

CT—XRD 連成法を利用したベントナイト中における炭素鋼の 微小腐食物質の発生と拡散に関する空間構造および成分の観察 Observation of Incidence and Diffusion of Micro Corrosion Products from Carbon Steel Placed in the Bentonite Using Integrated CT-XRD Method

鵜山 雅夫^a, 人見 尚^a, 梶原 聖太郎^b, 杉山 隆文^c
Masao Uyama^a, Takashi Hitomi^a, Kentaro Kajiwara^b, Takahumi Sugiyama^c

^a(株)大林組, ^b(財)高輝度光科学研究センター, ^c北海道大学
^aObayashi. Co. Ltd., ^bJapan Synchrotron Radiation Research Institute, ^cHokkaido University

放射性廃棄物処分手野において、我が国においては深度 300 M 以深に高レベル放射性廃棄物を処分することが、国家プロジェクトとして進められている。それに伴い大深度において人工バリア試験等の原位置実規模模擬試験が、各研究機関によって実施されている。その中で人工バリア試験では、使用材料の人工バリア材料（コンクリート、ベントナイト、炭素鋼金属）の材料自体の評価や長期安全評価をするために、使用された各種材料供試体を採取し分析する研究が行われる予定である。この課題では、人工バリア材料の一部である金属とベントナイトの長期接触による影響評価手法を確立し、地層処分手野における人工バリア材料の長期安全性を向上させる。

キーワード： 金属材料, 腐食, 粘土鉱物, X 線 CT, X 線回折

背景と研究目的：

放射性廃棄物処分手野において、高レベル放射性廃棄物を安全に処分するために、人工バリア材料を利用した各種研究が実施されている。人工バリア材料は、コンクリート、ベントナイト、炭素鋼金属が候補として採用されているが、まだ材料自体の評価は完全に理解されておらず、今後も精度の良い検討が必要である。これら選定される材料の評価は、処分場の設計に大きく反映し、長期安全性評価を実施するにあたって重要な課題となる。その材料評価のうち、各種材料が長期接触による影響評価とバリア機能評価に関する研究が進められており、一般的に利用されている観察面を露出した SEM-EDX や EPMA 等の分析手法では、材料を加工時や観察時に空気と接触するリスクが高いため、本来の状態を高精度で観測することができない。そこでこの課題では、放射性物質を格納するオーバーパックの候補材料である炭素鋼金属と、その周辺に設置される圧縮ベントナイトの長期接触による影響評価を、非破壊による CT-XRD 連成法採用することにより各材料の境界面を精度良く観察し、これらの問題を解決しようと試みた。本実験では長期安全性を評価する一つの水準として、非破壊 CT により腐食による鋼材の減少速度を明らかにし、X 線回折実験ではベントナイト側に広がる腐食生成物の種類を同定することを目標とした。

実験：

金属ワイヤ入りベントナイト供試体に対し、透過像とマイクロビームを用いた X 線回折により局所的な構成材の計測を実施した。供試体は図 1 上部の構成で、直径 5.0 mm、長さ 10 mm、厚さ 0.5 mm の円筒形セラミック容器に鋼線を通した圧縮ベントナイト（クニゲル V1）を挿入し、酸素の接触が無いよう入口をシリコンゴムで蓋をした。鋼線は 2 本の直径 0.1 mm 炭素鋼鋼線（SWRS82A）を用い各鋼線の間隔は 2 mm とした。鋼線の腐食方法としては、片側の炭素鋼鋼線に電流負荷させた腐食促進試験を実施し、試験前後での評価と日数の違いによる変化を確認した。

測定条件は、以下になる。X 線 CT では、エネルギーを 45 keV とし、露光時間を 700 ミリ秒、投影数を 1500 とした。画素数は、上下方向に 768、左右方向に 940、画素長は水平鉛直方向共に 5.22 μm とした。X 線回折では、BL28B2 の白色光源を用い、回折角は 20° とした。このため得られる XRD プロファイルはエネルギー分散型のものになる。測定時間は一点あたり 5 分として、測定期間内は供試体を回転させて多くの結晶情報を取り込むこととした。

