

分置

土壤中の炭素鋼の腐食挙動に関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1990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)

1990年 3月

土壤中の炭素鋼の腐食挙動に関する研究

平林 清照*、玉田 明宏**

要　旨

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

- (1) 淡水成一般粘土は比抵抗、pH、塩化物、硫化物、硫酸塩等により海成粘土と層別でき、精製ペントナイトと類似していることが判明した。ただし、ペントナイトに比して、一般粘土は粘土分、含水比、交換性イオン、pHが低い。さらに、一般粘土は比抵抗が高く、管対地電位が貴、自然電位が卑である。
- (2) 粘土中の腐食の診断、推定技術に関しては以下のように要約される。
 - ① ANSI, DVGW法は、海成粘土を対象にしたものであり、一般粘土及び、精製ペントナイトには適用できない。
 - ② 多変量解析は、腐食と環境因子を結び付ける有効な方法であり、今後のデータ蓄積と解析が必要である。
 - ③ 実測最大孔食深さ及びその極値統計による最大孔食の評価、推定データについて、腐食 $H = a Y^n$ 式による長期腐食の推定を行った。今後、同一粘土環境における埋設年数の異なるデータ、長年月におけるデータとによってモデル検証が必要である。
- (3) ナチュラルアナログの観点から精製ペントナイトとの類似点、相違点を定量的に解明することが大切である。

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

契約番号 : 010D107

事業団担当部課室および担当者 : 環境技術開発推進本部処分研究グループ（斎藤茂幸）

* : 応用技術研究所 原子力研究室

** : 応用技術研究所 津第2研究部 防食チーム

PNC TJ4369 90-001(2)
March, 1990

Study on Long Term Corrosion Properties of Carbon Steels
in Underground Soil Environment

Kiyoteru Hirabayashi *
Akihiro Tamada **

A b s t r a c t

Present study was carried out for the purpose of evaluating corrosion behavior of carbon steel which is the first candidate of overpack, for long term in soil environment by natural analogue investigation, and for making contribution to the elucidation of corrosion model, and obtained followig results.

(1) Common clays of fresh water deposit is possible to distinguish from clays of marine deposit by spicific resistance, pH, chlorides, sulphides, sulphate, etc., and was found to resemble to bentonite.

However, common clays are low in clay content ratio, moisture content ratio, exchangeable ions and pH. Moreover, common clay is high in specific resistance, high in pipe to soil potential and low in natural potential.

(2) Diagnosis and estimation technique of corrosion in clay are possible to summarize as follows.

1) ANSI and DVGW are methods provided for clays of marine diposit and not applicable to common clays and bentonite.

2) Multivariate analysis is an effective method for combining corrosion and environmental factors, and accumulation of data and analyses are required in future.

3) On depth of maximum corrosion pitting of actual measurement, and on evaluation and estimation data by extreme value statistics, estimation of long term corrosion was made by following equation.

$$\text{Corrosion H} = aY^n$$

Verification of model by data which are different in buried years and data of long term in same clay environment are necessary in future.

(3) From the viewpoint of natural analogue, it is important to elucidate resemblance and difference of clay with bentonite quatitatively.

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

PNC Liaison: Isolation system Research Program Radioactive Waste Management Project.

* : Nuclear Plant Lab., Engineering Research Center

** : Corrosion Protection Team, Tsu No.2 Labs., Engineering Research Center

目 次

まえがき

	頁
1. 粘土中埋設鋼材の腐食に関する文献調査	2
1.1. はじめに	2
1.2. 粘土の環境特性と腐食メカニズム	2
1.2.1. 粘土の環境特性	2
1.2.2. 粘土の腐食メカニズム	19
1.3. 粘土中の腐食と環境因子	26
1.3.1. 粘土中の腐食事例	26
1.3.2. 粘土中の腐食と環境因子の相関	35
1.4. 調査結果の概要及び課題	54
1.4.1. 粘土の環境特性と腐食メカニズム	54
1.4.2. 粘土中の腐食と環境因子	55
2. 粘土中埋設鋳鉄管の腐食量及び環境条件の測定	59
2.1. 埋設鋳鉄管の履歴及び調査内容	59
2.1.1. 履歴及び掘だし場所	59
2.1.2. 調査内容及び計測方法	63
2.2. 調査結果	72
2.2.1. 地表面計測結果	72
2.2.2. 掘削後計測結果	74
2.2.3. 管体腐食調査結果	80
2.3. 調査結果の概要及び課題	133
2.3.1. 結果の概要	133
2.3.2. 課題	137

	頁
3. ベントナイトの物性測定	138
3.1. ベントナイトの組成	138
3.2. 試験装置及び測定方法	138
3.3. 測定結果	141
4. 考察及びまとめ	144
4.1. 粘土中における腐食のモデル化と検証	144
4.1.1. 粘土中における腐食のモデル化	144
4.1.2. 粘土中の腐食モデルの検証	146
4.2. 粘土中における孔食の発生と成長に関する確率論的評価	171
4.2.1. 評価手法について	171
4.3. 今後の研究課題	191

あとがき

Index of Table, Figure, Photo

	Page
Table 1-1 List of Clay Minerals ²⁾	3
Table 1-2 Clay Minerals Found in World's Soils ²⁾	3
Table 1-3 Appearances of Clay Minerals ²⁾	4
Table 1-4 Grain Size Classifications ⁵⁾	7
Table 1-5 Japan Standardized Classification of Soil ⁶⁾	8
Table 1-6 Classification of Soil Texture (Method of International Association of Soil Science) ⁴⁾	9
Table 1-7 Comparison of Bentonite Products ⁷⁾	11
Table 1-8 Radioactivity Removal Rates of Various Clay Minerals ²⁾	12
Table 1-9 Clay Minerals formed in Seabed ²⁾	12
Table 1-10 Clay Minerals in Soils of Freshwater Deposite ²⁾	13
Table 1-11 Difference between Clays of Saline Water and Fresh Water Deposites at Outcrops ²⁾	14
Table 1-12 Comparison of Physical Properties of Clay Minerals of Marine and Fresh Water Deposites ²⁾	14
Table 1-13 Phosphorus Sulphur Contents (%) and pH in Soils of Osaka Group, Osaka Alluvium and Bottom of Osaka Bay ⁹⁾	15
Table 1-14 Oxidation State of Sulphur and Principal Compounds corresponding to Oxidation Numbers ⁹⁾	18
Table 1-15 Kinds of Principal Bacteria and Thier Characteristics	21
Table 1-16 Main Characteristics of "Boom Clay" ¹⁸⁾	23
Table 1-17 Chemical Composition of Ground Water(ppm) of the Ressaix Coal Mine ¹⁸⁾	23
Table 1-18 Average Values and Standard Deviation of Clay of Marine Deposite ⁸⁾ (Samples, n=71)	24
Table 1-19 Chemical Analyses of Clays of Marine and other Deposites ⁸⁾	24

	Page
Table 1-20 Results of Corrosion Test of Short Pipes for Long Term in Soils (NBS) ²³⁾	27
Table 1-21 Results of Dug Out Examinations of 50A Steel Pipe with Mechanical Joint (18 Lines, 540m in Total Length) ²⁴⁾	27
Table 1-22 Results of Dug Out Examinations of Cast Iron Pipes of 100A and 200A (30 Lines, about 900m in Total Length) ²⁴⁾	28
Table 1-23 Field Test for Steel and Cast Iron by NBS ²⁵⁾	29
Table 1-24 Characterization of the Soil at the Swedish Corrosion Institute's Test Sites ²⁷⁾	33
Table 1-25 Corrosion Rate of Metals in Mud (30°C) ²⁸⁾	34
Table 1-26 Examples of Corrosion of Steel under the Presence of Sulfate Reducing Bacteria ²⁹⁾	34
Table 1-27 Relations between Aeration and Kinds of Soils ²⁸⁾	36
Table 1-28 Redox Potential and Bacteria Corrosion	40
Table 1-29 Result of Factor Classification of Clay of Marine Deposits ⁴⁰⁾	44
Table 1-30 Soil Evaluation Method per ANSI A21.5	44
Table 1-31 DVGW Method for Corrosion Evaluation	47
Table 1-32 Estimated Uniform Metal Penetration in Cast Iron and Carbon Steel ³⁹⁾	50
Table 1-33 The Expression of Pit Depth ³⁹⁾	51
Table 1-34 Values of the Material Parameters ³⁹⁾	51
Table 1-35 Result of Analysis by Numerization Sort I ⁴⁰⁾	53
Table 1-36 Environmental Characteristics and Corrosion Mechanism of Clay	54
Table 2-1 Hysteresis of Buried Cast Iron Tube	59
Table 2-2 Measurement Methods of Soil Environment Factors	65
Table 2-3 Methods of Soil Analyses	69 70

	Page
Table 2-4 Results of Surface Soil Measurements at Umeda -----	72
Table 2-5 Results of Surface Soil Measurements at Ukima -----	73
Table 2-6 Results of Surface Soil Measurements at Hasune -----	73
Table 2-7 Results of Measurement at Umeda after Excavation -----	75
Table 2-8 Results of Measurement at Ukima after Excavation -----	77
Table 2-9 Results of Measurement at Hasune after Excavation -----	79
Table 2-10 Results of Measurement of Pit Depths (Umeda) -----	84
Table 2-11 Results of Measurement of Pit Size (Umeda) -----	86
Table 2-12 Summary of Measured Depths of Pit (Umeda) -----	87
Table 2-13 Chemical Composition of Tube (Umeda) -----	90
Table 2-14 X-ray Diffraction Analysis of Rust (Umeda) -----	90
Table 2-15 Result of Emission Spectrochemical Analysis of Rust (Umeda) ---	90
Table 2-16 Results of Compositional Analyses of Soil (Umeda) -----	94
Table 2-17 Results of Measurements of Pit Depths (Ukima) -----	101
Table 2-18 Results of Measurement of Pit Size (Ukima) -----	103
Table 2-19 Summary of Measured Depths of Pit (Ukima) -----	104
Table 2-20 Chemical Composition of Tube (Ukima) -----	107
Table 2-21 X-ray Diffraction Analyses of Rust (Ukima) -----	107
Table 2-22 Result of Emission Spectrochemical Analyses of Rust (Ukima) ---	107
Table 2-23 Results of Compositional Analyses of Soils (Ukima) -----	111
Table 2-24 Result of Analyses of Composition of Mineral in Clay (Ukima and underside of Tube) -----	114
Table 2-25 Results of Measurements of Pit Depths (Hasune) -----	119
Table 2-26 Results of Measurement of Pit Size (Hasune) -----	121
Table 2-27 Summary of Measured Depths of Pit (Hasune) -----	122
Table 2-28 Chemical Composition of Tube (Hasune) -----	125
Table 2-29 X-ray Diffraction Analyses of Rust (Hasune) -----	125

	Page
Table 2-30 Result of Emission Spectrochemical Analysis of Rust (Hasune)	125
Table 2-31 Result of Compositional Analysis of Soil (Hasune)	129
Table 2-32 Analysis of Compositional Contents of Mineral in Clay (Hasune)	132
Table 2-33 Summary of Soil Environmental Factors Measured at Sites	134
Table 2-34 Summary of Corrosion of Tubes	136
Table 3-1 Typical Chemical Composition of Bentonite	138
Table 3-2 Analysis of Bentonite for Test (Content Ratio of Distilled Water: 2)	141
Table 3-3 Measurement Results of Environmental Factors (start, H2.3.15)	143
Table 3-4 Measurement Results of Environmental Factors (one month, H2.4.12)	143
Table 4-1 Chemical Composition and Stratification of Clays (abstracted from Chapter 1)	148
Table 4-2 Components Ranges of Soil Environmental Factors (Sweden)	151
Table 4-3 Correlation between Factors (Sweden)	151
Table 4-4 Correlation of Each Factor and Corrosion (Sweden)	152
Table 4-5 Results of Multiple Regression Analyses (Sweden)	153
Table 4-6 Components Ranges of Soil Environmental Factors (NBS)	157
Table 4-7 Correlation between Factors (NBS)	157
Table 4-8 Correlation of Factors and Corrosion (NBS)	158
Table 4-9 Results of Multiple Regression Analyses (NBS)	159
Table 4-10 Pit Depth and its Rate of Clays	161
Table 4-11 Soil Evaluation by ANSI A21.5	162
Table 4-12 Soil Evaluation by DVGW	163

Page

Table 4-13	Comparison of Chemical Composition of Minerals in Bentonite and Clays	167
Table 4-14	Comparison of Chemical Analyses of Bentonite and Clays	168
Table 4-15	Comparison of Measured Values of Soil Environment Factors	168
Table 4-16	Comparison per Soil Evaluation Method of ANSI	169
Table 4-17	Comparison per Corrosion Evaluation Method of DVGW	169
Table 4-18	Estimated Max. Pit Depth by $H = aY^n$ Equation after 1000 Year (mm, Clay)	192

	Page
Figure 1-1 Layer Lattice of Si-O ²⁻	5
Figure 1-2 Unit Crystal and Interlayer Spacing of Layered Clay Minerals ²⁾	5
Figure 1-3 Relations between pH of Soils and CEC, or AEC ³⁾	7
Figure 1-4 Metamorphism of Clay Minerals in Seabed ²⁾	13
Figure 1-5 Range and Average of Sulfur, Carbon, Chlorine and Iron Contents in Mudstones ¹⁰⁾	15
Figure 1-6 Distribution of Sulfur in each Formation of the Kazusa Group ¹⁰⁾	16
Figure 1-7 Change of Maximum Pit Depth by Years ²⁶⁾	28
Figure 1-8 Corrosion Rates on Carbon Steel Flat Bars Based on about Four Years of Exposure at The Test Sites in Soil ²⁷⁾	31
Figure 1-9 Development of Corrosion on Carbon Steel with Exposure Time at Six Test Sites in Soil ²⁷⁾	32
Figure 1-10 Relationship between Corrosion Rate of Steel and Water Content in Toyoura Soil ³⁰⁾	36
Figure 1-11 Relation between Soil Resistivity and Corrosion of Carbon Steel ²⁸⁾	37
Figure 1-12 Relation between Corrosivity and Soil Resistivity (Booth et al.) ²³⁾	37
Figure 1-13 Corrosion Rates on Carbon Steel and on Zinc Coating Versus Soil pH Value Three Years of Exposure at Different Test Sites in Soil ²⁷⁾	39
Figure 1-14 Relation between pH of Soil and Corrosion of Carbon Steel ²⁸⁾	40
Figure 1-15 Relation between Corrosion Potential and Natural Corrosion Rate in Various Soil ³⁵⁾	41
Figure 1-16 Relation between Natural Corrosion Rate and Polarization Resistance ³⁵⁾	42

	Page
Figure 1-17 Corrosion Potential and Corrosion of Steel ³⁶⁾ -----	42
Figure 1-18 Soil Evaluation Method per ANSI ⁶⁾ -----	45
Figure 1-19 Relation between Values of Actual Measurement and Estimated Values ³⁶⁾ -----	48
Figure 1-20 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) ³⁹⁾ -----	50
Figure 1-21 Change of Corrosion Rate of Steel in Clay of Fresh Water Deposite and Bentonite by the Passage of Time -----	56
Figure 1-22 Electrode Potentials of Iron in a Solution of pH 8 355 ppm Cl ⁻ ³⁹⁾ -----	56
Figure 2-1 Investigated Positions in Topographical Map -----	60
Figure 2-2 Investigation Position of Umeda -----	61
Figure 2-3 Investigation Position of Ukima -----	61
Figure 2-4 Investigation Position of Hasune -----	62
Figure 2-5 Schematic Illustration of Measurement at Ground Surface -----	64
Figure 2-6 Schematic Illustration of Measurement Method after Excavation -----	66
Figure 2-7 Measurement Method of Pit Depth -----	67
Figure 2-8 Conditions of Corrosion Products -----	71
Figure 2-9 Sketch of Adhering Condition of Soil (Umeda) -----	81
Figure 2-10 Sketch after Removal of Adhered Soil (Umeda) -----	82
Figure 2-11 Measured Points of Pit (Umeda) -----	85
Figure 2-12 Results of Measurement of Original Wall Thickness (Umeda) -----	88
Figure 2-13 Cutting Positions of Testpieces (Umeda) -----	91
Figure 2-14 Positions of Metallography (Umeda) -----	91
Figure 2-15 Grain-size Test of Soil (Umeda) -----	95
Figure 2-16 Grain-size Distribution of Soil (Umeda) -----	95

	Page
Figure 2-17 Analysis of Mineralogical Composition of Soil (Umeda) -----	96
Figure 2-18 Sketch of Adhering Condition of Soil (Ukima) -----	98
Figure 2-19 Sketch after Removal of Adhered Soil (Ukima) -----	99
Figure 2-20 Measured Points of Pit (Ukima) -----	102
Figure 2-21 Results of Measurements of Original Wall Thickness (Ukima) ---	105
Figure 2-22 Cutting positions of Testpieces (Ukima) -----	108
Figure 2-23 Positions of Metallography (Ukima) -----	108
Figure 2-24 Grain-size Test of Soil (Ukima) -----	112
Figure 2-25 Grain-size Distribution of Soil (Ukima) -----	112
Figure 2-26 Analysis of Mineralogical Composition of Soil (Ukima) -----	113
Figure 2-27 Sketch of Adhering Condition of Soil (Hasune) -----	116
Figure 2-28 Sketch after Removal of Adhered Soil (Hasune) -----	117
Figure 2-29 Measured Points of Pit (Hasune) -----	120
Figure 2-30 Results of Measurements of Original Wall Thickness (Hasune) -----	123
Figure 2-31 Cutting Positions of Testpieces (Hasune) -----	126
Figure 2-32 Positions of Metallography (Hasune) -----	126
Figure 2-33 Grain-size Test of Soil (Hasune) -----	130
Figure 2-34 Grain-size Distribution of Soil (Hasune) -----	130
Figure 2-35 Analysis of Mineralogical Composition of Soil (Hasune) -----	131
Figure 3-1 Schematic Diagram of Corrosion Testing -----	139
Figure 3-2 Grain-size Test of Bentonite -----	142
Figure 3-3 Grain-size Distribution of Bentonite -----	142
Figure 4-1 Modelling of Corrosion of Bentonite and Neutraln Common Clay (Clay of Fresh Water Deposite) -----	145
Figure 4-2 Development of Corrosion on Carbon Steel with Exposure Time in Soil -----	149
Figure 4-3 Corrosion Rates of 15 Positions (NBS) -----	154

	Page
Figure 4-4 Corrosion Curves by Year of Clay in 4 Positions (NBS)	155
Figure 4-5 Relation between Pit Depth and Passage of Years	161
Figure 4-6 Diagrammatic Cross Section of Alluvium in Lowland of Shitamachi of Tokyo ²⁾	165
Figure 4-7 Results of Soil Corrosion Test of Long Flat Bars in Kawashima District ³⁾	165
Figure 4-8 Change of Corrosion Loss by the Passage of Time in Single System of Aqueous Solution ⁴⁾	170
Figure 4-9 Change of Corrosion Loss by the Passage of Time in the Coexisting System of Bentonite ⁴⁾	170
Figure 4-10 Kinds of Corrosion Data and Objects of Concern	172
Figure 4-11 Development Curve of Local Corrosion (Diagrammatic Illustration)	172
Figure 4-12 Shape of Probability Density Function $f(y)$ of Double Exponential Distribution	173
Figure 4-13 Constitution of Gumbel Probability Paper	173
Figure 4-14 Gumbel Distribution of Area of n Times	174
Figure 4-15 Method of Statistical Processing of Corrosion Data	174
Figure 4-16 Schematic of Gumbel Distribution Including Change of Maximum Pit Depth by Time	175
Figure 4-17 Schematic of Duration Life Estimation of Pipe	175
Figure 4-18 Relations between Corrosion Rate of Iron and Concentration of dissolved Oxygen in the Environment of Neutral Aqueous Solution (Schematic) ⁵⁾	176
Figure 4-19 Result of Simulation of Average Development of Corrosion ⁶⁾	176
Figure 4-20 Model of Development of Local Corrosion in Carbon Steel ⁵⁾	177

	Page
Figure 4-21 Time Dependence of Maximum Corrosion Depth in the Environment of Carbon Steel/Neutral Aqueous Solution System (Schematic) ⁵⁾	177
Figure 4-22 Charge Integral and Penetration Depths ⁵⁾	178
Figure 4-23 Relations between Average Penetration Depth and Maximum Penetration Depth ⁷⁾	178
Figure 4-24 Gumbel Probability Plot of Maximum Penetration Depth ⁵⁾	179
Figure 4-25 Method of Sampling from Investigated Tube	182
Figure 4-26 Estimation of Maximum Pit Depth-Histogram by Maximum Value (Umeda)	182
Figure 4-27 Estimation of Maximum Pit Depth-Gumbel Probability Paper Plot (Umeda)	183
Figure 4-28 Estimation of Maximum Pit Depth-Histogram by Maximum Value (Hasune)	185
Figure 4-29 Estimation of Maximum Pit Depth-Gumbel Probability Paper Plot (Hasune)	186
Figure 4-30 Estimation of Maximum Pit Depth-Histogram by Maximum Value (Ukima)	188
Figure 4-31 Estimation of Maximum Pit Depth-Gumbel Probability Paper Plot (Ukima)	189
Figure 4-32 Relation between Estimated Max.Pit Depth and Passage of Year (Cray, T=200)	190

	Page
Photo 2-1 Condition of Soil Around Tube (Umeda) -----	74
Photo 2-2 Condition of Soil Around Tube (Adhered Soil on the Surface of Tube at 9 H) (Ukima) -----	76
Photo 2-3 Condition of Soil Around Tube viewed from the Topside of Tube (Hasune) -----	78
Photo 2-4 Condition of Tube (Umeda) -----	80
Photo 2-5 Corroded Condition of Tube after Blasting (Umeda) -----	83
Photo 2-6 Micro Structures (Umeda) -----	92
Photo 2-7 Micro and Macro Structures (Umeda) -----	93
Photo 2-8 Condition of Tube (Ukima) -----	97
Photo 2-9 Corroded Condition of Tube after Blasting (Ukima) -----	100
Photo 2-10 Micro Structures (Ukima) -----	109
Photo 2-11 Micro and Macro Structures (Ukima) -----	110
Photo 2-12 Condition of Tube (Hasune) -----	115
Photo 2-13 Corroded Condition of Tube after Blasting (Hasune) -----	118
Photo 2-14 Micro Structures (Hasune) -----	127
Photo 2-15 Micro and Macro Structures (Hasune) -----	128
Photo 3-1 Test Piece -----	140
Photo 3-2 Cell -----	140
Photo 3-3 Measurement -----	140

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。

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

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

昨年度の研究は「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」のテーマで行われ、処分環境下での炭素鋼の腐食挙動を解明するためには、粘土中に埋設されている鋼材について、腐食と環境条件との関係を評価する必要のあることがわかった。

本年度は「土壤中の炭素鋼の腐食挙動に関する研究」のテーマで実施し、内容はまず第1章においてペントナイトの特性について調査検討を行った。第2章では、粘土中に埋設されている鋼材の長期腐食量を推定するために、実際の埋設水道管の中から20年、30年、50年間経過したものを3種類選定し、その埋設管を掘上げることによって、管近傍の土壤環境と管の腐食状況の調査を実施した。第3章では、実験室でペントナイト中に炭素鋼を埋め込むことによって、ペントナイトの腐食に及ぼす各因子を測定し、実環境と対比させた。第4章では以上の明らかになった結果を考察することによって、粘土中における腐食のモデル化の検証を行うとともに、孔食の発生と成長に関する確立論的評価を行い、今後の研究課題を明らかにした。

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 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 津第2研究部 防食チーム 主査

玉田 明宏

1. 粘土中埋設鋼材の腐食に関する文献調査

1.1. はじめに

昨年度の研究において、一般土中埋設鋼材の腐食に関する文献を調査し、一般土壤における炭素鋼の腐食挙動及び、その環境条件との関係について検討した。そして、土壤を炭素鋼の腐食挙動のペントナイト類似性により分類、検討した結果、処分環境下での炭素鋼の腐食挙動を解釈するためには、粘土中に埋設されている鋼材について、腐食と環境条件との関係を評価する必要があることが判った。すなわち、ここでのナチュラルアナログ研究とは、「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現象」¹⁾に関する研究であることから、粘土中における長期の腐食、すなわち「超長期の時間スケールで実際に進行した天然現象」²⁾に関して、ペントナイトに対する環境の類似性、腐食メカニズムの同一性、腐食環境因子の計測可能性、期間の特定等の検証が不可欠である。そこで、以下の節において、まずペントナイトの腐食からみた特性を文献調査し、それとの対比で粘土中の鋼材の長期における腐食からみた諸特性について、文献調査、検討を行った。なお、この検討に際しては、昨年度の文献による調査研究の再整理を含めることとした。

1.2. 粘土の環境特性と腐食メカニズム

1.2.1. 粘土の環境特性

(1) 粘土の組成と性状

粘土は、粒子径が微細（5 μ以下）な土粒子で、土の構成成分（粘土、シルト、砂）の中で粘土分が30～50%以上のものであり、粘着力、可塑性の特性を有している。歴史的には、粘土は火成岩、変成岩の風化した系及び生物起源、化学起源に基づく海底系がある。そして組成的に、粘土中の鉱物としては、石英・長石・方解石等の非粘土質系と、カオリין・ハロイサイト・モンモリロナイト等の粘土質系があり、また、熱水性粘土（モンモリロナイト・カオリーン）、堆積性粘土（モンモリロナイト・イライド）、残留性粘土（カオリーン・酸性白土）の区分もされている。²⁾ 一例として、粘土鉱物の一覧をTable 1-1に、世界の土に含まれる粘土鉱物をTable 1-2に、粘土鉱物の外観をTable 1-3に、また、結晶構造をFigure 1-1, Figure 1-2に示す。

Table 1-1 List of clay minerals²⁾

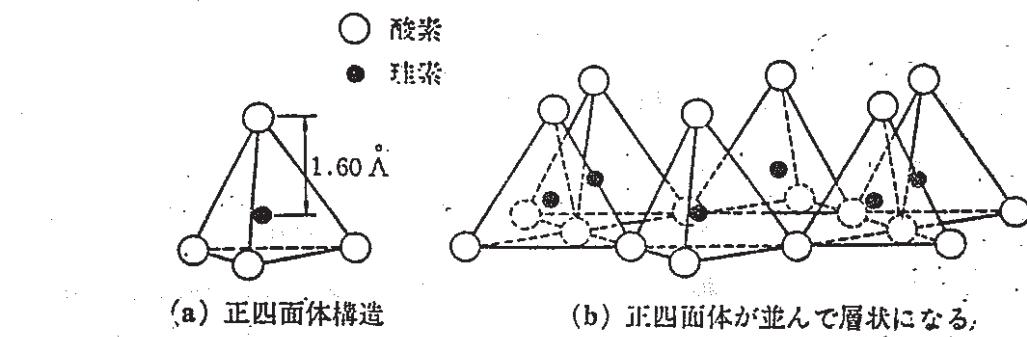
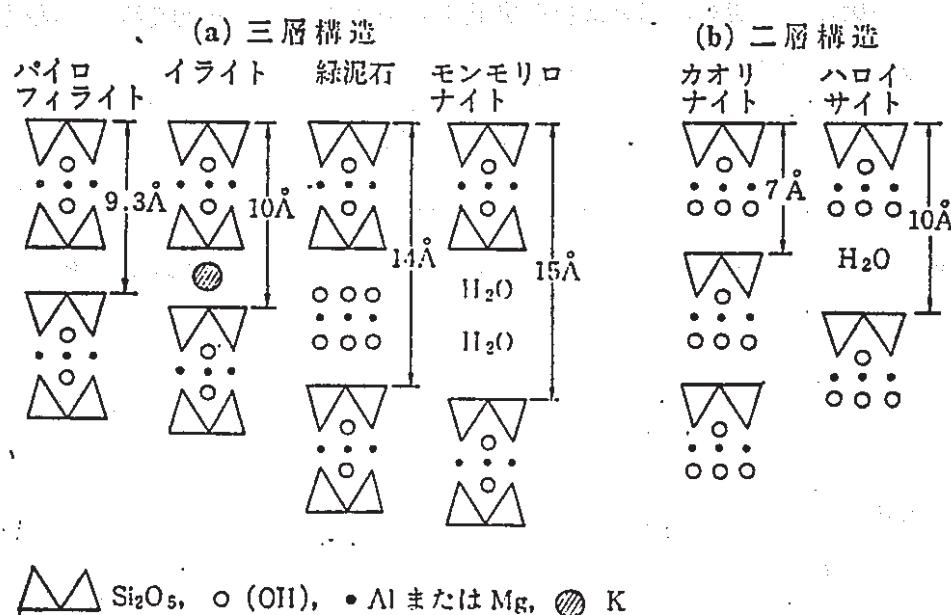
構造	鉱物	
層状構造	パイロフィライト (pyrophyllite) 滑石 (talc)	
	三層構造 (2:1型)	スメクタイト (smectite) モンモリロナイト (montmorillonite)
		サボナイト (saponite)
		バーミキュライト (vermiculite)
		雲母 (mica) イライト (illite)
四層構造 (2:1:1型)	緑泥石 (chlorite)	
二層構造 (1:1型)	カオリナイト (kaolinite) ハロイサイト (halloysite)	
複鎖構造	アタパルジャイト (attapulgite)	
非結晶質	アロフェン (allophane)	

Table 1-2 Clay minerals found in world's soils²⁾

土の種類	含有される粘土鉱物
成帶性土	寒帯土 (ツンドラ) 2:1型粘土鉱物 (イライト, モンモリロナイト) を主成分。
	乾燥地帯土 (砂漠土, シローゼムなど) アタパルジャイトを主成分, モンモリロナイト, イライトを含む。
	半乾燥, 半湿潤地帯の暗色土 (チエルノーゼム, プレー (リー, チェスナットなど) モンモリロナイトを主成分, イライトを含む。
	ボドソール性土 (褐色ボドソール, 灰褐色ボドソール) イライトを主成分, バーミキュライト, モンモリロナイト, カオリンを含む。
	ラテライトイ化土 (赤黄色ボドソール, ラ (テリティク, ラトゾル) カオリンを主成分, ギブサイト, 赤鉄鉱を含む。
間帶性土	アルカリ土 (沖積の海岸地帯に多い) イライトを主成分。
	石灰質土 モンモリロナイトを主成分。
非成帶土	レンジナ モンモリロナイトを主成分, イライトを含む。

Table 1-3 Appearances of Clay Minerals ²⁾

粘土鉱物の種類	形 状	直 径	厚 さ
モンモリロナイト	無定形板状、薄片状。水に分散させたときは薄膜状であるが、分散が悪いと塊状。	0.02~0.2 μm	~20Å 程度
イ ラ イ ト	不定形板状、または薄片状。	0.1~1 μm	~30Å 程度
緑 泥 石	不整六角板状、不定形板状、または薄片状。分散が悪いと塊状。	0.05~2 μm	50Å~0.1 μm
カオリナイト	六角板状、不整六角板状、またはりん片状。結晶性の悪いものは塊状。	0.05~2 μm	0.01 μm 以上
ペロイサイト	中空管状、短圓状、纖維状、木片状。	長さは数 μm に及ぶことあり	太さは 0.04~0.1 μm
アタパルシャイト	纖維状、木片状。	数 μm	100Å 程度
ア ロ フ ェ ン	球状、網状、しばしば空孔構造をとり、またぶどうのり状につながった形状をとる。	50Å~1 μm	

Figure 1-1 Layer lattice of Si-O²⁻Figure 1-2 Unit crystal and interlayer spacing of layered clay minerals²⁾

一方、含水珪酸アルミニウム塩鉱物と総称される粘土鉱物は、化学的には、シリコンとアルミニウムの含有比、置換と吸着、鉄・カリウム・カルシウム・ナトリウムの含有量によって性状が異なり、また、粘土の帯する電荷と陽イオン交換能（C E C），すなわち、交換吸着した陽イオンの性質に性状は左右される。

例えば、土壤は含有される塩類の種類、量等によってアルカリ～酸性に区分されており、粘土についても同様である。

まず、アルカリ土壤は土壤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土壤、Ca土壤がある。Na土壤で塩類が炭酸塩の場合、pHは8.5前後になる。次に、中性または酸性を示す土壤については、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關係して、複雑である。

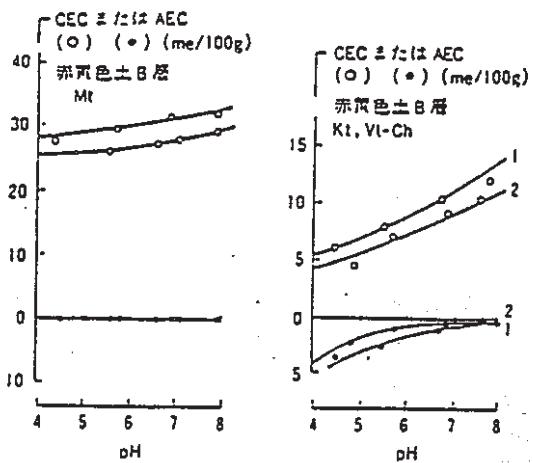
次に、中性土壤はCaやMgの硫酸塩や塩化物が主体として含まれ、Ca塩はランゲリア飽和指数を正にして保護被膜を形成し、腐食を低減する。硫酸塩は後述する硫酸塩バクテリアの活動に關係する。また、酸性土壤はアルカリ、アルカリ土類金属が欠乏してH⁺を多く吸着しているpH5以下の土壤である。H⁺は①雨水に含まれる炭酸、②微生物や植物の根の呼吸による炭酸、③有機物の腐植化の過程で生ずる有機酸等、④硫化鉄の酸化による硫酸、⑤化成肥料等からもたらされる。

また、pHの変化は、土壤のイオン交換性に影響して、土壤溶液中のイオン種を変化させことがある。土壤のイオン交換性は、土壤組成の中の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：C E C）やアニオン（アニオン交換：A E C）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が行われる。この関係を、Figure 1-3に示した。

(2) 粘土の種類

土木分野では単に粒径で土壤を区分しており、Table 1-4に示すごとく、粘土は単に「微細」の概念である。また日本統一土質分類法（Table 1-5）によれば、細粒土はシルト、粘性土、有機質土、火山灰質粒性土に区分され、有機質土はピート、黒泥で異質である。

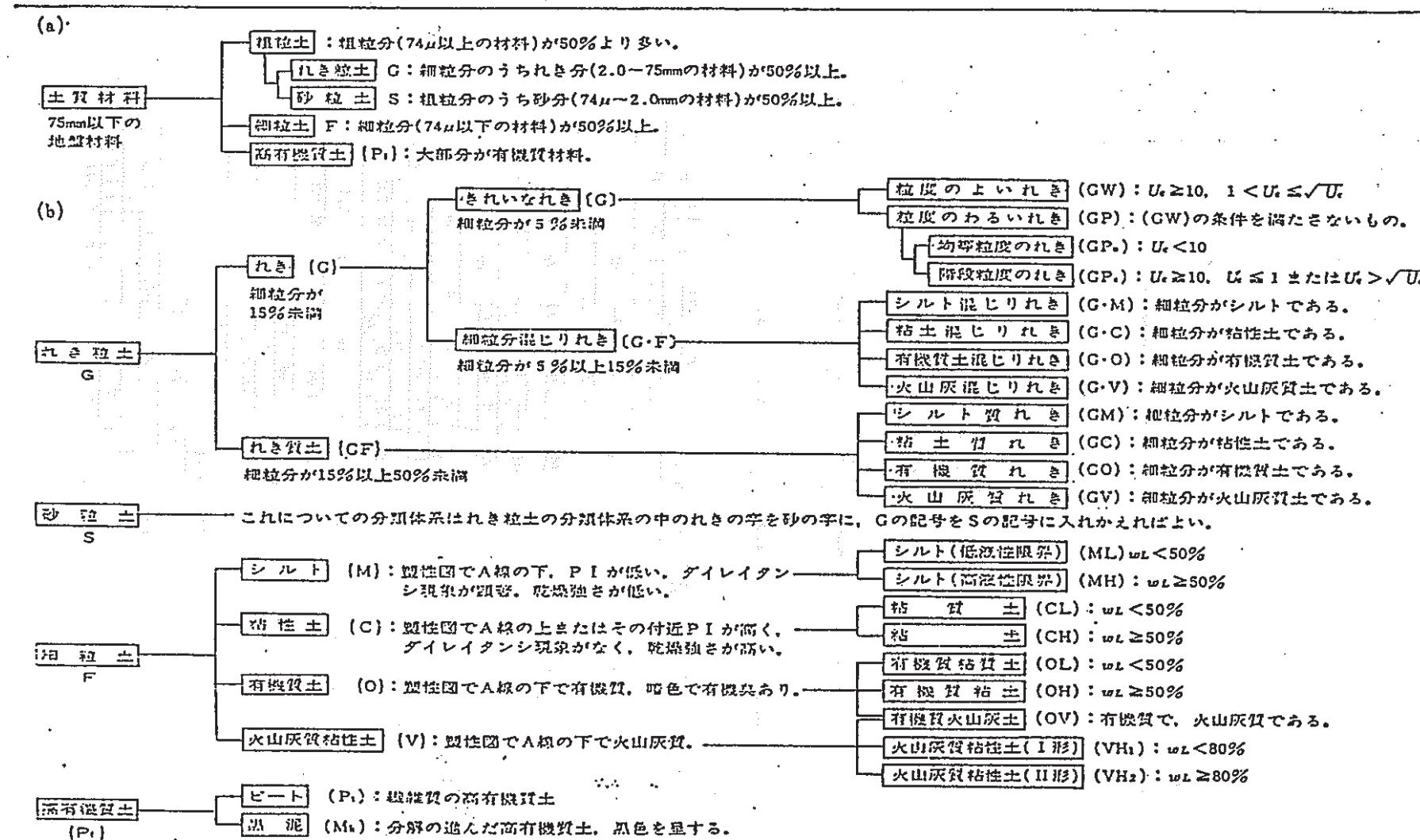
ただし、土質から見た場合には、Table 1-6に示すごとく、植土（腐植土）に粘土（微細粒）が多く含まれていることから、粘土=腐植土と理解されることが多いことに注意が必要である。



赤黄色土の荷電特性
Kt: カオリナイト, Mt: モンモリナイト, Vt-Ch: バーミキュライト-珠光石中間鉱物
(1. 0.1N NH₄Cl; 2. 0.001N NH₄Clを用いて測定)

Figure 1-3 Relations between pH of Soils and CEC, or AEC³⁾Table 1-4 Grain Size Classifications⁵⁾

米国 ASTM : D 422, 1963 D 653, 1967	コロイド	粘土	シルト	細砂	中粗	礫	ゴブル	ポルダー
				0.005	0.074	0.42	2.0	4.76
						76.2		305
米国 AASHO, 1949		シルト・粘土		細砂	中粗	礫		
					0.074	0.42	2.0	76.2
英国 BS 1377, 1961	粘土	シルト	砂	細砂	中粗	礫	ゴブル	
				0.002	0.02	0.20	2.0	76.2 203
				0.006	0.06	0.60		
インド IS : 1498, 1959	粘土	シルト	砂	細砂	中粗	礫		
				0.002	0.02	0.20	2.0	60
				0.006	0.06	0.60		
ドイツ DIN 18196, 1970	粘土	シルト	砂	細砂	中粗	礫	石	岩塊
				0.002	0.02	0.20	2.0	6.3 20
				0.006	0.06	0.60		200
スイス SNV 670005, 1959	粘土	シルト	砂	細砂	中粗	礫	石	岩塊
				0.002	0.06	2.0	60	200
日本 JIS A 1204, 1950	コロイド	粘土	沈泥	細砂	中粗			
				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	細砂	中粗			
				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	細砂	中粗	礫	ゴブル	ポルダー
							岩石質材料	
				0.001	0.005	0.074	0.42	2.0 5.0 20 75 300 (mm)

Table 1-5 Japan Standardized Classification of Soil^{b)}PNC
SJ4369 90-001(2)

(注1) れき粒土ならびにその細分類以外の土でれき混じりの場合、「れき混じり」の言葉を分類名に付し、英字記号の末尾にsを添えることができる。

(注2) [G·F] およびその詳細分類記号の場合には、ハイフン記号を粒度の良否を表わす W, P などで置き換え、(GWF), (GPC) などのようにすることができる。(S-F) およびその詳細記号の場合にも同様である。

(注3) $U_e = D_{60}/D_{10}, U'_e = (D_{30})^2/D_{60} \times D_{10}$ 塑性図は図3参照。

(注4) 太字は大分類、〔〕は簡易分類、〔〕は中分類、〔〕は細分類である。

Table 1-6 Classification of Soil Texture
(Method of International Association of Soil Science)⁴⁾

土性名	粘土	粘土+シルト	シルト	細砂+粗砂	粗砂
1. 砂土	<5%				
2. 限質粗砂土	<15%	<15%			
3. 填質細砂土	<15%	<15%		>40% 粗砂	<45% 細砂
4. 粗砂質壤土	<15%	15~35%		<10% 粗砂	>45% 細砂
5. 细砂質壤土	<15%	15~35%		>40% 細砂	<45% 粗砂
6. 壤土	<15%	>35%	<15%		
7. シルト壤土	<15%		>15%		
8. 砂質壤土	15~25%		<20%	>55%	
9. 領壤土	15~25%		<45%	<30%	
10. シルト質壤土	15~25%		>45%		
11. 砂質壤土	25~45%		<20%	>55%	
12. シルト質壤土	25~45%		>45%		
13. 軽壤土	25~45%		<45%	<55%	
14. 重壤土	>45%				

(i) ベントナイト

ベントナイトは白亜紀から第三紀に、海底や湖底等に堆積した火山の噴出物が物理的、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の一つである。

従って、ベントナイトには淡水成と海成があるが、ただし、地層処分に用いられる、すなわち本研究の対象とするベントナイトは脱硫された精製ベントナイトであり、従って、以後、記述するベントナイトは、「精製」ベントナイトとする。Table 1-7 にこれらのベントナイトの性状を示すが、pHは7~10.5である。

ベントナイトの特徴的性状としては、以下の特性が挙げられる。

イ) 膨潤

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。これは比表面積及び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。地層処分には、膨潤性の大きいNa型が研究の対象とされている。

ロ) イオン交換性

他粘土鉱物と同様にベントナイトも電気的に中立ではなく負電荷を示し、この負電荷は、間隙水中の陽イオンの吸着によって電気的に中立化されている。ベントナイトでは、陽イオン交換能が高い (Table 1-8)。

ハ) 不透水性

粘土鉱物を多く含む系においては、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、その透水性はとくにベントナイトでは極めて低い。吸着性の物質は間隙中の自由水の物質と著しく異なっている。

(ii) 海成粘土と淡水成粘土

海底で生成される粘土鉱物をTable 1-9, Figure 1-4 に、淡水成土中の粘土鉱物をTable 1-10 に、さらに、両者の比較をTable 1-11, Table 1-12 に示す。

海成粘土は、第三～第四紀の内海海底で生成したもので、日本では大阪層群、上総層群（土丹）がある。未風化で暗青灰色を示し、高Cl⁻, S（硫化物）、SO₄²⁻を有していて、酸化されると硫酸を生じ低pHになるといわれている。⁸⁾

淡水成及び海成粘土のP, S含有量及びpHの計測例をTable 1-13, Figure 1-5, Figure 1-6 に示す。Table 1-13によれば、淡水成粘土はSが0.09%以下と極めて少なく、中性 (pH 6.5~7.2) であるが、海成粘土はS含有量が0.34~

Table 1-7 Comparison of Bentonite Products ⁷⁾

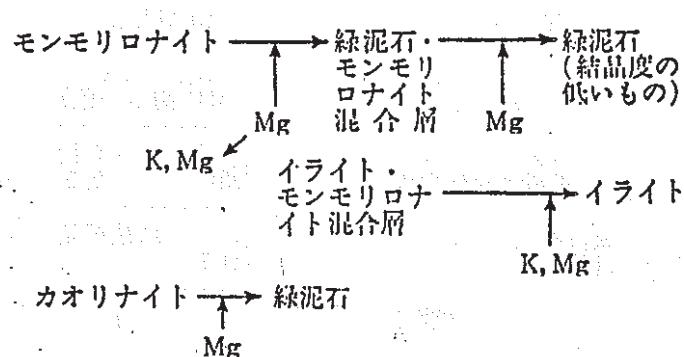
製品番	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
製品名	Mn-80	SPV	岩木	タガヤ1	浅間印	NTH-G	300-SS-B	利根	岡龍	タレーランフ	タニシラフ	NTH-I	XG-1	タニシラフ		
1. 製	Na	Na	Na	Na	Na	Na	Na	Na	Na	Ca	Ca	Ca	Ca	Na		
2. 業地	Upton Wyoming	Upton Wyoming	青森県 月石市	山形県 月布	群馬県 安中市	群馬県 安中市	群馬県 邑楽郡伊勢崎町	新潟県 三川村	福井県 越前市	福井県 越前市	福井県 越前市	福井県 大田市	福井県 月布市			
3. ターカー	タニシラフ コロナード タニシラフ タニシラフ	タニシラフ コロナード タニシラフ	日本鉱研 工業	タニシラフ 豊岡洋行	草津ペントナイト社 東京	三立精成 社	関西ペントナイト社 東京	東洋ペントナイト社 工場	タニシラフ 工業	タニシラフ 工業	タニシラフ 工業	タニシラフ 工業	タニシラフ 工業			
4. 価格 (円/ton)	10,000	45,000	30,800 (東京)	41,800 (東京)	28,100 (東京)	28,200 (東京)	28,500	28,000 (工場直送)	25,000 (工場直送)	9,000	28,500 (仙台)	19,000 (工場直送)	19,000 (工場直送)	1,600,000 88,11	仙葉資料	
5. 社量 (万t)	≥1,000	≥1,000	1,400	1,700	≥150 (10年 以上)	≥150	—	700	—	10~20	700	100	小規模	1,700		
6. 純度、起源 年代	白雲石 Koury Shale 中 純度作 用 海底	同上	第三岩 系 压力 による 変形 作用	第三 系 中 純度 作 用 (月布市)	第三 系 中 純度 作 用 (月布市)	第三 系 中 純度 作 用 (月布市)	第三 系 中 純度 作 用 (月布市)	第三 系 中 純度 作 用 (月布市)	第三 系 中 純度 作 用 (月布市)	—	新規 開拓 石炭 資源 開拓 熱作用 の貢 献	第三 系 中 純度 作 用 (月布市)	第三 系 中 純度 作 用 (月布市)	第三 系 中 純度 作 用 (月布市)	クニゲル V1と同上	工場直送
7. 化学組成																
SiO ₂ (%)	60.0~ 62.0	58.0~ 64.0	70.61	70.2	65.0~85.0 73.65	70.9	61.0~ 68.0	75.78	64.5	64.79	68.5			61.3		
Al ₂ O ₃	21.0~ 23.0	19.0~ 21.0	16.34	14.2	10.0~15.0 12.10	10.5	13.0~ 15.0	12.83	10.5	10.20	10.4			23.1		
Fe ₂ O ₃	3.0~ 4.0	2.5~ 2.8	2.62	2.48	1.0~3.5 2.17	1.95	3.0~ 5.0	1.14	5.8	5.28	1.9			2.0		
CaO	0.1~ 0.7	0.1~ 1.0	0.10	2.04	1.0~3.5 1.35	1.10	0.5~ 2.0	0.02	1.2	0.51	1.9			0.6		
MgO	2.0~ 3.0	2.5~ 3.2	2.51	2.16	1.5~2.5 1.67	1.41	1.0~ 2.5	2.78	1.9	0.61	3.6			3.8		
K ₂ O	2.0~ 3.0	1.5~ 2.7	2.27	2.18	1.5~3.5 1.87	2.01	1.5~ 2.0	2.63	2.5	—	0.1			3.2		
Na ₂ O	0.4~ 0.5	0.2~ 0.4	1.52	0.24	0.3~1.5 0.96	0.35	0.4~ 0.5	0.18	0.8	0.32	0.2			0.2		
FeO	—	0.2~ 0.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—			—		
TiO ₂	—	0.1~ 0.2	—	—	0.1~0.5 0.13	—	—	—	—	—	—			—		
W ₂ O ₃	5.0~ 9.0	5.60	3.75 IL	4.60 IL	4.0~8.01L 4.28IL	4.72 IL	7.0~ 9.01L	4.38IL	5.5 IL	7.40IL	5.2 IL			6.0 IL	IL+L,Loss	
その他	—	0.5~ 0.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—			—		
8. pH	8.5~ 10.0	≥8.5	9.0	9~ 10.5	18度 ^① 9.5~10.5	18度 9.5~10.5	18度 9.6~10.3	9.6	10.3	-③ 7~7.5	8.0~ 9.5	8.2	9.5	10		
9. 密比重	2.7		2.4						2.4~ 2.6	2.62 ^④						
10. 密比重		0.75~ 0.8		0.6~ 0.75	0.35~ ^⑤ 0.15	0.53~ 0.63	0.45~ 0.52	0.55~ 0.65	0.55		0.55~ 0.70	0.38	0.65			
11. 水分 ^(%)	≤10.0	≤9 ^⑥	≤10	≤10 ^⑦	≤10 ^⑧	≤10.0	≤9.0	≤10		5~7 ^⑨	≤10			≤10		
12. 流通限界 ^(%)	≥800											8.2				
13. 粒度	粒度 粒度 中心 75~85%	-200mesh ≥80%	≥300	-250	-300 ^⑩	-300	-300 ≥90%	-300 ≥90%	-300 ≥95%	-300	-300	-200 ^⑪	-200	-300 80.0%	-300	
14. 電気力 (mJ/g)	≥25	≥17.0	≥16						≥16	(8) 1.5倍				(5) 2.5倍	60~80	
15. 電気力 (g/g)					5.0~7.0 8.0	5.5~ 6.5	6.0~7.0 6.6	≥5.5				1.8				
16. C.E.C (meq/100g)	85~90 86~85 85~10 10~15 15~20		81		50~65 60	65	55~65		90							
17. ナトリウム 吸着量 (meq/100g)		88~78			11~54 18		56					82.0				
8~17の数値の 平均	一 般 的 性 質	品質管理 基準 その他	品質規格	物理的性 能	優格 ^⑫ 物理的性 能	一般物性	品質特性	高質特性	一般的性 質	規格 ^⑬	物理特性	品質特性 性能 ^⑭	性能 ^⑮	一般的特 性	物理特性	
備 考	結晶 無 化学 元素 濃度、純度	同上	土木用	E-70 泥 土 水 泥 土 改 良 工 程 土 木 用	土木用 土 木 造 改 良 工 程 土 木 用											

