

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)

技術資料		
開示区分	レポート No.	受領日
⌘	J1150 94-002	07.7.22.
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

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂一丁目9番13号 三会堂ビル

動力炉・核燃料開発事業団 核燃料サイクル技術開発部

フロンティア研究推進室

配布限定

PNC ZJ1150 94-002

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、炭素鋼の不働態化臨界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 ZJ1150 94-002

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	3
3.5 測定項目	4
3.6 解析項目	4
4. 結果	4
5. 考察	5

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鉱物の同定手法の検討

1. 目的	4 3
2. 研究内容	4 3
3. 試験方法	
3.1 概要	4 3
3.1 試験装置および条件	4 4
3.2 測定項目	4 4
3.3 供試材	4 5
3.4 解析項目	4 6
4. 結果	
4.1 試料の前処理	4 6
4.2 調査結果	4 6
5. まとめ	4 7
6. 課題	4 8
添付資料	6 2

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、オーバーバ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

上記の目的のために、次の2項目について検討を行う。

- (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 概要

直径100mm、厚さ10mmの炭素鋼試験片を作製し、アクリル製圧力容器（セル）中に保持する。セル内部に成形ベントナイトを設置し、上部より模擬地下水を自然給水する（模擬地下水の組成は3.2に示す）。セル側面からは白金電極をベントナイト中に挿入し、これと照合電極間の電位差を測定して含水ベントナイト中の酸化還元電位の経時変化を求める。また炭素鋼と照合電極間の腐食電位を同様の方法で測定する。

所定の時間を経過したセルについては、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。また取り出した炭素鋼試験片の腐食状況の観察として腐食面の写真撮影を行う。

なおセルへの給水は大気雰囲気下で実施するが、準備するセルの半数については、酸化還元電位、pH、炭素鋼の自然腐食電位の測定は無酸素環境下（窒素雰囲気中）にて実施する。

3.2 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の構造を図 1-3.2-1 に示す。主要な仕様は以下の通りである。 面

- ・材質 : 透明アクリル 経
- ・寸法 : 外形160mmOD X 203mmH (ただしベースプレートは180mmOD) 囲
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 続
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。 の
- ・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 う。
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の外形を図 1-3.2-2 に示す。

(3)設備構成

ベントナイトを設置したセルの外観を写真 1-3.2-1、セル内に設置する炭素鋼試験片を を
図1-3.2-2、アクリル製グローブボックスの外観を図 1-3.2-3,-4 に示す。

3.3 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 : 組成及び調製方法を表 1-3.3-1に示す。

3.4 試験手順

試験を以下に示す。

④ 試験片の腐食状態調査

: 所定保持時間経過後セルから取り出した炭素鋼試験片について、腐食状況の目視観察を行い外観写真を撮影する。

3.7 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

- a. 総試験時間（給水開始後の経過時間）で整理した各測定データの相関性の検討。
- b. それぞれの計測点（Eh測定場所）に水が到達した後の経過時間で整理した各測定データの相関性の検討。
- c. 炭素鋼試験片に水が到達した後の経過時間で整理した各測定データの相関性の検討。

③ 炭素鋼の腐食形態と環境特性との相関関係。

4. 結果

(1) 電位の経時変化

図1-4.1-1～-4に試験開始初期における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。

また、図1-4.1-5～-12に試験終了時までの経時変化を示す。試験開始初期の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た。その後、大気雰囲気および窒素雰囲気のセル内に移し、環境の相違を調査した。

(2) 腐食状態調査

写真1-4-1～-5に試験後の試験片の表面状態を示す。

5. 考察

(1) 腐食系における緩衝材中の pH 挙動。

本来ベントナイト中の pH 値は、ベントナイト自身が有する pH 値 (Na 型ベントナイトは水が存在すると Na が解離して遊離の Na イオンを放出して、その pH 値はアルカリ性を呈する) を示す。参考資料による研究成果では、試験終了後にスライスした各切断面の pH 値は、図1-5-1に見られるような pH の低下現象が認められ、その現象が試験期間や条件等にあまり影響を受けないことが明かとなった。また、それらベントナイト中の pH 値は均一でなく、その値は試験期間や条件などによって多少の変動幅があり、異なった pH 値を呈することが知られている。したがって、今回の試験ではベントナイトの種類と雰囲気などの環境をパラメータとした。

また、pH の低下などの変動現象は、供試水とベントナイト中の Na イオンとの交換反応や、供試水とベントナイト間における化合物の生成、ベントナイト中へ炭素鋼からの腐食生成物が移行・拡散することなどが原因となっていると考えられ、試験期間はベントナイト中での各種の反応が平衡状態に達するのに十分と思われる試験期間および、腐食生成物がベントナイトへ拡散するのに十分な試験期間が必要である。

表1-5-1には、参考資料で示されたクニゲル V 1 を用いた場合の低酸素雰囲気下で10000時間の試験を行なった結果を示す。

ベントナイト中の pH は全体的に低い値を示し、外観観察では図1-5-2, -3のようにベントナイト上部2~3ミリ程黒色に変色し、その切断部分は内部も同色であった。次に各部位での pH を測定するため、セルから取り出し切断する際にはその黒色部分は他の部分に比べて若干増粒硬化しているようであった。その黒色部分は、数分後には次第に茶褐色へ変色し始めたことから、炭素鋼からの拡散・移行してきた Fe の化合物が酸化したと思われる、その化合物は2価の鉄の腐食生成物 (例えば、FeO, Fe₃O₄) であると推察した。上部以外の部分も外側の呈色と同色を示めしていたので、間隙水の移動も小さくなってセル内の膨潤密度も一定化してきたように見受けられる。図1-5-4の pH 挙動については、イオン種が少ないのかベントナイト間隙水中の各種イオン種による化合物生成といった、可逆反応などの平衡状態に達していないのか変動が大きい。一方、図1-5-5の模擬地下水を使用した場合では、炭素鋼近傍の pH 値を除けばあまり変動がなかった。これは、ある程度腐食

生成物が拡散したベントナイト中では化合物も生成され、間隙水中の各種反応が平行状態に達したことにより pH も均一化してきたものと思われ、今後は、さらに長期試験の結果と比較をする必要がある。

一方、クニゲル V 1 に比べ透水係数が極めて小さいクニピア F で 6 0 0 0 時間の試験を行なった結果では、表 1-5-2、図 1-5-6, -7 のように pH の変動が大きい結果が示されている。クニピア F の 1 % 濃度の pH は約 1 0 であり、クニゲル V 1 (約 1 0 . 2) とほとんど差はないが水の侵入していく速度が非常に遅いことは試験の結果確認できたことから、次のように推察できる。

クニピア F で成形した試料で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、6 0 0 0 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く、pH 挙動の変動が大きくなったと思われる。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もクニゲル V 1 の場合と比べると、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・移行は極めて遅く、腐食生成物も黒緑色を呈している (図 1-5-8, -9) 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 V 1 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。これは、膨潤能力の高低がモンモリロナイト含有量によって決まり、その含有量はクニゲル V 1 よりクニピア F のほうが数 1 0 % も高いことに起因する。

これらのことより、腐食環境にあるベントナイト中の pH の挙動について、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先に述べた Na イオンによる影響が大きい
が、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・鉍物化、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た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、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。また、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（例えばイライト化のように、モンモリロナイトの陽イオン交換位置にKが固定されて電荷が安定すると、イオン交換能力が著しく低下して陽イオンの吸着が抑制され、膨潤性・止水性などのベントナイトの化学特性が著しく低下する）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。

本研究では、飽和膨潤に時間がかかるクニピアFの成形試料を用いていることから、炭素鋼まで十分な水が到達していないので、炭素鋼の腐食電位は信頼できる値になっていない。同様に圧縮ベントナイト系の電位も平衡状態に達していないため、電位の傾向は明確になっていない。そこで、上記に示した既存結果（クニゲルV1を使用）をもとに炭素鋼－圧縮ベントナイト腐食系の電位を考察してみた。

この結果は、地下水侵入を前提条件とした酸素濃度が低い地層処分直後を想定し、腐食生成物が緩衝材中を拡散・吸着していく過程での電位挙動の検討したもので、低酸素濃度条件下の試験は、アクリル製窒素封入耐圧チャンバー内にてベントナイトおよび炭素鋼の電位変化を計測し、13000[Hour]経過した電位の結果である。

なお、本試験は現在も連続計測を行なっているものを引用した。

測定結果を図1-5-10～-12に示した。また本報告は、大気雰囲気では10000[Hr]～20000[Hr]、低酸素雰囲気では8000[Hr]～13000[Hr]のEh挙動を中心に検討を行なわれている。

(a) 低酸素濃度条件下における電位挙動

炭素鋼の電位測定は、窒素ガスで置換した供試水（脱塩水・模擬地下水）がベントナイト成形体を膨潤させながら侵入し、初期段階ではベントナイト側の pH がアルカリ性であることから、腐食進行よりも炭素鋼表面の保護被膜生成が優先して一定電位に保持される。その後は徐々に腐食進行しはじめるが、図1-5-12のように13000時間経過後の電位は-640 [mV] 前後で比較的安定を保ち、ベントナイトの Eh も炭素鋼の近接部（ベントナイト下部）以外では、比較的安定である。

このように炭素鋼の腐食進行が遅く、電位が安定しているのは、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) なども生成されて、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。

また、図1-5-12からも明らかなベントナイト上部の電位の低下現象は酸素濃度の低下によるものと推定できる。

(b) 大気開放条件下における電位挙動

大気雰囲気での炭素鋼の電位は、13000時間経過しても-700 [mV] 程度で、大きな変動がなく、ベントナイトの外観観察でも炭素鋼から移行・拡散した腐食生成物による呈色変化（茶褐色）が、試験開始から10000時間までに1.2～3ミリ変色した以後、現在までは1～2ミリ程度しか拡散していないことが報告されている。

外観観察の結果より経時変化にともなってあきらかに炭素鋼の腐食進行が遅くなったり、計測の結果から炭素鋼の電位が安定しているのは、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。

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。

酸素の供給が少ないと、炭素鋼の腐食速度も遅くなって腐食生成物の形態が変化しはじめ、

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なども生成される。これらが炭素鋼表面の保護被膜となってさらに腐食進行も抑制して、ベントナイト中への拡散が遅くなった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。

また、図1-5-10, -11の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。

これらのことから、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）についてプールベイの電位-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 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3) の可能性が強い。ただし、水中の濃度が極度に上がっているとすれば CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ も若干生成されている可能性もあるが、 K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 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（ベントナイトの表面電荷に見合った陽イオンがベントナイト層の層間陽イオンとして層間に入る。）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。

しかしながらベントナイト中の電位挙動における変動には規則性がなく、測定中の微小な変化（温度など）に影響を受けていることも懸念されることから、地層処分直後の緩衝材中の電位挙動を結論付けるには早計であり、さらに引き続き検討を行なうとともに、今後は温度差を考慮した試験などにも取り組む必要があると思われる。

(3) 腐食状態調査

試験後の試験片の表面状態については大気開放条件（写真1-4-1～-3）、無酸素環境条件（写真1-4-4, -5）とも試験片の表面に薄茶色の腐食生成物が認められた。腐食生成物の量は両試験とも時間の経過と共に増加する傾向を示した。観察された腐食形態は全面腐食であり、進展性の孔食等の局部腐食は認められなかった。実験中の自然腐食電位は0 mV～-200mVの範囲にあり炭素鋼の不働態化傾向は認められなかった。また、脱気環境中で腐食がほとんど認められなかったことは腐食反応のカソード反応として酸素が主に関与していることを示唆している。さらに、3ヶ月、6ヶ月経過試験片での腐食にあまり差が認められないことはベントナイト中の気泡中の酸素が消費された後は腐食はほとんど進行しなくなる事を示している。その他、試験片の表面には僅かな孔食状の腐食が認められたが試験全面腐食の初期過程と考えられる。

今回の試験では自然浸漬条件での炭素鋼の自然腐食電位、腐食形態に関する知見が得られた。しかし、1000～10000年の供用期間を考えると、実機健全性を評価するためのデータとして十分であるとは言い難い。今後、同様の実験を実施し、データを充実する必要がある。

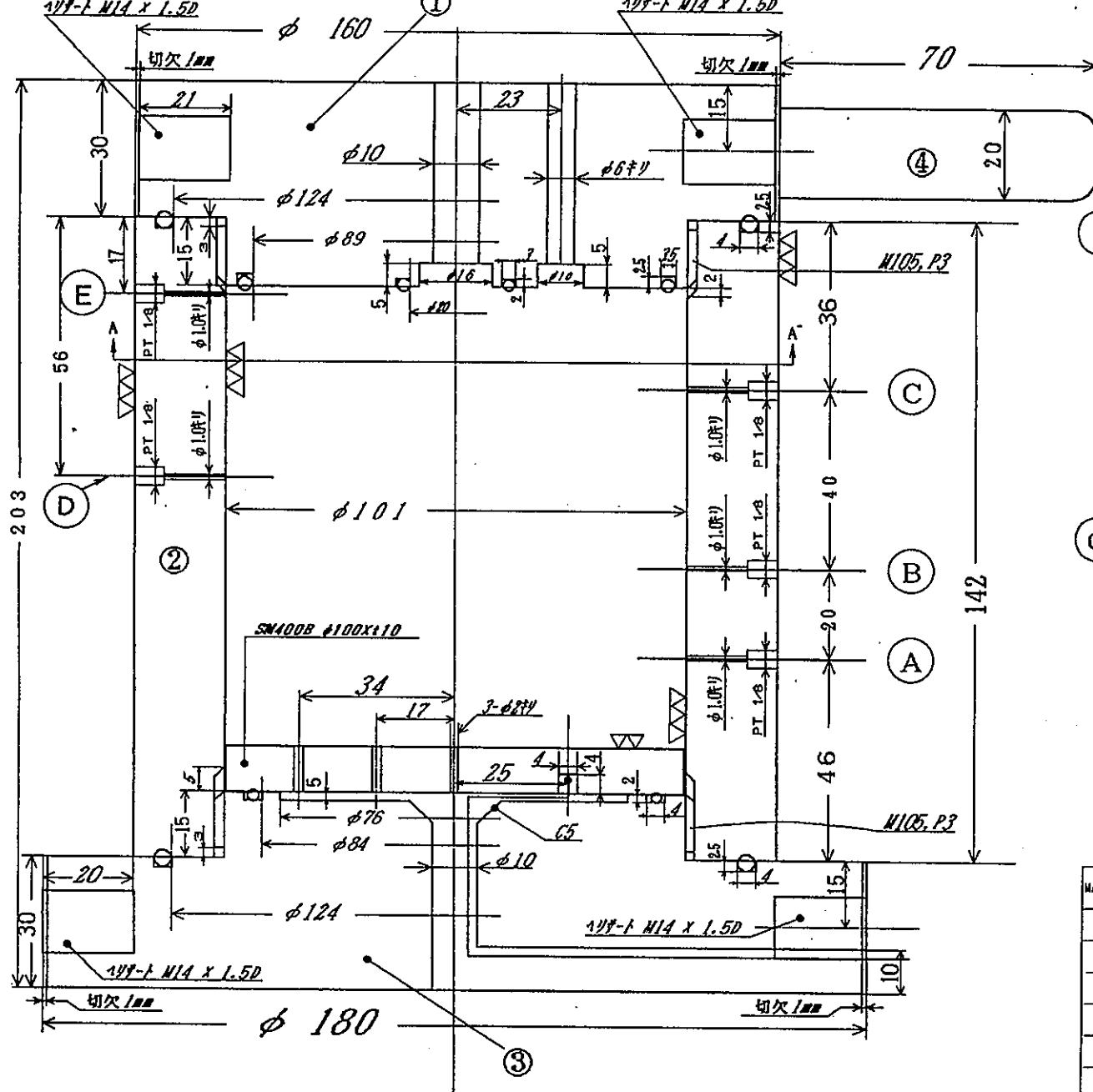
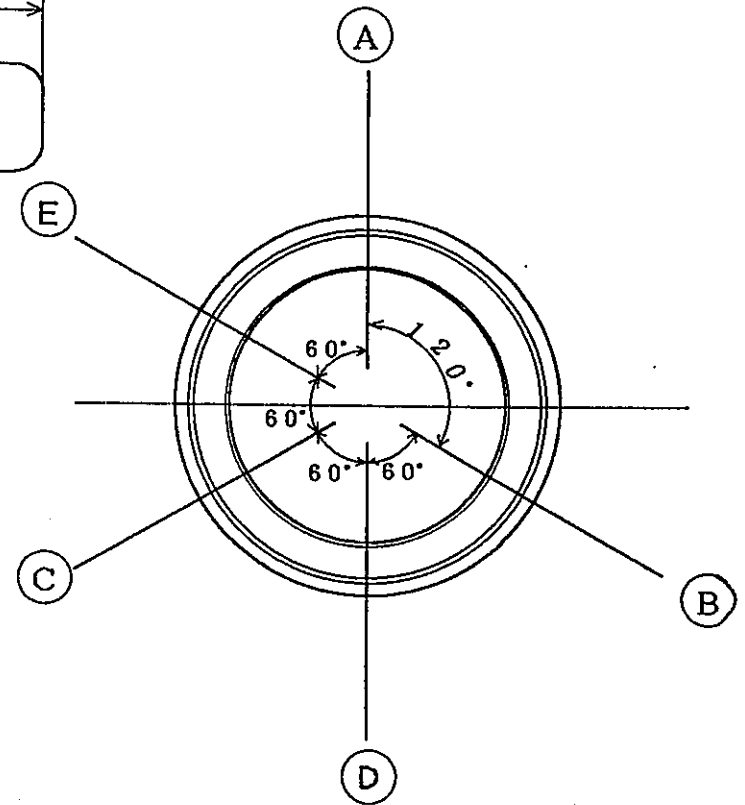


図 1-3.2-1 アクリル製圧力容器の構造

A-A' 断面図 (Scale 1/2)



(A) ~ (E) Pt 電極位置

MARK	PARTICULARS	MATERIAL	NO. REQUIRED		MASS (kg)		REMARKS
			WORKING SPARE	TOTAL	PER ONE	TOTAL	
	白金電極	白金線	8	0	8		φ0.5 × 8100 / 1本
	コンプレッションフィッティング	SUS	8	0	8		PT 1/8
	アルミナフィルター	α-A1203	4	2	6		φ16 × 15
	密閉調整用Oリング		4	0	4		外径160 内径105 厚2
	Oリング		4	0	4		
	上蓋部	アクリル					改訂 別添記載
	胴体部	アクリル					改訂 別添記載

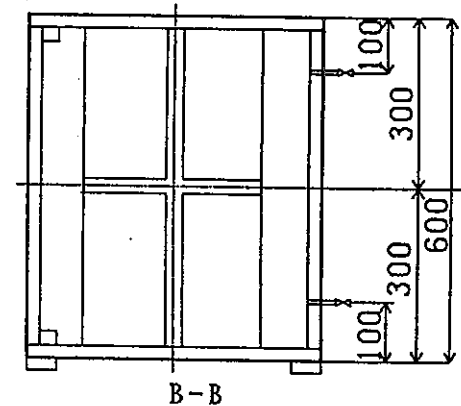
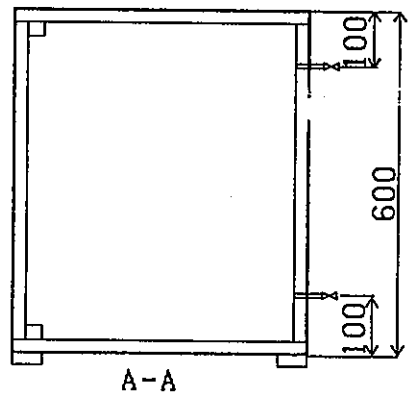
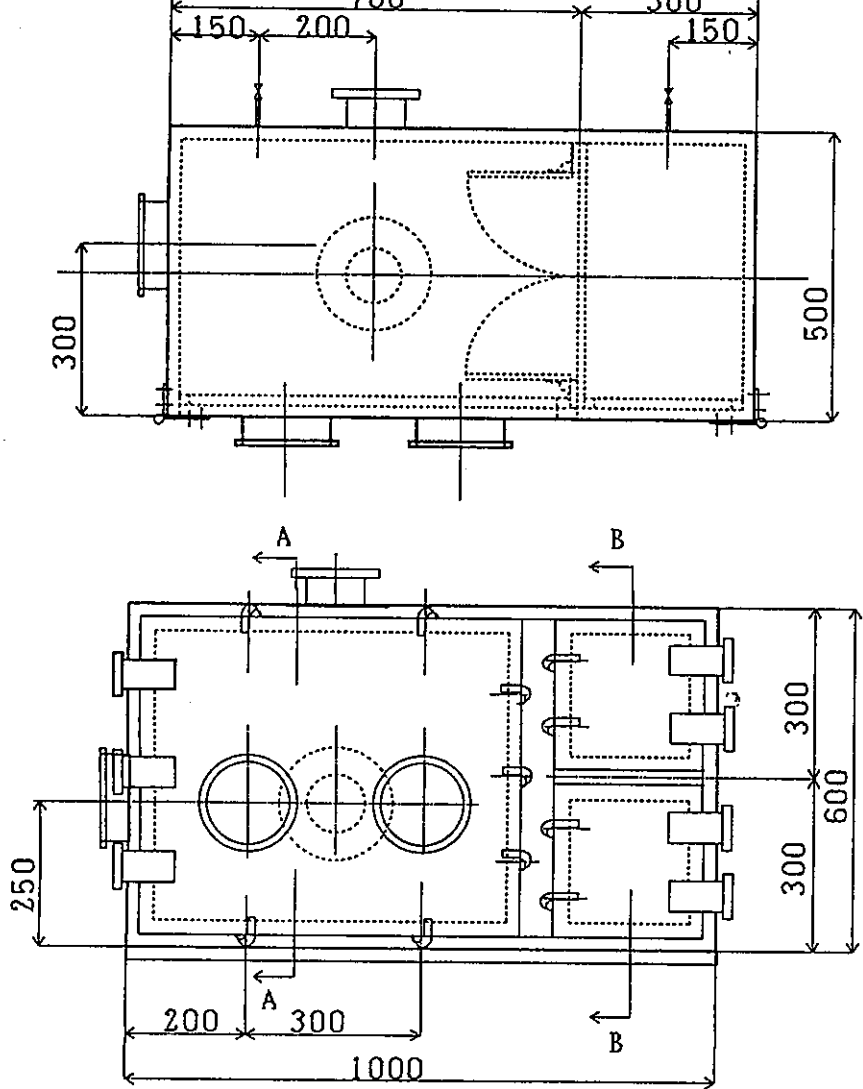


図 1-3.2-2 アクリル製グローブボックスの外形

		1993.5.31	動力炉・核燃料開発事業団				
NO	DATE	DESCRIPTION		DRAWN	DESIGNED	CHECKED	APPROVED
SCALE		HLW 地層処分の模擬環境維持用					
1/100		アクリル製耐圧チャンバー					
IHI 横研・環境エネルギー開発部				JOB. NO. PNC-9300/			
DRAWING NO.						REV	

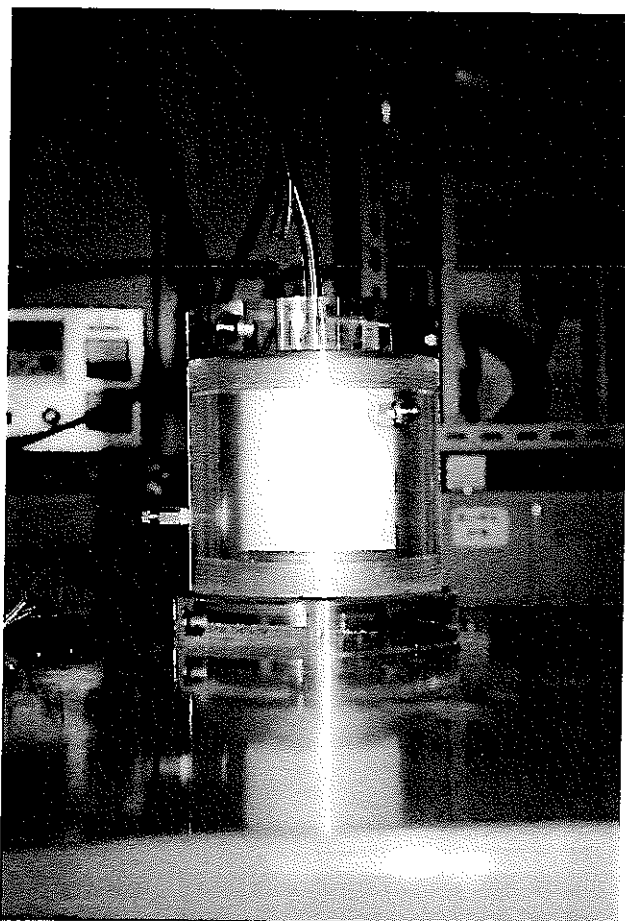


写真 1-3.2-1 ベントナイトを設置したセルの外観



写真 1-3.2-2 炭素鋼試験片

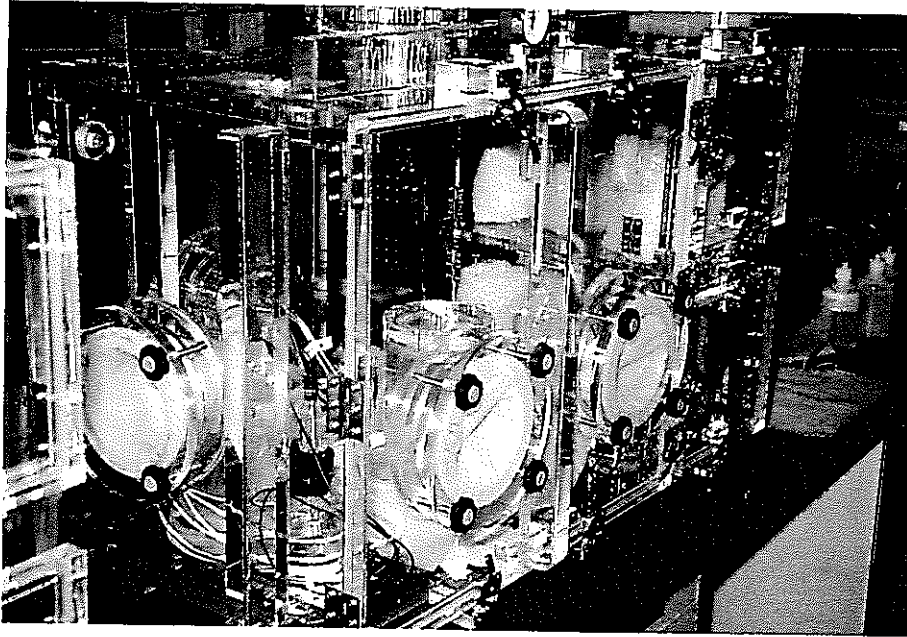


写真 1-3.2-3 アクリル製グローブボックスの外観 (1)

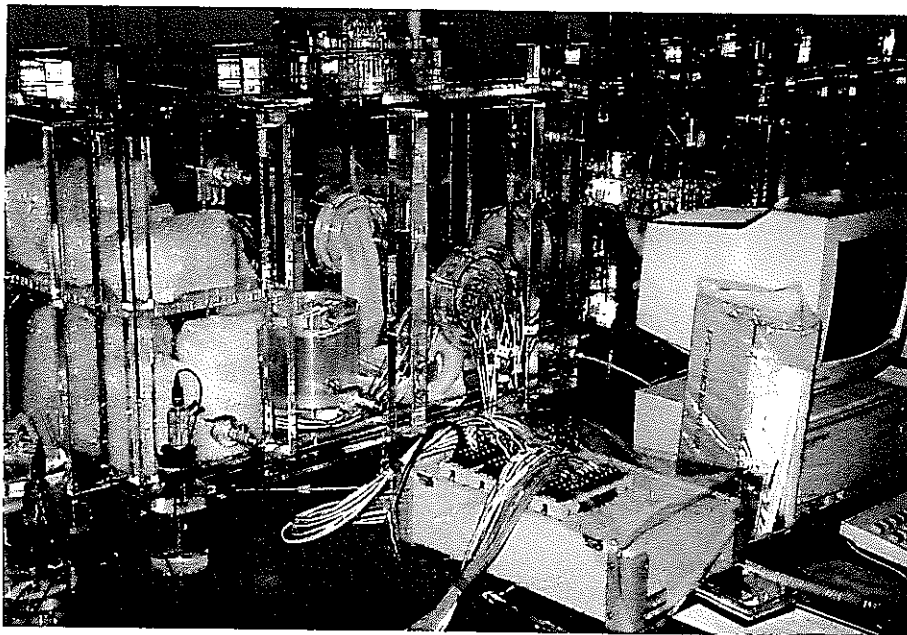


写真 1-3.2-4 アクリル製グローブボックスの外観 (2)

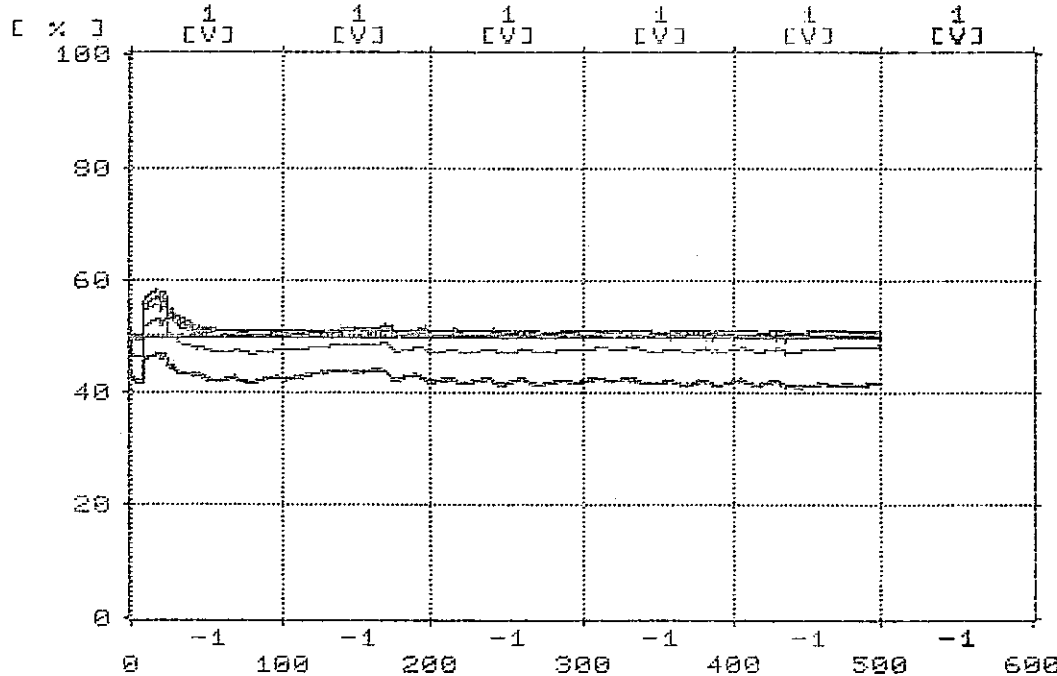
[EH-TEST PNC***1ST!!] 1994-02-07 11:46:26

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ノウイ
0.0305
- < 1 - 32> AS-B2
Air電極チカスイ BT101カラ2ツ
0.0001
- < 1 - 33> AS-B3
Air電極チカスイ BT101カラ3ツ
0.0194
- < 1 - 34> AS-B4
Air電極チカスイ BT101カラ4ツ
-0.0284
- < 1 - 35> AS-B5
Air電極チカスイ BT101カラ5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!!

