

JNC TN7430 2000-001

東濃鉾山における工学材料長期浸漬試験  
—ガラス材料編—

2000年12月

核燃料サイクル開発機構

東濃地科学センター

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。

〒319-1194 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

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-9 Muramatsu, Naka-gun, Ibaraki 319-1194

Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute) 2000

## 東濃鉦山における工学材料長期浸漬試験

## —ガラス材料編—

報告者 濱 克宏<sup>\*</sup>，三ツ井誠一郎<sup>\*\*</sup>，青木里栄子<sup>\*\*</sup>，広瀬郁朗<sup>\*\*</sup>

## 要 旨

地下水中にガラス材料が存在する場合の、地質環境への影響とガラス材料の耐久性を評価する目的で、東濃鉦山坑内の花崗岩岩盤中において、非加熱条件での10年間の浸漬試験を実施した。試験は、立方体および円柱形（外周をステンレス鋼で被覆）に切り出した試料をそれぞれ有孔の容器に入れ地下水に浸漬する方法（単独系）、粘土を充填した有孔の容器に試料を包埋して地下水に浸漬する方法（共存系）、また無孔の容器に地下水と試料を入れ坑道に静置する方法（静的浸漬試験）の3通りの条件で実施した。

本報告では、ガラス材料の耐久性を調査するために、所定の期間で回収した試料の重量変化の測定、試験期間が10年間の試料の各種方法によるガラス表面変質層の観察・分析結果を示す。

主な結果は以下のとおりである。

- (1) 試験開始時、試験終了時において地下水水質に有意な変化は認められなかった。
- (2) 試料の重量減少量は試験期間にほぼ比例した。これは試験期間を通じて地下水の溶存ケイ酸濃度に大きな変化がなかったことに起因すると考えた。
- (3) 立方体と円柱形の試料の重量減少量に差が認められた。これはステンレスの影響ではなく、ガラスの亀裂からの浸出に起因すると考えた。
- (4) 共存系の重量減少量は単独系の8割程度であった。これは粘土に包埋した条件では試料近傍の溶存ケイ酸濃度が高いため溶解速度が低下したことが要因であると考えた。

---

※ 東濃地科学センター 地質環境特性研究グループ  
※※ 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部  
※※※ 原子力システム株式会社

# Long-term immersion tests of engineered materials in the Tono Mine

## - Results for Glass material -

Katsuhiro HAMA\*, Seiichiro MITSUI\*\*,

Rieko AOKI\*\*\*, Ikurou HIROSE\*\*

### ABSTRACT

Long-term immersion tests of glass material at ambient temperature (about 18 °C) for 10 years were performed in a gallery at the Tono mine in Japan, in order to assess durability of glass material contacted with natural groundwater. The gallery was constructed at a depth of 130 m below ground surface in the Toki Granite. Monolithic glass blocks with dimensions of 10 x 10 x 10 mm (cubic type) and of 25 mm in diameter and 8 mm in thickness (disk type: The wall of sample was covered by stainless steel of 1 mm thick. ) were used for the tests. Both type of samples with and without clay were put in Teflon vessels, which have small holes on the wall, and inserted into boreholes excavated at the gallery floor. In addition to the immersion tests, static leaching test with cubic type glass and ground water was also performed at the gallery. The samples of each test were collected in time intervals of 6 months, 1 year, 2 years, 3 years and 10 years and were subjected to weight loss measurement and several surface analyses. The results were as follows:

- (1) Weight losses of each sample were proportional to time intervals. This result is attributable to constant dissolved silica concentration in the ground water during tests.
- (2) The weight losses of disk type glass were slightly larger than those of cubic type glass. This result is attributable to elemental release from internal cracks of disk type glass, instead of effect of stainless steel on the glass dissolution.
- (3) The weight losses for the tests with clay were slightly smaller than those for tests without clay. This result is attributable to higher concentration of dissolved silica in pore water of clay.

---

\* Geoscience Research Group, Tono Geoscience Center

\*\* Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center,  
Tokai Works

\*\*\* Nuclear Energy System Inc.

# 東濃鉦山における工学材料長期浸漬試験

## —ガラス材料編—

### 目 次

1. はじめに	1
2. 試験実施場所	1
3. 試験試料	1
4. 試験方法	7
5. 試験試料の分析方法	10
5. 1 重量測定	10
5. 2 光学顕微鏡観察	10
5. 3 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察	10
5. 4 電子プローブ・マイクロアナライザー (EPMA) による分析	11
5. 5 二次イオン質量分析装置 (SIMS) による分析	11
6. 結果	12
6. 1 重量測定	12
6. 2 光学顕微鏡観察	16
6. 3 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察	20
6. 4 電子プローブ・マイクロアナライザー (EPMA) による分析	22
6. 5 二次イオン質量分析装置 (SIMS) による分析	38
7. 考察	30
7. 1 立方体ガラス試料と円柱形ガラス試料の重量減少量の差について	30
7. 2 単独系と共存系の重量減少量の差について	31
7. 3 ガラス試料の溶解・変質挙動の様式	32
8. まとめ	41
謝 辞	47
引用文献	47

## 図表目次

表 1	試験開始時の試験孔内の地下水水質	5
表 2	試験終了時の試験孔内の地下水水質	5
表 3	ホウケイ酸ガラスの化学組成	6
表 4	TEMによる観察分析条件	11
表 5	EPMAによる分析条件	11
表 6	SIMS測定条件	12
表 7	浸漬試験におけるガラスの重量減少量および重量減少率（立方体）	13
表 8	浸漬試験におけるガラスの重量減少量および重量減少率（円柱形）	14
表 9	静的浸漬試験におけるガラスの重量減少量および重量減少率	15
表 1 0	粘土間隙水の水質	43
表 1 1	計算によって求めた変質層の密度	46
図 1	試験実施場所位置図（東濃鉾山）	3
図 2	坑道内気温および地下水温の経時変化	4
図 3	試験試料の形状	6
図 4	試験方法概要	8
図 5	本延 6 m南延坑道における試験状況	9
図 6	ガラス試料の重量減少量の経時変化	15
図 7	立方体ガラス単独形試料断面の光学顕微鏡写真	17
図 8	立方体ガラス共存形試料断面の光学顕微鏡写真	17
図 9	円柱形ガラス単独形試料断面の光学顕微鏡写真	18
図 1 0	円柱形ガラス単独形試料の亀裂断面の光学顕微鏡写真	18
図 1 1	円柱形ガラス共存形試料断面の光学顕微鏡写真	19
図 1 2	静的浸漬試験試料断面の光学顕微鏡写真	19
図 1 3	立方体ガラス単独系試料断面の透過型電子顕微鏡写真	20
図 1 4	立方体ガラス共存系試料断面の透過型電子顕微鏡写真	21
図 1 5	立方体ガラス共存系試料断面に観察された析出物	21
図 1 6	立方体ガラス単独系試料断面のEPMAによる線分析結果	23
図 1 7	立方体ガラス共存系試料断面のEPMAによる線分析結果	26
図 1 8	円柱形ガラス単独系試料断面のEPMAによる線分析結果	29
図 1 9	円柱形ガラス共存系試料断面のEPMAによる線分析結果	32
図 2 0	静的浸漬試験試料断面のEPMAによる線分析結果	35
図 2 1	二次イオン質量分析によるガラス表面の元素分布分析結果（その 1）	39
図 2 2	二次イオン質量分析によるガラス表面の元素分布分析結果（その 2）	40
図 2 3	亀裂の長さおよび重量減少量の関係	42
図 2 4	ガラス溶解・変質の様式	45

## 1. はじめに

地下水中にガラス材料が存在する場合の、地質環境への影響とガラス材料の耐久性を評価する目的で、昭和61年12月より平成8年12月までの10年間にわたって、東濃地科学センター東濃鉦山坑内の花崗岩岩盤中において、非加熱条件でのホウケイ酸ガラスの浸漬試験を実施してきた。試料は6カ月、1年、2年、3年、10年を試験期間として回収し、試験前後の重量変化を測定した。また試験期間が10年の試料については、透過型電子顕微鏡（TEM）等による変質状態の観察、ならびに二次イオン質量分析装置（SIMS）等による変質層の元素分布の分析を実施した。本報ではこれらの結果について報告する。

## 2. 試験実施場所

埋設試験は東濃地科学センター東濃鉦山の本延6m南延坑道にて実施した（図1）。図1に示したように、この坑道は白亜紀の土岐花崗岩と新第三系である瑞浪層群土岐夾炭累層の不整合面の直下に位置しており、試験孔はやや風化した花崗岩からなる坑道床面に掘削された。

試験開始時および終了時の試験孔内の地下水組成は表1と表2に示した。また、簡易透水試験（オーガ法準拠）によって測定した岩盤の透水係数は $2.3 \times 10^{-7}$  m/sであり、トレーサー減量法（Heガスを使用）によって測定した地下水の流速は $0.5 \times 10^{-4}$  m/sであった。試験開始時（昭和61年12月）から平成元年12月までの地下水温の経時変化を図2に示した。温度は坑内の気温に応じて変動するが、概ね $18^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 程度であった。

## 3. 試験試料

試験に用いたガラス試料は、ホウケイ酸ガラスを立方体（ $10 \times 10 \times 10$  mm）および円柱形（ $23^{\phi} \times 8^{\text{h}}$  mm）に切り出したものである。試料の表面は鏡面研磨仕上げを施している。なお円柱形ガラス試料は、側面を外径 $25^{\phi}$  mm、厚さ1mmのステンレス鋼製（SUS304L）の円筒容器に鑄込んで作製したものであるため、外周がステンレス鋼で被

覆されている。試料の化学組成を表3，形状を図3に示した。



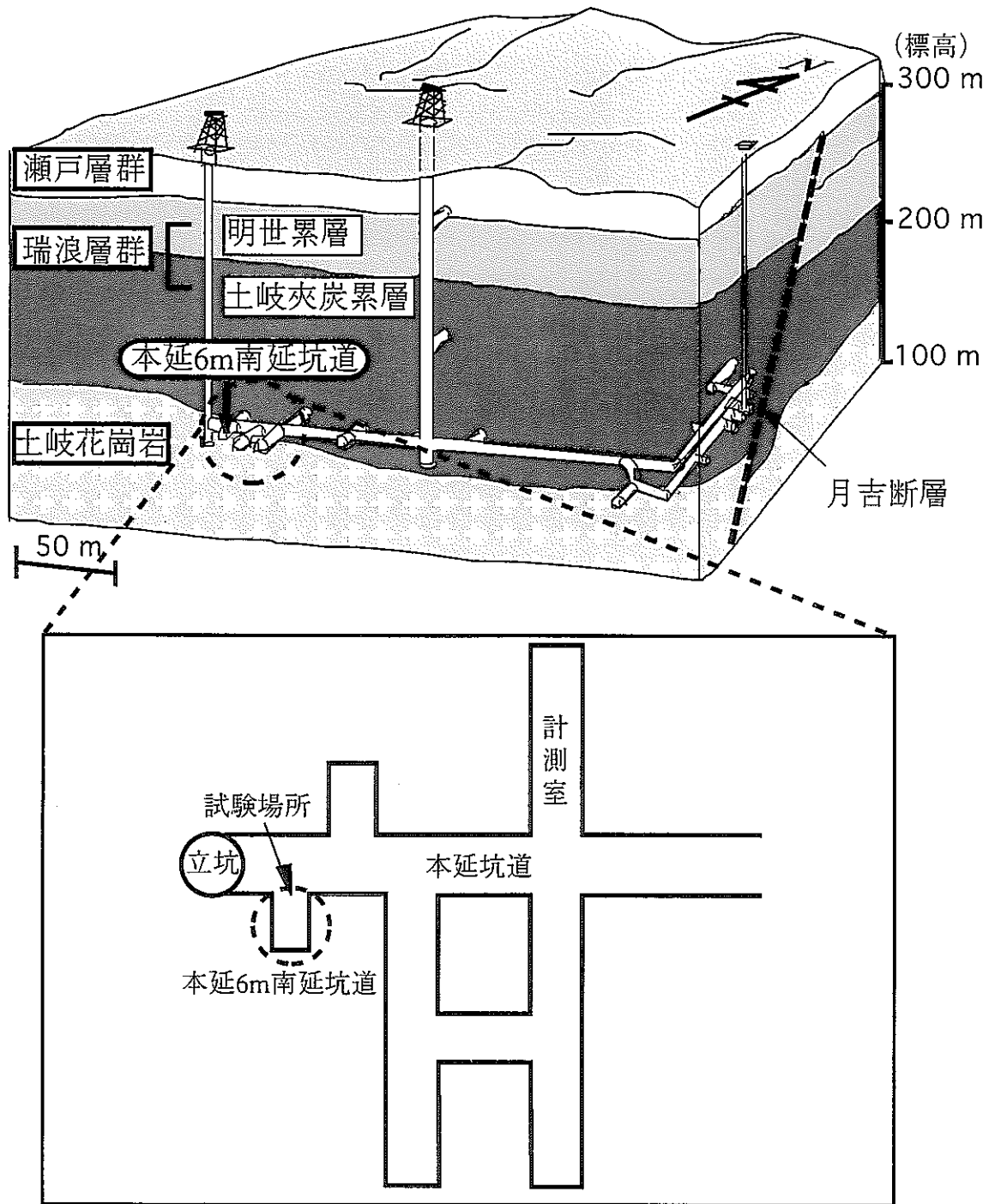


図1 試験実施場所位置図 (東濃鉦山)

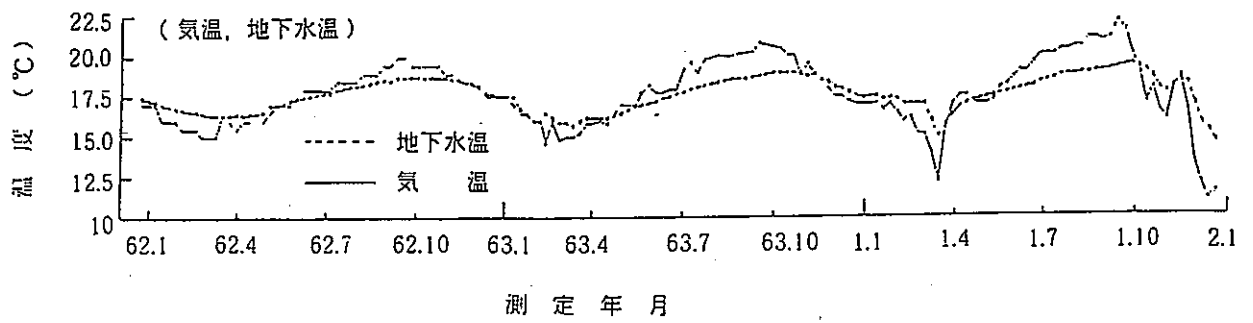


図2 坑道内気温および地下水温の経時変化

表1 試験開始時の試験孔内の地下水水質

成分	濃度 (g/m <sup>3</sup> )	成分	濃度 (g/m <sup>3</sup> )
Na <sup>+</sup>	46.8	F <sup>-</sup>	8.7
K <sup>+</sup>	0.32	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.07
Ca <sup>2+</sup>	2.04	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	90
Mg <sup>2+</sup>	0.04	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	11
Fe <sup>2+</sup>	0.024	Si	6.5
Al <sup>3+</sup>	1.2	B	0.3
Cl <sup>-</sup>	1.0	全鉄	0.12
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.7	溶存酸素	0.44~1.73

pH:8.9-9.1, Eh:+382-+536 mV vs SHE

表2 試験終了時の試験孔内の地下水水質

成分	濃度 (g/m <sup>3</sup> )	成分	濃度 (g/m <sup>3</sup> )
Na <sup>+</sup>	48.7	F <sup>-</sup>	7.8
K <sup>+</sup>	1.1	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	—
Ca <sup>2+</sup>	2.0	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	103
Mg <sup>2+</sup>	<0.1	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	—
Fe <sup>2+</sup>	—	Si	5.5
Al <sup>3+</sup>	0.3	B	—
Cl <sup>-</sup>	1.6	全鉄	<0.2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.4	溶存酸素	—

pH:8.9-9.3, Eh:+297-+335 mV vs SHE

表3 ホウケイ酸ガラスの化学組成

化学成分	wt.%	化学成分	wt.%
SiO <sub>2</sub>	46.60	MnO <sub>2</sub>	0.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.00	RuO <sub>2</sub>	0.74
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.04	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14
CaO	3.00	PdO	0.35
Na <sub>2</sub> O	10.00	Ag <sub>2</sub> O	0.02
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.20	CdO	0.02
Li <sub>2</sub> O	3.00	SnO <sub>2</sub>	0.02
ZnO	3.00	SeO <sub>2</sub>	0.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.30	TeO <sub>2</sub>	0.19
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18
NiO	0.23	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.42
Rb <sub>2</sub> O	0.11	CeO <sub>2</sub>	3.34
Cs <sub>2</sub> O	0.75	Pr <sub>8</sub> O <sub>11</sub>	0.42
SrO	0.30	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.38
BaO	0.49	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.29
ZrO <sub>2</sub>	1.46	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05
MoO <sub>3</sub>	1.45	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02

