

オーバーパックの長期耐食性に関する
ナチュラルアナログの調査

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1989年3月

日本鋼管株式会社

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒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

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Evaluation and Patent Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

1989年3月

オーバーパットの長期耐食性に関する ナチュラルアナログの調査

平林 清照*、 玉田 明宏**
磯崎 総一郎***、 加藤 賢次**

要 旨

本研究はナチュラルアナログ研究により、オーバーパットの第一候補材である炭素鋼の土中環境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実施したものである。本報告書ではまず土中埋設鋼構造物の腐食に関する過去の文献から研究事例を調査・検討し、腐食挙動と環境条件との関係を整理するとともに長期腐食挙動を評価するための解析手法について述べている。

さらに、履歴の明らかになっている50～100年間埋設されていた掘上げ展示品を2種類選り長期埋設構造物の腐食事例として調査評価した。最後に、オーバーパットの長期腐食挙動を予測する上での問題点を明らかにし、これを踏まえてナチュラルアナログ研究としてデータを採取し、現象を解明していく必要のある項目を抽出して今後の研究課題を明らかにした。

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 : 630D194

事業団担当部課室および担当者 : 環境資源部 地層処分対策室 (財津 知久)

* : 応用技術研究所 津研究センター (京浜駐在) 原子力研究室

** : 応用技術研究所 津研究センター 第2研究部 防食チーム

*** : 応用技術研究所 津研究センター 第1研究部 構造土木チーム

PNC TJ4369 89-001(2)
March, 1989

Study on Natural Analogues of Long Term Corrosion Properties
for Overpack Materials

Kiyoteru Hirabayashi*
Akihiro Tamada**
Soichiro Isozaki***
Kenji Katoh**

A b s t r a c t

The purpose of this study is to estimate the long term corrosion behavior and clarify the corrosion models of carbon steel and cast iron which are primarily nominated as the overpack materials, in underground soil environment, by means of natural analogues methods.

This report firstly states the study result on corrosion behavior of steel structure in underground soil environment referred from the past papers. Secondary, it states the study of relation between corrosion behavior and soil environment and then the analyzing method to evaluate the long term corrosion behavior. Thirdly, two kinds of digged out samples with historical records, had been laid under ground in the past 50 ~ 100 years, are studied and estimated on corrosion behavior. Finally, some subjects to estimate the long term corrosion behavior of overpack materials is clarified. As a result the prospective study themes are clarified by method of sampling the data on the natural analogues and screening the necessary items of analyzing the corrosion phenomena.

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

PNC Liaison :Waste Isolation Office, Waste Management and Raw Materials Division. (Tomohisa Zaitso)

* :Nuclear Plant Lab., Engineering Research Center

** :Corrosion Protection Team, Tsu Research Labs., Engineering Research Center

*** :Structures/Civil Engineering Team, Tsu Research Labs., Engineering Research Center

目 次

	頁
<u>まえがき</u>	1
1. 炭素鋼を中心とした金属の土中埋設環境における腐食挙動に関する文献調査	
1.1 土壌の環境特性と腐食メカニズム	2
1.1.1 土壌の環境特性	2
1.1.2 腐食メカニズム	12
1.2 腐食事例	20
1.2.1 基礎杭	20
1.2.2 パイプライン	27
1.2.3 タンク底板	31
1.3 腐食診断・推定技術	33
1.3.1 土壌環境因子と腐食	33
1.3.2 腐食性診断技術	48
1.3.3 腐食予測技術	52
1.3.4 参考	59
2. 既掘上げ展示品調査	
2.1 目的	73
2.2 調査対象及び方法	73
2.2.1 調査対象	73
2.2.2 調査内容	73

2. 3	結果及び考察	87
2.3.1	横浜ガス局ガス管	87
2.3.2	長崎水道管	107
2.3.3	考察	118
3. ナチュラルアナログ研究課題の研究		
3. 1	土壌腐食のモデル化と検証	122
3.1.1	モデル化の条件	122
3.1.2	モデルと検証	129
3. 2	ナチュラルアナログと研究課題	131
3.2.1	ステージI	131
3.2.2	ステージII	135
3.2.3	ステージIII・IV	153
3. 3	研究課題のまとめ	157
<u>あとがき</u>		160

- 付録 -

1.	粘土(地下深部)	付-3(163)
1.1	粘土の環境特性と腐食メカニズム	付-3(163)
1.1.1	粘土の環境特性	付-3(163)
1.1.2	腐食メカニズム	付-3(163)
1.2	腐食事例	付-5(165)
1.3	腐食診断・推定技術	付-5(165)

2. コンクリート

- 2.1 コンクリートの環境特性と腐食メカニズム 付-15(175)
 - 2.1.1 コンクリートの環境特性 付-15(175)
 - 2.1.2 腐食メカニズム 付-16(176)
- 2.2 腐食事例 付-20(180)
- 2.3 腐食診断・推定技術 付-24(184)
 - 2.3.1 塩害診断方法 付-24(184)
 - 2.3.2 コンクリート中の鋼材の腐食診断 付-30(190)

3. 岩石

- 3.1 岩石の環境特性と腐食メカニズム 付-38(198)
 - 3.1.1 岩石の環境特性 付-38(198)
 - 3.1.2 腐食メカニズム 付-46(206)
- 3.2 腐食事例 付-48(208)
- 3.3 腐食診断・推定技術 付-48(208)

4. ベントナイト

- 4.1 ベントナイトの環境特性と腐食メカニズム 付-58(218)
 - 4.1.1 ベントナイトの環境特性 付-58(218)
 - 4.1.2 腐食メカニズム 付-65(225)
- 4.2 腐食事例 付-67(227)
- 4.3 腐食診断・推定技術 付-67(227)

Index of Table, Figure, Photo

	Page
Table 1-1	Classification of Sedimentary Soils Depending upon Their Origin ¹⁾ 7
Table 1-2	Classification of Sedimentaries (Strata) Depending upon Their Environment of Occurrence 7
Table 1-3	Characteristics and Distributions of Zonal Soils ²⁾ 8
Table 1-4	Grain Size Classifications ³⁾ 8
Table 1-5	Classification of Soil Texture (Method of International Association of Soil Science) ⁶⁾ 9
Table 1-6	Classification of Corrosion in Soils 16
Table 1-7	Kinds of Principal Bacteria and Their Characteristics 17
Table 1-8	Test Results (10 Years) ¹⁰⁾ 21
Table 1-9	Test Results of Piles ¹⁰⁾ 21
Table 1-10	Corrosion Rate of Bare Steel in Japanese Soils ²⁴⁾ 22
Table 1-11	Corrosion Rate of Piles ¹⁰⁾ 23
Table 1-12	Investigation by the National Bureau of Standards ¹⁰⁾ 24
Table 1-13	Results of Corrosion Test of Short Pipes for Long Term in Soils (NBS) 28
Table 1-14	Results of Digged out Examinations of 50A Steel Pipe with Mechanical Joint (18 Lines, 540 m in Total Length) 28
Table 1-15	Results of Digged out Examinations of Cast Iron Pipes of 100 A and 200 A. (30 Lines, about 900 m in Total Length) 28
Table 1-16	Comparison of Corrosion Rate (Classified by Buried Ages and Conditions of Location, N=225) 29
Table 1-17	Corrosion of Steels Which Passed about 40 Years after Burying Underground 29
Table 1-18	Relations between Aeration and Kinds of Soils ¹⁵⁾ 36
Table 1-19	Relations between Soil Resistivity and Corrosion ⁹⁾ 36

	Page
Table 1-20	pH and Corrosion..... 36
Table 1-21	Redox Potential and Bacteria Corrosion 36
Table 1-22	Corrosion Rate of Metals in Mud (30°C) ¹⁸⁾ 36
Table 1-23	Examples of Corrosion of Steel under the Presence of Sulfate Reducing Bacteria ²⁵⁾ 37
Table 1-24	Definitions of Factors of Corrosive Environment (1)..... 38
Table 1-24	Definitions of Factors of Corrosive Environment (2)..... 39
Table 1-25	Soil Evaluation Method per ANSI A21.5..... 49
Table 1-26	DVGW Method for Corrosion Evaluation..... 50
Table 1-27	Evaluation Method for the Corrosion of Buried Pipe of Branch Line (A Tentative Plan) ¹⁹⁾ 54
Table 1-28	Evaluation Method for the C/S Macrocell Corrosion of Pipes ²⁰⁾ 54
Table 1-29	Result of Factor Classification..... 60
Table 1-30	Average Values and Standard Deviation (Samples, n=71)..... 60
Table 1-31	Result of Analysis by Numerization Sort I..... 61
Table 1-32	Pitting Growth Rate Formulas of Steel Buried in Soil..... 68
Table 2-1	Results of Measurement of Pitting Area (Thickness of Original Plate: 9.4 mm)..... 89
Table 2-2	Chemical Analysis of Material.....101
Table 2-3	Result of X-ray Diffraction Analysis of Corrosion Product.....101
Table 2-4	Result of Emission Spectrochemical Analysis.....102
Table 2-5	Results of Measurement of Soil Environment Factors.....104
Table 2-6	Chemical Analysis of Soil.....105
Table 2-7	Results of Measurement of Pitting Part (Thickness of Original Plate: 5.0 mmt).....111
Table 2-8	Results of Measurement of Penetrated Parts (Thickness of Original Plate: 5.0 mmt).....111

	Page
Table 2-9	Results of Measurement of Pipe Thickness of Intermediate Part (with Ultra Sonic Thickness Meter).....114
Table 2-10	Result of Thickness Measurement of Pipe Ends (with Calipers).....114
Table 2-11	Results of Measurement of Soil Environment Factors.....117
Table 2-12	Chemical Analysis of Soil.....117
Table 3-1	Anode and Cathode Reaction.....124
Table 3-2	Reaction by Anaerobic Bacteria.....124
Table 3-3	Estimated Uniform Metal Penetration in Cast Iron and Carbon Steel.....138
Table 3-4	Long-Term Soil Corrosion Comparison for 6-in. Pipe (a) ¹⁾139
Table 3-5	The Expression of Pitting Corrosion Depth ¹⁾140
Table 3-6	Values of the Material Parameters ¹⁾140
Table 3-7	Correlation of Evaluated Amount' of Corrosion and Soil Environmental Factors ⁸⁾141
Table 3-8	Summary of Characteristic Factors ⁸⁾142
Table 3-9	Analysis of Corrosion Products ⁸⁾142
Table 3-10	Corrosion Products of Iron ¹⁰⁾155
Table 3-11	Corrosion Products of Copper ¹⁰⁾155
Table 3-12	Subjects to be Studied.....158
Figure 1-1	Cycle of Rock and Soil..... 10
Figure 1-2	Stratigraphic Differentiation Observed in Soil Section ¹⁾ 10
Figure 1-3	Nomenclature of Soils Composed from Grain Mixture ³⁾ 11
Figure 1-4	Vertical Distribution of Underground Water ⁴⁾ 11
Figure 1-5	Relations between pH of Soils and CEC, or AEC ⁵⁾ 11
Figure 1-6	Corrosion of Piping by the Differential Aeration Which was Caused between Dissimilar Soils ⁹⁾ 18

	Page
Figure 1-7	Corrosion of Piping by the Differential Aeration Which was Caused by Influences of Local Pavement ⁹⁾ 18
Figure 1-8	Corrosion of Piping by Contact of Pipe and Steel Reinforcement in Concrete (Arrow Indicates Direction of Current Flow) ⁹⁾ 18
Figure 1-9	Corrosion of Piping, One Semicircle of Which is in Contact with Concrete and Another is in Contact with Soil ⁹⁾ 19
Figure 1-10	Corrosion of Buried Piping by Stray Current ⁹⁾ 19
Figure 1-11	Corrosion of Iron in Water with Various pH (Room Temperature) (by Whitman, et al.)..... 19
Figure 1-12	Average Corrosion Rate at Time of Pulling out (2, 5 and 10 years, both sides) ¹⁰⁾ 25
Figure 1-13	Investigation in Norway ¹⁰⁾ 26
Figure 1-14	Histogram and Cumulative Percentage Showing Distribution of Maximum Corrosion Rates ⁹⁾ 30
Figure 1-15	Corrosion Rate of Various Metal in Soil..... 30
Figure 1-16	Relations between Average Corrosion and Service Lives (Heavy Oil Tank) ¹⁴⁾ 32
Figure 1-17	Relations between Maximum Corrosion and Service Lives ¹⁴⁾ 32
Figure 1-18	Relations between Aeration of Soils and Corrosion of Carbon Steel ¹³⁾ 40
Figure 1-19	Relations between Humidity of Soil and Corrosion of Carbon Steel ¹³⁾ 40
Figure 1-20	Water Content in Soils and Corrosion of Steel..... 41
Figure 1-21	Relation between Specific Gravities of Soil and Corrosion of Steel ¹³⁾ 41
Figure 1-22	Relation between Kinds of Soils and Corrosion ¹³⁾ 42
Figure 1-23	Relation between Soil Resistivity and Corrosion of Carbon Steel ¹³⁾ 42
Figure 1-24	Soil Resistivity and Corrosion Rate ⁹⁾ 43

	Page
Figure 1-25	Relation between Corrosivity and Soil Resistivity (Booth et al.) ⁹⁾ 43
Figure 1-26	Relation between pH of Soil and Corrosion of Carbon Steel ¹³⁾ 44
Figure 1-27	Relation between Corrosion Potential and Natural Corrosion Rate in Various Soil ¹⁶⁾ 44
Figure 1-28	Relation between Natural Corrosion Rate and Polarization Resistance ¹⁶⁾ 45
Figure 1-29	Leaking Current per Unit Line and Maximum Pitting Rate ²²⁾ 45
Figure 1-30	Corrosion Potential and Corrosion of Steel ¹⁹⁾ 46
Figure 1-31	Corrosion Potential in Reddish-Brown Loam Soil at 80°C (Ageo) ²³⁾ 47
Figure 1-32	Corrosion Potentials in Brown Loam Soil by Dry-Wet Repetition..... 47 (Ageo) ²³⁾
Figure 1-33	Change of Maximum Pitting Rate by Years ¹³⁾ 55
Figure 1-34	Relation between Values of Actual Measurement and Estimated Values ¹⁹⁾ 55
Figure 1-35	Correlation of Values of Actual Measurement and Calculated Values of P/S ¹⁷⁾ 56
Figure 1-36	Comparison of Estimated Values and Values of Actual Measurement of Supply Pipe ²⁰⁾ 56
Figure 1-37	Relation between Values of Actual Measurement and Estimated Values..... 57
Figure 1-38	Estimation of Service Life by Extreme Value Statistics..... 58
Figure 1-39	Corrosion Rate and Colors of Soil..... 62
Figure 1-40	Corrosion Rate and Redox Potential..... 62
Figure 1-41	Corrosion Rate and Kinds of Soil..... 63
Figure 1-42	Corrosion Rate and ANSI Evaluation Mark..... 63
Figure 1-43	Corrosion Rate and Resistance of Soil (by Measurement on Site)..... 64

	Page
Figure 1-44 Corrosion Rate and Sulfur Contents.....	64
Figure 1-45 Corrosion Rate and H ₂ O ₂ pH.....	65
Figure 1-46 Corrosion Rate and pH of Soil.....	65
Figure 1-47 Corrosion Rate and Spring Water.....	66
Figure 1-48 Corrosion of Bottom Plate of Open Type Tank (with hot insulation).....	69
Figure 1-49 Corrosion of Bottom Plate of Closed Type Tank (with hot insulation).....	69
Figure 1-50 Corrosion of Bottom Plate of Tank Lined with Asphalt Sand	69
Figure 1-51 Constant of Pit Growing Rate.....	69
Figure 1-52 Years Required for Penetration of Maximum Pitting (yr.).....	70
Figure 1-53 Soil Resistivity Distribution in Base Sand under Bottom Plate.....	70
Figure 1-54 Shapes of Pitting.....	71
Figure 1-55 Growths of Pitting.....	71
Figure 2-1 Location of Gas Pipe Examination of Gas Service Office of Yokohama City.....	75
Figure 2-2 Location of Water Service Pipe Examination in Nagasaki City.....	77
Figure 2-3 Principle of Measurement of Corrosion Potential....	81
Figure 2-4 Principle of Measurements of Soil Resistivity ρ and Resistance R_s (PR).....	82
Figure 2-5 Distribution of Pitting.....	89
Figure 2-6 Positions of Microscopic Structure Observation....	90
Figure 2-7 Grain Size Curve (Yokohama).....	103
Figure 2-8 Classification of Soils (Yokohama).....	104
Figure 2-9 Distribution of Pitting.....	112
Figure 2-10 Corroded Shape of Penetrated Part (Modelling Gauge was used).....	113
Figure 2-11 Measuring Position of Tube Wall Thickness.	114
Figure 2-12 Grain Size Curve (Nagasaki).....	116
Figure 2-13 Classification of Soil (Nagasaki).....	116

Figure 3-1	Influence of pH on Corrosion of Iron in Aerated Water at Room Temperature (Whitman, Russel, Altieri).....	125
Figure 3-2	Influence of Oxygen Concentration on Corrosion of Mild Steel. Solution Contains 165 ppm of CaCl ₂ and Moves Slowly. Corrosion Rate was Obtained by Experiment of 48 Hours at 25°C (Uhlig, Triadis, Stern).....	125
Figure 3-3	Schematic of Underground Corrosion Process (Reference 21).....	126
Figure 3-4	Influence of Temperature on Corrosion of Iron in Water with Dissolved Oxygen (Corrosion, Causes and Prevention, F. Speller, p.168, McGraw-Hill, 1951).....	127
Figure 3-5	Comparison of the Parabolic Rate Constants for Cast Iron (Reference 29) and Mild Steel (Reference 30) ¹⁾	127
Figure 3-6	Electrode Potentials of Iron in a Solution of pH 8, 355-ppm Cl ⁻	128
Figure 3-7	Model of Change of Pit Depth by the Passage of Year (——— Average Corrosion,Pitting).....	130
Figure 3-8	Corrosion Model and Verification.....	130
Figure 3-9	Stationary Amperostatic Polarization Curves, Weathered Crust: pH: 7.0, Fe(OH) ₃ =9.2% ⁴⁾	133
Figure 3-10	The Assumed Equivalent Circuit Representing Corrosion Process of Mild Steel Buried in Clay ⁵⁾	134
Figure 3-11	The Relation between the Corrosion Current Densities of the Mild Steel ⁵⁾	134
Figure 3-12	The Comparison between Measured Complex Plane Impedance Plot of the Mild Steel Buried in Clay for 3 Days and Fitted One ⁵⁾	134
Figure 3-13	Measuring Method with Probe.....	134

	Page
Figure 3-14	Change of Pit Depth by the Passage of Time (NBS) ¹⁾143
Figure 3-15	Corrosion Depth and Passage of Year (Base Pipe)....144
Figure 3-16	Corrosion Depth and Passage of Year (Pipeline)....145
Figure 3-17	Relationship between Maximum Pit Depth on Gray Iron Pipe and the Ratio of Attack, Ductile/Gray, for Pipes Buried in British, French, and German Sites (Reference 20) ¹⁾146
Figure 3-18	Multiple Regression Analysis by 3 Specified Factors (N = 225) ⁸⁾147
Figure 3-19	Results of Multiple Regression Analysis for Respective Confidence Intervals of 3 Factors ⁸⁾148
Figure 3-20	Corrosion Rate and Corrosion Potential ⁸⁾149
Figure 3-21	Corrosion Rate and Probe-Soil Resistivity ⁸⁾150
Figure 3-22	Corrosion Rate and Redox Potential ⁸⁾151
Figure 3-23	Patterns of Corrosion ⁸⁾152
Figure 3-24	Main Chemical Reactions of Corrosion Processes For Further Explanations See Text ¹¹⁾156
Figure 3-25	Making the Model of Corrosion.....158
Photo 2-1	Front of Primary School in Yokohama City..... 75
Photo 2-2	Motokawachi Water Service Tunnel..... 77
Photo 2-3	Source of Water Supply of Motokawachi..... 79
Photo 2-4	Remain of Water Service Tunnel of Narutaki Town.... 79
Photo 2-5	Appearance of Pipe..... 87
Photo 2-6	Appearance of Pitting Area..... 87
Photo 2-7	Macroscopic View of Section (x 1.5)..... 91
Photo 2-8	Microstructure of Section (x 200)..... 93
Photo 2-9	Microstructure of Section (x 200) <Boundary of Corroded Outer Surface>..... 95
Photo 2-10	Microstructure of Section (x 200)..... 97
Photo 2-11	Microstructure of Section (x 200)..... 99
Photo 2-12	Outside Appearance of Water Service Pipe.....107
Photo 2-13	Appearance of Pitting Part.....109
Photo 2-14	The Same as Photo 2-13.....109

Table 1-1	Composition of Interstitial Clay Water in Equilibrium with Oxidized Clay (g/l) ²⁾	付-4(164)
Table 1-2	Composition of Moisture (ppm) ⁶⁾	付-4(164)
Table 1-3	Main Characteristics of "Boom Clay" ⁶⁾	付-4(164)
Table 1-4	Chemical Composition of Ground Water (ppm) of the Ressaix Coal Mine.....	付-4(164)
Table 1-5	Corrosion Rate (in $\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$) of Different Materials in Interstitial Clay Water as Measured by the LPR Technique ²⁾	付-9(169)
Table 1-6	Corrosion Rate of Different Grades of Ductile Iron Protected with Different Anti-Corrosion Layers Corroded for 9 and 25 Months in "Boom Clay" ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) (After Removal of Oxide Layers) ²⁾	付-10(170)
Table 1-7	Corrosion Rate of Different Grades of Ductile Iron Protected with Different Anti-Corrosion Layers Corroded for 4, 9 and 16 Months at 25°C in the Gas Corrosion Chamber ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) (After Removal of Oxide Layer) ²⁾	付-11(171)
Table 1-8	Weight Changes as a Function of Alloy Composition, Exposure Time and Temperature ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2} \pm 0.005 \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2\ 4)$	付-12(172)
Table 1-9	Depth of Localized Attack on Candidate Materials (10^{-6}m).....	付-12(172)
Table 1-10	Corrosion Rate of Ductile Iron (Influence of Type and Alloying Elements) in Humid Clay Atmosphere at 50°C for 4 Months ⁶⁾	付-13(173)
Table 1-11	Corrosion of Ductile Iron Corroded in Humid Clay Atmosphere (Exposure Condition: 49°C for 4 Months) ⁶⁾	付-13(173)

Table 1-12	Corrosion Rate of Different Grades of Ductile Iron Protected with LEVASINT (Trade Name of Plastic-Coating, Saponified Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer) (400 μ m Layer) Corroded for 4 Months at 49°C in the Humid Clay Atmosphere ⁶⁾	付-13(173)
Table 1-13	Corrosion Rate of Different Grades of Ductile Iron Protected with Different Anti-Corrosion Layers Corroded for 4 Months at 25°C in the Gas Corrosion Chamber (mg.cm ⁻²) ⁶⁾	付-13(173)
Table 2-1	Composition of Interstitial Water Which was Extracted from Hardened Samples Made from Ordinary Portland Cement Paste ¹⁾	付-18(178)
Table 2-2	Classification of Corrosive Environment Factors of Reinforced Bar ⁵⁾	付-18(178)
Table 2-3	Deterioration of Concrete in Marine Water Environment ⁶⁾	付-21(181)
Table 2-4	Items of Investigation on Salt Damage.....	付-27(187)
Table 2-5	Examination Method for Crack ¹⁾	付-28(188)
Table 2-6	Water-Cement Ratio, Added Amount of Salt of Concrete and Corroding Condition of Bars in Concrete ²⁾	付-29(189)
Table 2-7	Relation between Corrosion and Potential.....	付-31(191)
Table 2-8	Potential and Probability of Corrosion of Reinforced Bar (ASTM).....	付-31(191)
Table 2-9	Example of Judgement Standard of Corrosion ¹⁶⁾	付-31(191)
Table 3-1	Order of Crystallization of Rock Forming Minerals.....	付-42(202)
Table 3-2	Classification of Igneous Rocks.....	付-42(202)
Table 3-3	Chemical Composition of Igneous Rocks.....	付-42(202)
Table 3-4	Classification of Clastic Sedimentary Rocks.....	付-43(203)
Table 3-5	Environmental Factors for Salt, Basalt, and Tuff Repositories.....	付-43(203)
Table 3-6	Permeability Coefficients of Various Rocks and Ground.....	付-44(204)
Table 3-7	Tests and Benchmark Conditions for Basalt.....	付-50(210)

	Page
Table 3-8	Corrosion Data from the Groundwater Composition Effect Experiments.....付-50(210)
Table 3-9	Composition of Synthetic GR-4 Groundwater.....付-51(211)
Table 3-10	Corrosion Penetration (MM) and Penetration Rate (MM/YR) for ASTM A27 Cast Steel in GR-4 Groundwater at 100°C for 30D and 120D Tests.....付-51(211)
Table 3-11	Major Element Bulk Composition for Reference Welded Tuff.....付-52(212)
Table 3-12	Reference Groundwater Composition for Tuff Repositories (Based on Composition of Jackass Flats Well J-13 at the Nevada Test Site).....付-52(212)
Table 3-13	Dimensions and Power Load Outputs for Reference Waste Packages.....付-53(213)
Table 3-14	Experimental Data Indicating Water Chemistry for a Repository in the Topopah Spring Tuff.....付-53(213)
Table 3-15	Alloy Composition for Reference and Alternative Canister and Overpack Materials.....付-53(213)
Table 3-16	Corrosion Test Results for Different Steel Coupons Exposed to 100°C Tuff-Conditioned Water and Steam 1000-Hour Exposure of Triplicate Coupons.....付-54(214)
Table 3-17	Corrosion Results for Carbon, Alloy and Stainless Steel Coupons in Radiated Environments (2-Month Exposure Data).....付-54(214)
Table 4-1	Summary of Clay Minerals.....付-61(221)
Table 4-2	Hydraulic Conductivities and Swelling Pressures of Clay Compacts.....付-62(222)
Table 4-3	Composition of Low-Carbon Steels.....付-69(229)
Table 4-4	Weight-Loss Data of Low-Carbon Steels.....付-69(229)
Figure 1-1	The Assumed Equivalent Circuit Representing Corrosion Process of Mild Steel Buried in Clay ⁸⁾付- 6(166)
Figure 1-2	The Comparison between Measured Complex Plane Impedance Plot of the Mild Steel Buried in Clay for 3 Days and Fitted One ⁸⁾付- 6(166)
Figure 1-3	The Relation between the Corrosion Current Densities of the Mild Steel ⁸⁾付- 6(166)

	Page
Figure 1-4 Stationary Amperostatic Polarization Curves, Weathered Crust: pH: 7.0, $\text{Fe}(\text{OH})_3 = 9.2\%$ ⁷⁾	付- 7(167)
Figure 2-1 Diffusion of Oxygen into Concrete of Unsaturated State ²⁾	付-19(179)
Figure 2-2 Distribution of Cl^- in Specimen.....	付-19(179)
Figure 2-3 Relation between Amount of Chloride, pH and Corrosion of Iron ⁴⁾	付-19(179)
Figure 2-4 Reinforced Bar at the Part of Cracking.....	付-19(179)
Figure 2-5 Mechanism of Deterioration by Salt Damaging ⁷⁾	付-22(182)
Figure 2-6 Damage of Concrete Bridge and Distance from Coast ¹²⁾	付-22(182)
Figure 2-7 Velocities of Sea Wind and Rate of Damage ¹²⁾	付-23(183)
Figure 2-8 Relation between Amount of Salt Which is Mixed in Concrete and Corrosion of Reinforced Bars in Concrete ²¹⁾	付-32(192)
Figure 2-9 Relation between Covering Thickness of Concrete and Corroding Condition of Reinforced Bar in Concrete.....	付-32(192)
Figure 2-10 Rate of Corrosion Obtained from Values of Polarization Resistance Measurement ²¹⁾	付-32(192)
Figure 2-11 Corrosion Rate of Long Sized Concrete Reinforced Bar and Water Soluble Chlorine in Concrete ²²⁾	付-32(192)
Figure 2-12 Corrosion Rate of Concrete Reinforced Bar in Core and Water Soluble Chlorine in Concrete....	付-32(192)
Figure 2-13 Example of Corrosion Potential Distribution in Practical Structure ¹¹⁾	付-33(193)
Figure 2-14 Contour Line of Inverse Number of Polarization Resistance (Apparent) ⁹⁾	付-34(194)
Figure 2-15 Comparison of Oxygen Concentration Profiles across the Backfill for Diffusion Coefficients 10^{-9} , 10^{-11} and $10^{-13} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ²³⁾	付-35(195)
Figure 2-16 Steady Corrosion Current against Apparent Diffusion Coefficient of Oxygen ²³⁾	付-35(195)

	Page
Figure 2-17 Comparison of Corrosion Current with Time for Two Different Cement Backfills, Diffusion Coefficients $10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ and $10^{-13} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (23).....	付-36(196)
Figure 2-18 Corrosion Current against Time in Cement Backfill with Effective Diffusion Coefficient $10^{-13} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (23).....	付-36(196)
Figure 3-1 Location of Proposed Sites.....	付-45(205)
Figure 3-2 Representative Temperature Changes with Time at Outer Surface of the Waste Package Corrosion Barrier.....	付-47(207)
Figure 3-3 Representative Dose Rates at the Surface of Typical HLW Forms and at the Outer Surface of the Waste Package Corrosion Barrier.....	付-47(207)
Figure 3-4 Schematic of MCC Corrosion Tests for Basalt, Salt, and Tuff Repositories.....	付-55(215)
Figure 3-5 Average Penetration Rate vs. Duration of Test for 100°C MCC 105.1 Benchmark Tests. Error Bars are One Standard Deviation (Single Specimen) above and below Average Penetration Rate.....	付-55(215)
Figure 3-6 Representative Stratigraphic Section in Nevada Tuff (Drillhole UE 25 a-1).....	付-56(216)
Figure 3-7 Comparative Canister Surface Temperature-Time Profiles for Different Waste Packages in a Tuff Repository (Vertical Emplacement, 50 KW/acre Areal, Loading, Dimensions Given in Table 3-9).....	付-56(216)
Figure 4-1 Basic Structure of Montmorillonite.....	付-63(223)
Figure 4-2 Mechanism of Swelling.....	付-63(223)
Figure 4-3 Electric Charges of Terminal Points of Clay Grains.....	付-63(223)
Figure 4-4 Hydraulic Conductivity of Compacted Bentonite at Various Dry Densities.....	付-64(224)
Figure 4-5 Parabolic Weight Loss Kinetics.....	付-70(230)

Page

Photo 1-1	Chemical Monitoring Equipment of Corrosion Loops in Clay ¹⁾ ...1.....付-8(168)
Photo 1-2	Corrosion Loops as Mounted in the Laboratory Wall with Perspective View of the Tube Insertion in the Clay Body ¹⁾付-8(168)

まえがき

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の研究開発項目の中でも重要事項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。

人工バリアの中で、高レベル放射性廃棄物の地層処分に使用するオーバーバックを開発するうえで、その長期腐食挙動を把握することが重要な課題であり、ナチュラルアナログ研究は金属の長期腐食挙動を評価するための有力な手法である。

この度、NKKはオーバーバック候補材の長期腐食に関するナチュラルアナログの調査を動燃殿より受託し、本研究を実施した。

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中環境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実施したものである。

本研究の内容は土中埋設鋼構造物の腐食に関する過去の文献を調査・検討し、腐食挙動と環境条件との関係を整理するとともに長期腐食挙動を評価するための解析手法についてまとめ、さらには炭素鋼の腐食に関するナチュラルアナログ研究の問題点を明らかにし、今後の研究課題及び研究方法について検討したものである。

本研究を受託したNKKの実施者は下記の通りである。

1) 実施責任者

応用技術研究所 津研究センター（京浜駐在）原子力研究室
主任部員 平林 清照

2) 実施担当者

応用技術研究所 津研究センター 第2研究部防食チーム
主査 玉田 明宏
主任部員 加藤 賢次

応用技術研究所 津研究センター 第1研究部構造土木チーム
主任部員 磯崎 総一郎

1. 炭素鋼を中心とした金属の土中埋設環境における腐食挙動に関する文献調査

1.1 土壌の環境特性と腐食メカニズム

1.1.1 土壌の環境特性

土壌は長い歴史の中で、Figure 1-1 に示すごとく、岩石や火山灰、堆積物から変化したものであり、一般にFigure 1-2 に示す断面層内に位置している。そしてその生成の歴史から、Table 1-1 ~ 1-3 に示すような分類がされている。一方、土木分野では土壌を粒系区分で区分する方法が多い (Table 1-4, 1-5、Figure 1-3) が、この区分に関しては後述のごとく地下水の分布 (Figure 1-4) と密接に関係している。

上記のごとく、土壌の分類はその立場によって種々の方法があるが、特に腐食との関連から、分類法の例及び主な環境特性を以下に記す。

(1) 無機質・有機質土壌

(i) 無機質土壌はTable 1-4 に示す砂、シルト、粘土を基本構成単位とし、Figure 1-3 に示す混合比で分類され、Table 1-5 に示す土壌名が使われている。ただし、粘土^(注)と砂は生成の由来が異なり、組成的なAl、Feの含有量の差、吸着等の性質の差、イオン交換容量の差がある。無機質土に関しては、水分保有率や、透過係数 (通気性)、pH、塩分濃度の影響を考えればよいと思われる。

(注) カオリナイト、ハロサイト、クローライト、イモゴライト、アロフェン、バーミキュライト等

(ii) 一方、有機質土壌は、有機物 (動植物) の分解終期生成物である腐植と未分解の有機物を多量に保有する泥炭 (ピート) や沼沢土壌とがある。共に酸性であり、腐植は粘土と同様にイオン交換性を持ち、後述するDVGWでは粘土と同

一視されている。

(2) アルカリ・塩類土壌

(i) アルカリ土壌は土壌中に残る塩類のうち、アルカリ塩類が過剰にあるため、アルカリ性を示すものを言い、Na土壌、Ca土壌がある。Na土壌で塩類が炭酸塩の場合、pHは8.5前後になる。

(ii) 塩類土壌は中性または酸性を示す土壌であるが、含有する塩類の種類と、その多少は、溶解度と粘土や腐植のもつイオン交換能に関係して、複雑である。

まず、中性土壌はCaやMgの硫酸塩や塩化物が主体として含まれ、Ca塩はランゲリア飽和指数を正にして保護被膜を形成し、腐食を低減する。硫酸塩は後述する硫酸塩バクテリアの活動に関係する。

一方、酸性土壌はアルカリ、アルカリ土類金属が欠乏して H^+ を多く吸着しているpH5以下の土壌である。 H^+ は①雨水に含まれる炭酸、②微生物や植物の根の呼吸による炭酸③有機物の腐植化の過程で生ずる有機酸等、④硫化鉄の酸化による硫酸⑤化成肥料等からもたらされる。酸性環境では、粘土や腐植に吸着されていたアルカリ等の金属イオンは H^+ と入れ替わり、溶脱する。酸性土壌は一般的には腐食性であると言われている。

(3) 単粒・団粒構造と含水率

土壌の構造には、単一粒子の積み重なった単粒構造と、粘土微粒子が集まって出来た単位粒塊（団粒）が積み重なった団粒構造とがある。団粒は土壌中の菌類の分泌する粘質物や植物の根の腐敗物、水酸化アルミニウムなどが結着材となつてできた粘土微粒子の小集合体で、一つの独立した粒子として存在する。

ところで、土壌構造的に腐食を考える場合には、粒子の空隙を占める気相と液相の状態が重要な意味をもつ。単粒構造の空隙率は粘土（58%前後）の方が砂土（40%前後）より大きい。また粘土は構造的に複雑で、内部空隙を持つ。団粒構造の空隙は、団粒内空隙と団粒間空隙とがあり、単粒構造の1.5倍ほど大きい。

空隙率が大きいほど、水や空気を多く含むことになり、腐食は通気性や水の透過性に係わる。土壌腐食の一般通念として、通気性のよい砂土より、悪い粘土の方が腐食性だと言われているが、これはマクロセル腐食やバクテリア腐食のためで、酸素拡散支配型のミクロ腐食には当てはまらないと思われる。

すなわち、通気性の良い土壌は保水性が悪く、透水係数が大きい。粘土は砂より微粒なため、表面積が大きく、空隙も狭いので、吸着水や毛管水も多く保水性がよい。透気係数では粘土 (10^{-7} cm/s) は砂土 (10^{-2} cm/s) より小さいので、乾湿を繰り返す自然土壌での腐食は空気や水の出入りの激しい砂土より、出入りの少ない粘土の方が小さいということになる。

ただし、土壌構造を特徴づける透水係数と腐食の、以上のような関係は、乾湿を繰り返す自然土壌でのことであって、水の移動のない状態が維持されているような場合には、例え通気性の良い土壌であっても、腐食の小さい場合がある。

実際の土壌溶液は、Figure 1-4 に示した地層断面図からみると、地表水と地下水に分けられる。地表から地下水上面までは、地表水（雨水など）の移動する範囲で、常に気相をもつ。地下水には滞留性のもつと移動性のもつとがある。前者は不透水性の粘土層が下にある場合のもつとで、後者は深部の砂礫層の空隙部を通過して移動する。

次に、上述の土壌中の水量を含水率で求めると、有効水の含水率は土壌の種類ごとに異なり不便である。そこで含水率に代わるものとして水分恒数（pF 値）も用いられる。これは水と土粒子の結合力と定義されているが、土壌の乾燥度を表す値と考えられ、含水率を異にしても有効水量が一定なら同一 pF 値になるとの前提で使われている。

なお、有効水は pF = 1.8 ~ 4.2 の毛管水に該当し、pF 値 4.2 以上の範囲は無効水、1.8 以下の範囲が重力水である。無効水の範囲では腐食はなく、重力水や地下水では水の酸素含有量が腐食度を支配することになる。滞留水は酸素含有量が少なく腐食度は小さく、移動性地下水は酸素をもつために腐食度も大きいといわれている。

(4) pH とイオン交換性

土壌腐食は水量の多い環境では水溶液腐食に、少ない環境では大気腐食に近似するが、気相と液相の混在する毛管帯（有効水の範囲）での腐食挙動が土壌腐食の特徴としてあげられる。気相をもちまた水量が少ないということは、イオンの拡散速度が遅く、しかもさび層が形成されやすいということで、これらは腐食の低減要因と考えられる。このさび層の保護性に関係あるのが、pHと塩類である。

土壌のpHと腐食の関係は、基本的には水溶液に準じて考えればよいのであるが、土壌学上のpHには、水溶液と違った次のような強度認識がある。

微酸 6.5 弱酸 6.0 酸 5.5 強酸 →
 pH7 (中性)
微アルカリ 7.5 弱アルカリ 8.0 アルカリ 8.5 強アルカリ →

乾燥が繰り返される自然土壌では、このpH値は当然変動するが、酸腐食のような挙動が、どの値で起こるかは明確でない。また、水の移動が少ない場合は、この移動速度が腐食を律速することになるので酸腐食とはいえ、激しい腐食は起こらないはずであり、実際の土壌中での酸腐食はpH値と同様に含水率の役割が大きいと思われる。

また、pHの変化は、土壌のイオン交換性に影響して、土壌溶液中のイオン種を変化させることがある。土壌のイオン交換性は、粘土組成の中のSi、Al、FeのもつOH基や、腐植のもつOH基やCOOH基のH部が、環境条件（pHや塩分濃度等）の変化に応じて、溶液中のカチオン（カチオン交換：CEC）やアニオン（アニオン交換：AEC）と交換反応または吸着することをいう。通常はカチオン交換を行うが、酸性液ではアニオン交換も行われる。この関係を、Figure1-5に示した。

この交換性を表すパラメータに交換容量（CEC：meq/100g）が用いられる。この値は粘土の種類により異なり腐植では100～200meq/100gと大きい。腐食問題に関しては交換容量の大きい土壌ほど、溶液中のイオン種の変化が大きいことを配慮しておくべきであろう。

ただし、土壌のイオン交換性が、腐食にどのように係わるのか明かでない。腐食が土壌溶液中の塩類に係わるなら、環境変化に伴うイオンの脱着に注目すれば

よいわけであるが、イオンの選択透過や腐食面と接触する土壌の環境変化などに、どう影響するかを考えなければならないであろう。

なお、土壌の化学的性質は、土壌溶液に含まれる化学成分によるが、この化学組成を決めるのが、固相の成分、微生物の活動、粘土や腐植のもつイオン交換性、気象状況等である。この化学組成も水分と同様に量的な変動幅が大きいので、腐食条件を特定できない。化学種と腐食の関係は水溶液腐食に準じて考えられるが、化学種の濃度については、変動幅を確認した上での検討が望まれる。

Table 1-1 Classification of Sedimentary Soils
Depending upon Their Origin¹⁾

	生成の 営力	成因による分類
堆積土 sedimentary soils (運積土) (transported soils)	重力	扇積土 colluvial soils
	流水	河成(沖積)土 alluvial soils (fluvial soils)
		海成(沖積)土 marine soils
		湖成(沖積)土 lacustrine soils
	風力	風積土(風成土) aeolian soils
火山	火山性堆積土 volcanic soils	
氷河	氷積土(氷成土) glacial soils or till	

Table 1-2 Classification of Sedimentaries (Strata)
Depending upon Their Environment of Occurrence

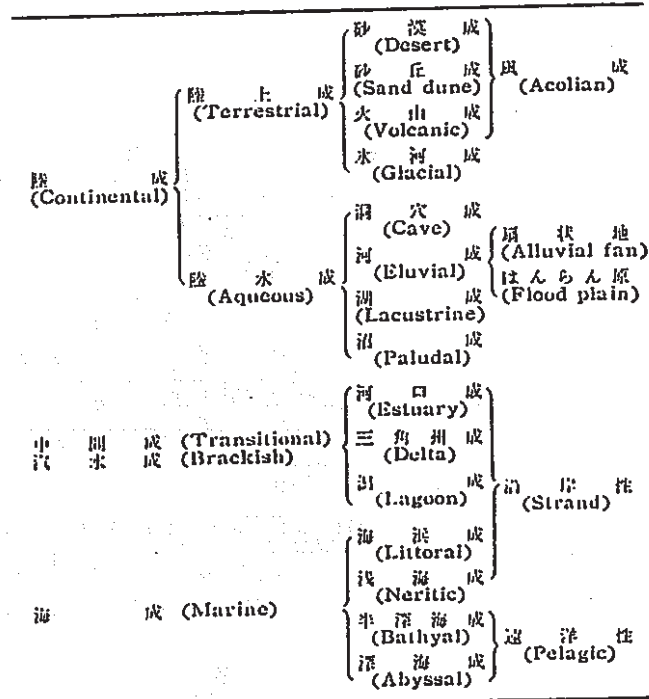


Table 1-3 Characteristics and Distributions of Zonal Soils²⁾

	特徴および分布
ポドゾル性土	湿润冷寒帯の針葉樹原生林の下に発達する。稚内付近のえぞまつ・とどまつ林や本州の高山地方の針葉樹林などに分布するが、中国地方の山地にも局所に見られる。
褐色森林土	温帯の湿润気候下に分布する落葉樹林の下に発達する。北海道と東北地方北部の丘陵地帯にポドゾル性の褐色森林土が、裏日本には酸性褐色森林土が、福島県以前の太平洋側から中国・四国地方には、黄褐色森林土が広く分布する。
赤色土と黄色土	一般に熱帯や亜熱帯の降雨林下に発達する。鉄やアルミニウムを多量に含む粘土分の多い土である。洪積世の温暖な気候の時代に生成され、それが残っているものが多く、東海地方以西に広く分布している。
黒ぼく土	黒ぼく土は日本各地で見られる真黒な深層土であり、火山灰や軽石が母材となっている。

Table 1-4 Grain Size Classifications³⁾

米国 ASTM: D422, 1963 D653, 1967	コロイド	粘土	シルト	細	中	粗	礫	コップ	ボルダー
				砂					
			0.005	0.074	0.42	2.0	4.76	76.2	305
米国 AASHO, 1949	シルト・粘土		細	粗	礫				
			砂						
			0.074	2.0	76.2				
英国 SB 1377, 1961	粘土	細	中	粗	細	中	粗	礫	ゴルフ
		シルト	砂						
		0.002	0.02	0.02	2.0	76.2	203		
インド FIS:1498, 1959	粘土	細	中	粗	細	中	粗	礫	
		シルト	砂						
		0.002	0.02	0.20	2.0	60			
ドイツ DIN18196, 1970	粘土	細	中	粗	細	中	粗	細	中
		シルト	砂					石	岩塊
		0.002	0.02	0.20	2.0	6.3	20	63	200
スイス SNV670005, 1959	粘土	シルト	砂	礫	石	岩塊			
		0.002	0.06	2.0	60	200			
日本 JIS A1204, 1950	コロイド	粘土	沈泥	細	粗				
			砂						
		0.005	0.05	0.25	2.0				
日本 JIS A 1204 暫定改訂案, 1960	コロイド	粘土	シルト	細	粗				
			砂						
		0.005	0.074	0.42	2.0				
日本土質工学会 土質分類基準, 1973	コロイド	粘土	シルト	細	粗	細	中	粗	コップ
			砂			礫			ボルダー
			土質材料						岩石質材料
		0.001	0.005	0.074	0.42	2.0	5.0	20	75
									300(mm)

Table 1-5 Classification of Soil Texture (Method
of International Association of Soil Science)⁶⁾

土 性 名	粘 土	粘 土 + シルト	シルト	細 砂 + 粗 砂	粗 砂
1. 砂 土 Sand	<5%				
2. 壤質粗砂土 Loamy coarse sand	<15%	<15%			
3. 壤質細砂土 Loamy fine sand	<15%	<15%		細 砂 >40%	<45%
4. 粗砂質壤土 Coarse sandy loam	<15%	15~35%		細 砂 <40%	>45%
5. 細砂質壤土 Fine sandy loam	<15%	15~35%		細 砂 >40%	<45%
6. 壤 土 Loam	<15%	>35%	<45%		
7. シルト壤土 Silty loam	<15%		>45%		
8. 砂質埴壤土 Sandy clay loam	15~25%		<20%	>55%	
9. 埴壤土 Clay loam	15~25%		<45%	<30%	
10. シルト質埴壤土 Silty clay loam	15~25%		>45%		
11. 砂質埴土 Sandy clay	25~45%		<20%	>55%	
12. シルト質埴土 Silty clay	25~45%		>45%		
13. 軽埴土 Light clay	25~45%		<45%	<55%	
14. 重埴土 Heavy clay	>45%				

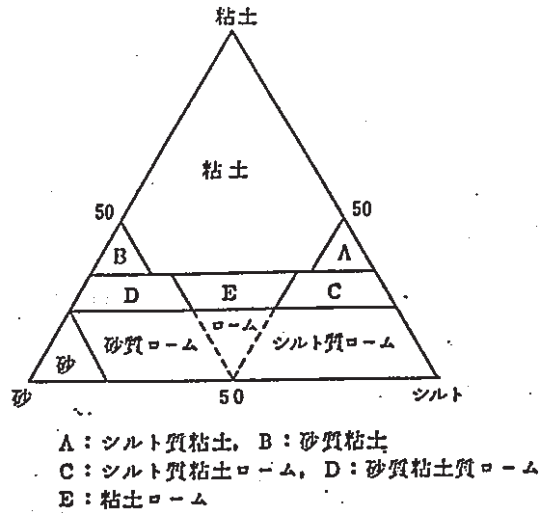


Figure 1-3 Nomenclature of Soils Composed from Grain Mixture³⁾

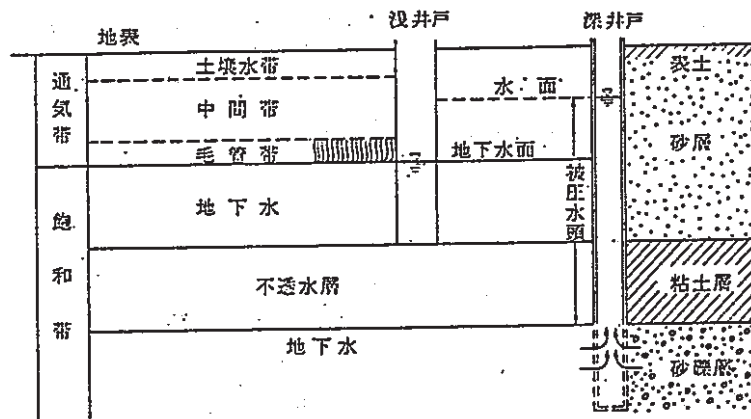
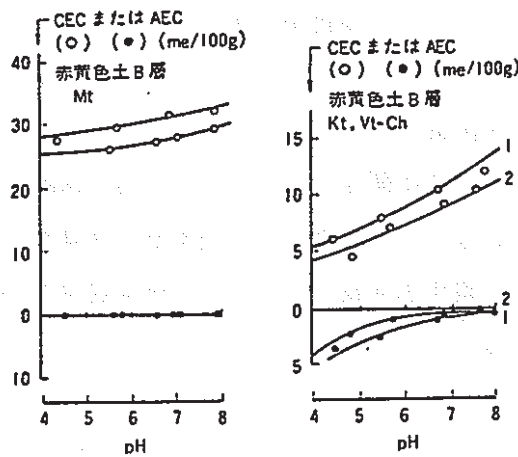


Figure 1-4 Vertical Distribution of Underground Water⁴⁾



赤黄色土の可電特性
Kl: カオリナイト, Mt: モンモリロナイト, Vt-Ch: パーミキュ
ライト-緑泥石中間種鉱物
(1, 0.1N NH₄Cl; 2, 0.001N NH₄Cl を用いて測定)

Figure 1-5 Relations between pH of Soils and CEC, or AEC⁵⁾

1.1.2 土壌腐食のメカニズム

土壌腐食の分類をTable1-6, マクロセル腐食の事例をFigure1-6~1-10に示す。迷走電流による腐食(電食)やガルバニック腐食を除けば、腐食は自然腐食(マイクロセル腐食)とマクロセル腐食に区分される。

(1) ミクロセル腐食

マイクロセル腐食は一般の土壌中では0.02mm/年と極めて小さい。一般に腐食はFigure1-11に示すようにpHによって、そのメカニズムが異なる。酸性域では水素発生型の腐食、中性域では酸素還元型が生じ、またアルカリ域では水酸化被膜が沈積し、腐食は減少する。一般に、土壌は中性であり、マイクロアノード、マイクロカソードでは以下の反応が生ずる。



すなわち、反応は土中に溶存している酸素の還元反応によって律速され、またマイクロアノード、カソードは鋼表面上をマイクロに移動してゆくので、均一腐食となる。従って、同一、均質土壌中では、水分や酸素の拡散律速となり、空隙の多い砂地中の方が粘土中より腐食が大きくなる。

なお、土中の溶存酸素は上記マイクロアノードで生成した Fe^{2+} イオンの酸化(錆の生成)にも消費される。また、含水率は鋼表面を湿らす水、酸素の拡散を抑制する水として腐食に関与し、塩分濃度は錆の保護性等に関与するが、土壌比抵抗や含有イオンはマイクロ腐食では後述するマクロセル腐食ほど大きな因子とならない。ただし、硫化水素腐食のような特殊な腐食性物質による腐食や、酸性域では異なった腐食メカニズムとなり、腐食も大きくなる。

(2) マクロセル腐食

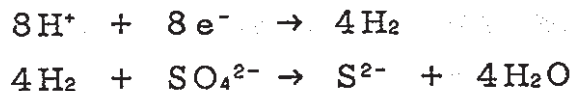
マクロセル腐食 (Figure 1-6~1-10) は上記アノード、カソード反応が特定されたマクロアノード、マクロカソードにおいて生ずる場合を言う。この腐食は異質・不均一土壌間、通気差、水分差、またはコンクリートマクロセルのように異物質と土壌間にまたがる場合に生ずる。このマクロセル腐食においても腐食は溶存酸素量によって律速されるが、マクロカソードに比して、マクロアノードの面積が小さい場合には著しく大きくなり、コンクリートマクロセルでは塗覆装損傷部で数mm/年の腐食速度も報告されている。

また、このマクロセル腐食では、マクロアノード・カソードの距離が大きいので、腐食回路抵抗も影響を及ぼす重要因子の一つである。従って、その主因子となる、低土壌比抵抗土中では腐食は大きくなる、つまり、含水率や塩分濃度が腐食に関与する。

(3) 微生物腐食

オランダの干拓地の地下、かなり深い、空気からの酸素供給が考えられないところで、しばしば激しい腐食が発生したことから、不通気性土壌の腐食についての研究が始められ、これらの腐食は土壌中に生息する、ある種の細菌が腐食反応の復極剤として作用するためであることが判明した。この種の細菌には、硫酸塩還元細菌、硝酸塩還元細菌、メタン発酵細菌などがあり嫌気性細菌とよばれるものであるが、なかでも硫酸塩還元細菌の作用が最も強い (Table 1-7)。

この細菌による復極反応は次式によって進行するので生成物として硫化鉄や硫化水素を生ずるのが特徴である。



したがって、不通気性の泥土中で激しい腐食を生じ、腐食生成物が黒色で腐卵性の悪臭を感じた場合は硫酸塩還元細菌による腐食と考えてよいが、事前にこの

可能性を知る方法として土壌の酸化還元電位を測定することが行われている。

しかしながら、嫌気性環境下であっても腐食しないといった事例も多い。このような不一致を解明するためには、酸化還元電位のもつ意味と、環境条件に対応した土壌微生物の生育条件を考える必要がある。

まず、土壌が酸化性か還元性かだけの判定なら、 α - α' ジピリジル適下法⁷⁾の適用が考えられ、またこれは土色や斑鉄の有無からも判断できる。斑鉄とは、土壌に斑点状に分布する $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の褐色沈澱物で、 Fe^{2+} が部分的に酸化されているときにこれがみられる。斑鉄が認められたときは酸化性と判断されている。

また、土色(色の三要素:色相、彩度、明度)では、鉄化合物の酸化程度と量が色彩に、腐植の量が明度に関与している。鉄化合物は赤、橙、黄、緑、青の順が酸化性から還元性への程度を示す。これに腐植が関与すると、黒味を増すので、実際の土色はかなり複雑になる。色の識別には、マンセル色名表が用いられている。

ところで、還元環境と硫酸塩還元菌による腐食が当然のように結びつけられているのは、この菌がどこにでも発見できるありふれた菌であるからである。しかし、たとえ菌が発見されても、増殖する条件が備わっていなければ、腐食しないであろう。この菌の生育条件として、 $\text{pH}5\sim 8.6$ 、温度 40°C 以下(最適温度 $25\sim 30^\circ\text{C}$)、水と硫酸塩と、ある程度の有機物、及び Fe^{2+} や Mg^{2+} の存在が必要である。なお、生育阻害イオンとなる Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ca^{2+} の存在しないことも条件となる。このことから、通常還元状態にある泥炭や沼沢土壌のような強酸性土壌や、塩化物系、完全無機質系土壌では、この菌による腐食は考えにくい。

なお、還元環境で腐食要因となるのは、有機物の分解によって生ずる酸性物質である。有機物を分解する菌類としては、糸状菌や有機物栄養細菌が知られている。糸状菌は酸性土壌で優勢で、未分解有機物の多い土壌では、有機物の分野に有力な作用をしている。有機物分解細菌は最も一般的なものである。多くの場合、腐食はこれらの菌類による分解で生成放出される化合物の種類に関係するが、この生成物の種類は、もとの有機物と細菌の細胞内または細胞外の酵素の種類によって決定される。多くの場合、腐食に関係する化合物は有機酸である。腐食度は

含水率の高い場合に大きく、腐食面は均一腐食の形態を示し、孔食係数は小さいのが普通である。

このほか、硫酸塩還元菌の属する無機物栄養菌のなかには、腐食に関係ある硝酸菌、メタン菌、水素菌といった嫌気性菌がある。また、好気性菌としては、鉄細菌、硫黄菌、硫黄酸化菌、チオ硫酸酸化菌、窒素菌などが腐食に関係あるものとして知られている⁸⁾。腐食はこれらの菌の生成物の化学作用や嫌気性菌の水素受容体としての復極作用によって起こるとされている。しかしながら、これらの菌が単独に作用することはまれで、好気性菌の作用による酸素欠乏のあとに、嫌気性菌が生育し始めるといった種の交替が行われるので、腐食過程はきわめて複雑である。この種の腐食は細菌がコロニーをつくることから、局部腐食の形態をとることが多い。

Table 1-6 Classification of Corrosion in Soils

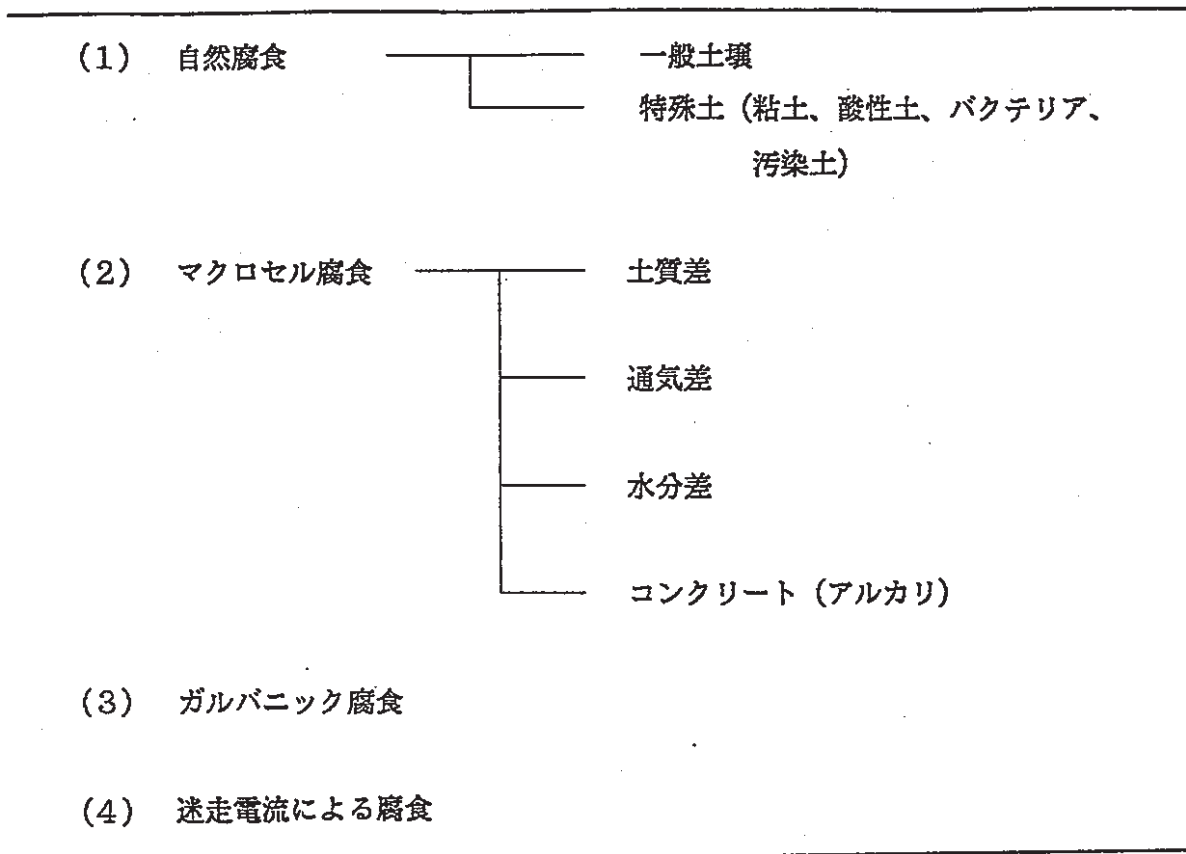


Table 1-7 Kinds of Principal Bacteria and Their Characteristics

種 類	酸化還元物質	最終生成物	繁殖場所	pH範囲	温度限界 (°C)
1. 硫酸塩還元 Desulfovibrio desulfuricans 嫌気性 $SO_4^{2-} + 4H_2 \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$ $SO_4^{2-} + 5H_2 \rightarrow H_2S + 4H_2O$	硫酸塩、 チオ硫酸塩、 亜硫酸塩、 硫黄	硫化水素、 硫化物	粘土質土壌、 海水、河水、 汚水、汚泥、 油田、コンクリート	最適： 6.0～ 7.5 限界： 5.0～ 9.0	最適： 25～30 最大： 55
2. 硫黄酸化 Thiobacillus thiooxidans 好気性 $2S + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$	硫黄、 硫化物、 チオ硫酸塩	硫酸	土壌、汚水、 油田、 硫黄鉱床	最適： 2.0～ 4.0 限界： 0.5～ 6.0	最大： 28～30 <18、37<では 低成長
3. チオ硫酸塩酸化 Thiobacillus thioparus 好気性	チオ硫酸塩、 硫黄	硫酸塩や硫 黄へ酸化、 硫酸塩へ酸化	土壌、海水、 河水、汚水	最適： 中性付近 限界： 7.0～ 9.0	最適： 30
4. 鉄バクテリア Crenothrix 好気性 Leptothrix Gallionella	炭酸鉄(II)、 炭酸水素鉄 (II)、 炭酸水素 マンガン	水酸化鉄(III) →さびこぶ 形成	鉄塩や有機 物を含有する水		最適： 24 限界： 5～40

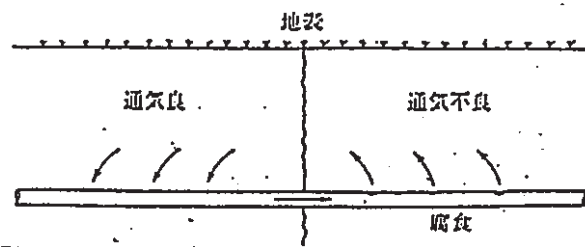


Figure 1-6 Corrosion of Piping by the Differential Aeration Which was Caused between the Dissimilar Soils⁹⁾

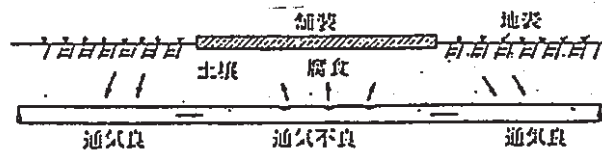


Figure 1-7 Corrosion of Piping by the Differential Aeration Which was Caused by Influences of Local Pavement⁹⁾

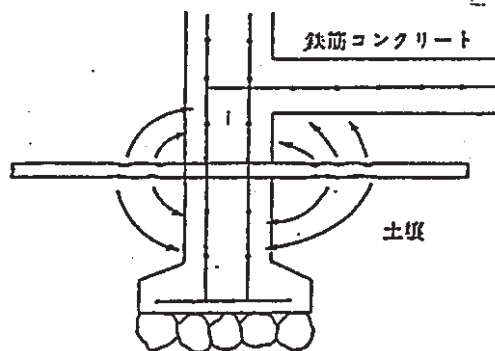


Figure 1-8 Corrosion of Piping by Contact of Pipe and Steel Reinforcement in Concrete (Arrow Indicates Direction of Current Flow)⁹⁾

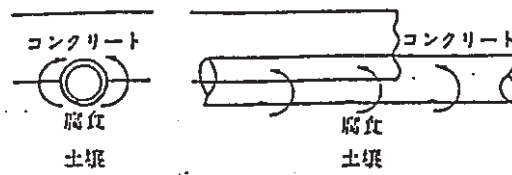


Figure 1-9 Corrosion of Piping, one Semicircle of Which is in Contact with Concrete and Another is in Contact with Soil⁹⁾

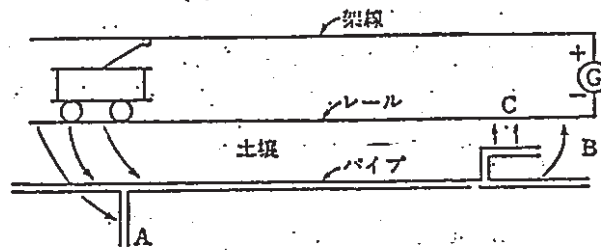


Figure 1-10 Corrosion of Buried Piping by Stray Current⁹⁾

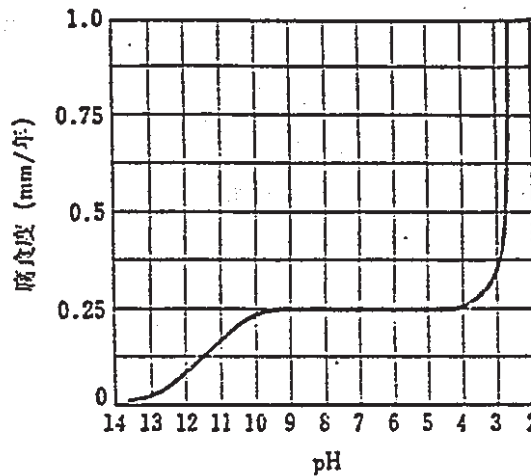


Figure 1-11 Corrosion of Iron in Water with Various pH (Room Temperature) (by Whitman, et al.)

