Gimenez, J. de Pablo, M.E. Torrero, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 294 (1993) 67.
- 48) I. Grenthe, J. Fuger, R.J.M. Konings, R.J. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen-Trung, H. Wanner, Chemical Thermodynamics of Uranium, in: H. Wanner, I. Forest (Eds.), Chemical Thermodynamics, vol. 1, North-Holland, Amsterdam, 1992.
- 49) G.F. Thomas, G. Till, *Nucl. Chem. Waste Manage.* 5 (1984) 141.
- 50) S.A. Steward, H.C. Weed, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 465 (1997) 409.
- 51) B. Grambow, A. Loida, P. Dressler, H. Geckes, J. Gago, I. Casas, J. de Pablo, J. Gimenez, M.E. Torrero, Long-term safety of radioactive waste disposal: chemical reaction of fabricated and high burn up spent UO₂ fuel with saline brines, *Wissenschaftliche Berichte FZKA 5702, Technik und Umwelt, Forschungszentrum Karlsruhe*, 1996.
- 52) D.E. Grandstaff, *Econ. Geol.* 71 (1976) 1493.

- 53) W.H. Hocking, J.S. Betteridge, D.W. Shoesmith, The cathodic reduction of oxygen on uranium oxide in dilute aqueous solution, Atomic Energy of Canada Ltd. Report, AECL-10402, 1991.
- 54) I. Grenthe, D. Fein, F. Salvatore, G. Riccio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 11 (1984) 2439.
- 55) D.W. Shoesmith, S. Sunder, M.G. Bailey, G.J. Wallace, F.W. Stanchell, *Appl. Surf. Sci.* 20 (1984) 39.
- 56) J.B. Hiskey, *Inst. Min. Metall. Trans. Sect. C* 88 (1979) C145.
- 57) J.B. Hiskey, *Inst. Min. Metall. Trans. Sect. C* 89 (1980) C145.
- 58) J. de Pablo, I. Casas, J. Gimenez, M. Molera, M.E. Torrero, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 465 (1997) 535.
- 59) G.I. Park, H.K. Lee, *J. Korean Nucl. Soc.* 28 (1996) 349.
- 60) M.-P. Lahalle, R. Guillamont, G.C. Allen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 2641.
- 61) A.Y. Plyasunov, I. Grenthe, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (1994) 3561.
- 62) R.L. Segall, R.St.C. Smart, P.S. Turner, in: J. Nowotny, L.-C. Dufour (Eds.), Surface and Near-surface Chemistry of Oxide Materials, Elsevier Science, Amsterdam, 1988, p. 527.
- 63) I.G. Gorichev, N.A. Kyprianov, *Russ. Chem. Rev.* 53 (1984) 1039.
- 64) A. Loida, B. Grambow, H. Geckelis, *J. Nucl. Mater.* 238 (1996) 11.
- 65) V. Gromov, *Radiat. Phys. Chem.* 18 (1981) 135.
- 66) A. Loida, B. Grambow, H. Geckelis, P. Dressler, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 353 (1995) 577.
- 67) P.A. Finn, J.K. Bates, J.C. Hoh, J.W. Emery, L.D. Hafenrichter, E.C. Buck, M. Gong, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 333 (1994) 399.
- 68) P.A. Finn, E.C. Buck, J.C. Hoh, J.K. Bates, in: International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, Versailles, France, 11-14 September 1995, p. 241.
- 69) P.A. Finn, J.C. Hoh, S.F. Wolf, M.T. Surchik, E.C. Buck, J.K. Bates, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 465 (1997) 527.
- 70) M.G. Bailey, L.H. Johnson, D.W. Shoesmith, *Corros. Sci.* 25 (1985) 233.
- 71) J.C. Wren, S. Sunder, D.W. Shoesmith, A finite element model to predict the concentration of radiolysis products in narrow gaps, Ontario Hydro Report, 1998.
- 72) S. Sunder, D.W. Shoesmith, M. Kolar, D.M. Leneveu, *J. Nucl. Mater.* 250 (1997) 118.
- 73) W.H. Hocking, J.S. Betteridge, D.W. Shoesmith, *J. Elec-troanal. Chem.* 379 (1994) 339.
- 74) H. Christensen, R. Forsyth, R. Lundquist, L.O. Werme, Radiation induced dissolution of UO₂, Studsvik Energiteknik Report NS-90/85, 1990.
- 75) C.R.S. Needes, M.J. Nicol, A study of some redox reactions at a UO₂ surface, National Institute for Metallurgy, Republic of South Africa, Report No. 7073, 1973.
- 76) J. Gimenez, E. Baraj, M.E. Torrero, I. Casas, J. de Pablo, *J. Nucl. Mater.* 238 (1996) 64.
- 77) P. Diaz-Arocas, J. Quinones, C. Maffiotte, J. Serrano, J. Garcia, J. Almazan, J. Esteban, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 353 (1995) 641.
- 78) P.-M. Heppner, D. Wegen, G. Marx, *Radiochim. Acta* 58&59 (1992) 21.
- 79) S.A. Steward, W.J. Gray, in: Proceedings of the Fifth International Conference on High-Level Radioactive Waste Management, American Nuclear Society, La Grange Park, IL, 1994, p. 2602.
- 80) W.J. Gray, L.E. Thomas, in: Proceedings of the Third International Conference on High-Level Radioactive Waste Management, American Nuclear Society, La Grange Park, IL, 1992, p. 1458.

- 81) S. Stroes-Gascoyne, L.H. Johnson, J.C. Tait, J.L. McConnell, R.J. Porth, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 465 (1997) 511.
- 82) E.C. Buck, R.J. Finch, P.A. Finn, J.K. Bates, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 506 (1998) 87.
- 83) E.C. Buck, D.J. Wronkiewicz, P.A. Finn, J.K. Bates, *J. Nucl. Mater.* 249 (1997) 70.
- 84) C.N. Wilson, W.J. Gray, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 176 (1990) 489.
- 85) D.J. Wronkiewicz, J.K. Bates, S.F. Wolf, E.C. Buck, *J. Nucl. Mater.* 238 (1996) 78.
- 86) P.C. Burns, R.J. Finch, F.C. Hawthorne, M.L. Miller, R.C. Ewing, *J. Nucl. Mater.* 249 (1997) 199.
- 87) P.C. Burns, R.C. Ewing, M.L. Miller, *J. Nucl. Mater.* 245 (1997) 1.
- 88) D.J. Wronkiewicz, J.K. Bates, T.J. Gerdin, E. Veleckis, B.S. Tani, *J. Nucl. Mater.* 190 (1992) 107.
- 89) J. Quinones, B. Grambow, A. Loida, H. Geckeis, *J. Nucl. Mater.* 238 (1996) 38.

Table I 燃焼度 33 MWd/kgU の LWR (ここでは PWR) 使用済核燃料での放射性核種インベントリー。

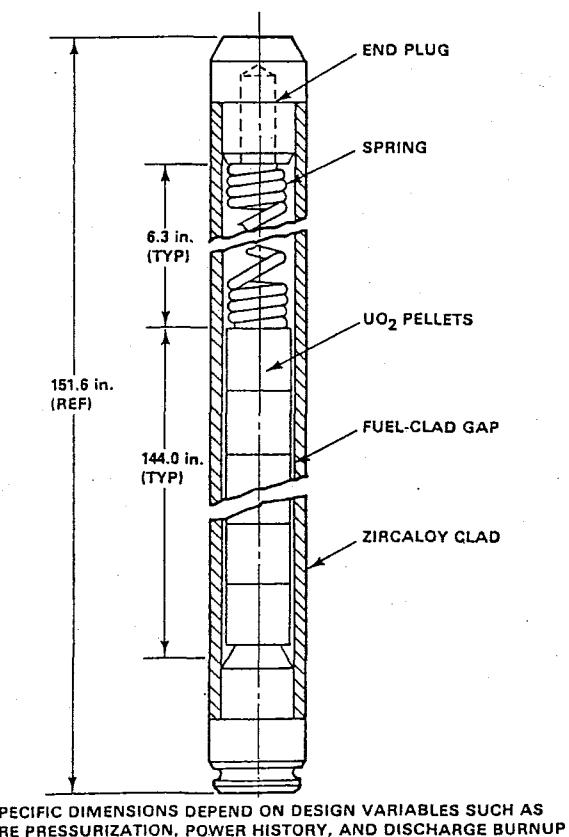
(出典 : J.W. Roddy, et al, ORNL/TM -9591/V.1, 1985.)

Time since discharge, years					
Major fission and activation products					
Nuclide	10	100	1000	10000	
H-3	464	3			
C-14	1.55	1.53	1.38	0.46	
Ni-59	5.15	5.15	5.11	4.72	
Ni-63	652	331	0.38		
Se-79	0.41	0.41	0.40	0.37	
Kr-85	4850	14.4			
Sr-90	57200	6710			
Zr-93	1.93	1.93	1.93	1.92	
Nb-94	1.28	1.28	1.24	0.91	
Tc-99	13	13	13	12.6	
Pd-107	0.11	0.11	0.11	0.11	
Sn-126	0.78	0.78	0.77	0.72	
I-129	0.032	0.032	0.032	0.032	
Cs-135	0.345	0.345	0.345	0.344	
Cs-137	82100	10300			
Sm-151	331	166	0.16		
Totals	150312	17551	24.9	22.2	Listed isotopes
	307000	33900	27.6	24.9	All isotopes
Actinides and their decay products					
Ra-226		2.66E-05	3.12E-03	0.134	
Th-230		0.001	0.017	0.168	
U-233		1.70E-04	3.22E-03	0.048	
U-234	1.2	1.6	2.03	1.99	
U-235	0.02	0.02	0.02	0.02	
U-236	0.26	0.26	0.27	0.35	
U-238	0.318	0.318	0.318	0.318	
Np-237	0.32	0.42	1.0	1.18	
Np-239	17.1	16.9	15.6	6.7	
Pu-238	2330	1150	1.08		
Pu-239	313	312	305	237	
Pu-240	527	526	478	184	
Pu-241	77600	1020			
Pu-242	1.76	1.76	1.72	1.69	
Am-241	1690	3750	893		
Am-242	7	4.6	0.1		
Am-242m	7	4.6	0.1		
Am-243	17.1	16.9	15.6	6.7	
Cm-242	5.7	3.8	0.1		
Cm-243	16.6	1.86			
Cm-244	1320	42.1			
Cm-245	0.39	0.39	0.36	0.17	
Cm-246	0.11	0.11	0.10	0.03	
Totals	83855	6854	1714	440	Actinides
	390855	40754	1742	465	Grand total