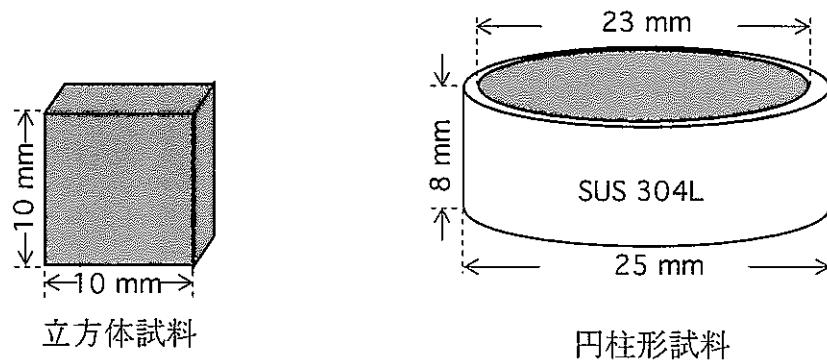


図3 試験試料の形状

#### 4. 試験方法

図4に示したように、試験はガラス試料を上下面および側面に孔の開いたテフロン容器に入れて地下水中に浸漬する方法（単独系）、ならびに上下面に孔の開いたテフロン容器に液固比が約 $30\text{cm}^3/\text{g}$ となるように粘土（クニピアG：クニミネ工業(株)製）を充填し、粘土中にガラス試料を埋め込んだものを地下水中に浸漬する方法（共存系）の2種類で実施した。また、テフロン容器（無孔）に試験孔内の地下水と立方体のガラス試料を入れて反応させる静的浸出試験も実施した。試験期間は各試験とも、6カ月、1年、2年、3年、10年であった。なお、静的浸出試験については容器を本延6m南延坑道に静置した。坑道における試験の状況を図5に示した。

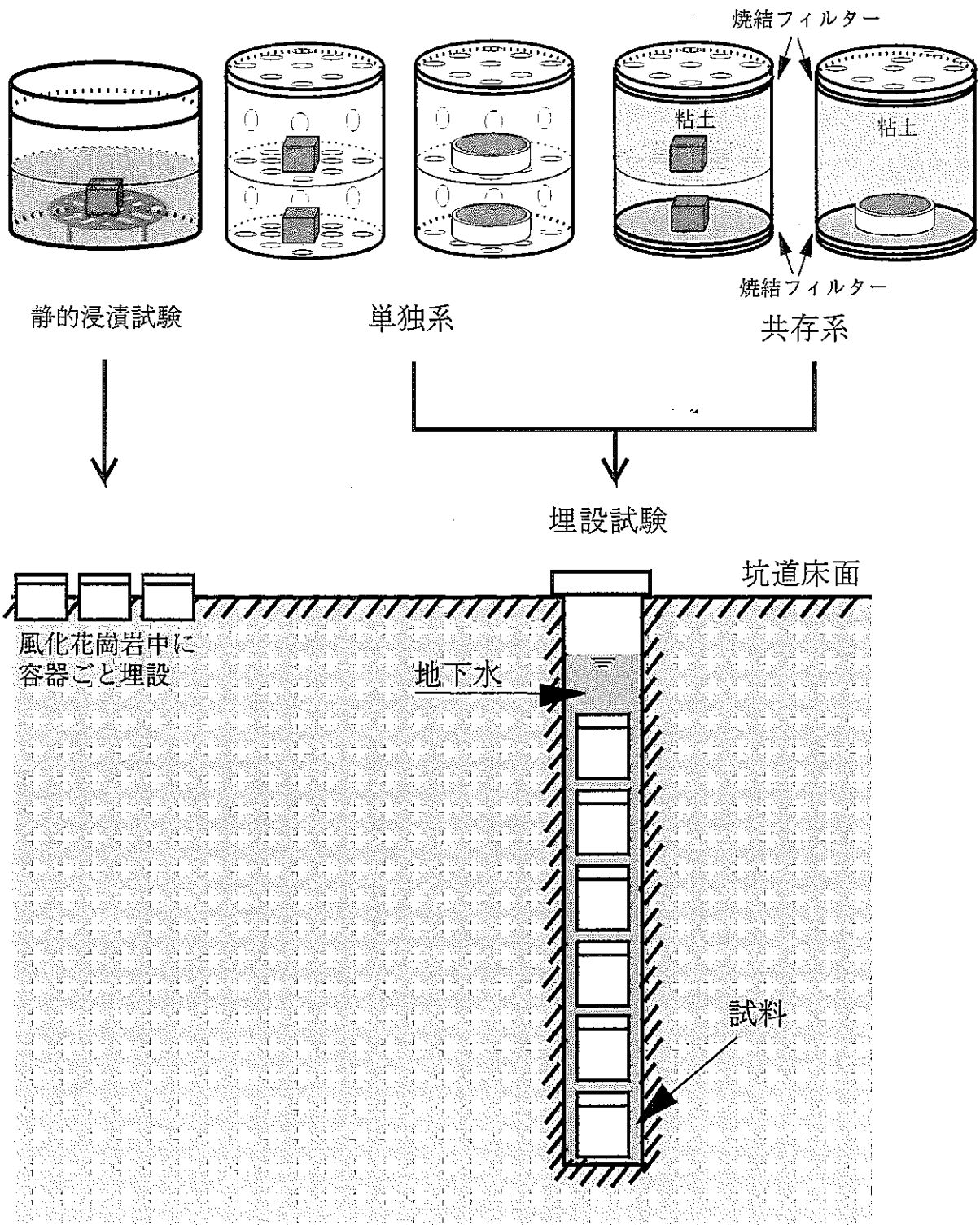


図4 試験方法概要



(a) 本延 6 m南延坑道全景

左列1番奥に共存系，右列一番奥に単独系の試料を埋設した。  
坑道右奥に静置されているのは静的浸漬試験容器である。



(b) 静的浸漬試験

試料を入れたテフロン容器は坑道床面の風化花崗岩中に埋設した。

図5 本延 6 m南延坑道における試験状況

## 5. 試験試料の分析方法

試験後の試料は、蒸留水による超音波洗浄，エタノールによる洗浄を施した後，一昼夜風乾し，各種分析に供した。

### 5. 1 重量測定

風乾後の試料について，精密天秤で重量測定を実施した。測定は，試料の重量が3回連続で±0.0001gの範囲に納まるまで行い，3回の平均値を試料の重量とした。

### 5. 2 光学顕微鏡観察

試験期間が10年間の試料についてガラス表面に直交する断面が観察できる薄片を作製し，光学顕微鏡を用いて観察した。観察には偏光顕微鏡MICROPHOT-FXA（(株)ニコン製）を用いた。

### 5. 3 透過型電子顕微鏡（TEM）観察

試験期間が10年間の試料の内，立方体ガラス試料について表面に直交する断面が観察できる薄膜を作製し，透過型電子顕微鏡を用いて観察した。薄膜は，ガラス試料をアクリル系樹脂に包埋し，超マイクローム装置ULTRACUT-E（REICHERT-JUNG社製）により切削することで作製した。観察には分析型透過電子顕微鏡を用い，観察と同時に変質層の化学組成の変化を把握するため，顕微鏡に付属しているエネルギー分散型X線分析装置（EDX）による分析も実施した。また，ガラス表面の析出物の同定を目的として，電子線回折像の撮影も実施した。表4に観察分析条件を示した。



表4 TEMによる観察分析条件

観 察	<透過像> 装 置：分析型透過電子顕微鏡 JEM-2010：日本電子(株)製 加速電圧：200 kV 倍 率：2000, 10000, 100000倍
分 析	<EDX分析> 装 置：エネルギー分散型X線分析装置 Link QA 2000：Link社製 加速電圧：200 kV ビーム径：25 nm φ <電子線回折分析> 加速電圧：200 kV 視野領域：約150 nm φ カメラ長：24.2 Å・mm

#### 5. 4 電子プローブ・マイクロアナライザー (EPMA) による分析

試験期間が10年間の試料について、ガラス表面に直交する断面が観察できる試料を作製し、電子プローブ・マイクロアナライザーを用いて分析した。分析試料は、ポリエステル系樹脂に包埋したガラス試料を、ダイヤモンドカッターによって切断し、鏡面研磨を施して作製した。表5に分析条件を示した。

表5 EPMAによる分析条件

装 置：電子プローブ・マイクロアナライザー JXA-8600：日本電子(株)製 加速電圧：15 kV 照射電流：約 $2 \times 10^{-8}$ A (Na分析時 $2 \times 10^{-9}$ A) 取出角度：40度 分析元素：Na, Ca, Al, S, Si, Cs, Fe, Zn, Ce
---

#### 5. 5 二次イオン質量分析装置 (SIMS) による分析

試験期間が10年間の試料について、二次イオン質量分析装置を用いて、B, Li, Na, Cs, Si, Al, Fe, H, Ce, Nd, ZnおよびSの深さ方向の濃度分布を測定した。表6に分析条件を示した。なお、分析で得られた各元素の濃度プロファイルについては、Lodding(1991)と同様に健全部から変質層にかけての濃度変化が少ないAlの濃度を基準に

して補正した。

表 6 SIMS測定条件

装	置	二次イオン質量分析装置PHI6600：アルバック・ファイ（株）製
取り込み条件	分析面積	イオン照射部の中央9%
スパッタ条件*	イオン種	O
	イオン電圧	5kV
	イオン電流	800nA
	走査領域	500 $\mu$ m $\times$ 500 $\mu$ m
	スパッタ速度	約300 $\text{\AA}$ /min

※亀裂表面の分析では破断面の起伏の影響を低減するため、イオン電流を200nA、走査領域を250 $\mu$ m $\times$ 250 $\mu$ mとした。この場合のスパッタ速度は約100 $\text{\AA}$ /minである。

## 6. 結果

### 6. 1 重量測定

試験前後の重量に基づく重量減少量および重量減少率を表7～9、重量減少量の経時変化を図6に示す。ここで円柱形試料の外周のステンレス被覆については、常温による弱アルカリ性地下水環境下での試験であったこと、また試験後のステンレス被覆に腐食が観察されなかったことから、腐食がなかったものと仮定する。重量減少量、重量減少率は次のように算出した。

$$\text{重量減少量(g/m}^2\text{)} = (\text{前重量(g)} - \text{後重量(g)}) / \text{ガラスの表面積(m}^2\text{)}$$

$$\text{重量減少率(g/m}^2\text{/day)} = \text{重量減少量(g/m}^2\text{)} / \text{試験日数(days)}$$

なお、試験期間3年の重量測定データには系統的な誤差が認められたため、本報での解析からは除外した。この誤差については試験後の重量測定時における電子天秤の校正が十分でなかったことが原因であると考えられる。

図6から、各条件の試験とも概ね試験期間に比例して重量減少量が増加していることがわかる。最小自乗法による各条件での平均的な重量減少率を算出すると、円柱形の単独系が $9.0 \times 10^3 \text{ g/m}^2/\text{d}$ 、同共存系が $7.4 \times 10^3 \text{ g/m}^2/\text{d}$ 、立方体の単独系が $5.5 \times 10^3 \text{ g/m}^2/\text{d}$ 、同共存系が $4.1 \times 10^3 \text{ g/m}^2/\text{d}$ 、静的浸出試験が $1.1 \times 10^3 \text{ g/m}^2/\text{d}$ であり、この順に小さくなる傾向が認められた。

表7 浸漬試験におけるガラスの重量減少量および重量減少率 (立方体)

	期間 (年)	重量減少量 (g/m <sup>2</sup> )	重量減少率 (g/m <sup>2</sup> /d)
単 独 系	0.5	1.04	5.68E-03
	0.5	0.86	4.73E-03
	1	1.70	4.65E-03
	1	1.49	4.07E-03
	2	3.07	4.20E-03
	2	2.96	4.05E-03
	3	6.79	6.20E-03
	3	7.43	6.79E-03
	10	19.01	5.21E-03
	10	21.99	6.02E-03
共 存 系	0.5	0.52	2.87E-03
	0.5	0.56	3.05E-03
	1	0.98	2.69E-03
	1	1.09	2.98E-03
	2	2.44	3.35E-03
	2	2.58	3.53E-03
	3	5.79	5.29E-03
	3	5.86	5.35E-03
	10	14.84	4.07E-03
	10	15.17	4.16E-03
	10	14.87	4.08E-03

表8 浸漬試験におけるガラスの重量減少量および重量減少率（円柱形）

	期間 (年)	重量減少量 (g/m <sup>2</sup> )	重量減少率 (g/m <sup>2</sup> /d)
単 独 系	0.5	1.19	6.51E-03
	0.5	1.50	8.19E-03
	1	0.99	2.73E-03
	1	1.60	4.39E-03
	2	4.32	5.91E-03
	2	3.75	5.13E-03
	3	10.83	9.89E-03
	3	10.64	9.72E-03
	10	33.13	9.08E-03
	10	29.69	8.13E-03
	10	35.17	9.63E-03
	10	34.77	9.53E-03
共 存 系	0.5	0.31	1.71E-03
	1	1.19	3.27E-03
	2	2.66	3.65E-03
	3	8.86	8.09E-03
	10	25.16	6.89E-03
	10	29.36	8.04E-03

表9 静的浸漬試験におけるガラスの重量減少量および重量減少率

期間 (年)	重量減少量 (g/m <sup>2</sup> )	重量減少率 (g/m <sup>2</sup> /d)
0.5	0.07	4.06E-04
0.5	0.15	8.20E-04
1	0.23	6.28E-04
1	0.17	4.56E-04
2	0.49	6.77E-04
2	0.51	6.93E-04
3	1.67	1.53E-03
3	1.76	1.61E-03
10	4.05	1.11E-03
10	3.94	1.08E-03
10	4.06	1.11E-03
10	4.36	1.20E-03