1.2 腐食事例

ナチュラルアナログに資するために、各種鋼構造物の土壌腐食に関する長期データを集録した。極力長期データとし、また埋設環境が同時に調査されていることに留意した。

1.2.1 基礎杭

基礎杭に関しては、各地において長期間使用されているが、引抜回収に際して腐食の程度を調査する事例は少ない。これは基礎杭の土壌腐食の程度が極めて小さいこと、元板厚が不明であること、そして土中深度方向の土質が正確に把握できないことなどによるものである。最近、構造物の長寿命化、メンテナンス・フリーが志向される傾向にあり、そのために腐食の程度を定量的に把握しようとする試みが土木学会や土木研究所等で進められている。

日本の各地10カ所に鋼杭を打ち込み、10年間の腐食試験を行った結果をTable 1-8、Figure 1-12に示す。10カ所にはかなり腐食が大きいと想定された海岸地帯なども含まれているが、10年後の腐食速度は極めて小さく、また腐食速度は経年により大きく減少する傾向を示しており、より深部の腐食が大きくなるマクロセルの傾向も見られない。

次に17年間使用された杭の深度方向の腐食環境と腐食速度をTable 1-9に示す。粘土、シルト中に打ち込まれており、マクロセルも想定されるが、腐食速度は同様に平均、最大ともに極めて小さい。この他、港湾地帯の腐食度の実測値をTable 1-10に示す。

また、日本を含む世界各地の各種腐食性土壌中において16~40年間使用された杭の腐食速度をTable 1-11に示すが、同様に腐食速度は小さい。

この他、米国における7~40年の試験結果をTable 1-12に、ノルウェイにおける6.5~18年の結果をFigure 1-13に示す。一般に腐食が大きいとされる粘土、シルト中や海岸地区の試験結果が多いが、低pH、低土壌比抵抗土壌中で腐食が大きく、かつ局部腐食が多い傾向が認められる。

Table 1-8 Test Results (10 Years)¹⁰⁾

Station No.	Test Pile (Number)	Average Corrosion rate (mm/yr., both surfaces)
Station No. 1	9	0.0045
No. 2	12	0.0114
No. 3	10	0.0116
No. 4	9	0.0112
No. 5	15	0.0083
No. 6	9	0.0093
No. 7	12	0.0148
No. 8	9	0.0094
No. 9	11	0.0061
No. 10	30	0.0127
	126	Average 0.0106

Table 1-9 Test Results of Piles¹⁰⁾

Depth (m)	Soil material, etc.	Surface condition	Estimated average initial thickness (mm)	Measured thickness (mm)		Corrosion rate (mm/yr.)		External appearance
				Minimum	Average	Maximum	Average	
-0.3 ~ 0.0	Exposed to the air	Painted	15.81	14.04	15.61	0.104	0.024	Corrosion was notable in parts where the paint film had deteriorated.
0.0 ~ 0.2	Embedded in the soil	Painted	15.81	15.26	15.76	0.032	0.003	Only local corrosion was observed.
0.2 ~ 0.9	Fine sand	No surface treatment	15.81	15.14	15.65	0.039	0.009	Corroded as a whole, and local pitting was also observed.
1.7 ~ 2.5	Fine sand containing silt	No surface treatment	15.81	14.76	15.41	0.062	0.024	Corroded as a whole, and local pitting was also observed in many parts.
5.2 ~ 6.1	Silt containing clay	No surface treatment	15.42	15.28	15.39	0.008	0.002	Virtually no corrosion was observed.
10.2 ~ 11.1	Silt containing clay	No surface treatment	9.02	8.90	8.99	0.007	0.002	Virtually no corrosion was observed.
17.2 ~ 18.1	Silt containing clay	No surface treatment	9.21	8.86	9.15	0.021	0.004	Virtually no corrosion was observed.
24.2 ~ 25.1	Silt containing clay	No surface treatment	8.74	8.61	8.73	0.008	0.001	Virtually no corrosion was observed.
28.2 ~ 29.1	Silt containing clay	No surface treatment	8.74	8.21	8.70	0.031	0.002	Virtually no corrosion was observed.
25.2 ~ 36.1	Fine sand	No surface treatment	9.57	9.38	9.52	0.011	0.003	Virtually no corrosion was observed.

(Average: 0.007)

Table 1-10 Corrosion Rate of Bare Steel
in Japanese Soils²⁴⁾

区 分	場 所	腐 食 度 (mm/年)
海 底 土 中	横 浜	0.07
	小 名 浜	0.06
	平 均	0.065
陸 土 中	川 崎	0.029
	八 戸	0.044
	八 丈 島	0.044
	横 浜	0.045
	平 均	0.04

Table 1-11 Corrosion Rate of Piles^{1a)}

Site	Steel material	Environment	Period	Corrosion rate (mm/yr)	Grand rate resistant (cm)
Front of Shinjuku Station, Tokyo, Japan	Sheet pile	Mainly in the Kanto loam	25	None	
Ugai Bridge, Yamanashi Prefecture, Japan	Foot of steel pipe bridge 5/16"	In a river bottom layer	40	None	
Bridge of St. Francis, Lake City, Arkansas, U.S.A.	8" x 4" H-shape pile	Silty loam 0.3 m under ground	21	0.0076	
Quay of Buffalo Ship Canal, New York, U.S.A.	14" x 3/8" Sheet pile	In the soil 2.1 m under river bottom polluted by drain water and effluent from factories	19	0.0076	
		Close to the water surface mentioned above.	19	0.0112	
Hog Island in Delaware River, Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A.	14" x 3/8" Sheet pile	In water polluted by drain water and effluent from factories	17	0.0198	
Roseau Bridge, Minnesota, U.S.A.	9" H-shape pile	At and close to the surface of the river	29	Partial corrosion rate of local pitting 0.0272 0.0225 0.0397 0.0520 0.0396	
St. Charles River Bridge Quebec City, Canada	Lacpawana API4 Sheet pile	Near surface of the river	16	None because of oil coating	
Tenth Street Bridge, Munongahela, Pittsburg, Pennsylvania, U.S.A.	12" Sheet pile	In soil of river bottom	19	None	
Gothenburg, Sweden		River surface In soil of river bottom	26	0.0381 0.0038-0.0077	abt. 200
Uglum Railway Bridge, Gothenburg, Sweden	19φ rod 21 m long	In clay	18	0.01	abt. 20
Hofslund, Norway	Steel pile for corrosion test	In silt	17	0.006-0.012	2500-3500
Oslogate, Oslo, Norway	Steel pile for corrosion test	In clay	18	0.0056-0.0278	10-230

Table 1-12 Investigation by the National Bureau of Standards^{1,2)}

Site	Soil	Yrs	Soil specific resistance (Ω -cm)	pH	Degree of corrosion		
					Above water level	At water level	Below water level
Bonnet Carre Spillway	Sand, organic silt, clay	17	400 ~ 1,050	6.7 ~ 8.1	U	M	U
Sparrows Point	Sand, silt, clay	18	1,130 ~ 4,000	3.7 ~ 6.6	P 0.9	P 2.8	S
Quachita River	Silty clayey, clay	40	1,370 ~ 12,400	4.9 ~ 7.3	—	—	U
Grenada Dam	Sal, organic clay	12	3,800 ~ 15,400	3.6 ~ 4.9	M P 3.1	—	—
Sardis Dam	Sand, lignity clay	20	1,690	2.9	—	—	P 1.5
Chef Menteur Pass	Silty sand, clay	32	300 ~ 440	6.9 ~ 7.8	—	M	P 3.7
Wilmington Marine Terminal	Organic silt, sand, clay	23	—	—	P 3.8	—	—
Lumber River	Sandy loam, silty clay	37	1,100 ~ 4,900	2.3 ~ 5.9	—	P 1.5	P 1.5
Memphis Floodwall	Clay, silty clay	7	1,000 ~ 8,600	7.6 ~ 7.8	U	P 0.9	—
Memphis Floodwall	Clay, silty clay	7	1,030 ~ 7,900	6.8 ~ 7.8	U	U	—
Vicksburg Floodwall	Sandy loam, clay coal cinder	7	850 ~ 7,000	7.4 ~ 8.2	P 1.0	P 1.2	—
Vicksburg Floodwall	Silty sand, clay, coal	7	625 ~ 9,200	7.1 ~ 8.6	M	M	—
Sordis Dam	Clay	20	3,000 ~ 7,510	5.4 ~ 6.0	—	M	S
Grenada Dam North	Clayey silt, silty loam	11	1,700 ~ 16,500	4.0 ~ 4.4	P 2.7	—	—
Grenada Dam South	Silty sand	11	4,300 ~ 11,000	6.9	P 4.1	—	—
Berwick Lock West	Clay	11	800 ~ 1,290	8.1	S	S	S
Berwick Lock East	Clay	11	750 ~ 1,610	7.9 ~ 8.1	—	P 1.9	S
Algiers Lock	Silty clay, organic clay	12	345 ~ 1,300	7.7 ~ 8.4	—	P 1.0	—
Enid Dam	Silty clay, sand, silt	12	8 000 ~ 10,200	5.1 ~ 5.3	M	—	—

1. U: No corrosion

2. M: Light corrosion on all surfaces

3. S: Light partial corrosion on surface

4. P: Local pitting

No.: Depth (mm)

5. Water level: Within an upper lower range of two feet

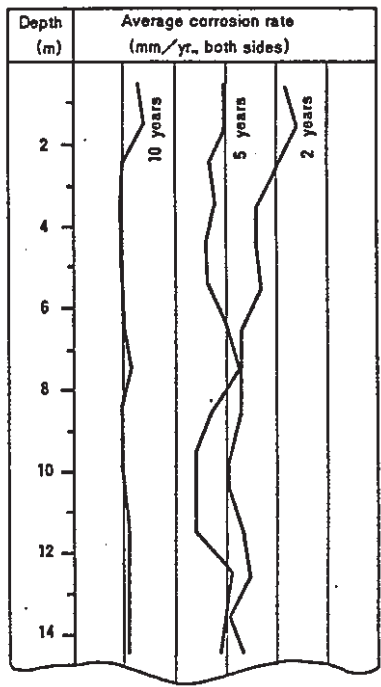


Figure 1-12 Average Corrosion Rate at Time of Pulling Out
(2, 5 and 10 years, both sides)¹⁸⁾

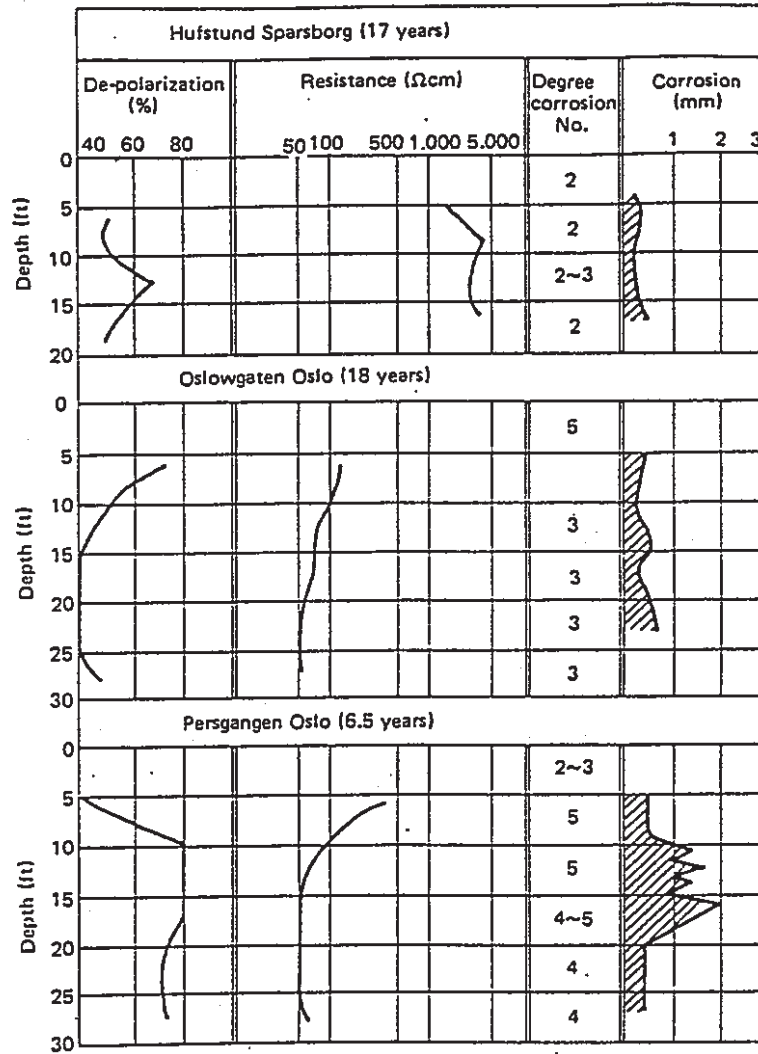


Figure 1-13 Investigation in Norway¹⁰⁾

1.2.2 パイプライン

土中埋設パイプラインは石油、ガス、水道などの輸送に多く使用されているが、基礎杭に比して表土に近く、かつ長大で複雑な土壌環境中を貫通しているため、種々の腐食を生ずる。たとえば先述の迷走電流による電食、異種金属の接触によるガルバニック腐食、鉄筋コンクリート土壌マクロセル、土質差マクロセル腐食等では、塗覆装の欠陥部に腐食が集中することもある。腐食速度が極めて大きくなる（最大数mm/年、Figure1-14）。

ただし、土質差マクロセルでも配管が無塗装の場合及び（塗覆数の有無によらず）自然腐食の場合には一般に腐食速度はあまり大きくない。一例として米国における各種土壌44地点における7.6cm短管の12年埋設試験結果をTable 1-13に示す。このような大規模な試験（NBS）は世界唯一のもので、全平均では、平均腐食速度は0.02mm/年、最大孔食速度は0.03~0.3mm/年（0.144mm/年）となっている。

一方、既設経年管の腐食に関しては保安対策上から国内のガス配管において種々の調査がガス協会等で行われている。最大36年経過した全国18路線の鋼製配管540mについて、10cm短管に切断し、その最大孔食深さを計測した結果をTable1-14に示す。この結果では、アスファルト・ジュート巻と亜鉛メッキ管の腐食速度に大きな差はなく、平均的な（最大孔食）腐食速度は0.021~0.023mm/年程度である。また平均44.8年経過した全国30路線の100A、200Aの鑄鉄ガス配管900mについて同様な調査を行った結果をTable1-15に示す。平均最大孔食腐食速度は0.0301mm/年となり、鋼管と同様、土質差マクロセルも想定される実配管においても、長期では、最大孔食速度も平均0.02~0.03mm/年程度である。この傾向は日本簡易ガス協会が50A亜鉛メッキガス配管225路線について求めた結果（Table 1-16）においても認められる。さらに、管ではないが、2m長のZnメッキアングルを40年埋設した結果（Table1-17）も公表されている。

なお、鉄鋼ではないが各種金属についてNBSが行った腐食試験結果を参考にFigure1-15に示す。

Table 1-13 Results of Corrosion Test of Short Pipes
for Long Term in Soils. (NBS)

最も腐食が大きかった土壌中での平均侵食度	0.064 mm/y
最も腐食が小さかった土壌中での平均侵食度	0.0036 mm/y
全土壌について平均した平均侵食度	0.02 mm/y
最も深い孔食 (12年) 1件	>5.4 mm
各々の土壌中での最大孔食深さ (12年)	0.3~4 mm (0.03~0.3 mm/y)

Table 1-14 Results of Digged Out Examinations of 50A Steel Pipe
with Mechanical Joint (18 Lines, 540 m in Total Length)

塗覆装	平均経年数	n	最大腐食度 (平均値)	" (標準偏差)	腐食速度 (平均値)
7スフアト・ジュート	36.0	1229	0.83mm	0.60mm	0.023mm/年
"	24.3	1043	0.52	0.46	0.021
"	16.3	1171	0.37	0.38	0.023
三層メッキ	24.2	1692	0.51	0.38	0.023

Table 1-15 Results of Digged Out Examinations of Cast Iron Pipes of
100 A and 200 A. (30 Lines, about 900 m in Total Length)

平均経過年数	44.8年
データ数	17,427
最大腐食度 = (平均)	1.27 mm
" (標準偏差)	0.83 mm
平均腐食速度	0.0301mm/年

* 延長0.2m, $\frac{1}{4}$ 円周における最大孔食深さ

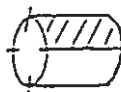


Table 1-16 Comparison of Corrosion Rate (Classified by Buried Ages and Conditions of Location, N=225)

埋設年代	立地状況	路線数	平均腐食速度	最大腐食速度	平均腐食速度	最大腐食速度
			H_R/\sqrt{Y} (mm/ \sqrt{Y})	H_M/\sqrt{Y} (mm/ \sqrt{Y})	H_R/Y (mm/Y)	H_M/Y (mm/Y)
30年後半	水田	2	.073	.220	.015	.046
	畑	4	.095	.221	.020	.047
	丘陵	3	.162	.389	.034	.083
	全体	9	.112	.277	.024	.059
40年前半	水田	26	.113	.256	.026	.060
	畑	16	.101	.214	.023	.049
	丘陵	24	.096	.268	.023	.064
	全体	66	.104	.250	.024	.059
40年後半	水田	26	.098	.232	.026	.062
	畑	25	.106	.229	.028	.060
	丘陵	31	.096	.220	.026	.059
	全体	82	.100	.226	.026	.060
50年前半	水田	19	.137	.298	.048	.103
	畑	15	.125	.283	.042	.096
	丘陵	34	.105	.289	.035	.097
	全体	68	.118	.290	.040	.099
総計	水田	73	.113	.257	.032	.072
	畑	60	.109	.238	.030	.065
	丘陵	92	.101	.263	.029	.075
総平均		225	.107	.255	.030	.071

(注) 腐食速度は短管10cm当たりの最大孔食深さより求めたもの。

Table 1-17 Corrosion of Steels Which Passed About 40 Years after Burying Underground

測点	場所	土質	鋼対地電位 mV (Cu/CuSO ₄)	抵抗率 (Ω cm)	腐食状況
A	山中腹	粘土混り 山土	-560 ~ -590	22,000 ~60,000	部分的に腐食 最大ピット4mm
B	山頂	粘土混り 山上	-540 ~ -580	65,000 ~100,000	部分的に腐食 最大ピット4mm
C	山頂	花崗岩	-580 ~ -700	90,000 ~100,000	腐食なし

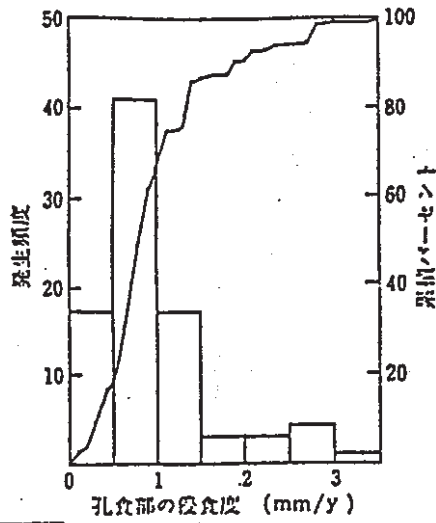


Figure 1-14 Histogram and Cumulative Percentage Showing Distribution of Maximum Corrosion Rates⁹⁾

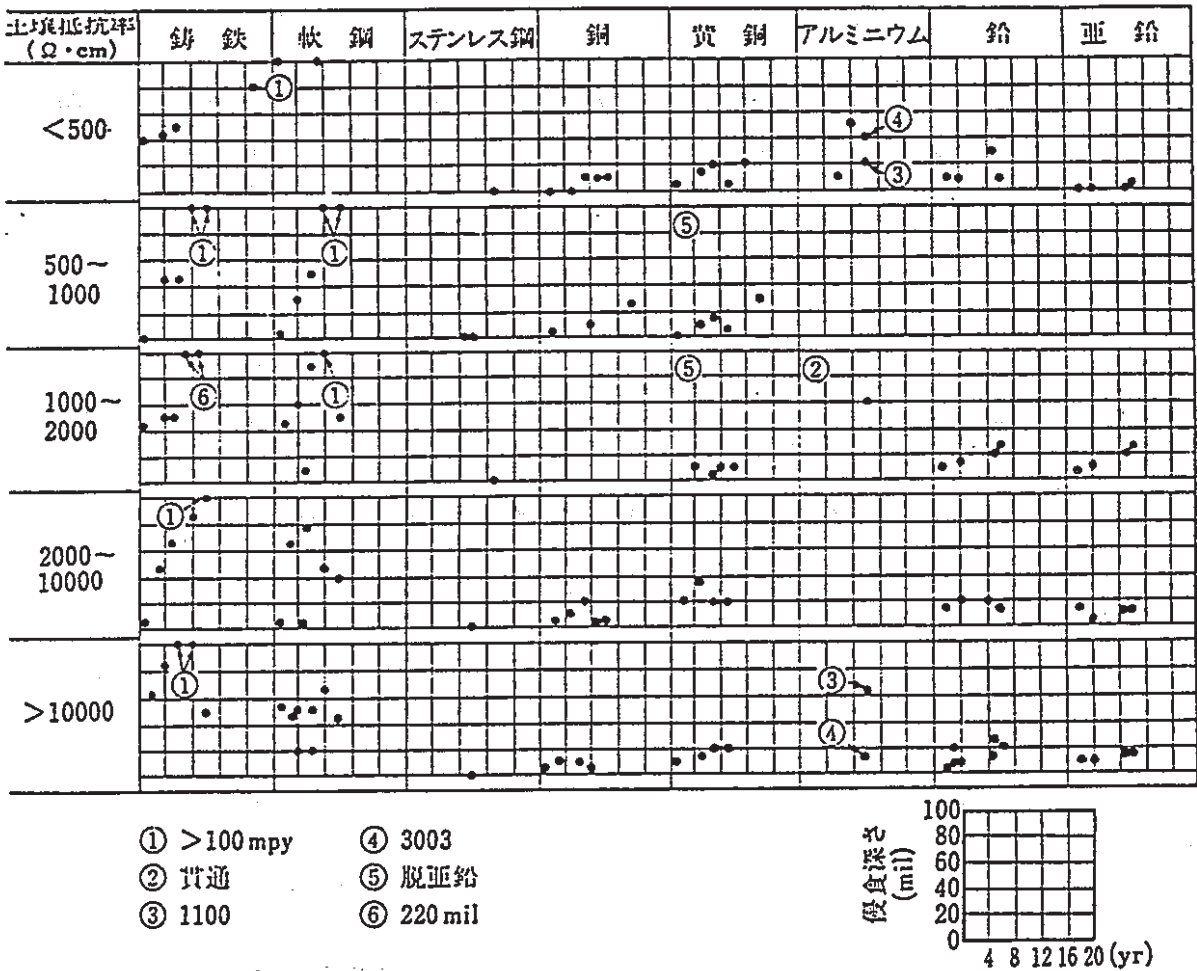


Figure 1-15 Corrosion Rate of Various Metal in Soil

1.2.3 タンク底板

タンク底板の土壤に接する部分の腐食に関しては、漏油事故以来、各地のサイトで調査が行われ、その一部が報告されている。古く施工されたタンクは砂、オイルサンド上に設置されたものも多く、毛細管現象による地下水や海水の吸い上げによる腐食、犬走り部分からの雨水の侵入によるボトム周辺部の腐食、さらには、周辺部と中央部の通気差マクロセルの形成による中央部の腐食等が認められている。

消防庁で集約した結果をFigure 1-16, 1-17に示す。最大13年間におたる経年タンク底板の腐食速度は、平均腐食速度の最大が0.1mm/年、最大腐食速度の最大が0.5mm/年となっている。

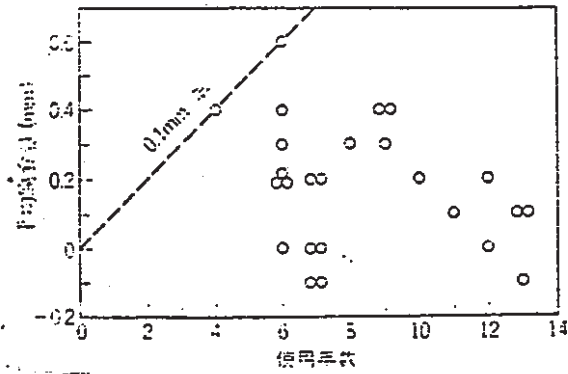


Figure 1-16 Relations between Average Corrosion and Service Lives (Heavy Oil Tank)¹⁴⁾

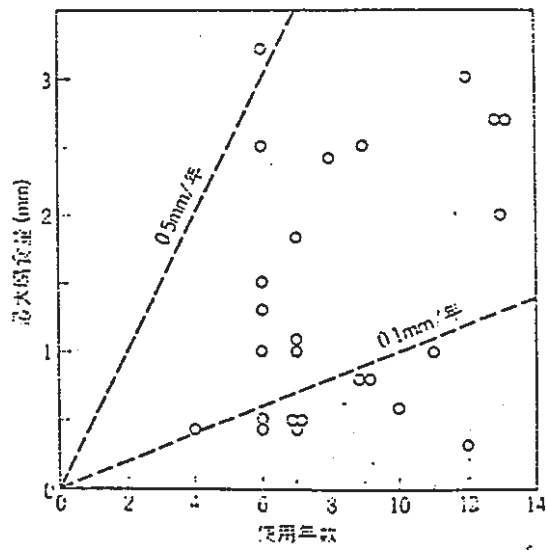


Figure 1-17 Relations between Maximum Corrosion and Service Lives¹⁴⁾

1.3 腐食診断・推定技術

1.3.1 土壌環境因子と腐食

土壌環境因子と腐食との相関に関しては、先述のごとく土壌環境、土壌腐食のメカニズムともに複雑であり、また因子間の相関、交絡等もあつて定量化が難しい。本節では、前節で紹介したNBSの長期埋設試験及び日本ガス協会等の長期埋設管掘上調査について行われた土壌環境因子と腐食との相関の解析結果をとりまとめて報告する。

(1) 通気性

土壌の通気性と土質の関係をTable1-18に、土壌の通気性と腐食との関係をFigure1-18に示す。土壌中の通気性、つまり酸素量はマイクロセル腐食の程度を律速するパラメーターであり、またマクロセル腐食に関与する重要因子の一つである。一般に砂質系ほど通気性が良く、粘土系ほど悪い傾向にあるが、一方、保水性に関しては逆の傾向にあり、また粘土系では硫酸塩還元バクテリア等の影響も加わるために腐食に及ぼす通気性の影響は複雑である。Figure1-18の例では、通気性の良いほど腐食が小さい傾向が認められる。

(2) 土壌水分

土壌中の湿度と腐食との相関をFigure1-19に、含水率と腐食との相関をFigure1-20に示す。土壌中の湿度の相関は必ずしも明確ではないが、土壌中には通常2~3%の水分があり、含水率に関しては、一定量までは水分量が多いほど運ばれる酸素量が増すために腐食が大きくなり、また含水量が一定値を超すと酸素の拡散障害となるために腐食量が減る傾向となると言われている。

(3) 土質

土壌の比重と腐食との相関をFigure1-21に、土質と腐食との相関をFigure

1-22に示す。土壌の比重の腐食に及ぼすメカニズムは不明であるが比重の多いほど腐食が大きくなる傾向が認められ、これは比重の大きいほど密で通気性が悪いためであろうと推定される。また、Figure 1-22に示されるごとく、粘土系ほど腐食が大きい傾向となっている。

(4) 土壌比抵抗

土壌比抵抗はTable 1-19に示すごとく、低いほど腐食が大きいと言われている。この傾向はFigure 1-23にも認められるが、同じデータを再プロットした結果をFigure 1-24に示す。腐食の大きいグループと小さなグループに区分され、腐食の大きいグループは比抵抗の小さいほど腐食の大きい傾向が認められるが、腐食の小さいグループは比抵抗に依存しない。従って、前者はマクロセルの形成による腐食、後者はミクロセル腐食に支配されているとも考えられる。

またFigure 1-25に示されるデータでは、腐食の大きいグループは比抵抗が小さく、その境界は約 $2500\Omega\text{-cm}$ となっている。

(5) pH

土壌のpHに関しては、基本的には水溶液系と同一と見なして、Table 1-20に示す判定基準が用いられており、Figure 1-11にも記したごとく、pH 4~10の中性域では酸素拡散支配型の腐食であるために腐食はpHに依らない。しかし、実際の土壌ではFigure 1-26に示すごとく、pHと腐食の関係は明瞭ではなく、逆にpHの低いほど腐食の小さいデータもあり、他のかくれた因子の影響と考えられる。

(6) 酸化還元電位

酸化還元電位が硫酸塩還元バクテリアによる腐食と相関づけられて、Table 1-21に示す基準が多用されている。しかし、これは必要条件であつても十分条件ではないことに注要を要する。すなわち、還元性環境では上記細菌腐食が見ら

れるが、細菌の存在しないケースもあることに注意を要する。このことから、細菌の存在しない系では土中の酸素量に腐食が比例し、電位の貴なほど腐食が大きいケースもある。

また、先に示したFigure1-25ではバクテリアによる腐食が土壌比抵抗の低い域で生じているが、これは海底土中で繁殖しやすいことと関係があり、Table1-22、1-23にも海底泥土中で有菌系で腐食が大きいことが示されている。

(7) 土中埋設管体情報

土中に埋設された鋼管の腐食状況を地表面からモニターして腐食推定する方法が最近検討されている。一例として、Figure1-27にはプローブ腐食電位と自然腐食速度との相関を、Figure1-28にはプローブ分極抵抗と自然腐食速度との相関を、Figure1-29にはプローブ電流と孔食速度との関係を、Figure1-30には管対地電位と腐食速度との相関を示す。

これらの手法はすべて鋼の土壌にかかわる腐食状況を直接モニターする手法であり、腐食との相関が定量的に成りたてば、極めて有効な方法となる。

(8) 温度他

温度に関しては、一般に高温化により腐食は増大するが、土壌中では降雨、地下水によってぬれるときもあり、複雑である。高温乾燥時には自然電位が貴化し(Figure1-31、1-32)乾湿繰返し時には大きな腐食が発生した例も公表されており、環境条件をよく検討する必要がある。

上述の因子以外にも硫酸イオン、塩素イオン、 KMnO_4 消費量等腐食との相関が検討されている因子がある。それらをまとめてTable1-24に各因子と、それぞれの腐食との関係を示す。

Table 1-18 Relations between Aeration and Kinds of Soils¹⁵⁾

通 気 性	土 質
Good	砂, 砂質ローム, 多孔質ローム, 粘土質ローム, シルト質ローム
Fair	砂質ローム, 粘土質ローム, シルト質ローム
Poor	粘土質ローム, 粘土
Very poor	粘土, 有機質土, 泥土

Table 1-19 Relations between Soil Resistivity and Corrosion

腐 食 性	抵 抗 率 (Ω·cm)				
	Waters	Applegate	Pritula	Shepard	Romanoff
激 しい	0~900	0~1000	0~500	0~500	<700
やや激しい	900~2300	1000~5000	500~1000	500~1000	700~2000
中	2300~5000	5000~10000	1000~2000	定め難い	2000~5000
小	5000~10000	10000~100000	2000~10000		>5000
極めて小	>10000	>100000	>10000		

Table 1-20 pH and Corrosion

pH	腐 食 性
< 4	非常に腐食性
4~10	普通
> 10	非腐食性

Table 1-21 Redox Potential and Bacteria Corrosion

酸化還元電位(SHE)	細菌腐食の傾向
<100 mV	強い
100~200	中程度
200~400	弱い
>400	ほとんどない

Table 1-22 Corrosion Rate of Metals in Mud (30°C)¹⁸⁾

細菌	炭 素 鋼		鋳 鉄		黄 銅 (6:4)		ステンレス鋼(18-8)	
	mdd	mm/yr	mdd	mm/yr	mdd	mm/yr	mdd	mm/yr
無 菌	1.7	0.008	2.0	0.009	0.32	0.0014	trace	—
有 菌	37.0	0.173	45.7	0.215	0.26	0.0011	trace	—

Table 1-23 Examples of Corrosion of Steel
under the Presence of Sulfate Reducing Bacteria²⁵⁾

報告者	腐食事例	報告された数値	腐食度換算値 mdd
Bunker	土中における水道鋼管	9年で10mm	235
Doig (1951)	油井における鋼製ケーシング	55月で94mm	443
Copenhagen (1954)	海底土中における鋼矢板	12年で15mm	272
Copenhagen (1966)		2年で8mm	855
Booth (1967)	SRB菌培養液中の軟鋼	137mdd	137
(比較)			
Booth (1967)	滅菌培養液中の軟鋼	2.6 mdd	2.6
LaQue (1948)	海水中の軟鋼	1年で0.12mm	25

Table 1-24 Definitions of Factors of Corrosive Environment (1)¹²⁾

No	環境因子	単位	略語又は記号	内 容	備 考
1	管対地電位	-mV	P / S	試験穴(2か所)で測定した管対地電位	管と大地間の電位差で既設管では通常-500~-600 mVが多い。
2	プローブ腐食速度	mm/y	27.3/K _p	試験穴(2か所)で測定したプローブ分極抵抗(K _p)を腐食速度に換算	プローブ(鋼試料)の土中での自然腐食速度の大きさを示すもので、マイクロセル腐食の状況を示す指標となると言われている。
3	プローブ分極抵抗	Ω	K _p	試験穴(2か所)で測定したプローブの分極抵抗	プローブの腐食反応抵抗を表わし、マイクロセル腐食の状況を示す指標となる。
4	プローブ自然電位	-mV	E _{corr}	試験穴(2か所)で測定したプローブの自然腐食電位	プローブと土壌間の電位差で、マイクロセル腐食を示す指標となる。プローブの自然電位は通常-500~-700 mV(飽和硫酸銅電極基準)である。
5	プローブ土壌比抵抗1	Ω-cm	ρ ₁	試験穴(2か所)でプローブにより測定した土壌比抵抗	プローブを土壌中に挿入して測定した比抵抗で土壌の電気抵抗の度合を示す。一般的にρが4,000 Ω-cm以下の土壌は腐食性が強いと言われている。
6	土壌比抵抗2(土杖)	Ω-cm	ρ ₂	試験穴(2か所)で土壌杖により測定した土壌比抵抗	土壌杖を土壌中に挿入して測定した比抵抗で、一般的にρが4,000 Ω-cm以下の土壌は腐食性が強いと言われている。
7	酸化還元電位	mV	Redox	試験穴(2か所)で測定した酸化還元電位(pH補正值)	硫酸塩還元バクテリアによる腐食性を示す指標で、一般的に200 mV以上は軽微、200~100 mVは中程度、100 mV以下は激しい腐食を生ずると言われている。
8	pH	-	pH	サンプル土壌のpH	酸性、アルカリ性を示す1~14の指数を示す。pH 4以下の酸性の強い土壌では鉄の腐食は激しいと言われている。
9	含水比	%	含水比	" の含水比	土中の水分量を示し、土質によって異なるが、20~40%が腐食が最も多いと言われている。
10	細粒分含有率	%	細粒分	サンプル土壌に含まれる細粒分(7.4 μ以下)	土質材料の7.4 μ以下の構成成分を「細粒分」と言う。土壌の通気性、通水性等の目安となる。
11	土壌箱比抵抗(採取まま)	Ω-cm	ρ ₃	サンプル土壌を土壌箱に入れ測定した土壌比抵抗	土壌箱とは、両側に電極を備えた小型の一定寸法の箱で、この中に土を詰め両電極間の抵抗を測定する。
12	土壌箱比抵抗(注水)	Ω-cm	ρ ₄	上記にさらに純水を加え測定した土壌比抵抗	上記に純水を加えて測定したもので、一般的には土壌中の電解質が溶出するため採取のままに比べてρは低くなる。
13	硫化物	-	硫化物	サンプル土壌に含まれる硫化物の有無(0-無し 1-こみ跡 2-検出)	硫酸塩還元バクテリアによって生成される硫化物を定量することにより土壌の腐食量を推定する。
14	塩素イオン	mg/Kg	Cl ⁻	サンプル土壌に含まれる塩素イオン濃度	塩素イオンは土中、水中での鋼材の腐食を促進する因子の一つである。このイオンが多ければ土壌、水の比抵抗が低くなる。
15	硫酸イオン	mg/Kg	SO ₄ ²⁻	サンプル土壌の抽出水に含まれる硫酸イオン濃度	硫酸イオンは土中、水中での鋼材の腐食に関与する因子の一つである。このイオンが多ければpH値が下がり、比抵抗も低くなる。
16	KMnO ₄ 消費量	mg/Kg	KMnO ₄	サンプル土壌に含まれる有機物分	土中の有機物により消費される酸素量を定量分析するもので土中の有機物分の目安になる。

Table 1-24 Definitions of Factors of Corrosive Environment (2) 12)

№	環境因子	単位	略語又は記号	内 容	備 考
17	湧水の有無	-	湧水	掘削穴内の湧水の有無を目視観察 (湧水無し-0 湧水有り-1)	
18	土 質	-	土 質	サンプル土壌を目視観察 (砂-1 砂質シルト-2 シルト-3 シルト質粘土-4 粘土-5 海成粘土-6)	
19	土 の 色	-	土の色	サンプル土壌を目視観察 (黄色-1 茶色-2 黒色-3 灰色-4 青灰色-5)	
20	立地状況	-	-	旧環境 1) 水田 2) 畑 3) 丘陵	
21	埋 戻 土	-	埋戻土	埋戻土種類 (客土-1 発生土-2)	
22	造成の有無	-	-	0) 無 1) 有	
23	管周囲の土壌	-	-	1) 在来土 2) 盛土=切土 3) 盛土=客土	

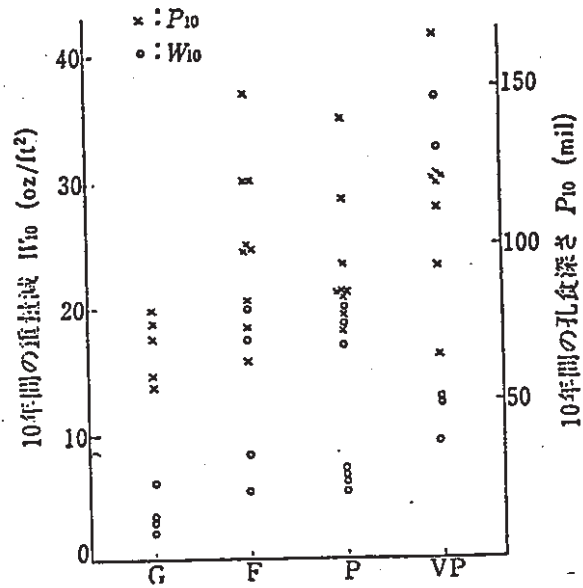


Figure 1-18 Relations between Aeration of Soils and Corrosion of Carbon Steel¹³⁾

G: Good aeration, F: Fair aeration
 P: Poor aeration, VP: Very poor aeration

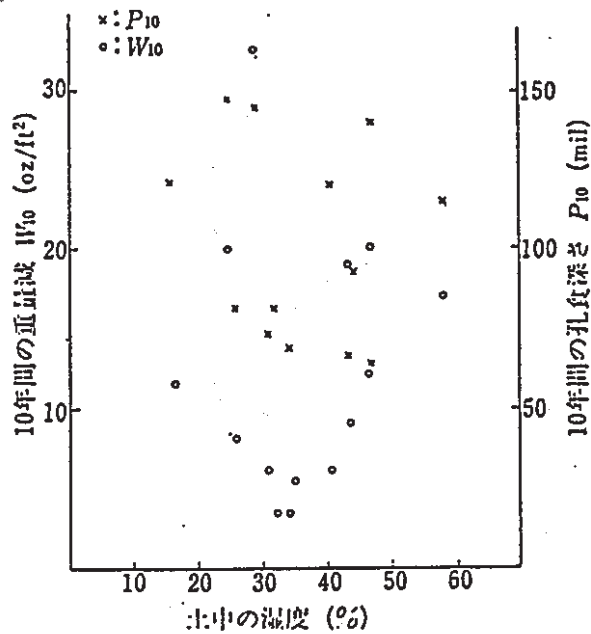


Figure 1-19 Relations between Humidity of Soil and Corrosion of Carbon Steel¹³⁾

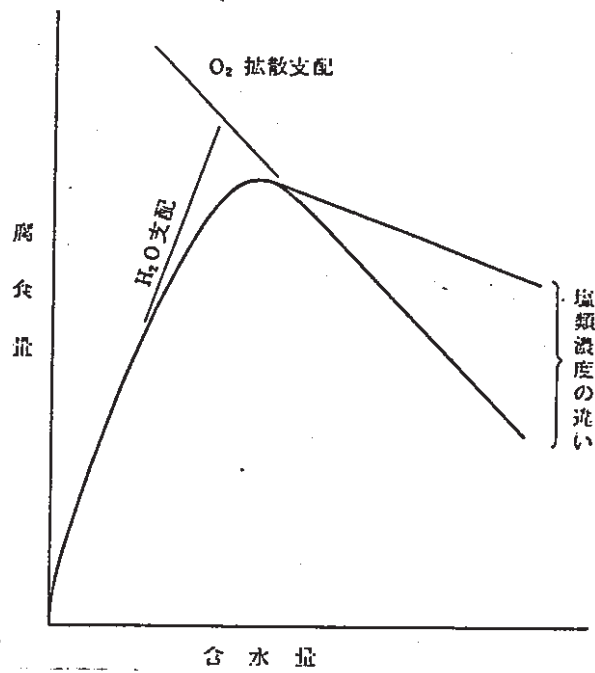


Figure 1-20 Water Content in Soils and Corrosion of Steel

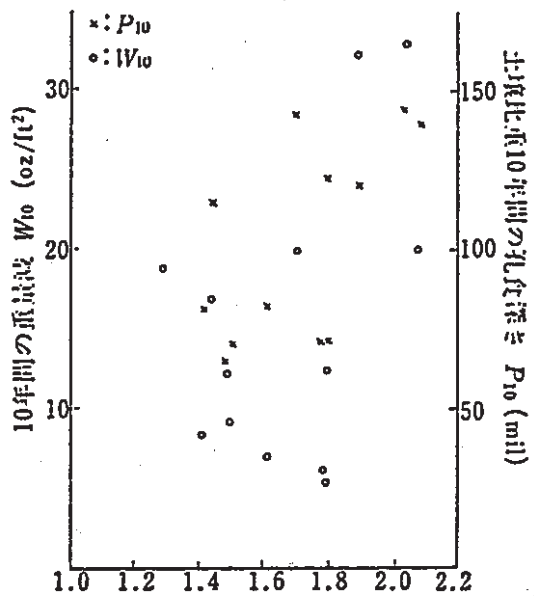


Figure 1-21 Relation between Specific Gravities of Soil and Corrosion of Steel¹³⁾

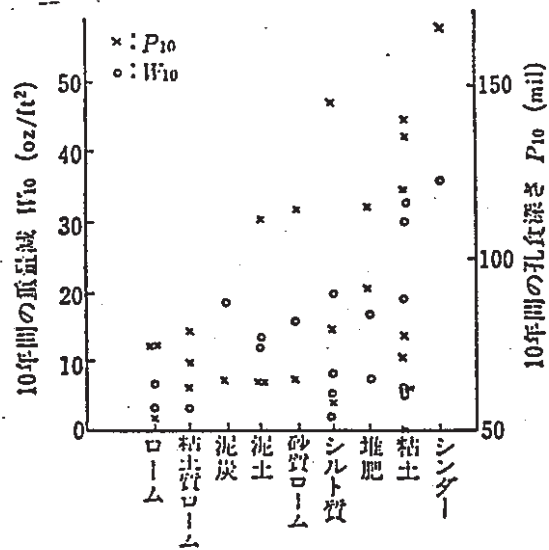


Figure 1-22 Relation between Kinds of Soils and Corrosion¹³⁾

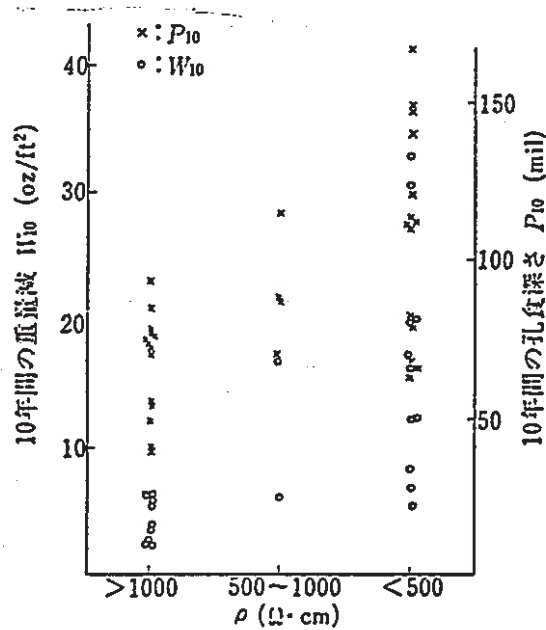


Figure 1-23 Relation between Soil Resistivity and Corrosion of Carbon Steel¹³⁾

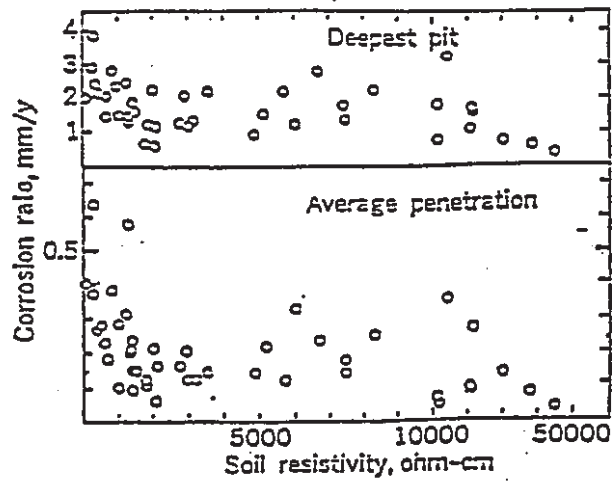


Figure 1-24 Soil Resistivity and Corrosion Rate⁹⁾

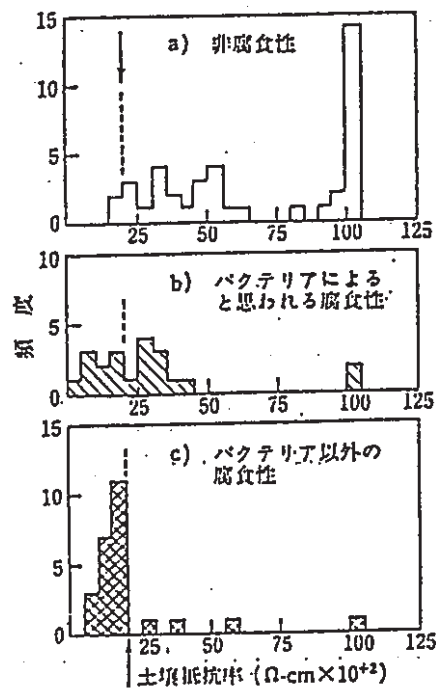


Figure 1-25 Relation between Corrosivity and Soil Resistivity (Booth et al.)⁹⁾

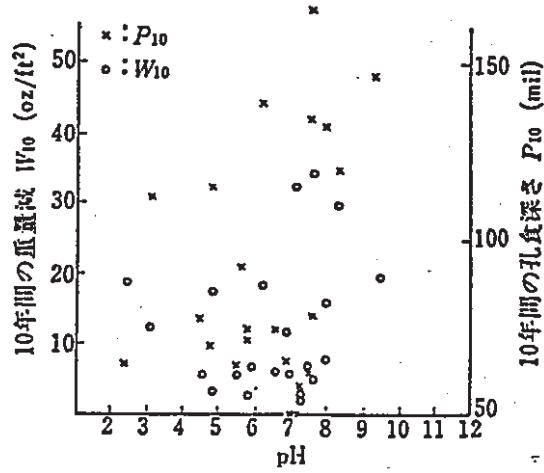


Figure 1-26 Relation between pH of Soil and Corrosion of Carbon Steel¹³⁾

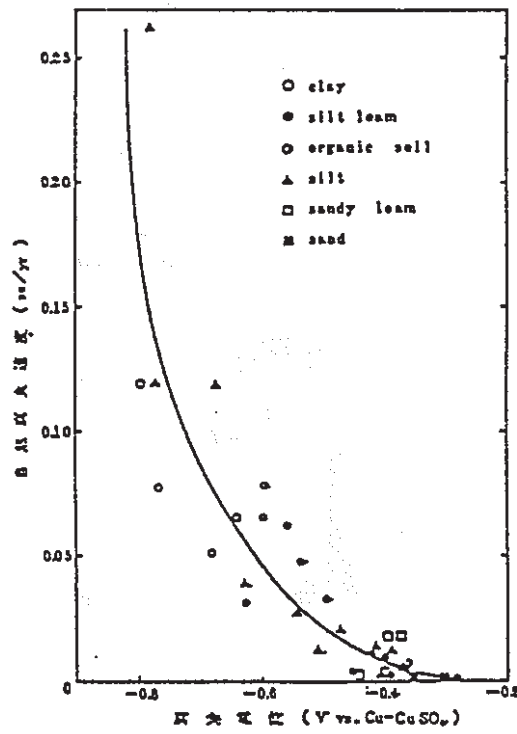


Figure 1-27 Relation between Corrosion Potential and Natural Corrosion Rate in Various Soil¹⁶⁾

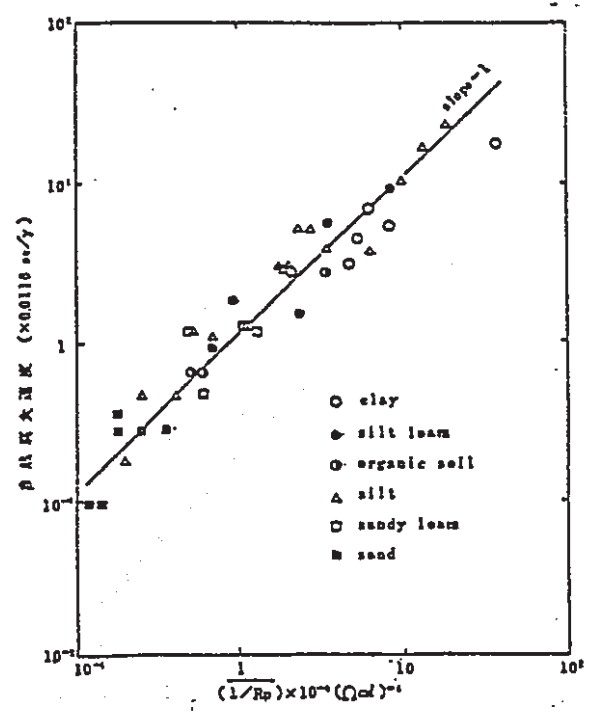


Figure 1-28 Relation between Natural Corrosion Rate and Polarization Resistance¹⁶⁾

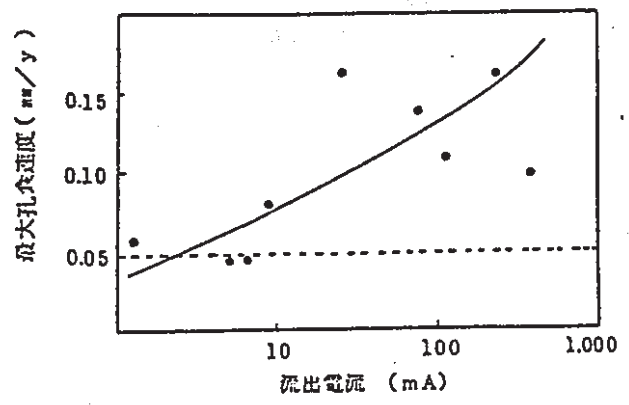


Figure 1-29 Leaking Current per Unit Line and Maximum Pitting Rate²²⁾

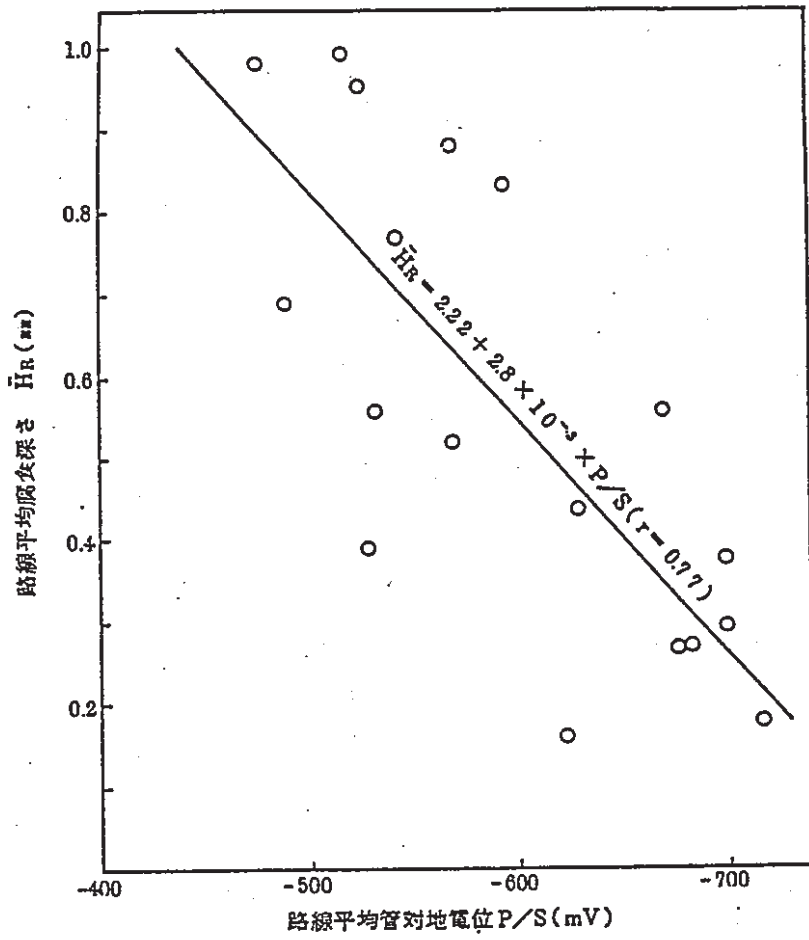


Figure 1-30 Corrosion Potential and Corrosion of Steel¹⁹⁾

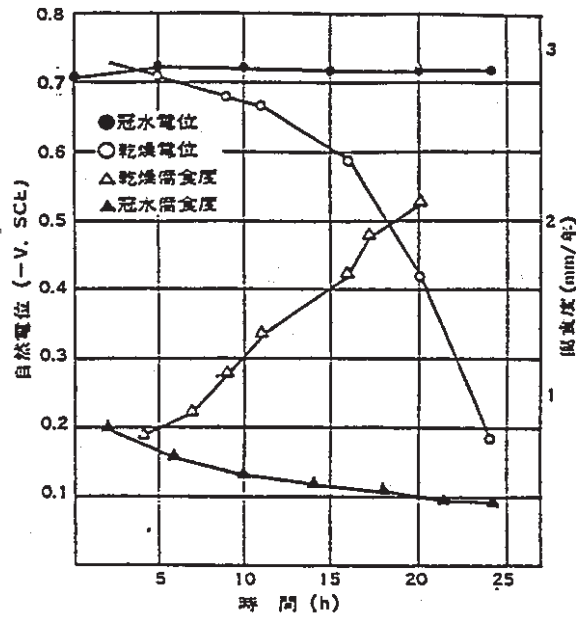


Figure 1-31 Corrosion Potential in Reddish-Brown Loam Soil at 80°C (Ageo)²³⁾

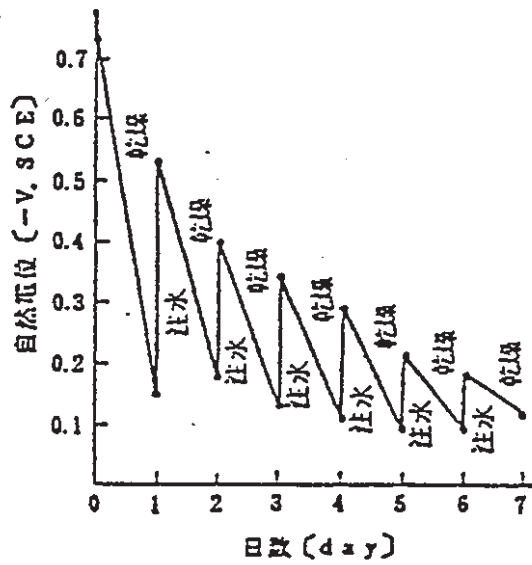


Figure 1-32 Corrosion Potentials in Brown Loam Soil by Dry-Wet Repetition (Ageo)²³⁾