Table 1-8 Radioactivity Removal Rates of Various Clay Minerals ²⁾

核 種	除 去 率 (%)							
	モンモリロナイト			カオリ ナイト	ベントナイト		バーミキュライト	
	A	B	C		A	B	原石	焼成
¹³⁷ Cs- ¹³⁷ Ba	—	—	—	—	—	—	99.8	99.7 ～99.9
⁹⁰ Sr- ⁹⁰ Y	74.50	71.35	71.49	46.25	53.46	59.87	65.63	89.3 ～94.7
⁸⁹ Sr	63.03	57.44	29.26	30.46	16.10	41.75	26.77	— 99.8 ～99.9
¹⁴⁴ Ce- ¹⁴⁴ Pr	69.21	89.00	85.16	92.50	76.05	88.20	95.94	82.6 ～85.9
⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nb	97.18	91.05	92.25	98.08	83.59	97.13	93.87	50 73.0 ～96.5
¹⁰⁶ Ru- ¹⁰⁶ Rh	64.40	52.89	60.77	69.39	53.61	68.08	68.69	70 87.2 ～98.2
混合核分裂生成物	94.70	92.44	94.75	70.87	86.20	86.16	—	91.4 ～95.8

Table 1-9 Clay Minerals formed in Seabed ²⁾

母材（粘土鉱物）	新生粘土鉱物
カオリナイト	→ 構造破壊されかかる
カオリナイト	→ 緑泥石
カオリナイト	→ イライト
イライト	→ モンモリロナイト
イライト	→ 緑泥石
モンモリロナイト	→ 緑泥石（緑泥石-モンモリロナイトの混合層鉱物の増加）
モンモリロナイト	→ イライト

Figure 1-4 Metamorphism of Clay Minerals in Seabed²⁾Table 1-10 Clay Minerals in Soils of Freshwater Deposite²⁾

地 域	地質時代	粘 土 層	鉱 物 組 成
ミズリー州 (米国)	上部石炭紀	耐火粘土	カオリナイト, イライト, 石英
ジョージア州 (米国)	始新世	カオリン	カオリナイト, イライト
アリゾナ州 (米国)	鮮新世	ペントナイト 鉱床	Ca-Mg・モンモリナイト
瀬戸地方	鮮新世	木節(きぶし) 粘土	カオリナイト(時にモンモリナイト), (メタハロイサイト, ごく少量)
		蛙目(がいろめ) 粘土	カオリナイト, ハロイサイト
人形峰	鮮新世初期 ↔ 中新世末期	U-鉱床に伴う 粘土	メタハロイサイト, モンモリナイト

Table 1-11 Difference between Clays of Saline Water and Fresh Water Deposites at Outcrops ²⁾

	海成粘土	淡水成粘土
色	暗青灰色 (黒みをおびることあり)	青緑色, 緑灰色 (一般に明るい色)
割れ方	小さく貝殻状 露頭は崩れやすい	大きくブロック状 露頭は壁状になる
析出物	硫黄の黄色粉, 石こうの針状結晶	藍(らん)鉄鉱が見られる
pH	2~5 (酸性)	6~8 (中性)

Table 1-12 Comparison of Physical Properties of Clay Minerals of Marine and Fresh Water Deposites ²⁾

	海成粘土	淡水成粘土
粘土含有量 三角座標分類	30%以上 大部分が粘土, 一部シルト まじり粘土	20~30% 粘土まじりシルトが主で, 粒度のかなり広い範囲に分布
活性度	やや大	やや小
コンシステンシー	$w_L=50\sim130\%$ $I_p=20\sim90\%$ 高塑性	$w_L=40\sim70\%$ $I_p=15\sim40\%$ 中塑性, 一部高塑性
密度	やや小	やや大
間隙比	やや大	やや小

Table 1-13 Phosphorus Sulphur Contents (%) and pH in Soils of
Osaka Group, Osaka Alluvium and Bottom of Osaka Bay ¹⁰⁾

	大阪層群								沖積層	大阪湾			
	淡水成粘土				海成粘土					海成粘土	底泥		
	屏風ヶ浦 粘土層	千葉山T. 直上	Ma 3 直上	Ma 3	Ma 3	Ma 4	Ma 5	梅田 粘土層		Na 7	Na 7~8	Na 8	
P	0.07	0.06	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	—	0.08	—	0.07		
S	n.d.	n.d.	0.09	0.99	0.38	0.74	1.72	0.34	0.31	0.30	0.28		
pH	6.7	7.2	6.5	3.8	4.3	3.7	2.4	8.1	—	8.0	—		

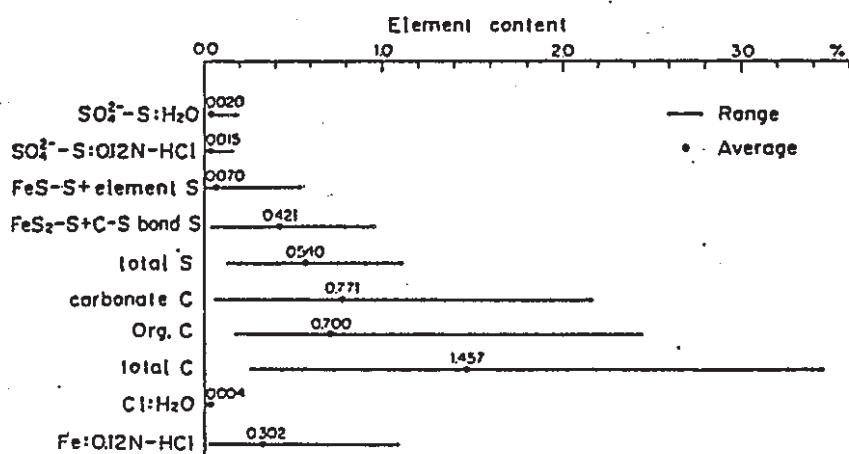


Figure 1-5 Range and Average of Sulfur, Carbon, Chlorine and Iron Contents in Mudstones ¹⁰⁾

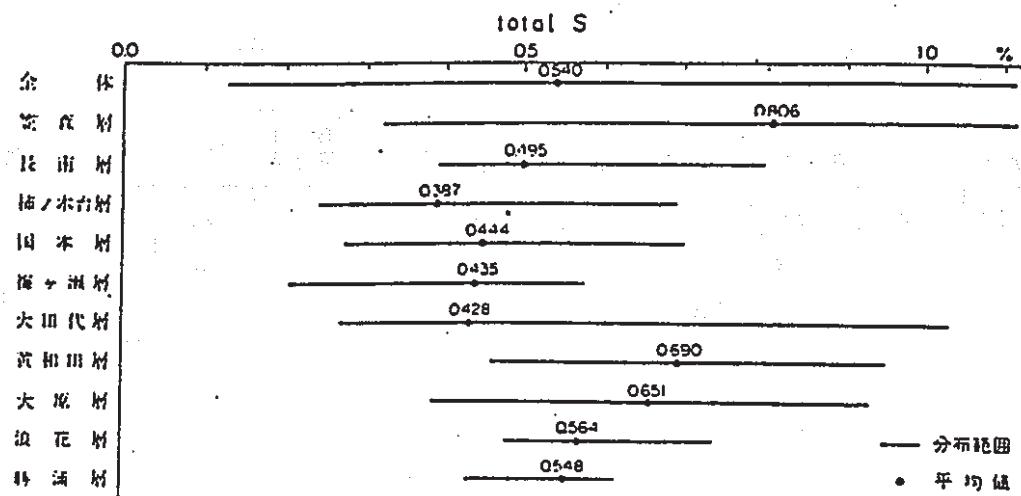
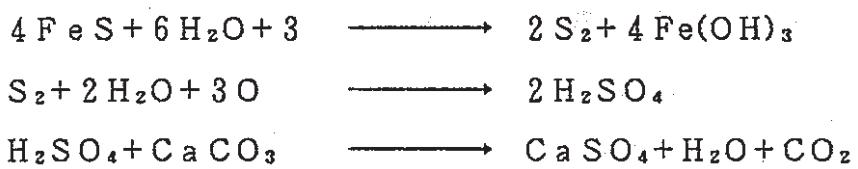


Figure 1-6 Distribution of sulfur in each formation of the Kazusa Group.¹⁰⁾

1.72と高く、また未風化ではpHは8.1で中性、風化して酸性(pH 2.4~4.3)となる。海底泥は未風化の中性海成粘土と定義され、また、風化した海成粘土中に硫酸が存在することについては、多量に含む（塩類としての海水中の）硫酸イオンが水酸化第二鉄と共に沈したのち、底泥中で無機的あるいは微生物的（硫酸塩還元バクテリア、SRB）に還元され、硫黄イオン（硫化水素）となってリン酸第一鉄と反応し、硫化鉄が沈殿している。この硫化鉄はその後の環境変化によって種々の形で存在（Table 1-14）するが、次式のようなプロセスで、酸素の存在下で硫酸が生成されるからであると考えられている。¹⁰⁾



なお、世界的には、硫黄含有量は淡水成層で0.2%以下、海成層で0.2~3.0%であり、また、日本における河川水、湖沼水中の硫酸イオンは平均20mg/kg、海水の平均は2650mg/kgである。¹⁰⁾

(iii) 有機質粘土

有機質粘土としては、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灰（ピート）や沼沢土壤とがある。共に酸性であり、腐植は粘土に共通なイオン交換性をもち、後述するDVGW（西独ガス・水道協会規格）では粘土と同一視されている。

(iv) 温泉余土

温泉余土は熱水性粘土の一種で、亜硫酸ガス(SO₂)、硫化水素(H₂S)を溶解した酸性の熱水である。形成される粘土鉱物として、主なものはモンモリロナイト、酸性白土、カオリン、石膏、緑泥石などであり、常に硫化鉄を伴う。麥質の激しい地下深部から地表に向かって青緑色帯、白色帯、赤褐色帯の三つの層状構造をなしていることが多い。丹那トンネルの青粘土は青緑色帯のものであろう。青緑色帯の色は緑泥石によるものであり、白色帯の色は酸性白土によるものである。赤褐色帯の色は硫化鉄によるものと考えられている。

Table 1-14 Oxidation state of sulphur and principal Compounds
corresponding to Oxidation Numbers⁹

酸化数	主 要 な 物 質	
+ 6	H_2SO_4 SO_4^{2-} $CaSO_4$ SO_3	(硫酸) (硫酸イオン) (硫酸カルシウム).....石膏(水加物) (三酸化硫黄)
+ 4	H_2SO_3 SO_3^{2-} SO_2	(亜硫酸) (亜硫酸イオン) (二酸化硫黄).....亜硫酸ガス
0	S_8	(硫黄)
- 1	FeS_2	(二酸化鉄).....Pyrite, Marcasite
- 2	H_2S S^{2-} FeS	(硫化水素) (硫黄イオン) (硫化鉄).....Pyrrhotite

1.2.2. 粘土の腐食メカニズム

粘土中の鋼材の腐食に関して、迷走電流による腐食、ガルバニック腐食、マクロセル腐食（土質差、通気差、水分差、コンクリート）を除けば、自然腐食（ミクロセル腐食）である。

(1) 自然腐食

腐食理論上は、淡水成及び未風化の海成粘土は中性であり、ミクロアノード、ミクロカソードでは以下の反応が生ずる。



すなわち、反応は粘土中に溶存している酸素の還元反応によって律速され、またミクロアノード、カソードは鋼表面上をミクロに移動してゆくので、均一腐食となる。

土壤は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。土壤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ヤ腐食のために、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。

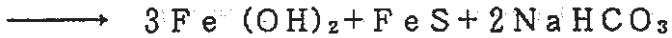
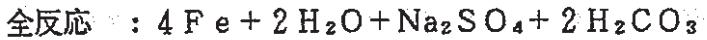
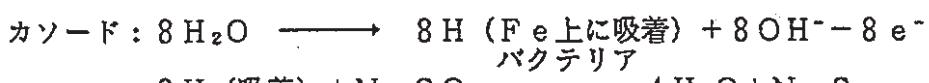
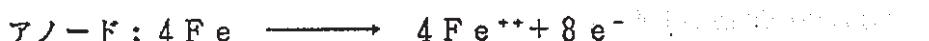
すなわち、通気性の良い土壤は保水性が悪く、透水係数が大きい。粘土は砂より微粒なため、表面積が大きく、空隙も狭いので、吸着水や毛管水も多く保水性がよい。通気（透気）係数では粘土 (10^{-7}cm/s) は砂土 (10^{-2}cm/s) より小さいので、自然土壤での腐食は空気や水の出入りの激しい砂土より、出入りの少ない粘土の方が小さいということになる。

一方、ベントナイトに関しては、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、電気化学的反応に基づく酸素還元反応律速型の中性域の腐食を考えればよく、主に溶存酸素、温度、比抵抗、pH等の腐食因子を検討すればよい。すなわち、pHは9.0程度の弱アルカリ（腐食では中性）であり、また含有イオンにより比抵抗は低いが、溶存酸素量が少なく、かつ拡散による供給がされないので、常温では極めて腐食の小さい還元性環境である。

(2) バクテリアによる腐食

バクテリアによる腐食は粘土に生息する、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。

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。



従って、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。この菌の生育条件として、pH 5～8.6、温度 40°C 以下（最適温度 25～30°C）、水と硫酸塩と、ある程度の有機物、及び Fe²⁺や Mg²⁺の存在が必要である。なお、育成阻害イオンとなる Mn²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ca²⁺ 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壤のような強酸性土や、塩化物系、完全無機質系粘土では、この菌による腐食は考えにくい（Table 1-15）。

また、ペントナイト中においてもバクテリアによる腐食が考えられており、ラボテスト（ペントナイト水、pH 9.5, 340 日間）で腐食が 3 倍になるとの報告¹¹⁾もあるが、ただし、細菌の成育に好適な温度は 25°C～30°C 以下といわれている点にも注意を有する。

なお、還元環境で腐食要因となるものに、有機物の分解によって生ずる酸性物質がある。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。糸状菌は酸性土壤で優勢で、未分解有機物の多い土壤では、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す。

Table 1-15 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(℃)
1. 硫酸塩還元					
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> 嫌気性	硫酸塩、 チオ硫酸塩、 亜硫酸塩、 硫黄	硫化水素、 硫化物	粘土質土壤、 海水、河水、 汚水、污泥、 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
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$					
$\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$					
2. 硫黄酸化					
<i>Thiobacillus thioxidans</i> 好気性	硫黄、 硫化物、 チオ硫酸塩	硫酸	土壤、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
$2\text{S} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$					
3. チオ硫酸塩酸化					
<i>Thiobacillus thioparus</i> 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	土壤、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					
<i>Crenothrix</i> 好気性	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
<i>Leptothrix</i>					限界：5～40
<i>Gallionella</i>					

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。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。

(3) 海成粘土中の腐食

ベルギーにおいて Boom Clay 層に関して、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。¹²⁻¹⁷⁾

粘土層の基本物性として、主に問題視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Table 1-16に粘土の特性を、粘土層から滲出する坑道水の組成をTable 1-17に示す。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、腐食性環境とされている。

深層における粘土の腐食メカニズムとしては、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るようであるが^{13), 14)}、いずれも短期のラボテスト（大気、液、接地）であり、温度も高い環境での議論が多い。^{12, 13, 15, 17, 20, 21, 22)}

また、当初 pH 10.15、レドックス $\ominus 400 \text{ mV}$ の還元性環境が、1年の曝氣で pH 2.95、レドックス $\oplus 600 \text{ mV}$ になったとの報告¹⁸⁾もある。

一方、関西において海成粘土中に埋設され10数年経過した鋳鉄管に異常腐食が生じた。この原因の究明のために、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。（Table 1-18, 19）

Table 1-16 Main Characteristics of "Boom Clay"¹⁸⁾

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 ca. 1% pyrite
Organic material (wt.%)	0.17 - 1.46 %
Sulphates (wt.%)	0.26 - 4.58 %
Sulphides (wt.%)	0.0103 - 0.0225 %
Chlorides (wt.%)	0.04 - 0.24 %
Fluorides (wt.%)	0.03 %
Phosphates (wt.%)	0.01 - 0.1 %

Table 1-17 Chemical Composition of Ground Water(ppm) of the Ressaix Coal Mine¹⁸⁾

	species					
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	S ²⁻	PO ₄ ³⁻
	0.12	157	11.3	172	<0.05	<1

Table 1-18 Average Values and Standard Deviation
of Clay of Marine Deposite⁸⁾ (Samples, n=71)

No.	試験名	平均値	標準偏差	No.	試験名	平均値	標準偏差
1	腐食速度(mm/年)	0.2	0.2	13	Cr ⁶⁺ (mg/l)	8	5
2	土 黄(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	蒸発残渣物(mg/l)	872	1018
5	比抵抗(1)(Ω-m)	19.4	11.7	17	硫酸度(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	海水の有無(点)	1.2	1.3
9	含水比(%)	40	13	21	ANSI評価(点)	13.1	5.3
10	炭質含有率(%)	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(点) の区別	0.5	0.5
12	pH	6.2	1.1				

Table 1-19 Chemical Analyses of Clays of Marine and other Deposites⁸⁾

No.	試料	比抵抗 電位 (Ω·cm)	Redox 電位 (mV)	H ₂ O ₂ pH	含水比 (%)	硫化物 (%)	S pH ¹⁾	SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ (mg/l)	蒸発 残渣 (mg/l)	ANSI 評価 (点)	
1	海成粘土	316	-86	1~2	30	検出	0.49	3.9	861	6	1446
2	海成粘土 (風化)	233	-	1~2	8	検出	0.51	3.3	1296	2	1916
3	粘土(茶色)	1520	-70	3	24	検出	0.19	6.5	26	5	258
4	粘土(青色)	1980	-30	2.5	21	検出	0.03	6.6	46	6	216
5	粘土(青灰色)	1650	-16	4	20	検出	0.03	6.9	28	6	180

注 1) 土壌抽出水での測定値。抽出は乾燥試料に対し重量で2.5倍の純水を加え24時間放置して行った。

現地は、ローム質土壤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。平均的に塩分の多い腐食性の強い環境である。

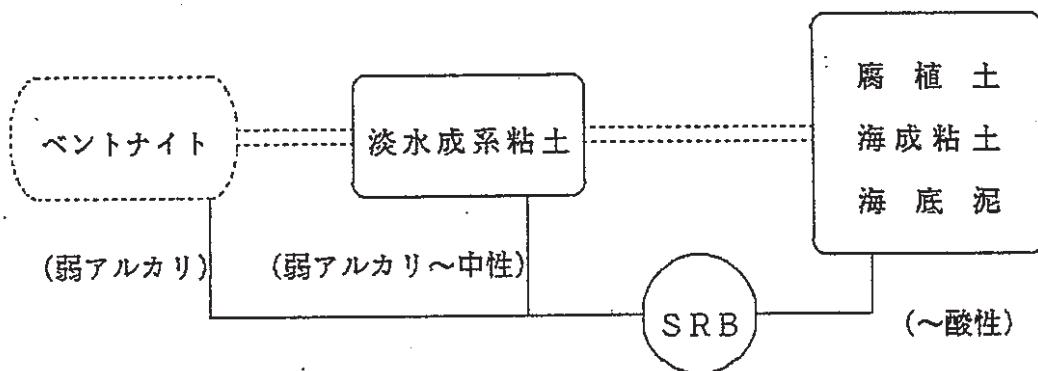
この他、海底土においては、 $C\ell^-$ が高く、低 O_2 、バクテリアの繁殖で、上記深層粘土、海成粘土に近い環境にあり、腐食が一般粘土中よりはるかに大きいことが報告されている。²¹⁾

1.3. 粘土中の腐食と環境因子

1.3.1. 粘土中の腐食事例

(1) 一般粘土中の腐食

前節にて検討した粘土を分類すると以下のようになり、ナチュラルアナログの観点からは公表されている土壤腐食データから、精製ベントナイト（中性～弱アルカリ性）に類似する淡水成系（中性）粘土中の腐食データを層別、抽出する必要がある。



一般に土壤中に長期埋設された炭素鋼の腐食に関しては、平均 $0.02 \sim 0.03\text{mm/年}$ (孔食はその2~10倍) で、かつ経年で減少するといわれ Table 1-20 ~ 22 が代表的なものであるが、これらには自然腐食として除外すべき土質差、水分差マクロセルによる腐食も含まれている。また、淡水成系粘土以外の一般土壤及び腐植土、海成粘土等さらには、次項で述べるバクテリア腐食も含まれており、淡水成系粘土の抽出は環境因子の計測データが乏しいこともあるって困難である。

上記NBSのデータのうち、代表的な粘土系の腐食データを Table 1-23 に、その経年変化を Figure 1-7 に示す。Table 1-23 には、硫化物のデータが分析されていないので粘土の層別等は困難であるが、粘土 (No. 64~No. 6 の 6 データ) の pH は 5.9~8.3 の間にある。高 Cl^- で比抵抗の低いデータ (No. 64) を除くと Cl^- は $0.3 \sim 10 \text{ mg/kg}$ 、比抵抗では $406 \sim 1346 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 SO_4^{2-} は $2 \sim 30 \text{ mg/kg}$ の範囲にある。そして平均腐食速度は $0.7 \sim 2.59 \text{ mpy}$ 、最大孔食速度は $3 \sim 16.7 \text{ mpy}$ を示している。これらの腐食データにはマクロセルの影響もあり、またバクテリア (SRB) の影響も不明である。通気の悪い粘土 (Susquehanna Clay, Figure 1-7) は一般土に比して腐食が大きいが、経年効果が認められる。

Table 1 - 2 0 Results of Corrosion Test of Short Pipes
for Long Term in Soils. (NBS)²³⁾

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 - 2 1 Results of Dug Out Examinations of 50A Steel Pipe
with Mechanical Joint (18 Lines, 540m in Total Length)²⁴⁾

塗覆装	試験年	n	最大孔食 (平均値)	" (標準偏差)	最大透度 (平均値)
7スパルト・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
三層マッキ	24.2	1692	0.51	0.38	0.023

Table 1-22 Results of Dug Out Examinations of Cast Iron Pipes of
100A and 200A (30 Lines, about 900m in Total Length) ²⁴⁾

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

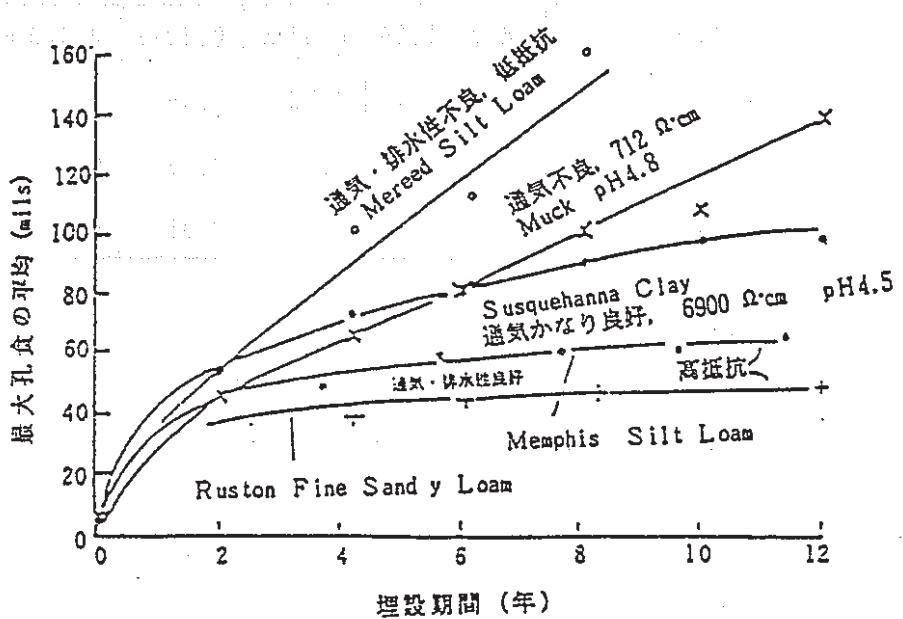
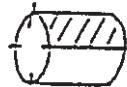


Figure 1-7 Change of Maximum Pit Depth by Years ²⁶⁾

Table 1-23 Field Test for Steel and Cast Iron by NBS²⁵⁾

平均駆食速度 = 平均駆きの平均駆下速度、年間 1 in の 1/1000 にて、爪量損失から計算
最大駆食進行速度 = 最も深い孔における平均駆入速度、年間 1 in の 1/1000 にて。

土 壤		鋼			錫 鉄			土壤と気候の特性												
No.	種類	埋設年	平均 駆食速度	最大駆食 進行速度	埋設年	平均 駆食速度	最大駆食 進行速度	平均温度 °F	年間 降雨量 in	持 水 %	pH	酸性度	抵抗率	抽出した水の分析、土壤の 1/100,000 にて						
														Na ₂ SiO ₃ より VNaとしてのK	Ca	Mg	HCO ₃	Cl	SO ₄	
67	灰	9-2	9.67	16.6	9-2	Destroyed	27.11	46	30	VP	11	8.0	Alk.	455	0.8	3.0	0.5	0.6	0.08	2.0
43	湖の下流する湿地	12-0	2.13	7.8	12-0	2.51	15.6	52	43	VP	55	3.1	37	60	45.1	5.2	9.5	0	43.3	37.0
63	湖の下流する湿地	9-6	1.44	5.6	9-6	1.09	11.9	60	45	VP	47	2.9	100	84	33.6	0.6	4.0	0	12.7	36.6
60	泥炭	9-2	2.77	2.9	9-2	3.82	18.91	49	37	VP	43	2.6	297	213	2.9	11.0	2.9	0	0	56.7
33	泥炭	11-7	1.81	8.3	11-7	2.47	13.6	46	30	VP	73	6.8	36	800	1.5	7.3	4.1	—	2.3	2.1
58	泥炭	9-5	2.61	11.6	9-5	3.59	26.31	69	57	VP	58	4.0	79	712	2.0	2.2	1.3	0	0.5	2.5
29	泥炭	12-0	2.27	11.11	12-0	3.90	16.2	60	57	VP	34	4.2	28	1270	2.2	1.9	1.6	0	1.7	2.3
45	アルカリ土壌	11-7	1.23	7.5	11-7	2.00	11.5	47	15	P	15	7.4	Alk.	263	8.2	3.7	0.7	0.2	0.2	12.0
64	粘土	9-2	15.01	16.71	9-2	破碎	27.21	58	16	VP	41	8.3	Alk.	62	28.1	2.3	0.8	0.9	28.8	0.3
56	粘土	9-4	4.67	16.41	9-4	破碎	26.61	69	49	P	29	7.1	4	406	3.1	0.7	0.5	0.8	1.0	3.0
61	粘土	9-5	0.93	10.1	9-5	1.26	8.2	60	57	P	31	5.9	9	943	0.7	0.7	0.3	0.7	0.1	0.0
27	粘土	17-6	0.62	3.9	15-5	0.68	8.3	67	56	P	43	6.6	4	570	0.5	1.9	1.1	2.0	0.1	1.5
28	アドベーピ粘土	0-6	2.59	15.01	9-6	3.84	17.7	61	10	P	25	6.6	—	408	1.5	0.06	0.2	0.1	1.0	0.9
5	アドベーピ粘土	17-5	0.70	3.0	17-5	1.06	7.8	50	23	P	29	7.0	6	1346	0.9	0.5	0.1	0.7	0.03	0.2
3	粘土ローム	12-1	0.60	5.1	12-1	0.57	12.8	61	48	G	29	5.2	12	30000	—	—	—	—	—	—
8	粘土ローム	11-8	0.97	6.9	11-8	3.06	17.8	49	21	F	37	7.6	Alk.	350	1.4	1.7	2.6	0.7	0.01	4.4
25	粘土ローム	11-7	0.42	3.9	11-7	0.61	6.8	46	30	F	26	7.2	5	2980	0.2	0.7	0.4	1.0	0.03	0.1
30	粘土ローム	17-7	0.30	2.8	17-7	0.16	5.1	64	53	G	14	4.5	5	11200	—	—	—	—	—	—
10	粘土ローム	12-0	0.60	3.7	12-0	0.29	5.3	50	41	F	13	6.6	4	7460	—	—	—	—	—	—
12	こまかい粘土ローム	17-5	0.49	4.2	17-5	0.36	4.7	62	15	F	12	7.1	2	3190	0.4	0.5	0.2	0.4	0	0.1
16	こまかい粘土ローム	12-0	0.97	5.3	12-0	1.36	14.3	67	61	F	22	4.4	12	8290	—	—	—	—	—	—
37	こまかい砂	12-0	1.00	6.7	12-0	2.14	8.0	69	47	P	7	3.8	15	11200	—	—	—	—	—	—
31	こまかい砂	17-7	0.35	3.0	17-7	0.26	3.4	69	47	G	3	4.7	2	20300	—	—	—	—	—	—
66	こまかい砂利ローム	9-2	3.08	16.7	9-2	0.73	16.5	70	8	G	16	8.7	Alk.	232	6.6	0.5	0.2	0.7	2.8	3.0
6	砂利の多い砂利ローム	17-5	0.16	1.1	17-5	0.08	1.5	51	34	G	12	5.9	13	45100	—	—	—	—	—	—
4	ローム	12-0	0.84	6.8	12-0	1.48	8.2	54	40	F	22	5.6	8	6670	—	—	—	—	—	—
35	ローム	17-5	0.16	1.2	17-5	0.26	4.6	62	15	G	18	7.3	6	2060	0.7	0.7	0.5	1.1	0.06	0.4
23	砂利ローム	12-1	2.54	12.51	12-1	4.76	25.81	65	6	P	25	9.4	Alk.	278	8.4	0.4	0.2	1.9	1.1	5.6
1	砂利ローム	11-6	1.22	7.2	11-6	1.89	15.2	49	34	P	29	7.0	11	1215	0.7	0.2	0.1	0.1	0.1	0.8
20	砂利ローム	11-6	0.80	5.5	11-6	1.10	8.9	49	34	P	22	7.5	1	2670	0.2	0.5	0.2	0.5	0	0.2
19	砂利ローム	11-6	0.46	5.0	11-6	0.60	13.0	50	32	G	28	4.6	11	1970	0.4	0.3	0.4	0.2	0.03	0.5
18	砂利ローム	11-7	0.35	3.5	11-7	0.47	9.0	51	28	G	28	7.3	1	1410	0.3	0.6	0.2	0.9	0	0.2

M = 表面は粗くなつたが、はっきりした点食はない。

U = 点食による影響なし。

S = はげしい均一の点食：孔の深さは不明。

† = 通り抜けの孔。

G = 良、F = 可、P = 不良、VP = 非常に不良。

Alk = アルカリ性

注意—“最大駆食進行速度”のところで2つの文字（または数字と文字）がある場合は、2個またはそれ以上の試料について達った結果が得られたことを示す。

*mpy=mils/y=(1/1000) inch/y

また、スエーデンの粘土中における腐食試験結果の一例を Figure 1 - 8, Figure 1 - 9 に示す (組成は Table 1-24)。粘土種及びバクテリア (SRB) の影響については不明であるが、砂地に比して腐食が大きく、また、短期間であることもあって経年変化も小さい。ただし、腐食データの併記されている粘土系の成分に関しては、低 pH 系 (5 以下) と中性 pH 系 (6 以上) に分けられるが、pH と Cl^- , S^{2-} , SO_4^{2-} の相関、層別は不明である。0.7m 深さのデータのみについてみると、 SO_4^{2-} , 全 S の多いほど腐食の大きい傾向にあるが、 S^{2-} , Cl^- とは相関がない。すべての値の低い Enkoping は腐食が小さく、かつ経年効果が大きい。

しかし一般に、腐食上、中性で、かつ還元性環境であることを考えると、淡水成系粘土の自然腐食はバクテリアによる腐食を除けば孔食を含めて極めて小さいと思われる。

(2) 粘土中のバクテリアによる腐食

Table 1 - 25, 26 に粘土中におけるバクテリア (SRB) による腐食事例を示す。これらのデータに関しても、上記粘土の種類及び pH が不明であるが、いずれにおいても極めて大きな腐食が確認されている。

ただし、バクテリアの存在以外環境条件が明示されておらず、またその経年変化についても不明である。なお、前項で述べたごとく、Table 1 - 24, Figure 1 - 8, 9 に示したスエーデンの事例、Table 1 - 23, Figure 1 - 7 に示した NBS の事例において、バクテリア (SRB) の影響が推定され、また (定量的な腐食も示されていないが) Table 1 - 18, 19 に示す海成粘土の事例、Table 1 - 16, 17 に示すベルギーの事例においては、バクテリアの存在、影響が記述されている。

(3) 海成粘土中の腐食

ベルギーの Boom Clay 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鉄鋼の腐食が軽微であった報告が 1 件ある。¹⁸⁾

すなわち、腐食は表面鉄 ($\text{Fe}_3\text{C}, \text{C}$) の形成が律速であり、バクテリア、粘土等の影響で鉄中に Fe_3O_4 , Mg , Ca , Si , Na , S , Cl^- 等がとりこまれ、侵食は 0.35mm であった。

一方関西の海成粘土における腐食では、腐食速度は 0.02 ~ 0.8mm/年 (平均 0.2mm/年) にわたっている。⁸⁾

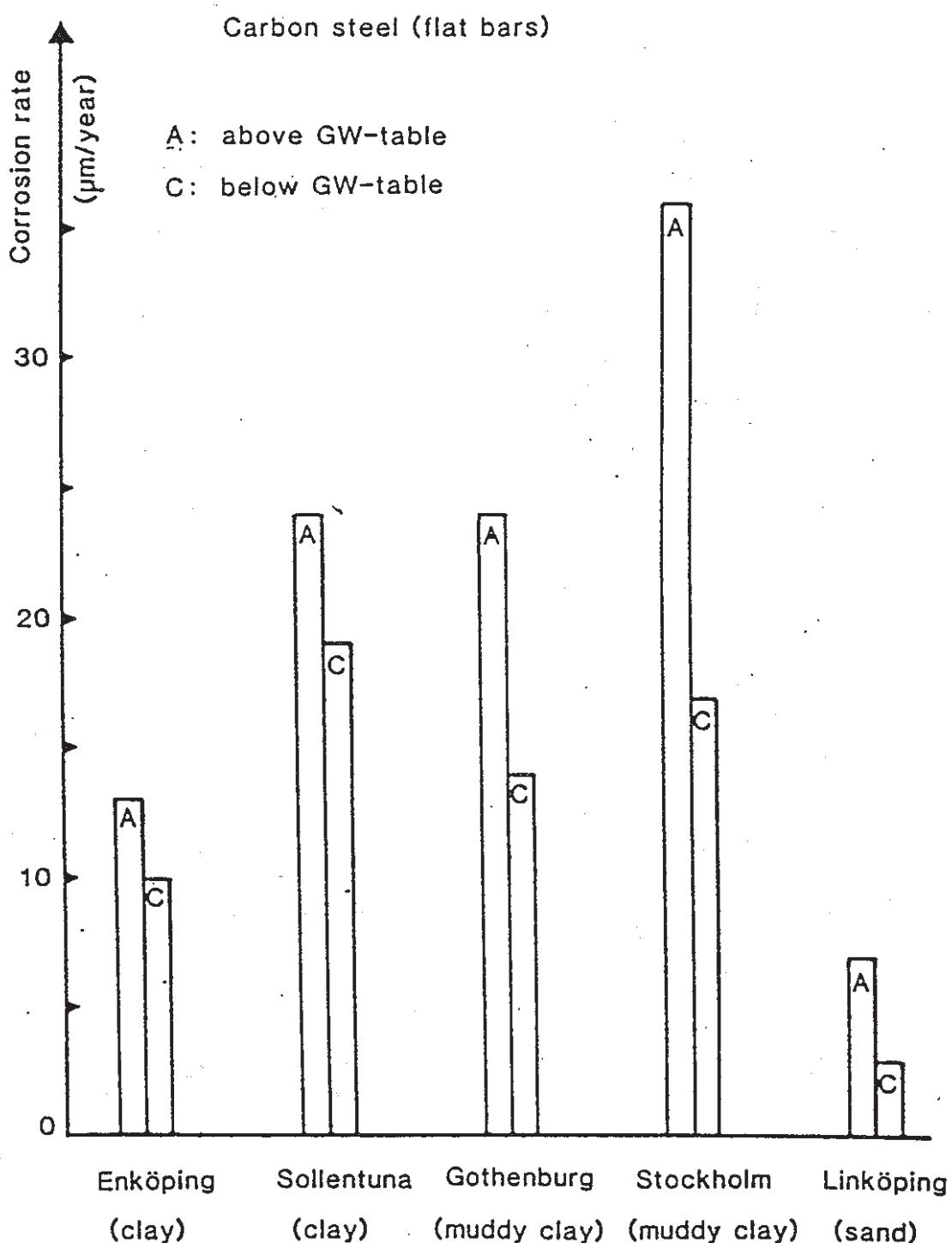
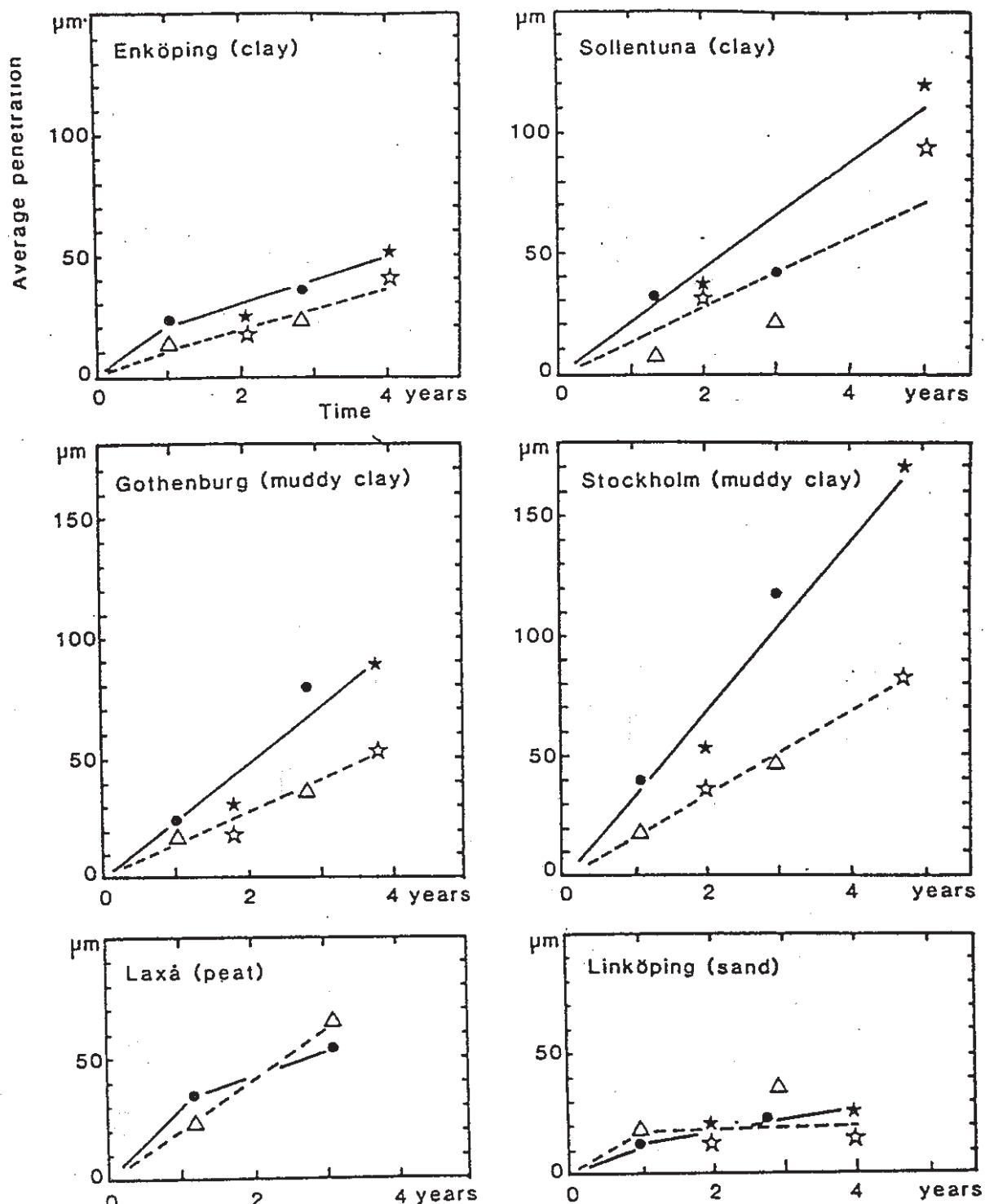


Figure 1-8 Corrosion Rates on Carbon Steel Flat Bars Based on about Four Years of Exposure at The Test Sites in Soil²⁷⁾



● : above GW-table, panels

* : above GW-table, flat bars

△ : below GW-table, panels

☆ : below GW-table, flat bars

Figure 1 - 9 Development of corrosion on carbon steel with exposure time at six test sites in soil. Solid line : above groundwater table.
Dashed line : below groundwater table.²⁷⁾

Table 1-24 Characterization of the soil at the Swedish Corrosion Institute's test sites.²⁷⁾

Test Sites	Depth, m	Type of Soil	Resistivity, ohm·cm	Water Content, wt% of Wet Soil	Organic Content, wt% of Dry Soil	pH Value	Sulphur Compounds, mg S/kg Dry Soil			Chloride, mg Cl ⁻ /kg Dry Soil	
							Carbonate, wt% CO ₃ ²⁻ of Dry Soil	Sulphide, S ²⁻ -S	Sulphate, SO ₄ ²⁻ -S		
1. Enköping	0.7	Heavy clay	3 290	31	1.6	6.6	0.11	7	21	190	20
	1.7	Very heavy clay	3 450	32	0.7	6.9	0.10	7	29	150	20
2. Sollentuna	0.7	Heavy clay	3 770	41	2.9	4.3	0.19	8	202	2 090	34
	1.7	Heavy clay	1 170	48	2.2	6.3	0.19	288	526	10 300	22
3. Kramfors	0.7	Silty clay	2 570	33	0.9	6.0	0.12	238	49	2 030	50
	1.7	Silty clay	1 430	30	1.9	6.5	0.12	347	47	1 240	60
4. Gothenburg	0.7	Heavy muddy clay	1 710	41	3.7	4.4	0.10	8	412	1 480	170
	1.7	Heavy muddy clay	345	54	4.6	7.4	0.13	82	322	14 600	2 200
5. Stockholm	0.7	Heavy muddy clay	5 220	43	2.8	4.2	0.11	8	188	1 840	30
	1.7	Muddy clay	1 050	51	4.5	5.4	0.09	19	758	6 400	140
6. Laxå	0.7	Fibrous peat	7 160	85	75	4.3	<0.06	<61	36	120	180
	1.7	Pseudofibrous peat	13 100	92	61	4.2	<0.06	<31	41	550	220
7. Linköping	0.7	Sand	262 000	7	0.5	5.7	0.07	<5	6	90	20
	1.7	Gravelly sand	17 900	13	0.2	8.0	1.8	<5	8	140	20

Table 1-25 Corrosion Rate of Metals in Mud(30°C) ²⁸⁾

細菌 金属	炭素鋼		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	—

*mdd : mg/dm²/dayTable 1-26 Examples of Corrosion of Steel under the Presence of Sulfate Reducing Bacteria ²⁹⁾

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) (比較)	SRB菌培養液中の軟鋼	137 mdd	137
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

1.3.2. 粘土中の腐食と環境因子の相関

(1) 環境因子

粘土中の腐食と環境因子との相関については、海成粘土を除いて淡水成粘土中では、必ずしも定量的に明らかにされていない。そこで、一般の土壤環境因子と腐食との相関から、粘土中の腐食に極力関連させて抽出・検討した結果を以下に記す。

(i) 通気性

土壤中の通気性と土質の関係をTable 1-27に示す。

土壤中の通気性、つまり酸素量はミクロセル腐食の程度を律速するパラメータであるが、同時にまたマクロセル腐食に関与する重要因子の一つである点に注意を要する。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。

(ii) 含水率

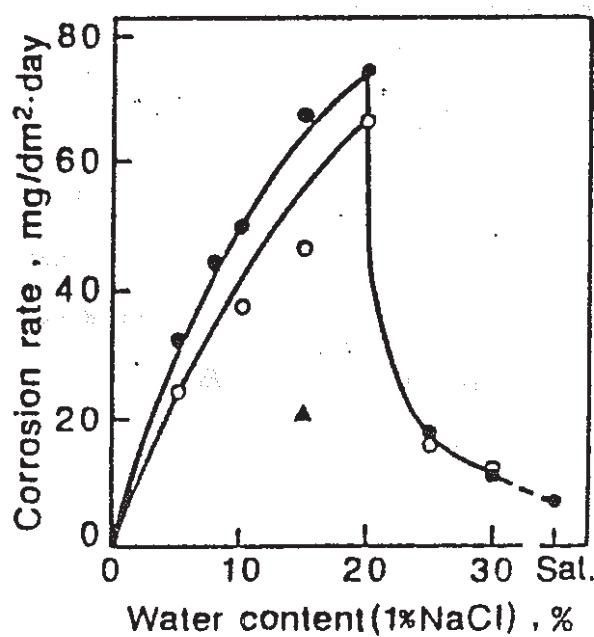
土壤中の含水率と腐食との相関をFigure 1-10に示す。含水率に関しては、一定量までは水分量が多いほど運ばれる酸素量が増すために腐食が大きくなり、また含水量が一定値を超すと酸素の拡散障害となるために腐食量が減る傾向となると言われており、粘土についても同様な傾向にあると判断される。一般土で20%、粘土では40%が最も腐食が大きい報告もある。³¹⁾

(iii) 土壤比抵抗

土壤比抵抗は低いほど腐食が大きいと言われている。この傾向はFigure 1-11, 12にも認められるが、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考えられ、粘土についても同様な傾向にあると判断される。海成粘土系は一般に低い。