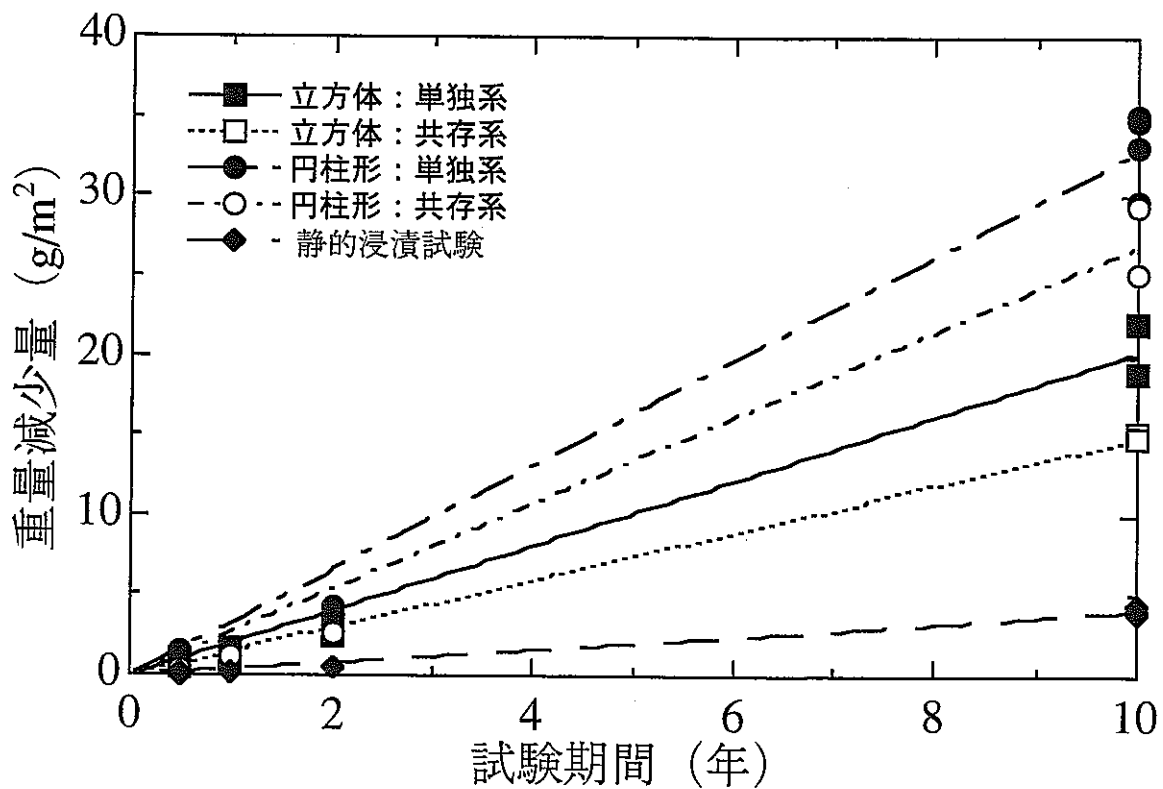


図6 ガラス試料の重量減少量の経時変化

## 6. 2 光学顕微鏡観察

### (1)立方体ガラス：単独系

厚さ3～6  $\mu\text{m}$ 程度の変質層が観察され、表面側から順に厚さ1  $\mu\text{m}$ 程度の褐色な層、厚さ2～4  $\mu\text{m}$ 程度の薄い褐色を呈する層によって構成される（図7）。薄い褐色を呈する層には試料表面に直交する亀裂が認められ、またこの層より内側では変質層がガラスから剥離している。

### (2)立方体ガラス：共存系

厚さ2  $\mu\text{m}$ 程度の薄い褐色の変質層が観察され、その内側に試料表面に直交する亀裂を有する4  $\mu\text{m}$ 程度の変質層がまれに観察される（図8）。

### (3)円柱形ガラス：単独系

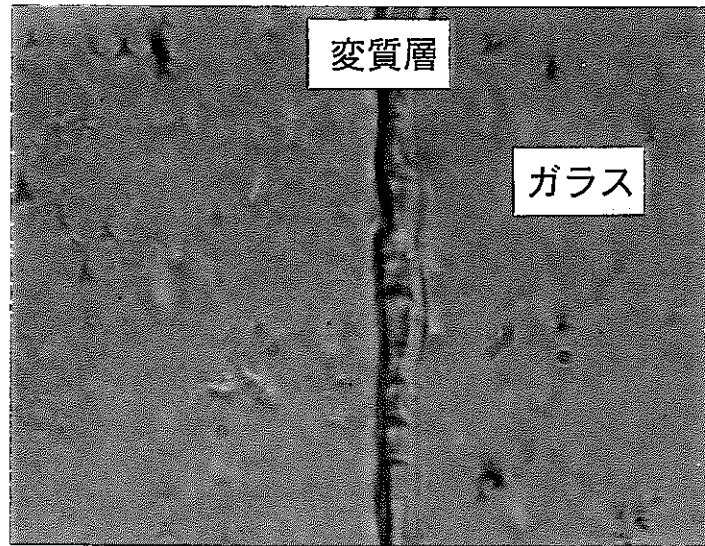
厚さ3  $\mu\text{m}$ 程度の変質層が観察され、表面側から順に厚さ1  $\mu\text{m}$ 程度の褐色な層、厚さ約2  $\mu\text{m}$ 程度の薄い褐色を呈する層によって構成される（図9）。また、ガラス casting時に生じたと見られるガラスの亀裂の内面にも薄い褐色を呈する変質層が観察される（図10）。

### (4)円柱形ガラス：共存系

試料表面には変質層が観察されない（図11）。試験条件は立方体ガラスの共存系と同一であるので、試料の洗浄時に剥離した可能性が考えられる。

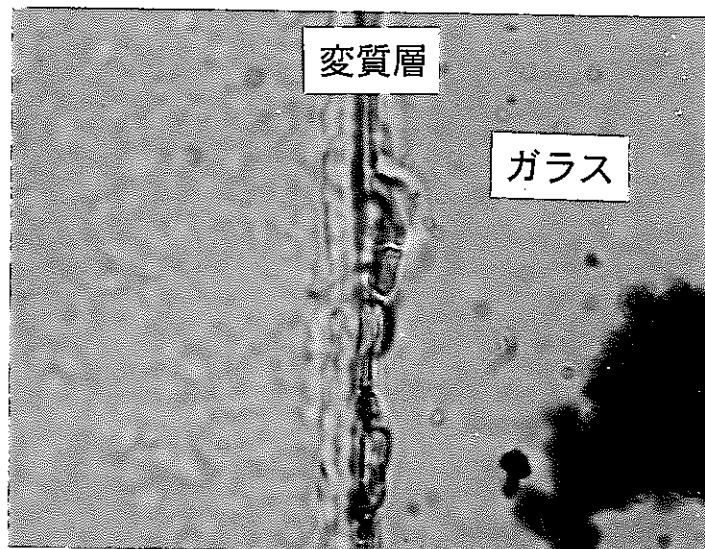
### (5)静的浸漬試験

厚さ3  $\mu\text{m}$ 程度の薄い褐色の変質層が観察される。また、深さ5  $\mu\text{m}$ 程度のピットがまれに観察される。



10 μ m

図7 立方体ガラス単独系試料断面の光学顕微鏡写真



10 μ m

図8 立方体ガラス共存系試料断面の光学顕微鏡写真

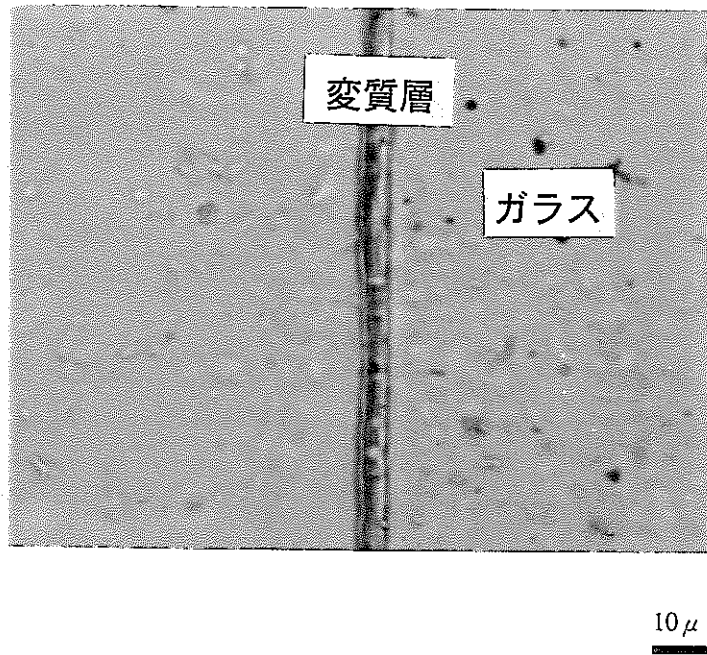


図 9 円柱形ガラス単独系試料断面の光学顕微鏡写真

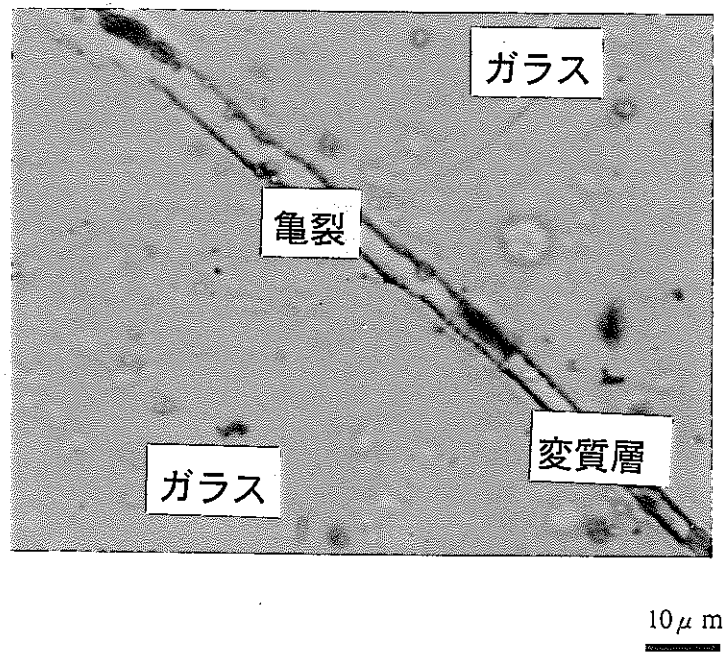
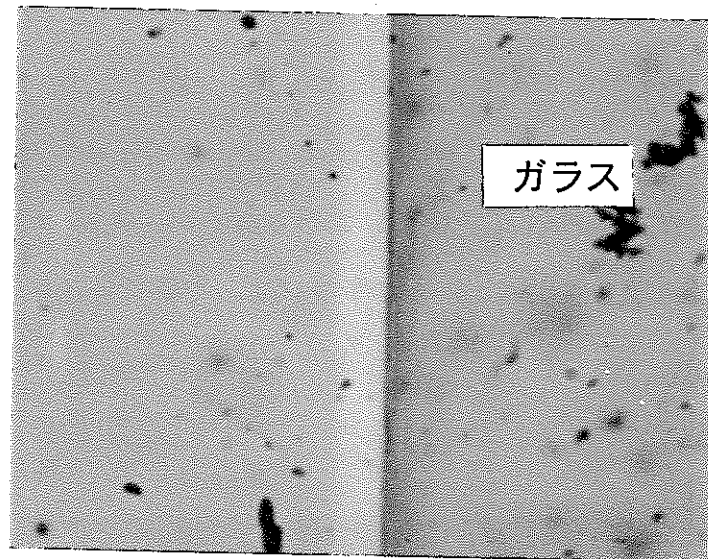


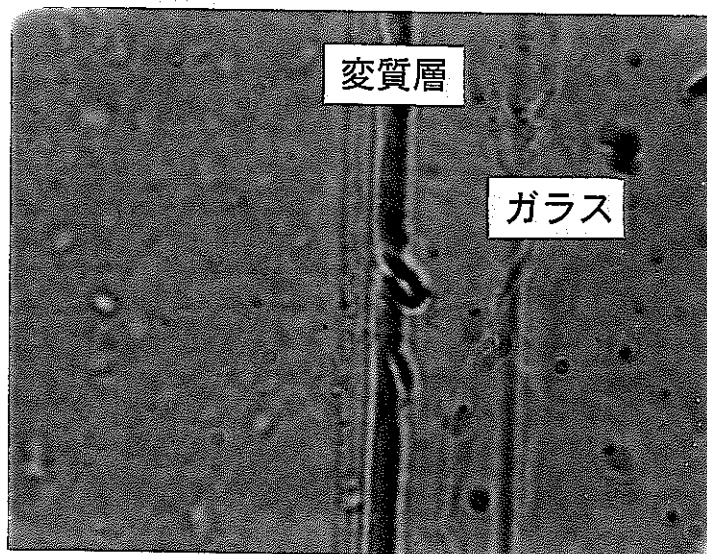
図 10 円柱形ガラス単独系試料の亀裂断面の光学顕微鏡写真





10  $\mu$  m

図 1 1 円柱形ガラス共存系試料断面の光学顕微鏡写真



10  $\mu$  m

図 1 2 静的浸漬試験試料断面の光学顕微鏡写真

### 6. 3 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

#### (1)立方体ガラス：単独系

ガラス表面に厚さ  $4 \mu\text{m}$  程度の変質層が観察され、表面側から順に厚さ  $0.2 \mu\text{m}$  程度の層、厚さ  $3.5 \mu\text{m}$  程度のゲル層によって構成される (図 1 3)。最表面の層について EDX 分析および電子線回折分析を行ったところ、硫化亜鉛鉱物 ( $\text{ZnS}$ ) の一種であることが分かった。S はガラスに含有されない元素であるが、地下水中に含有されており (表 1, 2)、ガラスから浸出した Zn との反応によって硫化亜鉛鉱物として析出したと考えられる。

#### (2)立方体ガラス：共存系

ガラス表面に厚さ  $1.5 \mu\text{m}$  程度のゲル層からなる変質層が観察された (図 1 4)。また、このゲル層の外側には層状構造を持つ析出物が観察された (図 1 5)。この析出物について EDX 分析を行ったところ、Zr, Nd, Ce からなる物質であることが分かった。なおこの物質についての電子線回折分析では物質の同定に必要な回折像を得ることができなかった。

