

# 人工バリアの長期安定性，長期耐食性評価 に関する調査研究及び技術レビュー

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2004年3月

財団法人 原子力安全研究協会

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

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

電話：029-282-1122（代表）

ファックス：029-282-7980

電子メール：[jserv@jnc.go.jp](mailto:jserv@jnc.go.jp)

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

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

2004

2004年3月

人工バリアの長期安定性，長期耐食性評価に関する調査研究及び技術レビュー  
(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

立川 博一\*

要 旨

核燃料サイクル開発機構では「第2次取りまとめ」報告書を国に提出し、日本の幅広い地質環境条件を想定して実験データや既往研究等に基づいてベントナイトの長期的な変質挙動、オーバーパックスの腐食寿命について検討している。しかしながら、高pH環境での挙動、ニアフィールド環境条件の時間的な変化に伴う人工バリアの挙動など長期的な信頼性を向上させるうえでの課題がある。

このような状況を考慮して、(財)原子力安全研究協会内に国内の粘土科学及び金属の腐食科学分野の専門家からなる「緩衝材の長期安定性評価に関する調査専門委員会」、「オーバーパックスの長期安定性に関する調査専門委員会」を設置し、既往の研究成果と安全評価上の考え方について、人工バリア材の長期安定性、長期耐食性評価の観点から調査検討及び技術レビューを行った。

本報告書はその調査結果を取りまとめたものである。

---

本報告書は、(財)原子力安全研究協会が核燃料サイクル開発機構との契約により実施した業務成果に関するものである。

機構担当部署：環境保全・研究開発センター処分研究部

処分バリア性能研究グループ

\* (財)原子力安全研究協会

JNC TJ 8400 2003-082

March, 2004

Investigation and Technical Reviews of the Long Term Stability and Corrosion  
Resistance of Engineering Barriers

(Document Prepared by Other Organization, Based on the Contract)

Hirokazu Tachikawa \*

ABSTRACT

The Japan Nuclear Fuel Cycle Development Institute submitted 'Second Progress Report on Research and Development for the Geological Disposal of HLW in Japan' to the Japanese government. This report contains investigations of the long term behavior of alteration of bentonite, and of the corrosion life time of overpack on the basis of experimental data and past research, assuming the ranging geological environment of Japan. However some subjects, such as the behavior of the bentonite and overpack under high pH conditions and the behavior of the engineering barrier with change of near-field environmental condition with time for promoting reliability have still been left.

To take into account these conditions, expert committees composed of clay science and metal corrosion science experts were established in the Nuclear Safety Research Association and past research outcomes and the theory of safety assessment were investigated and technically reviewed from the view points of long term stability and corrosion resistance of engineering buffer materials.

---

The work was performed by the Nuclear Safety Research Association under contract with the Japan Nuclear Fuel Cycle Development Institute (JNC).

JNC Liaison : Radiochemistry Group, Waste Isolation Research Division.

\* Nuclear Safety Research Association.



緩衝材の長期安定性評価に関する調査専門委員会

委員構成

平成16年3月現在

(敬称略・五十音順)

委員長	井上 厚行	千葉大学理学部地球科学科教授
委員	河野 元治	鹿児島大学農学部生物資源化学科助教授
〃	桑原 義博	九州大学大学院比較社会文化研究院環境変動部門助手
〃	小崎 完	北海道大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻 助教授
〃	小峯 秀雄	茨城大学工学部都市システム工学科助教授
〃	佐藤 努	金沢大学自然計測応用研究センター助教授
〃	月村 勝宏	独立行政法人産業技術総合研究所 深部地質環境研究センター副研究センター長

オーバーパックの長期安定性に関する調査専門委員会

委員構成

平成16年3月現在

(敬称略・五十音順)

委員長 柴田 俊夫 福井工業大学工学部機械工学科教授

委員 井上 博之 大阪府立大学大学院工学研究科

物質系専攻機能物質科学分野講師

〃 杉本 克久 東北大学名誉教授

〃 瀬尾 眞浩 北海道大学大学院工学研究科分子化学専攻教授

〃 水流 徹 東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻教授

〃 藤本 慎司 大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻教授

## 目 次

1. はじめに	1
1.1 背景	1
1.2 調査方法	1
1.3 報告書の構成	2
2. 緩衝材の長期安定性評価に関する調査	3
2.1 個別の研究成果について	3
2.1.1 スメクタイトの溶解反応表面とその定量的取り扱いに関する研究	3
2.1.2 原子間力顕微鏡による高 pH 下でのスメクタイトの溶解その場観察	25
2.1.3 スメクタイトの溶解に及ぼす腐植物質及び微生物の影響	44
2.1.4 温度履歴を受けた緩衝材の膨潤特性への定量影響評価とメカニズム解明	65
2.2 緩衝材の長期安定性評価技術の現状（仮称）に対するレビュー	74
3. オーバーパックの長期安定性に関する調査	78
3.1 個別の研究報告について	78
3.1.1 腐食生成物による炭素鋼の腐食の加速機構とノイズ解析によるベントナイト中における炭素鋼の腐食速度のモニタリング法の研究	78
3.1.2 還元性雰囲気におけるチタン酸化皮膜の変質に関する研究	114
3.1.3 還元性雰囲気におけるチタンの腐食速度測定に関する研究	139
3.1.4 処分環境条件における純銅の腐食特性に関する研究	151
3.1.5 模擬放射線照射環境下における金属材料の腐食挙動	164
3.2 サイクル機構におけるオーバーパックの長期安定性研究に関わる研究、試験計画の現状について	177
3.2.1 コンクリート溶液（高 pH 溶液）による緩衝材への影響について	177
3.2.2 幌延地下研究施設における原位置試験計画について	178
4. おわりに	180
5. 参考文献	183

付録

- 付録 1 サイクル機構作成の技術資料「緩衝材の長期安定性評価技術の現状（仮称）」  
目次案……………付-1(1)
- 付録 2 現状の知見について  
Formation and transformation of clay minerals under  
Saline,alkaline conditions ……付-2(1)
- 付録 3 サイクル機構におけるオーバーパックの長期安定性研究に関わる研究、  
試験計画の現状について  
コンクリート溶液（高 pH 溶液）による緩衝材への影響に  
関する現状の知見について ……付-3(1)  
幌延地下研究施設におけるオーバーパックの原位置試験計画について  
……………付-3(11)

## 目 次

表 2.1.1-1	粉砕時間ともなう BET 表面積の変化	12
表 2.1.1-2	画像解析によって求められた粉砕試料の総表面積、端面積、底面積	19
表 2.1.1-3	粉砕時間の異なる試料の溶解実験により求めた溶出 Si 濃度と異なる手法で求めた表面積	22
表 2.1.1-4	異なる手法で求められた表面積によって計算された粉砕試料の溶解速度	22
表 2.1.2-1	0.01M NaOH 溶液中におけるスメクタイト溶解実験結果	33
表 2.1.2-2	0.001M NaOH 溶液中におけるスメクタイト溶解実験結果	33
表 2.1.3-1	溶解実験の溶液組成と微生物量及び溶液 pH の値	47
表 2.1.3-2	貧栄養微生物系でのスメクタイトの溶解速度及び溶解促進定数	63
表 2.1.4-1	各種ベントナイトの基本的性質	66
表 2.1.4-2	膨潤圧実験を行った温度履歴条件	67
表 2.1.4-3	膨潤変形実験を行った温度履歴条件	67
表 2.2-1	緩衝材の長期安定性評価技術の現状 報告書コメントの一例	77
表 3.1.1-1	各チャンネルのマグネタイトとベントナイト量及び実験期間(1,847h)中に通過した電気量	83
表 3.1.1-2	炭素鋼と電氣的に接触させたマグネタイトの Fe <sup>2+</sup> 、Fe <sup>3+</sup> の分析結果	87
表 3.1.1-3	単純浸漬またはマグネタイトに接触した炭素鋼の腐食速度	90
表 3.1.1-4	マグネタイトと短絡した炭素鋼の腐食速度と通過電気量	90
表 3.1.1-5	高純度マグネタイト (試料 B) の分析結果	97
表 3.1.1-6	炭素鋼と接続した高純度マグネタイト (試料 B) に流れた電気量	98
表 3.1.5-1	実験条件一覧	168
表 3.1.5-2	pH9 の過酸化水素添加溶液中での純チタンの腐食速度	170
表 3.1.5-3	pH12 の過酸化水素添加溶液中での純チタンの腐食速度	170
表 3.1.5-4	酸素飽和下での純チタンの腐食速度	171
表 3.1.5-5	表 3.1.5-2 ならびに表 3.1.5-3 に結果を示した各実験での平均過酸化水素濃度	174

## 目 次

図 2.1.1-1	粉碎に用いた自動メノウ乳鉢	4
図 2.1.1-2	出発試料の 300°C加熱条件下における重量の経時変化	6
図 2.1.1-3	セシウム吸着法の概略図	8
図 2.1.1-4	溶解実験に用いたフロースルー実験系の写真と概略図	10
図 2.1.1-5	粉碎時間ともなう BET 表面積の変化	12
図 2.1.1-6	不定方位法による粉碎試料の XRD パターン	14
図 2.1.1-7	エチレングリコール処理試料、定方位法による粉碎試料の XRD パターン	14
図 2.1.1-8	粉碎試料の熱重量曲線	15
図 2.1.1-9	粉碎試料の SEM 像	16
図 2.1.1-10	粉碎試料の赤外吸収スペクトル	17
図 2.1.1-11	セシウム吸着法により求められた粉末試料の永久電荷と変異電荷量	18
図 2.1.1-12	液中における粉碎試料の AFM 像	19
図 2.1.1-13	粉碎試料のフロースルー溶解実験における溶存 Si 濃度の経時変化	20
図 2.1.1-14	異なる手法で求められた表面積によって計算された粉碎試料の 溶解速度	22
図 2.1.2-1	AFM 液中セルの溶液系を含めた概略図	27
図 2.1.2-2	大気中での雲母劈開面上のヘクトライト結晶粒子の TMAFM height 像	30
図 2.1.2-3	純水中における PEI 固定したヘクトライト結晶粒子	31
図 2.1.2-4	0.01M NaOH 溶液中での溶解実験における 代表的なスメクタイト結晶粒子の体積変化	32
図 2.1.2-5	スメクタイト結晶粒子の初期表面積と溶解速度との関係	34
図 2.1.2-6	粒子 No.CM001-2 のスメクタイト結晶粒子の溶解における形態変化	35
図 2.1.2-7	粒子 No.TM001-4 のスメクタイト結晶粒子の溶解における形態変化	36
図 2.1.2-8	(a)粒子 No.CM001-2 (図 2.1.2-6) 及び(b)粒子 No.TM001-4 (図 2.1.2-7) の溶解における総表面積と端表面積の変化	37
図 2.1.2-9	総表面積及び端表面積で規格化した溶解速度定数と スメクタイト結晶粒子の初期総表面積との関係	38
図 2.1.2-10	総表面積で規格化した溶解速度定数と結晶粒子の 端表面積/総表面積比との関係	39
図 2.1.2-11	本研究における総表面積及び端表面積で規格化したスメクタイト の溶解速度定数(実測値、計算値)と他の研究例	41
図 2.1.3-1	非微生物系での溶液 pH に対するスメクタイトの溶解速度	49

図 2.1.3-2	貧栄養微生物系での溶液 pH と NH <sub>4</sub> イオン濃度の変化	51
図 2.1.3-3	貧栄養微生物系での溶液 pH に対するスメクタイトの溶解速度	52
図 2.1.3-4	貧栄養微生物系での微生物量に対するスメクタイトの溶解速度	52
図 2.1.3-5	貧栄養微生物系での溶液飽和度の変化	53
図 2.1.3-6	富栄養微生物系での溶液 pH の変化	55
図 2.1.3-7	富栄養微生物系での有機酸総生成量の変化	55
図 2.1.3-8	富栄養微生物系での溶液 pH に対するスメクタイトの溶解速度	55
図 2.1.3-9	富栄養微生物系での溶液飽和度の変化	57
図 2.1.3-10	(a)実験に使用した微生物( <i>P. fluorescens</i> )の HPLC クロマトグラム (b)貧栄養系 B5(10 <sup>9</sup> cells/ml)と富栄養系 C5(10 <sup>9</sup> cells/ml)の 微生物 AEC 値の変化	58
図 2.1.3-11	貧栄養微生物系での有機酸総生成量と B5(10 <sup>9</sup> cells/ml)の溶液中の 核酸濃度の変化	59
図 2.1.3-12	Al-乳酸錯体及び Al-コハク酸錯体の溶液 pH に対する濃度変化の シミュレーション	60
図 2.1.3-13	Al-核酸錯体の溶液 pH に対する濃度変化のシミュレーション	61
図 2.1.3-14	Al-有機酸錯体の溶液 pH に対する濃度変化のシミュレーション	62
図 2.1.4-1	高レベル放射性廃棄物処分場の概要例	65
図 2.1.4-2	膨潤特性実験装置	68
図 2.1.4-3	各種ベントナイトの最大膨潤圧と初期乾燥密度の関係	69
図 2.1.4-4	各ベントナイトの最大膨潤率と初期乾燥密度の関係	71
図 2.1.4-5	最大膨潤率の低下率と締固め応力の関係	72
図 3.1.1-1	テフロン製カプセルの組み立てとセパラブル・フラスコに 浸漬された状態	82
図 3.1.1-2	測定系の模式図	84
図 3.1.1-3	試薬マグネタイト (試料 A) の 400 日間の短絡電流の経時変化	85
図 3.1.1-4	試薬マグネタイト (試料 A) の短絡電流の初期変化	85
図 3.1.1-5	試薬マグネタイト(試料 A)の累積電気量の約 400 日の変化	86
図 3.1.1-6	マグネタイト(試料 A)と炭素鋼を接触させたときに流れる短絡電流の 総和(電気量)のマグネタイト量への依存性 (浸漬時間 382 日間)	86
図 3.1.1-7	炭素鋼と高純度マグネタイト (試料 B) を短絡した時の電流の変化	93
図 3.1.1-8	高純度マグネタイト (試料 B) の初期の電流変化	94
図 3.1.1-9	高純度マグネタイト (試料 B) の短絡電流の累積電気量の変化	95
図 3.1.1-10	高純度マグネタイト (試料 B) の短絡電流の初期累積電気量の変化	95
図 3.1.1-11	(a)通常の電気化学測定系の等価回路、(b)ノイズ測定における等価回路、 (c)単純化したノイズ測定系の等価回路	101
図 3.1.1-12	測定されたデータの一例、時間領域の生データ	103

図 3.1.1-13	前図のデータのトレンド除去（平均勾配法）処理を行ったデータ …	103
図 3.1.1-14	移動平均処理による高周波数雑音成分の除去 ……………	104
図 3.1.1-15	移動平均による波形のひずみ ……………	104
図 3.1.1-16	移動平均による波形のひずみ、 重み付き移動平均によるひずみの改善 ……………	105
図 3.1.1-17	0.5M NaCl 溶液に浸漬して 45 日経過した試料の 電位と電流の経時変化 ……………	105
図 3.1.1-18	前図の 1ks 毎の相関係数、平滑化処理の効果 ……………	106
図 3.1.1-19	計算されたインピーダンス特性、25～35ks のデータ 10 組の 平均化データとコヒーレンス ……………	107
図 3.1.1-20	ノイズデータから計算されたインピーダンスの経時変化と 対応するコヒーレンス ……………	107
図 3.1.1-21	0.5M NaCl を添加したベントナイトに埋め込んだ炭素鋼の電位と 電流の経時変化 ……………	109
図 3.1.1-22	前図の 30ks からの 100s を拡大したもの ……………	109
図 3.1.1-23	時間領域データの相関係数 ……………	110
図 3.1.1-24	25～35ks のデータから計算されたインピーダンスとコヒーレンス …	110
図 3.1.1-25	サンプリング間隔を 10s にしたデータから計算された インピーダンスとコヒーレンス ……………	111
図 3.1.1-26	交流法による測定値とサンプリング間隔を変えたデータから 計算されるインピーダンス ……………	111
図 3.1.2-1	酸化処理装置の概要 ……………	116
図 3.1.2-2	エリプソメーターの光学系の模式図 ……………	117
図 3.1.2-3	相対湿度 52%、試料温度 373K で 24 時間酸化処理したときの $\Delta$ 、 $\Psi$ 、 $\Delta R/R$ の経時変化 ……………	119
図 3.1.2-4	相対湿度 52%、試料温度 373K で 24 時間酸化処理したときの 光学定数と膜厚の経時変化 ……………	120
図 3.1.2-5	相対湿度 52%、試料温度 373K で 24 時間酸化処理したときの $\Delta$ - $\Psi$ 曲線 ……………	121
図 3.1.2-6	相対湿度 32、52、75%、試料温度 373K で 24 時間酸化処理した Ti 及び研磨後デシケーターに保存した Ti の酸化皮膜の屈折率 $n_2$ 、 消耗係数 $k_2$ 、膜厚 $d$ の相対湿度に対する変化 ……………	122
図 3.1.2-7(a)	相対湿度 75% で 24 時間酸化処理した Ti 表面について得られた XPS Ti 2p スペクトルの波形分離結果 ……………	123
図 3.1.2-7(b)	相対湿度 75% で 24 時間酸化処理した Ti 表面について 得られた XPS O 1s スペクトルの波形分離結果 ……………	123



図 3.1.2-8(a)	XPS Ti 2p スペクトルから求められた化学結合状態の割合の 相対湿度に対する変化	124
図 3.1.2-8(b)	XPS O 1s スペクトルから求められた化学結合状態の割合の 相対湿度に対する変化	125
図 3.1.2-9	298K の模擬ベントナイト接触水中において空気中生成皮膜を有する Ti を動電位法でカソード分極した時の電流 $i$ 、エリプソンメータ値 $\Delta$ 、 $\Psi$ 及び $\Delta R/R$ の変化	127
図 3.1.2-10	298K の模擬ベントナイト接触水中において空気中生成皮膜を有する Ti を動電位法でカソード分極した時の光学定数と膜厚の 電位に対する変化	129
図 3.1.2-11	相対湿度 52% で酸化処理した Ti を 298K の模擬ベントナイト接触 水中でカソード分極したときの電流 $i$ 、 $\Delta$ 、 $\Psi$ 及び $\Delta R/R$ の変化	131
図 3.1.2-12	相対湿度 52% で酸化処理した Ti を 298K の模擬ベントナイト接触 水中でカソード分極したときの光学定数と膜厚の変化	132
図 3.1.2-13	相対湿度 32、52、75% で酸化した Ti 及び研磨後デシケーターに 保存した Ti を 298K の模擬ベントナイト接触水中でカソード分極 したときの $n_2(a)$ 、 $k_2(b)$ 、 $d(c)$ の変化開始電位の相対湿度に対する 変化	133
図 3.1.2-14	293K の模擬ベントナイト接触水中において CVD TiO <sub>2</sub> 薄膜を 動電位法でカソード分極したときの $\Delta - \Psi$ 曲線	135
図 3.1.2-15	293K の模擬ベントナイト接触水中において Ti を動電位法で カソード分極した時の空気中生成皮膜の $\Delta - \Psi$ 曲線	136
図 3.1.2-16(a)	XPS Ti2p スペクトルから求められた化学結合状態の割合の 電位に対する変化	137
図 3.1.2-16(b)	XPS O1s スペクトルから求められた化学結合状態の割合の 電位に対する変化	137
図 3.1.3-1	抵抗測定法によるチタン腐食モニタリング装置の概念図	141
図 3.1.3-2	レジストメトリー装置の構成	141
図 3.1.3-3	電気化学系と電気抵抗測定系を繋ぐ電子回路	142
図 3.1.3-4	リレーユニット回路	143
図 3.1.3-5	(a) レジストメトリー実験に用いたチタン細線電極、 (b) チタン細線の電気抵抗と温度の測定に用いたプローブ	145
図 3.1.3-6	チタン細線の電気抵抗と温度の変化	146
図 3.1.3-7	電気抵抗と温度の関係	146
図 3.1.3-8	0.01 mol dm <sup>-3</sup> NaCl 水溶液中に浸漬したチタン細線電極の 抵抗比 $R/R_0$ 、電位 $E$ 及び温度 $T$ の経時変化	147

図 3.1.3-9	0.01 M 硫酸+0.01 M 塩酸混合水溶液中、チタン細線電極の 定電位分極中における抵抗比 $R/R_0$ 及び温度 $T$ の経時変化	147
図 3.1.3-10	各種濃度の硫酸+塩酸混合水溶液中に浸漬したチタン細線電極の 抵抗比 $R/R_0$ 、浸漬電位 $E_{imm}$ 及び温度 $T$ の経時変化	148
図 3.1.3-11	スクラッチテストに用いた装置	149
図 3.1.3-12	硫酸+塩酸混合水溶液中におけるチタン細線電極の抵抗比 $R/R_0$ 、 浸漬電位 $E_{imm}$ 及び温度 $T$ の経時変化	150
図 3.1.4-1	腐食電位付近のアノードカソード各電流と分極抵抗測定	152
図 3.1.4-2	大気開放蒸留水膨潤ベントナイト中での Cu の分極曲線	154
図 3.1.4-3	大気開放蒸留水膨潤ベントナイト中での Pt の分極曲線	155
図 3.1.4-4	60°Cの大気開放膨潤ベントナイト中での Cu 電極の自然電位と 分極抵抗の経時変化	156
図 3.1.4-5	60°Cの 0.1 M $\text{NaHCO}_3$ 水溶液中での Cu 電極の自然電位と 分極抵抗の経時変化	157
図 3.1.4-6(a)	各種環境に保持後の純 Cu 試料表面の XPS Cu 2p スペクトル	159
図 3.1.4-6(b)	各種環境に保持後の純 Cu 試料表面の XPS O 1s スペクトル	160
図 3.1.4-6(c)	各種環境に保持後の純 Cu 試料表面の XPS S 1s スペクトル	161
図 3.1.5-1	試験片の形状と銀塩化電極の挿入位置	166
図 3.1.5-2	試験槽と電極電位ならびに液温の制御装置	168
図 3.1.5-3	実験に用いた電位条件と 25°Cの電位-pH 図におけるそれらの位置	169
図 3.1.5-4	基準濃度 20 $\mu\text{mol/L}$ の過酸化水素添加溶液中での カソード電流の経時変化	171
図 3.1.5-5	基準濃度 200 $\mu\text{mol/L}$ の過酸化水素添加溶液中での カソード電流の経時変化	172
図 3.1.5-6	溶液分析で実測した過酸化水素濃度とカソード電流との関係	172
図 3.1.5-7	平均過酸化水素濃度と純チタンの腐食速度の関係	174
図 3.1.5-8	第2次取りまとめで報告されている放射線分解によりオーバーパック 表面に供給されるカソード電流密度とオーバーパック厚さとの 関係[99]と、過酸化水素の基準濃度が 20 $\mu\text{mol/L}$ ならびに 200 $\mu\text{mol/L}$ におけるカソード電流密度の範囲	175

## 1. はじめに

### 1. 1 背景

放射性廃棄物の地層処分システムにおいては、廃棄体を金属製容器(オーバーパック)に格納し、オーバーパックと岩盤の間に粘土材料からなる緩衝材を配置することが考えられている。オーバーパック材料として炭素鋼、チタン、銅が候補材料とされており、緩衝材の材料としては、膨潤性粘土であるベントナイトを圧縮成形したものが候補とされている。オーバーパックには 1,000 年間にわたってガラス固化体と地下水の接触を防止する機能が期待されており、その長期健全性を示すための研究が行われている。緩衝材には、地下水の移動抑制、放射性元素の収着による移行の遅延、あるいは岩盤からの応力の緩和による廃棄体の保護等の機能が期待されている。放射性廃棄物処分の安全評価は、 $10^5$  年を超えるような長期の時間を考慮していることから、緩衝材材料についても長期的な性能変化の可能性を評価することが求められている。核燃料サイクル開発機構(以下、「サイクル機構」という)は、平成 11 年 11 月に「第 2 次取りまとめ」報告書[1]を国に提出し、高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性を示した。「第 2 次取りまとめ」[1]では、日本の幅広い地質環境条件を想定して実験データや既往研究の調査などに基づいてオーバーパックの腐食寿命、ベントナイトの長期的な変質挙動について検討している。しかし、高 pH 環境での挙動、ニアフィールド環境条件の時間的な変化に伴う人工バリアの挙動など長期的な信頼性を向上させるうえでの課題がある。

そこで課題解決のために第 2 次取りまとめ以降の成果を取りまとめた技術資料のレビューと今後の研究課題の抽出、整理を行ない、課題達成の為の研究手法を提案することとした。

### 1. 2 調査方法

本調査研究では、(財)原子力安全研究協会内に、大学関係者等による「緩衝材の長期安定性評価に関する調査専門委員会(委員長 井上 厚行・千葉大学)」及び「オーバーパックの長期安定性に関する調査専門委員会(委員長 柴田 俊夫・福井工業大学)」を組織し、地層処分の安全評価上の緩衝材材料(ベントナイト)及びオーバーパック材料の長期安定性、長期耐食性に関する既往の研究成果と、安全評価上の考え方について、粘土科学及び金属の腐食科学の観点から長期安定性、長期耐食性に関する調査研究やレビューを実施した。

また、長期安定性評価のためにさらなる研究が必要とされるテーマのうち着手可能な研究について、各委員の協力のもと試験研究を実施した。

### 1. 3 報告書の構成

1章には背景情報、調査方法及び報告書の構成などの本調査のフレームワークを述べている。2章には緩衝材の長期安定性評価に関する調査専門委員会における各委員の試験研究の成果及びサイクル機構作成の技術資料「緩衝材の長期安定性評価技術の現状（仮称）」ドラフト版に対するレビュー結果についてまとめている。3章にはオーバーパックの長期安定性に関する調査専門委員会における各委員の試験研究の成果及びサイクル機構が実施している関連研究の成果や計画に対する委員からの意見についてまとめている。最後に第4章ではまとめを示す。また、付録1としてサイクル機構作成の技術資料「緩衝材の長期安定性評価技術の現状（仮称）」の目次案を添付する。また、付録2として緩衝材の長期安定性評価に関する現状の知見として委員会の場で井上委員長に発表頂いた資料、及び付録3としてサイクル機構におけるオーバーパックの長期安定性に関する研究の資料を添付する。

## 2. 緩衝材の長期安定性評価に関する調査

### 2. 1 個別の研究成果について

#### 2. 1. 1 スメクタイトの溶解反応表面とその定量的取り扱いに関する研究

##### (1) はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分の際には、緩衝材としてスメクタイトを主成分とするベントナイトの使用が予定されている。これは主に、放射能レベルが比較的高い期間ガラス固化体が地下水と接触して腐食するのを防ぐためである。また、万一オーバーパックが腐食して地下水が侵入し、ガラス固化体から放射性物質が溶け出しても、スメクタイトの陽イオン交換性により放射性物質を固定し、地下水への漏洩を遅延する機能も期待されている。しかし、プラグや支保、グラウトのために用いられるセメントと地下水が反応して高アルカリの地下水となり、それがスメクタイトを溶解させ、上述のように期待されている機能を発揮しなくなるという問題が指摘されてきた。そのため、地層処分の安全評価を行うためには、スメクタイトのアルカリ条件での溶解速度を明らかにする必要がある。

一般的に鉱物の溶解速度は単位時間、単位面積あたりの溶解量として算出される。過去の鉱物の溶解に関する研究では、pH や温度、飽和度など、様々な因子の溶解速度への影響を明らかにすることが主な目的とされてきた。これらの先行研究では、試料の表面積は一般的に BET 比表面積測定法によって求められた値が用いられてきた。BET 比表面積測定法は、真空中において吸着分子（一般に窒素分子が用いられる）を試料に吸着させ、その吸着量に 1 分子の占有面積（窒素の場合  $0.162\text{nm}^2$ ）をかけることによってその試料の表面積を求める方法であり、面積の測定に最も一般的に用いられている。しかし、スメクタイトのような層状ケイ酸塩の溶解速度を求める際、以下のような問題が考えられる。

まず、鉱物が溶解する際、その溶解は一様ではなく、優先的に溶解する面とそうでない面があることが知られている。特に雲母やスメクタイトのような層状ケイ酸塩では、反応は専ら端面にて起こり、基底面はほとんど寄与しないことが報告されている (Bosbach et al., 2000) [2]。BET 法による表面積の測定ではこの粒子の基底面と端面を区別することは不可能であり、従って、反応表面積を過大に評価することになり、結果として溶解速度を遅く見積もっている恐れがある。そもそも、BET 法は真空中、いわば乾燥中での表面積である。乾燥中では粒子は通常凝集しており、BET 比表面積はこの凝集体の表面積を測定していると思われる。しかし溶解反応は当然溶

液中での反応であり、粒子は分散した状態と考えられ、乾燥中で測定する BET 比表面積の値とは大きく異なってくることが考えられる。さらに、試料を溶解実験やその他様々な分析のために状態を調整する際、ほとんどがメノウ乳鉢を用いての粉砕が行われる。しかし、その物理的粉砕によって試料の構造が破壊され、非晶質化することが懸念される。これは溶解速度に少なからずとも影響しうるものである。

上述のような処分システムでのスメクタイトの寿命を正しく評価するためには、正確な溶解速度を導出する必要があり、そのためには溶解反応表面積の評価が必要となる。よって、スメクタイトの溶解速度を求める際に必要となる溶解反応表面積について検討し、BET 比表面積法の評価を行うことを本研究の目的とした。

## (2) 実験

### ①粉砕実験による実験試料の作成

同一の試料であれば、一定の温度、pH 条件下で、同一の溶解速度が与えられる。粉砕などにより反応表面積を増加させても、構造などに変化がなければ、表面積が増加した割合だけ溶出量が増加し溶解速度は変化しない。溶解に寄与する反応表面積を評価し、一般的に用いられている BET 比表面積と溶解速度の関係を検討するためには、同一の試料で異なった BET 比表面積を持つものを作成する必要がある。比表面積を大きくする手段として、粒子を微細化させるという事が挙げられる。今回は、試料を細かく粉砕するため、また様々な分析の前処理として最も一般的に用いられている手段であるメノウ乳鉢での粉砕により試料を微細化し、粉砕時間を変化させる事によって異なる BET 比表面積値を持つ試料を作成した。

試料はクニミネ工業株式会社により精製された山形県月布産モンモリロナイト(クニピア P)を用いた。また、粉砕は日陶科学株式会社製の自動メノウ乳鉢 (AMD1000、図 2.1.1-1) を用いて行った。

回転速度	乳棒部分	120rpm
	乳鉢部分	7 rpm



図 2.1.1-1 粉砕に用いた自動メノウ乳鉢 (AMD1000)

乾燥したクニピア P を自動粉砕機の本ノウ乳鉢内に入れ、粉砕を開始する。その後、一定時間ごとに少量の試料を取り出し保存する。この作業により 0、10、20、30、45、60、75、90、105、120、135、150、165、180、210、240、270、300、330、360、390、420、900、1,080、1,440 分間粉砕した試料を得た。

## ②比表面積の測定

測定には BECKMAN COULTER 社製の BET 比表面積測定装置[SA-3100]を用いた。BET 比表面積の具体的な測定手順を示す。

まず測定用のガラスセル容器の質量を測る。次にガラスセル内に試料を入れ、再び質量を測る。この値とセルのみの質量の差が入れた試料の質量となる。次にこの試料の入ったガラスセルを本体の脱ガスポートにセットし脱ガスを開始する。用いた BET 比表面積測定装置は 10°C/min で設定温度まで上昇し、達した時点から設定時間の脱ガスが開始されるため、これと同じ条件でモンモリロナイト試料(クニピア P)の熱重量測定を行った。測定は 10mg のモンモリロナイト試料を 30°C から 300°C まで 10°C/min で加熱し、300°C に達した時点から 3 時間一定の温度に保持した。結果を図 2.1.1-2 に示す。結果より、300°C に達するまでのおよそ 30 分間でほとんどの吸着水が脱水し、3 時間の加熱で重量変化がほとんど認められなくなった。よって今回の研究に用いる BET 比表面積の値は全て 300°C、3 時間の前処理を施し測定した値を用いる事とする。また、この実験による BET 比表面積の結果を基に、粉砕時間が 0、3、6、15、24 時間の試料を選択し、今後のキャラクターゼーション及び溶解実験、液中比表面積測定等を行った。

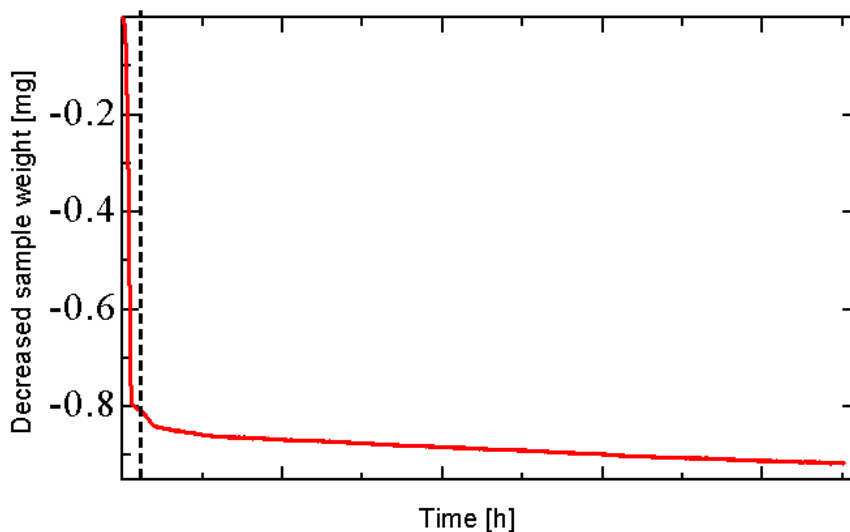


図 2.1.1-2 出発試料の 300°C加熱条件下における重量の経時変化

### ③粉砕試料のキャラクタリゼーション

以下に示す実験は全て、粉砕実験により作成、選択した 5 つの試料（粉砕 0、3、6、15、24 時間）について行った。

#### a) 蛍光 X 線分析 (XRF)

実験に用いたモンモリロナイトの化学構造式を求めるために、蛍光 X 線分析 (XRF) により主要 10 元素について定量分析を行った。測定には理学電気製 XRF 装置 (3270 型) を用いた。

#### b) X線回折 (XRD) 測定

測定は、理学電気製 X 線回折装置 [RINT1200] を用いて測定した。なお、試料の (hkl) 反射や (060) 反射も観察するための不定方位法による測定と、試料の底面反射を強調して観察するための定方位法 (エチレングリコール処理試料を含む) による測定を行った。

#### c) 熱重量測定

粉砕による試料の熱的变化を見るために、熱重量測定を行った。測定は理学電気製の TG-8120 型を用いて行った。測定範囲は 30~1,000°C、昇温速度 10°C/min



で、窒素ガス雰囲気下で測定を行った。

d) 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

乾燥状態での試料の状態や粉砕による試料の形状変化を詳細に観察するために、走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行った。測定には日本電子製 JSM-5600LV 型を使用し、試料に金蒸着を施した後に観察を行った。

e) フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)

粉砕による試料の構造変化の有無を明らかにするため、フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) を行った。測定には日本分光製 610V 型を使用し、KBr 錠剤法により測定を行った。

f) セシウム吸着実験

各粉砕試料の構造電荷量及び変異電荷量を Anderson and Sposito (1991)[3]の方法に従い測定した。構造電荷はモンモリロナイトの層間、つまり粒子の底面に起因する永久電荷である。一方変異電荷は粒子端面に起因する電荷であり、pHによって変化する。それぞれの電荷は、図 2.1.1-3 に示される実験の概略のように測定された。実験方法の詳細及び各電荷の計算方法は以下のものである。

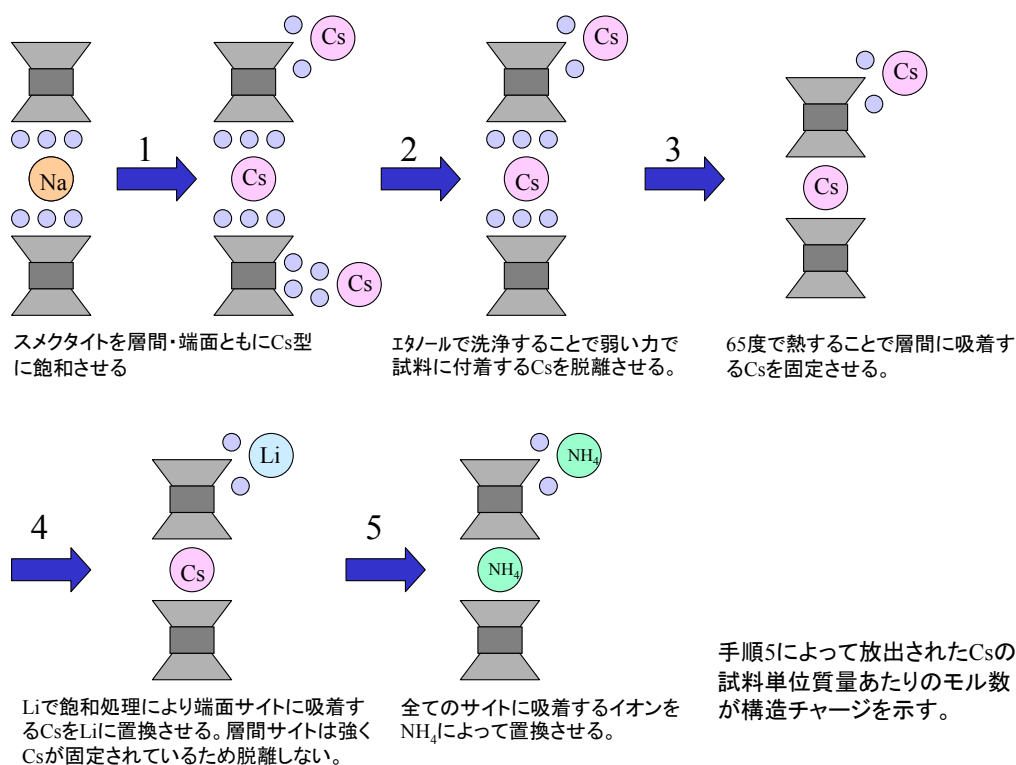


図 2.1.1-3 セシウム吸着法の概略図

i) 試料のコンディショニング

試料 1,000mg を 200ml ビーカーに入れ、1N の NaCl 溶液 160ml をまぜ、30 分超音波分散処理。これらを遠心管 4 本に適量分け入れ遠心分離、上澄みを捨てる。この操作を 4 回繰り返す。水を加えて遠心洗浄を行う。さらにエタノールを用いて 2 回遠心洗浄。50°C で 24h 乾燥させる。

手順 1 : Cs 置換処理

それぞれの試料を 2 本の遠心管に 350mg ずつ入れ、濃度 0.1mol/kg の CsCl 溶液を約 40ml 入れ 30 分間超音波洗浄。3,000rpm で 30 分遠心分離。上澄みを捨てる。この操作を 3 回繰り返す。濃度 0.05mol/kg の CsCl 溶液を用いて同様の操作を 2 回行う。上澄みを捨てたあと溶液の質量が正確に 35mg になるように濃度 0.05mol/kg の CsCl 溶液を加える。微量の CsOH 溶液を用いて pH6~8 に調整する。25°C で 1 時間往復振とう。3,000rpm で 30 分遠心分離を行う。上澄みを取り即座に pH を測定。上澄みは ICP-MS による Cs 濃度測定に供する。上澄みを取り除いたあとの遠心管に残る溶液質量を秤量。

## 手順 2 : エタノール洗浄処理

95%エタノールを Cs 処理後の各遠心管に 30mg 加え、1 時間往復振とう。3,000rpm で 30 分遠心分離を行う。上澄みをガラスビーカーに移す。上澄みを取り除いたあとの遠心管にのこる溶液質量を秤量。ガラスビーカーに取った上澄みは 65°C で溶液が全て蒸発するまで乾燥。乾燥させたビーカーに LaCl<sub>3</sub> 溶液を 40mg 入れ析出した固体を再溶解させる。この溶液は ICP-MS による Cs 濃度測定に供する。

## 手順 3 : 乾燥処理

上澄みを除いた遠心管を 65°C で 2 日間乾燥させる。

## 手順 4 : Li 置換処理

乾燥させた遠心管に濃度 0.01mol/kg の LiCl 溶液 30mg を加え再懸濁させる。往復振とうにより 30 分間反応。3,000rpm で 30 分遠心分離。上澄みは ICP-MS による Cs 濃度測定に供する。上澄みを除いたあとの遠心管に残る溶液質量を秤量。

手順 5 : NH<sub>4</sub>置換処理

遠心管に濃度 1mol/kg の NH<sub>4</sub>OAc を 30mg 加え、30 分間往復振とう。3,000rpm で 10 分遠心分離。上澄みを容器にとる。この操作は計 4 回繰り返され得られた上澄みは同一の容器に保存される。得られた溶液は ICP-MS による Cs 濃度測定に供する。

## ii) 各電荷の計算方法

構造電荷は次のように計算した。

$$\sigma_0 = N_{Cs, \text{tot}}(\text{NH}_4\text{OAc}) - M_{\text{entr}}(\text{LiCl}) \cdot m_{Cs}(\text{LiCl})$$

ここで  $N_{Cs, \text{tot}}(\text{NH}_4\text{OAc})$  は試料 1kg あたりから NH<sub>4</sub>OAc 抽出によって放出された Cs のモル数。  $M_{\text{entr}}(\text{LiCl})$  は試料 1kg あたりの LiCl 処理後に遠心管に残る溶液質量。  $m_{Cs}(\text{LiCl})$  は LiCl 処理によって得られた上澄みの溶液 1kg あたりの Cs の質量。

変異電荷は次のように計算した。

$$\sigma_H = N_{Cs, \text{tot}}(\text{LiCl}) - M_{\text{entr}}(\text{EtOH}) \cdot m_{Cs}(\text{EtOH})$$

ここで  $N_{Cs, \text{tot}}(\text{LiCl})$  は試料 1kg あたりから LiCl 抽出によって放出された Cs のモル数。  $M_{\text{entr}}(\text{EtOH})$  は試料 1kg あたりのエタノール処理後に遠心管に

残る溶液質量。mCs(EtOH)はエタノール処理によって得られた上澄みの溶液 1kg あたりの Cs の質量。

g)原子間力顕微鏡 (AFM) 観察による比表面積の算出

溶解反応は溶液中での反応であるので、溶液中で分散した状態にある試料を AFM 観察し、比表面積を求めた。観察試料は、まず脱イオン水を加えて 100ml/L の分散液にし、30 分間超音波洗浄器により分散させる。次にその分散液を(板白雲母 8mm×8mm)上に 40μL 滴下し、室温で風乾させることにより作成した。試料は日本電子製 JSTM-4200D 型を用い、タッピングモードで観察した。観察した粒子は、装置に付属された画像処理ソフトを用い、粒子の底面積、周囲、粒子の厚さを求めた。その際、モンモリロナイトの密度は 2.7g/cm<sup>3</sup>、基本層の c 軸方向の高さは 0.95nm(Tournassat et al.,2003)[4]として、底面、端面とその総和の比表面積を算出した。

④溶解実験 (フロースルー溶解実験)

溶解実験は、一定の流量で溶液を流し続け反応させる開放系 (flow-through 系) を用いた(図 2.1.1-4)。

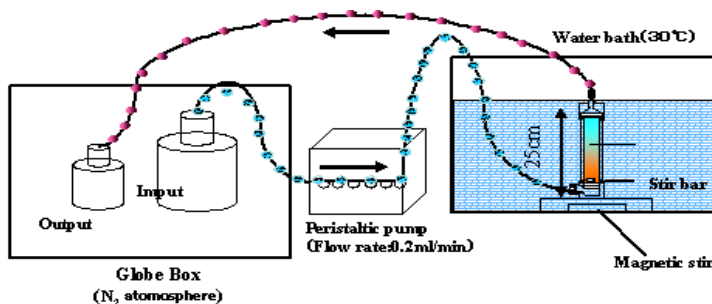


図 2.1.1-4 溶解実験に用いたフロースルー実験系の写真 (上)と概略図

#### 実験条件

インプット溶液・・・0.3Mの NaOH 溶液 pH13.3

固液比 1 : 1,000 (試料 120mg に対し容器内の溶液 120ml)

流速 0.2 ml/min

恒温槽 30℃

溶液の回収時間 6,12,18,24,36,48,60,72,84,96,108,  
120,132,144,156,168 時間後

実験は上記の通り、30℃±2℃の一定温度に保った恒温槽に浸された反応容器で行った。流速はポンプによって0.2ml/minに保たれた。インプット溶液及びアウトプット溶液については、高純度窒素ガスを用いて窒素雰囲気下に保たれたグローブボックス内にて作成、保存、回収した。これは、空気中の二酸化炭素が溶液と反応することによるpHの低下を防ぐためである。

回収した溶液については、分光光度計(日本分光製 V-550)を用いてモリブデンブルー法により Si 濃度を測定した。得られた値を反応時間とこれまでの実験により求められた比表面積 (BET、AFM 統計処理) で規格化した。

### (3)結果

#### ①粉砕実験による BET 比表面積の変化

同一の試料から様々な BET 比表面積をもつ試料を作成するために、自動粉砕機を用いて試料の微細化を行い、粉砕時間ごとに試料を回収して BET 比表面積を測定した。結果を表 2.1.1-1 及び図 2.1.1-5 に示す。粉砕の初期においては、粉末試料が押し固められ圧密されたような状態になるため、BET 比表面積値のわずかな減少が認められる。その後、粉砕が進むにつれ BET 表面積は増加するが次第に一定となり、15 時間を超えたあたりからは BET 比表面積はほぼ一定になった。

表 2.1.1-1 粉砕時間にともなう BET 表面積の変化

Grinding time[min]	BET specific surface area [m <sup>2</sup> /g]	Grinding time[min]	BET specific surface area [m <sup>2</sup> /g]
<b>0</b>	<b>4.316</b>	<b>180</b>	<b>38.526</b>
10	2.704	210	49.272
20	2.915	240	58.143
30	3.337	270	66.504
45	3.555	300	69.251
60	4.402	330	74.591
75	5.783	<b>360</b>	<b>78.529</b>
90	6.572	390	84.047
105	9.352	420	88.908
120	12.625	<b>900</b>	<b>106.41</b>
135	18.691	1080	108.22
150	26.616	<b>1440</b>	<b>109.34</b>
165	32.534		

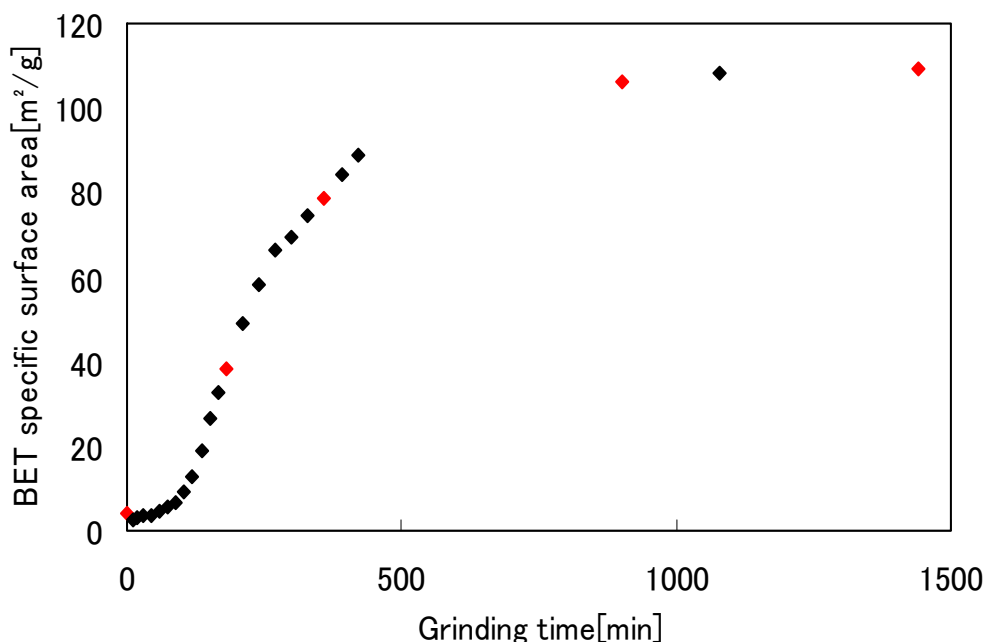


図 2.1.1-5 粉砕時間にともなう BET 表面積の変化

この結果より、異なる BET 表面積を持つ以下の 5 試料を、キャラクターゼーションや溶解実験の対象試料とした。

- ・粉砕を行わない試料 ……BET 比表面積 = 4.316 m<sup>2</sup>/g (1.0 倍)
- ・3 時間粉砕試料 ……BET 比表面積 = 38.52 m<sup>2</sup>/g (約 8.9 倍)
- ・6 時間粉砕試料 ……BET 比表面積 = 78.529 m<sup>2</sup>/g (約 18.2 倍)
- ・15 時間粉砕試料 ……BET 比表面積 = 106.41 m<sup>2</sup>/g (約 24.7 倍)
- ・24 時間粉砕試料 ……BET 比表面積 = 109.34 m<sup>2</sup>/g (約 25.3 倍)

## ②粉砕試料のキャラクターゼーション

### a) 蛍光 X 線分析 (XRF)

蛍光 X 線分析(XRF)により 5 試料の主要 10 元素の定量分析を行い、求めた化学構造式を以下に示す。

粉砕なし (0 時間)



3 時間粉砕



6 時間粉砕



15 時間粉砕



24 時間粉砕



各試料間でその構造式にほとんど差異が認められず、メノウ乳鉢による物理的粉砕では試料の化学組成はほとんど変化していなかった。

### b) X 線回折測定 (XRD)

粉砕時間の異なる 5 試料の粉末 X 線回折(XRD)パターンを図 2.1.1-6、図 2.1.1-7 に示す。粉砕時間の増加に伴い 7°、14°、29° 付近に見られる(00l)底面反射の強度が減少してブロードになる一方、20° 付近の hk 反射の強度は増加するような傾向が見られた。

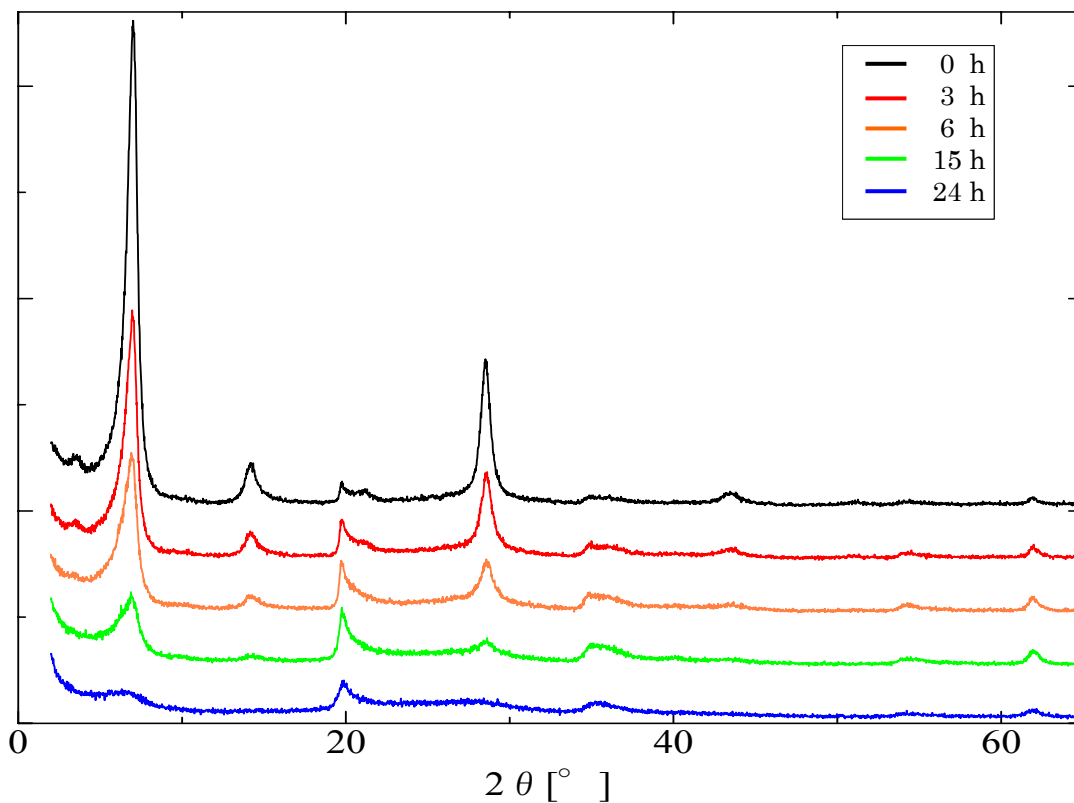


図 2.1.1-6 不定方位法による粉砕試料の XRD パターン

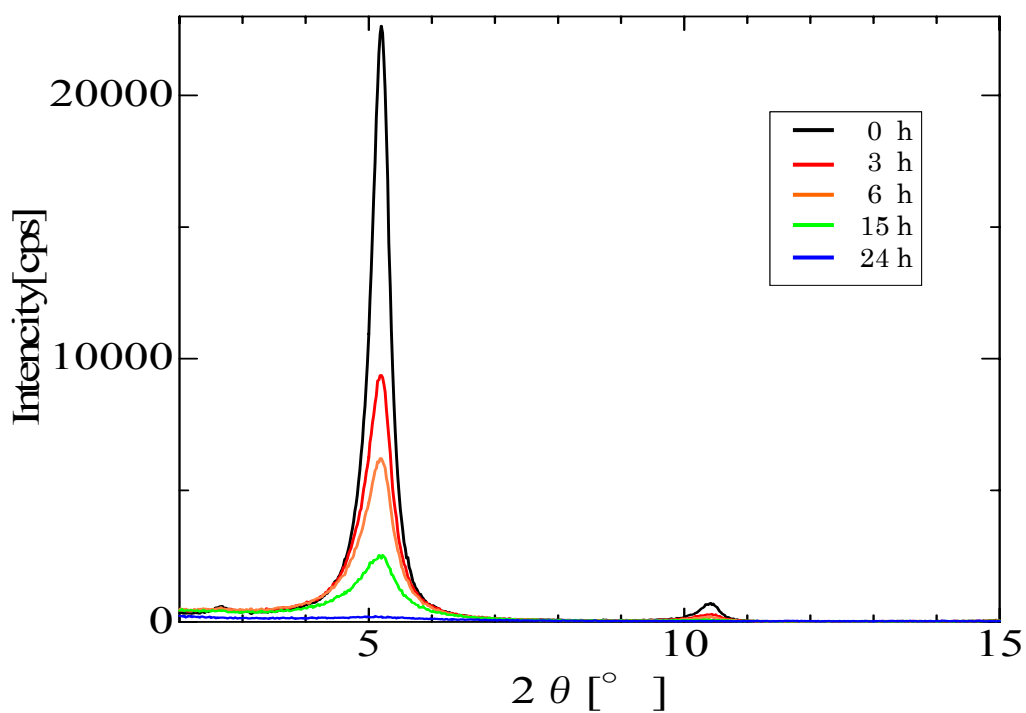


図 2.1.1-7 エチレングリコール処理試料、定方位法による粉砕試料の XRD パターン



## c) 熱分析

熱重量測定の結果を図 2.1.1-8 に示す。100°C付近に見られる吸熱減量は吸着水や層間水の脱水、500~650°C見られる吸熱減量は構造中の OH 基の脱水によるものである。粉碎時間の増加により、100°C付近の重量減少量の増加と 650°C付近の吸熱減量が低温側へずれる傾向が得られた。

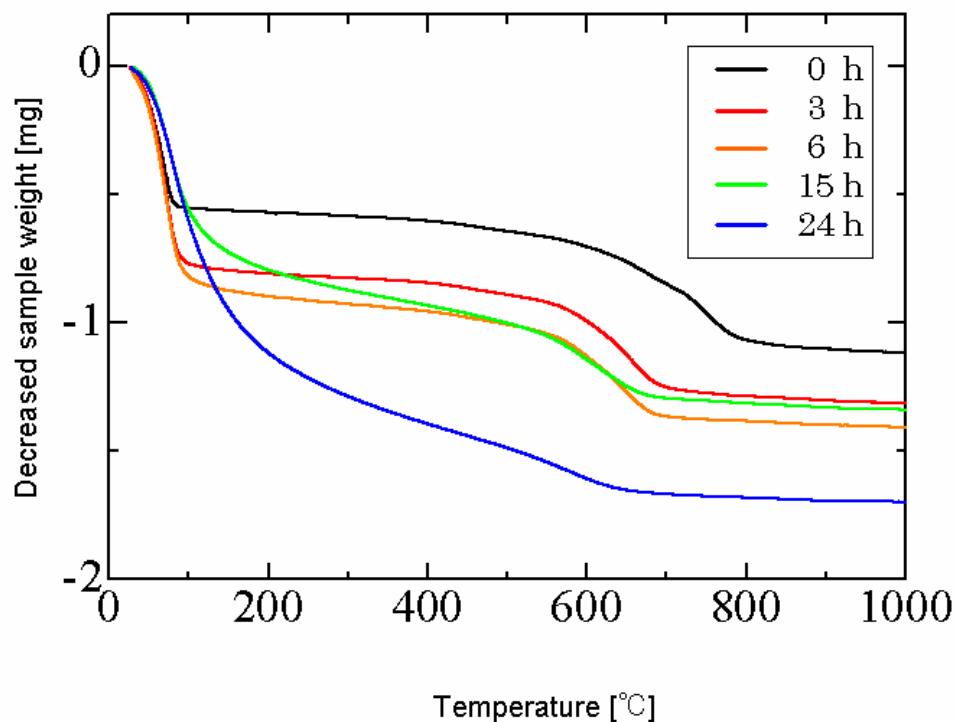


図 2.1.1-8 粉碎試料の熱重量曲線

## d) 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

各粉碎試料の SEM 観察の結果を図 2.1.1-9 に示す。粉碎を行わなかった初期試料はモンモリロナイト粒子が凝集し、数百  $\mu\text{m}$  の大きさを持つ塊状(集合体)であった。粉碎によりこの集合体は粉碎され、微細な状態になっている。また、15 時間以上の粉碎で、初期には見られなかった球状の集合体が観察された。これは粉碎により微細化した粒子が空気中の水蒸気を吸着して集合し、球状になったものと考えられる。

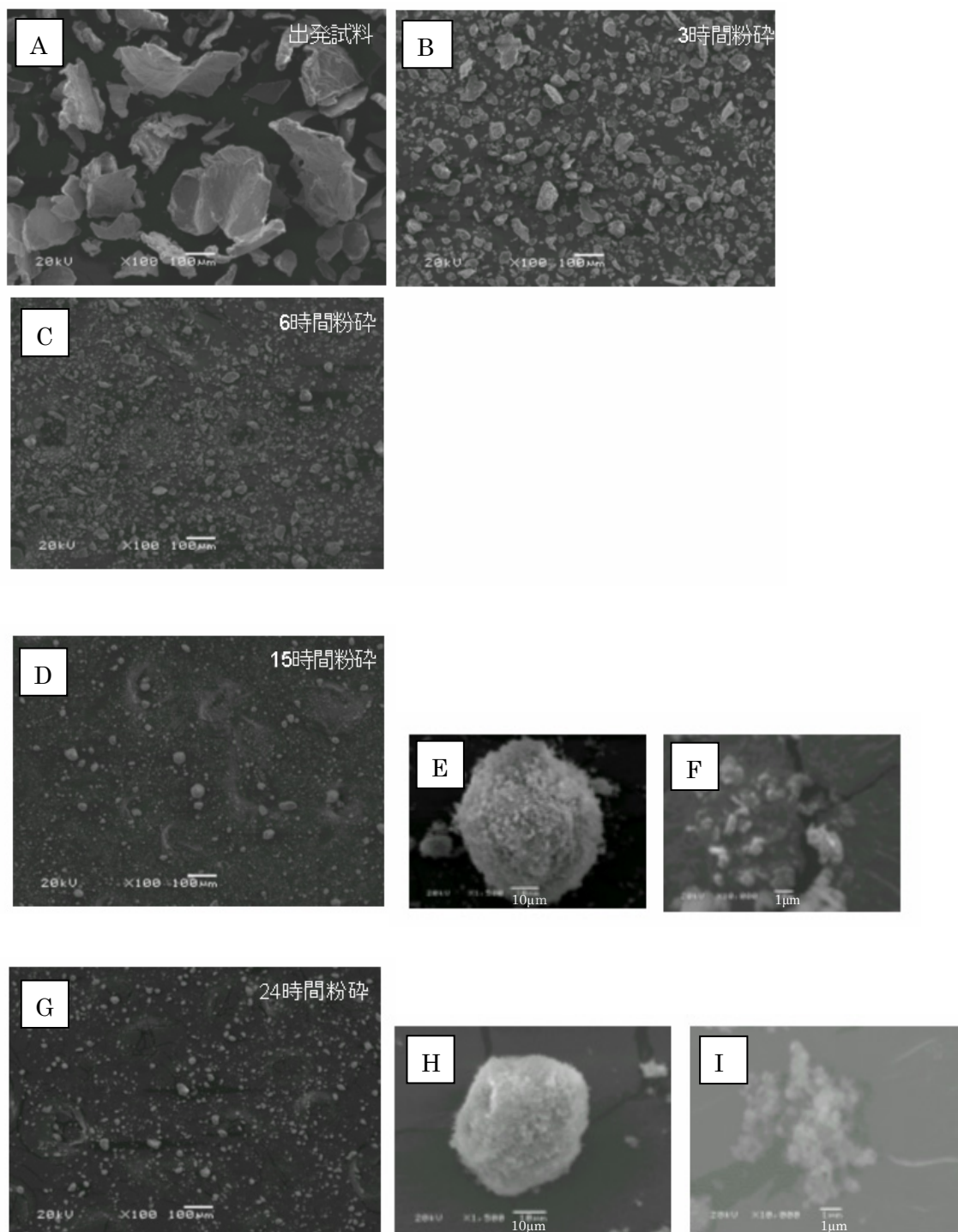


図 2.1.1-9 粉碎試料の SEM 像 A:出発試料、B: 3 時間粉碎後、C: 6 時間粉碎後、  
D:15 時間粉碎後、E:15 時間粉碎後拡大①、F: :15 時間粉碎後拡大②、G:24  
時間粉碎後、H:24 時間粉碎後拡大①、I: 24 時間粉碎後拡大②

## e) フーリエ変換赤外分光(FT-IR)分析

測定された FT-IR スペクトルを図 2.1.1-10 に示す。粉砕時間の増加に伴い、 $3750\sim 3300\text{cm}^{-1}$  の OH 伸縮振動や  $1630\text{cm}^{-1}$  の  $\text{H}_2\text{O}$  の振動による吸収バンドの強度が増加した。この変化は、粉砕により試料が微細化したことによる吸着水の増加によるものと考えられる。その他の吸収についてはモンモリロナイト特有のものであり、粉砕によって粒子は微細化するが、モンモリロナイトの構造破壊は認められない。

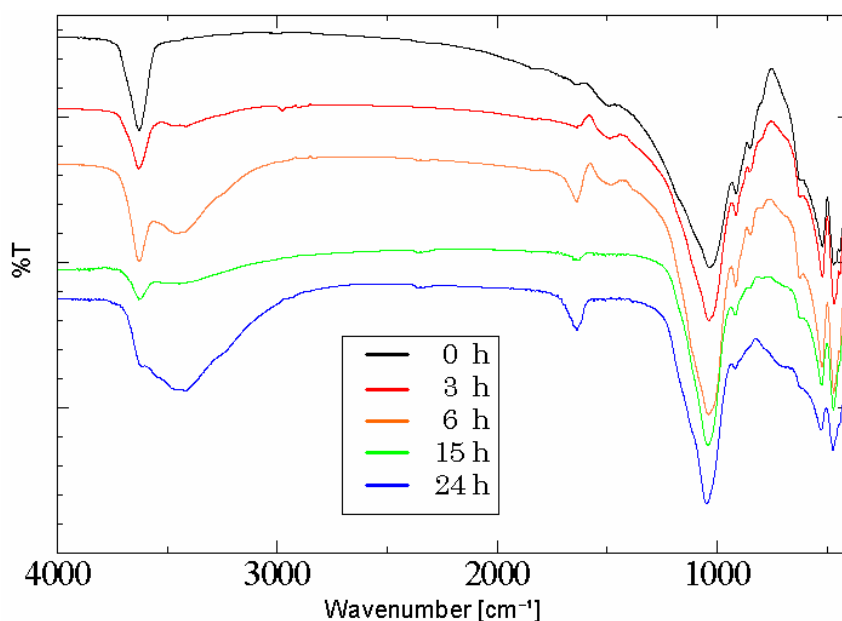


図 2.1.1-10 粉砕試料の赤外吸収スペクトル

## f) セシウム吸着による水中での試料の表面積の測定

セシウム吸着実験による各粉砕試料の永久電荷と変異電荷量を図 2.1.1-11 に示す。粉砕時間の増加に伴い、変異電荷の増加が見られた。変異電荷は粒子端面に依存する電荷であるため、粉砕により粒子端面が増加していると言える。一方、層電荷に起因する永久電荷は各粉砕試料間でほとんど変化せず一定の値であった。これは、粉砕による微細化はあるものの、層電荷に影響を与える構造の破壊などはなく、粉砕前の試料と同じようにイオン交換容量を有していることを示すものと考えられる。

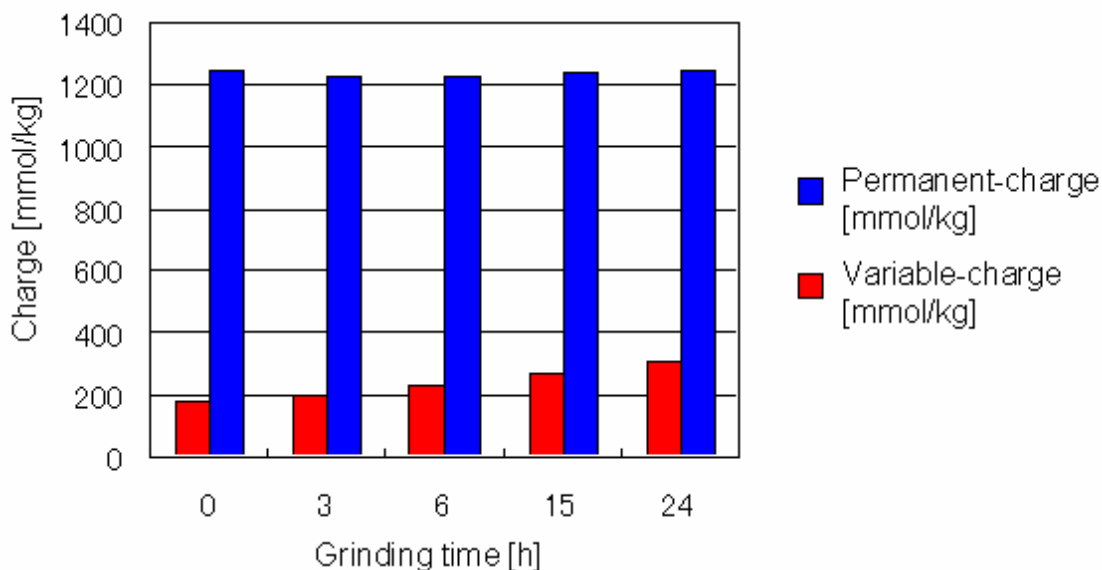


図 2.1.1-11 セシウム吸着法により求められた粉末試料の永久電荷と変異電荷量

g)原子間力顕微鏡 (AFM) 観察による比表面積の算出

AFM 観察の結果及び粉砕時間ごとに 100 粒子観察し、画像処理ソフト(JEOL 社製 WinSPM System Data Processing Software)を用いて粒子の底面比表面積、端面比表面積について統計処理を行った。解析に用いた観察画像の一例を図 2.1.1-12 に、解析結果を表 2.1.1-2 に示す。粒子はどれも単層に分散しており、比表面積を算出する際はモンモリロナイトの hk 方向の高さを 0.95nm、密度を 2.7g/cm<sup>3</sup> とし(Tournassat et al.,2003)[4]、100 粒子の中央値の値を用いた。粉砕により板状粒子は破碎され、微細な粒子となった。そのため粒子端面の比表面積は粉砕により増加した。底面の比表面積はほぼ一定の値であり、端面に対し底面が非常に大きいため、結果として総比表面積もほぼ一定の値として与えられる。

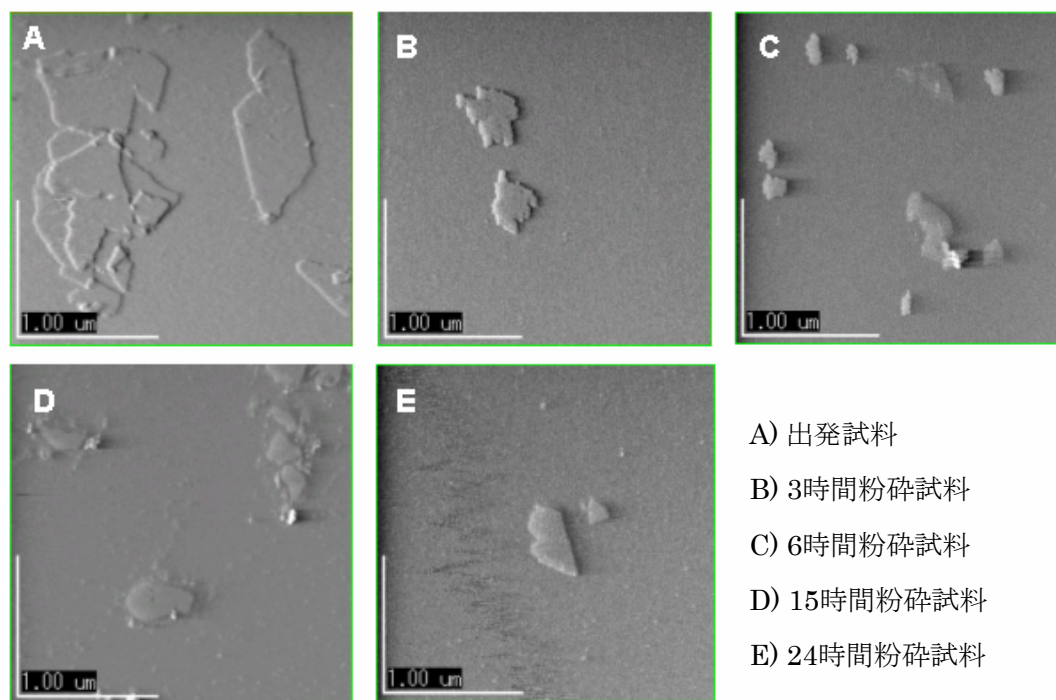


図 2.1.1-12 液中における粉碎試料の AFM 像

表 2.1.1-2 画像解析によって求められた粉碎試料の総表面積、端面積、底面積

Grinding time [h]	Total specific surface area [m <sup>2</sup> /g]	Edge specific surface area [m <sup>2</sup> /g]	Basal specific surface area [m <sup>2</sup> /g]
0	783.8	4.36	779.44
3	788.36	8.54	779.82
6	791.04	11.25	779.79
15	791.62	11.86	779.76
24	791.71	11.96	779.75

## ④溶解実験（フロースルー溶解実験）

フロースルー溶解実験により得られた溶液の Si 濃度は、分光光度計を用いてモリブデン法により測定した。結果を図 2.1.1-13 に示す。実験の初期において認められる急速な Si の溶出は、粉砕により構造上不安定になった反応面や非常に微細な粒子の急速な溶解によるものと考えられる。その後次第に溶出量は安定し、反応時間が 100 時間を超えるあたりからほぼ定常状態に達した。白抜きの部分を定常状態とみなし、溶解速度算出に用いる値とした。

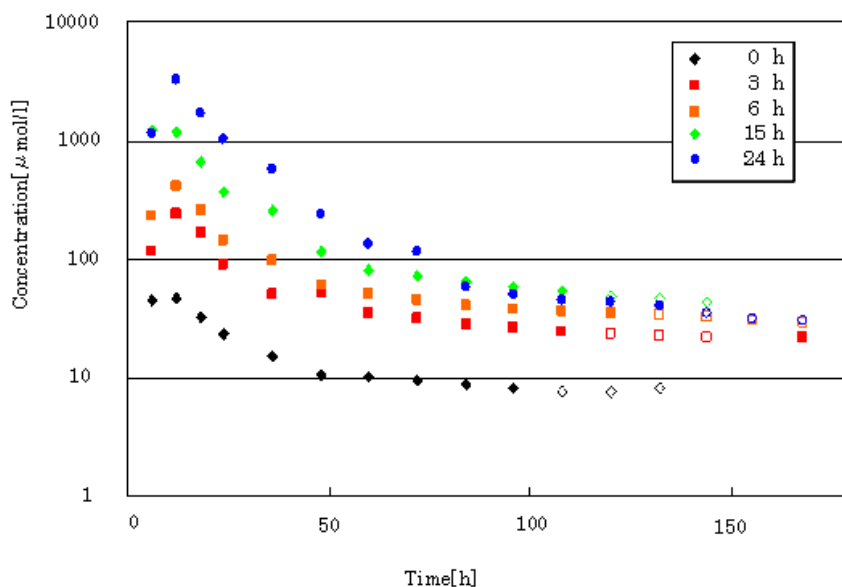


図 2.1.1-13 粉砕試料のフロースルー溶解実験における溶存 Si 濃度の経時変化

## (4) おわりに

## ①乾燥状態での物理的粉砕による試料の形状変化

メノウ乳鉢を用いた試料(クニピア P)の物理的粉砕による形状変化について、SEM、XRD、FT-IR 及びセシウム吸着実験の結果をもとに考察する。SEM 観察により、乾燥状態でモンモリロナイト試料は平均数百  $\mu\text{m}$  の大きさを持つ塊であった。これは多数の粒子が凝集し、数百  $\mu\text{m}$  の大きさを持つ集合体を形成しているものと考えられる。出発試料がいくつかのモンモリロナイト粒子の集合体であることは、溶液セルを用いた AFM 観察からも確認され、SEM 観察で確認された肉厚の鱗片は液中で分散し、ほとんどの粒子が c 軸方向で単分子層まで剥離していた。乾燥中での自動メノウ乳鉢での粉砕によって、出発試料の塊は粉砕時間の経過とともに微

細化し、結晶の平面方向の大きさの減少も確認できる(図 2.1.1-9)。

出発試料と粉碎時間の異なる試料の XRD パターンを比較すると、粉碎時間の増加につれて底面反射 001 面の反射強度の減少が見られる一方、hk 面の反射強度の増加が確認できた(図 2.1.1-6、図 2.1.1-7)。これは、粉碎により大きな板状粒子が結晶の平面方向で細かく割れて端面が増加し、結晶の配向性が減少したことや、積層数の減少により底面の反射が弱まったことが主な原因であると考えられる。

物理的粉碎によりモンモリロナイトの結晶構造の破壊(あるいは非晶質化)も予想されたが、吸着水の増加にともなう分子状 H<sub>2</sub>O の吸収ピーク強度の増加以外に、FT-IR スペクトルに変化が認められなかったことから(図 2.1.1-10)、モンモリロナイトの結晶構造は粉碎によって大きな変化が起こっていないものと考えられる。これは、セシウム吸着実験による変異電荷量及び構造電荷量の変化から考察される結果と調和的で、粉碎により粒子が細粒化するため、変異電荷を発現する結晶端面の面積が増加するが、微細化されても構造(永久)電荷に関わる基本的な層構造と電荷発現様式には変化が認められないことと一致する(図 2.1.1-11)。

溶液中での AFM 観察の結果でも粉碎での微細化による粒子端面の増加が確認され、粉碎により 1 μm 程度の広がりを持つ板状粒子がさらに細くなる様子が観察された。また、基底面の比表面積が各粉碎試料間でほとんど変化せず、粒子端面の比表面積のみが増加した事はセシウム吸着実験の結果ともよく一致している。

以上の観察や分析の結果から、モンモリロナイト粒子は乾燥状態では凝集した集合体であり、メノウ乳鉢を用いた物理的粉碎によりこの集合体が微細化する。それと同時に個々の層状粒子は結晶の平面に垂直な方向で割れ、粒子端面が増加するという事が明らかとなった。また、乾燥中での BET 比表面積は、24 時間粉碎後であっても 110m<sup>2</sup>/g 程度であるのに対し、液中セルを用いた AFM 観察から求められた比表面積は最大で 800 m<sup>2</sup>/g に達するのは、反応溶液中でモンモリロナイトが膨張により単分子層まで剥離してしまうためであり、乾燥状態での BET 比表面積と反応溶液中での比表面積との間に大きな差異があることも明らかとなった。

## ②溶解速度の算出と規格化に用いる比表面積値の検討

フロースルー溶解実験から得られた定常状態での Si の溶出量と、BET 比表面積や AFM 観察で得られた粒子の総比表面積、底面の比表面積、端面の比表面積を用いて、溶解速度を算出した。結果を表 2.1.1-3、表 2.1.1-4 及び図 2.1.1-14 に示す。

表 2.1.1-3 粉砕時間の異なる試料の溶解実験により求めた  
溶出 Si 濃度と異なる手法で求めた表面積

粉砕時間 [h]	Si溶出量 [ $\mu$ M]	BET比表面積 [ $m^2/g$ ]	総比表面積 [ $m^2/g$ ]	端面比表面積 [ $m^2/g$ ]	底面比表面積 [ $m^2/g$ ]
0	8.02	4.3	783.8	4.36	779.44
3	22.36	38.53	788.36	8.54	779.82
6	30.32	78.53	791.04	11.25	779.79
15	46.1	106.41	791.62	11.86	779.76
24	35.98	109.34	791.71	11.96	779.75

表 2.1.1-4 異なる手法で求められた表面積によって計算された粉砕試料の  
溶解速度

粉砕時間 [h]	BET比表面積 [ $m^2/g$ ]	総比表面積 [ $m^2/g$ ]	端面比表面積 [ $m^2/g$ ]	底面比表面積 [ $m^2/g$ ]
0	6.69E-12	3.67E-14	6.60E-12	3.69E-14
3	2.08E-12	1.02E-13	9.38E-12	1.03E-13
6	1.38E-12	1.37E-13	9.63E-12	1.39E-13
15	1.55E-12	2.08E-13	1.39E-11	2.12E-13
24	1.17E-12	1.62E-13	1.07E-11	1.64E-13

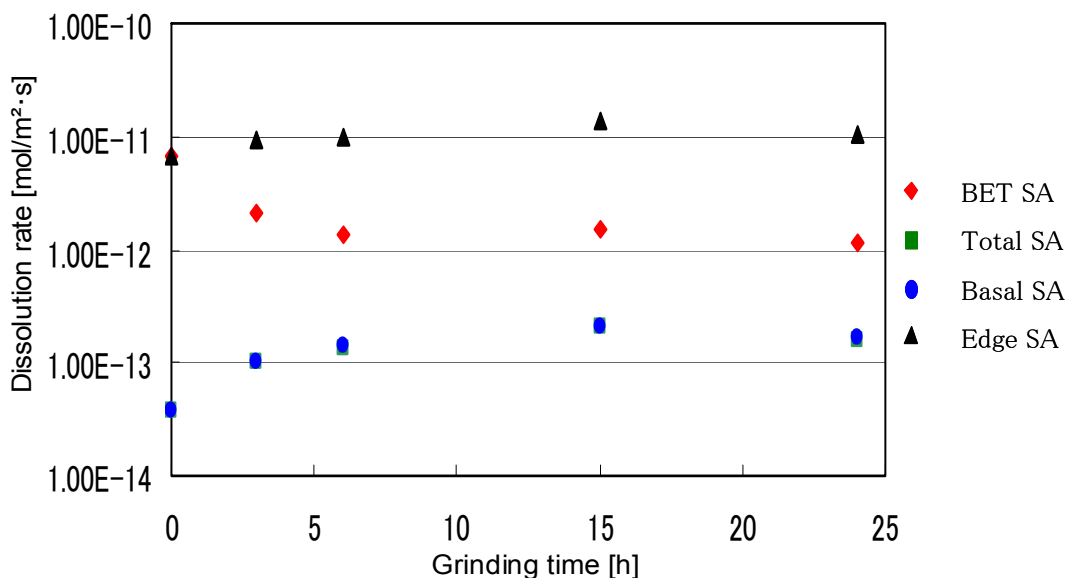


図 2.1.1-14 異なる手法で求められた表面積によって計算された粉砕試料の  
溶解速度



同一の物質の溶解速度は、pH、温度が与えられ、他の溶解速度に影響する因子も同一であれば、粉碎により試料を微細化し表面積を増加させても、その増加分だけ元素の溶出量も増加するため、溶解反応表面積を正しく評価すれば同一の溶解速度が計算されるはずである。しかし、表 2.1.1-3、表 2.1.1-4 に示された結果より、計算に用いる比表面積によって溶解速度は様々な値をとる。

