原子力学会バックエンド部会
2004年度バックエンド週末基礎講座

研究最前線3：深地層環境模擬試験

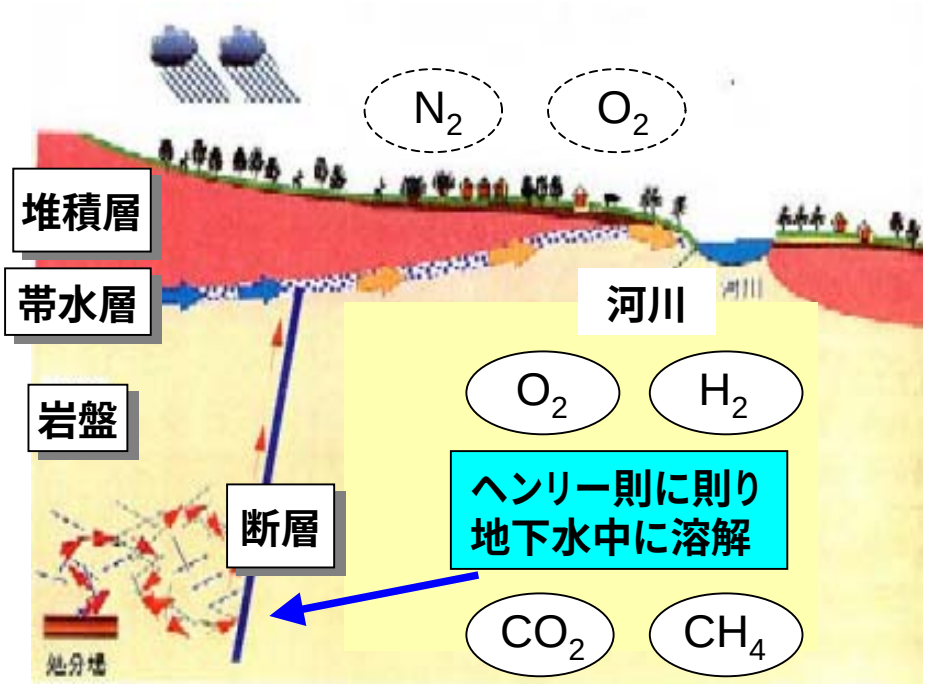
地下環境を実験室で再現：
雰囲気制御による実験とその成果

株式会社　神戸製鋼所
加藤　修

平成16年10月10日

KOBE STEEL, LTD.

何故、深地層模擬が必要なのか？



深地層環境
：低酸素・還元環境
＋深地層ガス＋高圧

水素・酸素・二酸化炭素・メタンガスなどの溶解量の変化に伴う環境変化が考えられる。ニアフィールドの環境条件（Eh, pH, 炭酸イオン濃度など）の化学的条件はアクチニドなどの核種の溶解度に影響を与える。

地層処分の安全性評価において、処分施設周辺の化学的条件（特に還元条件）及び圧力条件を模擬した溶液環境下での核種の溶解度及び収着現象を実験・解析をもとに理解・評価が重要。

KOBE STEEL, LTD.

地層処分における化学的事象の背景：低酸素

酸素濃度の腐食速度等に及ぼす影響

	大気（酸化雰囲気）下		低酸化雰囲気下
炭素鋼腐食速度	300μm／y	→	0.02μm／y
溶解度制限固相	NpO_2CO_3	→	$Np(OH)_4$
	$\log K^0 = 5.4$		$\log K^0 = -7.7$

↓

低酸素雰囲気下での評価

- 腐食速度
- 腐食ﾒｶﾆｽﾞﾑ
- 核種等の溶解度の*in situ*測定

KOBE STEEL, LTD.

地層処分における化学的事象の背景：炭素系ガスの存在

CO_2：有機物の腐食等に伴い発生

CH_4：微生物作用等によって発生

CO_2の存在 → 予想される影響事象

- Ehの変化
- pHの変化
- 炭酸濃度
- 相挙動

炭素系ガス存在下（低酸素雰囲気下）での評価

- 化学条件（Eh，pH，等）
- 相挙動
- 核種等の溶解度の*in situ* 測定

KOBE STEEL, LTD.

地層処分における化学的事象の背景：圧力

地下水への高圧ガス溶解を経た**圧力効果影響**の評価

- 高圧ｶﾞｽ溶解に伴う化学的条件変化の影響評価
- ｵｰﾊﾞｰﾊﾟｯｸ腐食ﾒｶﾆｽﾞﾑの圧力感度の解明
- 核種等の溶解度の*in situ* 測定

圧力の起源：　・静水圧、　・地圧　、等

高圧環境の化学平衡に及ぼす影響（例）

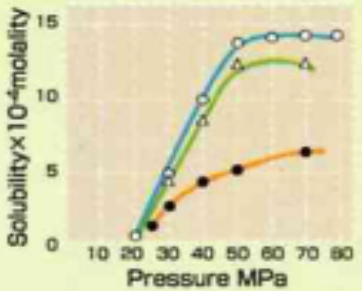
元素	溶解度比* P=50MPa
La	>10
Yb	>10
Y	7～10

*対常圧比

Distilled Water
T=400℃

○:La(OH)3
△:Yb(OH)3
●:YOOH

希土類酸化物の溶解度の圧力依存性



高圧分離装置の存在

圧力晶析
超臨界ガス抽出
WIP

→

圧力の影響

↓

超高温･高圧条件下では確認済み

KOBE STEEL, LTD.

地層処分における研究開発例

★炭素鋼：

- 通常の大気環境で構造材料として多く使用されている
- 深層地下などの**還元性環境**での使用実績はほとんどない

＊ 還元性環境における耐食性評価のためには，腐食速度に影響の大きい腐食生成物を把握する必要がある

★低酸素条件で安定な炭素鋼の腐食生成物

(1) $Fe(OH)_2$, $FeOH^+$ → Green rust → Fe_3O_4

（三沢：防食技術32，657(1983).）

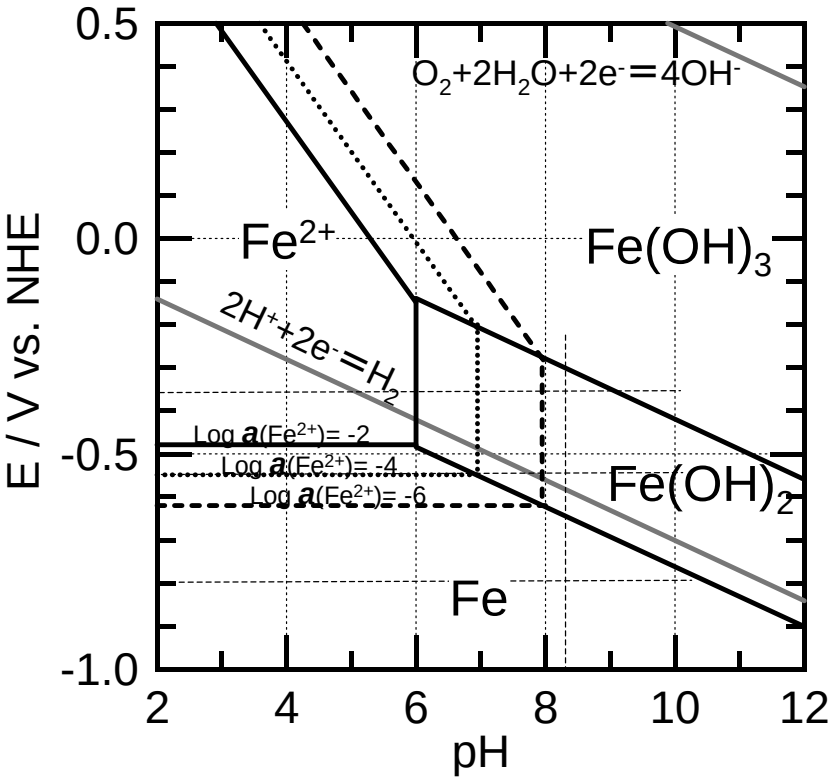
(2) $FeCO_3$, $Fe_2(OH)_2CO_3$（ベントナイト中での浸漬試験）

（谷口ら：JNC TN8400 99-003(1999).）

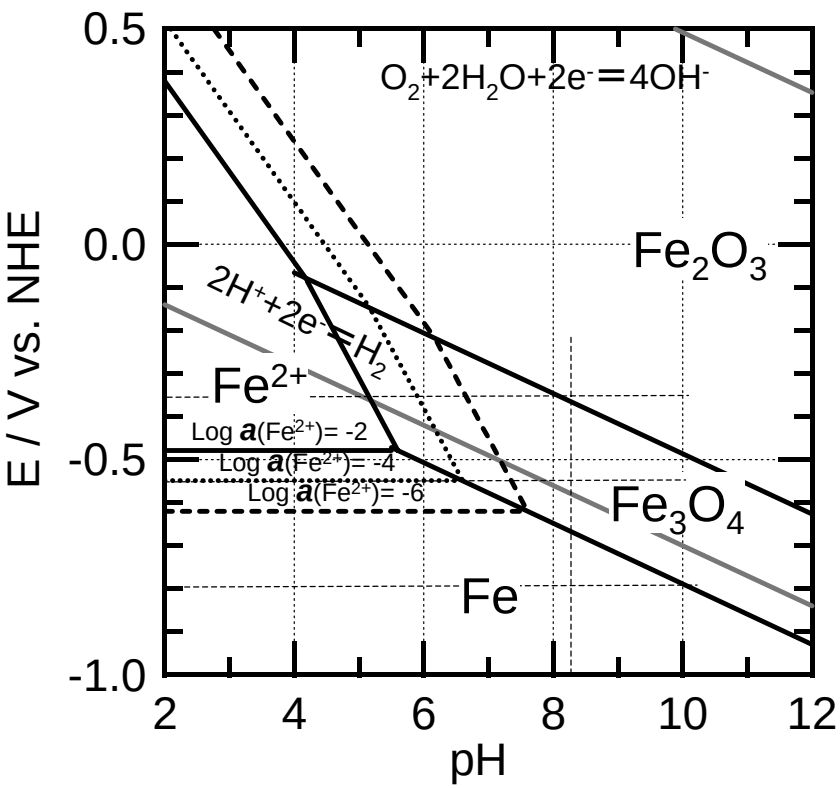
KOBE STEEL, LTD.

Feの電位-pH図（温度：353K）

(a)$Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$を考慮



(b)Fe_3O_4, Fe_2O_3を考慮



KOBE STEEL, LTD.

地層処分における研究開発

○地層の特性把握

○核種･各バリアの構成物質･地下水間の相互の化学反応、物質移動についての支配する法則の適用性の確認

↓

多重バリアシステムの長期的な安全性確保の仕組みを理論的、科学的に明らかにする。

↓

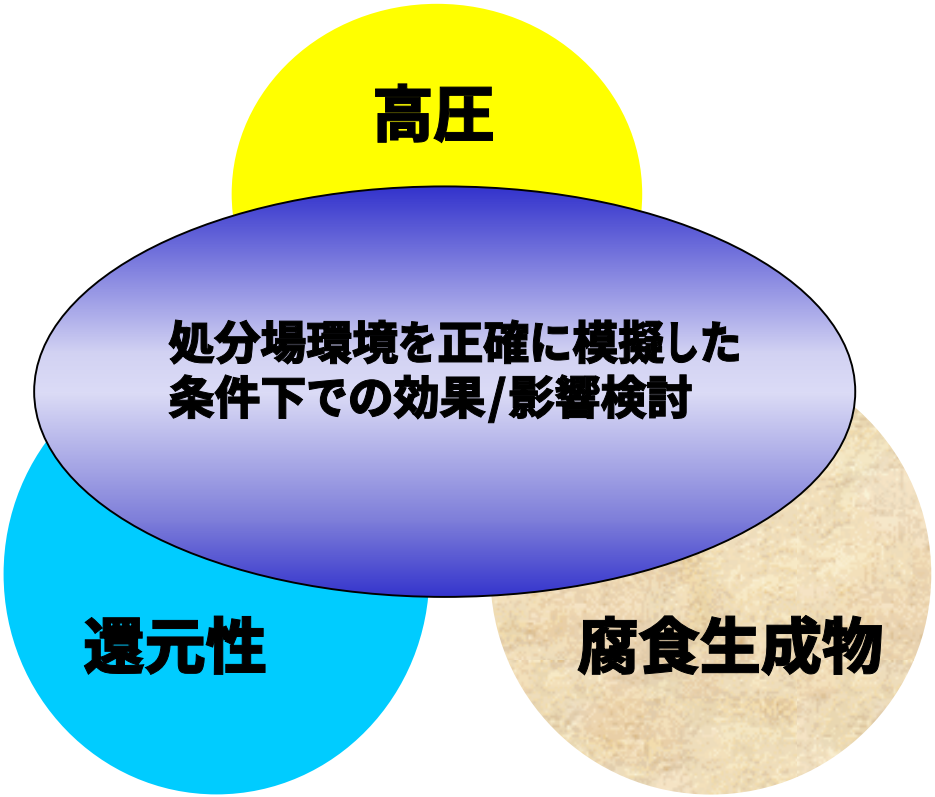
廃棄物が処分される地下数百メートルの環境と同等な環境を作り出す装置が必要。

･低酸素状態、･地下環境と同様の還元剤を共存、･圧力

KOBE STEEL, LTD.

処分場の還元種･腐食生成物等に関する評価

処分施設周辺の化学的条件（特に還元条件）等を模擬した溶液環境下での、金属材料の腐食、核種の溶解度及び収着現象を、実験･解析をもとに理解･評価が重要



神戸製鋼所　事業概要

●鉄鋼部門
●溶接カンパニー
●アルミ･銅カンパニー

●*機械エンジニアリングカンパニー* ―――― ***原子力本部***

●不動産カンパニー
●情報通信事業･医療材料部
★環境ソリューション事業
★建設機械事業

研究開発
- ･材料研究所
- ･機械研究所
- ･生産システム研究所
- ･電子技術研究所
- ･*コベルコ科研*

神戸製鋼所の研究開発拠点

神戸総合技術研究所

KOBE STEEL, LTD.

