

分置01

PNC ZJ1150 94-001

配布限定

含水ベントナイト環境中の 酸化還元電位と 炭素鋼の自然腐食電位の検討

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書概要)

技術資料		
開示区分	レポートNo.	受領日
Σ	J1150 94-001	97.7.22
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

1994年3月

石川島播磨重工業株式会社

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、限られた関係者だけに配布するものです。従って、その取扱には十分注意を払って下さい。なお、この資料の供覧、複製、転載、引用には事業団の承認が必要です。また今回の配布目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

This document is not intended for publication. No public reference nor disclosure to the third party should be made without prior written consent of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

本資料についての問合せは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13
動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部・技術管理室

配布限定

PNC ZJ1150 94-001

1994年3月

含水ベントナイト環境中の酸化還元電位と炭素鋼の自然腐食電位の検討

石川島播磨重工業株式会社

要旨

放射性廃棄物地層処分においてオーバーパックが置かれる腐食環境の特性を評価するために、含水ベントナイト中の酸化還元電位、pH、炭素鋼の自然腐食電位の経時変化を、クニピアF、模擬地下水を用い、無酸素環境と大気雰囲気下で測定した。そして得られたデータから、pH、Eh、自然腐食電位の相関関係、炭素鋼の不動態化臨界pH及び炭素鋼の腐食形態と環境特性の相関関係を検討した。

また炭素鋼共存下での含水ベントナイト中に沈殿する鉄鉱物の同定手法を開発するために、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、ベントナイト中の沈殿固相の同定を行った。

本報告書は、石川島播磨重工業株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号 : 050D0195

事業団担当部課室および担当者 : 東海事業所 環境技術部 地層処分開発室
(本田 明、牧野 仁史)

Limited Distribution

PNC 2J1150 94-001

March, 1994

Study on Redox Potential and Free Corrosion Potential
for Carbon Steel in Saturated Bentonite

A b s t r a c t

In order to evaluate corrosion environment, in which overpack for geological disposal for high-level radioactive wastes will be placed, Eh, pH and free corrosion potential of carbon steel in saturated bentonite were observed. Kunipia-F and synthetic ground water were prepared for this study and the measurement were performed under two condition of nitrogen atmosphere and air. the correlation between pH, Eh, and natural corrosion potential of carbon steel, the critical pH of carbon steel passivation, and the correlation between corrosion phenomena of the carbon steel and environmental condition were studied.

And to develop a qualitative analysis method for iron-based minerals, which will be precipitated in saturated bentonite having carbon steel, observation of the precipitation in the bentonite was performed by use of transpiring electron-microscope.

Work performed by Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Contract No. : 050D0195

PNC Liaison : Geological Isolation Technology Section,

Tokai Works

(Akira Honda and Hitoshi Makino)

目次

ページ

第1部 含水ベントナイト中の環境特性および炭素鋼の自然腐食電位の検討

1. 目的	1
2. 研究内容	1
3. 試験方法	
3.1 試験装置	1
3.2 供試材	2
3.3 試験手順	2
3.4 試験条件	2
3.5 測定項目	3
3.6 解析項目	3
4. 結果	3
5. 考察	4

第2部 炭素鋼共存下の含水ベントナイト中で沈澱する鉄鉍物の同定手法の検討

1. 目的	8
2. 研究内容	8
3. 試験方法	
3.1 試験装置および条件	8
3.2 測定項目	9
3.3 供試材	9
3.4 解析項目	9
4. 結果	
4.1 試料の前処理	9
4.2 調査結果	9
5. まとめ	10

第1部 含水ベントナイト中の環境特性および炭素鋼の自然腐食電位の検討

1. 目的

本研究では、ベントナイト中の酸化還元電位、pH等のデータを取得するとともに炭素鋼の自然電位を測定し、これらのデータの相関関係を検討することにより、オーバーパックが使用される腐食環境の特性を評価する。

2. 研究内容

- (1) 含水ベントナイト中の酸化還元電位、pH、炭素鋼の自然腐食電位の検討
- (2) 含水ベントナイト中における炭素鋼の腐食状況と上記環境因子の相関関係の検討

3. 試験方法

3.1 試験装置

(1) アクリル製圧力容器（セル）

炭素鋼試験片と成形ベントナイトを設置、保持するアクリル製圧力容器を用意する。

- ・材質 : 透明アクリル
- ・寸法 : 外形160mmOD X 203mmH (ただしベースプレートは180mmOD)
内法101mmID X 101mmH (成形ベントナイト設置スペース)
- ・白金電極 : 底部の炭素鋼試験片表面から縦方向に20mm間隔で5本設置。また底部の炭素鋼試験片表面の中心部及びそこから外側に向かって17mmと34mm、の3箇所にも各1本設置。
- ・給水方法 : セル上部よりの自然給水。
- ・台数 : 大気雰囲気下測定用～2台
無酸素環境下（窒素雰囲気中）測定用～2台

(2) アクリル製グローブボックス

無酸素環境下（窒素雰囲気中）での測定のために上記のセルを設置するアクリル製グローブボックスを用意する。

3.2 供試材

本試験に用いた炭素鋼、ベントナイト及び模擬地下水は以下の通りである。

- ① 炭素鋼試験片：SM400B（100mmφ、厚さ10mm）
- ② ベントナイト：クニピアFを100mmφ×100mmHに圧縮成形した。
- ③ 模擬地下水：次表に示す。

アニオン	濃度 (ppm)	試薬
Cl^-	1000	NaCl
HCO_3^-	480	NaHCO_3
CO_3^{2-}	120	Na_2CO_3

3.3 試験手順

- ① アクリル製圧力容器（セル）内に炭素鋼とベントナイト成形体を設置し、セル側面から白金電極を挿入する。
- ② セル上部より模擬地下水を自然給水する。
- ③ 給水中の白金電極と照合電極間の電位差、及び炭素鋼と照合電極間の腐食電位の経時変化を記録する。なお、模擬地下水の給水は4台のセルすべてについて大気雰囲気下で行う。セル中のベントナイトが飽和した後、無酸素環境下（窒素雰囲気中）測定用の2台のセルはアクリル製グローブボックス内に設置し、電位の測定を継続する。
- ④ 所定の時間を経過したセルからベントナイトを取り出して切り出し、スライス面のpHを測定する（保持時間は3.5参照）。
- ⑤ 炭素鋼試験片をセルから取り出し、腐食状況の観察として腐食面の写真撮影を行う。

3.4 試験条件

- ① 温度：室温（25℃）
- ② 雰囲気：大気開放（セル2台）及び無酸素環境下（窒素雰囲気中、セル2台）

③ 保持時間 : ・ 大気開放 : 3ヶ月、6ヶ月

・ 無酸素環境 : 3ヶ月、6ヶ月

(上記の保持時間は炭素鋼試験片に模擬地下水が到達した後の経過時間を指す)。

3.5 測定項目

① 含水ベントナイト中の酸化還元電位の経時変化 (5点/セル)

② 含水ベントナイト中の炭素鋼の自然腐食電位 (1点/セル)

③ 含水ベントナイト中のpH分布 (6点/ベントナイト試料以上)

: 所定保持時間経過後セルからベントナイトを取り出し、スライスした面のpHを測定する。

④ 試験片の腐食状態調査

: 腐食状況の目視観察を行い外観写真を撮影する。

3.6 解析項目

① 実験環境中でのpHと炭素鋼の不働態化臨界pHの比較検討

② pH、Eh、自然腐食電位の相関関係

③ 炭素鋼の腐食形態と環境特性との相関関係。

4. 結果

4.1 含水ベントナイト中の酸化還元電位と炭素鋼の自然腐食電位の経時変化

図 1-4.1-1~2 に含水ベントナイト中の酸化還元電位と炭素鋼の自然腐食電位の経時変化を示す。本結果はすべて大気雰囲気下にセルを置き、上部より模擬地下水を供給している時のものである。

