PNC TJ1214 95-003

溶解度制限固相の変遷に関する研究(Ⅱ)

(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ください。

本資料についての問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

PNC TJ1214 95-003
1995年　3月

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、～2 $\times 10^{-5}$mol/l となり、試験開始２４時間では5 $\times 10^{-9}$～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ｲｵﾝ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) → UO_2(cr), UO_2(am) →UO_2(s,cr) → 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) →UO_2(s,cr) → 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：０６０Ｄ０３０６

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

PNC TJ1214 95-003
March, 1995

Study on Transformation of Solubility Limiting Solid Phase(Ⅱ)

H. Tachikawa*1 Y. Izumoji*1 M. Doi*2

Abstract

In this study, we have performed the experiments to study the short term of and the acceleration of crystarization of UO_2 amorphous phase into crystal phase, and estimated transformation mechanism in order to obtain the rate constant of UO_2(s). In addition, we disccused the suppration of the crystalization rate uder the alpha ray irradiation.

The results were summarized as follows.

(1) In the short term experiments, uranium concentration decreased drastically. Uranium conc. was $\sim 2\times10^{-5}$ mol/ℓ after formation of amorphous phase and reached $5\times10^{-9}\sim 3\times10^{-8}$ mol/ℓ after 24 hours.

(2) The crystalization progressed under the 100℃, however the intensively cristalized sample indicated the decrease of pH. This phenomenon may be caused by ion exchange reaction of solid phase. In the 50% cristalized sample, uranium conc. was comparable with that of the short term experiment.

(3) We have analized the experimental data(short term) on the model developed in this year. And, in case of model is UO_2(am)⇨ UO_2(s, cr)⇨ UO_2(cr), we could established the measured behavior of solid stransformation uranium concentration.

(4) We have found that the molecular dynamics metheds is one of the candidate 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 Depertment
*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 ---------- vi
・写真目次 ---------- viii

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 ---------- 6
2.2　固相変遷メカニズムの検討 ---------- 12
2.3　速度式、速度定数の算出 ---------- 13
2.4　放射線効果の検討 ---------- 14

3. 結果及び考察 ---------- 15
3.1　加速試験等による検討 ---------- 15
3.1.1　短期的な変化の測定 ---------- 15
3.1.2　加速試験による検討 ---------- 19
3.2　固相変遷メカニズムの検討 ---------- 39
3.3　速度式、速度定数の算出 ---------- 43
3.4　放射線効果の検討 ---------- 75

4. まとめ ---------- 101

5. 参考文献 ---------- 103

図 目 次

		頁
図2.1.1	短期変化試験試験手順	4
図2.1.2-1	加速試験試験手順	7
図2.1.2-2	テフロン／ステンレスキャプセル概念図	9
図3.1.1-1	短期的変化試験結果	16
図3.1.1-2	試験結果比較	18
図3.1.1-3	ｐＨ経時変化（過飽和条件６時間）	22
図3.1.2-1	半値幅－結晶化度相関	25
図3.1.2-2	ＸＲＤスペクトル	27
図3.1.2-3	加速試験ｐＨ変化	29
図3.1.2-4	結晶化度とｐＨ	31
図3.1.2-5	固相表面と液性の模式図（塩基性条件）	32
図3.1.2-6	固相表面と液性の模式図（酸性条件）	33
図3.1.2-7	既往の試験結果との比較	36
図3.1.2-8	プルベー線図（鉄－水系、２５℃）	37
図3.3-1	モデルに関する検討手順	50
図3.3-2	速度式・速度定数の算出手順	51
図3.3-3(1)	溶液中のウラン濃度の変化（ケース１）	52
図3.3-3(2)	UO_2(cr) 結晶化度の変化 （ケース１）	52
図3.3-4(1)	溶液中のウラン濃度の変化（ケース２）	53
図3.3-4(2)	UO_2(cr) 結晶化度の変化 （ケース２）	53
図3.3-5(1)	溶液中のウラン濃度の変化（ケース３）	54
図3.3-5(2)	UO_2(cr) 結晶化度の変化 （ケース３）	54
図3.3-6(1)	溶液中のウラン濃度の変化（ケース４）	55
図3.3-6(2)	UO_2(cr) 結晶化度の変化 （ケース４）	55
図3.3-7(1)	溶液中のウラン濃度の変化（ケース５）	56
図3.3-7(2)	UO_2(cr) 結晶化度の変化 （ケース５）	56

頁

図3.3-8(1)　溶液中のウラン濃度の変化（ケース６）　57
図3.3-8(2)　UO_2(cr) 結晶化度の変化　（ケース６）　57
図3.3-9(1)　溶液中のウラン濃度の変化（ケース７）　58
図3.3-9(2)　UO_2(cr) 結晶化度の変化　（ケース７）　58
図3.3-10(1) 溶液中のウラン濃度の変化（ケース８）　59
図3.3-10(2) UO_2(cr) 結晶化度の変化　（ケース８）　59
図3.3-11(1) 溶液中のウラン濃度の変化（ケース９）　60
図3.3-11(2) UO_2(cr) 結晶化度の変化　（ケース９）　60
図3.3-12(1) 溶液中のウラン濃度の変化（ケース１０）　61
図3.3-12(2) UO_2(cr) 結晶化度の変化　（ケース１０）　61
図3.3-13(1) 溶液中のウラン濃度の変化（ケース１１）　62
図3.3-13(2) UO_2(cr) 結晶化度の変化　（ケース１１）　62

表 目 次

		頁
表2.1.1	短期試験試験条件	5
表2.1.2	加速試験試験条件	8
表3.1.1-1	試験溶液のウラン濃度	17
表3.1.1-2	短期的な変化の試験系でのｐＨ変化（過飽和条件）	20
表3.1.1-3	短期的な変化の試験系でのｐＨ変化（1/100 希釈条件）	21
表3.1.2-1	保持期間と結晶化度	24
表3.1.2-2	加速試験でのｐＨ変化	28
表3.1.2-3	加速試験結果	35
表3.1.2-4	試験終了時のＥｈ値（加速試験）	38
表3.2-1	溶解度制限固相の変遷モデルの候補	42
表3.3-1	解析条件および結果のまとめ	63
表3.3-2	解析条件の設定根拠（ケース 1）	64
表3.3-3	解析条件の設定根拠（ケース 2）	65
表3.3-4	解析条件の設定根拠（ケース 3）	66
表3.3-5	解析条件の設定根拠（ケース 4）	67
表3.3-6	解析条件の設定根拠（ケース 5）	68
表3.3-7	解析条件の設定根拠（ケース 6）	69
表3.3-8	解析条件の設定根拠（ケース 7）	70
表3.3-9	解析条件の設定根拠（ケース 8）	71
表3.3-10	解析条件の設定根拠（ケース 9）	72
表3.3-11	解析条件の設定根拠（ケース10）	73
表3.3-12	解析条件の設定根拠（ケース11）	74
表3.4-1	放射線効果の検討　調査結果	78
表3.4-2	放射線効果の検討　調査結果	79
表3.4-3	放射線効果の検討　調査結果	80

頁

表3.4-4　放射線効果の検討　調査結果 …… 81
表3.4-5　放射線効果の検討　調査結果 …… 82
表3.4-6　放射線効果の検討　調査結果 …… 83
表3.4-7　放射線効果の検討　調査結果 …… 84
表3.4-8　放射線効果の検討　調査結果 …… 85
表3.4-9　放射線効果の検討　調査結果 …… 86
表3.4-10　放射線効果の検討　調査結果 …… 87
表3.4-11　放射線効果の検討　調査結果 …… 88
表3.4-12　放射線効果の検討　調査結果 …… 89
表3.4-13　放射線効果の検討　調査結果 …… 90
表3.4-14　放射線効果の検討　調査結果 …… 91
表3.4-15　放射線効果の検討　調査結果 …… 92
表3.4-16　放射線効果の検討　調査結果 …… 93
表3.4-17　放射線効果の検討　調査結果 …… 94
表3.4-18　放射線効果の検討　調査結果 …… 95
表3.4-19　放射線効果の検討　調査結果 …… 96
表3.4-20　放射線効果の検討　調査結果 …… 97
表3.4-21　放射線効果の検討　調査結果 …… 98
表3.4-22　放射線効果の検討　調査結果 …… 99
表3.4-23　放射線効果の検討　調査結果 …… 100

写　真　目　次

頁

写真3.1.2　開封時の試料 ---------- 23

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く解析を実施した。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く沈澱／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「溶解度制限固相の変遷に関する研究」の結果は，以下のようにまとめられる。

① ４価ウランの沈澱固相の溶解度は、熱力学的に予想されるUO_2(Cr)の溶解度と略一致し、沈澱固相生成後１日～60日の期間で変化がなく10^{-10} mol/ℓのオーダで安定している。

② 沈澱固相のＸＲＤ結果から、沈澱固相生成直後には明らかに存在しなかったUO_2(Cr)が１～60日の期間で顕著に生成増加している。

③ 25℃と50℃の試験結果では、UO_2(Cr)の生成増加は温度依存性があり、50℃の結晶化度は25℃より高い。

以上の成果から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UO₂(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に、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

前述①の短期変化が現れない場合、前記解釈２が成立する可能性も考えられる。こ

の場合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ことによって、前述①項と同様の情報を得る。

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。なお、固相に関する物性的測定（ＸＲＤ、ＳＥＭ……）は昨年度の１日後結晶化度がわずかであり、短期変化を検出できる見込がないことから実施しない。試験手順を図2.1.1に、試験条件を表2.1.1に示す。

(1) ウラン非晶質固相の合成

ウラン非晶質固相の合成法は雰囲気制御下（常温、アルゴン）において金属ウランを塩酸により還元性溶解し、その後アルカリを加えてｐＨ６～８に調整し，ウラン非晶質固相コロイド溶液を得る。

(2) 溶解度測定の準備

上記コロイド溶液①そのままのもの、②1/100 希釈液に鉄粉を加えることによりＥｈを調整し、十分に撹拌しつつ、溶解度測定系（限外濾過容器）に分取する。なお、鉄粉を入れないケースについても溶解度測定系を２点分取する。また両条件で液固比を一定になるように希釈操作を行う。

(3) 限外濾過液の採取

第(2)項で準備した測定系に対し、直ちに限外濾過を行ない濾液を採取するとともに濾液に酸を加え、安定化させる。また、所定時間後に当該の分取測定系のコロイド液を限外濾過し（分画分子量10^4）、酸添加を行なう。

(4) 溶解度の測定

濾過液の容量を調整するとともに、希釈率を決定し、ＩＣＰ－ＭＳによりウラ

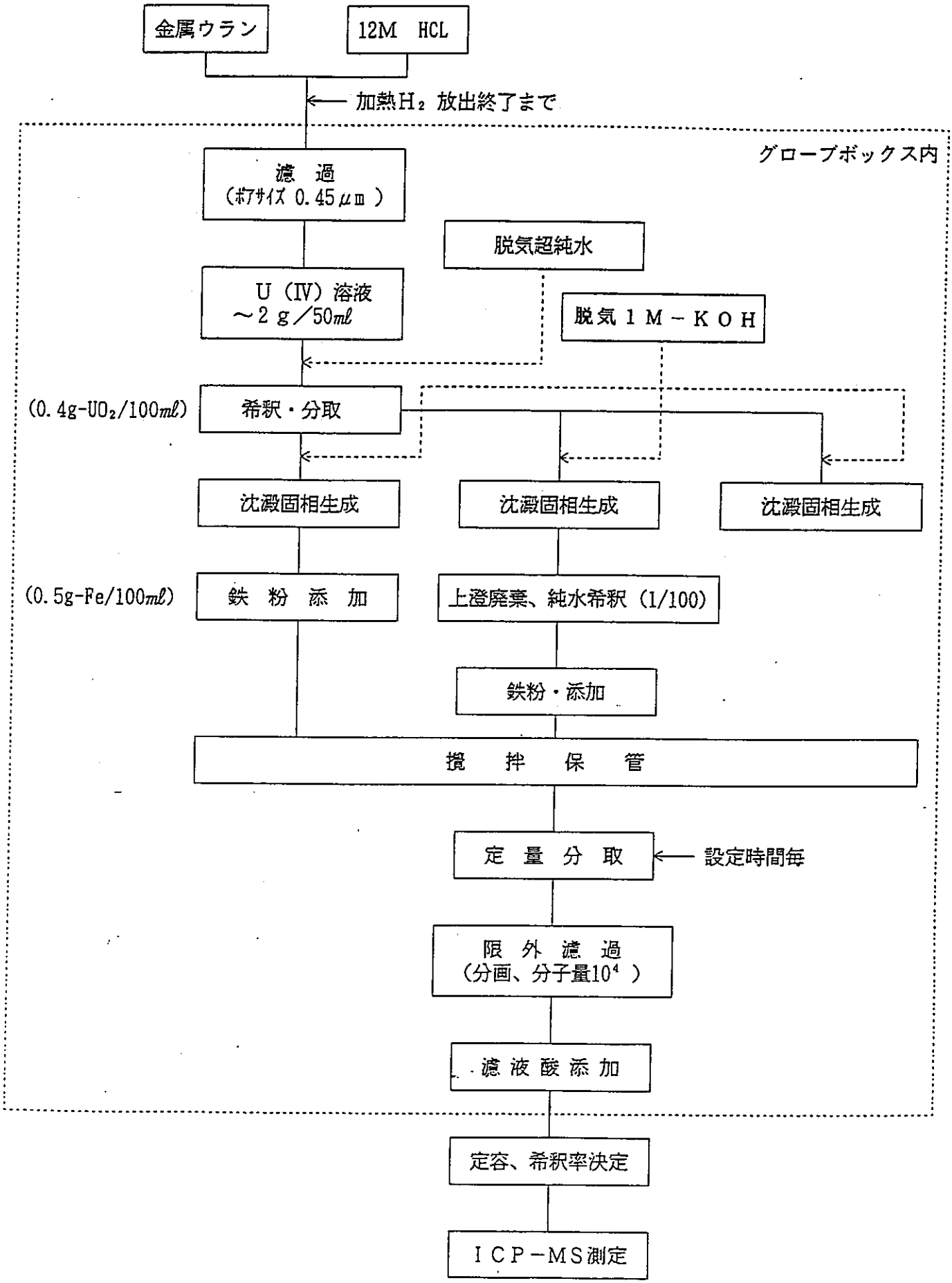


図 2.1.1　短期変化試験試験手順

表2.1.1 短期試験試験条件

固　液　条　件	UO_2 固相　：　0.4 g 液相　　：　100 ml
共　存　成　分	ＫＣｌ　：約 3000 ppm
還　元　剤	Ｆｅパウダー：　100 メッシュ 99.9% 500 mg/100ml
保　存　容　器	300 ml ビーカー
試　験　温　度	２２±３℃
試　験　時　間	初期飽和条件：0.33, 1,4,6,10,15,24時間 1/100希釈条：0.5,1,4,6,10,15,24時間 Ｆｅ無添加条件（各条件）：4,15時間
繰返し数	1

ン濃度を測定し、溶解度を決定する。

(5) データ処理

溶解度の変化をグラフ化し、平成５年度の結果と対比する。

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 ℃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2.1.2-1に、試験条件を表2.1.2に示す。

(1) ウラン非晶質固相の合成

ウラン非品質固相の合成法は雰囲気制御下（常温，アルゴン）において金属ウランを塩酸により還元性溶解し、その後アルカリを加えてｐＨ６～８に調整したウラン非晶質コロイド溶液を得る。

(2) 固相変遷加速系の準備

上記第(1)項のコロイド溶液を図2.1.2-2に示すようなテフロン／ステンレスキャプセルに分取し、鉄粉を加える。容器を密閉し、約100 ℃の恒温槽に保管する。保管時期は平成５年度の25℃、50℃の結晶化度のデータから、100 ℃で各結晶化度を達成する時間を推定する。

結晶化度の推定に関して前提条件として、まず、アモルファス固相から、クリスタル固相への変遷はアモルファス固相量に、１次に比例する速度で起こるものとする。

$A = A_0 e^{-kt}$ ---------- （式１）

A　：アモルファス固相量

A_0：アモルファス固相量初期値（＝１）

k　：反応速度定数（day^{-1}）

t　：時間（day）

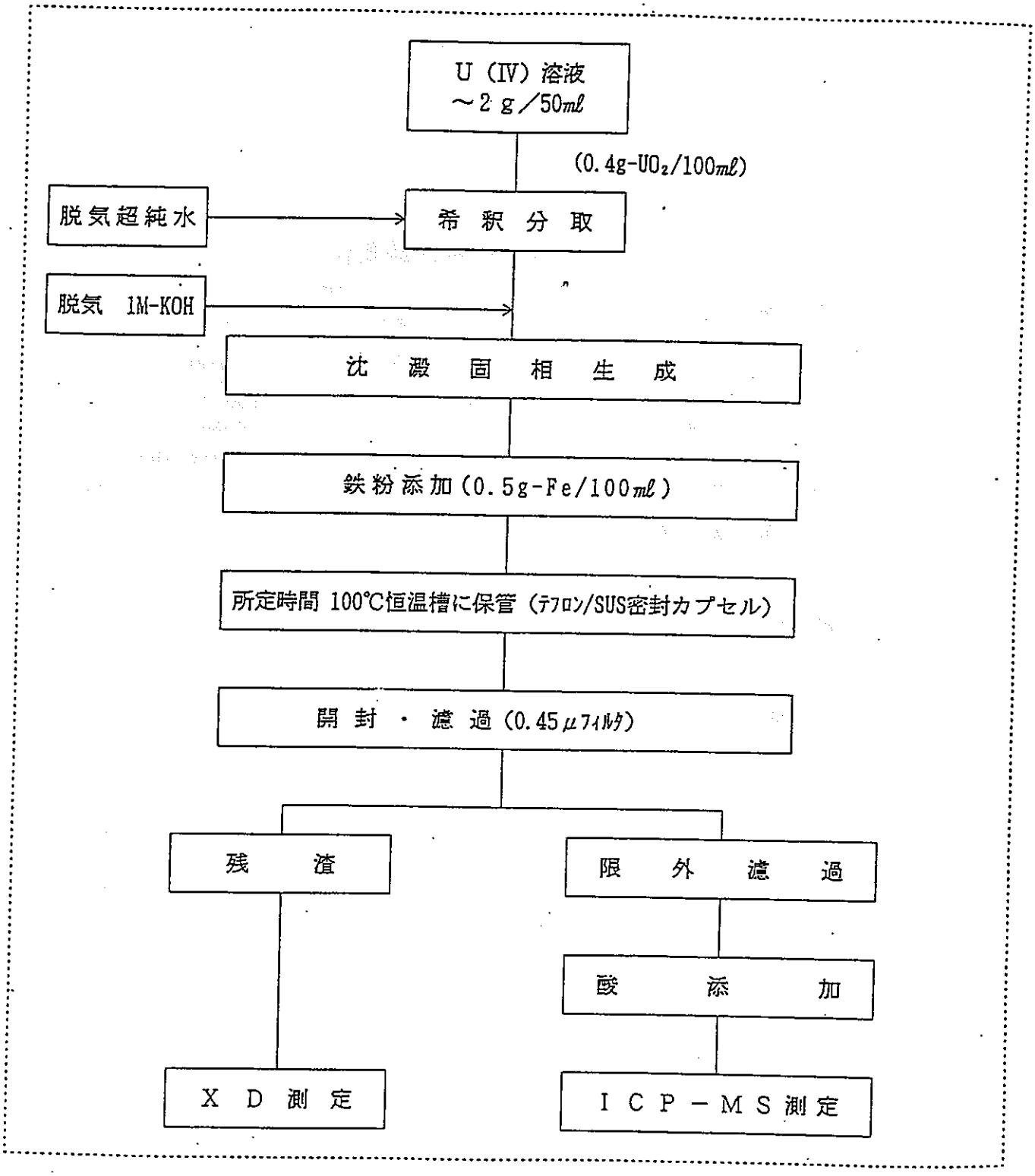


図2.1.2-1　加速試験試験手順

表2.1.2 加速試験試験条件

固　液　条　件	UO_2 固相　：　0.4 g 液相　：　100 ml
共　存　成　分	ＫＣｌ　：約 3000 ppm
還　元　剤	Ｆｅパウダー：　100 メッシュ 99.9% 500 mg/100ml
保　存　容　器	テフロン／ステンレスキャプセル(100ml)
試　験　温　度	１００℃
試験時間（結晶化度）	２５日（８０％） ３６日（９０％） ７２日（９９％） １０８日（９９．９％） １１９日（９９．９５％）
繰返し数	1

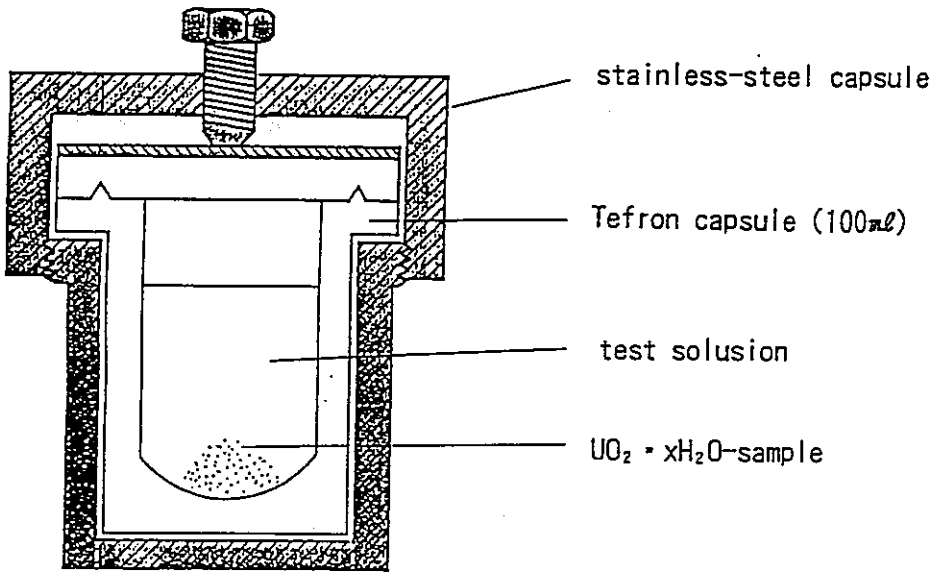


図２．１．２－２　テフロン／ステンレスキャプセル概念図

次に，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する。

$k = k_{\circ} e^{-E/RT}$ ---------- （式２）

E：活性化エネルギー

R：気体定数

T：絶対温度

平成５年度の結果から、25℃　30日間で結晶化度は，～30％、50℃　30日間では～50％であった。

式１より各々の反応速度定数（k：day^{-1}）は以下の値となる。

$k_{25℃} = 0.012 day^{-1}$

$k_{50℃} = 0.023 day^{-1}$

次に式２を用いて、k 25℃およびk 50℃の値から、頻度因子$k_{\circ}$を求めると式２は、式３となる。これより，100℃における反応速度定数が求められる。

$k_{25℃} = k_{\circ} \exp(-E/R/298)$

$k_{50℃} = k_{\circ} \exp(-E/R/323)$

$k = 5.2 \times 10 \exp(-2.5 \times 10^{3}/T)$ ---------- （式３）

$k_{100℃} = 0.064 day^{-1}$

従って，100℃に於いて，ある結晶化度$A/A_{\circ} \times 100(\%)$に到達する時間の推定は、以下に示す式４を用いる。

本式から，結晶化度80％、90％、99％、99.9％、99.95％を100 ℃で達成する時間の推定する。

$A/A_{\circ} = e^{-0.064t}$

$$t = \frac{\ell n(A/A_{\circ})}{0.064}$$ ---------- （式４）

(3) 結晶化度の測定

第(2)項で準備した加速系を順次所定期間後に恒温槽から取り出して常温に戻し、残渣を採取してＸＲＤで結晶化度を確認する。

結晶質の定量化を固相に内部標準物質としてアルミナ粉末を添加し、固相と標準物質の回折線の強度の比を求めることによった。

すなわち、結晶度ｘ（％）は、次式より求められる。

$$x = [(I_a / I_{sa}) \div (I_u / I_{su})] \times 100$$

I_a ：未知試料のUO_2の回折線強度

I_{sa}：未知試料内の内部標準物質の回折線強度

I_u ：100%UO_2結晶質の回折線強度

I_{su}：100%UO_2結晶質内の内部標準物質の回折線強度

この場合、未知試料のUO_2あるいは100%UO_2に添加する内部標準物質の割合は一定になるようにした。また、今回は試料が湿潤状態であることから、X線回折測定条件を薄膜モードとした。この為、X線が透過する部分は試料の表面部分となり、採取した試料の全量を測定していることにはならないが、ここでは測定されている部分での非晶質と結晶質の比を結晶化度という定義で表すこととした。

但し，加速試験では結晶化度が進行し，固相容量が減少しUO_2に添加する内部標準物質の割合を一定にできなくなる。そこで，平成５年度の結晶化度のデータとＸＲＤスペクトルの半値幅から検量線を求め，これをもとに結晶化度を求めた。

(4) 限外濾過液の採取

測定後常温で開封し、限外濾過濾液を採取し酸添加を行う。試験系が過飽和状態であることを考慮して，開封は，恒温槽（100℃）から取り出し開封（25℃）するまで２日以上の期間をおいた。

(5) 溶解度の測定

濾過液の容量を調整するとともに，希釈率を決定し，ＩＣＰ－ＭＳによりウラン濃度を測定し，溶解度を決定する。

(6) データ処理

溶解度の変化を平成５年度の結果と対比する。

2.2 固相変遷メカニズムの検討

実験によって得られた、溶液中の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係する引用文献[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$Am(OH)_3$ 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 および表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～２×１０$^{-5}$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$^{-9}$～３×１０$^{-8}$mol/l程度まで減少した。１時間後の試料は、減少トレンドから外れているもののバラツキの範囲内であると考えられる。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。

試験のバラツキは、沈澱生成条件（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～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～７×１０$^{-7}$mol/lと推定される。試験のバ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，沈澱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$^{-9}$～３×１０$^{-8}$mol/lに留まった。これは，沈澱生成条件の差に由来するものと考えられる。平成５年度と試験操作で異なる点は，保存容器をテフロン瓶からガラスビーカーを使用したこと，平成５年度では，限外濾過の前に0.45μmのフィルターで濾過した点である。ガラスビーカーは，加熱していないため器壁からのウランの溶出は，

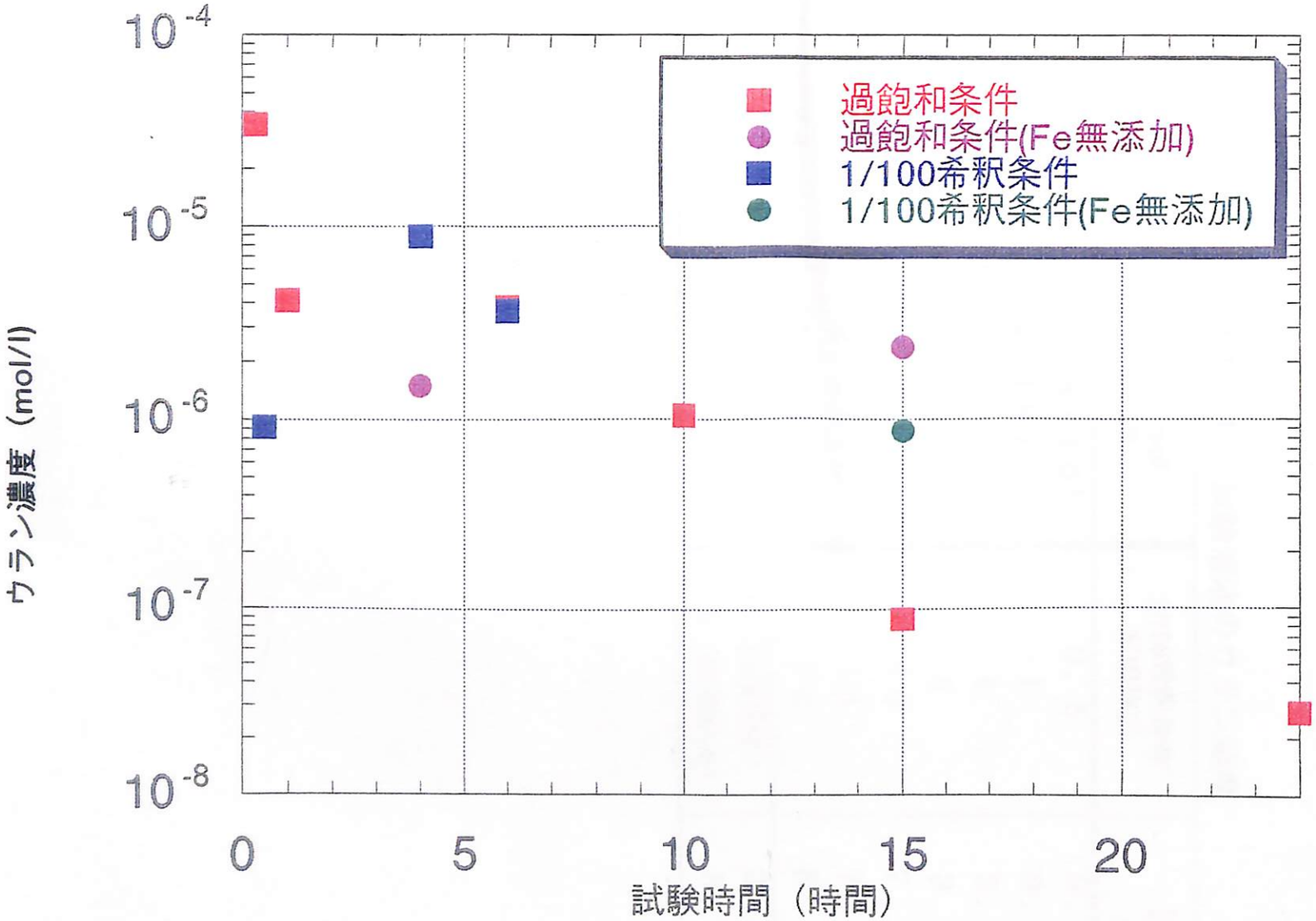


図3.1.1-1 短期的変化試験結果

表3.1.1-1　試験溶液のウラン濃度

初期飽和条件 試験時間	[U] total (mol/l)	1/100希釈条件 試験時間	[U] total (mol/l)
0．33	3.4×10^{-5}	0．5	9.2×10^{-7}
1	4.1×10^{-6}	1	9.3×10^{-7}
4	2.2×10^{-6}	4	8.9×10^{-6}
6	3.8×10^{-6}	6	3.6×10^{-6}
10	1.1×10^{-6}	10	7.1×10^{-9}
15	8.9×10^{-8}	15	7.1×10^{-8}
24	$2.7\times10^{-8}/4.5\times10^{-9}$	24	8.0×10^{-9}
4（Fe無添加）	1.5×10^{-6}	4（Fe無添加）	2.6×10^{-6}
15（Fe無添加）	2.4×10^{-6}	15（Fe無添加）	8.8×10^{-7}