「雰囲気制御技術」とは

地下の還元環境を地上で再現するためには、以下によりボックス中雰囲気を所定の仕様に維持

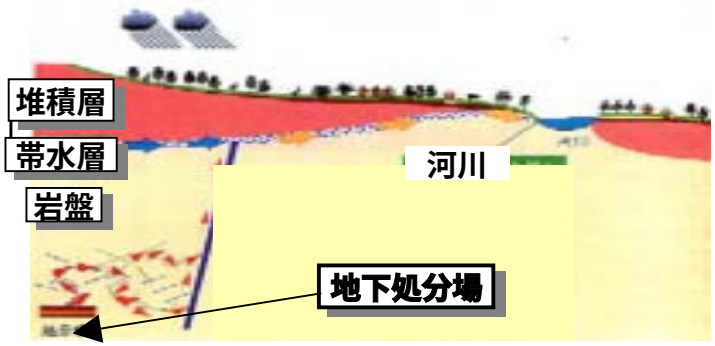
- ゴム製グローブ等の汎用材料を用いても高いボックス気密性を維持
- 要求に見合うグレードの気密部品（計装品、バルブ等）を適用
  （耐真空、耐Heリークではなく、耐O_2浸透性）
- 大気中からの漏れ込みO_2/CO_2量と精製装置によるO_2/CO_2除去量をバランス

KOBE STEEL, LTD.

雰囲気制御試験装置の開発

高レベル廃棄物
TRU廃棄物　等
(浅地層処分を除く)

深地層処分



深地層処分環境での化学的事象の評価

還元 (低酸素) 条件
＋
高圧 (20～30MPa)

地下環境模擬装置の開発

1. 低酸素濃度
2. 低～高炭酸ガス濃度
3. 高圧力

●雰囲気制御グローブボックス
●雰囲気制御下の分析装置

項目	仕様
低O_2濃度 (ppm)	<1
任意CO_2濃度(ppm)	<1～1000

雰囲気制御	高圧機能
○	×

高圧化
分析測定機能

地下環境模擬装置

項目	仕様
圧力 (MPa)	<40

雰囲気制御	高圧機能
○	○

KOBE STEEL, LTD.

神戸製鋼所の基盤技術を活用した処分研究

基盤技術	・材料評価
	・高温・高圧
	・分析評価
	・圧肉容器
	・金属溶解

地上とは異なる地下環境下での化学的事象を把握するため、雰囲気制御の可能な装置を開発し、処分研究に活用

それぞれの目的に応じた各種装置を用いて研究を実施

KOBE STEEL, LTD.

神戸製鋼所の主な処分研究成果

「処分環境下へのレーザーラマン分析法の適用
　－光ファイバーによるin-situ分析の可能性の確認－」,原子力学会'94 (秋)

「炭素鋼の腐食による水素ガス発生に及ぼす酸素濃度とアルカリ性の影響評価」, M.R.S. '00

「低酸素雰囲気下での炭素鋼の腐食によるガス発生量の評価」, 原子力学会'00 (秋)

「放射性廃棄物処分場におけるガス発生及び移行に関する総合システム評価」, GLOBAL2001

「低酸素かつアルカリ条件下における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイからのガス発生率及び
　腐食速度の評価」, JNC-TN1340-2002-001, No.15, 2001

「炭素鋼局部腐食に及ぼす環境雰囲気、塩化物イオン濃度の影響」, 原子力学会'02 (春)

「地層処分場の高圧環境における性能評価手法に関する技術開発」, 原子力学会'02 (春)

「光触媒を用いた有機物質の無機化試験」,原子力学会'02 (春)

「メスシリンダー法による粒状ベントナイトの湿潤・膨潤特性の評価」, 土木学会'02

「オーバーパック等処分容器の蓋接合技術の開発
　－低酸素環境下における炭素鋼溶接部の耐食性評価－」,原子力学会'03 (秋)

「還元性環境における炭素鋼腐食生成物の同定」, 第50回材料と環境討論会, 2003

「還元性雰囲気下の人工海水中における純チタンの水素吸収挙動」, 第51回材料と環境討論会, 2004

処分研究関連試験設備

KOBELCO
神戸製鋼

目　次

地層処分環境シミュレーション(UDES)設備

ホット仕様雰囲気制御グローブボックス設備

レーザーラマン in-situ 分析設備

高圧実験装置(in-situﾚｰｻﾞｰﾗﾏﾝ、pH、Eh、高圧ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ)

金属腐食によるガス発生評価研究-1(蓄積型)

金属腐食によるガス発生評価研究-2(フロー型)

シミュレーション

KOBE STEEL, LTD.

地層処分環境シミュレーション(UDES)設備

設備仕様

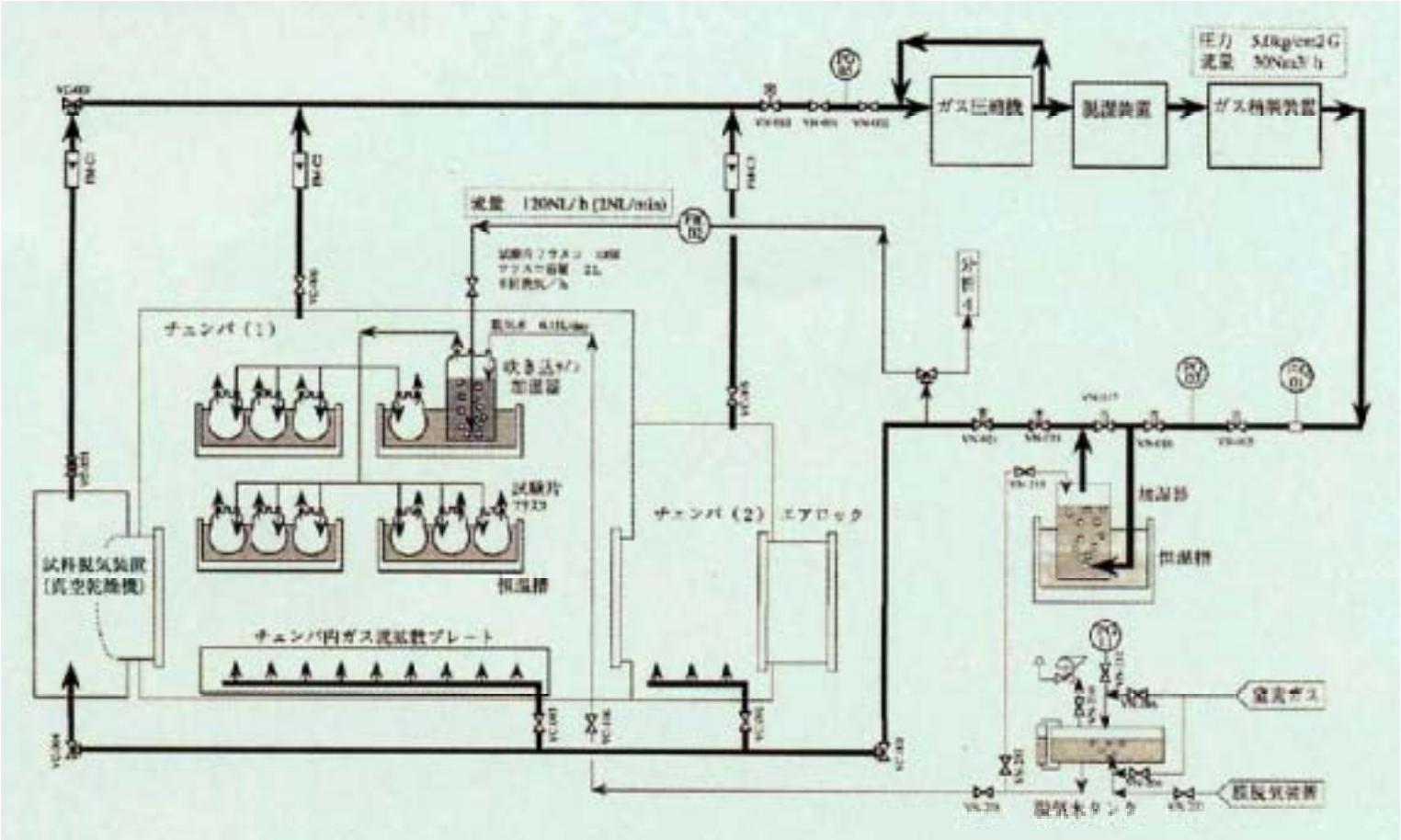
名称	地層処分環境シミュレーション設備(UDES)
仕様、用途等	コールド仕様
チェンバー内圧力	正圧(+50±5mmH2O)
チェンバー内酸素濃度	<0.1ppm(保証値)(30~50ppb 実績)
チェンバー内CO2濃度	<0.1ppm
試料のハンドリング設備	脱気装置、脱気水装置
分析	雰囲気制御・維持下での分析(Eh/pH電極、分光光度計等)

機器仕様一覧

機器名称	機器仕様
試料脱気設備 (真空乾燥機) 付属機器	搬入物の脱酸素用 寸法:φ500mm×1500mmH/真空到達度:5×10^{-2}torr 撹拌装置、試料脱気容器
気密チェンバー1 気密チェンバー2 付属機器	試料調整用　容積:1.15m^3 サンプリング・分析用　容積:0.85m^3 真空ポンプ、グローブ、脱気水装置、恒温槽等
雰囲気制御設備 構成機器	雰囲気(出口):O2<0.01ppm、CO2<0.01ppm 流量:最大30Nm^3/h ガス精製装置、脱湿装置、ガス圧縮機
分析設備 構成機器	微量酸素計、炭酸ガス計、露点計、溶存酸素計、Eh/pH計

KOBE STEEL, LTD.

UDES設備内における試験での使用方法の一例



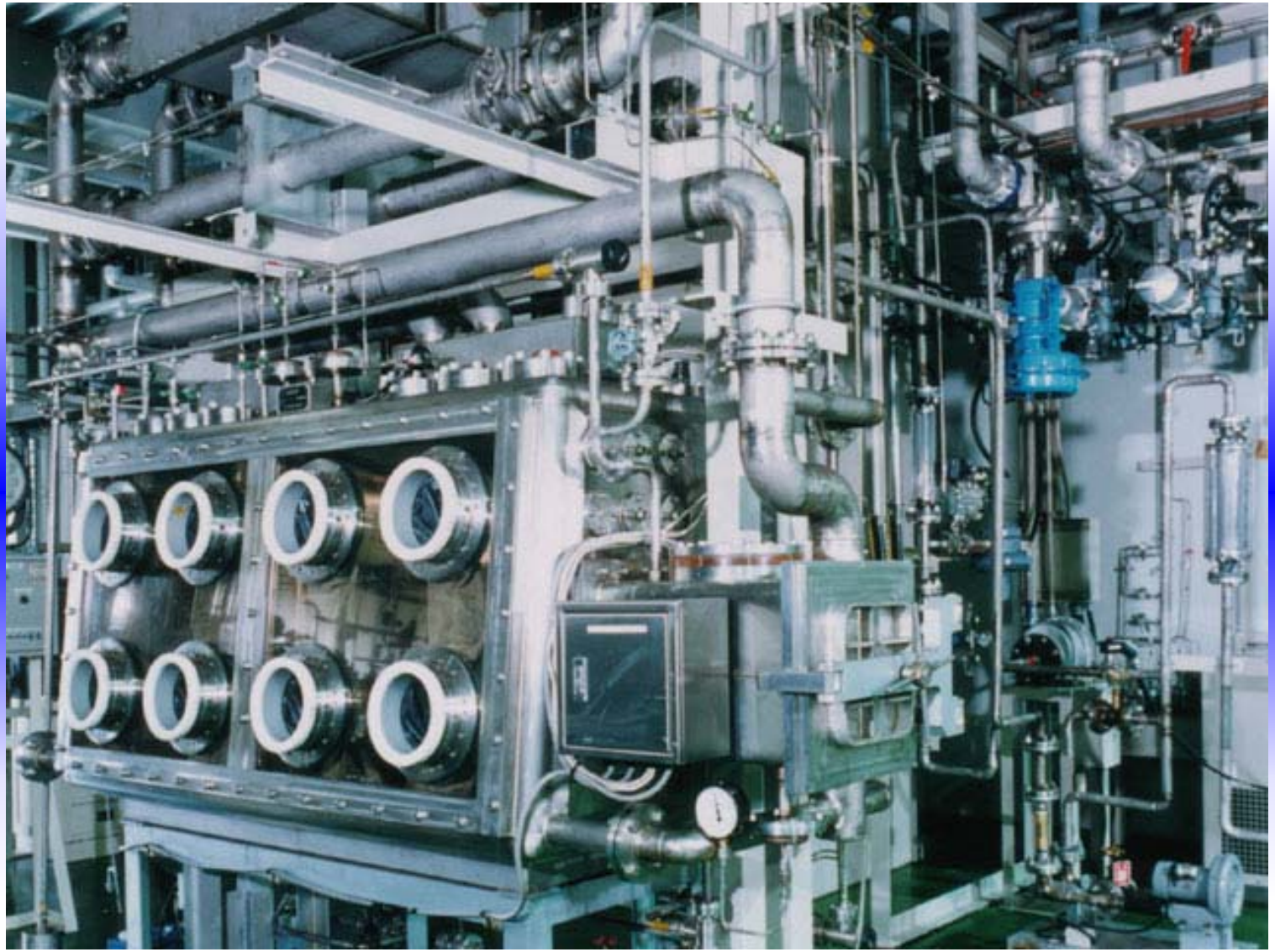
KOBE STEEL, LTD.