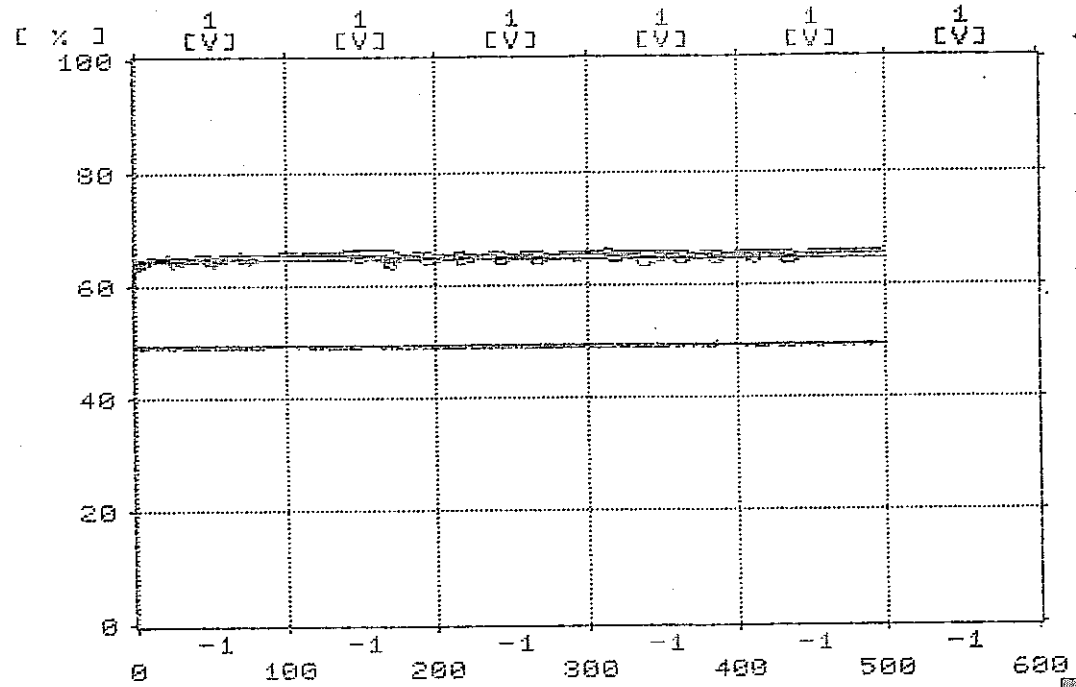
図 1-4.1-1 含水ベントナイト中の酸化還元電位の経時変化 (大気用)

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

94-03-10
 11:34:48

ファイル名: PNC-EH1.DAT

scan time 11:46:43



- < 1 - 11 > NS-B1
 N2-モキチカスイ BTイチハソウイ
 0.2898
- < 1 - 12 > NS-B2
 N2-モキチカスイ BTウイカラ2ツツ
 0.2478
- < 1 - 13 > NS-B3
 N2-モキチカスイ BTウイカラ3ツツ
 0.2422
- < 1 - 14 > NS-B4
 N2-モキチカスイ BTウイカラ4ツツ
 0.2671
- < 1 - 15 > NS-B5
 N2-モキチカスイ BTウイカラ5ツツ
 0.2118
- < 1 - 19 > NS-SS
 N2-モキチカスイ SS400
 -0.0102

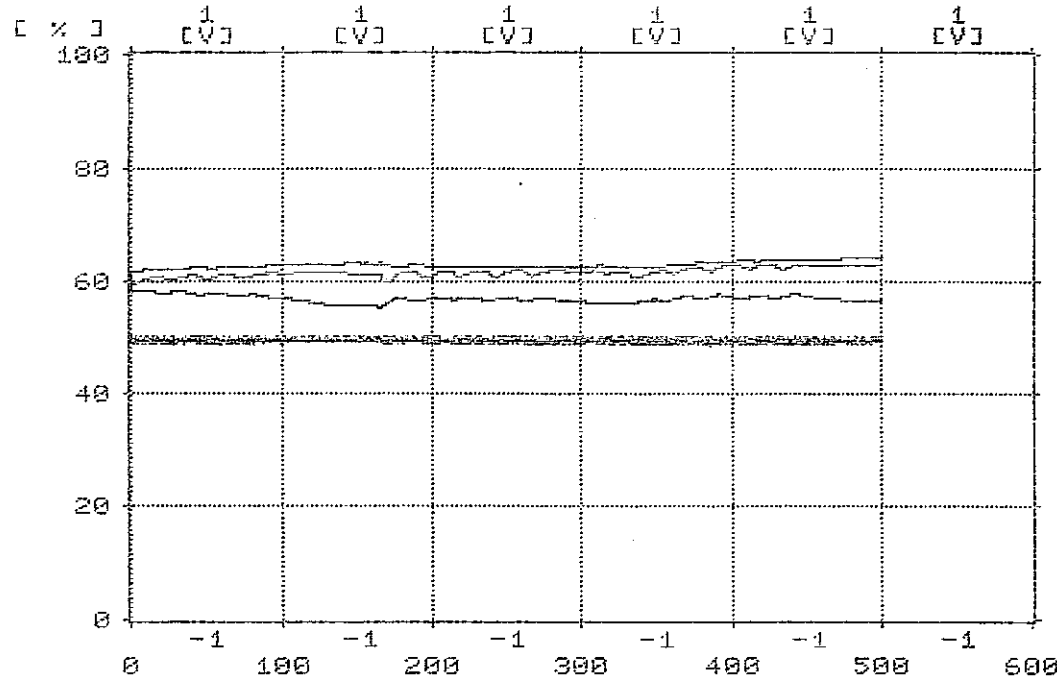
scan count 2

プリンターに出力中です!!

図 1-4.1-3 含水ベントナイト中の酸化還元電位の経時変化 (窒素雰囲気用)

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

ファイル [B:*PNC-EH1.DAT]



scan time 11:46:43

- < 1 - 02 > NW-B1
N2-クワツインスイ BTイカ10ツ
0.2236
- < 1 - 03 > NW-B2
N2-クワツインスイ BTイカ12ツ
0.2111
- < 1 - 04 > NW-B3
N2-クワツインスイ BTイカ13ツ
0.0000
- < 1 - 05 > NW-B4
N2-クワツインスイ BTイカ14ツ
0.1528
- < 1 - 06 > NW-B5
N2-クワツインスイ BTイカ15ツ
0.0000
- < 1 - 10 > NW-SS
N2-クワツインスイ SS400
-0.0213

scan count 2

プリンターに出力中です!!

図 1-4.1-4 含水ベントナイト中の酸化還元電位の経時変化 (窒素雰囲気用)

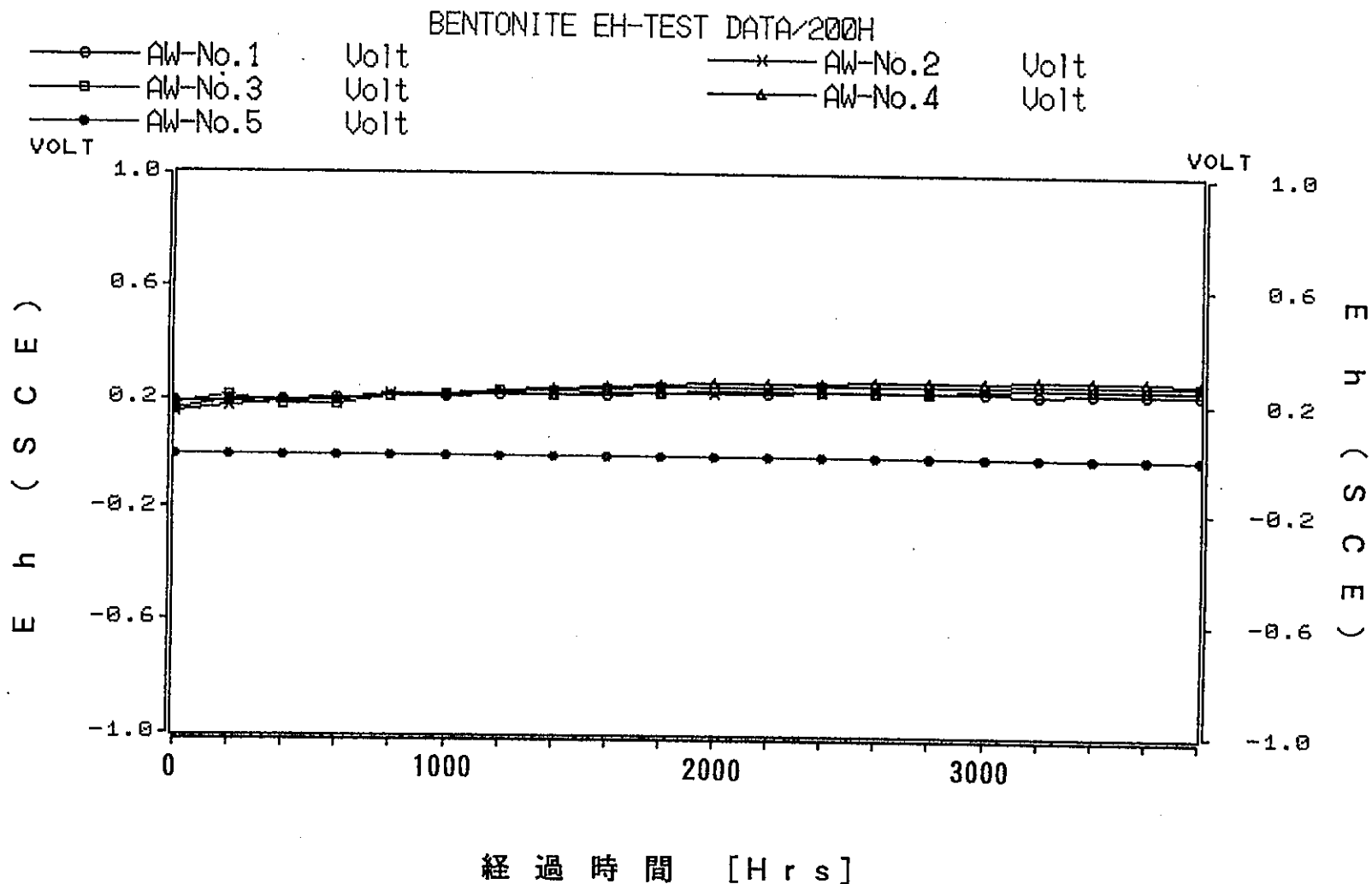


図1-4.1-5 含水ベントナイト中の酸化還元電位の経時変化
(大気雰囲気—脱塩水条件 Bentonite 側部電位変化)

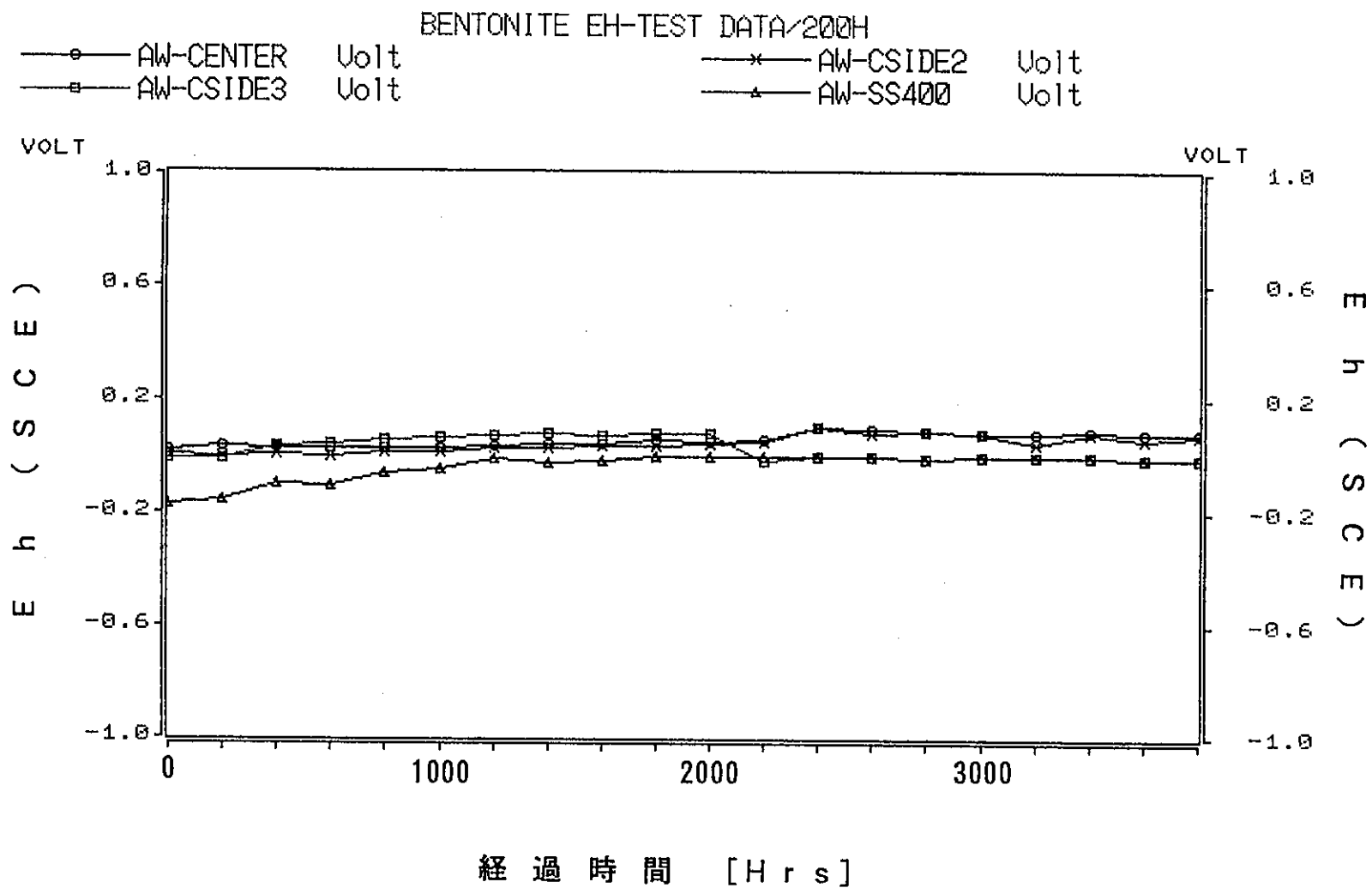


図1-4.1-6 含水ベントナイト中の酸化還元電位の経時変化
(大気雰囲気—脱塩水条件 Bentonite 底部・SS400 電位変化)

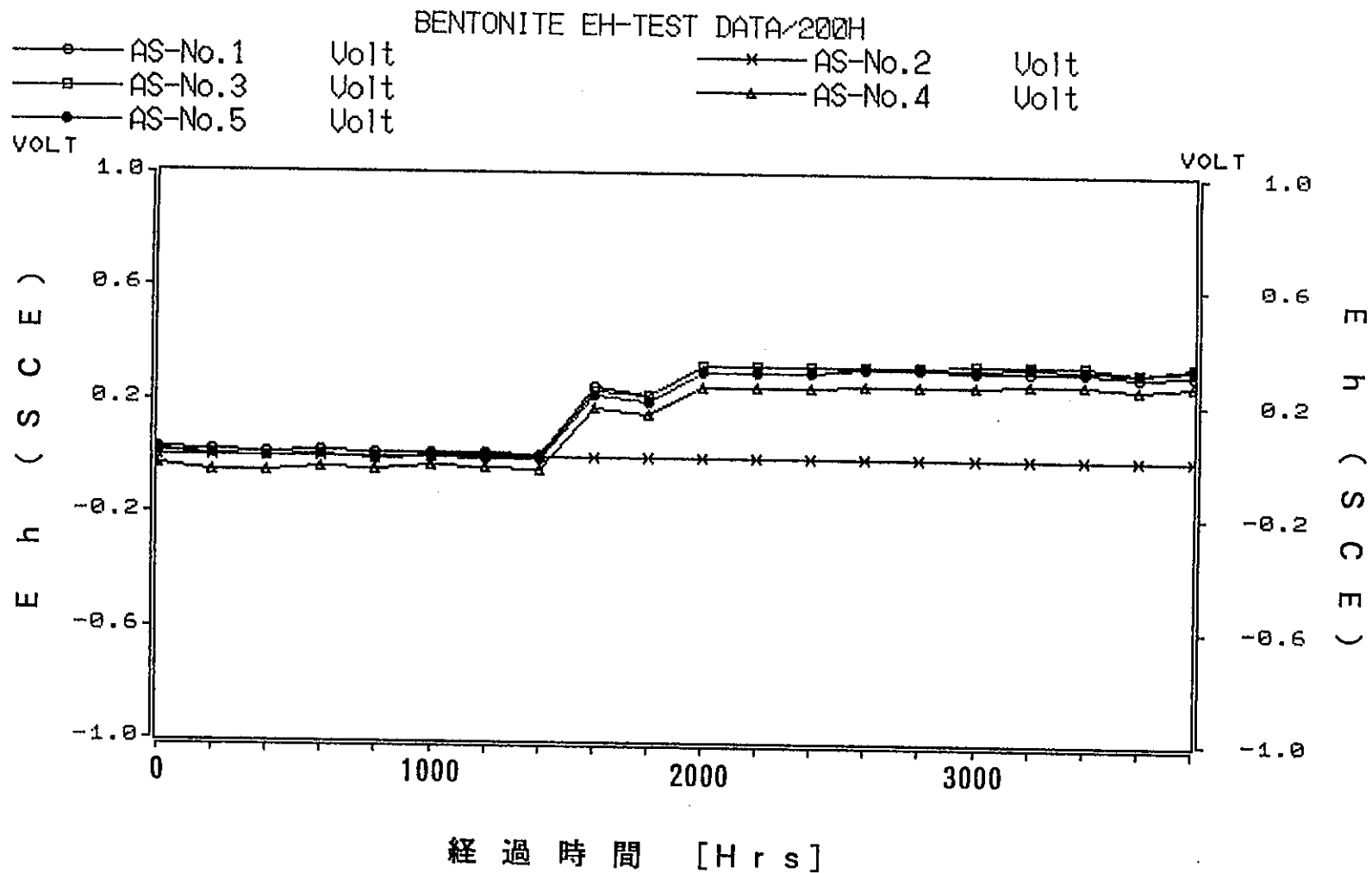


図1-4.1-7 含水ベントナイト中の酸化還元電位の経時変化

(大気雰囲気-模擬地下水条件 Bentonite 側部電位変化)

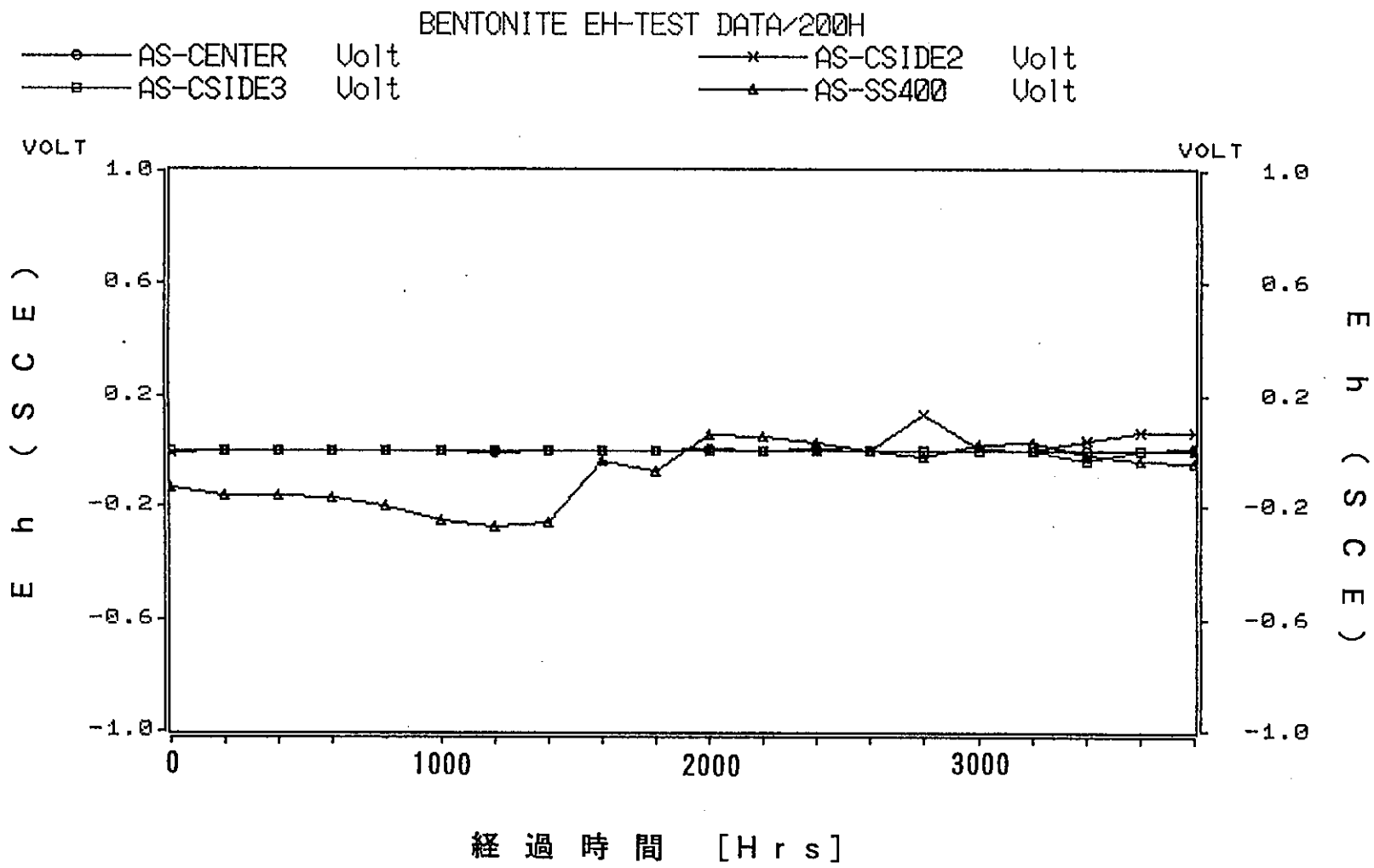


図1-4.1-8 含水ベントナイト中の酸化還元電位の経時変化
(大気雰囲気—模擬地下水条件 Bentonite 底部・SS400 電位変化)

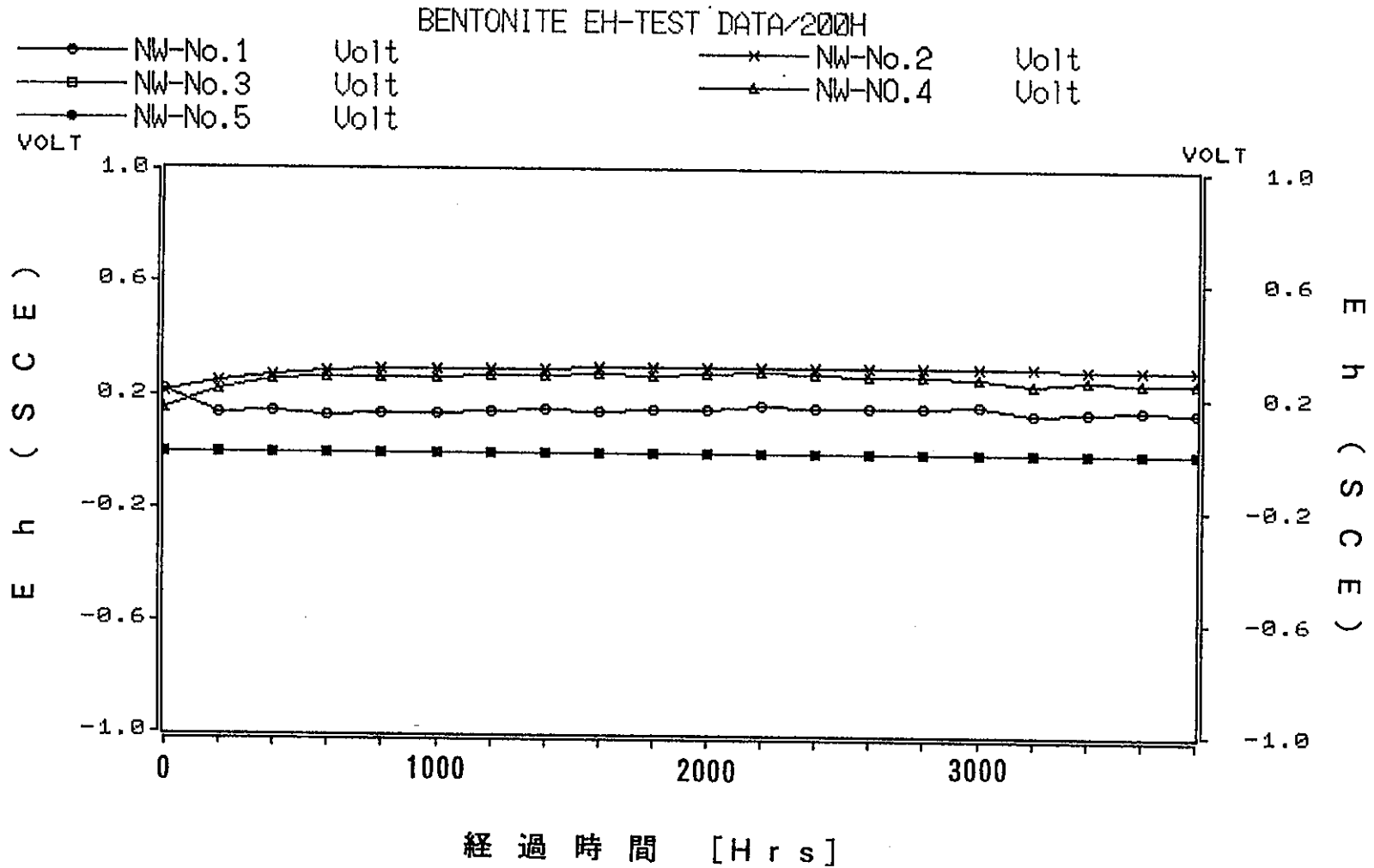


図1-4.1-9 含水ベントナイト中の酸化還元電位の経時変化
(低酸素雰囲気-脱塩水条件 Bentonite 側部電位変化)

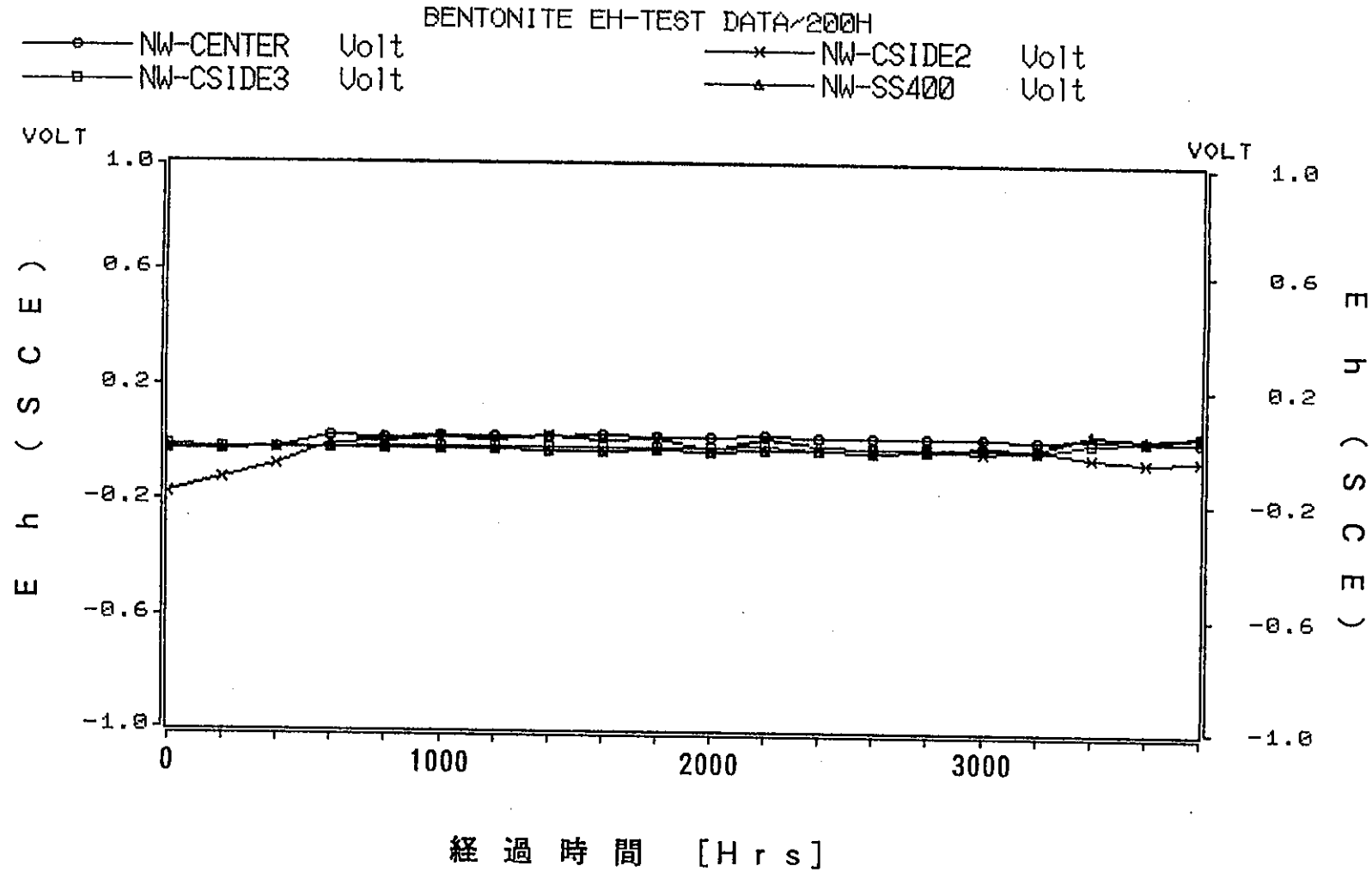


図1-4.1-10 含水ベントナイト中の酸化還元電位の経時変化
(低酸素雰囲気-脱塩水条件 Bentonite 底部・SS400 電位変化)

BENTONITE EH-TEST DATA/200H

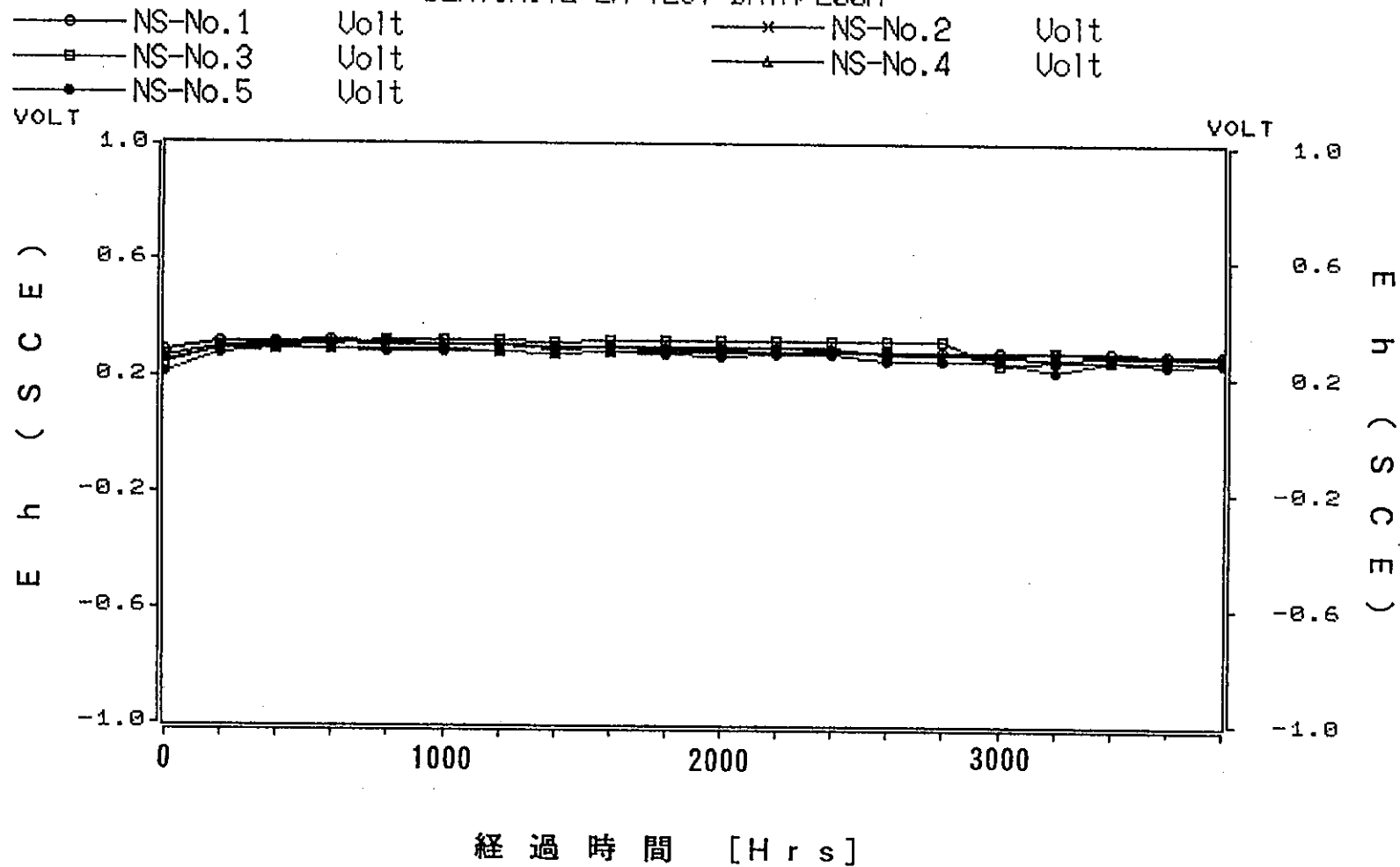


図1-4.1-11 含水ベントナイト中の酸化還元電位の経時変化
 (低酸素雰囲気—模擬地下水条件 Bentonite 側部電位変化)

