

炭素鋼オーバーパックの 応力腐食割れに関する研究 (II)

(動力炉核燃料開発事業団 研究概要)

技 術 資 料		
開示区分	レポ ー ト No.	受 領 日
Σ	J1150 96-005	97.7.25.
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		

1996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、特に限られた関係者だけに配布するものです。従って、その取り扱い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、引用等には、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 for 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い合わ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

限定資料

PNC ZJ1150 96-005

1996年3月

炭素鋼オーバーパットの応力腐食割れに関する研究（Ⅱ）

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（オーバーパット）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二段階として、アルカリ塩化物水溶液環境中の炭素鋼の腐食すきま再不動電位の測定によりそのNaCl濃度、pH、炭酸-重炭酸濃度依存性を確認し、すきま腐食生起臨界電位条件を実験室的に示した。

また、定電位SSRT試験（Slow Strain Rate Test, 低ひずみ速度引張試験）を実施し、すきま腐食経由型応力腐食割れを実験室的に再現できる条件を示した。

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 : 070D0241

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

(谷口 直樹、牧野 仁史)

Commercial Proprietary

PNC ZJ1150 96-005

March, 1996

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 second phase experiment for the SCC, the corrosion-crevice re-passivation potential of carbon steel under alkaline-chlorides environment was studied on its dependency on NaCl and CO_3^{2-} - HCO_3^- concentration and pH value, and the critical potential for crevice corrosion was measured in this laboratory test. And through the potentiostatically controlled SSRT(Slow Strain Rate Test) of carbon steel, labo-scale test condition on which SCC is generated from corrosion crevice was obtained. And To develop a qualitative analysis methods for iron-based minerals, which precipitate in saturated bentonite with 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. :070D0241

PNC Liaison :Geological Isolation Technology Section

Tokai Works

(Naoki Taniguchi and Hitoshi Makino)

目次

	ページ
第1部 炭素鋼の応力腐食割れに関する研究	1
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 試験溶液	3
2.2 腐食すきま再不動態化電位の測定	3
2.3 定電位SSRT試験	4
3. 試験結果及び考察	4
3.1 腐食すきま再不動態化電位	4
3.2 定電位SSRT試験	5
4. まとめ	7
5. 今後の課題	7
第2部 含水ベントナイト中に生成する二次鉱物の同定及び 空隙水組成の測定に関する検討	11
1. まえがき	12
1.1 背景	12
1.2 目的	12
1.3 研究の概要	12
2. 実験	13
2.1 沈殿鉱物生成条件の確認	13
2.2 X線回折による予備測定	13
2.3 TEMによる観察試料作成方法の文献調査	14
2.4 模擬沈殿鉱物のTEMによる観察	15
2.5 緩衝材中模擬沈殿鉱物の同定	15
2.6 高模擬度試験	16
2.7 含水ベントナイト中の空隙水組成の測定方法の検討	17
3. まとめ及び全体の考察	20
3.1 TEMによる含水ベントナイト中沈殿鉱物の同定手法の検討	20
3.2 含水ベントナイト中の空隙水組成の測定方法の検討	22

第 1 部

すきま腐食再不働態化電位測定および
定電位SSRT試験による炭素鋼の応力腐食割れ生起挙動の検討

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）には数百年以上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。

1992年度には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。さらに、当該環境中での炭素鋼の応力腐食割れ研究例がほとんどないため、1994年度に炭素鋼の孔食電位および応力腐食割れの研究に着手し、結果として90℃、1N NaCl アルカリ水溶液中、孔食電位以上の電位域で炭素鋼の応力腐食割れ感受性が確認された。

実際の処分施設では、処分容器の外側に緩衝材とベントナイトを設置する計画にあり、腐食すきま(炭素鋼/ベントナイト)を経由し応力腐食き裂が生起する可能性が高い。このため、今年度、腐食すきまを経由した応力腐食割れの研究に着手することとした。

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している。

今年度は第二段階として、腐食すきま経由型の応力腐食割れ生起挙動におよぼす電極電位およびpH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すきま付与試験片の定電位SSRT試験を実施し、すきま腐食経由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、応力腐食き裂生起挙動におよぼす電極電位の影響を検討する。また、応力腐食割れ機構を検討するために、同一環境におけるすきま腐食生起臨界電位条件を実験室的に求め、応力腐食割れ試験結果と比較/検討する。さらに、昨年度検討した応力腐食割れマップを拡張する。

2. 実験

2.1 試験溶液

導電率 $0.1\ \mu\text{S}$ 以下になるように調整した脱イオン水に特級の NaCl 、 NaHCO_3 、 NaOH 及び H_2SO_4 を添加してpH8において $[\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-]$ 濃度が 0.1mol/L (約6000 ppm) となるように試験溶液を調整した。

2.2 腐食すきま再不働態化電位の測定

(1) 供試材および試料電極

炭素鋼鋼板(SM400)より4mmの丸棒試料電極を機械加工により切りだし、電極表面SiC耐水研磨紙で#800番まで湿式研磨し脱脂、洗浄、乾燥後、試験片にリード線をはんだ付けした。その後、シリコン樹脂で試験対象面以外を被覆して試料電極を作成した。試験直前に、試料電極を#800番で再研磨し、治具を用いてポリサルフォン管(内径4mm、長さ10mm、縦割り)を丸棒試験片の両側より押し付け人工すきまを導入した。

(2) 試験環境

以下に示すように、pHおよび $[\text{NaCl}]$ 濃度を試験パラメータとし、 90°C の脱気アルカリ水溶液環境中で炭素鋼の腐食すきま再不働態化電位を測定した。

- ・ pH : 8, 9, 10 (3条件)
- ・ Cl^- 濃度 : 10, 100, 1000, 2000ppm (4条件)
- ・ $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ 濃度 : 6000 ppm
- ・ 温度 : 90°C