5. 考察

(1) 腐食系における緩衝材中のpH挙動。

クニピアFで成形した試料ではpH挙動の変動が大きい結果となった。これは、飽和膨潤に時間がかかり、間隙水中のイオン種などが平衡状態に達していないために、時間を経過しても各種反応や腐食生成物の移行が十分でないためであると考えられる。また、脱塩水よりイオン種を多く含む模擬地下水での試験結果のほうがpH変動の大きいことについては、化合物が生成しても平衡状態に達する状態まで、再確認する必要性がある。

炭素鋼の腐食においては大気雰囲気であるにもかかわらずクニピアFの腐食や腐食生成物の拡散・移行が極めて遅く、腐食生成物も黒緑色を呈していることから、炭素鋼の腐食で消費すべき酸素が供給されにくい環境であることが明かとなった。それと同時に炭素鋼の腐食進行の度合いがクニピアFよりクニゲルV1のほうが大きい結果を得たことから、クニピアFのほうが膨潤密度が高く腐食生成物の拡散が遅いと考えられる。

以上の結果より、腐食系における緩衝材のpH挙動は以下のようにまとめられる。

膨潤直後の吸水側においてはNaイオンによる影響が大きい、自由水が安定してくるベントナイト中では供試水に含まれているアニオンとの反応で、難溶性化合物の生成・鉱物化、各種加水分解生成物の部分的な熟成による不溶化などによりpHが低下する。

また、炭素鋼の腐食が進行していくと、ベントナイト中では炭素鋼に近づくにしがって腐食生成物や遊離のFeイオンも増え、溶液平衡のためにイオン化エネルギー・陽イオンの水和エネルギーの力関係によって、Feイオンは再びベントナイト中のイオン結合で生成された各種化合物と反応する。そして、さらに腐食生成物がベントナイト中へ移動・拡散していったら、ベントナイト全体にある程度量の腐食生成物が拡散していくと、ベントナイトの諸特性よりも腐食生成物による影響が大きく支配すると思われる。さらに、過剰の腐食生成物がベントナイト中へ拡散していった場合には、ベントナイト自身の化学緩衝性や化学安定性などの特性により、腐食生成物の吸着抑制や脱着の可能性もある。

また、ベントナイトをパラメータとしてより長期の試験を行なった場合は、モンモリロナイトの含有量によっても差が生じると考えられることから、モンモリロナイトの含有比による腐食生成物の移行への影響についても確認する必要がある。これと同時に、地下水が侵入することによってベントナイトの間隙水中に存在する塩濃度が高くなると、ベントナイトの表面電荷は遮蔽されて膨潤能力が低下する可能性が高くなるので、塩濃度を飽和

状態に設定した場合の試験も試みる必要性もあると思われる。

(2)炭素鋼－圧縮ベントナイト腐食系の電位。

低酸素濃度条件下における炭素鋼の電位は一定に保持され、腐食進行は遅い。これは、炭素鋼の腐食進行に要するセル内の残存酸素が非常に少ないことや、腐食進行に伴って炭素鋼表面に生じた腐食生成物がpHと電位の関係から鉄の水和物・酸化物だけでなく結晶構造上緻密なマグネタイト(Fe₃O₄-黒緑色)なども生成され、これらが逆に炭素鋼表面の保護被膜となっているためと推定できる。ベントナイトの電位については、間隙水中の各種反応が平衡状態を保っていることにより間隙水の移動も遅くなっていると思われ、炭素鋼の腐食進行も非常に遅いことから、ベントナイト上部の電位以外は安定していると考えられる。

一方、大気雰囲気条件下での炭素鋼の電位にも大きな変動がなく安定しており、あきらかに炭素鋼の腐食進行が遅くなった。これは腐食進行に必要な酸素の供給が、大気開放条件の場合でも不足しているためと思われる。

これは、試験開始初期では、腐食に要する酸素が十分であってもベントナイトの膨潤・止水性により間隙水の移動が遅くなり、酸素の供給不足になるためであると考えられることから、長期間膨潤ベントナイトに被覆された炭素鋼の環境は、酸素濃度にはあまり影響を受けないと思われる。

ベントナイト中の各電位挙動はほぼ安定した電位を示していることから、炭素鋼近くのベントナイト底部電位の低下現象は腐食生成物の拡散による可能性が高いと考えられ、pHでの結果を考え合わせると必ずしも間隙水中の各種反応が平衡状態に達しているとは考えにくい。

このことから、ベントナイト中の電位が安定したという仮定の下で、生成鉱物(結晶)についてプルベいの電位-pH図を初めイオン化列・溶解度などから推察した。

塩化物についてはその潮解性・吸湿性が強いことから存在しにくいので、炭酸塩(Na₂CO₃・10H₂O, NaHCO₃)の可能性が高い。ただし、水中の濃度が極度に上がっているとすればCaCO₃, Mg(OH)₂も若干生成されている可能性もあるが、K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺などは地下水中の含有量も少ないことから、遊離イオンの状態もしくはベントナイト中のNaイオンと置換して、ベントナイト中へ取り込まれている可能性のほうが高いと考察している。

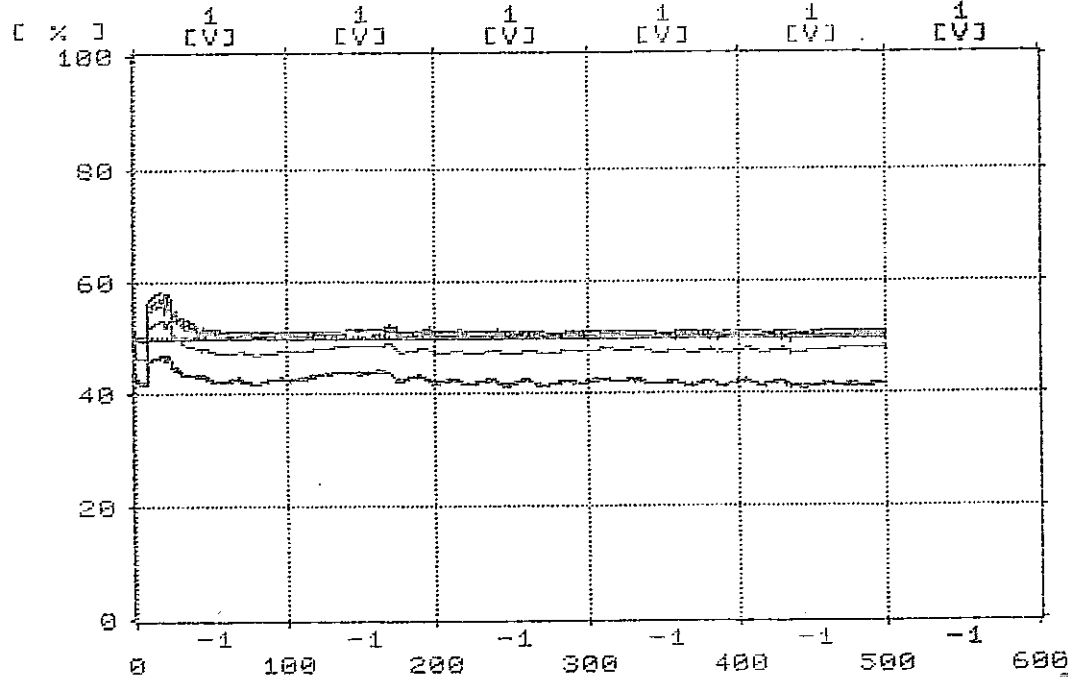
[EH-TEST PNC***1ST!!] 1994-02-07 11:46:26

94-03-10

11:50:37

ファイル [B:¥PNC-EH1.DAT]

scan time 11:46:43



- < 1 - 31> AS-B1
Air電極*チカスイ BT101カ7ツ
0.0305
- < 1 - 32> AS-B2
Air電極*チカスイ BT101カ72ツ
0.0001
- < 1 - 33> AS-B3
Air電極*チカスイ BT101カ73ツ
0.0194
- < 1 - 34> AS-B4
Air電極*チカスイ BT101カ74ツ
-0.0284
- < 1 - 35> AS-B5
Air電極*チカスイ BT101カ75ツ
0.0141
- < 1 - 39> AS-SS
Air電極*チカスイ SS400
-0.1262

scan count 2

プリンターに出力中です!!