Table II 電極の作製に使われた使用済核燃料試料の特性。

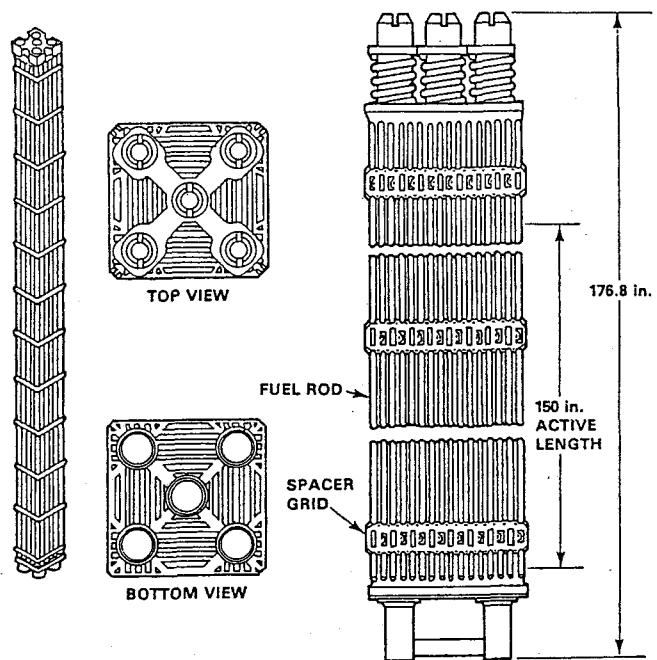
(出典 : D.W. Shoesmith, *J. Nucl. Mater.* 282 (2000) 1.)

Fuel	Reactor bundle	Burn up (GJ (kg U) ⁻¹)	Cooling time years	Dose rates (Gy h ⁻¹)		
				α	β	γ
	Darlington L23139C	425	1.0	33.1	7734	260.6
	Pickering PA07993W	880	15.0	15.0	125.3	401.3
	Bruce BF21271C	970	13.1	160.9	507.1	31.4



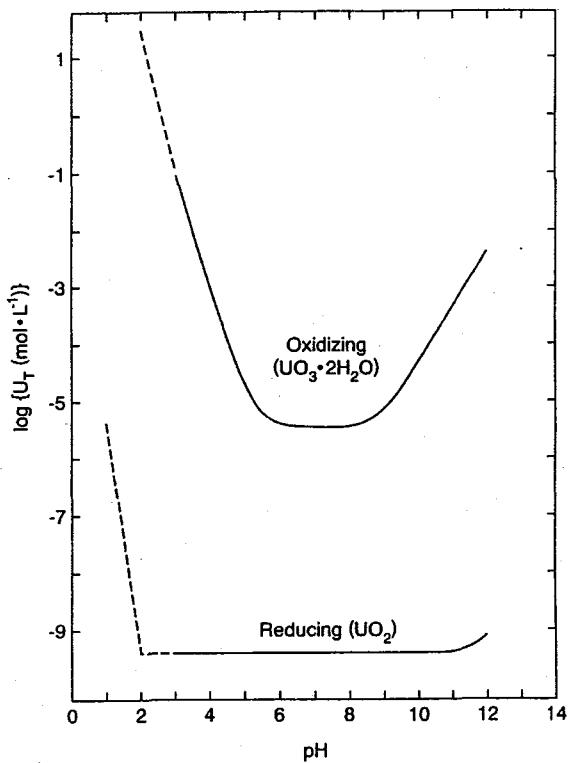
(出典 : R. Woodley, Hanford Engineering Development Laboratory Report, HEDL-TME 83-28, 1983.)

Fig.1. 軽水炉燃料棒（例はPWR燃料棒）の断面図。



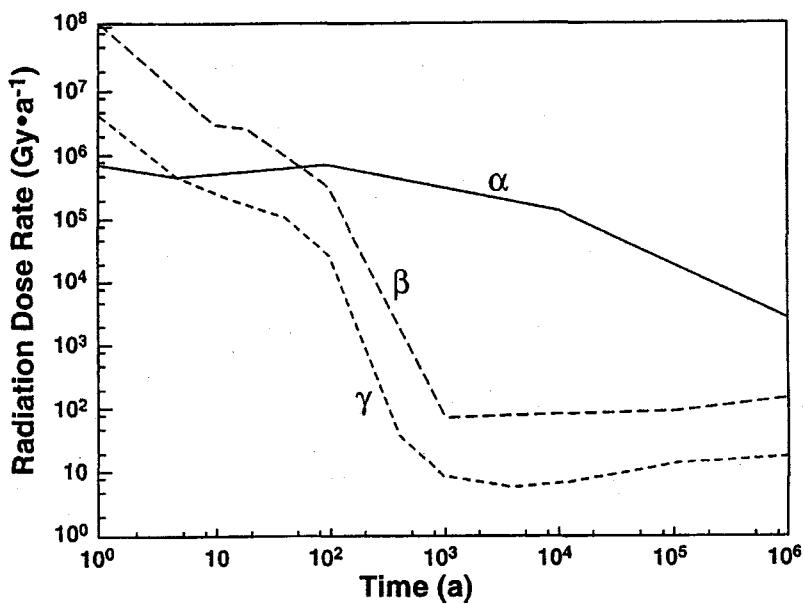
(出典 : R. Woodley, Hanford Engineering Development Laboratory Report, HEDL-TME 83-28, 1983.)

Fig.2. 軽水炉燃料（例はPWR燃料）集合体の概要図。



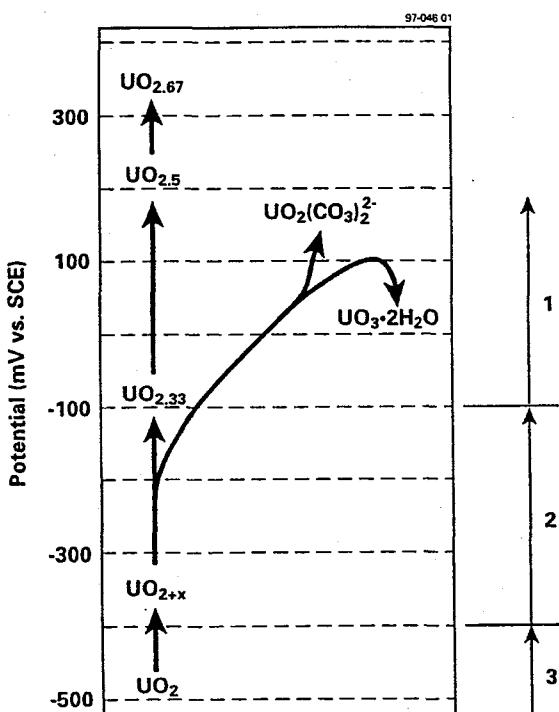
(出典 : D.W. Shoesmith, et al., in: J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.), Electrochemistry of Novel Materials, VCH, New York, 1994, p. 297.)

Fig.3. 25°Cにおける二酸化ウランと schoepite ($\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の溶解度の pH 依存性。



(出典：S. Sunder, Atomic Energy of Canada Ltd. Report, AECL-11380, COG-95-340, 1995.)

Fig.4. 燃焼度 721 GJ/KgU の CANDU 使用済燃料について計算した α 、 β 、 γ 線量率の時間変化。



(出典：S. Sunder, et al., *J. Nucl. Mater.* 244 (1997) 66.)

Fig.5. 室温の中性水溶液中で測定された腐食電位との関係で表した UO_2 の表面化学。

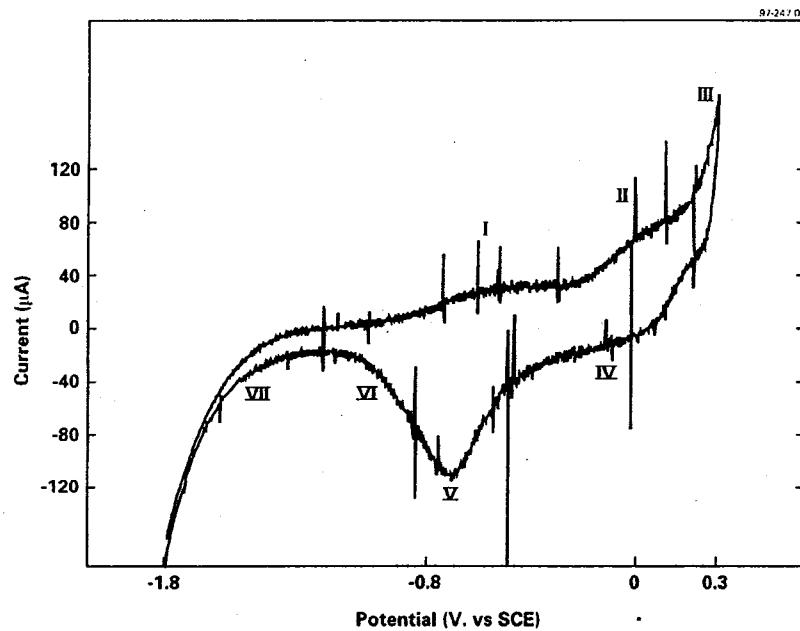
(出典 : D.W. Shoesmith, *J. Nucl. Mater.* 282 (2000) 1.)