- 地下数百メートルの環境を地上の実験室内で再現し、地下水と人工バリアの化学反応を主体とする種々の実験を行うための設備。
- 搬入する試料･物品は試料脱気設備で脱酸素され、使用する水は脱気水設備により供給され、試験エリアの雰囲気の酸素濃度を下げることができる。（O_2濃度＜0.1ppm、実際には、0.03～0.05ppm）
- ガス精製装置により二酸化炭素を除去（CO_2濃度＜0.01ppm）
- 気相部雰囲気（O_2、CO_2）及び温度の制御が可能
- 還元剤を利用することで、溶液の酸化還元電位（Eh）を還元条件に調整可能
- 雰囲気を維持したまま各種分析が可能

UDES使用研究実績一覧

項　目	内　容
金属腐食 （腐食試験・浸出試験・溶解度試験）	1）炭素鋼オーバーパック ①炭素鋼オーバーパックの還元環境下の腐食挙動に関する研究 ②炭素鋼オーバーパックの腐食におよぼす溶存酸素の影響に関する研究 ③オーバーパック材料／地下水の化学相互作用に関する研究 2）チタンオーバーパック ①還元環境下におけるチタンオーバーパックの耐食性に関する研究 3）ジルカロイ ①TRU廃棄物の処分システムに関する研究 ②TRU廃棄物処理貯蔵対策調査 ③金属腐食によるガス発生量の評価 ④金属廃棄物からのガス発生評価
固化体性能評価	1）よう素固定化技術の基礎的研究 -HIP法によるよう素固定化技術（固化体浸漬試験・長期浸漬試験）
処分場環境評価	1）可溶性塩の溶解 ①硝酸塩の溶解に伴う溶液Ehの変化

ホット仕様雰囲気制御グローブボックス設備



KSL/CO2-GB

仕様・特長

	仕　様	特　長
ボックス内圧力	放射性物質を取り扱うことのできる負圧下(−30±5 mmH2O)、(停電時も維持)	
ボックス内O2濃度	低酸素濃度(1ppm以下)	負圧下で世界最高水準
ボックス内CO2濃度	二酸化炭素濃度の任意制御(<1ppm、10〜1000ppm任意濃度)	低酸素濃度下では世界初
グローブ方式	操作しやすい一重ブチル製グローブを使用	
ガス精製方式	貴金属触媒(3%水素混合ガスによる酸水素反応)	再生不要

機器仕様一覧 ①ボックスユニット

1.気密チェンバー本体	
材質	SUS304 前面パネルは透明アクリル板(厚さ23.5mm)
寸法	1880L×900W×1000H(内法寸法)
容積	1.8m³
圧力	常用圧力:−30±5mmH2O
遮蔽性能	前面:Pb相当7.05mm 側面:Fe相当25mm
使用グローブ	ブチル製または低酸素透過性共用
グローブポート	10個(PNC−II型相当品)
2.付属品	
エアロック	
HEPAフィルター(フィルター捕集効率は0.3μmで99.97%)	

機器構成

No.	機器構成	機　能
①	ボックスユニット	内部の不活性ガス雰囲気中で、グローブ操作にて各種実験・分析が行われる
②	ガス循環ユニット	不活性ガスを精製(O2濃度、CO2濃度を制御)し、ボックス内へ供給する
③	バルブユニットおよび連結配管	ガス流路の切換を行う

機器仕様一覧 ②ガス循環ユニット

3.ガス循環ユニット				
No.	名　称	数量	仕　様	
1	ブロア	2基	流量	120Nm³/h/基
			吸込圧	−500mmH2O
			吐出圧	0.3kg/cm²G
2	雰囲気制御ガス循環装置	1基	流量	120Nm³/h
			触媒反応器	1基
			ヒータ	2基
			冷却器	2段
			CO2吸収器	1基
3	制御盤	1基		

KOBE STEEL, LTD.

レーザーラマン in-situ 分析設備

なぜin-situ分析が必要なのか？

① 大気下分析における以下を避ける。

- 試料の酸化
- 価数の変化
- 化学系の変化 、 等

② 高圧下での分析による平衡の維持

⇩

レーザーラマン分光分析（LRA）

レーザー誘起光音響分光分析（LPAS）

時間分解レーザー誘起蛍光分光法（TRLFS）

高レベル放射性廃棄物の地層処分技術開発では、深地層環境を模擬した低酸素雰囲気下での人工バリア材料の挙動評価を実施する必要がある。本設備は、光ファイバーシステムを用いて、低酸素雰囲気下での金属製オーバーパック材料等の人工バリア材料の変質生成物をin situで分析することを目的とする。

LRAの仕様

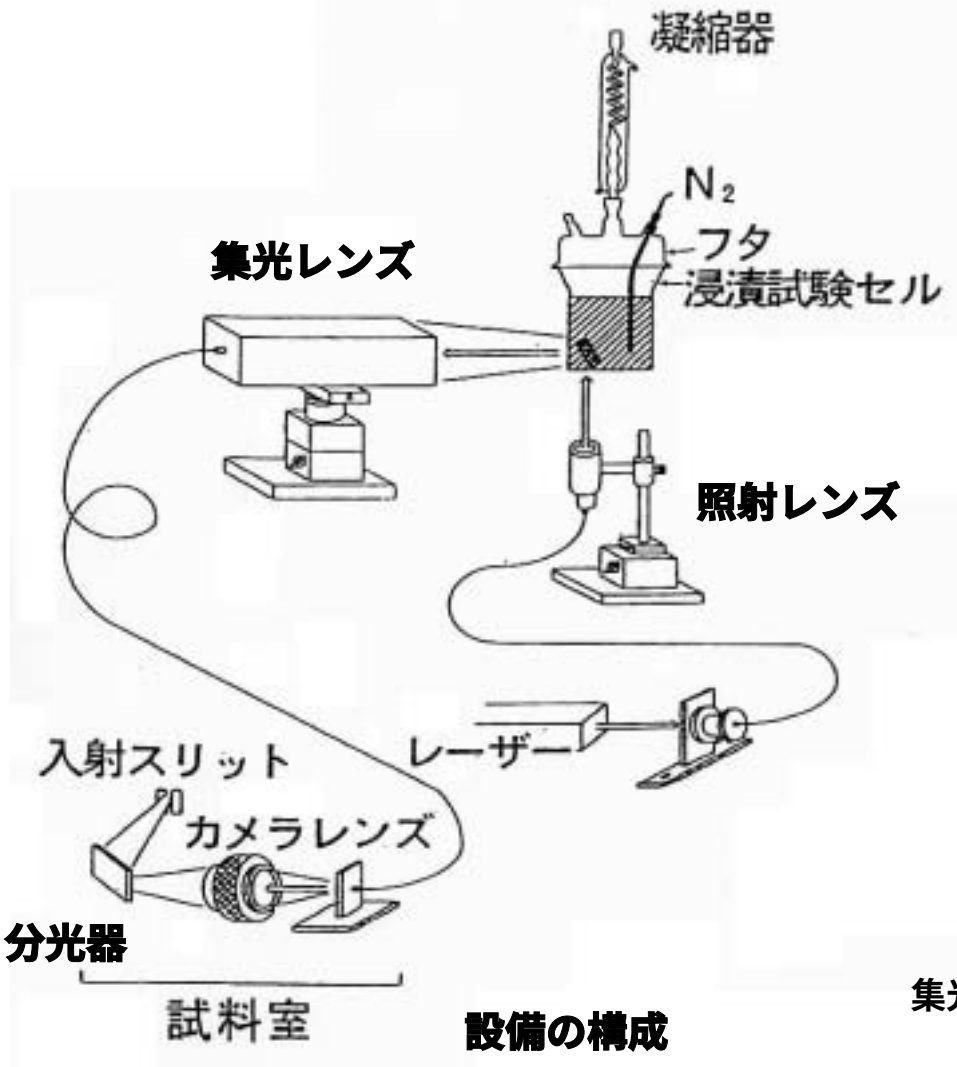
型式	日本分光工業製NR-1000型レーザーラマン分光光度計
分光器	ツェルニターナ型トリプルモノクロメーター
迷光率	10^{-17}以下（シフト量0cm^{-1}位置と20cm^{-1}位置とのそれぞれにおける励起光の迷光量の比が1:10^{-17}以下）で国内最高、低波数域まで測定できるので無機物分析に有利
最高分解能	0.14^{-1}（非常に高性能）
測定波長範囲	450～850mm（測定ニーズの殆ど全量域をカバー）
レーザー	Arレーザー（出力4W）、　He-Neレーザー（出力50mW）
付属装置	顕微ラマン測定システム（～1μmφの領域の局所分析）、マルチチャンネル測光システム（高速測定）

KOBE STEEL, LTD.

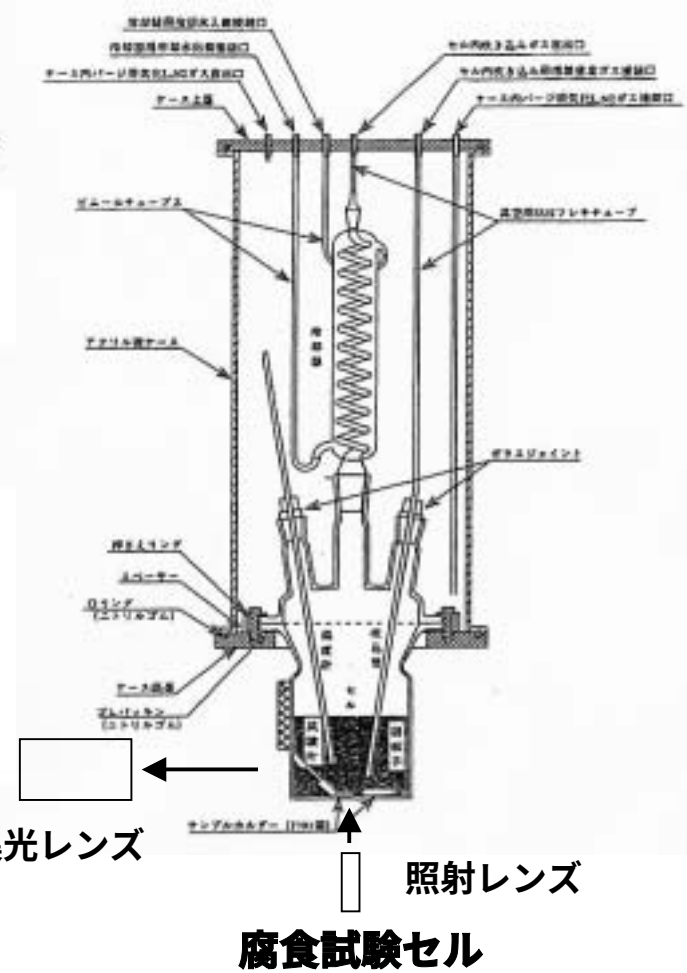
LRAの特徴

①広い分析波長領域（可視光透過範囲は測定可）
→　低酸素雰囲気中・水中での測定可能
②変質層、沈殿物の同定（状態分析）が可能
③固体試料面内の組成分布の測定が可能
④溶液中のイオン種、分子種に係わる情報入手が可能
⑤固体表面に吸着した分子に係わる情報入手が可能

〔処分研究への適用可能性〕
①腐食皮膜・沈殿物の状態分析
②腐食生成物、鉱物等による核種固定化課程の評価
③ガラス変質物の化学組成の同定
④核種の分子種、錯化合物、（コロイド）の同定
⑤固相表面層の吸着核種の分子状態の観察



設備の構成

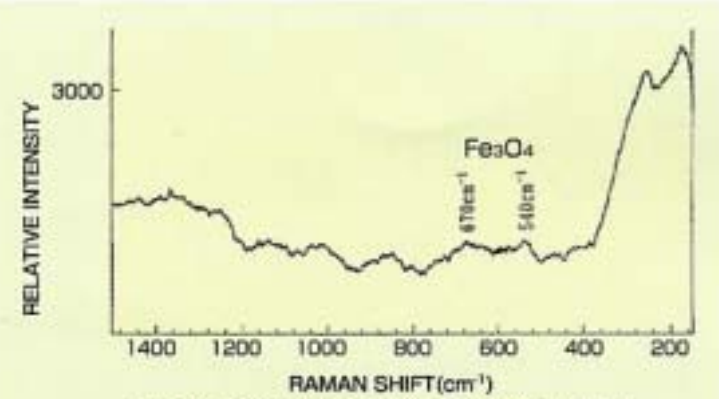


レーザーラマン in-situ分析設備による低酸素条件下での炭素鋼腐食生成物の同定

設備概略図

レーザーラマン分光分析装置（LRA）の特徴
<分析例>炭素鋼腐食生成物(Fe_3o_4)のin situラマン分析

試験内容：炭素鋼の腐食生成物の原位置(in situ)分析
評価炭素鋼試験片を低酸素N_2ガス(O_2＜100ppb)吹き込み条件下の35℃の中性溶液（人工海水pH8.2）およびセメント平衡水(pH11.8)中に浸漬し、試験片表面に生成する腐食生成物を継続測定



LRA法による炭素鋼腐食生成物の原位置分析スペクトル
（人工海水、35℃、330日浸漬後）

●試験目的

処分環境条件下では炭素鋼表面に保護皮膜が形成されて腐食速度が一層低減する可能性があることを確認するため、また、腐食メカニズムを解明するために、in situレーザーラマン分光分析法を適用して保護皮膜が形成される時期、皮膜の性状を確認

●試験結果

① 35℃の中性溶液（人工海水）中では300日までは腐食生成物が検出されず、330日後に初めてマグネタイト（Fe_3o_4）　が検出された。
② 35℃のセメント平衡水（pH11.8)中では、330日間浸漬後にも腐食生成物は検出されなかった。

高圧実験装置(in-situﾚｰｻﾞｰﾗﾏﾝ、pH、Eh、高圧ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ)

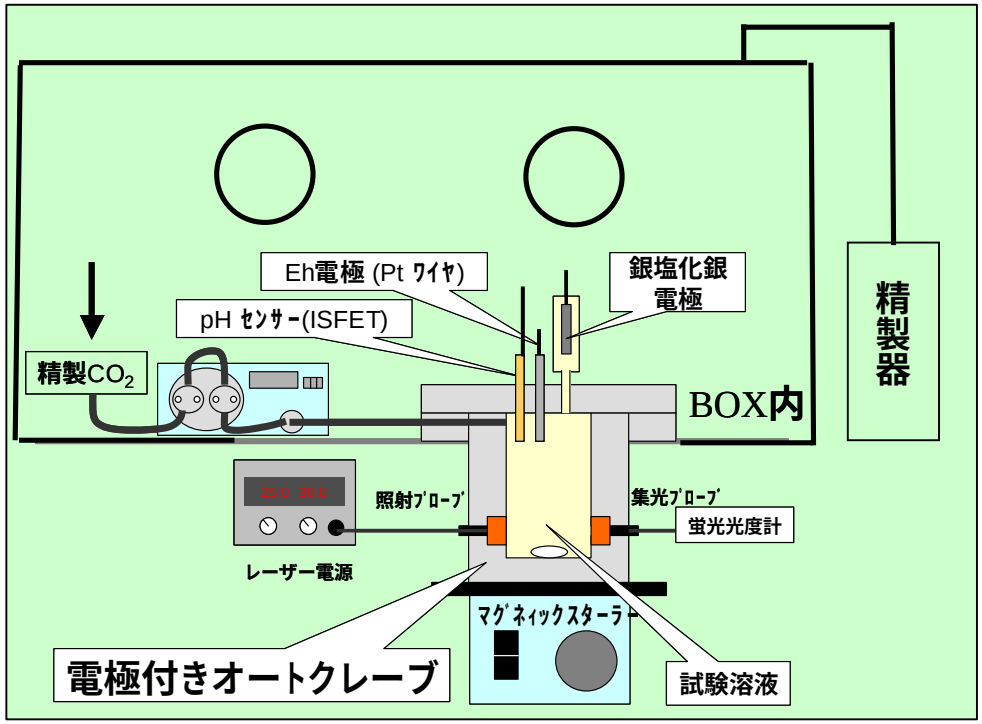
高圧条件が化学平衡に影響を及ぼす可能性有り

処分環境同等の圧力条件等のデータが必要

↓

高圧実験装置

地層処分システムに関与する現象への圧力の物理・化学的な効果・影響把握が可能



高圧･還元下試験装置の将来像

in-situﾚｰｻﾞｰﾗﾏﾝ分析

光ファイバー遠隔測定システムにより、in-situ分析が可能

pH・Eh測定

高圧下、雰囲気制御下でのEh、ｐHの測定が可能

高圧サンプリング

高圧下、雰囲気制御下でのサンプリングが可能

KOBE STEEL, LTD.