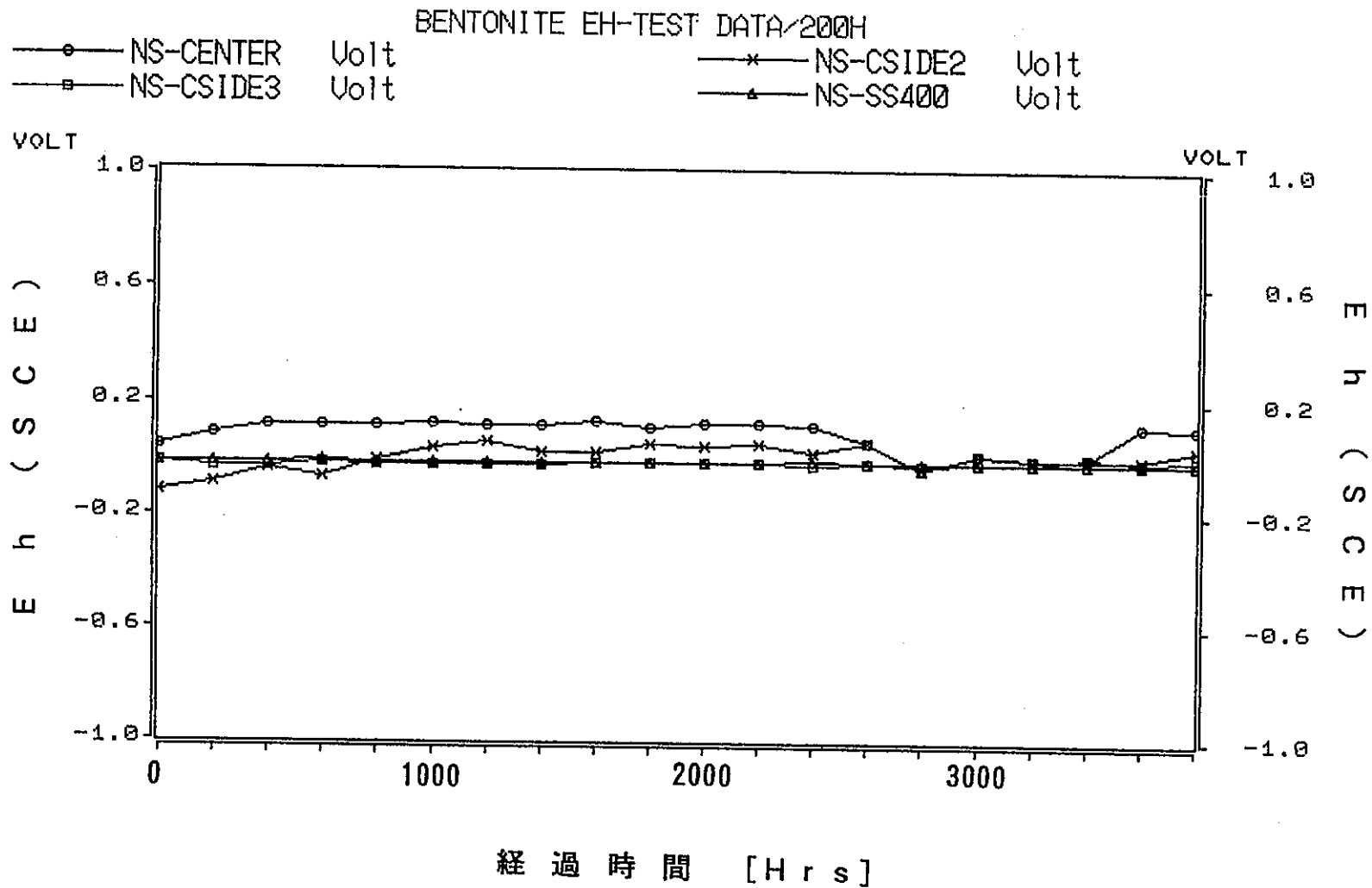


図1-4.1-12 含水ベントナイト中の酸化還元電位の経時変化
(低酸素雰囲気-模擬地下水条件 Bentonite 底部・SS400 電位変化)

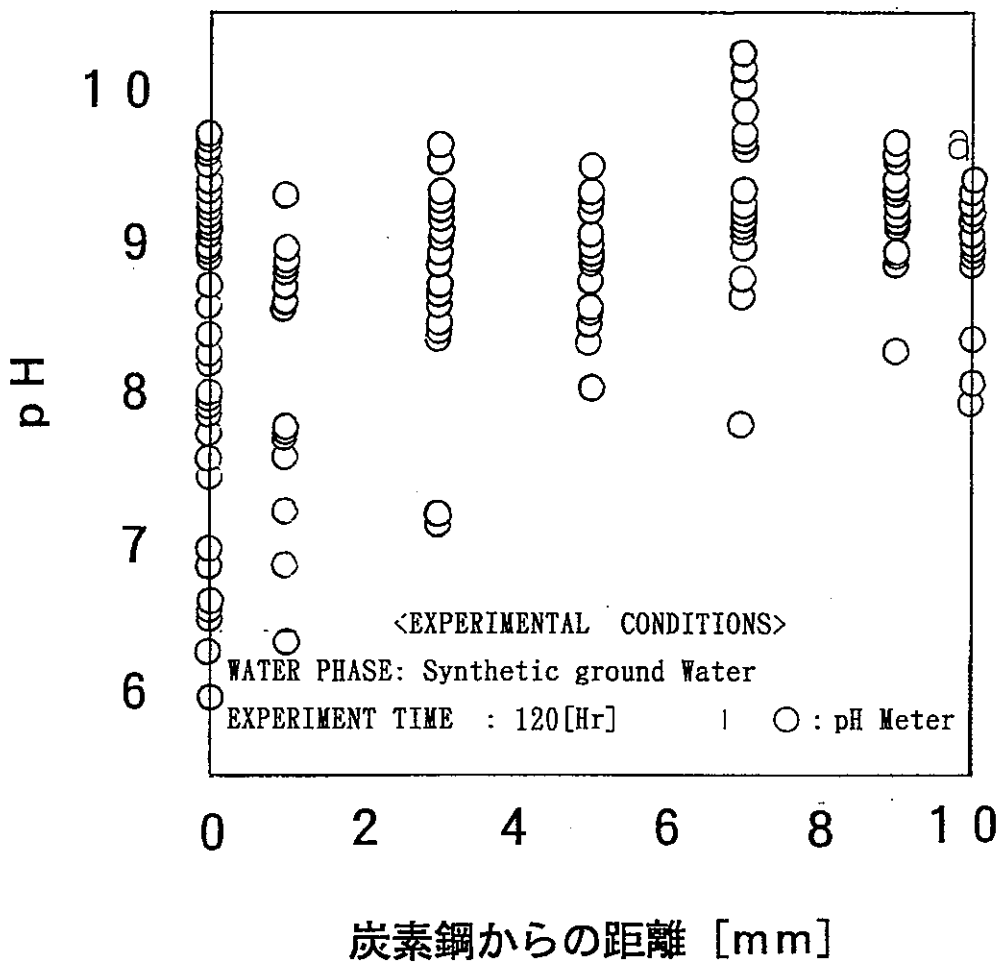


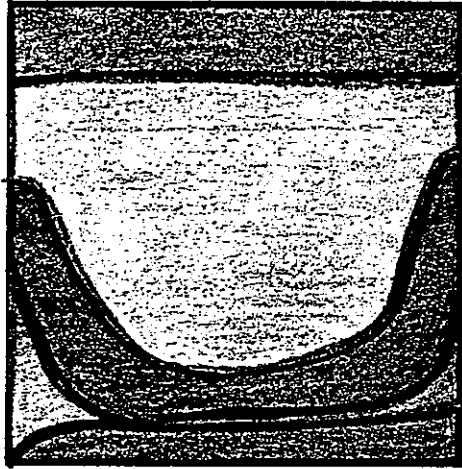
図 1-5-1 緩衝材中の pH 分布 (大気開放)

緩衝材 ; クニゲル V.1
 試験期間 ; 10000 [Hour]
 雰囲気 ; 低酸素
 水溶液 ; 脱塩水



6.2

Bentonite上部



6.1

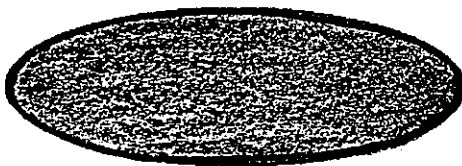
4.9

4.8

6.5

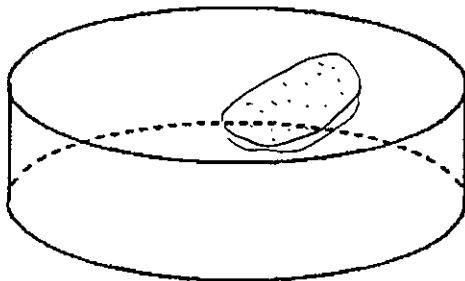
5.8

Bentonite側部



6.7

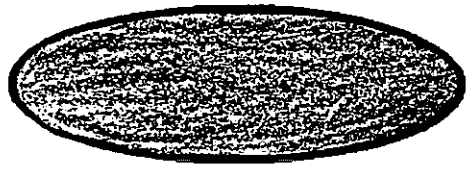
Bentonite底部



SS400

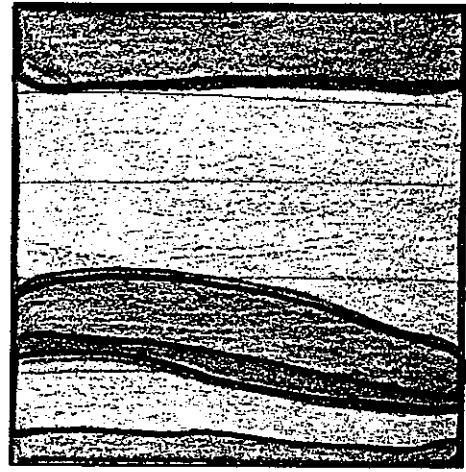
図 1-5-2 緩衝材の外観観察と pH 測定結果

緩衝材 ; クニゲル V 1
 試験期間 ; 10000 [Hour]
 雰囲気 ; 低 酸 素
 水溶液 ; 模 擬 地 下 水



5.4

Bentonite 上部



5.0

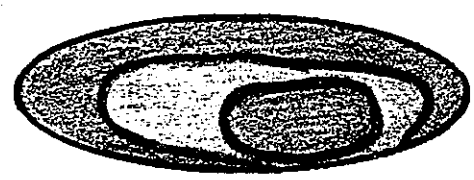
5.1

4.9

4.5

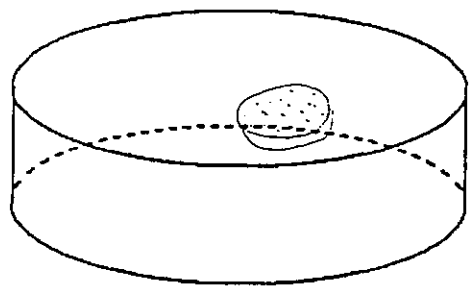
5.5

Bentonite 側部



6.8

Bentonite 底部



SS400

図 1-5-3 緩衝材の外観観察と pH 測定結果

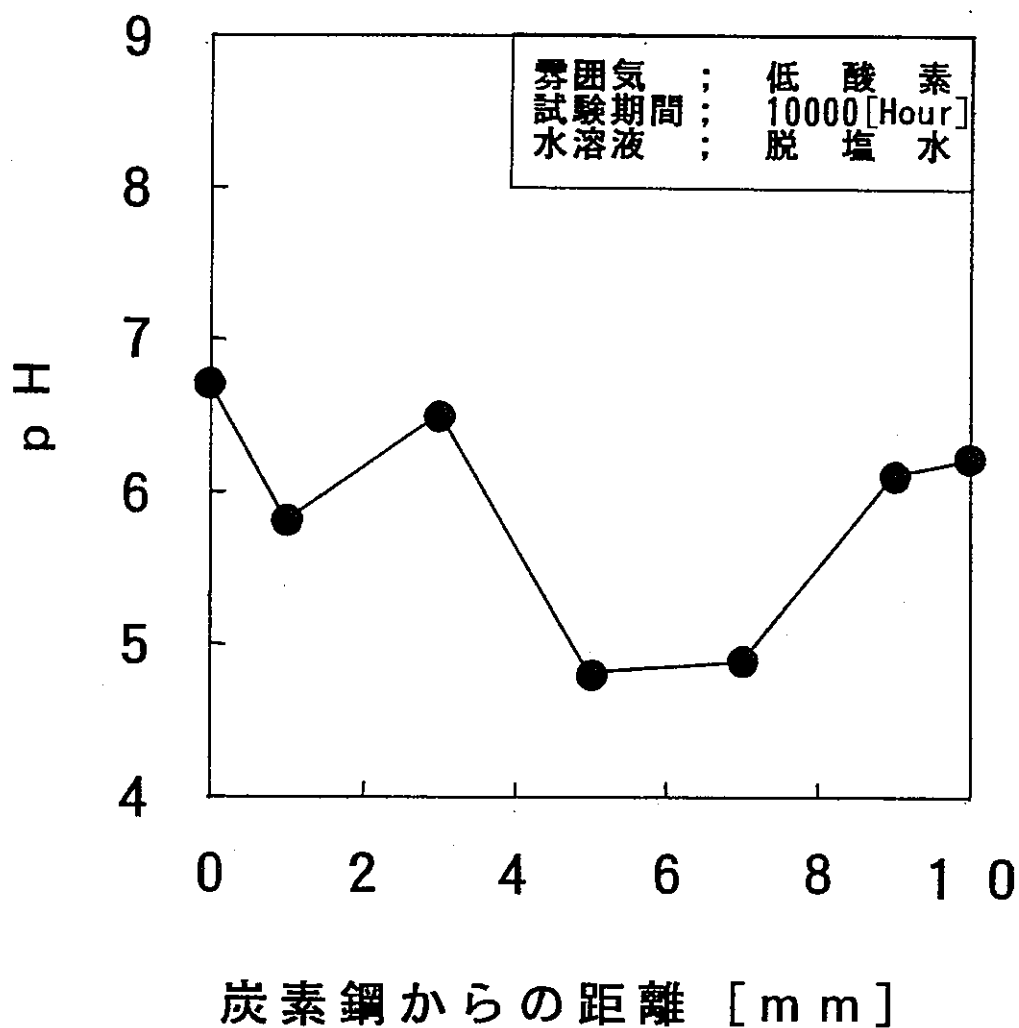


図 1-5-4 緩衝材中の pH 挙動
 (クニゲル V 1)

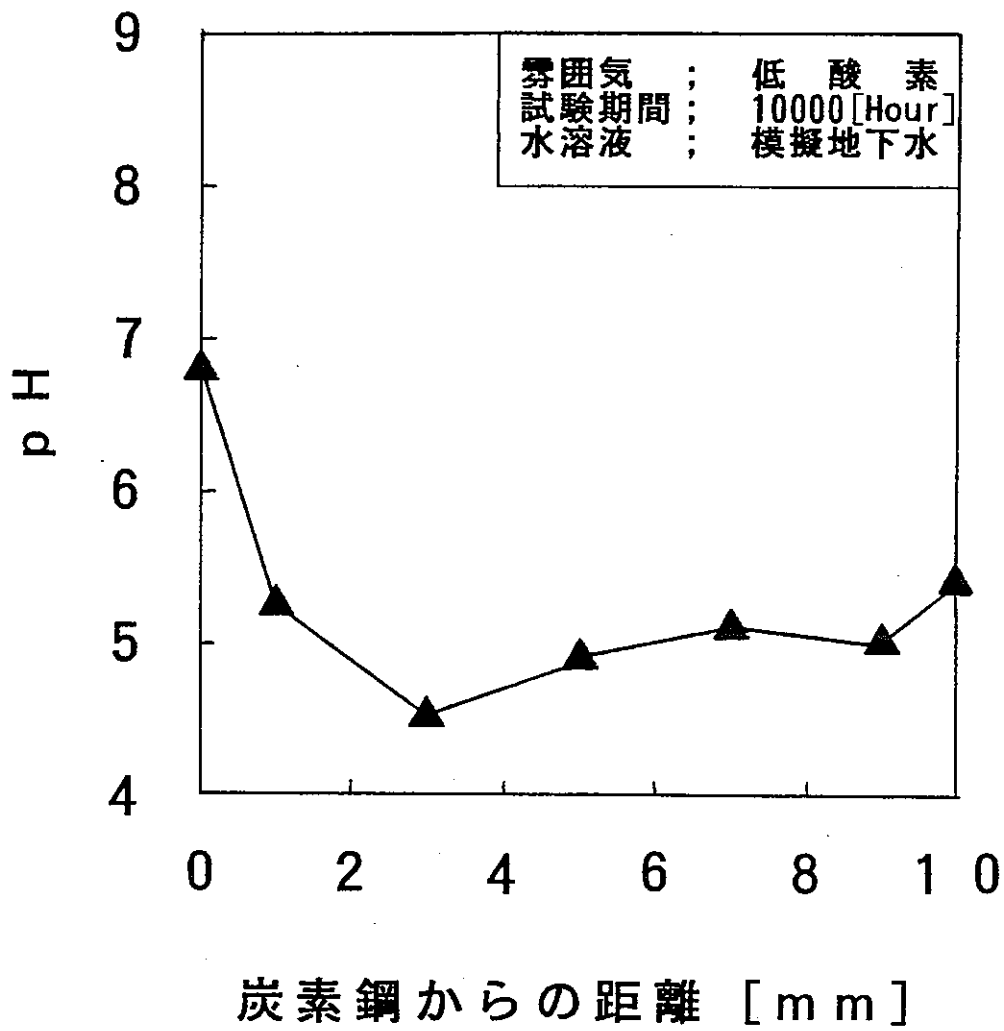


図 1-5-5 緩衝材中の pH 挙動
 (クニゲル V 1)

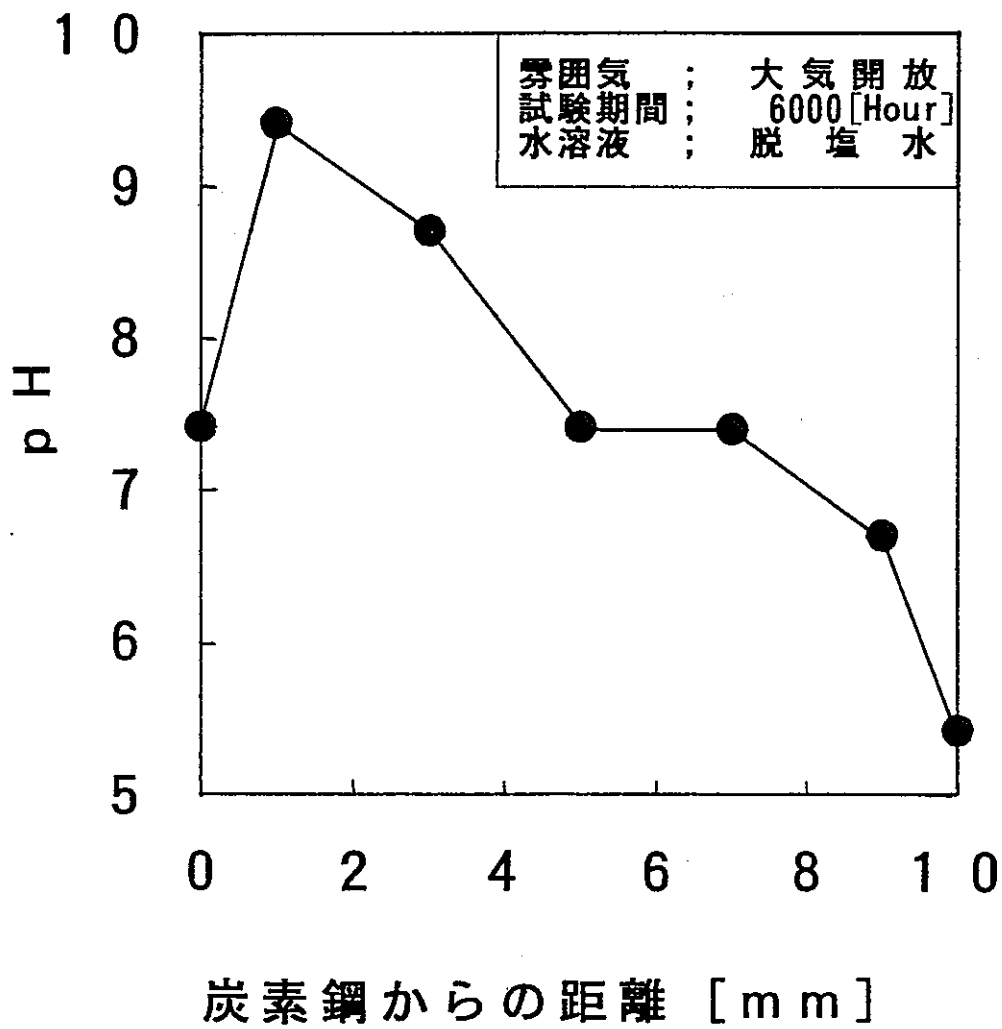


図 1-5-6 緩衝材中の pH 挙動
 (クニピアF)

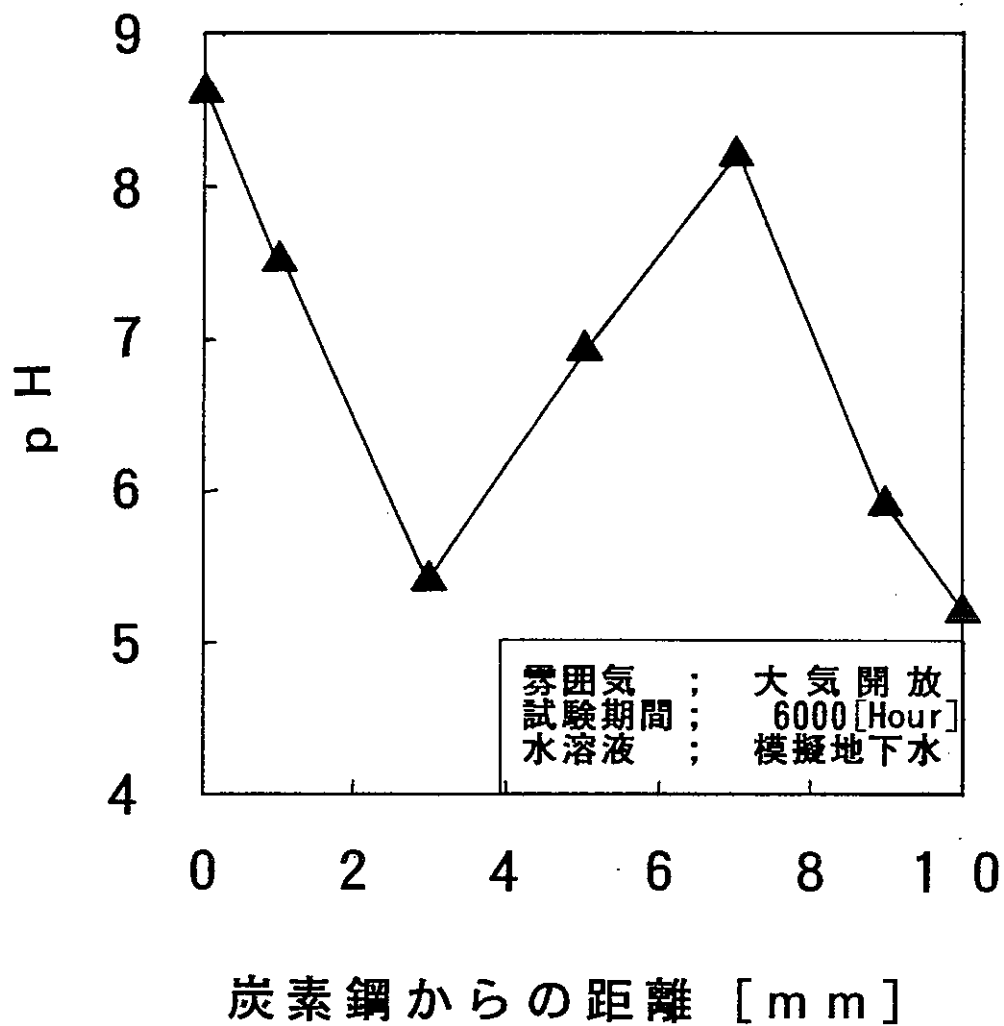
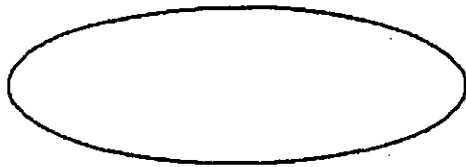


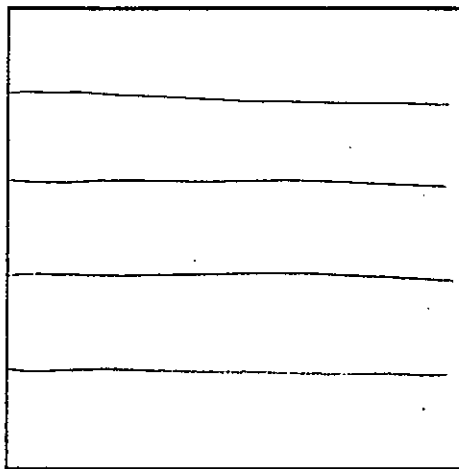
図 1-5-7 緩衝材中の pH 挙動
 (クニピアF)

緩衝材；クニピア F
 試験期間；6000 [Hour]
 雰囲気；大気開放
 水溶液；脱塩水



5.4

Bentonite上部



6.7

7.4

7.4

8.7

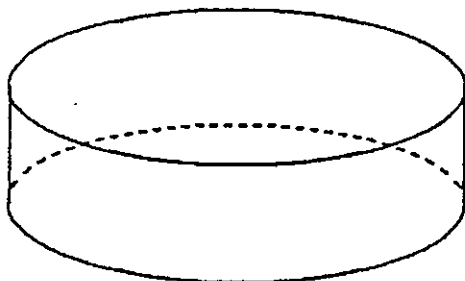
9.4

Bentonite側部



7.4

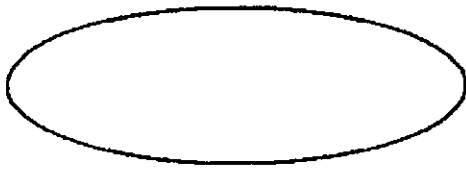
Bentonite底部



SS400

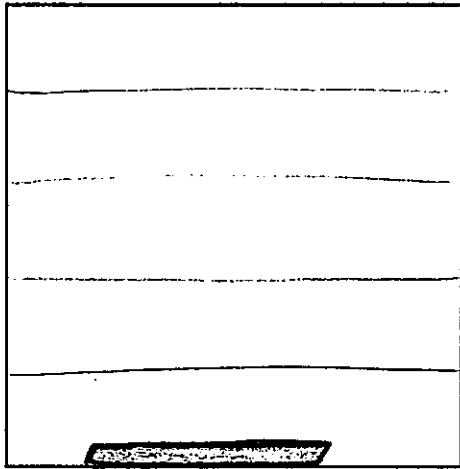
図 1-5-8 緩衝材の外観観察と pH 測定結果

緩衝材 ; クニピア F
 試験期間 ; 6000 [Hour]
 雰囲気 ; 大気開放
 水溶液 ; 模擬地下水



5.2

Bentonite上部



5.9

8.2

6.9

5.4

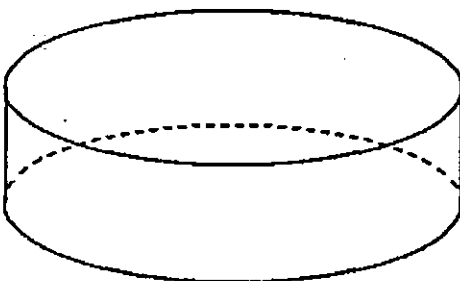
7.5

Bentonite側部



8.6

Bentonite底部



SS400

☒ 1-5-9 緩衝材の外観観察と pH 測定結果

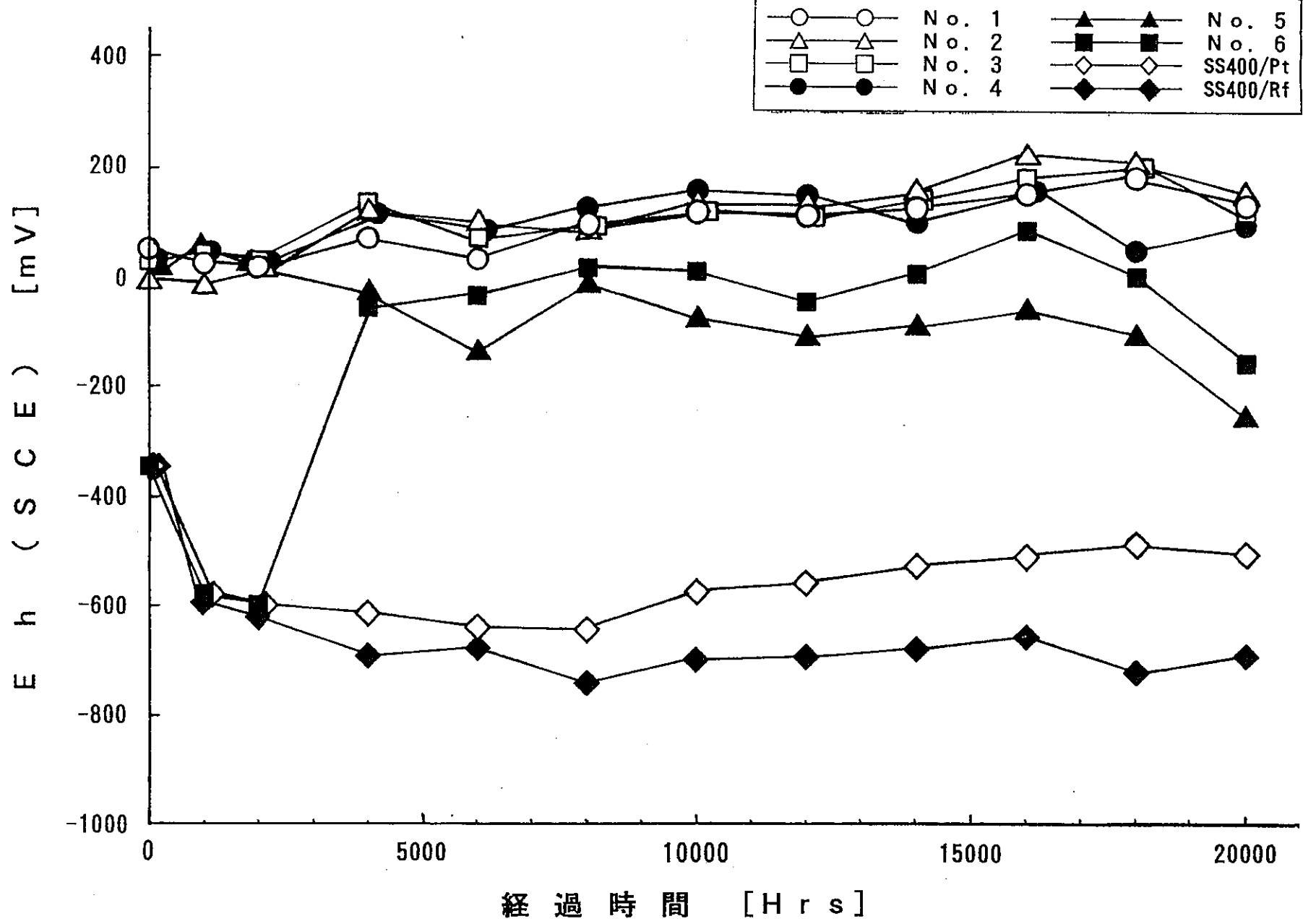


図 1-5-10 各部位における電位挙動変化 (大気雰囲気-純水条件)