Table 1-27 Relations between Aeration
and Kinds of Soils²⁸⁾

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

Figure 1-10 Relationship between corrosion rate of steel
and water content in Toyoura soil.²⁹⁾
● ; fine, ○ ; coarse, ▲ ; fine (>300,000Ω·cm)

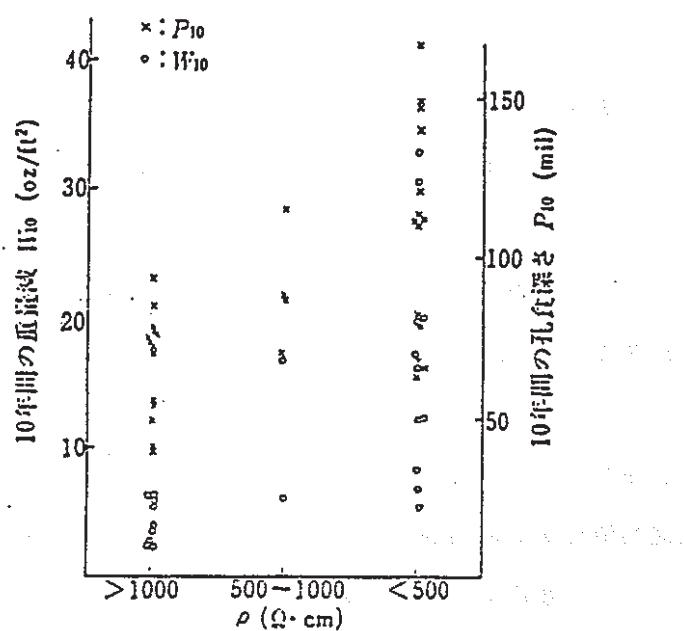


Figure 1-11 Relation between Soil Resistivity and Corrosion of Carbon Steel²⁸⁾

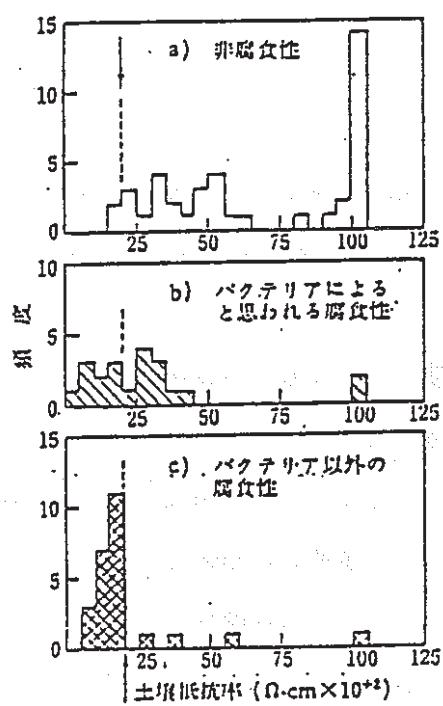


Figure 1-12 Relation between Corrosivity and Soil Resistivity (Booth et al.)²⁹⁾

(iv) pH

土壤のpHに関しては、基本的には水溶液系と同一と見なして、pH 6～9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、実際の土壤とくに粘土ではpHと腐食の関係は明瞭ではなく、酸性土は腐食性 (Figure 1-13) であると言われる一方、逆にpHの低いほど腐食の小さいデータ (Figure 1-14) もあり、他のかくれた因子 (中性域のSRBやマクロセルの影響大) の影響と考えられる。

(v) 硫酸塩還元バクテリア

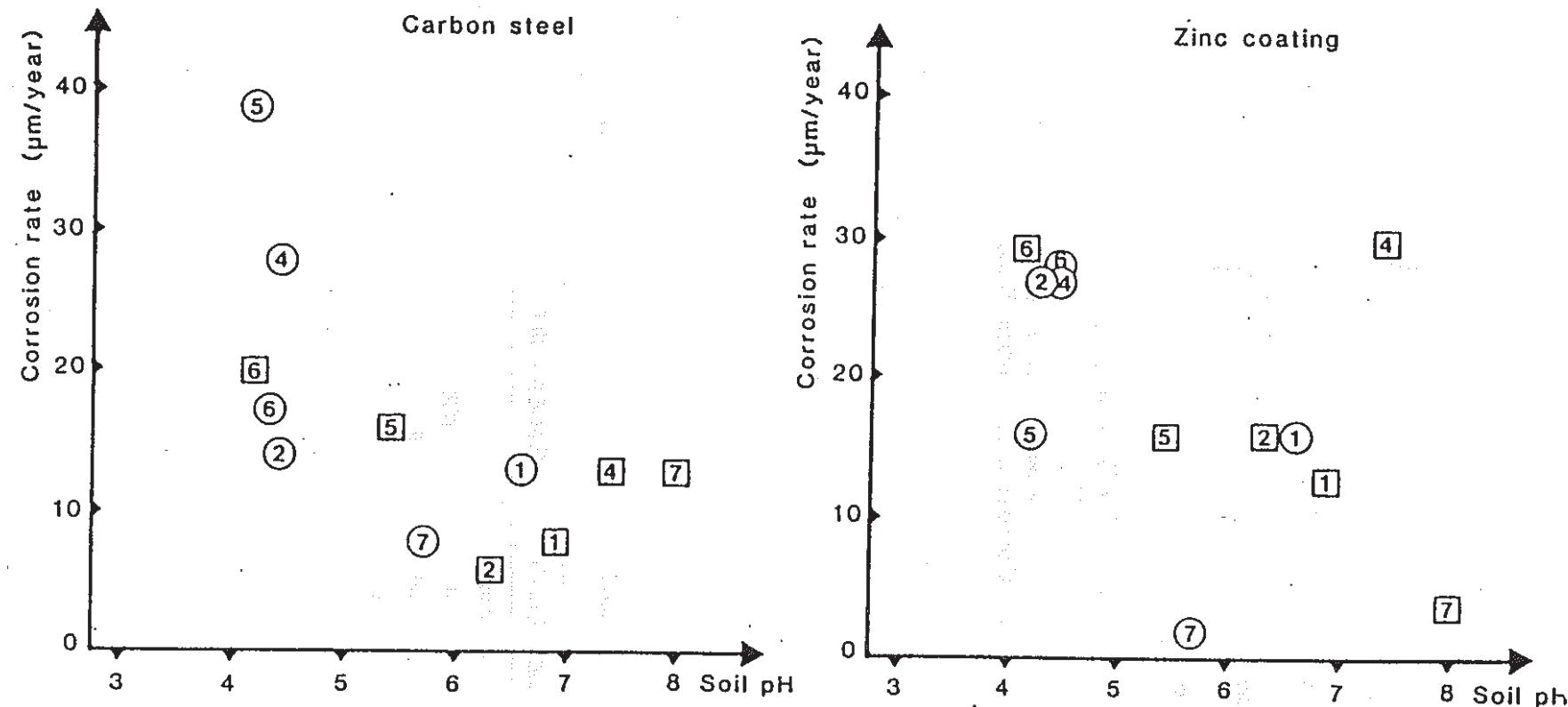
酸化還元電位が硫酸塩還元バクテリアによる腐食と相關づけられて、とくに粘土ではTable 1-28に示す基準が多用されている。しかし、これは必要条件であっても十分条件ではないことに注意を要する。すなわち、還元性環境では上記細菌腐食が見られるが、細菌の存在しないケースもある。このような不一致を解明するためには、酸化還元電位のもつ意味と、環境条件に対応した土壤微生物の生育条件を考える必要がある。さらに、酸化還元電位の正確な計測が難しい（酸素のまきこみ）ことも問題であろう。

(vi) その他

温度に関しては、一般に高温化により腐食は増大する。上述の因子以外でも硫酸イオン、塩素イオン、 $KMnO_4$ 消費量、湧水、土質、土の色等腐食との相関が検討されている因子がある。

一方、粘土中に埋設された鋼管の腐食状況を分極抵抗法で計測したり、³²⁻³⁴⁾ 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、Figure 1-15にはプローブ腐食電位と自然腐食速度との相関を、Figure 1-16にはプローブ分極抵抗と自然腐食速度との相関を、Figure 1-17には管対地電位と腐食速度との相関を示す。粘土系は溶存酸度が少ないために自然電位が卑であるが、分極抵抗は土壤比抵抗への依存度が大きいために特定の傾向はない可能性がある。

これらの手法はすべて鋼の土壤にかか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ろう。



○: above GW-table

□: below GW-table

1 : Enköping (clay)

4 : Gothenburg (muddy clay)

6 : Laxå (peat)

2 : Sollentuna (clay)

5 : Stockholm (muddy clay)

7 : Linköping (sand)

Figure 1-13 Corrosion Rates on Carbon Steel(left) and on Zinc Coating(right) Versus Soil pH Value
Three Years of Exposure at Different Test Sites in Soil ²⁷

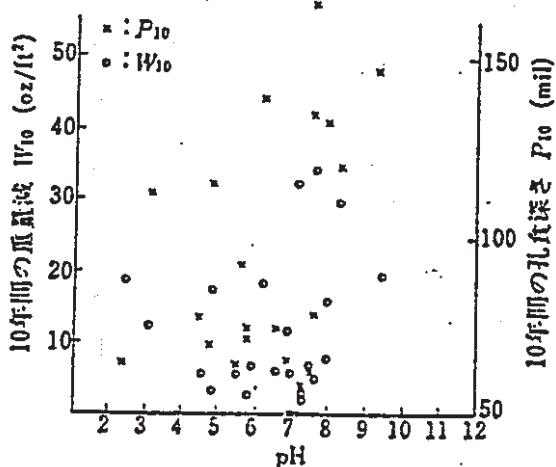


Figure 1-14 Relation between pH of soil and Corrosion of Carbon Steel²⁸⁾

Table 1-28 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

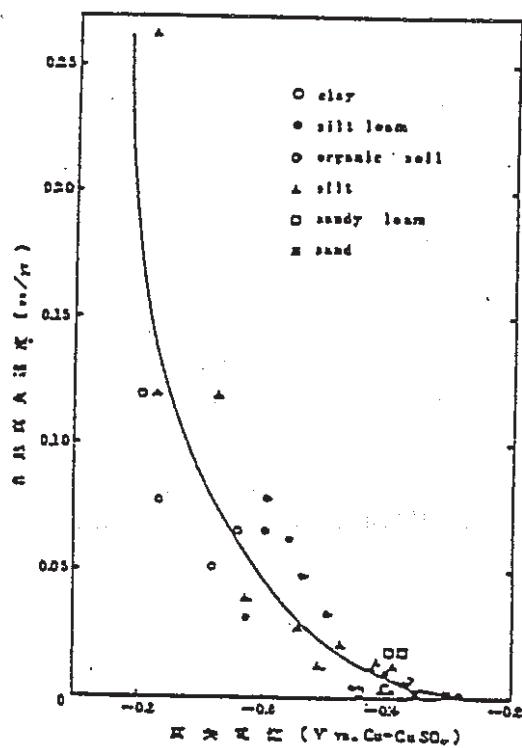


Figure 1-15 Relation between Corrosion Potential and Natural Corrosion Rate in Various Soil³⁵⁾

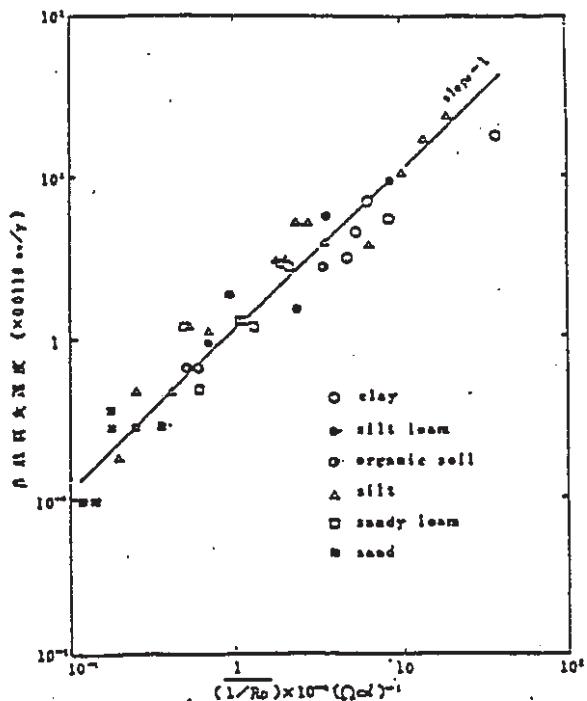


Figure 1-16 Relation between Natural Corrosion Rate and Polarization Resistance³⁵⁾

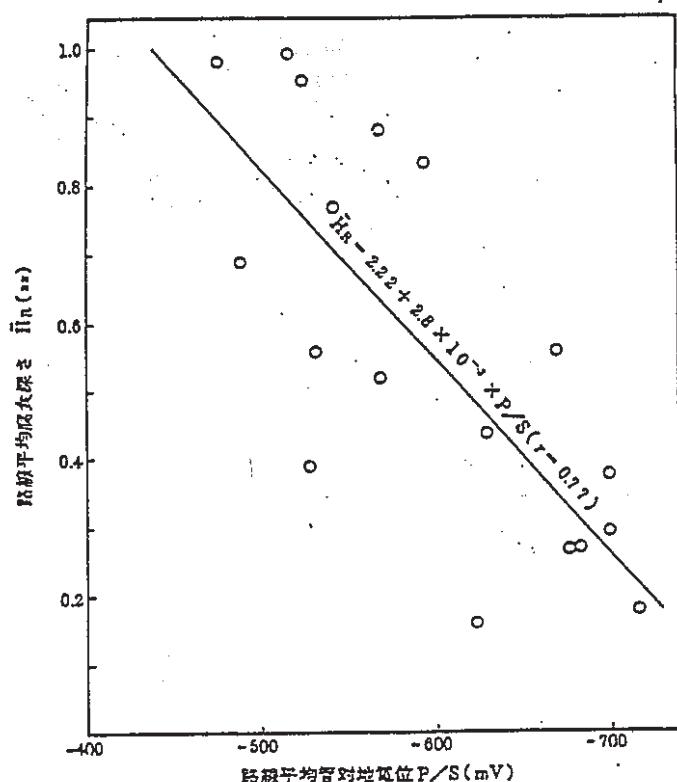


Figure 1-17. Corrosion Potential and Corrosion of Steel³⁶⁾

なお、上記環境因子に関して、淡水成の一般粘土系（バクテリアを含む）と海成粘土系の層別を行うべきであろう。^{19, 37, 38)} つまり、海成粘土を除き、バクテリアの有無の2つのタイプにモデル化（層別）した淡水成一般粘土腐食と、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より定量化することが、課題であろう。

(注) 海成粘土に関する調査では、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等が高い相関を示し、腐食は暗い色の土、Redox電位の低い土壤、粘土質土壤中で激しいことがわかった (Table 1-29)。

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、粘土質系の土壤で一般に腐食性が強いと言われている土壤と一致した。

また、環境、材料は少し異なるが、1676～1985年までの300年以上上海底粘土（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、pH 7, Eh $\oplus 450 \text{ mV}$ 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。⁴¹⁾

この他考古物調査で、刀剣の腐食速度が 0.0028 mm/y (1380年), 0.014 mm/y (380年) であるとの報告もあるが、環境因子が O_2 の少ない還元性土（粘土）とあるのみで、定量的ではない。⁴²⁾

(2) 腐食性診断技術

土壤の腐食性を診断する手法としては、ANSI (アメリカ規格協会)、DIN (西独工業規格) の DVGW (西独ガス・水道協会規格) 点数加算法が有名である。

Table 1-30 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と見なして、鉄管に防食対策を義務づける方法である。硫酸塩還元バクテリアによる腐食の促進を考慮して、酸化物、硫化物の因子が採用されているが、定量的ではなく、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。⁴³⁾ 粘土に適用した一例を Figure 1-18 に示すが、定性的には妥当であり、淡水成粘土は腐食が少ないと、海成粘土、泥炭等では腐食が大きい。

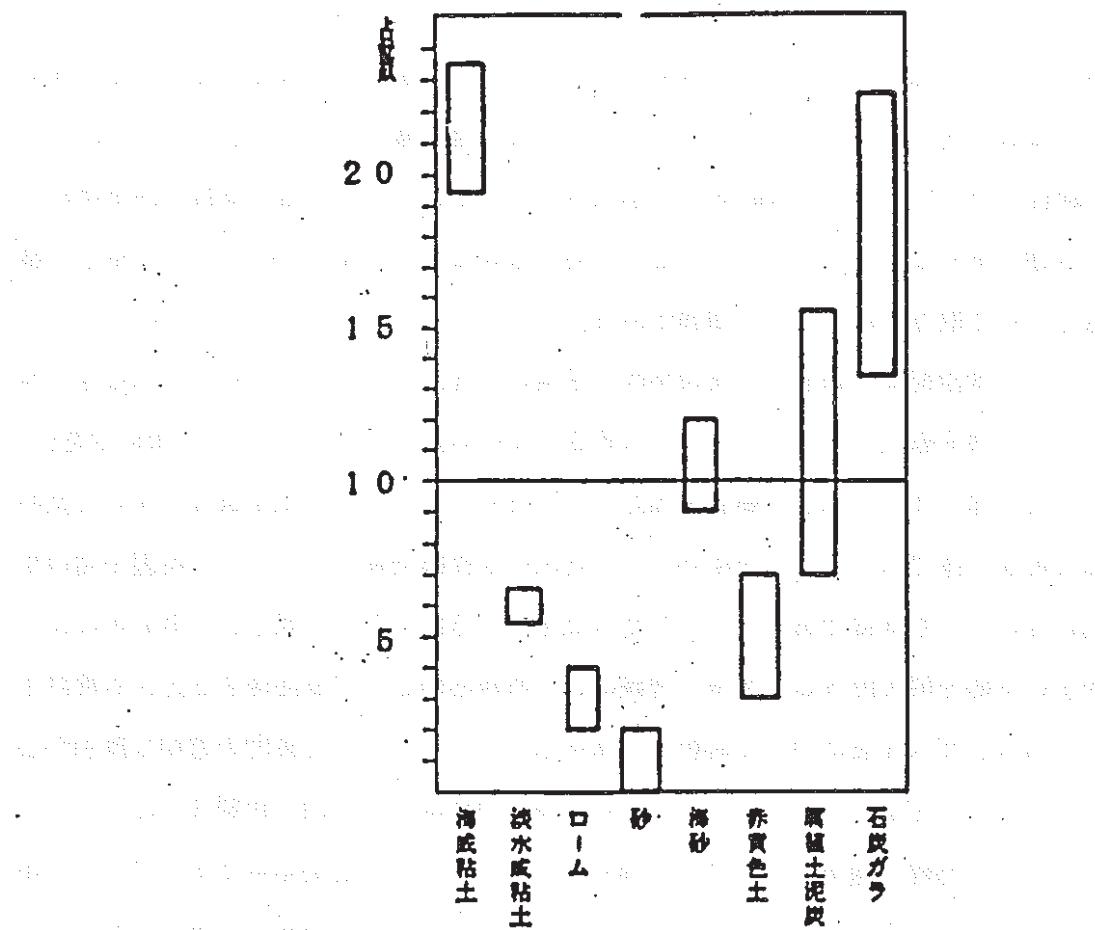
Table 1-29 Result of Factor Classification of Clay of Marine Deposite⁴⁰⁾

グループ	因 子	特 徴
I	腐食速度、土の色、土質 Redox電位、電対地電位(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_2O_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 Soil Evaluation Method per ANSI A21.5

測定項目	測 定 値	点数
抵抗率 ($\Omega \cdot cm$)	< 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
	0 ~ 50	4
	< 0	5
水分	排水悪く常に湿润	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
硫酸物	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、鋼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。

Figure 1-18 Soil Evaluation Method per ANSI ⁶⁾

一方、Table 1-31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壤抵抗値の変化、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つかしく、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。さらに先述のごとく、粘土は腐食を促進するものとして、粘土=腐植土として取り扱われている問題がある。

また、埋設配管の腐食を土壤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。Figure 1-19に管対地電位、比抵抗、含水比の3因子で腐食を推定する式を示す。また、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、数量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もある。ただし、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關式であることから、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っても十分条件ではないことに注意を要する。従って、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。

以上のことから、実粘土系において、粘土種（海成粘土と一般淡水成粘土）、バクテリアの有無の層別に基づく実埋設物の調査と、精度よい回帰式の決定が必要である。

Table 1-31 DVGW Method for Corrosion Evaluation

No	項目	単位	数値	評価点
a) 土壌に関する項目				
1	a 粘土分含有量	重量 %	≤ 10 $> 10 \sim 30$ $> 30 \sim 50$ $> 50 \sim 80$ > 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, 鉛津, 下水汚染等)			-12
2	土壤抵抗率	ohm cm	> 50000 $> 20000 \sim 50000$ $> 5000 \sim 20000$ $> 2000 \sim 5000$ $> 1000 \sim 2000$ < 1000	Z ₂ +4 +2 0 -2 -4 -6
3	含水量	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(pH 7での)	mmol/kg	< 200 $200 \sim 1000$ > 1000	Z ₅ 0 +1 +3
	交換性陽イオン(pH 7での)		< 2.5 $2.5 \sim 5$ $5 \sim 10$ $> 10 \sim 20$ $> 20 \sim 30$ > 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 ⁻) + 2·c(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 $3 \sim 5$ $> 5 \sim 10$ > 10	Z ₈ 0 -1 -2 -3
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

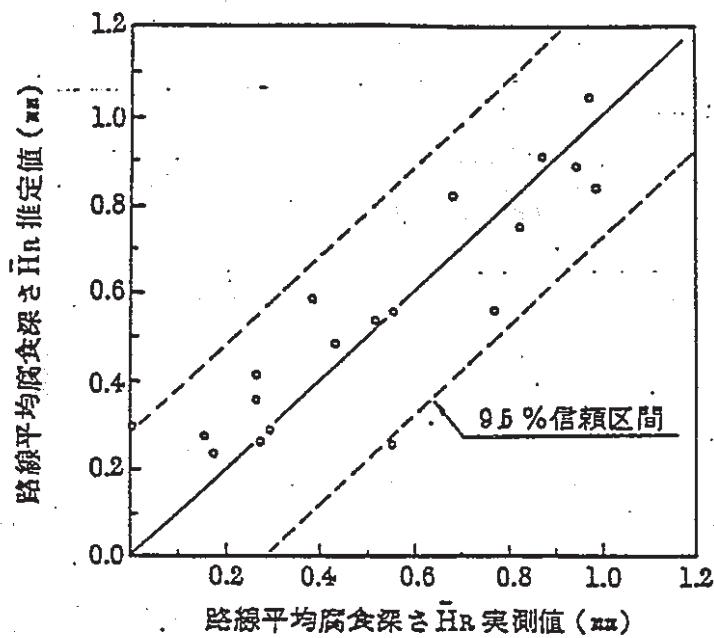


Figure 1-19 Relation between Values of Actual Measurement and Estimated Values³⁶⁾
(Estimated Value = $C + A_1x(P/S) + A_2x(\rho) + A_3x(\text{Water Content})$)

(3) 腐食推定技術

中性環境では、海成粘土を除いて腐食により生成した鏽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、一般中性粘土もこれに含まれる (Figure 1-7)。

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²⁶⁾では

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

W : 土壤中における 6 カ月間の腐食量 (OZ/ft²), Y : 経過年

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

の式が得られており、また先に示したガス埋設配管²⁴⁾では、

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

Y : 経過年

となっている。

従って、以上のことから、中性粘土腐食においても極長期で $\sqrt{\text{経過年}}$ で近似でき、ほぼ一定値となること、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。また、a は粘土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ので、淡水成粘土系の a の決定が必要となる。また、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 1-32 に示す。

ここで、寿命予測の観点からは、平均腐食量よりも（最大）局部腐食深さの推定、予測が重要である。

NBS による試験結果によれば、土壤中の平均腐食速度が 0.02~0.03 mm/y であるのに対して、最大孔食速度は 0.03~0.3 mm/y である。それらのデータの一例を Figure 1-20 に示す。

また、孔食深さ推定式としては、 $H = a Y^n$ 以外に、Table 1-33, 34 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 p H の低いほど大きく、また通気性のわるい粘土は大きくなる。

Table 1-32 Estimated Uniform Metal Penetration in Cast Iron and Carbon Steel³⁹

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.

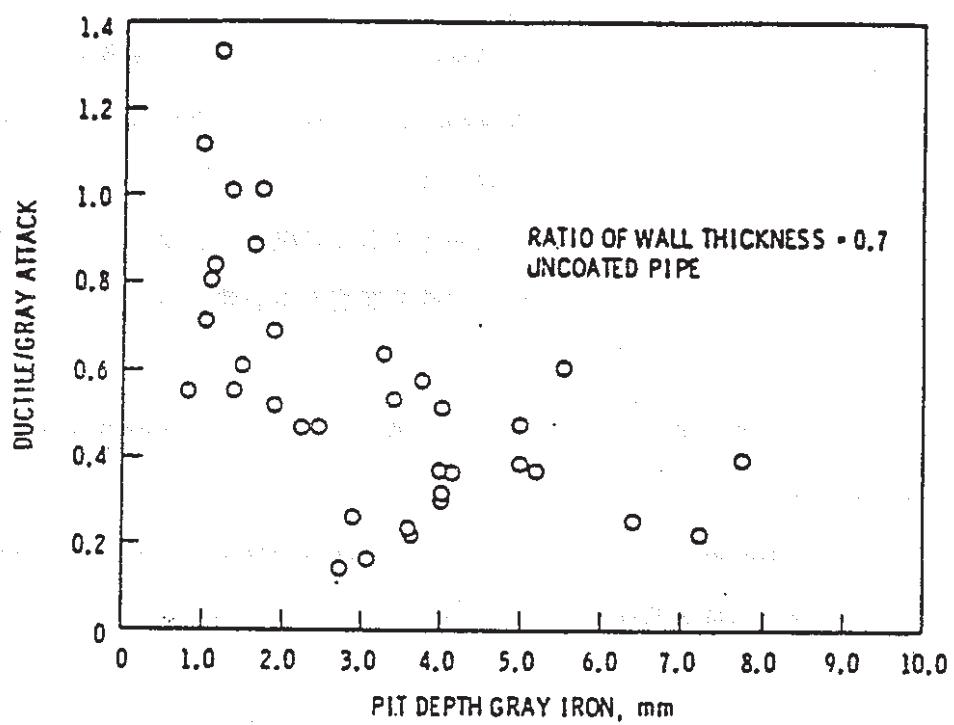
Figure 1-20 Relationship between Maximum Pit Depth on Gray Iron Pipe and the Ratio of Attack, Ductile/Gray, for Pipes Buried in British, French, and German Sites (Reference 20)³⁹

Table 1 - 3 3 The Expression of Pit Depth ³⁹⁾

$$P = K_n K_a (10 - pH)^n (\theta/\rho)^n A^a$$

where ρ = soil resistivity in ohm-cm

θ = time in years

A = exposed surface area in ft²

K_a , a = material-dependent factors

n = 1/6, 1/3, 1/2, or 2/3 for soils that are well aerated, fairly well aerated, poorly aerated, or poorly aerated with soluble corrosion products, respectively

K_n = 170, 222, or 355 for soils that are well aerated, fairly well aerated, or poorly aerated, respectively.

Table 1 - 3 4 Values of the Material Parameters ³⁹⁾

<u>Parameter</u>	<u>Wrought Iron</u>	<u>Steel</u>	<u>Cast Iron</u>
K_a	1.00	1.06	1.40
a	0.13	0.16	0.22

上記NBSの腐食データに関しては、最大孔食深さに関してpH、通気性、粘土分、含水率を因子に以下のような解析結果も報告されている。⁴⁴⁾

$$\textcircled{1} \quad h_m = k Y^n \quad \text{において } k \text{ は pH 依存性有, } \rho \text{ には無関係}$$

$$\textcircled{2} \quad K_a = 5.74 \quad (9.9 - \text{pH}) \quad \text{pH} < 6.9$$

$$K_b = 5.05 \quad (2\text{pH} - 10.3) \quad \text{pH} > 6.9$$

$$\textcircled{3} \quad \text{全体では } h_m = 2.9 Y^{0.39} (\text{mils}) \text{ で、 } Y = 1000 \text{ とすると } h_m = 1.1 (\text{cm})$$

$$\textcircled{4} \quad n : \text{通気良 } 0.26 \quad \text{かなり良 } 0.39 \quad \text{不良 } 0.44 \quad \text{極不良 } 0.59$$

$$\textcircled{5} \quad n = n_0 \cdot M_c (1 - CL)^{0.4} \quad (\text{一般式})$$

n_0 : 定数 (1~2.5)

M_c : 含水率

CL : 粘土分

なお前項において、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。

(注) 海成粘土中、ベルギーの Boom Clay における腐食診断・推定技術として行われている方法には先記のごとく、ラボテストとフィールドテストがある。

ラボテストは、粘土含有または滲出地下水、泥水を利用した分極曲線、インピーダンス（分極抵抗）等の測定およ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、プローブテスト等であり、具体的には実粘土中、粘土に試験片の片面を接触させた状態、湿潤大気中、地下水中ににおける腐食試験である。

これらの試験において得られる短期テストデータが前節で記した60~90年経過した坑道の鉄鋼の腐食とよく相関があると記されている¹⁸⁾が、いずれも長期埋設物に関する腐食診断・推定技術ではない。

一方、関西の海成粘土に関しては、因子間の相関を分散分析により解析し、さらに数量化理論一類による分析を行った結果、Table 1-35に示す回帰式が得られ、高い重相関係数を示した。

Table 1-35 Result of Analysis by Numerization Sort I.⁴⁰⁾

要因	カテゴリー	カテゴリー数量	範囲
土壤比抵抗 (Ω・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 故 項		-0.036	
重 相 關 係 故 (R)		0.831	
寄 与 率 (R ²)		0.690(69.0%)	

(腐食速度) $y = (0 \cdot X_{11} + 0.006 \cdot X_{12} + 0.155 \cdot X_{13})$ —— 土壤比抵抗
 $+ (0 \cdot X_{21} + 0.073 \cdot X_{22})$ —— 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 故

1.4. 調査結果の概要及び課題

1.4.1. 粘土の環境特性と腐食メカニズム

粘土中における鋼材の腐食の観点から、粘土の環境特性と腐食メカニズムについて文献調査をまとめるとTable 1-36のようになる。これらの表から、特に精製ペントナイトの腐食からみた環境因子特性、及び低 SO_4^{2-} である淡水成粘土（一般粘土）及び精製ペントナイトにおけるバクテリア（SRB）の影響について不明であり、今後データの蓄積と調査検討を進める必要があろう。

Table 1-36 Environmental Characteristics and Corrosion Mechanism of Clay

因 子	海 成 粘 土			淡 水 成 粘 土 (一般粘土)	精 製 ペントナイト (Na系)
	未風化	風 化	海底泥 (未風化)		
硫化物	多 (0.2~3.0%)			少 (<0.2%)	—
Cl^-	多			少	—
SO_4^{2-} (塩)	平均 2650 mg/kg			平均 20mg/kg	—
PH	6.5~7.2	2.4~4.3	6.0~9.0	6.0~9.0	(7.5)~10.5
SRB	多	(少)	多	—	—
酸化／還元	還元性	還元性	還元性 (酸化性)	還元性 (酸化性)	(還元性)
O_2	極 少	極 少	極少~少	~ 少	
比 抵 抗	極 低			低	
そ の 他	膨潤性, イオン交換性, 不透水性				

(注) 1) — : 不明
2) 腐植土, 有機土を除く

1.4.2. 粘土中の腐食と環境因子

粘土中の腐食に関しては、海成粘土についてのデータは多いが、淡水成の粘土である一般中性粘土についてのデータは極めて少なく、さらに、これらの極めて少ないデータに關しても、マクロセルやバクテリア（S R B）の影響も加味されていて、前項で記した環境因子による層別と対応が難しいが、淡水成一般粘土の腐食は（上記の極わめて少ないデータによれば）腐食が小さく、かつ経年効果が大きい。また、バクテリア（S R B）の腐食促進作用は大きいが、低 SO_4^{2-} である淡水成粘土におけるバクテリア腐食の存在及び影響については不明である。従って、淡水成粘土について、バクテリアの有無を含めて、腐食の実態と、それを支配する主要因子及び腐食メカニズムについて調査をすすめる必要がある。

次に、腐食性診断技術に関しては、ANSI, DVGWの点数法、重回帰分析法等の方法があるが、淡水成粘土についての層別されたデータはなく今後、実埋設物の調査と精度よい回帰式の決定が重要であろう。

さらに、腐食推定技術としては、 $H = a Y^n$ 式が妥当であるが、淡水成粘土に関してデータの蓄積により、a, n を決定する必要がある。ただし、一般腐食及び孔食についての a, n の決定 (Figure 1-21) が重要であり、さらに、最大孔食は確率現象であり、極値統計による検討が必要である。

この他、精製ペントナイト系は中性から弱アルカリに及ぶことから、不働態被膜の安定性と孔食 (Figure 1-22) についても併せて検討する必要があろう。

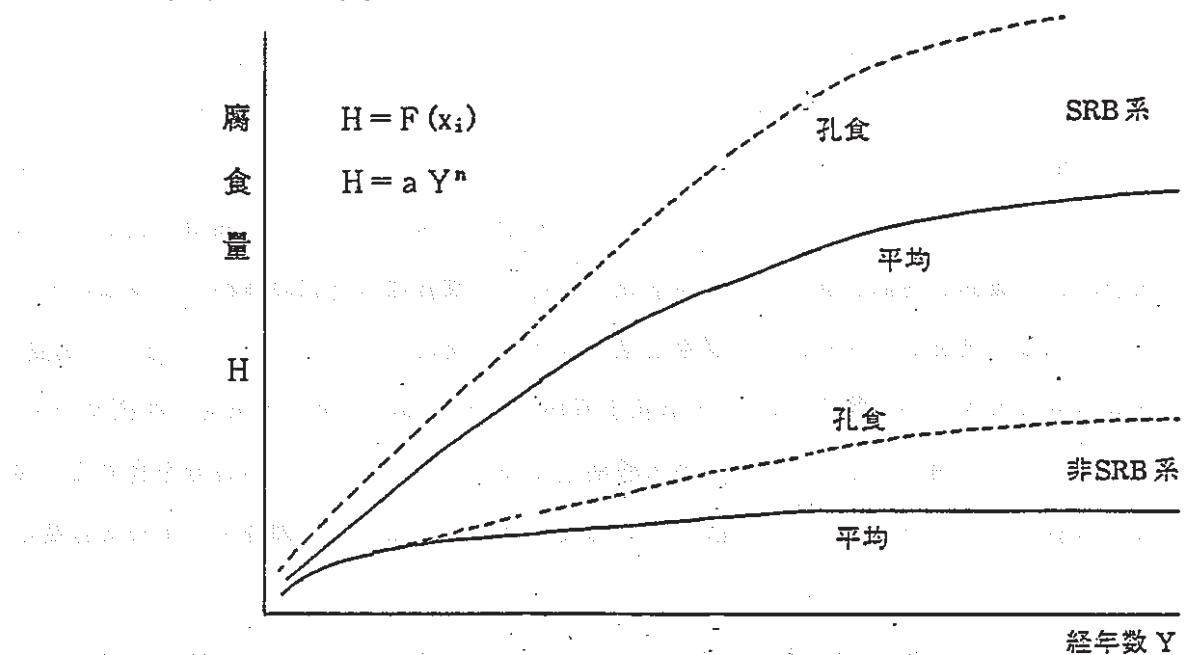


Figure 1-21 Change of Corrosion Rate of Steel in Clay of Fresh Water Deposits and Bentonite by the Passage of Time

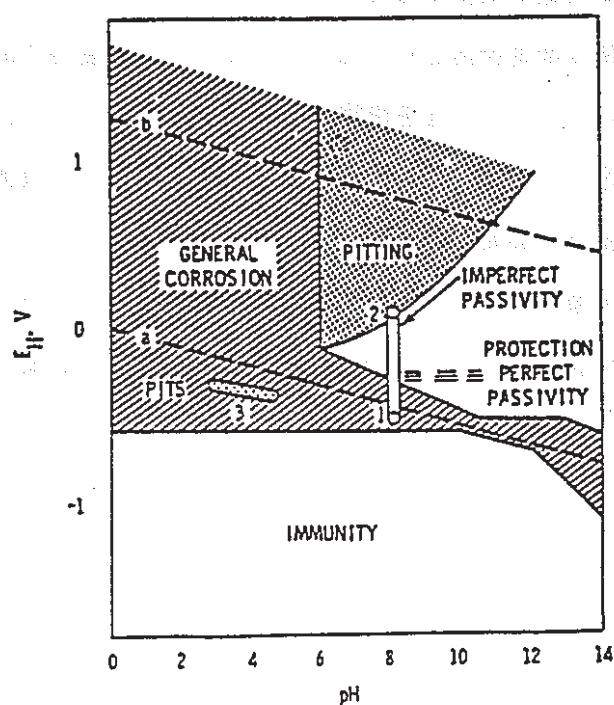


Figure 1-22 Electrode Potentials of Iron in a Solution of pH 8, 355 ppm Cl^- .³⁹⁾

line 1: oxygen-free solution and general corrosion
 line 2: oxygen, nonpolarized, and pitting
 line 3: active pitting and crevice attack

<引用文献>

- 1) 湯佐 : 動燃事業団におけるナチュラルアナログ研究について
- 2) 土壌物理学会 : 土の物理学, 森北出版 (1979)
- 土質工学会 : 粘土の不思議 (1986)
- 3) 秋葉、他 : 腐食防食シンポジウム資料 No.69, P.38 (1987)
- 4) 土壤調査法編集委員会 : 土壤調査法 P.205 (1979)
- 5) 土質工学会 : 土の見分け方入門, P.64 (1980)
- 6) 久樂 : 土木施工 Vol.25, 6, P.120 (1984)
- 7) 動燃殿御提供資料
- 8) 片野、他 : 第40回全国水道研究発表会 P.286 (1989)
- 9) 市原 : 竹原教授記念論文集 P.173
- 10) 犀、他 : 地質調査所月報, Vo.34, №4, P.191 (1983)
- 11) Philp J C et als : Aere-R-12388 (1987)
- 12) Baetsle L.H, et als : Proc. 2nd Int Conf Radioact Waste Manage, P55 (1986)
- 13) Casteels F, et als : Eur Rep Comm, No. EUR-9570-EN, P.1 (1985)
- 14) Vu Quang K, et als : ibid No. EUR-9136-FR, P.205 (1985)
- 15) Casteels F, et als : Sci Basis Nucl Waste Manage, Vol.2, P385 (1980)
- 16) Brabers M, et als : Metallic Corros., Vol.2, P.1662 (1981)
- 17) Dresselaers J, et als : Sci Basis Nucl Waste Manage, P.311 (1982)
- 18) Dresselaers J, er als : Sci Basis Nucl Waste Manage, P.311 (1982)
- 19) МИНГАЛЕВ З П, et als : Korros Zasch Neftegazov Prom-st', No.10, P.27
(1975)
- 20) Casteels F, et als : Eur Rep Comm, No.EUR 9575, P.277 (1985)
- 21) Lanzo F, et als : Eur 10522 (1986)
- 22) Casteels F, et als : JUEL CONF 42, P.944 (1981)
- 23) 松島 : 高圧ガス, Vol.19, No.11, P.7 (1982)
- 24) 關 : 埋設管の腐食診断法 (1986)
- 25) Copper Dev. Dev Assoc : Copper, No.29, P.8 (1980)

- 26) I A Denison, et als : Corr., Vol.9, P.141 (1953)
- 27) Camitz G, et als : ASTM Tech Publ, No.1013, P.37 (1989)
- 28) 腐食防食協会 : 防食技術便覧, P.237 (1986)
- 29) 菅野 : 用水と廃水, Vol.3, P.738 (1961)
- 30) 辻野 : 表面技術, Vol.40, No.5, P.93 (1989)
- 31) 日本土壤肥料学会 : 土壤の吸着現象 P.18 (1981)
- 32) W P Iverson : ASTM STP 741, P.33 (1981)
- 33) Arpair M, et als : Congr Eur Corros, Vol.1, P.11.1 (1985)
- 34) Kasahara K, et als : Proc Int Congr Met Corros, Vol.1, P.296 (1984)
- 35) 笠原 : 防錆管理, No.11, P.7 (1983)
- 36) 日本ガス協会資料 (非公開)
- 37) Chang S W, et als : ibid, Vol.1, P.285 (1987)
- 38) Fischer K P : Scand. Corros Congr, Vol.7, P.475 (—)
- 39) Charlot LA, et als : US DOE Rep, No. PNL-3569, P.66 (1981)
- 40) 岩松、他 : 関西電食委員会ニュース, No.9, (1985)
- 41) Hallberg RO, et als : Nat Analogues Radioact Waste Dispos, P.135 (1987)
- 42) Araki, et als : Natural Analogue Study on Engineered Barriers for Underground Disposal of Radioactive Wastes (—)
- 43) 角田、他 : 防食技術, Vol.36, P.168 (1987)
- 44) Mughabghab S F, et als : US DOE Rep. No.BNL-NUREG-41060, P.10 (1988)

2. 粘土中埋設鉄管の腐食量及び環境条件の測定

粘土中鋼材の経年腐食量を推定するため、経過年数20年、30年、50年で、粘土中に埋設されている埋設水道管を選定し、その管体掘上げに際し、埋設管近傍の詳細な土壤環境の調査並びに腐食状況の調査を行った。土壤環境調査としては、掘り上げ前の地表面計測、管体近傍まで掘削した時点で行う掘削後計測を実施した。

2.1. 埋設鉄管の履歴及び調査内容

2.1.1. 履歴及び掘り出し場所

(1) 履歴

調査対象の埋設管は、水道管の維持管理に伴う入れ取り替えの鉄管である。調査条件として、粘土であること及び経過年数が異なるものとし、その結果、経過年50年のものとして梅田（56年経過）の水道管を選定し、30年のものとして浮間の水道管、経過年20年として蓮根の水道管を選定とした。この3件の水道局の情報による埋設管の履歴を埋設経過年、埋設年、埋設場所、使用目的、材料、管径、土質について、Table 2-1に示す。

Table 2-1 Hysteresis of Buried Cast Iron Tube

項目\名称	梅田	浮間	蓮根
経過年	56年	27年	20年
埋設年	昭和8年	昭和37年	昭和44年
埋設場所	足立区 梅田 3-17	北区 浮間4丁目14	板橋区 蓼根
使用目的	上水 **	上水 **	上水 **
管種	鉄管	鉄管	鉄管
呼び径	350φ	200φ	150φ
肉厚	水道局では、年度、延長、管種の情報以外残っていない。		
土質*	粘性土	粘性土	粘性土

* 水道局からの情報による。

** 水温 6°C ~ 24°C (平均 15°C)

(2) 埋設鉄管の掘り出し場所

調査場所の3件は、いづれも東京の北部で荒川沿いである。この荒川沿いの地域は、沖積層の地域にあたる。地形図中に3件をプロットしてFigure 2-1に示す。

次に、電食を生じる迷走電流源の電鉄との関係は、梅田が東武（高架）まで約700m、浮間が埼京線（高架）まで約100m、蓮根が三田線（高架）へ約100mであり、電鉄に近接しているが、高架であり、漏れ電流はきわめて少ないと考えられる。

また、調査ヶ所の3件とも住宅地内の道路に埋設されたもので、これら3件の位置図をFigure 2-2, 2-3, 2-4に示す。

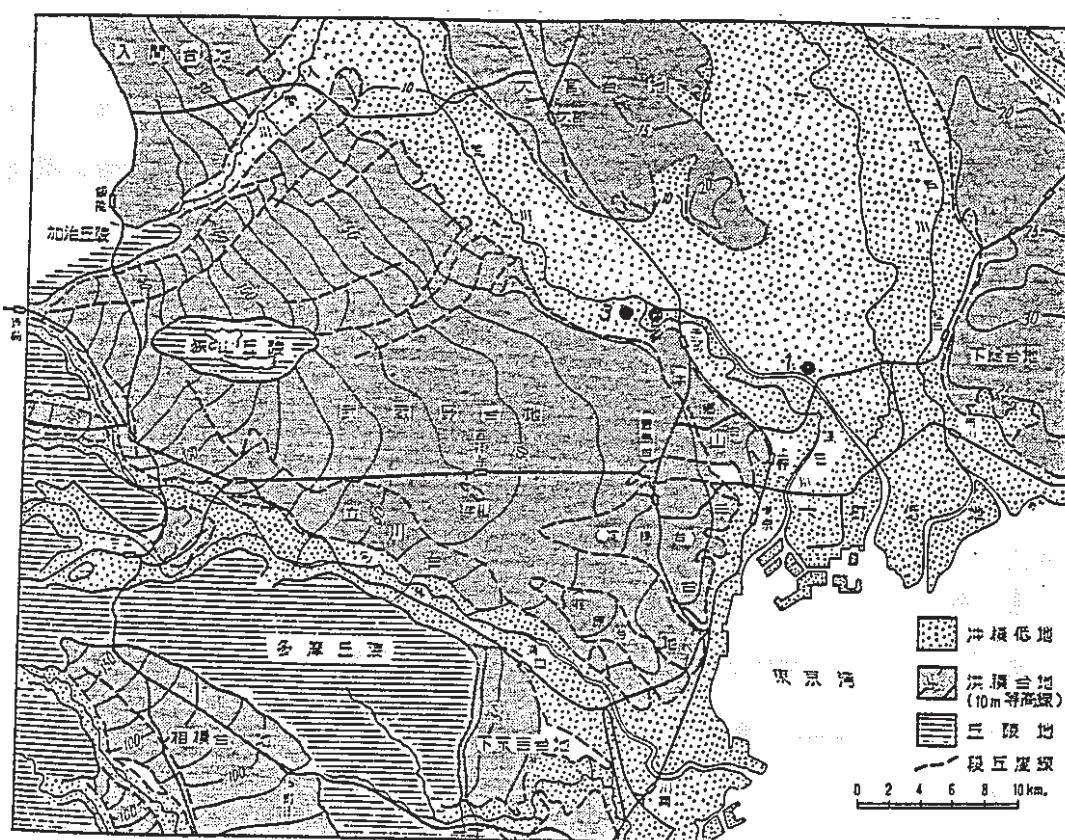


Figure 2-1 Investigated Positions in Topographical Map

(1. 梅田 2. 浮間 3. 蓮根)