Fig.6. 0.1 mol/l の NaClO_4 溶液中 ($\text{pH}=9.5$) に置かれた、電位走査速度 : 10 mV/s、回転速度 : 16.7Hz の UO_2 ディスク電極で測定された周期ボルタントリーの結果 (照射による補償済み)。ローマ数字は酸化または還元に伴う様々な段階 (本文中で記述される) を示す。

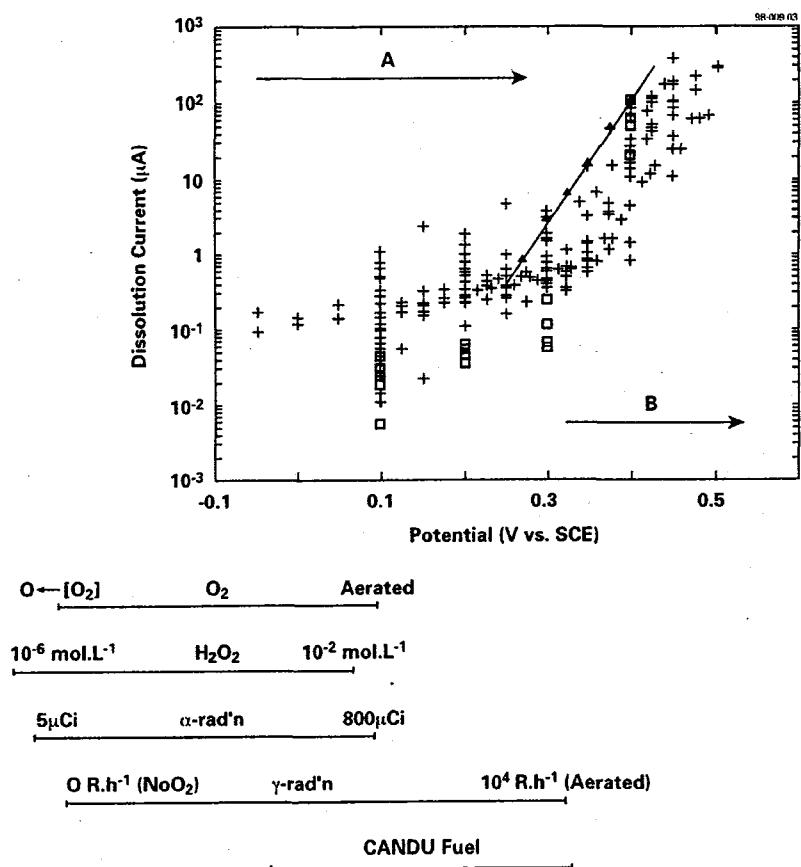
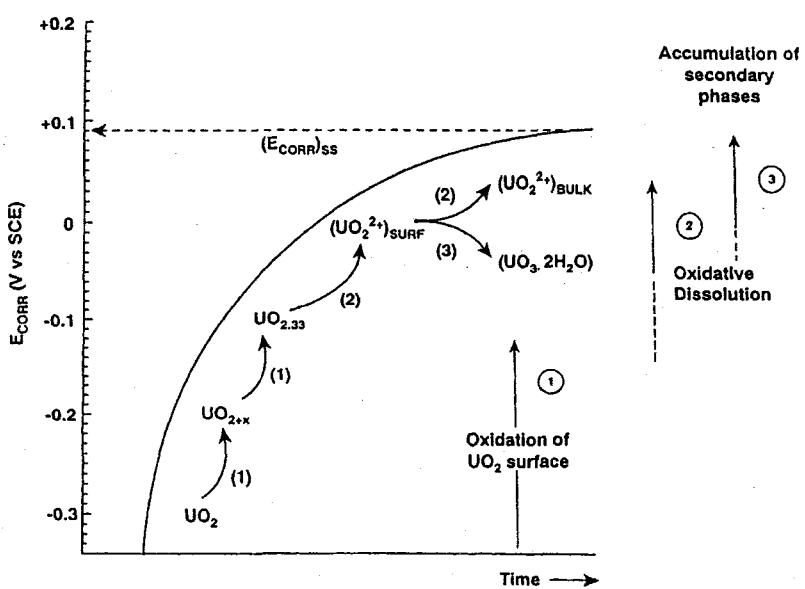
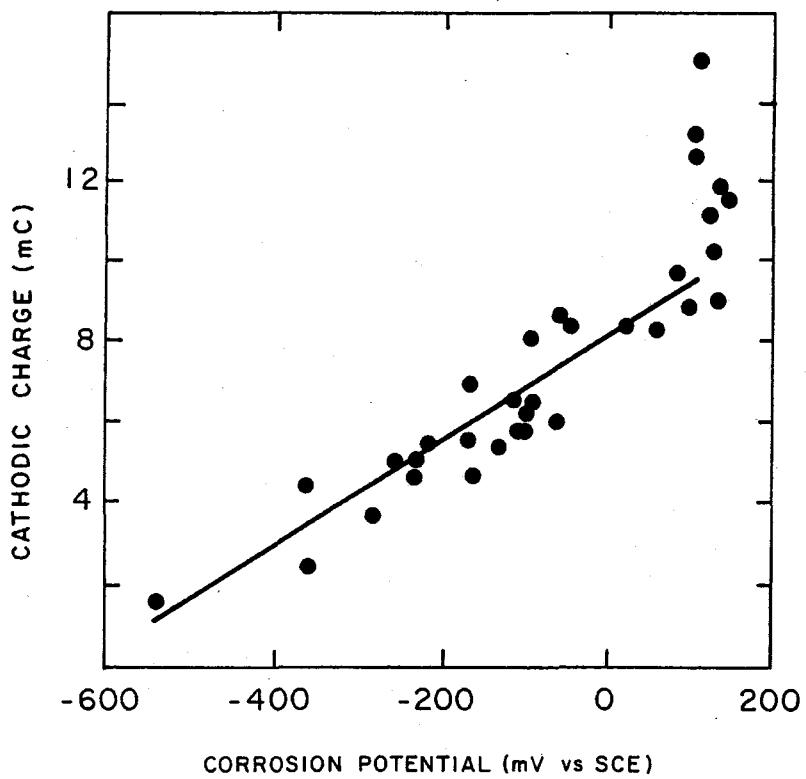
(出典: D.W. Shoesmith, *J. Nucl. Mater.* 282 (2000) 1.)

Fig.7. 0.1 mol/l の NaClO₄ 溶液中 (pH=9.5) に置かれた、16.7Hz で回転する UO₂ ディスク試料で測定された加電圧と電気化学的に求めた UO₂ の溶解電流の間の関係を示す。A 領域では溶解電流が定常とは言えない値であるが、B 領域においてはそれが定常状態の値となる。A 領域で、溶解電流が定常の状態でないことを示すために、100mV と 200mV の加電圧でそれぞれ異なる時間での測定点を縦の列として表す。大きな電流値は短い時間での実験 (30 分) に対応し、小さな電流値 (□) は長時間の実験 (26 時間) に対応する。また、大気解放酸素 (O₂) 溶液、過酸化水素 (H₂O₂) 溶液、γ/α 線照射条件、使用済核燃料電極条件で測定された E_{corr} 値の範囲が図の下に横線で示される。



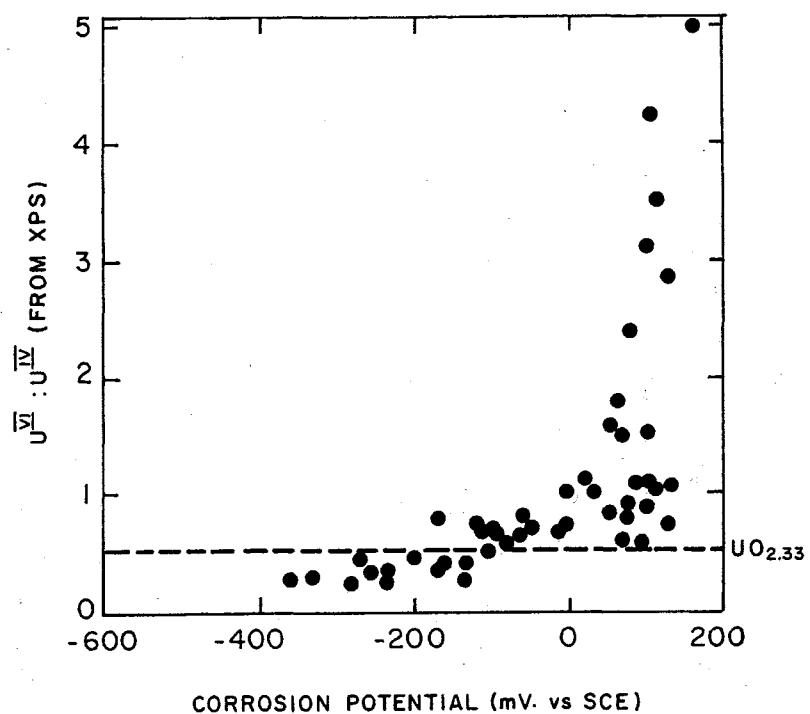
(出典 : D.W. Shoesmith, S. Sunder, M.G. Bailey, N.H. Miller, *J. Nucl. Mater.* 227 (1996) 287.)

Fig.8. UO_2 燃料表面において、腐食電位 (E_{corr}) が時間とともに変化しながら定常状態の値 ($E_{\text{corr}})_{\text{SS}}$ に近づいていく過程で観察される酸化の進む様子を示す模式図。



(出典 : S. Sunder, D.W. Shoesmith, H. Christensen, N.H. Miller, *J. Nucl. Mater.* 190 (1992) 78.)

Fig.9. 濃度 0.1mol/l の NaClO_4 溶液中 ($\text{pH}=9.5$) での自然腐食条件で、しかも各時間で異なる γ 線吸収線量率になるような照射条件の下で求めた腐食電位 (E_{corr}) と陰極ストリッピングボルタメトリーで測定した陰極電荷との関係。



(出典：S. Sunder, D.W. Shoesmith, H. Christensen, N.H. Miller, *J. Nucl. Mater.* 190 (1992) 78.)

