

土壌埋設鋼材の長期腐食挙動に関する研究

成果概要

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1991年3月

日本鋼管株式会社

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、限られた関係者だけに配布するものです。従って、その取扱には十分注意を払って下さい。なお、この資料の供覧、複製、転載、引用等には事業団の承認が必要です。また今回の配布目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

This document is not intended for publication. No public reference nor disclosure to the third party should be made without prior written consent of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

本資料についての問合せは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

土壌埋設鋼材の長期腐食挙動に関する研究

平林 清照* 玉田 明宏**

要 旨

本研究はナチュラルアナログ研究により、オーバーバックの第一候補材である炭素鋼の土壌中での長期腐食挙動を評価し、腐食モデルの作成、確証に資することを目的に実施したもので、以下の成果が得られた。

- (1) 掘削調査により、淡水成粘土中の鋼材の腐食量を調査した。
 - ① 粘土中の腐食は、極めて小さい。これは、中性低酸素条件によるものであると推定される。
 - ② 実測と極値統計による最大孔食深さを求めた。その結果を式 $H = a Y^n$ に適用し、 $n = 0.5$ の値を得た。そして、実測値と極値統計による推定値から、本式により長期腐食の予測をおこなった。実測値は、限られた面積の結果であるため、極値統計で求めた推定値の方が妥当であると判断される。
 - ③ 今後は、データ数を増加することによる精度の向上が必要であろう。
- (2) 精製ベントナイトの物性測定を一年間実施することにより、淡水成粘土との類似点、相違点を解明した。
 - ① ベントナイトの環境因子は、鉱物質、土の分析及びプローブ計測の結果によれば、pHを除いて基本的には、ほぼ淡水成粘土と類似であった。
 - ② ベントナイト中の鋼材の腐食量は、極めて小さい。しかしながら、この内でも比抵抗の低いほど、塩化物の多いほど腐食が大きい。この理由は、低溶存酸素下における腐食生成物保護皮膜の性状と関係があるものと思われる。

本報告書は、NKK（日本鋼管）が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号 : 020D0115

事業団担当部課室および担当者 : 東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室（本田明）

* : 応用技術研究所 原子力研究室

** : 総合エンジニアリング事業部 品質保証部

Study on long term corrosion behaviors of carbon
steels in underground soil environment

Kiyoteru Hirabayashi *

Akihiro Tamada **

A b s t r a c t

The purpose of this natural analogue study is to make and to validate the corrosion model of carbon steel for long term corrosion behavior in soil. Following results were obtained through the investigation of carbon of steel water pipe buried in soil.

- (1) The corrosion behavior was investigated for the water pipes which were taken by excavating from fresh water deposited clay.
 - ① The corrosion in the clay is extremely small. This behavior is expected due to neutral and low oxygen condition.
 - ② The maximum pitting depths were measured and also the extreme value was obtained. With applying these data to the equation of $H=aY^n$, $n \approx 0.5$ was obtained. From the values of actual measurement and extreme value statistical method, prediction of the long term corrosion can be carried out. Since the measured values were obtained from limited areas, it is judged that the estimated values obtained from the extreme value statistical method are more appropriate than the actual ones.
 - ③ It is necessary to acquire these data for the detailed evaluation.
- (2) Through the implementation of measurement for the physical properties of refined bentonite for one year, the resemblance and difference between fresh water deposited clay and refined bentonite were clarified.
 - ① With the results of mineral and soil analyses and probe measurement referring, the environmental properties of bentonite resemble basically to the fresh water deposited clay except the values of pH.
 - ② The corrosion rate in bentonite is very small. However, the lower its specific resistance and the higher its chloride contents, the larger corrosion rate was observed. It appears that these are effected by the properties of protective film produced by corrosion under low dissolved oxygen.

Work performed by NKK Corporation under contact with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison: Geological Isolation Technology Section, Waste Technology Development Division, Tokai Works

* : Nuclear Plant Lab., Engineering Research Center.

** : Quality Assurance Departments, Engineering Division.

成果概要

放射性廃棄物を地層処分した場合に想定される現象に類似する天然の現象はナチュラルアナログ (Natural Analogues) と定義されている。

動燃事業団殿ではナチュラルアナログの研究に関して地層処分研究開発項目の中でも重要項目と位置付けられており、天然バリアと人工バリアのナチュラルアナログ研究を総合的に進めている。

本研究はナチュラルアナログ研究により、オーバーバックの第一候補材である炭素鋼の土壌中での長期腐食挙動を評価し、腐食モデルの解明に資することを目的として3年間にわたって実施したものであり、本報告書は平成2年度分の成果をまとめたものである。

