

# 炭素鋼オーバーパックの応力腐食割れに関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1995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

炭素鋼オーバーパックスの応力腐食割れに関する研究

石川島播磨重工業株式会社

要旨

高レベル放射性廃棄物処分容器（オーバーパックス）の候補材のひとつである炭素鋼の腐食については、応力腐食割れが発生する可能性を検討する必要性が指摘されている。本研究では、応力腐食割れ研究の第一段階として、アルカリ塩化物水溶液環境中で孔食電位を測定し、そのNaCl濃度依存性を確認し、孔食電位におよぼす電位掃引速度の関係を実験的に示した。また、孔食電位を念頭にした定電位SSRT試験（Slow Strain Rate Test, 低ひずみ速度引張試験）を実施し、孔食電位以上の保持電位条件で最大伸び、最大荷重が低下する事を実験的に示した。

一方、緩衝材や腐食生成物と相互作用した地下水の組成や新たに生成する沈殿鉱物については、吸水、膨潤した緩衝材中の微小領域での測定は非常に難しい。本研究では、透過電顕、走査電顕、X線回折を用いた沈殿鉱物の同定方法の検討とイオン交換膜を用いた間隙水組成の分析方法の検討を行った。

---

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 : 060D0160

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)

Study on Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel  
for Geological Disposal Container of High-Level Radioactive Wastes

Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co.,Ltd.

A b s t r a c t

Stress corrosion cracking(SCC) of carbon steel is pointed out that it should be studied on the possibility of its initiation under geological disposal condition. As an initial experimental work for the SCC, potential of pitting corrosion, its dependence on the sodiumchloride concentration and the relationship between the pitting potential and potential sweep rate were measured under alkaline chlorides environment. And in the potentiostatically controlled SSRT(Slow Strain Rate Test), decreasing of the maximum extension and the maximum loading of the specimen over the pitting potential were observed. To develop a qualitative analysis methods for iron-based minerals, which precipitate in saturated bentonite having carbon steel, observation of the precipitation in the bentonite was performed by use of transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffractometer. And analysis of bentonite pore water composition by use of ion-exchange film was also studied.

---

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

Contract No. :060D0160

PNC Liaison :Geological Isolation Technology Section  
Tokai Works  
(Akira Honda and Hitoshi Makino)



## 目 次

項

## 第 1 部 炭素鋼の応力腐食割れに関する研究

1. まえがき	2
1.1 背景	2
1.2 目的	2
1.3 研究の概要	2
2. 実験	3
2.1 孔食電位の測定	3
2.2 定電位SSRT試験	4
3. 実験結果	5
3.1 孔食電位の測定	5
3.2 定電位SSRT試験	8
3.3 応力腐食割れマップの調査	9
4. まとめ	10
5. 今後の課題	11
参考文献	12
写真集	27

第 2 部 含水ベントナイト中炭素鋼共存下での沈殿鉱物の同定および  
含水ベントナイト中の溶液組成の測定手法の検討

1. まえがき	61
1.1 背景	61
1.2 目的	62
1.3 研究の概要	62
2. 実験	63
2.1 含水ベントナイト中の炭素鋼共存下での沈殿鉱物の同定	63
2.2 含水ベントナイト中の間隙水組成の測定方法	69
3. 実験結果	72
3.1 含水ベントナイト中の炭素鋼共存下での沈殿鉱物の同定	72
3.2 含水ベントナイト中の間隙水組成の測定方法	112
4. 全体のまとめ	119

## 第 1 部

### 炭素鋼の応力腐食割れに関する研究

## 1. まえがき

### 1.1 背景

高レベル放射性廃棄物処分容器（オーバーパック）は数百年にわたる長期健全性が要求されている。この長期健全性に対する本質的阻害要因は地下水との接触による腐食の問題である。このため、1992年度に処分期間中に潜在的可能性のある炭素鋼の腐食形態を時系列で整理し、炭素鋼製処分容器の腐食シナリオを開発した。また、1993年度に含水ベントナイト中での炭素鋼の自然腐食電位等に関する研究に着手した。

1992年度に開発した炭素鋼の腐食シナリオでは、炭素鋼製処分容器に応力腐食割れが発生する可能性が指摘されている。また文献調査の結果、当該環境および類似環境とみなされるアルカリ塩化物水溶液系での炭素鋼の応力腐食割れ研究例はほとんど無いのが現状であった。

これらの背景から、1994年度に炭素鋼の応力腐食割れに関する研究に着手することにした。

### 1.2 目的

炭素鋼の応力腐食割れ生起臨界条件を定量的に評価し、想定される処分環境条件との比較により、応力腐食割れ生起の可能性を判定することを最終目標とする。今年度はその第一段階として、孔食を起点とした応力腐食割れ生起の可能性を念頭に、応力腐食割れ生起挙動におよぼす電極電位の影響を検討する。

### 1.3 研究の概要

炭素鋼が容易に不働態化するアルカリ性塩化物水溶液中で炭素鋼の定電位SSRT（Slow strain rate test, 低ひずみ速度引張試験）試験を実施し、局部腐食経路型応力腐食割れを実験室的に再現できる条件を見いだすとともに、応力腐食割れ生起挙動におよぼす電極電位の影響を検討した。また、応力腐食割れ機構を検討するために、同一環境における孔食臨界電位を測定し、応力腐食割れ試験結果と比較/検討した。さらに、文献調査を実施し応力腐食割れMAPとの関係を検討した。

## 2. 実験

### 2.1 孔食電位の測定

#### 1) 試料電極の調整

SS400板より図1-2.1-1に示す試料電極を機械加工により作成した。電極表面をSiC耐水研磨紙で#800番まで湿式研磨し脱脂、洗浄、乾燥後実験に供した。

#### 2) 試験環境

試験マトリックス表1-2.1-1に示すように、pHおよび[NaCl]濃度を試験パラメータとし、90℃の脱気アルカリ水溶液環境中で炭素鋼の孔食電位を測定した。試験溶液はベントナイト透過水の組成を考慮し、 $[\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-]$ 濃度が0.1 mol/L (約6000 ppm) になる様に調整した。pHは炭素鋼の不働態化遷移臨界pH(約)9.5を考慮し、炭素鋼が容易に不働態化するpH条件、10.5および11.5を選定した。本試験溶液は、 $[\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-]$ 総モル数はほぼ一定であるが、 $\text{CO}_3^{2-}$ と $\text{HCO}_3^-$ との組成比はpHにより異なる<sup>1)</sup>。常温pH10.5条件では $\text{CO}_3^{2-}$ と $\text{HCO}_3^-$ とがほぼ1:1で解離した状態になる。一方、pH11.5条件では約80%が $\text{CO}_3^{2-}$ 、約20%が $\text{HCO}_3^-$ に解離した系となる。

本溶液は以下の要領で作成した。まず、脱イオン水に $\text{NaHCO}_3$ を添加し、 $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ イオンの総量が0.1 mol/Lになるように調整した。次に、NaClを所与の濃度になるように添加した後、NaOHを添加しpHを調整した。

#### 3) 測定手順

JIS G 0577に準拠して、孔食電位、 $V_C'_{10}$ 、を測定した。すなわち、図1-2.1-2に示すポテンショスタットと電位掃引装置を用い、自然腐食電位よりアノード方向へ5もしくは20mV/minの電位掃引速度で分極した。孔食による腐食電流が最終的に $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を越えた電位をもって孔食電位、 $V_C'_{10}$ 、とした。

## 2.2 定電位SSRT試験

### 1) 試料電極の調整

炭素鋼鋼板より図1-2.2-1に示す形状の引張試験片を機械加工にて作成した。試験片平行部をSiC耐水研磨紙で#800番まで湿式研磨し脱脂、洗浄、乾燥した。平行部以外を樹脂で被覆し実験に供した。

### 2) 試験環境

試験マトリックス表1-2.2-1に示すように、pHおよび保持電位を試験パラメータとし、90℃の脱気アルカリ水溶液環境中で、ひずみ速度 $6.66 \times 10^{-7}$ /S条件での定電位SSRT試験を実施した。試験溶液はベントナイト透過水の組成を考慮し、 $[\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-]$ 濃度が0.1mol/L（約6000ppm）になる様に調整した。本試験溶液は、 $[\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-]$ 総モル数はほぼ一定であるが、 $\text{CO}_3^{2-}$ と $\text{HCO}_3^-$ との組成比はpHにより異なる<sup>1)</sup>。常温pH10.5条件では $\text{CO}_3^{2-}$ と $\text{HCO}_3^-$ とがほぼ1:1で解離した状態になる。一方、pH11.5条件では約80%が $\text{CO}_3^{2-}$ 、約20%が $\text{HCO}_3^-$ に解離した系となる。

本溶液は以下の要領で作成した。まず、脱イオン水に $\text{NaHCO}_3$ を添加し、 $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ イオンの総量が0.1 mol/Lになるように調整した。次に、NaClを所与の濃度になるように添加した後、NaOHを添加しpHを調整した。

SSRT試験時の保持電位は当該環境中での孔食電位を考慮しpH11.5条件では-0.4、-0.2、0.0、0.2、pH10.5条件では -0.6、-0.4、-0.2、0.0 (V vs. SHE)とした。

### 3) 測定手順

\* テンションスケッチを用い、試験片を所与の電位に保持し定電位SSRT試験を実施した。試験片の破断をもって試験終了とした。試験装置のブロックダイアグラムを図1.2.2-2に、SSRT試験装置のセル部の状況を図1.2.2-3に示す。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 孔食電位の測定結果

##### 3.1.1 孔食電位のpH、NaCl濃度依存性

孔食電位、 $V_c$ 、10、のNaCl濃度依存性を図1-3.1-1に示す。図中には電位掃引速度条件5および20mV/minで得られた結果を同時に示した。pH11.5、0.1 mol/L [ $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ]、90℃条件で得られた孔食電位は、NaCl濃度の1、0.1、0.01Nの低下に伴い、約-0.4、0.2 (V vs. SCE) 酸素発生電位以上と貴化する傾向を示した。また、pH10.5、条件で観察された孔食電位のNaCl濃度依存性もpH11.5条件で得られた結果と同様である。Cl<sup>-</sup>濃度の増加に伴い孔食電位が低下する傾向は、ステンレス鋼の孔食にも認められる<sup>2)</sup>。これは、Cl<sup>-</sup>等の腐食性イオン濃度(活量)が不働態皮膜の破壊/孔食電位に影響を与える事を示している。

H. -H. Strehblowら<sup>3)</sup>は、25℃、ほう酸塩緩衝溶液 (pH8.0) 中での炭素鋼の孔食電位とCl<sup>-</sup>濃度との関係を下式で整理した。

$$V_c (\text{V vs. SCE}) = -0.53 - 0.125 \log[\text{Cl}^-] \quad \text{---(1)}$$

同様の整理を20mV/min条件で測定した孔食電位に適用すると下式(図1-3.1-1に併記)が得られる。

$$V_c (\text{V vs. SCE}) = -0.44 - 0.534 \log[\text{Cl}^-] \quad \text{at pH } 10.5 \quad \text{---(2)}$$

$$V_c (\text{V vs. SCE}) = -0.40 - 0.506 \log[\text{Cl}^-] \quad \text{at pH } 11.5 \quad \text{---(3)}$$

図1-3.1-1中の孔食電位のCl<sup>-</sup>依存性(式(2)、(3)の勾配、0.534、0.506)は文献データ(式(1)中勾配の絶対値0.125)に比して大きい。これは炭素鋼の孔食電位のCl<sup>-</sup>濃度依存性の程度は、環境依存性を示す事を示唆している。また、式(2)と(3)の比較では高塩化物条件ではpH11.5条件とpH10.5条件の孔食電位の差は少なくなり、マイルドな低塩化物条件ではpH11.5条件の方が高い孔食電位を示す事が示唆されている。これは、0.1N NaCl<sup>4)</sup>、10 ppm Cl<sup>-</sup><sup>5)</sup>環境条件での測定例に一致する。

0.1N NaCl条件では孔食電位のpH依存性が認められるものの、1Nおよび0.01N NaCl条件では明確ではない。これは、0.01N NaCl、pH10.5、11.5条件では孔食電位は酸素発生電位を越えたためと考えられる。また、1N NaCl条件では不働態化遷移臨界pH~pH11.5の範囲は孔食電位がpH依存性を示さない領域<sup>6)</sup>に含まれているためと考えられる。従って、当該環境より高pH条件もしくは0.01N~0.1N NaCl濃度条件の範囲では、より明確なpH依存性を示す条件が存在すると予測される。

孔食電位はCl<sup>-</sup>イオン以外にCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>等のアニオン量の影響を受けることが指摘<sup>6)</sup>されている。このため、今回の試験溶液のCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度はベントナイトを透過した地下水の組成を考慮し、かつCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>総量が一定となる条件で実施した。しかし、ベントナイト透過水のCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>とHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>の総量は、もとの地下水の組成および透過速度に影響を受ける事が考えられるため、今後CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>量をパラメータとした孔食電位の検討が必要になる可能性がある。

また、今回の研究は炭素鋼の自由表面すなわち”すきま無し”条件で孔食電位を測定し、孔食電位のCl<sup>-</sup>、pH依存性を検討した。オーバーパックと岩盤の間には緩衝材としてベントナイトが設置される計画にあり、炭素鋼/ベントナイトすきまを形成する。また、アルカリ塩化物環境中でのすきま腐食生起臨界電位条件は孔食生起臨界電位条件より卑側にあることも指摘<sup>6)</sup>されている。このため、今後すきま腐食生起臨界電位条件および自然腐食電位に関する実験室的検討が必要と考えられる。

今回の実験で得られた孔食電位の測定値 (V<sub>C'</sub>10) を表1-3.1-1および表1-3.1-2に示す。

### 3.1.2 孔食電位の電位掃引速度依存性

局部腐食臨界電位、V<sub>c</sub>は定電位保持試験で局部腐食が生起しなくなる下限界の電位として、本来定義される。従って、動電位法分極における局部腐食の生起/進展に対応して腐食電流が急激に立ち上がる電位としての動電位法局部腐食発生電位、V'<sub>C</sub>とは区別される。ただ電位送り速度が十分に遅ければ、V<sub>C,PIT</sub> = V'<sub>C,PIT</sub>が成立するから、通常は動電位法で求めたV'<sub>C,PIT</sub>で代用できる。しかし、アルカリ塩化物水溶液環境中での炭素鋼の場合、V'<sub>C,PIT</sub>の電位掃引速度依存性、およびV<sub>C,PIT</sub>との関係について知見がないため、孔食電位と電位掃引速度の関係を実験室的に検討した。

図1-3.1-2にpH10.5/0.1N NaCl、1~100mV/minの掃引速度条件で測定した孔食電位の電位掃引速度依存性を示す。5~20mV/minの電位掃引速度条件では孔食電位の電位

掃引速度依存性は明確ではない。一方、1mV/minと遅い掃引速度条件では孔食電位は前述の領域に比して100~200mV低下する傾向が認められた。また、100mV/minと早い掃引速度での測定結果はばらつきが大きくなる傾向を示した。

$V_{C,PIT} = V'_{C,PIT}$ が成立する様な妥当な掃引速度を決めるためには、温度、pH、NaCl濃度等の環境条件をパラメータにした定電位保持試験結果と孔食電位測定結果との対応を検討すれば良い。しかし、3.1.1で指摘しているようにすきま腐食生起臨界電位条件は孔食生起臨界電位条件より卑側にあるため、処分容器の長期健全性の検討にはむしろ孔食より厳しいすきま腐食生起臨界条件に関する検討を優先すべきと考えられる。



## 3.2 定電位SSRT試験結果

### 3.2.1 保持電位と応力腐食割れ感受性の関係

図1-3.2-1、1-3.2-2にアルカリ塩化物水溶液環境中での炭素鋼の定電位SSRT試験で得られた応力-ひずみ線図を示す。pH10.5、11.5両条件とも-0.2 (V vs SHE)以上の電位条件で最大荷重、伸びの低下が観察された。保持電位の貴化に伴う最大荷重および伸びの低下は、試験片全面に発生した孔食による試験片の断面積減少および応力腐食き裂（添付写真集）の影響によるものと考えられる。試験片の断面積減少を伴うような大規模な孔食発生が発生しかつ応力腐食き裂が共存する場合、それぞれの影響について区別して評価する事は困難である。

当該環境中での無負荷試験片の孔食電位は-0.2~-0.14 (V vs SHE)近傍にある事が示されている。孔食電位は孔食生起臨界電位とほぼ等しい事が示されており、孔食電位以下に試験片を保持した場合、孔食は生起しない。孔食電位近傍、-0.2 (V vs SHE)条件、でのSSRT試験では最大応力、最大ひずみともに著しく低下した。SSRT試験のように常に試験片に新生面を出現させる条件では、孔食電位が卑側にシフトする可能性がある。これらの影響を考慮すると、定電位SSRT試験結果と、孔食電位測定結果との対応性は比較的良いものと判断される。定電位SSRT試験結果を厳密に解析するためには、動的ひずみと孔食電位の関係をさらに検討する事が望ましい。

添付写真集（SSRT試験後の試験片の外観（実体写真）、破断面および表面の状況（SEM））に示されるとおり、pH10.5、11.5とも-0.4(V vs SHE)以下の電位条件で破断した試験片には絞りが観察され、その破面は延性破断に対応するデングルが認められた。たとえば、90℃、pH11.5、保持電位-0.4 (V vs SHE)条件で試験した試験片は試験終了後も試験片は金属光沢を失っていない。また、破断面近傍の絞り、変形も均一である。また、破断面全面にわたり延性破断に対応するデングルが認められている。一方、pH 10.5、保持電位条件-0.2(V vs SHE)で破断した試験片には、試験片の全面に孔食が発生し、試験片断面積減少の原因となっている。また、破面にはシェル状のき裂が認められ、図中の矢印を拡大観察した結果、劈開状のきれつが観察された。また、試験片の側面には多数の孔食および孔食を起点とした応力腐食き裂の生起が観察され、典型的な応力腐食割れの様相が示されている。

添付写真集中、pH10.5、保持電位-0.6および-0.4(V vs SHE)条件でSSRT試験を実施した試験片の側面に粒界に対応すると思われる浅い割れが認められた。これは、

$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ により応力腐食割れ割れ感受性を示したものと考えられる。このため、今後 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ による応力腐食割れの検討が必要となる可能性がある。

その他、炭素鋼に応力腐食割れもたらす原因の一つに水素脆化(HE)がある。引張強さが1800MPaの鉄筋のアルカリ環境中での定電位SSRT試験結果、水素チャージ(カソード分極した条件)ではHE感受性を示さないものの、孔食電位以上の電位域に保持した場合HE感受性を示したとの報告例<sup>4)</sup>がある。このため、高強度炭素鋼材をオーバーパック材として適用する場合は、HEに対する検討も必要となる。

図1-3.2-3にSSRT試験の際の保持電位と破面内に存在する応力腐食き裂との関係を示す。-0.4(V vs SHE)以下の条件では応力腐食き裂は認められないが、孔食電位近傍、-0.2(V vs SHE)、以上の保持電位条件では応力腐食き裂のが認められた。これは、応力腐食割れは、ある臨界電位条件を境にオン-オフの関係にある事を示している。また、保持電位が貴化すると破面内のき裂数も増加し、高電位側で応力腐食き裂生起が加速される事がわかる。また、図1-3.2-4に示す最大き裂深さを試験時間で除した見かけの応力腐食き裂進展速度と保持電位の関係でも、保持電位の貴化に伴い見かけの応力腐食き裂進展速度が増加する事が示されている。また、図1-3.2-5応力腐食き裂の数と最大き裂深さの関係では、多数の応力腐食き裂が発生する保持電位条件では、発生するき裂も深い事が示されている。

これらの結果は、保持電位条件がSSRT試験結果に影響を与えること、特に孔食電位近傍で応力腐食割れの臨界条件があることを示唆している。

### 3.2.2 応力腐食割れマップ

図1-3.2-6に今回のSSRT試験結果で得られた応力腐食割れ領域を示す。図は食孔を起点とした応力腐食き裂が認められる電位-pH条件を●、それ以外を○で示した。また、より実機に近い0.01 mol/Lでの試験結果を併記した。図より、孔食電位近傍の電位、-0.2 (V vs. SHE) を境に応力腐食割れ感受性の有無が整理できる事、0.01 mol/L NaCl条件では、孔食電位が貴化し $E_{SP}$ 以上の保持電位条件、0.2 (V vs. SHE)、で孔食を起点とした応力腐食き裂は生起しないこと、同条件ではむしろすきま腐食を起点とした応力腐食き裂が問題となる事が示された。孔食電位と応力腐食割れ感受性が良い対応を示す結果は、孔食電位と腐食疲労の関係の検討例<sup>7)</sup>と一致する。本試験条件は1N NaCl、90℃と実際環境に比して応力腐食割れを加速する条件にある。また、

試験片にすきまを付与していない点が、実機条件と大きく異なる。このため、低塩化物環境中ですきまを付与した試験片の応力腐食割れ感受性を検討し、可使用領域を検討する必要がある。

図1-3.2-7に炭素鋼の応力腐食割れマップの検討例<sup>8)</sup>を示す。図中には本試験結果を併記した。図中の $\text{CO}_3\text{-HCO}_3^-$ によるSCC領域は、75℃、定電位SSRT試験により決められている<sup>9)</sup>。図中の下限界濃度は不明であるが、その後実施したParkinsらの未公開研究<sup>10)</sup>では、0.25N[ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ]以下の濃度ではSCC感受性を示さないとされている。しかし、pH10.5、-0.6 (V vs. SHE) 条件で実施したSSRT試験後の試験片の側面に粒界に対応すると考えられるき裂が発生していた。図より本実験条件は $\text{CO}_3^{2-}\text{-HCO}_3^-$ による応力腐食割れ領域に近接していることが解る。今回の実験に使用した溶液の $[\text{HCO}_3^- + \text{HCO}_3^{2-}]$ 濃度条件は、0.1 mol/Lであり、Parkinsらの提唱する下限界濃度以下である。当該条件での応力腐食き裂の生起は、環境温度が90℃とParkinsらの実験条件、75℃に比して高い事に起因しているものと想定されるが、当該環境中での応力腐食割れ条件について温度、濃度、電位条件等必要なデータが全て揃っているとは言い難いのが現状である。従って、今後の研究の進捗によっては、新たに $\text{CO}_3\text{-HCO}_3^-$ による応力腐食割れの検討が必要となってくる可能性が高い。

#### 4. まとめ

- 1) アルカリ塩化物水溶液環境中で孔食電位を測定し、そのpH、NaCl濃度依存性を検討した。
- 2) 孔食電位におよぼす電位掃引速度の関係を実験室的に検討した。
- 3) 孔食電位を念頭にした定電位SSRT試験を実施し、孔食電位以上の保持電位条件で最大伸び、最大荷重が低下する事を実験室的に示した。

## 5. 今後の課題

- 1) 今後、実機を模擬したよりマイルドな環境条件ですきま腐食生起臨界電位条件を検討するとともに、すきま付与試験片を用いた定電位SSRT試験を実施し、応力腐食割れ領域を検討する必要がある。
- 2) さらに、模擬環境中での自然腐食電位を実験室的に検討し、実機環境での応力腐食割れの可否を判断するための基礎データを充実する必要がある。
- 3) 今後の研究の進捗によっては新たに $\text{CO}_3\text{-HCO}_3^-$ による応力腐食割れの検討が必要となる可能性がある。

<参考文献>

- 1) 藤本慎司、澤 正士、柴田俊夫：第41回腐食防食討論会講演集、479、(1994)、腐食防食協会
- 2) 辻川茂男、明石正恒、石川雄一、酒井潤一、古谷修一、三好康彦、山本勝美：“金属の腐食防食 Q & A - コロージョン110番”、腐食防食協会編、丸善、128 (1988)
- 3) H. -H. Strehblow, B. Titze: *Corr. Sci.*, 17, 461 (1977)
- 4) B.W. Cherry and S. M. Price: *Corr. Sci.*, 20, 1163 (1980)
- 5) G. Nakayama and M. Akashi: *Mat. Res. Soc. Proc.* 257, Strasbourg, France 415 (1992)
- 6) G. Nakayama and M. Akashi: *Focus 91: Nuclear Waste Packaging*, ANS-AMS (1991)
- 7) 辻川茂男、久松敬弘: *防食技術*, 25, 67 (1976)
- 8) J. Congleton, T. Shoji, R. N. Parkins, *Corr. Sci.*, 25, 646 (1985)
- 9) R.N. Parkins, *Stress Corrosion Research*, SIJTHOFF & NOORDHOFF, 29, (1979)  
The Netherland
- 10) G. R. Marsh, R. N. Parkins, unpublished work performed at the University of Newcastle upon Tyne

表1-2.1-1 試験マトリックス (孔食電位の測定、電位掃引速度：20 mV/s、5 mV/s)

[NaCl]濃度 pH条件	1N	0.1N	0.01N
pH10.5	試験数：2	試験数：2	試験数：2
pH11.5	試験数：2	試験数：2	試験数：2

表1.2.2-1 試験マトリックス (定電位SSRT試験)

保持電位条件 pH条件	0.2 (V vs SHE)	0.0 (V vs SHE)	-0.2 (V vs SHE)	-0.4 (V vs SHE)	-0.6 (V vs SHE)
pH10.5	試験数：1	試験数：1	試験数：1	試験数：1	----
pH10.5	----	試験数：1	試験数：1	試験数：1	試験数：1

表1-3.1-1 試験結果 (孔食電位の測定、電位掃引速度：20 mV/min)

pH条件 \ [NaCl]濃度	1N	0.1N	0.01N
	pH10.5	-384 -427	41 13
pH11.5	-405 -390	195 182	681 625

(mV vs. SCE)

表1-3.1-2 試験結果 (孔食電位の測定、電位掃引速度：5 mV/min)

pH条件 \ [NaCl]濃度	1N	0.1N	0.01N
	pH10.5	-431 -410	18 111
pH11.5	-438 -402	126 142	601 583

(mV vs. SCE)

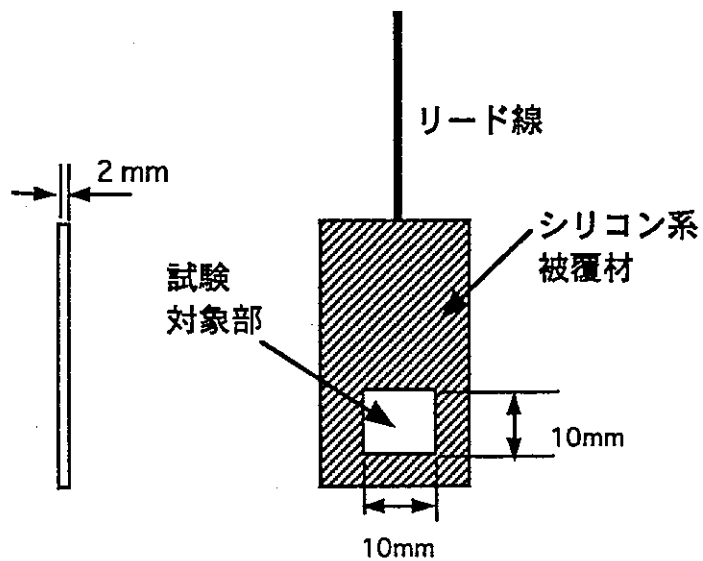


図 1-2.1-1 試験片の形状

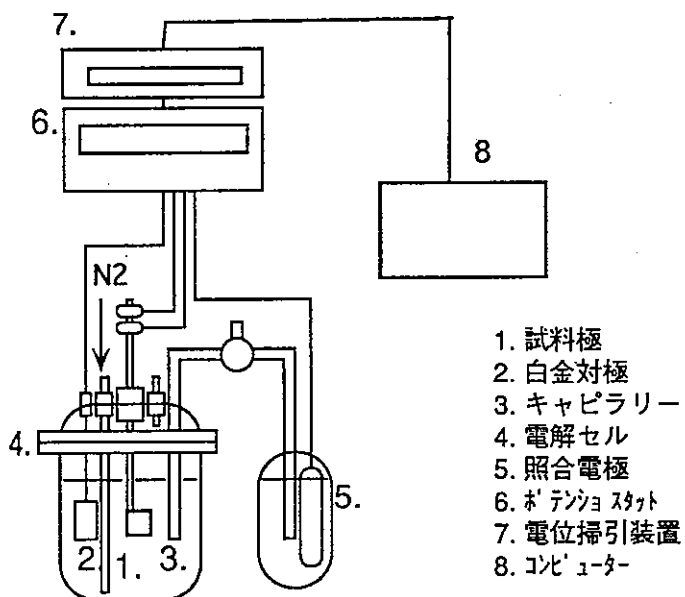


図 1-2.1-2 孔食電位測定装置



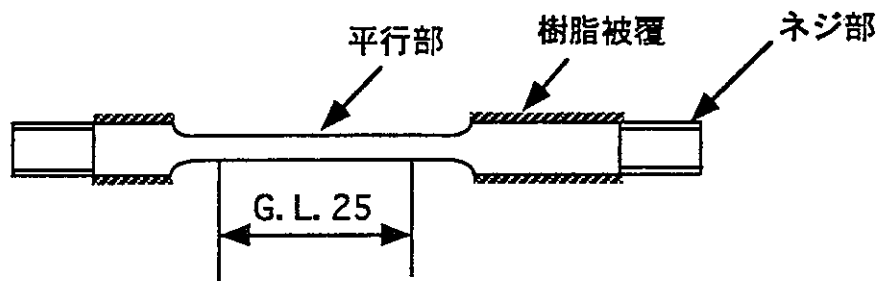


図 1-2.2-1 SSRT試験片の寸法

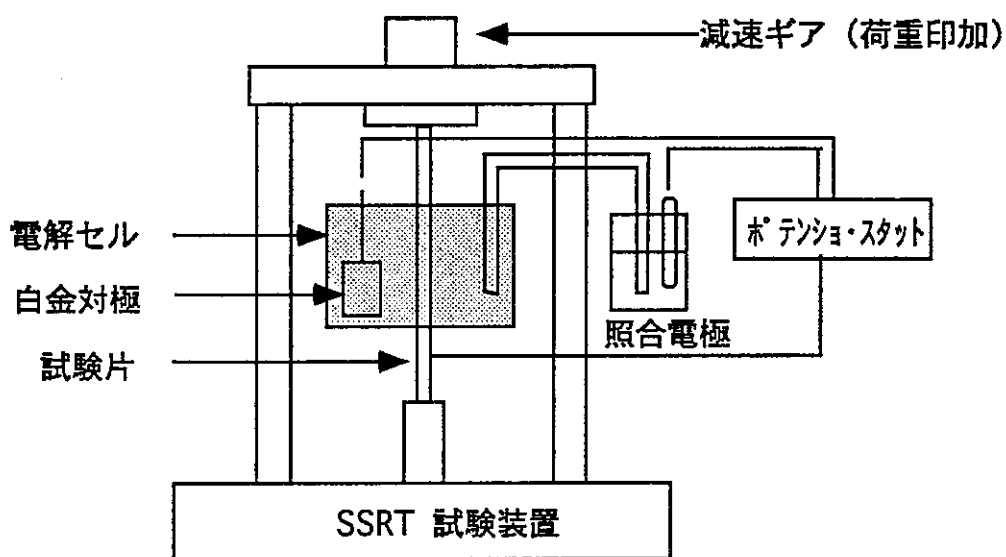


図 1-2.2-2 SSRT試験の概要

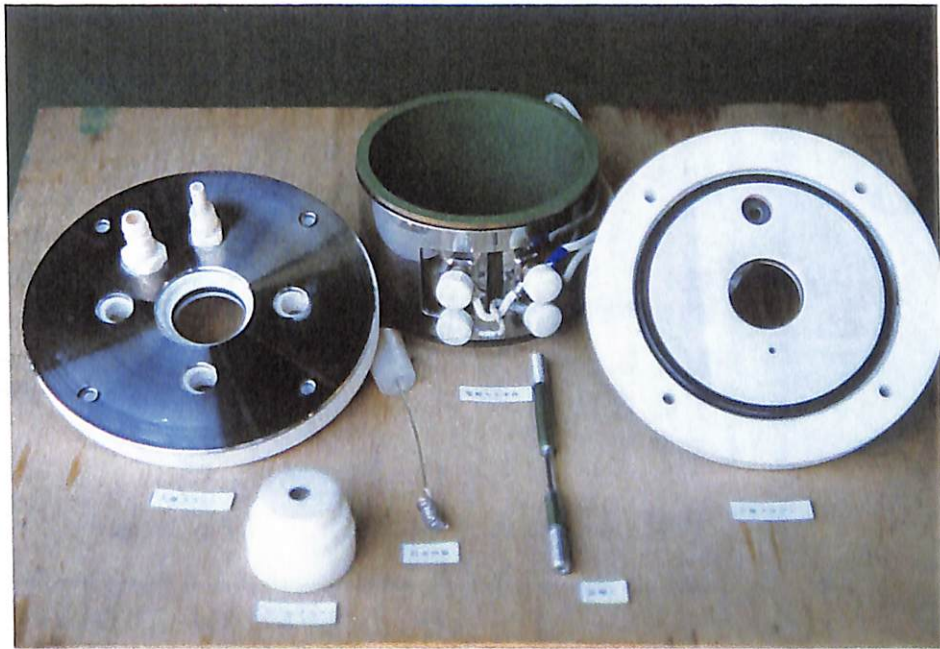


図1.2.2-3 SSRT試験装置セル部の状況

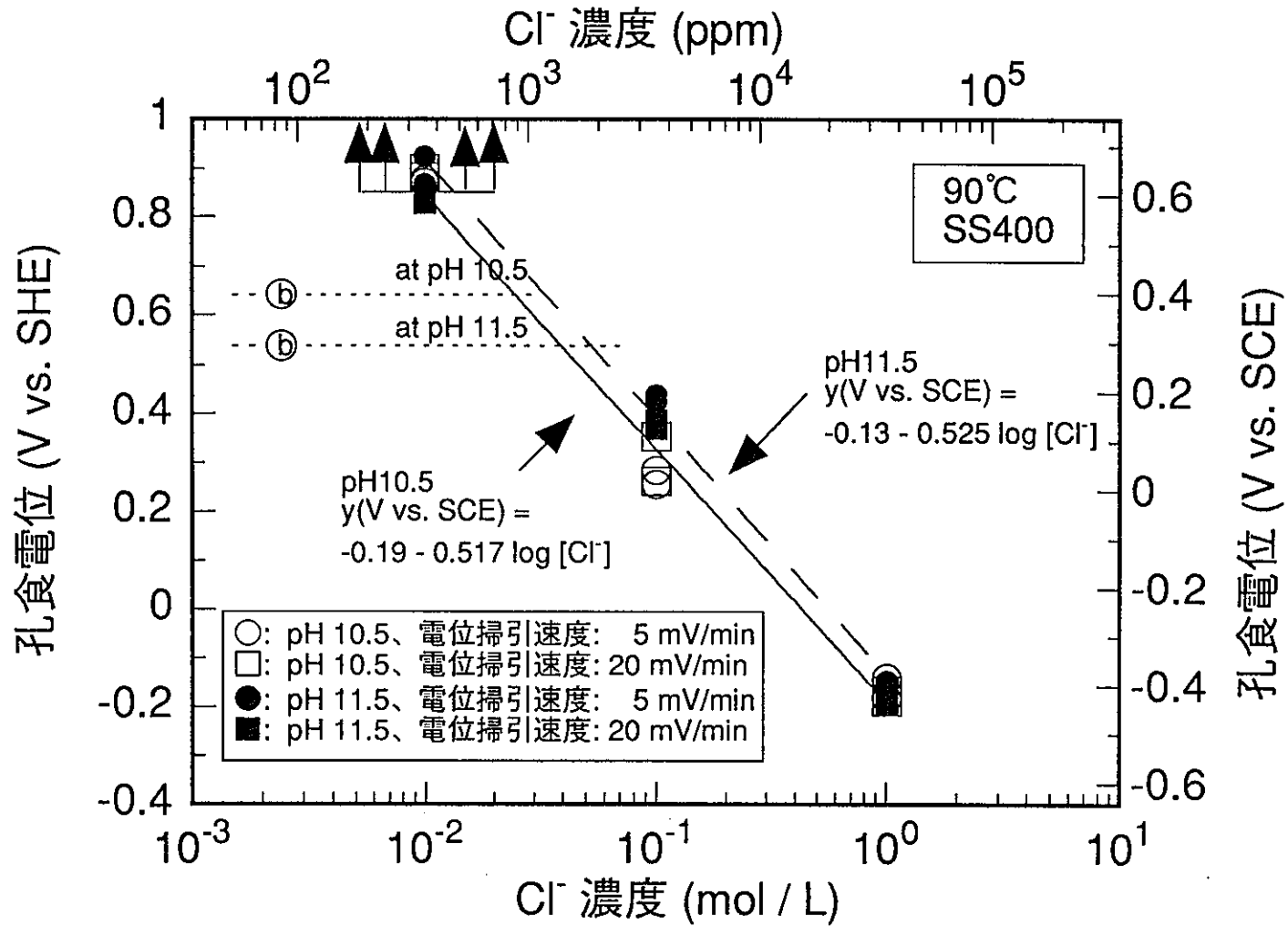


図1-3.1-1 孔食電位のCl<sup>-</sup>濃度依存性

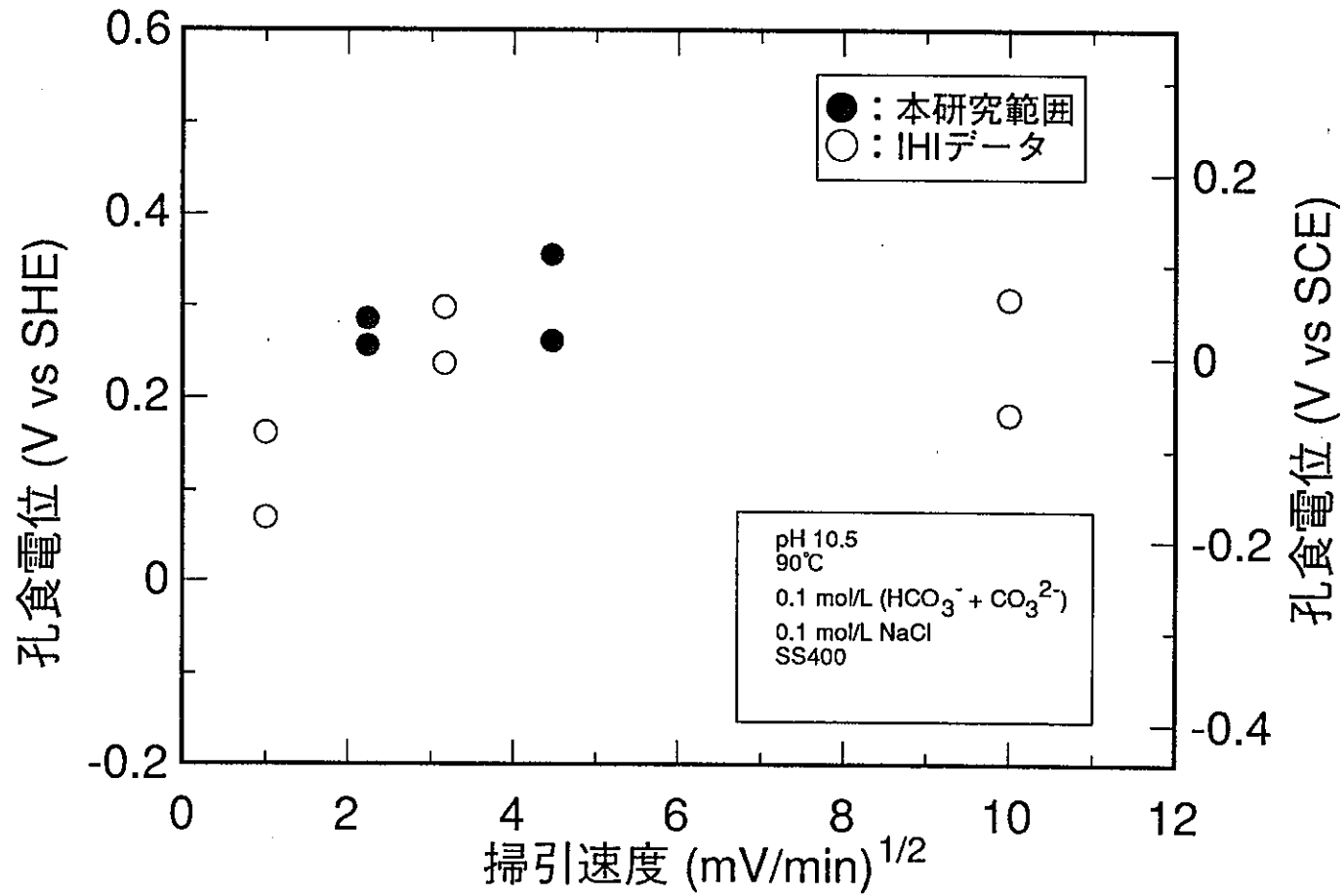


図1-3.1-2 孔食電位の電位掃引速度依存性  
 {本研究 (5、20mV/min条件) とIHIデータの重ね書き}

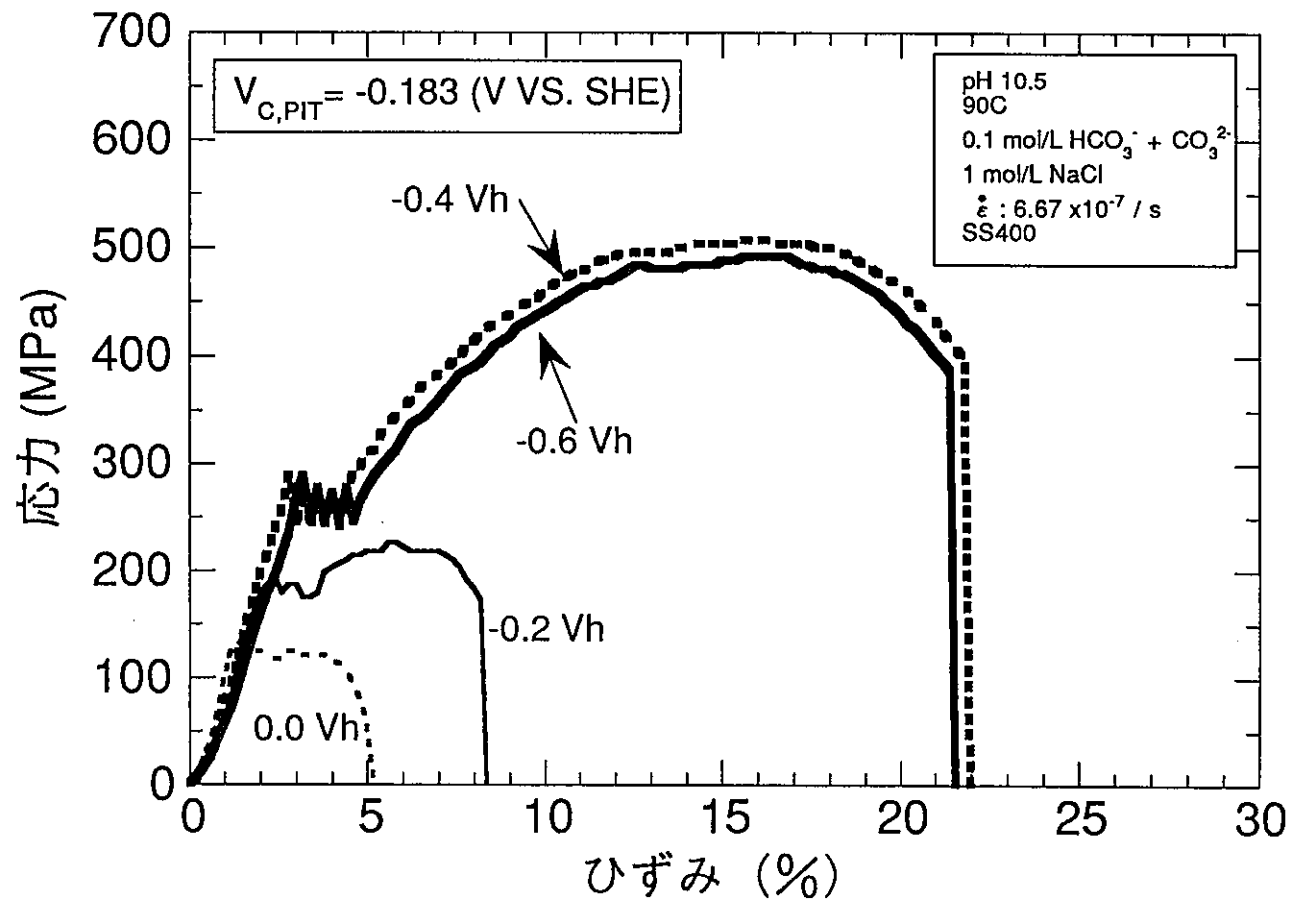


図1-3.2-1 応力-ひずみ線図 (SSRT 試験)