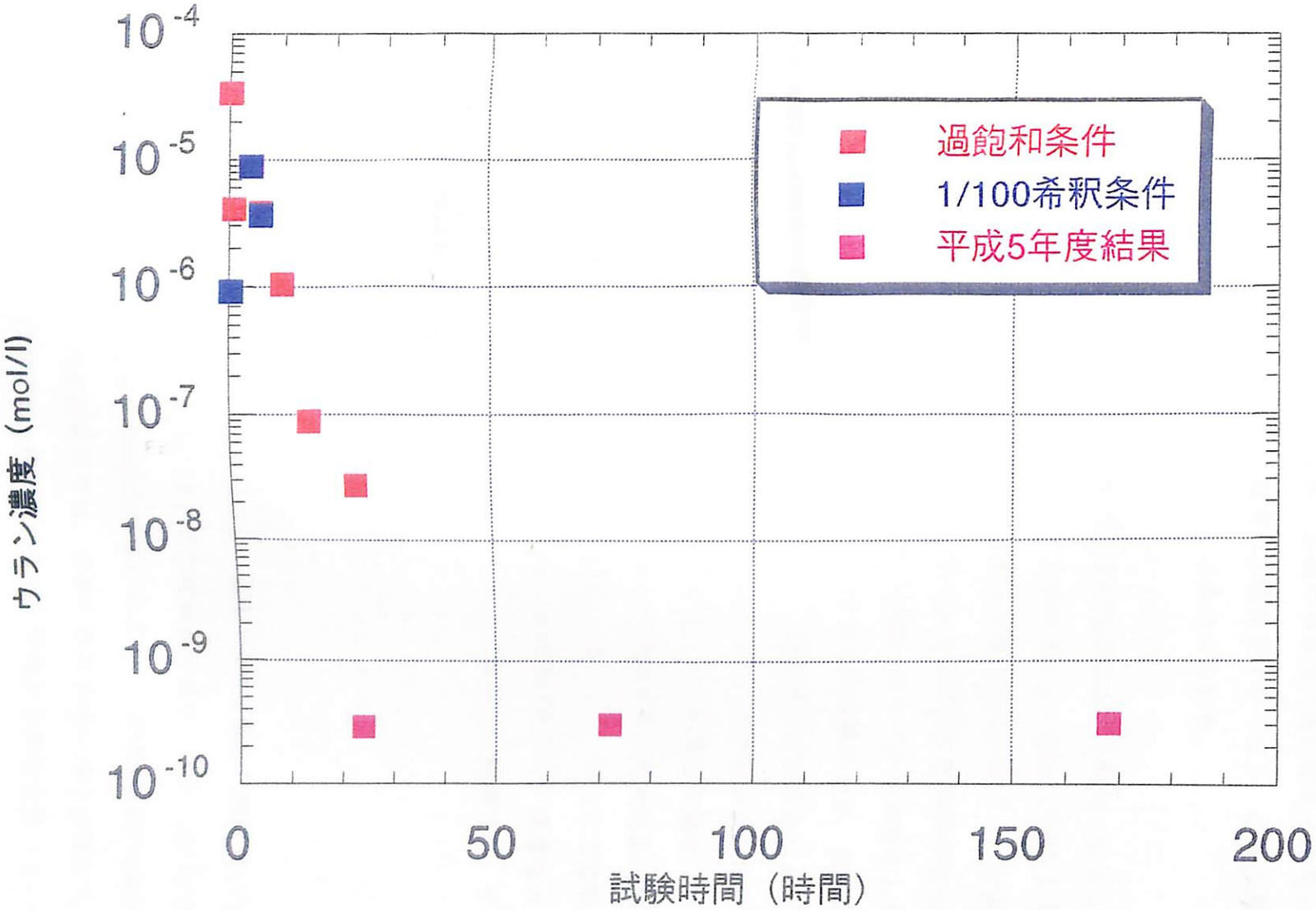


図3.1.1-2 試験結果比較

ないものと考えられる。限外濾過以前に0.45μmのフィルターで濾過した試験では，最終的には限外濾過を実施することにより，分画分子量が本試験結果と揃うようになるため，試験結果に影響したとは考えられない。一方，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。

(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。ｐＨの変化状況を表3.1.1-2および表3.1.1-3に示す。ｐＨの変化により沈澱が著しく溶解する低ｐＨ域（ｐＨ４以下）にならないよう，試験開始時のｐＨを高めに設定した。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。表より，希釈条件の試験の方が，比較的変動幅が小さいことから，未反応のＵ（Ⅳ）が，OH^- と反応することによりｐＨが低下すると考えられる。理想的条件下，希釈条件ではＵ（Ⅳ）が存在しないはずであるが，液相と固相の完全分離が原理的に不可能であるため（濾過した場合，濾紙から固相を完全に水相に戻せない。）液相にＵ（Ⅳ）が存在すると見られる。何れにせよ，既往の研究であるRai,D. et al. ［文献(1)］，Bruno,J. et al.［文献(2)］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

写真3.1.2 に試料容器開封時の様子と，表3.1.2-1に結晶化度についてまとめた。半値幅による結晶化度の決定は，平成５年度結果を基に，図3.1.2-1に示す検量線を作成して実施した。写真3.1.2に示されているように，壁面に結晶が析出し，結晶化度が進行したと考えられる試験系では，溶液に結晶由来の濁りが生じた。また，保持期間25日，36日の試料では，析出量が少なく沈殿が暗緑色を帯びていた。半値幅から求めた結晶化度は，表3.1.2-1に示したように推定結晶化度よりも低い値となっ

表3.1.1-2 短期的な変化の試験系でのｐＨ変化

（過飽和条件）

試験時間	初期値	終了値
０．３３	８．２２	８．１７
１	７．５０	６．２５
４	７．２６	６．８２
６	８．２１	６．７４
１０	８．３５	７．２７
１５	７．８０	６．１０
２４	７．１３	６．５２
４ (Fe無添加)	８．２０	６．６３
１５(Fe無添加)	８．３０	６．５８

表3.1.1-3 短期的な変化の試験系でのｐＨ変化

(1/100希釈条件)

試験時間	初期値	終了値
０．５	７．９５	７．１０
１	６．５７	６．４５
４	７．５９	７．６１
６	６．９０	６．６８
１０	７．１０	７．００
１５	７．００	６．９０
２４	６．９０	６．８０
４ (Fe無添加)	７．４７	６．７５
１５(Fe無添加)	７．８４	７．８０

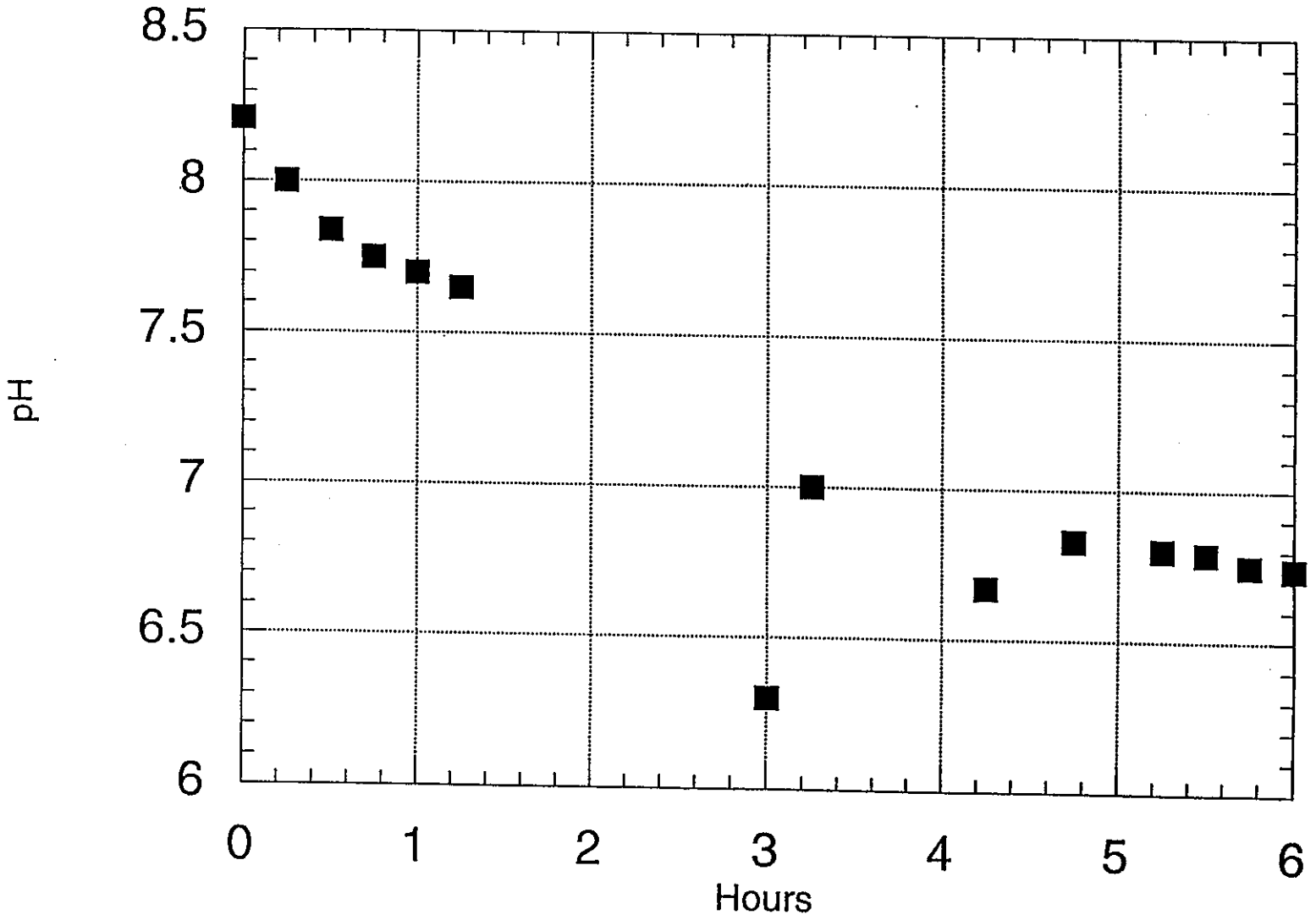
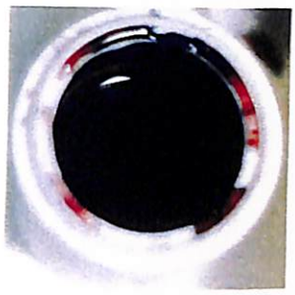


図3.1.1.-3 pH経時変化（過飽和条件6時間）



２５日試料

３６日試料

７２日試料

１０９日試料

１１９日試料

写真3.1.2 開封時の試料

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

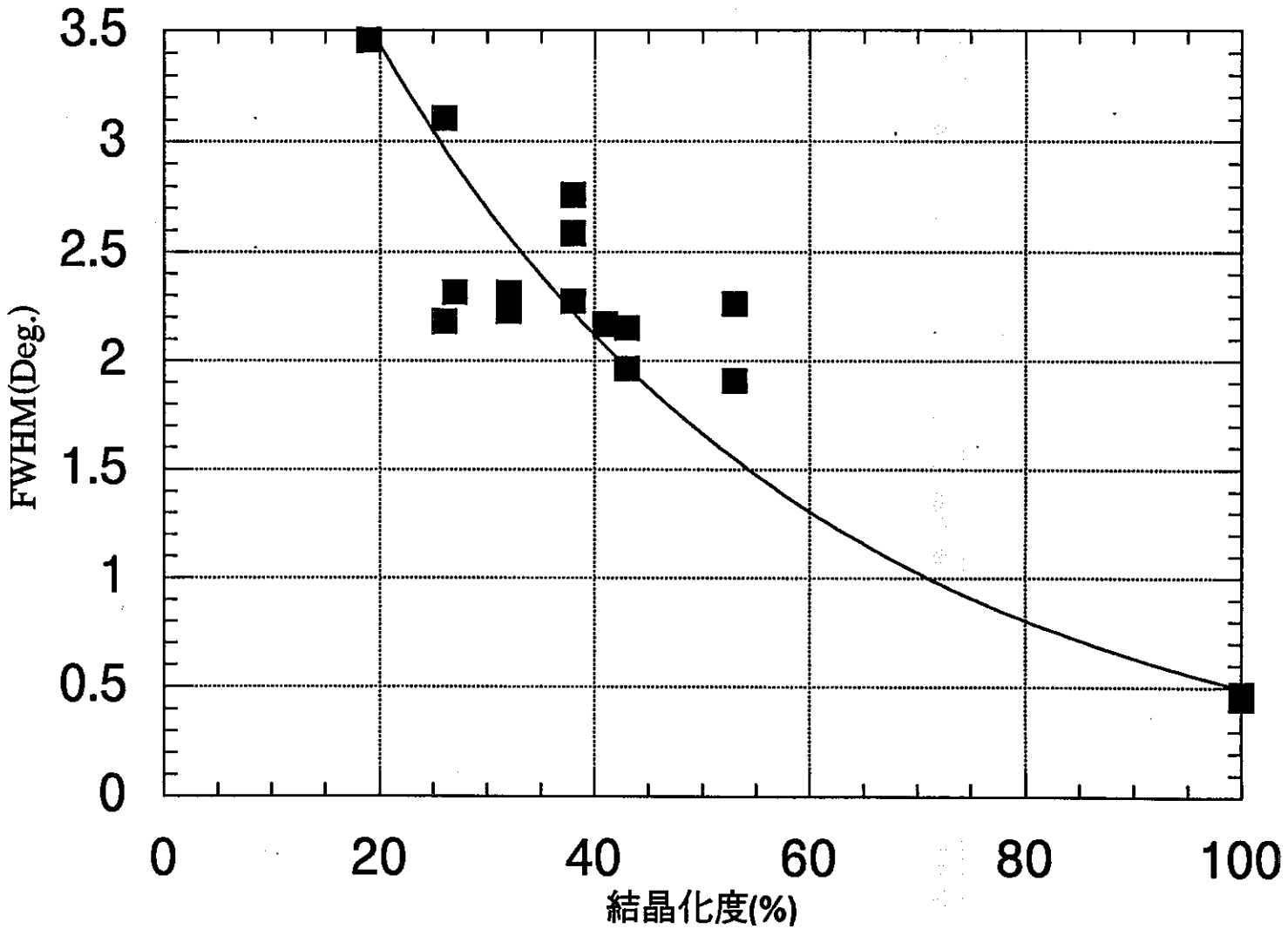


図3.1.2-1　半値幅ー結晶化度相関

た。保持期間25日と36日の試験系では，結晶化度が逆転しているが，36日試験系の方が結晶析出が目視で多かったものの，結晶の一部が壁面に強固に析出したためＸＲＤ試料に共せなかった。従って，実際は，25日試料よりも結晶化度が進行していると推定される。109日および119日試料では，結晶の大部分が壁面に析出した。ＸＲＤ測定は，壁面に析出した結晶を掻い出し，沈殿している一部の結晶と混合させ測定した。図3.1.2-2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。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。109日試料では、UO_2結晶のピーク以外に他のピークが認められる。これは、ピーク位置、強度からヘマタイト（Fe_2O_3）である。この試料では、試料調製に時間を要したため試料表面に溶液のＦｅが酸化されFe_2O_3が生成したものと考えられる。

(2)ｐＨ変化について

加速試験系でのｐＨ変化を表3.1.2-2 に示す。試験開始時のｐＨは，７～８に設定した。保持期間即ち，結晶化度が進行した系では，ｐＨが著しく減少し３～４となった。図3.1.2-3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。本試験系は，72日試料と同時に試料調製したものであるが，72日試料では，ｐＨが6.42になっていることから操作上の問題からｐＨが激減したものではないと判断した。

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。

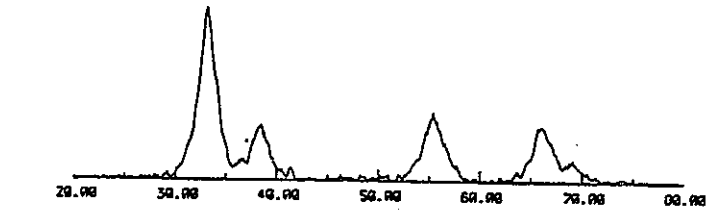
本試験では，金属ウランを塩酸で溶解しており，所定のｐＨにするために，１Ｍ水酸化カリウム溶液で中和操作を実施する。溶液中のＵ（Ⅳ）は，このとき（式１）の反応を起こし$U(OH)_4$を生じる。

$$U^{4+} + 4\,OH^- = U(OH)_4 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots（式1）$$

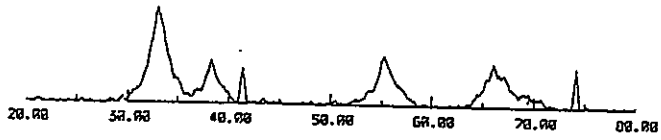
次に，生じた$U(OH)_4$をイオン交換体に見立てた。これは，岡崎等［文献(3)］による土壌中の水和酸化物に関する総説のうち，ゲータイトをはじめFe水和酸化物およびAl水和酸化物のｲｵﾝ交換機能の解説を参考にした。

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。

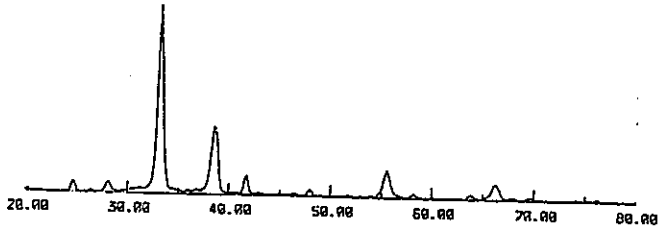
$$U(OH)_4 + Cl^- = U(OH)_3Cl + OH^- \quad \cdots\cdots（式2）$$



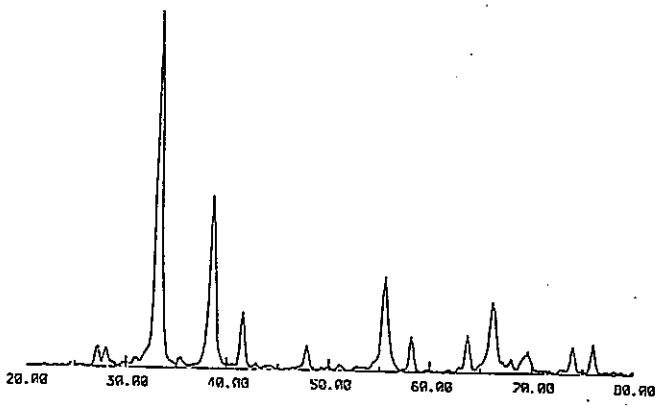
２５日試料



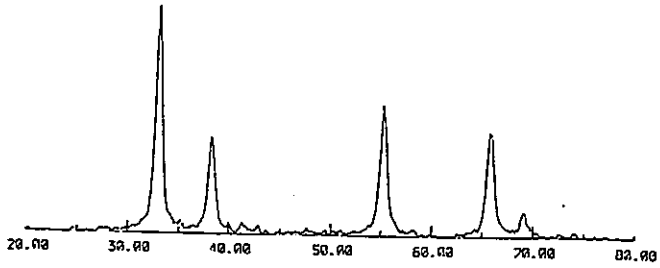
３６日試料



７２日試料



１０９日試料



１１９日試料

図3.1.2-2　ＸＲＤスペクトル

表3.1.2-2　加速試験系でのｐＨ変化

保持時間（日）	初期値	終了値
２５	７．４０	７．２５
３６	７．２０	６．８５
７２	７．８６	６．４２
１０９	７．５０	３．５７
１１９	７．２１	４．３３

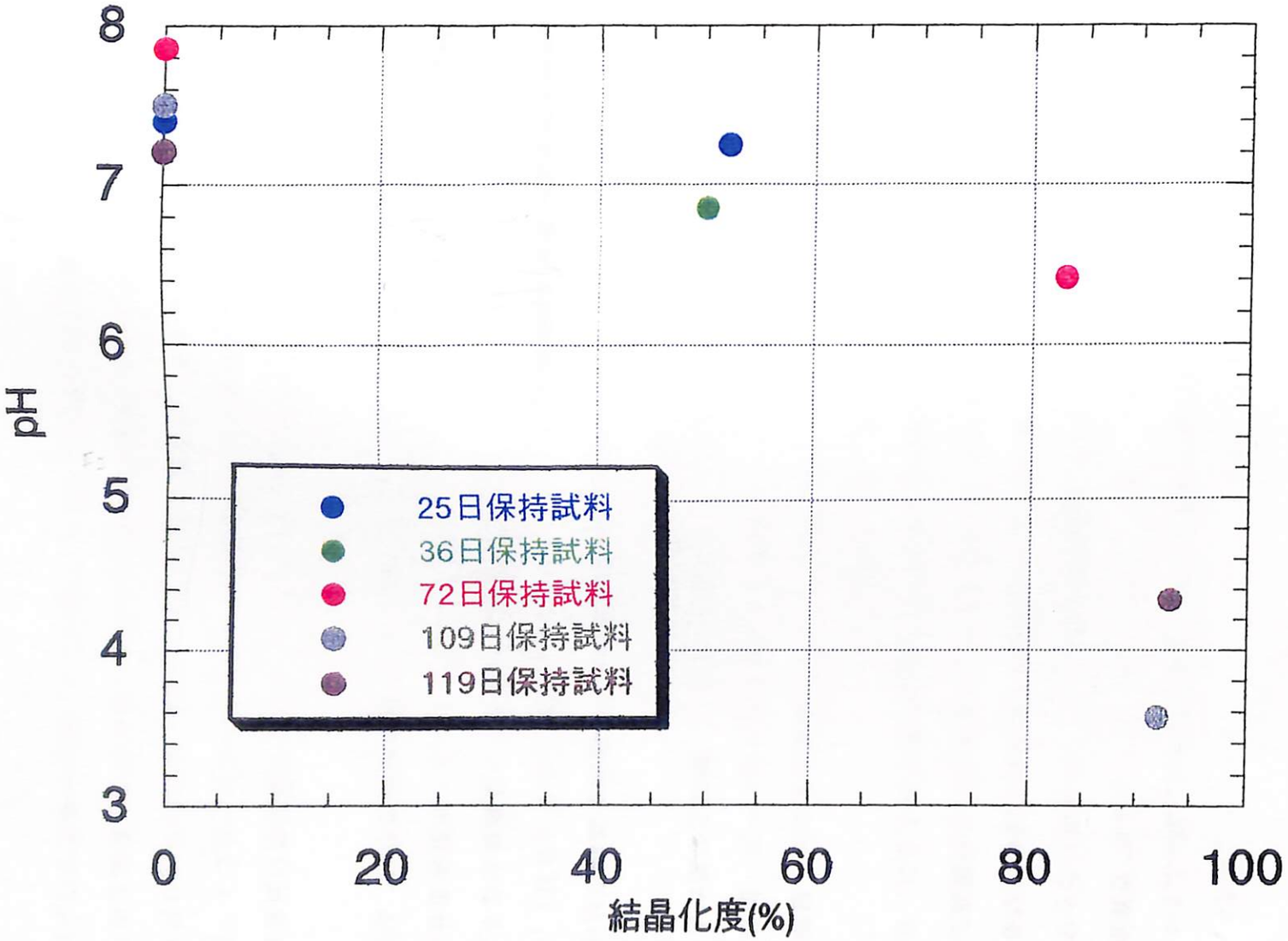


図3.1.2-3　加速試験ｐＨ変化

加速試験では，100℃の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。

$$U(OH)_4 \longrightarrow UO_2 + 2H_2O \quad \cdots\cdots\cdots\cdots（式３）$$

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，図3.1.2-4 のような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。便宜的に，$U(OH)_3Cl$が試験開始前に10^{-7} M存在したとすると結晶化が９０％程度までは，ｐＨ変化が１以内の範囲内であるが，結晶化が著しく進行するとｐＨが減少する。試験では，結晶化度が９０％程度でｐＨが激減しているが，これは，結晶化度を求めた検量線の精度が高くないためと考えられ，実際は，より結晶化度が進行しているものと推定される。

短期的変化試験および加速試験の両試験でｐＨ変化が観測されたが，短期的変化試験ではｐＨが時間単位で減少し，１日程度で一定値となった。一方，加速試験では結晶化の著しい進行でｐＨが激減した。両者の反応には，機構上の差があると考えられる。そこで，以下のような機構を推定した。

まず，短期試験では，図3.1.2-5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3.1.2-6 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

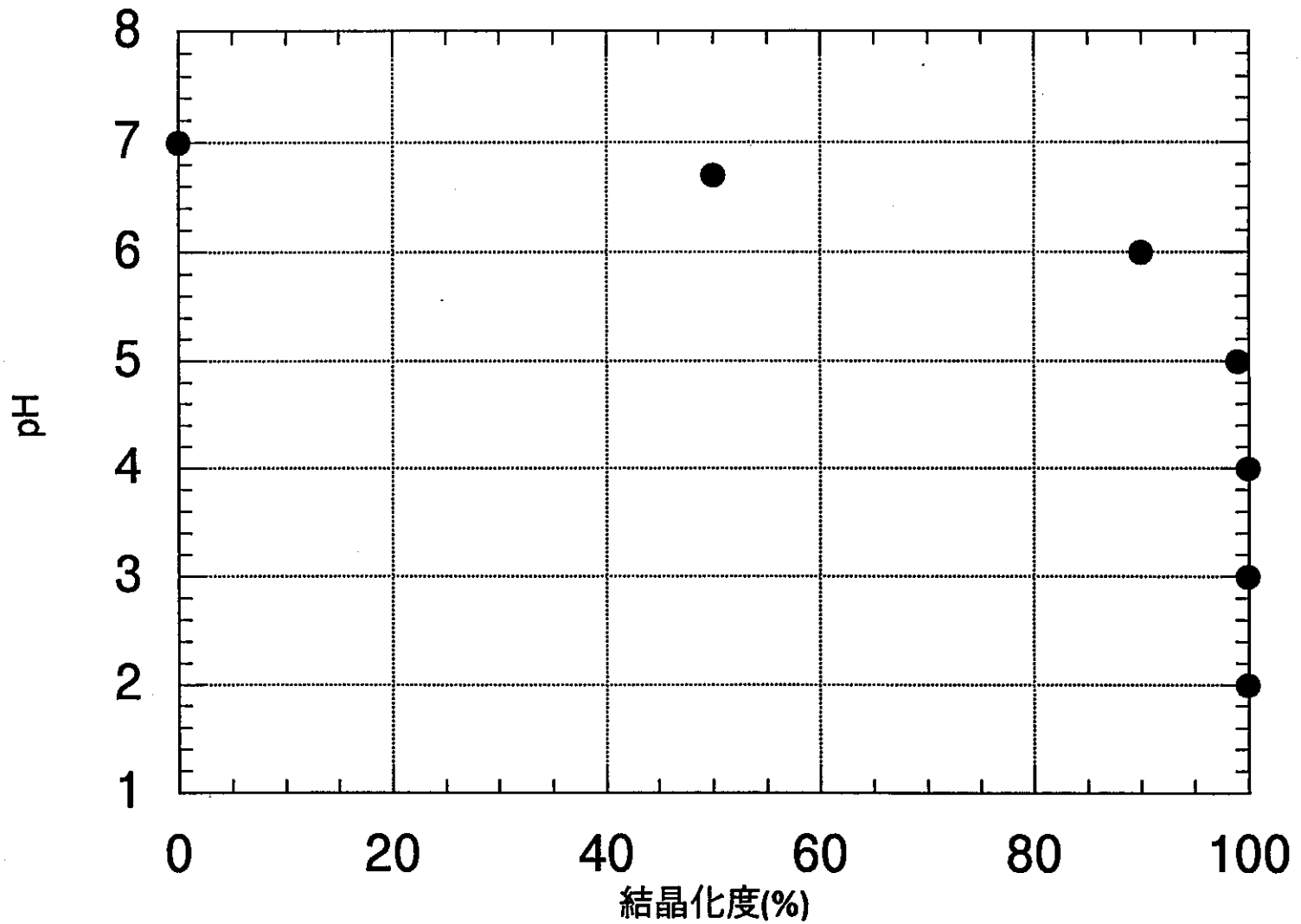


図3.1.2-4　結晶化度とｐＨ

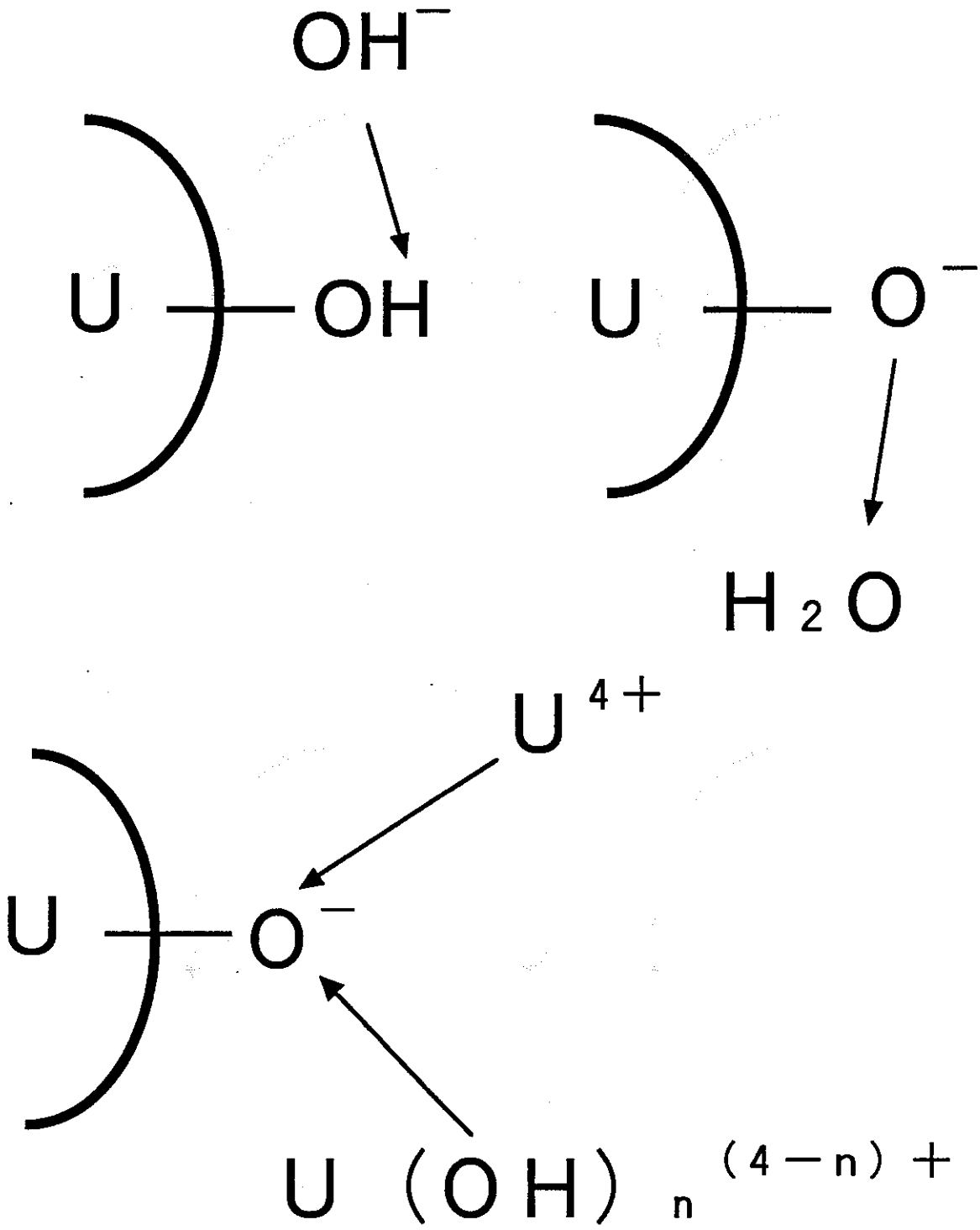
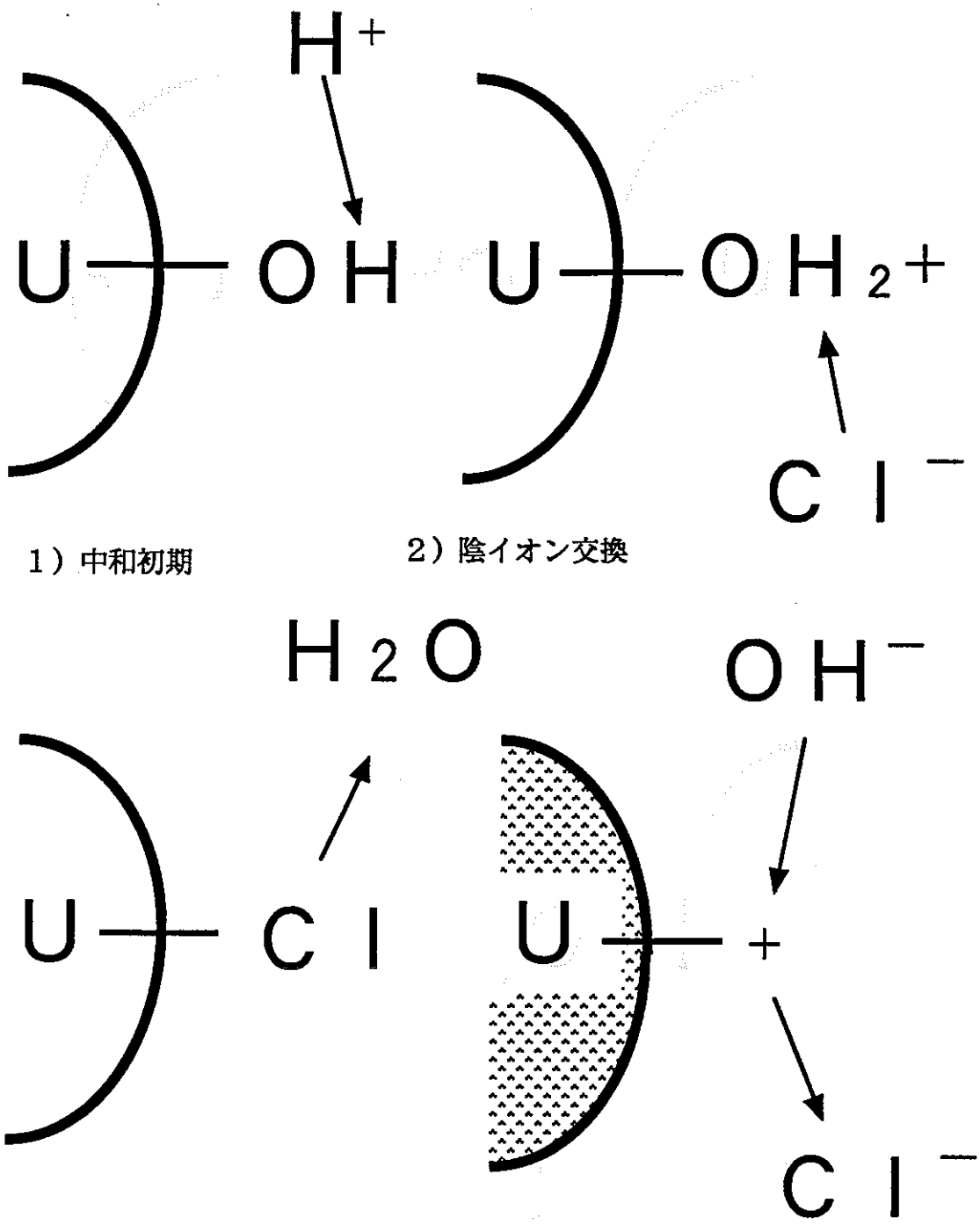