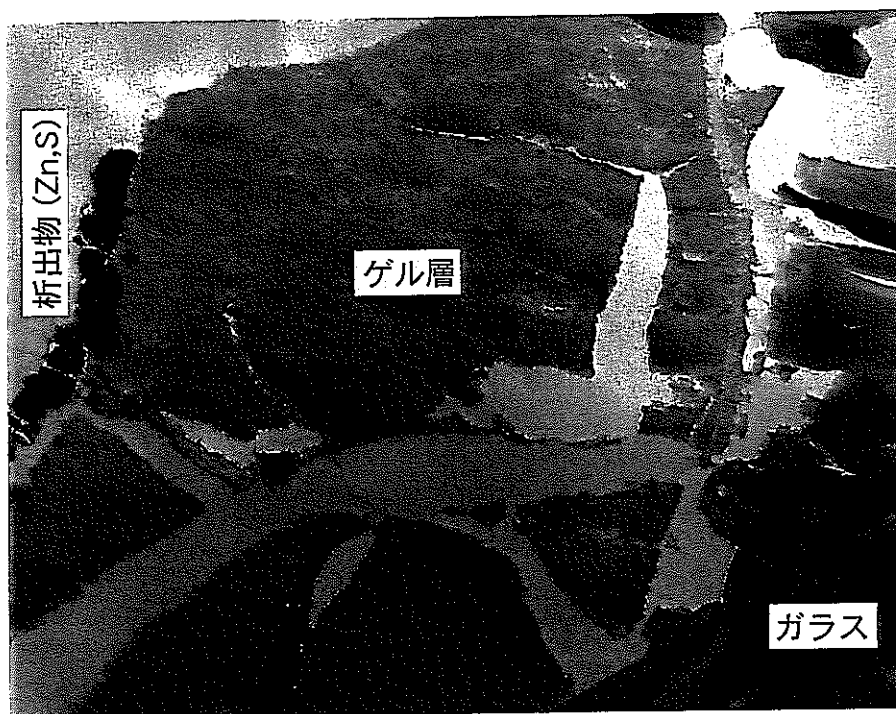


図 1 3 立方体ガラス単独系試料断面の透過型電子顕微鏡写真

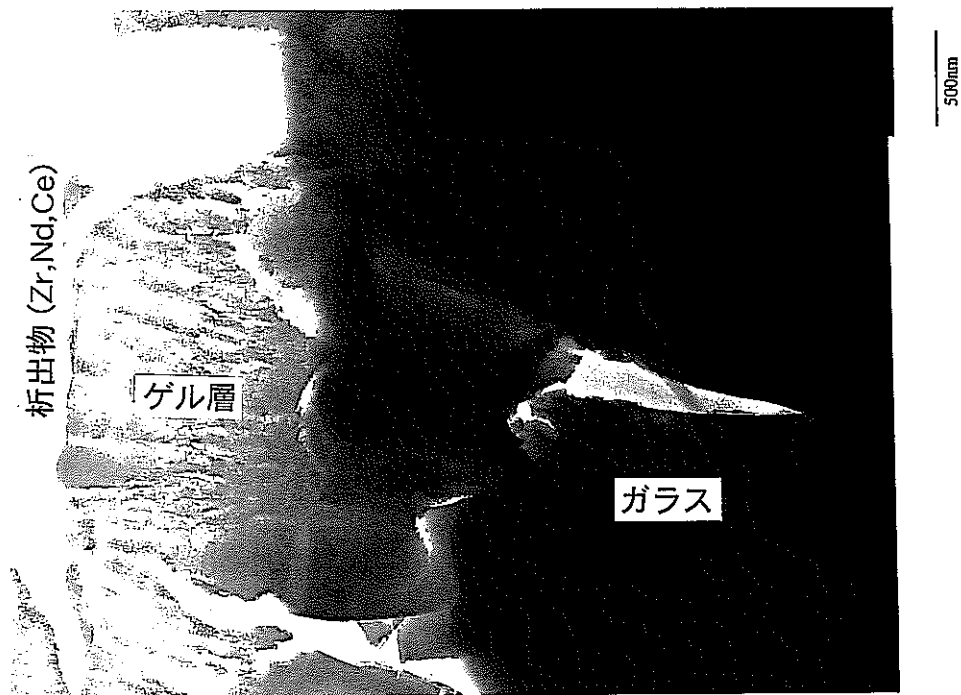


図14 立方体ガラス共存系試料断面の透過型電子顕微鏡写真

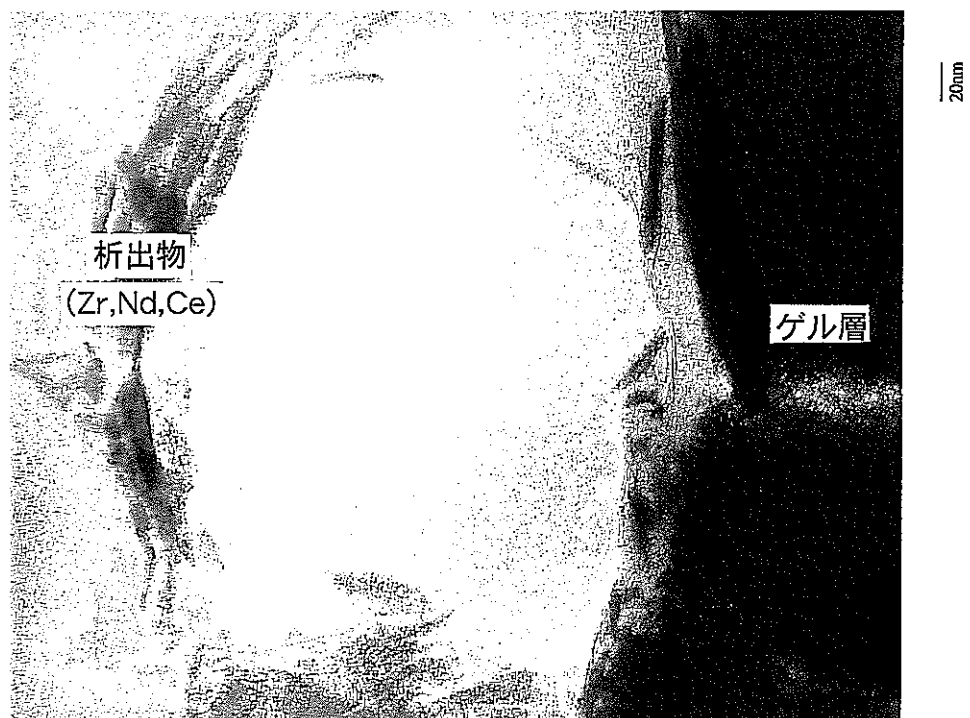


図15 立方体ガラス共存系試料断面に観察された析出物

## 6. 4 電子プローブ・マイクロアナライザー (EPMA) による分析

各試料の線分析結果を以下に示す。

### (1)立方体ガラス：単独系 (図16)

ガラス表面に厚さ3~4  $\mu\text{m}$ 程度の変質層が観察された。NaおよびCsは変質層において減少しており、ZnおよびFeについては変質層において増加している。Sは上述のTEM/EDX分析結果と同様にガラス表面に濃集している。

### (2)立方体ガラス：共存系 (図17)

ガラス表面に厚さ2~3  $\mu\text{m}$ 程度の変質層が観察された。Naは変質層において減少しており、FeおよびCeについては変質層において増加している。

### (3)円柱形ガラス：単独系 (図18)

ガラス表面に厚さ3  $\mu\text{m}$ 程度の変質層が観察された。立方体ガラス単独系 (図16)と同様に、NaおよびCsは変質層において減少しており、ZnおよびFeについては変質層において増加している。また、Sについても立方体ガラス単独系と同様に表面に濃集している。

### (4)円柱形ガラス：共存系 (図19)

光学顕微鏡による観察結果と同様に、試料表面には変質層が認められない。表面部においてAlの増加が認められるが、分析試料作製時に使用したアルミナ粉末が混入した可能性が考えられる。

### (5)静的浸漬試験 (図20)

明瞭な変質層は観察されないが、ガラス表面部においてNaおよびCaが減少している。

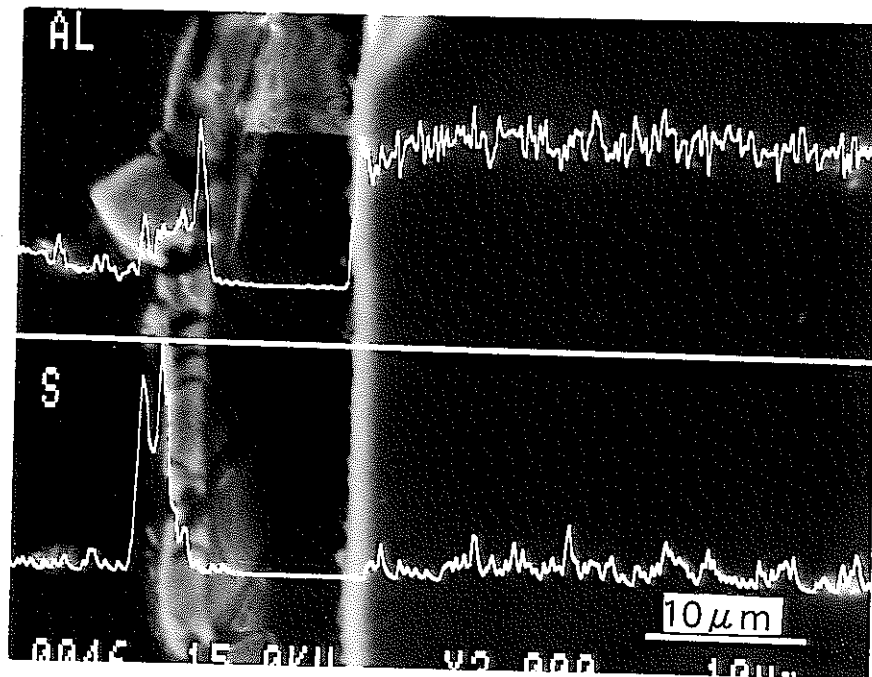
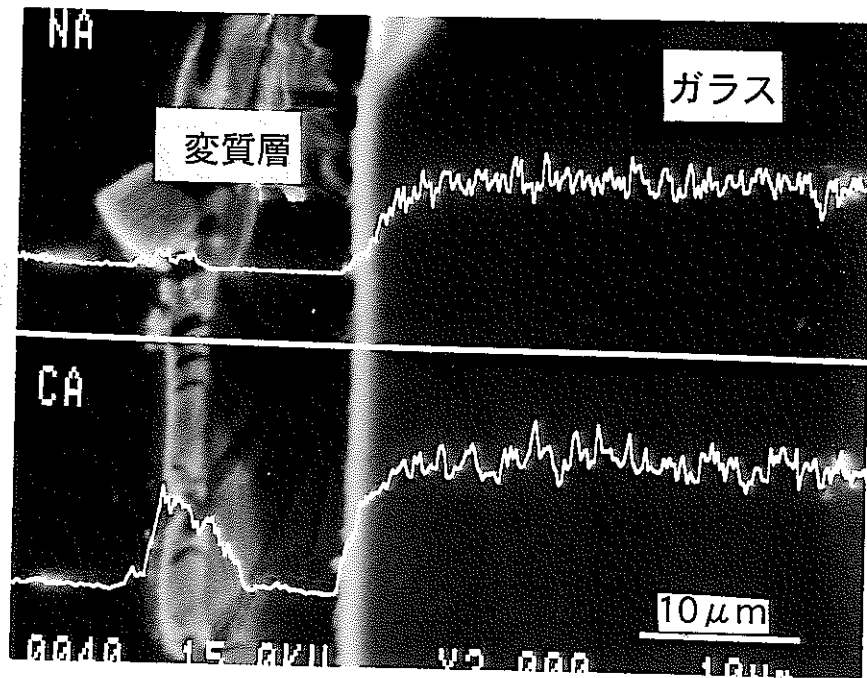


図16 立方体ガラス単独系試料断面のEPMAによる線分析結果（その1）

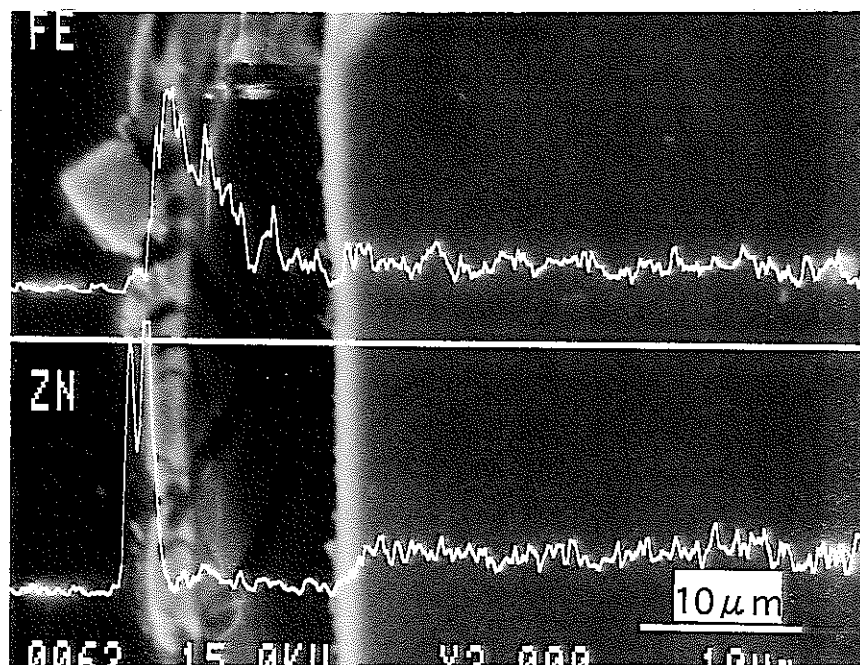
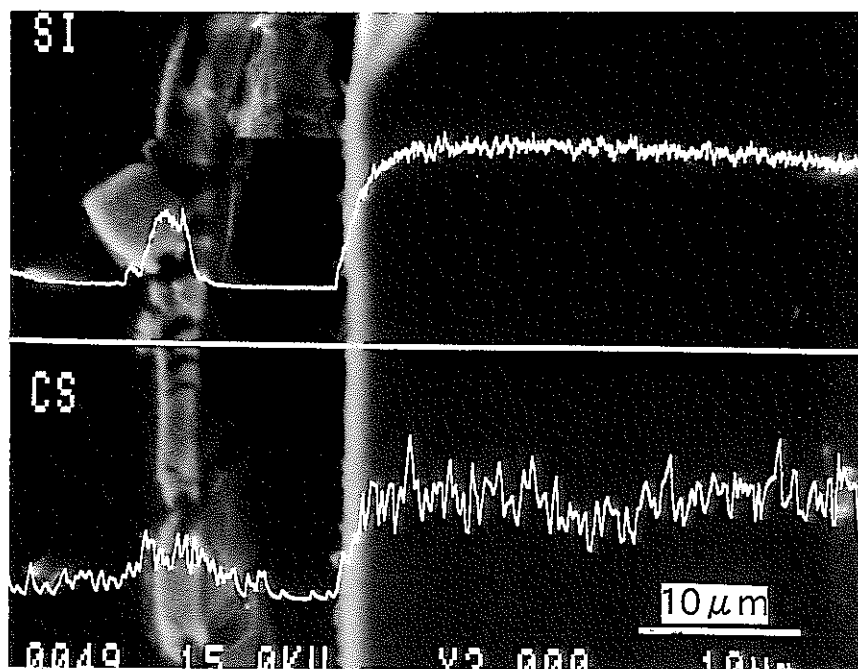