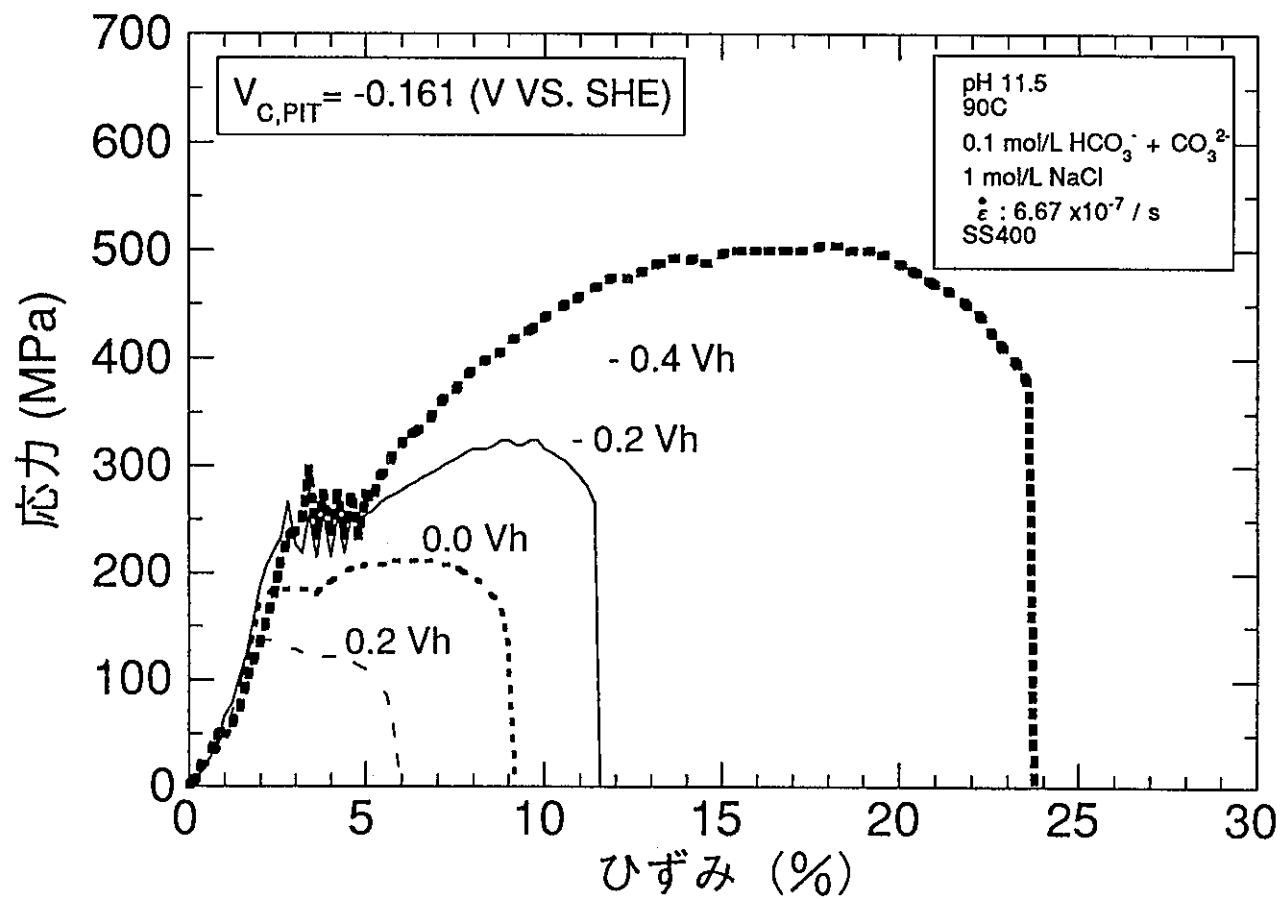


図1-3.2-2 荷重伸び線図 (SSRT 試験)

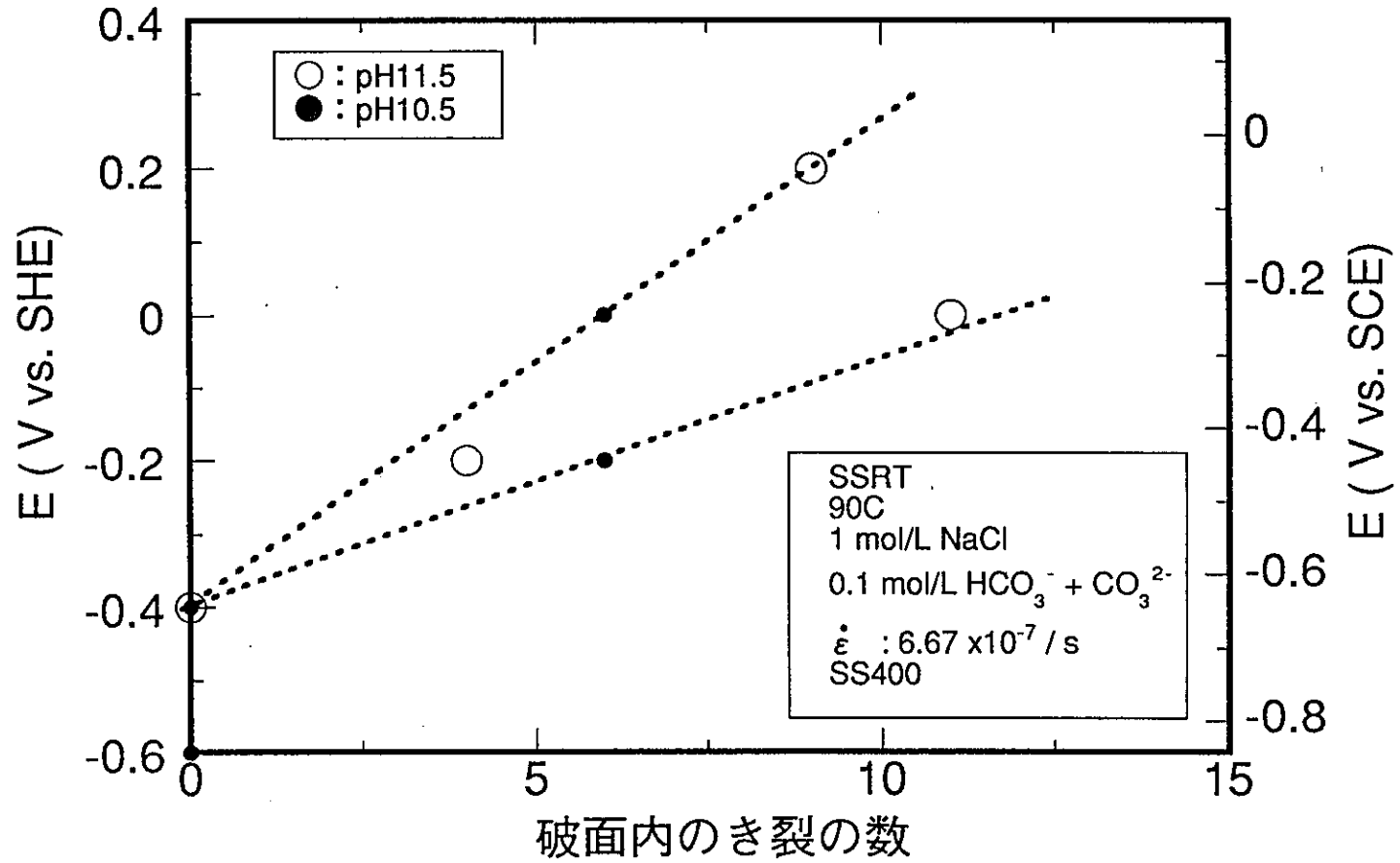


図1-3.2-3 保持電位条件と応力腐食き裂数の関係

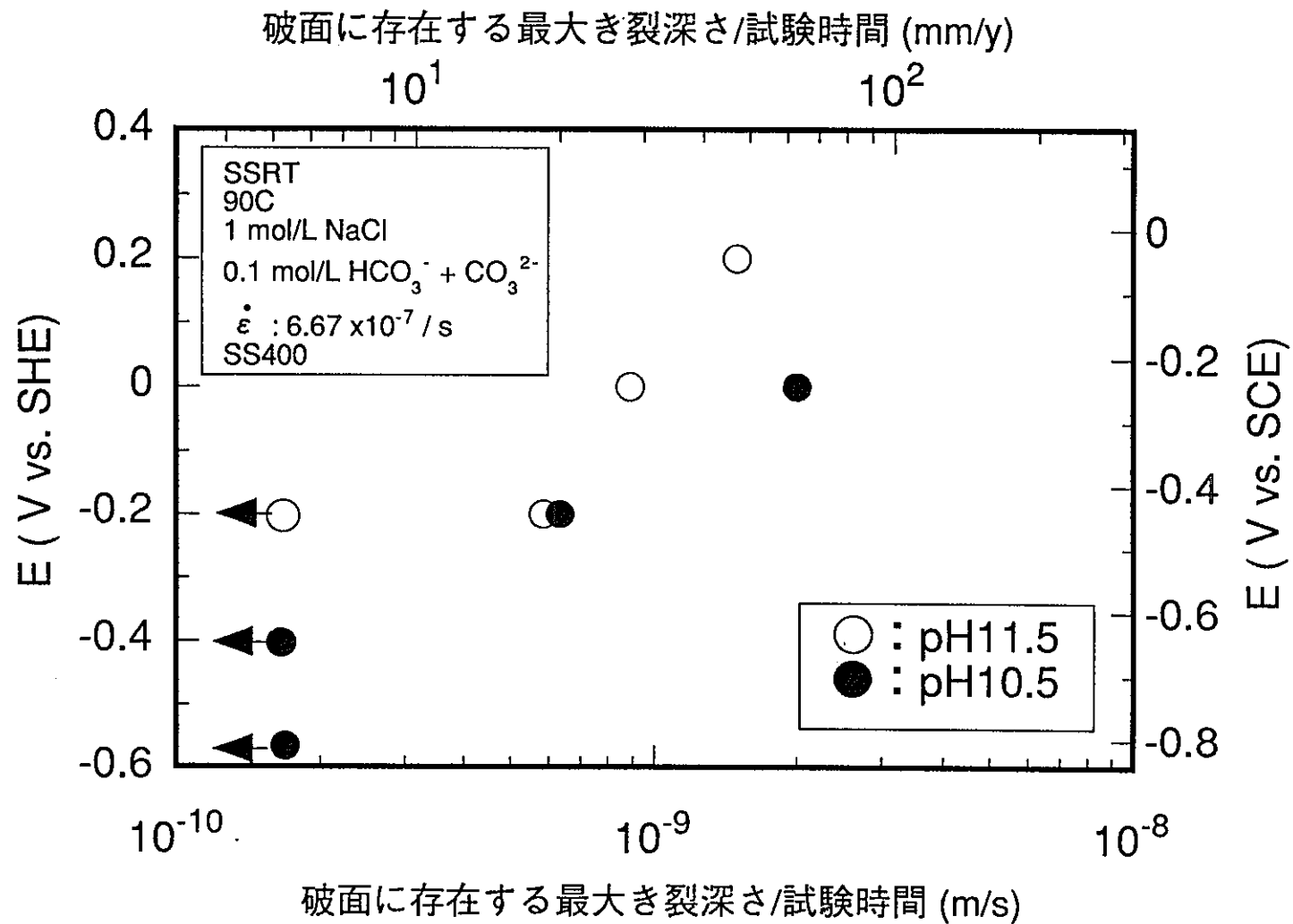


図1-3.2-4 き裂進展速度の電極電位依存性



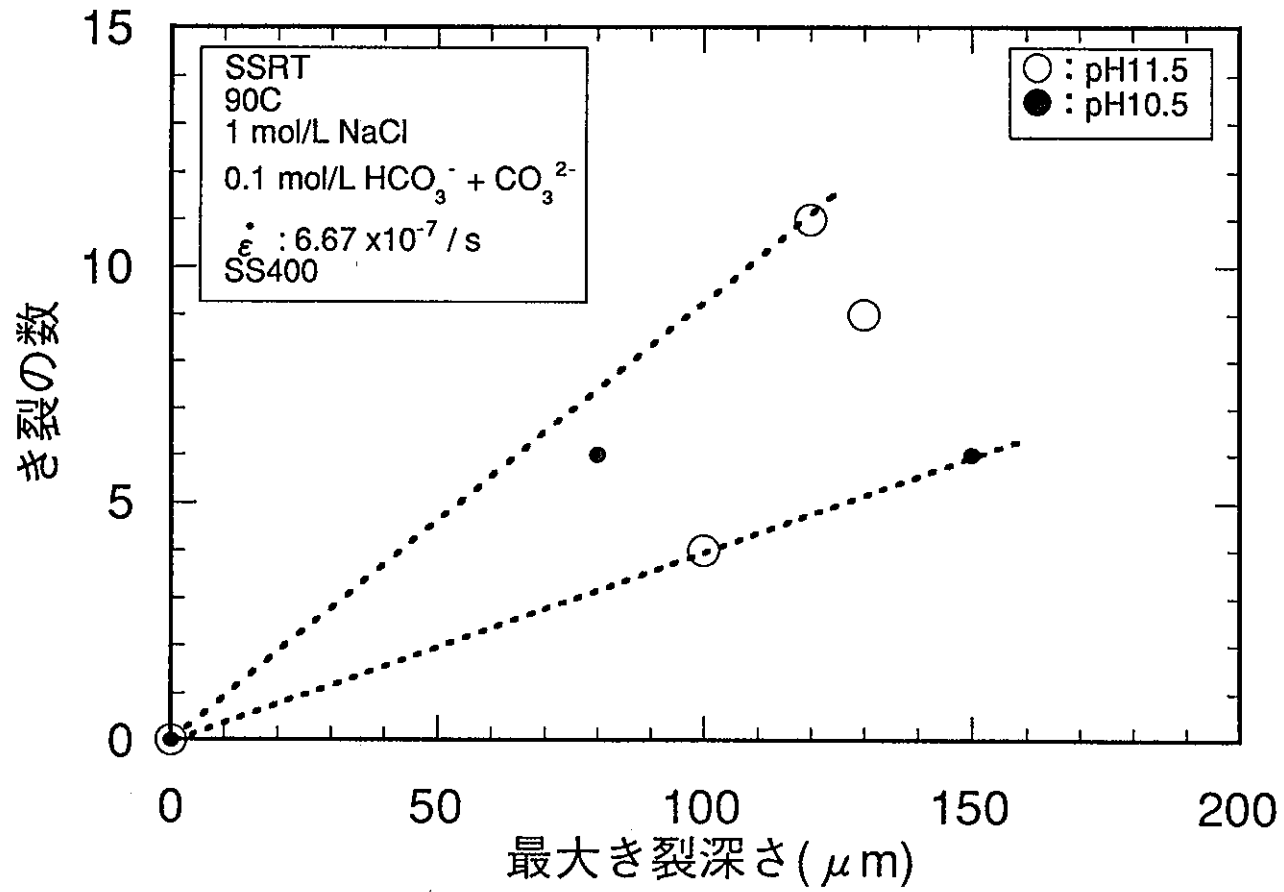
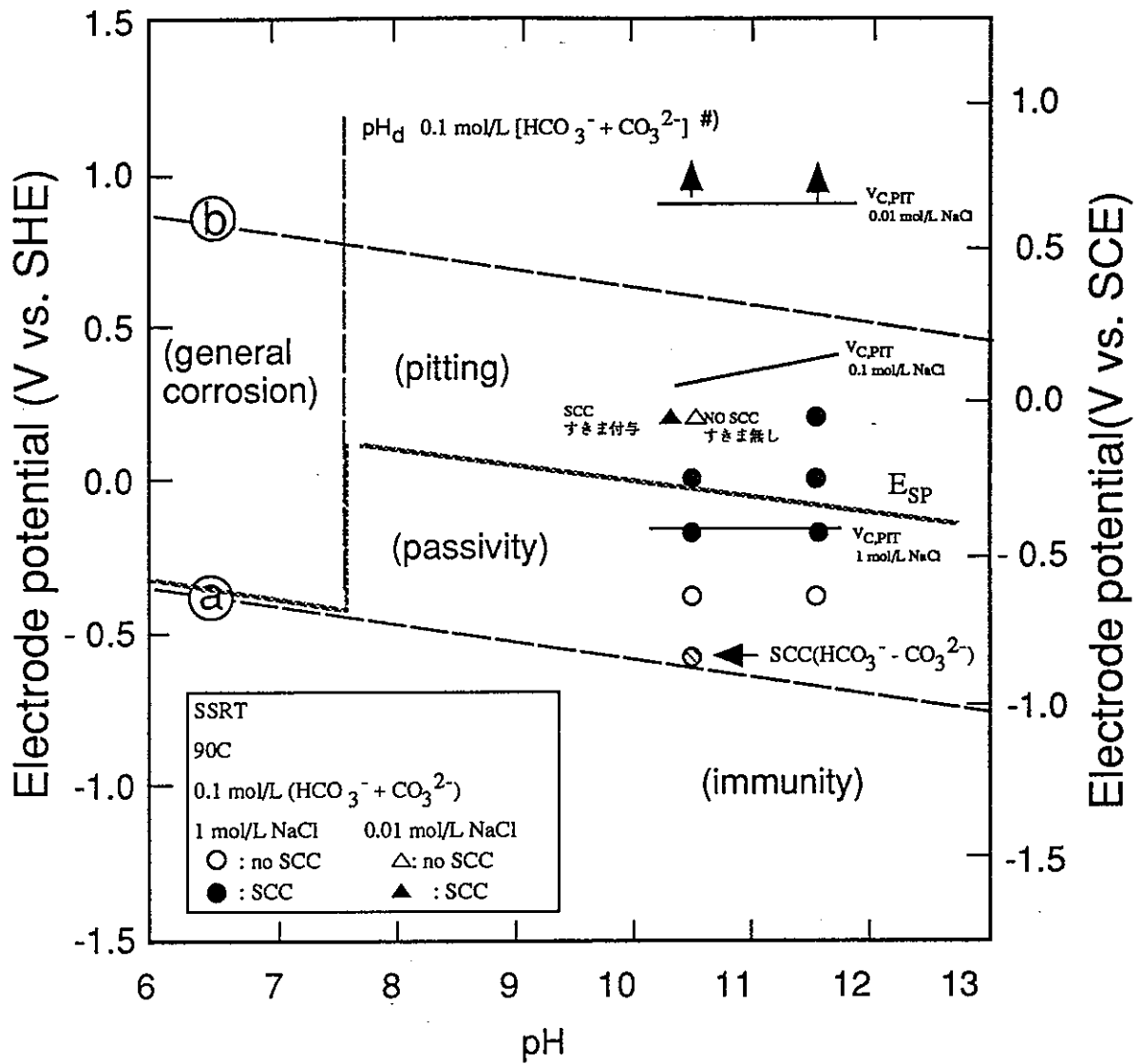


図1-3.2-5 き裂の数と最大き裂深さの関係

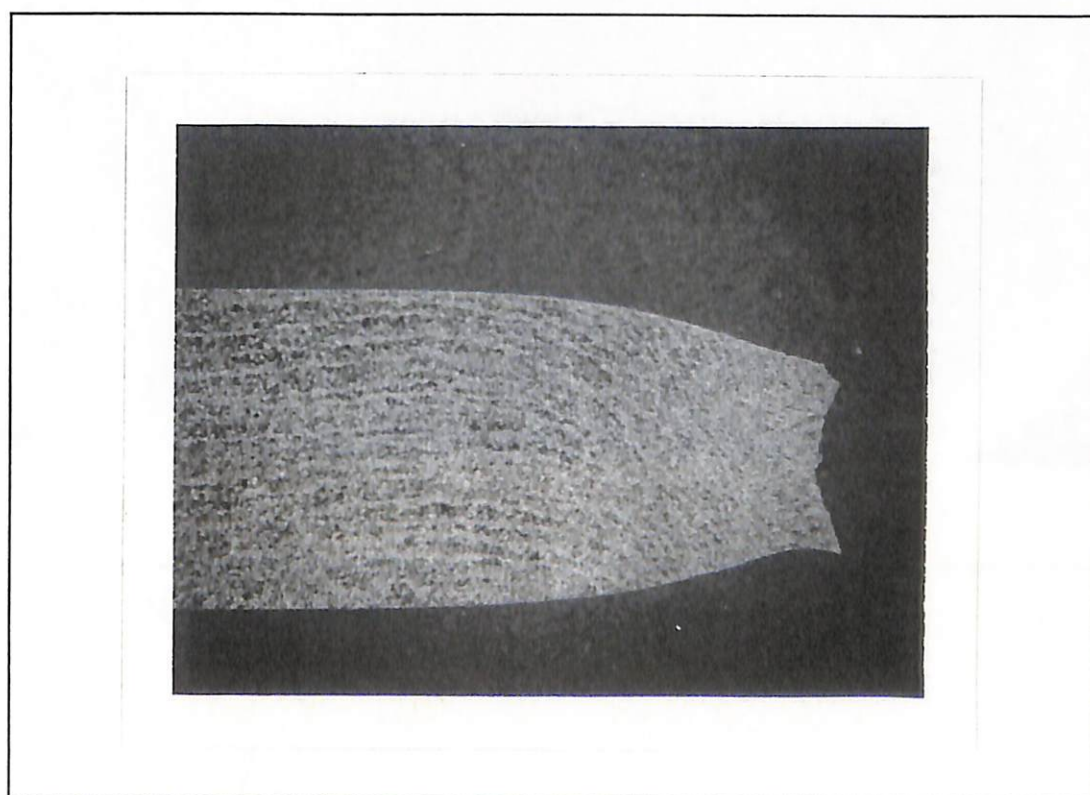
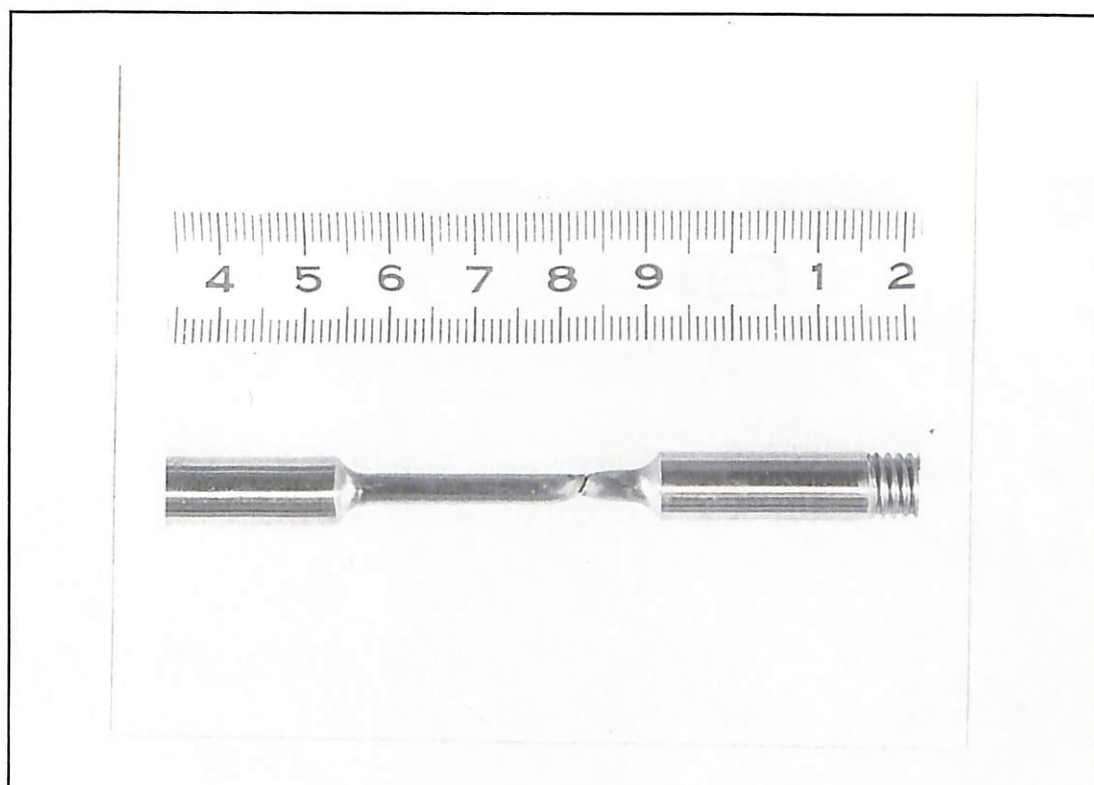


#) G.P. Marsh, I. W. Bland, J. A. Desport, C. Naish, C. Westcott & K. J. Taylor:  
European Appl. Res. Rept. - Nucl. Sci. Tech., 5 [2], 223 (1983)

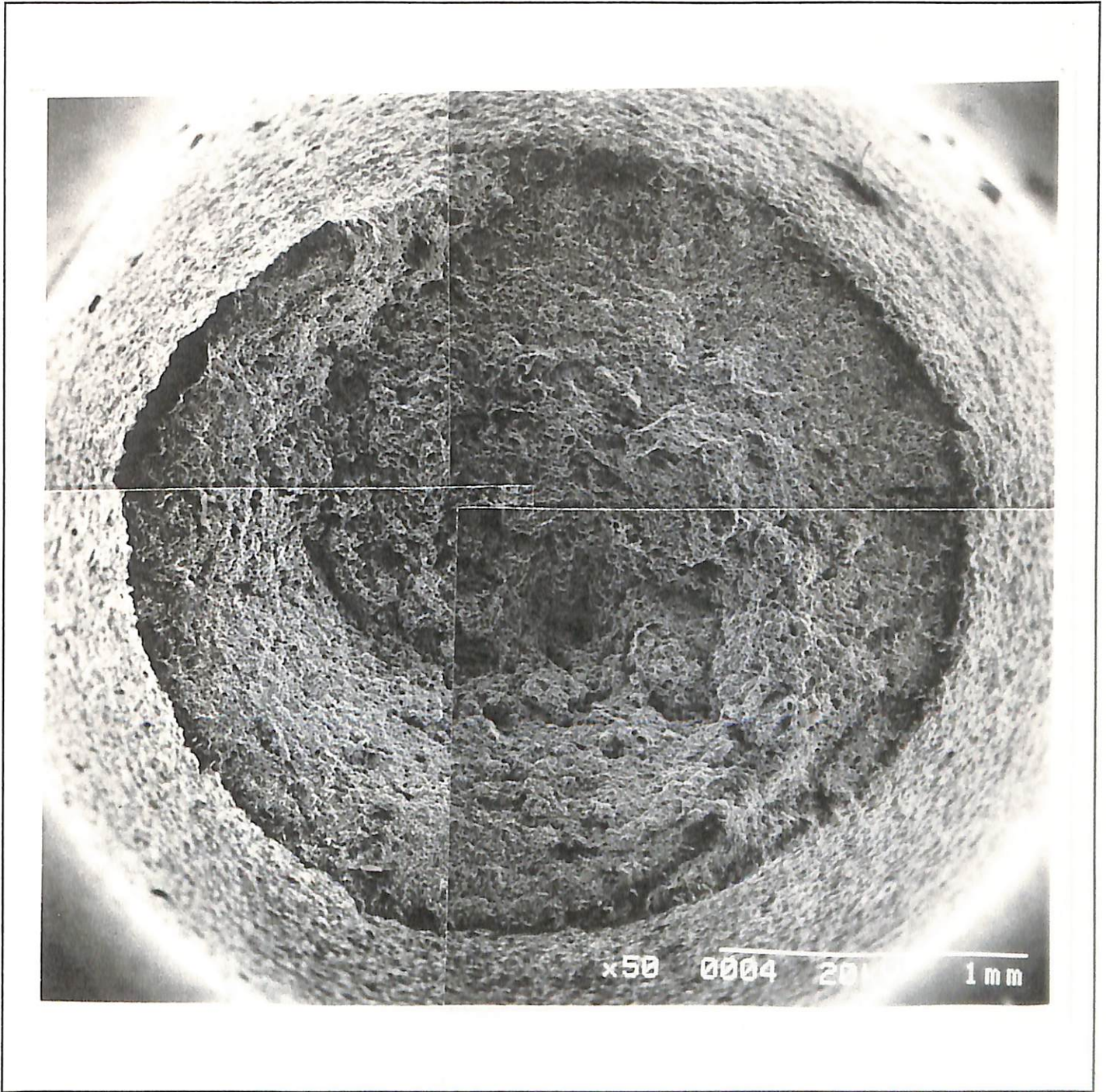
図1-3.2-6 実域腐食領域図と本研究結果の重ね書き



添付写真集（SSRT試験後の試験片の破面状況）

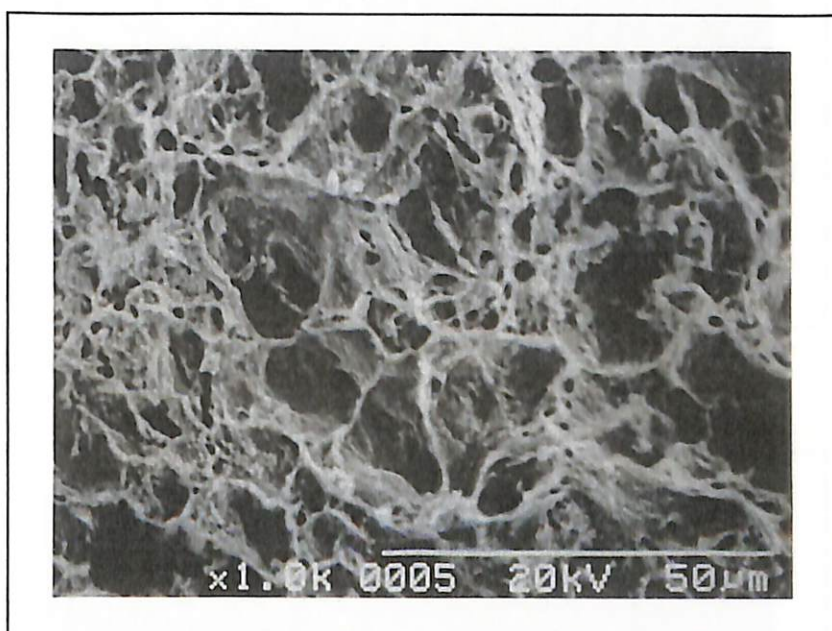


90°C、pH : 11.5、1N NaCl、保持電位 : -0.4 (V vs. SHE)

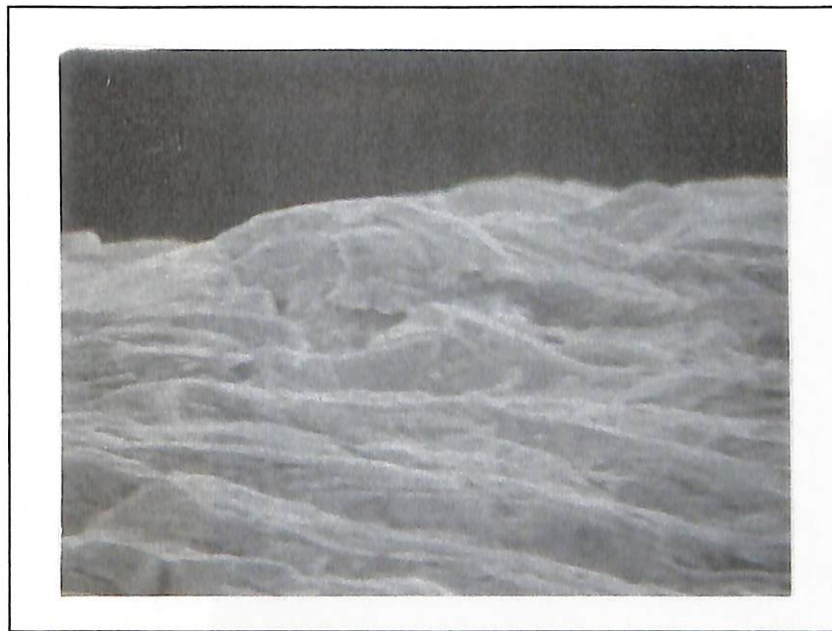
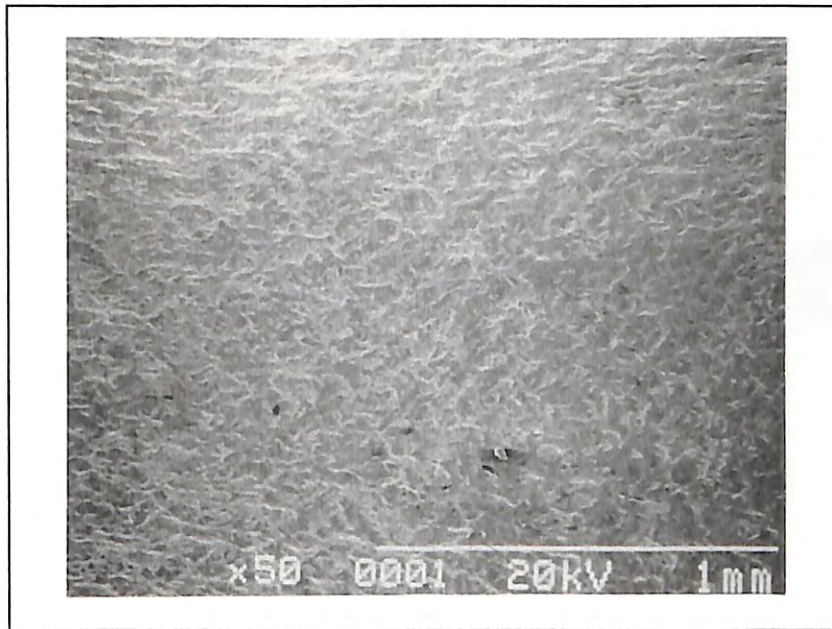


90°C、pH : 11.5、1N NaCl、保持電位 : -0.4 (V vs. SHE)