Fig.10. 時間で異なるγ線吸収線量率になるような照射条件の下、濃度 0.1mol/l の NaClO₄ 溶液中 (pH=9.5) で腐食させた UO₂ 試料表面における UVI : UIV 比と腐食電位 (ECORR) の関係。

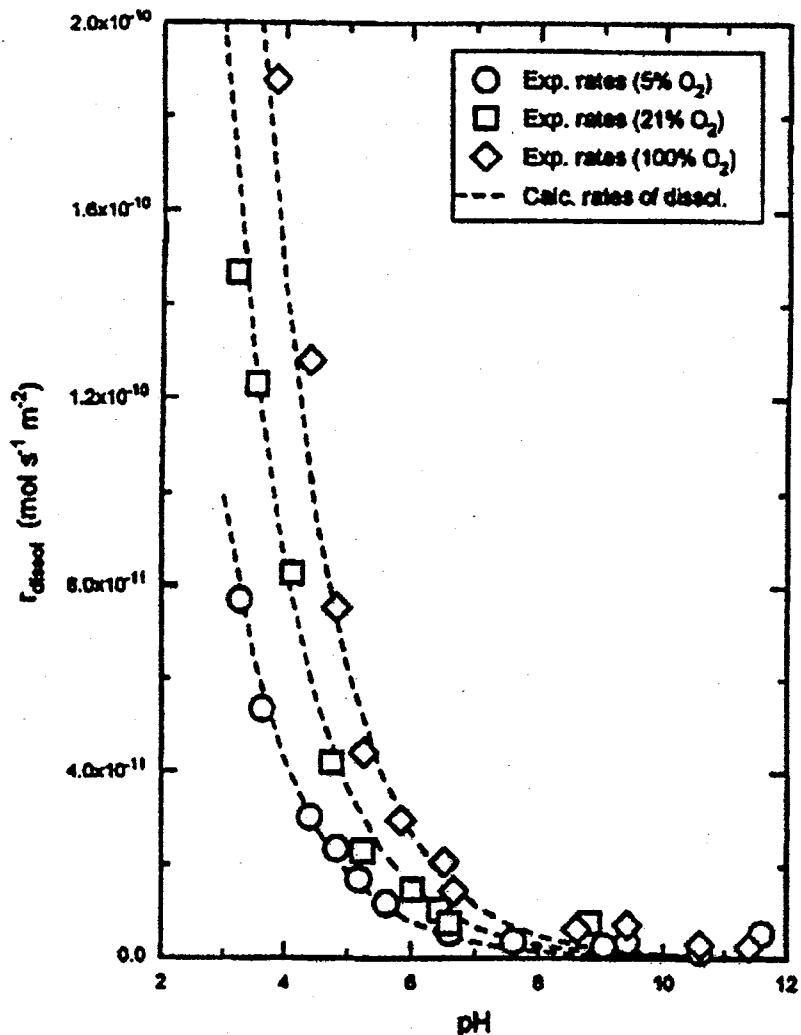
(出典 : M.E. Torrero, et al., *Int. J. Chem. Kinet.* 29 (1997) 261.)

Fig.11. 0.01mol/l の NaClO₄ 溶液を用いた Single-Pass Flow-Through 浸出試験法で得られた UO₂ 腐食速度を pH 及び酸素濃度の関係で示したグラフ [(○) : 5% O₂ のガスページ ; (□) : 21% O₂ のガスページ ; (◇) : 100% O₂ のガスページ]。

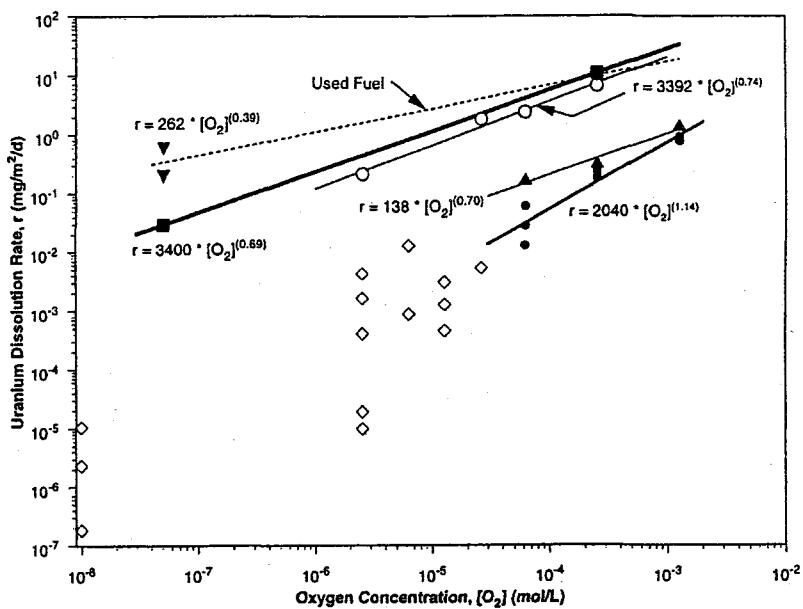
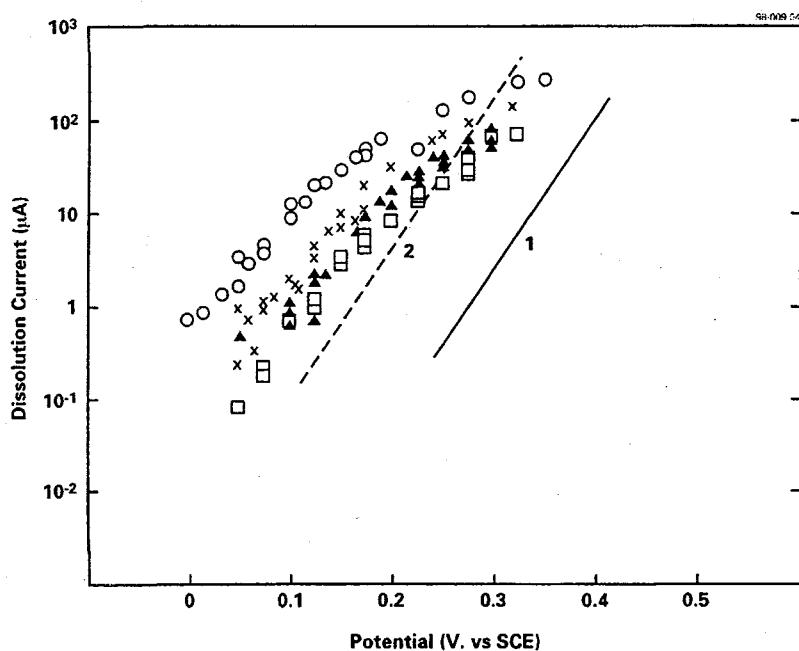
(出典: D.W. Shoesmith, *J. Nucl. Mater.* 282 (2000) 1.)

Fig.12. 異なる環境、異なる方法で測定したデータをもとに、酸素濃度との関係で示した UO_2 と使用済核燃料の溶解（腐食）速度。 $\bullet \diamond$: 0.1 mol/l-NaClO_4 溶液中 ($\text{pH}=9.5$) での電気化学実験で求めた溶解速度¹⁶⁾ ; $\blacksquare \blacktriangledown$: 0.01 mol/l-NaCl 中 ($\text{pH} \sim 9$) で測定された UO_2 と使用済核燃料の溶解速度¹³⁾ ; \blacktriangle : MgCl_2 塩水 (brine) 中 ($\text{pH}=4.5$) で測定された UO_2 の溶解速度⁴⁷⁾ ; \circ : $0.02\text{ mol/l-NaHCO}_3$ 中 ($\text{pH} \sim 9$) で測定された UO_2 の溶解速度⁵⁰⁾。図中の式はデータの最適フィッティングの結果を示す。



(出典 : D.W. Shoesmith, *J. Nucl. Mater.* 282 (2000) 1.)

Fig.13. 0.1mol/l NaClO₄溶液 (pH=9.5) を、次の炭酸塩濃度 : (□) 0.005 mol/l ; (▲) 0.01 mol/l ; (×) 0.05 mol/l ; (○) 0.1mol/l にそれぞれ調整して行った電気化学実験の結果。グラフは、回転 UO₂ディスク電極 ($\omega = 16.7\text{Hz}$) 上で計測された加電圧と溶解電流との関係を示す。直線1はFig.7に表した直線を示し、直線2はそれより2桁大きい電流で直線1と同じ傾きの直線である²⁶⁾。

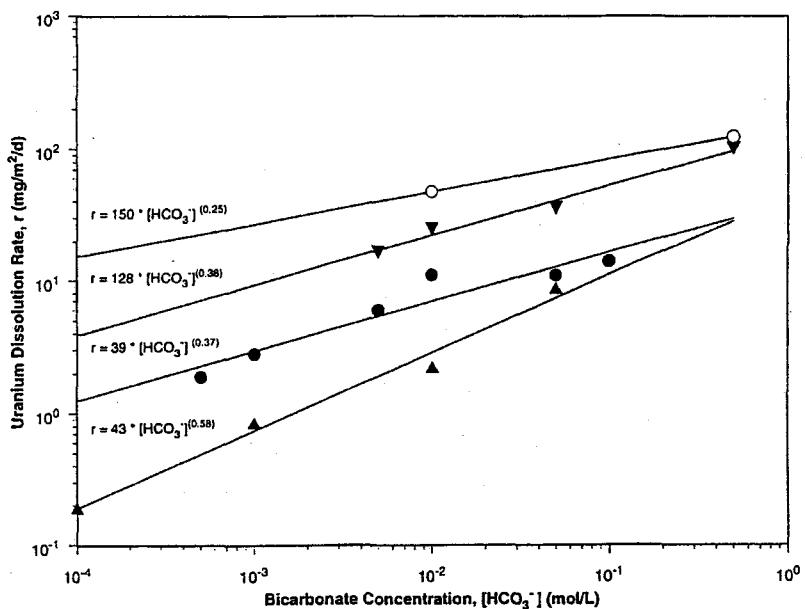
(出典 : D.W. Shoesmith, *J. Nucl. Mater.* 282 (2000) 1.)