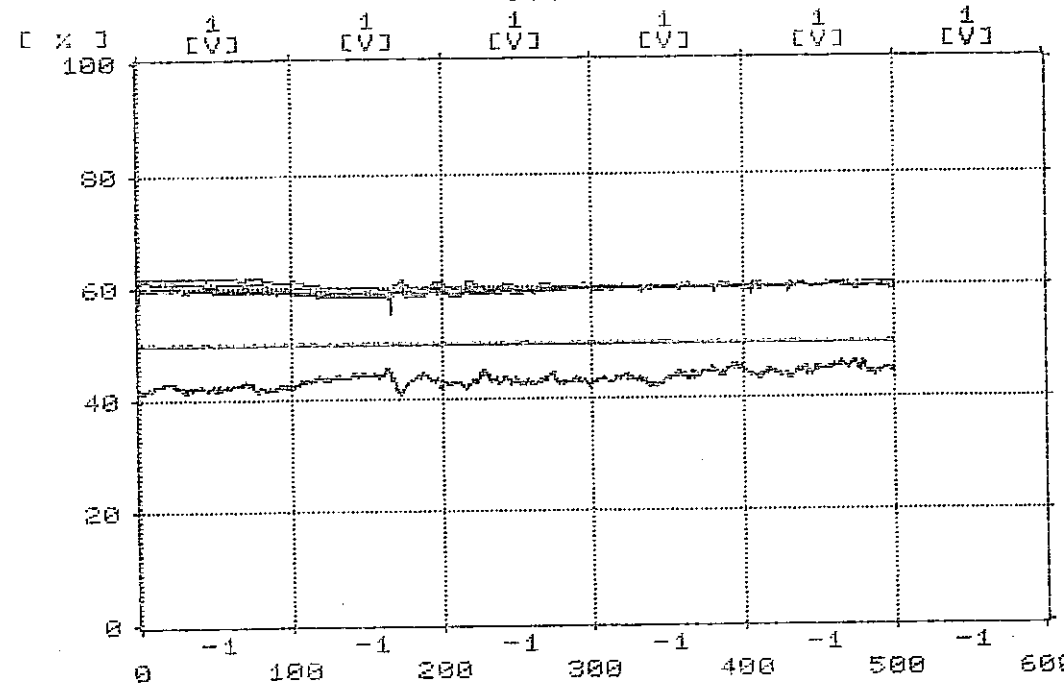
図 1-4.1-1 含水ベントナイト中の酸化還元電位の経時変化 (大気用)

[EH-TEST PNC***1ST!!] 1994-02-07 11:46:26

94-03-10
 11:42:13

ファイル名: #PNC-EH1.DAT

scan time 11:46:43



- < 1 - 21 > AW-B1
Air-流量インサイ BT流量ウイ
0.1873
- < 1 - 22 > AW-B2
Air-流量インサイ BT流量ラ2ツ
0.1534
- < 1 - 23 > AW-B3
Air-流量インサイ BT流量ラ3ツ
0.1837
- < 1 - 24 > AW-B4
Air-流量インサイ BT流量ラ4ツ
0.1686
- < 1 - 25 > AW-B5
Air-流量インサイ BT流量ラ5ツ
0.0000
- < 1 - 29 > AW-SS
Air-流量インサイ SS400
-0.1701

scan count 2

プリンターに出力中です!!

図 1-4.1-2 含水ベントナイト中の酸化還元電位の経時変化 (大気用)

第2部 炭素鋼共存下の含水ベントナイト中で沈殿する鉄鉱物の同定手法の検討

1. 目的

地層処分研究において、ニアフィールド環境での水質変化を評価する上で、緩衝液中の配位子とオーバーパック等から溶出する鉄が反応し沈殿を生成することを推定している。この沈殿生成は、緩衝材の水質に影響するだけでなく、空隙閉鎖にも寄与する可能性がある。このことから熱力学的評価、解析から得られた沈殿生成とそれに伴う水質変化、および沈殿による空隙閉鎖の可能性を実験室規模の試験で確認する。

2. 研究内容

ベントナイトのような複雑な系での、固相中における沈殿生成物の同定が可能か否かを検討し、その同定手法として、透過型電子顕微鏡（TEM）による電子線回折を中心に固相同定の可能性および試料の前処理等を含めた測定技術を検討する。

3. 試験方法

3.1 試験装置および条件

(1) 試験装置

アクリル製容器に成型ベントナイトを設置し、雰囲気制御が可能なアクリル製グローボックス内（窒素封入）で、上部より脱塩水、模擬地下水を給水する。

(2) 試験条件

給水した模擬地下水の性状を表2-3.1-1 に示す。その他の条件は下記に示す通り。

- ① ベントナイトの種類 : クニピア F
- ② ベントナイトの寸法 : 10mmφ × 10mmH
- ③ ベントナイトへの給水 : 脱塩水および模擬地下水を上部より自然給水
- ④ 温度 : 室温 (15-25℃)
- ⑤ 雰囲気 : 無酸素環境下 (窒素雰囲気中にセルを保持)
- ⑥ 保持時間 : 3000時間保持

3.2 測定項目

透過型電子顕微鏡（TEM）による電子線回折および試料の前処理等を含めた測定技術を検討する。

なお、今回は測定方法を確立する必要があることから、TEM以外の手法として、走査型電子顕微鏡（SEM）観察およびEDX分析、X線回折、化学分析も併用検討した。

3.3 供試料

クニピアFに模擬地下水を給水したもの（a）および脱塩水給水したもの（b）の2種についておこなった。

3.4 解析項目

ベントナイト固相中における沈殿生成物同定をおこなう。

4. 結果

4.1 試料の前処理

電顕観察用の試料の前処理として、内部欠陥の導入がなく、表面性状が良好な「へき開法」を採用した。また、電子顕微鏡観察では試料は高真空環境に置かれることから測定時の試料が乾燥状態になる。したがって、他のX線分析と測定条件を合わせるため、今回の試料に限り3日間乾燥を行った後各分析を実施した。

今回検討したベントナイト試料の外観写真を図2-4.1-1に示す。

4.2 調査結果

(1) 走査型電子顕微鏡（SEM）観察、EDX分析および化学分析

図2-4.2-1、図2-4.2-2にSEM観察結果を、また、あらたに生成したと思われる粒子a、b、c部のEDX分析結果を図2-4.2-3および図2-4.2-4に示す。

試料a、bにはCaの多い部位があり、成分の変動が観察された。EDXの結果では、モンモリロナイトおよび添加物の成分以外には、Feが検出されている。化学分析の結果では、試料a中のFeは1.53wt%、試料bは、1.39wt%含まれており、若干試料bの方がFe含有量が少ない。

(2) X線回折

X線回折の結果を図2-4.2-5に示す。試料bで見られたいくつかのピークとほぼ一致するピークが試料aでも見られた。試料aでは、それ以外の広角側（つまり格子定数が比較的小さいもの）で規則的にピークが見られる。試料a, bではX線回折により結晶構造に差があることが判明した。