1.3.2 腐食性診断技術

土壌の腐食性を診断する手法としてはANSI, DINの点数加算法が有名である。Table1-25に示すANSI法では、抵抗率、pH、酸化還元電位、水分、硫化物に関する各評価点を加算し、合計点数が10点以上の場合には腐食性を見なして、鑄鉄管に防食対策を義務づける方法である。→ ただし、腐食が小さいときはよく合うが、腐食が大きい場合には合わないとの報告もある。⁴⁾

一方Table1-26に示すDIN-DVGW法は最近改訂された方法で、ANSI以外に土質(粘土、泥炭、汚染物等)、置換酸度、交換性陽イオン、硫酸塩、塩化物、地下水、管対地電位のほか、土質差マクロセル等を考慮した土壌抵抗値の変化、埋戻し土質、等も因子に加えられている。ただし、酸化還元電位は計測がむづかしく、かつ信頼性に乏しいとして、改訂版では削除されており、また、項目の重複と評価点配分も問題であろう。

Table 1-25 Soil Evaluation Method per ANSI A21.5

測定項目	測定値	点数
抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	< 700	10
	700 ~ 1000	8
	1000 ~ 1200	5
	1200 ~ 1500	2
	1500 ~ 2000	1
	> 2000	0
pH	0 ~ 2	5
	2 ~ 4	3
	4 ~ 6.5	0
	6.5 ~ 7.5	0 [※]
	7.5 ~ 8.5	0
	> 8.5	3
酸化還元電位 (Eh)	> 100	0
	50 ~ 100	3.5
Redox 電位 (mV)	0 ~ 50	4
	< 0	5
水分	排水悪く常に湿潤	2
	排水かなり良、一般に湿っている	1
	排水良、一般的に乾燥	0
硫化物	検出	3.5
	痕跡	2
	なし	0

※ 硫化物が存在し、Redox電位が低いときは3点を加算する。
合計点が10点以上のときは、鉛鉄管に対して腐食性である
ので防食方法を考慮すること。

Table 1-26 DVGW Method for Corrosion Evaluation

No	項目	単位	数値	評価点
a) 土壤に関する項目				
1	a 粘土含有量	重量 %	≤ 10 $\leq 10 \sim 30$ $\leq 30 \sim 50$ $\leq 50 \sim 80$ > 80	Z_1 +4 +2 0 -2 -4
	b 泥炭, 沼沢地土壤 粘土, 塩沢地土壤, 腐植土	重量 %	>5	-12
	c 汚染物質の有無(炭ガラ, 炭灰, コークス, 鉍滓, 下水汚染等)			-12
2	土壤抵抗率	ohm cm	> 50000 $> 20000 \sim 50000$ $\leq 5000 \sim 20000$ $\leq 2000 \sim 5000$ $1000 \sim 2000$ < 1000	Z_2 +4 +2 0 -2 -4 -6
3	含水率	重量 %	≤ 20 > 20	Z_3 0 -1
4	pH値		≤ 9 $> 5.5 \sim 9$ $4 \sim 5.5$ < 4	Z_4 +2 0 -1 -3
5	置換酸度(pH7での)	mmol/kg	< 200 $200 \sim 1000$ > 1000	Z_5 0 +1 +3
	交換性陽イオン(pH7での)		≤ 25 $2.5 \sim 5$ $\leq 5 \sim 10$ $\leq 10 \sim 20$ $> 20 \sim 30$ > 30	-0 -2 -4 -6 -8 -10
6	硫化物(S ²⁻)	mg/kg	< 5 $5 \sim 10$ > 10	Z_6 0 -3 -6
7	塩化物(水溶性) c(Cl ⁻) + 2c(SO ₄ ²⁻)	mmol/kg	< 3 $3 \sim 10$ $10 \sim 30$ $30 \sim 100$ > 100	Z_7 0 -1 -2 -3 -4
8	硫酸塩(SO ₄ ²⁻ , 塩酸抽出)	mmol/kg	< 3 $2 \sim 5$ $> 5 \sim 10$ > 10	Z_8 0 -1 -2 -3

No	項目	単位	数値	評価点
b) 環境要因				
9	埋設位置での地下水	地下水なし 地下水あり 地下水の変動あり	Z ₉	
			0	-1 -2
10	埋設横断方向の条件 埋設物にせつした土の土壤抵抗値が となりどうして異なる場合のその差 ΔZ ₂	ΔZ ₂ < 2 2 ≤ ΔZ ₂ ≤ 3 ΔZ ₂ > 3	Z ₁₀	
			0	-2 -4
			Z ₁₁	
11	埋設縦断面の条件 埋設物を埋もどした周辺の条件	砂又は周辺と同一の土壤で埋もどされている時 周辺と異なった土壤で埋もどされている時	0	-6
			異なる土壤抵抗値をもつ土で層状に埋戻されている場合、その差 ΔZ ₂	
12	埋設物の対地電位 (銅-硫酸銅基準電極)	V	0.5~0.4 >-0.4~0.3 >-0.3	Z ₁₂
				-3 -8 -10

1.3.3 腐食予測技術

海水を除く中性環境では、腐食により生成した錆が保護被膜として働くようになるために、長期では、腐食速度は経年とともに減少する傾向があり、土壌もこれに含まれる (Figure 1-33)。

すなわち、一般に下記の式で表される。

$$\text{腐食評価量 } H(\text{mm}) = a Y^n \quad (n < 1) \quad \text{式1-1}$$

a, n : 定数, Y : 経過年

NBSの埋設試験結果¹³⁾ では

$$\text{重量減少 } WT(\text{OZ}/\text{ft}^2) = 7.4 W (T/10)^{0.57} \quad \text{式1-2}$$

W : 土壌中における6カ月間の腐食量(OZ/ft^2), T : 経過年

$$\text{孔食深さ } PT(\text{mil}) = (25.2W + 45) (T/10)^{0.44} \quad \text{式1-3}$$

の式が得られており、また先に示したガス埋設配管¹¹⁾では、

$$\text{最大腐食度 } H(\text{mm}) = 0.25 Y^{0.4} \quad \text{式1-4}$$

Y : 経過年

となっている。

従って、以上のことから、土壌腐食は極長期では $\sqrt{\text{経過年}}$ で近似でき、ほぼ一定値になること、また、腐食速度は mm/y より mm/\sqrt{y} の方が妥当であることがわかる。

次に、埋設配管の腐食を土壌環境因子を用いて推定する手法が日本ガス協会等で検討され、通産省ガイドラインとして公布されている。Table 1-27に示す式では、一般腐食の評価点が経過年、管対地電位、土壌比抵抗の積として表されている。Figure 1-34、1-35は管対地電位、比抵抗、含水比の3因子で腐

食を推定する式を示す。またTable1-28ではコンクリート土壌マクロセル腐食が、プローブ電位差法、プローブ電流法、簡易測定法で推定されているが、いずれも基本的には、自然腐食が $1/\sqrt{\rho}$ 、マクロセル腐食が $I=V/R$ (V : 電位又は電位差、 $\rho \cdot R$: 比抵抗) で表されており、プローブ電位差法による推定値と実測値の相関はFigure1-36に示すごとくかなり認められている。

また、上記手法はいずれも重回帰分析が主体であるが、前提条件として各因子が直線回帰であり、かつ各因子間の相関がないことが前提である。こうした欠点を除く方法として、最近、分散分析により因子の交絡を解析除外し、数理化理論により直線回帰として重回帰する方法も検討されており、ガス配管について解析した事例をFigure1-37に示す。

この他、孔食現象が確率論的評価をすべきであり、また、最大孔食は極値であることから、極値統計法により腐食を推定する手法 (Figure1-38) も検討されている。

Table 1-27 Evaluation Method for the Corrosion of Buried Pipe of Branch Line (A Tentative Plan)¹⁹⁾

評価点 $C = C_1 \times C_2 \times C_3$

埋設経過年 (年)	範囲	10年以上 20年未満	20年以上 30年未満	30年以上 40年未満	40年以上	
	C_1		10	13	15	17
管対地電位(P/S) (mV, 銅-硫酸銅 照合電極)	範囲	$-650 \geq P/S$	$-500 \geq P/S$ > -650	$-400 \geq P/S$ > -500	$P, S > -400$	
	C_2	0.1	1	2	3	
土壌比抵抗(ρ) ($\Omega \cdot cm$)	範囲	$\rho \geq 10,000$	$10,000 > \rho$ $\geq 4,000$	$4,000 > \rho$ $\geq 2,300$	$2,300 > \rho$ $\geq 1,000$	$1,000 > \rho$
	C_3	0.1	1	2	3	4

Table 1-28 Evaluation Method for the C/S Macrocell Corrosion of Pipes²⁰⁾

〔非掘削診断法の例〕

方式 内容	プローブ電位差測定法	プローブ電流測定法	簡易測定法
測定項目	分極抵抗(R_p), 管対地電位(P/S) 土壌比抵抗(ρ), 腐食電位(E_{CORR})	プローブ電流(I_{PR}) 土壌比抵抗(ρ)	管対地電位(P/S) 土壌比抵抗(ρ)
最大腐食深さ 推定式	$H = \left\{ \frac{130}{R_p \cdot S_p} + K_1 \frac{(-E_{CORR} + 1.25P/S + 75)^{1.1}}{\rho^{0.6}} \right\} \times \frac{1 - e^{-0.1Y}}{0.1}$	$H = (4.42/\sqrt{\rho} + K_2 \cdot I_{PR}) \sqrt{Y}$	$H = (a + b/\sqrt{\rho} + c \cdot P/S) \sqrt{Y}$

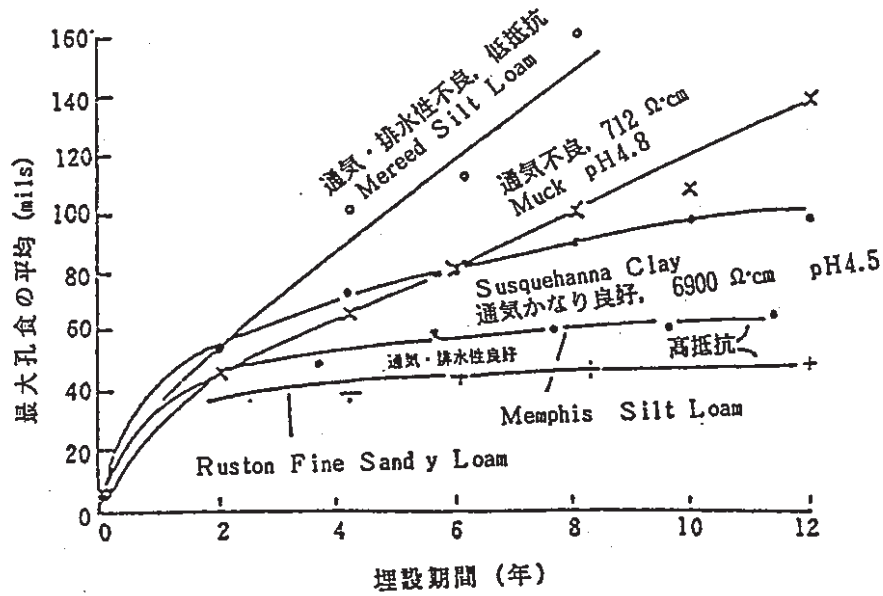


Figure 1-33 Change of Maximum Pitting Rate by Years

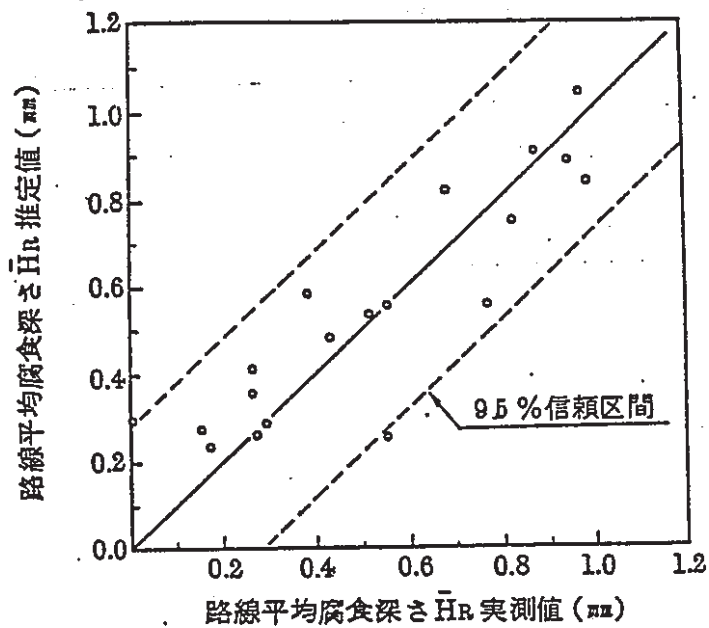


Figure 1-34 Relation between Values of Actual Measurement and Estimated Values¹⁹⁾

$$(\text{Estimated Value} = C + A_1 \times (P/S) + A_2 \times (\rho) + A_3 \times (\text{Water Content}))$$

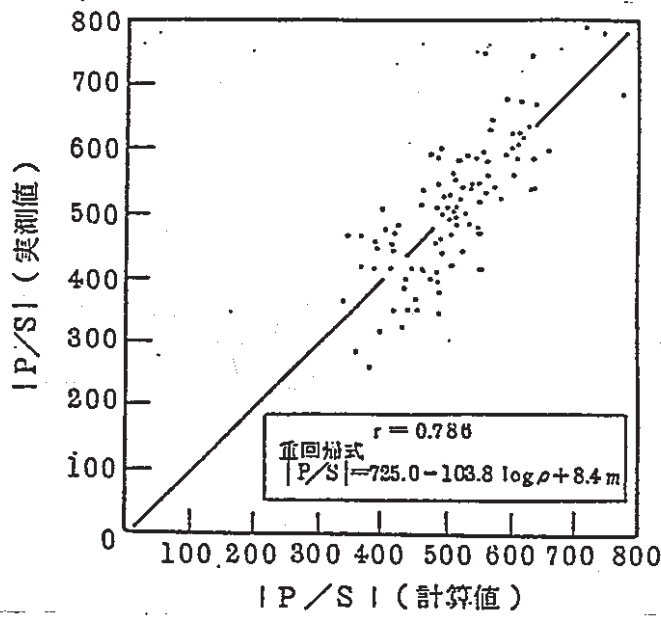


Figure 1-35 Correlation of Values of Actual Measurement and Calculated Values of P/S¹⁷⁾

P/S: Pipe vs. Soil Potential

(mV. with Respect to Saturated Cu-Sulphate Electrode)

ρ : Soil Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)

m: Water Content (%)

r: Coefficient of Multiple Correlation

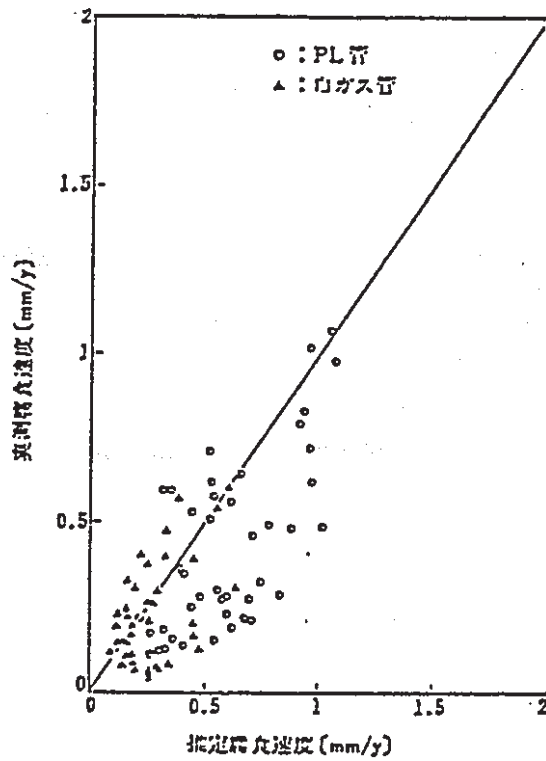


Figure 1-36 Comparison of Estimated Values and Values of Actual Measurement of Supply Pipe²⁰⁾

Item Category

No	アイテム	単位	カテゴリー		
			1	2	3
1	埋設年代	-	S 20年代	S 30年代	S 40年代
2	P/S1	mV	> -510	$-510 \geq > -610$	$-610 \geq$
3	ρ_2	$\Omega \cdot \text{cm}$	< 3.000	$3.000 \leq < 7.000$	$7.000 \leq$
4	土質	-	1, 2 (砂, 砂質シルト)	3 (シルト)	4 (シルト質粘土)
5	pH	-	< 5.5	$5.5 \leq < 7.0$	$7.0 \leq$
6	$1/Kp_2$	$1/\Omega$	< 0.025	$0.025 \leq < 0.1$	$0.1 \leq$
7	細粒分	%	< 25	$25 \leq < 55$	$55 \leq$
8	Rc	$\Omega \cdot \text{m}^2$	< 13	$13 \leq < 37$	$37 \leq$
9	含水比	%	< 40	$40 \leq < 90$	$90 \leq$

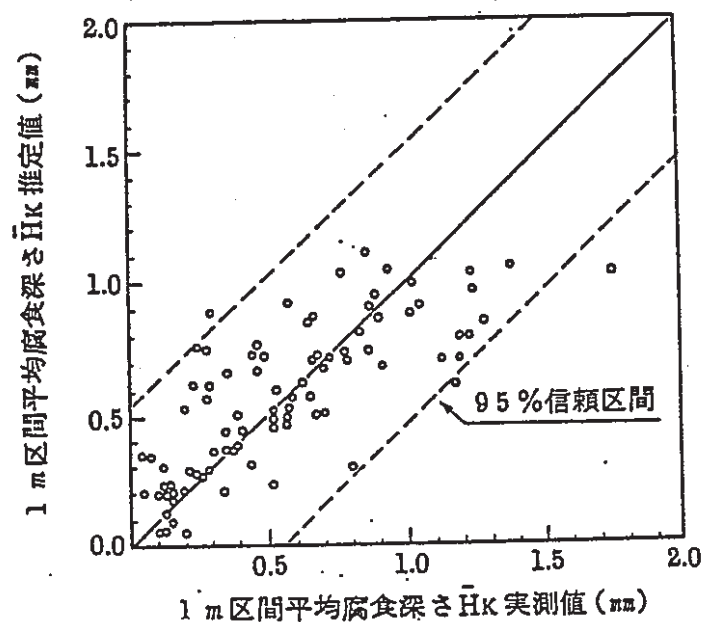


Figure 1-37 Relation between Values of Actual Measurement and Estimated Values

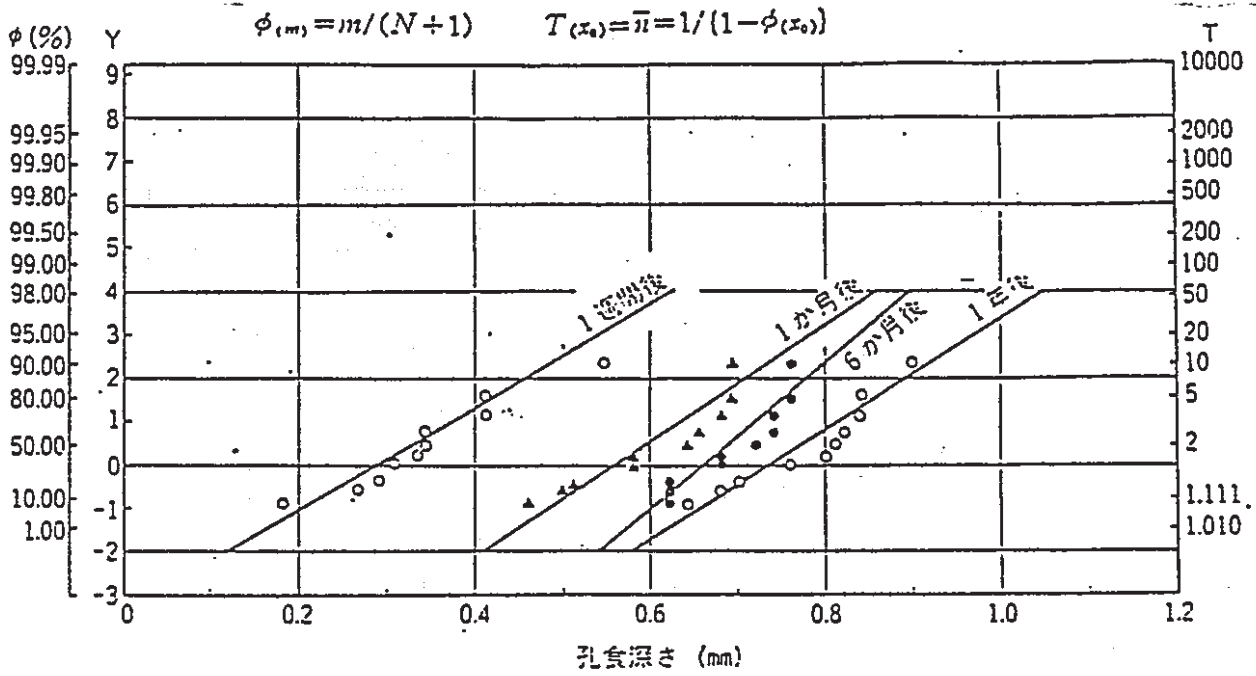


Figure 1-38 Estimation of Service Life by Extreme Value Statistics

1.3.4 参考

上記1.3.1～1.3.3は一般の埋設土壌における埋設配管、パイプラインに関する腐食診断、予測技術に関する調査であるが、以下に特殊な環境における調査事例を参考に示す。

(1) 海成粘土²¹⁾

関西において海成粘土中に埋設され10数年経過した鑄鉄管に異常腐食が生じた。この原因の究明のために、Table 1-29に示す環境因子の調査が行われたが、海成粘土は酸素にふれるとpHが著しく低下する特徴があるため、 H_2O_2 ・添加pHも計測されている。腐食速度と上記環境因子の相関をFigure 1-39～1-47に示す。

現地は、ローム質土壌と海成の堆積層である粘土あるいはシルト質の軟岩が混在している。この海成堆積層は、土の色は暗青灰色で比抵抗が低く、硫化物があり、硫黄含有率、蒸発残留物などは一般土と比較してきわめて高い値を示す。

調査箇所は、平均的に塩分の多い腐食性の強い環境であることがTable 1-29に示されている。

腐食速度に対して、土の色、Redox電位、土質、硫黄含有率、 H_2O_2 pHなどが高い相関を示し、腐食は、暗い色の土、Redox電位の低い土壌、粘土質土壌中で激しいことがわかった。

また、これらの要因相互の相関係数も高い値を示し、暗い色の土は、Redox電位も低く、粘土質系の土壌で一般に腐食性が強いと言われている土壌と一致した。

そこで因子間の相関を分散分析により解析した結果、Table 1-30に示すごとくに因子が層別され、数量化理論一類による分析を行った結果、Table 1-31に示す回帰式が得られ、高い重相関係数を示した。

Table 1-29 Result of Factor Classification

グループ	因 子	特 徴
I	腐食速度、土の色、土質 Redox電位、管対地電位(P/S)	腐食速度と関係が深い
II	現地比抵抗、比抵抗(1) 比抵抗(2)、水比抵抗	電気的特性を示す
III	pH、酸度、アルカリ度	pHの関係
IV	ANSI評価、硫黄含有率 H ₂ O ₂ pH、KMnO ₄ 消費量	海成粘土の特性 IIとも関係する
V	蒸発残留物、SO ₄ ²⁻	塩分の関係 IIとも関係する

Table 1-30 Average Values and Standard Deviation (Samples, n=71)

No.	変 数 名	平均値	標準偏差	No.	変 数 名	平均値	標準偏差
1	腐食速度(mm/年)	0.2	0.2	13	Cl ⁻ (mg/l)	8	5
2	土 質(点)	4.9	1.5	14	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	393	431
3	土 の 色(点)	2.6	1.2	15	KMnO ₄ 消費量 (mg/l)	34	27
4	現地比抵抗(Ω-m)	23.3	15.2	16	蒸発残留物(mg/l)	872	1018
5	比抵抗(1)(Ω-m)	19.4	11.7	17	酸 度(mg/l)	22	49
6	比抵抗(2)(Ω-m)	18.1	10.3	18	アルカリ度(mg/l)	13	16
7	硫 化 物(点)	2.8	0.8	19	水比抵抗(Ω-m)	10.4	8.5
8	Redox電位(mV)	309	236	20	湧水の有無(点)	1.2	1.3
9	含 水 比(%)	40	13	21	ANSI評価(点)	13.1	5.3
10	硫黄含有率(%)	0.21	0.19	22	管対地電位(mV)	-640	53
11	H ₂ O ₂ pH	4.1	1.4	23	切土・盛土 の区別(点)	0.5	0.5
12	pH	6.2	1.1				

Table 1-31 Result of Analysis by Numerization Sort I.

要因	カテゴリー		カテゴリー数量	範囲
土壌比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	X_{11}	3,000~	0.0	0.155
	X_{12}	1,000~3,000	0.006	
	X_{13}	~1,000	0.155	
pH	X_{21}	~5.0	0.0	0.073
	X_{22}	5.0~	0.073	
湧水	X_{31}	無	0.0	0.065
	X_{32}	少量有り	0.065	
	X_{33}	多量有り	0.029	
土質	X_{41}	砂・シルト系	0.0	0.026
	X_{42}	粘土系	0.026	
土の色	X_{51}	うす茶	0.0	0.261
	X_{52}	茶、こげ茶	0.075	
	X_{53}	暗灰~青灰	0.261	
定数項			-0.036	
重相関係数 (R)			0.831	
寄与率 (R^2)			0.690(69.0%)	

(腐食速度) $y = (0 \cdot X_{11} + 0.006 \cdot X_{12} + 0.155 \cdot X_{13})$ --- 土壌比抵抗
 $+ (0 \cdot X_{21} + 0.073 \cdot X_{22})$ --- pH
 $+ (0 \cdot X_{31} + 0.065 \cdot X_{32} + 0.029 \cdot X_{33})$ --- 湧水
 $+ (0 \cdot X_{41} + 0.026 \cdot X_{42})$ --- 土質
 $+ (0 \cdot X_{51} + 0.075 \cdot X_{52} + 0.261 \cdot X_{53})$ --- 土の色
 $- 0.036$ --- 定数

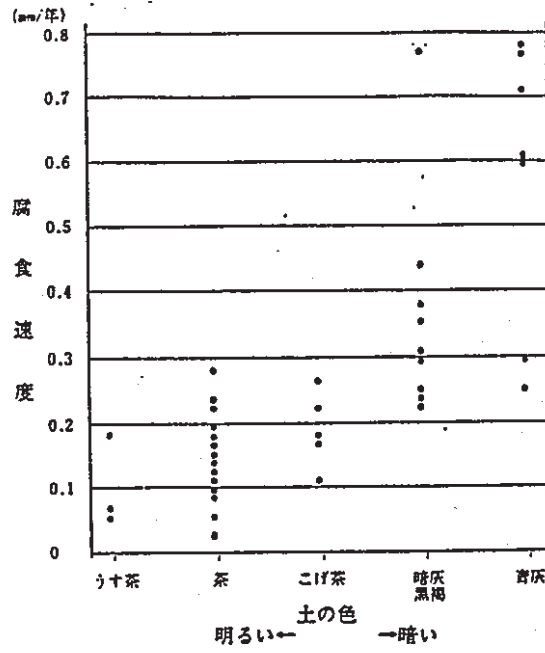


Figure 1-39 Corrosion Rate and Colors of Soil

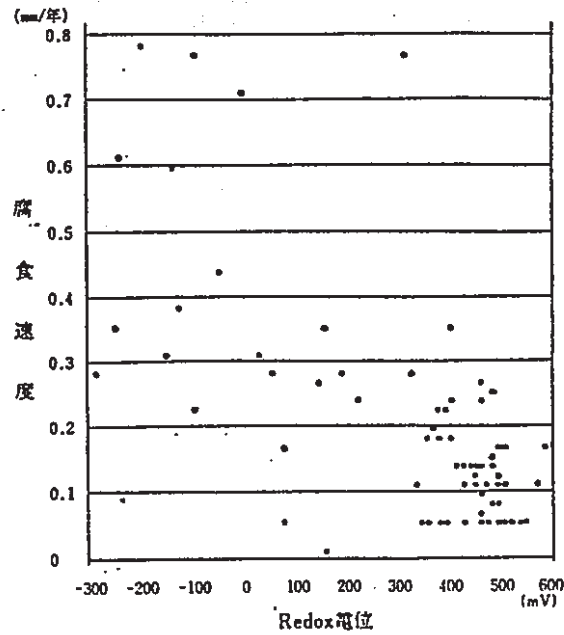


Figure 1-40 Corrosion Rate and Redox Potential

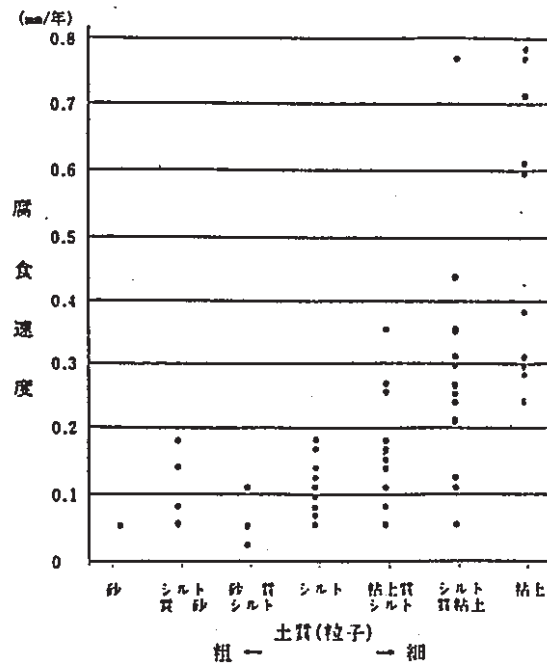


Figure 1-41 Corrosion Rate and Kinds of Soil

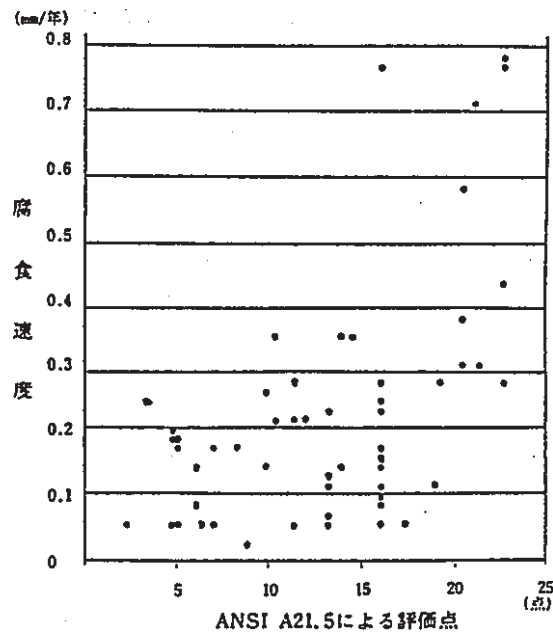


Figure 1-42 Corrosion Rate and ANSI Evaluation Mark

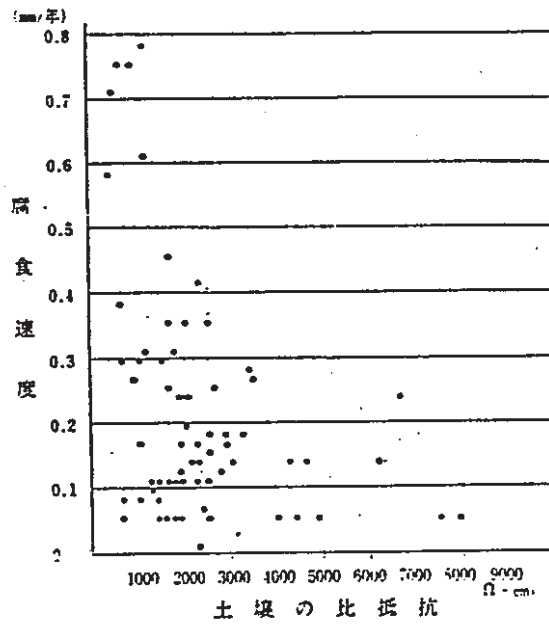


Figure 1-43 Corrosion Rate and Resistance of Soil (by Measurement on Site)

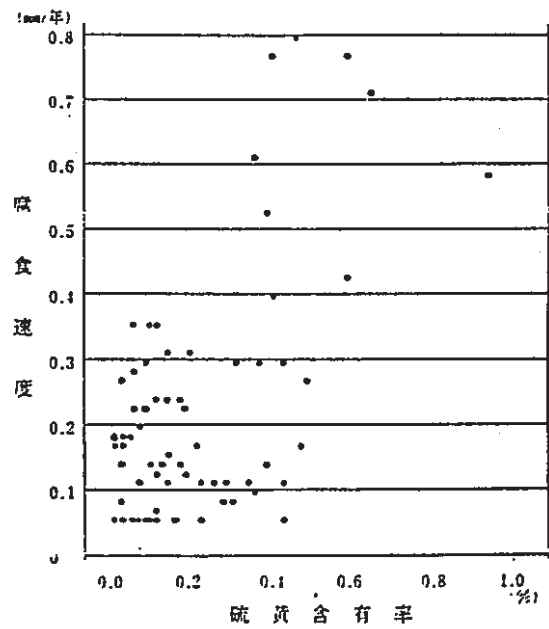


Figure 1-44 Corrosion Rate and Sulfur Contents

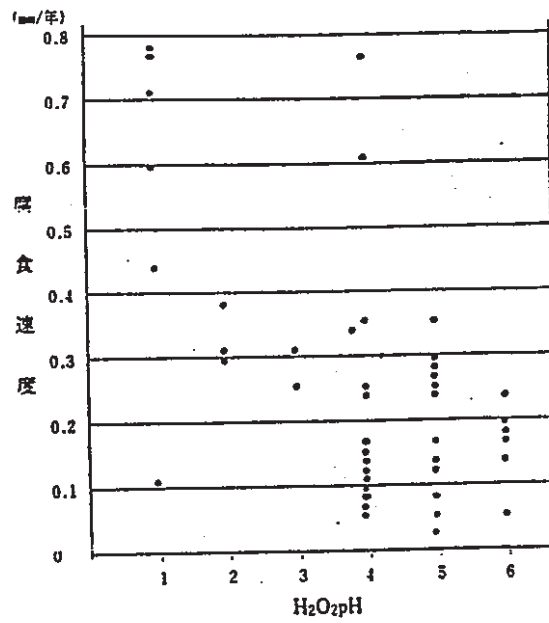


Figure 1-45 Corrosion Rate and H₂O₂pH

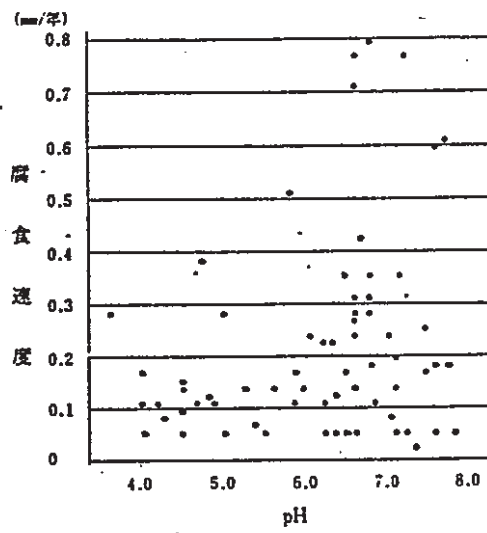


Figure 1-46 Corrosion Rate and pH of Soil

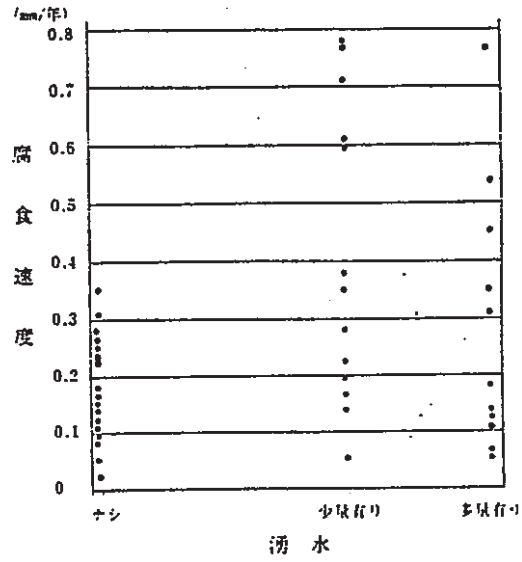


Figure 1-47 Corrosion Rate and Spring Water

(2) タンク底板

タンク底板に接する土壌は限定された、特定の腐食環境の一つと言えよう。先記のごとく、雨水の侵入、地下水の吸い上げ、マクロセル等、底板の部位によって、腐食が特定される傾向がある。すなわち、2000基のタンクを調査した事例²⁶⁾では、Figure1-48~1-50に示す腐食パターンが得られた。孔食の成長速度は次式のように表される。

$$r = \sqrt{\frac{\Delta E}{3.05 \times 10^{-4} \cdot \rho}} \cdot \sqrt{t} \dots \dots \dots \text{式1-4}$$

ここで、 r : 孔食深さ (cm)

ΔE : 通気差によって生じる電位差 (V)

ρ : 孔食周辺の基礎砂抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)

t : 経過年数 (yr)

$$\text{孔食生長速度定数 } IK = r / \sqrt{t} \dots \dots \dots \text{式1-5}$$

そこでタンク16基について得られた IK と ρ との関係 (Figure1-51) にもとずき、最大孔食せん孔年数を推定した結果Figure1-52のような結果が得られた。

26)

また、別の調査²⁷⁾によれば、133基中5000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の土壌比抵抗を示すタンクが8%もあり、またFigure1-53に示すごとく、タンク内面に向かって比抵抗が低下する傾向にある。そして上記孔食成長速度についてTable1-32に示す結果が得られ、さらに孔食の形態 (Figure1-54) にもとづき孔食の成長を推定するとFigure1-55のようになり、深さ方向への侵食は長期では緩慢となる。

Table 1-32 Pitting Growth Rate Formulas
of Steel Buried in Soil

AUTHOR	DATE	OBJECT	FORMULA	RE- MARKS
M. ROMA- NOFF	1959	FIELD TEST	$r = IK_1 \cdot T^n$ (cm) (y)	$n = 0.14$ } 0.9
M. HONDA J. SAKAI I. MATSU- SHIMA	1981	FIELD PIPELINE	$r = IK_1 \cdot T^n$	$n = 0.522$ $IK_1 =$ 0.1465
H. F. FINLEY A. C. TONCRE	1964	FIELD PIPELINE	$r = IK_1 \cdot \log T$	—
PRESENT AU- THOURS	1981	FIELD TANK	$r = IK \cdot T^n$	$n = 0.5$ $IK =$ 0.2~0.3

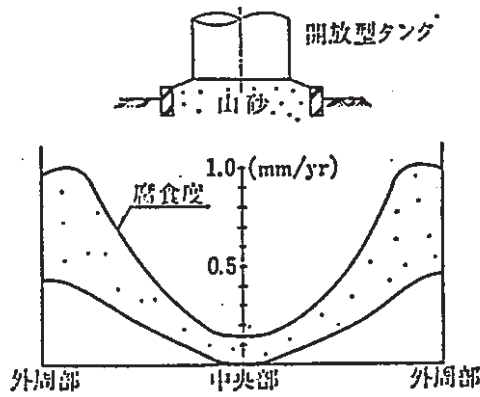


Figure 1-48 Corrosion of Bottom Plate of Open Type Tank (with hot insulation)

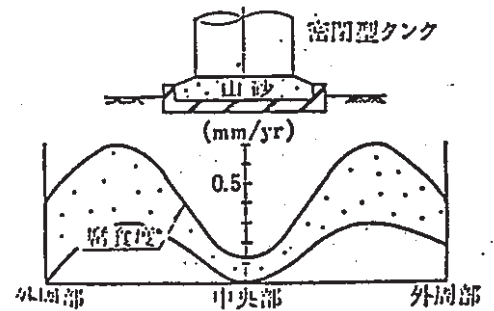


Figure 1-49 Corrosion of Bottom Plate of Closed Type Tank (with hot insulation)

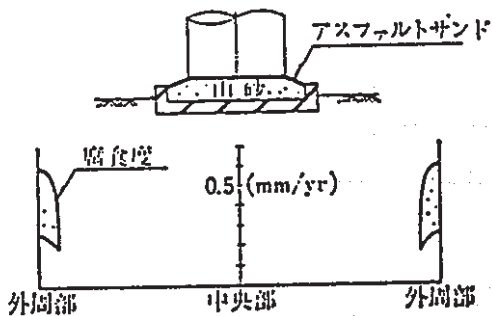


Figure 1-50 Corrosion of Bottom Plate of Tank Lined with Asphalt Sand

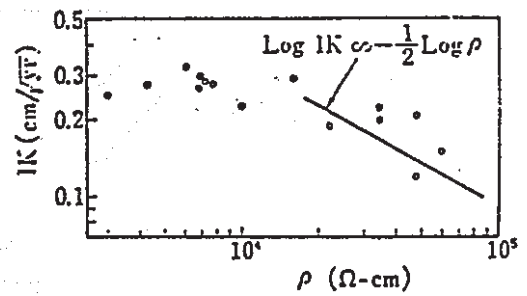


Figure 1-51 Constant of Pit Growing Rate

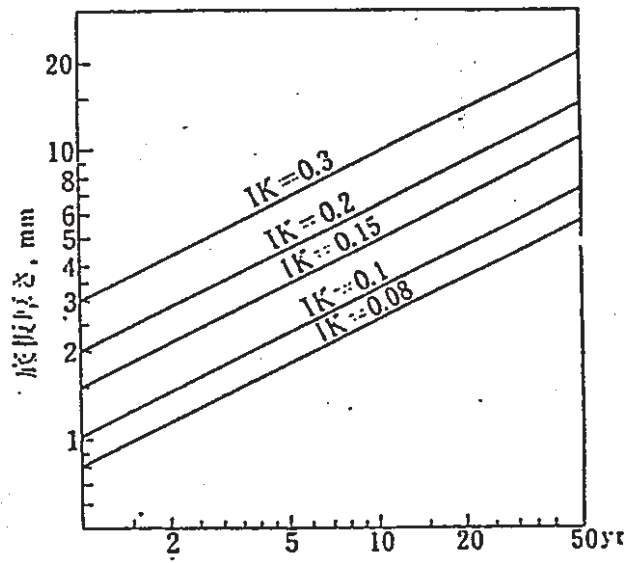


Figure 1-52 Years Required for Penetration of Maximum Pitting (yr.)

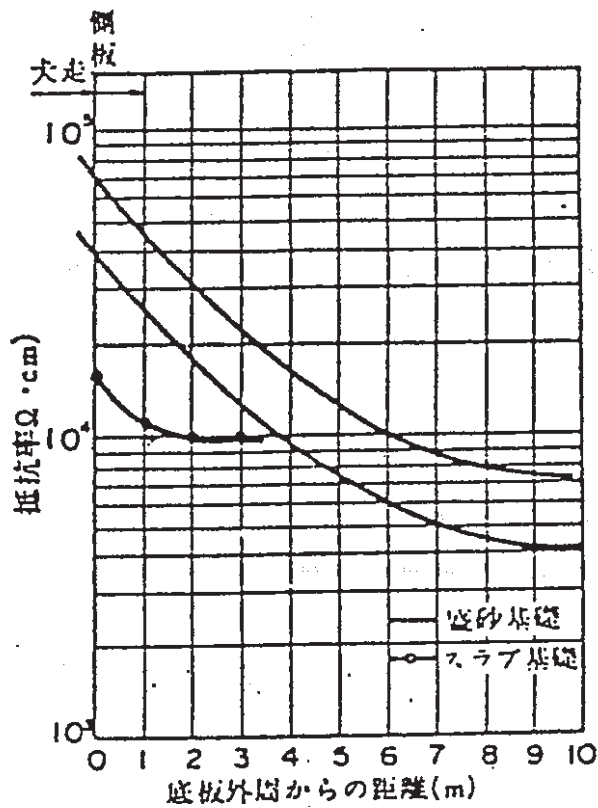


Figure 1-53 Soil Resistivity Distribution in Base Sand under Bottom Plate

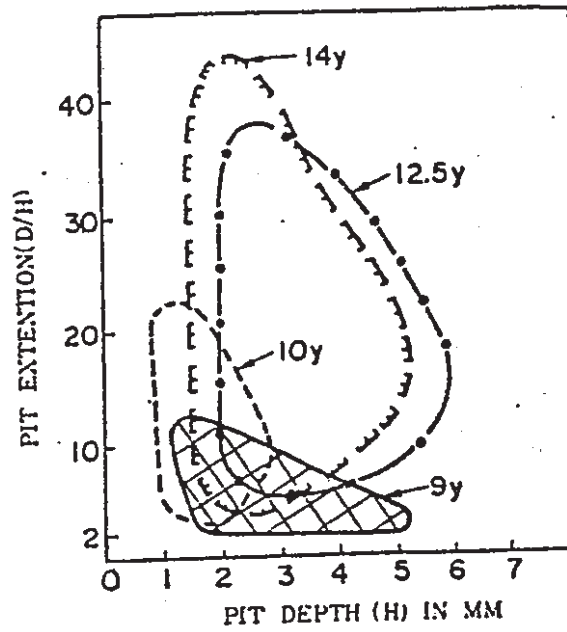


Figure 1-54 Shapes of Pitting

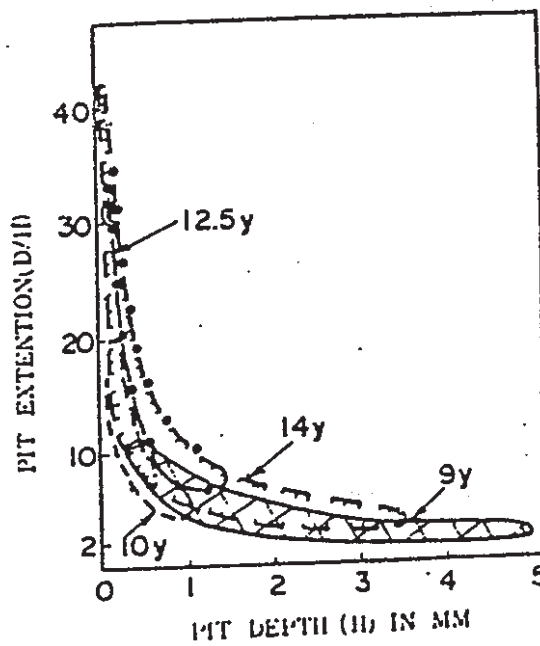


Figure 1-55 Growths of Pitting

<引用文献>

- 1) 池田：地盤と構造物（1975、鹿島出版会）
- 2) 大久保、藤田：地学ハンドブック（1972、築地書館）
- 3) 土質工学会：土の見分け方入門、p. 64（1980）
- 4) 角田他：防食技術vol.36, p. 168（1987）
- 5) 日本土壌肥料学会：土壌の吸着現象p. 18（1981、博友社）
- 6) 土壌調査法編集委員会：土壌調査法p. 205（1979、博友館）
- 7) 岩田他：土壌の化学（1980、学会出版セント）
- 8) 下平：防食技術vol.25, p. 627（1976）
- 9) 松島：高圧ガスvol.19, No. 11, p. 7（1982）
- 10) 鋼管杭協会：鋼杭（英文）
- 11) 関：埋設管の腐食診断法（1986）
- 12) 日本簡易ガス協会資料（非公開）
- 13) I.A. Denison, M. Romanoff: Corrosion, Vol.9, p.141（1953）
W.J. Schwerdtfeger: Corrosion, Vol.10, p.30（1954）
- 14) 亀井：ケミカルエンジニアリングNo. 3, p. 9（1980）
- 15) 腐食防食協会：防食技術便覧、p. 237（1986）
- 16) 笠原：防錆管理No. 11, p. 7（1983）
- 17) 梶川他：材料vol.31, No. 349, p. 83（1982）
- 18) 菅野：用水と廃水vol.3, p. 738（1961）
- 19) 日本ガス協会資料（非公開）
- 20) 笠原：安全工学vol.24, No. 6, 344（1985）
- 21) 岩松他：関西電食委員会ニュースNo. 9（1985）
- 22) 佐古：日本材料学会腐食防食部門委員会資料vol.19, No. 95p. 1（1980）
- 23) 早川：ibid,p.11(1980)
- 24) 中川：海中施設の電気防食（1959）
- 25) W.P.Iverson：ASTM STP 741, p.33（1981）
- 26) 沢田：防錆管理No. 9, p. 21（1981）
- 27) 河野：PETROTECH Vol.8, No.7, 621（1985）

2. 既掘上げ展示品調査

2.1 目的

当社既掘上げ展示品の内、パイプ史料からりれきの比較的明確なもの2件について管体の腐食調査、埋設想定地の土壌環境調査を行い、腐食状況とその埋設環境の関係を調査するとともに、ナチュラルアナログについて50～100年間の土壌腐食推定に関する手法の1検証とすることを目的とする。

2.2 調査対象及び方法

2.2.1 調査対象

(1) 横浜ガス局埋設管

- ① 埋設年月 : 明治5年 ~ 昭和56年
- ② 使用場所 : 横浜市中区本町 ~ 日本大通
- ③ 材質 : 鋳鉄
- ④ 管径・長さ : 80A × 0.9 mL

(2) 長崎水道管

- ① 埋設年月 : 明治37年 ~ 昭和28年
- ② 使用場所 : 本河内低部貯水池 ~ 西山低部浄水池
- ③ 材質 : リベット打ち銅管
- ④ 管径・長さ : 450A × 0.8mL

2.2.2 調査内容

(1) 管体腐食調査

(i) 外観状況、腐食量

管体の外観及び腐食の状況を調査、観察の上写真撮影を行う。孔食においては、デプスゲージにて深さを測定し、孔食深さと大きさを展開図にて図示した。元板厚は、腐食のない管端を選んでノギスにて測定した。

なお、長崎水道管においては、貫通に至ったすり鉢状の孔食において、型どりゲージにて形状を計測した。又比較的腐食のない場所を選んで超音波厚み計により、残肉厚測定も行った。

(ii)顕微鏡組織（横浜ガス局ガス管のみ）

約5cm幅でテストピースを切り出し断面マクロ写真を撮り、又外面腐食境界部、健全部、内面腐食境界部においてそれぞれマイクロ写真(×200)を撮った。特に外面の腐食境界部においては、詳細に調べた。

(iii)材質、成分分析（横浜ガス局ガス管のみ）

原管の材質について、成分分析を行った。

(iv)生成錆の分析（横浜ガス局ガス管のみ）

生成錆の内、赤褐色の錆と黒鉛化腐食による錆の2種類においてX線回折により錆の結晶構造の判定を行い、又発光分光分析により元素の種類判定を行った。

(2) 埋設土壌環境調査

(i)調査場所

パイプ史料によると、横浜ガス局ガス管は現在の横浜市中区の本町小学校付近の道路に埋設されていたものと想定されるが、埋設ルート及び掘り上げ場所は特定できない。従って、史料にもとづき小学校付近の掘削調査可能地点で調査を行った。

又、長崎市水道管は、史料により埋設ルート及び掘り上げ場所が比較的明確であるので、掘り上げ場所と思われる地点で調査を行った。

Figure 2-1、2-2及びPhoto 2-1～4に今回の調査位置図を示す。

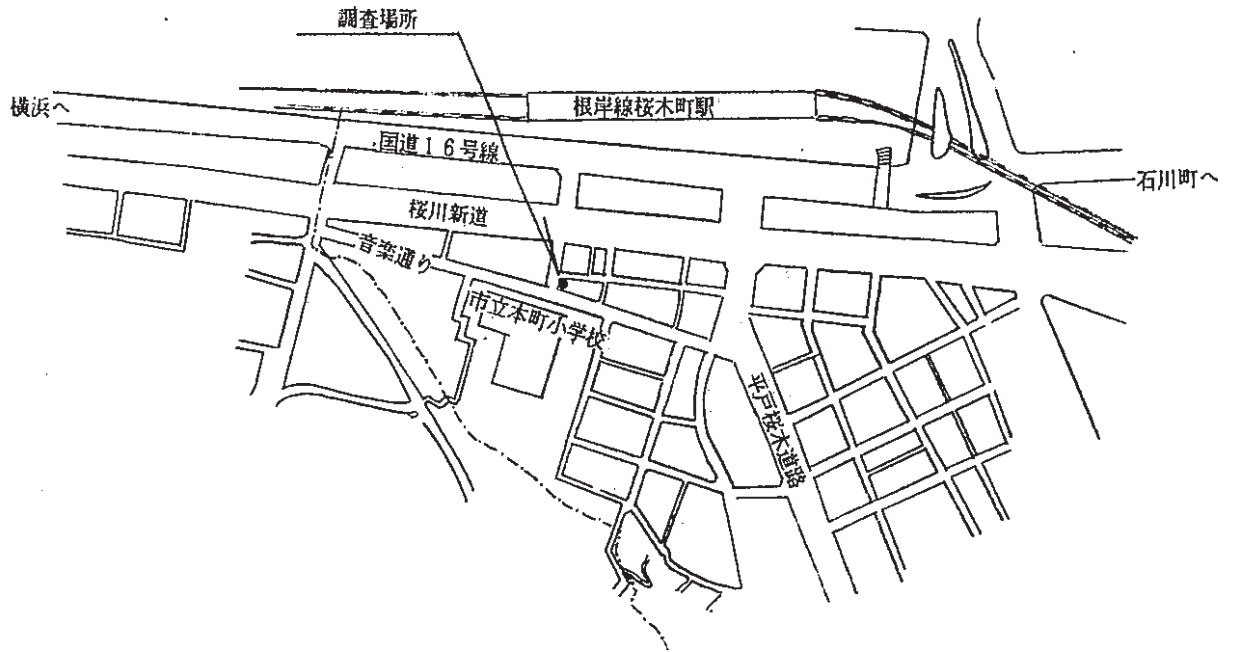


Figure 2-1 Location of Gas Pipe Examination of Gas Service Office of Yokohama City



Photo 2-1 Front of Primary School in Yokohama City

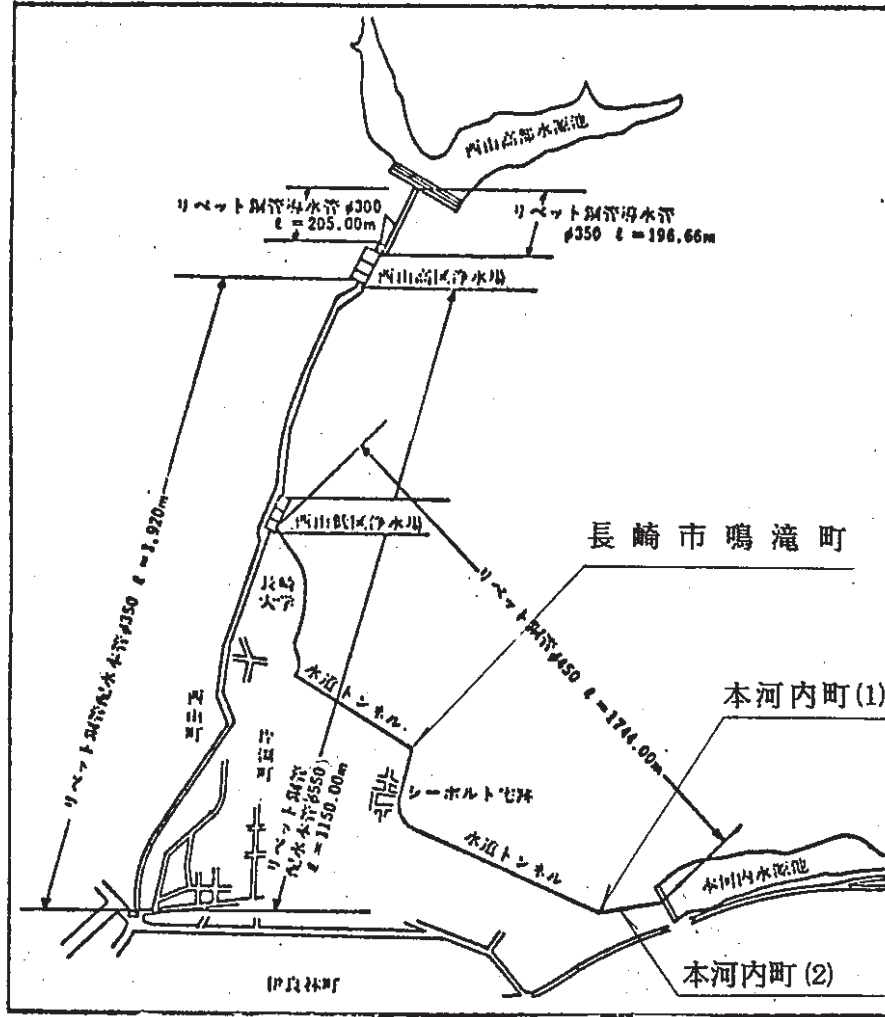


Figure 2-2 Location of Water Service Pipe Examination in Nagasaki City



Photo 2-2 Motokawachi Water Service Tunnel



Photo 2-3 Source of Water Supply of Motokawachi



Photo 2-4 Remain of Water Service Tunnel of Narutaki Town

(ii)プローブ自然電位

測定土壤にプローブを打ち込み近傍に照合電極を接地して、プローブ先端の鋼製試料極 (a) と照合電極との間の電位として腐食電位を測定した (Figure 2-3)。

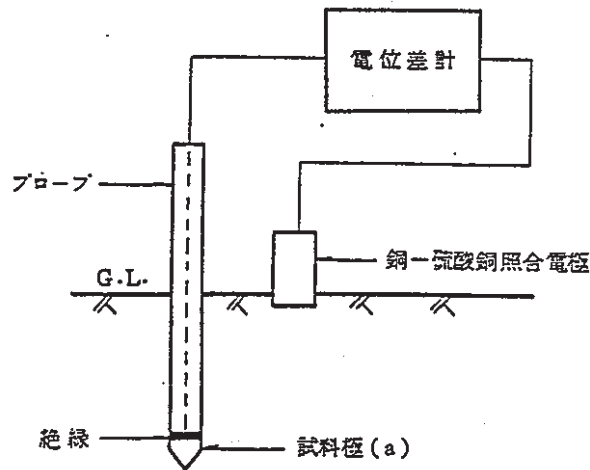


Figure 2-3 Principle of Measurement of Corrosion Potential

(iii)土壤比抵抗

Figure 2-4 に示すように、測定土壤にプローブを打ち込みプローブの試料極 (a) と対極 (b) との間に定電流パルス ΔI_h を印加した時の (a) 極 - (b) 極間の応答電圧 ΔE_h を測定し、下式により土壤抵抗 R_s 、土壤比抵抗 ρ に換算した。

$$R_s (\text{PR}) = \frac{\Delta E_h}{\Delta I_h} \quad \text{式 2-1}$$

$$\rho = \frac{R_s (\text{PR})}{K_1} \quad \text{式 2-2}$$

R_s : 土壤抵抗, ρ : 土壤比抵抗

K_1 : プローブ係数

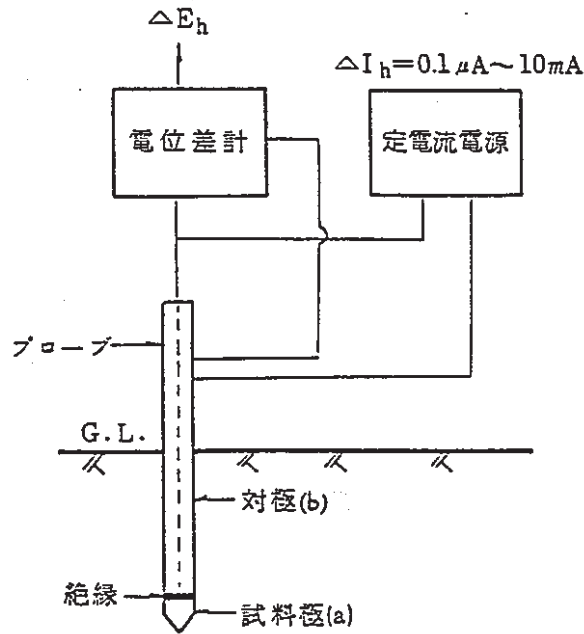


Figure 2-4 Principle of Measurements of Soil Resistivity ρ and Resistance R_s (PR)