BET 比表面積で規格化すると、24 時間の粉碎により BET 比表面積値は  $4.3\text{m}^2/\text{g}$  から  $109\text{m}^2/\text{g}$  まで約 25 倍にまで増加するが、Si 溶出量は  $8\mu\text{M}$  から  $36\mu\text{M}$  へ約 4.5 倍程度しか変化しないため、溶解速度は粉碎時間の増加により小さく見積もられる。この原因として、BET 比表面積の測定方法と乾燥状態と溶液中での粒子状態の違いが考えられる。先に示した通り、モンモリロナイト試料は乾燥中では粒子が凝集し、数百  $\mu\text{m}$  の大きさを持つ集合体として存在しているため、真空状態で測定する BET 比表面積は、粒子の集合体の表面積を測定している事が考えられる。溶液中では粒子は分散した状態である。そのため、BET 比表面積は溶解に寄与する反応表面積を正しく評価しているものではなく、粉碎等によって変化する粒子の凝集の程度に大きく影響されるものと考えられる。

溶液中で分散させた粒子の AFM 観察により得られた粒子の底面の比表面積は粉碎によってもほとんど変化しなかった。また、端面の比表面積に対して底面の比表面積は非常に大きいため、結果として総比表面積も粉碎によってあまり変化しない結果となった。そのため、溶解速度を底面の比表面積及び総比表面積で算出した場合、粉碎による定常状態での Si 溶出量の増加分だけ溶解速度は大きく見積もられる結果となる。この事から、粉碎による Si 溶出量の増加は粒子の底面積には関係なく、アルカリ溶液中において粒子底面は溶解反応に寄与しない面であると推察される。一方、粉碎により粒子端面の比表面積は増加し、この粒子端面の比表面積で規格化した溶解速度は他に比べ一定の溶解速度が得られた(図 2.1.1-14)。この事から、粉碎による定常状態での Si 溶出量の増加は、粒子端面の増加が影響しており、アルカリ溶液中においてスメクタイトの粒子端面が溶解に寄与する優位な反応表面であると推察できる。

このように、凝集や分散、膨張や膨潤など、BET 比表面積を測定する際の真空(乾燥)状態と溶液中で粒子の状態が異なるスメクタイトの溶解速度を算出する際は、BET 比表面積を溶解反応比表面積として用いる事は問題であり、本研究で用いたモンモリロナイト試料の場合、AFM 観察により求めた粒子端面の比表面積がアル

カリ環境下でのスメクタイトの溶解反応表面積をより正しく表したものであると言える。

(金沢大学自然計測応用研究センター 佐藤 努)

## 2. 1. 2 原子間力顕微鏡による高 pH 下でのスメクタイトの溶解その場観察

### (1) はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分における人工バリアの基本的役割は、放射性核種を周囲地下環境に露出しないことである[5]。高レベル放射性廃棄物は、ガラス固化体に形成され、炭素鋼などからなるオーバーパック、ベントナイトとケイ砂からなる緩衝材、コンクリート（セメント）支保工材、などの人工バリアで覆われ、岩盤という天然のバリアの力を借りて保守される。これらのバリア環境において、通常のコンクリート材が地下水と反応することにより、初期にはコンクリート中の NaOH、KOH の浸出により間隙水の pH は最大 13 に達し、その後  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶解平衡に支配され間隙水の pH は 12.5 程度で長期間保持されると想定される[5]。このような高 pH 環境においては、緩衝材材料であるベントナイトはその溶解が促進され、二次鉱物の形成が十分に予想される。ベントナイトの主成分鉱物であるスメクタイトは、膨潤性、止水性、吸着性を呈し、緩衝材中の間隙の自己シール、地下水の移動抑制、放射性核種の移行遅延、などの機能が期待される。従って、地層処分される高レベル放射性廃棄物の長期間の保守には、緩衝材、とくにベントナイト中のスメクタイトの長期的存在が不可欠となる。

スメクタイトの高 pH 下での溶解速度に関する研究は、意外に少ない。従って、様々な問題と不認識がある。例えば、Bauer and Berger は、二種のスメクタイトと KOH 溶液との溶解実験を行ったが、二種間のスメクタイトの溶解速度が異なることを報告している[6]。このことは、実際に緩衝材として使用するベントナイト中のスメクタイトの溶解速度データが必要であることを示唆している。鉱物の溶解速度定数を求めるにあたり、一般にそのデータは比表面積（多くの場合、BET 表面積）で規格化される。しかしながら、スメクタイトや雲母などの層状ケイ酸塩鉱物の場合においては、試料の状態やその処理法の違いにより同じ試料であっても比表面積が変動する場合があります（例えば Sposito,1984）[7]、また、酸性条件下においては劈開表面と端表面との間の溶解速度や反応機構に違いがあることも報告されている（例えば Karinowski and Schweda,1996;Kuwahara and Aoki,1999）[8,9]。もちろん、アルカリ条件下においては、それらを考察するためのデータが不足している状況である。従って、このような比表面積で規格化したスメクタイトの溶解速度定数が、スメクタイトの本質的な溶解速度を表しているかどうかは疑問である。

近年、酸性溶液下においてスメクタイト結晶粒子の溶解挙動を把握するために、原

子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope (AFM)）による溶解その場観察実験が行われるようになった。AFM を用いた溶解実験では、結晶粒子の溶解反応に寄与する反応表面の特定が十分に期待される。事実、室温、酸性条件下でのスメクタイトの溶解が端表面のみで起こっている事が、AFM による溶解その場観察実験で報告されている（Bosbach et al.,2000; Bickmore et al.,2001.） [2,10]。ただし、その際重大な問題となるのが、粘土粒子のような極微粒粒子の溶液中での固定である。AFM マウント材上にスメクタイト結晶粒子をそのまま風乾して固定した場合、溶液中では結晶粒子がすぐに剥離してしまう。従って、実際には、ポリエチレンイミン (PEI) や Tempfix® 接着剤を用いて結晶粒子を固定する方法を採っている（Bosbach et al.,2000; Bickmore et al.,2001） [2,10]。しかしながら、Tempfix®法では、場合によっては結晶粒子が接着剤中に埋没する可能性が指摘されており、また、これらの固定法が高アルカリ溶液下で用いることが可能であるかは不明である。

さらに、AFM の走査法にも問題が残る。現在までに報告されている粘土試料を対象とした AFM による溶解その場観察実験は、コンタクト・モード (CMAFM) によるものである。CMAFM は AFM 探針-試料表面間に生じる力（摩擦力や引力など）が比較的大きくなる場合があると指摘されており、そのような力が小さいと予想されるタッピング・モード (TMAFM) での溶解実験との比較が不可欠である。

本研究の目的は、AFM による高 pH 下でのスメクタイトの溶解その場観察により、高 pH 下でのスメクタイトの溶解の反応表面を特定することで溶解速度定数を決定し、その反応機構を解明することである。平成 15 年度は、第一に、液中でのスメクタイトの溶解その場観察実験の確立、第二に、NaOH 溶液とスメクタイト単層との溶解反応を CMAFM と TMAFM との比較を行いながら追跡することに焦点を置いて研究を進めた。

## (2) 実験方法

### ① 予備実験

AFM によるスメクタイトの溶解その場観察実験の前に、その実験法の確立のための予備実験を行った。予備実験に用いた試料はヘクトライト (Hector, California) である。白雲母結晶片を AFM マウント材とし、その白雲母劈開面上にヘクトライト結晶粒子を直接固定したものと、PEI をコーティングした白雲母劈開面上にヘクトライト結晶粒子を固定した 2 試料を用意した。

PEI 固定法は以下の通りである。500～2,000 倍に薄めた PEI 水溶液を作成し、その PEI 水溶液中に白雲母結晶片を約 30 秒間浸す。その後、白雲母結晶片を取り出し、純水で十分に洗浄したあと、ホットプレート上で乾燥させる。次に、純水 100 ml に対し粘土 1 mg の懸濁液を作成し、PEI でコーティングした白雲母結晶片をその懸濁液に約 1 分間浸す。最後に、その白雲母結晶片をホットプレート上で乾燥させ、粘土粒子を固定する。

AFM 観察は、Digital Instruments 社製の Multimode SPM ユニットの搭載した Nanoscope III で行った。作成した 2 試料は、大気中観察及び液中観察を行い、両者を比較した。大気中観察は、J-head ピエゾスキャナー（走査範囲： $x, y = 120 \mu\text{m}$ 、 $z = 5 \mu\text{m}$ ）と Si 製カンチレバー（バネ定数： $21 \sim 78 \text{ N/m}$ ）を用いて、TMAFM で行った。一方、液中観察は、CMAFM と TMAFM で行い両者を比較した。ピエゾスキャナーは J-head、カンチレバーは  $\text{Si}_3\text{N}_4$  製（バネ定数： $0.12 \text{ N/m}$ ）のものを使用した。スキャナーの校正は、Au でコートされたスタンダードグリッド（ $1 \mu\text{m}$ ）で行った。液中観察に使用した溶液は純水で、液中セル（図 2.1.2-1）に注入し、ペリスタポンプで約  $0.6 \sim 1.0 \text{ ml/h}$  の速度で純水を流し続けた。液中セルの容積が  $40 \sim 45 \mu\text{l}$  であるので、流速  $0.7 \text{ ml/h}$  の場合、約 4 分で液中セル中の溶液が入れ替わる計算となる。実験温度は、大気中観察、液中観察とも室温（ $25^\circ\text{C}$ ）である。

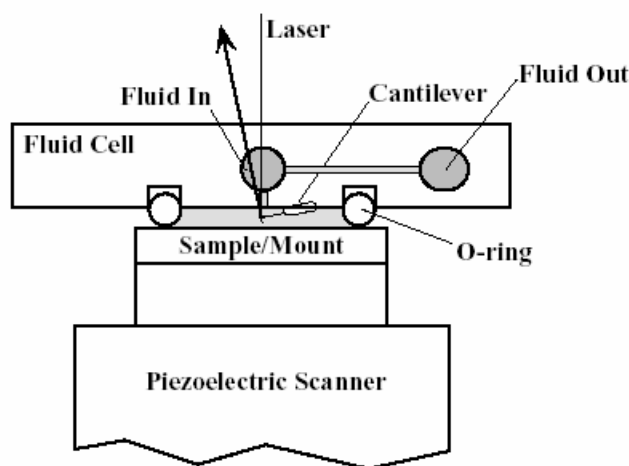


図 2.1.2-1 AFM 液中セルの溶液系を含めた概略図

AFM 像は、3 次元の凹凸情報を持つ height 像と height 像での  $z$  (高さ) 方向の変位成分 (差分) を記録した deflection 像 (CMAFM) あるいは amplitude 像

(TMAFM) を 512×512 ピクセルで同時に獲得した。その際の走査速度は 1～2 Hz である。

## ②スメクタイトの溶解その場観察実験

スメクタイト試料は、クニピア P® (クニミネ工業) でその化学組成は、 $\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.01}\text{Ca}_{0.06}(\text{Al}_{1.56}\text{Mg}_{0.33}\text{Fe}_{0.09}\text{Ti}_{0.01})(\text{Si}_{3.87}\text{Al}_{0.13})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  である[5]。溶解速度を求めるために試料の単位格子体積が必要であるが、クニピア P の格子定数が不明のため、今回は Lima-de-Faria (1994) の montmorillonite の格子定数 ( $a = 5.18 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.96 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.97 \text{ \AA}$ ) を参考値とした[11]。スメクタイト結晶粒子を上記に述べた PEI 固定法により白雲母劈開面上に固定し、AFM 試料とした。溶解実験に用いた溶液は、0.1M(pH = 12.6)、0.01M(pH = 11.8)、0.001M(pH = 11.2) NaOH 溶液である。

使用した AFM は上記と同じ機種である。液中観察は、CMAFM 及び TMAFM で行い両者を比較した。ピエゾスキャナー及びカンチレバーは、E-head ピエゾスキャナー(走査範囲:  $x, y = 10 \text{ \mu m}$ ,  $z = 2.5 \text{ \mu m}$ )、曲率半径 10 nm の探針を持つ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  製カンチレバー (バネ定数: 0.12 N/m) を使用した。スキャナーの校正は、Au でコートされたスタンダードグリッド (1  $\mu\text{m}$ ) で行った。

実験温度は室温 (25°C)、走査速度は 2 Hz である。溶解その場観察 (AFM 像の取り込み) は、液中セルに溶液を注入した後 15～20 分間待ち、AFM 像が安定してから開始した。溶液は、ペリスタポンプで約 0.7 ml/h の流速で流し続けた。1 シリーズの溶解実験は、AFM 像の取り込みが可能な限り継続した (現段階での最長時間は、CMAFM で約 6 時間 40 分、TMAFM で約 3 時間 30 分である)。

AFM 像は、上記と同じく height 像と deflection 像 (CMAFM) あるいは amplitude 像 (TMAFM) を 512×512 ピクセルで同時に獲得した。ただし、スメクタイト結晶粒子の溶解における体積変化などの像解析は、height 像で行った。像解析は、ソフトウェア Image SXM (Barret, 2002)[12]を用いて、ほぼ Bickmore et al.(1999)に従って行った[13]。まず、height 像は、flattening 処理 (走査線の各データポイントから各走査線の平均の高さを引く処理) を行い、その後、探針の形状 (パラボリック状) 効果を取り除くために Tip Locus Effect 処理 (曲率半径=10 nm) を行った後、3×3median filter 処理により像ノイズを取り除いた上で、結晶粒子の表面積やペリメータ (周辺の長さ) の計測を行った。

総表面積等の計算は、Bosbach et al.(2000)に従った[2]。本研究におけるスメクタイト結晶粒子の総表面積は、溶液に曝された部分、つまり、劈開表面の片面の面積と端表面積との和で、端表面積は結晶粒子のペリメーターとスメクタイトの格子定数  $c$  ( $c=9.97 \text{ \AA}$ ) との積で計算したものである。また、結晶粒子の体積は、劈開表面積とスメクタイトの格子定数  $c$  との積で近似的に求めた。

### (3) 結果と考察

#### ① 予備実験

図 2.1.2-2 は、白雲母劈開面上に直接固定したヘクトライト結晶粒子(a)と PEI で固定したヘクトライト粒子(b)の、大気中での TMAFM height 像である。ヘクトライトの単層の高さは、両者とも 1.2~1.3 nm であり、PEI 使用による高さ方向の差異は誤差の範囲内であった。このヘクトライト単層の高さ約 1.2 nm は、Bosbach et al.(2000)の結果 ( $1.22 \pm 0.13 \text{ nm}$ ) とほぼ同じであった[2]。PEI コーティングによる像の劣化も認められなかった。

次に、純水中観察であるが、最長で約 10 時間の液中観察 (CMAFM) を行ったが、PEI で固定されたヘクトライト粒子が剥離することはなかった。ただし、溶液流速が速くなると ( $>1.0 \text{ ml/h}$ )、AFM 像が安定せず鮮明な像を取り込むことができなくなるとともに、走査中の探針が試料から離れやすくなる傾向になる。鮮明な AFM 像の取り込みと長時間の観察のためには、溶液を液中セルへ流入する流速をできるだけ遅くすることが条件の一つとなる。

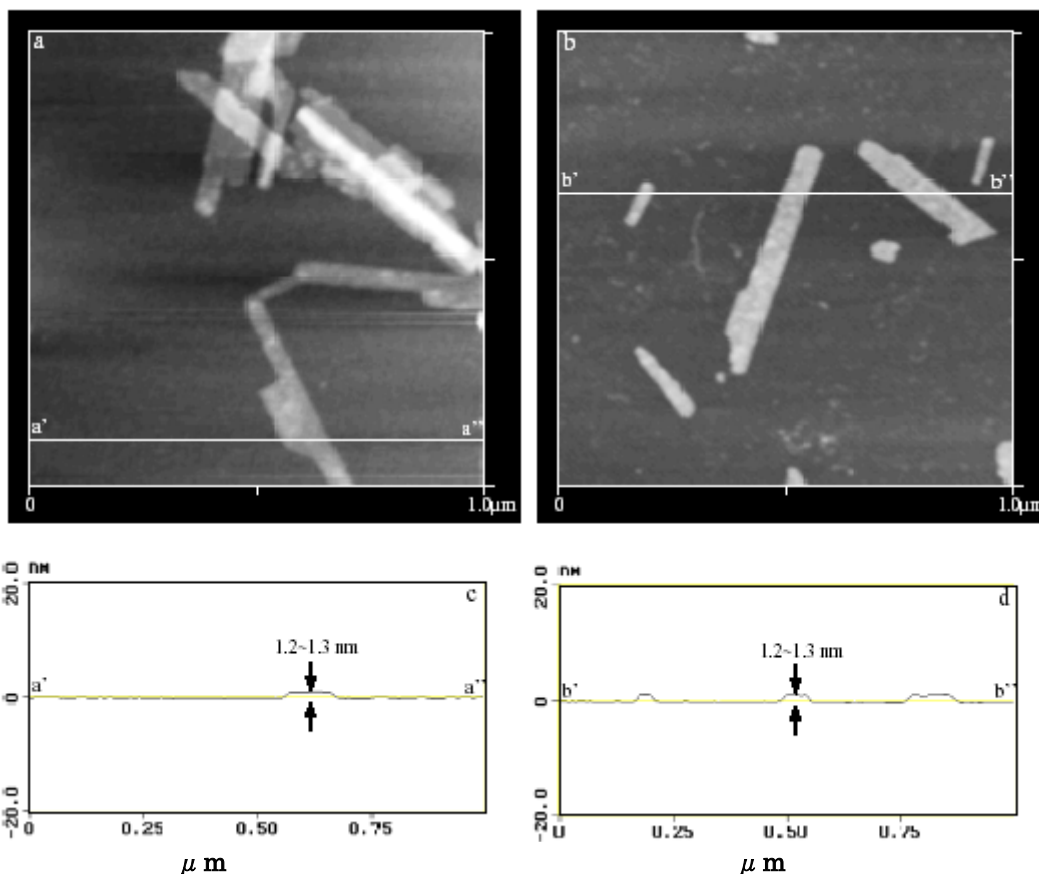


図 2.1.2-2 大気中での雲母劈開面上のヘクトライト結晶粒子の TMAFM height 像  
 (a)直接固定、(b)PEI 固定、(c)図(a)中の線 a'-a'間の断面図、  
 (d)図(b)中の線 b'-b'間の断面図

図 2.1.2-3 は、PEI で固定したヘクトライト結晶粒子の、純水中での CMAFM height 像(a)と TMAFM height 像(b)である。両者の像から判断できると思うが、CMAFM での像獲得は比較的容易に行え、その像も比較的鮮明であるのに対し、TMAFM では像を出すこと（探針を適切な状態で走査させること）が極めて難しく、仮に像が取り込めたとしても鮮明な像はあまり期待できない。さらに、長時間の観察も、CMAFM の方が適当であった。この傾向は、これまでの AFM による溶解その場観察の研究例（Bosbach, et al., 2000; Bickmore, et al., 2001）[2,10]と同じであり、彼らは TMAFM による溶解その場観察を断念している。

CMAFM あるいは TMAFM に関わらず液中観察では、PEI で固定されたヘクトライトの単層の高さは大気中観察に比べやや高く計測された (1.8~2.0nm)。一方、固定されたヘクトライト粒子の最下位より上の単層の高さは大気中観察で測定さ



れた単層の高さ 1.2~1.3 nm とほぼ同じであった (図 2.1.2-3(a)、(c))。この結果は Bosbach et al.(2000)[2]と同じであり、彼らは、この約 2 nm の高さは、「ヘクトライト 1.24 nm + PEI コーティング厚さ~9 nm」に相当すると解釈している。しかしながら、溶液に曝された白雲母劈開面上の PEI が残っているようにも観察され、溶液中での PEI 表面とスメクタイト表面の摩擦力あるいは引力の差によって生じたアーティファクトの可能性も否定できない。

PEI 固定法の際の希釈率も液中観察に影響を及ぼしているようである。Bickmore et al. (1999)[10]では、PEI コーティングの際、その希釈率を 500 倍~2,000 倍に設定しているが、今回の純水中観察ではより希釈率の高い溶液 (1,000 倍~2,000 倍) でコーティングした方が走査に適しているようであった。

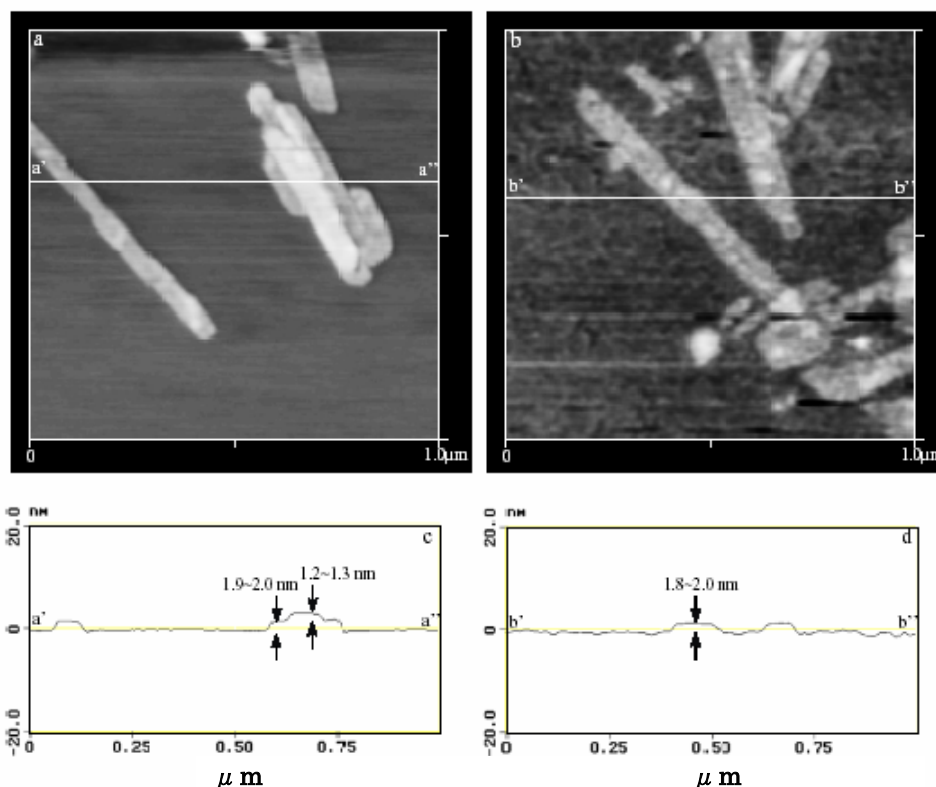


図 2.1.2-3 純水中における PEI 固定したヘクトライト結晶粒子  
 (a)CMAFM height 像、(b)TMAFM height 像、  
 (c)図(a)中の線 a'-a''間の断面図、(d)図(b)中の線 b'-b''間の断面図

## ②スメクタイトの溶解その場観察実験

表 2.1.2-1、表 2.1.2-2 に、これまでに行ったスメクタイト結晶粒子の溶解実験の全結果を示す。0.01M NaOH 溶液においては、CMAFM で 8 粒子と TMAFM で 4 粒子、0.001M NaOH 溶液については、CMAFM で 5 粒子と TMAFM で 4 粒子の結果が出ている。最長の実験時間は、CMAFM で約 6 時間 40 分（平均 3 時間 10 分）、TMAFM で約 3 時間 30 分（平均 2 時間 20 分）であり、CMAFM の方が長時間の観察に適していた。しかしながら、現状では走査中の AFM 像を 1 日以上安定に保つことは CMAFM でもあまり期待できない。なお、0.1M NaOH 溶液における溶解実験も試みたが、液中セルに溶液を注入させると同時に（おそらく PEI が溶解して）固定していたスメクタイト結晶粒子が白雲母劈開面上から剥離してしまった。そのため、今回は 0.1M NaOH 溶液における溶解実験を断念した。

図 2.1.2-4 は、0.01M NaOH 溶液中での溶解実験における代表的なスメクタイト結晶粒子の体積変化を示した図である。本実験において、スメクタイト結晶粒子の溶解は、基本的に一定速度で進行しているようである。粒子 No. CM001-2 を除けば、CMAFM と TMAFM とに関わらず、総表面積の大きい結晶粒子程その体積の減少率（図中の定数で、規格化していない溶解速度定数である）が大きくなっている。このことは、0.001M NaOH 溶液中における溶解実験でも同様である（表 2.1.2-2）。

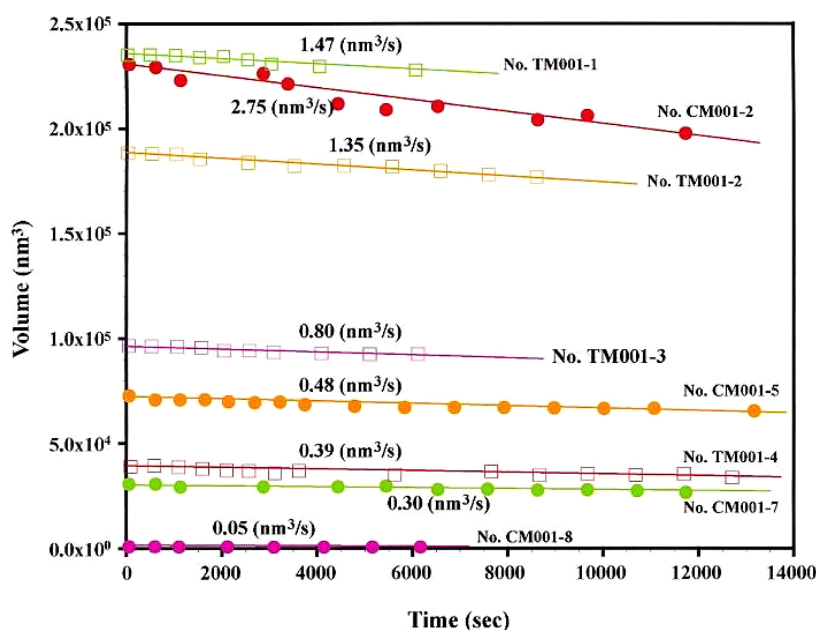


図 2.1.2-4 0.01M NaOH 溶液中での溶解実験における代表的なスメクタイト結晶粒子の体積変化

表 2.1.2-1 0.01M NaOH 溶液中におけるスメクタイト溶解実験結果

particle No.	scanning method	duration (min)	initial TSA* (nm <sup>2</sup> )	initial ESA** (nm <sup>2</sup> )	ESA/TSA	Calculated SSA*** (m <sup>2</sup> /g)	Rate constant (nm <sup>3</sup> /s)	TSA normalized rate constant (mol/m <sup>2</sup> /s)	ESA Normalized rate constant (mol/m <sup>2</sup> /s)
CM001-1	CMAFM	375	303334	2434	0.008	369	1.20	1.46×10 <sup>-11</sup>	1.81×10 <sup>-9</sup>
CM001-2	CMAFM	195	241969	2587	0.011	370	2.75	4.18×10 <sup>-11</sup>	3.91×10 <sup>-9</sup>
CM001-3	CMAFM	401	192295	2095	0.011	370	0.50	0.96×10 <sup>-11</sup>	0.89×10 <sup>-9</sup>
CM001-4	CMAFM	101	129881	1840	0.014	372	0.96	2.70×10 <sup>-11</sup>	1.91×10 <sup>-9</sup>
CM001-5	CMAFM	218	77351	1451	0.019	373	0.48	2.30×10 <sup>-11</sup>	1.22×10 <sup>-9</sup>
CM001-6	CMAFM	101	33122	834	0.025	376	0.28	3.10×10 <sup>-11</sup>	1.23×10 <sup>-9</sup>
CM001-7	CMAFM	195	33118	818	0.025	376	0.31	3.43×10 <sup>-11</sup>	1.39×10 <sup>-9</sup>
CM001-8	CMAFM	101	1462	137	0.094	404	0.05	1.15×10 <sup>-10</sup>	1.23×10 <sup>-9</sup>
TM001-1	TMAFM	101	246739	2672	0.011	371	1.47	2.09×10 <sup>-11</sup>	1.81×10 <sup>-9</sup>
TM001-2	TMAFM	143	195552	2599	0.013	371	1.35	2.40×10 <sup>-11</sup>	1.88×10 <sup>-9</sup>
TM001-3	TMAFM	101	98662	1502	0.015	372	0.80	2.96×10 <sup>-11</sup>	1.95×10 <sup>-9</sup>
TM001-4	TMAFM	210	38893	1346	0.035	379	0.39	3.71×10 <sup>-11</sup>	1.07×10 <sup>-9</sup>

\* TSA: Total Surface Area

\*\*ESA: Edge Surface Area

\*\*\*SSA: Specific Surface Area

表 2.1.2-2 0.001M NaOH 溶液中におけるスメクタイト溶解実験結果

particle No.	scanning method	duration (min)	initial TSA* (nm <sup>2</sup> )	initial ESA** (nm <sup>2</sup> )	ESA/TSA	Calculated SSA*** (m <sup>2</sup> /g)	Rate constant (nm <sup>3</sup> /s)	TSA normalized rate constant (mol/m <sup>2</sup> /s)	ESA Normalized rate constant (mol/m <sup>2</sup> /s)
CM001-1	CMAFM	375	303334	2434	0.008	369	1.20	1.46×10 <sup>-11</sup>	1.81×10 <sup>-9</sup>
CM001-2	CMAFM	195	241969	2587	0.011	370	2.75	4.18×10 <sup>-11</sup>	3.91×10 <sup>-9</sup>
CM001-3	CMAFM	401	192295	2095	0.011	370	0.50	0.96×10 <sup>-11</sup>	0.89×10 <sup>-9</sup>
CM001-4	CMAFM	101	129881	1840	0.014	372	0.96	2.70×10 <sup>-11</sup>	1.91×10 <sup>-9</sup>
CM001-5	CMAFM	218	77351	1451	0.019	373	0.48	2.30×10 <sup>-11</sup>	1.22×10 <sup>-9</sup>
CM001-6	CMAFM	101	33122	834	0.025	376	0.28	3.10×10 <sup>-11</sup>	1.23×10 <sup>-9</sup>
CM001-7	CMAFM	195	33118	818	0.025	376	0.31	3.43×10 <sup>-11</sup>	1.39×10 <sup>-9</sup>
CM001-8	CMAFM	101	1462	137	0.094	404	0.05	1.15×10 <sup>-10</sup>	1.23×10 <sup>-9</sup>
TM001-1	TMAFM	101	246739	2672	0.011	371	1.47	2.09×10 <sup>-11</sup>	1.81×10 <sup>-9</sup>
TM001-2	TMAFM	143	195552	2599	0.013	371	1.35	2.40×10 <sup>-11</sup>	1.88×10 <sup>-9</sup>
TM001-3	TMAFM	101	98662	1502	0.015	372	0.80	2.96×10 <sup>-11</sup>	1.95×10 <sup>-9</sup>
TM001-4	TMAFM	210	38893	1346	0.035	379	0.39	3.71×10 <sup>-11</sup>	1.07×10 <sup>-9</sup>

粒子 No. CM001-2 の速度定数が異常に大きい値を取る (図 2.1.2-5) のは、おそらくその溶解に対する探針の影響が大きかったためと考えられる。図 2.1.2-6 は、粒子 No. CM001-2 のスメクタイト結晶粒子の溶解における形態変化を示した CMAFM height 像である。この CMAFM の走査方向は水平方向である。実験開始 55 分後の像では、走査方向に別のような溶解の跡が認められ (矢印 a)、また、走査方向に平行な結晶面 (端面) を形成するように結晶が溶解した (削り取られた) ような部分も観察される (矢印 b)。この矢印 b の部分はその後も変化し、その端面はフラットではなくおよそ乱雑になっている。実験開始 1 時間 32 分後には、走査方向に小さな段が積み重なるような階段状の形態も観察される (矢印 c)。一方で、フラットでなかった端面が、溶解が進行するにつれ、一つのフラットな端面に成長している部分も観察された (実験開始前と開始 2 時間 57 分後の AFM 像中の波線の部分に注目)。このような溶解を示す場合、たとえ一部でフラットな端面を形成することがあっても、大部分の端面は探針の影響によって乱雑になり、結晶粒子の溶解に伴って体積や総表面積は減少するが、端表面積は増加に転じるものと予想される。

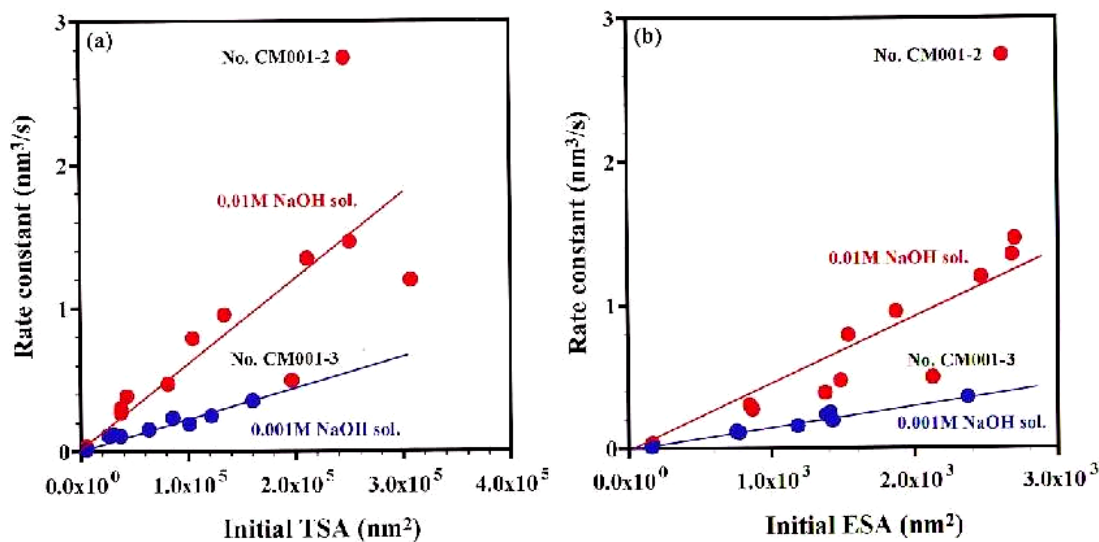


図 2.1.2-5 スメクタイト結晶粒子の初期表面積と溶解速度との関係

(a)初期 TSA に対する溶解速度、(b)初期 ESA に対する溶解速度

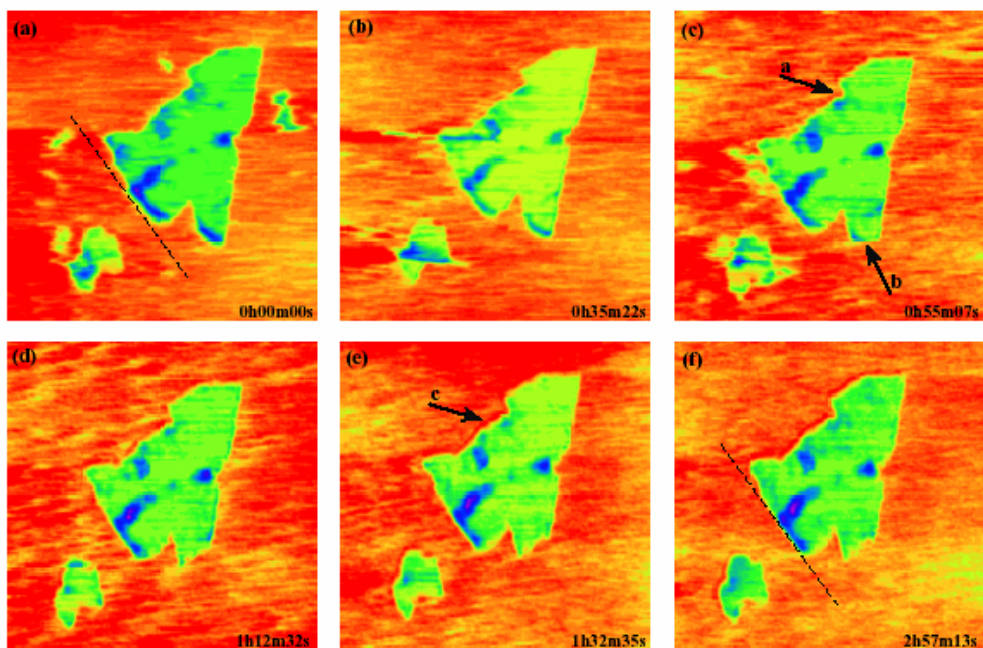


図 2.1.2-6 粒子 No.CM001-2 のスメクタイト結晶粒子の溶解における形態変化  
(CMAFM height 像、走査面積： $2.2 \times 2.2 \mu\text{m}^2$ )

(a) 0 秒後、(b)35 分 22 秒後、(c)55 分 7 秒後、(d)1 時間 12 分 32 秒後、  
(e)1 時間 32 分 35 秒後、(f)2 時間 57 分 13 秒後

一方、その他の粒子については、図 2.1.2-6 に代表されるように探針の影響によって形成されたような溶解の形態変化は観察されず、スメクタイト結晶粒子が整然と溶解しその体積を減少させていったと考えられる (図 2.1.2-7)。図 2.1.2-7 は TMAFM height 像 (粒子 No.TM001-4) であるが、粒子 No.CM001-2 を除く他の CMAFM の溶解実験でも同様の傾向にある。このような場合、スメクタイト結晶粒子の溶解が進行すれば、総表面積及び端表面積も徐々に減少すると予想される。

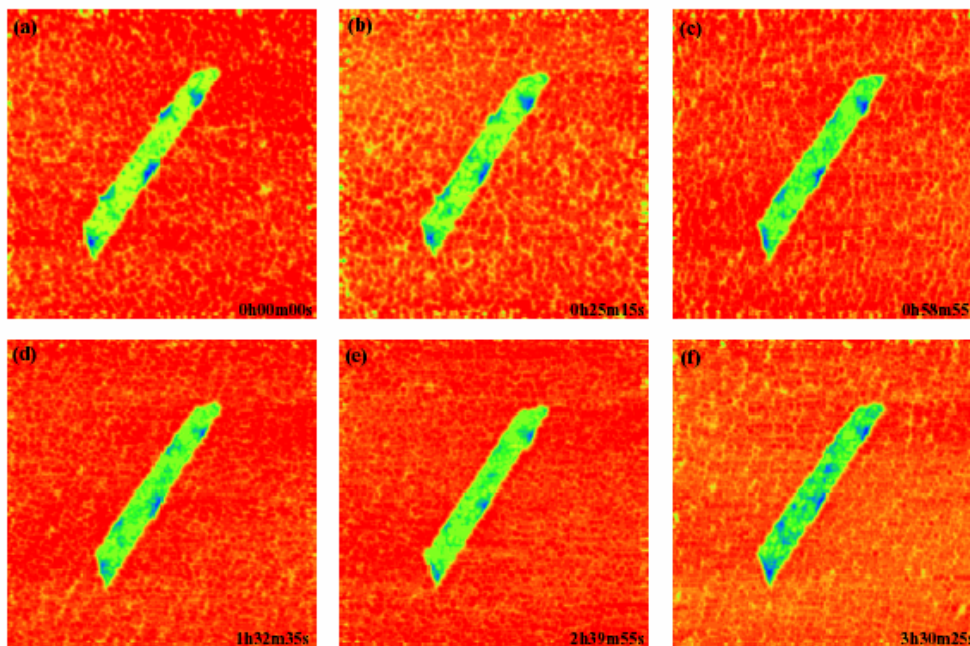


図 2.1.2-7 粒子 No.TM001-4 のスメクタイト結晶粒子の溶解における形態変化  
(TMAFM height 像、走査面積 :  $800 \times 800 \text{nm}^2$ )  
(a) 0 秒後、(b)25 分 15 秒後、(c)58 分 55 秒後、(d)1 時間 32 分 35 秒後、  
(e)2 時間 39 分 55 秒後、(f)3 時間 30 分 25 秒後

図 2.1.2-8 は、粒子 No.CM001-2 (図 2.1.2-6) 及び粒子 No.TM001-4 (図 2.1.2-7) の溶解における総表面積と端表面積の変化を示したものである。予想通り、粒子 No.CM001-2 は、溶解の進行に伴い総表面積が減少しているものの端表面積は増加している。一方、粒子 No.TM001-4 は、溶解の進行に伴い総表面積、端表面積共に減少している。粒子 No.CM001-2 の溶解実験では、AFM 探針と試料表面との間に生じる力が大きく、その影響で結晶粒子の溶解が促進されたものと思われる。

他の結晶粒子と異なる溶解速度を示す結晶粒子がもう 1 例ある。粒子 No.CM001-3 は、逆に、その溶解速度が見かけ上遅くなっている。これは、結晶粒子の初期総表面積及び初期端表面積とその溶解速度定数との関係から認められたことであるが (図 2.1.2-5)、このことについては、今のところ明確な理由は解らない。



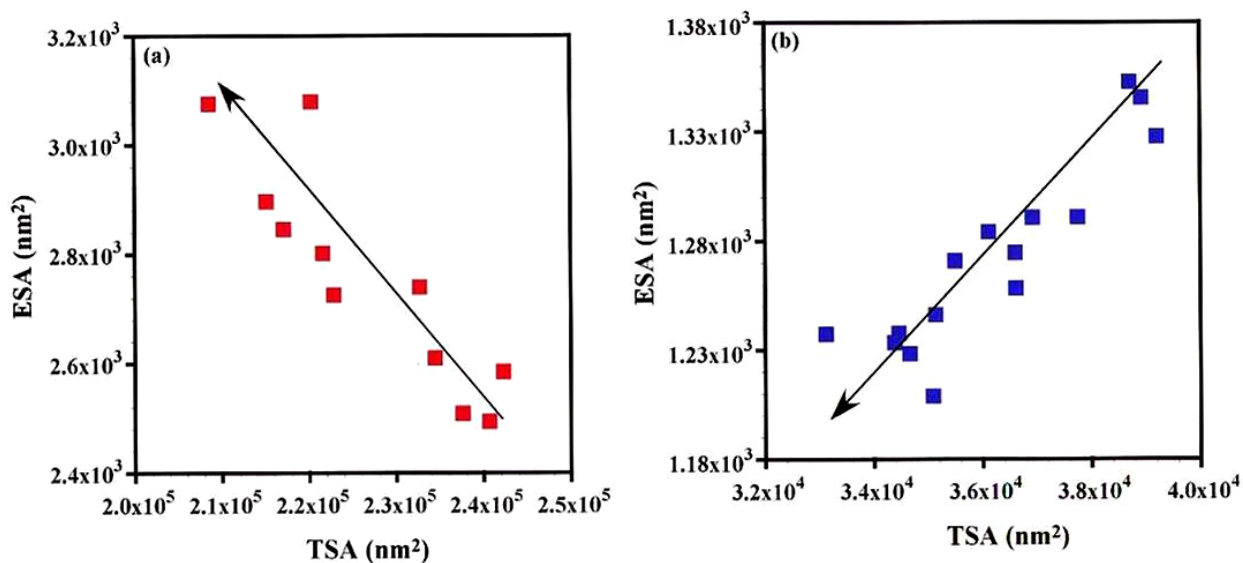


図 2.1.2-8 (a)粒子 No.CM001-2 (図 2.1.2-6) 及び(b)粒子 No.TM001-4 (図 2.1.2-7) の溶解における総表面積と端表面積の変化

図 2.1.2-9 は、総表面積及び端表面積で規格化した溶解速度定数とスメクタイト結晶粒子の初期総表面積との関係を示した図である。上で述べた異常な溶解速度を示す 2 粒子 (粒子 No.CM001-2、No.CM001-3) を除いて考えると、結晶粒子の初期総表面積、言い換えれば、結晶粒子の大きさが小さい程、総表面積で規格化した溶解速度定数は大きい値を取る。つまり、総表面積で規格化した溶解速度定数は、スメクタイト結晶粒子の大きさに依存して変動することになる。対して、端表面積で規格化した溶解速度定数は、スメクタイト結晶粒子の初期表面積に依存せず、また、CMAFM と TMAFM とに関わらず、ある一定の値を示した。その時の平均溶解速度定数は、

$$0.01\text{M NaOH}(\text{pH} = 11.8)\text{溶液の場合} : 1.55(\pm 0.35) \times 10^{-9} (\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

$$0.001\text{M NaOH}(\text{pH} = 11.2)\text{溶液の場合} : 5.97(\pm 0.57) \times 10^{-10} (\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

となる。

以上の結果から判断すると、室温 (25℃) でのスメクタイト結晶粒子の溶解は、劈開表面では起こっておらず端表面のみで起こっていて、その溶解前線面 (端表面) は等速に後退していると考えられる。スメクタイト結晶粒子の総表面積の大

部分を占める劈開表面が反応表面でないために、総表面積で規格化した溶解速度定数は、スメクタイトの本質的な溶解速度定数とはなり得ない。スメクタイトに限らず物質の溶解速度を比表面積等で規格化する場合は、その溶解のメカニズムを理解し反応表面を正確に把握しておくことが不可欠であろう。

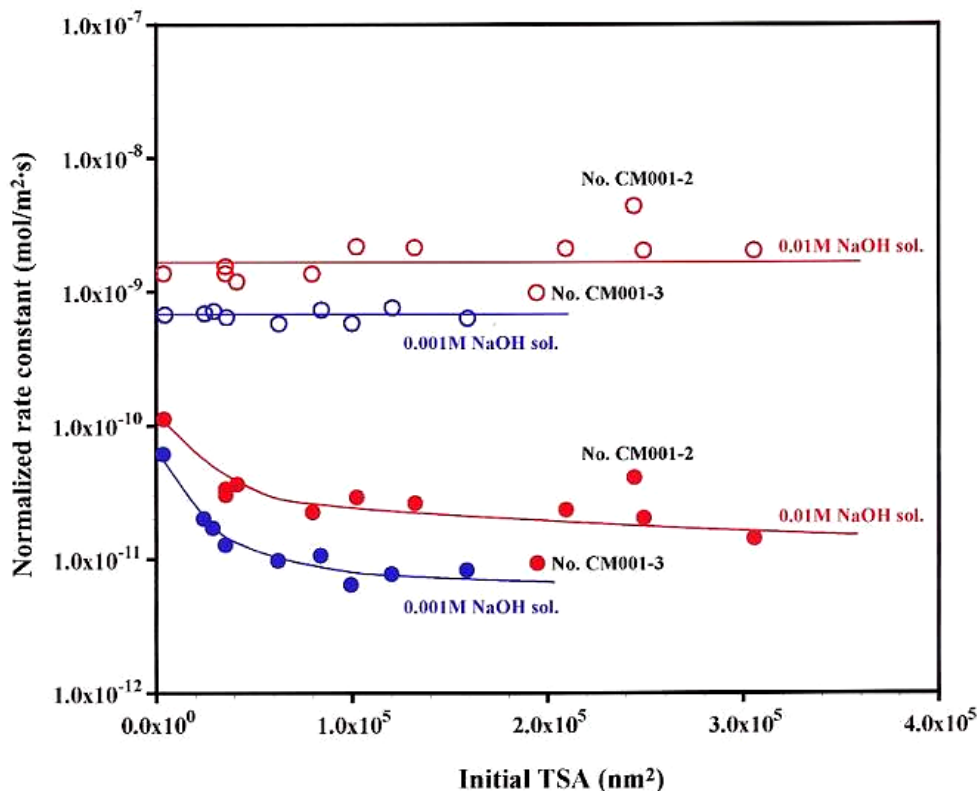


図 2.1.2-9 総表面積及び端表面積で規格化した溶解速度定数と  
スメクタイト結晶粒子の初期総表面積との関係

図 2.1.2-10 は、総表面積で規格化した溶解速度定数と結晶粒子の端表面積／総表面積比との関係を示した図である。粒子 No.CM001-2 を除いて考えると、総表面積で規格化した溶解速度定数と結晶粒子の端表面積／総表面積比との関係は直線近似で表される：

0.01M NaOH(pH = 11.8)溶液の場合：

$$\text{総表面積で規格化された溶解速度定数} = 1.28 \times 10^{-9} \times (\text{端表面積} / \text{総表面積})$$



0.001M NaOH(pH = 11.2)溶液の場合：

総表面積で規格化された溶解速度定数=  $6.01 \times 10^{-10} \times$  (端表面積/総表面積)

スメクタイト結晶粒子をディスク状の形態に近似すると、直径  $0.1 \mu\text{m}$  の結晶粒子の端表面積/総表面積比は約 0.04、直径  $1 \mu\text{m}$  の結晶粒子の端表面積/総表面積比は約 0.004 となる。つまり、端表面積/総表面積比はスメクタイト結晶粒子の大きさを簡単に表す値になる。

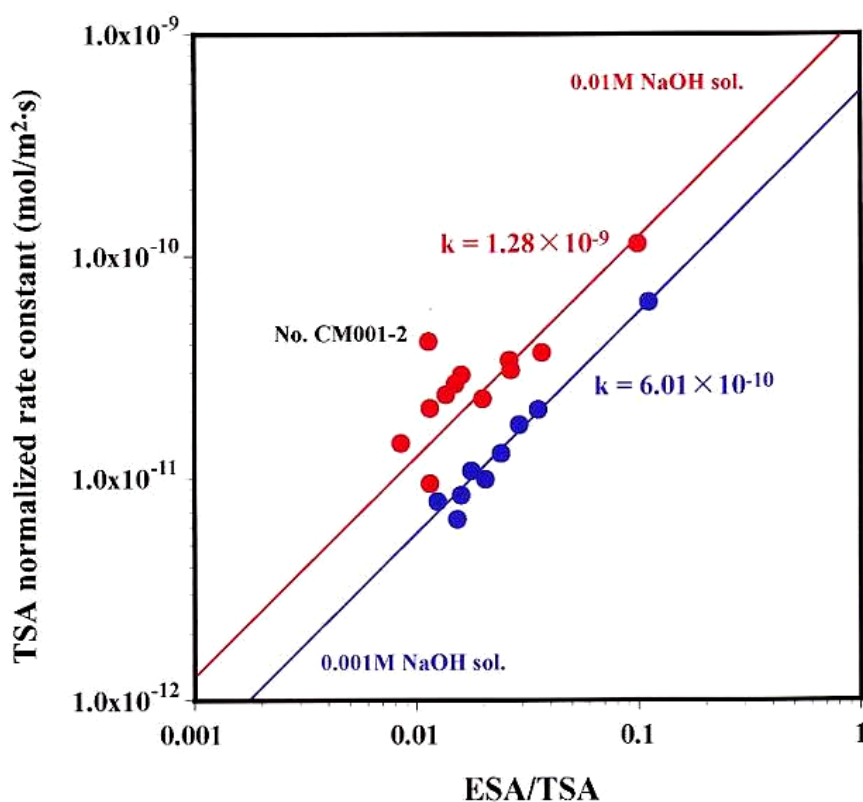


図 2.1.2-10 総表面積で規格化した溶解速度定数と結晶粒子の端表面積/総表面積比との関係

図 2.1.2-11 は、上の関係式を用いて、スメクタイト結晶粒子の大きさに依存して変動する総表面積で規格化した溶解速度定数を表したものである。図 2.1.2-11 には、総表面積で規格化した溶解速度定数の実測値と計算値の他に、端表面積で規格化した溶解速度定数の平均値 (図 2.1.2-9) と他の研究で報告されているアルカリ条件下での (BET 表面積で規格化された) スメクタイト溶解速度定数を示し

ている。これらの溶解速度定数は、規格化に用いた表面積が異なるので直接比較することはできない。

実験方法で述べたスメクタイトの格子定数と化学組成から、その単位格子体積は約  $0.463 \text{ nm}^3$ 、 $1 \text{ mol}$  の質量は約  $770.7 \text{ g}$  となる。従って、スメクタイトの密度は、約  $2.77 \text{ g/cm}^3$  となる。この値を用いると本研究に用いたスメクタイトの比表面積は  $360 \sim 370 \text{ m}^2/\text{g}$  と概算することができる（ただし、この値はスメクタイトが単層の状態で存在し、劈開表面の片面のみを対象にしたものである。従って、BET 表面積とは明らかに異なる）。溶解実験を行った各スメクタイト結晶粒子の AFM 像から計測した総表面積、体積を用いて求めた比表面積を表 2.1.2-1、表 2.1.2-2 に示しているが、それらは上の概算値に近い値を示している。

Bauer and Berger (1998)[6]が用いているスメクタイトの粒径は  $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$  で、比表面積 (BET 表面積) は  $32 \sim 64 \text{ m}^2/\text{g}$  である (図 2.1.2-11)。もし、比表面積を  $360 \text{ m}^2/\text{g}$  とした場合、彼らのスメクタイトの溶解速度定数はおよそ一桁小さくなるであろう。もちろん、彼らの実験の方法や条件、試料の状態などは本実験と異なり、直接的な比較はできないかもしれないが、それらを考慮しても、彼らが用いたスメクタイトよりも本実験のスメクタイト (クニピア P) の溶解速度は、速いものと考えられる。

しかしながら、上でも述べたように、反応表面でない劈開表面を含めた総表面積で規格化した溶解速度定数は、スメクタイトの溶解速度を正しく表すものではない。室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) 下においては唯一の反応表面である端表面積で規格化した溶解速度定数が、このスメクタイトの溶解速度を本質的に表しているものであろう。また、本実験の条件を考慮すると、今回求められた溶解速度定数は、溶解平衡から離れた条件下でのスメクタイト (クニピア P) 単層の溶解速度を示す固有値であり最大値であると考えられ、従って、そのような観点を踏まえた上でのスメクタイト溶解速度の一つの参考値になると考える。

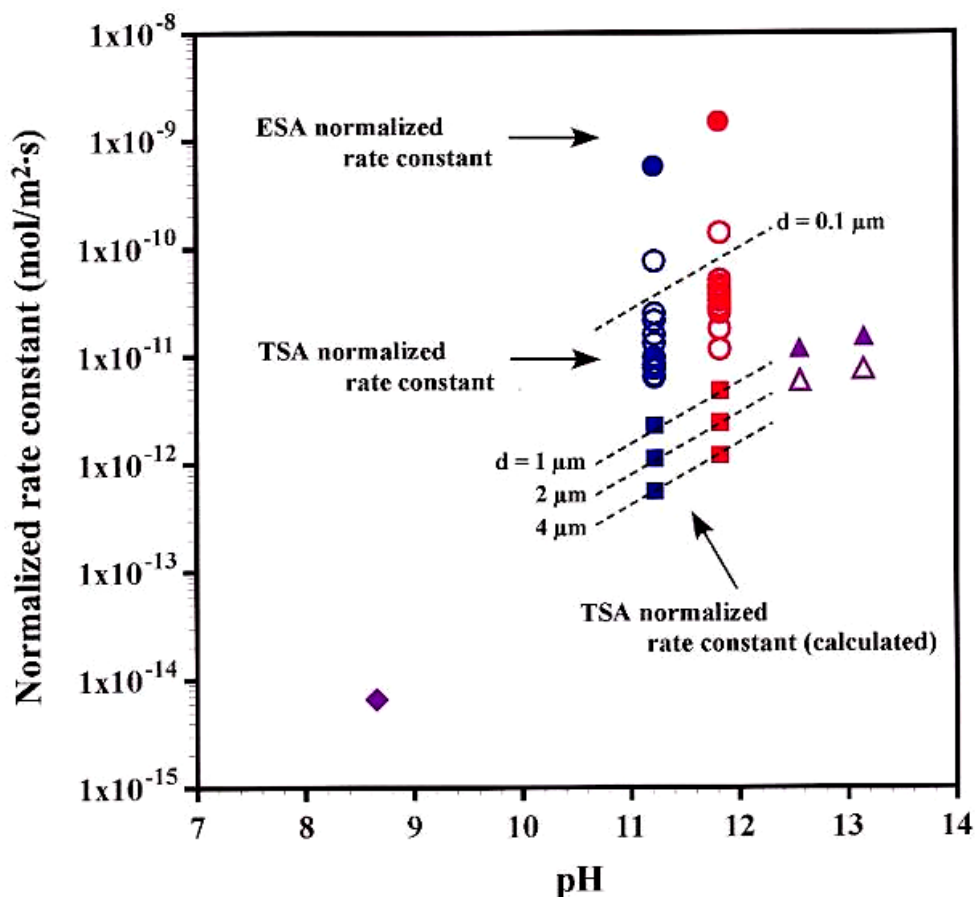


図 2.1.2-11 本研究における総表面積及び端表面積で規格化したスメクタイトの溶解速度定数（実測値、計算値）と他の研究例（20℃、pH8.61における文献値（BET = 57m<sup>2</sup>/g で規格化）；Huertas et al.,2001 [14]）、35℃、pH12.56、13.18における文献値（BET = 32, 64m<sup>2</sup>/g）；Bauer and Berger,1998 [6]）との比較

#### (4) まとめ

本研究の結果ならびに考察した事項を以下の通りまとめる。

- ①大気中観察では、スメクタイトを風乾固定した場合と PEI で固定した場合とにおいて、その AFM 像に差はなく、PEI を使用したことによる像の劣化は認められない。
- ② 大気中観察におけるスメクタイト単層の高さは約 1.2 nm であるが、液中観察では約 2.0 nm となる。これは、スメクタイト単層（1.2 nm）+ PEI コーティング厚さ（～9 nm）に対応していると考えられる。

- ③ 液中観察では、TMAFM より CMAFM の方が走査法として簡単かつ適当であるが、その際には慎重な操作が必要である（特に、探針-試料間に働く力の調整に関して）。
- ④ 液中観察では、PEI の希釈率の高い溶液（1,000 倍～2,000 倍）で固定した場合が AFM 走査に適しているが、一方で、pH = 12.7 を越える高 pH 下においては PEI が溶けてしまい、粘土粒子の固定が不可能となる。
- ⑤ 液中セルに流す溶液の流速が速くなると (>1.0 ml/h)、AFM 像にノイズが入るとともに、AFM 像の安定性が悪くなる。
- ⑥ 室温（25°C）におけるスメクタイト（クニピア P）の溶解は、端表面でのみ起こっており、その溶解前線面は一定速度で後退している。従って、端表面積で規格化した溶解速度定数が、このスメクタイトの本質的な溶解速度を表していると考えられる。その溶解速度定数は、以下の通りである。
- pH=11.8:  $1.55(\pm 0.35) \times 10^{-9}(\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s})$
- pH=11.2:  $5.97(\pm 0.57) \times 10^{-10}(\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s})$
- ⑦ 総表面積で規格化した溶解速度定数は、スメクタイト結晶粒子の大きさに依存して変動する。その変動値は、本実験のデータを用い、スメクタイト結晶粒子の形態をディスク状に近似することにより計算することができる。しかしながら、スメクタイト結晶粒子の総表面積の大部分を占める劈開表面が反応表面でない以上、総表面積で規格化した溶解速度定数は、スメクタイトの本質的な溶解速度定数とはなり得ない。
- ⑧ 本研究に用いたスメクタイト（クニピア P）は、Bauer and Berger,(1998)[6]が用いたスメクタイト（Ibeco smectite, Ceca smectite）よりも溶解速度が速い（少なくとも一桁）と予想される。
- ⑨ 本実験の条件を考慮すると、今回求められた溶解速度定数は、このスメクタイト（クニピア P）単層の溶解速度を示す固有値かつ最大値であり、一つの参考値になると考えられる。

## (5) おわりに

今年度試験研究により、以下の結論を得た。

- ① 0.1M NaOH 溶液（pH = 12.6）では、PEI で固定したスメクタイト結晶粒子が剥離してしまい、溶解その場観察ができなかった。従って、より高 pH 下の溶

解実験を試みるためには、他の固定法（例えば、Tempfix®接着剤法）を検討する必要がある。

- ② 今回の実験では、直径 1  $\mu\text{m}$  を越えるスメクタイト結晶粒子の溶解データが不足している。クニピア P の詳細な粒径分布は解らないが、少なくとも今回の AFM 観察では 1  $\mu\text{m}$  を越える粒子も確認できたので、それらに関するデータを加えた上でもう一度考察することも必要であろう。
- ③ 今回の実験では、スメクタイトの単層に対する溶解を試みたが、実際には複数の層が積層した場合の溶解速度への影響も想定しなければならない。従って、厚さ（積層枚数）の異なるスメクタイト結晶粒子の溶解実験を試みる必要がある。ただし、試料調整が難しいと予想されるので、白雲母結晶などによる代替実験の検討も必要であろう。
- ④ ケイ酸塩鉱物に関しては、溶液中のイオン種によってその溶解速度に差がみられることが報告されている（例えば、Dove and Elston, 1992.） [15]。地下水がコンクリート材と反応することにより、初期には NaOH、KOH が浸出するが、その後  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  との溶解平衡に支配されると予想されている。従って（溶液種のスメクタイトの溶解速度への影響は小さいかもしれないが）、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液による溶解データを得るとともに、NaOH 溶液に関する溶解データと比較することも必要であろう。
- ⑤ スメクタイト溶解速度と温度との関係は重要な課題の一つである。可能であれば、より高温での溶解実験を行いたい。
- ⑥ より詳細な解析と考察、例えば、スメクタイト溶解の結晶学的選択性、スメクタイトの溶解機構や律則段階などを解明することも今後の重要な課題の一つである。

（九州大学大学院比較社会文化研究院 桑原 義博）

## 2. 1. 3 スメクタイトの溶解に及ぼす腐植物質及び微生物の影響

### (1) はじめに

放射性廃棄物地層処分システムにおける緩衝材としてのベントナイトの長期的安定性を定量的に評価することは、処分事業の安全性の信頼向上の上できわめて重要な課題である。緩衝材には、止水性、自己シール性、核種収着遅延性、熱伝導性、化学的緩衝性、オーバーパック支持性、応力緩衝性など、安全性を確保するための多様な機能が期待されている[16]。このような機能を数万年レベルの長期にわたり維持するには、ベントナイトの主要構成鉱物であるスメクタイトの特性が処分場環境中で劣化せず安定に保持されることが前提条件となる。しかしながら、スメクタイトの長期安定性を評価するために不可欠な溶解や変質等に関する多くの基礎データが不足しているため [5]、十分な検討は行われていない。特に溶解の問題については、コンクリートと地下水との反応で生じる高pH溶液に対する溶解速度や地下環境に生息する微生物によるスメクタイトの安定性への影響など、処分場環境で発生することが想定される重要な問題が未解決の課題として残されている。このうち、本報告では、微生物によるスメクタイトの溶解に及ぼす影響について検討した結果を報告する。

近年、地表下数10m～1,500mに及ぶ地下深部環境において膨大な量の微生物が生息することが明らかにされつつある (Pedersen, 1993, 1997) [17,18]。地下深部環境での微生物量は、花崗岩からの湧水中で $10^5 \sim 10^6$  cells/ml (Doig et al., 1994; Pedersen, 1996; Haveman et al., 1999) [19-21]、コア掘削された堆積岩中では $10^4 \sim 10^{10}$  cells/cm<sup>-3</sup> (Chapelle et al., 1987; Parkes et al., 1994; Wellsbury et al., 2000) [22-24]に達することが報告されている。このような地下深部生命圏は*Pseudomonas fluorescens* (24%)を主体として、その他の*Pseudomonas*グループ(34%)、*Sphingomonas paucimobilis* (5%)、*Flavobacterium indologenes* (1%)、*Corynebacterium aquaticum* (1%)等の微生物種から構成されていることが知られている (Stroes-Gascoyne and West, 1996) [25]。

一方、表層環境に分布する風化堆積物中の微生物量は $10^5 \sim 10^9$  cells/gであることから (Barns and Nierzwicki-Bauer, 1997)[26]、地下深部においても表層環境に近いレベルの微生物量が存在するものと思われる。鉱物-微生物相互作用の研究分野では、主に表層環境でのケイ酸塩鉱物の風化に及ぼす微生物の影響に関する研究が急速に発展しつつある。風化作用を受けた鉱物表面の直接観察から、長石、石英、玄武岩ガラス表面等での微生物溶解による著しいエッチピットの形成が確認され、表層風化環

境での微生物による鉱物の溶解促進が広く進行していることが定性的に示された (Hiebert and Bennett, 1992; Bernnett et al., 1996; Banfield et al., 1999; Furnes and Staudigel, 1999)[27-30]。このような微生物による溶解促進作用は、室内実験による定量的な検証が行われ、長石、角閃石では数倍～10倍以上、アモルファスシリカでは10倍程度の溶解促進効果が報告されている (Vandevivere et al., 1994; Ullman et al., 1996; Barker, 1998; Liermann et al., 2000; Kawano and Tomita, 2004 [31-35])。同様に、カオリナイトと $10^8$  cells/ml のB0665菌株(*Burkholderia solanacerun*類似のβ-プロトバクテリア)との反応では10倍(Vandevivere et al., 1994)[31]、ギブサイトと*Bacillus subtilis* との反応では30倍の溶解促進効果が確認されている(Lee and Fein, 2000)[36]。しかしながら、スメクタイトの微生物溶解についてはこれまでほとんど研究が行われていないうえ、微生物によるケイ酸塩鉱物の溶解メカニズムについても、微生物の種類や活性の程度、種々の有機分子との錯体形成、微生物による環境pHの変動、微生物表面でのイオン吸着等、多くの因子が複雑に関与するため (Ullman and Welch, 2002a) [37]、各因子の定量的な評価や全体としての反応機構の構築には至っていない。放射性廃棄物処分においては、地下深部環境での微生物の存在や建設工事に伴う種々の微生物及び微生物の栄養源となる様々な無機及び有機物質の地表からの流入のため、処分場施設内での微生物の増殖の可能性が指摘されている (Stroes-Gascoyne and West, 1997; Stroes-Gascoyne and Sargent, 1998; Stroes-Gascoyne et al., 2002)[38-40]。そのため、スメクタイトの溶解に及ぼす微生物の影響及び溶解機構のメカニズムを明らかにすることは、緩衝材の長期安定性を評価する上できわめて重要な研究課題である。

そこで、本研究では微生物を含む反応系でのスメクタイトの溶解実験を行い、溶解反応に及ぼす微生物の影響を溶解速度と飽和度を用いて評価した。反応系は、微生物を含まない非微生物系に加え、栄養源を添加しない貧栄養微生物系、栄養源を添加した富栄養微生物系の3種類を設定し、これらの系での溶解反応を検討した。さらに、溶解反応に関与する微生物活性を核酸(ATP、ADP、AMP)量の比を用いて定量化し、微生物活性と溶解反応との関連を明らかにした。また、微生物から溶液中に放出された有機分子とAlイオンとの錯体形成シミュレーションを行い、溶解反応に及ぼす有機分子の影響について検討した。

## (2) 試料及び実験方法

### ①試料調整

溶解実験にはスメクタイト試料としてクニピアP (クニミネ工業(株)製)、微生物試料として*Pseudomonas fluorescens* 菌株(JCM 2779)を使用した。スメクタイトは、まず試料中に含まれる有機物を過酸化水素で分解後、0.1M KClを用いてK飽和処理を行った。次に、上澄み液がpH7.0になるまで蒸留水洗浄を繰り返した後、凍結乾燥して実験用として保管した。なお、実験用試料のX線回折分析の結果、他の鉱物の混入はないことが確認された。また、BET法による比表面積の測定では、 $3.84\text{m}^2/\text{g}$ の値が得られた。微生物試料は、YG液体培地による30°C、10日間の振とう培養の後、1.0mM HNO<sub>3</sub>による吸着イオンの洗浄除去、引き続き上澄み液のpHが安定するまで蒸留水洗浄を繰り返して凍結乾燥した。乾燥試料は実験用として-15°Cで冷凍保管した。

### ②溶解実験

溶解実験は、ポリエチレン反応容器を用いたバッチ系で行った。反応系の基本条件は、10mM KCl 溶液100ml、スメクタイト0.2g、温度25°C、反応期間35日とし、(a)非微生物系、(b)貧栄養微生物系、(c)富栄養微生物系の3種類の反応系を設定した(表2.1.3-1)。非微生物系では、基本条件に0.02~1.0 mMのHClまたはNaOHを含む11種類の反応溶液を準備し、微生物の添加は行っていない。貧栄養微生物系では、基本条件に微生物を添加し、その濃度を0、10<sup>5</sup>、10<sup>6</sup>、10<sup>7</sup>、10<sup>8</sup>、10<sup>9</sup> cells/mlに調整した6種類の反応溶液を準備した。栄養源となる有機物は添加していない。富栄養微生物系では、同じく0、10<sup>5</sup>、10<sup>6</sup>、10<sup>7</sup>、10<sup>8</sup>、10<sup>9</sup> cells/mlの微生物に加え、栄養源としてグルコース0.1gを添加した6種類の反応溶液を準備した。微生物を含む反応では、微生物代謝により容器内にCO<sub>2</sub>ガスが発生する。そのため、反応容器は通気性を保たせた状態で、25°Cの恒温器中に静置した。

所定期間の反応後、ガラス電極pHメータを用いて溶液のpHを測定した。次に、反応溶液を均一に攪拌して溶液1.0 mlをマイクロチューブに分取し、液相と固相に遠心分離した。液相は孔径0.2µmのメンブランフィルターでろ過後、Si、Al、NH<sub>4</sub>、有機酸、核酸(ATP、ADP、AMP)の分析に使用し、固相は微生物中の核酸分析に使用した。固相には溶液1.0mlに相当する微生物とスメクタイトが含まれている。



表2.1.3-1 溶解実験の溶液組成と微生物量及び溶液pHの値

System	Solution	Bacteria (cells/ml)	Glucose (g)	Initial pH	Average pH (10 to 20days)
A0	10mM KCl + 1.0mM HCl	-	-	3.19	3.43
A1	10mM KCl + 0.5mM HCl	-	-	3.51	4.12
A2	10mM KCl + 0.1mM HCl	-	-	4.69	6.45
A3	10mM KCl + 0.05mM HCl	-	-	5.10	6.71
A4	10mM KCl + 0.02mM HCl	-	-	5.82	6.84
A5	10mM KCl	-	-	6.31	6.93
A6	10mM KCl + 0.02mM NaOH	-	-	6.51	7.00
A7	10mM KCl + 0.05mM NaOH	-	-	7.68	7.05
A8	10mM KCl + 0.1mM NaOH	-	-	8.65	7.12
A9	10mM KCl + 0.5mM NaOH	-	-	10.02	7.49
A10	10mM KCl + 1.0mM NaOH	-	-	10.51	7.80
B0	10mM KCl	0	-	6.31	6.93
B1	10mM KCl	10 <sup>5</sup>	-	6.40	6.96
B2	10mM KCl	10 <sup>6</sup>	-	6.43	6.98
B3	10mM KCl	10 <sup>7</sup>	-	6.39	6.99
B4	10mM KCl	10 <sup>8</sup>	-	6.21	7.08
B5	10mM KCl	10 <sup>9</sup>	-	5.41	6.73
C0	10mM KCl	0	0.1	6.51	6.24
C1	10mM KCl	10 <sup>5</sup>	0.1	6.51	5.60
C2	10mM KCl	10 <sup>6</sup>	0.1	6.36	5.36
C3	10mM KCl	10 <sup>7</sup>	0.1	6.48	4.92
C4	10mM KCl	10 <sup>8</sup>	0.1	6.14	3.67
C5	10mM KCl	10 <sup>9</sup>	0.1	5.31	3.81

A0 to A10: abiotic system, B0 to B5: biotic system with no nutrients, C0 to C5: biotic system with nutrients.