図 1 6 立方体ガラス単独系試料断面のEPMAによる線分析結果（その 2）

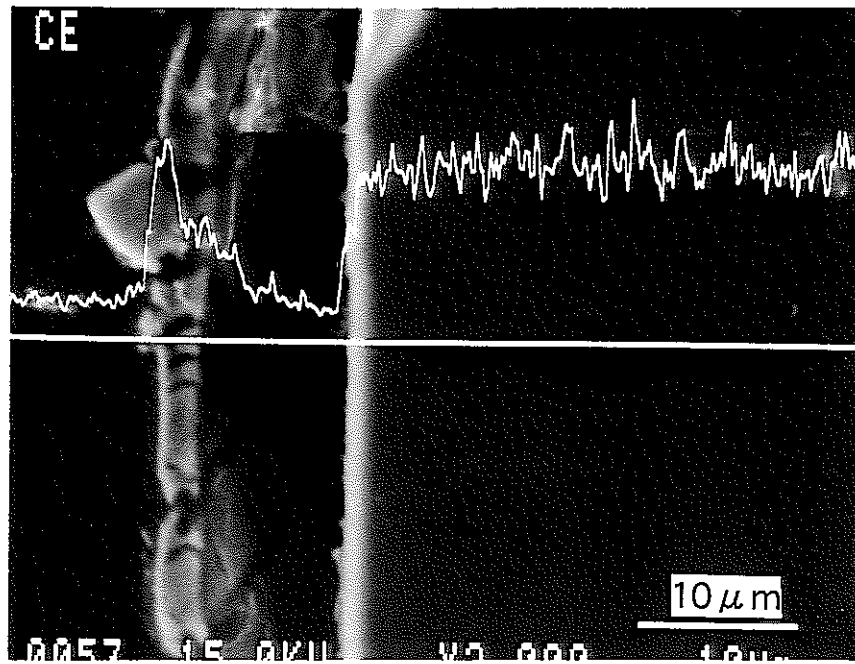


図16 立方体ガラス単独系試料断面のEPMAによる線分析結果（その3）

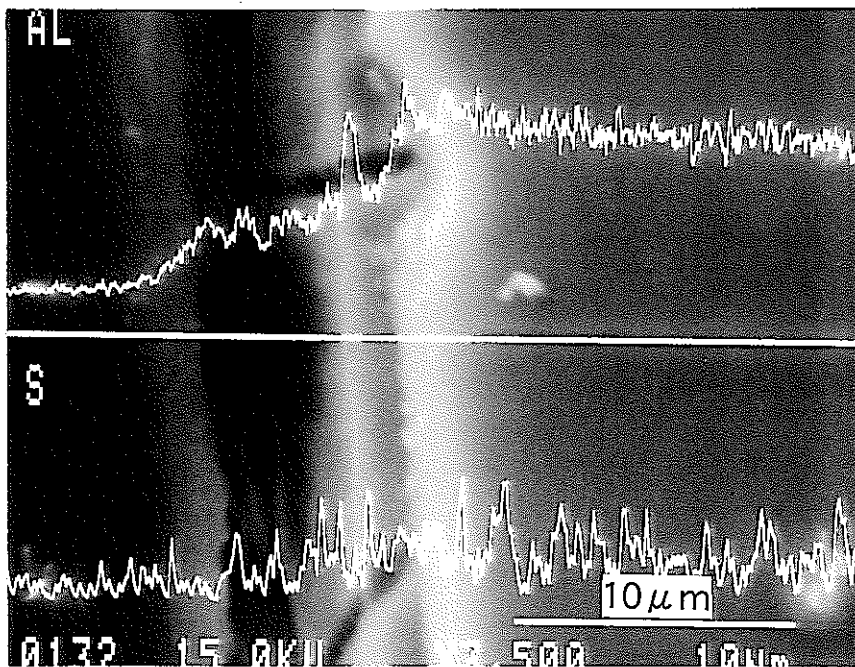
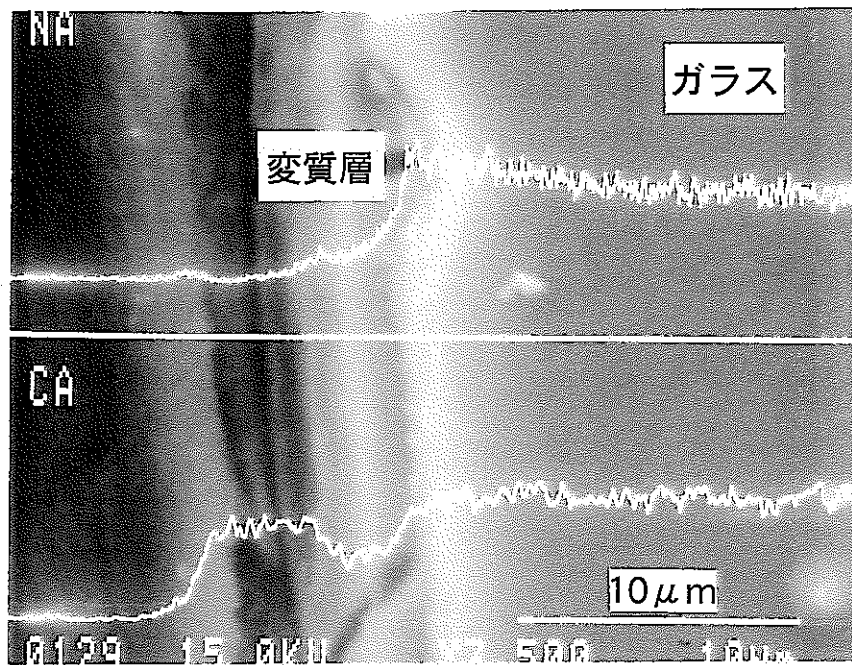


図 1 7 立方体ガラス共存系試料断面のEPMAによる線分析結果 (その 1)



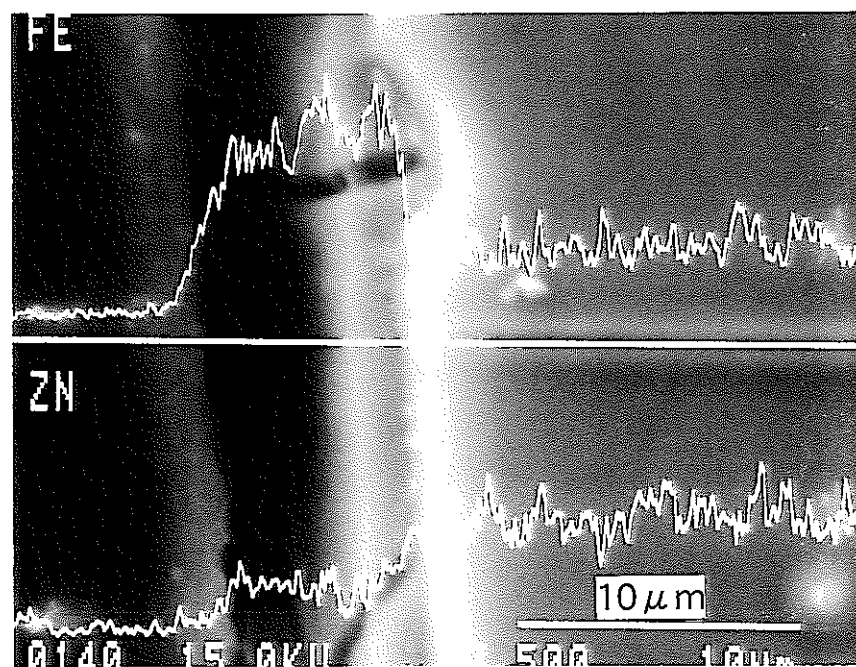
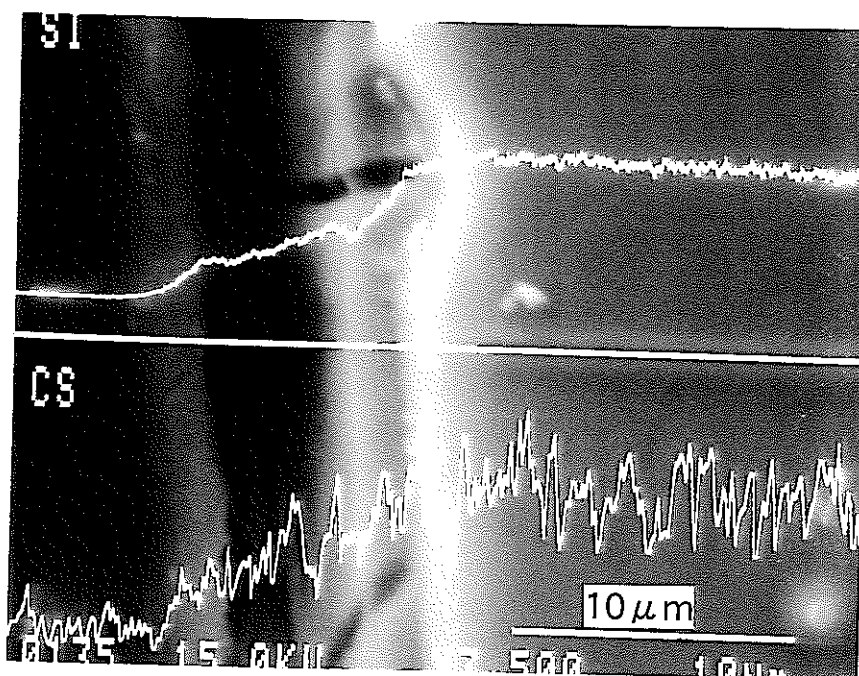


図17 立方体ガラス共存系試料断面のEPMAによる線分析結果 (その2)

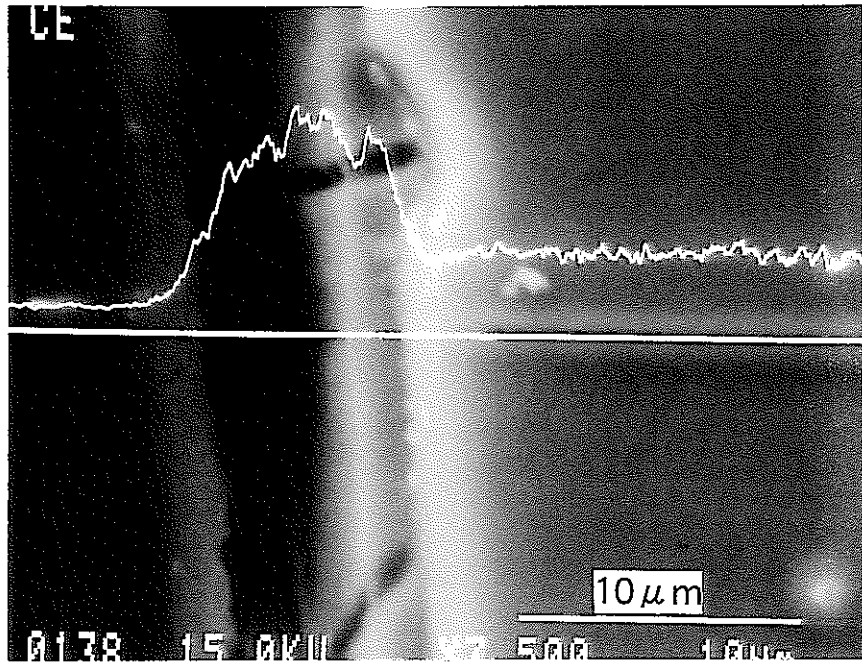


図17 立方体ガラス共存系試料断面のEPMAによる線分析結果（その3）

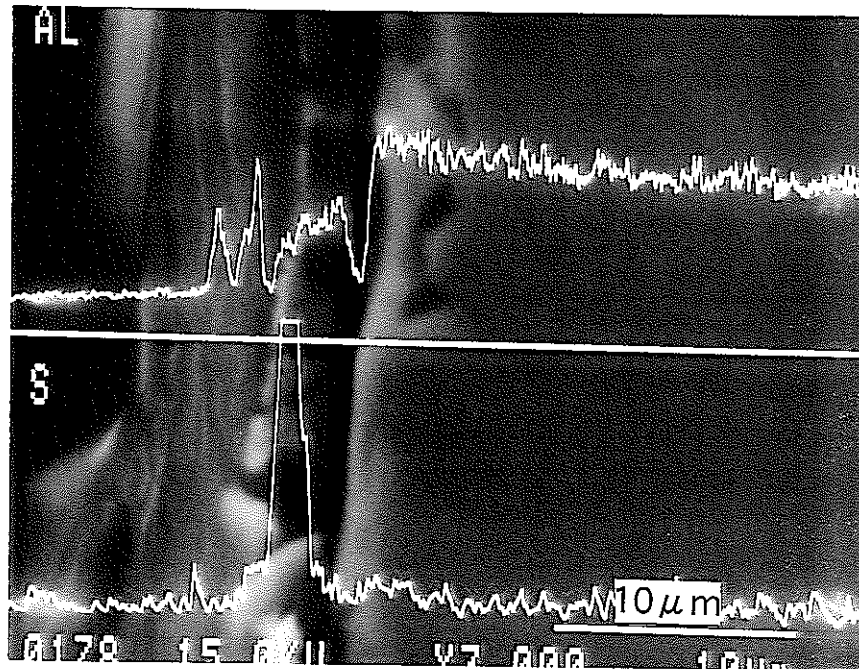
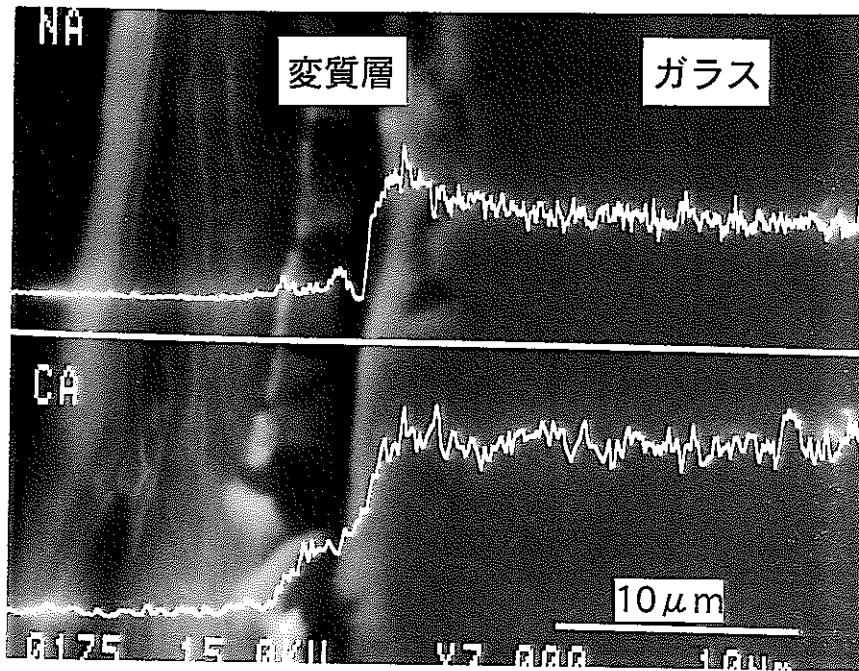


図18 円柱形ガラス単独系試料断面のEPMAによる線分析結果（その1）

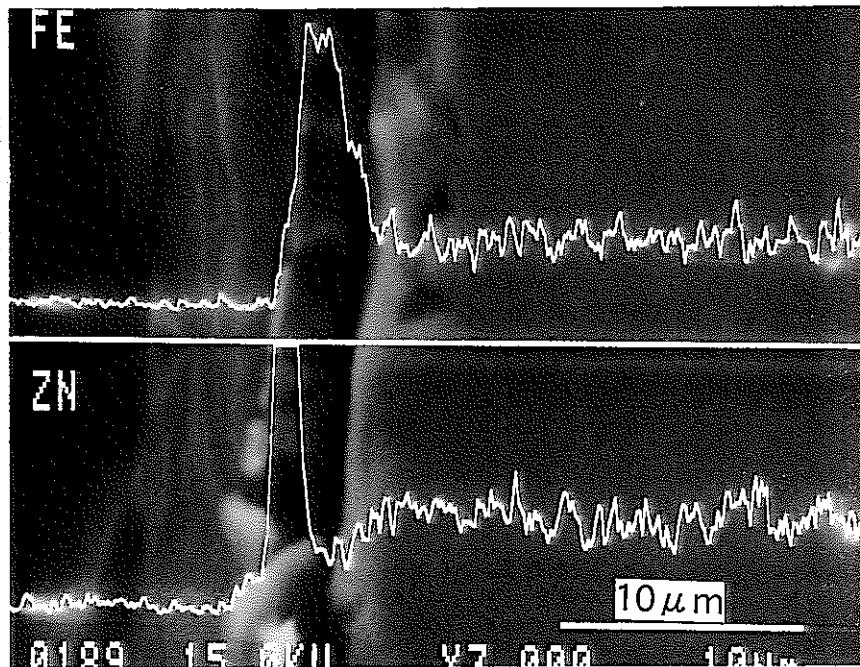
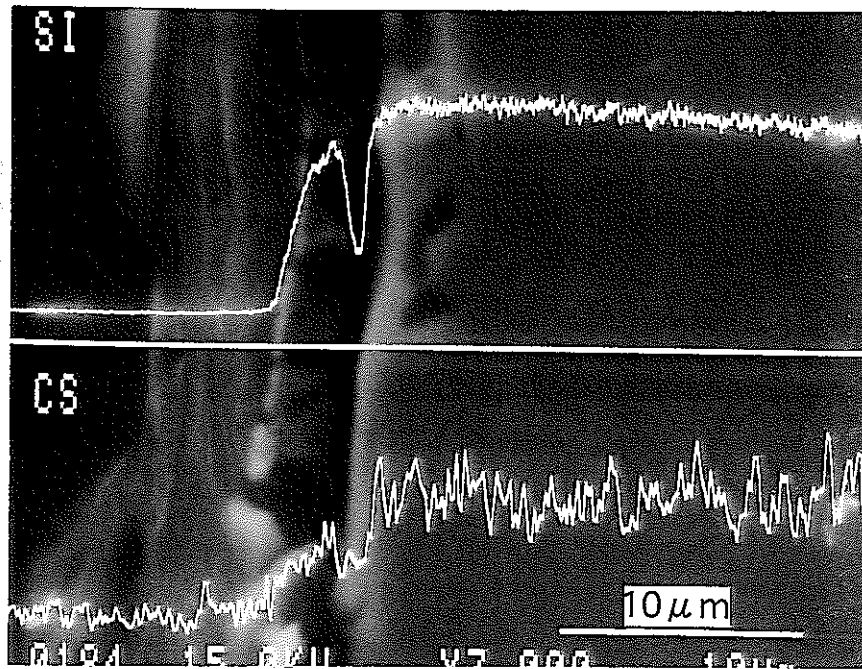