図3.1.2-5　固相表面と液性の模式図（塩基性条件）



1）中和初期　　2）陰イオン交換

3）H2Oの放出　　4）内部の結晶化に伴うCl⁻の放出と OH⁻の取込み

図3.1.2-6　固相表面と液性の模式図（酸性条件）

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ろう。

(3)濾過液中のウラン濃度について

加速試験結果を表3.1.2-3 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5×10^{-9}～3×10^{-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，1.3×10^{-7}mol/lと高くなったが，試験操作でのウラン汚染がないことから，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9.0×10^{-7}mol/lと高い価となった。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3.1.2-7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［文献(2)］の試験では，10^{-5}～10^{-4}mol/lとかなり高い値となった。ﾌｨﾙﾀｰのﾎﾟｱｻｲｽﾞの差による影響については，平成５年度の研究時に報告した。本試験の結果は，平成５年度の結果に比較すると１桁程度高くなったが，Rai,D.等［文献(1)］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。溶解した鉄の形態は，図3.1.2-8 に示したプルベー線図を基に考察する。この図では，固相としてＦｅ，$Fe(OH)_2$，$Fe(OH)_3$を想定している。加速試験後のＥｈは，表3.1.2-4 に示した。（ｐＨ値は，表3.1.2-2 参照）試験系には，100 ml あたり0.5g 鉄を添加した。全量が溶解した場合は，約0.1M となる。しかし実際は，ほとんどが溶解せず容器中に残留している。従って図では，実線脇の－２（10^{-2}Mに相当）以降の実線に注目すればよい。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。

表3.1.2-3　加速試験結果

保持期間（日）	ウラン濃 (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}

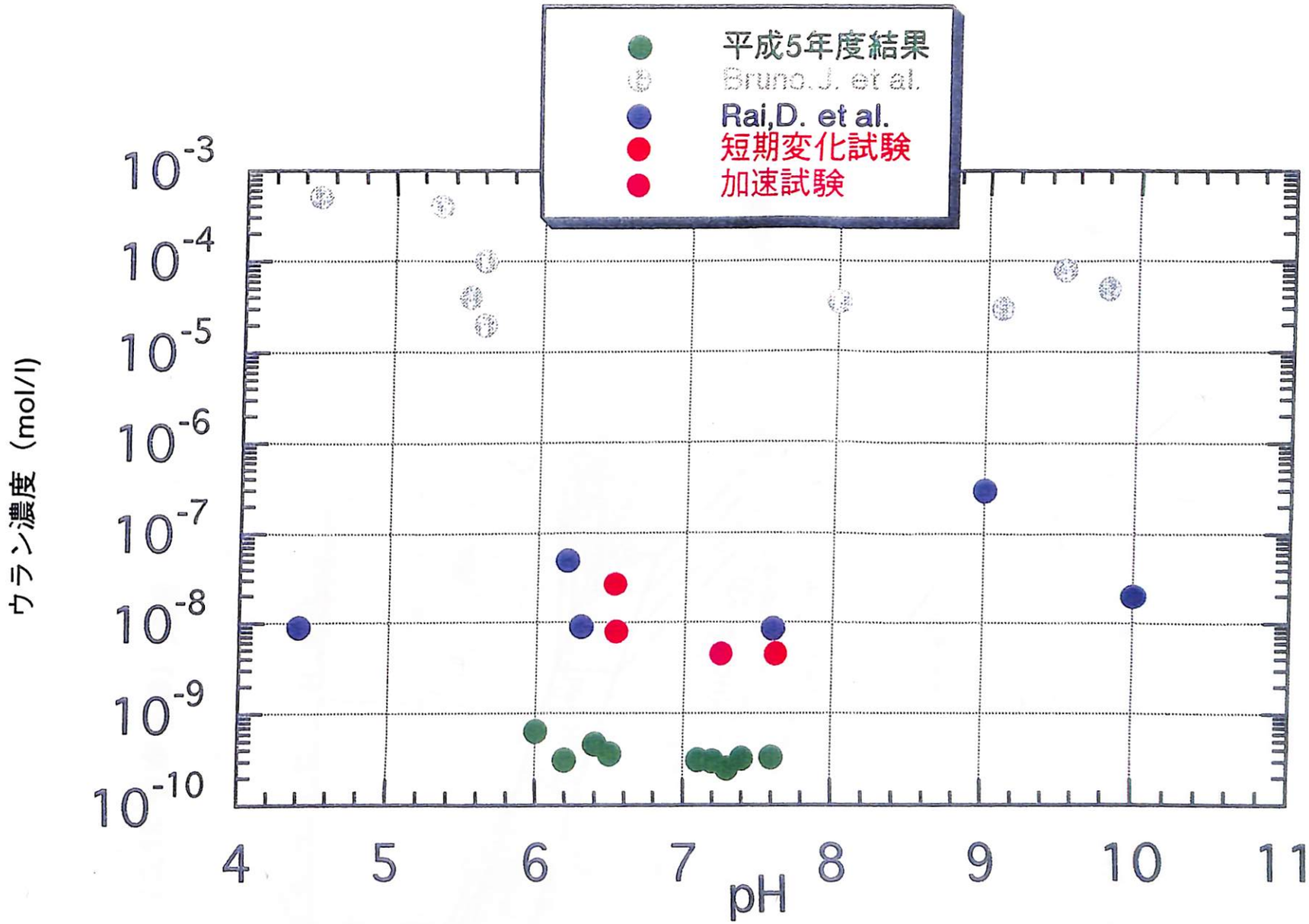


図3.1.2-7　既往の試験結果との比較

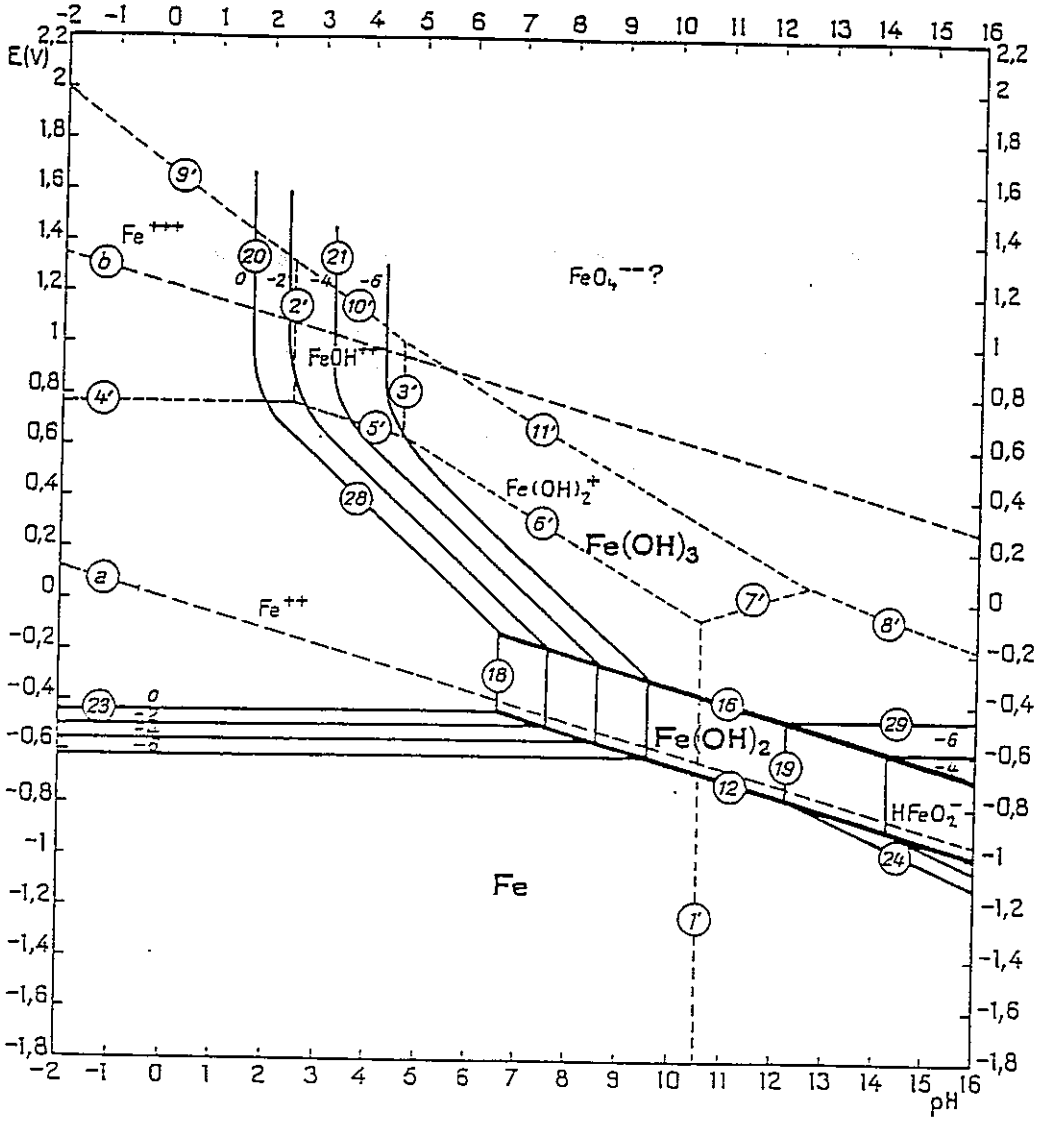


図3.1.2-8　プルベー線図（鉄ー水系,25℃）

表3.1.2-4 試験終了時のＥｈ値（加速試験）

試料名	Ｅｈ値(mV)
36日保持試料	－２３５
109日保持試料	－９６
119日保持試料	－３２

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) ⇨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) ⇨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ティングを行う。UO_2(am) ⇨UO_2(s,cr) ⇨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。

固相(am)⇨固相(cr)、固相(am)⇨液相⇨固相(cr)[液相はアモルファスを経由]を表現する変遷モデル(表3.2-1 のNo.4) の反応速度式を式(1)に示す。この反応速度式において、式(1)の沈殿速度定数k_5、k_9⇨0 とすると液相を考慮しない固相(am)⇨固相(cr)のモデルとして使用可能となる。

$$d[UO_2(am)]/dt=k_5\ \{[U(OH)_4(aq)-K_1[UO_2(am)]\}\ -k_1[UO_2(am)]$$

$$d[UO_2(cr)]/dt=k_9\ \{[U(OH)_4(aq)-K_3[UO_2(cr)]\}\ +k_1[UO_2(am)]$$

$$[UO_2(am)]+[UO_2(cr)]+[U(OH)_4(aq)]=D \qquad (1)$$

ここで、各記号の説明を以下に示す。

$[UO_2(am)]$、$[UO_2(cr)]$ 、$[U(OH)_4(aq)]$	: 各化学種の規格化濃度
K_1	: $UO_2(am)$ の平衡定数
K_3	: $UO_2(cr)$ の平衡定数
k_1	: $UO_2(am)$ ⇨$UO_2(cr)$ の反応速度定数
k_5	: $UO_2(am)$ の沈澱速度定数
k_9	: $UO_2(cr)$ の沈澱速度定数
D	: 未飽和側の試験=1.0
	過飽和側の試験=1.0+d
d	: t=0 での$UO_2(am)$ の規格化濃度

式(1) を解析的に解法した結果を以下に示す。

$$[UO_2(am)]=[\ \{-(A+(A^2-4B)^{1/2})/2+k_9(K_3+1)\}\ D_1\exp(-(A+(A^2-4B)^{1/2})/2)t$$
$$+\ \{-(A-(A^2-4B)^{1/2})/2+k_9(K_3+1)\}\ (C/B+c_0-D_1)\exp(-(A-(A^2-4B)^{1/2})/2)t$$
$$-(k_9(K_3+1)C/B)-k_9(d+1)]/(k_1-k_9) \qquad (2)$$

$$[UO_2(cr)]=D_1\exp(-(A+(A^2-4B)^{1/2})/2)t+(C/B+c_0-D_1)\ \exp(-(A-(A^2-4B)^{1/2})/2)t$$
$$-C/B \qquad (3)$$

ここで、式(2)、(3)で使用した記号は以下の通りである。

$$A=k_1+k_5(1+K_1)+k_9(1+K_3)$$

$$B=k_1(k_5+k_9+k_9K_3)$$

$C=-(d+1)(k_1k_5+k_1k_9+k_5k_9K_1)$

$D_1=(A+(A^2-4B)^{1/2}((C/B+c_0)(-(A-(A^2-4B)^{1/2})/2)$

$+k_9(K_3c_0-d)-(1-c_0)k_1)/(A^2-4B)$

c_0: 初期結晶化度

図3.2-1 のNo.5の反応速度式を式(4) に示す。この反応速度式において、式(4)の沈殿速度定数k_5、k_7、k_9⇒0 とすると液相を考慮しない固相(am)⇒固相(s,cr)⇒固相(cr)のモデルとして使用可能となる。

反応速度式(4)の解法は、解析解の導出も可能であるが、ここでは4次のルンゲクッタ法による数値解法を採用した。

$$d[UO_2(am)]/dt = k_5\ \{[U(OH)_4(aq)-K_1[UO_2(am)]\} - k_1[UO_2(am)]$$

$$d[UO_2(s,cr)]/dt = k_7\ \{[U(OH)_4(aq)-K_2[UO_2(s,cr)]\} + k_1[UO_2(am)]-k_2[UO_2(s,cr)]$$

$$d[UO_2(cr)]/dt = k_9\ \{[U(OH)_4(aq)-K_3[UO_2(cr)]\} + k_2[UO_2(s,cr)]$$

$$[UO_2(am)]+[UO_2(s,cr)]+[UO_2(cr)]+[U(OH)_4(aq)]=D \qquad (4)$$

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程が困難（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	$UO_2(am) \xrightarrow{k_1} UO_2(s,cr) \xrightarrow{k_2} UO_2(cr)$, $UO_2(am) \xrightarrow{k_0} UO_2(cr)$	$d[UO_2(am)]/dt =-k_1[UO_2(am)]-k_0[UO_2(am)]$ $d[UO_2(s,cr)]/dt= k_1[UO_2(am)]-k_2[UO_2(s,cr)]$ $d[UO_2(cr)]/dt = k_2[UO_2(s,cr)]+k_0[UO_2(am)]$	－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程が困難（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	$UO_2(am) \xrightarrow{k_1} UO_2(cr)$, $UO_2(am) \rightleftarrows U(OH)_4(aq) \rightleftarrows UO_2(cr)$	$(d[UO_2(am)]/dt)_L = k_5 \{[U(OH)_4(aq)]-K_1[UO_2(am)]\}$ $(d[UO_2(cr)]/dt)_L = k_9 \{[U(OH)_4(aq)]-K_3[UO_2(cr)]\}$ $(d[UO_2(am)]/dt)_S = -k_1[UO_2(am)]$ $(d[UO_2(cr)]/dt)_S = k_1[UO_2(am)]$ → $d[UO_2(am)]/dt=(d[UO_2(am)]/dt)_{L+S}$ $d[UO_2(cr)]/dt=(d[UO_2(cr)]/dt)_{L+S}$ $[UO_2(am)]+[UO_2(cr)]+[U(OH)_4(aq)]=1.0$	－速度定数k_1とk_9の分離が困難（k_1／k_9をパラメータ） －速度定数k_9の経路を削除したモデルによる評価 未飽和側 溶液濃度 k_5 k_1, k_9 パラメータ k_9 過飽和側 溶液濃度 k_9 k_1, k_5パラメータ
5	$UO_2(am) \xrightarrow{k_1} UO_2(s,cr) \xrightarrow{k_2} UO_2(cr)$, $UO_2(am) \rightleftarrows U(OH)_4(aq) \rightleftarrows UO_2(s,cr) \rightleftarrows UO_2(cr)$	$d[UO_2(am)]/dt) =k_5 \{[U(OH)_4(aq)]-K_1[UO_2(am)]\} -k_1[UO_2(am)]$ $d[UO_2(s,cr)]/dt=k_7 \{[U(OH)_4(aq)]-K_2[UO_2(s,cr)]\} +k_1[UO_2(am)]-k_2[UO_2(s,cr)]$ $d[UO_2(cr)]/dt =k_9 \{[U(OH)_4(aq)]-K_3[UO_2(cr)]\} +k_2[UO_2(s,cr)]$ $[UO_2(am)]+[UO_2(cr)]+[U(OH)_4(aq)]=1.0$	－速度定数k_1、k_7とk_2、k_9の分離が困難（k_1／k_7, k_2／k_9パラメータ） －速度定数k_7、k_9の経路を削除したモデルによる評価 未飽和側 溶液濃度 k_1 k_2, k_5 k_6 未飽和側 溶液濃度 k_1, k_7 k_6 k_8 k_9 過飽和側 溶液濃度 k_1, k_2
6	$UO_2(am) \xrightarrow{k_1} UO_2(s,cr) \xrightarrow{k_2} UO_2(cr)$, $UO_2(am) \rightleftarrows U(OH)_4(aq) \rightleftarrows UO_2(s,cr) \rightleftarrows UO_2(cr)$, $UO_2(am) \rightleftarrows UO_2(cr)$	$d[UO_2(am)]/dt) =k_5 \{[U(OH)_4(aq)]-K_1[UO_2(am)]\} -k_1[UO_2(am)]-k_0[UO_2(am)]$ $d[UO_2(s,cr)]/dt=k_7 \{[U(OH)_4(aq)]-K_2[UO_2(s,cr)]\} +k_1[UO_2(am)]-k_2[UO_2(s,cr)]$ $d[UO_2(cr)]/dt =k_9 \{[U(OH)_4(aq)]-K_3[UO_2(cr)]\} +k_2[UO_2(s,cr)]+k_0[UO_2(am)]$ $[UO_2(am)]+[UO_2(cr)]+[U(OH)_4(aq)]=1.0$	－速度定数（k_1、k_7）（k_2、k_9）（k_0、k_1、k_2）の分離が困難 －速度定数k_0、k_7、k_9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	$UO_2(am) \rightleftarrows U(OH)_4(aq) \rightleftarrows UO_2(cr)$	ＥＱ６遷移状態速度則参照	未飽和側 溶液濃度 k_9 k_6 過飽和側 溶液濃度 k_9
8	$UO_2(am) \rightleftarrows U(OH)_4(aq) \rightleftarrows UO_2(s,cr) \rightleftarrows UO_2(cr)$	ＥＱ６遷移状態速度則参照	未飽和側 溶液濃度 k_7, k_9 パラメータ k_6 未飽和側 溶液濃度 k_7 k_6 k_9 過飽和側 溶液濃度 k_7, k_9 パラメータ

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。以下に①～⑬の詳細を順次説明する。

ブロック①は、変遷メカニズムの候補の中から、実測された溶液濃度の時間変化ならびに結晶化度の時間変化（過飽和側の試験）に基づき固相の変遷モデルを選定する。例えば、実測された溶液濃度の変化が見られない場合は、液相を考慮しないモデルを採用する。一方、実測された溶液濃度と結晶化度の時間変化が観察される場合は、固相と液相を考慮したモデルを選定する。先ず最初に選定するモデルは、解析結果に依存するパラメータが少ない単純なモデルを優先的に選定する。

ブロック②は、フィッティング解析を行うための条件を、過飽和側の実験データに基づき設定する。例えば、初期段階（～数時間）において実測された溶液濃度の時間変化に基づき、初期濃度、UO_2(am) と液相間($U(OH)_4$(aq))の溶解・沈殿速度定数、UO_2(am) と液相間($U(OH)_4$(aq))の平衡定数などを設定する。また、初期段階（～数時間）において実測された結晶化度の時間変化に基づき、初期結晶化度の設定を行う。

ブロック③は、実測された時間の範囲内において、①および②または③の仕様に基づきフィッティング解析を１ケース行い、溶液濃度、結晶化度の時間変化を求める。

ブロック④は、前記③で計算した溶液濃度、結晶化度の時間変化と過飽和側の実験値との比較を行い、両者がほぼ一致するか否かを判定する。ここでは、速度定数の幅を求める観点から、実験値の上限値または下限値をフィッティング出来ているか否かを確認する。

ブロック⑤は、フィッティング出来ていない場合に検討するものであり、ここでは、解析条件（溶解・沈殿速度定数）または変遷モデルの見直しを行う。これらの見直しを行った後、前記ブロック③の検討を行う。

ブロック⑥は、フィッティング出来た場合であり、速度定数ならびに初期結晶化度の暫定値を決定する。暫定的な速度式も決定する。この時点で過飽和側の解析は終了となる（ブロック⑦）。なお、この暫定値は、引き続き実施する未飽和側の解析（ブロック⑧以降）条件として採用する。

ブロック⑨は、未飽和側の解析条件として、前記の暫定値ならびに初期溶液濃度を設定する。

ブロック⑩は、⑨の解析条件に基づき④で使用したモデルによる解析を行う。解析は、実測された時間の範囲内を対象とし１ケース実施し、溶液濃度、結晶化度の時間変化を求める。

ブロック⑪は、前記⑩で計算した溶液濃度、結晶化度の時間変化と未飽和側の実験値との比較を行い、両者がほぼ一致するか否かを確認する。ここでは、速度定数の幅を求める観点から、実験値の上限・下限値間でフィッティング出来ているか否かを確認する。

ブロック⑫は、フィッティング出来ていない場合に検討するものであり、ここでは、解析条件（溶解・沈殿速度定数）または変遷モデルの見直しを行う。これらの見直しを行った後、再度、過飽和側の実験データ解析を行うため、ブロック③の検討を行う。

ブロック⑬は、フィッティング出来た場合であり、最終的な速度定数、初期結晶化度、速度式が決定する。この時点で過飽和・未飽和側の解析は終了となる。

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。図 3.3-2の算出手順における解析は、実測された時間の範囲内に限定している。ここでは、先ず最初に実測された時間の範囲内でのフィッティング解析を行い、速度式、速度定数が決まった後に、実測した時間の範囲を越える長期間の計算も行った。

速度式、速度定数の算出を目的とした解析を約15ケース実施した。ここでは、そのうちの代表例として11ケースについて報告する。解析の条件および結果のまとめを表3.3-1 に示す。表3.3-1 の入力条件では、固相⇨固相の速度定数、固相⇔液相間の平衡定数ならびに溶解・沈殿速度定数、初期固相の存在割合、初期溶液濃度について示している。本表の解析結果では、解析結果が実測された濃度および固相の変遷データに適合したか否かについて示しており、表の欄外には、適合しない場合は×、溶液濃度または結晶化度のいずれかが適合する場合は△、両者とも適合する場合は○としている。また、各ケースの解析条件の設定根拠については、表3.3-2 ～表3.3-12に示す。

本研究で実測された溶液濃度、結晶化度は、何れも時間の経過とともに変化していることから、変遷モデルは固相と液相を考慮したモデルを採用することとした。また、3.3-1 の「速度式、速度定数の算出手順」で述べた様に、先ず、単純なモデルを選定した（ UO_2(am)、UO_2(cr) 、$U(OH)_4$(aq)を考慮 ）。

以下にケース 1～ケース11の説明を記載する。

ケース 1 の溶液濃度および結晶化度の結果を図 3.3-3(1)(2)に示すが、溶液濃度および結晶化度はほとんど変化が見られず、実験値（過飽和側）と著しく異なっている。従って、次のケースでは、UO_2(am) から溶液への溶解速度定数を 100倍し、溶液からUO_2(cr) への沈殿速度定数を 100倍にした。

ケース２の溶液濃度および結晶化度の結果を図 3.3-4(1)(2)に示す。ケース１と比較すると、溶液濃度は緩やかに沈殿し、結晶化度も増加傾向が表れている。しかし、解析で得られた結果は、実験値（過飽和側）と異なっている。従って、次ケースでは速度定数の影響度を見ることを目的として、さらにUO_2(am) から溶液への溶解速度定数を10倍し、溶液からUO_2(cr) への沈殿速度定数を10倍した。

ケース３の溶液濃度および結晶化度の結果を図 3.3-5(1)(2)に示す。溶液濃度は実験値（過飽和側）のほぼ中央をフィッティング出来ているが、結晶化度については実験値と異なっている。次ケースでは、溶液濃度をさらに素早く沈殿させることを目的として、溶液からUO_2(cr) への沈殿速度定数を 5倍した。

ケース４の溶液濃度および結晶化度の結果を図 3.3-6(1)(2)に示す。溶液濃度は実験値（過飽和側）の下限値をフィッティング出来ているが、結晶化度については、実験値よりも極めて速くUO_2(cr) に到達している。結晶化度の変化を緩慢にさせるためには、溶液からUO_2(cr) への沈殿速度定数を減少させる必要がある。ただし、沈殿速度定数を減少させた場合は、溶液濃度のフィッティングが困難となる。従って次ケースでは、これまで（ケース１～４）使用した単純なUO_2(am)、UO_2(cr) 、$U(OH)_4$(aq)モデルに代わって、UO_2(s,cr) を加えたモデルを採用した。次のケースでは、UO_2(cr) の結晶化度を緩慢にさせるため、ケース４で考慮していた溶液⇔UO_2(cr) の沈殿速度定数は溶液⇔UO_2(s,cr) にそのまま適用させた。さらに、溶液⇔UO_2(am) 、溶液⇔UO_2(cr) の溶解および沈殿速度定数をパラメータとして調整した。

ケース５の溶液濃度および結晶化度の結果を図 3.3-7(1)(2)に示す。本図より 0時間～25時間の範囲において、溶液濃度と結晶化度の時間変化は、実験値（過飽和側）とほぼ一致している。ただし、25時間以降の両者の挙動は、溶液濃度、結晶化度とも一定値となる。一方、実験による結晶化度は、30日で約40% となっており、ケース５では再現出来ない。従って、次のケースでは溶液⇔UO_2(cr) の溶解・沈殿速度の寄与は無いものとし、また、結晶化度はUO_2(s,cr) ⇨UO_2(cr) とし、さらに溶液濃度は溶液⇔UO_2(s,cr) の沈殿をそれぞれ仮定した。

ケース6の溶液濃度および結晶化度の結果を図 3.3-8(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、溶液⇔UO_2(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、溶液⇔UO_2(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。次ケースでは、溶液濃度がUO_2(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UO_2(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。

ケース7の溶液濃度および結晶化度の結果を図 3.3-9(1)(2)に示す。本図より 0日～60日の範囲において、溶液濃度と結晶化度の時間変化は、実験値（過飽和側）とほぼ一致している。また、UO_2(cr) の溶解度に到達する時間は 790日 (2.16年) であり、この時間におけるUO_2(cr) の結晶化度は 99.978%となっている。次ケースでは、実測された溶液濃度の下限値のフィッティングを目的とし、溶液⇨UO_2(am) および溶液⇨UO_2(s,cr) の沈殿速度定数を 2倍した。

ケース8の溶液濃度および結晶化度の結果を図 3.3-10 (1)(2)に示す。本図より 0日～30日の範囲において、溶液濃度と結晶化度の時間変化は、実験値（過飽和側）とほぼ一致している。ここでは、平成6年度の実験データ（溶液濃度の変化）の下限値がフィッティング出来ていることが確認できた。次ケースでは、ケース7と同様の目的により、溶液濃度がUO_2(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UO_2(cr) の結晶化度を確認するため、ケース8に対する長期予測解析を行った。