(3) 測定手順

自然腐食電位よりアノード方向へ $20\text{mV}/\text{min}$ の電位掃引速度ですきま腐食に対応する電流の上昇が観察されるまで分極する。すきま腐食生起に対応する電流に達した時点より、 $100\ \mu\text{A}/2\text{h}$ の定電流保持を実施し、腐食すきまを成長させる。定電流保持終了後、 $10\text{mV}/\text{min}$ の掃引で電流が $50\ \mu\text{A}$ に達するまでカソード分極する。この操作が終了後、定電位保持を行って $5\ \mu\text{A}$ 以上の電流の増加が認められた場合は、すぐに 10mV 、カソード方向へ電位をステップダウソする。この操作中 $5\ \mu\text{A}$ の電流上昇が観察されなかった最も貴な電極電位をもって腐食すきま再不働態化電位とした。

2.3 定電位SSRT試験

(1) 供試材および試験片

炭素鋼鋼板(SM400)より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、乾燥後、平行部以外を樹脂で被覆し実験に供した。試験片は試験前に再研磨し、腐食すきま再不動態化電位測定の際に使用したものと同一すきま付与治具を用い、試験片平行の中央部全周にわたる10mmの長さの人工すきまを導入した。

(2) 試験環境

以下に示すように、pHおよび保持電位を試験パラメータとし、90℃、1000 ppmの脱気アルカリ水溶液環境中で炭素鋼の定電位SSRT試験を実施した。

- ・ pH : 8, 9, 10 (3条件)
- ・ 保持電位条件(V vs. SHE) : 腐食すきま再不動態化電位及び腐食すきま再不動態化電位より0.1V貴な電位、0.1V卑な電位 (3条件)
- ・ Cl⁻濃度 : 1000 ppm
- ・ CO₃²⁻ + HCO₃⁻濃度 : 6000 ppm
- ・ 温度 : 90℃

(3) 測定手順

試験片を腐食すきま再不動態化電位より最大+0.1V貴な電位条件で保持し、すきま腐食を生起させた。腐食電流が100 μAに達したら、その後2時間の定電流保持を実施し腐食すきまを成長させた。その後、所与の電位に保持し、ひずみ速度 8.33×10^{-8} / sの条件で定電位SSRT試験を行い、5%ひずみに到達した時点を終了条件とした。

3. 試験結果および考察

3.1 腐食すきま再不動態化電位

(1) 腐食すき間再不動態化電位のNaCl, pH及び[CO₃²⁻+HCO₃⁻]濃度依存性

腐食すきま再不動態化電位の[Cl⁻]濃度依存性は明確であり、Cl⁻濃度2000~1000 ppmの変化に対応して約0.07 (V)、1000~10 ppmの変化に対応して約0.2 (V)貴化した。

しかし、pHに対する依存性は0.02(V)/decadeと[Cl⁻]濃度依存性程顕著な関係は認

められなかった。

また、腐食すきま再不働態化電位の $[\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-]$ 濃度依存性は図1-3.1-1に示されるように、 $[\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-]$ 濃度の増加に伴い貴化する傾向が認められた。これは、すきま内の $[\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-]$ 増加に伴い、炭素鋼のpHd低下による再不働態化促進や CO_3^{2-} イオンのすきま内への物質移動による腐食すきま内のpHd上昇、 $[\text{Cl}^-]$ のすきま内への侵入低減等が要因と推定される。

一方、腐すきま再不働態化電位と $[\text{NaCl}/\text{HCO}_3^-]$ の関係はモル比が0.1以下の領域では腐食すきま再不働態化電位の貴化が認められた。pH8-10.5の範囲で $[\text{HCO}_3^-]$ の存在比（モル比）は炭酸-重炭酸総量の98~66%の範囲でありが、 $[\text{NaCl}/\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-]$ で整理してもその様相は殆ど変化しなかった。しかし、本測定は $[\text{NaCl}]$ および $[\text{NaCl}/\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-]$ に着目した比較的単純な系で実施したため、実際のベントナト透過水で不働態皮膜の破壊に寄与するアニオン（ SO_4^{2-} 等）の影響を評価するため、多種アニオン存在系での検討が必要と考えられる。

(2) 定電位SSRT試験条件の決定

図1-3.1-2にすきま腐食再不働態化電位の測定結果により決めた定電位SSRT試験条件を示す。SSRT試験条件は腐食すきま再不働態化電位の測定値の卑な値を中心に、+0.1、-0.1 (V)と3電位条件/同一溶液に設定した。図中には昨年度のSSRT試験条件を△で示した。

3.2 定電位SSRT試験

(1) 保持電位条件と荷重-伸び線図の関係

90℃、0.1mol/L (約6000 ppm) $[\text{NaCl}/\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-]$ 、1000 ppm $[\text{Cl}^-]$ 、環境中での定電位SSRT試験より荷重-伸び線図を作成した結果、保持電位に顕著な差は認められなかった。SSRT試験中の腐食電流は保持電位（腐食すきま再不働態化電位+0.1(V)では数百~1000 μA ）に対応して変化している。

また、試験片の腐食はすきま付与部のみに認められ、全ての試験片に実体写真で判別できるようなマクロなき裂は認められなかった。

このため、pH10条件において保持電位0.0、0.2 (V vs. SHE)と比較的高い電位条件での定電位SSRT試験を実施した結果、保持電位条件0.2 (V vs. SHE)では、伸びが0.

4mmを超えた時点で荷重が低下し、0.7mmの時点で破断した。人工すきまの外では著しい腐食による断面積の減少が認められる。

保持電位条件、0.0 (V vs. SHE) では1mm伸びまで破断せず、伸びが0.3mmを越えた時点より、荷重の増加が減少した。SEM観察の結果からは下側の腐食部にはマクロなき裂の中に無数の孔食、すきま内では粒界が強調された溶解、平行部で不働態導体であることがそれぞれ認められた。