結果および考察：

鋼線の体積測定を実施するため、CT 画像解析を行った。解析方法は、まず鋼線部とそれ以外のベントナイト部とを区別するために、再構成した 8 ビット階調の CT 断面画像を吸収係数 $0.0 \sim 10.0 \text{ cm}^{-1}$ に相当するようコントラスト調整し、輝度の大きな $200 \sim 255$ 画素値（線吸収係数 $7.8 \sim 10.0 \text{ cm}^{-1}$ に相当）を持つ画素を鋼線未腐食部と判断した。ただし、その断面画像中の鋼線部分以外にも線吸収係数 $7.8 - 10.0 \text{ cm}^{-1}$ を示す画素がノイズなどにより存在したため、線吸収係数 $7.8 - 10.0 \text{ cm}^{-1}$ を示す画素のうち、鋼線の断面と連続していない画素をクラスターラベリングで選別を行い除外した。図 2 に腐食促進時間と CT 画像解析により算出した鋼線未腐食部の体積量の結果を示す。図中の青線はファラデーの法則に基づいた計算結果である。この青線付近で観測されたサンプルを選択し、CT 画像を 3D 化した画像を図 3 に示す。この画像は図 1 で示したシリコン下部から下側 4 mm までの長さの部分を示しており、表示されているチューブ状の物体は、圧縮ベントナイトに設置した 2 本の炭素鋼鋼線のうち、アノード側の鋼線未腐食部の体積を表示した結果である。従来の鋼線未腐食部を確認するには、供試体を解体し金属に付着した腐食酸化物を取り除き、その重量差でしか計測できなかったが、この方法により非破壊で全体腐食量を定量的に計測評価できた。また、図 2 で確認できるが、それ以外の腐食が進んでいない試験結果が存在する。理由として考えられることは、本来腐食に伴う電子イオンの移動が、ベントナイト中に存在する Na や Ca といったイオン化傾向の高い元素への電子拡散が考えられる。また、一部にアノード側鋼線が均一に腐食していない部分が存在することから、局部腐食により腐食が進行しなかったと思われる。ベントナイトは自然由来のものであることと、打ち継ぎ方法によりベントナイトを容器に充填させたことによる部分的な鋼線周辺のベントナイト密度の偏りである。これは実規模の人工バリア試験にも言えることであり、不確定要素として今後検討する必要がある。