ケース9の溶液濃度および結晶化度の結果を図 3.3-11 (1)(2)に示す。本図より 0日～60日の範囲において、溶液濃度と結晶化度の時間変化は、実験値（過飽和

側）とほぼ一致している。また、UO_2(cr) の溶解度に到達する時間およびこの時点での結晶化度は、ケース７と殆ど同じであった。従って、ケース６、８により過飽和側の実験値がフィッティング出来たことから、次ケースでは、ケース８のパラメータに基づき、ケース６、８で使用した変遷モデルによる短期間での解析を行った。

ケース１０の溶液濃度および結晶化度の結果を図 3.3-12 (1)(2)に示す。本図より 0時間～24時間の範囲において、溶液濃度と結晶化度の時間変化の傾向は、実験値（未飽和側）とほぼ一致していることが確認できた。次ケースでは、溶液濃度がUO_2(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UO_2(cr) の結晶化度を確認するため、ケース１０に対する長期予測解析を行った。

ケース１１の溶液濃度および結晶化度の結果を図 3.3-13 (1)(2)に示す。本図より 0日～60日の範囲において、結晶化度の時間変化の傾向は、実験値（未飽和側）とほぼ一致している。また、UO_2(cr) の溶解度に到達する時間およびこの時点での結晶化度は、ケース７と殆ど同じであった。従って、ここで設定したパラメータは、過飽和側及び未飽和側の実験データに対してフィッティング出来たことから、速度式・速度定数の検討を終了させた。