(2) 応力腐食き裂の発生状況

pH8条件でのSEM観察結果、すきま部のみに腐食が認められ、自由表面部は脱スケール後も金属光沢を有しており、試験中不働態化していた事が推察される。すきま再不働態化電位 ($E_{R, CREV.}$) より-0.1(V)卑な保持電位条件ではSSRT試験前の定電流保持の際に溶解した面の痕跡と考えられる腐食すきまが観察され、 $E_{R, CREV.}$ および+0.1貴な保持電位条件ではすきま内でのき裂の発生は認められなかったものの、荷重負荷時の溶解に対応すると考えられる、粒界が強調された溶解面が認められた。

pH9条件での観察結果、外観はpH8と同様であり、すきま内では $E_{R, CREV.}$ より-0.1 (V)卑な保持電位条件でも粒界が強調された溶解面が認められた。定電位SSRT試験後の再不働態化はpH8条件でのそれに比べて遅く、応力が印加された状態でも、ある期間溶解が継続された事を示唆する腐食電流が認められている。一方、定電位保持条件、 $E_{R, CREV.}$ ではすきま部での粒界の溶解がさらに強調された形態が認められた。

pH10条件ではすきま内SEM観察の結果、 $E_{R, CREV.}$ より-0.1(V)卑な保持電位条件でも粒界が強調された溶解が認められた。一方、定電位保持条件、 $E_{R, CREV.}$ ではすきま部はさらに溶解が強調され、その一部に割れが認められ、すきま外では浅いき裂が観察された。また、 $E_{R, CREV.}$ より+0.1(V)貴な保持電位条件では腐食すきま経由の割れが認められ、粒内割れと判断された。

保持電位条件、0.2、0.0(V vs. SHE)条件でのSSRT試験後、試験片は人工すきま部端部より外側での腐食が著しく、すきま腐食により生成した錆がすきま外に流出し、新たなすきまを形成しそこで溶解がおこったことが考えられる。このため、すきま外(錆層の下)、すきま内(人工すきまの下)両方にき裂が認められ、環境条件によってはすきま腐食が速い速度で進展する可能性もあることが考察された。

(3) 応力腐食割れ領域図

応力腐食割れの認められた電位条件である $E_{R, CREV}$ より貴な電位域で応力腐食割れの生起が認められおり $E_{R, CREV}$ と応力腐食き裂生起臨界条件の対応は比較的良いものと考えられる。しかし、この領域では、アルカリ塩化物環境での応力腐食割れと、炭酸-重炭酸による応力腐食割れが競合する可能性がある。

図1-3.2-1に炭酸-重炭酸環境での応力腐食割れ領域、ステンレス合金、不働態化した炭素鋼の定常腐食電位 (E_{sp})、 $E_{R, CREV}$ と昨年度、今年度の試験結果を示す。当該環境中で炭素鋼が不働態化した場合、定常腐食電位は $E_{R, CREV}$ 以上になる可能性が高く、処分期間中に環境内の溶存酸素が低下した場合、 $E_{R, CREV}$ 以下の電位域で炭酸-重炭酸による応力腐食割れが生起する可能性が高い。

4. まとめ

- (1) 腐食すきま再不働態化電位の測定によりNaCl濃度、pH、炭酸重炭酸濃度依存性を確認し、すきま腐食再不働態化電位がこれらのパラメータとNaCl/炭酸-重炭酸のモル比で整理された。
- (2) 90℃、0.1 mol/L [$CO_3^{2-}+HCO_3^-$]、1000ppm[Cl^-]環境中で炭素鋼の腐食すきま經由型、応力腐食割れ感受性が確認された。
- (3) 既往の研究で得られた知見に今年度の結果および文献データを加え応力腐食割れ領域を作成し、塩化物による応力腐食割れと炭酸-重炭酸による応力腐食割れ領域が重なっている可能性が示された。

5. 今後の課題

- (1) Cl^- 以外にベントナイト透過水に共存するアニオンとして SO_4^{2-} とすきま腐食感受性、応力腐食割れ感受性の関係を整理し、実機により近い環境での評価を行う必要がある。
- (2) 塩化物による応力腐食割れと炭酸-重炭酸による応力腐食割れ領域が重なっている可能性があり、処分環境を考慮した濃度条件での炭酸-重炭酸による応力腐食割れに関する検討が必要である。