Fig.14. 25°C、大気解放溶液中での UO_2 の溶解（腐食）速度と HCO_3^- 濃度との関係：(●) 0.1mol/l の NaCl を含む大気解放 HCO_3^- 溶液中 ($\text{pH} \sim 9$) での測定結果¹³⁾；(▲) 参考文献 58；(○) 0.1mol/l NaClO_4 溶液中 ($\text{pH}=9.5$) での電気化学実験による測定で予備的に求めた溶解速度¹⁵⁾；(▼) 前者と同条件 (0.1mol/l NaClO_4 溶液中 ($\text{pH}=9.5$) での電気化学実験による測定) で求めた溶解速度。

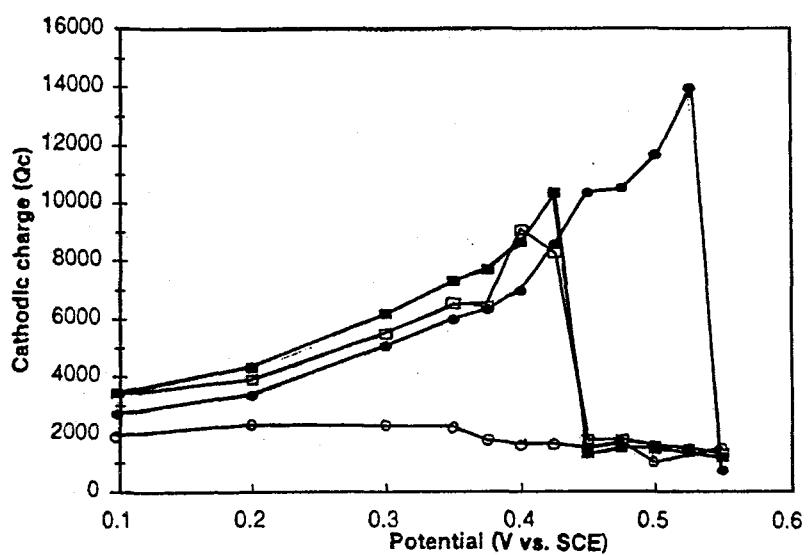
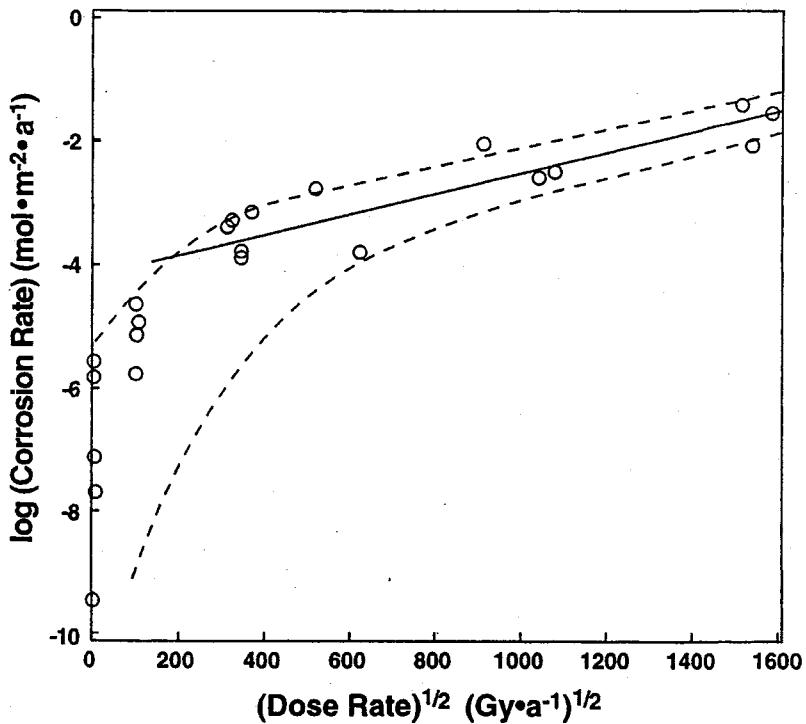
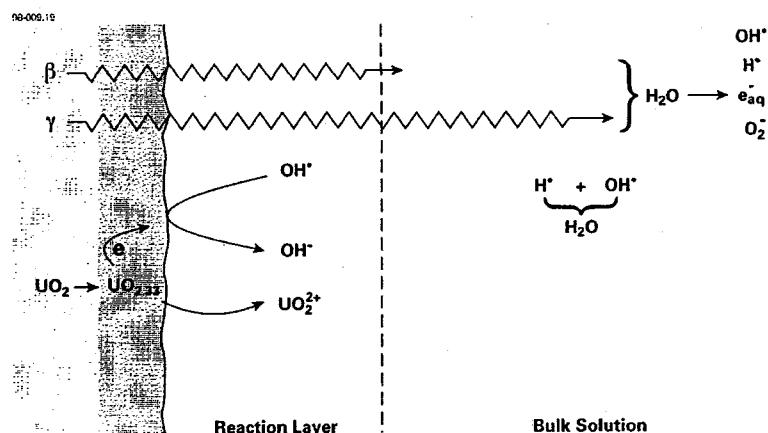
(出典 : D.W. Shoesmith, *J. Nucl. Mater.* 282 (2000) 1.)

Fig.15. 異なる中性電解液中、様々な加電圧条件下、90 分間で UO_2 電極上に成長した腐食生成物膜厚さ（クーロン表示）を電気化学的手法で測定した結果：(■) 0.1 mol/l-NaClO₄；(□) 0.97 mol/l-NaCl；(●) Ca^{2+} と Si^{4+} を含む SCSSS 模擬地下水（本文参照）；(○) SCSSS + 0.01 mol/l-HCO₃⁻。



(出典 : D.W. Shoesmith, S. Sunder, AECL-10488, 1991.)

Fig.16. Ar パージされた 0.1mol/l-NaClO_4 溶液中 ($\text{pH}=9.5$)、 γ 線照射条件で測定された UO_2 の腐食速度と γ 線量率の平方根の関係。破線にはフィッティングの意味ではなく、実験データを単にまとめてしているだけである。



(出典 : D.W. Shoesmith, J. Nucl. Mater. 282 (2000) 1.)

Fig.17. γ 、 β 線照射の短期及び長期的な影響を表す模式図。反応層内で生成したラジカル酸化剤のみが UO_2 と反応するので、 γ 線場よりも β 線場の方が一層影響されやすい。

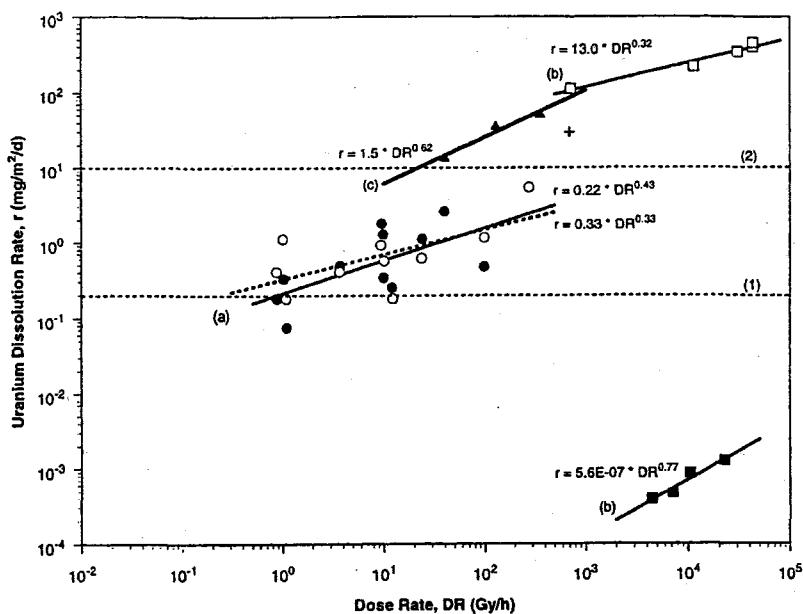
(出典: D.W. Shoesmith, *J. Nucl. Mater.* 282 (2000) 1.)

Fig.18. 大気解放または酸素を溶解させた溶液中、 γ 線照射条件下で測定された未照射 UO_2 の溶解（腐食）速度と γ 線量率の関係：(a) 大気解放の 0.1mol/l-NaClO_4 溶液中 ($\text{pH}=9.5$) で電気化学的に測定した溶解速度¹⁶⁾；(b) 酸性硫酸塩溶液 ($\text{pH} \sim 1$) 及びアルカリ炭酸塩溶液中 ($\text{pH} \sim 10$) で測定された溶解速度⁶⁵⁾；(c) $0.1\text{mol/l NaCl} + 0.01\text{ mol/l}$ の NaHCO_3 中 ($\text{pH} \sim 8.5$) で測定された溶解速度⁶⁴⁾；(+) 酸素を溶解させた溶液 ($\text{pH} \sim 8.2$) で測定された結果⁷⁴⁾。水平破線(1)は未照射条件の大気解放溶液に対する予測溶解速度を示し、水平破線(2)は大気解放重炭酸塩溶液中、SPFT 実験で測定した溶解速度を示す。図中の式はデータの最適フィッティング結果を表す。

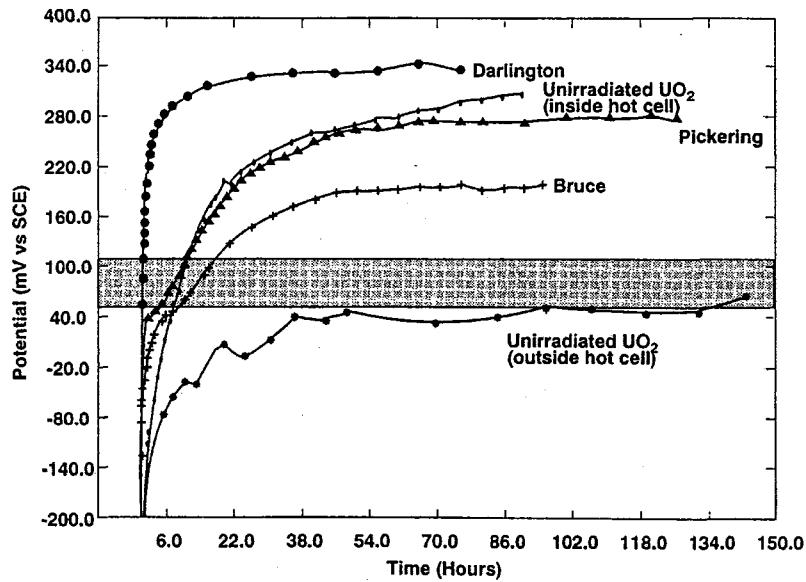
(出典 : D.W. Shoesmith, *J. Nucl. Mater.* 282 (2000) 1.)