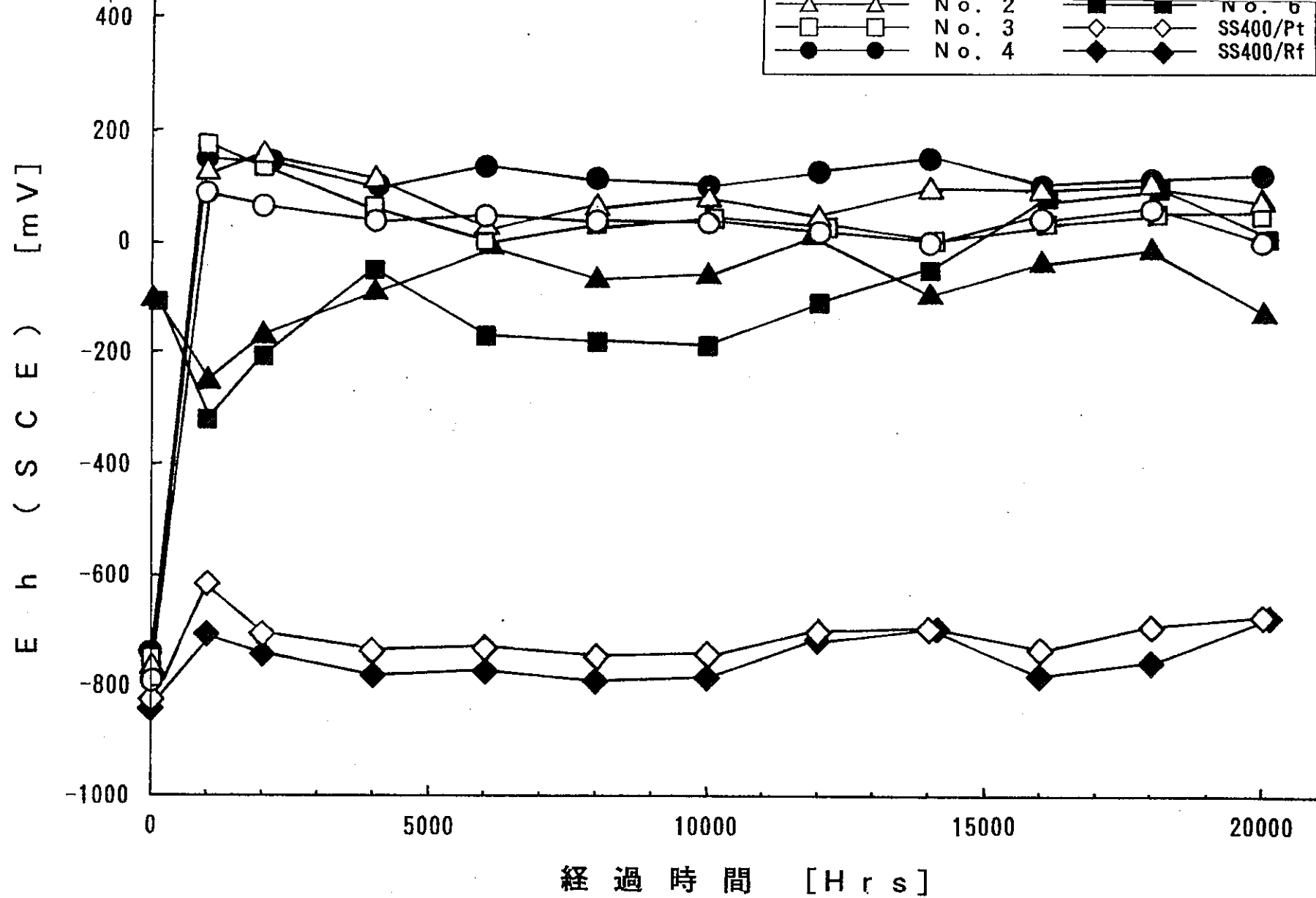
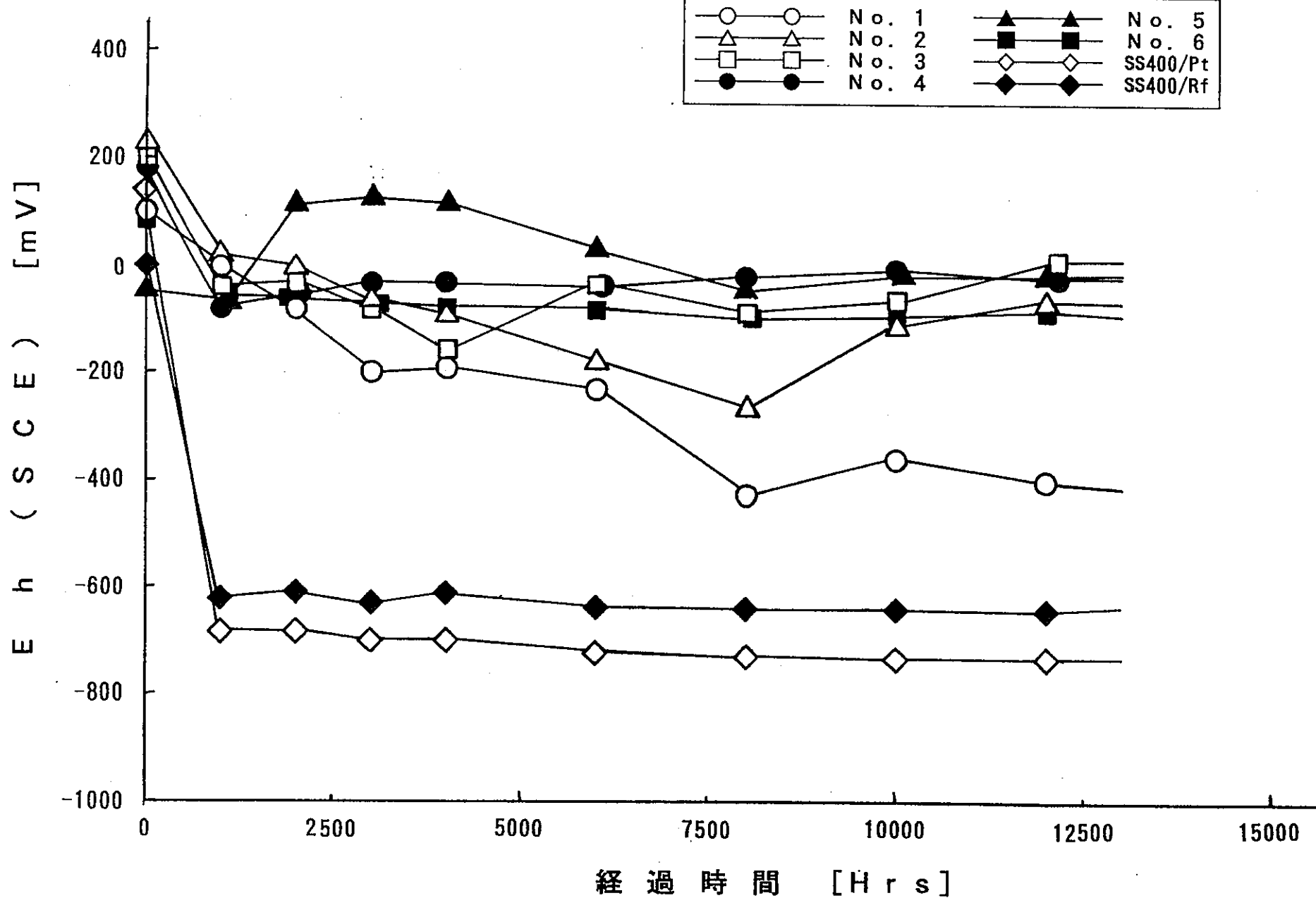


図 1-5-11 各部位における電位挙動変化 (大気雰囲気-模擬地下水条件)



☒ 1-5-12 各部位における電位挙動変化 (還元雰囲気—模擬地下水条件)

表 1-3.3-1 模擬地下水の組成

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

注) 各イオン濃度は純水に試薬を所定量溶解させて調製した。

表 1-5-1 クニゲルV1のpH測定試験における各々のpH値表

水溶液	腐食拡散時間 [Hr]	Bentonite 上部 [pH]	Bentonite 側部 (SS400からの距離[mm]) [pH]					Bentonite 底部		炭素鋼-SS400 腐食形態
			8-10	6-8	4-6	2-4	0-2	[pH]	色相	
N2-脱塩水	10000	6.2	6.1	4.9	4.8	6.5	5.8	6.7	黒緑	全面腐食(一部φ8mmの孔食有)
N2-模擬地下水	10000	5.4	5.0	5.1	4.9	4.5	5.5	6.8	黒緑・茶褐	全面腐食(一部φ5mmの孔食有)

表 1-5-2 クニピアFのpH測定試験における各々のpH値表

水溶液	腐食拡散時間 [Hr]	Bentonite 上部 [pH]	Bentonite 側部 (SS400からの距離[mm]) [pH]					Bentonite 底部		炭素鋼-SS400 腐食形態
			8-10	6-8	4-6	2-4	0-2	[pH]	色相	
大気-脱塩水	6000	5.4	6.7	7.4	7.4	8.7	9.4	7.4	黒緑色	全面腐食(表面の侵蝕は殆ど無)
大気-模擬地下水	6000	5.2	5.9	8.2	6.9	5.4	7.5	8.6	黒緑色	全面腐食(表面の侵蝕は殆ど無)

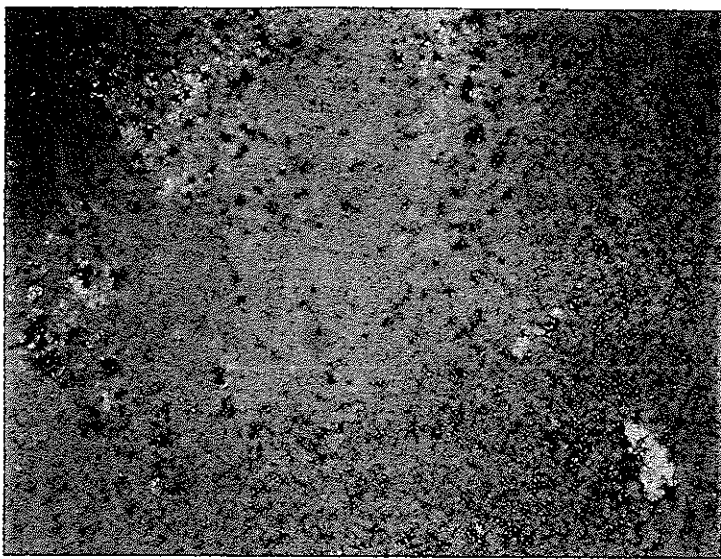


写真1-4-1
大気開放3ヶ月

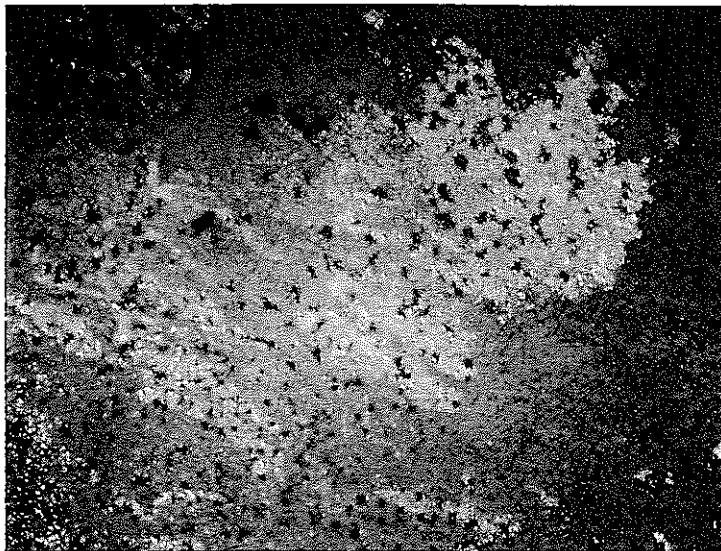


写真1-4-2
大気開放6ヶ月

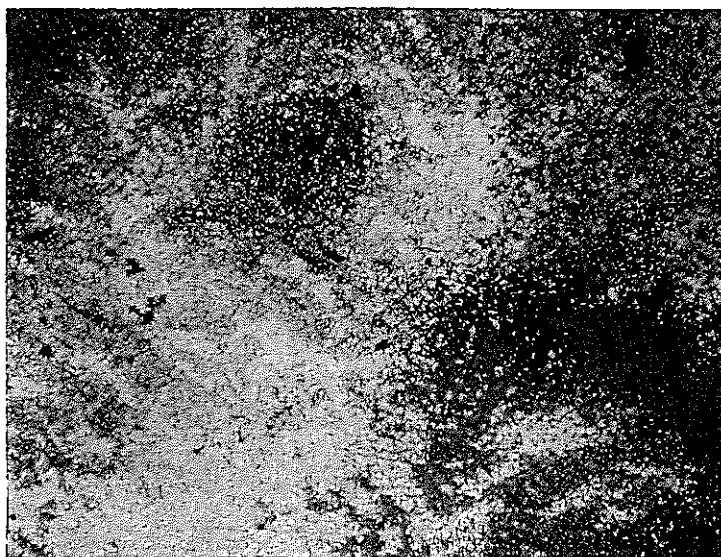


写真1-4-3
大気開放6ヶ月

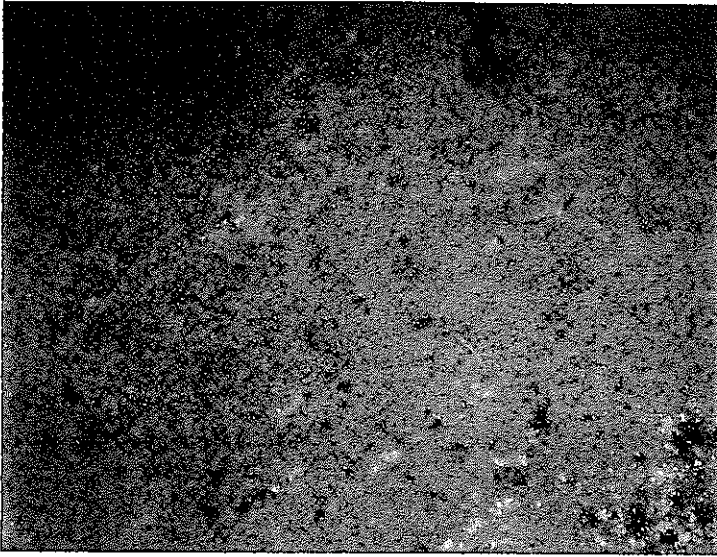


写真 1 - 4 - 4
無酸素環境 3 ヶ月

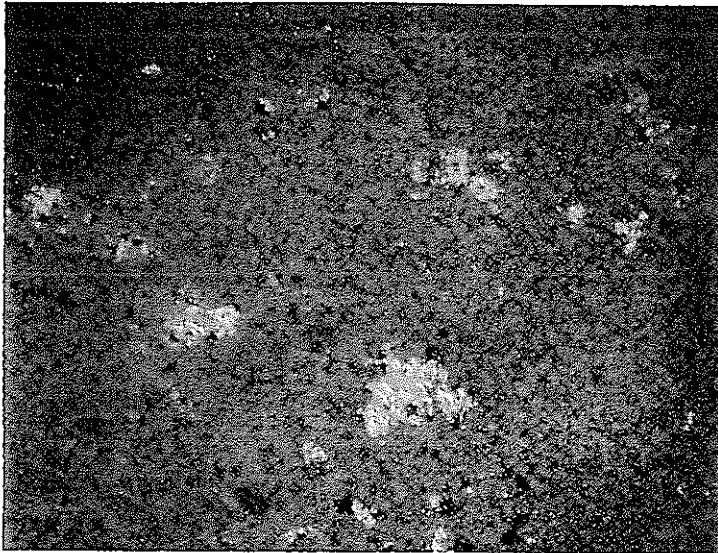


写真 1 - 4 - 5
無酸素環境 6 ヶ月

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。

したがって、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必要がある。

2. 研究内容

上記の目的のため下記内容について検討を行う。

今年度は、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。

なお、TEMによる固相同定に関しては、機械固有の性能にも左右されるため、それに関する現状と今後の性能向上も勘案し可能性を評価する。

3. 試験方法

3.1 概要

ベントナイト固相中における沈殿生成物同定用試料として、アクリル製容器にベントナイトの種類としてクニピアFを用いて、上部より脱塩水、模擬地下水を給水、浸透させ、一定の期間膨潤させ、ある程度沈殿生成物が生成したと思われる時点でTEMによる電子線回折などの手法で沈殿生成物同定を試みた。

3.2 試験装置および条件

(1) 試験装置

図2-3.2-1 に示すアクリル製容器に成型ベントナイトを設置し、図2-3.2-2 に示す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2-3.2-1 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

3.3 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。

各機器の仕様を下記に示す

(1) 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

使用機器 : 日立 S-800

加速電圧 : 1-30KV (1KVステップ)

0.5-5KV (100Vステップ)

分解能 : 20Å

倍率 : 20-300,000

使用加速電圧 : 15KV

(2) EDX分析

使用機器：走査型電子顕微鏡付属エネルギー分散型X線分析装置

検出器：Quantum UTW検出器

分解能：156 eV

分析可能元素：B-U

(3)透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察および電子線回折

使用機器：日立H700H

加速電圧：200KV

分解能：2Å

倍率：6000-350,000

使用加速電圧：200KV

(4)X線回折

使用機器：島津DP-61

最大出力：1.5KW

X線対陰極：Cu

シンチレーションカウンター：ゲイン0-14db

ゴニオメーター半径：185mm

定速送り(2θ)：0.002-90度/分

ステップ送り幅(2θ)：0.002-120度

(5)化学分析

湿式分析およびICP分析

3.4 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。また、鉄粉をクニピアF成型体の中間に挟み上部から給水しているものについては、ベントナイト中へ鉄拡散量が十分でないため、今回は実施していない。

3.5 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

電顕観察用の試料は、ただ薄ければそれで良い試料かと言うとそうではない。観察対象や観察目的、特に観察に当たっては採用する観察手法によって、試料に要求される条件が異なる。格子像、とりわけ構造像によって結晶の原子配列を観察したい場合は、非弾性散乱の影響を最低限に抑えるため、たとえ領域は狭くとも最大限薄い試料が望まれる。

現在、我々が手にする事の出来る試料薄片化のための手法は、古くからある電解研磨法をはじめ、化学研磨法、破砕法、イオン研磨法、マイクローム法、へき開法などがあり、状況に応じて使い分けられている。

表2-4.1-1 に観察目的に応じた試料薄片化のための手法を示す。

これらの手法のうち本試料で採用可能な方法としては、マイクローム法、へき開法が考えられたが、試料が膨潤したベントナイトであることを勘案して、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。

さらに、電子顕微鏡観察では試料は高真空環境に置かれるので、測定時の試料は乾燥状態になってしまうことから、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

透過型電子顕微鏡 (TEM) や電子線回折, X線回折による結晶構造を同定する前にSEM観察, EDX分析による定量分析および化学分析を行った。

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に示した。

その結果, 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, モンモロ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。ちな

みに、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。ASTMカードによれば、広角側のピークは示されていない。つまり試料 a、b では X線回折による分析の結果、結晶構造に差があることが判明出来た。

(3) 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察および電子線回折

TEM観察 (図2-4.2-6,7) では、試料が薄くなっている場所で、電子線が透過し、回折像も得られた。回折像は、デバイスェラー環となり、結晶粒が微小であることを示す。

このデバイスェラー環は、以前に報告されているモンモリロナイトの回折像と一致する。これより求めた格子定数は、表2-4.1-2 に示すように X線回折の結果ともよく整合する。さらに、今回の検討では、試料 a、b ともデバイスェラー環とは一致しない回折パターンも見られた。これらの回折パターンはモンモリロナイトの主要構成物であるかはあきらかでなく、また、報告もない。

また、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。したがって、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-highが、電子線回折が十分行えるようにするには、より鉱物粒子を増粒成長させ、安定な結晶構造にもっていけば、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る。

5. まとめ

(1) 試料の前処理方法として試料が膨潤したベントナイトであることを勘案し、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。

その結果 TEM、SEMによる観察に支障はなかった。

(2) TEMおよび X線回折でモンモリロナイトは確認出来た。また、クニピア F に模擬地下水を給水したもの (a) および、脱塩水を給水したもの (b) の両者の差も確認出

来た。

- (3) TEMによる電子線回折でデバイーシェラー環とは一致しない回折パターンも見られた。これらの回折パターンはモンモリロナイトの主要構成物であるかはあきらかでなく、また、報告もないが、あらたに生成した結晶物質である可能性もあるのでより鉱物粒子を増粒成長させ、安定な結晶構造にもっていけば、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る。
- (4) TEMのEDXによる組成分析を行えば、さらに詳しい情報が得られると思われる。
- (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ある程度可能と考える。

6. 課題

- (1) 一貫した分析結果を得るためには、安定な組織について分析する必要があり、そのためには、より鉱物粒子を増粒成長させ、安定な結晶構造にする必要がある。
また、SEMなどで観察する場合、乾燥した試料が要求されるので、あらかじめ文献調査を含め、乾燥後の結晶構造の変化などを調査しておく必要がある。
- (2) TEMの電子線回折だけでは、ミクロな領域の情報は得られるが、物質全体のマクロな領域の判断が困難であるので、X線回折法の併用が必要である。

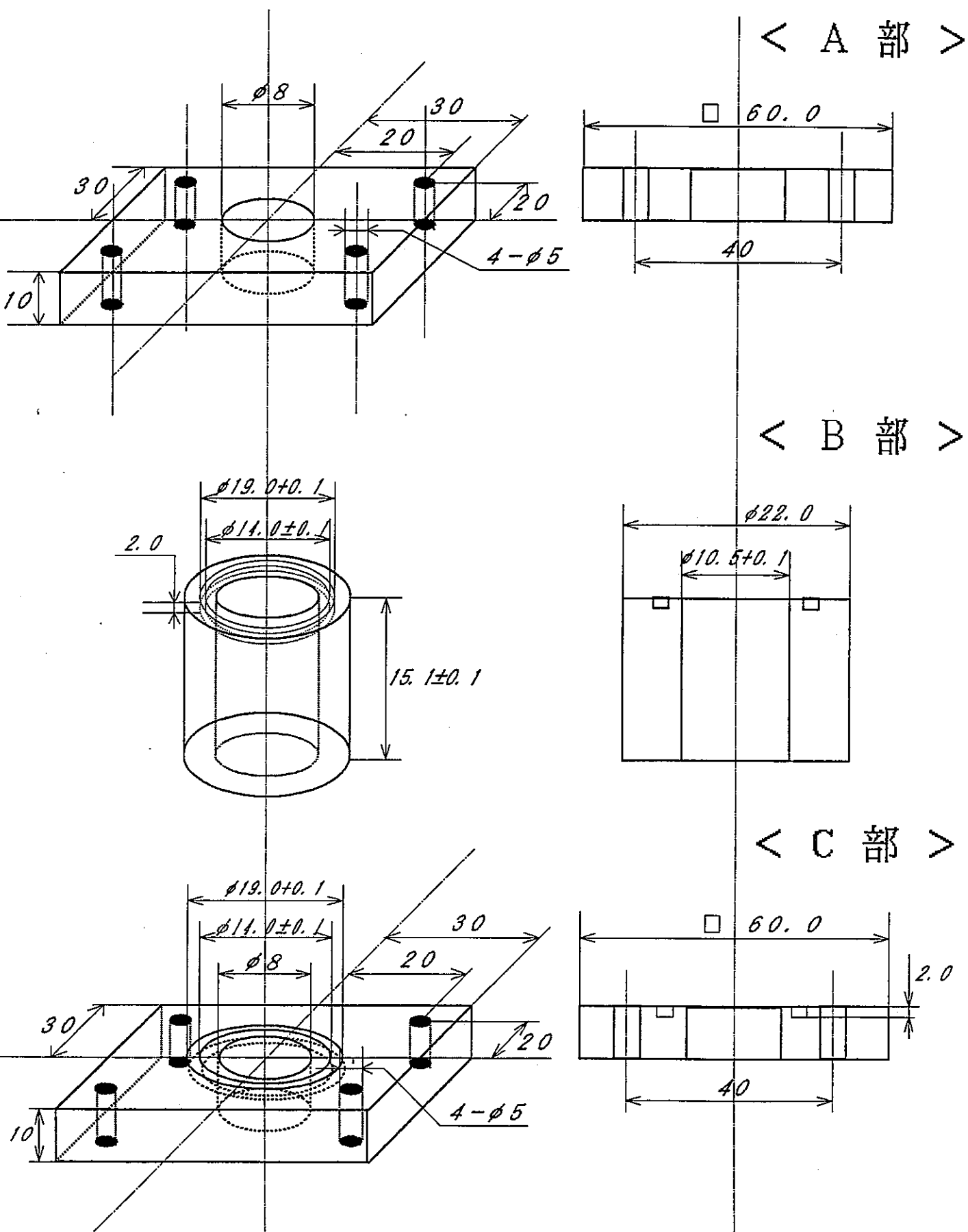
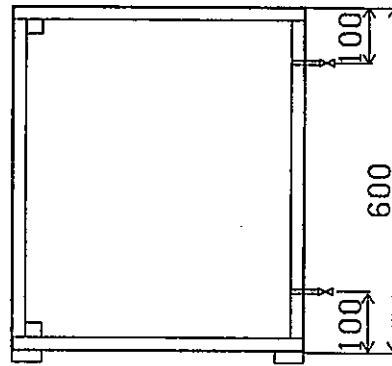
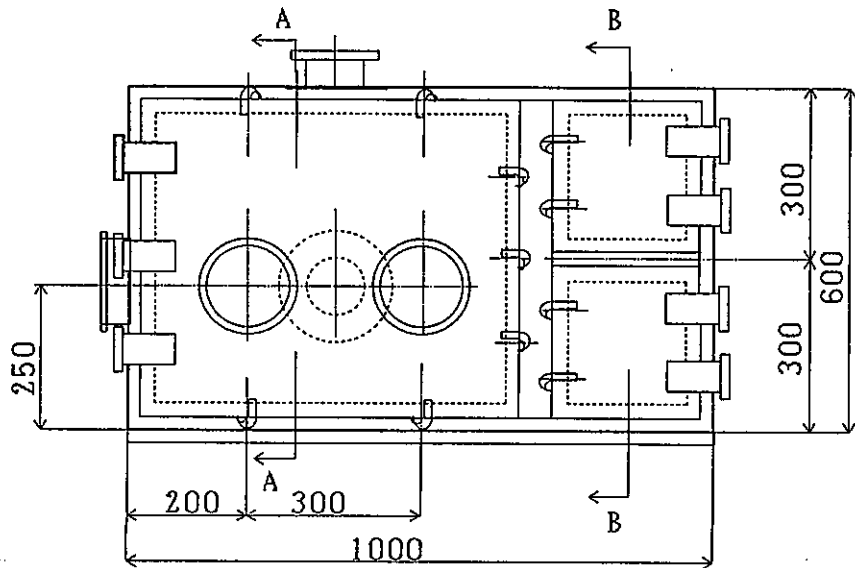
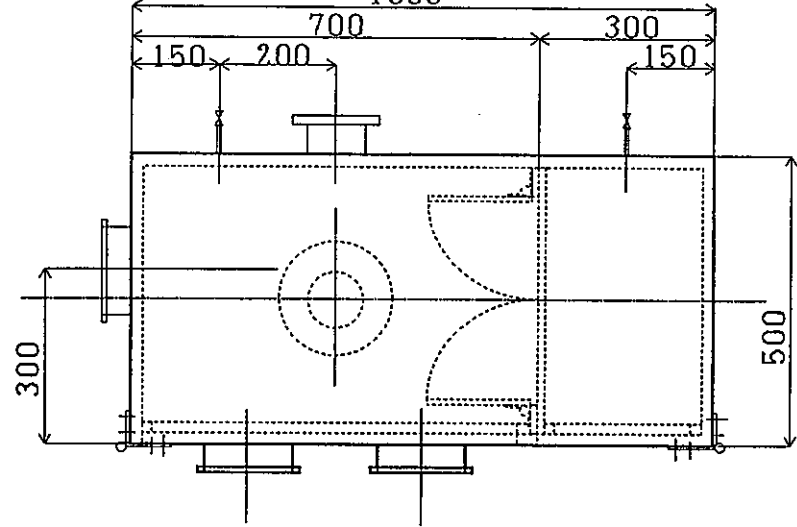
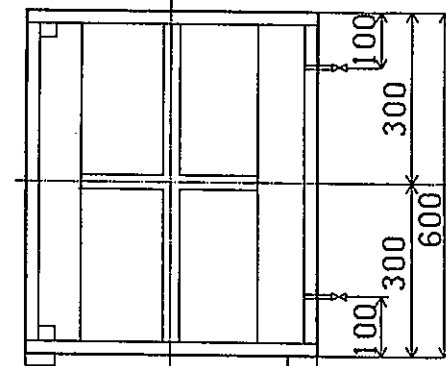


図 2 - 3.2 - 1 緩衝材中の沈澱鉍物同定用セル



A-A



B-B

1992. 5. 31.		動力炉・核燃料開発事業団				
NO	DATE	DESCRIPTION	DRAWN	DESIGNED	CHECKED	APPROVED
SCALE		図 2 - 3.2 - 2 PNC地層処分の模擬環境維持用 アクリル製耐圧チャンバー				
1/100						
IHI 横研・環境エネルギー開発部			JOB. NO PNC-9300			
DRAWING NO.					REV	

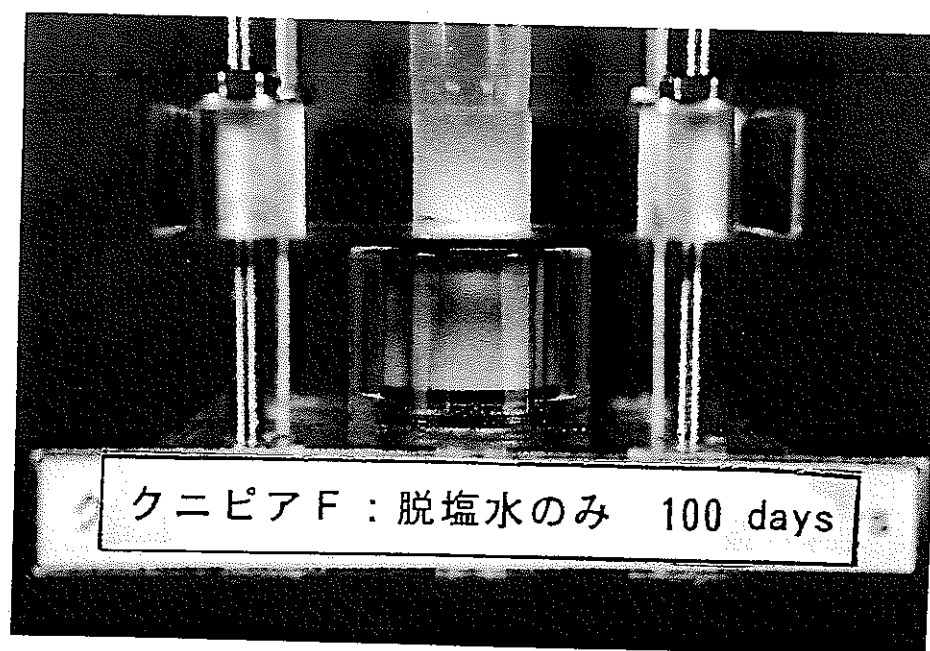
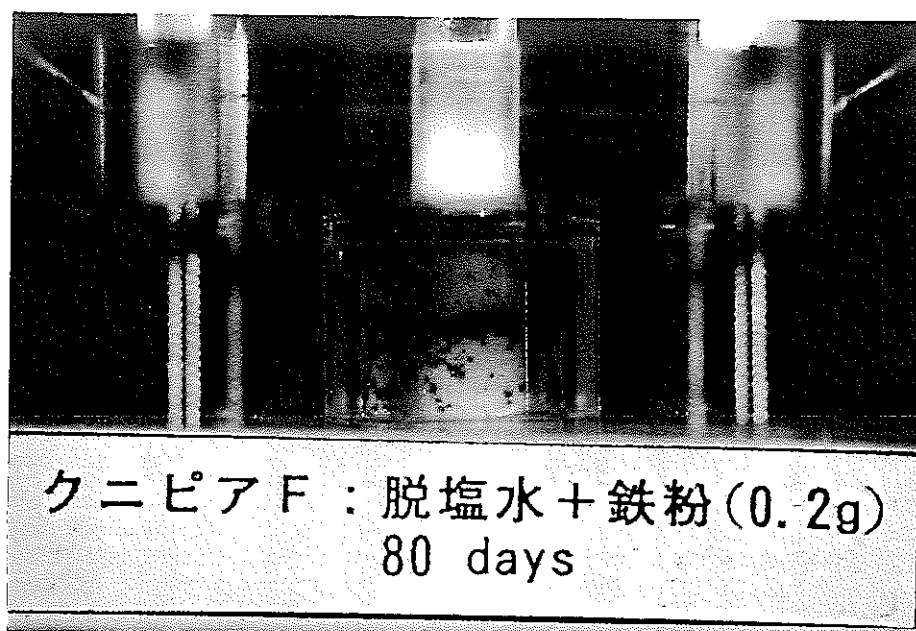
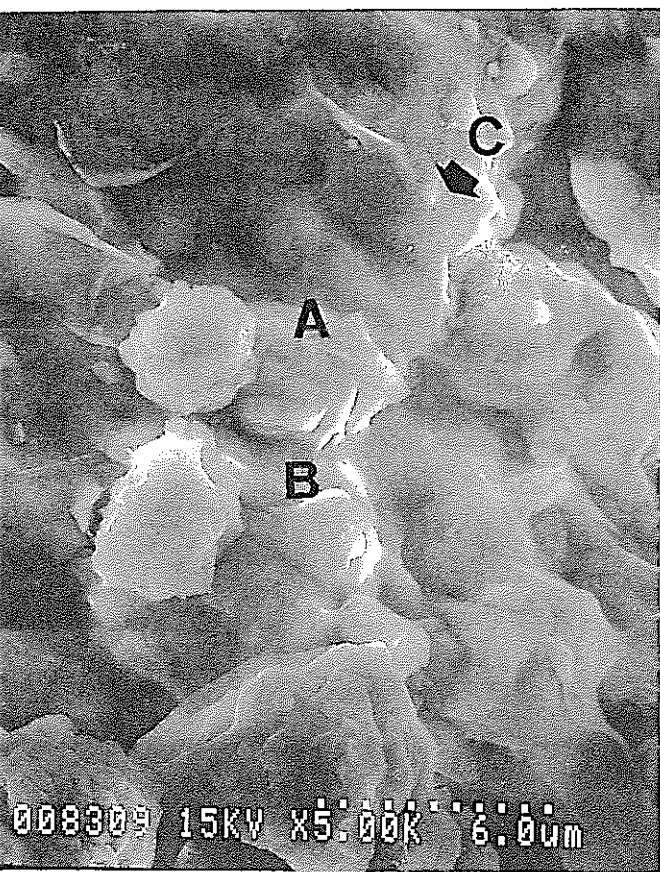