(3) 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察および電子線回折

TEM観察および電子線回折測定結果を図2-4.2-6,7に示す。

回折像はデバイスェラー環となり、モンモリロナイトの回折像と一致する。

また格子定数はX線回折の結果ともよく整合した。

回折パターンが得られる部分の量比と傾向はX線回折での結果と一致していることからこれらを構成する鉱物は、モンモリロナイト以外の成分である可能性の高いと考えられる。

5. まとめ

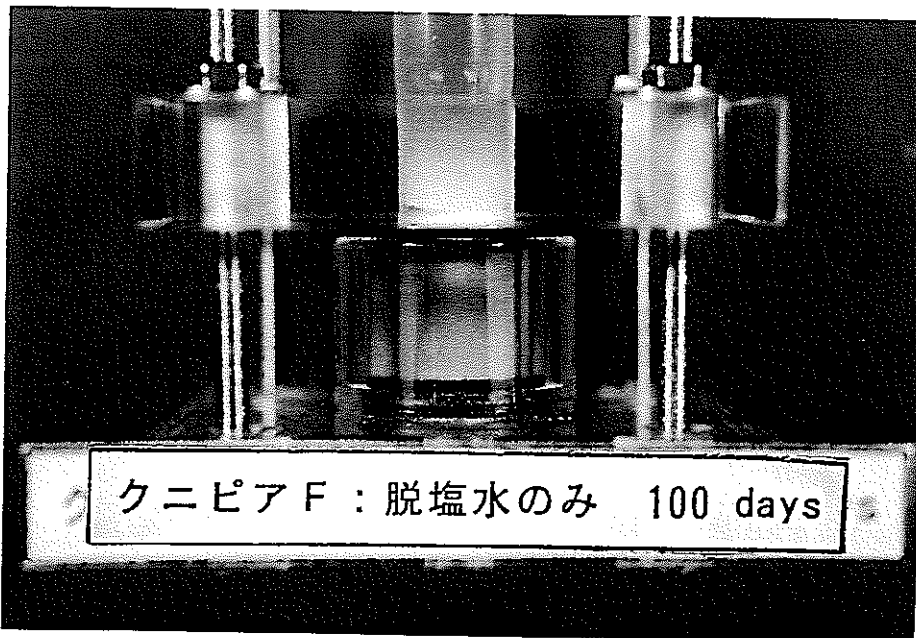
- (1) 試料の前処理方法として「へき開法」を採用し、その結果TEM, SEM観察に支障はなかった。
- (2) TEMおよびX線回折においてモンモリロナイトの確認、および供給水の組成による差を確認した。
- (3) TEMによる電子線回折から新たに生成した結晶物質の存在が推測された。鉱物粒子を増粒成長させ、安定な結晶構造にすることでTEMによる電子線回折または、X線回折法で解析可能と考えられる。
- (4) TEMのEDXによる組成分析によりさらに詳しい情報が得られると考えられる。
- (5) 純度の良い試料の作製が出来れば、X線回折法でも鉱物組成の同定が可能と推測される。



クニピア F : 脱塩水 + 鉄粉 (0.2g)
80 days

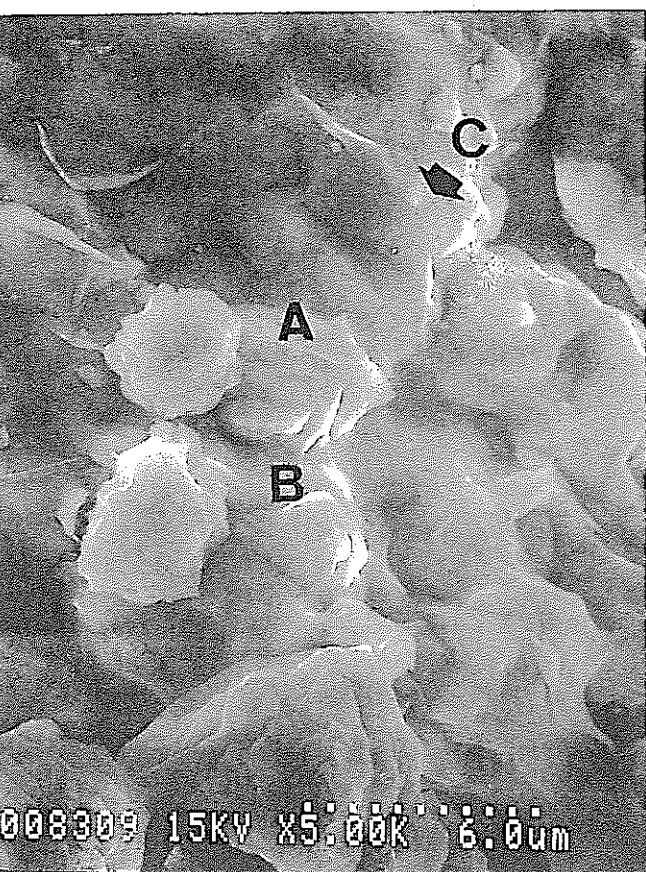


クニピア F : 模擬地下水 + 鉄粉 (0.2g)
80 days

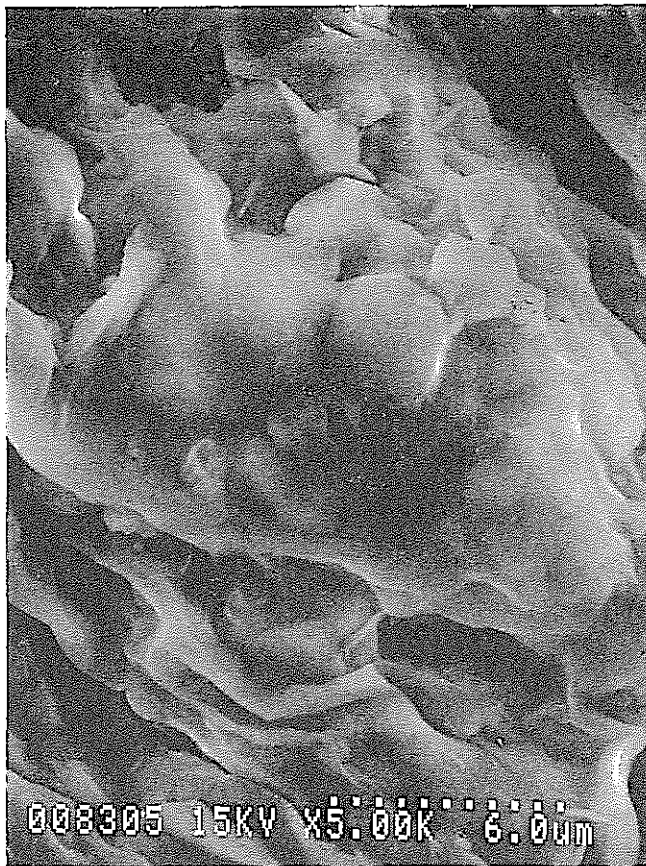


クニピア F : 脱塩水のみ 100 days

図 2 - 4 . 1 - 1 ベントナイト試料の外観写真



(a)

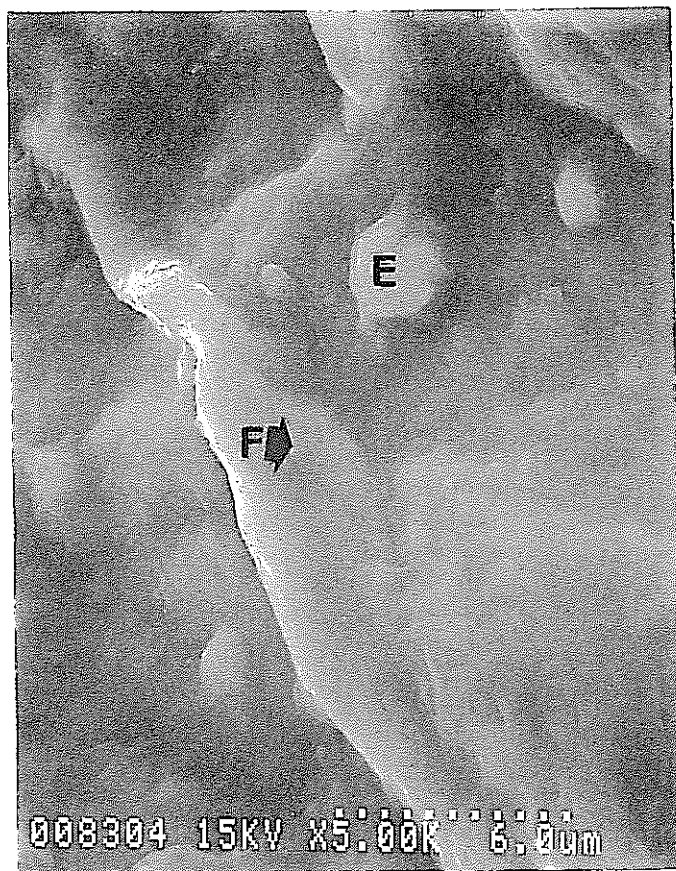


(b)