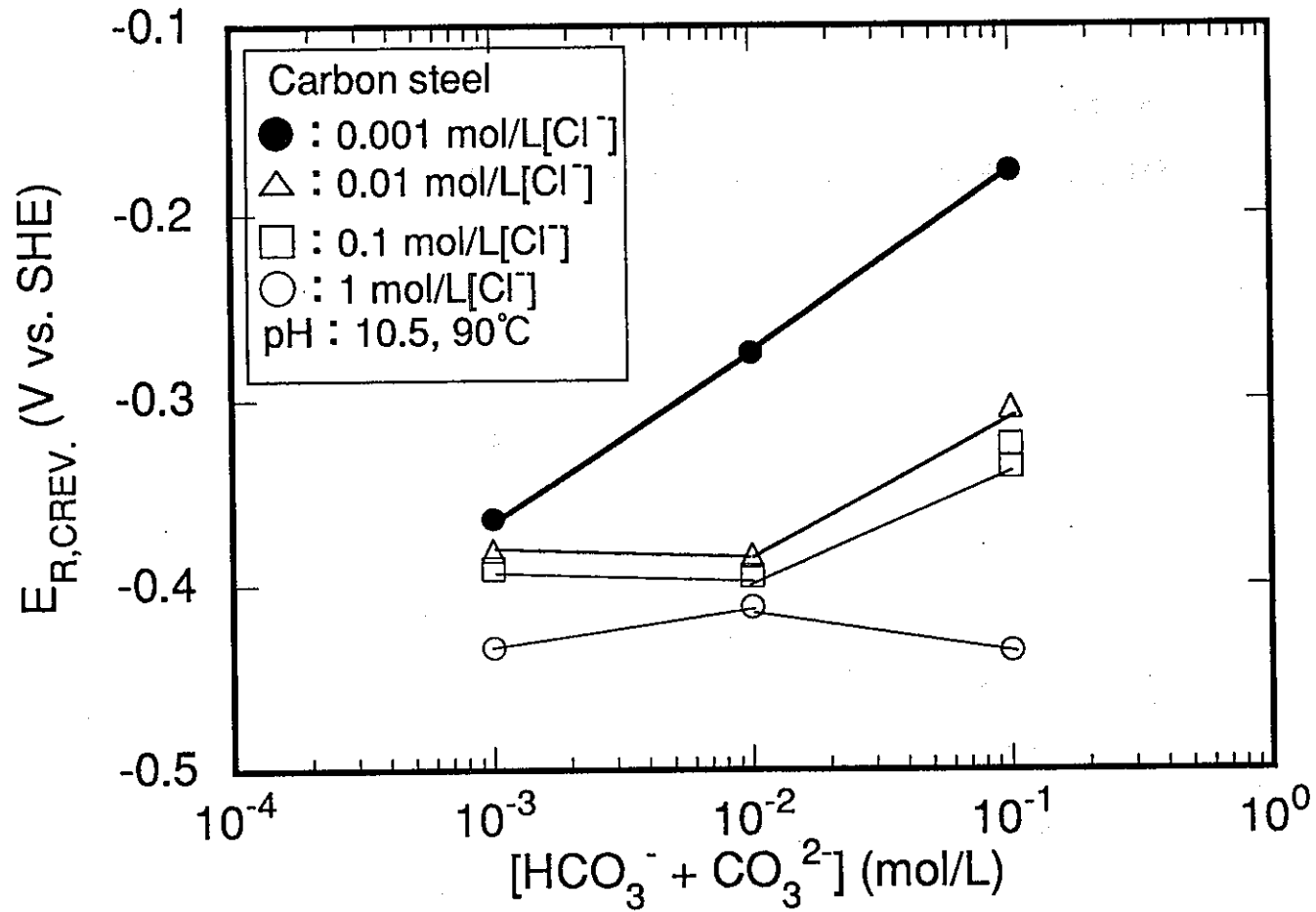


図1-3.1-1 E_{R,CREV.}のHCO₃⁻+CO₃²⁻濃度依存性

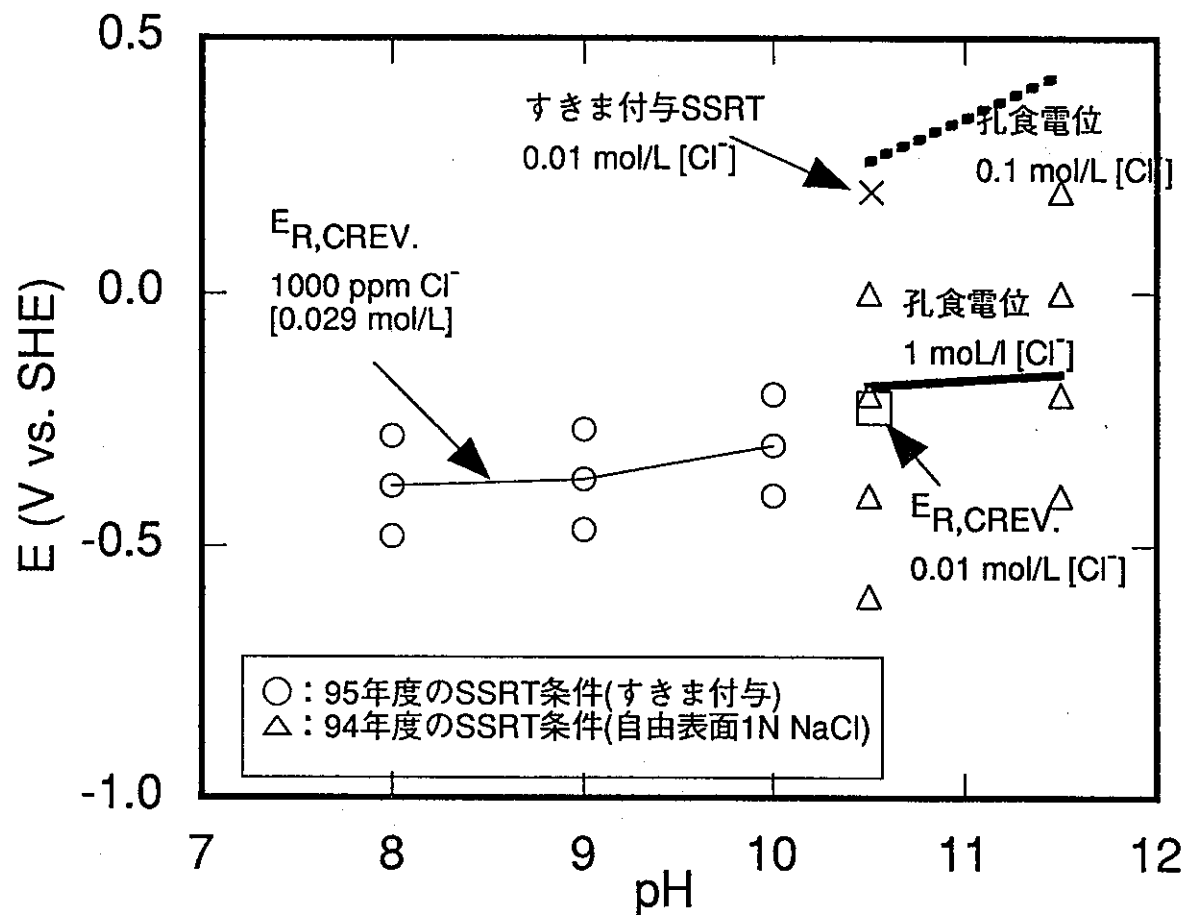


図1-3.1-2 実験条件と腐食領域図の関係
(90°C、0.1 mol/L [HCO₃⁻ + CO₃²⁻]環境中)

