

溶解度制限固相の変遷に関する研究(Ⅱ)

— 概 要 —

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1 9 9 5 年 3 月

三菱重工業株式会社

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂 1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

溶解度制限固相の変遷に関する研究 (II)

立川博一*¹ 出雲路敬明*¹ 土井基尾*²

要 旨

本研究では、ウランの非晶質固相($UO_2 \cdot xH_2O$)の結晶性固相($UO_2(cr)$)への変遷過程を短期的ウラン液相濃度変化試験および加速試験により実験的に求めるとともに、得られた結果を解析し、メカニズムの推定に基づく速度式、速度定数の取得を行った。以下に得られた結果を示す。

- (1) 短期的変化試験でウラン液相濃度は、ウラン非晶質生成直後では、 $\sim 2 \times 10^{-5} mol/l$ となり、試験開始 24 時間では $5 \times 10^{-9} \sim 3 \times 10^{-8} mol/l$ となった。
- (2) 加速試験より、加熱保持により結晶化が進行したが、著しい結晶化の進行で沈澱固相に伴い交換反応由来と見られる pH 減少が生じた。結晶化度約 50% の試験系では、液相ウラン濃度が短期的変化試験と同等となった。
- (3) 8 種類の固相変遷のモデルの検討を行い、このうち汎用性が高いと考えられる 2 種類のモデル [$U(OH)_4(aq)$ を考慮した $UO_2(am) \rightarrow UO_2(cr)$, $UO_2(am) \rightarrow UO_2(s, cr) \rightarrow UO_2(cr)$ のモデル] を作成した。
- (4) 速度式、速度定数の算出手順の検討を行い、作成したモデルに基づき実験データ解析 (短期および長期試験) を行なった。 $UO_2(am) \rightarrow UO_2(s, cr) \rightarrow UO_2(cr)$ のモデルを用いた場合は、測定された固相の変遷及びウラン濃度の挙動を再現することができた。
- (5) 固相の変遷に及ぼす放射線の影響度に関する調査を行った結果、分子動力学法によるモデル解析が候補として考えられることが分かった。

本報告書は、三菱重工業株式会社が動力炉・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 : 0 6 0 D 0 3 0 6

事業団担当部課室及び担当者 : 環境技術開発部地層処分開発室 (油井 三和)

*1 原子力応用技術部

*2 燃料サイクル技術部

Study on Transformation of Solubility Limiting Solid Phase(II)

H. Tachikawa*¹ Y. Izumoji*¹ M. Doi*²

A b s t r a c t

In this study, we have performed the experiments to study the short term of and the acceleration of crystallization of UO_2 amorphous phase into crystal phase, and estimated transformation mechanism in order to obtain the rate constant of $\text{UO}_2(\text{s})$. In addition, we discussed the suppression of the crystallization rate under the alpha ray irradiation.

The results were summarized as follows.

- (1) In the short term experiments, uranium concentration decreased drastically. Uranium conc. was $\sim 2 \times 10^{-5}$ mol/ ℓ after formation of amorphous phase and reached $5 \times 10^{-9} \sim 3 \times 10^{-8}$ mol/ ℓ after 24 hours.
- (2) The crystallization progressed under the 100°C , however the intensively crystallized sample indicated the decrease of pH. This phenomenon may be caused by ion exchange reaction of solid phase. In the 50% crystallized sample, uranium conc. was comparable with that of the short term experiment.
- (3) We have analyzed the experimental data(short term) on the model developed in this year. And, in case of model is $\text{UO}_2(\text{am}) \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{s, cr}) \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{cr})$, we could establish the measured behavior of solid transformation uranium concentration.
- (4) We have found that the molecular dynamics method is one of the candidates to estimate the effect of irradiation on solid phase.

Work performed by Mitsubishi Heavy Industries, Inc. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison : Waste Technology Development Division, Geological Isolation Section, Mikazu Yui.

*1 Nuclear Application Technology Department

*2 Nuclear Fuel Cycle Engineering Department

目 次

・ 和文要旨	-----	i
・ 英文要旨	-----	ii
・ 目次	-----	iii
・ 図目次	-----	iv
・ 表目次	-----	v
1. まえがき	-----	1
2. 実施内容	-----	2
2.1 加速試験等による検討	-----	2
2.1.1 短期的な変化の測定	-----	3
2.1.2 加速試験による検討	-----	4
2.2 固相変遷メカニズムの検討	-----	6
2.3 速度式、速度定数の算出	-----	6
2.4 放射線効果の検討	-----	7
3. 結果及び考察	-----	8
3.1 加速試験等による検討	-----	8
3.1.1 短期的な変化の測定	-----	8
3.1.2 加速試験による検討	-----	11
3.2 固相変遷メカニズムの検討	-----	22
3.3 速度式、速度定数の算出	-----	24
3.4 放射線効果の検討	-----	30
4. まとめ	-----	34

目 次

	頁
図2.1.1 短期変化試験試験手順	3
図2.1.2 加速試験試験手順	5
図3.1.1-1 短期的変化試験結果	9
図3.1.1-2 試験結果比較	10
図3.1.1-3 pH経時変化(過飽和条件6時間)	12
図3.1.2-1 XRDスペクトル	14
図3.1.2-2 加速試験pH変化	15
図3.1.2-3 固相表面と液性の模式図(塩基性条件)	17
図3.1.2-4 固相表面と液性の模式図(酸性条件)	18
図3.1.2-5 既往の試験結果との比較	21
図3.3-1 モデルに関する検討手順	25
図3.3-2 速度式・速度定数の算出手順	26
図3.3-3(1) 溶液中のウラン濃度の変化(ケース6)	27
図3.3-3(2) $UO_2(cr)$ 結晶化度の変化(ケース6)	27
図3.3-4(1) 溶液中のウラン濃度の変化(ケース7)	28
図3.3-4(2) $UO_2(cr)$ 結晶化度の変化(ケース7)	28

表 目 次

	頁
表3.1.2-1 保持期間と結晶化度	13
表3.1.2-2 加速試験結果	19
表3.2-1 溶解度制限固相の変遷モデルの候補	23
表3.3-1 解析条件および結果のまとめ	29
表3.4-1 放射線効果の検討 調査結果	32
表3.4-2 放射線効果の検討 調査結果	33

1. まえがき

高レベル放射性廃棄物地層処分の核種移行評価において、ガラス固化体からの核種放出率を決定する主要パラメータである溶解度はガラス表面の溶解度制限固相に支配される。ガラス固化体の溶解初期の段階では、非晶質な準安定固相も存在し得るが、長期的には熱力学的により安定な結晶性固相に変化することが推定される。溶解度は、非晶質、結晶質固相により大きく値が異なる。溶解度の違いは、ニアフィールドにおける核種移行挙動の定量的評価に影響を与える為、地下水中の溶解度制限固相の変化を速度論的な側面から解明し、固相の変遷に関するモデル化を検討することは、ニアフィールドの定量的評価上重要である。

平成5年度「溶解度制限固相の返還に関する研究」においては、ウラン液相濃度変化及び固相の結晶化度の変化を測定し溶解度制限固相の推定を行うとともに、液相濃度変化及び固相変化のメカニズムを推定し、遷移状態速度則に基づき解析を実施した。しかしながら、固相は $UO_2(Am)$ から $UO_2(Cr)$ に変化しつつあるのに対して液相濃度は $10^{-10}mol/l$ 程度であり、どちらの固相が溶解度を支配しているのかを明確にすることはできなかった。

本研究では、短期的な変化試験における $UO_2(Am)$ と加速試験により生成した $UO_2(Cr)$ 各々の溶解度を実験的に研究するとともに、固相変遷メカニズムの推定に基づき沈澱／溶解の速度式、速度定数を取得する。また、固相の結晶化速度は放射線により抑制されると一般的に考えられており、今後、短半減期核種を用いた試験を実施する必要があることから、放射線効果を含んだ研究の準備段階として、 α 線が結晶化速度へ及ぼす影響を検討する。

2. 実施内容

2.1 加速試験等による検討

平成5年度の成果から $UO_2(Cr)$ の溶解度の熱力学的計算値が正しいとすれば、沈澱固相生成直後には UO_2 アモルファスに支配された溶解度（未観測）を示すものの $UO_2(Cr)$ の沈澱生成速度が急速に増加し、1日後には UO_2 アモルファスの溶解速度を大幅に上回ることによって結果として $UO_2(Cr)$ の溶解度に近づくことになるという解釈が最も現実的と考えられる（解釈1）。一方、 $UO_2(Cr)$ の溶解度が仮に更に小さいあるいは第3固相の生成とすれば、現在の測定値は $UO_2(Am)$ または第3固相の溶解度支配と見られ、 $UO_2(Am)$ または第3固相の溶解沈澱速度が速く、 $UO_2(Cr)$ への沈澱速度が遅いため、沈澱固相生成直後から60日後まで $UO_2(Am)$ または第3固相の溶解度を示しているとの考え方も成立する（解釈2）。

そこで本研究では、以下の2項目について試験を実施した。

(i) 短期的変化の測定

前記解釈1が成立するとすれば、 $UO_2(Am)$ の溶解度は $UO_2(Cr)$ あるいは第3固相よりも高いと考えられ、かつ平成5年度の結果により生成1日後には $UO_2(Cr)$ あるいは第3固相の溶解度になっていることから、生成直後（ $UO_2(Am)$ 溶解度）から1日の間に溶液中ウラン濃度が急激に減少するものと考えられる。この現象を確認することにより $UO_2(Am)$ の溶解度、 $UO_2(Cr)$ または第3固相の溶解度ならびに溶解/沈澱速度に関する情報が得られる。

(ii) 加速試験による変化の測定

$UO_2(Cr)$ の生成速度を速くし、 $UO_2(Am)$ または第3固相の存在割合を急速に低下させることによってその後の $UO_2(Am)$ または第3固相の溶解度支配から $UO_2(Cr)$ への溶解度の移り変わりを観測する。

2.1.1 短期的な変化の測定

$UO_2(Am)$ の溶解度の短期変化試験は、 $UO_2(Am)$ の生成直後から24時間後までの期間について溶解度（限外濾過液中ウラン濃度）を測定する。試料は、常温、スーパーアルゴン雰囲気下で処理し、液相中のウランをICP-MSで測定する。試験は初期飽和条件、1/100希釈条件の2ケースを実施する。試験手順を図2.1.1に示す。

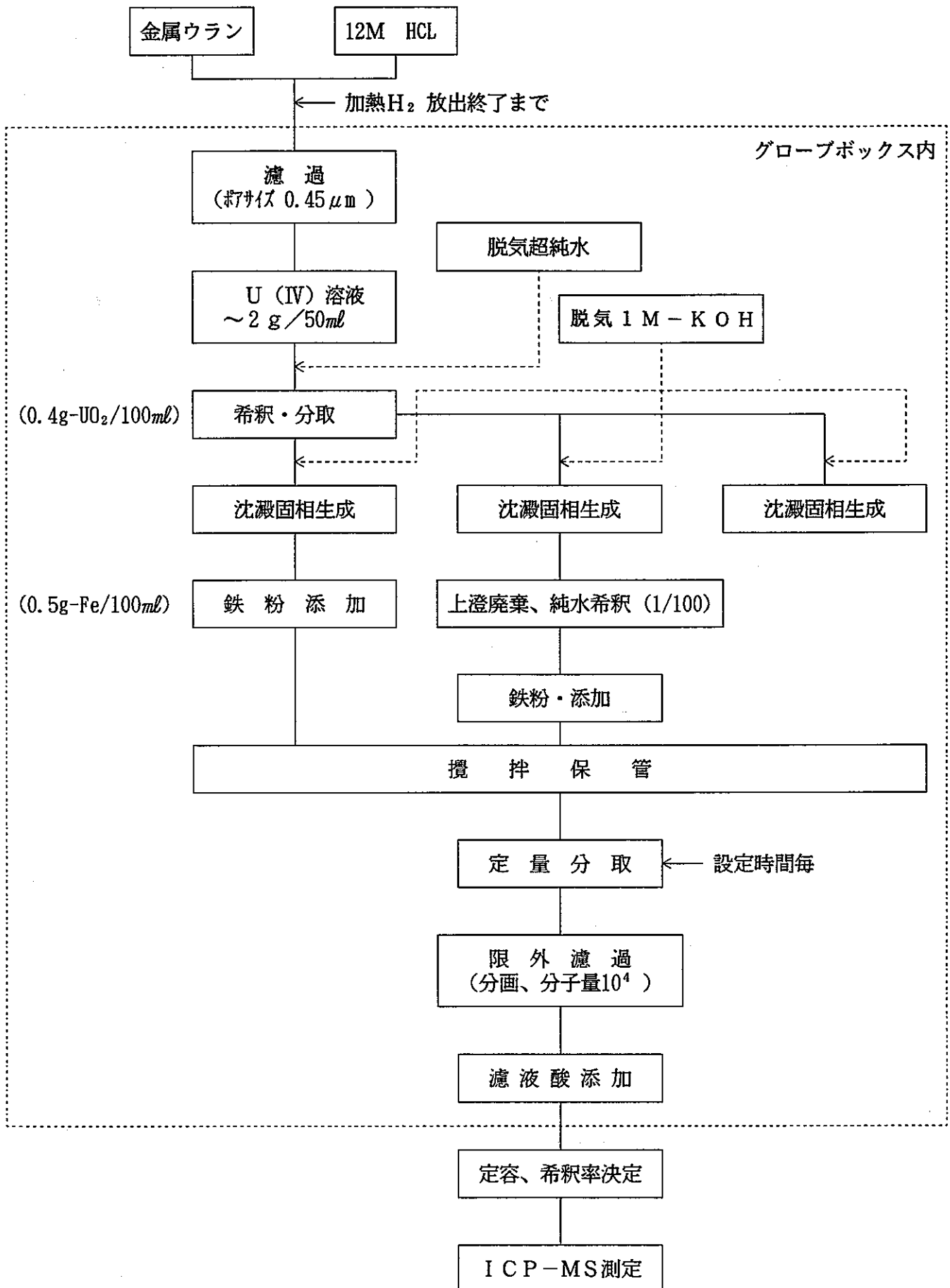


図 2.1.1 短期変化試験試験手順

2.1.2 加速試験による検討

加速試験による変化の測定では、100 °C条件において、 $UO_2(Cr)$ の生成を加速し、約80%、90%、99%、99.9%、99.95%の結晶化度が得られると予想される時点で、系を順次恒温槽から取り出し常温に戻す。試料をスーパーアルゴン雰囲気酸化で開封し液相のウラン濃度をICP-MSで測定し、固相の結晶化度をXRDを用いて確認する。試験手順を図2.1.2に示す。