(iv)分極抵抗 R_p (PR)、自然腐食速度 d

Figure 2-4の測定系においてコロージョンモニターにより分極抵抗及び自然腐食速度を計測した。分極抵抗とはプローブをある土壤中に打ち込んだ場合の腐食反応抵抗である。自然腐食速度とはプローブ係数を分極抵抗で除したものであり、自然腐食における速度の大きさを示すものである。

(v)土壌pH

生土(または風乾土)に約2.5倍の蒸留水あるいは1NKC1液を加え(普通、土壌10gに25ml)かきまぜるか振とうして30分以上放置する。測定前軽くかきまぜてけん濁状態とした液にガラス電極の薄膜球部を全部液中に浸し、約30秒経過後にpH指示値を読む。測定が終われば蒸留水でガラス電極をよく洗い、使用後は電極が乾かないように水につけて保存する。

(vi)酸化還元電位

電位の測定はきれいな白金表面と飽和カロメル電極を用いる。この二つの電極を管路のすぐ近くの土壌に接触できるようにした調査用の穴にそう入して、その間の電位差を読む。測定値は一般に水素電極基準の値に換算される。換算のためには、測定値に $E_r = 247\text{mV}$ を加え、かつpH7からの偏差に対し読みを中性に修正するためには、1pHの偏差ごとに60mVの修正を行う。アルカリ性のときはこれを加え、酸性のときはこれを減ずる。

$$E_h = E_p + E_r + E_{pH} \quad \text{式2-3}$$

ただし、 E_h :Redox電位、 E_p :測定した電極電位、 E_r :247mV(カロメル電極に対する値を水素電極に対する値に換算)、 E_{pH} :pH7への修正値。

(vii) 採集土壌分析

調査場所において地表から約1.0mの土壌を採集し、以下の項目の分析を行った。

(a) 含水率

土壌中に含まれる水分量をいい、次式で求める。

$$\text{含水率 (\%)} = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad \text{式2-4}$$

A: 試料土 重量 (g)

B: 100℃で24時間乾燥した後の試量重量 (g)

(b) 硫化物

次式によって乾燥試料1g当りの硫化物態硫黄量 (mg S/g) を算出する。

$$S = (b-a) \times f \times 0.160 \times \frac{1}{W} \quad \text{式2-5}$$

ここに、S: 硫化物態硫黄 (mg S/g)

a: 試料の滴定に要したN/100チオ硫酸ナトリウム溶液 (ml)

b: 空試験の滴定に要したN/100チオ硫酸ナトリウム溶液 (ml)

f: N/100チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

W: 湿試料量 (乾燥試料に換算した量) (g)

0.160: N/100チオ硫酸ナトリウム溶液1mlの硫化物態硫黄相当量 (mg)

(c) 細粒分 (粘土)

フルイ分け

メスシリンダーの内容物を標準網フルイ74μの上で水洗いし、フルイに残った部分を炉乾燥し、標準網フルイ840μ、420μ、250μ、105μおよび74μによってふるい分け、各フルイの残留分の重量をはかる。

(d)塩化物

$$\text{塩化物含有量} = (a - b) \times f \times 0.00071 \times 1 / CX \times 100 (\%) \quad \text{式2-6}$$

a : 試料の滴定に要したN/50硝酸銀のml数

b : 空試験の滴定に要したN/50硝酸銀のml数

f : N/50硝酸銀の力価

0.00071 : N/50硝酸銀1mlに相当する塩素イオン量 (g)

C : 試料採取量 (ml)

x : 試料液1mlに対応する土の乾燥質量 (g)

(e)硫酸塩

土の乾燥質量当たりの硫酸塩含有量は次式によりSO₃含有量 (%) で表示する。

$$\text{SO}_3 = \frac{z}{f \times 50} \times 0.833 \times 100 (\%) \quad \text{式2-7}$$

ここに z : 試料液50ml中の硫酸イオン量 (g)

f : 試料液1mlに対応する土の乾燥質量

$$f = \frac{\text{乾燥土の質量 (g)}}{500(\text{ml}) + \text{試料土の含有水量(ml)}} \quad \text{式2-8}$$

(f)交換性陽イオン

土壌粒子の陰荷電に吸着されており、容易に陽イオン交換反応を行う陽イオンが交換性陽イオンである。野外におかれている土壌が吸着保持している交換性陽イオンの種類、数などは、土壌の性格をあらわす重要な指標のひとつとみなされている。交換性陽イオンの中でカルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウムなどは塩基とみなされ、一括して交換性塩基と呼ばれている。

原子吸光光度法でカルシウム、マグネシウムなどを測定したり、蛍光光度法でカリウム、ナトリウムを測定したりする。

(g) 置換酸度

風乾細土10ないし100gを内容100ないし600mlの三角フラスコにとり、1N KCl液25ないし250mlを加え、1時間振とう器で振とうするかあるいはときどきふりまぜながら5日間放置する。乾燥炉紙で炉過、最初の炉液数mlは捨て、炉液5ないし125mlを25ないし300mlの三角フラスコにとり、煮沸して液中の炭酸ガスを追出した後、フェノールフタレインを指示薬として0.1ないし0.02N NaOH溶液で滴定し、その値から抽出液の1/2量を中和するに要するNaOH量を0.1N NaOHのml数に換算して（風乾土100gを供試した場合に換算し）置換酸度とする。

注) PF値

現場では水を満たし封入した素焼円筒を土中に埋めて、円筒内の水がその周辺の乾燥土壤に吸収される結果、円筒内部に生ずる減圧値を水柱高さHで読みとり、このHの対数値をPF値としている。水の飽和している状態がPF=0で基準となる。ちなみに1気圧は760mmHg=1033cmH₂Oであるから、PF=3となる。

2.3 結果及び考察

2.3.1 横浜ガス局ガス管

(1) 管体腐食及び材質調査

(i) 外観状況、腐食量

本ガス管は表面保存処理なしで倉庫に保存されていた。外観上軽微な腐食しかしていないようにうかがえるが、全面薄い赤褐色の錆でおおわれており、全体としては形状に変化はなく整っており、実用使用上ほとんど問題ないように思われた (Photo 2-5)。しかし、管全体を軽くハンマリングすると音のちがいがあり、その部分を集中してたたいてみると、黒鉛状のものが砕け落ちて大きな孔食があることがわかった。また孔食以外の部分についても、全周にわたり2~4mm程度このような黒鉛状のものが固着しており、その下に金属光沢をした地金が存在した。

孔食の測定結果をTable 2-1に、分布図をFigure 2-5に孔食部の状況をPhoto 2-6に示す。この中で最大孔食深さは5.3mmであったが貫通に至るものはなかった。

なお、ノギスによる測定で、元板厚は9.4mm^tと判定された。

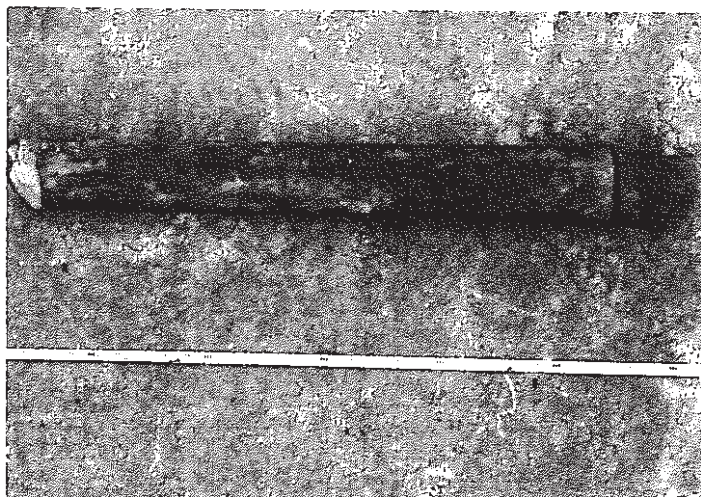


Photo 2-5 Appearance of Pipe

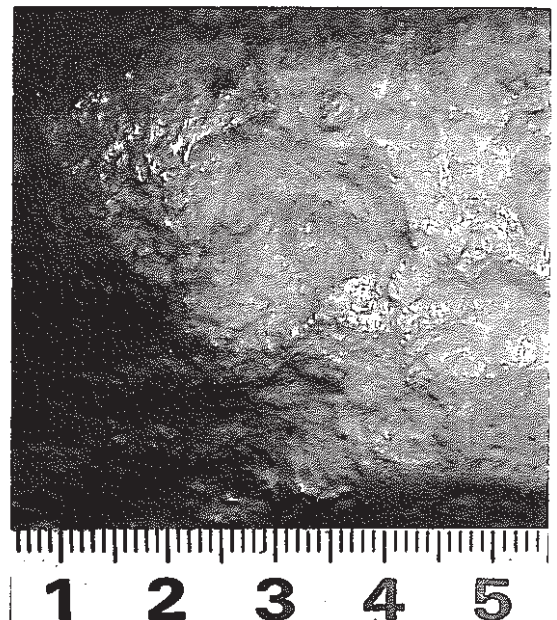


Photo 2-6 Appearance of Pitting Area

Table 2-1 Results of Measurement of Pitting
(Thickness of Original Plate: 9.4 mm)

	孔食深さ	寸法
a	4.4	70×53
b	1.8	9×12
c	2.5	14×33
d	1.5	5×3
e	2.4	13×12
f	3.0	18×30
g	4.7	20×78
h	0.8	7×7
i	2.0	8×8
j	1.6	3×7
k	1.7	8×11

	孔食深さ	寸法
Ⓐ	1.0	12×14
Ⓑ	3.0	13×14
Ⓒ	2.8	12×20
Ⓓ	1.0	50×20
Ⓔ	2.1	60×35
Ⓕ	1.4	8×12
Ⓖ	2.1	20×30
Ⓗ	2.1	22×22
Ⓘ	5.3	98×62
Ⓙ	0.8	6×6
Ⓚ	1.1	12×9

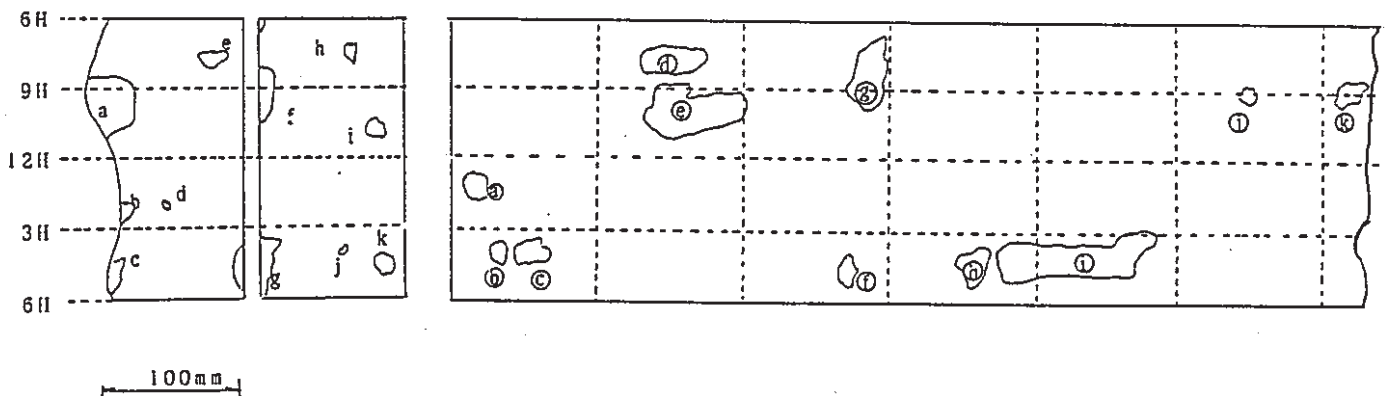


Figure 2-5 Distribution of Pitting

(ii) 顕微鏡組織

孔食分布図の内、管端部 a 部孔食深さ 4.4 mm において、テストピースを切りとり、断面マクロ、ミクロ組織観察を行った。その詳細図を Figure 2-6, Photo を 2-7 ~ Photo 2-11 に示す。

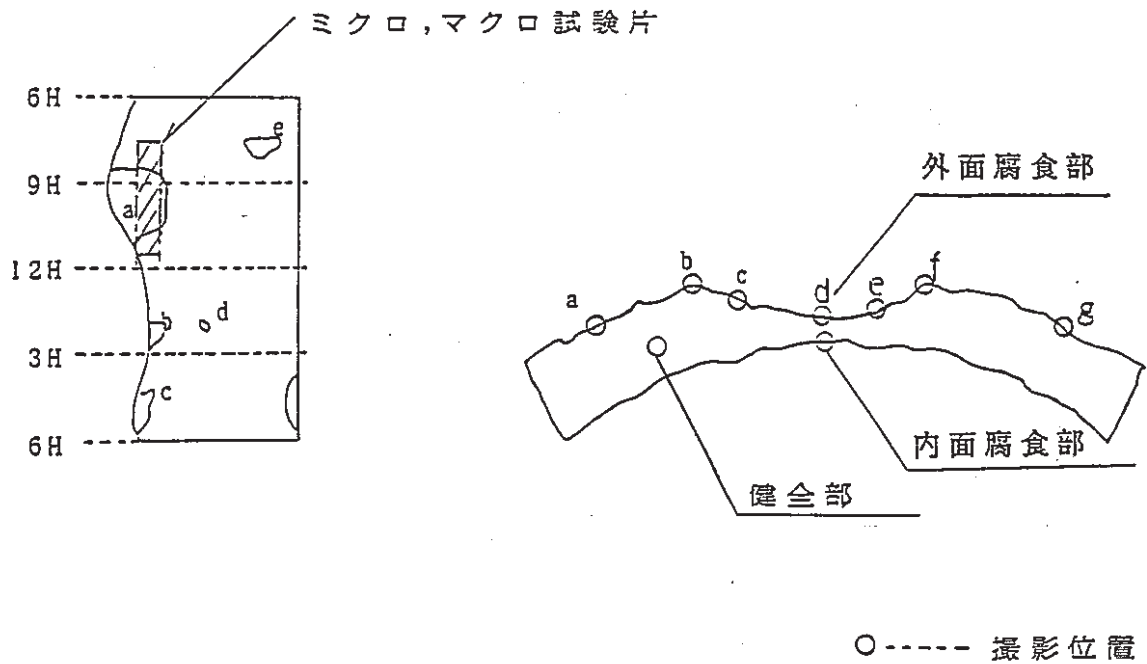


Figure 2-6 Positions of Microscopic Structure Observation

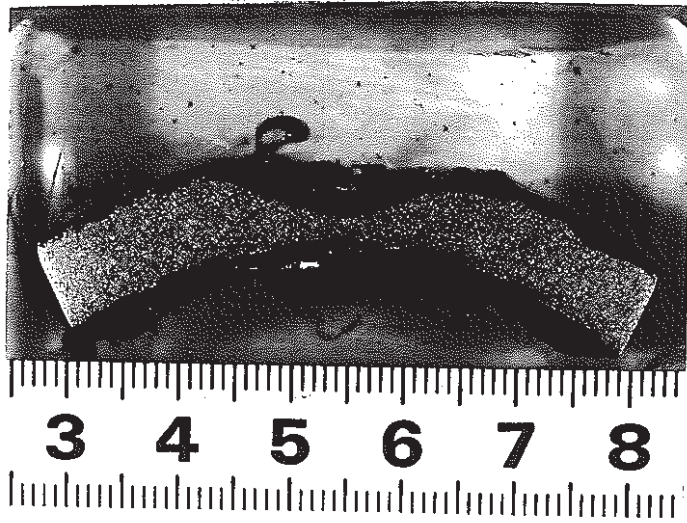
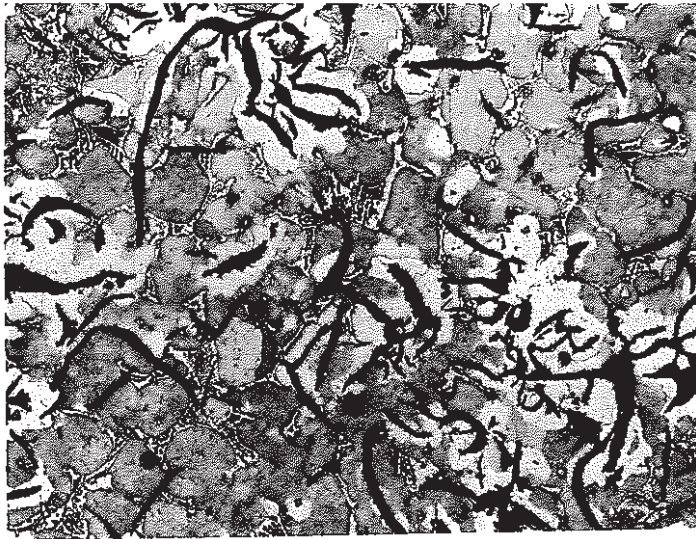
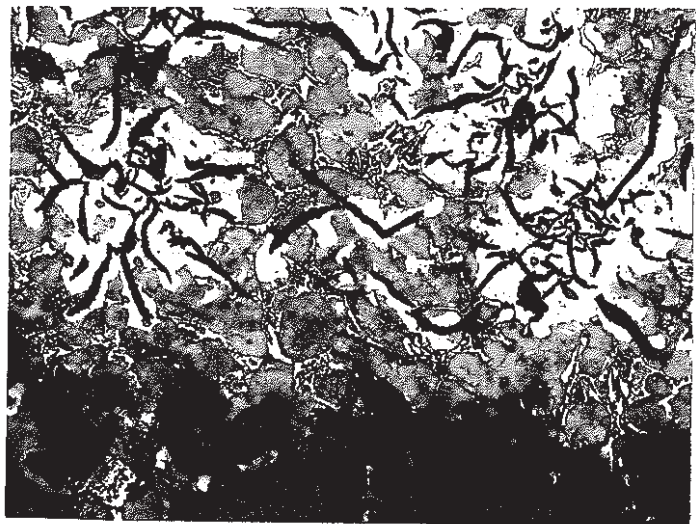


Photo 2-7 Macroscopic View of Section (x 1.5)

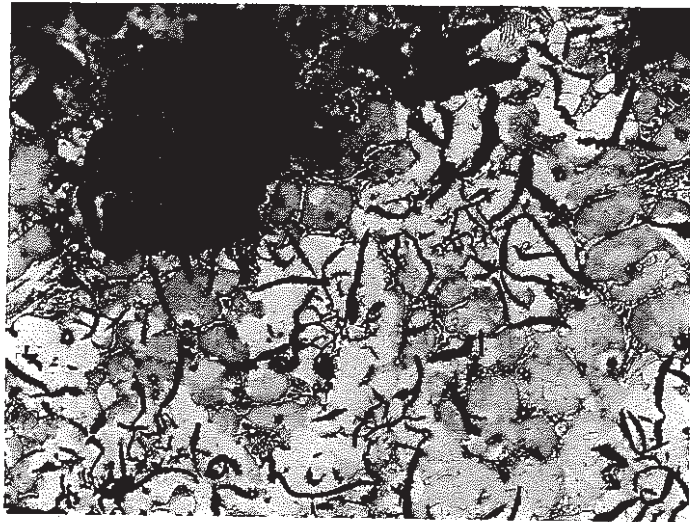


健 全 部

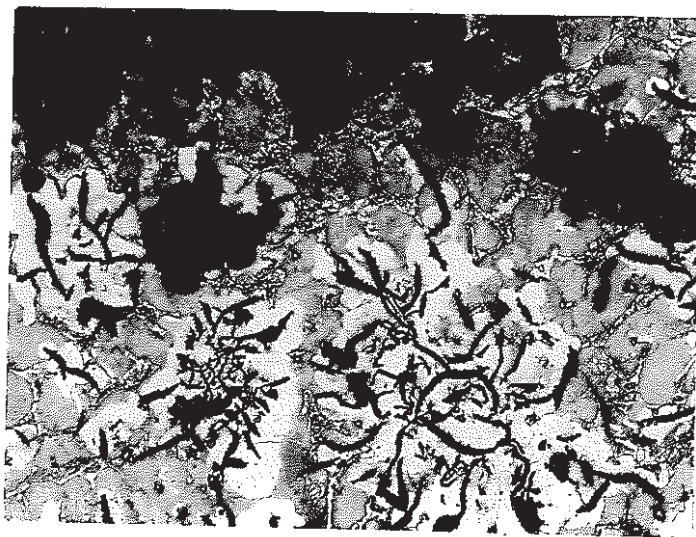


内面腐食部境界

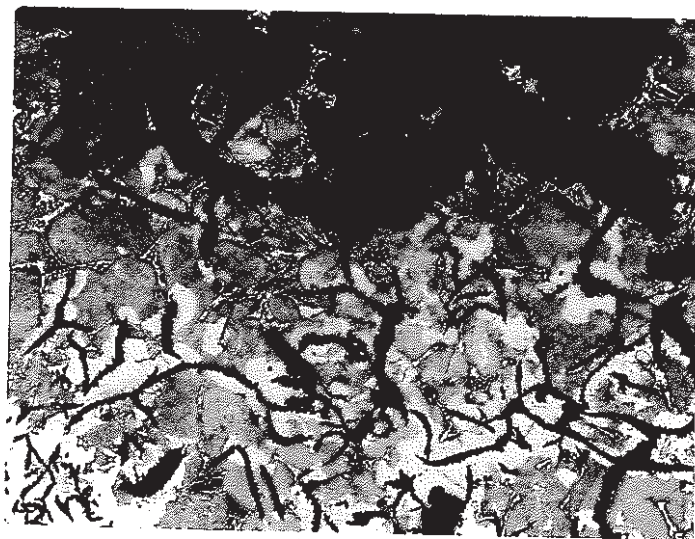
Photo 2-8 Microstructure of Section (x 200)



a 部

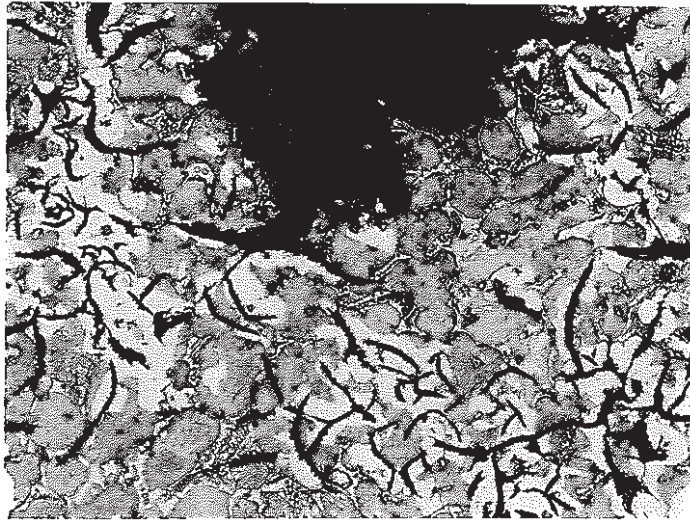


b 部

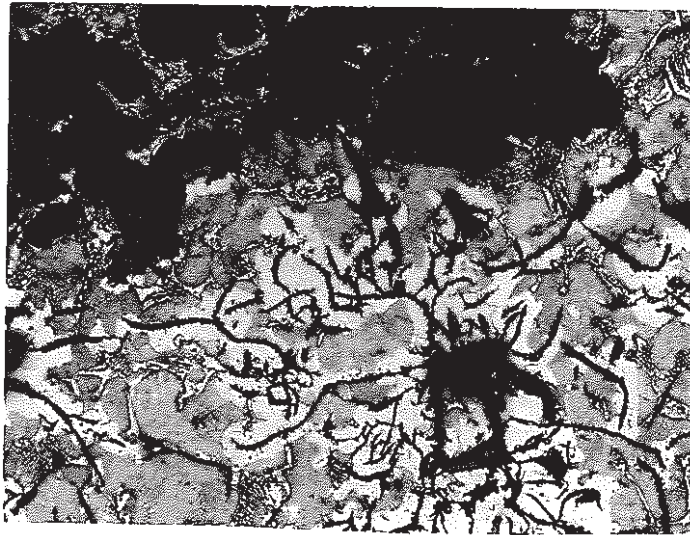


c 部

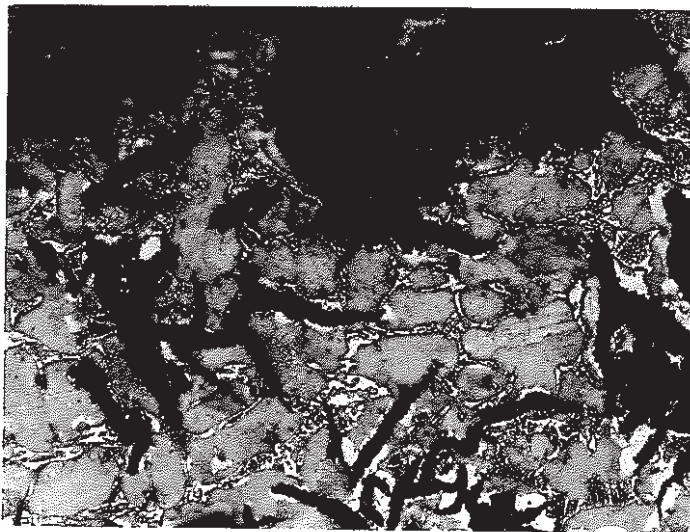
Photo 2-9 Microstructure of Section (x 200)
<Boundary of Corroded Outer Surface>



d 部

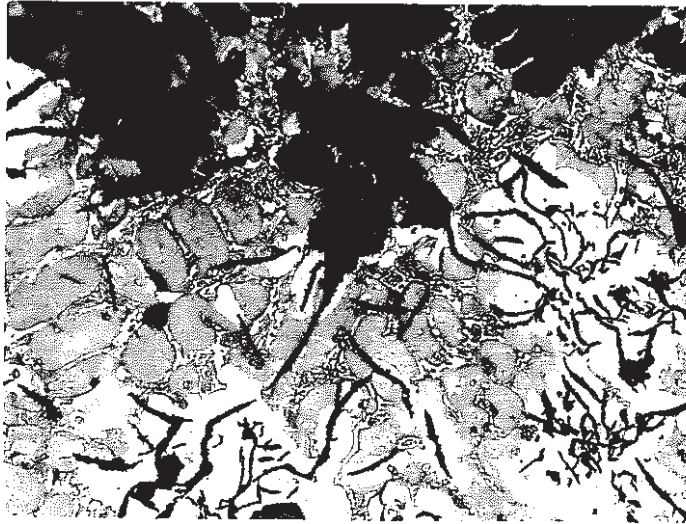


e 部



f 部

Photo 2-10 Microstructure of Section (x 200)



部

Photo 2-11 Microstructure of Section (x 200)

(iii)材質・成分分析

調査結果をTable 2-2に示す。

Table 2-2 Chemical Analysis of Material

	C	Si	Mn	P	S	T. Al
横浜ガス局鑄鉄管	3.25	2.47	0.45	1.70	0.110	0.005

(iv)生成錆の分析

外面の赤褐色の錆と黒鉛錆について行った、X線回折及び発光分光分析による分析結果をTable 2-3、Table 2-4に示す。

Table 2-3 Result of X-ray Diffraction Analysis of Corrosion Product

	FeCO ₃	α-FeO(OH)	Fe ₃ O ₄	γ-Fe ₂ O ₃	FeSO ₃	その他
赤褐色錆	—	—	—	—	—	◎
黒鉛化部	○	—	—	—	—	◎

その他：結晶型を特定出来ず

◎検出
○こん跡
—なし

Table 2-4 Result of Emission Spectrochemical Analysis

	A (赤さび)	B (黒さび)
Strong (約10%以上)	Fe Si	Fe Si
Fair (約1~10%)	—————	—————
Medium (約0.1~1%)	Al Ca Mn Na	Mn Ni V
Weak (約0.01~0.1%)	K Mg Ti	Al Ca Co Cr Ti
Trace (約0.01%以下)	Ag Cr Ni Pb V	Mg Mo Na

(2) 埋設土壌環境調査

(i) 土壌環境

中区本町小学校前の土質はこげ茶色の砂質粘土であった。以前ここに横浜市ガス局があり、その撤去の際掘り出された管が今の展示品となっている。現在は小学校となっていて周囲のほとんどは舗装されている。小学校の正面において舗装のない場所を見つけたので、この位置を調査場所として選定した。Figure 2-7、Figure 2-8に粒度に関するデータを示し、Table 2-5に土壌環境因子の測定結果を示す。

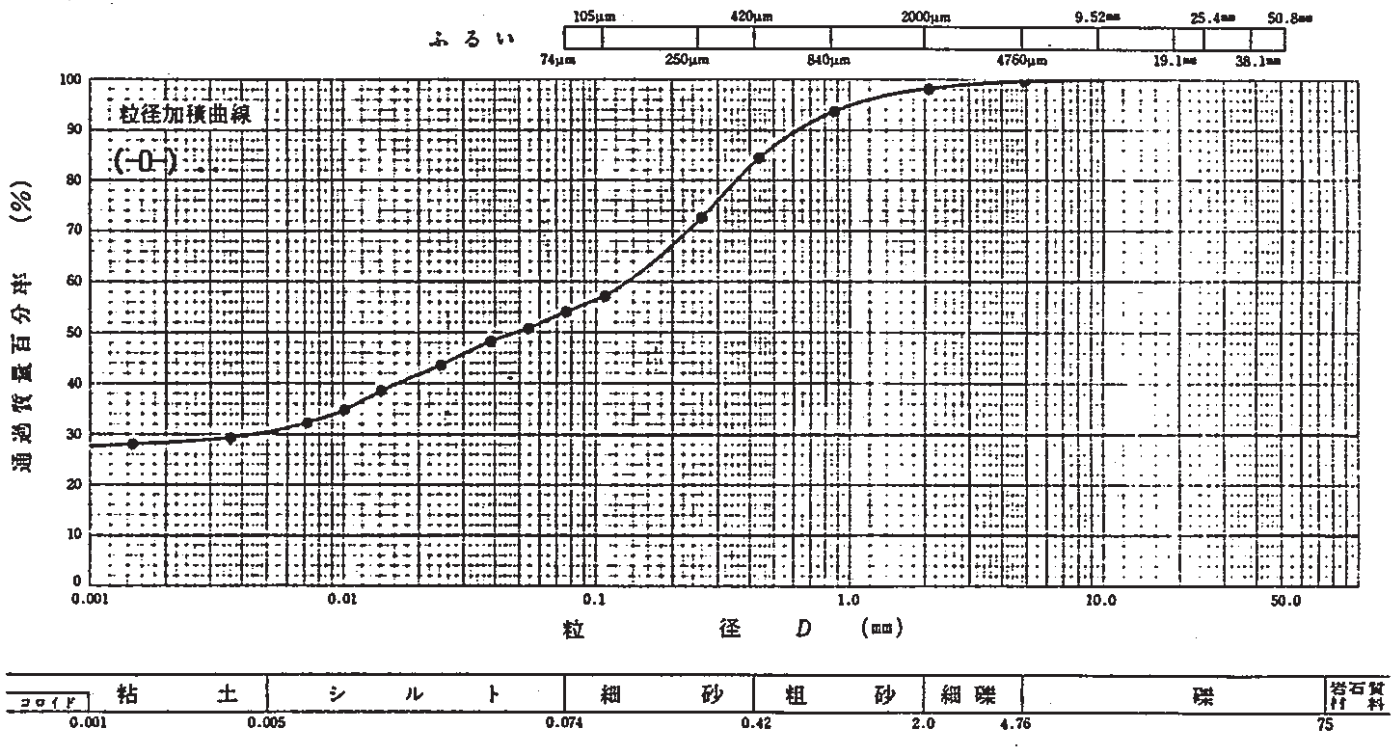


Figure 2-7 Grain Size Curve (Yokohama)

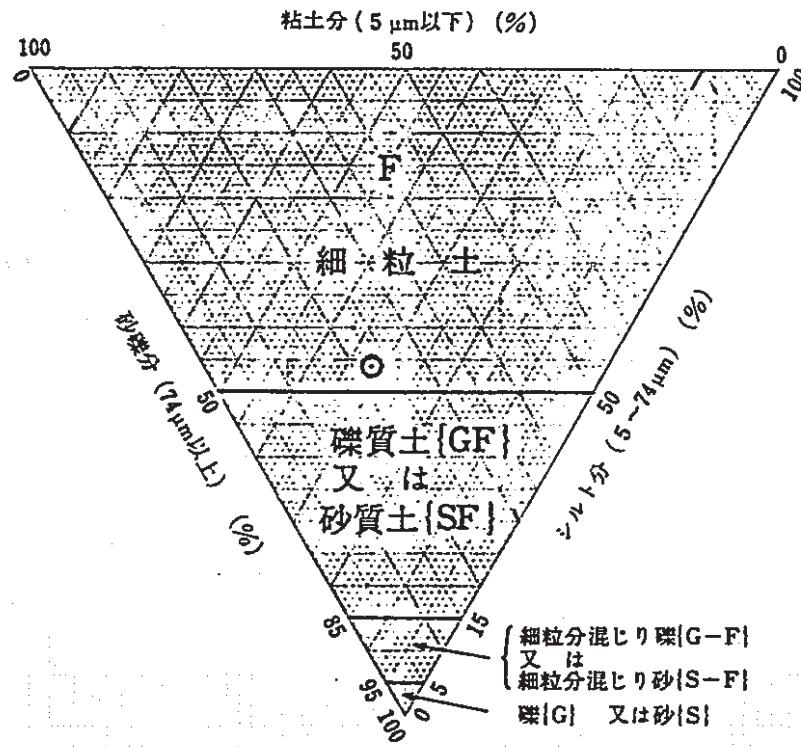


Figure 2-8 Classification of Soils (Yokohama)

Table 2-5 Results of Measurement of Soil Environment Factors

項目	カ-7自然電位 ΘmV	カ-7土壤比抵抗 (Ω-cm)	カ-7分極抵抗 (Ω)	カ-7腐食速度 (mm/y)
横浜市本町小前	643	4470	466	0.067

(ii) 土壌分析

地表面下1.0mの土壌を採集した分析結果をTable 2-6に示す。

Table 2-6 Chemical Analysis of Soil

項目	単位	横浜市本町小前
pH	—	7.3
含水率	%	32
酸化還元電位	mV	384
硫化物	mg/kg	1以下
粘土	wt%	31
塩化物	mmol/kg	1.7
硫酸塩	mmol/kg	0.44
交換性陽イオン	mmol/kg	9.7
置換酸度	mmol/kg	700

2.3.2 長崎水道管

(1) 管体腐食調査

本水道管は表面保存処理なしでガラスケース内に展示されていた。従って非破壊手法を中心に調査を行った。リベット打ち鋼管である水道管外面は全面赤錆で覆われており、塗履装の形跡は残っていない（アスファルト溶液へのドブ漬けの可能性もある（Photo 2-12））。全周にわたり孔食が発生していた。孔食の深さ、大きさの測定結果をTable 2-7に示し、特に貫通に至った孔食についてはTable 2-8に示した。また、これらの全体の孔食分布状況をFigure 2-9に、Photo 2-13、Photo 2-14にこれらの孔食部の状況を示す。

又、貫通に至った孔食の内、外面からみてすり鉢状になっており、代表的なものを型取ゲージにて測定した。その形状をFigure 2-10に示す。



Photo 2-12 Outside Appearance of Water Service Pipe



Photo 2-13 Appearance of Pitting Part



Photo 2-14 The Same as Photo 2-13

一方元板厚測定に関しては、ほとんど腐食のないリベット接合部をノギスで5点測定したが4.8~5.0mm^tであったので元板厚を最大値の5.0mm^tとした。

又、比較的表面状態の良好な位置24点 (Figure 2-11) において超音波厚み計により管厚を測定した結果をTable 2-9に示す。

これによると最大5.0mm、最小3.4mmであり、最大5.0mmはノギスにてリベット部を測定した値と一致する。この測定における平均値は4.4mmであり、元板厚から考慮すると0.4mm程度の平均腐食度と思われる。

次に管端部のFigure 2-11に示すいちの管厚をノギスにて測定した結果をTable 2-10に示す。

これによると管厚は内面からの腐食の影響も受け、最大で3.4mmも減肉していることがわかる。水道管であることもあり、外面同様内面全周が腐食していた。従って、上記管厚測定結果については注意が必要である。

Table 2-7 Results of Measurement of Pitting Part
(Thickness of Original Plate: 5.0 mmt)

計測位置	孔食深さ (mm)	孔食大きさ (mm)×(mm)	計測位置	孔食深さ (mm)	孔食大きさ (mm)×(mm)
a	2.50	20 × 20	o	3.05	18 × 16
ⓑ	4.10	28 × 30	Ⓟ	3.22	10 × 10
ⓒ	3.85	23 × 21	q	3.68	40 × 25
d	2.52	25 × 20	Ⓡ	3.80	28 × 22
e	1.89	15 × 10	s	3.40	22 × 20
f	2.13	12 × 8	Ⓣ	3.15	50 × 22
g	1.95	8 × 6	u	2.35	12 × 10
h	2.05	20 × 20	v	2.35	12 × 10
i	2.35	12 × 6	w	2.65	6 × 6
j	2.08	12 × 10	x	2.16	20 × 16
k	2.06	20 × 12	y	2.70	30 × 23
l	2.79	18 × 10	z	2.27	10 × 10
m	2.62	20 × 10	最小値	1.89	6 × 6
n	2.19	10 × 8	最大値	4.10	50 × 22
			平均値	2.69	19 × 15

注) 1.計測は全て外面にて計測。
2.ⓑ~Ⓣ;貫通部際を計測。

Table 2-8 Results of Measurement of Penetrated Parts
(Thickness of Original Plate: 5.0 mmt)

計測位置	大きさ (mm)×(mm)	計測位置	大きさ (mm)×(mm)
1	13.5× 8.5	8	4.5× 3.5
2	5.2× 3.4	9	3.0× 2.0
3	1.0× 1.0	10	3.0× 2.0
4	1.0× 1.0	最小値	1.0× 1.0
5	5.2× 3.0	最大値	16.1×11.3
6	2.0× 1.0	平均値	5.5× 3.7
7	16.1×11.3		

○ ; 孔食計測位置 (a~z)

● ; 貫通部 (1~10)

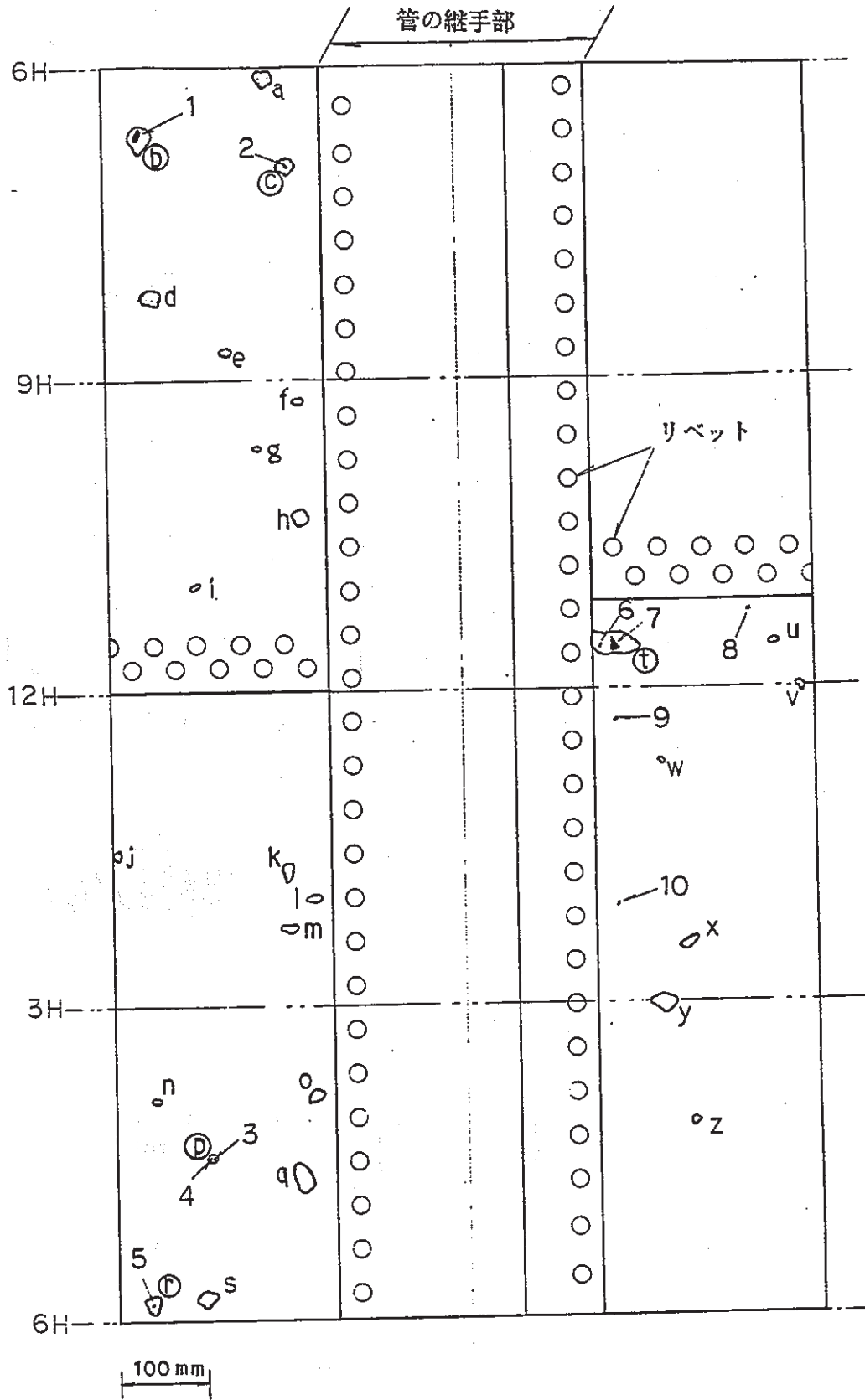
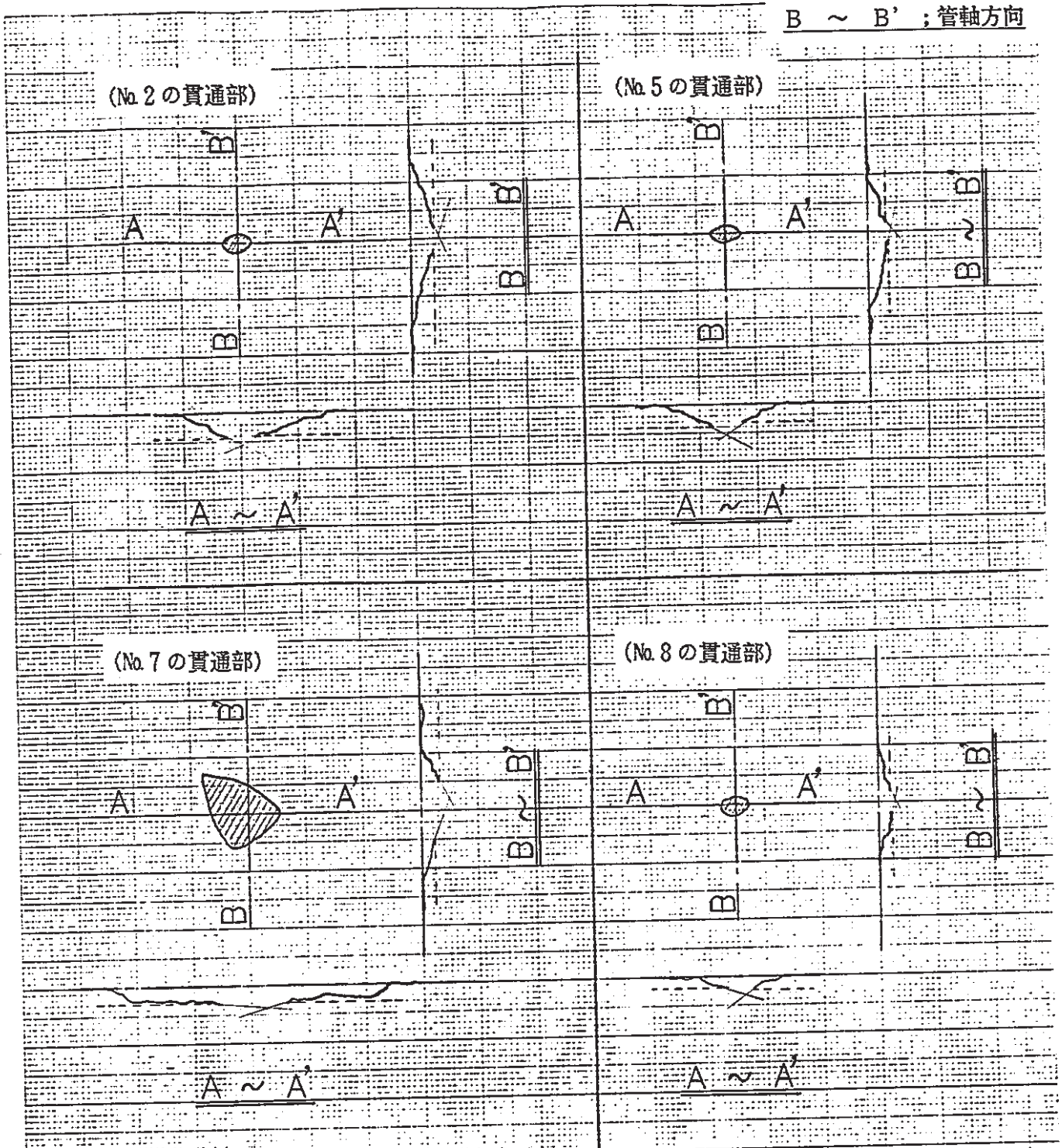


Figure 2-9 Distribution of Pitting

A ~ A' ; 管周方向

B ~ B' ; 管軸方向

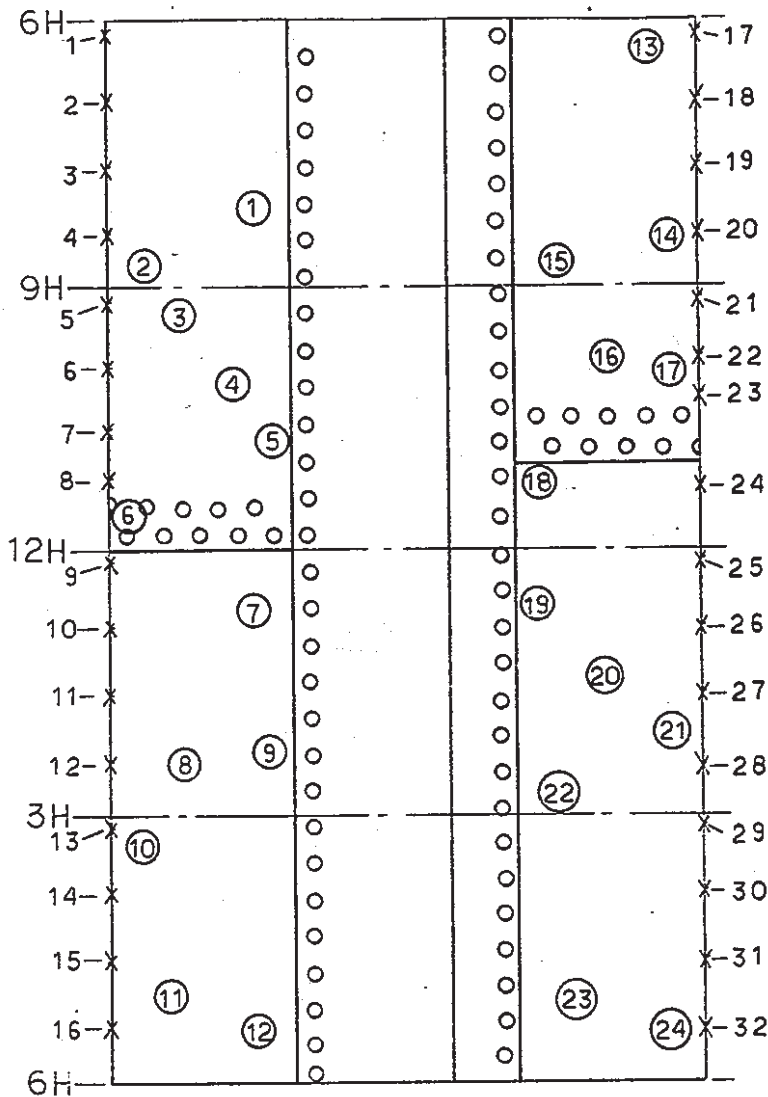


10 MM

Figure 2-10 Corroded Shape of Penetrated Part
(Modelling Gauge was used)

Table 2-9 Results of Measurement of Pipe Thickness of Intermediate Part

(with Ultra Sonic Thickness Meter)



計測位置	管厚 (mm)
①	4.4
②	4.0
③	4.8
④	4.3
⑤	4.9
⑥	5.0
⑦	4.5
⑧	5.0
⑨	3.4
⑩	3.6
⑪	3.7
⑫	4.6
⑬	4.8
⑭	3.7
⑮	3.8
⑯	4.4
⑰	5.0
⑱	4.5
⑲	4.4
⑳	4.5
㉑	4.9
㉒	3.7
㉓	4.6
㉔	4.3
最小値	3.4
最大値	5.0
平均値	4.4

注) 表面状態良好な位置で計測

中間部計測位置 (①~⑳)

管端部計測位置 (1~32)

Figure 2-11 Measuring Position of Tube Wall Thickness

Table 2-10 Result of Thickness Measurement of Pipe Ends (with Calipers)

計測位置	管厚 (mm)	計測位置	管厚 (mm)	計測位置	管厚 (mm)	計測位置	管厚 (mm)
1	3.45	10	3.00	19	3.70	28	2.85
2	2.90	11	4.30	20	3.05	29	4.30
3	4.15	12	4.75	21	4.00	30	2.30
4	4.45	13	4.05	22	3.95	31	3.25
5	3.25	14	3.35	23	3.35	32	2.55
6	2.25	15	3.10	24	2.70	最小値	1.60
7	3.95	16	3.55	25	4.20	最大値	4.75
8	3.70	17	1.60	26	3.00	平均値	3.45
9	4.25	18	3.40	27	3.75		

(2) 埋設土壌環境調査

(i) 土壌環境

長崎市は、横浜、函館水道について日本の第3番目の水道として創設工事を行っている。

軍事輸送基地として活気を呈し、市勢の発展と共に第1回拡張工事（明治37年竣工）が行われ、その時用いられたのがこの展示品である。

三菱重工長崎造船所の技術によりリベット打ち鋼管が製造されたもようである。山々を迂回しないで水道専用のトンネルを作っているのは、当時の水道誘致の力の強さをうかがわせる。トンネル内に水道管は今もなお残されており、現在入れ替え後使用されているものもある。

水道の布設ラインは追っていけるがほとんど舗装されていて、今回調査したのは、トンネルの出口付近の舗装のないところである。ここは展示掘上管の埋設場所と思われる。この場所の土質はこげ茶色の有機質砂礫であった。

Figure 2-12、Figure 2-13に粒度に関するデータを示し、Table 2-11に土壌環境因子の測定結果を示す。

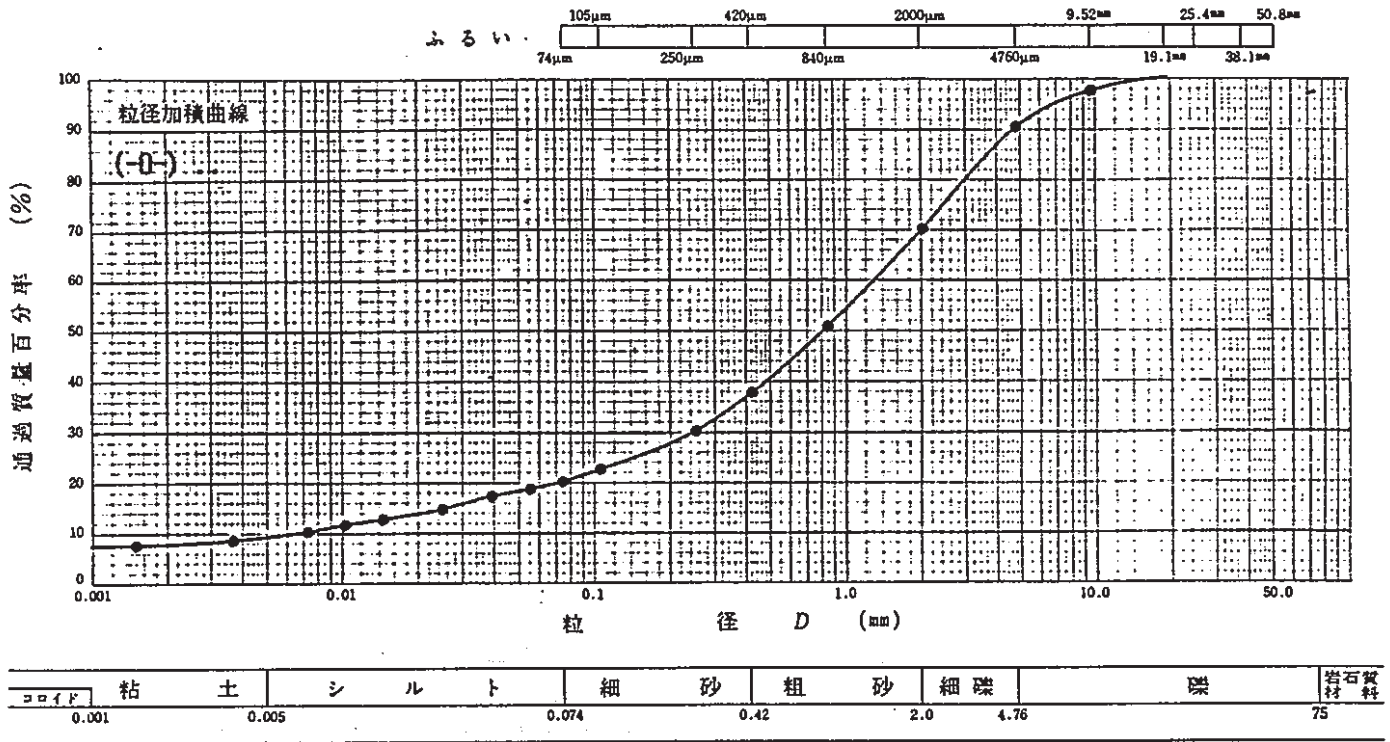


Figure 2-12 Grain Size Curve (Nagasaki)

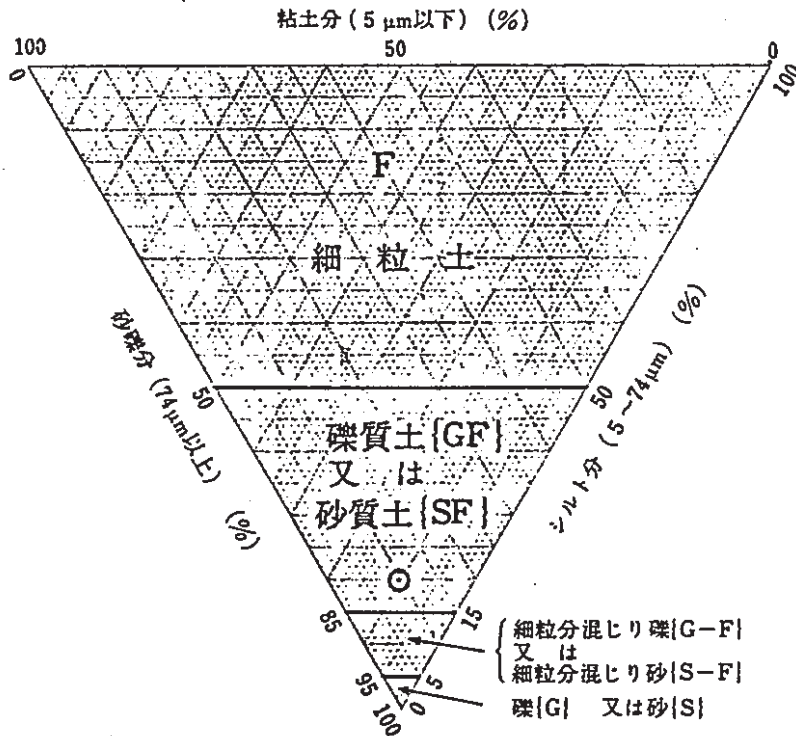


Figure 2-13 Classification of Soil (Nagasaki)

Table 2-11 Results of Measurement of Soil Environment Factors

	カソード自然電位 (\ominus mV)	カソード土壌比抵抗 (Ω -cm)	カソード分極抵抗 (Ω)	カソード腐食速度 (mm/y)
長崎市本河内町(1)	672	15400	526	0.047
" (2)	588	17600	510	0.050
長崎市鳴滝町	632	7020	500	0.065

(ii) 土壌分析

地表面下1.0mの土壌を採集し分析した結果をTable 2-12に示す。

Table 2-12 Chemical Analysis of Soil

項目	単位	長崎市本河内町(1)
pH	—	7.7
含水率	%	26
酸化還元電位	mV	382
硫化物	mg/kg	1以下
粘土	wt%	10
塩化物	mmol/kg	3.3
硫酸塩	mmol/kg	0.35
交換性陽イオン	mmol/kg	5.4
置換酸度	mmol/kg	500

2.3.3 考察

(1) 管体腐食調査

横浜ガス局ガス管における腐食は生成する腐食生成物が残存する黒鉛を固着して金属としての鉄分は失われても外観上および厚さは変わらないいわゆる典型的な黒鉛化腐食である。

これはある程度の強度を残しているため、低圧ガス管、水配管としての機能を保つことが多い。一般的に鋳鉄も炭素鋼も腐食速度に大差はないが、一般に鋳鉄の土壌中における平均腐食速度は0.02~0.03mm/yr、孔食速度はその数倍であるといわれている。当ガス管の最大孔食深さ5.3mmを使用年数110年でみると0.048mm/yrとなる。

一方炭素鋼である長崎の水道管では、型どりゲージで測定した値から孔食を5.5mmと考えると、使用期間50年であることから孔食速度は0.11mm/yrとなる。しかし、貫通に至った孔食においては水道管内面からの腐食要因を考慮する必要があり、単にこの値で腐食速度を論ずる訳にはいかない。内面の孔食深さを測定したところ2.5~3mmの孔食がいたるところに測定された。一方、貫通に至らない孔食においては、外面の腐食要因のみによるものであり、最大で4.10mmの孔食深さが測定されている。

この場合、最大孔食速度は0.082mm/yrとなる。比較的大きな孔食として孔食を大きい方から26点とった場合における平均孔食は2.69mmであり、この場合の孔食速度は0.0538mm/yrとなる。これらの値は、NBSにおける最大孔食速度0.03~0.3mm/yrの範囲内に入るものであり、この程度の孔食は十分考えられる。一方、超音波厚みによる腐食の少ない場所での残肉厚平均は4.4mmであり、平均腐食は0.6mm程度と推定される。つまり、0.012mm/yrを平均腐食速度と考えることが出来る。これは、上記の一般的な土中腐食による平均腐食速度0.02mm/yrに相当する。

次に、顕微鏡組織によるマクロ試験では、横浜ガス局ガス管は全面にわたり黒鉛化が進んで黒っぽくなっていることがわかる。黒鉛と鋳鉄の境界面に沿って腐食が進行している。ミクロ試験でわかるように、黒鉛化中央部ではFe生地が完全に消失し、黒鉛に腐食生成物が固着してあたかも健全なごとく形状で保持している。

この鑄鉄管の材料分析によるとP、Sが非常に多いが当時の通常の鑄鉄成分であると思われる。

これらの外面錆のうち、赤褐色のものと黒鉛化による錆の分析において発光分光分析を行った結果では共に10%以上のFe、Siが認められた。又X線回折では、赤さびには結晶質物質は認められていない。常温で水分の多い環境では非晶質物質の生成の可能性が高いが、この管もこのような環境下にあったことも考えられる。黒鉛化腐食の中には、 $FeCO_3$ 化合物の痕跡が認められていた。なお、土壌環境成分との腐食反応によりとりこまれた成分はとくに検出されなかった。

(2) 埋設土壌環境調査

土質は横浜では砂質粘土、長崎では有機質砂礫の分類になり、一般的には腐食性の小さい土壌である。ただし、組織成分の分類で腐食性を直ちに論ずることは出来ず、むしろこれらの不規則性が問題になるとみる方が一般的である。

以下、腐食因子に関する調査を行った結果の検討を示すが、これらの因子は単独で作用することは極めて少なく、複雑にからみ合って作用するものである。

プローブ自然電位は、通常 $\ominus 500 \sim \ominus 700$ mV (飽和硫酸銅電極基準)であり、横浜ガス管、長崎水道管の埋設地の値もこの範囲におさまるものであり、平均的な値であると考えられる。