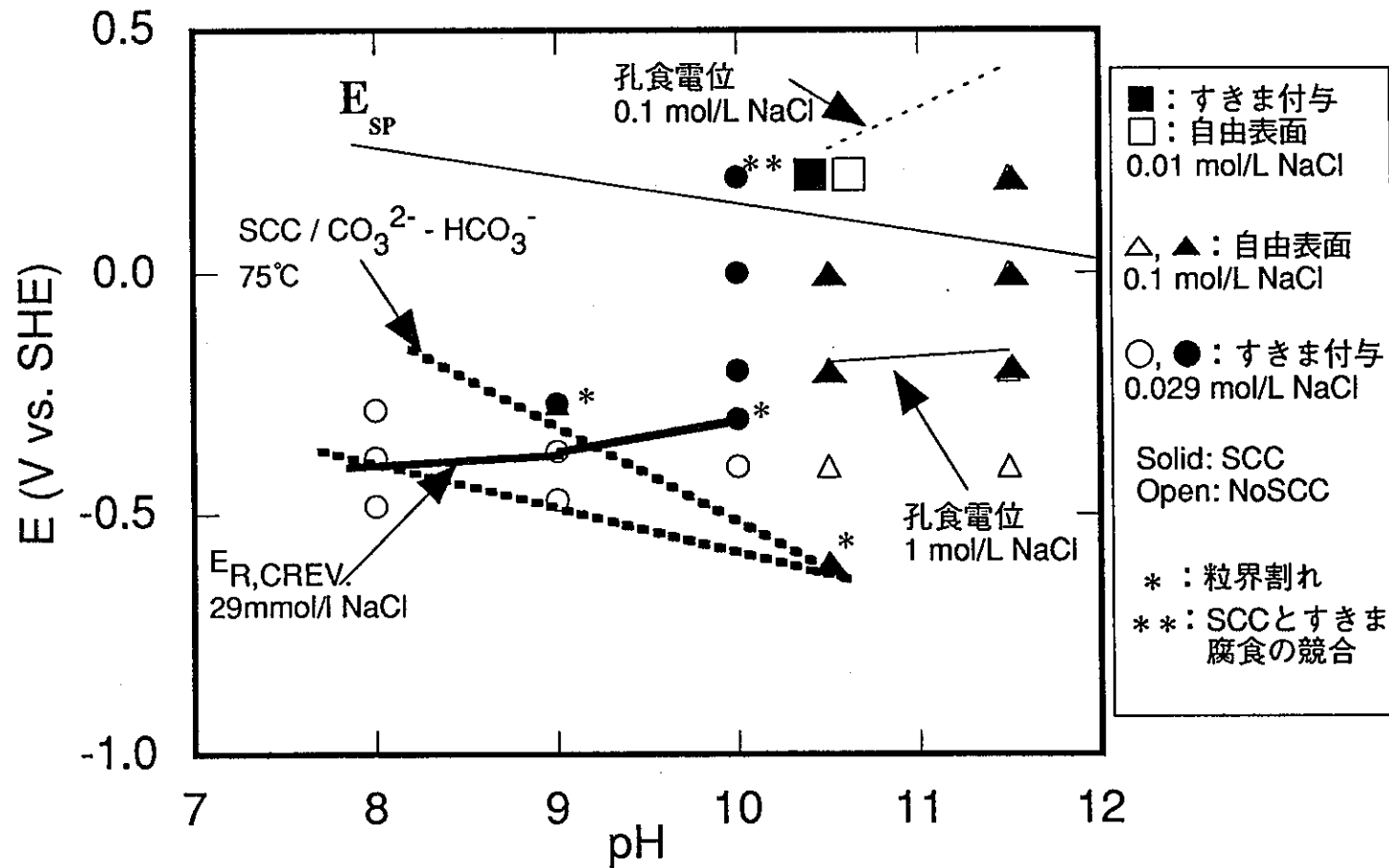


図1-3.2-1 炭素鋼のSCC領域図 (文献との比較)
 (90°C、0.1mol/L [$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$]環境中)

第 2 部

含水ベントナイト中に生成するに二次鉱物の同定
及び空隙水測定に関する検討

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侵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鉱物の生成などが生じることが考えられる。

これらの現象を解明していくためには、緩衝材中に生じると考えられる沈殿鉱物の同定及び空隙水の直接サンプリング等による基礎データ取得が必要であるが、そのための有効な方法がこれまでに開発されていないことから、基礎データ取得試験の実施及びデータの取得が困難であった。これらのことから緩衝材中に生じると考えられる沈殿鉱物の同定方法及び空隙水を直接サンプリングする方法の検討が必要とされている。

1.2 目的

本研究は、透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) を用いた緩衝材中で生成するモンモリロナイト以外の鉱物の同定手法の検討及び空隙水組成の測定手法の検討を行うことを目的とした。

1.3 研究の概要

試験は、大きく分けて下記の2つの試験を実施した。

(1) TEMによる含水ベントナイト中沈殿鉱物の同定手法の検討

(2) 含水ベントナイト中の空隙水組成の測定方法の検討

各試験の詳細について以下に示す。

1.3.1 TEMによる含水ベントナイト中沈殿鉱物の同定手法の検討

平成7年度は、単成分の沈殿鉱物を緩衝材中に作るなど、測定対象となる沈殿鉱物を絞るための工夫を行った。試験手順としては、ビーカー内において緩衝材と共存させない状態で、単成分の簡易模擬地下水を用いて作成した模擬沈殿鉱物の測定から、最終的には、より処分条件に近い高模擬度の試験における沈殿鉱物の測定までを4段階に分けて実施した。

1.3.2 含水ベントナイト中の空隙水組成の測定方法の検討

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と思われる。このため、フィルター等に空隙水を吸収させるか、また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ついて検討

した。平成6年度の試験結果から、空隙水組成が非常に濃くなると1枚のイオン交換膜ではすぐに破過することが判ったため、本年度は、イオン交換膜を多段で設置する方法及び通常のろ紙に空隙水を吸収させる方法を検討した。

2. 実験

2.1 沈殿鉱物生成条件の確認

2.1.1 試験方法

ホ-ハ°-ハ°ツクの共存により緩衝材中に二次鉱物として生成することが想定される鉱物（ FeCO_3 、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 、硫化鉄、鉄シリカ鉱物）の生成条件を調査した。試験は、ビーカースケールで実施し、炭酸ナトリウム（ Na_2CO_3 ）、リン酸二水素ナトリウム（ NaH_2PO_4 ）、硫化ナトリウム（ Na_2S ）及びメタケイ酸ナトリウム（ Na_2SiO_3 ）の溶液を簡易模擬地下水として、塩化第一鉄溶液（ FeCl_2 ）と混合することによって確認した。

2.1.2 試験結果

試験を実施した全ての条件において、何らかの鉄の沈殿鉱物の生成が確認された。

試験に用いた4種類の簡易模擬地下水について塩化第一鉄溶液添加後の外観観察の概要を表2-2.1-1に示す。

表 2-2.1-2 塩化第一鉄溶液添加時の外観観察

模擬地下水	外観観察結果
Na_2CO_3	FeCl_2 添加後、黄土色に変色
NaH_2PO_4	FeCl_2 添加後、暗い緑色に変色
Na_2S	FeCl_2 添加した瞬間に、黒色（灰黒色）に変色 黒い沈殿物が下に溜まり、上澄み液は無色透明
Na_2SiO_3	FeCl_2 添加後、透明の黄色に変色 ほとんど沈殿物がない