保管時期は平成5年度の25°C、50°Cの結晶化度のデータおよび非晶質固相から結晶固相への変遷が非晶質固相量に1次に比例する速度で起こること、反応速度定数の温度依存性はアレニウスの式に従うものとして、100 °Cで結晶化度80, 90, 99, 99.9, 99.95%を達成する時間を推定する。

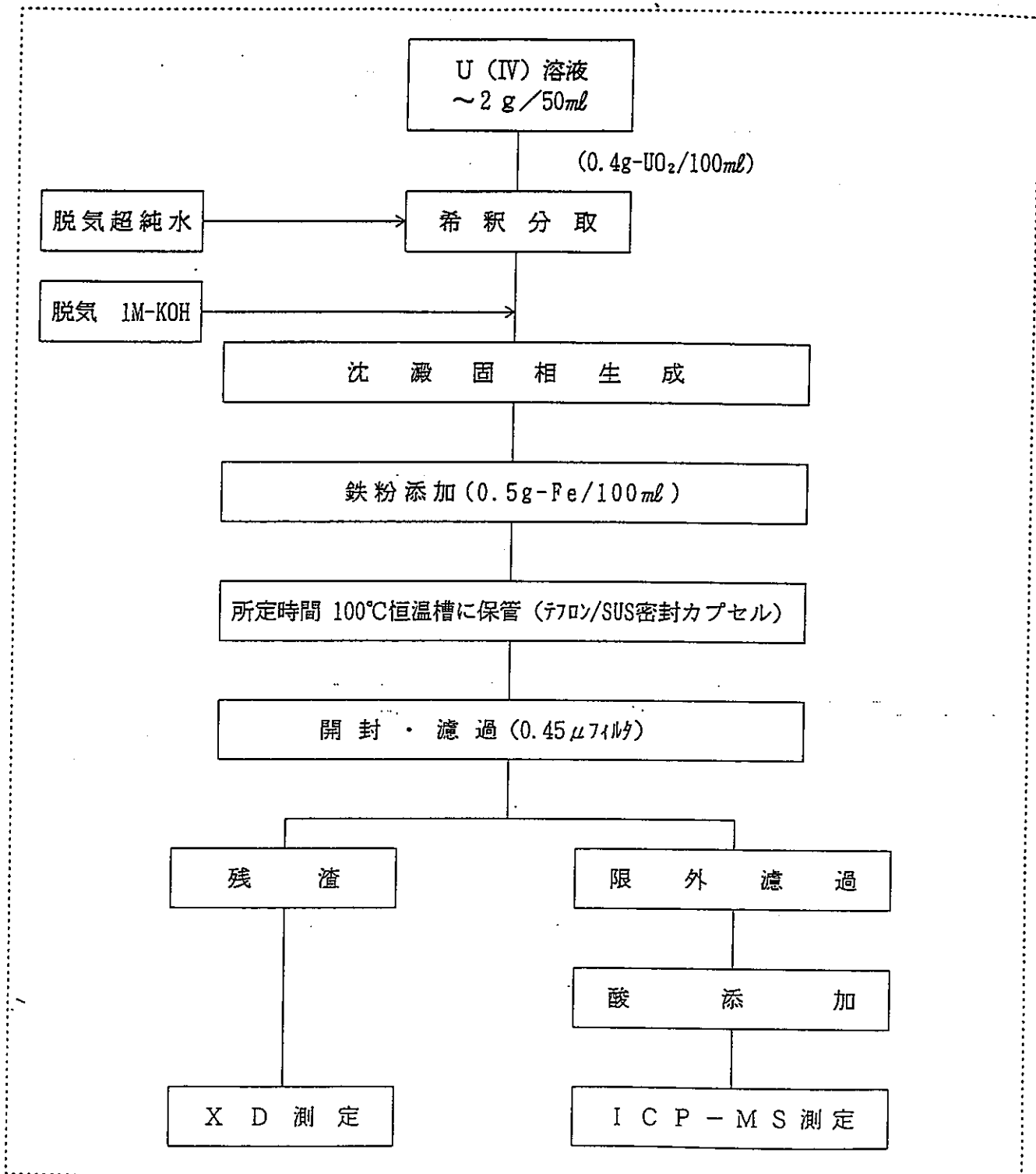


図 2.1.2 加速試験試験手順

2.2 固相変遷メカニズムの検討

実験によって得られた、溶液中でのウラン濃度の変化および $UO_2(cr)$ の結晶化度のデータに基づくフィッティング解析により、速度定数を求めるためのモデルの候補について検討した。本検討では、2種類の固相 $UO_2(am)$, $UO_2(cr)$ に加えて、仮想的な固相として $UO_2(s, cr)$ を仮定し、これら固相の組合せを考慮するとともに、液相として $U(OH)_4(aq)$ の組合せも考慮することにより、考えられ得る変遷パターンについて検討した。

また、各々の固相変遷メカニズムのパターンに基づき、反応速度モデル式、実験結果で得られると考えられる傾向との対応についてまとめた。

さらに、前記の反応速度モデル式に基づき、種々の固相変遷メカニズムに適用が可能となるモデルを対象としたプログラムを作成した。

2.3 速度式、速度定数の算出

速度式、速度定数の算出では、先ず、算出するための手順について検討した。本研究では、過飽和側および未飽和側の2種類の独立した試験を行っていることから、速度式、速度定数の算出手順の基本方針としては、最初に過飽和側のフィッティング解析をパラメトリックに行い、暫定的な溶解・沈殿速度定数などを求めておき、次に、前記の暫定値を用いた未飽和側の解析を実施することとしている。

次に前述の速度式、速度定数算出手順に基づき「2.1 固相変遷メカニズムの検討」で作成したプログラムを用いてフィッティング解析を行い、速度式および速度定数を算出した。

2.4 放射線効果の検討

放射線による固相の変化に関する調査については、水の無い系、水の有る系についてそれぞれ調査した。

水の有る系については、動燃殿との協議の上、調査文献を決定した。水のある系に関する文献として、本年度は、Pu、Npなどの短半減期核種を含む水酸化物の溶解度実験の文献[文献(4)(5)]、更に、これらの文献で結晶化に関する引用文献[文献(6)～(10)]を調査した。ここで、文献(6)は、 ^{238}Pu 酸化物の溶解度の変化、文献(7)は、二酸化プルトニウムの溶解について記載されており、文献(8)では、Pu化合物の溶解プロセスにおいてアルファ線により生成される HNO_3 について記載されている。更に、文献(9)は、Thの結晶化について記載されており、文献(10)は $\text{Am}(\text{OH})_3$ の結晶化について記載されている

また、米国のArgonne 国立研究所で実施された一連の研究に基づいて、ガラスの組成、溶液組成、SA/V、放射線およびコロイド生成が放射性廃棄物ガラスの浸出におよぼす影響について記載されているサマリーレポート[文献(11)]を調査した。さらに、サマリーレポートにおいて放射線の効果に関連する引用文献[文献(12)、(13)]を調査した。

水の無い系については、軽水炉の UO_2 のペレットへの放射線の照射に関する文献、文献(14)を調査した。さらに、これらの調査に基づき、放射線照射による結晶格子配列への影響評価として、分子動力学法による研究例[文献(15)～(17)]について調査した。ここで採用した文献は、物理化学の計算に関する教科書を調査することにより入手した。

3. 結果及び考察

3.1 加速試験等による検討

3.1.1 短期的な変化の測定

初期飽和条件および1/100希釈条件の試験結果を図3.1.1-1に示す。図3.1.1-1では、時間軸0の時点が沈殿生成完了時としている。

(1) 初期飽和条件

本条件では、試験開始直後ウラン濃度が $\sim 2 \times 10^{-5}$ mol/lとなった。時間の経過につれ濾過液中のウラン濃度は徐々に減少し試験開始24時間後では、 5×10^{-9} $\sim 3 \times 10^{-8}$ mol/l程度まで減少した。鉄無添加試験では、4時間試験では減少トレンドより低く、15時間試験では高くなった。

試験のパラツキは、沈殿生成条件（pH、液温、アルカリ添加速度、攪拌状況）に由来すると考えられる。

(2) 1/100希釈条件試験

試験開始0.5時間後の濾過液中のウラン濃度が $\sim 10^{-6}$ mol/lとなった。図より試験開始後（希釈直後）のウラン濃度は $\sim 7 \times 10^{-7}$ mol/lと推定される。試験のパラツキを考慮すると、希釈により試験開始直後のウラン濃度がほぼ2桁異なることが示された。また、希釈直後から、濾過液中のウラン濃度が数時間の間上昇し1桁程度の差が生じた。これは、沈殿固相の溶解度が高いためと推定される。鉄の添加の有無については、初期飽和条件と同様の結果となった。試験開始24時間後では、初期飽和条件試験の結果と同等となった。

(3) 平成5年度の結果との比較

図3.1.1-2に平成5年度の結果と本研究の結果をプロットした。時間軸0の時点が沈殿生成完了時である。平成5年度では初期飽和条件下、試験開始後1, 3, 7日の濾過液中のウラン濃度を定量した。その結果ウラン濃度が 10^{-10} mol/lのオーダーで安定していると報告している。本研究では、試験開始1日の試料で 5×10^{-9} $\sim 3 \times 10^{-8}$ mol/lに留まった。これは、沈殿生成条件の差に由来するものと考えられる。添加KOHの添加速度は、生成する粒子の粒径に影響するため、急激な添加では粗い粒子が生成し、ゆっくり添加すると細かい粒子が生成し、前者は表面積が小さくなり、後者は表面積が大きくなるため液相中のウラン濃度に差が生じるとみられる。