図 2 - 4 . 1 - 1 ベントナイト試料の外観写真



(a)

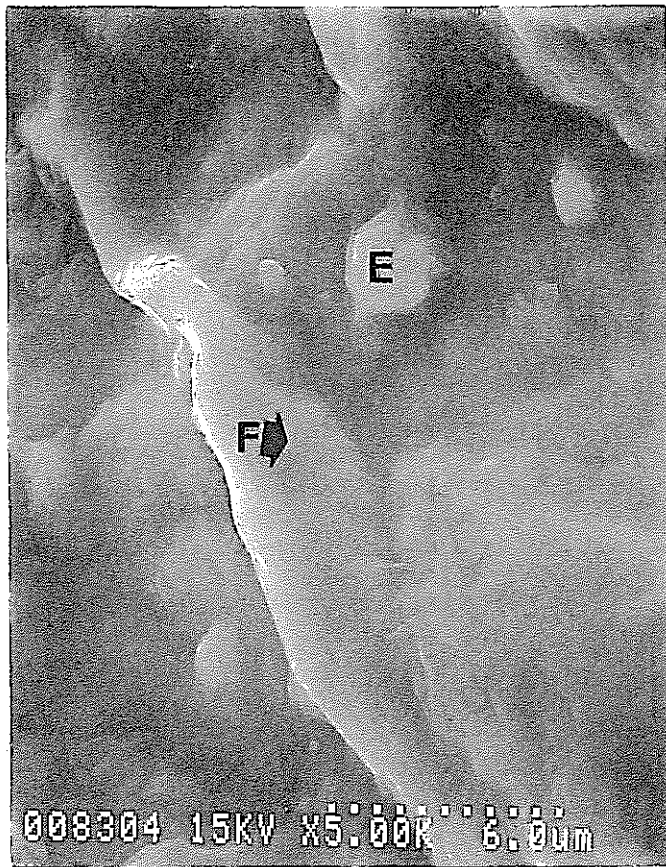


(b)

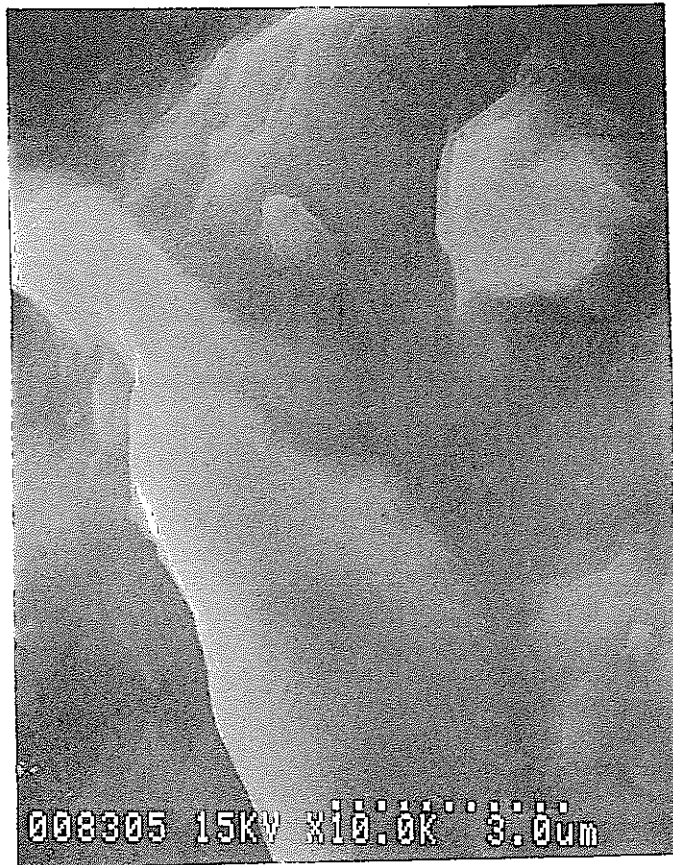


(c)

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

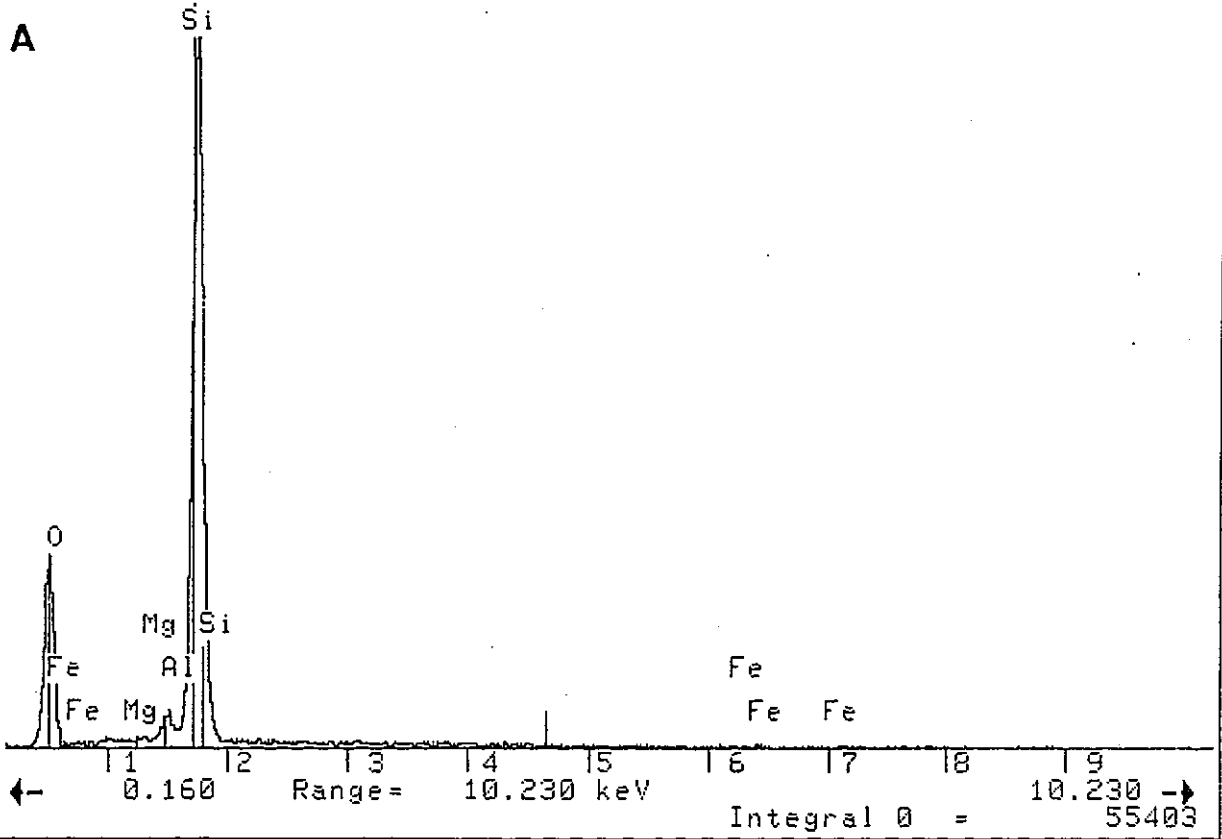
Execution time = 5 seconds

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

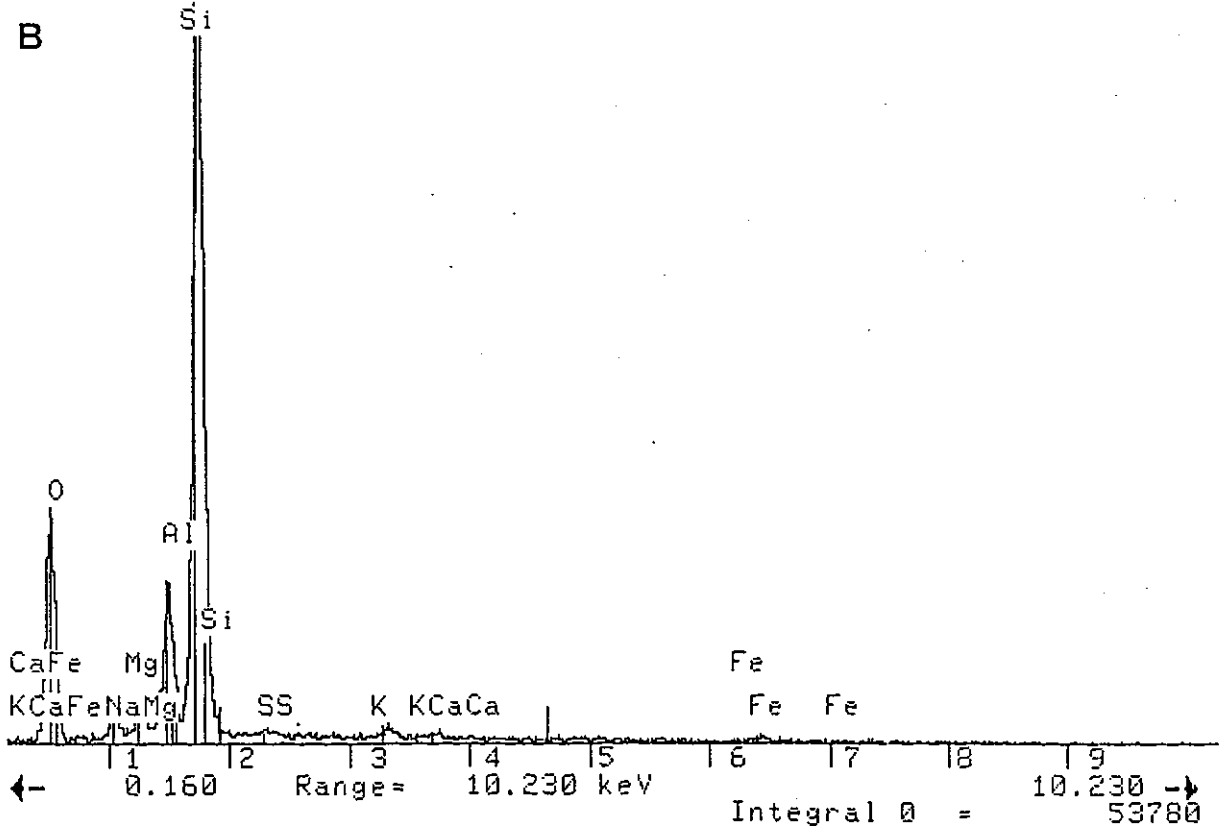
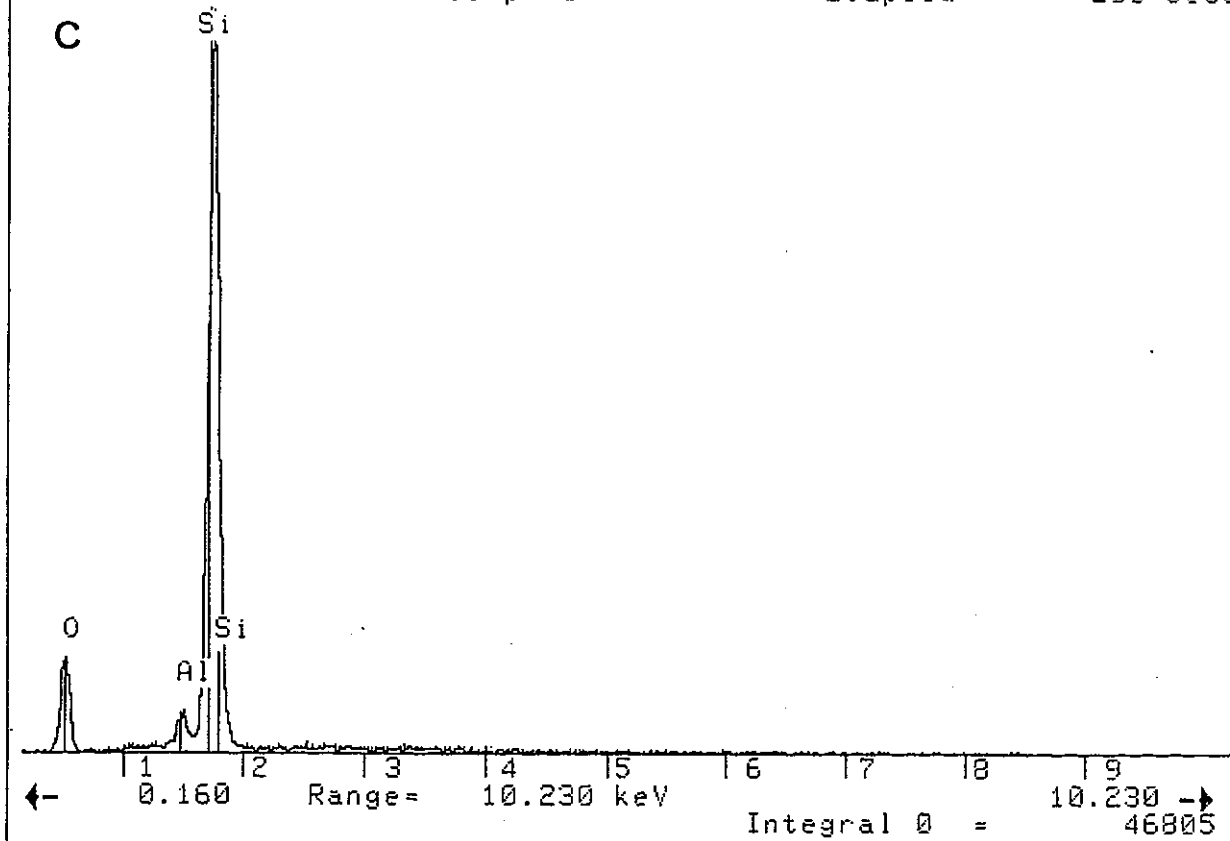


図 2 - 4. 2 - 3 (1) 試料 a の EDX 分析結果

17-Jan-1994 15:21:31
Execution time = 5 seconds
TUBU1
Vert= 2503 counts Disp= 1

Preset= 200 secs
Elapsed= 200 secs



17-Jan-1994 15:30:30
Execution time = 3 seconds
TUBU4
Vert= 1198 counts Disp= 1

Z= 20 Ca LK

Preset= 200 secs
Elapsed= 200 secs

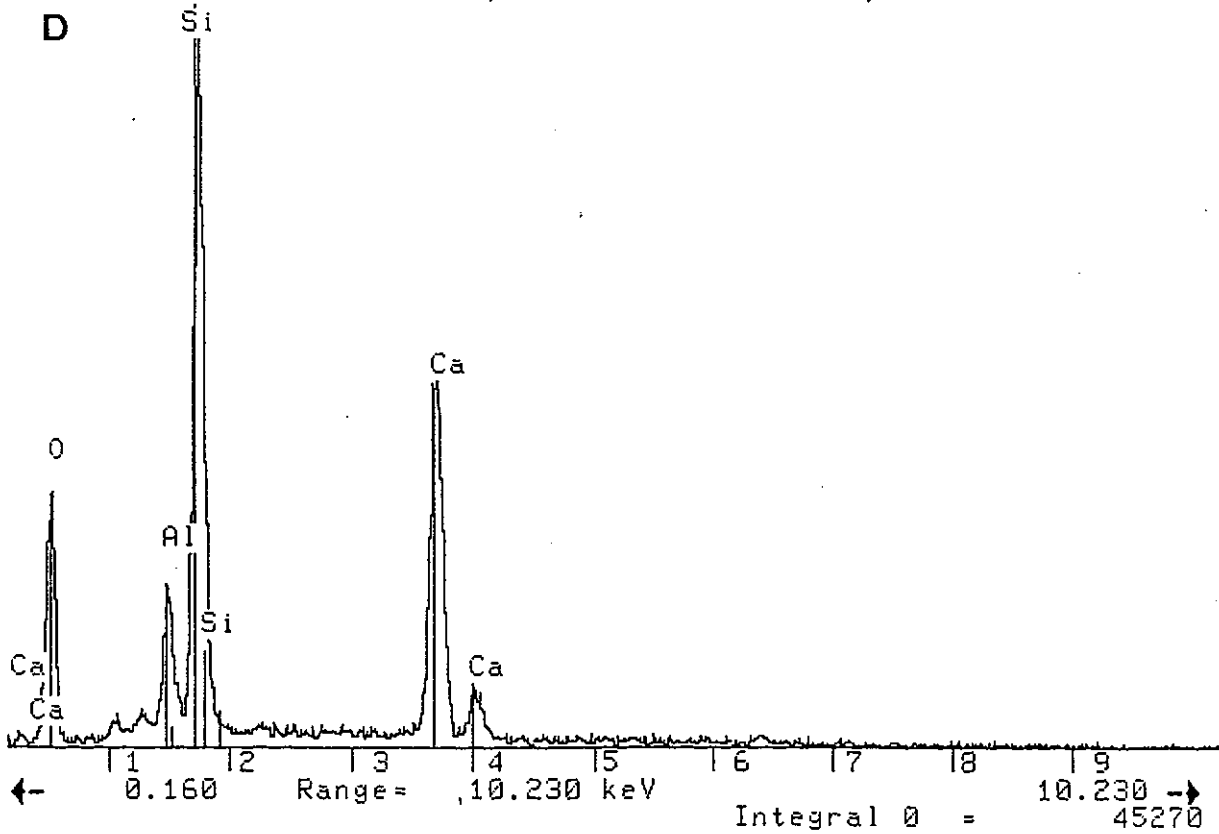


図 2-4. 2-3 (2) 試料 a の EDX 分析結果

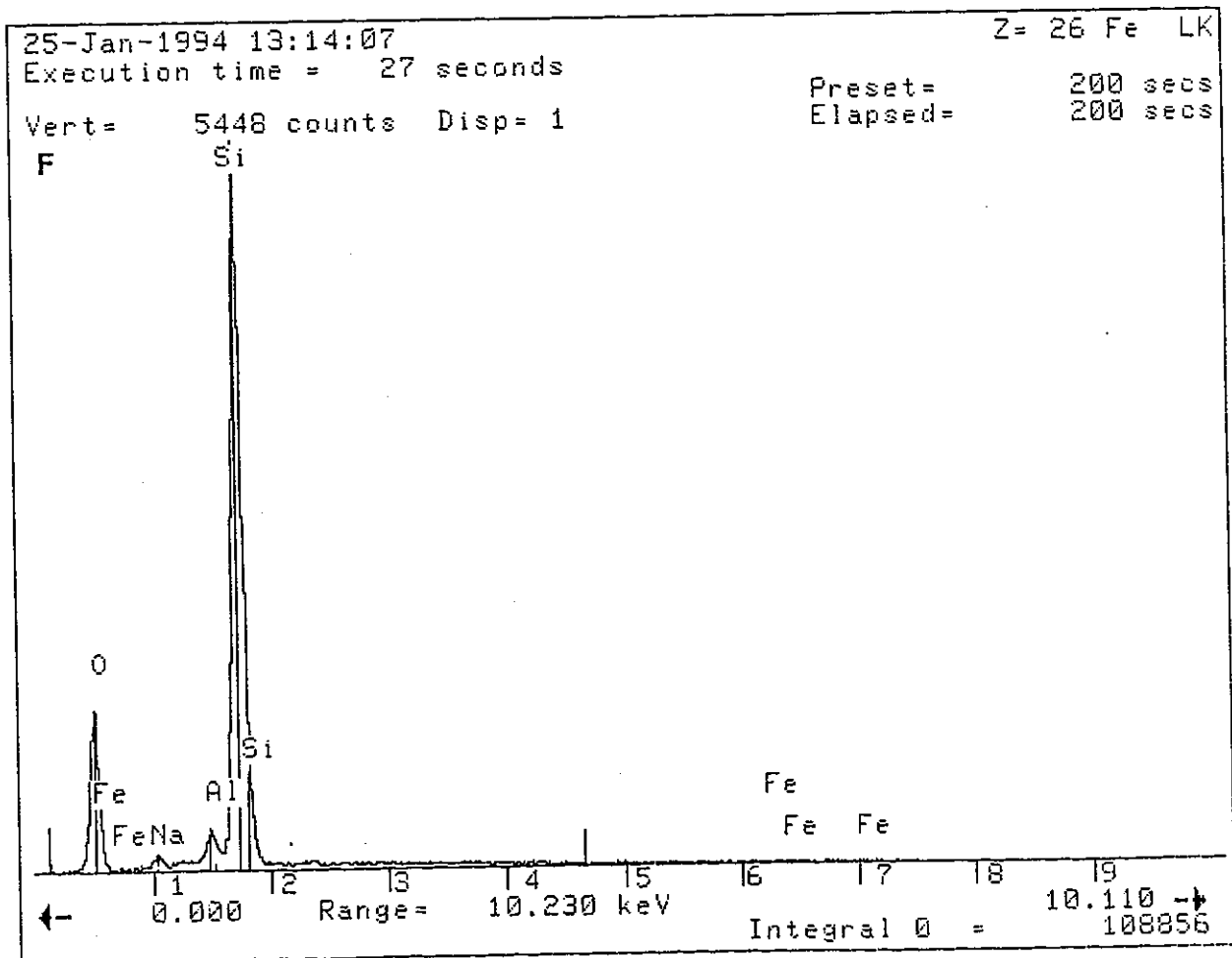
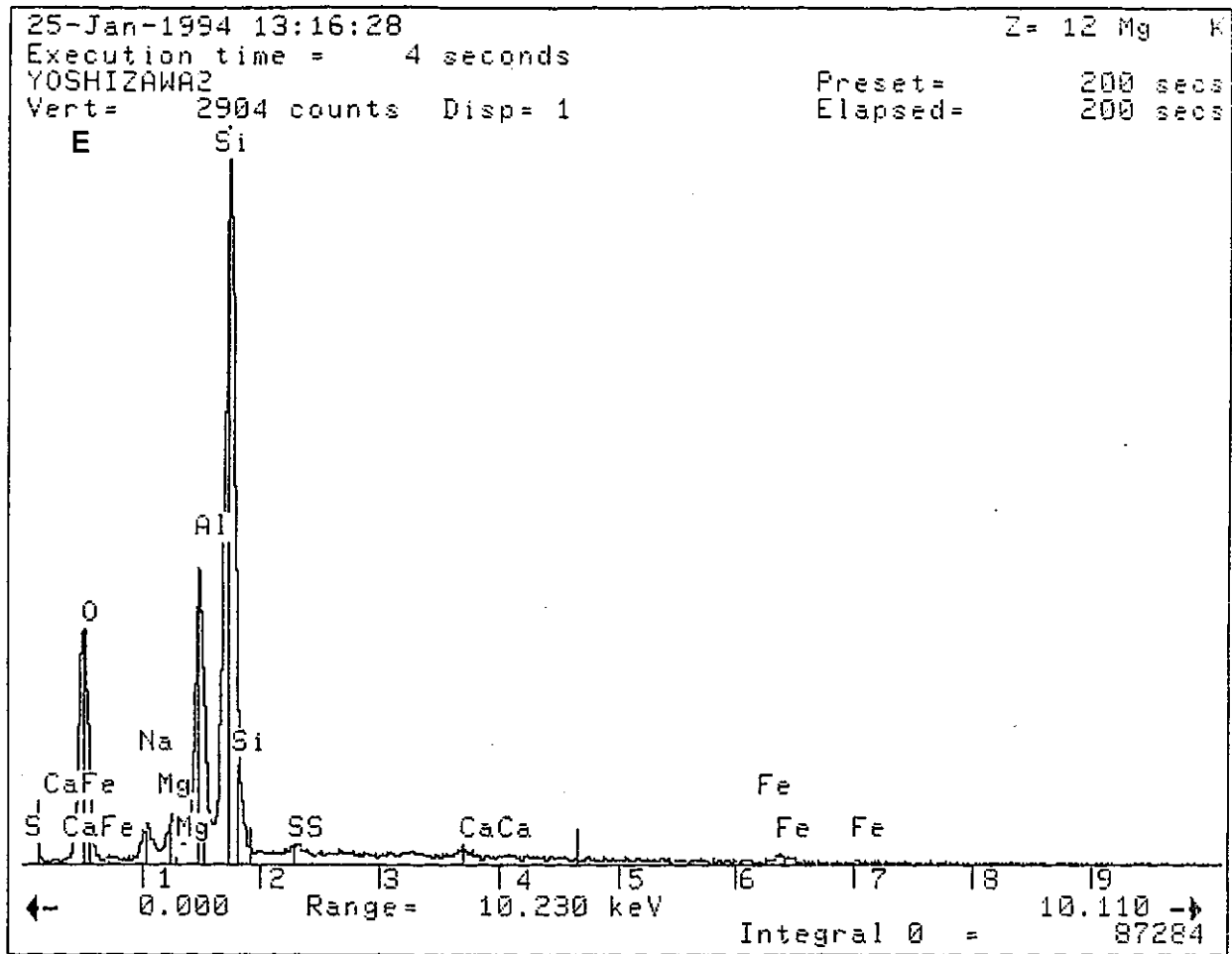
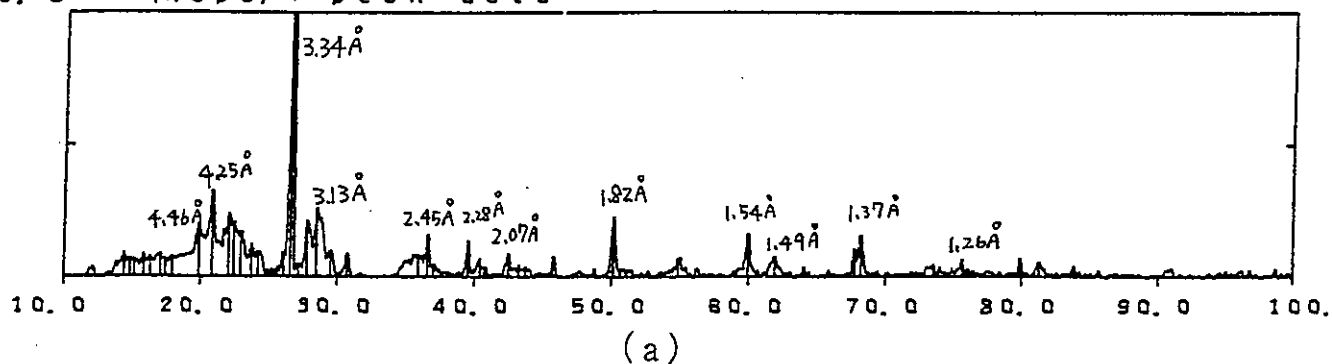


図 2-4. 2-4 試料bのEDX分析結果

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



0.5 (kcps) | peak data

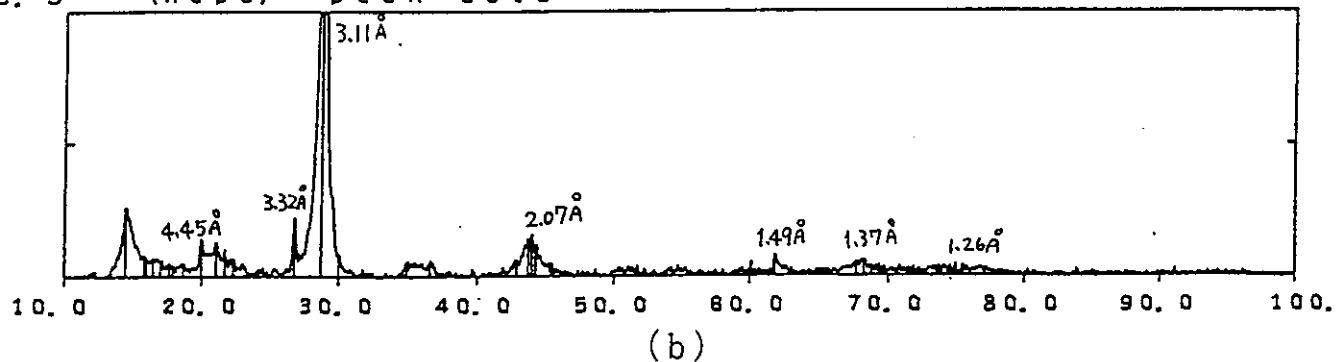
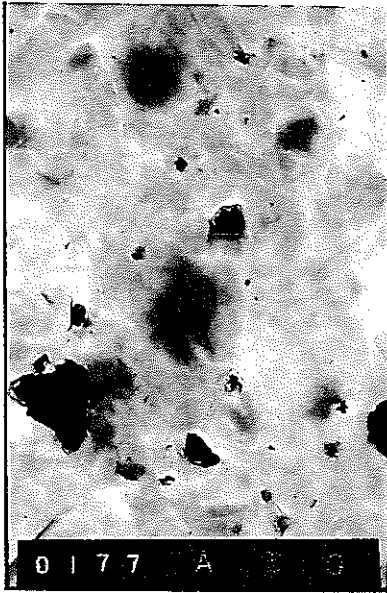
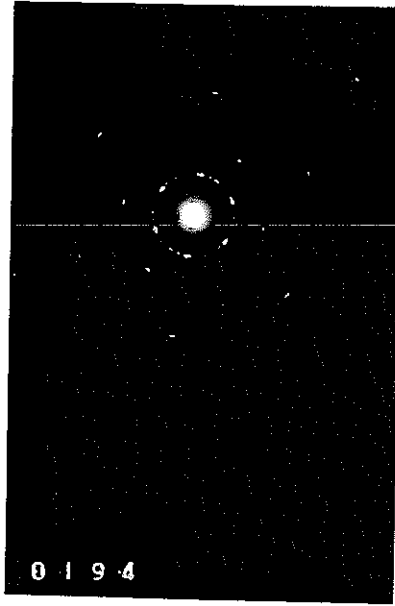


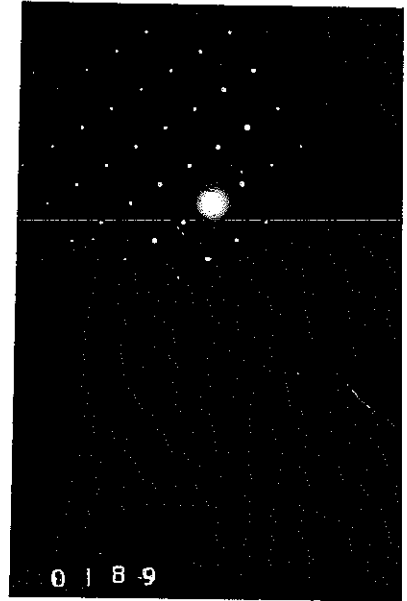
図 2-4. 2-5 X線回折測定結果
 (a) 試料 a
 (b) 試料 b



(a) 0.2μm



(b)