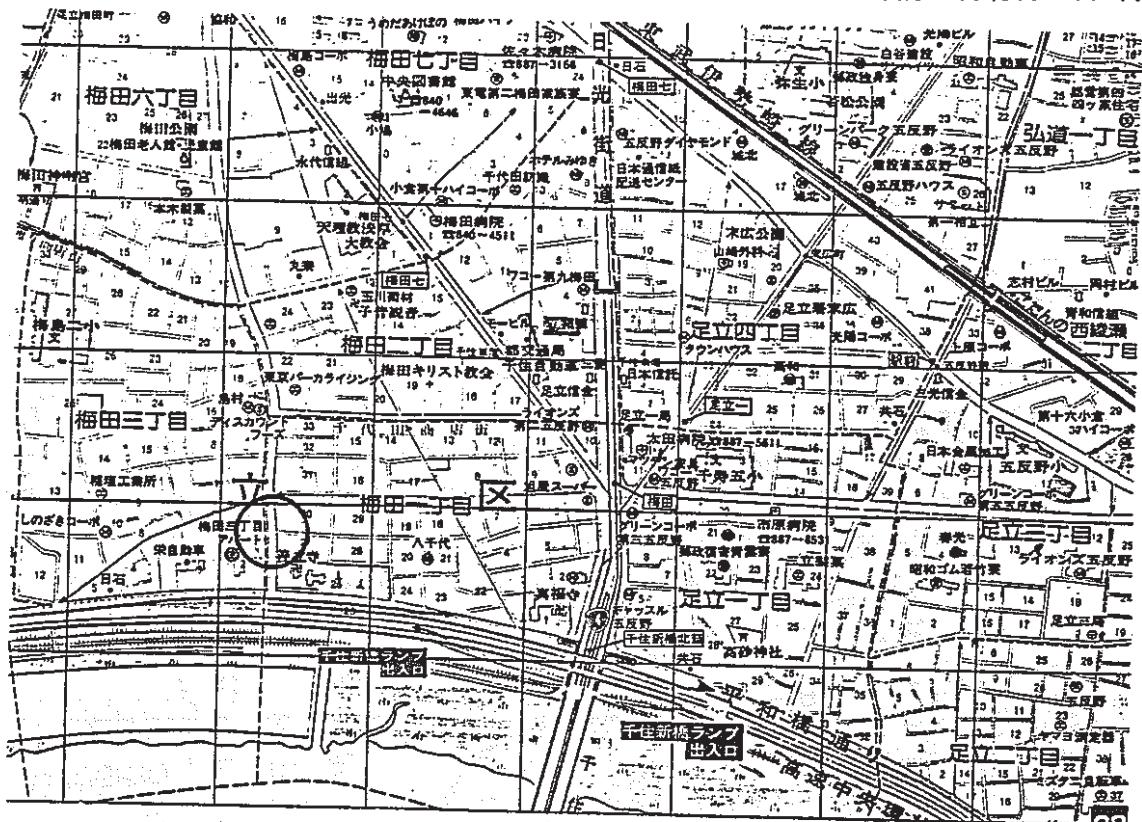


Figure 2-2 Investigation Position of Umeda

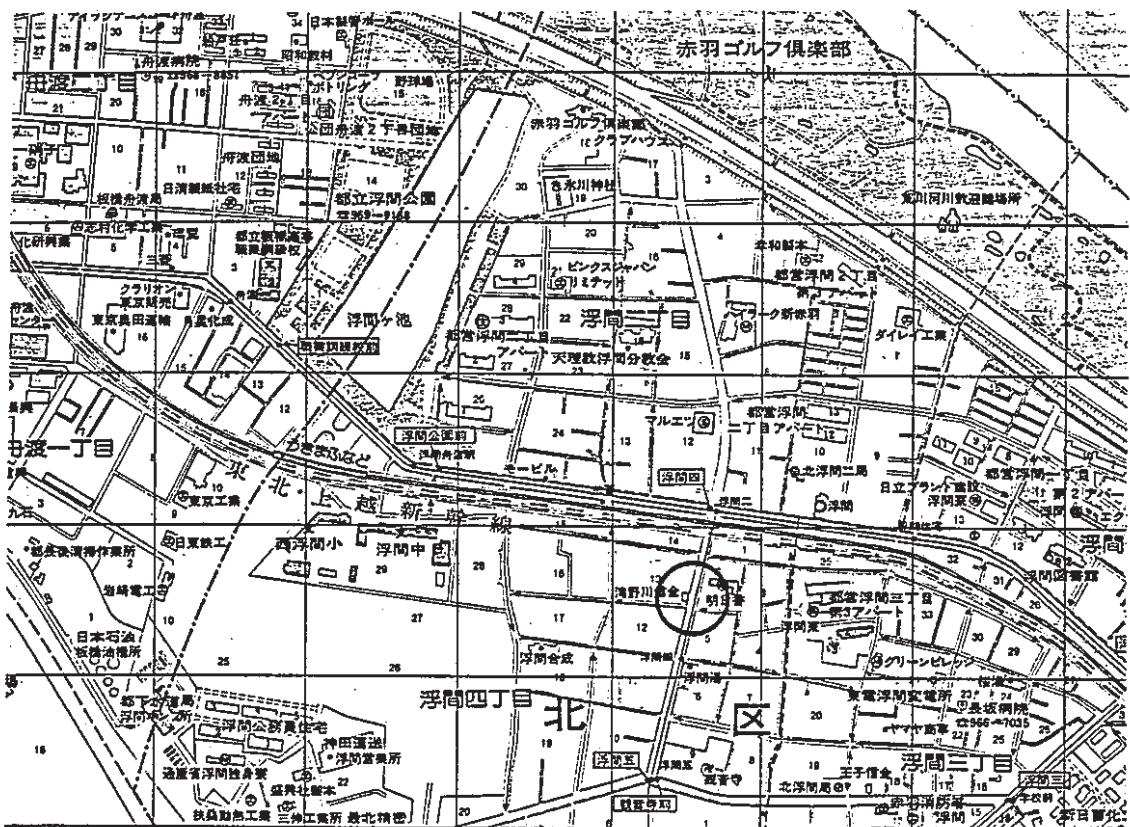


Figure 2-2 Investigation Position of Ukima

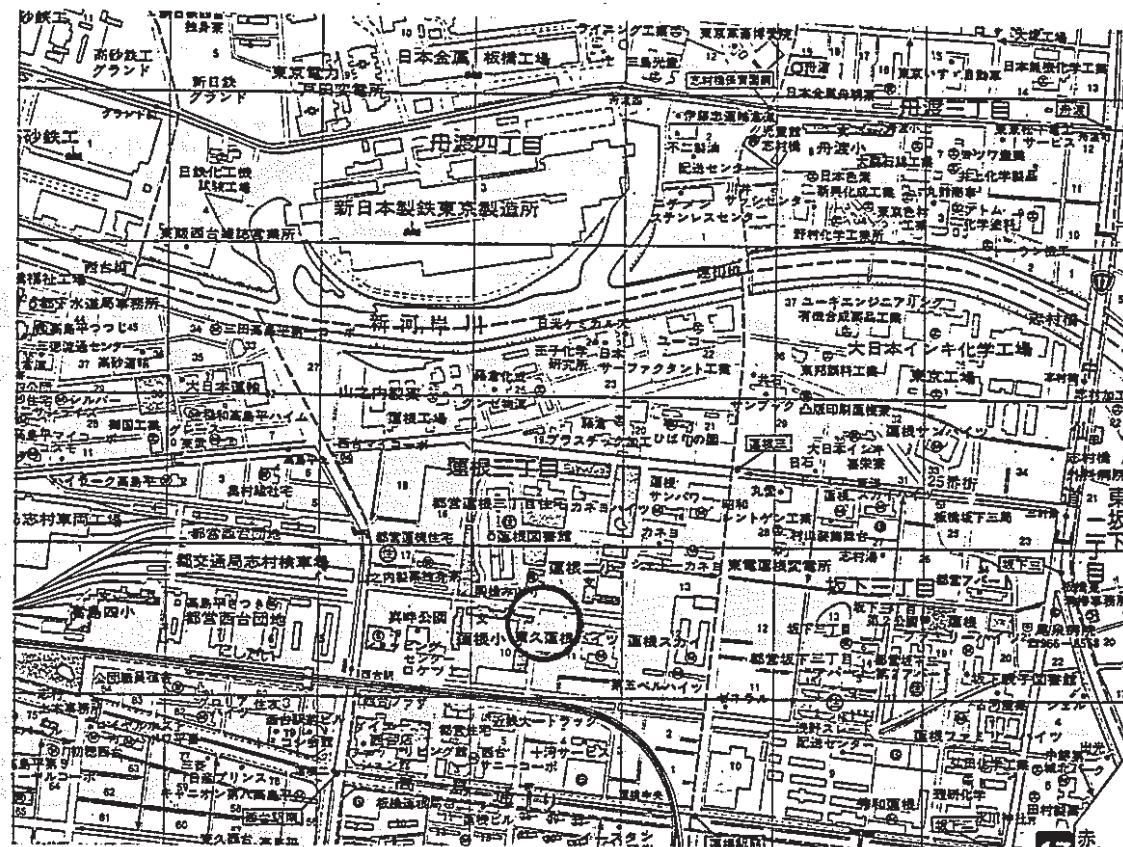
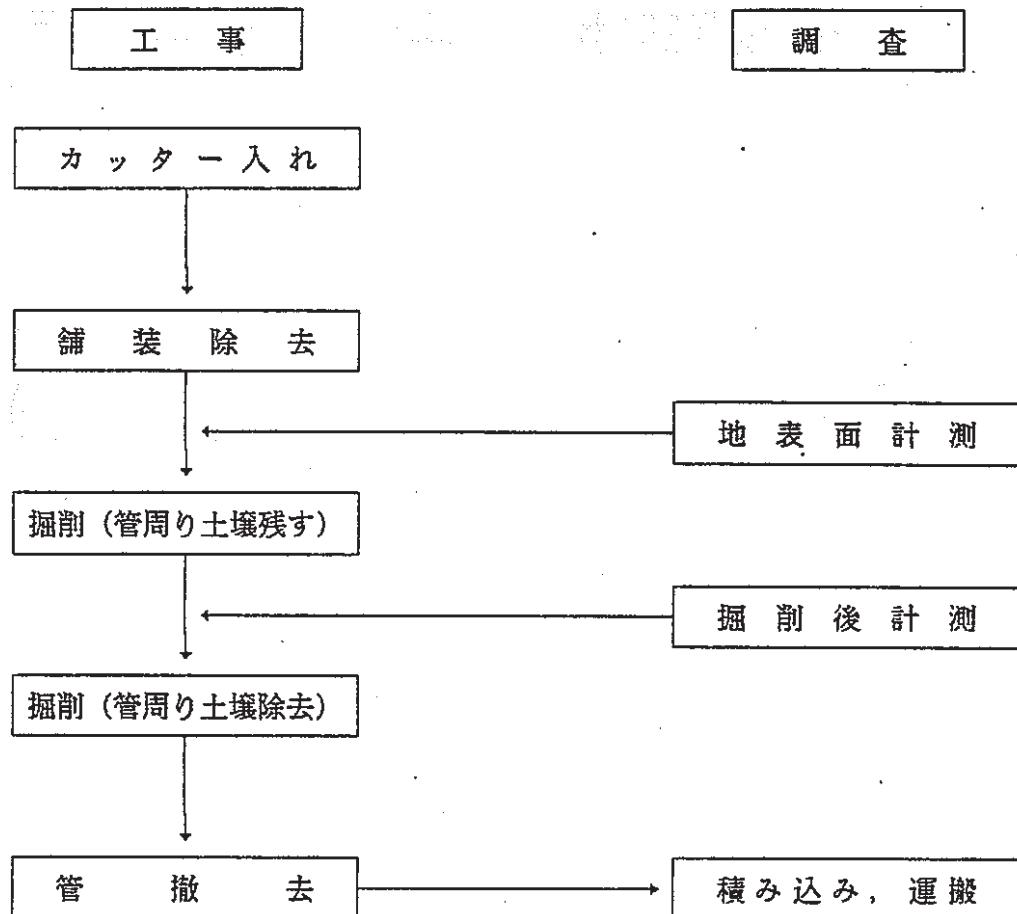


Figure 2-2 Investigation Position of Hasune

2.1.2. 調査内容及び計測方法

(1) 調査内容

調査は、撤去延長のうちの1m長について行った。舗装除去後に地表面計測を行った後、管体付近まで掘削し、管周近傍の土壤環境の測定と管体状況の調査を行う掘削後計測を実施した。堀り上げた管体については、詳細な管体腐食状況及び土壤の分析、腐食生成物の分析、管材の分析を行った。以下に工事現場における調査フローを示す。



(2) 地表面計測

舗装除去後、碎石層も除いた調査対象管の中央部直上で、7項目（土壤比抵抗、プローブ腐食速度、プローブ分極抵抗、プローブ自然電位、管対地電位、酸化還元電位、pH）について測定した。測定は位置を変えて3点測定した。測定方法をTable 2-2に、測定図をFigure 2-5に示す。

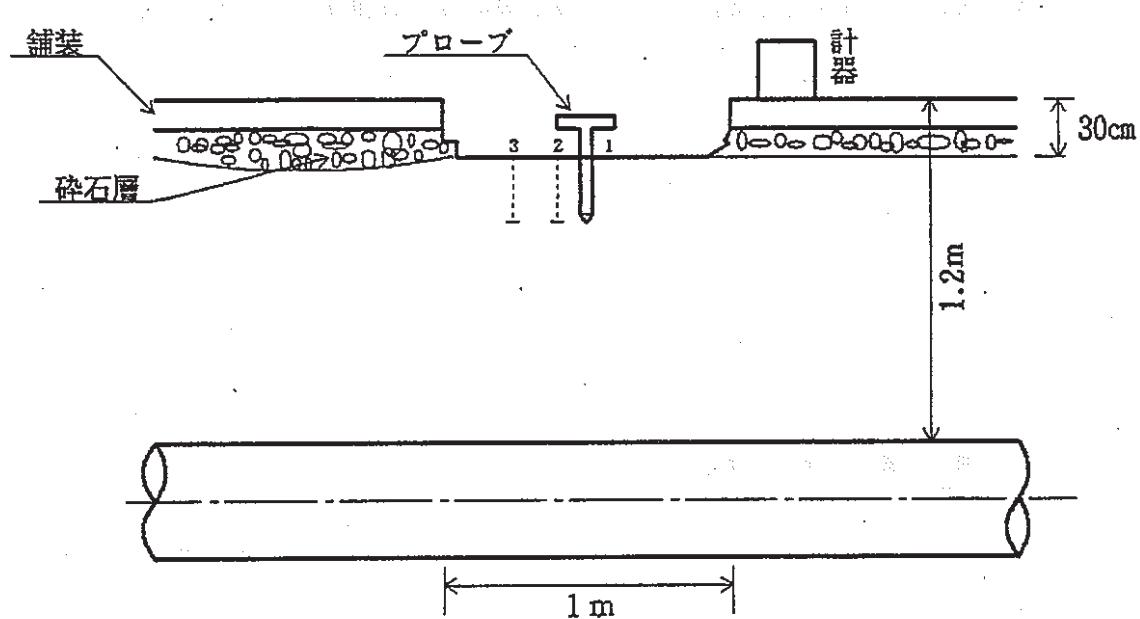


Figure 2-5 Schematic Illustration of Measurement at Ground Surface

Table 2 - 2 Measurement Methods of Soil Environment Factors

項目	調査内容
① 土壤比抵抗	<p>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。</p> $R_s \text{ (PR)} = \frac{\Delta E_h}{\Delta I_h}$ $\rho = \frac{R_s \text{ (PR)}}{K_1}$ <p style="text-align: center;">R_s : 土壤抵抗 ρ : 土壤比抵抗 K_1 : プローブ係数</p>
② プローブ腐食速度 プローブ分極抵抗	<p>上記、測定系においてコロージョ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。</p>
③ プローブ自然電位	<p>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、プローブ先端の銅製試料極（a）と照合電極との間の電圧として腐食電位を測定した。</p>
④ 管対地電位測定	<p>測定器（高抵抗電圧計）の①側を配水管の露出部に、②側を硫酸銅電極に接続し、電極を測定箇所（導管の直上）に接地して計測する。（測定器はプローブ測定器にて行う）</p>
⑤ 酸化還元電位測定	<p>ドリル状のバー等を非掘削箇所の管の近傍に押し込んだ後引き上げ、その先端に付着している土壤の酸化還元電位を酸化還元電位差計（レドックスメーター）で測定し記録する。バーの押し込み位置を変えて3回／箇所の測定を行う。</p>
⑥ pH測定	<p>ドリル状のバー等を非掘削箇所の管の近傍に押し込んだ後引き上げ、その先端に付着している土壤のpHを、蒸留水に浸したpH試験紙または、pHメーターにより測定し、記録する。</p> <p>バーの押し込み位置を変えて3回／箇所の測定を行う。</p>

(3) 掘削後計測

掘削を管近傍まで行った時点での、Figure 2-6 に示すごとく管断面に対して管天と管下側の 2箇所、管軸方向について、管先端部、管の中央部、管末端部の 3ヶ所の土壤環境の測定を行った。測定項目及び方法は Table 2-2 に示す。計測後、管周りの土壤を掘り起こしながら、土質状況（土質、特殊土の有無、不均一土、地下水の状況等）を調査した。

計測後管周り土（管天・管下）において、分析用土壤を採取した。採取位置を Figure 2-6 に併せて示す。

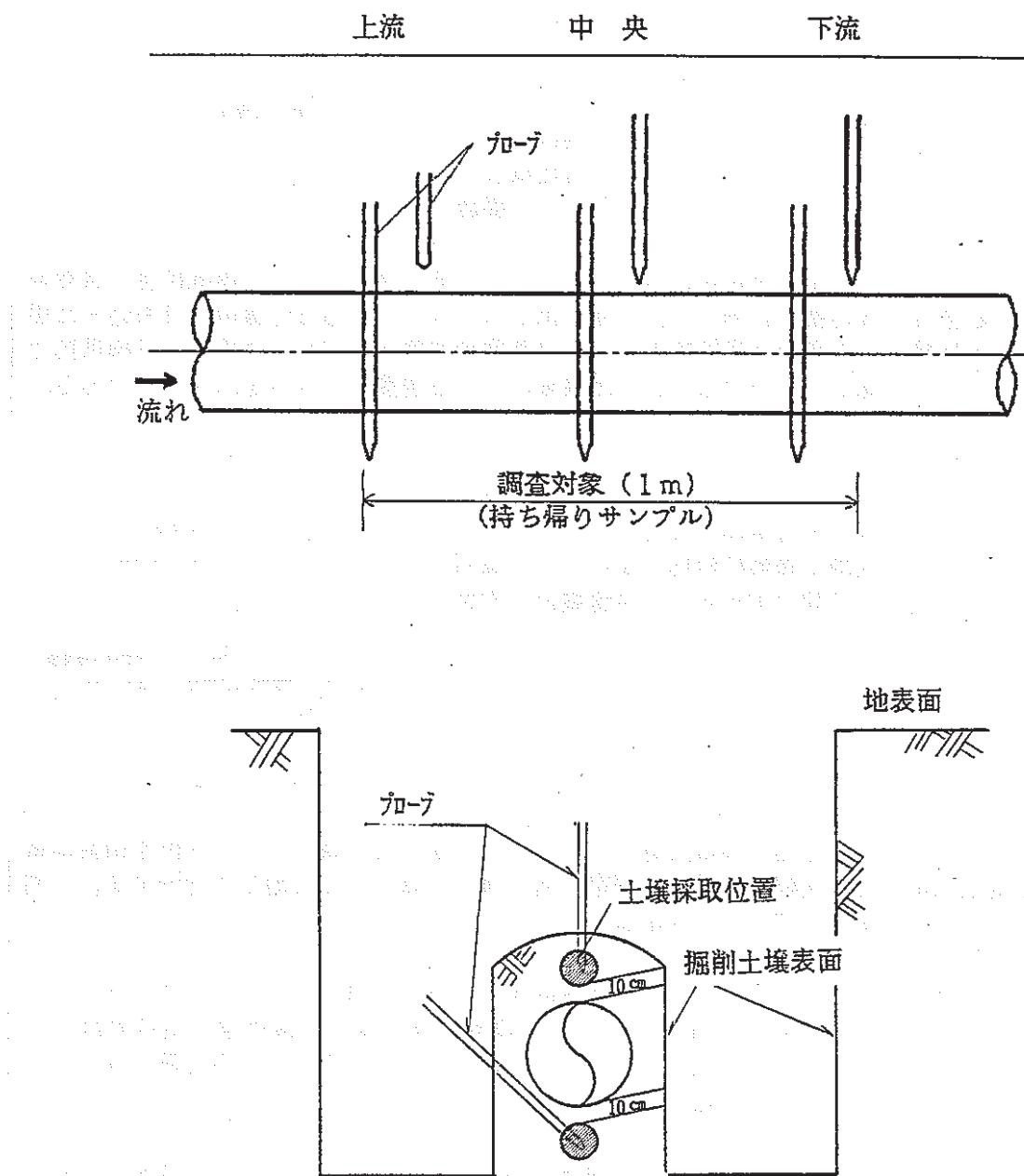


Figure 2-6 Schematic Illustration of Method after Excavation

(4) 管体腐食調査

Figure 2-6 に示す調査対象部 1 m を現地で切断し持ち帰り、付着土状況、付着土除去後の状況、管体除鏽後の腐食状況及び孔食位置のスケッチ及び孔食深さと孔食の大きさを測定した。

(i) 付着土状況

掘り上げ管の付着土状況をスケッチした。

(ii) 付着土除去後の管体表面状況

管体の付着土除去後、管体表面の土壤、その他の固着物の状況をスケッチに示した。

(iii) 孔食深さ測定

測定方法は、Figure 2-7 に示すように管体を管軸方向に 10 cm ごとに区分して、かつ管周方向 4 分割して、そのメッシュ内で孔食の深いものを 5ヶ所デプスゲージにて測定し記録した。また、孔食の深いものについては、寸法を測定し記録した。ただし、デプスゲージは現存する表面に極力水平に当てて、その面内に含まれる局部腐食を計測するので、表面が水平でない場合、表面が荒れている場合や表面が平均腐食により減肉している場合には正確ではなくなる。

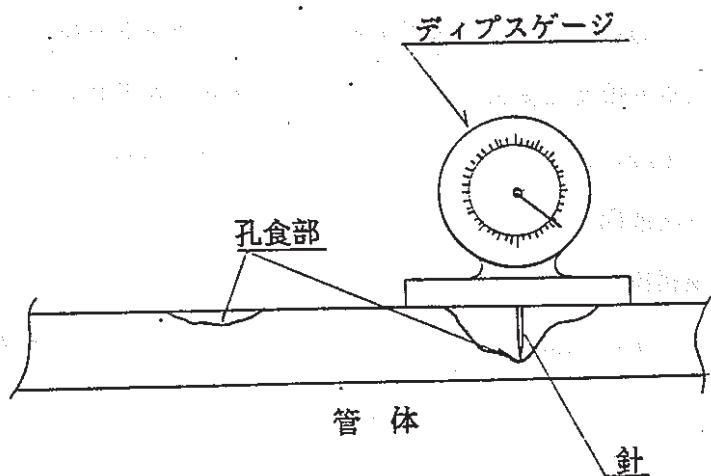


Figure 2-7 Measurement Method of Pit Depth

(5) 分析

掘り上げた管について付着土を除去し、表面に固着している腐食生成物を採取してX線回折及び発光分光分析を行った。採取した腐食生成物は表面鏽及び孔食内鏽であるが、Figure 2-8に示すごとく表面鏽とは、表面にある薄い鏽層であり、その下の腐食は小さい。孔食内鏽は、深い孔食の内部をえぐり取ったものである。また、管体から試験片を切り出して成分分析及び顕微鏡組織を調べた。さらに現地で採集した土壤について土壤の化学分析及び土壤中の鉱物分析を行った。Table 2-3に土壤の分析内容を記す。

i) 腐食生成物のX線回折

表面鏽と孔食内鏽において行った。

鏽をボールミキサーで粉碎し、ガラス試料板に充填し、X線回折装置で10°～90°を測定した。測定の終了したチャートをJCPDSのデータ集で検索した。

ii) 腐食生成物の発光分光分析

表面鏽と孔食内鏽において行った。

試料は粉碎し、粉末にして電極にこの試料粉末とカーボンと1:10の比率で混ぜ合わせ電極に充填する。

この試料が気化してアーク柱の中に入り、その原子特有のスペクトルを発光するので、このアークが放つ光りの波長を測定し、元素を決定する。この分析方法はJIS G 1253「鉄及び鋼の光電測光法による発光分光分析方法」によった。

iii) 鋳鉄管の成分分析

管端から切り粉を取り、酸で溶解し、Cは赤外線吸収法、Siは二酸化珪素吸収法、Mnは原子吸光光度法、Pはモリブデン青吸光光度法、Sは赤外線吸収法、Alは原子吸光光度法によって分析した。これらの分析方法は、JIS G1201「鉄及び鋼の分析方法通則」及びJIS G1211～1215、1257によった。

iv) 顕微鏡組織

掘り上げ管の孔食部を切り取り、断面マクロ、ミクロ組織観察を行った。

v) 土壤分析

土壤分析はDVGWの項目であるpH、含水率、酸化還元電位、硫化物イオン、粘土分、塩化物、硫酸塩、交換性陽イオン、置換酸度、をTable 2-3に示す土壤分析法により分析した。また土の粒度試験、土の粒度分布をJIS A1201～A 1204により行った。

Table 2 - 3 Methods of Soil Analyses

p H	生土（または風乾土）に蒸留水を加え（普通、土壤30gに50ml）かきませるか振とうして30分以上放置する。測定前軽くかきませてけん渦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。 (土質試験法 JSF T 7 T)
含水率	土壤中に含まれる水分量をいい、次式で求める。 含水率 (%) = $\frac{A - B}{A} \times 100$ A : 試料土 重量 (g) B : 110°Cで24時間乾燥した後の試料重量 (g) (土質試験法 JSF T 7 T)
酸化還元電位	前処理は、土壤を碎きふるい別けし、1mm以下の部分を用いる。土壤7gに蒸留水4mlを加え十分に混合し、電極を挿入して、30分放置する。遠心分離器にかけ、直ちに電位差を測定する。 (土壤養分分析法の畑土壤の場合のBrown(1934)の方法)
硫化物イオン	前処理はJSF T-10の「土の水溶性成分試験のための試料調整法」により、採取土壤に蒸留水を加え振とうし、ろ液を浸出させる。この浸出液についてJIS K 0101の「工業用水試験方法」により硫化物イオンの項の滴定法で分析する。
粘土	メスシリンド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及び74μによってふるい分け、各フルイの残留分の重量をはかり、74μにより、小さな粒度は比重浮ひょうによる粒度測定方法によった。 (JIS A1204)

	<p>塩化物含有量 = $(a - b) \times f \times 0.00071 \times 1 / C x \times 100 (\%)$</p> <p>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(g) C : 試料採取量(ml) x : 試験液1mlに対応する土の乾燥質量(g) 塩化物含有量の値をmmol/kgに換算する。 (土質試験法 JSF T-10とT-12)</p>
硫酸塩	<p>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。</p> $SO_3 = \frac{z}{f \times 50} \times 0.833 \times 100 (\%)$ <p>ここに、</p> <p>z : 試料液50ml中の硫酸イオン量(g) f : 試験液1mlに対応する土の乾燥質量 $f = \frac{\text{乾燥土の質量(g)}}{500 (ml) + \text{試料土の含有水量(ml)}}$ 硫酸塩含有量の値をmmol/kgに換算する。 (土質試験法 JSF T-10とT-14)</p>
交換性陽イオン	<p>土壤実験法の陽イオン交換容量測定の土壤の酢酸アンモニウム浸出液を用いて、交換性陽イオン測定の項に基づき、前処理し、各種の陽イオンの定量は、原子吸光光度法でカルシウム、マグネシウム、を測定し、炎光光度法でカリウム、ナトリウムを測定する。</p> <p>(土壤実験法 交換性陽イオンの項)</p>
置換酸度	<p>風乾細土20gを内容100mlの三角フラスコにとり、1NKCl液50mlを加え、1時間振とう器で振とうする。乾燥ろ紙でろ過し、最初のろ液数mlは捨て、ろ液10mlを50mlの三角フラスコにとり、煮沸かして液中の炭酸ガスを追出した後、フェノールフタレンを指示薬として0.1ないし0.02NNaOH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0.1NNaOH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。</p> <p>(土壤実験法 置換酸度の項)</p>

vi) 土壌中の鉱物分析

土壌をボールミキサーで粉碎し、ガラス試料板に充填し、X線回折装置で 10° ~ 90° を測定した。

測定の終了したチャートを J C P D S のデータ集で検索した。

vii) 土壌中の鉱物の成分分析

試料を硝酸と硫酸にて溶解し、 FeO_3 , MnO_2 , Mg_2O , CaO を原子吸光法により、また、 K_2O , Na_2O , Al_2O_3 をフレーム光度法により、 SiO_2 は重量法によって土壌成分を分析した。固型分とは、全試料から含水量を引いた残分。熱灼減量とは、固型分を $700^{\circ}C$ から $800^{\circ}C$ で強熱した場合の減少質量で、強熱減量は、土の物理的・力学的性質との関係が深い。この分析は、浮間と蓮根について実施した。

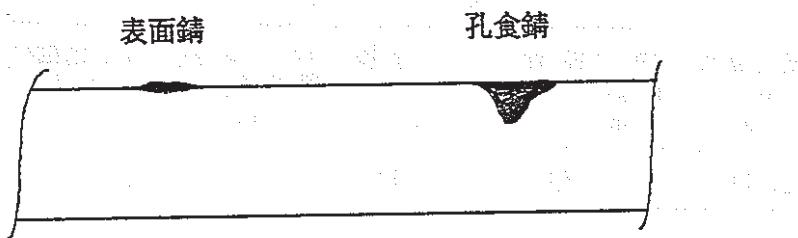


Figure 2 - 8 Conditions of Corrosion Products

2.2. 調査結果

2.2.1. 地表面計測結果

(1) 梅田

路面の舗装を剥離し、碎石の表面を除去後、管直上にプローブを挿入して測定した。

その結果をTable 2-4に示す。これによると、土壤比抵抗は平均で $72,600 \Omega \cdot \text{cm}$ と非常に高い値を示しており、土はプローブの挿入が困難なほど硬かった。プローブの分極抵抗は、土壤比抵抗が高いので平均で $1,057 \Omega$ と高い値を示している。従って、プローブ腐食速度も平均で 0.026 mm/y と小さな値である。プローブ自然電位は平均で $\ominus 550 \text{ mV}$ 、最貴値 $\ominus 476 \text{ mV}$ とかなり貴な電位を示している。管対地電位は $\ominus 561 \text{ mV}$ と平均的な値である。酸化還元電位は、 360 mV と酸化性環境である。pHは、7.8と中性であった。

Table 2-4 Results of Surface Soil Measurements at Umeda

測定点	土壤比抵抗 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	プローブ腐食速度 d (mm/y)	プローブ分極抵抗 R_p (Ω)	プローブ自然電位 E_{corr} (mV)	管対地電位 P/S (mV)	酸化還元電位 Redox (mV)	pH
(1)	63,200	0.033	800	-591	注1) —	—	—
(2)	84,100	0.022	1,220	-476	—	—	—
(3)	70,500	0.024	1,150	-582	-561	360(103)注3)	7.8
平均	72,600	0.026	1,057	-550	-561	360	7.8

注1) 管体からのリード線が取れず、測定できず。

注2) (1)上流 (以下同)

(2)中央

(3)下流

注3) () は、現地メーター読み値

(2) 浮間

舗装剥離後のプローブによる測定結果をTable 2-5に示す。これによると、土壤比抵抗は平均で $4,946 \Omega \cdot \text{cm}$ とやや低い値を示している。プローブの分極抵抗は平均で 364Ω と小さく、従って、腐食速度は平均で 0.088 mm/y とやや大きめの値になっている。プローブ自然電位は平均で $\ominus 696 \text{ mV}$ とやや卑な値である。管対地電位は平均で $\ominus 474 \text{ mV}$ と貴な値である。酸化還元電位は平均で 220 mV と弱酸化性であり、pHは平均で6.9と中性であった。

Table 2 - 5 Results of Surface Soil Measurements at Ukima

測定点	土壤比抵抗 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	プローブ腐食速度 d (mm/y)	プローブ分極抵抗 R_p (Ω)	プローブ自然電位 E_{corr} (mV)	管対地電位 P/S (mV)	酸化還元電位 Redox (mV)	pH
(1)	4,280	0.089	361	-680	-475	250 (+29)	7.2
(2)	5,800	0.098	324	-698	-472	210 (-13)	6.8
(3)	4,760	0.073	400	-712	-475	200 (+9)	6.7
平均	4,946	0.088	364	-696	-474	220	6.9

(3) 蓼根

舗装剥離後のプローブによる測定結果をTable 2 - 6 に示す。これによると、土壤比抵抗は平均で $3,870 \Omega \cdot \text{cm}$ とやや低い値である。プローブ分極抵抗は平均で 380Ω とやや小さく、従って腐食速度は平均で $0.082 \text{ mm}/\text{y}$ とやや大きめの値となっている。プローブ自然電位は $\ominus 799 \text{ mV}$ とかなり卑な値を示している。管対地電位については、平均で $\ominus 378 \text{ mV}$ とかなり貴な電位である。酸化還元電位は平均で 447 mV と一般の酸化性の値である。pHは7.2と中性である。

Table 2 - 6 Results of Surface Soil Measurements at Hasune

測定点	土壤比抵抗 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	プローブ腐食速度 d (mm/y)	プローブ分極抵抗 R_p (Ω)	プローブ自然電位 E_{corr} (mV)	管対地電位 P/S (mV)	酸化還元電位 Redox (mV)	pH
(1)	2,980	0.073	400	-813	-367	530 (327)	7.1
(2)	4,830	0.094	360	-822	-381	412 (203)	7.3
(3)	3,800	0.080	380	-761	-387	400 (197)	7.1
平均	3,870	0.082	380	-799	-378	447	7.2

2.2.2. 掘削後計測結果

(1) 梅田

現地にて、配水管撤去に伴って掘削後管周囲に土壤が残っている状態で調査した。

Photo 2-1 に、9 H 方向での管周囲の土壤の状況を示す。上部は砂、下部は粘土であった。ただし、Table 2-7 に示すように、調査箇所の 1 m 全長にわたり 12 H から 3 H は砂によって埋設されていたので、残りの 9 H, 6 H の粘土の地点で測定を実施した。その結果を Table 2-7 に示す。

土壤比抵抗は、9 H が 6 H より低い傾向が見られる。全般に $3,000 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、平均で $2,123 \Omega \cdot \text{cm}$ と粘土としてはやや高い。プローブ分極抵抗は平均では 305Ω とやや低く、腐食速度は 0.103 mm/y とやや大きい。プローブ自然電位は平均で $\ominus 721 \text{ mV}$ と一般的な電位となっている。管対地電位の平均は $\ominus 531 \text{ mV}$ と一般的な電位で、管周りでは 9 H, 5 H, 7 H の順で貴な電位となっている。酸化還元電位は、最低値で 114 mV を示すところもあるがバラツキが大きい。全般に酸化性環境である。pH は 7.7 と中性であった。

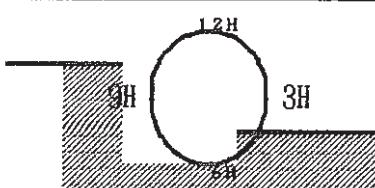
以上の結果から、9 H ~ 6 H の管周囲粘土は、土壤比抵抗がやや高く、あまり腐食性の高くない環境といえる。



Photo 2-1 Condition of Soil Around Tube (Umeda)

Table 2 - 7 Results of Measurement at Umeda after Excavation

	測定位置	土壤比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	腐食速度 ($\mu\text{m}/\text{y}$)	カーブ分極抵抗 (Ω)	カーブ自然電位 (mV)	管対地電位 (mV)	酸化還元電位 (mV)	pH
上流側	6H (5H)	2,700	0.055	500	- 712	- 536	340(+173)	7.7
	6H (7H)	2,700	0.123	231	- 690	- 517	360(+193)	—
	9H	1,540	0.070	380	- 750	- 547	—	—
	平均 値	2,170	0.083	370	- 717	- 533	399	7.8
中央部	6H (5H)	1,760	0.060	450	- 717	- 530	264(+79)	7.4
	6H (7H)	1,690	0.144	220	- 690	- 489	114(-71)	—
	9H	1,580	0.091	209	- 794	- 575	—	—
	平均 値	1,677	0.098	293	- 734	- 531	176	7.5
下流側	6H (5H)	2,130	0.118	260	- 712	- 521	332(+177)	7.9
	6H (7H)	2,920	0.087	335	- 637	- 473	312(+157)	—
	9H	1,320	0.176	168	- 786	- 590	—	—
	平均 値	2,123	0.127	254	- 712	- 528	341	7.8
総 平 均		1,990	0.103	305	- 721	- 531	305	7.7
標準偏差		520	0.038	110	47	35	110	0.2
溝水の有無 : なし 埋設深さ : 1m 45cm 呼び径 : 350φ 測定日 : 平成 1年 12月 8日 夜 地山は粘土								



(2) 浮 間

現地にて配水管撤去に伴って掘削したが、Table 2-8 に示す如く歩道ガードレール、掘削幅の制限から管は 6 H～9 H～12 H の位置しか露出していなかった。Photo 2-2 に、9 H 位置における管周囲状況を示す。管周全長周粘土であった。

計測は、12 H 及び 6 H の位置において行った。その結果を、Table 2-8 に示す。

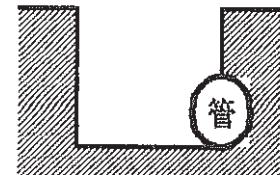
土壤比抵抗は平均で $4,772 \Omega \cdot \text{cm}$ と粘土としては高い値で、とくに中央部は 12 H が $6,590 \Omega \cdot \text{cm}$ と高い値であった。プローブ分極抵抗は平均で 498Ω 、腐食速度は平均で 0.056 mm/y である。プローブ自然電位は平均で $\ominus 760 \text{ mV}$ とやや卑な値を示している。管対地電位は平均で $\ominus 515 \text{ mV}$ と一般的な値を示している。酸化還元電位は平均で 412 mV と酸化性である。pH は平均で 6.5 と中性である。

以上の結果から、管周囲粘土は、土壤比抵抗が高く、あまり腐食性の高くない環境といえるが、ただし粘土が不均一でマクロセル腐食の可能性のある環境であるといえる。



Photo 2-2 Condition of Soil Around Tube (Adhered Soil on the Surface of Tube at 9H) (Ukima)

Table 2 - 8 Results of Measurement at Ukima after Excavation

測定位置	土壤比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	腐食速度 (mm/y)	カーブ分極抵抗 (Ω)	カーブ自然電位 (mV)	管対地電位 (mV)	酸化還元電位 (mV)	p H
上流側	12H	4,850	0.070	400	-764	-493	470(+273)
	6 H	4,620	0.060	430	-773	-531	430(+209)
	平均	4,735	0.065	415	-769	-512	450
中央部	12H	6,590	0.051	540	-745	-493	331(+110)
	6 H	3,980	0.050	560	-742	-539	353(+177)
	平均	5,285	0.051	550	-744	-516	342
下流側	12H	4,150	0.053	510	-777	-505	480(+247)
	6 H	4,440	0.050	550	-759	-527	410(+177)
	平均	4,295	0.052	530	-768	-516	445
総 平 均	4,772	0.056	498	-760	-515	412	6.52
標準偏差	862	0.007	61	13	18	55	0.219
<p>掘削状況</p>  <ul style="list-style-type: none"> ● 溝水の有無 : なし ● 埋設深さ : 1 m 20 cm ● 呼び径 : 200 φ ● 測定日時 : 平成 2 年 1 月 25 日 							

(3) 蓼 根

舗装除去下の土質は Photo 2 - 3 に示す如く灰色の粘土で、管周囲についても同様の粘土で覆われていた。管近傍の粘土の一部に黒色化の部分が見られた。湧水は見られなかった。

計測は、上流、中央、下流の 3ヶ所行い 1ヶ所については管の 12H と 6H を測定し、その結果を Table 2 - 9 に示す。

土壤比抵抗は、平均で $2,818 \Omega \cdot \text{cm}$ と粘土としてはやや高い値であり、12H 側が低く、管下の 6H 側が多少高い傾向が見られる。プローブ分極抵抗は平均で 505Ω を示し低く、腐食速度は平均で 0.057 mm/y と大き目の値となっている。これら土壤比抵抗関係の因子の管天側と管下側の値に特異な傾向は無い。プローブ自然電位は平均で $\ominus 720 \text{ mV}$ と卑な値である。管対地電位は、地表面計測と同様に平均で $\ominus 350 \text{ mV}$ と貴な電位を示し特異な電位である。酸化還元電位は平均で 291 mV と一般的な値であるが、上流側部分で多少低い値が記録されている。pH は 7.2 で中性である。

以上の結果から、管周囲粘土は土壤比抵抗がやや高く、あまり腐食性の高くない環境といえる。



Photo 2 - 3 Condition of Soil Around Tube
viewed from the topside of tube (Hasune)

Table 2 - 9 Results of Measurement at Hasune after Excavation

測定位置	土壤比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	腐食速度 (mm/y)	カーブ分極抵抗 (Ω)	カーブ自然電位 (mV)	管対地電位 (mV)	酸化還元電位 (mV)	pH	
上流側	12H	2,510	0.047	650	-742	-367	186(-5)	7.3
	6 H	3,020	0.044	590	-720	-373	194(-3)	7.2
	平均	2,765	0.046	620	-731	-370	190	7.3
中央部	12H	2,350	0.059	460	-782	-367	378(+181)	7.2
	6 H	3,890	0.056	480	-727	-388	338(+141)	7.2
	平均	3,120	0.058	470	-755	-378	358	7.2
下流側	12H	2,250	0.071	410	-674	-278	349(+146)	7.1
	6 H	2,890	0.063	440	-676	-326	299(+96)	7.1
	平均	2,570	0.067	425	-675	-302	324	7.1
総 平 均	2,818	0.057	505	-720	-350	291	7.2	
標準偏差	553	0.009	86	37	37	75	0.069	
掘削状況								
<ul style="list-style-type: none"> ●湧水の有無 : なし ●埋設深さ : 1m 35cm ●呼び径 : 150φ ●測定日時 : 平成 2年 4月 3日 								

2.2.3. 管体腐食調査結果

(1) 梅田

(i) 付着土状況

管体表面のうち、1m全長にわたり9H～12H～3Hは砂で覆われており、それを除去すると、ところどころに赤錆があった。全長にわたり3H～6H～9Hの位置は粘土が固着しており、粘土を除去した表面は黒色になっていた。これは、極薄のタルレ被膜が残っているのと鉄管の黒鉛化腐食によるカーボンと思われる。Photo 2-4に管体状況の写真を示す。

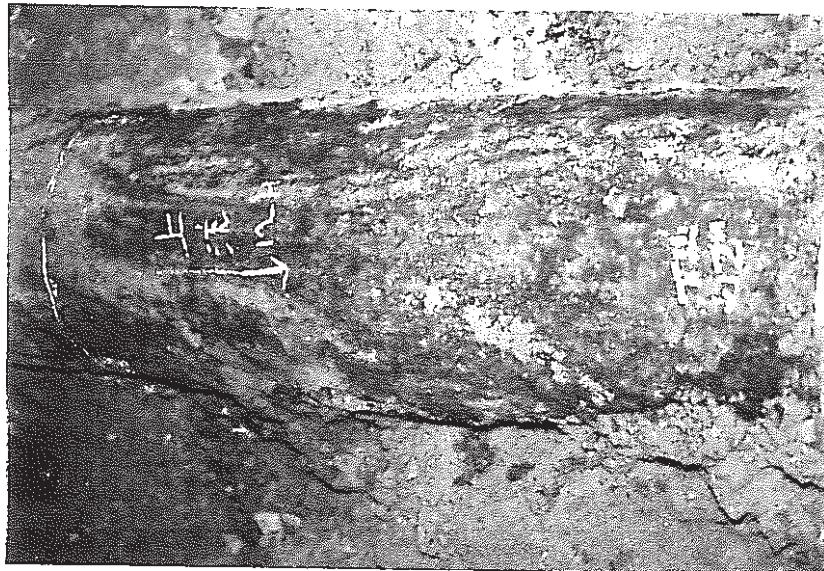


Photo 2-4 Condition of Tube (Umeda)

調査対象管の付着土状況スケッチをFigure 2-9に示す。これからわかるように、12Hを中心に上部は砂が固着し赤錆があった。一方、3H～6H～9Hの下部の位置では、灰色の粘土が固着していた。特に2H付近の粘土の一部は茶黄色をしていた。

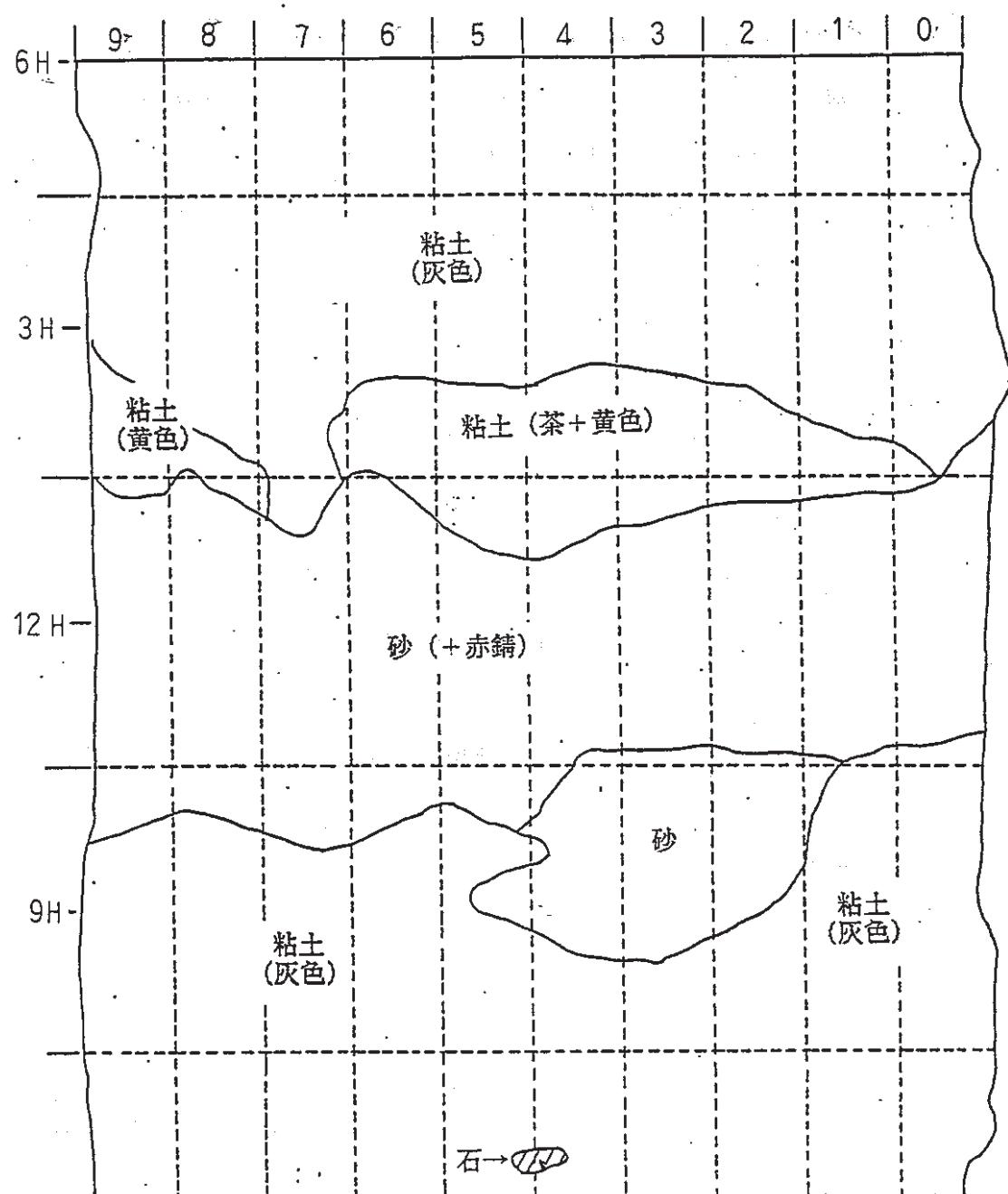


figure 2 - 9 Sketch of Adhering Condition of Soil (Umeda)

(ii) 付着土除去後の管体状況

Figure 2-10 に水洗後の管体スケッチ図を示す。

付着土を水洗いした後の管体は、全体に薄いタール皮膜が認められた。とくに、砂で埋設されていた 12Hを中心とした上部は黒色のタール表面であったが、6Hを中心とした下部はタール表面の上に薄く粘土分が残っていた。また、2H付近には黒茶色のタール混じり粘土が薄く固着していた。一部にモルタル質のものが固着している部分があった。