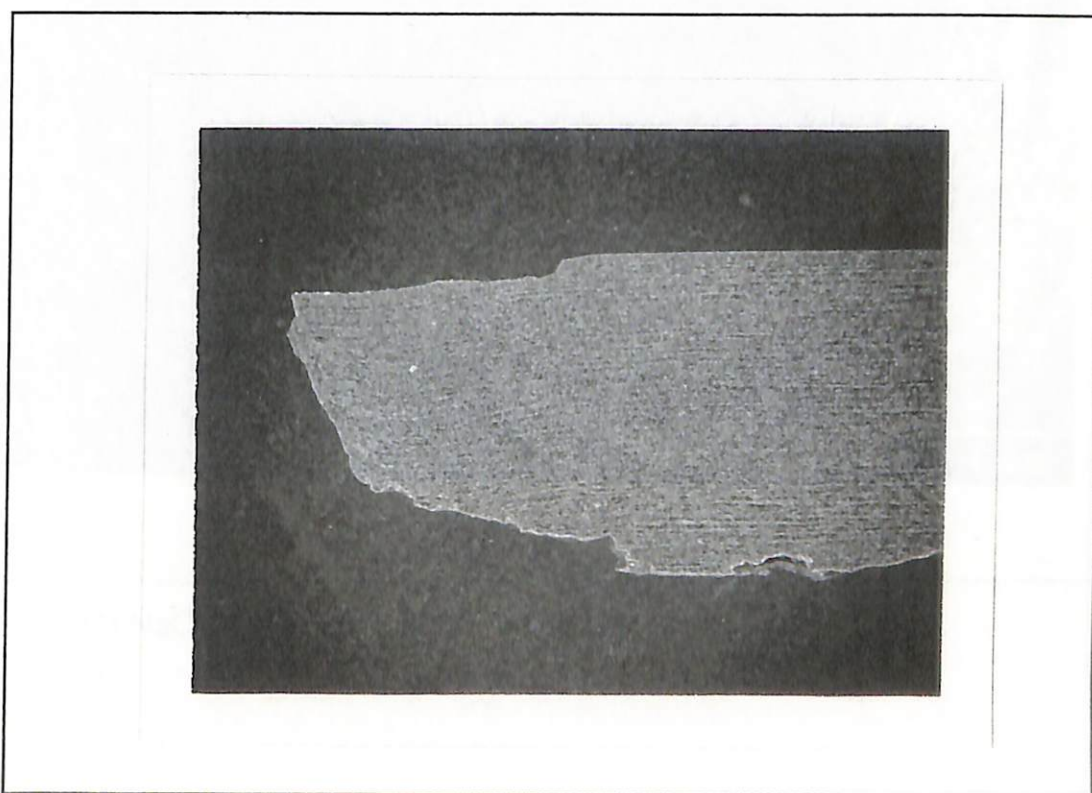
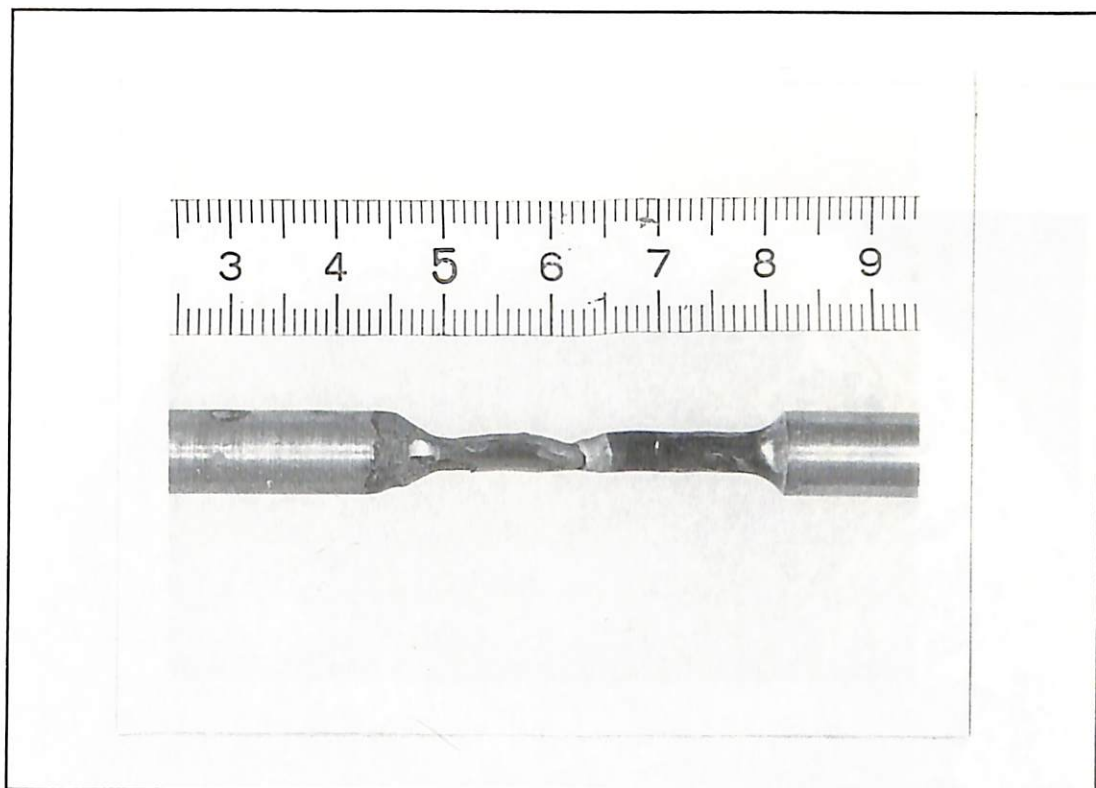


90°C、pH : 11.5、1N NaCl、保持電位 : -0.4 (V vs. SHE)



90°C、pH : 11.5、1N NaCl、保持電位 : -0.4 (V vs. SHE)



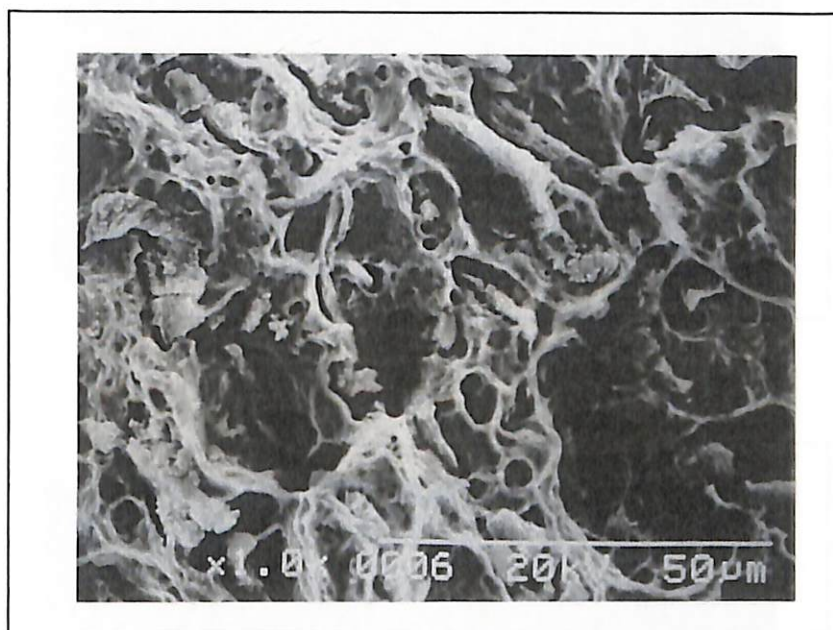


90°C、pH : 11.5、1N NaCl、保持電位 : -0.2 (V vs. SHE)

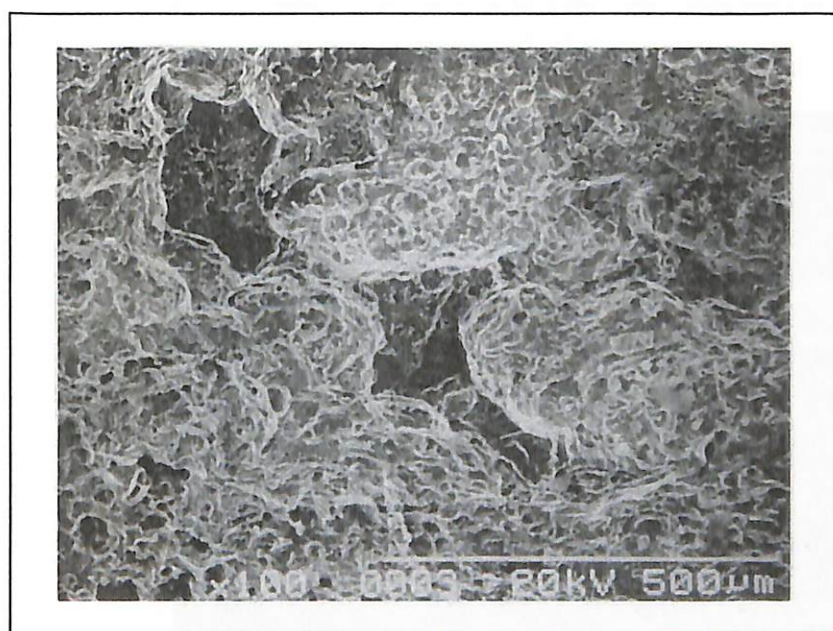


90°C、pH : 11.5、1N NaCl、保持電位 : -0.2 (V vs. SHE)

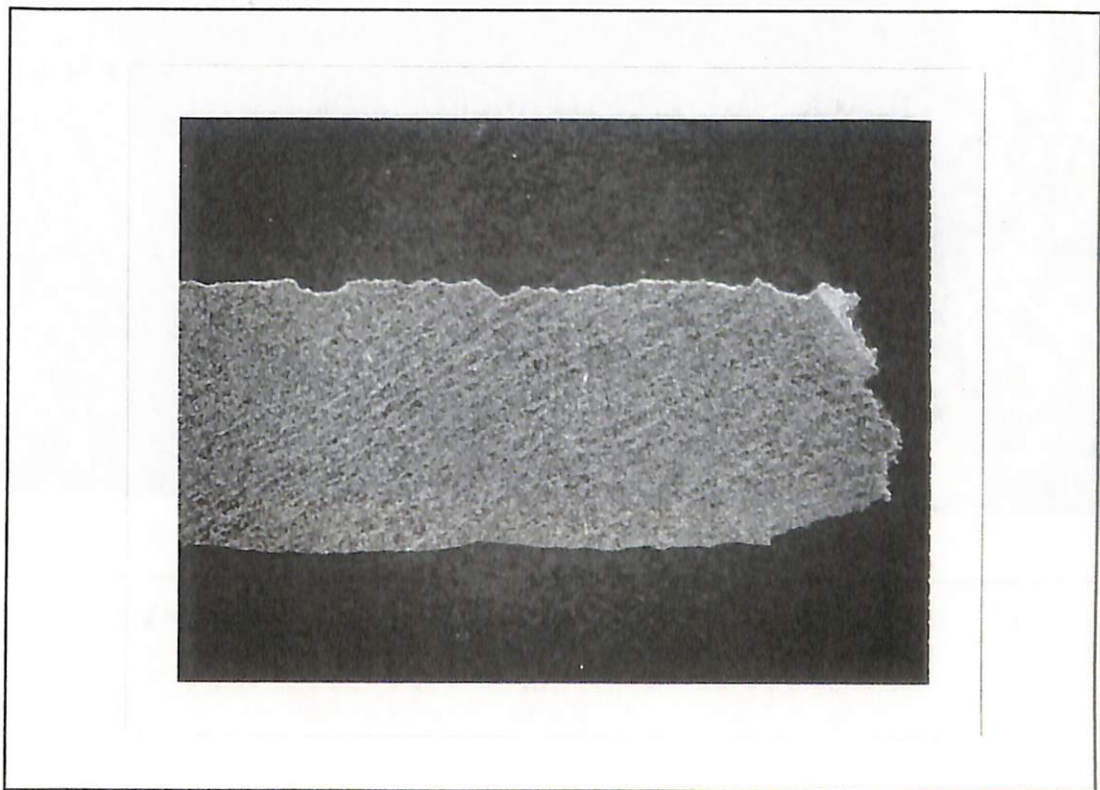
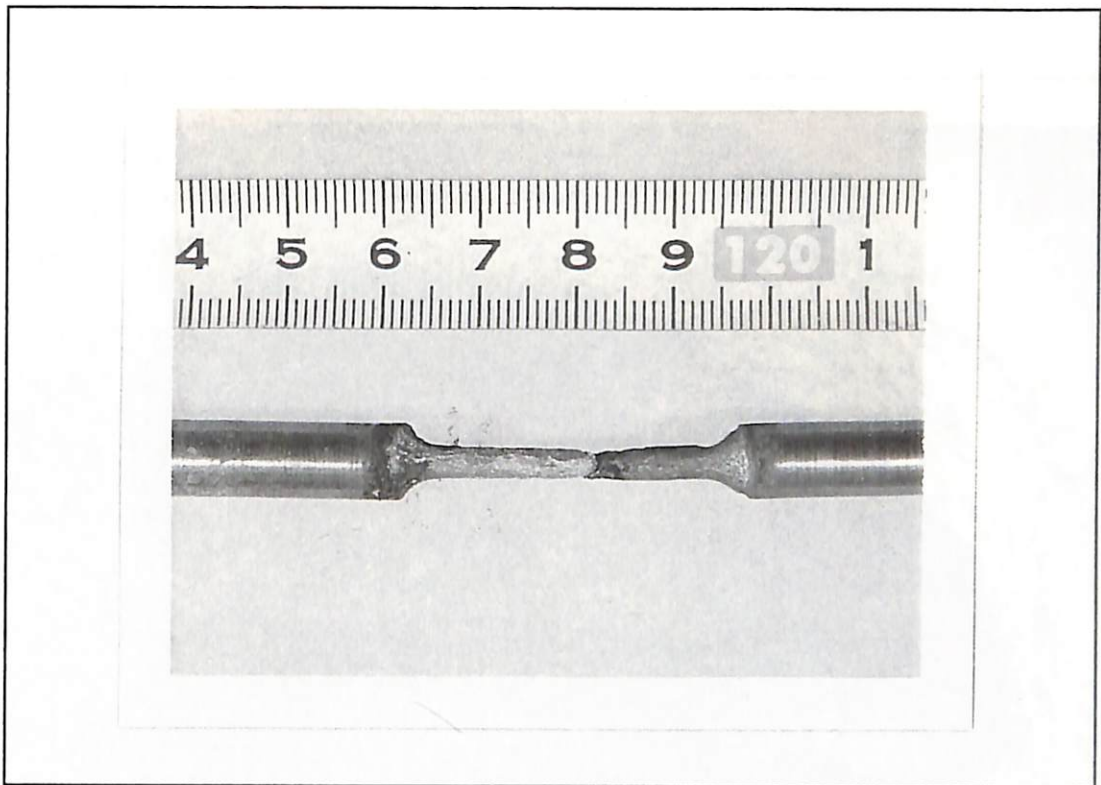




90°C、pH : 11.5、1N NaCl、保持電位 : -0.2 (V vs. SHE)

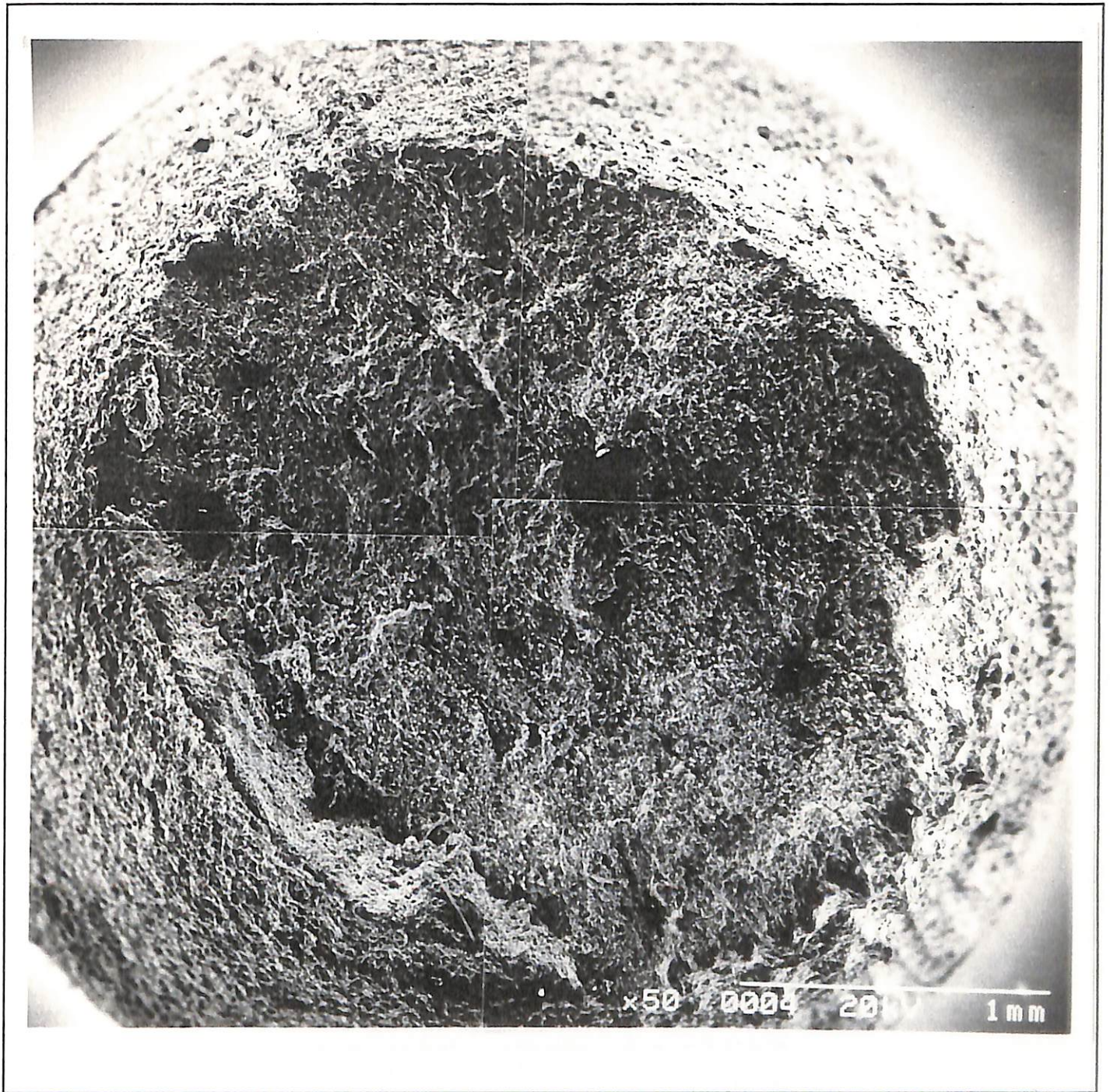


90°C、pH : 11.5、1N NaCl、保持電位 : -0.2 (V vs. SHE)

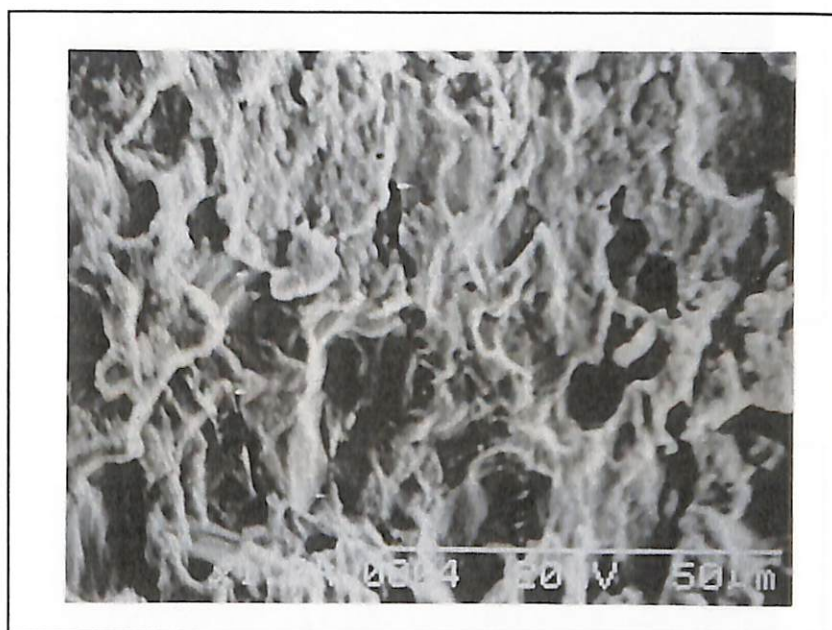


90°C、pH : 11.5、1N NaCl、保持電位 : 0.0 (V vs. SHE)



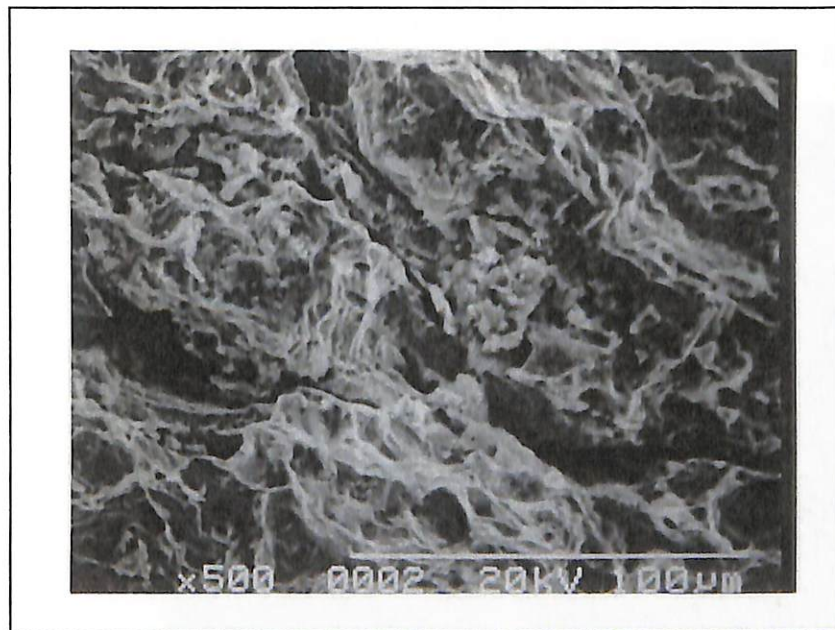
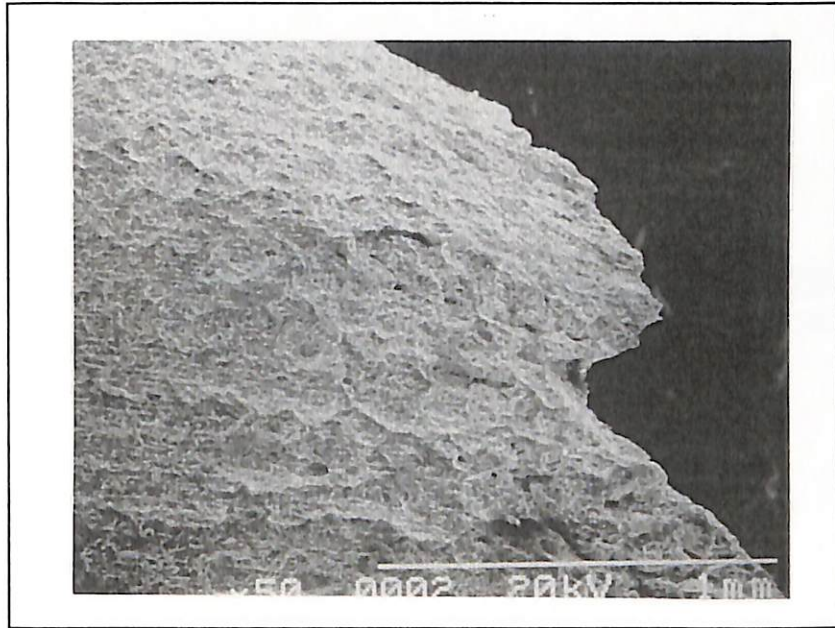


90°C、pH : 11.5、1N NaCl、保持電位 : 0.0 (V vs. SHE)



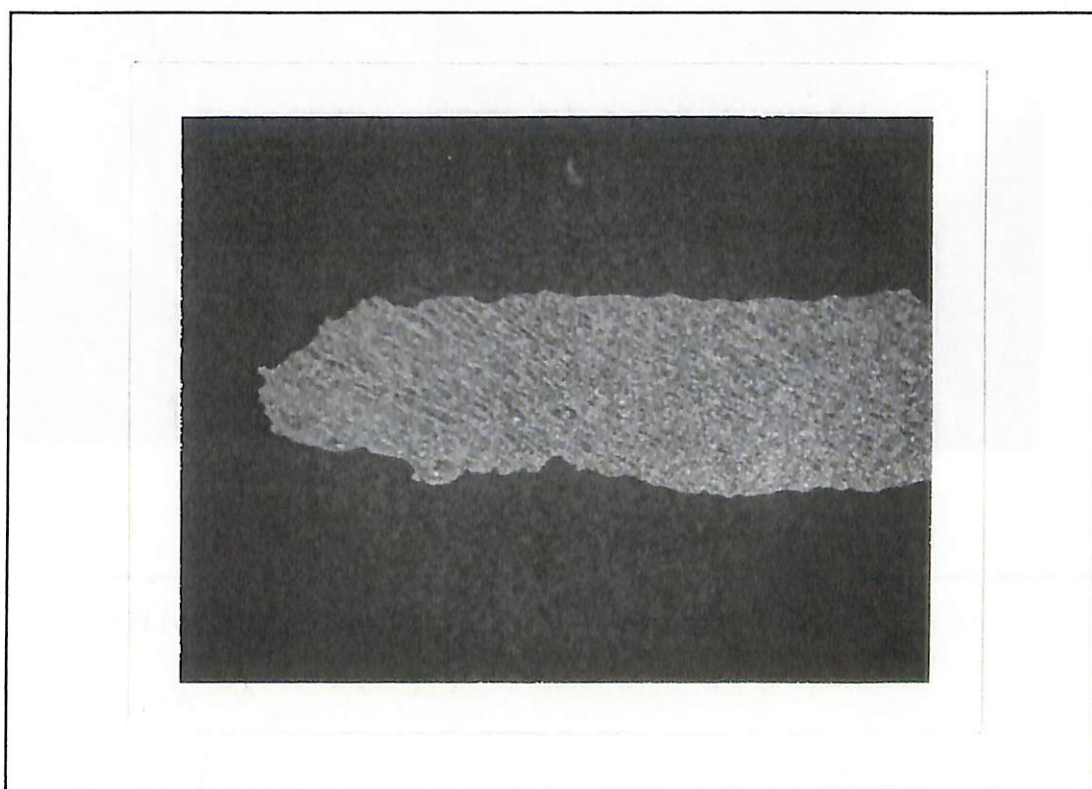
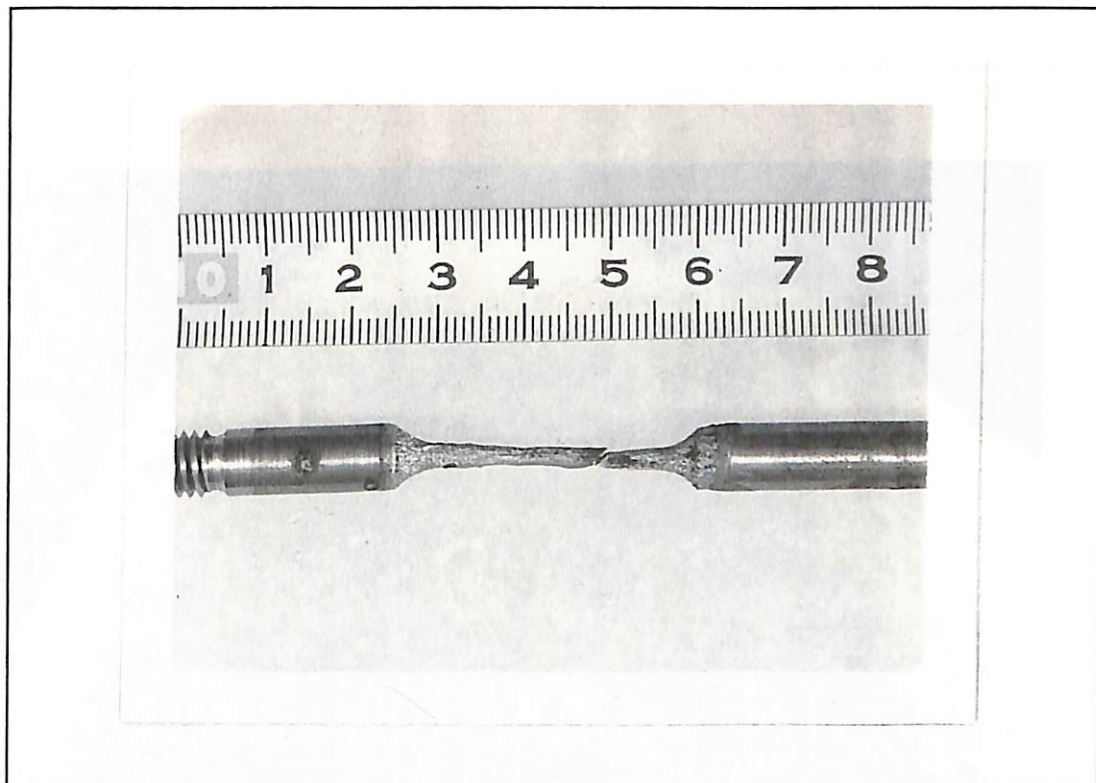
90°C、pH : 11.5、1N NaCl、保持電位 : 0.0 (V vs. SHE)



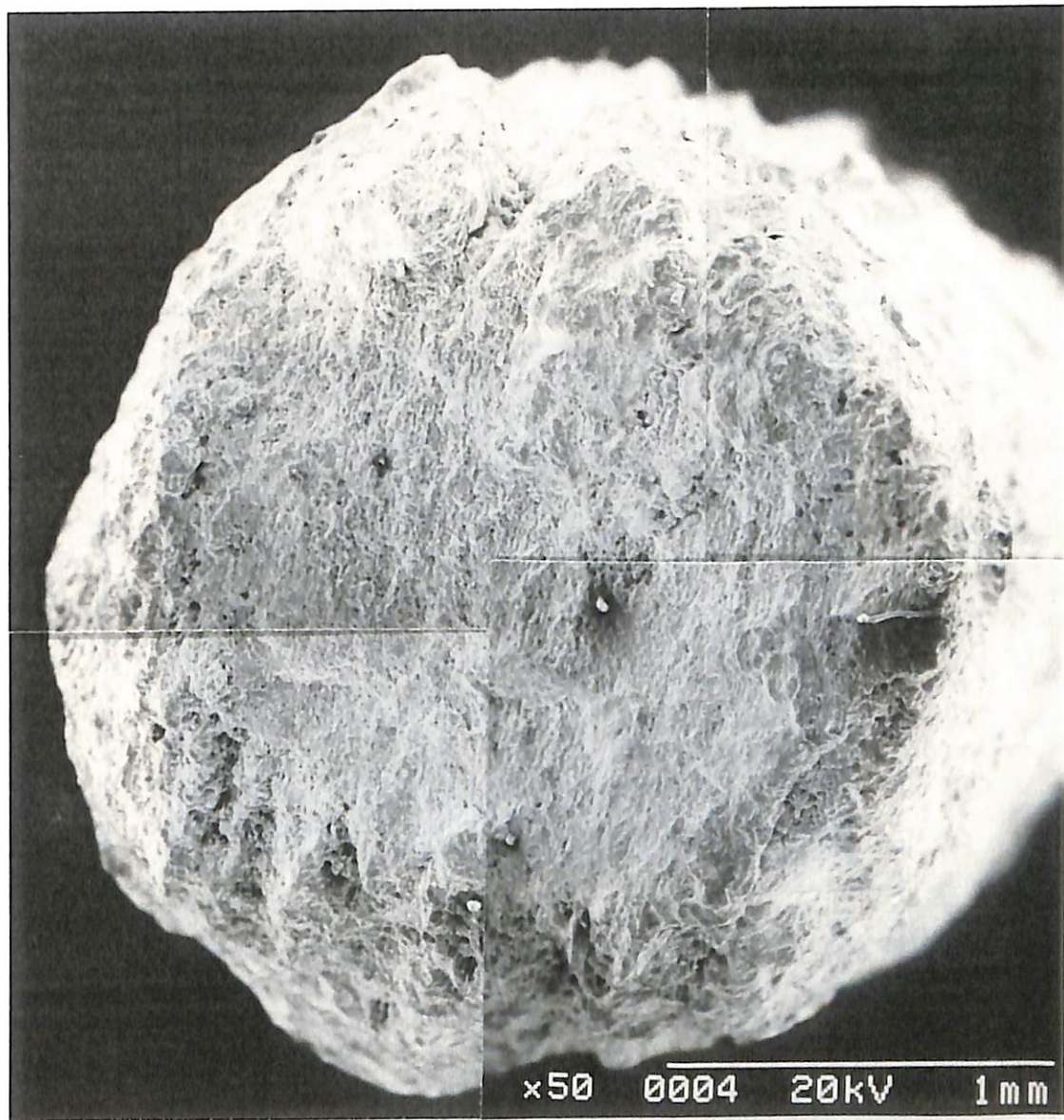


90°C、pH : 11.5、1N NaCl、保持電位 : 0.0 (V vs. SHE)

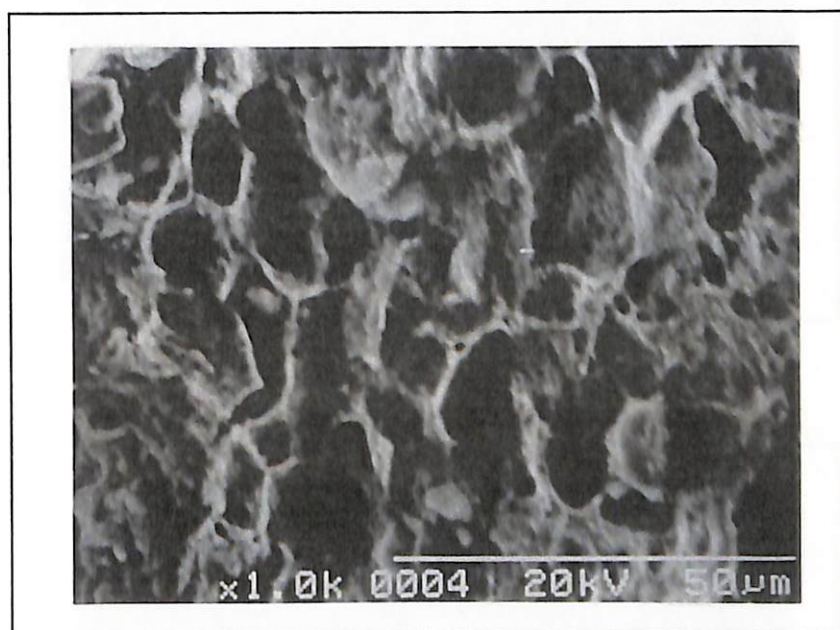




90°C、pH : 11.5、1N NaCl、保持電位 : 0.2 (V vs. SHE)

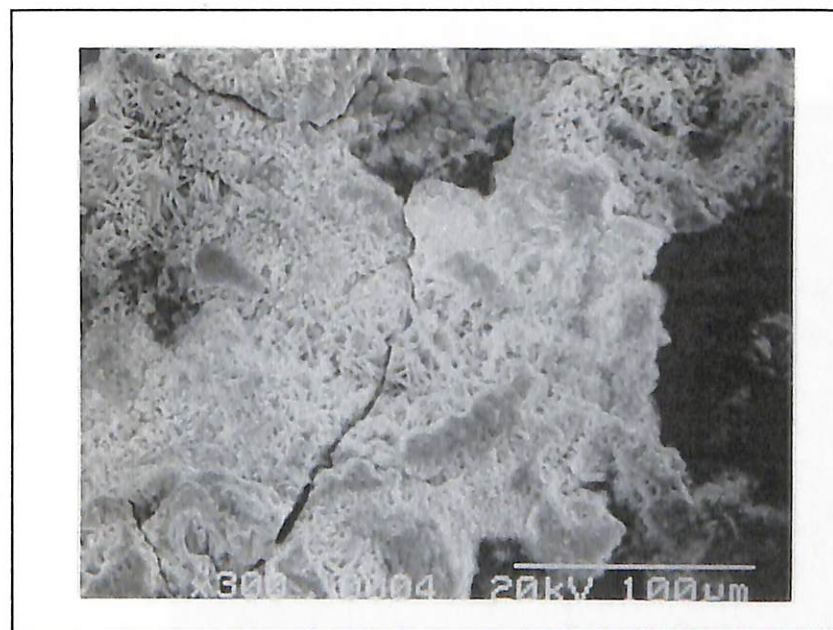
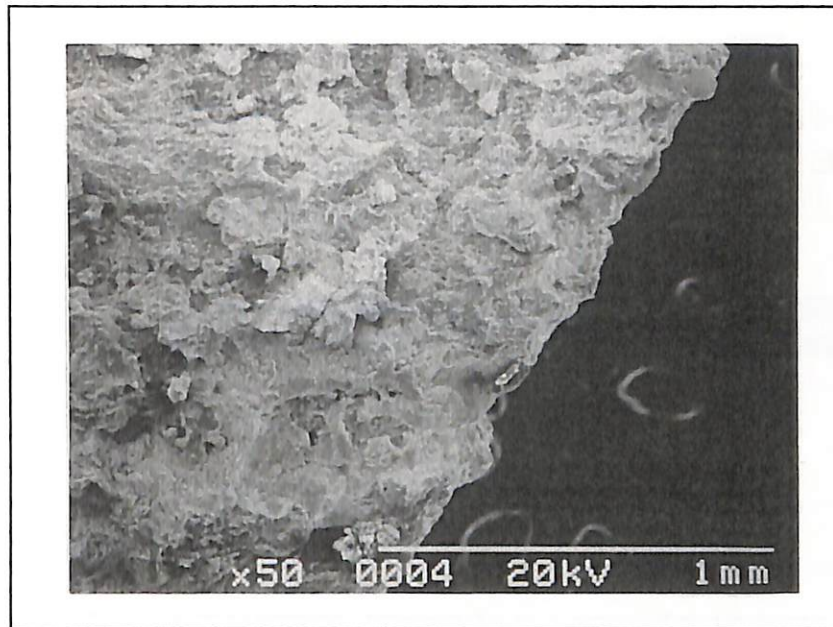


90°C、pH : 11.5、1N NaCl、保持電位 : 0.2 (V vs. SHE)

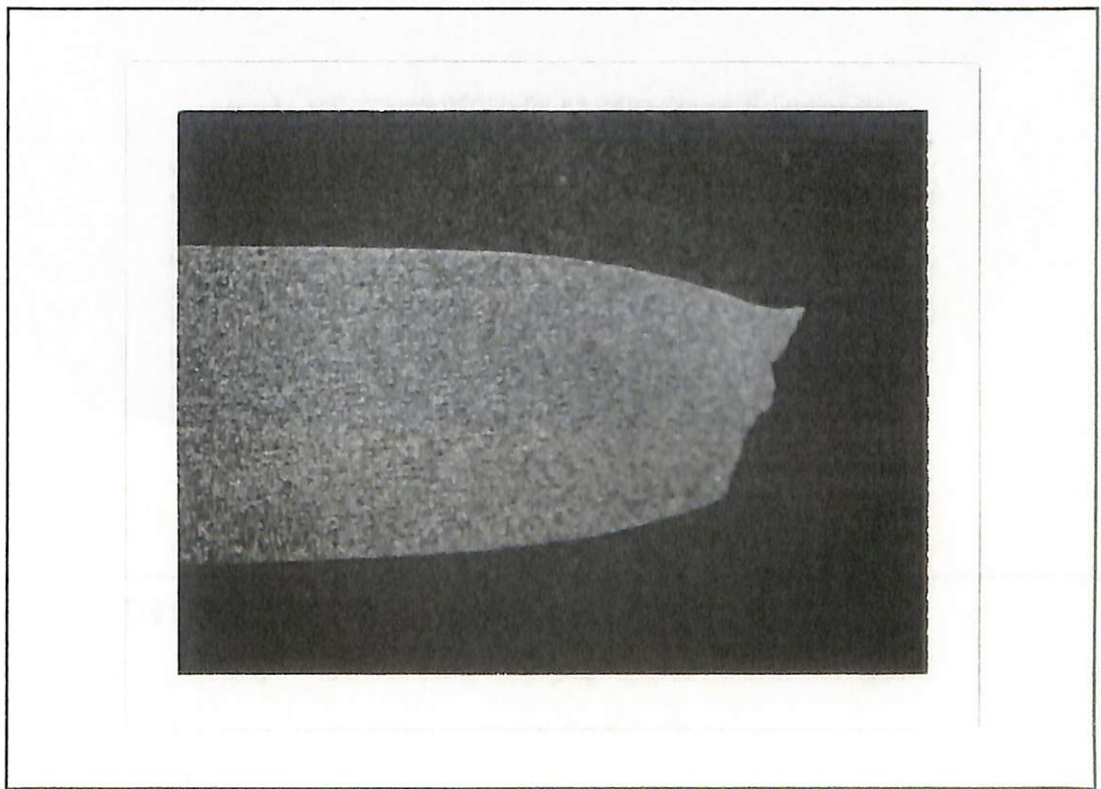
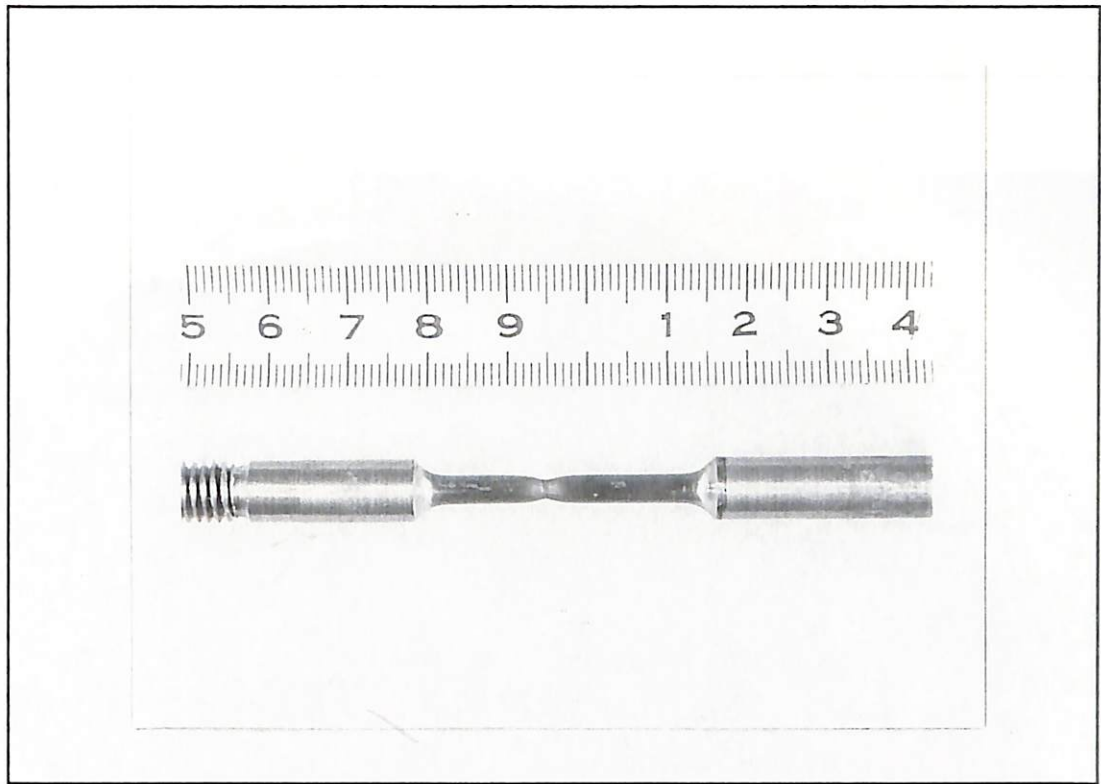