Fig.19. 大気解放 0.1mol/l NaClO₄ 溶液 (pH~9) に浸漬した 3 種類の使用済核燃料電極の腐食電位 (E_{corr}) と浸漬時間との関係。Table II にこれら 3 種類の燃料特性を示す。図にはホットセル内で測定された未照射 UO₂ 電極の E_{corr} も示される。影の領域はいかなる照射もない条件において通常観察される未照射 UO₂ の (E_{corr})_{SS} の範囲を示す。

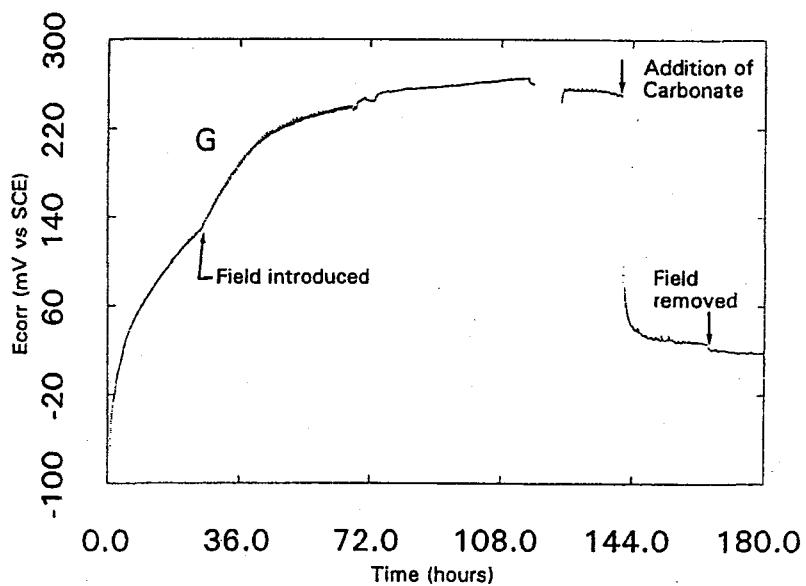
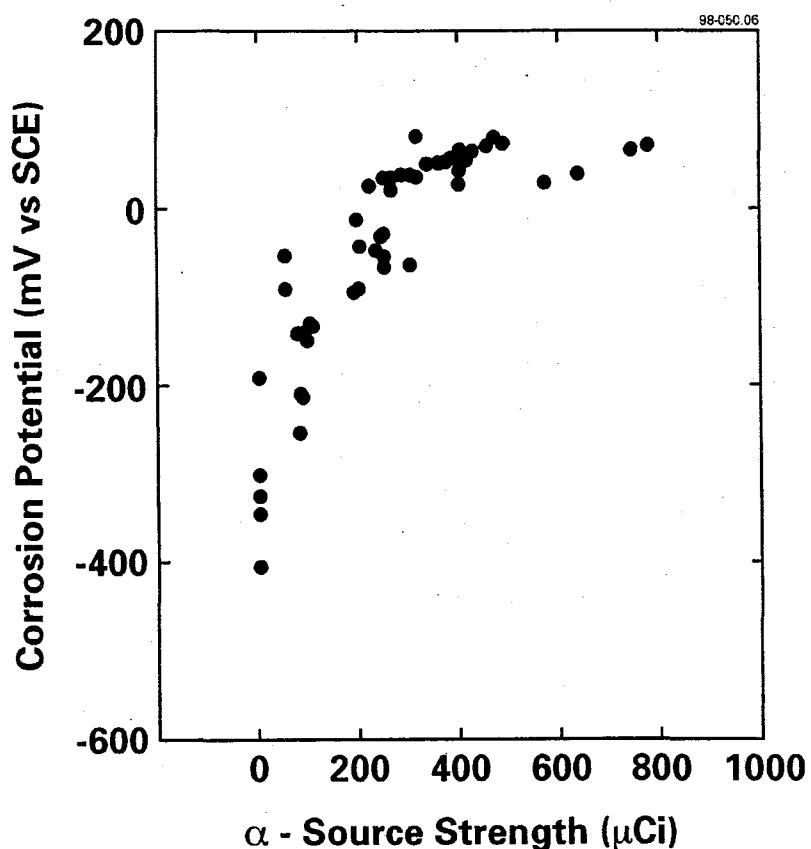
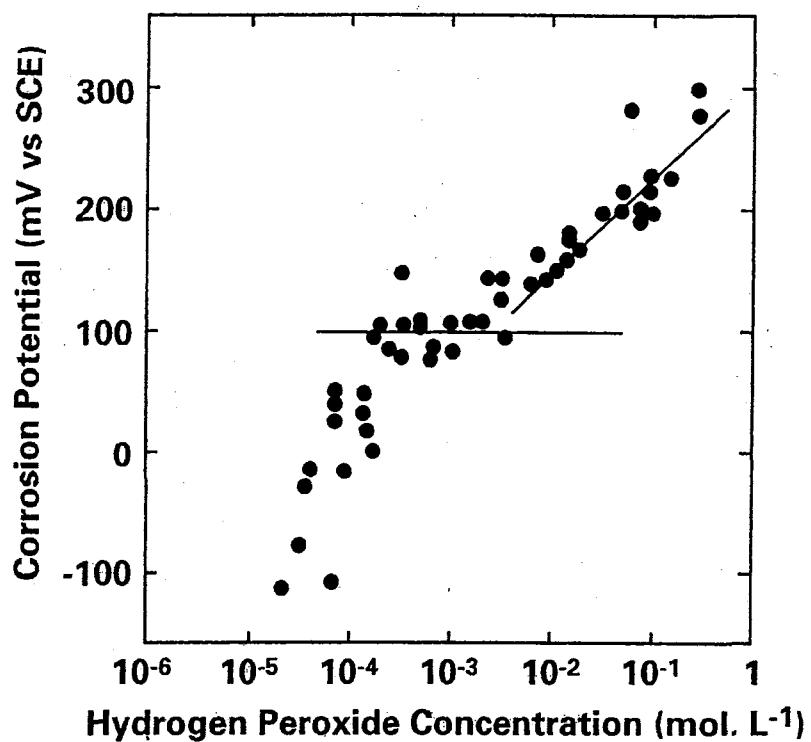
(出典 : D.W. Shoesmith, S. Sunder, M.G. Bailey, N.H. Miller, *J. Nucl. Mater.* 227 (1996) 287.)

Fig.20. 0.1mol/l-NaClO₄ 溶液 (pH=9.5) に浸漬した使用済核燃料電極 (燃焼度 780 GJ/kgU ; 冷却時間 16.8 年) で計測された腐食電位 (E_{corr}) と浸漬時間の関係。この図には、追加したγ 照射源 (5.6 Gy/h≡560 R/h) の導入と除去及び炭酸ナトリウムを 0.1 mol/l の濃度にまで加えたことによる応答も示す。



(出典 : S. Sunder, D.W. Shoesmith, N.H. Miller, *J. Nucl. Mater.* 244 (1997) 66.)

Fig.21. 0.1mol/l-NaClO₄溶液中 (pH=9.5) で様々な α 線源強度に対して測定された腐食電位を示す。 α 線源強度の増加に伴い腐食電位が定常の値 (E_{CORR}) SS に近づいていくことがわかる。



(出典 : D.W. Shoesmith, S. Sunder, AECL-10488, 1991.)

Fig.22. 0.1mol/l-NaClO₄ 溶液中 (pH=9.5) で測定された腐食電位の定常値 (E_{CORR})_{ss} をこの溶液に含まれる H₂O₂ の濃度との関係で示す。

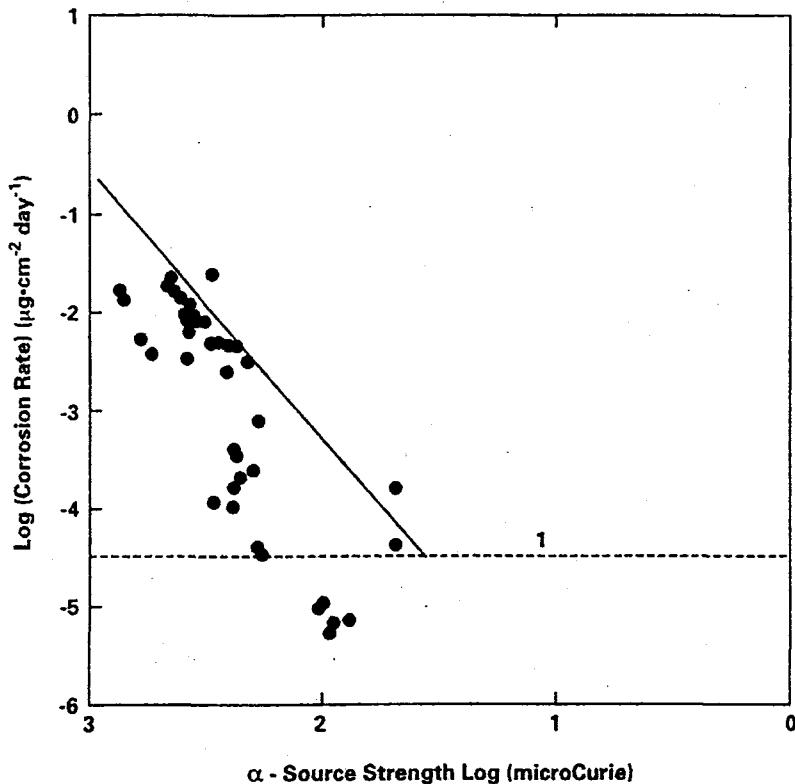
(出典: D.W. Shoesmith, *J. Nucl. Mater.* 282 (2000) 1.)