9H付近には、白黄色の石灰質のかたまりが管に固着していた。これら上記固着物の下にはタール皮膜があった。

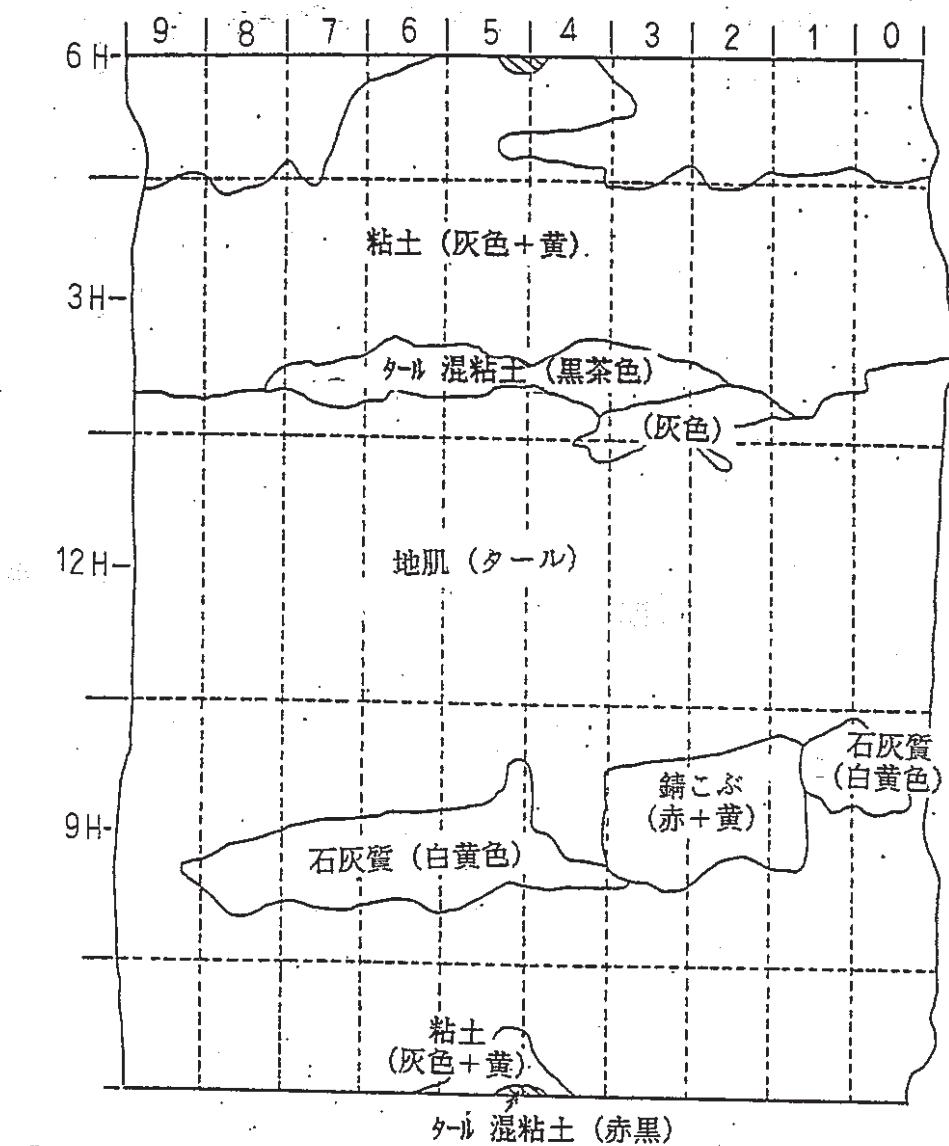


Figure 2-10 Sketch after Removal of Adhered Soil (Umeda)

(iii) 孔食深さ測定及び腐食状況

管体表面をblast後各メッシュ内（10cm長×1／4周）毎に、最大孔食深さ5点（a～e）を測定した。blast後の管体状況をPhoto 2-5に測定した結果をTable 2-10に示した。また、孔食の測定位置をFigure 2-11に示し、孔食の深いものに対しては、その寸法を測定しTable 2-11に記した。

以上の結果を整理してメッシュ毎、またはリング毎に平均孔食深さ、最大孔食深さ、最大値をまとめてTable 2-12に示した。これによると孔食最大値は、5.2mmであった。この深い孔食は3H方向の粘土の固着していた位置にあり、軸方向でNo.5, 6, 7, 8, 9の位置に多くの孔食が集まっている。上部砂、下部粘土の土質差によるマクロセル腐食の影響が顕著である。9H, 6Hの粘土層だけでみると、最大孔食値は2.0mmで比較的バラツキも少なく、均一な環境であると言えよう。

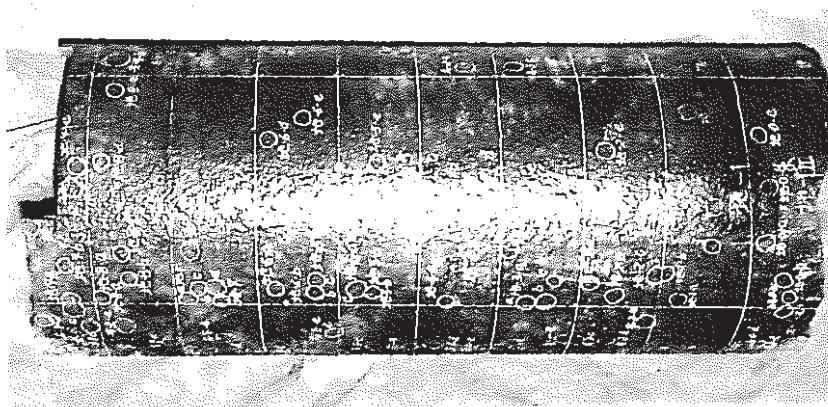
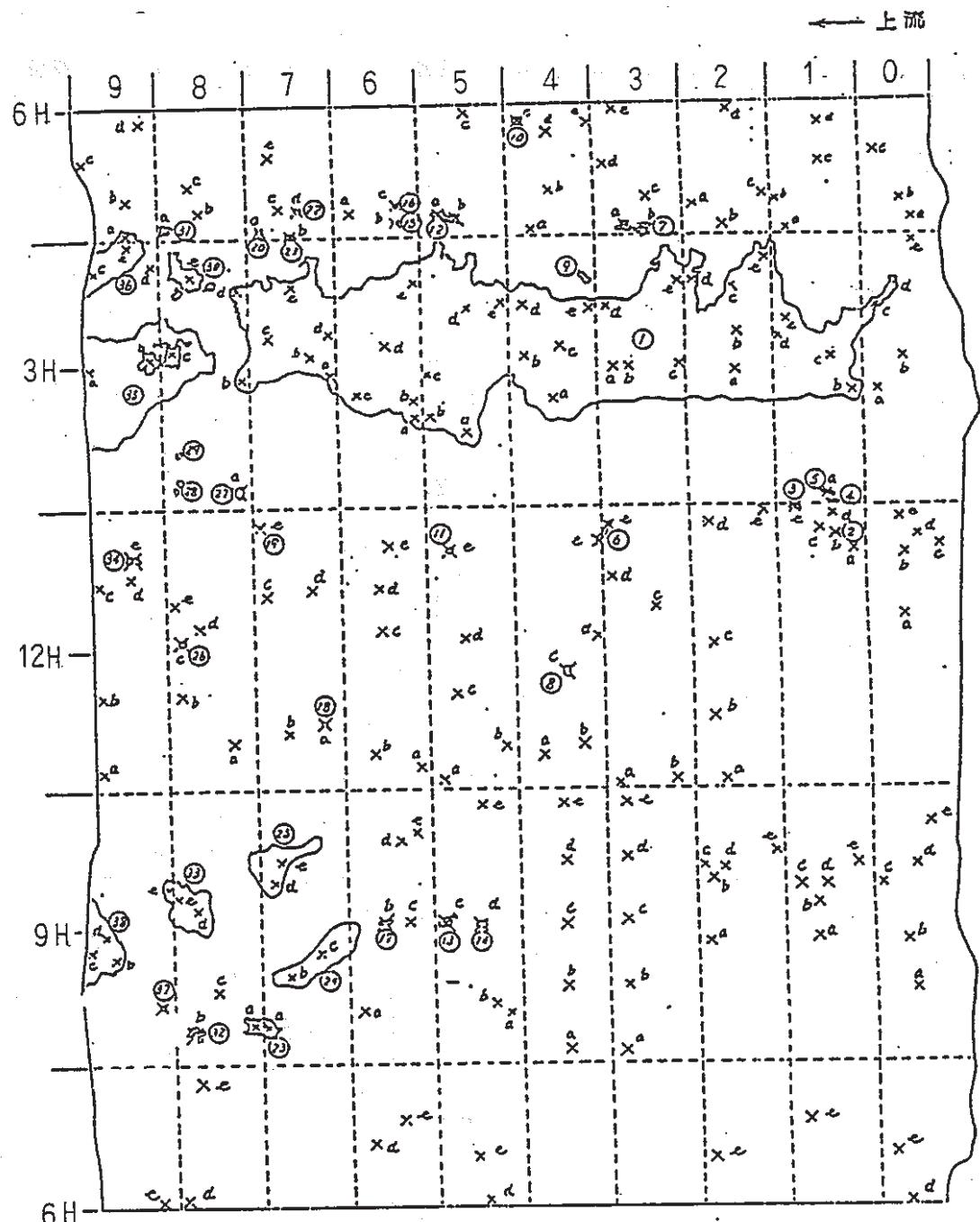


Photo 2-5 Corroded Condition of Tube after Blasting (Umeda)

Table 2 - 10 Results of Measurement of Pit Depths (Umeda)

単位：mm

メッシュ	a	b	c	d	e	
12H-0	0.9	0.8	1.1	1.1	0.9	
12H-1	2.0	1.7	1.2	1.0	1.7	②, ③
12H-2	0.8	1.1	0.9	0.8	0.8	
12H-3	1.0	0.8	1.0	0.5	1.3	⑥
12H-4	0.7	1.0	1.7	0.9	1.7	⑥
12H-5	0.9	0.5	0.6	0.8	1.5	⑪
12H-6	1.0	0.9	1.1	0.8	1.2	
12H-7	4.7	1.1	0.7	1.3	1.2	⑯, ⑰
12H-8	1.1	0.9	2.0	1.1	0.8	㉖
12H-9	1.0	1.2	1.0	1.6	1.8	㉙
3H-0	1.1	1.2	1.1	1.6	1.4	①
3H-1	1.7	1.4	1.3	1.3	1.5	①, ④, ⑤
3H-2	1.4	1.1	1.9	1.7	1.5	①
3H-3	2.1	2.3	1.7	2.0	1.6	①
3H-4	2.6	2.3	3.2	2.7	2.1	①
3H-5	4.2	3.5	2.8	3.1	3.1	①
3H-6	3.6	3.4	4.1	3.8	5.2	①
3H-7	3.1	2.3	3.0	3.1	2.7	①
3H-8	2.5	3.1	3.1	3.3	2.0	①, ㉗, ㉚, ㉛
3H-9	1.4	1.3	2.3	1.1	0.6	㉕, ㉖
6H-0	1.2	0.7	0.7	0.7	0.4	
6H-1	0.6	1.1	0.8	0.8	0.7	
6H-2	0.6	0.4	1.2	0.7	0.4	
6H-3	1.6	1.6	1.0	0.6	0.6	⑦
6H-4	1.3	0.7	1.5	1.1	1.0	⑩
6H-5	1.3	1.5	0.9	1.0	0.9	⑫
6H-6	0.8	1.5	1.5	0.6	0.9	㉕, ㉖
6H-7	1.6	2.0	0.6	2.0	0.7	㉚, ㉛, ㉜
6H-8	1.2	0.9	1.0	0.9	1.0	㉛
6H-9	1.2	1.0	0.4	0.7	0.7	㉖
9H-0	0.8	1.1	0.9	0.7	1.0	
9H-1	0.5	0.8	0.5	0.8	0.7	
9H-2	1.0	1.1	0.8	1.0	1.2	
9H-3	0.8	0.9	0.6	0.7	1.0	
9H-4	1.0	0.5	0.6	0.5	0.6	
9H-5	0.8	0.9	1.3	1.4	0.9	㉓, ㉔
9H-6	1.3	0.7	0.9	0.8	1.0	㉗
9H-7	2.0	1.4	1.0	1.5	1.3	㉚, ㉛, ㉜
9H-8	1.5	1.8	1.5	1.4	1.8	㉚, ㉟, ㉞
9H-9	1.4	1.8	2.0	1.5	1.7	㉗, ㉘



a ~ e 孔食深さ計測位置

(1) ~ (36) 孔食寸法計測位置

Figure 2 - 11 Measured Points of Pit (Umeda)

Table 2-11 Result of Measurement of Pit Size (Umeda)

位置	孔食寸法 (单位: mm)	位置	孔食寸法 (单位: mm)
1	590×230	21	11×7
2	4×1	22	8×7
3	11×5	23	35×20
4	11×8	24	90×80 2φ~4φ 点在
5	15×8	25	100×70 2φ~8φ 点在
6	8×30	26	3×5
7	40×14	27	8×10
8	8×12	28	6φ, 6φ
9	15×8	29	5φ
10	12×11	30	35×40
11	6φ	31	12×9
12	37×10	32	22×15
13	20×18	33	66×63 2φ~11×3 点在
14	10×7	34	14×7
15	7×10	35	120×140 2φ~25φ 点在
16	8φ	36	52×53
17	15×3	37	6φ
18	3×2	38	60×120 2φ~7φ 点在
19	2φ	39	
20	7×6	40	

Table 2-12 Summary of Measured Depths of Pit (Umeda)

単位：mm

長手 方向	周 方向	孔食 MAX 5 の 各メッシュ内 平 均	各メッシュ内 最 大 値	孔食 MAX 5 の 各リング内 平 均	各メッシュ内 最 大 値のリン グ当りの平均	リング最大値
1	12H 3 H 6 H 9 H	0.96 1.28 0.74 0.90	1.1 1.6 1.2 1.1	0.970	1.250	1.6
2	12H 3 H 6 H 9 H	1.52 1.44 0.80 0.66	2.0 1.7 1.1 0.8	1.105	1.400	2.0
3	12H 3 H 6 H 9 H	0.88 1.52 0.66 1.02	1.1 1.9 1.2 1.2	1.020	1.350	1.9
4	12H 3 H 6 H 9 H	0.86 1.94 1.08 0.80	1.3 2.3 1.6 1.0	1.170	1.550	2.3
5	12H 3 H 6 H 9 H	1.20 2.58 1.12 0.64	1.7 3.2 1.5 1.0	1.385	1.850	3.2
6	12H 3 H 6 H 9 H	0.86 3.34 1.12 1.06	1.5 4.2 1.5 1.4	1.595	2.150	4.2
7	12H 3 H 6 H 9 H	1.00 4.02 1.06 0.94	1.2 5.2 1.5 1.3	1.755	2.300	5.2
8	12H 3 H 6 H 9 H	1.80 2.84 1.38 1.44	4.7 3.1 2.0 2.0	1.865	2.950	4.7
9	12H 3 H 6 H 9 H	1.18 2.80 1.00 1.60	2.0 3.3 1.2 1.8	1.645	2.075	3.3
10	12H 3 H 6 H 9 H	1.32 1.34 0.80 1.68	1.8 2.3 1.2 2.0	1.285	1.825	2.3
管軸 方向 集計	12H 3 H	1.16 2.31	4.7 5.2	1.734	2.360	5.2
	6 H 9 H	0.98 1.07	2.0 2.0	1.025	1.380	2.0

(注) 粘土層は 6 H, 9 H

(iv) 元肉厚測定結果

管両端部において腐食がないと思われる場所で、ノギスにより元肉厚を測定した結果をFigure 2-12に示す。管厚は12.0mm～15.1mmの範囲にあり、これらの平均値としては、上流側で14.0mm、下流側で13.2mmであった。

元肉厚としては最大値を採用し、15.1mmとする。

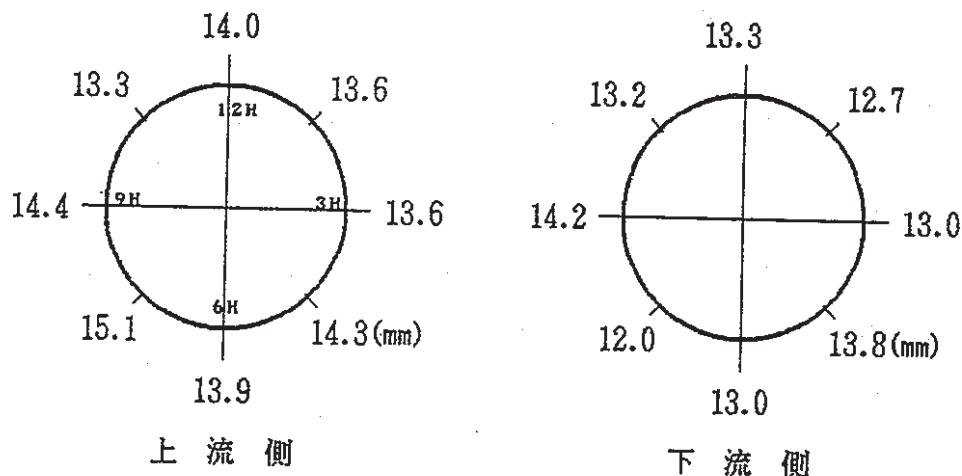


Figure 2-12 Results of Measurement of Original Wall Thickness (Umeda)

(v) 分析

① 成分分析

掘上げ管の成分を化学分析した結果をTable 2-13に示す。この分析によると、材質は通常の片状黒鉛鉄である。

② 顕微鏡組織

掘上げ管の管端部からFigure 2-13に示す位置でテストピースを取り取り、断面マクロ、ミクロ組織観察を行った。観察位置をFigure 2-14に示し、組織の写真をPhoto 2-6, 2-7に示す。組織は通常の鉄鉱組織であり、外表面は黒鉛化が進んでいる様子がわかる。

③ 生成鉄の分析

掘上げ管外面の表面鉄と孔食内鉄について、X線回折及び発光分光分析を行った結果をTable 2-14, 2-15に示す。X線回折の結果、孔食内鉄では γ - Fe_2O_3 の痕跡が認められ、グラファイトが検出された。表面鉄では、結晶型は特定できない。発光分光分析においては、孔食内鉄においてFeが10%以上と強い反応を示し、1~10%でSiが検出されている。表面鉄では、逆にSiが10%以上で強い反応を示し、1~10%でFe, Al, Caが検出されている。

④ 土壤分析

埋設管周囲土において、管体から10cm離れたところの管の上側と下側の土壤について分析した結果をTable 2-16に示す。特に粘土分については、Figure 2-15に土の粒度試験、Figure 2-16に土の粒度分布の三角座標を示す。

分析結果については、含水率は、24%と38%で、粘土としてはやや少ない。粘土分も28~33%で少なく、シルトに近い。塩化物、硫酸塩、硫黄が少なく、中性一般淡水成粘土である。粒度分布は、各粒度に分布して、砂が混っている。

全般に、表層土としては、土質が比較的均一であったため、管上と管下の分析値の差が小さい。

⑤ 土壤中の鉱物分析

X線回折により土壤中の鉱物分析を行った測定チャートをFigure 2-17に示した。これでピークを照らし合わせると鉱物として、 SiO_2 , C, $NaAlSi_3O_8$, TiO_2 が検出された。

Table 2-13 Chemical Composition of Tube (Umeda)

成 分	C	S i	M n	P	S	A l
測定値 (%)	2.95	2.00	0.50	0.17	0.056	0.0020

Table 2-14 X-ray Diffraction Analysis of Rust (Umeda)

	FeCO ₃	α -FeO(OH)	Fe ₃ O ₄	γ -Fe ₂ O ₃	FeSO ₃	その他
表面 鑄	—	—	—	—	—	SiO ₂ ◎
孔食 内 鑄	—	—	—	○	—	グラファイト ◎

判定 ◎ 検出
 ○ こん跡
 — なし

Table 2-15 Result of Emission Spectrochemical Analysis of Rust (Umeda)

	表 面 鑄	孔 食 内 鑄
Strong (約10%以上)	Si	Fe
Fair (約1~10%)	Al Ca Fe	Si
Medium (約0.1~1%)	K Mg Na	Cr Cu Mn
Weak (約0.01~0.1%)	Mn Ti	Al Ca Na Sn Ti
Trace (約0.01%以下)	Cr Sr V	Mg Mo Na V

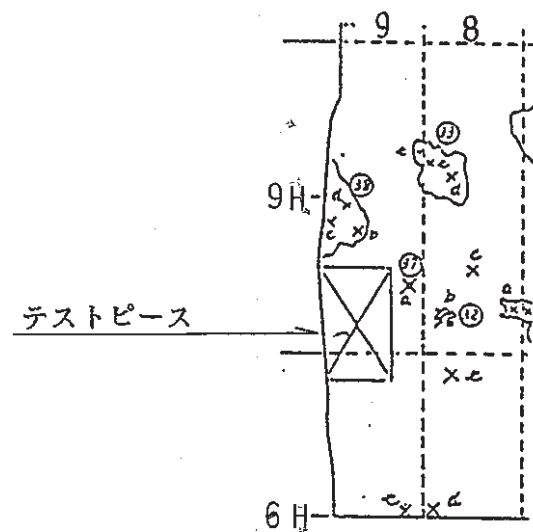


Figure 2 - 1 3 Cutting Position of Testpieces (Umeda)

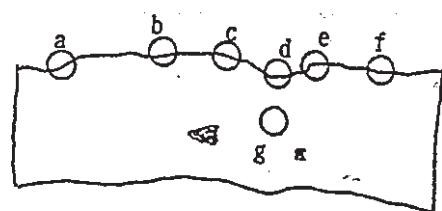


Figure 2 - 1 4 Position of Metallography (Umeda)

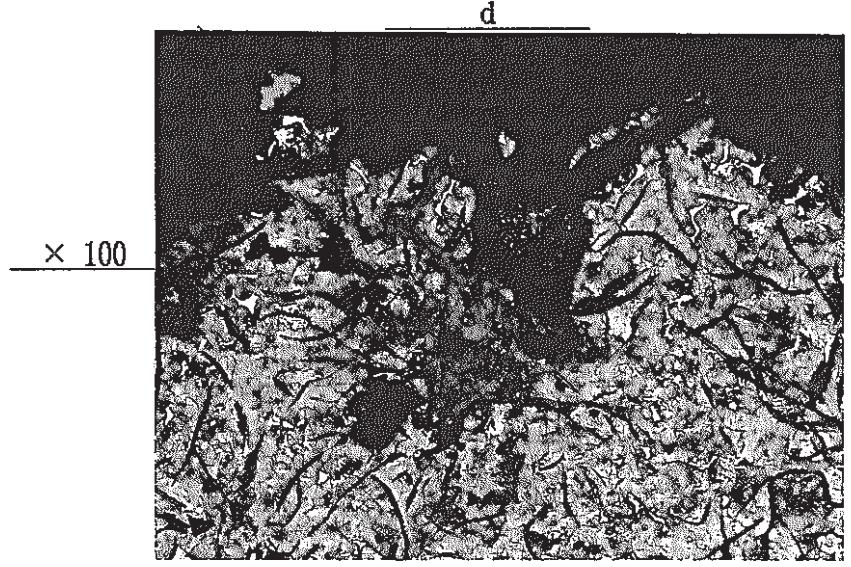
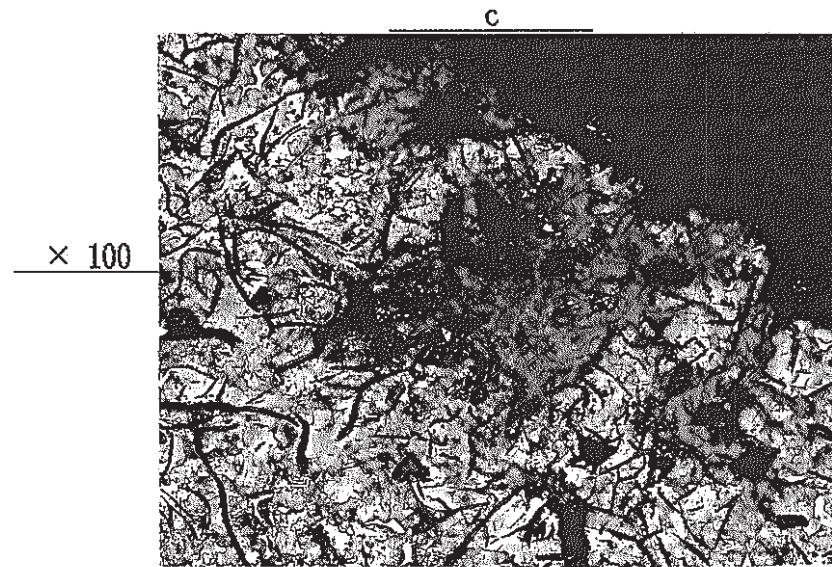
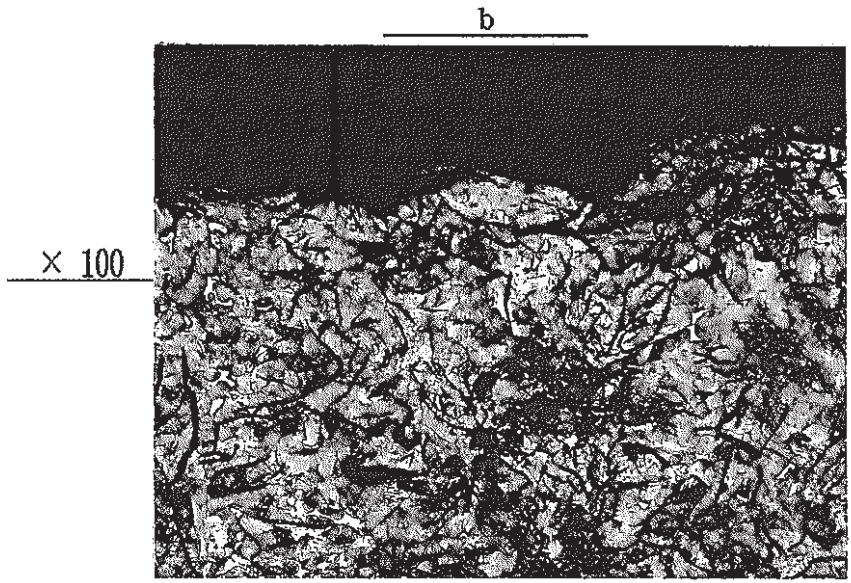
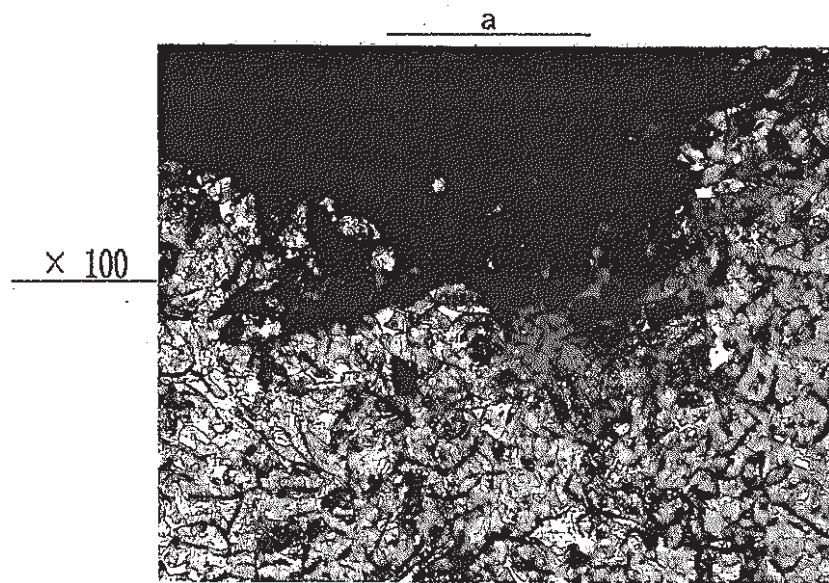


Photo 2 - 6 Micro Structures (Umeda)

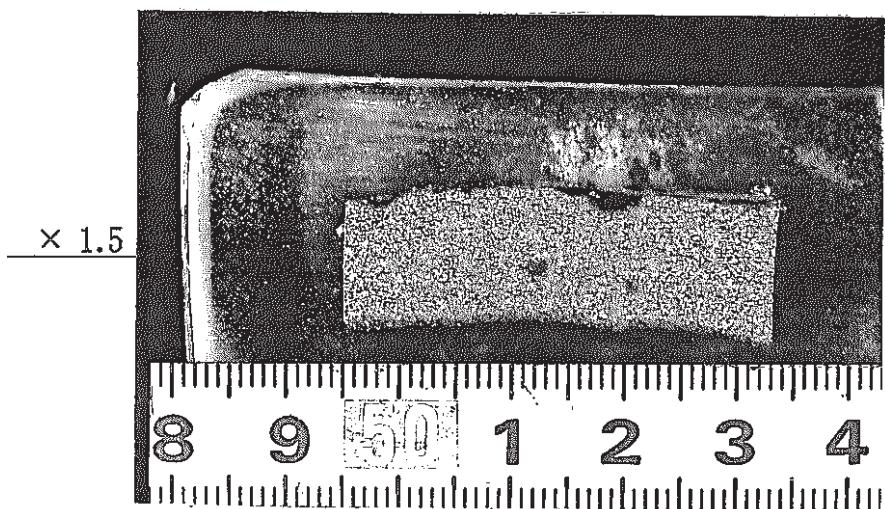
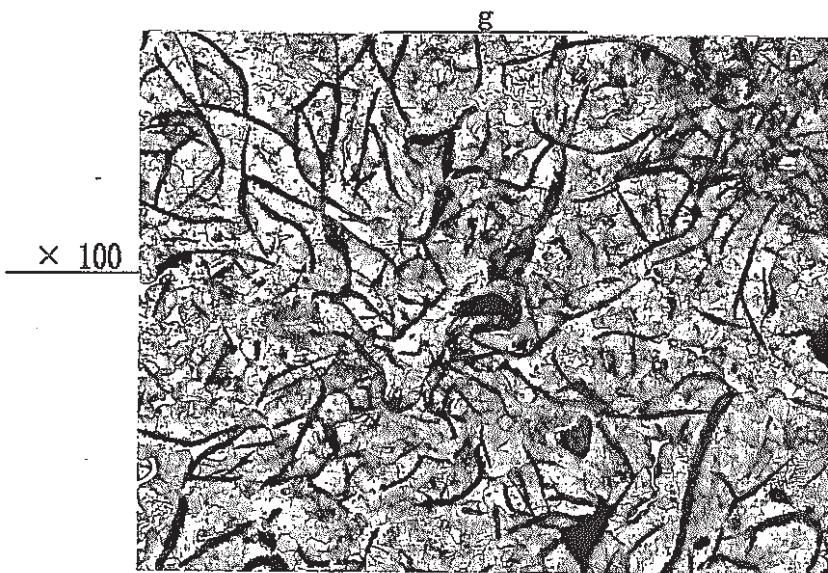
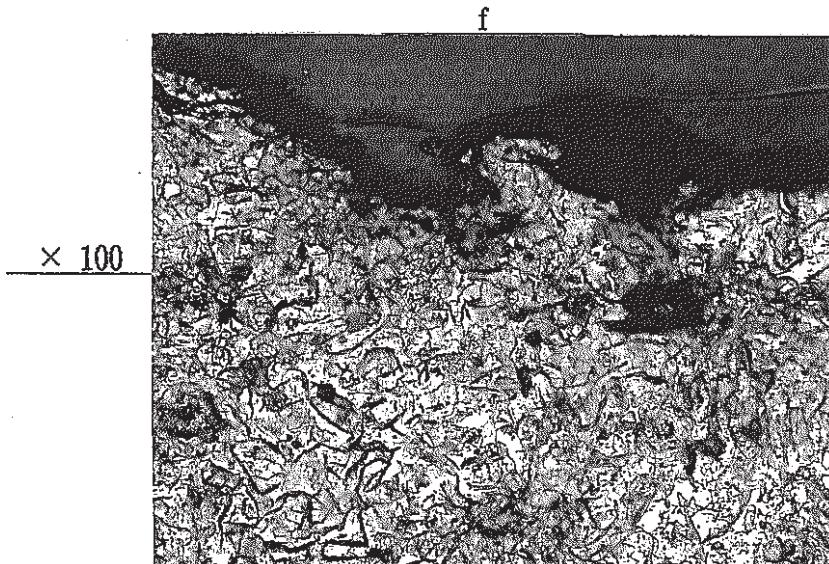
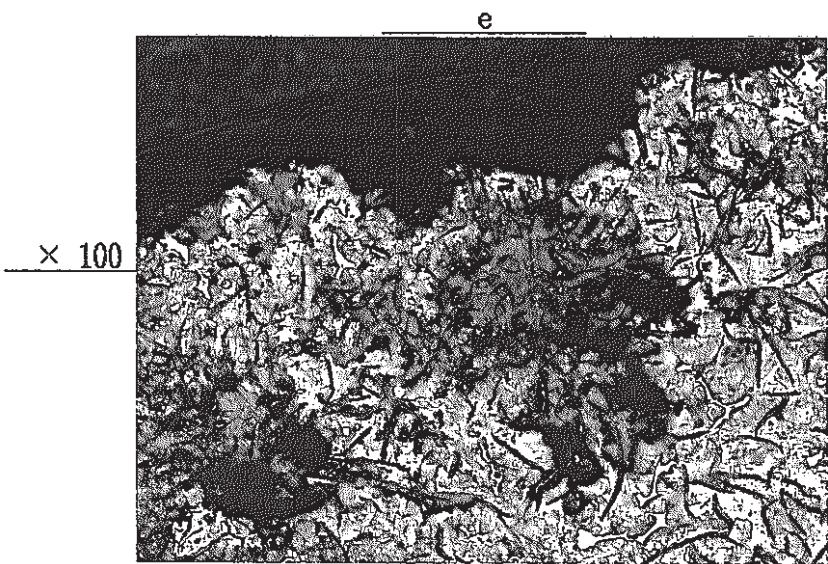


Photo 2 - 7 Micro and Macro Structures (Umeda)

Table 2 - 16 Results of Compositional Analyses of Soil (Umeda)

項目	単位	管の上側	管の下側
pH	—	8.4	8.0
含水率	%	24	38
酸化還元電位	mV	119	243
硫化物イオン	mg/kg	1以下	1以下
粘土分	%	33	28
塩化物	mmol/kg	0.95	0.57
硫酸塩	mmol/kg	5.9	2.7
交換性陽イオン	mmol/kg	160	120
置換酸度	mmol/kg	0	0

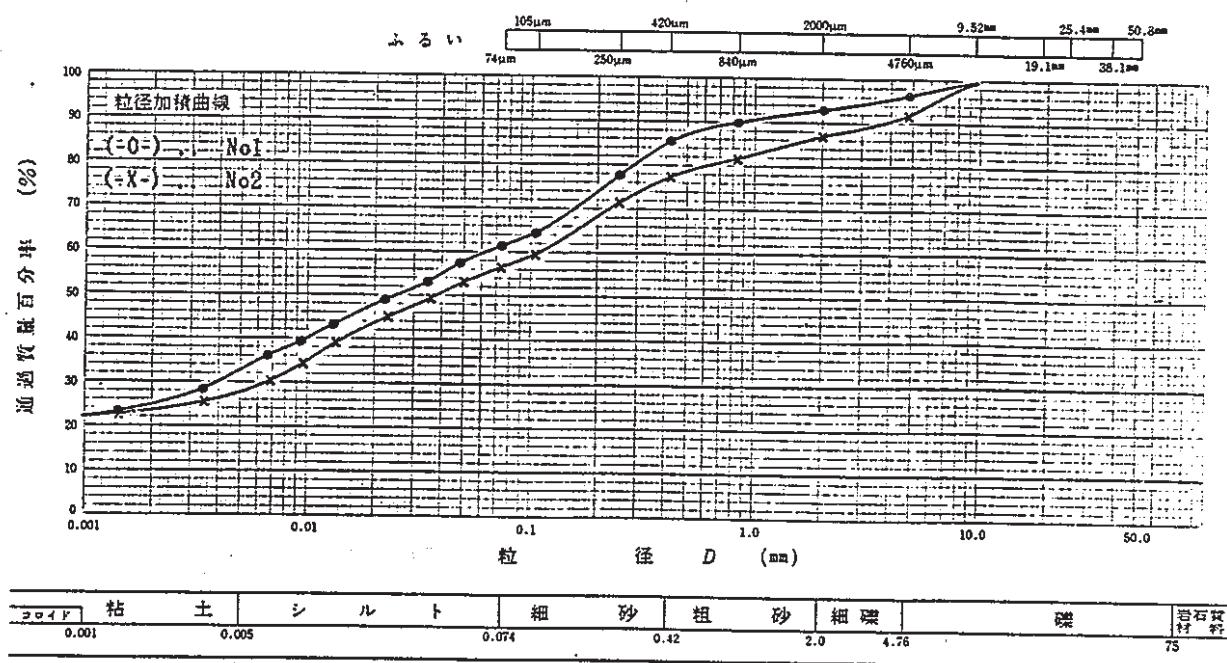


Figure 2-15 Grain-size Test of Soil (Umeda)

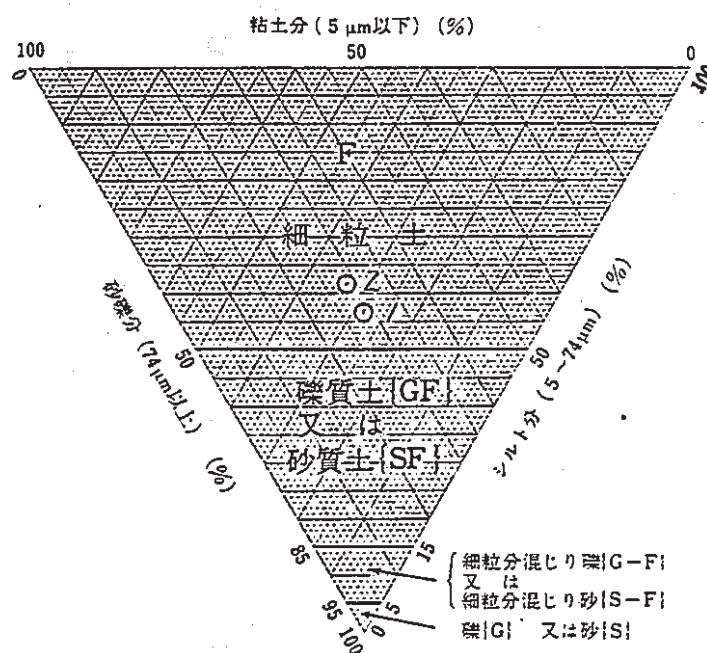


Figure 2-16 Grain-size Distribution of Soil (Umeda)

注) №1 管の上側

№2 管の下側

-96-

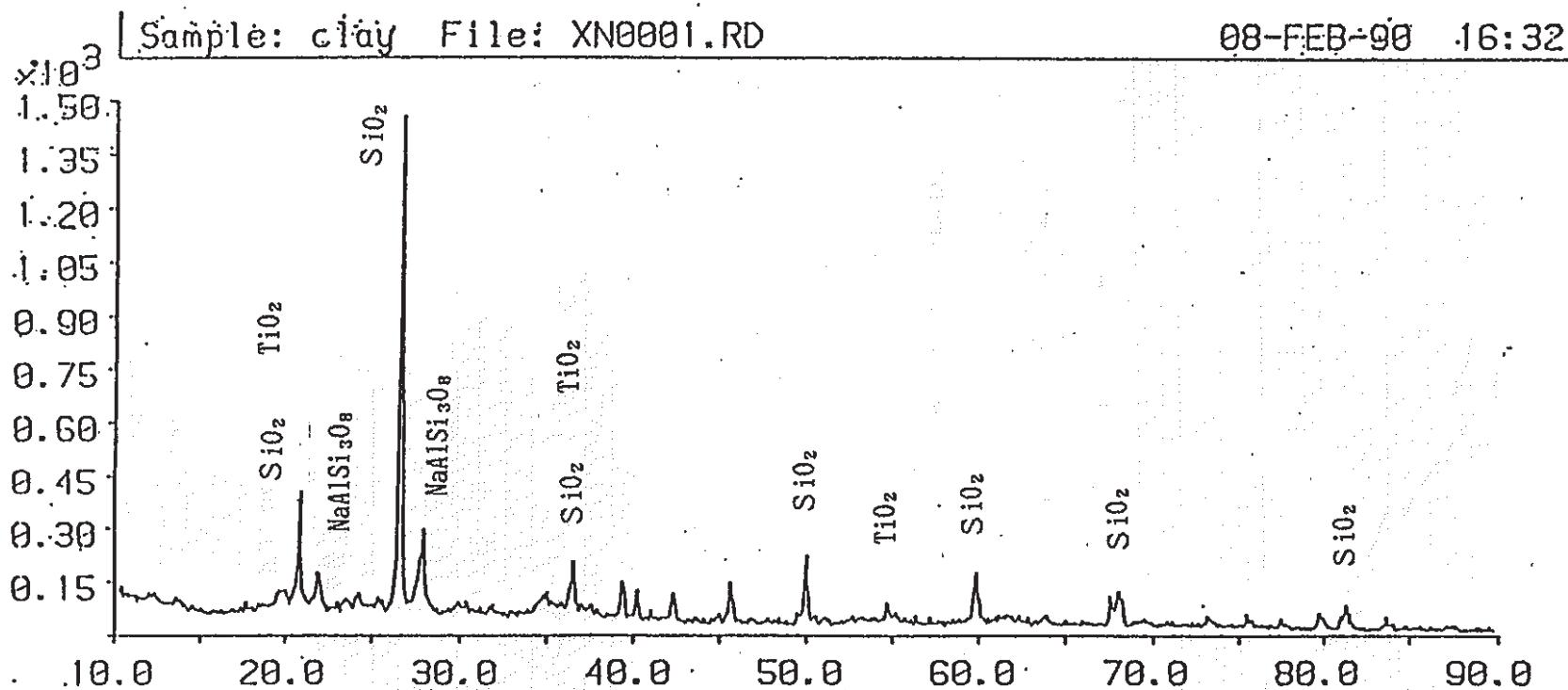


Figure 2 - 17 Analysis of Mineralogical Composition of Soil (Umeda)

(2) 浮 間

(i) 付着土状況

現場での埋設状況を Photo 2 - 8 に写真で示す。管周全体にわたって粘土で覆われていたが、地表面近くには砂の層があった。

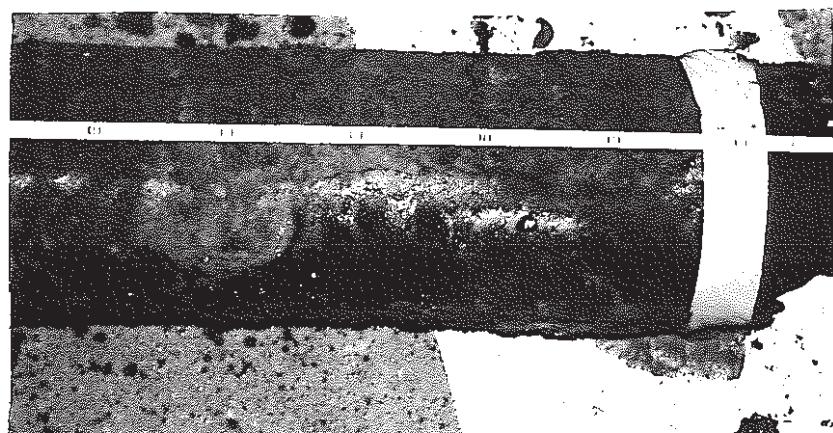


Photo 2 - 8 Condition of Tube (Ukima)

調査対象管の掘り上げ後の観察による付着土状況スケッチを Figure 2 - 18 に示す。12 H ~ 3 H 方向にかけて管回りは粘土であるが、管表面には鑄コブ混じりの粘土が付着していた。9 H の位置においても同じような状況で若干の鑄コブ混じり粘土が付着していた。

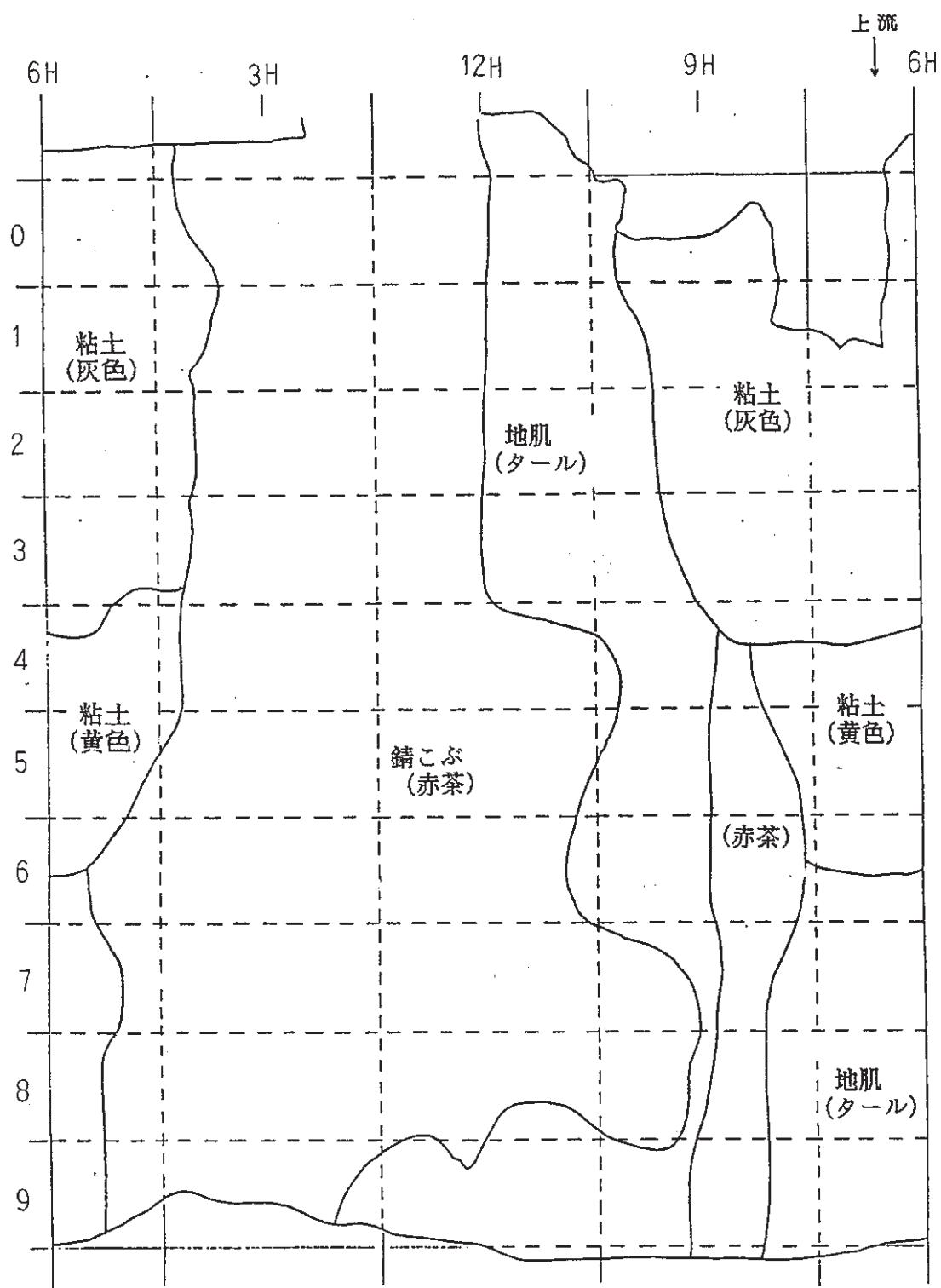


Figure 2 - 1 8 Sketch of Adhering Condition of Soil(Ukima)

(ii) 付着土除去後の管体状況

スケッチ図を Figure 2 - 19 に示す。付着土を水洗いした後の管体には、12H～2H方向に錆コブと思われる付着物が見られた。他は地肌が出、全体に薄いタール皮膜が認められた。外観上は特にきわだった腐食は見受けられず、タールの皮膜と黒鉛化により一様な黒色を呈していた。