### ③分析方法

溶液中のSi、Al、NH<sub>4</sub>濃度の測定は、各々モリブデンブルー法、8-ヒドロキシキノリンによる蛍光ラベル化法、インドフェノール法により行った。有機酸及び核酸濃度の測定にはShimadzu LC-10高速液体クロマトグラフ (HPLC) を使用した。有機酸は0.75mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を移動相とし、オープン温度40℃でイオン排除カラム(Shim-pack SCR-102H)による分離を行い、ピストリス溶液でのpH緩衝後、電気伝導度検出器で濃度測定を行った。核酸(ATP、ADP、AMP)濃度はクロロアセトアルデヒドによる蛍光ラベル化の後、0.1M K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>及び0.1M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>混合液を移動相とし、オープン温度30℃でODSカラム(TSK-Gel ODS-120T)による分離を行い、蛍光検出器で測定した。

固相は蒸留水で数回洗浄後、0.1M NaOH、0.01M EDTA、10%ジメチルスルホキシド(DMSO)混合液を加えて、90°Cの恒温槽で2時間の加熱分解処理を行った。この処理で固相中の微生物は分解し、微生物細胞内の核酸は溶液中に遊離する。微生物分解後、遠心分離及び孔径0.2µmのメンブランフィルターで溶液を分離し、上述の方法で蛍光ラベル化及びHPLCによるATP、ADP、AMPの濃度測定を行った。

#### ④微生物による影響の評価

スメクタイトの溶解に及ぼす微生物の影響は、溶解速度と飽和度を用いて評価した。スメクタイトの溶解速度は、反応期間10～20日までの10日間のSi濃度の変化を比表面積で規格化して算出した。また、溶液の飽和度は地球化学コード PHREEQC及び熱力学データベース Minteq.dat (Parkhurst and Appelo,1999) [41]を用い、アモルファスシリカ(log  $K = -2.71$ )、ギブサイト(log  $K = 8.77$ )、K-スメクタイト(log  $K = 4.88$ )に対する各飽和度を計算した。なお、K-スメクタイトの平衡定数はHelgeson (1969)[42]のK-smectite ( $K_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$ )のギブス自由エネルギー値( $\Delta G^\circ = 1,279.6$  kcal/mol)を基に計算した値を使用した。

微生物活性はAEC(adenylate energy charge)値を用いて評価した。AEC値は次の核酸濃度比で定義される(Chapman et al., 1971)[43]。

$$AEC = (ATP + 0.5ADP) / (ATP + ADP + AMP) \quad (2.1.3-1)$$

通常AECの値は、細胞分裂が活発な成長状態ではAEC > 0.8、細胞分裂が停止した休眠状態ではAEC = 0.5～0.7、細胞が分解する死滅状態ではAEC < 0.4程度とされている(Chapman et al., 1971)[43]。

#### ⑤ 錯体形成シミュレーション

溶液中でのAl-有機分子錯体の濃度を把握するため、ChemEQL(Müller,2000) [44]による1気圧25°C条件下での錯体形成シミュレーションを行った。計算を行う有機分子は、微生物系の溶解実験で検出された有機酸(グルコン酸、乳酸、コハク酸、酢酸)と核酸(ATP、ADP、AMP)を対象とした。計算に用いたAl及び各有機分子の濃度は、溶解速度を算出した期間と同じ10～20日の平均濃度を使用した。なお、計算の基礎となる各化学種及びAl錯体の平衡定数データは次の文献値を使用した。Alイオン種の平衡定数はMüller (2000)[44]、グルコン酸、乳酸、酢酸の

各イオン種及びAl錯体平衡定数はUllman and Welch (2002)[37,45]、同様にコハク酸についてはVenturini-Soriano and Berthon (1998)[46]のデータを使用した。また、ATP、ADP、AMPの各イオン種及びAl錯体平衡定数はNelson (1996)[47]のデータを使用した。

### (3) 結果と考察

#### ①非微生物系

非微生物系での溶解実験では、溶液中に添加されたHCl及びNaOH溶液により、初期pHはpH3.19～10.51の値を示す。これらの溶液pHは反応の初期段階で急速に中和され、反応期間10日以降はpH3.43～7.80の領域でほぼ一定の値を示した(表2.1.3-1)。

溶液pH安定後のSi濃度の変化は、pH7.0付近を境界として酸性領域及びアルカリ性領域でpH値に依存して増加する傾向を示した。このSi濃度の変化から反応期間10～20日の変化量を求め、BET比表面積で規格化して得られた溶解速度を図2.1.3-1に示す。

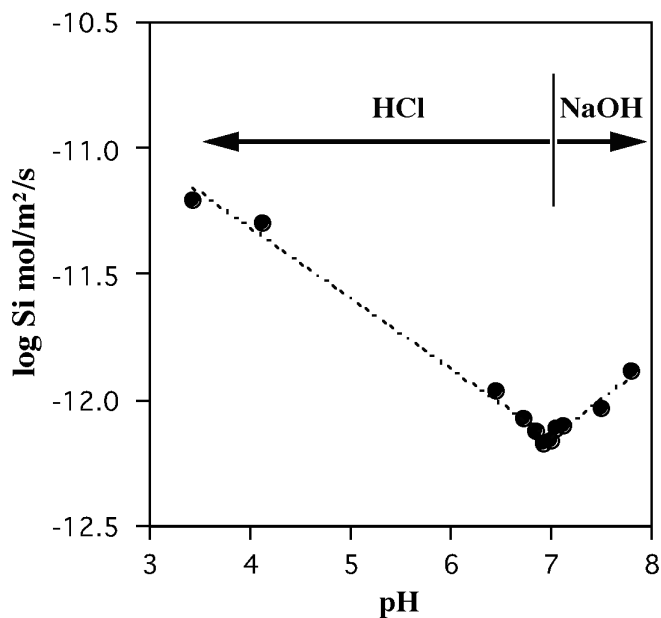


図2.1.3-1 非微生物系での溶液pHに対するスメクタイトの溶解速度

この溶解速度から速度式を導くと、 $\text{pH} < 7$ 領域では、

$$= 10^{-10.20}(\text{aH}^+)^{0.28} \quad (2.1.3-2)$$

一方、 $\text{pH} > 7$ 領域では、

$$= 10^{-14.33}(\text{aH}^+)^{-0.31} \quad (2.1.3-3)$$

が得られる。ここで、 $R$ は溶解速度( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ )、 $\text{aH}^+$ は溶液中の水素イオン活動度を表している。これらの結果は、これまで報告されているスメクタイトの溶解速度に対して10倍以上の大きな値を示している(Huertas et al., 2001)[14]。通常、鉱物の溶解速度は溶液中に放出された特定のイオン量を比表面積で規格化して算出されるため、比表面積の値は最終的な溶解速度値にオーダーレベルの影響を与えることが指摘されている(Blum and Stillings, 1995)[48]。今回規格化に使用した比表面積値 $3.84\text{m}^2/\text{g}$ は通常のスメクタイトの1/10以下の小さな値であるため、この影響により結果的に大きな溶解速度が得られている可能性もある。このような影響を取り除き、さらに反応機構を反映した規格化の方法として、表面錯体モデルに基づいた反応サイト数による規格化のアプローチも試みられている(Huertas et al., 2001)[14]。

## ②貧栄養微生物系

貧栄養微生物系での溶液 $\text{pH}$ の変化は、反応系の微生物量の増加に伴ってわずかに上昇する傾向を示す(図2.1.3-2a)。微生物量の最も多いB5( $10^9$  cells/ml)では、初期 $\text{pH}5.4$ から $\text{pH}8$ までの緩やかな上昇が認められた。このような $\text{pH}$ の上昇は、溶液中の $\text{NH}_4$ イオンの濃度変化とよく整合し(図2.1.3-2b)、 $\text{NH}_4$ イオン生成に伴う水素イオン消費に起因することが示唆された。なお、微生物が死滅すると細胞を構成する種々の有機分子の分解が進行し、アミノ酸等のN含有分子から遊離の $\text{NH}_4$ イオンが放出されることが知られている(Kutuzova, 1973)[49]。この反応系では微生物の生命活動を維持するための栄養源を添加していないため、微生物の死滅と分解が進行し、遊離の $\text{NH}_4$ イオンの生成に伴って溶液 $\text{pH}$ の上昇が進行したものと思われる。

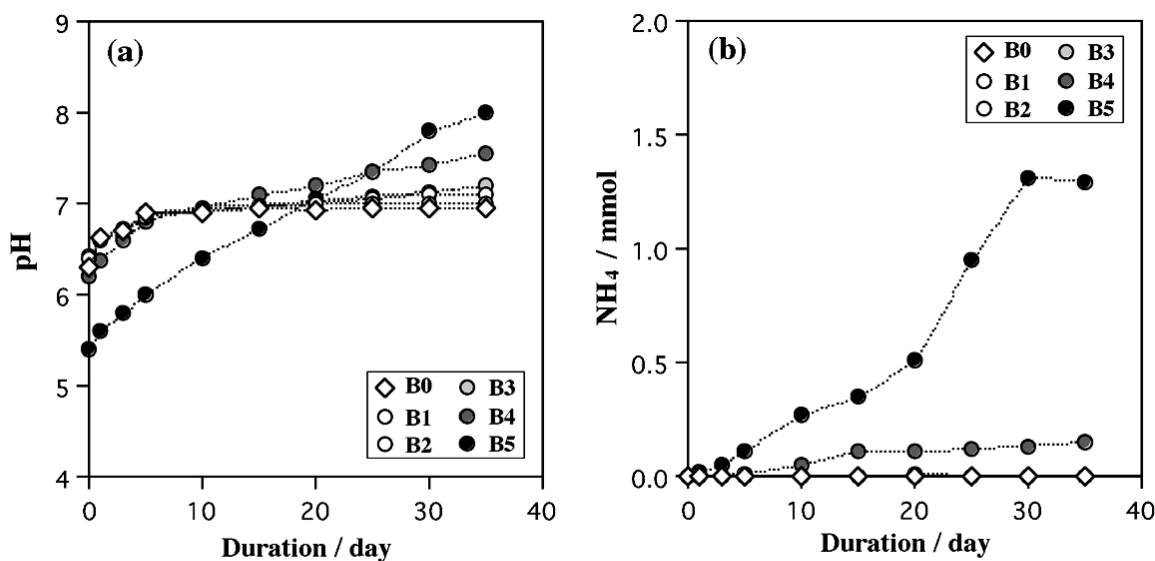


図2.1.3-2 貧栄養微生物系での溶液pHと $\text{NH}_4^+$ イオン濃度の変化  
(a) 溶液pH、(b)  $\text{NH}_4^+$ イオン濃度

スメクタイトの溶解による溶液中のSi とAl濃度の変化は、反応系の微生物量に依存して共に著しく増大することが確認された。このSi濃度の変化から求めたスメクタイトの溶解速度を非微生物系での速度値と比較して図2.1.3-3に示した。溶解速度の算出に使用した反応期間10~20日の平均pHは6.7~7.1の領域にあるため、溶液pHの違いによる溶解速度への影響はきわめて小さい。また、反応系に含まれる微生物量の増加に対応して溶解速度の増大が認められることから、微生物の存在に起因する溶解促進作用が機能しているものと思われる。溶解速度の値は、微生物を含まないB0では $6.67 \times 10^{-13} \text{ mol/m}^2/\text{s}$ 、最も微生物量の多いB5( $10^9 \text{ cells/ml}$ )では $1.51 \times 10^{-11} \text{ mol/m}^2/\text{s}$ が得られ、微生物の作用によって約23倍の溶解速度の増大が生じたことを示している。

なお、微生物量と溶解速度との関係には高い相関が認められ(図2.1.3-4)、微生物量 $10^5 \sim 10^9 \text{ cells/ml}$ の領域での微生物量に対するスメクタイトの溶解速度は、次の速度式で表わすことができる。

$$R = 10^{-3.4}(\text{cell/ml})^{0.3} \quad (2.1.3-4)$$

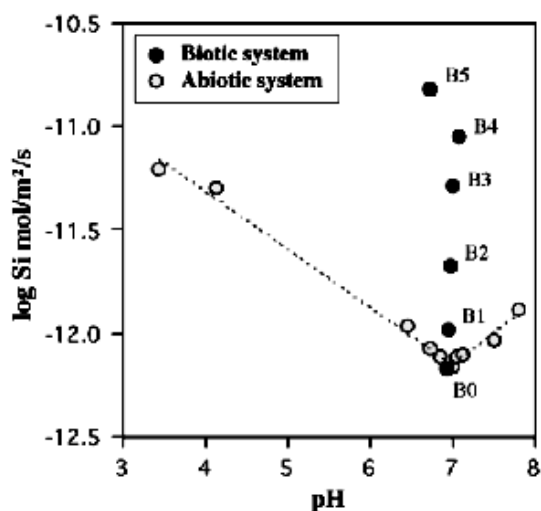


図2.1.3-3 貧栄養微生物系での溶液pH  
に対するスメクタイトの溶解速度

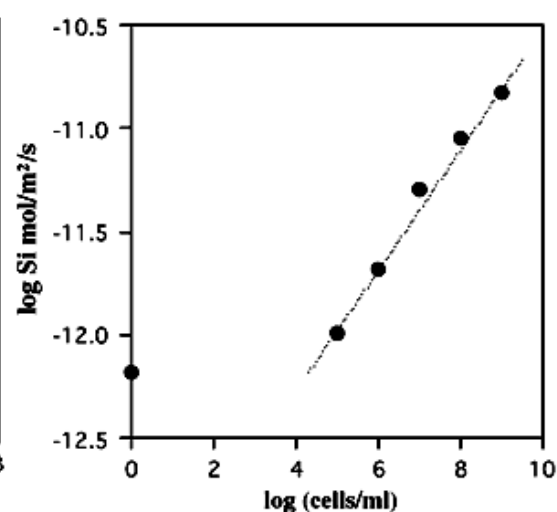


図2.1.3-4 貧栄養微生物系での微生物量  
に対するスメクタイトの  
溶解速度

一般に、ケイ酸塩鉱物の溶解速度に影響を及ぼす因子には、溶液のpH、イオン強度、飽和度が知られているが、これらの他にも様々な触媒因子が大きく作用する(Lasaga, 1995)[50]。生命存在下でのケイ酸塩鉱物の溶解反応では、生命を起源とする種々の有機分子が溶解促進因子として機能することが予想される。このうち、多くの有機酸や腐植物質は金属イオンとの錯体形成や鉱物表面への吸着反応により、鉱物の溶解反応を促進させることがよく知られている (Barker et al., 1997; Warren and Haack, 2001)[51,52]。同様に、この反応系では、微生物から放出された有機分子が触媒として作用することでスメクタイトの溶解を促進しているものと推察される。前述のとおり、微生物の死滅による細胞分解が進行しているため、細胞を構成する種々の有機分子が溶液中に放出されていると予想されるためである。なお、微生物量  $< 10^5$  cell/ml の領域では、溶解速度に及ぼす微生物の影響はきわめて小さいことが確認された。

溶液中のイオン濃度から計算した飽和度では、すべての反応でアモルファスシリカに不飽和状態であるのに対し、ギブサイトに対する飽和度は微生物量に依存して増大する傾向が認められた(図2.1.3-5a, b)。一方、K-スメクタイトに対する飽和度はすべての反応で高い過飽和状態を維持し、微生物量の増加によりさらに過飽和度も増大する傾向を示した(図2.1.3-5c)。

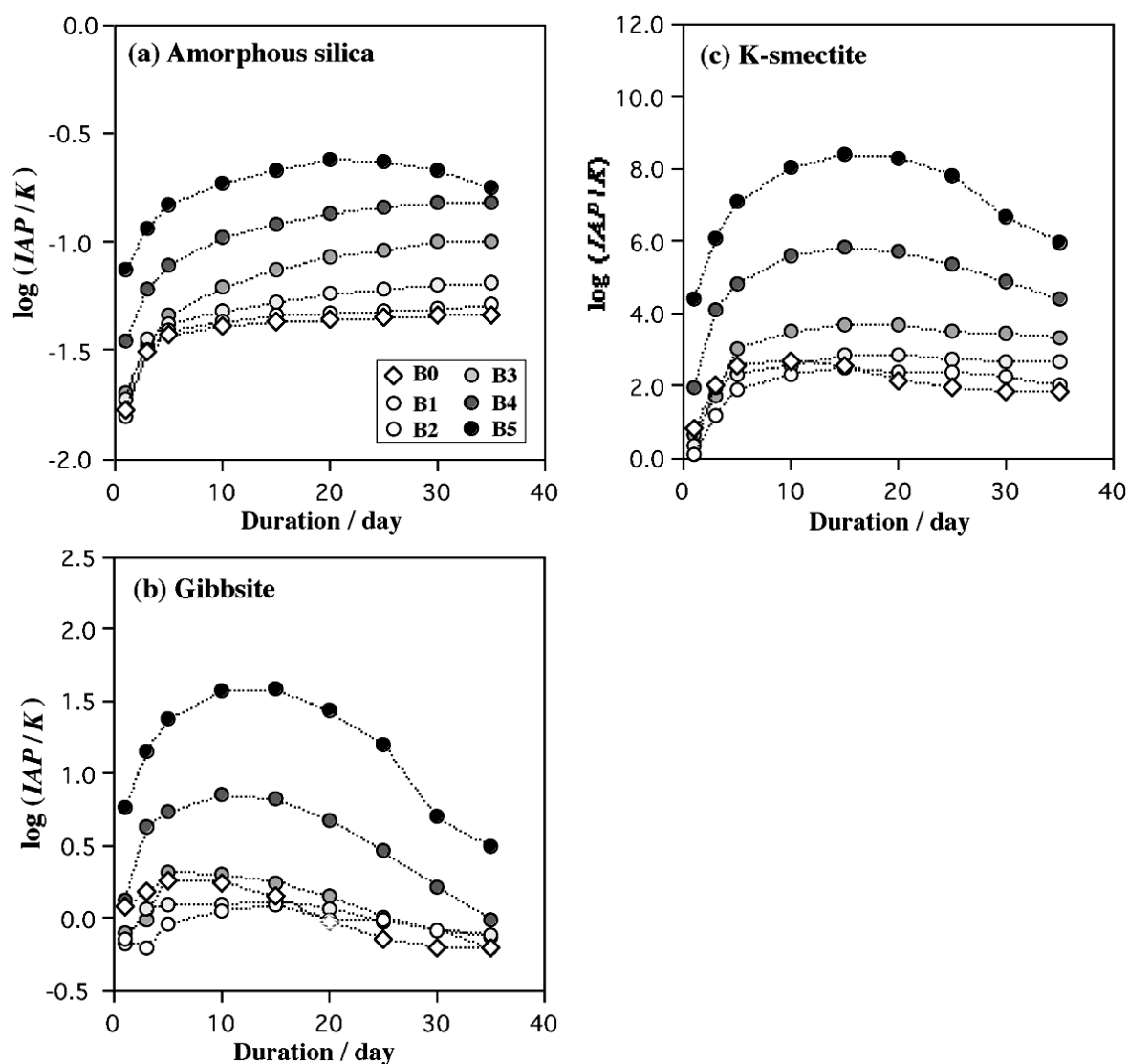


図2.1.3-5 貧栄養微生物系での溶液飽和度の変化 (a) アモルファスシリカに対する飽和度、(b) ギブサイトに対する飽和度、(c) K-スメクタイトに対する飽和度

一般に、室温条件下での層状ケイ酸塩の飽和到達時間は数年程度の長時間を要することが知られている(Rosenberg et al., 1984; May et al., 1986)[53,54]。スメクタイトの場合にも3~4年を必要とし、その間、準安定相として析出した二次生成物が溶液組成をコントロールすることになる(Churchman and Jackson, 1976; May et al., 1986)[55,54]。そのため、この反応系においてはギブサイトの析出が溶液組成をコントロールしていると考えられ、過飽和条件下においてもスメクタイトの溶解が進行しているものと思われる。また、微生物量の増加に伴うAlの飽和

度増大は、溶解速度の増大と同様に微生物から放出された有機分子との錯体形成に起因するものと思われる。溶液の有機酸分析では、微量の乳酸(0.02mmol以下)及びコハク酸(0.02mmol以下)が検出されたが、後述のとおり、これらによるAl錯体化学種はきわめて微量であることが明らかとなった。一方、溶液中に遊離した核酸濃度の測定ではATP、ADP、AMPともに最大0.1~0.2 $\mu$ mol程度で、これらの核酸によるAl錯体化学種もきわめて微量であることがシミュレーション計算から確認された。そのため、溶解速度及び飽和度の増大にはこれらの有機分子以外の他の微生物起源物質が促進因子として作用している可能性が高い。

### ③富栄養微生物系

富栄養微生物系では、栄養源として0.1gのグルコースを添加している。この系での溶液pHの変化は微生物量に対応して低下する傾向が認められた(図2.1.3-6)。特に微生物量の最も多いC5 (10<sup>9</sup> cells/ml)では急激なpH低下の後、10日以降次第に上昇傾向を示す。このようなpHの変化は、溶液中の全有機酸濃度とよく整合し、微生物のグルコース代謝により放出された有機酸によるpH低下と、その後の有機酸消費に起因するpH上昇であると判断される(図2.1.3-7)。生成した有機酸は、グルコン酸、乳酸、コハク酸、酢酸を主体とする。このようなグルコース代謝は多くの微生物に認められる一般的な反応で、グルコースは有機酸を経て、最終的に水と二酸化炭素に分解される(Gottschalk,1986)[56]。この系でのスメクタイトの溶解速度を非微生物系での値と比較して図2.1.3-8に示した。溶液pHは貧栄養微生物系と同様に溶解速度の算出に使用した10~20日間の平均値を用いている。その結果、富栄養系でのスメクタイトの溶解速度は、有機酸生成によるpH低下に対応して増大することが確認された。なお、それらの速度値は非微生物系での値と同程度又はわずかに大きい程度であるため、この系での溶解速度の増大は溶液pHの低下が主な因子として作用していると考えられる。通常、有機酸等の有機分子は反応系中のAlイオンと錯体を形成することで、ケイ酸塩鉱物の溶解速度を増大させる(Ullman and Welch, 2002b)[45]。しかし、この系での有機酸の錯体効果による溶解速度への影響はきわめて小さいものと思われる。



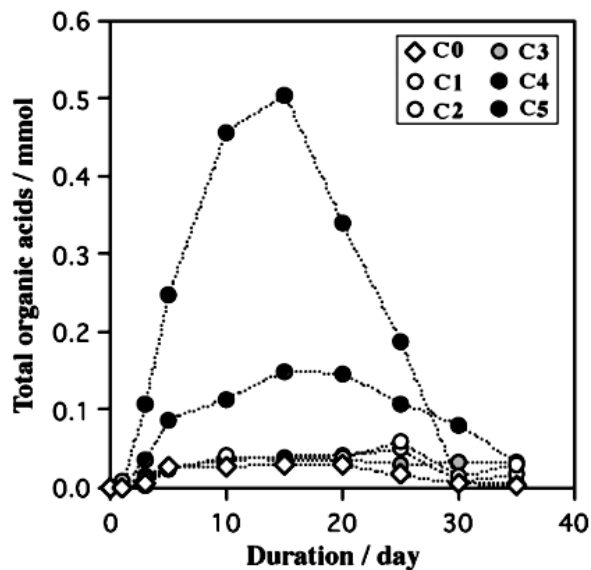
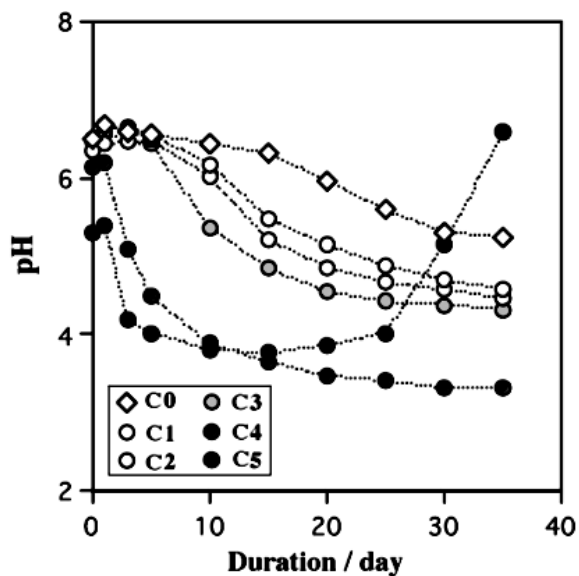


図2.1.3-6 富栄養微生物系での溶液pHの変化

図2.1.3-7 富栄養微生物系での有機酸総生成量の変化

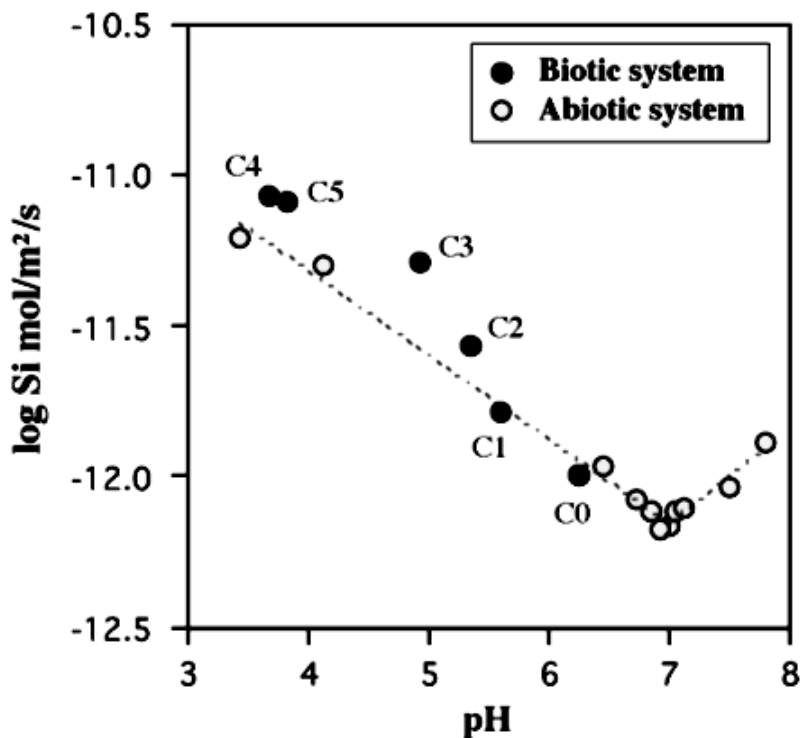


図2.1.3-8 富栄養微生物系での溶液pHに対するスメクタイトの溶解速度

図2.1.3-9 に溶液組成の飽和指数の変化を示した。アモルファスシリカに対する飽和度は貧栄養系と類似した変化を示すが、ギブサイト及びK-スメクタイトに対する飽和度は貧栄養系の場合と大きく異なり、微生物量の増加に伴い低下する傾向を示した。このことは、溶液中のAl濃度が二次鉱物生成により制御されるのではなく、微生物の存在に起因する他の因子によってより強くコントロールされていることを示唆している。

微生物細胞の表面官能基（カルボシル基、リン酸基、水酸基）は溶液中で解離し、pH4付近を等電点として負電荷を発生する。そのため、外界の種々の金属陽イオンを強く吸着する性質をもつ(Fortin et al.,1997)[57]。Alイオンのスペシエーション状態は、酸性領域では陽イオン化学種( $Al^{3+}$ ,  $AlOH^{2+}$ )、アルカリ性領域では陰イオン化学種( $Al(OH)_4^-$ )が著しく卓越するめ、酸性溶液中ではAl陽イオン化学種が細胞表面に強く吸着することが確認されている(河野・富田, 2003)[58]。同様に、今回の富栄養微生物系では有機酸生成による溶液pHの低下のため、Alイオンの微生物表面への吸着反応が進行し、ギブサイト及びK-スメクタイトに対する飽和度が低下したものと考えられる。また、最も微生物量の多いC5では10日以降にAl濃度及び飽和度の著しい上昇が認められた(図2.1.3-9)。これは溶液pHの上昇により微生物表面に吸着したAlイオンの化学種形態が変化し、溶液中への離脱が進行したためと考えられる。

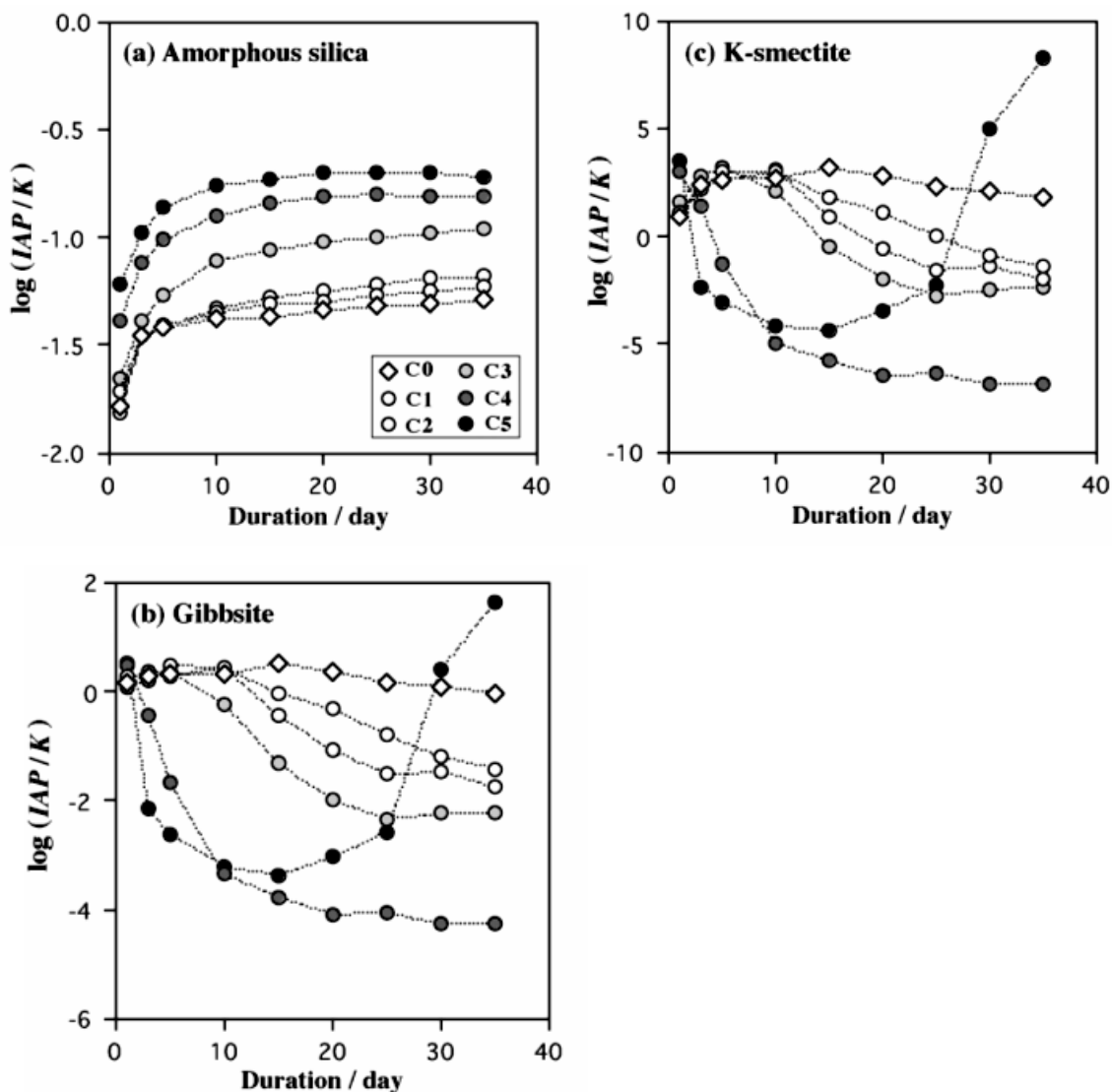


図2.1.3-9 富栄養微生物系での溶液飽和度の変化

(a)アモルファスシリカに対する飽和度、(b) ギブサイトに対する飽和度、  
 (c) K-スメクタイトに対する飽和度

④微生物活性

反応系中の微生物活性はAEC比を用いて評価した。通常、微生物中のATPは細胞死滅により急速にADP、次いでAMPに分解されることが知られている。このため、高活性状態の微生物は相対的にATP量が多く、活性の低下に伴ってAMP量が増加する(Chapman et al., 1971)[43]。図2.1.3-10に実験に使用した微生物(*P. fluorescens*)のHPLCクロマトグラムと貧栄養系B5( $10^9$  cells/ml)と富栄養系C5 ( $10^9$  cells/ml)の微生物AEC値の変化を示した。貧栄養系では急激なAEC値の減少

が認められ、微生物活性の著しい低下を示している。一方、富栄養系ではほぼ一定の値を維持し、微生物活性に大きな変化はないことを示唆している。この結果は両反応系のイオン組成及びpH変化と整合し、貧栄養系でのpH上昇が細胞死滅によるNH<sub>4</sub>生成に起因することと一致する。また、富栄養系でのpH低下は微生物によるグルコース代謝とその後の有機酸消費によるもので、反応期間を通して微生物の生命活動が維持されていることと定性的に一致する。なお、実験に使用した微生物のAEC値は0.35である。この値は比較的低い活性状態を示しており、実験前の長期の培養(10日間)が影響していると思われる。

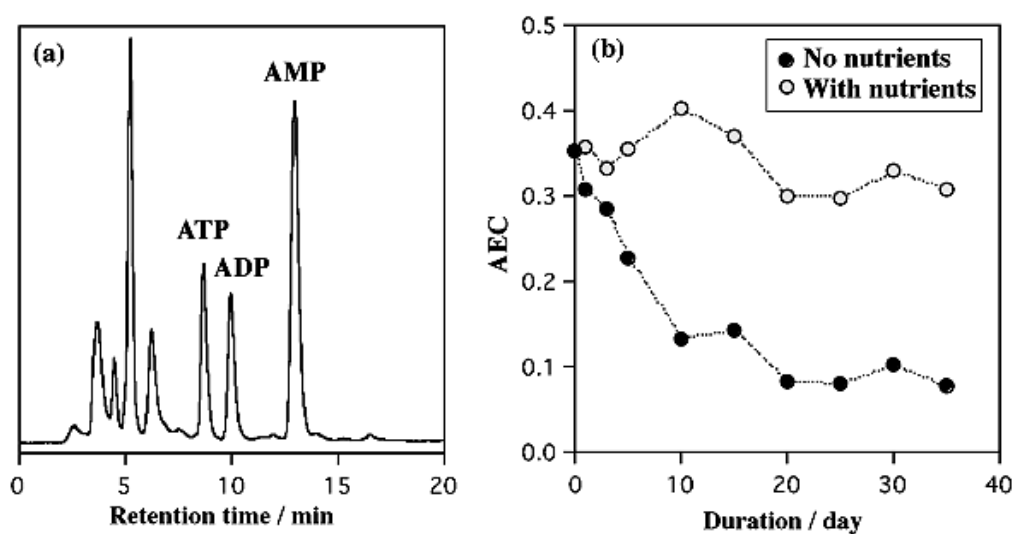


図2.1.3-10(a)実験に使用した微生物(*P. fluorescens*)のHPLCクロマトグラム  
(b)貧栄養系B5( $10^9$  cells/ml)と富栄養系C5( $10^9$  cells/ml)の微生物  
AEC値の変化

#### ⑤錯体形成シミュレーション

貧栄養微生物系での溶解実験において、微生物量の増大に伴うAl濃度の著しい増加が確認された。溶液中のAl濃度はギブサイトとの平衡関係でコントロールされるため(図2.1.3-5)、過剰のAlイオンは微生物から放出された有機分子との錯体として存在していることが予想される。微生物から放出される有機分子のうち、今回分析を行った有機酸のトータル濃度及び最も微生物量の多いB5( $10^9$  cells/ml)の核酸(ATP, ADP, AMP)の濃度変化を図2.1.3-11に示した。貧栄養系での有機酸は乳酸及びコハク酸を主体とし、これらの濃度は富栄養系の1/10以下の低い値を示した。

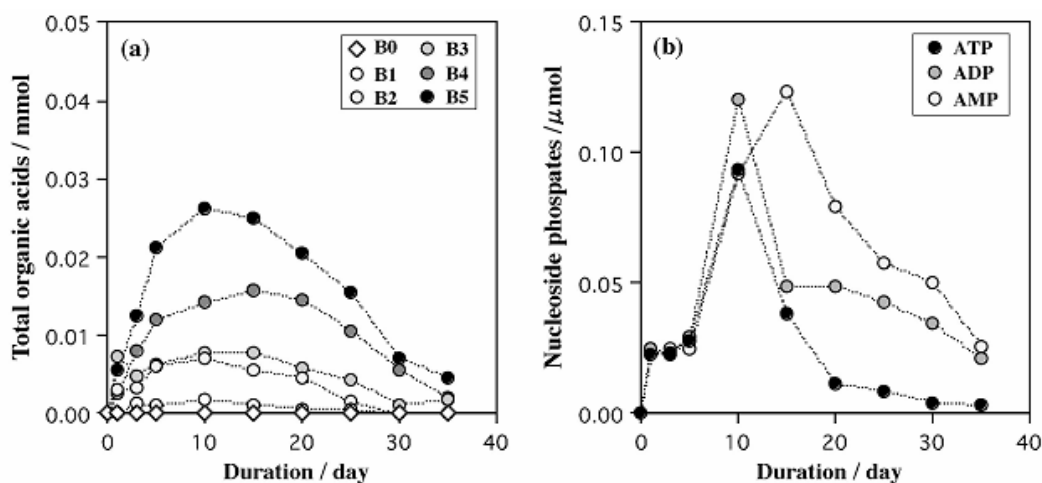


図2.1.3-11 貧栄養微生物系での有機酸総生成量とB5( $10^9$  cells/ml)の溶液中の核酸(ATP, ADP, AMP)濃度の変化(a) 有機酸総生成量、(b) 溶液中の核酸濃度

一方、核酸濃度は、最大 $0.09\sim 0.12\mu\text{mol}$ 程度のきわめて低い値が得られた。これらの有機分子について、貧栄養系B5での反応期間10～20日までの平均濃度を用いてAlイオンとの錯体形成シミュレーションを行った。計算に用いたAl及び各有機分子の平均濃度は、Al： $3.76\times 10^{-6}$  mol、乳酸： $3.77\times 10^{-6}$  mol、コハク酸： $5.75\times 10^{-5}$  mol、ATP： $4.76\times 10^{-8}$  mol、ADP： $7.26\times 10^{-8}$  mol、AMP： $9.82\times 10^{-8}$  molである。図2.1.3-12にAl化学種の濃度変化とAl-乳酸及びAl-コハク酸錯体の溶液pHに対する濃度変化を示した。また、図2.1.3-13に同じくAl化学種の濃度変化とAl-ATP、Al-ADP、Al-AMP錯体の溶液pHに対する濃度変化を示している。シミュレーションの結果、乳酸及びコハク酸濃度はAlイオンと同等か、10倍以上高濃度にもかかわらずこれらのAl錯体はきわめて低濃度であることが明らかとなった。一般に有機酸はAlイオンと錯体を形成し、ケイ酸塩鉱物の溶解促進や溶液中でのAl溶解度を上昇させる(Blum and Stillings, 1995)[48]。有機酸のもつこのような性質は、その種類によって異なり、クエン酸 > シュウ酸 > サリチル酸 > ... > 酢酸の順に反応性が低下することが知られている(Huang and Keller, 1970)[59]。貧栄養微生物系に存在する乳酸及びコハク酸のAl-錯体平衡定数はAl-酢酸の値に近く、有機酸の中ではAlイオンとの反応性が比較的低い種類に属する(Willman and Welch, 2002)[37,45]。一方、核酸はAlイオンに対して強い錯体形成能をもつことが知られている(Landsberg, 1992; Nelson, 1996)[60,47]。そのため、

弱酸性領域では核酸濃度と同程度のAl錯体が形成される(図2.1.3-13)。しかしながら、溶液中に放出される遊離核酸量が微量であるため、Al濃度と比較すると2桁程度低い値となっている。以上の結果から、貧栄養微生物系でのスメクタイトの溶解促進及び溶液の飽和度を著しく上昇させている有機分子は、有機酸及び核酸以外の他の微生物起源物質であることが予想される。

富栄養微生物系においてはグルコース代謝に起因する高濃度の有機酸が検出された(図2.1.3-7)。最も有機酸濃度の高いC5の反応期間10～20日までのAlイオンと各有機酸濃度は、Al： $3.12 \times 10^{-6}$  mol、グルコン酸： $1.40 \times 10^{-5}$  mol、乳酸： $2.36 \times 10^{-4}$  mol、コハク酸： $1.12 \times 10^{-4}$  mol、酢酸： $5.66 \times 10^{-5}$  molであり、これらの値を用いて計算したシミュレーション結果を図2.1.3-14に示す。いずれの有機酸においても、貧栄養系と同様にAl錯体濃度はAl濃度と比べて1/10以下の低い値であり、溶液中のAl濃度に与える影響はきわめて小さいことが確認された。

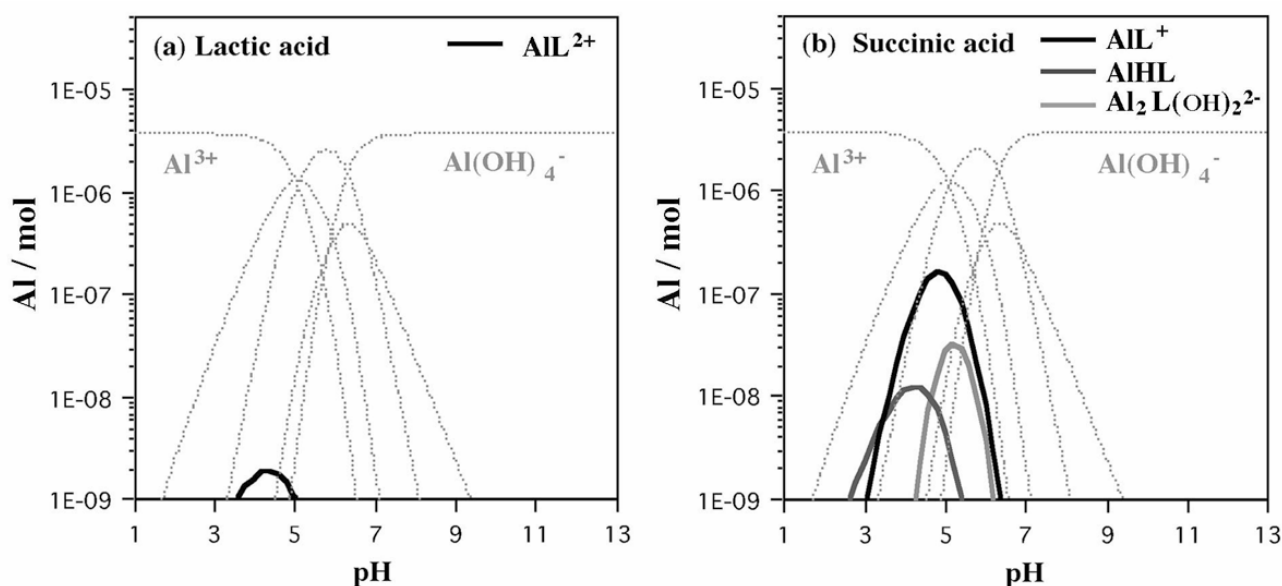


図2.1.3-12 Al-乳酸錯体及びAl-コハク酸錯体の溶液pHに対する濃度変化のシミュレーションAlイオン： $3.76 \times 10^{-6}$  mol、乳酸： $3.77 \times 10^{-6}$  mol、コハク酸： $5.75 \times 10^{-5}$  mol

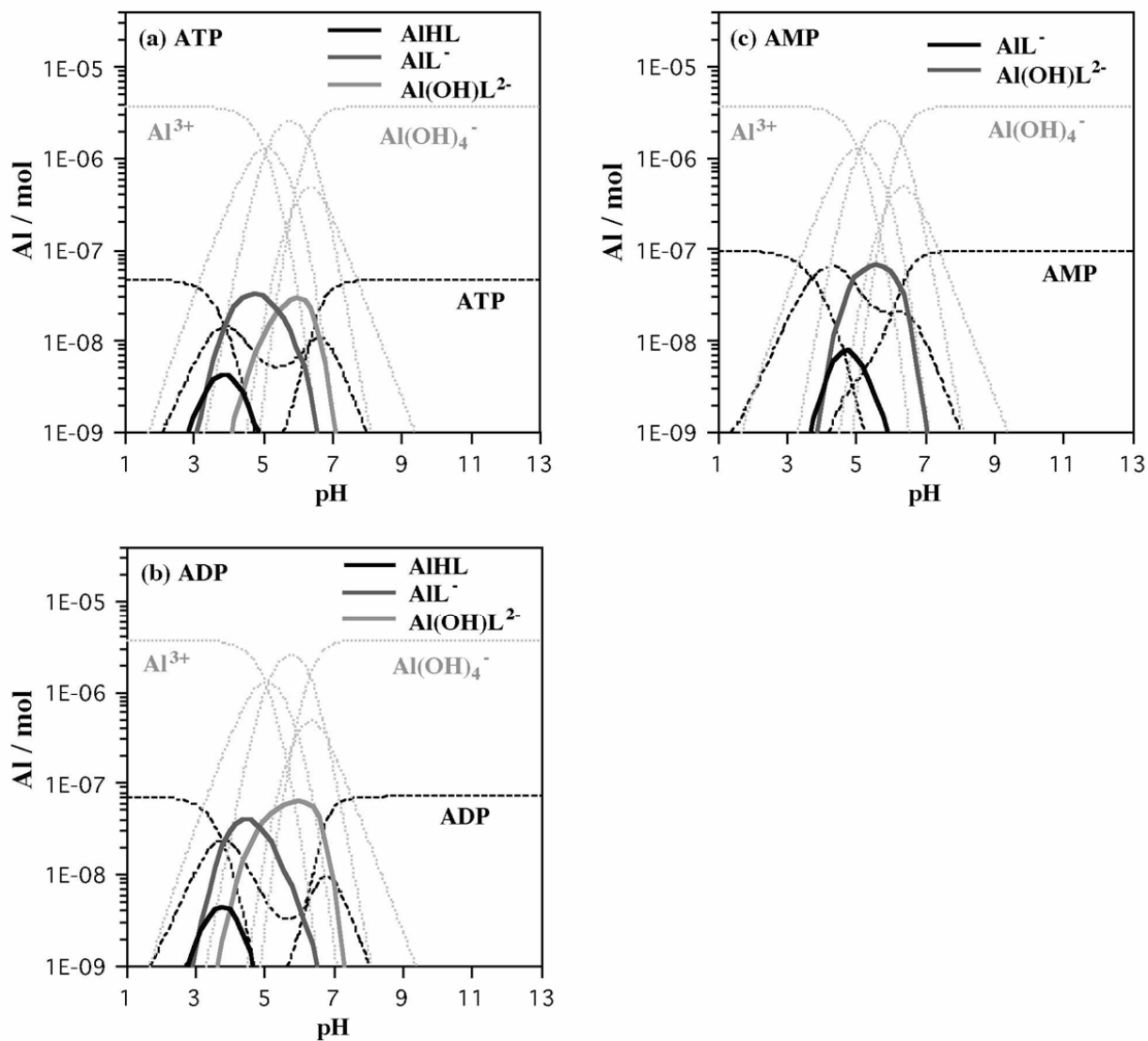


図2.1.3-13 Al-核酸錯体の溶液pHに対する濃度変化のシミュレーション

Alイオン :  $3.76 \times 10^{-6}$  mol、ATP :  $4.78 \times 10^{-8}$  mol、ADP :  $7.26 \times 10^{-8}$  mol、  
AMP :  $9.82 \times 10^{-8}$  mol

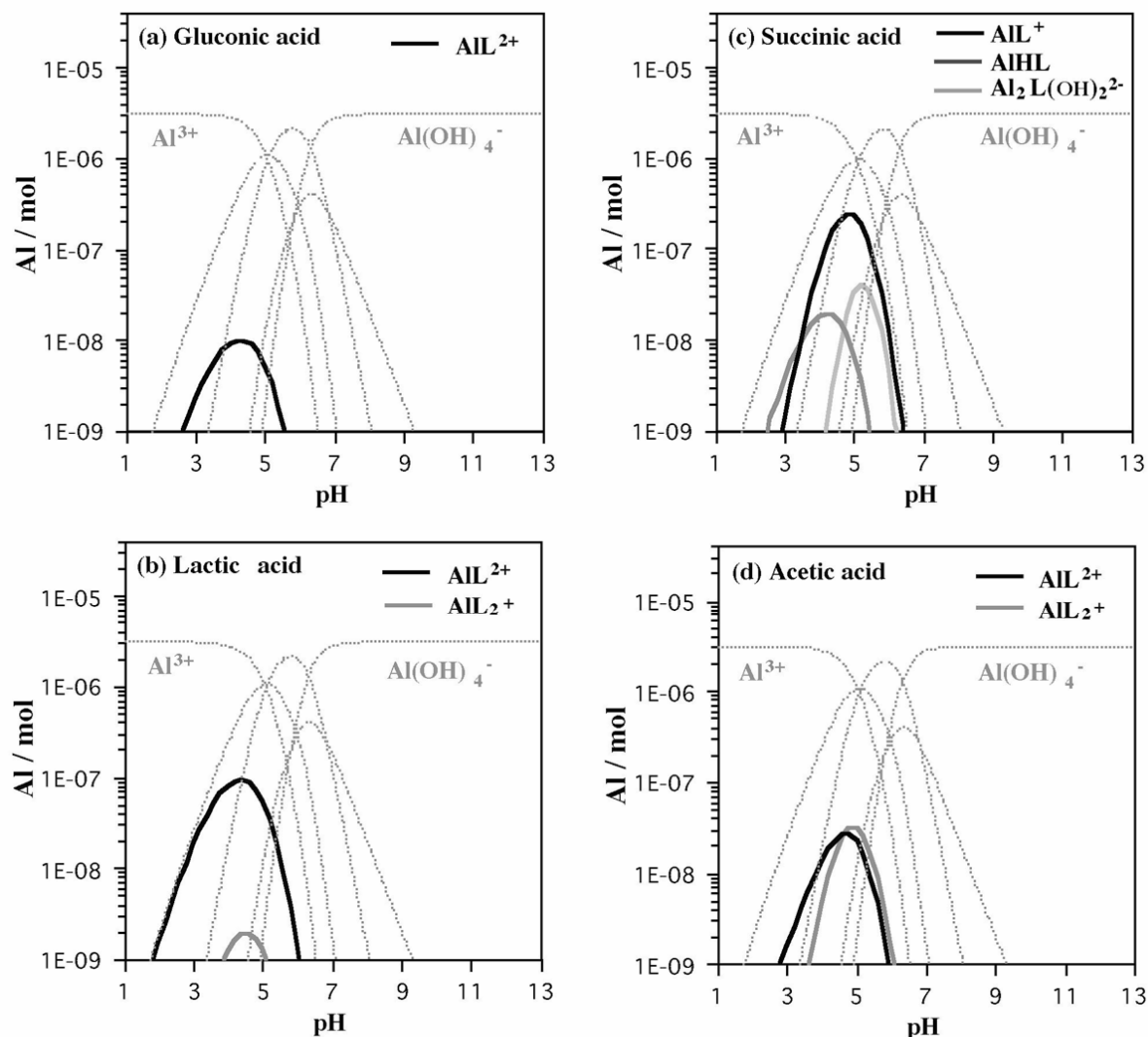


図2.1.3-14 Al-有機酸錯体の溶液pHに対する濃度変化のシミュレーション  
 Alイオン： $3.12 \times 10^{-6}$  mol、グルコン酸： $1.40 \times 10^{-5}$  mol、  
 乳酸： $2.36 \times 10^{-4}$  mol、コハク酸： $1.12 \times 10^{-4}$  mol、酢酸： $5.66 \times 10^{-5}$  mol

(4) おわりに

本研究では、放射性廃棄物地層処分システムにおける緩衝材の長期安定性評価を行うことを目的として、緩衝材の主要構成鉱物であるスメクタイトの溶解に及ぼす微生物の影響について検討を行った。処分場建設が予定されている地下深部環境においても表層環境と同等レベルの微生物の存在が確認されていることから、緩衝材への地下水の侵入に伴って種々の微生物に暴露されることが予想される。そのため、



処分事業の安全性の信頼確保のうえで、微生物に対するスメクタイトの安定性を定量的に評価する必要がある。

本研究では、スメクタイトの溶解に及ぼす微生物の影響について、溶解速度と飽和度を指標として検討を行った。その結果、微生物活性がきわめて低く、微生物の死滅と細胞分解が進行している貧栄養系において、スメクタイトの溶解速度及び溶液の飽和度に微生物の作用による著しい増大が確認された。溶解速度に及ぼす微生物の影響は、最も微生物量の多い場合( $10^9$  cells/ml)で約23倍の速度増大効果として作用した(表2.1.3-2)。一方、飽和度に及ぼす影響では、ギブサイト及びK-スメクタイトの飽和指数( $\log(IAP/K)$ )に対して、最大で約 1.6及び8.4までの増大効果を示した。このような微生物の影響は、細胞の分解により溶液中に放出された微生物起源の有機分子と溶液中のAlイオンとのAl-有機錯体イオンの形成による実質的な飽和度低下とスメクタイト端面への有機分子吸着によるものと思われる。溶液中に放出された有機酸と核酸の分析データを基にAl錯体形成のシミュレーションを行った結果、これらの有機分子によるAl錯体はきわめて低濃度であることが明らかとなった。このことは、これらの有機分子以外の他の微生物起源物質が促進因子として作用していることを示唆している。

表2.1.3-2 貧栄養微生物系でのスメクタイトの溶解速度及び溶解促進定数

System	Bacteria (cells/ml)	Dissolution rate (mol/m <sup>2</sup> /s)	Acceleration rate
B0	0	$6.67 \times 10^{-13}$	-
B1	$10^5$	$1.02 \times 10^{-12}$	1.5
B2	$10^6$	$2.10 \times 10^{-12}$	3.6
B3	$10^7$	$5.13 \times 10^{-12}$	7.7
B4	$10^8$	$8.98 \times 10^{-12}$	13.5
B5	$10^9$	$1.51 \times 10^{-11}$	22.6

一方、栄養源としてのグルコースを添加して微生物活性を維持した富栄養系においては、スメクタイトの溶解速度の増大は認められるものの、飽和度の著しい低下が引き起こされた。この反応系においては、微生物のグルコース代謝に起因する有機酸生成が進行する。そのため、有機酸生成量に応じて溶液pHの急速な低下が生じる。溶解速度の増大は主にこの溶液pHの低下に起因し、有機酸による錯体効果によ

る影響はきわめて小さいことが明らかとなった。また、飽和度の著しい低下はAlイオンの微生物細胞負電荷サイトへの吸着反応に起因する。溶液pHの低下は、Alイオンの陽イオン化学種濃度を増大させるため、脱プロトン化により負電荷を帯びた細胞表面官能基へのAlイオンの静電的結合がより進行しやすくなるためである。

(鹿児島大学農学部 河野元治)

## 2. 1. 4 温度履歴を受けた緩衝材の膨潤特性への定量影響評価とメカニズム解明

### (1) はじめに

わが国で検討されている高レベル放射性廃棄物の処分方法は、上記廃棄物をガラス固化し、地下 300m 以深の地層への処分(図 2.1.4-1 を参照)である[16]。図 2.1.4-1 の地下施設において、オーバーパックと周辺岩盤との間の充填材料である「緩衝材」には、低透水性や膨潤による自己シール性を有しているベントナイトと呼ばれる粘土の利用が検討されている。

一方、高レベル放射性廃棄物からは崩壊熱が発生し、その影響をベントナイトが受け緩衝材として要求される上記の性能の低下が懸念されている[16]。そこで、本研究ではベントナイトに最大で温度 130℃、期間 120 日の温度履歴を与え膨潤圧・膨潤変形特性に与える温度履歴の影響を実験的に調査した。さらに、温度履歴を受けていない条件(以降、温度履歴なしと記述)での実験結果や実験後の供試体周辺水の分析などを比較・検討し、温度履歴を受けた(以降、温度履歴ありと記述)ベントナイトの膨潤特性のメカニズムの検討も行った。また、得られた結果の緩衝材設計仕様に対する適用性も検討した。

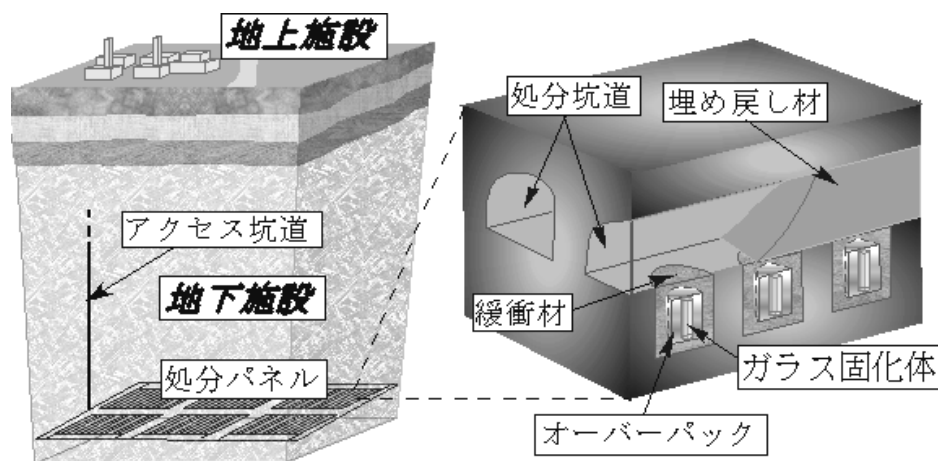


図 2.1.4-1 高レベル放射性廃棄物処分場の概要例

### (2) 使用した試料

茨城大学では、諸特性の異なる代表的なベントナイトとして、A (Na 型、クニミネ工業・クニゲル V1)、B (Na 型、日商岩井ベントナイト株式会社・ボルクレイ)、C (Ca 型、クニミネ工業・クニボンド)、D (Na 交換型、クニミネ工業・ネオクニボン

ド)、E (Na 型、日商岩井ベントナイト株式会社・MX-80) を選定している。モンモリロナイト含有率と交換性陽イオンの種類・組成に差異が認められる点から、これらを代表的なベントナイトと選定した。本研究では、その内、A、B、C、E を選び実験に供した。表-2.1.4-1 に、A、B、C、E の基本的性質を示す。使用したベントナイトのタイプは、交換性陽イオンが主に  $\text{Na}^+$  の Na 型と、交換性陽イオンが主に  $\text{Ca}^{2+}$  の Ca 型である[61]。ベントナイト A は日本の高レベル放射性廃棄物処分技術に関する研究・開発において、頻繁に実験などに利用されている材料で、ベントナイト C は比較的締固め難しい性質有しており、ベントナイト E はスウェーデンにおいて緩衝材の基本材料とされている[16]。

表 2.1.4-1 各種ベントナイトの基本的性質

ベントナイト	A	B	C	E
タイプ	Na 型	Na 型	Ca 型	Na 型
土粒子密度 ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ )	2.79	2.84	2.71	2.88
液性限界 (%)	458.1	565	128.7	437.3
塑性限界 (%)	23.7	47.2	38.4	38
液性指数	434.4	517.8	90.3	399.3
モンモリロナイト含有率 (%)	57	71	84	80
陽イオン交換容量 ( $\text{meq}/\text{g}$ )	0.732	1.007	0.796	1.104
交換性 Na イオン量 ( $\text{meq}/\text{g}$ )	0.405	0.556	0.119	0.624
交換性 Ca イオン量 ( $\text{meq}/\text{g}$ )	0.287	0.293	0.585	0.429
交換性 K イオン量 ( $\text{meq}/\text{g}$ )	0.009	0.016	0.019	0.24
交換性 Mg イオン量 ( $\text{meq}/\text{g}$ )	0.03	0.132	0.072	0.027

### (3) 温度履歴条件

ベントナイトを粉末状のまま温度 60、90、110、130°C に設定した炉乾燥に所定期間投入し試料を作製した。高レベル放射性廃棄物からの崩壊熱の影響によって緩衝材の温度が 65~165°C の間になるという解析結果[16]を参考とし温度を設定した。各実験における温度履歴条件を表 2.1.4-2、表 2.1.4-3 に示す。

上記の方法により粉末状の試料に温度履歴を与える理由は、処分施設においてベントナイトは高圧に締固められた状態で高レベル放射性廃棄物からの崩壊熱を受ける。乾燥炉を使用して試料に温度履歴を与える際、高圧で締固めた状態では供試体の内部で温度勾配が発生し、均質な温度履歴を与えることができないと考えられるため、粉末状の試料に温度履歴を与え、その後高圧で締固める方法を採用した。

表 2.1.4-2 膨潤圧実験を行った温度履歴条件

ベントナイト	加熱温度(°C)	加熱期間(day)		
		28	60	120
A	60	●		
	130	●		●
B	130	●		●
C	60	●		
	130	●		●
E	130	●	●	●

表 2.1.4-3 膨潤変形実験を行った温度履歴条件

ベントナイト	加熱温度(°C)	加熱期間(day)			
		7	9	28	120
A	60			●	
	110	●		●	●
	130		●	●	●
B	130			●	●
C	60			●	●
	130		●	●	●
E	130			●	●

#### (4) 供試体作製方法

2. 1. 4 (3) 項に述べた試料を用い静的締固めによって直径 28mm、高さ 10 mm の供試体を作製した。供試体作製手順は次の通りである。高さ約 10mm になるように試料の質量を調整し、内径 28mm の供試体作成用モールドに投入する。専用の締固め装置を使用して、上下方向からの荷重により 15 分間放置する。その後、抜き取り装置を使用して膨潤特性専用リングに供試体を移動させ、高さが 10mm になるように成型する。

### (5) 膨潤圧実験

膨潤圧とは、膨潤する土の体積変化を抑止するために必要な圧力のことである。本実験では膨潤圧の最大値(以降、最大膨潤圧と記述する)と供試体の乾燥密度の関係を実験的に調査した。図 2.1.4-2 に実験で使用した装置の概要を示す。体積変化を起こさせないためにクランプノブを固定し、注水する直前から発生する鉛直圧を経時的に測定した。実験期間は7日間とし実験終了後、供試体の含水比を測定し飽和度を算出したところ、いずれの供試体も 111～139%の範囲にあり、実験終了時には飽和しているものと考えられる。

図 2.1.4-3 に各ベントナイトの最大膨潤圧と初期乾燥密度の関係を示す。温度履歴の影響を把握するために、温度履歴なしの条件の結果も併用した。図 2.1.4-3 より、温度履歴の影響による最大膨潤圧の低下は小さいと考えられる。ベントナイト A、C については乾燥密度が高い条件に限って、最大膨潤圧は大きくなった。その原因は現時点では不明であり、今後同じ条件で実験を行い結果の検討を行いたい。

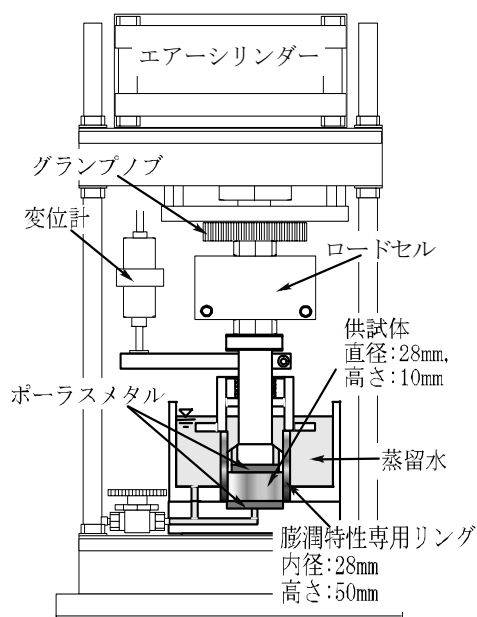


図 2.1.4-2 膨潤特性実験装置

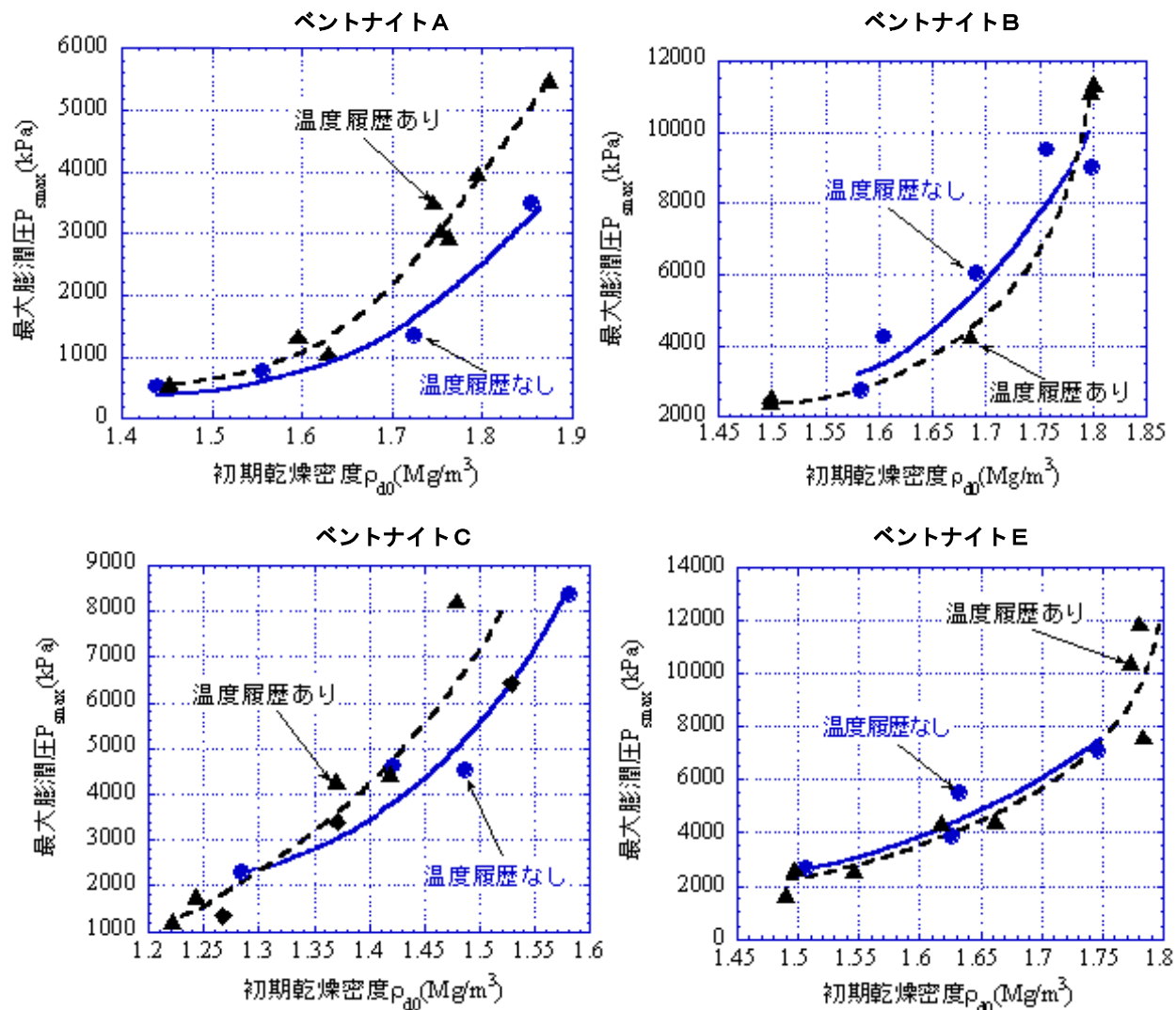


図 2.1.4-3 各種ベントナイトの最大膨潤圧と初期乾燥密度の関係

## (6) 膨潤変形実験

膨潤変形実験とは、一定鉛直圧下でベントナイトが吸水し膨潤変形する際に発生する一次元変形量を計測する実験である。現在検討されている設計仕様では、緩衝材が膨潤変形し処分孔壁面に接した状態で発生する膨潤圧力が 1,000kPa 以上の時に有効な自己シール機能が発揮されると考えられている[62]。そこで本実験では、緩衝材の設計仕様への適用性を考慮し鉛直圧 1,000kPa の条件で実験を行った。

実験は 2. 1. 4 (5) 項の膨潤圧実験と同じ装置を使用し、クランプノブを固定せず、供試体の膨潤変形を拘束しない条件で行った。注水する直前から供試体の一次元変形量を経時的に 7 日間測定した。実験終了後、供試体の含水比を測定し飽和度を算出したところ、いずれの供試体も 109~162% の範囲にあり、実験終了時点で飽和しているものと考えられる。

測定した一次元膨潤変形量  $\epsilon_s$  を初期供試体高さ  $H_0$  で除し、その値を百分率で表示しものを膨潤率  $\epsilon_s (= \epsilon_s / H_0 \times 100)$  と定義した。さらに、膨潤率の経過時間曲線に対して双曲線で近似し、その漸近線から求めた値を膨潤率の最大値(以降、最大膨潤率  $\epsilon_{smax}$  と記述する)として結果を整理した。図 2.1.4-4 に最大膨潤率と初期乾燥密度の関係を示す。温度履歴なしの最大膨潤率と比較すると、ベントナイト A と C の最大膨潤率は低下し、B と E の最大膨潤率の低下は小さかった。ベントナイト B と E は Na 型で膨潤に起因する鉱物のモンモリロナイトを多く含んでいる性質を持っている。本実験で行った温度履歴条件(温度 130°C、120 日間以下)では、上記のような性質を持ったベントナイトは温度履歴の影響を比較的受けにくいのではないかと考えられる。最大膨潤率が低下したベントナイト A と C うち、ベントナイト A は温度 110°C 以下では、最大膨潤率の低下は小さかった。ベントナイト C は温度 60°C 以上でも最大膨潤率は低下した。



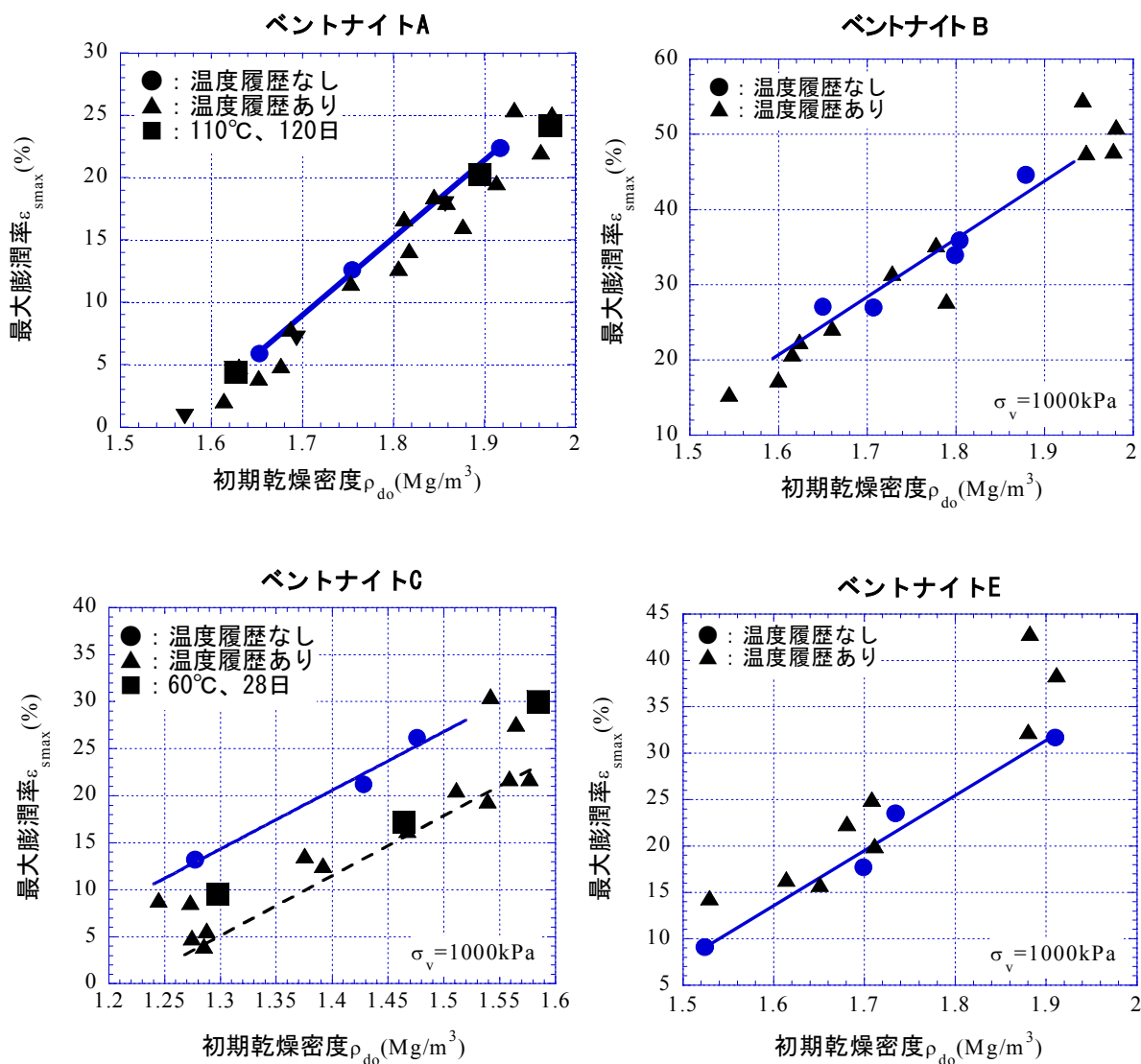


図 2.1.4-4 各ベントナイトの最大膨潤率と初期乾燥密度の関係

一方、ベントナイトの最大膨潤率が低下した要因は以下のように考えられる。ベントナイトの膨潤は、モンモリロナイトの結晶層間と土粒子周辺の水溶液とのイオン濃度差に起因して発生する浸透圧で説明できる。ベントナイトが温度履歴を受け最大膨潤率が低下した要因は、イオン濃度差が温度履歴なしの条件のものより小さくなったためと考えられる。実際、実験後の供試体周辺の水を採取し、イオンクロマトグラフィを用いて  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  の濃度を測定した。例えば、ベントナイト A の温度履歴条件が温度 130°C、期間 120 日の場合、 $\text{Na}^+$  濃度は 53.8~144mg/l の範囲であった。温度履歴な

しの Na<sup>+</sup>濃度は 19.2~33.1mg/l の範囲であったため、温度履歴を受けることによってイオンの濃度差が小さくなり、浸透圧が小さくなったため、最大膨潤率が低下したものと考えられる。

温度履歴の影響割合を定量的に評価するために、最大膨潤率の低下率  $R$  (%)を用いて結果を整理した。

$$R = \frac{\epsilon_{s \max dw} - \epsilon_{s \max th}}{\epsilon_{s \max dw}} \times 100 \quad (\%) \quad (2.1.4-1)$$

ここで、 $\epsilon_{s \max dw}$  : 温度履歴なしベントナイトの最大膨潤率

$\epsilon_{s \max th}$  : 温度履歴ありのベントナイトの最大膨潤率

最大膨潤率の低下率を用いてベントナイト A、C の結果を整理し、図 2.1.4-5 に締固め圧ごとに示す。図 2.1.4-5 より、高压で締固め乾燥密度を高くすることによって最大膨潤率の低下率が小さくなることがわかる。さらに、ベントナイトのタイプで比較すると、Ca 型であるベントナイト C の最大膨潤率の低下率が A より比較的高くなった。

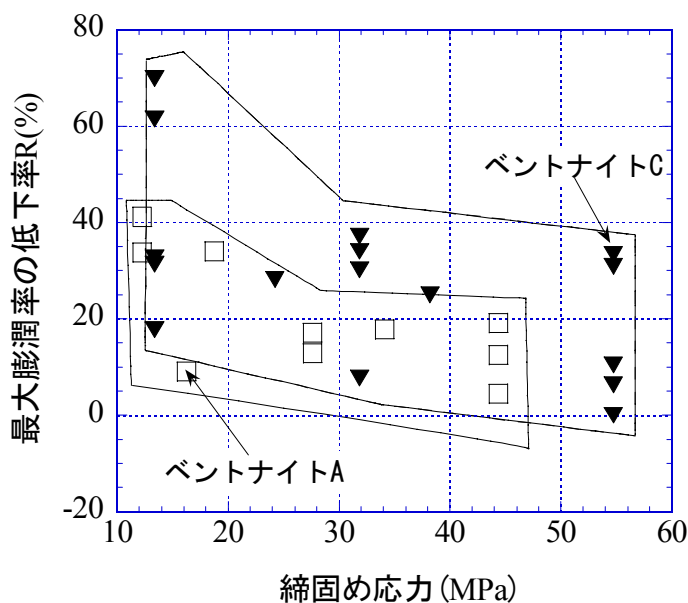


図 2.1.4-5 最大膨潤率の低下率と締固め応力の関係

### (7) 結果の実務への適用例

設定した温度履歴条件は、温度 130°C、期間 120 日以下とする。適用例その①：緩衝材と岩盤との間隙充填に必要な膨潤率を 10.5%と設定する[16]。潤変形前の乾燥密度が

ベントナイト A は  $1.77\text{Mg/m}^3$ 、C は  $1.38\text{Mg/m}^3$  以上の時に有効な自己シール性が発揮される[62]。適用例その②：ベントナイト A、C は温度履歴の影響によって最大膨潤率が低下するが、高圧で締固め、乾燥密度を高くすると最大膨潤率の低下率は小さくなる。最も高圧で締固めた場合、ベントナイト A は 20%以下、C は 35%以下に最大膨潤率の低下率を抑えることができる。

#### (8) おわりに

本研究は、温度  $130^\circ\text{C}$ 、期間 120 日以下の温度履歴条件で膨潤圧・膨潤変形の実験的調査及び評価を行った。その結果以下の結論が得られた。

- ① 膨潤圧実験の結果、温度履歴ありのベントナイトの最大膨潤圧は、温度履歴なしのものと比較すると影響は小さかった。
- ② 膨潤変形実験の結果、Na 型でモンモリロナイト含有率が高いベントナイトは温度履歴の影響は小さい。
- ③ Na 型ベントナイトは Ca 型と比較すると、温度履歴の影響は小さい。
- ④ ベントナイト A は温度  $110^\circ\text{C}$  以下では温度履歴の影響は小さい。
- ⑤ ベントナイト C は温度  $60^\circ\text{C}$  以上でも最大膨潤率が低下した。
- ⑥ 最大膨潤率が低下した要因は、モンモリロナイトの結晶層間と土粒子周辺の水溶液とのイオン濃度差低下の測定結果から、浸透圧の原理を用いて説明可能である。
- ⑦ 本研究成果は、自己シール性の観点から、温度履歴を受けた緩衝材仕様の設計に利用できる。

(茨城大学工学部 小峯 秀雄)

## 2. 2 緩衝材の長期安定性評価技術の現状（仮称）に対するレビュー

サイクル機構では、国が進めている高レベル放射性廃棄物地層処分研究計画に基づき、平成 15 年度に、第 2 次取りまとめ[1]以降の研究の進捗を踏まえた技術資料の作成を行なうことになっている。緩衝材の長期安定性に関しては、最新の知見を踏まえ、長期安定性評価に関わる情報整備及び現状の知見に基づき緩衝材の長期安定性評価技術を示すことが求められている。そこで、サイクル機構では、これまでに報告されている緩衝材の変質・劣化に関する研究事例をとりまとめ、処分環境下で発生する可能性のある変質シナリオを作成し、緩衝材の長期安定性評価に関する技術資料（「緩衝材の長期安定性評価技術の現状」[63]）を作成している。技術資料では、緩衝材の長期安定性評価の検討にあたり、処分システムの設計及び性能評価上の重要性を考慮し、

- ① 温度
- ② 人工バリア材であるオーバーパックとの相互作用
- ③ 軟岩系岩盤での支保工材料であるセメント材料との相互作用

による緩衝材性能への影響に重点をおいている。

上記技術資料の作成にあたり、本技術資料の技術レベルや記述内容の技術的妥当性について、各委員にレビューを依頼し、そのコメントを反映した技術資料を完成させるため、以下のスケジュールでレビューを受けた。

- ・ 平成 15 年 8 月 26 日（第 5 回委員会）：技術資料目次案及び骨子の説明
- ・ 平成 15 年 12 月 4 日（第 6 回委員会）：技術資料（ドラフト版）の概要説明
- ・ 平成 15 年 12 月 26 日：レビュー用技術資料（ドラフト修正版）を専門家の方々へ送付
- ・ 平成 16 年 1 月 16 日：レビューコメントの受理
- ・ 平成 16 年 1 月 26 日（第 7 回委員会）：レビューコメントの技術資料への反映方針の説明

上記のプロセスを経て、サイクル機構では、平成 15 年度末に向けて技術資料の最終版を作成している。

ここでは、第 5 回委員会、第 6 回委員会及び第 7 回委員会において、各委員から得た主なコメントについて以下にまとめる。

### （1）第 5 回委員会でのコメント

技術資料目次案及び骨子の説明を行い、以下のコメントを得た。

- ・ 温度影響、オーバーパック影響及びコンクリート影響という3つの現象をすべて考慮した見解を示すのか、あるいは切り離して検討するのか。これらの現象を切り離して検討する場合には、環境条件の場合分けが必要になる。そのロジックを明確に提示しないと読者の混乱を招く。
- ・ 環境条件の整理にあたっては、具体的に視覚的に示すように配慮し、議論を展開していくべきである。
- ・ 緩衝材の変質劣化現象に関する知見のレビューを行う趣旨か、あるいは変質シナリオに対する評価手法（考え方）のレビューを行う趣旨なのか明確にすること。
- ・ 読者層の設定によって記載内容のレベルが変わるため、読者層をより検討すべきである。

## (2) 第6回委員会でのコメント

技術資料（ドラフト版）の概要説明を行い、以下のコメントを得た。

- ・ 報告書の章立てが、処分場で想定される環境条件で起こるもの、起こらないものすべての変質現象を網羅的に記載した後に、具体的な地質環境条件の変質現象の評価を行う構成になっており、この様な構成では理解しづらい。環境条件毎に、どのような変質現象が想定されるかといった記載方法にした方が良い。
- ・ 中性環境、アルカリ環境、淡水環境、海水環境といった異なった環境条件に対して、明確に本文中に記載されていない箇所がある。
- ・ ニアフィールド構成要素であるプラグの評価が行われていない。
- ・ セメント起源の高 pH 溶液によるベントナイトへの影響については、スメクタイトの溶解現象を整理した後に、二次鉱物の生成について記述すべきである。この際、ゼオライトやアナルサイム等のスメクタイト以外の鉱物と、スメクタイト自体の変化を書くが良い。

これらのコメントを受け、技術資料において緩衝材の長期安定性評価を行なう環境条件を明確にした上で、各々の環境条件毎に想定され得る変質現象の記載を見直し、修正版を作成した。

(3) 第7回委員会でのコメント

12月26日に送付した技術資料（ドラフト修正版）に対する主なコメントの一部を以下に示す。

- ・ ドラフト版に比べて、報告書の構成が判りやすく修正されている。
- ・ 変質シナリオに、時間軸の見積りを入れて欲しい。
- ・ 前回の本文の一部（ベントナイトの結晶構造の変化）を技術資料の添付としてまとめているが、そこで記載されている地層処分に特化した研究結果は本文中に移動し、一般的に知られている情報のみを添付資料として記載すべきである。
- ・ 全体を通して、粘土科学に精通している人でないと理解できない記載箇所が見受けられる。

各委員からのコメントについては、コメントに対する対応方針を示し、技術資料最終版に反映させることとした。コメント例とそれに対する対応方針の一例を表 2.2-1 に示す。これらのコメントを反映し、付録1に示す様な目次で、最終版の作成を行っている。

表2.2-1 緩衝材の長期安定性評価技術の現状 報告書コメントの一例 (対応一覧表)

	委員からのコメント	対応方針
目次について	<ul style="list-style-type: none"> <li>温度影響、オーバーバック影響およびコンクリート影響という3つの現象は、切り離して検討するのか。これらの複合系を考慮した議論をするのか？例えば、オーバーバックのFeの溶解にセメント影響は考慮しないのか。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>まず、処分場が設置される環境を記述することで、複合条件が起こりえる可能性を議論する。その後、本報告書中では、個別に議論する旨の方針を記載する。</li> <li>想定する処分場環境は、硬岩系岩盤、軟岩系岩盤に対し、温度100℃以下、以上の4条件とする。この際、軟岩系岩盤・温度100℃以上の条件では、温度影響とコンクリート影響の複合系の考慮が必要となるが、この条件においては低アルカリセメントの利用を想定することとし、100℃以上の温度と高アルカリの複合条件は検討対象外とする。</li> <li>オーバーバックによる鉄の影響は緩衝材内側で起こり、コンクリート影響は緩衝材外側で発生する。長期の後にはこれらの影響がクロスオーバーする可能性は否定できないが、本検討では、独立に議論することとする。</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>環境条件の整理にあたっては、具体的かつ視覚的に示せる部分は示しつつ、議論を展開していくべきである。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>第2次取りまとめ報告書の人工バリアの仕様例、ニアフィールドの変遷イメージ図を掲載する。</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>緩衝材の変質劣化現象に関する知見のレビューを行う趣旨か、あるいは変質シナリオに対する評価手法(考え方)のレビューを行う趣旨なのかを明確にすること。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>変質劣化現象に関する知見および変質シナリオに対する評価手法(考え方)の双方を取り扱う。</li> </ul>
報告書全体を通して	<ul style="list-style-type: none"> <li>報告書の章立てが、処分場で想定される環境条件で起こるもの、起こらないものすべての変質現象を網羅的に記載した後に、具体的な地質環境条件の変質現象の評価を行う構成になっており、このような構成では理解しづらい。環境条件毎に、どのような変質現象が想定されるかといった記載方法にしたほうが良い。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>新たに変質シナリオという章を追加し、一般的に知られているスメクタイトの変質現象については、付録とする。</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>ニアフィールド構成要素であるブラグの評価は行わないのか。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ブラグはその物量が、現時点でははっきりしないため、今回の報告書では考慮しないこととした。</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>処分場閉鎖後からの長期にわたる緩衝材変質シナリオに、時間見積りを入れたほうが良い。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>緩衝材飽和までの時間を数十年から数百年と記載し、本文及び表への記載を行うこととした。</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>中性環境、アルカリ環境、淡水環境、海水環境といった異なった環境条件に対して、明確に本文中に記載されていない箇所がある。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>中性、アルカリ性の記載については、長期安定性評価の分類(硬岩系岩盤、軟岩系岩盤)に対応させて記載する。</li> <li>降水系、海水系の違いについては、長期安定性評価の記載冒頭で現在確認されている物理化学特性の違いを記載する。引き続き個別のスメクタイト変質(変化)現象を示す。</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>層間陽イオンの置換影響については、Ca型化、Fe型化のみを議論するだけでよいのか。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>現在想定されている処分環境(溶液)条件下では、Ca型化及びFe型化以外のイオン型の変化は、発生可能性はそれほど高くないと考えられるため、本報告書では、イオン型化の変化例として、Ca型化およびFe型化を考慮していることを追記する。</li> </ul>
報告書個別内容について	<ul style="list-style-type: none"> <li>Na型モンモリロナイトのCa型化の記載において、随伴鉱物の溶解によりベントナイトが完全にCa型化になるように受け取れる。実際は、NaとCaが混在しており、どちらが卓越しているかということである。そのため、100%Ca型化した試料の試験結果を提示した議論では、中間体の存在に対する説明が必要である。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ベントナイト-水反応のバッチ試験や、地球化学計算から、地下水条件に依存するものの、交換サイトのCa割合が増えることがあることを文献を引用しつつ記述する。Ca型化試料は、Caが卓越した試料の最も極端な条件である旨の記述を追加する。</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Na型モンモリロナイトのCa型化の記載において、低膨潤箇所での膨潤性、流出挙動を明確にしたほうが良い。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>亀裂先端箇所の非拘束条件での性能低下について、またコロイドになり流出するかどうかについて、現状の知見の範囲で記載することとした。</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>モンモリロナイトのイライト化の記載において、報告書において評価の対象とする“イライト化”の定義を明確にしておく必要がある。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>カリウム固定によるイライト化率50%に至らない不規則型混合層の形成は、発生可能性を否定しないが、安全機能上問題とならないことを記述し、1:1規則型混合層以上に進むイライト化変質について議論を行うこととする。</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>セメント起源の高pH溶液によるベントナイトへの影響の記載においては、スメクタイトの溶解現象を整理した後に、二次鉱物の生成について記述すべきである。その際、ゼオライトやアナルサイム等のスメクタイト以外鉱物と、スメクタイト自体の変化を書くことと良い。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>記載順序を変更する。</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>セメント使用の有無により、緩衝材に浸入する地下水組成(降水系、海水系地下水→セメント浸出液→間隙水組成)がどのように変わるのか記載が必要。また、低アルカリセメントを使用する長期安定性評価の記載において、低アルカリセメント中のフライアッシュ等によるMgイオン等の影響を考慮したほうが良い。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>間隙水化学組成の違いを検討し、その結果を基に考察する。</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>セメント影響評価での二次鉱物の沈澱の記載において、どの程度のゼオライトが生成するかが重要である。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>定量化は難しいが、試験解析を行っている既往の文献から考察する。</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>セメント影響評価での二次鉱物の沈澱の記載において、初期セメント浸出液を想定した間隙水中に対するイライト化の評価は重要である。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>セメントを利用した際に考慮すべき現象として言及し、考察する。</li> </ul>
報告書記載レベルについて	<ul style="list-style-type: none"> <li>読者層の設定によって記載内容のレベルが変わるため、読者層をより検討すべきである。その上で記述を再検討すること。粘土鉱物の知識が無いと理解困難な記述箇所が見受けられる。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>処分関係者のうち緩衝材の研究等に従事する人がわかる内容のレベルで修正する。</li> </ul>