昨年度までの研究において処分環境下での炭素鋼の腐食モデルを構築した。本年度は、このモデルの精度の向上のために、土壌(粘土)中に長期埋設されている鋼材について追加調査した。腐食と環境条件との関係から長期腐食を評価した。これらを追加した結果、腐食モデルが妥当であることがわかった。

本研究においては標記に示すテーマで実施し、以下に示す結果を得た。

1. 粘土中埋設鉄管の腐食量及び環境条件の測定

本章では淡水成粘土中鋼材の経年腐食量を推定するために、経過年数27年(豊島-1)、30年(豊島-2)の粘土中埋設水道管の近傍の土壌環境並びに管の腐食状況の調査を行った。その結果は以下に示すように要約される。

(1) 土壌環境調査

淡水成粘土中埋設鉄管を掘り上げた時の土壌環境の現地計測データと土の分析結果を Table 1 に示す。管まわりの土壌は、豊島-1で12^Hと9^Hが粘土で、3^Hと6^Hが砂まじり粘土であった。豊島-2は外観の目視観察では全周粘土であったが持ち帰り後の詳細調査では6^Hと9^Hが粘土であった。。

掘削後の土壌環境については平均値で示すが、土壌比抵抗は、豊島-1が5,927Ω・cm、豊島-2が2,928Ω・cmでどちらも粘土としては高い値である。酸化還元電位は2地点ともバラツキが大きい豊島-1の228 mV、豊島-2の301mVと酸化性の環境であ

った。プローブ自然電位は豊島-1の-794mV、豊島-2の-764mVとやや卑な電位を示した。pHは、豊島-1が7.4、豊島-2が8.4とほぼ中性である。管対地電位は、豊島-1が-550mV、豊島-2が-519mVであった。

また、土の分析で、粘土分は豊島-1が20.5%、豊島-2が23%とほぼ同一の値で粘土としてはやや少ない。含水率は、豊島-1が28.5%、豊島-2が28%でほぼ同一の一般土壌の値である。塩化物は豊島-1が0.25mmol/kg、豊島-2が0.96mmol/kgと低い値である。豊島-1は硫酸塩0.37mmol/kgで豊島-2は0.95mmol/kgであった。土のpH値は、豊島-1は7.7、豊島-2は8.0と中性の値であった。酸化還元電位は、豊島-1が303.5mV、豊島-2の302mVで普通の酸化性を示している。硫化物イオンは、3ヶ所とも1mg/kg以下と小さい。

このことから、豊島-1、豊島-2の土壌は淡水成粘土を示している。土の成分分析結果は2ヶ所ともSiO₂の含有量が約60%、次にAl₂O₃、Fe₂O₃の順になっており、ほぼ2ヶ所とも同様な傾向を示した。

(2) 管体腐食状況

掘上げ管のブラスト後の腐食状況の1例(豊島-1)をPhoto.1に示す。

豊島-1、豊島-2の腐食状況についてまとめた表をTable 3に示す。管体の腐食状況は、豊島-1では3Hと6Hが管天砂混じり粘土だったこともあり、砂と粘土の境界部で管軸方向にマクロセルによると考えられる腐食があった。これを除く下部の粘土部分の腐食は軽微であった。

豊島-2についても全体に粘土で覆われていたが、付着土除去後の管体腐食状況から各所に錆コブが認められていることから、粘土の不均一によるマクロセル腐食があったことを示唆していて、粘土部分は6Hと9H部分になると考えられる。

管材質は2ヶ所ともすべて片状黒鉛鉄管であった。1例として豊島-1のサンプル管の顕微鏡組織をPhoto.2に示す。

X線回折と発光分光分析の結果によると、錆は2地点ともSiO₂が検出されたことから土混じりの錆コブであることを示している。

腐食量については、Table 3に示す如く粘土下での最大孔食深さは豊島-1が3.8mm、豊島-2が3.2mmであった。腐食速度にすると、豊島-1が0.14mm/y、豊島-2が0.11mm/yであった。

(3) 極値統計手法による腐食量の評価

現地調査は、1 mと短くまたマクロセルを受けている部位もあり、使用できるサンプルが少ない。かつ、最大孔食深さは、極値分布をすることから極値統計手法を用いて最大孔食深さの推定を行った。豊島-1は、最大孔食深さの最頻値が3.2mm, 最大値(信頼確率0.99%)が4.6mm となり、豊島-2は、最大孔食深さの最頻値が4.7mm, 最大値(信頼確率0.99%)が7.4mm となった。

2. ベントナイトの物性測定

精製ベントナイトの物性測定を一年間測定することにより、淡水成粘土との類似点及び相違点を解明した。

① ベントナイトの環境因子は、Table 4 に示す如く初期値のpHが大きかったが半年後には中性化して安定した。比抵抗は蒸留水、人工海水とともに淡水成粘土より低い値であった。