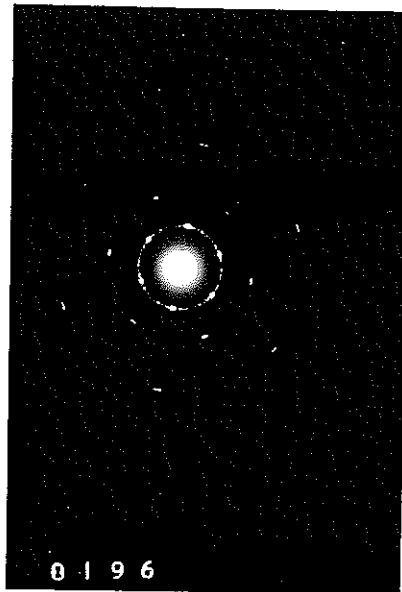
(c)

図 2-4. 2-6

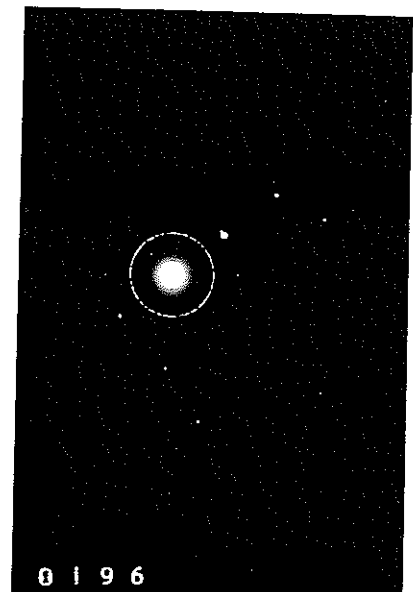
試料 a の TEM 観察結果
 (a) TEM 写真
 (b) 電子線回折像
 (c) 電子線回折像



(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 - 3.2 - 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。

表-2-4. 1-1 観察目的に応じた試料薄片化手法

試料の種類	状況	最適研磨方法	不向き研磨法
多結晶金属	高い電気伝導	電解研磨法	イオン研磨
非晶質金属	強い化学反応性 歪が伝播しにくい	マイクローム法	イオン研磨
セラミックス	低電気伝導 へき開性あり	イオン研磨法 破砕法	電解研磨 マイクローム
バルク半導体 (シリコン)	低電気伝導	化学研磨法	電解研磨
複合材料	イオン化傾向複雑 固い	イオン研磨法	電解研磨 マイクローム
金属/セラミック 接合体	電気伝導性無し 固い	イオン研磨法	電解研磨 マイクローム
金属超格子	イオン化傾向複雑 軟らかい	イオン研磨法 マイクローム法	電解研磨
半導体超格子	低電気伝導性 固い へき開性あり	イオン研磨法 へき開法	電解研磨

手法	内部欠陥の導入	表面性状	備考
イオン研磨	顕著, 点欠陥 格子破壊, 析出	凸凹顕著	絶縁体研磨可 選択研磨に注意
電解研磨	無し	良好	金属以外不可 形状に制限
化学研磨	無し	良好	今後開発の余地あり
マイクロ ーム法	塑性変形	凸凹あり	金属, 有機物
破砕法 へき開法	無し	良好	へき開性試料のみ

表 2 - 4 . 1 - 2

回折結果より求めた面間隔 d

X線回折		電子線回折	
試料 a Å	試料 b Å	試料 a Å	試料 b Å
		5.30(dif.)	
4.46	4.45	4.48(ring ^{*1})	4.48(ring)
4.22		4.18(dif. ^{*2})	
3.34	3.32	3.29(dif.)	3.40(dif.)
3.13	3.11		
2.45			
2.28		2.27(dif.)	
2.07	2.07	2.14(ring)	2.14(ring)
1.82		1.89(dif.)	
		1.70(ring)	1.70(ring)
1.54			
1.49	1.49	1.49(ring)	1.49(ring)
1.37	1.37	1.36(ring)	1.36(ring)
1.26	1.26	1.26(ring)	1.26(ring)

*1: (ring)はデバイーシェラー環を示す

*2: (dif.)はデバイーシェラー環とは一致しない回折を示す。

添付資料

添付資料 1

緩衝材中における腐食生成物の移動挙動

添付資料 2

炭素鋼 - 圧縮ベントナイト系の pH 分布

添付資料 3

緩衝材中に於ける Eh 挙動

緩衝材中における腐食生成物の移動挙動

研究の目的

- 炭素鋼（S S 4 1）と圧縮ベントナイト成型体を用いて、飽和膨潤した緩衝材の共存下で腐食試験をおこない、緩衝材中における腐食生成物の移動挙動と移動形態を検討する。
- 腐食拡散試験より得られた腐食生成物の移行挙動から、緩衝材中の F e の拡散係数を推定する。

使用緩衝材

ベントナイト成型体（クニミネ工業(株)製；TP1S）

直径10mm×高さ10mm（785mm³）

含水率：5.0%

空隙率：15.0%

湿潤密度：2.046 g/cm³

成型圧力：907 kg/cm²

B e n t o n i t e 成型体の化学組成表

1. クニゲルV1 (クニゲルV1はクニミネ工業(株)製Bentoniteの商標名)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig-loss
%	65-75	13-17	1.9-2.4	1.8-3.0	1.5-2.5	2.2-2.8	0.2-0.8	4.0-6.0

2. 成型体 Sample

(1) Bentonite / SiO₂ 比・・・10:0

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig-loss
%	66-82	7-11	1.2-1.8	1.6-2.0	1.3-1.8	1.3-3.8	0.05 - 0.09	1.0-1.7

(2) Bentonite / SiO₂ 比・・・6:4

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig-loss
%	77-91	4-10	0.6-1.6	1.1-1.5	0.6-1.4	0.9-2.9	0.04 - 0.07	0 - 10.0

B e n t o n i t e 試 驗 体 組 成 表

TP No.	含水率 (wt%)	Bentonite /SiO ₂ 比	SiO ₂ 粒徑(mm)	空隙率 (vol%)	成型压力 (kg/cm ²)	密度 (g/cm ³)	外径 (mm)
1S	5.0	10:0	—	15	907	2.05	10 × 10
2S	5.0	6:4	0.3	15	363	2.05	
3S	10.0	10:0	—	10	454	2.02	
4S	9.9	6:4	0.3	10	181	2.02	
5S	5.0	10:0	—	15	318	1.90	
6S	9.9	6:4	0.3	15	181	1.90	
7S	10.0	10:0	—	20	190	1.79	
8S	9.9	6:4	0.3	20	136	1.79	
9S	15.0	10:0	—	15	163	1.78	
10S	15.0	6:4	0.3	15	127	1.78	

化学分析試験結果表

1. Powder品の各成分組成

Unit : [%]

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Cl ⁻	lg. loss
ミネソタ産 Bentonite	60.42	20.31	3.82	2.00	1.87	2.28	0.30	0.61	0.17	0.021	7.69

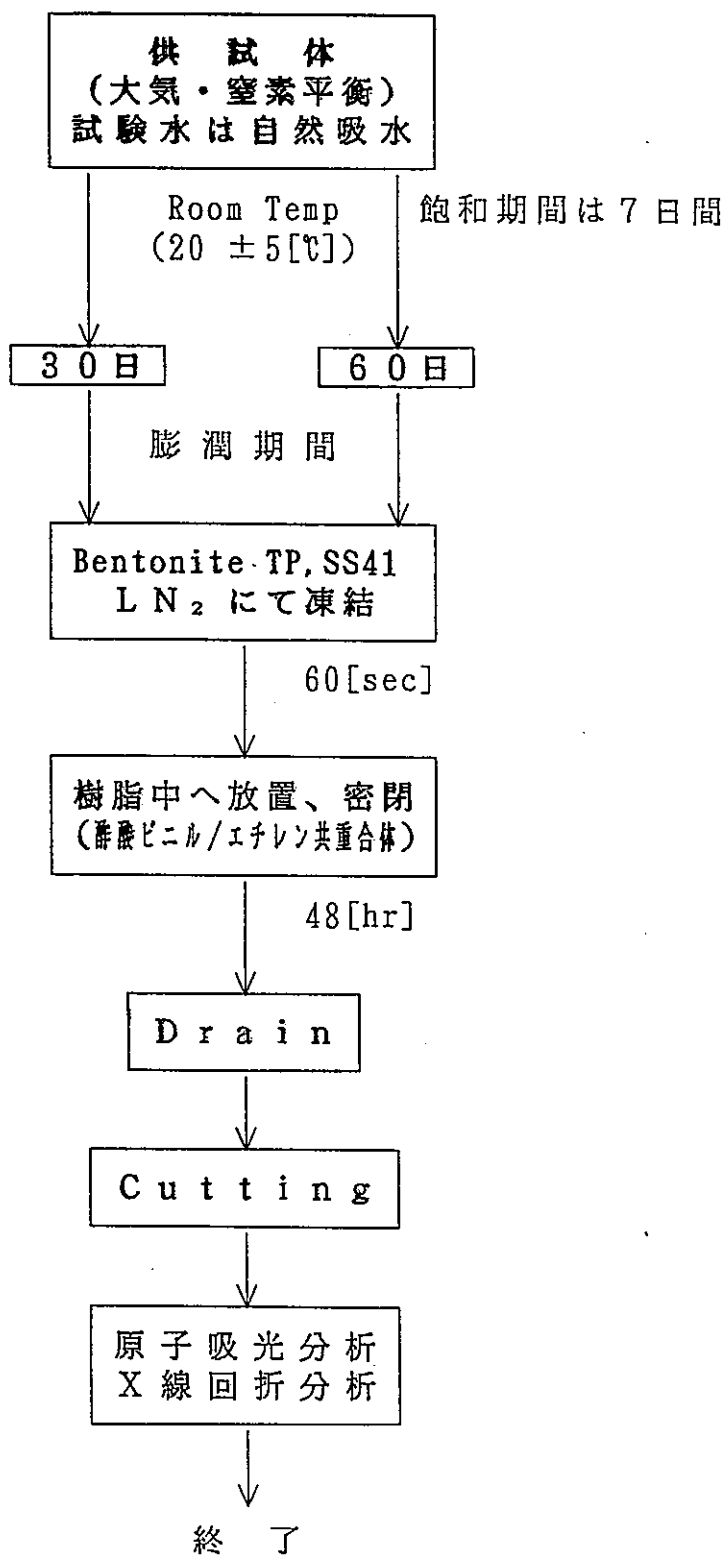
尚、各成分の含有量は、構成元素の化学分析値から換算したものである。

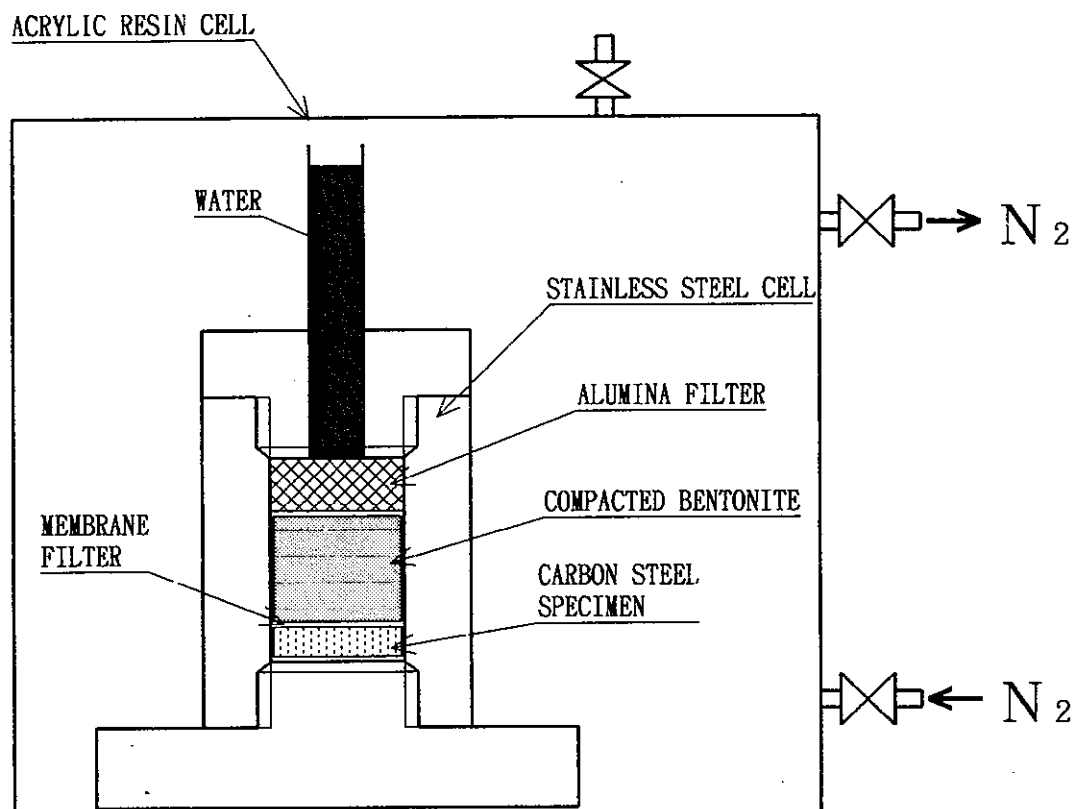
2. Powder品の可溶性成分組成

Unit : [%]

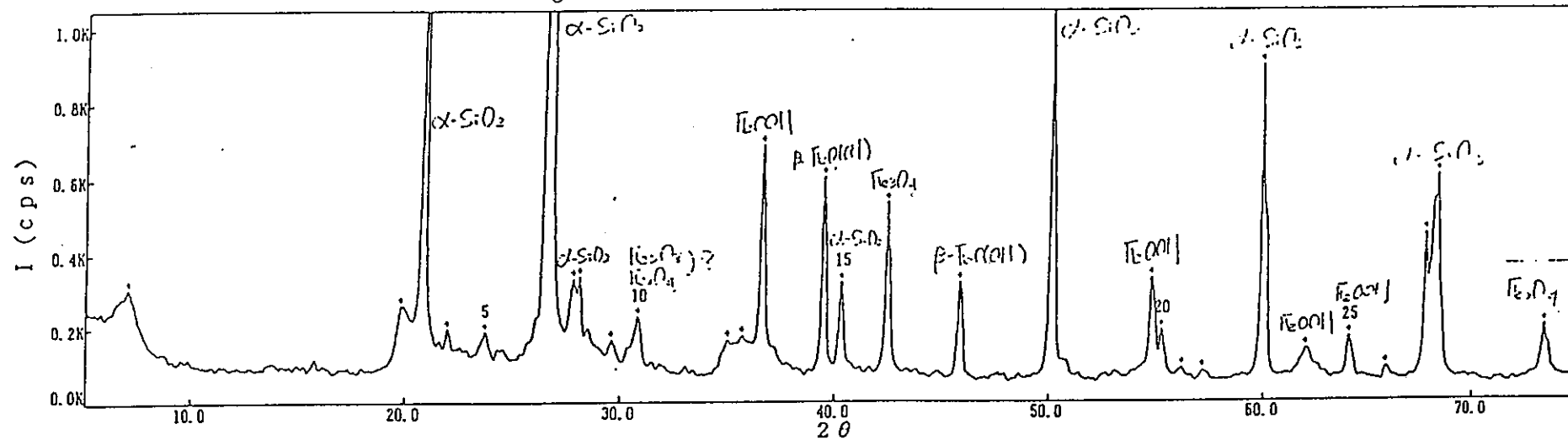
Sample	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻
ミネソタ産 Bentonite	0.17	0.024	0.002	0.021	0.020

試験手順





試驗裝置



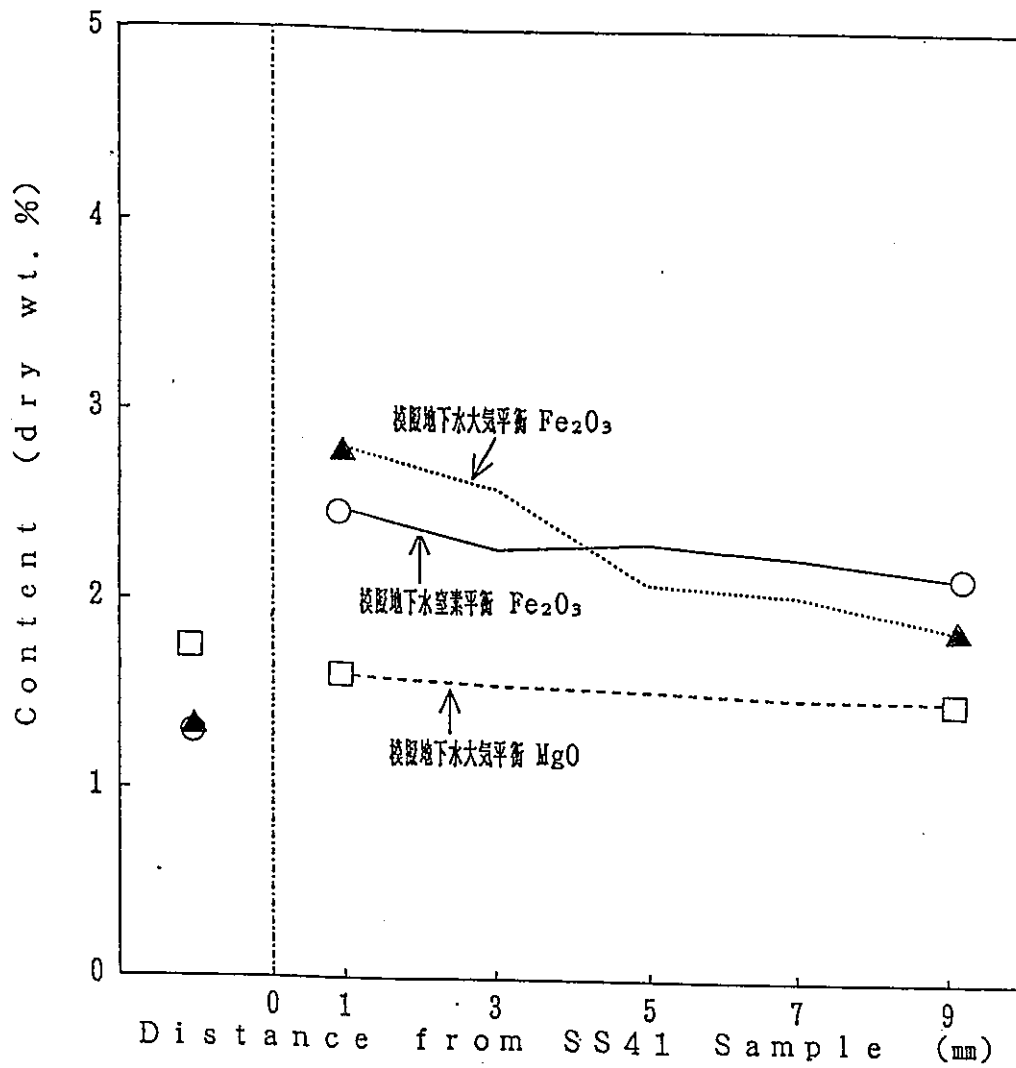
No.	2Theta	d	I(cps)	l/lo	FWHM	No.	2Theta	d	I(cps)	l/lo	FWHM
1:	7.000	12.6167	310	13	0.220	21:	56.280	1.6332	91	0	0.000
2:	19.820	4.4755	264	15	0.420	22:	57.220	1.6086	83	3	0.200
3:	20.860	4.2548	1507	164	0.160	23:	59.980	1.5410	901	102	0.180
4:	21.940	4.0476	199	6	0.200	24:	62.000	1.4956	142	8	0.280
5:	23.680	3.7541	192	8	0.240	25:	64.060	1.4524	174	13	0.340
6:	26.660	3.3408	8353	1000	0.180	26:	65.800	1.4181	91	4	0.280
7:	27.760	3.2109	334	18	0.180	27:	67.760	1.3818	447	44	0.160
8:	28.060	3.1773	340	19	0.160	28:	68.340	1.3715	604	64	0.340
9:	29.580	3.0174	168	5	0.320	29:	73.480	1.2877	202	16	0.180
10:	30.780	2.9024	232	15	0.260						
11:	34.940	2.5658	168	6	0.180						
12:	35.620	2.5184	179	5	0.180						
13:	36.560	2.4557	687	68	0.200						
14:	39.480	2.2805	603	63	0.220						
15:	40.320	2.2350	322	28	0.200						
16:	42.460	2.1272	535	55	0.200						
17:	45.800	1.9795	322	32	0.240						
18:	50.160	1.8172	1085	123	0.200						
19:	54.880	1.6715	333	31	0.260						
20:	55.340	1.6587	195	14	0.180						

FeOOH 100 6.18
 β-Fe(OH)3 91 1.51
 Fe2O4

Sample Q22312-J30-L		File name KSailo/Q22312	
X-ray generator : 3KW	Scanning Speed : 2.000 deg/min	Smoothing	Peak Search
Target : 1.54050 Å (Cu)	Divergence Slit : 1.00 deg	Data points : 8	Data points : 15
Monochromator : usc	Scattering Slit : 1.00 deg	Threshold : 3.00	Threshold : 3
KV : 40.0 KV	Receiving Slit : 0.30 mm	Background subtraction	Operator
mA : 20.0 mA	Attachment : no use	Data points : 0	

- 71 -

Sample : 022312-J30-L



緩衝材内の濃度分布

湿式分析による Fe 濃度分布

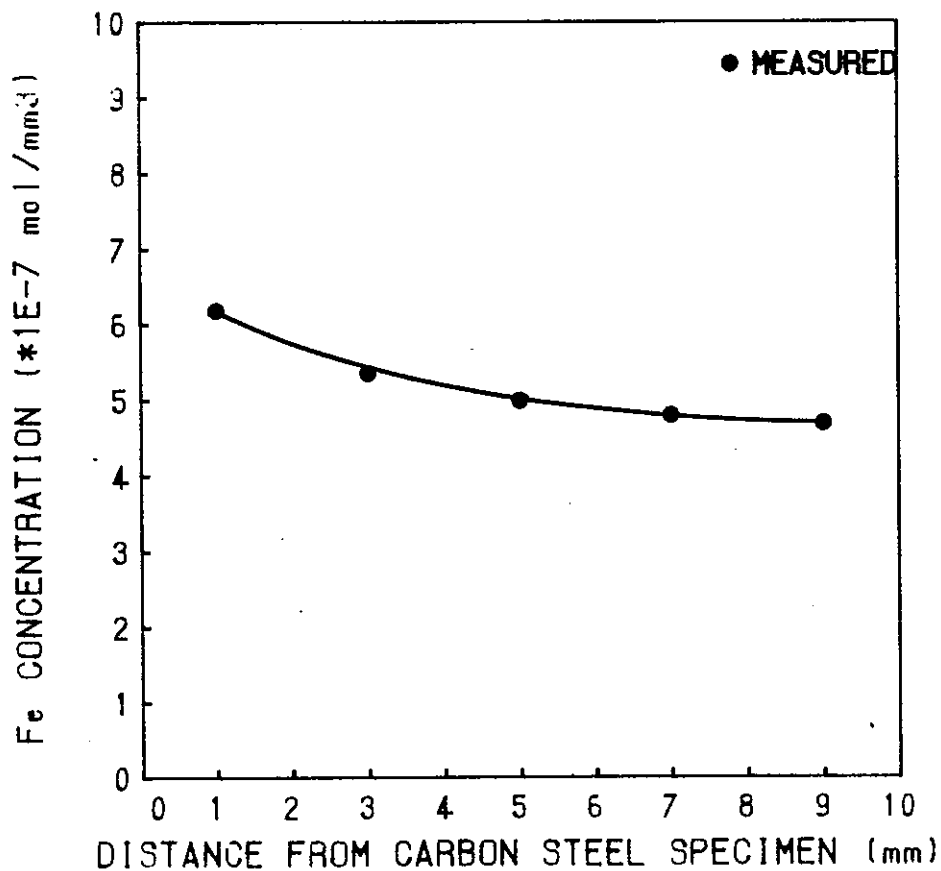
距離 *1 (mm)	Fe ₂ O ₃ *2 (wt%)	⁵⁵ Fe			
		(wt%)	(mg)	(×10 ⁻⁷ mol)	(×10 ⁻⁷ mol/mm ³)
0~2	2.25	1.57	5.42	9.71	6.18
2~4	1.94	1.36	4.69	8.40	5.35
4~6	1.81	1.27	4.38	7.84	4.99
6~8	1.74	1.22	4.21	7.54	4.80
8~10	1.70	1.19	4.11	7.36	4.69

*1 炭素鋼からの距離

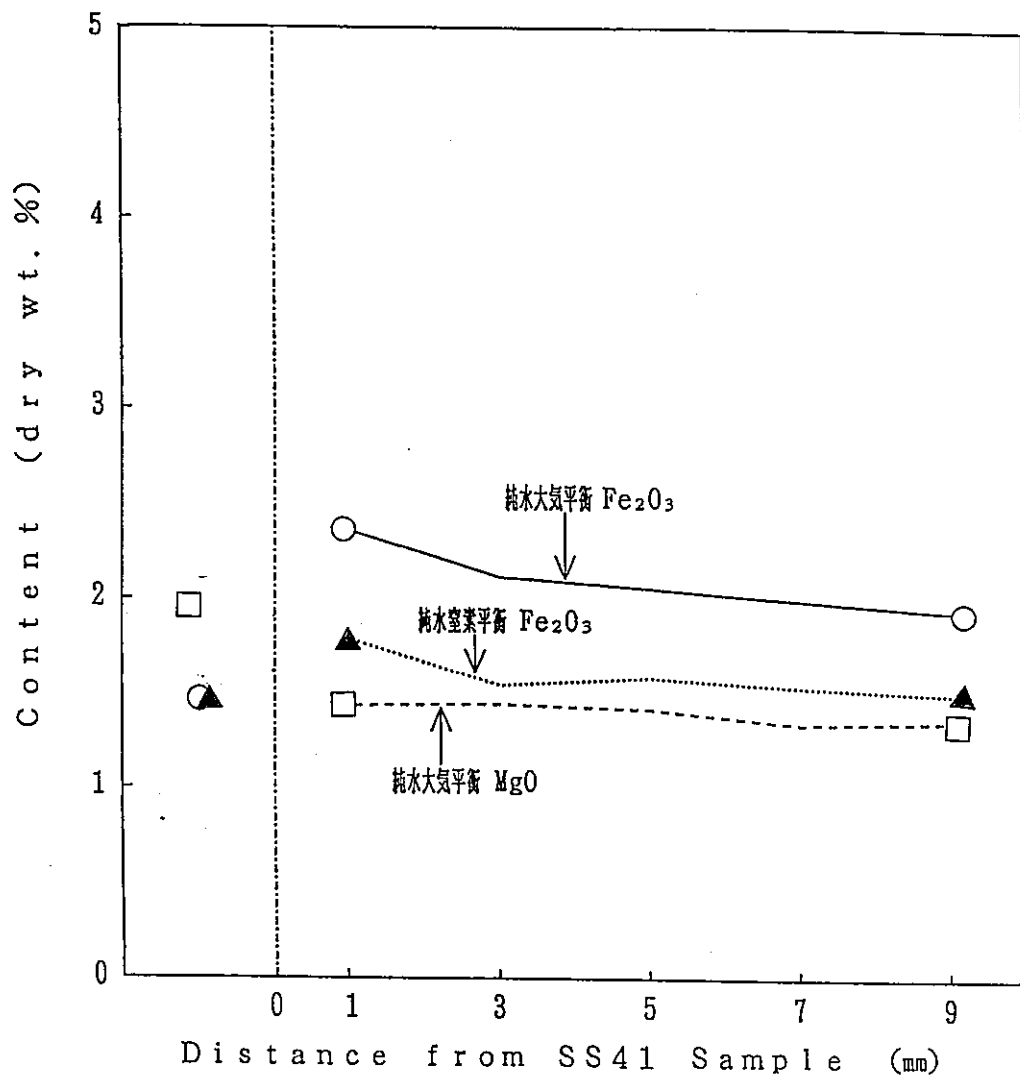
*2 分析値

*3 分析値から計算した値

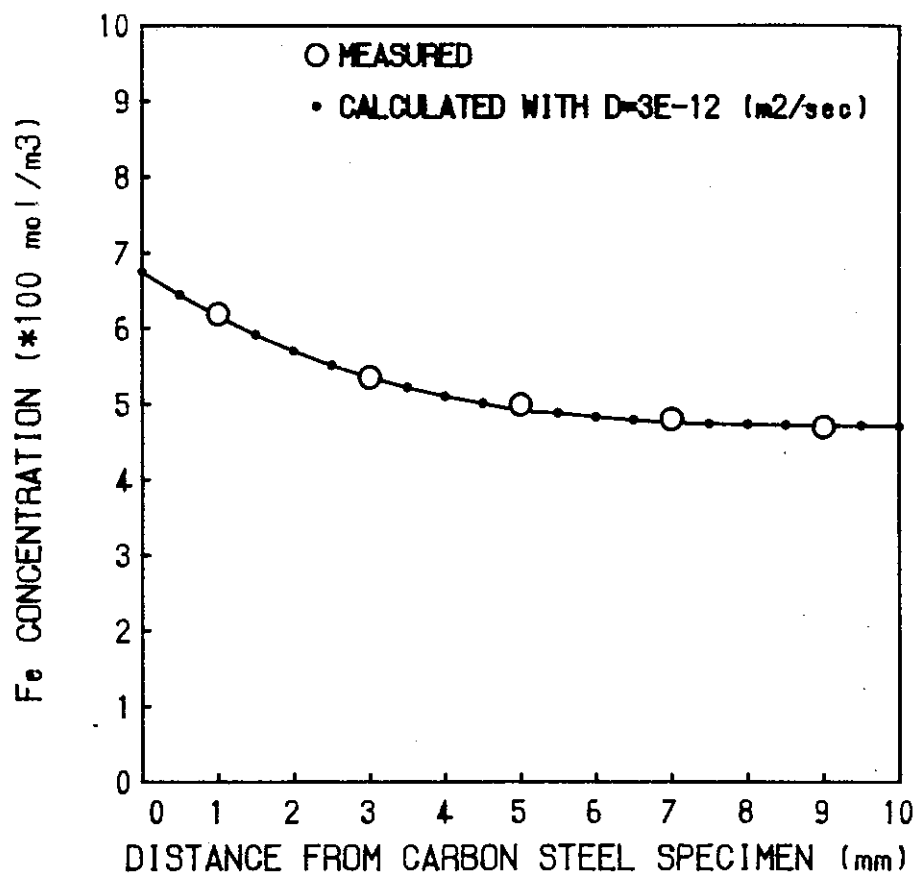
(5分割した緩衝材の体積を 157mm³、重量を 345mgとして計算)