### 3. オーバーパックの長期安定性に関する調査

#### 3. 1 個別の研究報告について

##### 3. 1. 1 腐食生成物による炭素鋼の腐食の加速機構とノイズ解析によるベントナイト中における炭素鋼の腐食速度のモニタリング法の研究

###### (1) はじめに

###### ①背景

地層処分環境に置かれた鉄鋼に生成する腐食生成物としてのマグネタイトが鉄鋼の腐食を加速する可能性についてこれまでいくつかの実験を行ってきた。筆者らの実験においても辻川らの報告[64,65]と同様に、試薬のマグネタイトに埋め込んだ鉄鋼の腐食速度はマグネタイトと接触していない場合に比べかなり大きくなった[66]。しかしながら、腐食の加速要因としては辻川らの主張するマグネタイトによる水素発生反応の加速ではなく、試薬のマグネタイトに含まれる過剰の3価の鉄の還元及びマグネタイトの2価酸化物・水酸化物への還元であろうと筆者らは報告した[67,68]。すなわち、マグネタイトと炭素鋼を接触させた状態での水素発生量の測定では顕著な水素発生の増加は見られなかったこと、及びマグネタイトに微少のカソード還元電流を流しても水素ガスの発生が検出されなかったことから、還元性雰囲気である地層処分環境における鉄鋼の腐食における最終安定相は2価の酸化物・水酸化物であるとすれば、初期の酸素含有状態で生成したマグネタイトが最終安定相に移る際のカソード反応に伴う鉄の腐食であり、全体での腐食量はほとんど変わらないと考えた。その後のいくつかの実験では、マグネタイトによる腐食の加速は確認されているものの、水素発生反応が加速されることを積極的に支持する結果は報告されていない[69,70]。

###### ②辻川らの報告、明石らの報告と問題点の整理

辻川らは、炭素鋼板の周りを腐食生成物で覆い、さらにベントナイトで覆った試料を容器に詰め、脱気したNaCl溶液中に浸漬し腐食速度を測定している。腐食生成物としては試薬のマグネタイトのほか、大気腐食で生成した腐食生成物をカソード還元したものなどを使用している。その結果、マグネタイトと接触した炭素鋼の腐食速度は通常よりも数倍から100倍以上増加し、炭素鋼の面積に対して10g/cm<sup>2</sup>のマグネタイトと接触した場合には1mm/yの腐食速度となること、腐食の加速要因はマグネタイト上での水素発生反応の加速であり、腐食生成物としてマグネタイ



トが蓄積するために時間とともに腐食速度が増大すると述べている。

筆者らは、マグネタイトとの接触による腐食の加速を確認したが、微差圧計を用いた体積膨張による圧力変化の測定からマグネタイト上での水素発生反応はかなり小さいことを確認し、腐食の加速の大部分はマグネタイトに含まれる過剰な  $\text{Fe}^{3+}$  の還元とマグネタイトの還元であると推定した[67,68]。また、脱気した中性溶液中でマグネタイト上での水素発生反応の交換電流密度は鉄のそれよりも数桁小さく、マグネタイト上での水素発生反応の加速に否定的な報告をした[71,72]。

辻川らの報告における問題点は、マグネタイトによる水素発生反応の加速が確認されていないこと、腐食速度が一定期間の腐食量から割り出されている点である。前者については、筆者の結果が否定しているものの、その後のいくつかの実験結果は確定的ではない[69,70]。後者については、マグネタイト上での水素発生反応であれば、腐食速度は時間的に大幅には変化しないはずである。さらに、マグネタイト量に比例して腐食速度（水素発生反応速度）が増加する点について、ある程度圧縮された状態にあるマグネタイトの水素発生の活性点は体積（質量）よりも表面積に依存すると思われ、 $0.2\sim 10\text{g/cm}^2$  の範囲で質量との比例関係が維持されていることは説明がやや困難である。

明石らはマグネタイト（高純度、水蒸気酸化）の繰り返し分極でカソード電流が増加し炭素鋼よりも大きくなること、マグネタイトを定電位でカソード分極すると電流が時間とともに増加することなどから、マグネタイト上での水素発生反応が炭素鋼よりも大きく反応が促進されたとしている[73]。しかしながら、マグネタイトのカソード還元反応は広い電位範囲で起こり、水素発生反応との競争反応で金属鉄（Fe）と還元溶解（ $\text{Fe}^{2+}$ ）が起こることが知られている[74]。筆者の結晶化したマグネタイトの還元実験でも、還元後の試料をアノード分極すると Fe のアノード溶解電流が観察されることを報告している[72]。以上のことから、繰り返し分極または定電位分極によってバルクのマグネタイトの表面層近傍に金属鉄の層または粒子が析出し、水素発生の過電圧が低下するためにカソード電流が増加したと思われる。すなわち、観測されたカソード電流にはマグネタイト上での水素発生電流が含まれるものの、マグネタイトの還元電流と還元析出した鉄上での水素発生電流も含まれており、実験結果は必ずしも水素発生反応の加速を支持してはいないといえる。

明石らはマグネタイトの還元に対して、微酸性溶液では  $\text{Fe}_3\text{O}_4\rightarrow\text{Fe}^{2+}$  の反応が起こり得るが、ベントナイト層に閉じ込められたマグネタイトでは pH も高く  $\text{Fe}^{2+}$

の飽和溶解度が低いことからすぐに停止するはずであるとしている[73]。確かに、pH6 での  $\text{Fe}^{2+}$  の飽和溶解度 ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) は  $19.5\text{kmol}/\text{m}^3$  であり、pH8 では  $1.95 \times 10^{-3}\text{ kmol}/\text{m}^3$  となることから、その溶解度については十分に考慮する必要がある。

以上のことから、明石らの報告では (i)カソード反応を水素発生反応とする証拠があげられていないこと、(ii)腐食生成物の最終安定相をマグネタイトとする積極的な根拠があげられていないことから、さらに検討を続ける必要があることを示しているが、(iii) $\text{Fe}^{2+}$  の溶解度が pH によって大幅に変化し、実験条件によって溶解反応が異なるという指摘は重要である。

### ③昨年度の研究成果[75]

昨年度の研究では、辻川らの報告[64、65]と明石らの報告[73] を考慮に入れて、マグネタイトの  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の組成比が腐食の進行でどのように変わるかを、短絡電流（電流量）と化学分析によって確認することを試みた。短絡電流は時間とともに減少を続けることが確認されたが、化学分析の精度からマグネタイトの組成の変化は短時間の実験では確認できない程度であることが判明した。そのため、今年度の研究では引き続き化学分析のための実験を継続することとした。

### ④腐食速度の電気化学的モニタリング

地層処分環境に置かれた放射性廃棄物は地上から完全に遮断され、腐食の状況をモニタリングして腐食状況に応じて対応をすることは想定されていない。しかしながら、実際の処分が開始されるまでの間、数年間の試験的な埋設処分が行われること、その間の腐食速度の変化をモニタリングする必要性がでてきている。

腐食速度のモニタリングについては、筆者らは2周波数を用いた交流インピーダンス法による腐食モニターを開発し、多くの実績がある。交流インピーダンスによる腐食モニタリングは優れた方法ではあるが、計測において微少な電圧を印加すること、計測装置がやや複雑であることなど、より簡便な腐食モニタリング法を開発することが必要である。そのために、本年度の研究では、電気化学ノイズ解析による腐食速度のモニタリングについて、理論的な検討と実証的な実験を行うこととした。

⑤今年度の研究計画

本年度の研究では、マグネタイトによる腐食の加速機構を検討するために、

(a)マグネタイト中の過剰の3価鉄の還元

昨年度の継続実験であり、ガルバニックカップル電流の積分値から推定される3価鉄の還元量が、化学分析の測定誤差を超えるまで実験を継続した、十分な時間経過後に化学分析を行う。

(b)過剰の3価鉄を含まないマグネタイトによるカップル試験

化学量論 ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}=2.0$ ) に対して過剰な3価鉄を含まないマグネタイトと炭素鋼のカップル試験を行い、カップル電流を計測する。マグネタイトによる腐食の加速が、過剰な3価鉄の化学量論組成への還元によるカップル電流(カソード電流)であるときには、カソード電流はほとんど流れないことが期待され、マグネタイト中の3価鉄の2価への還元あるいはマグネタイト上での水素発生反応であればカップル電流が流れ続けるはずであり、これらを検証する。

また、腐食モニタリング法の開発については、

(c)交流法及び電気化学ノイズ法による腐食速度モニタリング

実験室での地層処分環境を模擬した筆者らのこれまでの交流インピーダンス法による腐食モニタリングの実験から、腐食速度との相関を得られることを確認[66]しているが、今年度は電気化学ノイズ解析法の理論的な検討と実験的な手法、特に計算手順の確立を目指す。

(2) 過剰の $\text{Fe}^{3+}$ を含むマグネタイト(試料A)による炭素鋼の腐食

①経過と実験方法

昨年度の実験では、当初小型の亚克力樹脂製のカプセルに2g前後のマグネタイトを詰めて実験を行ったが、分析の精度とマグネタイトがベントナイト層に覆われておらず以前に実験された状況と異なるため、その後はテフロン製のカプセルを使用した。カプセルの組み立て模式図を図3.1.1-1に示す。

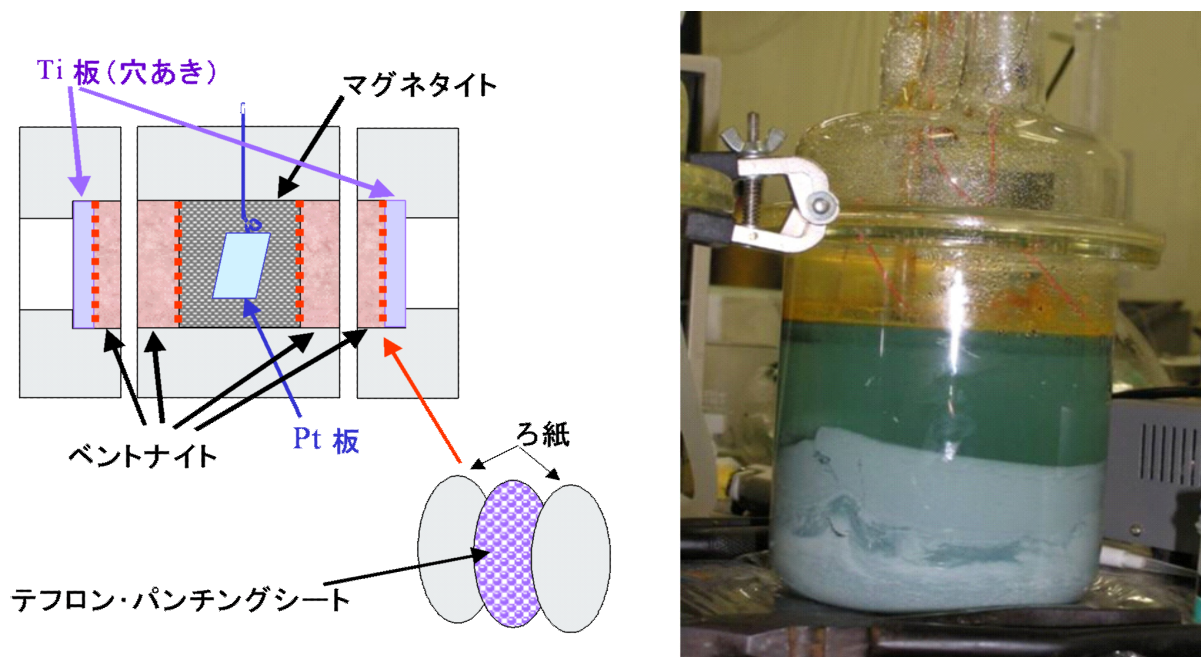


図 3.1.1-1 テフロン製カプセルの組み立て（左）とセパラブル・フラスコに浸漬された状態（右）

- ・炭素鋼及びマグネタイト試料

炭素鋼は及びベントナイトはサイクル機構から提供されたものを用いた。マグネタイト市販の特級試薬を使用した（以下では試料Aと表記する）。次に述べる方法による化学分析結果から、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比は3.049、3.050、3.042で、異なる試験機関での同一試料の分析結果は3.050、3.150であった。さらに後述するように、テフロン製カプセルにマグネタイトのみを詰め腐食試験と同じ溶液に1.3年浸漬した場合の分析値は3.066であったことから、出発状態でのマグネタイトの $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比は平均値である3.068（標準偏差 0.041）を用いることとした。カプセルに詰めたマグネタイトとベントナイト量を表3.1.1-1にまとめた。

- ・化学分析

マグネタイト中の $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{Fe}^{2+}$ の比は、JIS M 8212（鉄鉱石－全鉄定量方法）及びJIS M 8213（鉄鉱石－酸可溶性鉄(II)定量方法）により含有する全鉄量と $\text{Fe}^{2+}$ 量を定量し、両者の差を $\text{Fe}^{3+}$ として計算した。

- ・溶液条件

0.5M NaCl水溶液に過剰のFeCl<sub>2</sub>を溶解し（飽和溶解度 20°Cで38.5g/100gH<sub>2</sub>O）、NaOH溶液でpHをほぼ6に調整した。実験中は大量の水酸化物の沈殿が存在し、常にFe<sup>2+</sup>の飽和状態を維持した。さらに実験中はセルに高純度水素ガスを流し、酸素の混入を防いだ。

- ・測定回路

図3.1.1-2に測定系の模式的な回路を示した。今年度の実験ではエレクトロメータによる電位測定は行わず、短絡電流のみをチャンネルを切り替えながら測定した。なお、測定していないチャンネルは内部回路で常に短絡状態にある。

表 3.1.1-1 各チャンネルのマグネタイトとベントナイト量及び実験期間(1,847h)中に通過した電気量

試料番号	マグネタイト量 (g)	ベントナイト量 (g)	累積電気量 (C)
CH1	13.00	5.00	233.17
CH2	5.13	7.99	94.18
CH3	2.13	12.19	48.88
CH4	13.06	2.78	198.09
CH5	5.54	8.05	134.76
CH6	2.87	12.01	111.49

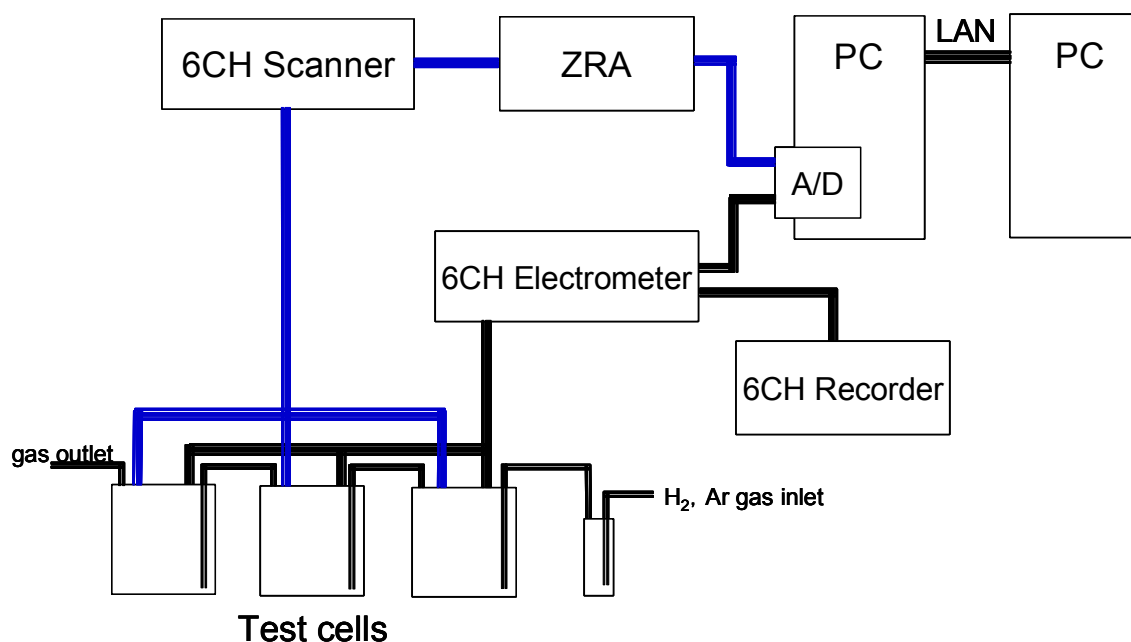


図 3.1.1-2 測定系の模式図

## ②短絡状態での電流と電気量

### (a)電流の経時変化

テフロン製カプセルにベントナイトとともに詰めたマグネタイトと炭素鋼の短絡電流の約 400 日間の経時変化を図 3.1.1-3 に示す。両対数プロットであることから、初期の変化が強調されているが、電流は時間とともに減少し、10 万分（約 70 日）以降は  $1\sim 10\mu\text{A}$  の電流値で顕著な電流減少は見られなくなる。

図 3.1.1-4 は初期の 1,000 分間（約 17 時間）の電流変化を示したものである。それぞれの試料のマグネタイトとベントナイトの量は、CH1 で 13.0g と 5.0g、CH2 で 5.13g と 7.99g、CH3 で 2.13g と 12.19g である。浸漬直後から電流が流れ始めるまでの時間はベントナイトが多いほど遅れているが、これはベントナイトの吸水が遅いため、ベントナイト層とマグネタイト層が完全に吸水し電導性が高くなるまでの時間が異なることによると考えられる。

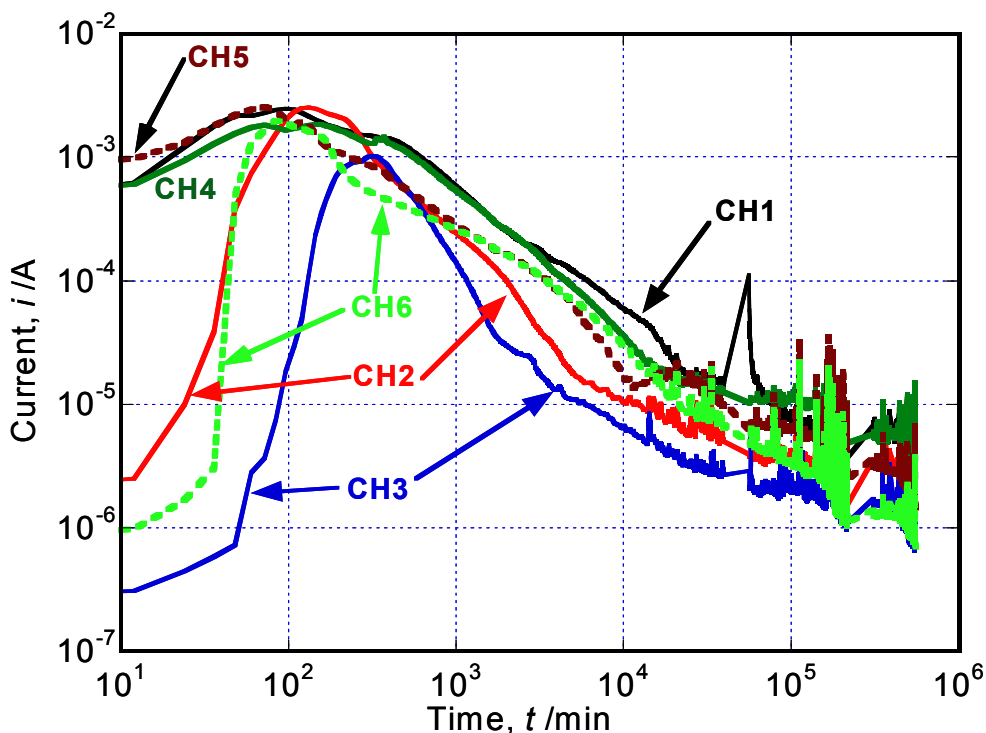


図 3.1.1-3 試薬マグネタイト（試料 A）の 400 日間の短絡電流の経時変化

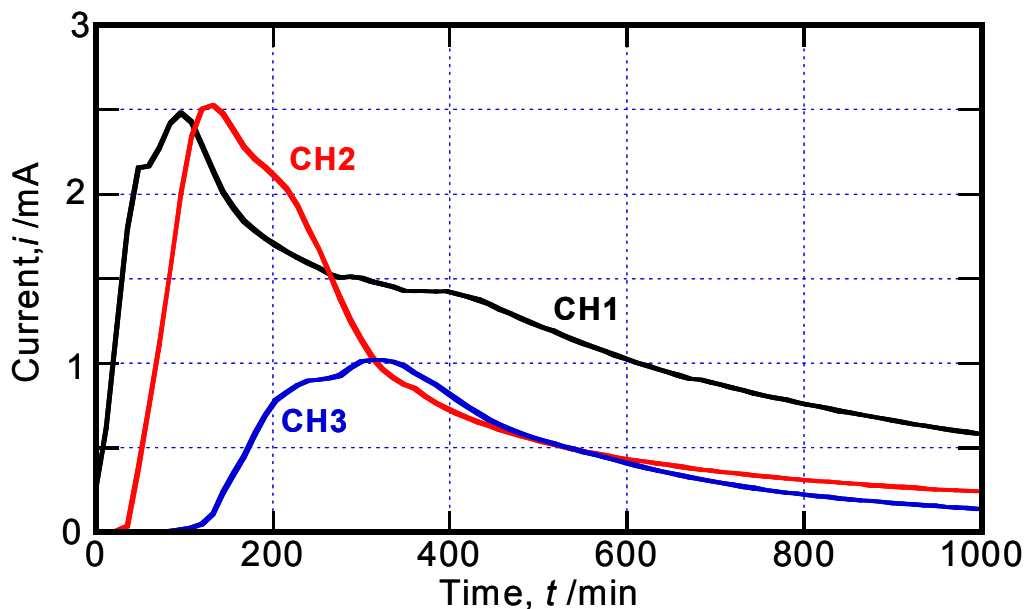


図 3.1.1-4 試薬マグネタイト（試料 A）の短絡電流の初期変化

(b) 累積電気量とマグネタイト量

マグネタイトと炭素鋼の短絡電流を積分した各試料の累積電気量の時間変化を図 3.1.1-5 に、実験終了までの通過電気量を表 3.1.1-1 に示す。通過電気量はカプセルに詰めたマグネタイト量に依存しているがややばらつきがある(図 3.1.1-6)。この図では、ばらつきはあるもののほぼ比例関係があることが認められる。すなわち、通過電気量はマグネタイトの量にほぼ比例するといえる。

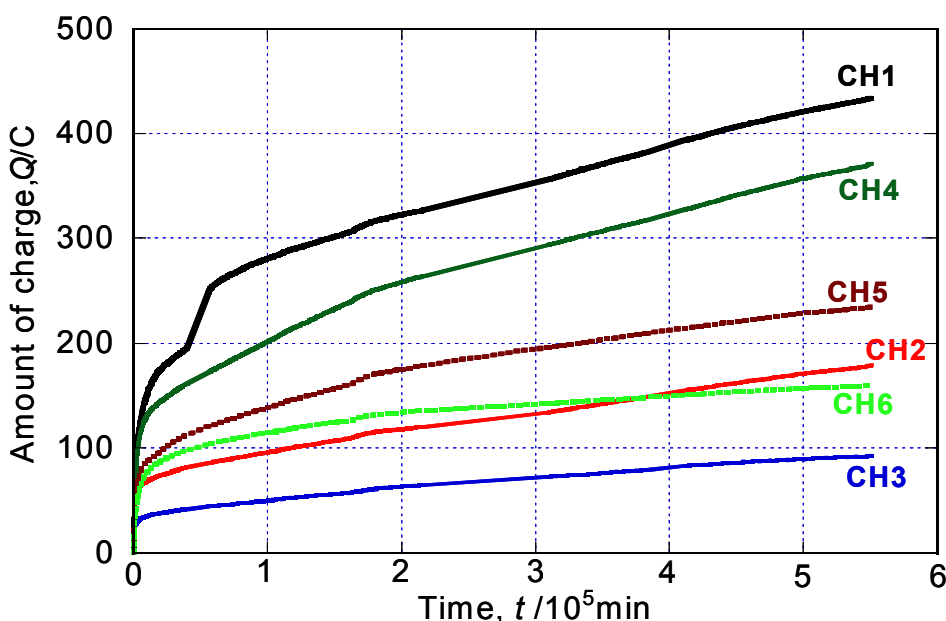


図 3.1.1-5 試薬マグネタイト (試料 A) の累積電気量の約 400 日の変化

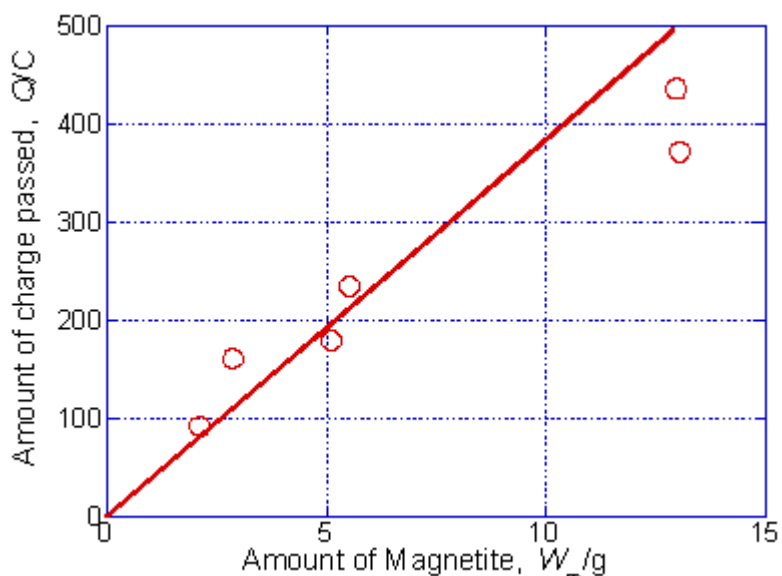


図 3.1.1-6 マグネタイト (試料 A) と炭素鋼を接触させたときに流れる短絡電流の総和 (電気量) のマグネタイト量への依存性 (浸漬時間 382 日間)



表 3.1.1-2 炭素鋼と電氣的に接触させたマグネタイトの Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>の分析結果

試料番号	分析結果		mass% Fe(III)	R		Magnetite量 Wo(g)	還元電氣量 Qr(C)	Mag 1gの電氣量 Qr/Wo (C/g)
	T.Fe	Fe(II)		Fe(III)/Fe(II)	Fe(III)/Fe(T)			
A-1	65.22	18.18	47.04	2.587	0.721	13.00	174.69	13.438
A-2	66.32	18.66	47.66	2.554	0.719	5.13	74.52	14.527
A-3	65.57	17.75	47.82	2.694	0.729	2.13	21.48	10.085
B-1	65.95	18.59	47.36	2.548	0.718	13.06	192.54	14.743
B-2	66.19	18.21	47.98	2.635	0.725	5.54	66.06	11.925
B-3	65.86	18.54	47.32	2.552	0.718	2.87	41.86	14.587
C-1	66.39	18.97	47.42	2.500	0.714	11.37	185.89	16.349
C-2	65.37	19.46	45.91	2.359	0.702	3.05	65.06	21.330
D-1	65.57	19.02	46.55	2.447	0.710	9.01	163.59	18.156
D-2	65.69	17.65	48.04	2.722	0.731	2.97	27.46	9.245
F	68.12	18.76	49.36	2.631	0.725	11.64	140.16	12.041
#1-a	66.76	18.61	48.15	2.587	0.721	39.23	527.34	13.442
#1-b	64.88	18.27	46.61	2.551	0.718	39.23	573.72	14.625
#3	68.39	18.84	49.55	2.630	0.725	1.057	12.76	12.075
#4	68.04	18.79	49.25	2.621	0.724	1.131	13.98	12.360
#5	68.26	18.69	49.57	2.652	0.726	1.109	12.62	11.378
#6	68.19	18.66	49.53	2.654	0.726	1.300	14.70	11.312
#7	68.31	18.78	49.53	2.637	0.725	1.220	14.45	11.844
#8	68.31	18.58	49.73	2.677	0.728	0.985	10.46	10.624
#9	68.21	18.57	49.64	2.673	0.728	1.071	11.50	10.729
#10	68.18	18.24	49.94	2.738	0.732	1.156	10.13	8.762
#11	67.22	19.97	48.25	2.416	0.718	1.261	18.76	14.879
#12	67.62	19.15	48.47	2.531	0.717	1.269	19.41	15.293
#13	67.73	17.96	49.77	2.771	0.735	1.384	10.77	7.780
#14	67.46	18.76	48.7	2.596	0.722	1.438	18.93	13.164
平均値	66.952	18.626	48.366	2.599	0.722			12.988
標準偏差	1.203	0.501	1.184	0.099	0.007			2.998

## ③炭素鋼との短絡によるマグネタイト組成の変化

## (a)化学分析の結果

実験終了後カプセルを取り出し、ベントナイトと混ざらないように濾紙等を除いてマグネタイトを小瓶に移し替えた。湿った状態で酸素に長時間触れると空気酸化等によってFe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>比が変わる恐れがあるため、窒素ガスを充填しながら小瓶を入れたデシケータを60°Cの温浴で減圧乾燥させた。マグネタイト中に炭素鋼板を直接埋め込んだ試料等を含めて炭素鋼と接触させて400日以上浸漬したマグネタイト試料25個の化学分析結果を表3.1.1-2にまとめて示した。これらの結果から、Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>比は平均値2.599、標準偏差0.099であることがわかる。

3. 1. 1(2)①項で述べたように、溶液に浸漬しないマグネタイト及び炭素鋼と接触させないで溶液に浸漬したマグネタイトのFe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>比は3.068 (標準偏差 0.041) であったことから、炭素鋼との接触によってマグネタイト中の化学量論を超えるFe<sup>3+</sup>は還元されていることが確認された。

## (b) 腐食によるマグネタイトの組成変化

マグネタイトに含まれる  $\text{Fe}^{2+}$  量  $n_{\text{II}}$  と全鉄量  $n_{\text{T}}$  を JIS 8213 及び 8212 により定量し、実験前後での  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  及び  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$  の比 ( $R=n_{\text{III}}/n_{\text{II}}$  及び  $r=n_{\text{III}}/n_{\text{T}}$ ) を求めた。実験前のマグネタイト試薬については、 $R=n_{\text{III}}/n_{\text{II}}=3.042$ 、 $3.049$ 、 $3.050$ 、 $3.050$ 、 $3.150$  であった。また、マグネタイトのみをカプセルに入れ同一条件で浸漬したものについては、 $n_{\text{III}}/n_{\text{II}}=3.066$  であった。このことから、マグネタイトのみを浸漬しても組成の変化は起こらないといえる。実験前のマグネタイトの組成比として、これらの6つの測定値の平均値  $R_0=n_{\text{III}}/n_{\text{II}}=3.068$  及び  $r_0=0.754$  を用いる。

炭素鋼とカップルしたマグネタイト及びマグネタイト中に炭素鋼を埋め込んだ試料について、浸漬実験後の  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  の比  $n_{\text{III}}/n_{\text{II}}$  は  $2.359\sim 2.771$  の範囲にあり、平均値  $2.599$  ( $\rho=0.099$ 、 $N=25$ ) であった。 $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$  の比  $r=n_{\text{III}}/n_{\text{T}}=0.722$ 、 $\rho=0.007$ )

カプセルに詰めたマグネタイトの量を  $W_0(\text{g})$ 、分子量を  $M_m=231.55(\text{g/mol})$ 、実験後の  $\text{Fe}^{3+}$  の比率を  $r=n_{\text{III}}/n_{\text{T}}$  とすれば、実験前後の  $\text{Fe}^{3+}$  のモル数  $m_0$ 、 $m$  は、

$$m_0 = \frac{W_0 r_0}{M_m}, m = \frac{W_0 r}{M_m} \quad (3.1.1-1)$$

ここで実験前後のマグネタイトの質量変化は無視した。還元した  $\text{Fe}^{3+}$  のモル数は  $m-m_0$  で、2 価への還元であるとするれば、必要な電気量 (計算電気量)  $Q_r$  及び単位質量あたりの電気量 (計算電気量)  $q_r$  は、

$$Q_r = F(m_0 - m) = \frac{W_0 F}{M_m} (r_0 - r) \quad (3.1.1-2)$$

$$q_r = \frac{Q_r}{W_0} = \frac{F(r_0 - r)}{M_m} \quad (3.1.1-3)$$

となる。実験で得られた  $r_0$  と  $r$  平均値を代入すると、 $q_r=13.75\pm 2.92$  (C/g) となる。一方、それぞれの試料について上記の計算し平均値を求めると、 $q_r=12.988$  (C/g) 標準偏差  $2.998$  となる。以上の結果は、マグネタイト量が  $1\text{g}$  から  $40\text{g}$  の広い範囲で成立していることがわかる。

#### ④炭素鋼の腐食量と腐食の加速現象

##### (a)炭素鋼の腐食速度

マグネタイトと短絡させて短絡電流を計測した炭素鋼、マグネタイトに埋め込んだ炭素鋼及びマグネタイトと接触させないで浸漬した炭素鋼について、試験開始前後の質量変化から腐食速度を求めた。表 3.1.1-3 はこれらの結果をまとめたもので、単純浸漬での腐食速度は平均値  $8.399\mu\text{m}/\text{y}$ 、標準偏差 4.648 でばらつきが大きい。一方、マグネタイトに埋め込んだものとマグネタイトとカップルしたものでは腐食速度の平均値  $10.065$ 、 $10.282\mu\text{m}/\text{y}$ 、標準偏差 2.419、2.516 となった。また、マグネタイトと接触した場合の腐食速度の平均値は  $10.191\mu\text{m}/\text{y}$ 、標準偏差 2.410 ( $N=19$ ) として扱える。

以上の結果から、炭素鋼は中性の  $\text{Fe}^{2+}$ 飽和の塩化物環境での腐食速度は  $8.40\mu\text{m}/\text{y}$ 、マグネタイトと接触した場合には  $10.19\mu\text{m}/\text{y}$  となり、腐食速度が 21% 増加していることがわかる。すなわち、約 1 年間の浸漬実験では腐食が約 20% 加速されたといえる。

##### (b)腐食の加速に対応する電気量と短絡による電気量

腐食質量減から腐食速度を計算する場合には一般に誤差が大きい。表 3.1.1-4 は短絡電流が測定された系での質量減少から求めた腐食速度と腐食の加速量をまとめたものである。試料 R174 では質量の増加となっており、質量測定の実測値と異なると思われる。単純浸漬状態に比べて加速された腐食はマグネタイトからの電流によるものと仮定すると、腐食の加速量からマグネタイトとの短絡電気量が計算される（計算電気量）。実際に通過した電気量（通過電気量  $Q$ ）と比較すると大きなばらつきはあるものの、ある程度の相関性は認められる。しかしながら、単位のマグネタイト量あたりの通過電気量は約  $40\text{C}/\text{g}$  (表 3.1.1-4 及び図 3.1.1-6) で、3.1.1(2)②項で計算された  $13\text{C}/\text{g}$  の約 3 倍の電気量が流れていることになる。

表 3.1.1-3 単純浸漬またはマグネタイトに接触した炭素鋼の腐食速度  
(試験期間 382 日間)

単純浸漬の結果		マグネタイトへの埋め込み 結果		マグネタイトと カップルしたもの	
セル番号	腐食速度 μm/y	記号	腐食速度 μm/y	記号	腐食速度 μm/y
I-1	16.367	R724	13.109	17	13.050
I-3	11.009	R749	14.008	Y35	12.882
I-3	10.163	No1(2辺欠)	7.930	16	12.430
I-4	8.464	No2(4辺欠)	9.210	Y85	12.125
I-2	5.881	R182	7.872	R713	11.231
I-2	4.134	R164	9.655	Y52	10.384
I-4	2.771	R184	7.799	R162	10.272
		R183	10.939	Y6	10.112
				R745	8.685
				X8(Y8)	6.267
				X6	5.669
平均値	8.399	平均値	10.065	平均値	10.282
標準偏差	4.648	標準偏差	2.419	標準偏差	2.516

カップルと埋め込み  
平均値 10.191 μm/y  
標準偏差 2.410

表 3.1.1-4 マグネタイトと短絡した炭素鋼の腐食速度と通過電気量

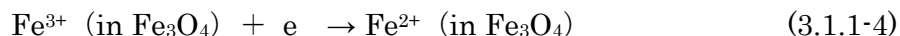
記号	腐食速度 (μm/y)	腐食の加速量 (μm/y)	計算電気量 (C)	通過電気量 (C)	マグネタイト量 Wm(g)	Q/Wm (C/g)
R162	10.272	1.874	154.877	179.193	5.130	34.93
R745	8.685	0.286	23.633	92.690	2.130	43.52
R713	11.231	2.832	234.095	234.979	5.540	42.41
R174	-31.219	-39.617	-3274.682	371.670	13.060	28.46
16	12.430	4.031	333.209	434.509	13.000	33.42
17	13.050	4.651	384.477	160.350	2.870	55.87
					平均値	39.77
					標準偏差	9.715

## ⑤マグネタイトの反応と腐食の加速機構

(a)過剰の  $\text{Fe}^{3+}$ を含むマグネタイト (試料 A) での反応

化学量論に対して過剰の  $\text{Fe}^{3+}$ を含むマグネタイトと接触した状態で  $\text{Fe}^{2+}$ で飽和した中性塩化物溶液に浸漬された炭素鋼は、単独で浸漬した場合に比べて腐食速度がほぼ 20%増加した。炭素鋼と接触したマグネタイトにはカソード反応に対応する電流が流れ、その電気量はマグネタイトの量にほぼ比例する。炭素鋼との接触で還元された  $\text{Fe}^{3+}$ の電気量はほぼ 13C/g であった。

すなわち、化学量論のマグネタイトに対し、非化学量論組成で過剰な  $\text{Fe}^{3+}$ を含むマグネタイトの還元反応は



で表される。前節の量的な関係では、(3.1.1-4)式によるマグネタイト中の  $\text{Fe}^{3+}$ の減少から計算される電気量は 13C/g であった。一方、実際に観測された通過電気量はほぼ 40C/g であった。

現時点では量的な関係について確実な対応関係を確認することはできなかったが、以下の実験事実は過剰の  $\text{Fe}^{3+}$ の還元が炭素鋼の腐食加速に対して重要な役割を果たしていることが確認された。

- (i) 過剰の  $\text{Fe}^{3+}$ を含むマグネタイトを単独で溶液に浸漬しても、対応するアノード反応がなければ  $\text{Fe}^{3+}$ の還元は起こらない。
- (ii) 過剰の  $\text{Fe}^{3+}$ を含むマグネタイトを炭素鋼と接触させると、過剰な  $\text{Fe}^{3+}$ の還元によるカソード反応が起こりマグネタイト中の  $\text{Fe}^{3+}$ の量が減少する。
- (iii) 過剰の  $\text{Fe}^{3+}$ を含むマグネタイトと接触した炭素鋼の腐食速度は、単独で浸漬した場合に比べて約 20%腐食速度が増加する。
- (iv) マグネタイトと接触した炭素鋼の腐食速度の増加分に対応する電気量 (計算電気量) と、炭素鋼との接触で流れた電気量とを比較すると大まかな相関性は認められるが、単位のマグネタイト量に対する電気量は計算電気量の約 3 倍であった。

上に挙げた(i)から(iii)の事実は、腐食の加速現象が試薬のマグネタイトに含まれる過剰の  $\text{Fe}^{3+}$ の還元によって進行することを支持するものである。一方、(iv)の量的な関係は  $\text{Fe}^{3+}$ の還元だけでは説明できない。ただ、この事実はマグネタイト上での水素発生による腐食の加速を単純に支持するものでもない。

## (b)推定される腐食加速機構

過剰の  $\text{Fe}^{3+}$  を含むマグネタイトが炭素鋼と接触すると、過剰の  $\text{Fe}^{3+}$  の還元が起こると同時水素の発生が起こる。その割合は、初期には  $\text{Fe}^{3+}$  の還元が主体であるが、反応の進行に伴って水素発生反応の比率が徐々に増加する。そのため、通過電気量に対して  $\text{Fe}^{3+}$  の還元から計算される電気量は少なくなる。言い換えると、約1年間の通算では水素発生による電気量は  $\text{Fe}^{3+}$  の還元によるもののほぼ2倍である。

この点に関しては、さらに詳細な量的な関係の確認が必要である。

(3) 過剰の  $\text{Fe}^{3+}$  を含まないマグネタイト (試料B) による炭素鋼の腐食

## ①背景と実験方法

マグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の化学量論組成は  $\text{Fe(III)}$  と  $\text{Fe(II)}$  の比が 2:1 で、 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  と書くことができる。しかしながら、3. 1. 1(2)項の化学分析で示されたように化学薬品として市販されるものは特級試薬であっても過剰の  $\text{Fe(III)}$  を大量に含んでいる。一方、高純度試薬として過剰の  $\text{Fe(III)}$  をほとんど含まない試薬も市販されている。サイクル機構から提供された高純度試薬は、化学分析の結果  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  比が 1.876 と  $\text{Fe}^{3+}$  が化学量論よりも不足している組成であることがわかった。

この  $\text{Fe}^{3+}$  不足型のマグネタイト (以下では試料 B) と炭素鋼を接触させた場合の短絡電流の測定、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  比の変化、腐食の加速の有無を確認すれば、これまで続けてきた議論を明確に判断することができると思われる。すなわち、(a)この環境における腐食生成物の最終安定相がマグネタイトである場合には、短絡電流はマグネタイト中の  $\text{Fe}^{2+}$  が  $\text{Fe}^{3+}$  へのアノード電流になるはずである。もし、最終安定相が  $\text{Fe(II)}$  の化合物であれば、さらにカソード電流が流れるはずである。(b)上記と同様に最終安定相によって  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  比の増減方向が異なるはずである。(c)短絡電流がアノード電流であれば炭素鋼の腐食は抑制されるはずである。

以上を確認するために 3. 1. 1(2)項と同様の実験を、高純度マグネタイト (試料 B) を使用し、脱酸素条件としてアルゴンガスの吹き込みを続けて実験を行った。なお、試験期間が短かったため、電流、電気量及び  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  比の分析を中心に検討した。また、カプセルにマグネタイト及びベントナイトを詰める際に巻き込まれる空気 (酸素) による還元電流の影響を確認する実験も行った。

## ②短絡状態での電流と電気量

## (a)電流の経時変化

高純度のマグネタイト（試料 B）と炭素鋼を接続したときの電流の経時変化を図 3.1.1-7 に示す。電流はカソード電流であり、マグネタイトの還元を示している。CH4、5、6 はマグネタイト量が 10g、13g、10g であるが、これらについては約 100～1,000 分経過後、一時的にアノード電流が観察された。なお、CH6 は浸漬前に減圧・窒素ガス充填を数回繰り返し、マグネタイトとベントナイトの間隙に存在する空気（酸素）を除いたものである。

浸漬初期の電流変化を明瞭に示したのが図 3.1.1-8 である。同図でもアノード電流（図では負の電流）が確認できるが、その絶対値はかなり小さいことがわかる。アノード電流の原因については、3. 1. 1 (3) ③項で検討する。また、マグネタイトとベントナイトに物理的に巻き込まれた酸素を除いた CH6 ではカソード電流の流れ始める時間が遅れているが、カソード電流の大きさと電気量に大幅な変化は見られない。電流の流れ始める条件は、マグネタイトとベントナイトの圧縮条件によって水の浸透速度が変わるために、一概に酸素除去の効果とは断定できない。

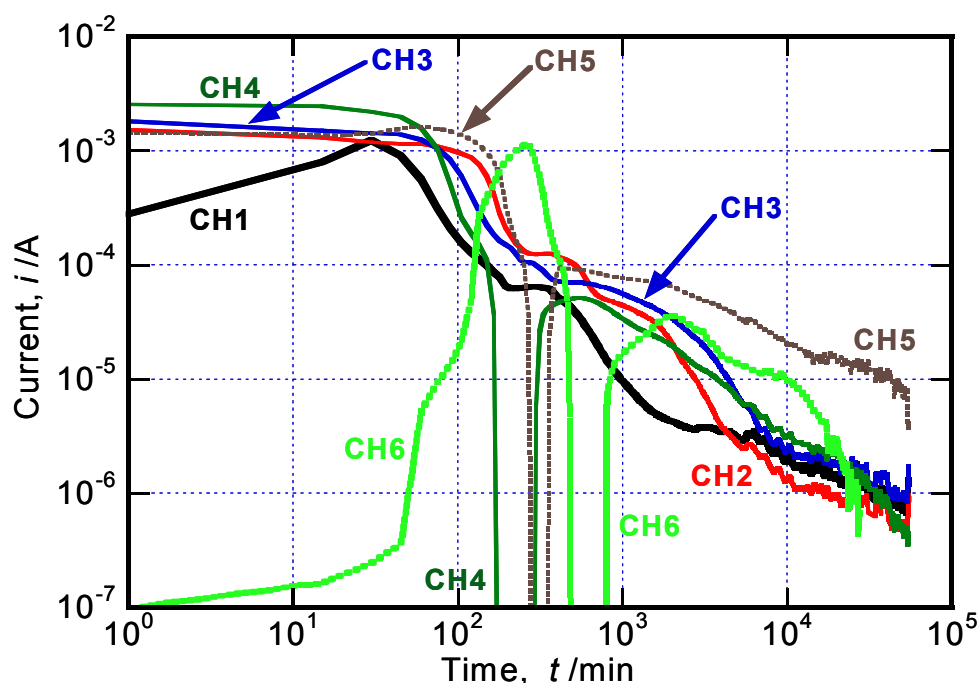


図 3.1.1-7 炭素鋼と高純度マグネタイト（試料 B）を短絡した時の電流の変化  
（試験期間：約 40 日）

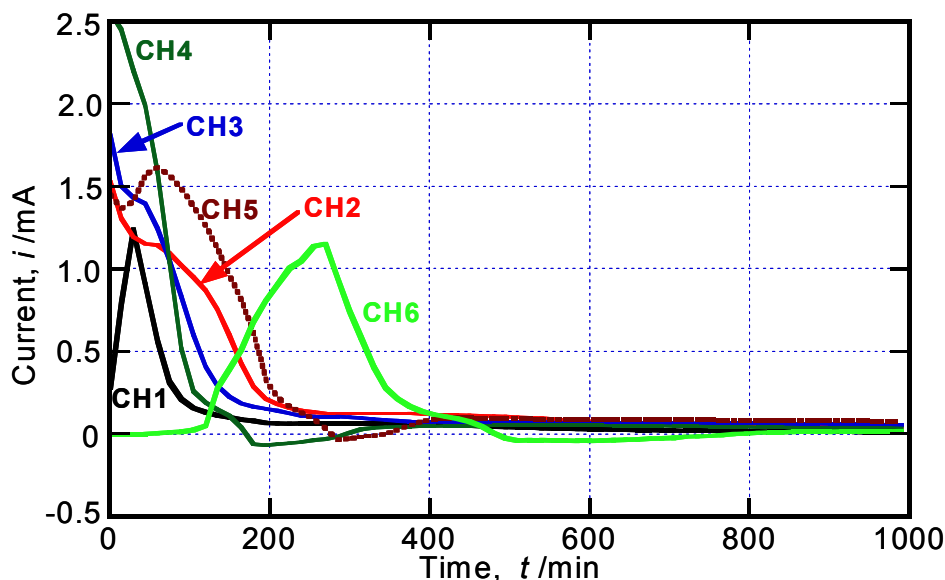


図 3.1.1-8 高純度マグネタイト（試料 B）の初期の電流変化

(b) 累積電気量の変化とマグネタイト量

試料 B と炭素鋼を接触させたときに流れる短絡電流の積分値（累積電気量）の経時変化を図 3.1.1-9 に、その初期の変化を図 3.1.1-10 に示す。図 3.1.1-10 では、カソード電流が流れる試料で累積電気量の減少や増加の停滞が見られるが、大幅な変化ではないことがわかる。図 3.1.1-9 より、CH5 を除いて累積電気量の増加は 10,000 分（約 170 時間）経過以降顕著ではないことがわかる。また、マグネタイトの量にもほとんど依存していないとみなせる。特に、CH2、3、4、6 では 20~25C の一定値に収束するように見える。これらの試料の電流値は  $1\mu\text{A}$  以下となっており、今後も電流の減衰が続くならば、かなりの長期間後でもそれほど大きな電気量にはならないと推測される。

また、CH5 はマグネタイト及びベントナイトの詰め方がゆるく、試験終了後カプセルを分解したときに、マグネタイト層から Pt 板がかなり露出していることが確認された。



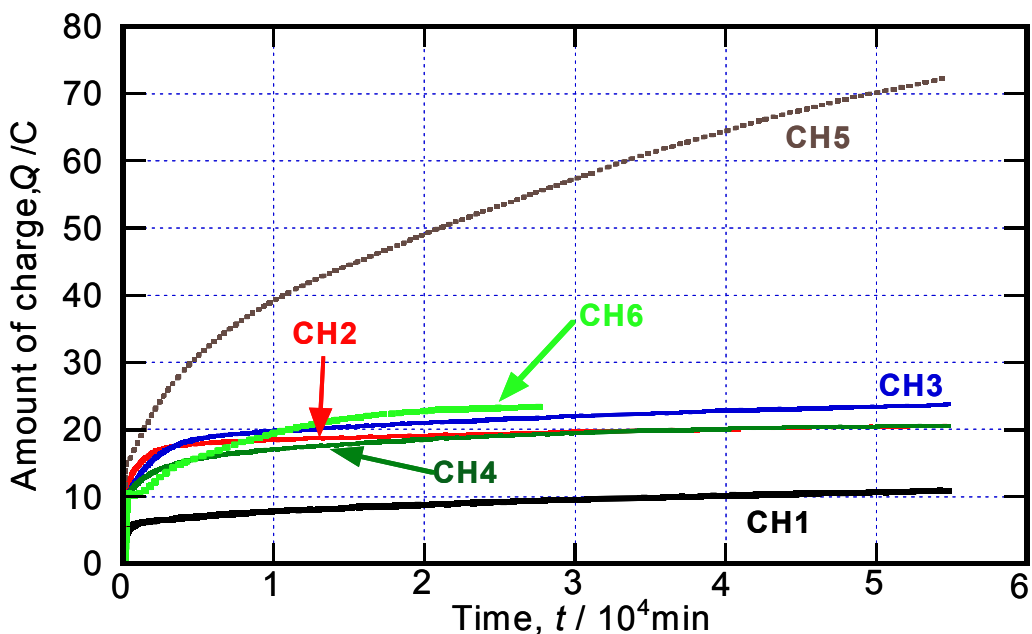


図 3.1.1-9 高純度マグネタイト (試料 B) の短絡電流の累積電気量の変化

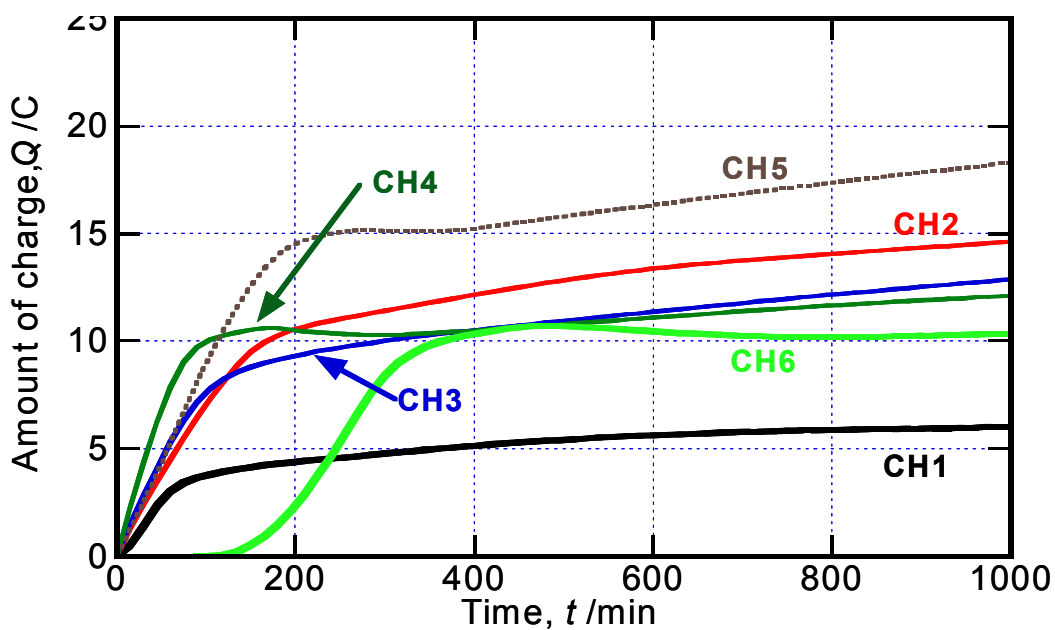


図 3.1.1-10 高純度マグネタイト (試料 B) の短絡電流の初期累積電気量の変化

③接触によるマグネタイト (試料 B) 組成の変化

(a)化学分析の結果

高純度マグネタイト (試料 B) の化学分析の結果を表 3.1.1-5 にまとめた。表中で CH5-a、b は、同一カプセル内のマグネタイトを 2 つに分けて分析したもの

で、CH7はCH6と同様の酸素除去の処置を行い、短絡電流を計測せずに炭素鋼と直接短絡したものである。また、表中の sample-B-0~2は、対照のため浸漬実験に使用しなかった出発物質である。初期状態において試料Bの $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比は1.863（標準偏差 0.016）で、化学量論よりも小さく $\text{Fe}^{3+}$ 不足の状態になっているといえる。一方、腐食試験に使用したマグネタイトでは、CH5-aを除き全て初期状態よりも大きな $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比で平均値は1.902（標準偏差 0.047）と $\text{Fe}^{3+}$ 不足の状態である。この分析結果では、高純度マグネタイトは炭素鋼との接触により酸化され、 $\text{Fe}^{3+}$ の割合が増加して化学量論組成に近づきつつあるといえる。

ここで、化学分析の結果について検討する。JISによる分析では、マグネタイト中の全鉄量 $n_T$ 及び酸への可溶性成分を2価鉄 $n_{II}$ とし、3価鉄は $n_{III}=n_T-n_{II}$ として報告する。マグネタイトの $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比が化学量論よりも小さいということは、金属鉄 $\text{Fe}^0$ が含まれている可能性を示しており、分析においては可溶性鉄として分析される。ここで、試験前の試薬中の $\text{Fe}^0$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ の量をそれぞれ $n_0^0$ 、 $n_{II}^0$ 、 $n_{III}^0$ とすれば、分析値は

$$n_T = n_0^0 + n_{II}^0 + n_{III}^0, \quad n_{II} = n_0^0 + n_{II}^0 \quad (3.1.1-5)$$

浸漬中にマグネタイトに含まれる金属鉄が $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + e$ による反応で進行する際には、分析される可溶性鉄の量に変化は生じない。一方、 $\text{Fe} \rightarrow 1/3 \text{Fe}_3\text{O}_4$ に酸化される場合には、酸化される鉄の量を $\Delta n_0$ とすれば、浸漬後に分析される可溶性鉄 $n'_{II}$ と3価鉄 $n'_{III}$ とは、

$$\begin{aligned} n'_{II} &= (n_0^0 - \Delta n_0) + (n_{II}^0 + \frac{1}{3} \Delta n_0) = n_0^0 + n_{II}^0 - \frac{2}{3} \Delta n_0, \\ n'_{III} &= n_{III}^0 + \frac{2}{3} \Delta n_0 \end{aligned} \quad (3.1.1-6)$$

測定された浸漬前後の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比を $K_0$ 、 $K'$ とおくと、 $\Delta n_0$ は次式で表される。

$$\Delta n_0 = \frac{3(K' - K_0)}{2(1 + K')} n_{II} \quad (3.1.1-7)$$

表 3.1.1-5 にまとめられた数値を使用すると、 $\Delta n_0 = 0.0051$ となる。さらに、高純度マグネタイトが化学量論のマグネタイトと金属鉄から成ると仮定すれば、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比は2.0であることから、金属鉄の量 $n_0^0$ を計算できる。

$$n_0^0 = \frac{1}{2}(3n_{II} - n_T) \quad (3.1.1-8)$$

表 3.1.1-5 より、 $m_0^0=0.0178$  となる。すなわち、質量比 1.78% あった金属鉄が 0.51% 減少している計算になる。浸漬実験後の分析値から同様に全鉄量を求めると  $m_0^0=0.0120$  (1.20%) となり、前記の計算とほぼ一致する。

表 3.1.1-5 高純度マグネタイト (試料 B) の分析結果

試料番号	化学分析値 (%)		R	r	Magnetite量	Mag 1gの電気量
	$n_T$	$n_{II}$	Fe(III)/Fe(II)	Fe(III)/Fe(T)	Wo(g)	Qr/Wo (C/g)
CH1	70.00	24.18	1.895	0.655	2	-1.488
CH2	69.92	24.38	1.868	0.651	5	-0.132
CH3	70.09	24.25	1.890	0.654	5	-1.257
CH4	69.97	24.41	1.866	0.651	10	-0.057
CH5-a	69.43	24.49	1.835	0.647	13	1.554
CH5-b	72.21	24.63	1.932	0.659	13	-3.297
CH6	70.55	23.75	1.971	0.663	10	-5.150
CH7	70.86	23.96	1.957	0.662	10	-4.529
平均値	70.38	24.26	1.902	0.655		-1.794
標準偏差	0.855	0.289	0.047	0.006		2.341
sample-B-1	72.51	25.47	1.847	0.649		
sample-B-2	72.56	25.34	1.863	0.651		
sample-B-0	72.96	25.37	1.878	0.652		
平均値	72.68	25.39	1.863	0.651		
標準偏差	0.247	0.068	0.016	0.002		

} 浸漬試験に使用しなかった  
高純度マグネタイト(試料B)

## (b)分析結果と電気量の関係

マグネタイトの化学分析結果は、炭素鋼との接触によってマグネタイトが酸化され、化学量論に近づいていることが確認された。一方、短絡電流はマグネタイトの還元電流を示している。表 3.1.1-6 は異なるマグネタイト量での約 900 時間の通過電気量をまとめたもので、CH4 と実験時間が半分である CH6 を除いて、マグネタイト 1g 当たりの通過電気量はほぼ同じになっている。今回の実験では、試験期間が長く取れなかったこともあって、短絡した炭素鋼の腐食質量減を確認することはできなかったが、化学分析結果と短絡電流の方向は明らかに矛盾している。

表 3.1.1-6 炭素鋼と接続した高純度マグネタイト（試料 B）に流れた電気量

	浸漬時間(min)	時間(h)	電気量(C)	magnetite量(g)	Q/Wm (C/g)
CH1	54745	912.4	10.865	2	5.433
CH2	54745	912.4	20.566	5	4.113
CH3	54745	912.4	23.688	5	4.738
CH4	54745	912.4	20.605	10	2.061
CH5	54745	912.4	72.295	13	5.561
CH6	27701	461.7	23.397	10	2.340
				平均値	4.041
				標準偏差	1.520

## ④腐食の加速現象と試料 B での反応

## (a)考えられる腐食反応

ほぼ完全に脱気した  $\text{Fe}^{2+}$ 飽和の中性の塩化物環境で起こる鉄上での反応は、



一方、マグネタイト上では、



の反応が考えられる。

式(3.1.1-9)、式(3.1.1-10)の腐食反応に対して、式(3.1.1-9)の反応を加速する電流がマグネタイトから供給されている。考えられるマグネタイト上でのカソード反応は、式(3.1.1-12)と式(3.1.1-4)である。一方、化学分析の結果から式(3.1.1-11)のアノード反応が起こっていることも確かである。それ故、上記の3つの反応が同時に進行し、その過不足分はマグネタイトからカソードまたはアノード電流が流れていると考えるべきである。すなわち、高純度マグネタイト（試料 B）には金属鉄と化学量論を超える  $\text{Fe}^{3+}$ が含まれており、その還元反応式(3.1.1-4)と水素発生反応式(3.1.1-12)が同時に進行する。初期には式(3.1.1-12)+式(3.1.1-4)>式(3.1.1-11)でカソード反応が大きいためカソード電流が外部に対して流れるが、高純度マグネタイトの含まれる過剰の  $\text{Fe}^{3+}$ はそれほど多量ではないため、それがほぼ消費されると式(3.1.1-12)+式(3.1.1-4)<式(3.1.1-11)となり一時的にアノー

ド電流が流れる。しかしながら、金属鉄の量もそれほど大きくないため式(3.1.1-11)の電流も減衰し、再び式(3.1.1-4) > 式(3.1.1-11)となってカソード電流になると考えられる。

なお、カプセルにマグネタイトとベントナイトを詰めた後、減圧・窒素ガス置換を行った CH6 でもカソード電気量はほとんど変わらないことから、初期にカプセル内に残留していた空気（酸素）による電流はほぼ無視できるといえる。

化学分析及びそれに基づく計算の結果によると、約 900 時間の浸漬でマグネタイト中に存在した金属鉄のほぼ 1/3 が酸化されたことになる。それ故、金属鉄の還元速度が一定であると仮定すると約 3,000 時間経過後に観測されるカソード電流は、短絡された炭素鋼の腐食を加速するためにマグネタイト上で起こる水素発生反応速度であるといえる。一方、マグネタイト中の金属鉄の還元反応速度が時間とともに減衰する反応であれば、カソード反応は時間とともに増加するはずであるが、900 時間までの観測ではカソード電流の増加傾向は現れていない。

#### (b)腐食生成物の最終安定相

腐食生成物の最終安定相として筆者らは 2 価の鉄水酸化物を想定していたが、金属鉄を含む高純度マグネタイトで化学量論よりも小さな  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  比のマグネタイトで、その比が化学量論に近づく方向に変化していることから、最終安定相は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  であると言わざるを得ない。

#### ⑤まとめ

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  比が化学量論よりも小さな高純度マグネタイト（試料 B）を用いて炭素鋼との接続試験をした結果、

- (a) 短絡によってマグネタイト上でカソード反応が起こる電流が流れる。
- (b) 流れるカソード電流の電気量はマグネタイトの量にほぼ比例するが、過剰の  $\text{Fe}^{3+}$  を含む試薬マグネタイト（試薬 A）に比較してかなり小さい。
- (c) マグネタイトの化学分析によると  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  比は浸漬によって増加して化学量論に近づく。
- (d) 金属鉄を除くマグネタイトの組成が化学量論であった場合には、約 900 時間の浸漬で試薬 B に含まれる金属鉄の 1/3 が酸化されたことになる。
- (e) この環境における腐食生成物の最終安定相は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  であることが示唆された。

#### (4)ノイズ解析によるベントナイト中の炭素鋼の腐食速度のモニタリング法の研究

##### ①解析法・モニタリング法の考え方

腐食速度をモニタリングする方法に関しては、3.1.1(1)①項でも述べたように筆者は交流インピーダンスの2周波数による腐食モニターを開発し、それによる多くの計測を実施してきた。それ故、実験室またはそれに近い整備された環境での腐食速度のモニタリングにはこの方法によるモニタリングが最適であると考えている。しかしながら、地層処分またはそれを模擬した環境で、数年間の長期的な腐食速度のモニタリングにはより簡便で信頼性の高い計測法が必要であるといえる。

電気化学ノイズ解析は、被測定系で発生する電位あるいは電流の揺らぎを計測し、その応答から腐食速度を推定しようとするもので、従来から多くの計測・解析法の提案がなされてきた。筆者は、電位と電流のノイズの相関性に注目し、インピーダンスに直すことによって従来から行われてきた交流によるインピーダンス解析と同様に腐食速度を推定する方法を提案した[76]。この方法では、長期間の測定で保守管理が困難である参照電極を使用することなく、また被測定系に外乱を与えることなく腐食速度を推定でき、計測も電位と電流の時間データの取り込みできわめて単純である。さらに、腐食速度が極めて遅い系を対象とすることからデータのサンプリング速度はきわめて遅く、データの取り込みと計算処理を同時に行うというリアルタイムに近い解析も可能であると考えられる。

今年度の研究では、筆者らが別に報告したノイズ解析の理論を発展させ、具体的な計測法と解析法について検討する。

##### ②ノイズ解析法の理論の概要

###### (a)ノイズ解析法の理論[76]

電気化学測定系の等価回路は図 3.1.1-11(a)で一般的に表される。通常の電気化学測定では測定装置に含まれる信号源 (source A) の信号に応答する電極系、特に作用電極系の特性が計測される。通常の測定においても source B で示される電極のノイズ信号は含まれているが、できるだけその影響が少ないような測定システム・方法が採用される。同一材質の2電極を作用極 (WE1, WE2) とした測定あるいは参照電極 RE も同一材質とした3電極系でのノイズ測定では測定系の信号源が除かれ、図 3.1.1-11(b)に示す等価回路となる。ここで、ノイズの信号

源となるのは図中の  $S_1$ 、 $S_2$  及び  $S_R$  である。 $S_R$  によるノイズが無視でき、2つの作用極が等価に扱える場合には、(b)の等価回路は図 3.1.1-11(c)に書き換えられる。電位測定の電圧計の入力インピーダンスが無限大であれば、WE1 で生じたノイズ電流は全て WE2 に流れ、測定される電位は  $Z_2$  のインピーダンスを反映している。

理論的な解析の詳細は筆者らの先の報告に譲り今年度の研究では、より実際的な解析法について検討する。

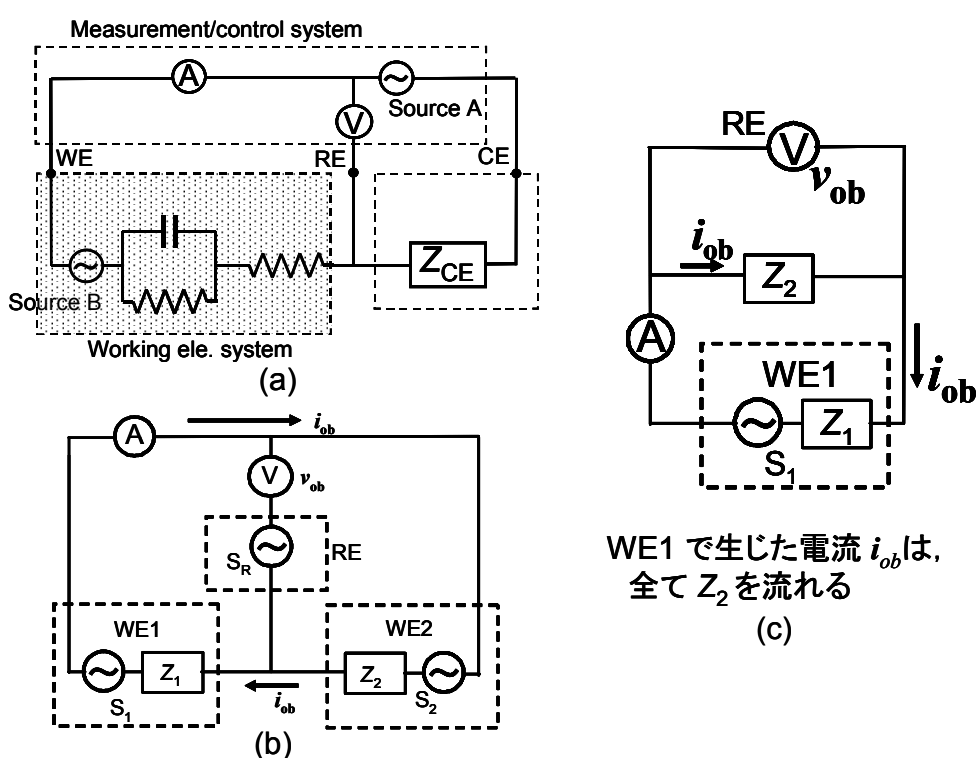


図 3.1.1-11 (a)通常の電気化学測定系の等価回路、(b)ノイズ測定における等価回路、  
(c)単純化したノイズ測定系の等価回路

### ③実験方法及び解析手順

#### (a)実験方法

##### ・試料

同一材質の 10mm×10mm の炭素鋼板 3 枚をエポキシ樹脂に埋め込んだもの及び同様の鋼板を直接 3 枚並べたものを電極とした。

##### ・浸漬または埋設実験の環境

0.5M NaCl 水溶液に浸漬したもの、及びベントナイトに試料を埋設し溶液がベントナイト上に液層を形成する程度に 0.5M NaCl 水溶液を加えた後窒素ガスを流し続けたものとした。

・測定系

電位はナノボルトメータ (Keithley)、電流はピコアンメータ (Keithley) を用い、トリガーにより同期した測定になるようにした。サンプリング時間は 1s として、連続的に 50ks のデータをコンピュータに取り込んで、その後の演算に使用した。

(b)解析の手順

測定したデータは、前後に 50 点の重なりを持つ 1,124 点の電位と電流のデータを 1 組とし、トレンドの除去、25 点の移動平均によるデータの平滑化、電位と電流データの相関係数の計算、平滑処理を行う前のデータを高速フーリエ変換 (FFT) し 3 組または 10 組の周波数領域のデータからインピーダンス計算との平均化処理及びコヒーレンス (相関度関数) を計算した。なお、計算の詳細については筆者の文献を参照のこと [77]。

④実験結果と考察

(a)時間領域データと相関係数、フィルタリングの効果

測定された生データの時間領域表示の一例を図 3.1.1-12 に示す。測定点は 50 ~60ks の 10,000 ポイントである。電流データにはかなり細かな振動があることがわかる。図 3.1.1-13 は同一のデータについてトレンド除去 (平均勾配法) をしたもの、図 3.1.1-14 は 25 点の単純移動平均を施したものである。(単純) 移動平均によって細かな振動 (高周波数成分) かなり除去できていることがわかる。しかしながら、移動平均の取り方によっては、波形が大きくひずむことがわかっている。図 3.1.1-15 と 3.1.1-16 は、25 点の単純移動平均を施したデータと 25 点の重み付き (2 次 3 次適合) 移動平均を施したデータの 33.3ks から 150s を示したものである。これらの図から明らかなように、単純移動平均では高周波数の変動を取り除くことができるが、重み付き移動平均の場合と比較して波形のひずみはかなり大きいことがわかる。

図 3.1.1-17 は、0.5M NaCl に 45 日間浸漬した試料の電位及び電流の経時変化を示したものである。データの初期約 10ks は安定性を欠くが、その後の大まか



な電位の変化量は 1mV 以下、電流の変動も 0.2 $\mu$ A 以下で、マクロにはほぼ安定な電位を示しているといえる。

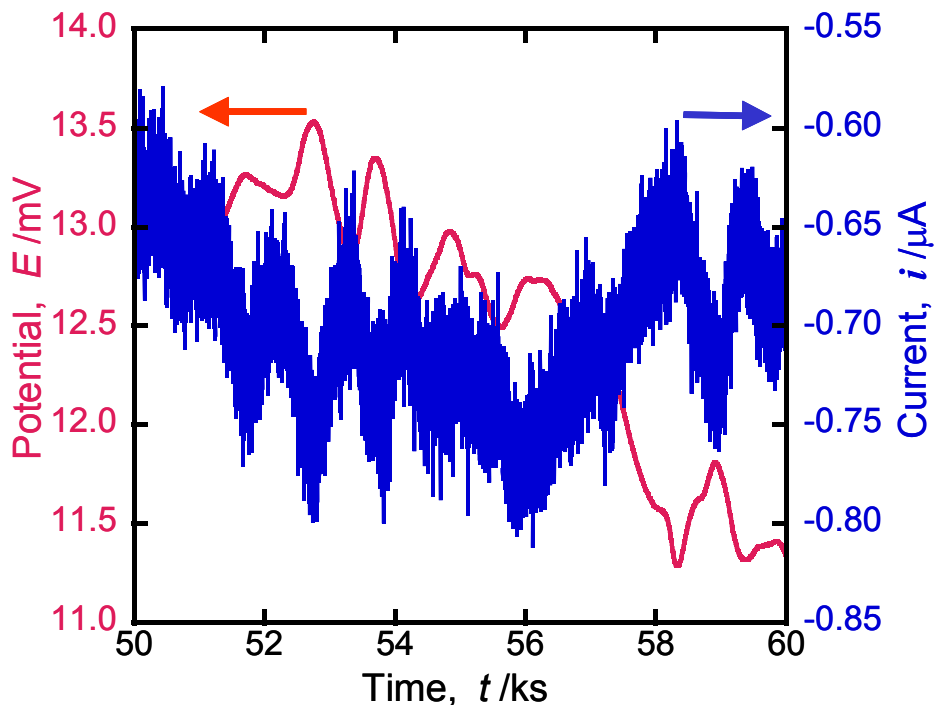


図 3.1.1-12 測定されたデータの一部、時間領域の生データ

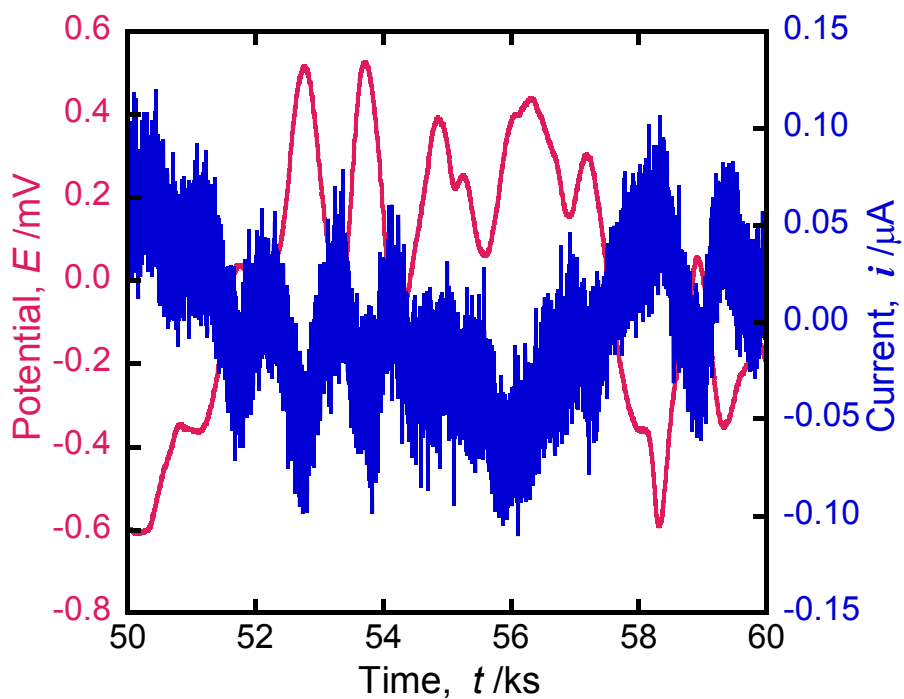


図 3.1.1-13 前図のデータのトレンド除去（平均勾配法）処理を行ったデータ

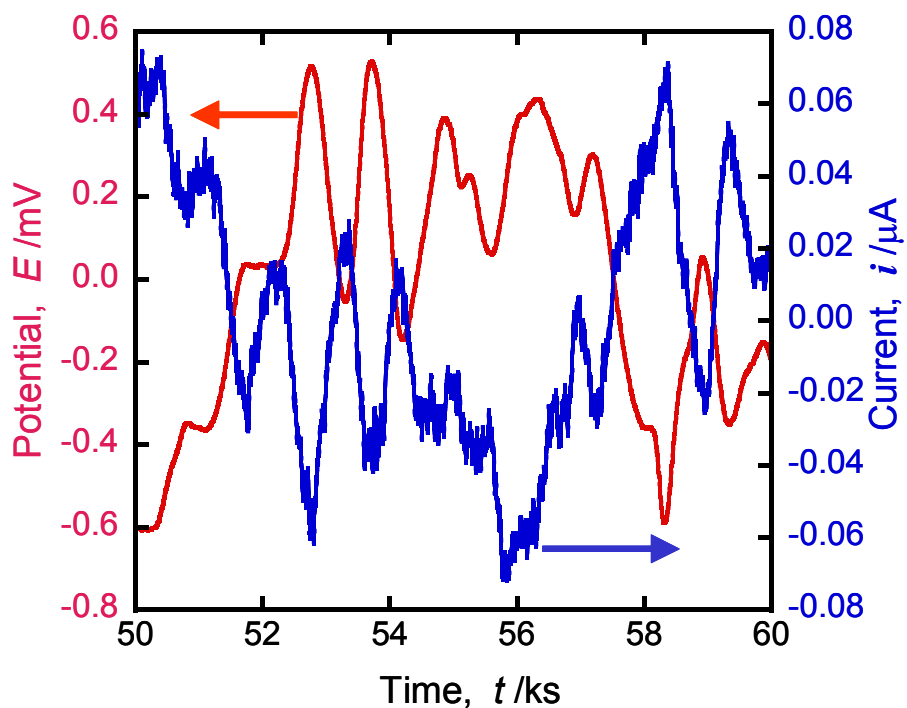


図 3.1.1-14 移動平均処理による高周波数雑音成分の除去 (25 点単純移動平均処理)

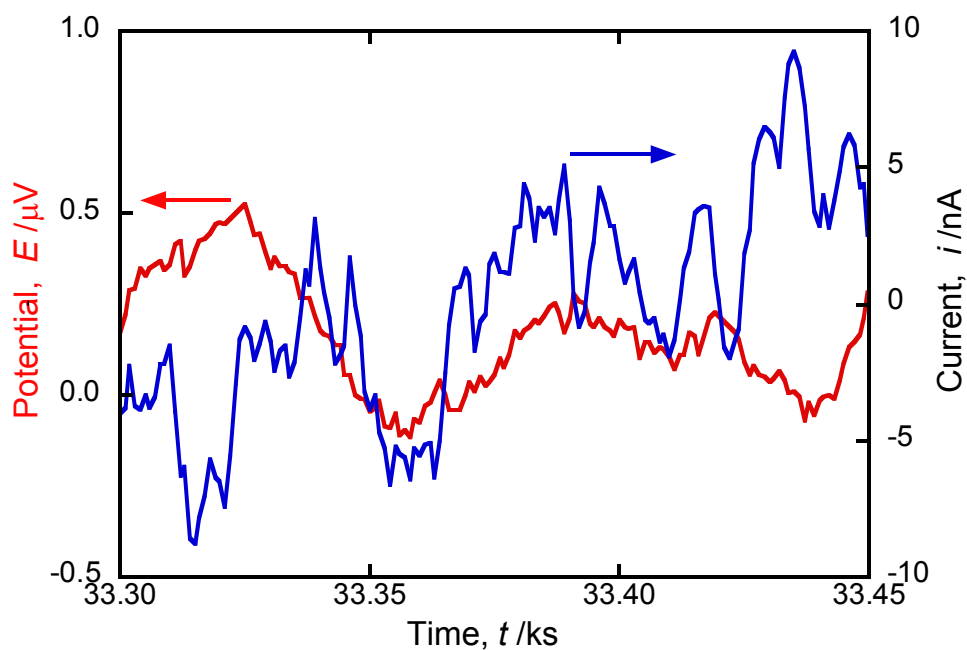


図 3.1.1-15 移動平均による波形のひずみ (25 点単純移動平均)、データ数 150 点

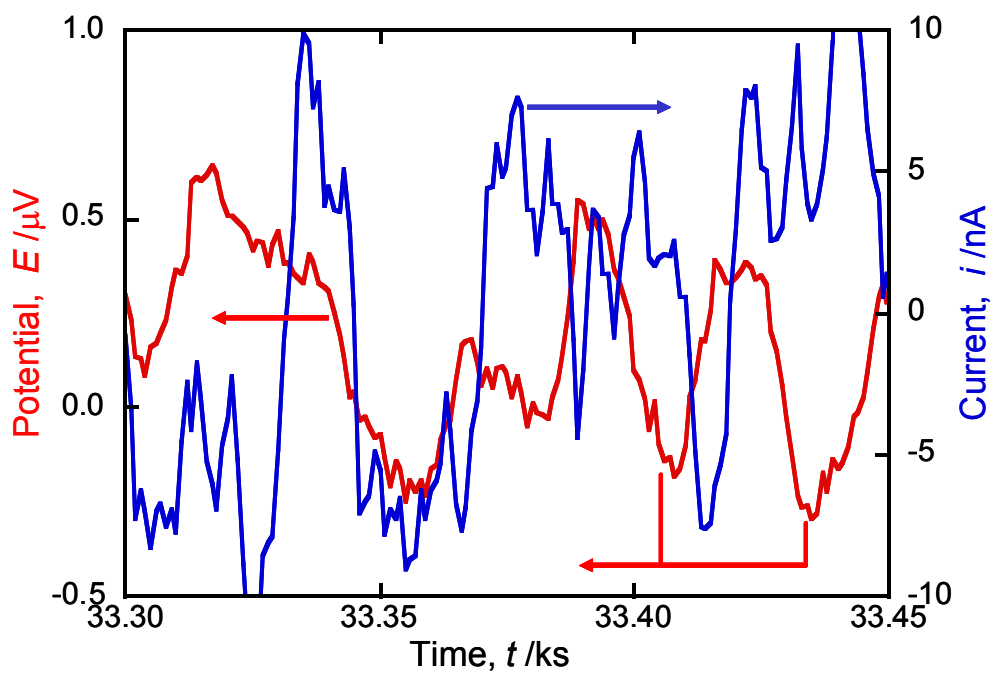


図 3.1.1-16 移動平均による波形のひずみ、重み付き移動平均によるひずみの改善  
(25 点重み付き移動平均、データ点数 150 点)