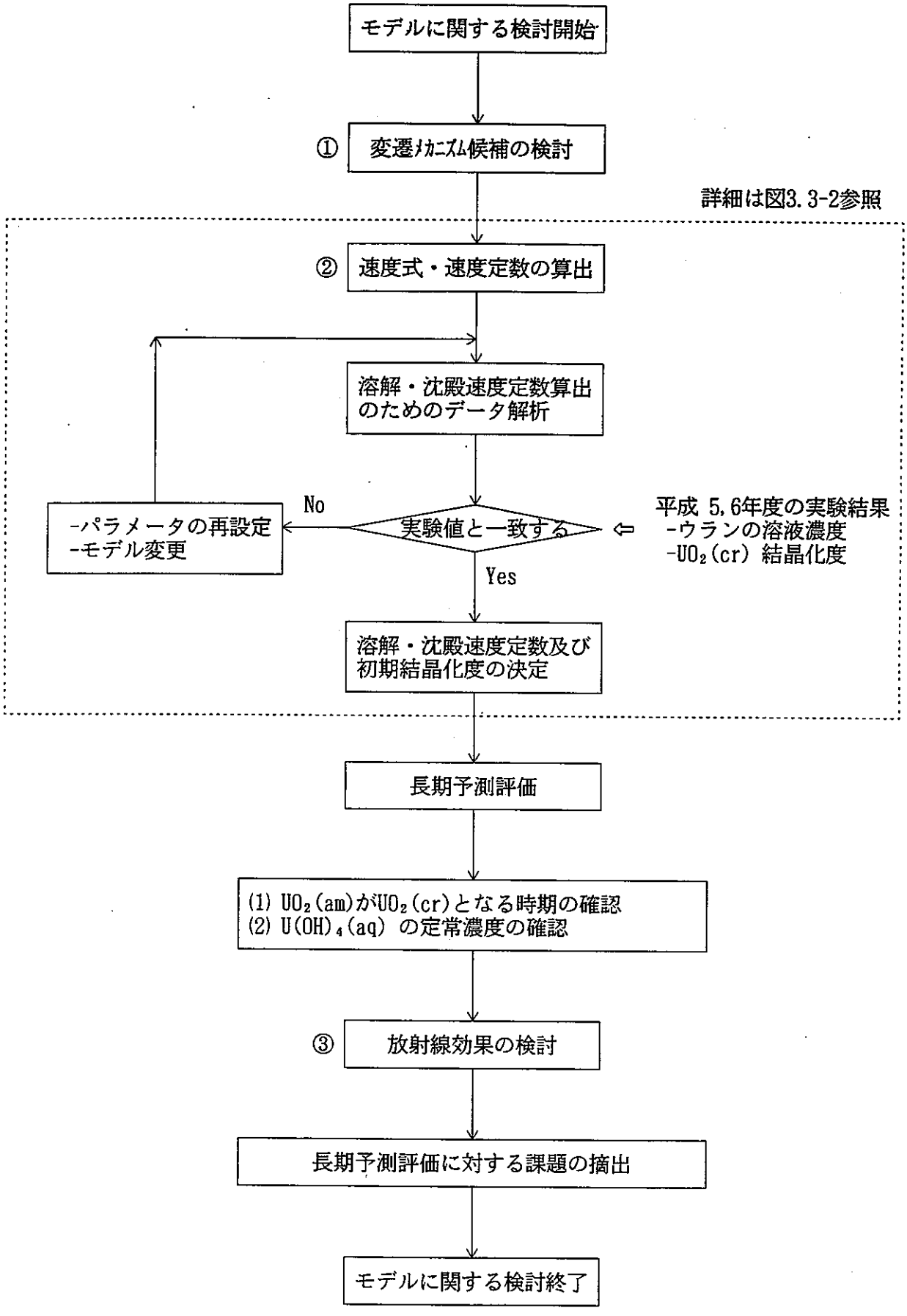


図3.3-1　モデルに関する検討手順

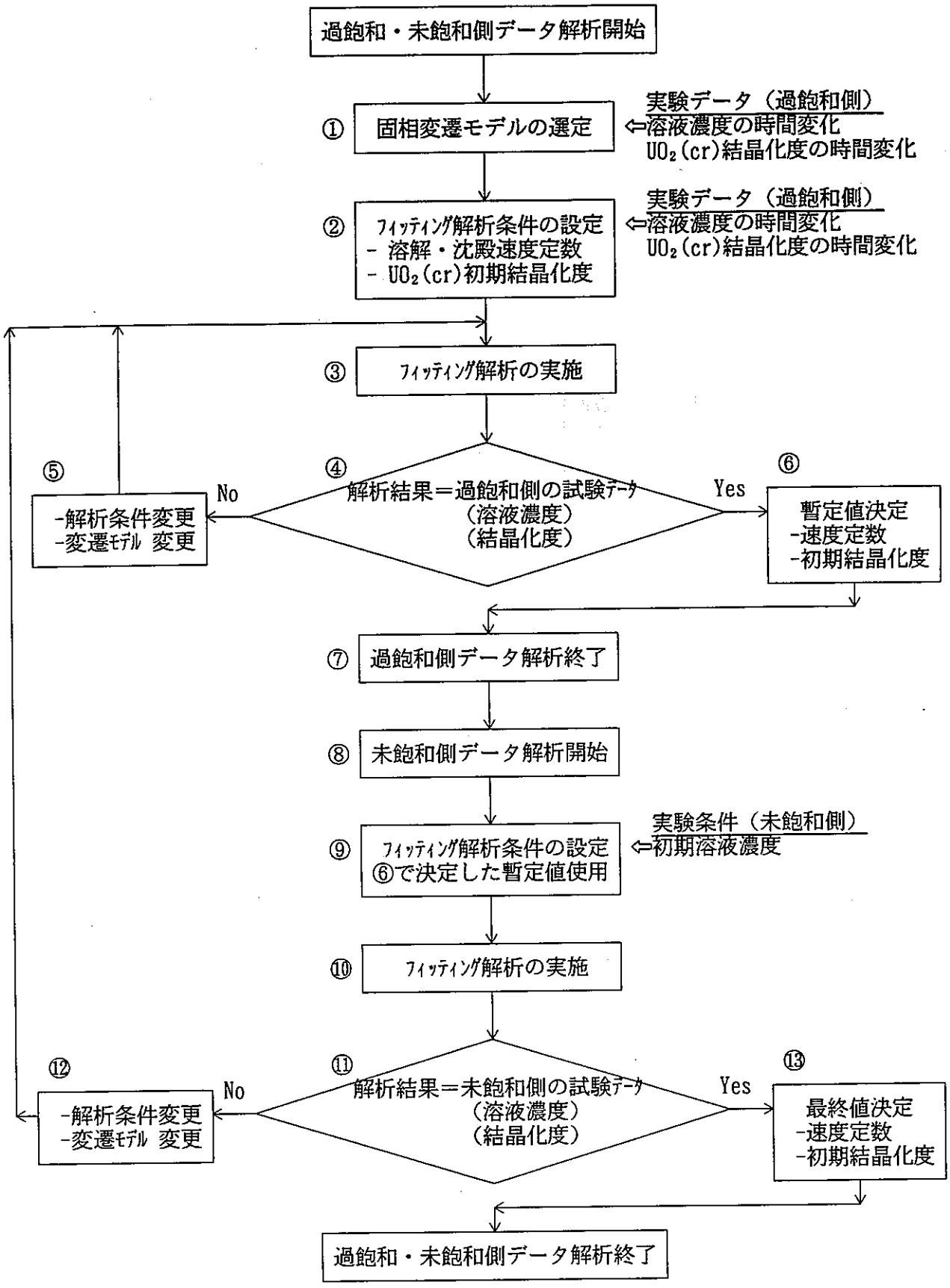


図3.3-2　速度定数の算出手順

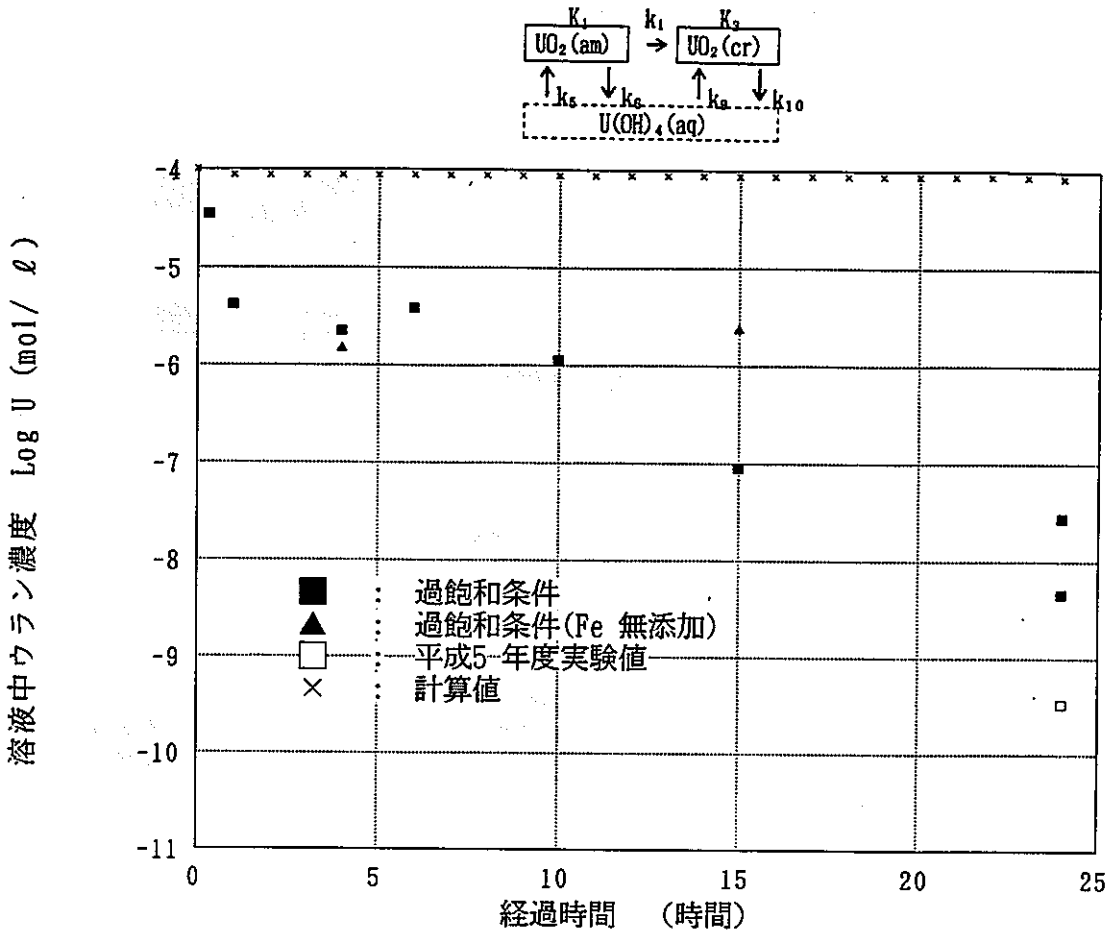


図3.3-3(1) 溶液中のウラン濃度の変化（ケース１）

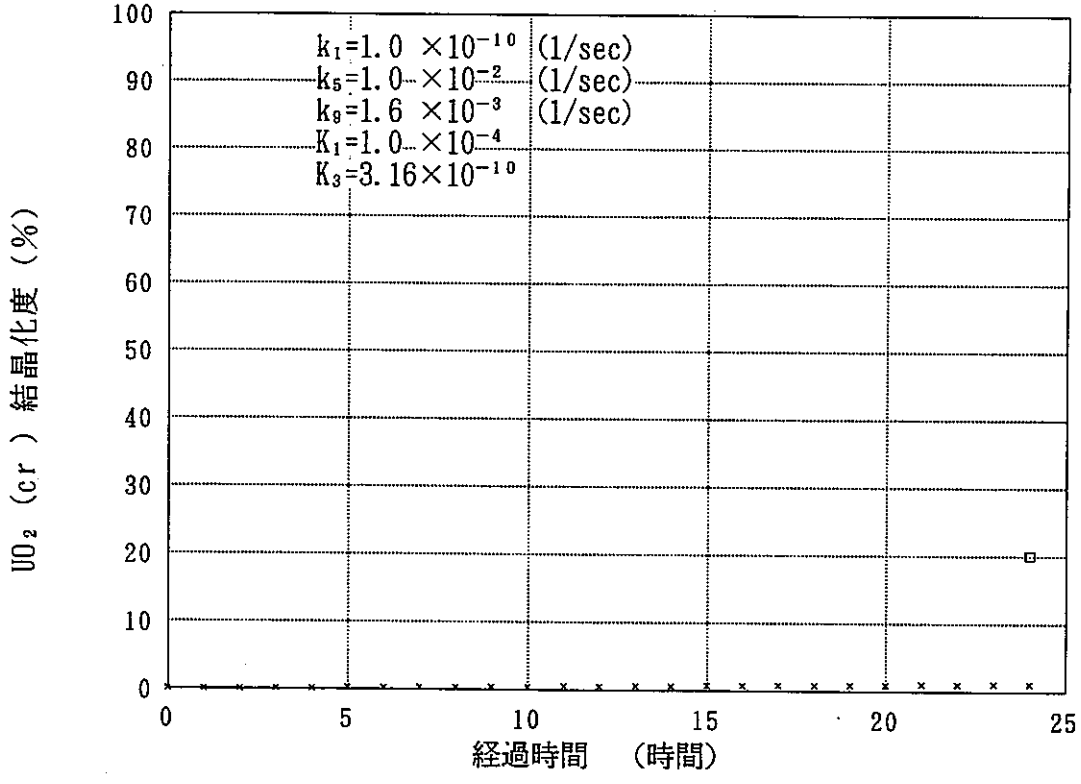


図3.3-3(2) ＵＯ₂(cr) 結晶化度の変化（ケース１）

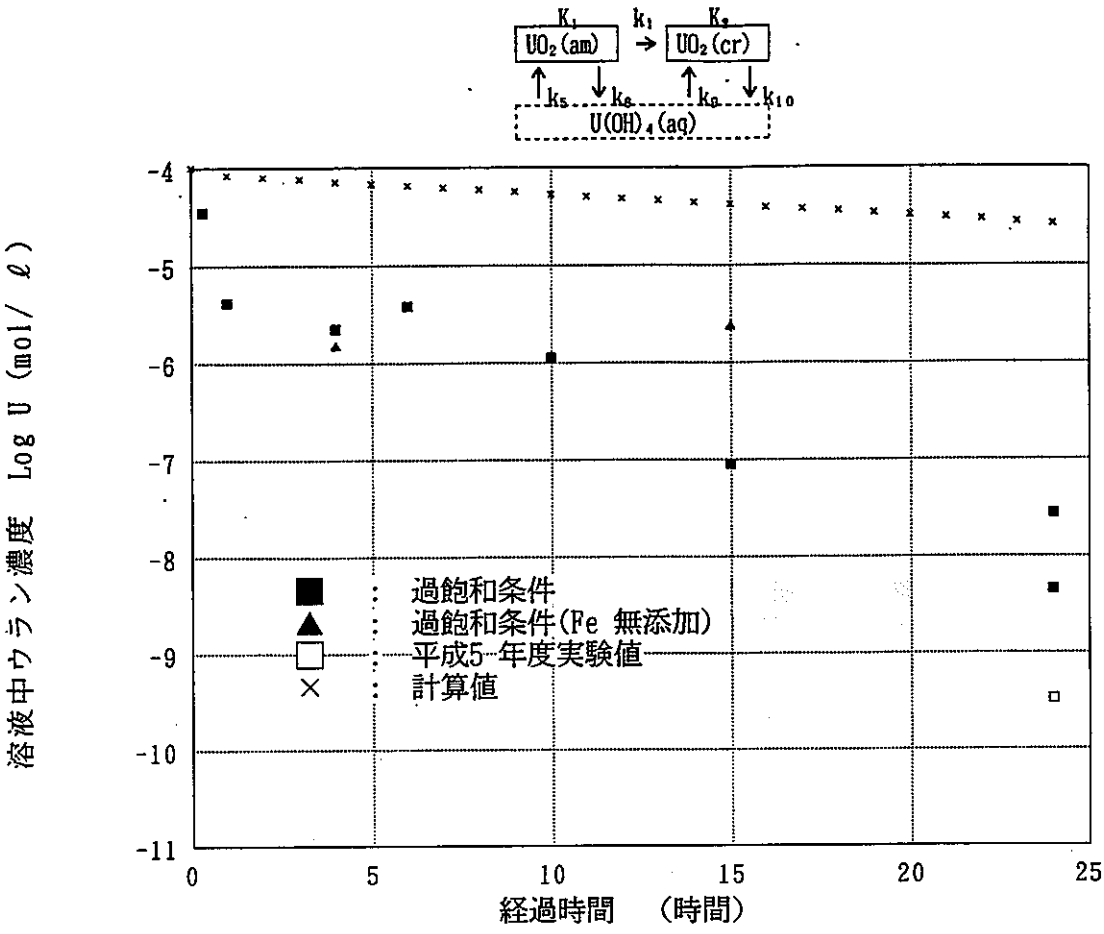


図3.3-4(1) 溶液中のウラン濃度の変化（ケース２）

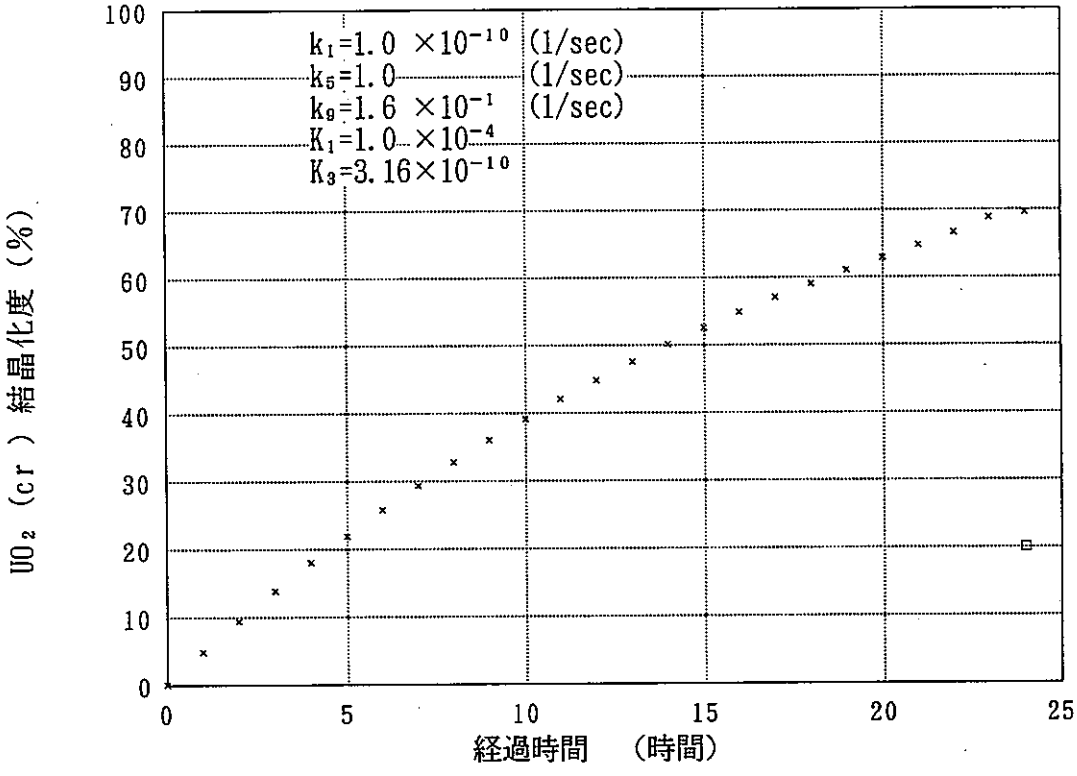


図3.3-4(2) UO_2(cr) 結晶化度の変化（ケース２）

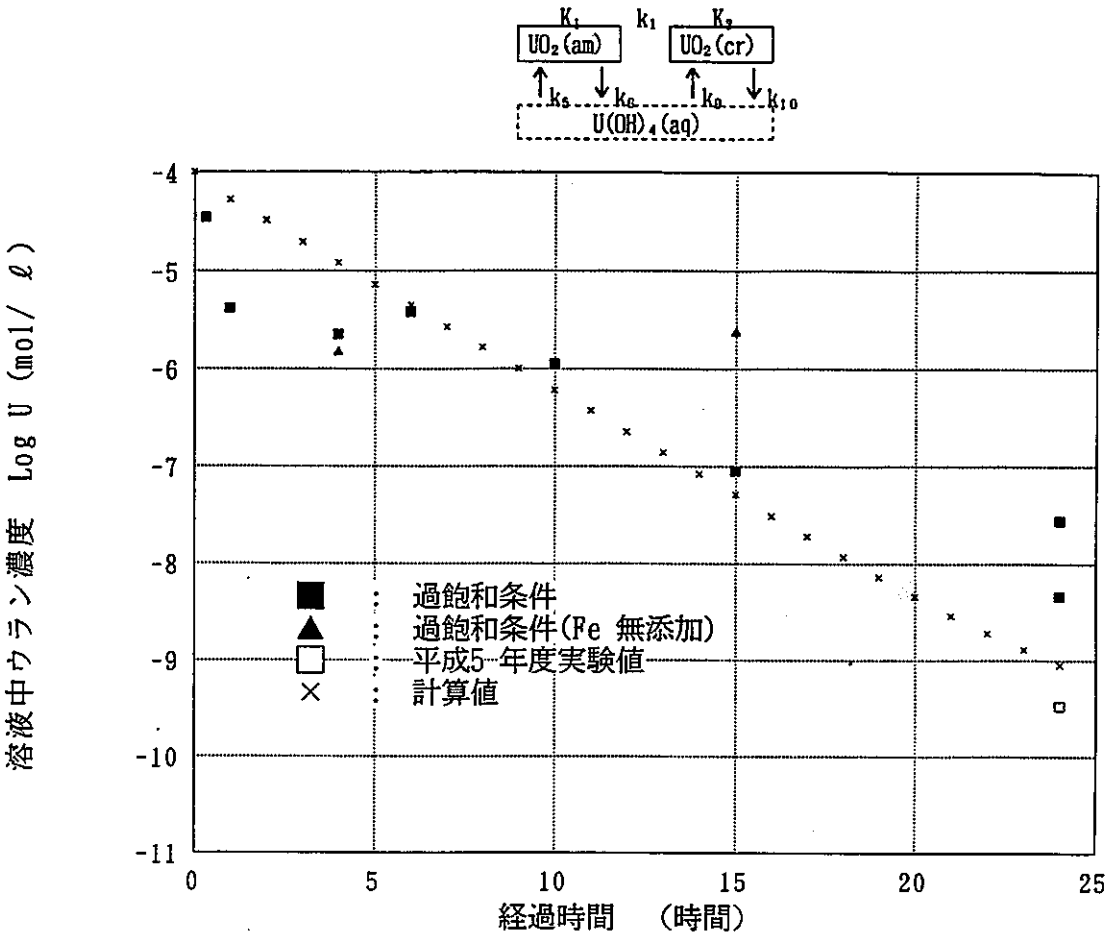


図3.3-5(1) 溶液中のウラン濃度の変化（ケース３）

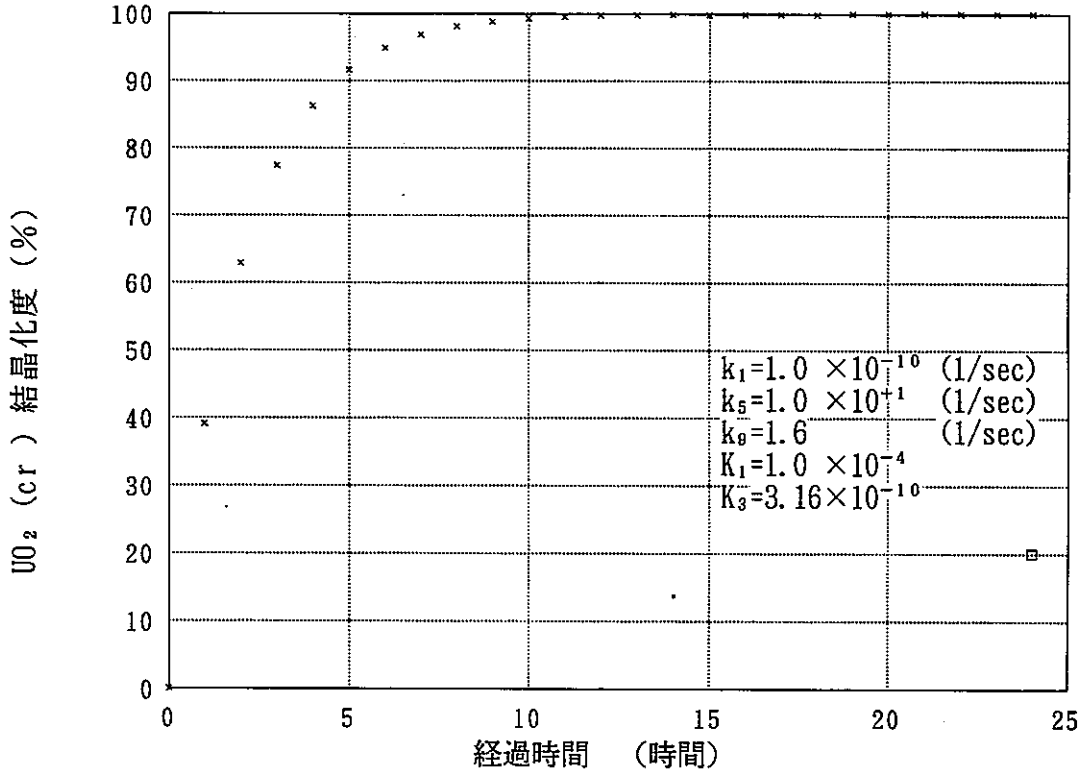


図3.3-5(2) UO_2(cr) 結晶化度の変化（ケース３）

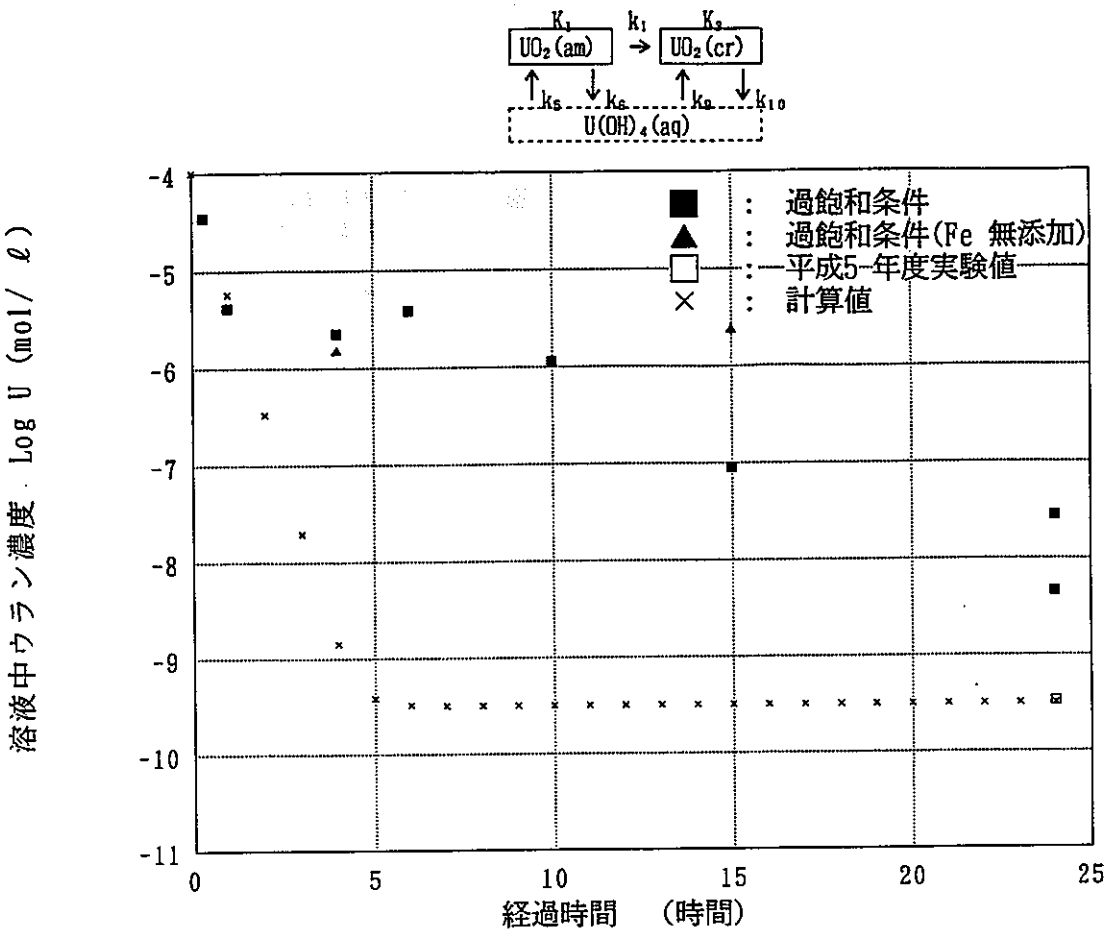


図3.3-6(1) 溶液中のウラン濃度の変化（ケース４）

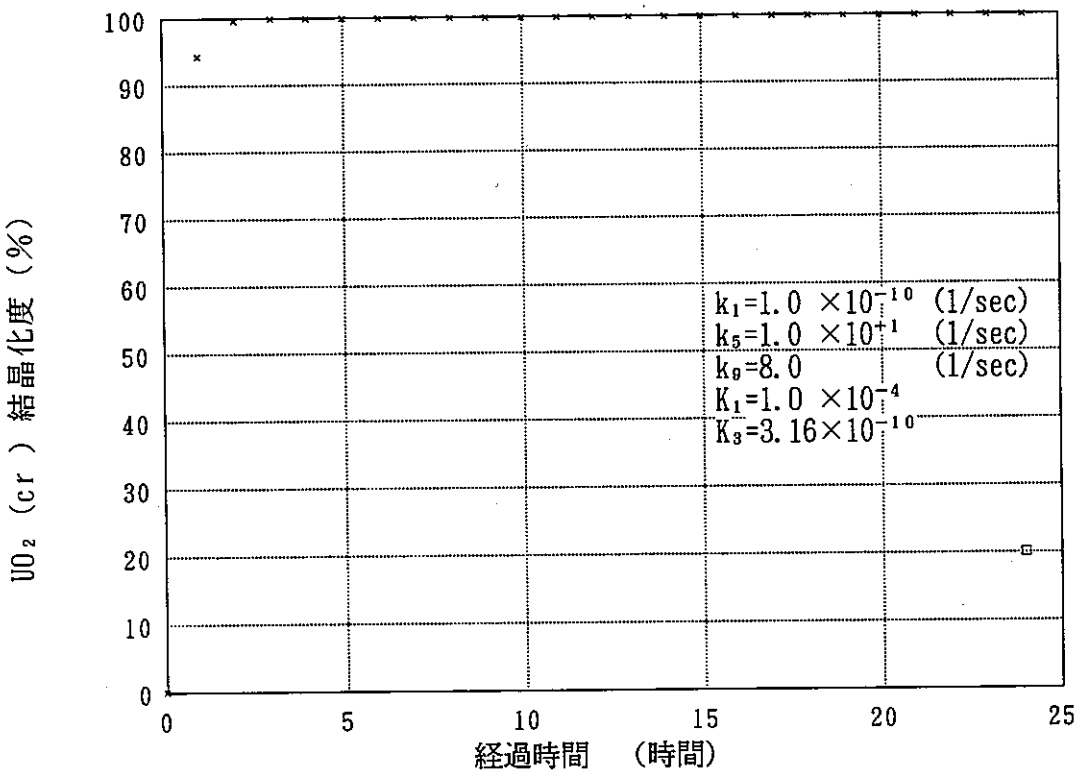


図3.3-6(2) UO_2(cr) 結晶化度の変化（ケース４）

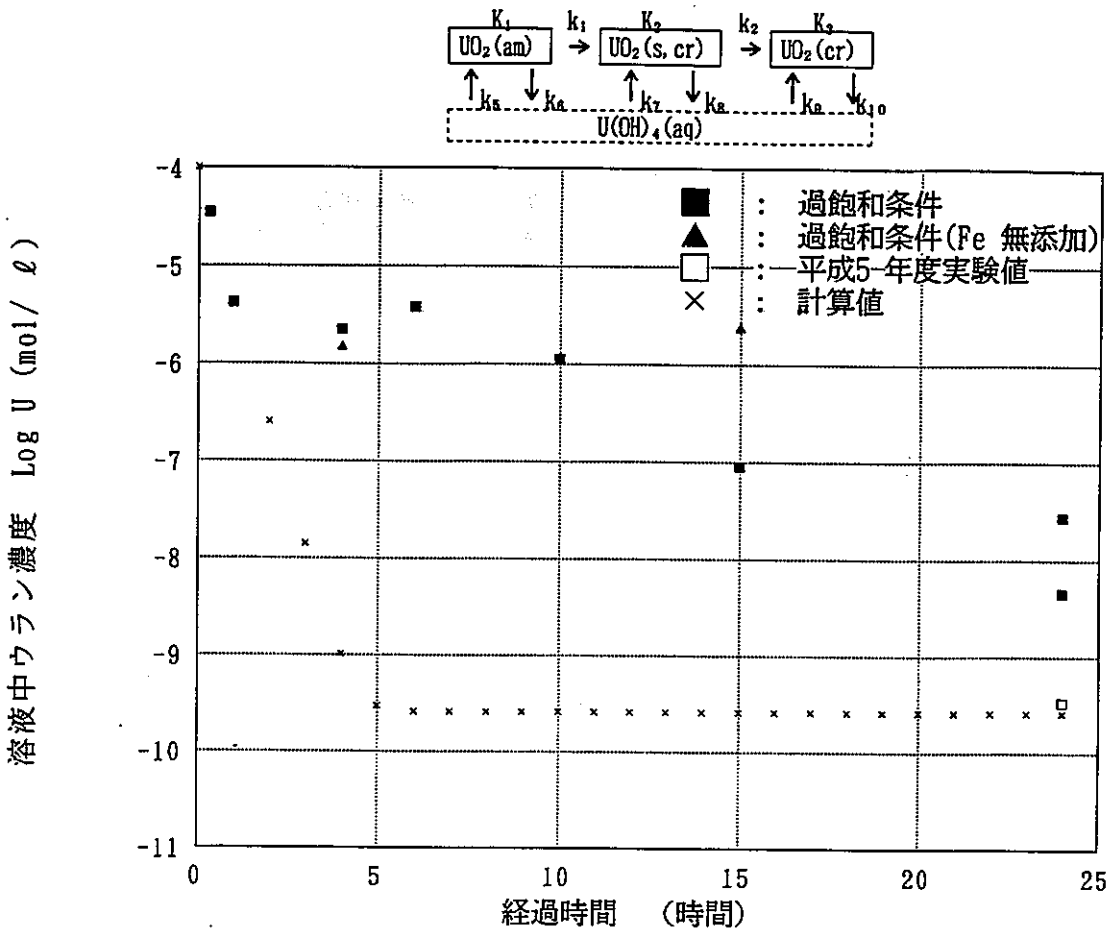


図3.3-7(1) 溶液中のウラン濃度の変化（ケース５）

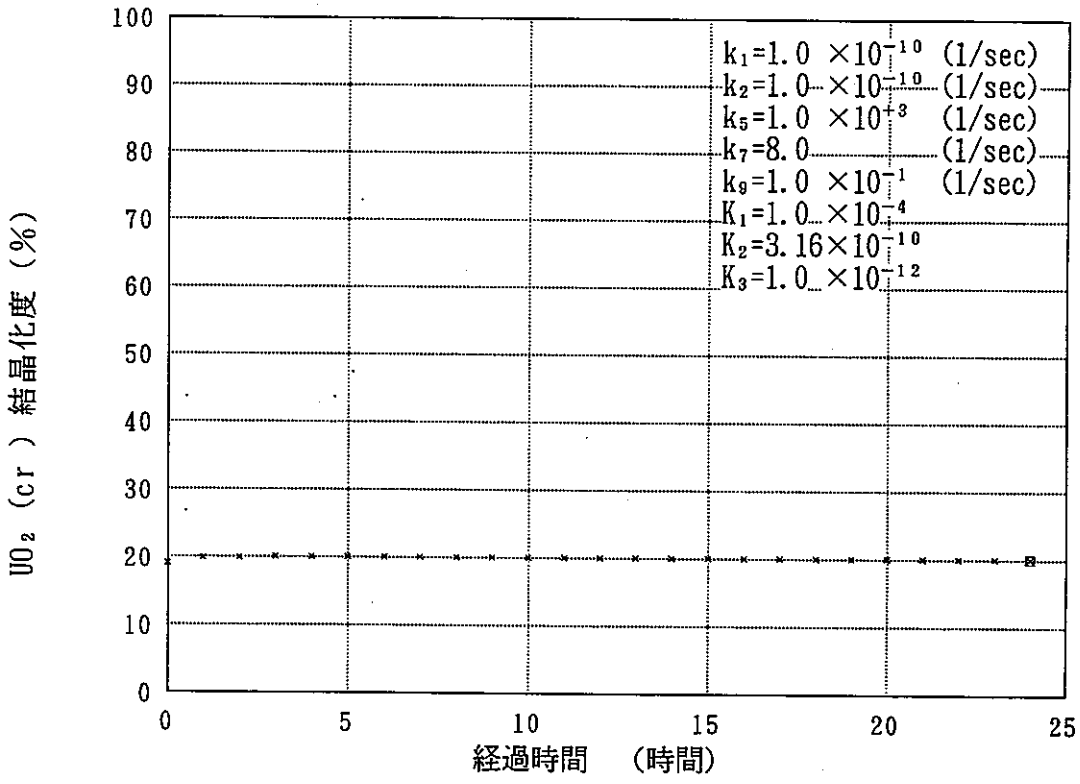


図3.3-7(2) UO_2(cr) 結晶化度の変化（ケース５）

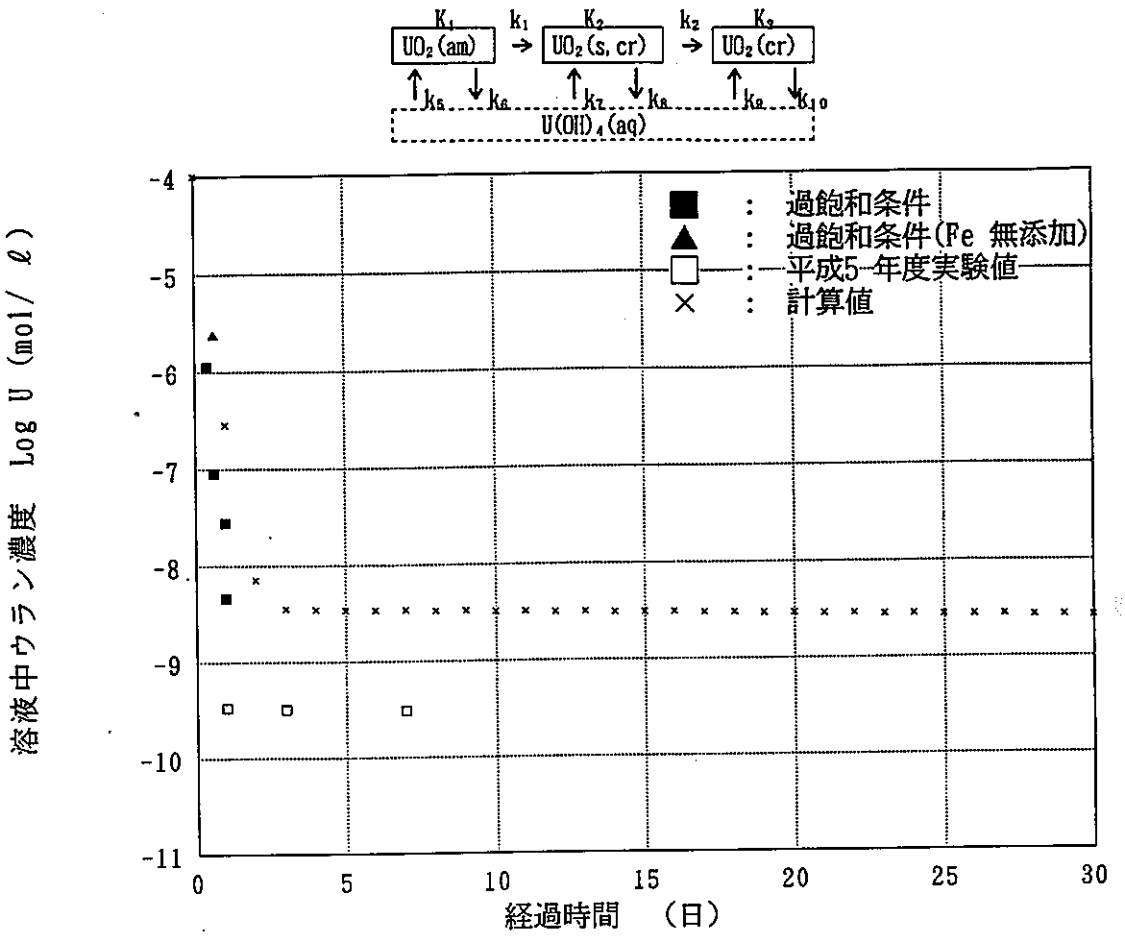


図3.3-8(1)　溶液中のウラン濃度の変化（ケース６）

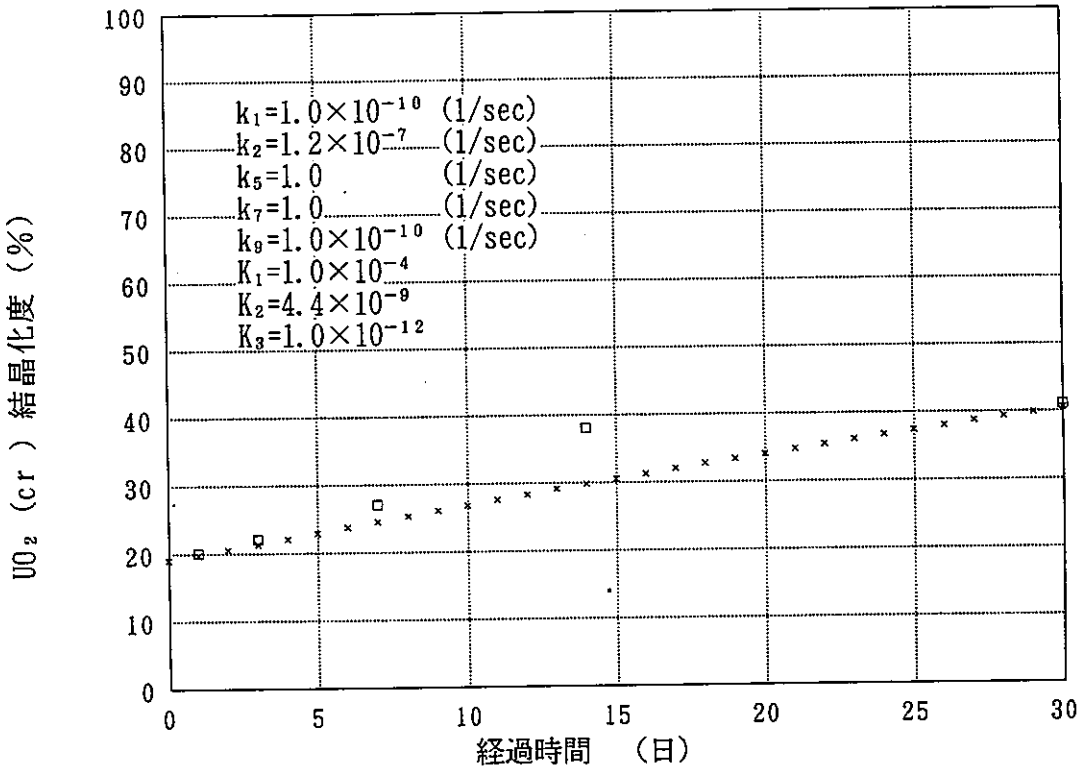


図3.3-8(2)　UO_2(cr) 結晶化度の変化（ケース６）

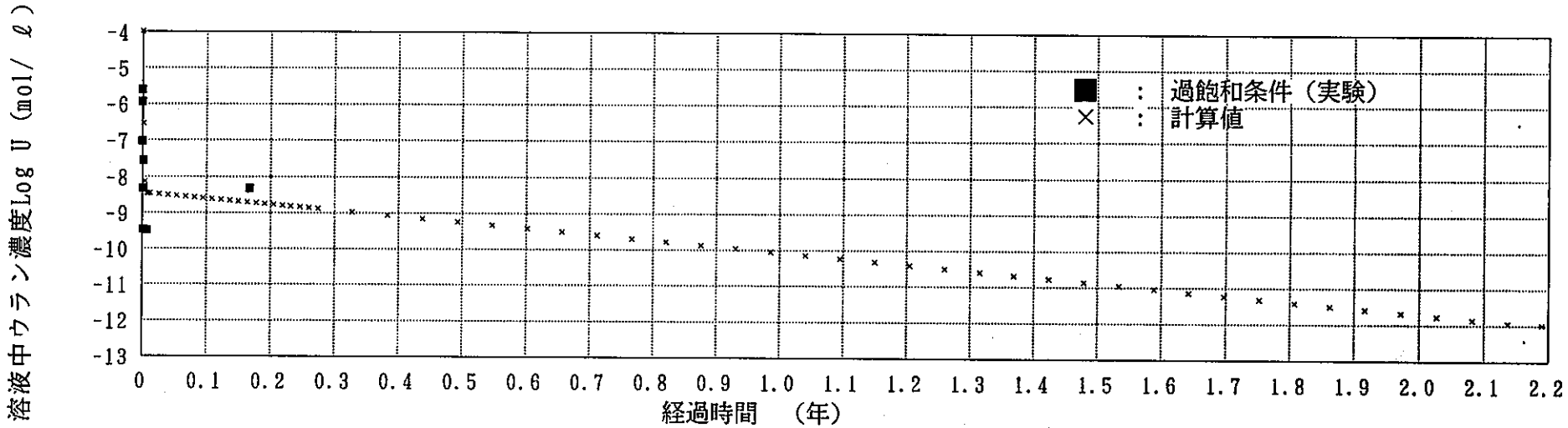
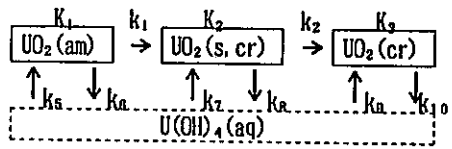


図3.3-9(1)　溶液中のウラン濃度の変化（ケース７）



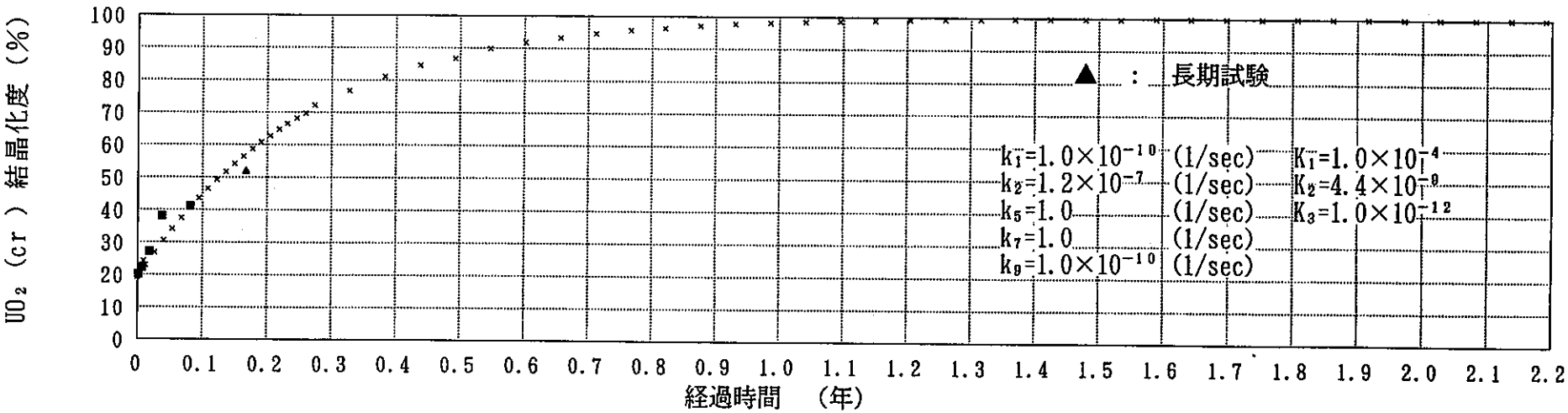


図3.3-9(2)　UO_2(cr) 結晶化度の変化（ケース７）

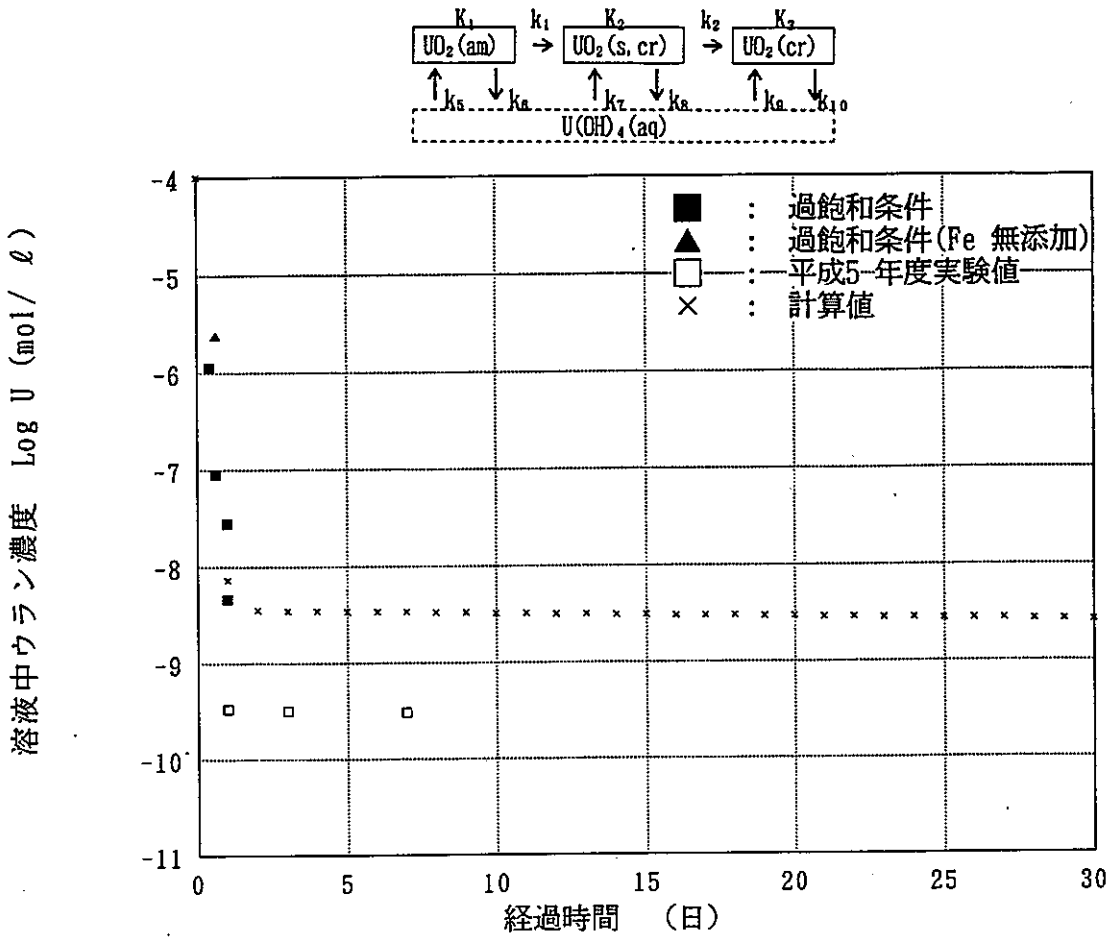


図3.3-10(1)　溶液中のウラン濃度の変化（ケース８）

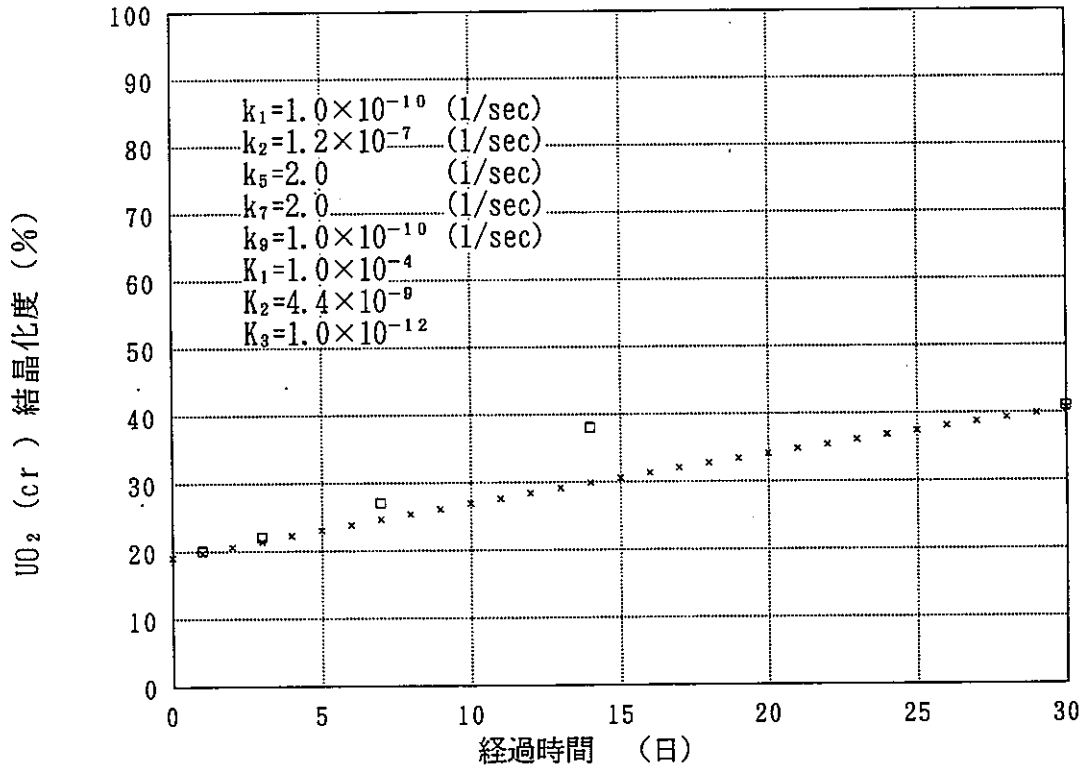


図3.3-10(2)　UO_2(cr) 結晶化度の変化（ケース８）

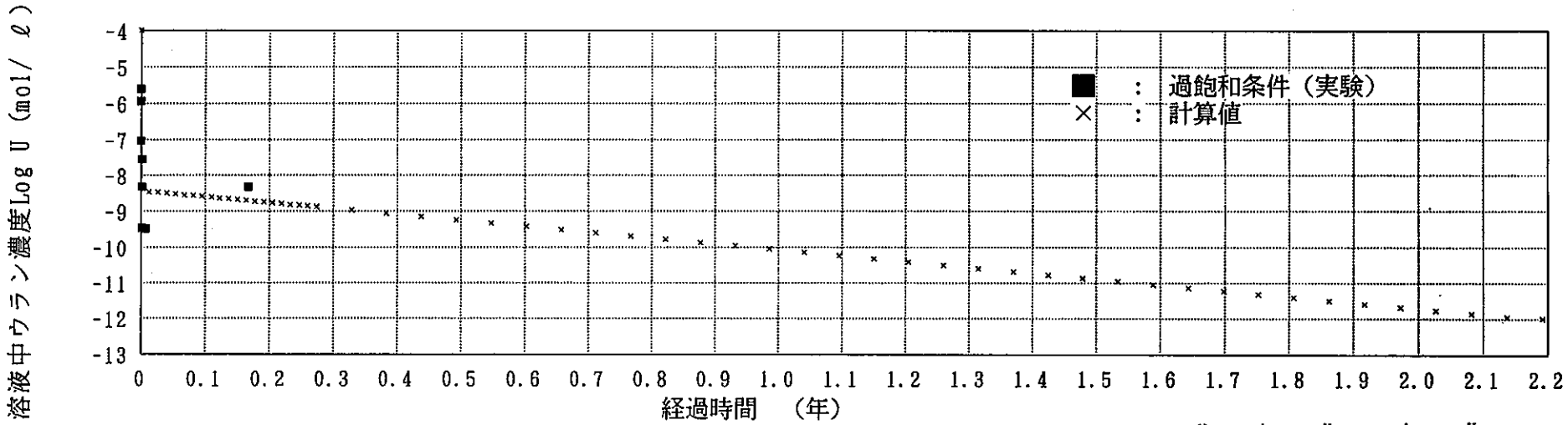
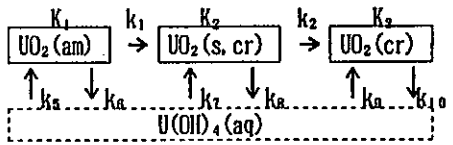