これらの因子は、低溶存酸素下で腐食生成物の被覆を形成し腐食に関係している。

② 淡水成粘土は、鉱物質の化学成分や土壌分析の含水比、粘土分、交換性陽イオンがベントナイトよりやや低く、塩化物、硫酸塩、硫化物イオンはともに少なくベントナイトと類似していると判断される。

③ ベントナイト中の鋼材の腐食量は、Figure 1, Figure 2 に示す如く極めて小さい。しかしながら、このうちでも比抵抗の低いほど、塩化物の多いほど腐食が大きく、低溶存酸素下における腐食生成物保護皮膜の性状と関係があるものと思われる。

3. 本研究（3ヶ年）のまとめ

本研究の主要な点について以下に集約記述するとともに今後の検討課題について提言した。

(1) 環境因子

- ① 淡水成粘土中の鉱物質の化学成分に関しては、 SiO_2 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO の分析値が若干異なるが基本成分はベントナイトと類似であると判断される。
- ② 淡水成粘土の分析結果に関しては、pHが中性でアルカリ性のベントナイト（蒸留水、重量比2）と異なる。その他、含水比、粘土分、交換性陽イオンがベントナイトより値がやや低いが、塩化物、硫酸塩、硫化物は共に少なく、pHを除いて基本的にベントナイトと類似であると判断される。
- ③ 腐食環境因子の計測値に関しては、Table 5に示す如く上記pHと比抵抗がベントナイト（蒸留水、重量比2）と異なっている。すなわちpHは淡水成粘土が平均7.6であるのに比してベントナイトでは初期値10.4、6～12ヶ月では8.4であり、比抵抗は平均4,000 $\Omega \cdot \text{cm}$ でベントナイトの約8倍である。

また、上記比抵抗の違いから、プローブ分極抵抗は淡水成粘土の方が10倍大きく、同腐食速度は逆に10分の1に小さくなっており、低溶存酸素条件下における後述する腐食速度との相関は得がたい。従って、このことは「プローブ手法」の限界を示すものと言えよう。

さらに、電位に関しては、自然電位は淡水成粘土の値はベントナイトの値と同じでかつ共に卑であり、pHの影響は小さく、低い酸素条件によるものであると判断される。一方、管対地電位に関しては淡水成粘土中の値は長期埋設後でかつ、黒鉛系の腐食生成物を反映してかなり貴な値であり、低酸素、高pH系のベントナイト中の卑な値とは異なった値を示しているものと考えられる。

従って、以上の結果から淡水成粘土とベントナイトは環境因子としては類似であるが、とくに腐食速度との相関において、低溶存酸素条件下におけるpH、比抵抗及び腐食生成物と電位の腐食に及ぼす影響の差、違いについて検討する必要がある。

(2) 腐食評価量

オーバーバックの機能からみて、漏洩すなわち貫通孔の生成までの期間の推定が重要であり、そのために孔食深さについて評価検討を行なった。

① 孔食深さ

実測及び極値統計による孔食深さをTable 6に示す。これらの値には経年数及び埋設環境の差が強く影響している。一方、腐食速度からみると、実測孔食深さは平均で0.012~0.065mm/y、最大で0.06~0.14mm/yであり、全般に極めて小さな値であり、経年効果の影響も大きいことを示している。

② 腐食回帰式と長期腐食の推定

均一中性の淡水成粘土中における鋼材の腐食メカニズムの検討結果に基づいて設定した孔食深さの腐食モデルを検証した結果、以下の式及びTable 7, Figure 3, 4が得られた。

$$\text{実 測 (平均)} \quad H = 0.0350 Y^{0.965}$$

$$\text{実 測 (最大)} \quad H = 1.100 Y^{0.218}$$

$$\text{極値統計 (最頻)} \quad H = 0.345 Y^{0.596}$$

$$\text{極値統計 (累積確率0.99)} \quad H = 0.685 Y^{0.523}$$

なお、実測平均値系は直線回帰に近くなったために1,000年後の推定値が大きくなっている。上記解析において、極値統計ではnの値として約0.5が求まっており、従来の文献から比較すると妥当の値である。ただし、値にバラツキがあり、さらに確度を上げるためにはデータ数の増加、出来れば百年以上のデータの増加で、それらに基づく極値統計による検討が望まれる。

以上の結果から、中性、低酸素下の酸素還元反応律速で経年効果を考慮した孔食深さ（とくに最大）に関する腐食モデルはほぼ妥当であると判断されるが、今後埋設履歴の明確なサンプルの選定と異土質土壌の混入によるマクロセル腐食の見極め（除外）、データ数の増加による精度の向上、及び出来れば100年以上経過した埋設鋼材の調査等が課題となろう。さらに、腐食環境因子による腐食推定指揮の策定、検討も必要となろう。