Fig.23. α 線源によって放射線分解を受ける 0.1mol/l NaClO_4 溶液中 ($\text{pH}=9.5$) での UO_2 の腐食速度と α 線源強度との関係。実線は低線量率での 2 つの点を除いたすべてのデータを取り込むように任意に引いたものである。 $3 \times 10^{-5} \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{d}$ で引かれた水平線は信頼性が高いとは考えられないデータの下限値に対応する^{14,72)}。

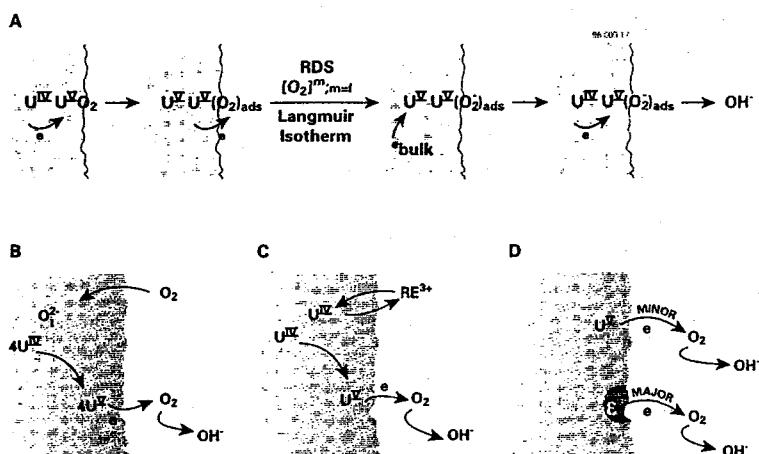
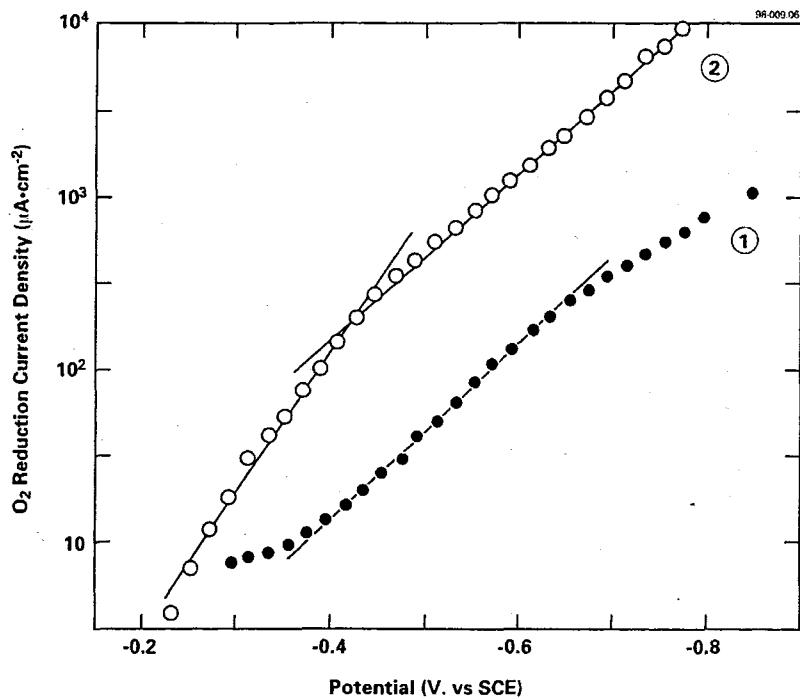
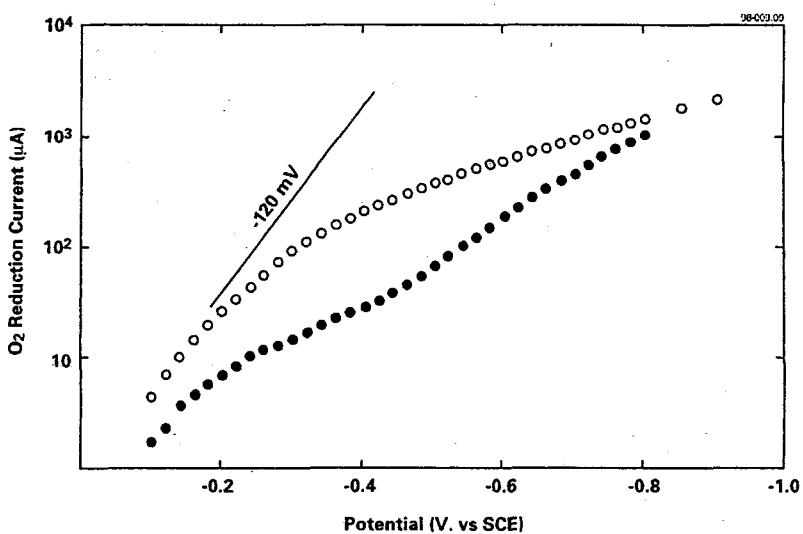
(出典: D.W. Shoesmith, *J. Nucl. Mater.* 282 (2000) 1.)

Fig.24. UO_2 表面での O_2 還元に影響を及ぼす様々な要因を模式的に表した図。(A) ドナー アクセプターサイトでの還元メカニズム、(B) ドナー アクセプターサイトの密度 (単位体積当たりの数) に対する腐食の影響、(C) ドナー アクセプターサイトの密度に対する添加希土類の影響、(D) 貴金属粒子の触媒効果 (ϵ 相)。



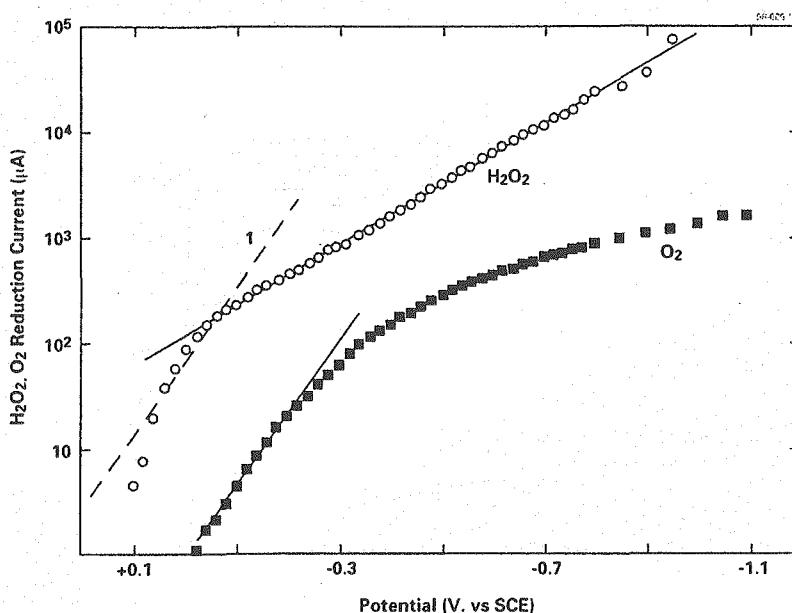
(出典 : W.H. Hocking, J.S. Betteridge, D.W. Shoesmith, AECL-10402, 1991.)

Fig.25. 大気解放の $0.1\text{mol/l}\text{-NaClO}_4$ 溶液中 ($\text{pH}=9.5$) での加電位と UO_2 回転ディスク電極で計測される O_2 還元電流（輸送及び照射補償済）の関係。①電極を Ar パージした溶液中で電気化学的に還元した後、負の最大電位から正の電位までの測定で得たデータ、②大気解放溶液中の約 4 日間の腐食で (E_{CORR})_{SS} に達した後、正の電位から負の最大電位までの測定で得たデータ⁵³⁾。



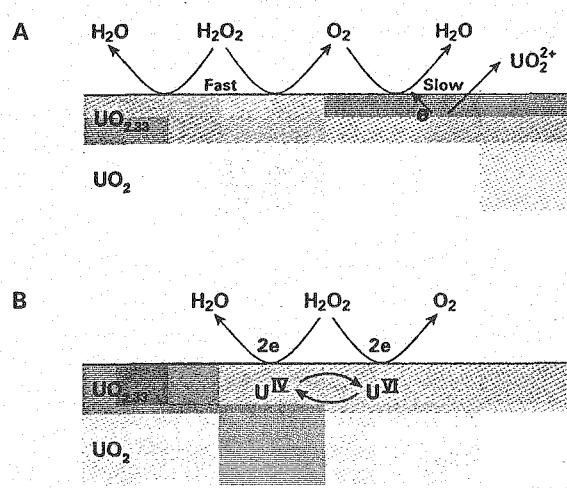
(出典 : D.W. Shoesmith, F. King, Ontario Hydro Report, 06819- REP-01200-MPM R00, 1998.)

Fig.26. 大気解放 $0.1\text{mol/l}\text{-NaClO}_4$ 溶液中 ($\text{pH}=9.5$) での加電圧と SIMFUEL 回転ディスク電極で計測される O_2 還元電流（輸送及び照射補償済）の関係；(○) : -2V での陰極還元後のデータ；(●) : 大気解放溶液中で腐食電位 (E_{CORR}) 134mV まで達した後でのデータ。



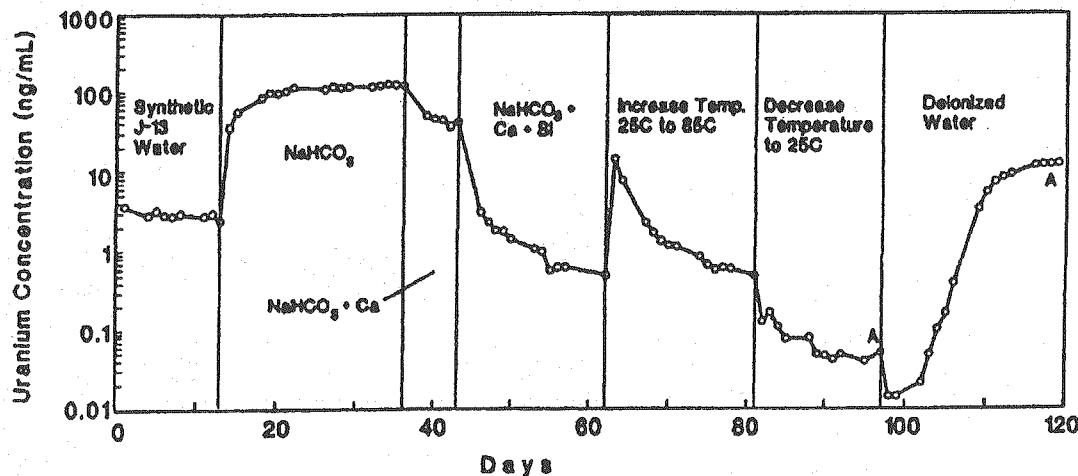
(出典 : D.W. Shoesmith, F. King, Ontario Hydro Report, 06819- REP-01200-MPM R00, 1998.)