(c)

図 2 - 4. 2 - 1. 試料 a の SEM 写真
A, B, C, D はそれぞれ EDX 分析位置を示す



(a)



(b)

図 2 - 4. 2 - 2 試料 b の SEM 写真
E, F はそれぞれ EDX 分析位置を示す

17-Jan-1994 15:01:01

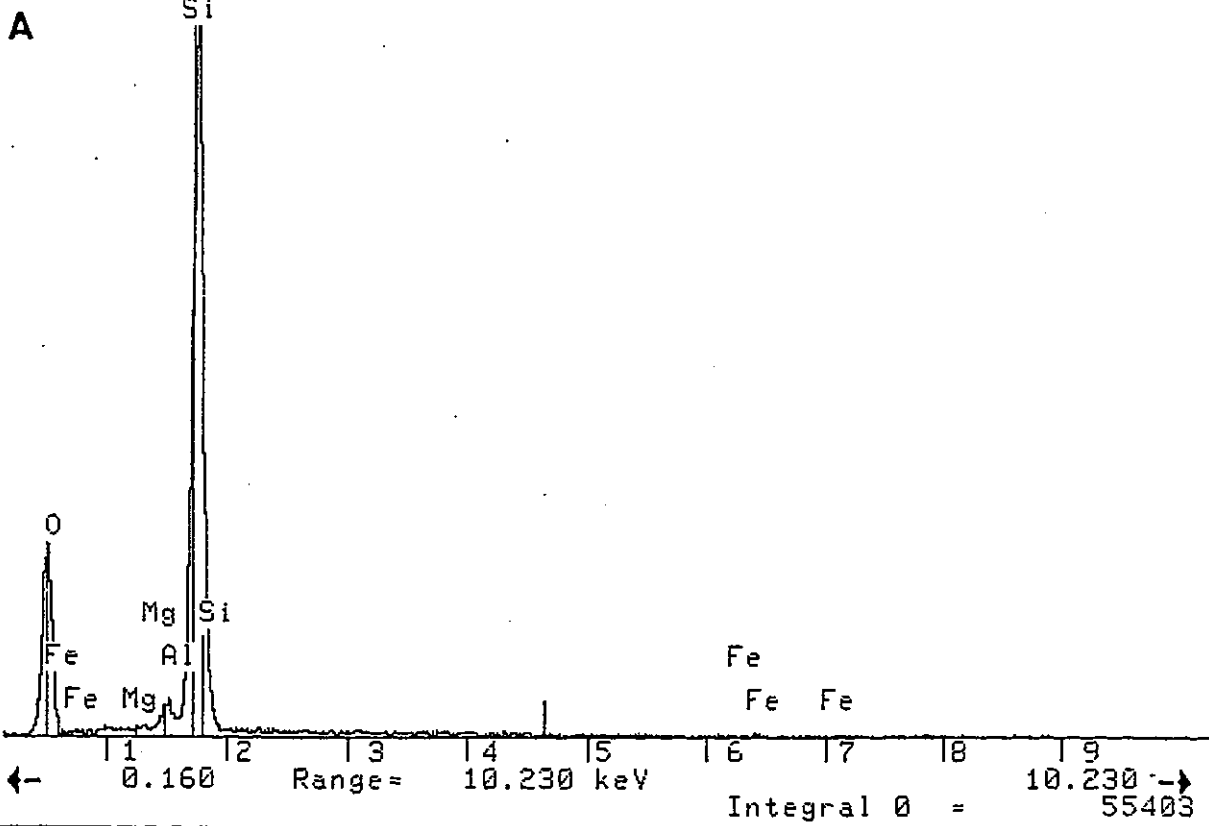
Execution time = 5 seconds

TUBU1

Vert= 2709 counts Disp= 1

Preset= 200 secs