なお、淡水成粘土の低SO₄系においては特に硫酸塩還元細菌の存在、影響については確認されなかった。

(3) その他

今後ナチュラルアナログとして腐食研究を進める上で、以下の点についてもさらに検討、配慮が必要であろう。

① 低酸素系における酸素の消費速度とその後の腐食メカニズム

② 温度の影響

- ③ 人工海水の評価と、とくに硫酸塩還元バクテリアの存在可能性、腐食への影響について
- ④ アルカリ環境下における塩化物やマクロセル形成による不動態被膜の破壊、孔食、すきま腐食の発生と成長に関する評価 (Figure 5)

表-1 土壌環境現地計測データのまとめ表

Table 1 Summary of Soil Environmental Factors Measured at Site

項目	内 容	梅田 6H03点	蓮根 全周	豊島-2 12H3点	豊島-2 6H03点	平均値
掘削後計測 (平均値)	土壌抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2,4378	2,818	5,293	3,593	3,535
	プローブ腐食速度 (mm/y)	0.118	0.057	0.046	0.051	0.0068
	プローブ分極抵抗 (Ω)	262	5050	557	453	444
	プローブ自然電位 (mV)	-672	-720	-794	-766	-738
	管対地電位 (mV)	-493	-350	-550	-518	-478
	酸化還元電位 (mV)	+262	+291	+179	+216	+237
	pH	7.7	7.2	6.9	8.6	7.6
土 の 分 析 (平均値)	pH	8.0	7.9	7.7	8.6	8.1
	含水率 (%)	38	32	32	27	32
	酸化還元電位 (mV)	+243	+316	+341	+295	+299
	硫化物イオン (mg/kg)	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
	粘土分 (%)	28	40	29.5	22	30
	塩化物 (mmol/kg)	0.57	3.2	0.23	1.4	1.35
	硫酸塩 (mmol/kg)	2.7	2.2	0.16	0.49	1.39
	交換性陽イオン (mmol/kg)	120	70	95	90	94
置換酸度 (mmol/kg)	0	0.3	0.2	0.1以下	0.125	

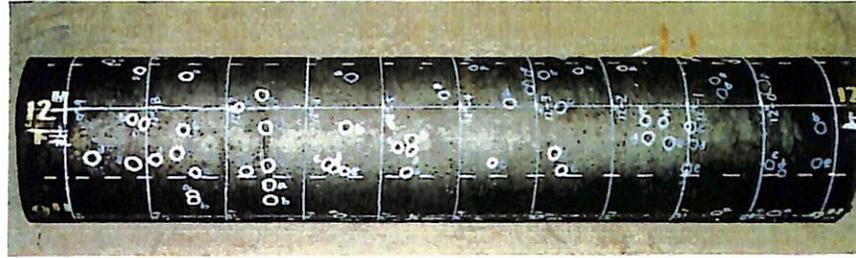


写真-1 ブラスト後の管体腐食状況 (豊島-1)

Photo 1 Corroded Surface of Pipe after Blasting (Tosima-1)

表-2 管体腐食状況のまとめ表

Table 2 Summary of Corrosion of Pipes

項目	内 容	豊島-1	豊島-2
管の成分分析	C (%)	3.44	3.01
	Si (%)	1.68	2.29
	Mn (%)	0.45	0.44
	P (%)	0.061	0.100
	S (%)	0.113	0.100
	Al (%)	<0.0010	<0.0010
錆のX線回折	表面積	Fe ₃ O ₄ ○ γ-Fe ₂ O ₃ ○ SiO ₂ ◎	Fe ₂ O ₃ ○ FeCO ₃ ○ SiO ₂ ◎
	孔食内錆	FeCO ₃ ○ Fe ₃ O ₄ ○ γ-Fe ₂ O ₃ ○ SiO ₂ ◎	FeCO ₃ ○ Fe ₂ O ₃ ○ SiO ₂ ◎
腐計 食る さ測	最大孔食深さ平均値 (mm)	1.83	1.93
	最大孔食深さ最大値 (mm)	5.0	10.0
	最大孔食腐食速度 (mm/y)	0.185	1.33
マクロセルの種類		土質差 マクロセル	粘土内の 土質差 マクロセル

