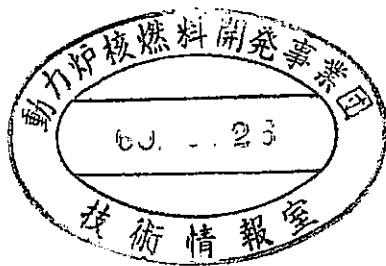


本資料は2001年 6月 20日付で
登録区分変更する。 [技術展開部技術協力課]

地層処分における緩衝材に関する研究(IV)
(昭和59年度)

1985年3月



本資料は、核燃料サイクル開発機構の開発業務を進めるために作成されたものです。したがって、その利用は限られた範囲としており、その取扱には十分な注意を払ってください。この資料の全部または一部を複写・複製・転載あるいは引用する場合、特別の許可を必要としますので、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

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

本資料は2001年6月20日付けで
登録区分変更する。 [技術展開部技術協力課]

地層処分における緩衝材に関する研究(IV)
(昭和59年度)

1985年3月



配布限定

PNC SJ199 85-12

1985年3月31日

地層処分における緩衝材に関する研究(Ⅳ)*

(昭和59年度)

藤田 矩彦**

要 旨

緩衝材候補材料の成形，国内ベントナイト資源，核種収着性，化学安定性，金属との両立性，化学緩衝性，耐放射線性，透水性に関する試験，調査及び第2段階における緩衝材研究開発計画の立案を行ない，次の成果を得た。

1. 粉体の粒度分布の調整，脱気を適切に行なえば，均質かつ高密度の成形体をつくること
ができる。
2. 我が国はベントナイト資源に恵まれているが，緩衝材として使用するためには，精製，
改質が必要である。
3. 圧密された緩衝材候補材料中におけるイオンの移行は，材料との電気的相互作用，圧密
された媒体の幾何学的形状，媒体中の水の粘性により影響される。
移行実験の方法としては，カラム静置法が適当である。
4. 従来の調査データとは異なり，300℃を越える短時間の乾燥加熱によっても，モンモリ
ロナイトの特性は影響を受けた。模擬地下水を用いた30日間の熱水実験ではモンモリロ
ナイトは変質しないが，ゼオライトの一部はモンモリロナイトに変化した。
5. 緩衝材と金属材料との両立性を評価するための腐食モニターとして，交流インピーダン
ス法，定電流分極抵抗法などの電気化学手法が適用できた。
6. 玄武岩のEhコントロール機能は，SiO₂の溶脱速度を指標することができ，それは放
物線則に従った。
7. モンモリロナイトの特性はγ線照射によって変化しなかった。
8. アイソステック・プレスによる成形体の透水性は，従来基礎特性を調べてきた一軸プ
レスによるものと同じであった。
9. 第2段階における緩衝材の研究開発は，実証試験に供せられる材料を提示することを目
標に，基礎的研究，工学的研究及び技術開発を組み合わせるべきである。

* 本報告書は，(財)工業開発研究所が動力伊・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。

** (財)工業開発研究所



Not for Publication
PNC SJ199 85-12
March 31 1985

Buffer Material as an Engineered Barrier
in the Waste Repository System *

ABSTRACT

Norihiko Fujita**

Experiments and literature survey have been carried out on a buffer material to determine the adequate manufacturing procedure and the physico-chemical characteristics. R/D program on buffer material has been designed, as well, to achieve an effective progress in HLW disposal planning of 2nd phase.

Through the evaluation cited above, several significant conclusions have been obtained as follows:

- 1) A uniform buffer material of high density can be produced by controlling the grain distribution and by deaerating the powder properly.
- 2) While bentonite is extensively mined at several places in Japan, both purification and activating should be required to utilize it as a practical buffer.
- 3) Either an electrochemical interaction with material, the geometric configuration of an highly compacted matrix or the viscosity of groundwater define the migration of ionic species through the buffer material of high density. A static column method is demonstrated to be the best one for determining the ion-mobility.
- 4) The characteristics of montmorillonite are slightly influenced by an exposure to so high temperature as 300°C even for a short period under dry condition. Meanwhile hydrothermal experiment of 30 days has revealed that the montmorillonite is not altered in the artificial groundwater of high temperature, whereas the zeolite can slightly be altered under the same condition.
- 5) Either the AC impedance method or the galvanostatic linear polarization method can be applied to evaluate the metallic material compatibility with buffer candidates.
- 6) The leaching rate of silicate obeys a parabolic law and can define the Eh-controlling capability of basalt.
- 7) The characteristics of montmorillonite is not changed by γ -ray irradiation.
- 8) The hydraulic conductivity of the montmorillonite column highly compacted by IP press has almost the same value as that by uniaxial press.
- 9) The effective development of buffer material in 2nd phase requires a comprehensive work on scientific and engineering basis.

*) : Work performed by Industrial Research Institute, Japan, under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

**): Industrial Research Institute, Japan.

目 次

はじめに

§ 1. 緒 言	2
§ 2. 成形技術の検討	4
2.1 はじめに	4
2.2 粉粒体の調製	5
2.2.1 モンモリロナイト	5
2.2.2 ゼオライト	10
2.2.3 石 英 砂	11
2.2.4 モールドへの充填と脱気方法	11
2.3 圧縮成形装置	16
2.3.1 試 験 装 置	16
2.3.2 試 験 方 法	19
2.4 結果と考察	21
2.4.1 成形体のラミネーション	21
2.4.2 成形圧力と密度	36
2.4.3 成形体の均一性	43
2.4.4 成形体の圧縮強度	50
2.5 結果のまとめ	57
2.5.1 成形体のラミネーション	57
2.5.2 成形圧力と密度	58
2.5.3 成形体の均一性	58
2.5.4 成形体の圧縮強度	59
2.6 今後の方針	59
§ 3. 国内資源の緩衝材への適用性	63
3.1 わが国におけるベントナイト鉱床の分布	63
3.2 鉱物組成	64
3.3 化学組成	65
3.4 陽イオン交換能	72

3.5	膨 潤 性	74
3.6	水素イオン濃度	75
3.7	その他の物性値	75
3.8	熱的安定性, 化学的安定性	75
§ 4.	基礎的特性試験	76
4.1	イオン収着性	76
4.1.1	収着性試験法	76
4.1.2	カチオンの移行	78
4.1.3	アニオンの移行	104
4.2	熱 変 成	122
4.2.1	目 的	122
4.2.2	実 験 方 法	122
4.2.3	結果と考察	127
4.3	粘土中金属の腐食実験手法	158
4.3.1	交流インピーダンス法	158
4.3.2	分極抵抗法	180
4.4	Eh コントロール	190
4.4.1	玄武岩試料	191
4.4.2	反 応 溶 液	193
4.4.3	実験装置および反応条件	193
4.4.4	結 果	196
4.4.5	酸化反応の速度について	202
4.5	耐放射線性	205
4.5.1	目 的	205
4.5.2	実 験 方 法	205
4.5.3	結 果	207
4.5.4	結 論	211
4.6	透 水 性	212
4.6.1	実 験	212
4.6.2	結 果	214

§ 5. 第2段階における緩衝材の研究開発	219
5.1 研究開発のゴール	219
5.2 第2段階の位置づけ	219
5.3 緩衝材研究開発の現状	221
5.4 第2段階における緩衝材研究開発の要点	223
5.5 研究開発工程	226
5.6 試験項目	229

はじめに

経済的でしかも安全な再処理プロセスや、高レベル廃棄物の地層処分システムを確立することは、我国で既に定着しその標準化に取り組んでいる原子力発電を一層充実する上で極めて肝要である。既往の知識と技術を集約して活用することは当然ながら、関連技術の総合的な開発研究を精力的に実施することが望まれる。

(財)工業開発研究所は、高レベル廃棄物の地層処分システムのなかで、人工バリアの一役を担う緩衝材に関する調査・基礎試験を、動力炉・核燃料開発事業団より委託され実施してきた。

本研究は、下記の諸先生に御指導を仰ぎながら実施している。そして宮城県のベントナイト産地で撮影した写真は折にふれて協力を頂いた方々も含めた研究スタッフである。

東京大学工学部	石 樽 頭 吉	弘前大学理学部	青 木 正 博
東京大学理学部	歌 田 実	千葉大学教養部	井 上 厚 行
横浜国立大学工学部	松 本 幹 治	東京大学教養学部	草 部 博 達
東京理科大学理学部	橘 孝 二		



我国の地水理条件に最も適合する緩衝材を選定し、そして至適設計を完結するために、今後とも関連諸氏の御指導・御鞭撻を心より切望する。

昭和60年3月

(財)工業開発研究所

副 理 事 長	大 島 恵 一
理 事・所 長	田 村 孝 章
開 発 研 究 第 一 部 長	藤 田 矩 彦

§ 1. 緒 言

70%を越える高稼働率に示されるように、国内の軽水炉の技術的実績は、運転経験の蓄積、人材の養成により、近年極めて高い水準が達成されている。軽水炉高度化を推進し、資源として備蓄性に優れた原子力の定着を更に推める一方で、再処理、廃棄物処分の実現に向けても、弾力的かつ、精力的な努力が傾注されている。

使用済み燃料や、それを再処理した高レベル廃棄物には、半減期は比較的短かいながらも、その崩壊熱・放射能の取り扱いに技術的課題の集中するCs、Srなどの核分裂生成物と、半減期が著るしく長く比較的大きな生物影響の懸念される超ウラン元素が含まれる。このような放射性核種を、極めて長期間に亘って生態系から隔離・貯蔵する方式として、最も実現性が高く、各国で指向されている方式が、地水理的な施設設計目標に合致する花崗岩層などの自然バリアと、長期健全性が確保・保障された人工バリアから構成される地層処分である。

諸外国においても、廃棄物管理や処分に関わる実施体制や法規の整備と研究開発が推められている。研究開発では、いずれの国においても、サイト・セレクションに大きな優先度が与えられているが、処分方法、処分システムに対する考え方には、各国なりの事情が反映されている。それには、廃棄物の形態、地層、再取り出しの可能性といった技術的要因及び、処分実施の緊急性といった社会的レベルでの因子が、影響を与えている。高レベル廃棄物固化体として、ホウケイ酸ガラスが現在最もフィージブルであるが、その他の形態としてペロフスカイト型の結晶中に核種を固溶したシンロックやセラミック等の開発が推められている。

固化体の格納容器であるキャニスター、オーバーパックの材料選定に対し、現在2つの考え方がある。1つは、チタン合金、ニッケル合金などの高耐食材料の使用である。他方は、ねずみ鉄や炭素鋼など比較的腐食速度の大きな材料に減肉を考慮して十分な肉厚を持たせたものの使用である。これらの選択は、主として処分予定地の化学環境に依存している。緩衝材としては、各国ともNaベントナイトを第一候補としており、それへの特殊な吸着材や、Ehコントロール材の添加が考えられている。

現在、最も活発な研究開発が推められているのは、米国とスウェーデンである。米国では、1982年放射性廃棄物政策法に沿って作業が行なわれている。処分予定地の選定では、9ヶ所において影響調査が行なわれ、そのうち、ネバタ州ユッカマウンテン、テキサス州デフスミス、ワシントン州ハンフォード、ミシシッピ州リッチモンド及び、ユタ州デビスキャニオンの5ヶ所が処分場適地とされ、更に昨年12月、この中の前3ヶ所が候補地として

選定された。現在、これら候補地での環境影響について一般からのコメントを求めており、その後、300~1200mのシャフトを掘り、サイト特性調査が行なわれる。1982年放射性廃棄物政策法では、処分実施の期限を1998年1月としており、具体的な作業がほぼ計画に従い進行している。

スウェーデンでは、SKBFが1983年に所謂KBS-3レポートを作成した。この中に、使用済燃料処分の概念、安全評価及び研究開発プログラムが与えられている。使用済燃料の処分は40年間の中間貯蔵の後、厚さ10cmの銅製キャニスターに入れられ、地下500m程度の結晶質岩中に最終処分される。緩衝材としては、高密度ベントナイト、埋め戻し材はベントナイト/砂混合物である。中間貯蔵施設CLABは今年中に、3000トンの収容規模の完成を目指し建設が行なわれており、以後順次拡張の予定である。安全評価研究と研究開発は、地層・水理、地下水化学、固化体・キャニスター材、緩衝材・埋め戻し材及び生物圏の分野における基礎的研究、工学的研究、技術開発を組み合わせで行なわれている。

我が国においても、地層処分に至るプロセスの第一段階が終了し、地層の有効性は、岩石の種類よりもそれが賦存する地質条件により決定され、地質条件に適合した人工バリアシステムを構築することにより、処分の安全性が確保できるという見通しが得られた。これは、優れた地質条件に恵まれた諸外国の場合に比べ、相対的に人工バリアに対する期待が大きなものとなっている。これを受けて、第二段階の目標である処分候補地の選定は、人工バリアも含めた総合的処分システムの性能評価を通じて行なわれる予定である。

第2段階の研究開発の開始に臨み、今年度の緩衝材研究において、従来の基礎特性に関する検討を継続して実施するとともに、新たに、ブロック成形技術、国内資源の緩衝材への適用性等緩衝材実現に向けた工学的アプローチ、及び金属との両立性、Ehコントロール、耐放射線性等基礎特性についての検討を開始した。また、処分システムの総合的性能を踏まえた処分地選定の実施を目指した緩衝材の研究開発計画の立案を行なった。

§ 2. 成形技術の検討

2.1 はじめに

固化体、オーバパック等の他の人工バリアと比較して緩衝材の持つ一つの大きな特徴は、施工法によりバリアとしての性能が大きく影響を受けるということである。緩衝材の候補として検討が加えられている粘土鉱物、沸石類等の諸特性の多くは、その充填密度に大きく依存しており、緩衝材としてはこれらの粉末をある程度高密度かつ均一に充填した状態で使用することが望ましい。緩衝材を処分孔内に充填するには、粉体を in-site で圧密する方法と、予じめ成形したブロックを埋める方法の二つが考えられるが、品質管理及び処分トンネル内での作業性の点からブロック成形方式が有利であると考えられる。従って、高密度かつ均質なブロック成形技術及びその施工法の開発は緩衝材に関わる重要な課題の一つであるといえる。

緩衝材の材料選定作業は今後も継続して行なわれるが、現在までのところモンモリロナイトが有望な材料の一つであると考えられている。緩衝材の成形方法を考えるに当り、モンモリロナイトが候補材料の一つであることを前提とするならば、湿式での成形はモンモリロナイトの膨潤性により高密度化が困難である。従って緩衝材の成形は乾式で行なうことを考えるべきであろう。現在工業規模で実用化されている乾式成形法として、ドライプレス法、振動成形法及びアイソスタティックプレス法の三つが挙げられる。ドライプレス法は、金型を用い一軸ないし二軸圧縮により粉粒体を成形するものであり、成形体の均一性やラミネーティングの防止に金型や圧縮法に種々の工夫が施されている。しかしながら、これらの問題は、本質的に金型内壁と粉粒体との摩擦に起因するものであり、この成形法では完全に解決することが困難である。振動成形法は比較的 low density の充填に用いられており、緩衝材の成形法にとっては不適である。アイソスタティックプレス法は、成形しようとする粉体をモールドに包み、そのモールドに液体を介し圧力を均一に加えて粉体を成形する方法である。この方法の特徴は、クラック、歪み、ラミネーションが無く、均質で高密度の成形体を得られることにある。現在、装置の大型化が進み、直径 1.5 m、高さ 3.5 m におよぶ大きな高圧容器も現われている。

以上述べた理由により、緩衝材の成形法としてアイソスタティックプレス法を取り上げ、モンモリロナイト、及びそれと石英砂、ゼオライト混合物の小規模ブロックを成形し、それらの成形性、成型手順、及び成形特性に及ぼす因子についての検討を行なった。

2.2 粉粒体の調製

2.2.1 モンモリロナイト

実験に用いたモンモリロナイトは山形県大江町左沢，国峰鉱化工業月布鉱業所産のものである。同工業所では，鉱内掘で産出するNa ベントナイトを水ひにより精製し，クニピアの製品名で販売している。クニピアには粒度の粗いクニピア-Gと細かいクニピア-Fがあるが，本研究ではX線分析で典型的なNa モンモリロナイトであると分析されたクニピア-F⁽¹⁾を使用した。

粉粒体を成形する上で重要な因子に粒度分布がある。そこでクニピア-Fの粒度分布を調べることから研究を開始した。

粒度分布は液中に粒子を分散させてその沈降速度から測定する方式が一般的である。しかしモンモリロナイトは水中では膨潤するので，適用できる方式は顕微鏡法やふるい分け法等の乾式法に限られるが，本研究では簡便さの点からふるい分け法を採用した。ただし本法は微小粒子の測定が10 μm 程度までとされてはいるが，実用上の問題はないと思われる。

ふるいには直径60 mmのJIS標準ふるい4種類を用いた。その目開きは250 μm (#60)，125 μm (#115)，74 μm (#200)及び37 μm (#400)である。この4種類のふるいを上から目開きの順に重ね，モンモリロナイト10 gを最上部のふるいに分取して，蓋と受け皿を設けて振動装置に固定した。装置を5時間運転した後各ふるい及び受け皿の重量変化からそれぞれの分級量を算出した。これをヒストグラムで表わしたものを図2.2.1に示す。図より37～74 μm の粒子が最も多く，全体の約40%を占めている。また，250 μm 以上の粗大粒子も2%程度含まれていることがわかる。

次に，これを積算ふるい上分布で表わすと，図2.2.2に示すような曲線となり，50%平均粒径は60 μm である。同様にこの積算ふるい上分布をRosin-Rammler線図で表わすと，図2.2.3に示すような直線となる。図より，分布定数(distribution constant) n は1.3であることがわかる。一般的に粉碎工程での得られる粉粒体では $n < 1$ とされているので， $n > 1$ のこの粉体は比較的粒度分布の狭い粉体と言えよう。これは製品化の過程で行われる品質管理によるものと考えられる。

写真2.2.1に200メッシュのふるいで分級したモンモリロナイトの顕微鏡写真を示す。スケールの1目盛が11.3 μm に相当する。200メッシュ以下に分級した試料なので，

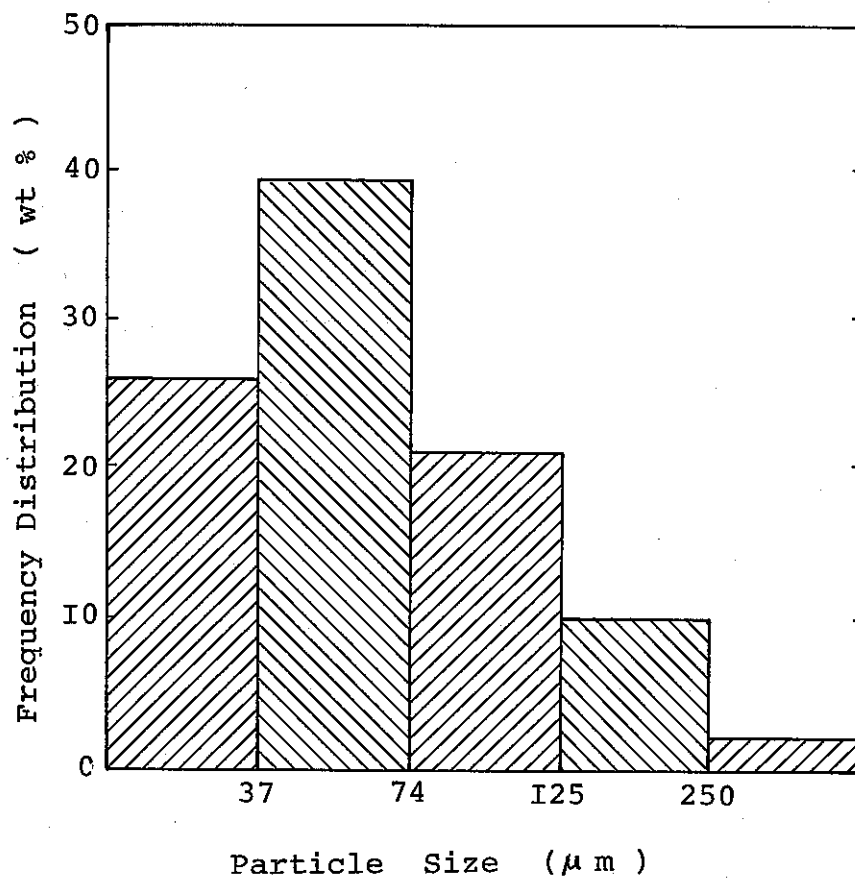


Fig.2.2.I Frequency Distribution Curve of Montmorillonite

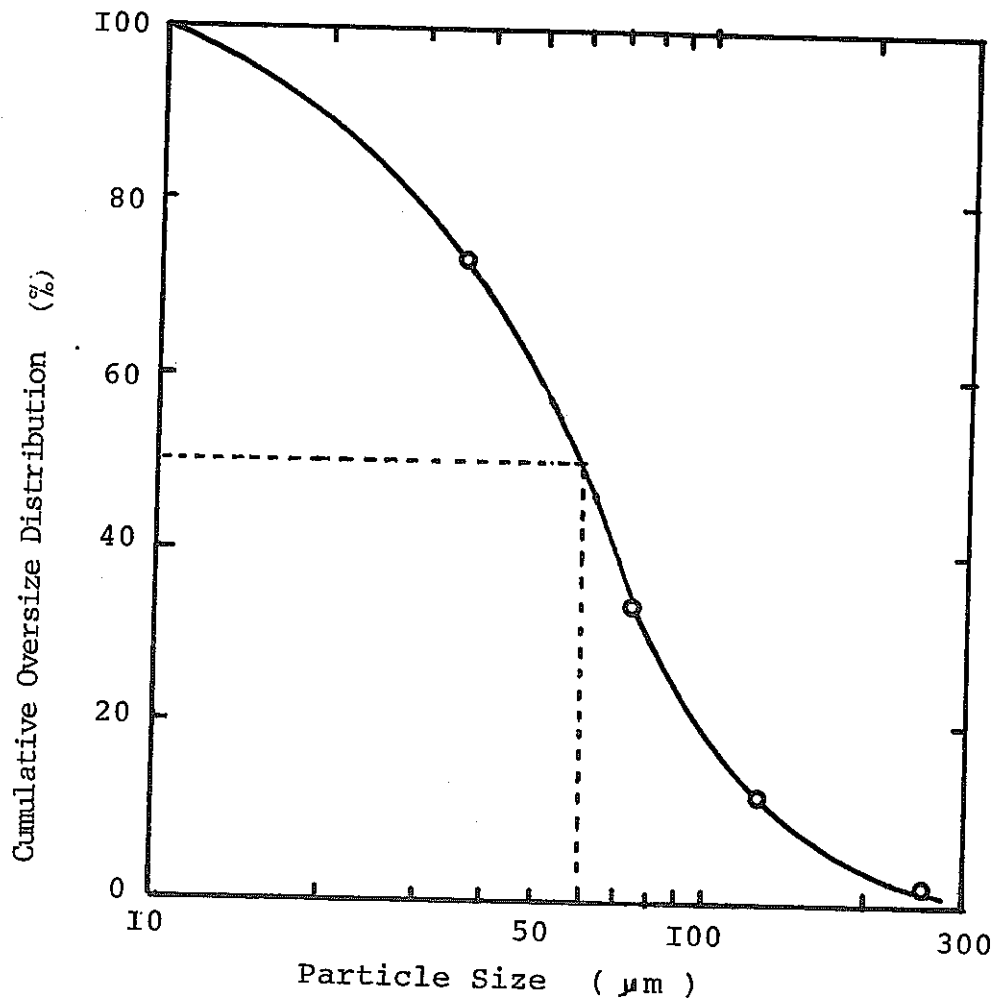


Fig. 2.2.2. Cumulative Oversize Distribution of Montmorillonite Powder

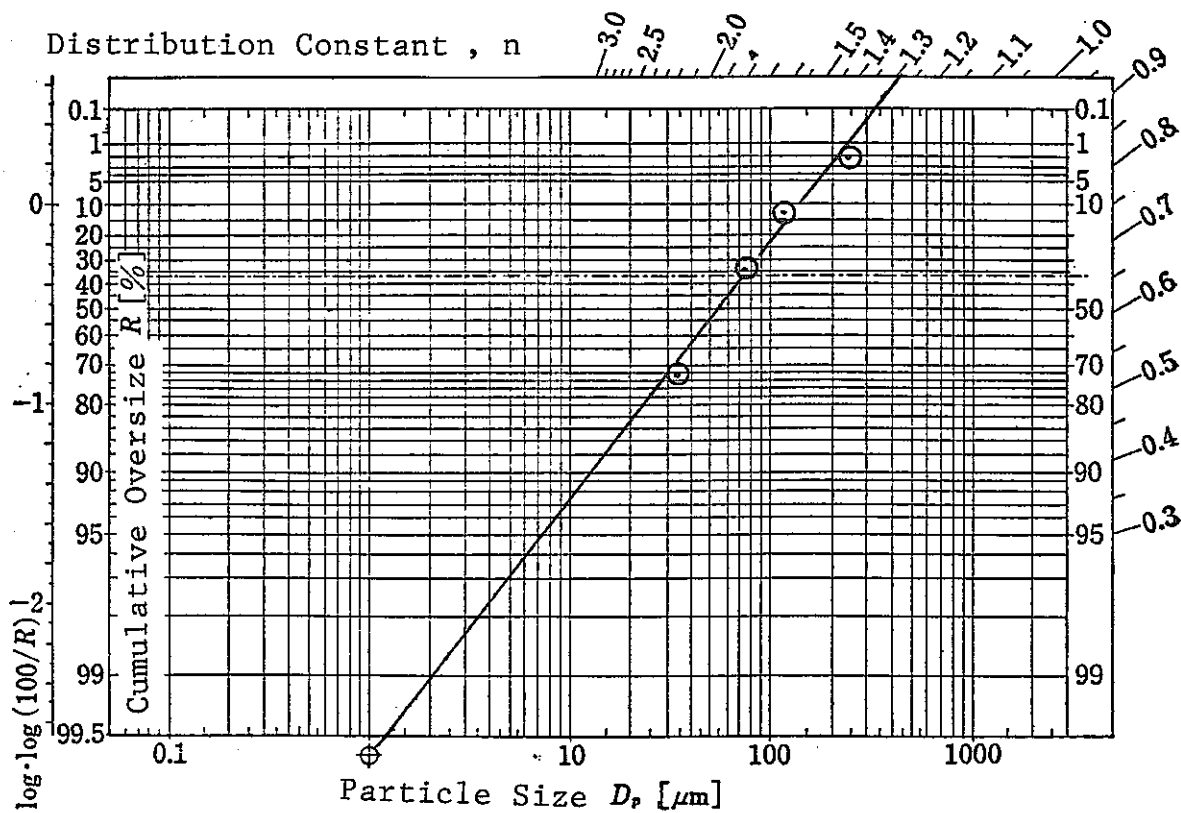


Fig.2.2.3 Rosin-Rammler Diagram of Montmorillonite Powder

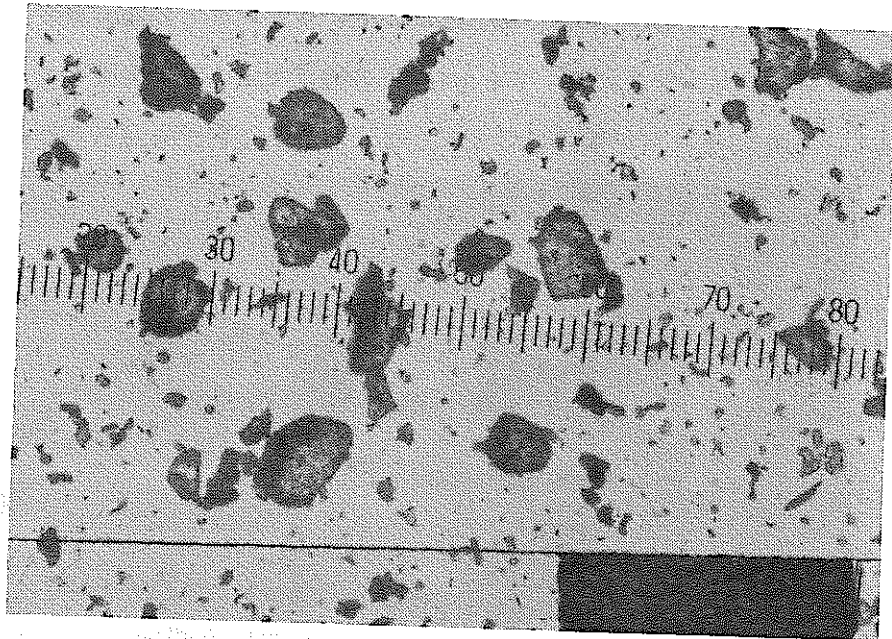


Photo.2.2.1 Photograph of Montmorillonite Powder (200 mesh under) 11.3 μ m per Scale

粗大粒子は認められず，微小粒子が数多く見られる。その形状は角が摩耗により取れて丸みを帯びている。

成型用試料の調製法は，成型の目的によってクニピアFをそのまま用いる場合と分級する場合の2通りがある。分級には直径200mmの標準ふるいと振動装置を用いた。成型体のバインダとなるモンモリロナイト中の水分量は，今回の実験では特に調製しなかったもので約10%程度であろう。

2.2.2 ゼオライト

試験には、島根県仁摩町馬路に産出するモルデナイトを主成分とするゼオライトを用いた。¹⁾³⁾

塊状で購入したゼオライトをまずジョークラッシャーで粗粉碎し、その後、写真2.2.2に示すステンレス製のボールミルで微粉碎を行った。微粉碎されたゼオライトを更に200メッシュ以下に分級して成形体混合用試料とした。ゼオライトの顕微鏡写真を写真2.2.3に示す。200メッシュすなわち、74 μm 以下の粒子であるが、実際には20 μm 以下の粒子が多い。また、それらが集合して大きくなったような粒子も見られる。

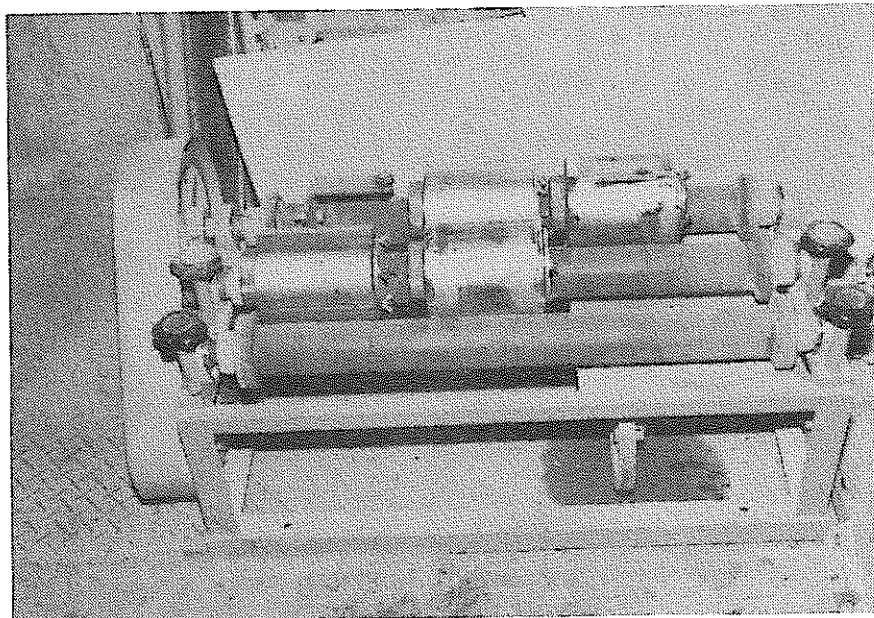


Photo. 2.2.2. Ball Mill

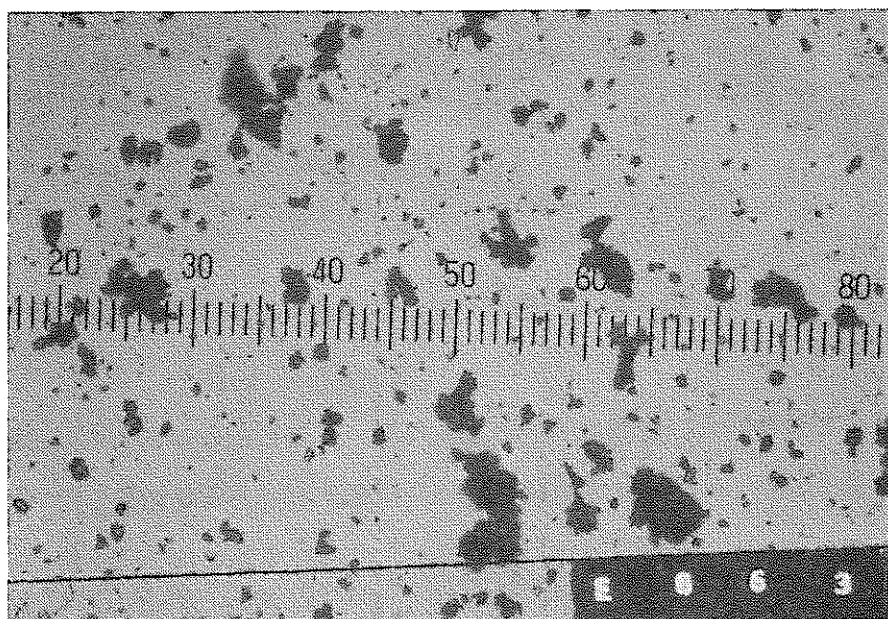


Photo. 2.2.3 Photograph of Zeolite (200 mesh under)
11.3 μm per Scale.

2.2.3 石英砂

米山薬品工業が海砂 (sea sand) と称して市販しているほぼ純水な石英砂を用いた。その粒度は 150 ~ 200 メッシュと公称されているが、実際に粒度分布を測定すると 200 メッシュ以下の粒子が約 45 % 含まれていたので、分級しないでモンモリロナイトへの混合用材料としてそのまま用いることにした。

石英砂の顕微鏡写真を写真 2.2.4 に示す。石英砂の硬度はゼオライトやモンモリロナイトと共なり極めて高いので、やや角ばっていることが特徴的である。

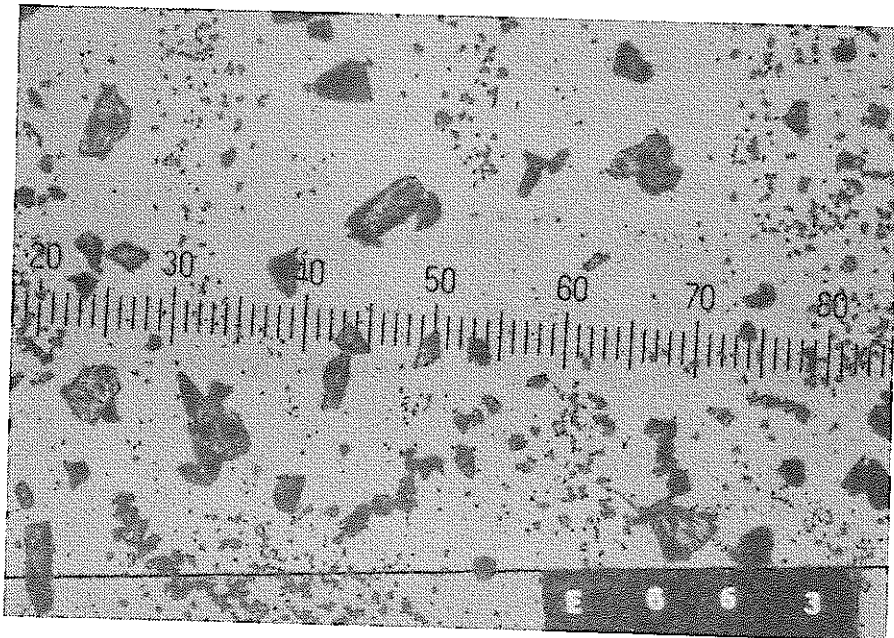


Photo. 2.2.4 Photograph of Quartz Powder
(200 mesh under) 11.3 μ m per Scale

2.2.4 モールドへの充填と脱気方法

アイソスタティック (IP) 成形は粉粒体をモールドに充填、脱気してから加圧するのが一般的である。この充填、脱気法も成形体の品質に影響を与える。本研究でもこの手法を検討したので以下に述べる。

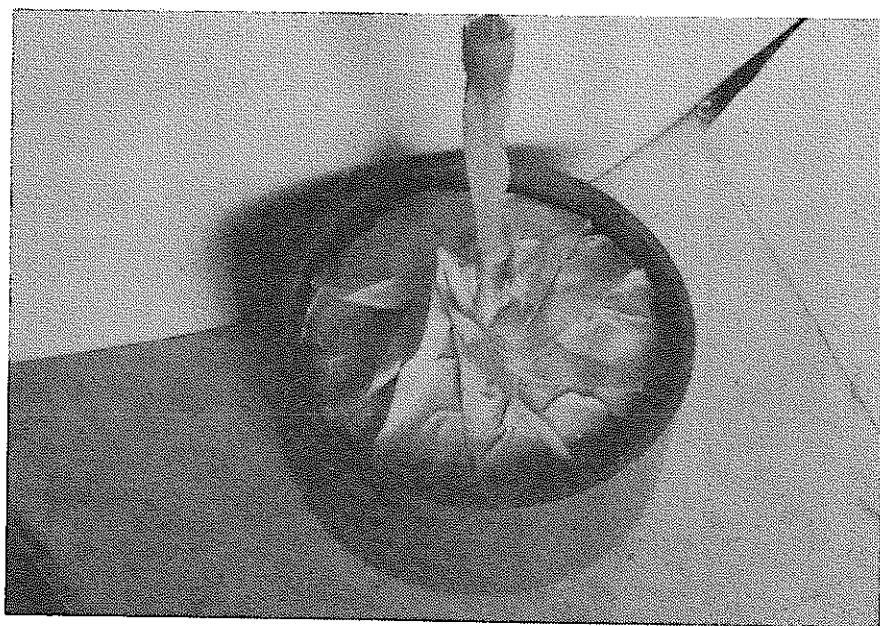
試験に使用したモールドは主に直径 20 cm のバルーン (気球) 用ゴム袋である。その他に大きさを変えるために市販されている丸型や長型の氷のうを用いた。バルーン用ゴム袋には、空気の注入口として厚手のゴムチューブが付いているので粉体の充填には少し困難を伴うが、脱気後の密封は容易となる利点がある。

脱気方法は写真 2.2.5.の(a)(b)に示すように 2つの方式を用いた。方式(a)は、粉体が吸引されないように粉体に接する吸引口に焼結ガラス製のボールフィルタを設けて、真空ポンプで約 30 分間吸引するものである。この場合、写真からも判るように大気圧によりモールド(ゴム袋)が粉体に押しつけられて十分に脱気されない恐れがある。この点を改良した方法が方式(b)である。すなわち、デシケータの中にモールドごと粉体を入れて脱気する。モールドが粉体に押し付けられたらデシケータ内(モールドの外側)を脱気し、外部を減圧し粉体からの脱気が効果的に行われるようにしたものである。

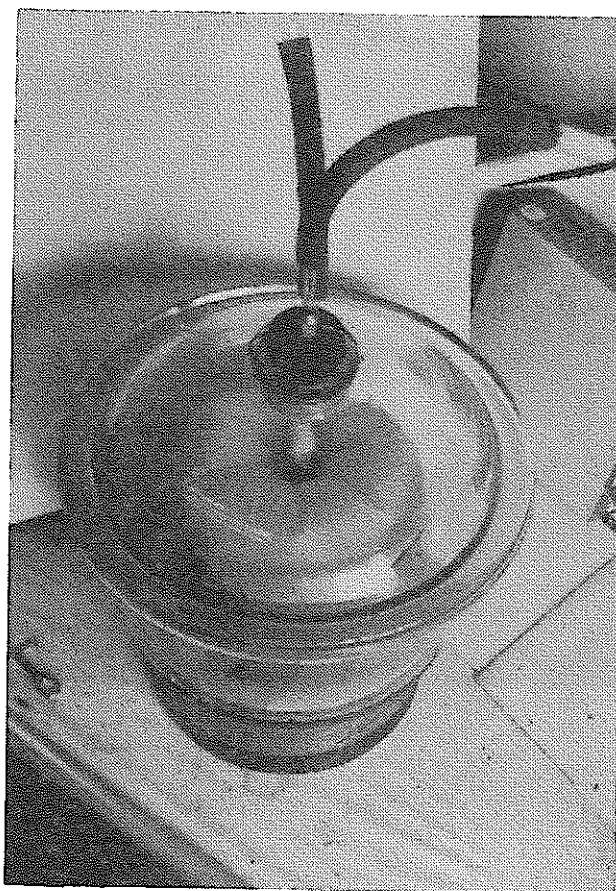
脱気の完了した試料は、写真 2.2.6 に示すように、ピンチコック、輪ゴムあるいはシリコン充填剤により脱気口を密封した。

上記の粉体の調製方法をブロックダイアグラムで示すと図 2.2.4 のようになる。モンモリロナイトとゼオライト又は石英砂の混合は、容積 1 ℓ の V 型ブレンダーを用いて行った。混合が均一に行われるようにブレンダーに 250 g の粉体を投入して 1 時間運転した。

予備プレスは油圧式の 1 軸プレスで行った。これは脱気効果を高めるために脱気の途中で約 7.3 Kg/cm^2 の圧力をかけて予備圧密を行い、その後再び脱気する工程を加える方法である。

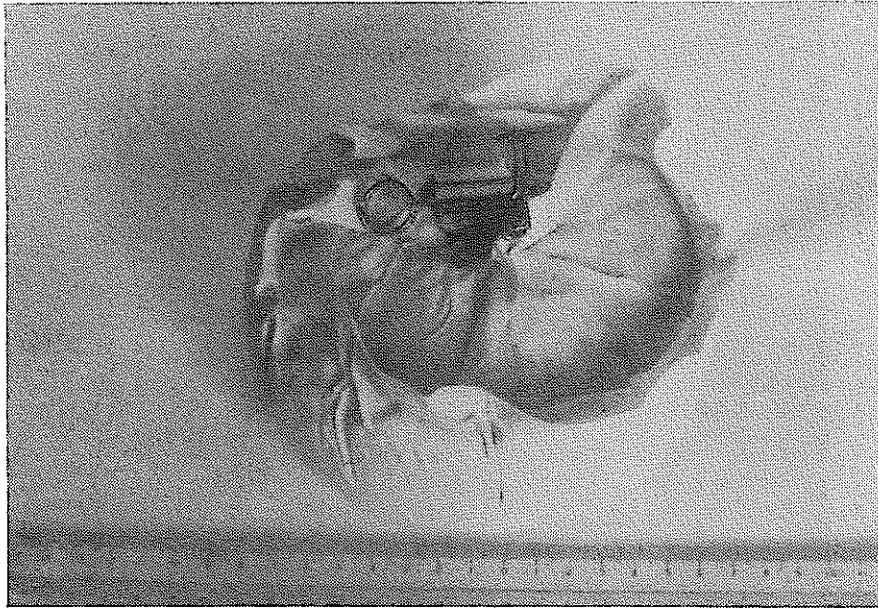


(a) Direct Deaeration

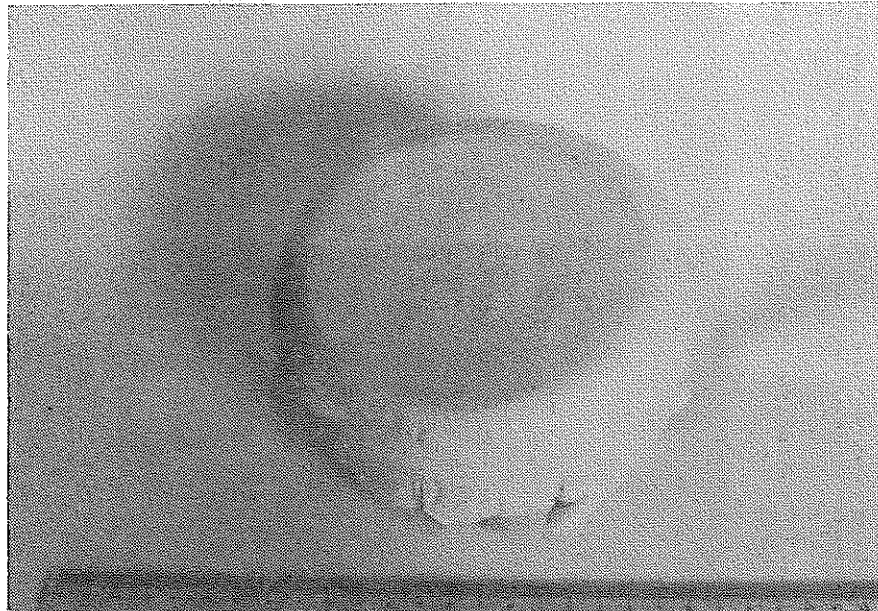


(b) Modified Deaeration

Photo. 2.2.5 Deaeration Methods of Sample Powder



(a) Top View



(b) Bottom View

Photo. 2.2.6 The Deaerated Sample in a Mold

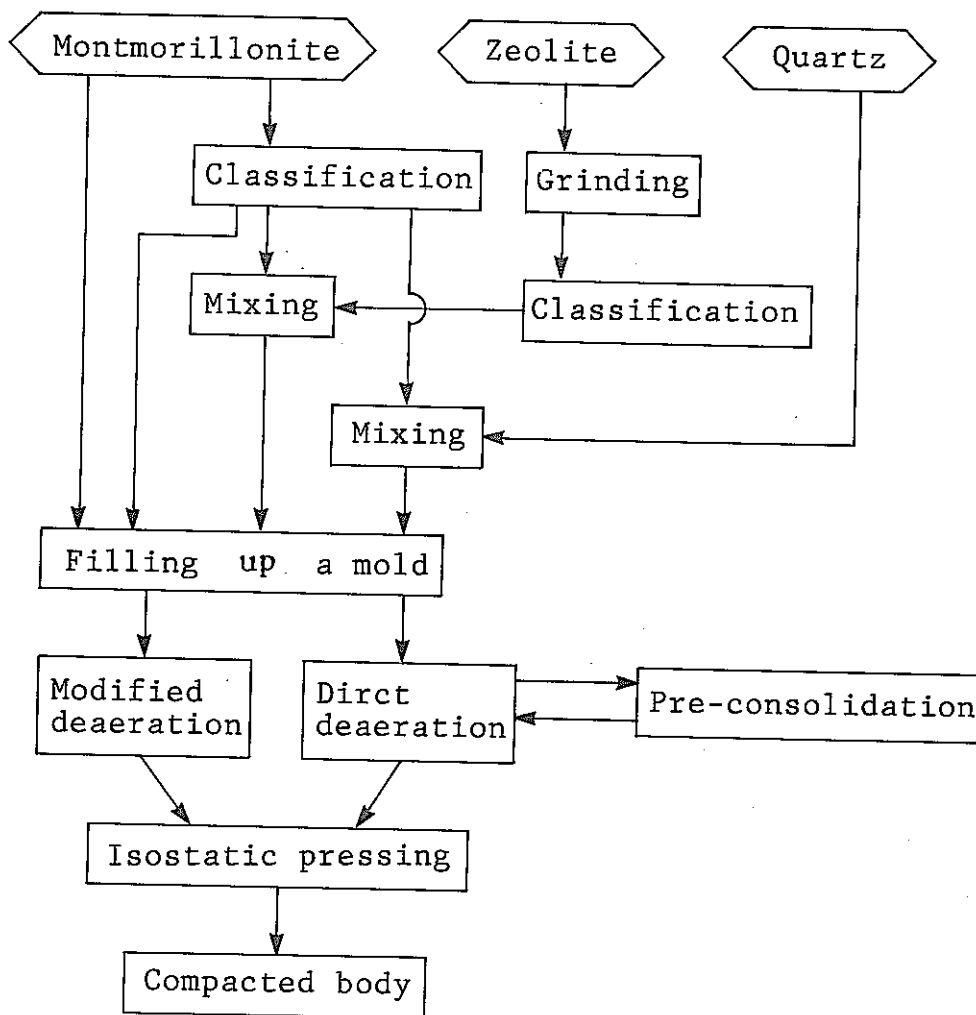


Fig.2.2.4 Schematic Diagram of Preparation of Samples for Isostatic Press

2.3 圧縮成形装置

2.3.1 試験装置

粉粒体の成形には直接高圧油にラバーが接触するウェットタイプのアイソスタティックプレス（IP）装置を用いた。IP装置の構造を図2.3.1に示す。基本的には試料を入れる圧力容器と高圧油を注入するトロコイドポンプおよび高圧発生系（プランジャーポンプ、低圧シリンダ、インテンシファイア増圧機）から成っている。

高圧液は次に列挙する条件を備えることが理想である。

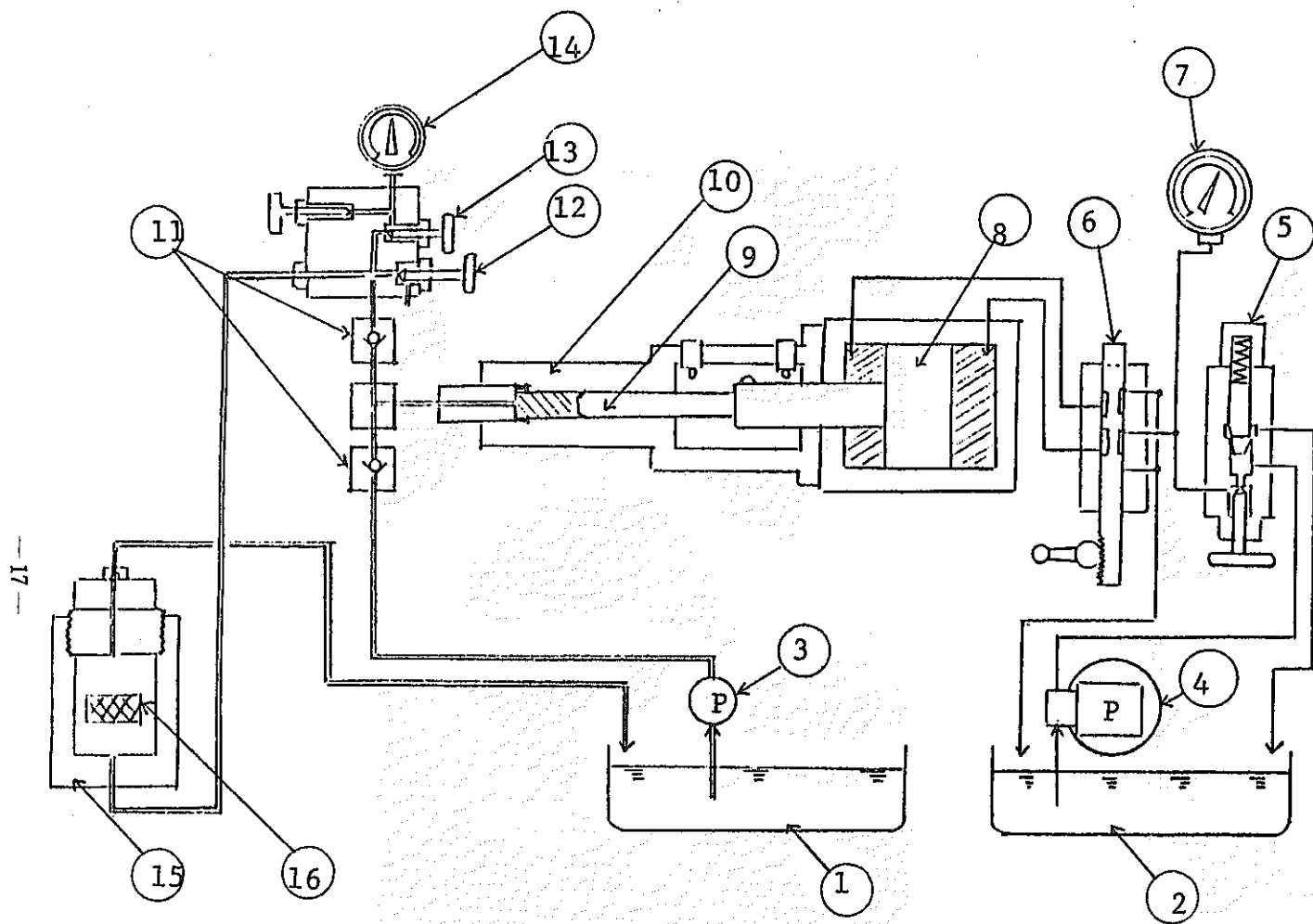
- (1) 圧縮性が小さいこと。
- (2) 油滑性があること。
- (3) 高圧下で流体の性質を失わないこと。
- (4) 防錆性を有すること。
- (5) 引火性が少ないこと。

このような観点から一般にはグリセリンやエチレングリコールが好んで使われているが、使用圧力によっては防錆剤入りの水でもよい。本機で使用した高圧液はESSO社製Univio P-38（ジエチルセバシエート）である。このオイルは約 $10,000 \text{ Kg/cm}^2$ までの使用が可能である。

IP装置の全容を写真2.3.1に示す。本装置は前川試験機製作所製である。箱型の部分にトロコイドポンプやプランジャーポンプおよび低圧シリンダ等の油圧系が格納されている。またフランジ部分が、インテンシファイア増圧機である。そして左側の円筒部が試料を入れるモリブデン系超硬合金製圧力容器であり、大型低圧用（ $\text{max.} 1000 \text{ Kg/cm}^2$, 10 l ）と小型高圧用（ $\text{max.} 7000 \text{ Kg/cm}^2$ ）の2種類ある。今回は前者を使用した。

ベッセルの内容容を写真2.3.2に示す。また蓋は 45° 回転のバヨネット式で本体に取り付けられ、圧力シールにはゴム製のOリングを使用している。蓋の中心にある溢流口は容器内部の空気除去口も兼ねており、油タンクへの戻りホースが接続されている。

なお、本装置は名古屋工業試験所の所有であり、同所の御好意により借用させていただいた。



1	Liquid Tank
2	Oil Tank
3	Liquid Pump
4	Plunger Pump
5	Control Valve
6	Operation Valve
7	Low-Pressure Gauge
8	Low-Pressure Piston
9	High-Pressure Pistn
10	High-Pressure Cylinder
11	Check Valve
12	Relief Valve
13	Stop Valve
14	High-Pressure Gauge
15	Vessel
16	Sample

Fig.2.3.1 Schematic Diagram of Compression System in Isostatic Press

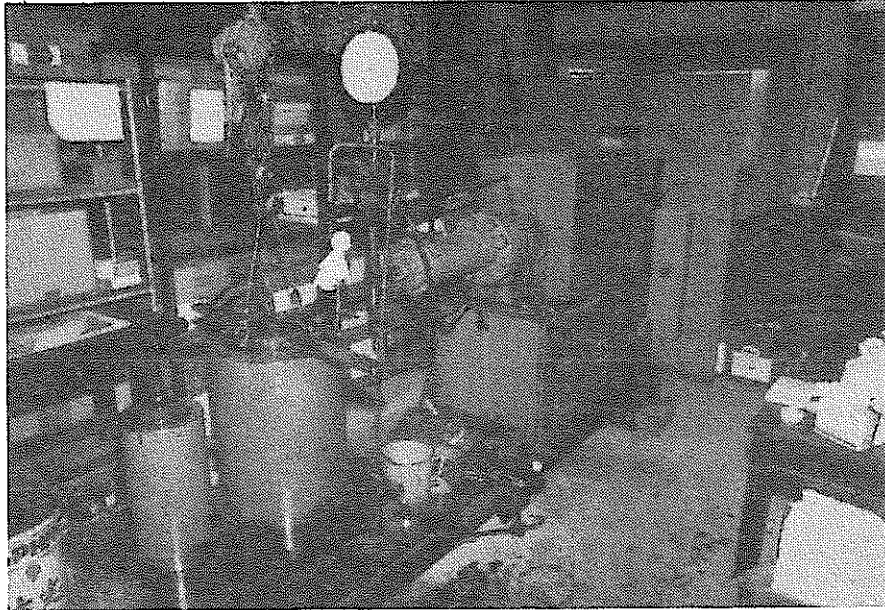


Photo.2.3.1 A View of Isostatic Press Equipment

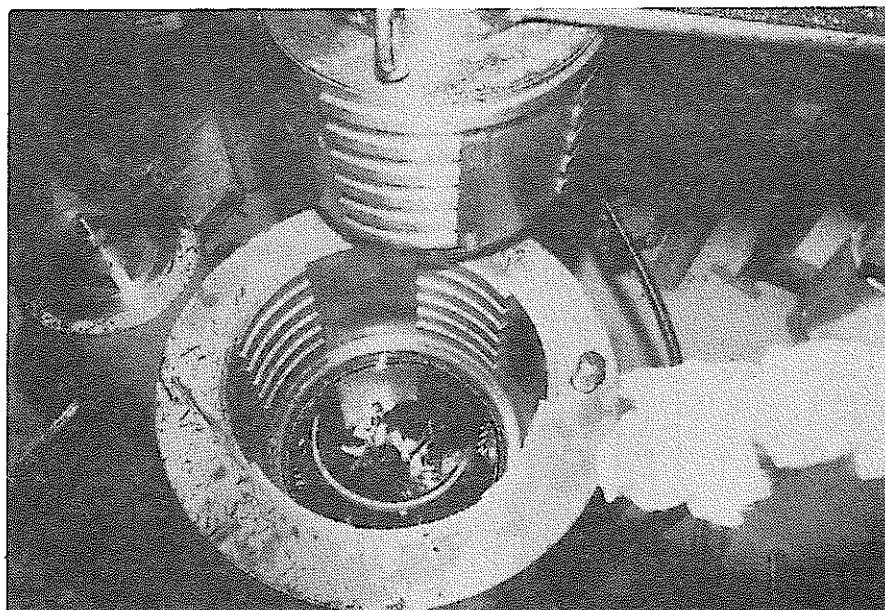


Photo 2.3.2 High Pressure Vessel and Sample in the Vessel

2.3.2 試験方法

IP装置の操作は次の手順に従った。

- (1) 高圧油を圧力容器に満たし、成形用試料を入れる。この時、粉体が容器に付着しないように注意する。
- (2) 蓋を真上から降ろし本体に固定する。
- (3) トロコイドポンプを作動させる。圧力容器の溢流口から気泡の認められなくなるまで断続して繰り返す。
- (4) レリーズバルブを締める。
- (5) 空気抜きの終了後、溢流口を締める。
- (6) トロコイドポンプを作動させ十分に油を送り込んだ後止める。
- (7) 油圧ポンプを作動させる。
- (8) 1ストロークのピストン動作で所要圧力に到達しない場合には操作弁をバックにしてピストンを後退させ(6)、(7)の操作を繰り返す。
- (9) 所要圧力に到達後2分間その圧力を保持する。
- (10) レリーズバルブを開けて、圧力を戻す。
- (11) 指示圧力が常圧に回復後圧力容器の上の溢流弁をゆるめる。
- (12) 蓋を開け、成形体を取り出す。

写真2.3.3と2.3.4に、以上の操作を経て成形された直後の圧密試料を示す。モールドの状況から成形前後における大きさとの違いが観察される。また写真2.3.4では粒度を予め調整した微粒子による成形体と粗大粒子を含む無調整のものでは外観上の滑らかさが異なることも観察される。

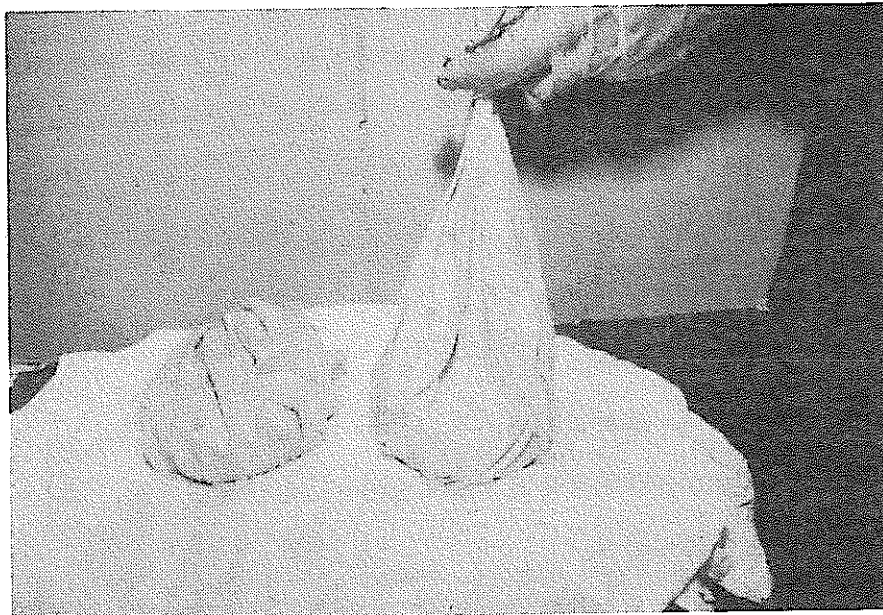
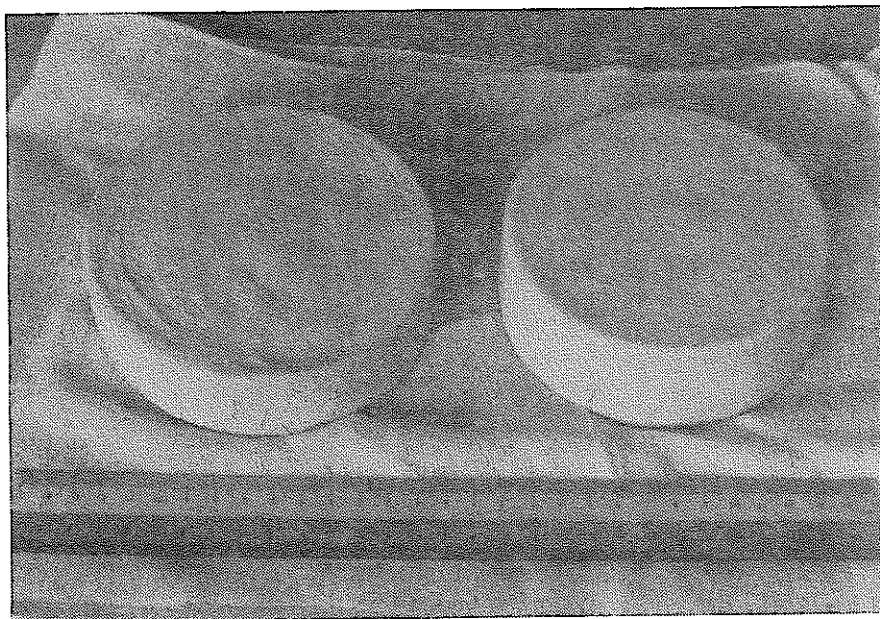


Photo. 2.3.3 Compacted Samples in Molds



(non-classification) (cut size: 200 mesh under)

Photo. 2.3.4 Compacted Samples of Montmorillonite

2.4 結果と考察

成形体の均質性を評価するための最も簡便な方法はクラックや粗大粒子の偏りの有無を表面からあるいは成形体を切断して断面のクラックやラミネーションを観察することである。ここでは粒度調整法や脱気方法の成否をラミネーションの有無をもってまず判定した。また成形体を切断して密度や圧縮破壊強度を測定し均一性を評価した。なお、各種粒度調製や脱気方法の改良はモンモリロナイト単一粉体系で行った。

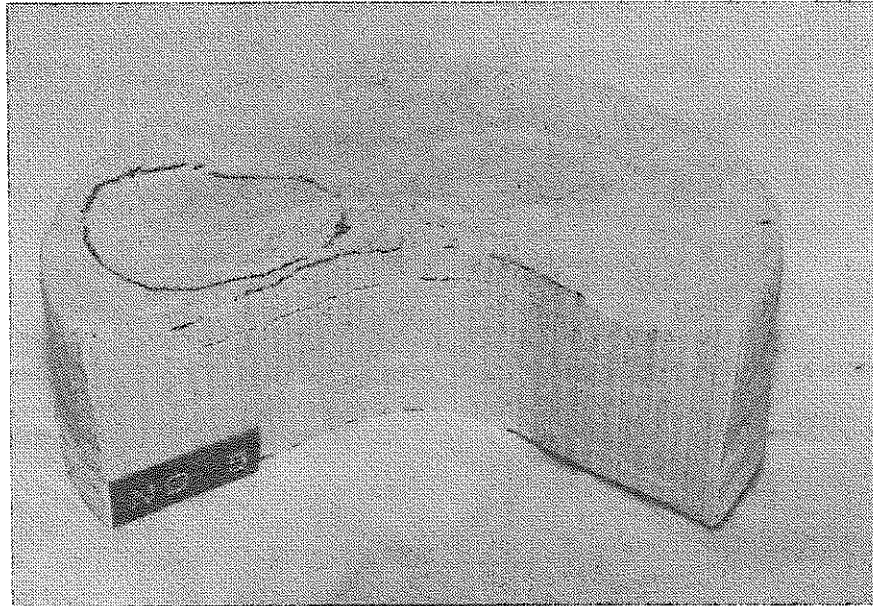
2.4.1 成形体のラミネーション

粉体の圧密成形において成形手法にかかわらず、粉体に加えられた圧力は内部摩擦のために瞬時に内側に伝わるものではない。従って、粉体の圧密は外側から順次内部に進むことになる。もしここで粉体層内部に空気が存在していると一部の空気は外部に逃げることができずに成形体内部に取り残される。この空気密度の高い部分が生じ不連続層が生じることをラミネーションと呼んでいる。空気密度が高いのであるから、当然粉体密度は小さく、強度も非常に小さい。従ってこのような成形体を作らない方法が重要となる。ラミネーションの発生は58年度報告書で述べたように、かさべり度、形状、粒度、圧縮速度、除圧力速度などの諸因子により影響される。⁴⁾ 以下に各種の調製法とラミネーションの関係を述べる。

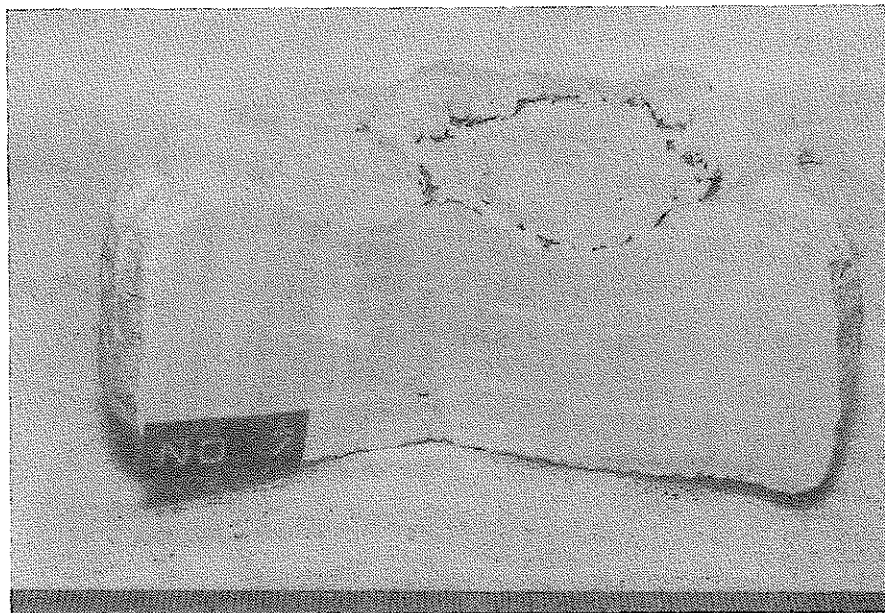
a. 脱気方法の影響

成形体内部のラミネーション発生状況を見るために粒度未調製のモンモリロナイト粉体で成形した成形体をバンドソーで切断した。その切断面の写真を写真2.4.1に示す。写真(a)はボールフィルタを用いた直接脱気によるもの、写真(b)がデンケータを用いた改良脱気法によるものである。両方共にラミネーションが見られる。次に、両脱気方法で脱気および成形した200メッシュ以下に分級したモンモリロナイト粉体の成形体の断面写真を写真(c)(d)に示す。この場合はいずれの脱気方法においてもラミネーションの発生は観察されなかった。すなわち粒度の小さな試料ではラミネーションが防止できることがわかった。

ところでこれらの試料はIP装置にかける約一日前に脱気し、ピンチコックと輪ゴムでゴム製の口を閉めたものである。このために気密性が悪く、一日放置の間に少量の空気がゴム袋内に入ったと推定される。このことは後述の「カットサイズの影響」の項で言及しているが、脱気後シリコンなどの接着剤で口を完全に密封し、空気の流入を抑制すればカットサイズが多少大きくてもラミネーションの発生は抑えられる。従って脱気方法に関しては、脱気を或る程度長時間行い、その気密性を保持すればいずれの脱気方法でもラミ

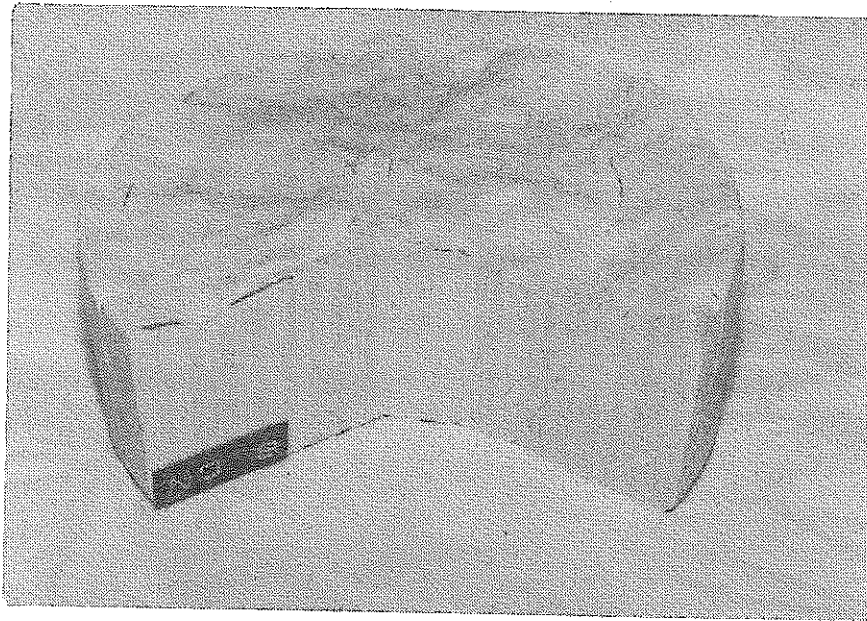


(a) Direct Deaeration (no-classification,
 $1,000\text{Kg}/\text{cm}^2$)

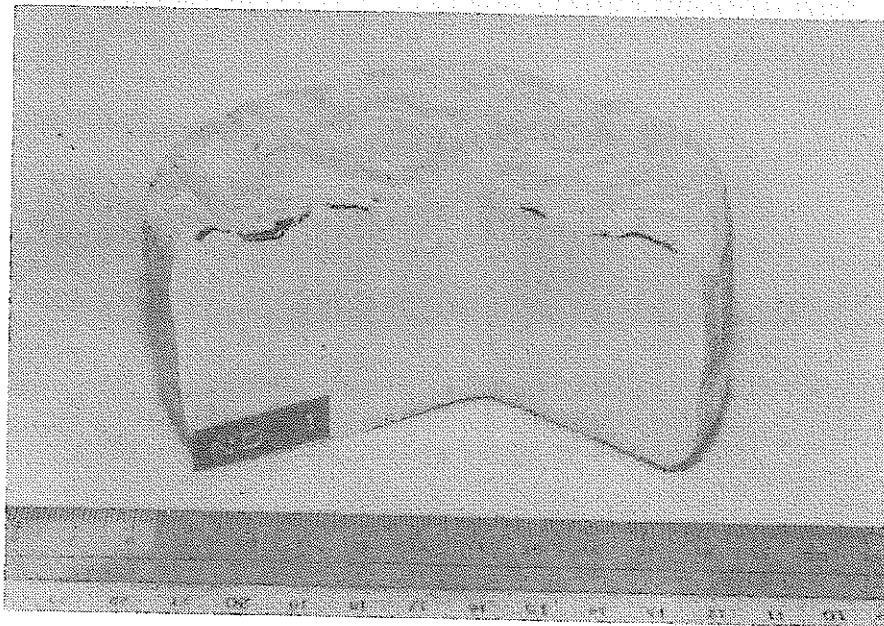


(b) Modified Deaeration (no-classification,
 $1,000\text{Kg}/\text{cm}^2$)

Photo. 2.4.1. Cutting Face of Compacted Body



(c) Direct Deaeration (200 mesh under, 1000Kg/cm²)



(d) Modified Deaeration (200 mesh under, 1000Kg/cm²)

Photo 2.4.1 Continued

ネーションの発生は防止できるが、直接法では大気圧が作用するためにゴム袋が脱気時に粉体層内に埋没する割合が多くなるので成形体の有効体積利用率が多少減少する。

b. 予備圧密の影響

粉体内の空気除去を有効に行うために、脱気の過程で単軸プレスで予備圧密を行った。油圧装置の関係で単軸プレスの圧力は、 7.3 Kg/cm^2 である。予備圧密に続いて再脱気を行い、 1000 Kg/cm^2 で加圧した成形体の切断面を写真 2.4.2 に示す。同様の予備圧密試験は成形圧を変えて3種類実施した。しかし、いずれも写真 2.4.2 のようにラミネーションを起していた。以上の結果から、この程度の予備圧密による脱気効果はほとんどないと言える。

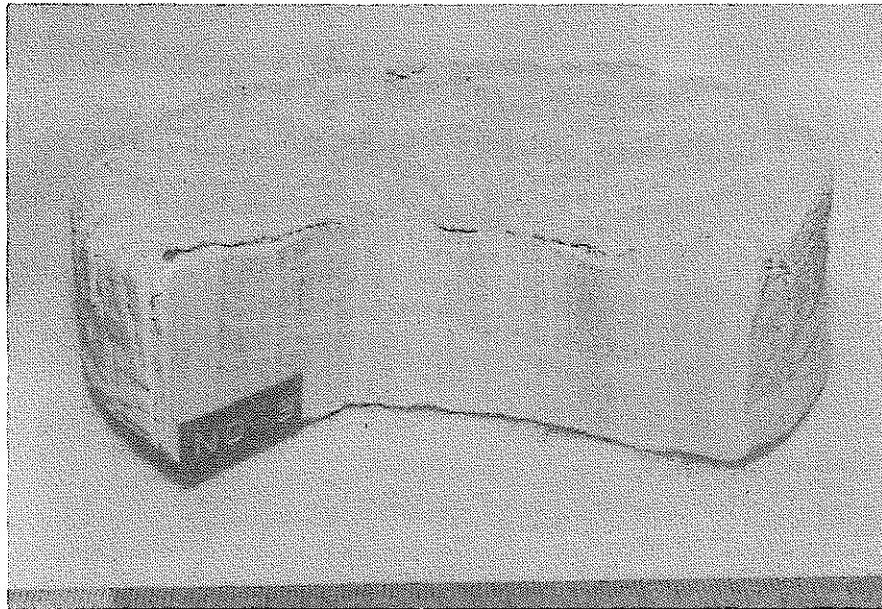


Photo. 2.4.2 Laminated Compact Obtained through Isostatic Pressing together with Pre-compression of 7.3 kg/cm^2

c. カットサイズの影響

先の試験で、粒子径が小さい、すなわちカットサイズが小さい場合にはラミネーションの発生を抑制でき、また脱気後の気密性を保持すればラミネーションが防止できることがわかった。ところで将来必要とされる大量のベントナイト粉体を供給することを考慮すれば、工学的にはより大きなカットサイズを有する粉体でも成形が可能であることが、エネルギー的にみて有効である。そこで、ラミネーションの発生しない最大のカットサイズを

調べるために、クニピアFを8種類のふるいを用いて最大粒径を調整し、カットサイズの成形性に及ぼす影響を検討した。

クニピアFは2.3節で述べたように、最大300 μm 程度の粒子なので、次の8種類のふるいを用いて分級した。すなわち、65メッシュ(210 μm)、80メッシュ(177 μm)、100メッシュ(149 μm)、115メッシュ(125 μm)、150メッシュ(105 μm)、170メッシュ(88 μm)、200メッシュ(77 μm)および400メッシュ(37 μm)である。脱気方法は改良脱気法で、吸引口の密封はシリコンの充填材で行った。

それぞれのふるい下の粒子からなる成形体(成形圧0.6 ton/ cm^2)の切断面写真を写真2.4.3に示す。写真より、ラミネーションが起っているものは177 μm 以下の粒子から成る成形体のみで、それ以外のものはラミネーションは認められなかった。ラミネーションが発生した177 μm 以下のものは、成形後のゴム袋が成形体と遊離しており、ゴム袋内に空気が混入していることが認められた。他の成形体の圧密後のゴム袋は成形体によく密着しており、ゴム袋内の空気はほとんどないことを示していた。従って177 μm 以下の粒子から成る成形体でラミネーションが発生したのは脱気後の密封が悪かったことによるものと推定される。

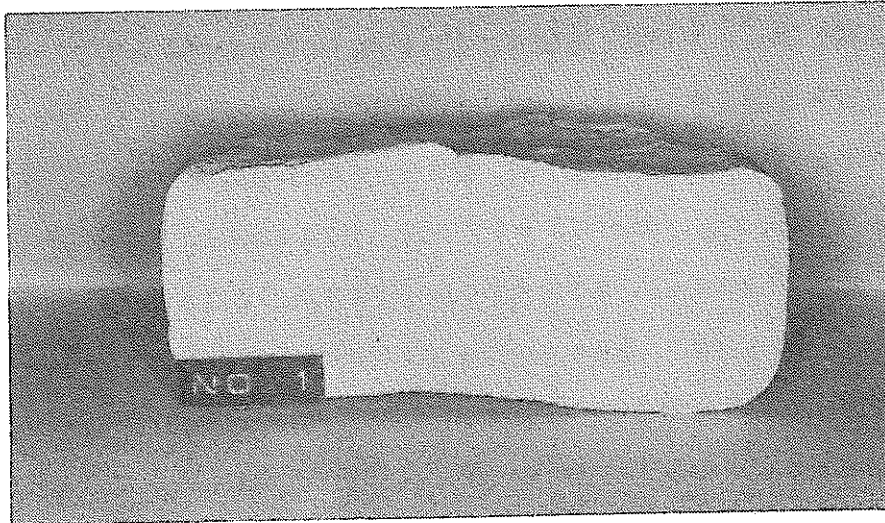
以上の結果から、ラミネーション発生におけるカットサイズの影響は以下の2点にまとめられる。

- (1) 200メッシュ以下のカットした粒子による成形体では、脱気が完全でなくてもラミネーションは発生しなかった。
- (2) カットサイズが比較的大きくても、脱気が充分であればラミネーションは発生しなかった。

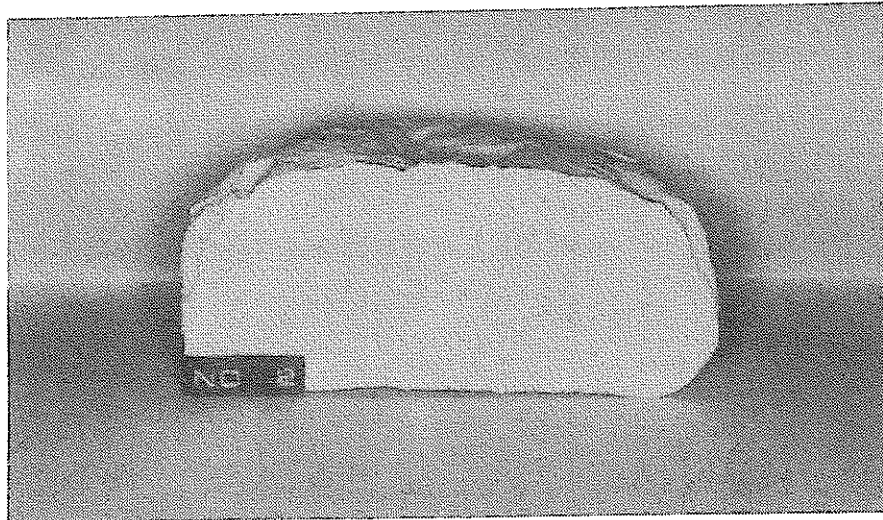
d. 整粒操作の影響

粒度分布のある粉体をモールド内に充填する場合は、充填の仕方によって偏析が生じる。これは粒度分布が広いほど顕著になる。これを防止する方法として充填する粒子をある一定の粒度範囲に整粒する方法、あるいは造粒する方法がある。整粒あるいは造粒することにより、一般的にはその流動性が増し、均一充填が可能になる。そこで本実験では整粒操作が成形性に及ぼす効果を検討した。

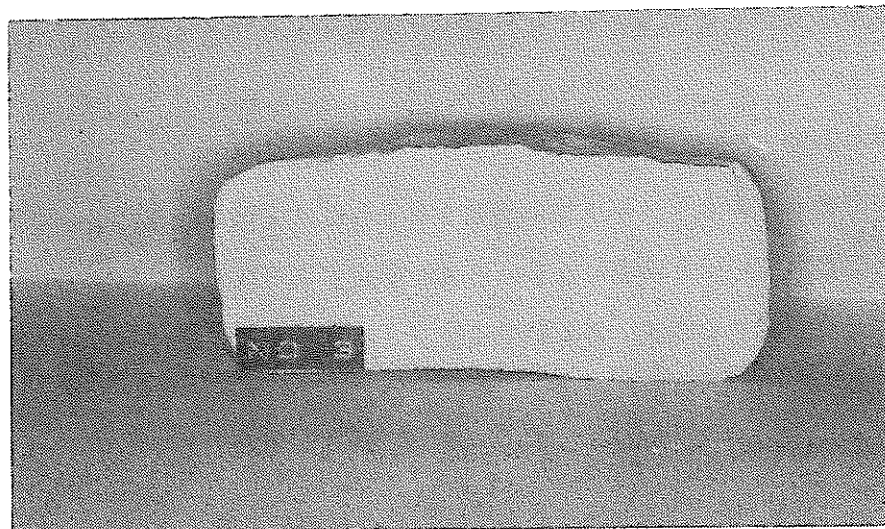
写真2.4.4に整粒したモンモリロナイトで成形した成形体の断面写真を示す。成形圧はいずれも600 Kg/ cm^2 である。写真2.4.4(a)、(b)および(c)はそれぞれ目開き125~250 μm 、74~125 μm 、37~74 μm に整粒したものである。



(a) 65 mesh (210 μm) under

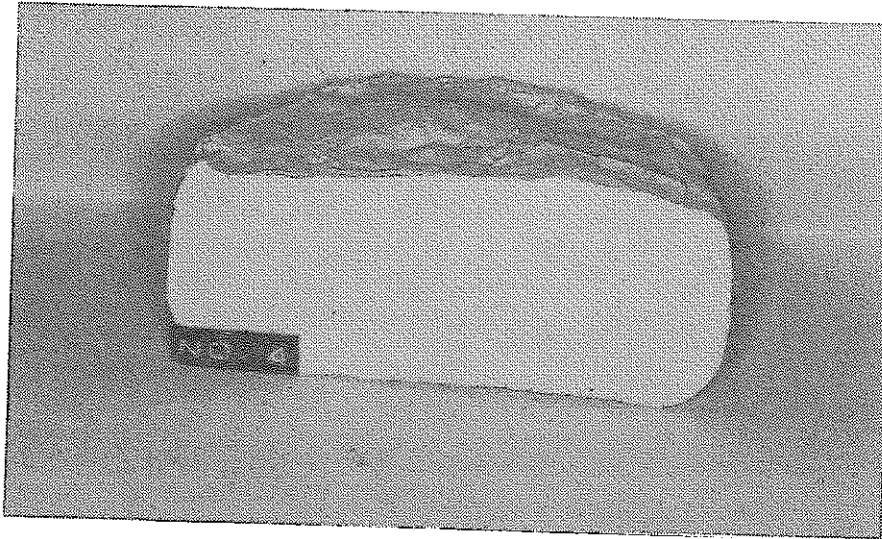


(b) 80 mesh (177 μm) under

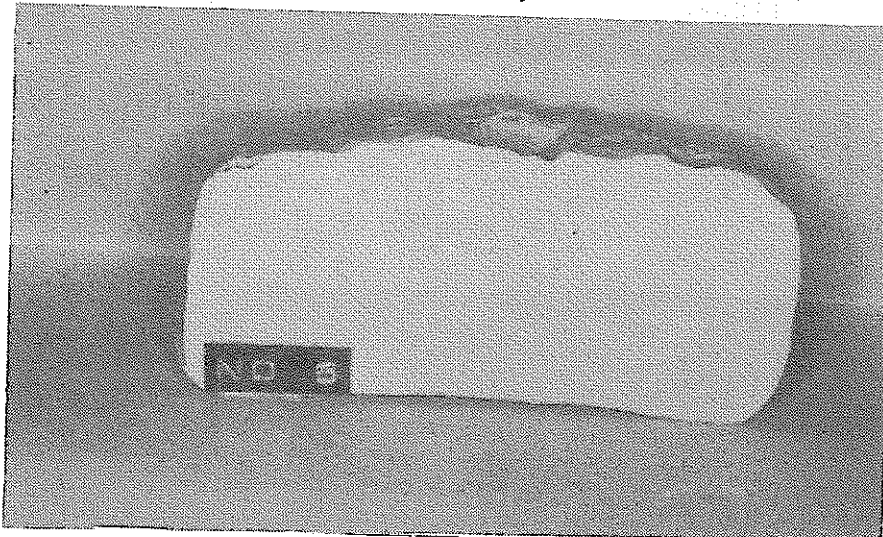


(c) 100 mesh (149 μm) under

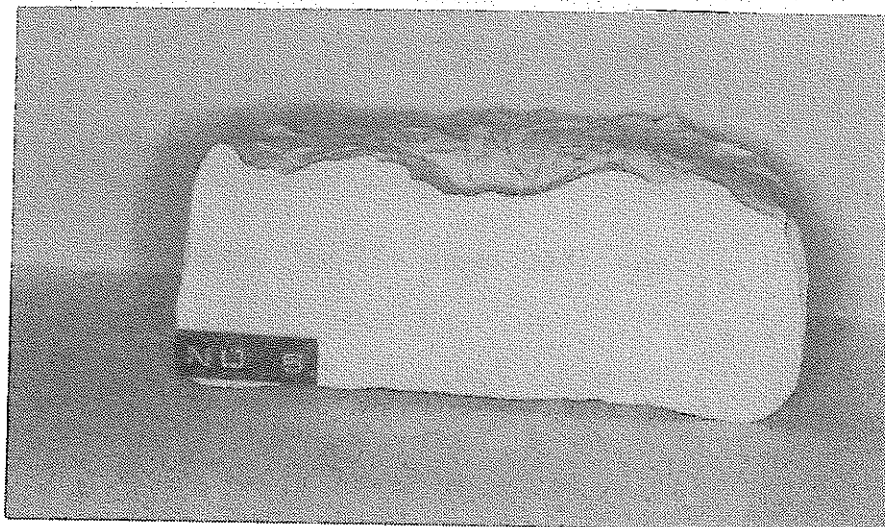
Photo. 2.4.3 Effect of Cut Size of Montmorillonite Powder on the Occurrence of Lamination