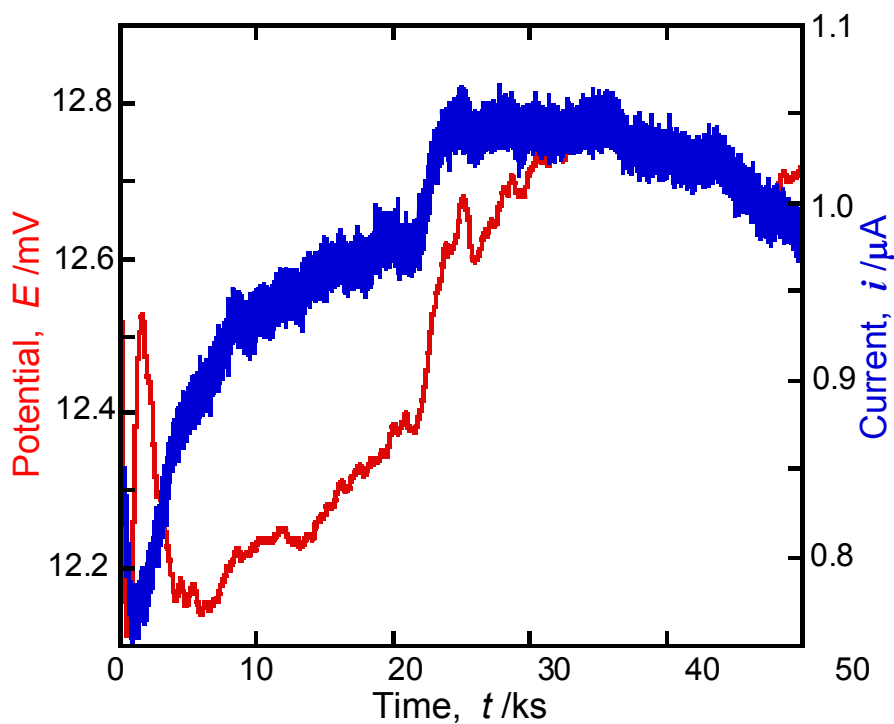


図 3.1.1-17 0.5M NaCl 溶液に浸漬して 45 日経過した試料の電位と電流の経時変化

図 3.1.1-17 のデータをもとに、10~50ks について 1ks 毎に電位と電流のデータについて相関係数を計算したのが図 3.1.1-18 である。同図では、平滑化処理を行わなかった場合と 25 点の単純移動平均を施した場合の相関係数を示した。この図では、平滑化処理施すことによって電位と電流の相関が明らかに高くなっている。図 3.1.1-19 は 20~30ks について、10 組の周波数データから求めたインピーダンスとコヒーレンスを示したもので、図 3.1.1-20 は計算された最も低い周波数である 1mHz でのインピーダンスとコヒーレンスの経時変化を示している。これらのデータは交流法で測定されたインピーダンスとほぼ等しい。

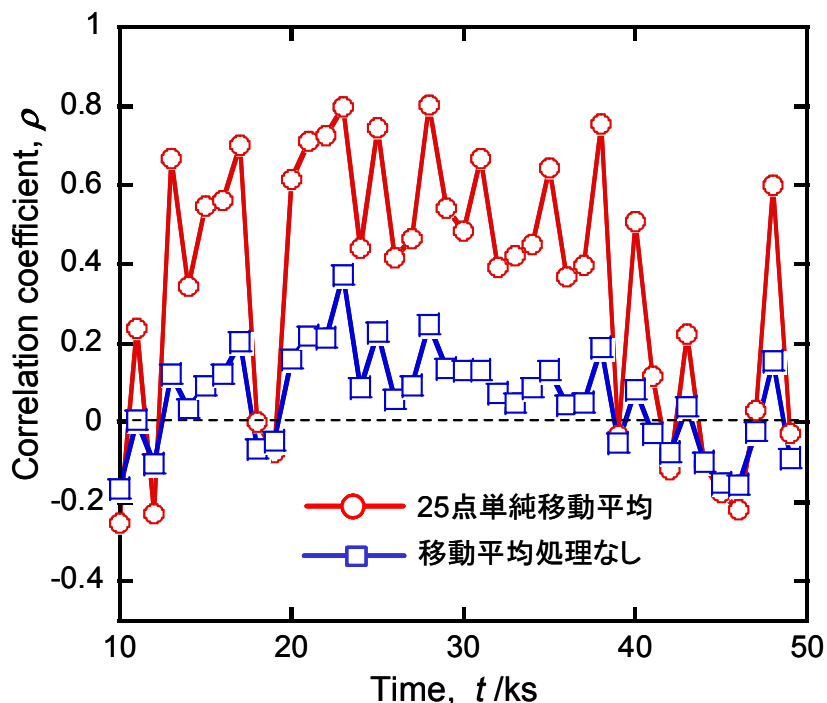


図 3.1.1-18 前図の 1ks 毎の相関係数、平滑化処理の効果

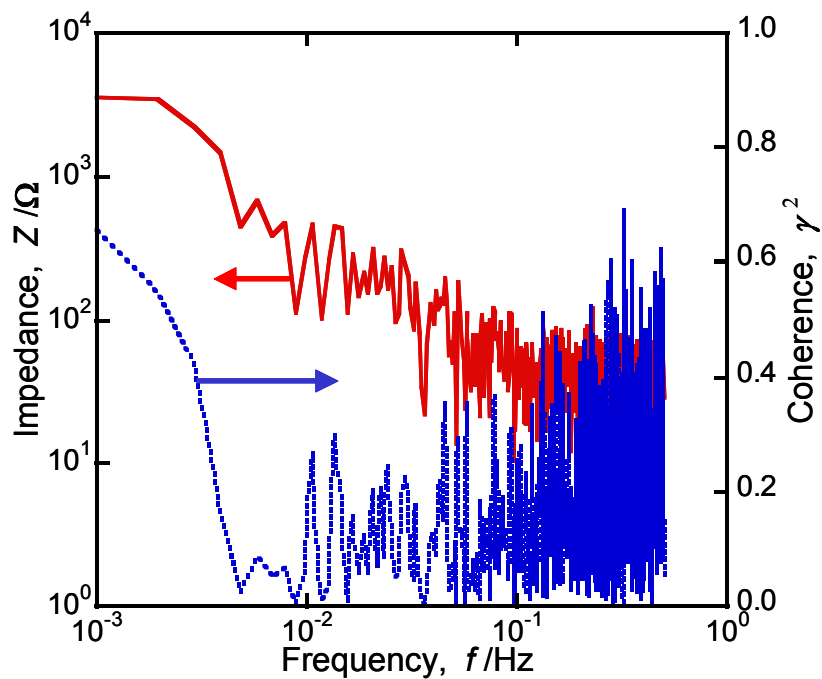


図 3.1.1-19 計算されたインピーダンス特性、25～35ks のデータ 10 組の平均化データとコヒーレンス

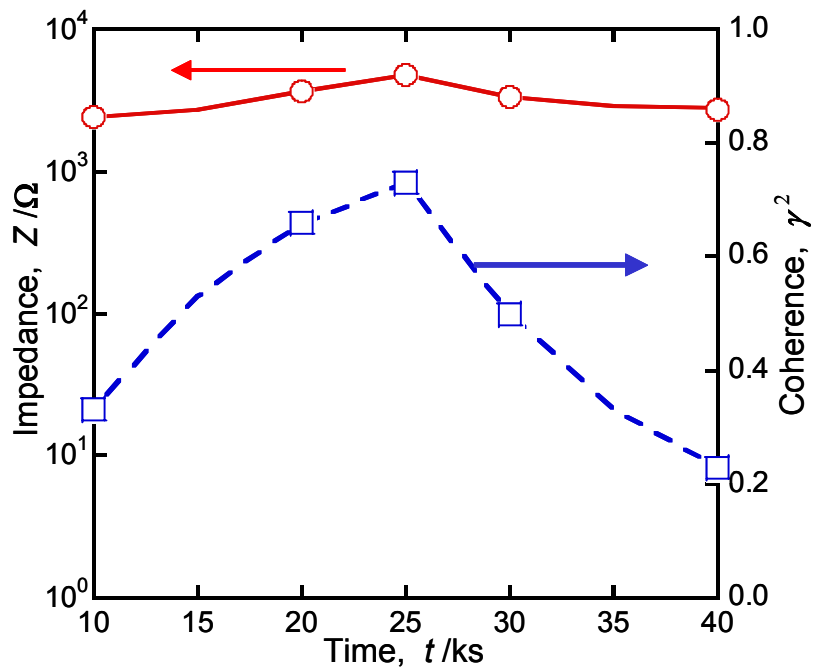


図 3.1.1-20 ノイズデータから計算されたインピーダンスの経時変化と対応するコヒーレンス

## (b)ベントナイトに埋め込まれた試料のノイズ解析

ベントナイトに埋め込まれた試料では、電位と電流はともに極めて安定で、その変動は極めて小さい。図 3.1.1-21 はベントナイト中に埋設して 24 日経過後の試料の電位と電流の経時変化を 50ks について示したものである。トレンド含めて電位の変化は 0.1mV、電流の変化は 5nA 程度であることがわかる。図 3.1.1-22 は、前図の 30ks から 100s のデータを取り出したもので、電位の変動は約 1 $\mu$ V、電流の変動は約 0.5nA となっており、極めて安定な系であることを示している。

10~50ks のデータについて 1ks 毎に区切って電位と電流の相関係数を求めたものを図 3.1.1-23 に示す。前に示した 0.5M NaCl 溶液の場合と異なり（図 3.1.1-18）、相関係数の絶対値は平滑化処理を行わないデータの方が大きくなっている。この点については、低周波数での変化がほとんどなく、単純移動平均によって周波数の高い成分の変動を無理に除去したために、全体に相関の程度が低下してしまったためと思われるが、今後の検討が必要である。

20~30ks のデータについて、1ks 毎に求めた 10 組の周波数データから求めたインピーダンスとコヒーレンスを図 3.1.1-24 に示す。コヒーレンスはそれほど高くないが、後に示す交流法から求めたデータとかなり良好な一致を示している。

図 3.1.1-24 のインピーダンスは最も低い周波数である 1mHz で十分に収束していない可能性を示唆している。そこで測定された時間データから測定点を 10 点ごとに間引きしたサンプリング間隔 10s のデータとして、3 組の周波数データからインピーダンスとコヒーレンスを計算した（図 3.1.1-25）。低周波数でのコヒーレンスがほぼ 1 に近づき、インピーダンスも 0.1mHz 付近で収束しているのがわかる。図 3.1.1-26 は、サンプリング間隔 1s と 10s 及び交流法によって求めたインピーダンスを同時にプロットしたものである。これらの図より、ベントナイトに埋設された炭素鋼のようにきわめて遅い腐食速度で安定な腐食系では可能な限り低い周波数のインピーダンスを求める必要があり、サンプリング間隔を大きくする必要があることが示された。

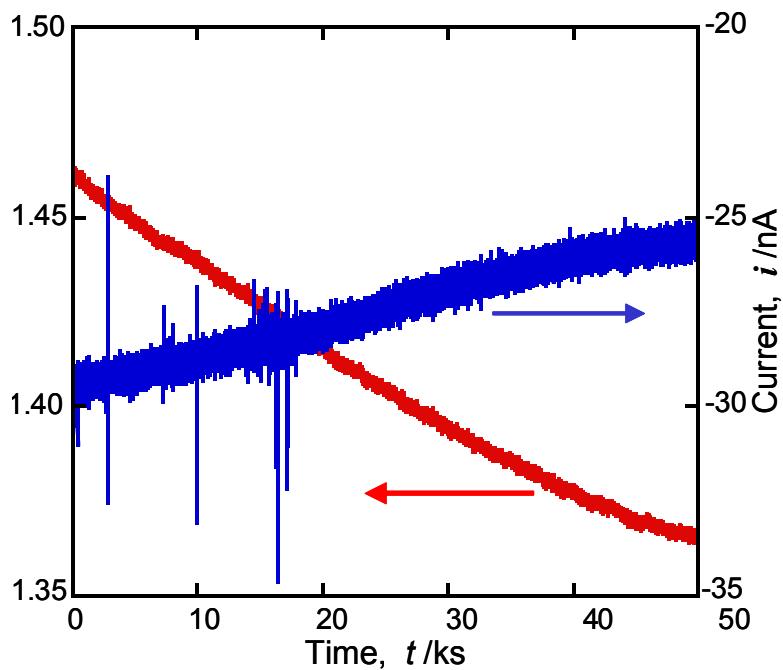


図 3.1.1-21 0.5M NaCl を添加したベントナイトに埋め込んだ炭素鋼の電位と電流の経時変化

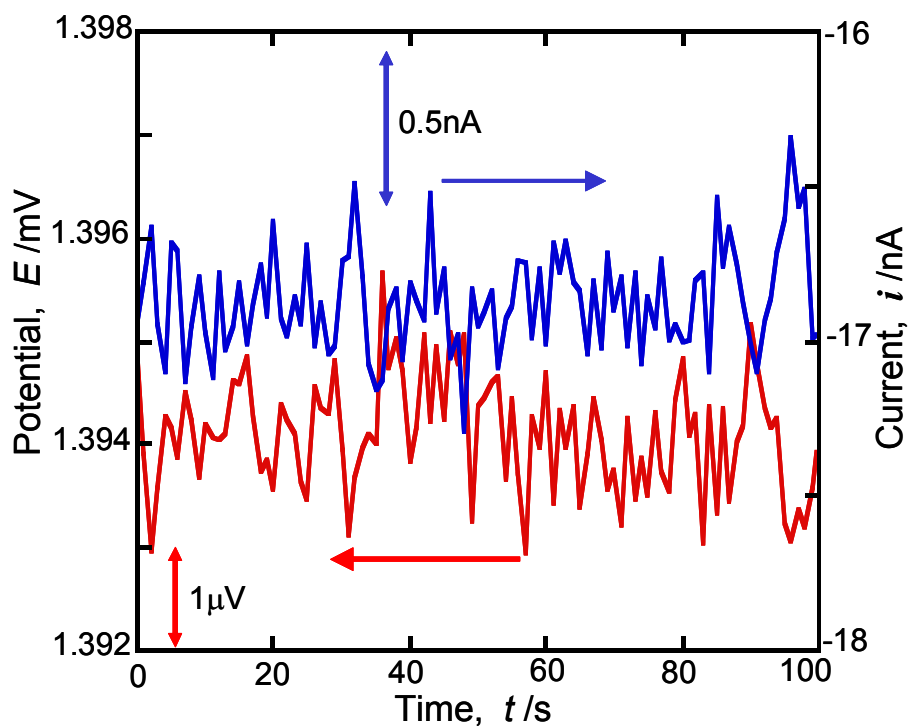


図 3.1.1-22 前図の 30ks からの 100s を拡大したもの

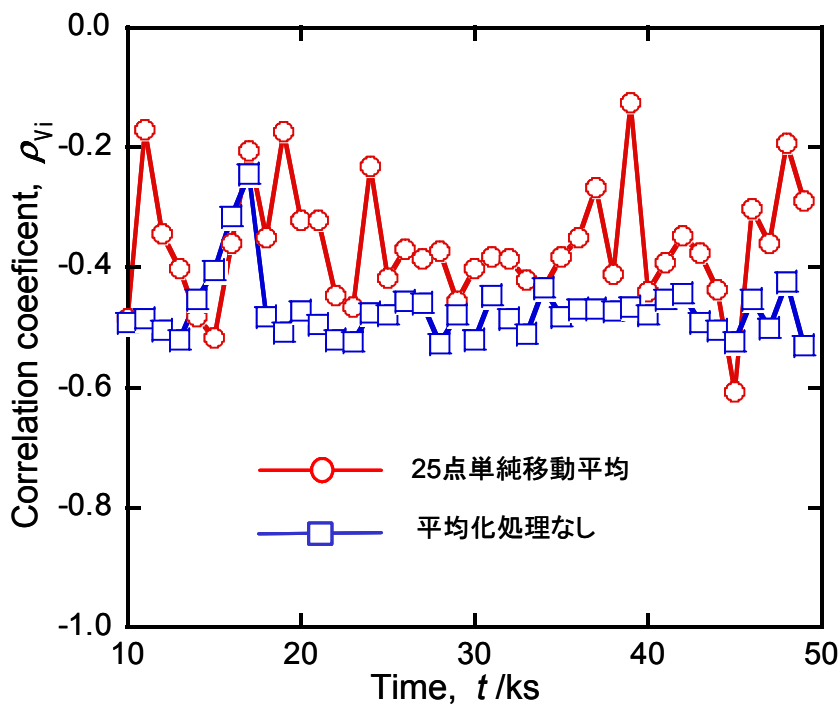


図 3.1.1-23 時間領域データの相関係数

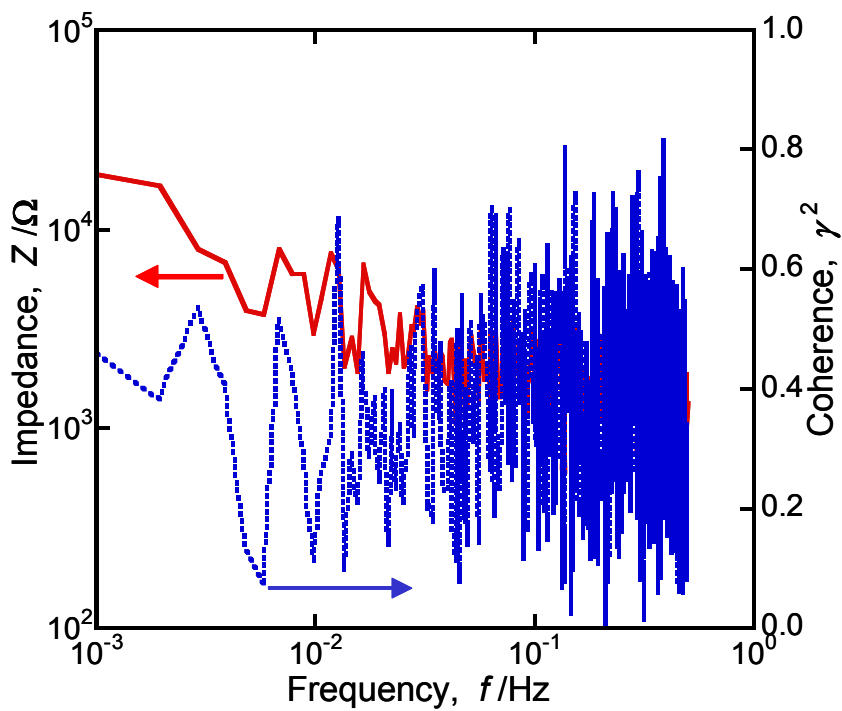


図 3.1.1-24 25~35ks のデータから計算されたインピーダンスとコヒーレンス



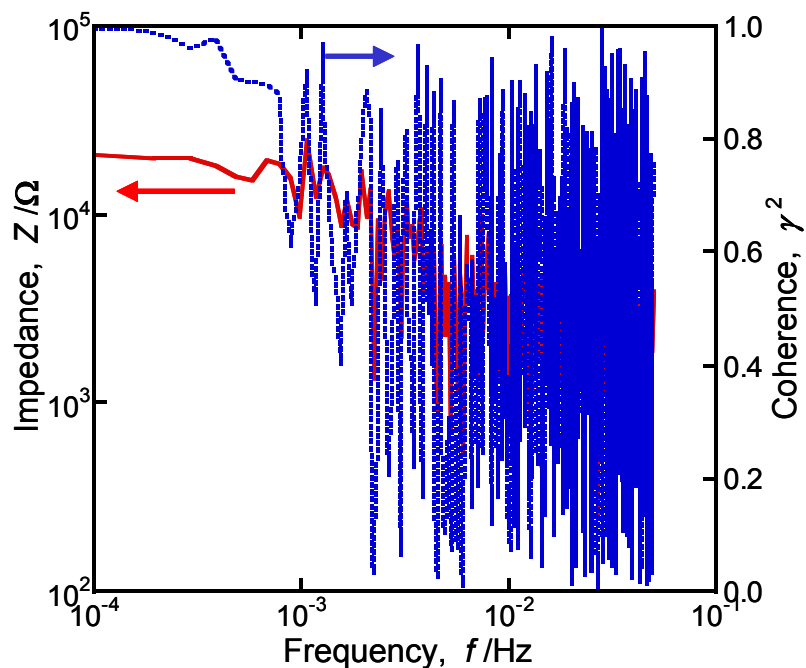


図 3.1.1-25 サンプル間隔を 10s にしたデータから計算されたインピーダンスとコヒーレンス  
(3 組の周波数データを平均化処理)

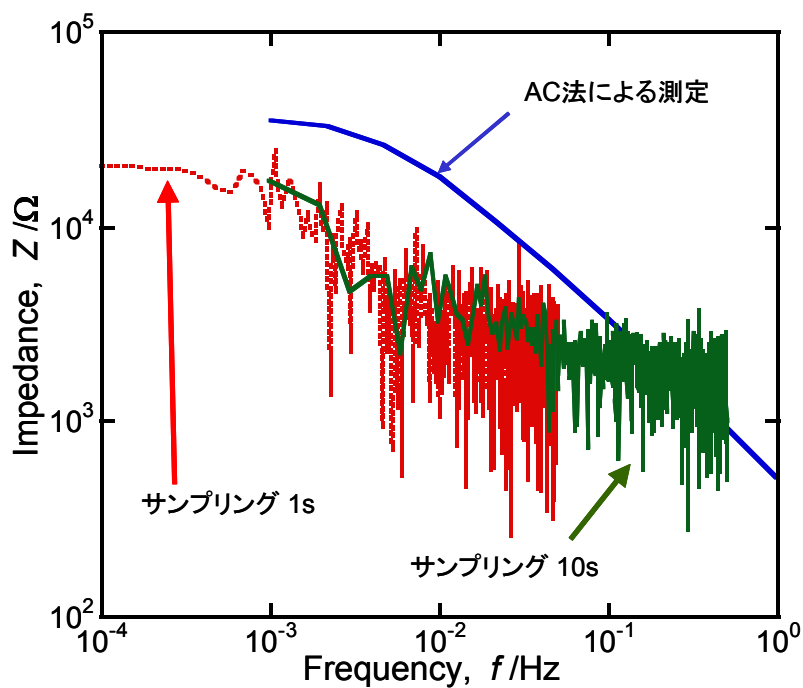


図 3.1.1-26 交流法による測定値とサンプリング間隔を変えたデータから計算されるインピーダンス

(c)モニタリング手法としての計測・演算手順

本年度の研究結果から、ベントナイトに埋設された炭素鋼の腐食のよきわめて遅い腐食速度で安定な腐食系における腐食モニタリングの計測・演算手順は以下のようにまとめられる。

- (i) サンプリング間隔をできるだけ大きくして長時間の電位及び電流の時間領域データを計測する。
- (ii) 時間領域データを重なりを持つデータの組に分割する。  
平均化点数  $n$ 、FFT 演算数  $N$  のとき、 $(N+2n)$  点のデータ列を 1 組にする。
- (iii) トレンドを除去、平滑化处理（重み付き移動平均）。
- (iv) 電位と電流の相関係数  $\rho$  を求め、 $\rho$  がしきい値を越えるデータの組を取り出す。
- (v) 取り出した時間データの生データについて FFT 演算を行う。
- (vi) 複数の周波数領域データについてインピーダンスとコヒーレンスを求める。

⑤まとめ

電気化学ノイズの解析によってベントナイト中に埋設された炭素鋼のきわめて遅い腐食速度をモニタリングする方法について検討し、以下の結果を得た。

- (a) ノイズ解析によってインピーダンスが計算できること、また、交流法で求めたインピーダンスとほぼ一致することが確認された。
- (b) 腐食速度が極めて遅い系では、解析周波数  $1\text{mHz}$  の演算ではインピーダンスが十分収束しない場合があることから、サンプリング時間を大きくして最低の解析周波数をできるだけ低くする必要がある。
- (c) 腐食モニタリング手法としてノイズ解析の計測・演算手順を提案した。

(5)おわりに

今年度の研究によって以下のことがわかった。

- ① 過剰の  $\text{Fe}^{3+}$  を含むマグネタイトと接触した炭素鋼の腐食の加速はマグネタイトの  $\text{Fe}^{3+}$  の還元による。
- ② 過剰の  $\text{Fe}^{3+}$  の還元電気量以上の還元電流が流れていることから、マグネタイト上

で水素発生が起こっていることが考えられる。

- ③ 金属鉄を含むと考えられるマグネタイトが炭素鋼と接触した場合には前者よりも小さいものの還元電流が流れる。
- ④ 金属鉄は酸化されマグネタイトは化学量論に近づく。
- ⑤ 後者でのカソード反応には水素発生反応が考えられる。
- ⑥ 腐食生成物の最終安定相はマグネタイトであると思われる。
- ⑦ 電気化学ノイズ解析によって腐食速度のモニタリングが可能である。
- ⑧ ノイズ解析による腐食モニタリングの手順を提案した。

今後の課題としては、

- ①ノイズ解析による腐食モニタリングの測定・計算手順の確立
- ②ノイズ測定・演算のシステム化
- ③ベントナイト中での腐食生成物の最終安定相の確認

が必要である。

(東京工業大学理工学研究科 水流 徹)

### 3. 1. 2 還元性雰囲気におけるチタン酸化皮膜の変質に関する研究

#### (1) はじめに

高レベル放射性廃棄物の処分方法として、地下 300m 以深の岩盤中に掘った穴の中に埋設処分する方法が考えられている[77]。この場合、岩盤中の穴にはまずベントナイトを圧縮充填し、次に圧縮ベントナイト中に高レベル放射性廃棄物のガラス固化体を入れた金属製オーバーパック容器（以降オーバーパックと称す）を埋設する。したがって、オーバーパックにはベントナイト層を浸透してきた地下水（ベントナイト接触水と称す）による腐食と地圧による変形に長期間耐え得る性能が要求される[16,77]。現在、オーバーパック用の材料としては、炭素鋼、チタン及び銅が候補に上がっている[16,77,78]。

これらの中で、チタンの大きな利点は、塩化物イオンを含むベントナイト接触水中で孔食を起こす恐れがなく、耐食性が高いことである。例えば、岩下[79]によると、チタンは  $1\sim 3\text{ kmol m}^{-3}$  NaCl を含む 298K の模擬ベントナイト接触水中で腐食電位から 9V (Ag/AgCl、 $3.33\text{ kmol m}^{-3}$  KCl 基準) まで孔食を起こさない。一方、チタンの欠点は、すき間腐食に弱いことと腐食反応で生じた水素を吸収しやすいことである。すき間腐食発生の可能性は、Fukuda と Akashi、Kido と Tsujikawa がすき間腐食再不動態化電位の測定によって評価している[80,81]。それらによると、373K、 $0.5\text{ kmol m}^{-3}$  NaCl の地下水中で純チタンはすき間腐食を起こす恐れがあるが、Ti-Pd 合金はその恐れがない。水素吸収については、鈴木ら[82]が人工海水中でのチタンの腐食速度と等価のカソード電流を一定期間チャージしたときのチタンの水素吸収量を測定している。その結果から、1,000 年間の腐食に相当するカソードチャージでは、水素脆性を起こすほどの水素吸収量に達しないと推定されている[16,78]。

チタンの高い耐食性は表面酸化皮膜によって保証されている。しかし、表面酸化皮膜の安定性が完全に保証されるのは、酸化性環境中だけである。埋設後長期間を過ぎた後のベントナイト接触水は酸素をほとんど含まず還元性になると言われている[78]。したがって、酸素を含まないベントナイト接触水中の還元条件下でチタンの酸化皮膜が安定に存在し得るかどうか検討しておく必要がある。

以上の理由から、本研究では、脱気模擬ベントナイト接触水中でチタンをカソード分極した場合、表面酸化皮膜がどのような変化を起こすかを明らかにすることを目的とした。チタンをオーバーパックに使用した場合、オーバーパックを埋設する前にチタンの表面は大気中で酸化される。オーバーパックの表面は内部の放射性廃棄物の崩

壊熱によって 373K位になると言われている[16,78]。したがって、湿度の異なる大気中において 373Kで生成する酸化皮膜はどのようなものか、また、これらの酸化皮膜の脱気模擬ベントナイト接触水中での変化にはどのような違いがあるかを調べた。

## (2) 実験方法

### ①試料

試料としては、厚さ 1.5mm の工業用純チタン板 (JIS 1 種相当、C; 0.005、Fe; 0.040、N; 0.0049、O; 0.059、H; 0.0022 mass%) を用いた。試料の表面は、まず #3000 までのエメリー紙で研磨した後、粒径 1 $\mu$ m までのダイヤモンドペーストで研磨して仕上げた。エメリー紙及びダイヤモンドペーストを交換するときは、試料表面を蒸留水で洗い、エタノールで水分を除去した後、試料をアセトン中に保管してから次の作業に移った。1 $\mu$ m ダイヤモンドペースト研磨仕上げをした試料は、蒸留水で洗った後、アセトン中で 360s 超音波洗浄してから試験に供した。

チタンの酸化物のみのカソード分極による変化を調べるための試料として、CVD 法で白金基板上に TiO<sub>2</sub> 皮膜を被覆した試料も用いた。CVD は Ti(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> を原料ガス (原料温度 308K)、O<sub>2</sub> を反応ガス (流量 800sccm)、N<sub>2</sub> をキャリアーガス (流量 100sccm) として、基板温度 573Kで行った。形成した皮膜の厚さは 10.5、13.4 及び 19.9 nm であった。

### ②酸化中の皮膜の生成過程の測定

研磨の終わった試料は、相対湿度の異なる 4 種類の空気中で酸化した。すなわち、

(a)室温(298K)のデシケーター(シリカゲル入り)中で 86.4ks (24h)保持

(b)32%RH の空気中で 373K、86.4ks (24h)保持

(c)52%RH の空気中で 373K、86.4ks (24h)保持

(d)75%RH の空気中で 373K、86.4ks (24h)保持

空気の湿度の調整には、飽和塩法[83]を用いた。すなわち、32%RH の空気は 298K の飽和 MgCl<sub>2</sub> 溶液に、52%RH の空気は 298K の飽和 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液に、そして 75%RH の空気は 298K の飽和 NaCl 溶液に、それぞれ空気を接触させて作った。塩の種類と相対湿度の関係は、Greenspan[84]の文献を参考にした。

酸化処理に用いた実験装置を図 3.1.2-1 に示す。酸化は光学セルの中で行った。すなわち、空気ポンプで飽和塩溶液に接した空気をセル中に送り込み、ホルダーに

固定されている試料を裏側のヒーターで加熱した。酸化中の試料の表面の変化をエリプソメーターで測定した。エリプソメーターによる測定条件は 3. 1. 2 (2) ④項で述べる。

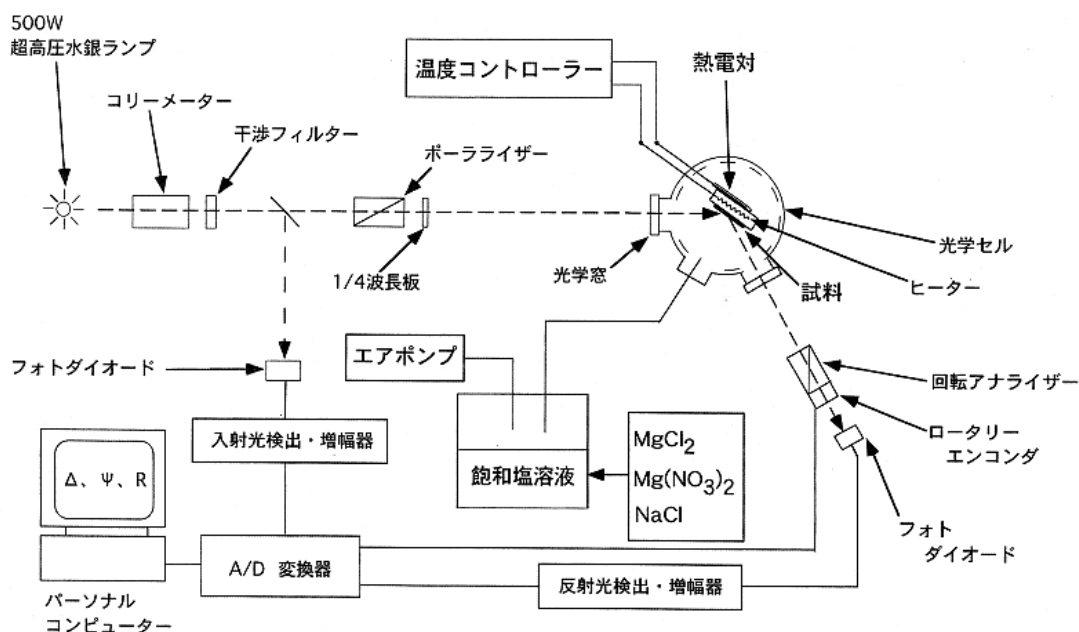


図 3.1.2-1 酸化処理装置の概要

### ③カソード分極下での皮膜の変質過程の測定

酸化皮膜が水溶液中で還元条件下に曝されたときどのような変化が生ずるかを  
知るために、3. 1. 2 (2) ②項で酸化処理を終えた試料を模擬ベントナイト  
接触水中でカソード分極した。カソード分極実験に使用した装置の概要を  
図 3.1.2-2 に示す。光学セル内に試料電極を設定し、セル内に 298K の模擬ベント  
ナイト接触水を満たした。ポテンショスタットによって試料電極をカソード分極  
し、分極に伴う試料表面の変化をエリプソメーターで測定した。エリプソメ  
ーターによる測定条件は 3. 1. 2 (2) ④項で述べる。照合電極には Ag/AgCl、  
3.33 kmol m<sup>-3</sup>KCl 電極を、また、対極には白金板を使用した。電位走引速度は  
0.38mVs<sup>-1</sup>とした。

模擬ベントナイト接触水はベントナイトに 100 日間触れた水 (液固比 10mlg<sup>-1</sup>)  
の組成を模擬した水溶液であり、その組成は 5.72mol m<sup>-3</sup>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 8.86 mol  
m<sup>-3</sup>NaHCO<sub>3</sub> であり、pH は 8.3 である[85-88]。模擬ベントナイト接触水は精製  
N<sub>2</sub>ガスで 36ks (10h) 脱気してから実験に用いた。

試料電極は、電極面  $10^2\text{mm}^2$  を除いてエポキシ樹脂、テフロンテープ、そしてパラフィンの順で3重に被覆して、電極面以外の部分が水溶液に触れないようにした。

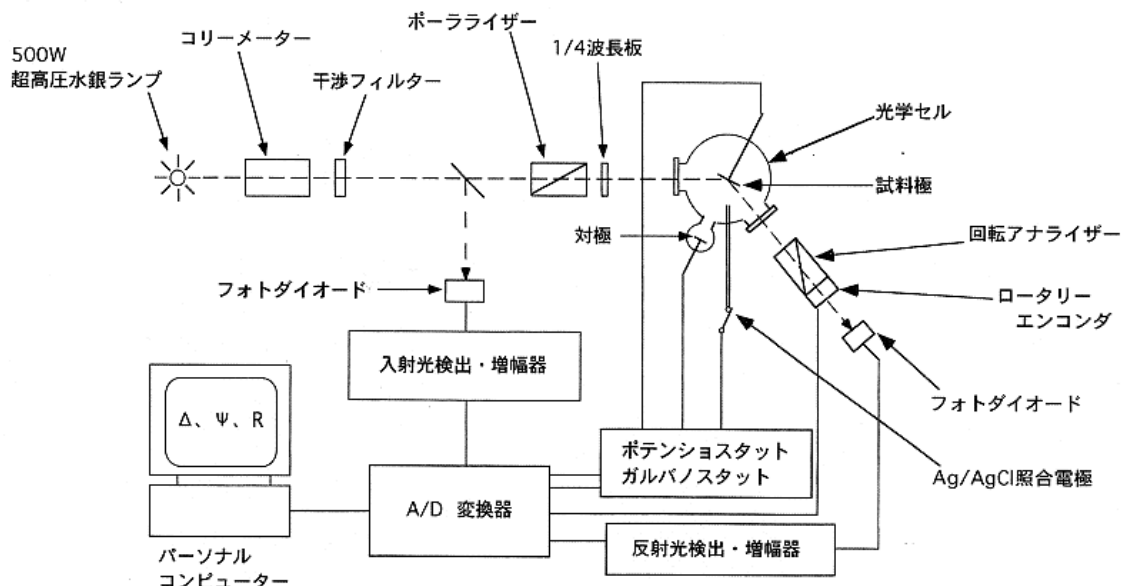


図 3.1.2-2 エリプソメーターの光学系の模式図

#### ④エリプソメーターによる測定と解析

大気中での酸化過程及び水溶液中での還元過程の測定には、回転アナライザー式自動エリプソメーター（当研究室作製）を使用した。光源には超高压水銀ランプを用いた。光源からの光は、干渉フィルターで波長  $546.1\text{nm}$  の単色光にした。ポーライザーの方位角は  $45^\circ$  に固定した。ポーライザー及び  $1/4$  波長板を通過した光を入射角  $60.00^\circ$  で試料表面に入射させた。反射光を  $360^\circ \text{ s}^{-1}$  で回転するアナライザーを通過させた後、フォトダイオードでその光強度を測定した。アナライザー回転角と光強度の関係よりエリプソメーター値（相対的位相差:  $\Delta$ 、振幅反射係数比:  $\tan \Psi$ ）を求めた。酸化皮膜の光学定数（複素屈折率  $N_2 = n_2 - k_2i$ 、 $n_2$ : 屈折率、 $k_2$ : 消衰係数）及び膜厚  $d$  は、エリプソメーター値 ( $\Delta$ 、 $\Psi$ ) と反射率変化量  $\Delta R/R$  を使用する 3 パラメーター法[89]による数値計算によって決定した。この計算では、皮膜を光学的に均質、等方的な平行平面膜であると仮定し、環境・皮膜・下地金属から成る 3 相系に対する厳密な Drude 方程式を用いた。方程式の解を得る方法としては、Newton-Raphson 法を使用した。

しかしながら、 $\Delta R/R$ が大きくなると、Newton-Raphson 法によって解が得られなくなることがある。そのような場合には、皮膜の変化に伴う  $\Delta$  と  $\Psi$  の実測値を  $\Delta$ - $\Psi$  座標上にプロットし、その変化の軌跡にフィッティングする  $\Delta$ - $\Psi$  理論曲線を Drude 方程式によって計算し、最も良くフィッティングする  $\Delta$ - $\Psi$  理論曲線上の実測値の位置から光学定数と膜厚を定める方法を採用した。

### ⑤皮膜の組成の分析

酸化皮膜の組成は X 線光電子分光法 (XPS) によって分析した。分析装置には島津製作所製 ESCA-750 を用いた。分析においては、分析チャンバー内の動作真空度を  $2 \times 10^{-5}$  Pa 以下とした。入射 X 線には Mg  $K\alpha$  線を使用し、X 線発生電圧を 5kV、電流を 30mA とした。得られたスペクトルは、Savitzky-Golay 法を用いてスムージングした後、非直線バックグラウンド法を用いてバックグラウンド成分を除去した。また、チャージアップによるピークシフトは、C 1s スペクトルの C-H 結合を 285.0eV として補正した。

## (3) 実験結果と考察

### ① 相対湿度の異なる大気中での酸化皮膜生成過程

相対湿度 32、52 及び 75%RH の大気中で 373K のチタンの表面に酸化皮膜が生成する過程をエリプソメトリーで調べた。代表例として、52%RH の大気中での相対的位相差  $\Delta$ 、振幅反射係数比のアークタングェント  $\Psi$ 、及び反射率変化  $\Delta R/R$  の時間的变化を図 3.1.2-3 に示す。ただし、初期の 1.5ks は常温 (298K) から 373K まで昇温する期間であり、1.5ks 以降が 373K に設定された期間である。 $\Delta$ 、 $\Psi$ 、及び  $\Delta R/R$  のいずれとも、1.5ks までの間に大きな変化が起こり、その後は緩やかに変化する。すなわち、 $\Delta$  と  $\Psi$  は昇温期間に大きく減少し、その後は時間とともに緩やかに減少する。 $\Delta R/R$  は昇温期間に増加し、その後は緩やかに減少する。

このような  $\Delta$ 、 $\Psi$ 、及び  $\Delta R/R$  の測定値から、酸化皮膜の光学定数 (複素屈折率  $N_2 = n_2 - k_2i$ 、 $n_2$ : 屈折率、 $k_2$ : 消衰係数) 及び膜厚  $d$  を Newton-Raphson 法によって求め、それらの時間的变化を示したのが図 3.1.2-4 である。ただし、昇温前のチタンの表面には光学定数  $N_2 = 1.9 - 0.28i$  で膜厚 2.8nm の空气中酸化皮膜が存在するとして[79]、計算を行った。図 3.1.2-4 から分かるように、 $n_2$  は時間と共に増加し、 $k_2$  は減少する。 $d$  はほとんど変化しない。55ks 後の値はおおよそ  $n_2 = 2.5$ 、



$k_2 = 0.1$ 、 $d = 2.8\text{nm}$  であった。60ks 以降は、 $\Delta R/R$  の値が大きくなったため、Newton-Raphson 法によって信頼のできる光学定数と膜厚の値を求めることは難しくなった。

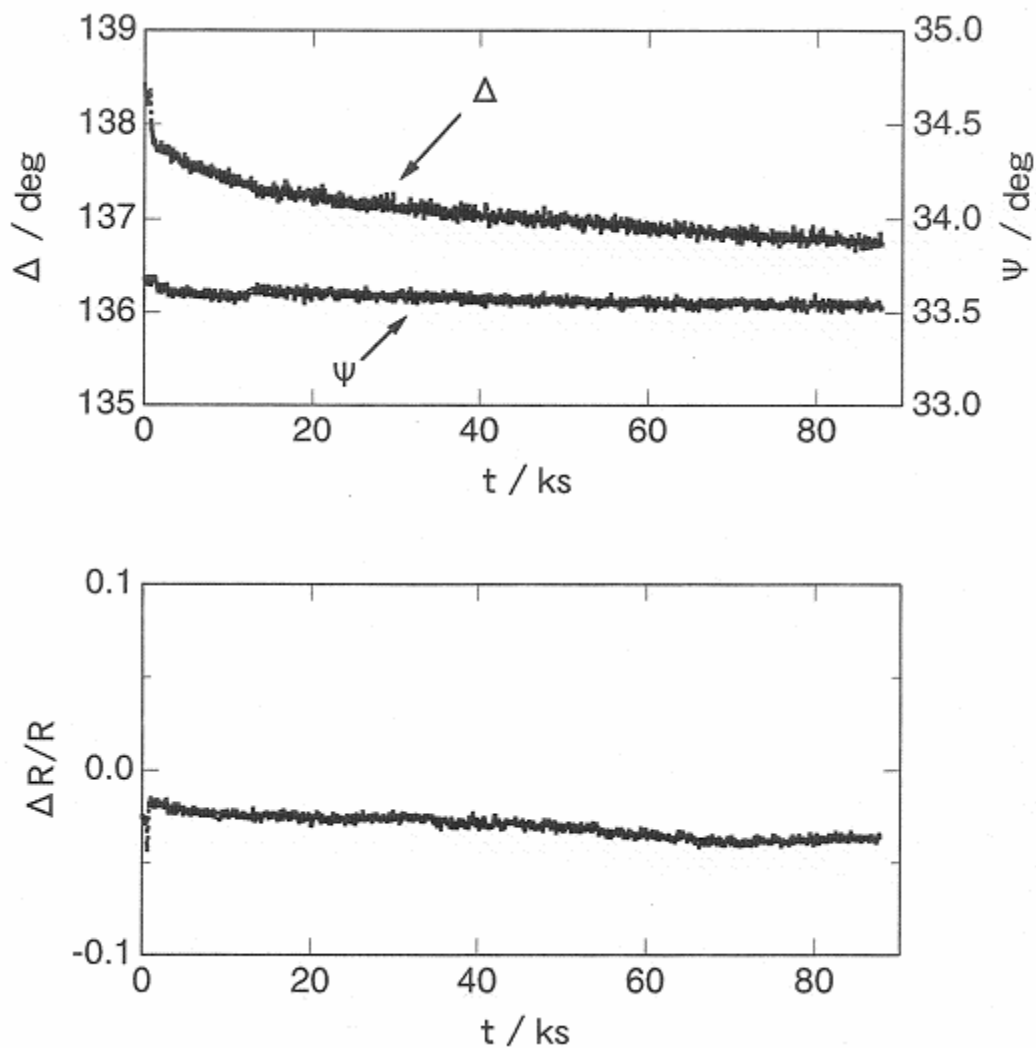


図 3.1.2-3 相対湿度 52%、試料温度 373K で 24 時間酸化処理したときの  $\Delta$ 、 $\Psi$ 、 $\Delta R/R$  の経時変化

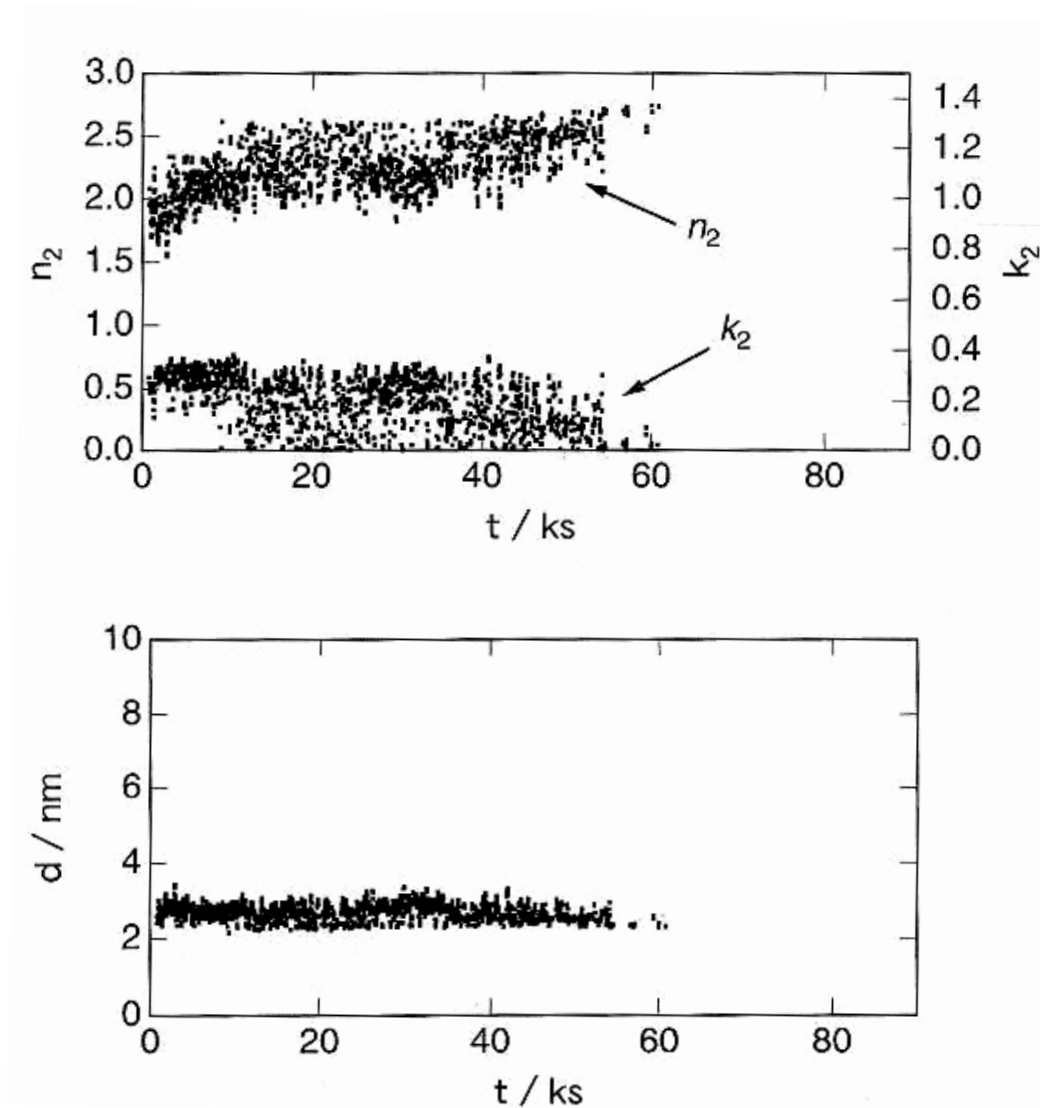


図 3.1.2-4 相対湿度 52%、試料温度 373K で 24 時間酸化処理したときの  
光学定数と膜厚の経時変化

後ほどのカソード分極による酸化皮膜の変質を調べる実験の解析においては、酸化終了後の表面皮膜の  $n_2$ 、 $k_2$ 、 $d$  の値が必要になる。図 3.1.2-3 では酸化を 86.4 ks 行ったので、86.4 ks 酸化後の表面皮膜の  $n_2$ 、 $k_2$ 、 $d$  の値を決定する必要がある。そのため、図 3.1.2-5 に示すように、 $\Delta$ - $\Psi$  座標上に酸化時間に伴う ( $\Delta$ 、 $\Psi$ ) 座標点の変化をプロットし、皮膜のない Ti 表面 ( $N_2 = 2.122 - 3.048i$ ) [79] に相当する位置の座標点から 86.4 ks 酸化後の表面に対応する座標点に理論曲線を引き、その理論曲線上のプロットの位置から膜厚を求めた。なお、理論曲線は 86.4 ks 付近

の実測値の座標点が最も多くフッティングするものを選んだ。その結果、86.4 ks 酸化後には、 $n_2 = 2.303$ 、 $k_2 = 0.200$ 、 $d = 2.9\text{nm}$  の酸化皮膜が存在すると評価された。

以上のような方法で評価した 86.4ks (24h)酸化後の表面皮膜の  $n_2$ 、 $k_2$ 、 $d$  の値の相対湿度による変化を図 3.1.2-6 に示す。白丸は各実験値であり、黒丸はそれらの平均値を表している。図 3.1.2-6 には、研磨後デシケーター中に 86.4ks 保管したチタンの表面皮膜の値も示してある。平均値の変化を見ると、相対湿度の上昇に伴って、僅かではあるが、 $n_2$  は増加、 $k_2$  は減少、 $d$  は減少している。

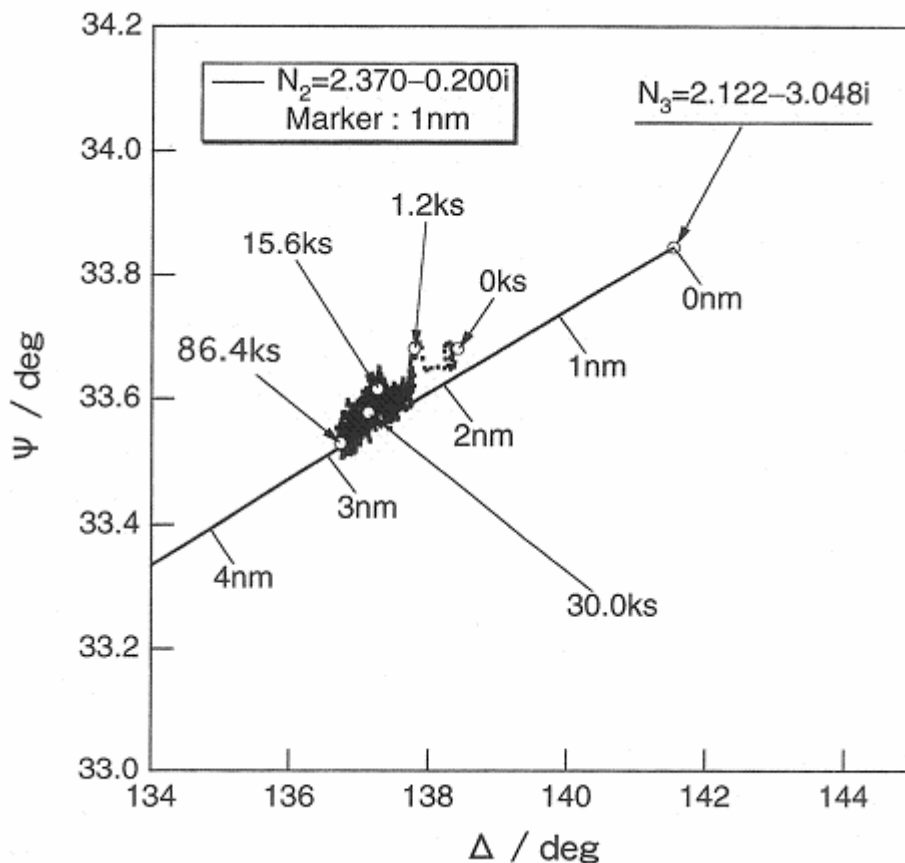


図 3.1.2-5 相対湿度 52%、試料温度 373K で 24 時間酸化処理したときの  $\Delta$ - $\Psi$  曲線

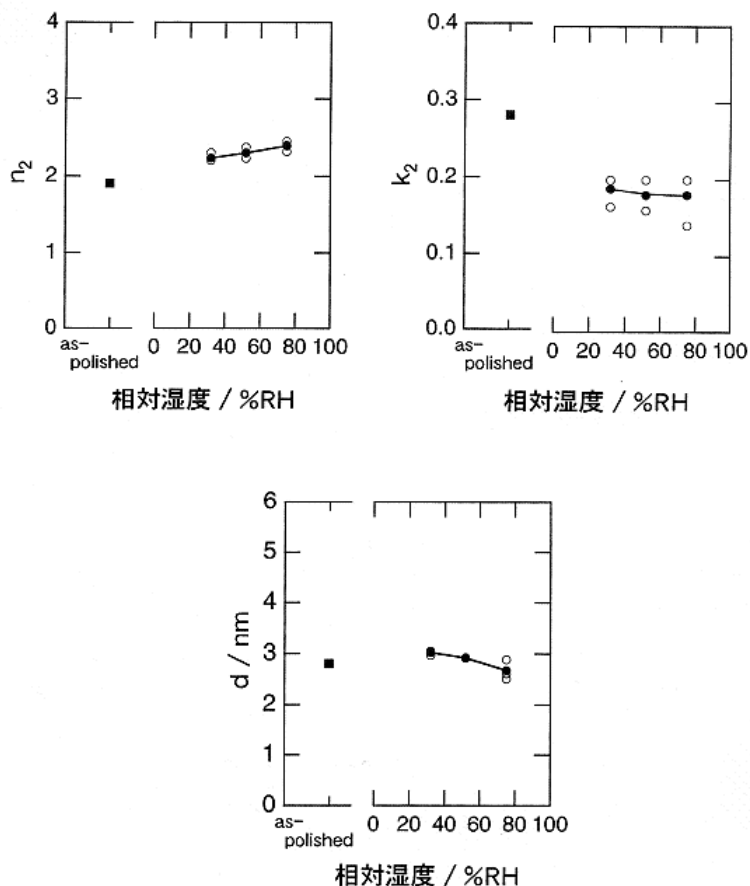


図 3.1.2-6 相対湿度 32、52、75%、試料温度 373K で 24 時間酸化処理した Ti 及び研磨後デシケーターに保存した Ti の酸化皮膜の屈折率  $n_2$ 、消耗係数  $k_2$ 、膜厚  $d$  の相対湿度に対する変化

②相対湿度の異なる大気中で生成した酸化皮膜の XPS スペクトル

相対湿度 32、52 及び 75%RH の大気中で 373K、86.4ks (24h)酸化したチタンの表面について、Ti 2p 及び O 1s スペクトルを測定した。代表例として、75%RH の大気中で酸化した試料から得られた Ti 2p 及び O 1s スペクトルを図 3.1.2-7(a) 及び(b)に示す。これらのスペクトルには、スペクトル構成要素（化学結合状態）を波形分離した結果も示されている。すなわち、Ti 2p スペクトルは、TiO<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及び Ti からの参照スペクトルを使って分離することができた。また、O 1s スペクトルは、TiO<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ti(OH)<sub>y</sub>、及び H<sub>2</sub>O からの参照スペクトルを使って分離することができた。このような操作を他の相対湿度で得たスペクトルについても行った。

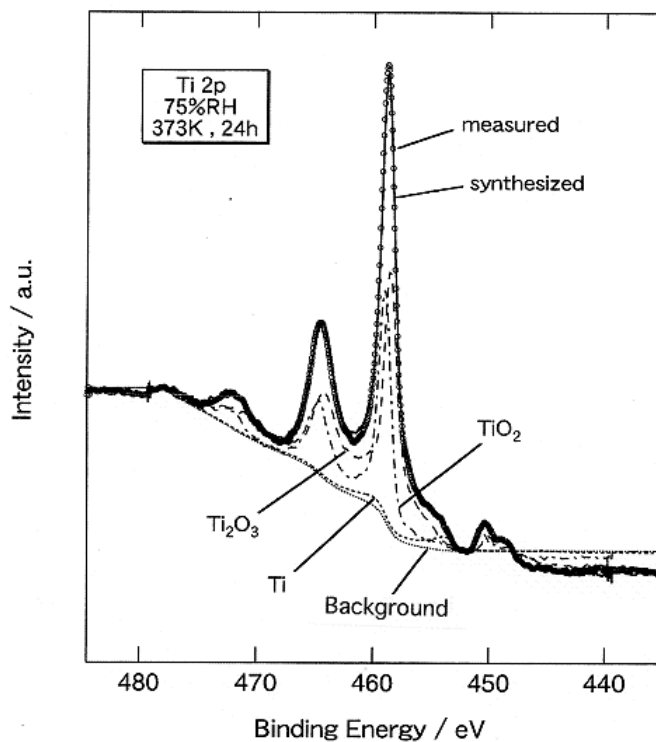


図 3.1.2-7(a) 相対湿度 75%で 24 時間酸化処理した Ti 表面について得られた XPS Ti 2p スペクトルの波形分離結果

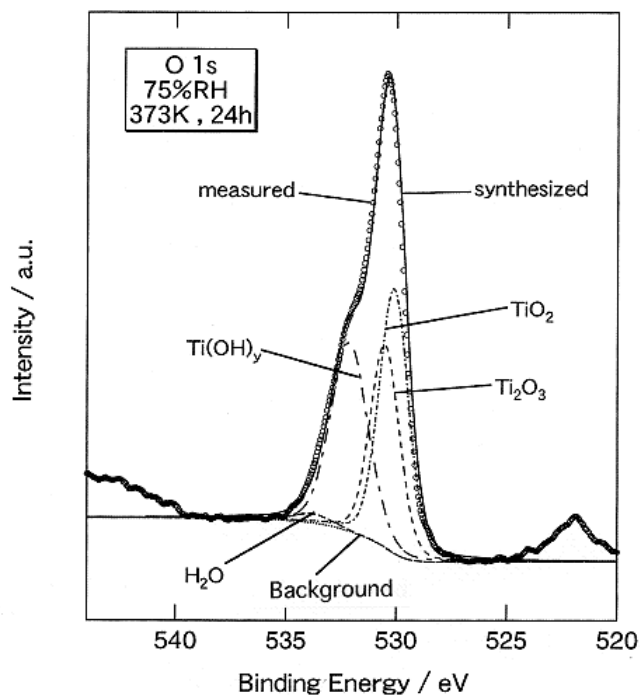


図 3.1.2-7(b) 相対湿度 75%で 24 時間酸化処理した Ti 表面について得られた XPS O 1s スペクトルの波形分離結果

上述の波形分離により、Ti 2p 及び O 1s スペクトルについて得られた構成要素の割合（ピーク面積比）の相対湿度による変化を図 3.1.2-8 (a)及び(b)にそれぞれ示す。Ti 2p スペクトルにおいては、相対湿度が増すと TiO<sub>2</sub>型結合の割合が減少し、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型結合の割合が増加する。金属 Ti の割合は変わらない。すなわち、相対湿度が増すと皮膜内の Ti<sup>4+</sup>イオンの割合が減少し、Ti<sup>3+</sup>イオンの割合が増加する。金属 Ti の割合は変わらないことは、膜厚が変わらないことを意味している。O 1s スペクトルにおいても、相対湿度が増すと TiO<sub>2</sub>型結合の割合が減少し、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型結合の割合が増加している。Ti(OH)<sub>y</sub>型結合は、ほぼ一定かあるいは僅かに増加している。H<sub>2</sub>O型結合の割合は変わらない。この H<sub>2</sub>O型結合は、酸化皮膜表面に吸着した H<sub>2</sub>O に因るものと考えられる。

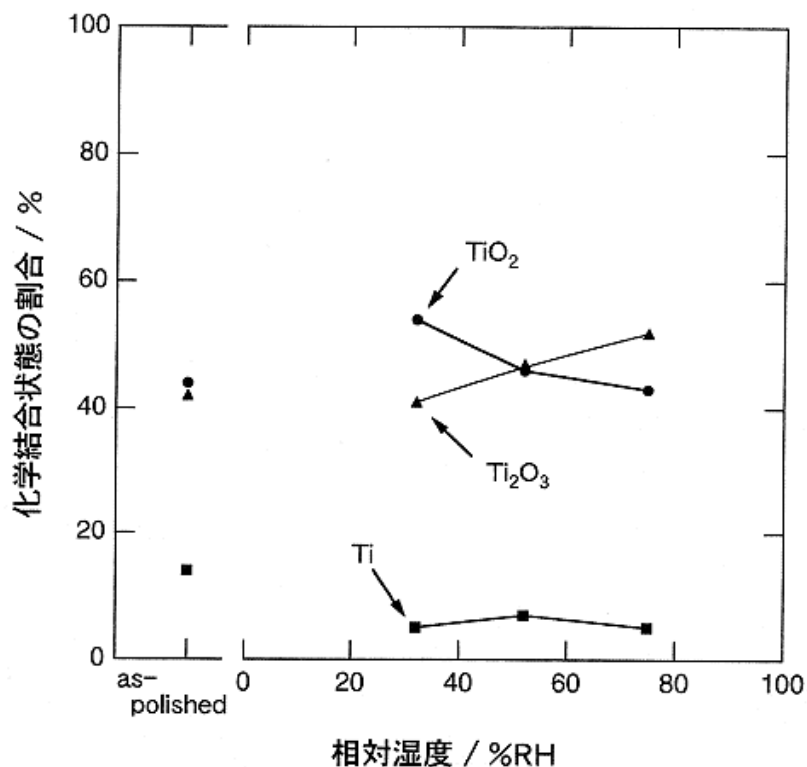


図 3.1.2-8(a) XPS Ti 2p スペクトルから求められた化学結合状態の割合の相対湿度に対する変化

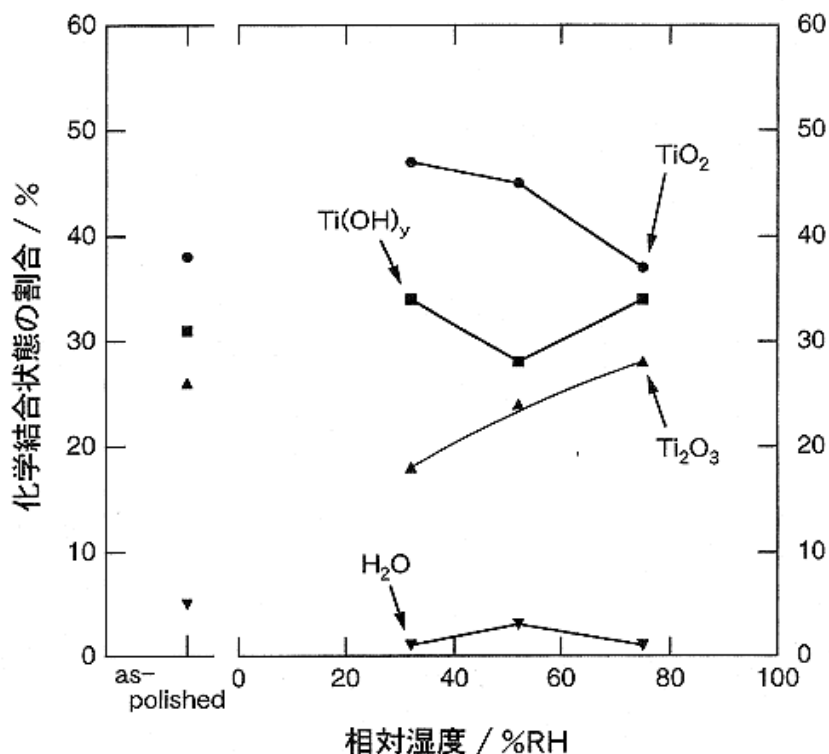


図 3.1.2-8(b) XPS O 1s スペクトルから求められた化学結合状態の割合の  
相対湿度に対する変化

### ③相対湿度の異なる大気中で生成した酸化皮膜のカソード分極下の変化

#### (a) デシケーター中生成皮膜の変化

チタンの表面皮膜が水溶液中で還元性の雰囲気曝されたときどのような変化を受けるかということを知るために、まず初めに、研磨したチタン表面にデシケーター内で生成した皮膜を脱気模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときの変化をエリプソメーターで測定した。デシケーター中生成皮膜は、乾燥大気中室温で生成する皮膜の典型と考えられる。

図 3.1.2-9 に、デシケーター中生成皮膜を有するチタンを 298K の脱気模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときの電流  $i$ 、エリプソメーター値  $\Delta$ 、 $\Psi$ 、及び  $\Delta R/R$  の変化を示す。電位走査は、まず腐食電位 (約  $-0.4V$ ) からマイナス方向へ分極し、電流密度が  $-1Am^{-2}$  に達したら走査方向を反転させて  $0V$  まで行った。このようにすることで、カソード分極下で受ける変化が可逆的か不可逆的かを知ることができる。

電流の変化 (図 3.1.2-9 上段) を見ると、往路のカソード分極では  $-0.8V$  付

近から電流の増加が大きくなり始める。復路のカソード分極の電流密度は往路のそれよりも大きい。この場合のカソード電流は  $H^+$  イオン還元電流と考えられるので、復路の電流密度が大きくなったことは、 $-1Am^{-2}$  までのカソード分極により皮膜の電子伝導性が大きくなったことが推察される。

次に  $\Delta$  と  $\Psi$  の変化 (図 3.1.2-9 中段) について見ると、往路における  $\Delta$  は  $-0.8V$  付近から増加し始める。復路における  $\Delta$  の値は、往路のそれよりも大きく、 $0V$  付近で元の値に戻る。 $\Psi$  の値は、逆に、往路よりも復路の値の方が僅かに小さい。 $\Delta$  と  $\Psi$  の値にヒステリシスが見られることは、カソード分極によって皮膜に不可逆的な光学的変化が生じたことを暗示している。

最後に  $\Delta R/R$  の変化 (図 3.1.2-9 下段) を見ると、往路における  $\Delta R/R$  は  $-1.0V$  付近から増加し始める。復路における  $\Delta R/R$  の値は、往路のそれよりも僅かに大きい。



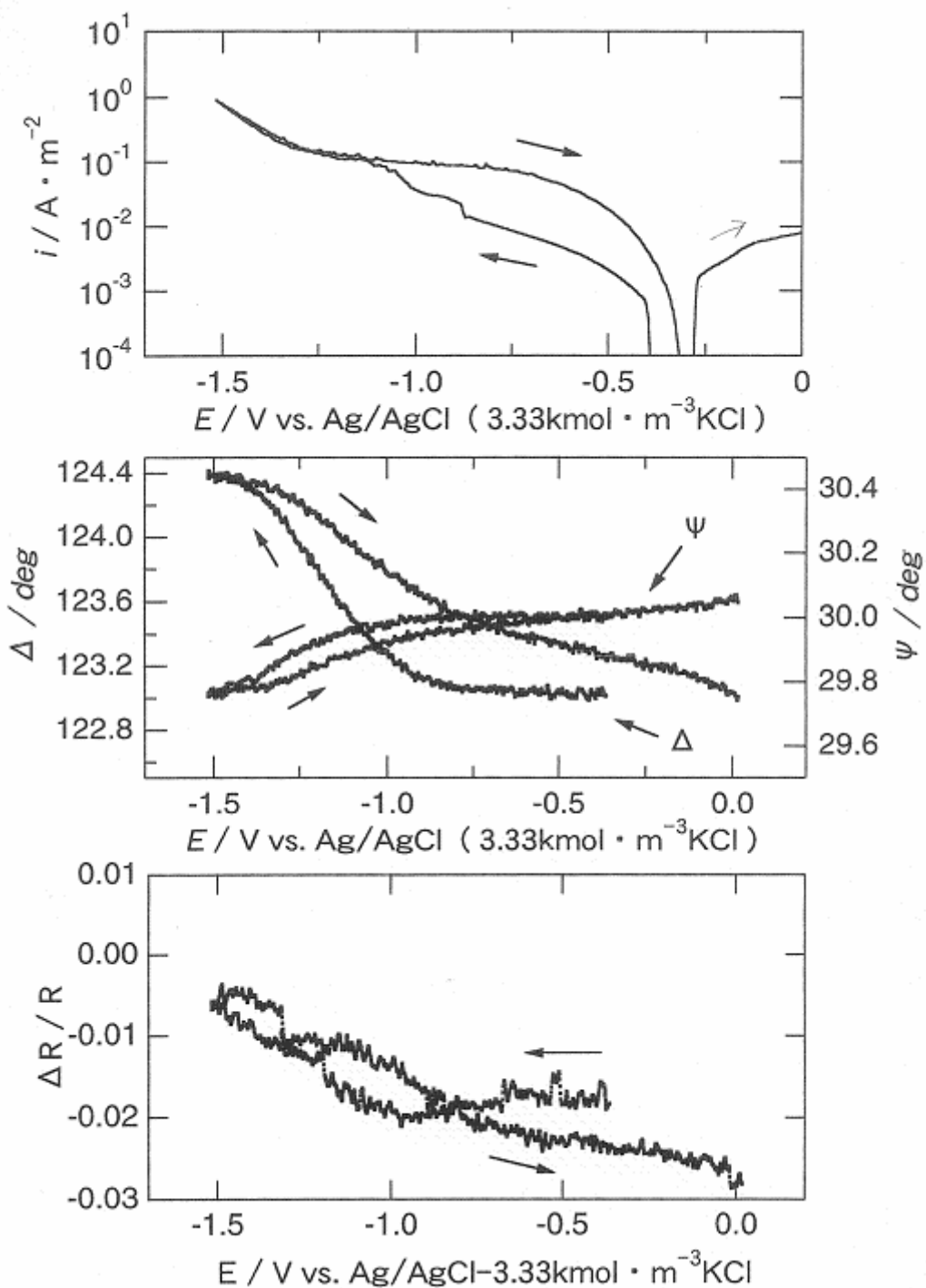


図 3.1.2-9 298K の模擬ベントナイト接触水中において空気中生成皮膜を有する Ti を動電位法でカソード分極した時の電流  $i$ 、エリプソメーター値  $\Delta$ 、 $\Psi$  及び  $\Delta R/R$  の変化

図 3.1.2-9 に示した  $\Delta$ 、 $\Psi$ 、及び  $\Delta R/R$  の測定値から、酸化皮膜の光学定数（複素屈折率  $N_2 = n_2 - k_2i$ 、 $n_2$ : 屈折率、 $k_2$ : 消衰係数）及び膜厚  $d$  を Newton-Raphson 法によって求め、それらの電位による変化を示したのが図 3.1.2-10 である。ただし、カソード分極前の Ti の表面には光学定数  $N_2 = 1.9 - 0.28i$  で膜厚 2.8nm の空气中酸化皮膜が存在するとして[79]、計算を行った。

光学定数の  $n_2$ 、 $k_2$  の変化（図 3.1.2-10 上段）を見ると、往路では  $n_2$  は  $-0.8V$  付近から減少し、また  $k_2$  は  $-1.3V$  付近から増加し始める。復路においては、 $n_2$  は往路とほとんど同じか僅かに小さい値を示し、 $k_2$  は少し大きい値を示す。

膜厚  $d$  の変化（図 3.1.2-10 下段）を見ると、往路の  $d$  は  $-1.25V$  付近までは一定であるがそれ以下においては僅かに減少する。復路においては、 $d$  は往路よりも僅かに小さい値を示す。

すなわち、 $-1Am^{-2}$  までのカソード分極によってデシケーター中生成皮膜の  $n_2$  は減少し、 $k_2$  は増加し、そして膜厚は減少する。このような変化は、逆方向の分極によって或る程度回復するが、完全に元に戻ることはない。

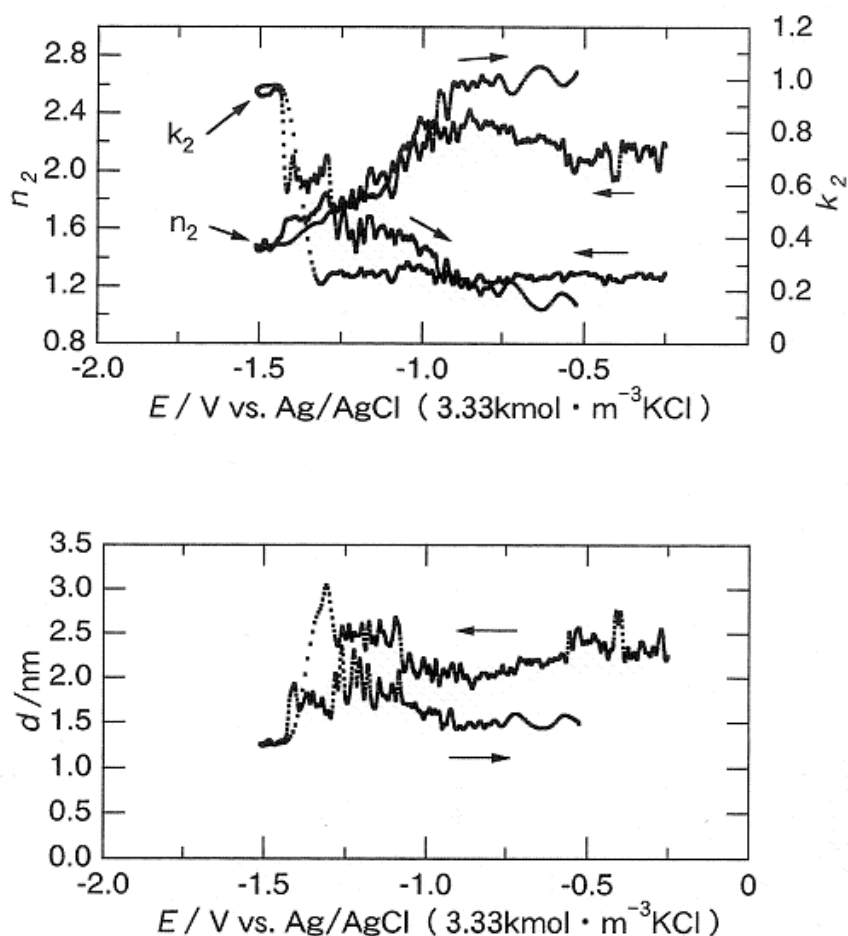


図 3.1.2-10 298K の模擬ベントナイト接触水中において空气中生成皮膜を有する Ti を動電位法でカソード分極した時の光学定数と膜厚の電位に対する変化

(b) 相対湿度の異なる大気中で生成した酸化皮膜の変化

相対湿度 32、52 及び 75%RH の大気中で 373K、86.4ks (24h)酸化したチタンを 298K の脱気模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときの変化をエリプソメーターで測定した。代表例として、52%RH の大気中で酸化したチタンについて得られた電流  $i$ 、エリプソメーター値  $\Delta$ 、 $\Psi$ 、及び  $\Delta R/R$  の電位による変化を図 3.1.2-11 に示す。この場合は、 $-8 \times 10 \text{Am}^{-2}$  のカソード電流が流れる電位までマイナス方向のみの分極を行った。

電流の変化 (図 3.1.2-11 上段) を見ると、腐食電位から徐々に増加した電流が  $-1.0\text{V}$  付近で少し急に増加する。そして、 $-1.3\text{V}$  付近において再び急な電流増加がある。

次に  $\Delta$  と  $\Psi$  の変化 (図 3.1.2-11 中段) について見ると、 $\Delta$  は  $-0.9\text{V}$  付近か

ら増加し始め $-1.5\text{V}$ 付近からほぼ一定になる。 $\Psi$ は $-1.0\text{V}$ 付近から減少し始め $-1.5\text{V}$ 付近からほぼ一定になる。 $\Delta$ と $\Psi$ の値のこのような変化から、カソード分極によって皮膜に光学的な変化が生じたことが分かる。

最後に $\Delta R/R$ の変化(図 3.1.2-11 下段)を見ると、 $\Delta R/R$ は $-1.5\text{V}$ 付近から急激に減少する。

図 3.1.2-11 に示した $\Delta$ 、 $\Psi$ 、及び $\Delta R/R$ の測定値から、酸化皮膜の光学定数(複素屈折率 $N_2 = n_2 - k_2i$ 、 $n_2$ :屈折率、 $k_2$ :消衰係数)及び膜厚 $d$ をNewton-Raphson法によって求め、それらの電位による変化を示したのが図 3.1.2-12 である。ただし、カソード分極前のチタンの表面には光学定数 $N_2 = 2.303 - 0.200i$ で膜厚 $2.9\text{nm}$ の52%RH大気中酸化皮膜が存在するとして、計算を行った。

光学定数の $n_2$ 、 $k_2$ の変化(図 3.1.2-12 上段)を見ると、 $n_2$ は $-1.0\text{V}$ 付近から減少し始め、 $k_2$ は $-1.25\text{V}$ 付近まではほぼ一定か僅かに増加している。 $-1.4\text{V}$ 以降は、 $\Delta R/R$ の値が大きくなったため、Newton-Raphson法によって信頼のできる光学定数を求めることができなかつた。

膜厚 $d$ の変化(図 3.1.2-12 下段)を見ると、 $d$ は $-1.3\text{V}$ 付近までは一定であるがそれ以下においては増加するように変化する。 $-1.4\text{V}$ 以降、Newton-Raphson法による膜厚の解析ができなかつたことは、上と同じである。

$n_2$ 、 $k_2$ 及び $d$ の変化を対応させて見ると、 $n_2$ の変化が最も高い電位から始まっている。 $n_2$ の変化が始まる $-1.0\text{V}$ 付近では $d$ の変化は生じていないので、皮膜の屈折率の変化に関わる皮膜構成物質の変質は $-1.0\text{V}$ 付近から生じると考えられる。

皮膜を形成した時の大気の相対湿度とこの皮膜をカソード分極した時に $n_2$ 、 $k_2$ 及び $d$ に変化が起こり始める電位との関係を図 3.1.2-13 に示す。 $n_2$ の変化開始電位は相対湿度の上昇と共に低下する。 $k_2$ の変化開始電位は相対湿度の上昇と共に上昇する。 $d$ の変化開始電位は相対湿度の上昇と共に低下する。上述のように、 $n_2$ 、 $k_2$ 及び $d$ の中で $n_2$ の変化が最も高い電位から始まるので、 $n_2$ の変化が開始する電位が最も低い皮膜がカソード分極による皮膜構成物質の変質に対して抵抗性の高い皮膜であると考えられる。このように考えると、75%RH大気中生成皮膜が還元性雰囲気による変質に対して最も抵抗性が高いことが推察される。