図18 円柱形ガラス単独系試料断面のEPMAによる線分析結果（その2）

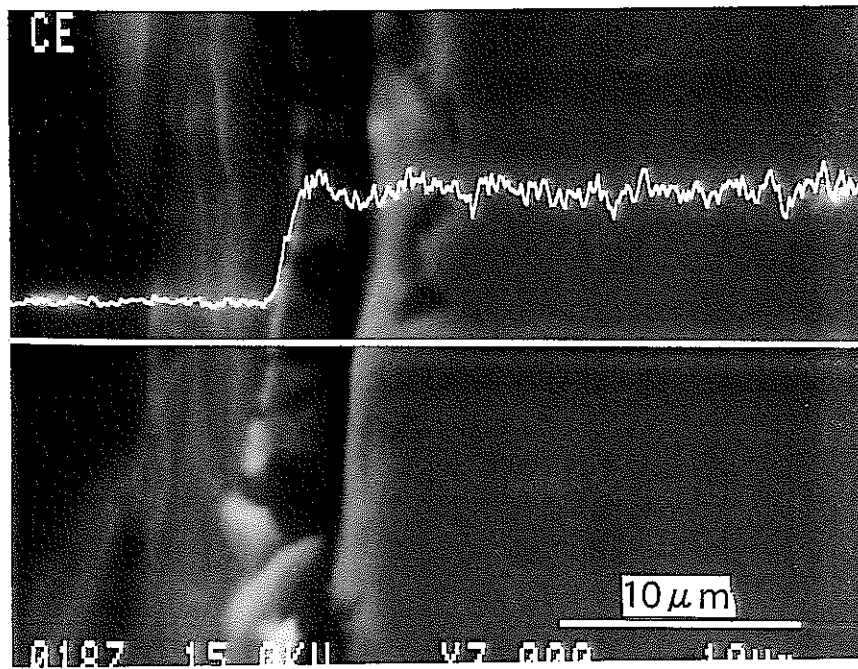


図18 円柱形ガラス単独系試料断面のEPMAによる線分析結果（その3）

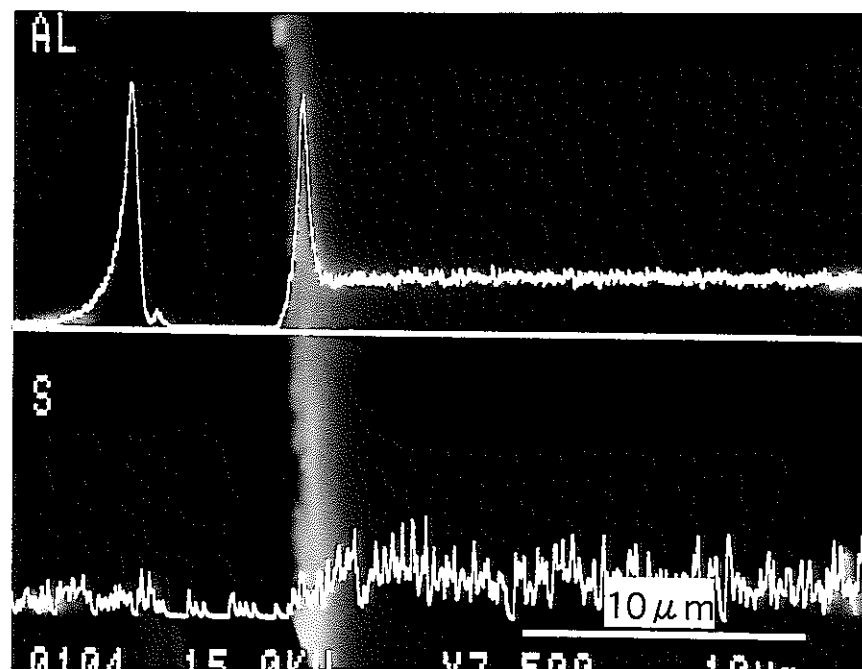
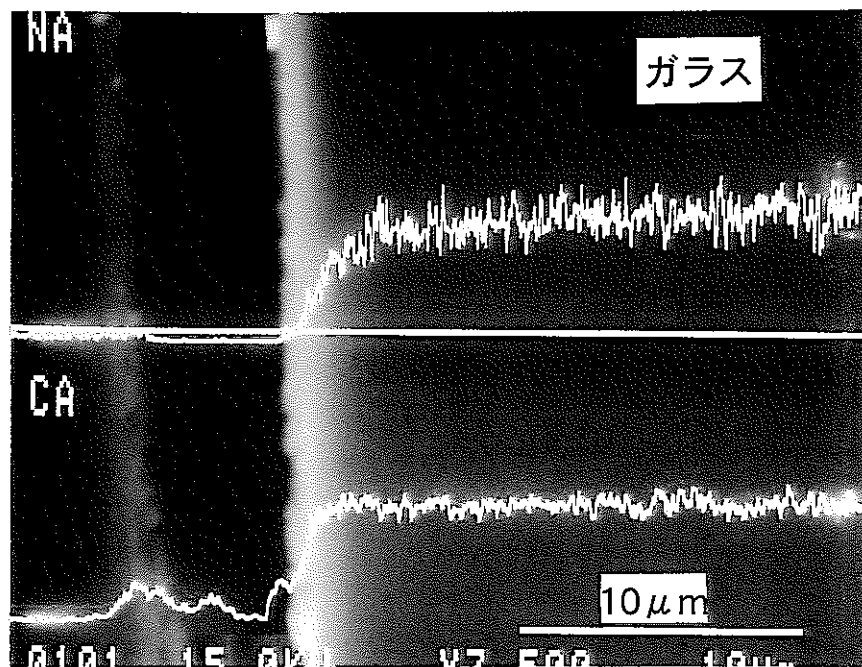


図 1 9 円柱形ガラス共存系試料断面のEPMAによる線分析結果 (その 1)

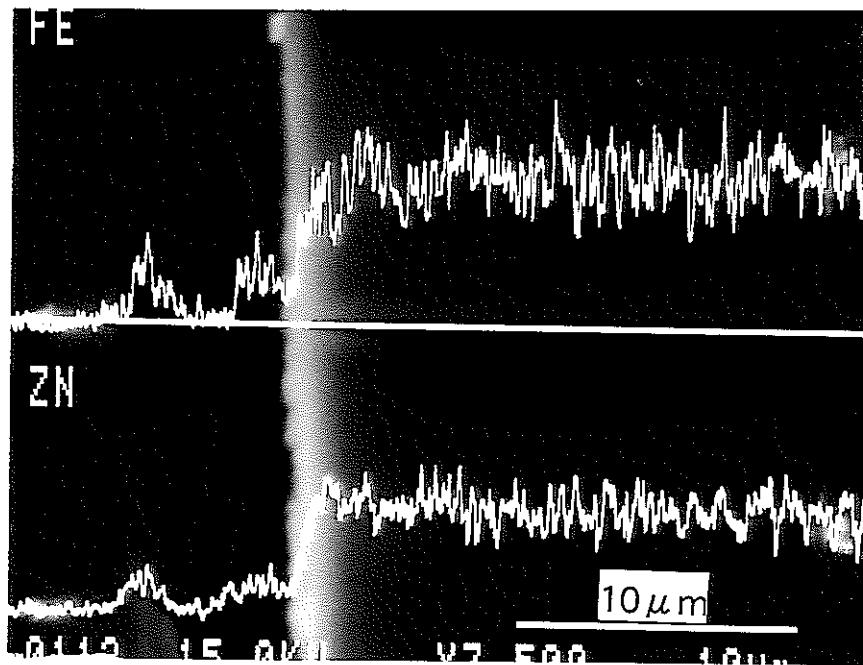
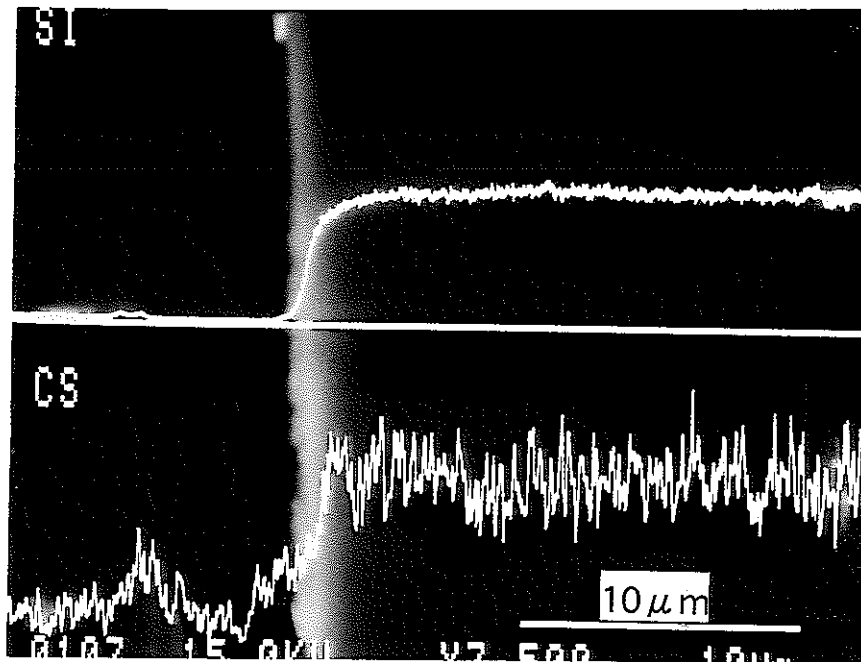


図 1 9 円柱形ガラス共存系試料断面のEPMAによる線分析結果 (その 2)

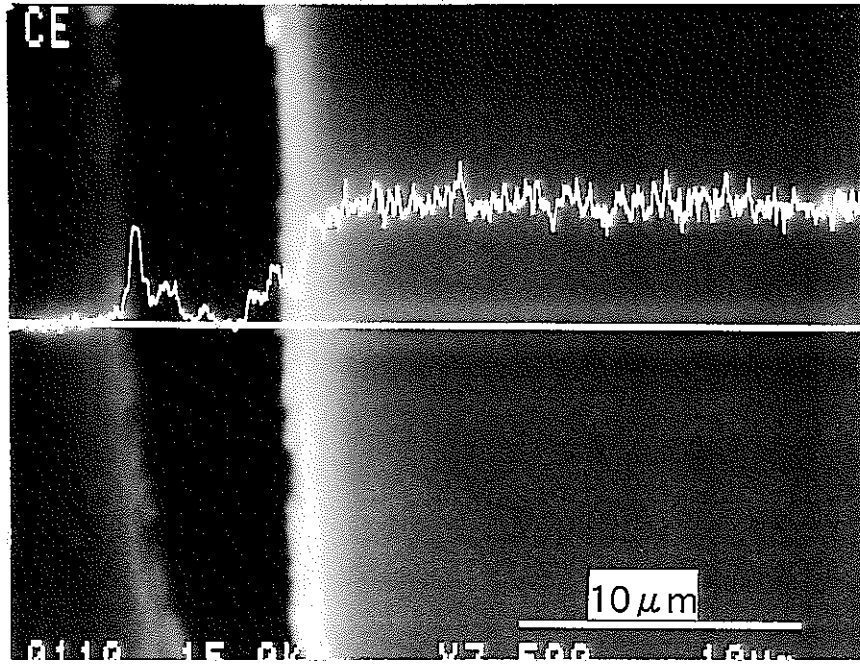


図19 円柱形ガラス共存系試料断面のEPMAによる線分析結果 (その3)



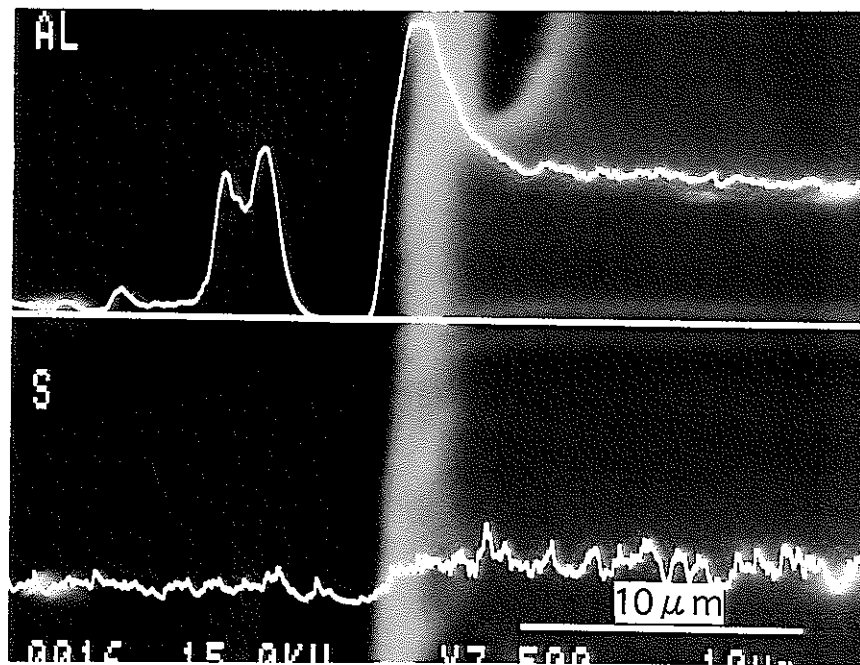
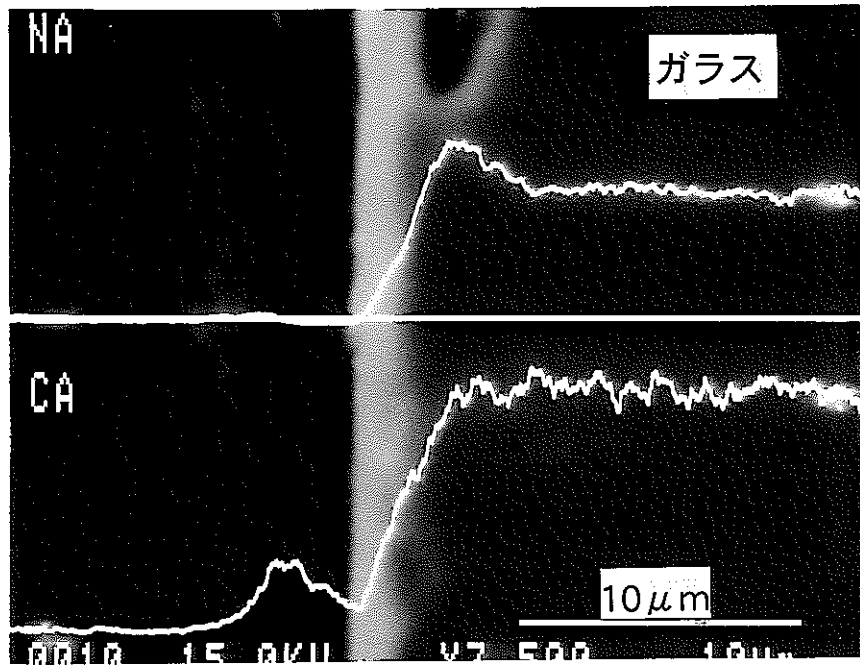