(d) 115 mesh (125 μm) under

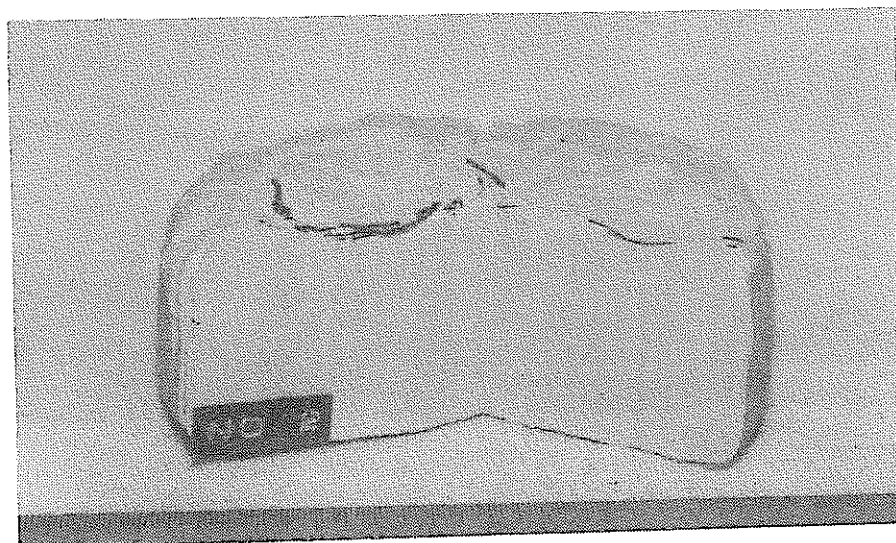


(e) 150 mesh (105 μm) under

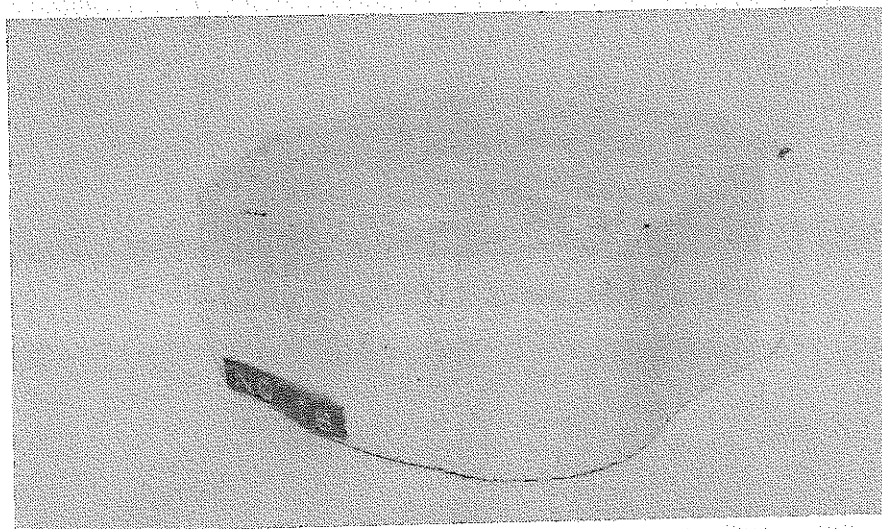


(f) 170 mesh (88 μm) under

Photo. 2.4.3 Continued

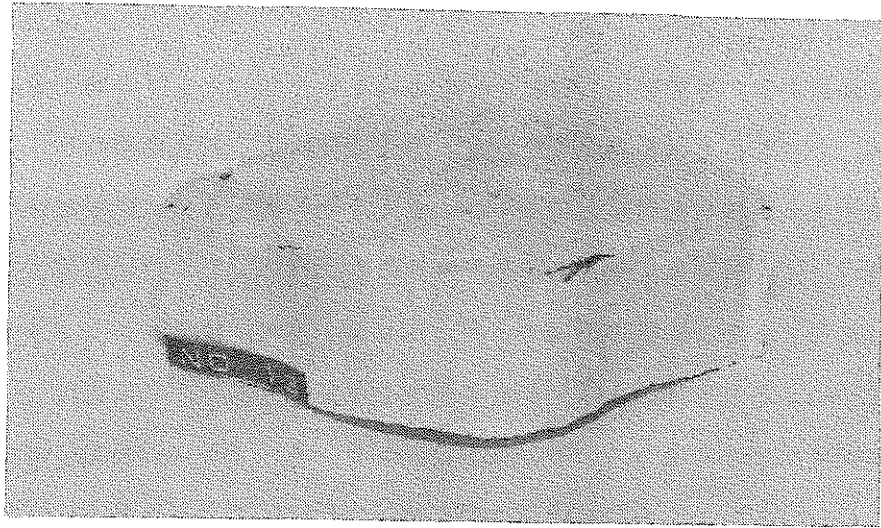


(g) 200 mesh ($74\mu\text{m}$) under

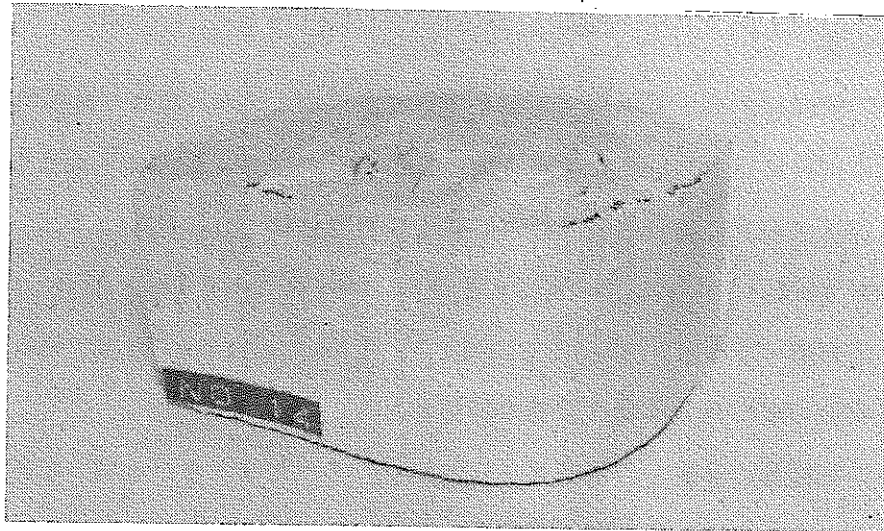


(h) 400 mesh ($37\mu\text{m}$) under

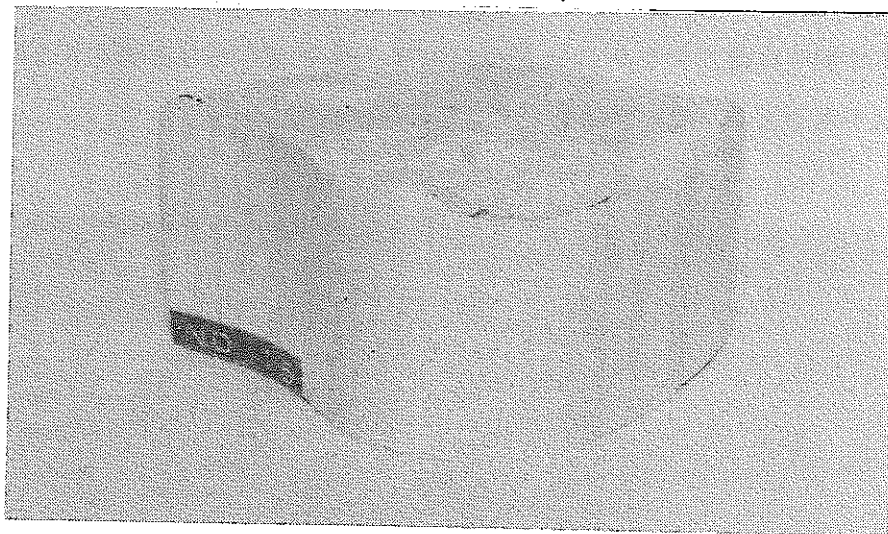
Photo. 2.4.3 Continued



(a) 250 ~ 125 μm



(b) 125 ~ 74 μm



(c) 74 ~ 37 μm

Photo. 2.4.4 Effect of Classification of Uniform Size on the Occurrence of Lamination

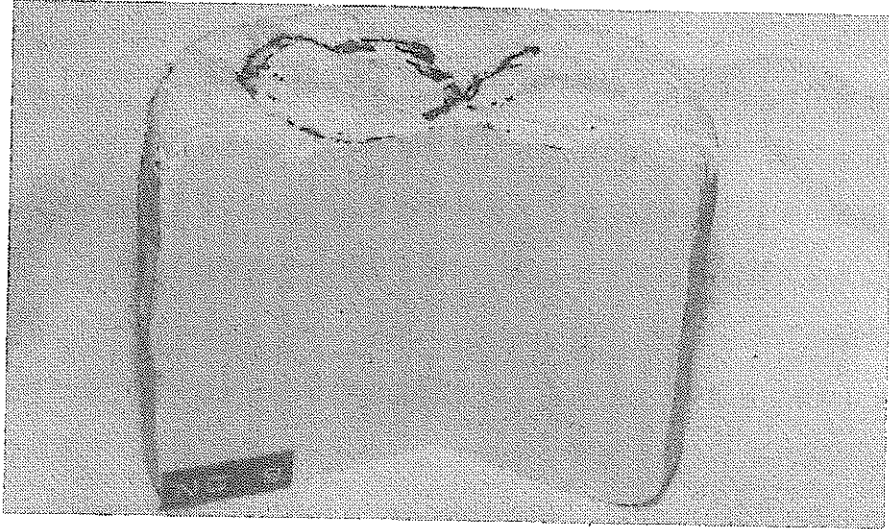
写真の結果から、整粒粒子の粒度が小さいほどラミネーションの発生量は少ないことがわかるが、いずれもその存在が観察され、整粒操作による効果は認められなかった。

一般に粒子の整粒化を行うと空隙率が大きくなり、流動性および脱気性が向上すると推定されたが、本実験では期待した結果が得られなかった。この時は脱気後の密封性が不十分であったこともその原因のひとつと考えられる。また、後で述べる2.4.2項の表2.4.3に整粒粒子による成形体の密度と粒度の関係を示してあるが、この表から粒度が大きい程成形体の密度が小さくなっている。このこともラミネーションの発生に関係があると思われる。しかしながら、この整粒操作は成形体が大型化してくると非常に重要な操作となるので機会があれば再度検討することが必要と思われる。

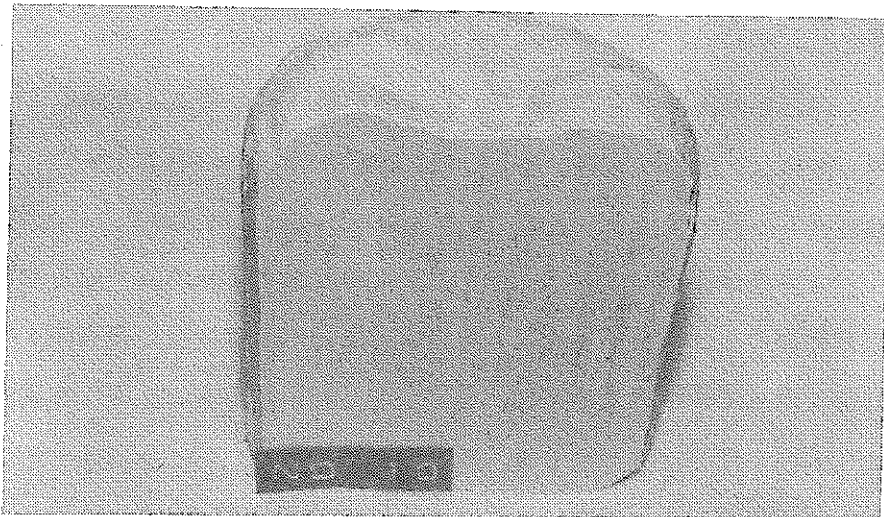
e. 形状の影響

今までの検討はすべて気球用ゴム袋を用いた直径約10 cm、高さ5 cm程度の成形体における結果について行った。そこでゴム袋の種類あるいはゴム袋内に入れる粉体量を変えて、成形性に及ぼす形状の影響を検討した。使用した粉体は、前試験でラミネーションが発生しなかった200メッシュ以下のものである。プレス圧は600 Kg/cm²で、大きさは粉体を入れる成形容器で示せば、155 ϕ × 150 l 、100 ϕ × 150 l 及び、50 ϕ × 150 l である。圧密後の成形体の容積は最初の約 $\frac{1}{2}$ となる。

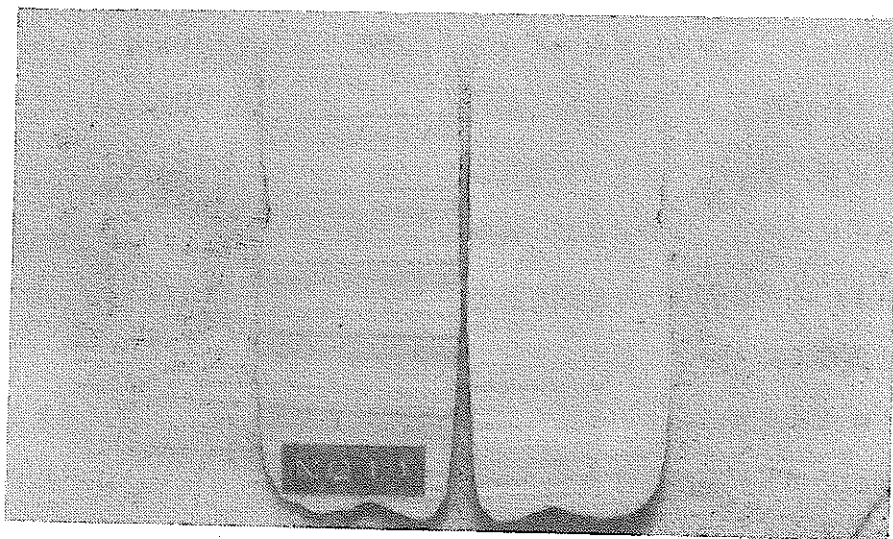
成形体の切断面の写真を、写真2.4.5に示す。すべてラミネーションは起らず、完全なものである。すなわち、成形体の形状や寸法の影響は認められなかった。Van Buren⁵⁾によれば、IP成形において直径1~10 inchの間では理想的な密度の成形体を得られるという。本実験では最大でも5 inch程度なので、今後更に直径を増大した時にどのようになるかは不明であり、更に検討を要する項目となるであろう。



(a) $155\phi \times 150l$



(b) $100\phi \times 150l$



(c) $50\phi \times 150l$

Photo. 2.4.5 Effect of Shape and Size of Compacted Bodies on the Occurrence of Lamination

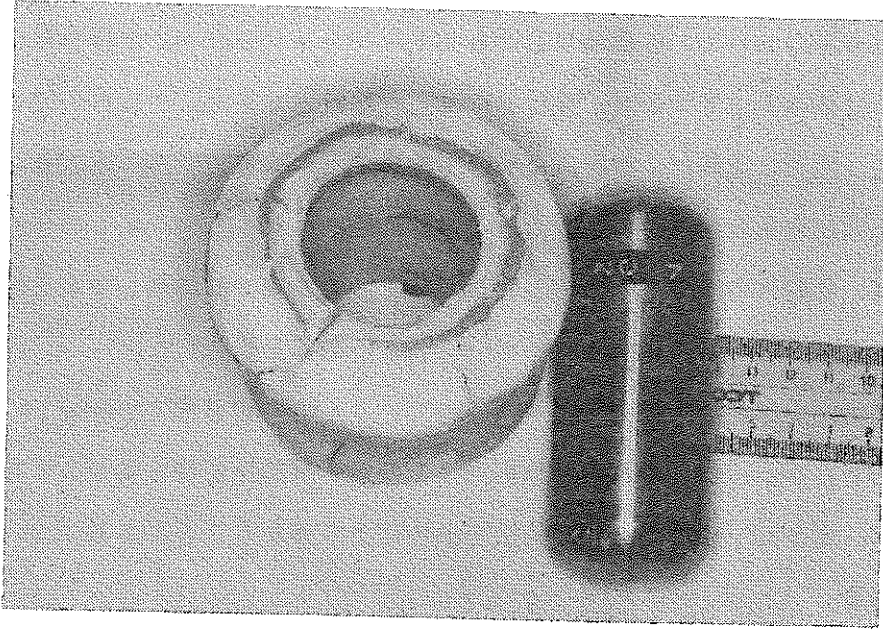
以上の結果から、バルク状の成形体の場合は各種因子の成形体に及ぼす影響はある程度明らかとなったが、実際に処分サイトで成形体を使用する場合は円筒状に成形する必要がある。円筒状の成形体を大量に製作する実際のIP装置としては、先の報告書¹⁾で述べたようにdry bag方式が適していると思われるが、その予備試験としてwet bay方式を用いて以下の実験を行った。

$40\phi \times 100\ell$ と $20\phi \times 100\ell$ の2種類の両端を円球状にした金属棒(黄銅製)をゴム袋の中に入れた。この金属棒の周囲に、200メッシュ以下の粉体を充填した。改良脱気法により脱気を行い、シリコン充填材で密封し、 $600\text{Kg}/\text{cm}^2$ で圧密成形した。写真2.4.6に直径40mmの金属棒を芯にした成形体の外観と断面写真を示す。成形体は中心部が凹んだ鼓型になっており、クラックが入っているのがわかる。これはラミネーションとは異なる。また内部が高圧油で濡れており、高圧油が漏れ込んだことを示している。成形体上部の赤黒く変色した箇所から液が浸入したと推定される。このようなクラックの発生と高圧油の漏れ込みは他の試験体でも認められた。

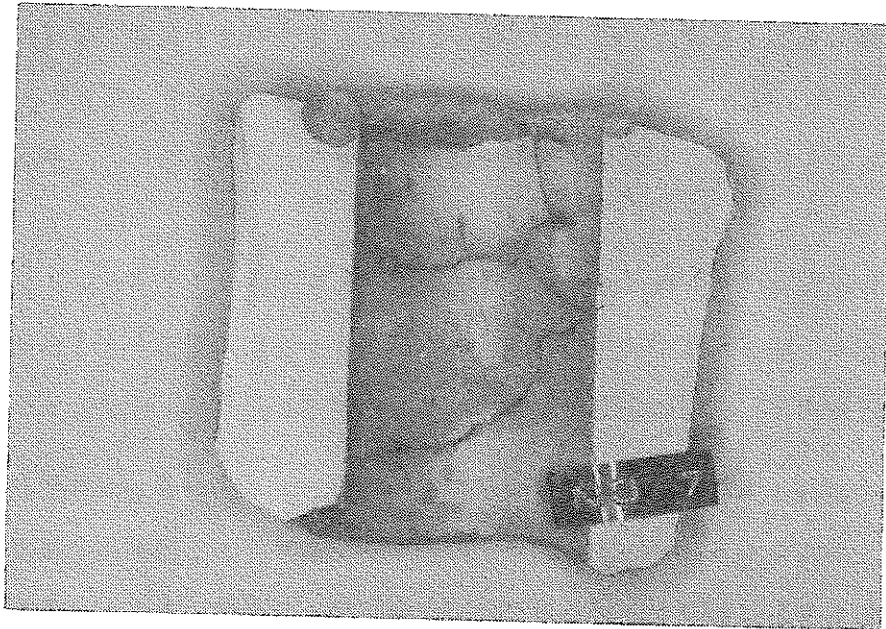
次に、このような高圧油の漏れ込みやクラックの発生する原因について推定する。金属棒を含んだ長軸形の粉体層を等方圧密する場合、圧力の伝播は粉体の周囲すなわちゴム袋側から中心部に向かって進む。この場合、短径すなわち半径方向の圧密は金属棒がない場合と同様に比較的速く均等に進行するが、軸方向の粉体層の圧密は金属棒と粉体との摩擦抵抗により圧密速度に差がでてくる。この結果、圧密速度が速い場合にはクラックが発生すると推定できる。圧密速度の相異は成形体の中心付近では、鼓のように凹んでおり、より圧縮され易かったことを示しており、一方、金属棒の両端付近は圧縮率が小さくなっている。このように場所により圧縮速度に差があるということは、等方圧密にはなっておらず、一種の剪断破壊が生じていることを意味している。

次に、高圧油の漏れ込みであるが、成形体への油の浸入具合からゴム袋の吸引口のシール性が破れて、油が浸入したと推定される。このシール性の破れは、先に述べた圧縮速度あるいは圧縮率の異方性によるものと思われる。

このような圧縮速度の異方性の度合は、加圧時および減圧時の圧力調整方法および成形体の長短径比により影響を受けるが、本実験における道具立てでは、これらの因子の影響は検討できなかった。しかしながら、先の報告書¹⁾の図5.4.6に示したように凹型の成形体が全自動式dry bag法により成形可能であるから、本実験における失敗は本質的なものではなく、今後更に検討する余地があるものと考えられる。



(a) Metal Core and Compacted Body



(b) Cross-sectional Picture of Compacted Body

Photo. 2.4.6 Cylindrical Compacted Sample

f. 安息角の影響

今までの各節において、成形体におけるラミネーションの発生に影響を与えるものとして脱気法、粉体のカットサイズ、整粒操作などを検討してきた。これらの因子とラミネーション発生との関係は実際にIP装置にかけて始めてわかるものであった。そこで実際にIP装置で圧縮実験を行わなくても投入する粉体物性からラミネーションの発生の有無が推定できれば、粉粒体の予備調整の指標となる。そこで本節では、最も簡単な物体物性である安息角を採り上げて、安息角とラミネーションの関係を検討した。

粉体の流動性を評価する場合によく使われているものに安息角 (angle of repose) がある。しかしながら、安息角は内部摩擦角などの他の流動性指標と必ずしも相関があるわけではない。また同一粉体でも測定方法や条件により異なることがあるので、方法の明示が必要である。

測定方法には注入法、排出法及び傾斜法等がある⁶⁾。最も一般的なものは、関与する因子が比較的少なく、付着性粉体でも測定可能な注入法である。本研究でも注入法を用いた。安息角は受皿の大きさおよび注入高さの影響をうけるので、直径100mmおよび40mmで、高さ10mmの2種類の円柱の受台を用いた。この受台にロートを用いて静かに粉体を堆積させる。堆積した高さを高さゲージで測定し、底面と斜面のなす角度(安息角)を算出する。250メッシュ以上の粒子の測定時の写真を写真2.4.7に示す。写真より正確な円錐形に堆積することが判るであろう。測定は同一粉体でそれぞれ4回行い、平均値と標準偏差を算出した。

粒度調製した粉体(モンモリロナイト)の安息角と成形体のラミネーションの関係を、表2.4.1に示す。同一粉体でも底面の小さい方が大きな安息角を示す。これは注入法における一般的な傾向で、円錐の底面が大きくなると一定値に近づくと言われている。

表2.4.1の結果からは、粉体の安息角が大きい方がラミネーションの発生が少ないように見える。しかしながら、その安息角の差はわずかであり、また試験体の気密性の不統一という問題もあり、これらの結果からだけでは安息角と成形性に関する一般的な関係は得ることができない。従って安息角にかかわる何らかの物性を今後検討する必要があると思われる。

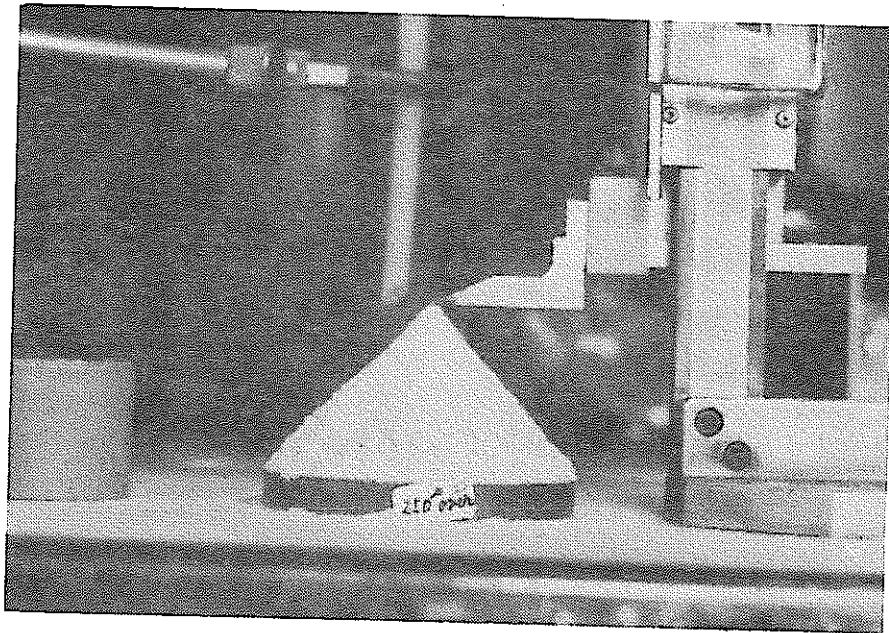


Photo. 2.4.7 Measurement of the Angle of Repose

Table 2.4.1 Relation between the Angle of Repose and the Occurrence of Lamination.

Particle Size	Angle of Repose (degree)		Lamination
	method(1)100 ϕ	method(2)40 ϕ	
non-classification	44.9 \pm 0.7	49.7 \pm 0.9	yes
250 μ m over	45.8 \pm 1.2	47.4 \pm 0.8	-
250~125 μ m	43.0 \pm 0.2	48.8 \pm 0.6	yes
125~74 μ m	43.3 \pm 0.7	47.9 \pm 0.7	yes
74~37 μ m	41.8 \pm 0.5	46.9 \pm 1.1	yes
74 μ m under	47.4 \pm 1.1	51.9 \pm 1.3	no
37 μ m under	46.2 \pm 1.4	52.8 \pm 1.6	no

g. 混合系

緩衝材の主体となる鉱物はモンモリロナイトである。しかし、その性状の改良のために他の鉱物も混合も考慮されている。現在、混合物としては核種収着性を増やすためのゼオライトと熱伝導性を向上させるための石英砂を考えている。そこで以下においてそれらの鉱物を混合して成形した場合のラミネーションの有無から、混合系の成形上の問題点を検討する。

モンモリロナイトとの混合比はゼオライトも石英砂も同一で、10、30、50重量%の3種である。モンモリロナイトの粒度は単独でラミネーションを起こさない200メッシュ以下とし、混合物も同様の粒度とした。

両者の鉱物を30%混合した成形体の切断面写真を写真2.4.8に示す。それぞれの混合物の成形体は全くラミネーションを生じていない。このことは10%混合物および50%混合物の場合も同様であった。成形体の色調はゼオライトが混合されると黄色を呈し、石英砂では特に変化なかった。切断時の抵抗感は、モンモリロナイト単独に比較して大きくなる。特に石英砂混合体で極立った変化を生じるが、詳細は圧縮強度の項で述べる。

本実験の結果、モンモリロナイト、ゼオライト及び石英砂の混合物を成形する場合、200メッシュ以下の微粉末にすれば成形性における問題はほとんどなかった。

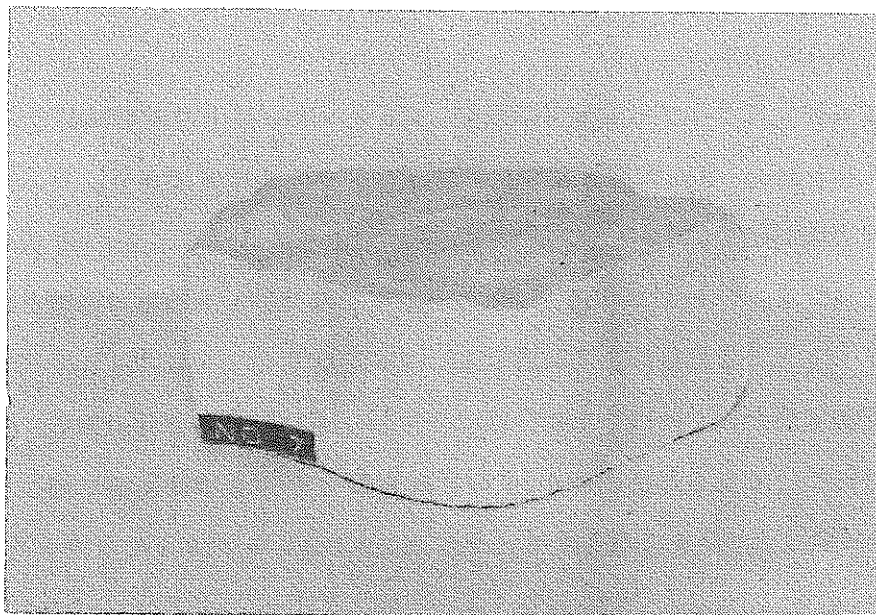
2.4.2 成形圧力と密度

空隙の全く存在しない粉体の密度を真密度又は理論密度と呼び、本研究で用いたモンモリロナイトの真密度は表2.4.2に示すように 2.67 g/cm^3 である。成形体の密度をこの理論密度に近づけるには相当の高圧が必要であるが緩衝材として使用する場合はそのかさ密度が 2.0 g/cm^3 程度で充分であるとも言われている。そこで本研究でもこの程度の密度の成形体を作ることを目的として、成形体の密度と圧縮圧力の関係を検討した。

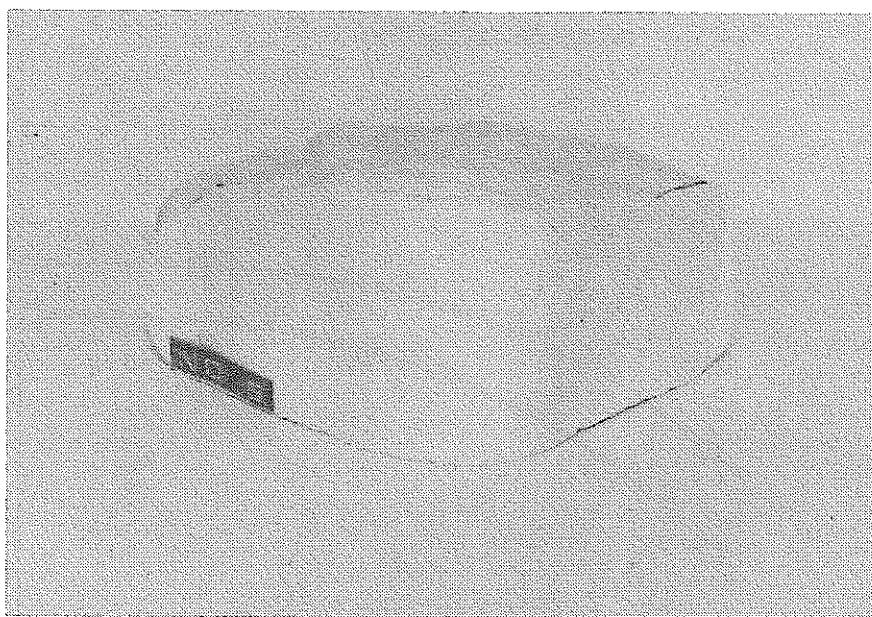
Table 2.4.2 True Density of Mineral

Mineral	True Density
Montmorillonite	2.67
Quartz	2.64
Zeolite	2.32

* Measured by Pycnometer



(a) 30% Zeolite Mixture ($1,000\text{Kg}/\text{cm}^2$)



(b) 30% Quartz Mixture ($1,000\text{Kg}/\text{cm}^2$)

Photo. 2.4.8 Compacted Bodies of Montmorillonite mixed with Zeolite or Quartz

成形体の密度は、旋盤で円板（ $40\phi \times 5\ell$ ）を削り出し、その体積と重さから算出した。1つの成形体から数個の円板を削り出し平均値を求め、成形圧に対してプロットした曲線を図 2.4.1 に示す。

図 2.4.1 においてラミネーションのない 200 メッシュ以下の成形体が全体的に高い値を示し、 $1,000 \text{ Kg/cm}^2$ の成形圧における容度は 2.05 g/cm^3 である。一方、粒度末調整の粒子では各成形圧で 200 メッシュ以下のものより $0.05 \sim 0.1 \text{ g/cm}^3$ 低い値となっている。これはラミネーションの発生のためと言うよりはむしろ粒度の影響と言えよう。なぜなら、ラミネートの部分は非常に脆弱なので密度測定用サンプルとして切り出せない。従って密度測定用として使用した部分はラミネーションのない部分である。また成形圧と密度の関係について見ると密度は 400 Kg/cm^2 程度の圧力までは急速に増加し、その後 600 Kg/cm^2 程度まで徐々に増加する。それ以上 $1,000 \text{ Kg/cm}^2$ までは大きな変化はない。

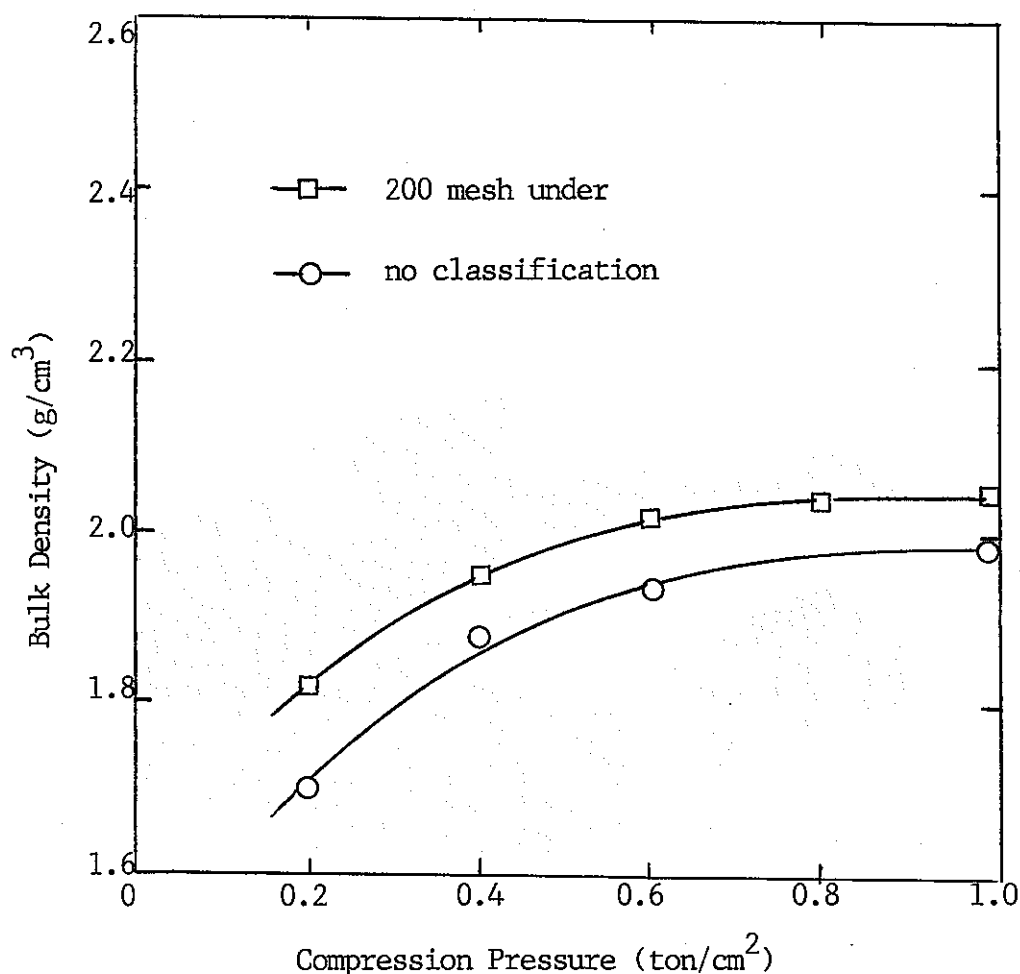


Fig. 2.4.1 Relation between the Compression Pressure and the Density of Compacted Montmorillonite Block

従って最低所要圧縮圧力は 600 Kg/cm^2 以上の成形圧があれば充分であると言える。さらに粒度と成形体密度の関係を示したのが表 2.4.3 である。この表から小粒子ほど密度が高くなっていることが判り、ラミネーションの発生と成形体密度との相関性が明確になっている。換言すれば、同一成形圧でも小粒子ほど高密度化しやすくその結果ラミネーションの発生を抑えられると言えよう。

次に、30%のゼオライトまたは石英砂を混合した成形体の圧力と密度の関係を図 2.4.2 に示す。成形圧の増加と共に密度が増大する傾向はモンモリロナイト単独の場合と同様であり、 600 Kg/cm^2 以上の圧力ではほぼ定常値を示す。しかし、その値はゼオライト混合物で約 0.2 小さく、石英砂混合物では大きな変化がない。これは図 2.4.3 に示すように混合比と密度の関係で見るとさらに明確となる。すなわち、石英砂混合物は混合比にかかわらずほぼ一定値であるが、ゼオライト混合物は混合比の増大と共に密度が減少している。しかしながらいずれの混合比率でもラミネーションは発生しなかった。

Table 2.4.3 Particle Size and Density of Compacted Montmorillonite Block

Particle Size	Bulk Density (g/cm^3)	Lamination
250 ~ 125 μm	1.83	yes
125 ~ 74 μm	1.91	yes
74 ~ 37 μm	1.93	yes
37 μm under	1.94	no

* Compression Pressure = 600 Kg/cm^2

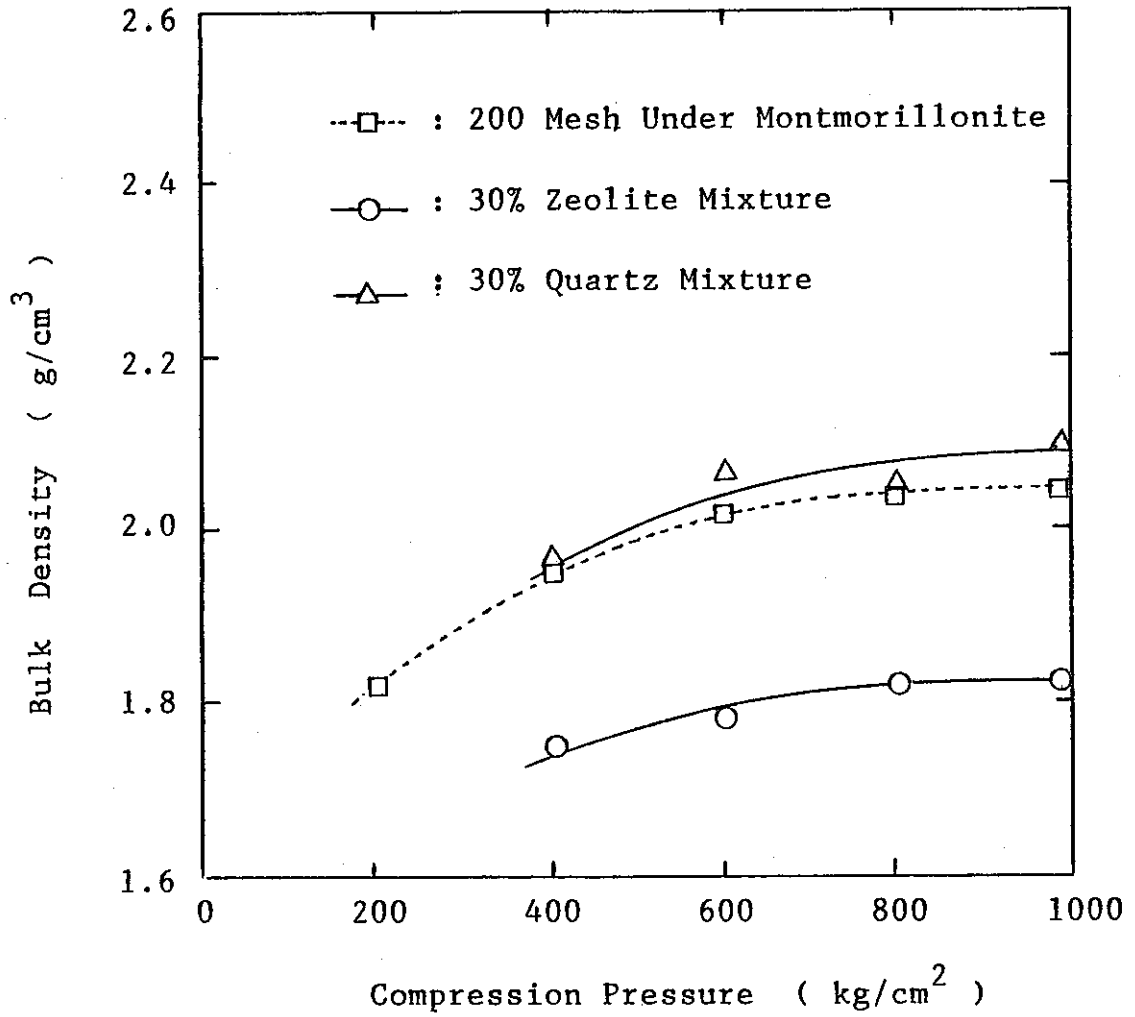


Fig. 2.4.2. Relationship between the Compression Pressure and Density of Mixed Compacted Block

表 2.4.3 からモンモリロナイトと石英砂の真密度はほぼ等しいことがわかる。それ故、石英砂の混合比を変えても成形体の密度はモンモリロナイト単一系の成形体の密度とほぼ同じになる。一方、ゼオライトの場合には、ゼオライトの真密度はモンモリロナイトより少し小さい 2.32 g/cm^3 であるが、それ程大きな相違はない。しかしながらゼオライトは石英砂と異って粒子は多孔質体になっているため、成形体の密度に関係するのはこの多孔質体としての粒子密度であり、粒子密度は真密度よりも小さくなる。そのためにゼオライトの混合量を増加させるにつれて成形体の密度は減少する。

そこでゼオライトの粒子密度を求めた。その測定方法は多孔質でない真密度が既知のある粒度分布を持つ粉体（たとえば石英砂）における一定容積内の重量と、その基準粉体と同一粒度分布を持つゼオライトの一定容積内の重量を比較することにより行うものである。すなわち

$$W_Z = V \cdot \delta_Z (1 - \epsilon_Z) \quad (1)$$

$$W_Q = V \cdot \delta_Q (1 - \epsilon_Q) \quad (2)$$

ここで W_Z : 一定容積 V 内のゼオライトの重量

W_Q : 一定容積 V 内の石英砂の重量

V : 充てん容器の体積

δ_Z : ゼオライトの粒子密度

δ_Q : 石英砂の粒子密度 (= 真密度)

ϵ_Z : ゼオライトにおける空隙率

ϵ_Q : 石英砂における空隙率

粒度分布と粒子形状がほぼ等しい場合には $\epsilon_Z = \epsilon_Q$ としてよいので δ_Z は両式より

$$\delta_Z = \frac{W_Z}{W_Q} \cdot \delta_Q \quad (3)$$

として求めることができる。150～200メッシュに整粒した石英砂とゼオライト粒子を用いて求めたゼオライトの粒子密度は 1.6 g/cm^3 であった。

次に、 $\delta_Z = 1.6 \text{ g/cm}^3$ の値を用いて図 2.4.3 のゼオライト混合系における結果の理論値を推定した。混合系のかさ密度 δ_m は空気の密度を無視すれば、

$$\delta_m = \{ \delta_z \cdot x + \delta_M (1-x) \} (1-\epsilon) \tag{4}$$

となる。ここで x はゼオライトの混合比率, δ_M はモンモリロナイトの粒子密度 ($=2.67 \text{ g/cm}^3$), ϵ は成形体中の空隙率である。

$x=0$ において $\delta_M = 2.05 \text{ g/cm}^3$ より $1-\epsilon = 0.768$ となる。従って, 600 Kg/cm^2 圧縮力下におけるゼオライト混合系の混合比率と粒子密度の理論的關係式は

$$\delta_m = 2.05 - 0.82 x \tag{5}$$

となる。実験値は実線で示した算推値とほぼ一致している。この結果から粒子混合系の成形体の空隙率や成形性状は(4)式から求められることがわかる。

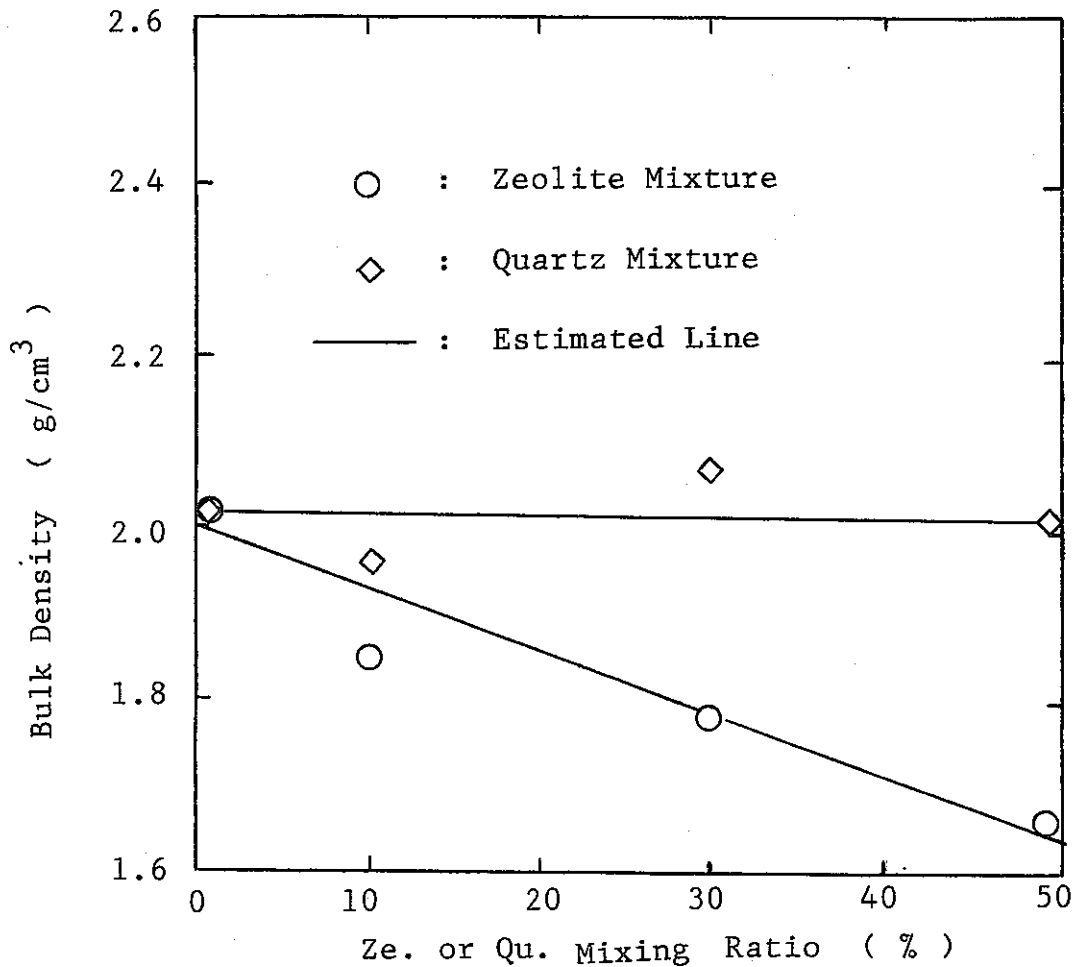


Fig.2.4.3 Relationship between the Mixing Ratio and Density of Compacted Bodies

ところで成形体の密度は圧縮圧力だけでなく、モールド内の最初の充填密度すなわち充填方法によっても影響を受けるので、これについての検討は今後の課題である⁷⁾。

以上の結果をまとめると、(1)いずれの試験体においても圧縮圧力を 600 Kg/cm^2 以上にとると成形体はほぼ一定の密度になった。(2)粉体粒度が小さい程同一圧縮圧力では充填密度は大きくなった。(3)粒子混合系における成形体の密度はそれぞれの粒子密度を用いることにより推定できた。

2.4.3 成形体の均一性

成形体の均一性は前記したようにラミネーションの有無が1つの指標となるが、それだけで成形体の均一性を評価することはできない。そこで本項では成形体の密度分布を測定して均一性を評価した。さらに混合系の成形体ではそれぞれの成分のバラツキも問題となるのでX線回折による組成分析を実施した。

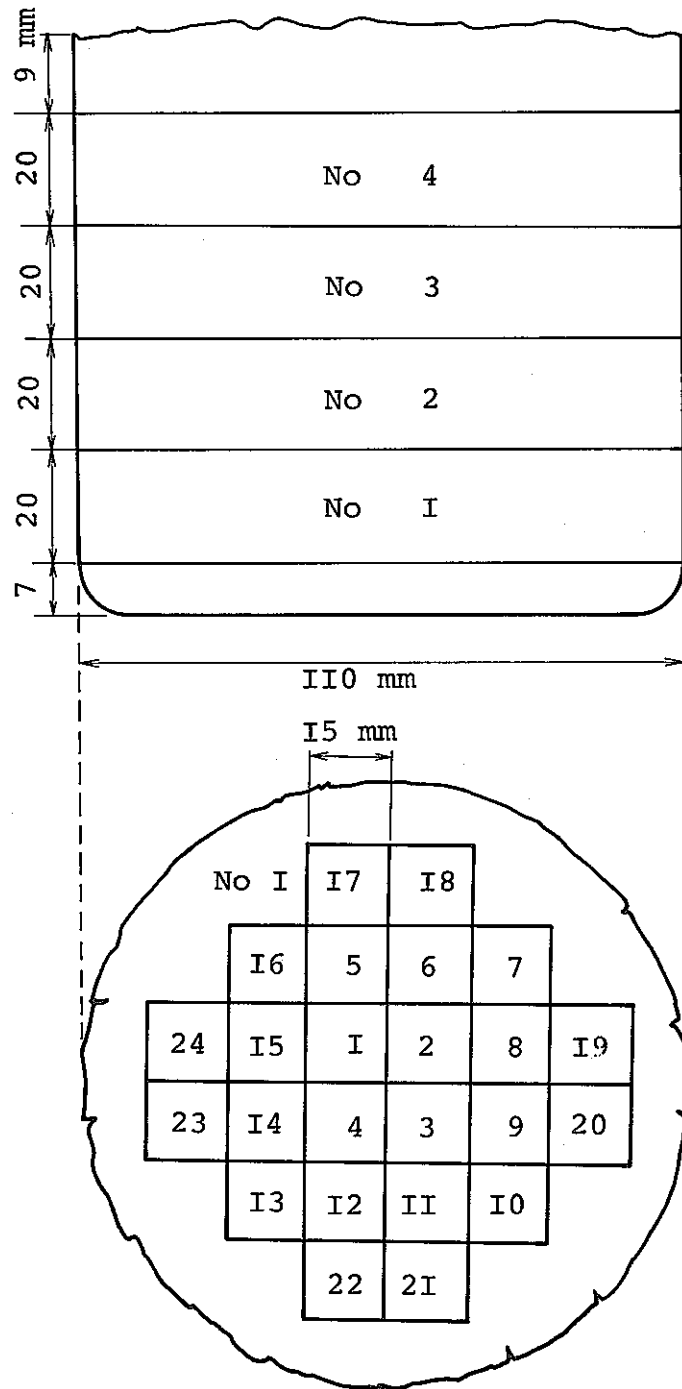
a. 密度分布

(1) 測定方法

200メッシュ以下のモンモリロナイト 1.8 Kg を $155 \phi \times 150 \ell$ の型に入れて 600 Kg/cm^2 の圧力で成形した。成形体は $110 \phi \times 100 \ell$ の円柱形で、ラミネーションの有無を観察した成形体と同一直径で高さが約2倍である。

この成形体を細分化してそれぞれの密度から分布を求めた。細分化の方法を図2.4.5に示す。最初に成形体の上部と下部を削り取り、次に、中間部を4個に輪切りにして高さ 20 mm の円柱を得た。それぞれの円柱は平面図に示すように柘目に切り出した。以上の操作で約 20 mm 角の立方体が1つの円柱につき24個、全体で96個得られた。それぞれの立方体はどの位置から切り出されたかが判るように番号を付記してエメリー紙で表面を平滑にした。その結果、それぞれ約 20 mm 立方体は約 15 mm 角の立方体に仕上がりに、3辺を正確にノギスで測定した。その体積と重量から密度を求め統計処理した。

Inspection Sites in Axial Direction



Inspection Sites in Radial Direction

Fig. 2.4.5 Inspection Sites in Compacted Body for Uniformity of Density

(2) 結果と考察

まず、成形体の上下方向の密度分布を検討した。輪切りにしたサンプルに下方から順にナンバーを付けて、それぞれのサンプルについて密度の平均値と標準偏差を求めると表 2.4.4 が得られる。上下方向の密度は $1.96 \sim 1.98 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあり、標準偏差内のバラツキである。

次に半径方向の密度分布を検討した。サンプルは中心部の 4 個の立方体 (No. 1 ~ 4) を各段で合計した 16 個を中心円柱として 1 つのグループにする。それに接する外側の円筒を中間部 (No. 5 ~ 16), その外側を外周部 (No. 17 ~ 24) として 3 つのグループに分ける。それぞれのグループの密度と標準偏差を表 2.4.5 に示す。半径方向においても、上下方向と同様に密度変化はほとんどなかった。乾燥粉体の等方圧密においては一般的には成形体の外部の方が内部よりも若干密度が高くなるが、本実験結果からはそのような側向は認められなかった。この結果は Van Buren⁵⁾ の結果と一致する。

以上の結果から本実験範囲内では成形体内部の密度分布はないと結論される。

Table 2.4.4 Density Distribution in the Axial Direction

Samples	Bulk Density
No. 1	1.979 ± 0.032
No. 2	1.973 ± 0.008
No. 3	1.959 ± 0.015
No. 4	1.961 ± 0.019
Total	1.968 ± 0.022

Table 2.4.5 Density Distribution in the Radial Direction

Samples	Bulk Density
Central	1.969 ± 0.017
Middle	1.971 ± 0.023
External	1.964 ± 0.017

b. 組成分析 (X線回折法)

(1) 試料

組成分析を行った成形体は以下の2種類の混合物で、その成形圧は 600 Kg/cm^2 である。

1. クニピア — 石英砂, 重量比 1 : 1 混合物
2. クニピア — 馬路産モルデナイト岩, 1 : 1 混合物

試料粉体の採取場所を図 2.4.6 に示す。半径方向において成形体の中心部から 1 点, 中間部で 2 点及び外周部で軸方向の上中下の 3 点の合計 6 点を採取した。これらのサンプルにより組成分布の均一性を検討した。

原料粉体のクニピアには若干の石英粒子が含まれている。微量のため正確な定量分析は困難であるが、およそ 5 wt% 程度と判断される。馬路産モルデナイト岩 (以下簡単のため、単にモルデナイト岩と呼ぶ) には、10~20 wt% の石英, 10 wt% 以下の斜プロル沸石, 微量の α -クリストバライトが含まれている。

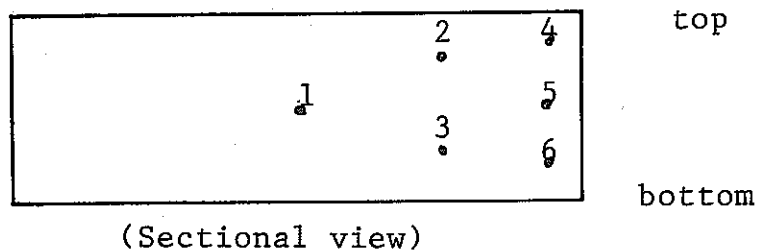


Fig. 2.4.6 Sampling Point of Compact for X-ray Analysis

(2) 分析の方針

クニピア、石英砂、モルデナイト岩の組成が既知であるから（表 2.4.6 参照）各々の物質の Cu K α 線に対する質量吸収係数が計算できる。 $\alpha - \beta$ 2成分混合物中の α 相の重量比は α 、 β 相の質量吸収係数と、対応する回折線の混合物相と純粋相の強度比を用いて

$$W_{\alpha} = (I_{mix} / I_{pure}) \cdot C_{\beta} / \{ C_{\alpha} - (I_{mix} / I_{pure}) (C_{\alpha} - C_{\beta}) \} \quad (6)$$

と表わすことができる。

ただし、

W_{α} α 相の重量比

C_{α}, C_{β} α, β 相の質量吸収係数

(I_{mix} / I_{pure}) 混合物相と純粋相における、物質 α の特定の回折線の強度化

物質 α, β の質量吸収係数 C_{α}, C_{β} は、物質を構成する元素の重量比 W_i と各元素の質量吸収係数 C_i （表 2.4.7 参照）を用いて

Table 2.4.6 Chemical Composition of Materials

	montmorillonite	zeolite	quartz
SiO ₂	55.89	68.02	100.00
TiO ₂	0.23	68.02	-
Al ₂ O ₃	20.03	11.66	-
Fe ₂ O ₃	1.96	1.78	-
MnO	0.01	0.03	-
MgO	3.65	0.37	-
CaO	0.41	1.85	-
SrO	0.03	0.09	-
Na ₂ O	3.43	2.09	-
K ₂ O	0.07	1.97	-
H ₂ O	14.28	11.80	-
Total	100.00	100.00	100.00

Table 2.4.7 Mass Absorption Coefficient for $\text{CuK}\alpha$ line

O	12.7 cm^2/g
Na	30.9
Mg	40.6
Al	48.7
Si	60.3
K	143
Ca	172
Ti	204
Mn	284
Fe	324
Sr	119

$$C_{\alpha} = W_{\text{Si}} \cdot C_{\text{Si}} + W_{\text{Ti}} \cdot C_{\text{Ti}} + W_{\text{Al}} \cdot C_{\text{Al}} + \dots + W_{\text{O}} \cdot C_{\text{O}} \quad (7)$$

などと求められる。 $C_{\text{Cu}} \cdot K_{\alpha}$ に対する各物質の質量吸収係数は、次の様に計算される。

クニピア	34.93 (cm^2/g)
モルデナイト岩	38.85 (")
石英	34.93 (")

$I_{\text{mix}}/I_{\text{pure}}$ は、石英の定量には、石英の102, $2\theta^{\circ} = 39.4^{\circ}$ ($\text{CuK}\alpha$), モルデナイト岩の定量には、モルデナイトの200, $2\theta^{\circ} = 9.8^{\circ}$ ($\text{CuK}\alpha$) の回折線を用いた。

質量吸収係数の計算値と ($I_{\text{mix}}/I_{\text{pure}}$) の観測値を(6)式に代入して夫々、石英とモルデナイト岩の含有率を決定した。

(3) 測定操作

回折線強度は、チャート紙上に記録された回折線プロファイルの面積で表わした。最終的に得られた強度比 ($I_{\text{mix}}/I_{\text{pure}}$) は、粉末試料の結晶方位分布のゆらぎ、プロファイル面積測定作業のくり返し誤差、測定系のゆらぎなどによる誤差を含んでいる。複数試料間の均一性のチェックという今回の目的を達するためには、各プロセスに厳密な管理が要求される。

今回は次の3点に留意した。

1. 粉末試料の結晶方位分布のランダムネスを高めるため、粉末試料を自動乳鉢中で約20分間再粉碎して測定に供した。
2. 測定は複数回(4~11回)行い、測定ごとに試料を充填し直した。
3. 記録紙上の回折プロファイルは、ディジタイザーで計算機に入力し、面積を求めた。同一プロファイルにつき3回読みとりを行った。

尚、X線回折計の設定条件は、以下のとおりである。

Cu K α /Ni フィルター, 35 KV, 20 mA, TC = 1

Slit 1 - 0.3 - 1, ゴニオメータスピード (1/2)° / 分

チャートスピード 20 mm / 分

実験時の気温は16℃, 相対湿度は40%であった。

(4) 結果と考察

定量分析の結果を表2.4.8に示した。

Table 2.4.8 Result of X-ray Diffraction

Sampling Point	Count	I/I ₀	Quartz Content (%)
Q 1	11	0.53 [±] 0.03	0.53 [±] 0.03
Q 2	5	0.55 [±] 0.03	0.55 [±] 0.03
Q 3	5	0.57 [±] 0.03	0.57 [±] 0.03
Q 4	5	0.53 [±] 0.03	0.53 [±] 0.03
Q 5	10	0.56 [±] 0.03	0.56 [±] 0.03
Q 6	10	0.56 [±] 0.02	0.56 [±] 0.02
Mordenite Content			
Z 1	4	0.50 [±] 0.02	0.47 [±] 0.02
Z 2	9	0.46 [±] 0.01	0.43 [±] 0.01
Z 3	10	0.48 [±] 0.04	0.45 [±] 0.04
Z 4	5	0.48 [±] 0.02	0.46 [±] 0.02
Z 5	10	0.48 [±] 0.01	0.45 [±] 0.01
Z 6	7	0.49 [±] 0.02	0.46 [±] 0.01

Q : Quartz Mixture
Z : Zeolite Mixture

クニピア—石英混合物系はいずれも石英含有率が有意に50%を超えている。物質の混合比が厳密に管理され、化学分析時、混合時、X線測定時のクニピアの含水率が殆んど変化していないならば、これは、クニピアに最初から含まれている石英の効果と解釈されよう。サンプル間の差異は比較的小さく、測定値の標準偏差を考慮するとその差は有意とは認め難い。

クニピア—モルデナイト岩混合物系は、いずれもモルデナイト岩含有率が有意に当初混合比50%を下まわっている。物質の混合比が厳密に管理されたとすると、混合時と、X線測定時のクニピアの含水率の相違が最も考えやすい原因であり、混合時よりもX線測定時の含水率が高ければ、起こる現象である。試料間の差異はやはり小さいが、 Z_1 と Z_6 は Z_2 よりも有意にモルデナイト含有率が高い。その他の理由として、測定試料のランダムネス増加のために行った粉碎の影響が考えられる。

いずれにせよ、クニピア—石英系もクニピア—モルデナイト岩系も、場所による混合比の変動は小さく非常に均質であると判断できる。

2.4.4 成形体の圧縮強度

実際の処分サイトにおける使用形態への加工を行ったり、あるいは埋め込まれたキャニスターの沈下や破壊を防止するためには、IP法により圧縮成形された成形体は一定の強度を必要とする。成形体の強度には、引張り強度、圧縮強度および曲げ強度がある。この中で緩衝材として最も重要な性質は圧縮強度と思われるが、圧縮強度には単軸圧縮強度と三軸圧縮強度がある。現実のサイト内では軸応力がいろいろと変化して表われてくるために三軸圧縮強度を測定することが重要であるが、本実験では相対的強度を知るために簡便な方法である単軸圧縮強度試験を行った。

a. 測定方法

測定装置は写真2.4.9に示すように木屋式硬度計と呼ばれているものである。圧力計に連結されたスプリングの付いた試料台に試料をハンドルでゆっくり押し付けて破壊直前の最大圧縮荷重を読み取り、試料の断面積から単位面積当りの圧縮荷重すなわち圧縮応力を算出し、圧縮強度とした。

試料(試験体)は、測定装置の最大荷重(10Kg)内で破壊されなければならないので、予備試験の結果直径4mm、高さ8mmの円柱状に成形加工した。成形方法は旋盤による切削であるが、強度が小さくて旋盤を用いることができない試料についてはカッターナイフで

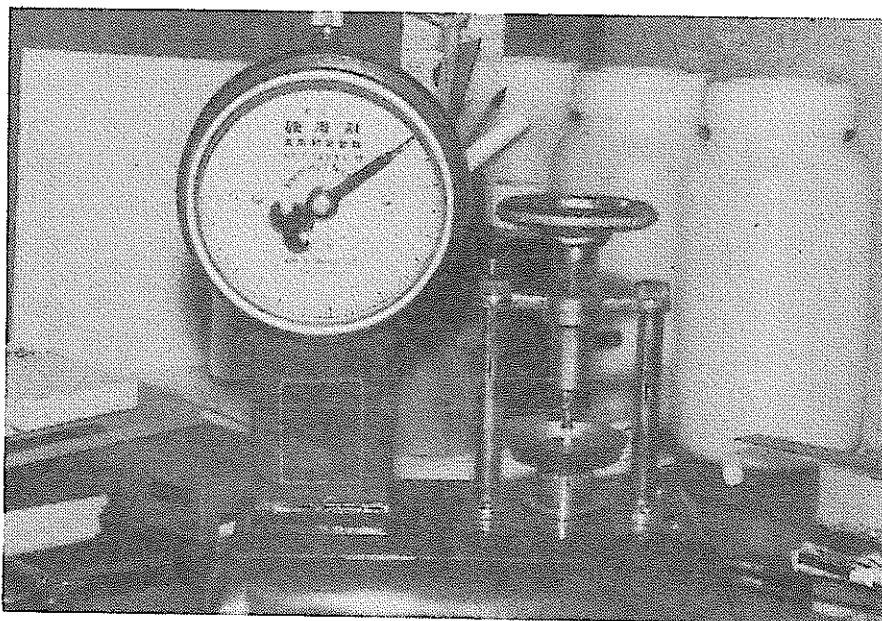


Photo. 2.4.9 Compressive Strength Tester

仕上げた。1つの成形体から5～10個のサンプルを取って試験し、その平均値と標準偏差を求めた。なお試験体はラミネーションの発生していないモンモリロナイト及び30%混合物（ゼオライト、石英砂）ブロックから切出したものである。

b. 測定結果と考察

200メッシュ以下のモンモリロナイト粉体からなる成形体の単軸圧縮強度（以下簡単のために強度と記す）を図2.4.7に示す。成形圧力の増大と共に強度も増加するが600 Kg/cm^2 以上の成形圧では漸近時に一定値に近づく傾向を示す。この傾向はIP法における圧縮圧力と成形体の密度との関係と類似している。

次に、成形体を構成する粒度によっても強度が異なる事が考えられる。そこでカットサイズの異なる粉体より成形した成形体の強度試験を実施した。結果を表2.4.9に示す。

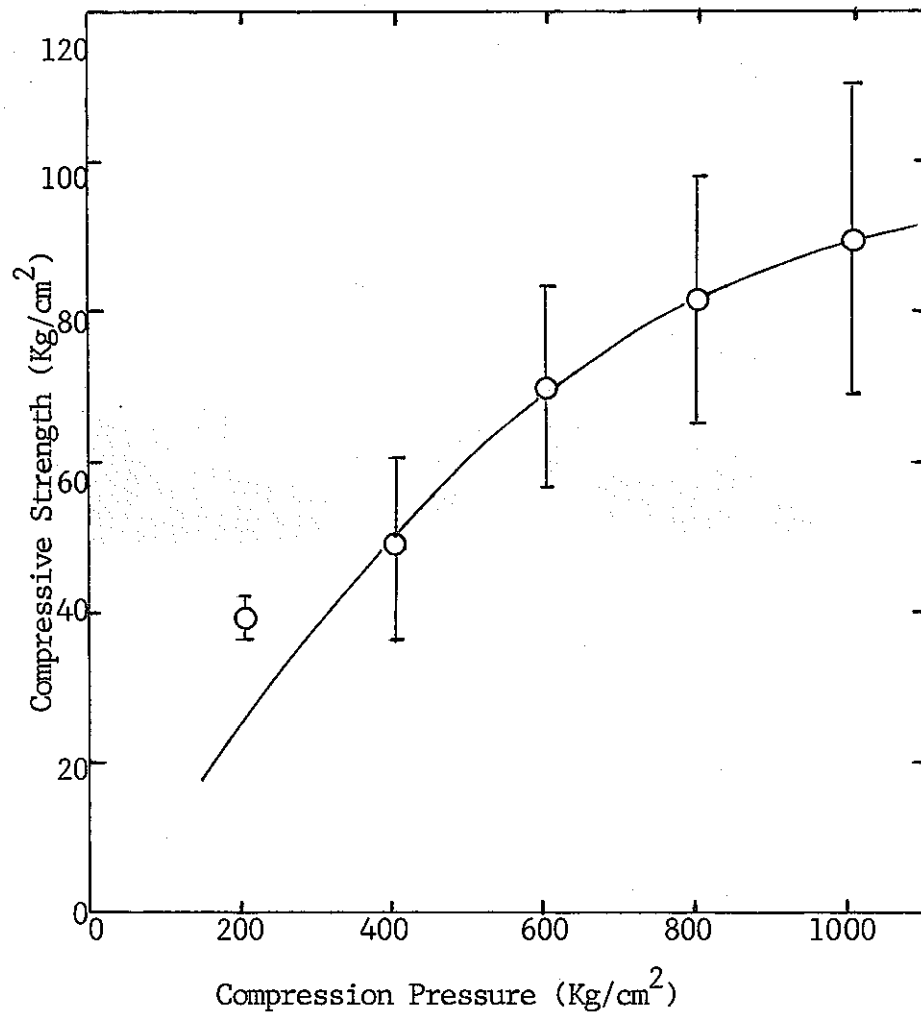


Fig. 2.4.7 Compressive Strength of the Montmorillonite Compacted Bodies

Table 2.4.9 The Compressive Strength and the Particle Size of Montmorillonite

Particle Size (μm)	Compressive Strength (Kg/cm^2)
210 μm under	62.7 \pm 6.5
177 "	62.5 \pm 7.9
149 "	62.4 \pm 7.8
125 "	59.7 \pm 5.3
105 "	67.7 \pm 9.8
88 "	20.4 \pm 7.7
74 "	69.6 \pm 13.7
37 "	65.3 \pm 21.3

Compression Pressure $600\text{Kg}/\text{cm}^2$

表 2.4.9 において $88\mu\text{m}$ 以下の粒子の成形体を除いて、強度は粒子のカットサイズが小さい方が若干大きいようであるが有意の差としては認められず、カットサイズによらず同一の値を有することがわかる。この結果は先のラミネーションの発生に関する「カットサイズの影響」の結果、すなわちカットサイズはラミネーションの発生に影響を与えないと類似の傾向を示している。なお、 $88\mu\text{m}$ 以上の粒子の成形体の強度が他と比較してかなり小さくなっているが理由は不明である。恐らく試験体を切出す時に何らかの歪か傷を与えたものと推定される。

上記において成形圧力が一定であれば強度はカットサイズの影響を受けないことを明らかにしたが、次に強度に及ぼす成形体形状の影響について検討した。先の 2.4.1 項「形状の影響」において述べた試料を試験体として用いた。4 種類の形状・寸法の異なる成形体における強度の結果を表 2.4.10 に示す。表からは強度に及ぼす成形体の形状の傾向的影響は認められず、形状の影響はないと言える。

Table 2.4.10 The Compressive Strength and the Mold Size

Mold Size	Compressive Strength (Kg/cm ²)
155 ϕ x 150 l	74.8 \pm 13.2
100 ϕ x 150 l	67.0 \pm 16.4
50 ϕ x 150 l	73.9 \pm 16.2
155 ϕ x 50 l	69.6 \pm 13.7

Compression Pressure 600Kg/cm²
Particle Size 74 μ m under

以上のことからモンモリロナイト単一系では成形圧力が一定であれば強度はカットサイズや形状の影響は受けないことがわかった。この結果は成形圧力が一定であれば成形体の密度はほぼ一定になることに対応するものと推定される。

次にゼオライト又は石英砂を30 wt %混合した成形体の強度と成形圧力の関係を図2.4.8に示す。この図において成形圧力の増大につれて強度が増加する傾向はモンモリロナイト単一系の成形体の場合と同様であるが、同一成形圧力における強度はモンモリロナイト単一系に比較して混合系は両者共に低下している。この原因を考察するために図2.4.7および図2.4.8を密度と強度の関係に再プロットしたものが図2.4.9である。ここで▲印で示した値はゼオライトがモンモリロナイトと同一の粒子密度を持つと仮定して(5)式を用いて再計算したものである。

図2.4.9において同一成形体密度ではモンモリロナイト単一系、モンモリロナイト—石英砂混合系、モンモリロナイト—ゼオライト混合系の順に強度が低下してくることがわかる。モンモリロナイトは鋳物の成形型を作るのに使用されるように粘着性が強い物質であるが、それに付着強度の弱くかつ粗大粒子である石英砂やゼオライトを混合したために強度が低下したものと推定される。また粉体の成形には一般に水や水溶性ポリマーなどのバインダーが用いられているが、風乾状態のモンモリロナイト中には約10%程度の水分が含まれ、これがバインダーの役目にもなっていると思われる。

いずれにせよ混合系にすると成形体の硬さは増大するが、強度は低下する。従って粒子の混合比や水分含量と強度の一般的関係は今後検討を要する。

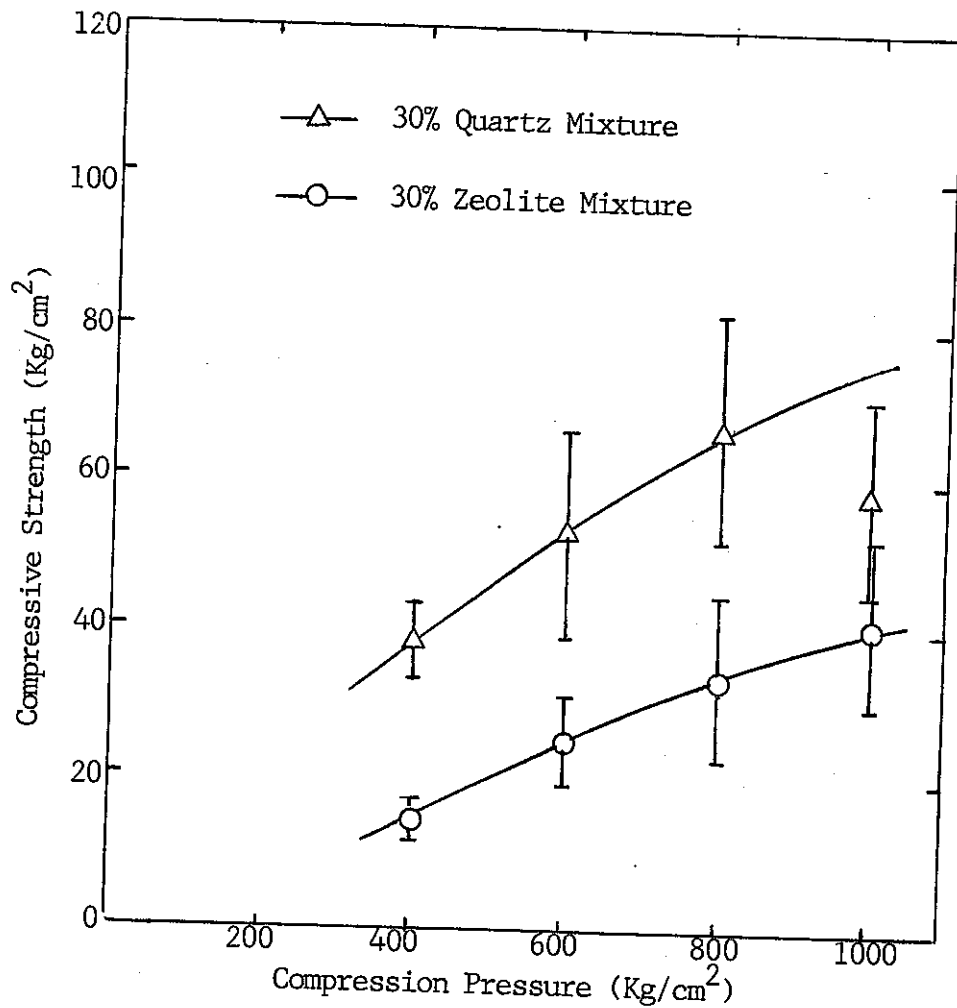


Fig. 2.4.8. Compressive Strength of the Mixed Compacted Bodies.

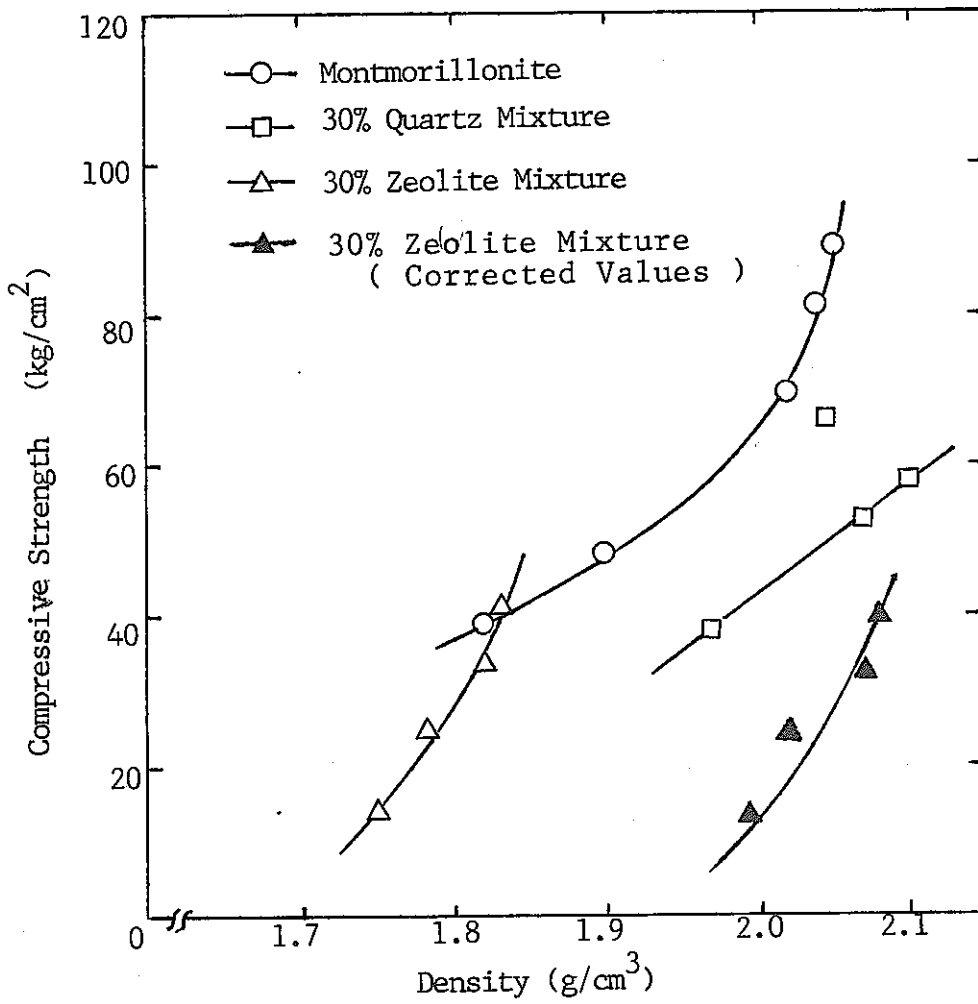


Fig. 2.4.9 The Relationship between the Compressive Strength and the Density of Compacted Bodies.

2.5 結果のまとめ

2.5.1 成形体のラミネーション

a. 脱気方法

気球用ゴム袋に充填粉体をガラスフィルターを通して直接脱気する方法と大気圧によるゴムのくい込みを防止するために、ゴム袋内外を脱気する改良脱気法の両法を検討した結果、脱気後吸引口を完全に密封し空気の再浸入を防止すればどちらの方法においてもラミネーションが防止できることがわかった。

b. 予備圧密の効果

脱気途中で 7.3 Kg/cm^2 の単軸圧縮装置で成形容器内のゴム袋を圧縮し、再度脱気を行った場合、脱気が不完全であればラミネーションが発生し、予備圧密の効果は認められなかった。

c. カットサイズの影響

粉体の成形性に及ぼすカットサイズの影響を調べるために、最大粒径約 $300 \mu\text{m}$ 程度のモンモリロナイト粉体を 65, 80, 100, 115, 150, 170, 200 および 400 メッシュ以下にそれぞれ分級し、成形圧力 600 Kg/cm^2 で圧縮成形した。その結果(1) 200 メッシュ以下にカットした粒子による成形体では脱気が完全でなくてもラミネーションは発生しなかった。(2) カットサイズが大きくても脱気が充分であればラミネーションは発生しなかった。

d. 整粒操作の影響

粉度分布の広い粉粒体をモールド内に充填する場合は充填の仕方によって偏析が生じる。これを防止する方法として造粒や整粒操作がある。 $125 \sim 250 \mu\text{m}$, $74 \sim 125 \mu\text{m}$, $37 \sim 74 \mu\text{m}$ にそれぞれ整粒した粉体試料を用いて 600 Kg/cm^2 の圧力で成形した。その結果整粒粒子の粒度が小さいほどラミネーションの発生量は少なかったが、いずれもその発生が認められた。これは脱気が不十分であったこともその原因のひとつであるが、整粒粒子の粒度が大きい程その成形体の密度が小さくなることも主な原因であると推定された。

e. 形状の影響

成形体の形状や方法が成形性に及ぼす影響もゴム袋の種類及び粉体の投入量を変化させて直径 $5 \sim 15 \text{ cm}$, 高さ $5 \sim 15 \text{ cm}$ の成形体を 600 Kg/cm^2 で成形して検討した。更に実際の処分場で使用される円筒状の成形体を作るために両端を半円球とした金属製芯棒の周囲に充填したときの成形性も検討した。

その結果、バルク（塊）状の成形体の場合には形状や寸法によらず、ラミネーションの発生は認められなかったが、芯棒の入った成形体にはラミネーションでなく、クラックの発生と、高圧油の漏れ込みが観察された。このクラックの発生は粉体と金属面との摩擦による圧縮速度の異方性によるものと推定された。

f. 安息角の影響

ラミネーションの発生と粉体物性の関係を調べるために、物性として最も測定し易い安息角と粉体の粒度分布との関係を求めた。

その結果、粉体の粒度が小さい方が安息角が大きく、ラミネーションの発生が少ないように思われたが、その安息角の差はわずかであり、試験体の気密性の不統一という点からこの結果からだけでは明確な関係は得られなかった。

g. 混合系

緩衝材の主体はモンモリロナイトであるが、その性状を改良するためにゼオライトや石英砂の混合系が考慮されている。そこでこれらの粒子を混合した場合の成形性を200メッシュ以下の粉体を用いて検討した。

その結果、ゼオライトあるいは石英砂をモンモリロナイトに10～50wt%混合してもラミネーションの発生は認められなかった。また成形体の切断時における抵抗感は混合試料の硬度に比例して大きくなった。

2.5.2 成形圧力と密度

緩衝材の密度は核種収着性、透水性、熱伝導性および機械的強度に大きな影響を与える。そこでモンモリロナイト単一系および混合系の成形体における成形圧力と密度の関係を検討した。

その結果、(1)いずれの試験体においても成形圧力を増大させると成形体の密度は増加するが、 600 Kg/cm^2 以上では漸近的にほぼ一定の密度に近づいた。(2)粉体粒度が小さいほど成形体の密度は大きくなった。(3)粒子混合系における密度はそれぞれの粒子密度を用いることにより推算することができた。

2.5.3 成形体の均一性

成形体の均一性は成形体の任意の部分における密度のおよび組成の均一性を意味する。そこで密度の均一性については200メッシュ以下のモンモリロナイトを 600 Kg/cm^2 で成形した $110^{\phi} \times 100^{\ell}$ の円柱形式成形体を一定形状（立方体）に細分化して検討した。また組成の均一性についてはモンモリロナイト（クニピアF）と石英砂あるいはゼオライト

の50 wt %混合物の各鉱物の組成分析をX線回析により行い検討した。

その結果、モンモリロナイト単一系における成形体の半径方向および軸方向の密度分布はほとんどなかった。また混合系においてもその均一性は確認できた。

2.5.4 成形体の圧縮強度

IP法による成形体の仕上げ加工や埋め込まれたキャニスターの沈下を防止するためには、成形体は一定の強度を必要とする。そこで成形体の強度の指標として測定容易な単軸圧縮強度を求め、強度と圧縮圧力、粒度分布、寸法および密度の関係をモンモリロナイト単一系および混合系(30 wt %)における成形体から切り出した円柱状試験体($4\phi \times 8\ell$)を用いて検討した。

その結果、(1)いずれの試験体においても圧縮圧力の増大につれて、その圧縮強度は増加したが、密度の場合と同時に 600 Kg/cm^2 の圧力では漸近的にある一定に近づいた。(2)粒子のカットサイズは同一成形圧力では圧縮強度に影響を与えず、ほぼ同一値となった。(3)成形体の形状・寸法は同一成形圧力では圧縮強度に影響を与えなかった。このことは同一成形圧力では成形体の密度はほぼ同一となることによるものと推定された。(4)混合系における成形体の強度はモンモリロナイト単一系に比較して低下した。これは混合粉体の付着性の差によるものと推定された。

2.6 今後の方針

昨年度(昭和58年度)は緩衝材の成形に関して、粉体材料の調整法、成形のための粉体のハンドリング法および圧縮成形法の一般論を述べた。今年度(昭和59年度)は昨年度の成果を踏まえて、wet bag式のIP法により小形の成形体を試作し、成形に関する諸因子(圧縮圧力、形状および粒度)が成形性(ラミネーション発生の有無、密度、強度および均一性)に及ぼす影響をある程度明らかにした。

次の研究段階は、本年度でその因子関係を明確にしえなかった事項の解明と実際の処分サイトで使用する緩衝材の寸法や形状に相似な中間規模の大きさを有する成形体を試作し、スケールアップに必要な要因および中間規模大の成形体の加工性や力学的特性を明らかにすることである。

まず今回の研究で明確にしえなかった事項として、(1)脱気状態が試験サンプルにより一定しておらず、モールド内の残留空気量が成形性に及ぼす影響を明確にできなかった。このことは成形体が大きくなると完全に脱気するのが困難になり長時間を要するようになる

ので、空気残留量と成形圧力およびラミネーション発生などの成形性との関係をうることが重要となる。(2)整粒操作を行った場合本研究ではその成形性は低下したが、成形体が大規模化すると均一に充填するために何らかの操作が必要となる。整粒操作と成形性の関係の詳細な検討は時間の都合上行えなかったが、成形性の向上に関して今後も検討する必要がある。

次に成形体のスケールアップに関してであるが、実際の処分サイトで使用するキャニスターの直径はSweden⁹⁾の例では約50～70 cmと推定されているが、実規模に移行する前に直径5～10 cm、高さ20～40 cm程度の中規模のオーバーパックの周囲の緩衝材を成形し、スケールアップにおける諸因子の効果を調べる必要がある。

その場合の成形方法として次の4方法が考え出される。

- (a) 最初から軸方向に長い円筒状成形体を作る。
- (b) 軸方向に短い円筒状成形体を作り、切削による表面加工を行ってから多段に積重ねる。
- (c) 軸方向に長い円柱状成形体を作り、中心を削り出し、円筒状にする。
- (d) 軸方向に短い円柱状成形体を作り、中心の削り出しおよび表面処理を行って多段に積重ねる。

これらの方法のうち(a)の方法はつなぎ目のない凹状の成形体を一回の圧縮操作で成形できる特徴を持つ。円筒状成形体を作る試みは金属芯を用いて本研究において行ったところ成形体にクラックが生じたが、先に述べたように圧縮速度の調整などの改良により、今後改善の余地があると思われる。また軸方向に長い成形体を作れば軸方向と半径方向の圧縮速度差が小さく、クラックの生じない成形体ができる可能性はある。

(b)の方法は軸方向に短い円筒を成形し、その外周および両面を一定の寸法に加工して、軸方向に積重ねるものであるが、この場合は偏平な円筒を流れのチャンネルリングが生じないように均密に接着することが必要である。接着剤としては水やリン酸系の無機セメントなどが考えられるが、その効果を検証する必要がある。

(c)の方法は円筒状に成形することが困難な場合に、円柱状に成形し、中心を削り出す方法であり、(d)の方法は本実験で行ったように薄い円柱状に成形し、それを偏平な円筒状に成形し、それを偏平な円筒状に切削加工して積重ねる方法であるため(b)で述べたような問題点がある。

従って上記の方法のうちどの方法が実用的寸法の緩衝材の成形方法として適しているかはそれぞれの方法でwet bagあるいはdry bag方式により成形体を試作することにより検

討する必要がある。

上記においてスケールアップした場合の成形体の形状や加工について述べたが、成形性を向上させるためにはそれに伴う諸因子の検討も重要である。それらの因子には、

- (i) モールド用ゴムの材質と形状
- (ii) 充填方法
- (iii) 脱気方法
- (iv) 圧力の増減のコントロール方法
- (v) 加工方法（仕上げ方法）

(i)～(v)の因子については昨年度の報告書に既に述べている。加工法はモンモリロナイト単一系の場合は、切削加工は比較的容易であるが、混合系の場合成形体の強度の低下や硬度の増加をもたらすので、切削に伴う残留応力や表面の欠損を防止する加工方法を開発する必要がある。

ところで今までの緩衝材の特性に関する研究であまり考慮されていない因子として緩衝材の可塑性や機械的強度がある。可塑性は成形体のレオロジー特性を明らかにすることが重要であり、この場合は乾燥状態だけでなく、地下水を含んだ状態における特性を測定する必要がある。特にキャニスターの沈下に関係するクリープ現象に関しては、一定圧力を擬似三軸的にかけて長時間にわたる測定を行う必要がある。⁹⁾ また成形体の機械的強度は本実験では単軸圧縮強度のみを求めたが、場合によっては三軸圧縮強度および曲げ強度も求める必要がある。

最後に、本章では成形体の作製方法や成形性および加工性に関することについては主に述べてきたが、成形体の密度や形状は透水性、伝熱特性および化学的安定性にも大きな影響を及ぼすと考えられる。従って今後は早急に中間規模寸法の成形体の成形に関する研究を実行し、それと緩衝材としての諸特性の関係を明確にする必要がある。

REFERENCE

- (1) 工業開発研究所：地層処分における緩衝材に関する研究(Ⅲ)，P 213 (1984)
- (2) 国峰鋳化工業(株)製品カタログ
- (3) 工業開発研究所：地層処分における緩衝材に関する研究(Ⅱ)，P 8 (1983)
- (4) 大谷武雄ほか：品川技報，№25，63 (1981)
- (5) C. E. van Buren & H.H. Hirsch，: Hydrostatic pressing of powders, New methods for the consolidation of metal powders, (Ed. by H. H. Hausner et al.) Plenum press, New York, P 27 (1967)
- (6) 青木隆一：物体物性測定法(早川宗八郎編)(1973)
- (7) 森 勇蔵ほか：粉体および粉末冶金，29，45，(1982)
- (8) 素木洋一：セラミック製造プロセス(Ⅱ)，P 161，技報堂出版(1977)
- (9) R. Pusch，: Stress / strain / time properties of highly compacted bentonite, SKBF / KBS Teknisk Rapport (1983)

§ 3. 国内資源の緩衝材への適用性

わが国では通常ベントナイトの名称はNa型のスメクタイトを主成分とする粘土に対して用いられているが、同類のものにはCa型スメクタイトを主成分とするもの（fullers earth）、K型のメタベントナイト、 H^+ 型の酸性白土などがある。その世界における分布や成因の概略について昭和56年度報告書において報告したのでここでは、わが国の主要鉱床に産する鉱石について物性を中心として以下に記述する。

3.1 わが国におけるベントナイト鉱床の分布

ベントナイトの主成分鉱物であるスメクタイトは地表付近の低温、低圧、 PO_2 、 PCO_2 の高い領域で広い安定領域をもつため、最も広く産出する鉱物の一つである。わが国でもかつて稼行されたベントナイト鉱床は100ヶ所以上あり、現在、世界の総生産量500万トンの約10%を生産しているとみられる。主要な鉱床は火山性物質を多く含む第三系中に胚胎し、低温熱水作用によるものが多い。

- A. 北海道は全域に分布しているが、小規模なものが多く、鉱石の物性について詳しく研究されたものはあまり無い。その中では、グリーンタフ地域の発足は最も詳しい報告があるが、現在は休山中である。その他、見取潤、久遠、奥尻など小規模なもの多数ある。北見地区の開成と若松は古第三系堆積岩中に胚胎している。爽炭層中のベントナイト鉱床も多く、築別、小石、上羽幌、門別、釧路などあり、上羽幌は比較的品質が優れている。
- B. 東北地方のグリーンタフ地域には全域にベントナイト鉱床が存在し、稼行されているものも多数ある。それらの地質、鉱物については東北の工業用鉱物資源第1輯—第3輯にほとんど網羅されている。その中で主要なものをあげると青森県黒石、山形県月布、宮城県蔵王などの稼行中のものや、現在は休山しているが古くから調査報告の多い秋田県岩見三内や山形県柏倉門伝などがある。とくに山形県月布はNa型ベントナイトとして品質が優れており、現時点では最も留意されるべきものである。
- C. 群馬県西部妙義山地区の松井田町から安中市にかけての地域もベントナイト鉱床の密集地である。新第三系凝灰岩中に胚胎する層状鉱床であるため鉱床の規模が大きく品質も比較的安定している。現在、7社が稼行しているが、その中では安中、富岡など数ヶ所で採掘している豊順鉱業がわが国で最大手のベントナイト鉱山である。主生産ベント

ナイトはNa - Ca型であるが、改質したNa型も製品化している。

- D. 新潟県下には津川，三川付近に多数のベントナイト鉱床があり現在数ヶ所稼行されている。これらはいずれも新第三紀層中に胚胎したもので，東北地方のグリーントフ地域のもとの地質環境や成因は同じとみられる。
- E. 長野県下にも数ヶ所の鉱床が稼行されたことがある。いずれも新第三紀層のもので，産状や成因は群馬県妙義山地区と類似している。
- F. 山陰地方のグリーントフ地域にも小規模ながら多数のベントナイト鉱床がある。鳥取県下では上砂見，田河内，鹿野，伊木などがあるが現在稼行されているものはない。島根県西部の大田市には朝山，紙屋，朝倉など数ヶ所にベントナイト鉱床が知られているが，朝倉ベントナイトは比較的近年に開発され稼行中である。鉱石はいずれも新第三系凝灰岩中に胚胎している。
- G. 北九州のベントナイトは北海道地区と同様に古第三紀爽炭層中に産するもので，小倉炭田，筑豊炭田，粕屋炭田，唐津炭田などで知られているが，日本炭鉱坑内のものは福岡ベントナイトの名で年産12万トン以上生産されたことがある。
- H. 酸性白土はベントナイトの風化生成物とみられるものが多く，青森県から石川県に至る主として日本海沿岸に多く分布している。とくに山形県下，新潟県下の蒲原郡と西部の糸魚川付近，石川県西部などに広く分布し，稼行中のものが相当数あるが，物性からみて緩衝材の候補となるものではないので以下の記述からは割愛する。

3.2 鉱物組成

わが国のベントナイト鉱床はほとんどが 15 \AA スメクタイトを主成分としている。北鹿地方の黒鉱鉱床周辺には $12 \sim 13 \text{ \AA}$ 鉱床が産するが稼行対象となっていない。また，これもNa型モンモリロナイトであるかどうかは更に検討する必要がある。青森県梵珠山ベントナイトは 14.5 \AA とやや小さな(001)面間距離をもつことが報告されているが，この分析値は異常に高い K_2O 含有量を示し，メタベントナイトの領域に入るもので，絹雲母とモンモリロナイトの混合層鉱物を主成分とするものと考えられる。