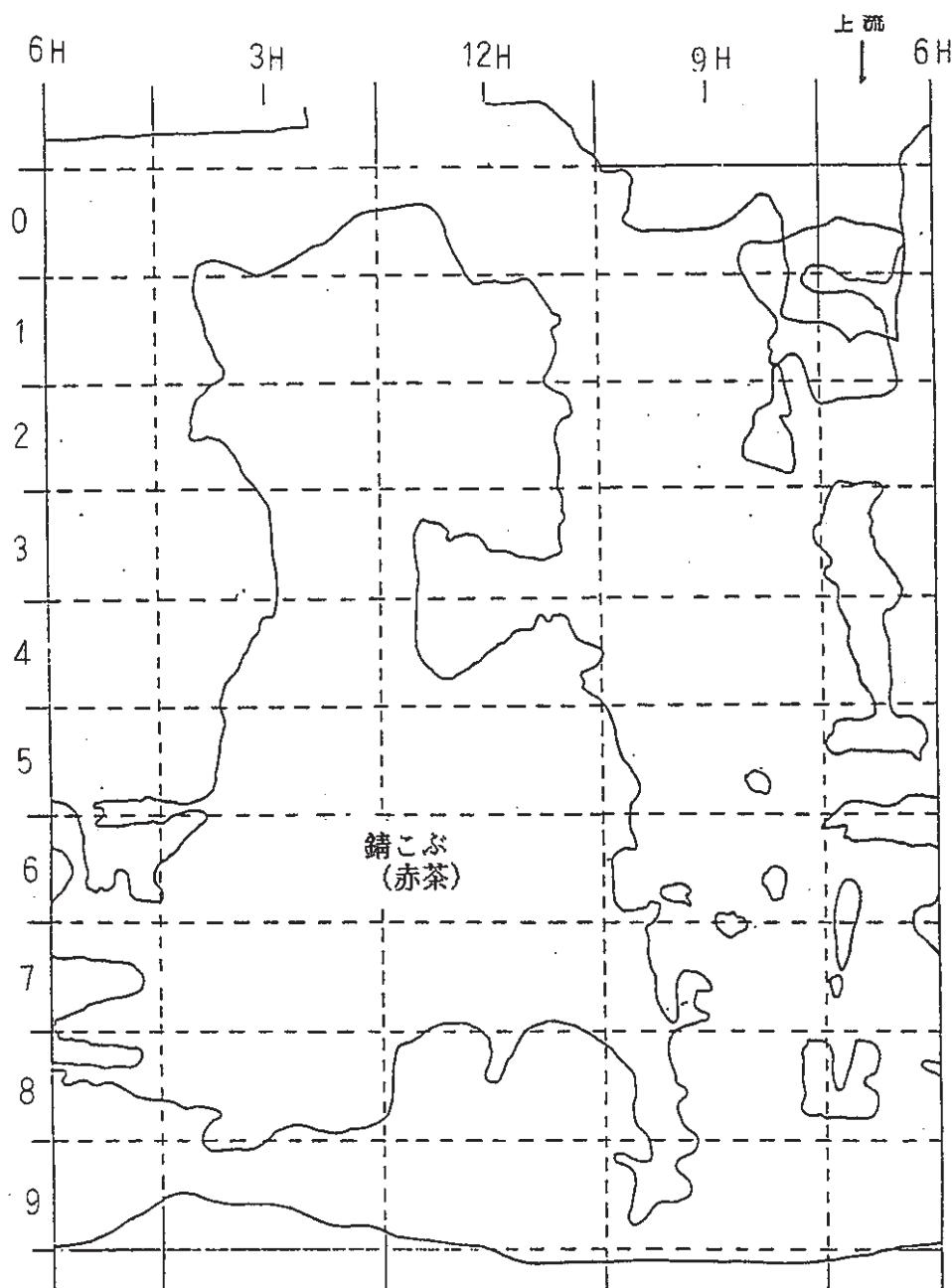


Figure 2 - 19 Sketch after Removal of Adhered Soil (Ukima)

(iii) 孔食深さ測定及び腐食状況

管体表面をブラスト後各メッシュ内（10cm長×1／4周）毎に、最大孔食深さ5点（a～e）を測定した。ブラスト後の管体腐食状況をPhoto 2-9に示し、測定した結果をTable 2-17に示した。また孔食の測定位置をFigure 2-20に示す。孔食の深いものに対しては、その寸法を測定しTable 2-18に示した。

以上の結果を整理してメッシュ毎、またはリング毎に平均孔食深さ、最大孔食深さ、最大値をまとめてTable 2-19に示した。これによると孔食最大値は、6.9mmであった。その他は、3.4mm、2.8mmという孔食が1ヶ所ずつあるが、その他は全体には一様で0.5～1.5mm程度の孔食であった。

全体には粘土であるが、砂が混入して錆コブを形成しており、粘土の不均一にもとづくマクロセル腐食により腐食が促進されているものと判断される。

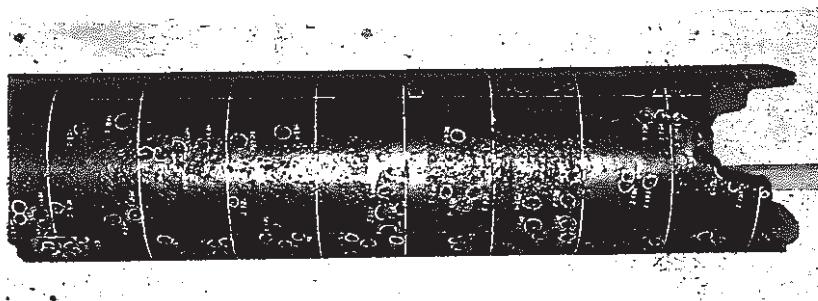


Photo 2-9 Corroded Condition of Tube after Blasting (Ukima)

Table 2-17 Results of Measurements of Pit Depths (Ukima)

単位 : mm

メッシュ	a	b	c	d	e	
12H-0	0.5	0.3	0.4	0.6	0.3	
12H-1	0.3	0.5	0.4	0.8	0.3	
12H-2	0.4	0.4	0.7	0.6	0.3	
12H-3	0.7	0.6	0.2	0.5	0.4	
12H-4	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	
12H-5	0.5	0.3	0.5	0.4	0.3	
12H-6	0.1	0.3	0.3	0.3	0.6	⑯
12H-7	0.5	0.3	0.3	0.3	0.4	
12H-8	0.4	0.3	0.3	0.5	0.2	
12H-9	0.4	0.4	0.3	0.4	0.3	
3H-0	0.6	1.0	0.4	0.3	0.2	①, ③, ④
3H-1	1.0	0.5	0.4	0.4	0.9	①
3H-2	0.8	0.9	0.5	0.6	0.9	①
3H-3	0.6	0.6	0.3	0.5	0.4	①
3H-4	0.6	0.6	0.7	0.5	0.5	①, ⑬
3H-5	0.4	0.4	0.5	0.4	0.3	
3H-6	0.7	0.6	0.4	0.3	0.3	⑭
3H-7	0.4	0.7	0.5	0.5	0.4	⑯, ⑰, ⑱, ⑲
3H-8	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	⑳, ㉑, ㉒
3H-9	0.3	0.5	0.3	0.5	0.3	㉑, ㉔, ㉕
6H-0	1.1	1.2	1.2	1.0	1.4	①, ②
6H-1	1.7	1.5	1.2	0.8	0.7	①
6H-2	6.9	6.9	0.7	1.2	0.7	①
6H-3	1.5	1.3	1.6	0.9	0.9	①
6H-4	1.5	1.1	1.6	1.8	1.2	①
6H-5	1.3	1.0	1.4	1.6	1.2	①, ⑭
6H-6	0.7	0.9	1.0	0.8	0.8	①, ⑯
6H-7	2.0	3.4	2.0	1.6	2.0	①
6H-8	1.0	0.9	0.7	1.2	0.7	①, ⑦, ⑧, ⑨, ㉑
6H-9	1.8	1.7	1.8	0.9	0.9	㉓, ㉔, ㉕
9H-0	0.8	0.8	0.8	0.7	1.5	①
9H-1	0.7	1.0	1.0	1.1	1.1	①, ⑤, ⑥
9H-2	1.1	0.7	0.6	0.6	1.0	①, ⑩
9H-3	1.6	1.3	1.2	1.5	1.2	㉑, ㉒
9H-4	2.0	1.2	0.9	1.4	1.0	
9H-5	1.5	0.9	1.4	0.9	0.8	
9H-6	0.6	0.6	1.3	1.0	0.7	⑯
9H-7	1.7	1.2	0.7	0.6	1.1	
9H-8	1.1	1.6	1.2	1.4	1.2	
9H-9	0.9	0.9	0.8	0.5	0.6	㉙

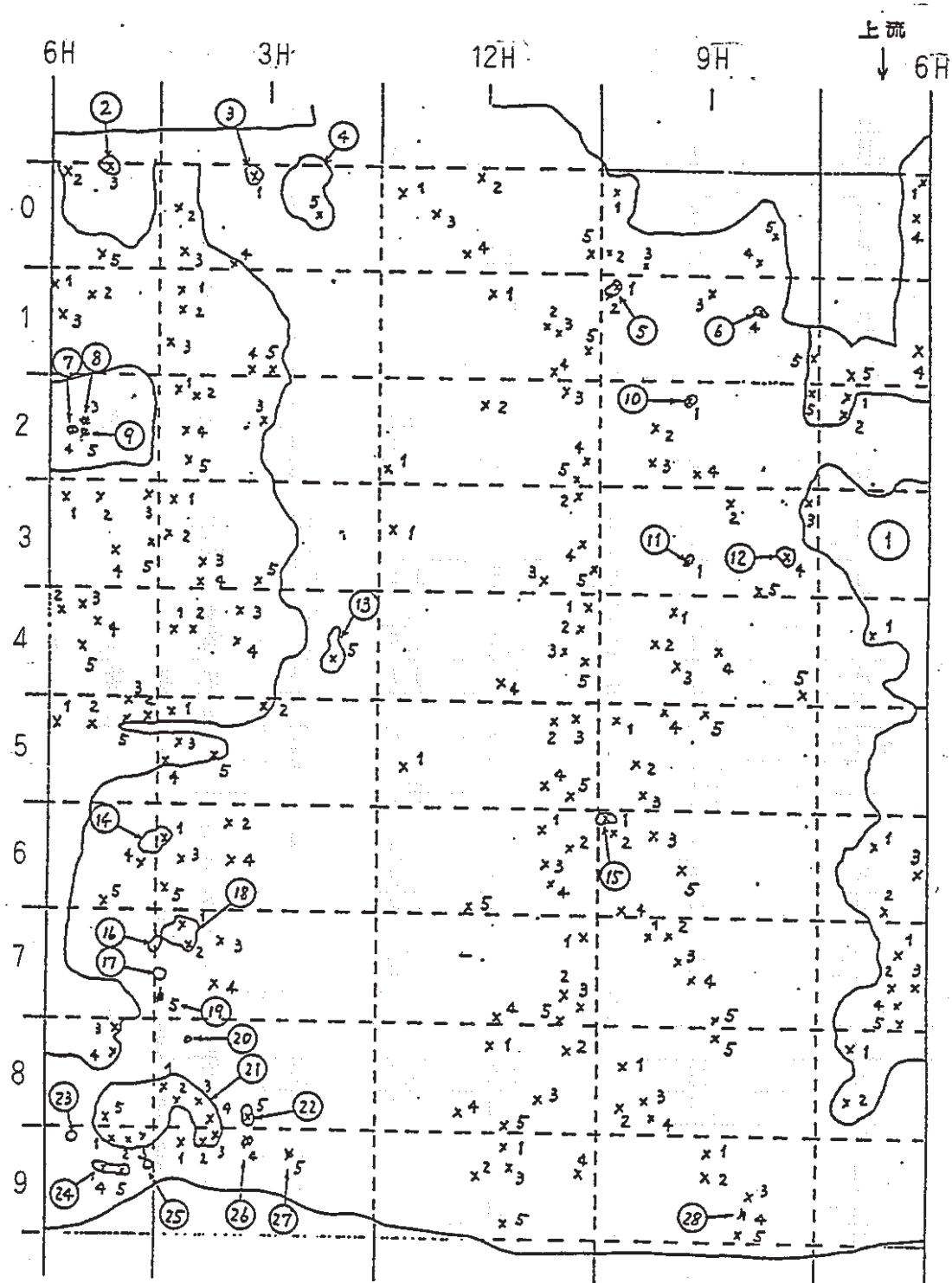


Figure 2 - 20 Measured Points of Pit (Ukima)

Table 2-18 Results of Measurement of Pit Size (Ukima)

位置	孔食寸法 (单位:mm)	位置	孔食寸法 (单位:mm)
1	850×310 2φ~15φ 点在	21	60×100 2φ~10φ 点在
2	12×8	22	15×10
3	12×12	23	5φ
4	35×2	24	12×25
5	15×20	25	5φ
6	10×13	26	12×8
7	5φ	27	3φ
8	5φ	28	4φ
9	3φ	29	
10	15×8	30	
11	10×8	31	
12	25×15	32	
13	35×15	33	
14	30×25	34	
15	12×12	35	
16	15×15	36	
17	15×15	37	
18	30×20	38	
19	15×10	39	
20	3φ	40	

Table 2-19 Summary of Measured Depths of Pit (Ukima)

単位：mm

長手 方向	周 方向	孔食 MAX 5 の 各メッシュ内 平 均	各メッシュ内 最 大 値	孔食 MAX 5 の 各リング内 平 均	各メッシュ内 最 大 値のリ ン グ当りの平均	リ ン グ最大値
0	12H 3 H 6 H 9 H	0.42 0.50 1.18 0.92	0.6 1.0 1.4 1.5	0.755	1.125	1.5
1	12H 3 H 6 H 9 H	0.46 0.80 1.18 0.98	0.8 1.0 1.7 1.1	0.855	1.150	1.7
2	12H 3 H 6 H 9 H	0.48 0.74 3.28 0.80	0.7 0.9 6.9 1.1	1.325	2.400	6.9
3	12H 3 H 6 H 9 H	0.48 0.48 1.24 1.36	0.7 0.6 1.6 1.6	0.890	1.125	1.6
4	12H 3 H 6 H 9 H	0.52 0.58 1.44 1.30	0.6 0.7 1.8 2.0	0.960	1.020	2.8
5	12H 3 H 6 H 9 H	0.40 0.40 1.30 1.10	0.5 0.5 1.6 1.5	0.800	1.025	1.6
6	12H 3 H 6 H 9 H	0.32 0.46 0.84 0.84	0.6 0.7 1.0 1.3	0.615	0.900	1.3
7	12H 3 H 6 H 9 H	0.36 0.50 2.20 1.06	0.5 0.7 3.4 1.7	1.030	1.575	3.4
8	12H 3 H 6 H 9 H	0.34 0.46 0.90 1.30	0.5 0.5 1.2 1.6	0.750	0.950	1.6
9	12H 3 H 6 H 9 H	0.36 0.38 1.42 0.74	0.4 0.5 1.8 0.9	0.725	0.900	1.8
管軸 方向 集計	12H 3 H 6 H 9 H	0.41 0.53 1.50 1.04	0.8 1.0 6.9 1.7	0.870	2.600	6.9

(iv) 元肉厚測定結果

管両端部において腐食がないと思われる場所で、ノギスにより元肉厚を測定した結果をFigure 2-21に示す。管厚は7.2mm～9.9mmの範囲にあり、これらの平均値として、上流側で9.0mm、下流側で8.6mmであった。元肉厚は最大値を採用し9.9mmとする。

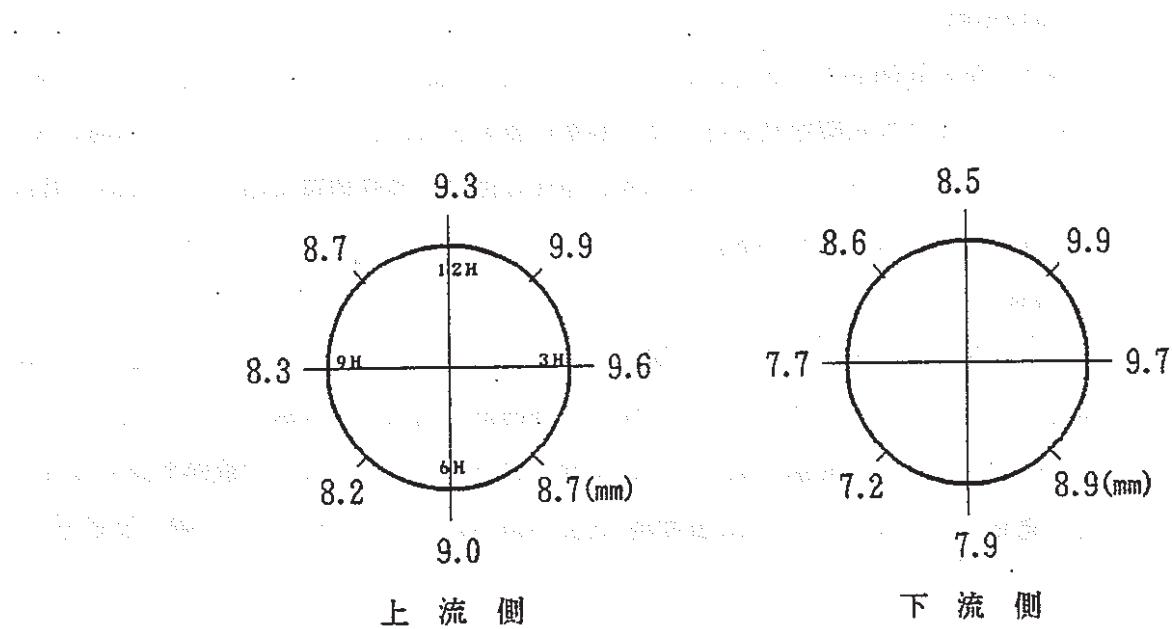


Figure 2-21 Results of Measurements of Original Wall Thickness (Ukima)

(v) 分析

① 成分分析

掘上げ管の成分を化学分析した結果をTable 2-20に示す。この分析によると、材質は通常の片状黒鉛鋳鉄である。

② 顕微鏡組織

掘上げ管の管端部からFigure 2-22に示す位置でテストピースを取り取り、断面マクロ、ミクロ組織観察を行った。観察位置をFigure 2-23に示し、組織の写真をPhoto 2-10, 2-11に示す。組織は通常の鋳鉄組織であり、外表面は黒鉛化が進んでいる様子がわかる。

③ 生成錆の分析

掘上げ管外面の表面錆と孔食内錆について、X線回折及び発光分光分析を行った結果をTable 2-21, 2-22に示す。X線回折の結果、表面錆では、 FeCO_3 , $\alpha-\text{FeO(OH)}$ の痕跡が認められ、孔食内錆では、 FeCO_3 の痕跡が認められた。発光分光分析においては、表面錆、孔食内錆共にFeが10%以上の強い反応を示している。

④ 土壤分析

埋設管周囲土において、管体から10cm離れたところの管の上側と下側の土壤について分析した結果をTable 2-23に示す。

特に粘土分については、Figure 2-24に土の粒度試験、Figure 2-25に土の粒度分布の三角座標を示す。

分析結果は、PH値が5.1と低い値が出ている。含水率は、4.5と51%と粘土の一般的な値である。酸化還元電位は、酸化性である。粘土分は34から49%と多い。塩化物と硫酸塩、硫化物イオンとも多くなく、全体として、一般の淡水性粘土である。粒度分布と粒度試験結果を見ると、管下の方が、粘土分が多い。

⑤ 土壤中の鉱物分析

X線回折により、土壤中の鉱物分析を行った測定チャートをFigure 2-26に示す。特定できる鉱物としては、 SiO_2 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ が検出された。

⑥ 土壤中の鉱物の成分含有量の分析

管下場の土壤において、成分含有量を調べた結果をTable 2-24に示す。

ケイ酸が最も多く、次にアルミナであり、岩石の成分と同様である。強熱減量が5.6と有機質土が少ないことを示している。

Table 2-20 Chemical Composition of Tube (Ukima)

成 分	C	Si	Mn	P	S	Aℓ
測定値 (%)	3.22	1.91	0.56	0.14	0.09	0.0048

Table 2-21 X-ray Diffraction Analyses of Rust (Ukima)

	FeCO ₃	α-FeO(OH)	Fe ₃ O ₄	γ-Fe ₂ O ₃	FeSO ₃	その他
表面 鑄	○	○	—	—	—	SiO ₂ ◎
孔食内 鑄	○	—	—	—	—	SiO ₂ ◎

判定 ◎ 検出
 ○ こん跡
 — なし

Table 2-22 Result of Emission Spectrochemical Analysis of Rust (Ukima)

	表 面 鑄			孔 食 内 鑄		
Strong (約10%以上)	Fe Si			Fe		
Fair (約1~10%)	Al Ca Na			Si		
Medium (約0.1~1%)	K Mg Ti			Cr Mn Ti		
Weak (約0.01~0.1 %)	Mn V			Al Ca Cr Ni V		
Trace (約0.01%以下)	Cr Sr Ni			Co Ca Mg Mo Na		

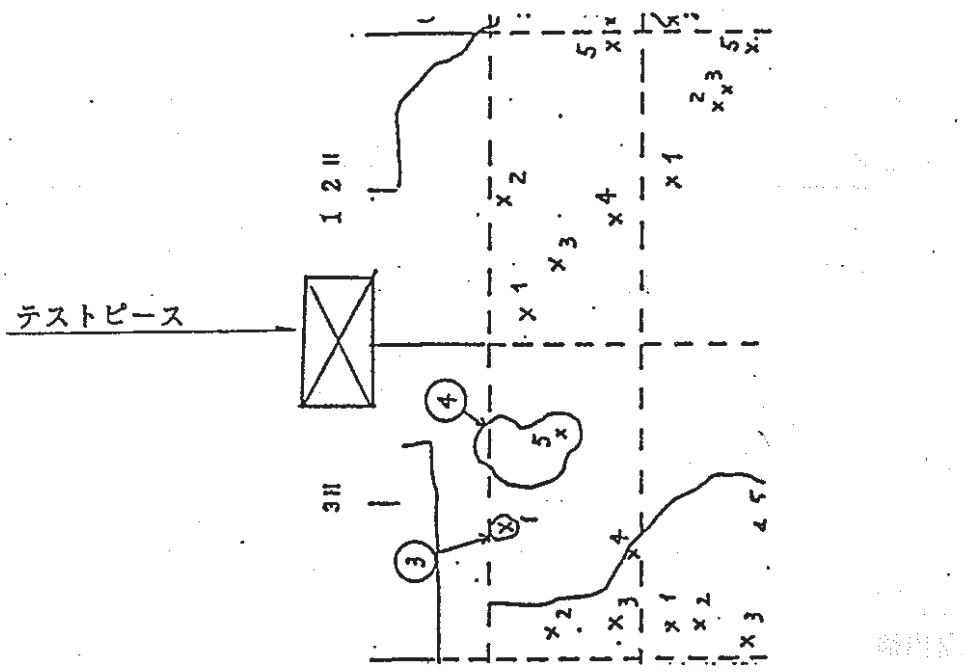


Figure 2-22 Cutting Positions of Test Pieces (Ukima)

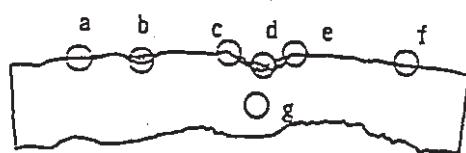


Figure 2-23 Positions of Metallography(Ukima)

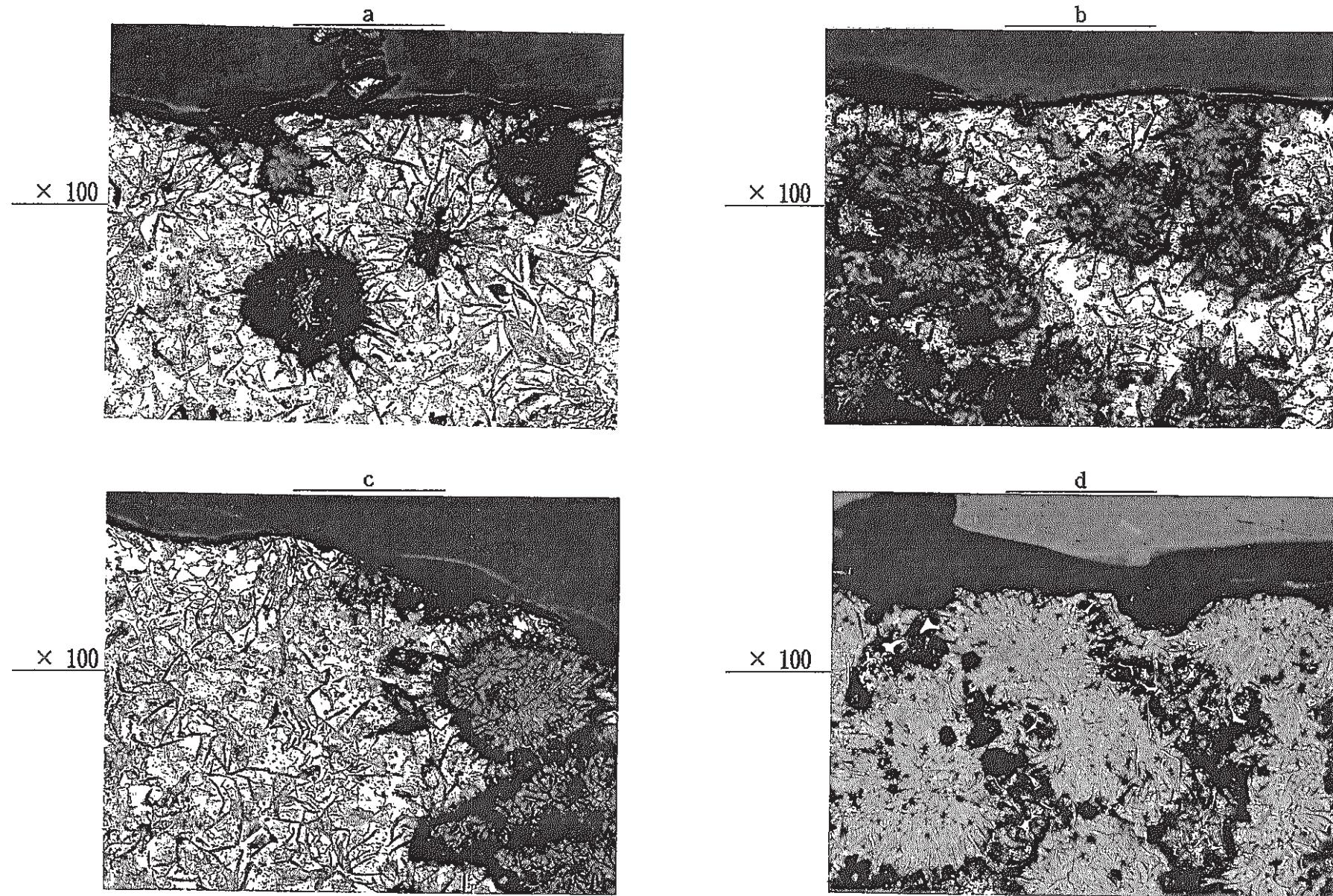


Photo 2 - 10 Micro Structures (Ukima)

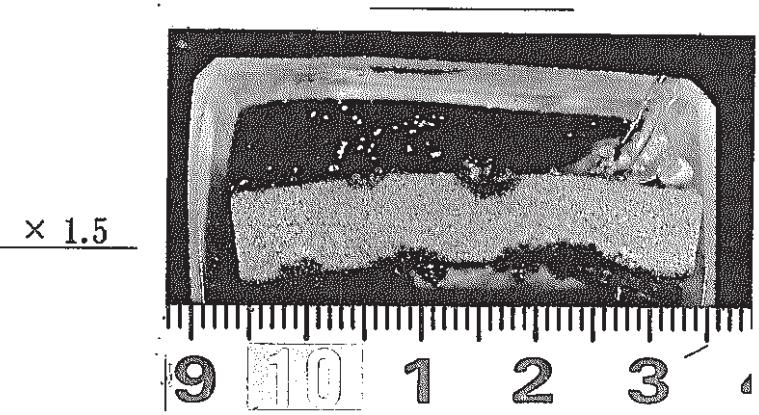
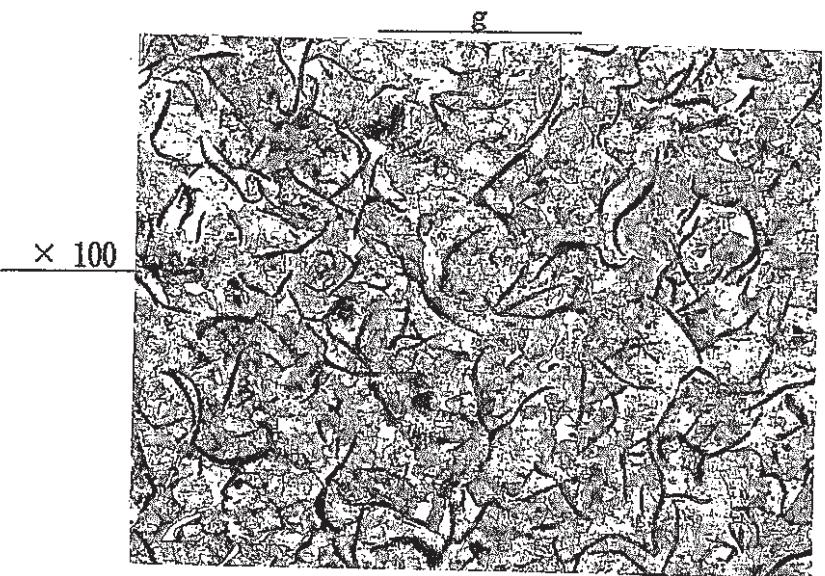
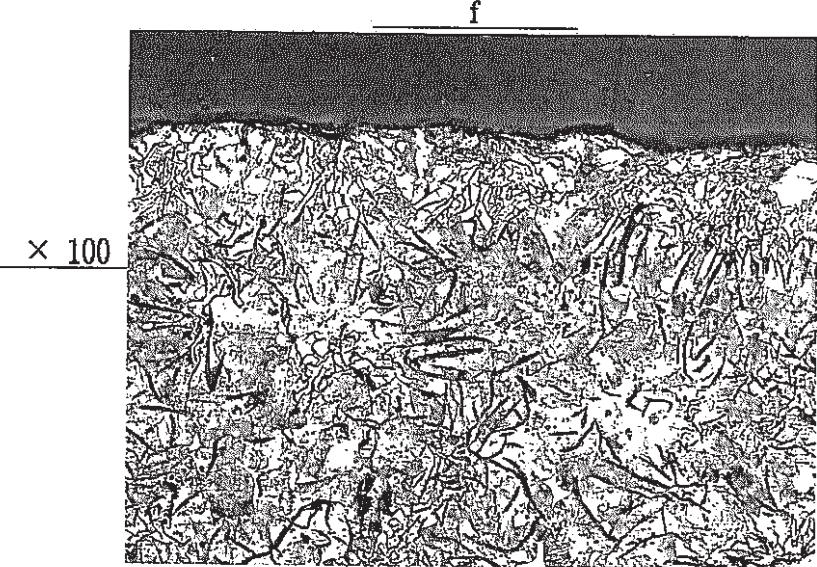
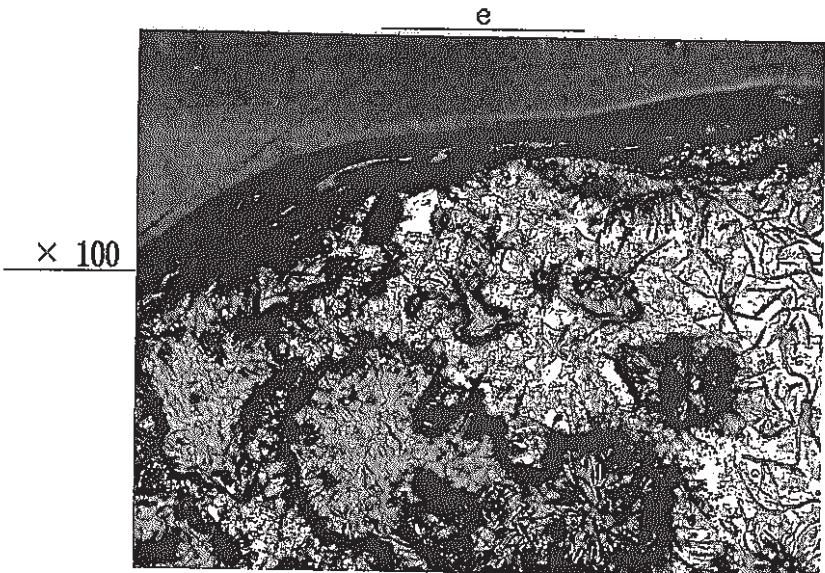


Photo 2 - 11 Micro and Macro Structures (Ukima)

Table 2 - 23 Results of Compositional Analyses of Soils (Ukima)

項目	単位	管の上側	管の下側
pH	—	7.5	5.1
含水率	%	45	51
酸化還元電位	mV	331	353
硫化物イオン	mg/kg	1以下	1以下
粘土分	%	34	49
塩化物	mmol/kg	7.6	1.2
硫酸塩	mmol/kg	0.68	0.23
交換性陽イオン	mmol/kg	180	12
置換酸度	mmol/kg	0.4	5.8

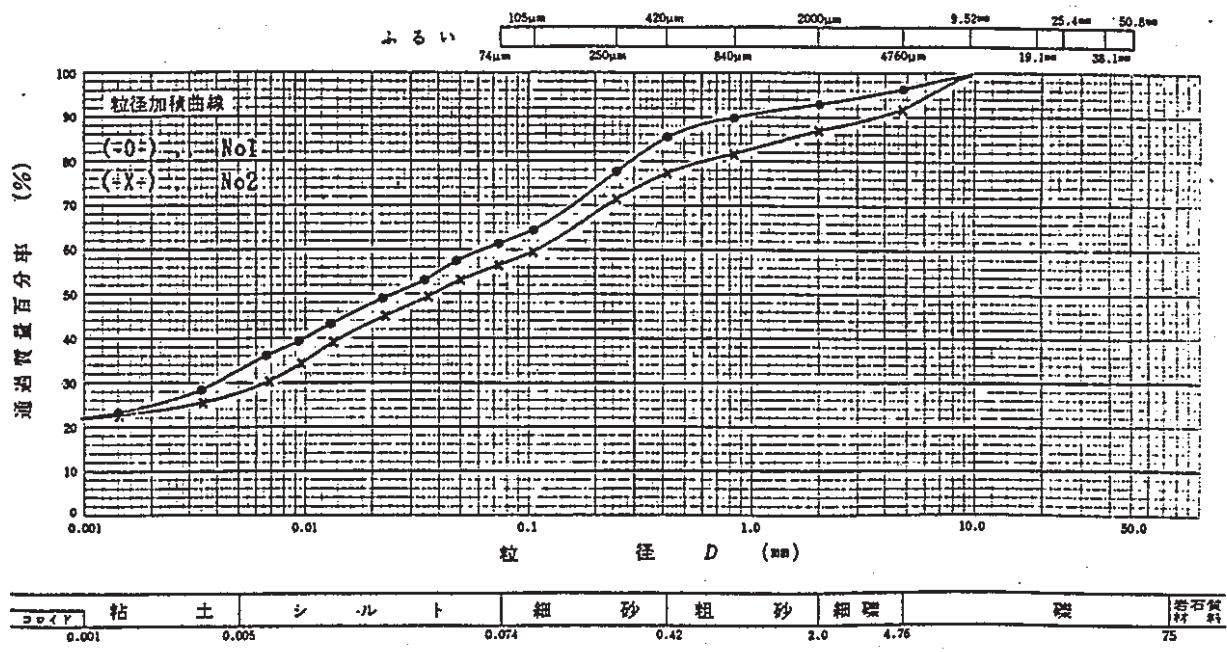


Figure 2-24 Grain-size Test of Soil (Ukima)

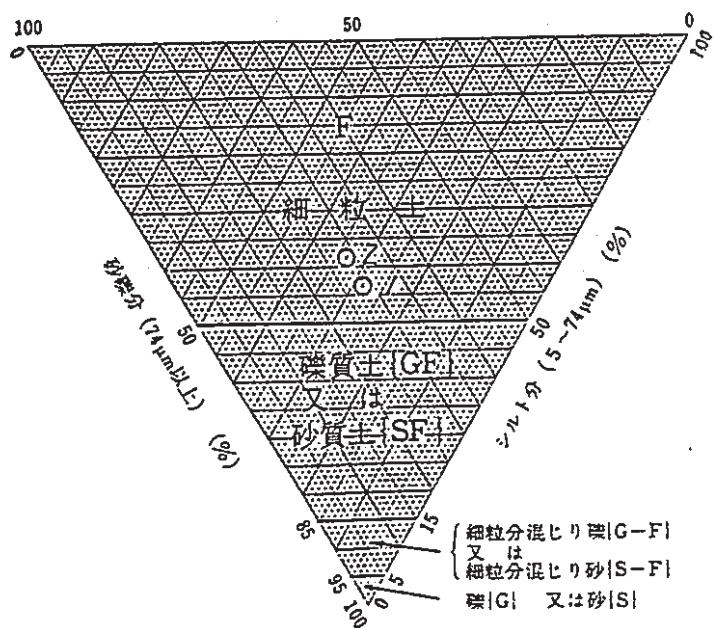


Figure 2-25 Grain-size Distribution of Soil (Ukima)

Sample: H2.1.25 TAKINOGAWA File: XN002.RD

16-MAR-90 13:05

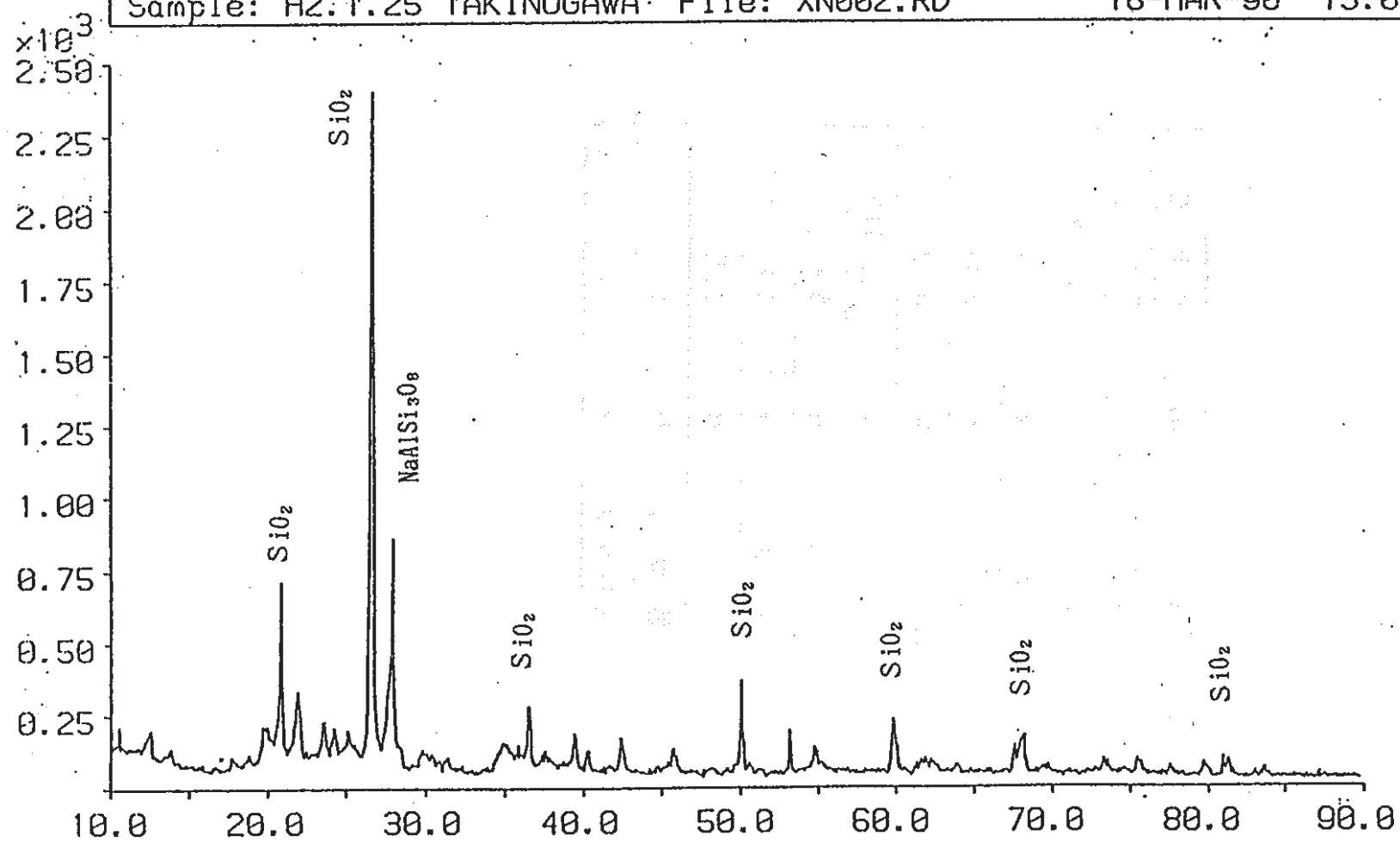


Figure 2 - 26 Analysis of Mineralogical Composition of Soil (Ukima)

Table 2 - 2 4 Result of Analyses of Composition of Mineral in Clay
(Ukima and Underside of Tube)

項目	単位	分析値
Fe ₂ O ₃	%	7.0
MnO ₂	%	0.1 以下
CaO	%	0.14
MgO	%	0.43
K ₂ O	%	0.12
Na ₂ O	%	0.1 以下
SiO ₂	%	5.9
Al ₂ O ₃	%	1.4
TiO ₂	%	0.72
固型分	%	6.6
強熱減量	%	5.6

(3) 蓼 根

(i) 付着土状況

掘り上げ直後の管への付着土の状況を Photo 2 - 1 2 に示す。管周全体にわたって粘土に覆われていた。

また、掘り上げ管の付着土状況スケッチを Figure 2 - 2 7 に示す。管の上流側約半分の管天部に鋸コブが付着していた。



Photo 2 - 1 2 Condition of Tube (Hasune)

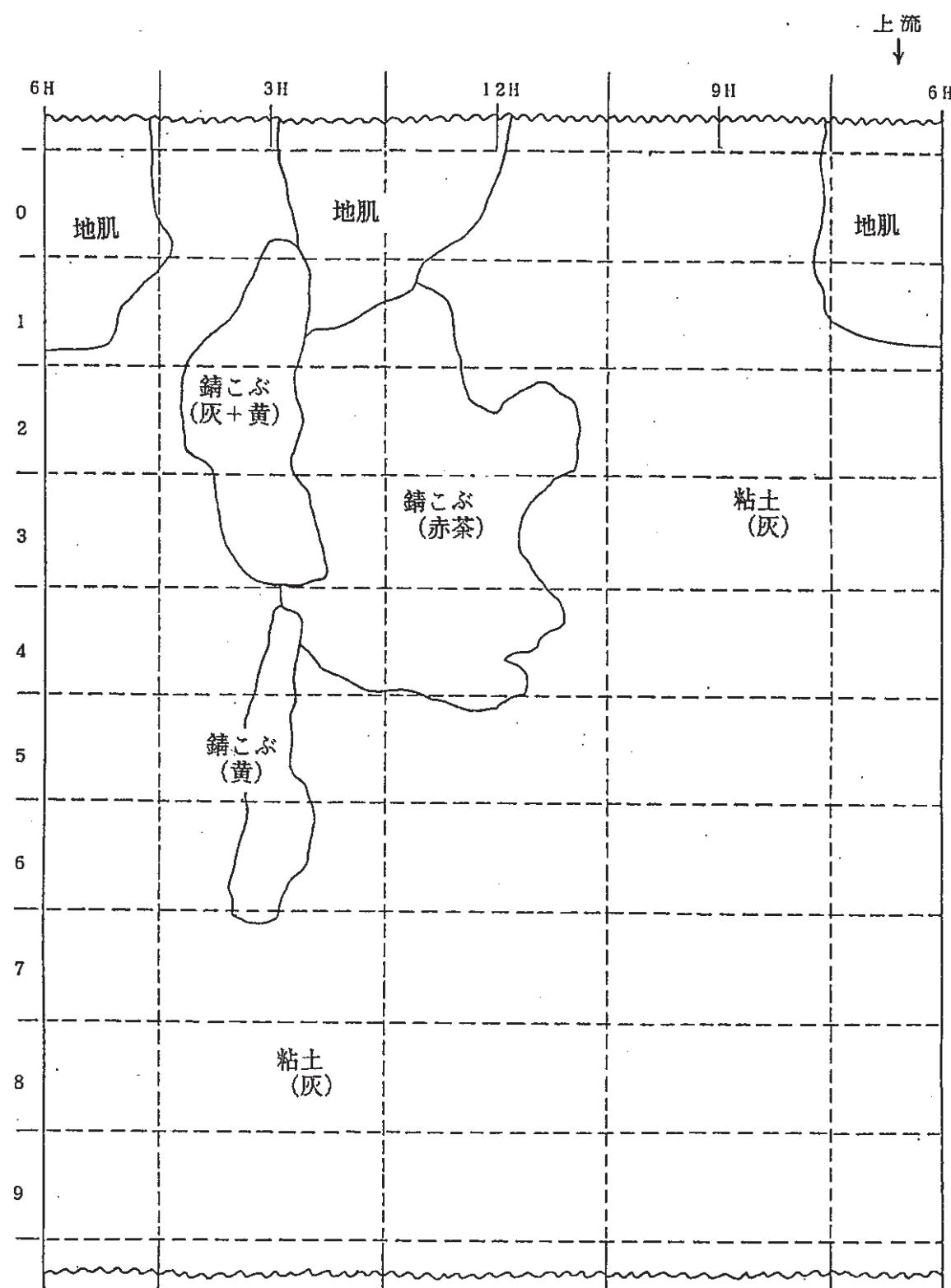


Figure 2-27 Sketch of Adhering Condition of Soil (Hasune)

スケッチ図を Figure 2-28 に示す。

付着土を水洗いした後の管体には、全体に付着物は少なく、粘土に覆われていたことを示している。少ない付着物は、3Hと9Hの上流側に粘土と錆コブの固着が見られた。地肌部は黒色のタールがあり、大きな腐食は見られなかった。

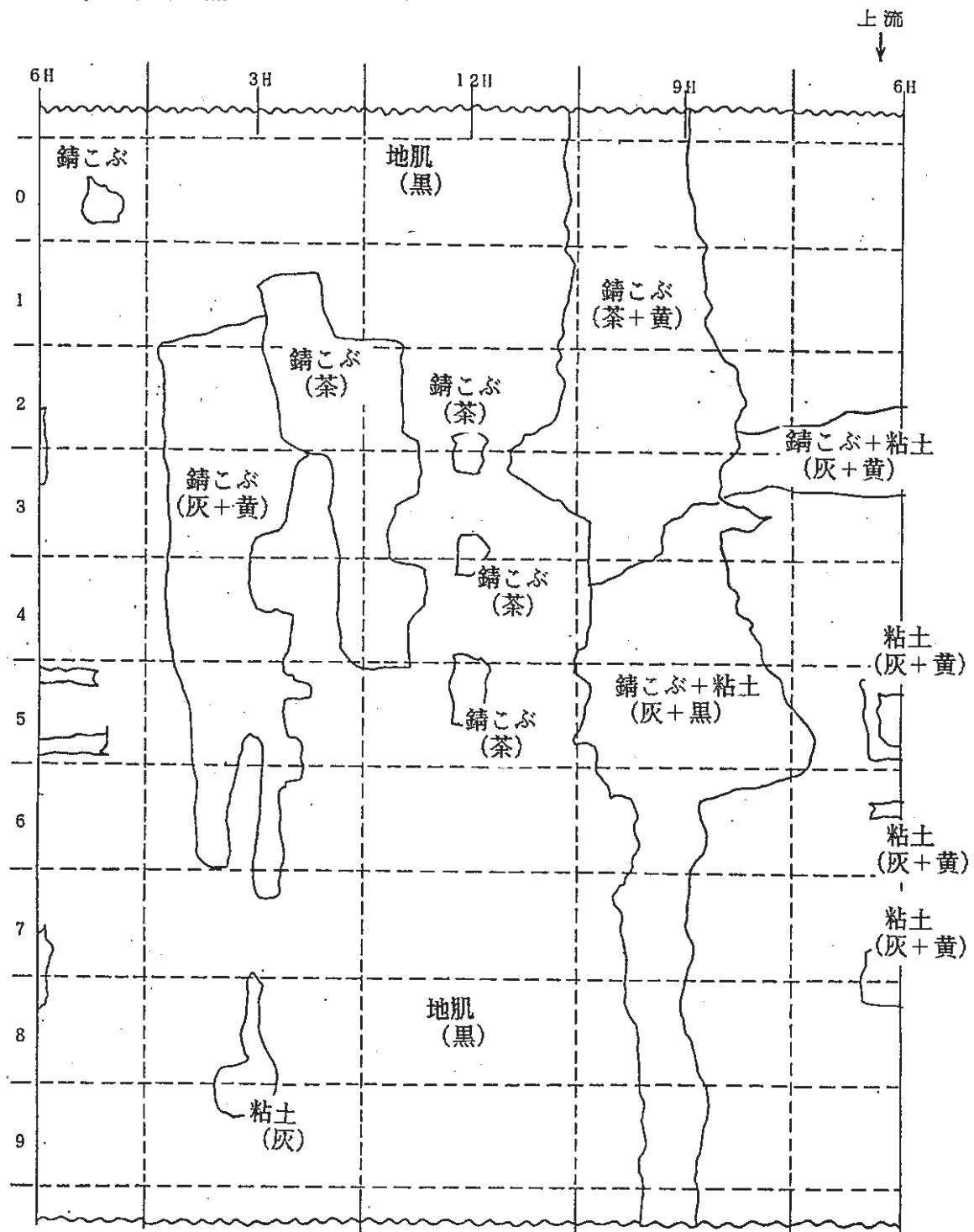


Figure 2-28 Sketch after Removal of Adhered Soil (Hasune)