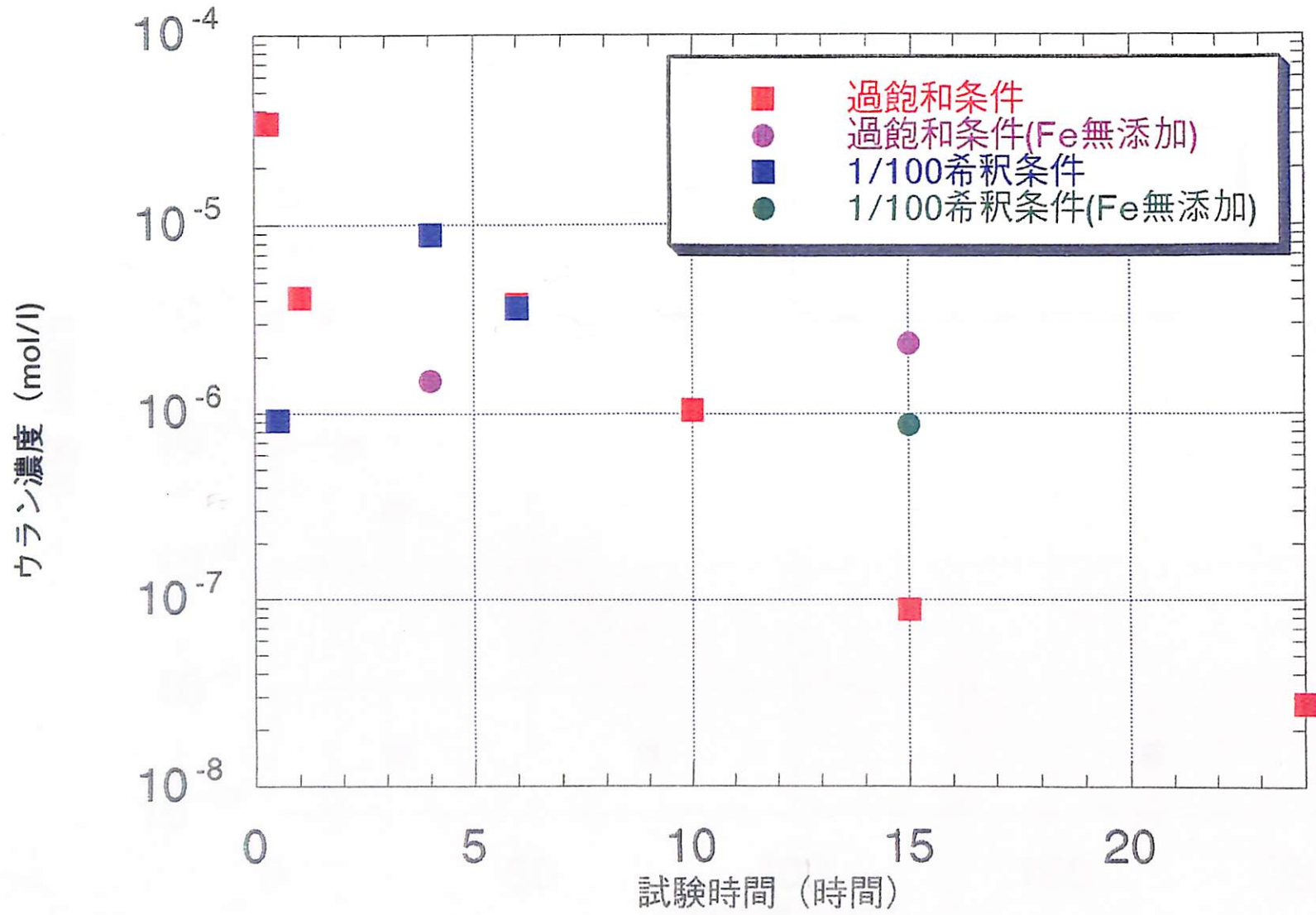


図3.1.1-1 短期的変化試験結果

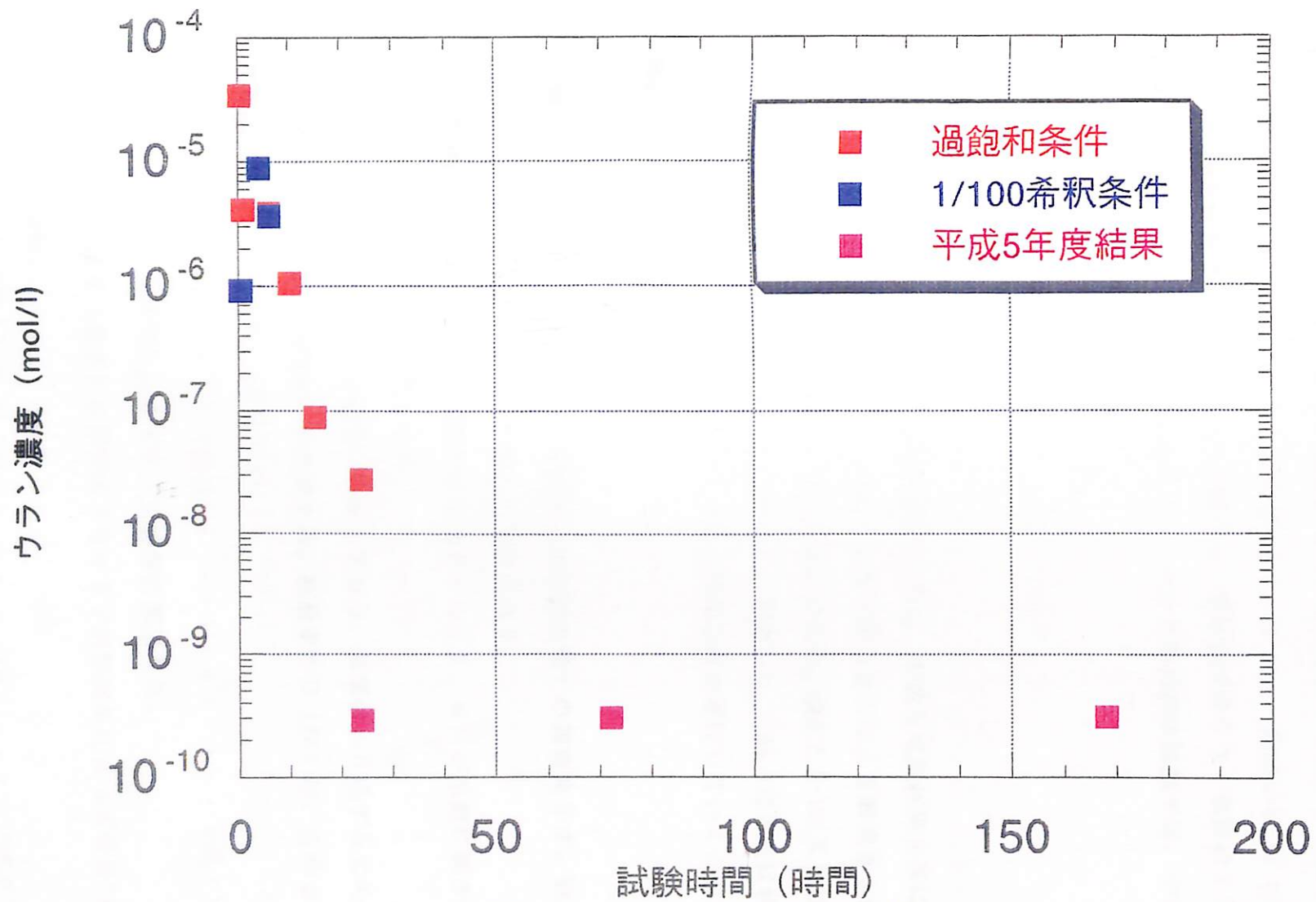


図3.1.1-2 試験結果比較

(4) 沈澱生成状況について

本研究では、試験開始後と限外濾過直前の溶液のpHを測定したところ、かなり低下することが認められた。試験によりpHの変化に差があるものの、初期飽和条件、1/100希釈条件、Feの添加の有無に限らずpHは低下した。pH低下の経時変化を図3.1.1-3に示す。既往の研究であるRai, D. et al., Bruno, J. et al., および平成5年度の結果からpH6～8の間では、濾過液中のウラン濃度はpHに依存しないことが報告されている。これより、このpH範囲内の試験では、ウランの溶解などの影響はないと判断した。

3.1.2 加速試験による検討

(1) 結晶化度について

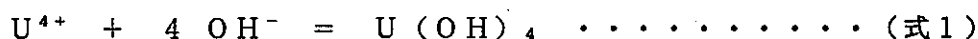
結晶化度を表3.1.2-1に示す。結晶化度の決定は、平成5年度結果を基に半値幅による検量線を作成して実施した。これは、結晶化度の進行により固相量が減少し、内標準物質と一定比で混合できなくなったためである。図3.1.2-1にXRDスペクトルを示す。結晶化の進行した試料は、明らかに配向した。108, 119日量試料とも結晶化度は90%に達し、保持期間の増加とともに結晶化度が進行していくことが示された。

(2) pH変化について

図3.1.2-2にpHと結晶化度（半値幅より求めた値）の関係を示す。結晶化度が90%程度に進行したときにpHの減少が認められる。

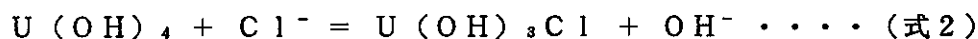
そこで、結晶化度が～90%程度まで進行したとき、pHが急激に減少する現象を以下に記す反応を仮定し考察する。

本試験では、金属ウランを塩酸で溶解しており、所定のpHにするために、1M水酸化カリウム溶液で中和操作を実施する。溶液中のU(IV)は、このとき(式1)の反応を起こしU(OH)₄を生じる。



次に、生じたU(OH)₄をイオン交換体に見立てた。

本試験では、まず(式2)に示すようなイオン交換反応によってOH⁻を放出し、Cl⁻を取り込む。



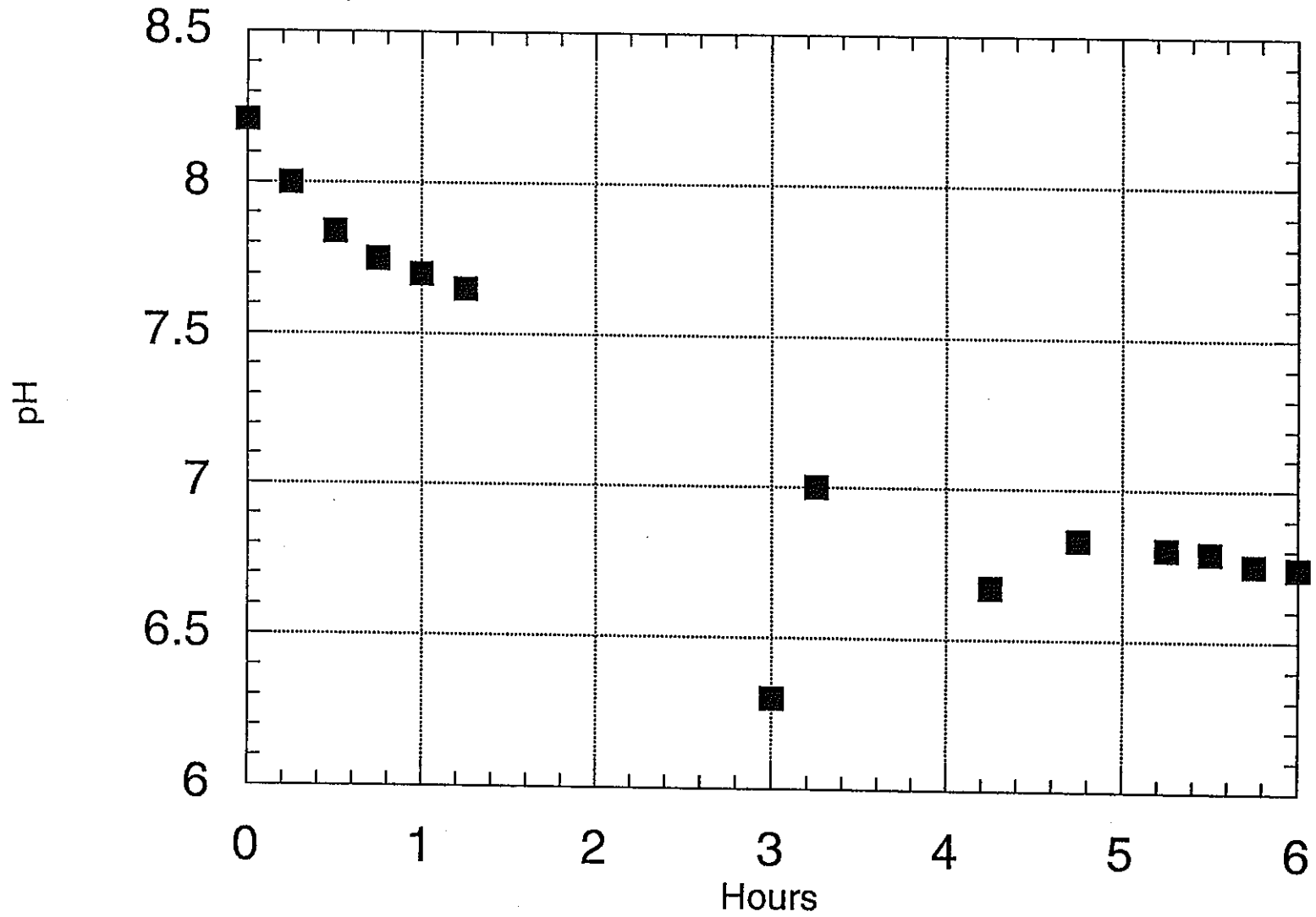
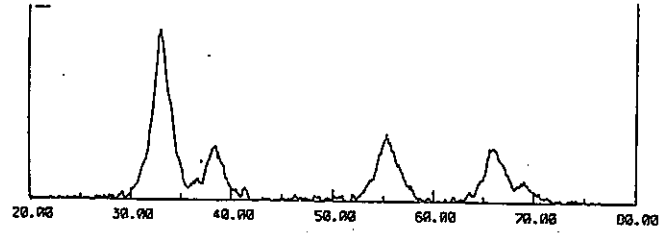


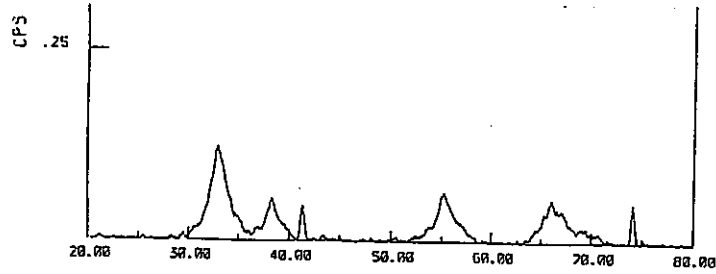
図3.1.1.-3 pH経時変化 (過飽和条件6時間)

表3.1.2-1 保持期間と結晶化度

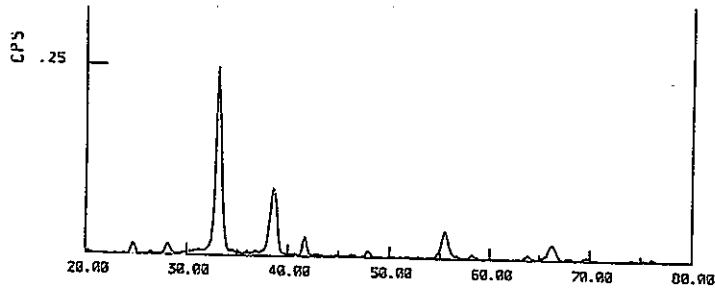
保持期間 (日)	推定結晶化度 (%)	結晶化度-半値幅- (%)
25	80	52
36	90	50
72	99	83
109	99.9	92
119	99.95	93