主成分のスメクタイトと他の構成鉱物の比は各鉱床および鉱床内でも差異が大きい。普通に共生する鉱物は初生鉱物の石英と長石，次生鉱物は α -クリストバライトと沸石類が多い。主成分スメクタイトの量比はX線法やCECにより測定されているが，比較的純度が高いと思われる山形県月布で40～70%である。初生鉱物である石英や長石の量は水

と残渣として測定し、砂質量として示されているが、月布では13.3～35.3%とされ代表的ベントナイトのワイオミング産のものに比較するとやや高い。北九州の炭層に伴なうベントナイトは砂質分が高く、筑豊炭田は34.0～76.0、粕屋炭田は39.0～74.0、小倉炭田は18.8～75.8と報告されている。他の鉱床については測定値がないが、X線パターンから判断すると、石炭よりも長石の量に変動が多く、大略15～40%と思われる。

次生鉱物の量も各鉱床により差が大きい。 α -クリストバライトは量は一定しないが、ほとんどの鉱体に伴っている。沸石類は斜プロチル沸石、モルデン沸石、方沸石が主要な共生鉱物であり、これらも凝灰岩を原岩としているものは殆どどの鉱体に伴っている。3種の沸石のうちでは斜プロチル沸石が最も普通であるがモルデン沸石を多く伴う横手ベントナイトなどの例もある。方沸石を伴うものは北海道発足ベントナイト、山形県七夕畑ベントナイト、月布ベントナイトなどの例がある。とくに月布ベントナイトは我が国で最も重要なものの一つであるが、スメクタイト・方沸石・石英の組み合わせは普通にみられるスメクタイト・斜プロチル沸石・ α -クリストバライトとは生成条件の違いがあると考えられ、今後の研究が必要である。この他、ゲーサイトやハロイサイトを少量含む鉱体も2、3知られており、風化を受けた鉱体と解釈される。群馬県妙義山地区のベントナイト鉱床は新第三紀泥質岩に夾在する凝灰岩層を交代して生成した比較的規模の大きい層状鉱床であり、周辺でゼオライト岩と指交関係にある。これには多量の炭酸塩鉱物、バライト、黄鉄鉱などを伴っており、物性上も成因と関連して注目される点である。

3.3 化学組成

現在報告されている化学分析値を表3.1に示した。化学組成は一つの鉱体内で大きな差があるため、ここでは最もスメクタイト含有量が高いと判断されるものを代表値として採用した。しかし、各分析値は分析法が同一でなく、精度の低いものも含まれているので厳密な比較は出来ない。通覧すると、 Al_2O_3 / SiO_2 、アルカリ/アルカリ土類などの比に大変に幅がある。ここでは、とくに CaO / Na_2O に注目し、タイプをNa型、Ca-Na型、Ca型の3つに分けると下記のとおりである。しかし、鉱物組成の項で述べたようにスメクタイトのX線粉末回折パターンは全て 15 \AA の(001)層間距離をもち、純度も不明のため、この分類がスメクタイト鉱物の組成とは必ずしも一致しないことに留意する必要がある。

Table 3.1 Chemical Composition of Bentonite in Japan

	A 北海道			B 東北地方			
	A-1 北見開成	A-2 羽幌	A-3 発足	B-1 小泊 (青森)	B-2 久渡寺 (青森)	B-3 黒木 (青森)	B-4 梵珠山 (青森)
SiO ₂	67.16	75.18	67.52	65.70	58.23	63.55	74.08
Al ₂ O ₃	17.66	10.28	12.62	16.48	14.24	14.94	13.31
Fe ₂ O ₃	-	*	2.23	6.89	1.46	1.46	2.62
CaO	3.16	1.30	1.79	-	1.91	0.35	1.55
MgO	1.08	-	0.59	3.32	3.81	3.67	0.66
K ₂ O	0.42	0.06	0.24	0.36	0.14	0.37	1.27
Na ₂ O	0.92	1.99	0.32	1.24	0.09	0.22	1.62
H ₂ O	7.88	4.88 (Ig, loss)	10.10	7.25	19.82	14.74	4.64
		* 2.24 (FeO)	0.08(FeO) 0.32(CO ₂)		0.11(FeO) 0.02(MnO)		

Table 3.1 continued

	B 東 北 地 方							
	B-5 平 賀 (青森)	B-6 黒 石 (青森)	B-7 沢 口 (秋田)	B-8 富 根 (秋田)	B-9 前 山 (秋田)	B-10 岩見三内 (秋田)	B-11 前 沢 (秋田)	B-12 能代松山 (秋田)
SiO ₂	41.95	68.72	70.93	53.81	69.30	73.32	70.96	63.04
Al ₂ O ₃	16.82	17.00	6.78	16.68	11.92	14.86	13.62	13.72
Fe ₂ O ₃	2.82	2.11	1.65	3.08	-	0.82	1.54	1.82
CaO	1.92	-	0.82	2.58	1.08	0.50	1.14	-
MgO	3.34	4.51	2.10	5.03	1.04	2.37	1.55	2.41
K ₂ O	0.02	0.58	0.31	0.39	2.01	0.12	1.03	tr
Na ₂ O	2.25	2.47	0.62	0.87	0.47	1.32	3.11	1.10
H ₂ O	24.71	4.18	17.07	17.28	11.87	6.46 (Iglass)	6.84	17.44
	0.09(FeO) 0.18(MnO)							

Table 3.1 continued

	B 東 北 地 方							
	B-13 駒 形 (秋田)	B-14 八木沢 (秋田)	B-15 月 布 (山形)	B-16 飯豊高峰 (山形)	B-17 飯豊須郷 (山形)	B-18 徳 沢 (山形)	B-19 七夕畑 (山形)	B-20 立 木 (山形)
SiO ₂	56.86	64.68	75.01	64.88	58.96	73.40	68.35	74.24
Al ₂ O ₂	14.42	10.91	12.75	14.32	12.81	13.09	15.43	13.38
Fe ₂ O ₃	7.65	1.81	1.41	1.90	3.08	2.87	2.54	2.37
CaO	1.60	1.12	1.00	3.91	8.38	0.87	1.75	0.18
MgO	4.34	2.01	1.04	2.55	4.34	2.35	2.81	3.13
K ₂ O	0.64	} 1.47	1.04	0.06	0.40	0.25	0.10	0.16
Na ₂ O	1.65		2.63	1.28	1.03	1.33	0.55	1.35
H ₂ O	11.55	18.77	4.72	10.57 (Ig,loss)	11.30	9.70	14.78	10.66
			0.10(TiO ₂)			0.12(TiO ₂) 0.79(MnO ₇)	0.17(TiO ₂) 0.91(MnO ₇)	0.08(TiO ₂) 0.95(MnO ₇)

Table 3.1 continued

	B 東 北 地 方							C
	B-21 六角 (山形)	B-22 中川 (山形)	B-23 白鷹 (山形)	B-24 元屋敷 (山形)	B-25 宮崎 (宮城)	B-26 土浮山 (宮城)	B-27 蛇喰 (福島)	C-1 豊順
SiO ₂	57.62	55.92	62.16	66.69	49.61	62.33	63.00	68.56
Al ₂ O ₃	17.09	15.56	14.28	12.24	21.25	10.59	15.96	11.38
Fe ₂ O ₃	2.24	4.87	2.64	3.19	3.45	1.93	1.46	1.14
CaO	1.35	1.79	2.04	1.57	-	2.19	0.61	0.76
MgO	2.38	2.22	1.13	0.77	3.84	4.91	4.30	0.04
K ₂ O	1.90	0.75	0.85	1.95	0.30	0.16	0.62	0.36
Na ₂ O	0.80	1.70	3.20	2.40	0.12	0.40	3.70	1.86
H ₂ O	16.22	17.80	14.01	11.56	22.76	22.34	10.55	14.93 0.69(FeO)

Table 3.1 continued

	C 群馬県妙義					DE 信越		
	C-2 小板橋	C-3 横川	C-4 中岡	C-5 春日	C-6 青山	D-1 麒麟山 (新潟)	D-2 三川 (新潟)	E-1 浅川 (長野)
SiO ₂	62.02	60.33	60.02	60.30	64.64	60.79	74.87	61.39
Al ₂ O ₃	13.70	17.05	12.67	17.99	12.86	19.00	13.43	15.85
Fe ₂ O ₃	0.55	2.09	1.51	2.20	1.77	2.75	2.10	1.95
CaO	1.32	1.58	2.38	2.58	3.76	1.80	0.71	0.59
MgO	2.38	0.66	1.32	1.41	1.61	2.00	3.30	4.18
K ₂ O	0.22	0.23	0.22	0.47	0.74	} 1.62	0.46	0.83
Na ₂ O	1.12	1.27	1.12	2.26	1.30		1.99	1.27
H ₂ O	15.58	16.18	9.66	7.82	12.84	18.78	-	14.00
	2.80(FeO)	0.28(FeO)	2.80(FeO) 1.16(CO ₂)		0.45(CO ₂)	3.09(SO ₃)		0.01(TiO ₂)

Table 3.1 continued

	F 山陰			G 九州			
	F-1 上砂見 (鳥取)	F-2 朝倉 (島根)	F-3 三谷 (島根)	G-1 小倉	G-2 福岡	G-3 粕屋	G-4 遠賀
SiO ₂	66.11	65.93	65.93	68.13	67.91	62.76	56.78
Al ₂ O ₃	16.50	15.96	14.39	13.42	18.19	17.80	21.47
Fe ₂ O ₃	-	2.35	2.83	1.96	2.66	2.18	1.87
CaO	-	2.85	1.98	0.84	0.51	1.05	tr
MgO	2.58	2.16	3.23	2.33	2.64	1.67	3.22
K ₂ O	0.46	0.47	0.49	-	0.35	-	} 3.29
Na ₂ O	0.57	0.56	1.67	-	2.87	-	
H ₂ O	11.37 (Ig,loss)	8.91 (Ig,loss)	10.18 (Ig,loss)	13.14 (Ig,loss)	4.75 (Ig,loss)	12.14	11.90

Na-型： 立木(B-20), 蛇喰(B-27), 前沢(B-11), 月布(B-15)
豊順(C-1), 福岡(G-2), 遠賀(G-4)

Ca-Na型： 羽幌(A-2), 徳沢(B-18), 前山(B-9), 大角(B-21),
中川(B-22), 白鷹(B-23), 元屋敷(B-24), 平賀(B-5)
高峰(B-16), 駒形(B-13), 八木沢(B-14),
小板橋(C-2), 中岡(C-4), 春日(C-5), 青山(C-6),
キリン山(D-1), 三谷(F-3)

Ca-型： 北見開成(A-1), 発足(A-3), 富根(B-8),
七夕畑(B-19), 岩見三内(B-10), 久渡寺(B-2),
須郷(B-17), 土浮山(B-26), 横川(C-3), 朝倉(F-2)

このようにわが国のベントナイトはNa型に属するものは比較的少なく, Ca-Na型やCa型が卓越する。一般に膨潤性などの物性においてNa-型が優れているため, Ca-Na型やCa-型はイオン交換しNa-型に改変して製品としている例もある。緩衝材としては酸化, 還元電位をコントロールする可能性のある Fe_2O_3/FeO も重要な要素である。信頼出来るデータに限ってみるとこの値は5~20であり, Feは圧倒的に3価の状態にあるとみられる。その他の微量成分についても注意が必要であるが殆んどデータがない。群馬県妙義山地区のものに関する定性的なデータによると, Ag, B, Ba, Co, Cr, Cu, Li, Mo, Ni, Pb, Ti, V, Znのうち, Ti, Liは全鉱体に均等に含まれ, Cu, Pb, Znもある程度検出されている。BとBaは鉱体による偏りが大きい。このような微量元素の濃集は鉱体の成因と大きな関連をもつと考えられるものがあるが, ほとんど研究されていない。ハロゲンに関するデータも殆んどない。この元素は金属腐食に対する影響が大きく, 緩衝材の化学緩衝性を決める一つの要因である。図3.1に月布ベントナイトを水旗によりモンモリロナイト含量を高めた製品中に含まれる Cl^- の量を示す。 Cl^- 濃度と水/固体の比を両対数でプロットすると, その関係は傾き-1の直線で表わされる。従って Cl^- は可溶性の塩化物として粘土に付随した形で存在していると考えられ, その量は1gの粘土当り, 14 μmol である。

3.4 陽イオン交換能

陽イオン交換能はベントナイトの基本的な物性値であるが, 測定データはあまり多くな

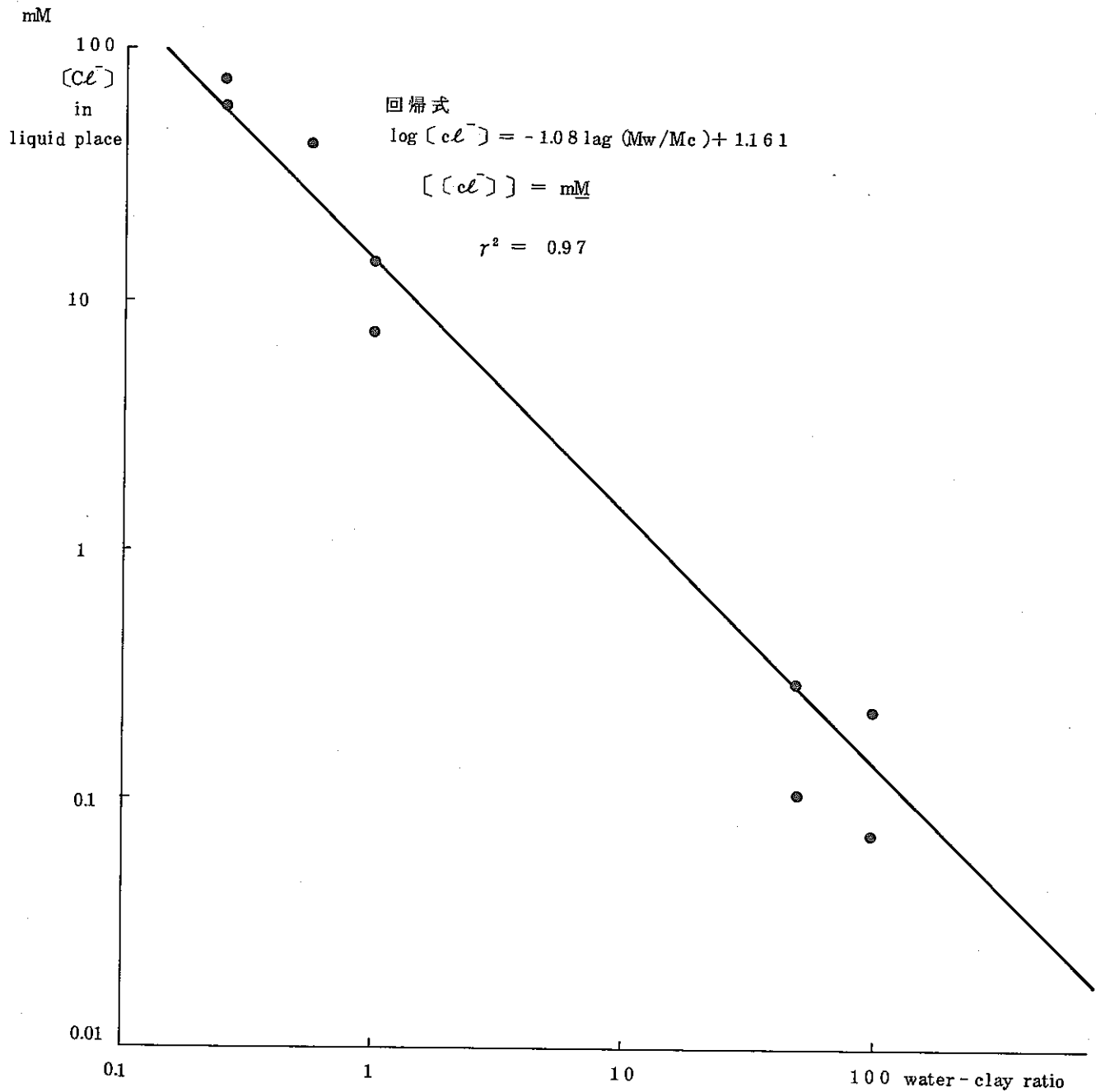


Fig. 3.1 $[Cl^-]$ in Water - clay system

い。また測定方法によって違いが見られる。陽イオン交換能は斜プチロル沸石やモルデン沸石も高い値をもつため、その値とスメクタイト含有量とは必ずしも対応しないが、現在稼行の対象となっているものはいずれも80 meq / 100 g以上の値をもっている。(表 3.2)

Table 3.2 Cation exchange capacity

meq / 100 g

A	北海道	発足	90
		茶津	21 ~ 40
		見取濡	61 ~ 84
		上羽幌	58 ~ 86
B	東北	月布	85.5 ~ 97.5
		土浮山	101.1
		天栄	49 ~ 74
C	群馬	豊順	88 ~ 94
D	新潟	糸魚川(白土)	69
G	北九州	小倉	52 ~ 83
		福岡	80 ~ 102
		粕屋	67 ~ 82

3.5 膨潤性

膨潤性の測定法は少なくとも3種類以上行われているため比較が大変に困難である。ここでは吸水量法に換算して大中小の3ランクに分け以下に示す。

膨潤性大(吸水量換算で10以上)

羽幌, 徳沢, 月布, 轟木, 前沢, 六角, 高峰, 須郷, 清明, 豊順, 筑豊

膨潤性中(吸水量換算で10~1)

発足, 見取潤, 奥尻, 北見, 津別, 岩見三内, 前山, 青柳, 七夕畑, 立木, 須刈内, 梵珠山, 沼沢, 福岡, 小倉

膨潤性小(吸水量換算1以下)

前山, 能代捨山, 小泊, 黒石, 八木沢, 横手

この中、とくに膨潤性の優れているものとしては、わが国最初のベントナイト鉱床として開発され山形県六角(旧柏倉門伝村)があげられる。現在稼行されているものの中では月布が最も優れ安定した値を示しているようである。北九州炭田の遠賀も高い値を示しているが、データが古く、測定方法が異っているので再検討する必要がある。

3.6 水素イオン濃度

ベントナイトを水に混ぜ上澄み溶液の pH を測定した値をみると、普通ベントナイトと呼ばれているものは 6 以上であり、酸性白土はそれ以下である。ベントナイトを 3 段階に分けると、

pH > 10	六角, 月布, 福岡
pH = 10 ~ 8	発足, 奥尻, 北見, 上羽幌, 富根(一部), 前山(一部)
pH = 8 ~ 6	見取潤, 津別, 前沢, 天栄, 前山(一部), 富根(一部), 八木沢, 横手, 粕屋
(pH < 6	岩見三内)

となり、主要なものは pH が大きい傾向があり酸性溶液の中和に効果的と思われる。

3.7 その他の物性値

ベントナイトの粘性は産地により差があると報告されているが、具体的な産地と値は殆んど示されていない。粘性の高いものとされている月布が 14 ~ 20 KL / ton, その他前山が 11.51 KL / ton でのデータがある。液性限界についても月布が 491 ~ 777 %, 小倉が 170 ~ 380 % である。小倉については塑性限界 30 ~ 53 %, 収縮限界 14 ~ 26 % の値が示されている。

3.8 熱的安定性, 化学的安定性

スメクタイト鉱物の熱的安定性については、一般的研究は多く報告されているが、産地による個別的なデータは少ない。発足ベントナイトの例では最も低温で不安定になり、X 線粉末パターンが 100 °C 加熱で弱くなり、200 °C 加熱で消失すると報告されている。膨潤度は室温で 6 ~ 7 cc から 60 °C で 1 cc 以下となり極端に落ちる。このように加熱による物性変化には緩衝材の性能として本質的な問題があるとみられ、今後の問題である。ベントナイトの化学的安定性については、酸性白土の場合がよく検討されている。とくに酸処理による陽イオン交換能、置換性水素イオン量、比表面積、固体酸量などが検討されている。緩衝材としては pH 変化によるスメクタイト鉱物の構造破壊とそれに伴う諸物性の変化が注目される所であり、各産地のものにつき検討していく必要がある。

§ 4. 基礎的特性試験

緩衝材の候補材料を対象にして、核種の収着性、熱的安定性、化学緩衝性、金属との両立性、耐放射性、及び透水性に関する試験を実施し、それら特性の評価手法の検討、及び基礎データの収集を行なった。

4.1 イオン収着性

昨年度の試験により、緩衝材候補材料の収着特性と各材料を混合することの効果が一部明らかにされ、更に重要な点として、或る核種に対しては従来の実験方法が不相当であることが示された。即ち、処分地条件に類似した圧密材料中での Am^{3+} 、 Eu^{2+} 移行試験において、カラム入口でのフィルター材への核種の吸着が無視し難い程度に起り、この点についての改善が望まれた。

今年度は新しい実験手法を確立し、それにより得た結果を従来法と比較検討し、核種移行の遅延に寄与する因子の検討を行なった。

4.1.1 収着性試験法

これまでの試験で採用してきた方法は、バッチ法、カラム・フロー法、及び今年度新たに行なったカラム静置法である。バッチ法は、地下水を模擬した水溶液に、緩衝材候補材料と核種を所定量添加し、溶液と材料中にそれぞれ分配された核種の平衡濃度を求めるものである。通常、平衡を実現するために固体に対し多量の溶液の存在下で攪拌操作が加えられる。この方法では、基本的に固体への吸着或いはイオン交換が主たる収着機構である。従って、その他の吸着機構、例えば沈殿、析出又は後に述べる拡散経路長の増加や有効断面積の減少等による遅延効果は、この方法で評価することはできないし、また収着が吸着やイオン交換によって行なわれる場合でも、これから得られた結果をそのまま処分システムの性能評価に適用することには、検討すべき多くの問題が含まれている。しかしながら、収着機構がこの方法に適合している材料と核種の組み合わせに対しては、バッチ法は材料のスクリーニングとして簡便性を備えた有力な方法である。

昨年度まで行なってきたカラム・フロー法は、候補材料粉体を処分地に施工される緩衝材と類似の状態のカラムに充填し、それに模擬地下水をカラムへ圧入し、カラム内の核種濃度分布から核種の拡散定数を算出するものである。図 4.1.1 に装置の概念を、図 4.1.2 に拡散セルを示す。この方法における問題点は、核種のカラム入口濃度、及びトレーサー

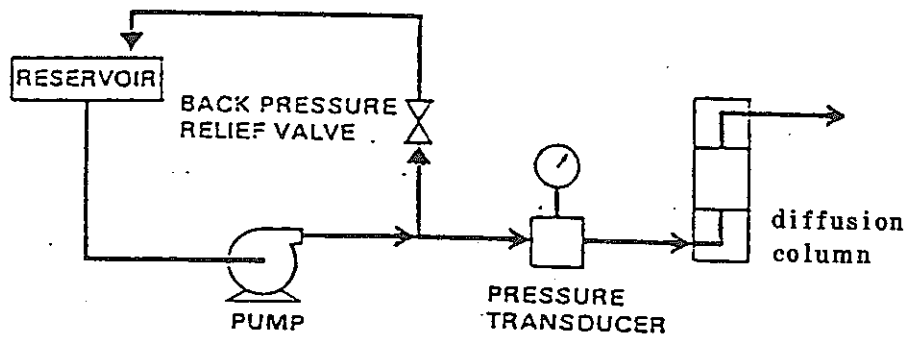


Fig. 4.1.1 Schematic diagram of dynamic test apparatus.

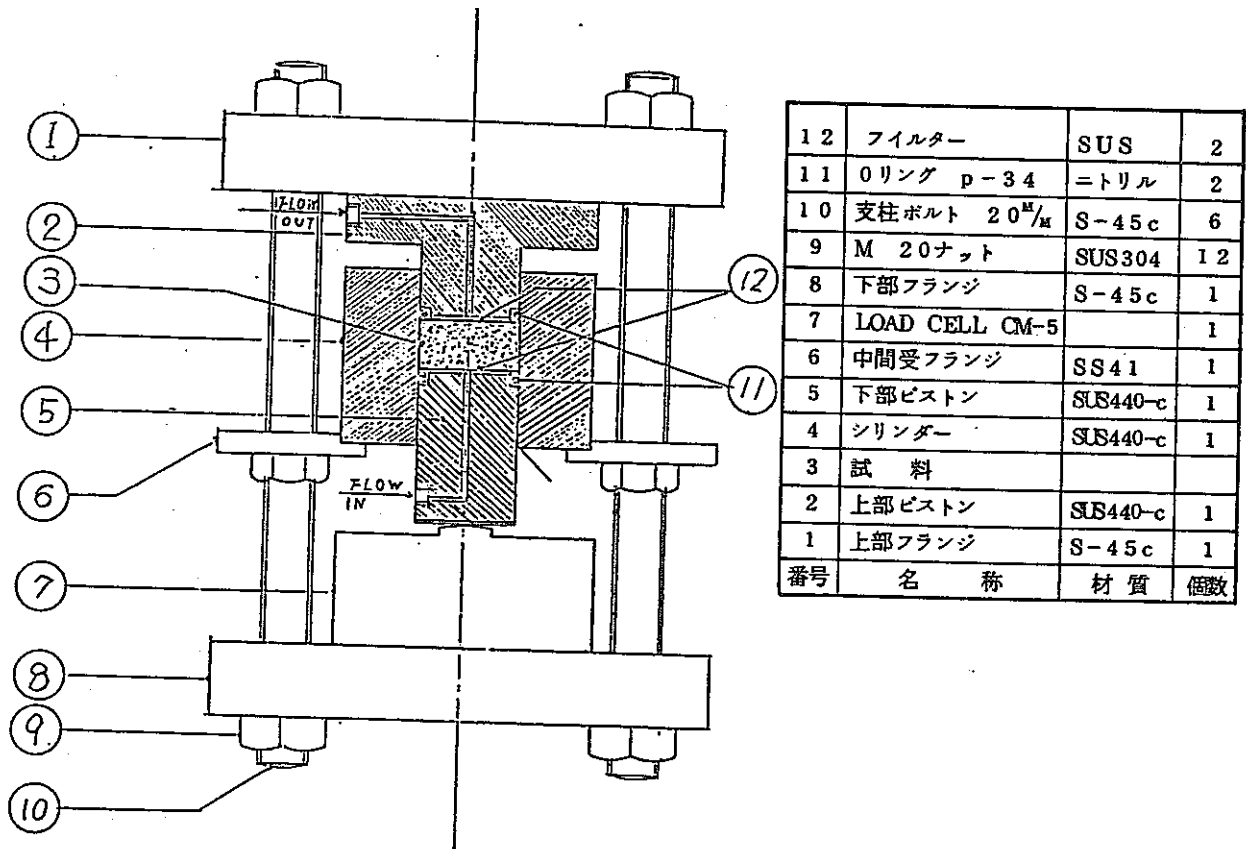


Fig. 4.1.2 Diffusion cell employed in dynamic migration test

溶液のカラム内粒間速度が厳密に決定できないことにある。模擬地下水で飽和したカラムにトレーサー注入ラインを接続したとき、カラム入口濃度は注入ラインの中を対流と拡散で移行してくるトレーサーの量により決定される。圧密された緩衝材候補材のように透水係数が極めて小さい媒体では、トレーサーの移動に対する対流成分の寄与が少なく、入口濃度は注入ライン接続後、ある時間を経て一定となる。更にカラム入口に置かれたフィルター材への吸着が起こると入口濃度の推定は著しく困難なものとなる。昨年度までの試験では、入口濃度の時間変化を無視して一定値をとるものと考え、その値を拡散定数とともにパラメータフィッティングにより得ていた。従って、フィッティングの際誤差二乗和の停留点が複数個存在するときには、一意的に最適値が決定できなくなる恐れも生ずる。第二の問題点であるカラム内の粒間速度については、データ解析では充填時の空隙が水で満たされ、その水の粘性がバルクの粘性と同一であるとして、カラムから出て来た水の量から粒間速度を求めていた。しかしながら、モンモリロナイト粒子表面では水と粒子の電気的相互作用に起因する粘度異常が起こり、特に、本実験で採用している高密度状態においては、自由な水の割合は減少しており、カラム内を流れる水の流路は見かけよりも狭くなっているはずである。同様にモンモリロナイトにゼオライトや石英砂を加えたときには、混合比がある程度高まると水は添加物表面を選択的に流れるようになる¹⁾。このように、カラム内の粒間速度を決定することは解析過程での仮定よりも実際には複雑で困難な問題である。

これらの問題点は、基本的に、トレーサー溶液をカラムに注入するという方法に原因がある。そこで今年度は、スウェーデン²⁾、フィンランド³⁾、米国⁵⁾で行なわれた実験を参考にして、カラム中でのトレーサーの移行に対流を含まないような実験手法を開発した。我々は、この手法をカラム静置法と呼んでいる。その方法は、カラムを二等分し、それぞれを水で飽和させた後、少量のトレーサー溶液をカラムの一方の端にドープレ、その面を他の半分のカラムに接合し、トレーサーをカラム中央から両方向へ拡散させるものである。この方法には、カラム・フロー法で生じた問題点は全く含まれず、装置もトレーサー溶液注入用の高圧ポンプが不要になり、更にカラム中央から両方向のデータが同時に得られ再現性の確認ができる、等の長所がある。

4.1.2 カチオンの移行

a 実験及びデータ解析

実験に供した粘土、沸石は、昨年度と同じく山形県大江町左沢産の Na モンモリロナ

ナイト，島根県仁摩町馬路産ゼオライトである。Na モンモリロナイトは国峰鉱化工業からクニピアの商標で販売されているが，X線回折と化学分析の結果ほぼ純粋のモンモリロナイトであり，交換サイトの80%以上がNaであることが確認されている。また，ゼオライトは，45%のモルデナイト，15~20%の石英，その他クリノタイロライト，火山ガラス，クリストパライト等を含んでいる¹⁾。モンモリロナイト，ゼオライト共に74 μm 以下に粒度調整したものを使用した。カラムの鉱物組成は，昨年度行なったカラム・フロー式との比較を行なうため，モンモリロナイト単本及びゼオライト混合物(20, 40, 60%)とした。

模擬核種として，Cs-134，Sr-85を用いた。CsとSrの形態は塩化物である。カラムへの添加量は，いずれも30 μl ，濃度はCsが10 $\mu\text{Ci}/\text{ml}$ ， $3 \times 10^{-6} \text{mol}/\text{l}$ ，Srが20 $\mu\text{Ci}/\text{ml}$ ， $6 \times 10^{-5} \text{mol}/\text{l}$ である。

新たに製作した拡散セルを図4.1.3，その外観を写真4.1.1に示す。セルの内径は20 mm ϕ ，長さは40 mmである。セルの材質は，SUS316ステンレス鋼である。シールにはニチアス(株)製メタルOシール(SUS316)を使用した。カラムを水飽和させるときには，セルを上下に分離し，それぞれの上下に水の出入口を設けたフランジを装着して水を圧入する。このためのフランジには，水の分散のため日本精線(株)製焼結ステンレス鋼繊維フィルター(SUS316L，孔径3 μm)とテフロンメンブランフィルター(孔径0.1 μm)を重ねて使用した。

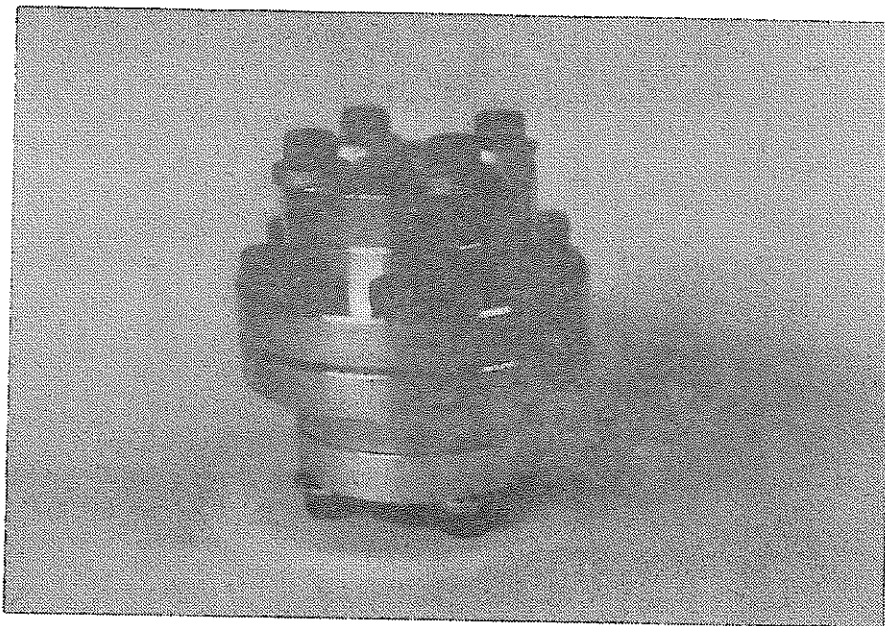


Photo. 4.1.1 Diffusion cell for static test

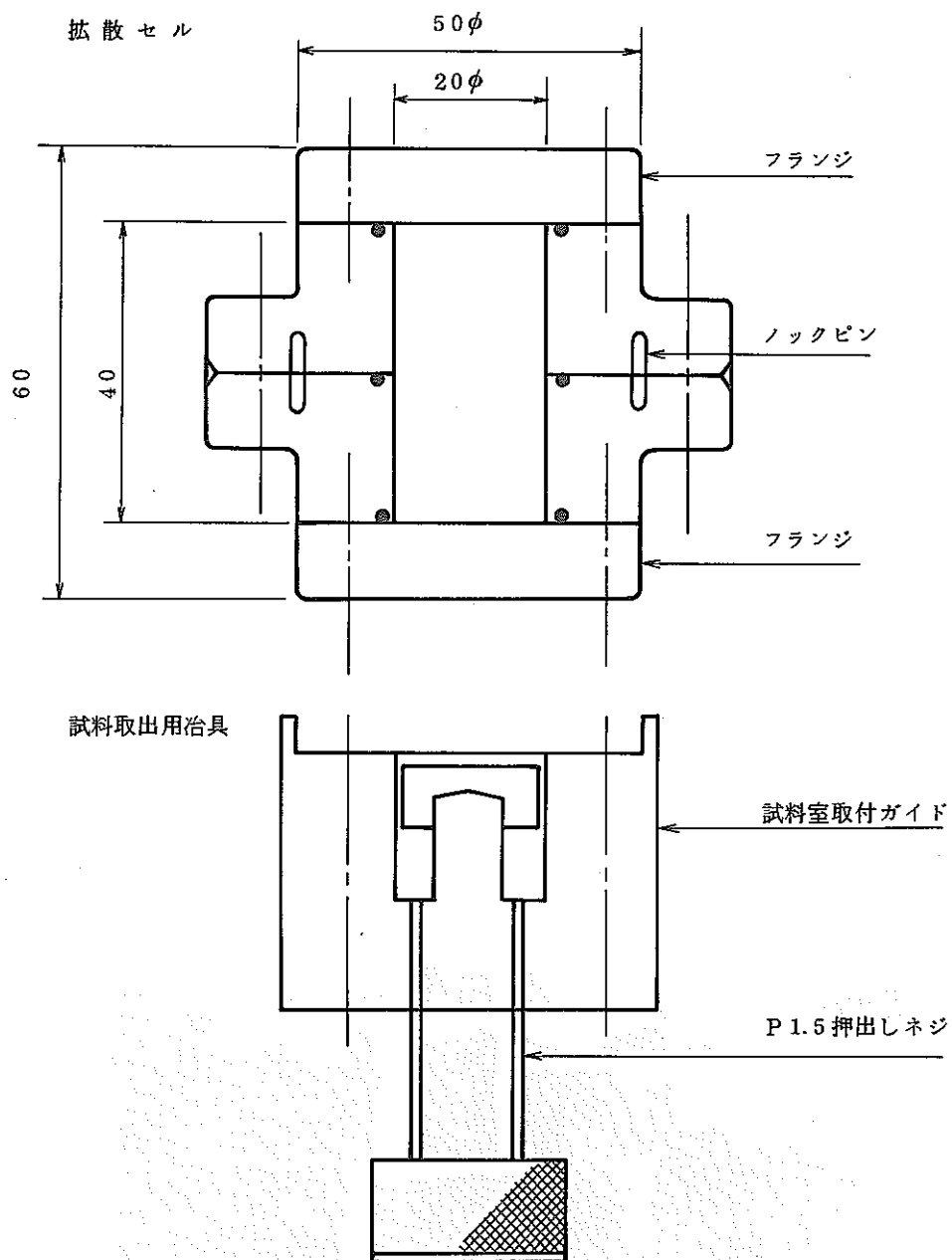


Fig. 4.1.3 Diffusion cell employed in static migration test

各カラムの充填は、一軸圧縮により行ない、また充填密度を均一にするために1 cmの厚さ毎にその操作を繰り返した。充填密度は全てのカラムとも同一の1.6 g/cm³とした。モンモリロナイト、ゼオライトの粒子密度はそれぞれ2.67 g/cm³、2.32 g/cm³である¹⁾。従って、カラムの空隙率はゼオライト添加量とともに減少し、モンモリロナイト単体では0.40、ゼオライト20、40、60%混合物では、それぞれ0.38、0.37、0.35となる。これらのカラムに蒸留水を注入し水で飽和させた。蒸留水の注入には80 Kg/cm² 高压空気で水を圧入する方法を採用した。このときの状況を写真4.1.2に示す。数日から数週間後、出口フランジに水の溢出が観測された段階で半セルを反転し逆方向から水の注入を行なった。この操作によりカラムの含水率分布が均一化される。このように水で飽和させた半セルを1組用意し、片側のセルの接合面に30 μℓ のトレーサー溶液を添加した。この時、トレーサーの面分布が一様になるような注意が必要である。そして残りの半セルと合わせ、注水用フランジを盲フランジに換えて、セルを密封した。この状態で数週間放置し、セル中央に添加したトレーサーをカラムの両方向に拡散させた。カラム中の水相におけるトレーサーの濃度分布は、図4.1.3に示した試料取出用治具をセルに装着し、押し出し用ネジを回転させることにより試料カラムをセルから押し出し、0.5~1 mmの厚さ毎にカッターで切断し、その切片の放射能をCs-134とSr-85は井戸型シンチレーションカウンターでγ計測、Am-241は2πガスフローカウンターでα計測した。切断時の状況を写真4.1.3に示す。切片は、切断後ただちに重量を測定し、放射能計測後、乾燥させて水分を除き、再び重量を測定して、各切片毎に固体重量、及び含水量を求めた。得られた放射能、固体重量、及び含水量から、拡散定数を計算するには次のプロセスに従った。

カラムの密度分布が一定で、添加したトレーサーが添加面内に均一に与えられたとき、トレーサー濃度の時間変化はカラムの軸方向の位置(x)のみに依存する一次元の問題に帰着できる。カラムの任意の位置におけるマス・バランスは次の拡散方程式で表わされる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

ここでCは水相濃度である。座標の原点をカラムの中央にとれば、水中のトレーサーの総量(N)について、カラム全体でのバランスをとると次式が得られる。

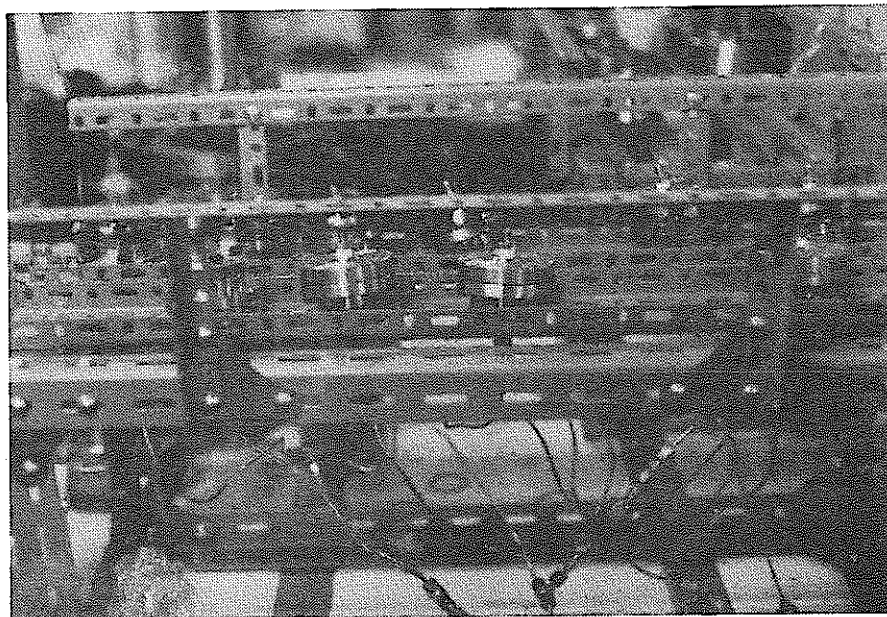


Photo. 4.1.2 Cells connected with feed water line

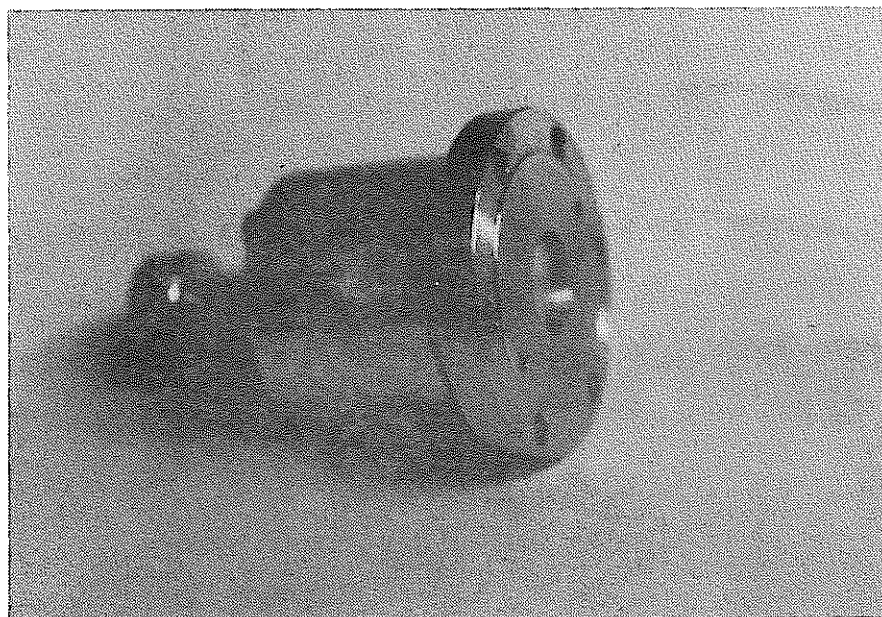


Photo. 4.1.3 Half cell attached with cutting device

$$M = \frac{N}{A\{\epsilon + \rho \cdot k_d(1 - \epsilon)\}} \quad (2)$$

ここで $M = \int_{-\infty}^{\infty} C(x, t) dt$

A : カラム断面積

ρ : 固体の粒子密度

ϵ : カラムの空隙率

時刻 $t = 0$ でトレーサーが添加されたとすれば、初期条件が次のように与えられる。

$$C(x, 0) = 0 \quad (x \neq 0) \quad (3)$$

境界条件は次のようになる。

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} C(x, t) = 0 \quad (4)$$

(3), (4)の条件のもとで(1)の解は次の形に与えられる。

$$C(x, t) = \frac{M}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (5)$$

両辺の対数をとると、(6)式となる。

$$\ln C(x, t) = -\frac{x^2}{4Dt} + \ln\left\{\frac{M}{2(\pi Dt)^{1/2}}\right\} \quad (6)$$

これは、濃度の対数と距離の二乗が一次の関係にあり、その勾配または距離0での $\ln C$ から拡散定数が得られることを示している。放射能計測値を水相濃度に換算し、また各切片の位置 x を固体重量と含水率から推定し、それらを(6)式の $\ln C - x^2$ の直線に回帰させて、 D の値を決定した。緩衝材カラムの水相濃度の推定は次のように行なった。

Cs-134とSr-85と α エミッターであるAm-241では切片中の放射能計測部位が異なる。核種が γ エミッターの場合は、固体の比重が $3g/cm^3$ 以下であるため切片全体の放射能が計測される。固相と液相で線型吸着が成り立つと仮定すれば、固相濃度 S は分配係数 k_d を用いて液相濃度 C と次の関係にある。

$$S = k_d \times C \quad (7)$$

従って、切片全体の放射能を固体の重量 W_s で除した値 C_{rel} は、水相濃度と次の様に関

係づけられる。

$$C_{rel} = \frac{S \times W_s + C \times W_w}{W_s} = C \left\{ \frac{\epsilon + \rho \cdot k_d \cdot (1 - \epsilon)}{(1 - \epsilon) \cdot \rho} \right\} \quad (8)$$

(8)式から、 C_{rel} は相対的な水中濃度として(1), (3), (4)を満足することが示される。従って、 C_{rel} に対する拡散方程式の解は(9)式で与えられる。

$$C_{rel} = \frac{1}{2(\pi D t)^{1/2}} \times \frac{N}{(1 - \epsilon) \cdot A \cdot \rho} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) \quad (9)$$

C_{rel} を計算し、(9)式の対数にフィッティングを行ない、拡散定数のDを求めた。 $Am-241$ では、 α 粒子の試料表面からの脱出深度を一定と考え、計測された放射能はカラム断面と脱出深度に対応する体積中の放射エネルギーを代表すると考えた。

次に各切片の位置 x の決定法について記す。各切片の厚さ (t) は固体重量 W_s 、水分量 W_w 、固体の粒子密度 ρ とカラム断面 A から次式で求まる。

$$t = \frac{1}{A} \left(\frac{W_s}{\rho} + W_w \right) \quad (10)$$

r エミッターである C_s , S_r では各切片の中央をその代表位置とし、位置 $x = 0$ から n 枚目の切片の代表位置は $(n-1)$ 枚までの切片の厚さの和に n 枚目の厚さの半分を加えたものとした。 $Am-241$ では脱出深度が切片の厚さに比べ微小であるため、計測面までの切片の厚さの和を位置として決定した。

b 結果

C_s , S_r について得られた各カラムでの相対濃度プロファイルを図 4.1.4～9 に示す。各カラムの左右の相対濃度プロファイルは、図 4.1.4 のモンモリロナイトカラム中での C_s の拡散を除いては左右対象となっている。非対象のものは、セルの開封時にカラムの中央での分離ができなかったためであり、解析過程ではこの偏差を補正している。ゼオライト40%混合物カラムでは、実験上の手違いにより片側のみのデータしか得られなかった。カラムの含水率を図 4.1.10～15 に示す。カラム末端の近くで含水量の低下する傾向が認められるが、この近傍における測定値は既に放射能の検出限界に近い値である。カラムの一部のみの含水率を示したのも他の部分はデータとしての意味が無いため削除した。データとして有効な部分に着目すれば、極めて均一な含水率が実現されている。従って、固体同志の混合が充分であれば、解析においてカラムを均一な媒体とみなすことは妥当な仮定と考えられる。相対濃度の対数と距離二乗とのプロットを図 4.1.16～21

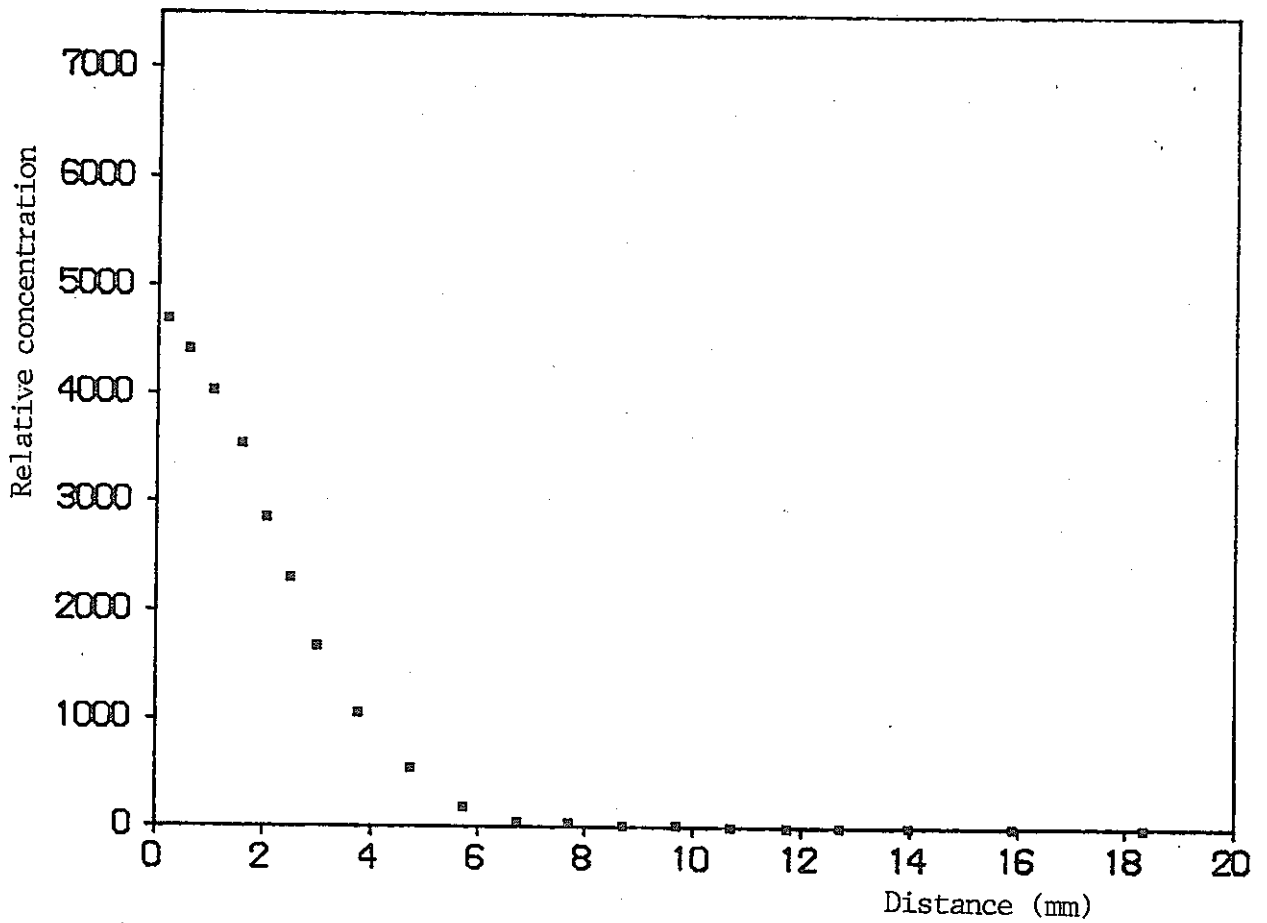
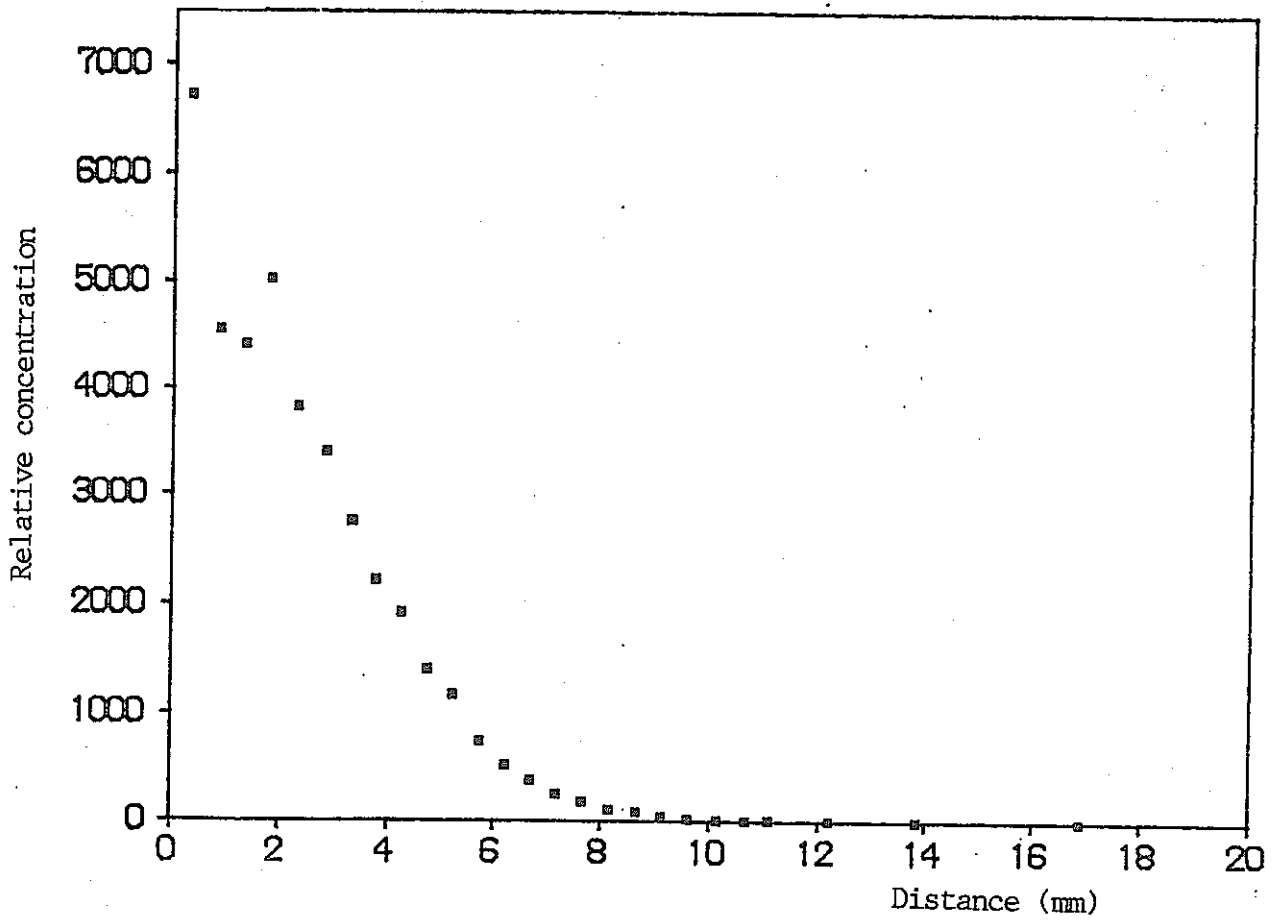


Fig. 4.1.4 Concentration profile of Cs in montmorillonite

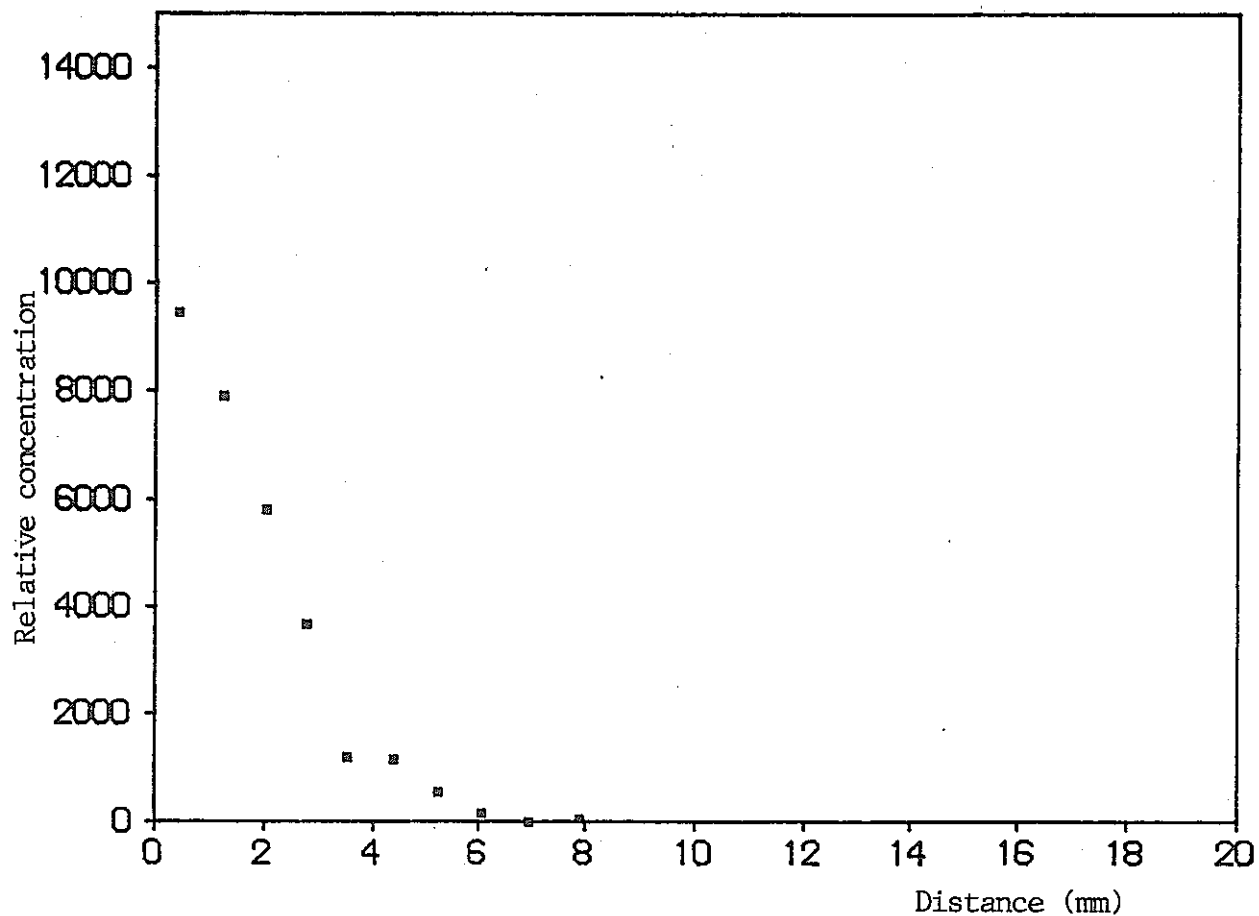
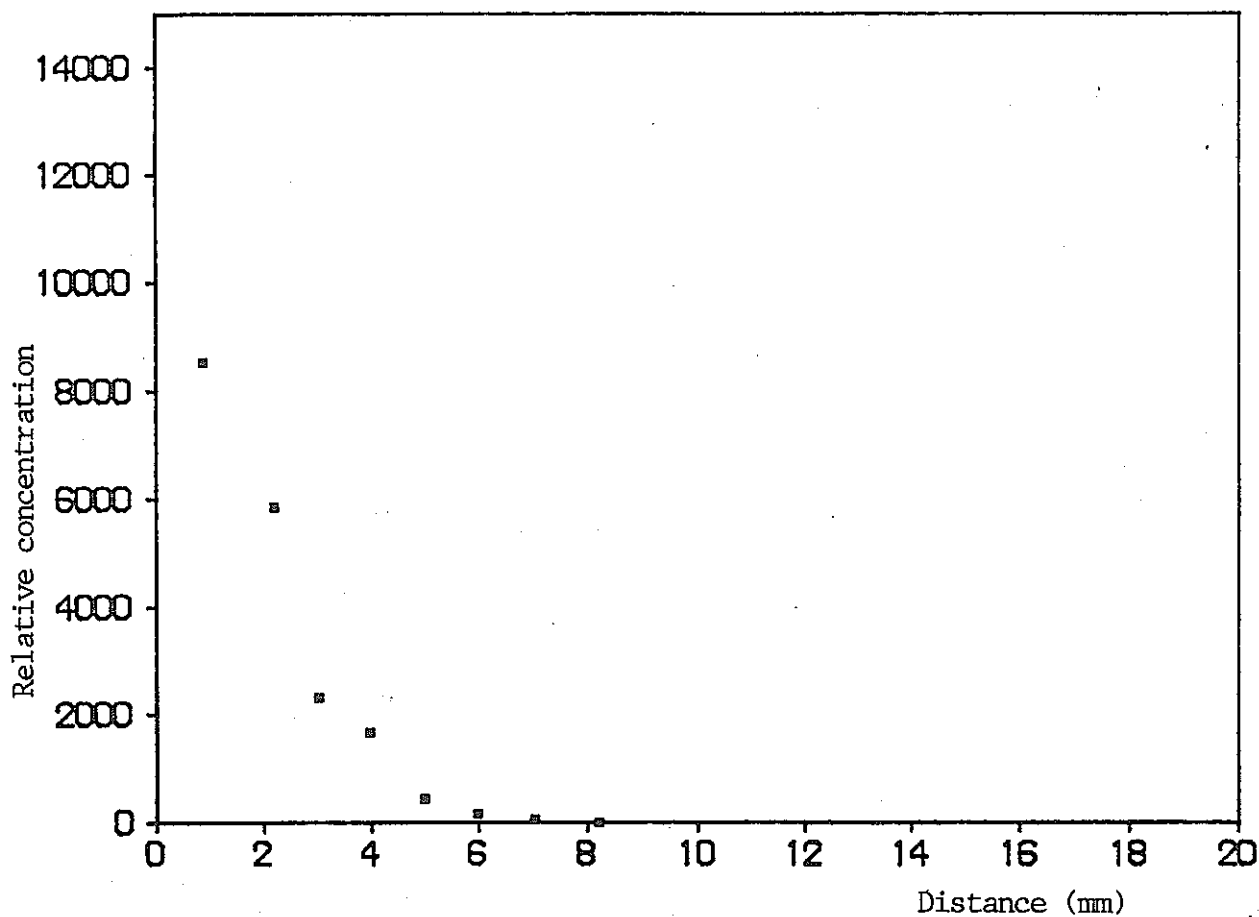


Fig. 4.1.5 Concentration profile of Cs in montmorillonite 80% and zeolite 20% mixture

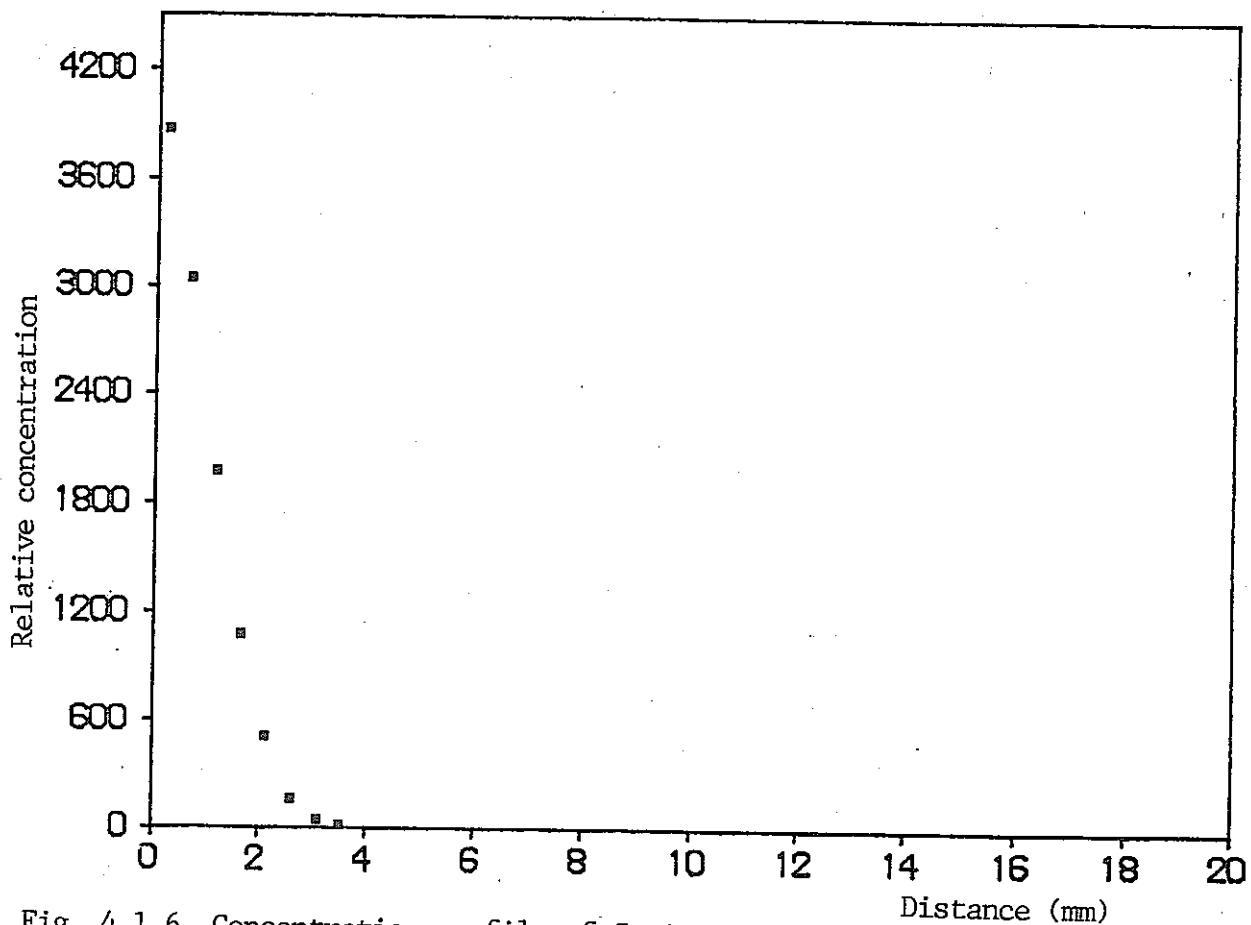
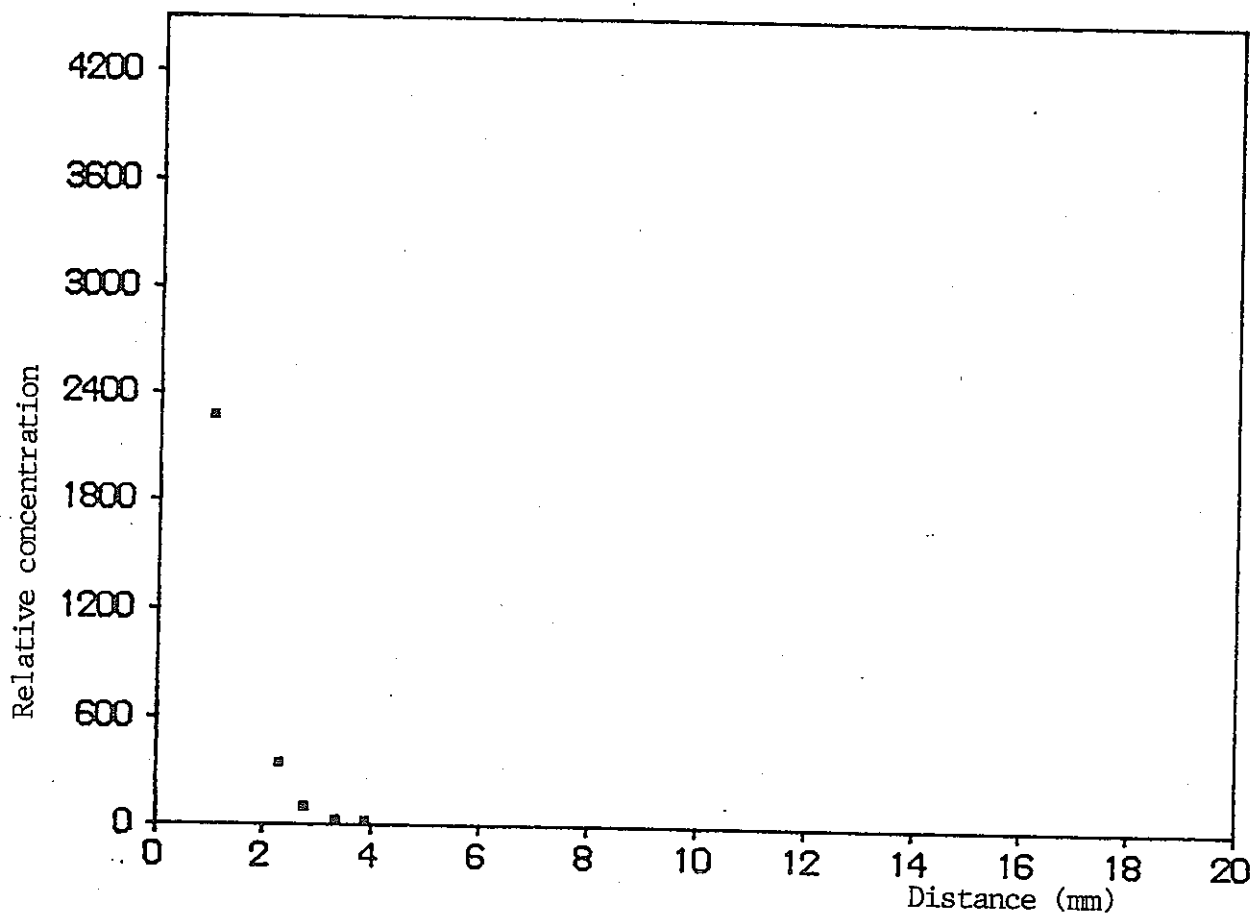


Fig. 4.1.6 Concentration profile of Cs in montmorillonite 60% and zeolite 40% mixture.

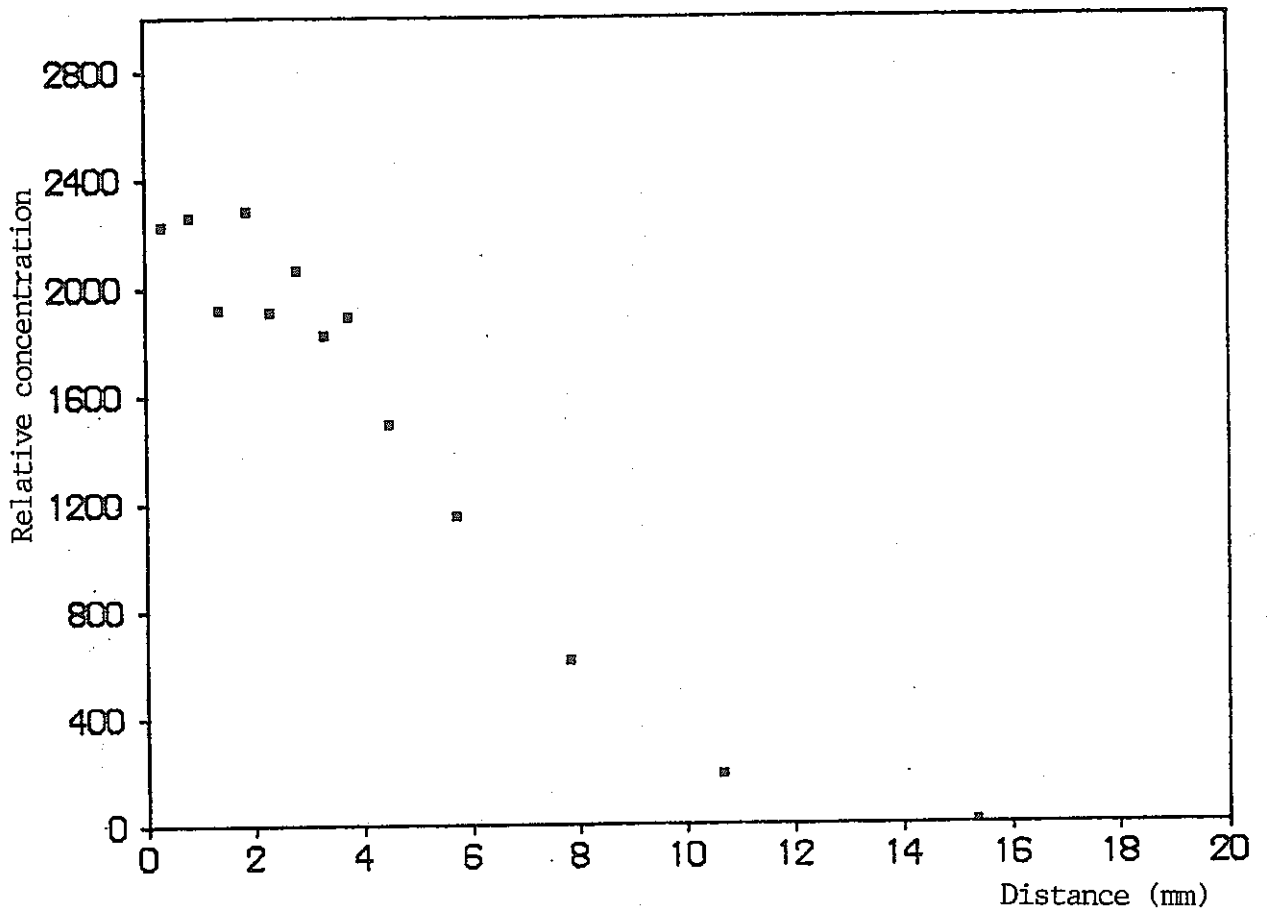
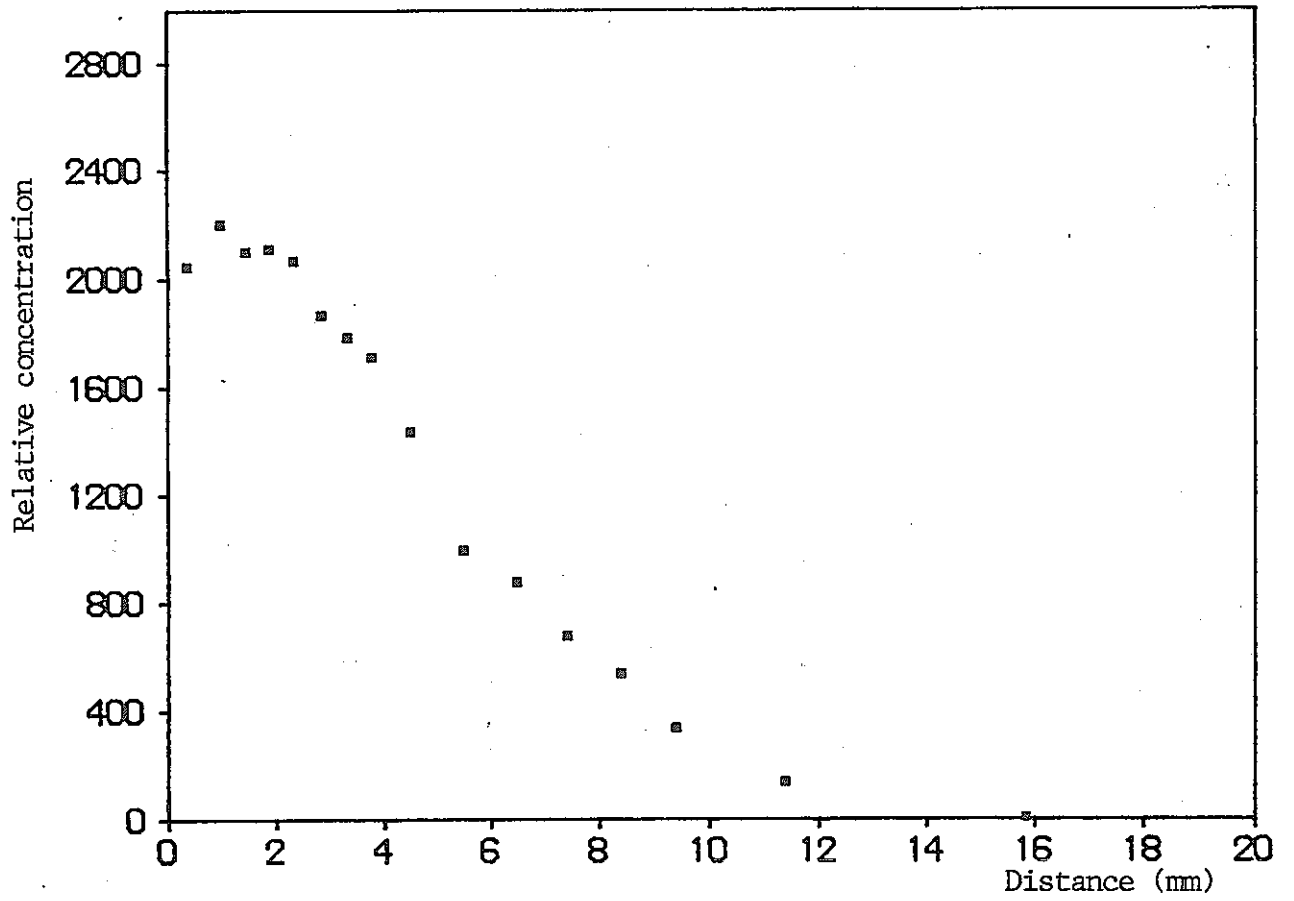


Fig. 4.1.7 Concentration profile of Sr in montmorillonite

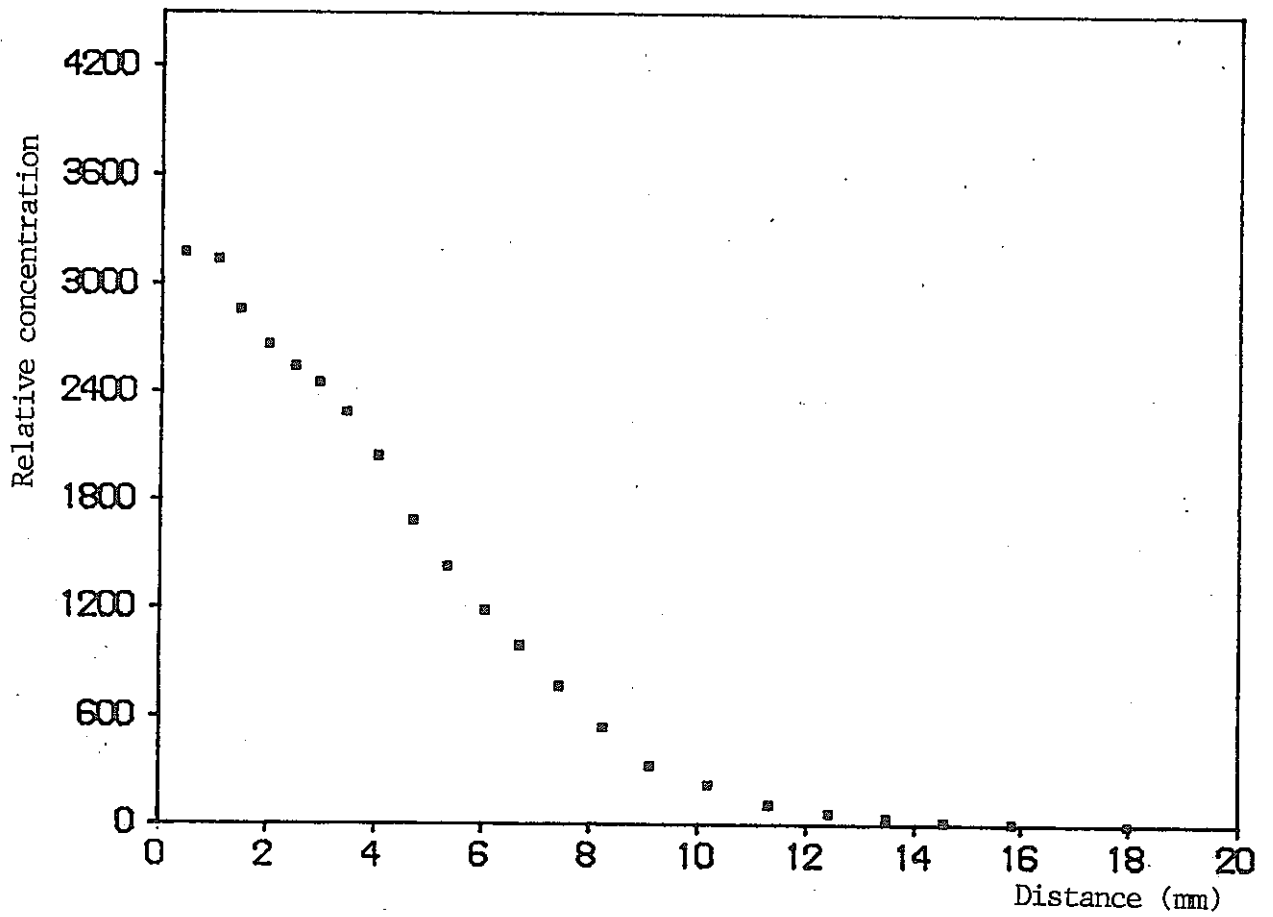


Fig. 4.1.8 Concentration profile of Sr in montmorillonite 60% and zeolite 40% mixture

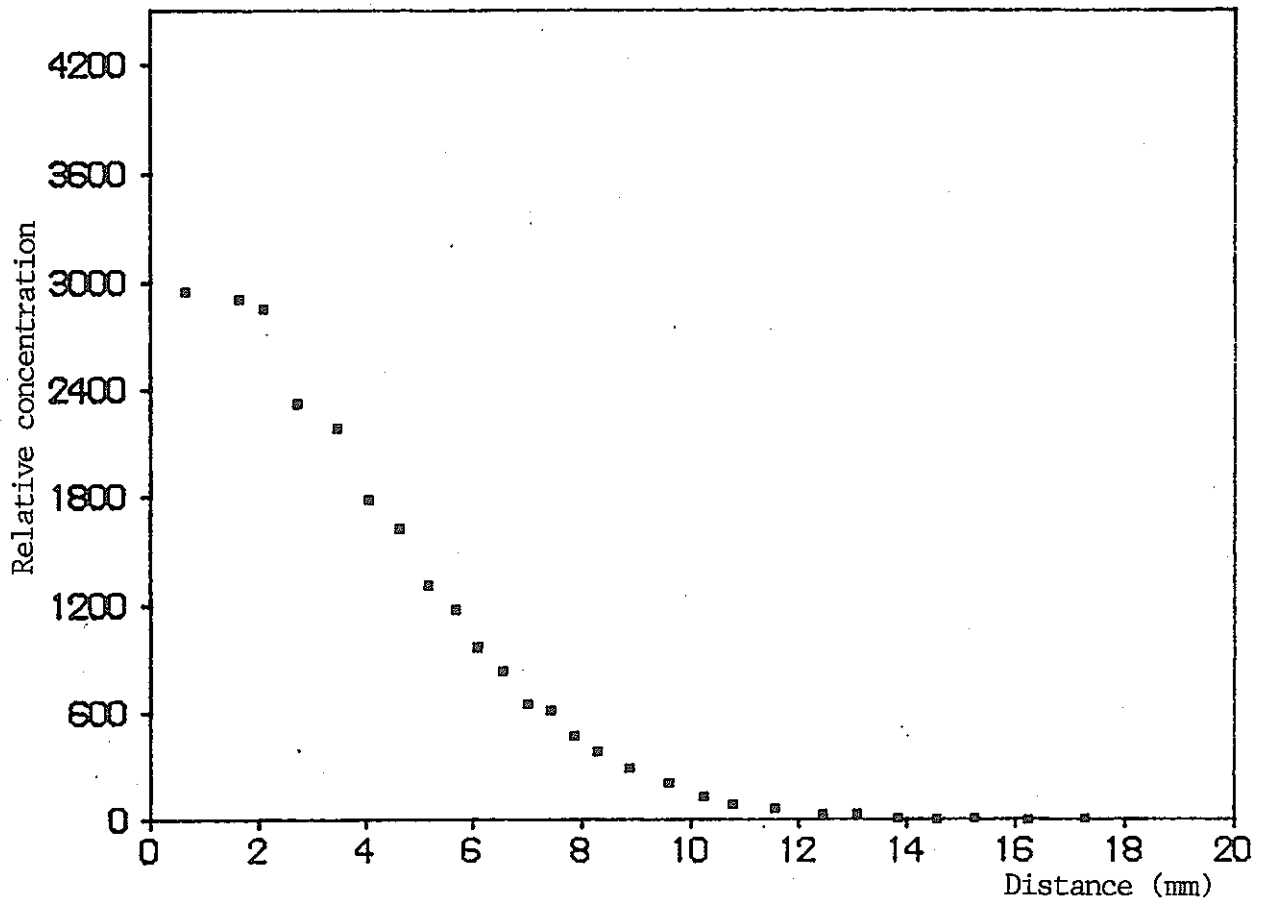
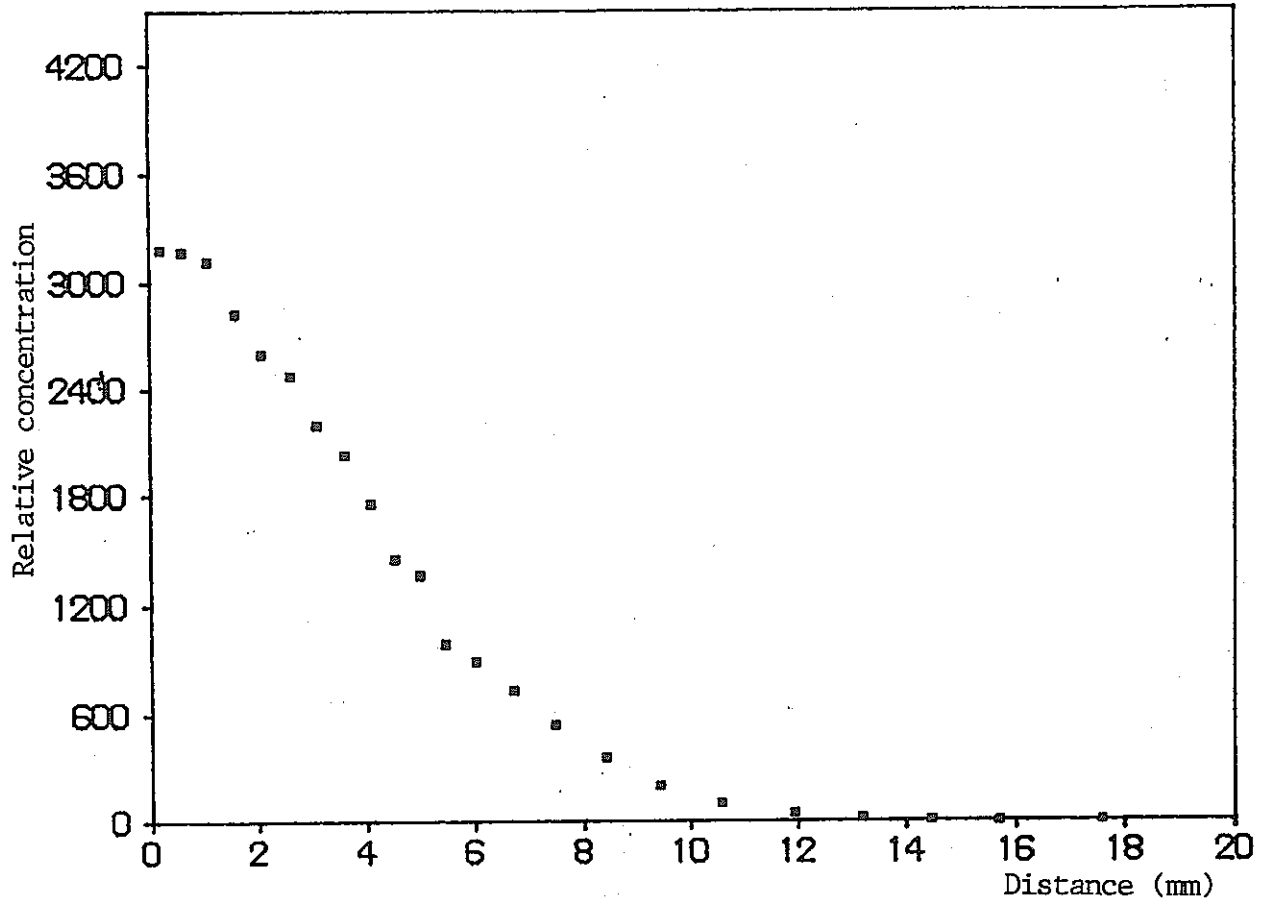


Fig. 4.1.9 Concentration profile of Sr in montmorillonite 40% and zeolite 60% mixture.