土壌比抵抗は、横浜では $4470 \Omega - cm$ と他の長崎の2ヶ所(約 $15000 \Omega - cm$)に比べやや低い値である。土壌の腐食性と抵抗率の関係から、横浜の値は中程度長崎は小程度の腐食性といえる。

分極抵抗及び腐食速度においても、これらは土壌比抵抗に依存するわけであるが、通常値であり、とくに腐食性に問題な値は測定されていない。

PHは、一般の土壌では中性域を示すものがほとんどであり、横浜も長崎も中性である。横浜、長崎の含水率は32%、26%であり、比較的小さく特に問題になる値ではない。酸化還元電位は、 $200 \sim 400$ mVと軽微の範囲であり、細菌腐食による可能性はないと判断される。

土壌分析結果については、第1章で述べたTable 1-25 ANSI A21.5とTable 1-26 DVGWの評価法を用いて検討を行なった。

ANSI A21.5による土壌評価法では、横浜採集土壌4.5点長崎採集土壌4.5点であり10点以下で、腐食性土壌とはいえない。

また、DVGW腐食評価法においては、下記式による。

$$B_o = Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5 + Z_6 + Z_7 + Z_8 + Z_9$$

非合金および低合金鉄鋼材料の場合の土の種類、土の腐食性および腐食の確率

B _o 値ないしはB ₁ 値	土の種類	土の腐食性・ B _o 値に基づく	B ₁ 値に基づく腐食の確率	
			腐食と孔食	表面腐食
≧0	Ia	事実上非腐食性	非常に低い	非常に低い
-1から-4	Ib	弱い腐食性	低い	非常に低い
-5から-10	II	腐食性	中程度	低い
<-10	III	強い腐食性	高い	中程度

評価点は、横浜本町小前で⊖6点、長崎本河内(1)で⊖1点であった。評価表からみると横浜土壌は腐食性、長崎の土壌は弱い腐食性という分類になるが、総合的に判断して、これらの土壌は鋼の腐食に対して特異な土質ということはなく、ごく一般的な土壌であると判断される。

以上の結果から、横浜ガス管及び長崎水道管は普通の土中に埋設されたものであり、これらの環境中における平均腐食速度、孔食速度に関しても一般的な値と考えることができる。

両管とも溶接継手でないため、迷走電流による影響や長大マクロセルによる腐食はない。孔食も全周にわたって分布しているため、配管の上下の土質差によるセルも形成されていない。管全体にわたり土壌がつくる比較的マイクロな不均一に

もとづくセルができ、長年にわたりこのような腐食に至ったものと思われる。

通常埋設配管や地下構造物における腐食・防食のモニタリングとして、対地電位の測定がよく行われている。又、地表面の電位勾配を測定することにより、電流の方向を把握できる。このようにして腐食の位置や原因を推定する訳であるが、今回行ったように既に配管が撤去されている場合にはそのような測定は出来ず従って第1章で述べた、管対地電位、土壌比抵抗等の因子による重回帰式は使用できない。

従って今後の調査に際しては配管埋設時の管体状況、付着土と周囲の土壌を数多く調査して、腐食との関連を位置づけることが大切かつ不可欠である。

3. ナチュラルアナログ研究課題の研究

3.1 土壌腐食のモデル化と検証

3.1.1 モデル化の条件

(1) 土壌腐食のメカニズム

土壌腐食は通常中性域において、水分と溶存酸素にもとずいて進行する。すなわち、Figure 3-1 に示すごとく、中性環境においては、腐食はpHに依存せず、また腐食はカソード律速であり、Table 3-1 に示す O_2 復極反応によって律速される。従って、脱気されれば腐食は激減し (Figure 3-2)、また脱 O_2 条件で生ずる水素発生反応 (Table 3-1) は極めてわずかである。ただし、Table 3-2 に示す嫌気性バクテリアによるカソード反応の活性化が生ずると、腐食は脱気条件でも大きくなる (上記全反応をまとめてFigure 3-3に示す)。

また、土壌中では一種の密閉系であり、Figure 3-4、5 に示すごとく、腐食は温度に比例する。この他、圧力に関しては、非常に条件設定が難しいが、恒温条件下で考えれば、原理的には、溶存ガス量 (O_2 等) は一義的に圧力によって反比例的に決定され、また、圧力を一定とすれば温度に比例することになる。ただし、酸素の拡散や電気化学反応は圧力の影響を受けないと判断されるが、これらの条件変化と腐食との定量的なデータは極めて少ない。

上記の反応が長期にわたって不変であり、かつ温度、圧力の影響は直線的で外挿可能であるというメカニズム以外にさらに検討する必要のあるメカニズムとしては、

- ①炭素鋼、鋳鉄等を対象とし、従って表面の不働態化現象は考えない。
- ②生成する錆により O_2 の拡散が阻害され、長期では腐食速度は低減する。(Figure 1-33)。
- ③環境及び材料の不均一にもとづく、「長距離」マクロセルは考えない。

(2) 全面腐食と局部腐食

長期間の腐食を推定又は定量化する場合、腐食のパターンが全面腐食か局部腐食（孔食）かでまったく異なってくる。

電気化学的にはよくFigure 3-6に示すダイアグラムが利用されるが、前節で述べたごとく、不働態化は土壤腐食のメカニズムになじまない。むしろ、実際の土壤においては、土壤の粒度分布、土質のマクロ、ミクロな不均一性等にもとづく不均一系の腐食メカニズムを考える必要がある²⁾、孔食係数（孔食深さ／平均侵食深さ）がおよそ10であるという報告³⁾もある。

従って、前節で述べた腐食メカニズムを前提に、孔食現象を土壤腐食のモデルに導入する必要がある。

(3) 土壤環境因子

土壤腐食が実際的にはマクロ、ミクロには不均一系の腐食であることから腐食環境因子の腐食に及ぼす影響も複雑であり、均一的又は平均的に計測される土壤環境因子と腐食（とくに孔食）との相関が得られないことが多い。

そこで、嫌気性バクテリアの繁殖する粘土の腐食が自然腐食より大きいとの仮定から、土壤環境因子を層別すると、以下のようになる。

(硫酸塩還元)

一般土-O₂ (多) -バクテリア (小) -水分 (小~多) -中性-p (変動)
 粘土-O₂ (少) -バクテリア (多) -水分 (多) -弱酸-p (低)

すなわち、土壤環境因子と腐食の相関に関しては、腐食又は環境を適切に層別することにより、その相関の確度を上げ、定量化に結びつけることが大切である。

Table 3-1 Anode and Cathode Reaction

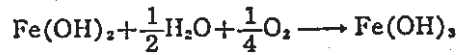
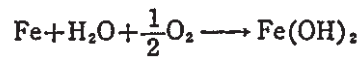
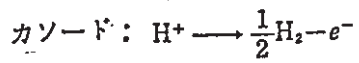
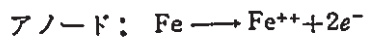
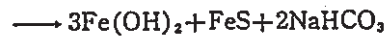
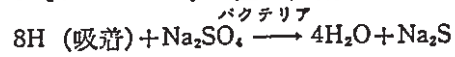
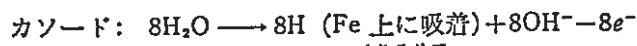
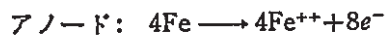


Table 3-2 Reaction by Anaerobic Bacteria



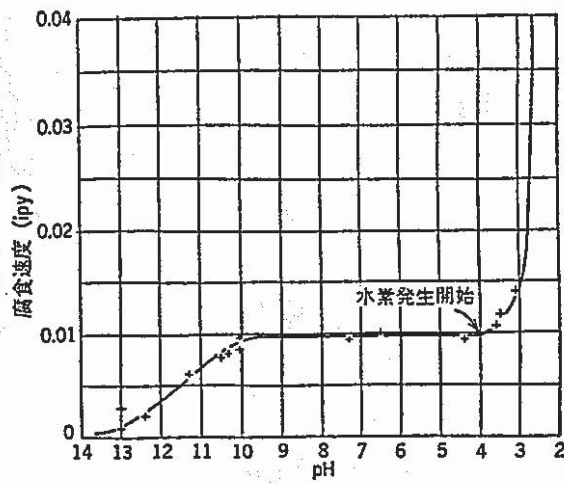


Figure 3-1 Influence of pH on Corrosion of Iron in Aerated Water at Room Temperature (Whitman, Russel, Altieri)

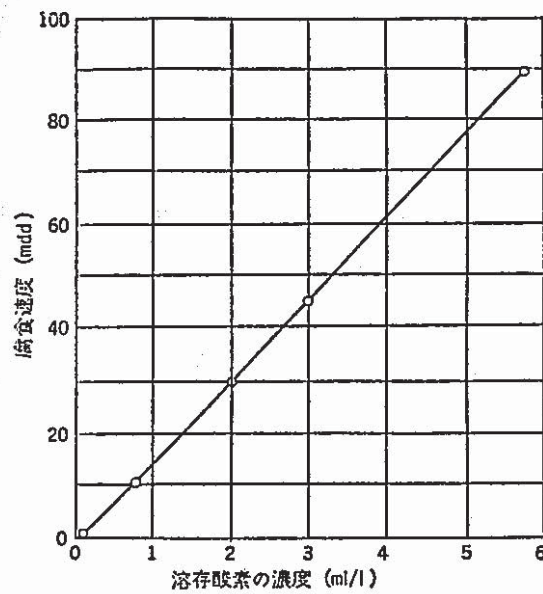


Figure 3-2 Influence of Oxygen Concentration on Corrosion of Mild Steel. Solution Contains 165 ppm of CaCl₂ and Moves Slowly. Corrosion Rate was Obtained by Experiment of 48 hours at 25°C (Uhlig, Triadis, Stern).

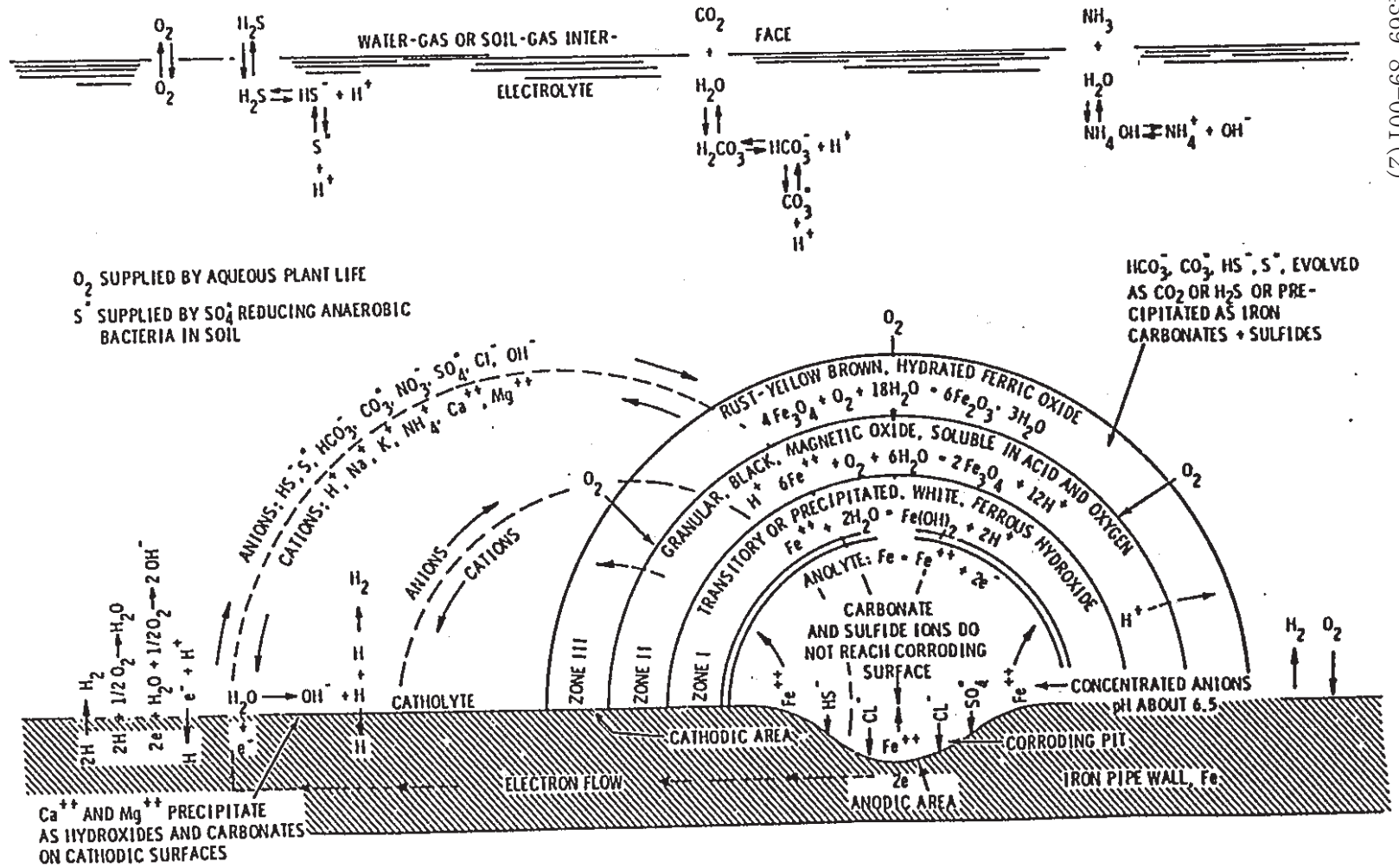


Figure 3-3 Schematic of Underground Corrosion Process (Reference 21)¹⁾

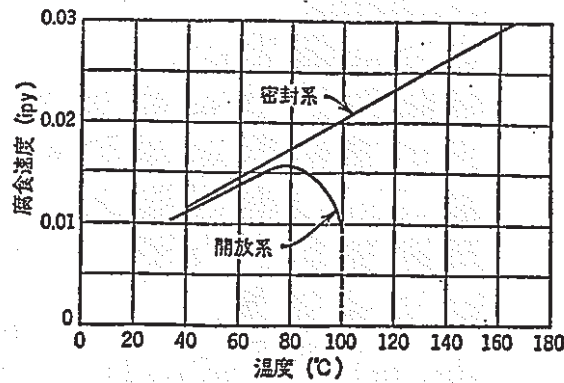


Figure 3-4 Influence of Temperature on Corrosion of Iron in Water with Dissolved Oxygen (Corrosion, Causes and Prevention, F. Speller, p.168, McGraw-Hill, 1951).

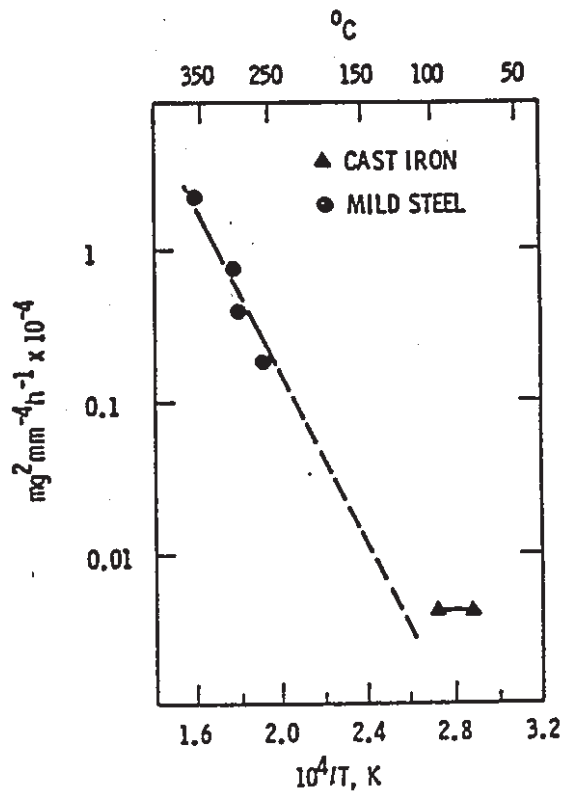


Figure 3-5 Comparison of the Parabolic Rate Constants for Cast Iron (Reference 29) and Mild Steel (Reference 30)¹⁾

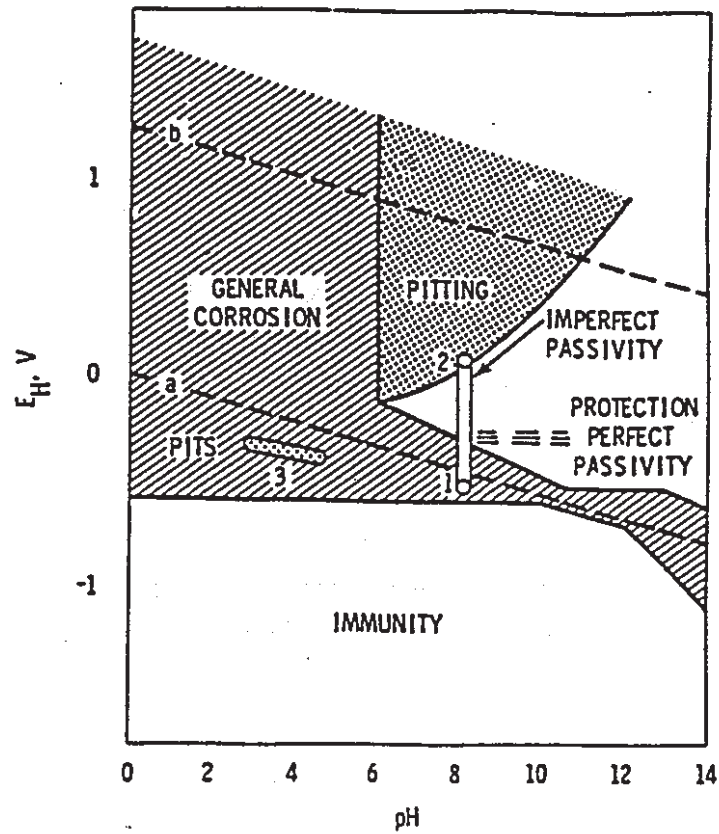


Figure 3-6 Electrode Potentials of Iron in a Solution of pH 8, 355-ppm Cl^- .

line 1: oxygen-free solution and general corrosion;

line 2: oxygen, nonpolarized, and pitting;

line 3: active pitting and crevice attack.

(See Reference 53).

PNC TJ4369 89-001(2)

3.1.1で述べたモデル化の条件にもとづき、腐食及び環境を層別した、腐食深さの経年変化モデルをFigure 3-7に示す。すなわち、土壌を硫酸塩還元バクテリアを含む粘土を最も腐食が大とし、一般土壌を O_2 多（不均一系）と O_2 多～少（均一系）に区分して均一系の腐食は極めて小さいとする。

また、腐食 $H = a Y^n$ （ a, n ：定数 $=0.5$ ， Y ：経過年）で表わせるものとし、さらに平均腐食と孔食を考えるものとする。

次に、上記Figure 3-7に示すモデルをナチュラルアナログの腐食メカニズムの基本として取り扱うためには、以下に記す4ステージにおいて、調査、検討をする必要がある（Figure 3-8）。

- ① ステージI : 腐食メカニズムの検証と修正
- ② ステージII : 腐食推定式の構築と外挿
- ③ ステージIII : 腐食推定式の検証と修正
- ④ ステージIV : 腐食推定式の検証と修正

すなわち、上記考え方はステージIIを中心とするもので、ナチュラルアナログとして最も件数の多い50年前後の実土壌埋設物にもとづいて、腐食及び環境因子を層別し、環境因子を函数とする腐食の数量化を行ない、長期間の腐食のより確度の高い推定を行なうものである。

そのためには、容易に可能なステージIにおいて、ステージIIで構築した腐食モデルの検証、すなわち腐食メカニズムの検証と修正を行なう必要がある。また、ステージIIIにおいては、長期埋設物の調査により腐食推定式の検証と修正を行なうことが望ましいが、既掘り出し品が多く、腐食及び環境の調査が難しい難点がある。さらにステージIVにおいては、ステージIIIと同様な意味と困難さがある反面、直接1000年間の腐食の程度を調査把握できるメリットがある。

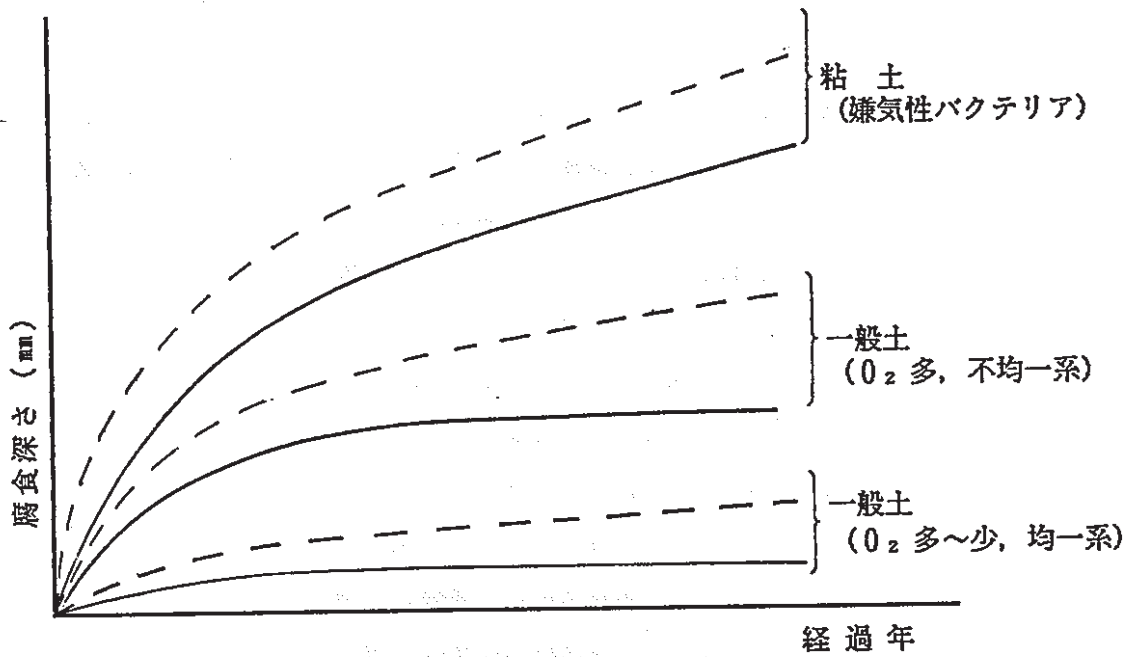


Figure 3-7 Model of Change of Pit Depth by the Passage of Year
 (——— Average Corrosion, Pitting)

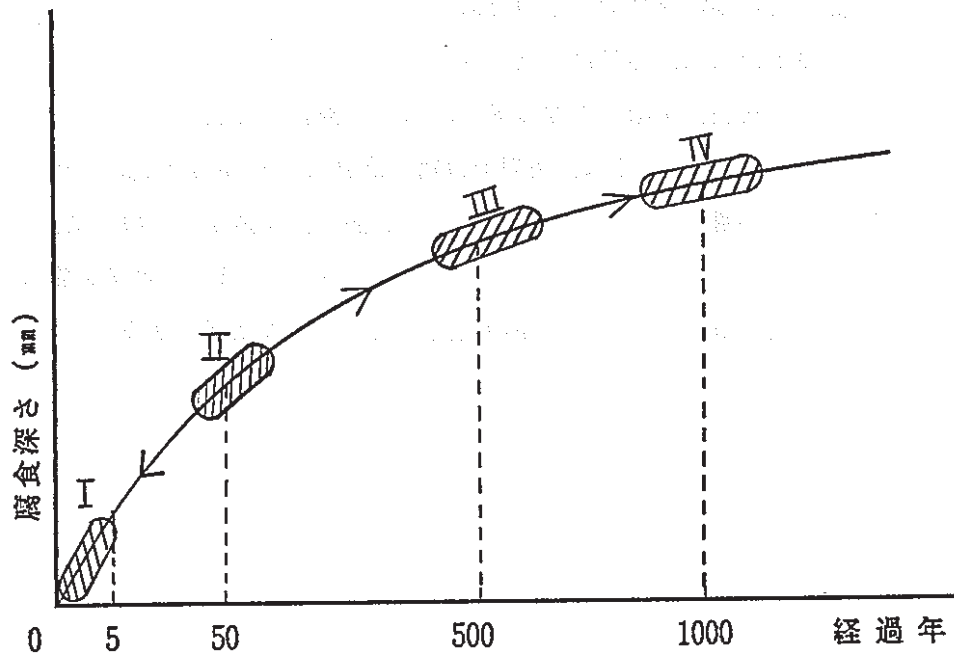


Figure 3-8 Corrosion Model and Verification

3.2 ナチュラルアナログと研究課題

3.2.1 ステージI

(1) 電気化学的測定による検証

腐食メカニズムの検証を最も簡便に行なう方法は、ラボで土壌抽出水を用い、条件を変化させて分極曲線、インピーダンス等の計測 (Figure 3-9~12) を行なう方法である。良くメカニズムを説明できるとされ、各分野で多用されており、また電極反応と共に腐食速度を求めうるメリットがあるが、条件設定及び結果の解釈に注意が必要であろう。

ただし、前章で述べた土壌腐食のメカニズムは、いわば総論であり、教科書であり、個々の複雑な環境下における腐食事例がすべてあてはまるとは考えにくい。多くの事例を横どうしにながめて得たメカニズムであるからである。また、マクロ、ミクロに不均一な土壌系の腐食を均一な水溶液系で電気化学的に検証することにも問題がある。

(2) 腐食試験による検証

土壌中における短期の腐食試験はラボでは土壌抽出水等を用いて、また現場では、テストピースやプローブを土中に挿入して行なわれるもので、得られた腐食減量、孔食深さを評価する手法である。

腐食試験の結果は、ラボでは試験条件に左右され、また、現場では条件が特定できにくい難点がある。また、こうした試験は腐食のごく初期の過程、速度を計測するものであり、この結果が60~90年埋設材の腐食と相関が認められた報告⁶⁾は例外で、一般には、この結果から長期を外挿すると過大な腐食を推定することになるので、注意が必要である。

ただし、腐食の経時変化 ($H=\sqrt{y}$ 等) を数学的にモデル化した上で適用すれば良く、このことは15~20年の試験で実証されたとの報告²⁾もある。

(3) 土壌環境因子について

前章においてモデル化した一般土壌系（均一系、不均一系）と粘土系（バクテリア）の層別に関しては、各種文献によれば、ほぼ妥当なようである。

Fischerは、土中の腐食は O_2 量に律速され、土壌のカチオン交換性の大きいものほど腐食性が大きく、また嫌気性土では $Fe(OH)_2$ の多いほど腐食が大きいと報告⁴⁾しており、また粘土系はカチオン交換性が大きく、またカチオン吸収性が大きい¹⁾。

また因子に関しては、Figure 3-3に記した O_2 、 Cl^- 、 HS^- 、 SO_4^{--} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{--} 、 S^{--} ¹⁾以外に、泥炭系では、温度、 ρ 、水分、バクテリア、pH、ハロゲンイオン（Cl, F）も強調されているが、単因子のみによる判断も危険であると報告⁷⁾されている。

一方、ミクロ的にみると土壌は不均一系であり、土の構造、粒度分布、水、pH、全酸度、イオン、バクテリア等が重要であり、 ρ とpH、 ρ と含水量、 ρ とレドックス等と組み合わせで評価すべきであるとの報告²⁾もある。

こうした土壌の腐食性に関しては、第1章で紹介したごとく、ANSI, DVGW等による定性的な判定法があるほか、プローブ (Figure 3-13) を用いた自然電位 (Figure 1-27)、分極抵抗 (Figure 1-28) の計測法もある。

この他、Girardは土の粗度と水分に注目し、次式を提案している²⁾。

$$\text{腐食} C = \gamma (104 - \gamma) / \rho_0 \times A \quad \text{式 3-1}$$

γ : 湿度飽和比率 (= $100h/p$)

h : 粗土100g中の水分

p : 粗土100g中の空げき率

ρ_0 : 比抵抗

A : 全酸度

以上のことから、3つのタイプにモデル化（層別）した土壌腐食と、それぞれを支配する主要因子と、それに関与し、促進する2次的因子をみきわめ、それらの影響の程度及びメカニズムを理論及びテストによりより定量化することが、課題であろう。

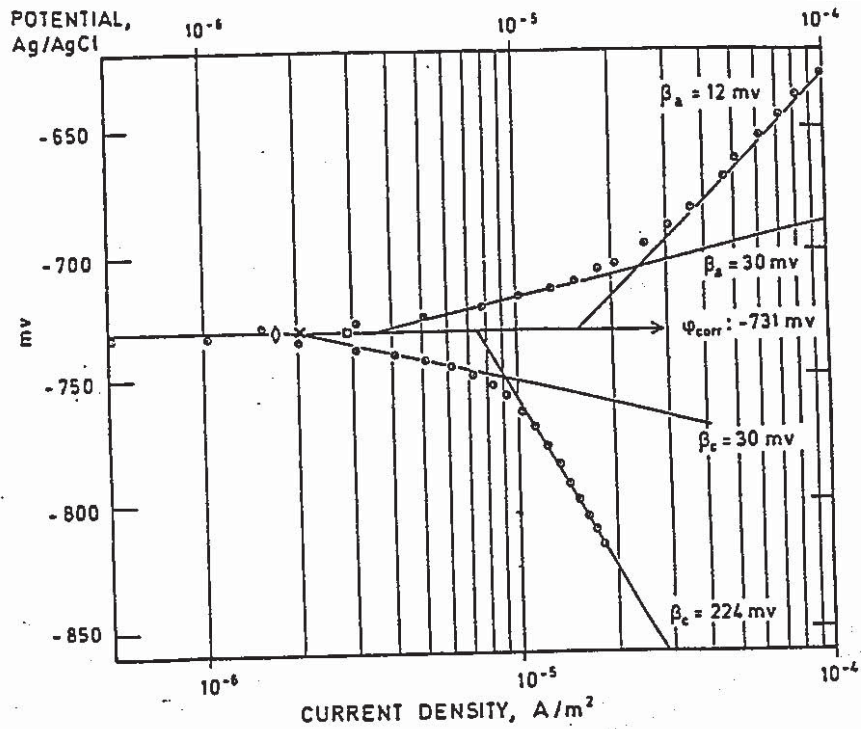


Figure 3-9 Stationary Amperostatic Polarization Curves,
Weathered Crust: pH: 7.0, Fe(OH)₃=9.2%⁽⁴⁾

- ◇ i_{corr} by weight loss
- × i_{corr} by intersect of 30 mv cathodic slope
- ◻ i_{corr} calculated by Stern-Geary, β_a=30 mv and β_c=30 mv

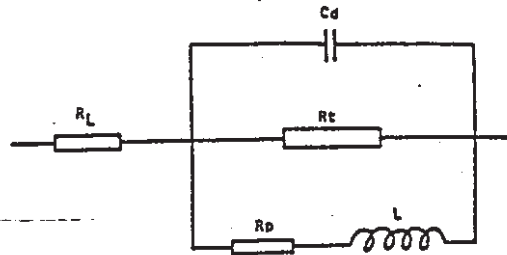


Figure 3-10 The Assumed Equivalent Circuit Representing Corrosion Process of Mild Steel Buried in Clay⁵⁾

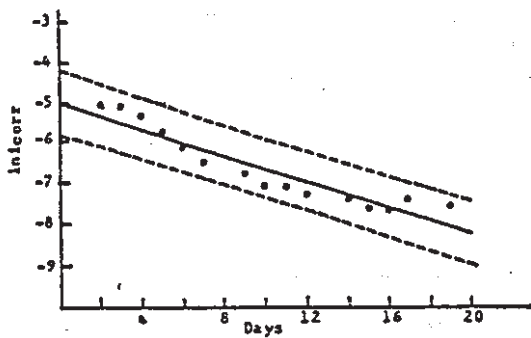


Figure 3-11 The Relation between the Corrosion Current Densities of the Mild Steel⁵⁾

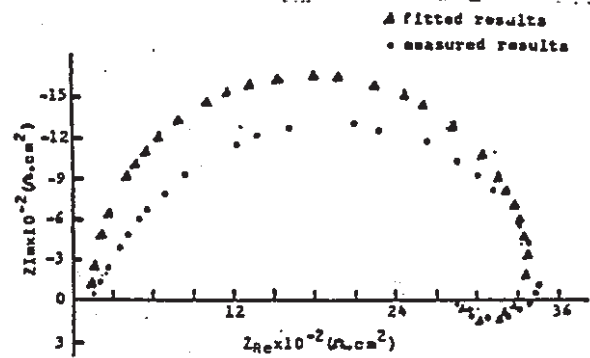


Figure 3-12 The Comparison between Measured Complex Plane Impedance Plot of the Mild Steel Buried in Clay for 3 Days and Fitted One⁵⁾

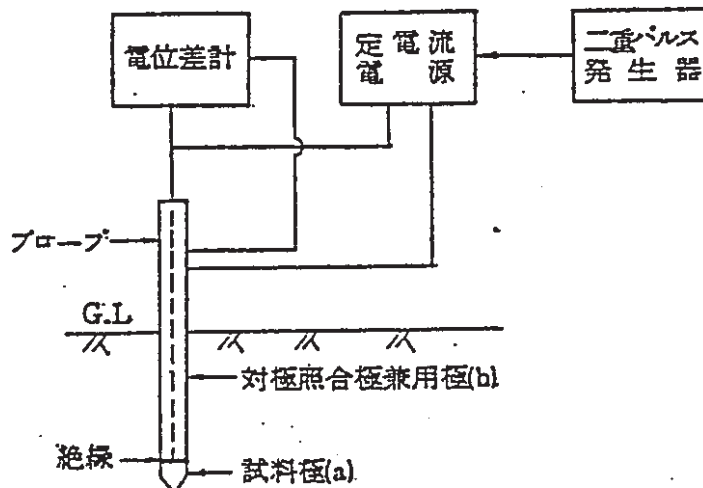


Figure 3-13 Measuring Method with Probe

3.2.2 ステージII

(1) 腐食量と経過年の関係について

腐食と経過年の関係については第1章において、 $H = a \cdot Y^n$ で表示でき、 n は0.5前後が多いと、記述した。

ここで腐食 H には平均腐食及び孔食深さが含まれるが、一般土壌における平均腐食速度が0.02~0.03mm/yrであることを考えると、孔食深さの予測に有用であろう (Table 1-32 参照)。また、 a はFigure 3-14に示すごとく土質に依存した定数であり、従って、先にモデル化した環境因子による層別と密接に関係する。

ところで、第1章において引用した腐食データを、基礎杭及びパイプラインに区別してプロットして、Figure 3-15、16に示す。これらの図から、各種環境、条件下における混在データであり、理解は慎重にすべきであるが、①平均腐食は直線又は \sqrt{Y} でも良いが、孔食深さは経過年に関係しない、②粘土系の定量的なデータが少ない、との見方も成り立つ。

なお、当然ながら、上記式により $Y = 1000$ 年の H の値を推定する必要があるが、その一例をTable 3-3に示す。

(2) 平均腐食と孔食について

前項において、孔食深さの経時変化はかなり複雑であることを記したが、孔食現象は本来、ばらつきが大きく、確率論的取り扱い (極値統計) をすべきであろう。

NBSによる試験結果によれば、平均腐食速度は0.02~0.03mm/yr、最大孔食速度は0.03~0.3mm/yrである。それらのデータの一例をTable 3-4、Figure 3-17に示す。

また、孔食深さ推定式としては、 $H = a Y^n$ 以外に、Table 3-5、6に示す式も提案されている。この式によれば、露出面積、経年数の多いほど、比抵抗及び pH の低いほど、また通気性のわるいほど大きくなる。

(3) 環境因子による腐食の定量化

環境因子による腐食の定量化に関しては、第1章において、ガス協会等による、管対地電位、比抵抗、含水比、レドックス電位等による重回帰式、数量化理論による回帰式を記した。

一例をFigure 3-18に示すが、腐食が大きく、かつ信頼区間からはずれるデータが225件中10件程度あり、Figure 3-19に示すごとく、これら「腐食大路線」は全体とは別の回帰式で精度よく推定できる。

このことは、母集団の適切な層別が必要であることを示し、またこれらの式化は多くの路線の平均的な相関式であることから、個々の路線の適用性については難があること、つまり必要条件であつても十分条件ではないことに注意を要する。

従つて、同一環境、同一経過年代の路線に対して適用性は高くても、長年月への外挿は必ずしも妥当ではない可能性もある。このことは又、第1章で引用した海成粘土における腐食推定式にもあてはまるものと判断される。

なお、当然のことながら、因子の腐食に及ぼす直線性、因子間の交絡のないこと（分散分析）に関する事前検討も必要である。

(4) 環境因子の評価

腐食環境因子としての各種の土壌の環境因子と腐食との関係については第1章3.1及びTable 1-24に詳述したが、計測される因子の値は計測点近辺の狭られた情報で場所によつてその値が大きく変動する場合と、平均的な値、情報であつて、局所的な腐食（孔食）を反映していない場合がありうるので注意を要する。

一例として、Figure 3-18、19において引用した母集団に関する土壌環境因子と腐食との単相関をTable 3-7に示す。しかし、これらの平均的な計測値からは腐食大路線の存在は推定できない。そこで、これらの腐食大路線を管対地電位、土壌比抵抗、レドックス電位についてプロットした結果をFigure 3-20、21、22に示す。プロットにより、腐食大路線の各因子は特定の値を有してい

ることがわかるが、同時に特定の値であっても、腐食が小さいグループが存在する。

これは腐食大路線が粘土系（バクテリア腐食）及びミクロな土壌の不均一にもとづく（短距離）マクロセルの結果（Figure 3-23）であって、Table 3-8 に示す環境因子の特徴を有しているためであり、従って、かなり慎重かつ管まわりまで詳細な調査、計測をしないと誤った結論をする可能性があることに注意を要する。

なお、Table 3-9 に腐食生成物の分析結果を示すが、この結果からも上記固有な環境を推定できない。

Table 3-3 Estimated Uniform Metal Penetration in Cast Iron and Carbon Steel

Reference	Rate Law	Temperature, K	Environment	Penetration, mm	
				500 yr	1000 yr
29	Parabolic ^(a)	523	pH 7 to 8 H ₂ O	28	38
36	Linear ^(b)	523	13% NaOH	20	38
34	Linear ^(b)	523	Neutral H ₂ O	33	66
22	Linear ^(c)	Ambient	Soil	25	51

(a) The weight change used in determining this rate expression comprises both the iron lost to the environment and iron left on the metal as corrosion product.

(b) The corrosion rate based on weight gain (corrosion product growth) after the initial rapid corrosion. The data do not consider metal lost to the system due to the solubility of the corrosion film.

(c) Descaled weight loss data after 10 yr underground.

Table 3-4 Long-Term Soil Corrosion Comparison for 6-in. Pipe (a)¹⁾

Soil	Exposure, yr	Mean Weight Loss, mdd ^(b)		Mean Maximum Pitting, mpy ^(c)		Mean Loss in Burst Strength, %	
		Ductile Iron	Gray Iron	Ductile Iron	Gray Iron	Ductile Iron	Gray Iron
Cinders	3.7	12.2	10.6	35	35	<10	20
	5.9	15.9	16.0	32	32	<10	30
	7.9	12.5	13.8	27	28	<10	31
	9.4	10.6	11.7	18	22	<10	27
	13.5	9.3	11.3	11	20	<15	40
Alkali	3.7	7.2	5.4	22	16	<10	10
	6.0	4.3	3.2	13	10	<10	10
	8.0	3.2	2.3	10	14	<10	24
	9.9	2.3	1.6	10	9	<15	42
	12.0	2.6	2.2	8	10	<15	41
	14.0	2.4	1.9	9	13	<9	39

Type of Iron	Element, %					
	Carbon	Silicon	Sulfur	Manganese	Phosphorus	Magnesium
Ductile	3.40	2.40	0.01	0.30	0.05	0.04
Gray	3.40	1.50	0.08	0.50	0.60	--

Table 3-5 The Expression of Pitting Corrosion Depth¹⁾

$P = K_n K_a (10 - \text{pH})^n (\theta/\rho)^n A^a$	
where	<p>ρ = soil resistivity in ohm-cm</p> <p>θ = time in years</p> <p>A = exposed surface area in ft²</p> <p>K_a, a = material-dependent factors</p> <p>$n = 1/6, 1/3, 1/2, \text{ or } 2/3$ for soils that are well aerated, fairly well aerated, poorly aerated, or poorly aerated with soluble corrosion products, respectively</p> <p>$K_n = 170, 222, \text{ or } 355$ for soils that are well aerated, fairly well aerated, or poorly aerated, respectively.</p>

Table 3-6 Values of the Material Parameters¹⁾

Parameter	Wrought Iron	Steel	Cast Iron
K_a	1.00	1.06	1.40
a	0.13	0.16	0.22

Table 3-7 Correlation of Evaluated Amount' of Corrosion and Soil Environmental Factors⁹⁾

(50A亜鉛メッキ管, 全体)

腐食評価量 非掘削土壌環境因子			路線数 171		路線数 191		路線数 225	
			H_M/\sqrt{Y}	H_R/\sqrt{Y}	H_M/\sqrt{Y}	H_R/\sqrt{Y}	H_M/\sqrt{Y}	H_R/\sqrt{Y}
			路線最大 腐食速度	路線平均 腐食速度	路線最大 腐食速度	路線平均 腐食速度	路線最大 腐食速度	路線平均 腐食速度
			($H_M/\sqrt{\text{年}}$)	($H_R/\sqrt{\text{年}}$)	($H_M/\sqrt{\text{年}}$)	($H_R/\sqrt{\text{年}}$)	($H_M/\sqrt{\text{年}}$)	($H_R/\sqrt{\text{年}}$)
記号	因子名	単位	mm/ \sqrt{Y}	mm/ \sqrt{Y}	mm/ \sqrt{Y}	mm/ \sqrt{Y}	mm/ \sqrt{Y}	mm/ \sqrt{Y}
Kp	プローブ分極抵抗	Ω		-△	-△	-△	-△	-△
Ecorr	プローブ自然電位	-mV	-△					
ρ_1	プローブ土壌比抵抗	$\Omega\text{-cm}$			-○	-○	-○	-△
ρ_2	土壌杖土壌比抵抗	$\Omega\text{-cm}$						
Redox	酸化還元電位	mV				△	△	△
pH	pH	-						
P/S	管対地電位	-mV	-○	-○	-○	-○	-○	-○

◎は危険率1%で有意
○は危険率5%で有意
△は危険率10%で有意
-は逆相関を示す。

Table 3-8 Summary of Characteristic Factors⁸⁾

		パターンA	パターンB
管 周 り 土 (腐食部)	粘 土		◎
	砂～シルト	◎	
不 均 一 土	腐植土	△	○
	土質混在	◎	◎
	土の色混在	◎	◎
	管周り空ゲキあり	○	
湧 水			◎
水 田		○	○
黒化した土			◎
腐 食 部 土 壤	固着土下で腐食	◎	
	ルーズな粘土下で腐食		◎
腐 食 部 状 況	黒皮膜あり		◎
	すりバネ状腐食		◎
	塩酸滴下 硫化水素臭	○	◎
	管天, 管下腐食	○	

◎全部にある
○ほとんどにある
△ほぼ半分にある

Table 3-9 Analysis of Corrosion Products⁸⁾

	分光分析		化 学 分 析			注1) X 線 回 析 分 析					錆採取 位 置
	Ca (%)	Mg ²⁺ (%)	Cl (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	S ²⁻ (%)	FeCO ₃	α FeOOH	Fe ₃ O ₄	γ Fe ₂ O ₃	FeSO ₄	
1-412	0.36	3.77	0.01	3.65	—	◎	—	—	—	—	孔食部
2-424	0.32	0.19	0.17	7.43	—	○	◎	—	—	—	"
2-428	2.32	0.05	0.10	2.01	—	◎	◎	○	○	—	"
2-432	0.24	0.83	0.16	1.87	—	—	◎	○	○	—	孔食部
	0.60	0.17	0.08	1.87	—	○	—	—	—	—	固着部
2-501	4.76	0.52	1.28	7.72	—	—	○	○	○	○	孔食部
	5.90	0.17	1.42	7.80	—	—	—	○	○	○	固着部
2-503	0.06	2.72	0.06	3.62	—	◎	○	○	—	—	貫通部
	6.22	3.24	0.07	12.10	—	○	—	—	—	—	固 着
3-407	0.22	1.85	0.06	1.32	—	◎	○	—	—	—	孔食部
5-401	1.60	1.74	0.06	0.01 以下	—	—	○	—	—	—	"
8-404	0.64	1.99	0.26	0.89	—	○	○	○	○	—	"
2-502	0.24	8.70	0.07	0.37	—	◎	—	—	—	—	管表面

注1) ◎ 検 出
○ こゝろ跡
— な し
注2) 参考とする。

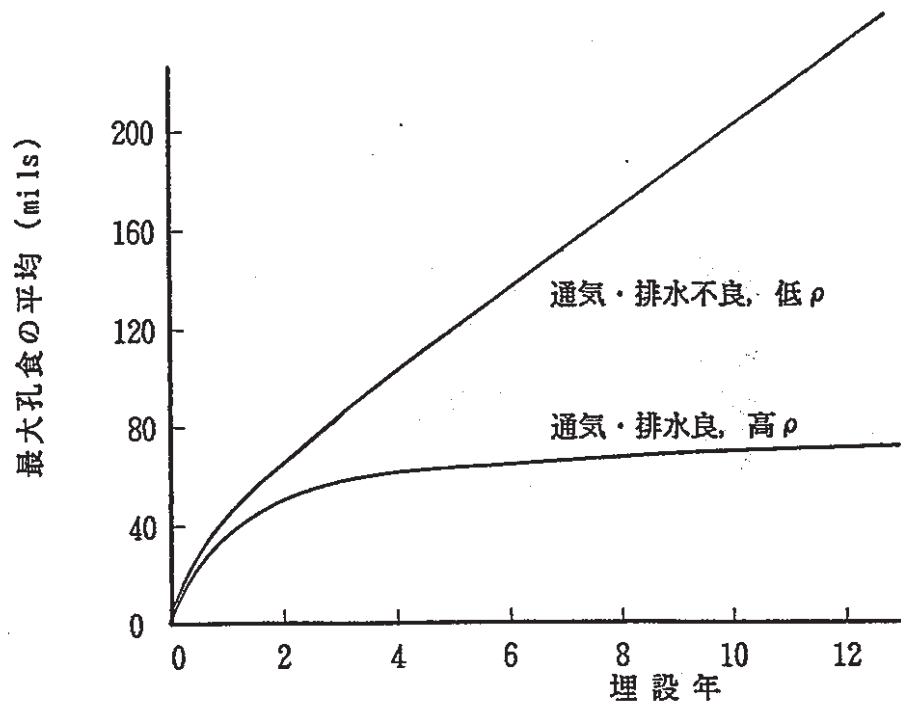


Figure 3-14 Change of Pit Depth by the Passage of Time (NBS)¹⁾

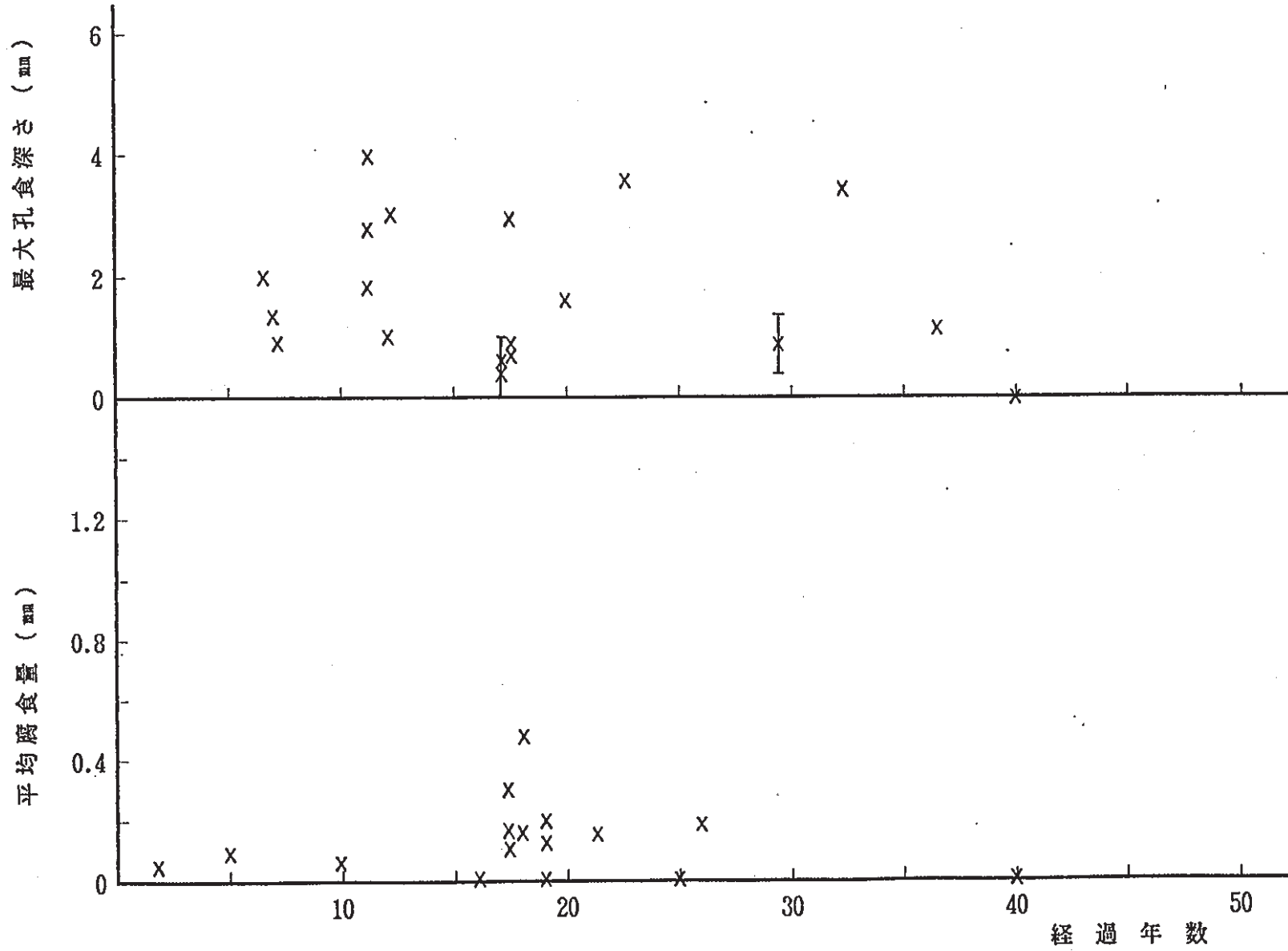


Figure 3-15 Corrosion Depth and Passage of Year (Base Pile)

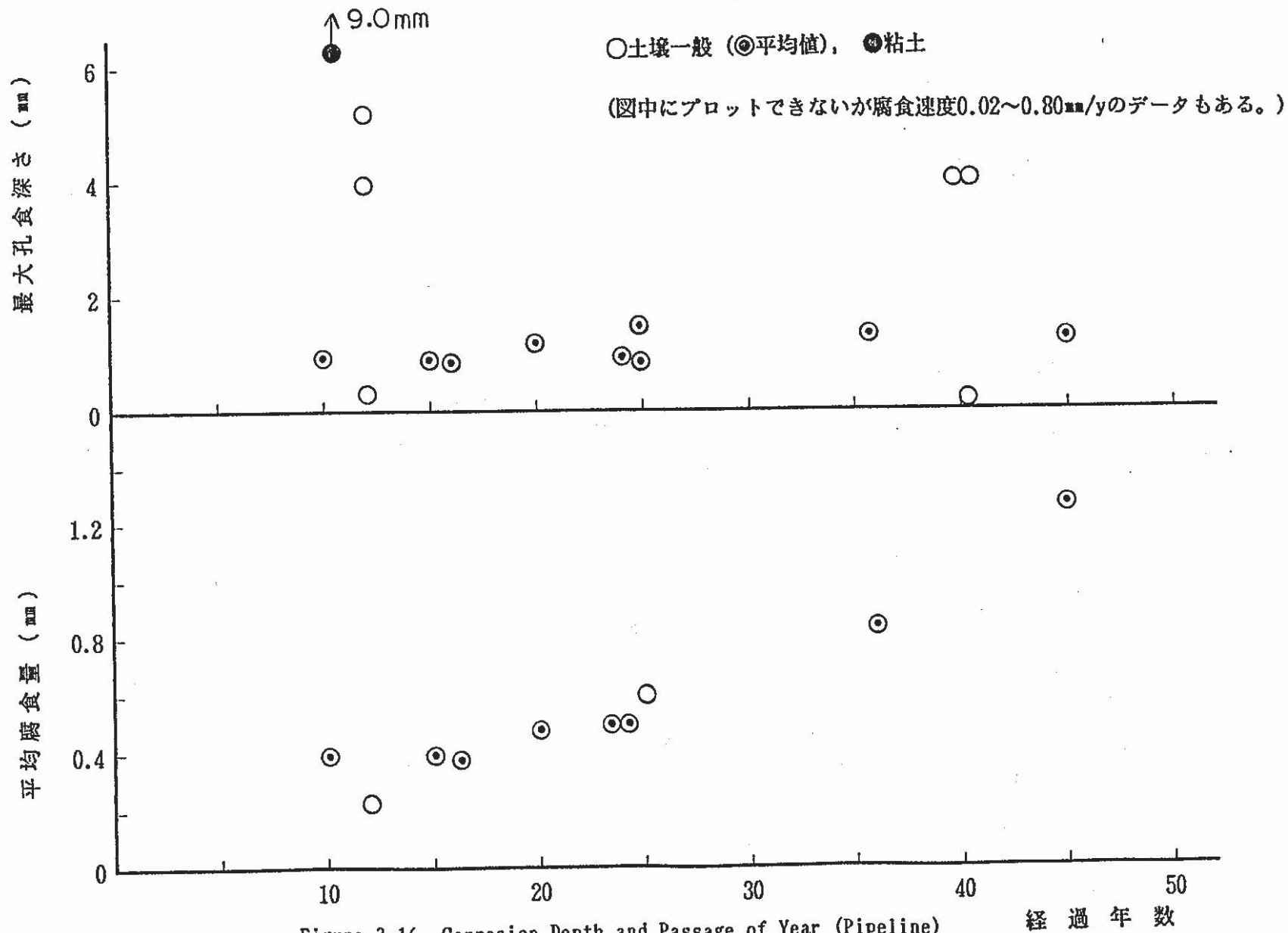


Figure 3-16 Corrosion Depth and Passage of Year (Pipeline)

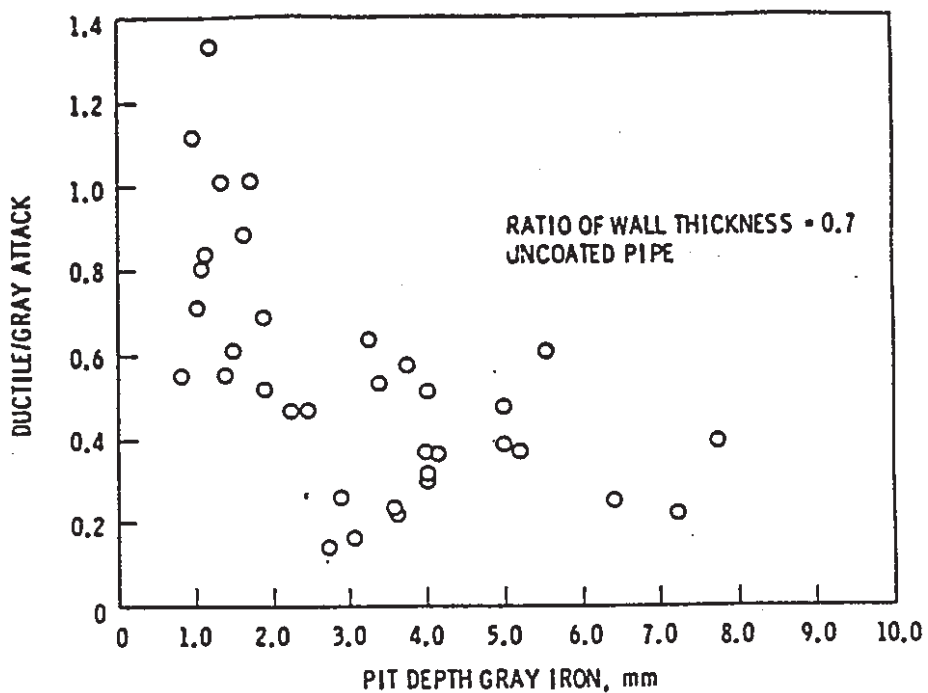
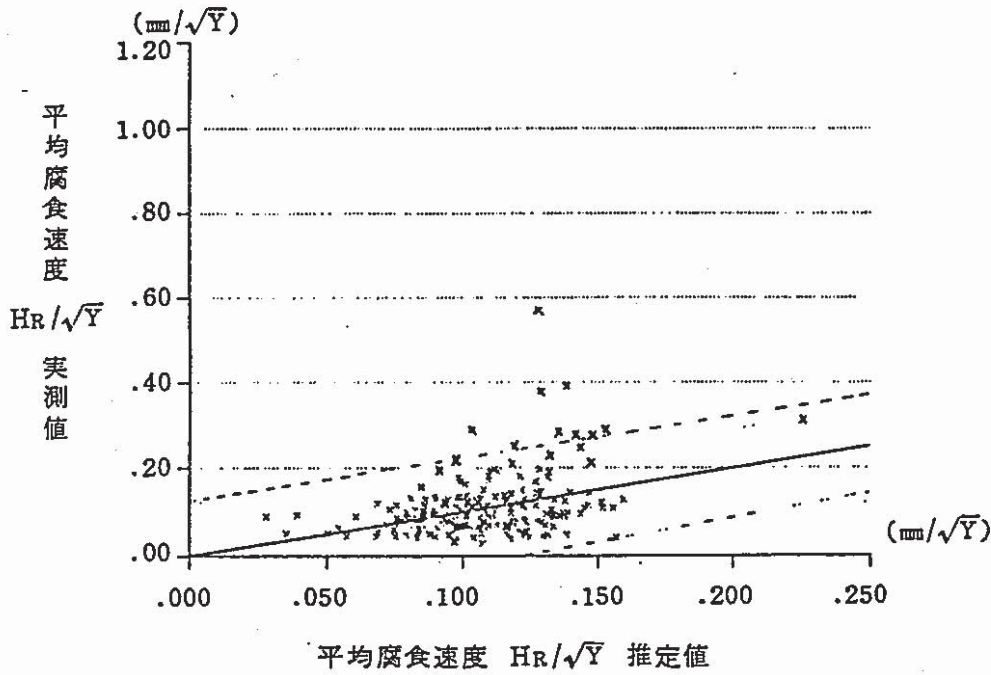


Figure 3-17 Relationship between Maximum Pit Depth on Gray Iron Pipe and the Ratio of Attack, Ductile/Gray, for Pipes Buried in British, French, and German Sites (Reference 20)¹⁾

$$H_R/\sqrt{y} = -2.86 \times 10^{-4} \cdot (\text{管対地電位}) + 1.987/\sqrt{(\text{土壤比抵抗})} + 6.91 \times 10^{-4} \cdot (\text{酸化還元電位}) + 0.240$$

注) 点線は推定値の残差の標準偏差から求めた95%信頼区間を示す。



$$H_M/\sqrt{y} = -8.20 \times 10^{-4} \cdot (\text{管対地電位}) + 5.934/\sqrt{(\text{土壤比抵抗})} + 1.41 \times 10^{-4} \cdot (\text{酸化還元電位}) + 0.651$$