図3.3-11(1)　　溶液中のウラン濃度の変化（ケース９）



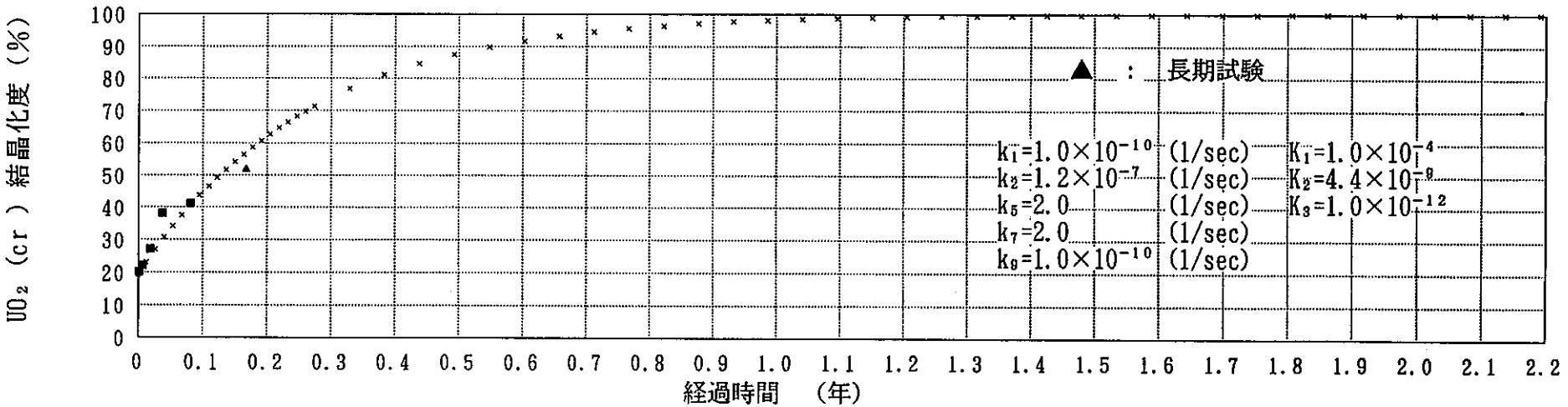


図3.3-11(2)　　UO_2(cr) 結晶化度の変化（ケース９）

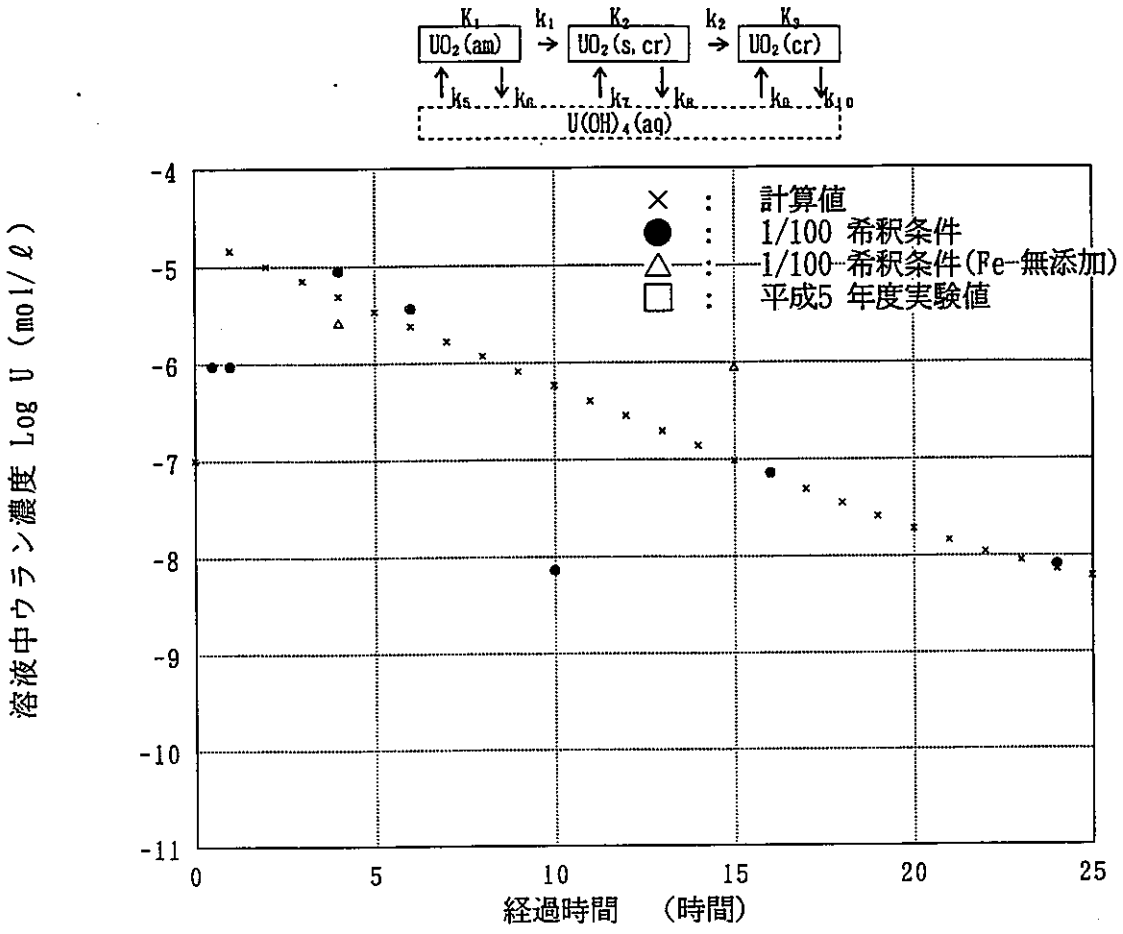


図3.3-12(1)　溶液中のウラン濃度の変化（ケース１０）

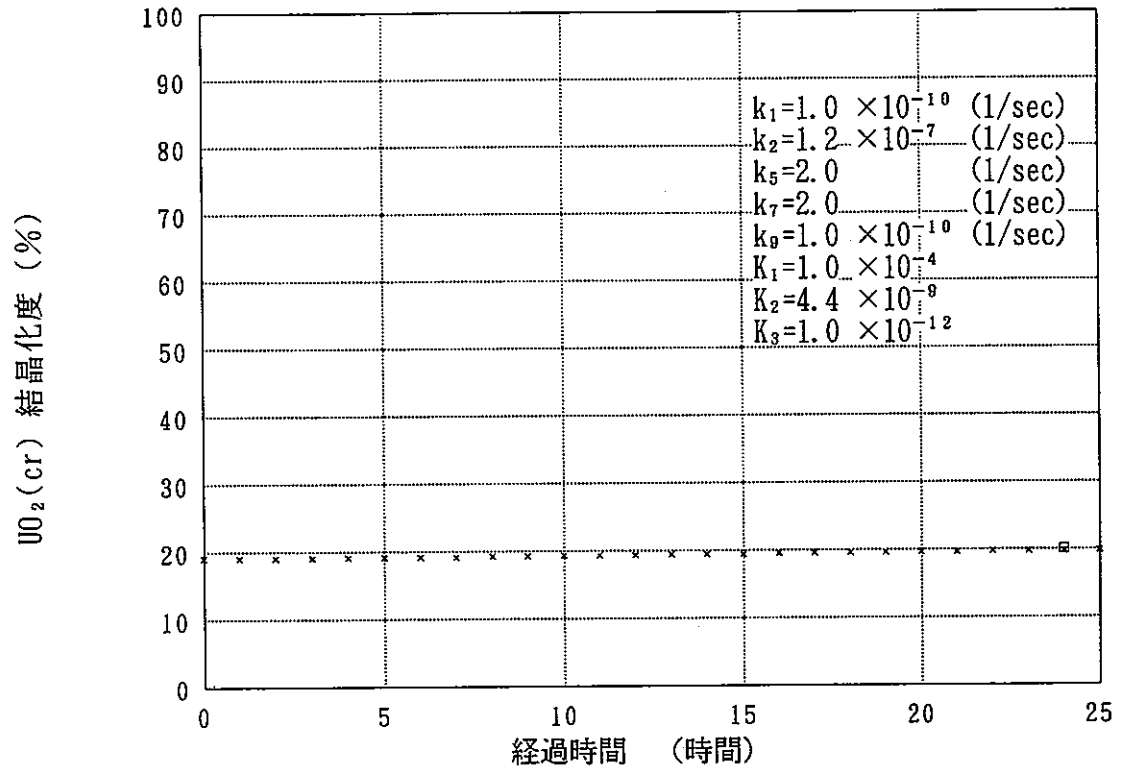


図3.3-12(2)　UO_2(cr) 結晶化度の変化（ケース１０）

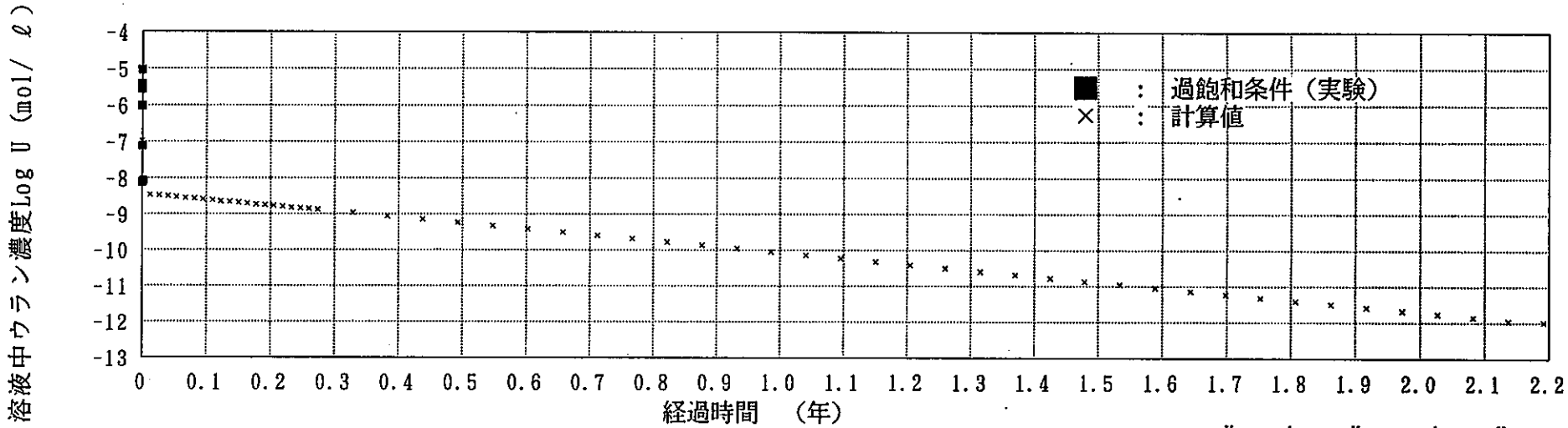
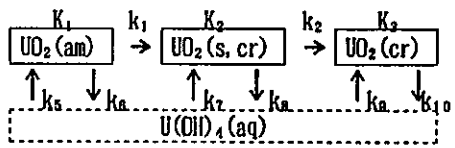


図3.3-13(1)　　溶液中のウラン濃度の変化（ケース１１）



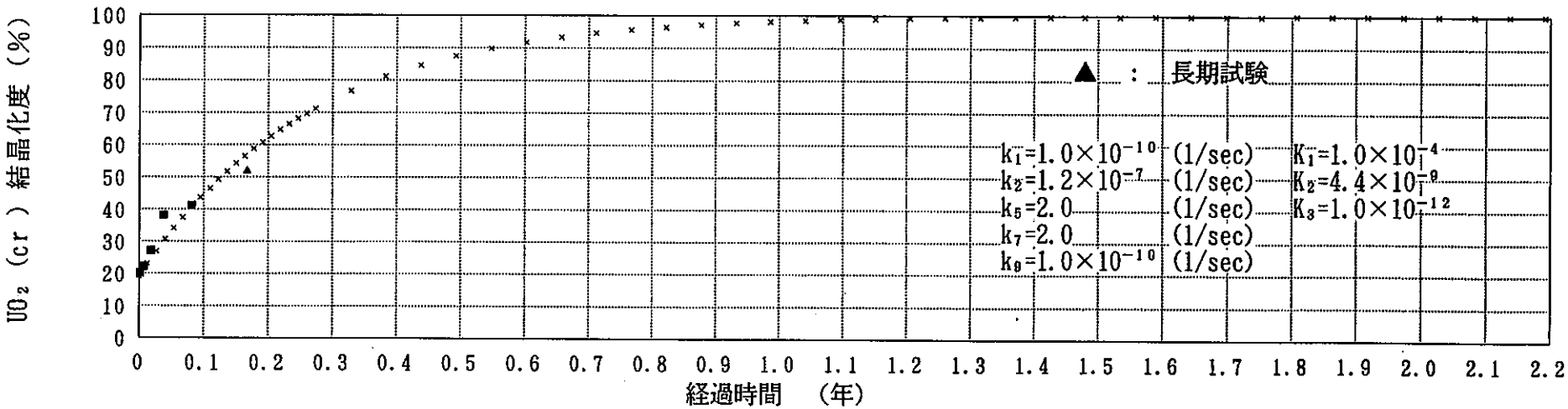
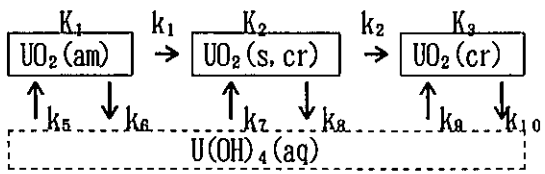


図3.3-13(2)　　UO_2(cr) 結晶化度の変化（ケース１１）

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	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3.3-8	両者とも有り	○
7過	⇩	⇩	⇩	⇩	⇩	1.0	1.0e-4	1.0	4.40e-9	⇩	⇩	⇩	⇩	⇩	⇩	図3.3-9	ｹｰｽ 6の長期評価	○
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 8の長期評価	○
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10の長期評価	○



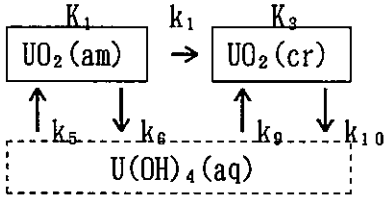
k_1 : $UO_2(am) \Rightarrow UO_2(s, cr)$ の速度定数
k_2 : $UO_2(s, cr) \Rightarrow UO_2(cr)$ の速度定数
K_1 : $UO_2(am) + 2H_2O = U(OH)_4(aq)$ の平衡定数
K_2 : $UO_2(s, cr) + 2H_2O = U(OH)_4(aq)$ の平衡定数
K_3 : $UO_2(cr) + 2H_2O = U(OH)_4(aq)$ の平衡定数

k_5 : $UO_2(am) \Leftarrow U(OH)_4(aq)$ の沈澱速度定数
k_6 : $UO_2(am) \Rightarrow U(OH)_4(aq)$ の溶解速度定数
k_7 : $UO_2(s, cr) \Leftarrow U(OH)_4(aq)$ の沈澱速度定数
k_8 : $UO_2(s, cr) \Rightarrow U(OH)_4(aq)$ の溶解速度定数
k_9 : $UO_2(cr) \Leftarrow U(OH)_4(aq)$ の沈澱速度定数
k_{10} : $UO_2(cr) \Rightarrow U(OH)_4(aq)$ の溶解速度定数

表3.3-2　　解析条件の設定根拠（ケース１）

解析ケース	ケース０１	溶解度制限固相の変遷モデル	No. 4
解析パラメータ	解析パラメータの設定根拠		
k_1 (1/sec)	am→cr直接の変化は無いと仮定し、極めて小さい値を設定		
k_2 (1/sec)	――		
K_1	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
K_2	――		
K_3	測定された溶液濃度(H5)の値を引用している		
k_5 (1/sec)	仮定した値		
k_6 (1/sec)	$k_6 = K_1 \cdot k_5$にて算出している		
k_7 (1/sec)	――		
k_8 (1/sec)	――		
k_9 (1/sec)	測定された溶液濃度(H6, 0.33, 1.0時間) より算出している		
k_{10} (1/sec)	$k_{10} = K_3 \cdot k_9$にて算出している		
初期濃度(M/l)	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
am　初期固相 %	時刻０では全てamであると仮定している		
s, cr初期固相 %	――		
cr　初期固相 %	時刻０での結晶化度は０と仮定している		
解析時間	過飽和側短期試験の24時間採用		

変遷モデル No.4



変遷モデル No.5

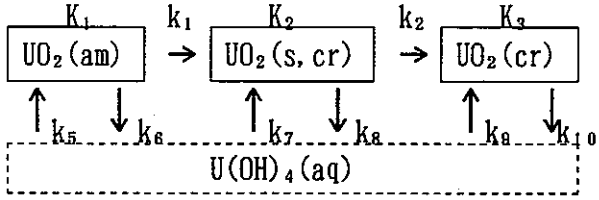
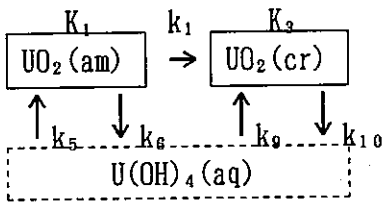


表3.3-3　　解析条件の設定根拠（ケース２）

解析ケース	ケース０２	溶解度制限固相の変遷モデル	No. 4
解析パラメータ	解析パラメータの設定根拠		
k_1 (1/sec)	am→cr直接の変化は無いと仮定し、極めて小さい値を設定		
k_2 (1/sec)	――		
K_1	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
K_2	――		
K_3	測定された溶液濃度(H5)の値を引用している		
k_5 (1/sec)	crへの沈澱速度定数を100倍にしたため、この値も100倍に設定		
k_6 (1/sec)	$k_6 = K_1 \cdot k_5$にて算出している		
k_7 (1/sec)	――		
k_8 (1/sec)	――		
k_9 (1/sec)	ケース１では濃度の減少率が少ないため、ケース１の100倍として設定		
k_{10} (1/sec)	$k_{10} = K_3 \cdot k_9$にて算出している		
初期濃度(M/l)	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
am 初期固相 %	時刻０では全てamであると仮定している		
s, cr初期固相 %	――		
cr 初期固相 %	時刻０での結晶化度は０と仮定している		
解析時間	過飽和側短期試験の24時間採用		

変遷モデル No.4



変遷モデル No.5

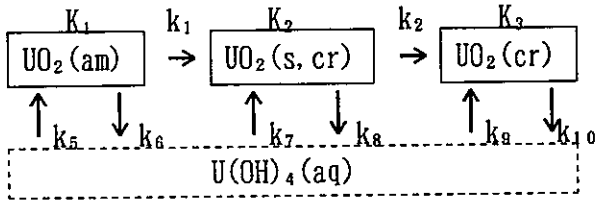
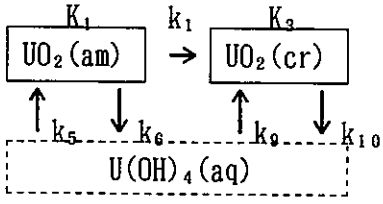


表3.3-4　　解析条件の設定根拠（ケース３）

解析ケース	ケース０３	溶解度制限固相の変遷モデル	No. 4
解析パラメータ	解析パラメータの設定根拠		
k_1 (1/sec)	am→cr直接の変化は無いと仮定し、極めて小さい値を設定		
k_2 (1/sec)	――		
K_1	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
K_2	――		
K_3	測定された溶液濃度(H5)の値を引用している		
k_5 (1/sec)	crへの沈澱速度定数を10倍にしたため、この値も10倍に設定		
k_6 (1/sec)	$k_6 = K_1 \cdot k_5$にて算出している		
k_7 (1/sec)	――		
k_8 (1/sec)	――		
k_9 (1/sec)	ケース２では濃度の減少率が少ないため、ケース１の10倍として設定		
k_{10} (1/sec)	$k_{10} = K_3 \cdot k_9$にて算出している		
初期濃度(M/l)	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
am　初期固相 %	時刻０では全てamであると仮定している		
s, cr初期固相 %	――		
cr　初期固相 %	時刻０での結晶化度は０と仮定している		
解析時間	過飽和側短期試験の24時間採用		

変遷モデル No.4



変遷モデル No.5

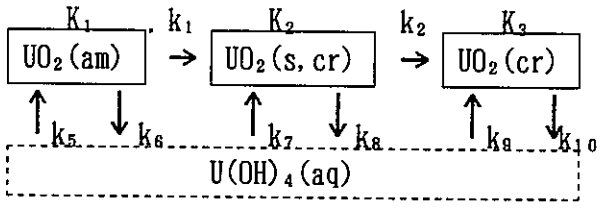
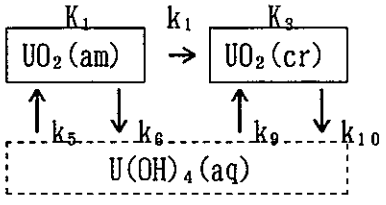


表3.3-5　　解析条件の設定根拠（ケース４）

解析ケース	ケース０４	溶解度制限固相の変遷モデル	No.　4
解析パラメータ	解析パラメータの設定根拠		
k_1 (1/sec)	am→cr直接の変化は無いと仮定し、極めて小さい値を設定		
k_2 (1/sec)	――		
K_1	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
K_2	――		
K_3	測定された溶液濃度(H5)の値を引用している		
k_5 (1/sec)	crへの沈澱速度定数を５倍したため、この値も５倍に設定		
k_6 (1/sec)	$k_6 = K_1 \cdot k_5$にて算出している		
k_7 (1/sec)	――		
k_8 (1/sec)	――		
k_9 (1/sec)	最も速い沈澱挙動をﾌｨｯﾃｨﾝｸﾞさせるため、ケース３の５倍として設定		
k_{10} (1/sec)	$k_{10} = K_3 \cdot k_9$にて算出している		
初期濃度(M/l)	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
am　初期固相 %	時刻０では全てamであると仮定している		
s,cr初期固相 %	――		
cr　初期固相 %	時刻０での結晶化度は０と仮定している		
解析時間	過飽和側短期試験の24時間採用		

変遷モデル No.4



変遷モデル No.5

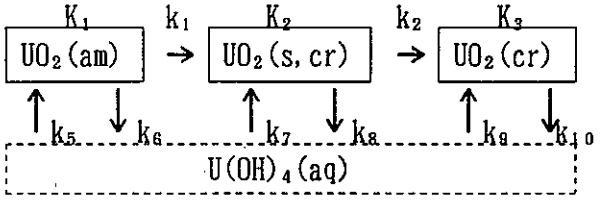
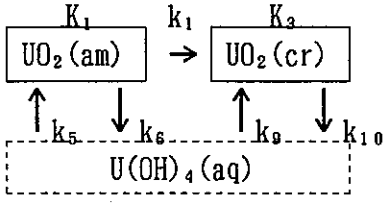


表3.3-6　　解析条件の設定根拠（ケース５）

解析ケース	ケース０５	溶解度制限固相の変遷モデル	No.　5
解析パラメータ	解析パラメータの設定根拠		
k_1 (1/sec)	am→s, cr直接の変化は無いと仮定し、極めて小さい値を設定		
k_2 (1/sec)	s, cr→cr直接の変化は無いと仮定し、極めて小さい値を設定		
K_1	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
K_2	測定された溶液濃度(H5)の値を引用している		
K_3	$\log K_3 < -10$ を想定し、$\log K = -12$と仮定した		
k_5 (1/sec)	溶液濃度がケース４と同一となる様調整		
k_6 (1/sec)	$k_6 = K_1 \cdot k_5$にて算出している		
k_7 (1/sec)	ケース４のk_9を引用（crの結晶化度を抑制するため）		
k_8 (1/sec)	$k_8 = K_2 \cdot k_7$にて算出している		
k_9 (1/sec)	溶液濃度、結晶化度がフィットする様調整		
k_{10} (1/sec)	$k_{10} = K_3 \cdot k_9$にて算出している		
初期濃度(M/l)	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
am　初期固相 %	crの結晶化度0.19より、(1-0.19)=0.81 としている		
s, cr初期固相 %	s, crの初期固相は０と仮定		
cr　初期固相 %	実験値より時刻０での結晶化度を線形外挿にて設定		
解析時間	過飽和側短期試験の24時間採用		

変遷モデル No.4



変遷モデル No.5

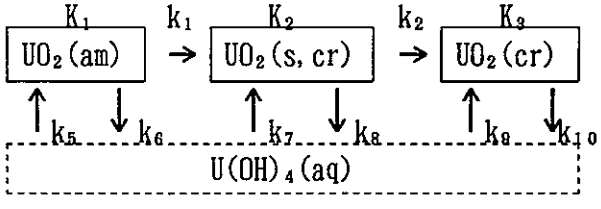
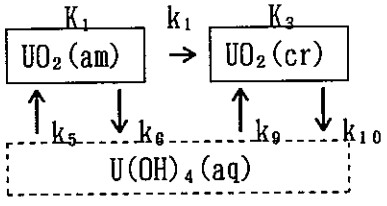


表3.3-7　　解析条件の設定根拠（ケース６）

解析ケース	ケース０６	溶解度制限固相の変遷モデル	No.　5
解析パラメータ	解析パラメータの設定根拠		
k_1 (1/sec)	am→s, cr直接の変化は無いと仮定し、極めて小さい値を設定		
k_2 (1/sec)	測定された結晶化度を１次反応モデルでフィット出来る値としている		
K_1	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
K_2	測定された溶液濃度(H6, 24時間) の値を引用している		
K_3	$\log K_3 < -10$ を想定し、$\log K = -12$と仮定した		
k_5 (1/sec)	溶液濃度がフィット出来る様調整		
k_6 (1/sec)	$k_6 = K_1 \cdot k_5$にて算出している		
k_7 (1/sec)	溶液濃度がフィット出来る様調整		
k_8 (1/sec)	$k_8 = K_2 \cdot k_7$にて算出している		
k_9 (1/sec)	溶液→crへの沈澱は無しと仮定し、小さな値を設定		
k_{10} (1/sec)	$k_{10} = K_3 \cdot k_9$にて算出している		
初期濃度(M/l)	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
am　初期固相 %	1-(s, cr)－(cr)の値を設定		
s, cr初期固相 %	amと同一の物質と考え、(am)と(s, cr)に各々50%ずつ振り分けた		
cr　初期固相 %	実験値より時刻０での結晶化度を線形外挿にて設定		
解析時間	過飽和側短期試験の24時間採用		

変遷モデル No.4



変遷モデル No.5

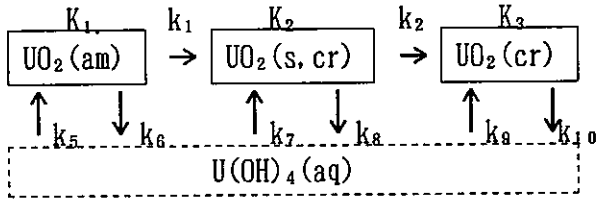
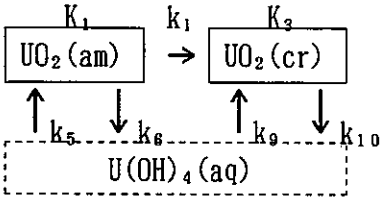


表3.3-8　　解析条件の設定根拠（ケース７）

解析ケース	ケース０７	溶解度制限固相の変遷モデル	No. 5
解析パラメータ	解析パラメータの設定根拠		
k_1 (1/sec)	am→s,cr直接の変化は無いと仮定し、極めて小さい値を設定		
k_2 (1/sec)	測定された結晶化度を１次反応モデルでフィット出来る値としている		
K_1	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
K_2	測定された溶液濃度(H6,24時間) の値を引用している		
K_3	$\log K_3 < -10$ を想定し、$\log K = -12$と仮定した		
k_5 (1/sec)	溶液濃度がフィット出来る様調整		
k_6 (1/sec)	$k_6 = K_1 \cdot k_5$にて算出している		
k_7 (1/sec)	溶液濃度がフィット出来る様調整		
k_8 (1/sec)	$k_8 = K_2 \cdot k_7$にて算出している		
k_9 (1/sec)	溶液→crへの沈澱は無しと仮定し、小さな値を設定		
k_{10} (1/sec)	$k_{10} = K_3 \cdot k_9$にて算出している		
初期濃度(M/l)	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
am　初期固相 %	1-(s,cr)－(cr)の値を設定		
s,cr初期固相 %	amと同一の物質と考え、(am)と(s,cr)に各々50%ずつ振り分けた		
cr　初期固相 %	実験値より時刻０での結晶化度を線形外挿にて設定		
解析時間	crの溶解度、100%crになる時間を求めるため３年と設定		

変遷モデル No.4



変遷モデル No.5

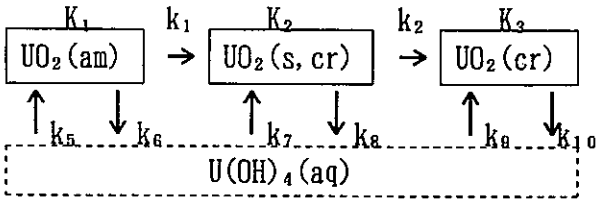
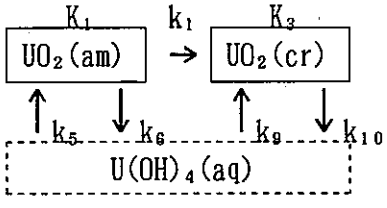


表3.3-9　　解析条件の設定根拠（ケース８）

解析ケース	ケース０８	溶解度制限固相の変遷モデル	No. 5
解析パラメータ	解析パラメータの設定根拠		
k_1 (1/sec)	am→s,cr直接の変化は無いと仮定し、極めて小さい値を設定		
k_2 (1/sec)	測定された結晶化度を１次反応モデルでフィット出来る値としている		
K_1	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
K_2	測定された溶液濃度(H6,24時間) の値を引用している		
K_3	$\log K_3 < -10$ を想定し、$\log K = -12$と仮定した		
k_5 (1/sec)	溶液濃度の減少率を大とするため、ケース７の２倍に設定		
k_6 (1/sec)	$k_6 = K_1 \cdot k_5$にて算出している		
k_7 (1/sec)	溶液濃度の減少率を大とするため、ケース７の２倍に設定		
k_8 (1/sec)	$k_8 = K_2 \cdot k_7$にて算出している		
k_9 (1/sec)	溶液→crへの沈澱は無しと仮定し、小さな値を設定		
k_{10} (1/sec)	$k_{10} = K_3 \cdot k_9$にて算出している		
初期濃度(M/l)	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
am　初期固相 %	1-(s,cr)－(cr)の値を設定		
s,cr初期固相 %	amと同一の物質と考え、(am)と(s,cr)に各々50%ずつ振り分けた		
cr　初期固相 %	実験値より時刻０での結晶化度を線形外挿にて設定		
解析時間	過飽和側短期試験の24時間採用		

変遷モデル No.4



変遷モデル No.5

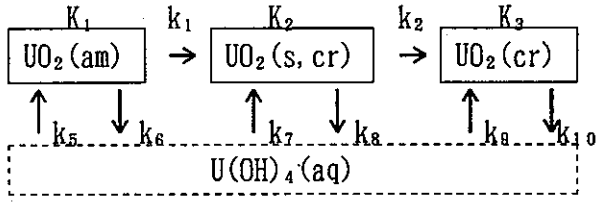
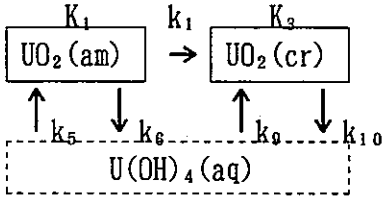


表3.3-10　解析条件の設定根拠（ケース９）

解析ケース	ケース０９	溶解度制限固相の変遷モデル	No. 5
解析パラメータ	解析パラメータの設定根拠		
k_1 (1/sec)	am→s, cr直接の変化は無いと仮定し、極めて小さい値を設定		
k_2 (1/sec)	測定された結晶化度を１次反応モデルでフィット出来る値としている		
K_1	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
K_2	測定された溶液濃度(H6, 24時間) の値を引用している		
K_3	$\log K_3 < -10$ を想定し、$\log K = -12$と仮定した		
k_5 (1/sec)	溶液濃度の減少率を大とするため、ケース７の２倍に設定		
k_6 (1/sec)	$k_6 = K_1 \cdot k_5$にて算出している		
k_7 (1/sec)	溶液濃度の減少率を大とするため、ケース７の２倍に設定		
k_8 (1/sec)	$k_8 = K_2 \cdot k_7$にて算出している		
k_9 (1/sec)	溶液→crへの沈澱は無しと仮定し、小さな値を設定		
k_{10} (1/sec)	$k_{10} = K_3 \cdot k_9$にて算出している		
初期濃度(M/l)	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
am　初期固相 %	1-(s, cr)－(cr)の値を設定		
s, cr初期固相 %	amと同一の物質と考え、(am)と(s, cr)に各々50%ずつ振り分けた		
cr　初期固相 %	実験値より時刻０での結晶化度を線形外挿にて設定		
解析時間	crの溶解度、100%crになる時間を求めるため３年と設定		

変遷モデル No.4



変遷モデル No.5

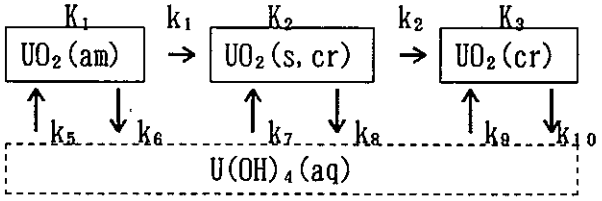
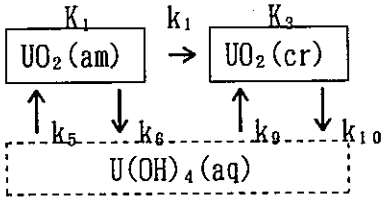


表3.3-11　解析条件の設定根拠（ケース１０）

解析ケース	ケース１０	溶解度制限固相の変遷モデル	No. 5
解析パラメータ	解析パラメータの設定根拠		
k_1 (1/sec)	am→s, cr直接の変化は無いと仮定し、極めて小さい値を設定		
k_2 (1/sec)	測定された結晶化度を１次反応モデルでフィット出来る値としている		
K_1	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
K_2	測定された溶液濃度(H6, 24時間) の値を引用している		
K_3	$\log K_3 < -10$ を想定し、$\log K = -12$と仮定した		
k_5 (1/sec)	溶液濃度の減少率を大とするため、ケース７の２倍に設定		
k_6 (1/sec)	$k_6 = K_1 \cdot k_5$にて算出している		
k_7 (1/sec)	溶液濃度の減少率を大とするため、ケース７の２倍に設定		
k_8 (1/sec)	$k_8 = K_2 \cdot k_7$にて算出している		
k_9 (1/sec)	溶液→crへの沈澱は無しと仮定し、小さな値を設定		
k_{10} (1/sec)	$k_{10} = K_3 \cdot k_9$にて算出している		
初期濃度(M/l)	希薄溶液を想定し、10^{-7}(M/L) と設定した		
am　初期固相 %	1-(s, cr)－(cr)の値を設定		
s, cr初期固相 %	amと同一の物質と考え、(am)と(s, cr)に各々50%ずつ振り分けた		
cr　初期固相 %	実験値より時刻０での結晶化度を線形外挿にて設定		
解析時間	未飽和側短期試験の24時間採用		