Elapsed= 200 secs



17-Jan-1994 14:40:05

Execution time = 4 seconds

Vert= 2082 counts Disp= 1

Preset= 200 secs

Elapsed= 200 secs

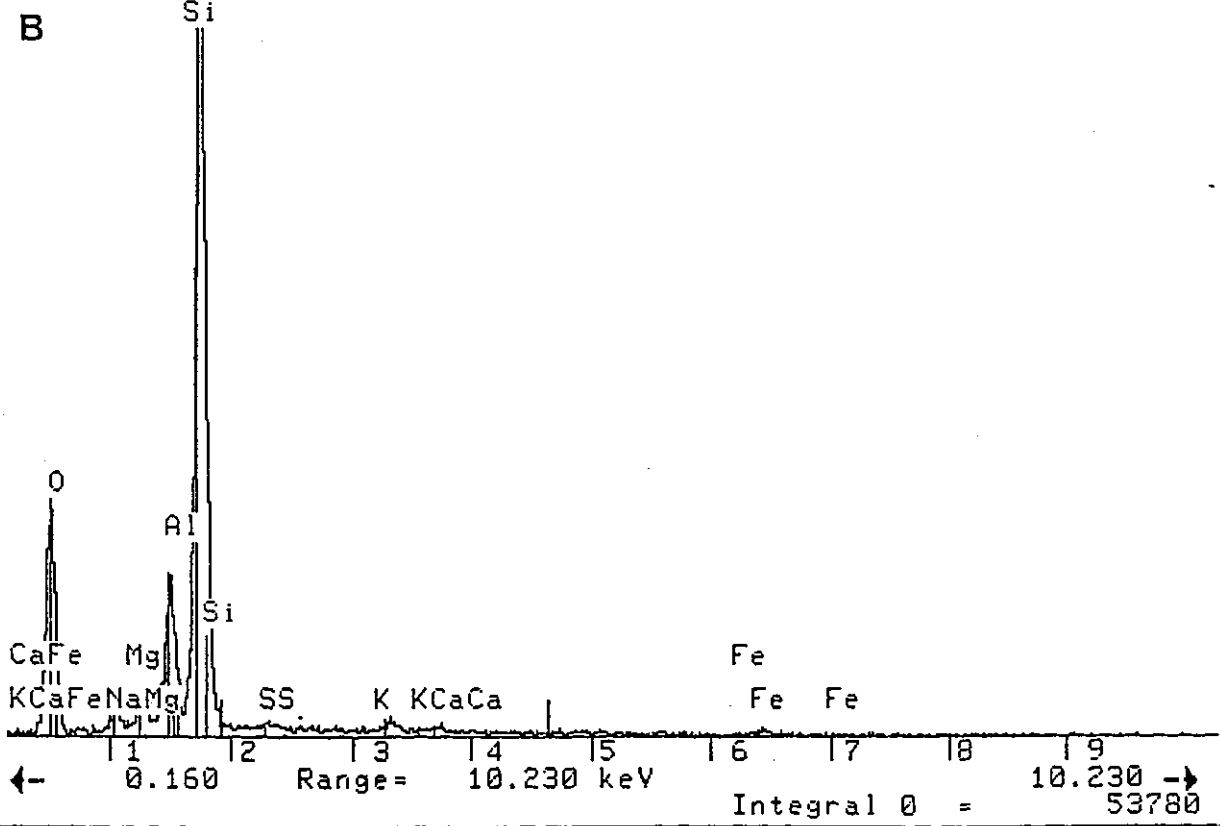


図 2-4. 2-3 (1) 試料 a の EDX 分析結果

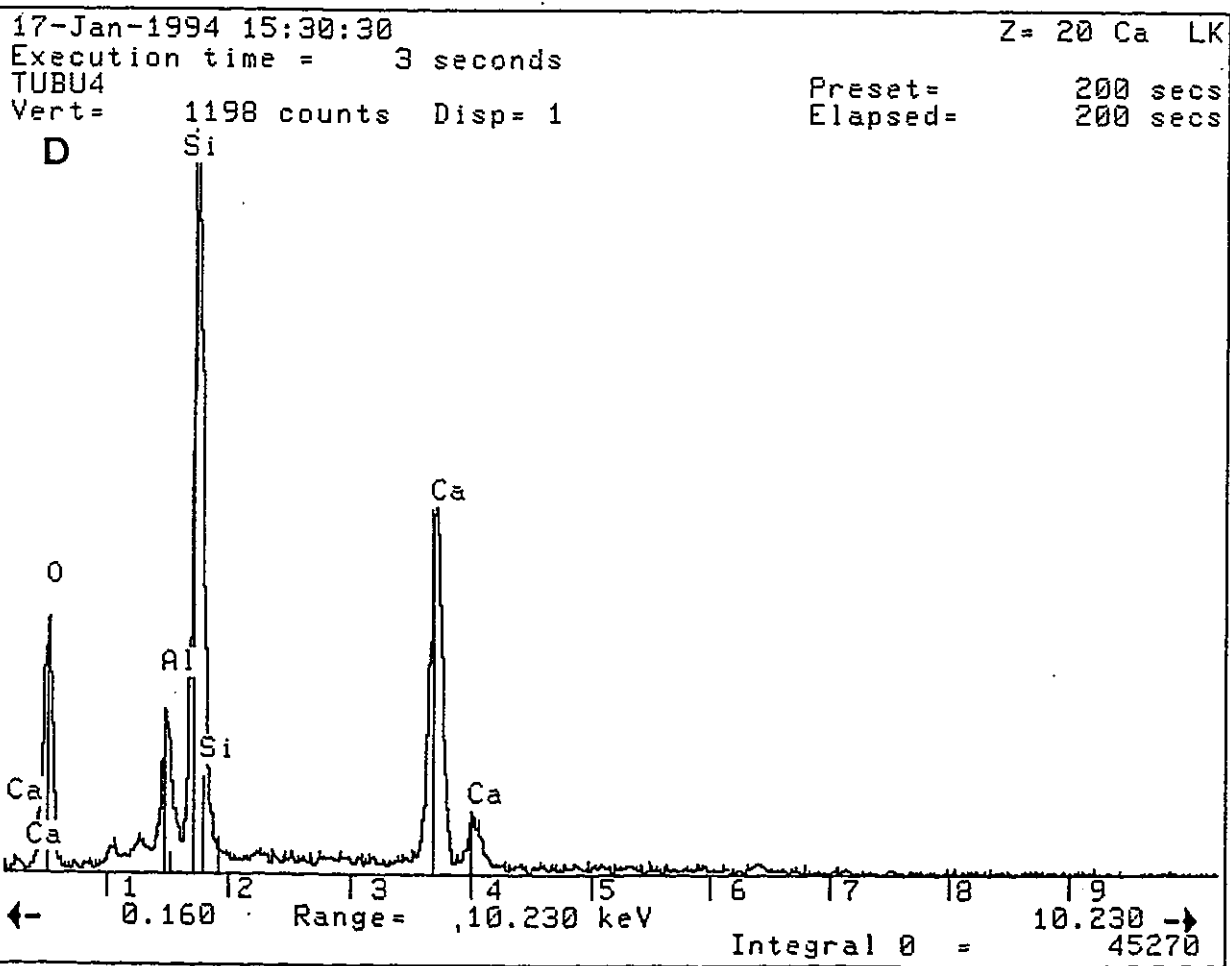
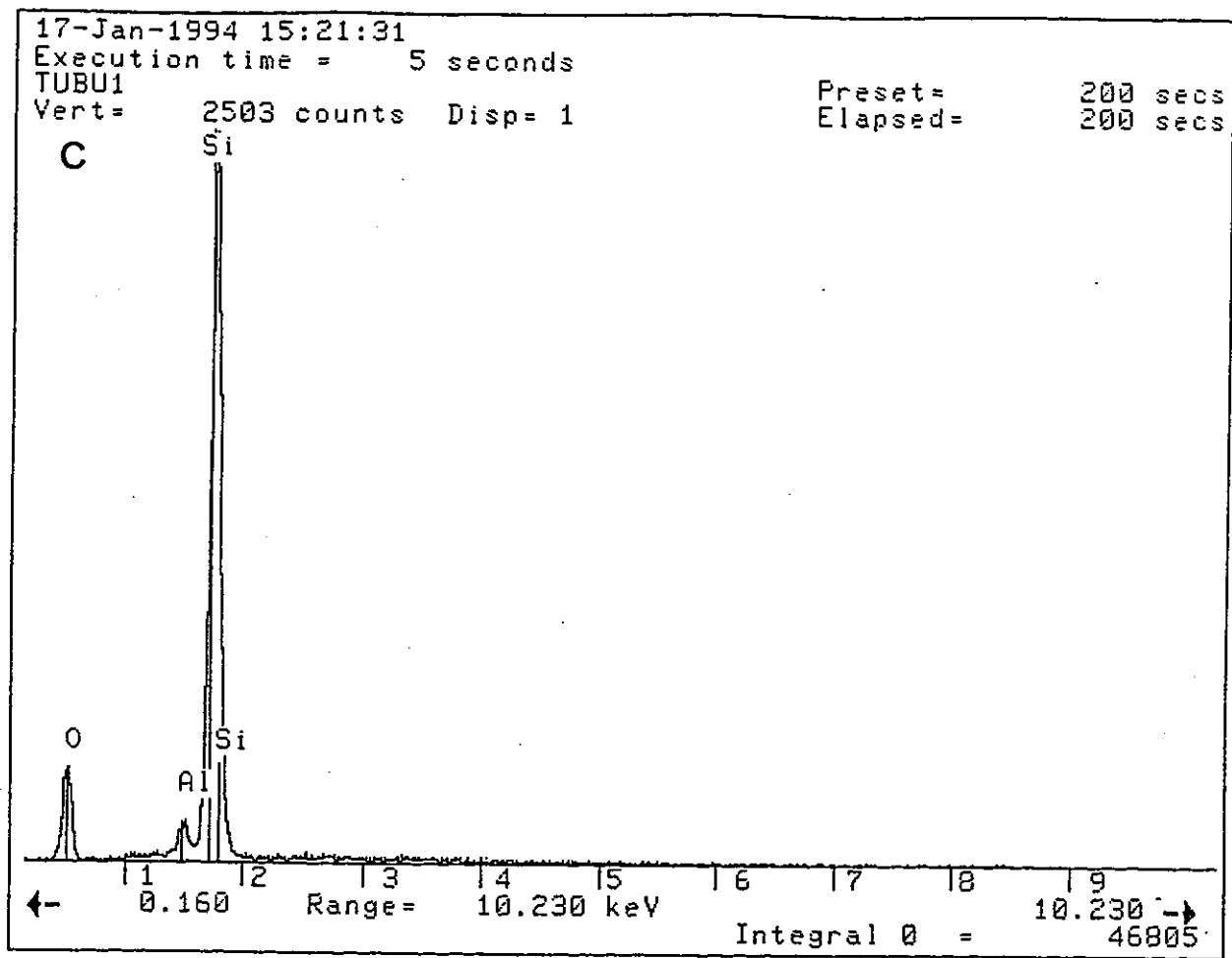