2.2 X線回折による予備測定

2.2.1 試験方法

各沈殿鉱物が乾燥前後で測定結果に変化がないかどうかを調査するため、乾燥前後における沈殿鉱物のX線回折測定を行った。2.1項で作成した沈殿物をろ紙からはがし

て室温、大気中で測定を行った。

2.2.2 試験結果

X線回折測定の結果、同定された物質を表2-2.2-1に示す。乾燥の前後でおなじ物質が検出され、また、これらの沈殿鉱物自体は乾燥後にも変化はなかった。

表2-2.2-1 X線回折解析結果

試料	添加試薬	検出された物質	ASTM Card No.
A	Na ₂ CO ₃	γ-FeO(OH)	8-98
		α-FeO(OH)	29-713
B	NaH ₂ PO ₄	Fe ₃ (PO ₄) ₂	30-662
		FeFe ₂ (PO ₄) ₂ (OH) ₂	33-668
		β-NaFeO ₂	13-521
C	Na ₂ S	γ-FeO(OH)	8-98
		Fe ₃ S ₄	16-713
D	Na ₂ SiO ₃	NaCl	5-628

2.3 TEMによる観察試料作成方法の文献調査

2.3.1 調査方法

TEMによる観察試料の作成方法の最適化のため、鉱物の分析前処理方法に関する文献の調査を行った。この文献調査の結果を基に、本研究におけるTEM観察用試料の作成方法を決定した。

2.3.2 調査結果

今回調査した文献では、支持膜上の分散にもちいる溶媒にはエタノールを用いる場合と蒸留水を用いた場合があった。しかし、蒸留水に対する溶解度が高い物質は多く、乾燥に時間がかかり、乾燥が不十分な試料に電子線を照射すると、結晶構造が変化したり、蒸発する恐れがあるため、エタノールを用いるケースが多かった。したが

って、本試験の分析では、エタノールを用いた方法を採用した。

2.4 模擬沈殿鉱物のTEMによる観察

2.4.1 試験方法

ビーカーにて作成した模擬沈殿鉱物を用いてTEMによる観察および電子線回折を行った。

2.4.2 試験結果

回折像より求めた面間隔を表2-2.4-1に示す。鉄の化合物の存在が確認されたのは、試料A、CおよびDである。特に、試料Cでは、添加試薬の Na_2S と塩化第一鉄の反応より生成した FeS が観察された。また、 $\text{FeO}(\text{OH})$ は非常に安定な物質で試料A、CおよびDで観察された。

表2-2.4-1 模擬沈殿鉱物電子線回折解析結果

試料	添加試薬	検出された物質	ASTM Card No.
A	Na_2CO_3	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	13-89
		$\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$	8-98
B	NaH_2PO_4	Fe系鉱物はなし	—
C	Na_2S	$\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$	8-98
		FeS	23-1123
D	Na_2SiO_3	$\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$	8-98

2.5 緩衝材中模擬沈殿鉱物の同定

2.5.1 試験方法

2.1項「沈殿生成条件の確認」において沈殿の生成が確認された条件の内、X線回折測定及びTEMによる測定で鉱物が確認されたリン酸ナトリウム及び硫化ナトリウムの模擬地下水を用いた試験体についてのみ実施した。

2.5.2 試験結果

回折像より求めた面間隔を表2-2.5-2に示す。 $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ は試料BおよびCでともに

確認された。試料Bでは、その他 β -NaFeO₂と、同定には至らない2種類の回折スポットも観察された。これは、主なリン酸化合物とは一致しないが、リン酸化合物である可能性はある。試料Cでは、 α -FeO(OH)、FeSと思われる結晶、同定に至らない回折像1パターンが観察された。FeSと思われる回折像は、回折パターンが一方位しか観察されていないので、同定には至っていないが、その可能性は高い。ただし、このFeSは前述の2.4項で確認されたFeSとは若干構造の異なる化合物であった。

表2-2.5-1 電子線回折解析結果まとめ

試料	電子線回折結果より求めた面間隔 (Å)	想定される物質 A	ASTM Card No.	Aの面間隔 (Å)
共通	3.29	γ -FeO(OH)	8-98	3.2895
	2.00			1.9369
	1.70			1.7319
	1.45			1.5239
B	3.12	β -NaFeO ₂	13-521	3.017
	2.83			2.68
C	2.09	FeS ?	24-80	2.0920
	1.23			1.3300
	3.16	α -FeO(OH)	29-713	3.3829
	2.46			2.4498
	1.76			1.7191
	1.48			1.5092

2.6 高模擬度試験

2.6.1 高模擬度沈殿鉱物の作成方法

高模擬度沈殿鉱物の作成は、大きく分けて2種類実施した。1つは、鉄イオンの供給源として鉄粉を用い、もう1つは、塩化第一鉄溶液を用いる方法である。これに対して、模擬地下水は降水系及び海水系の2種類を用いて実施した。

2.6.2 高模擬度沈殿鉱物の同定

測定結果をまとめるたものを表2-2.6-1に示す。鉄の供給源として、鉄粉と塩化第1鉄溶液を考えた場合を比較すると、鉄粉では、FeとS（およびO）が凝集してしる部位が観察されるが、塩化第1鉄溶液ではモンモリロナイト中にFeが通常よりも多く含まれているだけで、Feが関係するモンモリロナイト以外の結晶性の物質は確認されなかった。また、TEM測定用試料採取点におけるSEMによるEDX分析の結果から、緩衝材中模擬沈殿鉱物を作成する際に用いた模擬地下水と同等の濃度の硫化物イオン及びリン酸イオンが存在する海水系模擬地下水を用いた試験においても、リンが観察されず、硫黄については鉄粉を用いたときのみ観察された。このことは、高模擬度の模擬地下水と単成分の溶液では、緩衝材中の元素の拡散速度が異なることを示唆している。このことから測定に用いる試料の作成時間は、通液する溶液の組成によって変える必要があることが考えられる。