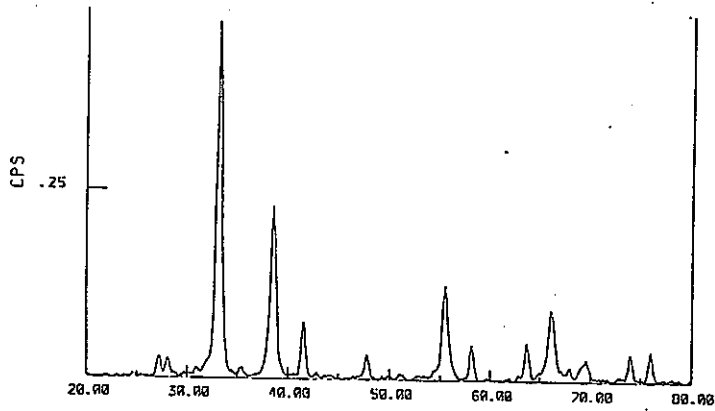
25日試料



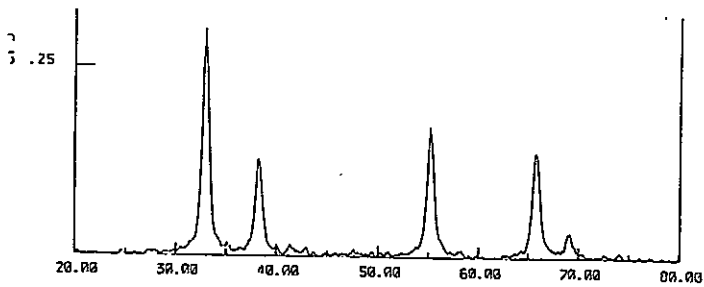
36日試料



72日試料



109日試料



119日試料

図3.1.2-1 XRDスペクトル

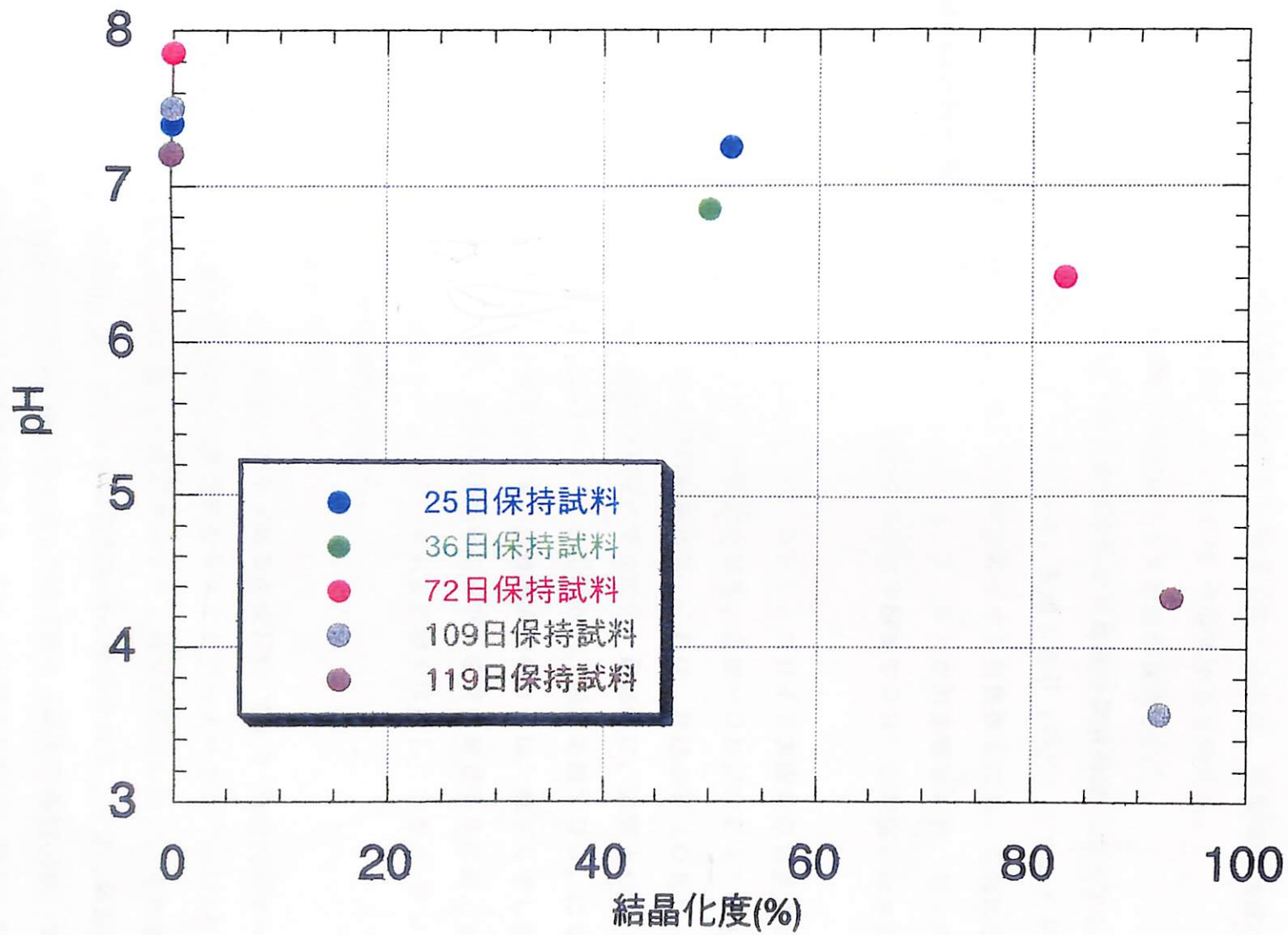
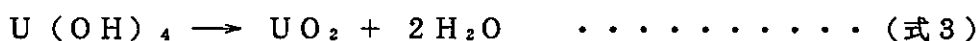


図3.1.2-2 加速試験 pH変化

加速試験では、加熱により結晶化を促進させている。これは、(式3)に示した UO_2 生成反応である。結晶化によりイオン交換体に見立てた $U(OH)_4$ は、減少するため、(式2)の反応は左辺に偏り OH^- が減少し pH も減少すると考えられる。



pH の急激な減少が、結晶化度が進行した時点で生じるのは、中和滴定曲線を考える。即ち、(式2)の $U(OH)_3Cl$ を OH^- で滴定すると考える。

短期的変化試験および加速試験の両試験で pH 変化が観測された。

短期試験では、図3.1.2-3のように高濃度の KOH 溶液を試験溶液に注入することにより、添加された部分が OH^- リッチとなる。生成した $U(OH)_4$ コロイド表面の OH 基は、 OH^- によって H^+ を引き抜かれ陽イオン交換体となる。これに U^{4+} 、或いは水酸化物 $U(OH)_n^{(4-n)+}$ ($n=1, 2, 3$) が引き寄せられ、 $U-O-U$ 結合が形成される。結果として、結晶化への途中段階で OH^- が消費され pH が減少する。

加速試験では、図3.1.2-4のように、 $U(OH)_4$ コロイド表面の OH 基に H^+ が結合し、 $-OH_2^+$ となり、陰イオン交換体となる。この $-OH_2^+$ に Cl^- が引き寄せられ、脱水の後、 $U-Cl$ 結合が形成される。これは、前述の $U(OH)_3Cl$ に相当する。コロイド内では、結晶化が進行するので、最終的に、表面上の $U(OH)_3Cl$ は、 Cl^- が放出され代わりに OH^- に置換され、脱水を経て UO_2 になる。

以上から、結晶化度が著しく進行した場合の濾過液中の pH は、低下してしまうため、所定の pH 範囲 (6~8) にある液相中のウラン濃度に着目するには、pH 低下をみこして、初期 pH 値を 9~10 としておき試験を実施し、トライアンドエラーで最適条件を確認する必要がある。

(3) 濾過液中のウラン濃度について

加速試験結果を表3.1.2-2に示す。25日(結晶化度52%)で 10^{-9} mol/l のオーダーとなった。短期的な変化試験の1日後の値も $5 \times 10^{-9} \sim 3 \times 10^{-8}$ mol/l となっていることから結晶化の進行に伴って液相中のウラン濃度が変化しないことが示された。36日(結晶化度50%)は、バラツキの範囲以内と推定される。72日(結晶化度83%)では、ウラン汚染により高い値となった。109, 119日(結晶化度92, 93%)では、pH 上昇のため濾過液中のウラン濃度が高くなったものと考えられる。図3.1.2-5に既往の試験結果と本試験結果の比較を示す。研究者間でウラン濃度にオーダーの相

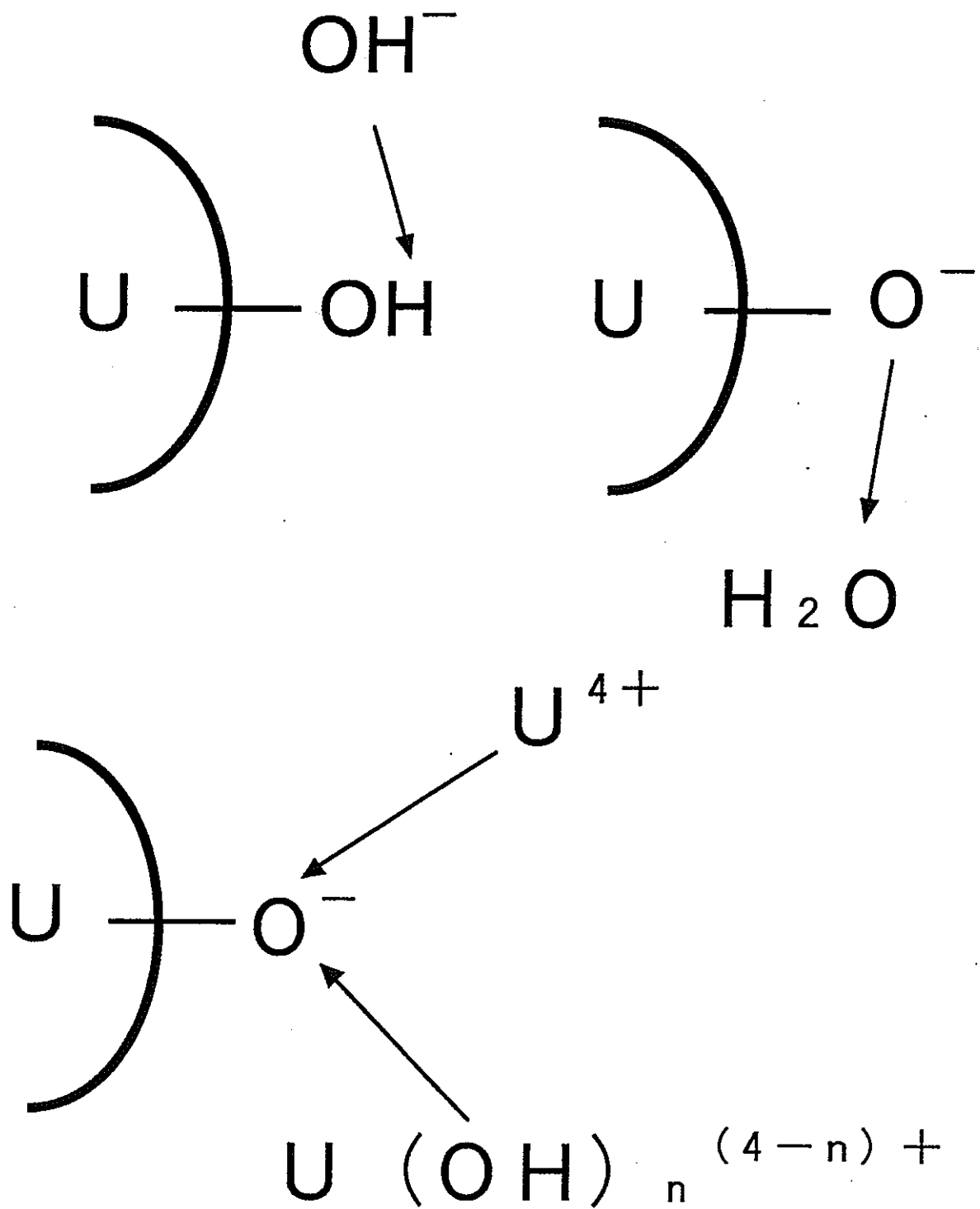


図3.1.2-3 固相表面と液性の模式図（塩基性条件）

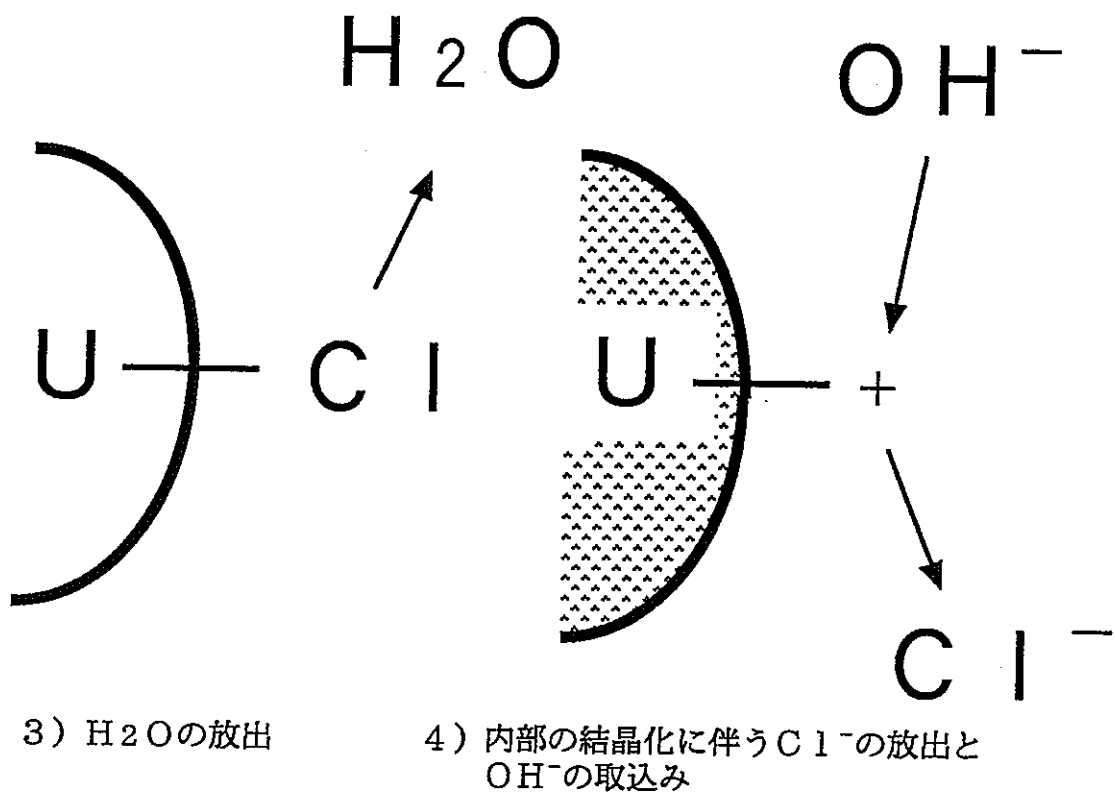
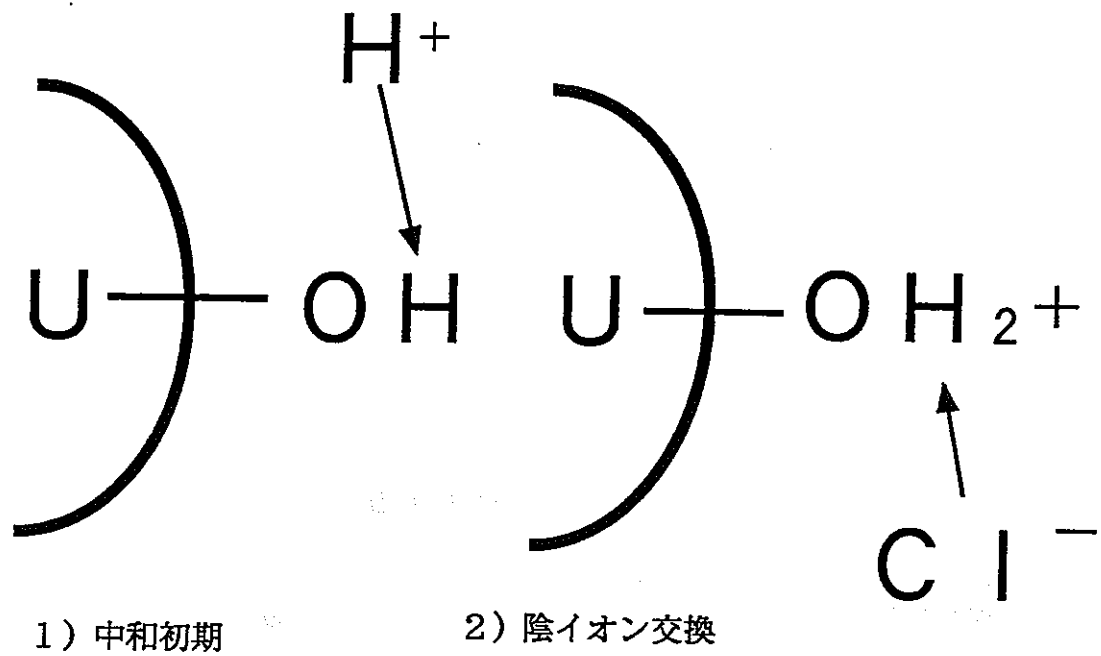