90°C、pH : 11.5、1N NaCl、保持電位 : 0.2 (V vs. SHE)



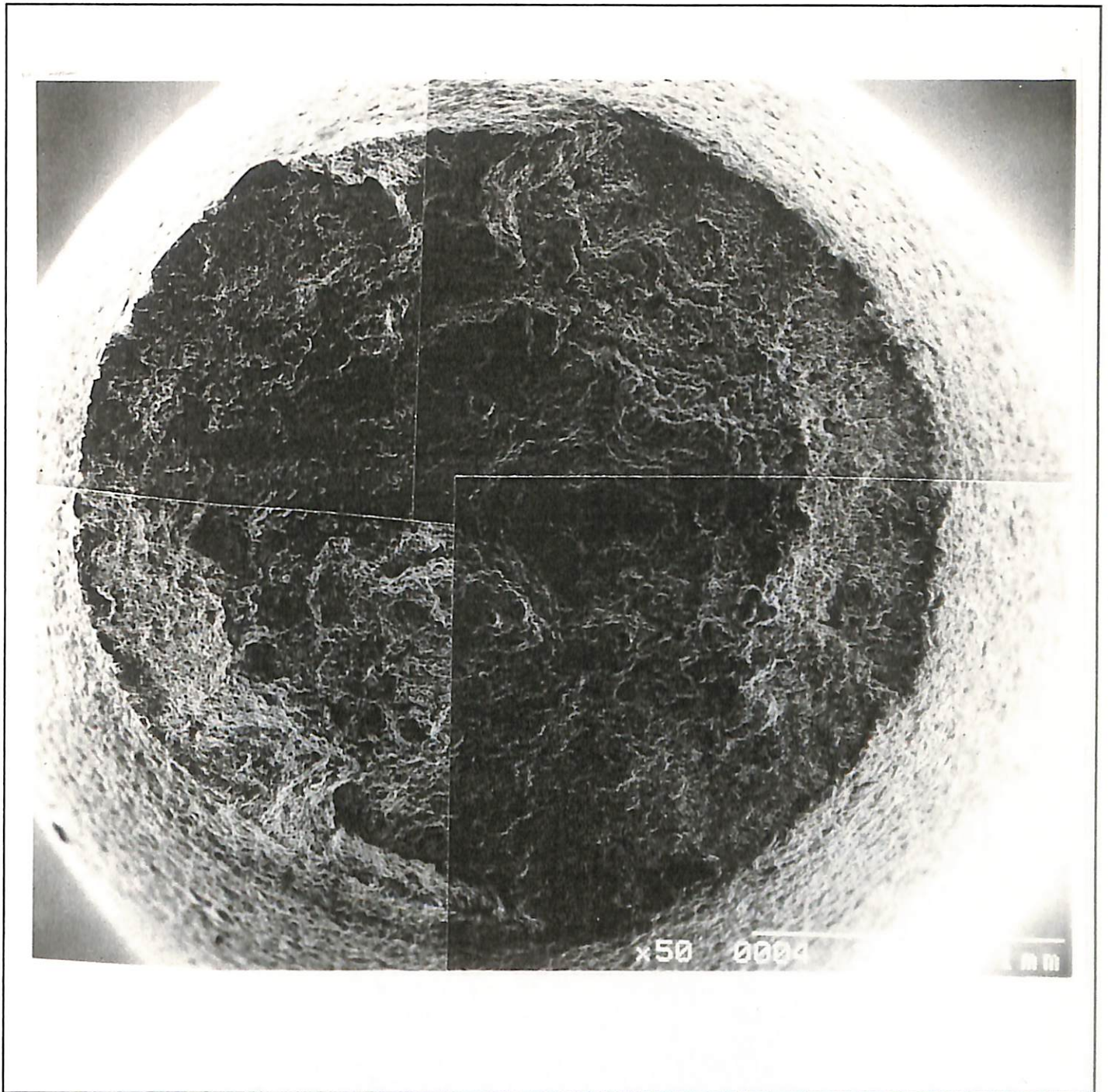


90°C、pH : 11.5、1N NaCl、保持電位 : 0.2 (V vs. SHE)

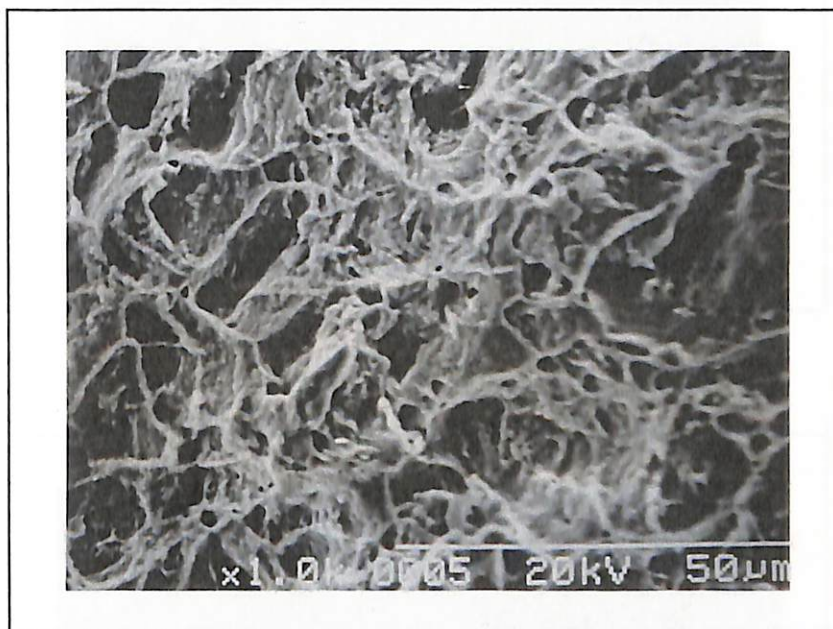


90°C、pH : 10.5、1N NaCl、保持電位 : -0.6 (V vs. SHE)

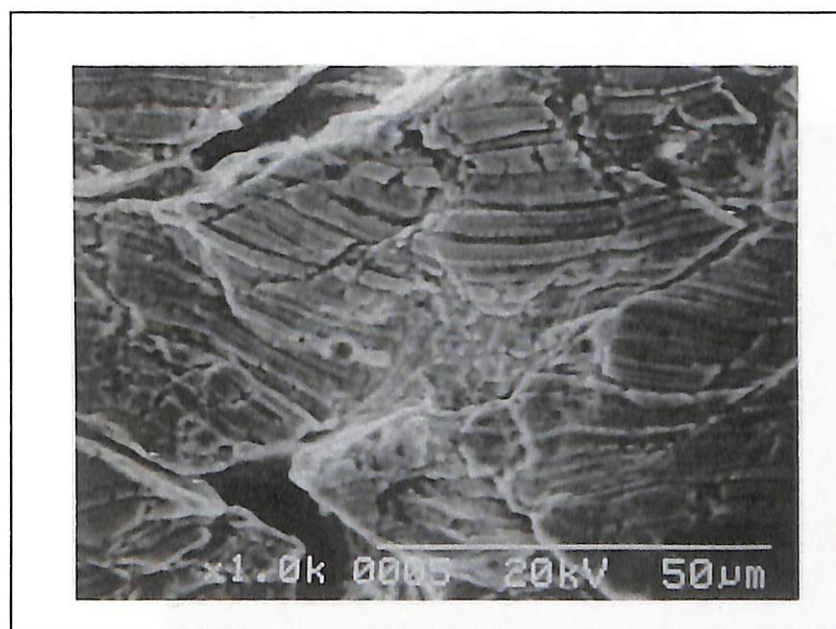
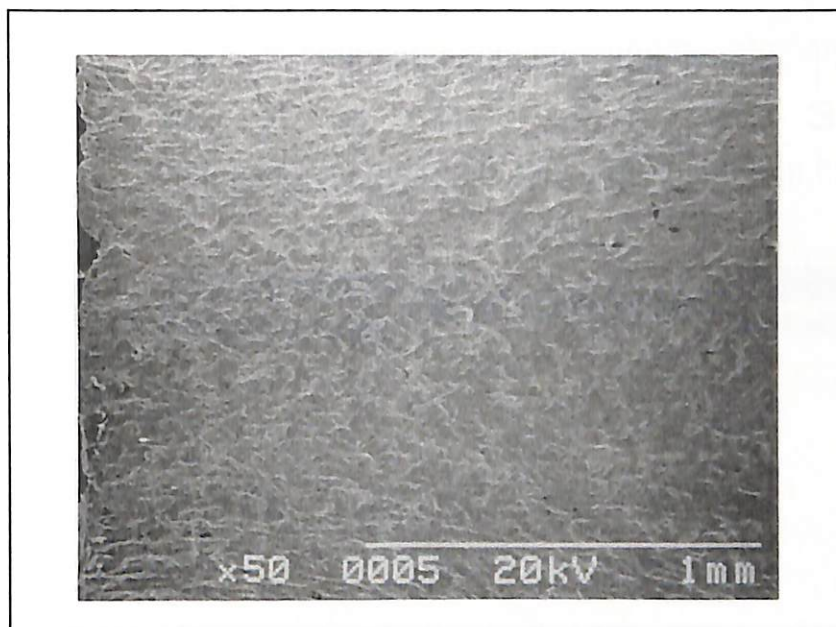




90°C、pH : 10.5、1N NaCl、保持電位 : -0.6 (V vs. SHE)

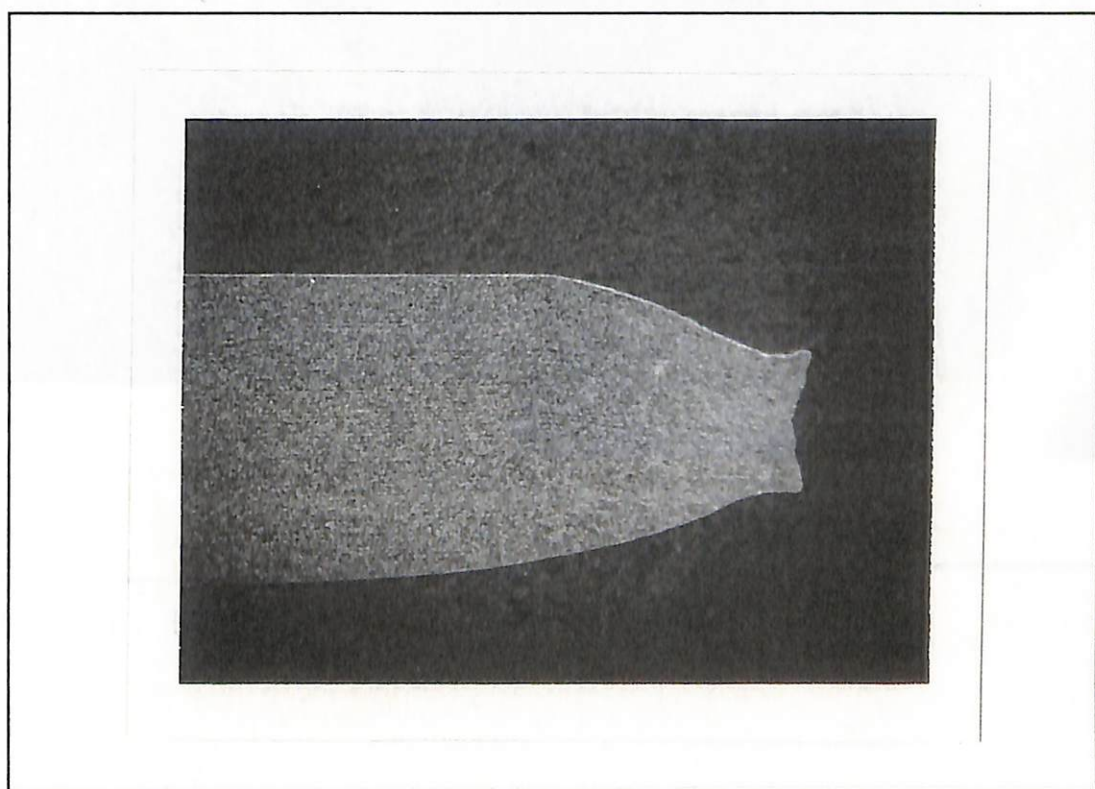
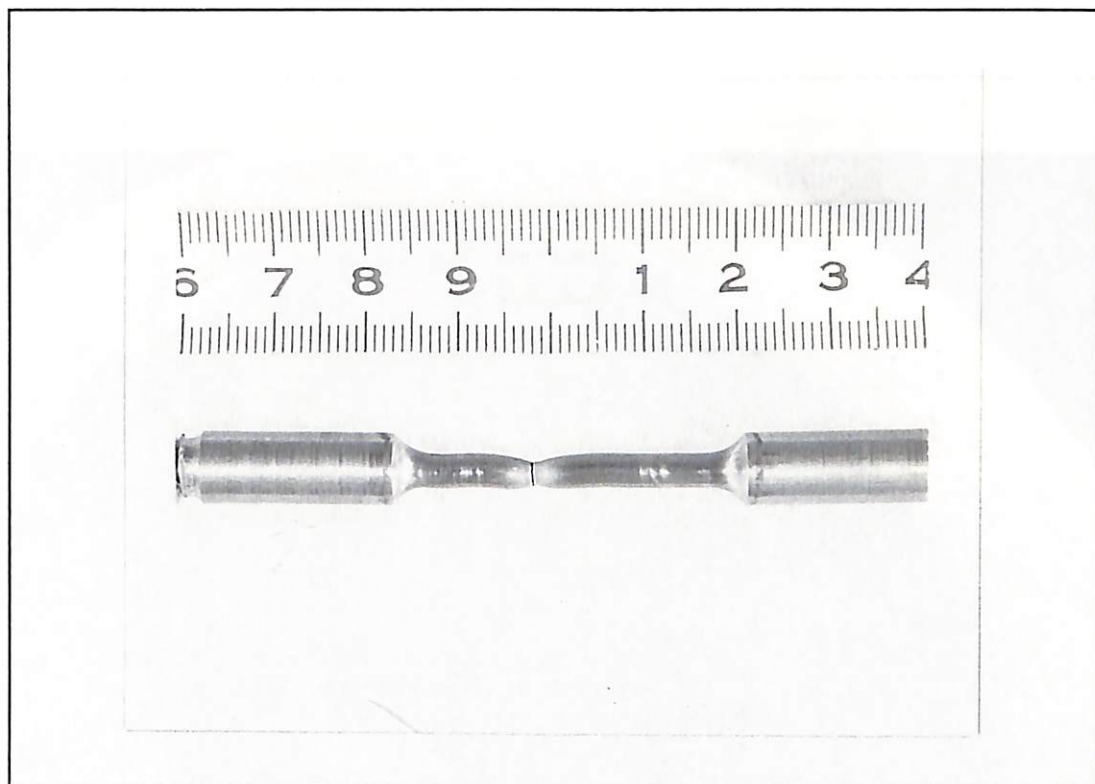


90°C、pH : 10.5、1N NaCl、保持電位 : -0.6 (V vs. SHE)



90°C、pH : 10.5、1N NaCl、保持電位 : -0.6 (V vs. SHE)



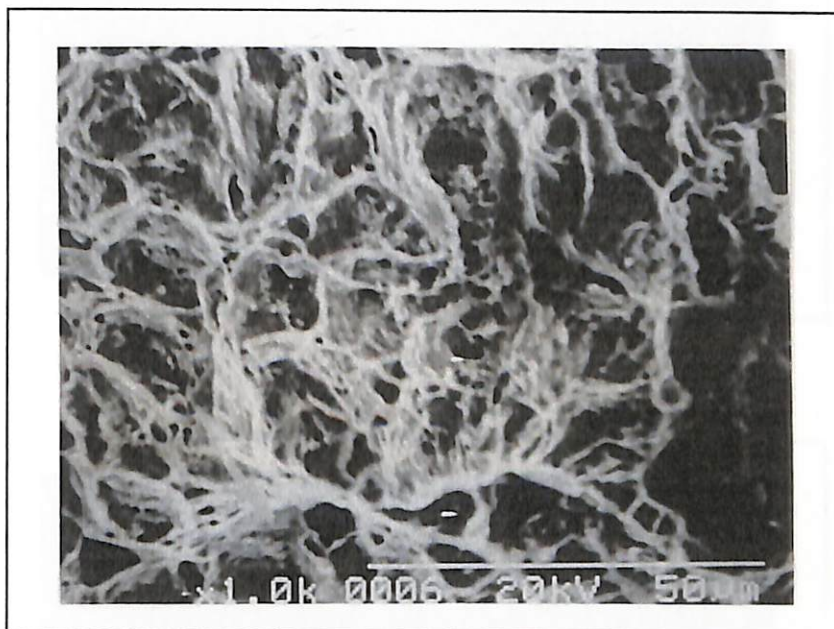


90°C、pH : 10.5、1N NaCl、保持電位 : -0.4 (V vs. SHE)

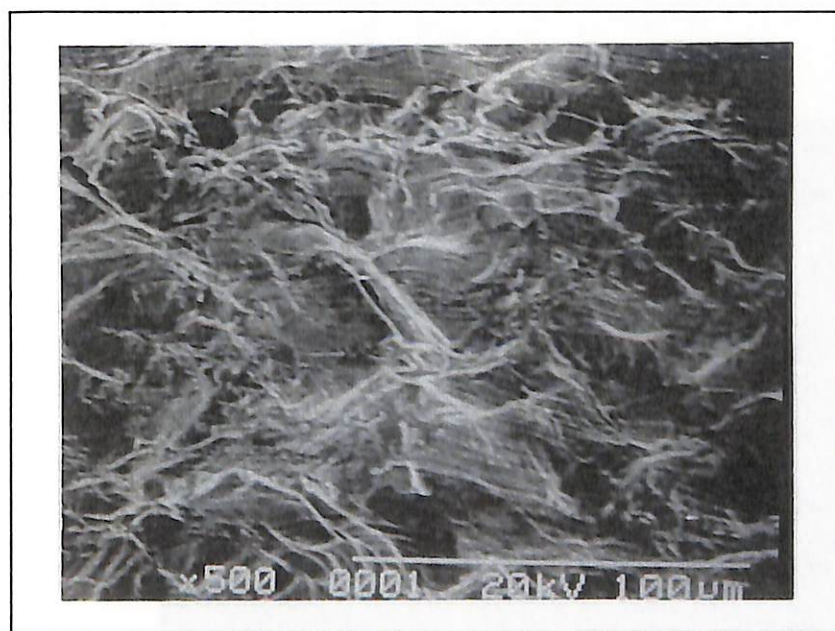
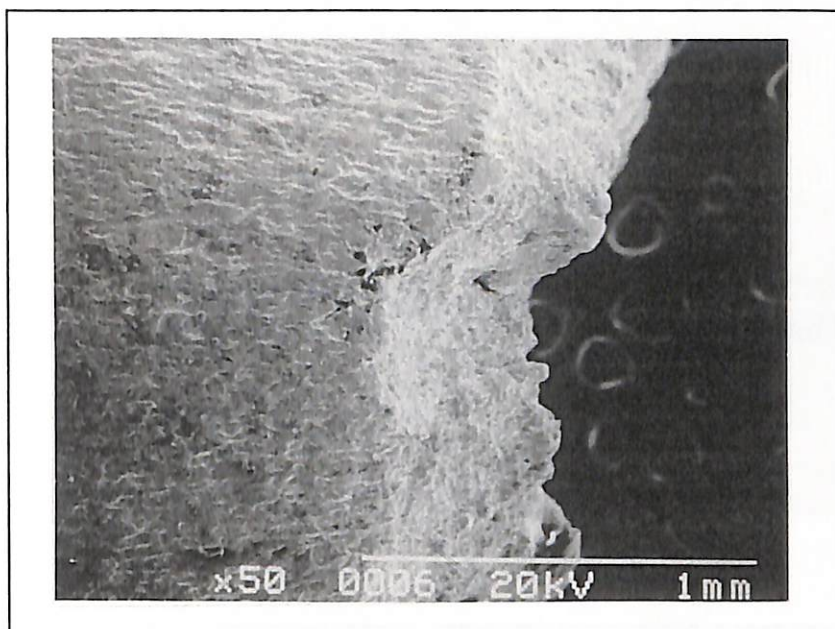


90°C、pH : 10.5、1N NaCl、保持電位 : -0.4 (V vs. SHE)

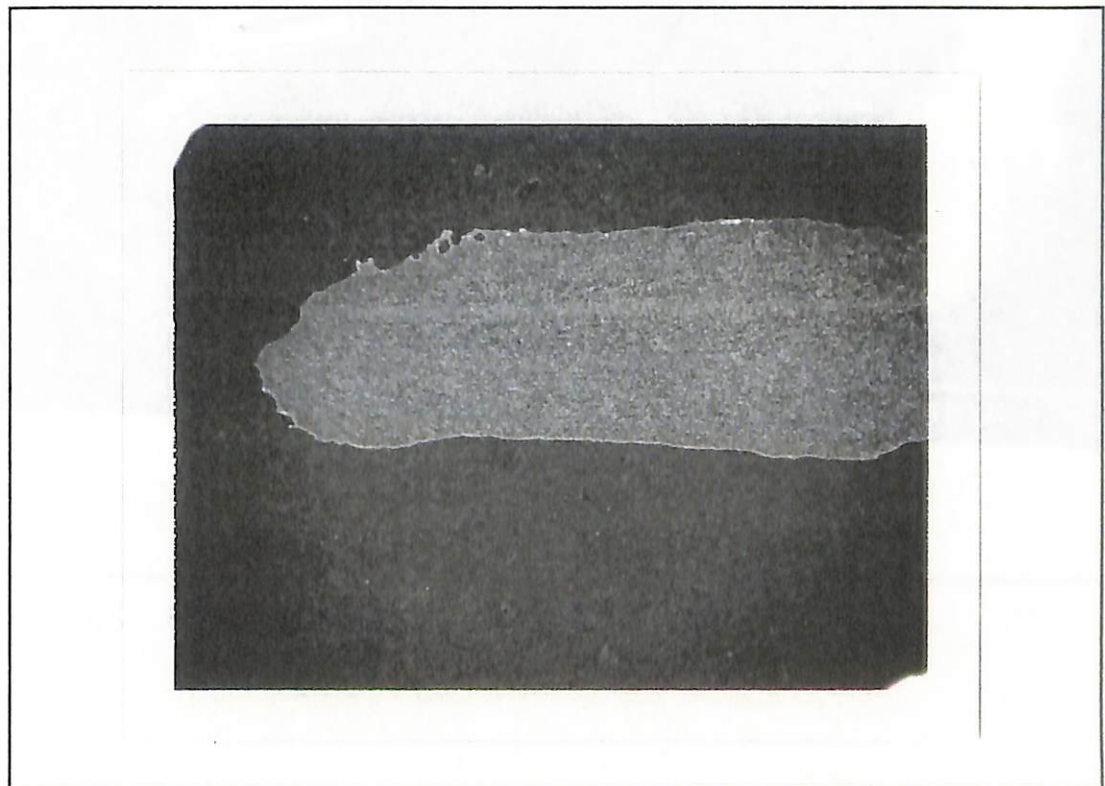
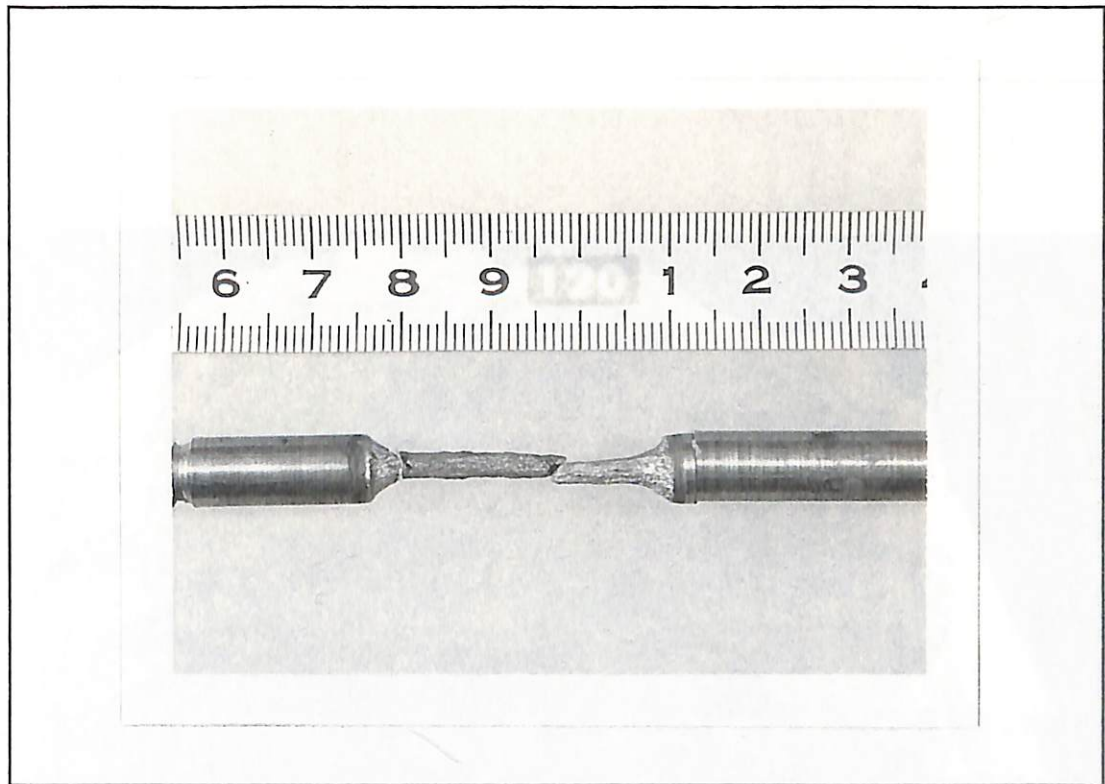




90°C、pH : 10.5、1N NaCl、保持電位 : -0.4 (V vs. SHE)

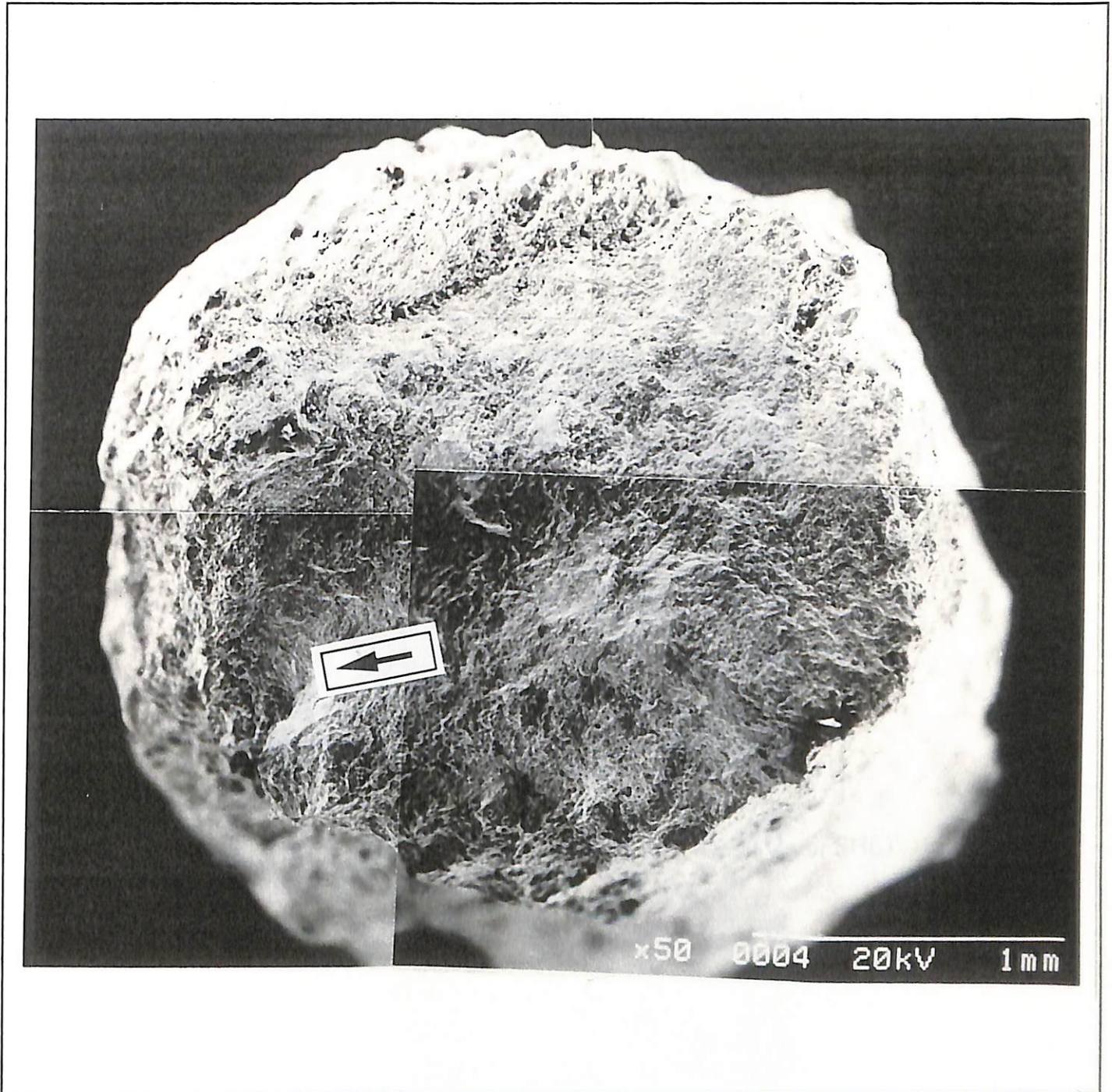


90°C、pH : 10.5、1N NaCl、保持電位 : -0.4 (V vs. SHE)

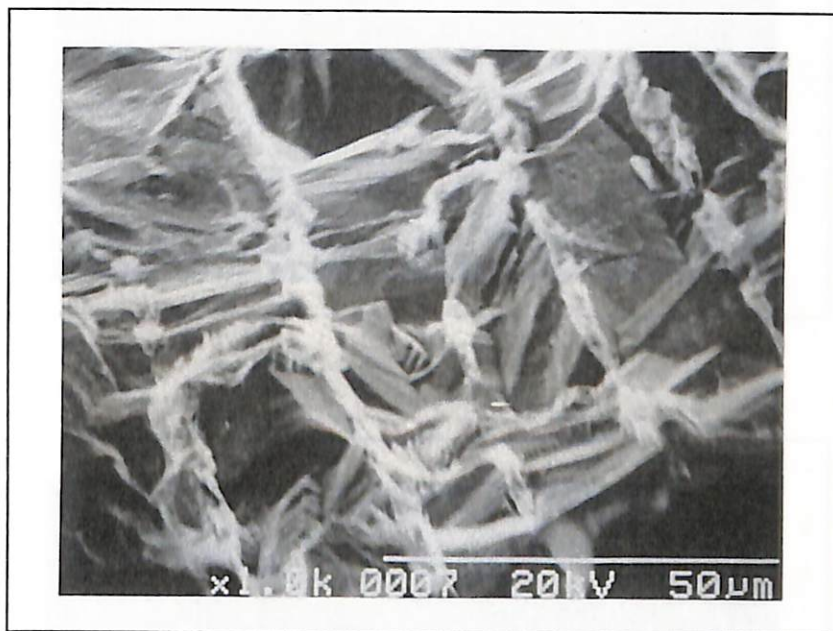


90°C、pH : 10.5、1N NaCl、保持電位 : -0.2 (V vs. SHE)



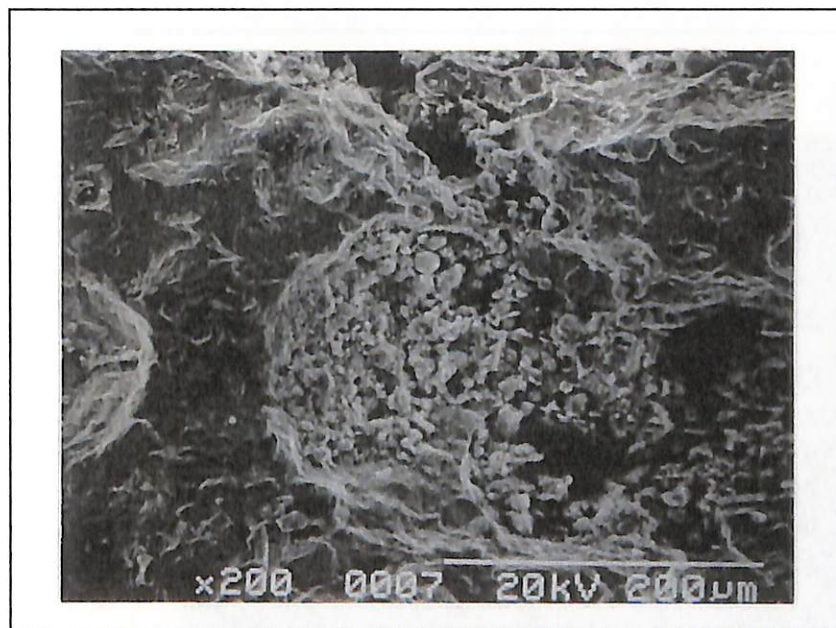
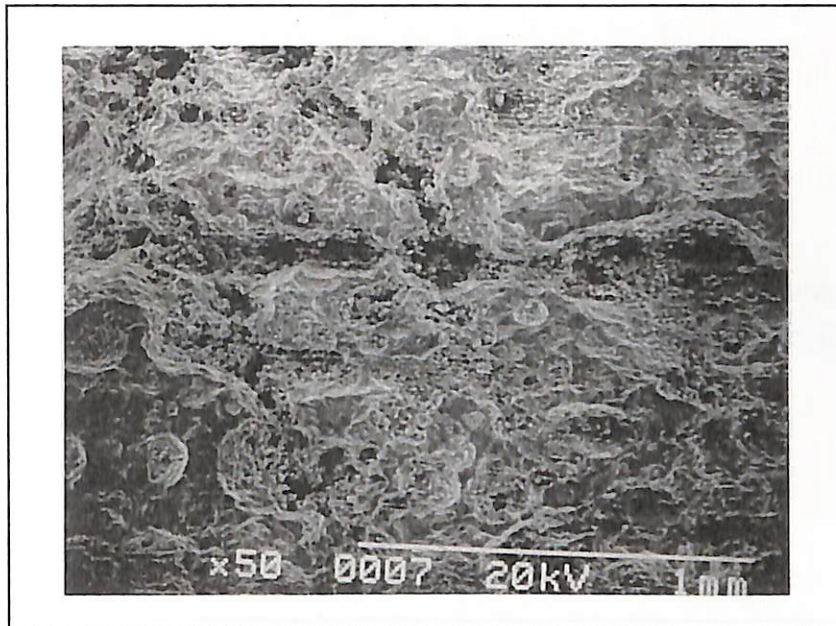


90°C、pH : 10.5、1N NaCl、保持電位 : -0.2 (V vs. SHE)



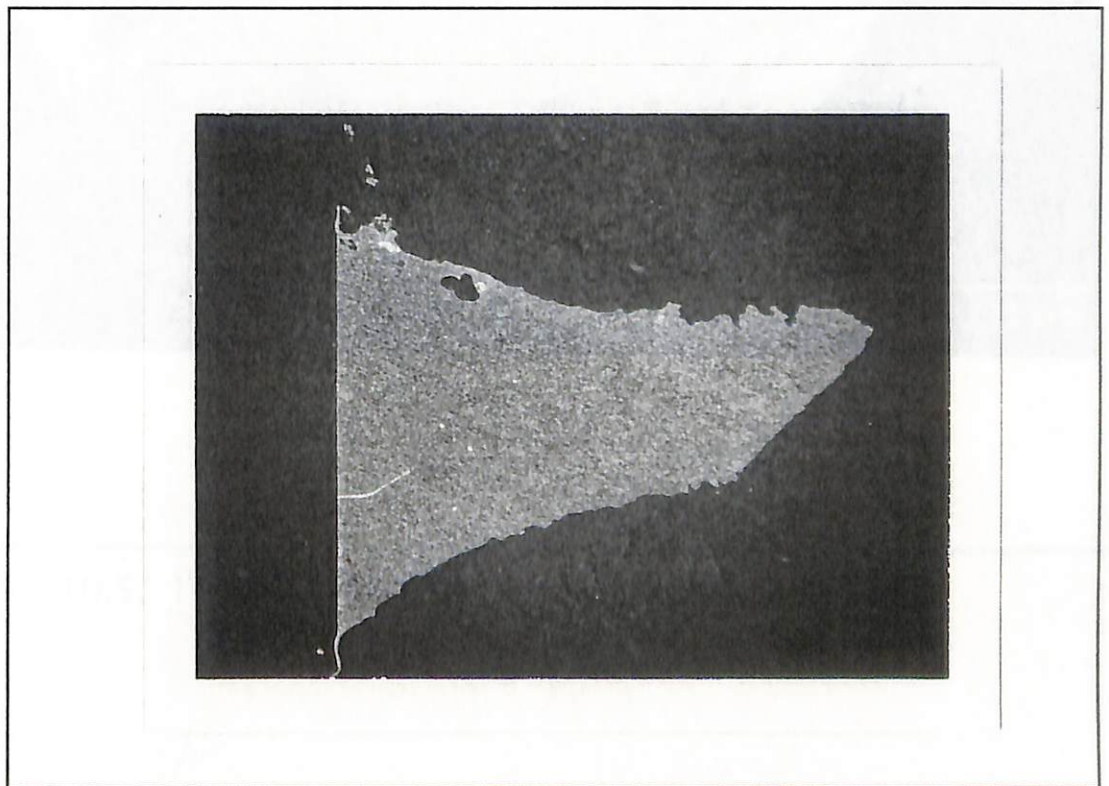
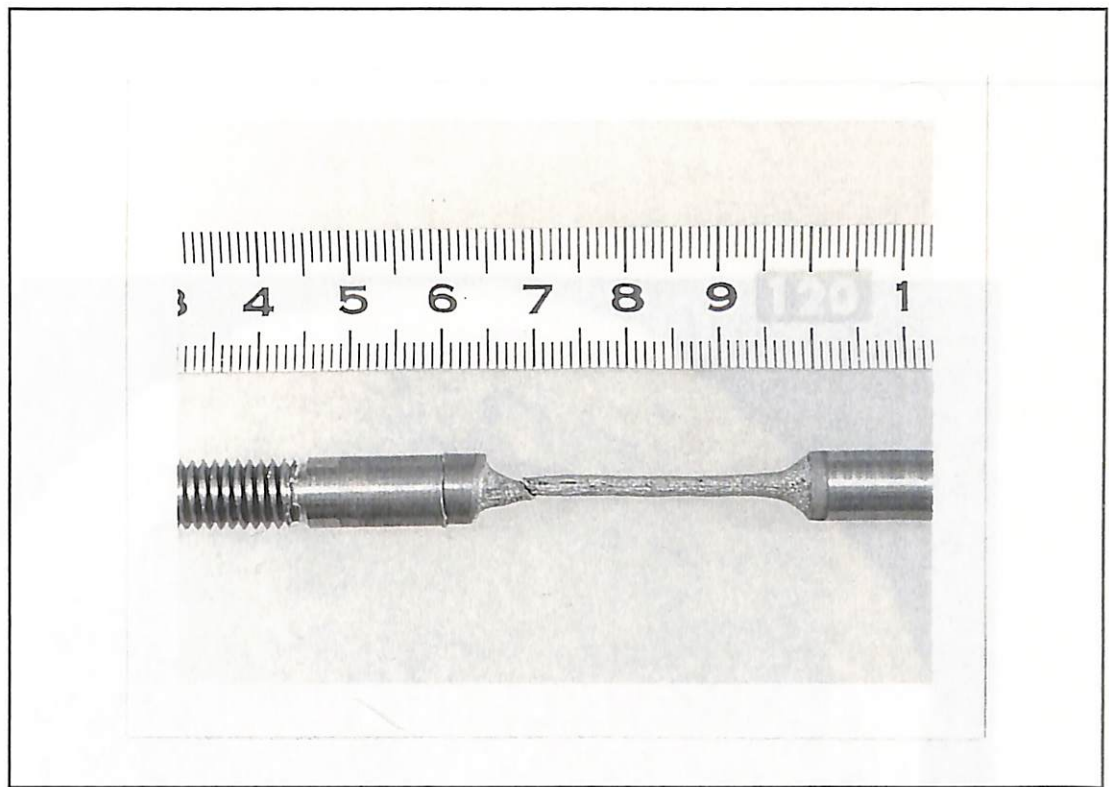
90°C、pH : 10.5、1N NaCl、保持電位 : -0.2 (V vs. SHE)