判定

◎ 検出
○ こん跡

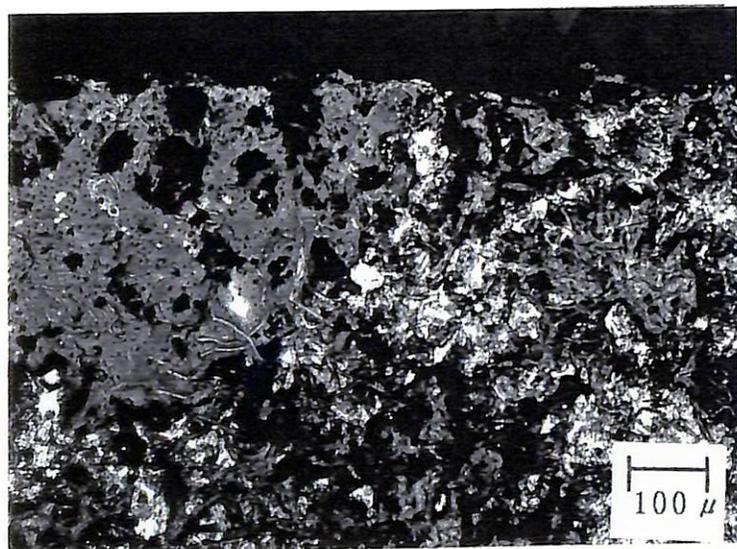
表-3 本年度の粘土中の腐食量の調査結果

Table 3 Examination Results on the amount of Steel Pipes Buried in the Clay Soil-1991

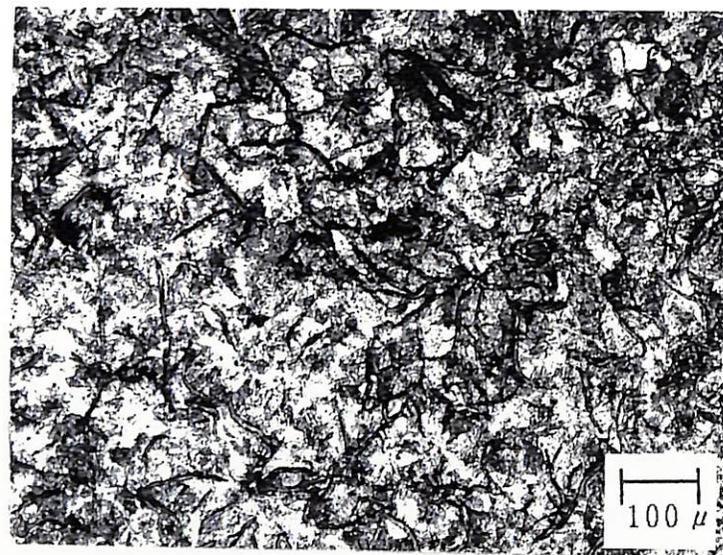
項目 調査場所 過年		孔食深さ (mm)		孔食腐食速度 (mm/y)	
		平均値	最大値	平均値	最大値
豊島 -1	27	1.76	3.8	0.065	0.14
豊島 -2	30	1.94	3.2	0.065	0.11