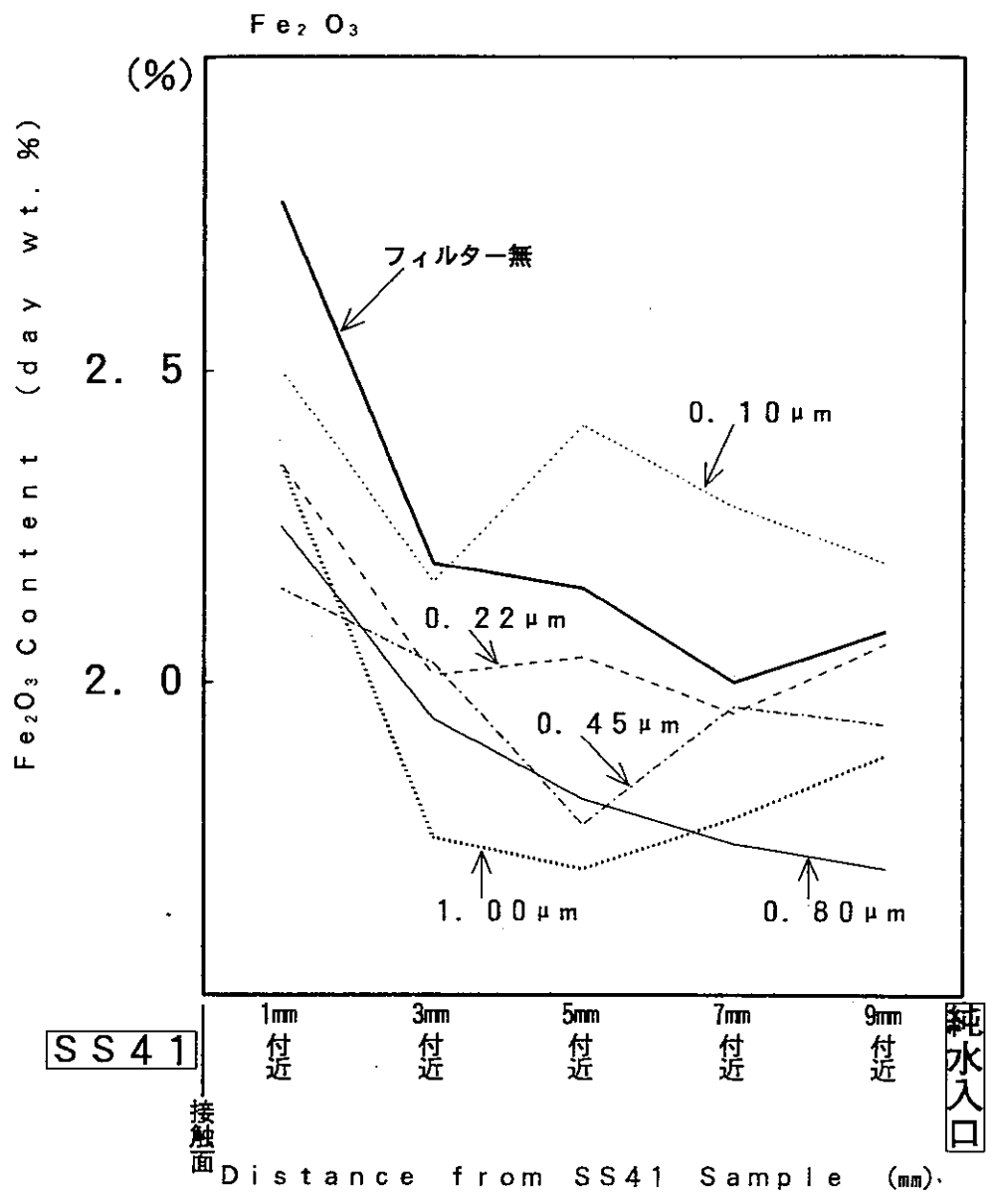
湿式分析による Fe 濃度曲線



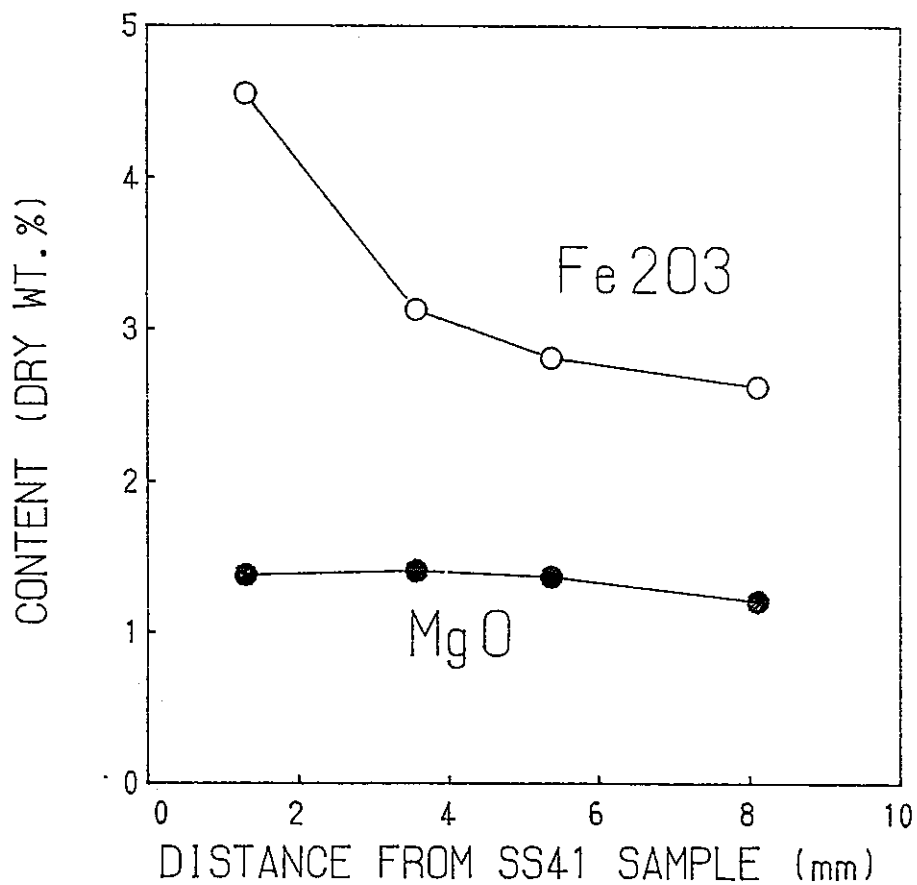
緩衝材内の濃度分布



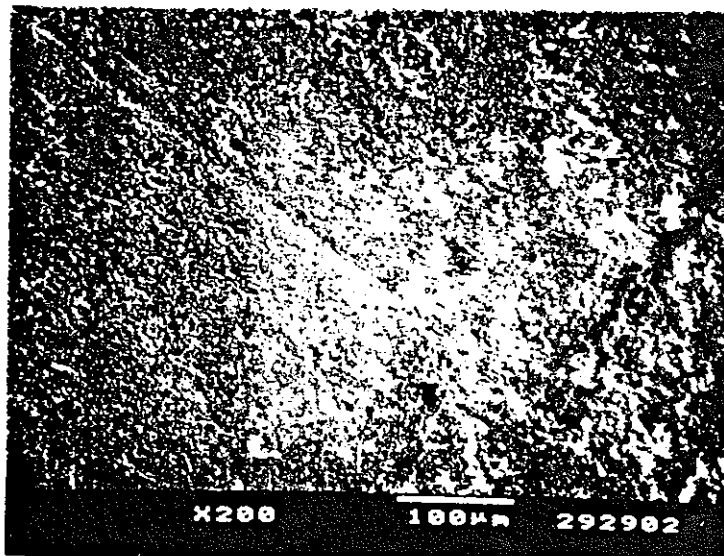
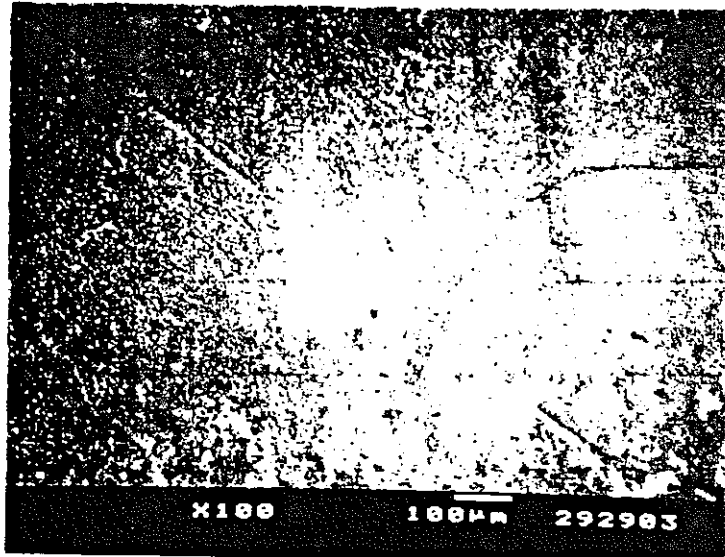
緩衝材内の濃度分布



緩衝材内の濃度分布



緩衝材内の濃度分布



SS 表面腐食状況

まとめ

1. 緩衝材中での炭素鋼腐食生成物は、腐食直後ほとんどが、水酸化物や酸化物となって移動していると推定される。
2. 炭素鋼の平均腐食量は、0.077mm/year(initial 30days)であった。
3. 腐食生成物の57%がベントナイト層に移行し、残りは炭素鋼の表面などに残留している。
4. ベントナイト成型体中における腐食生成物の拡散係数は、 $3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{sec}$ であった。

炭素鋼－圧縮ベントナイト
系のpH分布

研究の目的

- 炭素鋼（SS400）と圧縮ベントナイト成型体を用いて、飽和膨潤した緩衝材の共存下で腐食試験を行ない、緩衝材中でのpHの挙動を検討する。
- 本試験では地層処分直後を想定し、試験時間、水質条件を変えて緩衝材が示すpHを測定し、そのpH変化の要因を検討した。

使用緩衝材

ベントナイト成型体（クニミネ工業(株)社製；クニゲルV1）

直径10mm×高さ10mm (785mm³)

含水率：10.0%

湿潤密度：1.79g/cm³

空隙率：20.0%

成型圧力：190Kg/cm²

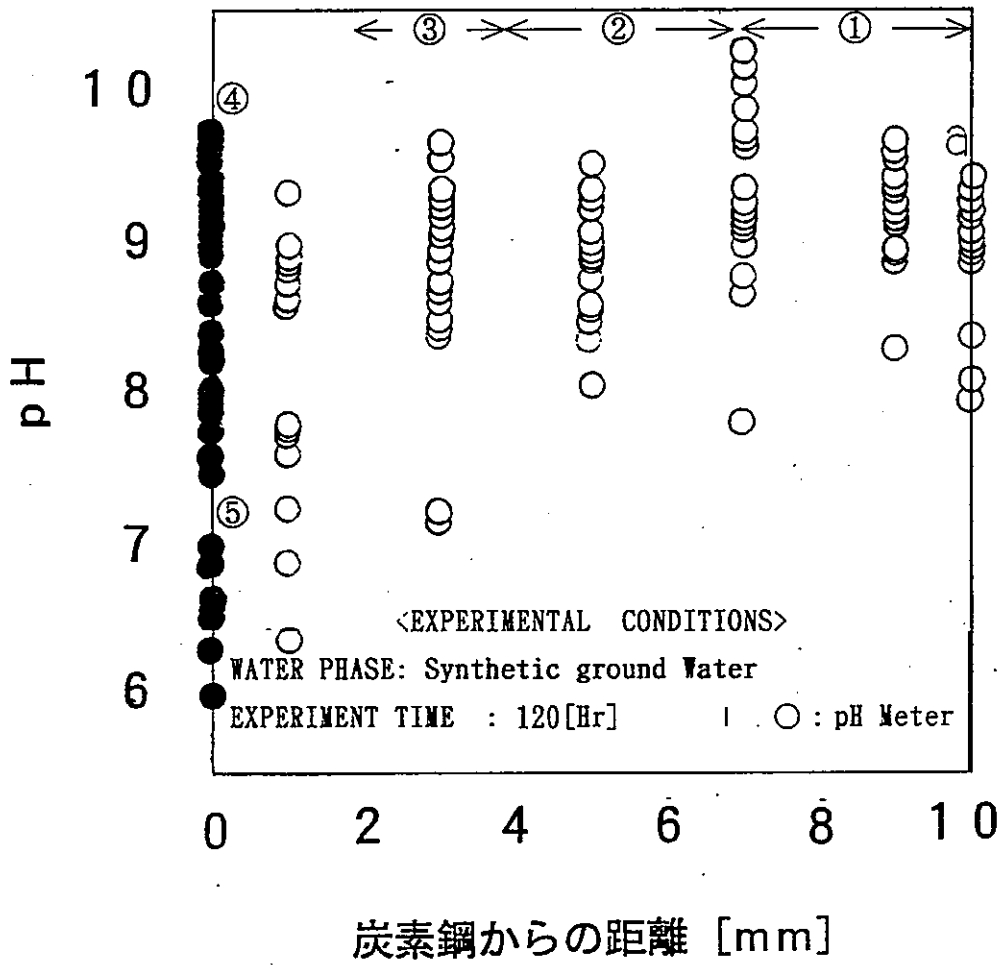
三 陸 川 水 質 調 査 地 下 水 試 験 成 果 表

Table-1

添加物	分子量	添加量	
		[mg/l]	[mmol/l]
NaHCO ₃	84.01	169.70	2.02
Na ₂ SiO ₃ · 9H ₂ O	284.20	51.16	0.18
Na ₂ SO ₄	142.04	14.20	0.10
CaCl ₂ · 2H ₂ O	147.02	66.16	0.45
MgCl ₂ · 6H ₂ O	203.30	36.59	0.18
KCl	74.56	7.46	0.10
HCl	36.46	13.13	0.36
NaOH	40.00	3.60	0.09
NaI	149.90	15.00	0.10
pH	8.23		
電気伝導度	409 [μS/cm]		

Table-2

化学種	分子量	添加量	
		[mg/l]	[mmol/l]
HCO ₃ ⁻	61.02	123.26	2.02
SO ₄ ²⁻	96.06	9.61	0.10
Cl ⁻	35.45	60.97	1.72
Ca ²⁺	40.08	18.04	0.45
Mg ²⁺	24.31	4.38	0.18
Na ⁺	22.99	61.38	2.67
K ⁺	39.10	3.91	0.10
SiO ₂ (tot)	60.08	10.81	0.18
I ⁻	126.90	12.69	0.10



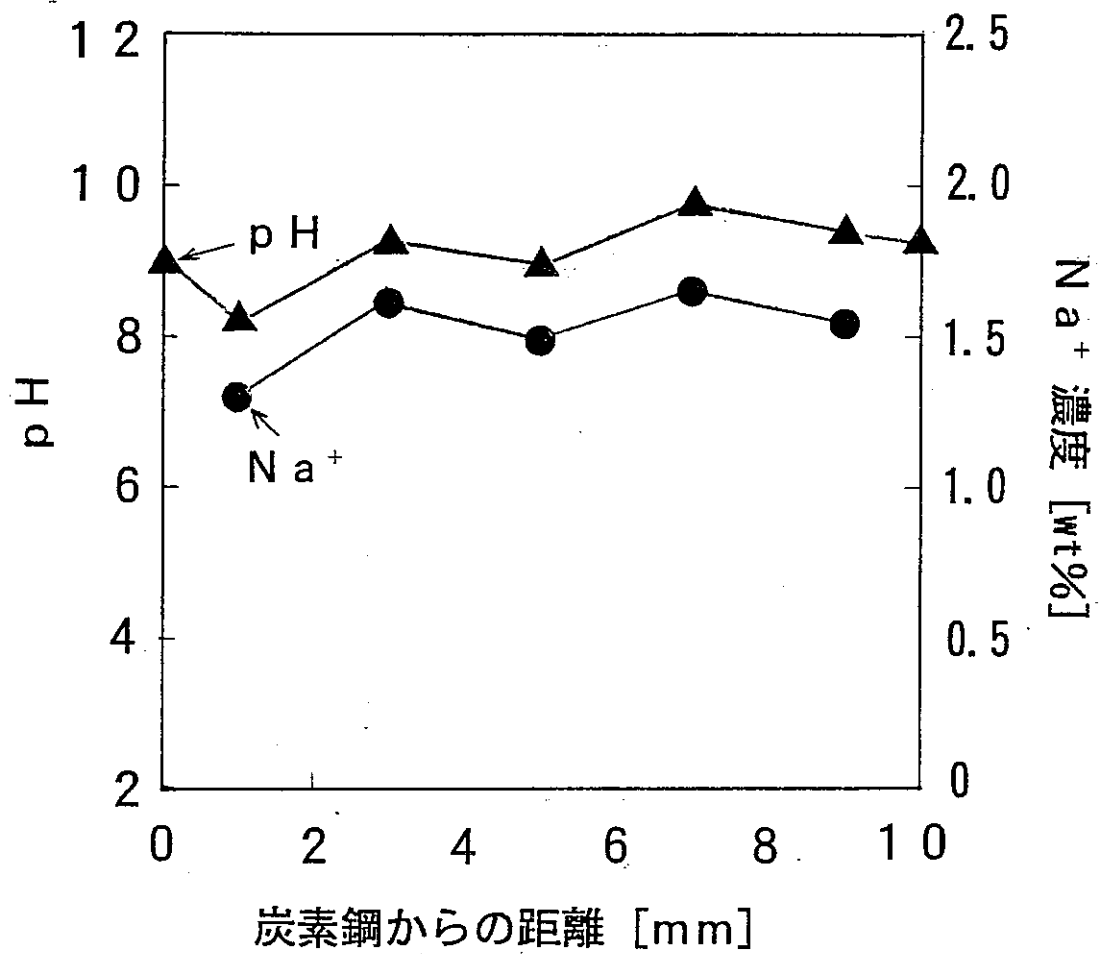
ベントナイト中のpH挙動

pH測定試験における各々のpH値表

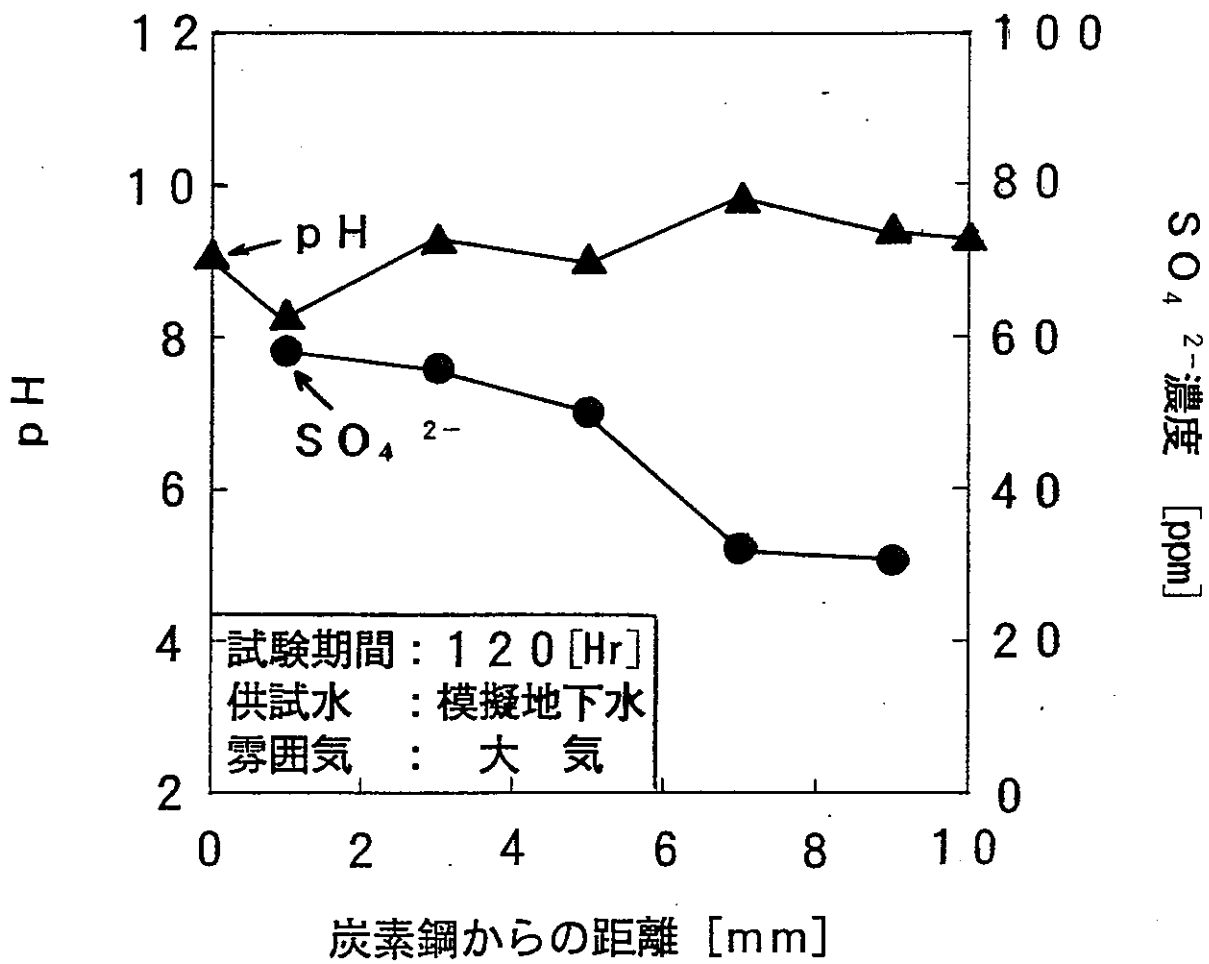
	腐食拡散時間 [Hr]	Bentonite 上部 [pH]	Bentonite 側部 (SS400からの距離[mm]) [pH]					Bentonite 底部		SS400接面部	
			8-10	6-8	4-6	2-4	0-2	[pH]	色 相	[pH]	腐食形態
Pure Water	120	8.60	9.29 (9.50)	8.94	9.38 (9.20)	8.40	9.46 (9.50)	8.32 (8.20) 9.17	黒緑色 茶色	7.50	G Corr.
	120	8.88	9.47	9.01	9.65	8.93	9.59	6.98 (7.00) 9.23	黒緑色 茶色	7.00	G Corr.
	120	8.13	9.04	8.82 (8.70)	9.27	8.22 (8.00)	9.39	6.16 (7.20) 9.02	黒緑色 茶色	8.52	G Corr.
	120	9.00	9.52 (9.40)	9.06 (9.00)	9.71	8.99	9.71	6.94 9.61 (9.50)	黒緑色 茶色	8.46	G Corr.
	120	8.93	9.11	9.37	9.01	8.62	8.98	7.25 9.18	黒緑色 茶色		G Corr.
	120	7.04 (7.00)	9.27	9.29 (9.20)	9.04	8.46 (8.80)	9.23	6.60 (7.00) 8.73	黒緑色 茶色	7.13	G Corr.
	120	8.97	9.36 (9.20)	9.38	9.01 (8.80)	8.43	9.19	7.11 8.91 (9.20)	黒緑色 茶色		G Corr.
	120	9.25 (9.20)	9.52 (9.40)	9.65	9.33	8.62	8.97	7.03 9.74	黒緑色 茶色		G Corr.
	120	9.18	9.49	9.52 (9.50)	9.26	8.55 (8.20)	9.03	7.19 (7.00) 9.26 (8.80)	黒緑色 茶色	8.27	G Corr.

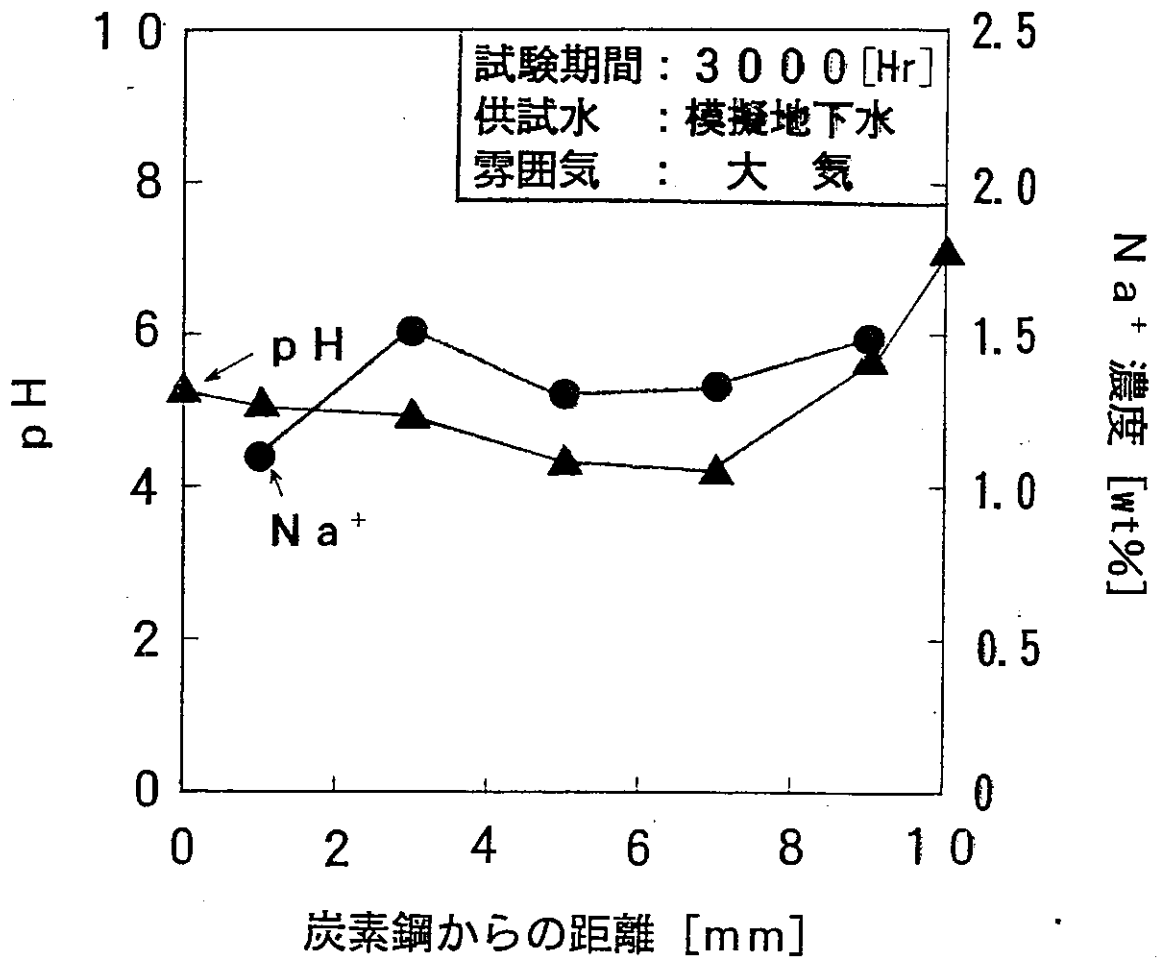
pH測定試験における各々のpH値表

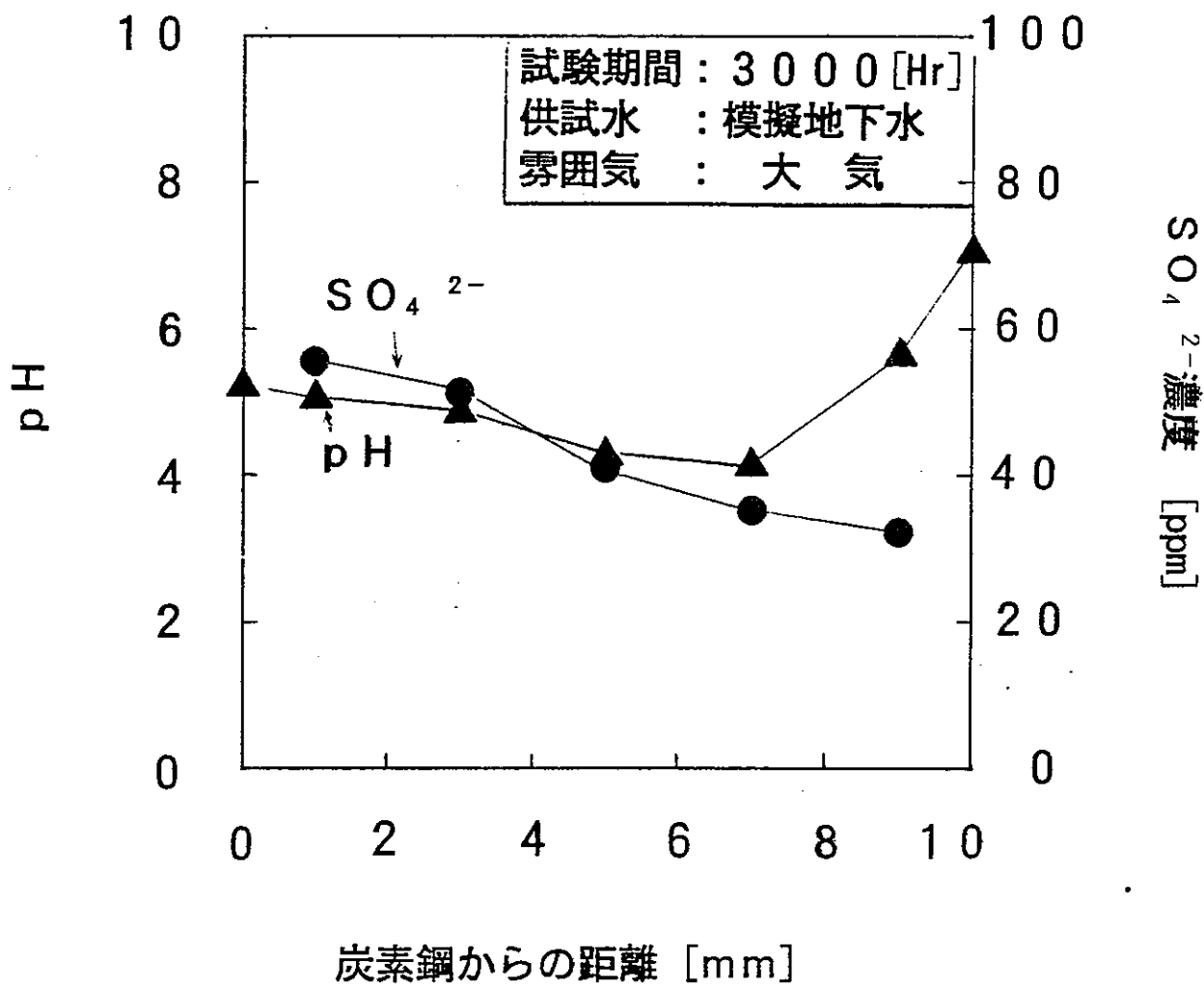
	腐食拡散時間 - [hr]	Bentonite 上部 [pH]	Bentonite 側部 (SS400からの距離[mm]) [pH]					Bentonite 底部		SS400接面部	
			8-10	6-8	4-6	2-4	0-2	[pH]	色 相	[pH]	腐食形態
Synthetic ground -Water	120	8.03	8.90	9.14	8.90	9.14	8.61	8.18 9.01	黒緑色 茶色	8.12	G Corr.
	120	9.01	9.53	9.17	8.92	8.95	8.86	7.57 9.63	黒緑色 茶色	8.34	G Corr.
	120	8.90	9.10	9.26	9.06	8.43	8.58	8.22 9.34	黒緑色 茶色		G Corr.
	120	9.12	9.15	8.96	9.27	9.17	9.28	7.92 8.70	黒緑色 茶色		G Corr.
	120	8.93	8.85	8.72	9.21	9.50	8.81	8.55 8.97	黒緑色 茶色	8.88	G Corr.
	120	9.16	8.90	8.63	8.48	9.03	7.57	7.46 9.53	黒緑色 茶色		G Corr.
	120	9.23	9.28	9.22	8.55	9.62	8.64	6.68 9.21	黒緑色 茶色		G Corr.
	120	8.35	8.26	7.80	8.03	7.19	8.15	7.95 8.92	黒緑色 茶色	8.09	G Corr.
	120	9.22	9.57	9.69	8.53	8.38	9.43	6.61 9.23	黒緑色 茶色		G Corr.
	120	9.20	9.26	9.08	8.73	7.12	7.75	7.69 8.88	黒緑色 茶色	7.41	G Corr.
	120	9.14	9.24	9.68	9.32	8.86	7.75	9.06 9.31	黒緑色 茶色	7.72	G Corr.
	120	9.37	8.82	9.62	9.50	9.28	8.57	7.90 9.68	黒緑色 茶色		G Corr.