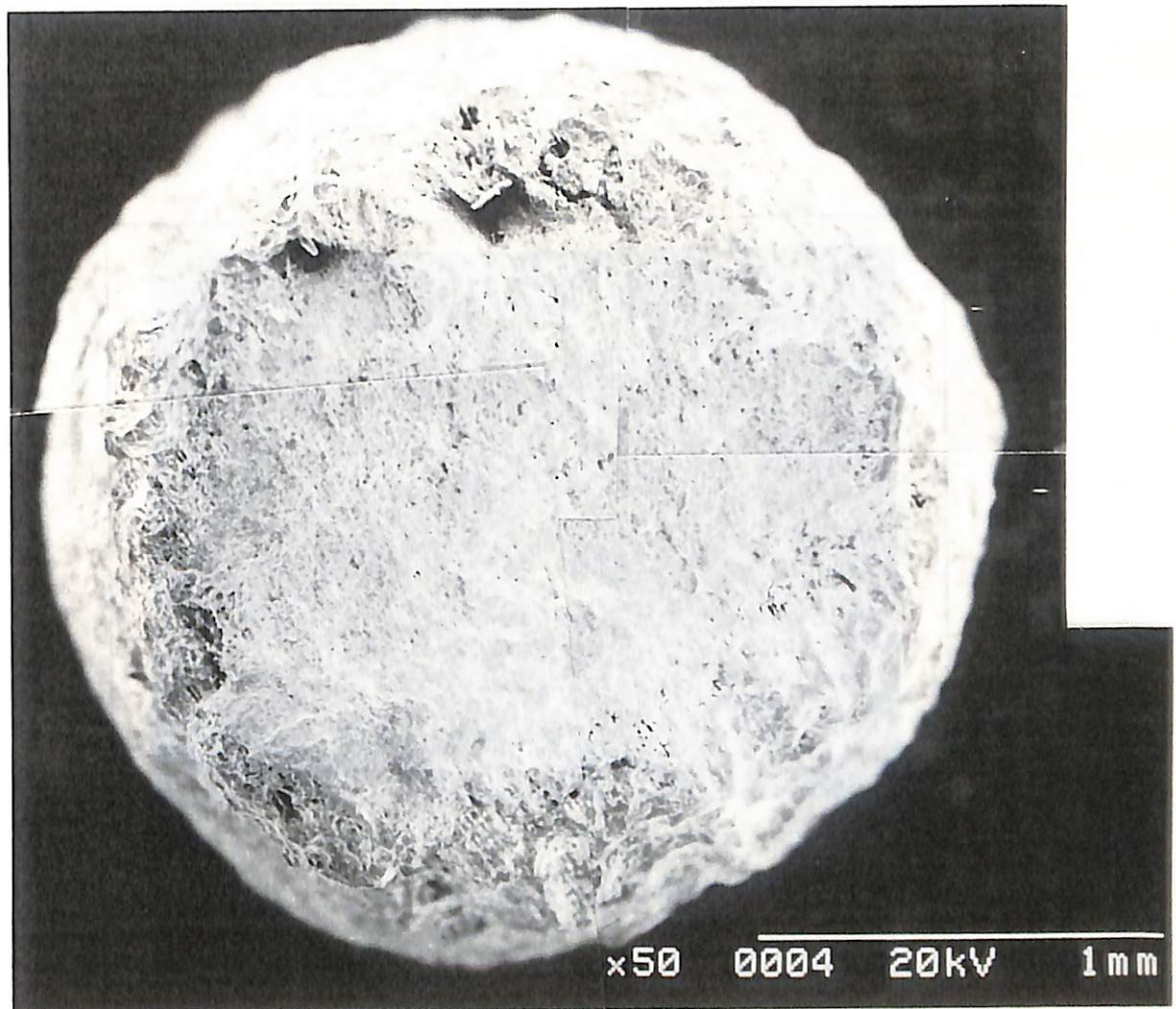


90°C、pH : 10.5、1N NaCl、保持電位 : -0.2 (V vs. SHE)

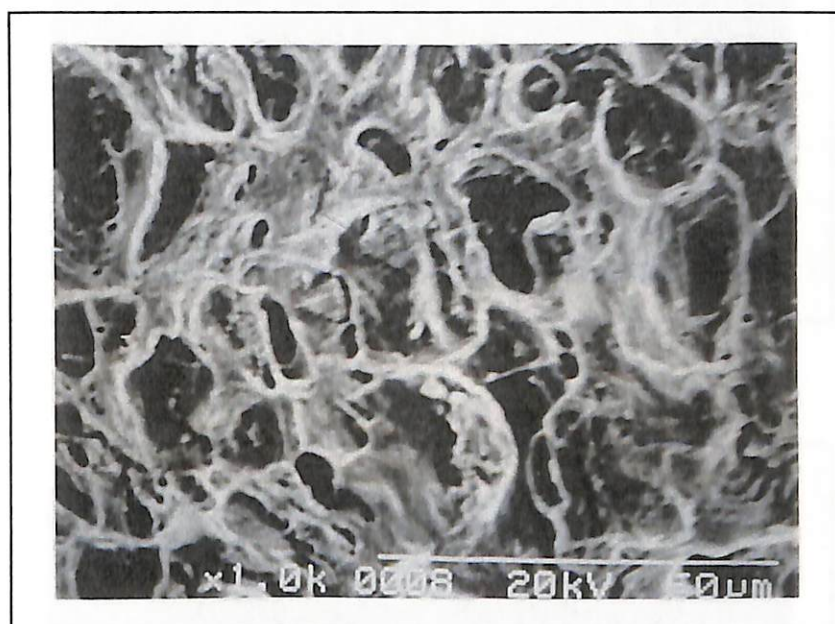




90°C、pH : 10.5、1N NaCl、保持電位 : 0.0 (V vs. SHE)

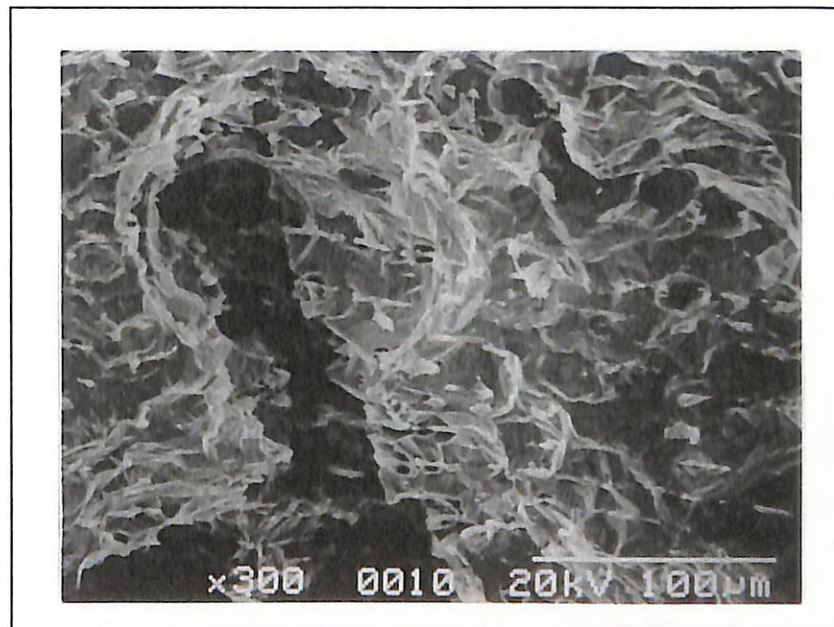
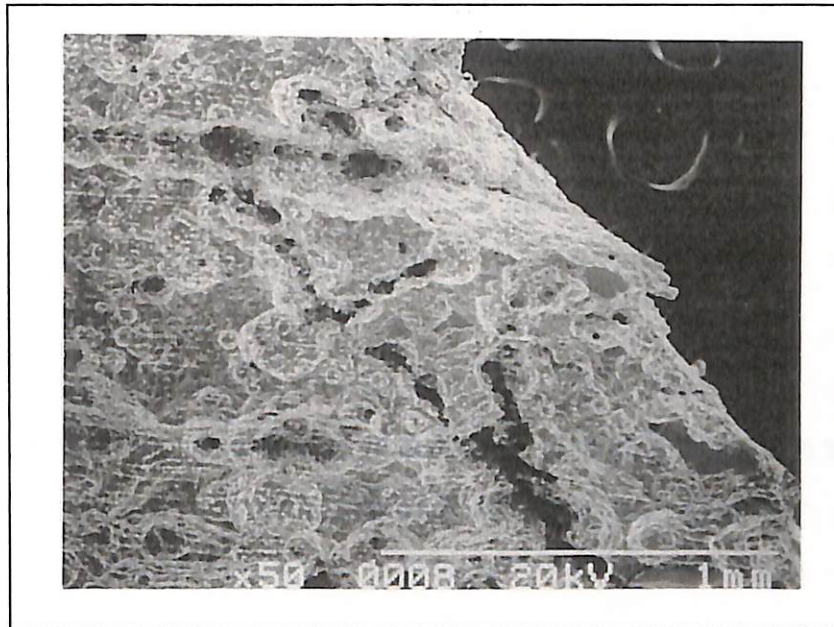


90°C、pH : 10.5、1N NaCl、保持電位 : 0.0 (V vs. SHE)



90°C、pH : 10.5、1N NaCl、保持電位 : 0.0 (V vs. SHE)





90°C、pH : 10.5、1N NaCl、保持電位 : 0.0 (V vs. SHE)

## 第 2 部

含水ベントナイト中の炭素鋼共存下での沈殿鉱物の同定および  
含水ベントナイト中の溶液組成の測定手法の検討

## 1. まえがき

### 1.1 背景

高レベル放射性廃棄物の地層処分では地下水が人工バリア内に浸入することによって、ベントナイトを用いた緩衝材と相互作用して地下水の水質が変化したり、あるいは、この地下水が炭素鋼製のオーバーパックと接触することによって腐食生成物の形成、および緩衝材中における沈殿物の生成などが生じることが考えられる。

オーバーパックの腐食速度の検討やガラス固化体から溶出してきた放射性核種の緩衝材中の移行挙動などを評価するためには、これらの現象についての理解が必要である。そこで、平成5年度から間隙水組成に影響を与える可能性のある緩衝材中での沈殿物について、その同定手法の検討を開始している。平成5年度は、鉄と緩衝材を共存させた系での試験を行い、沈殿物同定に対する種類の観察手法の適用性について検討した。以下に得られた知見を示す。

#### ① 走査型電子顕微鏡（SEM）観察、EDX分析および化学分析

クニゲルV1を用いた予備試験の試料をもちいて、SEM観察およびEDX分析を実施した。この結果、Caなどの成分の組成比が変動している部分があることを確認した。

#### ② X線回折による観察

試料によっては、試験前の試料とは結晶構造の異なる物質の存在を意味するピークが観察され、X線回折法でもある程度微小な結晶構造の同定が可能であると判断された。

#### ③ 透過型電子顕微鏡（TEM）および電子線回折による観察

これまで報告されているモンモリロナイトの回折パターンのほかに異なる回折パターンがみられた。しかし、その組成等を同定するには至らなかった。

## 1.2 目的

本年度は、引き続き緩衝材中に二次的に生成する沈殿物の同定方法の検討を行うと共に、新たに緩衝材中の空隙水組成を定量するための方法について検討を開始する。

## 1.3 研究の概要

### 1.3.1 含水ベントナイト中の炭素鋼共存下での沈殿物の同定

脱塩水および模擬地下水で含水させたベントナイトを炭素鋼が共存する状態で長期間放置し、ベントナイト間隙などに生成した沈殿物の組成の同定を行う。

供試料ベントナイト（クニピアFを使用）に鉄粉（0.1～0.2g）を挟み込み、雰囲気環境2種（大気開放、低酸素濃度）、供試水2種（脱塩水および模擬地下水）をもちいて約1年間含水させたものを試料とした。各試料に対して、腐食生成物の分布、元素の分布状態の観察を行うとともに、沈殿物の同定およびその分布の観察を行った。

### 1.3.2 含水ベントナイト中の空隙水組成の測定手法の検討

空隙水の量は非常に少ないことから空隙水そのものを液体として大量に取り出すことは不可能である。そこで、含水ベントナイト中に含まれる微量の空隙水の組成を定量するための手法として、通常フィルタによる空隙水のサンプリングおよびイオン交換膜（カチオンフィルタ、アニオンフィルタ）を用いたイオン吸着に基づく手法が考えられる。本年度は、空隙水組成の測定方法として有効性が高いと考えられるイオン交換膜法について、その適用方法の検討を行うとともに、基本特性としてイオン交換総量及び破過特性の測定を行った。

## 2. 試験方法及び試験結果

### 2.1 含水ベントナイト中の炭素鋼共存下での沈殿物の同定

#### 2.1.1 概要

ベントナイト中における沈殿物同定試験用試料を調整するため、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を設置し、上部より脱塩水あるいは模擬地下水を給水して浸透させ、約1年間含水させた。そして、ある程度沈殿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を用いて沈殿物の同定を試みた。

#### 2.1.2 試験装置および条件

##### (1) 試験装置

図2-2.1-1に示すアクリル製容器に、中間に鉄粉を挟み込んだ成形ベントナイトを設置し、図2-2.1-2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）および大気条件下で上部より脱塩水、模擬地下水を給水した。

##### (2) 試験条件

給水した模擬地下水の性状を表2-2.1-1に示す。その他の条件を下記に示す。各条件の組み合わせは、表2-3.1-1に示す。

- 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 : 10 mm  $\Phi$  × 10 mm H
- 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 °C)
- ⑤雰囲気 : 低酸素環境 (窒素雰囲気中にセルを保持) および大気環境
- ⑥膨潤保持時間 : 約1年 (8400時間)



### 2.1.3 測定項目

透過型電子顕微鏡（TEM）観察および電子線回折による測定を試料の前処理の検討を含めて実施した。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線回折も併せて検討した。各機器の仕様を下記に示す。

#### (1) 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

#### (2) 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

#### (3) 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：156eV

分析可能元素：ホウ素（B）－ウラン（U）

#### (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

ソチューレションカウンター：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

#### 2.1.4 分析前処理および分析条件

##### (1) 透過型電子顕微鏡観察および電子線回折

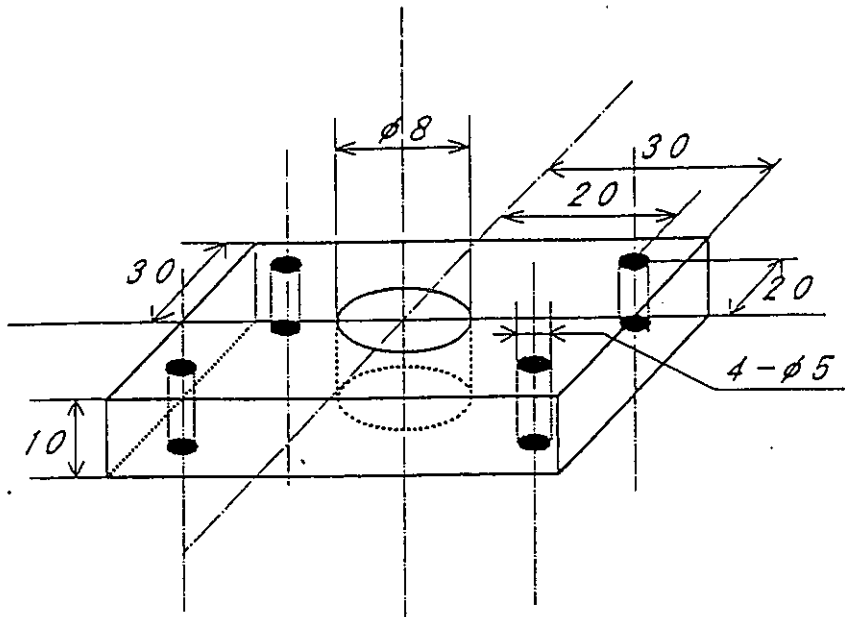
透過型電子顕微鏡(TEM)では、電子線を透過させて結像させるので、試料は薄くする必要がある。今回は、供試材をエタノールにより膨潤させ、カーボン支持膜に少量付着、乾燥させた後、TEMによる観察および分析を行った。ここで使用したエタノールに関しては、鉱物に及ぼす影響はほとんどないものと考えられる。電子線回折像は、今回は約0.3 μm制限視野紋りを使用した。電子線回折像の格子面間隔の解析の分解能は約0.1~0.2 Åである

##### (2) X線回折

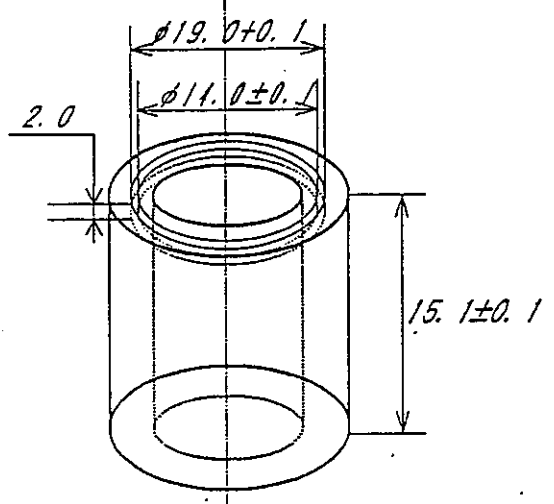
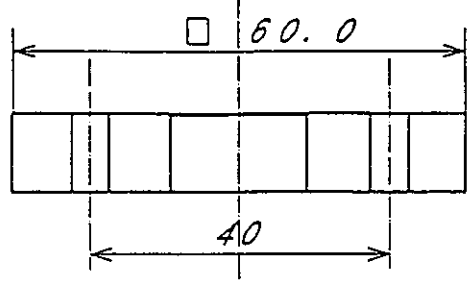
X線回折用試料は、X線の当たる面を平らにするため、樹脂の上にエタノールでペースト状にした供試材を薄くのぼして作成した。ベントナイト自体は格子定数が大きいため、比較的low angle側にピークがでるが、今回はそれ以外の物質の生成に注目しているので、測定角2θは100°から10°と広くとった。

##### (3) 走査型電子顕微鏡観察およびEDX分析

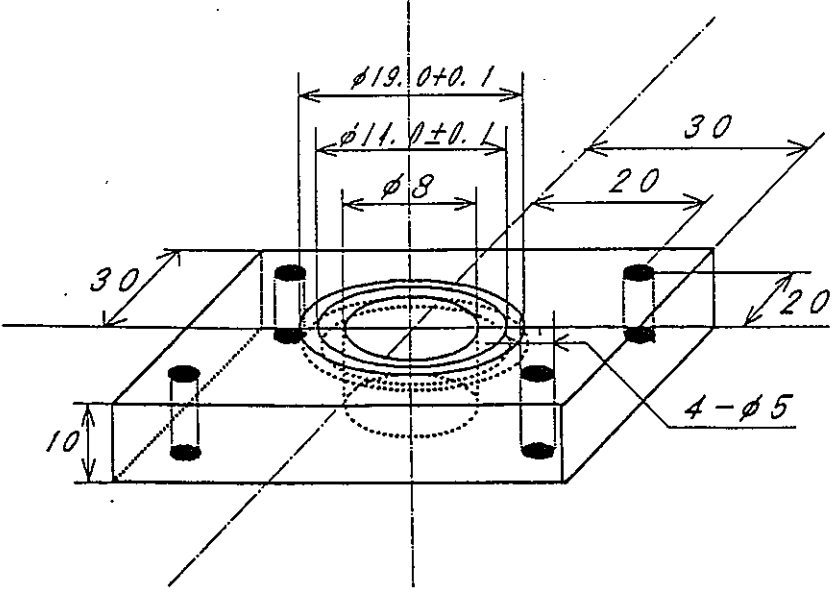
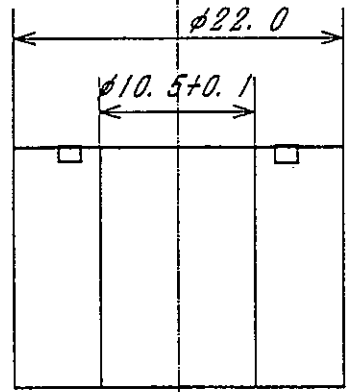
導電性のあるテープの上に、乾燥した供試材を付着させ、走査型電子顕微鏡(SEM)観察およびEDX分析試料とした。分析は約50 μm四方の面分析と数 μm四方の点分析を行った。EDXの定性分析では、数%以上の濃度が必要で、軽元素になるほど分析は困難となる。



< A 部 >



< B 部 >



< C 部 >

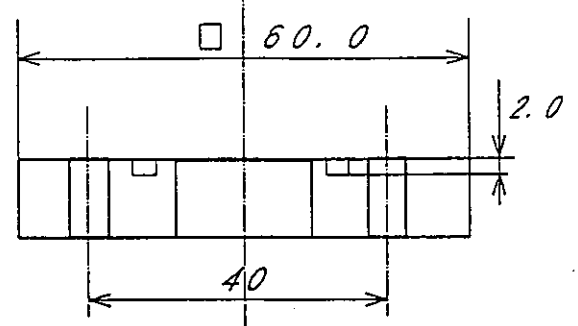
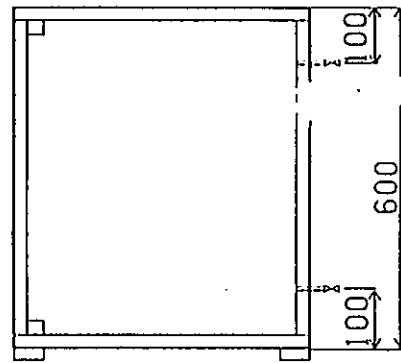
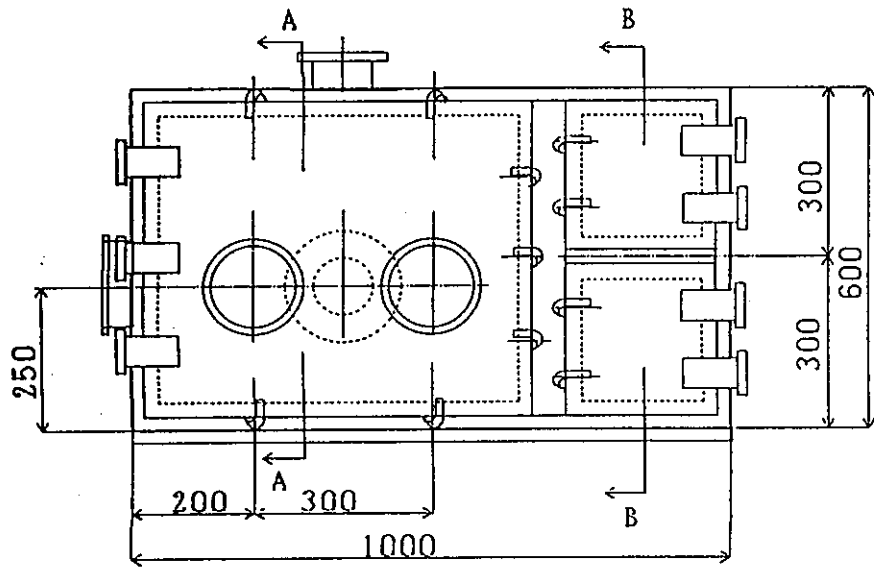
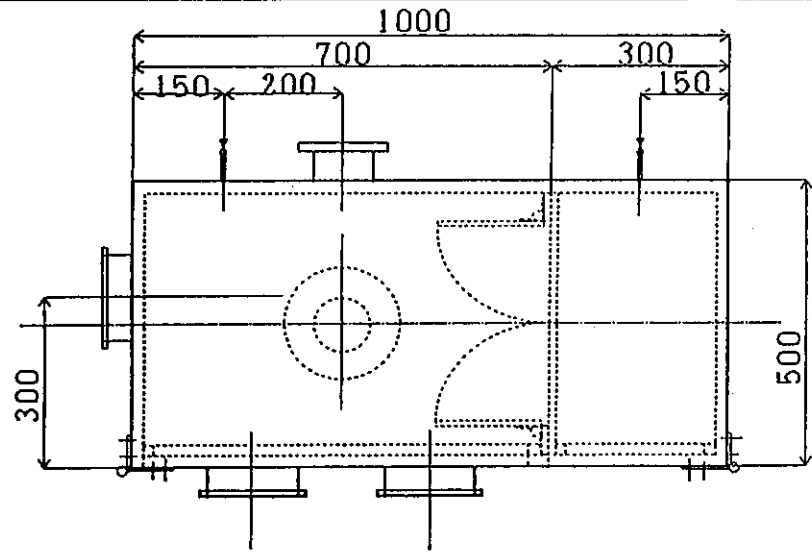
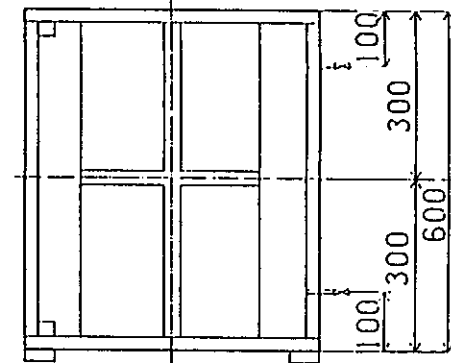


図 2 - 2 . 1 - 1 緩衝材中の沈澱鉍物同定セル



A-A



B-B

	1992.5.31	動力炉・核燃料開発事業団殿				
NO	DATE	DESCRIPTION	DRAWN	DESIGNED	CHECKED	APPROVED
SCALE	1/100	図 2 - 2 . 1 - 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				
IHI 横研・環境エネルギー開発部			JOB. NO PNC - 9300			
DRAWING NO.					REV	

表 2 - 2. 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。

## 2.2 含水ベントナイト中の空隙水組成の測定手法の検討

### 2.2.1 概要

本検討では、イオン交換膜を用いて空隙水中の溶存イオンのみを回収する方法に的を絞り検討した。本年度はイオン交換膜法についてイオン交換総量及び破過特性の測定を行うとともに、その適用方法の検討を行った。

### 2.2.2 試験装置および条件

#### (1) イオン交換膜の基本性能

ここでは、イオン交換膜の基本性能としてイオン交換容量および破過曲線を測定した。

#### (a) イオン交換容量の測定

今回の試験に用いられる空隙水中には、多量のイオンが共存していると思われるが、今年度は単一成分溶液での評価方法を検討した。ここでは、強酸性陽イオン交換膜を用いていることから、強酸性陽イオン交換樹脂の測定方法を参考に行った。強酸性陽イオン交換樹脂の交換基は $-SO_3H$ が主成分であり中性塩分解容量が総交換容量に一致する。従って未使用の樹脂については、中性塩分解容量だけを測定すればよいことになる。今回イオン交換膜は膜状を呈していることから、カラム方式と同じ手順ではあるが、浸漬方式を採用することにした。下記に測定方法を示す。

#### ① Na型陽イオン交換膜の調整法

イオン交換膜数枚を $2M-HCl$ に約1時間浸漬した後、脱塩水を用いて洗浄する。次にイオン交換膜を $5\%NaCl$ 溶液に約1.5時間浸漬し、Na形にしたのち脱塩水で洗浄し、中和滴定法により洗浄液中に $Cl^-$  ( $HCl$ として評価している) が認められなくなるまで洗浄する。

#### ② 中性塩分解容量測定法

Na型にした試料一枚をビーカーに入れ、 $2M-HCl$ に約1時間浸漬した後、脱塩水を用いて洗浄する。次に $5\%NaCl$ 溶液に約1.5時間浸漬し、この液の全量をメチルレッド・メチレンブルー混合指示薬(フェノールフタレインでも可)を用いて $0.1M-NaOH$ 溶液で滴定



し、次式により中性塩分解容量 (meq/枚) を算出する。

$$\text{中性塩分解容量 (meq/枚)} = (0.1\text{M-NaOH滴定ml}) \times \text{NaOH力価}$$

(b) 破過特性の測定

カチオンフィルタ 2 枚をセルに設置し、表2-2.1-1の模擬地下水組成の約 200 分に 1 程度の濃度に調整した、表2-2.2-1に示す試験液を作成し、約1.5ml/分の速度でセル供給した。カチオンフィルタを通じた後の流出液を 10 分間隔で採取し、その流出液中の Na, Mg, Ca の濃度を測定して破過特性を確認した。

表2-2.2-1 破過特性測定用試験液組成

組 成	濃 度
Na	270 ppm
Mg	1.3 ppm
Ca	12.4 ppm

(2) イオン交換膜の適用方法の検討

図2-2.1-1に示すアクリル製セルに設置したベントナイトに空隙水中の溶存イオンのみを回収できるイオン交換膜 (カチオンフィルタ) を挟み込み、給水し、一定の膨潤期間放置させた。イオン交換膜の設置方法を図2-2.2-1に示す。

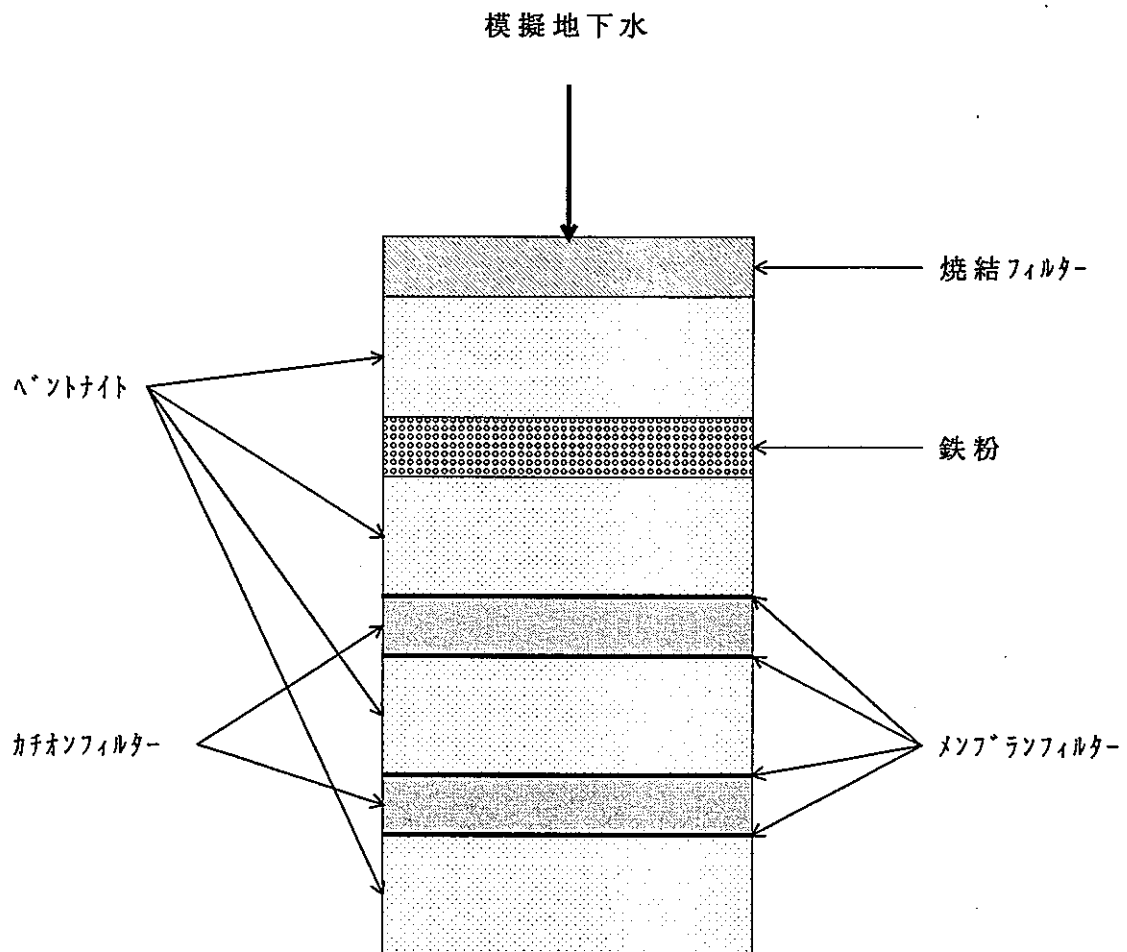


図 2 - 2. 2 - 1 イオン交換膜設置方法

### 3. 実験結果

#### 3.1 含水ベントナイト中の炭素鋼共存下での沈殿物の同定

##### 3.1.1 供試材

表2-3.1-1に示す条件で試験を行ったクニピアF（図2-3.1-1～図2-3.1-5参照）を使用した。また、A, B, C, Dのそれぞれの試料については、鉄粉の挟まれた部位から3mm上流側（upper）と、3mm下流側（lower）から観察用の試料を採取した。また、一部の試料については鉄粉の近傍（center）についても分析を行った。

表2-3.1-1 供試材条件

試料名	雰囲気環境	供試水	鉄分含有量
受入材	—	—	—
A	大気開放	脱塩水	0.2g
B	大気開放	模擬地下水	0.2g
C	低酸素濃度	脱塩水	0.1g
D	低酸素濃度	模擬地下水	0.1g

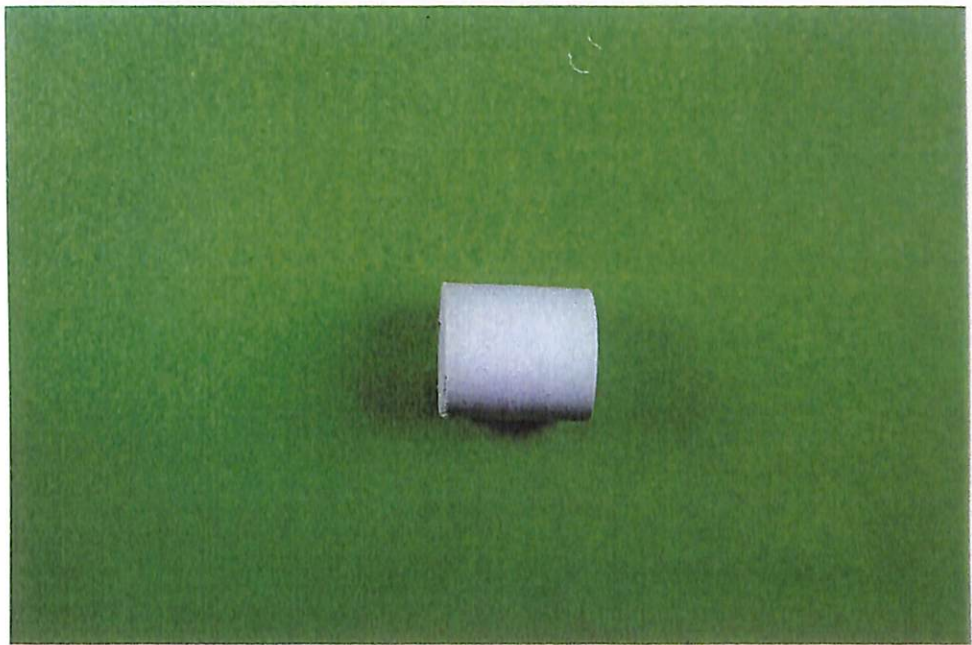


图 2 - 3 . 1 - 1 受入材



図 2 - 3 . 1 - 2 試料 A (大気開放 - 脱塩水)





図 2 - 3. 1 - 3 試料 B (大気開放 - 模擬地下水)





図 2 - 3. 1 - 4 試料 C (低酸素濃度 - 脱塩水)





図 2 - 3. 1 - 5 試料 D (低酸素濃度 - 模擬地下水)

### 3.1.2 測定結果

#### (1) 電子線回折

##### (a) 前処理方法の検討

透過型電子顕微鏡 (TEM) では、電子線を透過させて結像させるので、試料は薄くする必要がある。通常、粉末試料を測定するための前処理方法としては下記の2通りの方法が考えられる。

##### ① 粉末を直接、測定部 (カーボン支持膜) に付着させる方法

この方法は、微粉末に適した方法である。この方法をベントナイトに用いることを検討したが、カーボン支持膜を破らずに薄くベントナイトを付着させることが難しいことが判った。

##### ② 粉末を液体により拡散させる方法

供試材をエタノールにより膨潤させ、カーボン支持膜に少量付着、乾燥させた後、TEMによる観察および分析を試みた。今回は、エタノールが鉱物に及ぼす影響はほとんどないものと考えられるため、エタノールを用いることとした。この結果、十分に測定できることが判った。

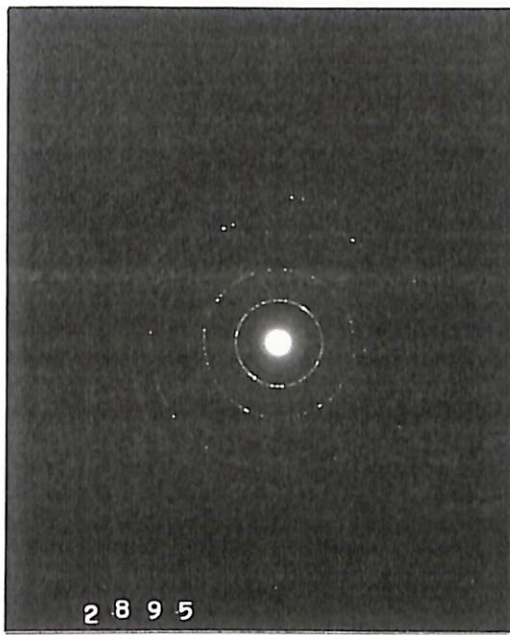
##### (b) 測定結果

すべての試料に共通した典型的な回折像および明視野像を図2-3.1-6、図2-3.1-7に示す。また、図2-3.1-6-(a)の回折に対応する面指数を図2-3.1-8に、面間隔を表2-3.1-2に示す。この回折像はモンモリロナイトの回折像と非常によく一致し、試料の違いによる変化は見られなかった。ただし、電子線回折像の解析の分解能は格子面間隔で約0.1~0.2 Åであるため、これより小さい格子定数の変化は検出することは出来ない。また、電子線回折は試料の約0.3 μmの領域から得たものであるが、図2-3.1-6、図2-3.1-7に示すようにほとんどの回折像はデバリーシェラー環となり、試料の結晶粒が微小であることを示している。