豊島 -1 は、12H, 9H
 豊島 -2 は、6H, 9H

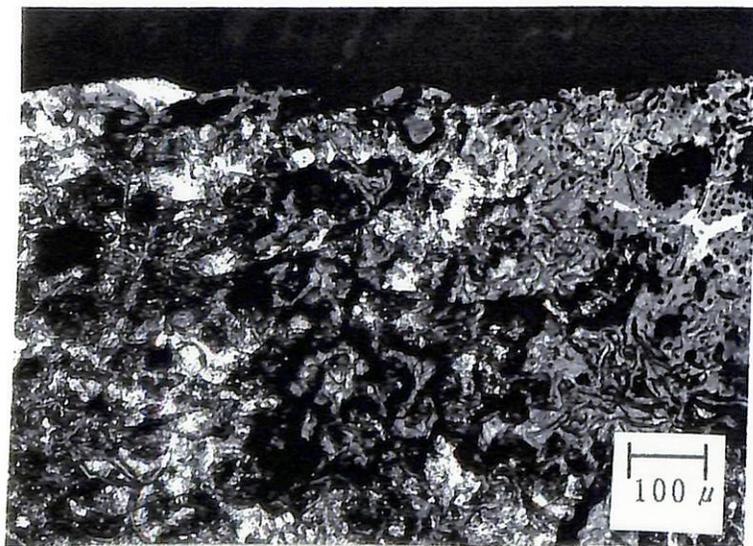
× 100



× 100



× 100



× 1.5

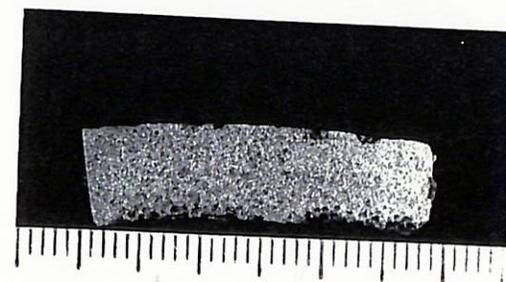


写真-2 ミクロ・マクロ組織

Photo 2 Micro and Macro Structures of Cross Section of Corroded Pipe

表-4 試験鋼材の環境因子のまとめ

Table 4 Summary of Corrosion Environmental Factors

溶媒	重量比	数値項目	p H	酸化還元電位 (mV)	管対地電位 (-mV)	加-フ自然電位 (-mV)	加-フ分極抵抗 (Ω)	加-フ腐食速度 (mm/y)	比抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$
蒸留水	2	初期値	10.4	653	840	643	65	0.492	442
		1 2ヶ月目	8.0	389	806	742	45	0.620	488
		6~12ヶ月平均	8.05	485	804	738	37	0.808	469
	5	初期値	10.0	677	813	670	89	0.395	706
		1 2ヶ月目	8.1	405	855	764	61	0.462	695
		6~12ヶ月平均	8.3	439	864	758	46	0.635	652
人工海水	2	初期値	8.6	567	807	735	71	0.465	37.2
		1 2ヶ月目	6.8	337	793	742	32	0.872	54.4
		6~12ヶ月平均	6.8	368	787	741	23	1.395	50.5
	5	初期値	8.2	533	812	749	78	0.548	33.2
		1 2ヶ月目	7.1	385	793	750	36	0.771	46.6
		6~12ヶ月平均	7.2	378	803	746	25	1.234	44.2
	10	初期値	8.1	396	811	740	19	1.491	50.7
		1 2ヶ月目	7.4	333	812	727	27	1.041	56.2
		6~12ヶ月平均	—	—	—	—	—	—	—
	05	初期値	8.0	410	759	757	21	1.287	97.0
		1 2ヶ月目	7.3	332	801	742	52	0.875	101
		6~12ヶ月平均	—	—	—	—	—	—	—
備 考			2~3ヶ月目に安定	2~7ヶ月目に安定	1ヶ月目で安定化	2ヶ月目で安定化	5~6ヶ月目に最低	5~6ヶ月目に最高	4ヶ月目に最低