注) 点線は推定値の残差の標準偏差から求めた95%信頼区間を示す。

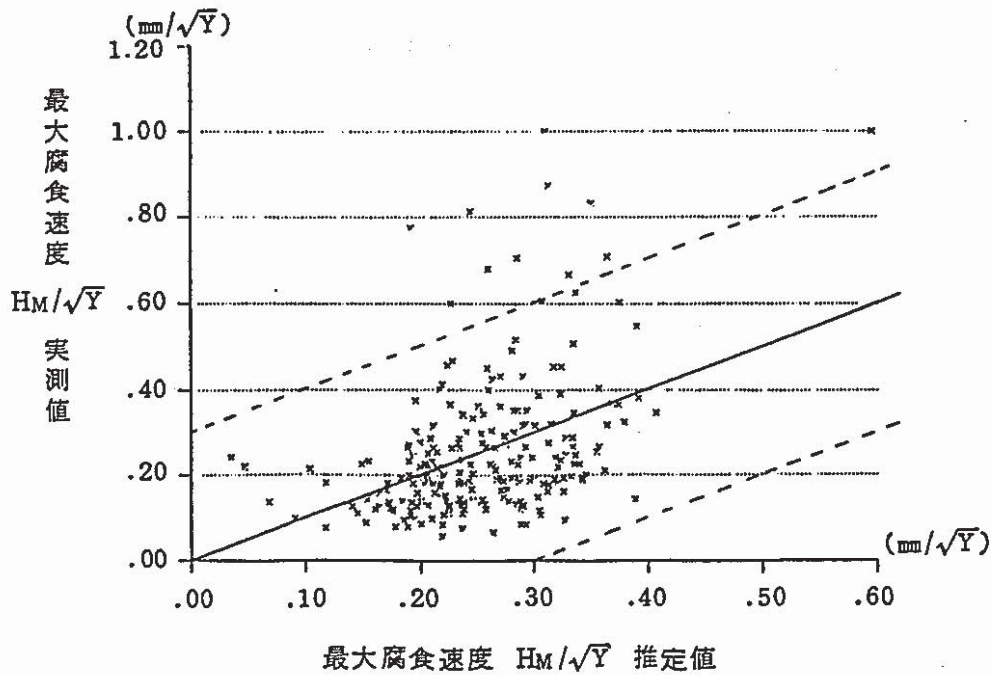


Figure 3-18 Multiple Regression Analysis by 3 specified Factors
(N = 225)⁸⁾

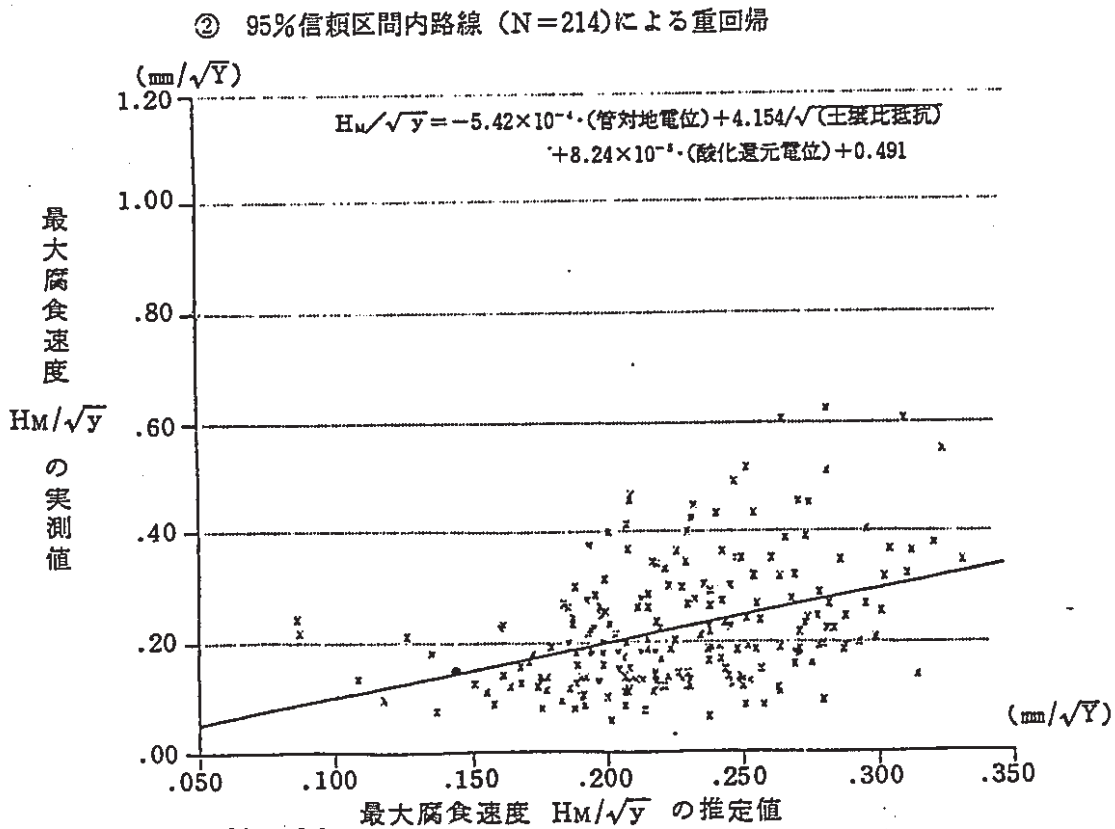
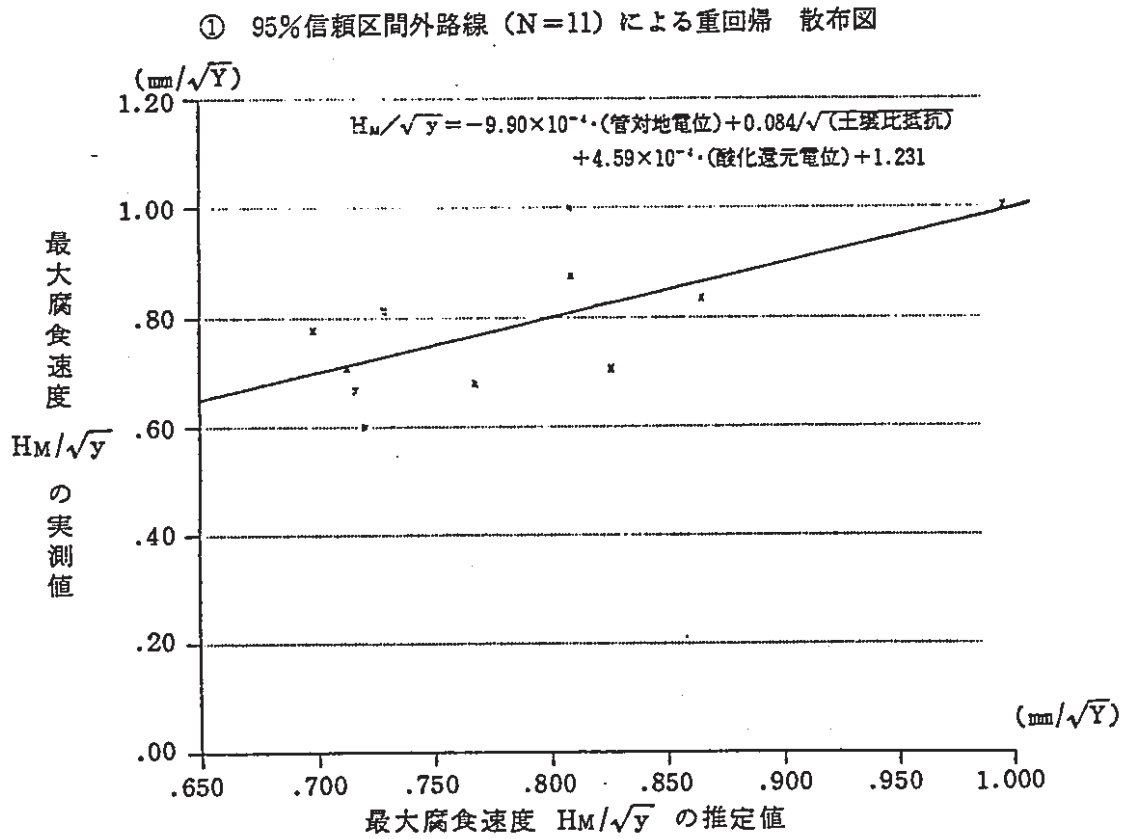


Figure 3-19 Results of Multiple Regression Analysis for Respective Confidence Intervals of 3 Factors⁸⁾

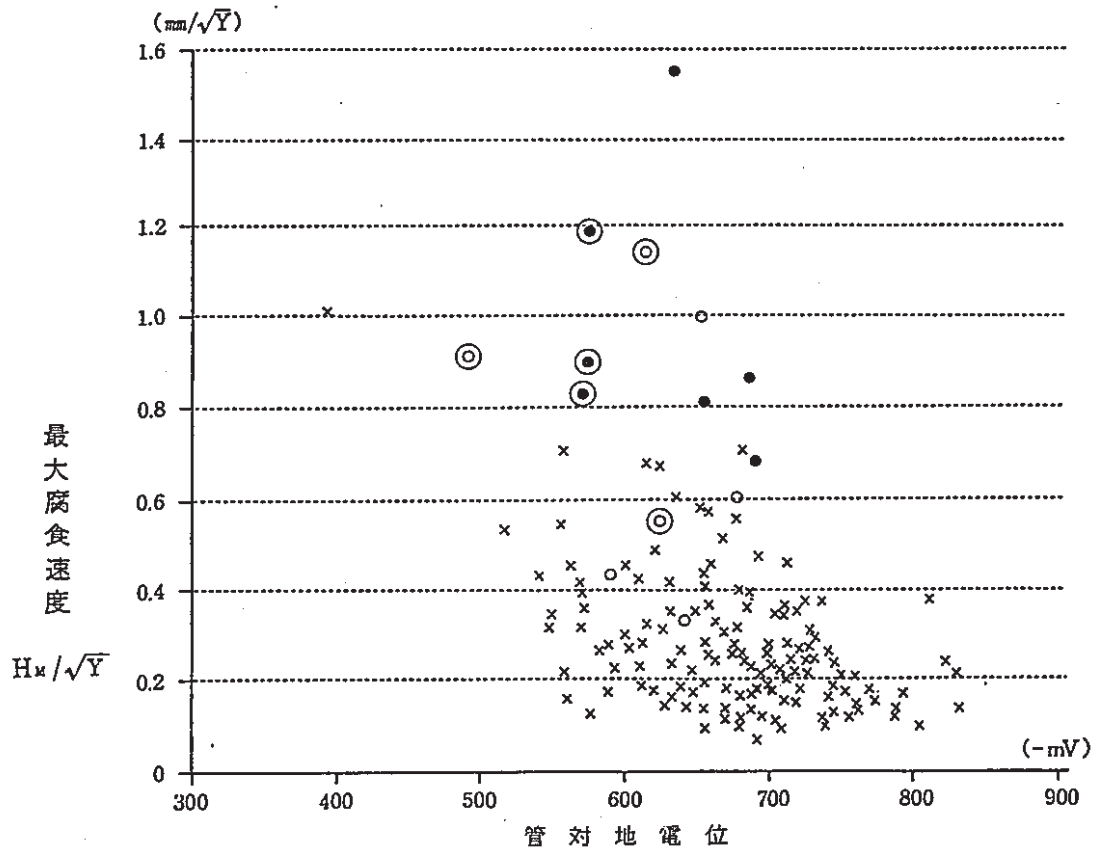
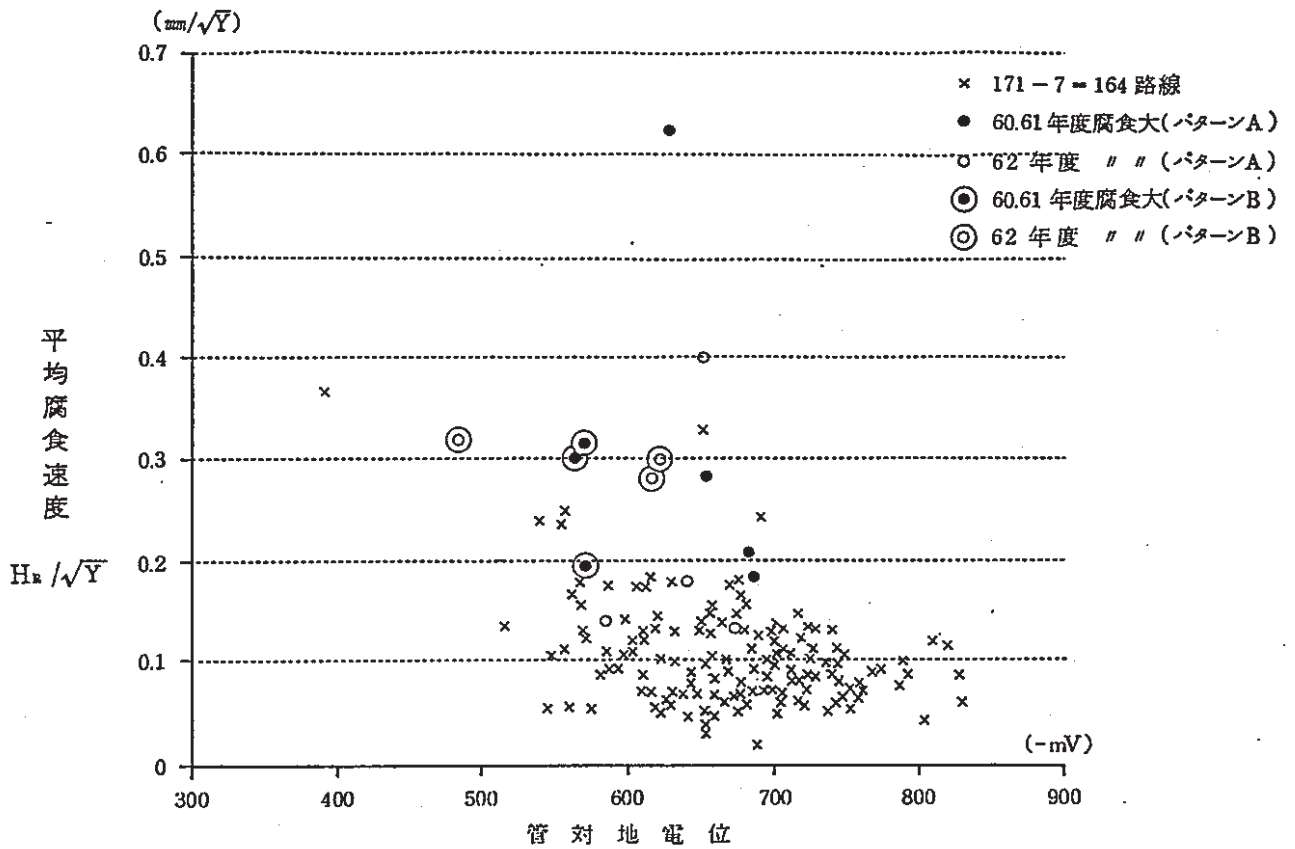


Figure 3-20 Corrosion Rate and Corrosion Potential⁸⁾

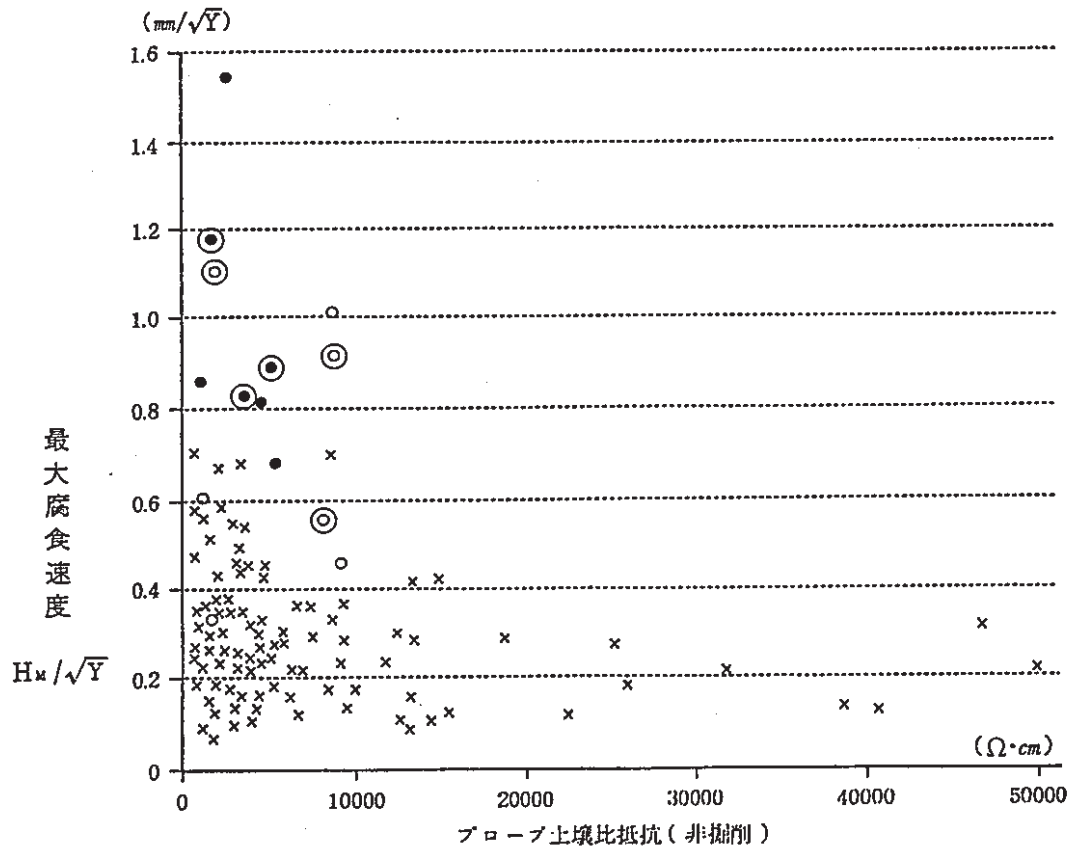
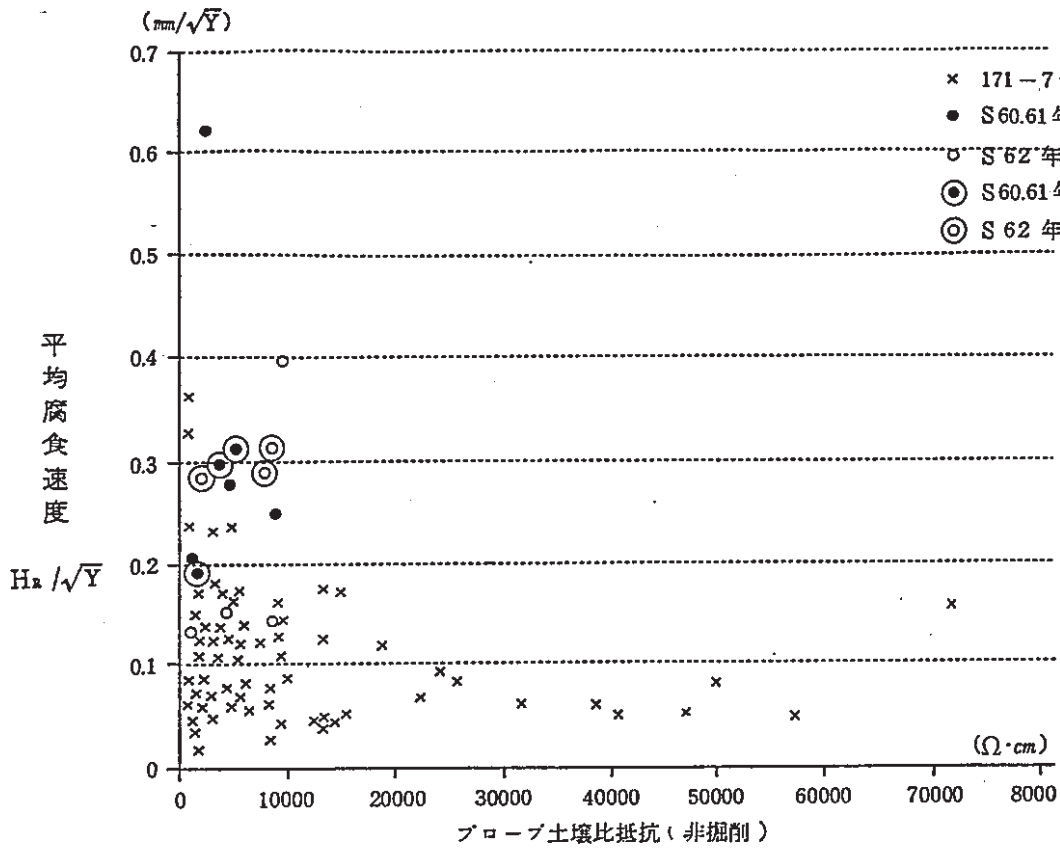


Figure 3-21 Corrosion Rate and Probe-Soil Resistivity⁸⁾

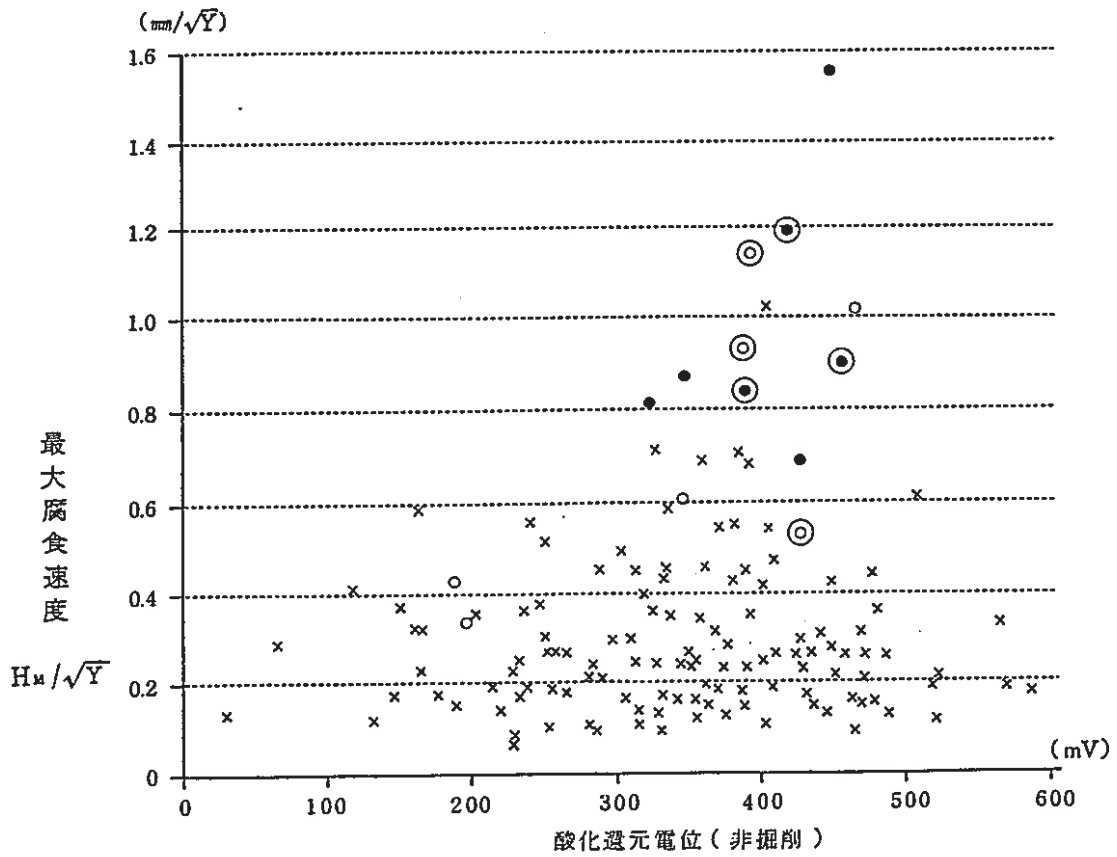
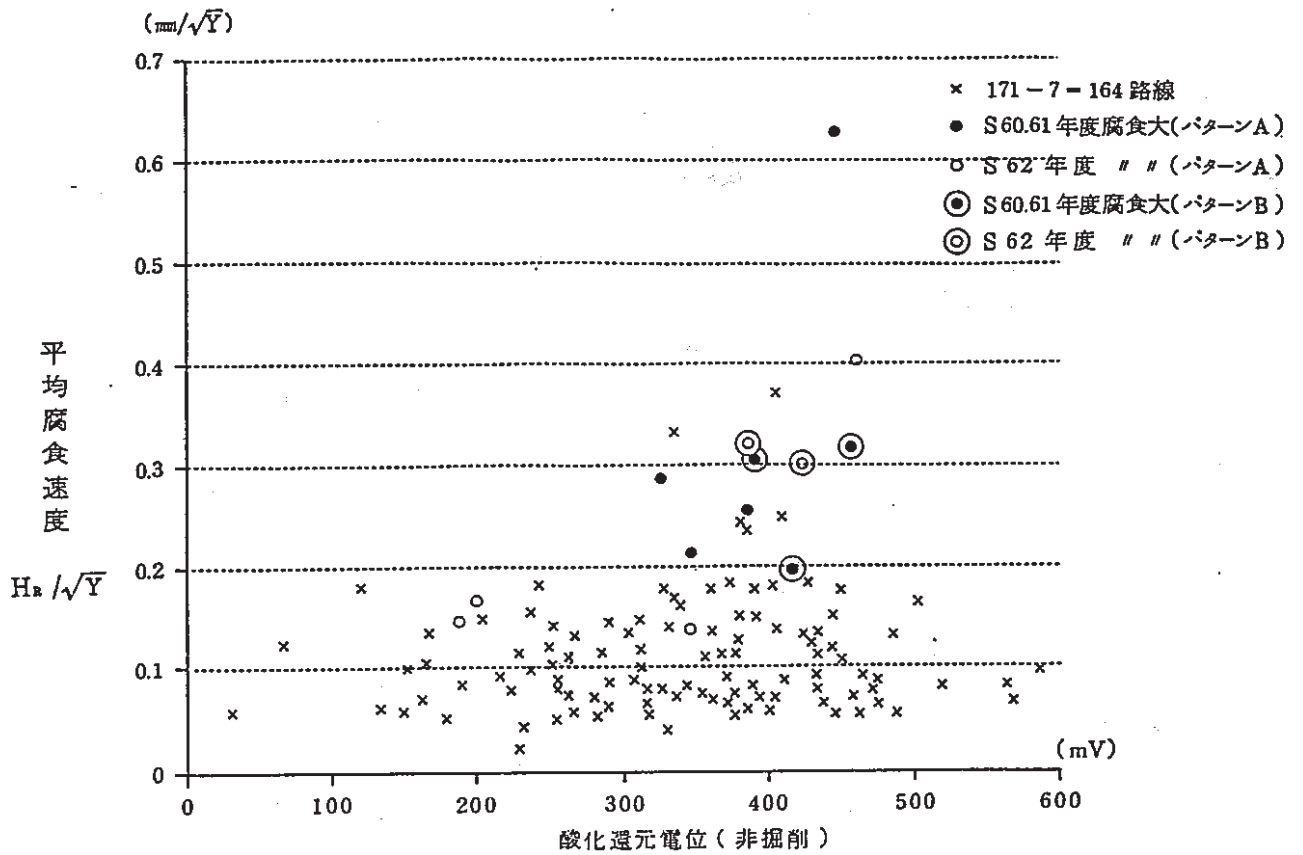


Figure 3-22 Corrosion Rate and Redox Potential⁸⁾.

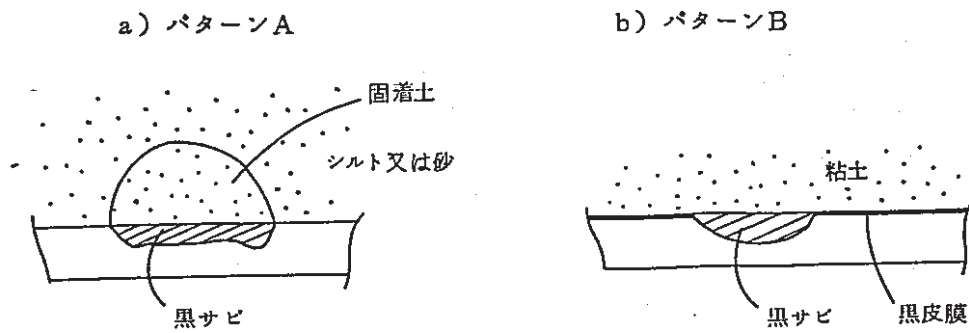


Figure 3-23 Patterns of Corrosion⁸⁾

3.2.3. ステージIII・IV

土中埋設環境における500年以上の長期の埋設銅構造物の調査事例は数多く存在すると推定されるが、腐食量（腐食速度）、埋設環境及びそれらの相関等の観点からの調査事例は極めて少ない。これには、銅構造物自体が文化財的なものであり、非破壊計測に限定されることや、掘り出し時に腐食の観点からの埋設環境調査が行なわれないからであろう。

(1) 埋設環境の調査

考古物等のものは、埋納された後、空気の流通がないために一般に腐食が少ない⁹⁾と言われるが、当初は、酸素による酸化環境、ついで有機物の分解によるアミン、アンモニア、炭酸ガス、メタンなどの環境を経て還元性環境になる¹⁰⁾との報告もある。

ただし、直接土壌に埋設された遺物に関しては、銅製品が多く、従って、 Cl^- 、 S^{2-} イオンの存在が腐食性環境として挙げられている¹⁰⁾ にすぎない。ただし、ナチュラルアナログとして意図的に調査された、300年以上海底粘土に埋設されたブロンズ製大砲の事例では、粘土中の溶出銅イオン、pH、酸化還元電位が計測されており、pH7、Redox+450mVの酸化性環境であり、従って極めて腐食が小さいと結論されている¹¹⁾。

(2) 腐食生成物の分析

腐食生成物の分析は化学分析、EPMA、蛍光X線分析、放射化分析、赤外線分光分析、紫外線吸収スペクトル分析、分光分析などの手法により行なわれている。その目的としては、母材成分の推定⁹⁾ の他、遺物の劣化、風化の原因を腐食生成物から推定する試みがなされている。

鉄系材料の腐食生成物の一例をTable3-10に示すが、銅系材料では Cu_2O 以外に Cu_2CO_3 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等の分析結果 (Table3-11)¹⁰⁾ や、腐食環境や腐食メカニズムの推定がなされており (Figure3-24)、

さらに粘土中の銅イオンや腐食生成物中の銅イオン量から腐食量の推定 ($1.5 \times 10^{-5} \text{ mm/y r}$) も行なわれている。

(3) 腐食モデルの検証

500年、1000年埋設材の調査は、長期埋設材の腐食の程度を直接検証できると同時に、ステージIIで設定した腐食モデル(3タイプ)及び、それぞれについて求める腐食-経過年曲線 ($H = a Y^n$ 、 $H = \sum X_i$) の外挿の妥当性の検証及び修正としての意味がある。

このためには、先述のごとく、非常に困難ではあるが、埋設環境、腐食生成物、腐食の程度をより定量的に計測する必要がある。第2章で行なった腐食調査によれば、埋設位置の特定とその地点における土壌環境調査の困難さ、腐食や腐食生成物の調査・解析の非破壊法に限定されることによる困難さ、入手環境・管体情報の不足による腐食診断・腐食推定の困難さが壁となっており、さらには、埋設状態における周辺環境調査の必要性重要性が強調されている。

Table 3-10 Corrosion Products of Iron¹⁰⁾

酸化第二鉄	Fe_2O_3	赤	赤鉄鉱(ヘンカウ)
四三酸化鉄	Fe_3O_4	黒	磁鉄鉱
酸化鉄水和物	$\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$		
含水酸化鉄	$2\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	褐色	褐鉄鉱
オキシ水酸化鉄	FeOOH		
	$\alpha\text{-FeOOH}$	黄	針鉄鉱・ケ-タイト
	$\beta\text{-FeOOH}$	茶褐色	赤金鉱
	$\gamma\text{-FeOOH}$	褐色	磷鉄鉱・比トコサイト
硫酸第一鉄	$\text{FeSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	白	緑礬
塩化鉄	$\text{FeCl}_2(\text{II}), \text{FeCl}_3(\text{III})$		
炭酸鉄	FeCO_3	白	菱鉄鉱
磷酸第一鉄	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	暗青色	藍鉄鉱

Table 3-11 Corrosion Products of Copper¹⁰⁾

酸化第一銅	Cu_2O	赤	赤銅鉱
酸化第二銅	CuO	黒	黒銅鉱
硫化銅	Cu_2S	黒	輝銅鉱
硫酸銅	$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	青	胆礬
塩化第一銅	$\text{CuCl}(\text{I})$	淡青	ナントコ石
塩基性炭酸銅	$\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$	緑	孔雀石(岩緑青)
〃	$2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$	青	藍銅鉱(岩藍青)
〃 硫酸銅	$\text{CuSO}_4\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	緑	水胆礬
〃 硝酸銅	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	緑	ゲルハルト石
〃 塩化銅	$\text{CuCl}_2\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	淡緑	緑塩銅鉱

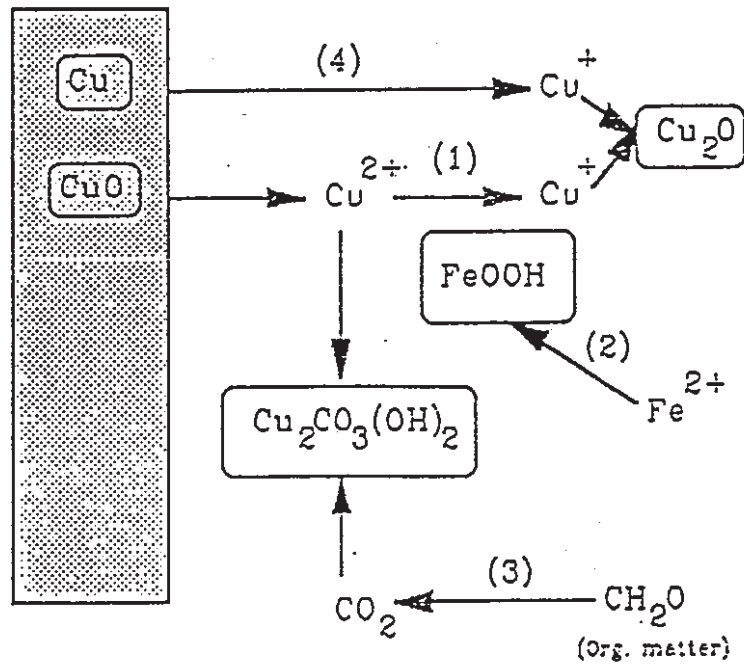


Figure 3-24 Main Chemical Reactions of Corrosion Processes.
For Further Explanations See Text¹¹⁾

3.3 研究課題のまとめ

オーバーパックの長期腐食に関するナチュラルアナログ研究の一環として、炭素鋼の土中環境における長期腐食挙動と腐食モデルの解明について研究を行った結果、以下の事柄が明らかになった。

- (1) 土壌腐食はミクロに不均一な系における中性域の酸素還元反応律速の腐食であり、従って錆の生成等により腐食速度は経年で低下する。
- (2) 土壌腐食は均一腐食と局部腐食（孔食）に分けられる。均一腐食系は粘土を含む均一土壌で多く、腐食は $H = a Y^n$ で推定でき、腐食速度は0.03mm/年以下である。一方、局部腐食系は粘土の混在する不均一土や嫌気性バクテリアの繁殖する粘土系で多く認められるが、腐食 $H = a Y^n$ の適用性及び腐食速度については、極値統計等確率論的取扱いを含めて十分解明されていない。
- (3) 土壌腐食は管対地電位、土壌比抵抗等の環境因子を因子とする重回帰式等により数式化できる。ただし、埋設状態の管体情報、埋設管体周辺の土質調査、腐食部分の固着土調査等が不可欠であり、既掘上物についての調査はこれらの情報が制限される。

従って、今後の検討課題はFigure 3-25に示され、以下のように要約される。

- (1) 土壌腐食を粘土系（バクテリア系）、不均一土系、均一土系に層別モデル化し、それぞれの腐食を支配する環境因子の特定と数式化及び局部腐食の経年変化を数式化することが必要である。
- (2) また上記土壌腐食の数式化のためには、腐食の過程を4ステージに区分し、各ステージにおいて、調査検討をすすめる必要がある。調査、検討すべき項目を各ステージ別にTable 3-12にまとめて示す。
- (3) 特に、ベントナイトを想定したナチュラルアナログに関する土壌腐食の今後の研究としては、次のことを考える。
 - ① 均一粘土系低拡散における局部腐食のメカニズム。特に嫌気性バクテリア腐食の可能性と、腐食の層別とモデル化の可能性。
 - ② 粘土中における局部腐食の極値統計等確率論的評価、及びその成長、経年変化と数式化。
 - ③ 粘土中における長期埋設鋼材の腐食の実態、腐食と環境因子との相関の解明。

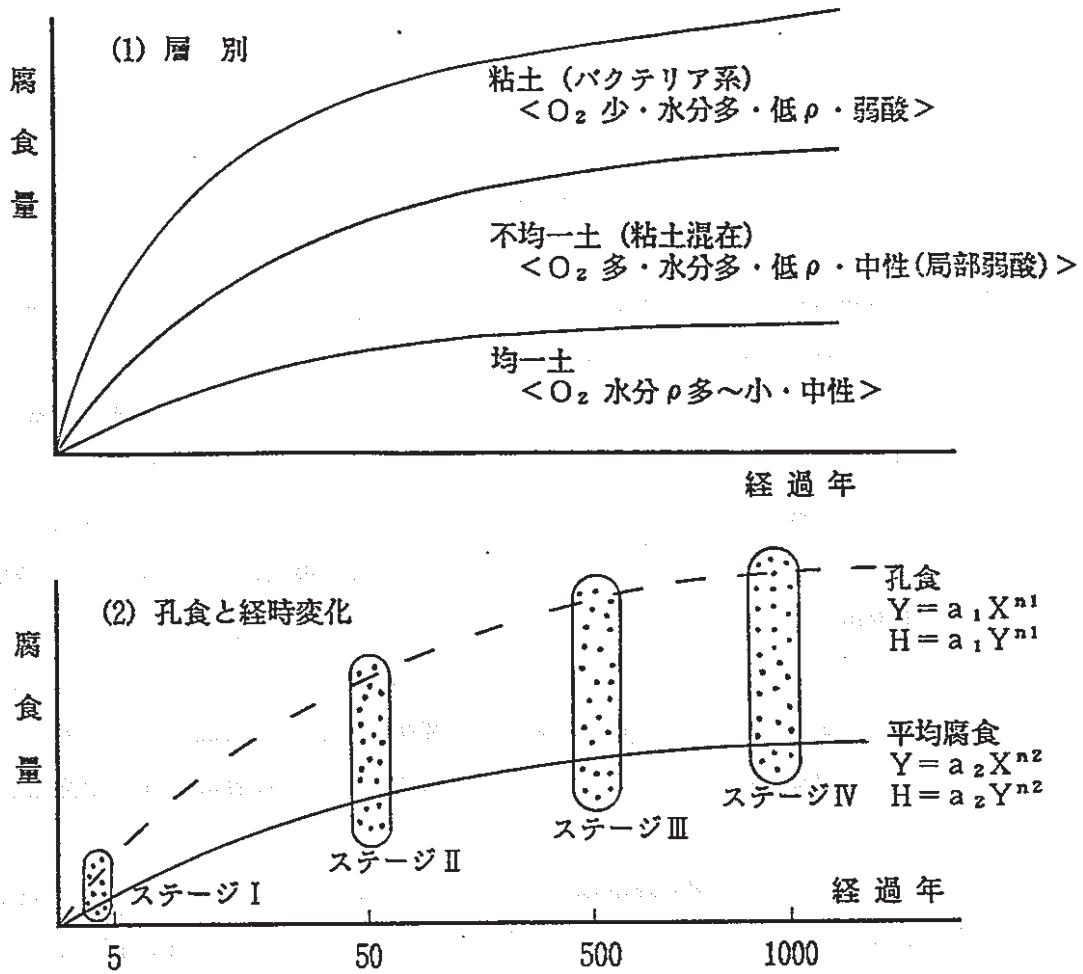


Figure 3-25 Making the Model of Corrosion

Table 3-12 Subjects to be Studied



- 1) 層別の検証
- 2) 層別支配因子の検証
- 3) 各腐食のメカニズムの検証
- 4) 温度・圧力の影響の検討
- 5) 腐食速度の経時変化の検討
- 6) 検証・検討法 (電気化学・腐食試験)
- 7) プローブ法の検証 (Ec, ρ, Rp)

- 1) 層別
- 2) 層別と環境因子
- 3) 平均腐食と孔食
- 4) 腐食推定式と外挿 $H = a Y^n$ $H = F(X_i)$ (層別, 平均・最大)
- 5) 因子のばらまき (マクロ, ミクロ)
- 6) 極値統計法 (孔食)
- 7) 腐食生成物 (錆) と環境因子の相関

- 1) $H = a Y^n$ の検証・補正
- 2) $H = F(X_i)$ の検証・補正
- 3) 腐食の推定法
- 4) 環境因子推定法 (錆の分析と推定)
- 5) 長期腐食の確定 (1000年)
- 6) 非破壊計測法 (腐食, 錆)

<引用文献>

- 1) Charlot L.A., et als: US DOE Rep. No. PNL-3569, P.66 (1981)
- 2) Trabaneli G, et als: Trib CEBEDEAU, Vol. 27, No.373, P.525 (1974)
- 3) I A Denison, et als: Corrosion, Vol. 9, P.141 (1953)
- 4) Fischer KP: Scand. Corros Congr., Vol. 7, P.475 (-)
- 5) Chang SW, et als: Int Congr Metallic Corros, Vol. 1, P.285 (1987)
- 6) Dresselaers J, et als: Sci Basis Nucl Waste Manage, P.311 (1982)
- 7) МИНГАЛЕВ ЗП, et als: Korros Zashch Neftegazov Prom-st', No.10, P.27 (1975)
- 8) 日本簡易ガス協会：未公表
- 9) 佐々木：表面科学. Vol. 9, No.9, P.102 (1988)
- 10) 沢田：文化財の保存科学(1987)
- 11) Hallberg RO, et als: Nat Analogues Radioact Waste Dispos, P.135 (1987)

あ と が き

本報告は動燃事業団殿より受託してNKKが実施した、炭素鋼を中心とした金属の土中埋設環境に於ける腐食挙動のナチュラルアナログ研究について、調査、検討した結果をまとめたものである。

本報告書の内容はまず炭素鋼を中心とした金属の土中埋設環境における腐食挙動に関して過去の文献を収集し、腐食に関する土壌、土壌比抵抗、pH、酸化還元電位等の土壌環境成分・因子について整理するとともに、埋設土壌環境因子により腐食を推定する最近の研究事例を調査し記述した。次に長期腐食事例およびこれらの調査結果を用いて、土壌環境条件から長期の腐食量を推定するための解析方法を述べた。また一方、履歴の明らかになっている堀上げ展示品（横浜ガス局ガス管、長崎水道管）を2種類選り長期埋設構造物の腐食事例として調査評価した。最後に、オーバパックの長期腐食挙動を予測する上での問題点を明らかにし、これを踏まえてナチュラルアナログ研究としてデータを採取し、現象を解明していく必要のある項目を抽出して今後の研究課題を明らかにした。

ナチュラルアナログを研究する上での腐食量の評価は腐食経過年が5年以内の物（ステージⅠ）、50年前後の物（ステージⅡ）、500年前後の物（ステージⅢ）、1000年前後の物（ステージⅣ）に分けて考えたほうが妥当である。ステージⅠは実験室的に腐食挙動の再現を比較的容易に行え、腐食メカニズムを検証することが可能で、ステージⅡは埋設環境が明らかにしうる条件下での埋設配管などの調査が可能範囲である。ステージⅢ、ステージⅣは腐食量の経年による変化が小さくなるので、ステージⅡ迄の領域から推定がある程度可能であり、一方既堀上げ品が多いので、考古学的手法によっても腐食挙動を検証することが必要である。それ故、腐食環境の明らかにできるステージⅡのサンプルを実際に堀上げ調査することも、ステージⅠの実験室検討と平行して必要かと考えられる。本文ではこれらの一連の研究を実施するための方向付け、手法、問題点などをも記述しており、動燃殿のナチュラルアナログ研究にささやかでも役立てば幸いである。

付 録

1. 粘土（地下深部）

1.1 粘土の環境特性と腐食メカニズム

1.1.1 粘土の環境特性

深層に存在する粘土層に関しては、主にベルギーにおいて高レベル廃棄物固化体の処分層として、かなり系統的な検討が行われている。^{1~6)}

ただし、粘土層の基本物性としては、第1章にて調査した浅層の粘土層と基本的に同じ考え方のようなのである。すなわち、主に問題にされているのは粘土中の水分、溶存酸素及び腐食性ガス、腐食性イオン、バクテリア、pH等であり、腐食性の判断基準の一つとして、酸化性/還元性（Redox電位）が議論されている。一例として、Table1-1に粘土含有水の組成を、Table1-2に粘土に接する湿潤大気の組成を、さらにTable1-3に粘土の特性を示す。Table1-2によればハロゲン系及び酸系のイオンがあり、pHも3.5と極めて低く、腐食性ガス環境とされているが、粘土中においては溶存する酸素及び硫化物が重要であろう。なお、参考までに粘土層から滲出する坑道水の組成をTable1-4に示す。

1.1.2 腐食メカニズム

深層における粘土の腐食メカニズムは詳細されていないが、粘土中においては、中性または弱酸性含水環境におけるカソード反応としての酸素復極反応、硫化物による復極反応が考えられているようであり²⁾、これらの反応に関与する因子として、比抵抗、pH、レドックス電位、組成、水分、酸素、バクテリアが挙げられている⁶⁾。

一方、粘土に接する腐食性ガスを含む大気中の水蒸気酸化に関しては、表面に生成する酸化物保護被膜の生成と、それを阻害する腐食性ガス成分が議論されており^{2,4,6)}、いずれにしても、考えられる反応は高温非水溶液系の直接化学反応である。

Table 1-1 Composition of Interstitial Clay Water in Equilibrium with Oxidized Clay (g/l)²⁾

Specimens	Concentration (in g/l)
Na ₂ SO ₄	13.916
K ₂ SO ₄	0.870
MgSO ₄	19.190
CaSO ₄	3.606

Table 1-2 Composition of Moisture (ppm)⁶⁾

HCl	H ₂ SO ₄	HF	NaCl	CaF ₂	KF	MgCl ₂	pH
4.9	15	0.40	8	0.21	0.44	0.1	3.5

Table 1-3 Main Characteristics of "Boom Clay"⁶⁾

Chemical composition of dry material (wt.%)	64 % SiO ₂ , 14% Al ₂ O ₃ , 5.9% Fe ₂ O ₃ , 2.2% K ₂ O, 1.4% Na ₂ O, 0.6 CaO
Natural water (wt.%)	ca. 26%
Minerals	25% Illite, 20% Smectite, 30% Vermiculite, 15% Illite-Montmorillonite interstratified, 10% Chlorite + chlorite vermiculite interstratified
Organic material (wt.%)	ca. 1% pyrite
Sulphates (wt.%)	0.17 - 1.46 %
Sulphides (wt.%)	0.26 - 4.58 %
Chlorides (wt.%)	0.0103 - 0.0225 %
Fluorides (wt.%)	0.04 - 0.24 %
Phosphates (wt.%)	0.03 %
	0.01 - 0.1 %

Table 1-4 Chemical Composition of Ground Water (ppm) of the Ressaix Coal Mine

F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ species	SO ₄ ⁻	S ⁻	PO ₄ ⁻
0.12	157	11.3	172	<0.05	<1

1.2 腐食事例

深層の粘土における腐食事例としては、詳細な記述はないが、60～90年坑道や試錐坑ケーシングとして用いられた鋳鋼の腐食が軽微であった報告が1件ある。

6)

すなわち、腐食は表面錆($\text{Fe}_3\text{C}, \text{C}$)の形成が律速であり、バクテリア、粘土等の影響で錆中に Fe_3O_4 、Mg、Ca、Si、Na、S、 Ce^- 等がとりこまれ、侵食速度は $350 \times 10^{-6} \text{m}$ であった。

また、環境、材料は少し異なるが、1976～1985年までの300年以上海底粘土(イライト、モンモリロナイト、カオリナイト)中に埋設されていた青銅大砲を調べた結果では、材質、腐食生成物、粘土(Cuイオン、pH、Eh)の分析から、pH7、Eh+450mVの酸化性環境であり、腐食速度は $1.5 \times 10^{-5} \text{mm/y}$ と極めて小さかった。⁹⁾

1.3 腐食診断・推定技術

腐食診断・推定技術として行われている方法にはラボテストとフィールドテストがある。

ラボテストは、粘土含有又は滲出地下水、泥水を利用した分極曲線、インピーダンス(分極抵抗)等の測定(Figure 1-1～1-4)及び水槽浸漬試験である。

一方、フィールドテストとしては、地下225mの地下実験場におけるループテスト(Photo 1-1)、プローブテスト(Photo 1-2)等であり、具体的には実粘土中、粘土接触、湿潤大気、地下水における腐食試験である。

これらの試験において得られている腐食データをTable 1-5～1-13に示すが、これらの短期テストデータが前節で記した60～90年経過した坑道の鋳鋼の腐食とよく相関があると記されている。⁶⁾

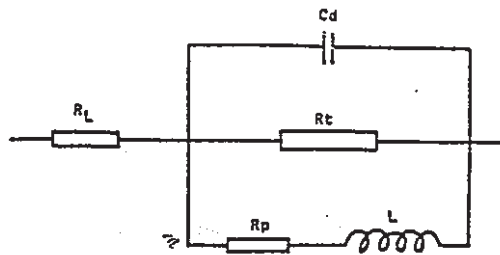


Figure 1-1 The Assumed Equivalent Circuit Representing Corrosion Process of Mild Steel Buried in Clay⁸⁾

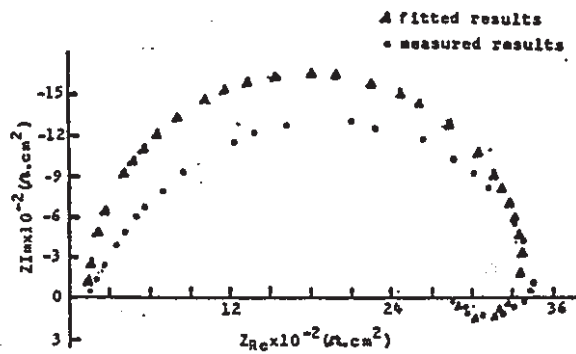


Figure 1-2 The Comparison between Measured Complex Plane Impedance Plot of the Mild Steel Buried in Clay for 3 Days and Fitted One⁸⁾

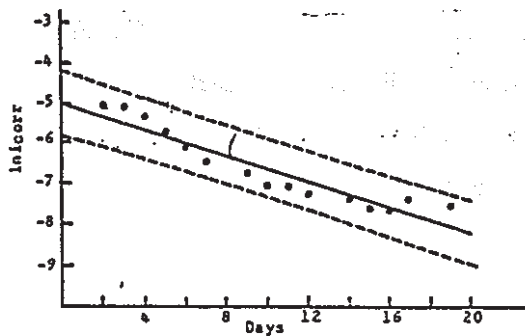


Figure 1-3 The relation between the Corrosion Current Densities of the Mild Steel⁸⁾

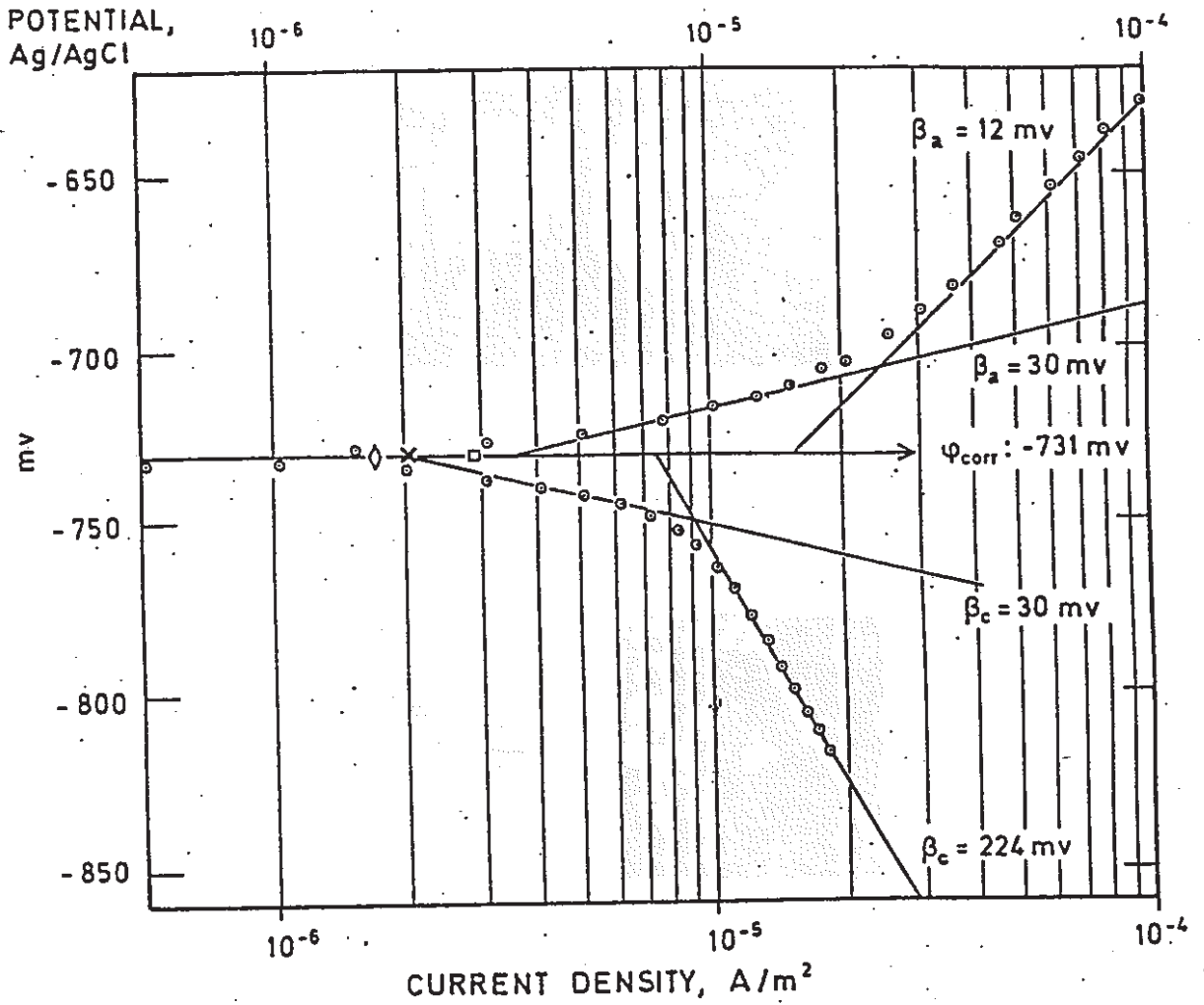


Figure 1-4 Stationary Amperostatic Polarization Curves,
 Weathered Crust: pH: 7.0, Fe(OH)₃ = 9.2%⁷⁾

- ◇ i_{corr} by weight loss
- x i_{corr} by intersect of 30 mv cathodic slope
- i_{corr} calculated by Stern-Geary, $\beta_a = 30$ mv and $\beta_c = 30$ mv

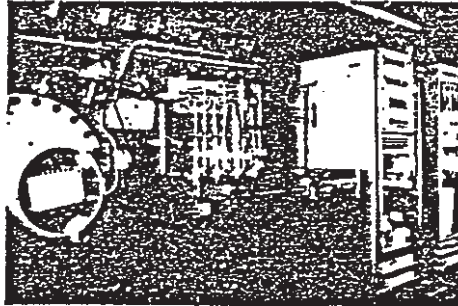


Photo 1-1 Chemical Monitoring Equipment of Corrosion Loops in Clay¹⁾

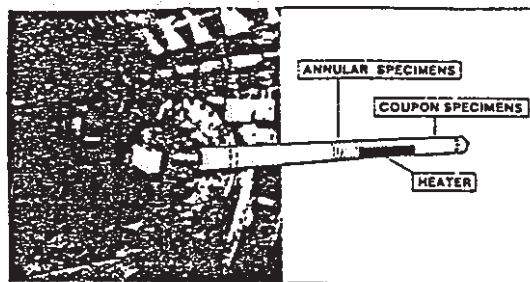


Photo 1-2 Corrosion Loops as Mounted in the Laboratory Wall with Perspective View of the Tube Insertion in the Clay Body¹⁾

Table 1-5 Corrosion Rate (in $\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$) of Different Materials in Interstitial Clay Water as Measured by the LPR Technique²⁾

Exposure conditions (time, temperature)	Corrosion rate of material ($\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$)					
	Ti	AISI 316	AISI 304	Ductile iron Grade 60	AISI 410	Cu
0 h, 25°C	0.10	0.24	0.96	122	0.084	164
1000 h, 25°C	0.10	0.07	0.21	59	0.09	45
2000 h, 25°C	0.11	0.08	0.22	110	0.09	60

Fig- 9 (169)

Table 1-6 Corrosion Rate of Different Grades of Ductile Iron
Protected with Different Anti-Corrosion Layers Corroded
for 9 and 25 Months in "Boom Clay" ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) (After Removal
of oxide layers)²⁾

Ductile iron type and coating system	Weight change ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)			
	Without artificial defect		With artificial defect	
	9 months	25 months	9 months	25 months
Grade 42 (with casting scale)	-31.9	-79.15		
Grade 60 (with casting scale)	-6.2	-115.10		
Grade 42 (galvanized)	-0.65	-21.57		
Grade 60 (galvanized)	-4.2	-21.61		
Grade 42 (without casting scale)	-18.3	-75.89		
Grade 50 (without casting scale)	-6.6	-56.09		
Grade 60 (without casting scale)	-10.6	-63.56		
Grade nickel D2 (without casting scale)	+0.45	-16.87		
Alloyed with 6 % Si (without casting scale)	+0.57	-13.68		
Alloyed with 2.5 % Ni (without casting scale)	-3.4	-15.89		
Coating system 5 (see Table XIV) (with Zn)	+1.39	+0.71	+1.21	+0.04
Coating system 6 (see Table XIV)	+0.49	+0.24	+0.62	+0.84
Coating system 7 (see Table XIV) (with Zn)	+2.4	+0.94	+1.5	+0.15
Coating system 8 (see Table XIV)	+2.6	+0.29	+1.8	-0.06
Coating system 9 (see Table XIV) (with Zn)	+1.32	+2.90	+0.98	+1.68
Coating system 10 (see Table XIV)	+2.99	+0.12	+2.50	+1.93
Coating system 11 (see Table XIV) (with Zn)	+1.71	+0.56	+1.71	+0.17
Coating system 12 (see Table XIV)	+3.07	+0.09	+3.49	+1.87
Coating system 13 (see Table XIV)	+1.6	+2.97	+2.96	+2.16
Coating system 14 (see Table XIV) (with Zn)	+6.7	+7.7	+7.3	+3.35
Coating system 15 (see Table XIV) (with Zn)	-	+1.86	+0.95	+1.95
Coating system 16 (see Table XIV)	+0.54	+0.41	+0.49	+4.24
Grade 42 (covered with Levasint)	+0.34	+0.52	+0.27	+0.14
Grade 50 (covered with Levasint)	+0.06	+0.56	+0.15	+0.97
Grade 60 (covered with Levasint)	+0.18	+0.43	+0.08	+1.13
Ni alloyed type D2 (covered with Levasint)	-0.02	+0.37	+0.34	-0.34
Alloyed with 6 % Si (covered with Levasint)	+0.11	+0.29	+0.10	+0.94
Alloyed with 2.5 % Ni (covered with Levasint)	+0.93	+0.31	+0.91	+0.81
Grade 42 (with casting scale protected with Levasint)	-	+0.29	+0.36	-1.24
Grade 60 (with casting scale protected with Levasint)	+3.74	+0.31	+3.08	-0.10

Table 1-7 Corrosion Rate of Different Grades of Ductile Iron
Protected with Different Anti-Corrosion Layers corroded for
4, 9 and 16 Months at 25°C in the Gas Corrosion Chamber
(mg·cm⁻²) (After Removal of Oxide Layer)²⁾

Ductile iron type and applied coating systems	Weight change (mg·cm ⁻²)					
	With artificial defect			Without artificial defect		
	4 months	9 months	16 months	4 months	9 months	16 months
1 grade 42 (with casting scale)	-0.51	+15.82	-82.17			
2 grade 60 (with casting scale)	-0.88	+10.07	-48.17			
3 grade 60 (galvanized)	-0.47	+ 4.27	-28.68			
4 grade 42 (galvanized)	-0.50	+ 3.31	-30.00			
5 grade 42 (without casting scale)	-2.34	+12.27	-91.22			
6 grade 50 (without casting scale)	-2.23	+10.44	-82.80			
7 grade 60 (without casting scale)	-2.75	+ 7.52	-77.36			
8 grade nickel D2 (without casting scale)	-1.02	+10.44	-48.79			
9 alloyed with 6 % Si (without casting scale)	-1.16	+14.00	-70.42			
10 alloyed with 2.5 % Ni (without casting scale)	-3.56	+ 7.43	-88.47			
11 coating system 5 (see Table XIV)	+0.23	+ 0.70	+ 1.79	-0.18	+1.03	+1.54
12 coating system 6 (see Table XIV)	-0.02	+ 0.75	+ 1.89	-0.36	+0.81	-0.20
13 coating system 7 (see Table XIV)	+0.16	+ 0.71	+ 1.78	+0.11	+0.96	-
14 coating system 8 (see Table XIV)	-0.02	+ 0.84	+ 2.06	-0.07	+1.03	+2.09
15 coating system 9 (see Table XIV)	-0.06	+ 0.47	+ 1.45	+0.03	+0.87	+1.34
16 coating system 10 (see Table XIV)	+0.04	+ 1.03	+ 2.21	+0.06	+2.03	+2.00
17 coating system 11 (see Table XIV)	+0.14	+ 0.77	+ 1.58	+0.26	+1.12	+1.58
18 coating system 12 (see Table XIV)	+0.03	+ 1.06	+ 1.96	-0.17	+1.14	+1.84
19 coating system 13 (see Table XIV)	-0.03	+ 0.45	+ 0.88	-0.05	+0.56	+1.12
20 coating system 14 (see Table XIV)	-0.36	+ 0.44	+ 0.84	-0.63	+1.29	-
21 coating system 15 (see Table XIV)	-0.29	+ 0.75	-	-0.64	+0.55	-
22 coating system 16 (see Table XIV)	-1.07	- 0.53	- 0.08	-0.03	+0.64	+1.30
23 grade 42 (covered with Levasint)	-0.40	- 0.18	+ 0.77	+0.07	+0.54	+1.84
24 grade 50 (covered with Levasint)	-0.05	+ 0.16	+ 1.16	-0.01	+0.40	+1.70
25 grade 60 (covered with Levasint)	-0.15	+ 0.05	+ 0.97	+0.02	+0.39	+1.29
26 Ni alloyed type 02 (covered with Levasint)	+0.02	+ 0.60	+ 1.04	+0.01	+0.47	+1.25
27 alloyed with 6 % Si (covered with Levasint)	+0.04	+ 0.21	+ 1.14	-0.07	+0.51	+1.37
28 alloyed with 2.5 % Ni (covered with Levasint)	+0.43	+ 0.68	+ 1.50	+0.18	+0.45	+1.58
29 grade 42 (with casting scale protected with Levasint)	+0.11	+ 0.34	+ 1.02	+0.09	+0.43	+1.11
30 grade 60 (with casting scale protected with Levasint)	+0.07	+ 0.42	+ 1.00	+0.11	+0.41	+1.00

付-11 (171)

Table 1-8 Weight Changes as a Function of Alloy Composition,
Exposure Time and Temperature ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2} \pm 0.005 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)

	50°C				150°C		300°C	
	4 wks	4 mos	9 mos	16 mos	1 mo	6 mos	1 mo	6 mos
Carbon steel	4.80	19.53	destroyed		---	---	---	---
Chromized steel	1.31	5.69	5.39	4.24	0.01	0.08	0.01	-0.05
AISI 304	0.06	0.28	0.25	0.15	0.00	0.03	0.02	-0.04
AISI 304 L	0.09	0.48	0.14	0.15	---	---	---	---
AISI 316	0.07	0.27	0.48	0.12	-0.01	-0.01	0.01	-0.01
AISI 316 L	0.07	0.35	0.36	0.05	-0.02	0.07	0.00	-0.01
AISI 430	0.14	0.76	1.15	1.47	0.01	-0.02	0.00	-0.07
1803 T	0.09	1.04	0.85	0.37	-0.01	0.02	-0.01	-0.06
1803 MoT	0.10	0.44	0.66	0.65	0.03	0.02	-0.01	-0.02
UHB 904 L	0.00*	0.16	0.27	---	---	---	---	---
Inconel 600	0.10	0.48	0.75	0.56	0.06	-0.01	0.00	-0.02
Inconel 625	0.12*	0.15	0.27	---	---	---	---	---
Incoloy 800	0.06	0.37	0.95	0.19	-0.01	0.02	-0.02	-0.46
Hastelloy B	0.17*	0.39°	0.76	0.49	---	---	---	---
Hastelloy C	0.14*	0.24°	0.40	0.14	---	---	---	---
Ni 200	0.18*	0.50°	0.54	1.12	---	---	---	---
Al	0.29	1.47	1.27	2.69	---	---	---	---
AA-5052H-32	0.39*	1.00°	1.13	1.84	---	---	---	---
AA-6061-T-6	0.24*	-0.68	1.60	---	---	---	---	---
Ti	0.06	0.24	0.41	0.15	-0.02	0.01	-0.2	-0.07
Ti-AlV-64	0.07*	0.11	0.31	---	---	---	---	---
Ti-AlSn-52	0.09*	0.14	0.29	---	---	---	---	---
IMI 260 (Ti-Pd)	0.05*	0.15	0.16	---	---	---	---	---

*5 weeks; °6.5 months.