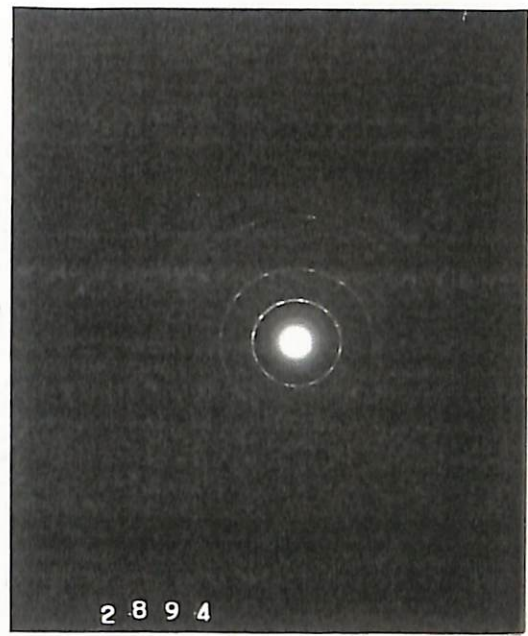
モンモリロナイト以外の回折像は試料Bで確認された。明視野像と回折像を図2-3.1-9及び図2-3.1-10に示す。昨年度も同様な結晶がTEM観察で確認されたが非常に小さく、極めて微量であり、一部に集中して存在していた。またこの結晶の明瞭な回折像を得ることはできなかった。これらの回折像はそれぞれfcc結晶 (面心立方格子) の(110)および(100)

の回折像に相当し、面間隔から格子定数を求めると、5.6Åとなった。この鉱物より得られた面間隔を表2-3.1-3に示す。これらと同一の回折像は、未処理の受け入れ材では観察されなかったことから、この観察された鉱物は、模擬地下水とクニピアFとの相互作用によって生じた物と考えられる。

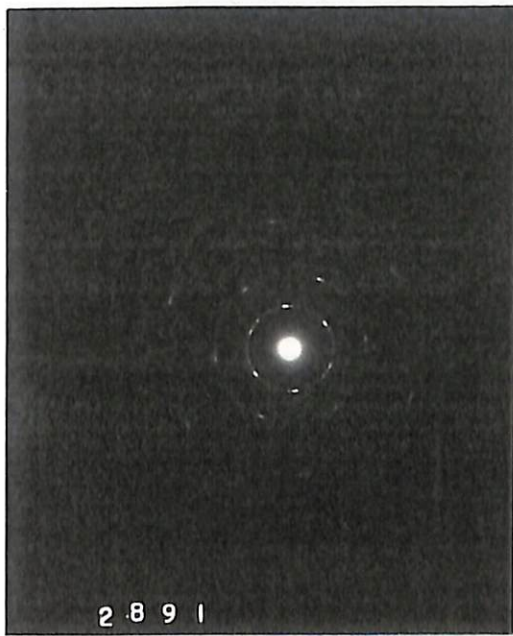




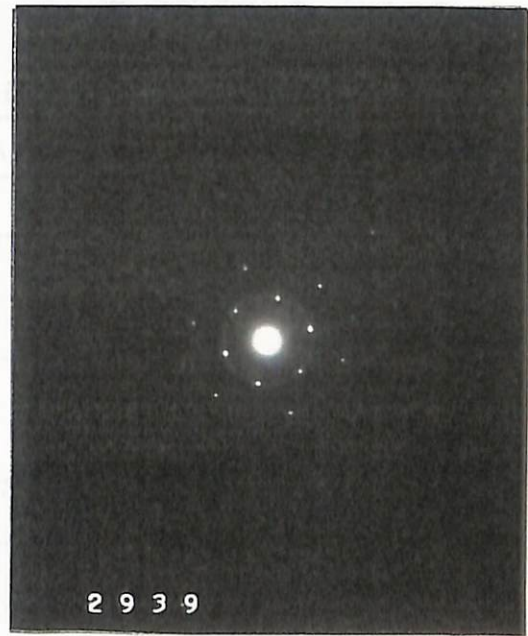
(a)



(b)



(c)



(d)

图 2 - 3. 1 - 6 电子线回折像

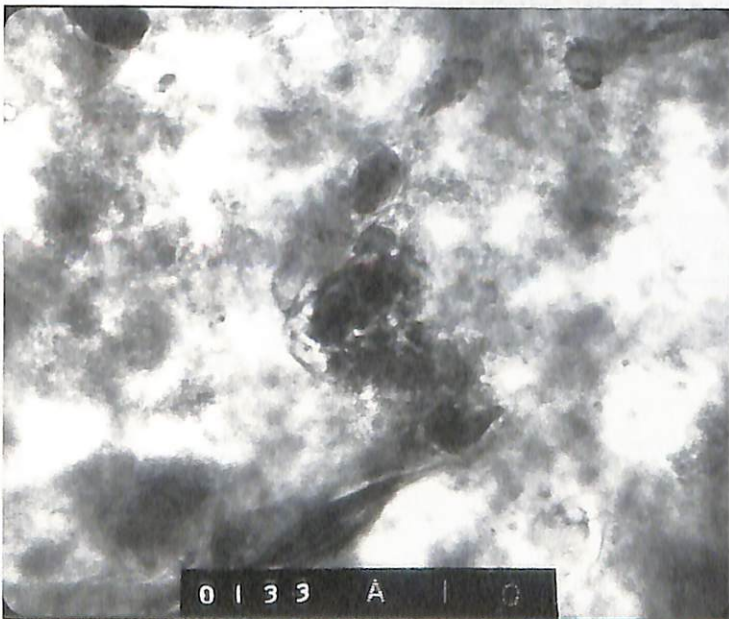


图 2 - 3. 1 - 7 TEM 明视野像

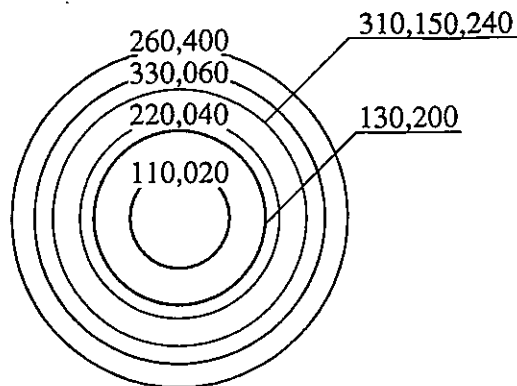


図 2 - 3. 1 - 8 電子線回折のハイスピラール環とモンテロリ付面指数

表 2 - 3. 1 - 2 電子線回折結果より求めた面間隔

面指数	面間隔 d (Å)
110, 020	4.48
130, 200	2.59
220, 040	2.35
310, 150, 240	1.76
330, 060	1.54
260, 400	1.33

表 2 - 3. 1 - 3 試料 B におけるモンテロリ付以外の鉱物の面間隔

面指数	面間隔 d (Å)
1 1 1	3.2
2 0 0	2.8
2 2 0	2.0
3 1 1	1.7



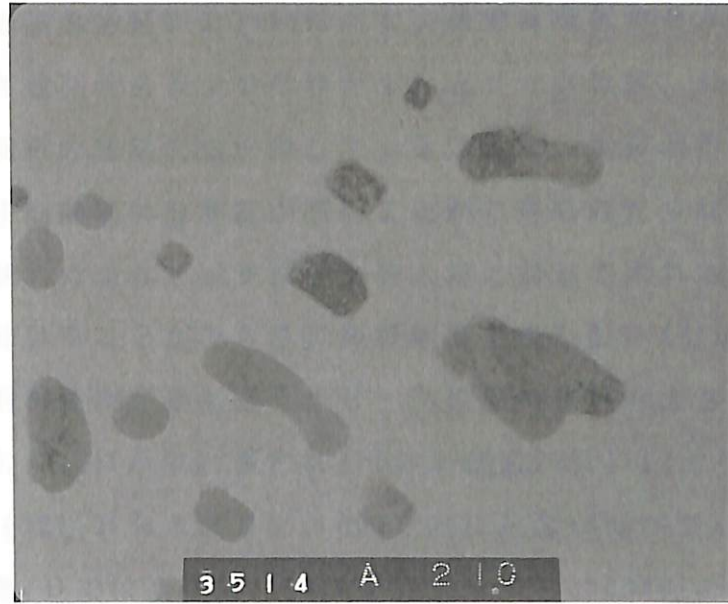


図 2 - 3. 1 - 9 試料 B におけるモンロライト以外の鉍物の TEM 明視野像



図 2 - 3. 1 - 10 試料 B におけるモンロライト以外の鉍物の電子線回折像

## (2) X線回折

X線回折の結果を図2-3.1-11に示す。横軸は回折角 $2\theta$ 、縦軸はカウント数である。X線回折もモンモリロナイトとピーク位置、傾向等がよく一致し、また電子線回折の結果とも一致している。また、X線回折の場合、電子線回折に比べ格子面間隔の分解能が高いことから得られた主なピークを詳細に解析すると、試料によりピーク位置が受入材に対してずれるピークとそうでないピークに分けることができる。解析結果を表2-3.1-4および表2-3.1-5に示す。また、回折強度が最も強く、ピーク位置のずれも大きい005面の面間隔の変化を図2-3.1-12に示す。表2-3.1-5および図2-3.1-12より、供試水が模擬地下水の場合（試料BおよびD）、001方向に結晶が伸びていることがわかる。さらに試料B、Dでは全体的に回折強度が低下し、003面の回折がはっきりとは検出されないため、001方向の長周期的な規則性が崩れている可能性が考えられる。つまり、これらの試料では結晶性が低下している可能性がある。

図2-3.1-12を詳しくみると、試料BとDではDの方が格子の伸びが大きい。また、上流と下流を比較すると、下流側の方が格子が伸びている。しかし、受入材および試料A、Cのそれぞれの上流側、下流側での違いはほとんどない。

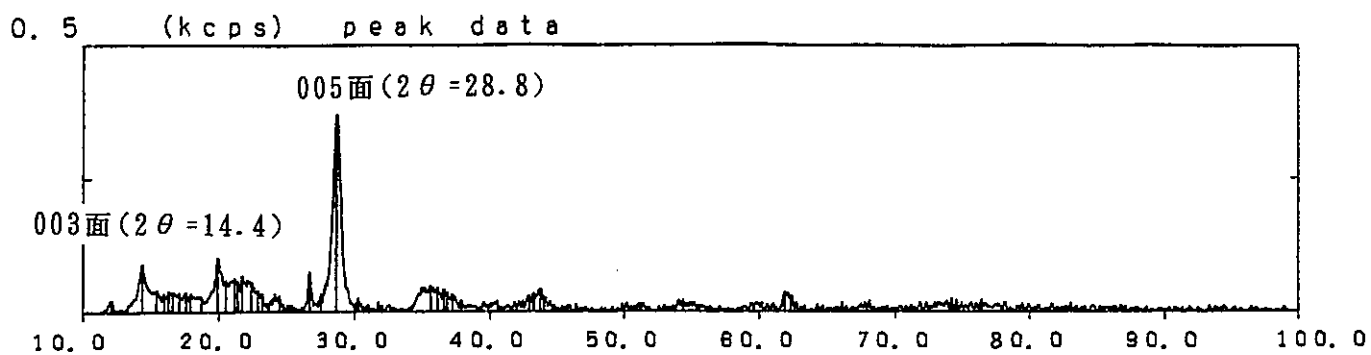
## (3) EDX回折

表2-3.1-6に示す部位から採取した試料についてSEMによるEDX分析を行った。さらに、試料AおよびBの鉄粉の周辺から採取した試料（A-centerおよびB-center）についても分析を実施した。分析は約 $50\ \mu\text{m}$ 四方の面分析と数 $\mu\text{m}$ 四方の点分析を行った。分析点のSEM像を図2-3.1-13に示す。面分析の結果を図2-3.1-14に示す。横軸がエネルギー、縦軸はカウント数である。今回注目しているFeは試料によってピーク高さが若干異なった。図2-3.1-14の縦軸を拡大し、Feのピーク高さの違いを図2-3.1-15に示す。

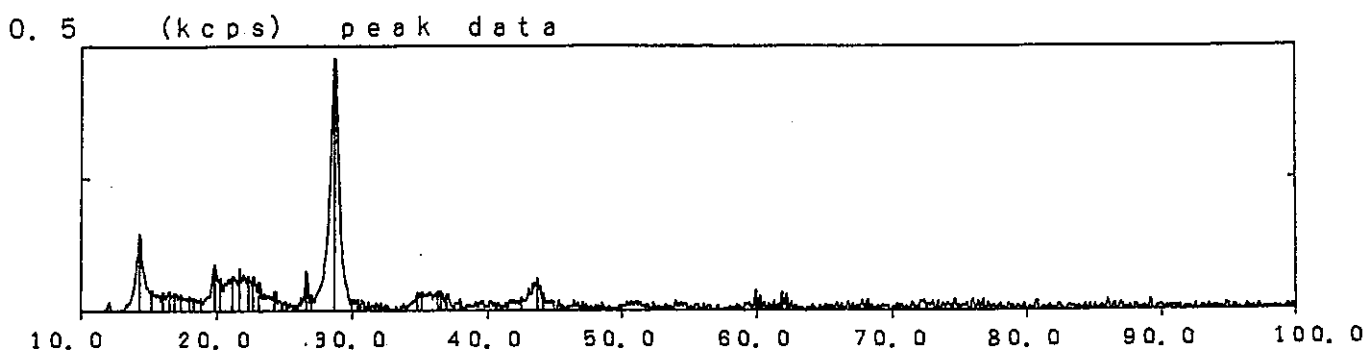
このピーク高さは厳密に言えば濃度とは線形関係ではないが、ある程度の目安にはなる。Fe、Ca、KおよびMgと、主成分であるSiのそれぞれのピーク高さの比を図2-3.1-16及び図2-3.1-17に示す。試料BでFeのピークが鉄粉よりも下流側で増加し、試料A、C、Dでは上流と変化ない。この違いは雰囲気環境と供試水の組み合わせによる可能性も考えられる。また、

受入材の状態、母材中にFeは微量含まれているが、試験後上流では減少する傾向が見られる。供試水と比較すると模擬地下水のケース方が若干Fe量が多い。B中央ではかなりの量が検出されているが、Aの中央ではそれほど多くない。試料Aでは鉄粉より下流側でかなり均一に赤茶けた部位が目視で観察されることから、色とFeの量は相関がないことがわかる。これは、Feの酸化による着色が試料切断時に生じたためと考えられる。

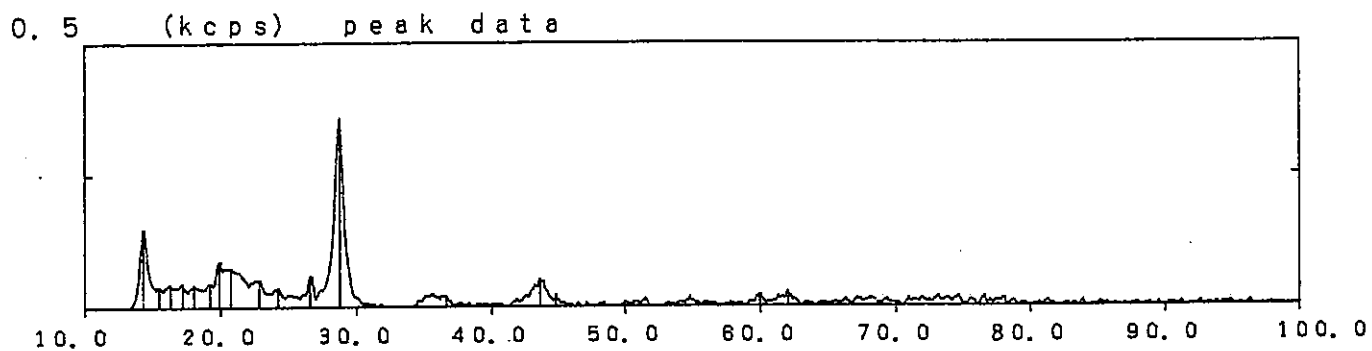
Siに対するCaとKの存在割合は対照的な傾向を示している。受入材ではCaとKは同程度含まれているが、Kは模擬地下水を用いた試料B、Dで、受入材において検出されたピークよりも大きく観察される。これはX線解析結果より得られた試料BおよびDの結晶格子の伸びとの関連が、供試水である模擬地下水中のKがCaと置換してモンモリロナイト中に取り込まれたことによるものと考えられる。反対に脱塩水を用いた試料A、Cは、Caは受入材とあまり変化ないが、Kは検出されなくなる。また、Mgは受入材が最も多く含んでいるが、各試料で大差はない。また、FeとCa、K、Mgとの間で関連性は見られなかった。



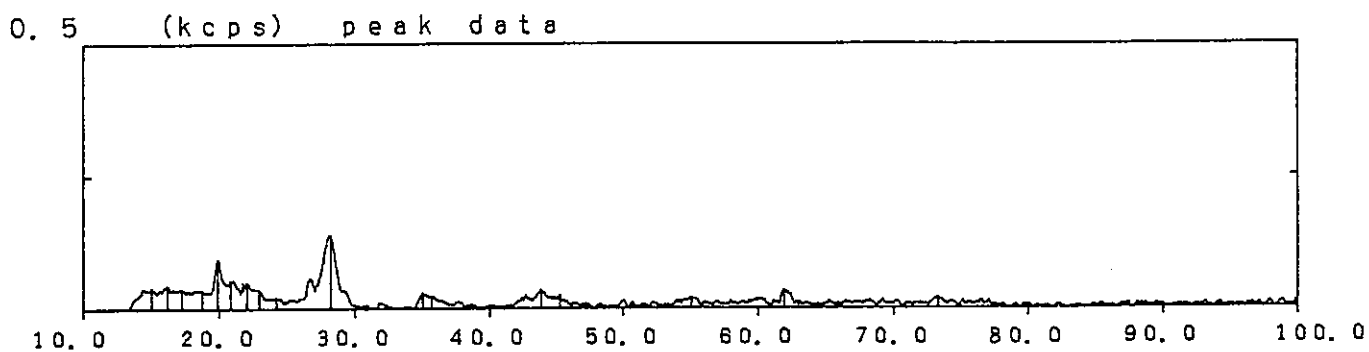
(a) 受入材



(b) A上流



(c) A下流



(d) B上流

図 2 - 3. 1 - 11(1) X線回折測定結果(1)

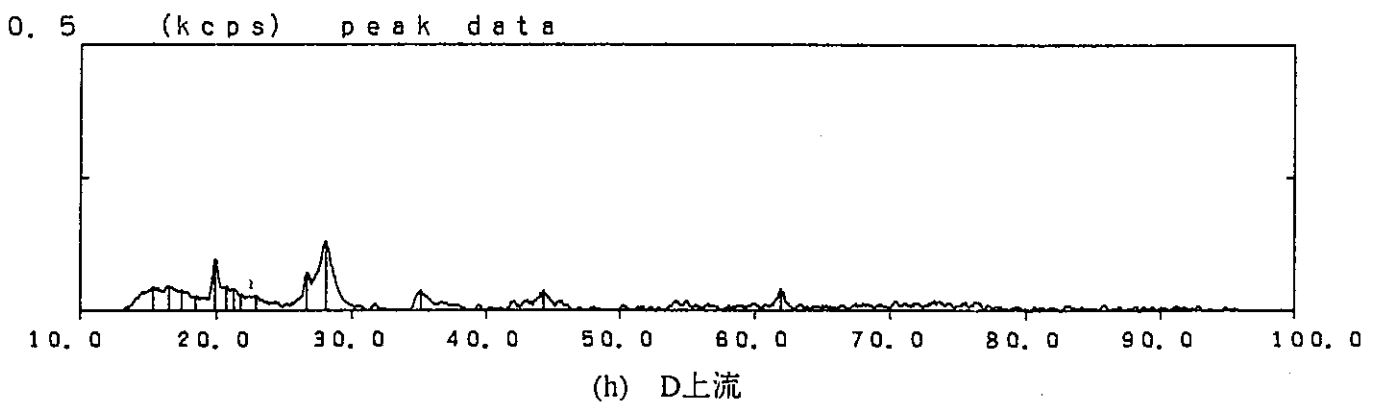
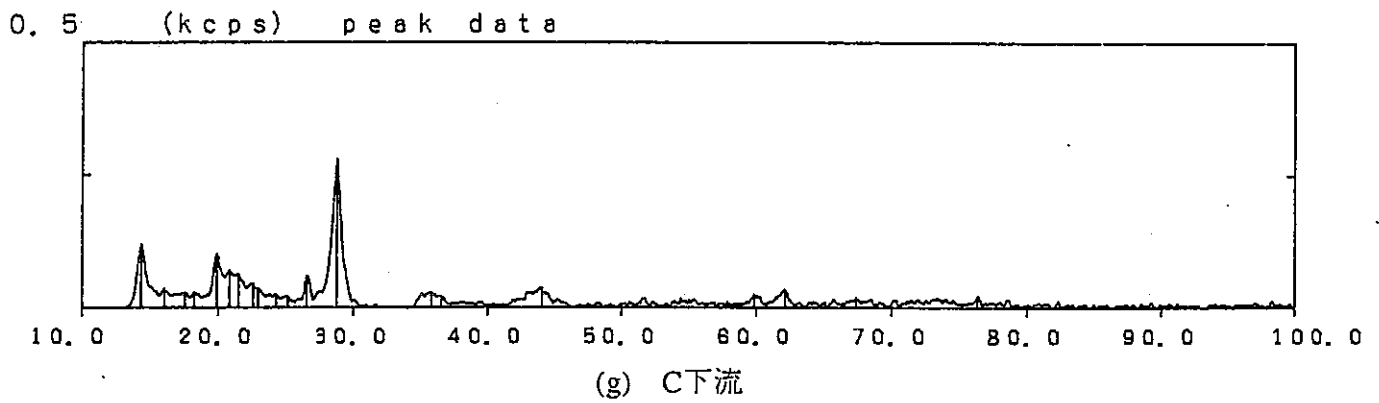
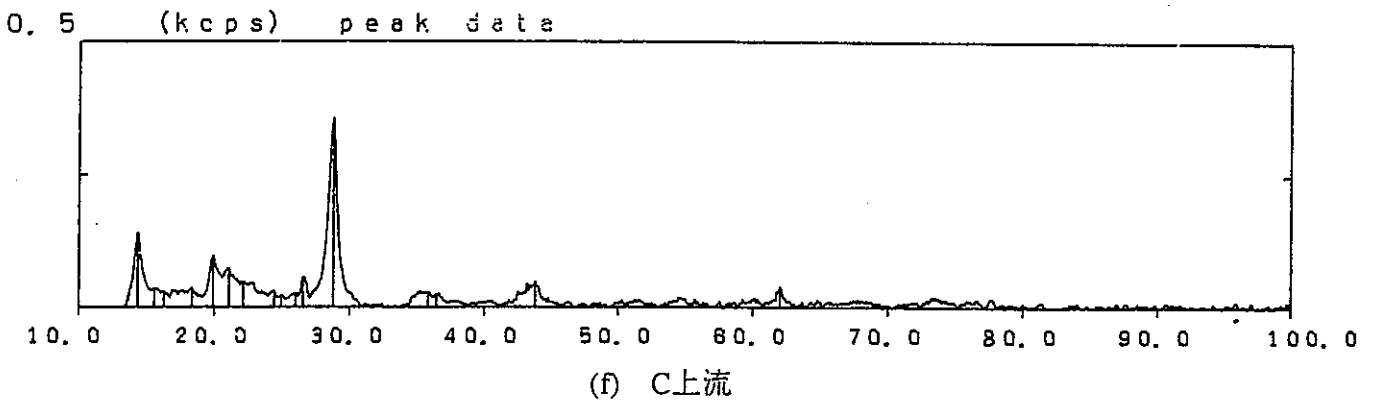
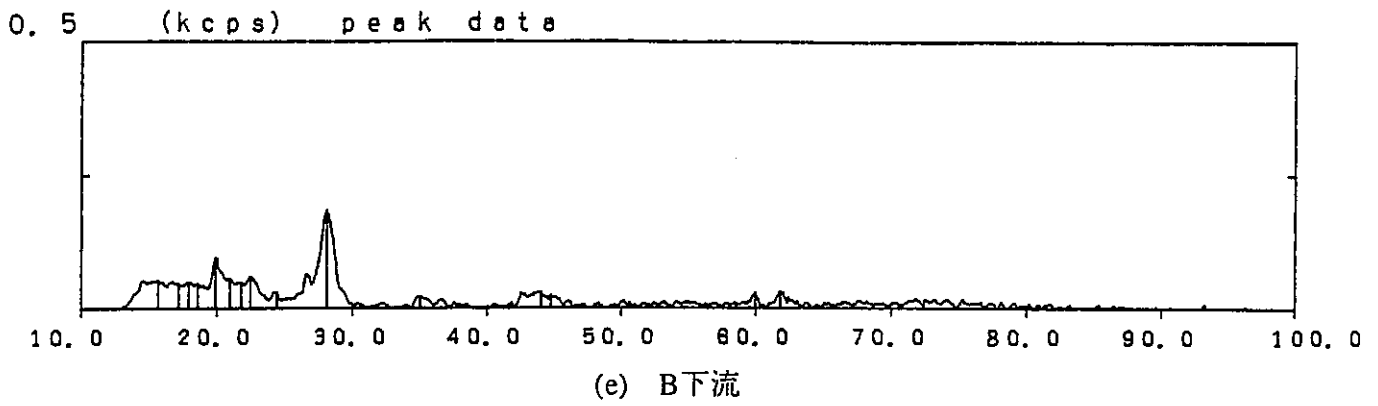


図 2 - 3. 1 - 11(2) X線回折測定結果(2)



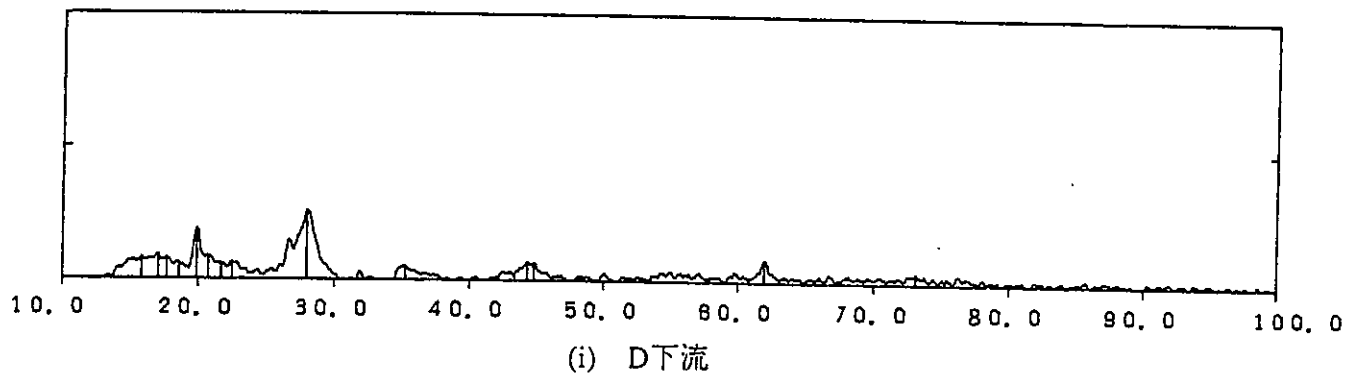


圖 2 - 3. 1 - 11(3) X線回折測定結果(3)

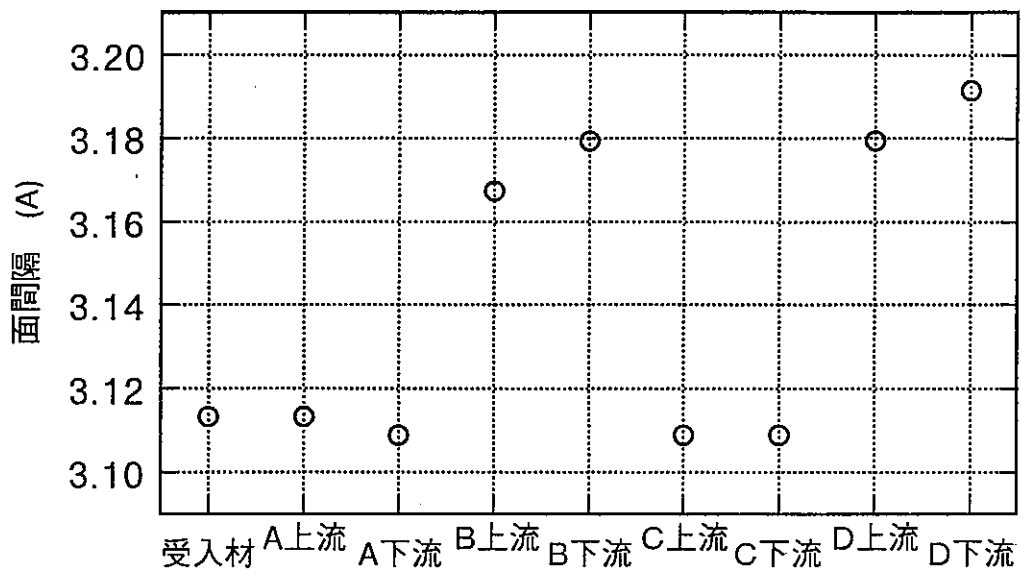


図 2 - 3. 1 - 12 005面面間隔の変化の様子

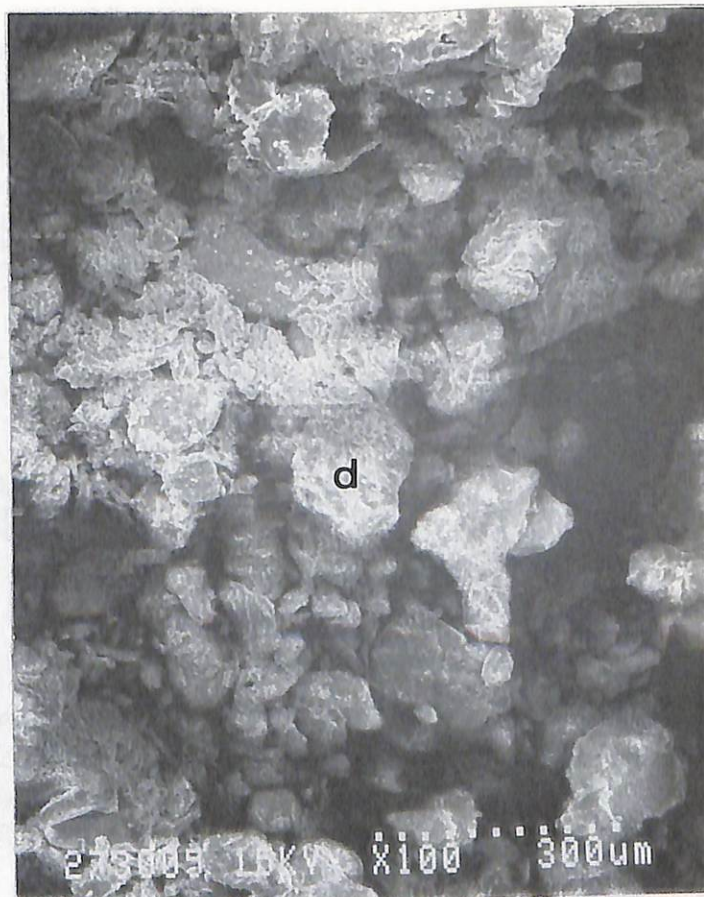


图 2 - 3. 1 - 13(1) 受入材 SEM 像

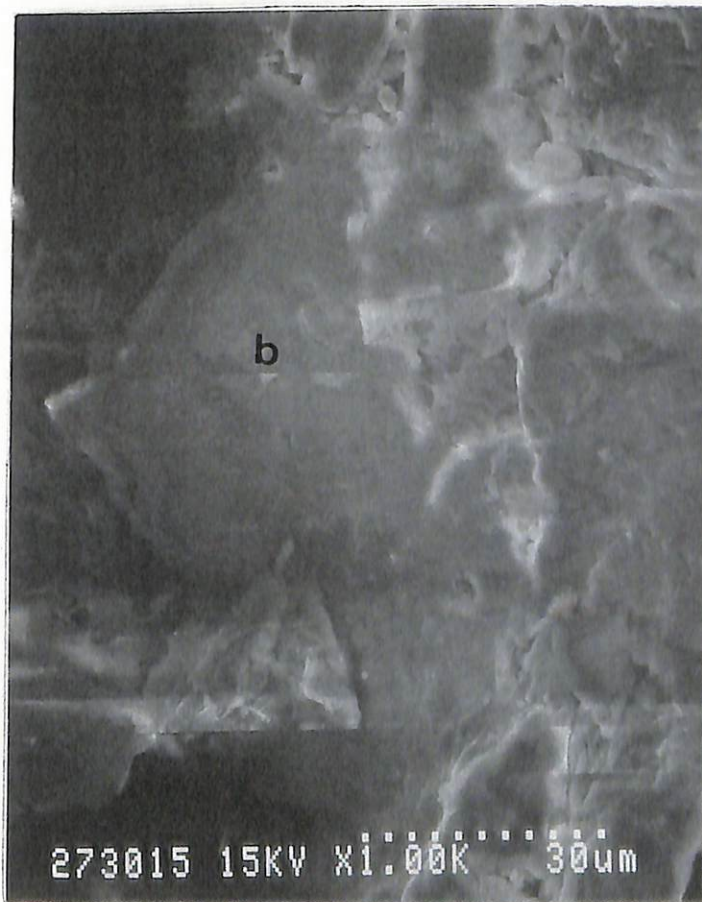


図 2 - 3. 1 - 13(2) 試料 A 上部 SEM 像



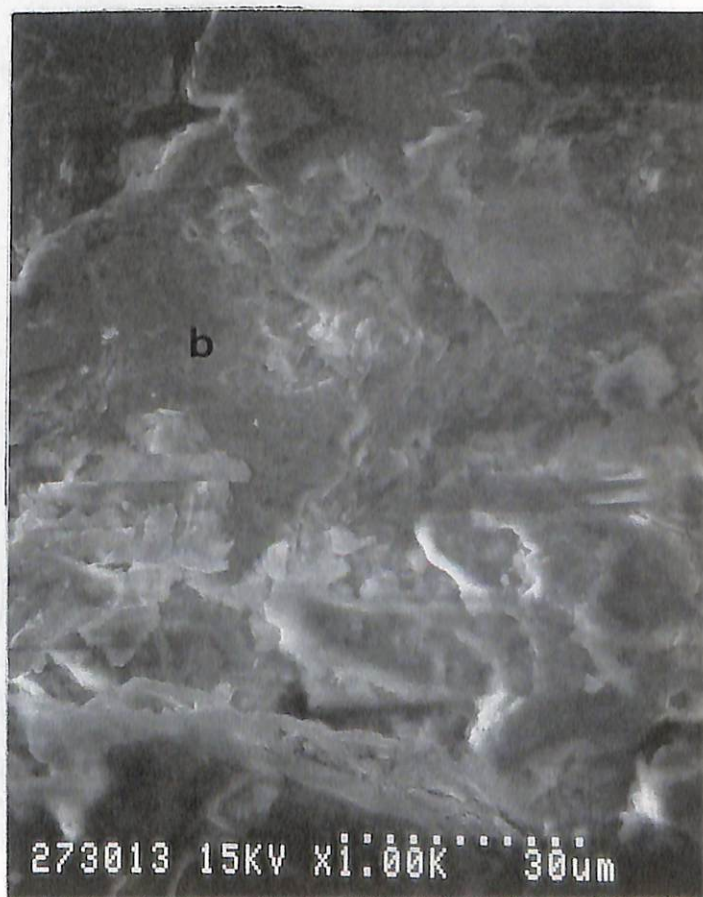
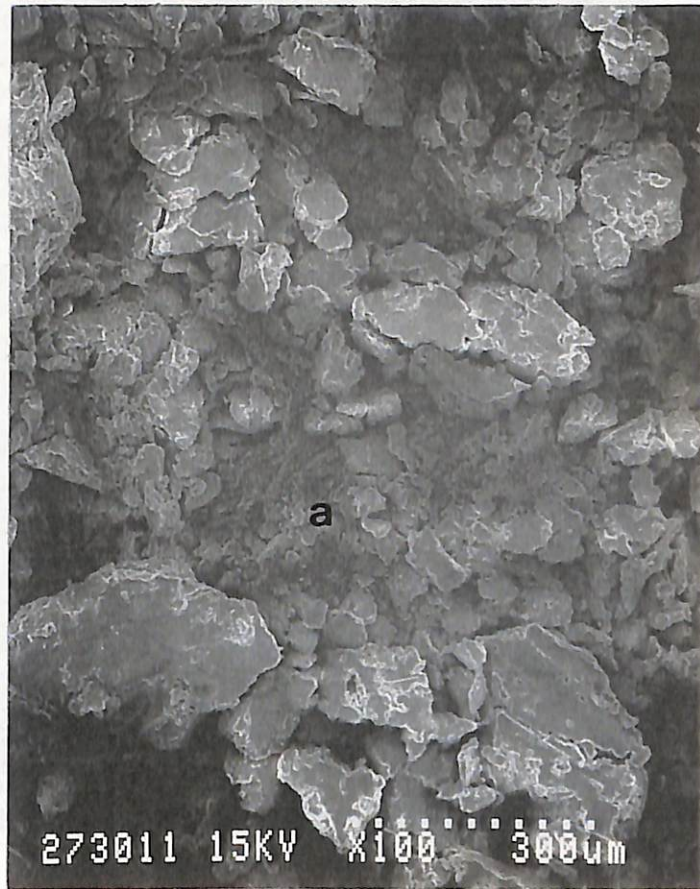