図2-4. 2-3 (2): 試料aのEDX分析結果

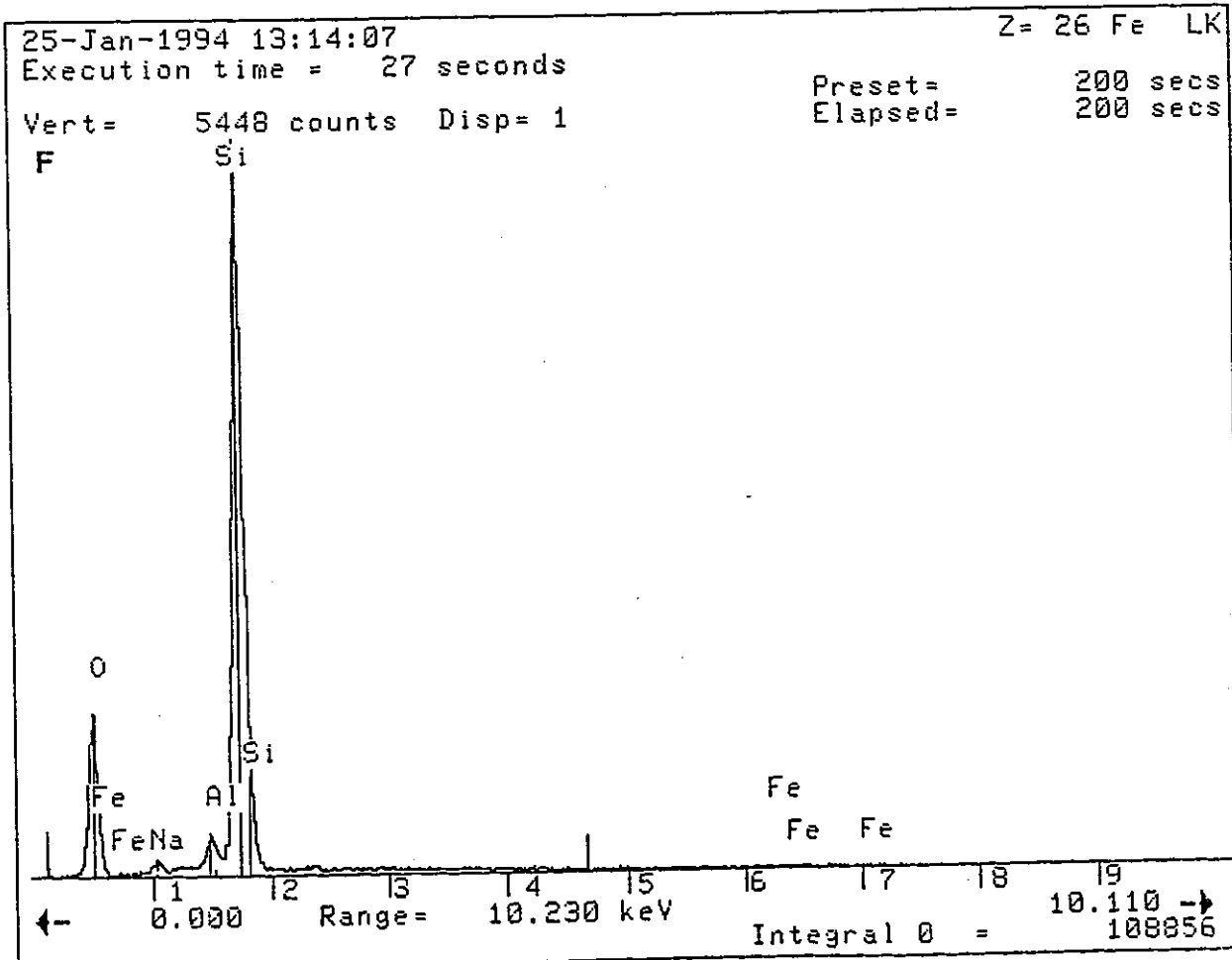
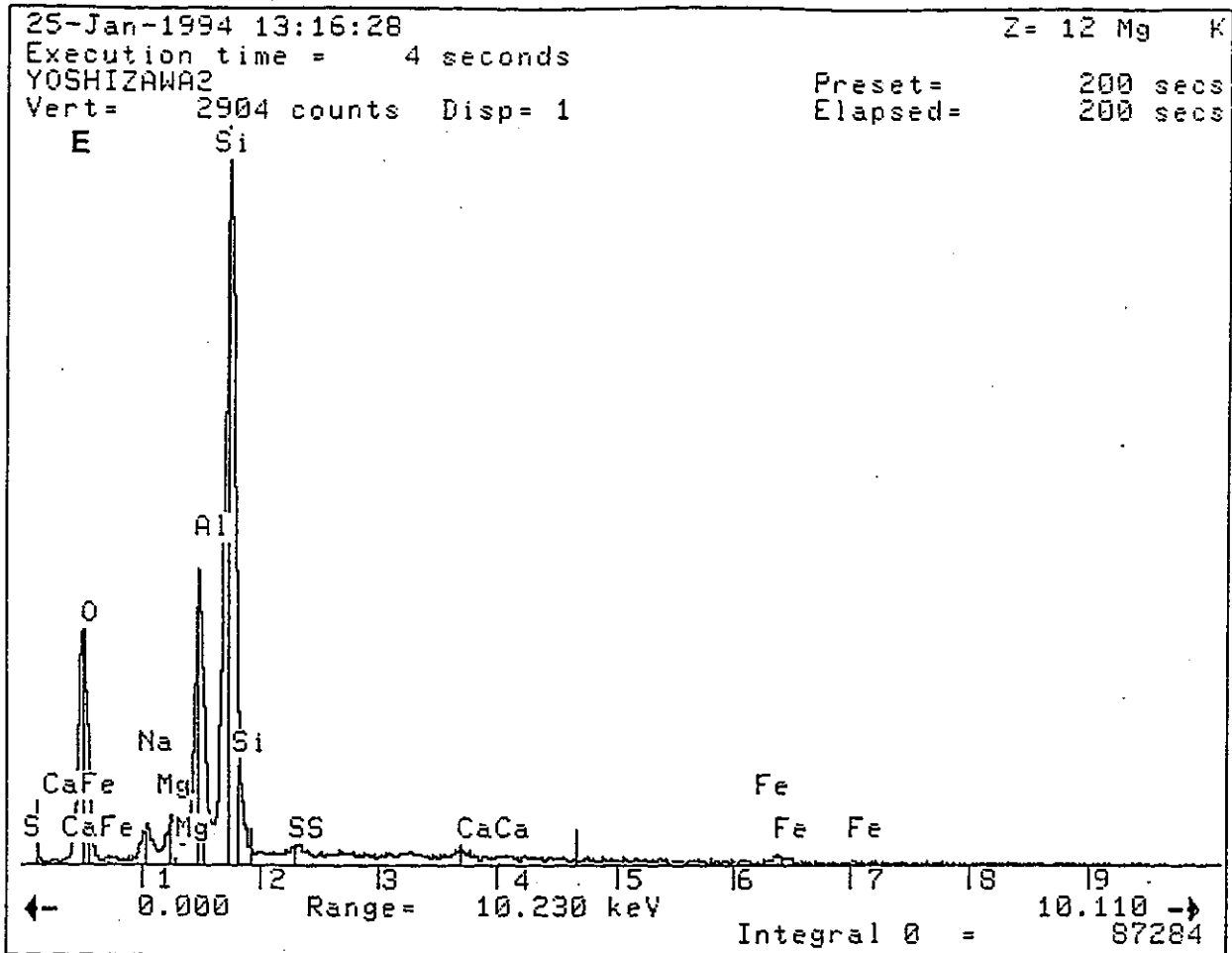
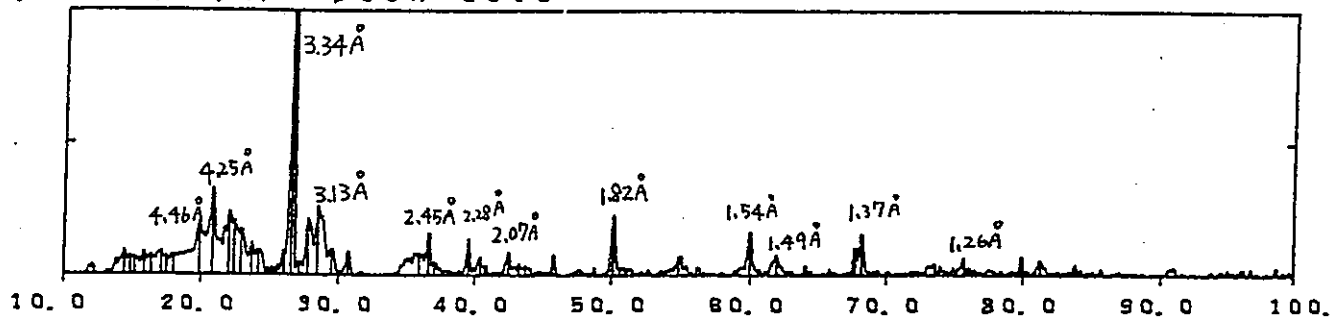