変遷モデル No.4



変遷モデル No.5

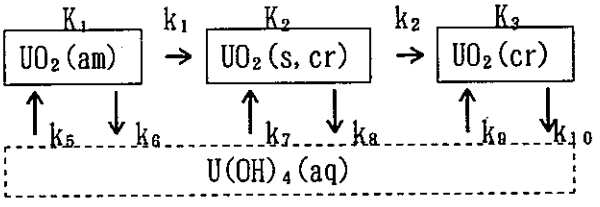
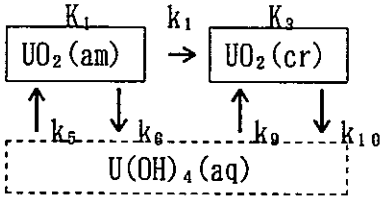


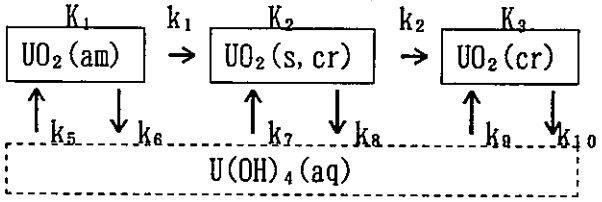
表3.3-12　解析条件の設定根拠（ケース１１）

解析ケース	ケース１１	溶解度制限固相の変遷モデル	No. 5
解析パラメータ	解析パラメータの設定根拠		
k_1 (1/sec)	am→s, cr直接の変化は無いと仮定し、極めて小さい値を設定		
k_2 (1/sec)	測定された結晶化度を１次反応モデルでフィット出来る値としている		
K_1	測定された溶液濃度(H6)より時刻０での値を外挿し、設定		
K_2	測定された溶液濃度(H6, 24時間) の値を引用している		
K_3	$\log K_3 < -10$ を想定し、$\log K = -12$と仮定した		
k_5 (1/sec)	溶液濃度の減少率を大とするため、ケース７の２倍に設定		
k_6 (1/sec)	$k_6 = K_1 \cdot k_5$にて算出している		
k_7 (1/sec)	溶液濃度の減少率を大とするため、ケース７の２倍に設定		
k_8 (1/sec)	$k_8 = K_2 \cdot k_7$にて算出している		
k_9 (1/sec)	溶液→crへの沈澱は無しと仮定し、小さな値を設定		
k_{10} (1/sec)	$k_{10} = K_3 \cdot k_9$にて算出している		
初期濃度(M/l)	希薄溶液を想定し、10^{-7}(M/L) と設定した		
am　初期固相 %	1-(s, cr)－(cr)の値を設定		
s, cr初期固相 %	amと同一の物質と考え、(am)と(s, cr)に各々50%ずつ振り分けた		
cr　初期固相 %	実験値より時刻０での結晶化度を線形外挿にて設定		
解析時間	crの溶解度、100%crになる時間を求めるため３年と設定		

変遷モデル No.4



変遷モデル No.5



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。結果の概要を、表3.4-1 ～表3.4-20に示す。

この中で水の有る系について調査した結果を表3.4-1 ～表3.4-12に示す。

表3.4-1 の文献は、空気雰囲気下における$^{238}PuO_2$ の純水中での固相の変化と$^{239}PuO_2$ の結晶と$^{239}Pu(IV)$ 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。$^{238}PuO_2$ 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、$^{239}PuO_2$ の結晶は、3.5 年でほとんど結晶でないPuO_2固体のとなり、$^{239}Pu(IV)$ 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PuO_2の固体となる。

表3.4-2 の文献は、Ar雰囲気下での$^{237}NpO_2 \cdot xH_2O$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。更に、表3.4-1 では、水溶液中での$^{238}PuO_2$ の結晶、$^{239}PuO_2$ の結晶、$^{239}Pu(IV)$ の水和酸化物アモルファスの変化についても引用されている。$^{237}NpO_2 \cdot xH_2O$アモルファスは、1 ケ月でNpO_2の結晶に変化している。これと比較するために、$^{238}PuO_2$ 結晶は3.5 年でPu(IV) ポリマーに変化し、$^{239}PuO_2$ 結晶は、3.5 年でほとんど結晶でないPuO_2固体になり、^{239}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PuO_2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。

表3.4-3 の文献は、水中での$^{238}PuO_2$ 、$^{239}PuO_2$ の固相の変化についてが記載されている。$^{238}PuO_2$ は、水中でアモルファスに変化するとの記載がある。

表3.4-4 の文献は、HNO_3溶液中でのPuO_2の溶解について記載されている。PuO_2は、HNO_3溶液によく溶けることがわかり、更に、PuO_2の溶解を促進させる物質について議論されている。

表3.4-5 の文献は、$^{238}PuO_2$ 結晶、$^{239}PuO_2$ 結晶、$^{239}Pu(OH)_4$アモルファスの空気雰囲気下での溶液の変化が記載されている。3年間でH^+ の濃度が上昇し、当初存在しなかったNO_3^- が生成される。これは、放射線の影響であるとのこと。

表3.4-6 、表3.4-7 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。

表3.4-8 、表3.4-10の文献は、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。本研究では、このうち2件調査した。調査結果の概要は、表3.4-11、表3.4-12に示す。

表3.4-11の文献は、Savannah River Laboratory(SRL)で開発したホウケイ酸ガラスによる模擬ガラス固化体の水中での変化が記載され、模擬ガラス固化体の表面が水和されて変質することが述べられている。

表3.4-12の文献は、SRL が開発したガラスを基礎とする模擬ガラス固化体と実ガラス固化体を、90℃における凝灰石と地下水の平衡溶液中に浸漬した場合の液相と固相表面の違いについて記載している。SA/V=20000m^{-1}の条件において、浸出液のpHは、実ガラス固化体の方が低く、実ガラス固化体の水和した表面変質層は、模擬ガラス固化体の表面変質層より厚い。

表3.4-13～表3.4-26は、水の無い系での固相への放射線効果について調査した結果である。

表3.4-13～表3.4-19の文献(14)は、軽水炉のUO_2 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。本表の関連文献の欄に記載されている数字は、文献(14)で引用されている文献番号である。

表3.4-13は、文献(14)の概要を記述したものであるが、放射線による固体の損傷を化学結合に関する情報に基づき評価している。

表3.4-14は、文献(14)で紹介されているはじき出し反応理論について記載している。この理論によって、中性子によってはじき出される原子の数が見積もられるが、異なる物質の間ではじき出される原子の数に大きな差がないとのこと。

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3.4-14を参照のこと。表3.4-14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。

$$N_d = 0.5 \times [\,1 + \ell n\,(\frac{E_{MAX}}{2\times E_d})\,]$$

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$\alpha$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。

表3.4-20～3.4-23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3.4-20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3.4-21～表3.4-23は、それぞれCu、Fe、KCl の放射線による損傷を分子動力学により評価した事例について記載している。本表から、放射線による損傷の生じやすさは、入射粒子の結晶に対する角度にも依存するとのことである。

表3.4-1　　放射線効果の検討　調査結果

著者	D. Rai and J. Ryan
雑誌名	"Crystallinity and Solubility of Pu(IV)Oxide and Hydrous Oxide Aged Aqueous Suspensions" Radiochimica Acta 30 213-216 (1982)
実験条件 ・溶液 ・固相 ・温度 ・雰囲気 ・試験期間 ・放射線	 30mℓの3段蒸留した純水に下記の固相を約35mg混合する。 （試料採取時の体積は12mℓである） $^{238}PuO_2$(c)（ｱｽｺﾙﾋﾞﾝ酸ﾋﾄﾞﾗﾄﾞｼﾞﾝで還元したPu硝酸ｶﾘｳﾑ陰ｲｵﾝ 交換生成物からPu（Ⅲ）硝酸塩を沈澱させて乾燥して、2時間750 ℃で強熱したもの）の粉末約35mg 記載なし 記載なし 1266日間 α線
実験結果	測定：0.015 μm の穴のﾌｨﾙﾀｰ で濾過した、固相は、CuK α線でX線回折ﾊﾟﾀｰﾝを測定した。 1500g の力で5 分間遠心分離器にかけた溶液は、分光光度計で吸収ｽﾍﾟｸﾄﾙ を測定した。 溶液中のﾌﾟﾙﾄﾆｳﾑの濃度は、α線分光と液体ｼﾝﾁﾚｰｼｮﾝ法によって決められた。 更に0.0018μm の穴のﾌｨﾙﾀｰ で濾過して、分光光度計で吸収ｽﾍﾟｸﾄﾙ を測定した。 測定の結果： 吸収ｽﾍﾟｸﾄﾙ から約5.5 ×10^{-3}M Pu(Ⅳ) ﾎﾟﾘﾏｰがあることをわかった。したがって、$^{238}PuO_2$(c)は、1300日でPu(Ⅳ) ﾎﾟﾘﾏｰになる。 溶液のpHは、7 から1.52に変わった。 また、$^{239}PuO_2$ 結晶と$^{239}PuO_2 \cdot xH_2O$ｱﾓﾙﾌｧｽは、1300日で少しも結晶化されていないPuO_2になることが述べられている。

表3.4-2　　放射線効果の検討　調査結果

著者	R.G.Strickert, D.Rai, R.W.Fulton
雑誌名	"Effect of Aging on the Solubility and Crystallinity of Np(Ⅳ)Hydrous Oxide"
実験条件 ・固相 ・溶液 ・温度 ・雰囲気 ・試験期間 ・放射線	 $NpO_2 \cdot xH_2O$(Np(Ⅳ) の水酸化物) のｱﾓﾙﾌｧｽ 30mℓの溶液に対して^{237}Np (Ⅳ) が約10mℓ含まれている懸濁液pHをHCl またはNaOHで4 から12に調整したもの。 記載なし Ａｒ 270 日 α線
実験結果	測定： 溶液：pHは、目盛りの付いたｶﾞﾗｽ 機器で定期的に滴定して測定した。 酸化還元電位は、Pt電極で定期的に測定した。 固相：約1.8nm の穴のﾌｨﾙﾀｰ で濾過した溶液を、 TTA 抽出法で固相の酸化状態を測定した。 CuK α放射線でＸ線回折を行い、固相の結晶化度を測定した。 測定結果： 固相：半減期2.41×10^4 年の$^{239}PuO_2$ 結晶が自らのα線の影響で、3.5 年でほとんど結晶でない PuO_2 になる。 半減期2.41×10^4 年のｱﾓﾙﾌｧｽの^{239}Pu(Ⅳ) の水和酸化物が自らのα線の影響で、ほとんど結晶でない PuO_2 になる。 半減期87.74 年の$^{238}PuO_2$ が自らのα線の影響で、Pu(Ⅳ)ﾎﾟﾘﾏｰ に変わる。 半減期2.14×10^6 年の$^{237}NpO_2 \cdot xH_2O$ ｱﾓﾙﾌｧｽ は、半減期が^{239}Puに較べて長いため、α線の影響が少なく、1ｹ月以内でNpO_2結晶に変化した。 溶液；pH<8.5 の場合、様々な時間での酸化還元電位とNp濃度の対数との関係より、化学平衡定数の値がわかり、これより、 $NpO_2 \cdot xH_2O(s) \Leftrightarrow NpO_2^+ + xH_2O + e^-$ の化学平衡が溶液中で支配的であると考えられる。 pH>8.5 の場合、どの様な化学平衡が溶液中で支配的であるかはっきりわからない。

表3.4-3　　放射線効果の検討　調査結果

著者	J. F. Park, D. L. Catt, D. K. Craig, R. J. Olson, V. H. Smith
雑誌名	"Solubility Changes of ^{238}Pu oxide in Water Suspension and Effect on Biological Behavior after Inhalation by Beagle Dog" Proceedings of the Third Int. Radiation Protection Association Conference, CONF-730907-P1, pp719 (1974)
実験条件 ・固相 ・溶液 ・温度 ・雰囲気 ・試験期間 ・放射線	 $^{238}PuO_2$, $^{239}PuO_2$ (ﾌﾟﾙﾄﾆｳﾑｼｭｳ酸塩を2 時間、750 ℃でか焼して得られる) 水 水1 mlあたり2 ～3mg のﾌﾟﾙﾄﾆｳﾑ酸化物が含まれる懸濁液を調整して更に 、 $^{238}PuO_2$ の場合は、48時間(Fresh$^{238}PuO_2$ と呼ぶ) と6ヶ月(Aged$^{238}PuO_2$と呼ぶ) 保存したものを用意し、 $^{239}PuO_2$ の場合は、3ヶ月と16ヶ 月保存(Aged$^{239}PuO_2$と呼ぶ) したものを用意した。 記載なし (ﾋﾞｰｸﾞﾙ犬の体温) 記載なし (ﾋﾞｰｸﾞﾙ犬の体内) 5 ～30分間ﾋﾞｰｸﾞﾙ犬に噴霧状にしたﾌﾟﾙﾄﾆｳﾑ酸化物を吸入させて、27～142ヶ日間 記載なし
実験結果	測定： ・ある実験経過時間で犬を殺した後に、犬の様々な器官を燃やして灰にして HNO_3-HF で溶解し　て液体ｼﾝﾁﾚｰｼｮﾝ法でﾌﾟﾙﾄﾆｳﾑ酸化物を測定して、ﾌﾟﾙﾄﾆｳﾑ酸化物がどの器官に移動したかを調べ、更にＸ線回折でﾌﾟﾙﾄﾆｳﾑ酸化物の構造を調べた。 測定結果： Fresh$^{238}PuO_2$とAged$^{238}PuO_2$ とAged$^{239}PuO_2$ の体内の分布を調べると、Aged$^{238}PuO_2$ が体内をよく移動していた。 Ｘ線回折による分析の結果、Fresh$^{238}PuO_2$とAged$^{239}PuO_2$ は、予測されたＸ線回折ﾋﾟｰｸ が見られたが、Aged$^{238}PuO_2$ は予測されたＸ線回折ﾋﾟｰｸ が見られず、結晶構造が変化したことを示していた。 よって、$^{238}PuO_2$ はｱﾓﾙﾌｧｽになり、粒子の大きさが小さくなって、体内で移動しやすくなったと考えられる。

表3.4-4　　放射線効果の検討　調査結果

著者	J. L. Ryan, L. A. Bray
雑誌名	"Dissolution of Plutonium Dioxide-A Critical Review" ACS Symposium Series, 117 , 499 (1980)
実験条件 ・固相 ・溶液 ・温度 ・雰囲気 ・試験期間 ・放射線	 PuO_2(空気中で2 時間、 900℃で加熱したもの。表面積は4.47m^2/gである。) 4MのHNO_3 １００℃ 制御されてない。 4 ～5 時間 α線
実験結果	測定 PuO_2の溶解度を測定した。 測定結果： はじめは、溶解速度は速いが、5 時間たつと、ほとんど溶解しなくなる。 わかった。 この濃度の変化は表面層の変質(PuO_2 の水和など）によると考えられる。 この文献では、二酸化ﾌﾟﾙﾄﾆｳﾑの溶解に関する実験（の文献）を検討した。 (1) HNO_3中でのPuO_2の溶解度を検討した。この場合は、上のように実験を行った。更に、ﾌｯ素のPuO_2の溶解への影響を検討し、ﾌｯ化物が溶解速度を増加させる触媒の働きをすることを期待した。 (2) (1) でのﾌｯ化物の溶解速度を増加させる触媒の働きの期待から、HNO_3－HF溶液中でのPuO_2の溶解を検討した。そのため、Barney, TallentとMailenの研究を検討した。 これより、HF濃度が高いと、PuO_2の溶解速度はHF濃度に依存すると結論づけた。更に、金属の不純物の影響も議論していて、金属の不純物が存在するとHFの活量が減少してPuO_2の溶解速度は減少することがわかった。 (3) CeがPuO_2の溶解の触媒の働きをすることへの期待から、Uriarte とRainey、Hornerら、HarmonのHNO_3-Ce 溶液中でのPuO_2の溶解研究を検討した。 これより、Ce(Ⅳ) がPuO_2の溶解を促進する働きを持っていると結論づけた。

表3.4-5　放射線効果の検討　調査結果

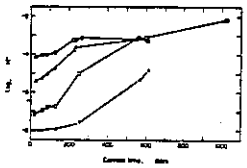
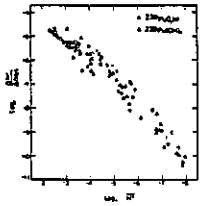
著者	D. Rai, R. G. Strickert, J. L. Ryan
論文雑誌名	"Alpha Radiation Induced Production of HNO_3 during Dissolution of Pu compounds (1)" Inorg. Nucl. Chem. Letters 16, 551, (1980)
実験条件 ・固相 ・溶液 ・温度 ・雰囲気 ・試験期間 ・放射線	 (1) $^{239}PuO_2$(c), $^{239}Pu(OH)_4$(am) 、(2) $^{238}PuO_2$ (c) (1) 固相5 ～8mg を20mlの1.5 ×10^{-3}M の$CaCl_2$ に混合し、実験経過後21日間はpHを4 ～8 に調整し、攪拌する。 (2) 固相100mg を3 段蒸留した純水30mlに混合し、加水分解した分だけ追加した。 記載なし。 制御されてない。 1000日 α線
実験結果	測定 H^+ の活量をガラス 電極で測定し、HNO_3の濃度を比色法的に測定された。 測定結果： (1) 図１のように、$^{239}PuO_2$ (c), $^{239}Pu(OH)_4$(am)ともに3 年でH^+ の活量が5オーダー 増加した。実験経過後100 日間でのH^+ の活量の増加は$^{239}PuO_2$(c)のほうが$^{239}Pu(OH)_4$(am)より急激である。 また、図２のように、H^+ の活量の変化率は、平均のH^+ の活量に線型に増加した。 (1) 、(2) よりH^+ とHNO_3の濃度を決定すると、H^+ とNO_3^- 量がほぼ等しく、最初存在しなかったNO_3^- が存在している。 したがって、HNO_3が空気と平衡なPu化合物がα線による放射線分解によって生成されたことを示している。 FIG. 1 Log activity of H^+ versus contact time for a number of aqueous suspensions of $^{239}PuO_2$(c). For the initial 21 days the H^+ concentration was periodically adjusted to values between 10^{-4} and 10^{-8} M.  FIG. 2 Log activity of H^+ versus contact time for a number of aqueous suspension of $^{239}Pu(OH)_4$(Am). For the initial 21 days the H^+ concentration was periodically adjusted to values between 10^{-4} and 10^{-8} M.  FIG. 3 The relationship of the H^+ ion concentration to the rate of change of H^+ ion.

表3.4-6　　放射線効果の検討　調査結果

著者	R. Prasad, M. L. Beasley, W. O. Milliganl
雑誌名	"Aging of Hydrous Thoria Gels" Journal of Electron Microscopy, 16 101, (1967)
実験条件 ・固相

表3.4-7　　放射線効果の検討　調査結果

著者	W.O.Milligan, M.L.Beasley, M.H.Lloyd, R.G.Haire
雑誌名	"Crystalline Americium Trihydroxide" Acta Crystallographica B24 979, (1968)
実験条件 ・固相

表3.4-8　　放射線効果の検討　調査結果

文献Ｎｏ	＊
タイトル	放射性廃棄物ガラスの化学的耐久性に影響を及ぼす因子
内容	このレポートは、米国のアルゴンヌ国立研究所で実施された放射性廃棄物ガラスに関連する一連の研究成果を取りまとめたサマリーレポートである。ここでは、ガラスの組成、溶液組成、ＳＡ／Ｖ（ガラス表面積／溶液体積）、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まとめている。
著者	Xiangdong Feng and John K. Bates, Argonne National Laboratory, Chemical Technology Division, Argonne, IL 60439 U.S.A
出典	ANL-CMT-CP-79163, 1993
実験に関する記載	(1)ガラスの組成 :模擬ｶﾞﾗｽ固化体を用いた浸出試験 (2)溶液組成 :模擬ｶﾞﾗｽ固化体を用いた浸出試験 (3)ＳＡ／Ｖ :実ｶﾞﾗｽ固化体を用いた浸出試験 (4)放射線 :実ｶﾞﾗｽ・模擬ｶﾞﾗｽ固化体を用いた浸出試験 (5)コロイド生成 :実ｶﾞﾗｽ固化体を用いた浸出試験
ﾓﾃﾞﾙに関する記載	(1)ガラスの組成 :ガラス組成を関数とした浸出モデルの紹介がある。 (2)溶液組成 :モデルに関する記載無し。ただし、支配反応式の記載がある。 (3)ＳＡ／Ｖ :モデルに関する記載無し。ただし、速度モデルへのＳＡ／Ｖ導入の可能性が考えられる。 (4)放射線 :モデルに関する記載無し。ただし、放射線の効果が表面における二次相の影響であることが記載されている。 (5)コロイド生成 :モデルに関する記載無し。ただし、ガラス表面へのｺﾛｲﾄﾞの沈着に関する記載がある。
概要	一連の研究目的 : 放射性廃棄物ガラスの化学的耐久性をより良く理解すること、そして、放射性廃棄物処分に関するリスク評価で使用されると思われる廃棄ガラスの長期耐久性に関するモデリングのデータベースを蓄積することを研究目的としている。 化学的耐久性 : ガラスの化学的耐久性は、液相または他の蒸発試薬によって発生する変質を防止する能力として定義する。これは、溶解速度（ガラスから溶液中へ溶解している最も移動する元素の増加速度）または変質速度（表面層の生成速度）を測定することである。 このサマリーレポートでは、26件の研究成果を紹介している。各引用文献は以下の通り。引用文献の概要は次ページに示す。 (1)ガラスの組成 :文献 1～ 9・ガラス組成をパラメータとしたガラス浸出試験およびモデルに関する紹介 (2)溶液組成 :文献10～13・溶液組成をパラメータとしたガラス浸出試験に関する紹介 (3)ＳＡ／Ｖ :文献14～16・ＳＡ／Ｖをパラメータとしたガラス浸出試験に関する紹介 (4)放射線 :文献17～19・ｶﾞﾗｽ固化体（実ｶﾞﾗｽ,模擬ｶﾞﾗｽ固化体）をパラメータとしたガラス浸出試験に関する紹介 (5)コロイド生成 :文献20～21・実ｶﾞﾗｽ固化体の浸出試験で分析されたコロイドの性状に関する紹介 (6)ガラス溶解挙動 :文献22～26・ガラス浸出に関する実測データ、現状のモデルに関する紹介

表3.4-9　放射線効果の検討　調査結果

No	引用文献	サマリーレポートに記載されている概要
1	X. Feng, A. Barkatt, and J. Tian, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XI, Ed., M. J. Apted and R. E. Westerman, Vol.112, pp.673-683 (1988).	West Valley に貯蔵されている高レベル廃液のガラス固化に対し、ガラス組成の最適値を得るため、化学的耐久性と廃棄ガラス組成の関係を決定するための実験研究の成果を紹介。本実験（試験期間:180日）では、ガラスの耐久性(ﾎﾛﾝ濃度の浸出）に優れているSiO_2等の添加量について記載している。
2	X. Feng, I. L. Pegg, A. Barkatt, P. B. Macedo, S. J. Cucinell, and S. Lai, Nuclear Technology, Vol.85(3), pp.334-345 (1989).	
3	X. Feng, I. L. Pegg, E. Saad, S. Cucinell, Aa. Barkatt, Ceramic Transactions, Nuclear Waste Management III, Ed., G. B. Mellinger, Vol.9, pp.165-174 (1990).	耐久性を有する領域におけるガラスの浸出性は、ガラスに含まれる鉄の酸化状態に対して影響度は少ない。一方、耐久性の無い領域におけるガラスの浸出性は、ガラスが還元された場合、元素の浸出は増加傾向を示す。
4	X. Feng, I. S. Muller, I. L. Pegg, P. B. Macedo, J. Sehgal, I. Joseph, and L. D. Pye, Ceramic Transactions, Nuclear Waste Management IV, Ed., G. G. Wicks, D. F. Bickford, and L. R. Bunnell, Vol.23, pp.501-508 (1991).	
5	X. Feng et al., Proceedings of Spectrum '86 Am. Nucl. Soc. Int. Topical Meeting, Ed., J. M. Pope, I. M. Leonard and E. J. Mayer, Vol.1, pp.935-941 (1987).	経験的なモデルが開発されたとの記載がある。Si, Al, Zr量の関数として化学的耐久性を特性化している。
6	X. Feng and A. Barkatt, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XI, Ed., M. J. Apted and R. E. Westerman, Vol.112, pp.543-554 (1988).	他のモデルとして、ガラスの組成量とガラスを構成する組成の酸化状態で化学的耐久性を特性化している。このモデルは陽イオンと酸素の結合強度、ガラス内における陽イオンの構造的な役割を考慮している。
7	X. Feng, E. Saad, W. P. Freeborn, P. B. Macedo, I. L. Pegg, R. E. Sassoon, Aa. Barkatt, and S. M. Finger, Waste Management '88, Ed., R. G. Post, Vol.2, pp.805-810 (1988).	
8	X. Feng, E. Saad, and I. L. Pegg, Ceramic Transactions, Nuclear Waste Management III, Ed., G. B. Mellinger, Vol.9, pp.457-468 (1990).	前述のモデルを改良し、 300以上のガラスを対象とし、温度依存の粘性を予測するのに適用されている。
9	X. Feng and A. Barkatt, Waste Management '87, Ed., R. G. Post, University of Arizona, Board of Regents, Vol.1 pp.584-590 (1987).	ガラスに含有している単純な珪酸塩の替わりに複雑なｱﾙﾐﾉ珪酸塩の水和ｴﾈﾙｷﾞｰを考慮したモデルを紹介している。
10	X. Feng, "Composition Effects on Chemical Durability and Viscosity of Nuclear Waste Glasses, -Systematic Studies and Structural Thermodynamic Models," Ph.D. Thesis, The Catholic University of America, published by University Microfilms International, Ann Aebor, (1988).	WS205 廃棄ガラスを対象として、凝灰岩地下水と脱イオン水に浸漬した場合の浸出試験に関する研究を紹介している。
11	X. Feng and I. L. Pegg, Proceedings of International Symposium on Energy, Environment, and Information Management, Chicago, September 15-18, 1992, pp. 7.9-7.16 (1992).	脱イオン水にWS205 廃棄ガラスを浸漬させた場合に塩を添加して、イオン濃度に対する影響度を実験にて確認している。
12	X. Feng, I. L. Pegg, Q. Yan, X. Mao and P. B. Macedo, Nuclear Waste Management IV, Ceramic Transactions, Eds., G. G. Wicks, D. F. Bickford, and L. R. Bunnell, Vol.23, pp.95-104 (1991).	WS205 廃棄ガラスを対象として、pHをパラメータとした浸出試験。高pH ：ﾏﾄﾘｯｸｽ溶解支配。低いpH ：イオン交換支配。
13	X. Feng and A. Barkatt, Scientific Basis for Nuclear Waste Management X, Ed., J. K. Bates and W. B. Seefeldt, Vol.84, pp.519-531 (1987).	ガラスの溶解速度に影響を与える緩衝剤の実験研究。有機物(CHBS, CAPS, TRIS, ethanolamine, 4-methoxyphenol) を添加することにより、浸出は３桁減少するとのこと。

表3.4-10　放射線効果の検討　調査結果

No	引用文献	サマリーレポートに記載されている概要
14	X. Feng, I. L. Pegg, Aa. Barkatt, and P. B. Macedo, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII, Ed., V. M. Oversby and P. W. Brown, Vol.176, pp.383-402(1990).	固化体:6種類の実ガラス 固化体。SA/V:10, 20, 200, 2000, 10000, 20000, 40000 (m^{-1}) 。試験期間:1年。溶液のpHは、イオン交換反応により1-2 日以内に一定となる。SA/V⇨大となるとpH⇨大となる。また、SA/VはpH, イオン濃度に影響を与え、ガラスの溶解反応速度に影響を及ぼす。
15	X. Feng, J. K. Bates, and I. L. Pegg, presented at American Ceramic Society 1992 Annual Meeting, Minneapolis, MN, April 12-16, 1992.	
16	X. Feng and I. L. Pegg, submitted to J. Non-Crys. Solids.	ガラス浸出に関する実験研究であり、実験条件は前記と同じと考えられる。試験結果は前記と同一傾向である。
17	X. Feng, J.K. Bates, C.R. Bradley, E.C. Buck, accepted for Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI, Ed., C. G. Interrante and R. T. Pabalan, (1993).	固化体: 模擬ガラス/実ガラス 固化体、SA/V: 低、試験期間: 短期 試験結果: 浸出特性、化学的耐久性は両者とも同一傾向 固化体: 模擬ガラス/実ガラス 固化体、SA/V: 高、試験期間: 長期 試験結果: 実ガラス 固化体の方が40倍耐久力がある。また、実ガラス 固化体の放射線は、硝酸・他の酸を生成させることにより、pHが低くなる。
18	X. Feng, J. K. Bates, E. C. Buck, C. R. Bradley, and M. Gong, accepted for publication in Nuclear Technology, (1993).	
19	J. K. Bates, L. J. Jardine, and M. J. Steindler, Science, Vol.218, pp.51-53 (1982).	実ガラス 固化体の加速試験に関する文献。浸出した元素濃度が増加し、二次相の生成を増進させる。
20	J. K. Bates, J. P. Bradley, A. Teetsov, C. R. Bradley, M. ten Brink Buchholtz, Science, Vol.256, pp.649-651 (1992).	実ガラス 固化体を用いた実験。実ガラス 固化体からの浸出物によるコロイドは、スメクタイト、ウラン-珪酸塩の様な硅素リッチ な粒子。殆どのコロイドは、2-3 日以内に溶液から沈澱する。pHが 1～10.5の範囲でコロイドは負の電荷となり、正に電荷している表面に素早く沈澱する。コロイドの最小粒径はpH≒6 。
21	X. Feng, E. C. Buck, C. Mertz, J. K. Bates, J. C. Cunnane, D. J. Chaiko, accepted for publication in Waste Management Symposium '93, Tucson, (1993).	
22	J. K. Bates, W. L. Ebert, X. Feng, and W. L. Bourcier, J. Nucl. Mat., Vol.190, 198-227 (1992).	ガラス浸出モデルに関する文献。処分環境下におけるガラスの変質と溶解を考慮することが重要であるとの記載がある。
23	J. K. Bates et. al. ANL Technical Support Program for DOE Environmental Restoration and Waste Management, Annual Report October 1990-September 1991, ANL-92/9 (1992)	加速試験 (Vapor test, 高SA/V) を通じ、ガラス 浸出物の変化表面で生成される二次相のparagenetic sequenceを記述。
24	X. Feng and J. K. Bates, Proceeding of 1992 International High-Level Radioactive Waste Management Conference, Las Vegas, NV, April 12-16, 1992, pp.925-933 (1992).	実ガラス 固化体と模擬ガラス 固化体を用いた浸出実験。H_2O, D_2O 中における溶解速度定数を記述。WV205ガラスを対象とし、短期間、SA/V<200(1/m)の条件では、同位体(isotope) の効果は小さい。ガラス 溶解の基本的なプロセスに関する情報について示している。
25	J. K. Bates, X. Feng, C. R. Bradley, and E. C. Buck, Waste Management '92, Tucson, AZ, pp.1047-1053 (1992).	
26	X. Feng, L. Fu, T. K. Choudhury, I. L. Pegg, and P. B. Macedo, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV, Ed., T. A. Abrajano, Jr. and L. H. Johnson, Vol.212, pp.49-56 (1991).	浸出に影響を及ぼす同位体効果に関する文献。

表3.4-11　放射線効果の検討　調査結果

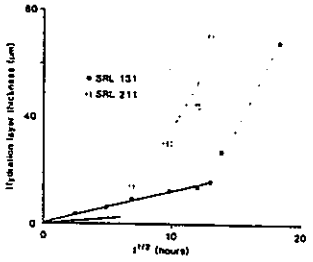
著者	J. K. Bate, L. J. Jardine, M. J. Steindler
雑誌名	"Hydrating Aging of Nuclear Waste Glass" Science, 218, 51 (1982)
実験条件 ・溶液 ・固相 ・温度 ・雰囲気 ・SA/V ・試験期間 ・放射線	 水 Savannah River Laboratory(SRL)によって開発されたホウケイ酸ガラス211と131 の固体 組成は以下の通り SRL 211　Si:45, Na:13, Fe:14, B:11, Ca:1, Mn:3, Al:3, Li:4, Ni:2 SRL 131　Si:44, Na:15, Fe:11, B: 8, Ca:5, Mn:3, Al:3, Li:3, Ni:2 120 ℃、202 ℃、240 ℃ 記載なし 記載なし １４日間 扱っていない。
実験結果	測定：ガラス表面に形成された水和層の厚さを顕微鏡観察で測定 観察：走査型電子顕微鏡(SEM) とエネルギー分散X線分析(EDAX)で行われた 観察の結果： ・表面に方沸石$NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$)が現れ、次にﾄﾍﾞﾙﾓﾗｲﾄ($Ca_5(OH)_2Si_6O_{16} \cdot 4H_2O$) が生じる。 ・ガラス自身も表面が変質し、ｽﾁｰﾌﾞﾝｻｲﾄ($(Mg_{2.88}, Mn_{0.02}, Fe_{0.02})Si_4O_{10}(OH)_2$)の層になる。 ・SRL 131 よりもSRL 211 の方が速くﾄﾍﾞﾙﾓﾗｲﾄ を形成する。 ・水和層は２つの部分からなり、薄い方はｽﾁｰﾌﾞﾝｻｲﾄの層になる。厚い方はバルクのガラスに類似している。 測定の結果： 水和層の厚さと時間の関係をグラフにすると下図のようになる。 グラフの実線で示された部分から水和速度は、以下のようなアレニウスの式で挙動を示すことがわかった。 $k = A e^{-E/RT}$ （k：水和速度、A：定数、E：活性化ｴﾈﾙｷﾞｰ 、R：気体定数。T：温度）  Fig. 2. The time-temperature relationship of two nuclear defense glasses hydrated at 202°C. The dashed lines indicate that the reaction rate has increased but that the functional relationship between time and temperature is not known.