図3.1.2-4 固相表面と液性の模式図（酸性条件）

表3.1.2-2 加速試験結果

保持期間 (日)	ウラン濃度 (mol/l)
25	4.5×10^{-9}
36	1.3×10^{-7}
72	9.0×10^{-7}
109	9.2×10^{-4}
119	2.1×10^{-3}

違が見られる。本試験結果は、短期試験は試験開始1日のデータを用い、加速試験のデータは、25日試料の結果を用いた。限外濾過を実施していないBruno, J. 等の試験では、 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ mol/lとかなり高い値となった。本試験の結果は、平成5年度の結果と比較すると1桁程度高くなったがRai, D. 等の報告している値とほぼ一致した。

(4)鉄の影響について

Eh調整のために鉄粉を試験液に添加した。短期的変化試験では、鉄の影響についてははっきりしなかった。加速試験では、長期間にわたり加熱保持したため、鉄が溶解したものと考えられる。プルベール線図とpHから基に考察すると、どの試験系でも溶存の鉄化学種は、 Fe^{2+} となる。溶存 Fe^{2+} は、マトリクスとして結晶成長を遅らせるかもしれないが、溶存 U^{4+} には影響しない。

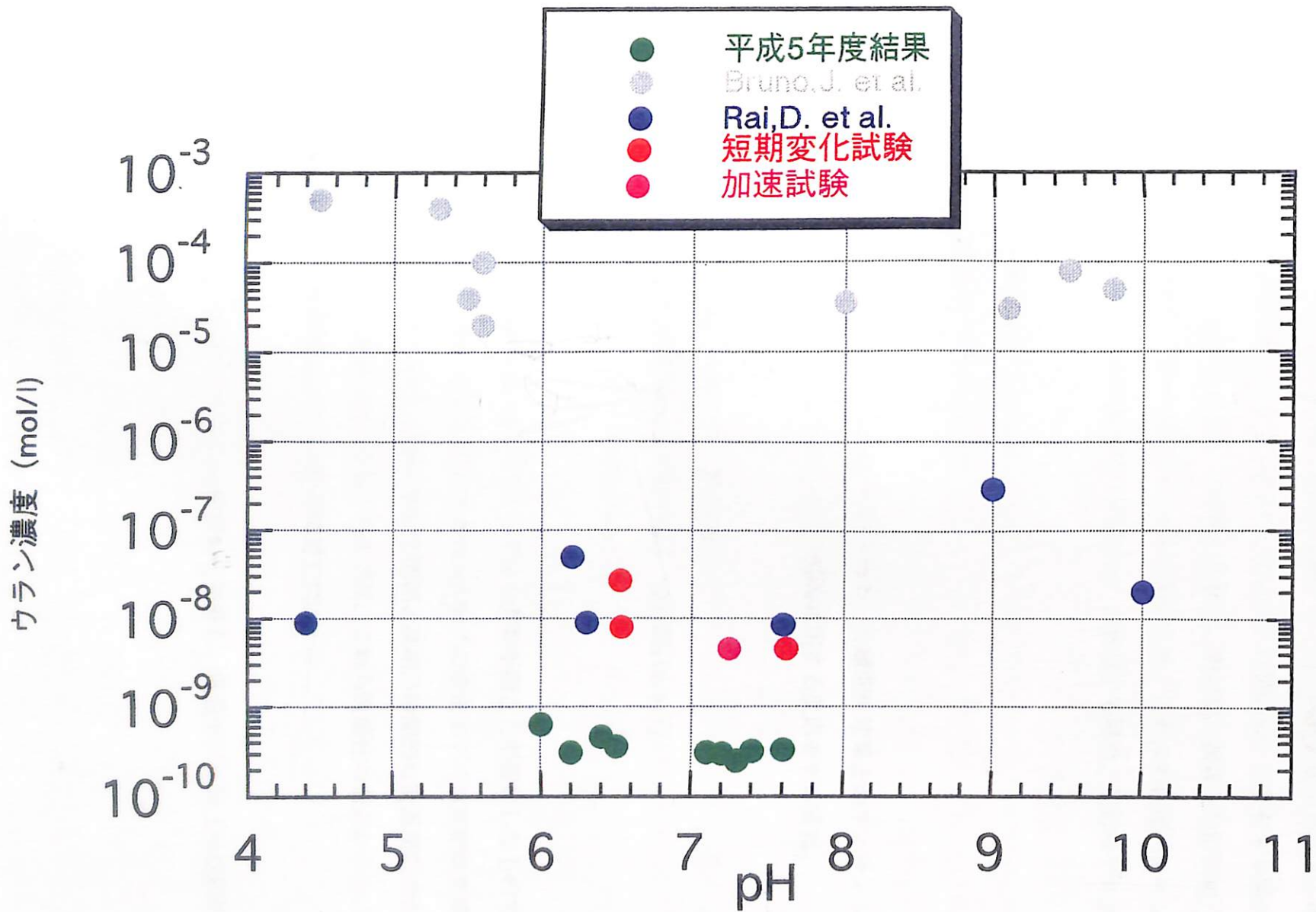


図3.1.2-5 既往の試験結果との比較

3.2 固相変遷メカニズムの検討

実験による溶液濃度と固相の変化を考察するため、固相変遷メカニズムの候補を検討した。固相の変遷パターンとして、 $UO_2(am) \Rightarrow UO_2(cr)$ に変化する場合、または、中間物質として $UO_2(s, cr)$ を考慮した場合、更には、溶液 $[U(OH)_4(aq)]$ を経由した場合も考慮し、種々の組合せについて検討した。これらの変遷パターンの結果を表3.2-1 に示す。直接 $UO_2(am) \Rightarrow UO_2(cr)$ に変化する場合、反応モデル式は、

$$d[UO_2(am)]/dt = -k_1[UO_2(am)]$$

$$d[UO_2(cr)]/dt = k_1[UO_2(am)]$$

であり、厳密には水なしの試験が必要であり、X線回折結果とのフィッティングを行う。 $UO_2(am) \Rightarrow UO_2(s, cr) \Rightarrow UO_2(cr)$ の変遷に関する反応モデル式は、

$$d[UO_2(am)] /dt = -k_1[UO_2(am)]$$

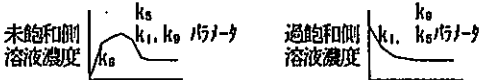
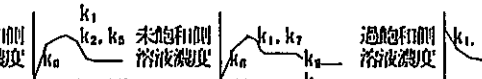

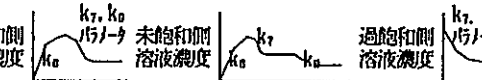
$$d[UO_2(s, cr)]/dt = k_1[UO_2(am)] - k_2[UO_2(s, cr)]$$

$$d[UO_2(cr)] /dt = k_2[UO_2(s, cr)]$$

であり、中間物質 $UO_2(s, cr)$ はフィッティングの手段として仮定したものである。さらに、溶液 $[U(OH)_4(aq)]$ を経由するNo. 4とNo. 5の変遷モデルは液相を考慮したものであり、このモデルは、実験において固相と液相の時間的な変遷傾向の有無に係わらず適用することが可能となる。ここでは、これら汎用性の観点からNo. 4とNo. 5の2種類の固相変遷モデルについて検討した。

本検討では、変遷モデルNo. 4は解析解を誘導し、変遷モデルNo. 5は数値解法による検討を行った。

表3. 2-1 溶解度制限固相の変遷モデルの候補

No	溶解度制限固相の変遷パターン	反応速度モデル式	実験との対応 ・ その他
1	$UO_2(am) \xrightarrow{k_1} UO_2(cr)$	$d[UO_2(am)]/dt = -k_1[UO_2(am)]$ $d[UO_2(cr)]/dt = k_1[UO_2(am)]$	- 厳密には水無しの試験が必要 - X線回折結果のフィッティング
2	$UO_2(am) \xrightarrow{k_1} UO_2(s, cr) \xrightarrow{k_2} UO_2(cr)$	$d[UO_2(am)]/dt = -k_1[UO_2(am)]$ $d[UO_2(s, cr)]/dt = k_1[UO_2(am)] - k_2[UO_2(s, cr)]$ $d[UO_2(cr)]/dt = k_2[UO_2(s, cr)]$	- 厳密には水無しの試験が必要 - X線回折による中間物質の同量が困難 (溶液濃度挙動からの推定) - X線回折結果のフィッティング
3	$UO_2(am) \xrightarrow[k_1]{k_0} UO_2(s, cr) \xrightarrow{k_2} UO_2(cr)$	$d[UO_2(am)]/dt = -k_1[UO_2(am)] - k_0[UO_2(am)]$ $d[UO_2(s, cr)]/dt = k_1[UO_2(am)] - k_2[UO_2(s, cr)]$ $d[UO_2(cr)]/dt = k_2[UO_2(s, cr)] + k_0[UO_2(am)]$	- 厳密には水無しの試験が必要 - X線回折による中間物質の同量が困難 (溶液濃度挙動からの推定) - 速度定数 k_0 と k_2 の分離が困難 (k_0/k_2 をパラメータ) - X線回折結果のフィッティング
4	$UO_2(am) \xrightarrow[k_5]{K_1} UO_2(cr) \xrightarrow[k_{10}]{K_2}$ U(OH) ₄ (aq) (dashed box)	$(d[UO_2(am)]/dt)_L = k_5 \{ [U(OH)_4(aq)] - K_1[UO_2(am)] \}$ $(d[UO_2(cr)]/dt)_L = k_2 \{ [U(OH)_4(aq)] - K_2[UO_2(cr)] \}$ $(d[UO_2(am)]/dt)_S = -k_1[UO_2(am)]$ $(d[UO_2(cr)]/dt)_S = k_1[UO_2(am)]$ $d[UO_2(am)]/dt = (d[UO_2(am)]/dt)_{L+S}$ $d[UO_2(cr)]/dt = (d[UO_2(cr)]/dt)_{L+S}$ $[UO_2(am)] + [UO_2(cr)] + [U(OH)_4(aq)] = 1.0$	- 速度定数 k_1 と k_0 の分離が困難 (k_1/k_0 をパラメータ) - 速度定数 k_0 の経路を削除したモデルによる評価 
5	$UO_2(am) \xrightarrow[k_5]{K_1} UO_2(s, cr) \xrightarrow[k_7]{K_2} UO_2(cr) \xrightarrow[k_{10}]{K_3}$ U(OH) ₄ (aq) (dashed box)	$d[UO_2(am)]/dt = k_5 \{ [U(OH)_4(aq)] - K_1[UO_2(am)] \} - k_1[UO_2(am)]$ $d[UO_2(s, cr)]/dt = k_7 \{ [U(OH)_4(aq)] - K_2[UO_2(s, cr)] \} + k_1[UO_2(am)] - k_2[UO_2(s, cr)]$ $d[UO_2(cr)]/dt = k_0 \{ [U(OH)_4(aq)] - K_3[UO_2(cr)] \} + k_2[UO_2(s, cr)]$ $[UO_2(am)] + [UO_2(s, cr)] + [U(OH)_4(aq)] = 1.0$	- 速度定数 k_1 , k_7 と k_2 , k_0 の分離が困難 (k_1/k_7 , k_2/k_0 パラメータ) - 速度定数 k_7 , k_0 の経路を削除したモデルによる評価 
6	$UO_2(am) \xrightarrow[k_5]{K_1} UO_2(s, cr) \xrightarrow[k_7]{K_2} UO_2(cr) \xrightarrow[k_{10}]{K_3}$ U(OH) ₄ (aq) (dashed box)	$d[UO_2(am)]/dt = k_5 \{ [U(OH)_4(aq)] - K_1[UO_2(am)] \} - k_1[UO_2(am)] - k_0[UO_2(am)]$ $d[UO_2(s, cr)]/dt = k_7 \{ [U(OH)_4(aq)] - K_2[UO_2(s, cr)] \} + k_1[UO_2(am)] - k_2[UO_2(s, cr)]$ $d[UO_2(cr)]/dt = k_0 \{ [U(OH)_4(aq)] - K_3[UO_2(cr)] \} + k_2[UO_2(s, cr)] + k_0[UO_2(am)]$ $[UO_2(am)] + [UO_2(s, cr)] + [U(OH)_4(aq)] = 1.0$	- 速度定数 (k_1 , k_7)(k_2 , k_0)(k_0 , k_1 , k_2)の分離が困難 - 速度定数 k_0 , k_7 , k_0 の経路を削除したモデルによる評価 - 変遷パターン5と同様の取扱い
7	$UO_2(am) \xrightarrow[k_5]{K_1} UO_2(cr) \xrightarrow[k_{10}]{K_2}$ U(OH) ₄ (aq) (dashed box)	E Q 6 遷移状態速度則参照	
8	$UO_2(am) \xrightarrow[k_5]{K_1} UO_2(s, cr) \xrightarrow[k_7]{K_2} UO_2(cr) \xrightarrow[k_{10}]{K_3}$ U(OH) ₄ (aq) (dashed box)	E Q 6 遷移状態速度則参照	

3.3 速度式、速度定数の算出

3.3-1 速度式、速度定数の算出手順

速度式、速度定数の算出手順では、図 3.3-1のモデルに関する検討手順のうちブロック①の変遷メカニズム候補を参考にして行うこととする。速度式、速度定数の算出は、図 3.3-1の破線で示す様に実験値と一致するまでフィッティング計算を行う。