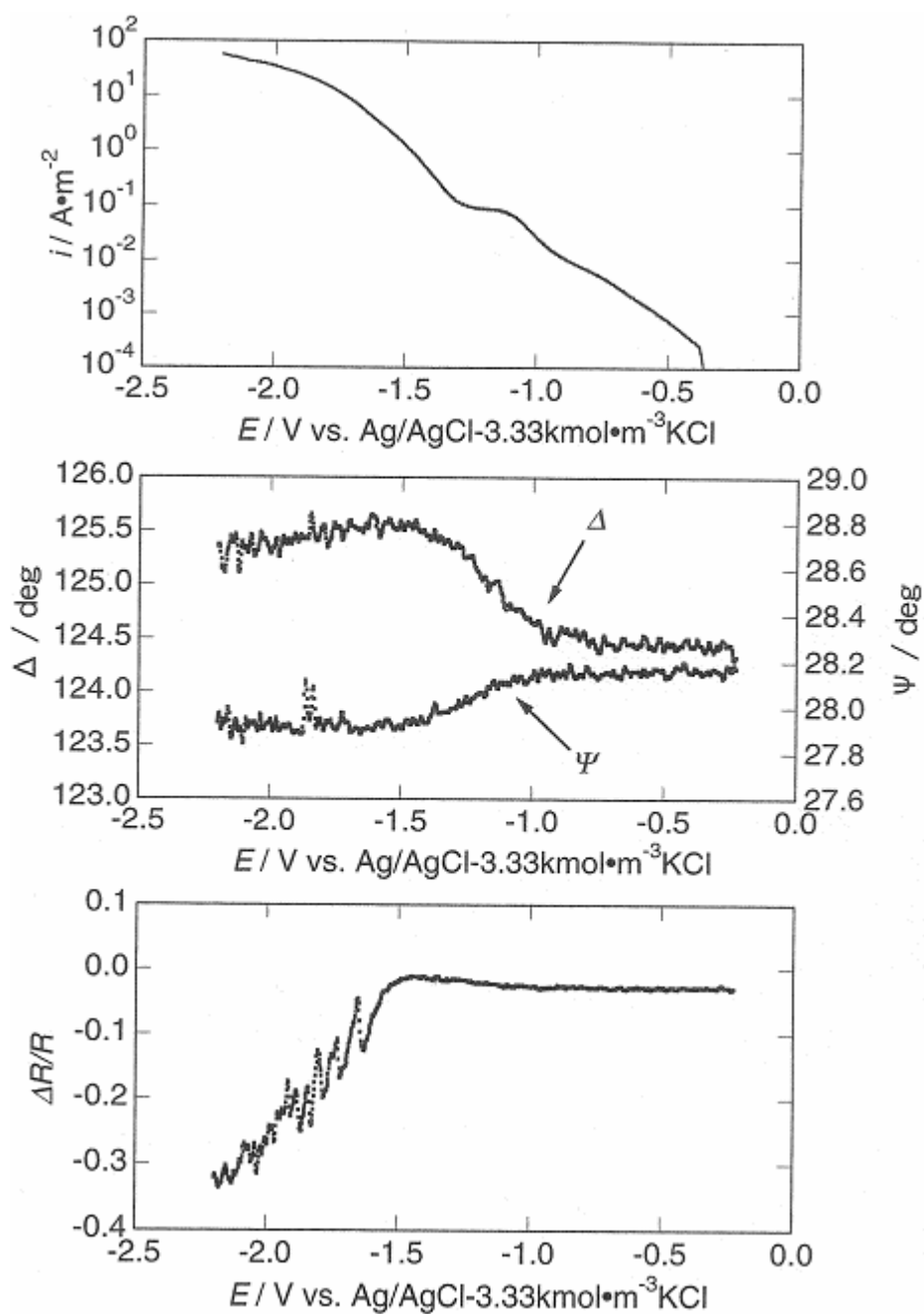


図 3.1.2-11 相対湿度 52%で酸化処理した Ti を 298K の模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときの電流  $i$ 、 $\Delta$ 、 $\Psi$  及び  $\Delta R/R$  の変化

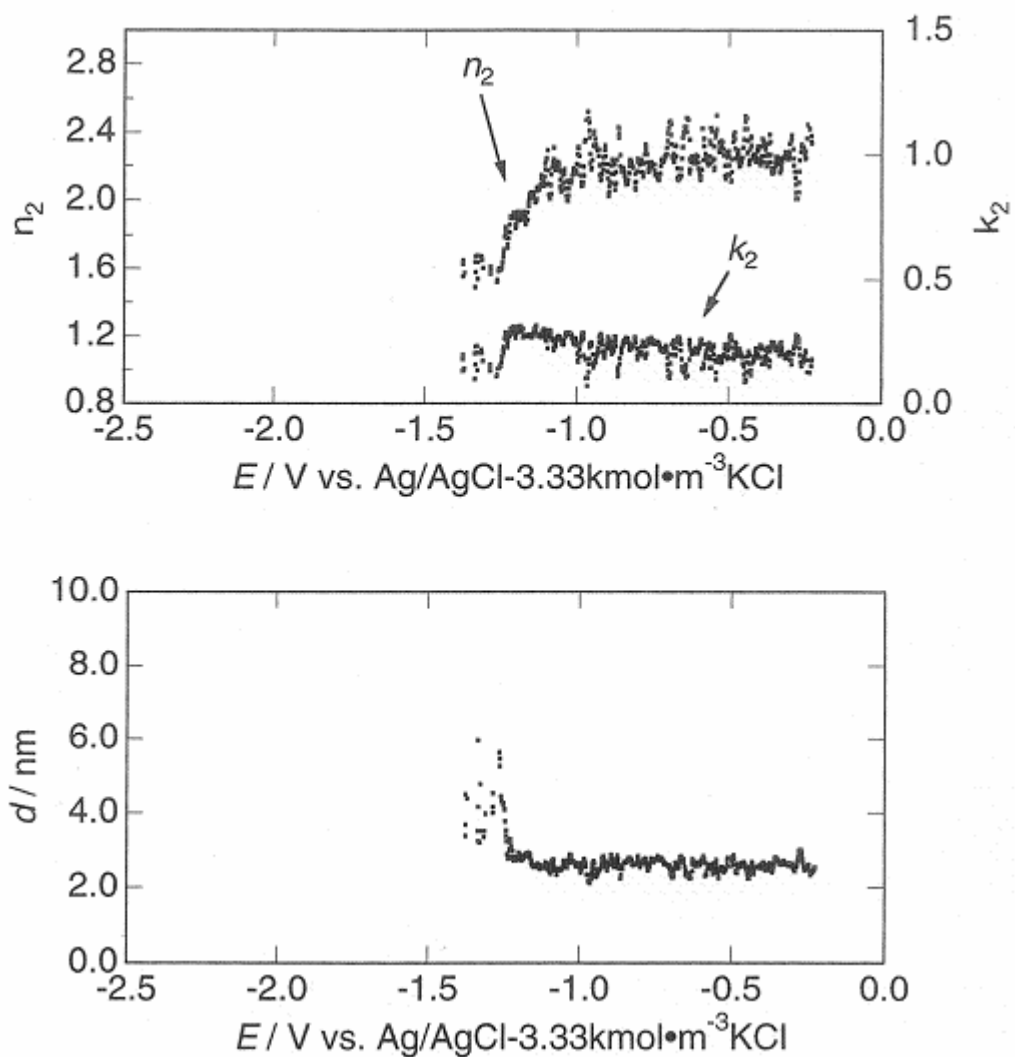


図 3.1.2-12 相対湿度 52%で酸化処理した Ti を 298K の模擬ペントナイト接触水中でカソード分極したときの光学定数と膜厚の変化

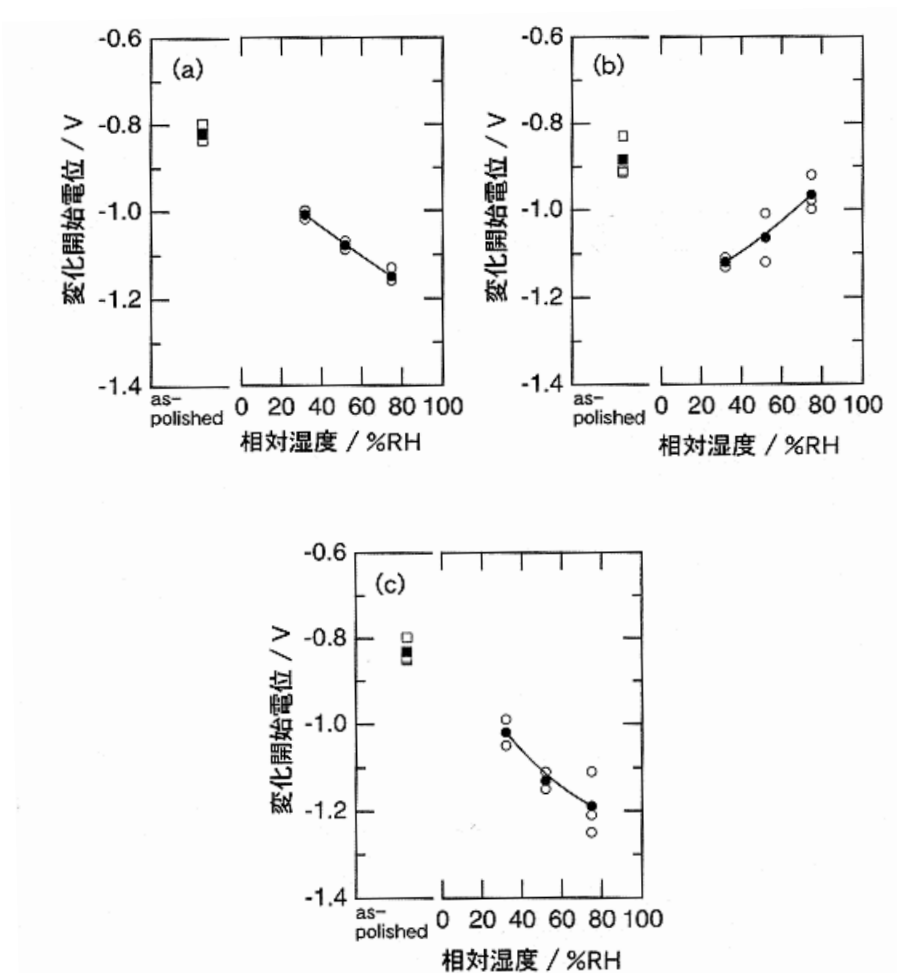


図 3.1.2-13 相対湿度 32、52、75%で酸化した Ti 及び研磨後デシケーターに保存した Ti を 298K の模擬ベントナイト接触水中でカソード分極したときの  $n_2$ (a),  $k_2$ (b),  $d$ (c) の変化開始電位の相対湿度に対する変化

④ CVDTiO<sub>2</sub> 皮膜のカソード分極下での変化

表面皮膜を有するチタンをカソード分極したとき、表面皮膜の変化と同時にチタン素地の変化も生じる。ただし、まず初めに表面皮膜の変化が生じ、次にチタン素地の変化が生じる。松田ら[90]はアノード酸化皮膜を有するチタンを 0.5 kmol m<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中で -1.0V (SCE 基準) にカソード分極し、皮膜及び素地の時間的変化を測定している。それによると、まず初めに金属チタン素地の光学定数 ( $N_2 = 2.66 - 3.22i$ ) に向かう  $\Delta \cdot \Psi$  軌跡の変化があり、次にチタン水素化物の光学定数 ( $N_2 =$

2.42–2.82i) に向かう  $\Delta$ - $\Psi$  軌跡の変化がある。それゆえ、本実験においてもカソード分極下での  $\Delta$ - $\Psi$  軌跡の変化が表面皮膜によるものかチタン素地によるものか、見極めておく必要がある。

皮膜だけの変化を知るためのモデルとして、白金板上に CVD 法で形成した  $\text{TiO}_2$  皮膜を模擬ベントナイト接触水中で  $-0.5\text{V}$  から  $-1.8\text{V}$  まで分極したときのエリプソメーター値  $\Delta$  と  $\Psi$  の変化の軌跡を図 3.1.2-14 に示す。 $-0.5\text{V}$  から  $-1.5\text{V}$  の間は  $\Delta$  が増加し  $\Psi$  が減少する方向にほぼ直線的に  $\Delta$ - $\Psi$  軌跡は変化する。そして、 $-1.8\text{V}$  付近では軌跡は一点に収斂する。

これと比較するために、デンケーター中生成皮膜を有するチタンを模擬ベントナイト接触水中で  $-0.65\text{V}$  から  $-1.8\text{V}$  まで分極したときのエリプソメーター値  $\Delta$  と  $\Psi$  の変化の軌跡を図 3.1.2-15 に示す。 $-0.65\text{V}$  から  $-1.5\text{V}$  の間はほぼ直線とみなすこともできる緩やかな弧を描いて  $\Delta$ - $\Psi$  軌跡は  $\Delta$  が増加し  $\Psi$  が減少する方向に変化する。そして、 $-1.5\text{V}$  からは  $\Delta$ - $\Psi$  軌跡の変化の方向が変わり、 $\Delta$ 、 $\Psi$  ともに減少する方向へ変化する。このような  $\Delta$ - $\Psi$  軌跡の変化の仕方は、皮膜の変化の後素地の変化が起こることを示した松田ら[90]の結果と良く対応している。

図 3.1.2-14 と図 3.1.2-15 の  $\Delta$ - $\Psi$  軌跡の変化を対応させて考えると、酸化皮膜を有するチタンをカソード分極したときに得られる  $\Delta$ - $\Psi$  軌跡のうち、 $-1.5\text{V}$  までの部分は酸化皮膜の変化を表していると考えられる。



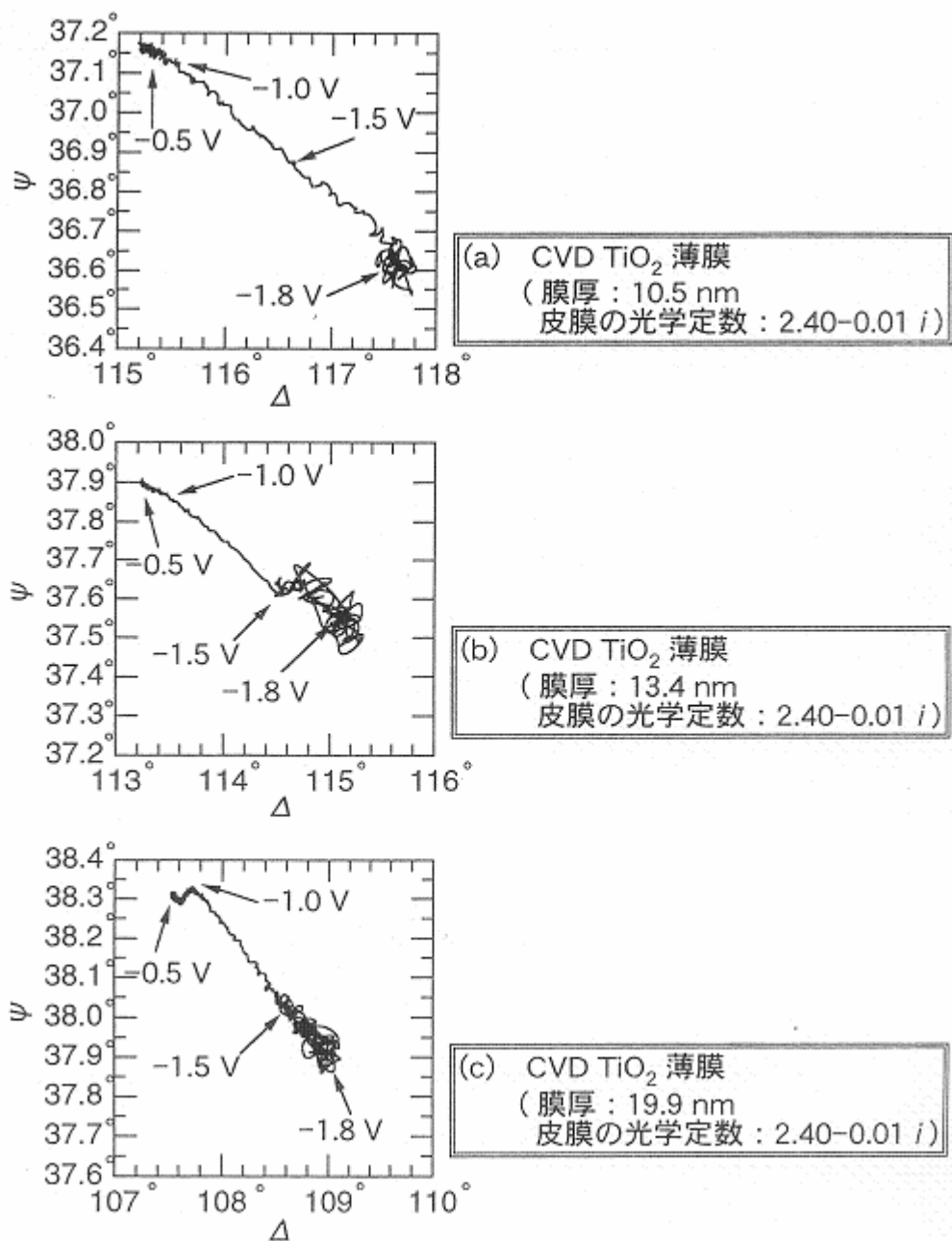


図 3.1.2-14 293K の模擬ベントナイト接触水中において CVD TiO<sub>2</sub> 薄膜を動電位法でカソード分極したときの  $\Delta - \Psi$  曲線

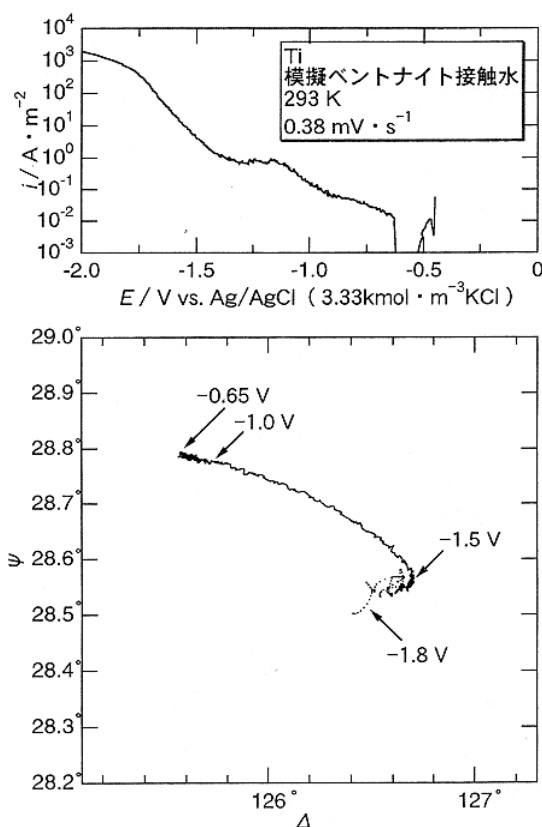


図 3.1.2-15 293K の模擬ベントナイト接触水中において Ti を動電位法でカソード分極した時の空气中生成皮膜の  $\Delta - \Psi$  曲線

#### ⑤大気中酸化皮膜のカソード分極後の組成変化

カソード分極が大気中酸化皮膜の組成に及ぼす影響を知るために、デシケーター中生成皮膜を有するチタンを模擬ベントナイト接触水中で  $-1.0\text{V}$  から  $-1.5\text{V}$  まで分極した後のチタン表面を XPS で分析した。各電位で得られた Ti 2p 及び O 1s スペクトルを波形分離し、各スペクトルの構成要素のピーク面積比を求めた。図 3.1.2-16(a)及び(b)は、それぞれ Ti 2p 及び O 1s スペクトルの構成要素のピーク面積比の電位による変化を示す。Ti 2p スペクトルの構成要素の割合を見ると、 $-1.0\text{V}$  においては生成のままと変わらないが、 $-1.2\text{V}$  以下では電位の低下と共に  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  型の結合が増え、 $\text{TiO}_2$  型の結合が減る。O 1s スペクトルにおいても同様の傾向が見られる。Ti(OH) $_y$  型結合は、電位が低下すると僅かに減る。

以上のことから、図 3.1.2-10 及び図 3.1.2-12 に見られた大気中酸化皮膜のカソード分極による  $n_2$  の減少、 $k_2$  の増加は、皮膜中の  $\text{TiO}_2$  成分の還元によって  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  成分が増えることに原因があると推察される。

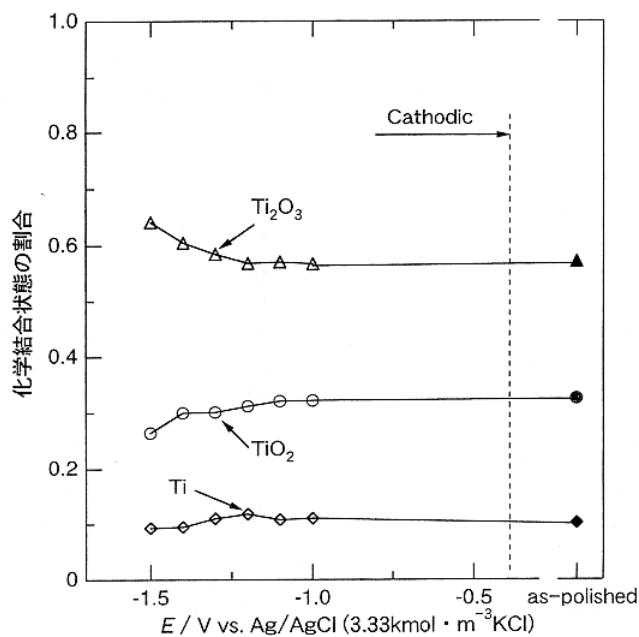


図 3.1.2-16(a) XPS Ti 2p スペクトルから求められた化学結合状態の割合の電位に対する変化

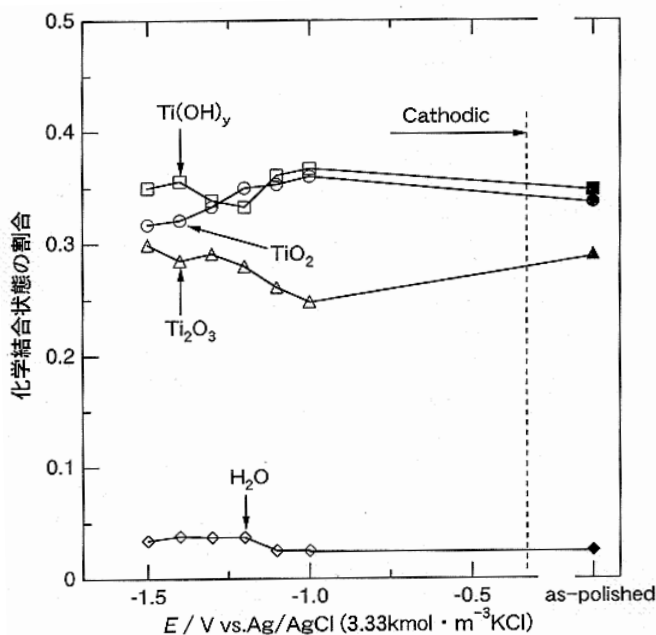


図 3.1.2-16(b) XPS O 1s スペクトルから求められた化学結合状態の割合の電位に対する変化

## (4) おわりに

高レベル放射性廃棄物処分容器材料としてチタンを使用した場合、地中埋設前にチタン表面にどのような酸化皮膜が形成されるか、また、形成された酸化皮膜が埋設後の還元性環境中でどのような変化を生じるかを明らかにすることは重要である。本研究はこのためのシミュレーション実験として、デシケーター中で酸化したチタンと相対湿度 32、52 及び 75%RH の大気中で酸化したチタンについて、皮膜生成過程及び生成した皮膜の脱気模擬ベントナイト接触水中でのカソード分極下における変質過程をエリプソメトリー及び XPS 分析で調べた。結果は以下のように纏められる。

- ①相対湿度の上昇に伴って、酸化皮膜の光学定数 ( $N_2 = n_2 - k_2i$ ) の  $n_2$  は増加、 $k_2$  は減少する。膜厚  $d$  は減少する。52%RH の大気中で 373K、86.4ks 酸化した皮膜では、 $n_2 = 2.303$ 、 $k_2 = 0.200$ 、 $d = 2.9\text{nm}$  である。
- ②相対湿度が増すと、酸化皮膜を構成する Ti と O の化学結合の内  $\text{TiO}_2$  型結合の割合が減少し、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  型結合の割合が増加する。 $\text{Ti}(\text{OH})_y$  型結合の割合は、ほぼ一定かあるいは僅かに増加する。
- ③いずれの酸化皮膜もカソード分極すると、ある電位以下で光学定数及び膜厚に変化が生じる。これらの変化開始電位は皮膜形成時の相対湿度に依存する。相対湿度の上昇と共に  $n_2$  の変化開始電位は低下し、 $k_2$  の変化開始電位は上昇し、 $d$  の変化開始電位は低下する。 $n_2$ 、 $k_2$  及び  $d$  の中で、 $n_2$  の変化が最も高い電位から始まる。
- ④ $n_2$  の変化開始電位から判断すると、75%RH 大気中生成皮膜が還元性雰囲気による変質に対して最も抵抗性が高いと推察される。
- ⑤酸化皮膜をカソード分極すると、 $-1.2\text{V}$  以下では電位の低下と共に皮膜中の  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  成分が増え、 $\text{TiO}_2$  成分が減る。酸化皮膜をカソード分極したときに見られる  $n_2$  の減少、 $k_2$  の増加は、皮膜中の  $\text{TiO}_2$  成分の還元によって  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  成分が増えることによると推察される。

(東北大学名誉教授 杉本 克久)

### 3. 1. 3 還元性雰囲気におけるチタンの腐食速度測定に関する研究

#### (1) はじめに

高レベル核廃棄物のガラス固化体を地下埋設する際のオーバーパック材料として炭素鋼が想定されているが、これをチタンでクラッド被覆することも検討されている。本来活性で酸化を受けやすいチタンは、酸化性雰囲気中で表面に化学的に安定で機械的強度の高い酸化物皮膜を生成し、皮膜が破壊しても再酸化により直ちに修復されるために高い耐食性を示す。しかしガラス固化体が埋設される地下数百 m の地中環境は酸素濃度が低い還元性雰囲気であり、チタンの耐食性を受け持つ表面酸化物皮膜の安定性に関して検討する必要がある。また地下埋設に際しては、オーバーパック材周囲はさらにベントナイト層（粘土）で被覆されるため、オーバーパック材料はベントナイト層を通過してきた地下水と接触し、さらに核分裂反応の発熱により最大 100 °C 程度の温度となる。

筆者はこうした環境を模擬した水溶液環境中におけるチタン表面酸化物皮膜の安定性及び腐食挙動に関して検討してきた。本研究では、チタン極細線を用いたレジストメトリー（電気抵抗測定法）により、地下埋設想定環境（還元性雰囲気の高湿地下水）におけるチタン腐食量の定量測定を試みるとともに、この手法を埋設環境中における腐食モニタリングに応用する際の問題点を検討した。レジストメトリーは腐食に伴う試料断面積の変化を電気抵抗変化より測定する方法である。チタンの腐食速度は極めて小さいため抵抗変化も極めて小さく、微量な抵抗変化を精密に測定するためには試料断面積が小さい方が有利である。しかし断面積の極めて小さいスパッタリング金属薄膜の組織構造及び腐食挙動は、一般にバルク材のものとは異なるので、ここではチタン細線を試料として用いた。細線電極では、腐食等による金属部分の損失は均一腐食を仮定すると単純な次式で表される。

$$d_{Loss} = r_0 \left( 1 - \sqrt{\frac{R_0}{R}} \right) \quad (3.1.3-1)$$

ここで  $d_{Loss}$  は金属の損失深さ、 $R_0$  は試料抵抗の初期値、 $R$  は腐食中の抵抗値、 $r_0$  は試料の直径の初期値である。例えば直径 0.1mm の金属細線を用いた場合、1%の抵抗増加は約 0.5µm の肉厚減に相当し、測定条件がよければ 2 nm 程度の腐食量測定（抵抗増加分 0.004%）も可能であった。実環境中における金属試料抵抗の精密な測定を阻害する要因のひとつは系の温度変動である。金属の電気抵抗は温度の影響を受け、一般にその関係は次式で表される[91]。

$$\alpha_{293K}[K^{-1}] = \frac{\rho_{T_2} - \rho_{T_1}}{\rho_{T_1}(T_2 - T_1)} \quad (3.1.3-2)$$

ここで  $\rho$  は各温度における比抵抗、 $\alpha$  は温度係数であり、チタンでは 273 K においてそれぞれ  $\rho = 42.0 \times 10^{-6} [\Omega \text{ cm}]$ [91]、 $\alpha = 5.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [92]と報告されている。金属の電気抵抗の温度依存性は比較的大きいため、微小抵抗変化を測定するためには系の温度を極めて安定に保つ必要があるが、実環境中のモニタリングでは温度変動は避けられない。そこで本研究では、温度の影響を極力キャンセルするような回路構成を考案した。

## (2) 測定原理

図 3.1.3-1 に、抵抗測定法によるチタン腐食モニタリング装置の概念図を示す。地下埋設環境を模擬した水溶液セル中に、チタン細線電極を浸漬する。チタン細線試料は、被覆により環境から保護された試料（これを参照抵抗とし、その値を  $R_{\text{Ref}}$  とする）と、環境に暴露された試料（抵抗値  $R$ ）が直列に接続されたものである。この試料に対し定電流回路を用いて交流定電流  $I$  を流すが、 $I$  は  $R_{\text{Ref}}$  両端の電位  $E_{\text{Ref}}$  を基準として制御される ( $I = E_{\text{OSC}}/R_{\text{Ref}}$ )。暴露試料の抵抗  $R$  は、 $R$  両端の電位  $E_R = RI = E_{\text{OSC}}R/R_{\text{Ref}}$  を測定することにより、 $R_{\text{Ref}}$  に対する相対値として得られる。環境の温度が変動した場合、 $R$  と  $R_{\text{Ref}}$  は同じチタン細線を用いているため温度変化に対して同じ変動を示す。すなわち、温度変化に伴う抵抗変動分はほぼキャンセルされ、腐食による変動分が安定に測定できる。実際の測定では、交流信号源ならびに試料電圧測定にデジタルロックインアンプを用い、微弱な交流電流（電圧）での測定を可能としている。

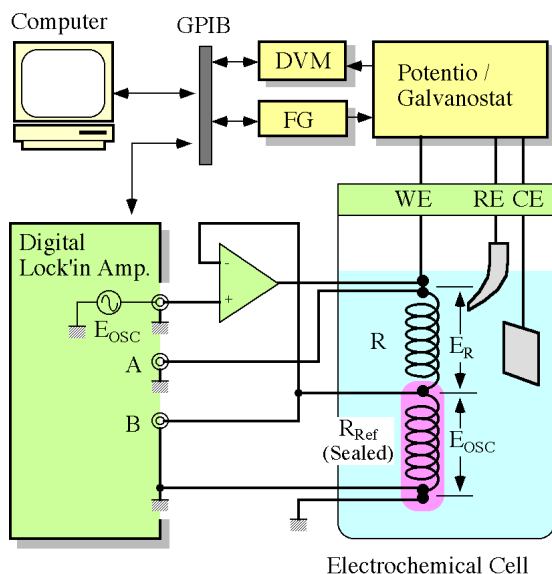


図 3.1.3-1 抵抗測定法によるチタン  
腐食モニタリング装置の概念図

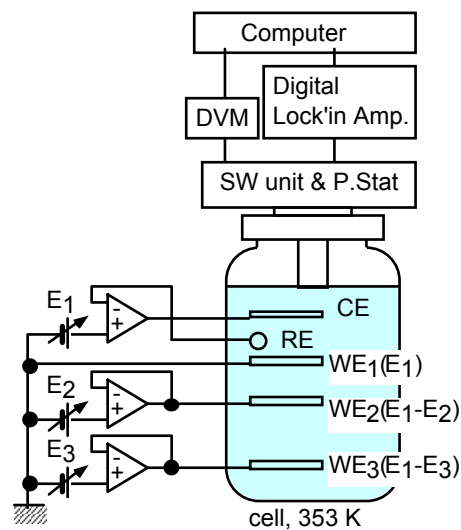


図 3.1.3-2 レジストメトリー装置の構成

### (3) 実験装置

浸漬実験は長期に渡るため、複数の試料を効率良く並行測定することが望ましい。そこで本研究では、単一の測定装置系で複数の細線試料の抵抗変化をモニタする装置を構築した(図 3.1.3-2)。単一セル中に 図 3.1.3-1 に示した細線試料を 3 組入れ、それぞれ独立の電位に分極する。また抵抗測定の際は分極を停止したうえで細線試料を電気化学分極装置から切断し、ロックインアンプに接続して測定を行う。これは電気化学的分極が電気抵抗測定に与える影響を防ぐためである。試料、電気化学系、抵抗測定系間の切替えは、図 3.1.3-3 及び図 3.1.3-4 に示した自作の電子回路により行う。回路は 3 電位独立定電位分極回路、定電流回路、及びオプチカル・カップラ絶縁型低抵抗 MOS-FET ソリッドステート・リレー群からなり、リレー群はマイクロコントローラ経由で外部コンピュータから制御される。リレーを増やすことにより試料数をさらに増やすことができる。抵抗測定は、デジタルロックインアンプ (NF 回路設計社製 LI5640 型、10 mAp-p, 11 Hz) を用いて 4 端子法により測定した。本ロックインアンプは、基準信号発生回路を内蔵し、計測値からオフセットを差し引いて変化分のみを高感度に測定できるため、本研究のように微小な抵抗変化分を追跡するのに適している。

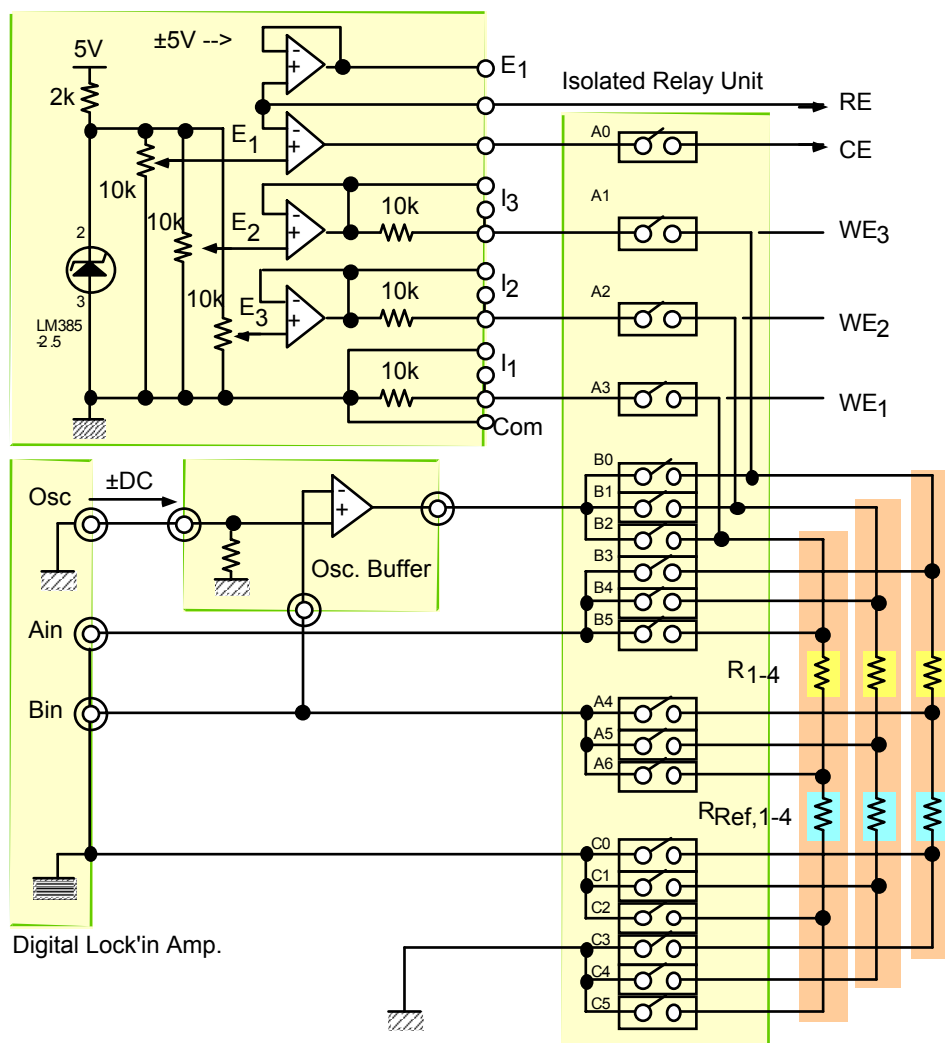


図 3.1.3-3 電気化学系と電気抵抗測定系を繋ぐ電子回路





測定周波数は 11 Hz と低く設定したが、これは周波数が高いと電極／溶液界面の電気容量成分を経由して外部の電解質溶液の抵抗も測定されてしまうからである。アナログ式ロックインアンプでこのような低い周波数の測定を行う際は時定数を非常に大きく設定しなければならないが、演算により信号間の相関を評価するデジタル式では応答性を犠牲にすることなく安定に測定できる。試料の分極電位は、試料電極 1 (WE1) については通常の定電位分極装置となっており、WE2 及び WE3 は WE1 からの電位差を設定するようになっている。WE1 の分極電位及び各電極の分極電流、溶液温度は 10 チャンネル・デジタルボルトメータ (Keithley 社製 2,000 型) で測定した。これらの機器は GPIB 接続されたコンピュータ (Apple 社製 LC475 型) で制御された。

図 3.1.3-5(a)に試料の基本的形状を示す。チタン細線は直径 100  $\mu\text{m}$  のものを用いた (Nilaco 社製、純度 99.8 %)。予備実験より、試料抵抗の絶対値が小さいと測定値の再現性が低下し温度の影響を受けやすいことがわかったので、試料長さ約 13cm、抵抗値約 10  $\Omega$  とした。樹脂製フレームに被覆状態の細線 3 本、露出状態の細線 3 本、計 6 本を取り付け、結線部はシリコンシーラントで被覆した。チタン細線は浸漬実験前に 2.0 wt %  $\text{HNO}_3$  + 1.2 wt % HF 水溶液中でエッチングして表面酸化皮膜を除去した。細線試料の中央には白金線の対極を配置してある。この電極の近傍に Ag/AgCl 参照電極系を配置した。チタン細線の電気抵抗を測定する際、細線試料と配線との接合部における電気抵抗(接触抵抗)を低減させることが極めて重要である。チタンは強固で修復性に優れた酸化皮膜で被覆されているため、通常のハンダ付けや圧着では安定な電氣的接続が維持されない。またスポット溶接では細線そのものが溶断してしまう。本研究では様々な方法を試みたが、最終的に超音波ハンダごとと圧着法を併用することにより安定な電氣的接続を確立することができた。超音波ハンダごとでは、ヒーターでハンダを融解した状態でトランスデューサーから超音波を対象物表面に照射し、酸化皮膜を破壊してハンダ合金と素地金属を接合(固溶)できるため、アルミニウムやシリコン、セラミクスなどへのハンダ付けも可能である。図 3.1.3-5(b)は、チタン細線の電気抵抗の温度依存性測定に用いた試料である。

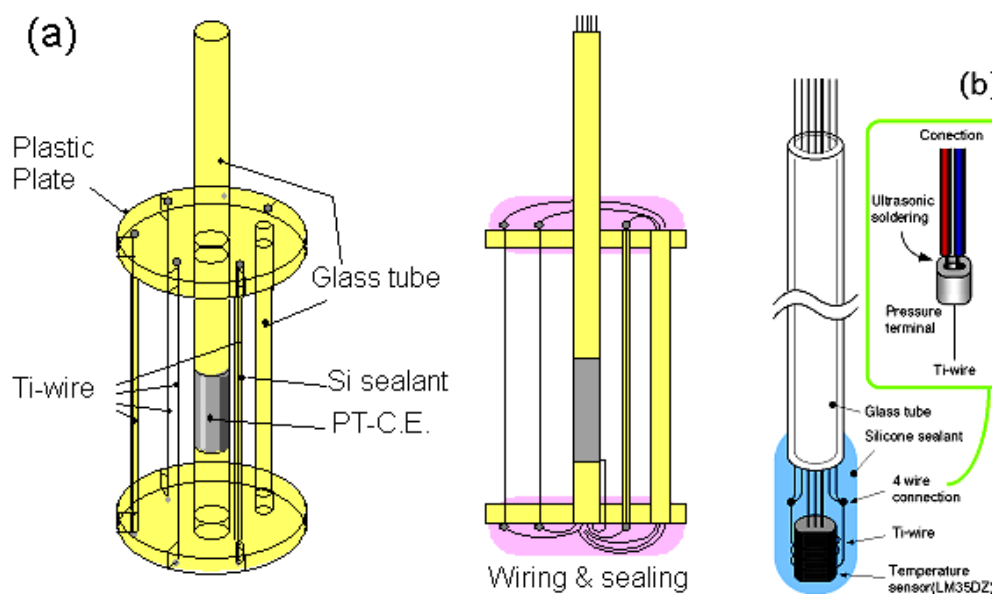


図 3.1.3-5 (a)レジストメトリー実験に用いたチタン細線電極、  
(b)チタン細線の電気抵抗と温度の測定に用いたプローブ

ベントナイト接触水中に含まれるイオン種のうち、硫酸イオンが最もチタン酸化物皮膜の安定性に与える影響が大きいため、本研究では各種濃度の硫酸イオンを含む水溶液を調整した。電気化学セルは温度約 353 K (80°C) の恒温槽に浸漬した。また測定中は脱酸素剤を用いて溶存酸素濃度を低減させた。なお、本文中の電位は全て pH 補正した水素電極照合 (V vs. RHE : Reversible Hydrogen Electrode in the same solution) である。

#### (4) 結果及び考察

##### ①チタン細線電極抵抗の温度依存性

図 3.1.3-6 に、チタン細線の電気抵抗の温度依存性を示す。図 3.1.3-5(b)の試料を蒸留水に浸漬し、恒温槽の温度を上昇／降下させた状態で抵抗値と温度を測定した。チタン細線の電気抵抗は温度変化に対応して増減していることが明瞭である。図 3.1.3-7 の抵抗-温度プロットは直線的な関係を示しており、これに(3.1.3-1)式をフィッティングさせると  $\alpha = 5.68 \times 10^{-3}$  という値が得られた。これは前述の文献値 ( $\alpha = 5.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) に比較的近い値であった。本系の条件では、温度変化 1 K あたり電気抵抗が  $\Delta R/R_0 = 0.3\%$  程度変化することになる。

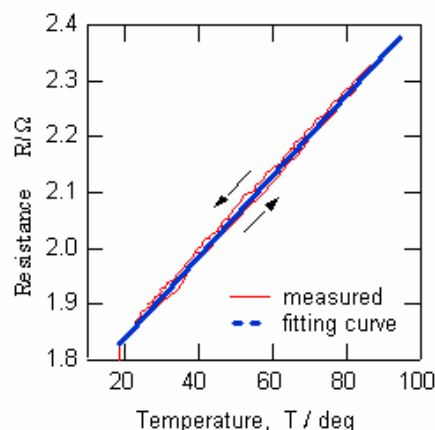
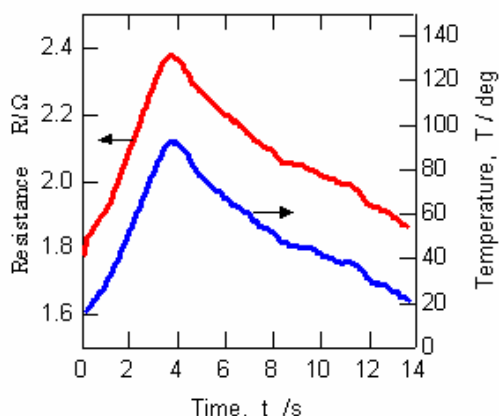


図 3.1.3-6 チタン細線の電気抵抗と温度の変化      図 3.1.3-7 電気抵抗と温度の関係

## ②高温水溶液中の抵抗変化

図 3.1.3-8 に、 $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl 水溶液中、自然浸漬状態で温度を変えた時のチタン細線試料抵抗の経時変化を示す。なおこれ以降、個々の抵抗値の違いを無視して抵抗の経時変化のみに着目するため、抵抗の初期値に対する相対抵抗変化  $R/R_0 = (R/R_{\text{Ref}})_t / (R/R_{\text{Ref}})_{t=0}$  として表す。図 3.1.1-8 では約 50K の温度変動に対する抵抗変化は 0.3% 程度に抑えられていることがわかる。図 3.1.3-9 に、3組のチタン細線を3つの電位で分極しながら測定した  $R/R_0$  及び溶液温度 (T) の経時変化の例を示す。分極は  $t = 50 \text{ s}$  の時点から開始した。R の測定は 150s 毎に行い、各サイクルのうち分極時間が 55s、分極を切った状態での抵抗測定時間が 95s であった。0.0 V と -0.3 V で分極した試料はいずれも分極開始時点から  $R/R_0$  が増加しているが、これはおそらく水素吸収によるチタン水素化物生成によるものと思われる。実際 -0.3 V の試料は脆くなり実験後に崩れてしまった。0.3 V の試料も  $R/R_0$  が 1 % 程度増加 (約  $0.5\mu\text{m}$  の肉厚減少に相当) しているが、この値は表面酸化皮膜の生成としては大きすぎるため、後述するようなチタンの腐食が進行している可能性がある。

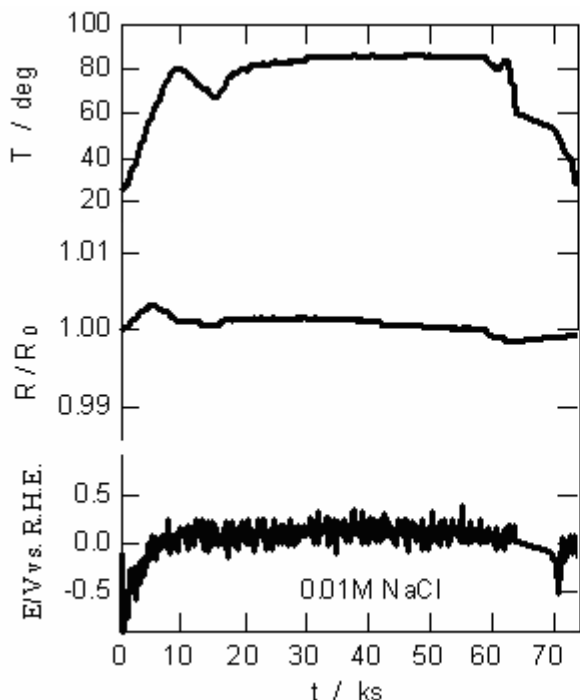


図 3.1.3-8 0.01mol dm<sup>-3</sup> NaCl 水溶液中に浸漬したチタン細線電極の抵抗比 R/R<sub>0</sub>、電位 E 及び温度 T の経時変化

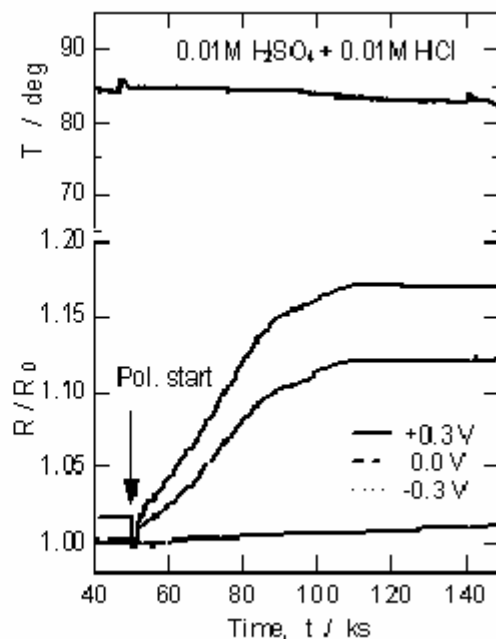


図 3.1.3-9 0.01M硫酸+0.01M塩酸混合水溶液中のチタン細線電極の定電位分極中における抵抗比 R/R<sub>0</sub>及び温度 T の経時変化

図 3.1.3-10 に、各種濃度の硫酸・塩酸混合水溶液中自然浸漬状態におけるチタン細線電極抵抗、浸漬電位、温度の経時変化を示す。なお、これらの実験では後述するスクラッチ実験と同じく長い細線試料をセル中に広く延ばした状態で配置したため、抵抗はセル内の温度のばらつき／変動の影響を受けやすく、またキャピラリと試料電極の位置も安定しないことから電位の乱れも起こりやすくなっている。図 3.1.3-10(a),(b)では浸漬時間の範囲で大きな変化は見られないが、図 3.1.3-10(c),(d)では浸漬後それぞれ 52ks 及び 12ks 以降で抵抗が増加しており、浸漬してからある誘導期間後に脱不動態化が起こり腐食が進行したことがわかる。これらの条件下では、誘導期間は pH が低くなる程短い。細線試料は最終的に破断した（なお、実験後の試料表面 SEM 観察はまだ行っていない）。

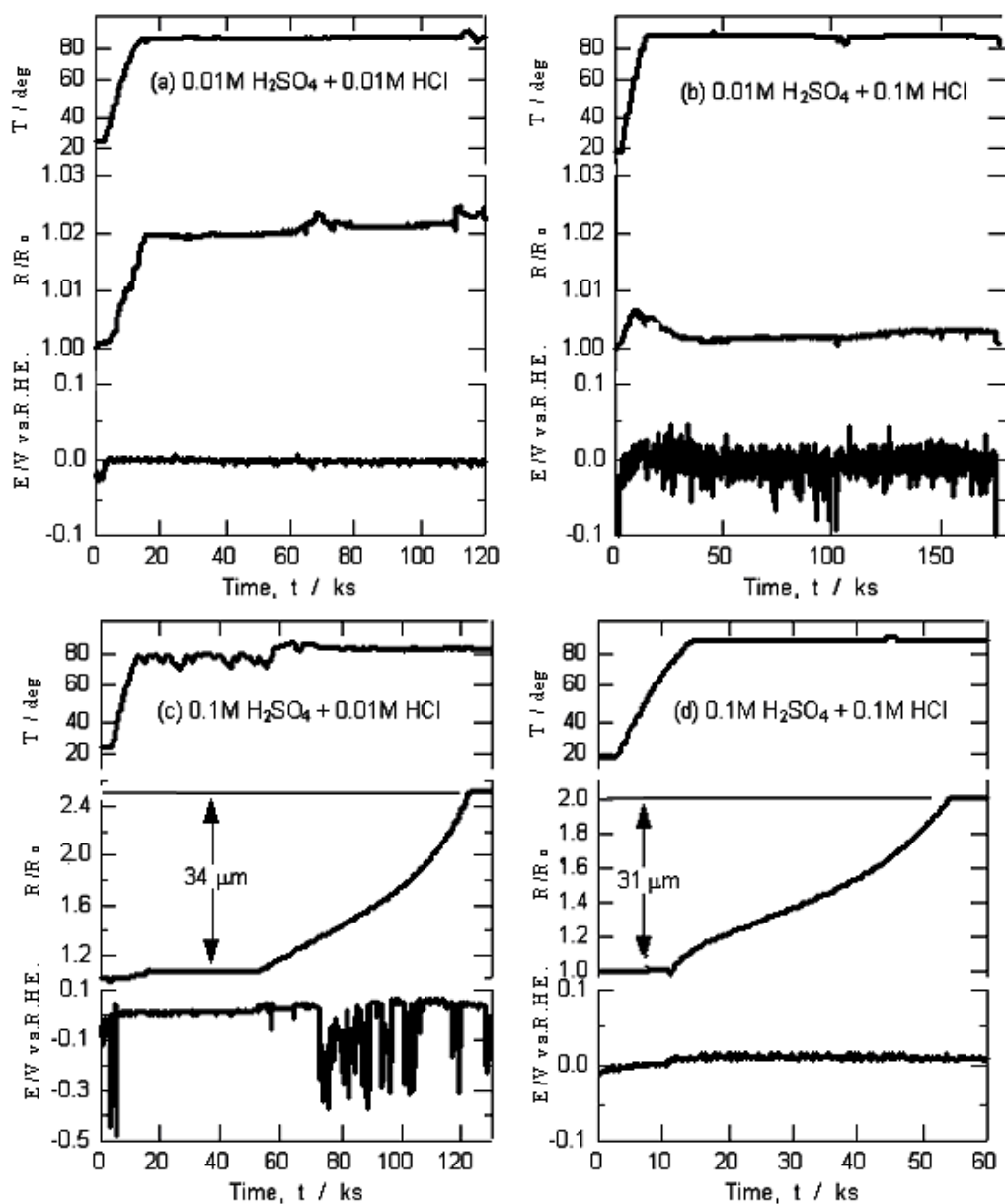


図 3.1.3-10 各種濃度の硫酸+塩酸混合水溶液中に浸漬したチタン細線電極の抵抗比  $R/R_0$ 、浸漬電位  $E_{imm}$  及び温度  $T$  の経時変化

③高温水溶液中におけるスクラッチ実験

上に見たように、耐食性の高いチタンの腐食挙動は不動態皮膜の破壊/修復挙動が重要な因子となる。例えばチタン-炭素鋼クラッド材の腐食進行にともない酸性化した環境で地圧等でチタン表面が損傷を受けた場合などが想定される。しかし静的な測定条件では皮膜は容易に破壊しないため、ここでは図 3.1.3-11 の装置

を用いて高温水環境に浸漬中のチタン細線に傷をつけ、抵抗変化から腐食挙動の評価を試みた。装置は、チタン細線をスライドガラスの上に這わせ、先端にガラス片を付けたシリンジを押し付けることにより細線に損傷を与えた。スクラッチは抵抗がほぼ一定の値を示す状態で行った。図 3.1.3-12 に、2種類の混合水溶液中における結果を示す。スクラッチ時点での大きな抵抗変化は、シリンジを手動で押し続けているために細線試料が大きな変形を受けたためと考えられる。従って、スクラッチによる損傷の再現性を向上するためには、機械的な手法を開発する必要がある。図 3.1.3-12(a)ではスクラッチ後に抵抗が若干増加し、その後ほぼ一定の値を示すことから、チタン表面はいったん皮膜破壊により腐食が進行したものの、その後再不動態化したと考えられる。これに対して図 3.1.3-12(b)では、スクラッチ後に抵抗が連続して増加しており、再不動態化されずに腐食が進行していると推定される。図 3.1.3-12の結果は、図 3.1.3-10(a),(b)の条件と対応している。すなわち  $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$  混合水溶液中では皮膜破壊後に再不動態するが、 $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$  混合水溶液中で不動態皮膜が破壊した場合は再不動態化しない。こうした不動態化／脱不動態化の条件はチタンの腐食挙動を評価する上で極めて重要であり、より系統的な調査を行う必要がある。

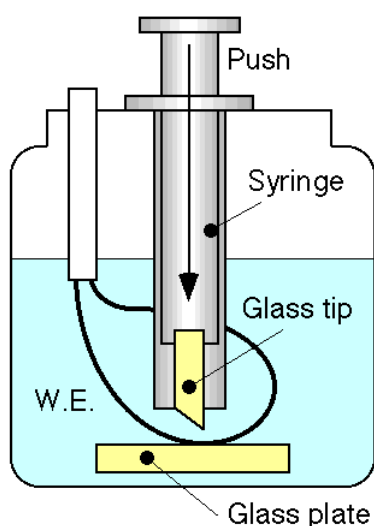


図 3.1.3-11 スクラッチテストに用いた装置

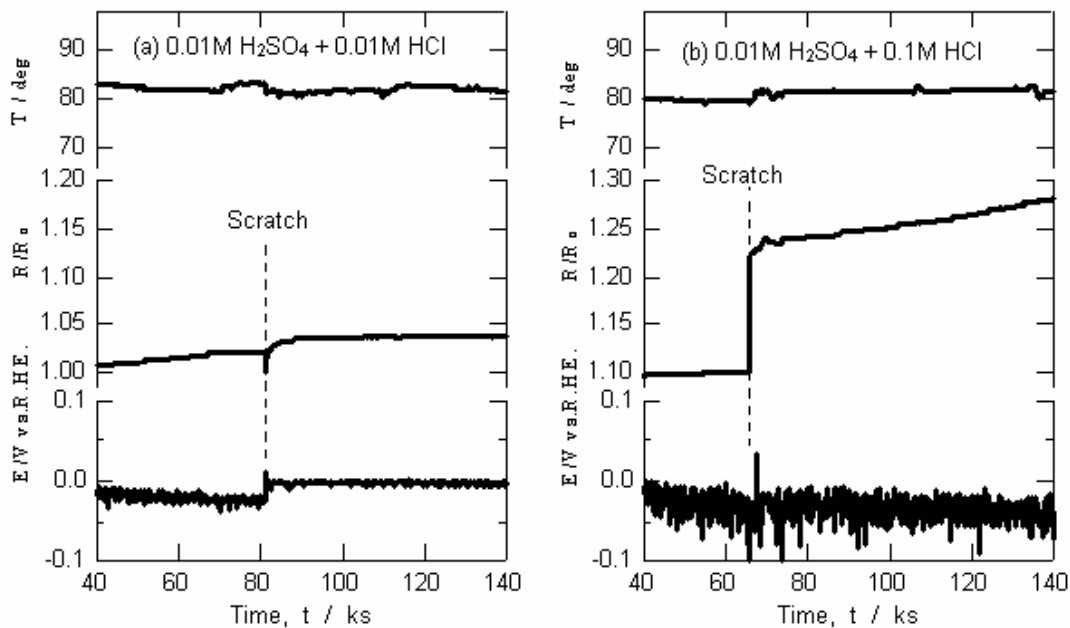


図 3.1.3-12 硫酸+塩酸混合水溶液中におけるチタン細線電極の抵抗比  $R/R_0$ 、浸漬電位  $E_{imm}$  及び温度  $T$  の経時変化：チタン細線電極は浸漬中にスクラッチされた。

### (5) おわりに

今年度の研究により以下の成果が得られた。

- ① 環境温度の影響をキャンセルしながら複数のチタン細線試料の抵抗変化を測定し、腐食量をモニタリングする装置を開発した。
- ② 塩酸を含む  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  以上の硫酸水溶液中では、チタンは脱不動態化して腐食する。脱不動態化の誘導期間は硫酸濃度とともに短くなった。
- ③ 水溶液中でチタン細線をスクラッチして不動態皮膜を破壊すると、 $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸+ $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸混合水溶液では再不動態化しなかった。

(北海道大学大学院工学研究科 瀬尾 眞浩)



### 3. 1. 4 処分環境条件における純銅の腐食特性に関する研究

#### (1) はじめに

銅は深層地層処分の酸素の無い環境では基本的には腐食を生じないが、埋設時に持ち込んだ酸素が消費され尽くされるまでは腐食を生じ、そのとき緩衝材として用いられるベントナイトから浸出する成分が銅の腐食挙動に影響をおよぼすことが考えられる。特に、局部腐食を生じる場合、最大深さの予測が必要となる。さらにベントナイト中に含まれる化学種が酸化剤となって酸素が無くても腐食が進行することがあるかについても明らかにしておく必要がある。

本研究では膨潤ベントナイト、ベントナイト抽出液、ならびに処分環境に存在するとされる重炭酸イオンを含む水溶液環境での純銅の腐食挙動を電気化学的に検討する。また、電位測定ならびに分極抵抗法による長期腐食モニタリングの可能性についても検討するために、以下の実験を行った。

- ①膨潤ベントナイト中での Cu の分極挙動
- ②膨潤ベントナイト中での Pt の分極挙動
- ③0.1 mol/l NaHCO<sub>3</sub> 中での長時間自然浸漬に伴う電位変化と分極抵抗測定
- ④膨潤ベントナイト中での自然浸漬に伴う電位変化と分極抵抗測定
- ⑤膨潤ベントナイト中、及びベントナイト抽出液に浸漬した純銅の表面皮膜解析

#### (2) 実験方法

##### ①試料

試料は市販の厚さ 2mm の純銅板(99.99%)を 10×10 mm<sup>2</sup>に切り出し、電気化学測定用はエポキシ樹脂に包埋、表面評価用はそのまま用いた。試料表面は電気化学測定では 6/0 乾式研磨仕上げとし、表面分析用はバフまで仕上げた。これらの試料は研磨の後、水洗し直ちに実験に供した。

##### ②試験環境

電気化学測定には特級試薬と蒸留水から調製した 0.1 kmol m<sup>-3</sup> NaHCO<sub>3</sub> 蒸留水膨潤ベントナイト、及びベントナイト抽出液を用いた。膨潤ベントナイトは以下のようにして作成した。

ベントナイト(クミネ工業製クニゲル V1)	140 g
3号ケイ砂	30 g
5号ケイ砂	30 g
蒸留水	1,200g

さらに、この膨潤ベントナイトを濾過してベントナイト抽出液を採取した。

③分極抵抗法

腐食反応は電気化学的には、アノード反応とカソード反応の複合電極反応であり、反応速度は電位  $E$  の関数として次式で表される。

$$i = i_a + i_c = i_{corr} [\exp\{a_a F(E - E_{corr}) / RT\} - \exp\{-a_c F(E - E_{corr}) / RT\}] \dots(3.1.4-1)$$

ここで、 $i_{corr}$  は自然浸漬状態での両反応の速度を表しており、腐食電位  $E_{corr}$  における腐食速度を意味する。また、 $b_a, b_c$  はそれぞれアノード、カソード反応のターフェル係数である。図 3.1.4-1 に示すように、自然電位付近ではアノード反応、カソード反応がほぼ等しく、分極測定される電流はこれら 3 つの差であり、分極測定では腐食速度  $i_{corr}$  を直接求めることはできない。

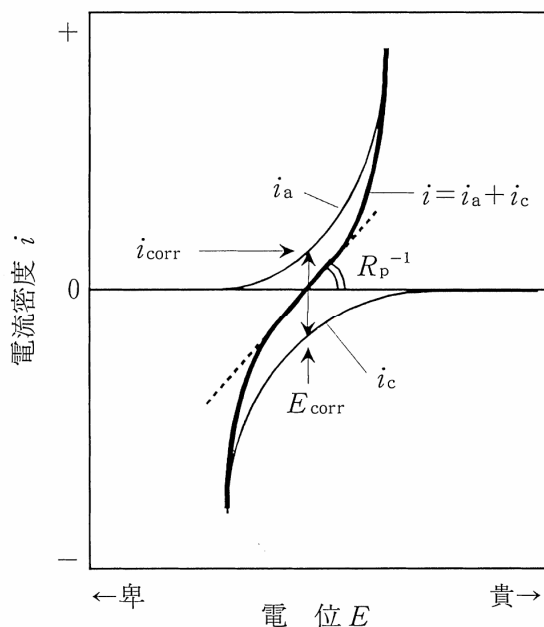


図 3.1.4-1 腐食電位付近のアノードカソード各電流と分極抵抗測定

分極抵抗法とは試料電極に対し自然電位付近で微小電圧を印加することで腐食抵抗を求め、これより腐食速度  $i_{\text{corr}}$  を推定する方法である。定電位分極において、分極電位に微小変化  $\Delta E$  を外部電源により試料電極/水溶液界面に与えたときの電流-電位曲線は、(3.1.4-1)式を電位  $E$  で微分して得られる次式によって表される。

$$\Delta i / \Delta E = i_{\text{corr}} \left[ (a_a F / RT) \exp\{a_a F (E - E_{\text{corr}}) / RT\} + (a_c F / RT) \exp\{-a_c F (E - E_{\text{corr}}) / RT\} \right] \quad (3.1.4-2)$$

腐食電位  $E = E_{\text{corr}}$  では exp 項は 1 となるので、

$$\Delta i / \Delta E = i_{\text{corr}} \{a_a F / RT + a_c F / RT\} \quad (3.1.4-3)$$

式は電流-電位曲線が腐食電位近傍で直線になることを示している。この直線の勾配 ( $R_p = \Delta E / \Delta i$ ) を分極抵抗と呼ぶ。

$$k = RT / (a_a + a_c) F \quad (3.1.4-4)$$

と置くと、 $a_a$ ,  $a_c$  は電極反応固有の定数なので温度が決まれば  $k$  の値は定数となる。よって、 $i_{\text{corr}}$  と  $R_p$  の関係は次式となる。

$$i_{\text{corr}} = k / R_p \quad (3.1.4-5)$$

(3.1.5-4)式はStern-Gearyの式と呼ばれ、腐食電流と分極抵抗の逆数が比例関係にあることを意味する。 $a_a$ ,  $a_c$  についてのターフェル係数との関係、

$$b_a = 2.303 RT / a_a F \quad (3.1.4-6-a)$$

$$b_c = -2.303 RT / a_c F \quad (3.1.4-6-b)$$

から、比例定数  $k$  は次式で与えられる。

$$k = b_a b_c / 2.303 (b_a + b_c) \quad (3.1.4-7)$$

従って、分極曲線測定からターフェル勾配  $b_a$ ,  $b_c$  をあらかじめ求めておくことによって、 $k$  を求めることができる。また、重量減少などから求めた実測の腐食速度から  $k$  を求める場合もある。あるいは、(3.1.4-4) 式から  $a_a + a_c = 1$  とおくことによって得られる、 $k = 0.026$  (25°C のとき、60°C の時は 0.029) を用いても、大きな誤差を生じることは無いとされている。

本研究の測定では、自然電位より約 15mV 卑な電位に定電位分極して約 5min 保持後、貴な方向に 0.1 mV/s の掃引速度で動電位分極し、開始電位より 30mV 貴な電位に達したところで分極を停止した。この間の電流変化を直線近似し、 $\Delta E / \Delta i$  の傾きより分極抵抗を得た。

## ④表面分析

表面腐食生成物評価は光電子分光(XPS)を用いて行った。測定には理学 XPS 7000 スペクトロメータを用い、励起 X 線は 250W の MgK $\alpha$  線とした。試料はベントナイト抽出液、膨潤ベントナイト中に試料を密閉容器中にて浸漬し、80℃ に保った恒温庫にて所定時間保持した後に試料を取り出し、直ちに水洗して分析に供した。XPS 測定はスパッタリングなどを行わない非破壊分析とした。

## (3) 実験結果

## ①膨潤ベントナイト中での Cu 電極の分極挙動 (大気開放)

大気開放下にて 40～80℃ に保った蒸留水膨潤ベントナイト中での Cu 電極の分極曲線を測定した。ここでは、試料を膨潤ベントナイト中に埋没してから数分後の自然電位より、カソード、アノード方向にそれぞれ 50mV/min の掃引速度で動電位分極した。

図 3.1.4-2 に測定した分極曲線を示す。アノード分極曲線は腐食電位から 100mV ほど貴な電位にピークがあり不動態化の挙動を示すが、再びアノード電流が急に増大している。測定後の試料表面には孔食状の局部腐食が発生しており、この電流急増を示す電位は皮膜破壊臨界電位と考えられ、その値は高温ほど卑に変化していることがわかる。一方、カソード分極曲線はほぼ一定であり、溶存酸素の拡散限界電流密度を示していると考えられる。酸素還元拡散限界電流密度の温度依存性は不明確であるが、その値は数 10 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> 程度であり、水溶液中での大気飽和溶存酸素の拡散限界電流密度と同等である。なお、-450mV 付近に見られるカソードピークは自然電位付近で腐食した Cu 酸化物ないしは Cu<sup>+</sup> の還元と思われる。

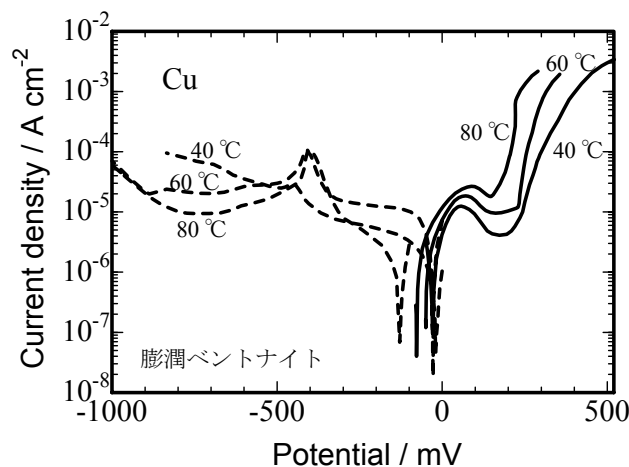


図 3.1.4-2 大気開放蒸留水膨潤ベントナイト中での Cu の分極曲線

## ②膨潤ベントナイト中での Pt 電極の分極挙動

3. 1. 4 (3) ①項に示した Cu の場合と同様に 60℃に保った蒸留水膨潤ベントナイト中で測定した、Pt のアノード、カソード曲線を図 3.1.4-3 に示す。膨潤ベントナイトは、酸素を含むためにカソード側に酸素の限界拡散電流が見られる。

一方、この環境での Pt の自然電位は+300mV<sub>Ag/AgCl</sub> 付近にあり、溶存酸素の酸化還元電位よりかなり低いので、何らかのアノード反応を生じる化学種の存在が示唆されるが、溶存酸素を含む水溶液中での Pt の自然電位が溶存酸素の酸化還元電位によって決定されている場合でも、Pt の自然電位は通常溶存酸素の酸化還元電位まで上昇しないので、アノード反応を生じる化学種の存在については確認できなかった。

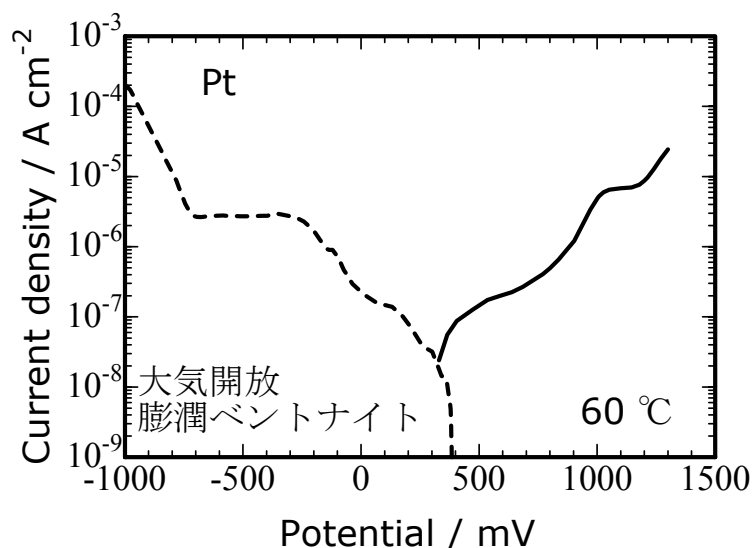


図 3.1.4-3 大気開放蒸留水膨潤ベントナイト中での Pt の分極曲線

## ③大気開放膨潤ベントナイト中での Cu 電極の自然電位と分極抵抗

図 3.1.4-4 に 60℃に保った蒸留水膨潤ベントナイト中での自然電位と分極抵抗の変化を示す。なお、試料の表面積は 1 cm<sup>2</sup> である。

図から明らかなように、腐食電位は初期の -200 mV 付近から時間の経過とともに低下し、Cu の平衡電位付近に達している。一方、分極抵抗については浸漬初期では 30 kΩ·cm<sup>2</sup> であるが、時間の経過とともに増大し、100 h 後には約 150 kΩ·cm<sup>2</sup> に達し、さらに時間の経過とともに漸増している。

以上のように、分極抵抗は容易にかつ安定に測定できており、実験室レベルでの腐食速度モニタリングとして用いることができる。

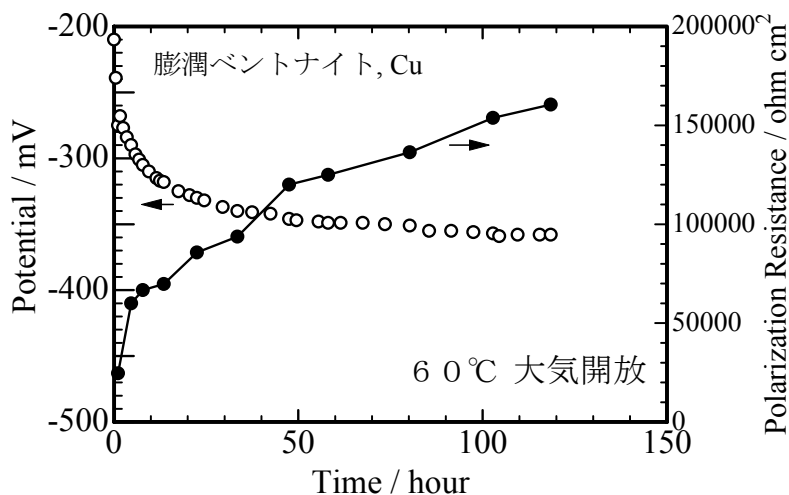


図 3.1.4-4 60°Cの大気開放膨潤ベントナイト中での Cu 電極の自然電位と分極抵抗の経時変化

#### ④0.1 mol/l NaHCO<sub>3</sub> 中での長時間自然浸漬に伴う電位変化と分極抵抗測定

0.1 mol/l NaHCO<sub>3</sub> 中での長時間自然浸漬に伴う電位変化と分極抵抗測定の結果を図 3.1.4-5 に示す。大気開放下では腐食電位は上昇傾向にあるが -80 mV 程度にてほぼ一定となっている。この電位は、図 3.1.4-2 に見られる皮膜破壊電位より卑な値である。一方、分極抵抗は浸漬開始時より、4 kΩ・cm<sup>2</sup> でほぼ一定となっている。

脱気溶液中の試料については、分極抵抗は当初 30 kΩ・cm<sup>2</sup> で、いったん増大の後減少している。また、腐食電位については貴に変化している。本測定での脱気については、容器の密閉性が必ずしも十分でなく、溶存酸素濃度が時間とともに少しずつ増加したために、分極抵抗が減少したと思われる。

なお、大気開放、脱気ともに試験後の試料には一様な干渉色を示す酸化物層が形成しているが、局部腐食は全く認められなかった。

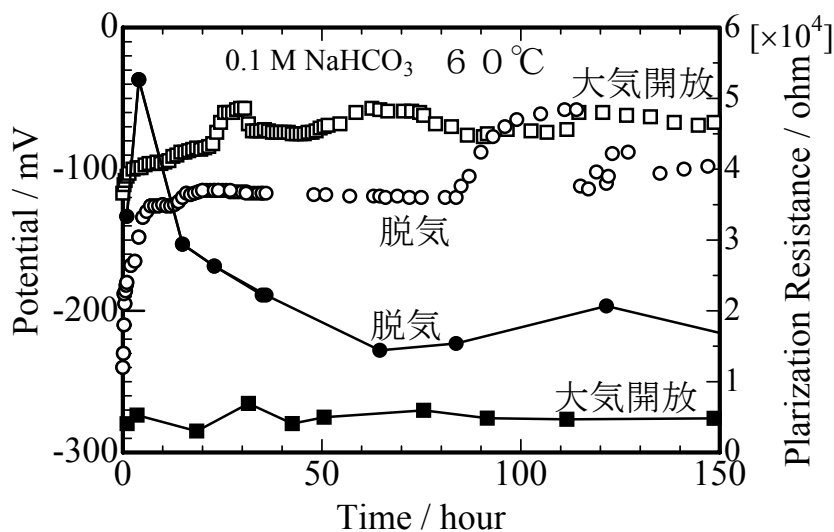


図 3.1.4-5 60°Cの 0.1 M NaHCO<sub>3</sub> 水溶液中での Cu 電極の自然電位と分極抵抗の経時変化

#### ⑤表面分析

検討した環境は、

- i) ベントナイト抽出液、 80°C、 脱気、 85h
- ii) ベントナイト抽出液、 80°C、 非脱気、 85h
- iii) 蒸留水膨潤ベントナイト、 80°C、 非脱気、 50h
- iv) 蒸留水膨潤ベントナイト、 80°C、 非脱気、 125h

の4試料である。ベントナイト抽出液については約 5 cm<sup>3</sup>、蒸留水膨潤ベントナイトについては約 15 cm<sup>3</sup>を、容量 30 cm<sup>3</sup>のガラス製サンプル管内に試料とともに充てんし、密栓して 80°Cの恒温器中に保管した。

所定時間保持後の試料の目視観察では、ベントナイト抽出液中では非脱気、脱気ともに干渉色を示す酸化物が生成しており、脱気の方が明らかに厚い皮膜を生成している。しかし、脱気液中の方が均質な皮膜を生成しているに対し、非脱気の方は不均一な干渉色を示しており、膜厚・膜質が不均質であることを示している。

一方、蒸留水膨潤ベントナイトに埋没した試料については、干渉色は全く見られず、金属光沢を示すままの表面で、銅色よりもむしろ銀色に近い表面色を呈している。

XPS スペクトルを図 3.1.4-6(a)~(c)に示す。大気開放ベントナイト抽出液中では 936 eV 付近の Cu(II)の酸化物を主体に生成しており、934 eV 付近の Cu(I)は少ない。一方、脱気ベントナイト抽出液中についても、Cu(II)が主体であるが Cu(I)も明確に検出される。

膨潤ベントナイト中に浸漬した試料では 933.5 eV に強いピークが見られる。銅の金属状態、Cu(met)と Cu(I)の区別は困難であるが、試料には金属光沢が見られさらに O の強度もベントナイト抽出液中に浸漬した試料と比べ小さいことより、大部分は下地の Cu(met)からのがスペクトルが観察されており、従って酸化物は数 nm 程度であることが分かる。

一方、S はベントナイト抽出液中では全く検出されないが、膨潤ベントナイト中では明確に検出され、しかもその強度は浸漬時間が長い方が大きくなっている。従って、ベントナイトを構成する成分より S 化合物が析出していることが考えられる。