表3.4-12　放射線効果の検討　調査結果

著者	X. Feng, J. K. Bates, E. C. Buck, C. R. Bradley and M. Gong
雑誌名	"Long-term Comparison of Dissolution Behavior Between Fully Radioactive and Simulated Nuclear Waste Glasses" Nuclear Technology 104 193 (1993)
実験条件 ・溶液 ・固相 ・温度 ・SA/V ・雰囲気 ・試験期間 ・放射線	 EJ-13 水（90℃で凝灰石と地下水を平衡にしたもの） 実ガラス 固化体：Savannah River Laboratory(SRL)によって開発されたガラス を基礎とし、 165/42R（165型のガラス にタンク42 からのスラッジを加えたもの)、131/11R(131 型のガラス にタンク11 からのスラッジを加えたもの)、200R(200型のガラス にタンク8と12からのスラッジを加えたもの)、 模擬ガラス 固化体：165/42S 、131/11S 、200Sは実ガラス 固化体と同様の成分で放射性廃棄物を含まないもの。 80℃ 340m^{-1}（柱状）、2000m $^{-1}$（粉状） 粉の大きさ：74 μm ～149 μm ＊SA/V＝20000m $^{-1}$ はSRL 200 を基礎とするガラス のみ行う。 記載なし（実験は容器の中で密閉して行われ、反応雰囲気は分散させない。浸出液は交換しない。 30ヶ 月以上（8 年通して行う予定） 記載なし
実験結果	測定：90℃で濾過した溶液の室温でのpH、陽イオン 、陰イオン 、アクチノイドの濃度を測定した。（測定方法は記載されていないが誤差は10%である） 観察：実験したガラス を脱イオン 化して、洗浄し、空気乾燥したものを光学顕微鏡、SEM 、EDM 、AEM で観察した。 測定の結果： 実験経過時間720 日で、SA/Vが340m^{-1}、2000m $^{-1}$では、実ガラス 固化体と模擬ガラス 固化体の溶液中への元素の溶出はほぼ同じ。 実ガラス 固化体の浸出液のpHは模擬ガラス 固化体のpHより低い。 実験経過時間 1 年以内で、SA/Vが、20000m $^{-1}$ では、実ガラス 固化体と模擬ガラス 固化体の溶液中への元素の溶出傾向は異なる。 実ガラス 固化体の浸出液のpHは模擬ガラス 固化体のpHより低い。 観察結果： 20000m $^{-1}$ の200Rと200Sは、 クライノタイロライト(Na_2, K_2)O・Al_2O_3・$10SiO_2$・$8H_2O$)が表面に析出する。他に、シリコンとカルシウム が豊富なボタン 状の塊や粘土状の塊が析出する。 実ガラス 固化体は表面層が364 日で150nm ～300nm 程度に増加する。 模擬ガラス 固化体は表面層が98日で0.15 μm 、182 日で0.3 μm と増加する。

表3.4-13　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)
目的	UO_2 ペレットに高速中性子やα線を照射すると，固体中の原子がはじき出され、結晶に欠陥が生じ、結果として固体が損傷し、材料劣化が生じる（放射線損傷、照射損傷）。この照射に対する材料の損傷の評価を行うためにいくつかの理論が提案されている。
概要	ここでは、照射損傷を評価する理論について記載されている。 そして、材料に放射線を照射した実験結果や、損傷による化学結合の効果も議論されている。
理論	ここで記載されている理論は以下の通りである。 ・はじき出し反応理論（Theory of Displacement Reactions） ・照射損傷の飽和（Saturation of Radiation Damage） ・置換衝突（Replacement Collisions） ・荷電粒子と原子との非弾性衝突による陰イオンの多重イオン化 (Multiple Ionization of Anions by Inelastic Collisions of Charged Particles with Atoms) ・熱スパイクモデル（Thermal Spikes model） ・変位スパイクモデル（Displacement Spikes model ） ここでは、まず、はじき出し反応理論を紹介し、この理論の問題点を指摘している。そして、この問題点を改善するために考えられた理論を順次に紹介している。 ただし、熱スパイクモデルと変位スパイクモデルは、はじき出し以外の損傷メカニズムを考察した理論である。
化学結合の効果	対象とする酸化物は、損傷がひどいとガラスの生成体になる。 Jones は、結合に関する等極性を示すパラメータとして、Z/a^2 を提案した。（Z：陽イオンの電荷、a：陽イオン－酸素原子間の距離） そして、Z/a^2 の値が大きい時、ガラスはガラスの生成体になる。中間の値の時、中間体になる。また、小さい値の時、ガラスの3次元的なネットワークが壊れ始める。
照射実験	SiO_2 の場合、中性子線を照射し続けると膨張し、密度が減少するが、ある線量を越えると、密度は減少しなくなり、損傷が飽和したことを示した。

表3.4-14　放射線効果の検討　調査結果

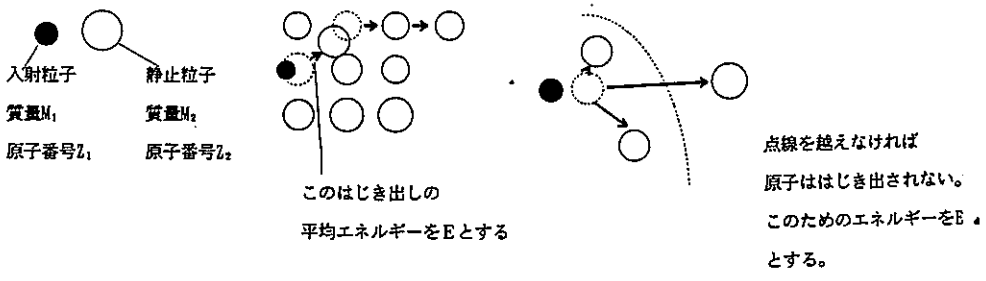
タイトル	Uranium Dioxide : Properties and Nuclear Applications 9章
著者	B. Lustman　（J. Belle編）
理論	はじき出し反応理論（Theory of Displacement Reactions）
関連文献	［1］，［2］（文献中の引用番号）
内容	図1のように入射した1個の粒子（エネルギーEを持っている）が図2のように静止粒子に衝突してはじき出す時、はじき出される原子の数は以下のように見積もることができる。 ・入射粒子の運動ｴﾈﾙｷﾞｰ がL_A $(=(2E_R Z_1Z_2(Z_1^{2/3}+Z_2^{2/3})^{1/2}(M_1+M_2))/M_2)$ 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 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ｷﾞｰ がL_A以上L_B $(=(4E_R{}^2Z_1{}^2Z_2{}^2(Z_1{}^{2/3}+Z_2{}^{2/3})M_1)/M_2E_d)$ 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。 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ｷﾞｰ がL_B以上の場合 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ｷﾞｰ がL_C以上の場合 入射粒子の運動ｴﾈﾙｷﾞｰ 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。  図1　図2　図3 ＊E_R ：リュードベリ定数(13.6eV ;1eV=1.602×10^{-19} J)
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3.4-15　放射線効果の検討　調査結果

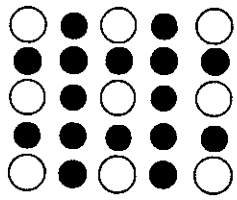
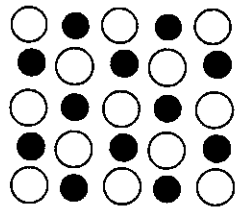
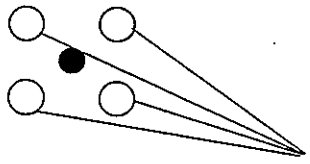
タイトル	Uranium Dioxide : Properties and Nuclear Applications 9章
著者	B. Lustman　　(J. Belle編)
理論	照射損傷の飽和 (Saturation of Radiation Damage)
関連文献	[1]
内容	図1のように、はじき出された格子間原子を保持するには限界がある。この限界に達した状態を損傷の飽和と呼ぶ。 損傷の飽和は、格子点に囲まれるように存在する格子間原子が最大濃度に達した時に起こる、 図2のように、格子間原子を囲む格子点の数をQとおくと、格子間原子に置きかわった原子の割合が1／Qになった時に飽和濃度に達したと言う。 この時、 飽和濃度＝$\ell n^2/Q$ となる。  図1－a  図1－b ●：格子間原子 ○：格子点  この様な格子点の数をQとおく。 図2 ＊ℓ、n^2 の意味は、本文献には記載されていなかった。おそらく、文献[1]にℓ、n^2 の意味が記載されているものと思われる。
特徴（利点）	図1－a、図1－bのように損傷の飽和濃度が格子の種類によって異なる。したがって、種々の酸化物ではじき出しの数に差がつく。

表3.4-16　放射線効果の検討　調査結果

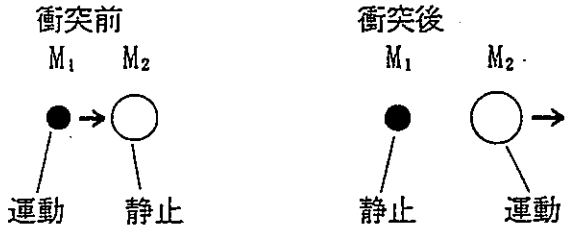
タイトル	Uranium Dioxide :Properties and Nuclear Applications　9章
著者	B. Lustman　(J. Belle編)
理論	置換衝突 (Replacement Collisions)
関連文献	[1]
内容	図1のような、質量M_1 と質量M_2 の衝突が、はじき出しに必要なエネルギーE_d 以下もしくは、はじき出された原子に与えられたエネルギー以下で起こる場合に、図2のような置換衝突が起こる。 運動粒子が与える剛体球衝突により与える最大エネルギーは、 $E_{max} = 4M_1 M_2 E / (M_1 + M_2)^2$ あることと、上の定義から置換衝突が起こるには化合物中の原子の質量が置換する原子の質量に対して約6以下である必要がある。  図1 図2 *E：入射する粒子が持っているｴﾈﾙｷﾞｰ
特徴（利点）	酸化物の場合、周期律表の最初の4周期までの金属が、この衝突でかなり損傷する。 剛体球衝突が起こるエネルギー範囲では置換衝突の方がはじき出しよりも多く起こる。 この考えは損傷の数を減らすが、難溶性の酸化物では損傷がひどくなるので、単純なはじき出し反応では説明できない種々の酸化物の損傷の数の差を説明できる。

表3.4-17　放射線効果の検討　調査結果

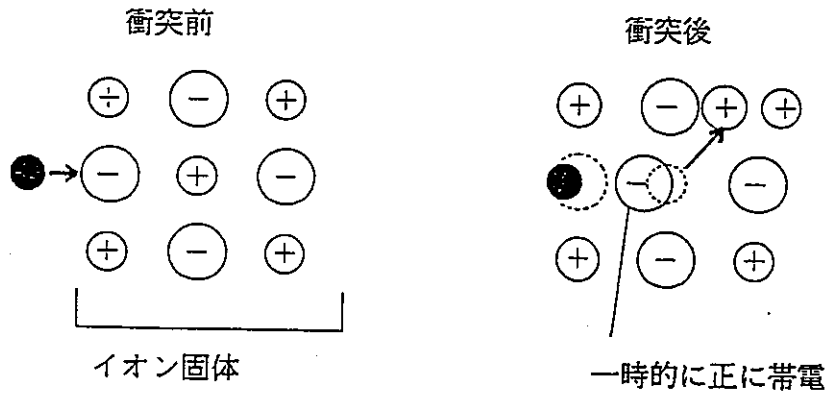
タイトル	Uranium Dioxide :Properties and Nuclear Applications　9章
著者	B. Lustman　(J. Belle編)
理論	荷電粒子と原子との非弾性衝突による陰イオンの多重イオン化 (Multiple Ionization of Anions by Inelastic Collisions of Charged Particles with Atoms)
関連文献	[4]
内容	下図のように、衝突により陰イオンが一時的に正に帯電して、近くの陽イオンを格子間位置まで反発する衝突を考えた。 
特徴（利点）	この考えだと、核分裂による照射の場合、はじき出し反応理論のように直接の運動量が移行して起こすはじき出しよりも多くはじき出しを作ることができる。

表3.4-18　放射線効果の検討　調査結果

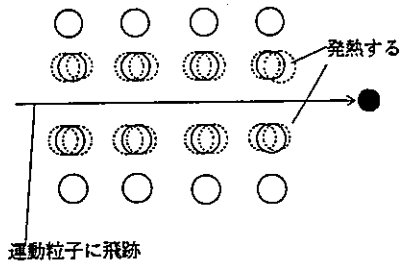
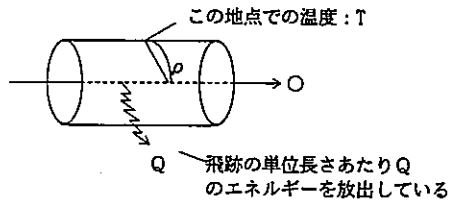
タイトル	Uranium Dioxide :Properties and Nuclear Applications　9章
著者	B. Lustman　(J. Belle編)
理論	熱スパイクモデル (Thermal Spikes model)
関連文献	[5]
内容	運動粒子によるはじき出しが起こらなくても、図1のように、運動粒子が飛跡の回りの原子にエネルギーを与える。よって、飛跡の回りの原子が発熱して欠陥が生じる。この過程を熱スパイクという。 粒子の通過後の時間tにおける粒子の飛跡の軸から半径方向の距離ρでの温度は以下のうように与えられる。 $T=(Q/4\pi Cd)\cdot(1/Dt)\exp(-\rho^2/4Dt)$ ここで、 T_0 ：周りの材料の温度 D ：熱拡散係数 C ：熱容量 d ：密度 Q ：飛跡の単位長あたりの放出エネルギー D＝K/Cd　ここで、K：熱伝導度 例) 固相：UO_2(熱伝動率：0.0017 w/cm・℃ (0.0041 cal/cm・sec・℃)) に100 Mev の粒子が4 ×10^{-4}cmのリコイル（反跳）で通過した。 リコイル後10^{-11} 秒後で、飛跡から10Åの所で18000 ℃、100 Åの所で、470 ℃だけ周りより温度が高くなる。  図1  図2
特徴（利点）	固体（媒体）の熱伝導度が低くなると、熱スパイクの期間は長くなる。

表3.4-19　放射線効果の検討　調査結果

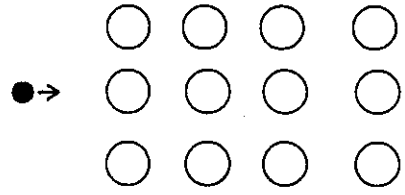
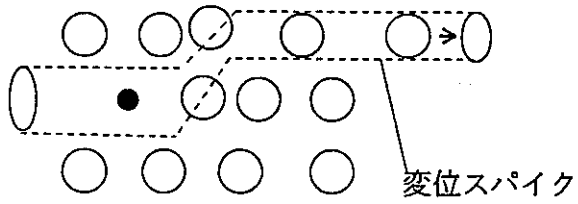
タイトル	Uranium Dioxide :Properties and Nuclear Applications　9章
著者	B. Lustman　(J. Belle編)
理論	変位スパイクモデル (Displacement Spikes model)
関連文献	[6]
内容	下図のように、はじき出された原子が材料中に欠陥空間を残すモデル  衝突前  衝突後
特徴（利点）	このモデルでは、照射による効果を連続的衝突で生じる蓄積効果で記述する。ある種の酸化物の結晶構造の急速な喪失の説明にも有用。

表3.4-20　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	入力情報：・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 ⇒ 処理：分子動力学 ⇒ 出力情報：・粒子座標の時刻歴変化 ・結晶構造の時刻歴変化 ⇒ 後処理：・温度 ・圧力 ・熱容量 ・内部ｴﾈﾙｷﾞｰ ・自由ｴﾈﾙｷﾞｰ ・粘性係数 ・熱伝導率
制限	計算時間の制約　：原子間ﾎﾟﾃﾝｼｬﾙ関数は単純、短距離での作用が望ましい。 計算機容量の制約：結晶サイズを十分大きく取れない。 結晶サイズの個数は、最近になって10^5～10^6採用。
分子動力学の処理方法	数値計算の手順・内容を以下に示す。 ①モデル結晶の定義 (1)原子間ﾎﾟﾃﾝｼｬﾙの定義：物質に応じた原子間ﾎﾟﾃﾝｼｬﾙ（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。 ②照射 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。 ③運動方程式の解法 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ﾎﾟ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ﾎﾟﾃﾝｼｬﾙを比較検定する。

表3.4-21　放射線効果の検討　調査結果

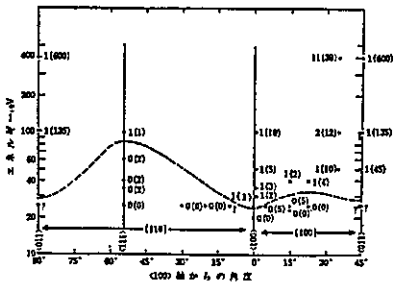
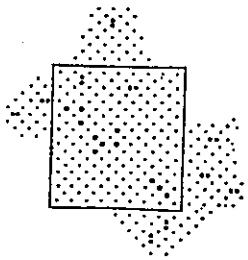
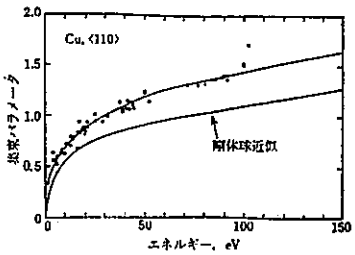
タイトル	計算物理学と計算化学　岩田忠雄　第４章「放射線損傷の計算機実験」S.63
適用例	参考文献：J.B.Gibson, A.N.Goland, M.Milgram and G.H.Vineyard : Phys. Rev., 120-4, 1229 (1960) 面心立方構造の金属の一例として、Cuの例が紹介されている。 ・原子間ﾎﾟﾃﾝｼｬﾙ：ボルン・メイヤー型の式を採用している。 $\phi(r)=0.051*\exp[-13.0(r-r_0)/r_0]$ $\phi(r)$:2原子間のﾎﾟﾃﾝｼｬﾙｴﾈﾙｷﾞｰ　eV r_0 :銅の最近接原子間距離 2.551Å r :原子間距離　Å ・放射線損傷に対応する分子動力学的計算結果の一例を以下に示す。 安定なフレンケル欠陥を作るためにノックオン原子に与える必要のある最小のエネルギーをはじき出しのしきいエネルギーと呼ぶ。従って、はじき出しのしきいエネルギーを超える場合は、結晶構造が崩れ始めることを示す。  図 4.3 銅の原子間ポテンシャルにおけるフレンケル欠陥生成閾値と最終到達をノックオン原子の運動エネルギーと方向の関数として計算したもの[7]。点はノックオン原子の運動エネルギーと方向を示し、白抜きの丸印のものはフレンケル欠陥生成、黒ッタコの中のものは最終到達を示す。点線ははじき出しのしきいエネルギーの推定値である。 また、結晶構造の破壊状況を示した結果を以下に示す。  (b) 最終的に生成する空格子点（白丸）とスプラット原格子間原子（黒丸）の配列を推定したもの。四角の枠はモデル結晶の大きさを示す。 分子運動論の計算によれば、運動エネルギーが３～４eVに低下したところで格子間原子が生成して衝突連鎖が終わる。この運動エネルギーを判定条件として、原子の衝突による、エネルギーの減衰、衝突後の角度、衝突回数などを簡易的に計算できる。これは、下図に示す集束係数(=最初の原子の飛び出し角度／２番目原子の飛び出し角度）と運動エネルギーの関係および、エネルギー損失の近似式に基づき試算することが出来る。  図 4.8 銅の〈110〉衝突連鎖における集束パラメータのエネルギー依存性（白丸）[1]。剛体球近似により求めた結果も示してある。 $\Delta E_i=\frac{2}{3}(\mathrm{eV})+E_i\cdot\sin^2(\theta_i+\theta_{i+1})$ $i+1$番目の衝突における角をθ_{i+1}としてプロットされている。

表3.4-22　放射線効果の検討　調査結果

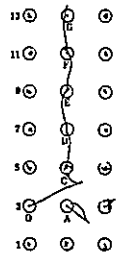
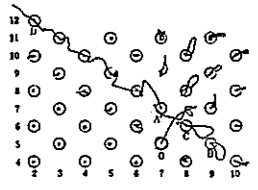
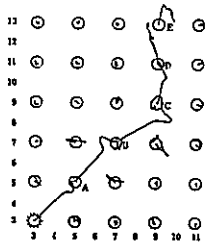
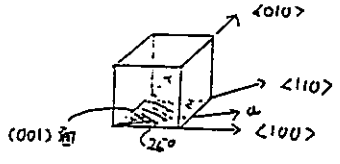
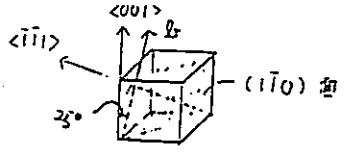
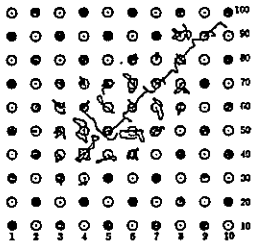
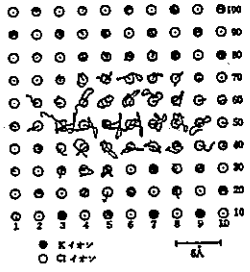
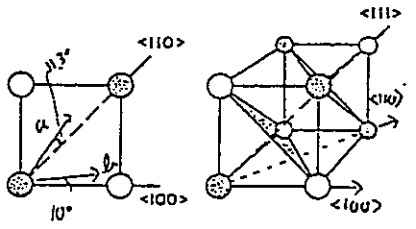
タイトル	計算物理と計算化学　岩田忠雄　第4章「放射線損傷の計算機実験」S.63
適用例	参考文献：C.Erginsoy, G.H.Vineyard and A.Englert : Phys.Rev.,133-2A, A595 (1964) 体心立方格子の金属の一例として、Feの例が紹介されている。 ・原子間ﾎﾟﾃﾝｼｬﾙ： (1) 式の遮蔽されたｸｰﾛﾝﾎﾟﾃﾝｼｬﾙ、(2) 式のﾎﾞﾙﾝ・ﾒｲﾔｰﾎﾟﾃﾝｼｬﾙ、(3) 式のﾓｰｽﾎﾟﾃﾝｼｬﾙ 、及びﾄｰﾏｽ・ﾌｪﾙﾐﾎﾟﾃﾝｼｬﾙ を内挿したものを採用している。 $r<0.7: \phi(r)=(0.7/r)*8573*\exp[-6.547r]$　(1) $0.7<r<1.35: \phi(r)=8573*\exp[-6.547r]$　(2) $1.35<r<2.0: \phi(r)=D*[\exp[-2*\alpha*(r-r')]-2*\exp[-\alpha*(r-r')]$ (3) $r>2.5 : \phi(r)=0$ (1)の更に近距離で、ﾄｰﾏｽ・ﾌｪﾙﾐﾎﾟﾃﾝｼｬﾙ を接続する。 $\phi(r)$：2原子間のﾎﾟﾃﾝｼｬﾙｴﾈﾙｷﾞｰ　eV r　:原子間距離 （(3) の場合Å）　(1)、(2) は　r/ 1.43 Å D　:0.223eV，α　:1.3885Å^{-1}，r'　:2.845 Å ・放射線損傷に対応する分子動力学的計算結果の例を以下に示す。 図 4.12 は、図Aのa 方向にノックオンさせた点O原子が点C原子と置換して点Oが空格子点となり、更に点C原子が置換を連鎖して点G原子の先に格子間原子ができることを示している。この置換の連鎖は、図Aの<010> 方向に沿って起こる。図 4.13 は、図Bのb 方向にノックオンさせた点O原子が点A' 原子と置換して点Oが空格子点となり、更に点A' 原子が置換を連鎖して点Dの先に格子間原子ができることを示している。この置換の連鎖は図Bの<111> 方向に沿って起こる。置換が連鎖しやすい方向は、置換の際にあまりエネルギーを損失しない方向であり、この方向では損傷が生じやすい。しかし、図 4.14 のように、図Aの<110> 方向の置換衝突は置換の際にかなりエネルギーを損失するので、エネルギーをあまり損失しない<010> 軸方向に置換衝突する。よって、この方向では損傷が生じにくい。（左下隅に空格子点ができE付近に格子間原子ができた。）  図 4.12 [illegible] 格子点Oの原子が<100>軸から25°の方向に60eVのｴﾈﾙｷﾞｰでﾉｯｸｵﾝされた場合。  図 4.13 [illegible] Oの原子が<001>軸から25°の方向にﾉｯｸｵﾝされた場合。  図 4.14 [illegible] に100eVのﾉｯｸｵﾝが行われたときの置換衝突  図A  図B

表3.4-23　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
適用例	参考文献：I.M.Torrens and L.T.Chadderton： Phys.Rev.,159-3, 671 (1967) イオン結晶の例として、KCl の例が紹介されている。 ・原子間ﾎﾟﾃﾝｼｬﾙ：近接ｲｵﾝ の閉殻電子の重なりに起因する反発力＋静電力を採用している。 $\phi(r)=\lambda/r^9 \pm e_{eff}{}^2/\varepsilon * r$ $\phi(r)$：２原子間のﾎﾟﾃﾝｼｬﾙｴﾈﾙｷﾞｰ　eV r　:原子間距離　Å $e_{eff}{}^2/e^2=0.5$，　ε：誘電定数， λ：格子定数の実験値を再現するように決められた 第２項の静電ﾎﾟﾃﾝｼｬﾙの複号は、ｲｵﾝ の電荷が同符号の時＋異符号の時－をとる。 ・放射線損傷に対応する分子動力学的計算結果の例を以下に示す。 図 4.19 は、図Aのａ方向にノックオンさせたK ｲｵﾝ （矢印で示したもの）が同符号のｲｵﾝ のみが並んでいる方向に置換が連鎖して、図の右上隅付に格子間ｲｵﾝ ができることを示している。この置換の連鎖は、図Aの<110> 軸方向に沿って起こる。この置換は、K ｲｵﾝ の周りのCl ｲｵﾝによってK ｲｵﾝ の衝突が加速されるので、この方向では欠陥が生じやすい。図 4.22 は、図Aｂの方向にK ｲｵﾝ （矢印で示したもの）をノックオンさせたが、置換衝突は起こさなかったことを示している。この方向は正負のｲｵﾝ が交互に並んでいて、この場合でのノックオンエネルギー程度では置換衝突を起こさない考えられる。したがって、この方向では欠陥が生じにくい。    図A これより置換の生じやすさは、入射粒子の結晶に対する角度に依存する。したがって、欠陥（損傷）の生じやすさは、入射粒子の結晶に対する角度に依存し、欠陥（損傷）の生じる数を見積もる際は、このような角度の依存性を考慮にいれなければならない。

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～2×10^{-5}(mol/l) であったが、２４時間後では5×10^{-9}～3×10^{-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) ⇨UO_2(s,cr) ⇨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) ⇨UO_2(cr) の速度定数は、1.2 $\times 10^{-7}$ (1/sec) 、$U(OH)_4$(aq)⇨UO_2(am) 、$U(OH)_4$(aq)⇨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。

$$UO_2(am) + 2H_2O \Rightarrow U(OH)_4(aq)$$

$$U(OH)_4(aq) \Rightarrow UO_2(s,cr) + 2H_2O$$

$$UO_2(s,cr) \Rightarrow UO_2(cr)$$

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-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 $UO_2.xH_2O$(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, 987 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)Crystalinity and Solubility of Pu(IV) Oxide and Hydrous 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) Hydrous 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 Hydrous 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

(11) 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]

(12) J.K. Bates, L. J. Jardine and M. J. Steindler(1982)Hydration Aging of Waste Glass. Science, Vol. 218, pp. 51-53

(13) 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

(14) J. Belle(1961)Uranium Doxide : Properties and nuclear applications. Naval Reactors, Division of Reactor Development United States Atomic Energy Commissio.

(15) 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

(16) 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

(17) 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