(iii) 孔食深さ測定及び腐食状況

管体表面をブラスト後各メッシュ内 (10cm長×1／4周) 每に、最大孔食深さ 5 点 (a～e) を測定した。ブラスト後の管体腐食状況を Photo 2-13 に、

測定した結果を Table 2-25 に示した。孔食の測定位置を Figure 2-29 に示す。孔食の深いものに対しては、その寸法を測定し Table 2-26 に示した。

以上の結果を整理してメッシュ毎、またはリング毎に平均孔食深さ、最大孔食深さ、最大値をまとめて Table 2-27 に示した。これによると孔食最大値は 1.2mm で、管中央の管天部に見られた。

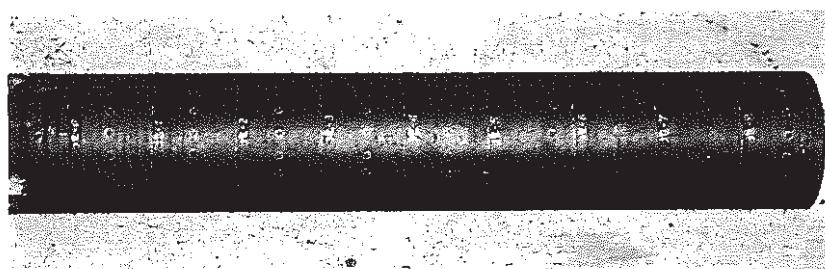


Photo 2-13 Corroded Condition of Tube after Blasting (Hasune)

Table 2-25 Results of Measurements of Pit Depths (Hasune)

単位：mm

メッシュ	a	b	c	d	e	
天- 0	0.4	0.3	0.2	0.1	0.4	
天- 1	0.4	0.2	0.1	0.3	0.2	
天- 2	0.7	0.5	0.6	0.3	0.2	①
天- 3	0.7	0.9	0.8	0.6	0.7	③, ④
天- 4	0.9	1.2	0.7	0.6	0.7	⑤⑥⑦⑧⑨⑩⑪⑫⑯
天- 5	0.3	1.1	0.5	0.4	0.2	
天- 6	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	
天- 7	0.2	0.3	0.3	0.1	0.1	
天- 8	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	
天- 9	0.3	0.2	0.1	0.3	0.1	㉓
右- 0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
右- 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
右- 2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
右- 3	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	
右- 4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	㉋
右- 5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
右- 6	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	
右- 7	0.2	0.1	0.1	0.1	0.6	㉕
右- 8	0.4	0.2	0.1	0.2	0.2	
右- 9	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2	
地- 0	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2	
地- 1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2	
地- 2	0.3	0.1	0.1	0.3	0.1	
地- 3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	
地- 4	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	
地- 5	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2	
地- 6	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	
地- 7	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	
地- 8	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	
地- 9	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	
左- 0	0.5	0.4	0.3	0.2	0.3	
左- 1	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	
左- 2	0.6	0.2	0.1	0.1	0.1	㉑
左- 3	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	
左- 4	0.3	0.4	0.3	0.5	0.4	㉓
左- 5	0.5	0.3	0.1	0.2	0.1	
左- 6	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
左- 7	0.4	0.4	0.6	0.3	0.6	㉏, ㉐, ㉒, ㉑
左- 8	0.3	0.6	0.7	0.6	0.5	㉙, ㉚, ㉛, ㉜
左- 9	0.7	0.3	0.3	0.1	0.7	㉖, ㉗

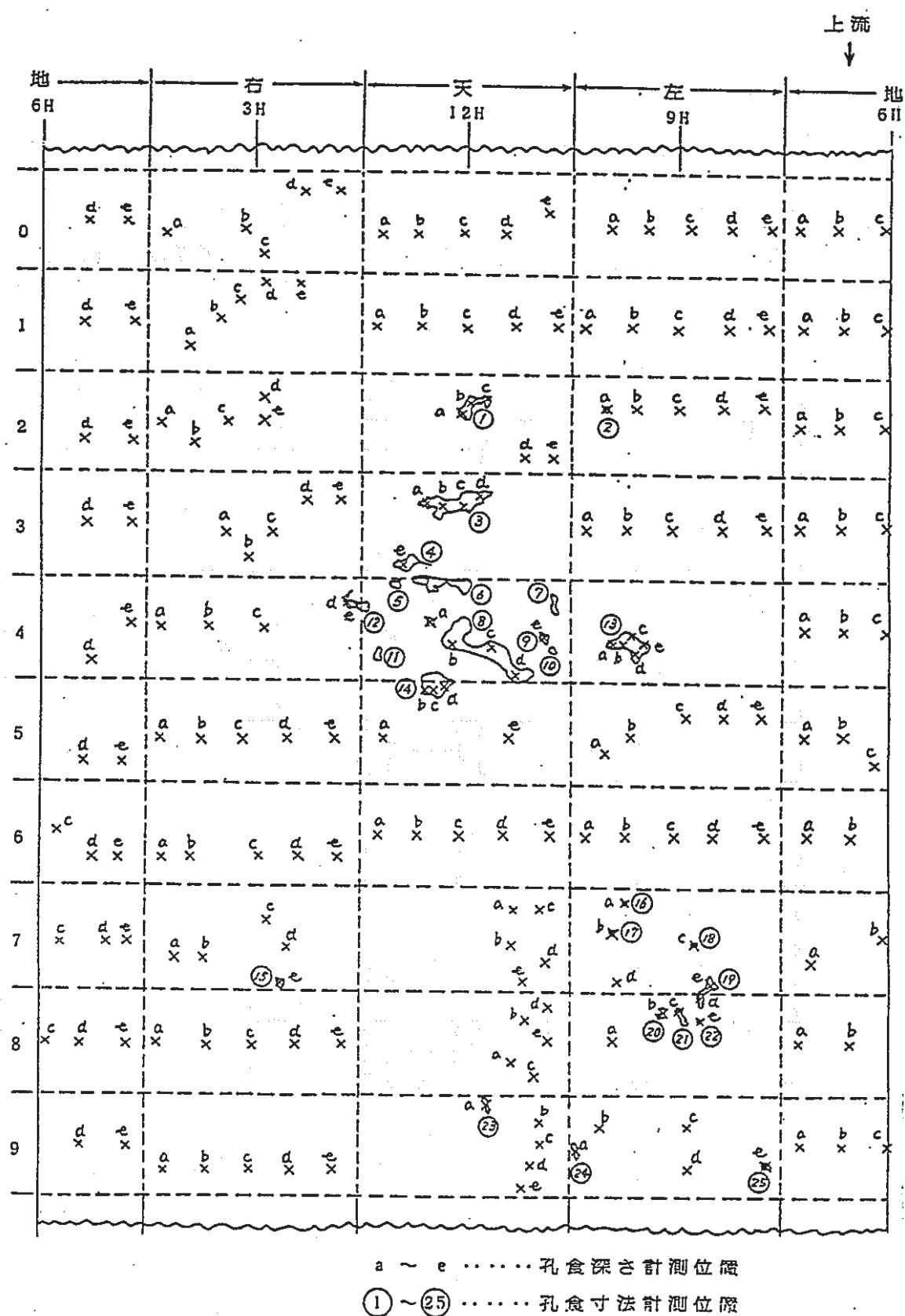


Figure 2 - 29 Measured Points of Pit (Hasune)

Table 2 - 2 6 Results of Measurement of Pit Size (Hasune)

位置	孔食寸法 (单位: mm)	位置	孔食寸法 (单位: mm)
1	3.5 × 1.0	21	1.0 × 5
2	4 φ	22	3 φ
3	6.0 × 2.2	23	1.3 × 2
4	2.2 × 5	24	1.3 × 3
5	8 × 7	25	6 × 4
6	4.8 × 1.3	26	
7	2.5 × 8	27	
8	8.5 × 3.3	28	
9	1.2 × 7	29	
10	8 × 4	30	
11	3.0 × 1.4	31	
12	2.5 × 1.5	32	
13	4.0 × 2.5	33	
14	3.0 × 2.7	34	
15	5 × 4	35	
16	3 φ	36	
17	3 φ	37	
18	4 × 3	38	
19	1.7 × 8	39	
20	7 × 5	40	

Table 2-27 Summary of Measured Depths of Pit (Hasune)

単位：mm

長手 方向	周 方 向	孔食 MAX 5 の 各メッシュ内 平 均	各メッシュ内 最 大 值	孔食 MAX 5 の 各リング内 平 均	各メッシュ内 最 大 值のリン グ当りの平均	リン グ最 大 值
0	12H 3H 6H 9H	0.28 0.10 0.18 0.34	0.4 0.1 0.3 0.5	0.225	0.325	0.5
1	12H 3H 6H 9H	0.24 0.10 0.20 0.24	0.4 0.1 0.3 0.3	0.195	0.275	0.4
2	12H 3H 6H 9H	0.46 0.10 0.18 0.22	0.7 0.1 0.3 0.6	0.240	0.425	0.7
3	12H 3H 6H 9H	0.74 0.12 0.14 0.14	0.9 0.2 0.3 0.2	0.285	0.400	0.9
4	12H 3H 6H 9H	0.82 0.12 0.12 0.38	1.2 0.2 0.2 0.5	0.360	0.525	1.2
5	12H 3H 6H 9H	0.50 0.10 0.20 0.24	1.1 0.1 0.3 0.5	0.260	0.500	1.1
6	12H 3H 6H 9H	0.14 0.12 0.12 0.10	0.2 0.2 0.2 0.1	0.120	0.175	0.2
7	12H 3H 6H 9H	0.20 0.22 0.12 0.46	0.3 0.6 0.2 0.6	0.250	0.425	0.6
8	12H 3H 6H 9H	0.14 0.22 0.14 0.54	0.2 0.4 0.2 0.7	0.260	0.375	0.7
9	12H 3H 6H 9H	0.20 0.20 0.12 0.42	0.3 0.3 0.2 0.7	0.235	0.375	0.7
管軸 方向 集計	12H 3H 6H 9H	0.372 0.140 0.152 0.308	1.2 0.6 0.3 0.7	0.243	0.380	1.2

(iv) 元肉厚測定結果

管両端部において腐食がないと思われる場所で、ノギスにより元肉厚を測定した結果をFigure 2-30に示す。管厚は7.9mm～8.8mm範囲にあり、平均値は上流側が8.3mm、下流側が8.4mmであった。

管の元肉厚は最大値を採用し8.8mmとする。

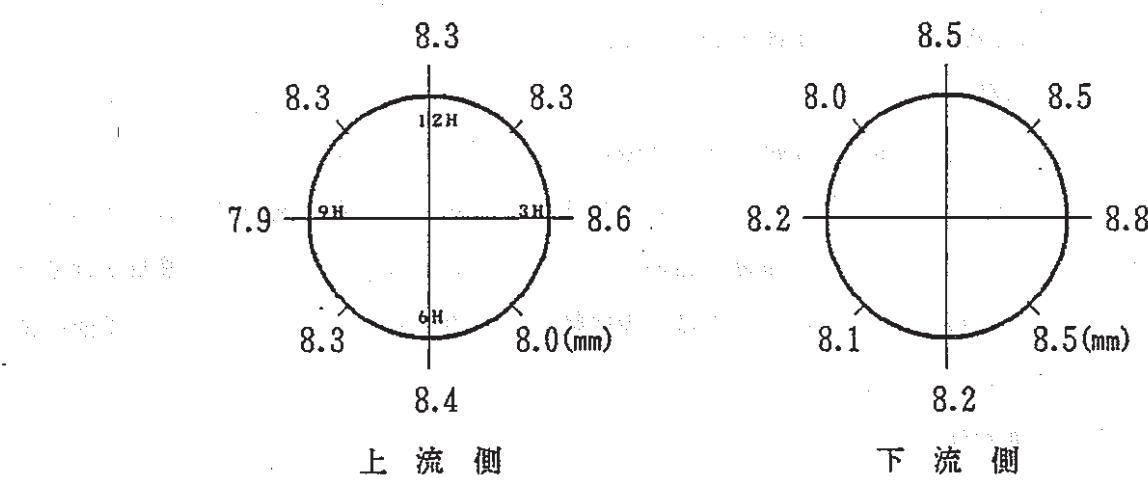


Figure 2-30 Results of Measurements of Original Wall Thickness (Hasune)

(v) 分析

① 成分分析

掘上げ管の成分を化学分析した結果をTable 2-28に示す。この分析によると、材質は通常の片状黒鉛鋳鉄である。

② 顕微鏡組織

掘上げ管の管端部からFigure 2-31に示す位置でテストピースを取り取り、断面マクロ、ミクロ組織観察を行った。観察位置をFigure 2-32に示し、組織の写真をPhoto 2-14, 2-15に示す。組織は通常の鋳鉄組織であり、外表面は黒鉛化が進んでいる様子がわかる。

③ 生成鉄の分析

掘上げ管外面の表面鉄と孔食内鉄について、X線回折及び発光分光分析を行った結果をTable 2-29, 2-30に示す。X線回折の結果、表面鉄では、 FeCO_3 , $\alpha-\text{FeO(OH)}$ の痕跡が認められ、孔食内鉄では、 FeCO_3 の痕跡が認められた。発光分光分析においては、表面鉄、孔食内鉄共にFeが10%以上の強い反応を示している。

④ 土壤分析

埋設管周囲土において、管体から10cm離れたところの管の上側と下側の土壤について分析した結果をTable 2-31に示す。

特に粘土分については、Figure 2-33に土の粒度試験、Figure 2-34に粒度分布の三角座標を示す。

pHは、7.6と8.1でほぼ中性を示し、含水率は、31%と33%で、粘土としては低い値である。酸化還元電位も一般的な酸化性の値である。粘土分は37%と42%で、管上、管下の差がほとんどない。交換性陽イオンが多く、置換酸度は少ない。

硫酸物イオン、塩化物、硫酸塩もなく、一般淡水性粘土である。

⑤ 土壤中の鉱物分析

X線回折により、土壤中の鉱物分析を行った測定チャートをFigure 2-35に示す。特定できる鉱物としては、 SiO_2 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $(\text{NiMgAl})_6(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, $(\text{MgFe})_6(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, $\text{K} \cdot 6\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が検出された。

⑥ 土壤中の鉱物の成分含有量の分析

管下場の土壤において、成分含有量を調べた結果をTable 2-32に示す。

ケイ酸が最も多く、61.9%で、次にアルミナの9.9%であり、岩石の成分と同様である。強熱減量から、5.9%と有機質土が少ないと示している。

Table 2-28 Chemical Composition of Tube (Hasune)

成 分	C	Si	Mn	P	S	A ℓ
測定値 (%)	4.14	2.16	0.33	0.057	0.065	0.0010 以下

Table 2-29 X-ray Diffraction Analyses of Rust (Hasune)

	FeCO ₃	α -FeO(OH)	Fe ₃ O ₄	γ -Fe ₂ O ₃	FeSO ₃	その他
表面 鑄	○	○	—	—	—	SiO ₂ NaAlSi ₃ O ₈ ◎
孔食内鑄	○	—	—	—	—	SiO ₂ CaCO ₃ ◎

判定 ◎ 検出
 ○ こん跡
 - なし

Table 2-30 Result of Emission Spectrochemical Analysis of Rust (Hasune)

	表 面 鑄		孔 食 内 鑄	
Strong (約10%以上)	Fe	Si	Fe	Si
Fair (約1~10%)	Al	Ca	Mg	Na
Medium (約0.1~1%)		K		Ca
Weak (約0.01~0.1%)	Cr	Mn	Al	Cr Ni Mg Mn
Trace (約0.01%以下)	Sr		Cu	Co Ca Pb Ti Na

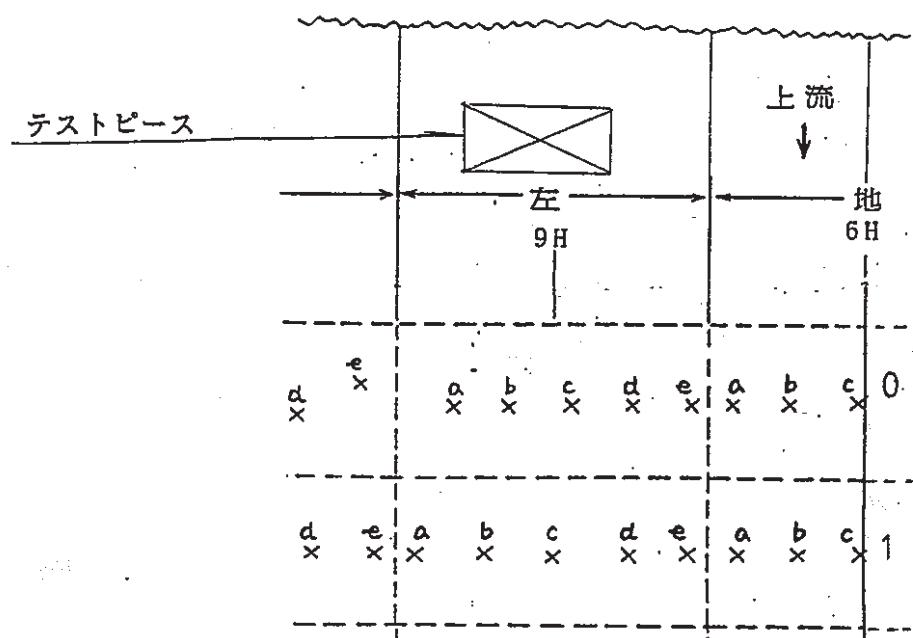


Figure 2 - 3 1 Cutting Positions of Testpieces (Hasune)

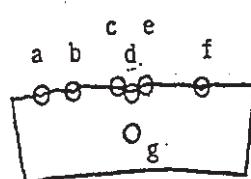


Figure 2 - 3 2 Positions of Metallography (Hasune)

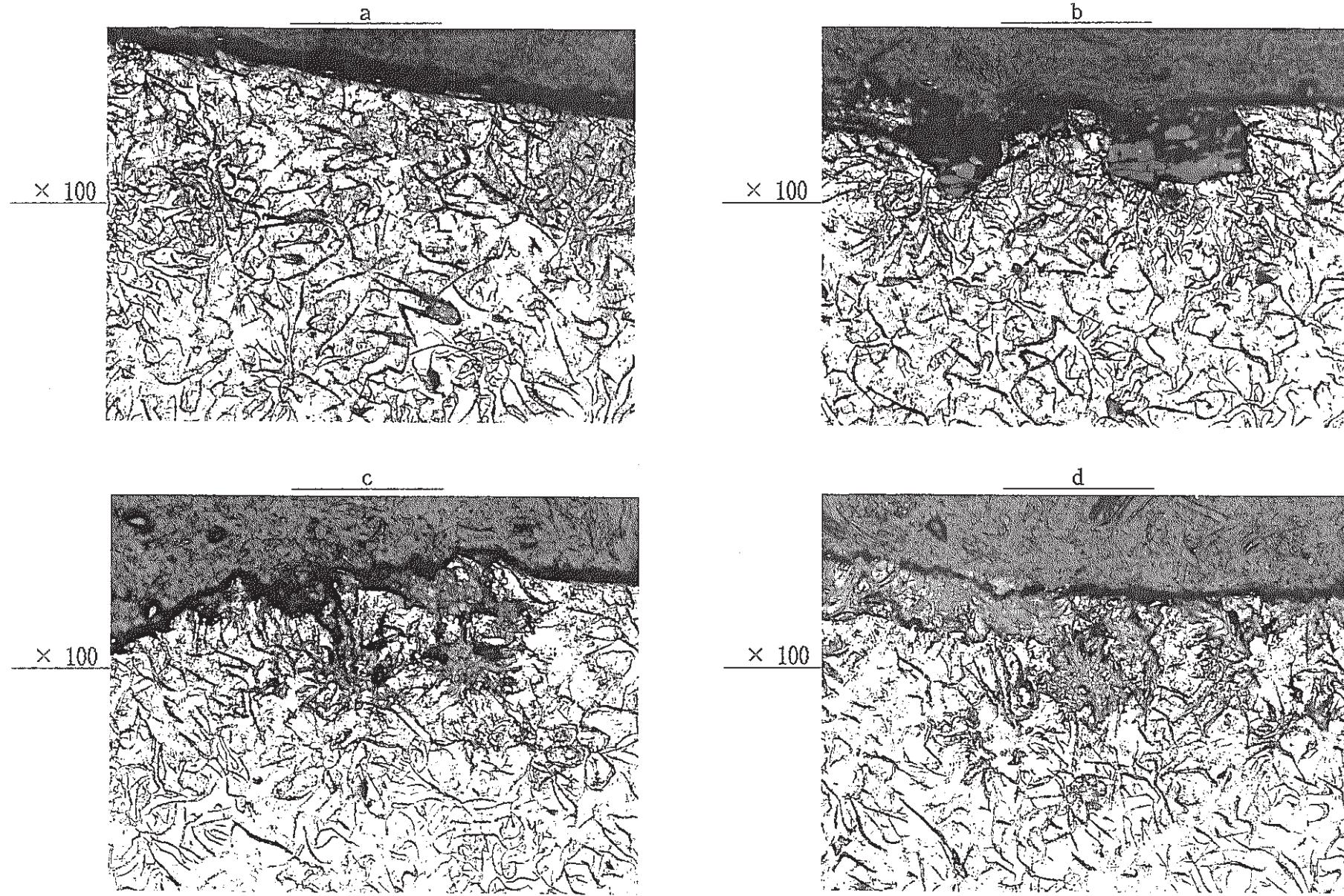


Photo 2 - 14 Micro Structures (Hasune)

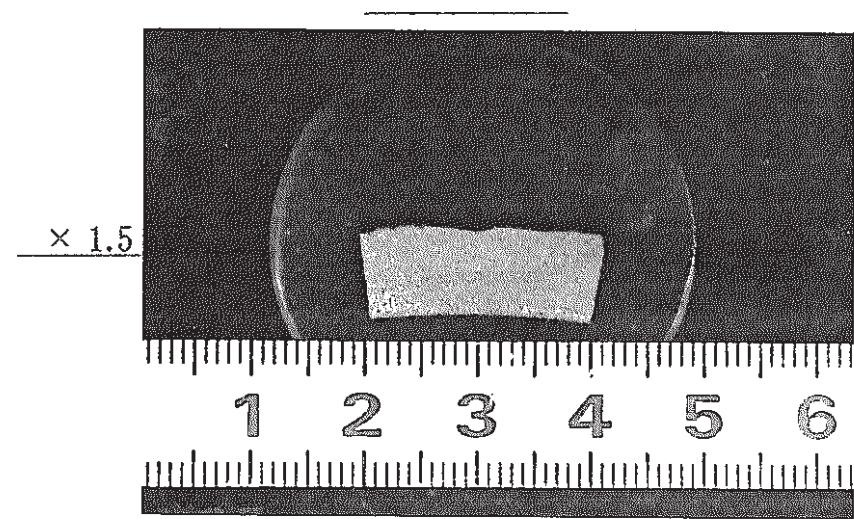
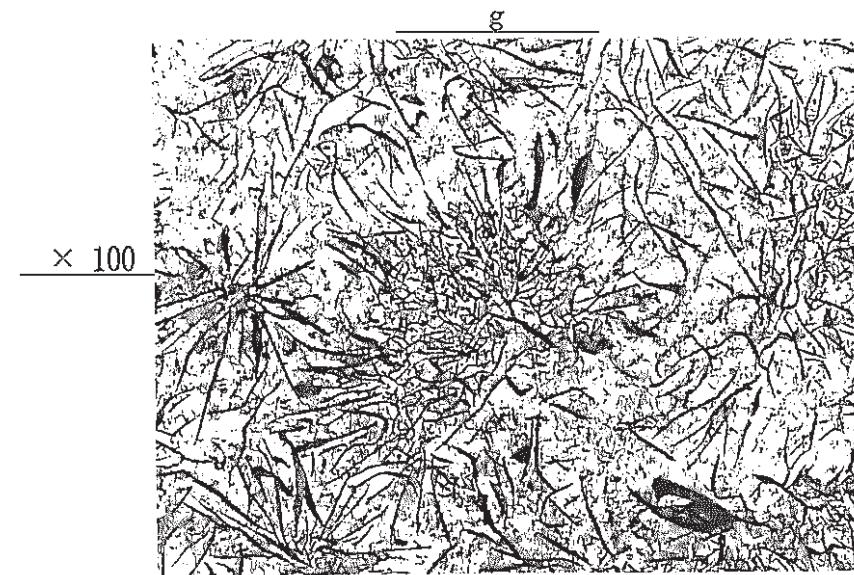
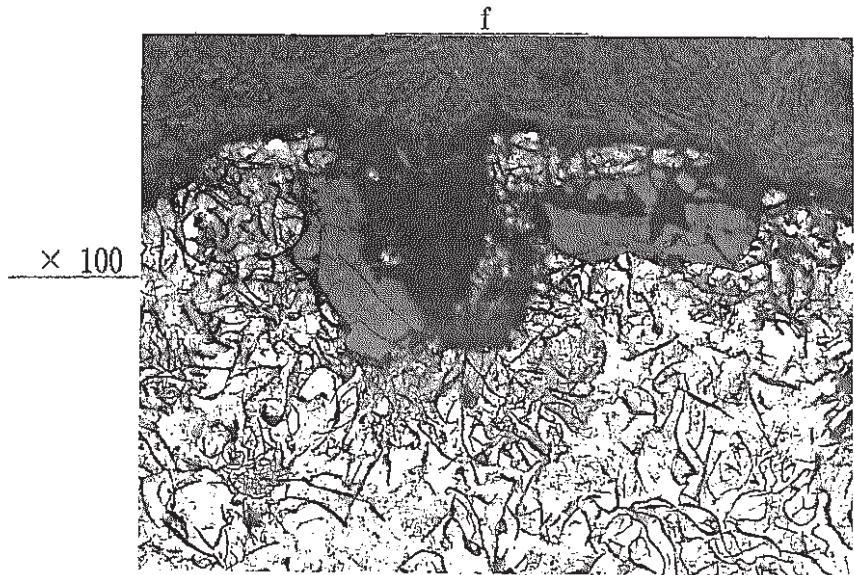
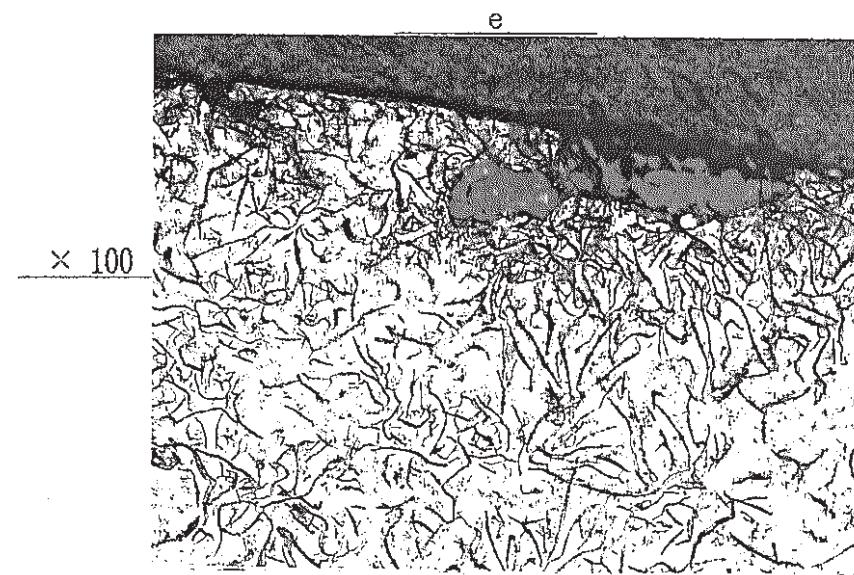


Photo 2 - 15 Micro and Macro Structures (Hasune)

Table 2-31 Results of Compositional Analysis of Soil (Hasune)

項目	単位	管の上側	管の下側
pH	—	7.6	8.1
含水率	%	31	33
酸化還元電位	mV	301	331
硫化物イオン	mg/kg	1以下	1以下
粘土分	%	37	42
塩化物	mmol/kg	5.4	0.94
硫酸塩	mmol/kg	3.7	0.58
交換性陽イオン	mmol/kg	180	160
置換酸度	mmol/kg	0.3	0.3

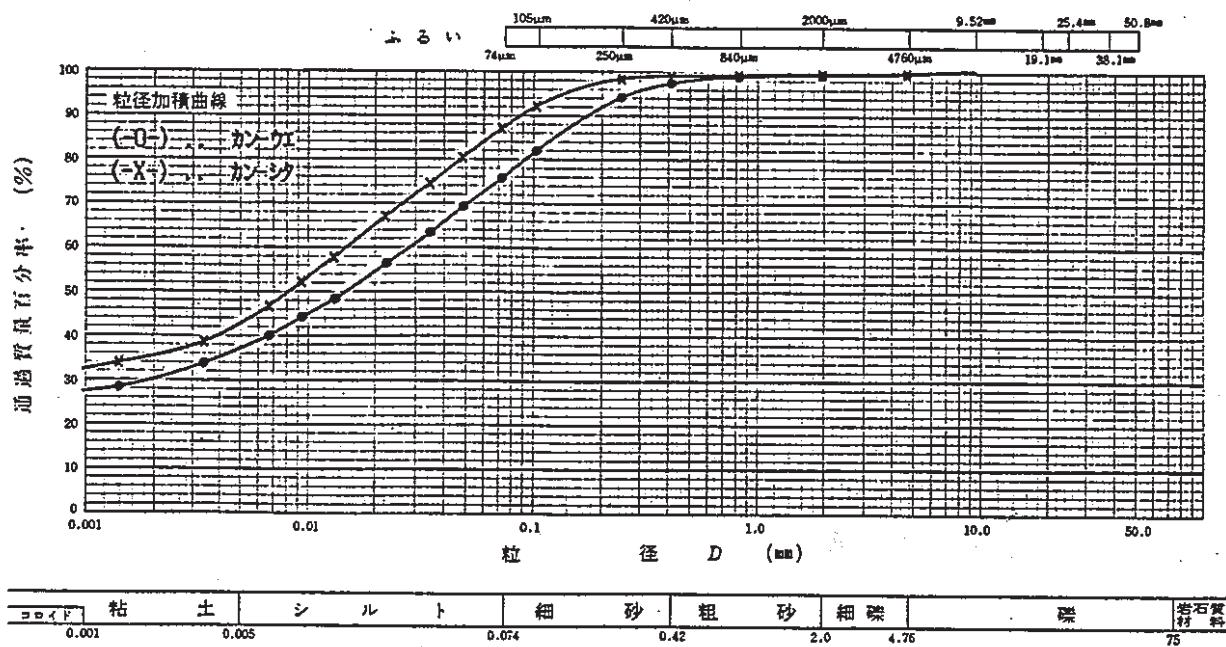
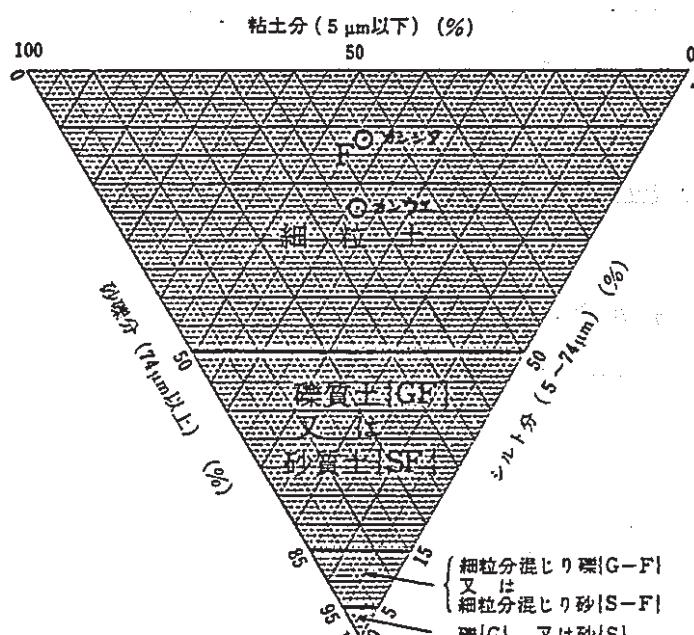


Figure 2 - 3 3 Grain-size Test of Soil (Hasune)



比重浮ひょうによる粒度測定も行った場合

Figure 2 - 3 4 Grain-size Distribution of Soil (Hasune)

Sample: HASUNE File: XN003.RD

18-APR-90 17:01

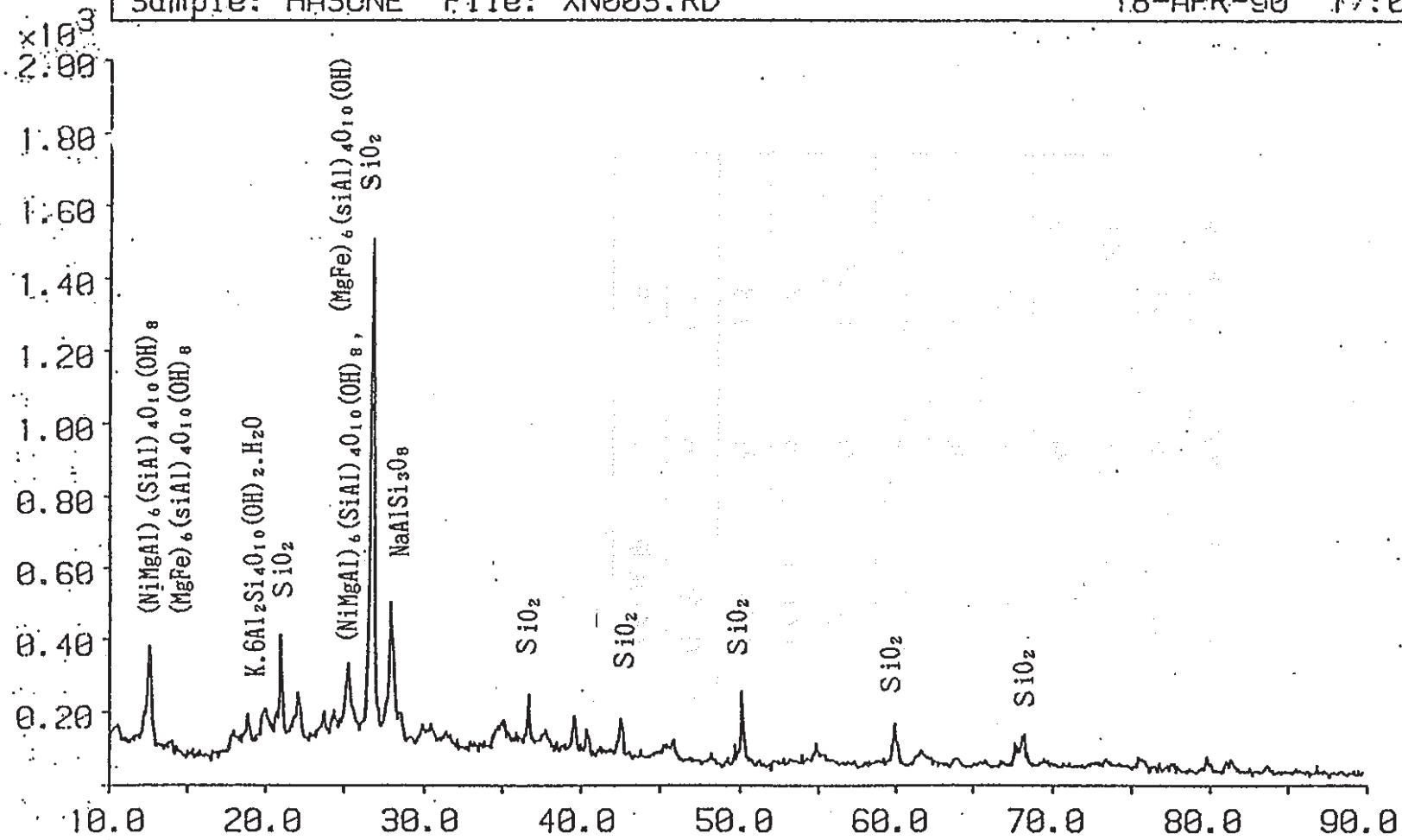


Figure 2 - 3 5 Analysis of Mineralogical Composition of Si1 (Hasune)

Table 2 - 3 2 Analysis of Compositional Contents
of Mineral in Clay (Hasune)

項 目	単位	分 析 値
Fe ₂ O ₃	%	2.4
MnO ₂	%	0.1 以下
CaO	%	0.1 以下
MgO	%	0.2
K ₂ O	%	0.2
Na ₂ O	%	0.1 以下
SiO ₂	%	61.9
Al ₂ O ₃	%	9.9
TiO ₂	%	0.8
固 型 分	%	6.7
強熱減量	%	5.9

2.3. 調査結果の概要及び課題

2.3.1. 結果の概要

(1) 土壌環境調査

粘土中埋設鉄管の掘り上げ調査結果のうち、土壤環境の現地計測データと分析結果をまとめてTable 2-3-3に示す。

現地計測データのうち、地表面計測結果は、管周囲の掘削後計測のデータと比べると土壤比抵抗が高い値を示し、管対地電位は卑（低）で、その他の因子についても調査地点毎に掘削後計測値に対し同一の傾向を示していない。以上の如く、地表面計測は、掘削後計測に比べ異なっており、かつ地表面は一般土壤である。このことから、管周囲の粘土土壤の特性を代表していず、参考にならない。

一方、管まわりの現地土壤状況は、梅田は $3^H \sim 6^H \sim 10^H$ （管下側）が粘土で、 $12^H \sim 3^H$ 、 $10^H \sim 12^H$ 方向（管天側）が砂まじり粘土であり、浮間、蓮根は全周粘土であった。

また、調査地点は3ヶ所とも荒川沿いの沖積層の地盤に当たるが、河川敷で人工造成地と考えられ、粘土でも由来が不明である。

なお、掘削後計測データについては、土壤比抵抗は、梅田が $1,990\Omega\cdot\text{cm}$ 、蓮根が $2,818\Omega\cdot\text{cm}$ 、浮間が最も高く $4,772\Omega\cdot\text{cm}$ であった。この浮間の値は、粘土としては高い値である。酸化還元電位は、梅田が 305mV 、蓮根が 291mV で若干ひくく、浮間は 412mV と高く、酸化性が強い。プローブ自然電位は、梅田が -721mV 、蓮根が -720mV であるが、浮間は -760mV とやや卑な電位を示した。 pH は、梅田が 7.8 、蓮根が 7.2 とあるのに比して、浮間は 6.9 でばらつきが大きい（最低 5.1 ）。管対地電位は、梅田が -531mV 、浮間が -515mV と似通っているが、蓮根は -350mV と貴で特異な電位である。以上のことから、腐食に関係の強い因子である土壤比抵抗、 pH と酸化還元電位において、梅田と蓮根は同様であるが、浮間は多少異なっている。

また、土の分析のうち、粘土分は、浮間と蓮根が 40% と 42% と同一で、梅田は 31% と多少少ない。含水率は、梅田 31% 、蓮根 32% と同一で浮間が 42% と少し多い値である。塩化物は、梅田 0.76mmol/Kg 、蓮根 3.2mmol/Kg 、浮間はやや多く 4.4mmol/Kg であり、硫酸塩は、梅田が 4.3mmol/Kg で、浮間の 0.46mmol/Kg 、蓮根の 2.1mmol/Kg より大きな値である。

pH は、浮間が 6.3 とやや低いが、他の2地点は、梅田の 8.2 、蓮根の 7.9 であり、中性的値を示している。酸化還元電位は、梅田が 181mV と少し還元性を示し、浮間の 342mV 、蓮

Table 2-33 Summary of Soil Environmental Factors Measured at Sites

項目	内 容	梅 田	浮 間	蓮 根
地表面計測 (平均値)	土壤比抵抗 (Ω·cm)	72,600	4,946	3,870
	カーブ腐食速度 (mm/y)	0.026	0.088	0.082
	カーブ分極抵抗 (Ω)	1,057	364	380
	カーブ自然電位 (mV)	- 550	- 696	- 799
	管対地電位 (mV)	- 561	- 474	- 378
	酸化還元電位 (mV)	360	220	447
掘削後計測 (平均値)	p H	7.8	6.9	7.2
	土壤比抵抗 (Ω·cm)	1,990	4,772	2,818
	カーブ腐食速度 (mm/y)	0.103	0.056	0.057
	カーブ分極抵抗 (Ω)	305	498	505
	カーブ自然電位 (mV)	- 721	- 760	- 720
	管対地電位 (mV)	- 531	- 515	- 350
土の分析 (平均値)	酸化還元電位 (mV)	305	412	291
	p H	7.7	6.5	7.2
	p H	8.2	6.3	7.9
	含水率 (%)	31	48	32
	酸化還元電位 (mV)	181	342	316
	硫化物 (mg/kg)	1 以下	1 以下	1 以下
	粘土分 (%)	31	42	40
	塩化物 (mmol/kg)	0.76	4.4	3.2
	硫酸塩 (mmol/kg)	4.3	0.46	2.1
	交換性陽イオン (mmol/kg)	140	96	170
	置換酸度 (mmol/kg)	酸度なし	29.2	0.3

根の316mV は一般的な酸化性を示している。硫化物は、3ヶ所とも1mg/kg以下と小さい。以上の結果から、3ヶ所とともに、管まわり土壤は一般の淡水成の粘土である。

なお、粘土鉱物のX線回折分析結果によれば、浮間、蓮根ともほとんどSiO₂であり、また成分含有量分析結果によれば、SiO₂が約60%、次にAl₂O₃が14%（浮間）と9.9%（蓮根）で、次にFeO₃が2.4%（蓮根）と7.0%（浮間）と、ほぼ同様な値であった。

(2) 管体腐食状況

梅田、浮間、蓮根の管体腐食状況についてのまとめ表を、Table 2-34に示す。

管体の腐食状況は、梅田が、管天部が砂だったこともあり、砂と粘土の境界部に管軸方向にマクロセル腐食と考えられる腐食があったが、これを除く下部の粘土の部分の腐食は、軽微であった。

浮間は、管囲全体に粘土で付着土除去後の管体腐食状況から、各所に鏽コブが見られ、粘土の不均一によるマクロセル腐食があったことを示している。蓮根は、粘土下に鏽コブが見られたが全般に少なく、マクロセルは少ないことを示している。

管材質は、すべて片状黒鉛鉄管であることを示している。

粘土下での腐食量は、最大孔食深さが梅田2.0mm、浮間6.9mm、蓮根1.2mmであった。腐食速度にすると、梅田0.036mm/y、浮間0.26mm/y、蓮根0.06mm/yであり、マクロセル腐食の可能性の大きい浮間を除くと、均一淡水成粘土中の腐食は、最大孔食深さでも0.06～0.036mm/yであり、極めて小さい。

鏽のX線回折と発光分光分析によれば、鏽は3地点ともSiO₂が検出されていて、土混じりの鏽コブであることを示し、浮間、蓮根には、FeCO₃が検出され、梅田はC（発光分光分析には検出されていない）と、 γ -Fe₂O₃が検出されている。

なお、腐食はタール塗装の消失した部分に生じているが、塗膜としてはうすく、腐食の局存化、孔食の促進等の作用は生じていないものと判断される。

Table 2-34 Summary of Corrosion of Tubes

項目	内 容	梅 田	浮 間	蓮 根	規 格	備 考
管の成分分析	C (%)	2.95	3.22	4.14	注1) 1.5 -6.7	蓮根の管には、その他、Crが、0.062%含まれている。
	Si (%)	2.00	1.91	2.16		
	Mn (%)	0.50	0.56	0.33		
	P (%)	0.17	0.14	0.057		
	S (%)	0.056	0.09	0.065		
	Al (%)	0.0020	0.0048	0.001以下		
錆のX線回折	表 面 錆	SiO ₂ ◎ FeCO ₃ ○ α -FeO(OH) ○	SiO ₂ ◎ NaAlSi ₃ O ₈ ○ FeCO ₃ ○ α -FeO(OH) ○	SiO ₂ ◎ FeCO ₃ ○	判定 ◎ 検出 ○ こん跡	
	孔 食 内 錆	グラファイト ◎ γ -FeCO ₃ ○	SiO ₂ ◎ FeCO ₃ ○	SiO ₂ ◎ FeCO ₃ ○		
	平均孔食深さ (mm)	1.03	0.87	0.24		
	最大孔食深さ (mm)	2.0	6.9	1.2		
孔食深さ注2)	最大孔食腐食速度 (mm/y)	0.04	0.26	0.06		
	マクロセルの有無	土 質 差 マクロセル	粘土内の不均一によるマクロセル	マクロセルなし		

注1) JIS G5501 FC相当品 機械工学便覧による

注2) 管周土 粘土部分の孔食深さ (梅田: 6^H, 9^H、浮間, 蓮根: 全周)

2.3.2. 課題

埋設環境については、地表埋設パイプラインでは、地山を掘削してその土を埋め戻されるため、管回りは本来の地山と異なる土壤となり、かつ異土質が入り混じった土壤となる。また、パイplineは、埋設深さが1～3mと浅く、地質的には、表土であり履歴が明確でない。今回の調査においても、梅田は管天砂で、管下粘土であり、浮間は粘土内の土壤の不均一があり、蓮根は粘土として、比較的均一であるという、種々の形態となった。従って、本調査においても、管の上下、管の上流下流で土質が異なり、計測データ、分析データが異なる原因となっている。土質が異なると、土質差マクロセル等による腐食を生じ腐食速度の推定が難しい。

また、この様な腐食調査は、管周囲の埋設環境が埋設時より、現在にいたるまで同一と考えて調査を行っているが、実際には、地下水位、他埋設管工事、電鉄等が変化しており、同一条件ではないことも問題がある。したがって、もっと深い位置に埋設された古来の外乱の少ない均一粘土中に長期埋設された鋼材の調査が必要であろう。

さらに、腐食量の計測は、デプスゲージで行っていて、浮間、蓮根では、地肌と考えられる部位が多く、腐食量はかなり信頼出来ると考えられるが、梅田については、大面積に腐食しており、真の値は、実測値+平均（全面）腐食量となるので、実際は、計測値より大きな腐食量と考えられる。したがって、調査物の元の形状が判別出来る鋼材の調査が望ましい。

3. ベントナイトの物性測定

3.1. ベントナイトの組成

本物性測定に用いたベントナイトは、クニゲルV1である。メーカーによるその化学組成例を、Table 3-1 に示す。

Table 3-1 Typical Chemical Composition of Bentonite

項目	単位	分析値
SiO ₂	%	71.0
Al ₂ O ₃	%	14.0
Fe ₂ O ₃	%	2.1
CaO	%	2.0
MgO	%	1.9
Na ₂ O	%	2.5
K ₂ O	%	0.26
強熱減量	%	4.7

3.2. 試験装置及び測定方法

ポリエチレン容器（内寸 450mmφ × 433mmH, 上ぶたロック式）の中にクニゲルV1を入れて、蒸留水及び人工海水を用いて、各々含水比2及び5に調整した。ミキシングにはセメント用ミキサーを用いた。4種類のベントナイト試験槽の中に、SM41B鋼のテストピースをFigure 3-1のごとく設置してビニールシートをかぶせ、空気と触れないようにした。