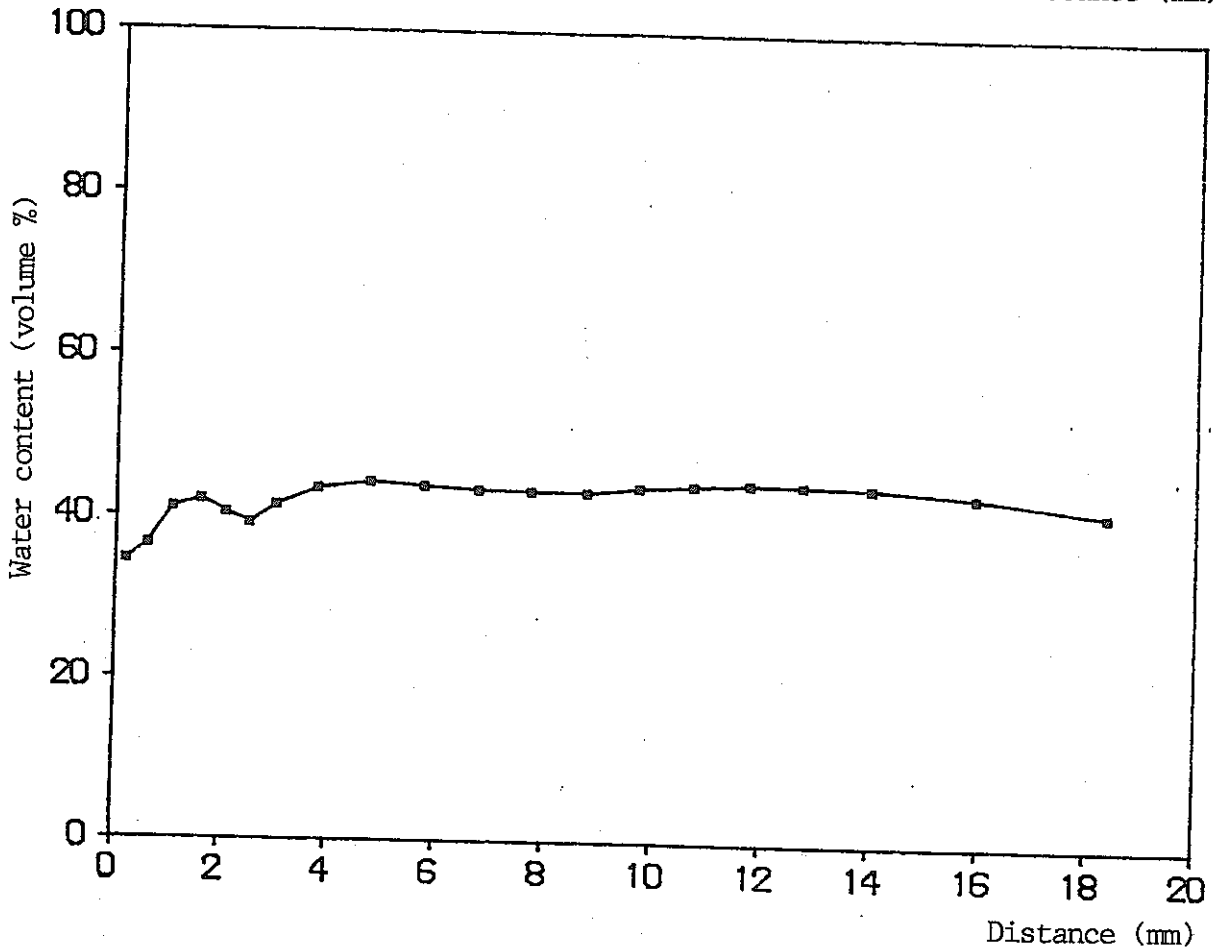
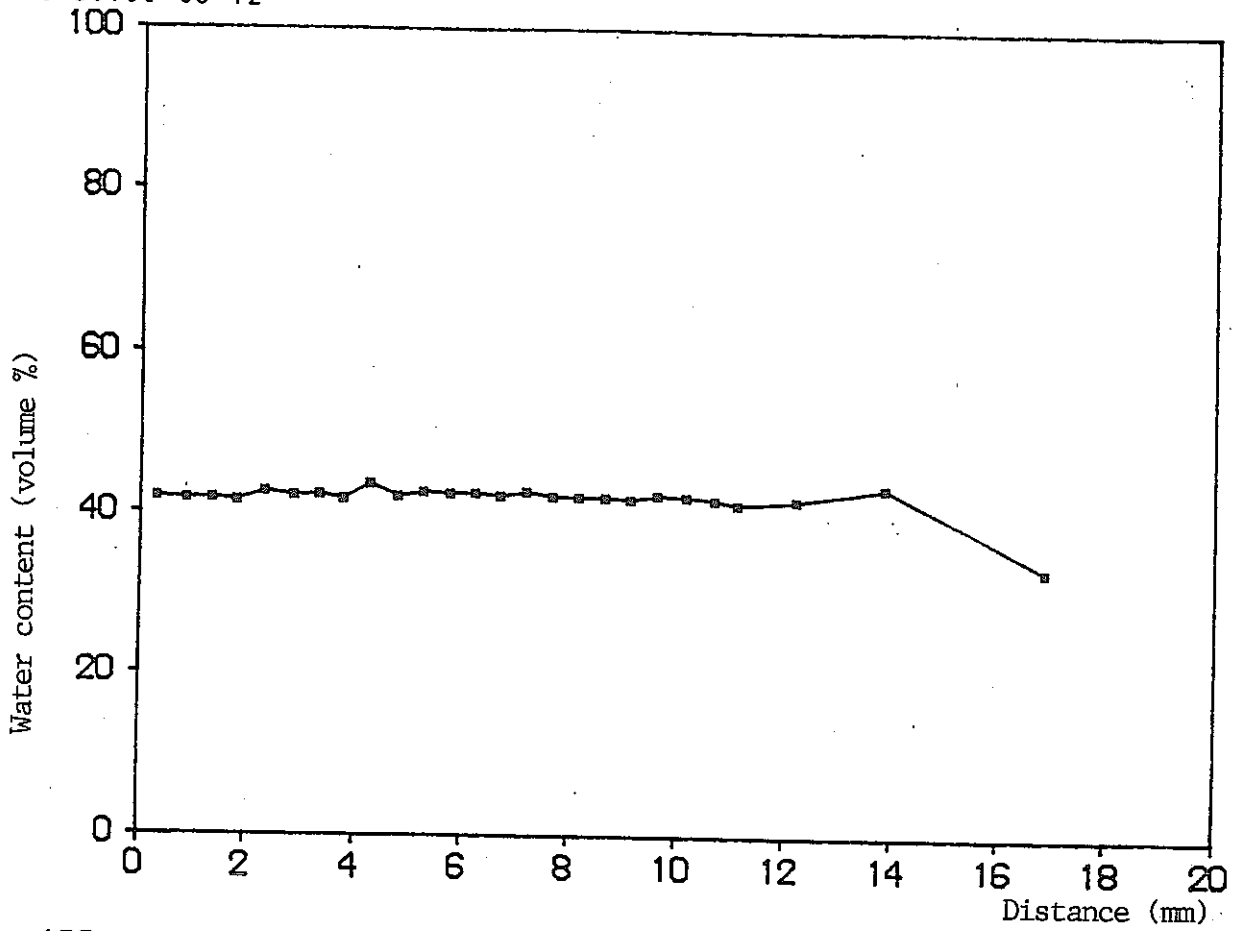


Fig. 4.1.10 Volumetric water content in montmorillonite column used for Cs diffusion.

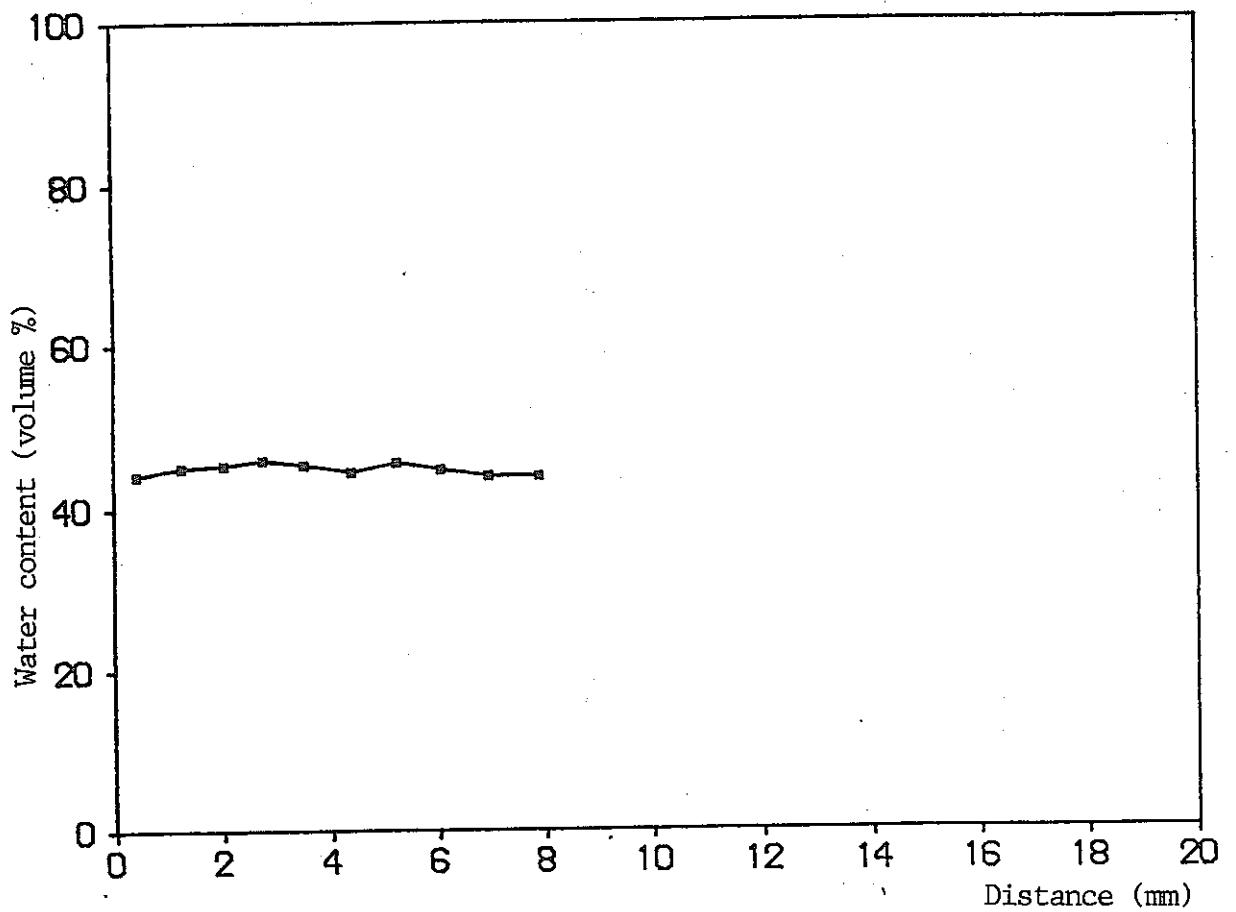
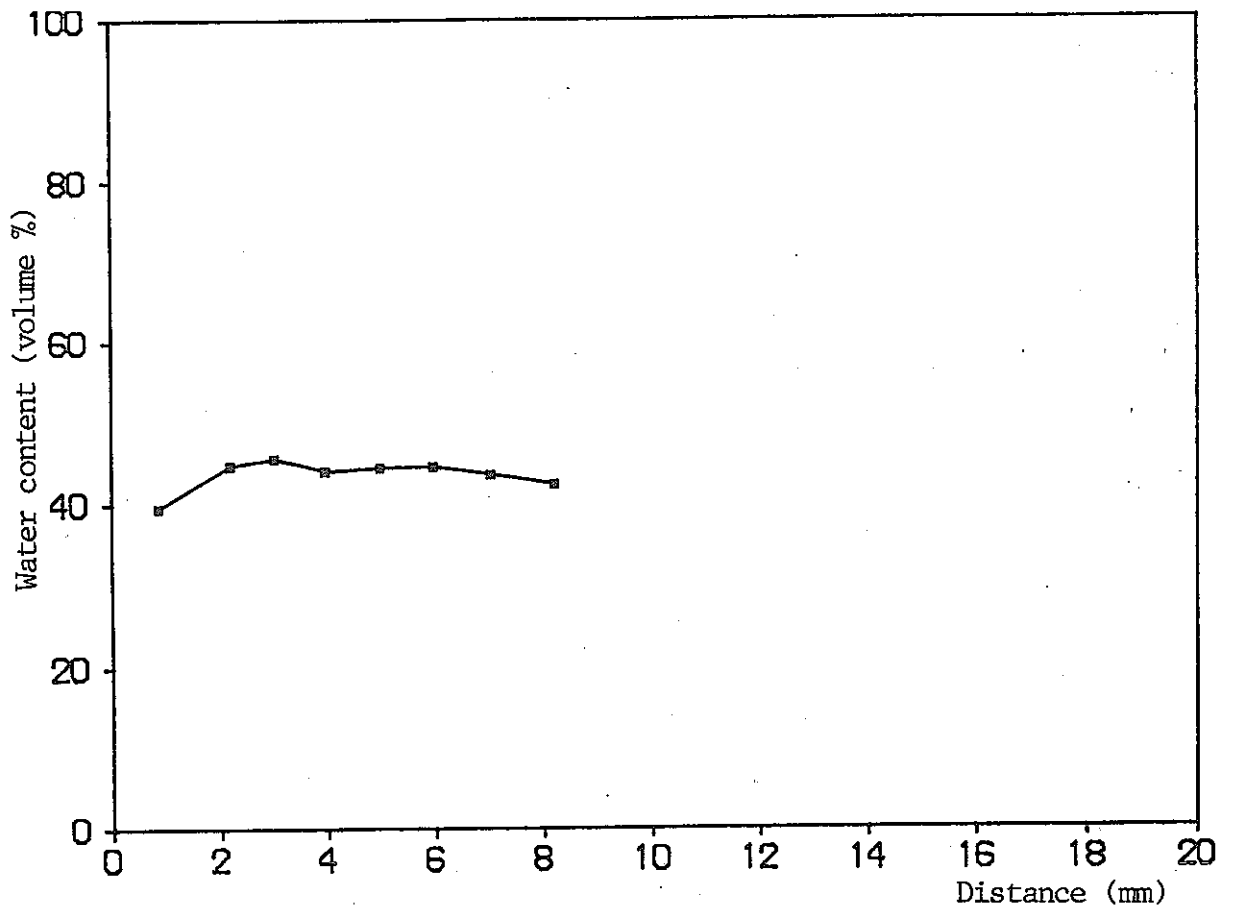


Fig. 4.1.11 Volumetric water content in montmorillonite 80% and zeolite 20% column used for Cs diffusion.

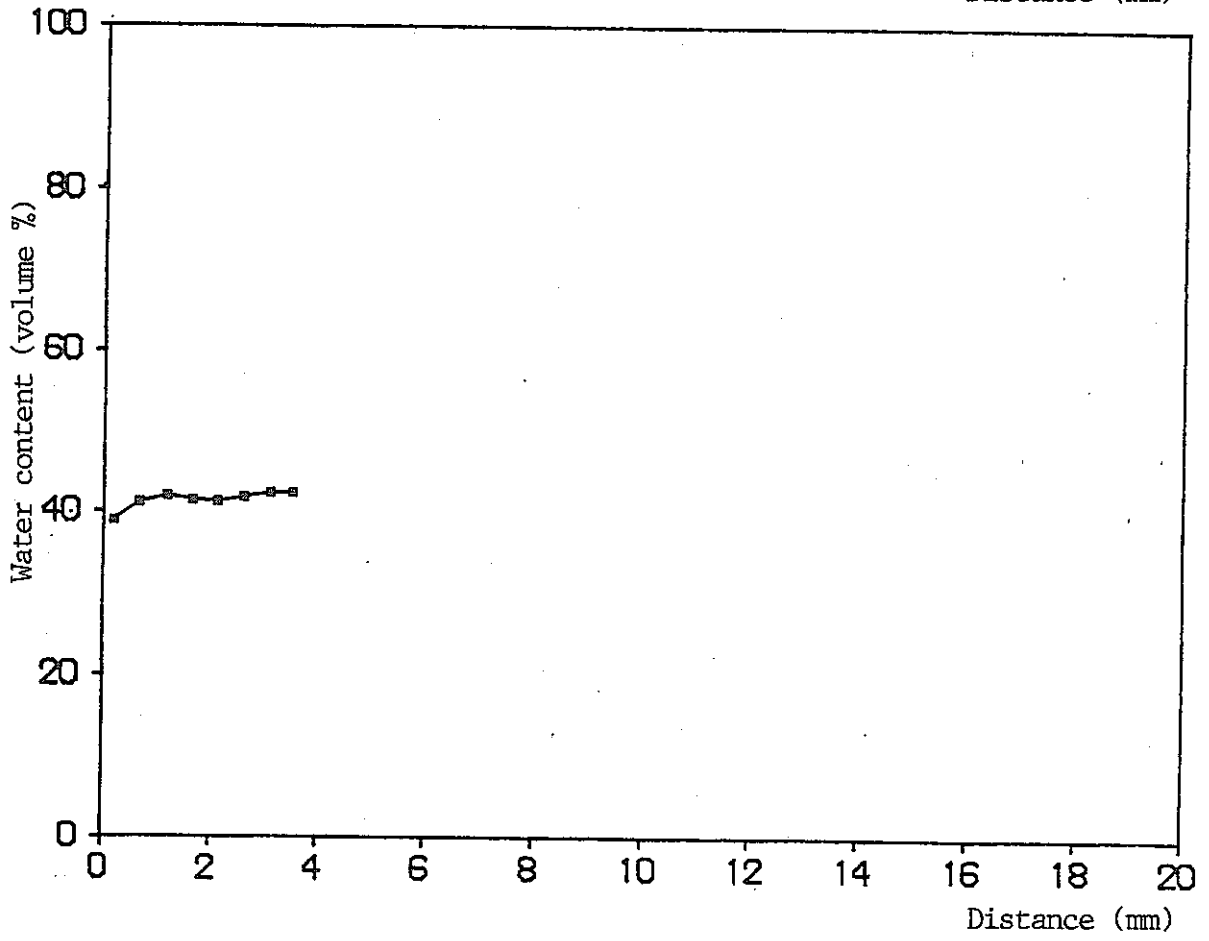
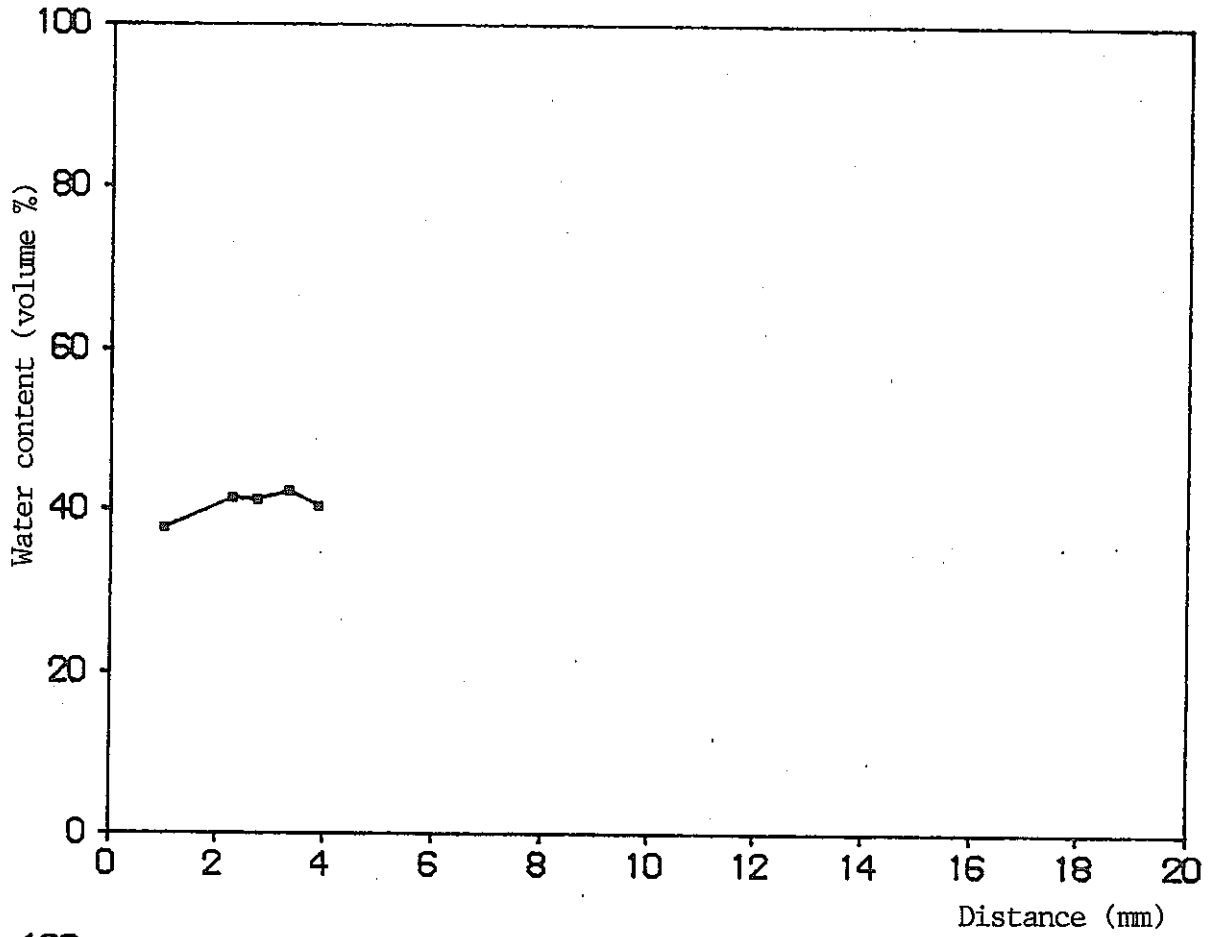


Fig. 4.1.12 Volumetric water content in montmorillonite 60% and zeolite 40% column used for Cs diffusion.

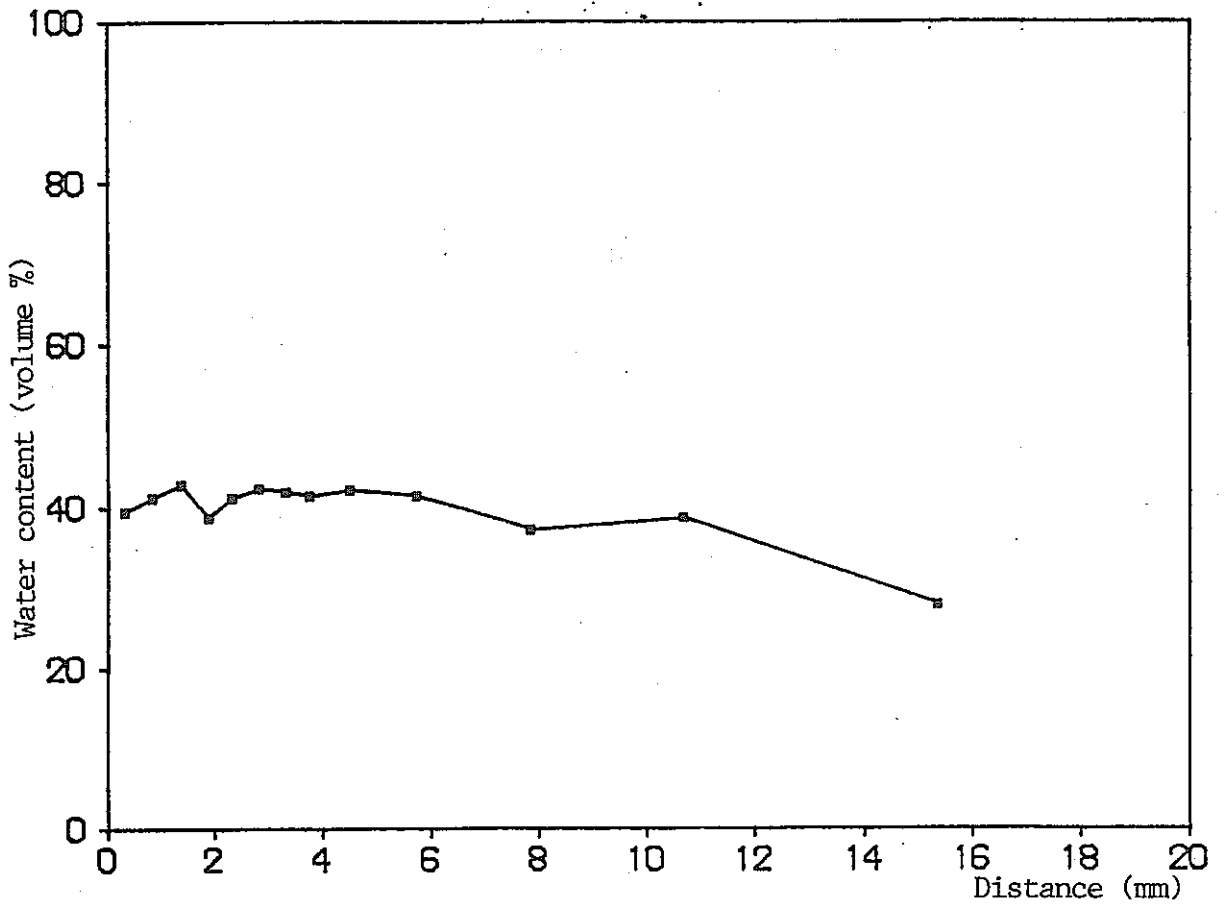
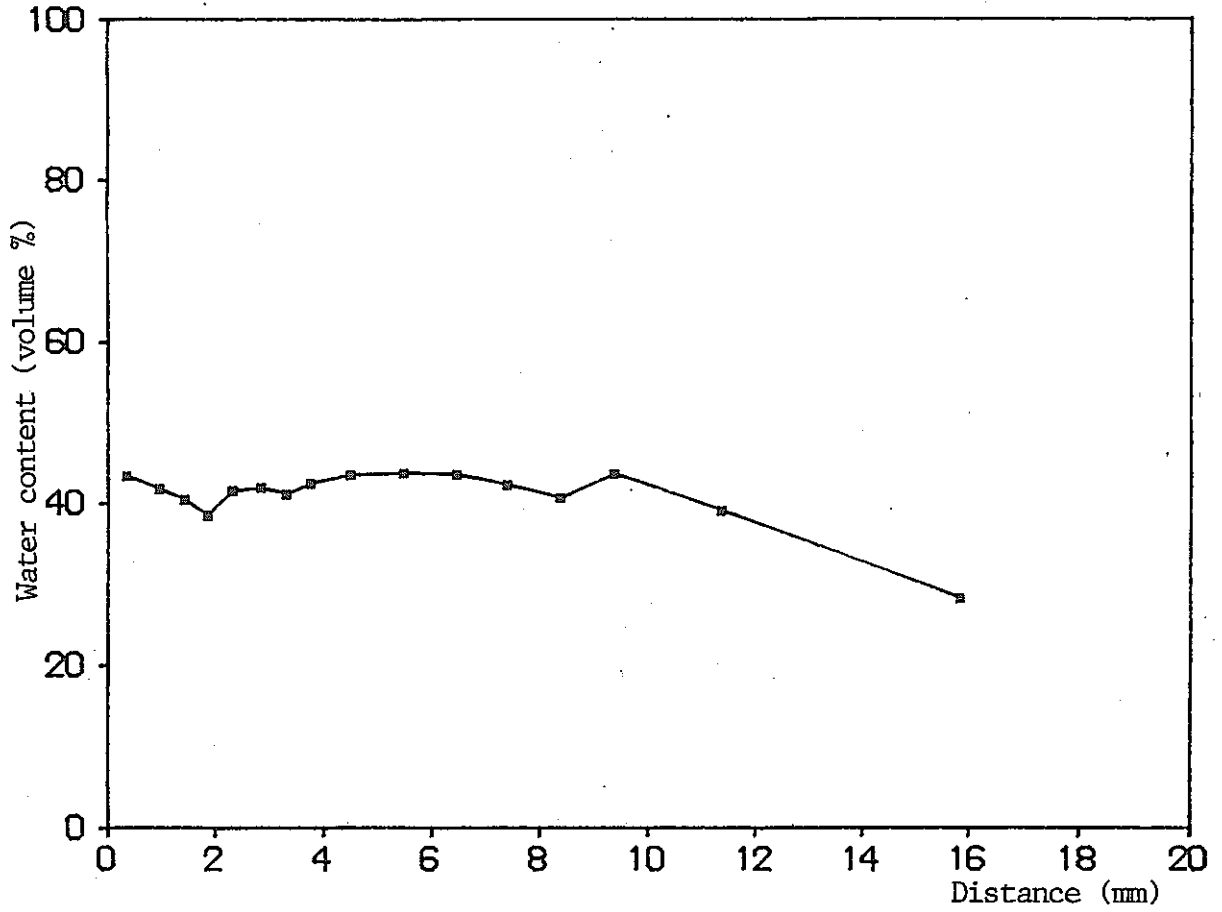


Fig. 4.1.13 Volumetric water content in montmorillonite column used for Sr diffusion.

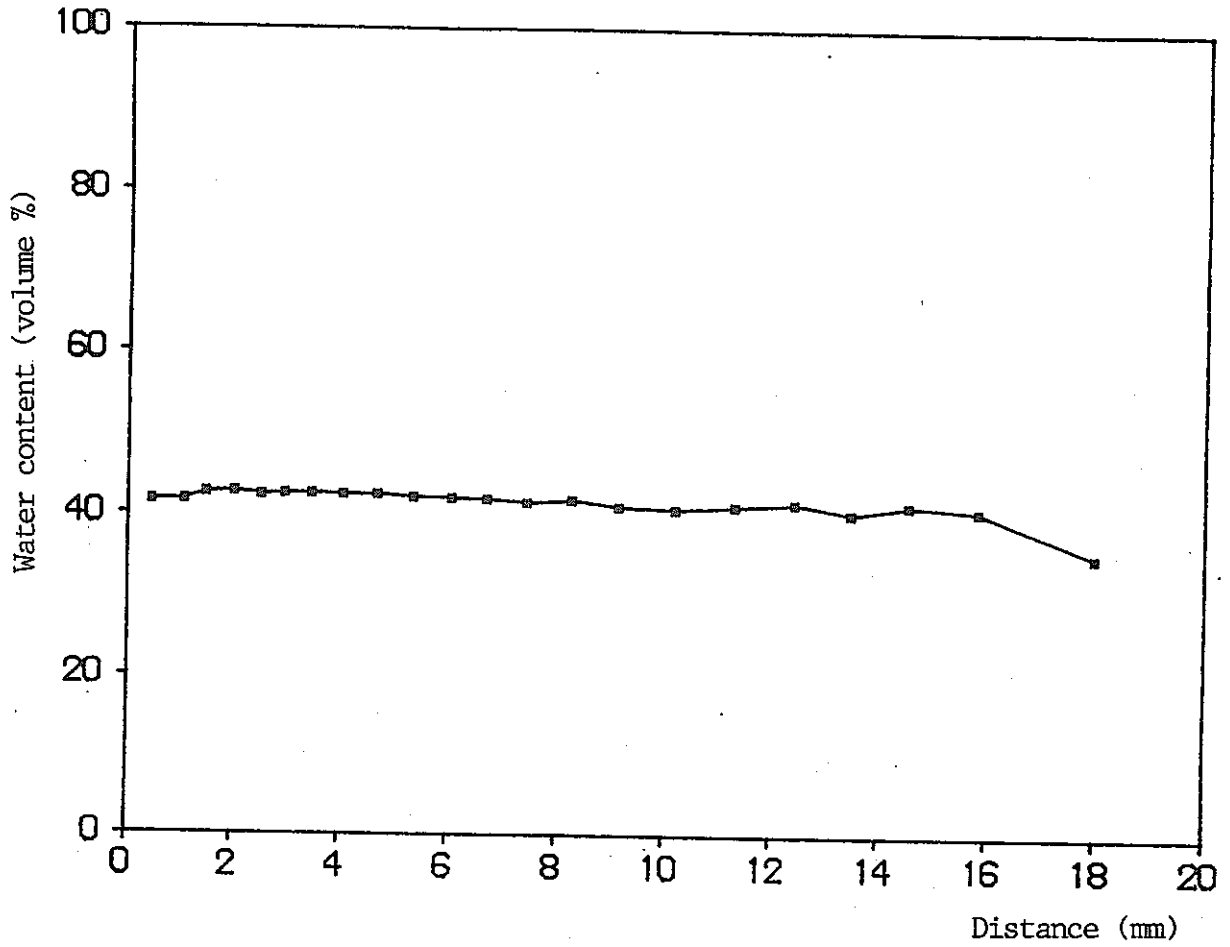


Fig. 4.1.14 Volumetric water content in montmorillonite 60% and zeolite 40% column used for Sr diffusion.

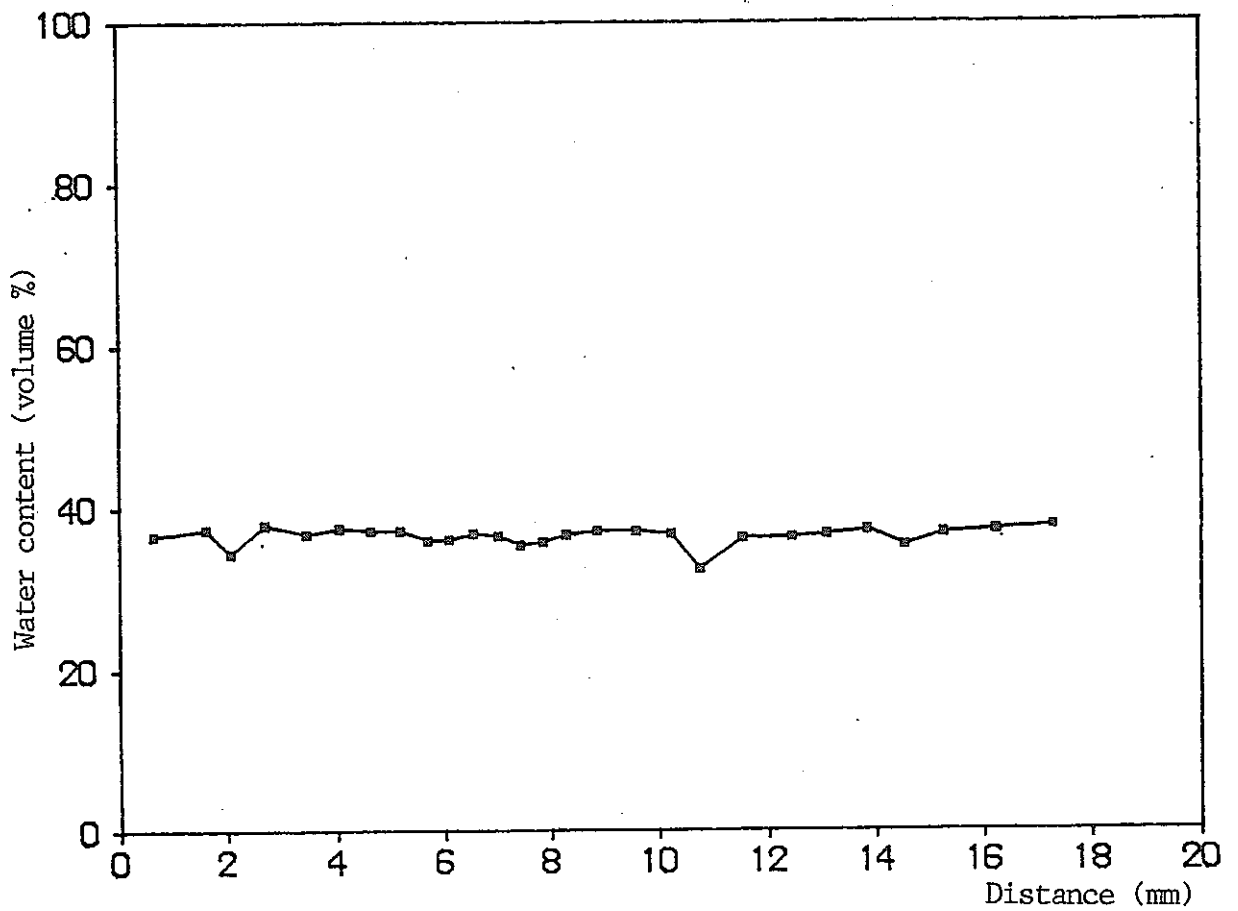
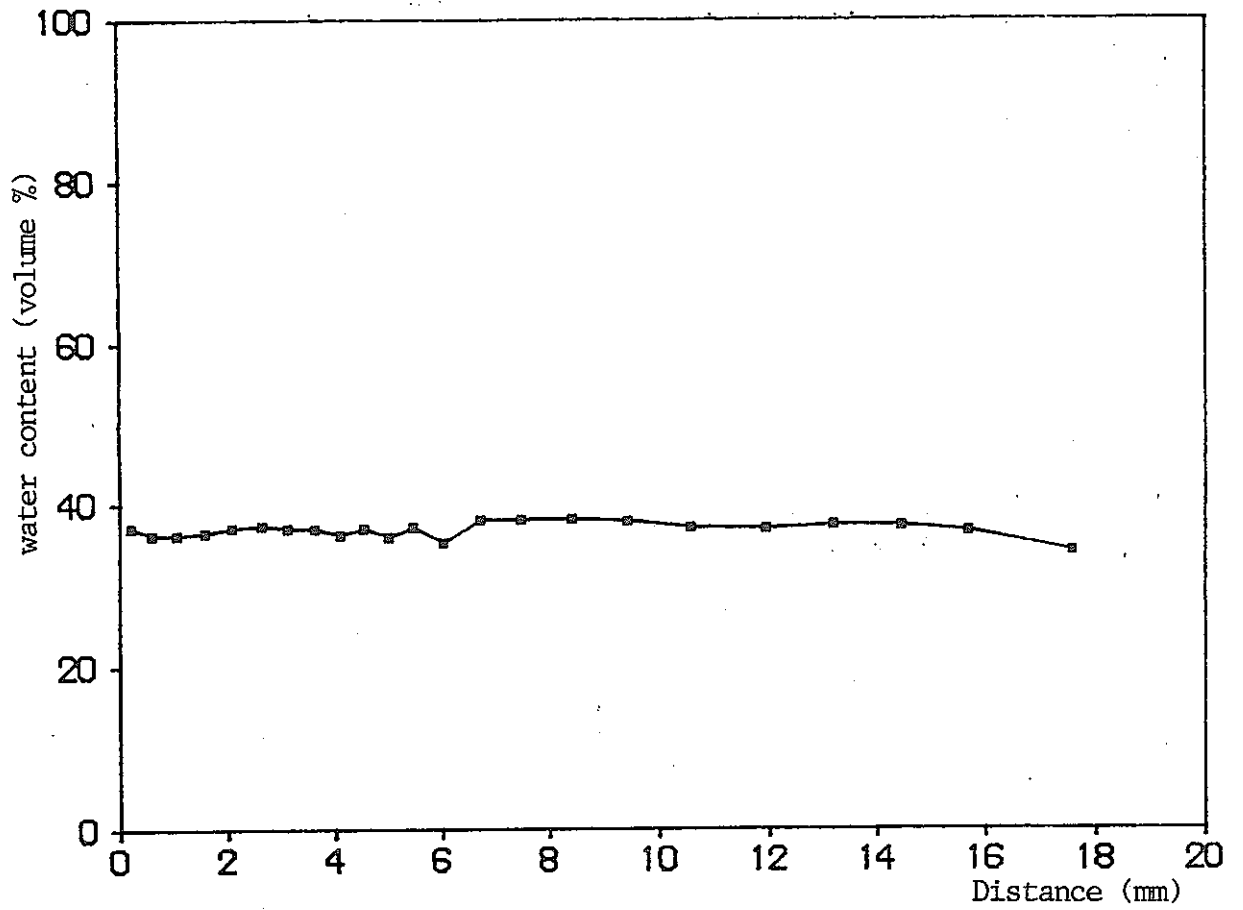


Fig. 4.1.15 Volumetric water content in montmorillonite 40% and zeolite 60% column used for Sr diffusion.

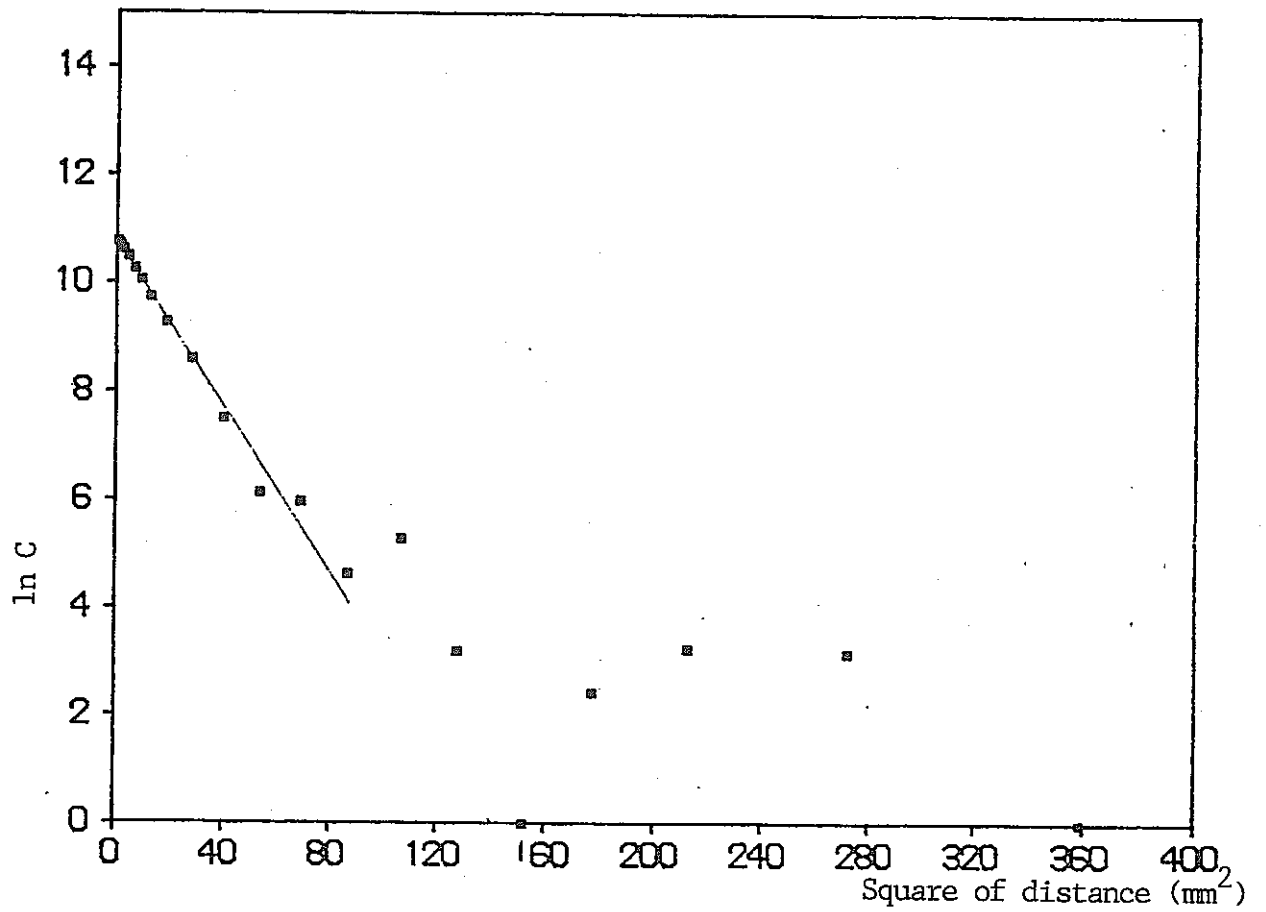
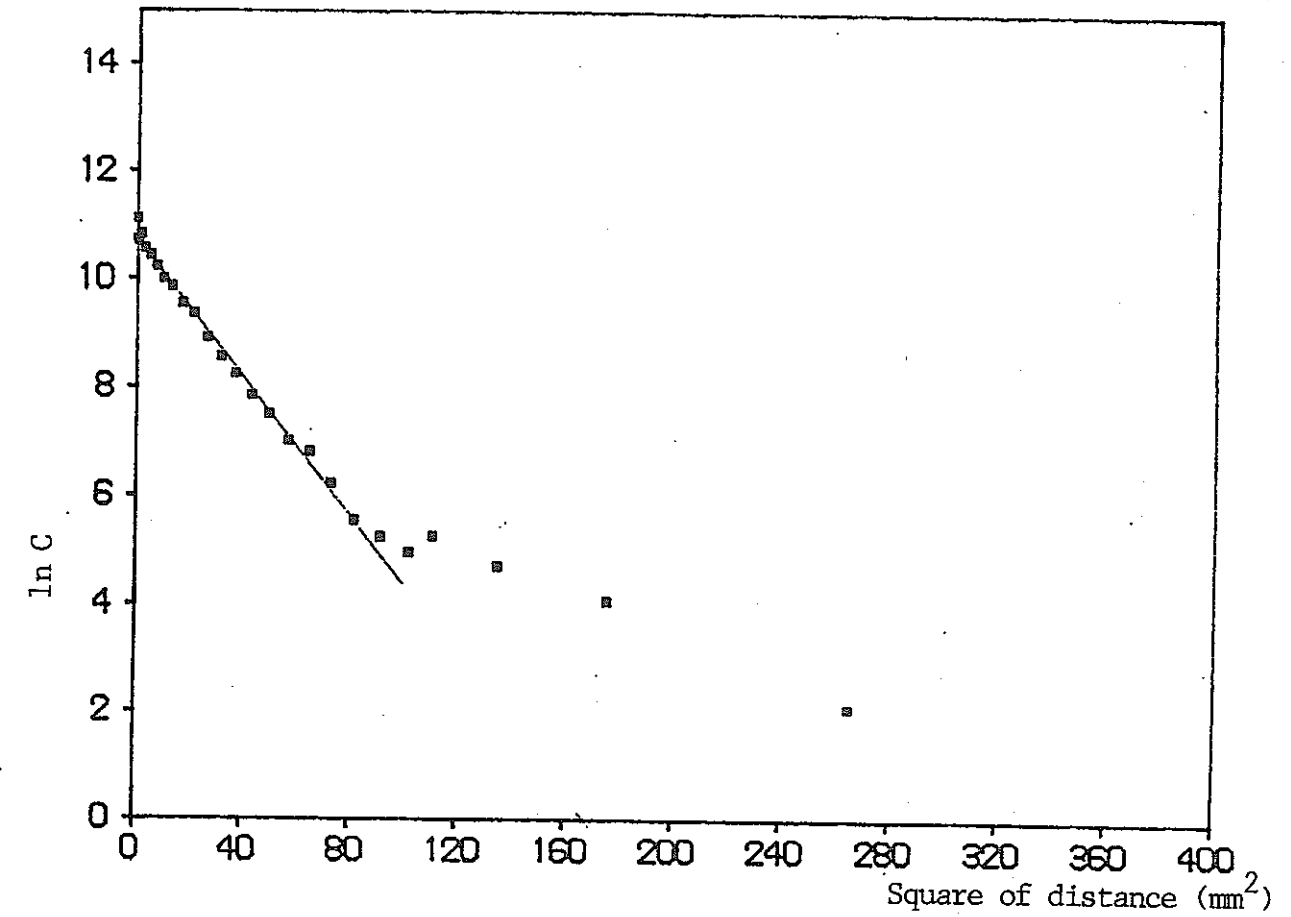


Fig. 4.1.16 Regression of data obtained in montmorillonite column for Cs.

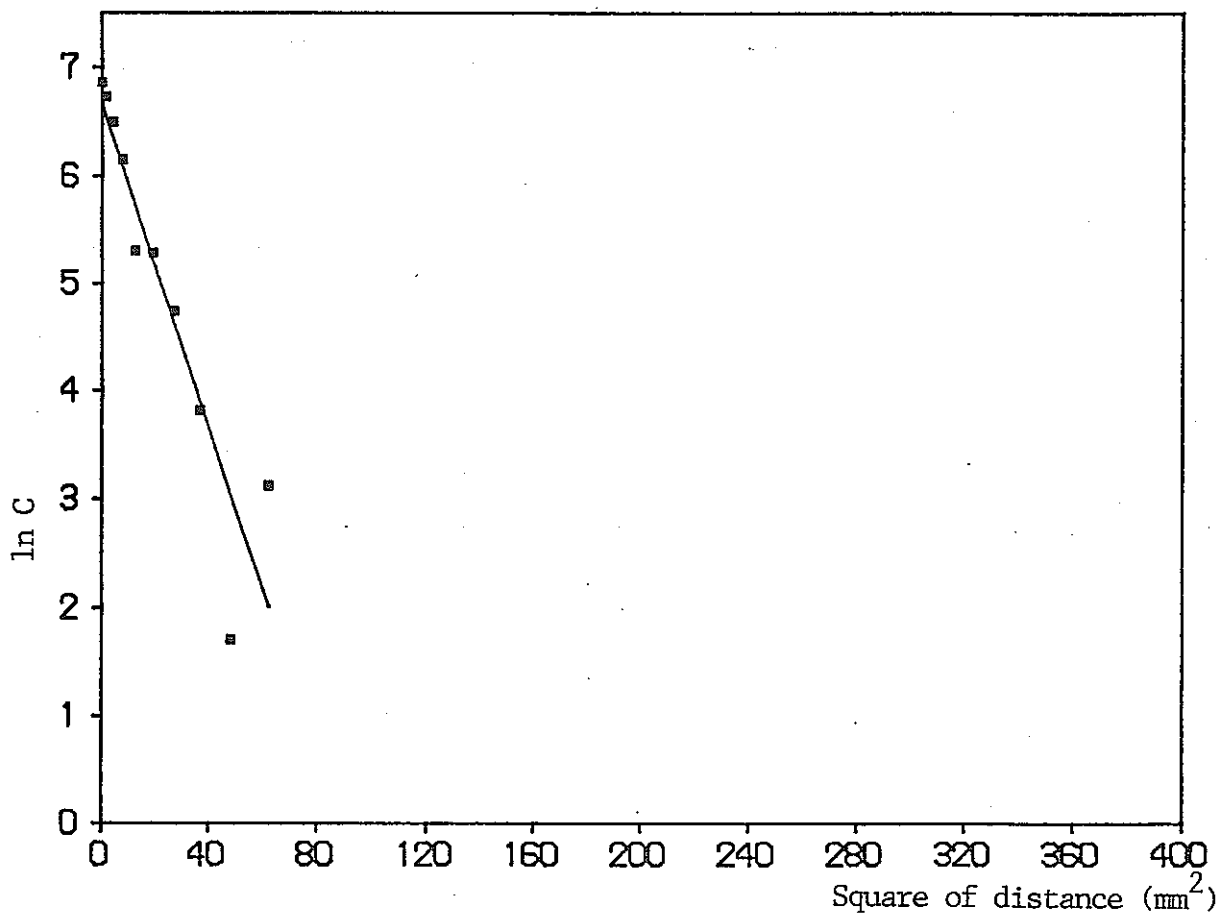
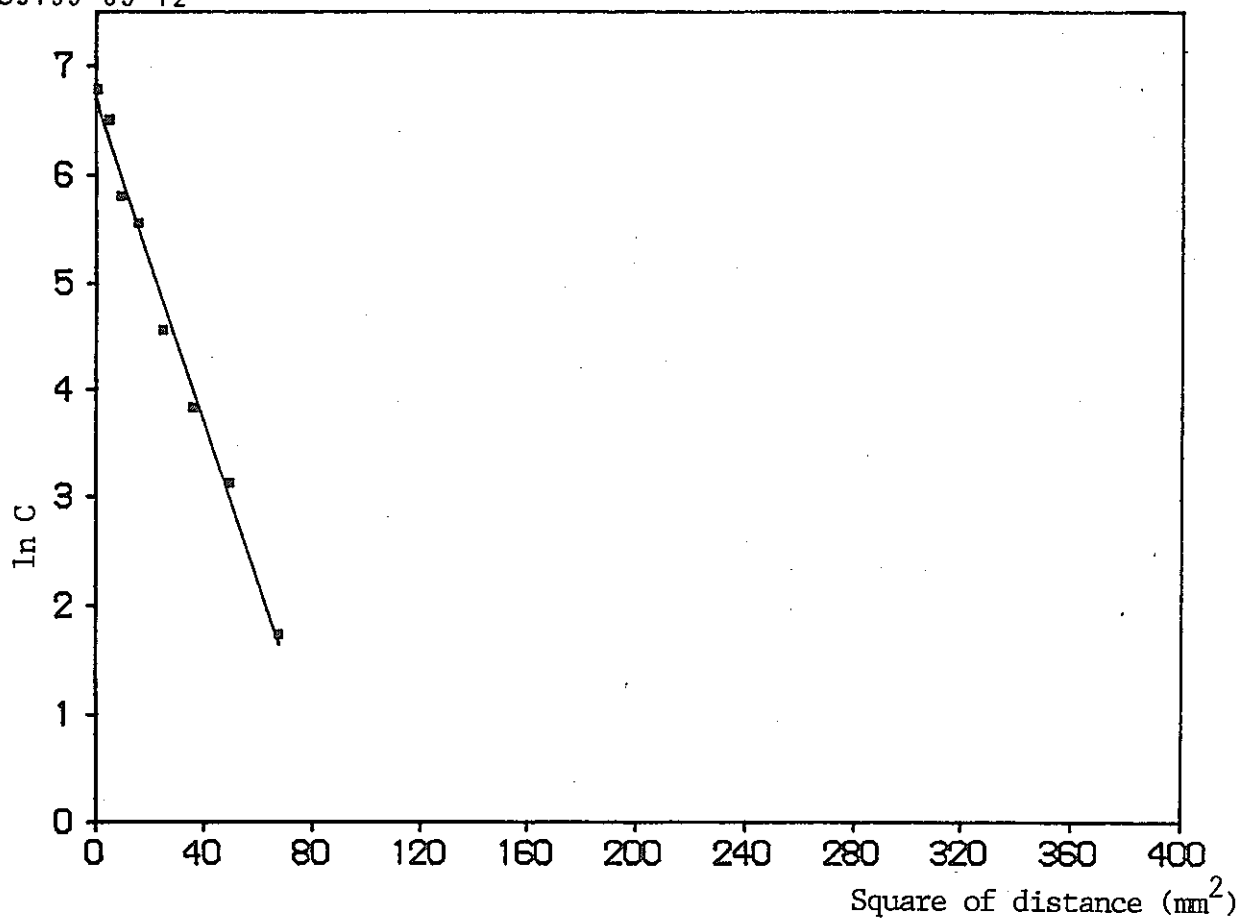


Fig. 4.1.17 Regression of data obtained in montmorillonite 80% and zeolite 20% column for Cs.

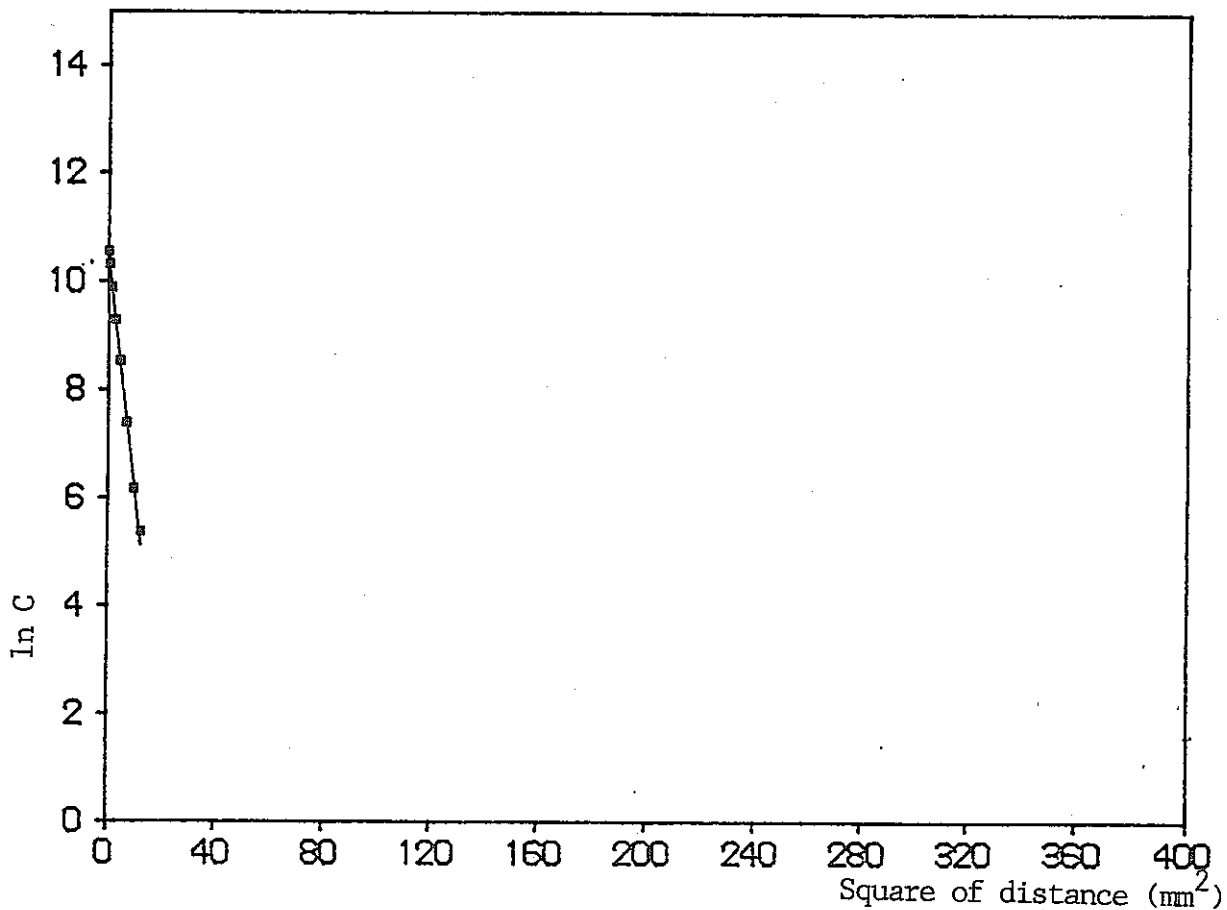
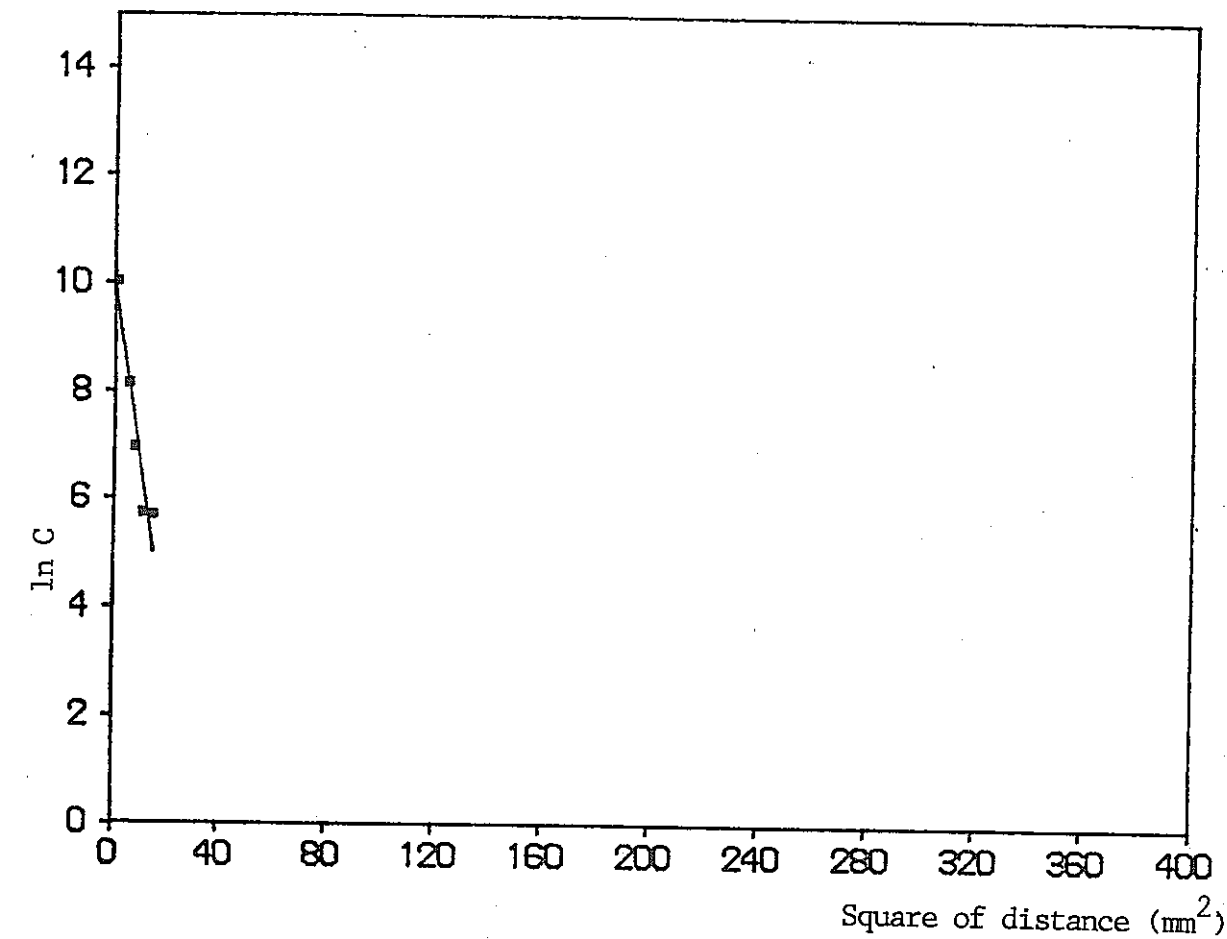


Fig. 4.1.18 Regression of data obtained in montmorillonite 60% and zeolite 40% column for Cs.

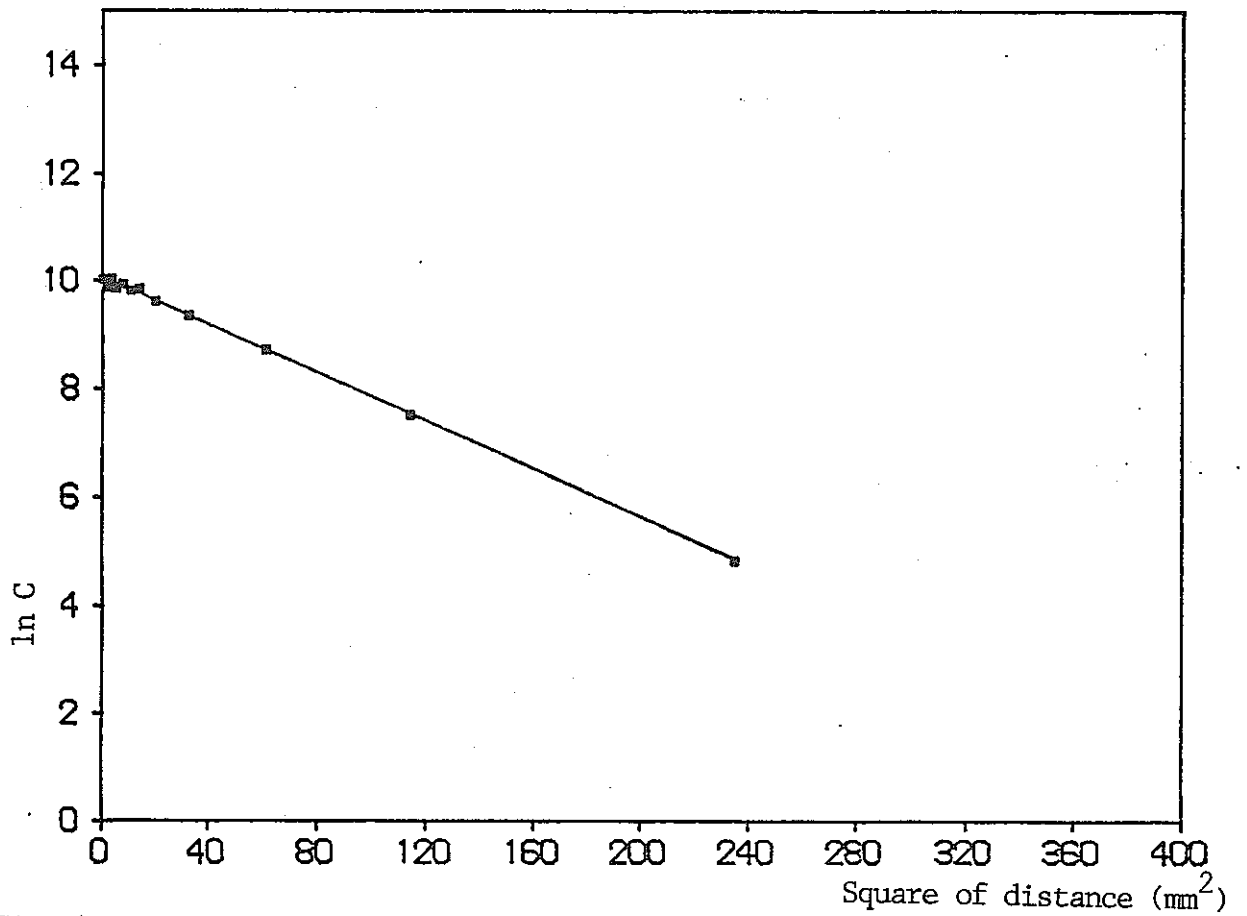
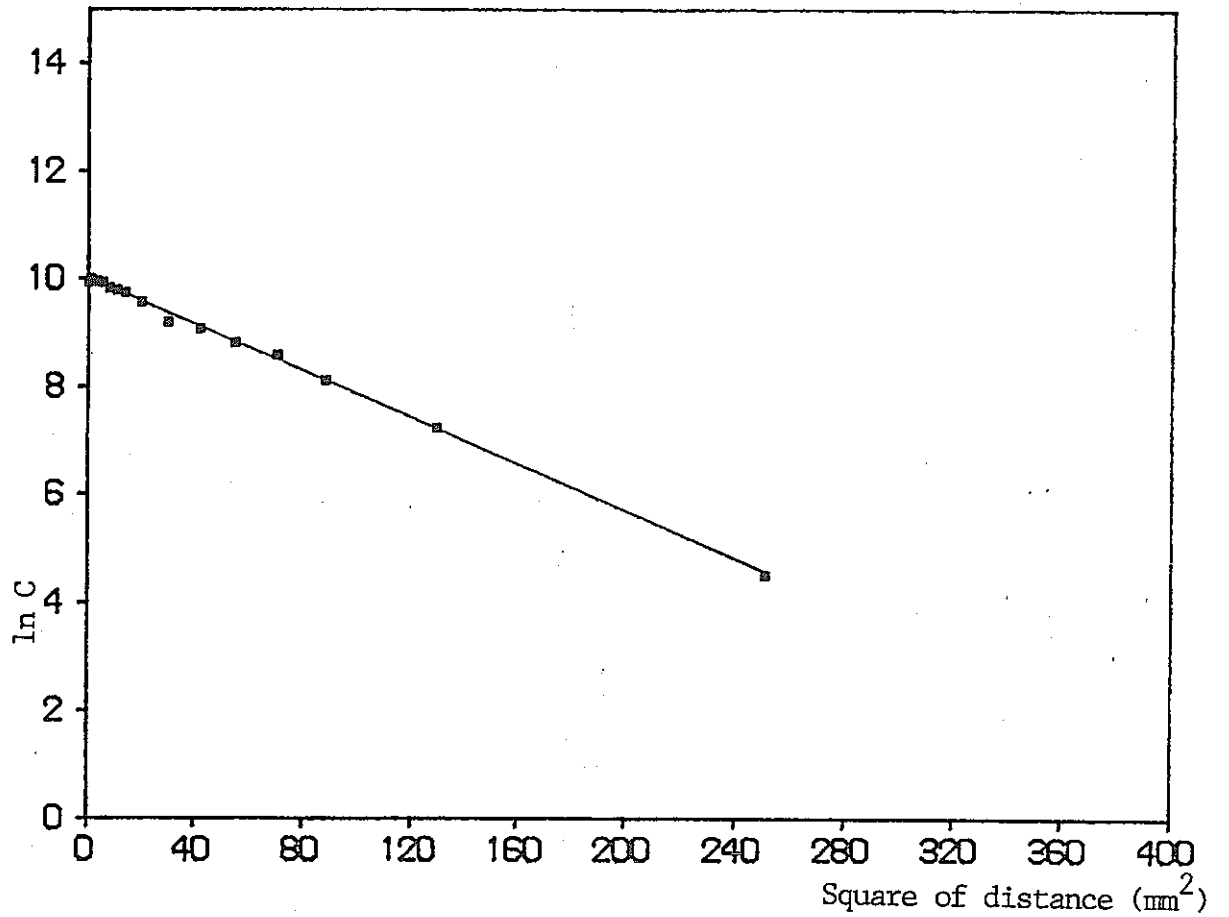


Fig. 4.1.19 Regression of data obtained in montmorillonite column for Sr.

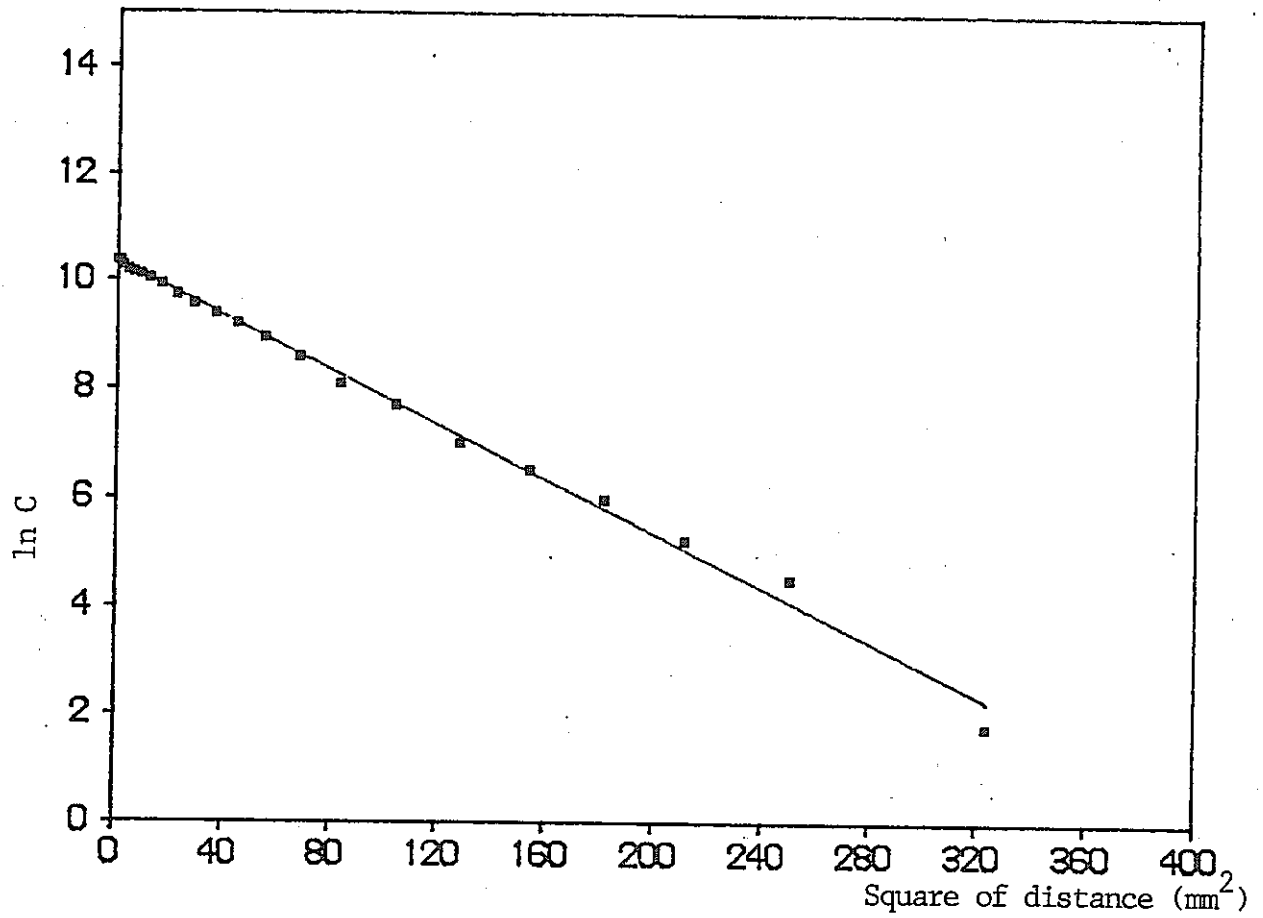


Fig. 4.1.20 Regression of data obtained in montmorillonite 60% and zeolite 40% column for Sr

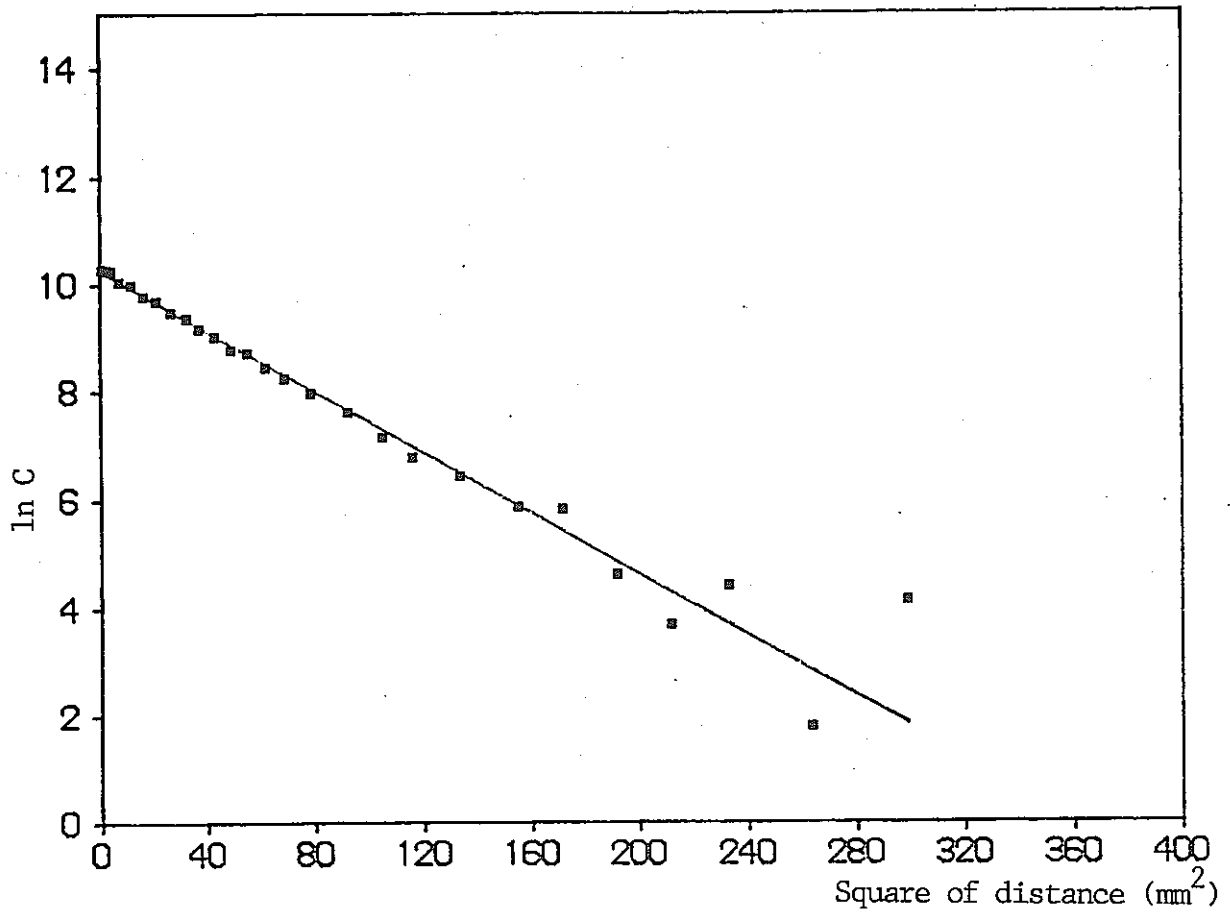
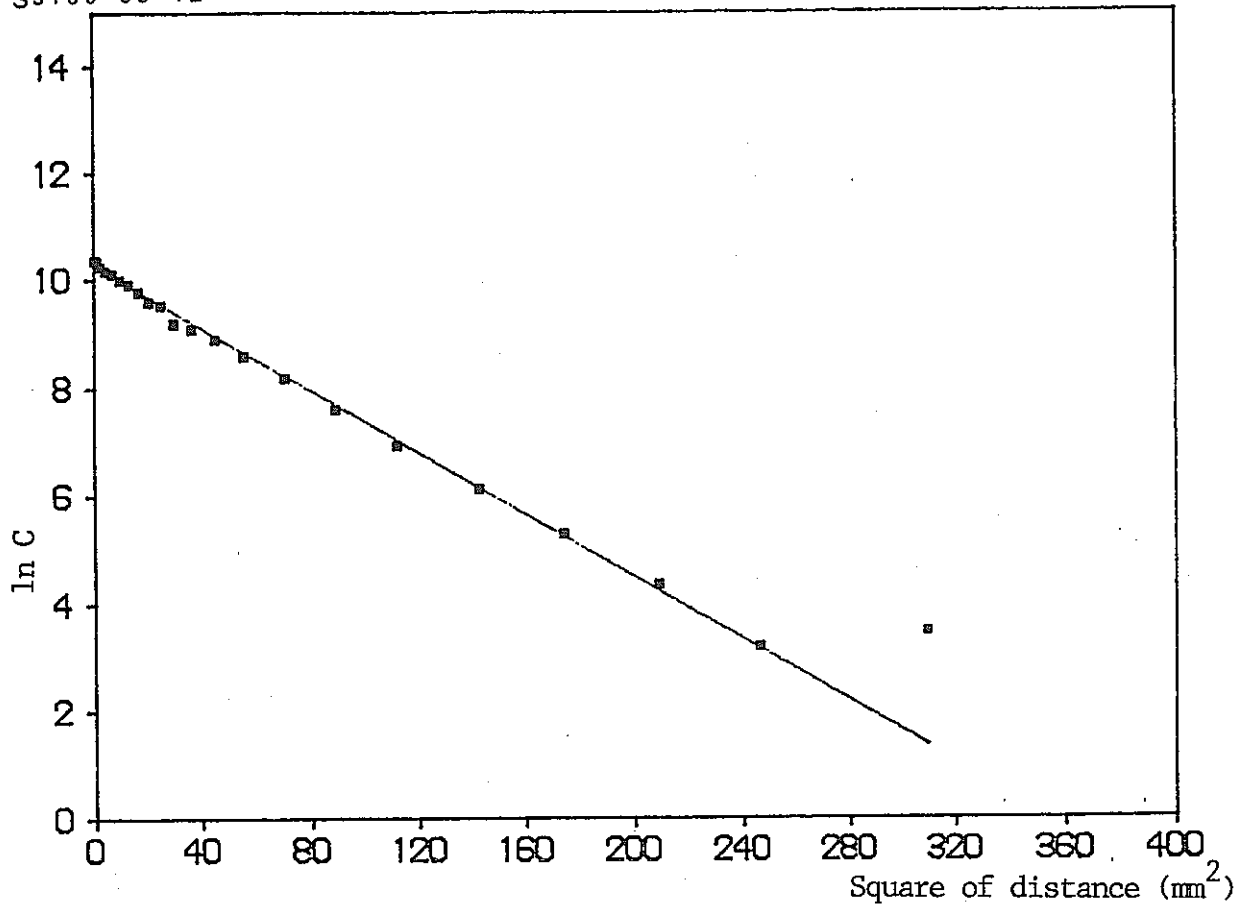


Fig. 4.1.21 Regression of data obtained in montmorillonite 40% and zeolite 60% column for Sr.

に示す。距離の大きな位置において直線から大きくズレているものも認められるが、このような場所での放射能は検出限界に近いために大きな相対誤差を有する。このため、直線への回帰は有効な部分だけで行なわれている。このように、直線からのズレは単に測定誤差のみが原因と考えられ、低濃度におけるCs, Srの移行過程に拡散以外のプロセスは寄与していないものと考えている。表4.1.1に示す左右の傾きは、いずれのカラムにおいてもほぼ一致しており、実験の再現性は極めて良好である。表4.1.2に得られた拡散定数をフロー法で得られた値と共に示す。CsはSrに比べてモンモリロナイト中でも小さな拡散定数を取り、更にゼオライトが加わると拡散定数が大きく減少する。これはゼオライトのCsの吸着によると考えられる。一方Srではゼオライトを添加しても

Table 4.1.1 Comparison of gradient obtained from each half column $\ln C-x^2$ plot

ion	material	gradient		
		+	-	average
Cs	montmorillonite	- 6.391	- 7.639	- 6.697
	montmorillonite : 80 zeolite : 20	- 9.944	- 9.897	- 9.916
	montmorillonite : 60 zeolite : 40	- 3.222	- 4.279	- 3.760
	Sr	- 2.167	- 2.202	- 2.184
Sr	montmorillonite : 40 zeolite : 60	- 2.880	- 2.811	- 2.849

Table 4.1.2 Diffusion coefficients obtained from static and dynamic method.

ion	material	apparent diffusivity	
		static column	dynamic column
Cs	montmorillonite	$2.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$6.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
	montmorillonite zeolite	8.8×10^{-9}	2.3×10^{-8}
	montmorillonite zeolite	3.7×10^{-9}	3.4×10^{-9}
Sr	montmorillonite	8.3×10^{-8}	2.9×10^{-7}
	montmorillonite zeolite	5.8×10^{-8}	5.8×10^{-8}
	montmorillonite zeolite	4.8×10^{-8}	5.6×10^{-8}

拡散定数の大きな減少は認められない。これらの傾向は昨年度行なったカラム・フロー法にも現われている。しかしながら、両者の値を比較すると、カラム・フロー法では大きな拡散定数が得られている。

カラム静置法のデータをみると、図4.1.16~21に示したように核種濃度は(6)式に極めてよく一致しており、移行過程が拡散により支配されていることが明瞭に理解される。一方カラム・フロー法では、対流成分の推定を、充填時に存在する空隙とカラムからの流出水量、及び通水時間に基づいて行なった。これは空隙中の水の粘性は粒子表面からの距離に依存せず、一定であることを仮定した。しかしながら、モンモリロナイト粒子の表面には水が配向しその部分の水の粘性はバルク水に比らべ増加すると言われている。P.F.LowはNa⁺モンモリロナイト中の水の自己拡散、Na⁺、Cl⁻の拡散、中性子散乱のデータを総合評価して、水の粘性が固液比や層間距離の対数で表わされることを示した⁶⁾。この考えに従えば、カラムへ高圧で水を注入したとき、粒子層の間の水の流速は一様ではなく、粒子間の中央で大きく、粒子に近づくにつれ小さくなる。これは、流れの有効空隙率が減少したことにより、見かけよりも流速の増加をもたらす。カラム・フロー法の解析において用いた見かけの流速では、核種移行に対する対流項の寄与は無視できる範囲であったが、実際には予想以上の寄与があったと考えられる。そこで、対流による物質移動も拡散によるものとして計算を行なった結果、カラム静置法より大きな値が得られたと解釈できる。

以上述べたように、カラム静置法ではカラム・フロー法よりも信頼性の高いデータが得られることが示された。今後はカラム静置法を用いより広範な条件、核種における拡散定数の測定を行ない、データを蓄積していく予定である。

4.1.3 アニオンの移行

本年度はアニオン種の移行に関連して2種類の実験を行なった。第1はバッチ法による分配係数 k_d の測定であり、第2は4.1.2で述べたカラム静置法から求めた見かけの拡散定数の測定である。

a. 実験方法

1) 粘土

塩強度を変えた2種類の粘土を用意した。1つは、カチオンについての実験で使用したのと同じく、山形県大江町月布産のほぼ純粋なNa-モンモリロナイトである。これには少量のNaClが含有されている。

もう1つは、上記のモンモリロナイトと水を混合したゲルをセルロース透析膜中に封入し、流量約1ℓ/hrのイオン交換水中に2~3日浸漬してNaCl量を低減させたものである。ゲルのモンモリロナイトと水の混合比は1:20(重量)である。

2) 核種

測定対象としたアニオン種と核種は次の3種類である。⁹⁹TcはFP中の核種であるが

Table 4.1.3 Ions and isotopes used in the experiment

ion	Isotope	半減期
Cl ⁻	³⁶ Cl	3.08 × 10 ⁵ y
TcO ₄ ⁻	⁹⁹ Tc	2.12 × 10 ⁶
SO ₄ ²⁻	³⁵ S	8.79 d

Cl⁻及びSO₄²⁻は地下水成分を想定し、キャニスターやオーバーパックを腐食から保護する観点でその移動度を調べようとするものである。

3) バッチ実験

バッチ法では、水中に分散させた粘土へのアニオンの吸着を測定する。

粘土粉末0.2gをシリコンコーティングした50mlフラスコ内で、20mlの水中に分散させた。この懸濁液に0.2mlのRI水溶液(約1μCi)を加えた後、フラスコ振盪機に装着し、約2日間振盪した。この後、懸濁液を遠心分離機にかけ、粘土を沈殿分離し、水相中の放射能濃度を液体シンチレーションカウンタにより測定した。同時に、粘土を加えないブランク試料についても同様の測定を行なった。

バッチ法では、水相の塩濃度を変化させ、モンモリロナイト及び洗浄モンモリロナイトへのアニオンの吸着を調べた。実験に用いた粘土、アニオン、水溶液を表4.1.4に示す。

4) カラム静置法

カラム静置法では粘土試料の充填密度によって、2種類の拡散セルを使用した。充填密度1.3g/m³以上では、4.1.2に述べたステンレス製拡散セルを使用した。低密度実験には、プラスチックチューブを加工した拡散セルを用いた。図4.1.22に低密度拡散カラ

Table 4.1.4 The samples used in the Batch experiments

No.	ion	clay ^(a)	NaCl conc.
1	$^{36}\text{Cl}^-$	m	dw ^(b)
2	"	m	200 ppm
3	"	m	4000 ppm
4	"	m	0.1 %
5	"	w-m	dw
6	"	w-m	200 ppm
7	$^{99}\text{TcO}_4^-$	m	dw
8	"	m	200 ppm
9	"	m	4000 ppm
10	"	m	0.1 %
11	"	w-m	dw
12	"	w-m	200 ppm
13	$^{35}\text{SO}_4^{2-}$	m	dw
14	"	m	200 ppm
15	"	m	4000 ppm
16	"	m	0.1 %
17	"	w-m	dw
18	"	w-m	200 ppm

(a) m : montmorillonite

w-m : washed montmorillonite

(b) dw : distilled water

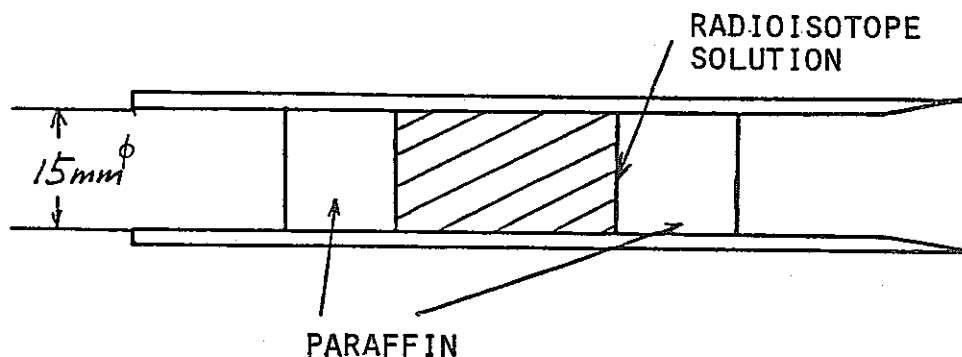


Fig. 4.1.22 The cell for the experiments in low density

△の図を示す。

低密度実験では粘土の充填及び水飽和には、フロー法の拡散セルを用いた。水飽和完了後粘土試料を低密度用拡散セル内に充填し直し、一方の端に RI 溶液を $30 \mu\text{l}$ (約 $0.1 \mu\text{Ci}$) 滴下した後、パラフィンによって両端を密封し、静置した。一定時間(1~2日)後、ピストンで粘土を押し出し、数 mm 厚のスライスに切断した。切断には、ステンレス製の糸を使用した。この粘土切片は高密度実験の場合と同様に、湿潤及び風乾状態での質量、放射能が測定された。放射能測定には 2π ガスフロー GM カウンターを使用した。

一連の実験では、粘土の充填密度、水飽和状態での粘土層間に存在する水中の NaCl 濃度を変化させ、アニオンの拡散を調べた。実験に使用した粘土、RI 等を表 4.1.5 に示す。この中で「モンモリロナイト + NaCl 」はモンモリロナイト中に NaCl を混入したものである。測定された放射能を 4.1.2 と同様拡散方程式の解に回帰して見かけの拡散定数を求めた。

b. 実験結果

1) バッチ実験

バッチ実験による各アニオン種の Na -モンモリロナイトへの収着実験の結果を表 4.1.6 に示す。実験番号は前出の表 4.1.4 の番号と対応している。この結果は実験誤差の範囲内で Cl^- , TcO_4^- , SO_4^{2-} の Na -モンモリロナイトへの吸着はないことを示している。したがってこれらの系では $k_d = 0$ となる。モンモリロナイト中には結晶のエッジなどにアニオン吸着サイトが存在するとの説もあるが、少なくとも本実験に使用したモンモリロナイトにはそのようなサイトは全く存在しないと考えてよい。

Table 4. 1. 5 Ions and clays used in diffusion experiments

no.	ion	clay*	density(g/cm ³)
1	⁹⁹ TcO ₄ ⁻	m	1.759
2	"	"	1.594
3	"	"	1.354
4	"	"	0.900
5	"	"	0.778
6	"	w-m	1.528
7	"	"	1.148
8	"	"	1.017
9	"	"	0.594
10	"	m + Na	1.583
11	"	m	1.524
12	"	"	1.521
13	"	irr-dry	0.886
14	"	irr-wet	0.909
15	³⁶ Cl ⁻	m	1.506
16	"	"	0.901
17	"	"	0.777
18	"	w-m	1.552
19	"	"	1.154
20	"	"	0.997
21	"	"	0.601
22	³⁶ Cl ⁻	m + Na	1.530
23	"	irr-dry	0.908
24	"	irr-wet	0.931
25	³⁵ SO ₄ ²⁻	m	1.934
26	"	"	1.652
27	"	"	1.247
28	"	"	0.914
29	"	"	0.749
30	"	w-m	1.593
31	"	"	1.163
32	"	"	1.032
33	"	"	0.582
34	"	m + Na	1.504

*) m : montmorillonite
w-m : washed montmorillonite
m + Na : montmorillonite with NaCl

Table 4.1.6 kd-values from the batch experiments

No.	cpm 1	cpm 2	kd
1	104626	103652	0
2	106368	106279	0
3	103369	103219	5.32×10^{-3}
4	102644	102705	1.14×10^{-2}
5	104626	103652	0
6	99714	99945	4.02×10^{-2}
7	60557	60502	0
8	58492	58473	5.41×10^{-3}
9	59002	58849	0
10	60175	60392	0
11	60958	61065	0
12	61790	61955	0
13	121116	120548	0
14	121803	121659	0
15	119526	119285	0
16	120783	120639	0
17	122059	121907	0
18	122636	122162	0

Cl blank 103849 103839
 Tc blank 58801 58797
 S blank 117429 117159

2) カラム静置法

カラム静置法の1つの特徴は、常時通水を行うことがないので粘土中の空隙率が比較的一定に保たれることである。空隙率測定を行った結果の一例を図4.1.23に示す。これより空隙率が極めて一定に保たれていることがわかる。これは核種分布測定の際極めて有利な条件となり測定精度が向上する。

核種分布を測定した結果の一例を図4.1.24に示す。 $^{99}\text{TcO}_4^-$ の充填密度 $\rho=1.759\text{g/cm}^3$ モンモリロナイト中の分布である。左右試料でほぼ対称で、各々からフィッティングによって見掛けの拡散定数 D_a を決定することができ、その平均値を測定値とした。このようにして求めた値を表4.1.7にまとめて示す。

無限希薄水溶液中での各アニオン種の拡散定数は下記のごとくである。⁷⁾この値と表4.