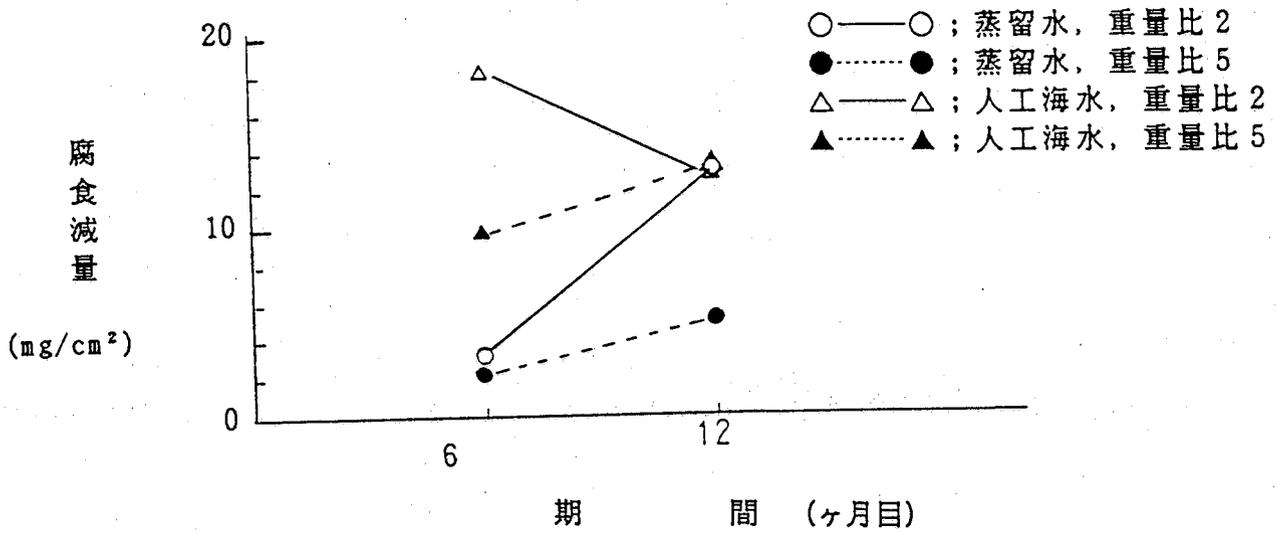


図-1 試験鋼材の腐食減量と期間の関係

Figure 1 Relation between Corrosion Loss and Duration

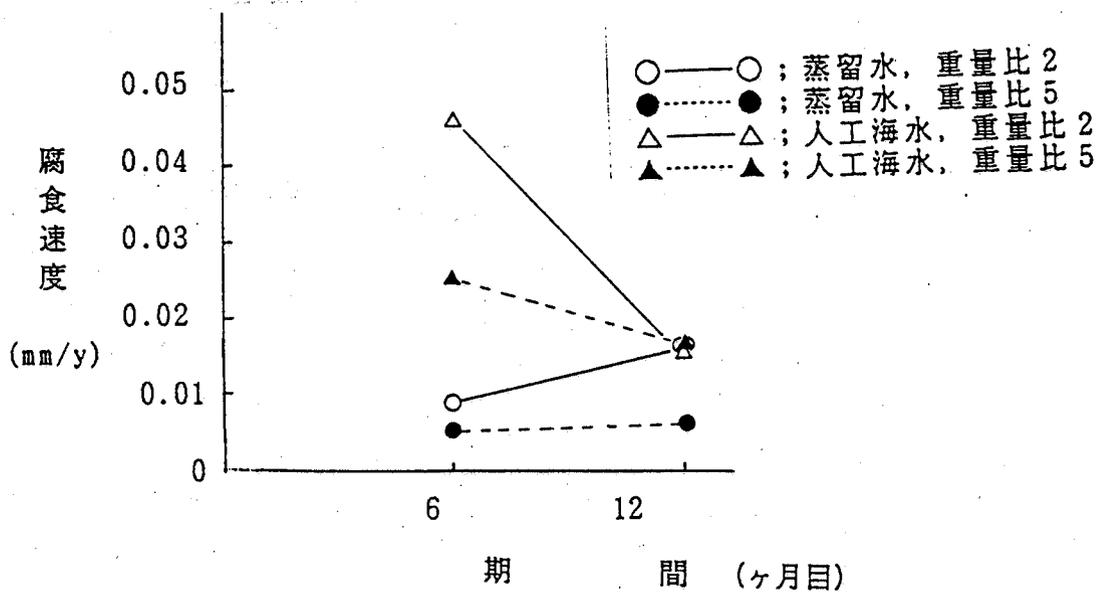


図-2 試験鋼材の腐食速度と期間の関係

Figure 2 Relation between Corrosion Rate and Duration

表-5 ベントナイトと粘土の環境因子の比較

Table 5 Comparison of Environment Factors of Clays to Bentonite

測定項目	ベントナイト ベントナイトに対する蒸留水の重量比2			粘 土		
	初期値	12ヶ月目	6~12ヶ月の平均	平均値	最大値	最小値
土壌比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	441	488	469	3,535	5,293	2,437
酸化還元電位 (mV)	448	389	485	237	291	179
管対地電位 (mV)	- 839	- 806	- 804	- 478	- 350	- 550
加-7自然電位 (mV)	- 671	- 742	- 738	- 738	- 672	- 794
加-7分極抵抗 (Ω)	61	45	36.5	444	762	557
加-7腐食速度 (mm/y)	0.492	0.620	0.808	0.068	0.118	0.046
pH	10.4	8.0	8.05	7.6	8.8	6.8

表-6 粘土中の腐食深さ

Table 6 Pit Depth in Clays

調査場所	項目 経過年	実測孔食深さ (mm)		極値統計による孔食深さ(mm)	
		平均値	最大値	最頻値	最大値
梅 田 (6H,9H)	56年間	1.03	2.0	2.8	4.2
蓮 根 (全周)	20年間	0.24	1.2	1.2	2.0
豊島-1 (12H,9H)	27年間	1.76	3.8	3.2	4.6
豊島-2 (6H,9H)	30年間	1.94	3.2	4.7	7.4

表-7 1000年後の推定孔食深さ

Table 7 Pit Depth Estimated for 1000 years

最大孔食深さの項目	推定値 (mm)
実 測 (平均値)	27.5
実 測 (最大値)	5.0
極値統計* (最頻値)	21.0
極値統計* (最大値)	25.4