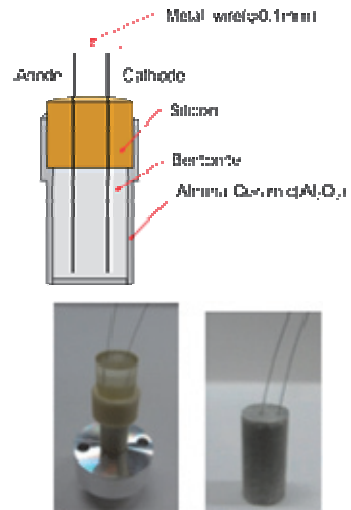


図 1：使用供試体詳細

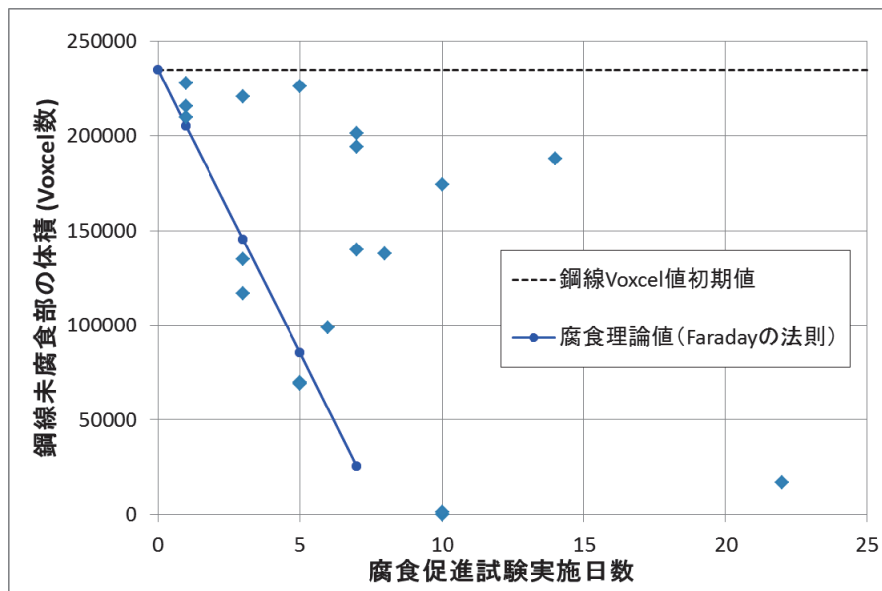


図 2：腐食促進試験時間と CT 画像解析結果

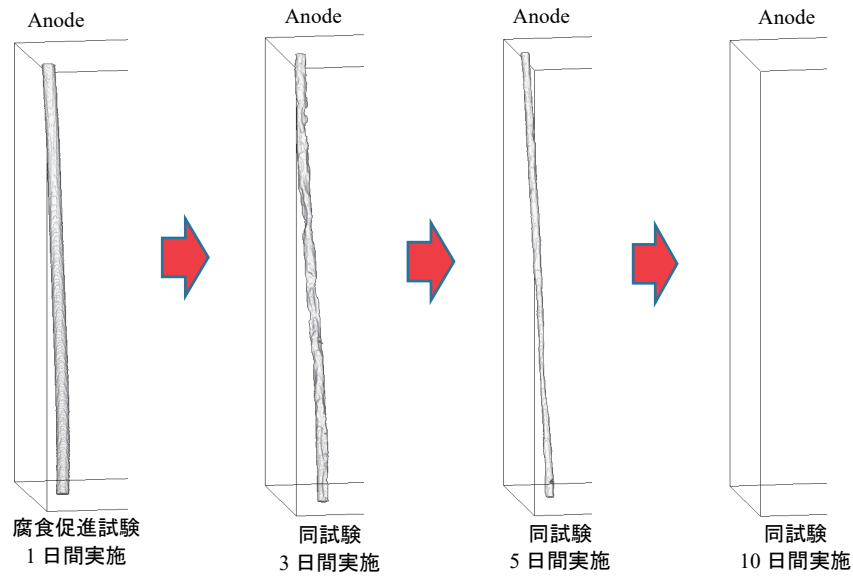


図3：腐食促進試験時間の違いにおけるCT画像解析結果

次に供試体の試験時間変化 XRD 分析結果について述べる。対象供試体は、腐食促進試験日数 1 日、8 日、22 日とした。図 4 は図 5 中の赤い点で示した位置での回折プロファイルを示しており、図 4(A) 中にはベントナイトの主成分である Montmorillonite の回折ピークのエネルギー値を破線にて示したグラフである。同様に、図 4(B) には発生が期待される腐食生成物 Goethite の回折ピークのエネルギー値を示した。この結果より、エネルギー量 35 keV 付近において試験日数が増えるにつれ Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) のピークが明瞭に確認できた。これは中心の金属が周辺の酸素やベントナイトにより腐食し、酸化生成物が発生しベントナイト側に拡散していることが考えられる。図 5 右側が、腐食促進試験 22 日後の供試体切断後の断面写真であり、実際 XRD 分析した箇所に赤錆 (Fe_2O_3 又は FeOOH) が確認できることから、XRD 分析結果と一致している可能性が高い。今後も他鉱物の回折プロファイルによる照合や、他分析手法結果と比較し、微量の変化に対する検討を実施する。