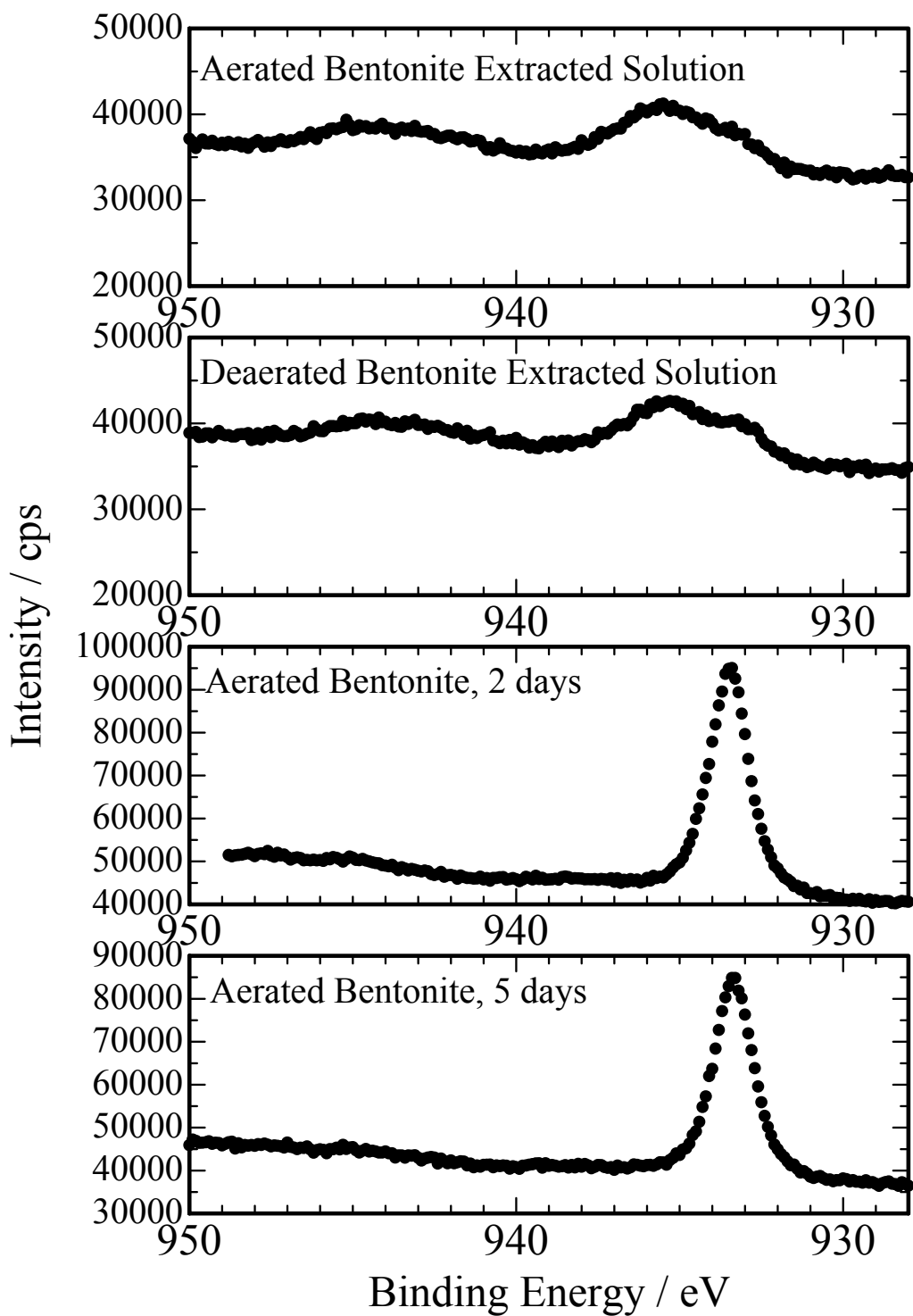


図 3.1.4-6(a) 各種環境に保持後の純 Cu 試料表面の XPS Cu 2p スペクトル

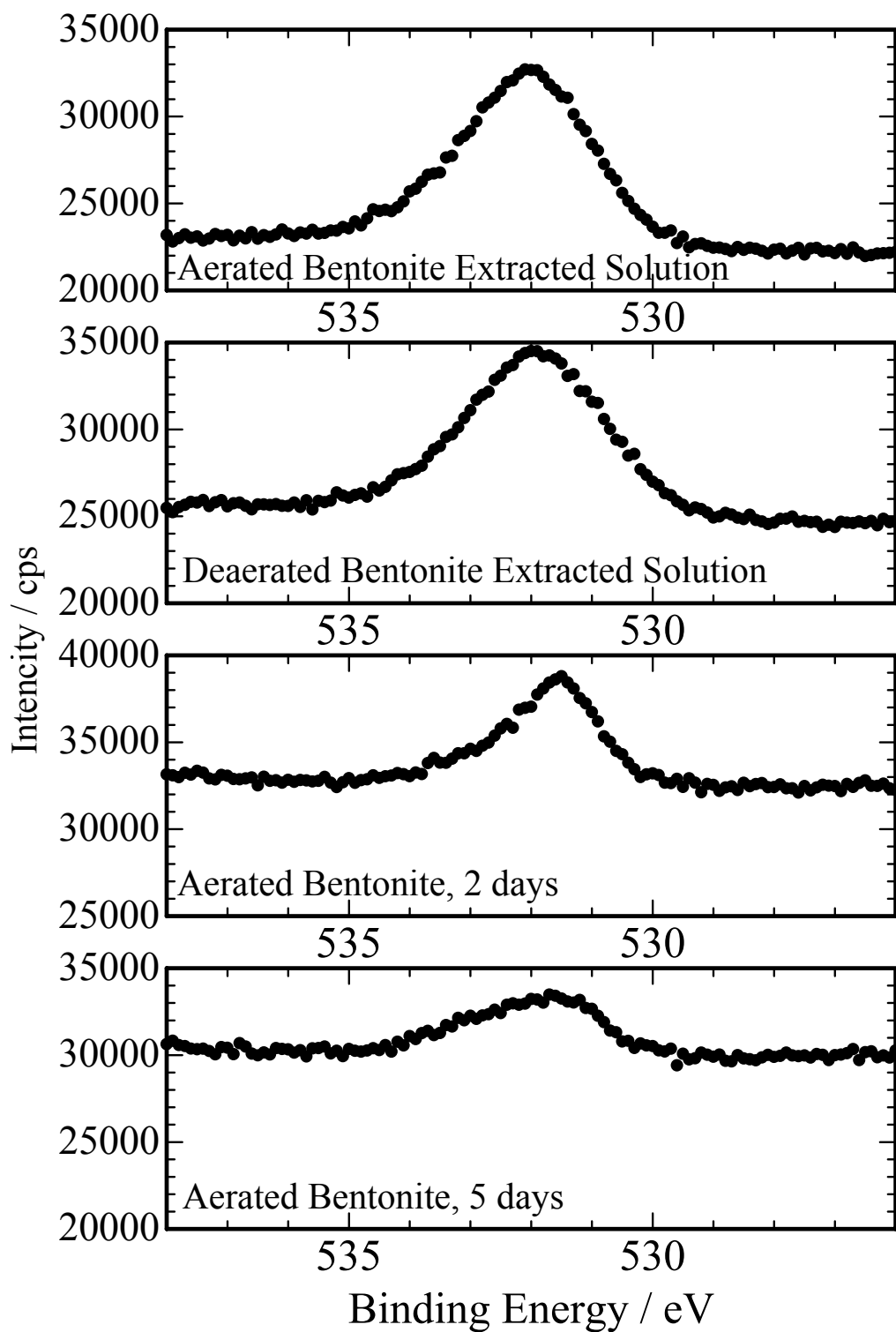


図 3.1.4-6(b) 各種環境に保持後の純 Cu 試料表面の XPS O 1s スペクトル

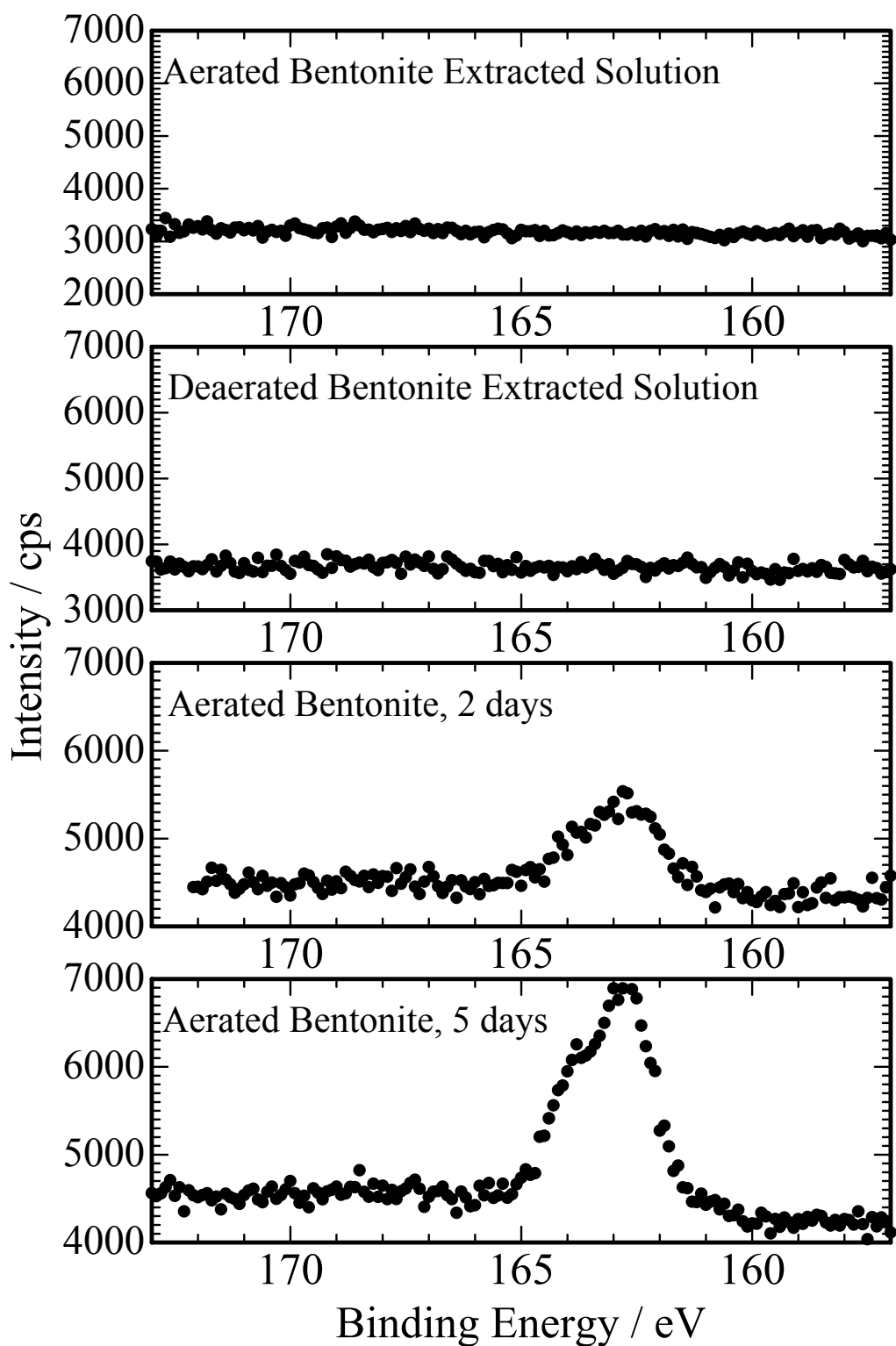


図 3.1.4-6(c) 各種環境に保持後の純 Cu 試料表面の XPS S 1s スペクトル

#### (4) 考察

##### ①膨潤ベントナイト中での腐食速度

地層処分を模擬した環境での純銅の腐食挙動について、すでに国内外で10年ほど前から研究例があり[93-97]、 $\text{HCO}_3^-$ イオンの保護性[93,97]、 $\text{Cl}^-$ イオンによる局部腐食発生[94,96,97]、 $\text{SO}_4^{2-}$ イオンの皮膜不安定化作用[96,97]などが報告されている。我々も、昨年度に報告したように、 $\text{SO}_4^{2-}$ イオンを含む水溶液、あるいはベントナイト抽出液中でアノード分極することによって局部腐食を生じることを確認している[98]。しかしながら、ベントナイト抽出液あるいは蒸留水膨潤ベントナイト中の浸漬試験では特にCuには腐食を生じないことを明らかにした。本研究では、ベントナイト中での電気化学挙動を明らかにするために、分極抵抗の測定を試みた。

図3.1.4-2に示したように、蒸留水膨潤ベントナイト中での分極曲線より、アノード分極によって局部腐食を生じることが明らかである。しかし、皮膜破壊電位は $100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ 以上であって、このような電位に達することがあるかどうか検討する必要がある。一方、カソード分極曲線では水溶液中と同様の数 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の酸素還元限界拡散電流が検出されたが、時間の経過とともに溶存酸素が消費されるに従って、この値は急速に減少するものと予想される。

$0.1 \text{ mol/l NaHCO}_3$  中での分極抵抗測定では、この測定法の妥当性を検討した。3.1.4(2)③項にて述べたように、分極抵抗を直接腐食速度に変換することはできないが、 $k$ の値を仮定することによって概数を知ることができる。本研究では、図3.1.4-5に示したように、大気開放下でのCuの分極抵抗は約 $4 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、 $k = RT/F = 0.029$ と仮定すると、 $i_0 = 7.25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となり、水溶液中での溶存酸素の限界拡散電流にほぼ一致している。一方、膨潤ベントナイト中では分極抵抗は時間の経過とともに増大し、100h後には $150 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ に達している。このとき、同様に腐食電流密度を求めると、 $i_0 = 0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となり、Cu(II)換算で、 $2.3 \mu\text{m}/\text{y}$ の腐食速度に相当する。

##### ②蒸留水膨潤ベントナイト中での腐食反応

分極抵抗測定、ならびにXPSによる表面分析により、蒸留水膨潤ベントナイト中での腐食速度はきわめて小さいことが明らかとなった。ベントナイトが溶存酸素の拡散の妨げとなっていることが非常に大きな効果をもたらしていると考えら

れ、ベントナイト中の酸素の拡散速度を検討することにより、最大腐食速度を算出することができると考えられる。また、このとき Cu の腐食電位は  $0 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  以下に保たれ、局部腐食を生じることは無いと思われる。ただし、 $\text{SO}_4^{2-}$  イオンが多量に含まれるときについては明らかでない。今後、 $\text{SO}_4^{2-}$  イオンを含む水溶液にて膨潤したベントナイト中での検討が必要である。

ところで、XPS 測定によると膨潤ベントナイト中で浸漬した Cu 試料には S が検出された。しかしながら、ベントナイト抽出液中では S は全く検出されておらず、ベントナイトを構成する成分からの S 化合物の生成が考えられる。この S 系化合物の化学組成は明らかでないが、酸化か還元 of のいずれかで生じたと思われ、目視観察では白色金属的な光沢も見られており、この S 系化学種がベントナイト中の雰囲気 Cu に対して酸化性であるか還元性であるかを決定するのに重要な役割を果たしていると考えられる。

#### (5)おわりに

地層処分環境での純銅の挙動を電気化学測定及び腐食生成物の解析によって検討し、以下の結論を得た。

- ①蒸留水膨潤ベントナイト中で Cu はアノード分極されると局部腐食を生ずる。
- ②蒸留水膨潤ベントナイト中で Cu は自然浸漬では腐食をほとんど生じない。さらに、S 系の化合物を生じる。Cu に対して還元性雰囲気である可能性があるが、さらに検討を要する。
- ③蒸留水膨潤ベントナイト中で自然浸漬状態の Cu の腐食電位と分極抵抗を測定した。腐食電位は Cu の平衡電位に向って低下し、一方分極抵抗は時間とともに増大した。これは、溶存酸素の減少にともない Cu のアノード分極が減少したと考えられる。100 h 後の分極抵抗は  $150 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  に達し、腐食速度に換算すると、 $2.3 \mu\text{m/y}$  となった。
- ④ $0.1 \text{ mol/l NaHCO}_3$  中で自然浸漬状態の Cu の腐食電位と分極抵抗を測定した。大気開放下では時間の経過にともない、ほぼ一定の分極抵抗を示し、その値より腐食電流を推定したところ、水溶液中での溶存酸素の拡散限界電流として妥当な値が得られた。
- ⑤分極抵抗法は長期にわたる腐食速度のモニタリング法として有効と考えられる。

(大阪大学大学院工学研究科 藤本慎司)

### 3. 1. 5 模擬放射線照射環境下における金属材料の腐食挙動

#### (1)はじめに

処分施設は数百 m 以下の深地下に作られる。深地下構造物の建設は容易ではないことから、処分コストを圧縮するためには、廃棄体 1 本あたり占有容積を可能な限り小さくする必要がある。オーバーパックについても、ガラス固化体を収める内径に対する材料厚さの比が小さい、コンパクトな形状が望まれる。ところで、わが国では、地層処分のオーバーパックとして、炭素鋼単体の炭素鋼オーバーパックと、炭素鋼にチタンあるいは銅の外層を被覆したチタン-炭素鋼複合オーバーパック、銅-炭素鋼複合オーバーパックが検討されてきた。第 2 次取りまとめの炭素鋼オーバーパックの仕様例では、内径 440mm に対して 190mm の材料厚さが設定されている[99]。材料厚さ 190mm の内訳は、全面腐食に対する腐食代が 40mm、ガラス固化体からの  $\gamma$  線に対する遮蔽厚さが 150mm とされている[99]。水に  $\gamma$  線が照射されると過酸化水素や酸素、水素などの酸化性化学種が生成される。一定濃度の酸化性化学種が存在する中性ならびにアルカリ性環境下では、炭素鋼は不動態化し、容易に孔食や応力腐食割れなどの局部腐食を生じる。遮蔽厚さが 150mm 以上であれば、照射によって生成される酸化性化学種の濃度が十分に低いことから、中性溶液中では、炭素鋼の不動態化は生じないと推定されている[99]。さらに、オーバーパックは深地下に埋設されることから、材料厚さを決定する際には、腐食代ならびに遮蔽厚さに加え耐圧に要する厚さ（耐圧厚さ）を考慮しなければならない。しかし、耐圧厚さは、硬岩系岩盤の処分場で 50mm、同じく軟岩系で 30mm[99]であり、遮蔽厚さ 150mm よりも小さい。このため炭素鋼オーバーパックでは、耐圧厚さを材料厚さに加算する必要はない。

チタン-炭素鋼複合オーバーパックは、炭素鋼オーバーパックとは逆に、処分環境において材料（チタン）が不動態化される必要がある。不動態化したチタンの中性環境での腐食速度は極めて小さく、100 年間の侵食深さは、チタン-炭素鋼複合オーバーパックのチタン層の仕様値の 6~12mm[99]に対して無視できると考えられる。第 2 次取りまとめでは Mattoson らの長期浸漬試験結果に基づき、処分環境中でのチタンの腐食深さを 1,000 年間で 2.8 $\mu$ m と推定している[100]。井上らの超音波照射を用いた推定では、チタンの腐食速度は Mattoson らの結果よりも一桁以上大きかった。しかしながら、この腐食速度で侵食がおこるとしても 1,000 年間の腐食深さは 100 $\mu$ m にすぎない[101]。

第 2 次取りまとめ[1,16]に明示はされていないものの、チタン-炭素鋼複合オー

オーバーパックの場合、遮蔽厚さについても、腐食代と同じく必ずしも設定する必要はないと考えられる。不動態金属の腐食速度は、局部腐食の発生がなければ、酸化性化学種の濃度には依存せず不動態保持電流密度によって決まる。したがって、ASTM Grade 7 や ASTM Grade 17 などの Ti-Pd 合金は、沸点までの塩化物水溶液中でのすき間腐食発生に対して高い耐性を有する[101]ことから、オーバーパックのチタン層を Ti-Pd 合金で構成すれば、遮蔽厚さを省略あるいは大幅に削減できる可能性がある。第2次取りまとめの炭素鋼オーバーパックの仕様例である、内径 440mm、材料厚さ 190mm[1,16]では、オーバーパックの断面積に占める材料部の比率は 71%にも達する。これに対して、チタン-炭素鋼複合オーバーパックで遮蔽厚さを省略すると、材料の厚さは硬岩系岩盤で 60mm、軟岩系で 40mm となる（チタン層の厚さを 10mm と仮定）。この場合、断面積に占める材料部の比率は 38~28%となる。材料の厚さを小さくすることは、単にオーバーパックの容積を削減するだけではなく、溶接部の信頼性確保や廃棄体の移送の面からも有用と考えられる。また、オーバーパック外面が酸化性雰囲気となることから、チタン層への水素侵入が抑制され水素脆化が生じる危険性が低下する。

遮蔽厚さを持たないチタン-炭素鋼複合オーバーパックを実用化するためには、① 想定される酸化性化学種濃度下における不動態保持電流を測定し、1,000 年間での腐食深さが、チタン層の設計値である 10mm よりも小さい（腐食代が同じく無視できる）ことを確認しておく必要がある。また、②同じく想定される酸化性化学種の濃度において、Ti あるいは Ti-Pd 合金の腐食電位が、局部腐食発生あるいは再不動態化の臨界電位に達していないことも確認しておく必要がある。γ線照射による水分解では、酸化性化学種として過酸化水素、酸素、水素などが生成される。しかしながら、腐食反応の種類や速度に影響を及ぼす浸漬電位の上昇やカソード還元電流の増加については、過酸化水素濃度の変化によって支配されることが知られている[102]、過酸化水素の存在によりチタンの腐食速度が増加するとの報告がなされている[103,104]。

本研究は、上記①の課題について検討をおこなった。遮蔽厚さのない 30~50mm のオーバーパックの表面と同等な酸化性化学種濃度を持つ模擬ベントナイト接触水中において、チタンの腐食速度を推定した。さらに、水素発生反応の平衡電位近傍の低電位域ではチタンの保護性が低下するとの報告[105,106]があることから、同電位域におけるチタンの腐食速度に及ぼす電極電位の影響についても検討した。

## (2) 実験方法

### ① 試験片

試験片の材料には、(株) ニラコより購入した直径 1.5mm の純チタン線 (純度 99.5%以上) を使用した。純チタン線をエメリー紙 2,000 番まで研磨仕上げした後、直径 24mm のコイル状に巻き試験片とした。試験片は蒸留水での洗浄ならびにアセトン中での超音波洗浄を行ったあと、長さ 400mm(表面積 1,880mm<sup>2</sup>)の暴露部 (接液部) を残し、他の接液部はエポキシ樹脂で被覆した(図 3.1.5-1)。試験時にはコイルの中心部に、外径 10mm の市販の銀・塩化銀参照電極を設置し、試験片の電極電位を測定した。銀・塩化銀電極の内部溶液には飽和 KCl 水溶液を使用した。

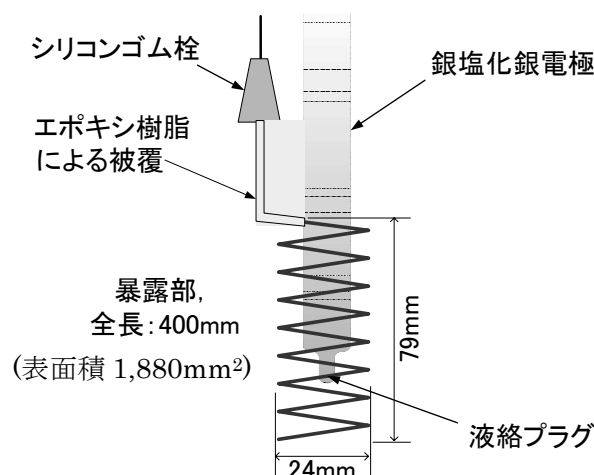


図 3.1.5-1 試験片の形状と銀塩化電極の挿入位置

### ② 試験液

試験液には海水相当の塩化ナトリウムを含む模擬ベントナイト接触水 (3.5mass% NaCl+744mg/dm<sup>3</sup> NaHCO<sub>3</sub> +813mg/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) を用いた。溶液の pH は、0.1mol/L の NaOH 水溶液を用いて 9 あるいは 12 に調整した。この溶液に酸化性化学種として過酸化水素あるいは酸素を溶解させた。過酸化水素の基準濃度は 20μmol/L あるいは 200μmol/L とした。試験液に添加する過酸化水素溶液は、安定化剤が含まれていない原子吸光度測定用の高純度試薬から調整した。酸素の溶解は、大気圧の純酸素ガスを試験液に連続吹き込みした。比較のため、過酸化水素、



酸素のいずれも添加しない試験液中でも実験をおこなった。酸素を添加する場合を除き、実験時に大気からの試験液へ溶存酸素が混入することを避けるため、実験開始前 30 分から試験終了時まで試験液に Ar ガスを連続吹き込みした。試験液の温度は恒温槽を用いて  $40\pm 1^{\circ}\text{C}$  に制御した。試験液の液量は 500ml とした。

試験液の過酸化水素の濃度は、試験極での還元反応や溶液中での自己分解反応により経時的に減少する。このため、3 から 12 時間までの任意の時間間隔で、試験液の過酸化水素濃度が所定の基準濃度になるよう、過酸化水素を試験液に補給して濃度の再調整をおこなった。過酸化水素を含む試験液に KI 溶液を添加すると次式に従い  $\text{I}_3^-$  が生成される ( $\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2\text{OH}^-$ )。この反応を利用し、ヨウ化物イオンの添加によって生成した  $\text{I}_3^-$  の濃度から溶液の過酸化水素濃度を分析した。分析液は、ステンレス製の細針を取り付けたシリンジを用いて、1 回の分析につき 1ml ずつ試験液から採取した。採取した試験液に、Ghormley の方法に準じて調整した KI 溶液を採取液に添加し、紫外可視分光光度計を用いて  $\text{I}_3^-$  の吸光度を測定した。

### ③腐食速度の測定

試験片の腐食速度は試験液の溶液分析結果から推定した。図 3.1.5-2 に示した試験槽中に、所定の条件下で試験片を 90～95 時間浸漬した。浸漬終了後の試験液中のチタンイオン濃度を、ICP 発光分光分析装置(島津製作所製 ICPS-7500 型)を用いて分析した。チタンが 4 価のイオンとして試験片から溶出したと仮定し、チタンイオン濃度の分析値と試験液の容量、試験片露出部の面積、チタンの比重などから、腐食速度を求めた。浸漬中の試験片の電位はポテンショスタットならびに参照電極、対極を用いて一定値に制御した。酸化性化学種の種類や濃度と電極電位の制御値(設定電位)との組み合わせを表 3.1.5-1 に示す。設定電位は、各 pH での水素発生平衡電位ならびに約 200～400mV 高い電位とした。各実験条件の 25℃ の電位-pH 図における位置を図 3.1.5-3 に示す。ICP 発光分光分析の検量線は、原子吸光分析用のチタン標準溶液(1,000mg/L  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  和光純薬工業製)と超純水で調整した、チタンイオンの濃度が 0(無添加)ならびに 20ppb, 100ppb, 200ppb, 500ppb, 1,000ppb の溶液を用いて作成した。

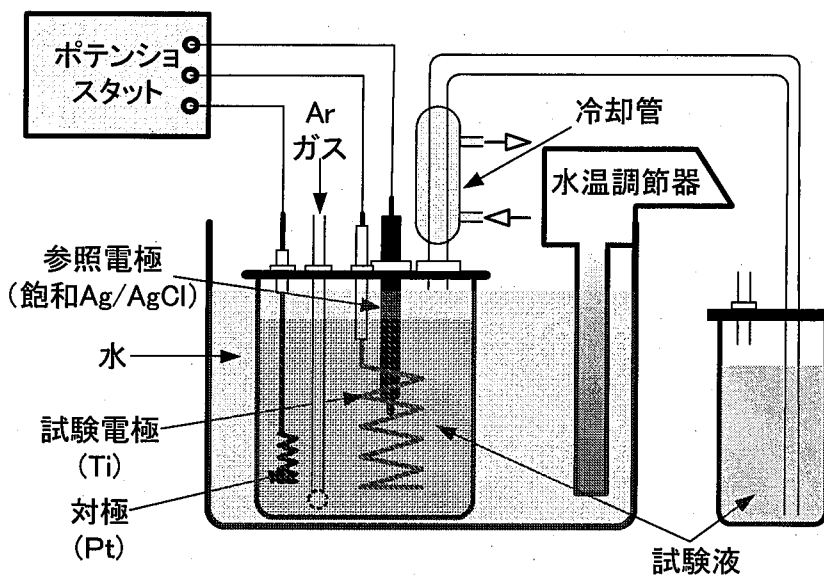


図 3.1.5-2 試験槽と電極電位ならびに液温の制御装置

表 3.1.5-1 実験条件（溶液 pH と電極電位、酸化性化学種の種類ならびに濃度の組み合わせ）一覧

電極電位 (mV vs Ag/AgCl)		pH9			pH12		
		-750	-500	-370	-940	-680	-500
酸化剤 の種類 と濃度 ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0						
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20						
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 200						
	O <sub>2</sub> 飽和						

(灰色で示した条件の組み合わせ下において実験を実施した。)

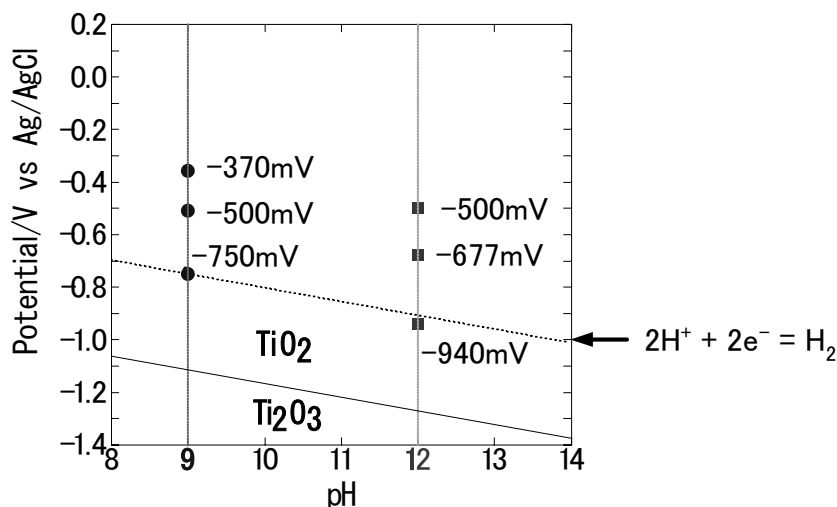


図 3.1.5-3 実験に用いた電位条件と 25°Cの電位-pH 図におけるそれらの位置

### (3) 結果ならびに考察

#### ①腐食速度の測定結果

pH9 ならびに 12 の試験液での過酸化水素の濃度ならびに電極電位による腐食速度の変化を表 3.1.5-2 と表 3.1.5-3 にそれぞれ示す。また、表 3.1.5-4 に、同じく酸素を飽和させた際の腐食速度を示す。表 3.1.5-2 と表 3.1.5-3 の過酸化水素を添加していない溶液中での腐食速度は、溶液の pH や電極電位に関わらず、0.05～0.10 $\mu\text{m}/\text{y}$  の範囲内に収まっている。また、表 3.1.5-4 に示した酸素飽和下での結果でも、pH12、-940mV での腐食速度を除くと、各 pH での腐食速度は、電極電位に依存せずほぼ一定の値を示している。つまり、本実験で検討した電極電位の範囲内では、脱酸素、酸素飽和のいずれの条件下においても、電極電位の低下による腐食速度の増加は認められなかった。pH9 の -500mV(表 3.1.5-2)ならびに pH12 の -677mV (表 3.1.5-3) の結果を見ると、過酸化水素の濃度が増加するに従い腐食速度が増加している。この結果は、過酸化水素の存在によりチタンの不動態皮膜の保護性が低下することを示唆していると言える。

本実験では試験片の電位を、ポテンシostatを用いて制御している。このため試験液中の過酸化水素は、試験片のアノード溶解反応の対反応としてだけではなく、外部電流によっても還元される。3. 1. 5 (2) ②項で述べたとおり、試験液の過酸化水素濃度は、3 から 12 時間の任意の時間間隔で基準濃度に再調整して

いる。しかしながら、外部電流による過酸化水素の還元速度は電極電位に依存すると考えられる。したがって、表 3.1.5-2、表 3.1.5-3 に示した各条件下での過酸化水素の平均濃度は、同じ基準濃度であっても、試験極の電極電位によって異なると考えられる。表 3.1.5-2 ならびに表 3.1.5-3 の過酸化水素濃度が 200 $\mu\text{mol/L}$  での結果を比較すると、いずれの pH の試験液においても、電極電位が低下するにしたがい腐食速度が減少する傾向が見られる。この傾向は、次節で議論するとおり、腐食速度の電位依存性ではなく、過酸化水素の平均濃度の違いによって生じたと推察される。

表 3.1.5-2 pH9 の過酸化水素添加溶液中での純チタンの腐食速度

過酸化水素 の濃度 ( $\mu\text{mol/L}$ )	pH 9		
	-370mV vs Ag/AgCl	-500mV vs Ag/AgCl	-750mV vs Ag/AgCl
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0	0.075	0.10	0.077
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20	—	0.26	—
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 200	1.61	0.81	0.12

(μm/y)

表 3.1.5-3 pH12 の過酸化水素添加溶液中での純チタンの腐食速度

過酸化水素 の濃度 ( $\mu\text{mol/L}$ )	pH 12		
	-500mV vs Ag/AgCl	-677mV vs Ag/AgCl	-940mV vs Ag/AgCl
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0	0.089	0.045	0.072
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20	—	0.071	—
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 200	4.64	0.98	0.20

(μm/y)

表 3.1.5-4 酸素飽和下での純チタンの腐食速度

pH 9		
-370mV vs Ag/AgCl	-500mV vs Ag/AgCl	-750mV vs Ag/AgCl
<b>2.61</b>	<b>2.56</b>	<b>2.64</b>
(μm/y)		
pH 12		
-500mV vs Ag/AgCl	-677mV vs Ag/AgCl	-940mV vs Ag/AgCl
<b>5.89</b>	<b>7.54</b>	<b>1.60</b>
(μm/y)		

②過酸化水素の平均濃度と腐食速度の関係

各条件下での過酸化水素の平均濃度をカソード電流の経時変化より推定した。基準濃度が 20μmol/L ならびに 200μmol/L の pH9、-500mV vs AgCl 及び pH12、-677mV で実験した際のカソード電流の変化を図 3.1.5-4 と図 3.1.5-5 に示す。

過酸化水素濃度の基準濃度への調整は、実験開始時ならびに図中に矢印で示した時点でおこなった。この時の過酸化水素濃度の分析値と、分析液採取時のカソード電流密度との関係を実験条件毎に整理した結果を図 3.1.5-6 に示す。

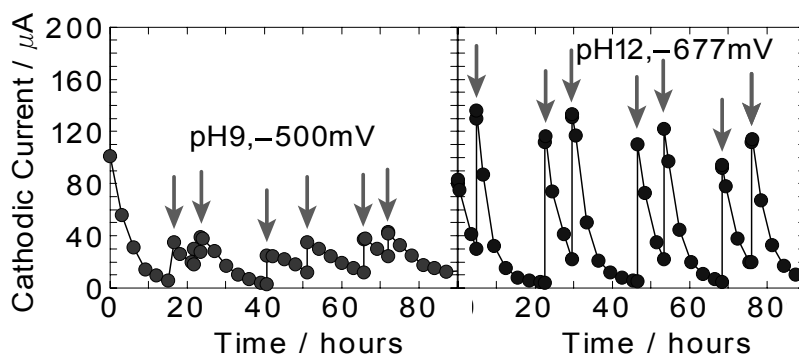


図 3.1.5-4 基準濃度 20μmol/L の過酸化水素添加溶液中でのカソード電流の経時変化

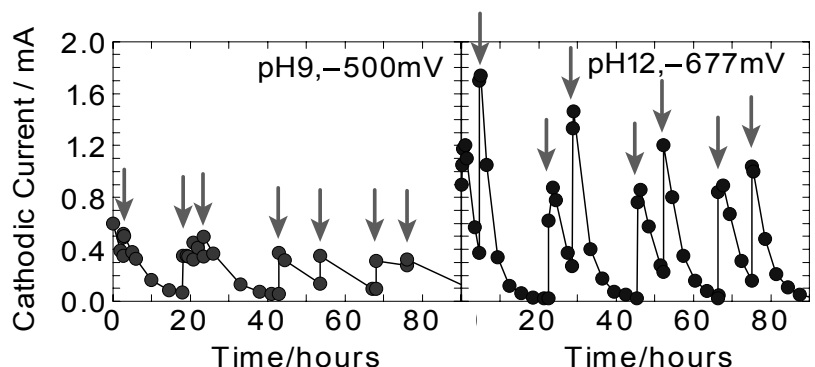


図 3.1.5-5 基準濃度 200 $\mu\text{mol/L}$  の過酸化水素添加溶液中でのカソード電流の経時変化

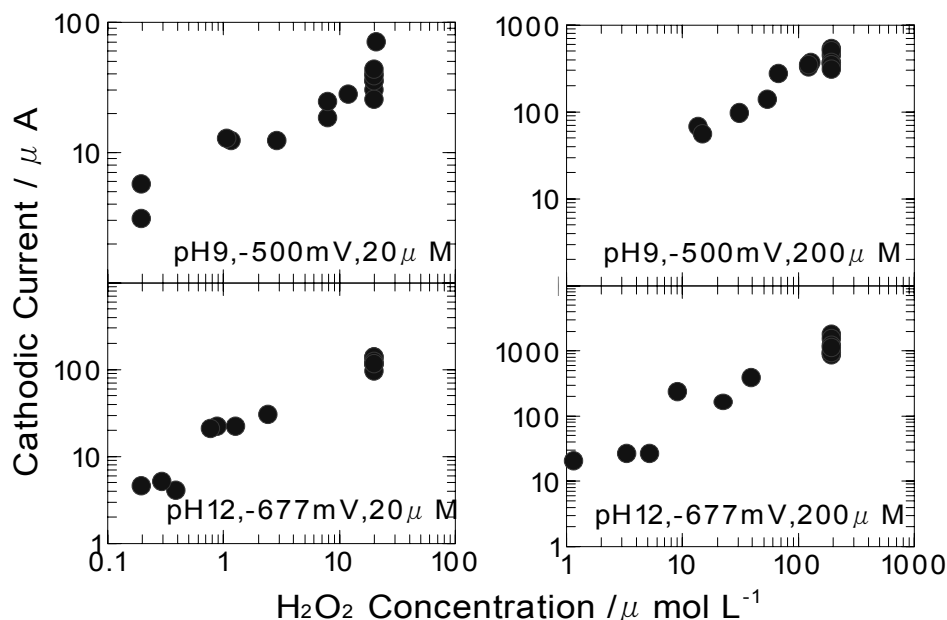


図 3.1.5-6 溶液分析で実測した過酸化水素濃度とカソード電流との関係

いずれの条件下においても、カソード電流密度が過酸化水素濃度におおよそ比例している。表 3.1.5-2 と表 3.1.5-3 に結果を示した他の実験についても、図 3.1.5-6 と同様のプロットを作成したところ、いずれもカソード電流密度と過酸化水素濃度が直線関係を示した。つまり、本実験の条件下では、試験片上での外部電流による過酸化水素の還元反応は物質輸送律速と推定される。したがって、図 3.1.5-6 に示したカソード電流密度と過酸化水素濃度の関係を用いることにより、同じ条件下で測定されたカソード電流の経時変化から、対応する過酸化水素濃度の変化を推定す

ることができる。この過酸化水素濃度の変化の時間平均値は、実験に使用した試験液の平均の過酸化水素濃度に対応する。過酸化水素を含む試験液を用いた各実験について、カソード電流の経時変化から平均過酸化水素濃度を計算した結果を表 3.1.5-5 に示す。

次に表 3.1.5-5 の結果と表 3.1.5-2 ならびに表 3.1.5-3 のデータから、各実験における平均過酸化水素濃度と腐食速度との関係を整理した。結果を図 3.1.5-7 に示す。同じ平均濃度で比較すると pH12 の方が 9 の場合と比較し約 3 倍腐食速度が大きくなっている。なお、図 3.1.5-7 の各プロット点の実験条件は、pH ならびに平均過酸化水素濃度だけではなく、電極電位もそれぞれに異なっている。しかしながら、前節で述べたとおり、過酸化水素を含まない溶液中での腐食速度は、電極電位には依存していない。同じく、過酸化水素と同じ酸化性化学種である酸素を飽和させた溶液中においても、電極電位による腐食速度の顕著な変化は見られなかった。これらの結果から類推し、図 3.1.5-7 での過酸化水素濃度に対する溶解速度の増加は、電極電位による効果ではなく、過酸化水素の存在によりチタン不動態皮膜の保護性が低下したことに因ると推察される。図 3.1.5-8 は、過酸化水素を含む溶液で測定されたカソード電流密度の範囲を、放射線分解によりオーバーパック表面に供給されるカソード電流密度とオーバーパック厚さとの関係[99]図に追記した結果を示す。図中の破線は、硬岩系岩盤ならびに軟岩系での耐圧厚さである 50mm と 30mm の材料厚さを示している。図 3.1.5-8 に示したとおり、本実験で用いた過酸化水素濃度は、遮蔽厚さを省略したオーバーパック表面の酸化性化学種と同等あるいはやや高い濃度水準に相当すると判断される。

表 3.1.5-5 表 3.1.5-2 ならびに表 3.1.5-3 に結果を示した各実験での  
平均過酸化水素濃度

基準濃度	pH 9		
	-370mV vs Ag/AgCl	-500mV vs Ag/AgCl	-750mV vs Ag/AgCl
20	—	11.4	—
200	126.1	95.2	50.5

(  $\mu\text{mol} / \text{L}$  )

基準濃度	pH 12		
	-500mV vs Ag/AgCl	-677mV vs Ag/AgCl	-940mV vs Ag/AgCl
20	—	5.4	—
200	119.1	60.5	55.2

(  $\mu\text{mol} / \text{L}$  )

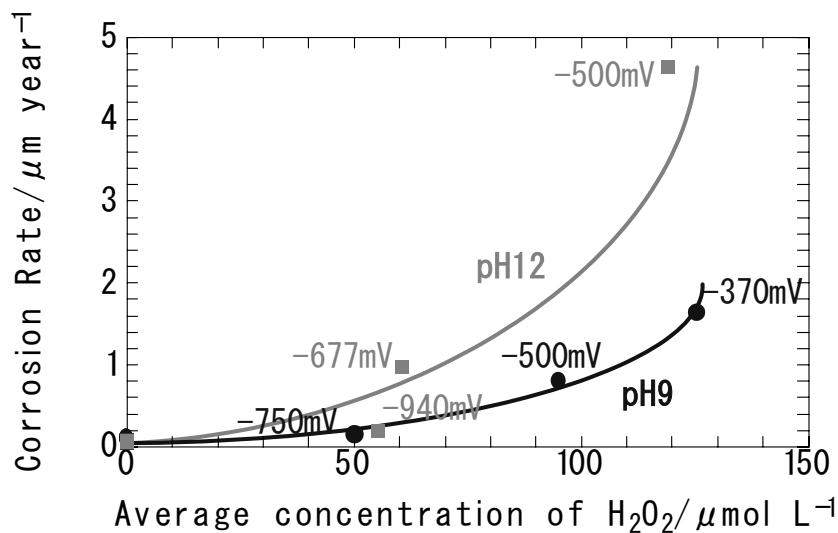


図 3.1.5-7 平均過酸化水素濃度と純チタンの腐食速度の関係



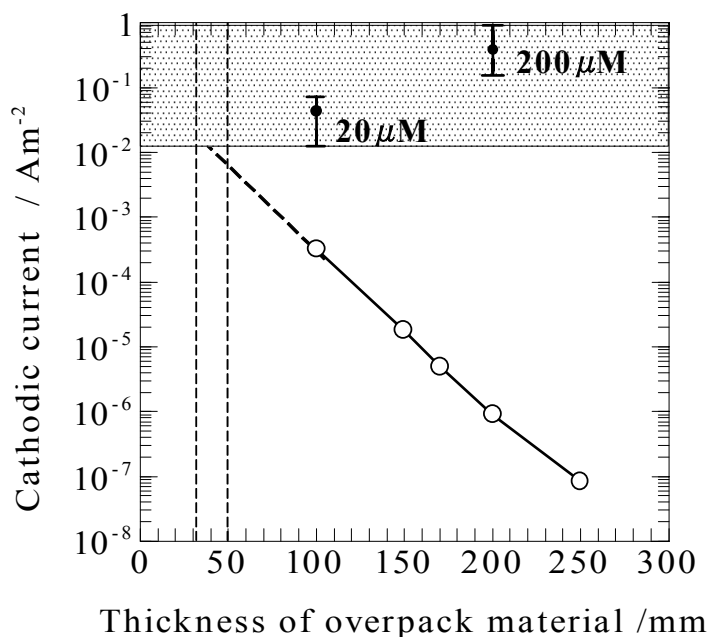


図 3.1.5-8 第2次取りまとめで報告されている放射線分解によりオーバーパック表面に供給されるカソード電流密度とオーバーパック厚さとの関係[99]と、過酸化水素の基準濃度が 20 $\mu\text{mol/L}$  ならびに 200 $\mu\text{mol/L}$  におけるカソード電流密度の範囲

#### (4) おわりに

過酸化水素を含む高 pH (pH9 あるいは 12) の模擬ベントナイト接触水 (試験液) 中での純チタンの腐食速度を測定した。試験液の過酸化水素の濃度は、遮蔽厚さを省略した高  $\gamma$  線照射下でのチタン-炭素鋼複合型オーバーパック外面に相当する濃度とした。また、比較のため、過酸化水素を含まない溶液や純酸素ガスを飽和させた試験液中での純チタンの腐食速度を測定した。水素発生平衡電位近傍の低電位領域では、純チタンの耐食性が低下することが知られている。このため、保守側での評価であることを保証するため、チタン試験片の電極電位を、それぞれの pH における水素発生平衡電位近傍の電位に制御して実験測定をおこなった。また、チタン試験片の腐食速度におよぼす電極電位の影響についても検討した。その結果、

- ①今回検討した実験条件の範囲内では、電極電位による腐食速度の変化は確認できなかった。
- ②酸化性化学種 (過酸化水素あるいは酸素) を含まない溶液中では、pH9 と 12

における腐食速度に顕著な差はみられなかったのに対し、過酸化水素あるいは酸素が添加された溶液中では、pH12での腐食速度がpH9に比べ3倍程度大きくなった。

③酸化水素濃度に応じてチタンの腐食速度は増加した。

④測定された腐食速度は最大で5 $\mu$ m/yであった。

上記④は、初期の $\gamma$ 線強度が1,000年間維持されたとしても、チタン層の侵食深さは5mmに留まることを意味する。したがって、局部腐食の発生がなければ、チタン-炭素鋼複合型オーバーパックの場合、遮蔽厚さを考慮する必要がないと言える。

(大阪府立大学大学院工学研究科 井上 博之)

### 3. 2 サイクル機構におけるオーバーパックの長期安定性研究に関わる研究、試験計画の現状について

わが国の様々な地質環境条件に対応したオーバーパック腐食寿命評価の信頼性向上のため、サイクル機構では人工バリアの長期安定性に関する研究として緩衝材および支保工の影響などを実験的に把握するとともに長期試験データの取得を行っており、腐食局在化に及ぼすセメントの影響評価が成果として得られつつある。サイクル機構では平成 15 年度の技術開発計画・目標として、これまでの研究成果の情報整理と幌延試験施設での試験に向けて、今後の研究課題の抽出・整理を行ない、課題達成のための研究方法を提案することとしている。このような状況を踏まえ、本調査ではサイクル機構におけるオーバーパックの長期安定性に対する現状の知見について、その一部ではあるが専門家によるレビューを行った。なお、レビューは以下のスケジュールで実施した。

- ・平成 15 年 12 月 2 日（第 2 回委員会）：コンクリート溶液（高 pH 溶液）による緩衝材への影響に関する現状の知見
- ・平成 16 年 1 月 20 日（第 3 回委員会）：幌延地下研究施設における原位置試験計画について

#### 3. 2. 1 コンクリート溶液（高 pH 溶液）による緩衝材への影響について

緩衝材および支保工の影響の 1 つである、コンクリート溶液（高 pH 溶液）による緩衝材への影響についてレビューを実施した。

##### (1) 現状の知見

ニアフィールド領域で地下水はコンクリートと反応して高 pH になることが予想される。ベントナイトによって pH は緩衝されると予想されるものの、ベントナイトの変質等によって高 pH の溶液にさらされるとオーバーパックは不動態化し、局部腐食を生じる可能性もある。

ベントナイトの安定性についての試験では pH10 前後からベントナイトの主要成分であるスメクタイトが不安定となる試験結果が得られている。ベントナイト変質の例としては、主要構成成分のスメクタイトの溶解等が予想されている。現段階では粉末状態でのスメクタイトの溶解速度式が得られつつあるが、実際の環境では圧縮状態で用いられるため、状態の違いについて補正が必要とされている。また、長期的なベントナイトの変質挙動を予想するために地球化学・物質移行連成解析コード (PRECIP)

による解析が行われており、高 pH の地下水がベントナイトに与える影響は顕著であることから低アルカリセメントの使用が望ましいと考えている。

(2) 委員からの主な意見

委員から提示されたコメントは以下の通りである。

- ・長期間にわたって性能が維持されるかどうか判断するには使用経験が少ないことは不利であるが、腐食の観点から中性近傍の条件となることが望ましいため、低アルカリセメントの使用が腐食の観点からは望まれる。
- ・現在のシナリオは埋設初期において、局部腐食を発生せず還元状態に移行するとしたシナリオだが、還元性環境かつ高 pH で腐食が抑制されるシナリオもありうると思われる。埋設初期の腐食速度が低く、かつ局部腐食が生じなければ、埋設後期に高 pH になったとしても、腐食量は十分少なく問題がないはずである。埋設最初の腐食プロセスが現在想定しているシナリオどおりに行くか否かは興味深い。

3. 2. 2 幌延地下研究施設における原位置試験計画について

サイクル機構における研究計画の1つである、幌延地下研究施設におけるオーバーパックの原位置腐食試験計画についてレビューを実施した。

(1) 現状の計画

幌延深地層研究計画のスケジュールでは平成 18 年度から坑道掘削を行いつつ地下試験を開始することを予定している。本計画の目的は第 2 次取りまとめ[1,16]におけるオーバーパック寿命評価手法の妥当性の確認であることから、実環境に近い埋設条件での確認が必要とされており、緩衝材が不飽和、比較的酸化性雰囲気である期間を検証対象としている。原位置試験ではオーバーパック模擬体を埋設し、地下坑道では数分の 1 スケールの模擬体による試験と、実規模スケールでの模擬体の試験を計画している。数分の 1 スケールでは、いくつかのオーバーパック候補材料の試験片を緩衝材中に埋設し、支保のコンクリートの種類を変えた試験の実施を予定している。

(2) 委員からの主な意見

委員から提示されたコメントは以下の通りである。

- 100°C近い温度が与えられる環境では、水蒸気の存在を考える必要がある。
- 原位置試験を行うことで現在考えていないシナリオも出てくる可能性がある。  
シナリオ評価の際には水の分布や腐食量が妥当かという問題がある。
- ベルギーのモル試験施設では試験片を壁に差し込んでの試験を実施している。  
幌延での原位置試験計画では試験片ではなく、できるだけ実環境に近い大きさで実施することを望む。

#### 4. おわりに

放射性廃棄物処分の安全評価は、緩衝材材料および金属材料についても長期的な性能変化の可能性を評価することが求められており、日本の幅広い地質環境条件を想定して実験データや既往研究の調査などに基づいてベントナイトの長期的な変質挙動、オーバーパックの腐食寿命について検討している。しかしながら、高 pH 環境での挙動、ニアフィールド環境条件の時間的な変化に伴う人工バリアの挙動など長期的な信頼性を向上させるうえでの課題がある。

地層処分の安全評価上の緩衝材材料（ベントナイト）およびオーバーパック材料の長期安定性、長期耐食性に関する既往の研究成果と安全評価上の考え方について、粘土科学および金属の腐食科学の観点から長期安定性、長期耐食性に関する以下の調査研究を実施した。さらにその結果から、今後の研究課題の抽出、整理を行ない、課題達成のための研究手法を提案した。

##### (1) スメクタイトの溶解反応表面とその定量的取り扱いに関する研究

表面積測定に用いられている  $N_2$ -BET 法により、様々な処理を施した試料の測定を行い、求められた比表面積と処理による試料の変化の関係から、様々な条件における反応表面積の定量的取り扱いについて検討した。

##### (2) 原子間力顕微鏡による高 pH 下でのスメクタイトの溶解その場観察

高 pH 下でのスメクタイトの溶解機構の解明を目指し、様々なパラメータに注意しながら、原子間力顕微鏡による高 pH 下でのスメクタイト粒子の溶解その場観察実験を確立し、スメクタイトの溶解速度定数の検討を行った。

##### (3) スメクタイトの溶解に及ぼす腐植物質および微生物の影響

バッチ法により、酸性からアルカリ条件下におけるスメクタイト（クニピア P）の溶解速度に及ぼす種々の有機酸、腐植酸および微生物（高アルカリ菌）の影響の定量的評価を行った。

##### (4) 温度履歴を受けた緩衝材の膨潤特性への定量影響評価とメカニズム解明

各種ベントナイトの膨潤圧・膨潤変形特性に及ぼす温度履歴の影響について室内実験により調査し、そのメカニズム解明と温度履歴を考慮したベントナイト系緩衝材の仕様設計に直接利用できる知見を得た。

##### (5) 腐食生成物による炭素鋼の腐食の加速機構とノイズ解析によるベントナイト中における炭素鋼の腐食速度のモニタリング法の研究

マグネタイトが炭素鋼表面に堆積すると腐食速度が増加するという報告があり、そのメカニズムを解明するための検討を行った。マグネタイト共存下でのカソード反応として水素発生反応とマグネタイトの還元反応が考えられ、本研究ではマグネタイトの還元反応挙動を調査した。

また、処分環境で想定されるような還元性雰囲気において、炭素鋼の腐食速度が時間の経過に伴ってどのように変化するかをモニタリングした。測定手法として、腐食系にほとんど外乱を与えずに長時間計測の可能な電気化学ノイズ測定法の適用を試みた。

#### (6) 還元性雰囲気におけるチタン酸化皮膜の変質に関する研究

還元性雰囲気ではチタンの酸化皮膜の変質が生じて、耐食性が変化する可能性があり、これまでにチタンの電気化学特性、皮膜の光学的特性の調査が行われてきた。本研究では既往の研究を取りまとめるとともに、より信頼性を向上させるためのデータの拡充を図った。

#### (7) 還元性雰囲気におけるチタンの腐食速度測定に関する研究

チタン極細線を用いたレジストメトリー（電気抵抗測定法）を用いて、処分環境で想定されるような還元性雰囲気におけるチタン腐食量の定量測定を試みた。また、環境条件（電位、イオンおよび pH など）の影響、スクラッチ試験による腐食の加速影響についても検討した。

#### (8) 処分環境条件における純銅の腐食特性に関する研究

重炭酸塩を含む水溶液、ベントナイト抽出液、膨潤ベントナイト中における純銅の電気化学特性を調査するとともに環境条件による影響を検討した。また、長期間の浸漬試験を実施し、純銅の表面を分析した。

#### (9) 模擬放射線照射環境下における金属材料の腐食挙動

オーバーパック近傍の地下水は放射線によって種々の放射線分解生成物を生じる可能性がある。そこで代表的な放射線分解生成物である過酸化水素による純チタンの腐食挙動への影響を調査した。

また、上記試験研究と並行して緩衝材の長期安定性評価に関する調査専門委員会において第2次取りまとめ[1,16]以降の技術の進捗を踏まえて作成予定の技術資料「緩衝材の長期安定性評価技術の現状」[63]のレビューを行った。レビューの結果、緩衝材の長期安定性評価を行なう環境条件を明確にした上で、各々の環境条件毎に想定され得る変

質現象の記載部分を修正し、今後は温度影響、オーバーパック影響、コンクリート影響について更なる検討を必要とすることが示された。

また、オーバーパックの長期安定性に関する調査専門委員会においてはサイクル機構におけるオーバーパックの長期安定性に対する現状の知見の一部である、コンクリート溶液（高 pH 溶液）による緩衝材への影響、幌延地下研究施設における原位置試験計画について現状の知見や計画を紹介し、各委員から意見を頂いた。



## 5. 参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構：“わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ—総論レポート”，JNC TN1400 99-020 (1999)
- [2] D. Bosbach, et al.: “The dissolution of hectorite: In-situ, real-time observations using atomic force microscopy”, *American Mineralogist*, Vol.85, pp.1209~1216 (2000)
- [3] S. J. Anderson, and G. Sposito: “Cesium adsorption methods for measuring accessible structural surface charge”, *Soil Science Society of America Journal*, Vol.55, pp.1569~1576 (1991)
- [4] C. Tournassat, et al.: “Nonmorphology of montmorillonite particles: Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations”, *Amer. Miner.*, 88, pp.1989~1995 (2003)
- [5] 原子力安全研究協会：“緩衝材の長期安定性評価に関する調査研究及び技術レビュー”，核燃料サイクル開発機構・契約業務報告書，JNC TJ8400 2003-005 (2003)
- [6] A. Bauer and G. Berger: “Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35°C and 80°C” *Applied Geochemistry*, Vol.13, pp.905~916 (1998)
- [7] Sposito G.: *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press. Oxford. p.234 (1984)
- [8] B. E. Kalinowski and P. Schweda: “Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.60, pp.367~385 (1996)
- [9] Y. Kuwahara and Y. Aoki: “Dissolution kinetics of phlogopite under acid conditions”, *Clay Science*, Vol.11, pp.31~45 (1999)
- [10] B. R. Bickmore, et al.: “In situ atomic force microscopy study of hectorite and nontronite dissolution: Implications for phyllosilicate edge surface structures and dissolution mechanisms”, *American Mineralogist*, Vol.86, pp.411~423 (2001)
- [11] J. Lima-de-Faria: *Structural mineralogy. An introduction*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. p.346 (1994)
- [12] S. D. Barret: “Software for scanning microscopy”, *Proceedings Royal Microscopical Society*, Vol37, pp.167~174 (2002)
- [13] B. R. Bickmore, et al.: “Measuring discrete feature dimensions in AFM images with

- Image SXM.” Geological Materials Research, Vol.1,pp.1~19 (1999)
- [14] F. J. Huertas, et al. “Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions”, Applied Geochemistry, Vol.16, pp.397~404 (2001)
- [15] P. M. Dove and S. F. Elston: “Dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions: Analysis of existing data and a rate model for 25°C” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.56, pp.4147~4156 (1992)
- [16] 核燃料サイクル開発機構: “わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ— 分冊2 地層処分の工学技術”, TN1400 99-022 (1999)
- [17] K. Pedersen: “The deep subterranean biosphere”, *Earth-Science Reviews*, Vol34, pp.243~260 (1993)
- [18] K. Pedersen: “Microbial life in deep granitic rock. *FEMS Microbiology Reviews*”, Vol.20, pp.399~414 (1997)
- [19] F. Doig, et al.: “Microbial communities in deep canadian sfield groundwaters - An in situ biofilm experiment”, *Geomicrobiology Journal*, Vol.13, pp.91~102 (1994)
- [20] K. Pedersen: “Investigations of subterranean bacteria in deep ceystalline bedrock and their importance for the disposal nuclear waste”, *Canadian Journal of Microbiology*, Vol.42, pp.382~391 (1996)
- [21] S. A. Haveman, et al.: “Distribution and metabolic diversity of microorganisms in deep igneous rock aquifers of Finland”, *Geomicrobiology Journal*, Vol.16, pp.277~294 (1999)
- [22] F. H. Chapelle, et al.: “Bacteria in deep coastal plain sediments of Maryland: A possible source of CO<sub>2</sub> to groundwater”, *Water Resource Research*, Vol.23, pp.1625~1632 (1987)
- [23] R. J. Parkes, et al.: “Deep bacterial biosphere in Pacific Ocean sediments”, *Nature*, Vol.371, pp.410~413(1994)
- [24] P. Wellsbury, et al.: “The geomicrobiology of deep marine sediments from blake ridge containing methane hydrate (sites 994, 995, and 997)”, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, Vol164, pp.379~391 (2000)
- [25] S. Stroes-Gascoyne, and J. M. West: “An overview of microbial research related to high-level nuclear disposal with emphasis on the Canadian concept for the disposal of nuclear fuel waste” *Canadian Journal of Microbiology*, Vol.42, pp.349~366 (1996)
- [26] S. M. Barns, and S. A. Nierzwicki-Bauer: “Microbial diversity in ocean, surface and

- subsurface environments: In J.F. Banfield and K.H. Nealson, eds.” Reviews in Mineralogy, Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals: Mineralogical Society of America, Washington DC. Vol. 35, pp.35~79 (1997)
- [27] F. K. Hiebert, and P. C. Bennett: “microbial control of silicate weathering in organic-rich ground water” , Science, Vol.258, pp.278~281 (1992)
- [28] P. C. Bennett, et al.: “Microbial colonization and wethering of silicates in a petroleum-contaminated groundwater”, Chemical Geology, Vol.132, pp.45~53 (1996)
- [29] J. F. Banfield, et al.: “Biological impact on mineral dissolution: Application of the lichen model to understanding mineral weathering in the rhizosphere”, Proceedings of the National Academy of Sciences, USA, 96, 3404+3411 (1999)
- [30] H. Furnes, and H. Staudigel,: “Biologocal mediation in ocen crust alteration: how deep in the biosphere?”, Earth and Planetary Science Letters, Vol.166, pp.97~103 (1999)
- [31] P. Vandevivere, et al.: “Enhanced dissolutionof silicate minerals by bacteria at near-neutral pH” FEMS microbiology ecology, Vol.27, pp.241~251 (1994)
- [32] W. J. Ullman , et al.: “Laboratory evidence for microbially mediated silicate mineral dissolution in nature”, Chemical Geology, Vol.132, pp.11~17 (1996)
- [33] W. W. Barker, et al.: “Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering”, American Mineralogist, Vol.83, pp.1551~1563 (1998)
- [34] L. Liermann, et al.: “Role of bacterial siderophores in dissolution of hornblende”, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.64, pp.587~602 (2000)
- [35] M. Kawano, and K. Tomita: “Rates of bacterially promoted dissolution of amorphous silica under no-nutrient conditions” ,Proceedings of the 11th International Symposium on Water-Rock Interaction. (in press) (2004)
- [36] J. Lee, and J. B. Fein: “Experimental study of the effects of Bacillus subtilis on gibbsite dissolution rates under near-neutral pH and nutrient-poor conditions ”, Chemical Geology, Vol.166, pp.193~202 (2000)
- [37] W. J. Ullman, and S. A. Welch: Weathering: mineral dissolution and microbial metabolism. In: G. Bitton, eds. The Encyclopedia of Environmental Microbiology ; John Wiley and Sons. pp. 3375~3389(2002a)
- [38] S. Stroes-Gascoyne, and J. M. West,: “Microbial studies in the Canadian nuclear fuel waste management program” , FEMS Microbiology Reviews, Vol.20, pp.573~590 (1997)

- [39] S. Stroes-Gascoyne, and E. P. Sargent: "The Canadian approach to microbial studies in nuclear waste management and disposal", *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol.35, pp.175~190(1998)
- [40] S. Stroes-Gascoyne, et al.: "Microbial, redox and organic characteristics of compacted caly-based buffer after 6.5 years of burial at AECL's Underground Research Laboratory" *Applied Geochemistry*, Vol.17, pp.1287~1303 (2002)
- [41] D. L. Parkhurst, C. A. J. Appelo: *User's guide to PHREEQC (Version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*, Water-Resources Investigations Report 99-4259, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado. p312 (1999)
- [42] H. C. Helgeson: "Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures", *American Journal of Science*, Vol.267, pp.729~804 (1969)
- [43] S. J. Chapman, et al.: "Adenylate energy charge in *Escherichia coli* during growth and saturation", *Journal of Bacteriology*, Vol.108, pp.1072~1086 (1971)
- [44] B. Müller : *Chem EQL V2.0: A program to calculate chemical speciation equilibria, titration, dissolution, precipitation, adsorption, kinetics, pX-pY diagrams, solubility diagrams*. Limnological Research Center EAWAG/ETH CH-6047, Kastanienbaum Switzerland, p.86 (2000)
- [45] W. J. Ullman, and S. A. Welch: *Organic ligands and feldspar dissolution*. In: R. Hellmann and S. A. Wood, eds., *Water-Rock Interactions, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry: A Tribute to David A. Crerar*. Geochemical Society Special Publication. pp. 3~35 (2002b)
- [46] M. Venturini-Soriano, and G. Berthon: "Aluminum speciation studies in biological fluids. Part 4. A new investigation of aluminum-succinate complex formation under physiological conditions, and possible implications for aluminum metabolism and toxicity", *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol.71, pp.135~143 (1998)
- [47] D. J. Nelson: "Aluminum complexation with nucleoside di- and triphosphates and implication in nucleoside binding proteins", *Coordination Chemistry Reviews*, Vol.149, pp.95~111(1996)
- [48] A. E. Blum and L. L. Stillinds: "Feldspar dissolution kinetics. In A. F. White and S. L. Brantley, eds", *Reviews in Mineralogy*, Vol. 31, *Chemical Weathering Rates of Silicate*

- Minerals: Mineralogical Society of America, Washington DC. pp.291~351 (1995)
- [49] R.S.Kutuzova,: “Possible ways of mineral weathering in alkaline soils”  
Soviet Soil Science, Vol.1, pp.111~116(1973)
- [50] A. C. Lasaga: “Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. In A. F. White and S. L. Brantley, eds., Review in Mineralogy, Vol. 31, Chemical weathering rates of silicate minerals”, Mineralogical Society of America, Washington DC. pp.23~86(1995)
- [51] W. W. Barker, et al.: Biogeochemical weathering of silicate minerals: In J. F. Banfield and K.H. Nealson, eds., Reviews in Mineralogy, Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals: Mineralogical Society of America, Washington DC. Vol. 35, pp. 391~428 (1997)
- [52] L. A. Warren, and E. A. Haack: “Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments”, Earth-Science Reviews, Vol.54, pp.261~320 (2001)
- [53] P. E. Rosenberg, et al.: “Composition of the controlling phase in muscovite equilibrium solubility” Clays and Clay Minerals, Vol.32, pp.480~482(1984)
- [54] H.M.May, et al.: “Aqueous dissolution, solubilities and thermodynamic stabilities of common aluminosilicate clay minerals: Kaolinite and smectites”, Geochemica et Cosmochimica Acta, Vol.50, pp.1667~1677 (1986)
- [55] G. J. Churchman, and M. L. Jackson: “Reaction of montmorillonite with acid aqueous solutions: solute activity control by a secondary phase”,  
Geochemica et Cosmochimica Acta, Vol.40, pp.1251~1259 (1976)
- [56] G. Gottschalk: Bacterial Metabolism, 2nd ed., Springer Verlag, New York, p.359 (1986)
- [57] D. Fortin ,et al.: Surface-mediated mineral development by Bacteria. In J. F. Banfield and K. H. Nealson, eds., Reviews in mineralogy, 35. Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals: Mineralogical Society of America, Washington DC. pp.161~180 (1997)
- [58] 河野元治、富田克利: “バクテリアの表面電荷特性と金属イオン吸着. 日本鉱物学会 2003 年度年会講演要旨集” ,p.163 (2003)
- [59] W. H. Huang, and W. D. Keller: “Dissolution of rock forming silicate minerals in organic acids: Simulated first stage weathering of fresh mineral surfaces”, American Mineralogist, Vol.55, pp.2076~2094 (1970)

- [60] J. P. Landsberg, et al. “Absence of aluminum in neuritic plaque cores in Alzheimer's disease”, Nature, Vol.360, pp.65~68 (1992)
- [61] 直井優, 他: “各種ベントナイト系緩衝材の膨潤特性に及ぼす人工海水の影響”, 土木学会論文集, 投稿中.
- [62] 緒方信英, 他: “高レベル放射性廃棄物処分の事業化技術—その4 人工バリアの設計と製作—”, 原子力バックエンド研究, Vol5, No.2, pp.103~121 (1999)
- [63] 柴田雅博, 他: “緩衝材の長期安定性評価技術の現状”, JNC TN 8400 2003-XXX (2004) (作成中)
- [64] 辻川茂男、児島洋一: 圧縮ベントナイト環境中炭素鋼腐食速度の堆積腐食生成物層による加速、第44回材料と環境討論会講演集, p.421 (1997)
- [65] 辻川茂男, 他: “圧縮ベントナイト環境中炭素鋼腐食速度の堆積腐食生成物層による加速”、材料と環境98 講演集, p.233 (1998)
- [66] 萱沼輝之, 他: “ベントナイト中での炭素鋼の腐食速度—インピーダンス法による評価—”、第44回材料と環境討論会講演集, p.405 (1997)
- [67] 腐食防食協会: “オーバーパック候補材料の腐食に関する個別現象解析モデルの研究”, JNC TJ8400, 99-047, p.85 (1999)
- [68] 渡辺宏和, 他: “マグネタイトによる炭素鋼の腐食加速とその反応機構”, 第46回材料と環境討論会講演集, p.261 (1999)
- [69] 柴田俊夫, 他: “オーバーパック候補材料の腐食に関する個別現象解析モデルの研究”, JNC TJ8400 2000-013, p.23 (2000)
- [70] 伏脇祐介, 他: 炭素鋼の腐食に伴う  $H_2$  発生に及ぼす  $Fe_3O_4$  の影響, 第47回材料と環境討論会講演集, p.391 (2000)
- [71] 荒岡礼, 他: 地層処分環境における炭素鋼の腐食加速機構, 電気化学会秋季大会講演要旨集, 1N06, p.191(2000)
- [72] 柴田俊夫, 他: “オーバーパック候補材料の腐食挙動モデルの高度化研究”, JNC TJ8400, 2001-008, p.63 (2001)
- [73] 明石正恒, 他: “高レベル放射性廃棄物処分容器用材料の腐食における“マグネタイト加速”に関する電気化学的考察”, 材料と環境 2002 講演集, p.331 (2002)
- [74] 紀平寛, 他: “鉄不働態皮膜内層のカソード還元機構: 電気化学”, Vol.52, p.515 (1984)
- [75] 柴田俊夫, 他: “オーバーパック候補材料の腐食挙動モデルの高度化研究”, JNC TJ8400, 2002-059, pp.89~113(2003)

- [76] 水流徹, 柳沼 基: “連続型電気化学ノイズの解析による腐食速度の推定”, 材料と環境, Vol.52[9], pp.488~495(2003)
- [77] 石川博久: “高レベル放射性廃棄物処分の概念と研究状況”, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol 45, p.487 (1996)
- [78] 谷口直樹: “高レベル放射性廃棄物地層処分における処分容器材料の腐食寿命評価の現状と課題”, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.52, p.178 (2003)
- [79] 岩下雅樹: “模擬ベントナイト接触水中におけるチタンの不働態皮膜”, 学士学位論文, 東北大学 (1996)
- [80] T. Fukuda and M. Akasi: The Critical Chloride Ion Concentration for the Initiation of Crevice Corrosion of Titanium Alloy Used for Nuclear Waste Package Proceedings of Focus '91, p.201, (1991)
- [81] T. Kido and S. Tsujikawa: “Effect of Ni and Mo on Critical Conditions for Crevice Corrosion of Low Alloy Titanium”, *Tetsu-to-Hagane*, Vol 75, p.1332 (1989)
- [82] 鈴木宏幸, 他: “還元性環境下におけるチタンの腐食速度と水素吸収挙動”, 第49回材料と環境討論会講演集, 腐食防食協会 p.197 (2002)
- [83] 日本機械学会編: 湿度・水分計測と環境のモニタ, 技報堂出版 p. 167 (1992)
- [84] L. Greenspan : *Journal of Research of the National Bureau of Standards, A Physics and Chemistry*, 81A, p.89 (1977)
- [85] 大場和博, 他: “ベントナイト接触水中における炭素鋼の不働態化と脱不働態化”, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.45, p.209 (1996)
- [86] 土屋彰, 他: “模擬ベントナイト接触水環境における炭素鋼とその構成相の不働態化特性”, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.45, p.217 (1996)
- [87] 対馬卓, 他: “高レベル放射性廃棄物処分容器用炭素鋼の耐食性に及ぼす微量合金元素添加の影響”, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.52, p.92 (2003)
- [88] 対馬卓, 他: “オーバーパック容器用低合金鋼の含水圧縮ベントナイト中での耐食性”, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.52, p.545 (2003)
- [89] W. K. Paik and J. O'M. Bockris, *Surf. Sci.*, Vol.28, p.61 (1971)
- [90] 松田史朗, 他: “アノードおよびカソード分極によるチタンの表面皮膜の変化のエリプソメトリ解析”, *日本金属学会誌*, Vol.50, p.999 (1986)
- [91] 化学便覧第3版基礎編II, 丸善, p.495(1984)
- [92] 水谷宇一郎, *金属電子論(下)*, 内田老鶴圃(東京) (1995)

- [93] 河合功介、今井八郎：“弱アルカリ性水溶液中での Cu の分極挙動に及ぼすアニオンの影響”，第40回腐食防食討論会講演集, p.519 (1993)
- [94] N. Sridhar and G. A. Cragolino: “Effect of Environment on Localized Corrosion of Copper-Based, High-Level Waste Container Materials”, Corrosion, Vol.49, p.967 (1993)
- [95] M. Drogowska, et al.: “Copper Dissolution in  $\text{NaHCO}_3$  and  $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$  Aqueous Solutions at pH8”, J. Electrochem.Soc., Vol.139,p.39 (1992)
- [96] 中村法弘、今井八郎：“銅の弱アルカリ水溶液中における分極挙動に及ぼすアニオンの影響”，第42回腐食防食討論会講演集, p.343 (1995)
- [97] 川崎学,他：“炭酸塩水溶液中およびケイ砂混合ベントナイト中における純銅のアノード分極挙動”，材料と環境 2002 講演集, p.339 (2002)
- [98] 腐食防食協会：“オーバーパック候補材料の腐食挙動モデルの高度化研究”，JNC TJ8400 2001-049 (2001)
- [99] 核燃料サイクル開発機構 “わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ— 総論レポート”，第IV章 4.3.3 節, JNC TN1400 99-020 (1999)
- [100] H. Mattsson, I. Olefjord, “Analysis of oxide formed on Ti during exposure in bentonite clay. I. The oxide growth”, Werkstoffe und Corrosion, Vol.41, p.383 (1990)
- [101] 天野俊明, 他：“高温塩化物水溶液中における Ti-Pd 合金のすき間腐食”第42回腐食防食討論会講演集, p.83 (1995)
- [102] Y. J. Kim, R. A. Oriani, “Brine Radiolysis and its Effect on the Corrosion of Grade 12 Titanium”, Corrosion, Vol.43, p.92 (1987)
- [103] J. Pan, et al.: “Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Passive Oxide Film on Titanium for Implant Application”, Electrochim. Acta, Vol.41, p.1143 (1996)
- [104] 古谷修一, 野元成晃：“室温の過酸化水素中における純チタンの溶解速度”,第49回材料と環境講演集, p.469 (2002)
- [105] 安住和久, 他：“チタン不動態皮膜の電子的性質の経時変化の追跡”,材料と環境, Vol.46,p.176 (1997)
- [106] K.Azumi, et al.: “Changes in the properties of anodic oxide films formed on titanium during long-term immersion in deaerated neutral solutions”, Corros. Sci., Vol.42, p.885 (2000)



付録 1 サイクル機構作成の技術資料  
「緩衝材の長期安定性評価技術の現状（仮称）」

目次案



## サイクル機構作成の技術資料

### 「緩衝材の長期安定性評価技術の現状（仮称）」

#### 目次案

1.	はじめに .....
2.	高レベル放射性廃棄物の地層処分において緩衝材に期待されている役割 .....
3.	緩衝材の候補材料であるベントナイトの特性 .....
4.	緩衝材が設置される環境 .....
5.	緩衝材の変質シナリオ .....
5. 1	処分場閉鎖後～緩衝材の飽和までに想定される現象 .....
5. 2	緩衝材の飽和後に想定される現象 .....
6.	緩衝材の長期安定性評価に関わる評価 .....
6. 1	緩衝材の長期安定性評価の考え方 .....
6. 2	ケース1：「硬岩系岩盤・緩衝材内部最高温度 100℃以下」 における緩衝材の長期安定性評価 .....
6. 2. 1	スメクタイトのイオン型の変化（Ca 型化） .....
6. 2. 2	塩や鉱物の析出 .....
6. 2. 3	スメクタイトのイオン型の変化（Fe 型化） .....
6. 2. 4	スメクタイトの変質 .....
6. 2. 5	腐食生成物によるセメンテーション .....
6. 3	ケース2：「硬岩系岩盤・緩衝材内部温度 100℃以上」 における緩衝材の長期安定性評価 .....
6. 3. 1	イライト化 .....
6. 3. 2	シリカセメンテーション .....
6. 4	ケース3：「軟岩系岩盤・緩衝材内部温度 100℃以下」 における緩衝材の長期安定性評価 .....
6. 4. 1	スメクタイトおよび随伴鉱物の溶解 .....
6. 4. 2	二次鉱物の沈澱 .....
6. 5	ケース4：「軟岩系岩盤・緩衝材内部温度 100℃以上」 における緩衝材の長期安定性評価 .....
6. 5. 1	イライト化 .....
6. 5. 2	シリカセメンテーション .....
7.	おわりに .....
8.	謝辞 .....
9.	参考文献 .....



付録 2 現状の知見について  
Formation and transformation of  
clay minerals under  
saline,alkaline conditions



# Formation and Transformation of Clay Minerals under Saline, Alkaline Conditions

(A review in special reference to  
reactions of bentonite and cement pore  
fluids in deep HLW repository site)

Atsuyuki INOUE

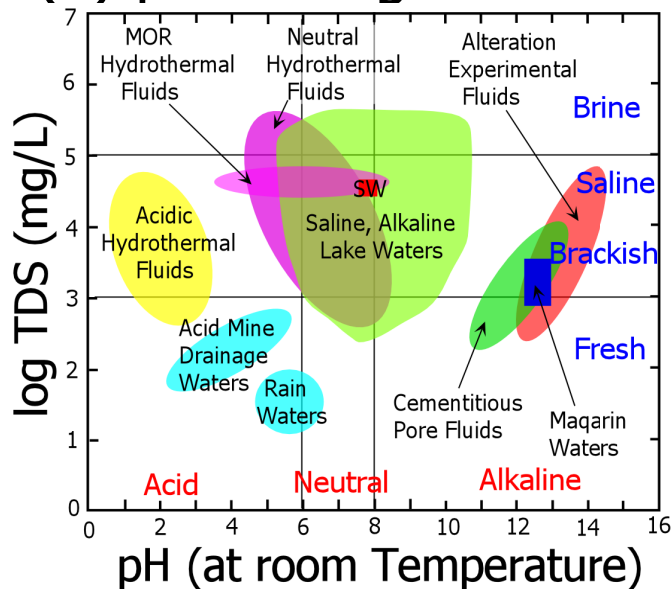
Department of Earth Sciences,  
Chiba University

## Contents

- I. Classification of natural waters
- II. Formation and Transformation of Smectite under Saline, Alkaline Conditions (Natural Occurrence)
- III. Formation and Transformation of Smectite under Saline, Alkaline Conditions (Laboratory Experiments)
- IV. Summary

# Classification of Natural Waters

## (1) pH vs. log TDS

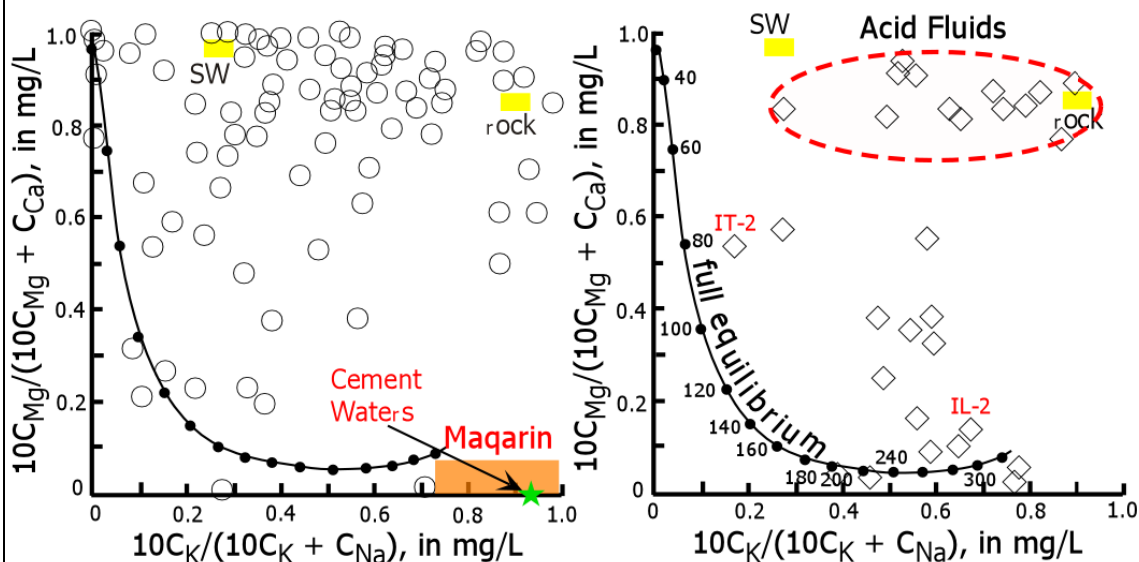


Cement pore fluids are quite distinct from usual saline, alkaline fluids in nature.