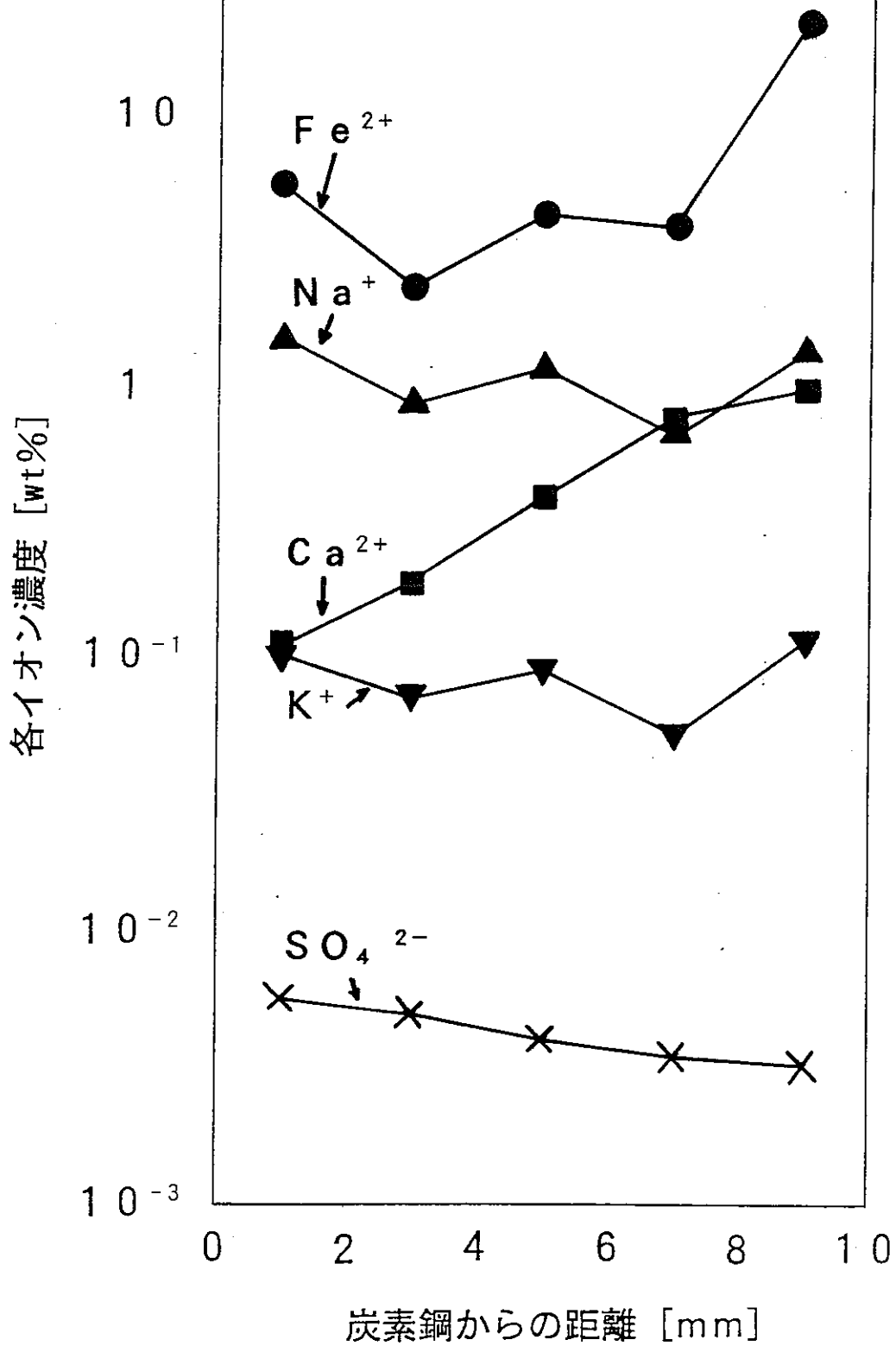
緩衝材中の pH と Na イオンの挙動

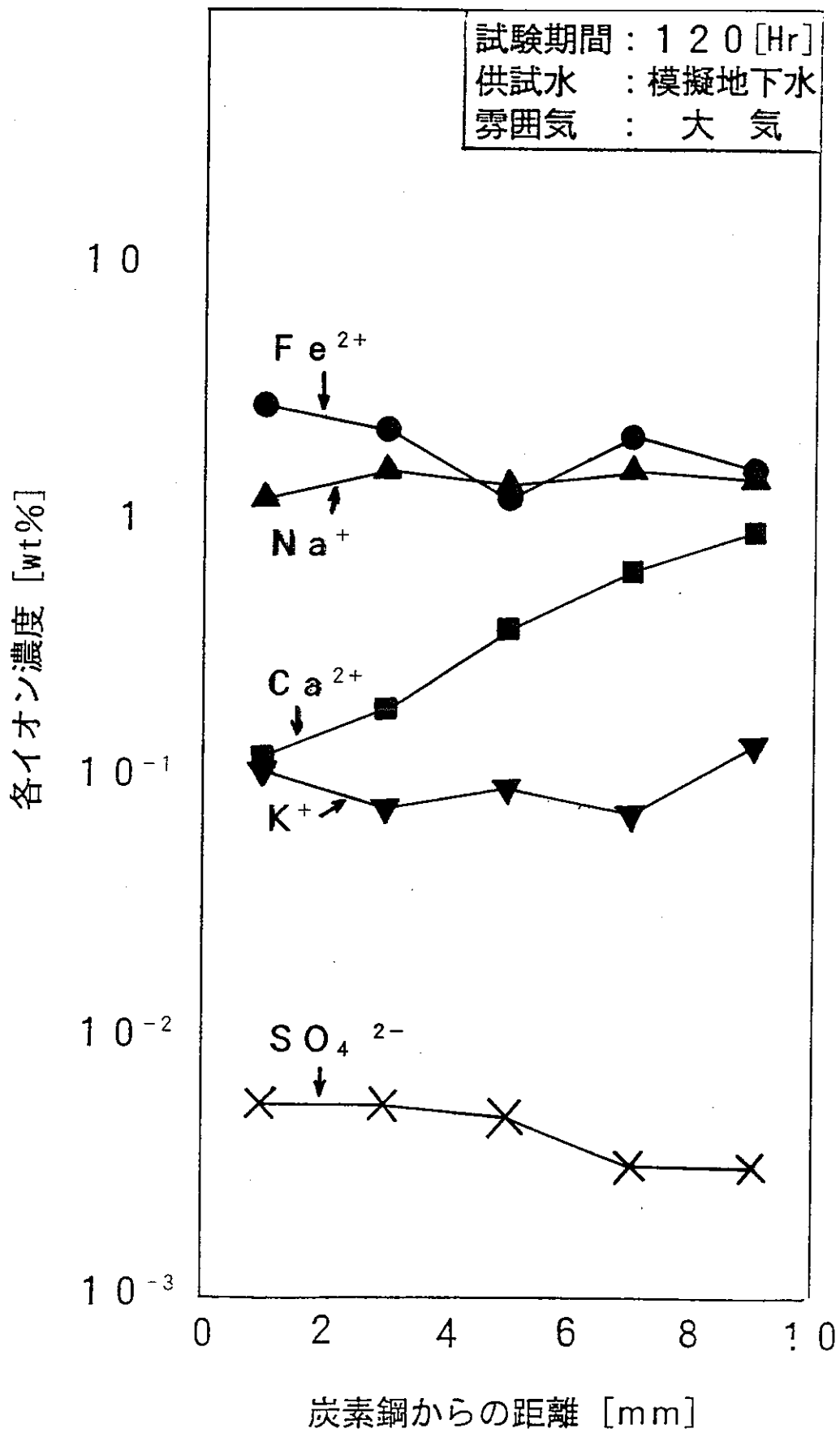






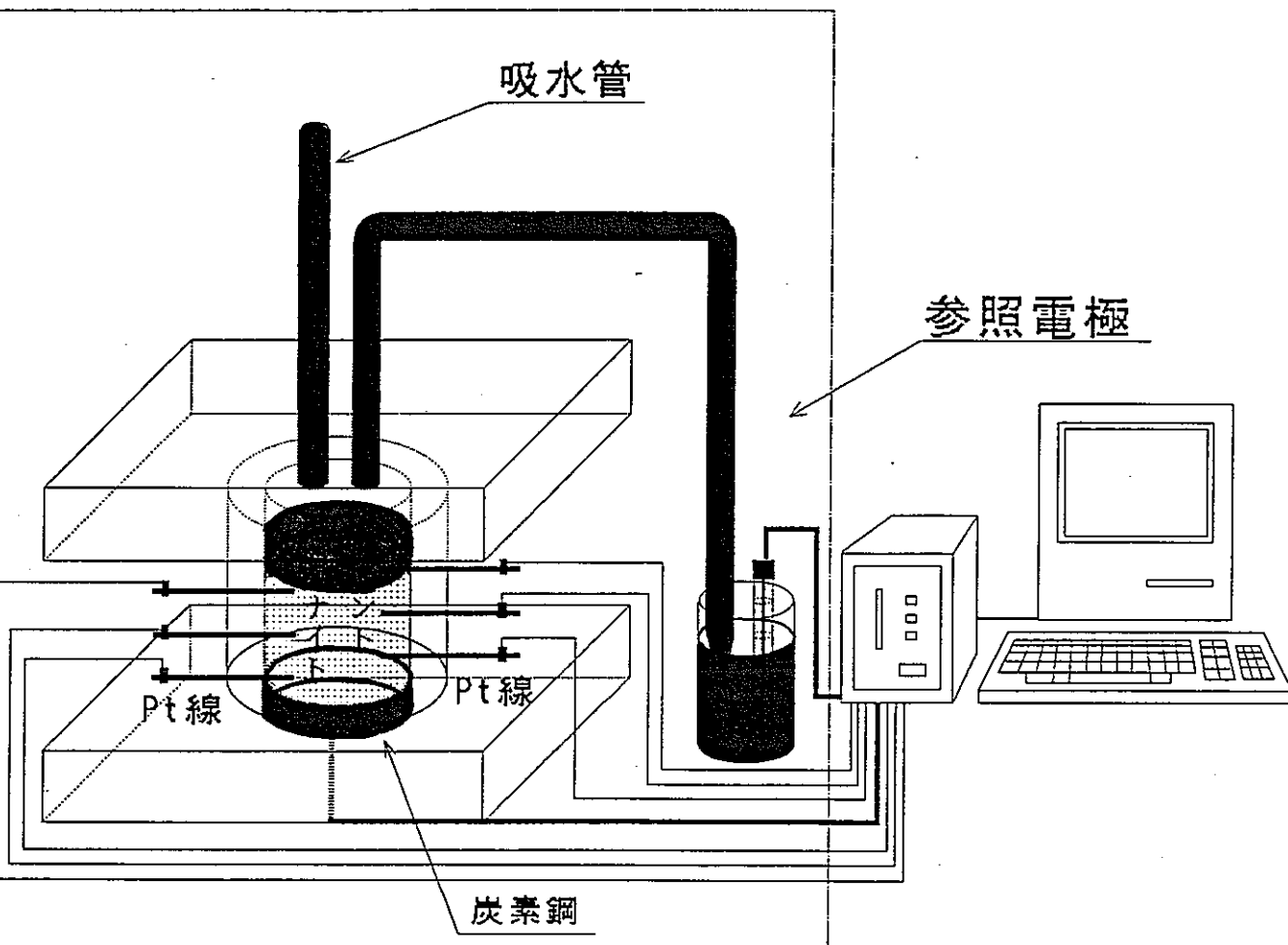
試験期間：3000 [Hr]
供試水：模擬地下水
雰囲気：大気





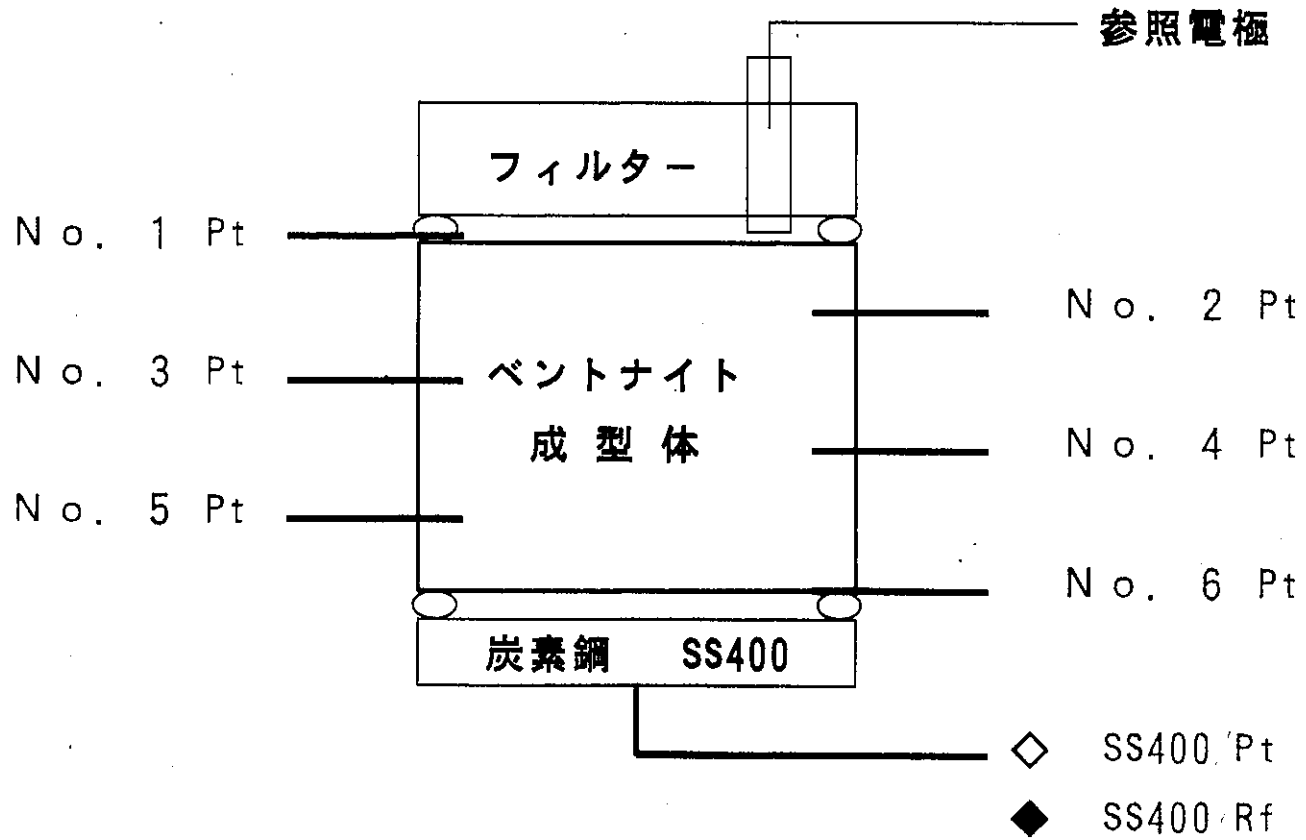
緩衝材中に於ける E. h 挙動

アクリル製窒素封入耐圧チャンバー



E h 測定用セルとその全体図

緩衝材中の各電極位置



使用緩衝材

ベントナイト成形体 (クニミネ工業(株)社製; クニゲルV1)

直径5.0cm×高さ5.0cm (約98cm³)

含水率 : 10.0%

湿潤密度 : 1.79g/cm³

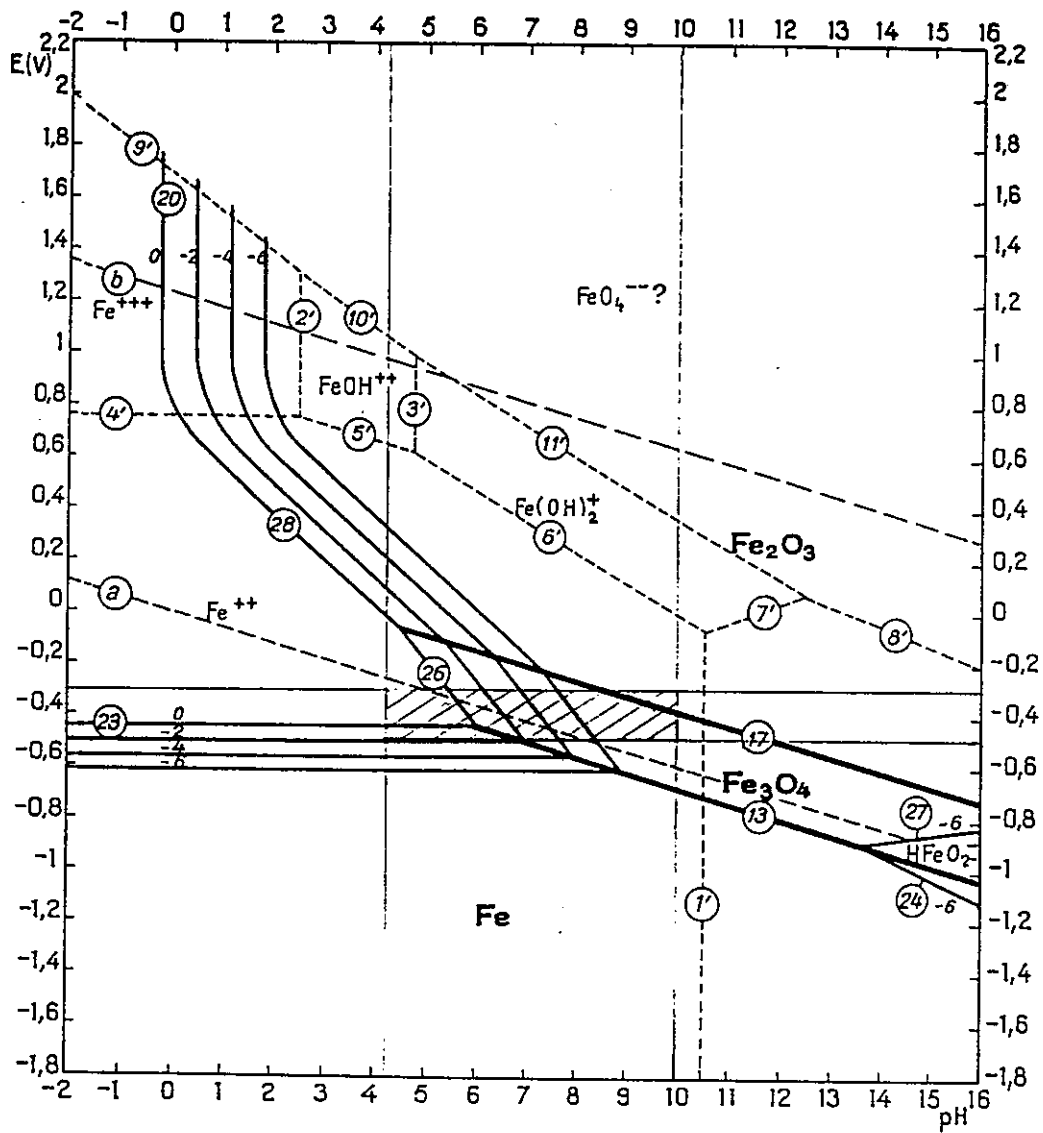
空隙率 : 20.0%

成形圧力 : 190Kg/cm²

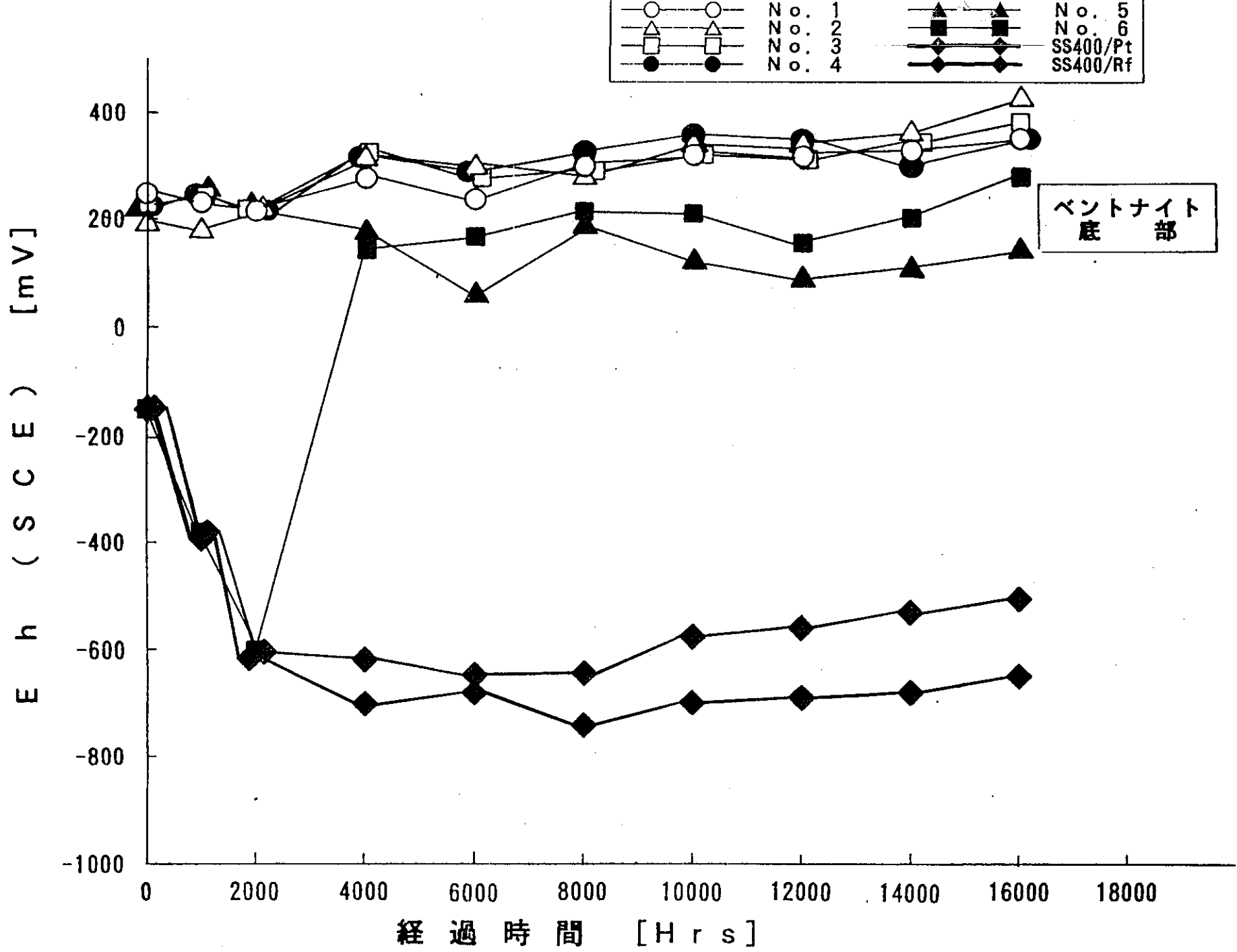
ベントナイトの化学組成

Unit: [%]

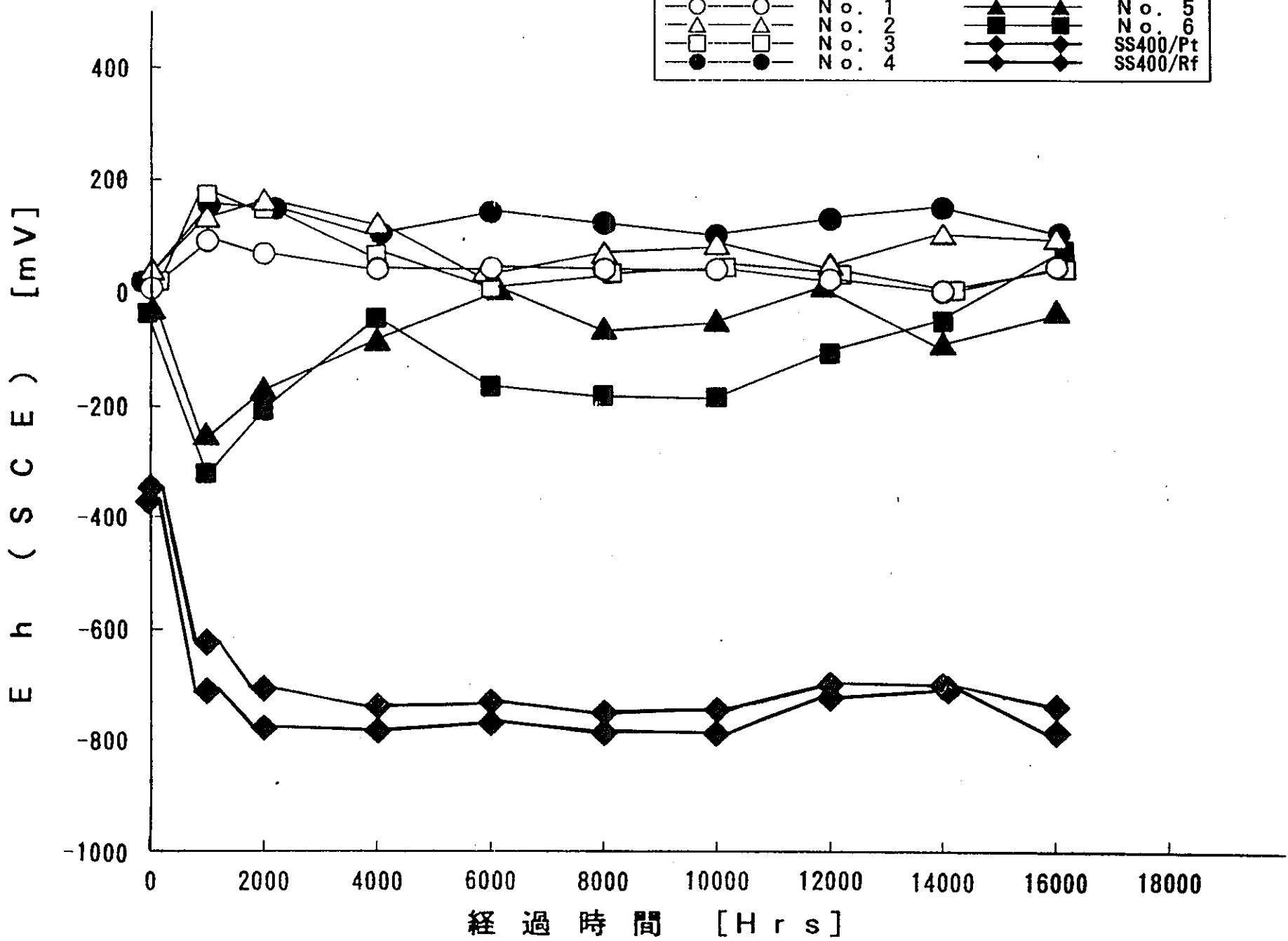
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	lg-loss
65 - 75	13 - 17	1.9 - 2.4	1.8 - 3.0	1.5 - 2.5	2.2 - 2.8	0.2 - 0.8	4.0 - 6.0



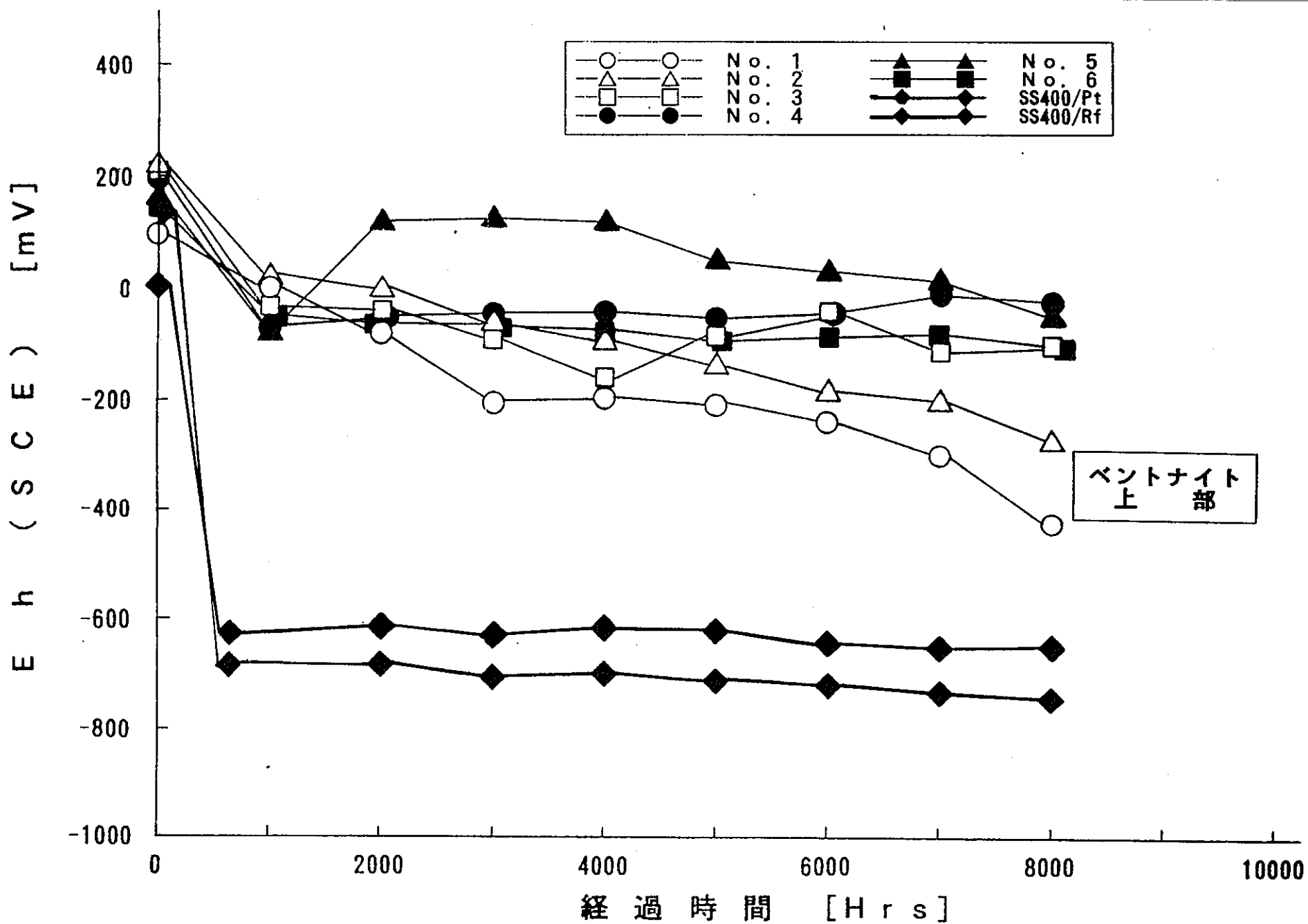
Fe - H₂O系における pH - 電位線図
(電気化学的に安定な状態)



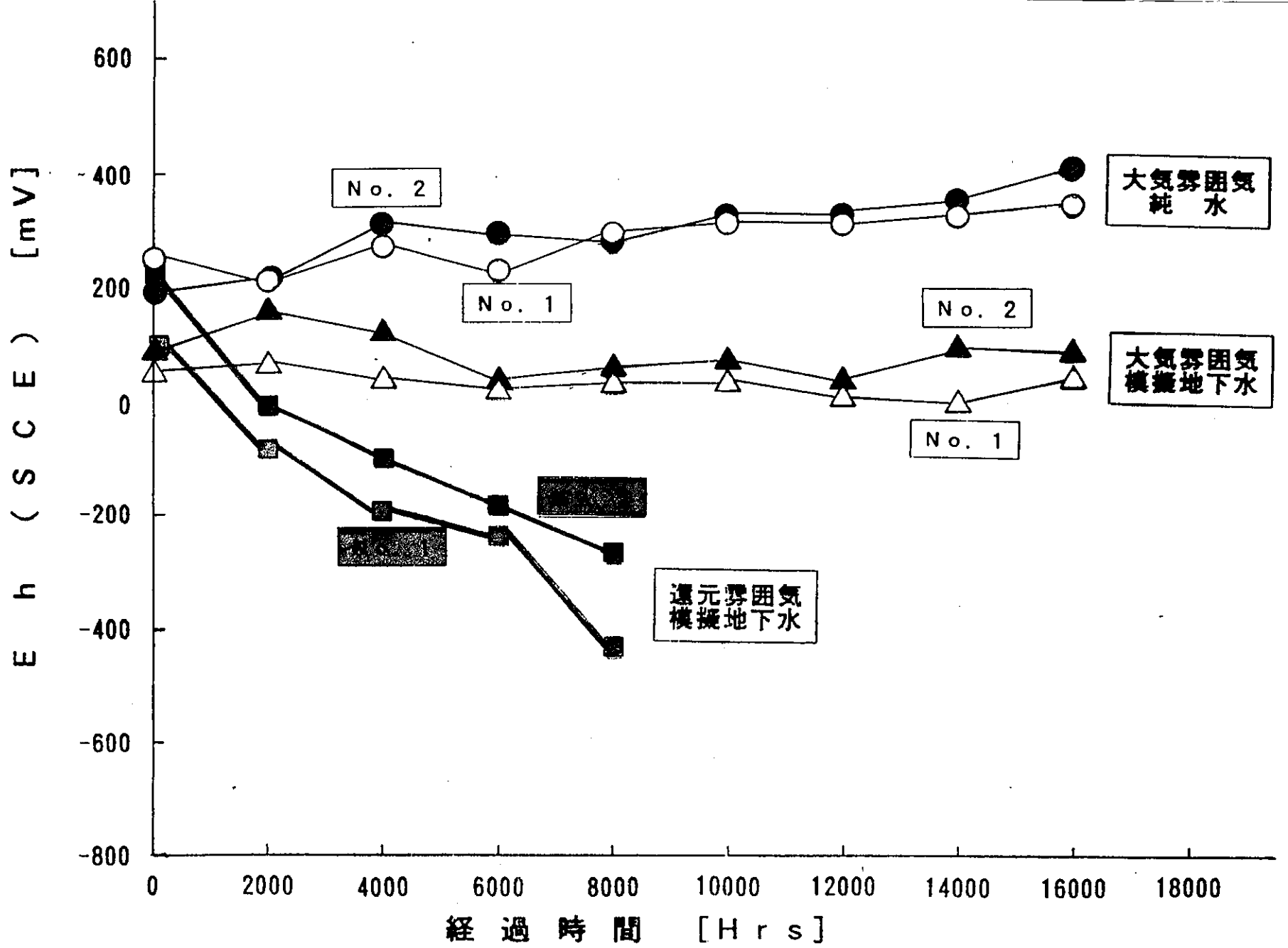
各部位における電位挙動変化 (大気雰囲気-純水条件)



各部位における電位挙動変化 (大気雰囲気-模擬地下水条件)



各部位における電位挙動変化 (還元雰囲気-模擬地下水条件)



各条件における上部ベントナイト中の電位挙動変化