本研究では、過飽和側および未飽和側の2種類の実験を行っている。ここでは、これらの実験データに基づく解析として、先ず過飽和側のフィッティング解析を行い、暫定的なパラメータを決めた後に未飽和側の解析を行なうための詳細な手順について述べる。これらの手順の各々の検討項目は、図 3.3-2のブロック①～⑬に示す。

3.3-2 実験データ解析

ここでは、実験データから速度式、速度定数の算出を行うため、図 3.3-2の算出手順に基づいてモデル解析を行った。速度式、速度定数の算出を目的とした解析を約15ケース(表3.3-1)実施した。ここでは、そのうちの代表ケースについて示す。ケース6の溶液濃度および結晶化度の結果を図 3.3-3(1)(2)に示す。本図より、溶液濃度の変化は、約1日まで急激に減少した後、約1日～30日では徐々に減少し、結晶化度の時間変化は、0日～30日において徐々に増加する傾向が見られ、両者の傾向は、実験値(過飽和側)とほぼ一致している。図 3.3-8(1)に示す実験の溶液濃度では、参考のため平成5年度の結果もプロットしているが、解析においては、平成6年度に測定された▲および■印の上限値をフィッティングしている。なお、ここで、 $\text{溶液} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{s, cr})$ の平衡定数は、短期試験(1日)で測定された濃度より設定した。また、 $\text{溶液} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{cr})$ の平衡定数は、CHEMICAL THERMODYNAMICS OF URANIUM (OECD, 1992)で可能性を示唆している $\log K < -10$ を参考とし、 $\log K = -12$ と仮定した。ケース7では、溶液濃度が $\text{UO}_2(\text{cr})$ の溶解度に到達する時間の確認およびこの時点における $\text{UO}_2(\text{cr})$ の結晶化度を確認することを目的として、ケース6と同一の条件を採用し、約1000日までの計算を行った。その結果を図 3.3-4(1)(2)に示す。

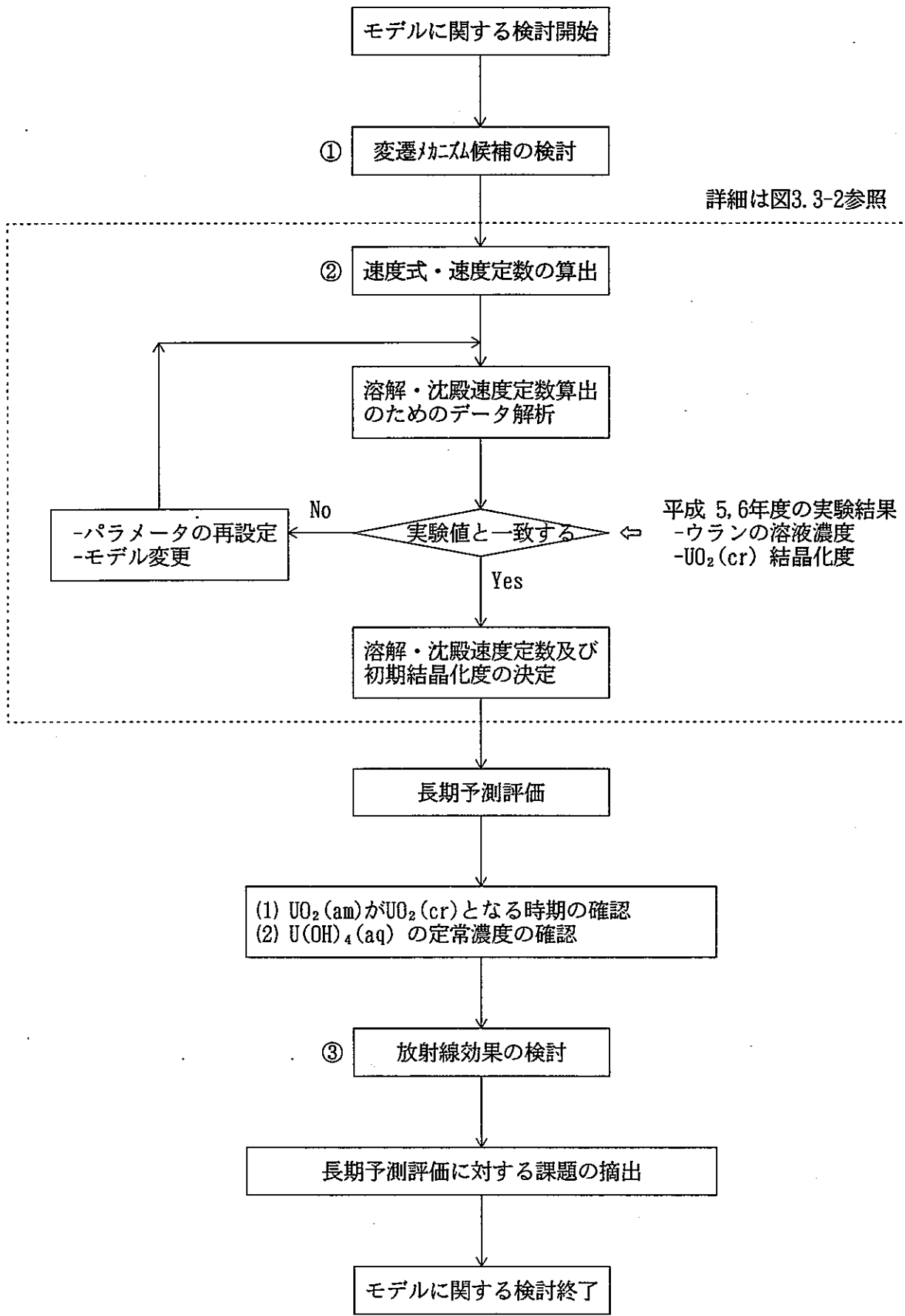


図3.3-1 モデルに関する検討手順

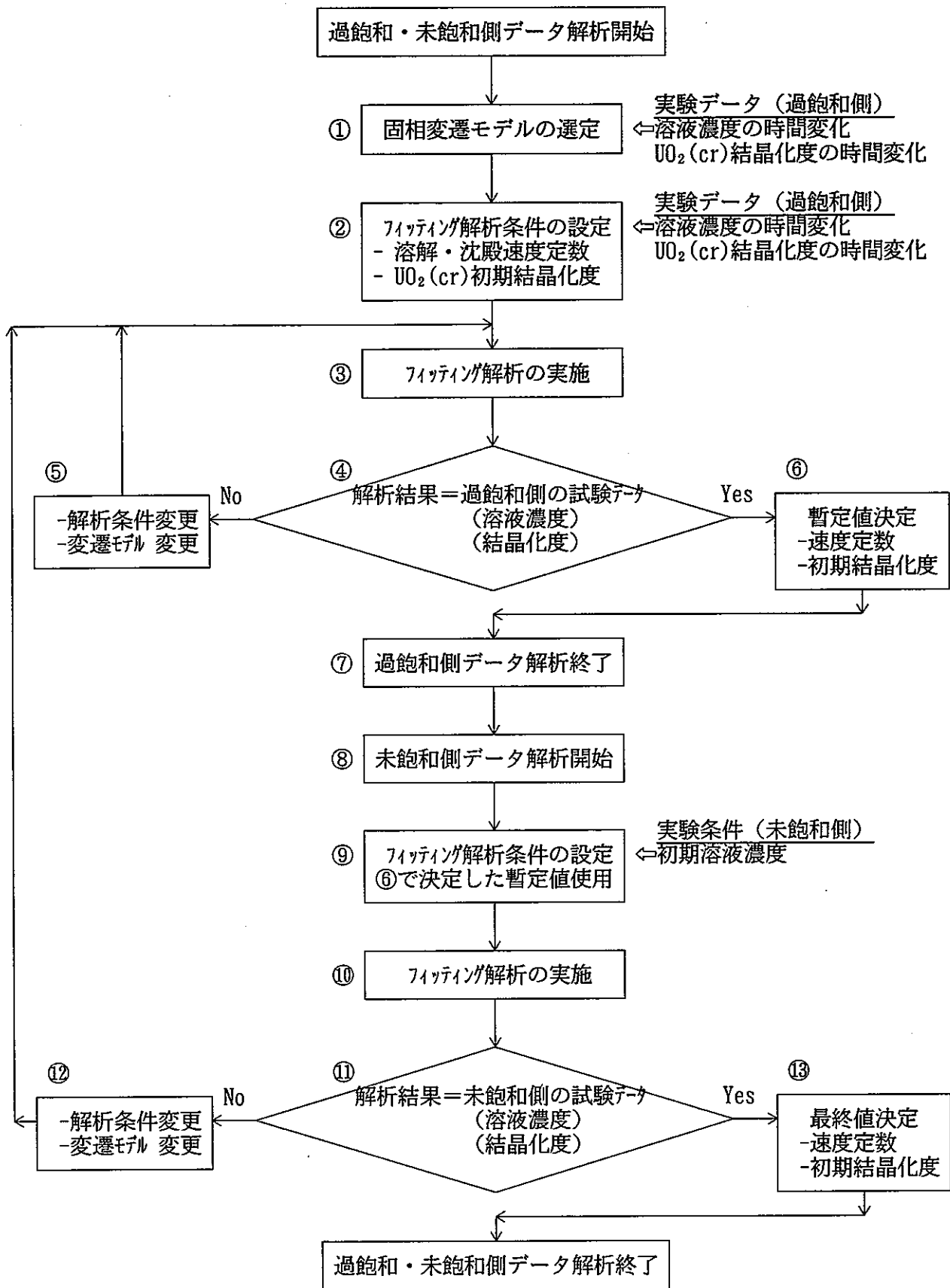


図3.3-2 速度定数の算出手順

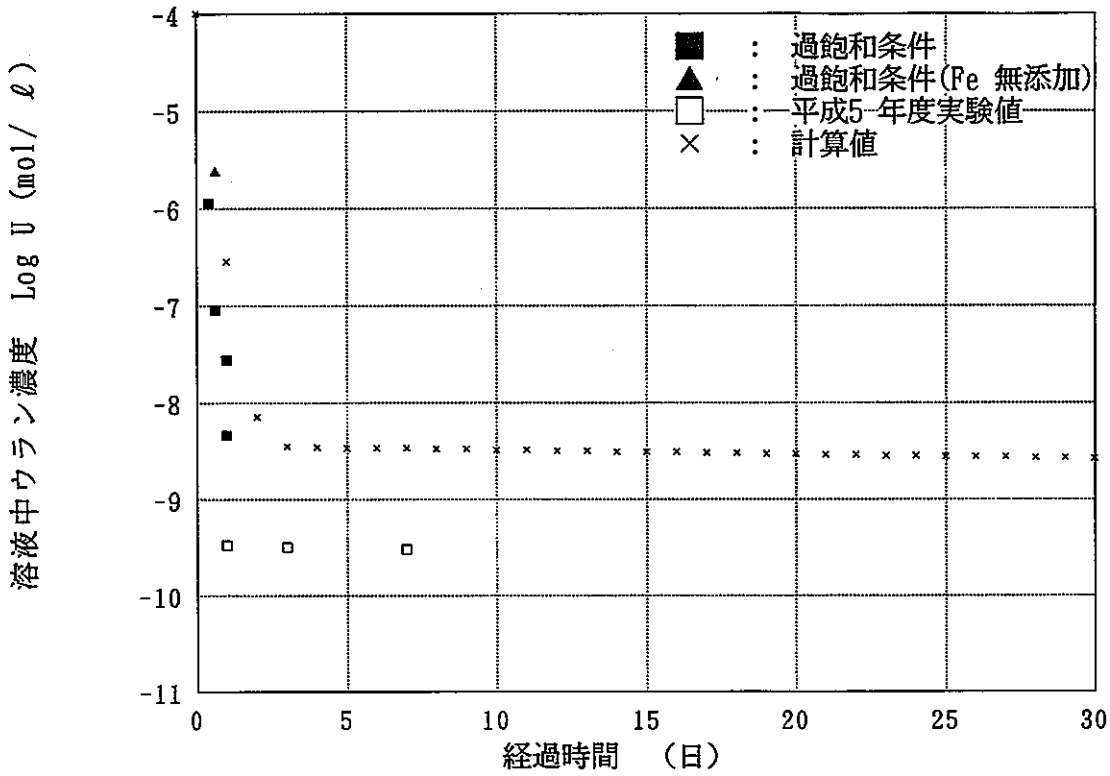
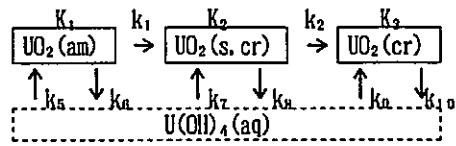


図3.3-3(1) 溶液中のウラン濃度の変化 (ケース6)