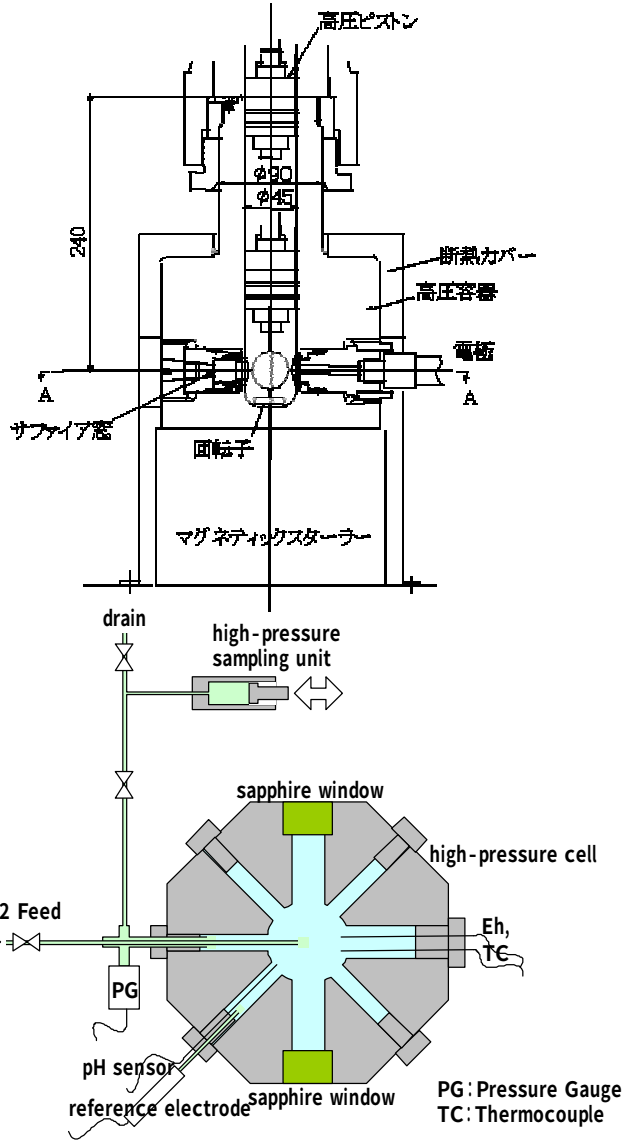
高圧実験装置(in-situレーザーラマン、pH、Eh、高圧サンプリング)

1．高圧容器仕様

① 最高試験圧力： 40MPa
② 最高試験温度： 60℃
③ 内容積： 40cm³
④ 主要材質： SUS316
⑤ 付属品
- 高圧サンプリング装置
- 攪拌装置（マグネティックスターラー）
- 内部観察用窓（サファイアガラス製）
- CO_2定量供給機構

2．測定機器

① in situ レーザー分光分析システム
② 高圧仕様pH電極
③ 高圧仕様外部照合電極
④ 高圧仕様試料極･対極
⑤ 圧力計
⑥ 温度計



高圧実験装置 概略図

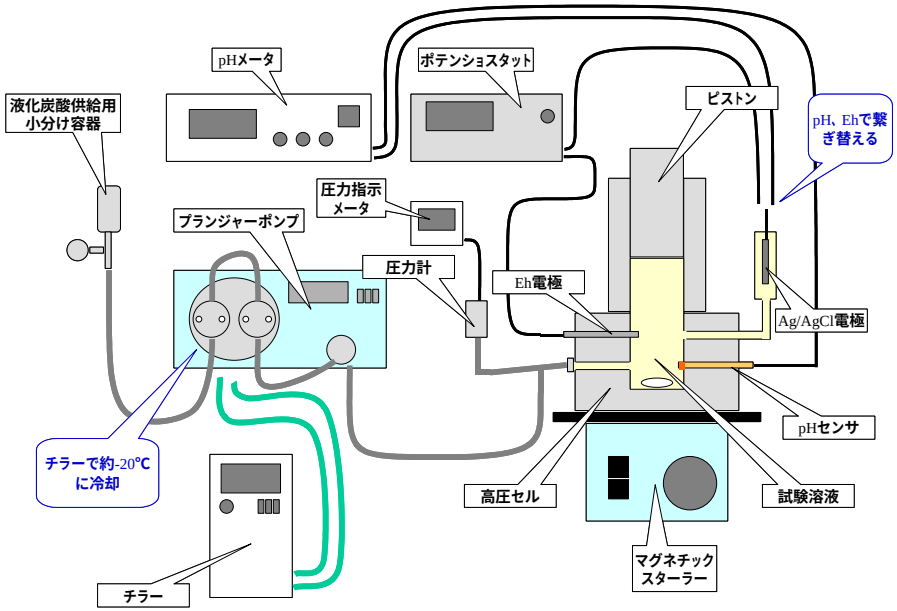
KOBE STEEL, LTD.

1. CO_2溶解量の影響評価

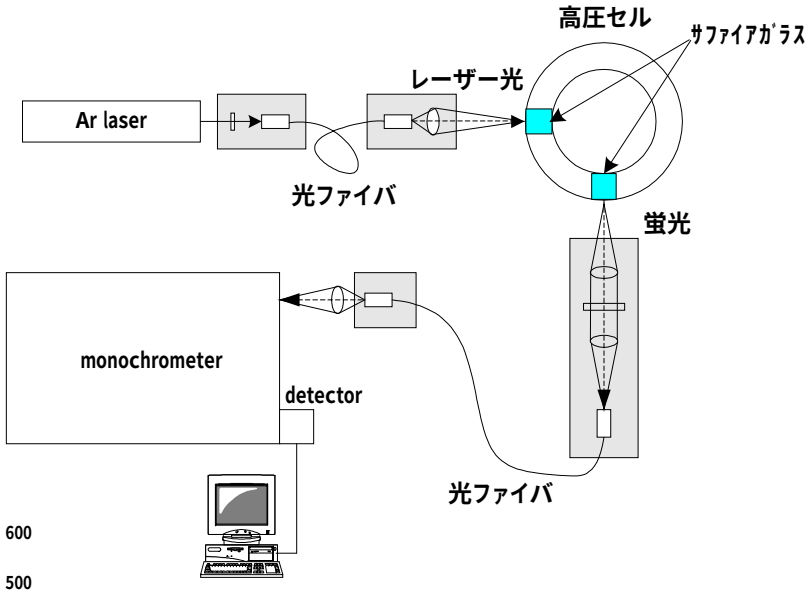
地下水にCO_2が溶解することにより、pHやEh等へ影響が生じるため、CO_2を定量供給できる機構を設置。

2. in situ レーザー分光分析

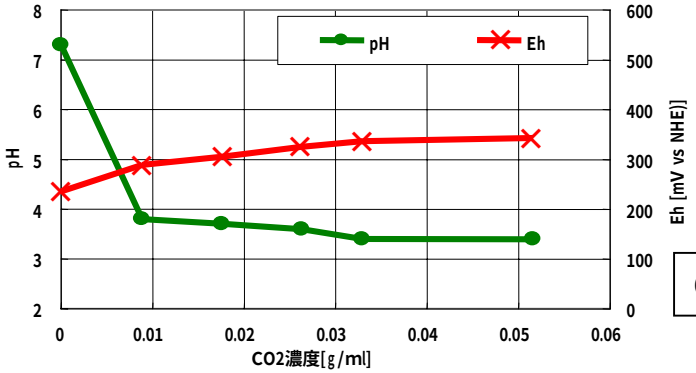
サファイアガラスを介してレーザー照射及び散乱光の取り出しを行うため、レーザーの減衰が起こるが、光強度の減少は60%程度、蛍光スペクトルのs/n比は同程度であることを確認済み。



CO_2定量供給機構概念図



in situ レーザー分光分析システム



CO_2注入によるpHおよびEhの変化

KOBE STEEL, LTD.

還元雰囲気を維持した状態での試験･分析例　ご紹介

還元性環境における炭素鋼腐食生成物の同定

実験例　定電位分極試験

1.溶液

・組成　0.01mol/L $NaHCO_3$

・pH　8.3 (Na_2CO_3で調整)

・温度　353K

2.雰囲気

①大気

②低酸素 (雰囲気制御ボックス)

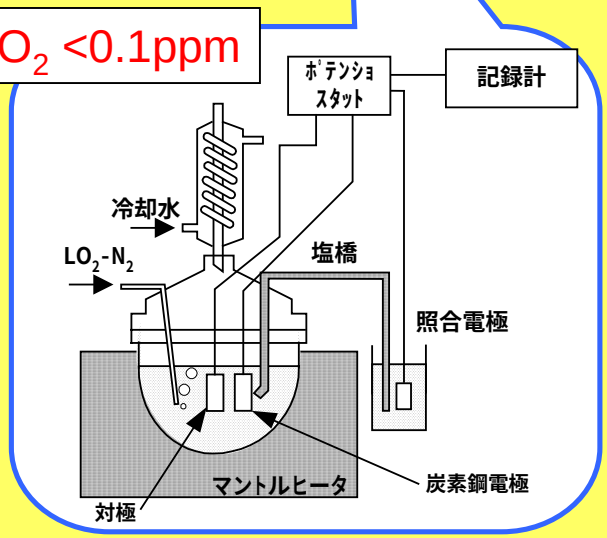
3.条件

・設定電位　-0.35～-0.80V vs. NHE

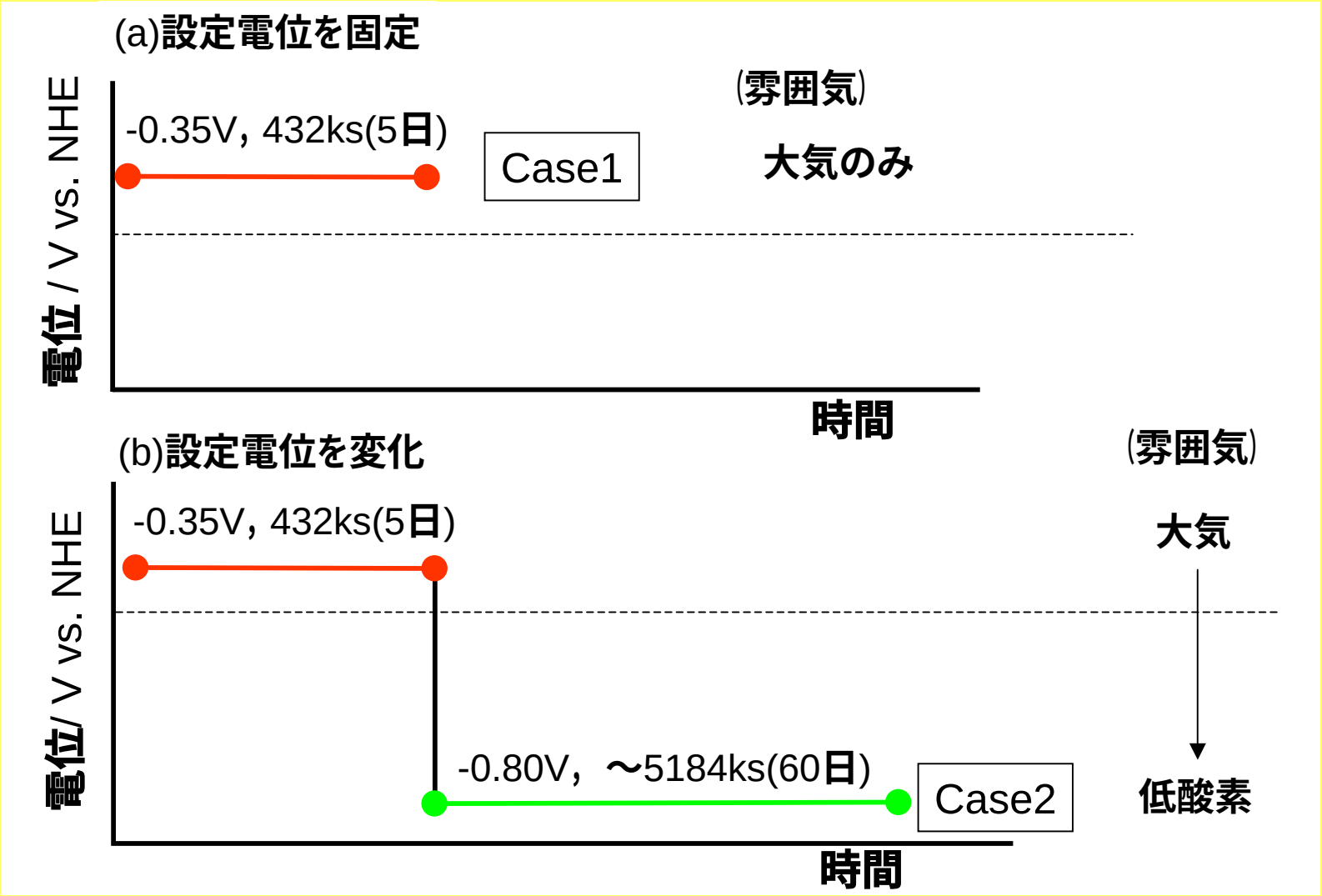
・試験時間　432～5184ks

＊電位はすべてNHE基準で表示

気相部O_2 <0.1ppm



実験方法　定電位分極条件



評価項目と手法

定電位分極

0.01M $NaHCO_3$ (pH8.3, 353K)
①大気開放, ②低酸素
-0.35～-0.80V vs. NHE
432～5184ks

試料移送容器

①*In-situ* XPS

炭素鋼表面の腐食生成物の同定
(C1s, O1s, Fe2p)