* : 実測の最大孔食深さデータによる

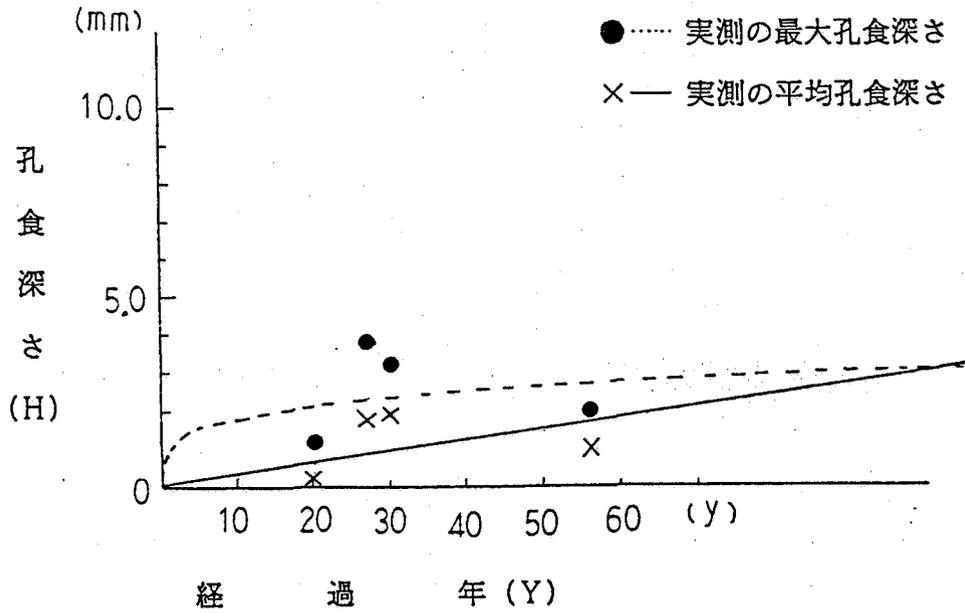


図-3 埋設鋼材調査データによる孔食深さと経過年の関係

Figure 3 Relation between the Pitting Corrosion Depth and Duration in Accordance with the Examination Data of Steel Pipes Buried Freshwater Clay

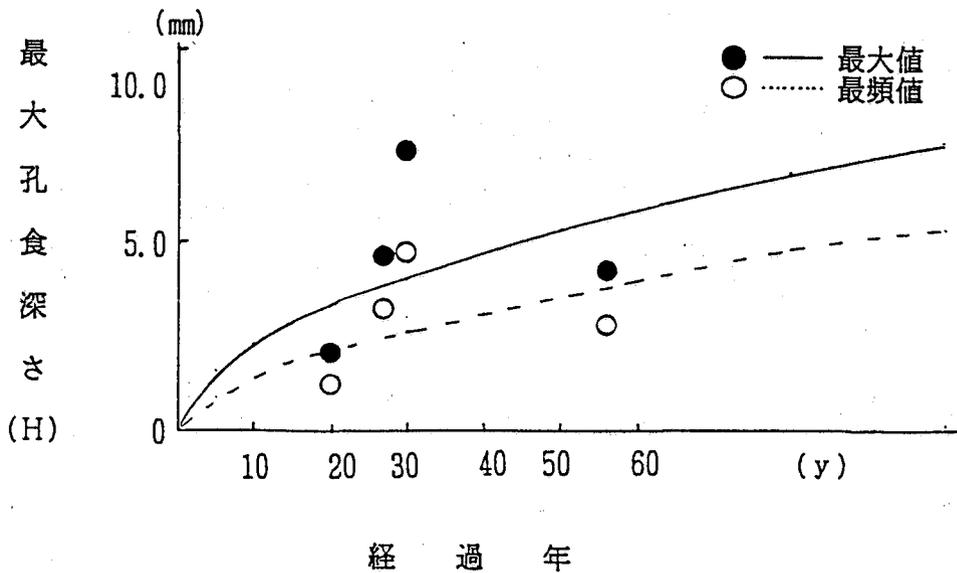


図-4 極値統計による孔食深さと経過年の関係

Figure 4 Relation between the Pitting Corrosion Depth and Duration of Steel Pipes Buried Freshwater Clay in Accordance with the Extreme Value-Statistical Method

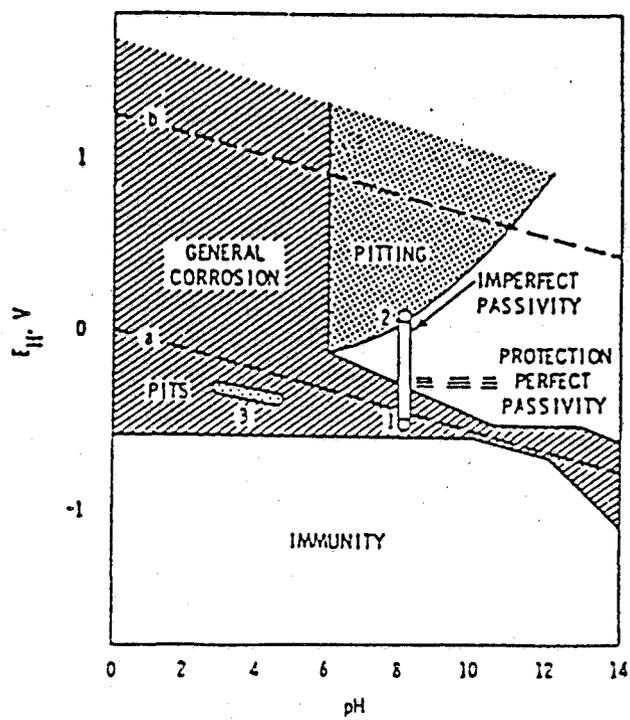


図-5 pH 8, 355ppm Cl⁻ の鉄の不動態被膜の電位

Figure 5 Electrode Potentials of Iron in a Solution of pH 8, 355ppm Cl⁻