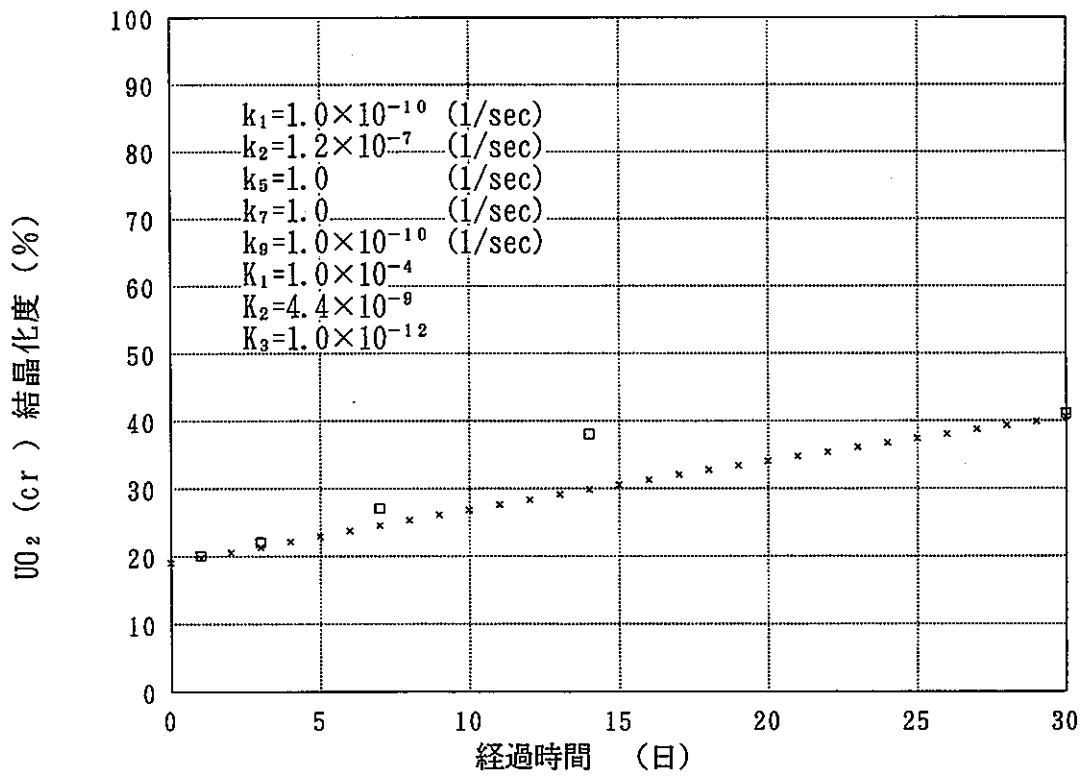


図3.3-3(2) $\text{UO}_2(\text{cr})$ 結晶化度の変化 (ケース6)

溶液中ウラン濃度 $\text{Log } U \text{ (mol/l)}$

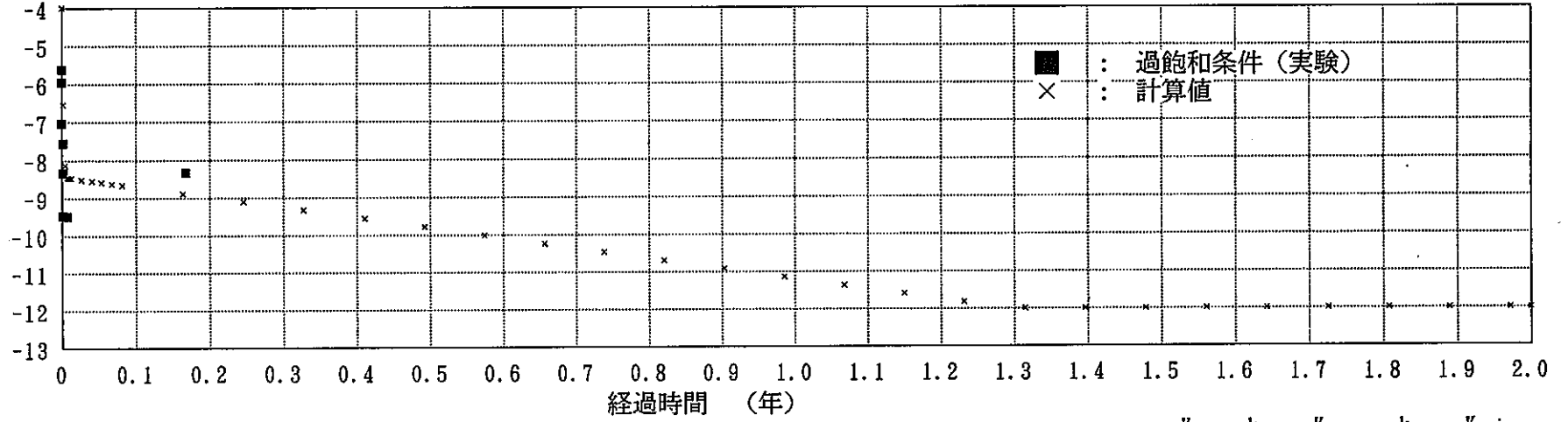
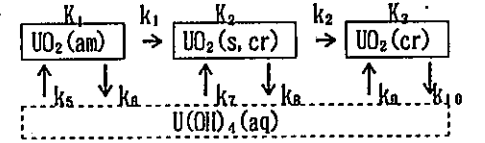


図3.3-4(1) 溶液中のウラン濃度の変化 (ケース7)



$\text{UO}_2(\text{cr})$ 結晶化度 (%)

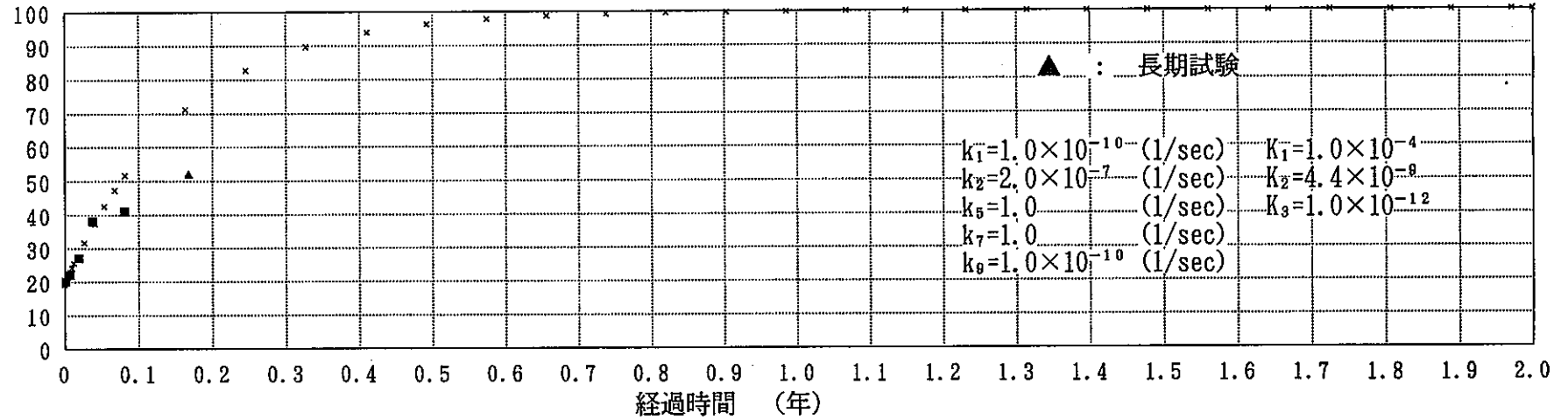


図3.3-4(2) $\text{UO}_2(\text{cr})$ 結晶化度の変化 (ケース7)

表 3.3-1 解析条件および結果のまとめ

ケース番号の過は過飽和、未は未飽和を示す。

解析 ケース	入力条件														解析結果			
	k ₁	k ₂	K ₁	K ₂	K ₃	k ₅	k ₆	k ₇	k ₈	k ₉	k ₁₀	am	s, cr	cr	初期 濃度 M/ℓ	濃度・固 相の変遷 結果 *1	実測された濃度 および固相への 適合性の有無	
	(1/sec)					(1/sec)						初期固相(%)						
1過	1.e-10	—	1.0e-4	—	3.16e-10	1.0e-2	1.0e-6	—	—	1.6e-3	5.06e-13	100	—	0	1e-4	図3.3-3	両者とも無し	×
2過	↓	—	↓	—	↓	1.0	1.0e-4	—	—	1.6e-1	5.06e-11	↓	—	0	↓	図3.3-4	両者とも無し	×
3過	↓	—	↓	—	↓	1.0e1	1.0e-3	—	—	1.6	5.06e-10	↓	—	0	↓	図3.3-5	濃度のみ有り	△
4過	↓	—	↓	—	↓	1.0e1	1.0e-3	—	—	8.0	2.50e-09	↓	—	0	↓	図3.3-6	濃度のみ有り	△
5過	↓	1.e-10	↓	3.16e-10	1.0e-12	1.0e3	1.0e-1	8.0	2.53e-9	1.e-01	1.00e-13	81	0	19	↓	図3.3-7	濃度のみ有り	△
6過	↓	1.2e-7	↓	4.40e-09	↓	1.0	1.0e-4	1.0	4.40e-9	1.e-10	1.00e-22	41	40	↓	↓	図3.3-3	両者とも有り	○
7過	↓	↓	↓	↓	↓	1.0	1.0e-4	1.0	4.40e-9	↓	↓	↓	↓	↓	↓	図3.3-4	ケース 60長期評価	○
8過	↓	↓	↓	↓	↓	2.0	2.0e-4	2.0	8.80e-9	↓	↓	↓	↓	↓	↓	図3.3-10	両者とも有り	○
9過	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	図3.3-11	ケース 80長期評価	○
10未	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	1e-7	図3.3-12	両者とも有り	○
11未	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	1e-7	図3.3-13	ケース100長期評価	○

$$\begin{array}{c}
 \text{UO}_2(\text{am}) \xrightarrow{K_1} \text{UO}_2(\text{s, cr}) \xrightarrow{K_2} \text{UO}_2(\text{cr}) \\
 \uparrow k_5 \quad \downarrow k_6 \quad \uparrow k_7 \quad \downarrow k_8 \quad \uparrow k_9 \quad \downarrow k_{10} \\
 \text{U(OH)}_4(\text{aq})
 \end{array}$$

k₁ : UO₂(am) ⇌ UO₂(s, cr) の速度定数
 k₂ : UO₂(s, cr) ⇌ UO₂(cr) の速度定数
 K₁ : UO₂(am) + 2H₂O = U(OH)₄(aq) の平衡定数
 K₂ : UO₂(s, cr) + 2H₂O = U(OH)₄(aq) の平衡定数
 K₃ : UO₂(cr) + 2H₂O = U(OH)₄(aq) の平衡定数
 *1 : 網かけの図番号は、内容報告書の図番号を示す。

k₅ : UO₂(am) ⇌ U(OH)₄(aq) の沈澱速度定数
 k₆ : UO₂(am) ⇌ U(OH)₄(aq) の溶解速度定数
 k₇ : UO₂(s, cr) ⇌ U(OH)₄(aq) の沈澱速度定数
 k₈ : UO₂(s, cr) ⇌ U(OH)₄(aq) の溶解速度定数
 k₉ : UO₂(cr) ⇌ U(OH)₄(aq) の沈澱速度定数
 k₁₀ : UO₂(cr) ⇌ U(OH)₄(aq) の溶解速度定数

3.4 放射線効果の検討

参考文献(4)～(17)に基づき、放射線による固相の変化に関する調査を行った。

文献(4)は、空気雰囲気下における $^{238}\text{PuO}_2$ の純水中での固相の変化と $^{239}\text{PuO}_2$ の結晶と $^{239}\text{Pu(IV)}$ の水和酸化物アモルファスの溶液中での固相の変化が記載されている。 $^{238}\text{PuO}_2$ は、3.5年でPu(IV)ポリマーに変化し、純水のpHは、7から1.52に低下している。また、 $^{239}\text{PuO}_2$ の結晶は、3.5年でほとんど結晶でないPuO₂固体のとなり、 $^{239}\text{Pu(IV)}$ の水和酸化物アモルファスも3.5年でほとんど結晶でないPuO₂の固体となる。

文献(5)は、Ar雰囲気下での $^{237}\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ アモルファスの溶液中での固相の変化について記載している。 $^{237}\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ アモルファスは、1ヶ月でNpO₂の結晶に変化している。これと比較するために、 $^{238}\text{PuO}_2$ 結晶は3.5年でPu(IV)ポリマーに変化し、 $^{239}\text{PuO}_2$ 結晶は、3.5年でほとんど結晶でないPuO₂固体になり、 $^{239}\text{Pu(IV)}$ 水和酸化物アモルファスも3.5年でほとんど結晶でないPuO₂固体になることが触れられており、この結果の違いは、 ^{237}Np の半減期が長く放射線の影響がほとんどないためであると議論している。

文献(9)(10)は、各々水和トリウムゲル、水和アメリシウムゲルの水中でのエージングについて記載されている。水和トリウムゲル、水和アメリシウムゲルは、エージングすると、各々Th(OH)₄、Am(OH)₃へと結晶化していく。

文献(11)では、ガラス(実ガラス、模擬ガラス)浸出特性に関して、ガラスの組成、溶液組成、SA/V、放射線などをパラメータとした実験研究である。本文献では放射線によるガラス表面変質層について、3件の文献を引用している。

文献(14)では、軽水炉のUO₂ペレットへの放射線の照射による、固体の損傷の評価について記載されている。文献(14)で紹介しているはじき出し理論の概要を表3.4-1に示す。

本研究では、ここで紹介されているはじき出し理論に基づき、 α 線粒子1個の入射により、ウラン原子が何個はじき出されるかを試算した。なお、ここで使用する符号の説明は、表3.4-1を参照のこと。表3.4-1に示すエネルギー L_A 、 L_B はそれぞれ $L_A = 2.385 \times 10^4$ (eV)、 $L_B = 3.700 \times 10^5$ (eV) となる。一方、入射粒子である α 線の平均エネルギーを 5×10^6 (eV) とすると、この平均エネルギー E_M は、 L_B より大となることから、はじき出される原子の数 N_d は下式で与えられる。

$$N_d = 0.5 \times \left[1 + \ln \left(\frac{E_{MAX}}{2 \times E_d} \right) \right]$$

ここで、 $E_{MAX} = 3.252 \times 10^5$ (eV)、 $E_d = 25$ (eV) を上式に代入すると、 N_d は 4.89 となる。従って、1個の α 粒子をウラン (^{238}U) に入射させた場合、5個のウラン原子がはじき出されることとなる。