図 2 - 3. 1 - 13(3) 試料 A 下部 SEM 像



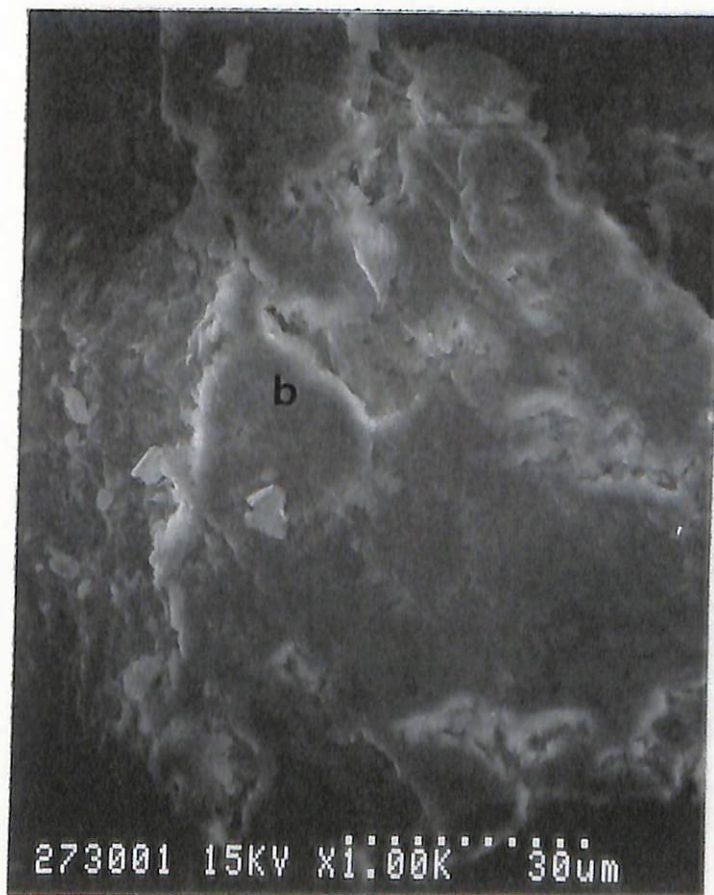
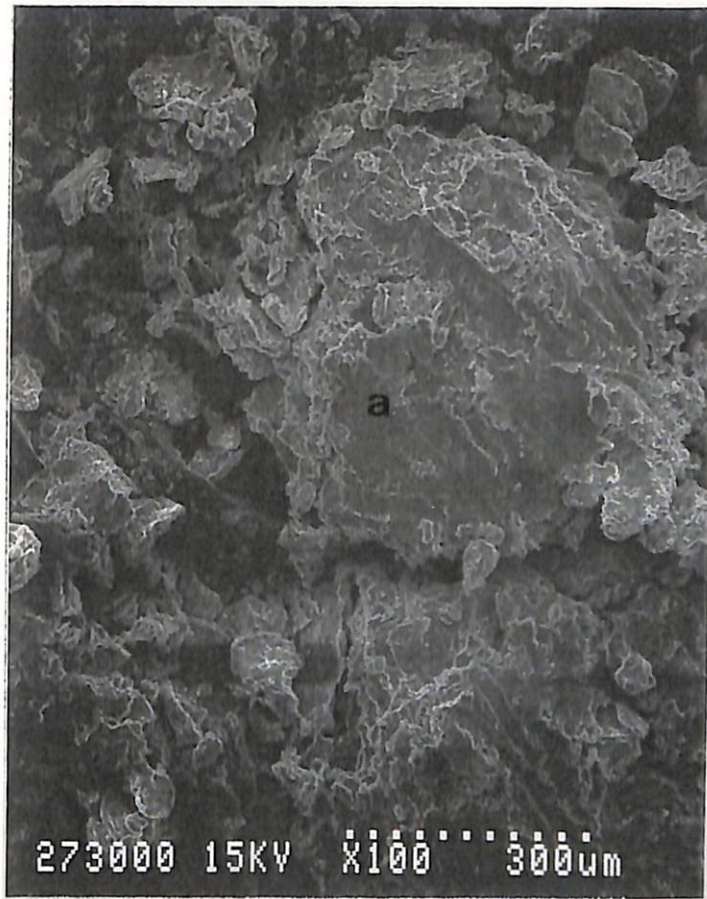


図 2 - 3. 1 - 13(4) 試料 B 上部 SEM 像

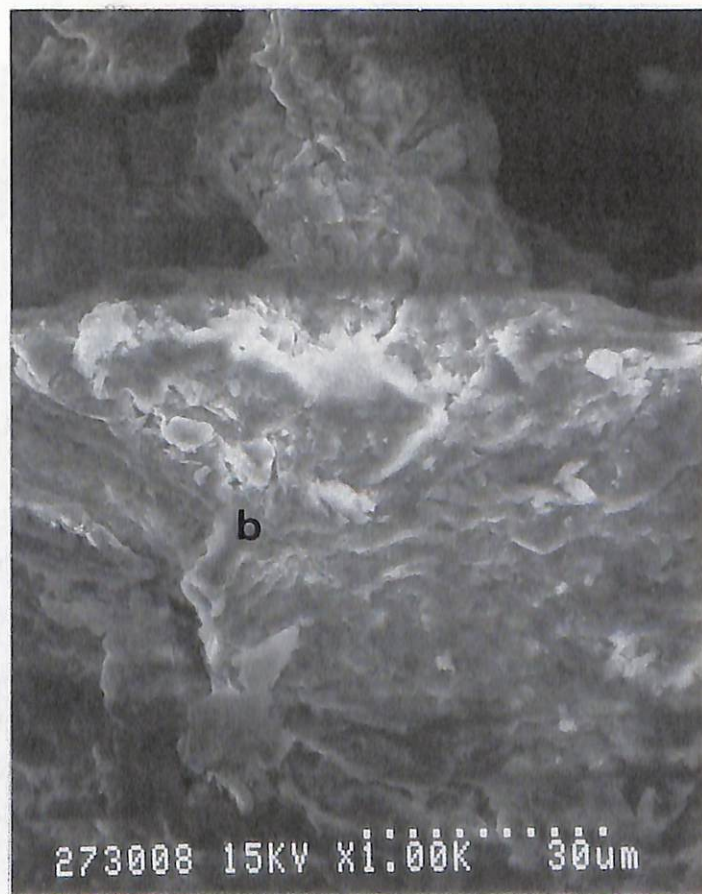


図 2 - 3 . 1 - 13(5) 試料 B 下部 SEM 像



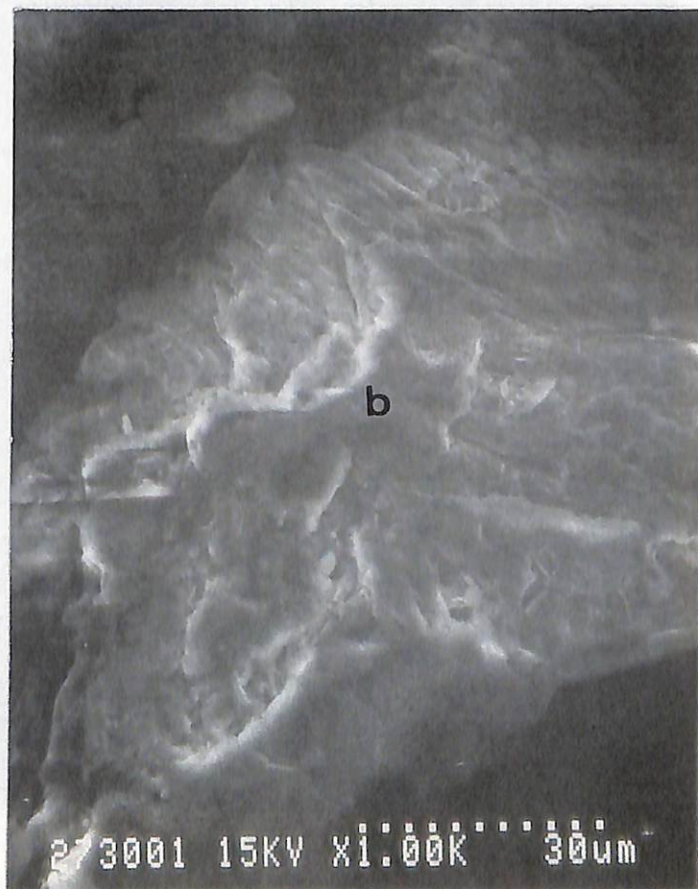
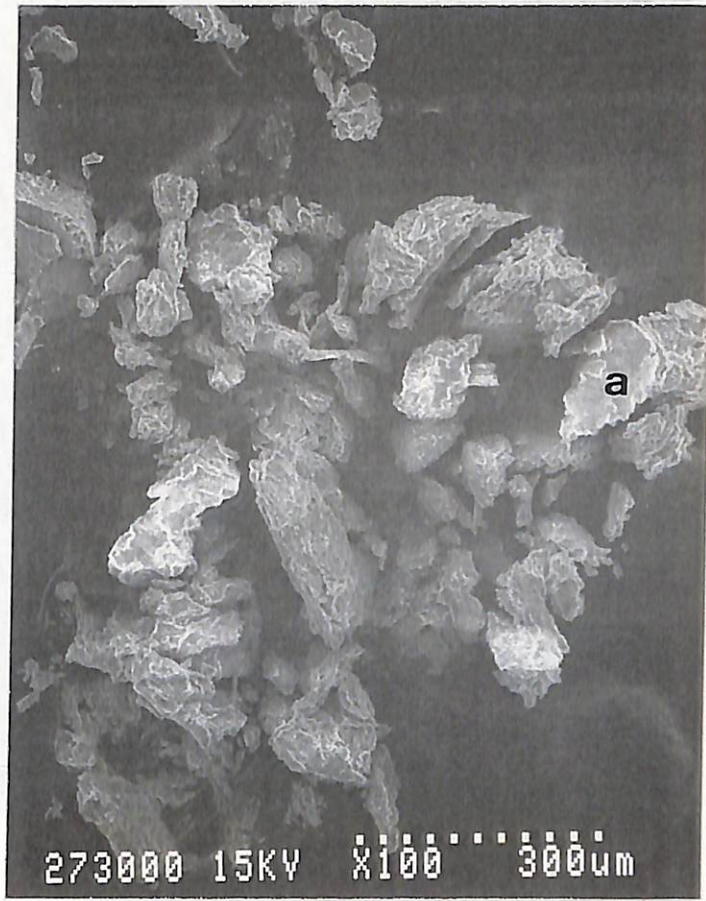


図 2 - 3. 1 - 13(6) 試料 C 下部 SEM 像

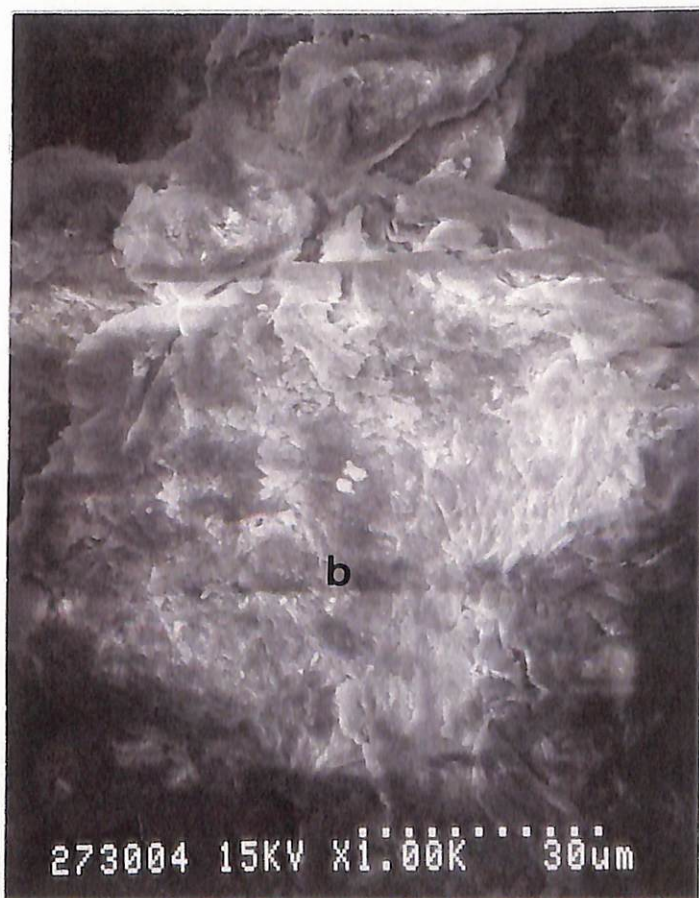


図 2 - 3 . 1 - 13(7) 試料 D 下部 S E M 像

(a) 受入材

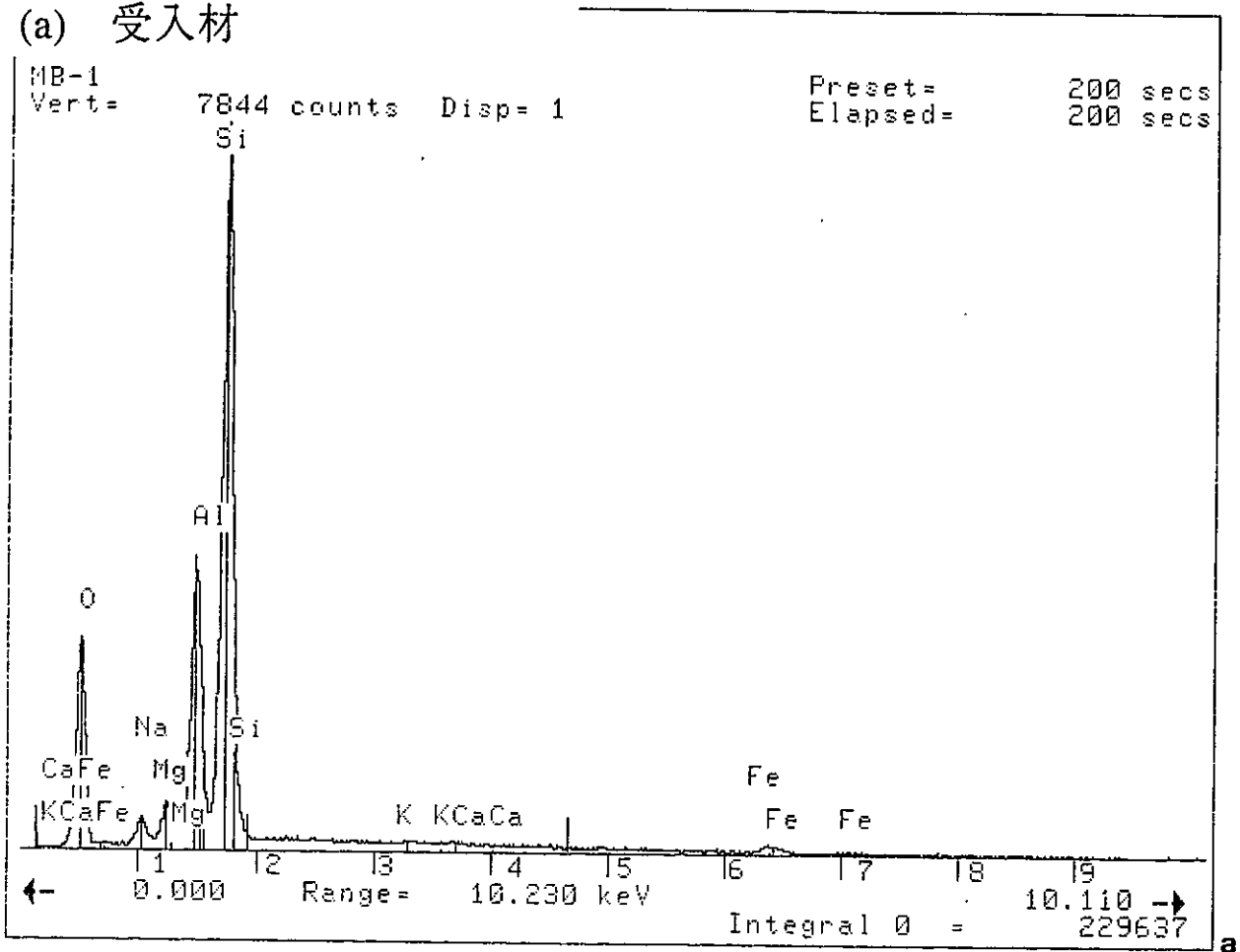
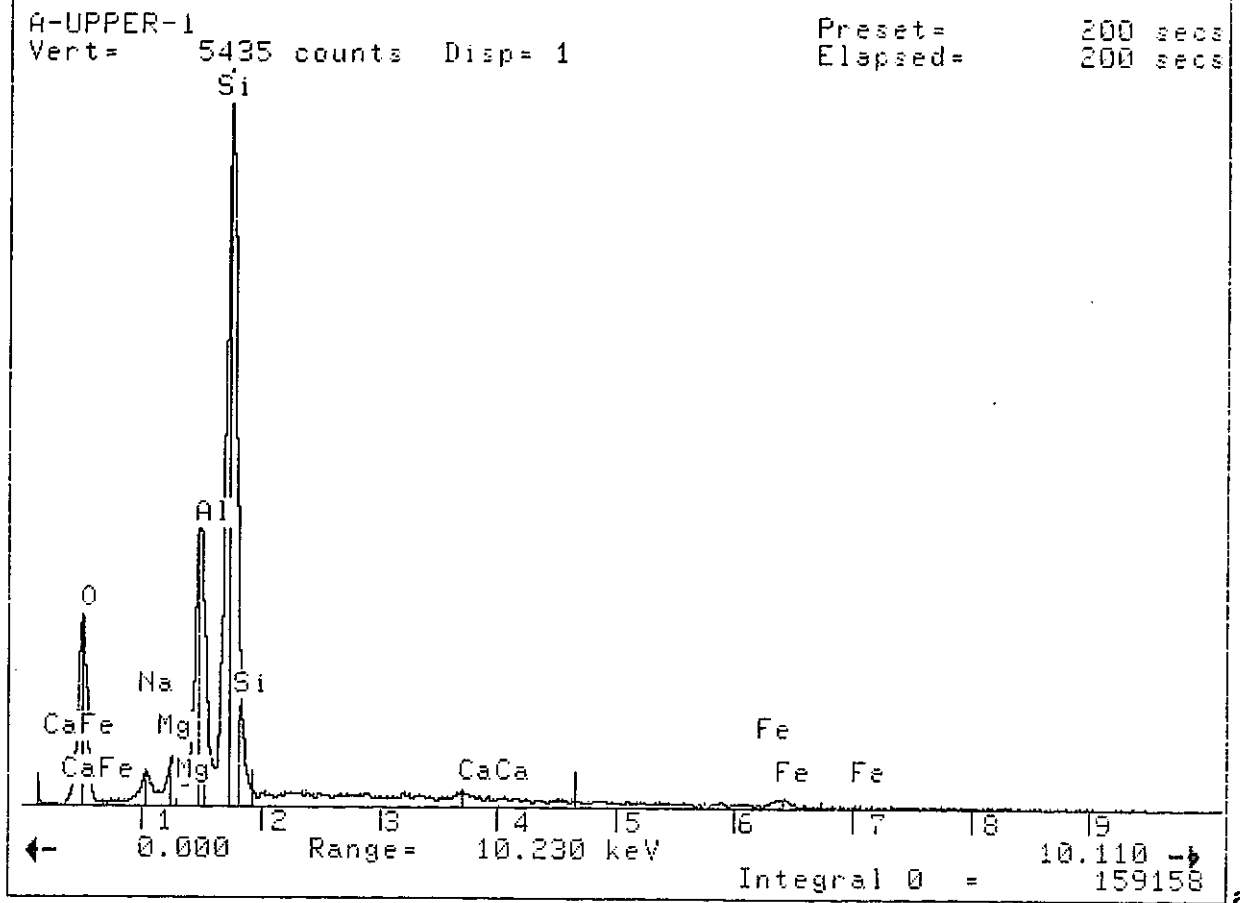


図 2 - 3. 1 - 14(1) EDX分析結果(1)

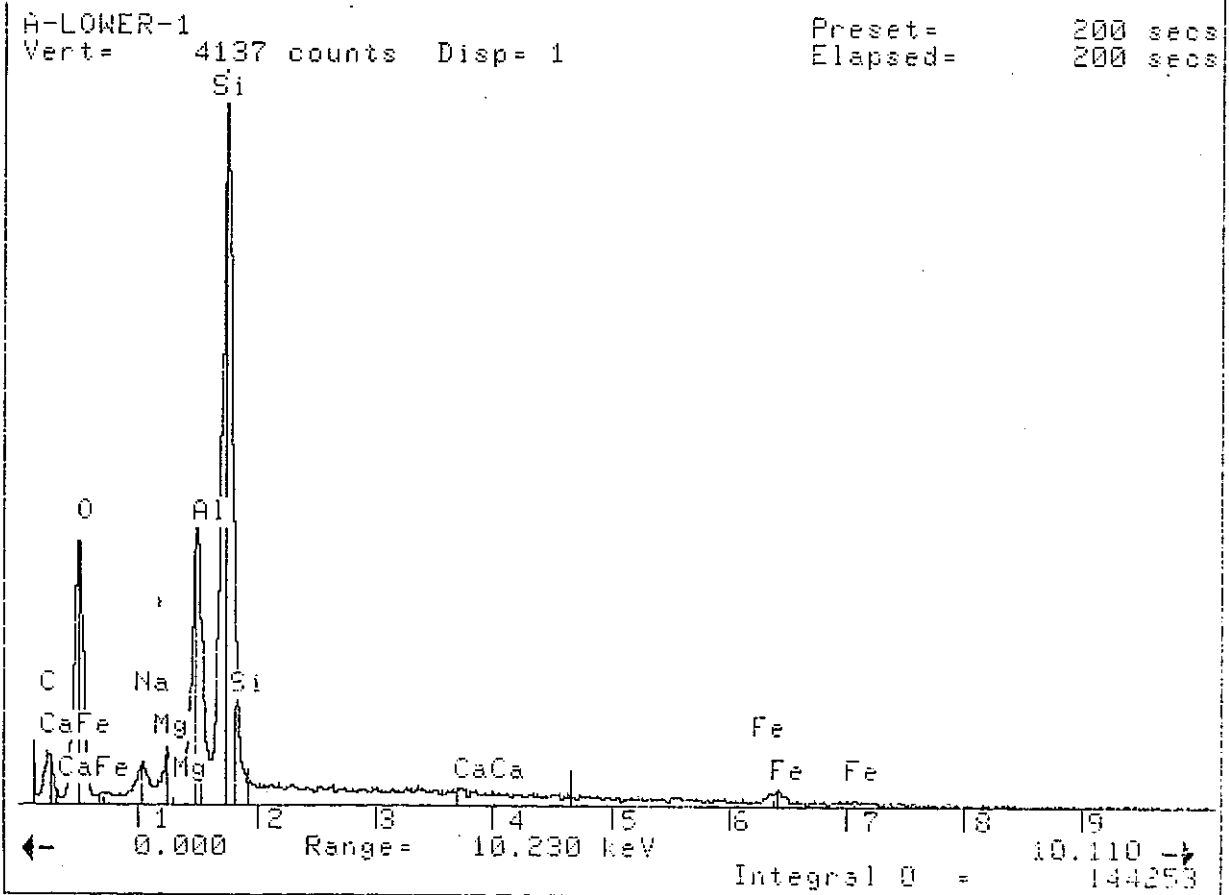


(b) A上流

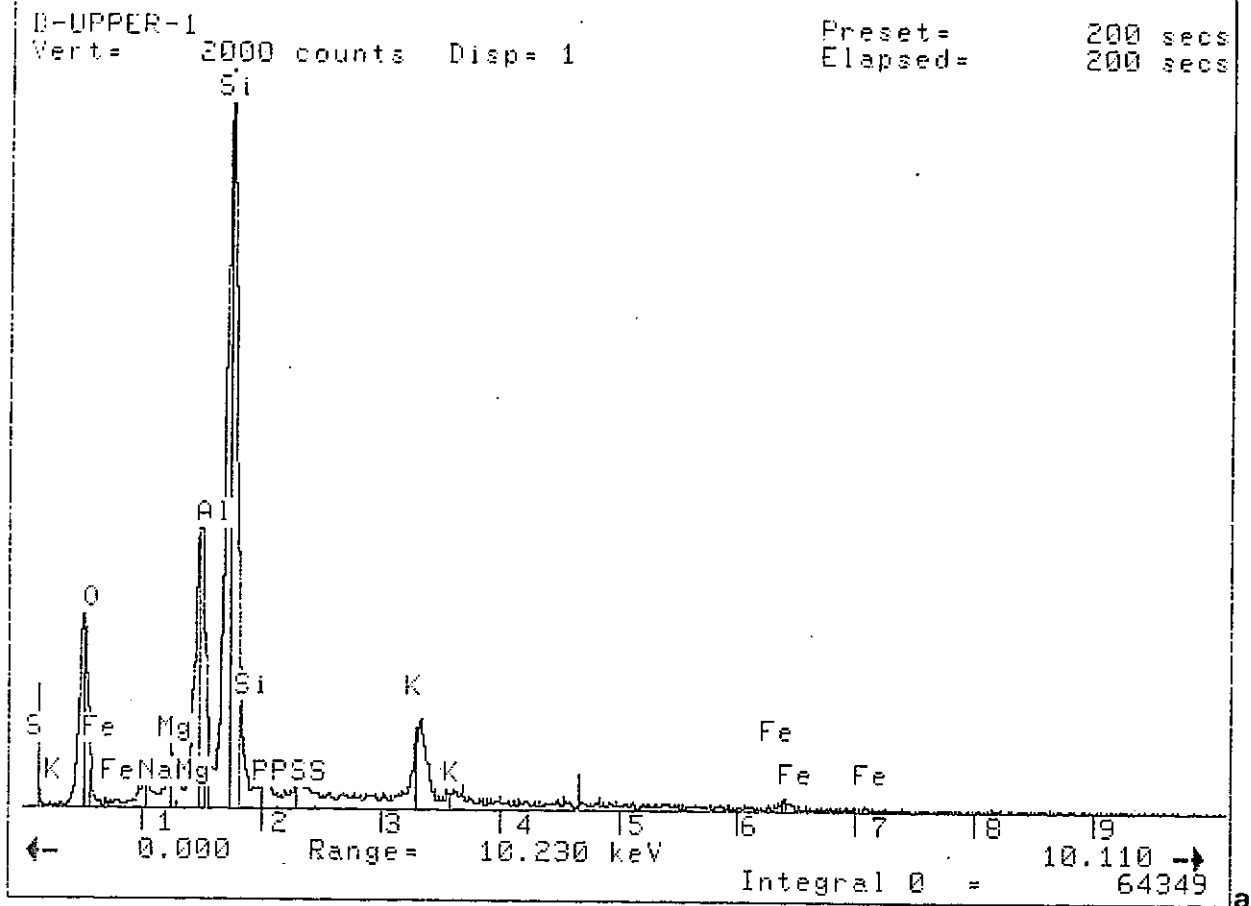


(c) A下流

19:15



(d) B上流



(e) B下流

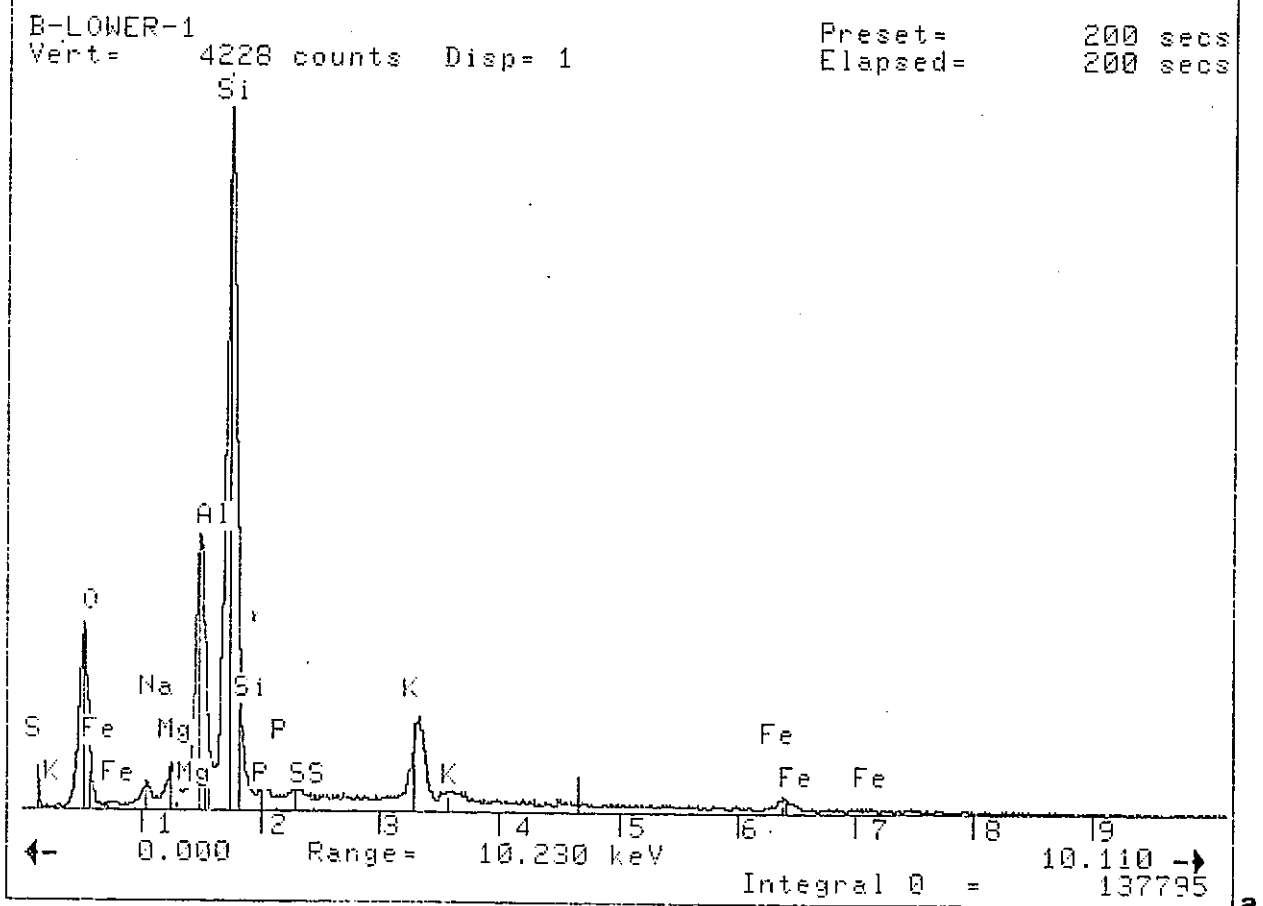


图 2 - 3. 1 - 14(3) EDX分析結果(3)

(f) C下流

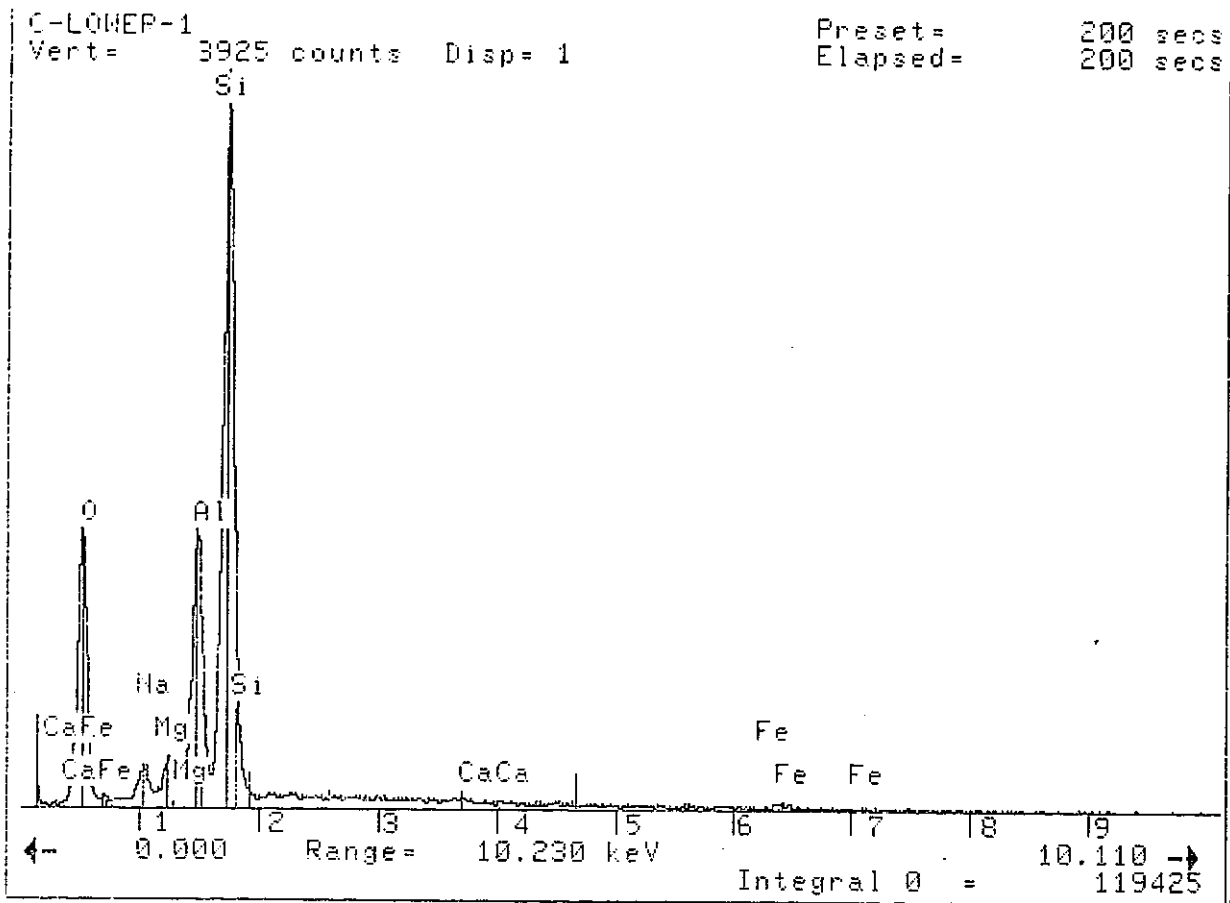


图 2 - 3. 1 - 14(4) EDX分析結果(4)

(g) D下流

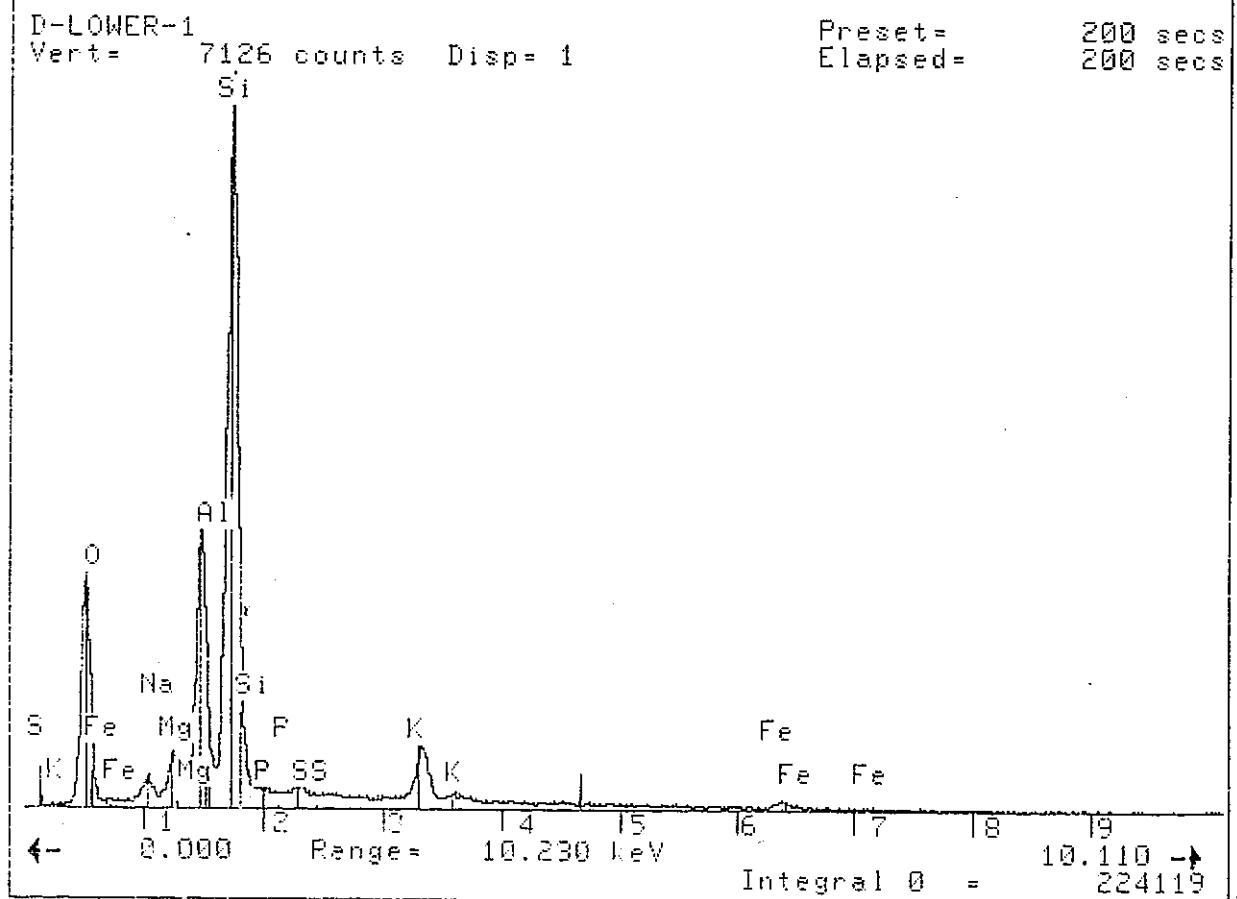
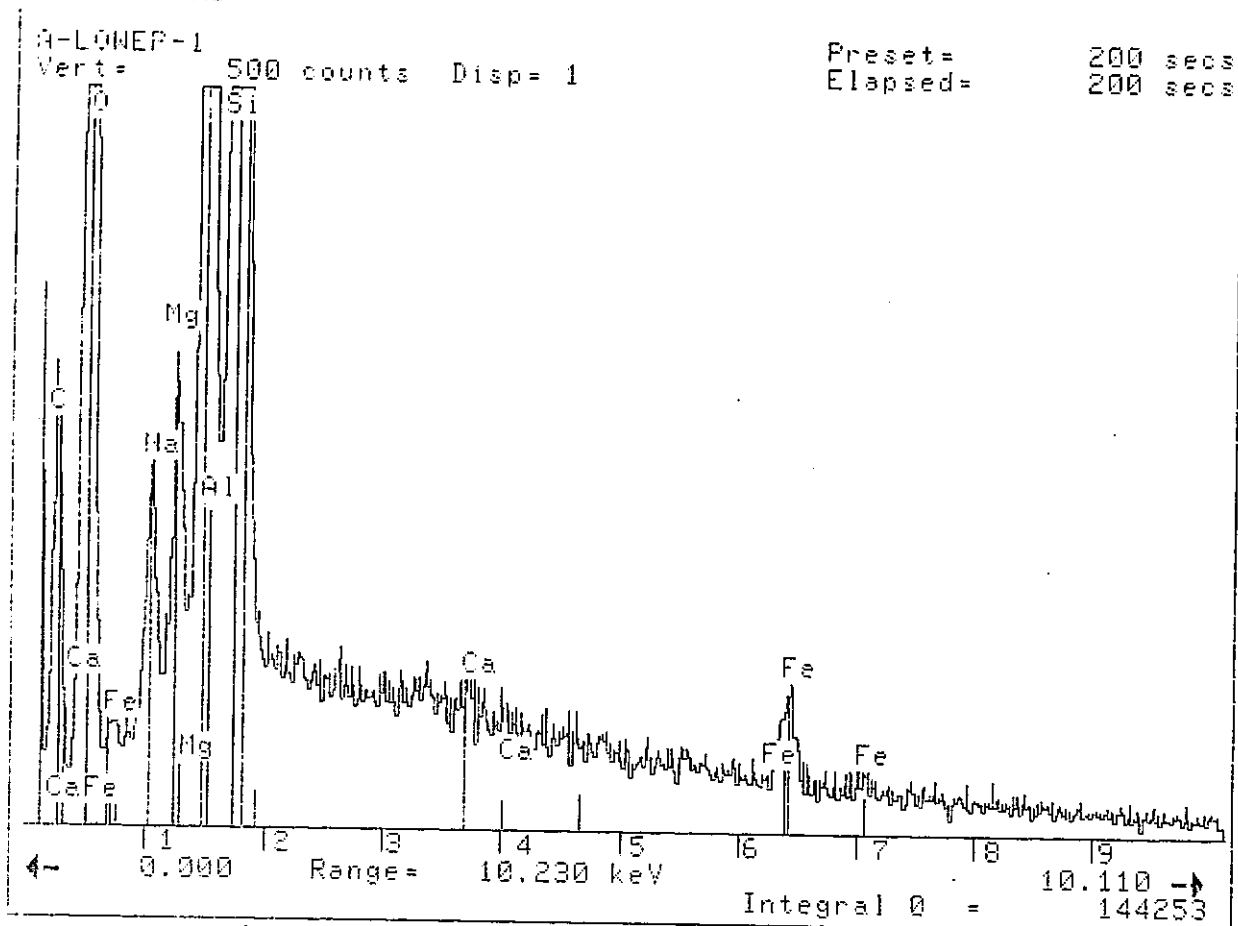
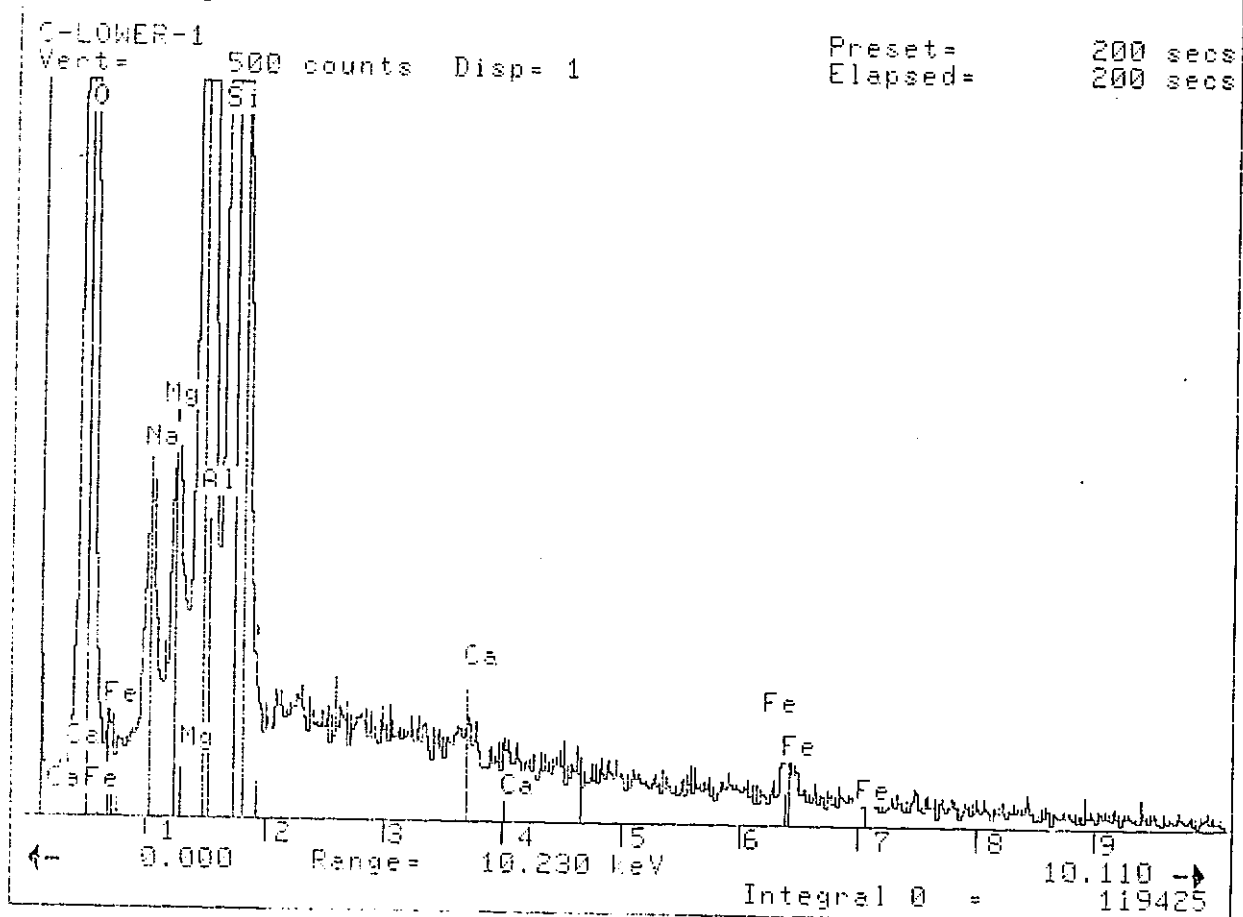