図20 静的浸漬試験試料断面のEPMAによる線分析結果（その1）

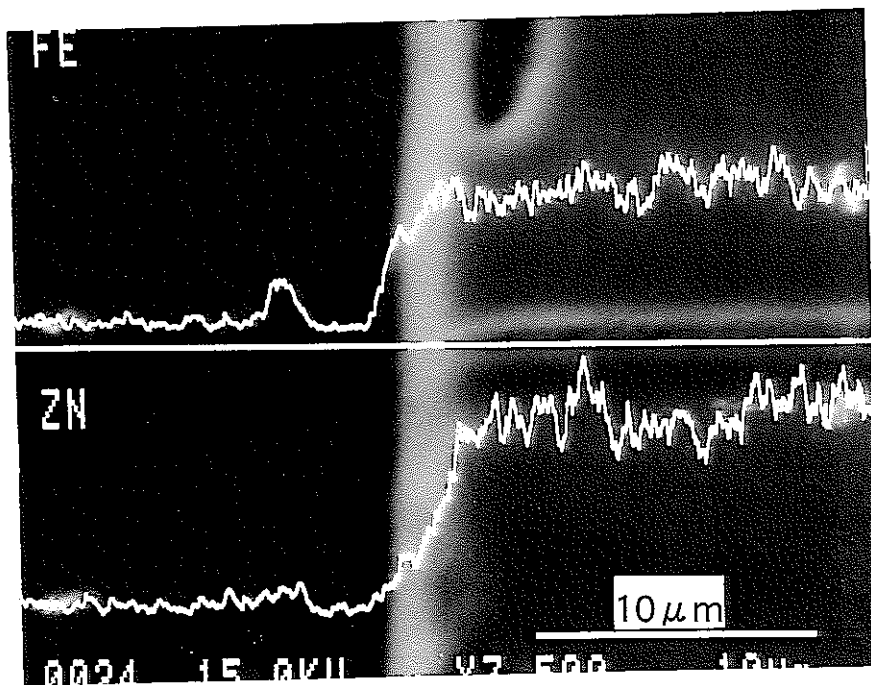
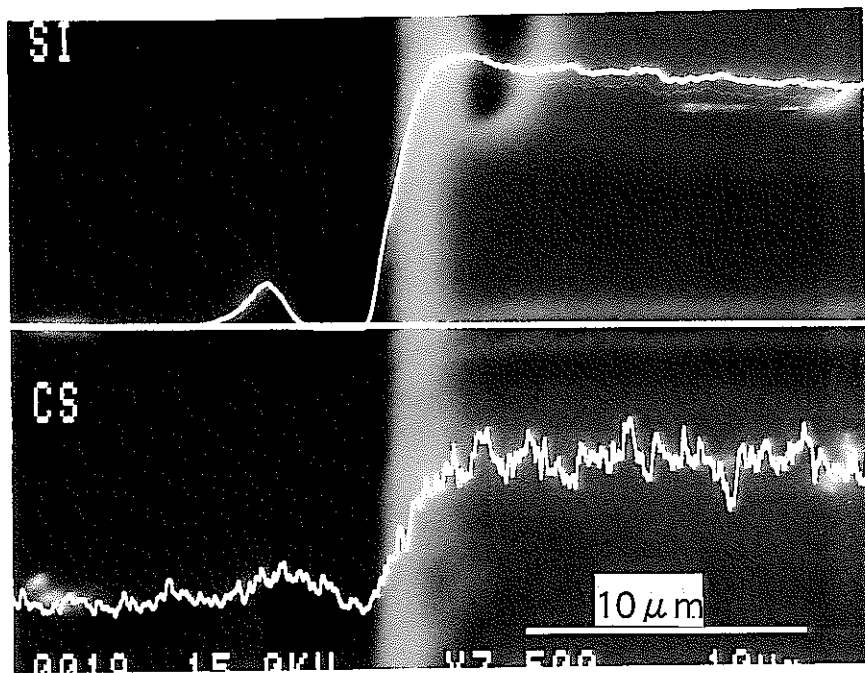


図 20 静的浸漬試験試料断面のEPMAによる線分析結果（その2）

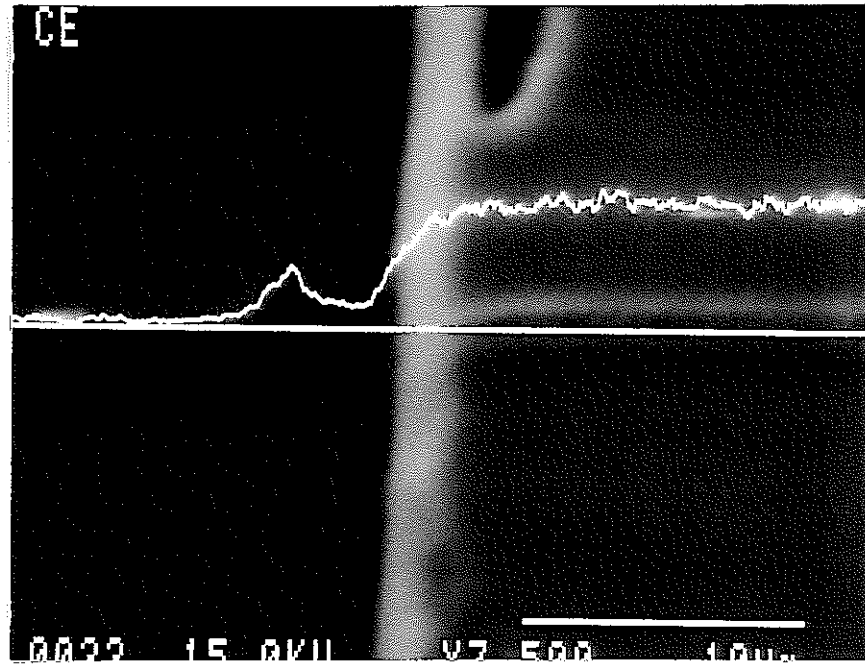


図 2 0 静的浸漬試験試料断面のEPMAによる線分析結果 (その3)

## 6. 5 二次イオン質量分析装置 (SIMS) による分析

各試料の分析結果を以下に示す.

### (1)立方体ガラス：単独系 (図 2 1)

深さ 2 ~ 3  $\mu$  m 程度からガラス表面にかけて, B, Na, Li および Cs といった元素の濃度が減少しており, Ca, Fe, Ce, Nd などの元素濃度は増加している. Zn および S についてはガラス表面の 0.5  $\mu$  m 程度で濃集している.

### (2)立方体ガラス：共存系 (図 2 1)

深さ 1 ~ 2  $\mu$  m 程度からガラス表面にかけて, B, Na, Li および Cs といった元素の濃度が減少しており, Fe, Ce, Nd などの元素濃度は増加している.

### (3)円柱形ガラス：単独系 (図 2 1, 図 2 2)

深さ 2  $\mu$  m 程度からガラス表面にかけて, B, Na, Li および Cs といった元素の濃度が減少しており, Ca, Fe, Ce, Nd, Zn などの元素濃度は増加している. S についてはガラス表面の 0.5  $\mu$  m 程度で濃集している. また, ガラスの亀裂内面については, 深さ 1 ~ 2  $\mu$  m 程度において, B, Na, Li および Cs といった元素の濃度が減少している.

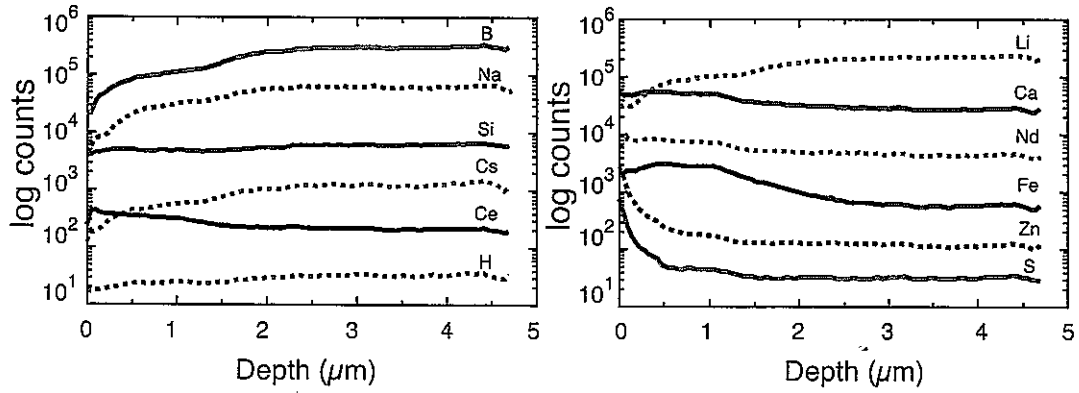
### (4)円柱形ガラス：共存系 (図 2 2)

試料表面における元素濃度の変化は認められない. 試料の洗浄等の段階で変質層が剥離した可能性がある.

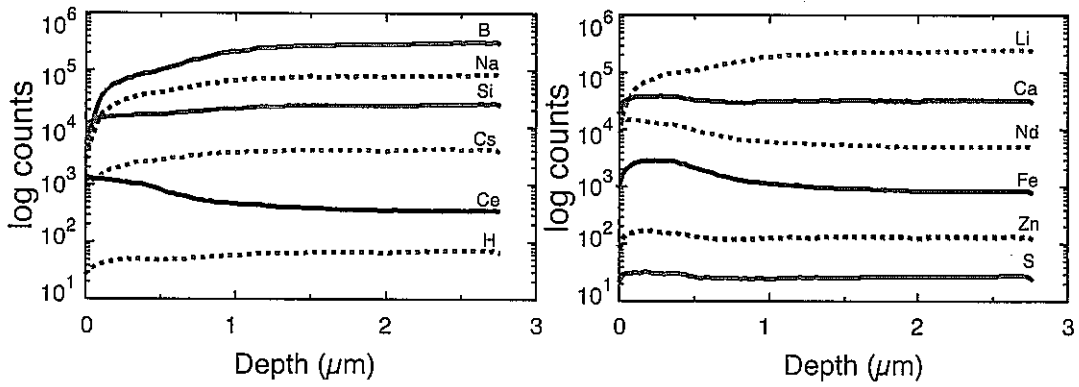
### (5)静的浸出試験 (図 2 2)

深さ 1.5  $\mu$  m 程度からガラス表面にかけて, B, Na, Li および Cs といった元素の濃度が減少しており, Ca, Fe, Ce, Nd, Zn などの元素濃度はガラス表面で増加している.

### 立方体ガラス単独系



### 立方体ガラス共存系



### 静的浸漬試験

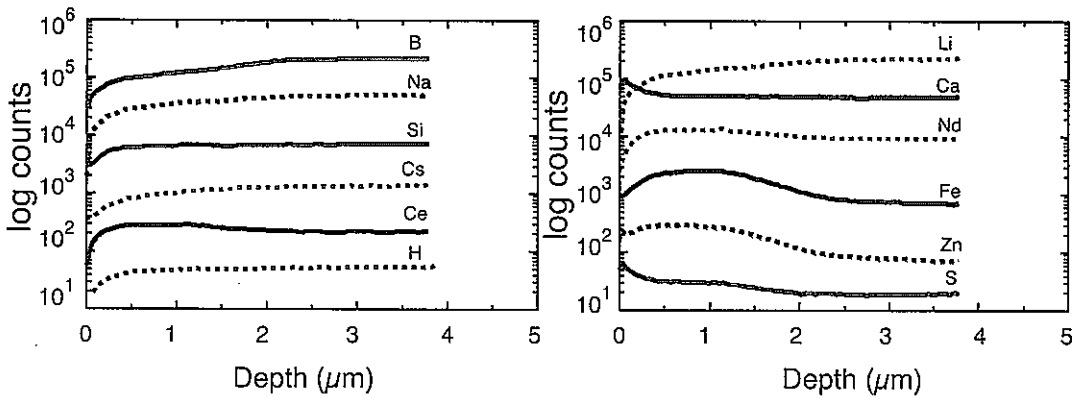
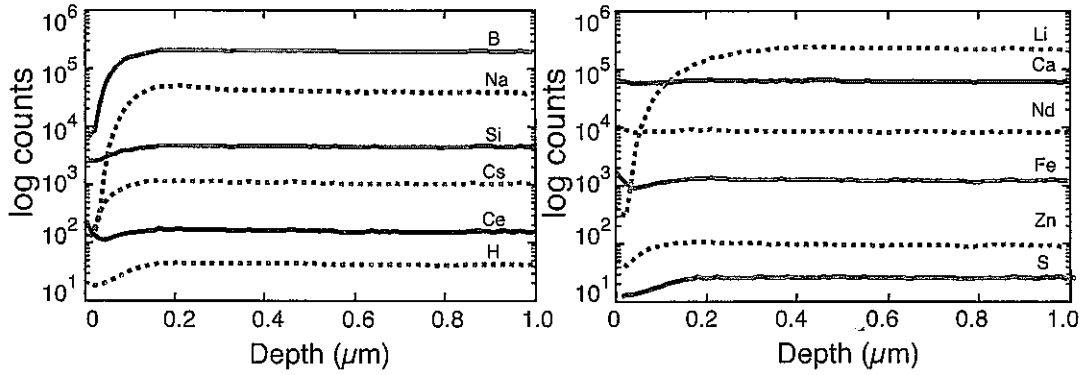
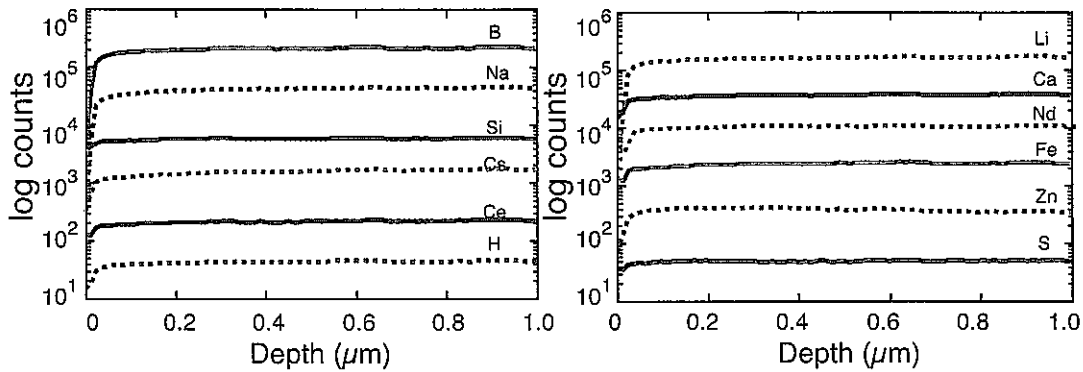


図2 1 二次イオン質量分析によるガラス表面の元素分布分析結果 (その1)