TcO_4^-	1.3×10^{-5}	cm^2/s
Cl^-	2.0×10^{-5}	cm^2/s
SO_4^{2-}	1.1×10^{-5}	cm^2/s

1.7を比較すると明らかに粘土中では、水溶液中に比して2~3桁見掛けの拡散定数が低下している。これはアニオン種の粘土への吸着がないというバッチ実験の結果と合わせて考えると、極めて興味深いものである。

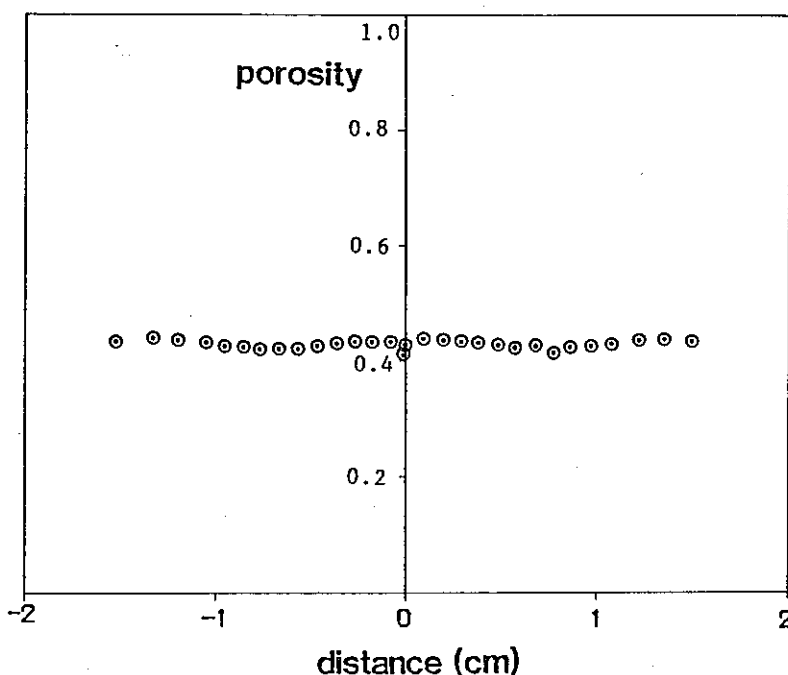


Fig. 4.1.23 The variation of the porosity versus distance in the diffusion column (high density)

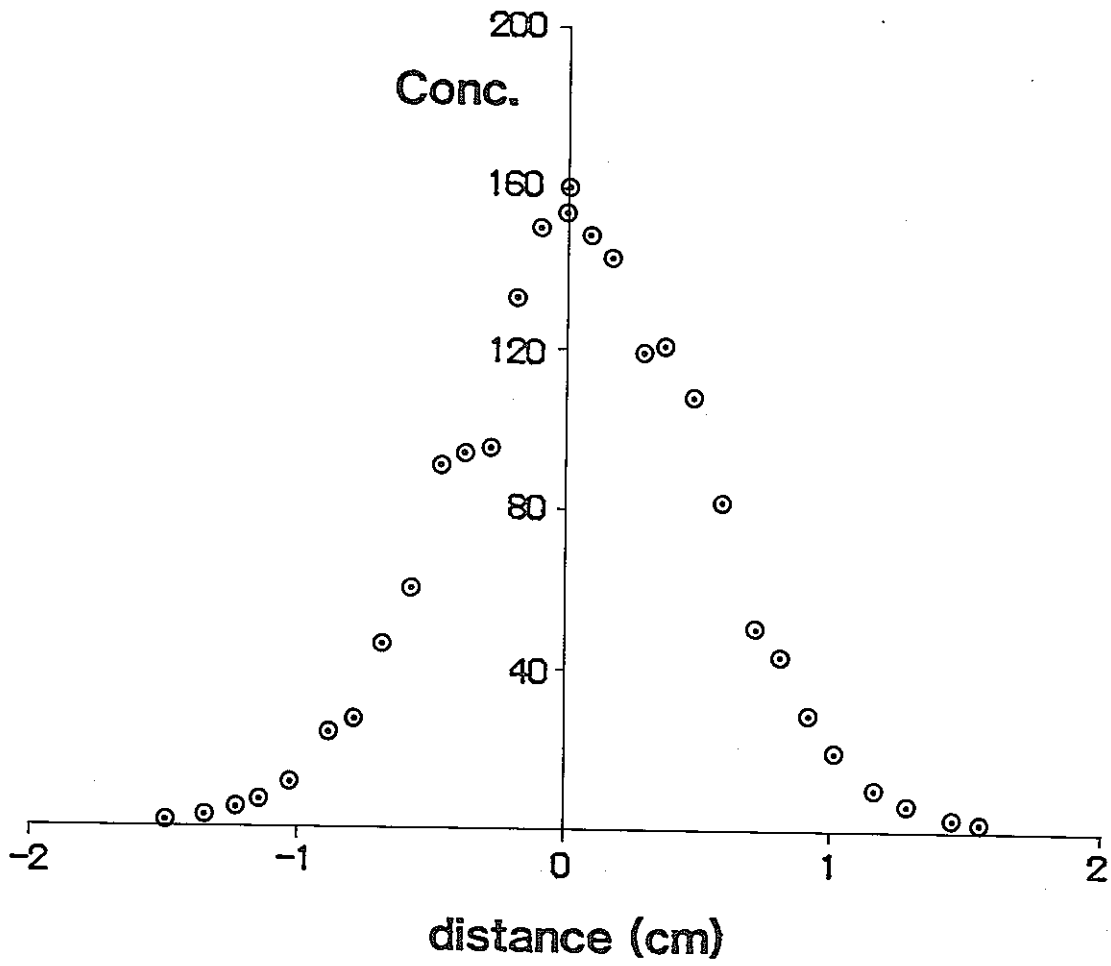


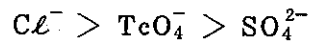
Fig. 4.1.24 Concentration profile
(Tc/m/1.759)

Table 4.1.7 Results of diffusion experiments

no.	ion	clay	density	Da (cm ² /s)
1	⁹⁹ TcO ₄ ⁻	m	1.759	1.20 x 10 ⁻⁷
2	"	"	1.594	3.21 x 10 ⁻⁷
3	"	"	1.354	3.79 x 10 ⁻⁷
4	"	"	0.900	7.48 x 10 ⁻⁷
5	"	"	0.778	9.77 x 10 ⁻⁷
6	"	w-m	1.528	2.27 x 10 ⁻⁷
7	"	"	1.148	3.14 x 10 ⁻⁷
8	"	"	1.017	3.56 x 10 ⁻⁷
9	"	"	0.594	1.40 x 10 ⁻⁶
10	"	m + Na	1.583	1.49 x 10 ⁻⁷
11	"	m	1.524	2.51 x 10 ⁻⁷
12	"	"	1.521	3.05 x 10 ⁻⁷
13	"	irr-dry	0.886	8.03 x 10 ⁻⁷
14	"	irr-wet	0.909	6.84 x 10 ⁻⁷
.....				
15	³⁶ Cl ⁻	m	1.506	3.26 x 10 ⁻⁷
16	"	"	0.901	8.88 x 10 ⁻⁷
17	"	"	0.777	1.31 x 10 ⁻⁶
18	"	w-m	1.552	3.87 x 10 ⁻⁷
19	"	"	1.154	5.26 x 10 ⁻⁷
20	"	"	0.997	7.06 x 10 ⁻⁷
21	"	"	0.601	1.84 x 10 ⁻⁶
22	"	m + Na	1.530	3.06 x 10 ⁻⁷
23	"	irr-dry	0.908	1.11 x 10 ⁻⁶
24	"	irr-wet	0.931	1.10 x 10 ⁻⁶

25	³⁵ SO ₄ ²⁻	m	1.35 x 10 ⁻⁸	1.934
26	"	"	1.34 x 10 ⁻⁷	1.652
27	"	"	2.60 x 10 ⁻⁷	1.247
28	"	"	4.34 x 10 ⁻⁷	0.914
29	"	"	6.40 x 10 ⁻⁷	0.749
30	"	w-m	7.95 x 10 ⁻⁸	1.593
31	"	"	1.64 x 10 ⁻⁷	1.163
32	"	"	4.66 x 10 ⁻⁷	1.032
33	"	"	9.42 x 10 ⁻⁷	0.582
34	"	m + Na	7.91 x 10 ⁻⁸	1.504

これらの値を粘土の密度に対してプロットしたものを図 4.1.25及び4.1.26に示す。粘土中でのアニオン種の見掛けの拡散定数はいずれの系でも下記の順となっており、これ



は、前出の溶液中の順序と全く一致している。見掛けの拡散定数は粘土の密度の増大とともに低下するが、密度 1.6 以上での低下は極めて著しい。洗浄ベントナイト系では通常ベントナイトより拡散定数が大きくなっている。

c. 検討

吸着のないアニオンが粘土中で何故拡散定数が見掛け上小さくなるかは興味深い命題である。ここでは以下のような P. Low⁸⁾らが粘土中の水の粘度変化等について報告している電気二重層の考え方を借用して整理することを試みた。

Na モンモリロナイトはよく知られているように層状構造をとっており、イオンはこの層間水中を拡散するものと仮定する。粘土の平均層間隔は粘土の密度の関数である。また各密度で粘土の空隙を水が占めると考えれば、その時の塩（主として NaCl）濃度も密度の関数となる。塩濃度と層間隔を計算した結果を表 4.1.8 に示す。このような層間水中のイオンの拡散を次のように考える。イオンの拡散定数は(1)式で与えられる。

$$Da = \beta RT \bar{\lambda} i \quad (1)$$

R : 気体定数 T : 温度

β : 粘土の形状因子

Table 4.1.8 Ion concentration and interlayer distance

clay*	$\rho(g/cm^3)$	$n(ions/cm^3)$	d(A)
m	0.8	9.91×10^{19}	24
"	0.9	1.18×10^{20}	20
"	1.3	2.19×10^{20}	10
"	1.6	3.48×10^{20}	7
w-m	0.6	3.02×10^{19}	34
"	1.0	6.24×10^{19}	16
"	1.2	8.50×10^{19}	12
"	1.6	1.56×10^{20}	7
m + Na	1.6	1.14×10^{21}	7

*) m : montmorillonite

w-m : washed montmorillonite

m + Na : montmorillonite + NaCl

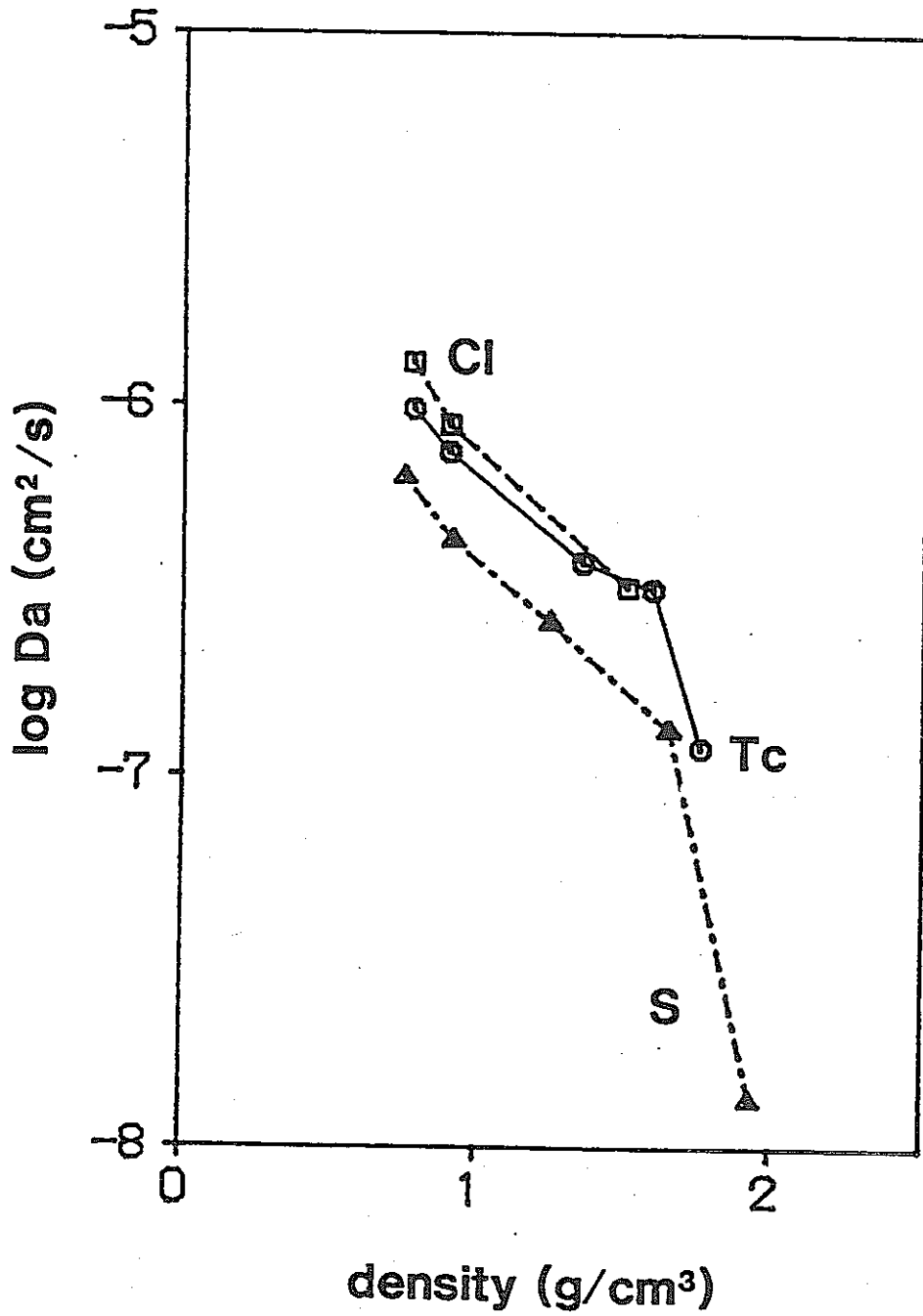


Fig. 4.1.25 The variation of Da versus the density of Na-montmorillonite

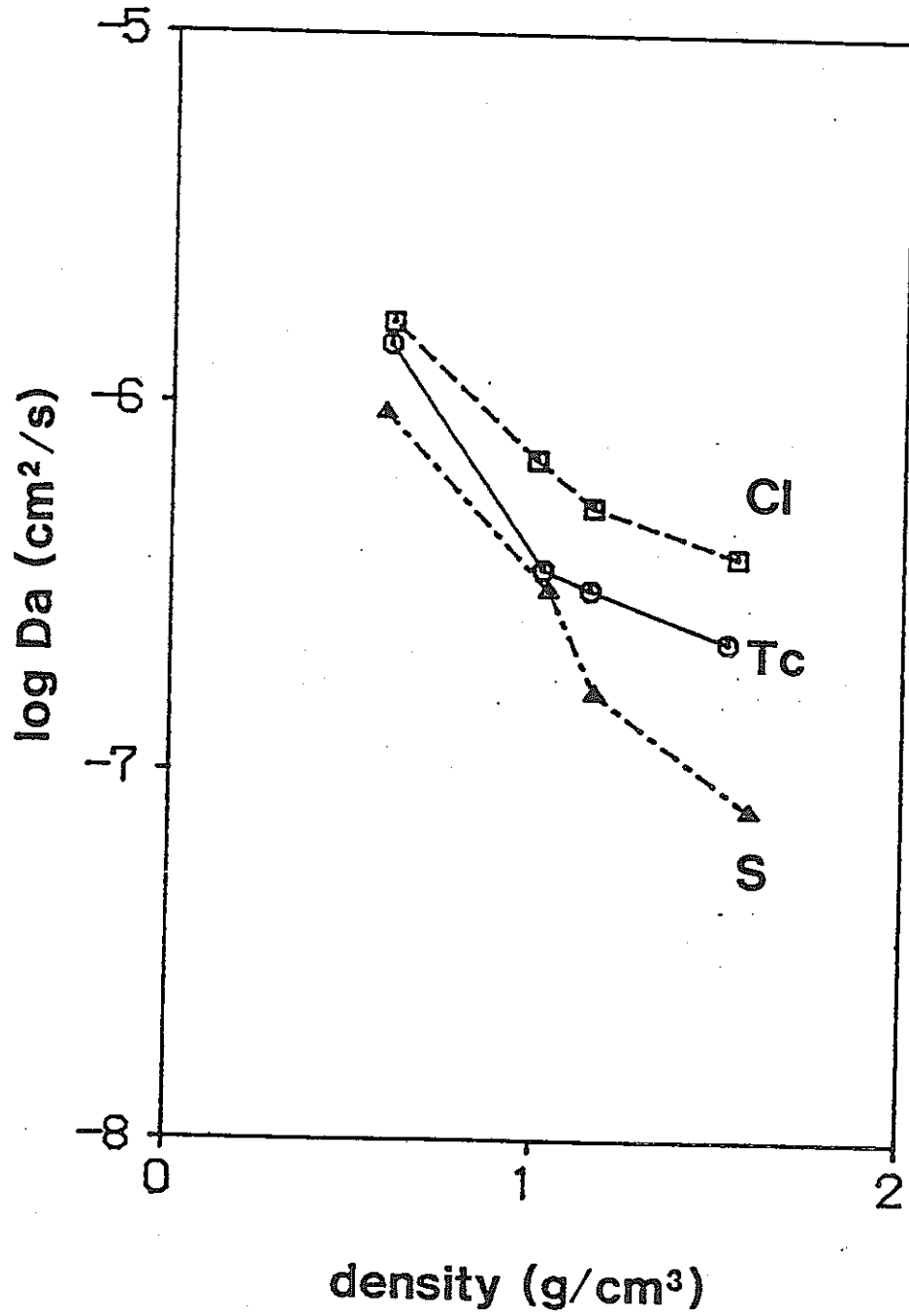


Fig. 4.1.26 The variation of Da versus the density of washed montmorillonite

$\bar{\lambda}_i$ はイオンの平均易動度 (mobility), λ_i は層間で分布を持っていると考えられ(2)式で与えられる。

$$\lambda_i = \frac{\int_0^d C_i \lambda_i dx}{\int_0^d C_i dx} \quad (2)$$

C_i : 層間 x 点での濃度 d : 層間距離

λ_i は(3)式で与えられる。系の粘度 η は Low などの考えに従い層間水中では粘土層表面

$$\lambda_i = \frac{b_i}{R\eta} \quad (3)$$

からの距離 (x) の関数と考えることができる。粘土が層間距離に依存する原因は、モンモリロナイト表面における負電荷によって生ずる電場によるものと考え、その依存性は(4)式によって関係づける。

$$\eta = \eta^0 (1 + f E^2) \quad (4)$$

他方粘土層間における電位分布は電気二重層理論を用いて次式により与えられている。

$$\phi(x) = \frac{2kT}{ze} \ln \left[\frac{1 + \psi \exp(-Kx)}{1 - \psi \exp(-Kx)} \cdot \frac{1 + \psi \exp\{-K(d-x)\}}{1 - \psi \exp\{-K(d-x)\}} \right] \quad (5)$$

$$\text{但し } \psi = \frac{\exp \frac{ze\psi\delta}{2kT} - 1}{\exp \frac{ze\psi\delta}{2kT} + 1}$$

ze : 層間水中のイオン電荷

$$K^2 = \frac{\delta \pi n z^2 e^2}{\epsilon kT}$$

層間水中の電位分布が与えられれば、イオン濃度 $C_i(x)$ はボルツマン分布を仮定して、(6)式で与えられる。

$$C_i(x) = C_i^0 \exp\left(\frac{zie\psi}{kT}\right) \quad (6)$$

以上の諸式を使用すると、もし粘土層間の電位分布が計算できれば、これを用いて、 η の分布から λ の分布、更に C_i の分布を使用して平均の易動度 $\bar{\lambda}_i$ を求めることが可能である。

実験的に求められた Na-モンモリロナイトの zeta 電位 $\psi\delta$ (-50 mV) を使用して、

上記の各パラメーター分布を計算した一例（密度 0.8 g/cm^3 ）を図 4.1.27～29 に示す。この計算を繰り返して、各密度における各イオン種の平均のモビリティの計算結果を表 4.1.9 に示す。

一方粘土系における拡散経路の長大化を表す形状因子 β は Cremers⁹⁾らの式によって、空隙率から計算することができる。

$$1/\beta = 1 + k \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \tag{7}$$

ϵ : 空隙率

k : 定数 モンモリロナイトで $k=13.9$ の実測値がある。

表 4.1.9 に示す λ_i の計算値と実測された Da から計算された β 値と、(7)式によって計算された β 値を表 4.1.10 に比較して示す。両者は密度 1.0 g/cm^3 以下ではほぼよく一致しており、低密度において拡散定数 Da が小さくなるのは、層間における水の粘度 (η) の上昇と、イオンの分布によって説明できるものであることをうかがわせる。一方粘土の密度が 1.2 g/cm^3 以上になると、両者の一致は極めて悪くなる。これは上記のモデルで予想

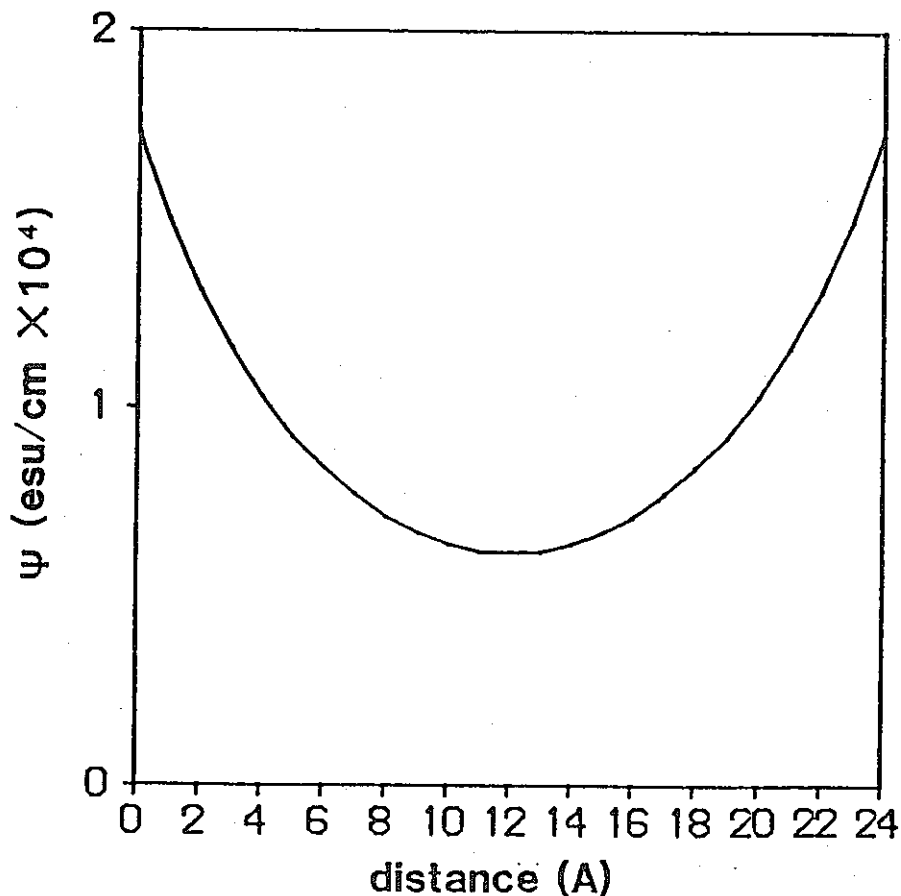


Fig. 4.1.27 The variation of the electric potential in the interlayer water of Na-montmorillonite

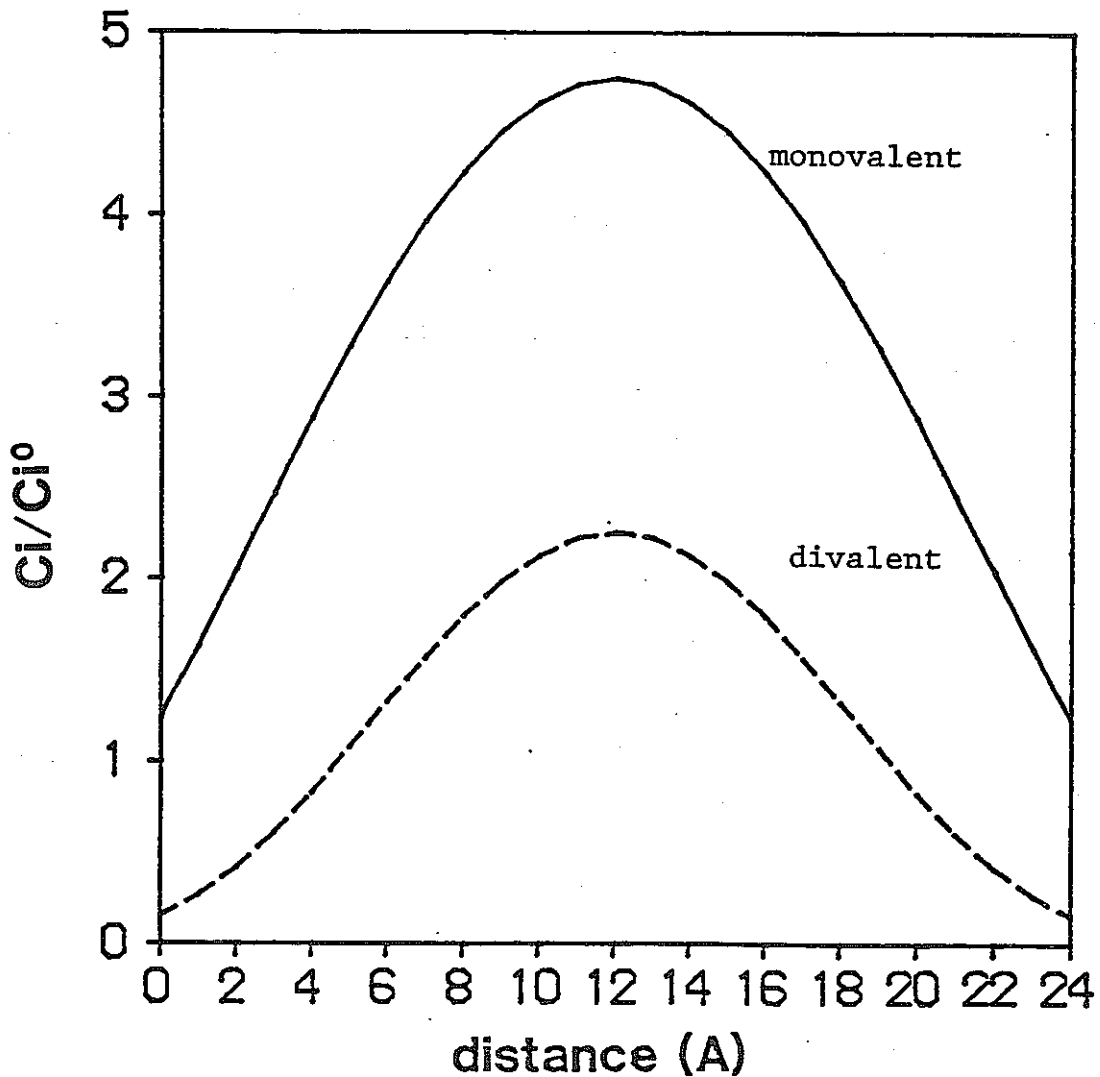


Fig. 4.1.28 The variation of the relative concentration of anions(mono- and divalent)in the inter-layer water of Na-montmorillonite

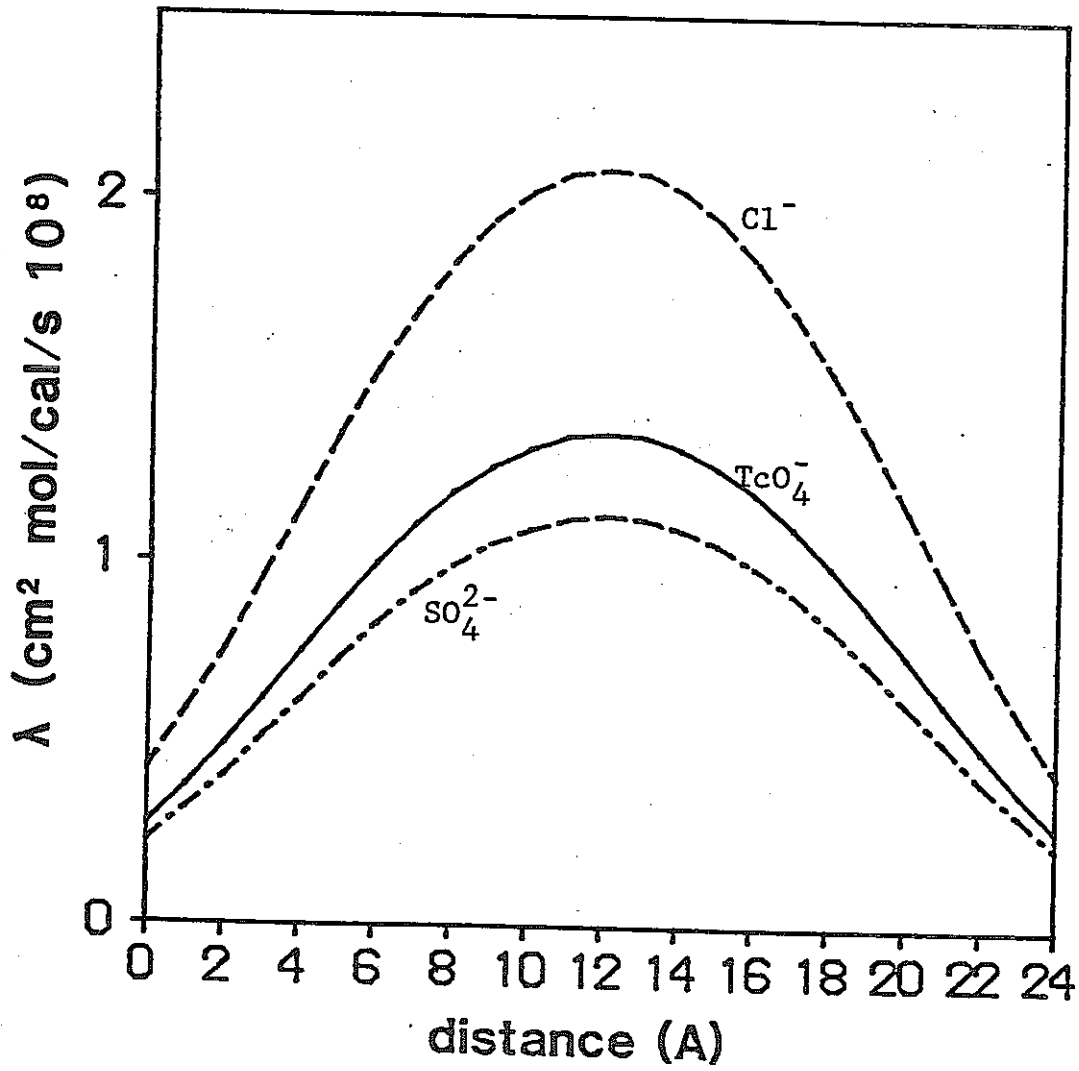


Fig. 4.1.29 The variation of the mobilities of anions (Cl^- , TcO_4^- , SO_4^{2-}) in the interlayer water of Na-montmorillonite

Table 4.1.9 Calculated values of the average mobility

clay*	$\rho(\text{g/cm}^3)$	λ_{Tc}	λ_{Cl}	λ_{S}
m	0.8	1.03×10^{-8}	1.59×10^{-8}	8.82×10^{-9}
"	0.9	8.18×10^{-9}	1.26×10^{-8}	7.30×10^{-9}
"	1.3	2.60×10^{-9}	3.99×10^{-9}	2.27×10^{-9}
"	1.6	1.35×10^{-9}	2.08×10^{-9}	1.17×10^{-9}
w-m	0.6	1.35×10^{-8}	2.08×10^{-8}	1.17×10^{-8}
"	1.0	5.68×10^{-9}	8.73×10^{-9}	4.88×10^{-9}
"	1.2	3.69×10^{-9}	5.67×10^{-9}	3.15×10^{-9}
"	1.6	1.54×10^{-9}	2.37×10^{-9}	1.31×10^{-9}
m + Na	1.6	1.56×10^{-9}	2.39×10^{-9}	1.43×10^{-9}

*) m : montmorillonite

w-m : washed montmorillonite

m + Na : montmorillonite + Na

Table 4.1.10 The theoretical and experimental values of the geometry factor

clay*	$\rho(\text{g/cm}^3)$	β_{theo}	β_{exp}		
			Tc	Cl	S
m	0.8	0.144	0.166	0.144	0.127
"	0.9	0.124	0.160	0.123	0.104
"	1.3	0.071	0.254	---	0.200
"	1.6	0.046	0.415	0.273	0.200
w-m	0.6	0.199	0.181	0.154	0.140
"	1.0	0.107	0.109	0.141	0.111
"	1.2	0.081	0.148	0.162	0.091
"	1.6	0.046	0.257	0.285	0.106

*) m : montmorillonite

w-m : washed montmorillonite

される以上に、 Da の実測値が高密度側で低下していることに対応している。このような高密度系では、層間距離は $12\sim 4\text{\AA}$ 程度ときわめて小さな値となる。この条件では、層間にイオンがボルツマン分布している通常の電気二重層モデルを適用することはできない。 Cl^- , TcO_4^- , SO_4^{2-} のイオン半径はそれぞれ 1.8 , 3.3 , 3.1\AA であり¹⁰⁾ 密度 2.0 程度では、粘度層間距離とイオン半径がほぼ同程度となる。したがってこのような状況では、粘土層によるふるい効果も効いてくることが予想される。図 4.1.25 で TcO_4^- と SO_4^{2-} の Da が高密度で急激に低下しているのは、この効果によるものとすれば、極めてもっともらしい。

REFERENCE

- (1) 工業開発研究所：地層処分における緩衝材に関する研究(Ⅲ)，PNC-SJ 199, 84-09(2) (1984)
- (2) R. Pusch et al.: Ion/Water migration phenomena in dense bentonites, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, vol.11, W. Letze, ed., p 649, North-Holland (1982)
- (3) B. Torstenfelt et al: Diffusion measurement in compacted bentonite, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, vol.6, S. V. Tropp ed., p 295, North-Holland (1980)
- (4) Arto Muurinen: Private communication
- (5) E. J. Nowak: Diffusion of radionuclides in brine-saturated backfill barrier materials, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, vol.15, D. G. Brookins ed., North-Holland (1983)
- (6) P. F. Low: Viscosity of interlayer water in montmorillonite, Soil Sci. Soc. Am. J., vol. 40, p 500, (1976)
- (7) 化学便覧基礎編 P.1041 丸善 (当量イオン電導度の値からネルンストの式を用いて計算した。 TcO_4^- については Mn , Re の値から推定した。)
- (8) P. F. Low: Observations on activity and diffusion coefficients in Na-montmorillonite, Isr. J. Chem. 6, p325, (1968)
- (9) A. Cremers, J van Loon, H. Laudelout: Geometry effects for specific electrical conductance in clays and soils, Clays and clay Miner., (14th conf.), p149, (1966)
- (10) 化学便覧基礎編 P 1264 丸善

4.2 熱変成

4.2.1 目的

モンモリロナイトやゼオライトが緩衝材として使用され長期間に亘り高温に曝されたとき、それらの鉱物は初期に求めた機能を満足しない他の鉱物相へと変成する恐れのあることをこれまで指摘してきた。変成過程は、温度条件だけでなく、pH、 $p\text{CO}_2$ 、その他の地下水中の溶存イオン種及びその濃度などの化学的環境に依存する。昨年度までの研究で、緩衝材の熱史及び変成に対する主要因子の概要が明らかにされた。その結果、緩衝材の被る最高の温度は、固化体の発熱密度、緩衝材の熱伝導度が適切に選択されれば、100℃程度に抑えられるが、一方現在までに収集されたデータの多くは、これよりも高温で、かつ地下水の化学組成とは大きく懸け離れた条件下におけるものであり、それらを直接緩衝材の熱的安定性の評価に使用することには問題があることも示された。

そこで、今年度からは、温度条件、溶液の化学組成が処分場で予想されるものとは極端には違わないと思われる条件下で、モンモリロナイト、ゼオライトの長期的変成実験を開始し、変成に関する基礎的データの収集に着手した。これらの条件での変成速度は一般に遅いため、曝露時期を長くとした試験となる。曝露期間を一応3年として、本年度は反応容器の設計、製作、及び約1か月の中間曝露での結果が得られた。また、乾燥加熱の影響についても検討を行なった。

4.2.2 実験方法

a. 実験条件

昨年度行なった温度場シミュレーションの結果、選択パラータ範囲内では緩衝材の最高温度は180℃という値が得られた¹⁾。本実験では、この温度に前後50℃の条件を加え、130℃、180℃、230℃を設定温度とした。

溶液の化学組成は、熱変成に対して重要な因子ではあるものの、処分サイトが決定されるまでは不確定である。本試験では、模擬溶液として、海水の組成を花崗岩、玄武岩等の代表的な地下水のイオン強度と同程度に希釈したものをを用いた。希釈率は30倍である。しかしながら、地下水に比らべて模擬海水中の $[\text{K}^+]$ の濃度は小さい感もあり、しかもモンモリロナイトの混合層への変質にはKが極めて重要な因子となるため、海水30倍希釈溶液中の $[\text{K}^+]$ を10倍の濃度に増加させたものについても並行して実験を開始した。人工海水30倍希釈溶液とそれの $[\text{K}^+]$ を10倍増加させたものの化学組成を表4.2.1に示す。

Table 4.2.1 Chemical compositions of solutions

	Na	K	Ca	Mg	SO ₄	Cl	ionic strength
$\frac{\text{海水}}{30}$	1.53×10^{-2}	3.2×10^{-4}	3.3×10^{-4}	1.7×10^{-3}	9.2×10^{-4}	1.78×10^{-2}	2.27×10^{-2} M
$\frac{\text{海水}}{30} + [\text{K}^+] \times 10$	1.53×10^{-2}	3.2×10^{-3}	3.3×10^{-4}	1.7×10^{-3}	9.2×10^{-4}	2.07×10^{-2}	2.56×10^{-2}

溶液の pH は、熱変成に対する重要なパラメータの1つである。本実験では、地下水の pH 領域を考慮して、4～5及び9～10の条件とした。実験に供した材料は、山形県大江町左沢産の Na モンモリロナイト、島根県仁摩町馬路産のゼオライト、及びモンモリロナイトとゼオライトの7：3混合物である。両者とも74 μm以下に粒度調整をしたものを固液比1：10に調整した。これらの材料は、pH変化に対する緩衝作用があるため、予め滴定曲線を求めておき、それに基づき固液比1：10の系のpH調整を行なった。海水30倍希釈溶液での滴定曲線を図4.2.1～3に示す。pH調整は酸性側はHCl、アルカリ側はNaOHで行なった。各材料でのpH調整を表4.2.2にまとめた。

Table 4.2.2 pH control and ionic strength of the solution

material	pH	additive	ionic strength
montmorillonite	5.0	HCl 2.0×10^{-2} M	4.27×10^{-2} M
	9.6	—	2.27
zeolite	4.3	—	2.27
	9.0	NaOH 1.1×10^{-2} M	3.37
montmorillonite	5.0	HCl 1.4×10^{-2} M	3.67
zeolite	8.9	—	2.27

pH調整後いずれの溶液もイオン強度は $2.3 \sim 4.3 \times 10^{-2}$ Mの範囲内にある。最後に、実験条件と run No. を Table 4.2.3 に示す。

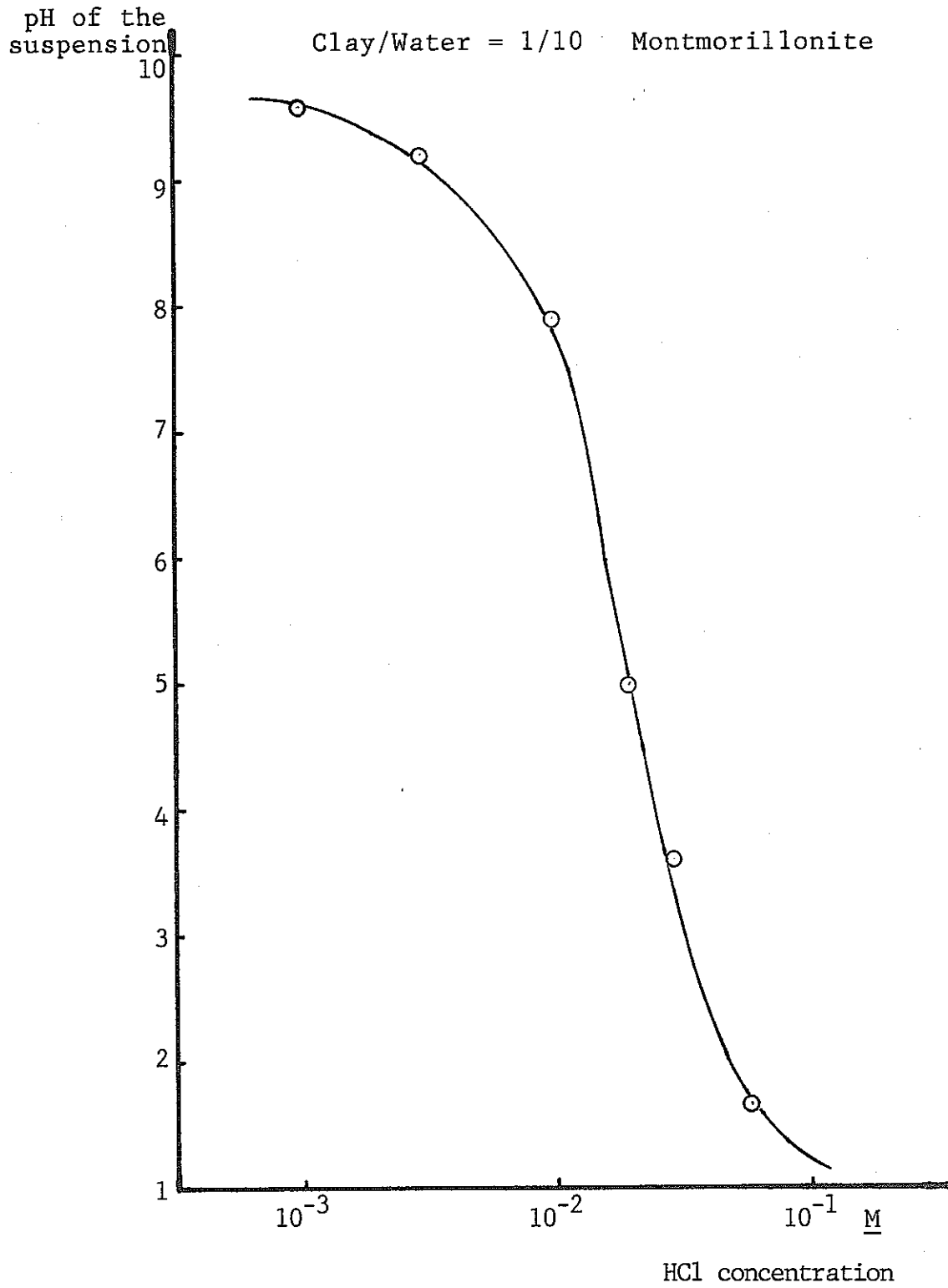


Fig. 4.2.1 Titration curve of montmorillonite

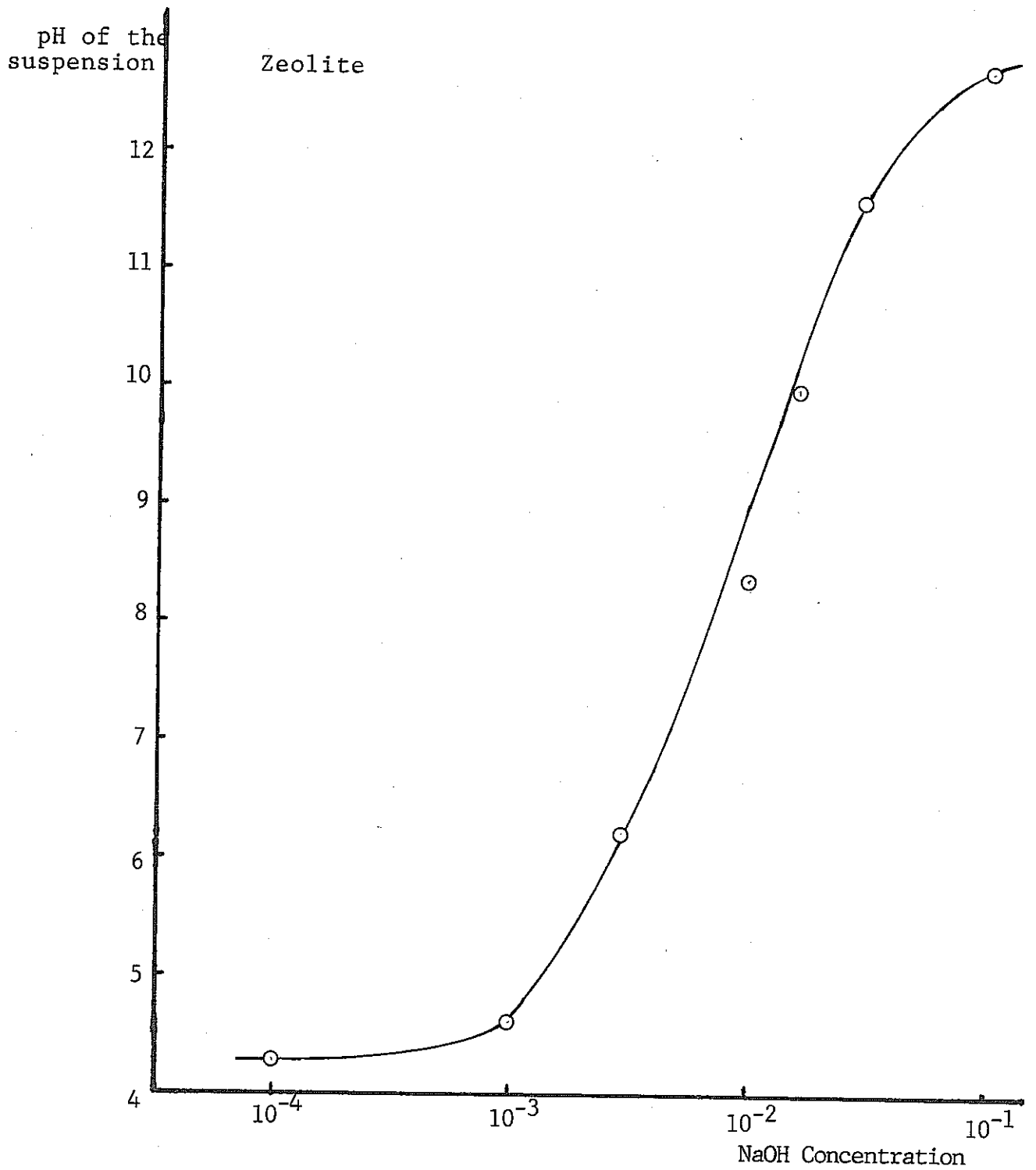


Fig. 4.2.2 Titration curve of zeolite

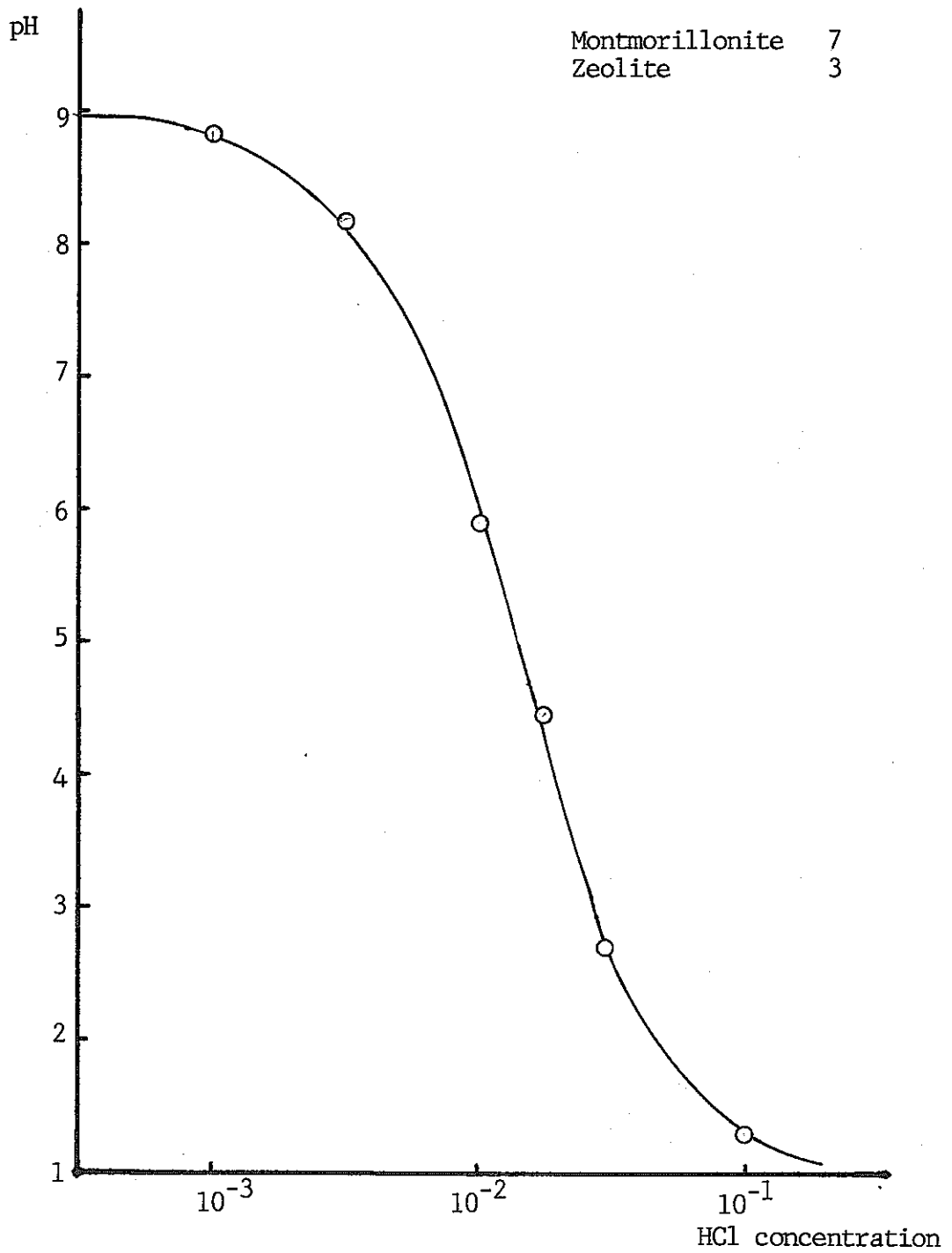


Fig. 4.2.3 Titration curve of montmorillonite 7/zeolite 3 mixture

Table 4.2.3 Experimental condition

material	pH	[K ⁺]	temperature		
			230 °C	180 °C	130 °C
montmorillonite	9.6	low	1	7	13
	9.6	high	2	8	14
	5.0	low	3	9	15
(montmorillonite : 7 zeolite : 3)	8.9	high	4	10	16
zeolite	4.3	low	5	11	17
	9.0	low	6	12	18

[K⁺] : low = 3.2×10^{-4} M, high = 3.2×10^{-3} M

b. 反応容器

湿潤状態における実験では、曝露期間が長期に亘るため、密封性に優れた反応容器が不可欠である。また容器接液部が溶液に対し化学的に安定でなければならない。当初、ステンレス製大型オートクレーブに各温度毎に複数条件用のテフロン製試料容器（容量 4 ml）を納め、試料容器からの水分の蒸発を抑えるためオートクレーブの底に水を入れたものを使用した。昇温、降温時の温度分布により予想以上の圧力差が試料容器に働き、試料の乾燥や外部水の浸水による汚染が起った。このため反応容器を各条件毎に個別に製作した。このため実験パラメータが制限され、最終的に先に掲げた表 4.2.3 の条件に対応する 18 個の反応容器で実験を開始した。

図 4.2.4 と写真 4.2.1 に反応容器を示す。この反応容器内側に肉厚 1 mm のテフロン製内筒を挿入し、フランジ内面及びシール用金属 O リングにはテフロンコーティングを施したものをを用いた。1 か月の曝露では、水分のリークはほとんど無く、良好な密封性を示した。

4.2.3 結果と考察

a. ドライな条件下での熱変成に伴う緩衝材の物性変化

種々の温度条件で加熱処理した Na-モンモリロナイトを用いて Na-Cs 系、Na-Sr 系のイオン交換実験を行った。得られたイオン交換等温線は図 4.2.5 と 6 に示した。これらのデータに基付いて次の様な点を考察する。

(i) 緩衝材の特性に関するデータベースを作るにあたり、イオン取着性の評価につながるスケールを求める。

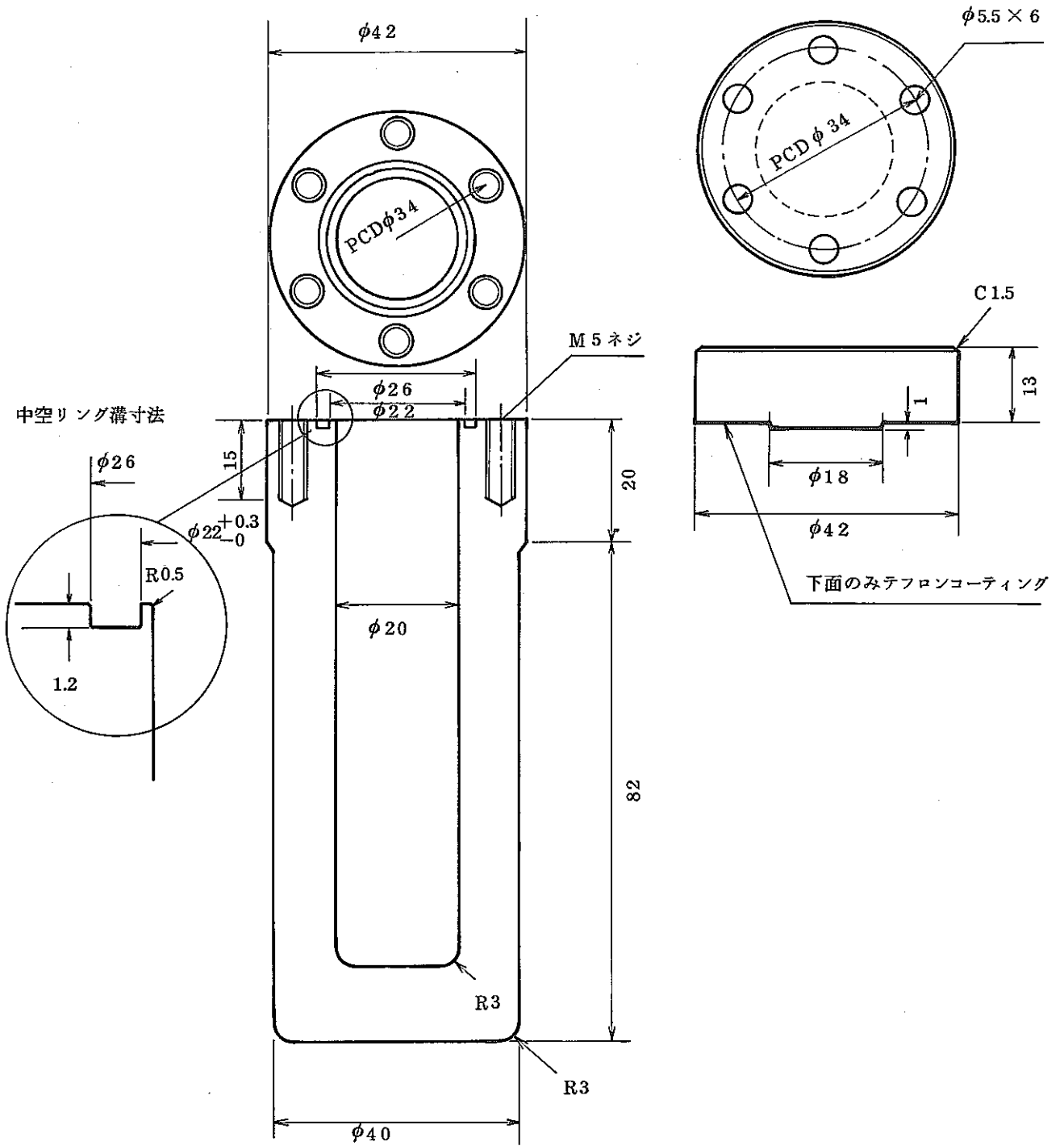


Fig. 4.2.4 Reactor vessel for thermal alteration experiment

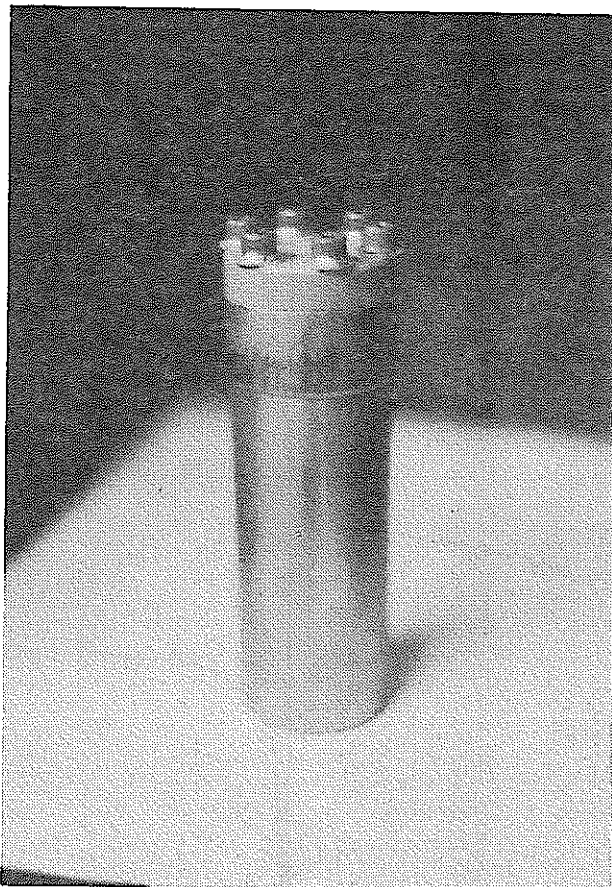


Photo. 4.2.1 Reactor vessel for hydrothermal alteration experiment

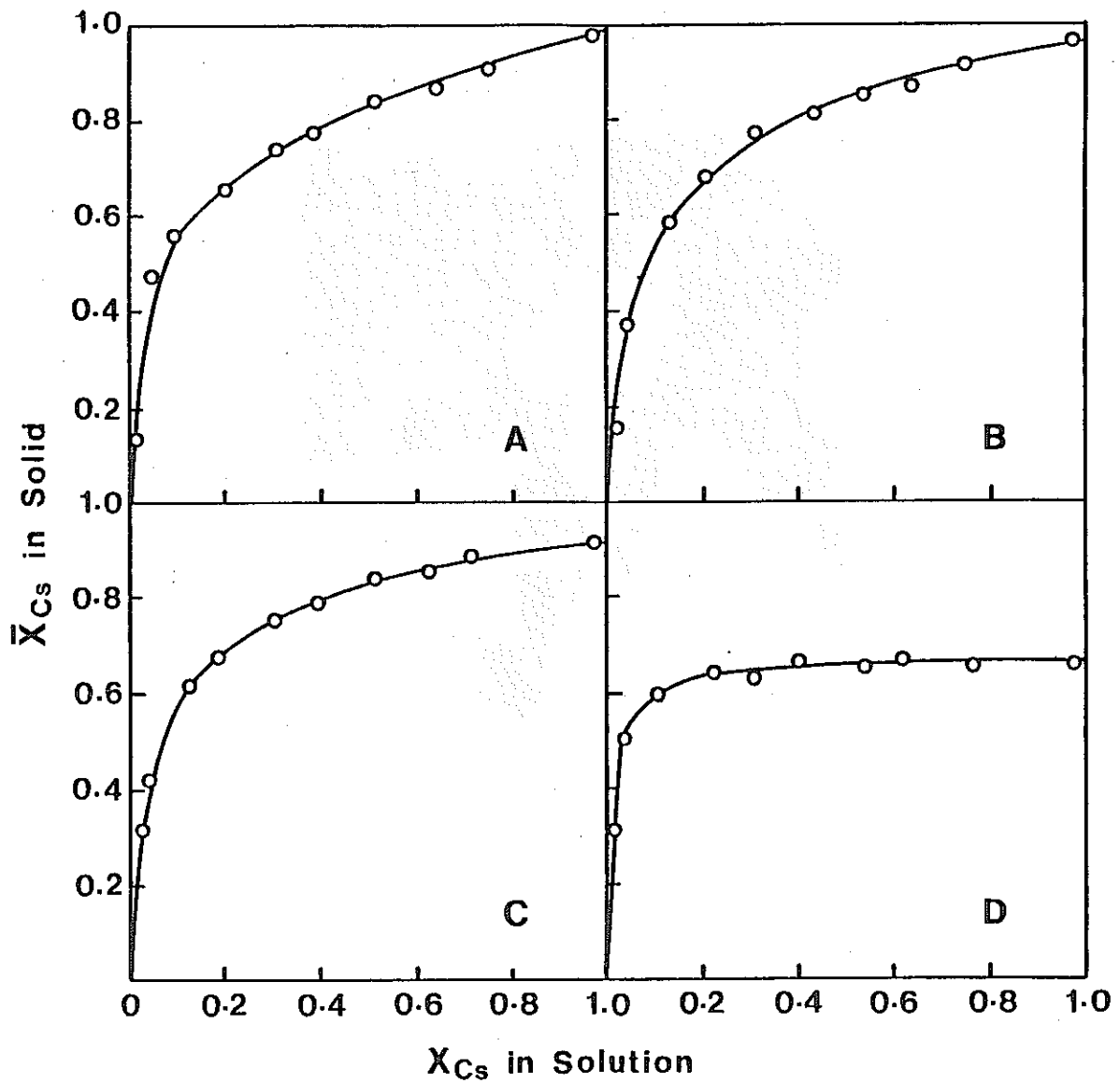


Fig.4.2.5 Na-Cs exchange isotherms of thermally altered montmorillonite at 25°C. (A) dried at room temperature, (B) dried at 100°C, (C) dried at 300°C, and (D) dried at 600°C. Total normality of solution was 0.01 N.

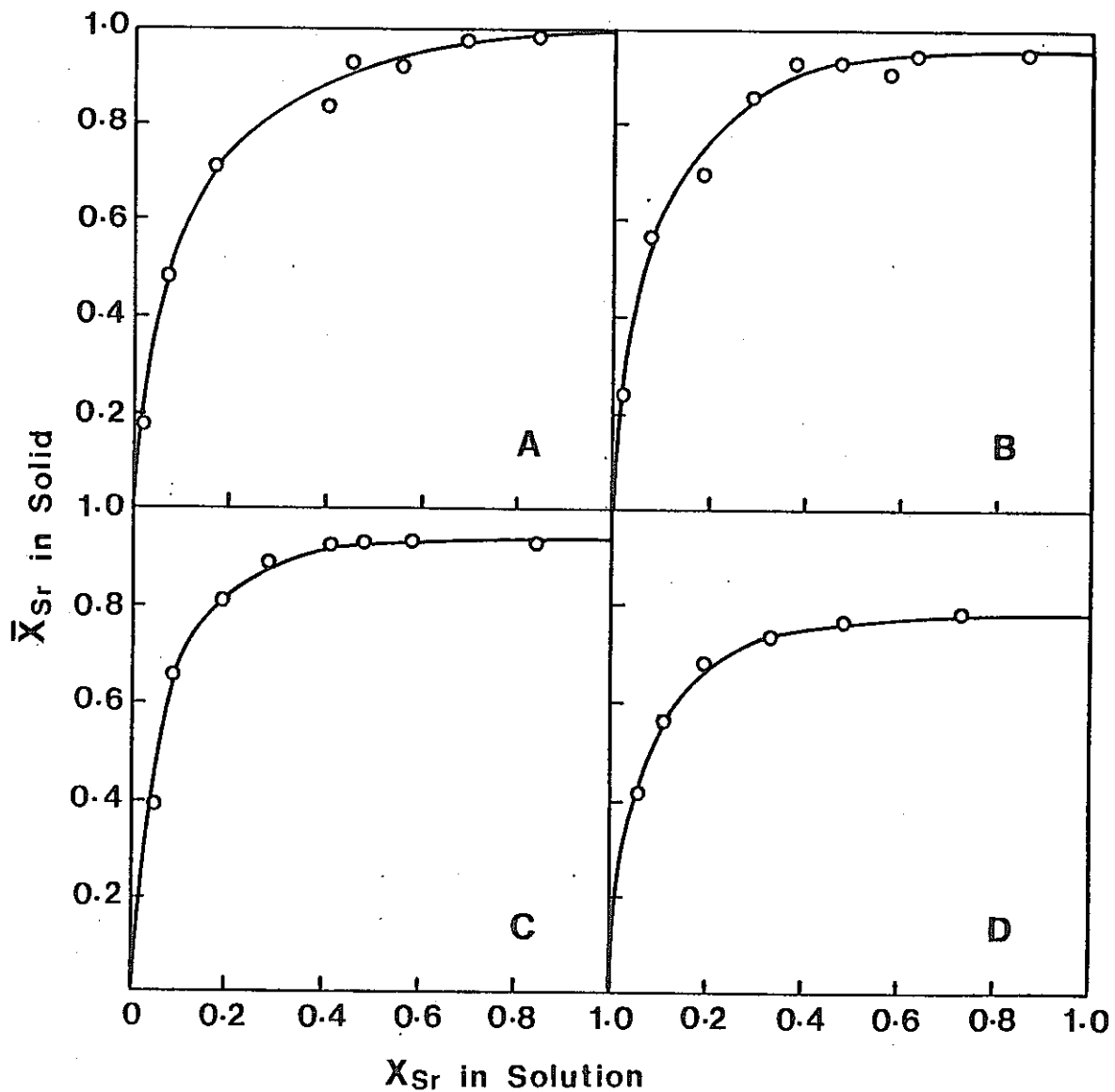


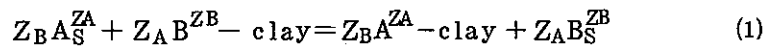
Fig.4.2.6 Na-Sr exchange isotherms of thermally altered montmorillonite at 25°C. (A) dried at room temperature, (B) dried at 100°C, (C) dried at 300°C, and (D) dried at 600°C. Total normality of solution was 0.1 N.

(ii) ドライな条件下で加熱された緩衝材のイオン収着性がどのように変化するか。

(1) 月布産モンモリロナイトのCs, Srイオン交換特性

イオン収着性を評価する場合、一般に簡便な k_d 値でもって行なわれている。しかし、 k_d 値は物理的に普遍的な値でなく、本来熱力学的に定義された物理量で緩衝材のイオン収着性を評価すべきである。イオン交換平衡の熱力学的解析法は56年度報告書〈I〉¹⁾の付録に詳しく述べてあるので参照できる。

2種の陽イオン交換反応は、一般に次のように表わすことができる。



A_S, B_S は液相中のイオン種を表わし、 Z_A, Z_B はそれぞれA, Bイオンの電荷である。

(1)式に質量作用の法則を適用することによって(1)式の交換平衡定数Kは

$$K = \frac{\bar{X}_A^{Z_B} f_A^{Z_B}}{\bar{X}_B^{Z_A} f_B^{Z_A}} \cdot \frac{X_B^{Z_A} r_B^{Z_A}}{X_A^{Z_B} r_A^{Z_B}} \cdot \frac{1}{Q}$$

$$= K_c \cdot \frac{f_A^{Z_B}}{f_B^{Z_A}} \quad (2)$$

$$Q = Z_B^{Z_A} / [Z_A^{Z_B} (Z_A m_A + Z_B m_B)^{(Z_A - Z_B)}]$$

と表わされる。 \bar{X}_i, X_i はそれぞれ固相・液相中の i イオンの当量分率、 f_i, r_i は固相、液相中の i イオンの活動度係数、 m_i は i イオン濃度に Davies の式に基づく活動度係数補正を行って(2)式中のイオンの選択性係数 K_c の値を求めた。

図 4.2.7 は選択性係数 K_c の組成依存性を表わす所謂 Kielland plot である。Cs, Sr いずれに対しても選択性係数は全組成範囲に亘って一定でなく、Na-Cs系では、固相中にCsイオンが50%以上占有するようになるとCsに対する選択性が弱くなる。Na-Sr系では、Srイオンの占有率が増加するにつれてSrに対する選択性が増加する。この Kielland plot を用いて組成に依存しない定数、すなわち交換の平衡定数を求めることができる。

Gibbs-Duhem の関係より、適当な標準状態を選ぶことにより平衡定数Kと選択性係数 K_c の間には次の関係が成り立つ²⁾。

$$\ln K = (Z_B - Z_A) + \int_0^1 \ln K_c d\bar{X}_B \quad (3)$$

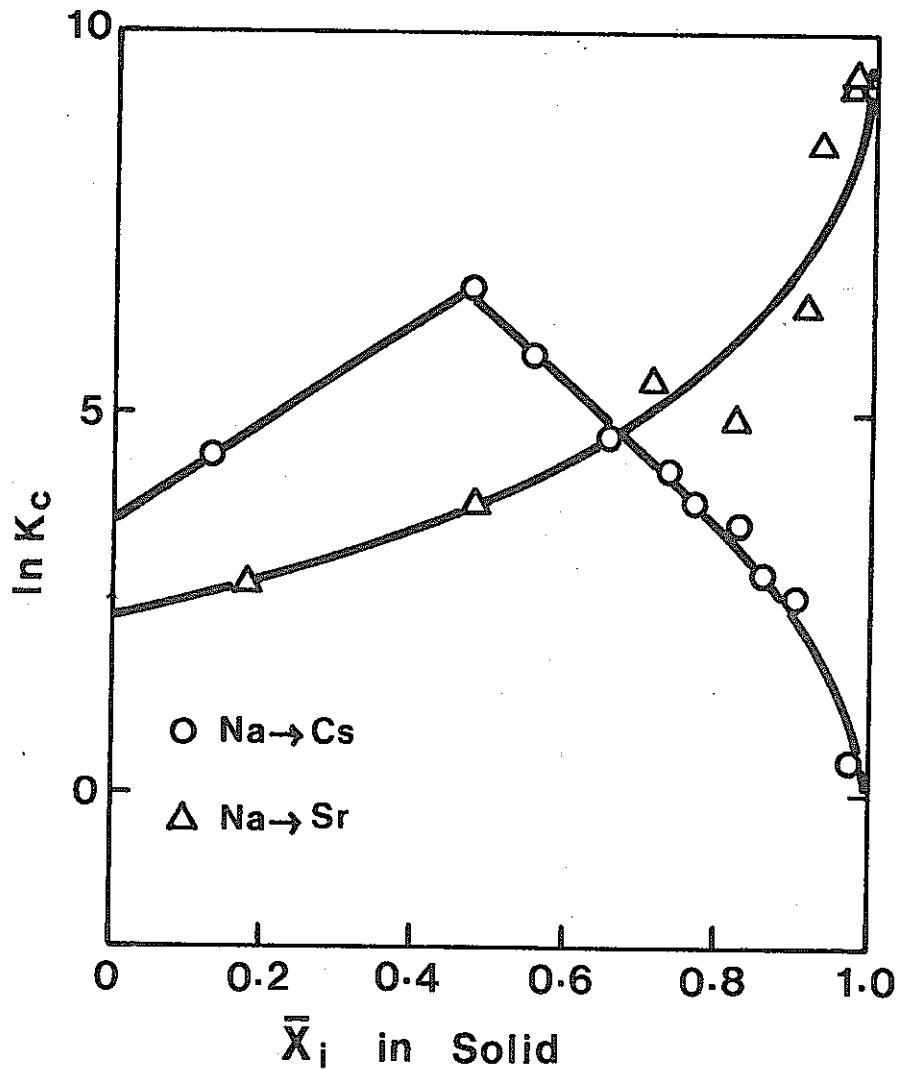


Fig.4.2.7 Kielland plots of $\ln K_c$ vs. \bar{X}_i for Na-Cs and Na-Sr exchange of montmorillonite dried at room temperature.

図 4.2.7 のデータから計算された平衡定数の値は $K_{(Na-Cs)} = 84.2$, $K_{(Na-Sr)} = 27.9$ であり, 交換の自由エネルギー変化は $\Delta G^0_{(Na-Cs)} = -2.6 \text{ Kcal/eq}$ (-11.0 KJ/eq), $\Delta G^0_{(Na-Sr)} = -0.99 \text{ Kcal/eq}$ (-4.1 KJ/eq) であった。

得られた値を従来報告されている種々のモンモリロナイトのデータと比較した(表 4.2.4)。本実験で得られた月布産モンモリロナイトにおける Cs, Sr に対する交換の自由エネルギーロス他他のモンモリロナイトの値に比べて大きい。このことは月布産モンモリロナイトが他のモンモリロナイトに比べて大きな総電荷(あるいは CEC)をもつことに原因すると考えられる。図 4.2.8 に交換の自由エネルギーロスとモンモリロナイトの総電荷との関係を示した。モンモリロナイトの総電荷の値はその CEC の値と比例関係にある。Sr に対してはデータ数が少ないため不正確であるが, Cs に対して自由エネ

Table 4.2.4 Thermodynamic data for Na-Cs and Na-Sr exchange equilibria at 25°C in montmorillonite, taken from the literature.

	ΔG^0	ΔH^0 (kcal/eq)	$T\Delta S^0$	Total layer charge (/O ₁₀ (OH) ₂)	Source
Na/Cs	-0.93	-2.01	-1.08	0.21	a
	-0.92	-2.01	-1.09	0.22	a
	-1.23	-2.75	-1.52	0.26	a
	-1.23	-2.75	-1.52	0.26	a
	-1.36	-2.75	-1.39	0.27	a
	-1.27			0.28	a
	-2.28			0.30	b
	-1.08	-2.56	-1.48	0.3	c
	-1.61	-3.45	-1.84	0.32	a
	-1.95	-3.88	-1.93	0.35	a
	-1.95	-3.88	-1.93	0.36	a
	-2.07			0.37	a
	-1.89	-2.65	-0.76	0.44	d
	-2.34			0.44	a
	-2.04			0.46	b
-2.6			0.53	e	
Na/Sr	-0.33			0.30	b
	-0.12	0.27	0.45	0.3	f
	-0.99			0.53	e

a; Maes et al. (1978) J.Chem.Soc. Farad.Trans.1. 74,1234.

b; Eliason (1966) Amer.Mineral. 51, 324.

c; Gast (1969) Soil Sci.Soc.Amer.Proc. 33, 37.

d; Gast (1972) Soil Sci.Soc.Amer.Proc. 36, 14.

e; this study

f; Van Bladel et al. (1969) Proc.Intern.Clay Conf. Tokyo 619.

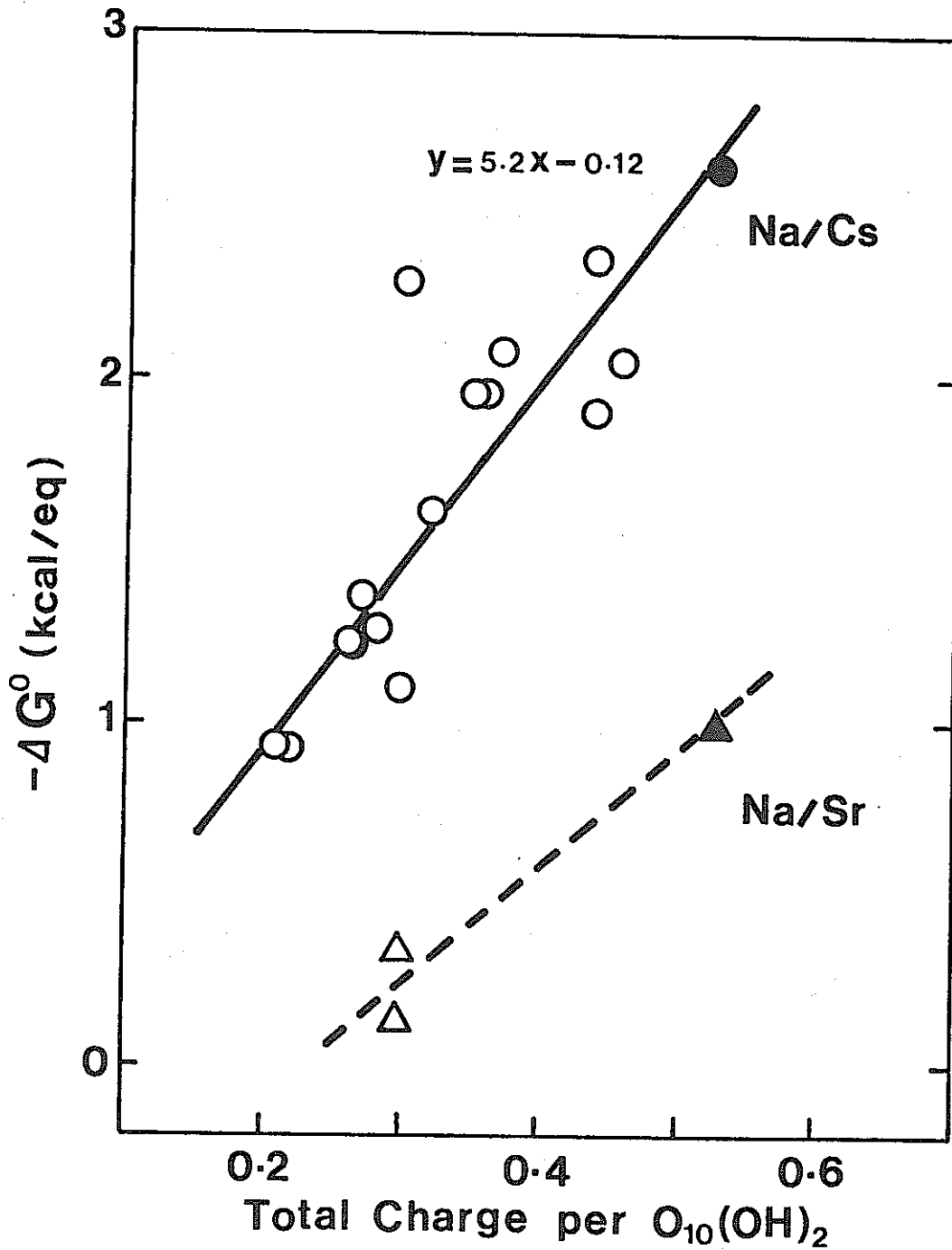


Fig.4.2.8 Dependency of standard free energy loss of Na-Cs and Na-Sr exchange on the total layer charge of montmorillonite. The source of data is given in Table 1. Solid symbols correspond to the data obtained in the present study.

ルギーの大きさと総電荷の関係はほぼ比例関係で近似できるようである。すなわち、緩衝材として使用されるモンモリロナイトのCECの値が大きいものほどCsイオンに対するイオン収着性も良いと言える。ここで得られた関係は、緩衝材としてモンモリロナイトのイオン収着性を評価するためのスケールとして使用することが可能である。

(2) ドライな条件下で加熱されたモンモリロナイトのイオン収着性変化

上に述べたように、モンモリロナイトは本来ある一定のイオン収着性をもつ。そのようなモンモリロナイトがドライな条件下で加熱された後、どのようにそのイオン収着性が変化するかという点は固化体が埋め戻された直後の熱の影響を見積るのに重要である。

本実験ではNa-モンモリロナイトを100°, 300°, 600°で3時間加熱した後、Cs, Srに対するイオン交換性を比較した。初めにモンモリロナイト中に含まれていた交換性のNaイオンは加熱することによって、一部固定され非交換性イオンに変換する。このため、図4.2.5と6に示したように、イオン交換等温線がCsあるいはSrの端成分の点まで行かず途中で終わってしまう。このことはKielland plotにおいて明瞭に表現される(図4.2.9と10)。図中の破線は本来のモンモリロナイトに対する曲線である。Na-Cs系において、100°, 300°C加熱ではKielland plotの形は室温で乾燥したものと類似している。ただ固相中のCs占有率が大きくなった時に起こるCsに対する選択性の減少が加熱した試料ほど顕著に現われている。交換可能なNaイオンの減少は300°Cまでの加熱では小さい。しかし、600°Cの加熱では交換可能なNaイオンの減少は顕著である。Na-Sr系の交換においても、Na-Cs系と同様の変化が認められる(図4.2.10)。

加熱することによって固定され非交換性となるNaイオン量を温度の関数として表わした。(図4.2.11)。図4.2.12に示したように、月布産モンモリロナイトは100°~200°Cの加熱で層間水の脱水が起こり、600°~700°Cの加熱で結晶水の脱水が起こる。Na-モンモリロナイトは一般に層間水の脱水が起こっても、それを大気中に戻すと瞬時に復水して元の構造に戻ると言われている³⁾。また結晶水の脱水が起こってもモンモリロナイトの基本となる層構造は完全に破壊されることはなく、原子配列の一部に変形が起こる程度であり、大気中に戻すと元の状態に戻ると言われている³⁾。本実験に用いたモンモリロナイトにおいても、X線回折の結果300°Cまでの加熱では室温に冷却すると瞬時に復水して元の状態に戻った。600°C加熱の試料では、室温に戻した場合復水して元の状態に戻るのに多少時間を要したが、3~4時間後には見掛け上初めの状態まで完全に復水することがわかった。このように、ドライな条件下での加熱によるモンモリロナイトの見

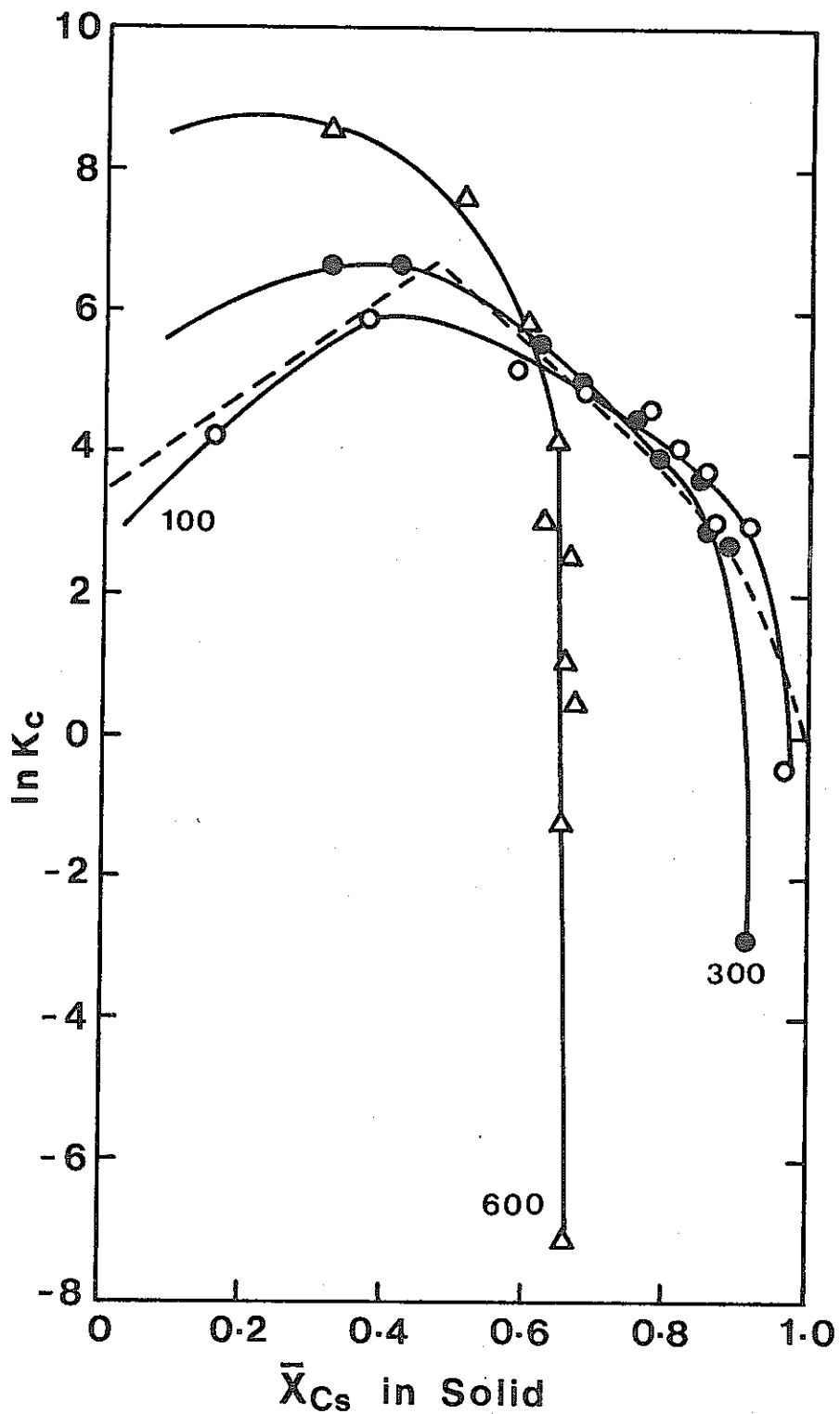


Fig.4.2.9 Kielland plots of $\ln K_c$ vs. \bar{X}_{Cs} for Na-Cs exchange of thermally altered montmorillonite.

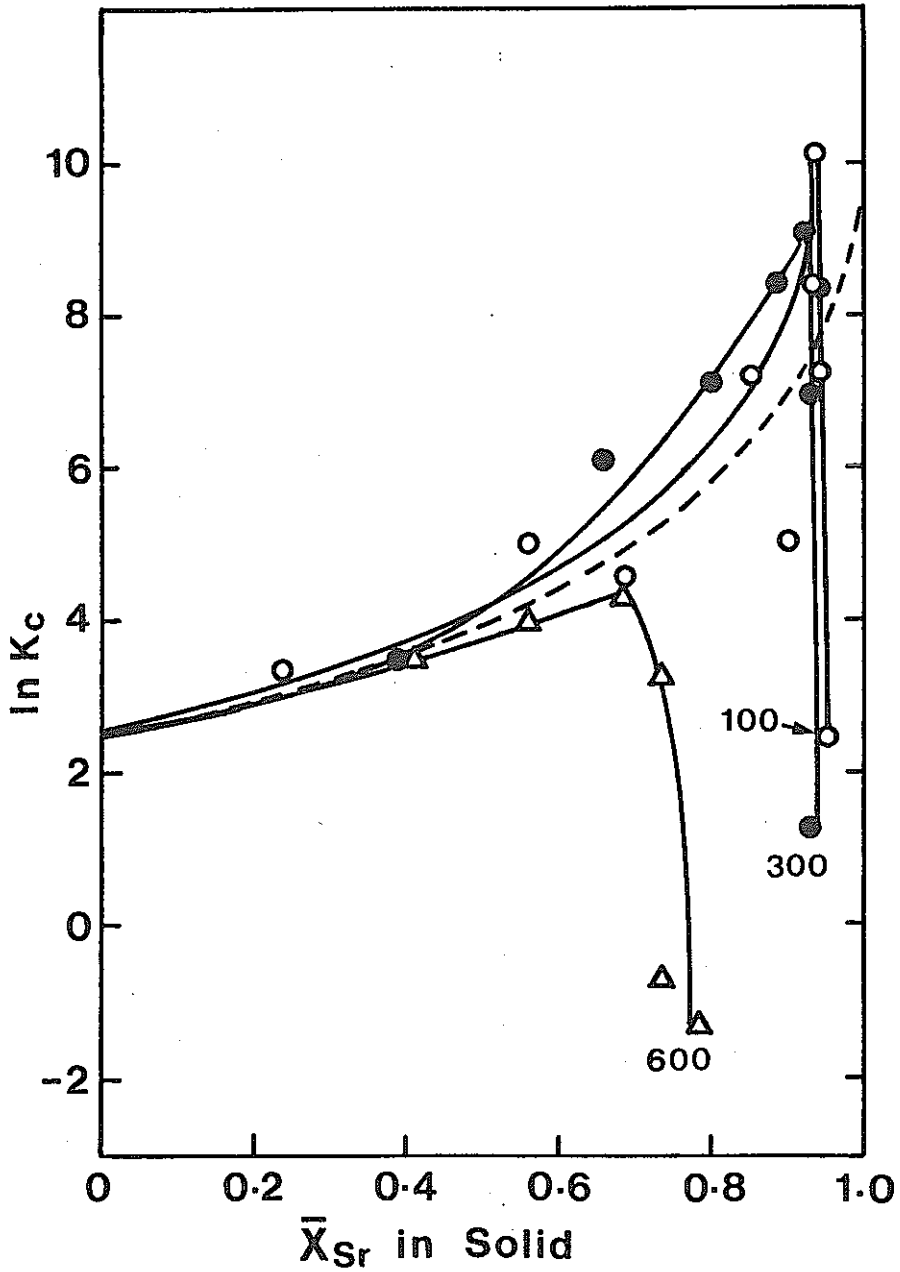


Fig. 4.2.10 Kielland plots of $\ln K_c$ vs. \bar{X}_{Sr} for Na-Sr exchange of thermally altered montmorillonite.

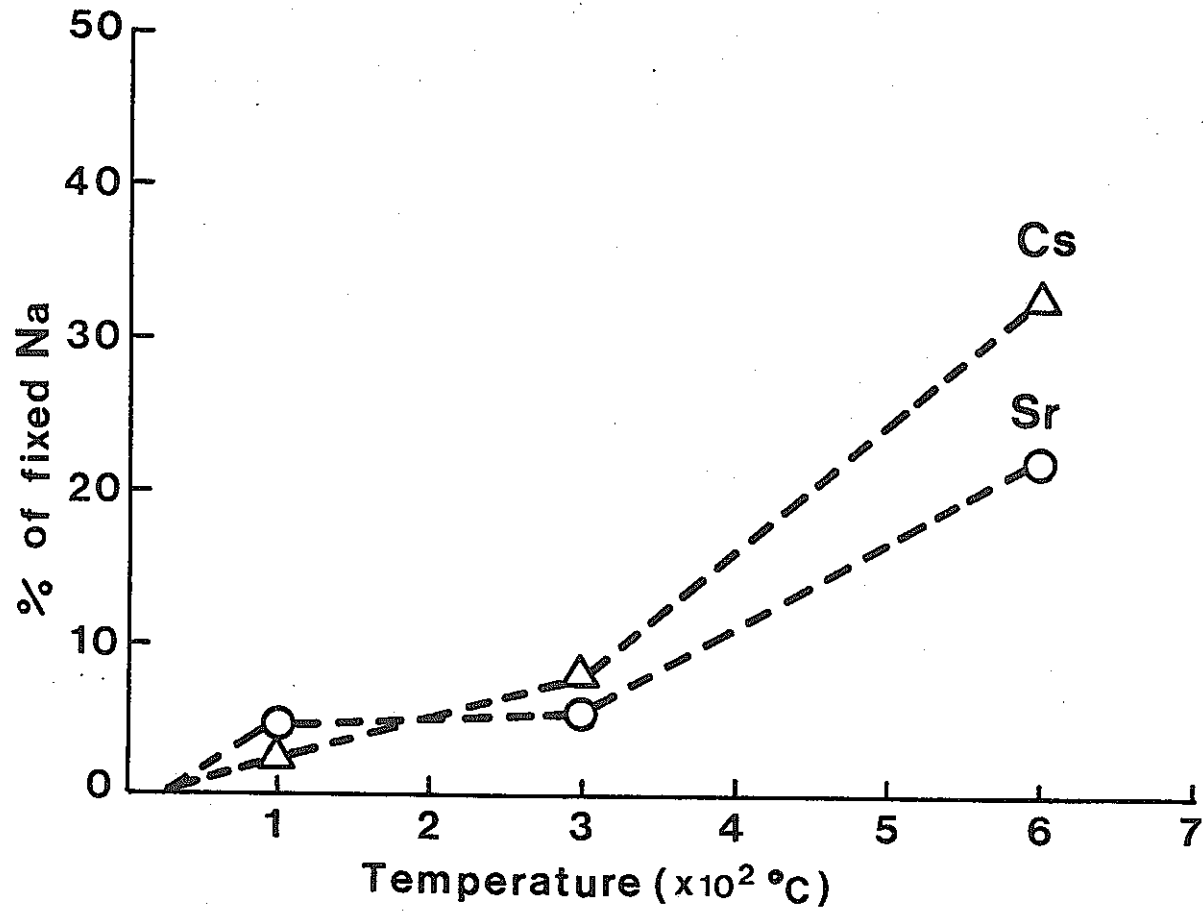


Fig. 4.2.11 Temperature dependence on increase of percentage of Na⁺ fixed in the interlayer of montmorillonite.