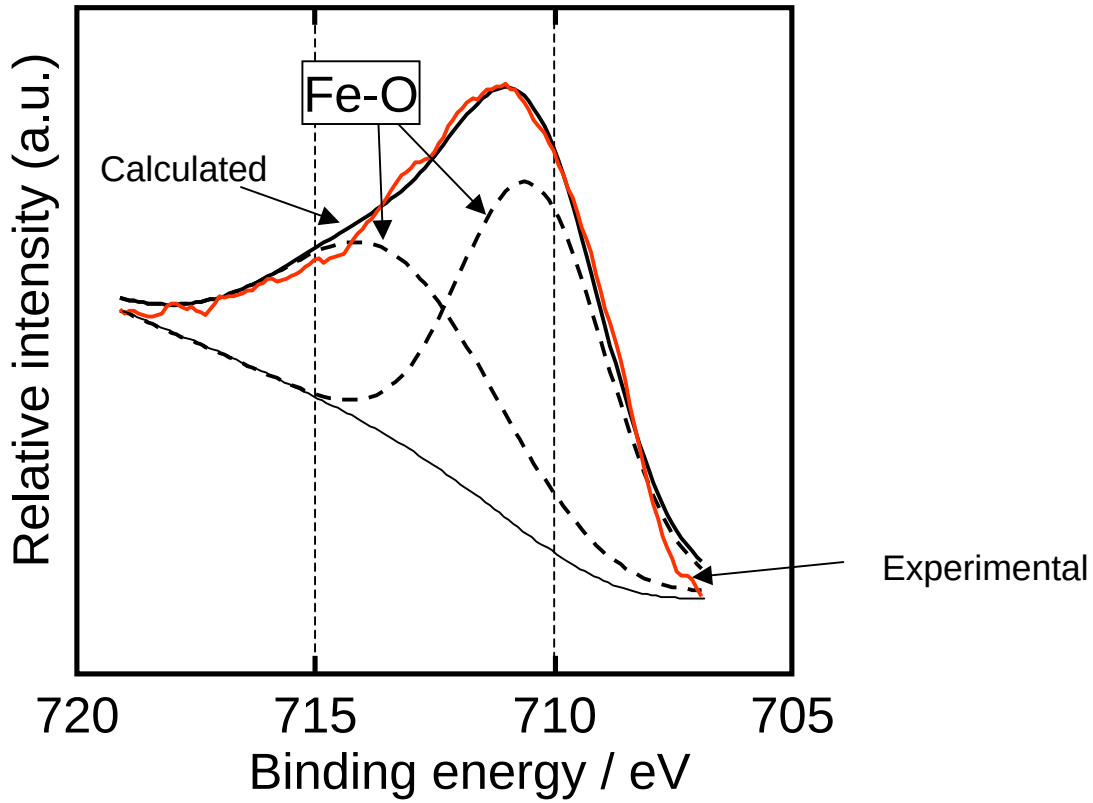
XPS：X線光電子分光法

大気取り出し後

②試料の外観観察
③試料表面のSEM観察
④XRD

定電位分極後の*In-situ* XPS　Fe2p (1)

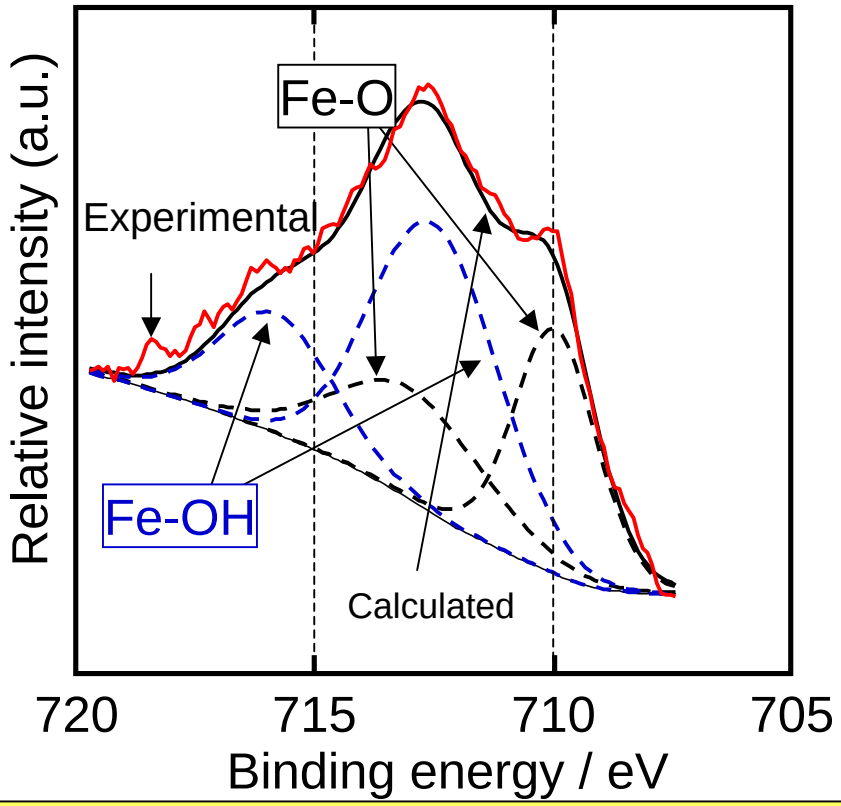
Case1　-0.35V(**大気**), 432ks



大気条件ではFe-O**結合のみが, 低酸素条件では**Fe-O**結合と**Fe-OH**結合が認められる**

定電位分極後の*In-situ* XPS　Fe2p (2)

Case2　-0.35V(**大気**), 432ks
→ -0.80V(**低酸素**), 5184ks



低酸素条件での定電位分極により，大気条件で生成した
Fe-O**結合が減少し，**Fe-OH**結合が増加**

KOBE STEEL, LTD.

In-situ XPSによる腐食生成物の同定結果

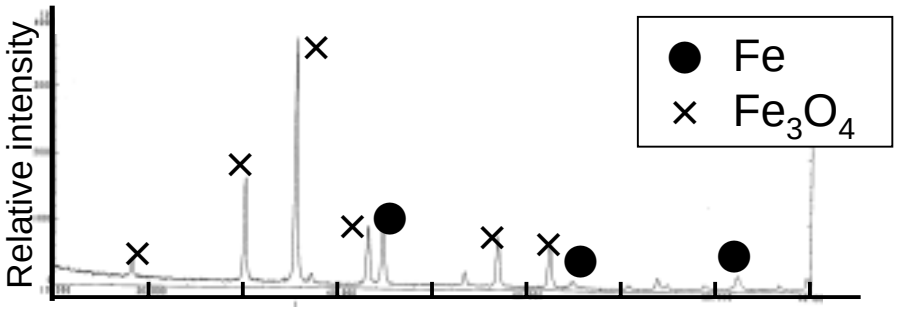
Case	定電位分極条件	同定結果
1	-0.35V (大気)	Fe-O ≫ C-O, CO_3
2	-0.35V (大気) → -0.80V (低酸素)	Fe-OH ＞ Fe-O ≫ C-O, CO_3

★予想される腐食生成物の変化

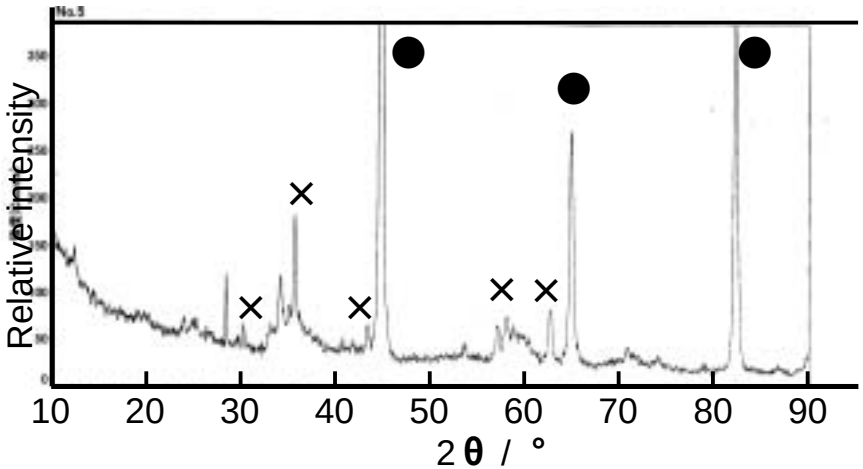
- **大気環境では酸化鉄が主な腐食生成物**
- **還元性環境では，大気環境で生成した酸化鉄が減少し，水酸化鉄が増加**

定電位分極後のXRD (大気取り出し後)

Case1
-0.35V(**大気**), 432ks



Case2
-0.35V(**大気**), 432ks
↓
-0.80V(**低酸素**), 5184ks



XRDによる腐食生成物の同定結果

（大気取り出し後）

Case	定電位分極条件	同定結果		
		強	中	弱
1	-0.35V（大気）	Fe_3O_4	ー	Fe
2	-0.35V（大気） → -0.80V（低酸素）	Fe	Fe_3O_4	ー

★予想される腐食生成物の変化

・ 大気環境ではFe_3O_4が主な腐食生成物

・ 還元性環境では，大気環境で生成したFe_3O_4は減少

まとめ

(1) 大気雰囲気（酸化性）における-0.35Vの定電位分極では，酸化鉄（Fe_3O_4）が炭素鋼の主な腐食生成物として認められた。

(2) (1)の後，さらに低酸素（気相部O_2＜0.1ppm）の還元性雰囲気において-0.55V（　腐食電位）の定電位分極を行ったところ，酸化鉄に加えて水酸化鉄が認められた（酸化鉄＞水酸化鉄）。

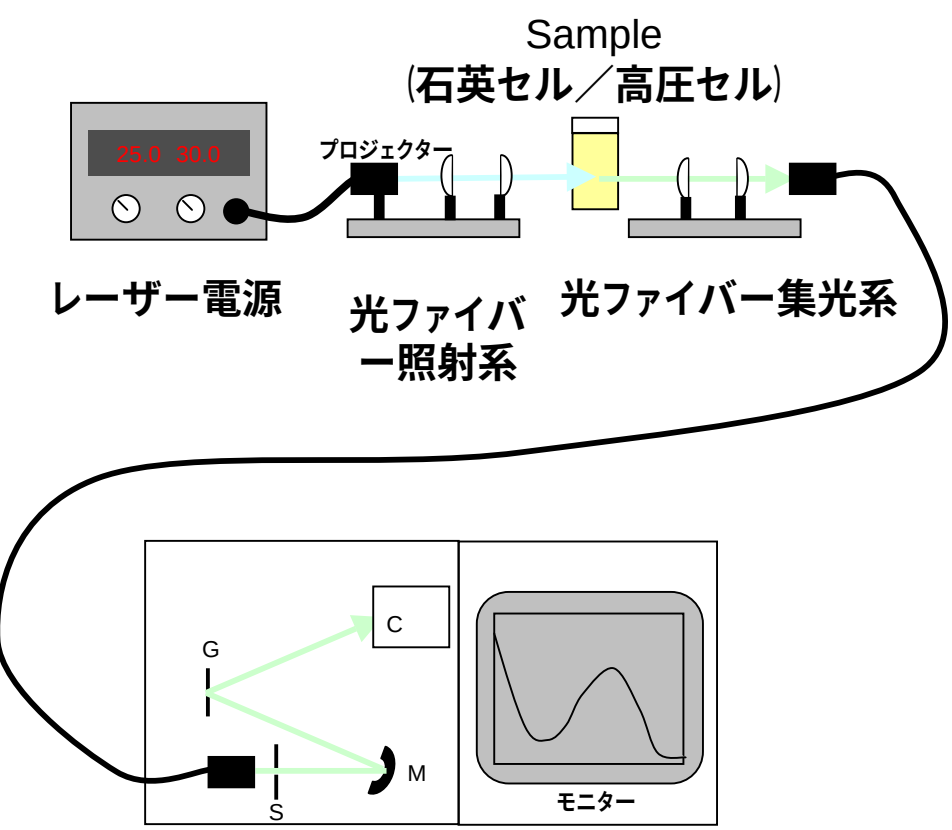
(3) (1)の後，さらに還元性雰囲気において-0.80Vの定電位分極を行ったところ，(2)と同様に酸化鉄と水酸化鉄が認められた（水酸化鉄＞酸化鉄）。

(4) 以上のことから，深層地下などの還元性環境においては，最終的には水酸化鉄が主な腐食生成物として表面に堆積すると考えられる。

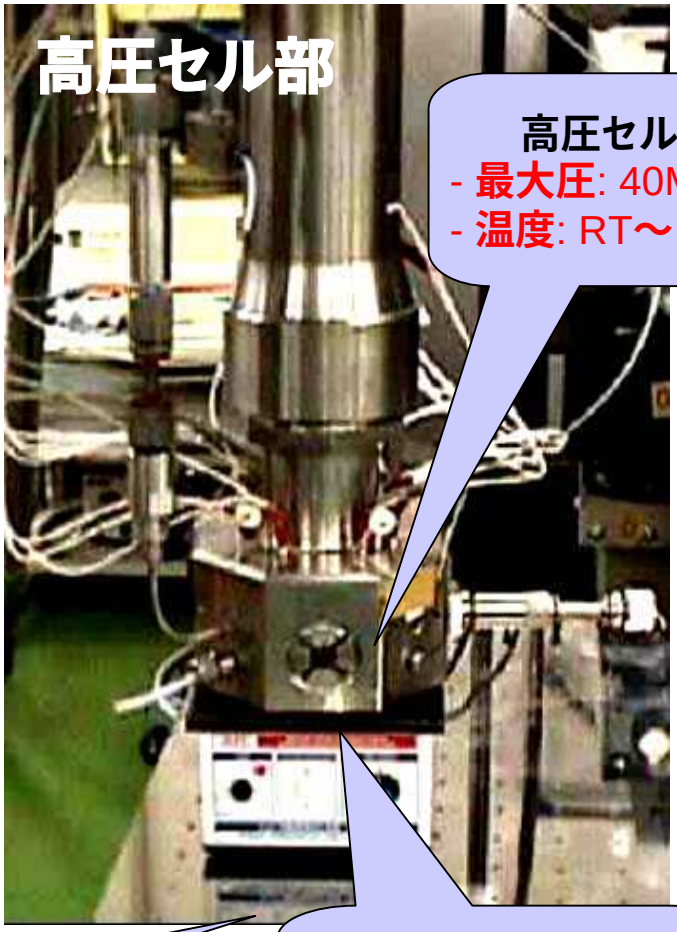
「処分場の還元種･腐食生成物の性能に関する技術開発」

ガス溶解･炭酸錯体形成の評価試験

高圧*in situ* LIF測定システム(装置構成概略)