Table 1-9 Depth of Localized Attack on Candidate Materials (10^{-6}m)

Alloy	9 months	16 months
AISI 304	78	60
AISI 316	20	10
UHB 904 L	no preferential attack	not available
Ni-200	26	20
Inconel 625	36	not yet available
Hastelloy C	no preferential attack	no preferential attack
Al	76	---
Ti and alloys	no preferential attack	---

Table 1-10 Corrosion Rate of Ductile Iron (Influence of Type and Alloying Elements) in Humid Clay Atmosphere at 50°C for 4 Months⁶⁾

Type of ductile iron	Weight changes (mg.cm ⁻²) after removal of oxide
Grade FNG 42	- 4.05
Grade FNG 50	- 4.07
Grade FNG 60	- 1.67
Ni alloyed type D2 (~19.5% Ni)	- 5.34
Si alloyed type (~ 6 % Si)	- 2.92
Ni alloyed type (~ 2.5% Ni)	-11.06

Table 1-11 Corrosion of Ductile Iron Corroded in Humid Clay Atmosphere (Exposure Condition: 49°C for 4 Months)⁶⁾

Coating system (see Table IV)	(Weight changes in mg.cm ⁻²)	
	Without artificial defect	With defect (scratch)
1 (ductile iron grade 42)	+ 13.33	
2 (" " " 60)	+ 10.00	
3	+ 2.13	
4	+ 2.39	
5	+ 0.015	+ 0.06
6	- 0.272	+ 0.16
7	- 0.090	+ 0.47
8	- 0.53	- 0.06

Table 1-12 Corrosion Rate of Different Grades of Ductile Iron Protected with LEVASINT (Trade Name of Plastic-Coating, Saponified Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer) (400 μ m Layer) Corroded for 4 Months at 49°C in the Humid Clay Atmosphere⁶⁾

Type of ductile iron	Weight gain (mg.cm ⁻²)	
	without artificial defect	with scratch
Grade 42 (with casting scale)	0.48	0.53
Grade 60 (" " ")	0.45	0.54
Grade 42 (without " ")	0.44	1.14
Grade 50 (" " ")	0.44	1.82
Grade 60 (" " ")	0.86	0.66
Grade Nickel D2 " ")	1.84	0.72
Alloyed with 6% Si " ")	0.44	0.44
Alloyed with 2.5% Ni " ")	0.46	0.44

Table 1-13 Corrosion Rate of Different Grades of Ductile Iron Protected with Different Anti-Corrosion Layers Corroded for 4 Months at 25°C in the Gas Corrosion Chamber (mg.cm⁻²)⁶⁾

ductile iron type and coating system	weight change (mg.cm ⁻²)	
	with artificial defect	without artificial defect
1 grade 42 (with casting scale)	- 0.51	
2 grade 60 (" " ")	- 0.88	
3 grade 60 (galvanized)	- 0.47	
4 grade 42 (galvanized)	- 0.50	
5 grade 42 (without casting scale)	- 2.34	
6 grade 50 (" " ")	- 2.23	
7 grade 60 (" " ")	- 2.75	
8 grade nickel D2 (" " ")	- 1.02	
9 alloyed with 6% Si (" ")	- 1.16	
10 alloyed with 2.5% Ni (" ")	- 3.56	
11 coating system 5 (see Table IV)	+ 0.23	- 0.18
12 coating system 6 (see Table IV)	- 0.02	- 0.36
13 coating system 7 (see Table IV)	+ 0.16	+ 0.11

<引用文献>

- 1) Baetsle L.H, et als: Proc. 2nd Int Conf Radioact Waste Manage, P.55 (1986)
- 2) Casteels F, et als: Eur Rep Comm, No. EUR-9570-EN, P.1 (1985)
- 3) Vu Quang K, et als: ibid No. EUR-9136-FR, P.205 (1985)
- 4) Casteels F, et als: Sci Basis Nucl Waste Manage, Vol. 2, P.385 (1980)
- 5) Brabers M, et als: Metallic Corros., Vol. 2, P.1662 (1981)
- 6) Dresselaers J, et als: Sci Basis Nucl Waste Manage, P.311 (1982)
- 7) Fischer KP: Scand Corros Congr., Vol.7, P.475 (-)
- 8) Chang SW, et als: 10th Int Congr. Metallic Corros., Vol. 1, P.285 (1987)
- 9) Hallberg RO, et als: Nat. Analogues Radioact Waste Dispos, P.135 (1987)

2. コンクリート

2.1 コンクリートの環境特性と腐食メカニズム

2.1.1 コンクリートの環境特性

コンクリートにはセメント硬化体の種類によって種々の種類があり、また、骨材の種類、水セメント比等によっても変化する。

コンクリートは一般にその容積の約25%をセメント硬化体、約5%を界面活性剤によって意図的に導入された独立気泡が占め、残りは骨材によって構成されている。

防食環境としてのコンクリートの特性はセメント硬化体部分の性状によって支記される。セメントの硬化は水和反応によって進行するが、これは長期間にわたって行なわれる。セメントに水を加えて練り混ぜると、セメントの組成鉱物注)はそれぞれ複雑な水和反応の過程に入るが、硬化体の物理的組織と力学的特性に関連する最も重要な水和反応は組成鉱物全体の約75%を占める C_3S と C_2S によるものである。これらの水和によってけい酸カルシウム水和物のゲルと水酸化カルシウムを生成する。前者はセメント硬化体の骨格を形成するものであって、十分に硬化した場合（水和が完全に行なわれた場合）にはその全固体重量に占める比率は70%を超え、一方、水酸化カルシウムは20%を超える。セメント粒子間の空隙を満たしている水が、セメントの水和にともなって水和物に取り込まれる過程で複雑な毛管組織を形成する。この毛管空隙は水和の進行にともなって減少するが、たとえ100%水和が完了した場合でも水和に必要な水量（セメント重量の約40%といわれている）以上の水を練り混ぜのさいに使用した場合には一現実のコンクリート構造物ではほとんどの場合このケースである一その分に相当する空隙が残されることになる。以上より、一般にコンクリート構造物は相当量の毛管空隙を有しており、しかもその空隙はアルカリ性の水によって満たされているとみてよい。

Table 2-1は普通ポルトランドセメントを用い、水/セメント比が50%になるように水を加えて練り混ぜて作ったセメント硬化体中から抽出した毛管空隙水の分析結果を示したものである。この表から、空隙水中のpHは水和開始後1週間後

13.9に達し、その後はほとんど変化していないことがわかる。

コンクリートは強アルカリ性という点では鋼に対する防食環境と考えられるが、反面、連続した毛細管孔隙を内蔵する多孔材料であつて、比較的酸素や塩素イオンなどが侵入しやすい媒体である上に、鉄筋は構造力学的な要求により部材断面の外側に近い部分に配置せざるを得ないことなどから、完全な防食環境とはいはれない。

Figure 2-1 は比較的品質の良いコンクリート中への酸素の拡散と相対湿度との関係を示したものである。わが国の平均湿度（約70%RH）と通常の鉄筋コンクリート部材において鉄筋を被覆しているコンクリートの厚さ（20～30mm）を考慮すると、鉄筋表面における酸素の拡散速度はかなり大きいことがわかる。一方、Figure 2-2 は海洋飛沫帯に3年間暴露したコンクリート試験体に浸透した塩分の分布を示したものである。この図より、比較的短期間に大量の塩分がコンクリート中に浸透することがわかる。さて、コンクリート中の毛管孔隙水は、外気の湿度が低い、直射日光を受けると、コンクリート表面に移動し、水分は蒸発して溶質（塩分）のみが表層部に蓄積される。

注) 主要なものはけい酸三石灰 ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 略称 C_3S)、けい酸二石灰 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 略称 C_2S)、アルミン酸三石灰 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 略称 C_3A)、アルミン酸鉄四石灰 ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$, 略称 C_4AF) の4種である。

2.1.2 腐食メカニズム

炭酸化作用によってコンクリート中のアルカリ度が低下したり、塩化物イオンなどの有害成分の混入によって鋼の不動態皮膜が破壊されると鋼は活性態となり、水と溶存酸素の作用によって腐食を引き起こす。この場合、コンクリートが電解質となり、鋼表面において次式のようにアノード反応とカソード反応が進行する。



以上の反応によってまず水酸化第一鉄 $Fe(OH)_2$ がアノード部の鉄表面に形成され、これが酸化して水酸化第二鉄 $Fe(OH)_3$ 、 $FeOOH$ 、 Fe_2O_3 となってさび層となる。これがコンクリートの破壊をひき起こす。

コンクリート中において鉄筋が腐食しない限界のpH値は11.5といわれているが、これ以上のpH値のアルカリ性環境においてもある一定量以上の塩化物が存在すると、不動態皮膜が破壊されて鉄筋は腐食する。この限界の塩化物量はpHの増加とともに増大する (Figure 2-3)。

前述のようにコンクリートは多孔材料であり、複雑な毛細管組織を有するので、コンクリート中における酸素濃度、塩化物濃度あるいはアルカリ濃度の分布は必ずしも一様でなく、そのために濃淡電池が形成される。また、コンクリートは型枠に打ち込まれた直後から2~3時間にわたり、ブリージング (bleeding) とよばれる一種の分離現象を起こす。すなわち、砂利や砂などの個体粒子は沈下し水のように比重の軽いものは上昇する。このさい、水平に配置されている鉄筋の下側にこのような上昇水が停滞し、コンクリートが硬化した後は空隙を形成する。また、鉄筋コンクリート部材に大きいひび割れを生じた場合には、Figure 2-4に示すようにひび割れ部分の鉄筋はコンクリートに被覆されない状態となる。以上のいずれの場合にも、鉄筋の被覆部と裸部との間には活性-不動態電池が形成される。

コンクリート中の鋼材はコンクリートという腐食制御環境を介して外部環境と接しているので、以上のようなマイクロセル、マクロセルによる腐食を生じやすい (Table 2-2)。

Table 2-1 Composition of Interstitial Water Which was Extracted from Hardened Samples Made from Ordinary Portland Cement Paste¹⁾

材齢 (日)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	OH ⁻	SO ₄ ²⁻	pHの計算値
7	263	613	1	788	23	13.92
28	271	629	1	834	31	
56	332	695	3	839	44	
84	323	639	2	743	27	

Table 2-2 Classification of Corrosive Environment Factors of Reinforced Bar⁵⁾

因子 影響	一次因子		二次因子		三次因子	
	因子	その内容	因子	その内容	因子	その内容
+	(1) pH	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ および少量の NaOH, KOH セメントの品質, 富貧調査	中性化 (炭酸化)	空気中の CO ₂ との直接の接触および H ₂ O に CO ₂ が溶解して侵入する間接触	CO ₂ との接触の度合	打ち込まれたコンクリートの粗密, かぶり厚さ, ひびわれ
-	(2) 溶存酸素	コンクリート中の溶液の組成, 温度	中性化 酸素補給	同上 空気中の O ₂ との直接・間接触	同上 O ₂ との接触の度合	同上 同上
-	(3) 水分	単位水量 (水の量)	水の補給 (+補給 -補給)	設置場所, 天候 (水中 陸上)	水の侵入度合	同上
-	(4) 塩素イオン (あるいは 他の塩類)	コンクリート材料からの NaCl, CaCl ₂ などの塩類の混入 硬化後外部よりの侵入	CaCl ₂ の減少 塩素イオンの補給	セメントとの反応(?) 設置場所 (海浜地帯 海水中)	- 塩素イオンの侵入度合	- 同上
-	(5) 鉄筋にかかる応力	プレストレストコンクリート	-	-	-	-
-	(6) 鉄筋の品質	局部電池の陽極となるような異種金属その他の混入および金属組織的な異なり。	-	-	-	-
+	(7) インヒビタ	人為的混入	-	-	-	-
-	(8) 迷走電流	-	-	-	-	-
-	温度	反応速度	-	-	-	-

注(*): 因子の数値が大のとき, 腐食が小の場合(+), 反対を(-)とした。厳密の意味からはずれる場合もある。

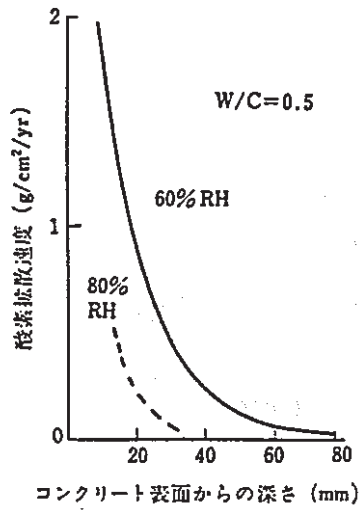


Figure 2-1 Diffusion of Oxygen into Concrete of Unsaturated State²⁾

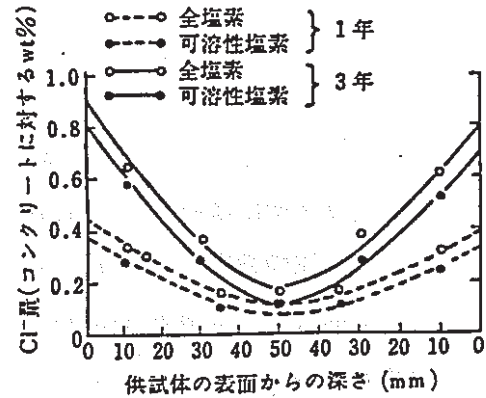


Figure 2-2 Distribution of Cl⁻ in Specimen

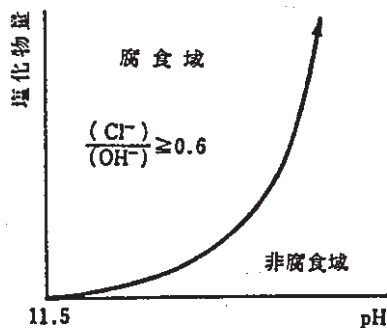


Figure 2-3 Relation between Amount of Chloride, pH and Corrosion of Iron⁴⁾

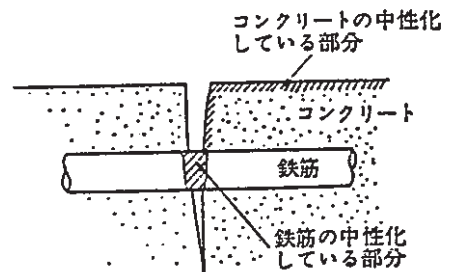


Figure 2-4 Reinforced Bar at the Part of Cracking

2.2 腐食事例

最近、コンクリートの耐久性がビル、橋梁等で問題となり、塩害、海砂使用、中性化、アルカリ骨材反応などに関心がたかまっている。

コンクリートの劣化にはTable 2-3に示すごとく、コンクリート自身の劣化と鉄筋の腐食に関連する劣化がある。永久構造物として考えられていたコンクリート構造物の腐食事例にはいずれも塩素イオンが関与しており、陸上構造物では海砂の使用、海岸・港湾構造物では塩害である (Figure 2-5)。

長期構造物の破壊事例は多いが、定量的な調査事例はあまり多くない。たとえば最近調査された50年前建造ニューヨークの洋上橋梁脚柱では、飛沫帯等の一部にひびわれ、はくりが生じていたが、かなり塩分が浸透しているものの全体として良好であったと報告されている⁸⁾。

また、片脇¹⁰⁾、蒔田¹²⁾らは、米国、カナダ、西独における凍結防止剤によるRC床板の損傷、北欧、北海道、日本海岸、沖縄におけるパイルや床版支持梁、RC橋の塩害を報告している (Figure 2-6、2-7)。この他、種々の報告がある^{17)~20)}が、コンクリートの劣化、鉄筋の腐食の事例のみで、診断手法及び評価の定量化手法が確率していないこともあつて定量的ではない。^{13)~15)}

Table 2-3 Deterioration of Concrete in Marine Water Environment⁶⁾

項目	種類		原因	コンクリート・鉄筋への影響
コンクリート自身の劣化	化学作用	水酸化石灰の溶出	接する海水への溶解, キャピラリー水への溶解	コンクリート表層からの多孔質化 pHの低下 セメントパチルスの形成と結晶体の内部膨脹
		硫酸塩による侵食	海水中の硫酸塩の作用	
鉄筋の腐食に関連する劣化	物理作用	凍結・融解作用	気象作用	コンクリートのpHの低下 塩素イオンの解こう作用による不動態皮膜の破壊
		摩耗・損傷作用	漂砂, 流水, 流木	
鉄筋の腐食に関連する劣化	コンクリート中腐食	炭酸化塩分の作用	水酸化石灰と炭酸ガスの反応 使用材料(海砂, 混和剤など)に含まれるもの。海水からの浸透	塩分・湿分の浸透と鉄筋の腐食
	ひびわれ断面における腐食		荷重・外力によるもの 乾燥・収縮によるもの	

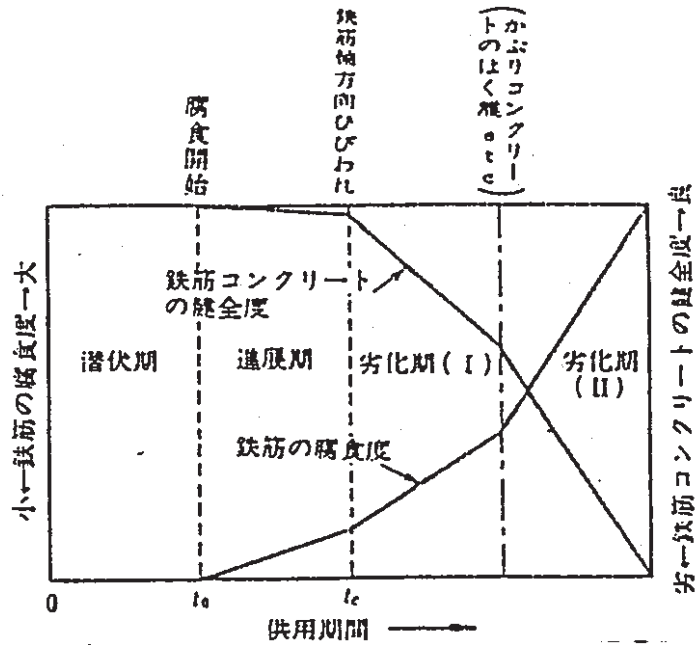


Figure 2-5 Examination of Deterioration by Salt Damaging⁷⁾

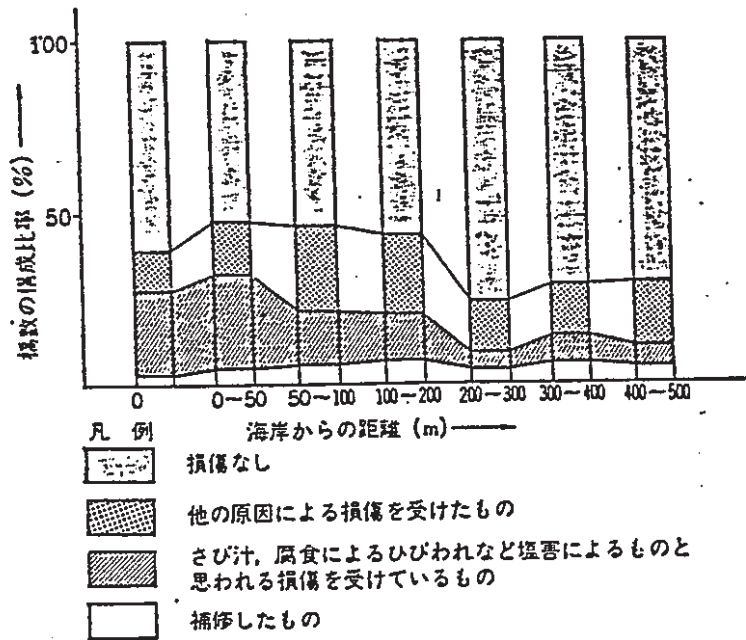


Figure 2-6 Damage of Concrete Bridge and Distance from Coast¹²⁾

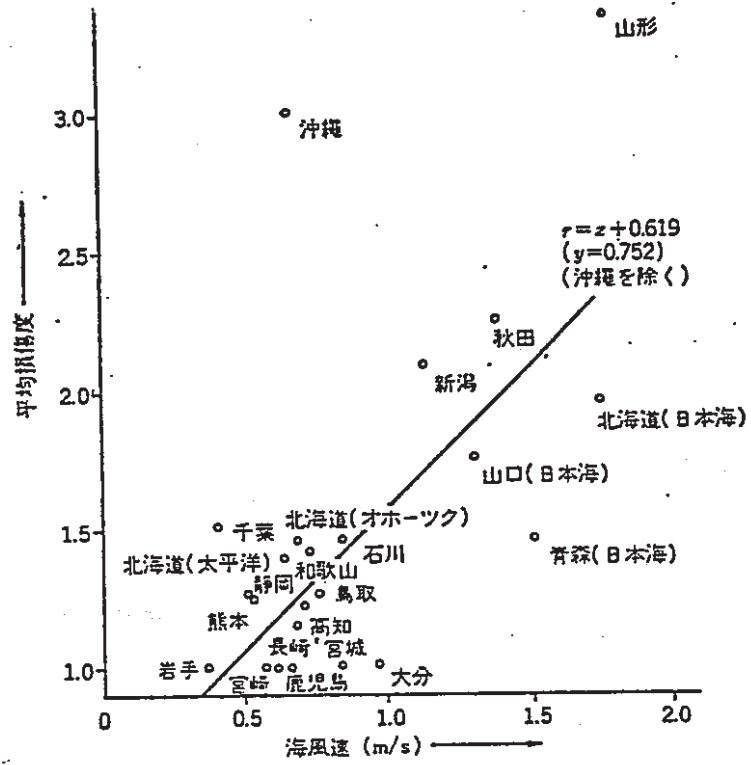


Figure 2-7 Velocities of Sea Wind and Rate of Damage¹²⁾

2.3 腐食診断・推定技術

2.3.1 塩害診断方法

コンクリート構造物の塩害調査測定項目をTable 2-4、ひび割れ診断項目をTable 2-5に示すが、これらの項目すべて行われるわけではなく、コンクリート及び内部鋼材の劣化度評価、劣化進行度の推定等の目的に合わせて選択して行われる。とくに、錆汁の流出、ひび割れ、はくり等が発見された場合には詳細な調査が必要となる。

塩害による損傷過程の中で最も長期の期間はコンクリートを打設してからコンクリート中の塩化物イオン量が臨界値に達するまでに要する期間である。

(1) 拡散方程式による予測

コンクリート中での塩化物イオンの浸透は拡散方程式

$$dC/dt = D \frac{d^2C}{dX^2} \dots\dots\dots (2-3)$$

ここに、C：コンクリート中の塩化物イオン濃度

t：期間

D：見掛けの拡散定数

X：コンクリート表面からの距離（かぶり）

を満たすことが知られている。したがって、コンクリートの塩化物イオン拡散定数がわかれば、与えられた条件下で、コンクリート中の塩化物イオン量がある臨界値に達するまでの期間として求めることができる。コンクリート中における塩化物イオンの拡散定数（ $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ 程度）については、同一配合のコンクリートを用いて実験室的に求めても良いが、実在構造物の場合では実際に測定されたコンクリート中の塩化物イオン量から推定したほうがよい。

拡散方程式の解は以下ようになる。

- ・海中のようにコンクリート表面塩化物イオン量が一定の場合

$$C(x,t) = C_0 + (C_s - C_0) \{1 - \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt})\} \dots\dots\dots (2-4)$$

ここに、 C_0 = 材料中に塩化物が含まれていたことによる初期塩化物イオン濃度
 C_s = コンクリート表面塩化物イオン濃度

- ・飛沫帯、海上大気中のように飛来塩分により表面塩化物イオン量が増大する場合

$$C(x,t) = C_0 + \int_0^t \{ (\alpha S / \sqrt{D\pi\lambda}) \cdot \exp(-x^2/4D\lambda) \} d\lambda \dots\dots\dots (2-5)$$

$$\text{あるいは } = C_0 + \alpha S [2\sqrt{t/\pi D} \cdot \exp(-x^2/4Dt) - x/D] \{1 - \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt})\} \dots\dots (2-6)$$

ここに、 S = コンクリート表面塩化物イオン到達量 (飛来塩分量)

α = コンクリート表面から内部へ塩化物が浸透する比率

現実の構造物および環境によって与えられる初期条件、境界条件のもとに基礎となる拡散の偏微分方程式そのものを用い、数値解析を行う方が簡便である。数値解析による方が、個別の構造物における種々の制約条件を反映させ易く、今後用いられる機会は増大するものと考えられる。

なお、腐食が発生してから軸方向ひび割れが生じるまでの期間については、腐食反応上酸素の拡散過程が律速過程であるとされる。しかし、酸素の拡散については、実験室的には報告され始めているものの、現場での測定例が皆無である。しかも、一旦塩化物イオン量が臨界値を越えると、実験室において得られた酸素の拡散定数を用いた場合、軸方向ひび割れが生じるまでの期間は極めて短いものと推定される。

(2) 塩化物イオン濃度の測定による診断

コンクリート中に含まれる塩化物イオン濃度の大小によって構造物を診断することも行われる。この場合、塩化物イオン濃度の分析には電位差滴定方法やクロム酸

銀-吸光光度法などの全塩分定量方法が用いられる。

混入塩分や侵入塩素と腐食との相関の例をTable 2-6、 Figure 2-8~2-12に示す。

Table 2-4 Items of Investigation on Salt Damage

(1) 非破壊調査

- ・環境条件調査：温度，湿度，塩分飛来量，環境区分（海中，飛沫帯，海上大気中），等
- ・外観調査：変色，変形，錆汁の流出，ひび割れの長さ・幅・位置・種類，等
- ・超音波伝播速度：コンクリートの品質，ひび割れ深さ，等の推定
- ・シュミットハンマーによる反発硬度の測定：コンクリートの強度，等の推定
- ・鉄筋探査機による調査：鉄筋位置，鉄筋径，配筋量，等の推定
- ・自然電位：鋼材腐食の可能性，腐食状態定，等の推定
- ・分極抵抗：腐食速度，等の推定
- ・コンクリートの電気抵抗：腐食環境の評価，等
- ・そのほか：部材たわみ，固有振動数，等

(2) 破壊調査

- ・コンクリート・コアによる調査：比重，吸水率，強度，中性化，配合推定，等
- ・塩化物イオン量調査：Cl量，全塩分，水溶性塩分，等
- ・腐食量調査：腐食深さ，腐食減量，腐食面積，等
- ・部材試験：ひび割れ強度，最大強度，靱性，等
- ・そのほか：現場空気透過試験

Table 2-5 Examination Method for Crack¹⁾

診 断 項 目		診 断 方 法 ・ 検 査 機 器 等	
施 工 時	セメント・骨材の種類	工事施工記録調査 設計図書	
	水・セメント調合比		
	防錆剤の混入		
	打設時期・方法・気象等		
施	打設状況	かぶり厚 圧縮強度測定	
	ひびわれ状況	強度	圧縮強度測定
		発生時期、位置、形状、方向	事情聴取、図面記録
		ひびわれ幅、長さ、深さ、分布	ノギス、スチールテープ、クラックスケール、折尺等。 ひびわれ幅測定目盛付ルーペ はつり（ノミ、ハンマー） 超音波測定
工	ひびわれ内部の汚染	超音波測定	
	ひびわれの変化	テーパピン 赤インク終点日付（エンドマーク）	
	劣コンクリート状況	中性化	コア採取 フェノールフタレイン指示薬
		浮き、ふくれ、剝離、脱落	打診、目視
Popat Efflo-resce		目 視	
後	通気、通水	ひびわれ幅が0.2mm以上になると顕著	
	鉄筋腐食状況	露出鉄筋	露出面積、発錆状況 コンクリートとの付着または剝離度
		塩 害	塩分分析
	内部鉄筋	電食（迷走電流）調査 腐食電位（CuSO ₄ 電極で-0.35mV以上） コンクリートの比抵抗 錆汁の有無	
状況力	構造物の変形	応力発生場所とひびわれ箇所の同定	

Table 2-6 Water-Cement Ratio, Added Amount of Salt of Concrete and Corroding Condition of Bars in Concrete²¹⁾

混入塩分量 (NaCl%・砂)	普通コンクリート—通気性の尺度：水セメント比 (%)				
	40	50	60	65	70
0	腐食しない	腐食しない	G型	G型	G型
0.01	G型	G型	G型	G型	G型
0.04	G型	G型	G型	G型	G型
0.1	G型	G型	D型	D型	D型
0.2	G型	G型	D型	D型	D型
0.3	G型	G型	D型	D型	D型

- 備考：1. プレレンコンクリートで、塩分の移動や中性化による影響を受けない場合についての比較表。
2. 自然暴露試験，促進暴露試験，既存建物の実態調査等の結果をもとに作表。
3. G型：アノードカソード比が1/10を超える場合。非常にうすい軽微な腐食。
 黒色・黄色の単色でさび層を構成している。
- D型：アノードカソード比が1/10を超えない場合。不均一凸凹状に腐食。
 黒色・黄色・赤茶色複合してさび層を形成している。

2.3.2 コンクリート中の鋼材の腐食診断

これまでコンクリート内部の鉄筋の腐食状況はコンクリートをはつって内部を観察する方法しかなかった。しかしコンクリート内部の鉄筋の腐食状況を非破壊的にしかも迅速に把握したいという要請から、いくつかの非破壊的方法が提案されている。マクロな面積での腐食を検知するセンサー、ある箇所の腐食量を測定する測定センサー、腐食速度測定センサー、防食被覆の劣化度診断センサー、環境測定センサーなどはいずれもごく最近開発が進んでいるものである。自然電位分布の測定による腐食位置の判定や鉄筋腐食を電気化学的インピーダンスを用いて測定するコンクリート中の鉄筋の腐食センサーがその代表例である。

鉄筋の腐食度と自然電位の関係をTable 2-7, 2-8に、15年経過した栈橋における実測例をFigure 2-13に示す。

また、鉄筋腐食を電気インピーダンスを用いて測定し、分極抵抗を求めて、発錆面積率と比較した例をFigure 2-14に示す。

なお、同様の手法としてコンクリート中の鋼材が腐食しているか否かを判定するだけでなく、今後の腐食の進行程度を予測するために腐食速度を測定するために、3つの電気化学的特性値（自然電位、分極抵抗、液抵抗）をコンクリート表面で測定する非破壊探査方法も提案されている。

なお、実用的な腐食の判定として、われ、自然電位、塩分量等を総合して行う一例をTable 2-9に示す。

(注) コンクリート中の酸素の拡散を理論的に考察して、1000年間の腐食を推定した事例をFigure 2-15~2-18に示す。

Table 2-7 Relation between Corrosion and Potential

腐食度	電位
腐食なし	-250 mV 以上
A	-100 mV ~ -300 mV
B	-250 mV ~ -450 mV
C	-300 mV 以下

Table 2-8 Potential and Probability of Corrosion of Reinforced Bar (ASTM)

$-200 \text{ mV} < E$	90%以上の確率で腐食が生じていない
$-350 \text{ mV} < E \leq -200 \text{ mV}$	不確定
$E < -350 \text{ mV}$	90%以上の確率で腐食が生じている

Table 2-9 Example of Judgement Standard of Corrosion¹⁶⁾

項目	水準
1. 軸方向ひびわれ	発生
2. 自然電位 (V vs Cu/CuSO ₄)	-0.35*
3. かぶり位置によるコンクリート中の塩分量 (Cl ⁻ : kg/m ²)	1.2
4. 中性化深さ	かぶり

* 主として室内実験結果による。電位差としては -0.15 V 程度。

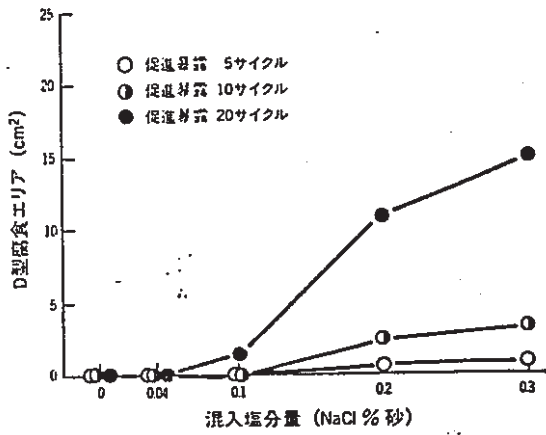


Figure 2-8 Relation between Amount of Salt Which is Mixed in Concrete and Corrosion of Reinforced Bars in Concrete²¹⁾ (Ordinary Concrete, W/C=0.65, Accelerated Exposure Test with Dry-Wet Repetition)

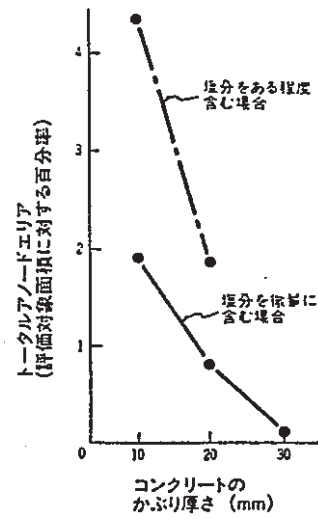


Figure 2-9 Relation between Covering Thickness of Concrete and Corroding Condition of Reinforced Bar in Concrete) (Accelerated Exposure Test was Applied.)

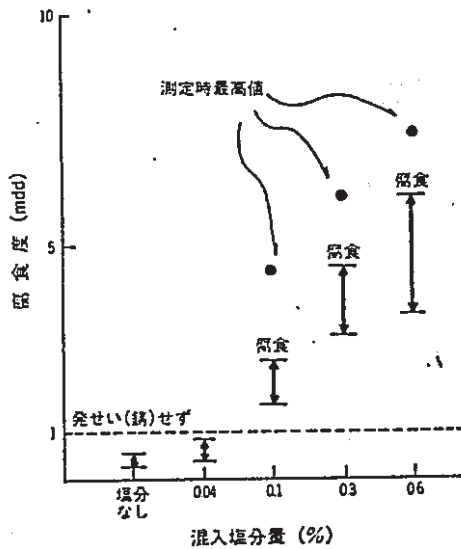


Figure 2-10 Rate of Corrosion Obtained from Values of Polarization Resistance Measurement²¹⁾ (Tested for 14 Days)

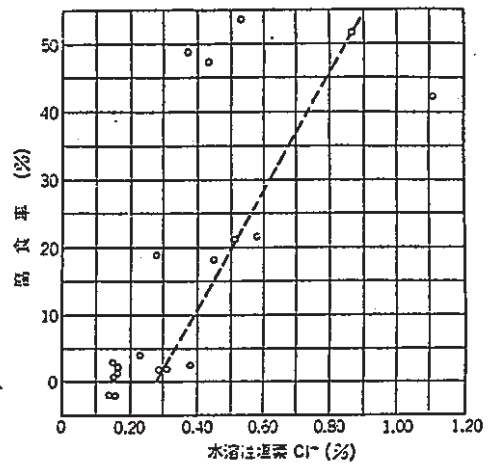


Figure 2-11 Corrosion Rate of Long Sized Concrete Reinforced Bar and Water Soluble Chlorine in Concrete²²⁾

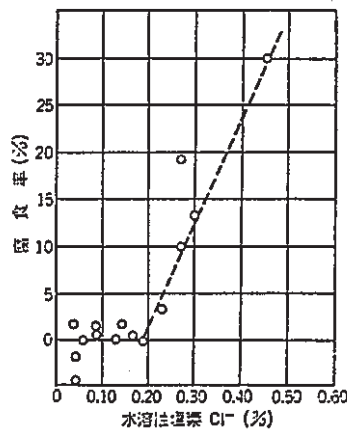


Figure 2-12 Corrosion Rate of Concrete Reinforced Bar in Core and Water Soluble Chlorine in Concrete

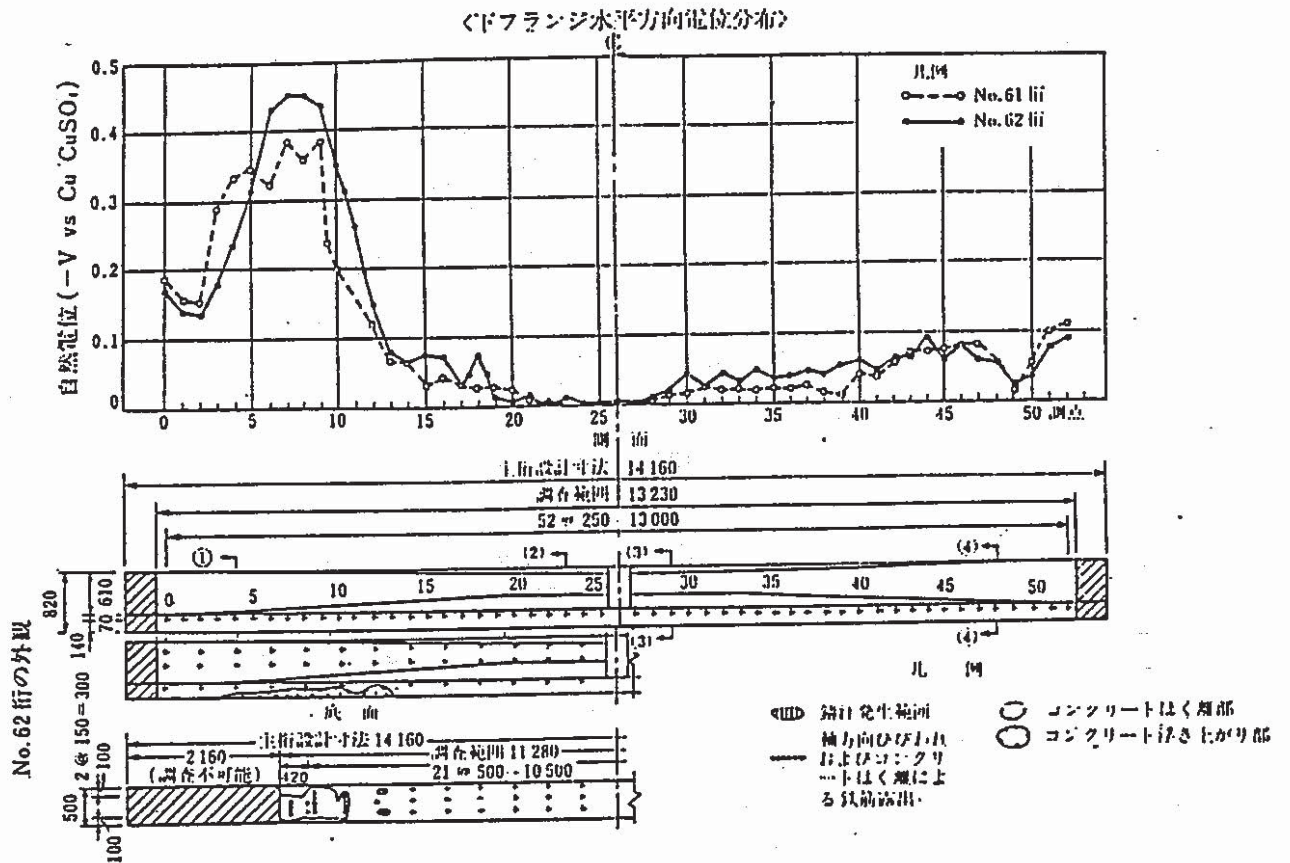


Figure 2-13 Example of Corrosion Potential Distribution in Practical Structure¹¹⁾

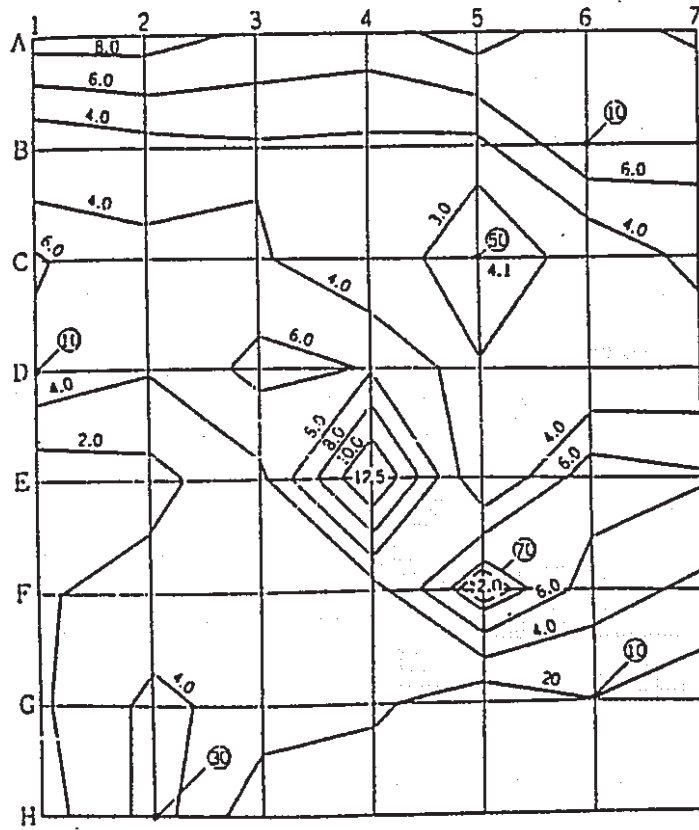


Figure 2-14 Contour Line of Inverse Number of Polarization Resistance (Apparent)⁹⁾

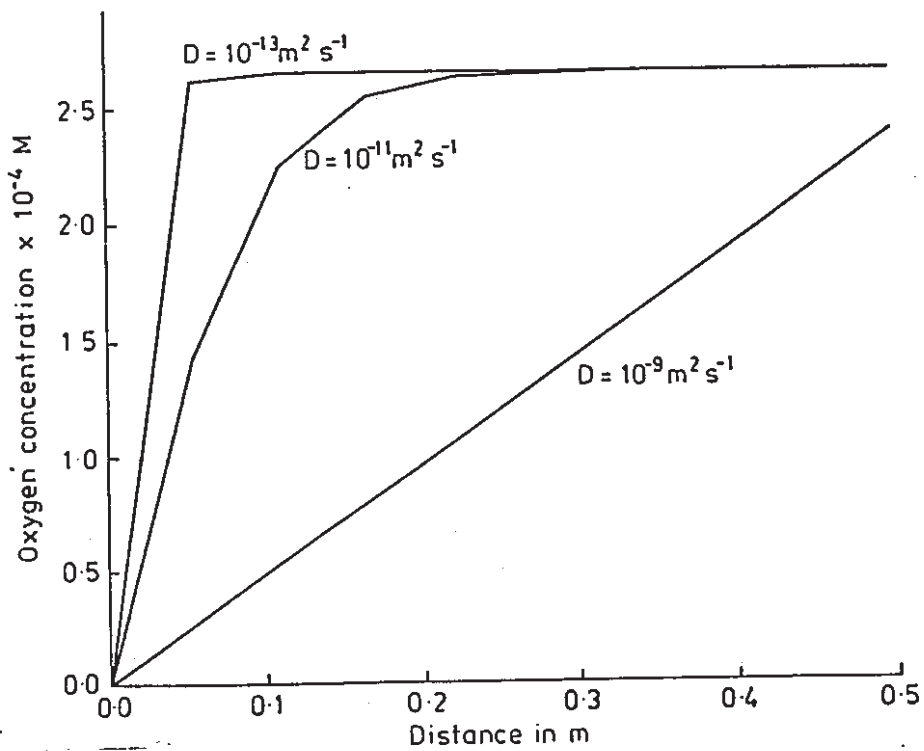


Figure 2-15 Comparison of Oxygen Concentration Profiles across the Backfill for Diffusion Coefficients 10^{-9} , 10^{-11} and $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

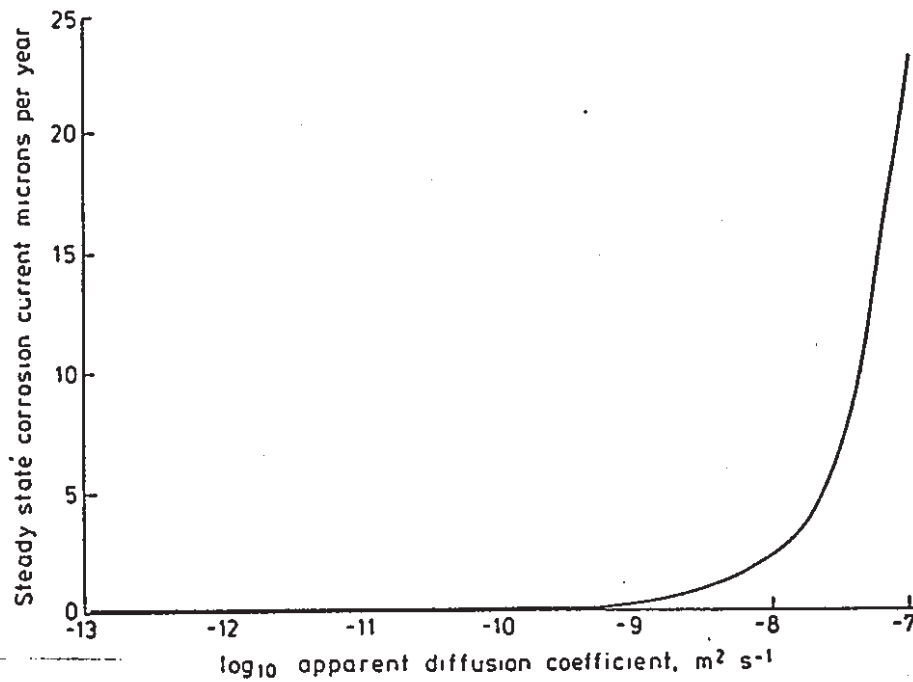


Figure 2-16 Steady Corrosion Current against Apparent Diffusion Coefficient of Oxygen²³⁾

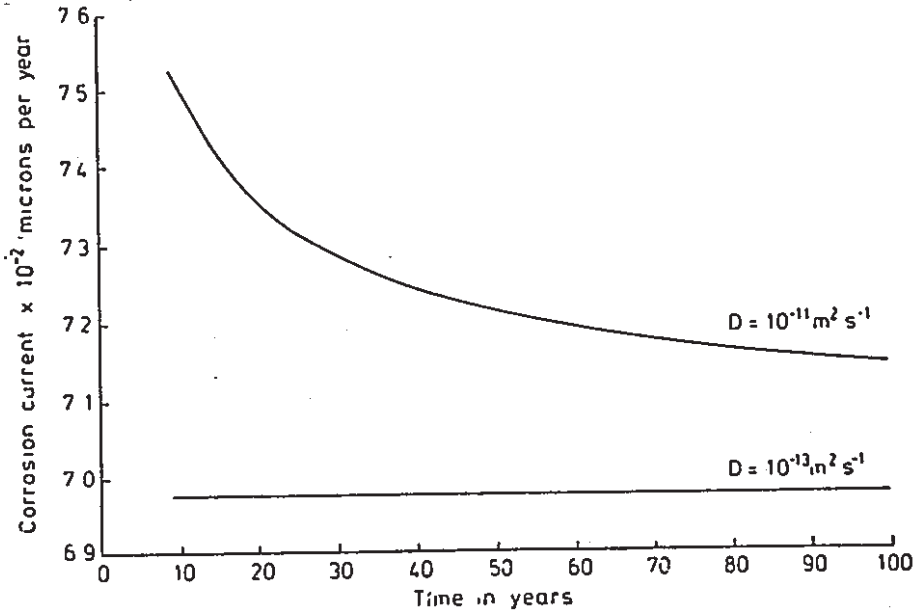


Figure 2-17 Comparison of Corrosion Current with Time for Two Different Cement Backfills, Diffusion Coefficients $10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ and $10^{-13} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (23)

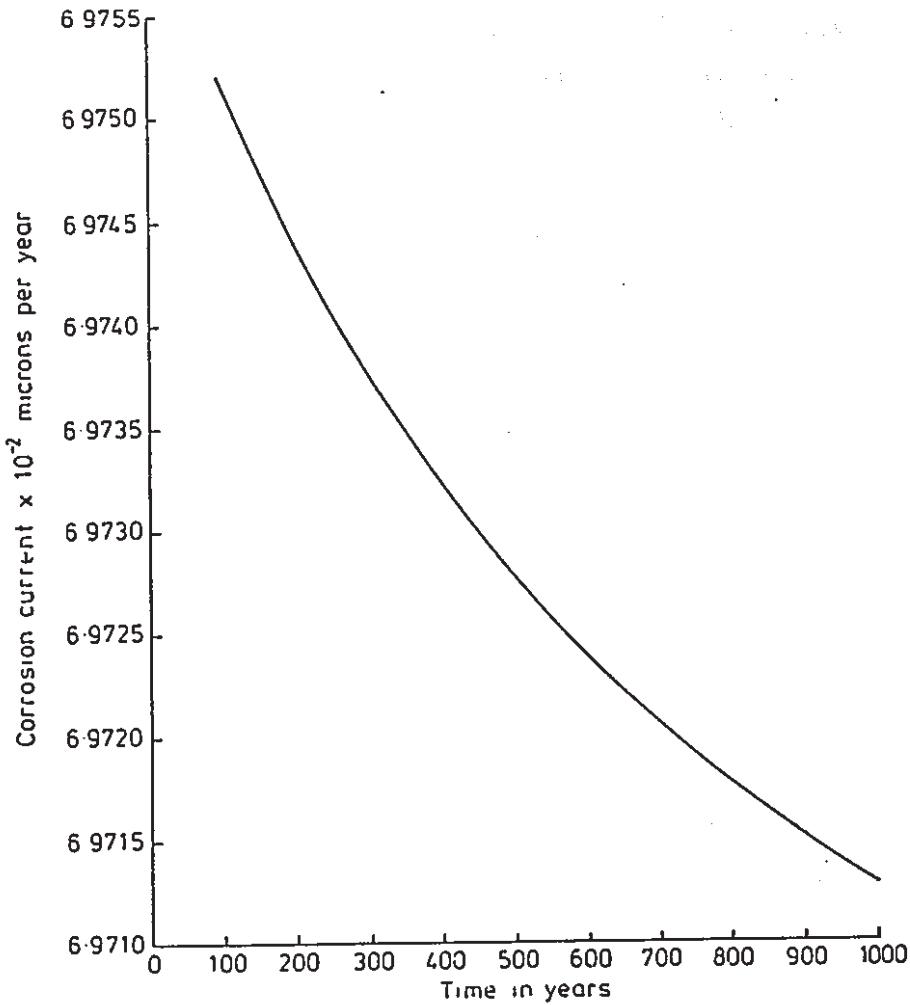


Figure 2-18 Corrosion Current against Time in Cement Backfill with Effective Diffusion Coefficient $10^{-13} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (23)

〈引用文献〉

- 1) C.L Page; *Materiaux et Constructions*, vol.16, No.91 (1983)
- 2) K.Tuutti; *Steel Concrete Electrochem. Corrosion Newsl.*, No.5/6 (1980)
- 3) 小林他: *コンクリート工学* No.83-2 (1983)
- 4) B.Erlin; G.J. Verbeck; *ACI-SP-49*, p.39 (1975)
- 5) 岸谷: *コンクリートジャーナル* vol.12, No.2 p.1 (1974)
- 6) 大郎: *運輸省港湾技術研究所報告* (1981)
- 7) 鋼材倶楽部: *防食技術講習会 [III]* P.22 (1987)
- 8) 金森: *コンクリート工学* vol. 27, No.2, p.59 (1989)
- 9) 久我他: *材料* vol.136, No.406, p.80 (1987)
- 10) 片脇: *防錆管理* No.2 p.13 (1984)
- 11) 葛目他: *非破壊検査* vol.34, No.10, p.756 (1985)
- 12) 蒔田: *土木施工* vol.26, No.10, p.21 (1985)
- 13) 片脇: *コンクリート工学*, vol.20, No.11, p.58 (1982)
- 14) 小林: *中部電食委員会資料*(1976)
- 15) 守屋他: *防錆管理* No.4, p.2 (1984)
- 16) 岡田他: *最新コンクリート工学*, p.269 (1986)
- 17) Ayoub M.T.: *Corros*, P.513 (1987)
- 18) R.G. Nurnberger: *Dtsch Ausschuss Stahlbeton*, No.390. P.59 (1988)
- 19) 月永他: *セメント技術年報* No.41, P.169 (1987)
- 20) 川上: *福井大学工学部研究報告* Vol.36, No.1 P.75 (1988)
- 21) 樫野: *セメント・コンクリート* No.468, P.30 (1986)
- 22) くす原、他: *トンネルと地下* Vol.11, No.6, P.413 (1980)
- 23) Harker A.H. et als: *Radioact Waste Manage Nucl Fuel Cycle*, Vol. 8, No.1 P.65 (1987)

3. 岩石

3.1 岩石の環境特性と腐食メカニズム

3.1.1 岩石の環境特性

(1) 岩石の種類

岩石は、自然の状態における鉱物の集合体であり、この岩石が集って岩盤を構成している。岩石は成因的に火成岩、堆積岩及び変成岩の3種類に大別でき、このうち量的には火成岩が最も多く、地殻の約95%を占めると推定されているが、地表においては堆積岩も広い地域に分布している。それぞれの岩石について、簡単に説明を加える。

(i) 火成岩

火成岩は地下深所に存在する高温のマグマと呼ばれている溶融体の冷却に従って結晶点の高い鉱物から次第に晶出して生成したものであり、その冷却の遅速によって深成岩、半深成岩、噴出岩の3つに大別される。鉱物成分の差は、マグマの冷却の過程において、結晶点が高い鉱物から順次結晶していくことによって生ずる。

Table3-1は、このときの各種の造岩鉱物の晶出する順序を示したもので、これを考慮した岩石の分類表がTable3-2である。

Table3-1の左側の岩石は酸性、すなわちマグマの分化作用の晩期に結晶した鉱物より成り、右側の岩石は塩基性、すなわち早期に結晶した鉱物より成る。従って、左側ほど石英分が多く、外見上は白色で比重も軽く、これに反して右側ほど石英分が減少して黒色を増し重くなる性質を示している。このような変化はTable3-3の岩石の化学成分によっても知ることができる。

(ii) 堆積岩

既存の岩石が風化、浸食され、風、流水、氷、海洋等の作用により地表または水底に堆積したものである。また、生物の遺骸が堆積したものも含まれる。従って、

堆積岩では火成岩のような一定の鉱物成分をもっていない。堆積岩は、岩石の破砕物の集合した破屑堆積岩 (Table 3-4 参照)、主として生物の遺骸の堆積によって堆積した有機的堆積岩 (石灰石、泥炭等)、水に溶解していた物質が、環境変化と共に水底に沈澱してできた岩石 (岩塩等) に分類できる。

(iii) 変成岩

変成岩は、既存の火成岩または堆積岩が、色々な変成作用によって、その鉱物成分および鉱物配列状態を変えられ、全く別種の岩石となったものをいう。変成岩より成る岩盤は、その生成過程より、地層処分の候補地としては不適當と考えられる。

以上より、地層処分の候補となる岩盤の岩石は、火成岩あるいは堆積岩のどちらかになるが、当然ながら、地質学的年代にわたって安定であることが必要であり、さらにオーバーパックの腐食を考える場合には、透水性、熱伝導性等が考慮されて、候補地が絞りこまれることになる。

(2) 海外での地層処分候補地の岩石

アメリカをはじめ、海外においても高レベル放射性廃棄物の地層処分が検討されているが、そこでは次のような岩石で構成される岩盤が候補となっている。

- ① 凝灰岩 : (アメリカ・ネバダ州
→ NNWS I : Nevada Nuclear Waste Site Isolation Project)
- ② 玄武岩 : (アメリカ・ワシントン州
→ BWIP : Basalt Waste Isolation Project)
- ③ 岩塩 : (アメリカ・テキサス州
→ SRP : Salt Repository Project)
- ④ 花こう岩 : (イギリス、スウェーデン、スイス)

このうち①～③に関して、Table 3-5 に各候補地の環境条件を示す。また Figure 3-1 に各候補地の位置を示す。

(3)岩盤の構造

岩盤は割れ目系と岩石とから構成される。岩盤中には節理、層理、その他大小様々な不連続面による割れ目系が発達し、岩盤の工学的性質を特徴づけており、地下水の浸透に大きな影響を与えることになる。代表的な不連続面である、節理、層理について簡単に説明を加える。