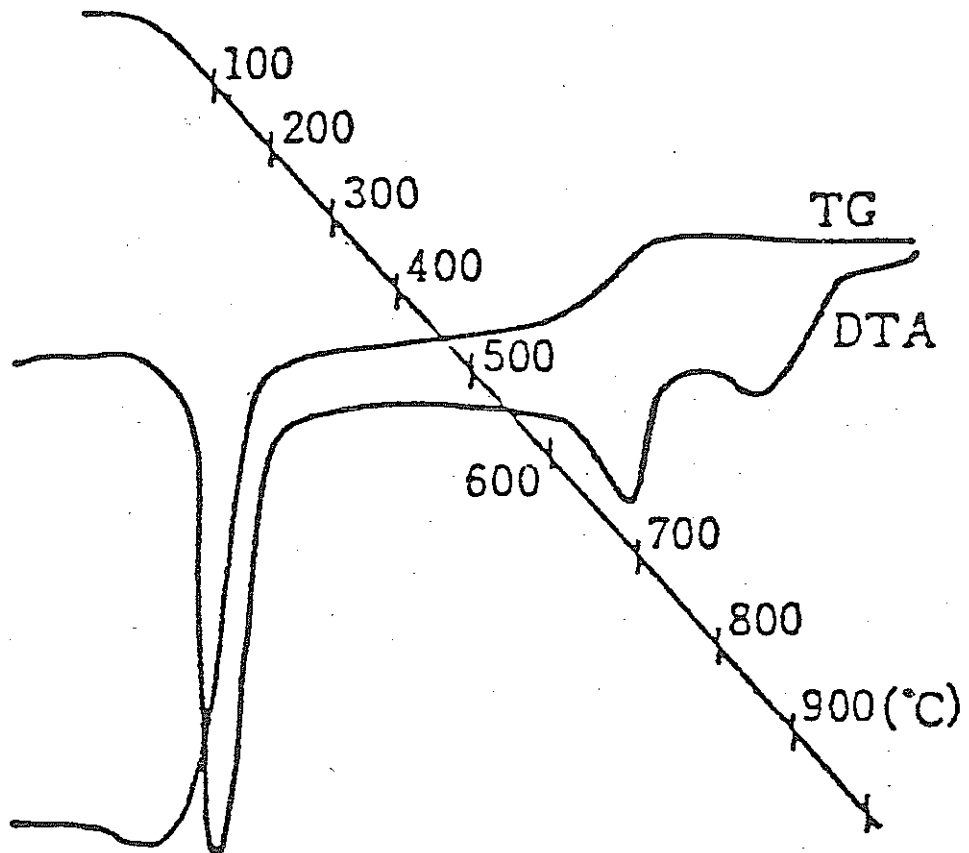


Fig. 4.2.12 TG and DTA curves of Tsukinuno montmorillonite.

掛け上の構造変化は小さいにも拘らず、図 4.2.11 に示したように、その化学的特性すなわちイオン吸着性は短時間の加熱によっても影響を受けることが分かる。3 時間の加熱では、300℃以下ではイオンの吸着容量の減少は Cs, Sr に対して共に 10% 以下である。600℃の加熱では、Cs に対して約 30%、Sr に対して約 20% の減少が認められた。これらの数値は、57 年度報告書(Ⅲ)⁴⁾ で引用した近藤 (1981)⁵⁾ による月布産モンモリロナイトを 1 時間加熱処理した後の CEC の変化から得られた値とほぼ一致している。

Bradley ら (1983)⁶⁾ はドライな条件下で Na-, Ca- モンモリロナイトを 100℃, 200℃, 300℃の温度で 6 ヶ月間加熱し、モンモリロナイトの種々の物性変化を調べた。彼らによると、ドライな条件下での加熱、更に放射線照射の効果を加えた場合でもモンモリロナイトの透水性とイオン吸着性には大きな変化はなかった。図 4.2.13 に Bradley らによって得られた加熱によるモンモリロナイトの膨潤性変化を時間の関数としてプロットした。各温度で 6 ヶ月加熱する間に約 25% の膨潤能の減少が認められた。この減少は短時間の加熱でほぼ収束し、その後の変化は僅かである。

本実験及び Bradley らのデータを参考にすると、ドライな条件下での加熱—すなわち、埋め戻し直後の初期の乾燥した温度の高い状態—による緩衝材としてのモンモリロナイトの種々の物性への影響は、その温度が 300℃以下であれば僅かであると判断してよい。しかし、たとえ短時間であってもその温度が 300℃を越える場合、モンモリロナイトが本来もつ特性の劣化は著しいものとなるであろう。緩衝材の温度シミュレーションの結果によると、初期のキャニスター貯蔵期間が 30 年であったとしても埋め戻し後の発熱による緩衝材の温度上昇は 200℃を越えることはない⁷⁾。従って、現在のデータから固化体埋め戻し直後の乾燥した状態での温度上昇による緩衝材としてのモンモリロナイトの特性劣化は無視しうると考えられる。

b. 熱水条件下での緩衝材の熱変成

月布産モンモリロナイト、馬路産モルデナイト及び両者の混合物を出発物質としてオートクレーブ中で水熱実験を行ない、緩衝材の熱水条件下における熱変成の効果を検討した。従来行なわれていた実験と異なり、本実験は非加速・長時間の反応による熱変成の影響を調べることに主眼を置いている。今回のデータは使用したオートクレーブのテストを兼ねた試験的なものであり第一回目のデータである。今後長期に亘って実験は継続されるが、この実験系でどのような方向に熱変成が進むのか、またどのような速さで進むのかという点を予想する上から今回得られたデータをやや詳しく検討した。

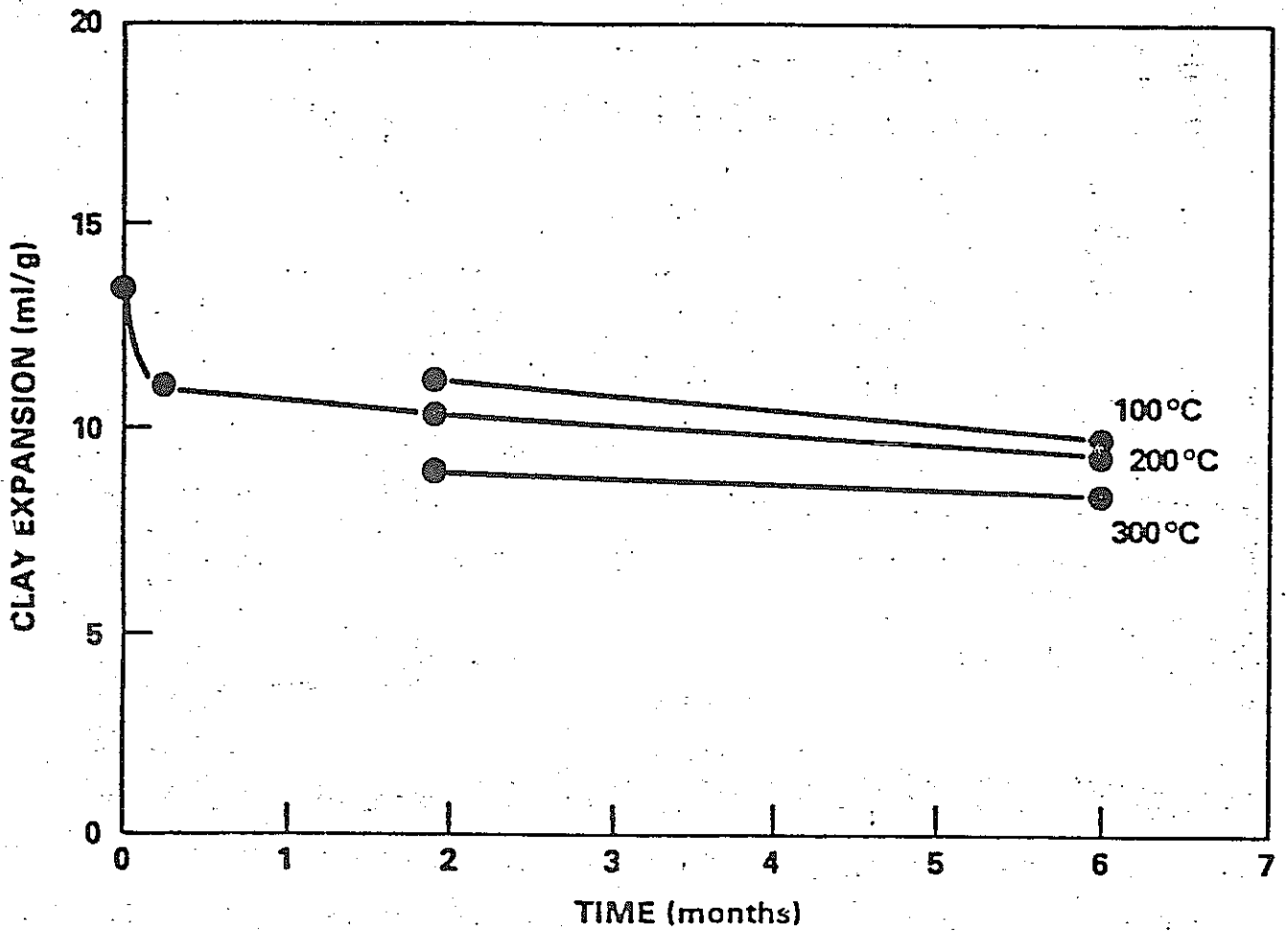


Fig. 4.2.13 Clay expansion as a function of heating time for Na-bentonites heated at 100°, 200°, and 300°C under dry conditions (Bradley et al., 1983).

(1) 反応生成物の X線回折による検討

オートクレーブ中から取出した試料を蒸留水で充分洗滌後、ガラス板に塗って X線回折を行った。

モンモリロナイトを出発物質とした場合

(i) 溶液の pH=9.6, 海水濃度の $1/30$ 溶液: この組成をもつ溶液との反応では, 反応温度 130℃, 180℃, 230℃いずれであっても30日間の反応時間内で見掛け上出発物質のモンモリロナイトの構造には変化が起っていない。すなわち, 出発物質と同様, 反応後のモンモリロナイトも, その層間隔は風乾状態で 12.6 Å, エチレングリコール処理後は 17 Å の値を呈した。また, モンモリロナイト以外の生成物も検出できなかった。

(ii) pH=9.6, 海水濃度の $1/30+10$ 倍の Kイオンの溶液: この条件でも, 230℃ までの温度では元のモンモリロナイトの構造に変化が認められなかった。

(iii) pH=5.0, 海水濃度の $1/30$ 溶液: 前2つの結果と同様変化なし。

モルデナイトを出発物質とした場合

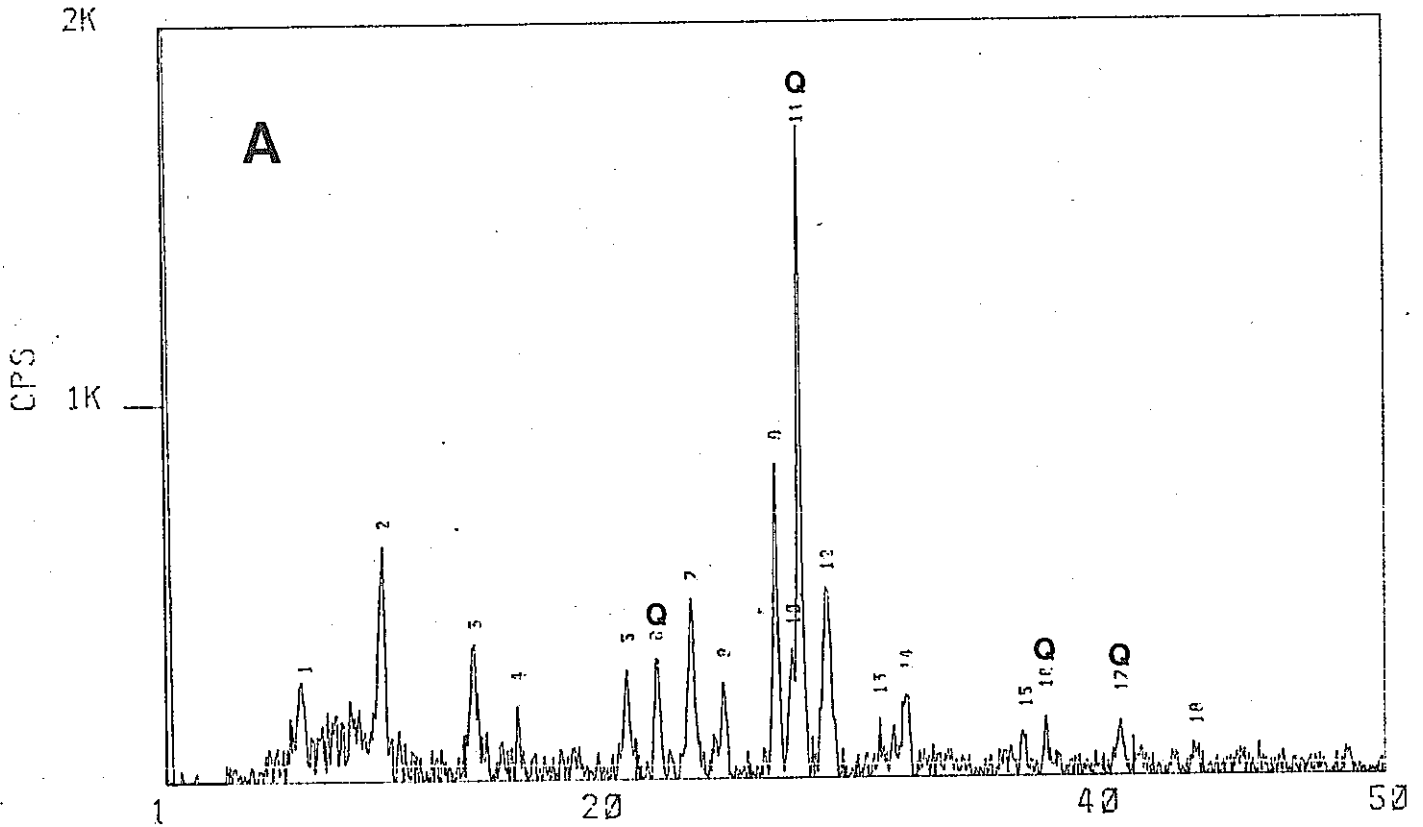
(iv) pH=4.3, 海水濃度の $1/30$ 溶液: 図 4.2.14 に出発物質のモルデナイト岩と反応生成物の X線回折図を示した。出発物質の中には X線で検出できる程度の量のモンモリロナイトは含まれていなかったが, 生成物には明らかにモンモリロナイトの存在が認められる。新たに生成したモンモリロナイトは, 風乾状態で 14~15 Å の層間隔をもち, エチレングリコール処理後は 17.2 Å へ膨潤する性質をもつ。この性質は, 層間に Ca, Mg のアルカリ土類イオンを含むモンモリロナイトの性質と一致する。モンモリロナイトの生成は 130°, 180°, 230℃ のいずれにおいても確認できる。出発物質のモルデナイトには大きな構造変化は認められない。

(v) pH=9.0, 海水濃度の $1/30$ 溶液: (iv) の場合と同様, いずれの温度においてもモンモリロナイトの生成が認められた。

モンモリロナイトとモルデナイトの混合物を出発物質とした場合

(vi) pH=8.9, 海水濃度の $1/30+10$ 倍の Kイオンを含む溶液: モンモリロナイトの構造に変化はなく, 新たな生成物の形成も確認できなかった。

上にまとめたように, Na-モンモリロナイトの海水濃度の $1/30$ 溶液及び余分な Kイオンを添加した溶液との反応で, 130°~230℃, 30日間ではモンモリロナイトの構造変化は見掛け上起こらなかった。立松ら(1984)⁸⁾は 2八面体型, 3八面体型スメクタイトを海水中で 300℃ の温度での熱水実験を行った。固液比は 20:1 であった。彼らは反応

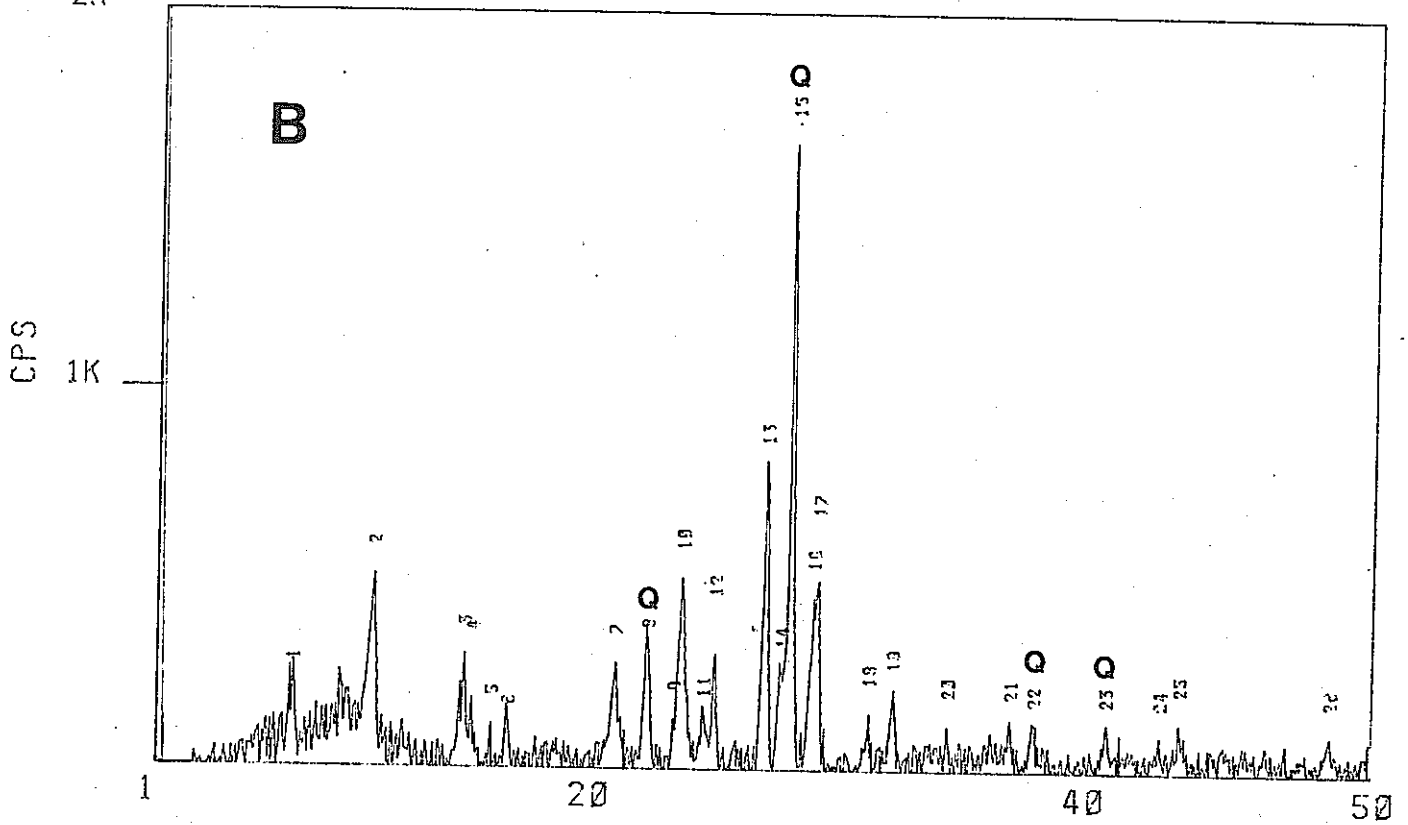


No.	2θ	INTEN	FWHM	I/I ₀
1	20.5	1000	0.5	1.0
2	19.5	400	0.8	0.4
3	18.5	300	0.7	0.3
4	17.5	200	0.6	0.2
5	16.5	150	0.5	0.15
6	15.5	100	0.4	0.1
7	14.5	80	0.3	0.08
8	13.5	60	0.2	0.06
9	12.5	40	0.15	0.04
10	11.5	30	0.1	0.03
11	10.5	20	0.08	0.02
12	9.5	15	0.06	0.015
13	8.5	10	0.05	0.01
14	7.5	8	0.04	0.008
15	6.5	6	0.03	0.006
16	5.5	4	0.02	0.004
17	4.5	3	0.015	0.003
18	3.5	2	0.01	0.002

Fig. 4.2.14 X-ray powder diffraction patterns of original Maji mordenite rock and hydrothermal alteration product.
 (A) original mordenite rock from Maji

Q:quartz, S:smectite, Other peaks are assigned to mordenite.

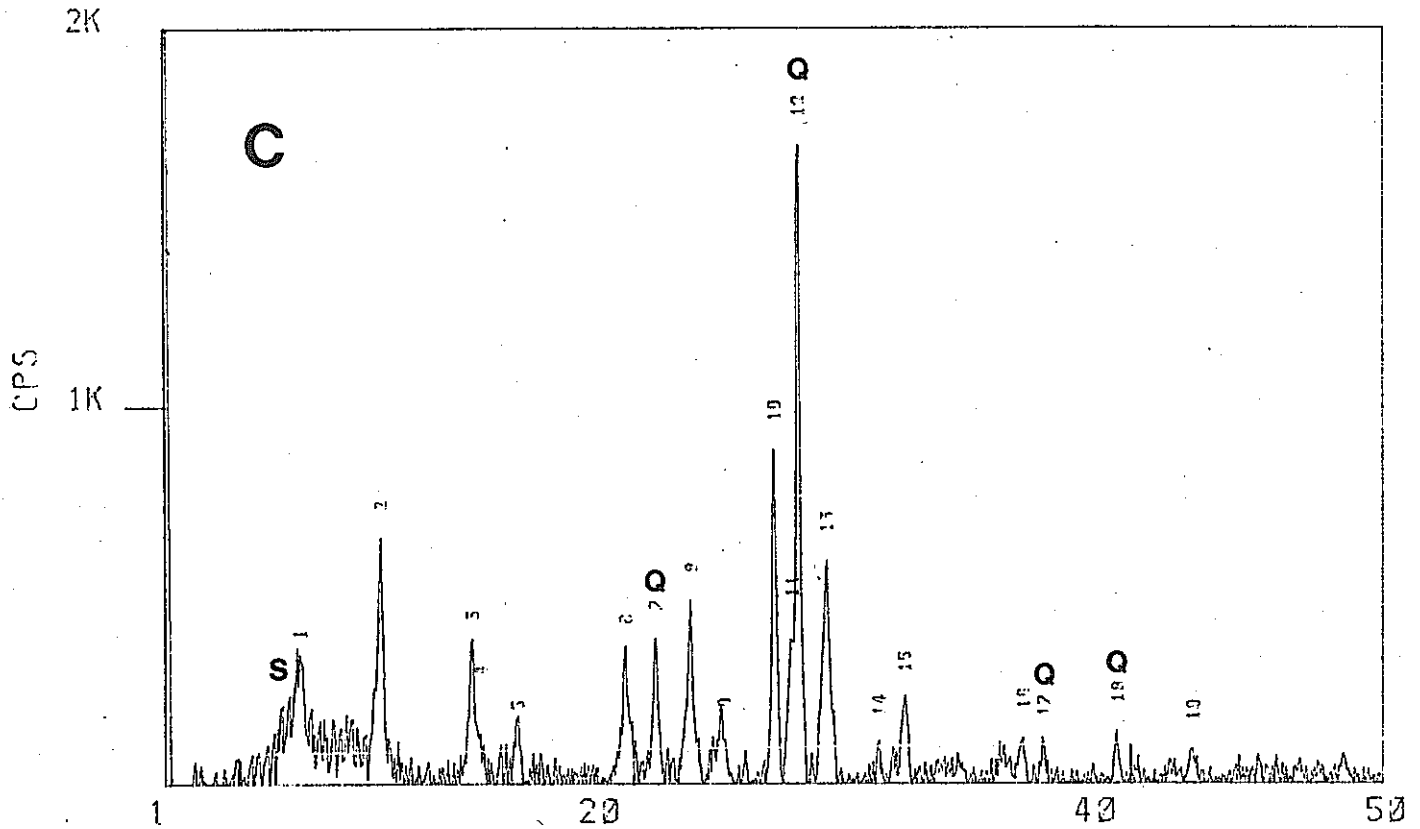
2K



No	2θ	Th	Inten	FWHM	I/I0
1	4.4	1.9	11	0.5	1
2	4.4	1.9	11	0.5	1
3	4.4	1.9	11	0.5	1
4	4.4	1.9	11	0.5	1
5	4.4	1.9	11	0.5	1
6	4.4	1.9	11	0.5	1
7	4.4	1.9	11	0.5	1
8	4.4	1.9	11	0.5	1
9	4.4	1.9	11	0.5	1
10	4.4	1.9	11	0.5	1
11	4.4	1.9	11	0.5	1
12	4.4	1.9	11	0.5	1
13	4.4	1.9	11	0.5	1
14	4.4	1.9	11	0.5	1
15	4.4	1.9	11	0.5	1
16	4.4	1.9	11	0.5	1
17	4.4	1.9	11	0.5	1
18	4.4	1.9	11	0.5	1
19	4.4	1.9	11	0.5	1
20	4.4	1.9	11	0.5	1
21	4.4	1.9	11	0.5	1
22	4.4	1.9	11	0.5	1
23	4.4	1.9	11	0.5	1
24	4.4	1.9	11	0.5	1
25	4.4	1.9	11	0.5	1
26	4.4	1.9	11	0.5	1
27	4.4	1.9	11	0.5	1
28	4.4	1.9	11	0.5	1
29	4.4	1.9	11	0.5	1
30	4.4	1.9	11	0.5	1
31	4.4	1.9	11	0.5	1
32	4.4	1.9	11	0.5	1
33	4.4	1.9	11	0.5	1
34	4.4	1.9	11	0.5	1
35	4.4	1.9	11	0.5	1
36	4.4	1.9	11	0.5	1
37	4.4	1.9	11	0.5	1
38	4.4	1.9	11	0.5	1
39	4.4	1.9	11	0.5	1
40	4.4	1.9	11	0.5	1
41	4.4	1.9	11	0.5	1
42	4.4	1.9	11	0.5	1
43	4.4	1.9	11	0.5	1
44	4.4	1.9	11	0.5	1
45	4.4	1.9	11	0.5	1
46	4.4	1.9	11	0.5	1
47	4.4	1.9	11	0.5	1
48	4.4	1.9	11	0.5	1
49	4.4	1.9	11	0.5	1
50	4.4	1.9	11	0.5	1

Fig. 4.2.14 (B) original Maji mordenite treated by ethylene glycol

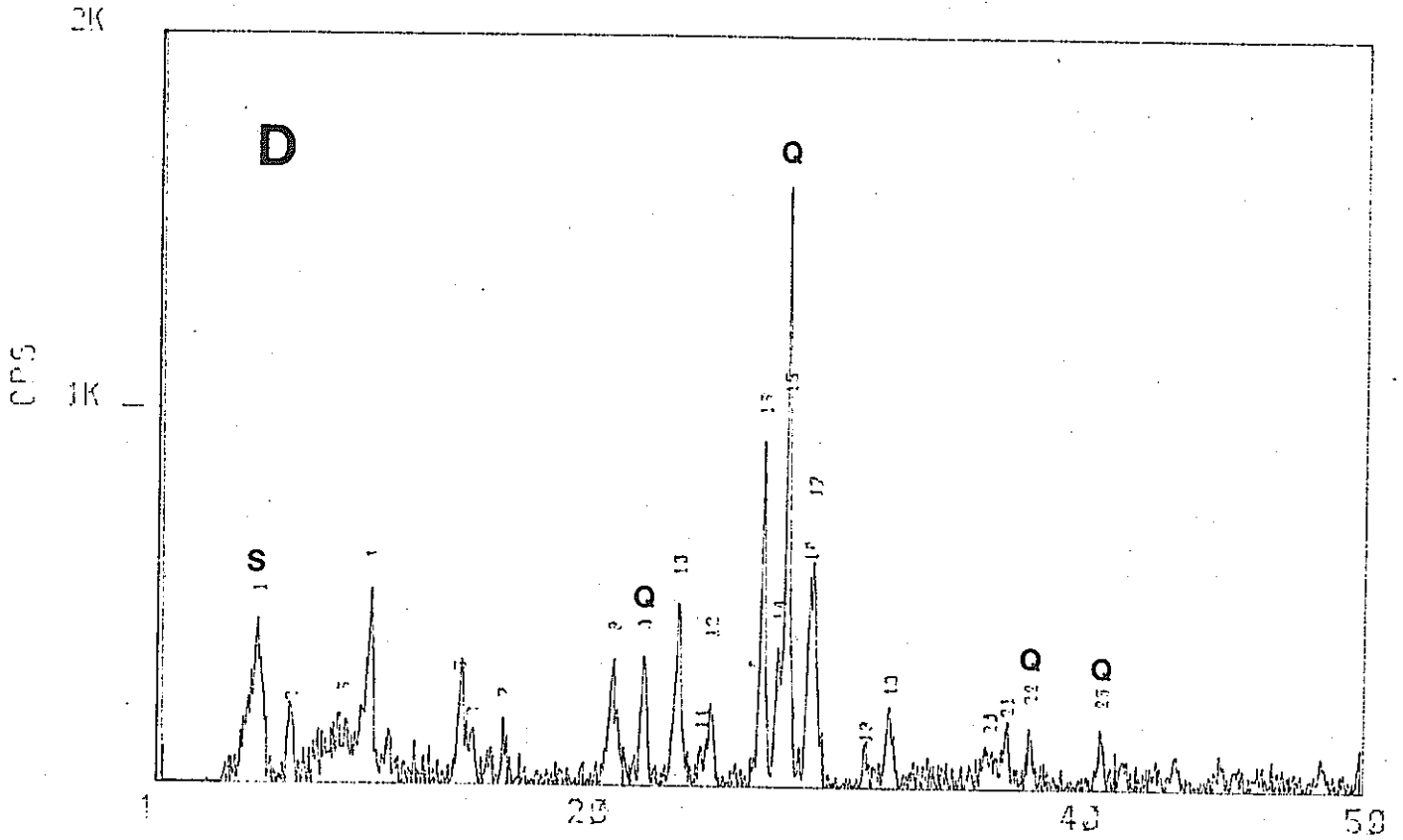
Q: quartz, S:smectite, Other peaks are assigned to mordenite.



No.	2θ	INTEN	FWHM	I/I ₀
1	11.5	110	1.5	0.05
2	14.5	110	1.5	0.05
3	16.5	110	1.5	0.05
4	18.5	110	1.5	0.05
5	20.5	110	1.5	0.05
6	22.5	110	1.5	0.05
7	24.5	110	1.5	0.05
8	26.5	110	1.5	0.05
9	28.5	110	1.5	0.05
10	30.5	110	1.5	0.05
11	32.5	110	1.5	0.05
12	34.5	110	1.5	0.05
13	36.5	110	1.5	0.05
14	38.5	110	1.5	0.05
15	40.5	110	1.5	0.05
16	42.5	110	1.5	0.05
17	44.5	110	1.5	0.05
18	46.5	110	1.5	0.05
19	48.5	110	1.5	0.05

Fig. 4.2.14 (C) 230°C, pH=9.0, K⁺=3.2x10⁻⁴ mol, non-treated.

Q:quartz, S:smeectite, Other peaks are assigned to mordenice.



(D) XRD pattern of ethylene glycol treated mordenite at 230°C, pH=9.0, K⁺=3.2x10⁻⁴ mol. The pattern shows characteristic peaks for mordenite (Q) and smectite (S). The intensity is measured in counts per second (CPS) and the angle is 2θ.

Fig. 4.2.14 (D) 230°C, pH=9.0, K⁺=3.2x10⁻⁴ mol, ethylene glycol treated

Q:quartz, S:smectite, Other peaks are assigned to mordenite.

を促進させるために5日毎に溶液を新しく交換した。その結果、2八面体型、3八面体型スメクタイトのいずれを用いた場合であっても出発物質のスメクタイトは30～50日後に途中不規則型の緑泥石/スメクタイト混合層鉱物の段階を経て、最終的に3八面体型緑泥石へ変換した。Howrd and Roy (1983)⁹⁾はNaで飽和したワイオミングペントナイトをBasaltic Groundwater中で150°, 250°C, 30～80日間反応させた。溶液はKイオンに乏しく、Caイオンを含むものと含まないものの2種を用いている。彼らの実験では、250°C, 180日間反応させた場合でもモンモリロナイトの膨潤性に若干の減少は認められたものの、元の構造をほぼ保ったまま変化なかった。

本実験で用いた溶液中のイオン濃度は稀薄であり、また、従来から知られているように⁷⁾、溶液中にNaイオンが多く含まれるためモンモリロナイトの構造変化は非常におそいと考えられる。従来モンモリロナイトの熱変成はイライトへの変換のみ注意が向けられていた。しかし、立松らの実験が示すように、周囲の溶液の組成が海水に近い場合はモンモリロナイトはイライトよりもむしろ緑泥石へ変換する可能性が高い。この点に関するデータは今日充分とは言えず、今後データの蓄積が必要であろう。

(2) 反応生成物の化学組成変化

X線回折の結果、モルデナイトの場合以外顕著な熱変成による構造変化は認められなかった。しかしながら、例えばモンモリロナイトのイライトへの変換の場合、構造変化に比べて層間域でのKイオンの固定化がより速く進行するということが知られている¹⁰⁾。少量のKイオンの固定は顕著な構造変化を起こさずとも、物性に与える影響は無視できないかもしれない。

表4.2.5に出発物質の化学組成を示した。モンモリロナイトとモルデナイトの混合物の値はそれぞれの値の算術平均したものである。反応生成物はSr置換を行って交換性陽イオンと非交換性陽イオンを区別して求めた。表4.2.6はSr置換後の反応生成物中の非交換性元素の組成であり、表4.2.7は反応生成物中の交換性陽イオン組成とCECの値を示している。

表4.2.6の非交換性元素の組成を比較すると、モンモリロナイトを用いた実験では、いずれの温度・溶液条件に於いても元の値に比べて Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO の値は減少している。一方、 CaO , Na_2O , K_2O は増加している。 SiO_2 , H_2O は分析していない。 Al , Fe , Mg イオンは主としてモンモリロナイト構造の2:1ケイ酸塩層を構成する元素である。従って、これらの元素の含有量が減少しているということは、熱水反応の間

Table 4.2.5 Original chemical composition of montmorillonite and mordenite used in hydrothermal alteration experiments.

	Tsukinuno montmorillonite	Maji mordenite
SiO ₂	55.68 %	67.75 %
TiO ₂	0.23	0.35
Al ₂ O ₃	19.96	11.61
Fe ₂ O ₃	1.95	1.77
MnO	0.01	0.03
MgO	3.64	0.37
CaO	0.41	1.84
SrO	0.03	0.09
Na ₂ O	3.42	2.08
K ₂ O	0.07	1.96
H ₂ O	14.23	11.75
Total	99.63	99.60

Equivalent Fraction of Exchangeable Cations

Mg	2.8 %	9.3
Ca	12.7	33.6
Sr	0.5	1.5
Na	82.8	34.3
K	1.2	21.3
CEC (meq/100g)	129	67

Table 4.2.6 Composition of non-exchangeable cations in hydrothermal alteration products.

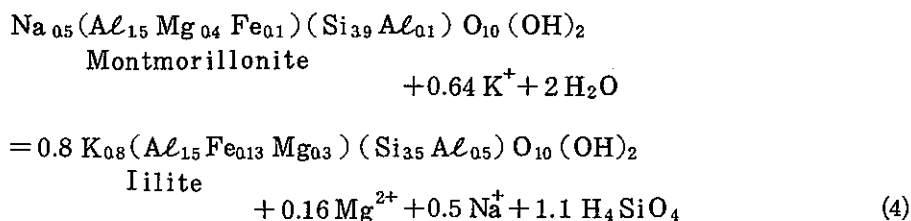
Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
Montmorillonite	55.68	19.96	1.95	3.57	0.00	0.00	0.10	0.00	14.23
Mordenite	67.75	11.61	1.77	0.24	1.20	0.00	1.35	1.27	11.75
Mixture	59.70	17.18	1.89	2.46	0.40	0.00	0.52	0.42	13.40
M01	-	14.74	1.59	2.63	0.04	(3.22)	0.45	0.09	-
M07	-	14.37	1.59	2.61	0.02	(3.31)	0.24	0.09	-
M13	-	14.68	1.66	2.65	0.03	(3.22)	0.14	0.09	-
M02	-	15.15	1.63	2.77	0.03	(3.89)	0.16	0.12	-
M08	-	14.66	1.64	2.69	0.04	(3.75)	0.24	0.10	-
M14	-	14.77	1.69	2.70	0.03	(3.40)	0.17	0.11	-
M03	-	14.45	1.63	2.63	0.03	(3.88)	0.10	0.09	-
M09	-	14.71	1.62	2.58	0.05	(3.12)	0.18	0.11	-
M15	-	14.64	1.66	2.53	0.04	(3.41)	0.19	0.11	-
MZ04	-	13.32	1.52	1.96	0.36	(3.43)	0.53	0.90	-
MZ10	-	12.84	1.49	1.90	0.34	(2.71)	0.48	0.82	-
MZ16	-	12.87	1.48	1.72	0.39	(2.74)	0.49	0.94	-
Z05	-	9.70	1.18	0.24	1.32	(0.97)	1.34	1.96	-
Z11	-	9.76	1.23	0.26	1.08	(0.71)	1.28	1.65	-
Z17	-	10.19	1.28	0.25	1.25	(1.05)	1.26	1.80	-
Z06	-	9.81	1.30	0.30	1.32	(1.45)	1.38	2.08	-
Z12	-	9.76	1.25	0.28	1.17	(1.12)	1.30	1.77	-
Z18	-	9.79	1.18	0.27	1.16	(1.19)	1.22	1.74	-

The Sr ion is an exchangeable interlayer cation.

Table 4.2.7 Composition of exchangeable interlayer cations and CEC in hydrothermal alteration products.

Run No.	Conditions				CEC				
	Temp. (°C)	pH	K ⁺ (x10 ⁻⁴ mol)	Duration (days)	Na (meq/100g)	K (meq/100g)	Mg (meq/100g)	Ca (meq/100g)	Total (meq/100g)
M01	230	9.6	3.2	30	77.22 (80.00)	1.77 (1.83)	3.08 (3.19)	14.45 (14.97)	96.52
M02	230	9.6	32.0	30	71.57 (70.16)	4.17 (4.09)	7.42 (7.27)	18.85 (18.48)	102.01
M03	230	5.0	3.2	30	71.74 (74.03)	1.84 (1.90)	7.33 (7.56)	16.00 (16.51)	96.91
MZ04	230	8.9	32.0	30	60.57 (76.20)	2.25 (2.83)	3.17 (3.99)	13.50 (16.98)	79.49
Z05	230	4.3	3.2	30	14.83 (69.40)	0.54 (2.53)	3.50 (16.38)	2.50 (11.99)	21.37
Z06	230	9.0	3.2	30	23.22 (71.76)	0.87 (2.69)	3.67 (11.34)	4.60 (14.22)	32.36
M07	180	9.6	3.2	30	79.00 (78.37)	1.82 (1.81)	3.33 (3.30)	16.65 (16.52)	100.80
M08	180	9.6	32.0	30	77.39 (76.10)	4.17 (4.10)	3.33 (3.27)	16.80 (16.52)	101.69
M09	180	5.0	3.2	30	63.74 (68.00)	1.66 (1.77)	11.08 (11.82)	17.25 (18.40)	93.73
MZ10	180	8.9	32.0	30	60.35 (73.98)	2.56 (3.14)	3.92 (4.81)	14.75 (18.08)	81.58
Z11	180	4.3	3.2	30	14.00 (66.07)	0.51 (2.41)	4.08 (19.25)	2.60 (12.27)	21.19
Z12	180	9.0	3.2	30	22.30 (73.38)	0.59 (1.94)	4.00 (13.16)	3.50 (11.52)	30.39
M13	130	9.6	3.2	30	79.70 (79.14)	1.74 (1.73)	3.67 (3.64)	15.60 (15.49)	100.71
M14	130	9.6	32.0	30	78.30 (76.88)	4.07 (4.00)	3.58 (3.52)	15.90 (15.60)	101.85
M15	130	5.0	3.2	30	70.30 (71.78)	1.74 (1.78)	8.00 (8.17)	17.90 (18.28)	97.94
MZ16	130	8.9	32.0	30	59.09 (73.85)	2.92 (3.65)	4.75 (5.94)	13.25 (16.56)	80.01
Z17	130	4.3	3.2	30	16.74 (73.71)	0.44 (1.94)	3.08 (13.56)	2.45 (10.79)	22.71
Z18	130	9.0	3.2	30	23.39 (77.97)	0.51 (1.70)	3.50 (11.67)	2.60 (8.67)	30.00

にモンモリロナイトの一部が分解して溶液中に溶けたということを意味している。モンモリロナイトのみを含む閉じたオートクレーブの系における、モンモリロナイトのイライト化反応を考えてみる。モンモリロナイトの組成には月布産モンモリロナイトの組成を、イライトの組成には平均的な組成をそれぞれ用いて反応式を書いた。



(4)式で示した理想系では、閉じた系においてイライトを形成するために約20%のモンモリロナイトが分解してAlを供給しなければならない。上で述べたように、本実験ではイライトの形成は認められなかったので、実際にオートクレーブ中で起っている反応としては、モンモリロナイトの分解反応が卓越しているものと思われる。溶脱によるモンモリロナイト中の元素の減少量は、Feでは温度上昇に伴って促進され、Al, Mgでは温度上昇に伴って小さくなる。溶脱したAlやMgは残りのモンモリロナイトに再び吸着されるためこの減少量が低下しているものと思われる。Al, Mgの吸着は温度の上昇と同様、溶液中のKイオン濃度が高いほど促進される傾向が認められる。

表4.2.6に示した非交換性のNa, Ca, Kイオンの増加は、熱水反応の間に、これらの元素がモンモリロナイトの層間に固定されたことに依る。特に、Kイオンの固定は溶液中のKイオン濃度が高いほど促進される傾向がある。pHの効果はこのデータのみからは評価不可能である。このままAlやKイオンの固定・濃集が続くなら、最終的にモンモリロナイトはイライトへと変換する可能性が高い。しかし、Al, Mgの濃集が卓越した場合最終的に緑泥石へ変換することも考えられる。現在のデータからは予想不可能である。

馬路産モルデナイトを用いた実験では、非交換性元素のうちAl, Fe, Naが減少し、Mg, Ca, Kが増加している。この変化は熱水反応の間にモルデナイトの一部が分解して、新たにモンモリロナイトが生成していることに対応している。

表4.2.7に示した反応生成物の交換性陽イオン組成とCECの変化を温度の関数として図4.2.15にプロットした。モンモリロナイトのCECは熱水反応によって、反応の条件によらず、初期値の $129 \text{meq}/100 \text{g}$ から約 $100 \text{meq}/100 \text{g}$ へ減少している。モルデナイトでは、その変化は条件により多少異なり、pHの低い溶液中での反応では初期値の

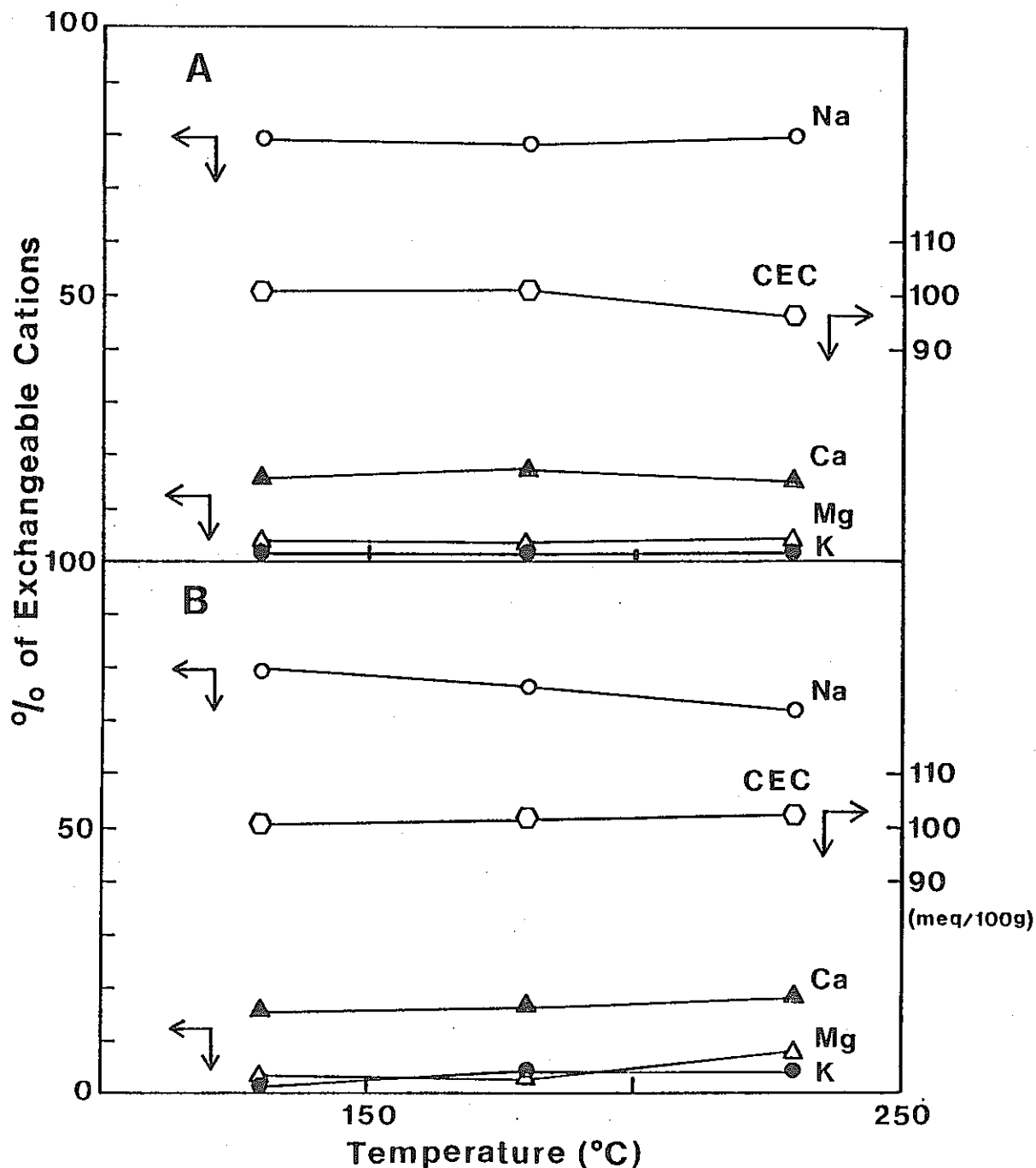


Fig. 4.2.15 Variation of exchangeable interlayer cations and CEC of hydrothermally altered buffer materials as a function of temperature.

(A) Na-montmorillonite, pH=9.6, $K^+ = 3.2 \times 10^{-4}$ mol

(B) Na-montmorillonite, pH=9.6, $K^+ = 32.0 \times 10^{-4}$ mol

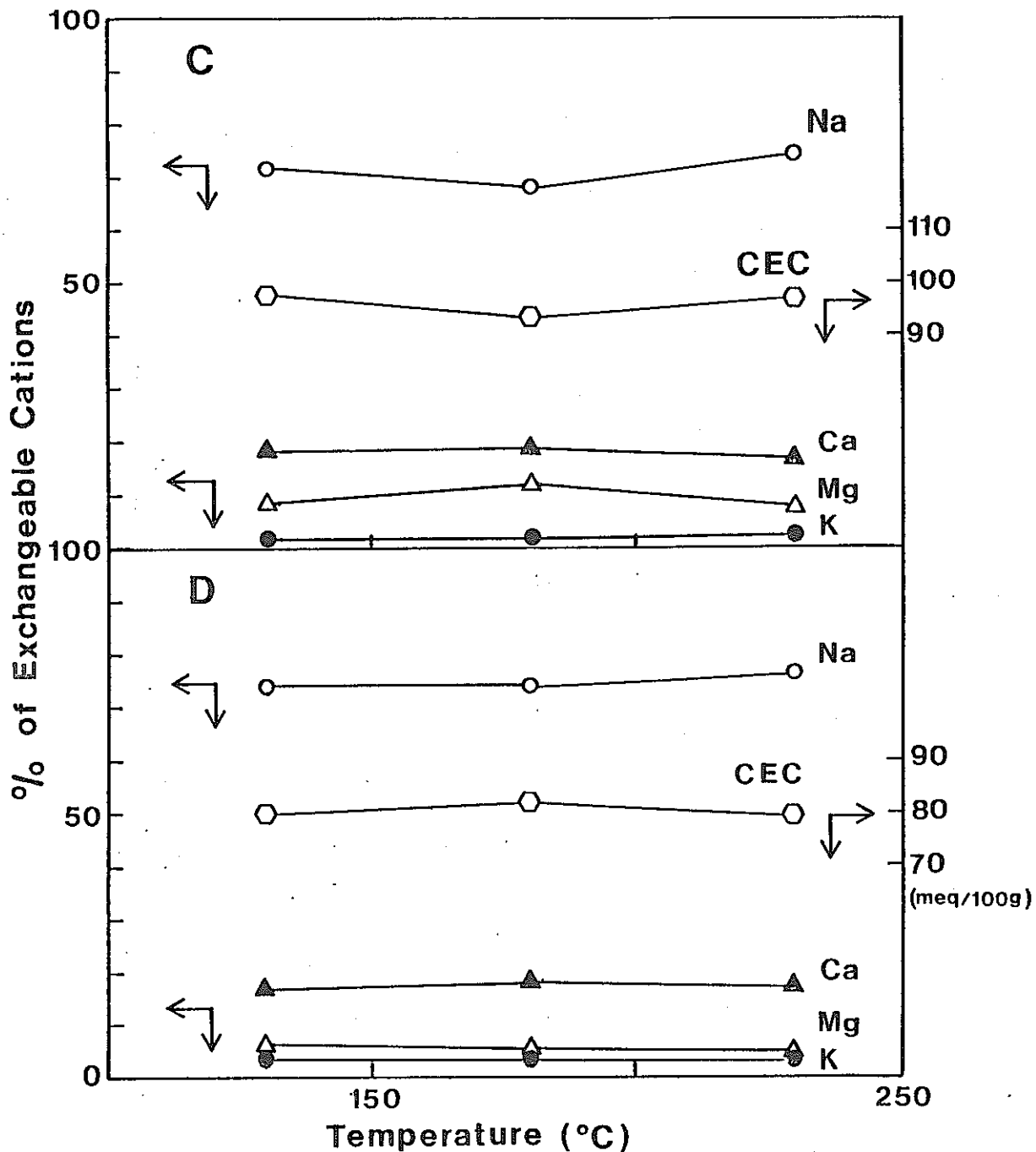


Fig. 4.2.15 (C) Na-montmorillonite, pH=5.0, $K^+ = 3.2 \times 10^{-4}$ mol
 (D) mixture of Na-montmorillonite and mordenite, pH=8.9, $K^+ = 32.0 \times 10^{-4}$ mol

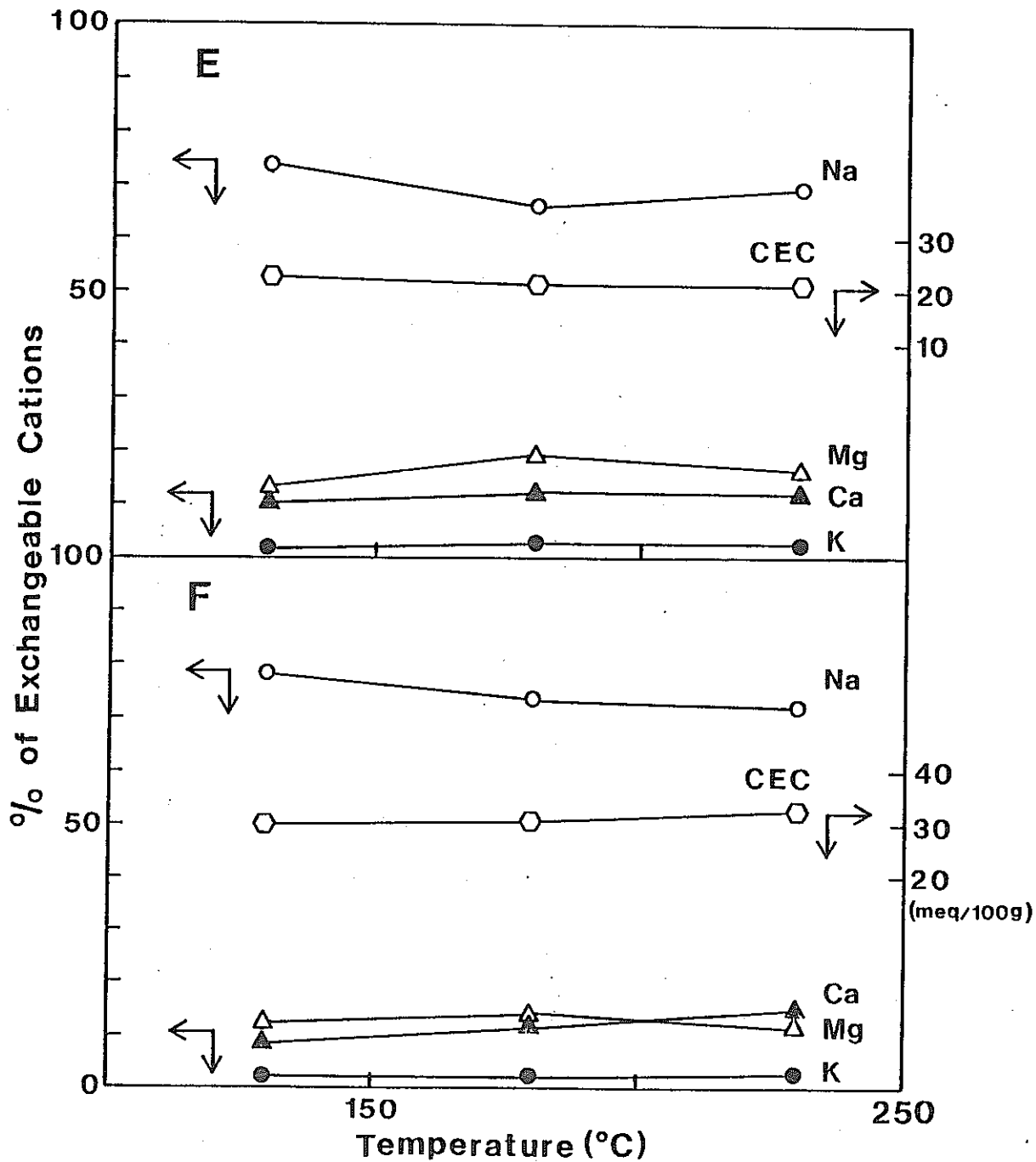


Fig. 4.2.15 (E) mordenite, pH=4.3, $K^+=3.2 \times 10^{-4}$ mol
 (F) mordenite, pH=9.0, $K^+=3.2 \times 10^{-4}$ mol

67 meq/100 g から約 20 meq/100 g へ、pH の高い溶液中での反応では約 30 meq/100 g へと減少している。モンモリロナイトとモルデナイトの混合物では、計算から求められた初期値 108 meq/100 g から約 80 meq/100 g へと減少している。いずれの場合も CEC の減少量の温度による差は認められなかった。

宇野・武司(1979)¹¹⁾ は月布産モンモリロナイトを海水及び海水濃度を $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$ に稀釈した溶液を用いて室温でイオン交換を行い、陽イオン組成変化を調べた。図 4.2.16 に示すように、稀釈率の高い溶液と反応するほど、モンモリロナイト中の Na, K が減少し、Ca, Mg が増加する。彼らの結果に従うと、本実験で使用了溶液が海水濃度の $\frac{1}{16}$ 濃度であったことから、オートクレーブ中での反応が単純なイオン交換反応のみが起ったとすると、宇野・武司による $\frac{1}{16}$ 溶液の場合よりも更に Ca, Mg に富んだモンモリロナイトになることが予想される。しかし、実際には図 4.2.16 中の A, B, C の領域で示されるように生成物のモンモリロナイトの陽イオン組成は若干の変化は呈するものの元の組成と大差ない。この予想と反する結果は、むしろモンモリロナイトの交換性陽イオン組成においても熱水反応の影響があったことを証明するものと解釈できよう。また、僅かな変動においても、モンモリロナイトでは低 pH 溶液と反応した場合 Mg イオンは増加するという傾向は本実験でも確認される。

馬路産モルデナイトでは、海水とモルデナイトを結んだ線の中間の組成に熱水反応によって変化している。

熱水条件下における緩衝材の熱変成実験において、30 日間の反応ではモンモリロナイトに対しては大きな熱変成の影響は認められなかった。これは、本実験が元々非加速実験を狙っていたため当然の結果であろう。実際の評価は今後のデータの蓄積を待つべきである。一方、モルデナイトを用いた実験では、30 日間の反応においてさえ、一部のモルデナイトが分解してモンモリロナイトの生成が認められた。生成物はモンモリロナイトであるため、イオン取着性などの緩衝材としての特性は備えている。しかし、大きな CEC の減少に見られるように、ゼオライト固有の特性に対しては、本実験で採用了熱水環境においても多大の影響を及ぼしているように思われる。この点の評価についても今後のデータの蓄積が必要であると思われる。

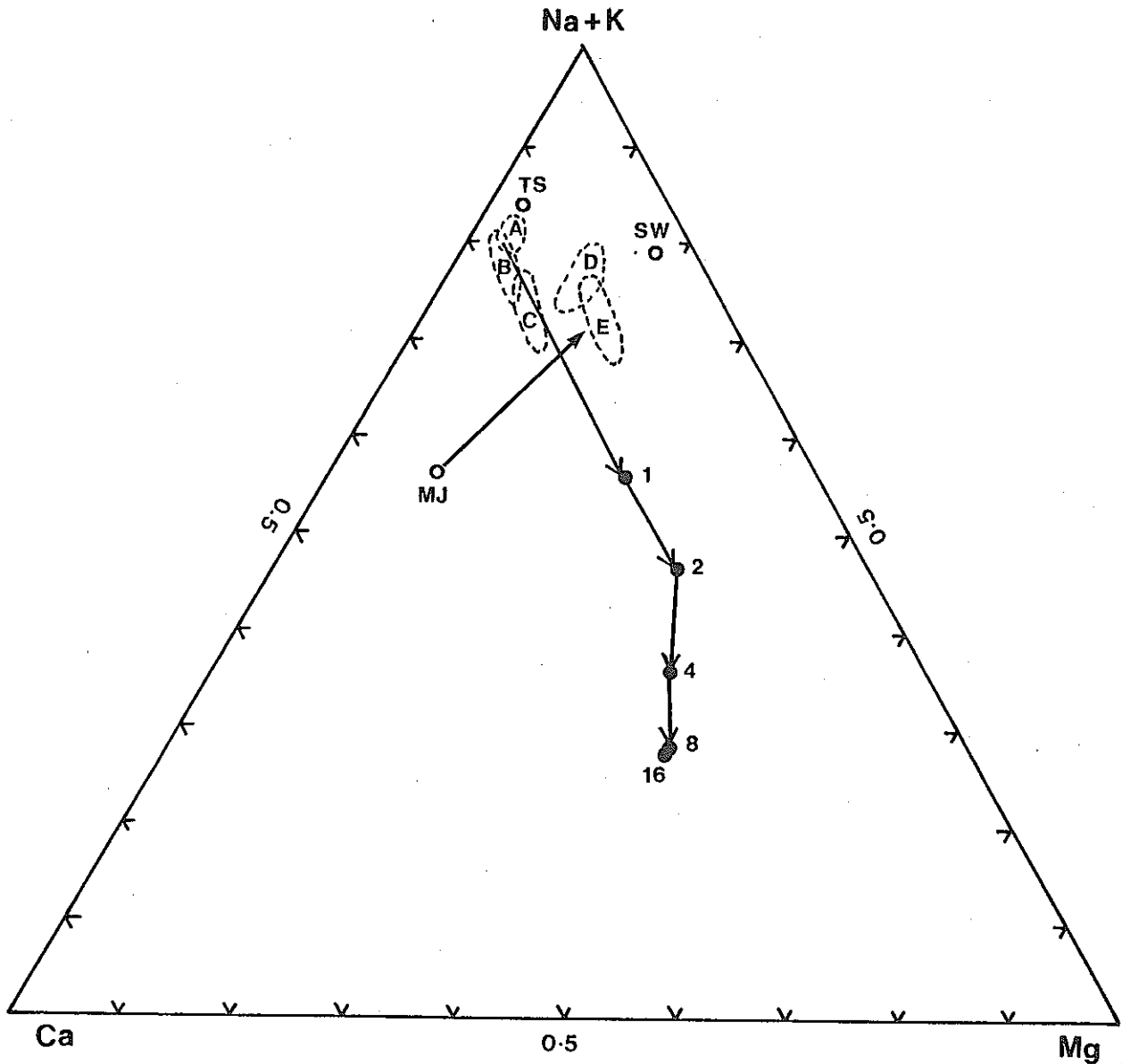


Fig. 4.2.16 Diagram showing the variation of exchangeable cations of montmorillonite and mordenite under various solution conditions. TS:original composition of Tsukinuno bentonite used in the present study, MJ:original composition of Maji mordenite, SW:composition of sea water. The numbers indicate the degree of dilution of sea water.

Field A: Na-montmorillonite, pH=9.6, $K^+ = 3.2 \times 10^{-4}$ mol

Field B: Na-montmorillonite, pH=9.6, $K^+ = 32.0 \times 10^{-4}$ mol

Field C: Na-montmorillonite, pH=5.0, $K^+ = 3.2 \times 10^{-4}$ mol

Field D: mordenite, pH=9.0, $K^+ = 3.2 \times 10^{-4}$ mol

Field E; mordenite, pH=4.3, $K^+ = 3.2 \times 10^{-4}$ mol

REFERENCE

- (1) 工業開発研究所：地層処分における緩衝材に関する研究，231pp. (1982)
- (2) G. L. Gaines, H. C. Thomas: J. Chem. Phys., 21, 714 - 718 (1953)
- (3) 須藤俊男：粘土鉱物学，岩波書店，498pp. (1972)
- (4) 工業開発研究所：地層処分における緩衝材に関する研究(II)，298pp. (1982)
- (5) 近藤三二：粘土科学, 21, 1-13 (1981)
- (6) D. J. Bradley, D. G. Colse, F. N. Hodges, G. L. McVay, R. E. Westerman: Nuclear Waste Package Materials Testing Reports: Basaltic and Tuffaceous Environments. PNL-4452, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington (1983)
- (7) 工業開発研究所：地層処分における緩衝材に関する研究(III)，266pp. (1984)
- (8) 立松英信・水野清・坂本尚史・大場良平：粘土科学, 24, 78-87 (1984)
- (9) J. J. Howard, D. M. Roy: Abstract in 20th Annual Meeting of American Clay Minerals society, 46, (1983)
- (10) A. Inoue: Clays and Clay Minerals, 31, 81-91 (1983)
- (11) 宇野泰章・武司秀夫：鉱物雑誌, 14, 90-103 (1979)

4.3 粘土中金属の腐食実験手法

緩衝材に接するキャニスターやオーバーパックの腐食挙動を明らかにすることは、人工バリアーの健全性の評価や材料の選定、処分サイトの選定評価を行う上で極めて重要である。金属材料の腐食挙動は材料自身の特性と合わせて腐食環境に大きく依存する。本実験では、比較的腐食データの多い炭素鋼，ステンレス鋼を用い，水—粘土系という特殊な環境条件下で腐食環境を評価する手法を確立することを目的として実験を行った。

4.3.1 交流インピーダンス法

a. 交流インピーダンス法の原理

水—粘土系の粘性が大きいことから、電気伝導性が低下することを予測して、交流インピーダンス法をまず試みることを考えた。

交流インピーダンス法は、非定常分極腐食モニタリングの一手法であり、直接には腐食反応抵抗を求めるものである。

2つの同一の試料金属を腐食環境中に置くと、その様相は図4.3.1に示す等価回路で表

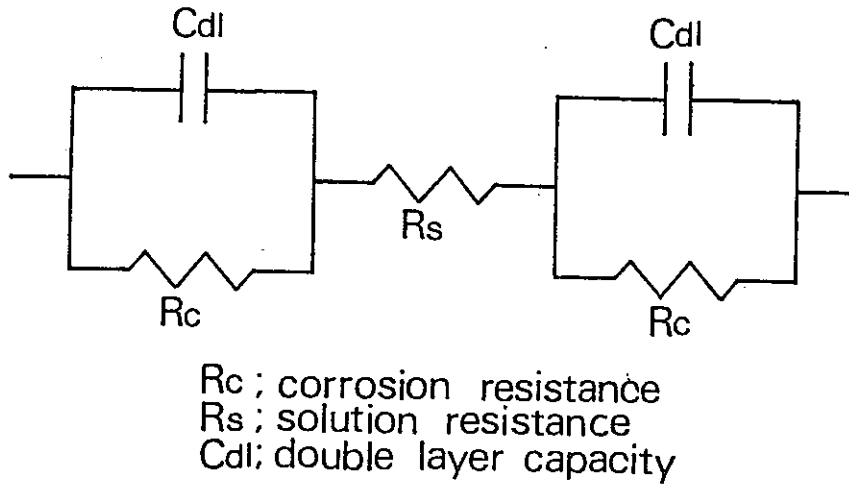


Fig. 4.3.1 Equivalent circuit of corrosion system

わされる。この等価回路のインピーダンス $Z(j\omega)$ は次式で表わされる。(但し、 $j = \sqrt{-1}$ 、 ω : 角周波数)

$$Z(j\omega) = R_s + \frac{2 R_c}{1 + j\omega C_{dl} R_c}$$

試料間は、腐食系に影響を与えないような微弱な交流電圧(ここでは±5 mV)をかけた場合、高周波(10 KHz)におけるインピーダンスの絶対値の一定値は R_s に、低周波(0.01 Hz)の一定値は $R_s + 2 R_c$ に対応する。交流法腐食モニターは、この2つの異なる周波数でのインピーダンスを同時に測定し、 $(R_s + 2 R_c) - R_s = 2 R_c$ なる演算を行い腐食反応抵抗 R_c を求めるものである。

交流インピーダンス法は溶液抵抗 R_s がある程度大きくとも、腐食速度($1/R_c$)を比較的正確に評価できるという特徴を有する。この点を確認するための前出の等価電気回路を使用して、 R_s 及び C を変化した場合の出力変化を較正したところ、図 4.3.2, 4.3.3 の如く、 R_s 0~500 Ω 、 C 1~1000 μF の範囲で良好な直線関係が得られることが明らかとなり、上記の予想が正しいものであることが判明した。

炭素鋼の設置は図 4.3.3 のごとく行った。

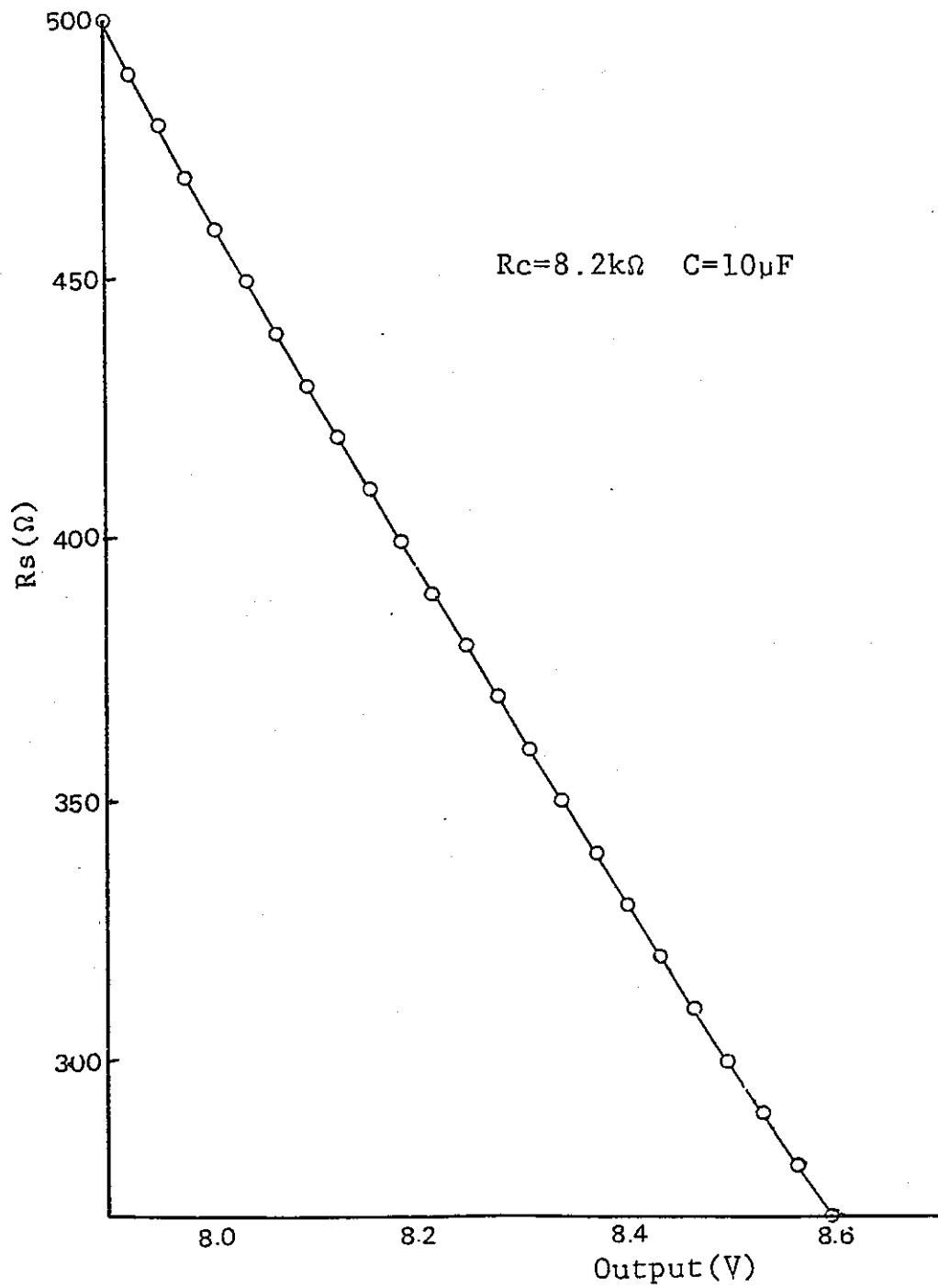


Fig. 4.3.2 Calibration of R_s at $R_c = 8.2 K\Omega$ and $C = 10 \mu F$

a) $R_s = 270 \sim 500 \Omega$

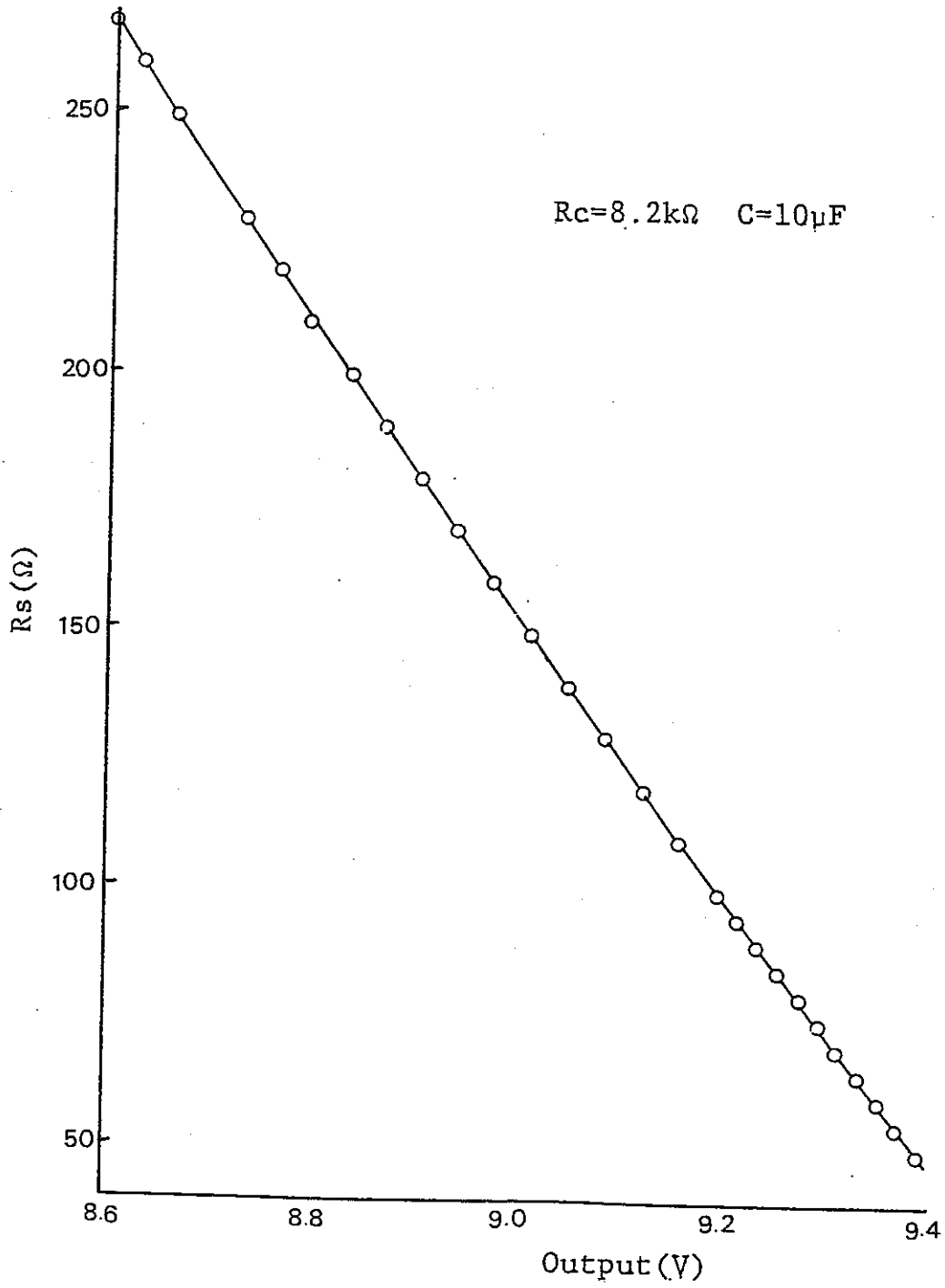


Fig. 4.3.2 b) $R_s = 50 \sim 270 \Omega$

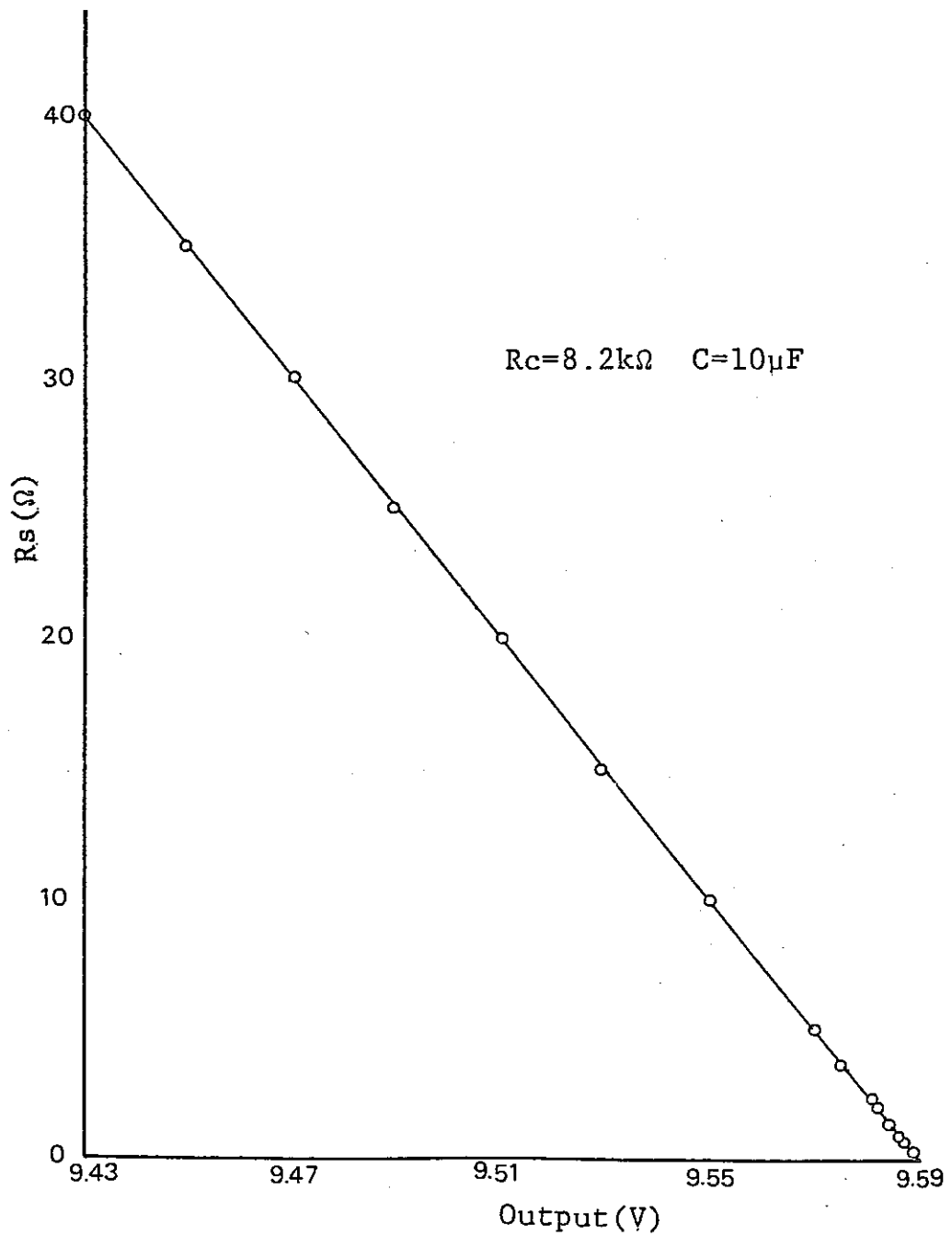


Fig. 4.3.2 c). $R_s = 0 \sim 40 \Omega$

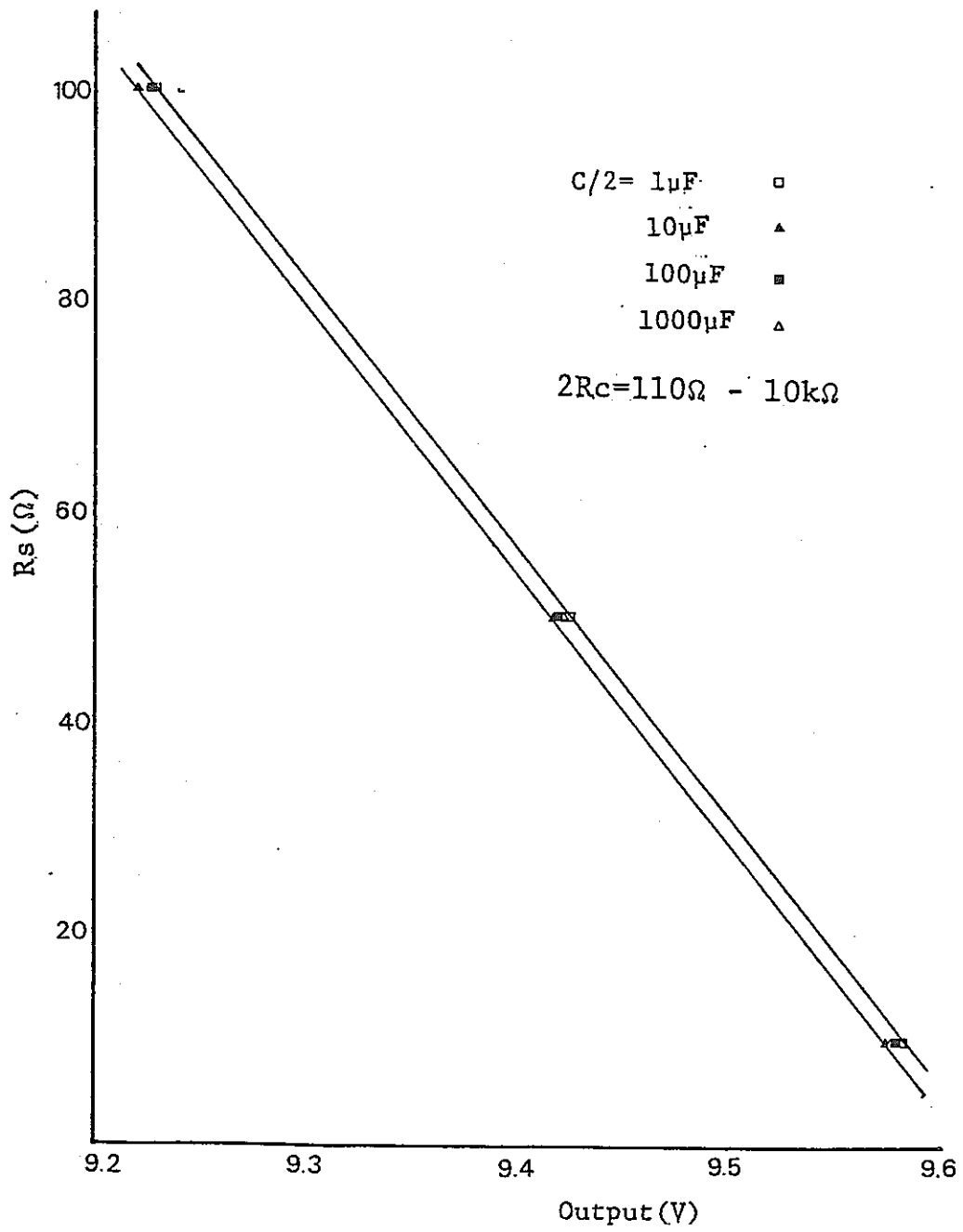


Fig. 4.3.3 R_s and output voltage in various capacitance

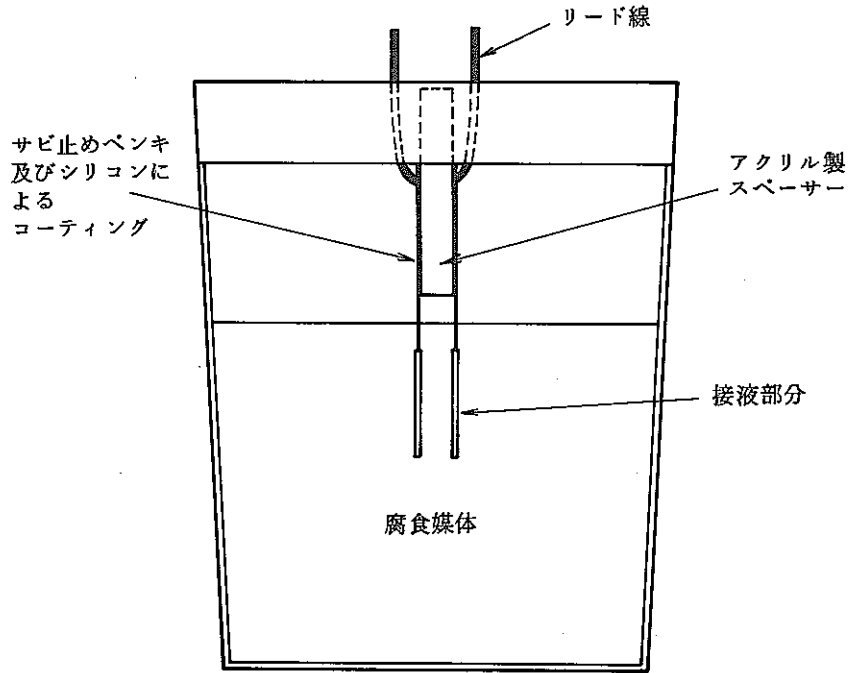


Fig. 4.3.4 Set up of carbon steel specimen

b. 分極法

交流インピーダンス法による腐食速度測定のプロセスで水 — 粘土系の溶液低抗が比較的小さいことが明らかとなり、分極法の使用が可能であることが判明したので、分極法によりカソード及びアノード分極曲線を測定し、図 4.3.5 のようにしてこれより腐食電位 (E_c) 及び腐食電流を測定して交流インピーダンス法の結果と比較した。

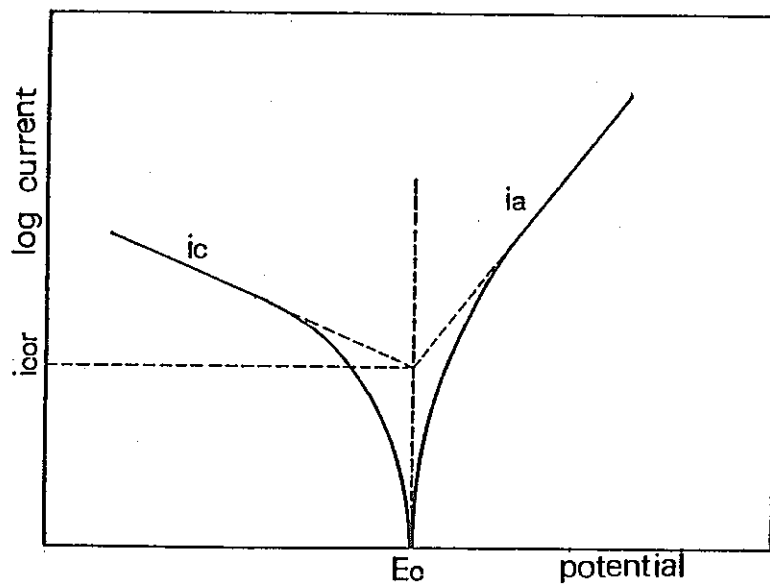


Fig. 4.3.5 Theoretical diagram of polarization curve

c. 重量測定

交流法実験で使用した試料の一部について、実験前の重量と実験後の母材の重量との差（腐食減量）を測定し、それから腐食電流の時間平均を求めた。腐食後の母材の重量を求める手法は次の通りである。取りはずした試料を、70℃に保った10% HCl-2% プロパルジルアルコール水溶液に1分間つけて取り出し、乾燥後重量を測るという操作を同一試料について5回繰り返し、図4.3.6のように時間を零に外挿し、腐食後の母材重量とした。

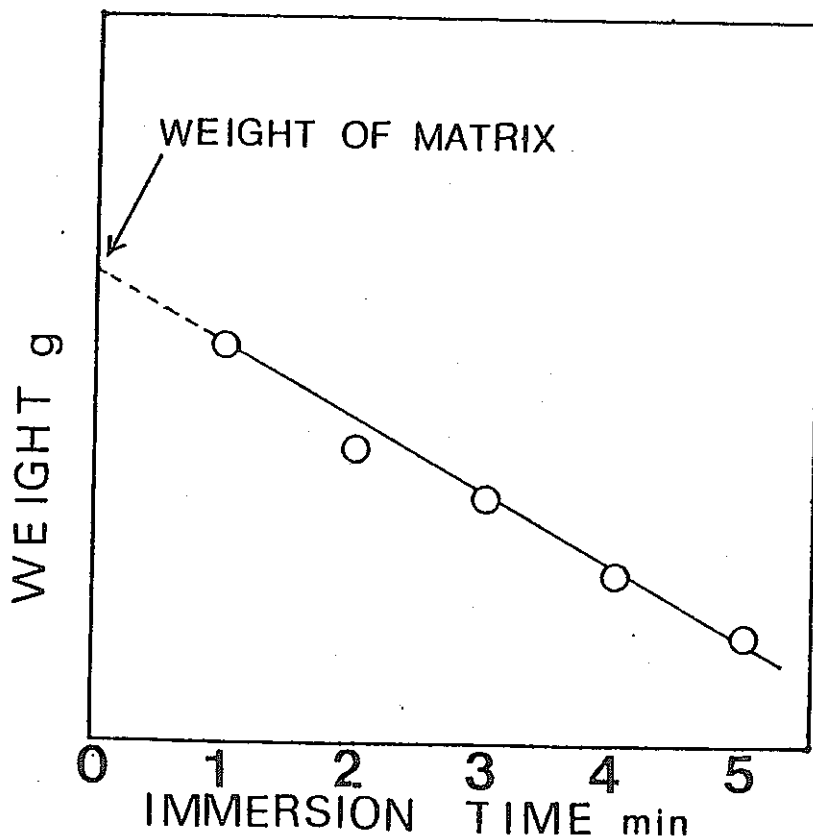


Fig. 4.3.6 Estimation of sample weight after corrosion test

d. 測定条件

交流インピーダンス法及び分極法とも、水—粘土比 $M_w / M_c = 20, 40, 60, 100$ の場合の粘土系の各組成に対応する浸漬模擬水及び pH を変化した溶液における腐食速度の検討を行った。

e. 実験結果

1) 溶出イオン

Na ベントナイトを M_w / M_c を変えて水中に浸漬し、水中に溶出するイオン成分の測定を行った。カチオンの主成分は Na^+ で、アニオンの主成分は Cl^- であることが判明した。 M_w / M_c を変えた場合の Na^+ 、 Cl^- 溶出量の変化を図 4.3.7、4.3.8 に示す。pH は表 4.3.1 に示すように、10.3 ~ 10.0 の間にある。pH が高いこと及びアニオン、カチオン間のバランスが取れていないことから、 Na^+ をバランスするアニオンは、 HCO_3^- と推定した。この結果にもとづき、模擬水を表 4.3.1 のように調整した。

Table 4.3.1 Composition of synthetic solution

M_w / M_c	20	40	60	100
Na^+ (mM)	11.9	6.68	4.77	3.12
Cl^- (")	0.570	0.270	0.174	0.100
HCO_3^- (")	11.3	6.41	4.60	3.02
pH	10.3	10.3	10.2	10.0

従来粘土中のアニオン種については余り関心が払われていなかったが、本実験に使用したベントナイト中には Cl^- が極めて多量に含まれていることが明らかとなった。 Cl^- イオンは腐食に及ぼす影響が極めて大きく、本実験の結果は今後ベントナイトの選択にあたって含有アニオン種という新しい視点の導入が必要である事を物語っている。