蛍光光度計
(日立F-3000)

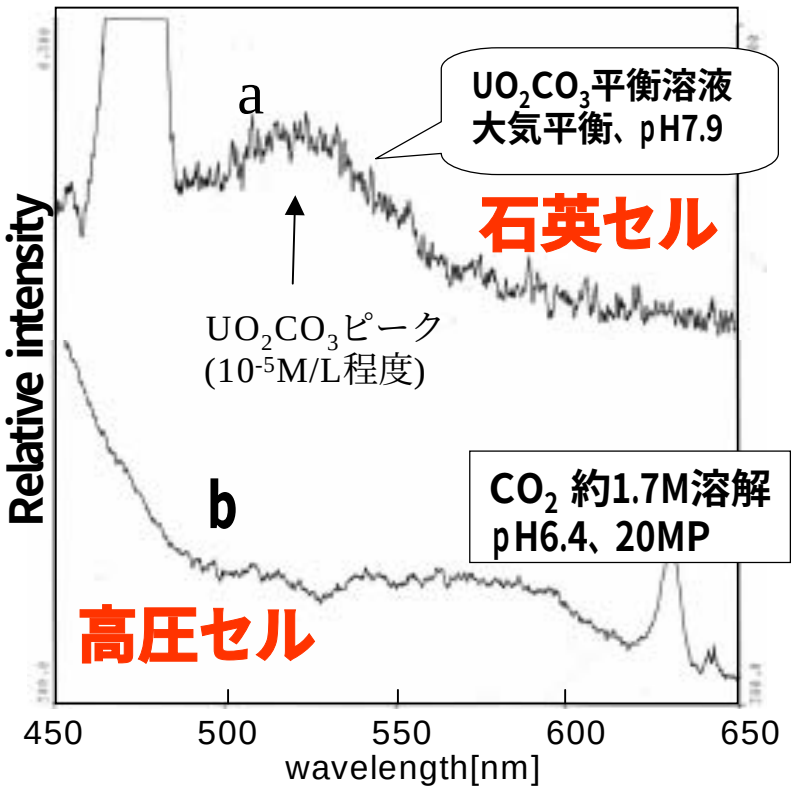


高圧セル
- 最大圧: 40MPa
- 温度: RT～ 60℃

ﾏｸﾞﾈﾃｨｯｸｽﾀｰﾗｰ

サファイア耐圧窓
-観察及び分光分析用
- 径: 25mm

ウラン炭酸錯体の蛍光スペクトル及びウラン濃度の測定結果



溶液状態		圧力 MPa	CO_2 (M/L)	測定値		
				in situ 測定		高圧ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ ICP分析
				pH	蛍光強度	全U (M/L)
a	UO_2CO_3で平衡	0.1	0.0003	7.9	±	3.2E-4
b	CO_2飽和量添加	20	1.74	6.4	−	2.3E-3

- 初期溶液で、UO_2CO_3のピーク確認
- 高圧セルでは、感度低下(1/10)のためノイズレベルに減少

➢高圧下CO_2添加により、U溶解度が一桁増加

KOBE STEEL, LTD.

分光分析法による炭酸錯体溶解度の測定

➢実験手法･装置の開発結果

1. in situ蛍光スペクトル測定法により、**高圧下のU炭酸錯体、U水和錯体のスペクトルの測定が可能**となった。低濃度解析には高感度化が必要。
2. 高圧CO_2雰囲気下のU(VI)溶解度を高圧サンプリングで実測できた。

➢観測された圧力影響

1. CO_2分圧が大気レベルでは、U(VI)溶解度は10^{-4}M レベル。**高圧CO_2下では炭酸錯体が増え、10^{-3}M レベルに増加**する。
2. **高圧CO_2の溶解で、純水ではpHが3～4に低下**。pH緩衝作用物質の存在下では、pHは6～6.5で低下幅は小さい。
3. 炭酸錯体濃度のCO_2分圧による変化は、処分時安全評価に影響を与える可能性がある。

高圧実験装置における成果まとめ

高レベル放射性廃棄物の地層処分場における高圧環境下での化学的･物理的な種々の事象に関する圧力感度の有無を確認した(圧力範囲：最高40MPa)

No	事象	圧力感度
(1)	SiO_2の地下水への溶解度	無
(2)	炭素鋼腐食生成物の化学形態	無
(3)	ベントナイト中の水／陽イオン種の見かけの拡散係数	無
(4)	炭酸錯体濃度	有
(5)	炭素鋼の腐食挙動	有
(6)	圧密透水	有
(7)	ベントナイトの透水係数	有

金属腐食によるガス発生評価研究

雰囲気を制御した状態での腐食試験

金属腐食によるガス発生評価研究

金属の腐食量を測定する方法

- 重量測定法
- 腐食断面観察、　等

⇒

分析中あるいは分析前処理時に
大気中の酸素により微量の腐食
↓
高精度に測定することは困難

炭素鋼の腐食反応：水素発生型

アノード反応：　$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

カソード反応：　$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2\uparrow$

$$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$$

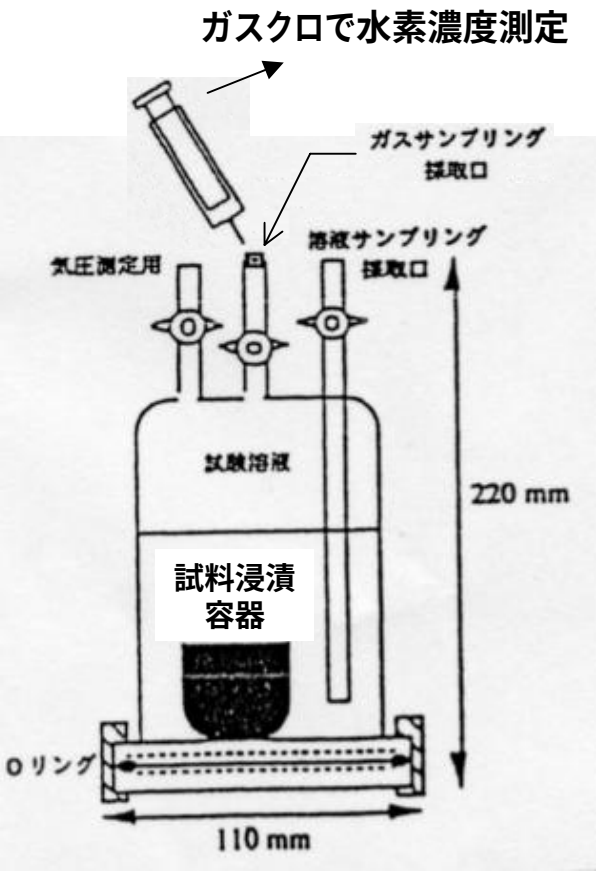
$$(Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2\uparrow)$$

炭素鋼の腐食反応：酸素消費型

$$Fe + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2$$

還元性環境では水素発生型が支配的 → **水素ガス発生量分析により腐食量を定量可能**

KOBE STEEL, LTD.



【問題点】

・処分場は還元環境であり酸素は存在しないため、試験雰囲気中の残留酸素濃度を極力低減させる必要があった。

→試験溶液中の残留酸素や容器つなぎ目などからの大気侵入により10ppm程度までが限界

・信頼性の高いﾃﾞｰﾀの取得、或いは処分場環境での水素ｶﾞｽ発生挙動を評価する観点から、連続ﾓﾆﾀﾘﾝｸﾞが必要であった。

→処分場環境(低酸素、高ｱﾙｶﾘ(=ｾﾒﾝﾄ成分の地下水中への溶出))での金属腐食による水素ｶﾞｽ発生速度は小さく、分析感度の問題からｶﾞｽ蓄積法による間歇(ﾊﾞｯﾁ)ﾃﾞｰﾀ取得が主流

放射性廃棄物の地層処分時の環境条件下で金属腐食が進展すると、水の分解等化学反応により、水素ガス等が発生する。各種の金属腐食に伴うガス発生率、発生量の評価に資するデータの取得、整備。

ガス発生量評価試験方法

1．　ガス蓄積型

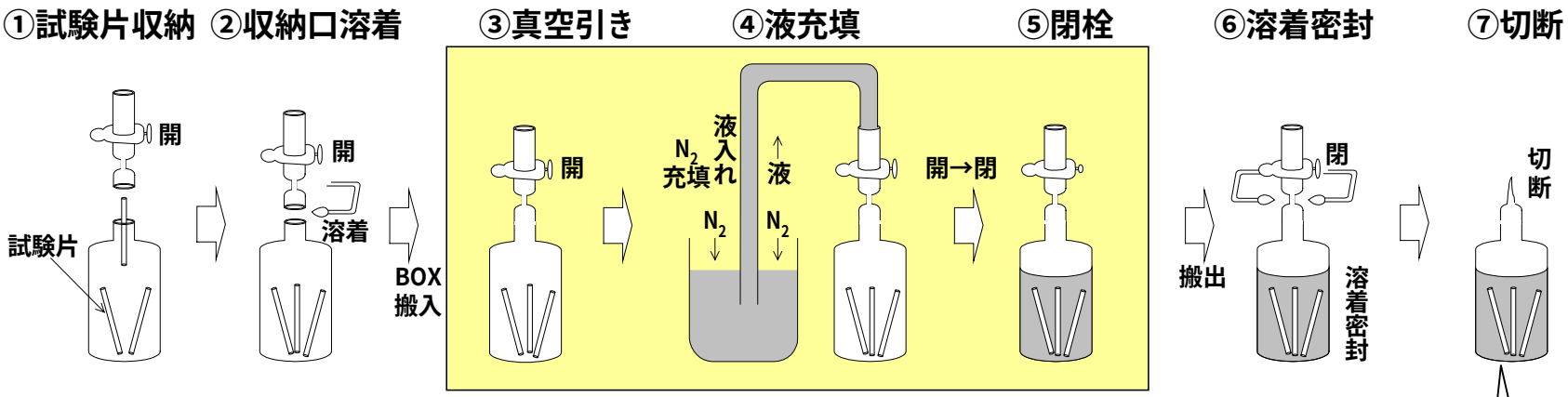
2．　ガスフロー型

ガス発生量評価試験方法の概要

試験装置	概要	特徴	
		長所	短所
ガス蓄積型	大気、不活性ガス等を容器に密封し、所定温度で金属腐食･ガス発生試験を行う。発生ガスは容器内に蓄積する。ガス分析時は容器よりガスをサンプリングし、ガス濃度（または全ガス量）を測定する。	①長期試験が容易 ②極微量のガス発生量を評価可能	①環境条件は経時的に変化 ②発生率（微分値）の評価には不向き
ガスフロー型	大気、混合ガス、不活性ガス等を常に流しながら、所定温度で金属腐食･ガス発生試験を行う。発生ガスはフローガスと共に流下する。ガス分析時のみガスフローを停止し、蓄積したガス濃度を測定する。	①所定の環境条件を長時間維持可能 ②ガス発生率（微分値）およびガス発生量（積分値）の評価可能	①長期試験はやや困難 ②極微量なガス発生量評価には不向き

金属腐食によるガス発生評価研究-1(蓄積型)

金属腐食によるガス発生評価研究-1(蓄積型)

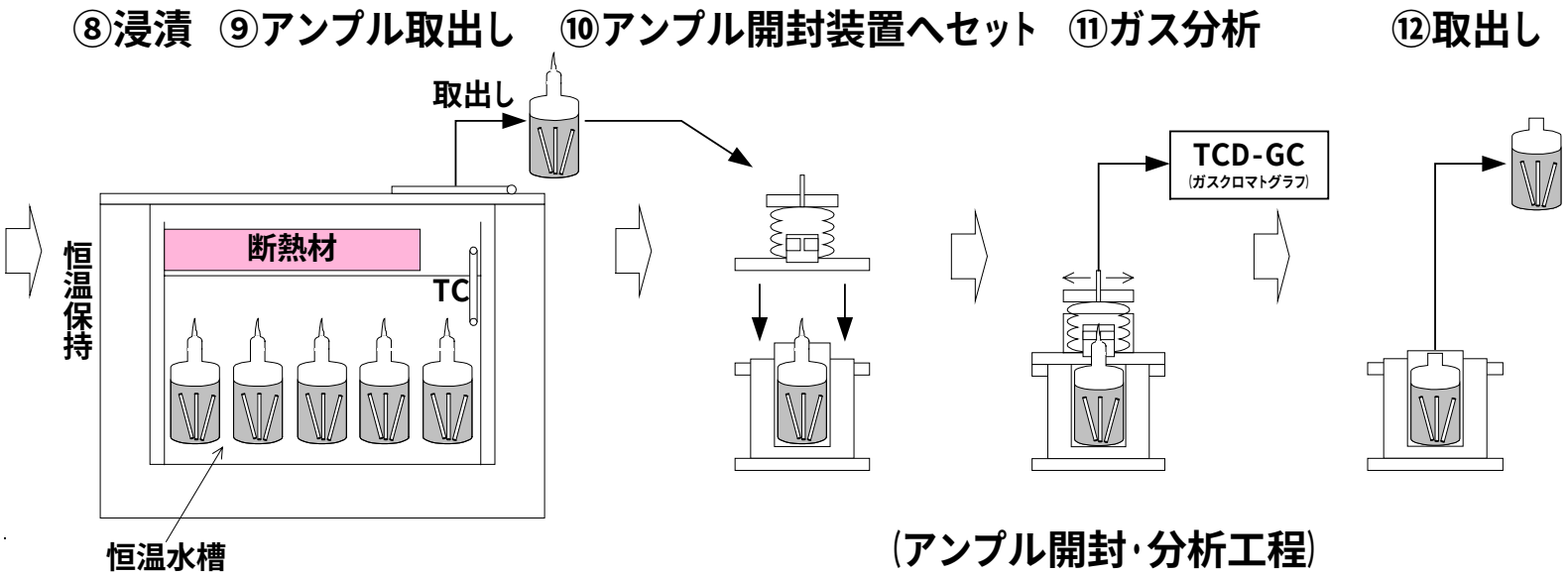


雰囲気制御グローブボックス内

内　圧	+50 mmH_2O
O_2濃度	<0.1ppm (平均30～50 ppb)
CO_2濃度	<0.1ppm
ﾎﾞｯｸｽ容積	約2 m^3
ｸﾞﾛｰﾌﾞ数	12個

溶封アンプルの外観

KOBE STEEL, LTD.