(i)節理

あらゆる種類の岩盤に発達する、最も重要な不連続面である。節理は、ある広がりのある岩体に生じた応力で形成された分離面であり、同じ方向については群として分布することが多い。1方向の場合、数方向の場合など様々である。節理面間の間隔は様々であるが数cm～数mのものが多い。特に、花崗岩など火成岩系統の岩盤で発達している。

(ii)層理面

堆積岩に発達する最も重要な構造面である。堆積岩の岩石化が進むに従い、この面は力学的な弱面を形成する。明瞭な分離面となると、これを層節理と呼ぶことがある。

節理は普通二次鉱物で埋められており、節理に沿って流体が広範囲に流れることはない。しかしながら、地層処分候補地として考える場合には、その二次鉱物が岩石の生成期とほぼ同等の時期から存在しているものか、あるいは、天水と接触していない地下深部から移動したものであることが明らかにされなければならない。

PNC TJ4369 89-001(2)

(4)岩盤の透水係数

オーバーパックの腐食を考える場合、岩盤の透水性は重要な検討要素である。透水を起こす原因について分類すると、次の5つの場合が考えられる。

- ① 岩盤全体が風化して岩石が多孔性となり、それ自体の組織を通じて漏水するもの

- ② 岩質そのものは堅硬であるが、節理、割れ目が多数発達し、それらの割れ目を通じて透水するもの
- ③ 石炭岩、または溶岩のように岩盤中に空洞があつて透水するもの
- ④ 砂礫層、火山灰、火山礫層などのように未固結のために透水するもの
- ⑤ 断層あるいは破碎帯などがあり、それら特定の地下通路より透水するもの

ただし、これらに対する考え方はそれぞれ異なっている。すなわち、

- ① 多孔質となった風化岩盤や砂礫層、火山灰、火山砂などのような未固結なものについては、一般にダルシーの法則が成立すると考えて差支えない。この種の地盤においては透水が起これば、それに伴って、地盤を構成している粒子の移動が起こり透水路が形成される。これは貫孔作用と呼ばれ、透水性地盤においては十分注意しなければならないことである。この粒子の移動は透水の流速に関係しており、透水の終端（湧出口）における流速が地盤を構成している物質の最小粒子をも流さない流速（制限流速）であるかどうかは重要な事項となる。
- ② 断層あるいは破碎帯を通る水の場合は、破碎帯内部や断層境界を通って透水するのであり、この場合にも粘土質物質を次第に洗い出して透水路を拡大するものであるから、流速にはとくに注意しなければならない。
- ③ 空洞による透水の場合は、透水路の位置及び規模を明確にすべきである。
- ④ 割れ目を通じての透水の場合には、その状態の理論的解析を行うことは殆不可能といえるが、この場合には①、②で述べたように、構成粒子の移動は考える必要はなく、一般的には透水量のみが問題となる。

参考に、日本における各種の岩盤、地盤の透水係数をTable 3-6に示す。

Table 3-1 Order of Crystallization of Rock Forming Minerals

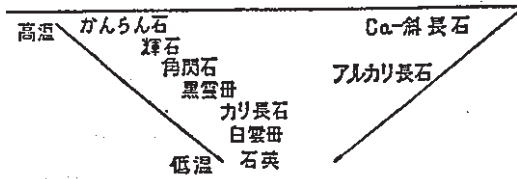


Table 3-2 Classification of Igneous Rocks

産状	鉿物 酸性 石英+正長石+ 斜長石+雲母	中性 斜長石+角閃石 または雲母, 輝石	塩基性 斜長石+輝石	超塩基性 斜長石+かんらん石
深成岩	花崗岩	閃緑岩	はんれい岩	かんらん岩
半深成岩	石英斑岩	ひん岩	輝緑岩	—
噴出岩	石英粗面岩 浮石, 黒曜石	安山岩	玄武岩	—

Table 3-3 Chemical Composition of Igneous Rocks

岩石成分	地殻	火成岩	花崗岩 (546)	流紋岩 (102)	はんれい岩 (41)	玄武岩 (198)
SiO ₂	59.07	59.12	70.18	72.77	48.24	49.06
TiO ₂	1.03	1.05	0.39	0.29	0.97	1.39
Al ₂ O ₃	15.22	15.34	14.47	13.33	17.88	15.70
Fe ₂ O ₃	3.10	3.08	1.57	1.40	3.61	5.38
FeO	3.71	3.80	1.78	1.02	5.95	6.37
MnO	0.12	0.12	0.12	0.07	0.13	0.31
MgO	3.45	3.49	0.88	0.38	7.51	6.17
CaO	5.10	5.08	1.99	1.22	10.99	8.95
Na ₂ O	3.71	3.84	3.48	3.34	2.55	3.11
K ₂ O	3.11	3.13	4.11	4.58	0.89	1.52
H ₂ O	1.30	1.15	0.84	1.50	1.45	1.62
P ₂ O ₅	0.30	0.30	0.19	0.10	0.28	0.45
CO ₂	0.35	0.10				

Table 3-4 Classification of Clastic Sedimentary Rocks

生成状態 固結度	火山碎屑	風成碎屑	水 成 碎 屑			
	固結してい ないもの	火山岩屑 (火山灰 火山砂 火山礫)	ローム土 黄土 風成砂質堆積物 (砂丘, 砂漠)	粘土 沈泥 (直径 0.05 mm 以下)	砂 (直径 2~ 0.05mm)	礫
固結してい るもの	凝灰岩 集塊岩		頁岩 粘板岩	砂岩 硬砂岩	礫岩	角礫岩

Table 3-5 Environmental Factors for Salt, Basalt, and Tuff Repositories

SALT	BASALT	TUFF
Low Moisture	Moisture	Low Moisture
pH = 3.5 to 9.5 Brine of High Ionic Content	pH = 9 & Low Ionic Content	pH = 7 & Low Ionic Content
Anoxic to Oxic with in- creasing time	Oxic to Anoxic with in- creasing time	Oxic
Lithostatic Pressure	Hydrostatic Pressure	None
Thick-Walled, Low-Carbon Steel	Stainless Steel and Low-Carbon Steel	Thin-Walled, High-Alloy Materials

PNC SJ4369 89-001(2)

Table 3-6 Permeability Coefficients of Various Rocks and Ground

岩盤・地盤の種類	場所	測定法	透水係数 (cm/s)	摘 要
未固結堆積物				
砂 礫 (段丘) 砂礫, ロームまじり (段丘)	木曾川・坂下 鬼怒川・塩谷	水量法 水量法 側型法	$(4\sim7)\times 10^{-3}$ $10^{-3}\sim 10^{-3}$ $10^{-1}\sim 10^0$	$\lambda=20\sim 30\%$ として換算
河床砂礫	千曲川・照岡	ストレーナーオーガー 定水位法	$10^{-3}\sim 10^{-6}$	
砂礫, ロームまじり (段丘) 溶岩に挟まれた砂礫層	" 小坂川・小坂	" 横坑・定水位法	$10^{-3}\sim 10^{-6}$ $(2\sim 8)\times 10^{-4}$ $(5\sim 9)\times 10^{-4}$	
岩 盤				
風化凝灰岩 (第三系) 軟質砂質頁岩 (第三系) 風化花崗岩 (まき状)	犀川 " 神戸川	たて坑・NaCl " たて坑・ NH_4Cl	$(3\sim 4)\times 10^{-4*}$ $2\times 10^{-2}\sim 6\times 10^{-4*}$ $(10.0\sim 1.3)\times 10^{-3*}$	地表部 深さ約 10 m 地表部 深さ約 6 m
風化石英斑岩	柴木川	"	$(1.8\sim 0.7)\times 10^{-3}$ $(11.9\sim 1.7)\times 10^{-3*}$ $10^{-3}\sim 10^{-5}$	
軟質凝灰岩	千曲川・照岡	ストレーナーオーガー 定水位法	$10^{-5}\sim 10^{-6}$	CL級~D級
風化輝緑凝灰岩	吉野川・穴内	ストレーナー 水量法	$10^{-4}\sim 10^{-5}$	
風化粘板岩・チャート互層 (古生層)	宇治川・喜撰山	オーガー 定水位法	$10^{-4}\sim 10^{-5}$ $10^{-2}\sim 10^{-3}$	
風化粘板岩・チャート (古生層)	"	"	$(2\sim 9)\times 10^{-4}$ $10^{-3}\sim 10^{-5}$	CL級~ C_M 級 第二ダム CL級~ C_M 級
凝灰岩	小坂川・御岳	横坑・定水位法	$(4\sim 3)\times 10^{-4}$	
火山噴出物				
火山砕屑物 火山灰	鬼怒川・土呂部 中津川	オーガー "	$10^{-4}\sim 10^{-5}$ 10^{-4} $10^{-3}\sim 10^{-4}$	深さ 5 m まで 深さ 5~10 m
安山岩溶岩, 自砕部 (古期) " (新期)	小坂川・御岳	たて坑・定水位法	$(1\sim 3)\times 10^{-2}$ $1.4\times 10^{-2}\sim 8.9\times 10^{-4}$	
破 砕 帯				
ホルンフェルス中 幅約 80 m	梓川・奈川渡	オーガー 定水位法	10^{-3} 10^{-4} 10^{-5}	角礫状部 細かい角礫状部 粘土質部 粘土質
花崗岩中 幅約 9 m	"	"	$10^{-4}\sim 10^{-5}$	
花崗岩中 幅約 6 m	"	"	$7\times 10^{-5}\sim 5\times 10^{-6}$	
粘板岩・チャート中 (古生層)	宇治川・喜撰山	"	$(3\sim 4)\times 10^{-4}$	第一ダム
粘板岩・チャート中	宇治川・喜撰山	"	$1.1\times 10^{-3}\sim 3.6\times 10^{-5}$	第二ダム
砂岩中	梓川・水殿	"	$3\times 10^{-3}\sim 3\times 10^{-5}$	粘土質
	"	"	$(2\sim 8)\times 10^{-3}$	角礫質
	"	"	$4\times 10^{-3}\sim 2\times 10^{-4}$	粘土質
	"	"	$(3\sim 6)\times 10^{-4}$	
	"	"	$(2\sim 4)\times 10^{-4}$	粘土質
	"	"	$2\times 10^{-5}\sim 8\times 10^{-6}$	角礫質~粘土質
砂岩中	梓川・稲枝	オーガー 定水位法	5.1×10^{-4}	角礫質
	"	"	1.9×10^{-5}	粘土質
	"	"	9.3×10^{-4}	粘土質
	"	"	2×10^{-3}	角礫質
	"	"	8.2×10^{-4}	角礫質
	"	"	1.4×10^{-4}	粘土質
絹状チャート中	益田川・高根	定水位	$10^{-1}\sim 10^{-4}$ $10^{-2}\sim 10^{-5}$	角礫質 粘土質

* 印以外は見かけの透水係数



Figure 3-1 Location of Proposed Sites

3.1.2 腐食メカニズ

腐食メカニズムを考える場合の岩盤の環境は、基本的には土壌の環境と類似しているとみなしてよい。すなわち、岩盤から滲出する地下水中の溶存酸素量によって腐食が律速されるメカニズムが推定される。ただし大深度地下においては、酸素量は地表に比べるとはるかに少なく、一般に腐食環境としては、良好であると考えられる。また、地下水中の溶解イオンが、腐食の進行になんらかの影響を与える場合があると考えられるが、これに関しては後述のごとく、処分候補地の地下水を用いた腐食試験によって調べられている。

さて、オーバーパックの腐食を考える場合、温度と放射線は無視できない影響因子であるが、岩石と腐食とのかかわりに関して、Figure 3-2は、オーバーパックと周囲の岩盤との接触面での温度の経時変化、Figure 3-3は放射線量の経時変化を示したものである。なお図中の数値は、ある特定の対象に関するものではなく、一般的に予想されるオーダーを代表するものである。これにより上昇温度のピーク値、従って腐食速度のピーク値は比較的初期（およそ10年後）に現れ、以後、値は続く数百年の間に急速に低下することが分かる。従って、最初の数百年の間の環境変化に留意して、腐食問題を考えることが重要である。また腐食に与える影響は、放射線量よりも温度の方が支配的であるといわれている。

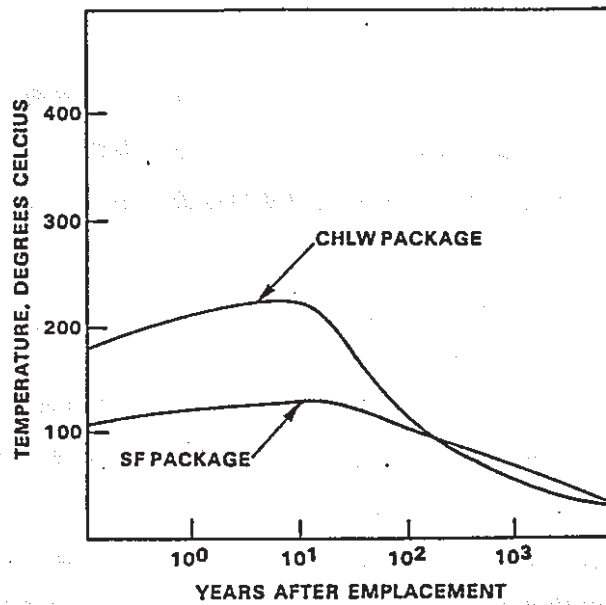


Figure 3-2 Representative Temperature Changes with Time at Outer Surface of the Waste Package Corrosion Barrier

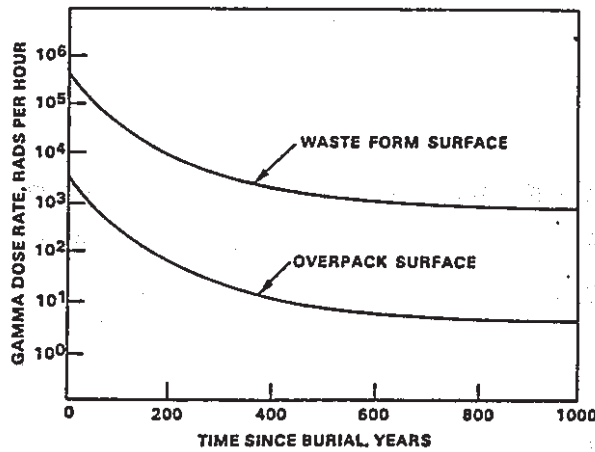


Figure 3-3 Representative Dose Rates at the Surface of Typical HLW Forms and at the Outer Surface of the Waste Package Corrosion Barrier

3.2 腐食事例

地層処分を対象とする、大深度地下環境での炭素鋼を中心とした金属材料の腐食に関しては、短期、長期ともに具体的事例がなく、実験結果の報告が現在のところ全てで、しかも実験期間は長いものでせいぜい2年である。

3.3 腐食診断・推定技術

岩盤中における、500～1000年の長期にわたる腐食量の予測については、関係する因子の検討をはじめ、多くの解明すべき問題が残っている。その中で、アメリカのMCCは、現在検討されている各プロジェクトに対応した各種の腐食試験法を提案している。Figure 3-4にその概要を示す。ただし、図に示される試験は主要なものであって、これが全てではない。

・玄武岩 (Basalt) 対応試験

Table 3-7にベンチマーク条件を示す。この3種類の試験前後の試料重量を測定比較することにより、均一的な腐食量および平均腐食速度が得られる。なお、MCC 105.1、105.4においては試料は現地の地下水成分に合わせた水と、重量比で25%のベントナイトを含む玄武岩と接触させる。またMCC 105.5においては、試料は現地の地下水成分に合わせた水からの水蒸気の雰囲気浸す。

・岩塩 (Salt) 対応試験

全面腐食試験 (MCC 105.3、102.1) と応力腐食試験 (MCC 104.1、106) の2種類が考えられている。このうち、MCC 102.1は極限条件であり、候補材の選別に有用である。

・凝灰岩 (Tuff) 対応試験

全面腐食に対する2種類の試験が考えられている。このうちMCC 105.6は、長期間にわたって温度が相対的に高く、水分がほとんど存在しえない状態を

想定したものであり、MCC 105.6はそれに引続く、温度の十分低下した状態を想定したものである。

腐食診断・推定に関して、いくつかの腐食試験の事例を以下に示す。

Table 3-8は腐食に及ぼす地下水溶解イオン（4種類：Cl⁻、F⁻、SO₄⁻、CO₃⁻）、及び温度（100、250℃）の影響を示したものである。BWIPを対象とした試験であるが、この試験条件では腐食を律速するのは温度のみで、溶解イオンの影響はないことが分かった。高温ほど腐食量は少なくなり、100℃から250℃になると腐食量は1/7になる。この理由は、鋼表面での埋め戻し材との反応により、鋼表面にイオンとシリコンに富む粘着性の強い粘土の層が形成されるめとされている。

Table 3-9～10はやはりBWIPを対象にした腐食試験で、上述のMCC 105.1の試験法による結果である。1gの地下水中に1.6gの（75%玄武岩+25%ベントナイト）を含んだペーストが用いられている。Figure 3-5は、孔食腐食速度の時間変化についてTable 3-10に示す結果を図示したものであり、時間の経過とともに腐食速度が低下することが分かる。

Table 3-11～17、Figure 3-6、7はNNWSIを対象にした腐食試験に関するもので、現地の環境条件に対する廃棄物封入容器の腐食性を調べたものである。

Table 3-7 Tests and Benchmark Conditions for Basalt

Test	Description	Reference Temperature	Reference Durations	Flow Rate	Radiation Level
MCC105.1	Static, Closed	100 and 200°C	30, 120, 300 d	None	None and 10 ⁴ R/h
MCC105.4	Flowby	100 and 200°C	30, 120, 300 d	75 ml/day	None
MCC105.5	Water Vapor	100°C	30, 120, 300 d	Undetermined	Undetermined

Table 3-8 Corrosion Data from the Groundwater Composition Effect Experiments

Run	Cl ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻ (mg/L)	CO ₃ ⁻ (mg/L)	Temperature (°C)	Corrosion ^a (mg/dm ²)	pH after test
1	780	76	0	0	100	285±3	6.9
2	0	0	0	0	100	395±4	b
3	780	0	576	120	100	141±16	8.6
4	0	0	0	120	100	398±7	b
5	780	76	576	0	100	408±10	8.2
6	0	0	576	0	250	48±3	6.7
7	0	76	576	0	250	51±1	8.0
8	0	76	0	120	250	45±1	8.3
9	780	76	0	120	250	49±9	6.8
10	0	76	576	120	100	311±14	8.8
11	780	0	0	0	250	53±2	6.5
12	780	0	576	120	250	53±3	8.2

^aThe corrosion data are mean values. The ± values indicate the maximum difference between the mean and the observed values.

^bpH not measured.

Table 3-9 Composition of Synthetic GR-4 Groundwater

<u>Species (DL)</u>	<u>Average ppm</u>	<u>Analysis Precision, Standard Deviation</u>
Na (0.03)	345	10
K (0.1)	13.8	1.0
Ca (0.02)	2.04	0.1
F (0.25)	19.7	0.5
Cl (0.10)	375	10
SO ₄ (2.0)	3.9	0.14
Si (0.01)	39.4	1
Inorg.C (0.1)	18.5	-
Org.C (0.1)	0.28	-
ph	9.5	-

(DL) = detection limit.

Table 3-10 Corrosion Penetration (MM) and Penetration Rate (MM/YR)
for ASTM A27 Cast Steel in GR-4 Groundwater at 100°C for
30D and 120D Tests

<u>Test Duration (days)</u>	<u>Measurement</u>	<u>Mean</u>	<u>Minimum</u>	<u>Maximum</u>	<u>Standard Deviation</u>		
					<u>Vessel^a (%, RSD)</u>	<u>Specimen^b (%, RSD)</u>	<u>Total^c (%, RSD)</u>
30	penetration	0.00507	0.00436	0.00549	0.00020 (3.9)	0.00022 (4.4)	0.00030 (5.9)
30	penetration rate	0.05580	0.04682	0.06070	0.00272 (4.9)	0.00242 (4.3)	0.00364 (6.5)
120	penetration	0.00828	0.00618	0.00961	0.00046 (5.5)	0.00082 (9.9)	0.00094 (11.3)
120	penetration rate	0.02442	0.01818	0.02828	0.00138 (5.6)	0.00241 (9.9)	0.00277 (11.4)

a) Standard deviation between vessels.

b) Standard deviation of specimens within vessels.

c) $SD_{TOT} = \sqrt{SD^2_{SPEC} + SD^2_{VESS}}$

Table 3-11 Major Element Bulk Composition for Reference Welded Tuff

	Typical Range (wt %)
SiO ₂	68-75
TiO ₂	0.0-0.4
Al ₂ O ₃	10-17
Fe ₂ O ₃	0.1-2.0
FeO	0.1-2.0
MnO	0.0-0.2
MgO	0.1-1.5
CaO	0.5-2.5
Na ₂ O	1.0-6.0
K ₂ O	2.0-7.0
P ₂ O ₅	0.0-0.2
S	0.0-2.0
H ₂ O	1.0-5.0

Table 3-12 Reference Groundwater Composition for Tuff Repositories
(Based on Composition of Jackass Flats Well J-13 at the
Nevada Test Site)

	Concentration (mg/liter)
Lithium	0.05
Sodium	51.0
Potassium	4.9
Magnesium	2.1
Calcium	14.0
Strontium	0.05
Barium	0.003
Iron	0.04
Aluminum	0.03
Silica	61.0
Fluoride	2.2
Chloride	7.5
Carbonate	0.0
Bicarbonate	120.0
Sulfate	22.0
Nitrate	5.6
Phosphate	0.12

pH - slightly basic (7.1)

Table 3-13 Dimensions and Power Load Outputs for Reference Waste Packages

Waste Package	Canister** Outer Diameter (cm)	Waste Length (cm)	Canister Length (cm)	10 yr old Power Load (kw)
CHLW	32.0	264	300	2.21
DHLW	61.0	231	300	0.42
S.F.-BWR	57.0	413.7	450*	3.42
S.F.-PWR	50.0	410.6	450*	3.30

* length = (1.05 x Fuel Rod length) + pintle length of 16.5 cm.

** assumed canister wall thickness is 9.8 ± 0.3 mm.

Table 3-14 Experimental Data Indicating Water Chemistry for a Repository in the Topopah Spring Tuff

Expected High-Temperature Composition
Based on J-13 Reacted with Topopah Spring Tuff

Species	Concentration (mg/L)	
	150°C	90°C
Si	80	40
Na	40	40
K	9	8
B	0.1	0.12
Ca	3	8
Mg	0.1	0.1
Fe	0.02	0.01
Al	1.5	0.5
F ⁻	2	2
Cl ⁻	7	7
NO ₃ ⁻	9	10
SO ₄ ²⁻	18	17
HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	80	90
pH	9	8.5

Table 3-15 Alloy Composition for Reference and Alternative Canister and Overpack Materials

Common Alloy Designations	UNS* Designation	Chemical Composition (weight per cent)							Other Elements
		Carbon (max.)	Manganese (max.)	Phosphorus (max.)	Sulfur (max.)	Silicon (max.)	Chromium (range)	Nickel (range)	
304L	S30403	0.030	2.00	0.045	0.030	1.00	18.00-20.00	8.00-12.00	N: 0.10 max
316L	S31603	0.030	2.00	0.045	0.030	1.00	16.00-18.00	10.00-14.00	Mo: 2.00-3.00 N: 0.10 max
321	S31200	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	17.00-19.00	9.00-12.00	Ti: 5 x C min
825	N08825	0.05	1.0	not specified	0.03	0.5	19.5-23.5	38.0-46.0	Mo: 2.5-3.5 Ti: 0.6-1.2 Cu: 1.5-3.0 Al: 0.2 max

(Information adapted from ASTM specifications A-167, B-424, refer to ASTM Annual Book of Standards, ASTM, Philadelphia (1982))

Note: Other stainless alloys mentioned in text: 317L is similar to 316L but with the Mo content increased to 3.00-4.00 and the Cr levels adjusted to 18.00-20.00 and the Ni levels to 11.00-15.00. 347 is a niobium stabilized stainless steel otherwise similar to 321. Nb content is specified as 10 x C content.

Table 3-16 Corrosion Test Results for Different Steel Coupons
Exposed to 100°C Tuff-Conditioned Water and Steam
1000-hour Exposure of Triplicate Coupons

Material	100°C Saturated Steam Atmospheric Pressure		100°C J-13 Water Conditioned with Crushed Tuff Rock	
	Corrosion Rates (µm/yr)	Surface Condition after Exposure	Corrosion Rates (µm/yr)	Surface Condition after Exposure
C1020 carbon steel	43.43; 41.66; 60.20	Attack in all 12 crevices**; localized attack elsewhere	23.37; 29.97; 31.73	Attack in all 12 crevices; some light localized attack elsewhere
A36 carbon steel	42.67; 46.48; 58.42	Attack in 5 crevices; much localized attack elsewhere	32.77; 39.35; 36.83	Attack in 9 crevices; some localized attack elsewhere
A366 carbon steel	40.39; 52.07; 62.74	Light attack in 7 crevices; much localized attack elsewhere	27.94	25.65; 30.73; very light localized attack elsewhere
2.25 Cr-1 Mo alloy steel	7.87; 12.45; 15.49	Attack in 7 crevices; some localized attack elsewhere	29.21; 29.97; 31.75	Attack in all 12 crevices; considerable localized attack elsewhere
9 Cr - 1 Mo alloy steel	1.52; 1.78; 1.02	No evidence of crevice or other localized attack	4.06; 3.05; 3.30	No evidence of crevice or other localized attack
409 stainless steel	nil*; nil; nil	No evidence of crevice or other localized attack	nil; nil; nil	No evidence of crevice or other localized attack
416 stainless steel	nil; 0.25; 0.25	No evidence of crevice or other localized attack	0.25; 0.25; 0.25	No evidence of crevice or other localized attack
304L stainless steel	nil; 0.25; nil	No evidence of crevice or other localized attack	nil; 0.25; nil	No evidence of crevice or other localized attack
316L stainless steel	nil; nil; nil	No evidence of crevice or other localized attack	0.51; 0.51; 0.51	No evidence of crevice or other localized attack
317L stainless steel	0.25; nil; 0.13	No evidence of crevice or other localized attack	0.25; 0.51; 0.76	No evidence of crevice or other localized attack

* nil is less than 0.13 µm/year, which is based on our weight loss detection limit.
** The creviced washers contain 12 separated slots.

Table 3-17 Corrosion Results for Carbon, Alloy and Stainless Steel Coupons in Radiated Environments (2-month Exposure Data)

Material	Environment	Corrosion Penetration Rate (µm/yr)	
		105°C(a)	150°C(b)
		3 x 10 ⁵ rads/hr	6 x 10 ⁵ rads/hr
C1025	J-13 water	34;37;36;36;36 Avg: 36	107;23;20;126;18;16;18 Avg: 47
	J-13 + tuff	36;57;63;36;51 Avg: 47	45;41;35;34;35 Avg: 38
9 Cr - 1 Mo	J-13 water	14;16;14;13;15;17 Avg: 15	13;14;11;13;9.7;11;16 Avg: 13
	J-13 + tuff	20;20;21;22;21;23 Avg: 21	41;30;32;26;23;50;38 Avg: 34
304L (Solution annealed)	J-13 water	0.31;0.31	0.36
	J-13 + tuff	0.29;0.32	0.31
304L (solution annealed + "sensing" condition)	J-13 water	0.23;0.37	0.51
	J-13 + tuff	0.25;0.30	0.55

(a) Tests conducted in Inconel 600 vessel.
(b) Tests conducted in Titanium - Grade 2 vessel.

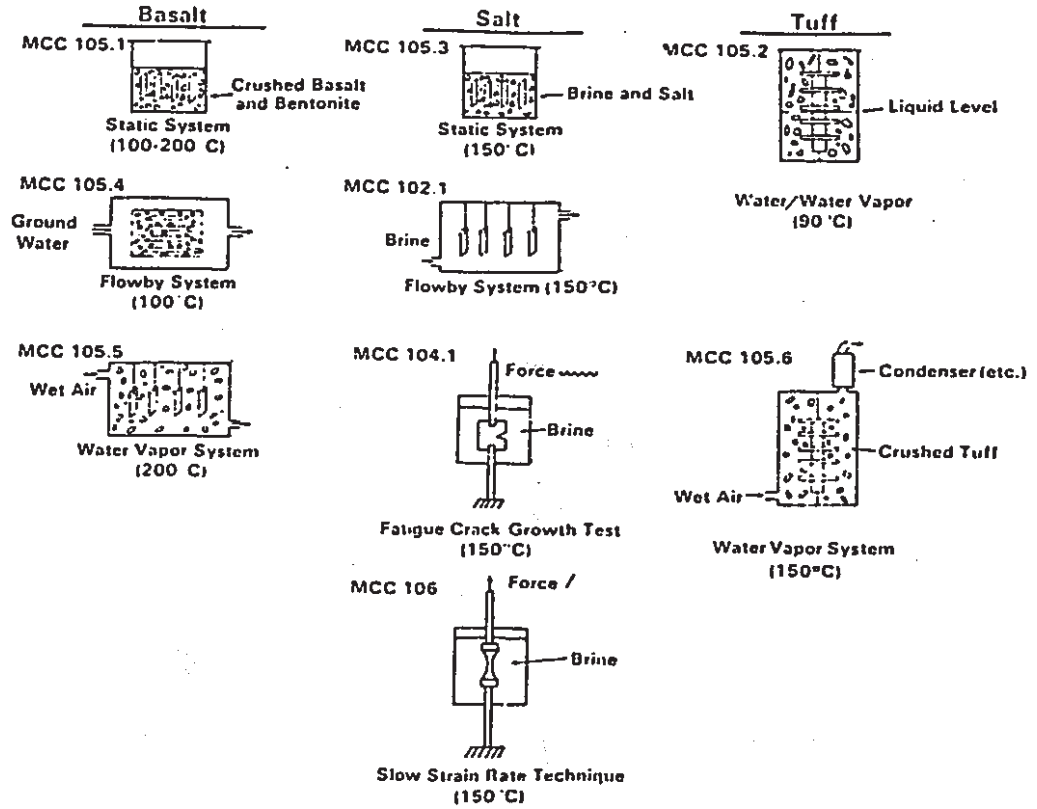


Figure 3-4 Schematic of MCC Corrosion Tests for Basalt, Salt, and Tuff Repositories

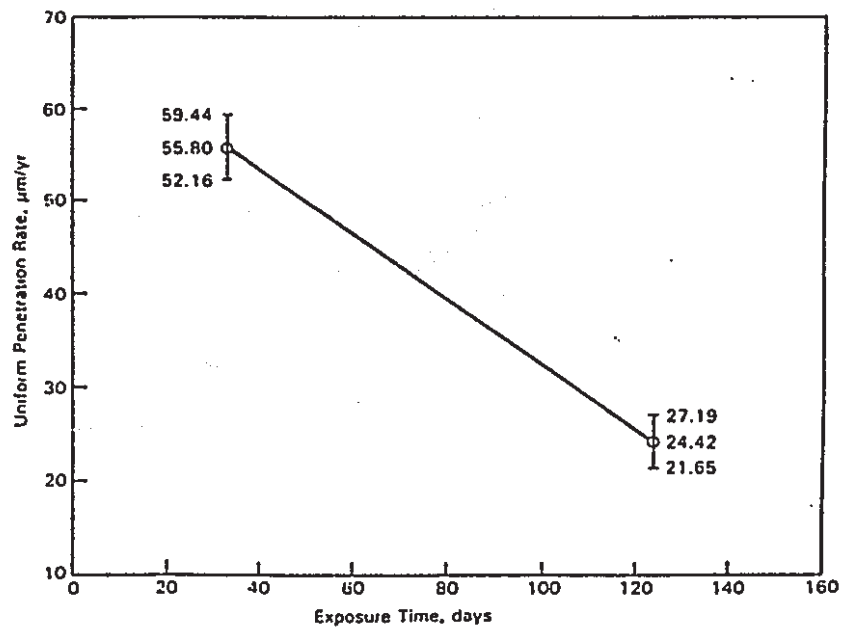


Figure 3-5 Average Penetration Rate vs. Duration of Test for 100°C MCC 105.1 Benchmark Tests. Error Bars are One Standard Deviation (Single Specimen) above and Below Average Penetration Rate

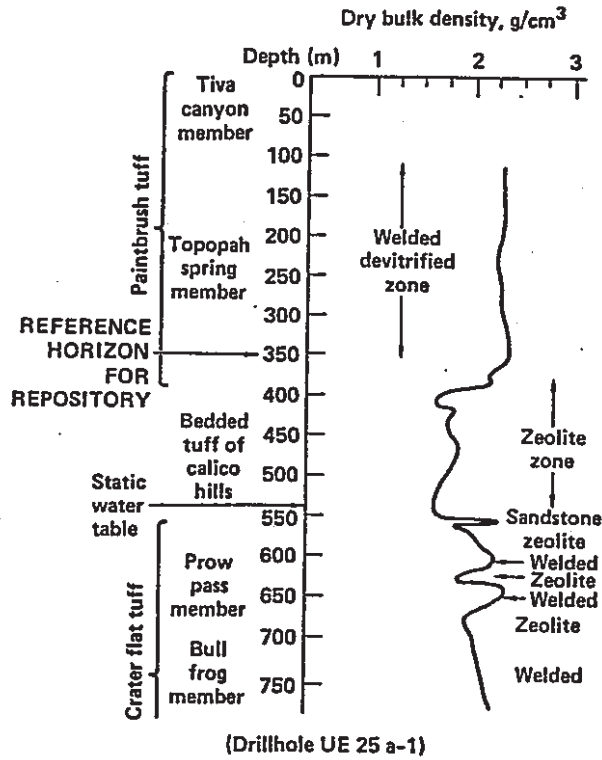


Figure 3-6 Representative Stratigraphic Section in Nevada Tuff (Drillhole UE 25 a-1)

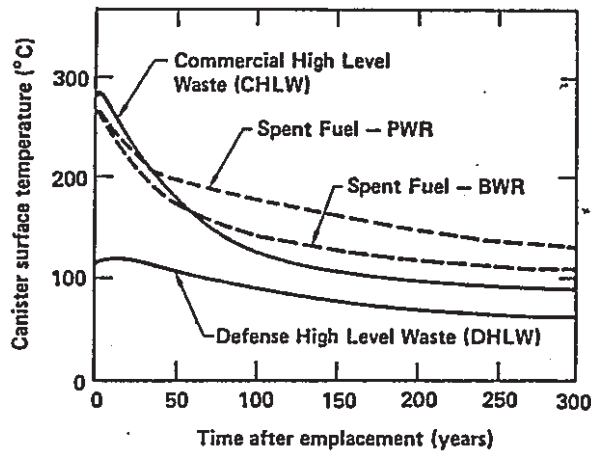


Figure 3-7 Comparative Canister Surface Temperature-Time Profiles for Different Waste Packages in a Tuff Repository (Vertical Emplacement, 50 KW/acre Areal, Loading, Dimensions given in Table 3-9)

<引用文献>

- 1) 田中治雄：土木技術者のための地質学入門、山海堂 (1964)
- 2) 土質工学ハンドブック改訂編集委員会：土質工学ハンドブック (1982版)
(1982)
- 3) NBS : NBS Bianual report,NURGE/CR-4735 Vol.1 (1986)
- 4) Kircher,J.F., et als : Corrosion 84,No.197,pp.197/2~6 (1984)
- 5) Anantatmula,R.P., et als : CSOE Rep.,No.RHO-BW-SA-391-P,PP.273-278
(1985)
- 6) Merz,M.D., et als : Rep. of Scientific Basis for Nuclear Waste Management
Symposium,PNL-SA-12326 (1984)
- 7) Mccright.R.D., et als : Corrosion 84,No.198,pp.198/2~24 (1984)

4. ベントナイト

4.1 ベントナイトの環境特性と腐食メカニズム

4.1.1 ベントナイトの環境特性

(1) ベントナイトについて

ベントナイトは、今から約100年前に、アメリカ・ワイオミング州で発見され、その地層名「ベントン」をとって名称がつけられたもので、白亜期から第三紀に、海底や湖底等に堆積した火山灰が物理的、化学的作用を受けて生成された、モンモリロナイトを主成分とする粘土鉱物である。

なお、粘土鉱物は主として珪素、アルミニウム、鉄、マグネシウム、アルカリ金属、アルカル土金属、及び水で構成される結晶性または非晶質物質（含水珪酸アルミニウム塩鉱物）であるが、ほとんどの粘土鉱物はいくつかの基本分子構造の組合せによる層構造をなしている。Table4-1は粘土鉱物の一覧を示したものである。

(2) ベントナイトの特徴的性状

(i) 膨潤

ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは、Figure4-1に示すごとく、二つの珪酸四面体層の間にギブサイト層が挟まった3層構造を有する。そしてこの構造間の結合が比較的に弱いため、そこに水分子や分極化した有機物分子が容易に入り込み、膨潤する。それが自由膨張の場合には、原体積の8~10倍になることもある。また、ベントナイトにはNa型とCa型があり、前者は膨潤が大きく、後者は非常に小さい。これは粒子表面に吸着しているイオンの種類と量で異なるためである。Figure4-2は、水中における膨潤の様子を、模式的に示したものである。地層処分には、膨潤の大きいNa型が用いられる。

(ii)イオン交換性

粘土鉱物は電氣的に中立ではなく、多かれ少なかれ帯電していることが知られている。この帯電の理由は同型置換と破壊部原子価に基づいている。同型置換とは層格子中のSi、Alの一部がAlやFe、Mgに置換したことによって電氣的中立が破れ、粘土粒子表面に負電荷が生じるものである。2:1型粘土鉱物の負電荷は大部分が同型置換によっている。一方、破壊部原子価とは、層構造の粘土粒子の端部で結晶格子中のAl、Si、O、OHの電離の仕方に応じて、正または負の電荷を生じることによっている。Figure4-3に示すように、間隙水の水素イオン濃度、すなわちpHによって変化し、pHの増大につれて破壊部原子価による負電荷は上昇する。従って、酸性側(pH<4)では粘土粒子端部は正電荷をもち、同型置換によって負電荷をもつ粘土粒子の面部を引き寄せ、電氣的クーロン結合が生じる。ただし、粘土粒子全体としては同型置換の影響が大きく、トータルとしては負電荷を示す。

この粘土粒子表面の負電荷は、間隙水中の陽イオンの吸着によって電氣的中立化される。吸着される陽イオンは、他の陽イオンと容易に入れ替わることができ、交換性陽イオンと呼ばれる。この総量が粘土の陽イオン交換容量(CEC)であり、粘土乾燥質量100g当りの陽イオンのミリグラム当量(meq/100g)で表される。なお陽イオン交換現象は、

- ・ 粘土粒子(粘土鉱物の種類と吸着陽イオン等)
- ・ 間隙水(交換性陽イオンの種類と濃度、pH等)
- ・ 温度

等によって左右されるが粘土の物理的性質の多くは、この交換吸着した陽イオンの性質に影響される。即ち、もしも他の条件が同じであれば、粘土鉱物の表面電荷あるいは比表面積の増大、交換性陽イオン価の減少、等は膨潤量を増加させる。また、間隙水中の塩類濃度が増大すると、膨潤量は減少する。

(iii)不透水性

粘土鉱物を多く含む土においては、水の浸透する各々の間隙孔は小さく、しかも粒子の表面電荷により水分子を引き付けるために、その透水性は極めて低い。吸着水の物質は間隙中の自由水の物質と著しく異なっている。強吸着水の場合、そ

の密度は 1.4 g/cm^3 、沸点は 200°C 、氷点は -78°C 、粘性は自由水の約100倍であるとされている。またその結合力は 1000 kgf/cm^2 以上、静水圧の法則が成立せず、電解質物質を殆ど溶解しないといった性質を有している。

(3)埋め戻し材への適用

ベントナイトは上述のような諸特性をもつわけであるが、このベントナイトを地層処分の埋め戻し材に適用することを考えた場合の、オーバーパックの腐食に関わるいくつかの要素について、簡単に触れることにする。

・透水性

ベントナイトは高密度に圧縮された場合、透水性が大きく低下する。オーバーパックの腐食を考える場合、最も考慮しなければならないのは、環境の地下水との接触の問題であるが、そこに圧縮されたベントナイトが介在することによって、地下水の浸透を効果的に低下させることができる。Figure4-4はベントナイトの乾燥密度と透水係数の関係を示したものである。これによると、乾燥密度が $1.5\text{g/cm}^3 \sim 2.2\text{g/cm}^3$ の範囲で $10^{-11}\text{ cm/sec} \sim 10^{-13}\text{ cm/sec}$ となる。また、Table4-2はベントナイトの透水係数を示したものである。同表にはベントナイトに石英を混入させた場合の効果も示されているが、混入率を増すと透過率が大きくなる傾向を示しているが、ベントナイトが50%以上であれば、ほぼ必要な値が得られる。

・拡散

ベントナイトは透水係数が小さいので、地下水等の浸透は拡散によって支配的に行われる。実験によれば、初期含水率5%、密度 2.1g/cm^3 のベントナイト(Na型)では拡散係数は $1.7 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{sec}$ という値が得られている。

・膨潤

ベントナイトが膨潤することにより、高い防水性が得られるようになる。密度が 2.0g/cm^3 以上になれば膨潤圧は急激に増大し、 70MPa 以上に達する。一方、 2.0g/cm^3 以下であれば、増大の程度はそれほど大きくない。

Table 4-1 Summary of Clay Minerals

構 造		鉱 物	
層 状 構 造	三層構造 (2:1型)	パイロフィライト (pyrophyllite) 滑 石 (talc)	
		スメクタイト (smectite)	モンモリロナイト (montmorillonite)
			サポナイト (saponite)
		パーミキュライト (vermiculite)	
	雲 母 (mica) イ ラ イ ト (illite)		
	四層構造 (2:1:1型)	緑 泥 石 (chlorite)	
二層構造 (1:1型)	カオリナイト (kaolinite) ハロイサイト (halloysite)		
複 鎖 構 造	アタプルジャイト (attapulgite)		
非 結 晶 質	アロフェン (allophane)		

Table 4-2 Hydraulic Conductivities and Swelling Pressures of Clay Compacts

	As-pressed density (g/cm ³)	Thickness (cm)	Hydraulic head (MPa)	Hydraulic gradient (cm/cm)	Hydraulic conductivity (cm/s)	Swelling pressure (MPa)
	Sodium bentonite					
	2.34	0.88	15.2	1.7 × 10 ³	7.6 × 10 ⁻¹²	47 ^b
	2.26	0.92	15.0	1.7 × 10 ³	6.4 × 10 ⁻¹²	51
	2.22	0.93	15.4	1.7 × 10 ³	6.6 × 10 ⁻¹²	50
	2.15	0.48	15.2	3.2 × 10 ³	1.0 × 10 ⁻¹²	36 ^a
	2.13	0.97	14.6	1.5 × 10 ³	5.7 × 10 ⁻¹²	58 ^a
			20.3	2.1 × 10 ³	5.5 × 10 ⁻¹²	58 ^a
			7.1	7.5 × 10 ³	4.6 × 10 ⁻¹²	58 ^a
	2.11	0.49	3.8	7.9 × 10 ³	7.3 × 10 ⁻¹²	37 ^a
	2.04	1.02	20.7	2.1 × 10 ³	6.7 × 10 ⁻¹²	—
	2.04	0.51	7.2	1.4 × 10 ³	9.8 × 10 ⁻¹²	38 ^a
	1.97	1.05	15.6	1.5 × 10 ³	1.2 × 10 ⁻¹²	41 ^c
	1.94	1.07	15.1	1.4 × 10 ³	3.0 × 10 ⁻¹²	10
	1.83	1.13	14.4	1.3 × 10 ³	2.6 × 10 ⁻¹²	12
	1.73	0.30	15.1	5.1 × 10 ³	5.8 × 10 ⁻¹²	7
	1.71	1.21	13.1	1.1 × 10 ³	7.1 × 10 ⁻¹²	7
	1.44	2.88	14.5	5.1 × 10 ³	8.4 × 10 ⁻¹²	3
	2.22	0.94	15.0	1.6 × 10 ³	8.3 × 10 ⁻¹²	40 ^{a,d}
	2.20	0.94	14.8	1.6 × 10 ³	1.1 × 10 ⁻¹²	28 ^{a,e}
	2.12	0.98	15.2	1.6 × 10 ³	1.2 × 10 ⁻¹²	41 ^f
	2.07	1.00	16.1	1.6 × 10 ³	1.5 × 10 ⁻¹²	31 ^a
	Calcium bentonite					
	2.11	0.98	15.4	1.6 × 10 ³	1.6 × 10 ⁻¹²	31 ^b
			20.7	2.1 × 10 ³	1.5 × 10 ⁻¹²	31 ^b
			6.7	7.2 × 10 ³	1.4 × 10 ⁻¹²	—
	2.11	0.98	15.5	1.6 × 10 ³	1.9 × 10 ⁻¹²	35
	2.09	0.99	20.7	2.1 × 10 ³	1.3 × 10 ⁻¹²	—
	2.08	0.99	15.2	1.6 × 10 ³	3.1 × 10 ⁻¹²	14 ^c
	2.04	1.02	15.2	1.5 × 10 ³	2.0 × 10 ⁻¹²	19
	1.89	1.10	15.8	1.5 × 10 ³	3.7 × 10 ⁻¹²	16
	1.88	1.10	15.2	1.4 × 10 ³	4.0 × 10 ⁻¹²	13
Clay/sand ratio	1.69	1.22	14.3	1.2 × 10 ³	7.0 × 10 ⁻¹²	5
	1.39	2.99	7.1	2.4 × 10 ³	1.2 × 10 ⁻¹¹	<1
	Sodium bentonite/sand mixture					
1:3	2.10	2.95	3.4	1.2 × 10 ⁴	6.6 × 10 ⁻¹⁰	—
1:1	2.12	0.98	15.5	1.6 × 10 ³	4.6 × 10 ⁻¹²	—
			6.9	7.2 × 10 ³	3.3 × 10 ⁻¹²	—
			20.7	2.2 × 10 ³	4.4 × 10 ⁻¹²	—
1:1	2.09	0.99	16.8	1.7 × 10 ³	7.5 × 10 ⁻¹²	22 ^j
			16.6	1.7 × 10 ³	6.5 × 10 ⁻¹²	22 ^j
			20.8	2.1 × 10 ³	5.7 × 10 ⁻¹²	21 ⁱ
			7.1	7.3 × 10 ³	4.6 × 10 ⁻¹²	—
3:1	2.18	0.95	15.4	1.6 × 10 ³	7.4 × 10 ⁻¹²	44 ^h
			15.1	1.6 × 10 ³	7.1 × 10 ⁻¹²	44 ^h

^a22000 N (5000 lb) confining force.

^b2200 N (500 lb) confining force.

^cTuff groundwater.

^dIrradiated 40 days (9.5 × 10³ Rad γ from ⁶⁰Co).

^eClay heated 54 days at 300 °C.

^fClay heated 6 months at 100 °C.

^gClay heated 6 months at 300 °C.

^h27000 N (6000 lb) confining force.

ⁱ15000 N (3450 lb) confining force.

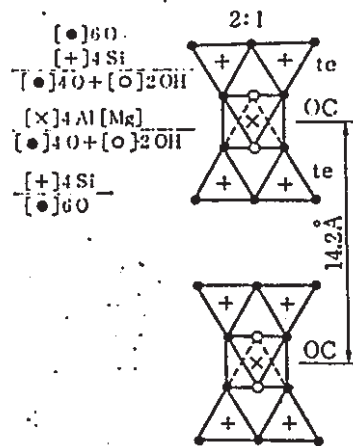


Figure 4-1 Basic Structure of Montmorillonite

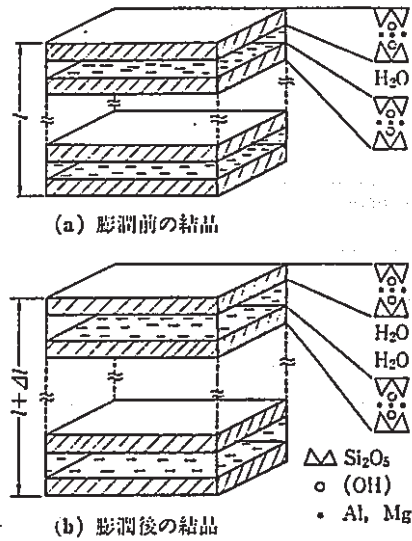


Figure 4-2 Mechanism of Swelling

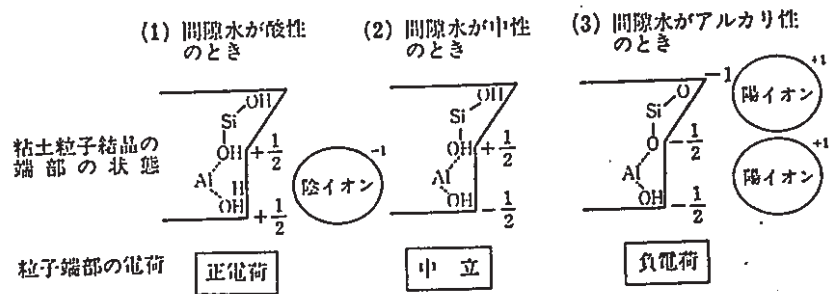


Figure 4-3 Electric Charges of Terminal Points of Clay Grains

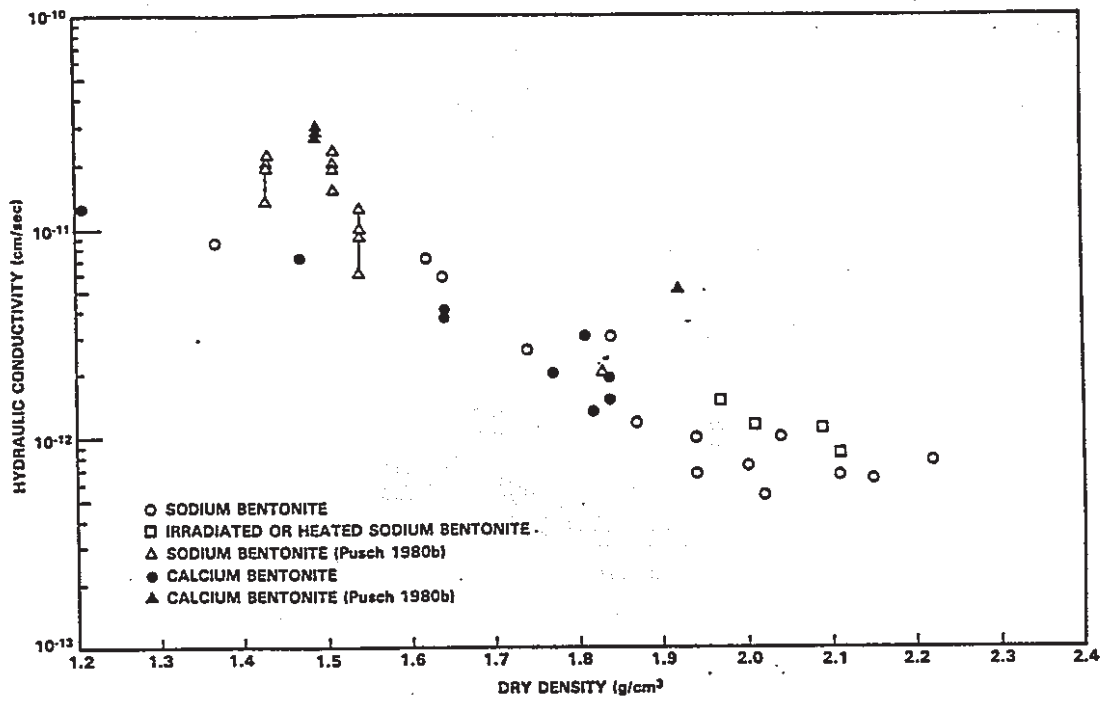


Figure 4-4 Hydraulic Conductivity of Compacted Bentonite at Various Dry Densities

4.1.2 腐食メカニズム

ベントナイトからの腐食性物質の供給は、主に拡散によって行われることになるが、その量は極めて小さいと考えられる。従って、設置時のベントナイト表面とのギャップ部の環境における、中性域の腐食を考えればよく、主に次のような腐食因子を検討すればよい。

- ① 溶存酸素
- ② 残留水
- ③ 温度
- ④ 表面より水に解け込むイオン
- ⑤ " バクテリア

具体的には、次のような腐食の形態が考えられる。

(1) 100℃以上

100℃以上では、高温酸化腐食（水蒸気酸化）が生ずる。すなわち、腐食は電気化学反応によって生ずるのではなく、酸化性環境下で水溶液自身によって酸化される。



この反応によって水が減少し、水素が生成される。

(2) 100℃以下

100℃以下では、電気化学反応によって腐食が進行し、中性環境下では酸素還元反応が腐食を律速する。温度は腐食を促進する因子となる。

(i) 一般腐食

オーバーパック設置時に酸素が周囲の水分に溶解するが、その酸素を消費する形で、次のような反応が考えられる。



この反応は、溶存する酸素が無くなるまで続く。

(ii)細菌腐食

地下水のみならずベントナイト中においても硫酸塩が存在し、嫌気性条件下では細菌の働きにより、次のような過程で腐食が起きる。



ただし表層土においては、細菌の生息に好適な環境温度は30～60℃といわれており、オーバーパック設置時の、環境温度がこの範囲よりも高くなった状態でも生息可能であるか、不明の点もある。

以上のような腐食の形態が考えられ、また地下水中には各種の反応を促進するイオンが存在するが、ベントナイトの低透水性のために水、イオン、 O_2 の移動がほぼ拡散によっておきることと、また地下水がベントナイトと接することにより弱アルカリ性となるために、使用条件下では腐食はきわめて小さいものと判断される。

4.2 腐食事例

地層処分の場合のように、ベントナイトと金属材料が直接接触し、そのときの腐食が機能上重要な問題となるような事例は、まだ他に見当たらない。従って、短期、長期とも、参考になるような腐食事例はない。

4.3 腐食診断・推定技術

ベントナイトを地層処分に用いる場合、単独で使用されることは無く、砂等を混入して用いる。これはベントナイトの温度伝達特性や力学的強度を改善するためである。

Figure4-5は、前章で述べたBWIPを対象にした試験の結果を示したもので、

ベントナイトと玄武岩の混合比率を種々変えて、腐食量を測定した例である。なお温度は250℃で、現地の地下水成分に合わせた水を使用している。この結果によれば、ベントナイト25%、玄武岩75%の重量混合比率が最もよいようである。

Table4-3、4は、やはりBWIPを対象にした試験で、同様の環境中における低炭素鋼の腐食速度を調べた結果を示している。重量混合比率はベントナイト 25%、玄武岩75%である。この結果によれば、温度150℃のとき、還元条件下の低炭素鋼の平均腐食量は、酸性条件下での値の1/7となっている。また、温度が150℃から250℃になっても腐食量は増加していない。この理由として、温度が250℃になると、鋼の表面にイオンに富む強い付着層が形成されることが指摘されている。

Table 4-3 Composition of Low-Carbon Steels

Alloy (AISI)	C	Si	Mn	P	S	Fe
1006	0.04	0.03	0.25	0.015	0.011	Bal.
1020	0.19	---	0.36	0.29	0.43	Bal.
1025b)	0.07	0.03	0.40	0.015	0.021	Bal.

a) Composition in wt% as supplied by vendor. b) Spectrographic analysis data; possibly influenced by surface decarburization.

Table 4-4 Weight-Loss Data of Low-carbon Steels

Material (AISI)	Time (wk)	Weight loss (mg/cm ²)	Equivalent corrosion rate (μm/yr)
Oxic conditions (without packing)			
<u>Temperature, 150°C</u>			
1006	1	347, 349, 357	230, 232, 237
1006	2	357, 353	118, 117
1020	1	300, 309, 313	199, 205, 208
1020	2	325, 289, 297	108, 96, 98
1025	1	313, 269, 337	207, 178, 223
1025	2	285, 342, 319	95, 113, 106
Anoxic conditions (with packing)			
<u>Temperature, 150°C</u>			
1006	1	42, 39, 36	28, 26, 24
1006	2	34, 39, 42	11, 13, 14
1020	1	43, 40, 34	29, 26, 22
1020	2	42, 41, 33, 35	14, 14, 11, 12
1025	1	34, 36, 41	23, 24, 27
1025	2	33, 34, 37	11, 11, 12
<u>Temperature, 250°C</u>			
1006	1	31, 25, 37	21, 17, 24
1006	2	42, 36, 28	14, 12, 9
1020	1	40, 32, 37	27, 21, 25
1020	2	32, 38, 37	11, 13, 12
1025	1	35, 42, 43	23, 28, 29
1025	2	32, 46, 41	11, 15, 14

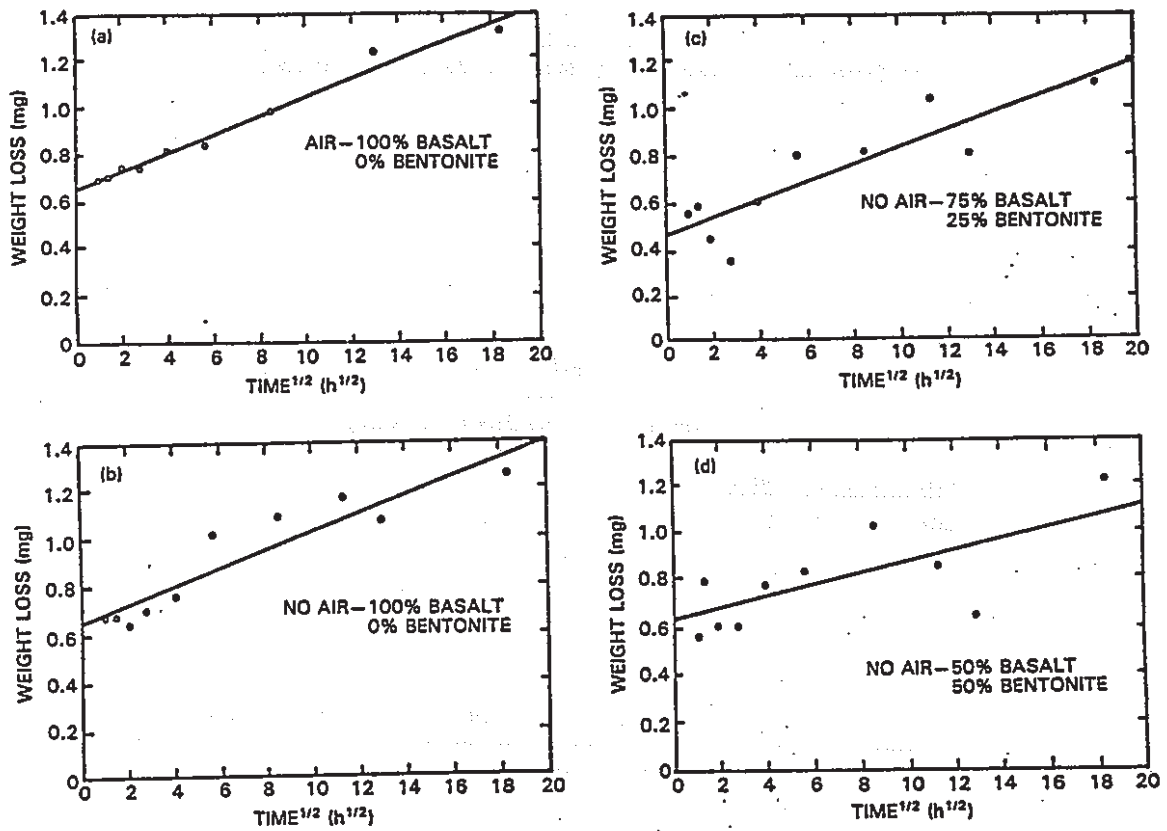


Figure 4-5 Parabolic Weight Los Kinetics

<引用文献>

- 1) 粘土の不思議編集委員会；粘土の不思議、土質工学会(昭和61年)
- 2) 土壌物理研究会；土の物理学、森北出版、(1979)
- 3) 土質工学ハンドブック改訂編集委員会；土質工学ハンドブック (1982年版)
(1982)
- 4) Westsik Jr.J.H., et als : Nucl.Chem Waste Manage,Vol.4,No.4,pp.291-299
(1983)
- 5) Anantatmula R.P., et als : Trans Am.Nucl.Soc. Vol.50,pp.134-135 (1985)
- 6) Anantatmula R.P., et als : Us Doe Rep.,No.RHO-BW-SA-314-P,pp.113-120
(1983)
- 7) Nagra : Project Report,NGB 85-09 (1985)