円柱形ガラス単独系（亀裂内面）



円柱形ガラス共存系



MCC-1タイプ試験

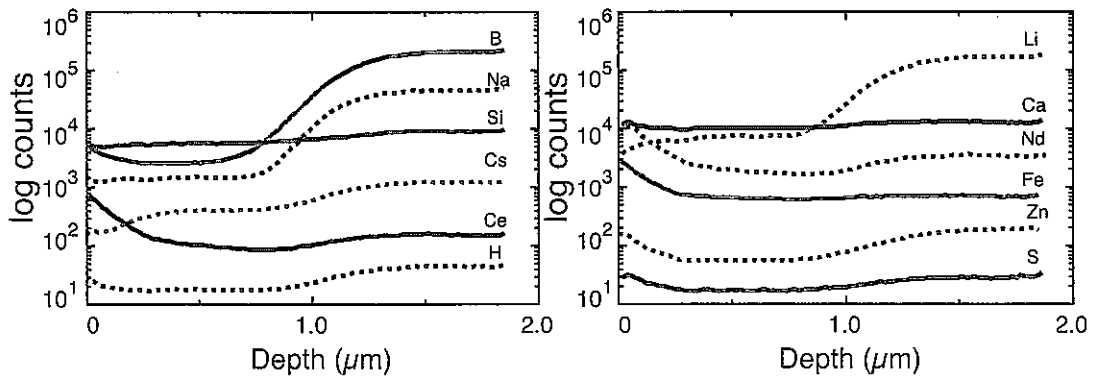


図22 二次イオン質量分析によるガラス表面の元素分布分析結果（その2）

## 7. 考察

### 7. 1 立方体ガラス試料と円柱形ガラス試料の重量減少量の差について

まず、立方体ガラス試料と円柱形ガラスの重量減少量の差について考察する(図6)。立方体ガラス試料と円柱形ガラス試料の試験条件の違いは、円柱形ガラス試料の外周がステンレス製のリングで被覆されていることと、円柱形ガラスには casting 時に形成されたと考えられる亀裂が存在することの2点である。

一般的にステンレス材料は今回の試験条件のような常温の弱アルカリ性地下水では耐食性が高く、腐食が進行しない。柳沢ら(1996)は、超臨界水中で石英ガラス単独、ならびに鉄板またはステンレス板(SUS304)を共存させた条件での浸出試験を行い、それぞれの溶解速度の違いについて検討している。その結果、鉄板を共存させた場合は、鉄板表面での鉄かんらん石( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )の形成によってガラスの溶解反応が加速され、石英ガラス単独の条件に較べて1.5倍ほど溶解速度が高くなることが示された。一方、ステンレス板を共存させた場合は、ステンレス板表面での鉄かんらん石やその他のケイ酸塩鉱物の形成は認められず、石英ガラス単独系と同様な溶解速度であった。このことから、本試験においても円柱形ガラス試料の溶解に対するステンレス被覆の影響は無かったと考える。

図10に示したように、円柱形ガラスに存在する亀裂の内面にも変質層が観察されることから、亀裂がガラスの溶解量に影響している可能性が高い。図23には、円柱形ガラス試料の上下面に認められた亀裂の全長と、ガラスの重量減少量の関係を示した。この図から分かるように、円柱形ガラス試料の重量減少量は亀裂長さの減少とともに低下しており、回帰曲線から求められる亀裂長さ0mにおける重量減少量は立方体ガラス試料のそれよりやや大きな値となる。この差については、長さの計測を行っていない微小な亀裂の影響によるものと考えられる。以上のことから、立方体ガラス試料と円柱形ガラス試料の重量減少量の差は円柱形ガラス試料に存在する亀裂の影響であると考えられる。

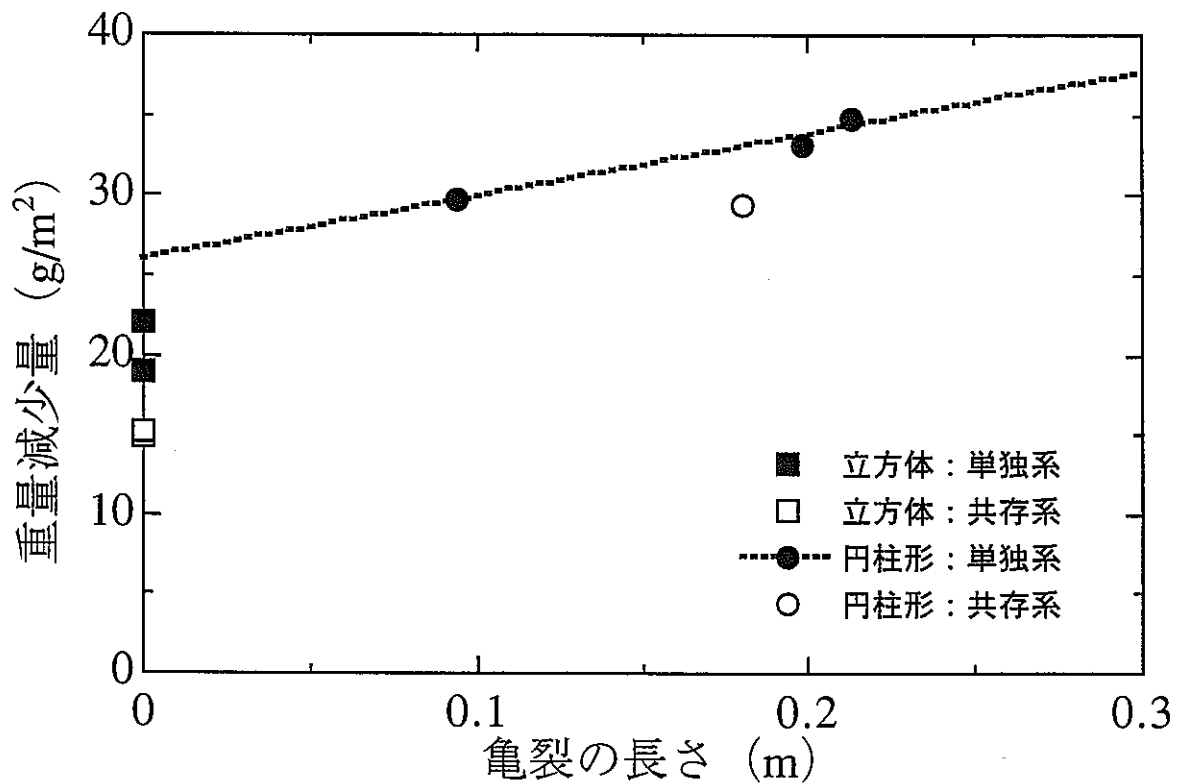


図 2 3 亀裂の長さ と重量減少量の関係

### 7. 2 単独系と共存系の重量減少量の差について

立方体ガラスおよび円柱形ガラスのそれぞれについて、ガラス単独系と粘土共存系での重量減少量の差（図 6）について考察する。今回の試験に用いたガラスの主成分はケイ酸であることから、ケイ酸塩鉱物と同様に溶解速度は地下水中の溶性ケイ酸濃度に依存すると考えられる（例えば、Rimstidt & Barnes, 1980）。ケイ酸塩鉱物の溶解速度と地下水中の溶性ケイ酸濃度の関係は(1)式で表現される。

$$R = k_+(1-Q/K) \quad (1)$$

ここで、 $R$ は溶解速度 ( $\text{g/m}^2/\text{d}$ )、 $k_+$ は溶解速度定数 ( $\text{g/m}^2/\text{d}$ )、 $Q$ は液中の溶性ケイ酸濃度 ( $\text{g/m}^3$ )、 $K$ はケイ酸塩鉱物の溶解度 ( $\text{g/m}^3$ ) である。

ガラスは非晶質物質であることから、ガラスの溶解度が非晶質ケイ酸と同じであると仮定し、Fournier (1985) が示した溶解度と温度の関係式で $20^\circ\text{C}$ における溶解度を求め



ると約50 g/m<sup>3</sup>となる。表10に示したように、本試験で使用した粘土の間隙水中の溶性ケイ酸濃度は12g/m<sup>3</sup>であり、試験孔内の地下水中の溶性ケイ酸濃度（5.5～6.5g/m<sup>3</sup>）より高い。溶解度とそれぞれ条件での溶性ケイ酸濃度を(1)式に代入して比較すると、共存系での溶解速度は単独系の溶解速度の8から9割程度となる。溶解速度が重量減少率に対応すると考えると単独系と共存系の差はガラスと接触する溶液の溶性ケイ酸濃度の違いで説明が可能である。

表10 粘土間隙水の水質

成分	濃度 (g/m <sup>3</sup> )	成分	濃度 (g/m <sup>3</sup> )
Na <sup>+</sup>	24	F <sup>-</sup>	2.8
K <sup>+</sup>	< 0.3	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	—
Ca <sup>2+</sup>	< 0.2	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—
Mg <sup>2+</sup>	0.3	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	—
Fe <sup>2+</sup>	—	Si	12
Al <sup>3+</sup>	12	B	—
Cl <sup>-</sup>	0.48	全鉄	< 0.3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.65	溶存酸素	—

### 7. 3 ガラス試料の溶解・変質の様式

表7～9および図6に示したように、本試験におけるガラス試料の重量減少量はほぼ試験期間に比例して増加していること、また重量減少率がほぼ一定であることから、10年間という試験期間でのガラス試料の溶解・変質の様式の変化はなかったと考えられる。これは表1および表2に示したように試験前後の地下水水質、特に溶性ケイ酸濃度に大きな変化がなかったことが要因であると考えられる。ここでは、試験期間が10年のガラス試料のデータをもとに、各条件でのガラスの溶解・変質様式について考察する。

沈殿層を考慮しない場合、ガラスの溶解・変質は図24に示した3様式に分類することができる。まず、変質層が剥離した可能性のある試料を除き、すべてのガラス試料に変質層が観察されたことから、「A. 調和溶解」の様式ではない。Vernaz & Dussossoy (1992) が溶液とガラスの反応によって形成される変質層の密度が $1.0 \times 10^6 \sim 2.5 \times 10^6 \text{ g/m}^3$ の範囲にあるとしていることから、重量減少量と変質層厚の関係から算出される変質層の密度がこの範囲でない場合には「B. 調和溶解+選択的溶解」の様式、この範囲である場合には「C. 選択的溶解」の様式である可能性が高いと言える。「C. 選択的溶解」を仮定した場合、ガラス変質層の密度 ( $\rho'$ ) は(2)式で示すことができる。

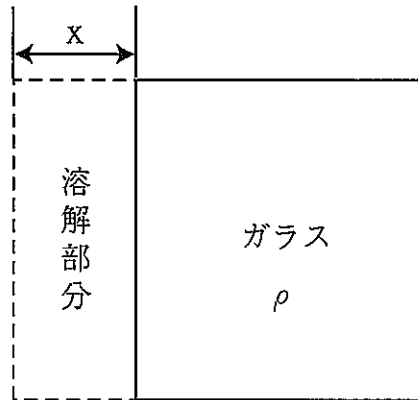
$$\rho' = \rho - WL/T \quad (2)$$

ここで、 $\rho'$ は変質層の密度 ( $\text{g/m}^3$ )、 $\rho$ はガラスの密度 ( $\text{g/m}^3$ )、WLはガラスの重量減少量 ( $\text{g/m}^2$ )、Tは変質層の厚さ (m) である。

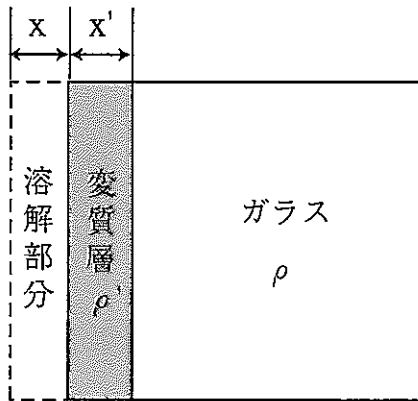
(2)式にガラスの密度 ( $2.74 \times 10^6 \text{ g/m}^3$ )、重量減少量、光学顕微鏡で観察された変質層厚を代入し、変質層の密度を求めると表11に示した値が得られる。なお円柱形ガラス試料については、重量減少量に亀裂からの浸出の影響があること、また溶解・変質の様式が立方体ガラス試料と同一と考えられることから検討していない。

表11に示した変質層の密度をもとに判断すると、単独系および共存系ともに変質層の密度がVernaz & Dussossoy (1992) が示した範囲でないことから、「C. 選択的溶解」の様式では重量減少量を説明することができない。したがって、単独系および共存系ともに「B. 調和溶解+選択的溶解」の様式であったといえる。また、静的浸出試験については、計算による密度がVernaz & Dussossoy (1992) の示した範囲にあることから、「C. 選択的溶解」の可能性はある。

A. 調和溶解



B. 調和溶解+選択的溶解



C. 選択的溶解

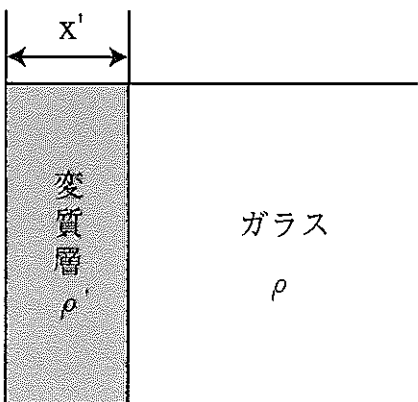


図24 ガラス溶解・変質の様式

表 1 1 計算によって求めた変質層の密度

	重量減少量(g/m <sup>2</sup> )	変質層厚(μm)	変質層の密度の計算値(g/m <sup>3</sup> )
立方体単独系	19.01~21.99	3~6	-4.59E+06~-4.28E+05
立方体共存系	14.84~15.17	2~6	-4.85E+06~+2.67E+05
静的浸漬試験	4.06~4.36	3	+1.29E+06~+1.43E+06

## 8. まとめ

(1)各ガラス試料の重量減少量は、試験期間にほぼ比例した。これは10年間という試験期間を通じて地下水の水質に大きな変化がなかったことが要因であると考えられる。また、重量減少量と変質層厚をもとに検討した結果、試験期間が10年の埋設試験試料は単独系および共存系ともに調和溶解と選択的溶解が複合した溶解・変質様式であり、静的浸出試験試料は選択的溶解の溶解・変質様式であった可能性が示唆された。

(2)立方体ガラス試料と円柱形ガラス試料の重量減少量に差が認められたが、これは円柱形ガラス試料のステンレス被覆の影響ではなく、鑄造時に形成したガラスの亀裂からの浸出に起因することがわかった。

(3)共存系の重量減少量は単独系の8割程度であった。これは粘土共存の条件ではガラス試料に接触する溶液の溶性ケイ酸濃度が高くなっていることから、ガラスの溶解速度が低下したことに起因すると考えた。

## 謝 辞

坑道の掘削および日常管理，現場におけるデータの取得を始め，この浸漬試験を行うにあたり，東濃地科学センター地質環境特性研究グループならびに施設技術グループの皆様には終始ご協力を頂いた。また，10年という長期の試験の遂行を支えて頂いた多くの方々に感謝いたします。

## 引用文献

Fournier, R. O. (1985): THE BEHAVIOR OF SILICA IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS, in *Geology and Geochemistry of Epithermal Systems*, Berger, B. R. and Bethke, P. M., eds., Economic Geology Pub Co.

Lodding, A. (1991): Characterization of Corroded Ceramics by SIMS, in *CORROSION OF GLASS, CERAMICS AND CERAMIC SUPERCONDUCTORS*, pp.103-121, Clark, D. E. and Zaitos, B. K. eds., NOYES PUBLICATIONS.

Rimstidt, J. D. and Barnes, H. L. (1980): The kinetics of silica-water reactions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, pp.1683-1699.

Vernaz, E. Y. and Dussossoy, J. L. (1992): Current state of knowledge of nuclear waste glass corrosion mechanisms: the case of R7T7 glass, *Applied Geochemistry, Suppl. Issue, 1*, pp.13-22.

柳沢教雄，倉田良明，真田徳雄（1996）：超臨界水中での石英ガラスの溶解と鉄板の影響，*日本地熱学会誌*，18，pp.79-89.