図2-4. 2-4 試料bのEDX分析結果

X線回折測定条件

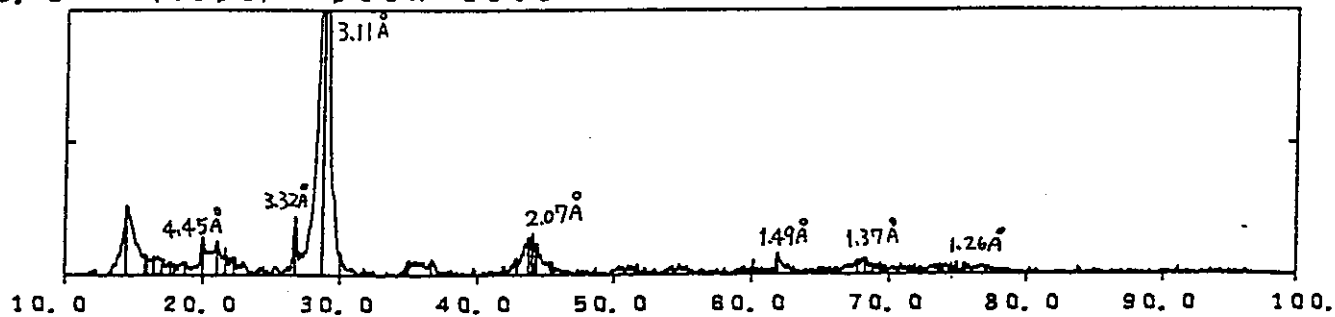
X-ray tube	: target Cu	30 kV	40 mA
slit	: (SS) 1 deg (DS) 1 deg (RS) .3 mm		
scan mode	: CONTI		
preset time	: 1 (s)		
step width	: 0.0541657 (deg/step)		
scan speed	: 2 (deg/min)		

0.5 (kcps) | peak data



(a)

0.5 (kcps) | peak data



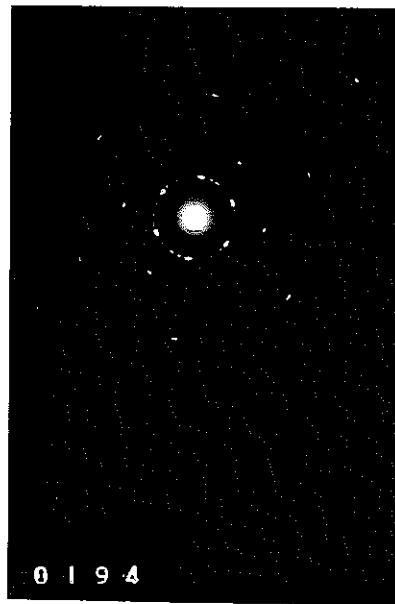
(b)

図 2 - 4 . 2 - 5 X線回折測定結果

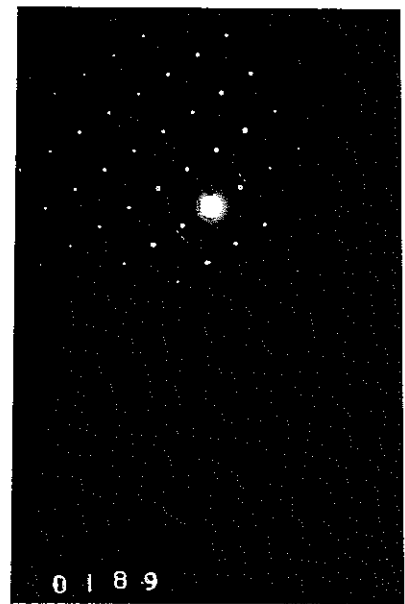
- (a) 試料 a
- (b) 試料 b



(a) 0.2μm



(b)



(c)

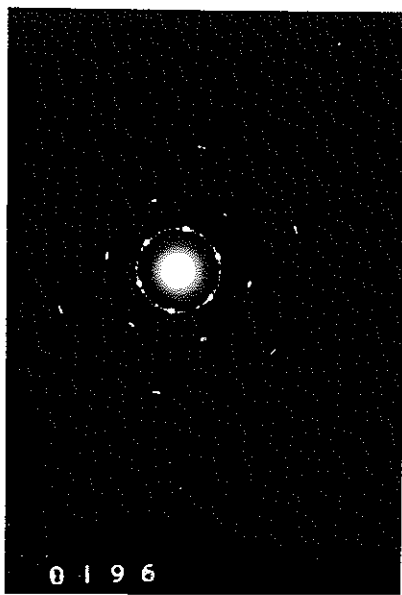
図 2-4. 2-6

試料 a の TEM 観察結果

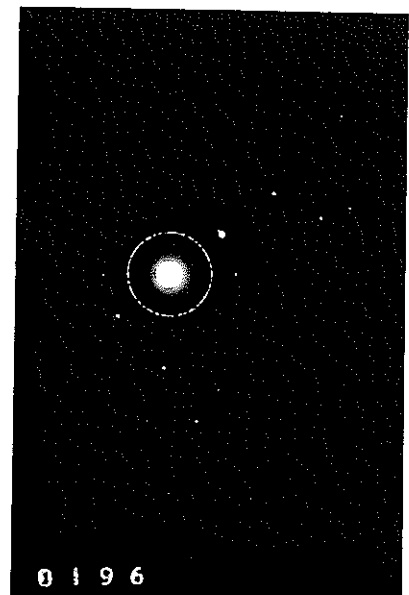
- (a) TEM 写真
- (b) 電子線回折像
- (c) 電子線回折像



(a) 0.2μm



(b)



(c)

図 2-4. 2-7

試料 a の TEM 観察結果

- (a) TEM 写真
- (b) 電子線回折像
- (c) 電子線回折像

表 2 - 3 . 1 - 1 雰囲気制御下における 模擬地下水成分表

Table-1

添加物	分子量	添加量	
		[g/ l]	[mol/ l]
K_2CO_3	138.22	(6.77E-6)	(4.90E-8)
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	156.10	15.61	0.10
K_2SO_4	174.25	17.43	0.10
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	146.98	1.47E-1	1.0E-3
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	203.30	203.3E-3	1.0E-3
NaOH	40.00	6.00	0.15
pH	6.00		
電気伝導度	540 [$\mu S/cm$]		

Table-2

化学種	分子量	添加量	
		[g/ l]	[mol/ l]
CO_3^{2-}	60.02	(2.94E-6)	(4.90E-8)
SO_4^{2-}	96.06	9.61	0.10
PO_4^{3-}	94.97	9.50	0.10
Na^+	22.99	5.75	0.25
K^+	39.10	7.82	0.20
Mg^{2+}	24.31	2.43E-2	1.0E-3
Ca^{2+}	40.08	4.01E-2	1.0E-3

() 内の数字は計量限界以下のため、これに相当する添加物は実際の試験水溶液には含まれておりません。