Compilation of natural waters more than 100 data from literature

# Classification of Natural Waters

## (2) Cation Composition (mg/L)



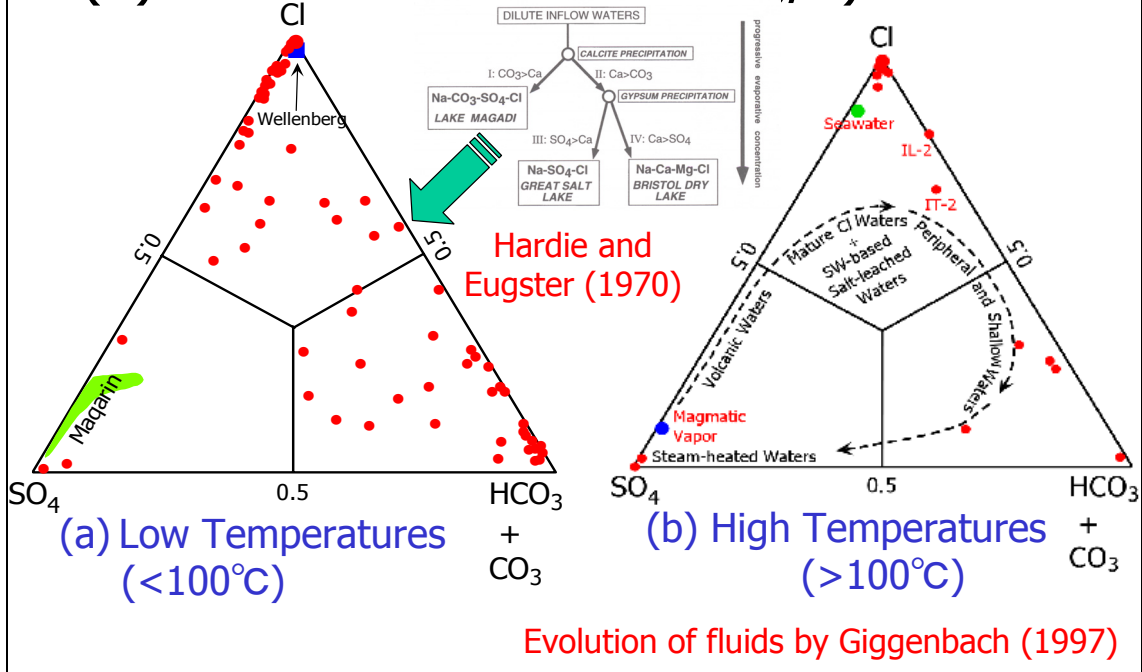
(a) Low Temperatures (<100°C)

(b) High Temperatures (>100°C)

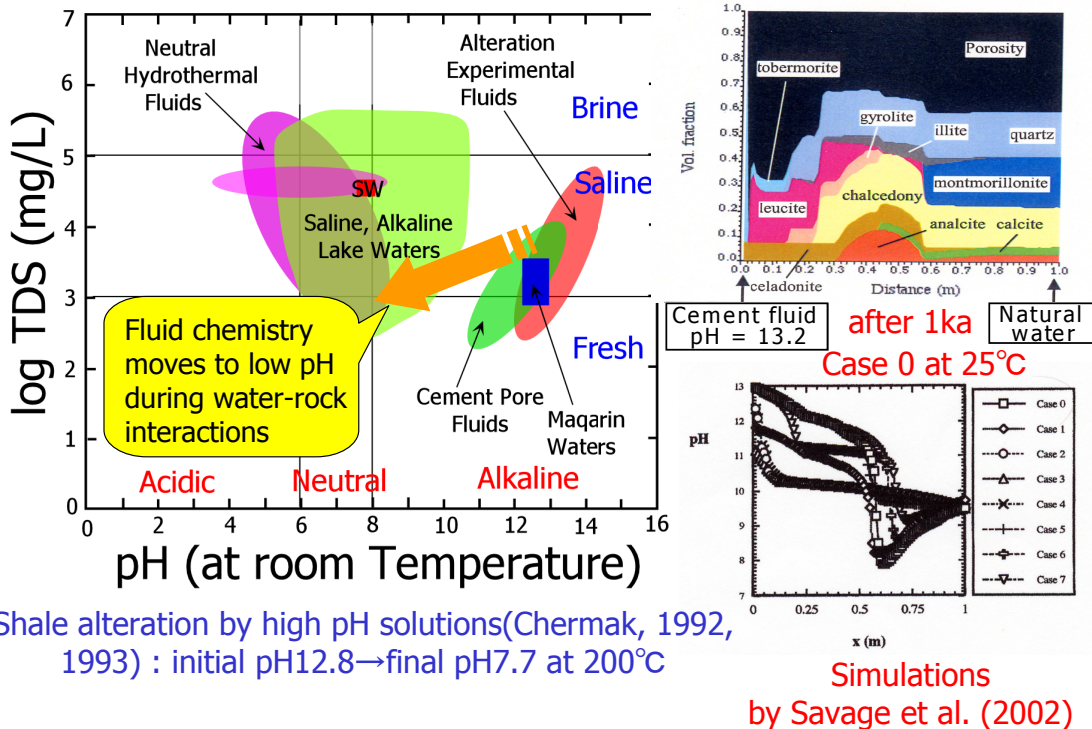
Curves: fluid compositions fully equilibrated with average crustal rock at given temperatures (Giggenbach, 1997)



# Classification of Natural Waters (3) Anion Composition (mq/L)



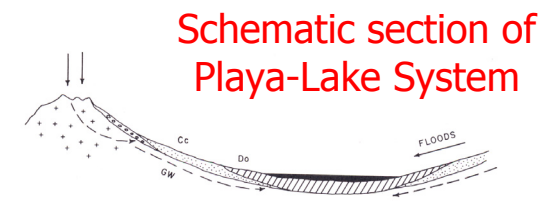
## Reactions of High pH Solutions and Rocks



## List of authigenic minerals formed from saline, alkaline solutions

Evaporite minerals		C-S-H minerals	Silica minerals	Zeolites	Phyllosilicates
<b>Carbonates</b> Aragonite Calcite Dolomite Magnesite Huntite Ikaite Gaylussite Nahcolite Natron Thermonatrite Trona Dawsonite Pirssonite	<b>Chlorides</b> Halite Sylvite Carnalite Bischofite Antarcticite <b>Fluorites</b> Fluorite <b>B-minerals</b> Searlesite	C-S-H gels Tacharanite Ettringite Thaumasite Foshagite Hillebrandite Tobermorite Okenite Jennite  Portlandite Katoite  Gyrolite	Amorphous Silica Chalcedony Quartz  Magadiite Kenyaite Makatite Kanemite   K-feldspar Albite	Na-Al-Si Gels  Erionite Phillipsite Clinoptilolite Chabazite Mordenite Analcime  Natrolite Scolecite Dachiardite Epistilbite Laumontite Wairakite   K-feldspar Albite	Mg-Si gels  Brucite  Sepiolite  Hydrotalcite  Kerolite Talc  Kerolite/stevensite Stevensite Hectolite Saponite Nontronite Montmorillonite  Celadonite Illite I-S MXL (mixed-layer minerals) Corrensite Chlorite

## Zonal Distribution of Evaporite Minerals due to Evaporative Concentration



**SALINE ALKALINE BRINE**

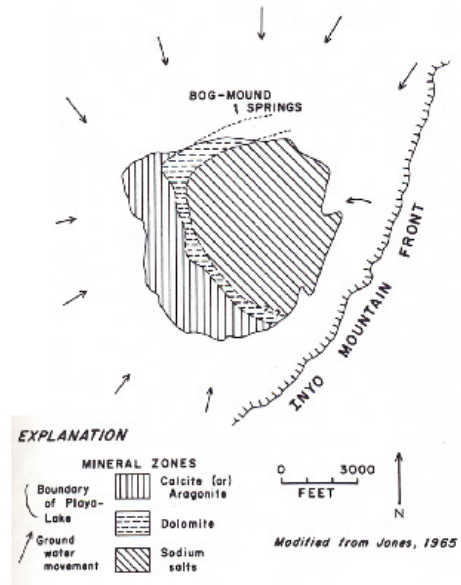
**SALINE ALKALINE LAKE DEPOSITS**

**SANDSTONE**

**ALLUVIAL FANS**

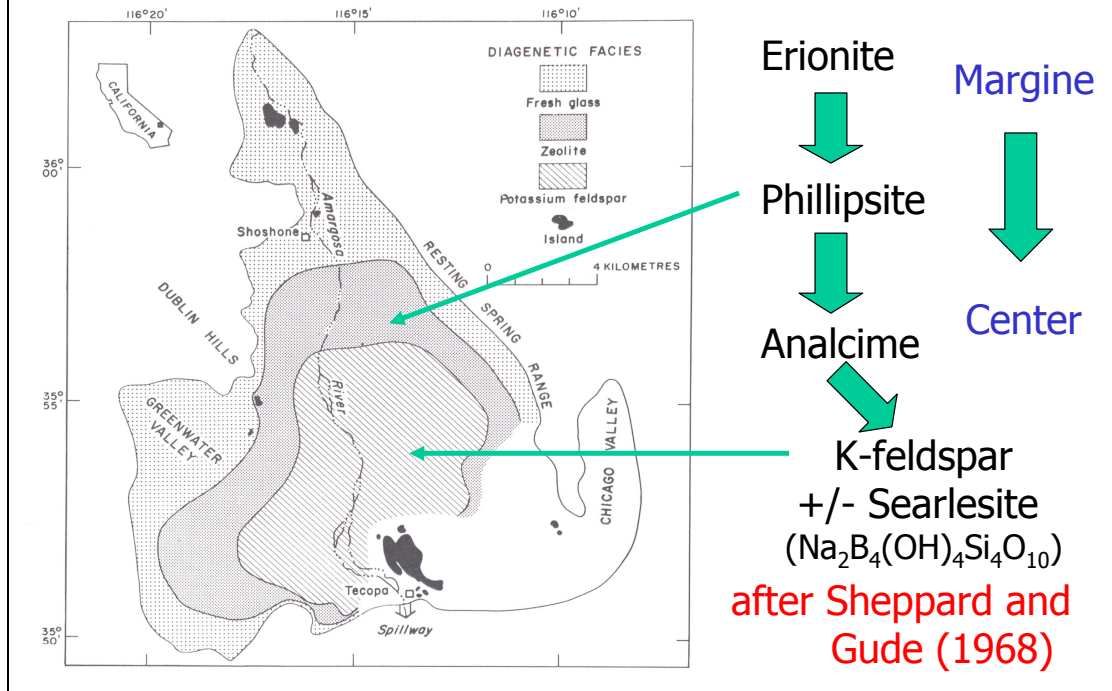
**IGNEOUS AND METAMORPHIC ROCKS**

after Surdam (1977)



Deep Spring, California

## Zonal Distribution of Zeolites and K-feldspar in Ancient Lake Tecopa, California

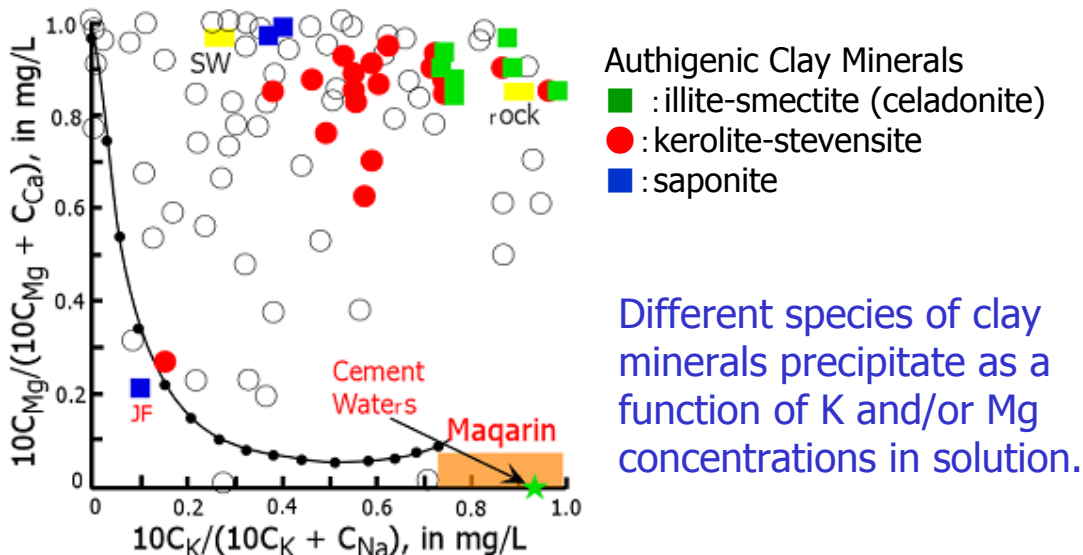


## Authigenic Phyllosilicates under Saline, Alkaline Conditions

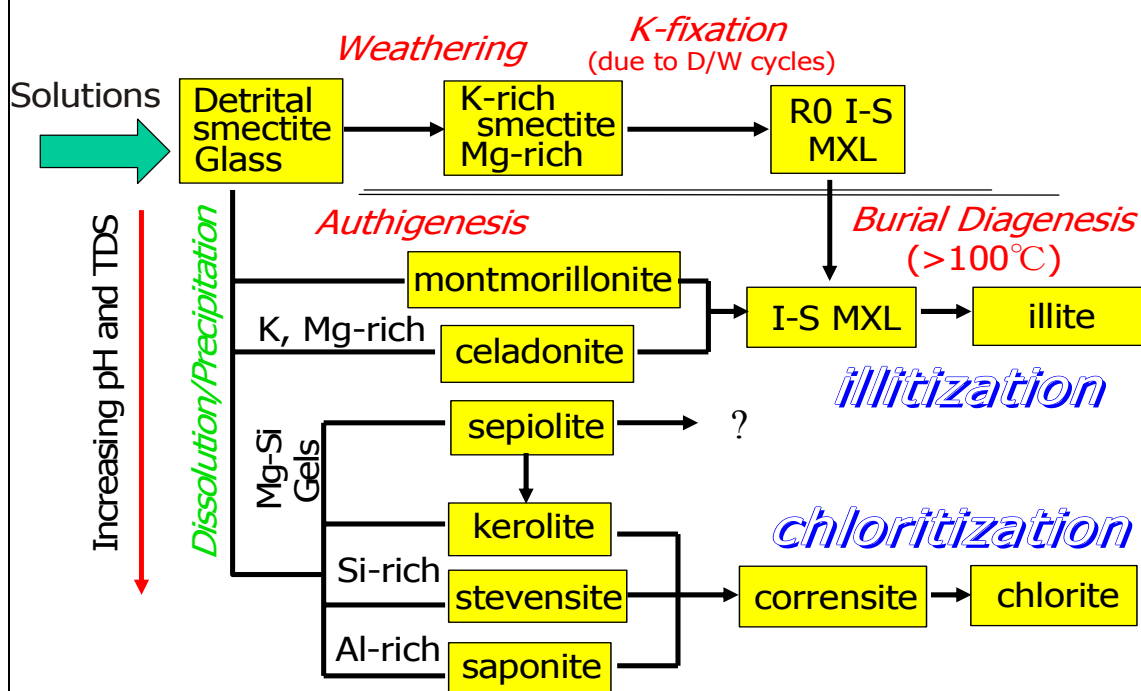
Mineral	Ideal Formula	Associations	Locations	Sediment Ages	References
Sepiolite	Mg <sub>4</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (OH) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	kerolite	Amboseli, Kenya Tecopa, California	Pleistocene Pleistocene	Stoessel and Hay (1978) Starkey and Blackmon (1979)
Kerolite	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	sepiolite stevensite stevensite	Amboseli, Kenya Green River Formation Madrid Basin	Eocene Miocene	Stoessel and Hay (1978) Bradley and Fahey (1962) Poza and Casas (1999)
Stevensite	Ex <sup>+</sup> <sub>0.16</sub> (Mg <sub>2.92</sub> )Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O		Lake Chad Bolivia	6000y Pliocene~Quaternary	Darragi and Tardy (1987) Badaut and Risacher (1983)
Kerolite-Stevensite MXL		sepiolite	Green River Formation	Eocene	Tettenhorst and Moore (1978)
Hectorite	Ex <sup>+</sup> <sub>0.33</sub> (Mg <sub>2.67</sub> Li <sub>0.33</sub> )Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O		Amargosa Desert, Nevada	Pleistocene	Khoury et al. (1982)
K-rich smectite			Mississippi Delat Lake Abert, Oregon	Recent Pleistocene	Papke (1969) Hover et al. (2002) Jones and Weir (1983) Banfield et al. (1991)
Saponite	Ex <sup>+</sup> <sub>0.33</sub> Mg <sub>3</sub> (Si <sub>3.67</sub> Al <sub>0.33</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O				
Montmorillonite	Ex <sup>+</sup> <sub>0.33</sub> (Al <sub>1.67</sub> Mg <sub>0.33</sub> )Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O				
Corrensite	regular MXL of Chl and Sap		Yates Formation, Texas Palo Duro Basin, Texas Paradox Basin, Utah	Permian Permian Pennsylvanian	Andreason (1992) Fisher (1988) Bodine and Madsen (1987)
Chlorite					
Celadonite	K(Mg,Fe <sup>2+</sup> )(Al,Fe <sup>3+</sup> )Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	stevensite	Olduvai Gorge, Tanzania	Plio-Pleistocene	Hover and Ashley (2003)
Illite	K <sub>0.75</sub> (Al <sub>1.75</sub> R <sup>2+</sup> <sub>0.25</sub> )(Si <sub>3.5</sub> Al <sub>0.5</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>		Lake Magadi, Kenya	Pleistocene~Holocen	Surdam and Eugster (1976)
Illite-Smectite MXL			Lake Olduvai, Tanzania Lake Albert, Uganda Laka T'oo'dichi', Colorado	Pliocene Pleistocene~Holocen Jurassic	Hay and Kyser (2001) Singer and Stoffers (1980) Turner and Fishman (1991)

MXL: mixed layer minerals, Ex: exchangeable cations

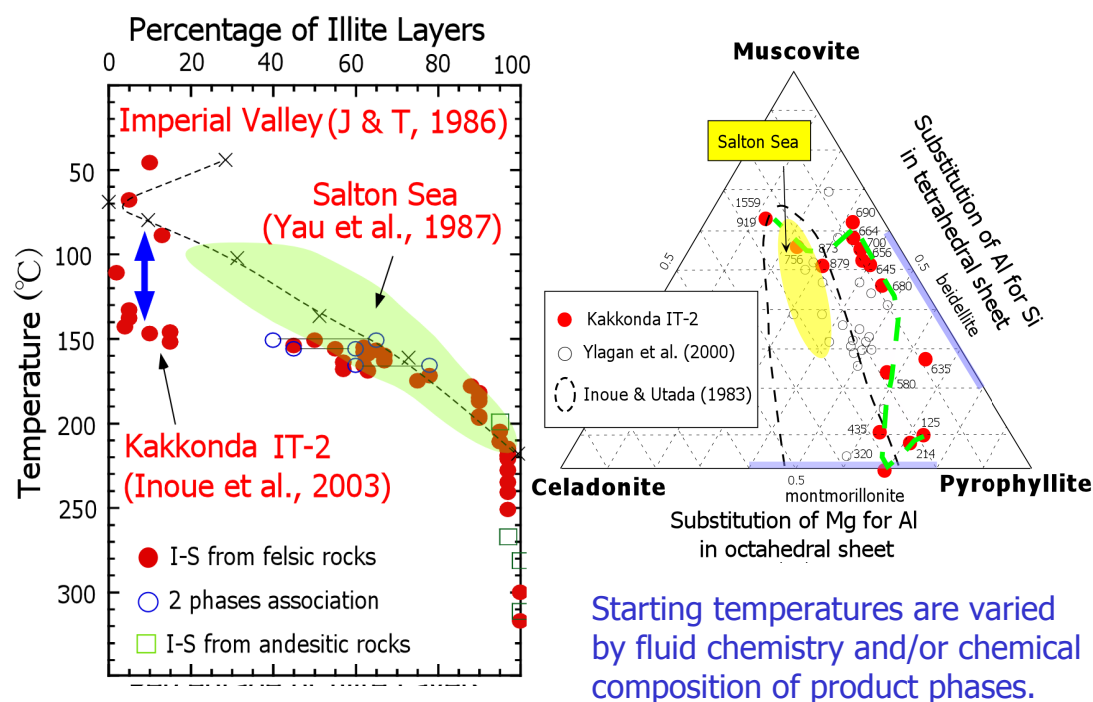
## Formation of Authigenic Phyllosilicates



## Evolution of Clay Minerals under Saline, Alkaline Conditions



## Starting Temperature of Smectite Illitization



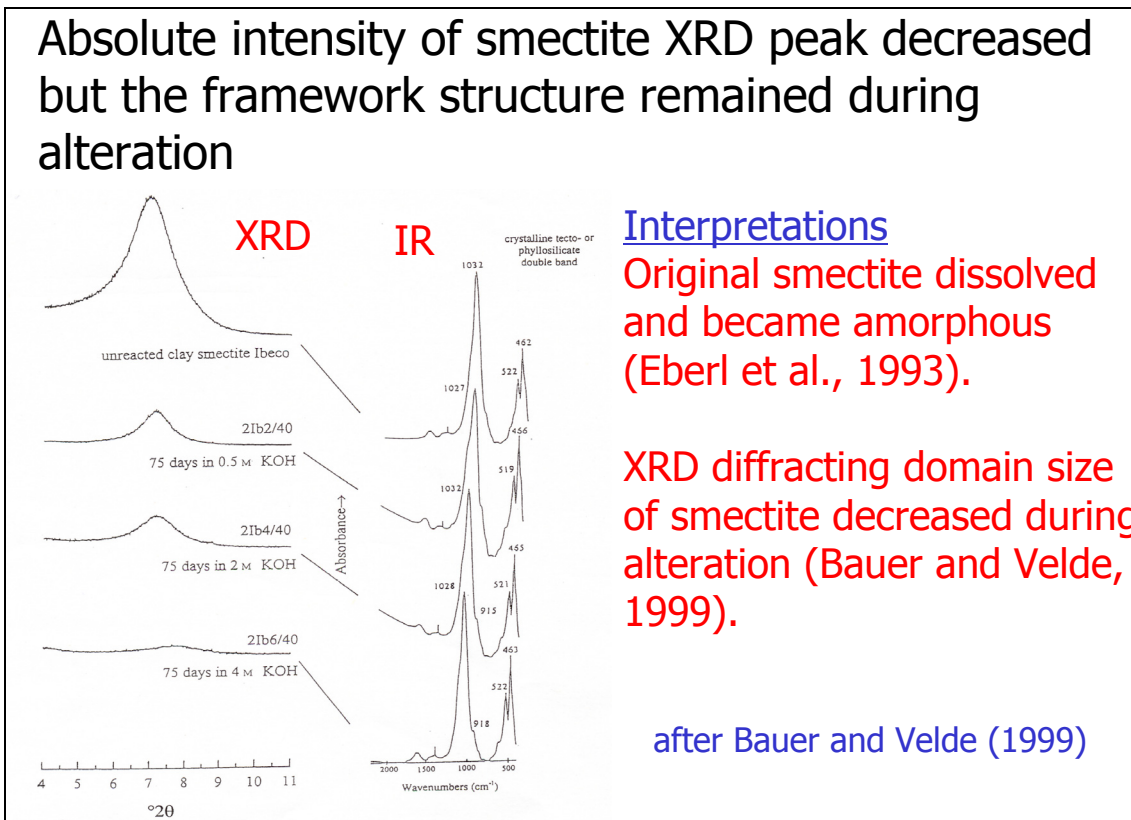
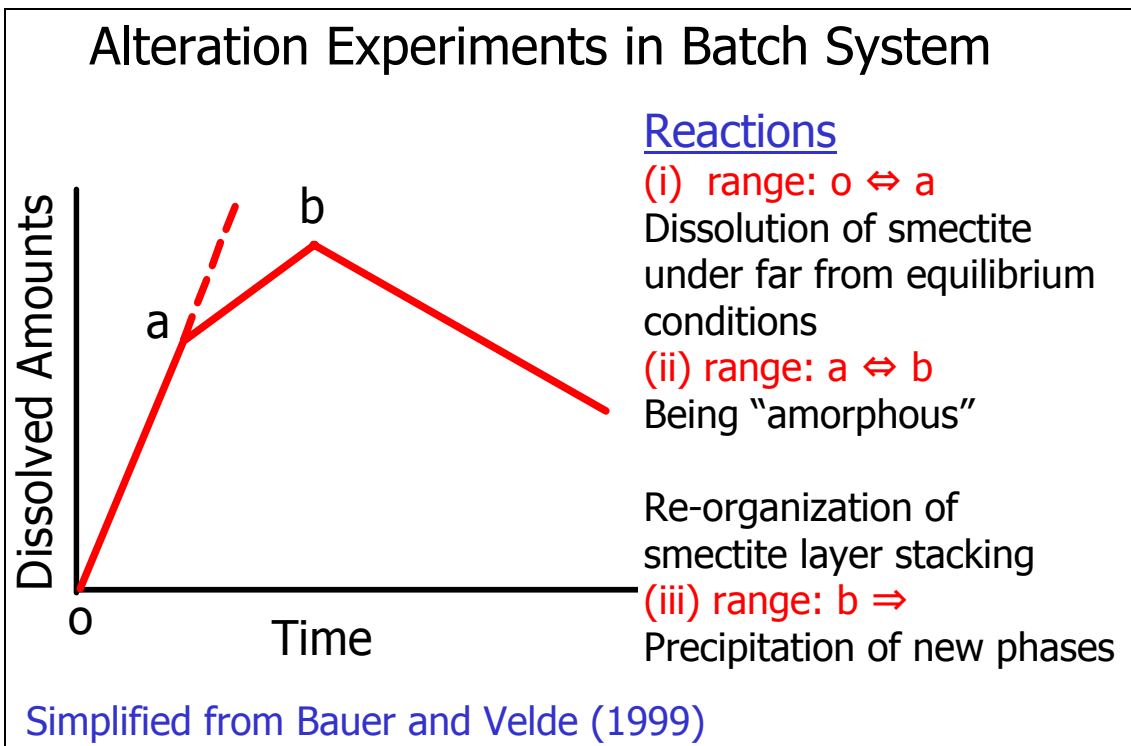
## Transformation of Smectite under Saline, Alkaline Conditions (Experiments)

### (a) Low Temperatures (<100°C)

- Eberl et al. (1986)
- (K-fixation by D/W cycles)
- Eberl et al. (1993)
- Kubo et al. (1998)
- Bauer and Velde (1999)
- Rassineux et al. (2001)

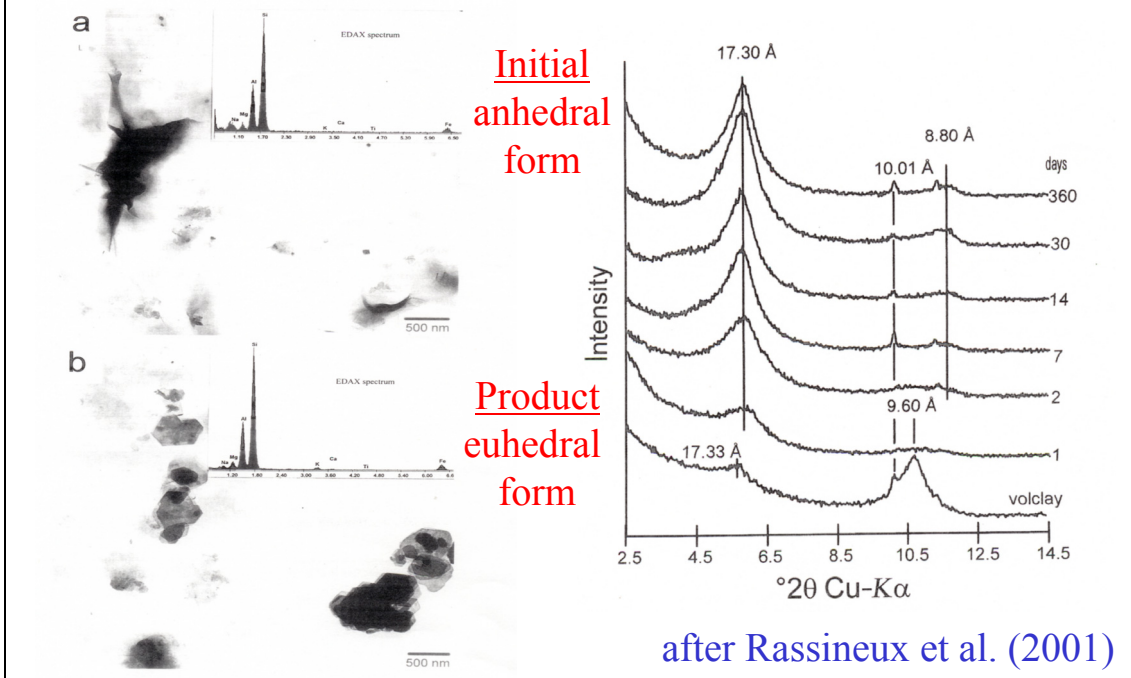
### (b) High Temperatures (>100°C)

- Eberl (1978)
- Eberl et al. (1978)
- Inoue (1983)
- Whitney (1992)
- Chermak (1992, 1993)
- Mosser-Ruck et al. (1999)
- Beaufort et al. (2001)
- (experiments using pure water)

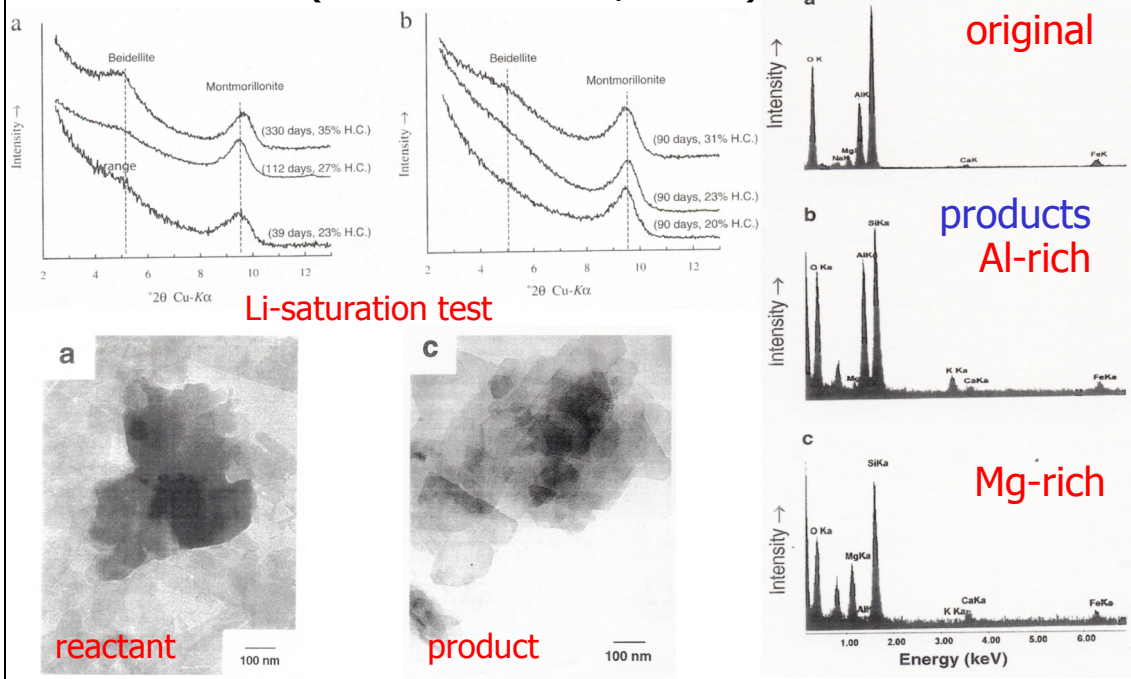




Re-organization of layer stacking in smectite (Volclay) occurred during alteration (cement-type solution).



Montmorillonite transformed to Al-rich and Mg-rich smectites in pure water reactions at 100 and 200°C (Beaufort et al., 2001)



## Summary (1): saline, alkaline fluids

- High-pH cement pore fluids are quite distinct from natural saline, alkaline fluids.
- The reaction of cement pore fluids and bentonite changes the chemistry to a low-pH fluid, which is similar to natural systems.
- The knowledge of clay mineralogy in natural saline, alkaline fluids is useful to understand the processes of reactions between cement pore fluids and bentonite.

## Summary (2): clay minerals in nature

- The reaction of rocks and saline, alkaline fluids forms various silicates minerals such as silica minerals, zeolites, feldspar, and phyllosilicates depending on the degree of saturation.
- K-rich, Mg-rich phyllosilicates precipitate commonly in natural systems.
- These phases may remain metastably for long time period (>1Ma) under low temperature conditions.
- Corrensite and >R1 I-S MXL, in addition to chlorite and illite, may be the products of later burial diagenesis.



## Summary (3): clay minerals in lab

- After dissolution of bentonite by high-pH cement pore fluids, the following reactions occur possibly in smectite:
  - (1) R0 I-S MXL formation due to K-fixation under K-rich conditions
  - (2) Neoformation of Mg-rich smectite even under Mg-poor solution conditions
  - (3) Increasing temperature accelerates the above reactions.

**Our understanding of reaction between bentonite and cement pore fluids is poor yet.**



付録 3 サイクル機構における  
オーバパックの長期安定性研究に関わる研究、  
試験計画の現状について



第2回 オーバーパックの長期安定性  
に関する調査専門委員会

コンクリート溶液(高pH溶液)による緩衝材  
への影響に関する現状の知見について

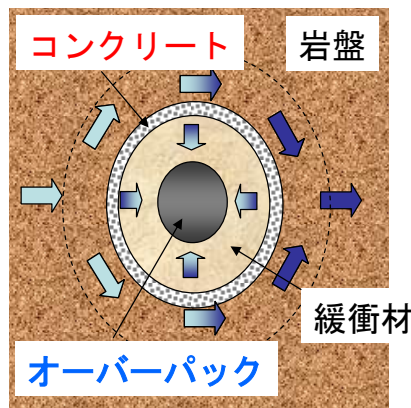
平成15年12月2日(火)

サイクル機構 東海事業所  
環境保全・研究開発センター  
処分研究部  
笹本 広・油井三和

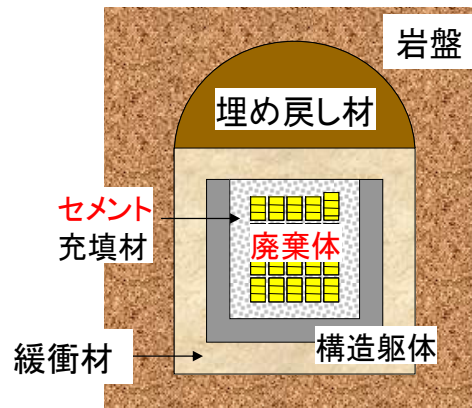
今回の報告内容

- ① 処分環境下におけるセメントの利用(HLW・TRU)
- ② コンクリート溶液の長期的変遷(pHの変化)
- ③ 高pH溶液に対するベントナイトの安定性
  - ・高pH条件における溶解度の変化, 溶解速度の変化, ベントナイトの変質現象
- ④ 高pH溶液・ベントナイト反応試験
  - ・バッチ式, カラム式試験
- ⑤ 処分環境下でのベントナイトの長期的変質予測
  - ・マスバランス計算, 化学反応一物質移行カップリング計算
- ⑥ まとめ
- ⑦ 今後の課題

## 処分環境下におけるコンクリート(セメント)の利用 (HLWおよびTRU廃棄物処分の人工バリアシステム)



**HLW** : 処分坑道横置き  
方式概念図(軟岩系)  
支保工として**コンクリート**  
を利用



**TRU**  
廃棄体および充填材に  
**コンクリート(セメント)**を  
利用

## コンクリートによる影響(高pH溶液の発生)

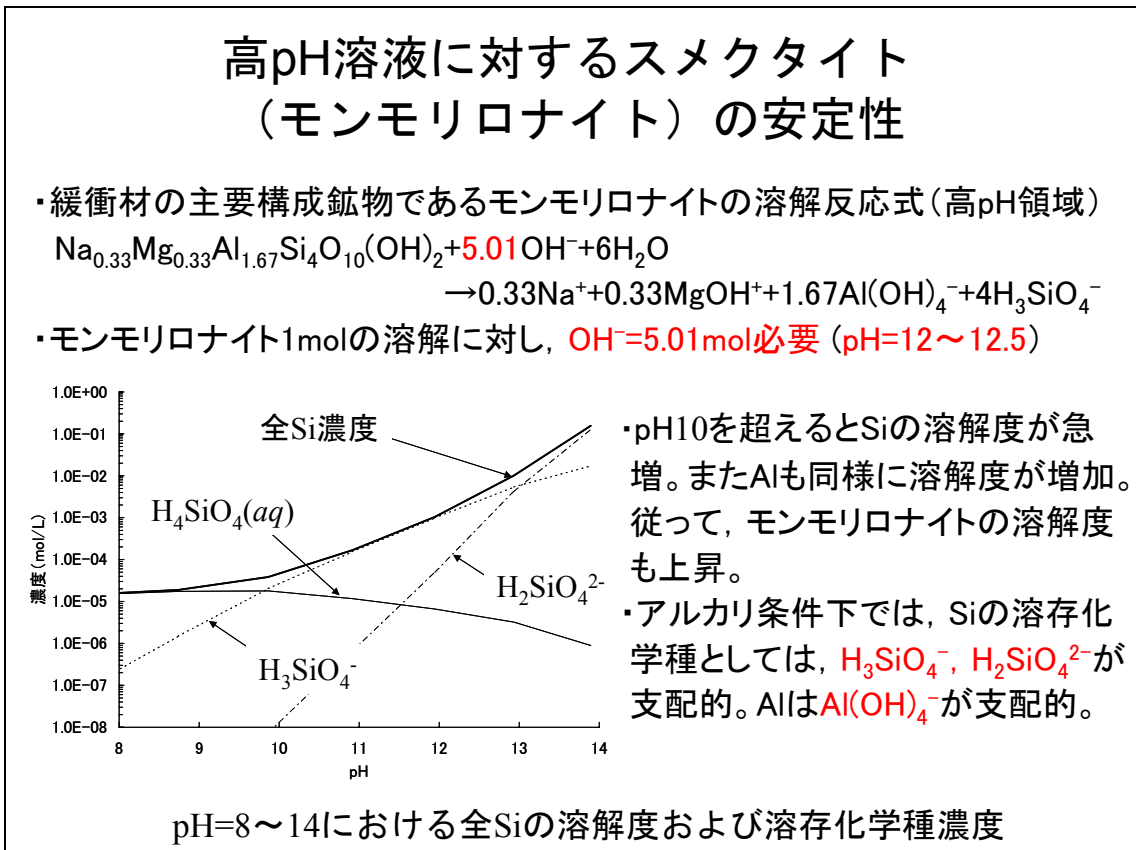
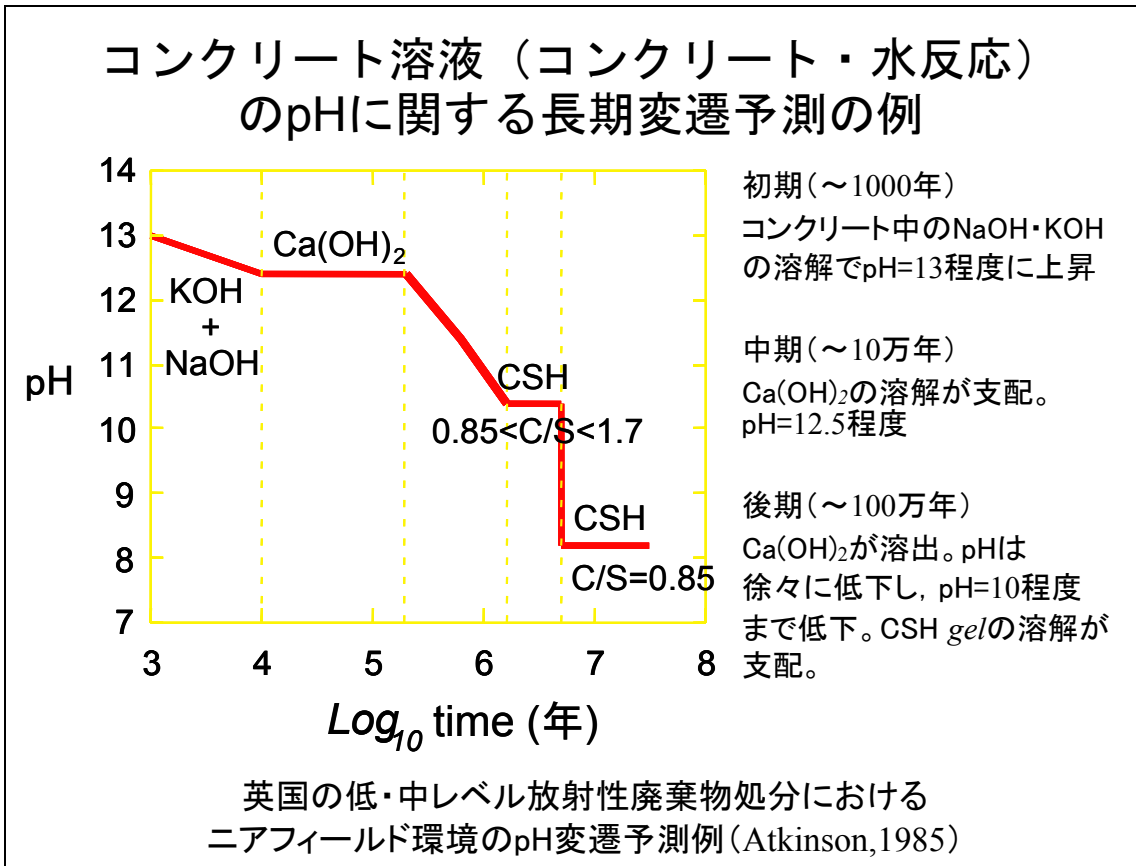
普通コンクリートを使用した場合・・・  
地下水とコンクリートとの反応により、**pH=13以上の高pH溶液**が生ずる。  
処分環境が**高アルカリの環境に変化**する可能性がある。



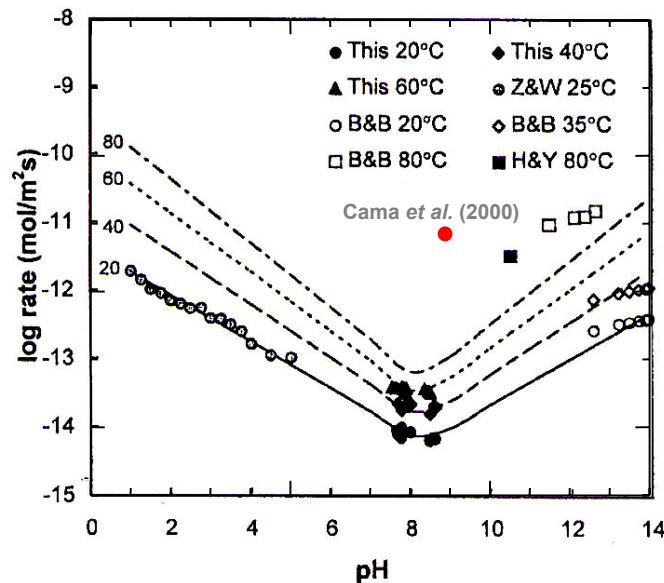
緩衝材の主要構成鉱物である**スメクタイト(粘土鉱物)**の**溶解が加速**され、緩衝材に期待されている物理・化学的特性(止水性・膨潤性・核種の収着性など)の**長期的耐久性が期待できない可能性**がある。



緩衝材間隙水が**pH=11.5以上**の場合、炭素鋼オーバーパックが**不動態化**する可能性があり、腐食寿命評価に影響を与える。



## スメクタイトの溶解速度のpH・温度依存性 (Huertas *et al.*, 2001)



- ・高pH領域では、中性領域に比べて溶解速度が大きくなる
- ・温度の上昇につれ、溶解速度は大きくなる

## 高pH溶液によるベントナイトの変質・溶解現象 及びそれに伴う緩衝材性能への影響の例

### ①スメクタイトのイオン型の変化

- ・イオン交換反応によるNa型～Ca型への変化
- Ca型の方が透水係数が大きくなり、緩衝材に期待されている止水性能に影響を及ぼす可能性がある。

### ②スメクタイトの溶解・二次鉱物の沈殿

- ・スメクタイトの溶解に伴い、ゼオライトやCSHゲルが二次鉱物として沈殿
- 溶解に伴い間隙率の増加、透水性への影響
- 二次鉱物の沈殿による緩衝材の物理・化学的特性(透水性、膨潤性、核種の収着性など)への影響については知見が充分ではない。



## 高pH溶液・ベントナイト反応試験 スメクタイトの溶解速度・変質挙動(二次生成物)の把握

### ①バッチ式試験

- ・方法 Static(静的),Flow-through(動的)
- ・留意点: 圧密系,実際の処分環境(圧密系)での溶解速度に適用するには何らかの補正ファクター(反応比表面積,圧密系での水の物理・化学特性との違い等)を考慮することが必要。

### ②カラム式試験

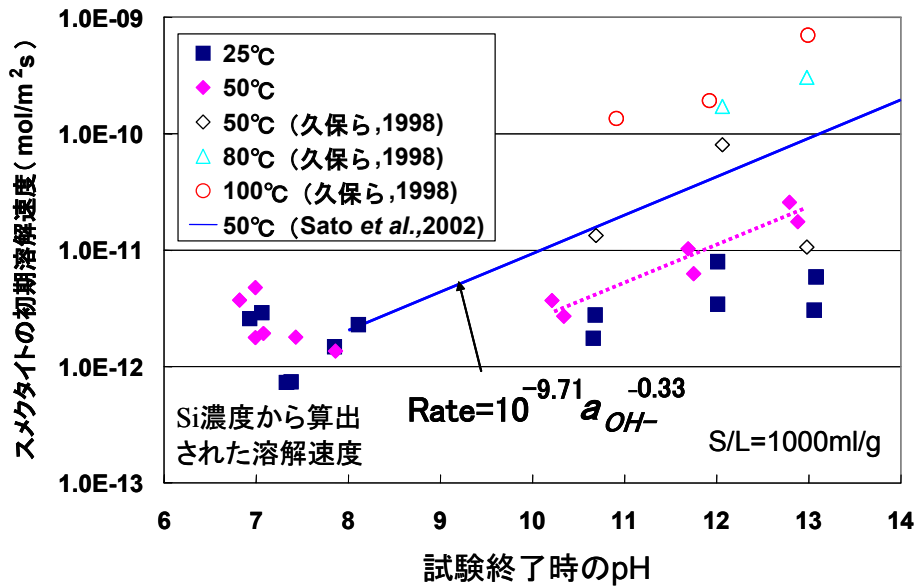
- ・方法: 静的
- ・留意点: 圧密系であり,正確なスメクタイトの溶解速度を求めることは困難。

## 高pH溶液・ベントナイト反応試験結果① スメクタイトの変質挙動(バッチ式, 静的試験: 入谷ほか, 2003)

	Ca(OH) <sub>2</sub> 溶液 pH=10.5	Ca(OH) <sub>2</sub> 溶液 pH=11.5	Ca(OH) <sub>2</sub> 溶液 pH=12.5
50℃	二次鉱物の生成は認められない	二次鉱物の生成は認められない	CSH, CAH, CAHCO <sub>3</sub> , CSH tob, CASH
80℃	二次鉱物の生成は認められない	層状珪酸塩鉱物の混合層, CSH, CSH tob(トバモライト), CASH	CSH, CSH tob, CASH, 層状珪酸塩鉱物の混合層
100℃			CSH, CSH tob, CASH

pH=11.5, T=80℃からは, 二次鉱物の生成が認められる。  
→ pH=11程度までは, スメクタイトの顕著な変質は起らないと推定。

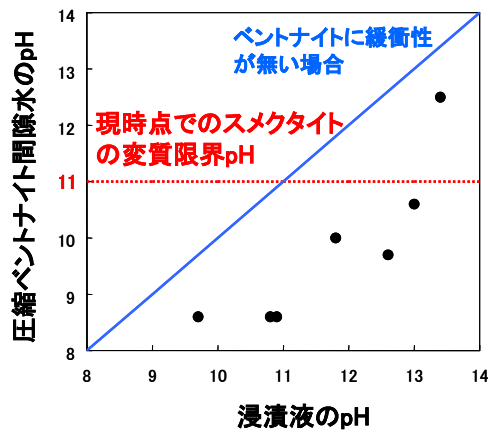
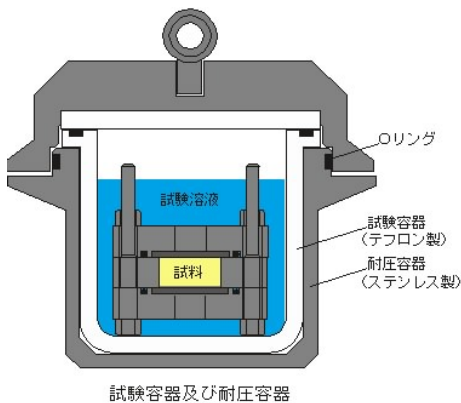
## 高pH溶液・ベントナイト反応試験結果② スメクタイトの初期溶解速度(バッチ式)



Sato *et al.*のデータは動的試験によるもの。他のデータは静的試験のデータ。動的試験の結果の方が溶解速度が速い。

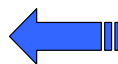
## 高pH溶液・ベントナイト反応試験結果③ スメクタイトの変質挙動(カラム式, 静的試験: 市毛ほか, 1998)

- ・圧密ベントナイト (1.8g/cm<sup>3</sup>, φ2cm × 2cm)
- ・浸漬溶液: pH=11~14
- ・温度: 80°C~160°C



浸漬液のpHと圧縮ベントナイト(ケイ砂30%混合, 乾燥密度1.6g/cm<sup>3</sup>)間隙水pHとの関係(谷口ほか, 1999)

pH=12.5でもスメクタイトの変質は認められなかった。

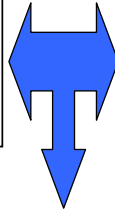


圧縮ベントナイトの間隙水のpHは緩衝され, 浸漬液のpHよりも低い。

## 処分環境下でのベントナイトの長期的変質予測① コンクリート・ベントナイトのマスバランスに基づく検討

ベントナイト (1.6g/cm<sup>3</sup>, ケイ砂30%混合, スメクタイト含有量=50%) 1m<sup>3</sup>あたりのスメクタイト含有量は, 1500mol。

コンクリート (セメント含有量=300kg) 1m<sup>3</sup>あたりのOH<sup>-</sup>含有量 (NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>量から換算) は, 6860mol。



スメクタイト1molの溶解には, 5.01molのOH<sup>-</sup>が必要。  
ベントナイト1m<sup>3</sup>の溶解には・

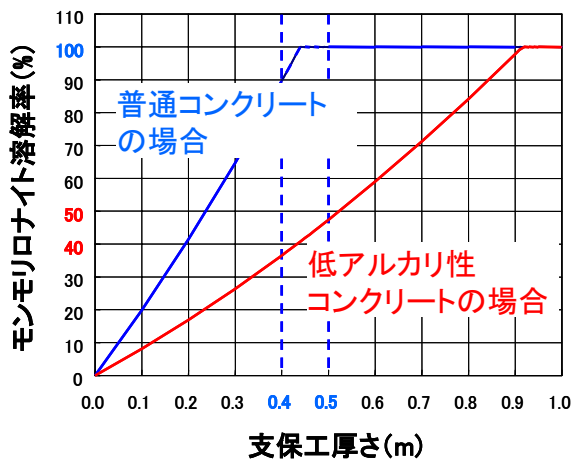
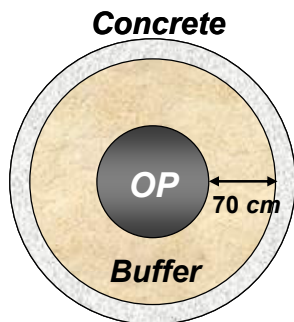
$$1500 \times 5.01 = 7515 \text{ molのOH}^- \text{が必要}$$

ベントナイト1m<sup>3</sup>の溶解に必要なコンクリートの量は・

$$7515 \text{ mol} \div 6860 \text{ mol} = \text{約} 1.1 \text{ m}^3 \text{のコンクリートが必要}$$

## 処分環境下でのベントナイトの長期的変質予測① マスバランスに基づくコンクリート支保厚さの設計

ベントナイトとコンクリート支保の断面面積比が1.1になるとベントナイト中のスメクタイトが全量溶解すると仮定



### 普通コンクリートの場合

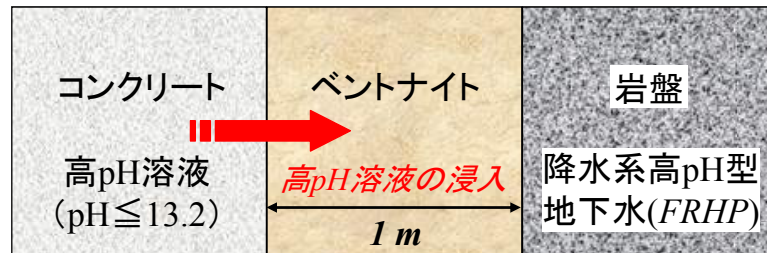
→支保工の厚さが40~50cmで, ベントナイト中のスメクタイトが全量溶解

### 低アルカリ性コンクリートの場合

→普通セメント (OPC) の量が120kg/cm<sup>3</sup>と普通コンクリートの半分以下。  
スメクタイトの溶解率も普通コンクリートの場合に比べて, 半分程度。

## 処分環境下でのベントナイトの長期的変質予測② 化学反応－物質移行カップリング計算による検討例

解析モデル概念図 (Savage *et al.*, 2002を参考)



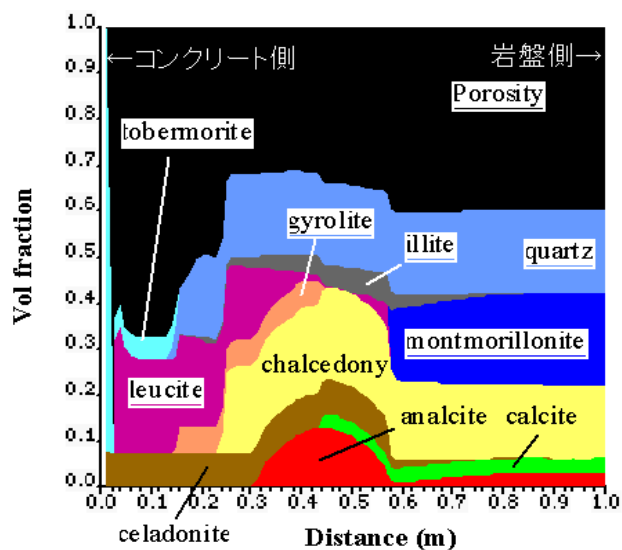
解析コード: *PRECIP* (英国地質調査所で開発された地球化学・物質移行連成解析コード)

解析コードの特徴:

- ・一次元 (移流・分散・拡散)
- ・固相の化学反応は、速度論を考慮 (溶解・沈殿)
- ・固相の溶解・沈殿による間隙率の変化を考慮
- ・透水係数と拡散係数を間隙率の関数として変化可能

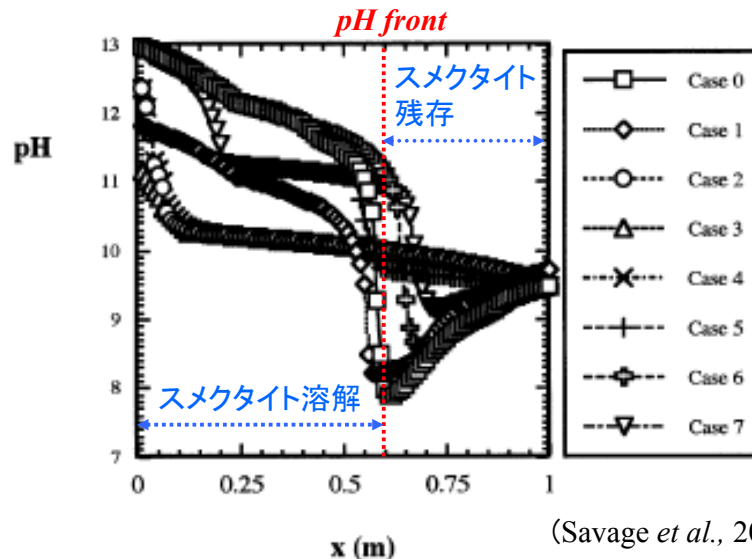
## 処分環境下でのベントナイトの長期的変質予測② *PRECIP* によるモデル予測解析結果の一例

- ・セメントとベントナイトの境界付近では、最大で約 60% の空隙が生じる。
- ・境界近傍において、カルシウムケイ酸塩鉱物 (トバモライト) が生成し、空隙を閉塞。
- ・ベントナイト内部では、空隙は約 40% 程度。
- ・セメントとの境界から 60cm 付近まで初期にベントナイトに存在していた鉱物が溶解。



1000 年後のベントナイト中の構成鉱物等に関する予測結果例 (Savage *et al.*, 2002)

## 処分環境下でのベントナイトの長期的変質予測② PRECIPによるモデル予測解析結果 (pHのプロファイル)



解析条件 (例えば, 初期コンクリート溶液のpH値や温度の違い) によりpHのプロファイルは異なるが, **スメクタイトが溶解している部分では, 高pH溶液の影響を顕著に受け, pHが高くなっているものの, スメクタイトが残っている部分では, 緩衝されてpHが低く(pH=8~9)になっていると考えられる。**

### 本報告のまとめ

- 処分場におけるコンクリートの使用は, **pH=13**を超える様な高アルカリ(高pH)環境を生む可能性がある。
- 高pH環境下でのベントナイトの耐久性を把握するため, 高pH溶液とベントナイトとの反応試験が行われ, 信頼性のあるスメクタイトの溶解速度(バッチ系, flow-through試験)が得られつつある。しかし, **処分環境の様な圧密系に適用するためには, 何らかの補正が必要。**
- 高pH環境下でのベントナイトの溶解に伴う二次鉱物に関する知見も得られているが, これらの**変質鉱物の生成によるベントナイトに期待されている物理・化学的特性への影響については, 十分な知見が得られていない。**
- 処分環境下でのベントナイトの長期的変質挙動を予測するため, 化学反応と物質移行をカップリングさせた解析コードによる評価が行なわれおり, **高pH溶液は, ベントナイトの耐久性に顕著な影響を与えることが示唆されている。**
- **低アルカリ性コンクリートは, pH=11程度に抑制し, ベントナイトの変質に顕著な影響を及ぼさないと考えられる。** 化学的観点からは, 処分場での低アルカリ性コンクリートの利用が望まれる(第2次取りまとめ)。

## 今後の課題

- ・モデル予測解析結果の検証  
高 pH 溶液による圧縮ベントナイトの変質試験により、変質フロントの進展や生成する二次鉱物を把握。
- ・ナチュラルアナログ研究による傍証  
マカーリン等のナチュラルアナログサイトにおいて、天然で実際に生じた変質現象を明らかにし、室内試験やモデル予測結果の傍証データとする。
- ・変質鉱物によるベントナイト性能へ影響把握  
普通コンクリートを利用する場合には、変質鉱物の生成によるベントナイトに期待されている物理・化学特性への影響を把握するための各種試験の実施が必要。

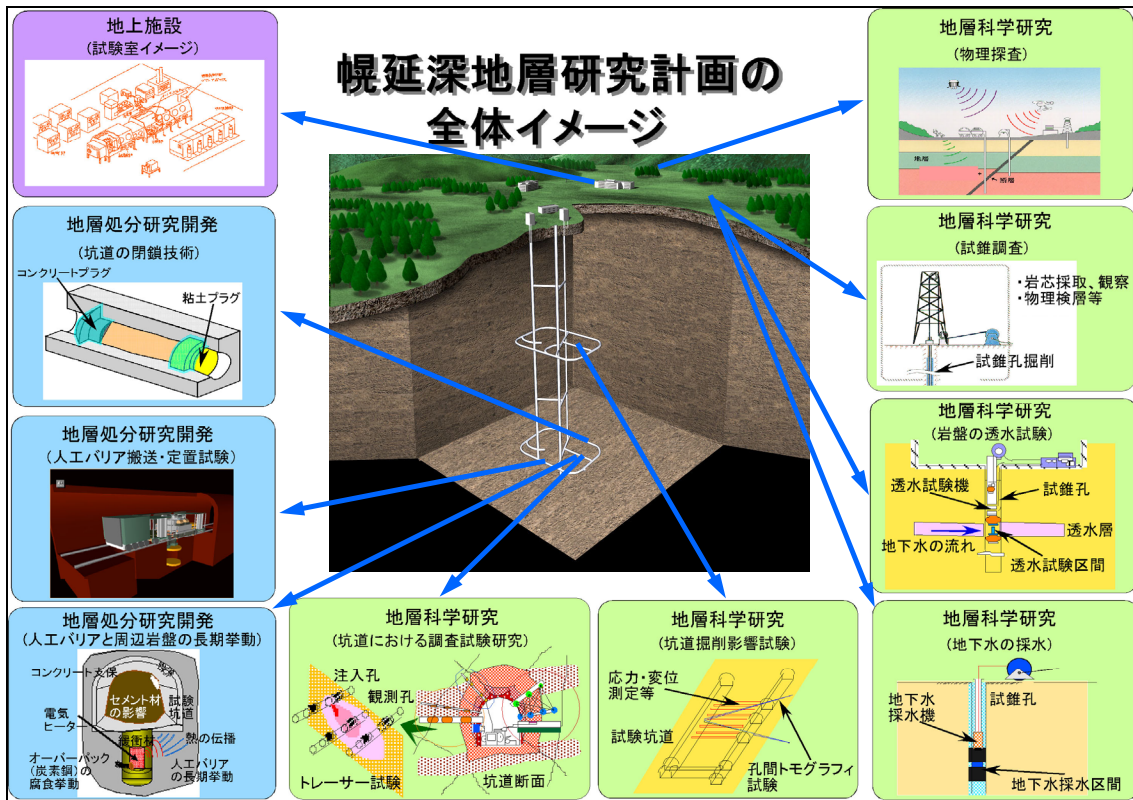


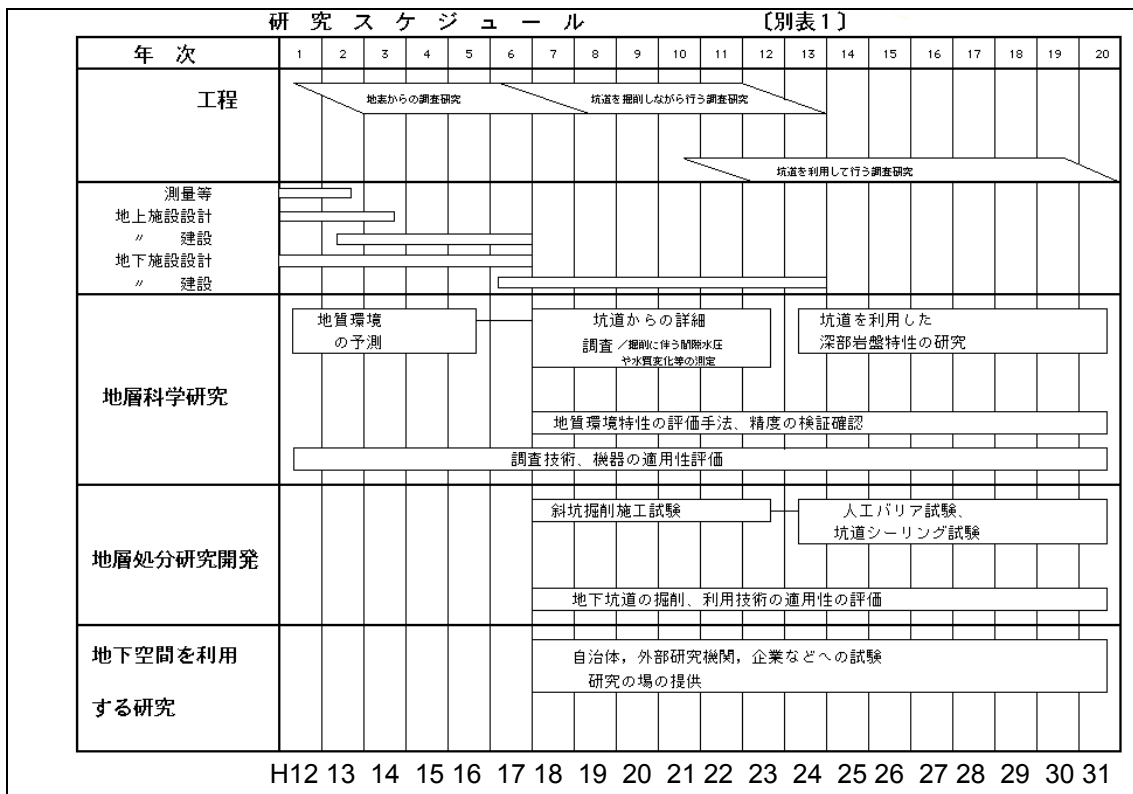
# 幌延地下研究施設におけるオーバーパックスの 原位置腐食試験計画について

平成16年1月20日

核燃料サイクル開発機構  
処分研究部

谷口 直樹

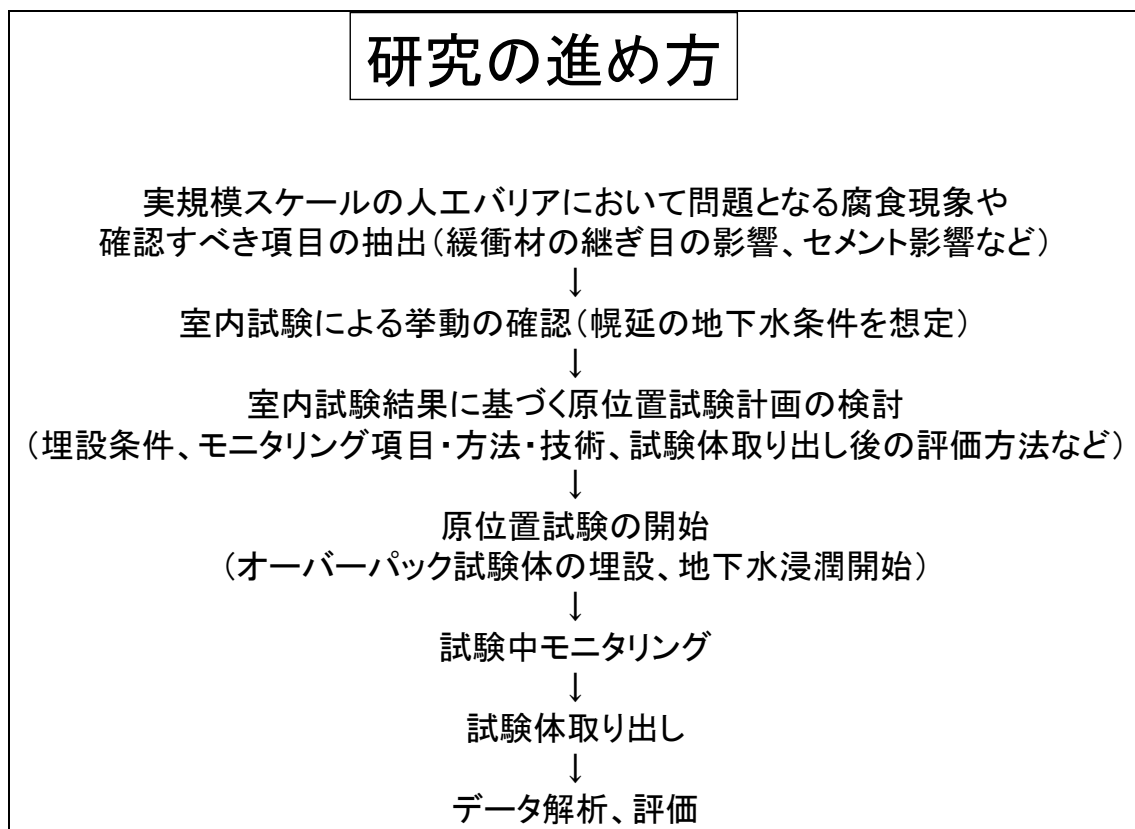
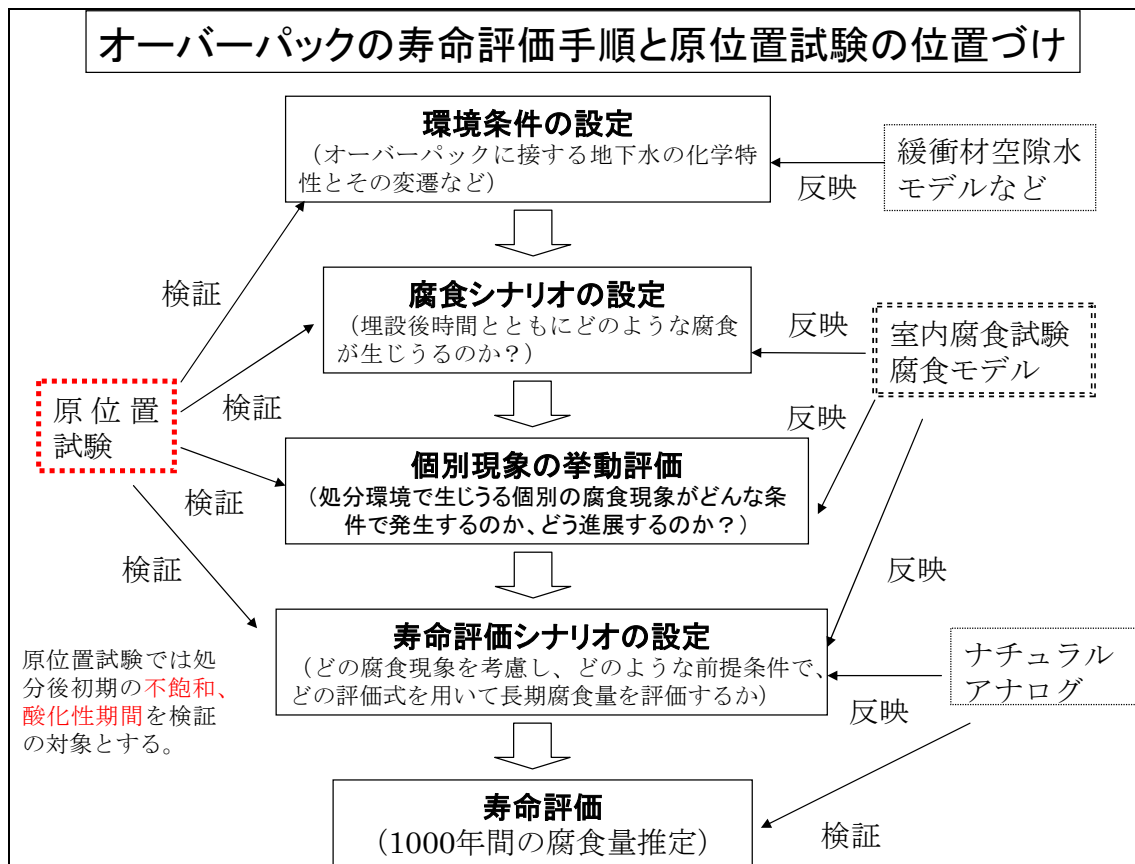




## 地下研究施設におけるオーバーパック原位置試験計画の目的、位置づけ

- ・目的: 第2次取りまとめにおけるオーバーパック寿命評価手法の妥当性を確認(検証)すること。
- ・対象期間: 処分後初期(100年以内)の緩衝材が不飽和で、比較的酸化性の期間を対象とする。
- ・原位置試験の必要性: 実際のオーバーパックで問題となる腐食現象は緩衝材の施工方法や地下水の湿潤挙動などの影響を受けるため、室内試験での再現には限界があり、実際に近い埋設条件で確認がひつようである。また、寿命評価上想定した環境条件の変遷と腐食シナリオの妥当性も実規模スケールで確認する必要がある。





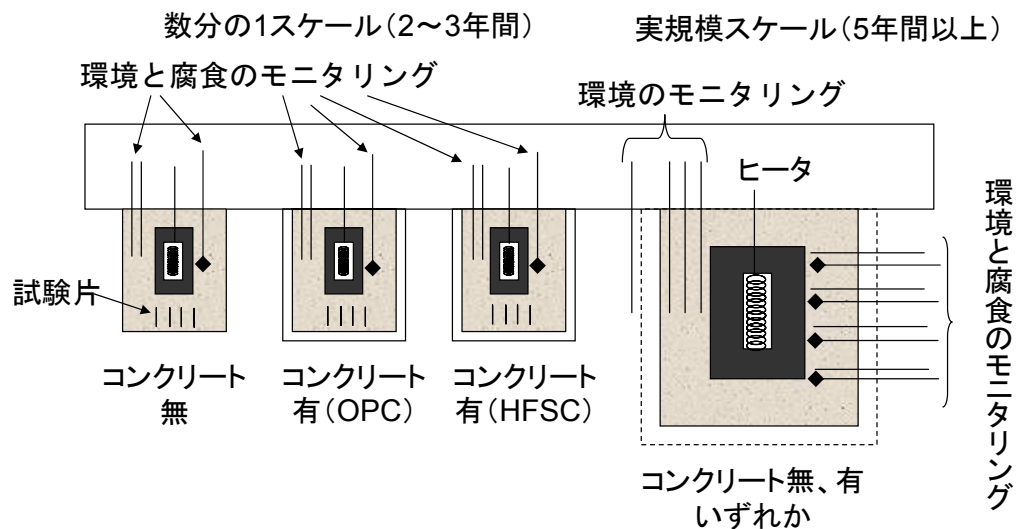
## 幌延における地質環境の特徴 (研究所設置地区付近)

- 地質:新第三紀堆積岩(主に泥岩)
- 一軸圧縮強度:5~30MPa
- 透水係数: $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{m/s}$
- 最大主応力:6.5~7.5MPa (深度約350~400m)
- 温度:22~23°C(深度約500m)
- 地下水水質:淡水と海水の中間的な塩分濃度、pH約7

表 地下水成分分析例  
(採水深度:HDB-3孔  
160.5~200.5m)

成分	濃度(mg/l)
Na <sup>+</sup>	6900
K <sup>+</sup>	320
Li <sup>+</sup>	22
Ca <sup>2+</sup>	220
Mg <sup>2+</sup>	210
Cl <sup>-</sup>	11600
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	38
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2463
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	n.d

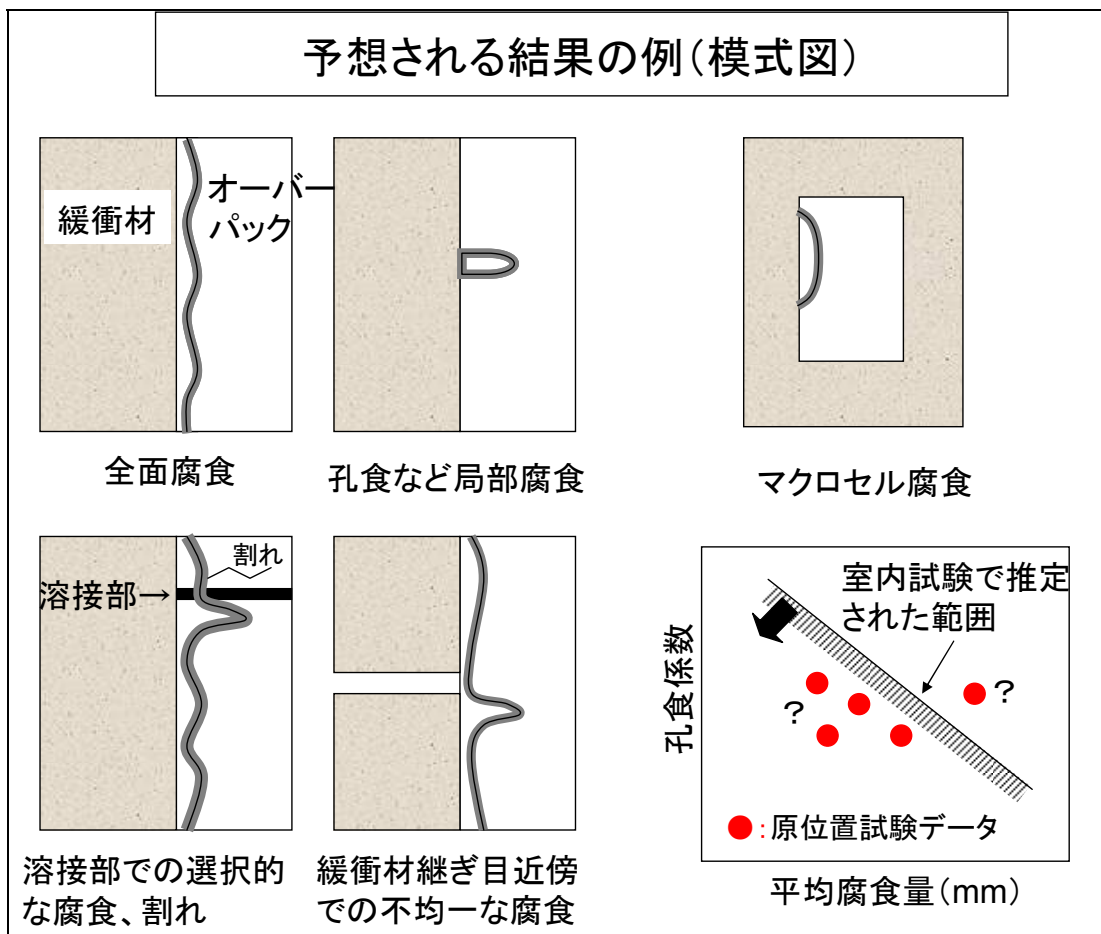
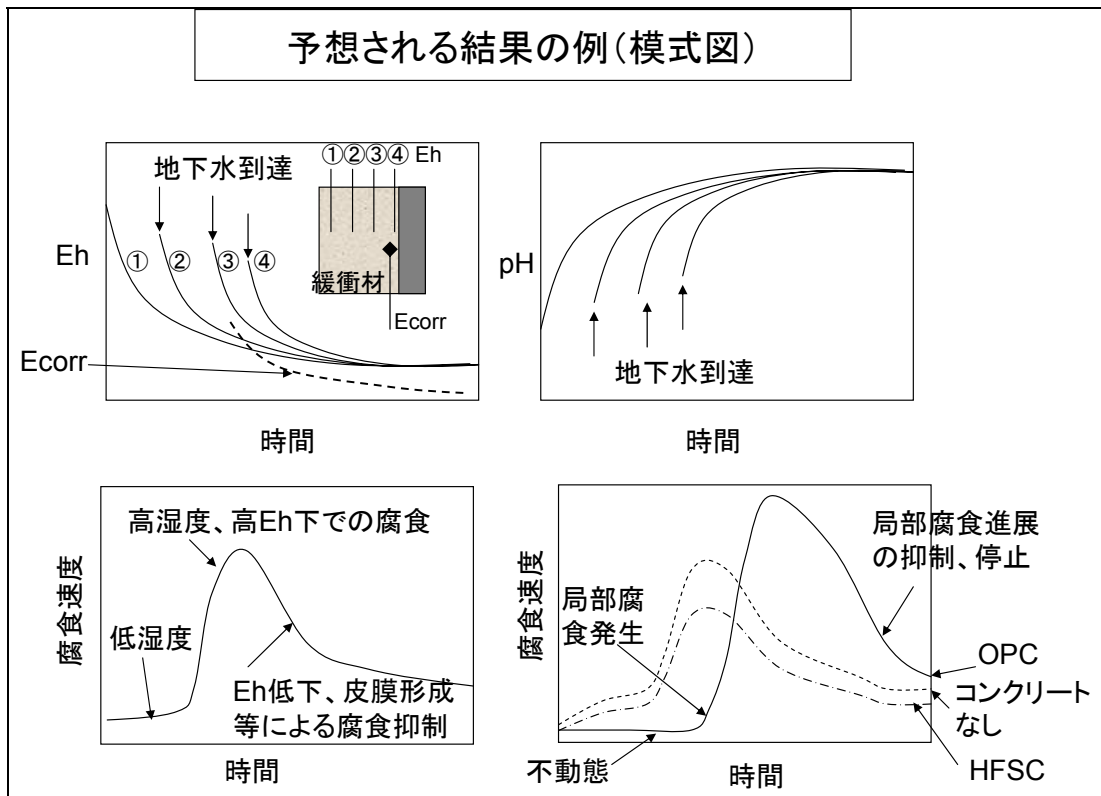
## 地下坑道における試験の概念



環境のモニタリング項目: 温度、水分率、pH、Eh、化学種濃度等

腐食のモニタリング項目: 電位、腐食速度(交流インピーダンス、ノイズ、電極間の電流等)

試験後測定・評価項目: 平均腐食深さ、腐食深さ分布、亀裂の有無、腐食生成物



## 期待される成果

- 環境条件の変化が室内試験、モデルによる評価と整合すること(例えば、酸化性→還元性)が確認される。
- 環境の変化に伴い、腐食速度は確実に低下する傾向にあることが確認される。
- ある程度の腐食速度の増加、腐食局在化が生じても予想範囲内であることが確認される。予想範囲を超えていても、その原因、対策の見通しが立てられる(例:溶接が原因→溶接方法・条件の変更で対処可能?、セメントが原因→セメント材料の変更で対処可能?)。
- 実際の処分場における環境モニタリング、腐食モニタリングに適用可能な技術、現状の技術の問題点、改善すべき点、改善方法などが見出される。

## 海外での原位置試験事例

国名	材料	概要
スウェーデン (エスポ)	銅	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 評価モデルに適用している腐食速度(大気雰囲気～還元雰囲気)の妥当性調査、腐食形態の調査などを目的としている。</li> <li>• 銅管、板状試験片を緩衝材中に設置</li> </ul>
ベルギー (モル)	炭素鋼、ステンレス鋼、Ni基合金、チタン合金等	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 実際の処分環境に近い条件での腐食速度評価、処分後の腐食進展の予測を目的としている。</li> <li>• 粘土層へ試験片を埋設</li> <li>• pH、Ehなどの測定手法の検討も実施</li> </ul>
ドイツ (アッセ岩塩)	炭素鋼、ステンレス鋼、Ni基合金、チタン合金等	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 長期健全性に適合する材料の検討を目的としている。</li> <li>• 板状試験片を埋設</li> <li>• 岩塩層環境での腐食挙動、温度、溶接、照射などの影響を調査している。</li> </ul>