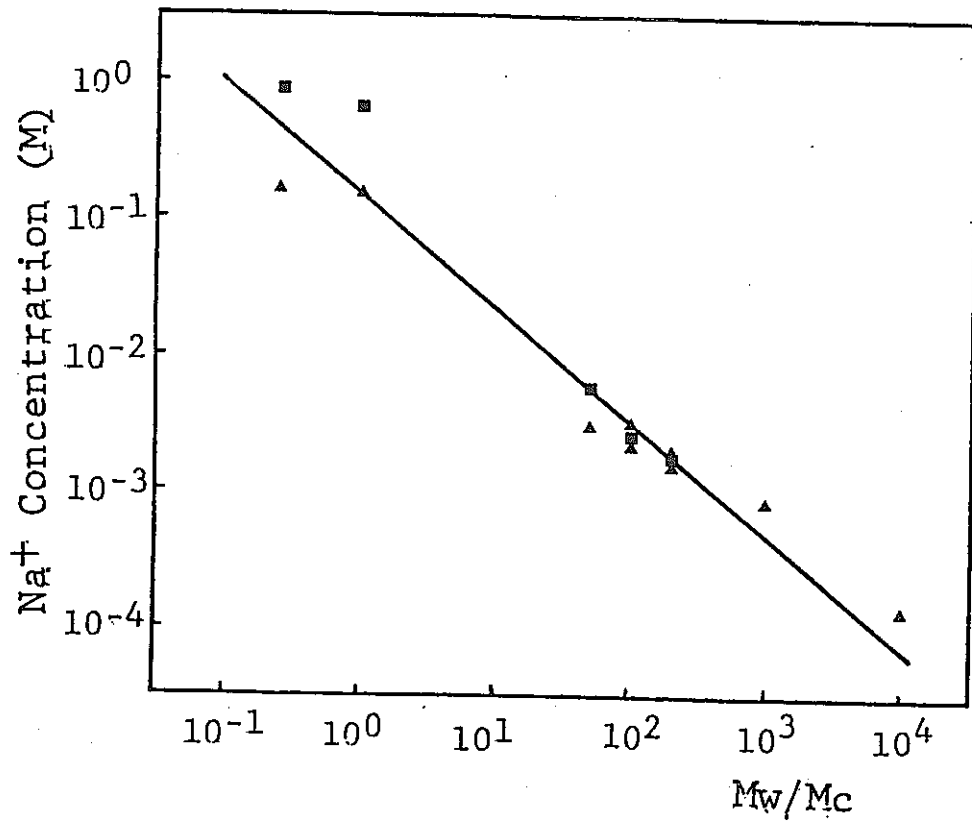


Fig. 4.3.7 [Na⁺] in water-clay system

- ▲ Measured by flame emission analysis
- used Na⁺ selective electrode

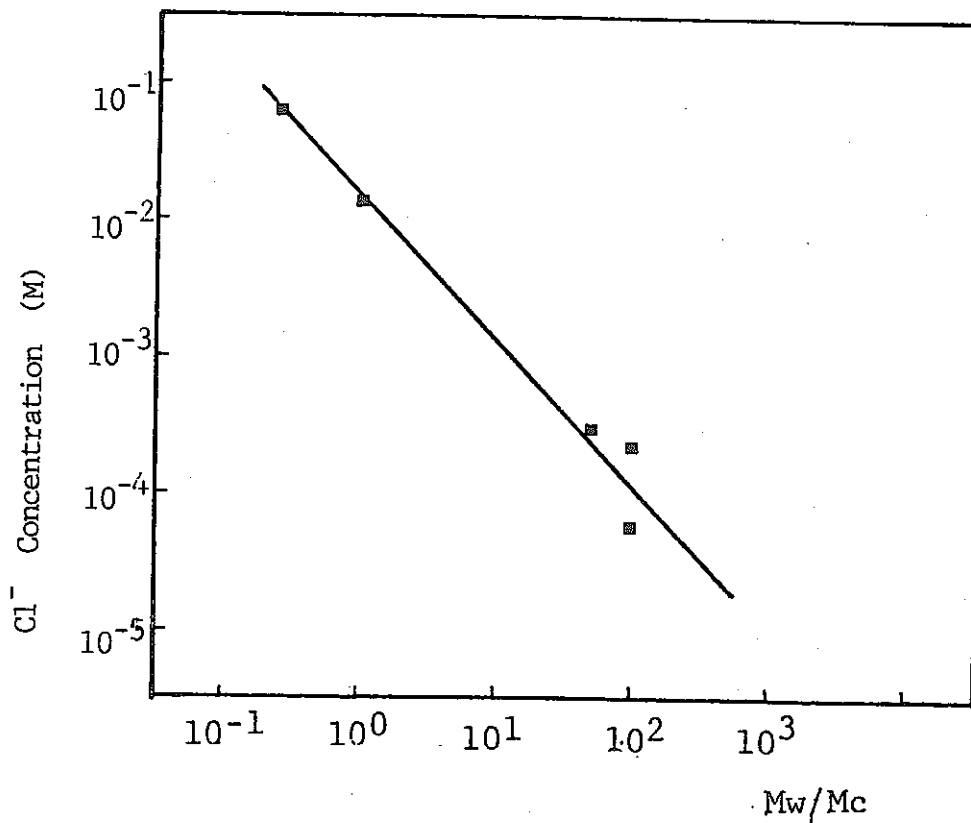


Fig. 4.3.8 [Cl⁻] in water-clay system

2) 交流インピーダンス法

水溶液系の測定では多くの場合、同一環境に保った試料間や経時変化の挙動が、図 4.3.9 や図 4.3.10 に示すように大きくバラついた。他方水 — 粘土系においては、図 4.3.11, 4.3.12 に示すように、いずれの場合においても比較的バラつきが少なかった。水溶液系でバラつきの少ないものは、pH が比較的小さく、腐食速度の大きいもの及び、水 — 粘土模擬水のように pH が大きく、腐食速度の小さいものであった。

交流インピーダンス法で腐食をモニターした試料について、腐食後の表面観察を行ったところ、大きく測定値がバラついた系では孔食など不均一腐食が起っていることが判明した。他方測定値が一定している系では孔食等はみられず、均一に腐食が起っていた。

交流インピーダンス法を実施する過程で系の溶液抵抗 R_s の測定を行った結果を図 4.3.13 に示す。図より明らかなように、水 — 粘土系の電気伝導度は相対粘土量の増大とともに増加する。この増加傾向は、各水 — 粘土比に対応する模擬溶液の伝導度とはほぼ一致している。このような粘土量の増大に伴う電気伝導の増大は全く予想に反したものであるが、腐食測定実験には好都合である。しかしながら腐食そのものに対しては、必ずしも好ましいことでない。

3) 分極法

水 — 粘土系及びその模擬水溶液の腐食電位 E_c 及び腐食電流を求めた結果を図 4.3.14 及び 4.3.15 に示す。水 — 粘土系においては、模擬水溶液系に比して腐食電位が低く、腐食速度が大きいことがわかる。

図 4.3.16 に分極法で求めた腐食電流密度と、交流法で求めた腐食抵抗を比較して示す。両者の M_w / M_c 依存性は極めて良く一致しており、粘土量の減少と共に腐食速度は増大している。

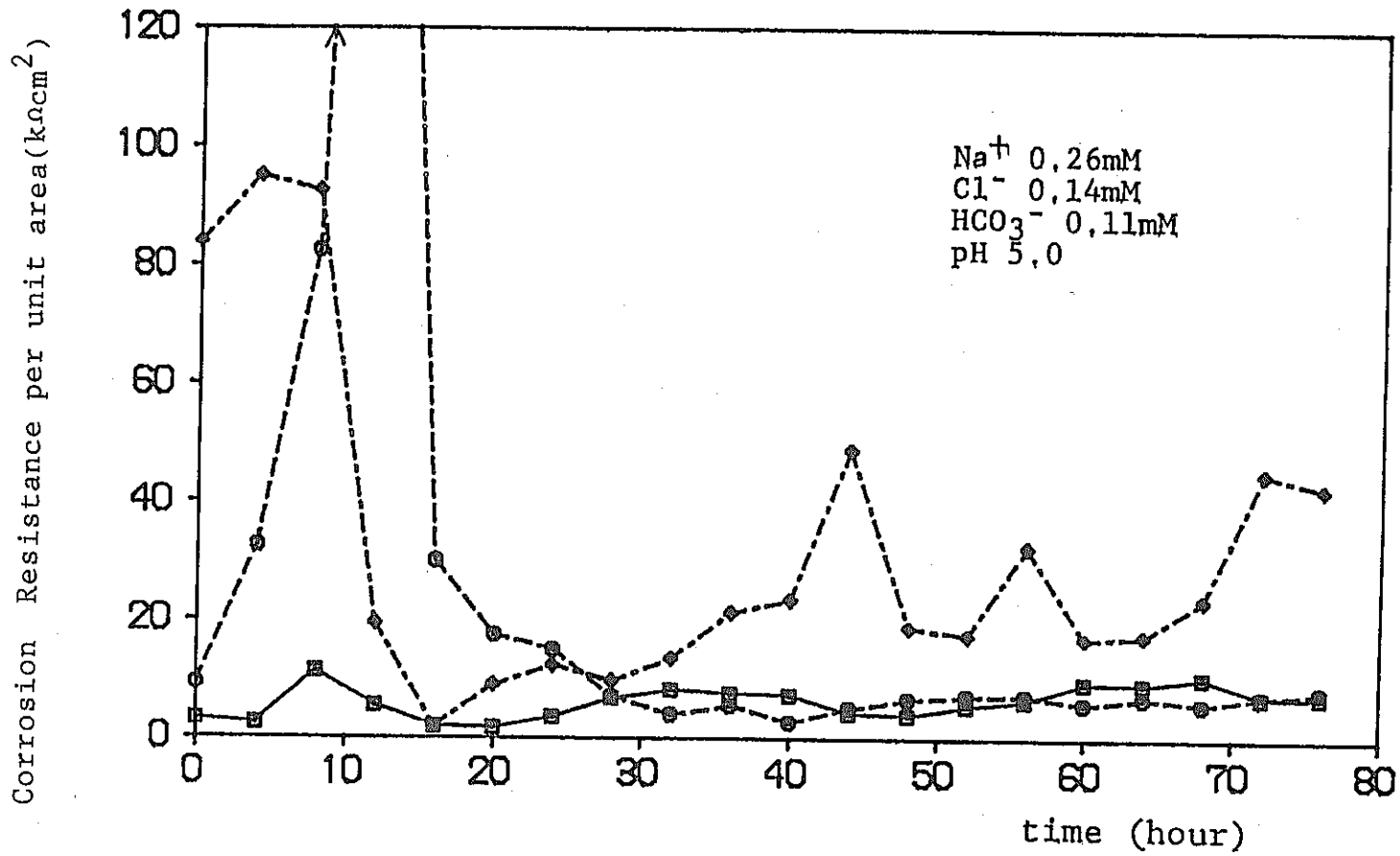


Fig. 4.3.9 Change of corrosion resistance in synthetic solution with $[Na^+] = 0.26mM$ $[Cl^-] = 0.14mM$ $[HCO_3^-] = 0.11mM$

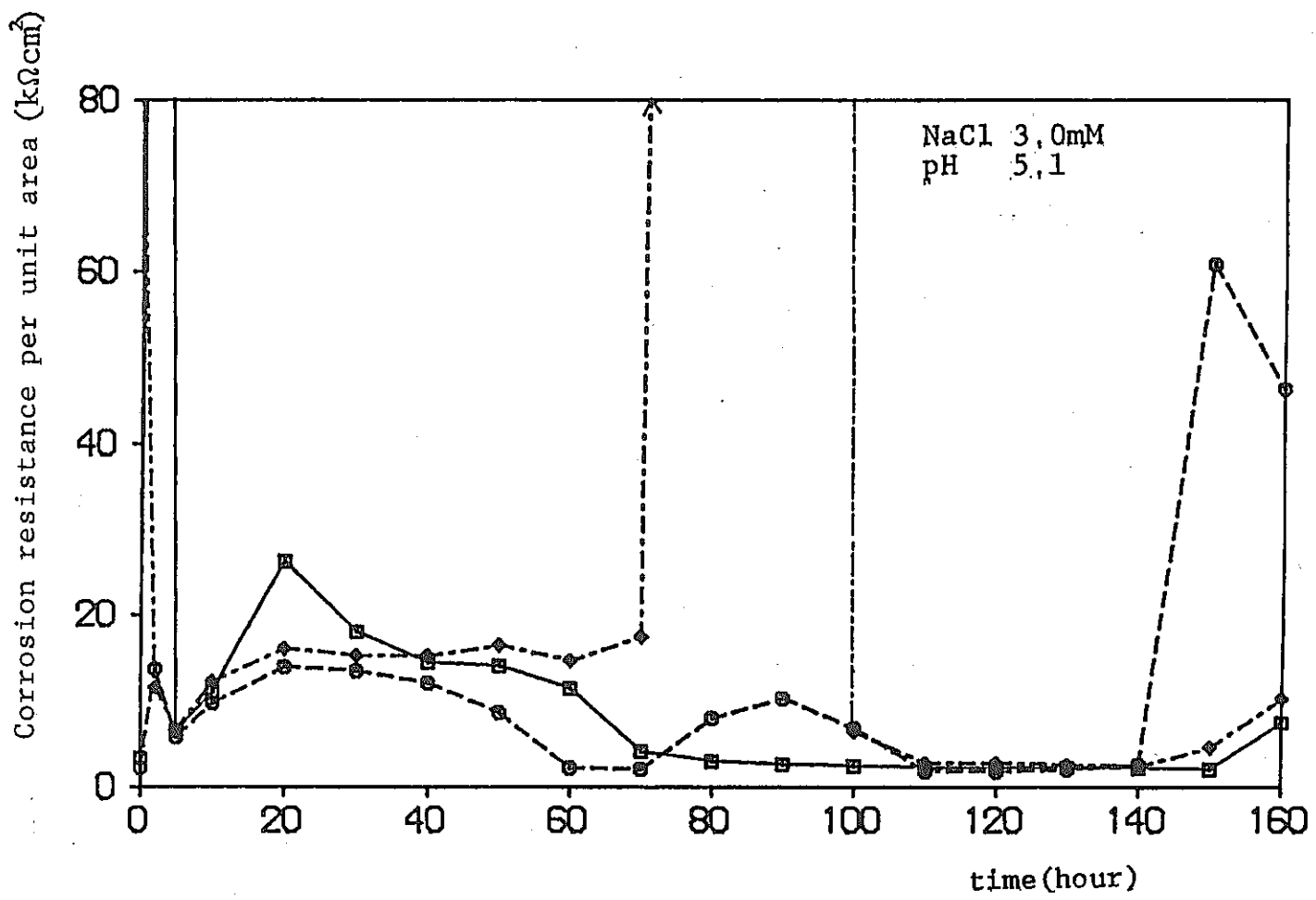


Fig. 4.3.10 Change of corrosion resistance in synthetic solution with [NaCl] = 3.0mM

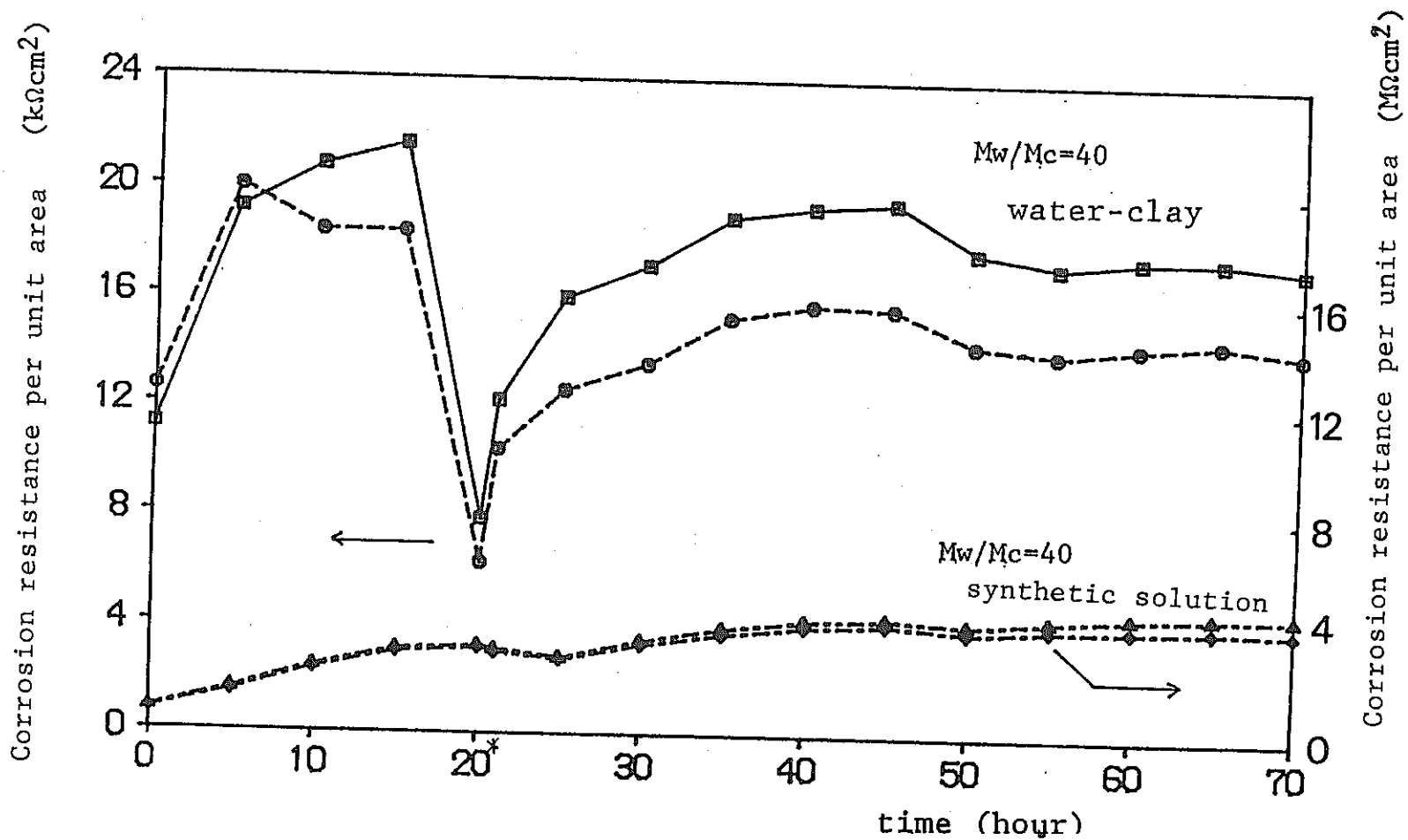


Fig. 4.3.11 Change of corrosion resistance in water-clay system and synthetic solution ($M_w/M_c=40$)

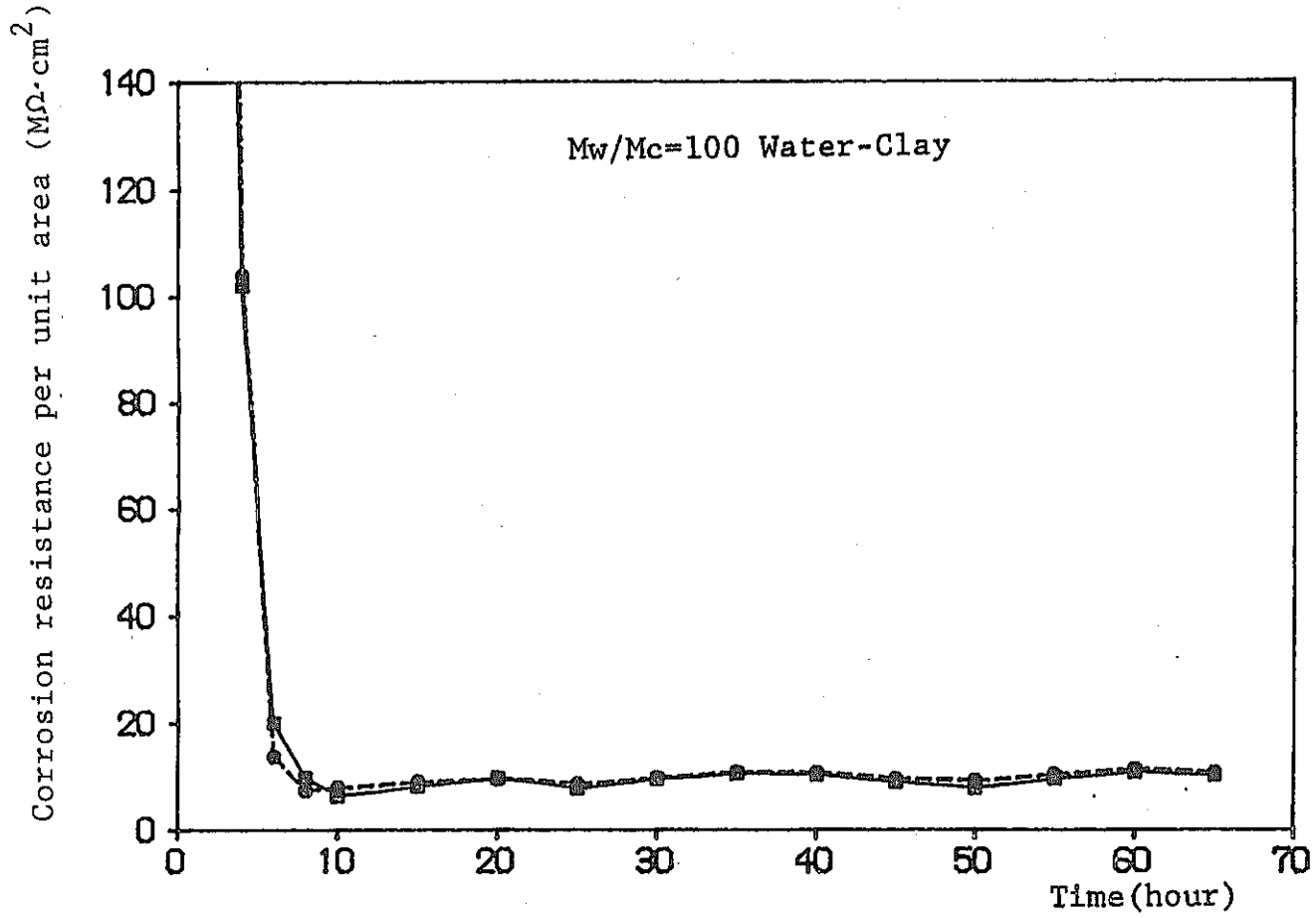


Fig. 4.3.12 Change of corrosion resistance in water-clay system (Mw/Mc=100)

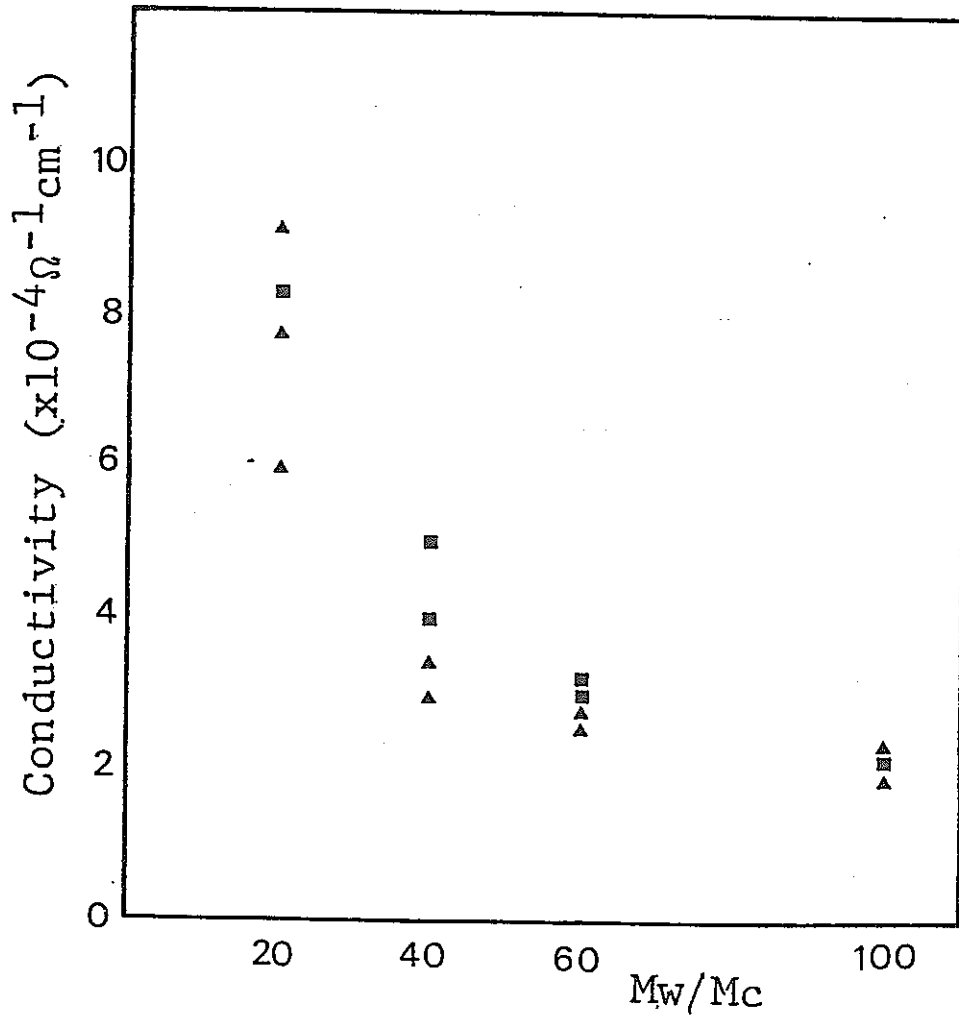


Fig. 4.3.13 Electrical conductivity of water-clay system synthetic solution.

▲ Water-clay

■ Synthetic solution

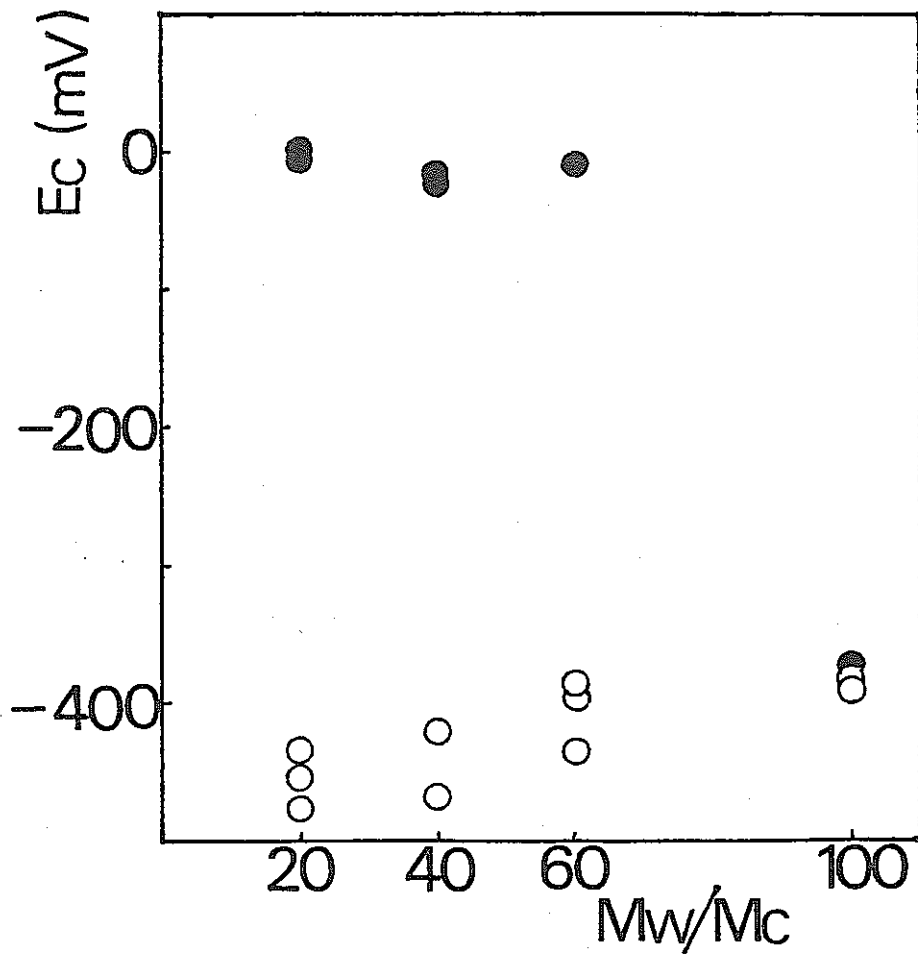


Fig. 4.3.14 Corrosion potential in water-clay system and synthetic solution (VS SHE)

○ Water-clay system

● Solution

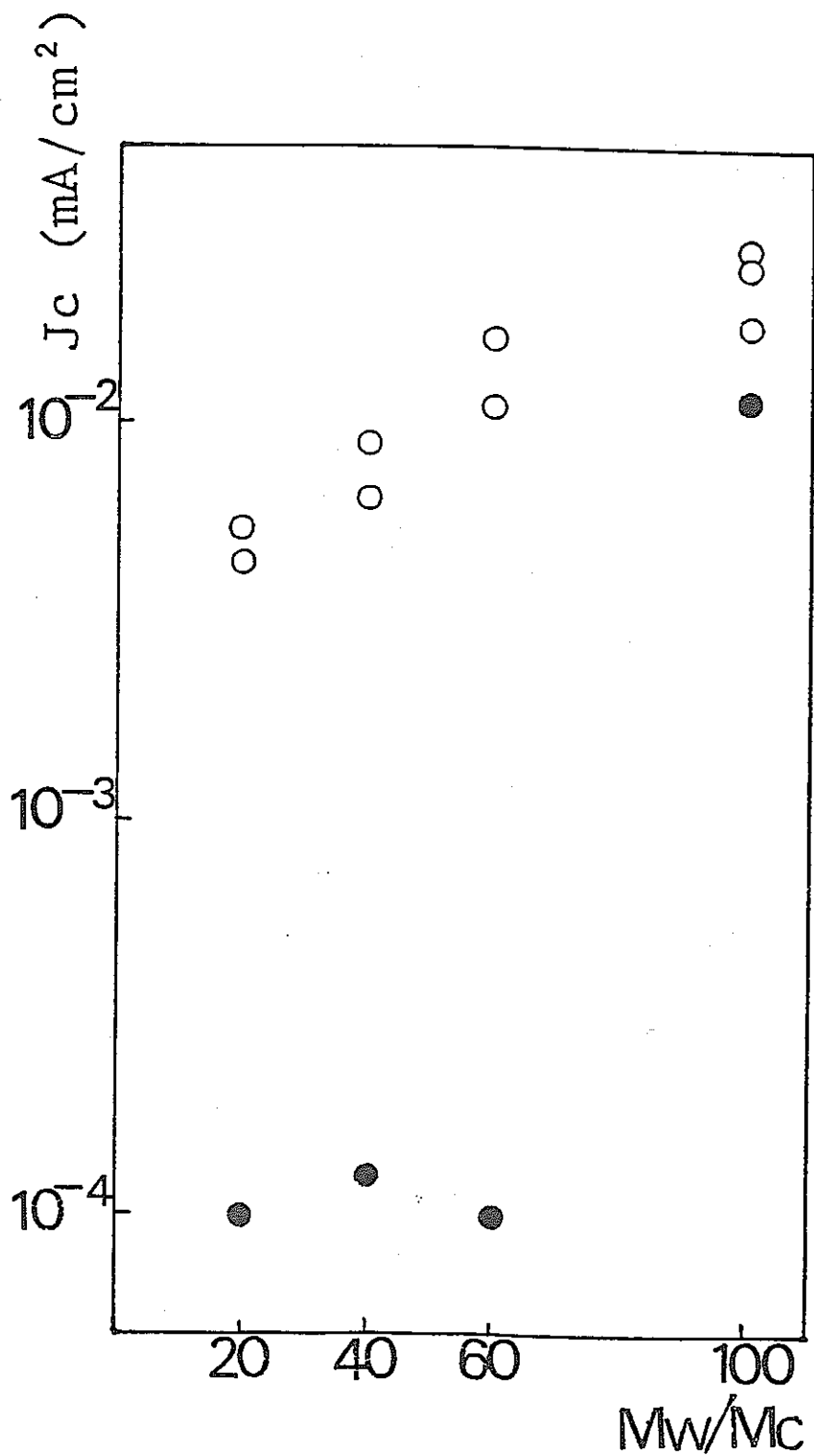


Fig. 4.3.15 Current density in water-clay system and synthetic solution
○ Water-clay system
● Solution

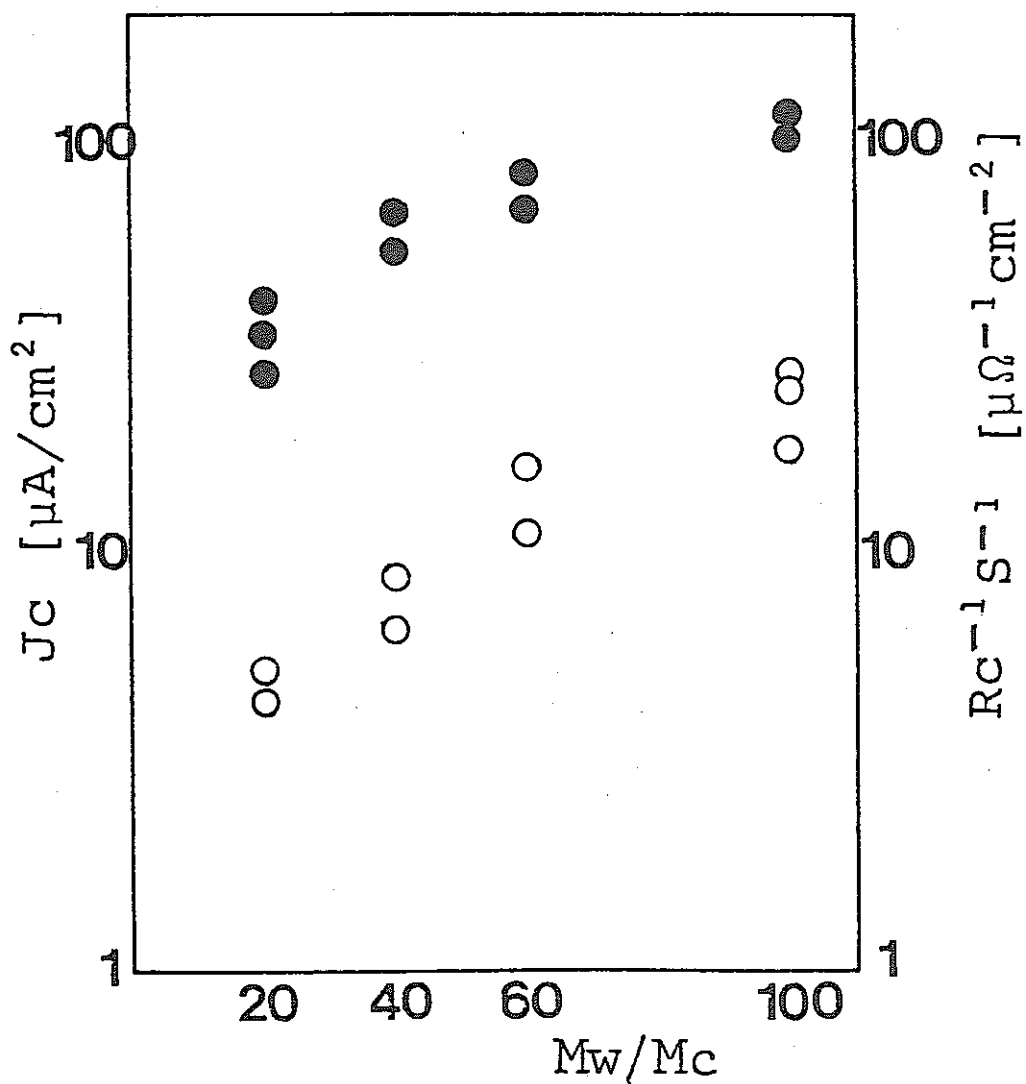


Fig. 4.3.16 Comparison of current density obtained from polarization curve with reciprocal corrosion resistance from AC impedance method.

● Jc
○ $R_c^{-1} \text{ S}^{-1}$

腐食電流 i_{cor} と腐食反応抵抗 R_c の間には、次の関係がある。

$$i_{cor} = K / R_c \quad (1)$$

図 4.3.16 の i_{cor} と $1/R_c$ から計算した K と、試料の重量減少から計算した i_{cor} を使用して求めた K の値を、各々表 4.3.2, 4.3.3 に示す。両表の K 値は比較的良く一致しており、交流インピーダンス法の妥当性をうかがわせる。

Table 4.3.2 Polarization conductance obtained by electrochemical measurements

Mw / Mc	20	40	60	100
Jc ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	4.0	8.8	14	2.3×10^2
RcS ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	27	18	13	9.0
K (V)	0.11	0.16	0.18	0.21

Table 4.3.3 Polarization conductance obtained from weight loss and corrosion resistance

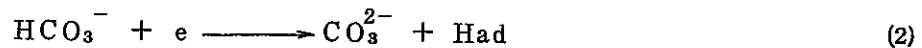
initial pH	components	irradiation	RcS ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Jc ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	K (V)
4.0	[Na ⁺] 0.26 mM	+	1.86	1.3×10^2	0.24
	[Cl ⁻] 0.14 mM	-	1.94	2.2×10^2	0.43
	[HCO ₃ ⁻] 0.11 mM	-	1.87	2.0×10^2	0.37
5.1	[NaCl] 3.0 mM	+	14.5	14	0.20
		-	15.5	6.4	0.10

f. 検 討

交流インピーダンス法は水 — 粘土系における腐食モニター法としてきわめて有効であることが、本実験によって明らかにされた。現実にサイトにおける現位置試験等を考えると具体的な試料電極の設定、固定法をどのように行うかといった具体的な問題点は残る。

本実験に関連してクニピアベントナイトには相当量の Cl^- が含まれることが明らかとなった。従来粘土中のカチオン種についてはよく調べられているが、アニオン種については余り調べられていない。 Cl^- 以外に HCO_3^- , S^{2-} など金属の腐食に関係したアニオン種が考えられ、これらの含有量をチェックすることが重要と考えられる。

粘土模擬水は高 pH で、腐食電位は高いが腐食速度は低い。 HCO_3^- 水溶液系では HCO_3^- が次式の



ようにカソード反応に関与し、腐食電位が上昇することが知られている。高 pH 領域で電位が上がると、図 4.3.17 の Pourbaix 図より明らかのように、不働態域に入り、腐食は抑制される。この状態で pH が下がると不働態域及び活性域の境界に近づき、 Cl^- が存在するため孔食などが発生するものと推定される。

水 — 粘土系においては HCO_3^- によって腐食電位が上昇する効果は現われていない。そのため腐食電位はそれ程上がらず、系によっては O_2 の限界電流密度が現われており、 O_2 の拡散が律速となっている場合がある。図 4.3.16 において M_w / M_c 低下に伴って腐食速度が低下するのは O_2 の拡散が抑えられるためと考えることもできる。水 — 粘土系において HCO_3^- の効果が表われない理由は明らかでないが、 HCO_3^- の拡散が粘土中で著しく抑制されることにあるかも知れない。事実とすれば興味深い粘土の効果である。

水 — 粘土系の溶液抵抗の M_w / M_c 依存性は全く予期に反するものであった。水 — 粘土系の電気伝導度 σ は次式で与えられる。

$$\sigma = \sigma_1 / F + \Delta \lambda \quad (3)$$

σ_1 : 溶液の電気伝導度, $\Delta \lambda$: 表面伝導

F : formation factor

M_w / M_c が低下すると、水中の塩濃度が高くなり σ_1 は増大する。他方 F は次式で一般に与えられる。

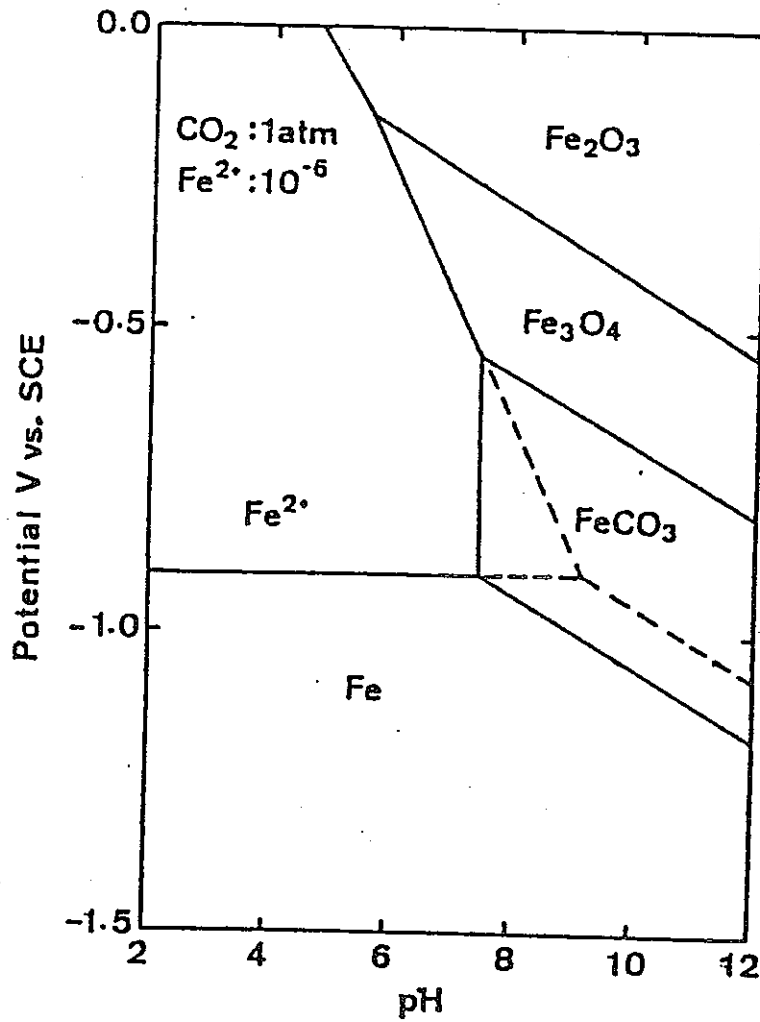


Fig.4.3.17 Potential-pH equilibrium diagram for iron in CO₂-H₂O system, 1atm CO₂, r.t.

$$F = 1 + k \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \quad (4)$$

k : 定数, モンモリロナイトで13.9の値あり。

ϵ : 空隙率

$\frac{1 - \epsilon}{\epsilon} = M_c / M_w$ として, F を計算すると下記のようなになる。

M_w / M_c	20	40	60	100
F	3.1	1.3	1.2	1.1
$\frac{1}{F}$	0.32	0.77	0.83	0.91

(4)式より(5)式が得られる。

$$\sigma / \sigma_1 = \frac{1}{F} + \frac{\Delta \lambda}{\sigma_1} \quad (5)$$

図4.3.13では M_w / M_c が100から20へ減少するとき σ / σ_1 はほとんど変化しない。この時 $1 / F$ は前記のように $1 / 3$ に低下しているので, $\Delta \lambda$ が M_w / M_c によらず一定であると図4.3.13の結果は説明できない。図4.3.13は M_w / M_c が減少すると表面電導 $\Delta \lambda$ が σ_1 の増大以上に増大することを意味している。この点に関しては更に実験が必要である。

4.3.2 分極抵抗法

緩衝材の選択, および応力負荷条件下での腐食のモニタリングをも考慮に入れて, SUS 304 L の腐食速度を分極抵抗法により経済的に計測し, 合わせて実験手法の検討を行った。

a. 分極抵抗法の原理

腐食速度を測定する方法としては, 試片の重量測定に基づくものと, 電気化学的方法の交流インピーダンス法, カレントインタラプタ法, 分極抵抗法, および電気抵抗法がある。電気化学的方法のいずれも入力信号(電流あるいは電圧)によって, 試片表面に変化が生じないように注意する必要がある。ここで用いる分極抵抗法は図4.3.19に示すように試験片(T)と対極(C)の間に微小直流電流を流し, Tとの同一の材質の基準電極(R)

からTの電位変化分を読みとり（これを過電圧と呼ぶ、 η ）， $i \sim \eta$ の関係より腐食抵抗 R_p を求めるものである。この腐食抵抗（ $R_p = \eta / i$ ）は次式により腐食電流 i_{corr} に変換できる。

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.30 (\beta_a + \beta_c)} \times \frac{1}{R_p} \quad (1)$$

ここに β_a 、 β_c はそれぞれアノード反応およびカソード反応のターフェル勾配であり、これらは $\eta \sim i$ の広い領域での実測より決定するが、一般に β_a は 60 ~ 120 mV、 β_c は 60 ~ ∞ mV をとる。 β_c における ∞ はカソード反応に参与する化学種が拡散限界にあることを意味しており、酸素の還元反応がカソード反応となるときに多くみられる。 β_a と β_c がいずれの値をとるにしても $\beta_a \beta_c / 2.30 (\beta_a + \beta_c) \equiv K$ は 25 ~ 52 mV となり、本実験では $K = 38$ mV として i_{corr} を算出する。従って i_{corr} は実測値 R_p から次式で求まることになる。

$$i_{corr} = 38 / R_p \quad (2)$$

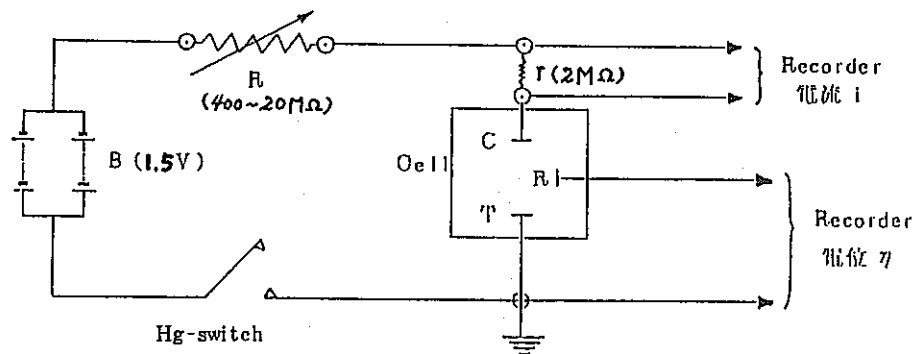


Fig. 4.3.19 Schematic diagram of galvanostatic linear polarization method.

b. 実験

まず、130、180 および 230 °C での腐食速度を測定するために図 4.3.20 ~ 4.3.22 に示す SUS 316 製バッチ型電解セルを作製した。図 4.3.20 は上蓋、図 4.3.21 は引張り応力を負荷するコイルバネを納めるスペースをもつ胴体、図 4.3.22 は下蓋と一体化した電解槽である。図 4.3.23 に応力を負荷できるようにした試験極 (T)、および応力を負荷しない対極 (C) と照合電極 (R) を示す。各電極の上端にリード線 (テフロン被覆) をとり付け、図 4.3.20 の上蓋上部にとり出す。

引張り応力は定荷重とし、電極断面積につき 12.7 Kg/mm² を用いた。この条件で 180 °C、230 °C の大気開放下 336 時間加熱では、電極表面はわずかに干渉色を呈する程度

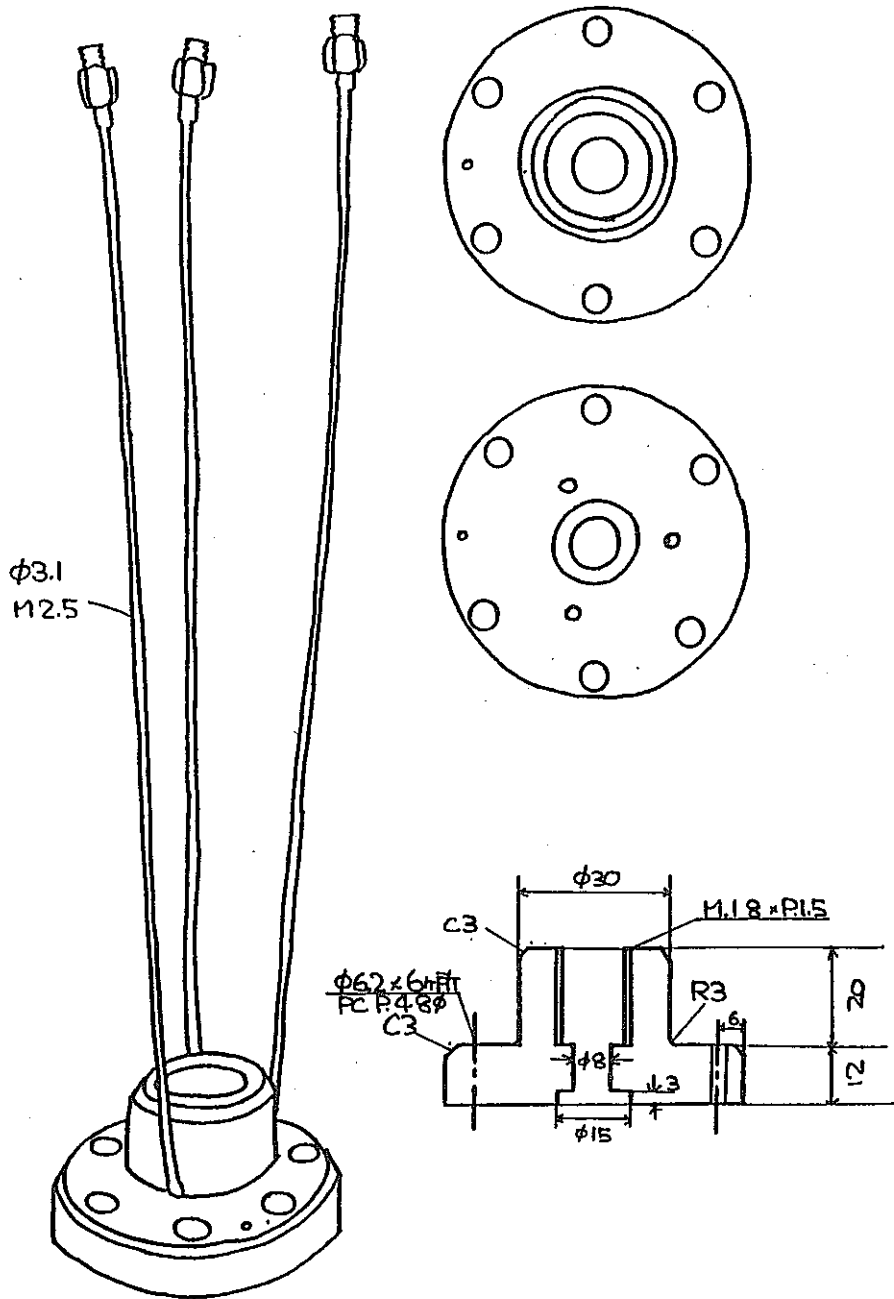


Fig. 4.3.20 Lid of polarization cell for SCC test

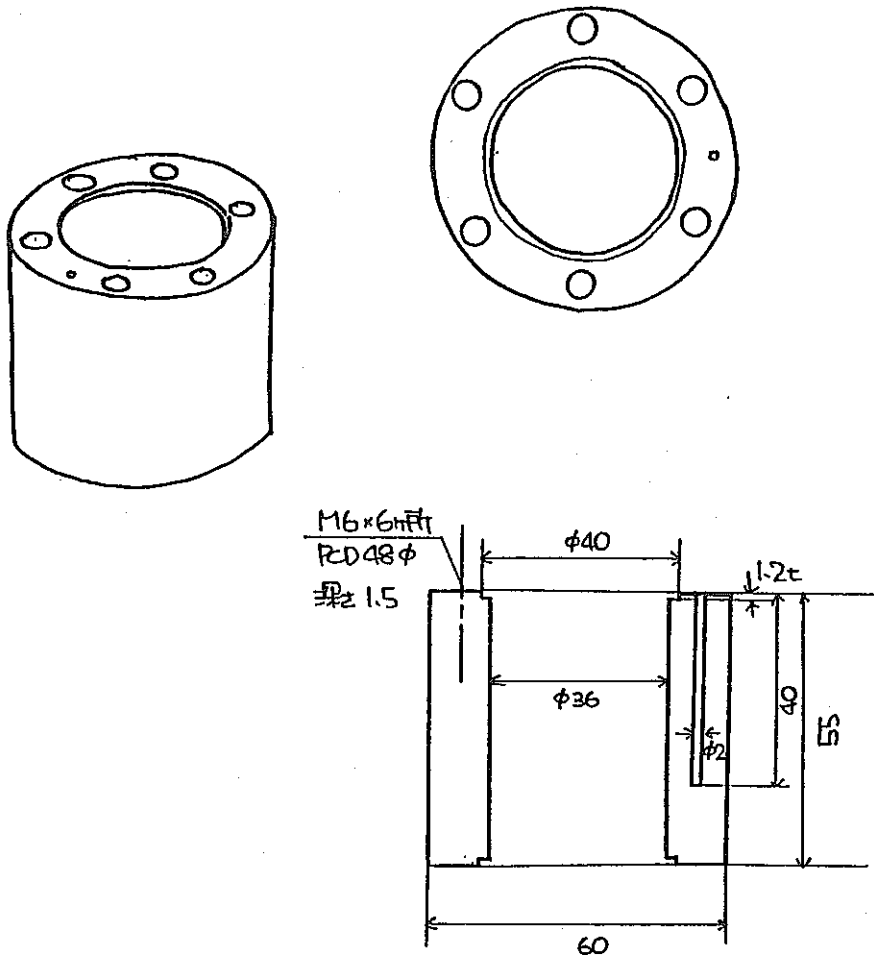


Fig. 4.3.21 Cylinder of polarization cell for SCC test

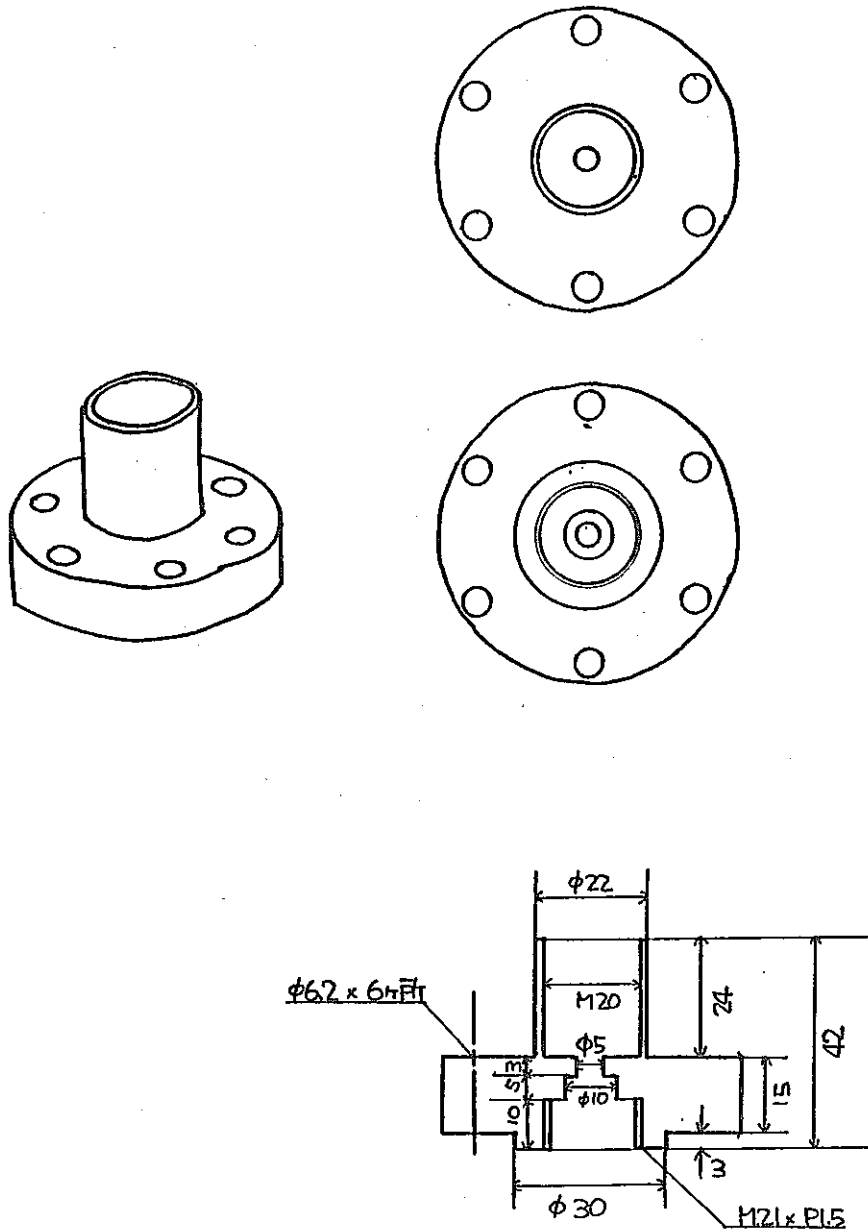


Fig. 4.3.22 Polarization cell for SCC test

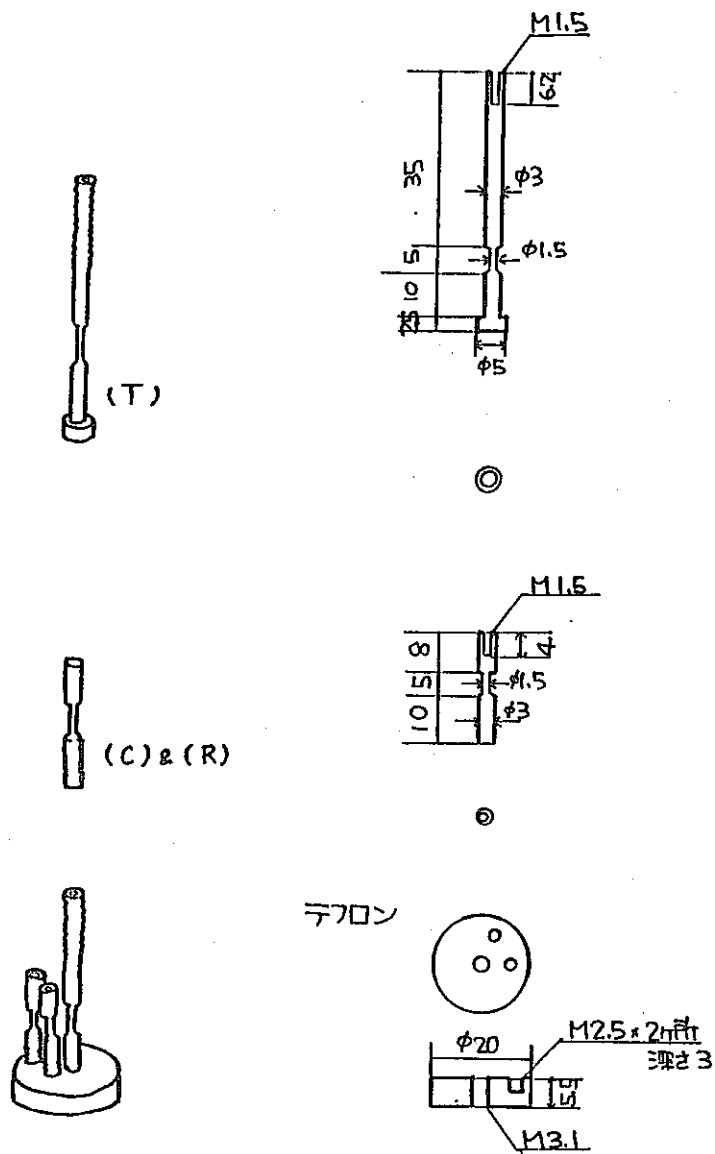


Fig. 4.3.23 Electrodes for SCC test

であった。次にモンモリロナイトの粉体（200 mesh under）1に対しイオン交換水20（重量比）を加えた溶液約8 mlを電解槽に入れ、180および230℃での加熱を行った。

c. 結 果

加熱に先立って、図4.3.19の回路を用いて室温での測定を行った。それぞれの電解槽で、T-C間に定電流（アノード方向）を与えた後の過電圧変化を図4.3.24、4.3.25に示す。電流値が小さければ η はほぼ1.5分以内で定常値に達すること、また η の初期に溶液抵抗が大きいときにみられる電位ジャンプがない。特に後者から、溶液のイオン電導度が極めて大きいことがわかる。

各電流値と過電圧（定常値）をプロットすると図4.3.26のように、いずれの場合も比例関係を示した。勾配より腐食抵抗 R_p を求めると、No.1～ $4.95 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、No.2～ $4.65 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ である。これらを(2)式に代入して i_{corr} を求めると、

$$\text{No.1} : i_{\text{corr}} = 38 \times 10^{-3} / 4.95 \cdot 10^6 = 7.67 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$\text{No.2} : i_{\text{corr}} = 38 \times 10^{-3} / 4.65 \cdot 10^6 = 8.17 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

固液比1:20の室温条件下では i_{corr} は約 $7.9 \times 10^{-8} \mu\text{A} / \text{cm}^2$ であり、 $12.7 \text{ Kg} / \text{mm}^2$ の応力のもとでもSUS 304 Lの腐食速度は極めて小さいことがわかる。この測定後、マントルヒーターにより、所定温度に昇温したが、図4.3.22に示した下蓋の電極取付部のテフロン軟化と負荷応力のために電極固定部から液モレを生じ測定不可能であった。今後電極への負荷応力の増加を考慮しており、これに見合うセル構造を再検討中である。

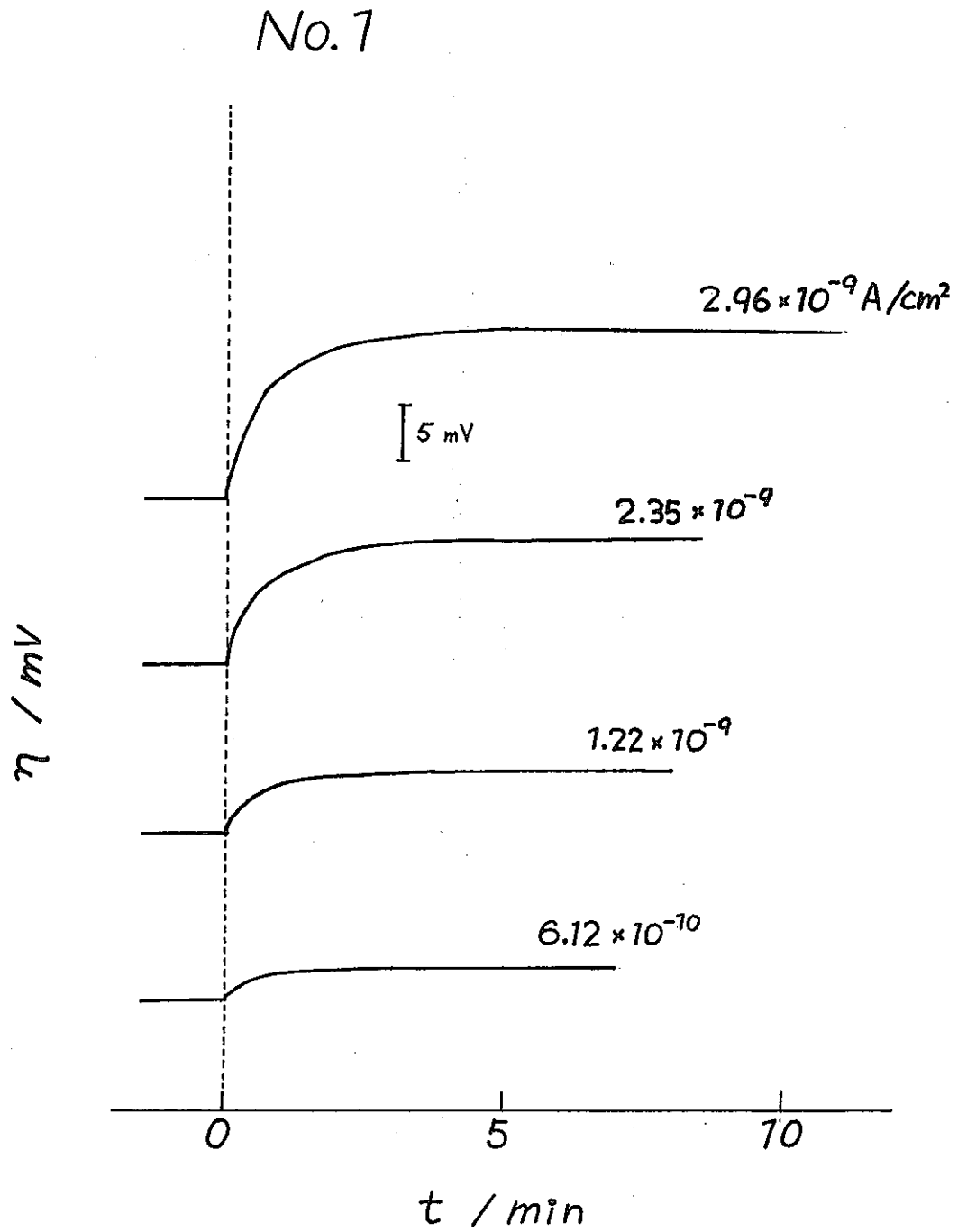


Fig. 4.3.24 Time dependence of overvoltage (No.1)

No.2

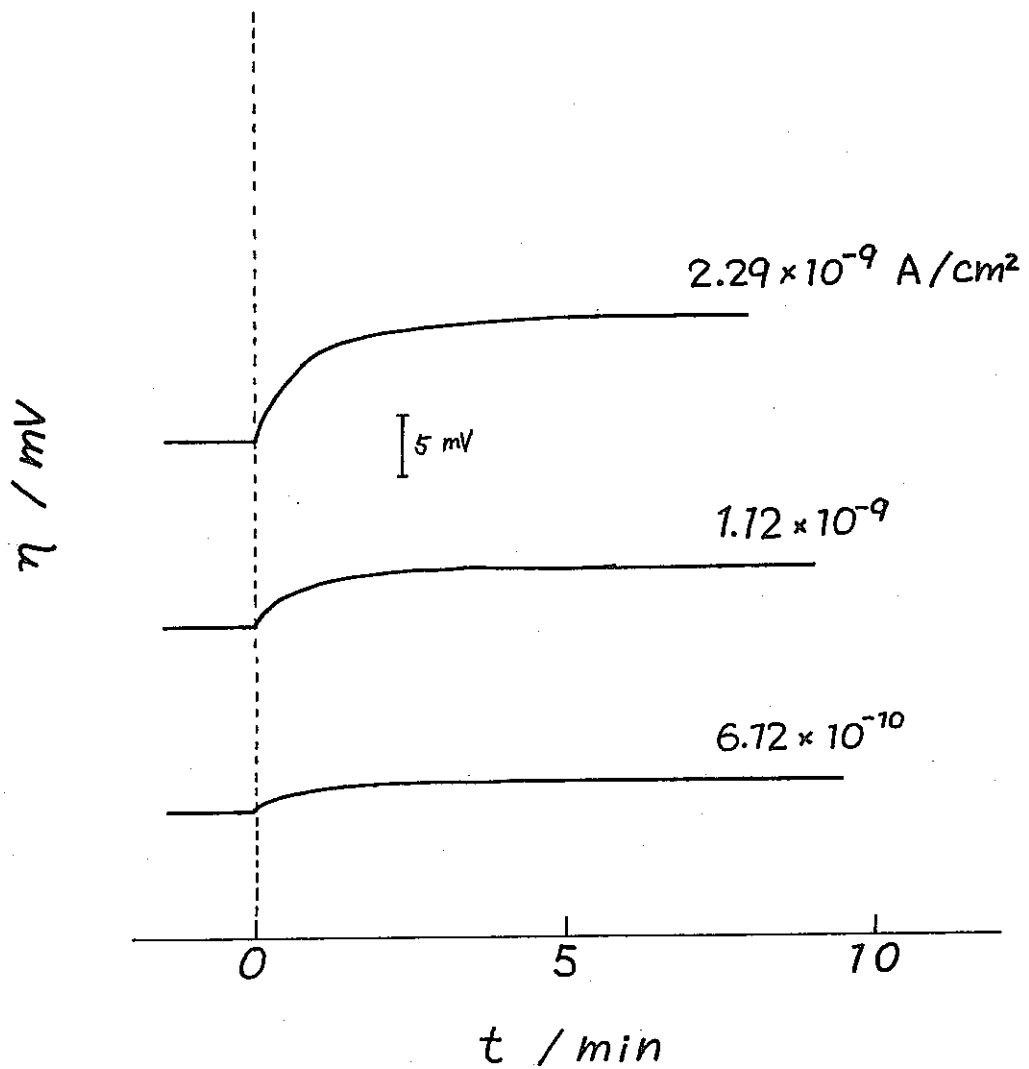


Fig. 4.3.25 Time dependence of overvoltage (No.2)

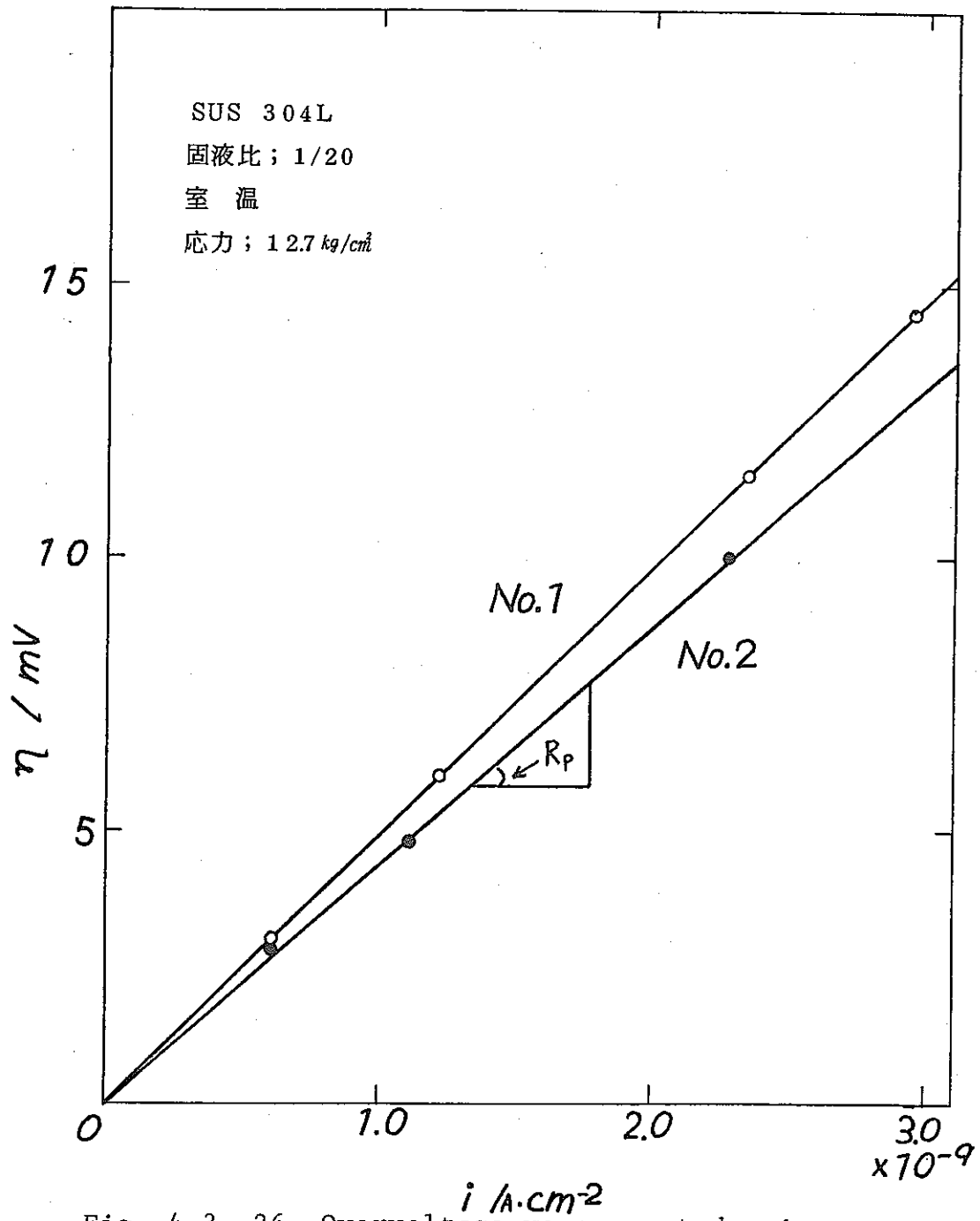


Fig. 4.3. 26 Overvoltage vs current density

予備実験の段階とはいえ、上述のように本法により室温でも R_p を正確に測定できることから、 η の定常値が得られることと、 $\eta \sim i$ に比例関係の成立することは理論的に導かれる(1)式を十分に満足していることになる。温度上昇の場合はさらに容易に測定できることになる。更に室温での腐食電流 $7.9 \times 10^{-8} \mu A/cm^2$ は重量測定法によっては測定不可能であって、このような系への本法の適用は交流法とともに極めて適切なものと言えよう。

なお、実験条件下での腐食モニターの方法を考える場合、分極抵抗法も検討対象とした。原理的には非常に簡単であるが、均質な合金細線の作製が問題となる。分極抵抗法による測定とともに今後も検討を加える。

4.4 Ehコントロール

地層処分中使用される緩衝材の具備すべき重要な特性の一つとして「化学緩衝性」がある。化学緩衝性とは、例えば地層中に埋設されたキャニスター周辺地下水の pH や Eh をコントロールし、キャニスター・オーバーパック金属の腐食速度を抑制し、更にキャニスター破壊後には固化体からの放射性核種の移行を遅延させる効果として位置づけられる。キャニスター材料(例えばステンレス)の腐食は一般に低 pH、高 Eh 条件下で促進される。一方 TRU 核種は通常の地下水環境では、水酸基錯体、炭酸塩錯体を形成して溶解し、その溶解度は溶液の pH、Eh、全溶存炭酸イオン種濃度に大きく影響される。¹⁾ 厳密性を犠牲にして、敢えて一般的表現をとるならば、中性ないし弱アルカリの pH 条件下で Eh の低い程溶解度が小さい元素が多い。現段階で、緩衝材の主成分として最有力候補とされるベントナイト質粘土は、低 pH の地下水と接触すると、その層間陽イオンが溶液中の水素イオンと交換し pH をある程度緩衝する効果が期待される。一方ベントナイト質粘土は特殊な組成(例えば 8 面体層に比較的少量の Fe^{2+} が含まれる鉄サポナイト)を除き、通常 Eh のコントロール能力はない。そこで Eh を低く保持するために、還元性物質を混入する必要性が指摘されて来た。²⁾ しかしながら、キャニスター周辺に形成される物理化学的条件に対して、どの材料がどの程度有効に Eh コントロールに寄与するかを判断するための実験データは極めて乏しい現状である。

アメリカ合衆国の地層処分サイトとして最近決定されたワシントン州コロンビア河玄武岩層は、その選定のメリットとして岩盤の力学的特性、低い透水係数のみならず、玄武岩が本来内在する還元性が挙げられている。こうした状況を踏まえ、豊富で入手の容易な天然還元材である玄武岩の化学緩衝性 — 特に水溶液中の溶存酸素との反応性 — の実験的

評価を試みることにした。

今回実験に使用する三宅島産玄武岩は、コロンビア河玄武岩同様、ソレイアクト系列に分類される。ソレイアクト系列玄武岩の代表的構成鉱物としては、斜長石固溶体 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6 \sim \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, 通常 Ca 端成分 $> 50 \text{ mol} \%$) 普通輝石 ($(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Ti})_2 (\text{SiAl})_2\text{O}_6$) が量的に多く、斜方輝石 ($(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}) \text{SiO}_3$)、カンラン石 ($(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2 \text{SiO}_4$)、磁鉄鉱 ($\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+} \text{O}_4$)、チタン鉄鉱 ($\text{Fe}^{2+} \text{TiO}_3$) がこれに次ぐ。マグマの冷却速度により、さまざまな量のガラスも伴われる。上記、初生鉱物の組成から明らかな様に、新鮮な玄武岩は $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ が比較的大きいため、 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の酸化反応による地下水の溶存酸素固定量が大きい。その効果の定量的表現は、一つは熱力学的データに基づく平衡論的アプローチから、もう一つは岩石—水反応の実験データに基づく速度論的アプローチから導かれるであろう。

キャニスター近傍に置かれた緩衝材の熱史シミュレーション¹⁾によると、中間貯蔵30年後に埋設されたキャニスター周辺の温度はピーク時においても180℃を越えない。この程度の比較的低い温度条件の不均一系反応は、一般に反応速度が遅く、平衡論よりはむしろ速度論的アプローチの対象であろう。

今回開始された実験は250℃以下の温度条件下に適用される玄武岩酸化反応の速度論的パラメータの決定を最終目的とするが、現在は実施途上にある。ここでは、予備の実験結果と今後の課題について記述する。

4.4.1 玄武岩試料

ガラス質に富み、且つ風化や熱水変質を蒙っていない新鮮な試料ほど酸素との反応性に富むと考えられるため、昭和58年10月に陸上に流出固結した三宅島産玄武岩熔岩を出発物質として選定した。昭和58年の噴火に際しては、100箇所を超える噴火口が出現したが³⁾、熔岩の化学組成は驚く程均一で、噴火孔による差異は殆んどない⁴⁾と云われている。代表的全岩分析値を表4.4.1に示した。本実験に使用された試料は、阿古地区で採取されたものであり、表4.4.1に近い組成をもつと考えられる。試料は塩基性安山岩～玄武岩境界付近の SiO_2 含有量を示し、 $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ が比較的多いのが一つの特徴である。顕微鏡観察によると、斑晶が少なく、全体の9割強を占める石基中には拍子木状の斜長石、微粒の普通輝石と磁鉄鉱、さらに褐色でFeに富むと思われるガラスが結晶格子の間隙を充填して存在するのが認められる。岩石は、ステンレス製乳鉢中で粉碎の後、タイラーの標準ふるいで、#100メッシュ以下、#200メッシュ以上に粒度を揃え、反応に供した。

Table 4.4.1 Chemical composition of the basalt lava from Miyake Island extruded at 1983-10-3, 4th.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	53.12	53.91	53.57	67.10	53.93	54.07	53.08	55.24	52.35	52.90
TiO ₂	1.43	1.40	1.45	0.81	1.32	1.30	1.23	1.24	1.21	1.27
Al ₂ O ₃	14.53	14.11	14.42	13.95	14.57	14.92	15.09	15.05	14.59	14.90
Fe ₂ O ₃	4.05	3.84	5.34	3.51	14.11	13.86	13.18	13.16	13.02	13.69
FeO	9.49	9.93	8.43	2.88	—	—	—	—	—	—
MnO	0.23	0.23	0.23	0.18	0.25	0.24	0.23	0.22	0.22	0.22
HgO	3.97	4.06	4.09	1.23	3.83	3.80	3.67	3.67	3.56	3.78
CaO	9.34	8.81	8.72	4.56	9.01	9.21	9.27	8.76	8.74	9.14
Na ₂ O	2.76	2.91	2.88	4.16	2.23	2.25	2.28	2.43	2.32	2.23
K ₂ O	0.52	0.58	0.58	1.30	0.55	0.55	0.54	0.61	0.55	0.53
H ₂ O+	0.24	0.55	0.22	0.23	—	—	—	—	—	—
H ₂ O-	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	0.15	0.11	0.12	0.08	0.07	0.07	0.06	0.08	0.08	0.07
Total	99.83	100.44	100.05	99.99	99.87	100.27	98.63	100.46	96.64	98.73
O	8.27	8.30	9.85	27.33	12.99	12.74	11.87	13.70	12.02	11.91
Or	3.07	3.43	3.43	7.68	3.25	3.25	3.19	3.60	3.25	3.13
Ab	23.35	24.62	24.37	35.20	18.87	19.04	19.29	20.56	19.63	18.87
An	25.72	23.73	24.71	15.55	28.12	28.99	29.35	28.36	27.77	29.08
Lc	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
He	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ho	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Di	16.37	16.09	14.65	5.29	13.36	13.46	13.46	12.07	12.48	13.09
Hy	13.87	15.25	12.06	1.89	12.86	12.54	11.76	12.40	11.85	12.55
Ol	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ht	5.87	5.57	7.74	5.09	6.82	6.70	6.37	6.36	6.29	6.62
Hm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Il	2.72	2.66	2.75	1.54	2.51	2.47	2.34	2.36	2.30	2.41
Ap	0.35	0.25	0.28	0.18	0.16	0.16	0.14	0.18	0.18	0.16
Ho	8.20	8.05	7.42	2.74	6.73	6.79	6.79	6.09	6.29	6.60
En	9.89	10.11	10.19	3.06	9.54	9.46	9.14	9.14	8.87	9.41
Fs	12.15	13.18	9.10	1.39	9.95	9.75	9.29	9.24	9.17	9.63
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C.I.	39.17	39.82	37.48	14.00	35.70	35.33	34.06	32.37	33.10	34.83
D.I.	34.70	36.35	37.64	70.21	35.11	35.03	34.35	37.86	34.90	33.91

○1983年10月3・4日噴出物 (Nos. 1-24)

1. 溶岩流, 阿古小学校裏。
2. H火口から流出した溶岩流。
3. J火口から流出した溶岩流 3535
4. 発泡した捕獲岩, 牧場付近の溶岩流表面から採集。TC 83 D 1802.
5. A火口から流出した溶岩流。MYK-1.
6. 溶岩流, 村営牧場。MYK-2.
7. 2P降下スコリア。三宅高校, 坪田。MY71-6.
8. K火口から流出した溶岩流。MYK-5.
9. 火山弾。P火口西縁。MYK-8.
10. 1A-K降下スコリア。三池。MY2-1.

4.4.2 反応溶液

二種の溶液を使用した。一つは空気飽和した蒸留水であり、通常の地下水としては上限の酸素濃度をもつ。蒸留水中に空気を連続的に送りこむことにより調整されるため、酸素の他、窒素、二酸化炭素を含んでいる。溶存酸素濃度は約 8 ppm。溶存炭酸の解離のため、pHは約 5.8 である。もう一つの溶液はアルゴンで連続的にバブリングされている蒸留水である。開放系リザーバを使用するという拘束条件下で、しかも水素の様な還元性気体を使用しない範囲では、最も低い酸素濃度をもつ。バブリングにより、酸素、窒素、二酸化炭素がともに追い出される為、溶液は中性を示す。酸化反応の解析は、空気飽和水を用いた反応実験について行われた。脱空気蒸留水は、空気飽和蒸留水による実験と、同一温度で反応させ、酸化反応によらない溶脱効果を確認する為に使用された。溶液の流速は 2.4 cc/h に設定した。

4.4.3 実験装置および反応条件

本実験のために、新たに流通系水熱反応装置が開発された。装置の概略構成図を図 4.4.1 に示す。本装置における反応溶液の流れは、溶液タンク（1 気圧）→プランジャポンプ→オートクレーブ（70 気圧）→溶液サンプラーとなっている。溶液サンプラー部ではコックにより溶液が2方向に振り分けられ、一方が酸素濃度計に導かれ、もう一方がサンプリング用フラスコに導かれる。酸素濃度は反応溶液を 10～20 cc 程度集めてから、Ar ガスでバブリングし、ひき続きモレキュラシーブ充填カラムに通じて酸素濃度を高め、ZnO₂ 酸素濃度計に送りこんで決定する。溶液が溜まるまでの間は、もう一方のサンプリングルートは閉じており、同時2系統の溶液サンプリングはできない。フラスコに溜まった反応溶液は2つに分割され、一方で pH を測定し、他方は塩酸酸性とし安定化した後、化学分析に使われる。オートクレーブ（図 4.4.2 参照）は、SUS 316 製、内径 10 φ、全長 1 m で、内面はテフロンチューブでライニングされている。試料の粉末はオートクレーブの中央部に約 5 cm の厚さに充填され、その前後にはテフロンウールフィルターがそれぞれ約 30～40 cm の厚さで充填され、粉体粒子の流出を防いでいる。オートクレーブ後方の末端部には、ウォータージャケットが取り付けられ、反応後の溶液を急冷する仕組みになっている。通常のオートクレーブに比較し極端に長い形としたのは、均熱部を長くして、反応温度の正確なコントロールを目的とするためのみならず、オートクレーブ下流につながる配管の温度を下げ、ライニングを施していない細い配管部での腐食や沈殿生成を抑制するためでもある。反応溶液の 0.45 μm 孔径のメンブランフィルターによる汙過処理は、

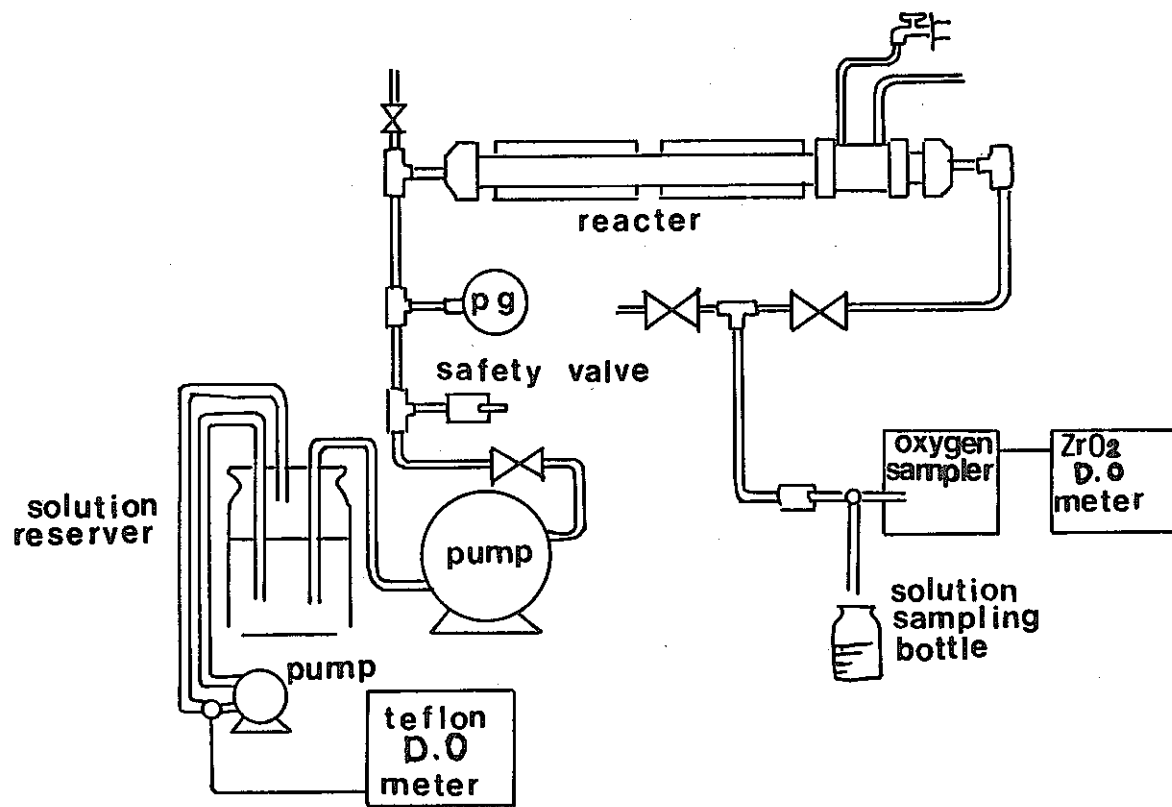


Fig. 4.4.1 Schematic diagram of the D.O. measurement system newly developed for this work.