图 2 - 3. 1 - 14(5) EDX分析結果(5)

(a) A下流



(b) C下流



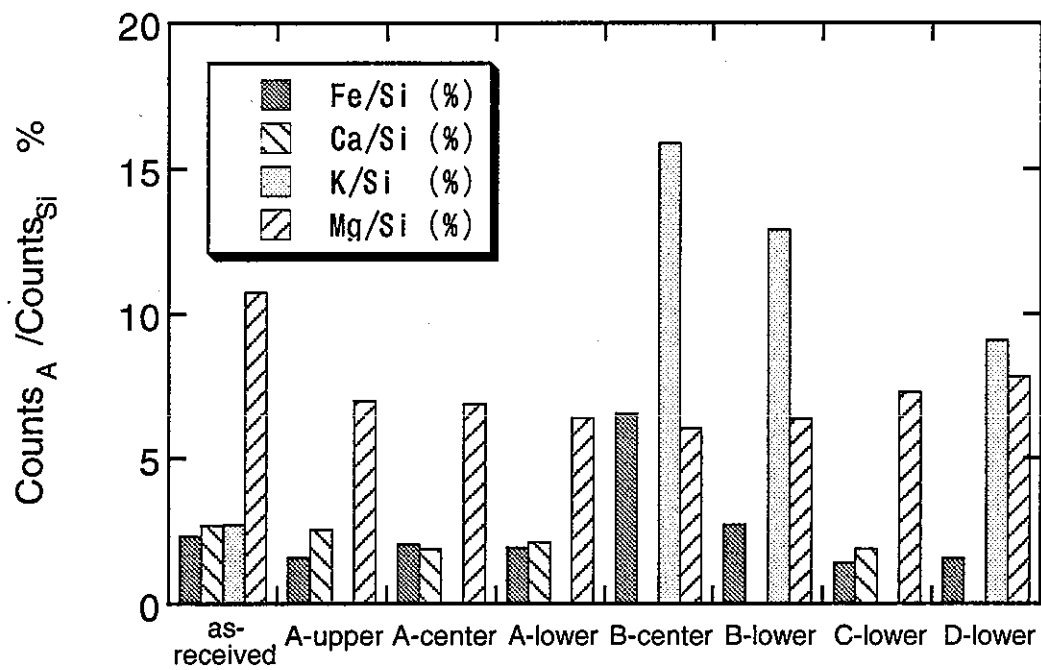


図 2 - 3. 1 - 16 EDX分析のSiとFe、Ca、K、Mgのピーク高さの比（全体）



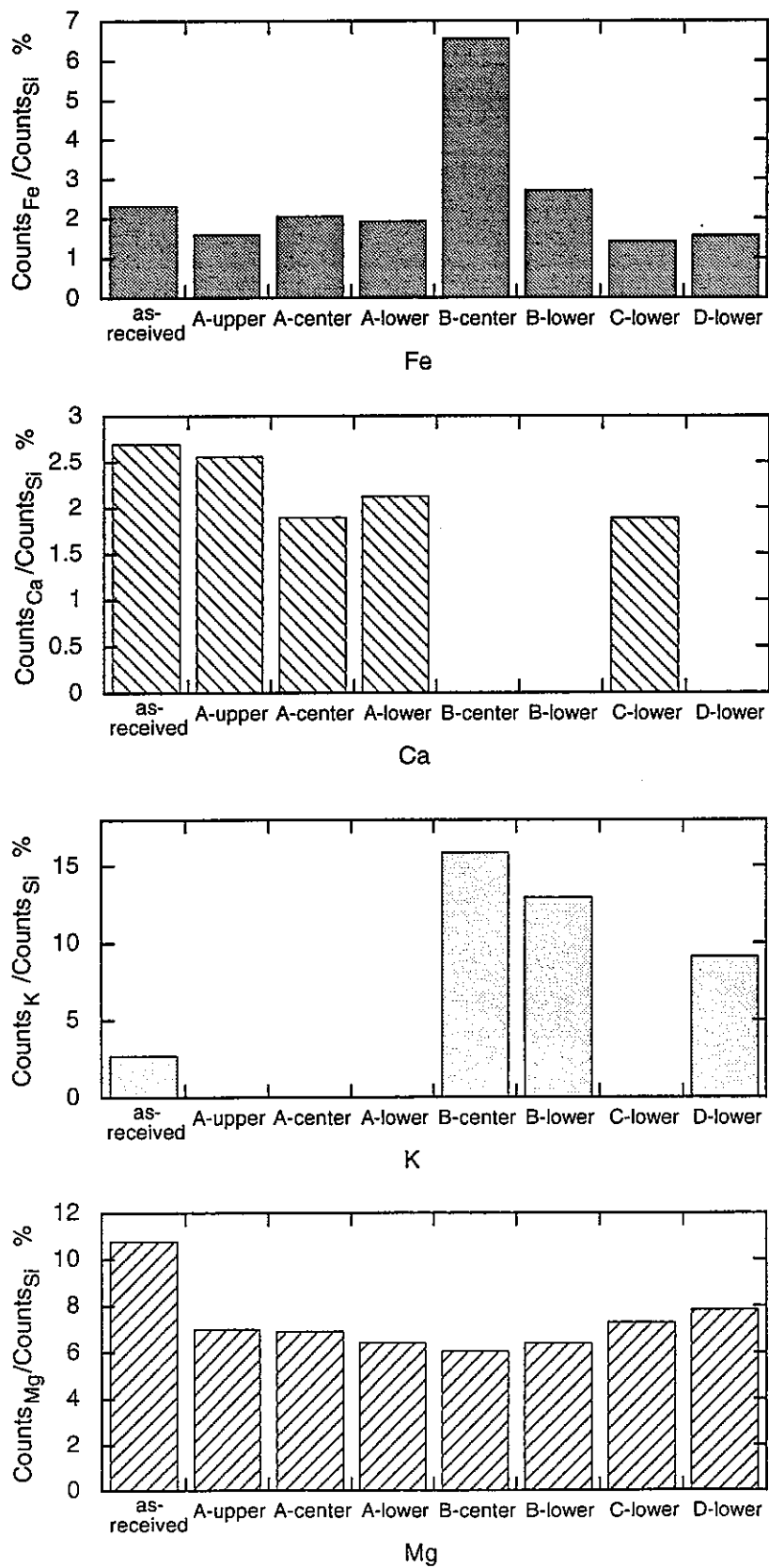


図 2 - 3. 1 - 17 E D X 分析の Si と Fe、Ca、K、Mg の ピーク 高さ の 比 ( 元素 別 )

表 2 - 3 . 1 - 4 X線回折結果より求めた面間隔

回折角 2θ (受入材の 場合)	面指数	面間隔 (A)								
		受入材	A		B		C		D	
			上流	下流	上流	下流	上流	下流	上流	下流
14.383	003	6.1527	6.2155	6.2464	—	—	6.1992	6.1992	—	—
19.911	110, 020	4.4553	4.4761	4.4795	4.4795	4.4795	4.4795	4.4795	4.4795	4.4795
28.799	005	3.0974	3.1132	3.1088	3.1674	3.1794	3.1088	3.1088	3.1794	3.1915
34.977	130, 200	2.5631	2.5778	—	2.5631	2.5631	—	2.5104	2.5555	2.5478
36.603	220, 040	2.4529	2.4557	2.4529	2.5178	—	2.467	2.46	—	—
61.965	330, 060	1.4963	1.4985	1.4963	1.4987	1.501	1.4963	1.4939	1.4987	1.4987

表 2 - 3 . 1 - 5 面間隔の変化

面指数	変化のようす
003	試料B,Dでは観察されない
110, 020	変化なし
005	試料B,Dで面間隔が大きい
130, 200	変化なし
220, 040	変化なし
330, 060	変化なし

表 2 - 3 . 1 - 6 SEMによるEDX分析実施部位

	受入材	A	B	C	D
上流	○	○	○	—	—
下流		○	○	○	○

### 3.1.3 考察

#### ①透過型電子顕微鏡（TEM）による測定の前処理

エタノールを用いた前処理方法によりTEMによる電子線回折像を観察でき、試料Bにおいてモンモリロナイト以外の鉱物の存在を示唆する回折象が得られた。しかし、それは一部に集中したかたちで観察されているため、エタノールの蒸発による影響も否定できないことから、今後、エタノールによる鉱物の溶解に対する影響を調査する必要がある。

#### ②X線回折法によるモンモリロナイトの結晶構造の測定結果について

供試水が模擬地下水の場合、001方向への結晶の伸びが確認された。これは脱塩水を用いた試料では見られなかった。環境としては低酸素濃度の方が伸びが大きく、また上流よりも下流の方が伸びが大きかった。これはFe濃度との関係は薄く、模擬地下水の試料でのみ検出されたK濃度との関係が考えられる。つまり、模擬地下水中のKがモンモリロナイト中に何らかの形で取り込まれ、面間隔に一部変化が生じたためと思われる。また、Kの存在によりモンモリロナイト中のCaの存在量が減少している部分があることから、供試材中には、Caが遍在する部分が存在することが考えられる。実際にCaが遍在するような部分が存在するとすれば、Caを含んだ二次鉱物が生じることとも推測される。

#### ③沈殿物に対するX線回折法の適用性

X線回折法によってモンモリロナイト以外の結晶のピークが観察されなかったことから、緩衝材中に二次鉱物が生じていたとしても、その量はモンモリロナイトに比べて非常に微量であると考えられる。

今回の測定結果から、モンモリロナイトの面間隔の変化が観測されており、X線回折法は、緩衝材がどの程度地下水により影響を受けているかを推定する方法として活用できる可能性がある。

#### ④ 沈殿物に対するEDX分析法の適用性

EDX分析法は、緩衝材中の組成を分析できるが、約50 μm四方の面分析と数 μm四方の点分析では、多少の元素濃度の変化は観察できるが、モンモリロナイトそのもののバックグラウンドが大きいため、二次鉱物の存在を推定できるような一定の元素の濃縮による特異的なピーク等は観察されなかった。しかし、各元素の遍在の様子を観察することができることから、二次鉱物が存在する可能性のある領域を絞ることに活用できるものと思われる。また、EDX分析法は、TEMに組み込むこともできるため、今後、TEMに組み込むことにより電子回折像とEDX分析法による元素組成の結果の双方から鉱物の推定ができるものと思われる。

#### ⑤ 沈殿物に対する透過型電子顕微鏡(TEM)の適用性

電子回折像の結果からモンモリロナイト以外の鉱物の存在を確認することができた。この鉱物は、表2-3.1-3の面間隔データと表2-3.1-7に示すベントナイト中で生成する可能性がある鉱物及び模擬地下水の蒸発によって生成する可能性のある鉱物のX線回折データ(面間隔データ)との比較から、全ての鉱物の内ケイ酸マグネシウム(化学式:  $\text{MgSiO}_3$ 、Card No. 22-714)が最も近い値を示していることが分かった。しかし、d3, d4の値がかなり異なっており結晶構造が異なっていることから、結果的には鉱物の同定には至らなかった。回折像の結果からだけでは、鉱物の同定は非常に難しいことから、今後は、電子回折像と共にEDX分析を行い、回折像と元素組成の両面から鉱物の組成を推定していく必要がある。また、観測領域が微小領域であることから、今後、様々な鉱物が観察される可能性もある。このような場合を考えて、二次鉱物として存在する可能性がある鉱物の標準物質の電子回折像観察やEDX分析を実施し、バックグラウンドデータを整備しておく必要があると思われる。

表 2-3. 1-7 (1) X線回折データ (ASTMデータ)

鉱物名	化学式	Card No.	d 1	d 2	d 3	d 4
aragonite	CaCO <sub>3</sub>	5 - 453	3.396	1.977	3.273	2.700
calcite	CaCO <sub>3</sub>	5 - 586	3.0349	2.285	2.0951	1.9131
calcite	CaCO <sub>3</sub>	24 - 27	3.030	1.872	3.852	2.094
hydroxapatite	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	9 - 432	2.8137	2.777	2.7203	3.4400
	Fe	34 - 529	1.8399	1.980	2.1200	1.4401
siderite	FeCO <sub>3</sub>	29 - 696	2.7949	1.761	1.7382	3.5932
	Fe(OH) <sub>2</sub>	13 - 89	4.5977	2.403	2.8169	1.7819
	Fe(OH) <sub>3</sub>	38 - 32	6.2383	2.467	3.3761	1.9369
	Fe(OH) <sub>3</sub>	22 - 346	2.5602	2.900	1.4799	1.6000
Wuestite, syn	FeO	6 - 615	2.1529	2.490	1.5230	1.2990
	FeO	6 - 711	1.5246	1.512	0.9636	0.9573
Magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	19 - 629	2.5323	1.484	2.9674	1.6158
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	26 - 1136	2.4390	1.430	1.5569	2.8596
	FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	28 - 491	2.6001	1.400	2.0300	1.9001
	η-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21 - 920	3.5997	6.009	1.3592	3.0003
	ε-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16 - 653	2.7278	1.382	2.9806	1.5200
Maghemite, low	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24 - 81	2.52	1.48	2.95	1.61
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32 - 469	2.711	1.660	1.416	3.834
Hematite, syn	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33 - 664	2.6998	2.518	1.6941	1.8706
Maghemite, hig	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25 - 1402	2.5138	1.474	2.9499	1.6041
	α-FeO(OH)	29 - 713	4.1824	2.449	2.6932	1.7191
	β-FeO(OH)	34 - 1266	3.3333	2.550	7.4683	2.2952
	γ-FeO(OH)	8 - 98	6.2617	3.289	1.4697	1.9369
	δ-FeO(OH)	13 - 87	2.5452	2.254	1.6849	1.471
	FeO(OH)	26 - 792	3.3014	2.477	1.7470	1.6739
	FeO(OH)	18 - 639	2.5000	1.634	3.1397	2.6802
	FeOOH	22 - 353	4.9505	2.940	3.2103	2.82cn
Magnesioferrite	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	36 - 398	2.5291	2.964	1.4828	1.6142
Magnesioferrite	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	17 - 464	2.5253	2.960	1.4810	1.6121
vivianite	Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •8H <sub>2</sub> O	30 - 662	6.7295	3.210	7.9302	4.8996



表 2-3. 1-7 (2) X線回折データ (ASTMデータ)

鉱物名	化学式	Card No.	d 1	d 2	d 3	d 4
Metavivianite	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	26 - 1137	6.7114	8.5911	4.8591	3.8700
ferroan	$\text{FeSiO}_3$	27 - 1056	3.2841	3.4795	2.2789	3.0479
fayalite	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$	34 - 178	2.5000	2.8289	1.7781	1.7734
andradite	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	10 - 288	2.6961	3.0148	1.6111	2.4618
Cronstedtite-	$\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	17 - 470	7.0922	3.5398	2.7218	2.4390
Mackinawrite	$\text{FeS}$	15 - 37	5.0302	2.9800	2.3100	1.8080
	$\text{FeS}$	23 - 1123	3.1299	1.9139	1.6340	1.2430
	$\text{FeS}$	23 - 1121	2.8686	1.6439	2.0149	1.7699
	$\text{FeS}$	23 - 1120	2.8433	1.9790	2.5820	2.4438
Troilite	$\text{FeS}$	37 - 477	2.0951	2.9842	2.6603	1.7227
Troilite, syn	$\text{FeS}$	24 - 80	2.092	2.984	2.660	1.7228
Pyrite	$\text{FeS}_2$	6 - 710	1.6332	2.709	2.423	2.2118
Marcasite	$\text{FeS}_2$	24 - 74	2.689	3.431	1.7545	2.408
Marcasite	$\text{FeS}_2$	37 - 475	2.6932	1.7569	3.4388	2.4131
dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	36 - 426	2.8877	2.1930	1.7870	2.0149
	$\text{MgSiO}_3$	22 - 714	3.18	2.878	2.540	1.488
	$\text{MgSiO}_3$	18 - 778	3.0600	2.9197	3.2196	3.3400
	$\text{MgSiO}_3$	19 - 768	2.8703	3.1696	3.1496	1.4695
	$\text{MgSiO}_3$	34 - 1216	2.4319	1.7150	3.4495	3.4317
	$\text{MgSiO}_3$	34 - 599	1.732	1.424	1.395	3.455
sepiolite	$\text{MgSi}_6\text{O}_{15} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	29 - 1492	12.8041	2.5800	4.4092	3.3501
talca	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	19 - 770	9.3458	1.5291	4.5893	3.1201
talca	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	13 - 558	9.3371	3.1162	4.6598	2.4759
talca	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	29 - 1493	9.3110	3.1201	4.5496	2.4808
tremolite	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	13 - 437	8.3822	3.1211	2.7049	3.2680
	$\text{K}_2\text{CO}_3$	27 - 1348	2.8802	2.8297	2.3202	2.0202
	$\text{K}_2\text{CO}_3$	16 - 820	2.8281	2.7871	2.3849	2.9718
	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	11 - 659	3.2000	3.9401	3.3003	3.3704
	$\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$	25 - 681	2.9490	3.1696	4.3197	2.1589
Arcanite	$\text{K}_2\text{SO}_4$	5 - 613	2.9028	3.0012	2.8860	4.1754
Hydrophilite	$\text{CaCl}_2$	24 - 223	3.0497	4.4803	2.3310	2.8580
	$\text{CaCl}_2$	12 - 56	2.6497	2.4931	2.3958	2.2099

表 2-3. 1-7 (3) X線回折データ (ASTMデータ)

鉱物名	化学式	Card No.	d 1	d 2	d 3	d 4	
Natriite	MgCl <sub>2</sub>	37 - 774	5.8893	2.9446	2.5674	1.4741	
	MgCl <sub>2</sub>	25 - 1156	2.569	2.966	1.816	5.93	
	MgCl <sub>2</sub>	3 - 854	2.56	1.82	2.96	5.85	
	NaOH	27 - 711	2.3998	2.3397	1.7301	1.7001	
	Na(OH)	35 - 1009	2.3529	2.8474	1.7001	5.6850	
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	18 - 1208	2.9700	2.3702	2.5497	2.2599	
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	37 - 451	2.9621	2.3657	2.5452	2.6021	
	Gregoryite	α-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25 - 815	2.6603	2.6103	3.2895	2.1372
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	19 - 1130	2.5452	2.3652	2.9621	2.1739
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	15 - 800	3.0358	3.0148	2.8944	5.3706
Halite	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	25 - 816	2.9078	2.8090	4.0502	5.2994	
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	8 - 448	2.7678	2.7533	2.3719	2.6781	
	Halite	NaCl	5 - 628	2.8209	1.9940	1.6279	3.2605
Sylvite	KCl	4 - 587	3.146	2.224	1.816	1.407	
Magnesite	MgCO <sub>3</sub>	8 - 479	2.7420	2.1022	1.7001	2.5031	
	β-Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	30 - 1232	2.7801	2.5602	5.7803	4.4209	
	γ-Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	31 - 1318	2.6330	4.2918	3.7216	1.8601	
Olympite	β-Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	31 - 1323	2.6219	4.2827	1.8549	3.7064	
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	33 - 1272	2.5820	4.1806	2.5310	2.4331	
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	10 - 189	4.3403	10.2987	2.6082	5.3908	
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·8H <sub>2</sub> O	37 - 334	4.3403	4.4783	2.6752	2.9078	
	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	27 - 435	2.8653	1.6529	2.0239	1.4310	
	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	20 - 921	2.8596	2.0300	2.3552	2.8098	
	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	21 - 1301	2.7360	5.4289	3.0404	2.5608	
	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	21 - 1302	2.7042	2.6089	2.9087	1.8501	
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27 - 791	3.9401	2.8653	2.7027	3.6101	
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	37 - 808	2.8612	2.8297	3.8895	2.7211	
Mirabilite	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 - 990	2.8201	2.6603	3.8700	3.5600	
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	36 - 397	2.784	4.657	3.075	3.179	
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	22 - 1399	1.5511	1.1320	1.0720	1.0641	
	Mirabilite	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	11 - 647	5.4915	3.2103	3.2605	3.1104
		MgSO <sub>4</sub>	12 - 17	3.6075	2.5988	3.3784	2.3458

表2-3. 1-7(4) X線回折データ (ASTMデータ)

鉱物名	化学式	Card No.	d 1	d 2	d 3	d 4
Pentahydrate	$\beta$ -MgSO <sub>4</sub>	21 - 546	3.5298	3.6101	4.1494	2.6392
Starkeyite	MgSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	25 - 532	4.3910	3.2605	1.9948	5.1493
Hexahydrate	MgSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	24 - 720	4.4603	5.4289	3.9510	2.9464
Epsomite	MgSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	24 - 719	4.3898	5.4496	5.0994	4.1597
Kieserite	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	36 - 419	4.2159	4.1999	5.9809	5.3390
	MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	33 - 882	3.4048	4.8146	3.3512	3.3135

### 3.1.4 まとめ

以上の結果をまとめると次のようになる。

- ① 試料および試料内部位において、005面の面間隔の変化をX線回折で、K, Caの濃度の違いをEDX分析で確認できた。(表2-3.1-8参照)。
- ② X線回折法では、モンモリロナイト以外の結晶のピークは観察されなかった。
- ③ EDX分析法では、二次鉱物の存在を推定できるような一定の元素の濃縮による特異的なピーク等は観察されなかった。
- ④ 透過型電子顕微鏡(TEM)の電子線回折像の結果からモンモリロナイト以外の鉱物の存在を確認することができた。しかし、回折像の結果からだけでは、鉱物の同定ができなかった。

表2-3.1-8 分析結果まとめ

分析 方法	試料別	試料別		部位別	
		大・高	小・低	大・高	小・低
X線 回折	001方向の 結晶の伸び	B, D	A, C	下流(B, D)	上流(B, D)
EDX 分析	K濃度	B, D	A, C	変化なし	
	Ca濃度	A, C	B, D	変化なし	
	Mg濃度	変化なし		変化なし	
	Fe濃度	B	A, C, D	下流(B)	上流(B)

### 3.1.5 今後の課題

今後の課題として下記の項目が上げられる。

- ① 緩衝材中空隙水の蒸発による析出物の分析値への影響評価

TEMによる測定では、試料の乾燥が必要となるため、空隙水が蒸発し目的としている鉱物と同一あるいはその同定を妨害する鉱物が析出することも

考えられる。よって、試料の乾燥が測定に影響を与えるのかどうか、また、影響を与える場合はどの程度かについて検討しておく必要がある。

## ② 緩衝材中の鉍物に対するTEMの検出限界の評価

緩衝材は様々な鉍物の集合であることから、単一鉍物を測定する場合とこのような緩衝材中の鉍物を測定する場合とでは、測定の感度が異なってくることが予想される。そのため、緩衝材中の鉍物を測定する際のTEMの検出限界を評価しておく必要がある。



### 3.2 含水ベントナイト中の空隙水組成の測定手法の検討

#### 3.2.1 イオン交換容量

##### (a) 文献およびカタログ調査結果

現在市販されているイオン交換膜には、T社、S社、G社のアニオンフィルタおよびカチオンフィルタがある。それぞれの比較を表2-3.2-1に示す。

カチオンフィルタを例にとった場合T社およびS社のものは、総イオン交換容量が比較的大きく、G社のものは少ない。もっとも総イオン交換容量が大きいT社のもので、 $19(\text{Na})\text{mg}/\text{枚}$ （厚さ $0.2\text{mm}$ の場合）である。本試験では、T社のカチオンフィルタを用いて試験を実施した。

##### (b) カチオンフィルタのイオン交換容量測定結果

###### ① 試験結果

###### 7. $0.1\text{M-NaOH}$ 溶液による滴定量

1回目  $38.4\text{ml}/5\text{枚}$

2回目  $38.7\text{ml}/5\text{枚}$

###### 4. 交換容量

1回目  $38.4\text{ml} \times 0.1 / 5 = 0.768\text{meq}/\text{枚}$

2回目  $38.7\text{ml} \times 0.1 / 5 = 0.774\text{meq}/\text{枚}$

測定の結果は、カタログ値の $93\sim94\%$ の範囲でほぼ一致した。

表 2 - 3. 2 - 1 イオン交換濾紙 3 社比較

	T社 CP-1 AP-1	S社 NF-1 NF-3	G社 SA-6404 SB-6407
材 質	繊維状カチオン交換樹脂 繊維状アニオン交換樹脂	交換基付与アクリル繊維 交換基付与アクリル繊維	パウダー樹脂コートナイロン生地 パウダー樹脂コートナイロン生地
官 能 基	スルホン酸 (H 型) 四級アンモニウム塩 (Cl 型)	スルホン酸ナトリウム (Na 型) 四級アンモニウム塩 (Cl 型)	スルホン酸 (H 型) 四級アンモニウム塩 (Cl 型)
総イオン交換容量 mg/枚・47mmφ	19(Na) 26(Cl)	18.4(Na) 15.5(Cl)	2.2(Na) 5.7(Cl)
秤量 (g/m <sup>2</sup> )	200 200	280 230	— —
重量 (g/枚)	0.35 0.35	0.49 0.40	— —
厚み (mm)	0.2 0.2	0.4 0.3	0.15 0.15
寸法 (mmφ)	47 47	47 47	47 47
濾過速度 (ml/cm <sup>2</sup> ・min)	20 10	~ 1.0 ~ 1.0	14 12
耐薬品性 (pH)	0 ~ 14 0 ~ 14	0 ~ 14 0 ~ 14	— —

上段 ; カチオンペーパー  
下段 ; アニオンペーパー

### 3.2.2 破過特性の評価

カチオンフィルタの破過曲線を図2-3.2-1に示す。この破過曲線は、2枚のカチオンフィルタを用いてNaが破過する時点までのデータを測定している。この結果から、流出液中に一定の割合でCaが存在することが分かる。どの流出液中にもほぼ同じ量のCaが存在していることから、Caの分配比によるかまたは分析上の問題が考えられる。最初の流出液中においてもCaが存在していることから分析上の問題（バックグラウンド）である可能性が強いが、原因については判明しなかった。しかし、Ca及びMgの両方ともNaが破過し始めたイオン交換容量の限界点まで流出量が増加するような傾向を示さなかったことから、各元素ともイオン交換容量の限界まで流出しないと考えられる。

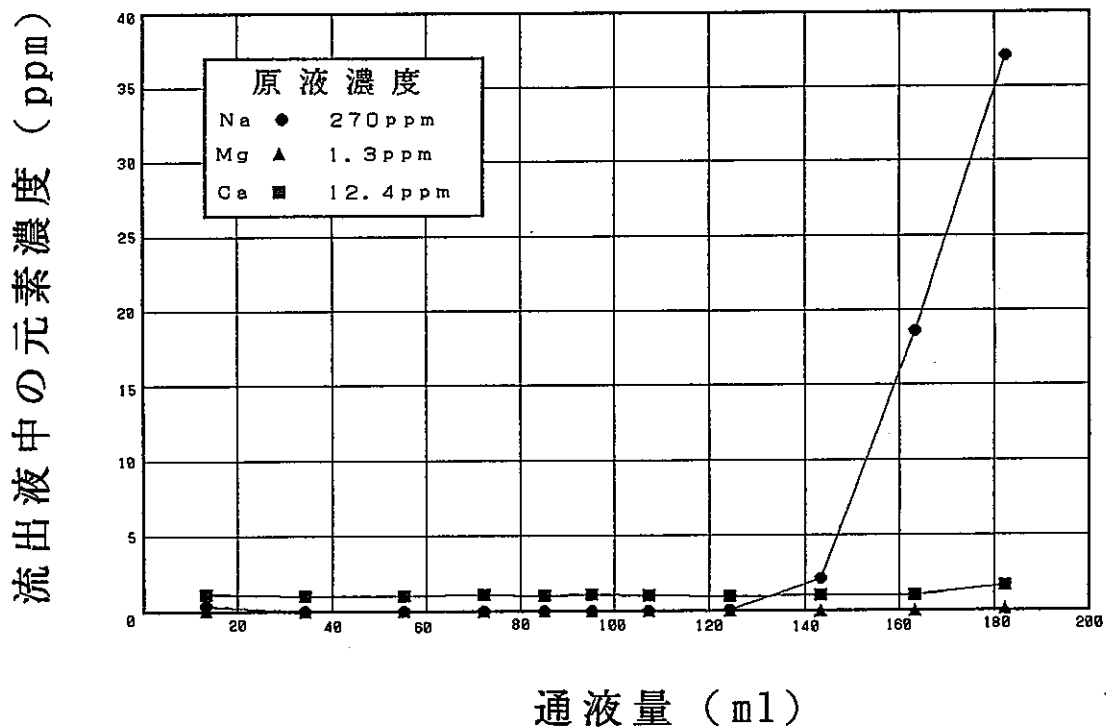


図2-3.2-1 カチオンフィルタの破過曲線

### 3.2.3 含水ベントナイト中の空隙水組成の測定方法の検討結果

#### (1) フィルタ設置方法の検討

イオン交換膜を直接ベントナイトに接触させた場合、イオン交換膜表面にベントナイトが付着し、元素の吸着量の評価が困難になることが懸念された。このことからベントナイトの間にイオン交換膜を挟み込んだ状態で給水し、500時間経過した段階で確認したところ、やはりイオン交換膜表面にベントナイトが付着し、ベントナイト面からの剥離が困難であった。そこで、図2-2.2-1に示す0.1 $\mu$ mのメンブレンフィルタを前置フィルタとして置く方法を採用した。設置時の写真を図2-3.2-2に示す。

#### (2) カチオンフィルタの分析結果

上記の方法で設置したカチオンフィルタ中の陽イオン量の分析を行った。分析結果を表2-3.2-2に示す。この結果からイオン交換容量に対する吸着イオン量との比を取ると、上部に設置したカチオンフィルタで理論上のイオン交換量の約1.53倍、下部のカチオンフィルタで約1.21倍となり、双方とも破過していたことが判った。上下のカチオンフィルタの比較からは、全ての元素について上部に設置したカチオンフィルタの方が高い値を示した。これは、各イオンが、上部方向から下部方向に流れていることを示していると考えられる。

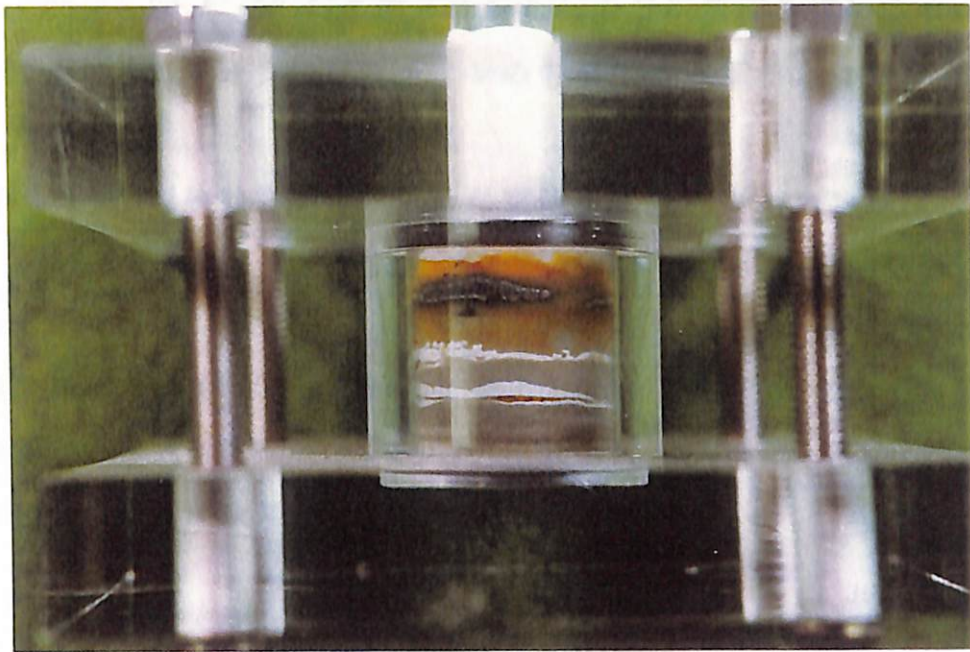


図 2 - 3 . 2 - 2 イオン交換膜の設置状況

表 2-3.2-2 カチオンフィルタ分析値

	C a (mg/枚)	M g (mg/枚)	N a (mg/枚)	F e (mg/枚)
上部	0. 3 2	0. 0 4	0. 5 6	0. 0 2
下部	0. 2 3	0. 0 2	0. 5 4	N D



### 3.2.4 考察

空隙水組成の理論計算値を用いてイオン交換膜による空隙水のサンプリングの可能性について検討した。

空隙水中の溶存イオン濃度の理論計算値から $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ を陽イオン、 $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ を陰イオンとして溶存濃度を求めると、それぞれの条件における陽イオン及び陰イオンの各濃度は以下ようになる。

表2-3.2-3 理論計算値より求めた空隙水組成中のイオン濃度

	陽イオン合計 (Na)	陰イオン合計 (Cl)
① 大気雰囲気	0.4249 mol/l	0.5278 mol/l
② 還元雰囲気 ( $\text{PCO}_2 = -0.6$ )	0.4572 mol/l	0.5152 mol/l
③ 還元雰囲気 ( $\text{PCO}_2 =$ 考慮せず)	0.4719 mol/l	0.6502 mol/l

\* ( )内の元素に換算している

表2-3.2-3の結果を基に、今回、実験にて使用したイオン交換膜の交換容量を越えない空隙水通液量を求めた。各フィルタのイオン交換容量のカタログ値から、直径1 cmφのカチオンフィルタ及びアニオンフィルタのイオン交換容量は、それぞれ、0.15mmol (Na換算) 及び0.13mmol (Cl換算)になる。この値を用いて計算を行った。計算結果を下記の表に示す。

表2-3.2-4 イオン交換可能な空隙水量

	カチオンフィルタ	アニオンフィルタ
① 大気雰囲気	0.35 ml	0.25 ml
② 還元雰囲気 ( $\text{PCO}_2 = -0.6$ )	0.30 ml	0.25 ml
③ 還元雰囲気 ( $\text{PCO}_2 =$ 考慮せず)	0.31 ml	0.20 ml

本試験で用いた緩衝材の量が0.8ml程度であり、その中の空隙率が10%程度とすると空隙水量が0.08ml程度になることから考えると、イオン交換膜の

イオン交換容量は十分にあると考えられる。しかし、実際に設置したカチオンフィルタが破過していることから、下記の2つの理由が考えられる。

- ①カチオンフィルタを長期に設置したために、カチオンフィルタ周囲の溶存イオンを吸収し、自然に破過した。
- ②空隙水中の溶存イオン濃度が予想される値よりも高いため、破過してしまった。これはカチオンフィルタ中にイオン交換容量よりも多い陽イオンが測定されたことから推測される。

いずれの理由にしてもカチオンフィルタが破過することは、実際の空隙水組成を反映しないことになるため、今後は、カチオンフィルタを空隙水が通過した直後に回収するなどの工夫が必要になる。また、もし、空隙水中の溶存イオン濃度が高いのであれば、通常のフィルタを設置することによっても空隙水を採取できる可能性がある。

### 3.2.5 まとめ

以上の結果を下記にまとめた。

- ①カチオンフィルタのイオン交換容量測定結果、約0.77meq/枚となり、カタログ値の93～94%の範囲でほぼ一致した。
- ②Naは、カチオンフィルタのイオン交換容量を超えた時点から溶出してきたが、Ca及びMgについては同時には溶出してこなかった。しかし、どの時点からCa及びMgが溶出し始めるかは、今回の測定では分からなかった。
- ③カチオンフィルタの適用性の確認のために供試材中に設置したカチオンフィルタは、上部に設置したカチオンフィルタで理論上のイオン交換量の約1.53倍、下部のカチオンフィルタで約1.21倍となり、双方とも破過していたことが判った。

### 3.2.6 今後の課題

今後の課題として下記の項目が上げられる。

#### ① イオン交換膜の破過防止方法の検討

今回の試験結果から、少量の空隙水の通過でイオン交換膜が破過してしまうことが分かった。このため空隙水組成を測定するためにはイオン交換膜を破過させずに空隙水をサンプリングする手法を考案することが必要である。

#### ② ろ紙による空隙水のサンプリングの可能性の検討

今回の試験結果から空隙水成分濃度がかなり濃い可能性があることが分かったため、イオン交換膜のように溶存イオンを収集せずに、ろ紙などに空隙水を吸収させれば、十分に測定できる可能性がある。ろ紙での測定が可能であれば、空隙水組成の評価方法が簡素になるため、その適用の可能性を検討する必要がある。

## 4. 全体のまとめ

沈殿物の同定方法について、明確な手法の確立を行うことはできなかったが、TEMを用いることによって、かなり微小な鉱物の定性的な測定ができる可能性があることが分かった。このことから、ベントナイト中に存在すると考えられる鉱物及び沈殿すると考えられる沈殿物の測定データを蓄積することによって、沈殿物の有無及び定性ができる可能性がある。

空隙水組成の定量については、1枚のイオン交換膜で十分に空隙水のサンプリングができるものと考えていたが、実際には、イオン交換膜が破過してしまい空隙水組成を評価することができなかった。このことから、今後、空隙水のサンプリングにあたっては、イオン交換膜を多層にして用いることや通常のろ紙に空隙水を吸収させる方法が考えられる。