表2-2.6-1 高模擬度試験分析結果まとめ

ケース	模擬地下水	鉄イオン供給源	結果
1	降水系	鉄粉	Fe-S-Oを含む結晶性の物質検出
2	降水系	塩化第1鉄溶液	Feを含むベントナイトのみ検出
3	海水系	鉄粉	Fe-S-Oを含む物質検出
			FeS結晶検出
4	海水系	塩化第1鉄溶液	Feを含むベントナイトのみ検出
5	脱気水	塩化第1鉄溶液	Feを含むベントナイトのみ検出
クニピアF			ベントナイトのみ検出

2.7 含水ベントナイト中の空隙水組成の測定方法の検討

2.7.1 基本特性の確認

(1) 試験方法

イオン交換膜及び濾紙の各フィルタに模擬地下水を一滴ずつ滴下させる方式で模擬地下水を吸収させ、フィルタの重量変化及びフィルタへの吸着量を分析することにより、添加した模擬地下水組成を再現できるかどうか確認した。

(2) 結果及び考察

試験結果を、表2-2.7-1に示す。この結果からどの元素についても添加液量が少ないほど供給液の濃度と分析結果により求めた濃度に大きな差が生じていることが分かった。これは、このような非常に少量な付着量においては、実際に分析される溶液の濃度が非常に低くなり、分析の誤差が大きくなるためと考えられる。また、陰イオン交換膜によるClの値が供給液の濃度と比べて非常に高い値を示しているがこれは、バックグラウンドである可能性がある。一方、炭酸イオンについても同様に、分析上のバックグラウンドである可能性がある。これについて陰イオン交換膜の、バックグラウンドを求めた結果、φ45mmのフィルタ、1枚当たり塩素で約80mg、炭酸イオンが20mg程度存在することが分かり、ほとんどがバックグラウンドであることが確認された。各添加量の時の結果から、イオン交換膜またはフィルタに付着させる液体の量が、0.01mlでは、濃度オーダーの推測に、0.05ml以上の付着で半定量値が、0.1mlの付着でほぼ定量値が得られることが分かった。

2.7.2 空隙水採取試験

(1) 試験方法

フィルタを緩衝材の下部に設置し、上部から模擬地下水を流した。一定時間経過後、フィルタを回収し、フィルタの重量変化及びフィルタに吸着したイオンの濃度を測定し、緩衝材を通過した模擬地下水（空隙水の疑似溶液）の濃度を算出した。

(2) 試験結果及び考察

表2-2.7-2に緩衝材を通過した模擬地下水（空隙水の疑似溶液）の濃度の予測値を示す。この結果、フィルタに吸着した緩衝材の通過模擬地下水量は、設置日数に関わらず大きな違いは見られなかった。これに対して予測された通過模擬地下水組成は、それぞれの測定毎に大きな違いが見られた。測定値からバックグラウンドを引いて濃度を予測すると、No.5C以外は異常な濃度を示す元素（例えば、Naなどが異常に高い値を示す。）が見られる。各元素間の濃度バランス等を考慮するとNo.5Cの結果が最も妥当であるように考えられる。少なくとも本研究からは空隙水組成の定性的な傾向を把握することができることが分かった。この手法を用いた測定結果及び濃度の予測については、更に同様な試験を繰り返すことにより確認していく必要がある。

表2-2.7-1 イオン交換膜及び濾紙における定量性確認試験

(g/l)

模擬地下水			イオン交換膜		濾紙
添加液量	組成	濃度	陽イオン	陰イオン	No. 5 C
0.01ml	Na	5.38	10	—	8.6
	K	7.6	8	—	7
	Mg	0.032	0.40	—	0.2
	Ca	0.04	1.11	—	1.22
	Cl ⁻	4.56	—	8300	19
	SO ₄ ²⁻	9.0	—	50	<10
	CO ₃ ²⁻	5.2	—	1400	1700
	PO ₄ ³⁻	9.4	—	23	12
0.05ml	Na	5.38	4.94	—	6
	K	7.6	6.2	—	7.2
	Mg	0.032	0.08	—	0.06
	Ca	0.04	0.178	—	0.334
	Cl ⁻	4.56	—	1700	3.2
	SO ₄ ²⁻	9.0	—	6	6
	CO ₃ ²⁻	5.2	—	340	360
	PO ₄ ³⁻	9.4	—	7.2	8.4
0.1ml	Na	5.38	6.4	—	6.1
	K	7.6	7.5	—	9
	Mg	0.032	0.05	—	0.04
	Ca	0.04	0.044	—	0.067
	Cl ⁻	4.56	—	840	2
	SO ₄ ²⁻	9.0	—	7	7
	CO ₃ ²⁻	5.2	—	140	160
	PO ₄ ³⁻	9.4	—	6.5	7.2

表2-2.7-2 空隙水採取試験結果

(g/l)

経過時間	20日		28日		70日	
	イオン交換膜	イオン交換膜	No. 5 C	イオン交換膜	No. 5 C	イオン交換膜
Na	490	3.8	2.7	130	5.0	130
K	—	—	—	4.1	1.6	4.1
Mg	0.65	3.2	0.4	5.2	0.1	5.2
Ca	3.8	180	0.8	43	0.5	43
Cl	190	390	0.6	260	0.1	260
SO ₄	—	—	—	31	8.3	31
CO ₃	1200	400	<200	1300	<260	1300
PO ₄	1.9	0.9	0.9	0.3	0.3	0.3

3. まとめ及び全体の考察

下記に本試験のまとめ及びこれまでの研究成果に基づくTEMの適用生についての考察を示す。

3.1 TEMによる含水ベントナイト中沈殿鉱物の同定手法の検討

3.1.1 試験結果のまとめ

沈殿鉱物生成条件の確認試験からは、塩化第一鉄の溶液と簡易模擬地下水を混合することにより、全ての試験条件下で鉄を含む何らかの沈殿の生成が確認された。模擬沈殿鉱物に対するX線回折による予備測定からは、鉄のリン酸塩および硫化物が検出され、模擬沈殿鉱物のTEMによる観察からは、鉄の硫化物が観察されたが、炭酸塩及びケイ酸塩と鉄の結合による沈殿鉱物は観察されなかった。また、その他に観察された鉄鉱物は、ゲーサイト($\text{FeO}(\text{OH})$)及び水酸化第一鉄($\text{Fe}(\text{OH})_2$)であった。このことから鉄のリン酸塩及び硫化物については、緩衝材中においても生成する可能性があることが分かった。