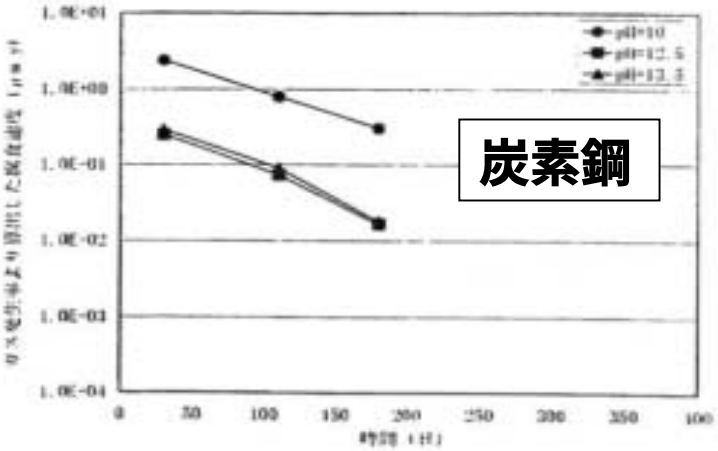
専用装置により真空中で容器を開封

H_2ガスを測定し、微少な腐食速度を評価

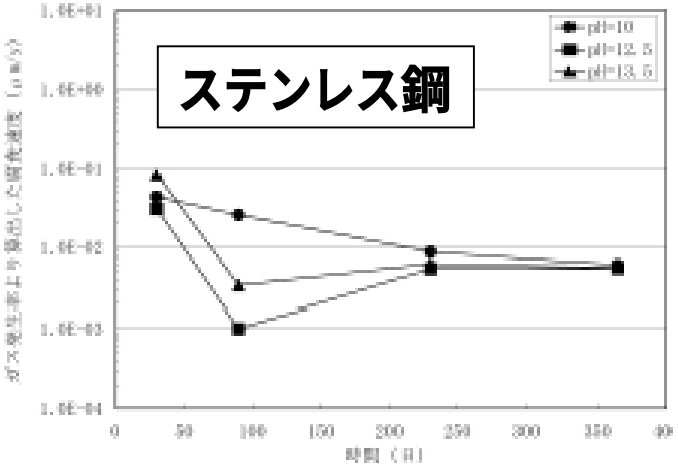
金属腐食によるガス発生評価研究-1(蓄積型)

●ガス蓄積型浸漬試験

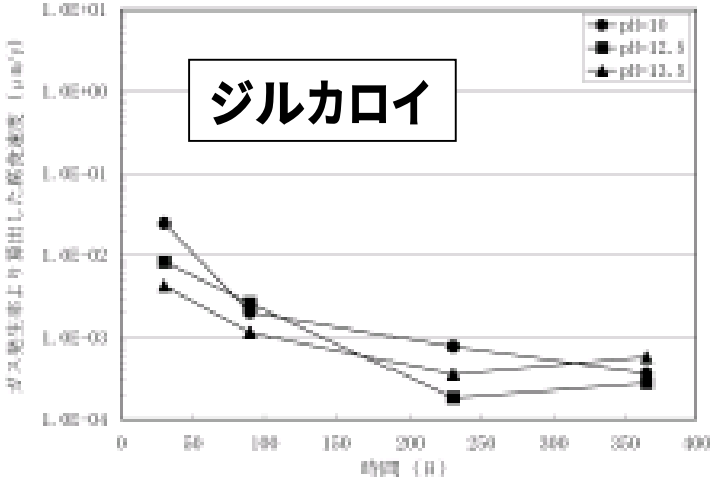
1. 供試材　　：炭素鋼、ステンレス鋼
　　ジルカロイ
2. 試験条件
　・pH　　：10, 12.5, 13.5 (人工海水)
　・雰囲気　　：O_2＜0.1 ppm
　・温度　　：50℃
3. 試験期間　　：1, 3, 6, 12ヶ月



(3Fe＋4H₂O→Fe₃O₄＋4H₂↑を仮定)



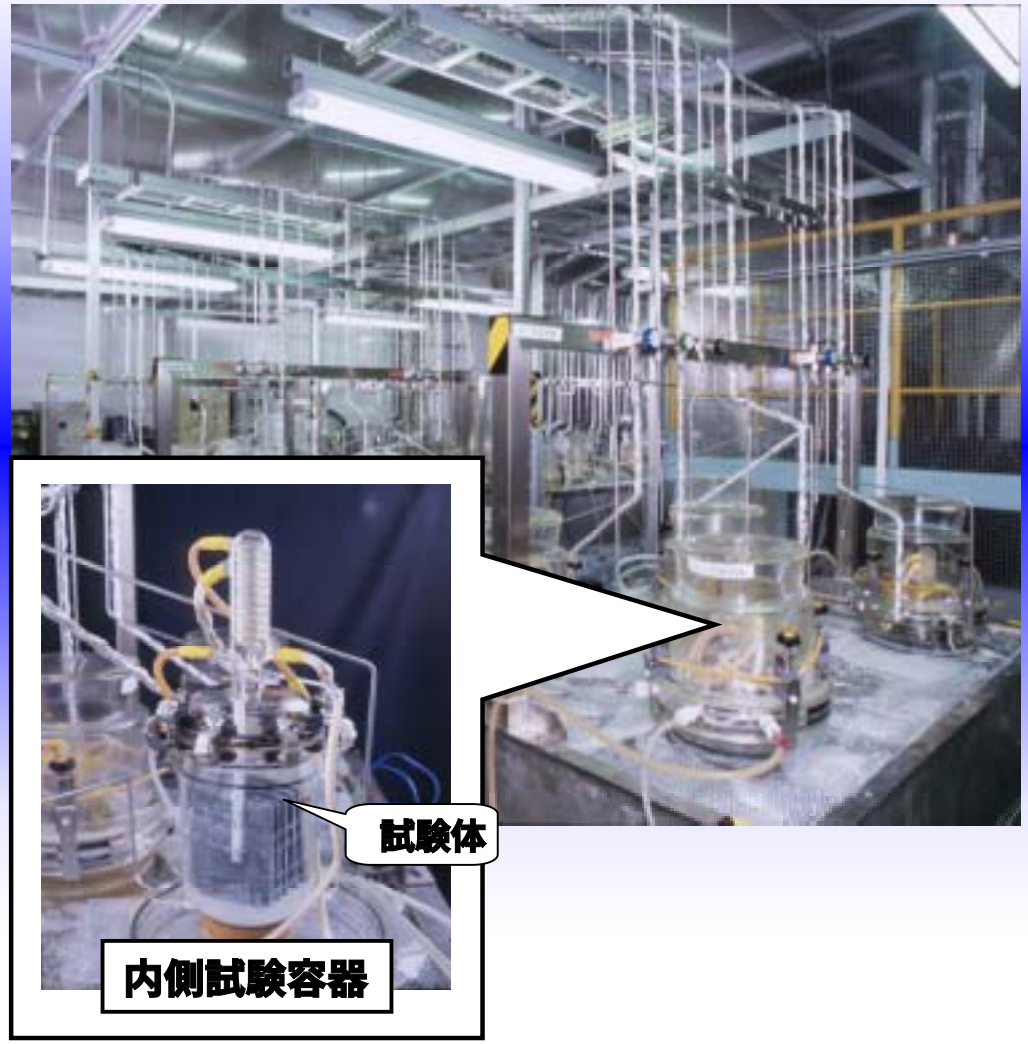
(3Fe＋4H₂O→Fe₃O₄＋4H₂↑を仮定)



(Zr＋2H₂O→ZrO₂＋2H₂↑を仮定)

出典：サイクル機構技報, JNC-TN1340- 2002-001,No15, (2001).

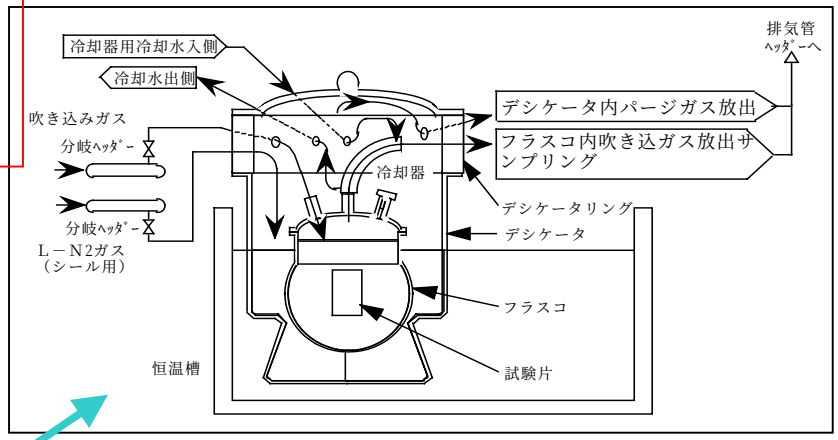
金属腐食によるガス発生評価研究-2(フロー型)



KOBE STEEL, LTD.

Arガス流通下で発生H_2ガスを測定し、微少な腐食速度を評価

試験容器を2重構造にすることで、酸素濃度：<1ppb維持を達成
(ｶﾞｽ分析装置により、酸素濃度の連続ﾓﾆﾀﾘﾝｸﾞも可能)