Fig.27. 0.1mol/l の NaClO₄ 溶液中 (pH=9.5) での SIMFUEL 回転ディスク電極で計測される O₂還元電流(輸送及び照射補償済); (○) : [H₂O₂] = 5x10⁻⁴ mol/l; (■) : [O₂] = 2.7x10⁻⁴ mol/l。図には、H₂O₂溶液中でのデータが O₂含有溶液中と同じ Tafel 関係がないことが分かるように、O₂含有溶液中での低電位データで得られた直線と同じ傾きを持つ直線 1 が示されている。



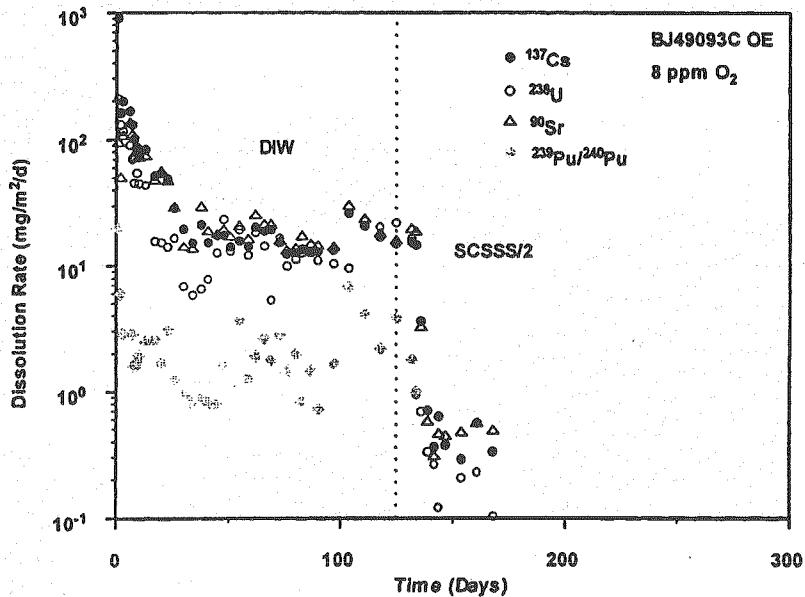
(出典 : D.W. Shoesmith, J. Nucl. Mater. 282 (2000) 1.)

Fig.28. UO_{2+x} 表面での H₂O₂ の挙動を表した模式図: (A) H₂O₂ の分解と分解生成物 O₂ との反応で生じる燃料腐食の相対的な速度を示す; (B) UO₂ 表面に存在する混合酸化状態によって生じる H₂O₂ 分解の触媒作用を表す。



(出典 : C.N. Wilson, W.J. Gray, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 176 (1990) 489.)

Fig.29. 未照射 UO_2 ペレット試料片を用いた SPFT (single-pass flow-through) 試験で測定されたウラン濃度の時間変化。36 日目で $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ HCO_3^- 溶液に 15 mg/l の Ca^{2+} を添加し、さらに 30 mg/l の SiO_4^{4-} を 43 日目に続けて添加することで生じる効果が現れている⁸⁴⁾。



(出典 : J.C. Tait, J.M. Luht, Ontario Hydro Report, 06819-REP-01200-0006-ROO, 1997.)

Fig.30. 脱イオン蒸留水 (DIW) 及び Ca^{2+} (0.185 mol/l) と SiO_4^{4-} (0.00027 mol/l) を含む模擬地下水 (SCSSS) 中において、 25°C の温度で測定された使用済 CANDU 燃料の溶解 (腐食) 速度と数核種の漏洩速度の時間変化。

国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
固体積	立方メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
密度(質量密度)	メートル毎立方メートル	m ⁻¹
質量体積(比体積)	キログラム每立法メートル	kg/m ³
電流密度	アンペア每平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア每メートル	A/m
(物質量の)濃度	モル每立方メートル	mol/m ³
輝度	カンデラ每平方メートル	cd/m ²
屈折率(数の)	1	1

表3. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	他のSI単位による表し方
平面角	ラジアン ^(a)	rad	$m \cdot m^{-1} = 1^{(b)}$
立体角	ステラジアン ^(a)	sr ^(c)	$m^2 \cdot m^{-2} = 1^{(b)}$
周波数	ヘルツ	Hz	s^{-1}
压力	ニュートン	N	$m \cdot kg \cdot s^{-2}$
応力	パスカル	Pa	N/m^2
エネルギー, 仕事, 熱量	ジユール	J	$N \cdot m$
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電荷, 電気量	クーロン	C	W/A
電位差(電圧), 起電力	ボルト	V	C/V
静電容量	ファラード	F	$m^2 \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	$m^2 \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$
磁束密度	テスラ	T	$V \cdot s$
インダクタンス	ヘンリ	H	Wb/m^2
セルシウス温度	セルシウス度 ^(d)	°C	Wb/A
光束度	ルーメン	lm	K
(放射性核種)放射能吸収線量, 質量エネルギー一分与, カーマ線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	ベクリル	Gy	J/kg
人線量当量, 組織線量当量	シーベルト	Sv	$m^2 \cdot s^{-2}$

(a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なった性質をもつた量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作るときのいくつかの用例は表4に示されている。

(b) 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号“1”は明示されない。

(c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。

(d) この単位は、例としてミリセルシウス度m°CのようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘度	パスカル秒	Pa·s	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-1}$
力のモーメント	ニュートンメートル	N·m	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	$kg \cdot s^{-2}$
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} = s^{-1}$
角加速度	ラジアン毎平方秒	rad/s ²	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-2} = s^{-2}$
熱流密度, 放射照度	ワット每平方メートル	W/m ²	$kg \cdot s^{-3}$
熱容量, エントロピー	ジュール每ケルビン	J/K	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
質量熱容量(比熱容量)	ジュール每キログラム	J/(kg·K)	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
質量エントロピー	毎ケルビン		
質量エネルギー(比エネルギー)	ジュール每キログラム	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
熱伝導率	ワット每メートル毎ケルビン	W/(m·K)	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot K^{-1}$
体積エネルギー	ジュール每立方メートル	J/m ³	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
電界の強さ	ボルト每メートル	V/m	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
体積電荷	クーロン每立方メートル	C/m ³	$m^{-3} \cdot s \cdot A$
電気変位	クーロン每平方メートル	C/m ²	$m^{-2} \cdot s \cdot A$
誘電率	ファラード每メートル	F/m	$m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
透磁率	ヘンリー每メートル	H/m	$m \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
モルエネルギー	ジュール每モル	J/mol	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$
モルエントロピー	ジュール每モル每ケルモル熱容	J/(mol·K)	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン每キログラム	C/kg	$kg^{-1} \cdot s \cdot A$
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	$m^2 \cdot s^{-3}$
放射強度	ワット每ステラジアン	W/sr	$m^3 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
放射輝度	ワット每平方メートル每ステラジアン	W/(m ² ·sr)	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = kg \cdot s^{-3}$

表5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10^{24}	ヨクダ	Y	10^{-1}	デシ	d
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	c
10^{18}	エクサ	E	10^{-3}	ミリ	m
10^{15}	ペクタ	P	10^{-6}	マイクロ	μ
10^{12}	テラ	T	10^{-9}	ナノ	n
10^9	ギガ	G	10^{-12}	ピコ	p
10^6	メガ	M	10^{-15}	フェムト	f
10^3	キロ	k	10^{-18}	アト	a
10^2	ヘクト	h	10^{-21}	ゼット	z
10^1	デカ	da	10^{-24}	ヨクト	y

表6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60 s
時	h	1h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	°	$1^\circ = (\pi/180) rad$
分	'	$1' = (1/60)^\circ = (\pi/10800) rad$
秒	"	$1'' = (1/60)' = (\pi/648000) rad$
リットル	L	$1L=1 dm^3=10^{-3} m^3$
トン	t	$1t=10^3 kg$
ネーパ	Np	$1Np=1$
ベル	B	$1B=(1/2) 1n10 (Np)$

表7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位でSI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
電子ボルト	eV	$1eV=1.60217733(49) \times 10^{-19} J$
統一原子質量単位	u	$1u=1.6605402(10) \times 10^{-27} kg$
天文単位	ua	$1ua=1.49597870691(30) \times 10^{11} m$

表8. 国際単位系に属さないが国際単位系と併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
海里	里	1 海里=1852m
ノット	ト	1 ノット=1 海里每時=(1852/3600)m/s
アール	a	$1a=1 dm^2=10^2 m^2$
ヘクタール	ha	$1ha=1 hm^2=10^4 m^2$
バル	bar	$1 bar=0.1 MPa=100 kPa=10^5 Pa$
オングストローム	Å	$1 Å=0.1 nm=10^{-10} m$
バーン	b	$1 b=100 fm^2=10^{-28} m^2$

表9. 固有の名称を含むCGS組立単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
エルグ	erg	$1 erg=10^{-7} J$
ダイナ	dyn	$1 dyn=10^{-5} N$
ボルト	P	$1 P=1 dyn \cdot s / cm^2 = 0.1 Pa \cdot s$
ストークス	St	$1 St = 1 cm^2 / s = 10^{-4} m^2 / s$
ガウス	G	$1 G = 10^{-8} T$
エルステップ	Oe	$1 Oe = (1000/4\pi) A/m$
マクスウェル	Mx	$1 Mx = 10^{-8} Wb$
スチール	sb	$1 sb = 1 cd/cm^2 = 10^4 cd/m^2$
ホル	ph	$1 ph = 10^4 lx$
ガル	Gal	$1 Gal = 1 cm/s^2 = 10^{-2} m/s^2$

表10. 国際単位に属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
キヨリ	Ci	$1 Ci = 3.7 \times 10^{10} Bq$
レントゲン	R	$1 R = 2.58 \times 10^{-4} C/kg$
ラド	rad	$1 rad = 1 Gy = 10^{-2} Gy$
レム	rem	$1 rem = 1 cSv = 10^{-2} Sv$
X線単位		$1 X unit = 0.002 \times 10^{-4} nm$
ガンマ	γ	$1 \gamma = 1 nT = 10^{-9} T$
ジャンスキ	Jy	$1 Jy = 10^{-26} W \cdot m^{-2} \cdot Hz^{-1}$
フェルミ	fm	$1 fermi = 1 fm = 10^{-15} m$
メートル系カラット		$1 metric carat = 200 mg = 2 \times 10^{-4} kg$
トル	Torr	$1 Torr = (101325/760) Pa$
標準大気圧	atm	$1 atm = 101325 Pa$
カラリ	cal	
ミクロ	μ	$1 \mu = 1 \mu m = 10^{-6} m$