文献(15)~(17)は、放射線による固体の損傷を分子動力学法により取り扱うための解説および評価事例について示している。

表3.4-2は、分子動力学法の一般的教科書に記載されている、放射線による固体損傷のシミュレーションについて解説している。

表3.4-1 放射線効果の検討 調査結果

タイトル	Uranium Dioxide : Properties and Nuclear Applications 9章
著者	B. Lustman (J. Belle編)
理論	はじき出し反応理論 (Theory of Displacement Reactions)
関連文献	[1], [2] (文献中の引用番号)
内容	<p>図1のように入射した1個の粒子 (エネルギーEを持っている) が図2のように静止粒子に衝突してはじき出す時、はじき出される原子の数は以下のように見積もることができる。</p> <ul style="list-style-type: none"> 入射粒子の運動エネルギーが $L_A (= (2E_R Z_1 Z_2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} (M_1 + M_2)) / M_2)$ 以下の場合：入射粒子が剛体球衝突により与える最大エネルギーを E_{max} とすると <ul style="list-style-type: none"> はじき出しの平均エネルギー：$E = E_{max} / 2$ (E: 図2 参照) (1) はじき出される原子の数：$N_d = E_{max} / 4E_d$ (E_d: 図3参照) (2) 入射粒子の運動エネルギーが L_A 以上 $L_B (= (4E_R Z_1^2 Z_2^2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}) M_1) / M_2 E_d)$ 以下の場合：電子を通り抜けて衝突し、E_{min} だけエネルギーを静止粒子に与える。 <ul style="list-style-type: none"> はじき出しの平均エネルギー：$E = E_{min} \ln(E_{max} / E_{min})$ (3) はじき出される原子の数：$N_d = E / 2E_d$ (4) 入射粒子の運動エネルギーが L_B 以上の場合 <ul style="list-style-type: none"> はじき出しの平均エネルギー：$E = E_d \ln(E_{max} / E_d)$ (5) はじき出される原子の数：$N_d = (1 + \ln(E_{max} / 2E_d)) / 2$ (6) 入射粒子の運動エネルギーが L_C 以上の場合 入射粒子の運動エネルギーが L_C の時、全エネルギーが全ての電子を励起する。よって、L_C 以上でののはじき出しの平均エネルギーEは、L_C の値を代入して見積もる。軽い元素への高速中性子の照射の場合、(2)式は、$N_d = ((2 - L_C / E_{max}) L_C) / 4E_d$ と書き換えることができる。 <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div data-bbox="360 1473 595 1635" style="text-align: center;"> <p>図1</p> </div> <div data-bbox="627 1473 862 1713" style="text-align: center;"> <p>図2</p> </div> <div data-bbox="893 1473 1332 1747" style="text-align: center;"> <p>図3</p> </div> </div> <p>*E_R : リュードベリ定数 (13.6eV ; 1eV = 1.602 × 10⁻¹⁹ J)</p>
問題点	異なる酸化物ではじき出しの数に大きな差がない。しかし、実際は大きな差があるので、この理論をもとに酸化物間の性質の差は説明できない。

表3.4-2 放射線効果の検討 調査結果

タイトル	計算物理学と計算化学 岩田忠雄 第4章「放射線損傷の計算機実験」S.63								
目的	原子炉などで使用されている固体材料は、高エネルギーの中性子、電子、 γ 線の照射をうけて材料劣化が生じる（放射線損傷、照射損傷）。放射線のエネルギーは固体中で原子との弾性衝突、電子の励起やイオン化、核変換などで失われるが、結果の多くは結晶格子点からの原子のはじき出しである。原子のはじき出し過程は、複雑な多体問題であり、解析的、実験的に取り扱うことは困難であり、大型高速計算機を用いた分子動力学に基づく数値計算が必要となる。								
概要	この参考書では、数値計算方法、制限、適用例について記載されている。								
分子動力学	<table border="0" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; border-bottom: 1px solid black;">入力情報</th> <th style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">処理</th> <th style="text-align: right; border-bottom: 1px solid black;">出力情報</th> <th style="text-align: right; border-bottom: 1px solid black;">後処理</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <ul style="list-style-type: none"> ・原子間ポテンシャル ・単一結晶格子 ・初期配置 ・境界条件 ・原子数 ・初期速度 ・時間刻み </td> <td style="text-align: center; vertical-align: middle;"> \Rightarrow 分子動力学 \Rightarrow </td> <td style="vertical-align: top;"> <ul style="list-style-type: none"> ・粒子座標の時刻歴変化 ・結晶構造の時刻歴変化 </td> <td style="vertical-align: top;"> <ul style="list-style-type: none"> ・温度 ・圧力 ・熱容量 ・内部エネルギー ・自由エネルギー ・粘性係数 ・熱伝導率 </td> </tr> </tbody> </table>	入力情報	処理	出力情報	後処理	<ul style="list-style-type: none"> ・原子間ポテンシャル ・単一結晶格子 ・初期配置 ・境界条件 ・原子数 ・初期速度 ・時間刻み 	\Rightarrow 分子動力学 \Rightarrow	<ul style="list-style-type: none"> ・粒子座標の時刻歴変化 ・結晶構造の時刻歴変化 	<ul style="list-style-type: none"> ・温度 ・圧力 ・熱容量 ・内部エネルギー ・自由エネルギー ・粘性係数 ・熱伝導率
入力情報	処理	出力情報	後処理						
<ul style="list-style-type: none"> ・原子間ポテンシャル ・単一結晶格子 ・初期配置 ・境界条件 ・原子数 ・初期速度 ・時間刻み 	\Rightarrow 分子動力学 \Rightarrow	<ul style="list-style-type: none"> ・粒子座標の時刻歴変化 ・結晶構造の時刻歴変化 	<ul style="list-style-type: none"> ・温度 ・圧力 ・熱容量 ・内部エネルギー ・自由エネルギー ・粘性係数 ・熱伝導率 						
制限	<p>計算時間の制約：原子間ポテンシャル関数は単純、短距離での作用が望ましい。</p> <p>計算機容量の制約：結晶サイズを十分大きく取れない。</p> <p style="text-align: center;">結晶サイズの個数は、最近になって$10^5 \sim 10^6$採用。</p>								
分子動力学の処理方法	<p>数値計算の手順・内容を以下に示す。</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> <p>①モデル結晶の定義</p> <p>(1)原子間ポテンシャルの定義：物質に応じた原子間ポテンシャル（距離の関数）を定義 (2)境界条件：結晶サイズの個数に制限があることから、部分領域を定義し部分領域の表面に連続性を満たす境界条件を定義する。</p> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> <p>②照射</p> <p>①のモデル結晶の1つの原子にあたかも放射線によって与えられたかの如くある方向に運動エネルギーを与える。</p> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>③運動方程式の解法</p> <p>多体的な原子の衝突過程をニュートンの運動方程式にて表現する。ニュートンの運動方程式（原子数の個数）に記述される力の項に、粒子間の距離を関数とした原子間ポテンシャルが定義される。収束判定は、全原子数を考慮した運動エネルギー+散逸エネルギーと原子間ポテンシャルを比較検定する。</p> </div>								

4. まとめ

ウラン非晶質固相の結晶質固相への変遷過程を短期的変化試験および加速試験により実験的に観察し、得られた結果からメカニズムに基づく沈殿/溶解の速度式、速度定数を検討した。その結果以下のような地見を得た。

(1) 短期的な変化試験

- ①初期飽和条件では、溶液のウラン濃度は、試験開始直後から急激に減少した。試験開始直後では、ウラン濃度が $\sim 2 \times 10^{-5}$ (mol/l)であったが、24時間後では $5 \times 10^{-9} \sim 3 \times 10^{-8}$ (mol/l)になった。
- ②沈殿生成後に液相を1/100に希釈した試験では、試験開始直後の液相のウラン濃度が初期飽和試験のほぼ1/100になった。試験開始後数時間で液相ウラン濃度は、上昇したが24時間後では初期飽和条件と同等の濃度となった。
- ③試験開始後24時間後の液相ウラン濃度は、本研究と平成5年度結果の間に差が生じたが、沈殿生成の諸条件の差に由来すると考えられる。

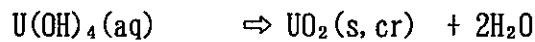
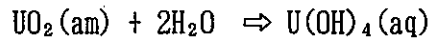
(2) 加速試験

- ①加速保持とともに結晶化度は、進行した。
- ②結晶化度が著しく進行した系では、pHが急激に減少した。これは、沈殿固相でのイオン交換反応に起因しているものと考えられる。
- ③液相中のウラン濃度は、pHが減少した系では高くなったが、結晶化度が約50%の試験系では 10^{-9} (mol/l)となり短期的変化試験結果と同等となった。
- ④鉄の影響は、結晶成長を遅らせるかもしれないが試験には影響はない。

(3) 速度式、速度定数の算出

本研究において検討した固相変遷のメカニズムのモデル候補の中から、選定したモデルに基づき、実験で得られた溶液濃度、結晶化度のデータに対するフィッティング解析を行った。モデルにおいて液相として $U(OH)_4(aq)$ を考

慮した $UO_2(am) \Rightarrow UO_2(s, cr) \Rightarrow UO_2(cr)$ の変遷モデルを用いた解析結果は、過飽和側および未飽和側の溶液濃度ならびに結晶化度の変遷傾向を表現することが出来た。この場合、 $UO_2(s, cr) \Rightarrow UO_2(cr)$ の速度定数は、 1.2×10^{-7} (1/sec)、 $U(OH)_4(aq) \Rightarrow UO_2(am)$ 、 $U(OH)_4(aq) \Rightarrow UO_2(cr)$ の沈殿速度定数は1.0 ~ 2.0(1/sec)であった。また、支配的であると考えられる反応を以下に示す。



これらのモデル計算では、 $UO_2(am)$ と $UO_2(cr)$ の中間固相として $UO_2(s, cr)$ を仮定しており、実験で得られている1日~60日の溶液濃度は、 $UO_2(s, cr)$ が支配しているものとしている。この様な推定については、Dr. Raiらが $UO_2 \cdot xH_2O(am)$ の溶解度が約 10^{-8} (mol/l)であると報告していること、さらに、CHEMICAL THERMODYNAMICS OF URANIUM(OECD, 1992)では、Dr. Raiらの結果に対して、 $UO_2(cr)$ の溶解度が極めて小さい可能性があり、今後の問題としていることから、これらの情報を参考として仮定している。

以上のことから、モデルによる検討を行うためには、今後、各固相の平衡定数を明確にする必要がある。また、溶液濃度、結晶化度に関する長期試験データが少ないことから、今後はこれらのデータ取得が必要と考える。

(4) 放射線効果の検討

放射線が固相の結晶化度におよぼす影響について文献調査をした結果、水の有る系において、固相が自ら発生する放射線によってアモルファスからの結晶化を妨げることが分かった。ただし、これらの現象を取り扱うモデルに関する文献は無かった。また、軽水炉の燃料ペレットの酸化ウランを対象とした結晶損傷に関する文献では、原子炉内の照射に伴う結晶損傷の効果は小さいとの記述があった。さらに、この文献では、結晶損傷の評価方法に関する記述があり、これらの詳細な評価方法としては、分子動力学によるモデル解析が候補として考えられる。

5. 参考文献

- (1) Dhanpat Rai, A. R. Felmy and J. L. Ryan(1990) Uranium(IV) Hydrolysis Constant and Solubility Product of $UO_2 \cdot xH_2O(am)$. Inorg. Chem. 29 pp260-264
- (2) J. Bruno, A. Casas, B. Lagerman and M. Mounoz In Scientific Basis for Nuclear Waste Management X, J.K.Bates and W.B.Seefeldt Eds. Materials Research Society Proceedings 84;Materials Research Society:Pittsburgh, PA, 1987 pp 153-160
- (3) 岡崎正規, 佐藤幸夫 (1989) 季刊化学総説 "土の化学" 日本化学会編 学会出版センター p72
- (4) Dhanpat Rai and Jack L. Ryan(1982)Crystallinity and Solubility of Pu(IV) Oxide and Hydrrous Oxide in Aged Aqueous Suspensions. Radiochimica Acta 30 pp213-216
- (5) Richard G. Strickert, Dhanpat Rai and Robert W. Fulton(1984)Effect of Aging on the Solubility and Crystallinity of Np(IV) Hydrrous Oxide. American Chemical Society "Geochemical Behavior of Radioactive Waste". pp135-145
- (6) J. F. Park, D. L. Catt, D. K. Craig, R. J. Olson and V. H. Smith(1974)Solubility Change of ^{238}Pu Oxide in Water Suspension and Effect on Biological Behavior After Inhalation by Beagle Dogs. CONF-730907-P1, pp719-724
- (7) Jack L. Ryan and Lane A. Bray(1980)Dissolution of Plutonium Dioxide-A Critical Review. American Chemical Society "Actinide Separations". pp135-145
- (8) Dhanpat Rai, Richard G. Strickert and Jack L. Ryan(1980)Alpha Radiation Induced Production of HNO_3 During Dissolution of Pu Compounds, Inorg. Nucl. Chem. Letters, Vol. 16, pp551-555
- (9) Rameshwar Prasad, Marvin L. Beasley and W. O. Milligan(1967)Aging of Hydrrous Thoria Gels, Journal of Electron Microscopy, Vol. 16, No. 2, pp101-119
- (10) W. O. Milligan, M. L. Beasley, M. H. Lloyd and R. G. Haire(1968)Crystalline americium trihydroxide. Acta Crystallogr. B24, pp979-981

- (1) Feng X and Bates J.K(Argonne National Lab., IL, USA)(1993)Factors Influencing Chemical Durability of Nuclear Waste Glasses, P0998A US DOE Rep. [ANL-CMT-CP-79163]
- (2) J. K. Bates, L. J. Jardine and M. J. Steindler(1982)Hydration Aging of Waste Glass. Science, Vol. 218, pp. 51-53
- (3) X. Feng, J. K. Bates, E. C. Buck, C. R. Bradley and M. Gong(1993)Long-Term Comparison of Dissolution Between Fully Radioactive and Simulated Nuclear Waste Glasses. Nuclear Technology, Vol. 104, pp193-206
- (4) J. Belle(1961)Uranium Dioxide : Properties and nuclear applications. Naval Reactors, Division of Reactor Development United States Atomic Energy Commissio.
- (5) C. Erginsoy, G. H. Vineyard and A. Englert(1964)Dynamics of Radiation Damage in a Body-Centered Cubic Lattice. Physical Review, Vol. 133, No. 2A, pp596-606
- (6) C. Erginsoy, G. H. Vineyard and A. Shimizu(1965)Dynamics of Radiation Damage in a Body-Centered Cubic Lattice. II. Higher Energies. Physical Review, Vol. 139, No. 1A, pp118-125
- (7) I. M. Torrens and L. T. Chadderton(1967)Dynamics of Radiation Damage in Face-Centered-Cubic Alkali Halides. Physical Review, Vol. 159, No. 3, pp671-682