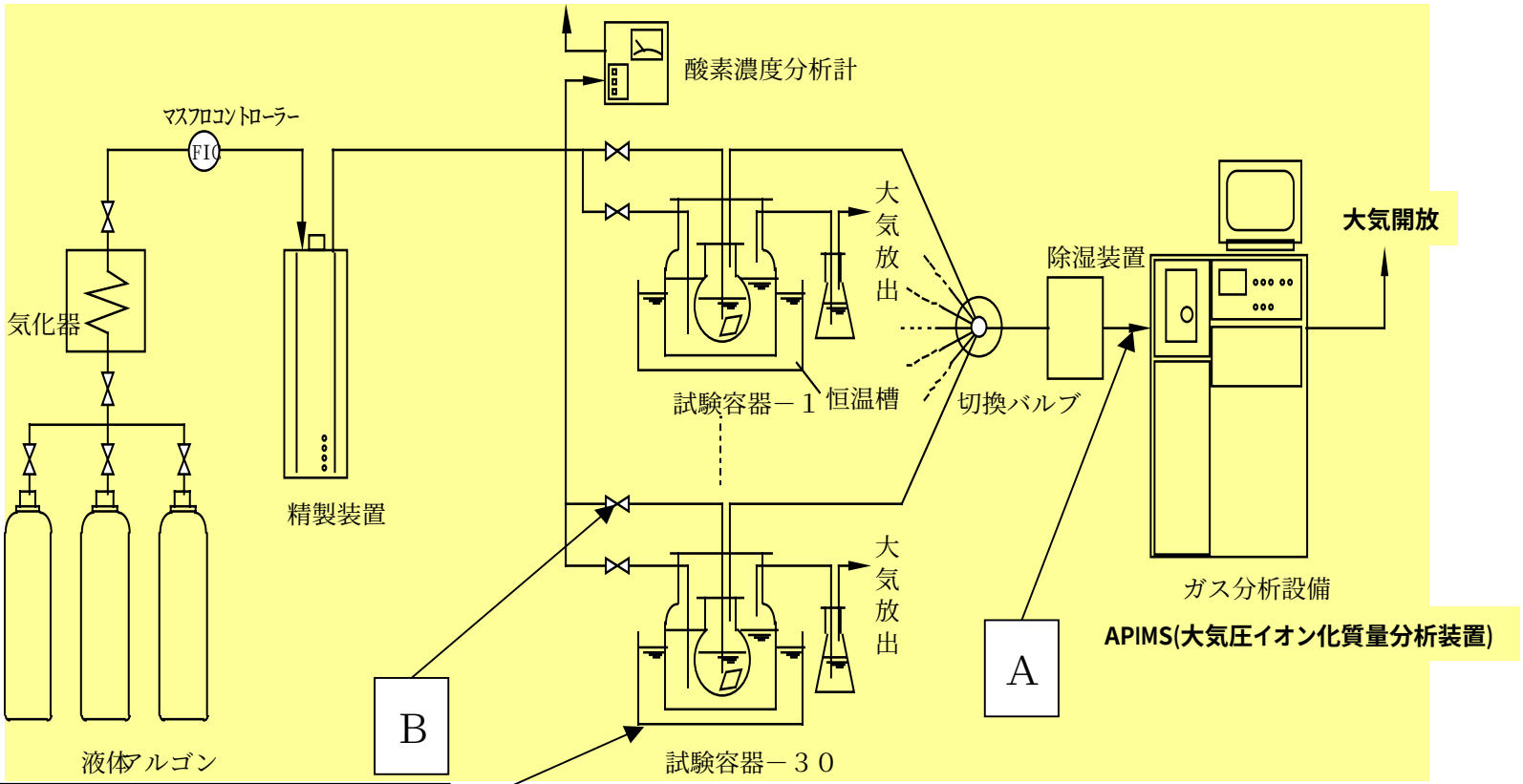
二重ｼｰﾙ容器の概念図

発生ガス

API-MS

発生H_2ガス連続測定装置

下図のA、Bから標準水素ガスを通気し、ガス発生量評価設備全体の較正実施



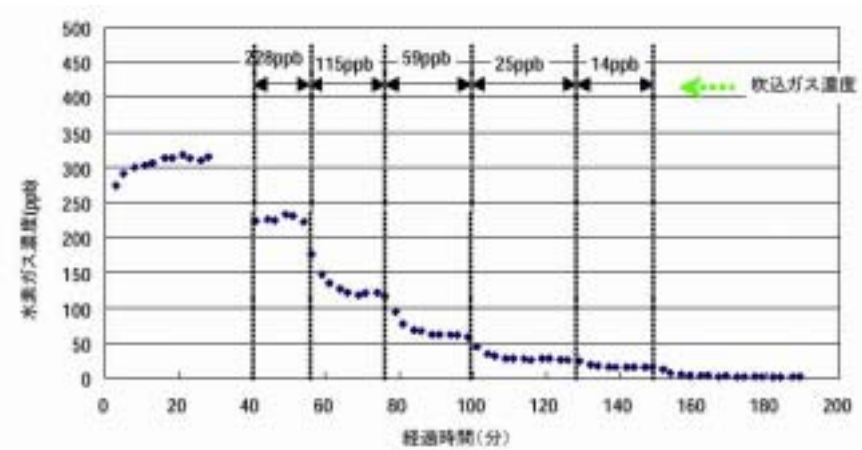
30試料のﾓﾆﾀﾘﾝｸﾞが可能

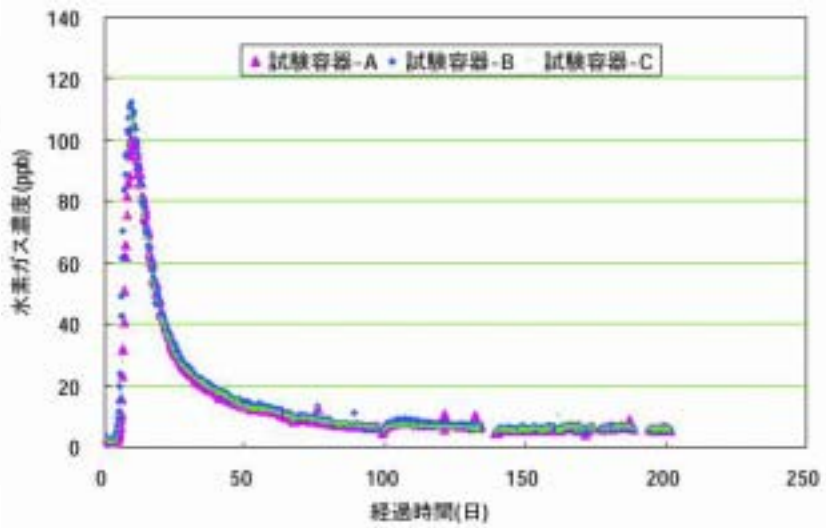
2.5分に1回自動測定可能であり、各種試験条件下での水素ｶﾞｽ発生速度ﾃﾞｰﾀを迅速に測定可能

KOBE STEEL, LTD.

このような設備で重要な点

1. 系統全体が校正できること　→　標準水素ガスで測定精度10%以内を確認
2. 信頼性（再現性）があること　→　複数容器で十分な信頼性を確認
3. 試験環境が常にモニタリングできること　→　酸素等のモニタリング





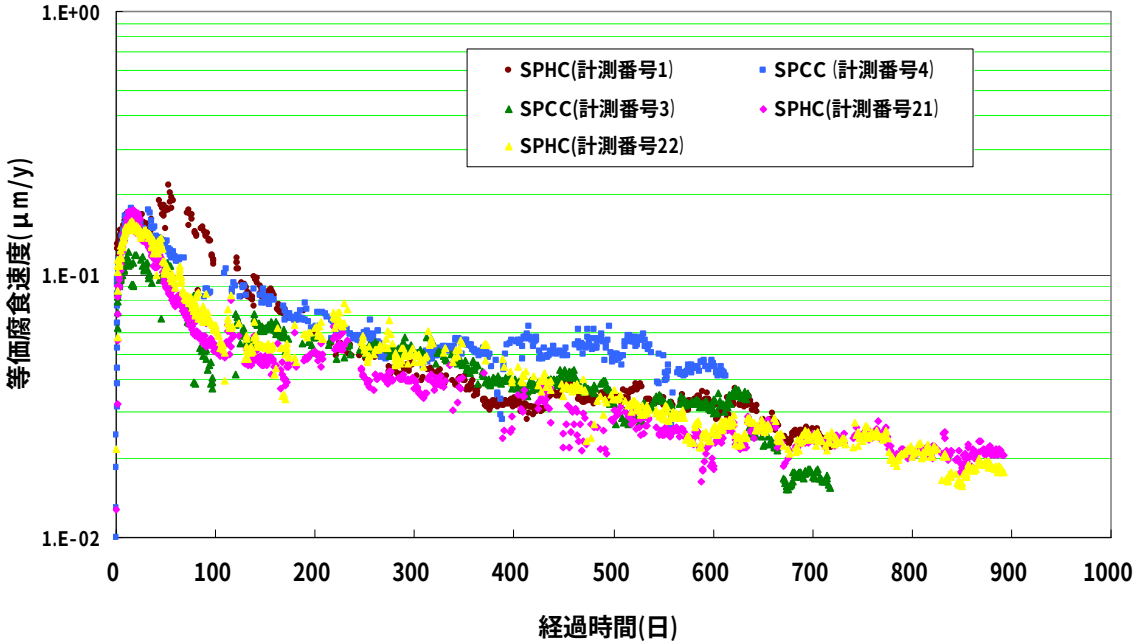
金属腐食によるガス発生評価研究-2(フロー型)

●ガスフロー型浸漬試験

1. 供試材　　：炭素鋼 (SPHC, SPCC)
2. 試験条件
   - ・pH　　：12.5 (Ca (OH) $_2$平衡水)
   - ・Cl濃度　　：5000 ppm
   - ・雰囲気　　：O_2＜0.1 ppm
   - ・温度　　：50℃
3. 試験期間　　：最長892日

出典：原環センター,「平成14年度　低レベル放射性廃棄物処分技術調査　処分高度化システム確証試験　報告書」, 平成15年3月

炭素鋼の等価腐食速度経時変化



経時的な腐食速度の低下をモニタリング可能

KOBE STEEL, LTD.

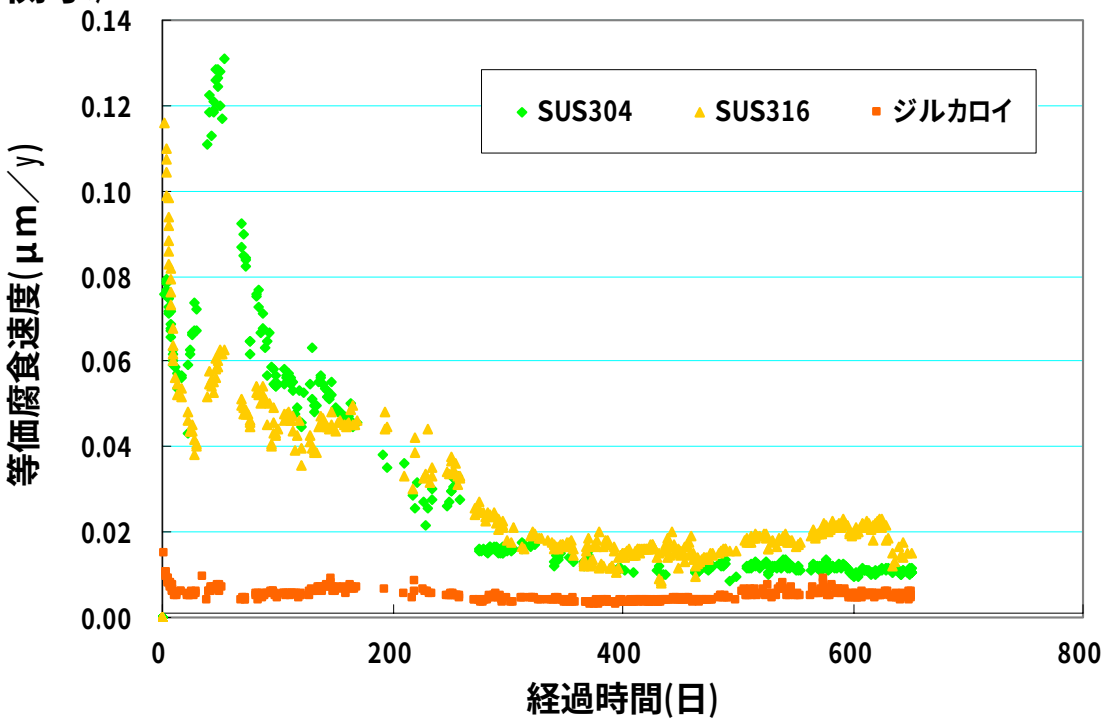
金属腐食によるガス発生評価研究-2(フロー型)

●ガスフロー型浸漬試験

1. 供試材　　：ステンレス鋼、ジルカロイ
2. 試験条件
   - ・pH　　：12.5（$Ca(OH)_2$平衡水）
   - ・Cl濃度　　：5000 ppm
   - ・雰囲気　　：O_2＜0.1 ppm
   - ・温度　　：35℃
3. 試験期間　　：最長652日

出典：神鋼技法,「低酸素環境下での金属の腐食に伴い発生する水素ガスのモニタリング」, 2003年12月

ステンレス鋼及びジルカロイの等価腐食速度経時変化



各材料の経時的な腐食速度の変化をモニタリング可能

KOBE STEEL, LTD.

シミュレーション

(1)　2次元移流地球化学計算コードによる処分場環境予測解析

・Eh予測　、　・ｐH予測、　等

環境変化予測解析モデルの現（マクロモデル試計算の結果の一例）

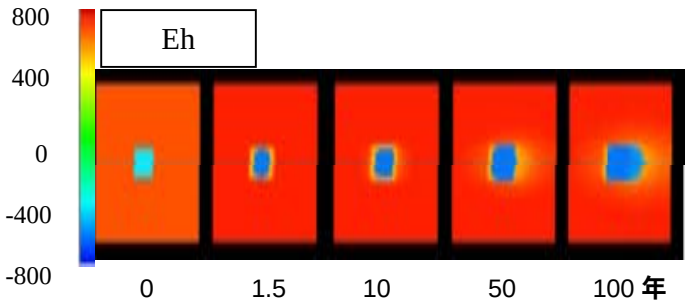


Fig.　Ehの二次元コンタ図

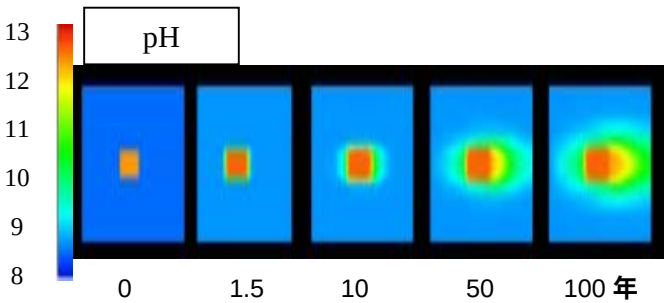


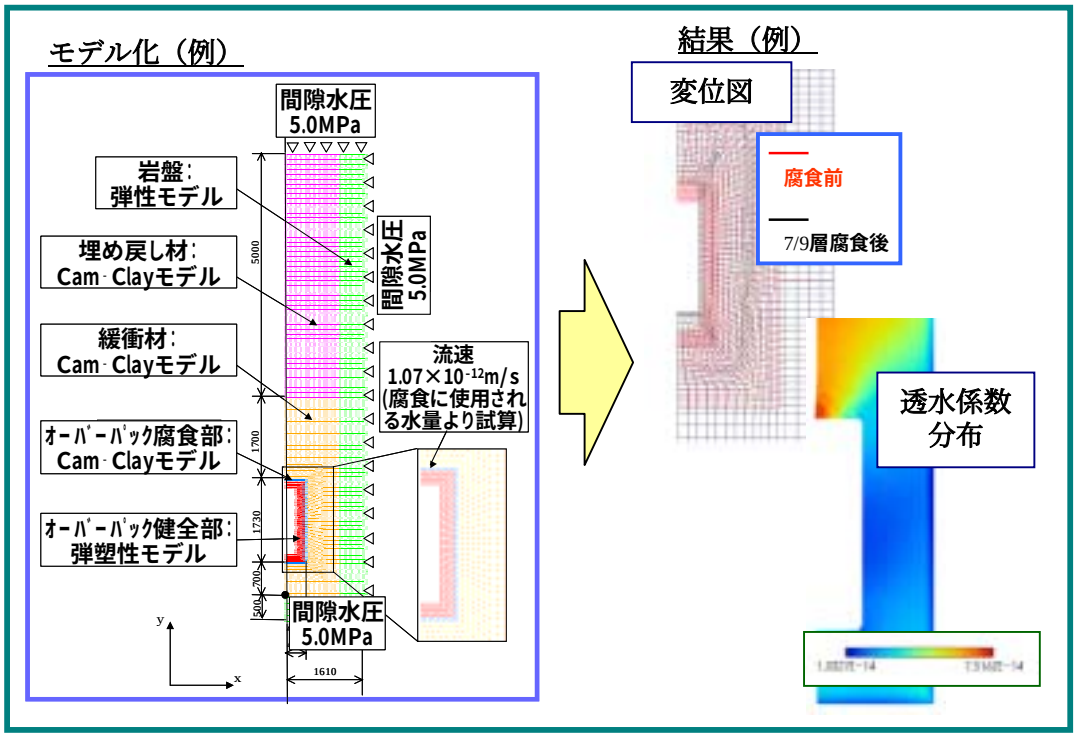
Fig.　pHの二次元コンタ図

KOBE STEEL, LTD.

シミュレーション

(2)　2次元粘弾性コードによる人工バリアの圧密浸透流解析

- ベントナイト挙動予測
- ニアフィールド挙動予測、　等



KOBE STEEL, LTD.

まとめ

・低酸素雰囲気制御装置は技術的に確立。

・高圧を付加した装置は開発課題有。

⇩

データの蓄積による精度向上に努めている。