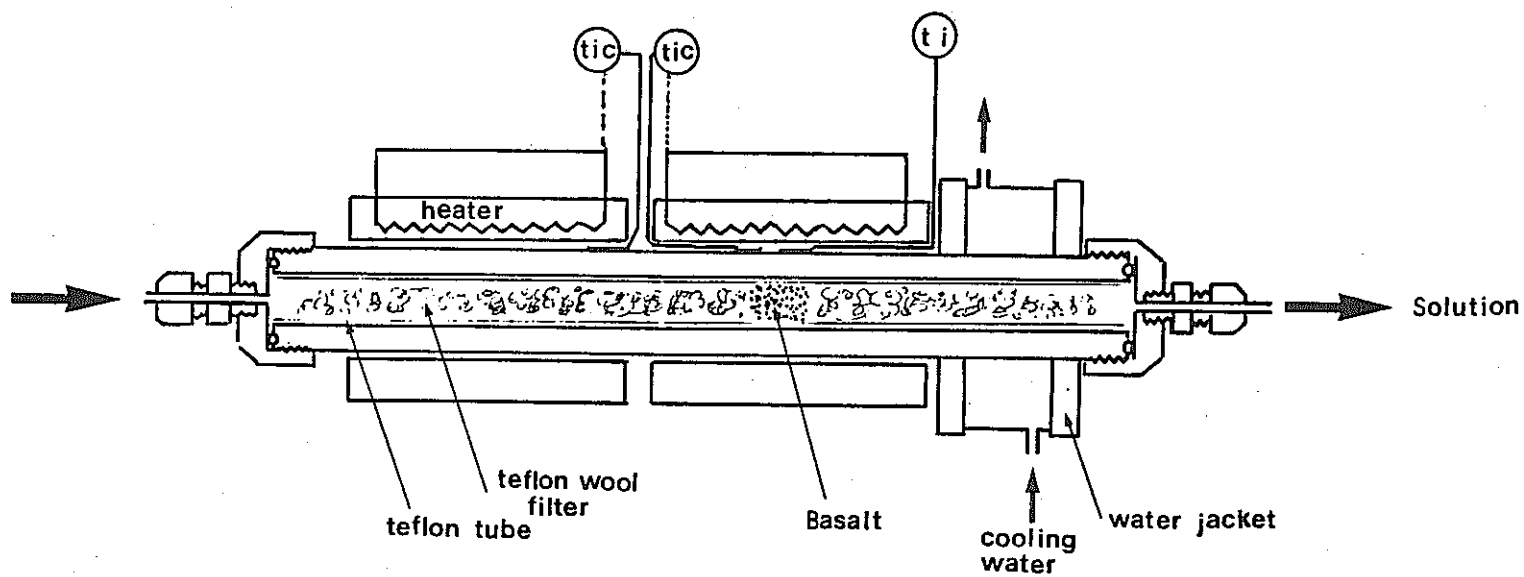


Fig. 4.4.2 Schematic figure of the flow system reactor

溶質の分析濃度の差を生じないことから、テフロンウールフィルターの透過効率は比較的大きいと判断される。

反応の温度条件は、緩衝材熱史シミュレーション結果、オートクレーブ内のテフロンライニングの耐熱限界、そして酸化生成物として赤鉄鉱 (Fe_2O_3) が確実に生成される温度範囲を考慮に入れ、250℃、200℃、160℃の3とおりを選択した。この温度条件で、装置のいかなる部分でも沸騰が起こらない様に若干ゆとりを持った圧力条件として70気圧を設定した。実験ごとに、反応前後の溶液の溶存酸素濃度に有意の差がなくなった時点で、定常状態に達したと判断し、反応を停止した。250℃と200℃では10日間、160℃では18日間の反応時間であった。しかし酸素濃度の測定値は大きなバラつきを示すため、定常状態に達したとの判定は明確にはなし難い。後述する様に、温度によってはこの数倍の反応時間を確保することが望ましかったと考える。

造岩鉱物 — 水相互作用の速度論的実験は、通常回分法で、室温、大気圧下で行われており、長石類については、その反応機構や速度論的パラメータが明らかにされて来た。⁵⁾⁶⁾⁷⁾ それに比較して、やや複雑な解析を要する流通系にせざる得なかった理由は、熱水条件下の反応であることと、刻々変化する酸素濃度を測定する必要があるためである。溶存酸素濃度の測定精度を高めるためには、反応溶液の流速をある程度(例えば20cc/h以上)大きくせざるを得ない。この流速はペントナイト質緩衝材中に於いて予想される流速に比して格段に大きい。この実験で得られる速度定数は、流速の小さい系に対しても同様に適用可能な性質をもつ。

4.4.4 結 果

反応後の溶液については、可能な限り高い頻度でサンプリングを行い、溶存酸素濃度と、溶脱元素、Si、Al、Na、K、Mg、Ca、Feの濃度を決定した。溶存酸素濃度の時間変化を、図4.4.3に示した。また、溶出 SiO_2 濃度の時間変化、溶出アルカリ、アルカリ土類濃度の時間変化を図4.4.4、4.4.5に示す。

溶存酸素濃度は反応初期に低いが、徐々に増加して、反応前の溶存酸素濃度8ppmに漸近する。温度が高い程初期の酸素濃度が低くかつ、導入溶液の溶存酸素濃度に到達する迄に要する時間が長い。溶出液の溶存酸素濃度は酸化反応による酸素消費量と流入溶液による酸素供給量のバランスで決定されるので、この現象は酸化反応の速度が時間とともに小さくなっていることを意味すると考えられる。

酸化反応の進行につれ、還元状態の玄武岩粒子の表面の「酸化被膜」が増大し、被膜中

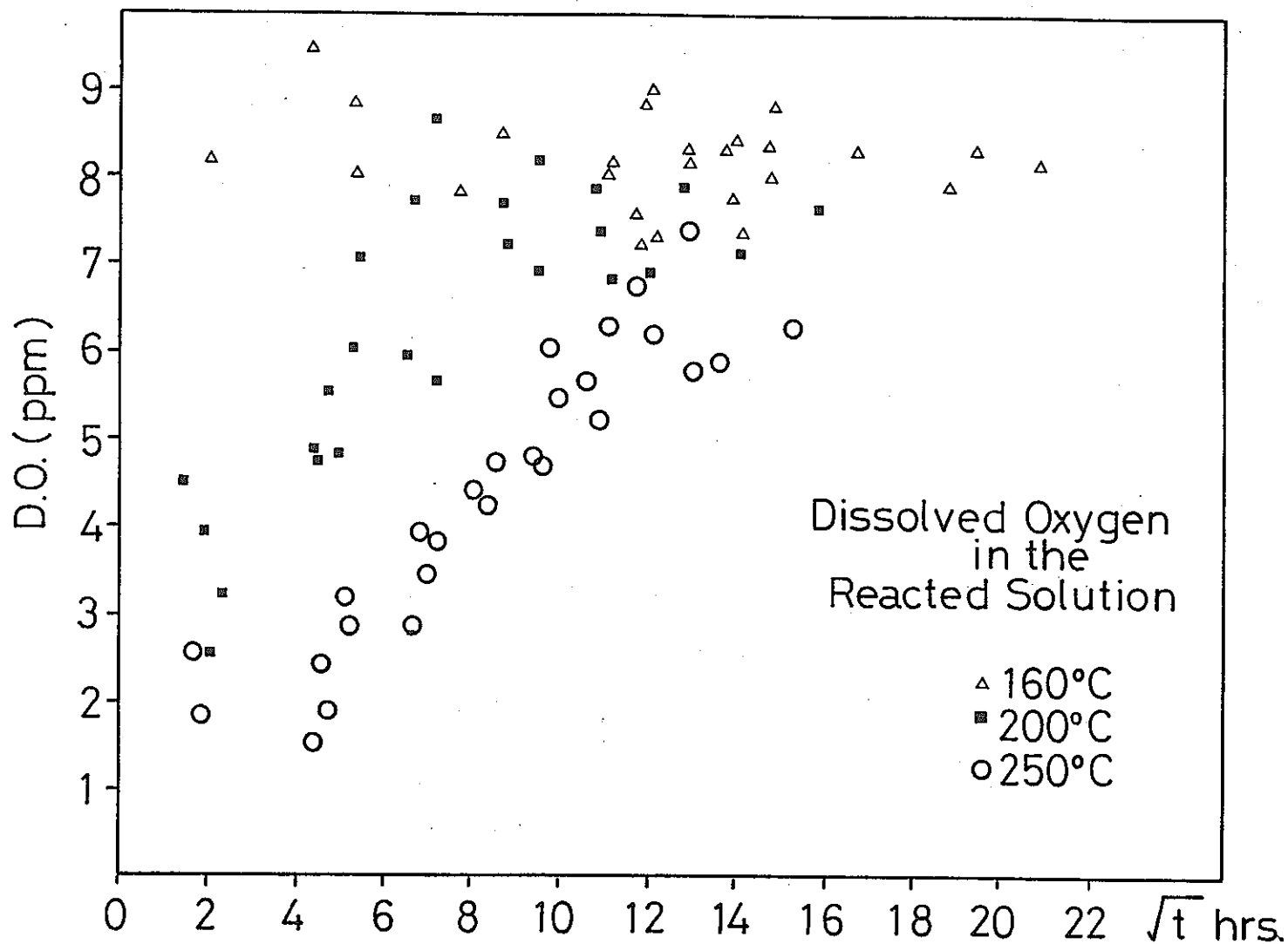


Fig. 4.4.3 Dissolved oxygen in the reacted solution as a function of the reaction time. (air saturated system)

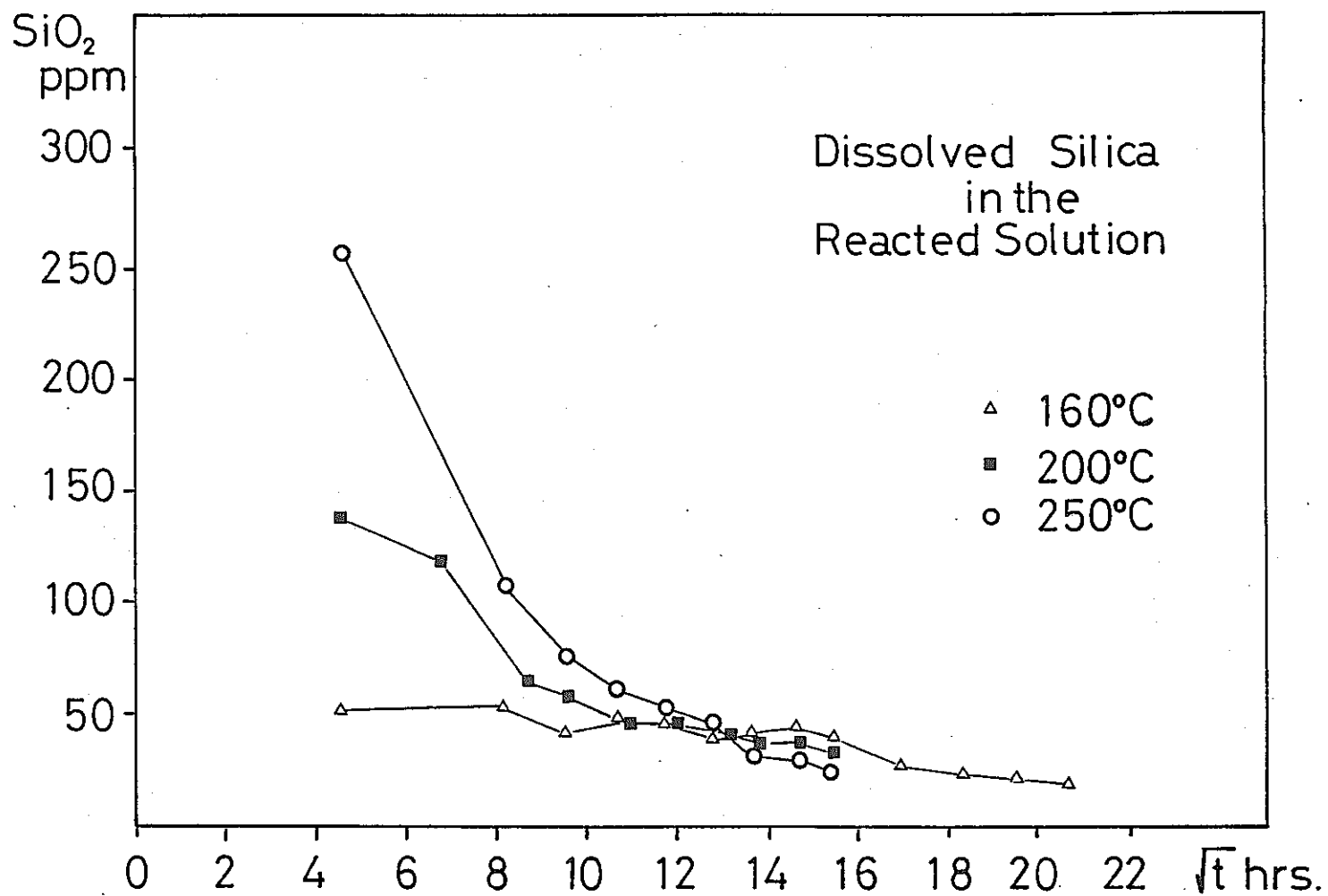
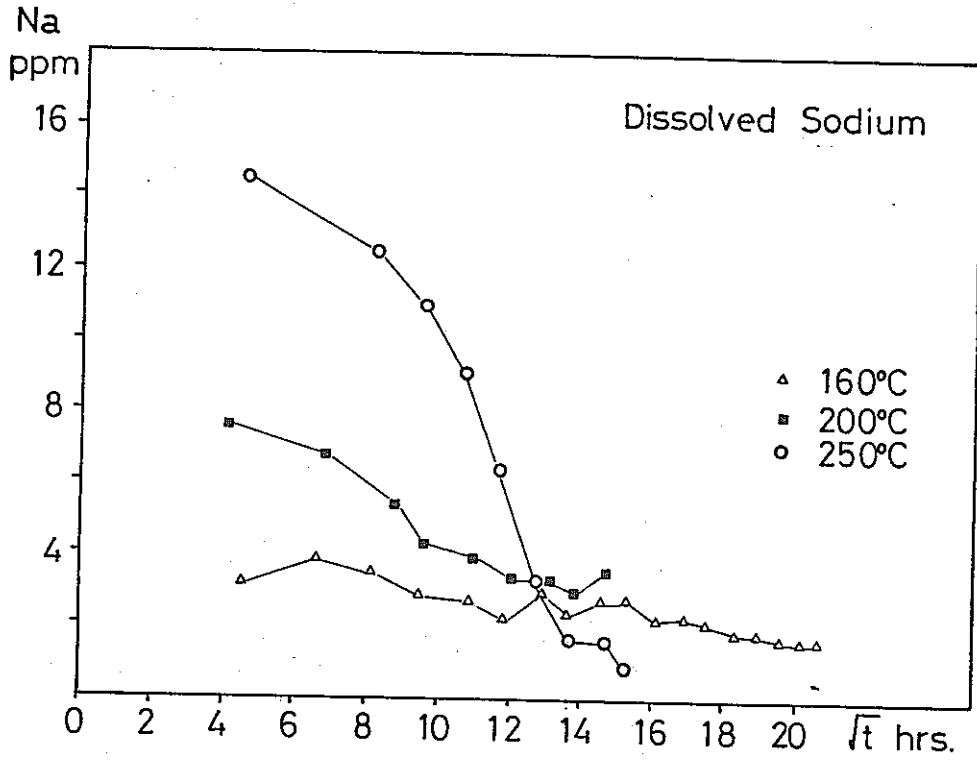
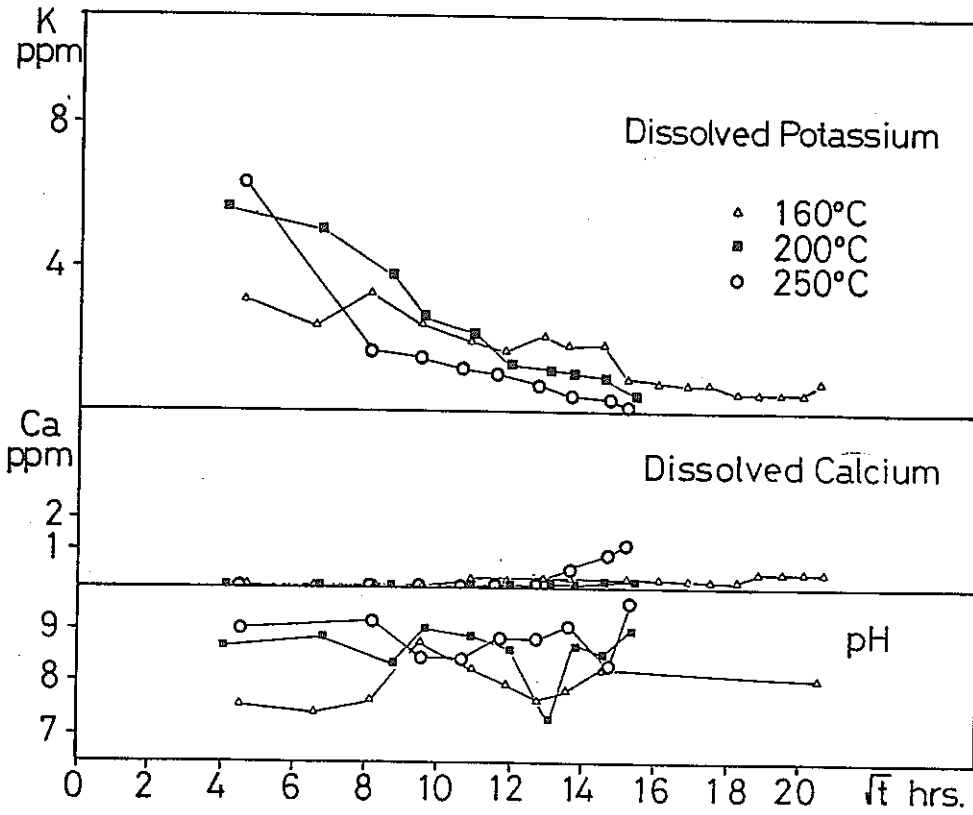


Fig. 4.4.4 Variation of the dissolved SiO₂ as a function of the reaction time. (air saturated system)



(a)



(b)

Fig. 4.4.5 Variation of solution pH and dissolved Na, K, Ca as a function of time. (air saturated system)

のイオン，分子の拡散が律速のプロセスとなってゆくと考えられる。温度が高い程，酸化反応が長く尾を引くのは，「酸化被膜」中における酸素の拡散係数の温度依存性の反映として解釈出来そうである。

酸素以外の溶存元素濃度の挙動は，Mg，Ca，Feを除いて，酸素とは逆の相関を示す。即ち，Si，Na，A，Alは反応初期に多量に溶出するが，ほどなくその溶出濃度が低下する。この傾向は，温度が高い程顕著に現われている。溶出する量は，SiO₂が最も多い。250℃の実験を例にすると，ピーク時の濃度で，SiO₂ 400 ppm，Na 24 ppm，K 12 ppm，Al約13 ppmに達する。先に述べた酸化反応同様，反応速度は，反応の進行とともに小さくなるが，その程度は，温度が高い程顕著である。ある程度反応が進行した後は，温度が高い程溶出液の濃度が低くなり，濃度の逆転が起こる。この場合も，反応の進行に伴って厚さを増す「溶脱層」中の物質の拡散過程が，溶脱反応の速さに影響を与えていると考えられる。しかし，温度が高い程溶出速度が遅いという現象は，拡散係数の一般的な温度依存性には逆行する。「溶脱層」中における，H₄SiO₄など溶出物質の拡散係数の温度依存性が隠される程度に，夫々の温度条件で生成された「溶脱層」の厚さの差が大きいものと思われる。

Mg，Feは殆んど溶出がない。Caは他の溶出元素と全く逆の変化傾向をもち，反応の進行につれて徐々に溶出する。しかし，濃度はきわめて低い。pHは7～9の範囲で若干の変動があるが，変化傾向は明瞭ではない。

溶出元素の濃度比から見て，「溶脱層」は，平均値としては，反応前よりもAl，Mg，Ca，Feに富んでいる筈である。この「溶脱層」と，前述の「酸化被膜」の実際上の対応関係は明らかではない。複雑な鉱物集合体である天然岩石を用いた反応系の常として回避し難い曖昧さが，ここにある。空気飽和蒸留水を用いた際の反応生成物は，赤鉄鉱特有の赤色を呈しており，X線回析によっても，赤鉄鉱の回析線が明瞭に認められる。反応後の試料表面は斜長石の部分を除いて，一面に赤鉄鉱様の鱗片状の結晶性物質で覆われていることが，SEM観察で確認された。又，反応前後で，磁鉄鉱の含有量が減少していることが，やはりX線回析により確認された。したがって，酸化反応によって，普通輝石，ガラス，磁鉄鉱が表面から赤鉄鉱に変化している状況であると判断される。

図4.4.6に，脱空気蒸留水と，空気飽和蒸留水を用いた反応系の250℃における溶出液組成を比較して示した。この2つの実験結果の最も際立った相違点は，脱空気蒸留水による反応系では，SiO₂の溶出が殆んど起こってない点である。一方，Na，K，そして

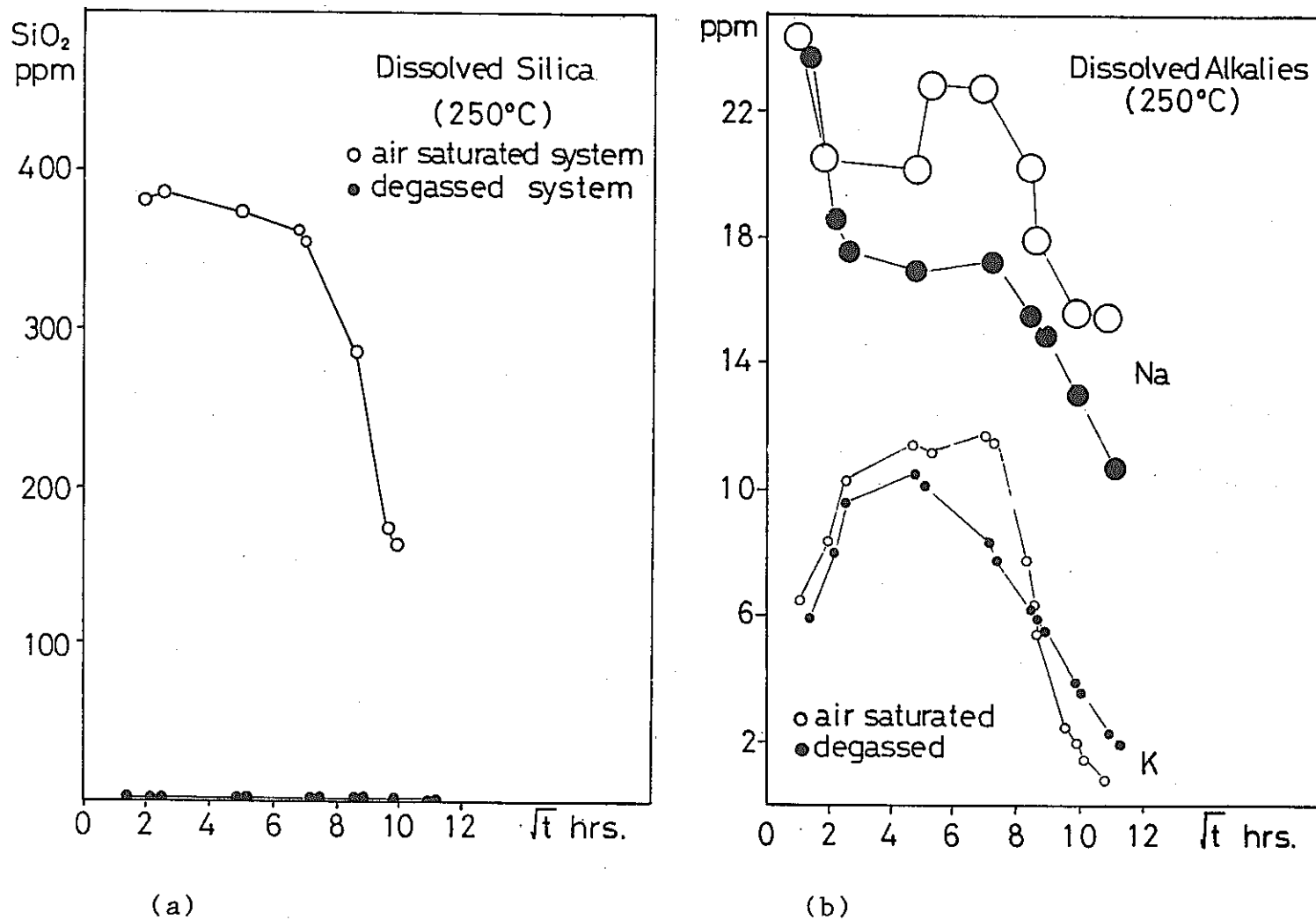
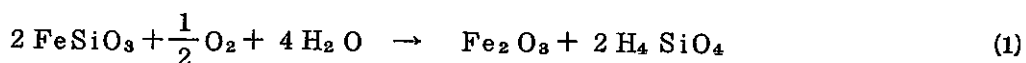
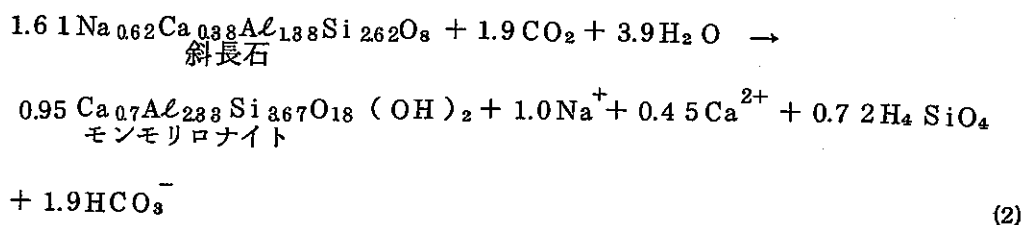


Fig. 4.4.6 Comparison of the mode of dissolution of SiO_2 , Na and K between the air saturated system and the degassed system.

Ca, pHに関しては本質的に差がない。このことから, SiO₂の溶脱と, Na, Kの溶脱が全く異った機構に支配されていること, そしてSiO₂の溶脱には, 酸素又は二酸化炭素の寄与が大きいことがわかる。SiO₂の溶脱を酸素濃度に鋭敏な反応として, 模式的に表わすと,



というモデルが考えられる。ここでFeSiO₃は珪酸塩鉱物やガラス中の仮想的フラクションを表わしているにすぎない。二酸化炭素濃度に鋭敏なSiO₂溶脱反応としては, 珪酸塩鉱物の風化分解反応がある。例えば, 斜長石なら,



等の形に表現される反応である。この場合はCa²⁺やNa⁺の溶出が付随する。本実験で使用された玄武岩は, Caに富んだ斜長石を多量に含んでいるにも拘らず, Caがほとんど溶出していない。従って(2)は, 実験結果を説明する反応式としては適当でない。斜長石を普通輝石と置き換えてもこの事情は基本的に同じである。従って, SiO₂の挙動を説明する。オーバーオール表現としては, (1)式がより現実的と考える。

4.4.5 酸化反応の速度について

玄武岩酸化反応の速度定数は, 本来反応溶液の溶存酸素濃度の時間変化から求められるものである。しかし, 酸素濃度の高精度決定が比較的困難な現状では, 当然, 濃度の時間変化も正確に求め難い。しかし, 珪酸塩中のFe²⁺酸化反応が(1)式の様に記述されるならば酸素のかわりに, 反応溶液中のH₄SiO₄濃度を測定しても, 酸化反応の進行度を知り得る。従って, SiO₂溶脱反応の速度定数を求めて, 酸化反応の速度定数の代用にするという方便が有り得る。実際上は, 玄武岩中に含まれる非珪酸塩鉱物である磁鉄鉱も酸化反応に関与するので, 珪酸塩相について求められた酸化反応の速度定数を用いて, 玄武岩のEhコントロール能力を予測するなら, それは控え目な見積もりになるだろう。

以上の様な位置づけで, 玄武岩からのSiO₂溶出速度を検討してみる。図4.4.7は, 溶

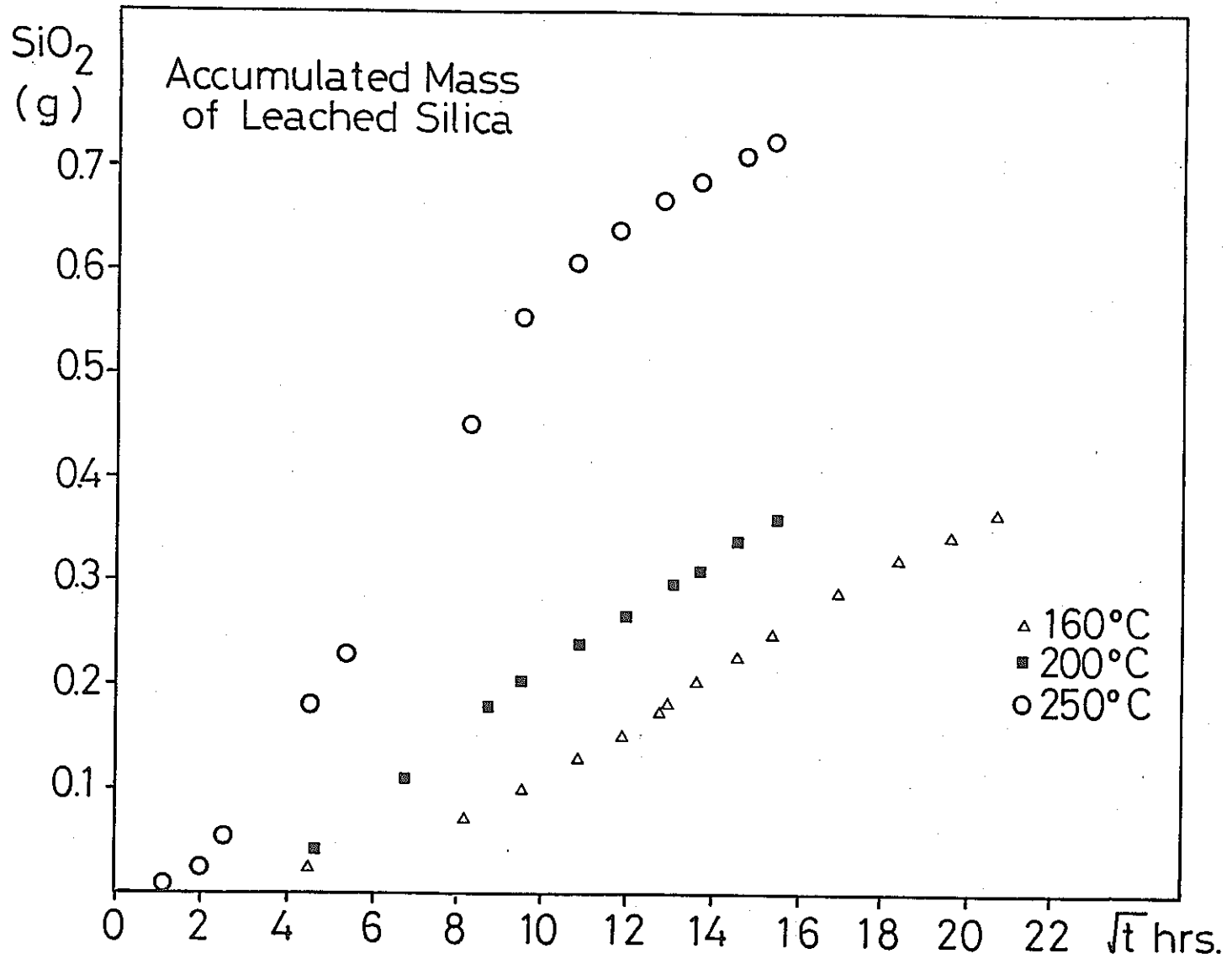


Fig. 4.4.7 Accumulated mass of leached SiO₂ as a function of the reaction time.

出した SiO_2 の累積質量を時間の関数として表わしたものである。縦軸の値を反応終了時の累積溶液体積で割ると、回分系での濃度変化図に対応するグラフになる。250℃の実験結果を見ると、反応初期は、曲線の勾配の変化が大きいが、140時間以後は勾配が緩く、 \sqrt{t} に対して直線的になる傾向が見られる。この直線領域は、Parabolic な速度則 $\frac{dc}{dt} = k_p t^{-\frac{1}{2}}$ に支配される段階である。ここに k_p は速度定数である。この段階の反応は、溶脱層（酸化被膜）中における溶出物質の拡散速度により律速されている。長いタイムスケールの溶脱（酸化）現象の予測に際しては、この速度定数 k_p が最も重要なパラメーターとなるだろう。

250℃, 200℃, 160℃いずれの実験結果を見ても、反応時間が充分とは言い難く、 k_p を決定するには不安が残る。各温度とも、反応時間を数倍にとって、 k_p の決定精度を上げ、アレニウスプロットにより、速度論的パラメータを決定することは、今後の課題である。又、本実験に於いて問題となった、“出発物質の複雑さ”に由来する、結果の曖昧さを除去し、議論を正確にする余地もある。例えば、出発物質については、純粋な普通輝石、ガラス、磁鉄鉱を使用して個別のデータを取り、各々の挙動を知ることは有益である。一方、反応溶液については、空気飽和のうち、二酸化炭素を除去し、溶存二酸化炭素による分解反応のかぶりをなくすることも更に重要な課題である。

REFERENCE

- 1) 工業開発研究所：地層処分における緩衝材に関する研究(Ⅲ),
PNC-SJ199 84-09(2), (1984)
- 2) 工業開発研究所：地層処分における緩衝材に関する研究,
PNC-SJ199 83-03(2), (1982)
- 3) 浜田隆士ほか：火山島の自然環境変遷と、その人為との相互作用に関するシステム
科学的研究（文部省特定研究報告書）（1984）
- 4) 荒牧重雄, 早川由起夫：1983年10月3・4日, 三宅島噴火の経過と噴出物第29
回火山噴火予知連絡会資料（1984）
- 5) Wollast R. : Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions
at low temperature. Geochim Cosmochim Acta 31, 635-648, (1967)
- 6) Paces T. : Steady - state kinetics and equilibrium between ground water
and granitic rock, Geochim Cosmochim Acta 37, 2641-2663, (1973)

- 7) Busenberg E. and Clemeacy C.V. : The dissolution kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm CO₂ partial pressure, (1976)

4.5 耐放射線性

4.5.1 目的

現在提案されている処分システムにおいて、放射性核種は、ガラスマトリックス中に溶解・固定され、その外側をキャニスター、オーバーパックといった金属で覆われる。従って、 α 線や β 線が直接緩衝材に照射されるという事態は、キャニスター、オーバーパックが健全である期間中には起り得ず、緩衝材に対する放射線の影響を検討するのは、 γ 線を対象とするのが妥当である。

緩衝材の性能に対する γ 線の照射効果は、緩衝材中に含まれる地下水の放射線分解による水環境の変化、及びこれに起因した或いは独立な緩衝材自身の特性の変化として現われると考えられる。前者では、緩衝材に接するオーバーパック材の腐食挙動、及び核種移行速度を決定する要因の1つである核種の形態に影響を与える。緩衝材の候補材として粘土鉱物の一種であるモンモリロナイトが有力であるが、これに対する γ 線照射はその骨格構造よりもむしろ、イオン交換特性等の基礎となる表面の電気的特性に影響を与え易いと考えられる。

ここでは、種々の条件で調整したモンモリロナイトを γ 線で照射し、その電気泳動特性、カチオン交換容量(CEC)、及びアニオンの拡散の点から照射の影響を検討した。

4.5.2 実験方法

a. 試料の調整及び照射

試料として山形県大江町左沢産のNa-モンモリロナイトを用いた。試料はガラス容器に封入され、乾燥状態、湿潤状態においてCo-60 γ 線で照射された。乾燥試料は、1気圧の空気を含むもの及び脱気したものをそれぞれ調整した。湿潤試料はモンモリロナイトに対し重量比で20倍の純水を加え、ペースト状にしたものである。照射線量率は $4 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ R/hrであった。各試料の照射線量を表4.5.1に示す。照射中の温度は全て室温であった。

Table 4.5.1 Radiation Dose employed

Sample	Dose
A (dried)	1.6×10^8 R
B (wed)	5.7×10^7
C (dried)	1.5×10^9
D (vacuum)	1.5×10^9

b. 電気泳動特性

水中に分散しているモンモリロナイト粒子は、通常負に帯電しており、その表面とその近傍にイオンが分布し、界面電気二重層を形成する。このような系に電場を加えると、粒子は表面より微かに外側のイオン層とともに電極方向に泳動する。粒子に働く有効電場と粘性抵抗を考慮して、粒子表面近傍の電位、いわゆるζ電位が得られる。このようにζ電位、或いは易動度は粒子表面の電荷状態を反映する量と考えられている。易動度からζ電位を計算するにはWiersemaらの方法が用いられているが、ここでは易動度を求めるにとどめ、その値を指標として、放射線照射効果を検討した。

各試料の易動度はRank Brothers社製model Mark II電気泳動装置により(写真4.5.1)

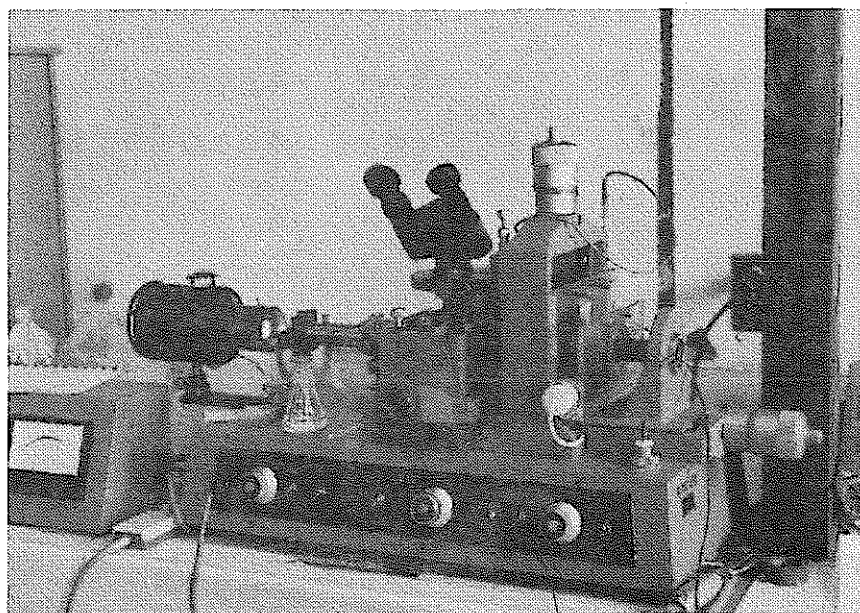


Photo. 4.5.1 Particle electrophoresis apparatus

求めた。乾燥した試料を重量比で1000倍の純水に分散させたものを泳動セルに入れ、3段階の印加電圧において、順方向、逆方向のモンモリロナイト粒子の移動速度をそれぞれ10点ずつ測定した。

c. カチオン交換容量

Sr^{2+} 置換法によりイオン交換容量を求めた。すなわち、30 mgの対象粉末試料を50 mlの0.1 N・ SrCl_2 溶液に浸漬して25℃で2日間攪拌した。その後試料中に収着した Sr の量と溶液中に溶出した金属イオン濃度を原子吸光法により求め、電荷の収支も確認した。

d. アニオンの拡散

表面電荷やカチオン交換容量といったモンモリロナイトの基礎的特性と合わせて、工学的に意味ある照射モンモリロナイトの充填カラム中におけるアニオンの拡散定数の測定を行った。実験は4.1に記したと同様のカラム静置法を用いた。照射試料を密度0.9 g/cm³程度に充填し、それを純水で飽和させたカラムの一端にトレーサーをドーブし、その軸方向の濃度分布から拡散定数を求めた。

4.5.3 結 果

a. 電気泳動特性

セル内電場測定には、電圧印加用と測定用を別にした、いわゆる四電極を用いた。測定に先だち、セルファクターを求めた。使用したセルは円柱型であり、内径1.802 mm、ガラス壁の厚さ0.064 mm、実効長さは7.71 mmであった。これらの値を用い、測定した粒子移動速度から、次式により易動度を求めた。

$$\begin{aligned} \text{Mobility} &= \frac{\text{velocity}}{\text{field strenth}} \\ &= \frac{\text{velocity} \times \text{effective cell length}}{\text{applied voltage}} \end{aligned}$$

得られた易動度を表4.5.2に示す。

Table 4.5.2 Electrophoretic mobilities of irradiated montmorillonite

Sample	applied voltase between outer electrodes			
	10V	20V	30V	average
A	2.27 ± 0.46	2.32 ± 0.46	2.22 ± 0.43	2.27 ± 0.45
B	2.66 ± 0.51	3.32 ± 0.36	3.06 ± 0.51	2.69 ± 0.56
C	3.10 ± 0.63	2.73 ± 0.49	3.03 ± 0.52	2.95 ± 0.57
D	2.98 ± 0.57	2.62 ± 0.46	2.80 ± 0.52	2.79 ± 0.54
Original	2.61 ± 0.58	2.51 ± 0.57	2.60 ± 0.56	2.56 ± 0.57

各電圧において、極性の切り換えによる粒子移動速度には明瞭な差異は認められなかった。各電圧での値は、+、-各10回、合計20回の測定値を平均したものである。モンモリロナイトの個々の粒子の易動度は一定値ではなく、ある範囲に分散した値となっている。照射、非照射試料について、各電圧での値を比較するといずれもほぼ同一の値を取り、電圧依存性は認められない。このことは、極性切り換えの影響が無かったことと合わせて、測定が良好な条件下で行われたことを示唆している。そこで各電圧での易動度を同一条件下での値とみなし、各試料について全ての測定値を平均したものを算出した。この平均値で各試料を比較すると、誤差範囲を越えた有意な違いは、いずれの試料にも認められない。従って γ 線照射により、モンモリロナイト粒子表面の電気的狀態が変化するという可能性は少ないと結論される。

b. カチオン交換容量 (CEC)

S_r 置換法により求めたカチオン交換容量及び交換カチオン種とその量を表4.5.3、図4.5.1に示す。照射試料のCECの値は多少の変動があるが、ほぼ一定と見ることができ、非照射のものと同一である。Na, Ca, Mg, Kについて求めた交換カチオンの組成も変化が起っていない。

Table 4.5.3 Exchangeable cation composition and CEC of irradiated montmorillonite

Run No.	Conditions		Exchangeable Cation Composition				CEC
	Radiation amount (R)	Duration (years)	Na (meq/100g)	K (meq/100g)	Mg (meq/100g)	Ca (meq/100g)	Total (meq/100g)
A (dried)	1.6×10^8	1	107.39 (82.44) %	1.36 (1.04)	2.92 (2.24)	18.60 (14.28)	130.27
B (wet)	5.7×10^7	1	116.57 (83.82)	1.48 (1.06)	3.17 (2.28)	17.85 (12.84)	139.07
C (dried)	1.5×10^9	1	109.74 (84.16)	1.46 (1.12)	2.00 (1.53)	17.20 (13.19)	130.40
D (vacuum)	1.5×10^9	1	117.17 (84.10)	1.56 (1.12)	1.75 (1.26)	18.85 (13.53)	139.33
Original	0	0	106.81 (82.94)	1.55 (1.20)	3.61 (2.80)	16.81 (13.05)	128.78

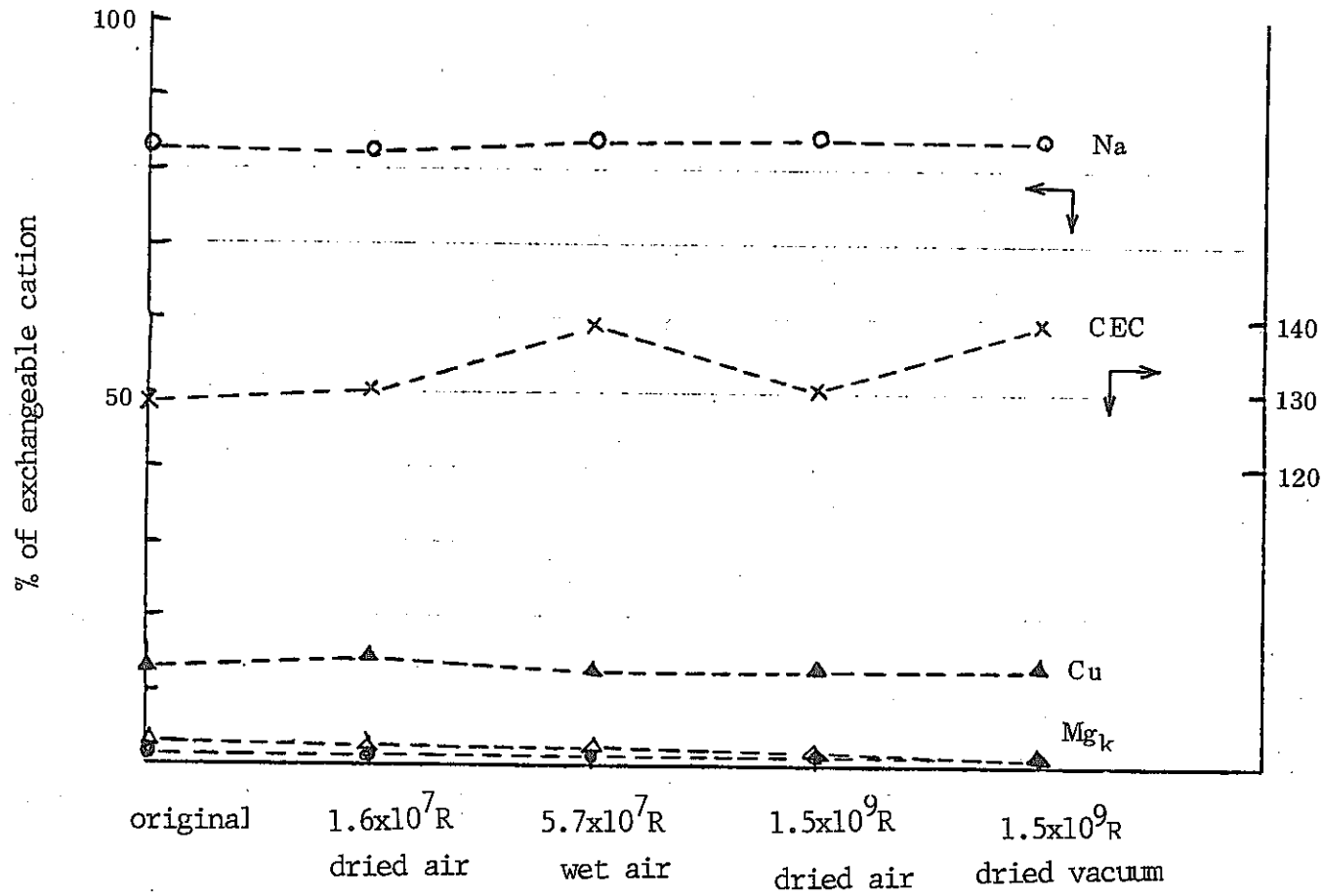


Fig. 4.5.1 Exchangeable cation composition and CEC of irradiated montmorillonite

c. アニオンの拡散

密度 0.9 g/cm^3 程度の照射モンモリロナイトカラム中における Cl^- , TcO_4^- , SO_4^{2-} の拡散定数を測定した。測定に用いたモンモリロナイトはA（乾燥状態, $1.6 \times 10^8 \text{ R}$ 照射）とB（湿潤状態, $5.7 \times 10^7 \text{ R}$ 照射）である。湿潤試料Bは照射後, 50°C の恒温槽中で乾燥させた後, ボールミルで粉碎し, 200メッシュアンダーにふるい分けしたものをカラムに充填した。結果を表 4.5.4 に示す。

Table 4.5.4 Diffusion coefficients of TcO_4^- , Cl^- and SO_4^{2-} in irradiated and original montmorillonite

ion	irradiated				original	
	ρ	D	ρ	D	ρ	D
	g/cm^3	cm^2/s	g/cm^3	cm^2/s	g/cm^3	cm^2/s
Cl^-	0.908	1.1×10^{-6}	0.931	1.1×10^{-6}	0.901	8.9×10^{-7}
TcO_4^-	0.886	8.0×10^{-7}	0.909	6.8×10^{-7}	0.900	7.5×10^{-7}
SO_4^{2-}	0.869	4.5×10^{-7}	0.919	4.7×10^{-7}	0.914	4.3×10^{-7}

カラムの充填密度が正確には同一でないため, 定量的な議論は困難であるが, 照射試料中での拡散定数は照射条件によらず非照射試料での値に近い。4.1で述べたように, アニオンの拡散定数は, 拡散媒の幾可学的形状, モンモリロナイト粒子表面近傍の水の粘性, 及びアニオンと粒子間の電気的相互作用により影響を受ける。¹⁾ 易動度やCECの測定結果から, モンモリロナイト粒子表面の電気的性質は γ 線照射により変化していないと考えられる。粒子表面近傍の水の粘性異常は, 表面に対する水分子の配向及び配向した分子間の水素結合により生ずると考えられている。²⁾ したがって, 水の粘性とアニオンとの相互作用は粒子の電気的性質が強く反映されているものと考えれば, カラム中での粒子の幾可学的形状(形, 大きさ, 配向性)もまた γ 線により影響を受けることが少ないと思われる。

4.5.4 結 論

乾燥状態, 湿潤状態のモンモリロナイトに γ 線を照射し, その特性変化を, 電気泳動特性, CEC, 及びアニオンの拡散の面から検討した。その結果, いずれの特性も γ 線による変化を受けにくいと判断された。従って人工バリアに対する放射線の影響は, 緩衝材の空隙を満たしている水環境への照射効果, 及びその結果生ずる核種形態, 金属腐食へ観点を移して今後の検討を加えることになる。

REFERENCE

- 1) Geometry Effects for Specific Electrical Conductance in clay and Soils, A. Cremers, J. van Loon, H. Laudelout: Clays & Clay Miner. (14th Conf.) 149(1966)
- 2) Molecular Dynamics and Statistical Mechanics of Water Near an Unchanged Silicate Surface, D. J. Mulla, J. H. Cushman, P. F. Low: Water Resources Research, vol.2, No.5 619, (1984)

4.6 透水性

地下水の移行を抑制するという緩衝材の特性には2つの面がある。1つは、処分孔を埋め戻した後地下水がオーバーバックの表面に到達する速度を押え、オーバーバックが地下水に触れるまでの時間をできるだけ長くすることであり、2つ目は、緩衝材が地下水で飽和した後、その中でイオンや核種の移行機構を拡散だけにするよう地下水の流速を充分小さくすることである。昨年度に行った濡れ界面の移動速度測定の結果から、材料をモンモリロナイト単体とした場合でもオーバーバックは数十年以内に地下水と接触すると推定され、これは人口バリアの寿命に比べはるかに短かく、緩衝材によるオーバーバックの劣化防止という観点からは、地下水と接触した後の腐食速度の低減を図ることが重要であることが明らかになった。¹⁾ 一方、飽和後の透水性についてはベントナイトの50%混合物でも地下水流速は充分に押さえられることが明らかとなっている。²⁾ 以上の様に、透水性についての基礎的研究は大部分終了したと判断される。

今年度新たに開始した研究の1つとして、緩衝材ブロック成形技術の開発がある。これは、今後の実規模試験で使用する緩衝材の加工法の一環として重要である。§2において、成形体のブロックの特性、即ちラミネーションの有無、密度、組成の均一性などが検討された。ここでは、これらブロックの緩衝材としての特性の1つである透水性について検討を行った。昨年度まで行った透水性実験では充填密度が最高で 1.40 g/cm^3 であったが、ブロックからはこれより大きな密度のものが得られたため、密度毎の比較は行わず、全データが統一的な密度依存性を示すか否かを判断基準とした。

4.6.1 実験

材料はモンモリロナイト単体とし、成形体から旋盤により削り出したディスク ($40 \text{ mm}^{\phi} \times 5 \text{ mm}^t$) を試料とした。密度は 1.67 , 1.88 , 2.04 g/cm^3 であり、それぞれ分級無しで 200 Kg/cm^2 , 分級なしで 400 Kg/cm^2 , 200 メッシュアンダーで 800 Kg/cm^2 の圧力で

成形したものである。

透水係数 (Hydraulic Conductivity, K) は、試料体積を一定に保ちつつ、水を試料に圧入し、出てくる水量が一定速度に達した時点で、ダルシーの式(1)を用いて計算された。

$$K = \frac{Q}{A \cdot H} \quad (1)$$

ここで Q は水の流量、 A は試料断面積、 H は水圧勾配である。

昨年度までの比較的低密度での実験には、油圧装置による試料体積のコントロールと膨潤圧測定を行っていたが、今回の高密度試料では大きな膨潤圧が発生するため、装置を一部変更した。写真 4.6.1 に恒温槽に入れられた透水セルを示す。セルは図 4.1.2 に示した拡散セルと同様、予想される膨潤圧に対し十分な剛性を持つ構造とし、膨潤圧の測定には圧力変換器を使用した。水圧勾配は昨年度データと同じ値の 5×10^4 程度とした。

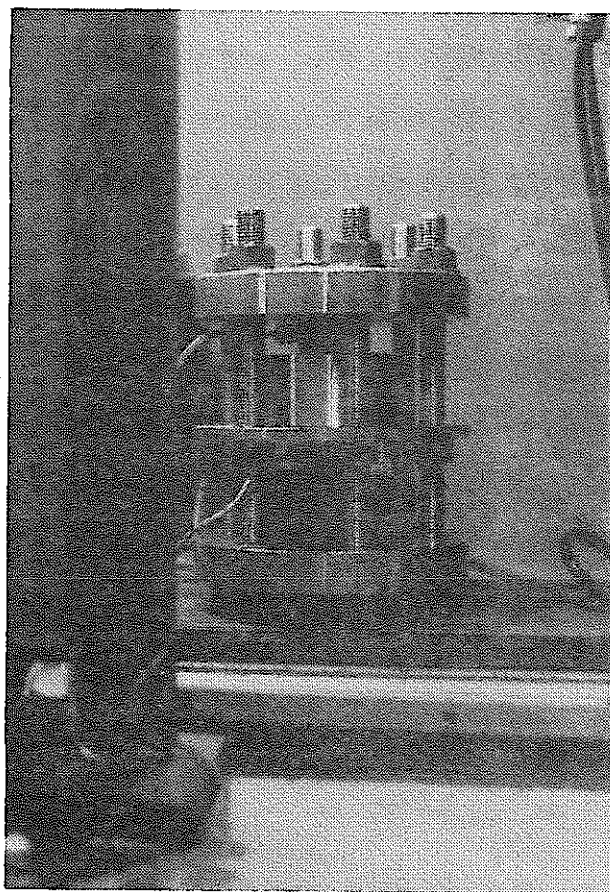


Photo. 4. 6. 1 Permeation cell

4.6.2 結 果

得られた結果を、昨年度のデータと合わせて表 4.6.1 に示す。

Table 4.6.1 Hydraulic conductivity of montmorillonite column

density	hydraulic conductivity
2.04	1.2×10^{-12} cm/s
1.88	1.6
1.67	2.2
1.40	3.0
1.19	9.3

透水係数は密度の増加とともに減少している。4.1.2で引用した様に、粘土の層間水の粘性は粘土表面からの距離の関数になっている。P.F. Low は距離を粘土と水の重量比 (M_w/M_c) に換算した透水係数 (hydraulic conductivity) がこの比の対数で表わされることを示した。³⁾ この方法に従って、データを整理してみる。

風乾状態のモンモリロナイトには室温では交換カチオンを水和している水とは別の水が含まれている。これは化学分析の際 H_2O とされている量に対応する。この量は約 9% と見積もられる。⁴⁾ この水分を考慮して各充填密度における M_w/M_c を計算し、それに対し透水係数の対数をプロットしたものを図 4.6.1 に示す。データは相関係数 0.954 で(2)式に回

$$K = 5.23 \times 10^{-13} \exp(4.96 M_w/M_c) \quad (2)$$

帰できる。このことは、一軸圧縮で充填した低密度カラムとアイソスタティックプレスで成形したものとの間に密度以外に透水性に影響を与える因子が存在することは無く、同じ材料と水の組み合わせに対しては(2)式により充填密度から透水係数が予測できることを示している。透水係数と同時に測定された膨潤圧についても同様のことを行ない、図 4.6.2 に示すように(3)式が得られた。

$$P = \exp\{-6.07(M_w/M_c - 0.956)\} \quad (3)$$

Lowらはこれらの現象の理由を粘土表面への水分子の配向、配向した分子間の水素結合及び自己拡散によるものとして検討を加えているが、⁵⁾ 現象論なレベルでは水の粘性の M_w/M_c 依存性が根拠とされている。そこで permeability (k) を計算して水の粘度を見積ってみる。

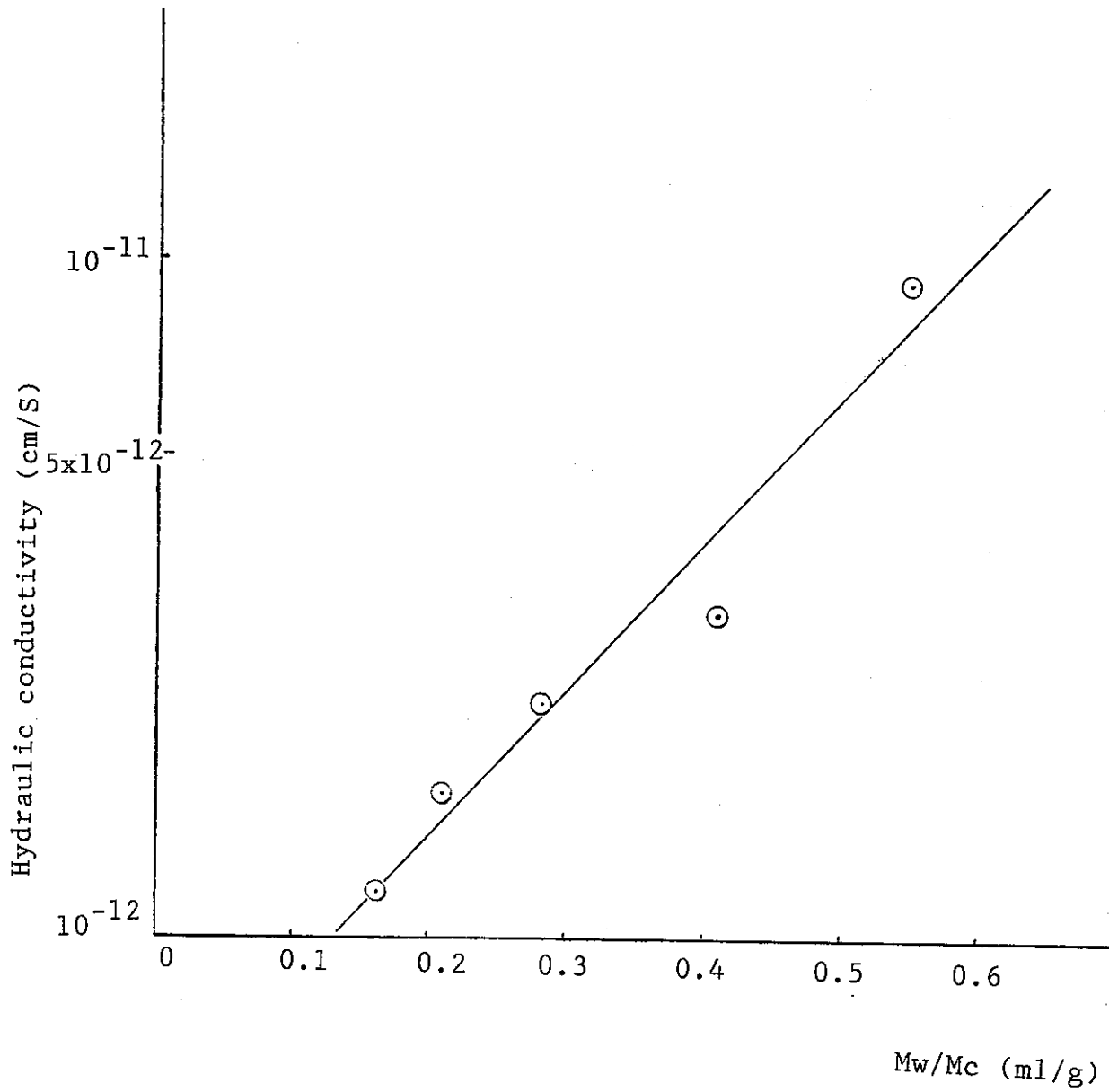


Fig. 4. 6. 1 The dependence of hydraulic conductivity(K) of Na-montmorillonite on water content(Mw/Mc)

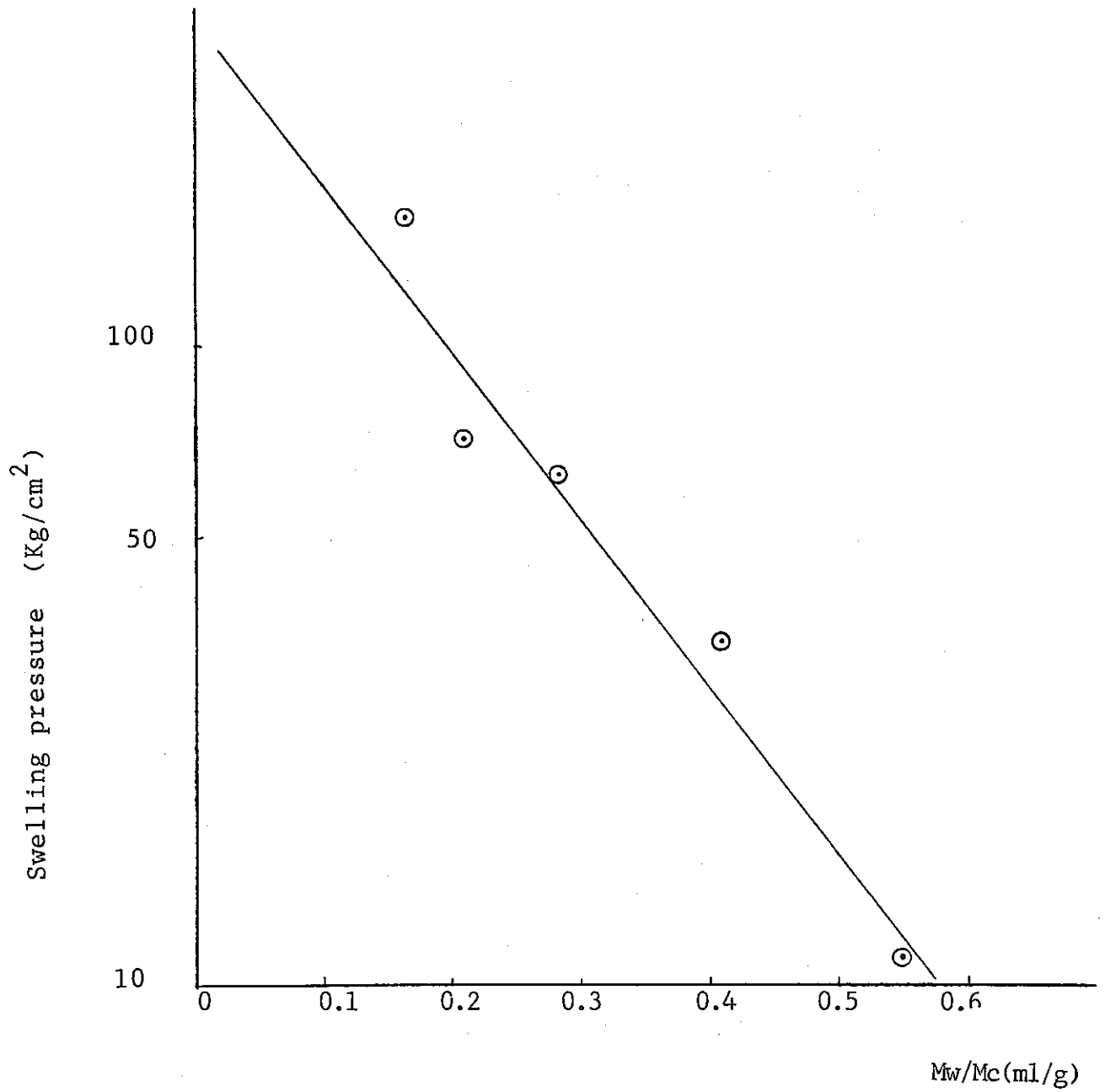


Fig. 4. 6. 2 The dependence of swelling pressuer of Na-montmorillonite on water content(Mw/Mc)

Permeability を算出する Kozeney - Carman の式

$$k = \frac{P^3}{5 \cdot S_0^2 (1-P)^2} \quad (4)$$

P : 空隙率 S_0 : 比表面積

のモンモリロナイトカラムへの適用性については、必ずしもそれが妥当ではなく、ポアサイズの分布により、誤差が生ずると言われている⁶⁾が、ここでは見積もられた粘度についての議論を定性的な範囲にとどめるので便宜的にこれを使用する。モンモリロナイトの単位重量当りの表面積として $760 \text{ m}^2/\text{g}$ の値を用い、風乾状態での粒子密度 2.67 g/cm^3 には 9% の水が含まれているとして、比表面積を求めると $2.15 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ の値が得られる。また hydraulic conductivity と permeability との関係は(5)式

$$K = \frac{k \cdot \rho \cdot g}{\eta} \quad (5)$$

ρ : 液体の密度 g : 重力加速度 η : 液体の粘度

で表わされる。比表面積と(4)式を用いて Permeability を計算し、その値と(5)式から粘度を求めた結果を表 4.6.2 に示す。

粘度はいずれもバルク水の値よりも大きな値となっているが、その密度依存性は 1.40 g/cm^3 の密度で極大値をとっている。これは明らかに現実の粘性とは異ったものとなっている。

Table 4.6.2 Permeability and Viscosity Calculated from (4), (5)

density (g/cm^3)	porosity	permeability (cm^2)	viscosity (P)
2.04	0.420	9.53×10^{-17}	7.98×10^{-2}
1.88	0.465	1.52×10^{-16}	9.14×10^{-2}
1.67	0.525	2.77×10^{-16}	1.23×10^{-1}
1.40	0.602	5.96×10^{-16}	1.95×10^{-1}
1.19	0.661	1.09×10^{-15}	1.14×10^{-1}

これは高密度側において、モンモリロナイト粒子の分散状態が低密度の場合とは異った様相となることが原因であると解釈される。これは4.1.3で述べたアニオンの移行についても高密度側での遅延機構が低密度側とは異ったものとなることに対応するものである可能性がある。

今回の試験では透水性に関する検討のみに止まったが、成形体の特性は室内実験での単軸圧密による結果と同一規準に従うことが確認された。今後他の特性についても同様の検討が必要である。

REFERENCE

- 1) 工業開発研究所：地層処分における緩衝材に関する研究(Ⅲ)，PNC-SJ199 84-09(2) 1984
- 2) 工業開発研究所：地層処分における緩衝材に関する研究(Ⅱ)，PNC-SJ199 83-03(2) 1983
- 3) P. F. Low : Viscosity of interlayer water in montmorillonite, Soil Sci, Soc, Am, J. 40, P500 (1976)
- 4) 工業開発研究所：地層処分における緩衝材に関する研究, 1982
- 5) D. J. Mulla, J. H. Cushman, P. F. Low : Molecular dynamics and statistical mechanics of water near an uncharged silicate surface, Water Resouces Res, 20, 5, P619, 1984
- 6) H. W. Olsen : Hydraulic flow through saturated clays, (9th, conf), Clays and Clay Miner.

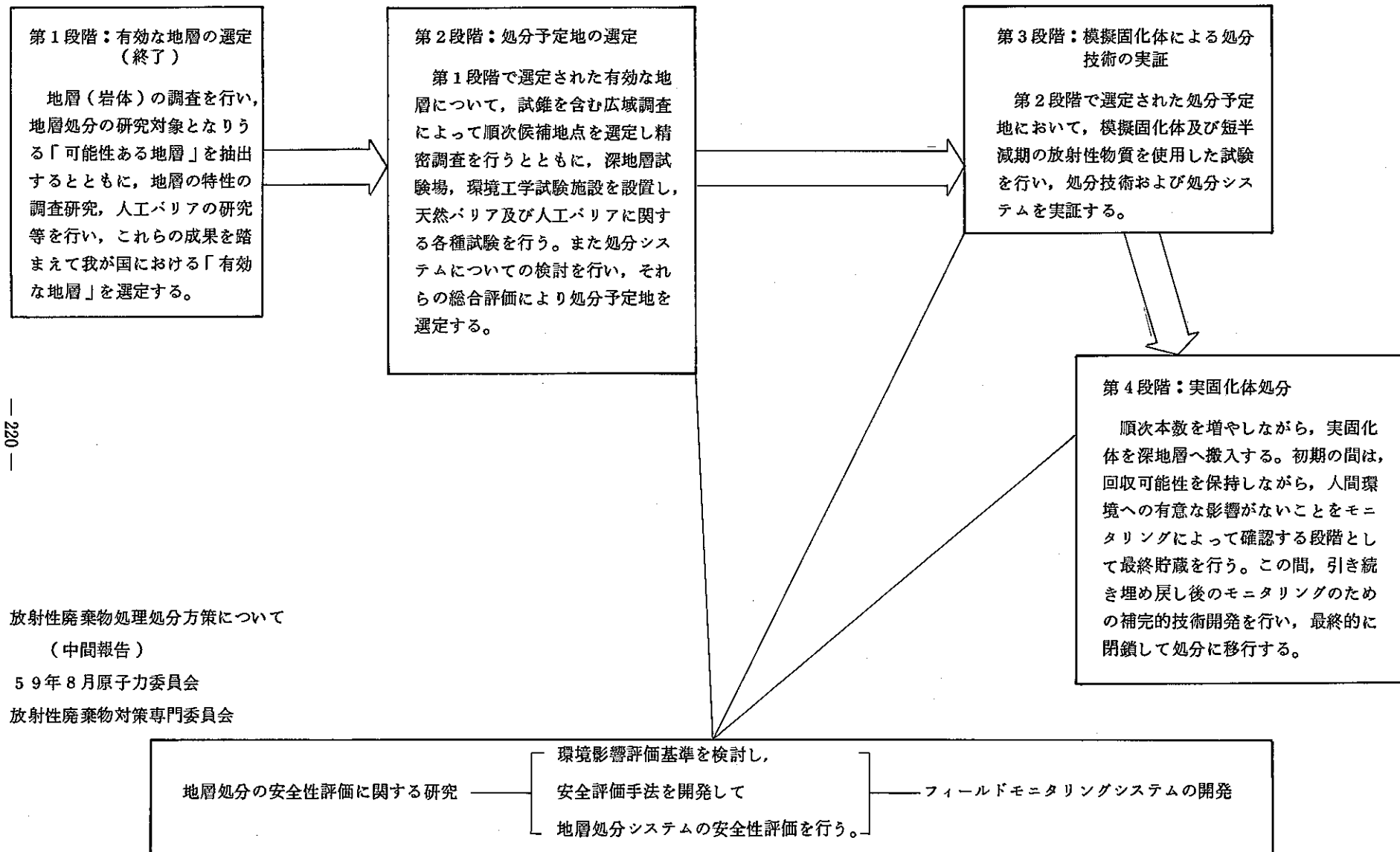
§ 5. 第2段階における緩衝材の研究開発

5.1 研究開発のゴール

59年8月に高レベル放射性廃棄物処分方策の見直しが行なわれ、従来の5段階方式が4段階に変更された(図5.1)。この中で特徴的な変更点は、①第2段階終了時には、処分予定地の選定を行うこと、②第3段階において、短半減期放射性物質を使用したhot試験を行うこと、③実固化体試験を処分へと発展させる過程をまとめて第4段階とすること、の3点である。この様な全体計画の中で処分予定地選定から実証試験への移行を円滑に行うためには、処分予定地の選定と同時にそこでの環境に適合すると考えられる人工バリアシステムの概念が決定されなければならない。従って第2段階における緩衝材開発のゴールは、第3段階での処分システム実証試験に供せられる緩衝材を提示することにある。具体的には、①処分予定地に適合した緩衝材の材料、加工法、施工法を開発すること、②処分システムの隔離性能を予想するために、緩衝材の機能の有効性を処分予定地に合わせて定量的に把握しておくことが、第2段階における緩衝材研究開発の目標である。この中には緩衝材の設計、性能評価とともに、緩衝材と他のバリアとの両立性評価及び大規模試験において緩衝材の性能を確認するためのモニタリングシステムの確立が含まれる。

5.2 第2段階の位置づけ

第1段階に行われた有効な地層の選定において、岩石の種類よりもそれが賦存する地質条件が地層処分に対する適性を決定し、地質条件に対応する人工バリアを設計することにより安全性を確保出来るという見通しが得られた。このことは、地層処分においては天然バリアが本来主たる隔離性を与えるものの、同時に人工バリアに重要な役割が期待されていることを示唆している。一方、第3段階の目標は処分技術及び処分システムの実証であり、模擬固化体、短半減期核種を用いた実規模hot試験がそのための主たる方法となる。従って、第2段階終了時には、完成度の高い人工バリアシステムが開発されていなければならない。緩衝材開発の現状は、未だ基礎的研究の段階にあり、それも必ずしも充分ではないことに鑑み、第2段階は研究開発に最大限の努力が傾注されるべき期間であると言える。



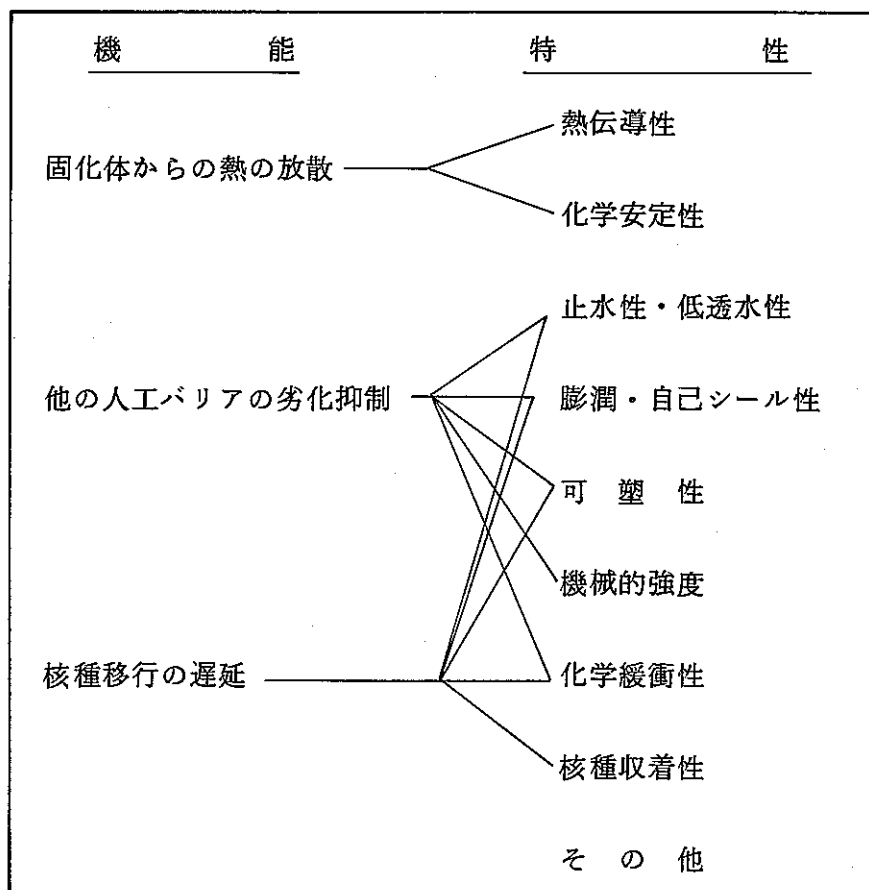
放射性廃棄物処理処分方策について
 （中間報告）
 59年8月原子力委員会
 放射性廃棄物対策専門委員会

Fig. 5.1 Process to geological disposal

5.3 緩衝材研究開発の現状

緩衝材の機能と特性は表 5.1 のように整理される。これらの特性を総合的に調和のとれた形に実現するために、モンモリロナイトをベースとし、その特性を補なう物質を添加するという方向で研究が進められている。以下に各特性毎に研究開発の現状を記す。

Table 5.1 Functions and Characteristics of buffer material



1) 核種収着性

今年度の試験により、カラム静置法が核種移行評価の手法として優れたものであることが確認された。今までに拡散定数測定を行った核種は、 Cs^+ 、 Sr^{2+} 、 TcO_4^- だけであり、今後より広範な核種について試験を行ない、移行速度に対する影響因子、収着機構を明らかにする必要がある。

2) 化学緩衝性

この特性は本来処分地の地下水の化学環境をオーバーパック、キャニスター、固化体に対し良好なものに変化させること、及び核種に対しその移行が遅延を受けるような条件を設定すること、という二つの意味をもたせていた。しかしながら、後者は核種の収着の概

念の一部に含まれるため、用語の明確化のため、以後は化学緩衝性は他のバリアの劣化を防止するという内容とする。

さて、研究状況は、金属との両立性については腐食に関与する Cl^- 、 SO_4^{2-} などのアニオン種の移行遅延、低密度のモンモリロナイト — 水系における腐食速度の評価手法が検討されたに過ぎない。固化体との両立性については、固化体開発の立場から動燃事業団において研究が行なわれているが、緩衝材の材料選定という視点に立った研究は始まったばかりである。

3) 化学安定性

モンモリロナイト、ゼオライトについての調査及び加速試験から、これら鉱物の熱変成の主要因子が抽出され、また従来の加速条件下で行われている室内試験から得られた変成の速度論的パラメータを緩衝材の安定性評価に使用するには問題があることが明らかにされた。今年度からは処分場で予想されるものとある程度類似の条件下での実験を開始した。

4) 熱伝導性

モンモリロナイトにゼオライト、石英砂を加えたときの影響、密度による熱伝導率変化についての基礎的特性を把握し、また緩衝材の熱履歴についてのシミュレーションを行い、緩衝材温度に対する影響因子を評価し、最高温度とその持続時間の見つもりを行った。その結果、熱的安定性の立場から現存のデータに基づき、許容される温度を実現する熱伝導性を緩衝材に付与することが可能であることが確認された。

5) 止水性・低透水性

これらの特性はモンモリロナイトの充填密度と添加物の量によりほぼ決定され、充填密度が大きく、添加物が少ない程水の通過が困難なものとなる。緩衝材としてベントナイト単体を使用したときでさえ、数10 cmの厚さの緩衝材を地下水が浸すに要する時間は数10年と見積られた。一方、地下水で飽和された後は、水圧勾配が小さくなることにより、添加物を数10%以上加えてもその中での物質移動は拡散によると考えることができる。このように緩衝材に対し地下水浸入の抑制を期待するのは限界があり、オーバーパックスの保護という点については、むしろ化学緩衝性の観点からその腐食速度を低下させることを考えるべきである。地下水で飽和された後の透水性についてはベントナイトをベースとする限り、かなりの余裕度があり、この特性については、緩衝材として混合系を採用することの利点が裏づけられたと言えよう。

6) 膨潤・自己シール性

モンモリロナイトにゼオライト、石英砂を加えたとき及び密度を変化させたときの膨潤圧の変化についての基礎データの取得はほぼ終了した。緩衝材の充填密度を最高で 2.0 g/cm^3 程度とすれば、膨潤圧として 160 Kg/cm^2 以下の値でコントロール可能である。膨潤圧の適正值は処分孔の閉鎖方法やトンネル埋め戻し材の充填密度及び地層の種類、深度に依存した量である。

7) 可塑性, 機械的強度

これらの特性は、処分孔が万一剪断応力を受け変位した場合、それが廃棄物パッケージに直接伝わらないよう緩衝材が変形することと、処分孔内で廃棄物パッケージを固定するという相反する性格のものである。これらの性質は、充填密度及び砂粒混合によりコントロールできると考えられるが、具体的検討は未だ行われておらず、今後の課題として残されている。

8) ブロック成形技術

上に挙げた 4) ~ 6) の特性に関する基礎的研究結果から、モンモリロナイト混合系は緩衝材としての要請をある程度満足し得ると判断される。したがって小規模な試験材において調整された状況を、実規模で実現することが次のステップである。今年度は小規模ブロックをアイソスタテックプレスにより成形し、ラミネーションの発生、密度の圧力依存性、密度分布、均質性についての基礎データを取得するとともに、実際に成形を行ううえでの操作上の Know how を蓄積した。今後は、実際の処分システムを勘案しつつブロックの大型化、成形性、形状制御、品質管理等の検討を推める予定である。

5.4 第2段階における緩衝材研究開発の要点

1) 緩衝材に関わるデータベースの確立

緩衝材の特性の中で処分地の物理的・化学的条件に対する依存度が大きいものとして、核種移行の抑制、化学緩衝性、長期安定性が挙げられる。これらは緩衝材の化学的特性と呼ぶことができる。5.3で述べたようにこれらの特性についての現在までの研究は、一般的な形で研究手法の開発が行われたか、或いはデータ取得が始まったばかりといった状況である。それらの特性は数々の因子に依存し複雑な影響を受け、特性を決定する機構については不明な点が多く、それ故、これらを解明するための作業量は膨大になると予想される。

一方、天然バリアである地層の選定は、地質的要因及び社会要因に重点を置いて行われ、

人工バリアは選定された処分地に適合するように構築されなければならない。第2段階においては処分予定地選定と人工バリアの開発が同時に行われるため、候補地の地下環境条件は緩衝材開発の途中で次第に明らかにされて行く。更には、地下環境条件は掘削の影響、或いは長期的時間スケールでの変動を受けることも考えられる。従って、それらに強く依存する特性に関する研究開発は、先ず、環境として予想される条件を含む広汎な条件下での影響を機構的に解明し実用に合った形に整理しておき、処分予定地の選定を弾力的かつ有効に支援する環境を整備する必要がある。すなわち、地下環境条件の調査、各特性の基礎的概念の把握及び環境条件 — 特性に関するデータベースの確立がこの目標に適合するものである。第2段階後半は、このデータに基づき処分予定地に応じて選定された緩衝材材料、加工法、施工法についてのサイトスペシフィックな基礎試験を実施し、その結果により実証試験に供する緩衝材を提示する。

2) 実規模試験

地下水移動の抑制、膨張・自己シール性、可塑性、機械的強度及び熱伝導性等の特性は、地下環境条件に依存はするものの、先に挙げた化学的特性に比べてその影響は小さい。これらは緩衝材の物理的・機械的特性と呼ぶことができる。これらについては、未だ検討が加えられずに残されているものと、ほぼ基礎的段階が終了したものがある。前者は、今後の研究において比較的容易にその特性を調べることができると考えられる。従って、第2段階においてこれら特性について実規模試験の実施を計画すべきである。実規模試験に使用する材料は、化学的特性に関する評価作業の推移によっては最終的に決定されたものではない可能性が強く、この試験では第3段階における実証試験での手法、操作上の問題点を予め検討するということが、その時点で選ばれた材料の特性確認と同様、重要である。

3) モニタリング技術の確立

第2段階における緩衝材の実規模試験では、透水性、膨潤圧、温度等を、また第3段階の実証試験では核種濃度、オーバーパックの腐食速度等を非破壊的に in site で測定し、緩衝材の機能を確認する技術が要求される。更には、緩衝材周辺の地下環境を明らかにし、1) で述べたデータベースを有効に活用するために、環境にじょう乱を与えずそれらを測定する方法を確立することが必要である。これらのセンサー、測定法の開発を第2段階の初期から開始し、実規模試験、実証試験に備えておくべきであろう。

4) 長期健全性の評価

緩衝材の機能の主たるものは、埋め戻し後の経過時間により変化する(表5.2)。固化

Table 5.2 Time dependence of the characteristics required for buffer material

① 時間に依存するもの

時 間	————— 数 10 数 ————— ~ 1000 年 —————>		
機 能	地下水侵入の抑制 熱の放散	オーバーパックの 保護	核種移行の遅延
特 性	止水性, 膨潤性 熱伝導性	化学緩衝性	収着性 低透水性
環 境	乾燥 → 湿潤	湿 潤	核種漏出

② 時間に依存しないもの

機 能	キャニスター位置の固定	岩体変位の吸収	長期健全性
特 性	機械的強度 (小さな変形速度)	可 塑 性	化学安定性

体からの崩壊熱を周囲の岩体に放散させ温度上昇を抑えるために必要とされる熱伝導性は、緩衝材に地下水が充分浸透しておらず熱伝導度が小さい時には固化体の安定性、緩衝材の復水性等にとって重要である。地下水で飽和された後は緩衝材の材料であるモンモリロナイト等の安定性に影響を与える。オーバーパックの劣化防止は、地下水が緩衝材中を通りその表面に達した後に発揮されるべき機能である。地下水がオーバーパックに到達するまでの時間は埋め戻し後数年乃至数10年と予想される。核種移行の遅延はオーバーパックが破られ、固化体が地下水と接触し、核種が溶出した後の機能であり、長時間経過後に期待される性能である。このように、各機能は数年から数千年以上に亘る範囲にそれぞれ分散しており、その間に地下環境により複雑な影響を受けることが予想され、これらの影響による緩衝材の特性変化の見積りが必要である。従って、個々の特性に優れた材料が選定された後、それらの安定性を考慮し、長時間経過後に予想される性能を検討し、場合によってはその結果を材料選定に反映させるべきである。

5) マルチコンポーネント試験

緩衝材は固化体を格納したキャニスター、オーバーパックを包み込み、外側は岩体と接

している。緩衝材はこれらのバリアとの両立性を有するものでなければならない。実規模のバリアシステムの総合性能は第3段階での模擬固化体を用いた実証試験で評価されるべきであるが、バリア間の相互作用はそれぞれの化学特性に依存し、単一バリアの性能に比べ複雑であると予想される。従って、第2段階において単一バリアの性能評価がある程度行われた時点で、室内試験、実規模試験において複数のバリアを組み合わせたときの性能に検討を加え、必要があれば各バリアの開発計画にその結果をフィードバックすべきである。試験におけるバリアの組み合わせは単純な系から複雑な系へと進め、緩衝材に対する相対位置に従い、(岩体、オーバーパック)キャニスター、固化体を順次含めた形で行っていくことが妥当であろう。

6) 緩衝材の最適化

表5.1に示したように、緩衝材の機能は多岐に亘っており、それらを処分地の地下環境に適するように実現するためには、各特性に優れた物質を混合し総合的に調和のとれた緩衝材を開発しなければならない。従って、個々の特性に優れた材料の探索とそれらを混合することが各々の特性におよぼす影響を評価するという方法がとられる。ある特性に優れた材料に他の物質を混合すれば、その特性が低下するのが一般的である。各材料をどのように混合するかは、各特性間の相対的重要性に依存しており、処分システム他バリアの特性及び緩衝材の持つべき余裕度により決定される。処分システム安全性評価に基づきシステムの目標性能を明確にしたうえで、バリアシステムの開発において、他のバリアの特性や性能と比較して緩衝材の機能を、処分システムの隔離性能に対し本来持つべきものと副次的なものに分類し、緩衝材の役割を明確にすることが、第2段階の中ばで基礎的データがある程度蓄積された段階において必要である。後半は、地下環境についての調査に基づき、サイトスペシフィックな条件のもとで各特性を検討し、目標となる性能を実現するよう研究開発を実施する。

5.5 研究開発工程

5.4に記した研究開発の要点に基づき、化学的特性と物理的・機械的特性についての研究開発の流れを以下に記す。

1) 化学的特性(化学安定性, 化学緩衝性, 化学安定性)

これらの特性についての第2段階の目標は処分子定地に適合した緩衝材の材料選定と基礎的試験でのそれら材料の性能評価である。このためには、先ず緩衝材自身の特性と環境

条件，他のバリアとの両立性について，予想されるパラメータ範囲において，現象の把握，機構の解明及び文献データの整理を行い，それらをデータベースとしてまとめる。これと同時に推められるであろう処分候補地の探査により明らかにされる地下環境条件や安全評価の面から設定される目標性能に照らし合わせ，データベースの中から適切な材料の選定が行われる。最後に有力な候補地条件下で所謂サイトスペシフィックな試験を行い，基礎的に性能を評価する。これらの作業には環境工学試験施設が利用されることになる。また，この流れとは別に，第3段階における実証試験に向けてのモニタリング技術の開発を並行して行う。

2) 物理的，機械的特性

これらの特性については深地層試験場における実規模試験において性能の確認を行うことが目標である。試験場建設期間にモニタリング技術，加工・施工法の確立と残されている基礎特性の把握を行い，建設後は，緩衝材の施工・計装及び試験を実施する。また，環境条件が明らかにされた時点でサイトスペシフィックな基礎試験を行い，特性の評価，確認を行い，必要ならば新たな材料を選定する。

以上記した事柄を図 5.2 に示す。

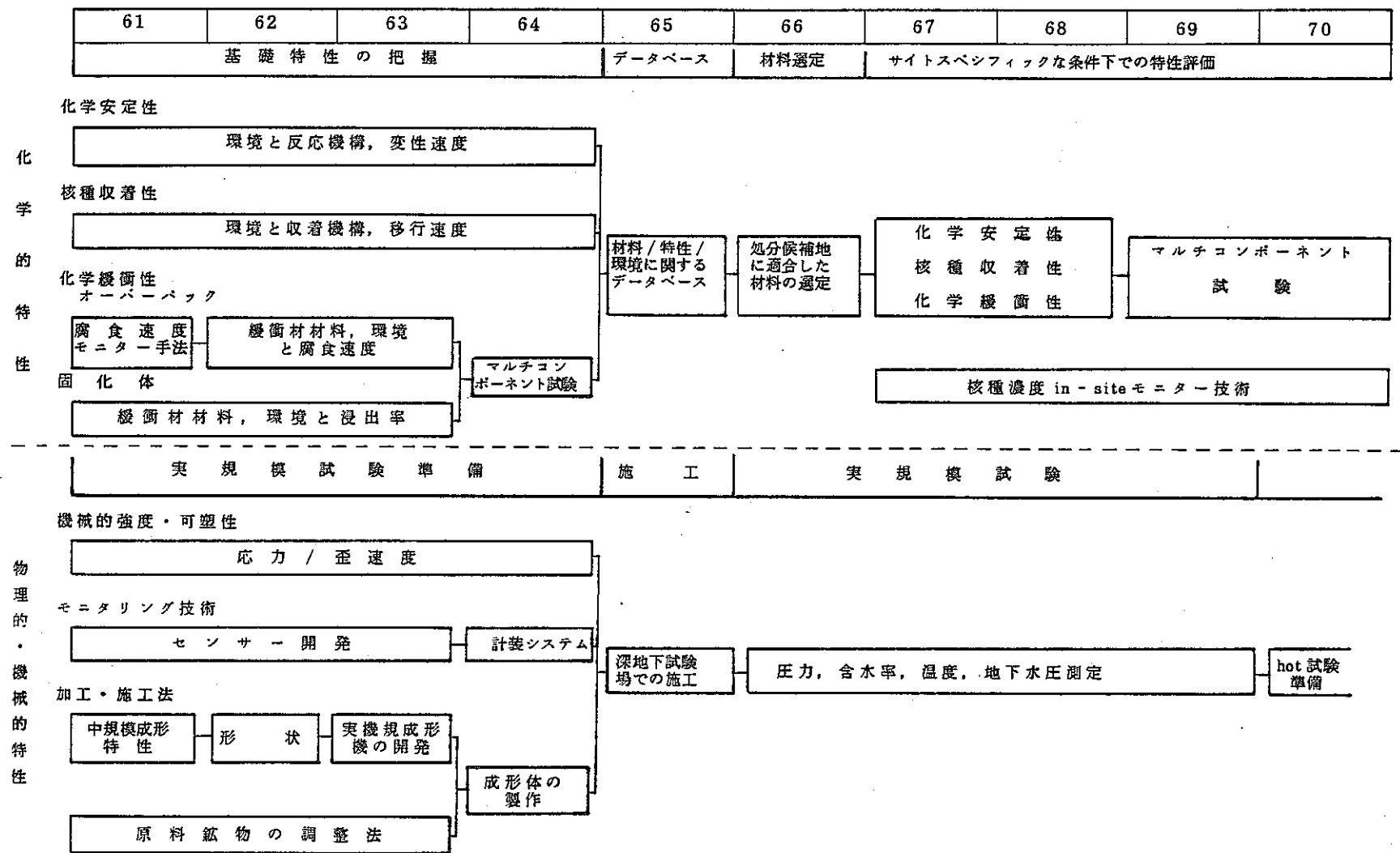


Fig. 5.2 Process of R/D on buffer in 2nd phase

5.6 試験項目

5.4で述べた研究開発の流れの中で、各試験において当面考えられる研究の対象、影響因子について以下に記す。

1) 核種収着性

核種の移動速度及びそれを遅延する収着機構が研究の対象となる。核種としては、通常の核種浸出シナリオで重要である超ウラン元素を扱う。これらの移行に対し、pH, $P(\text{CO}_2)$, Eh, 温度, 共存イオンがパラメータとなる。材料としてモンモリロナイト, ゼオライト及びこれらの変成生成物を選ぶ。

2) 化学緩衝性

オーバーパックの腐食, 固化体からの核種浸出率を抑制する環境条件の把握とその環境を緩衝材でどのように実現するかが課題である。腐食では温度, pH, Eh, 溶存イオン種とその濃度, 浸出率では温度, pH, ガラス成分(シリカ)濃度の影響が大きい。これらには、放射線や掘削による影響も考慮されねばならない。

3) 化学安定性

処分場とは大きく異なる条件において、モンモリロナイト, ゼオライトの変成プロセス, 変成の速度論的パラメータを明らかにする。影響因子としては温度, pH, $[K^+]$ 及びその他の溶存イオン種とイオン強度が挙げられる。

4) 深地層試験場での試験

温度場, 含水率分布, 膨潤圧及び岩体から染み出てくる地下水圧が測定の対象となる。温度場測定は電気ヒーターを模擬固化体として、緩衝材, 埋め戻し材, 岩体中の数か所で行う。含水率については、緩衝材と埋め戻し材中における水の浸入速度と分布を求める。膨潤圧は緩衝材と埋め戻し材中の含水率が決定される位置において測定を行う。地下水圧は、緩衝材に接する部分の岩体における値を求める。

5) 物理的・機械的特性の基礎特性試験

熱伝導率では湿潤圧密状態での値, 止水性, 透圧性, 膨潤・自己シール性では塩強度の影響, 可塑性, 機械的強度については材料, 密度, 含水率をパラメータとした応力—歪速度の関係を求める。