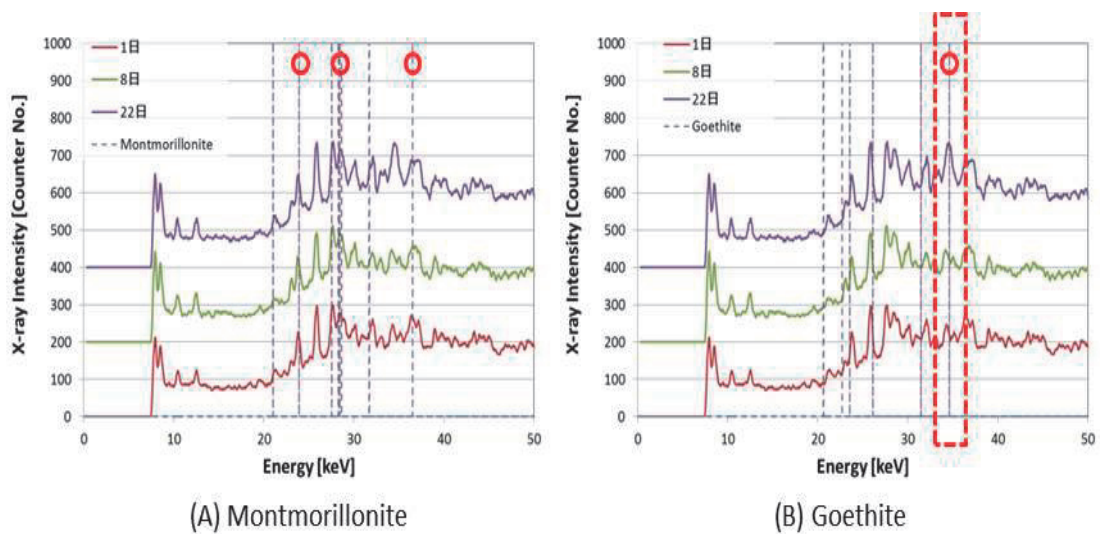


図4：XRD プロファイル（試験時間による比較）

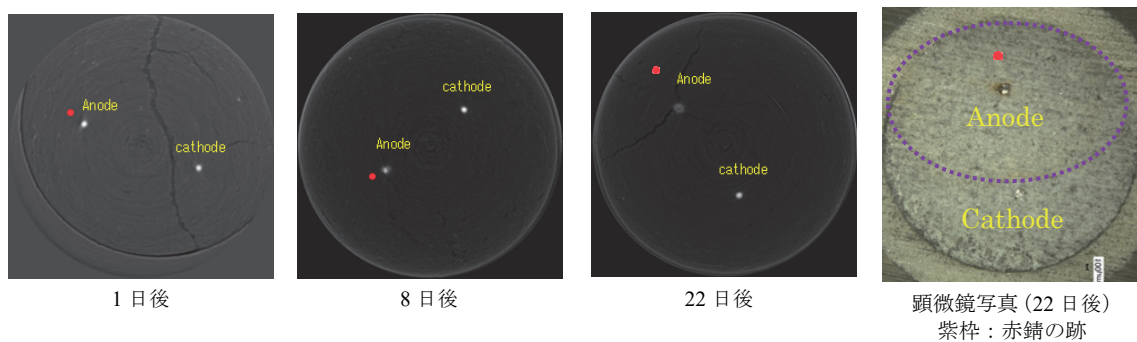


図 5 : 各腐食促進試験日数における XRD 分析位置

今後の課題 :

現在分析は継続中であるが、他の分析手法の結果を参考に、XRD プロファイルの最適化を実施し、周辺ベントナイトへのイオン拡散状況を定量的に評価検討する。また、電気化学を利用した腐食促進試験のデータも再度解析し、金属腐食の形態をより詳細に分析する事も考慮する。