上記の結果から、緩衝材中模擬沈殿鉱物の同定においては、リン酸塩及び硫化物に着目した測定を実施した。この結果、回折パターンが不完全ではあるが硫化第一鉄(FeS)と思われる回折像が観察された。高模擬度沈殿鉱物の同定試験では、より高性能のTEMを用いて測定を行うことにより、より解像度の高い回折像測定及び微小領域でのEDX分析の同時実施が可能となった。特に、微小な鉱物そのもののEDX分析を可能にしたことにより、FeとSが濃縮されている箇所が多くあることが分かり。このようなFeとSの濃縮は、 S^{2-} 濃度が海水系模擬地下水の100分の1以下である降水系でも同様に確認された。また、一部の鉱物については、結晶性の鉄の硫化物であることが確認された。以上のことから、本試験において目的とした緩衝材中に存在する微小な沈殿鉱物の同定は、2.6項「高模擬度試験」の結果で示されるように、測定対象の沈殿鉱物の種類をある程度絞り込み、TEMによる回折象とEDX分析を組み合わせることにより可能であることが分かった。

3.1.2 TEMの含水ベントナイト中沈殿鉱物の同定への適用性

TEMの有効な点は、電子線回折による構造解析とEDX分析による元素分析を、数nmの微小領域について行えることにある。構造解析の代表的な方法であるX線回折では、少なくとも数%以上の濃度で存在していないと測定が不可能であり、測定に必要な試料量も大きい。また構造解析しかできず、還元雰囲気中で測定するためには特別な装置が必要になる。一方、非破壊元素分析の代表的な方法であるSEMによるEDX分析では、

数 μm 以上の領域についてしか測定できないため、数 nm のような微小領域での元素分析には適用できない。このようなことから、TEMは微小な鉱物の同定という目的に対して有効である可能性が高い。本試験の結果からは、今後、下記に示す手順及び注意点に留意して実施することにより、TEMを緩衝材中に生成した微小な鉱物の同定等に適用できると考える。

(1) 予備測定

X線回折では、還元雰囲気中で測定することが難しく、鉱物がパーセント以上の濃度で存在していないと測定できないが、緩衝材中に存在する主な鉱物がどのような物であるのか、また、どの程度あるのかを推測するため、TEMによる測定の前にX線回折による予備測定を実施する必要がある。

(2) 元素分布の予備測定

TEMの測定は、局所的な測定になることから、鉱物が存在していると思われる部分をあらかじめ推測しておく必要がある。つまり、目的の鉱物が生成及び濃縮されているような箇所を前もって判断できれば、TEMによる測定点数を減らすことができる。その方法として、TEMによるEDX分析よりも広域での測定ができるSEMによるEDX分析をTEMによる測定の実施しておくことが望ましい。SEMによるEDX分析によって、試料中における各元素の分布を求め、鉱物を構成する元素がより濃縮している箇所を推定し、この部分についてTEMの測定を集中的に行う。

(3) TEMによる測定

① 前処理

TEMにより測定を行うためには、測定試料を微小な粒子として、カーボン膜に付着させる必要がある。本試験では、試料をエタノールによって懸濁させ、その懸濁液の一部を付着させることにより測定を可能にした。

② 測定

TEMによる測定は、EDX分析を行った後に電子線回折を取ることが望ましい。これは、電子線回折を測定する場合、電子線のスポットを絞るため、鉱物が電子線によって破壊（分解、揮発等）されることがあるためである。また、EDX分析によりあらかじめ元素組成の情報を得ることができれば、電子線回折のスポットを絞り込むことが可能になり、測定回数が削減されるとともにEDX分析と電子線回折の双方の結果を入手することができる。ただし、緩衝材中に沈殿鉱物が存在してい

ても、沈殿鉱物がTEM測定用のカーボン膜上に付着しなかったりすることも考えられるため、同一試料についての測定を繰り返し行うことが重要である。また、XRD等の測定の場合と同じであるが特に下記の条件が満たされている場合はTEMの適用性が更に高くなると考えられる。

a. 目的とする沈殿鉱物の濃度が高い

どのような分析においても同様であるが、目的の鉱物の濃度が高い程測定精度が向上する。これは、特にTEMの場合、非常に微小な領域の分析であることから、目的の鉱物が存在していたとしても、その鉱物そのものに電子ビームを当てなければ存在していないのと変わらないことになってしまうためである。X線回折測定で測定できるほどの濃度の鉱物を緩衝材中に作ることは不可能であり、また、そのような高濃度まで必要ないが、沈殿鉱物の濃度が高ければ高いほど目的の鉱物に巡り会える可能性が高くなることになり、同定に必要な測定数が少なくなる。

b. 鉱物の結晶性がよい

TEMによる測定は、電子線回折であることから、回折像を示さないアモルファス的な鉱物を測定することはできない。また、同様に結晶性が不完全な物についても同定のために必要なデータが十分に得られないことになる。このように結晶性が不完全なために回折パターンが不十分な測定結果は、本試験の中でも多く見られており、逆に量は少なくとも結晶性がよい塩化ナトリウムのような結晶は、容易に同定ができる。

3.2 含水ベントナイト中の空隙水組成の測定方法の検討

空隙水採取試験において、イオン交換膜及びNo. 5Cを用いた試験結果には、一定の傾向を見いだすことはできなかった。緩衝材に供給した溶液が模擬地下水であったため、結果が複雑になっていることも考えられる。しかし、2.7.1項及び2.7.2項の試験結果からは、イオン交換膜及びNo. 5Cを用いて、基本的には空隙水を採取できる可能性があることが分かった。今後、下記の項目について検討することにより、値の精度向上及び最終的な適用性の検討ができ、少なくとも空隙水組成に近いと考えられる、固液比が非常に高い場合の緩衝材通液水の組成を求めることができると考える。

①フィルタの径を大きくすることにより空隙水の採取量を上げ、分析精度を向上する。

- ②窒素雰囲気下で試験をすることにより、二酸化炭素の影響を押さえる。
- ③目的の元素毎に、用いるフィルタの種類を変えて採取試験を実施する。
- ④過渡的なデータと平衡時のデータを採取する場合に分けて、フィルタの設置位置及び採取時期を考慮する。