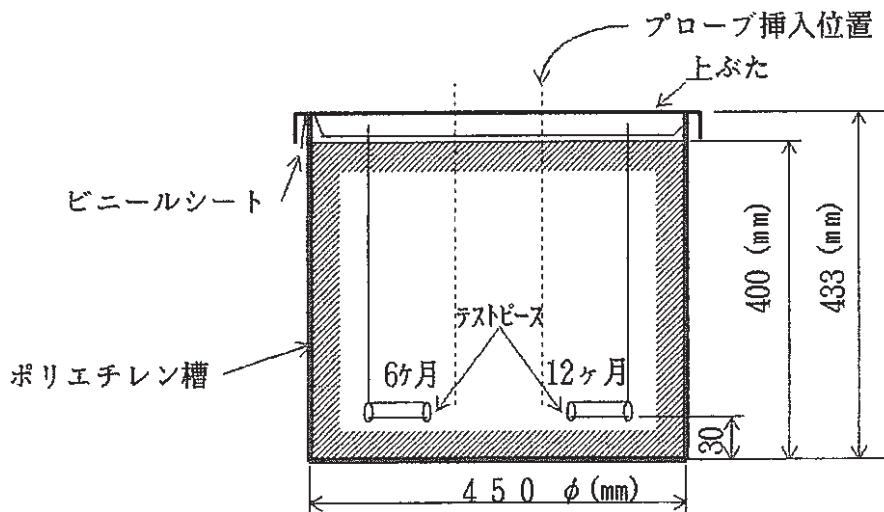


Figure 3 - 1 Schematic Diagram of Corrosion Testing

テストピース及び試験槽を Photo 3 - 1 ~ 3 - 3 に示す。

環境因子の測定に関しては、6ヶ月、12ヶ月材とともにテストピース上部のベントナイト表面にて、管対地電位、pH、酸化還元電位を測定し、テストピース近傍にプローブを挿入し、プローブ自然電位、プローブ分極抵抗、腐食速度、土壤比抵抗を測定した。

浸漬期間は、6ヶ月間及び12ヶ月間とし、上記測定は毎月1回コロージョンモニターにより計測した。また、6ヶ月及び12ヶ月間浸漬後、試験片を引き上げて除錆後重量測定を行い、重量減少を計測する予定である。なお、蒸留水含水比2のベントナイトにおいては、DVGWに基づく分析を行った。

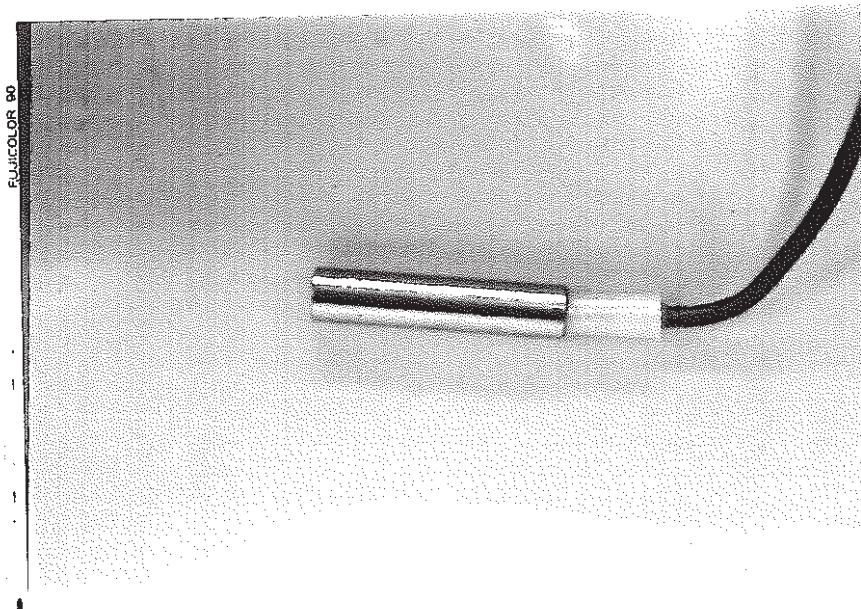


Photo 3 - 1
Test Piece

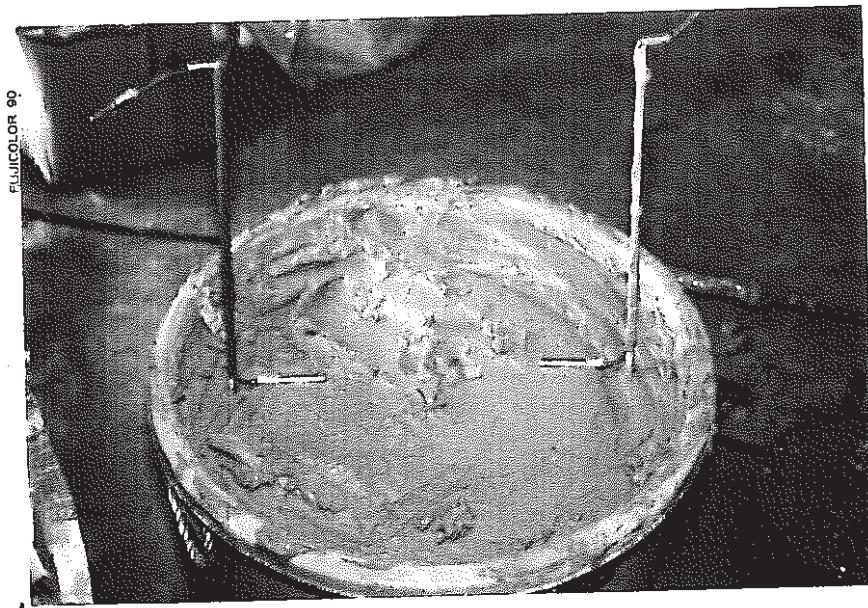


Photo 3 - 2
Cell



Photo 3 - 3
Measurement

3.3. 測定結果

蒸留水含水比 2 の条件におけるベントナイトの分析結果を Table 3-2 に示す。特に粘土分については、Figure 3-2 に粒度試験を、Figure 3-3 に粒度分布の三角座標を示す。

また、試験開始時の環境因子測定結果（第1回）を Table 3-3 に、1ヶ月目（第2回）～3ヶ月目（第4回目）の結果を、Table 3-4～3-6 に示す。蒸留水と人工海水及び、含水比によって、比抵抗、pH、管対地電位、プローブ自然電位、プローブ分極抵抗、プローブ腐食速度等が異なっており、また、経時的にも、pH、管対地電位、プローブ自然電位、プローブ分極抵抗、プローブ腐食速度の変化が認められる。これらの測定値及び、その経時変化等の評価については、ベントナイトの沈殿、イオンの吸収等種々考えられるが、腐食との相関及び粘土との比較を含めて、今後を待つ必要がある。

Table 3-2 Analysis of Bentonite for Test
(Content Ration of Distilled Water: 2)

項 目	単 位	計測値
pH	—	10.4
含水率	%	69
酸化還元電位	mV	330
硫化物イオン	mg/kg	1 以下
粘土分	wt%	65
塩化物	mmol/kg	1.5
硫酸塩	mmol/kg	3.7
交換性陽イオン	mmol/kg	590
置換酸度	mmol/kg	酸度なし

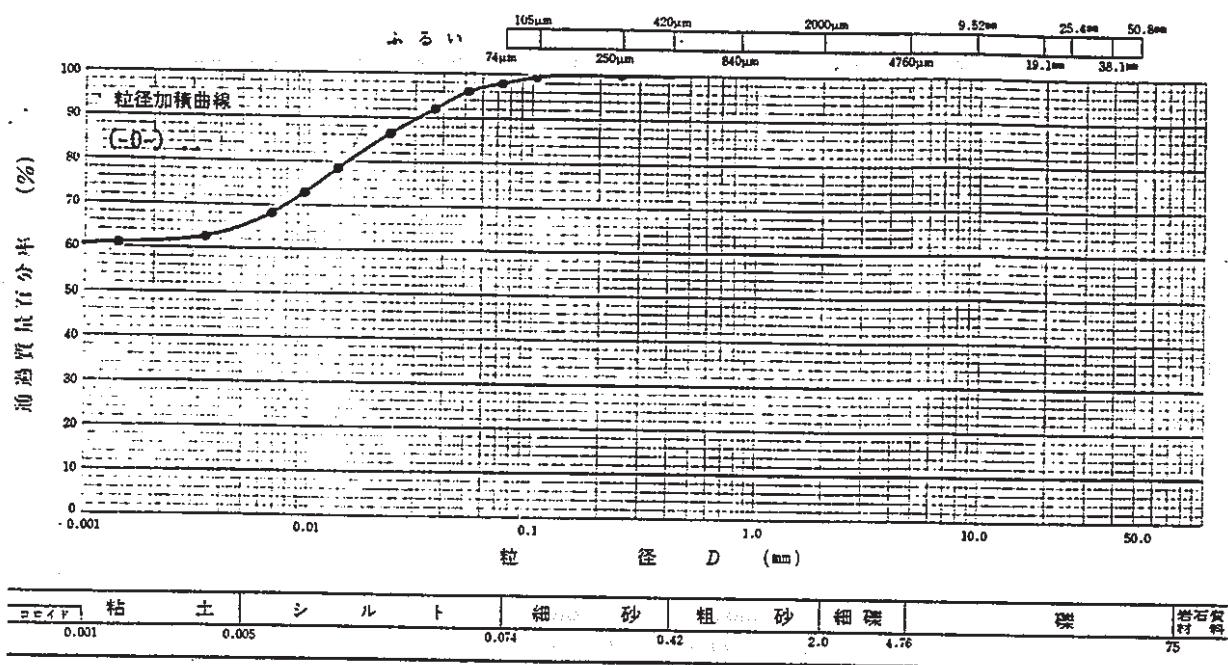


Figure 3-2 Grain-size Test of Bentonite

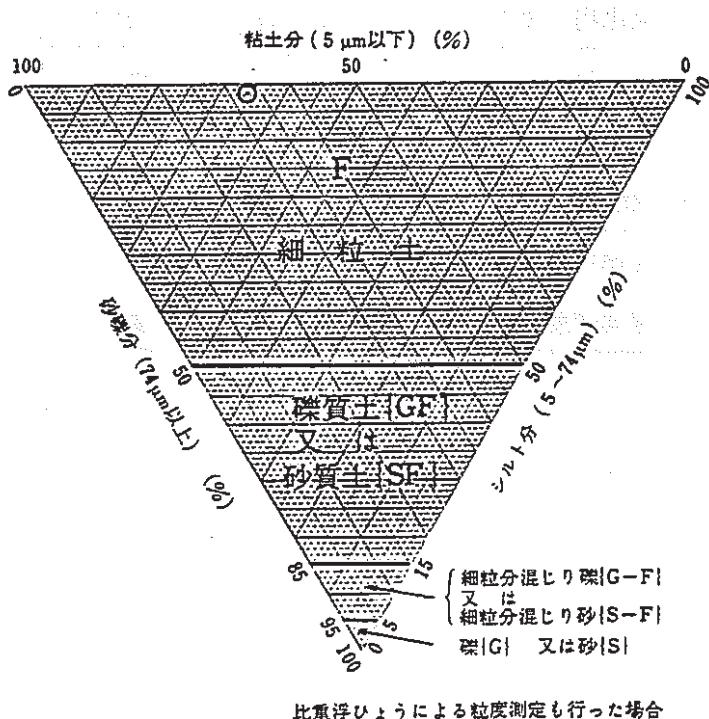


Figure 3-3 Grain-size Distribution of Bentonite

Table 3 - 3 Measurement Results of Environmental Factors (start, H2.3.15)

	含水比	テストピースNo. WEIGHT (g)	pH	酸化還元電位 (mV)	管対地 電位 (-mV)	カーブ自然電位 (-mV)	カーブ分 極抵抗 (Ω)	カーブ腐 食速度 (mm/y)	比抵抗 (Ω·cm)	環境状態
蒸 留 水	2	No.1 28.7055	10.4	449	840	643	65	0.492	442	やわらかい 粘土状
		No.2 28.6855	10.3	447	838	699	57	0.492	440	"
	5	No.3 28.7234	10.0	497	813	670	89	0.395	706	寒天状
		No.4 28.5411	10.1	496	830	693	90	0.313	726	"
人工 海水	2	No.5 28.5411	8.6	471	807	735	71	0.465	37.2	粘りのない ゲル状
		No.6 28.5500	8.7	470	803	758	83	0.359	36.5	"
	5	No.7 28.5567	8.2	461	812	749	78	0.548	33.2	液状のまま
		No.8 28.7138	8.1	462	806	763	82	0.486	33.7	"

Table 3 - 4 Measurement Results of Environmental Factors (one month, H2.4.12)

	含水比	テストピースNo.	pH	酸化還元電位 (mV)	管対地 電位 (-mV)	カーブ自然電位 (-mV)	カーブ分 極抵抗 (Ω)	カーブ腐 食速度 (mm/y)	比抵抗 (Ω·cm)	環境状態
蒸 留 水	2	No.1	9.2	514	844	770	230	0.137	429	やわらかい 粘土状
		No.2	9.2	507	853	787	390	0.068	437	"
	5	No.3	9.8	494	930	778	260	0.176	657	寒天状
		No.4	9.8	476	892	811	320	0.090	657	"
人工 海水	2	No.5	7.7	459	798	804	400	0.059	41.8	ペントナイ トが沈殿
		No.6	7.4	435	802	809	680	0.042	41.9	"
	5	No.7	7.7	443	825	822	790	0.033	34.3	"
		No.8	7.8	443	821	823	960	0.031	34.3	"

4. 考察及びまとめ

4.1. 粘土中における腐食のモデル化と検証

4.1.1. 粘土中における腐食のモデル化

ナチュラルアナログの観点から、粘土中に埋設された鋼材の腐食に関する文献調査を精製ペントナイトと対比させることにより行い、粘土の性状と腐食メカニズムの関係を検討した。その結果、

- ① 粘土は精製ペントナイトに類似する中性の淡水成系粘土（一般粘土）と、中性～酸性の腐植土（有機質系）、海成粘土、海底土等の特殊な粘土に分けられる。特殊粘土には、バクテリア（SRB）の影響があるが、淡水成粘土については不明である。
- ② 両者ともに低O₂下の還元性環境にあり、比抵抗も低いが、特に特殊粘土は高C_{l-}、高硫化物、高硫酸塩、曝気による低pH化の特質がある。
- ③ 腐食環境因子に関しては、特殊粘土において比抵抗、pH、レドックス電位、硫化物等の因子と腐食との相関が認められるが、淡水成粘土に関しては、低硫酸塩下におけるバクテリア（SRB）の影響の有無を含めて明確ではない。
- ④ 従って、今後、精製ペントナイト類似の淡水成の中性一般粘土に関する調査研究を進め、データの蓄積とその解析により、これらの2種の粘土を他と層別し、かつ腐食と関わる環境因子を特定することが不可欠である。

一方、同様に腐食と環境因子の相関、腐食診断・推定技術の調査検討の結果、

- ① 一般土壤及び海成粘土に関しては、種々の腐食データがあるが、これらのデータには土種、マクロセル腐食、バクテリアの影響が不可分に混在しており、これらから上記一般粘土のそれの層別、抽出は事実上不可能であり、今後の系統的な調査、検討が必要である。
- ② 腐食の診断予測に関しては、ANSI・DVGW法、多変量解析法、 $H = a Y^n$ 式、極値解析法等がある。土壤全般及び海成粘土等で解析事例があるが、淡水成粘土に関しては事例がない。従って、今後、精製ペントナイト類似の淡水成の中性一般粘土に関する調査研究を進め、定量的かつ層別化された診断・推定式の確立が重要である。

以上の結果に基づき、精製ペントナイト類似の中性一般粘土に関して行った腐食のモデル化をFigure 4-1 に示す。すなわち腐食モデルは、前記の特殊な粘土系（海成粘土、海底土、腐植土等）を除き、低O₂還元性環境の中性域におけるO₂還元反応型である。層別はバクテリア（SRB）の有無及び平均腐食・孔食であり、また腐食の経年変化有りとした。

ただし、このモデル化に関して検討・解明すべき課題としては、上記のデータベースの蓄積と解析と共に、

- ① ペントナイトと淡水成の一般中性粘土間の腐食環境因子、腐食挙動の類似点と相違点。
- ② 低SO₄²⁻系のペントナイトと淡水成の一般中性粘土におけるバクテリア腐食の有無と、有の場合の生成硫化物とその腐食への影響。
- ③ 腐食の経時変化に及ぼす環境因子の影響及び腐食生成物の組成・物性と効果。
- ④ 環境因子及び腐食の深度方向の変化、経時変化等のナチュラルアナログとしての解明、検討。

等が挙げられよう。

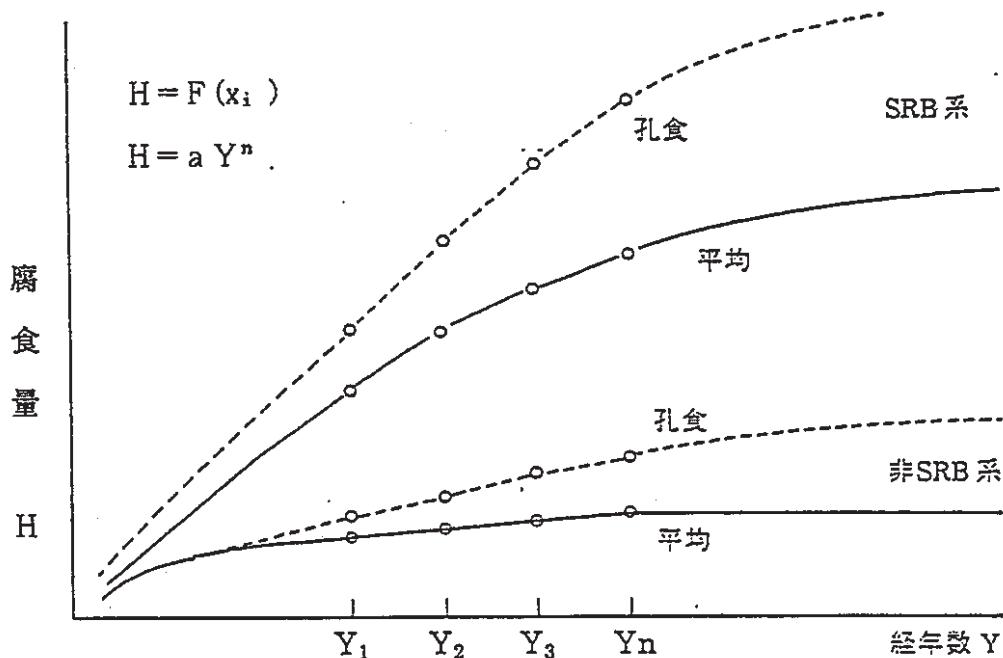


Figure 4-1 Modelling of Corrosion of Bentonite and Neutral Common Clay (Clay of Fresh Water Deposite)

4.1.2. 粘土中の腐食モデルの検証

Figure 4-1 の腐食モデルを定量的に求めるためには、層別された粘土中、具体的にはペントナイト及び中性一般粘土中における腐食データ、環境因子データをもとに、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_n 年における埋設物の現地環境因子及び腐食（平均、孔食）を調査し、多変量解析または $H = a Y^n$ 式等を上記層別条件下で求める必要がある。さらに、寿命を決定するのは最大孔食深さであることから次節にて記すごとく、極値統計法により大面積、長年月条件下の極値を推定する必要がある。

このためには、上記層別が重要であり、従って現地における適切な環境因子の計測、分析とその解析が不可欠となる。

また、1000年にわたる寿命分布を過去の埋設物の調査データから充分には解析し得ない現状では、信頼性を得るためにには数十年の埋設物調査から腐食速度及びその分布についての定量的な腐食データベースの蓄積と、より確度の高い余寿命推定法がより重要である。さらには、その一助として、必要に応じとくにペントナイトではラボテスト等も併用すべきであろう。

以下に、本年度調査検討を行った第1章～第3章のデータ（ただし、層別、抽出できるのはわずか）を用いて、上記腐食モデルの検証を行った。

(1) 第1章(文献調査)データによる検証

1) 粘土環境因子

第1章(文献調査)において調査した粘土系の化学組成を層別して、出典と共にTable 4-1に示す。分析方法が抽出水分析と土壤(直接)分析に区分され、とくに後者の分析方法の詳細は不明であるが、水1ℓ=1kgとして単位をそろえた。

出典データ毎に分析因子、単位が異なり、比較が困難であるが、市原の分類及びそれに(低くすぎるCl⁻を除いて)ほぼ一致する関西海成粘土の成分を海成粘土と中性一般粘土の層別基準とした場合、

- ① Boom Clayでは、Cl⁻, SO₄²⁻は海成粘土に合致するが、S⁻は低すぎる。
- ② NBSに関しては、No.6.4を除いてρ, pH, Cl⁻は中性一般粘土と合致するが、No.6.4は海成粘土としてはSO₄²⁻は低すぎる(S⁻は分析されていない)。
- ③ Swedenに関しては、ρ, pH, Cl⁻, SO₄²⁻, T.Sは海成粘土及び中性一般粘土に合致するが、海成粘土としてはS⁻は低すぎる。

等の相違点がある。

2) Sweden 腐食データ

Table 1-2.4に示すデータのうち一般中性粘土として上記層別基準により抽出できるのは、Table 4-1に示すごとく、Enkopingのみである。Enkopingの経年腐食カーブをFigure 4-2に示すが、Figure 1-8, 1-9に示す他の粘土に比して腐食量が小さく、かつ経年効果が認められ、また地下水位下の方が腐食が小さい。

次に、この腐食データ(1年及び4年のデータ)を用いて $H = a Y^n$ 式における定数a, nを求める

$$\text{地下水位上} \quad H = 2.3 Y^{0.60} \times 10^{-3} (\text{mm})$$

$$\text{地下水位下} \quad H = 1.3 Y^{0.79} \times 10^{-3} (\text{mm})$$

となる。従って、1000年では、平均腐食量は地下水位上1.452mm、地下水位下3.048mmとなる。

Table 4-1 Chemical Composision and Stratification of Clay (abstracted from Chapter 1)

文 献	調 整	種 類	ρ	pH	Redox	Cl^-	S^{--}	SO_4^{--}	Total. S
関 西 海成粘土 (Table 1-19)	抽出水 (土wt×2.5水)	海 成	100台	< 4	< 0	≤ 6	> 0.4	> 800	
		一 般	1000台	> 6	< 0	≤ 6	< 0.2	< 50	
市 原 (Table 1-13)	水	海 成		2 - 5			0.2-3.0	2650	
		一 般		6 - 8			< 0.2	20	
Boom Clay (Table 1-16) (1-17)	水	海 成				157	< 0.05×10 ⁻⁴	172	
	土 (wt.%)	海 成				400-2400*	< 0.1 *	2600- 45800	
N B S (Table 1-23)	土 (mg-eq per 100g of soil)	64	62	7.1		288 *		3 *	
		56, 61, 27 28, 5	406-1346	5.9-7.0		0.3-16 *		30-2 *	
		27, 61	570~943	5.9~6.6		0.1		0.9-1.5	
Sweden (Table 1-24)	土 (dry soil)	Enkoping	3290-3450	6.6-6.9		20 *	7×10^{-4}	21-29	150-190 *
		all clay	345-5220	4.2-7.4		20-2200	$(7 \sim 347) \times 10^{-4}$	21-758	150- 14600

(注) 1) $\rho : \Omega \cdot \text{cm}$, Redox : mV, $\text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{--} \cdot \text{T.S} : \text{mg}/\ell$ (*土, mg/kg), $\text{S}^{--} : \%$ (*土, wt. %)

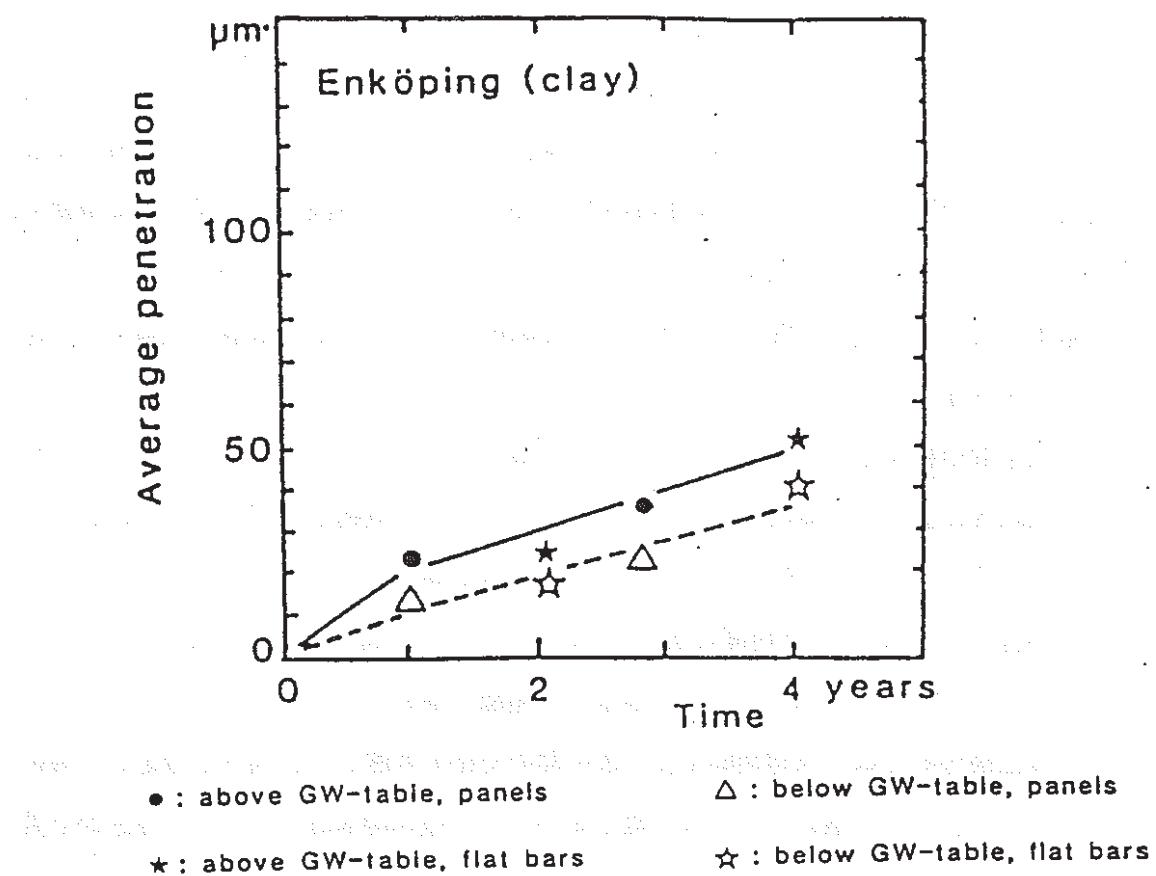


Figure 4-2 Development of Corrosion on Carbon Steel with Exposure Time in Soil
 Solid Line : Above Groundwater Table.
 Dashed Line : Below Groundwater Table.

なお、層別されたデータが1つであるため、上記定数a, nについては今後のデータ蓄積をまつ必要がある。また、同様に環境因子と腐食との相関 $H = F(x_i)$ については求められない。そこで、Table 1-24に示す全粘土（腐食データの示されている地点1, 2, 4, 5）について、参考までに重回帰分析を行った。Table 4-2に因子の成分範囲を、Table 4-3に因子間の相関を、Table 4-4に各因子と腐食との単相関を、Table 4-5に重回帰分析結果を示す。

各結果とともに4地点、すなわち、4データの解析であるために、結果の評価には注意が必要であるが、

- ① 因子間の相関は1.4mより0.7mの方が高く、0.7mでは S^{--} - SO_4^{--} - T.S 間以外に含水比と有機物、pH, S^{--} , T.S, 有機物とpH, S^{--} , SO_4^{--} , pHと S^{--} , T.S, SO_4^{--} と Cl^- 間の相関が高い。
- ② 各因子と腐食との単相関に関しては、0.7mでは含水比、pH、1.4mでは SO_4^{--} , T.S、全体ではpHが腐食との相関が高い。
- ③ 重回帰分析では、単相関結果及び因子間の交絡を考慮して、因子を指定して解析を行った。データ数に対して因子数が多いので、重相関係数については注意が必要であり、また因子の交絡の影響も認められる。

そして、海成粘土系が多いことから、pH, ρ ($\approx Cl^-$), 硫化物または硫酸塩(S系)等の因子による重回帰式の可能性を示している。

3) NBS腐食データ

Table 1-23に示す粘土6データのうち、一般中性粘土として先記層別基準によりとくに抽出できるのはTable 4-1に示すごとく、地点No.27, 61である。Table 1-23に示す15地点の腐食速度をFigure 4-3に、そのうち、アドヒ粘土をのぞく粘土4地点の腐食経年カーブをFigure 4-4に示す。粘土4地点のうちの27, 61, の2地点の腐食は他の粘土、泥土、泥炭等に比して、平均・最大ともに小さいクラスにあり、また、経年効果も認められる。

次に、この地点27の腐食データについて、4年及び12年のデータを用いて、 $H = aY^n$ 式における定数a, nを求める。

$$\text{平均腐食} \quad H = 0.89Y^{1.26} \times 10^{-3} (\text{mm})$$

$$\text{最大孔食} \quad H = 19.30Y^{0.83} \times 10^{-3} (\text{mm})$$

となる。従って、1000年では、平均腐食5.37mm、最大孔食5.97mmとなる。

Table 4-2 Component Ranges of Soil Environmental Factors (Sweden)

因 子	成 分 範 囲
ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	345 ~ 5220 (2500)
含水比 (%)	31 ~ 54 (43)
有機物量 (%)	0.7 ~ 4.6 (2.9)
pH	4.2 ~ 6.9 (5.7)
CO_3^{--} (mg/kg)	0.09 ~ 0.19 (0.13)
S^{--} (")	7 ~ 288 (54)
SO_4^{--} (")	21 ~ 758 (307)
Total S (")	150 ~ 14600 (4631)
Cl^- (")	22 ~ 2200 (330)

(注) 1) 0.7m + 1.4m
2) () 内は平均値

Table 4-3 Correlation between Factors (Sweden)

	ρ	含	有	pH	CO	S	SO_4	TS	Cl
ρ									○
含			◎	◎		◎	○	◎	
有			◎		◎	◎	○	○	○
pH					◎	○	◎		
CO									
S						○	◎		
SO_4							◎		
TS									
Cl									

(注) 1) 0.7m (N=4)
2) $\odot \geq 0.8$, $\circ \geq 0.6$

	ρ	含	有	pH	CO	S	SO_4	TS	Cl
ρ		◎	◎						○
含			◎					○	
有								○	○
pH								○	○
CO							◎	○	
S								○	
SO_4								○	
TS									
Cl									

(注) 1) 1.4m (N=4)
2) $\odot \geq 0.8$, $\circ \geq 0.6$

Table 4-4 Correlation of Each Factor and Corrosion (Sweden)

因 子	0.7m (N=4)	1.4m (N=4)	全 体 (N=8)
ρ	0.562	- 0.683 ○	0.503
含水比	0.891 ◎	0.694 ○	0.168
有機物量	0.542	0.436	0.230
pH	- 0.833 ◎	- 0.583	- 0.847 ◎
CO_3^{--}	- 0.014	0.586	0.125
S^{--}	0.798 ○	0.701 ○	- 0.105
SO_4^{--}	0.402	0.867 ◎	0.082
Total S	0.780 ○	0.944 ◎	- 0.201
Cl^-	0.038	- 0.153	- 0.265

(注) ◎ ≥ 0.8 , ○ ≥ 0.6

Table 4-5 Results Multiple Regression Analyses (Sweeden)

	N	a_0	pH	ρ	SO_4^{2-}	S^{2-}	Cl^-	含水	T.S	有機	R^2
0.7m	4	-424.344	29.602					7.802			0.99
	4	-505.506	37.864					8.639	6.2×10^{-3}		0.99
	4	2619.5	-3.5×10^{-3}	-119.637	-262.6						0.88
1.4m	4	5.277						0.144	6.6×10^{-4}		0.99
	4	31.375	-1.3×10^{-3}	-2.468	0.016						0.99
	4	1.132		5.4×10^{-4}				0.217	6.6×10^{-4}		0.99
0.7+ 1.4m	8	45.446	1.2×10^{-3}	-5.334	0.025						0.89
	8	46.427	-6.467	2.5×10^{-3}		0.036	5.3×10^{-3}				0.96
	8	49.436	-5.951	1.3×10^{-3}			4.0×10^{-3}			-0.184	0.90

(注) R^2 : 重相関係数

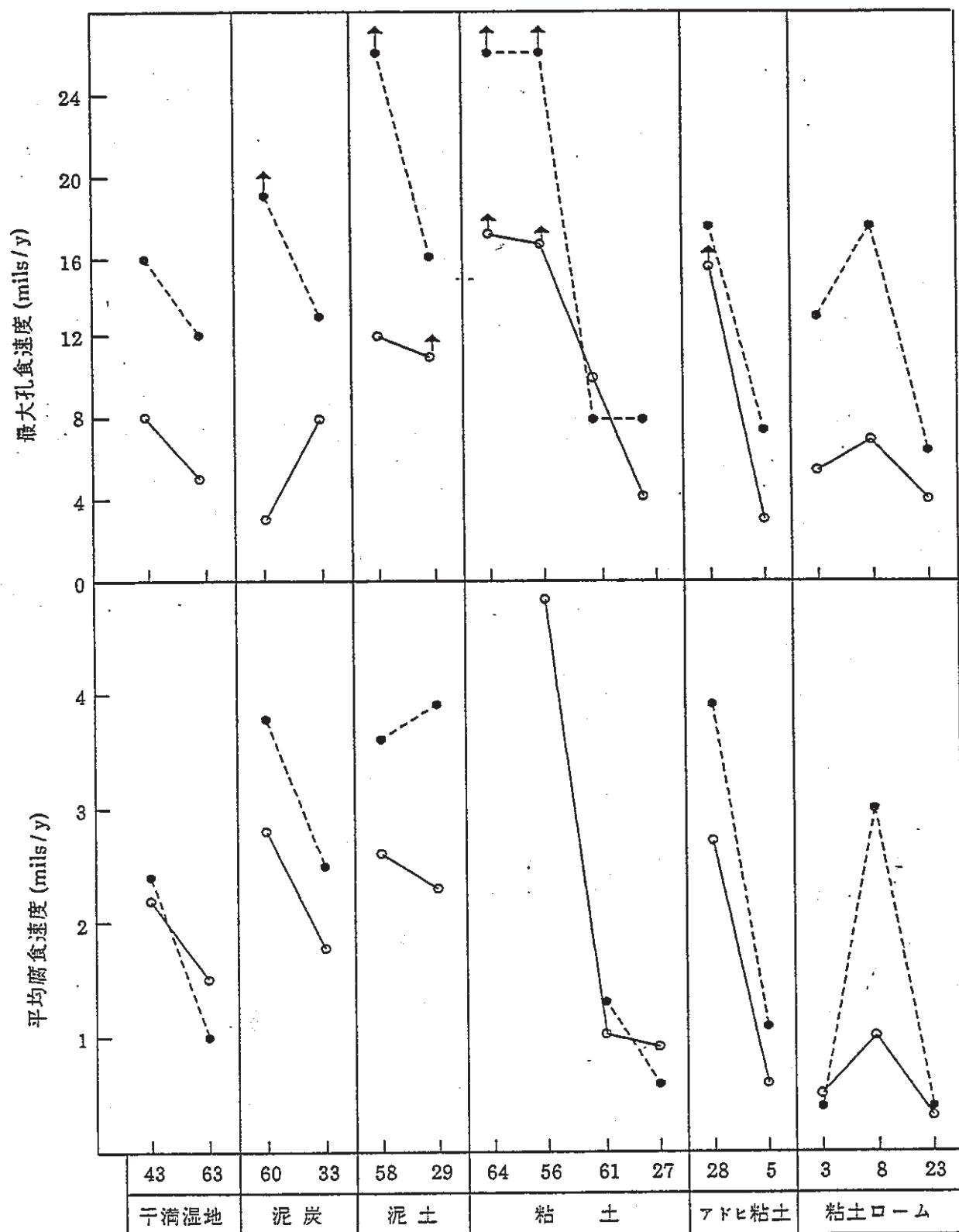


Figure 4-3 Corrosion Rates of 15 Positions (NBS)

○ Steel, ● Cast Iron

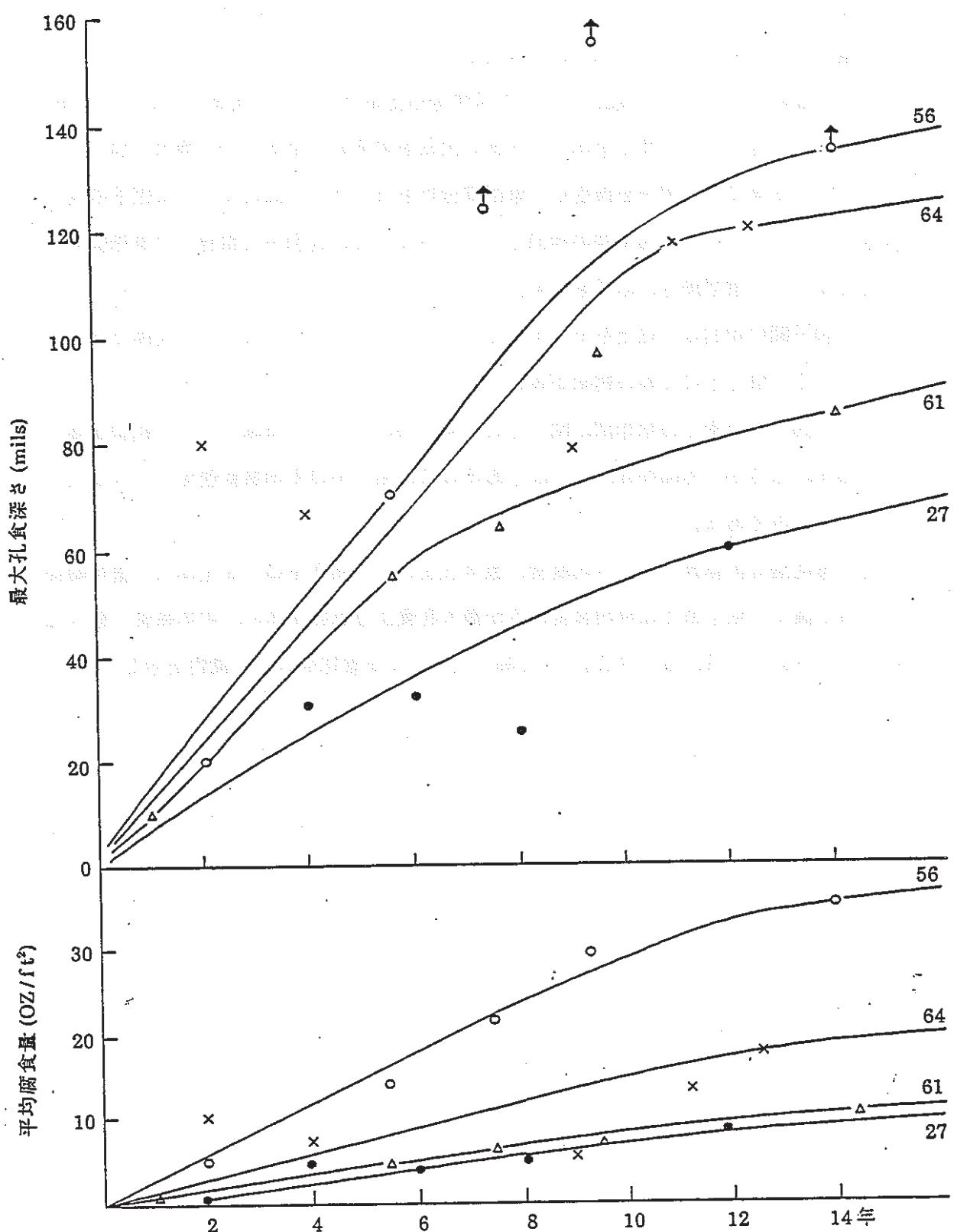


Figure 4-4 . Corrosion Curves by Year of Clay in 4 Positions (NBS)

なお、層別されたデータが2つと少ないため、上記定数 a , n については今後のデータ蓄積をまつ必要がある。同様に、環境因子と腐食との相関 $H = F(\chi_i)$ については求められない。そこで、Figure 4-3 に示す全粘土系（データの欠落をのぞいて平均：7, 最大：8データ）及び全体（データの欠落をのぞいて平均：13, 最大：14データ）について、参考までに因子を指定して重回帰分析を行った。Table 4-6 に因子の成分範囲を、Table 4-7 に因子間の相関を、Table 4-8 に各因子と腐食との単相関を、Table 4-9 に重回帰分析結果を示す。

- ① 因子間の相関は、粘土系では排水と ρ , 水分と Ca, Na と Cl, 全体でも Na と Cl, Mg と Cl 等の相関が高い。
- ② 各因子と腐食との単相関に関しては、粘土系のみの方が全体よりやや相関が高い傾向にあるが、相関係数が 0.8 以上あるのは、粘土系の平均腐食速度で、Na 及び Cl のみである。
- ③ 重回帰分析結果では、平均腐食、最大孔食とともに粘土系の方が全体より重相関係数が高く、粘土系では平均腐食の方が最大孔食より係数が高い。平均腐食、最大孔食とともに、pH, ρ , SO₄, Cl 等の因子による重回帰式の可能性を示している。

Table 4-6 Components Ranges of Soil Environmental Factors (NBS)

	粘 土 (N=8)	特殊粘土 (N=6) *
排 水 (0 - 3)	1 ~ 0 (1)	0 ~ 0 (0)
水 分 (%)	25 ~ 43 (33)	34 ~ 73 (52)
pH	5.9 ~ 8.3 (6.9)	2.6 ~ 6.8 (3.9)
ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	406 ~ 1346 (623)	60 ~ 1270 (524)
Na ($\times 10^{-5}$)	0.7 ~ 28.1 (5.8)	1.5 ~ 45.1 (14.6)
Ca (")	0.1 ~ 2.3 (1.0)	1.9 ~ 11.0 (5.7)
Mg (")	0.1 ~ 1.1 (0.5)	1.3 ~ 9.5 (3.9)
HCO_3^- (")	0.1 ~ 2.0 (0.9)	0 ~ 0 (0)
Cl^- (")	0.1 ~ 28.8 (5.3)	0 ~ 43.3 (10.1)
SO_4^{2-} (")	0.2 ~ 3.0 (1.1)	2.3 ~ 56.0 (22.5)

(注) * 干渴, 泥炭, 泥土

Table 4-7 Correlation between Factors (NBS)

	排	水	pH	ρ	Na	Ca	Mg	Cl	SO_4^{2-}
排				◎	○			○	
水					◎	○	○		
pH				○			○	○	
ρ									
Na							◎		
Ca						○	○	○	
Mg									
Cl									
SO_4^{2-}									

(注) 1) N=8
2) ◎≥0.8, ○≥0.6

	排	水	pH	ρ	Na	Ca	Mg	Cl	SO_4^{2-}
排		○	○	○		○			
水						○	○		
pH					○	○			○
ρ									
Na							○	◎	○
Ca									◎
Mg							◎	○	
Cl									
SO_4^{2-}									

(注) 1) N=14
2) ◎≥0.8, ○≥0.6

Table 4-8 Correlation of Each Factors and Corrosion (NBS)

因 子	平均腐食速度		最大孔食速度	
	N = 7	N = 13	N = 8	N = 14
排 水 (0 - 3)	0.335	0.364	0.582 △	0.179
水 分 (%)	- 0.290	0.060	- 0.058	- 0.105
p H	0.108	- 0.231	0.270	0.298
抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	- 0.492 △	- 0.454 △	- 0.607 ○	- 0.321
Na ($\times 10^{-5}$)	0.941 ◎	0.046	0.558 △	0.090
Ca (")	- 0.329	0.148	0.009	- 0.385
Mg (")	- 0.179	0.059	- 0.156	- 0.221
HCO ₃ (")	- 0.310			
Cl (")	0.985 ◎	0.074	0.540 △	0.198
SO ₄ (")	0.372	0.195	0.107	- 0.399

(注) ◎ ≥ 0.8 , ○ ≥ 0.6 , △ ≥ 0.5

Table 4-9 Results of Multiple Regression Analyses (NBS)

	N	a_0	pH	ρ	SO_4	Cl^-	Na	排水	Ca		R^2
平均腐食速度	7	-1.251	0.558	-8.0×10^{-4}	-6.6×10^{-2}						0.52
	7	0.294		1.0×10^{-5}		1.685	0.515				0.99
	7	1.401	-0.162	6.0×10^{-5}	0.182	+2.327					0.99
	7	0.282		0×10^{-4}	0.025	1.752	0.460				0.99
	13	3.175	-0.116	-7.0×10^{-4}	-0.011						0.46
	13	2.684		-8.3×10^{-4}		0.037	-0.044				0.50
	13	3.366	-0.139	-7.0×10^{-4}	-9.4×10^{-3}	-0.013					0.43
	13	1.842	-0.040	-6.0×10^{-4}	-7.9×10^{-3}			0.239			0.47
最大孔食速度	8	4.414	1.418	-4.0×10^{-3}	-0.844						0.66
	8	8.851		-2.3×10^{-3}		-1.802	2.147				0.71
	8	25.918	-2.435	-2.0×10^{-3}	0.704	0.396					0.71
	8	53.186		-7.3×10^{-3}		-1.024	1.724	-13.662			0.78
	14	16.120	-0.4	-3.9×10^{-3}	-0.208						0.68
	14	11.117		-2.5×10^{-3}		0.346	-0.317				0.48
	14	15.752	-0.461	-3.3×10^{-3}	-0.226	0.085					0.71
	14	16.485	-0.372	-3.9×10^{-3}	-0.157				-0.339		0.69

(注) R^2 : 重相関係数

(2) 第2章(埋設鋼材調査)データによる検証

1) 腐食量と経年変化

粘土部分の腐食量のうち、調査1m長の中の平均孔食深さと、最大孔食深さを調査箇所の梅田、浮間、蓮根の順にTable 4-10とFigure 4-5に示す。浮間は粘土の不均一にもとづくマクロセル腐食の影響大で除外すべきである。

従って、浮間を除くと平均孔食深さは、蓮根が0.24mm、梅田が1.03mmで、最大孔食深さは、蓮根が1.2mm、梅田が2.0mmであった。そして、平均腐食速度は、0.012~0.018mm/y、最大孔食速度は、0.036から0.06mm/yであった。

① 経過年と腐食量の関係式

ここで、寿命予測の観点からは、最大孔食に注目すべきであり、最大孔食について解析を行った。また、同一地点、環境データではないが、同一とみなして、 $H = a Y^n$ 式におけるa、nを求めた。

その結果、以下の式がえられた。

$$H = 0.267 Y^{0.5}$$

上記式から、Y=1000年を推定すると、最大孔食深さ8.4mmの値がえられる。

② ANSIとDVGWによる土壤の腐食性評価

土壤の計測値並びに分析値をANSI、DVGWにあてはめて、評価した結果を、Table 4-11と4-12に示す。

Table 4-11と4-12から、ANSIについては、評価点が0か1となって、腐食性は小の判定となっている。本調査箇所のデータは、粘土としては、高抵抗、高レドックス、低硫化物、pH中性のため、腐食性少となっている。本来このStandardは、海成粘土をターゲットにしており、一般淡水成粘土には向かない。

次にDVGWについては、評価点が大きく、腐食性を示している。このStandardは、硫化物を含む粘土であると腐食性を示す評価になっており、そのため大きな腐食性を示す傾向が見られる。従って、一般淡水成粘土には向かない。

③ 重回帰分析

重回帰分析を適用するには、因子数より大きいN数(調査件数)が必要である。本調査はデータ数が少ないため、解析は不可能であり、今後のデータの蓄積、解析が必要であろう。

Table 4-10 Pit Depth and its Rate of Clays

場所 経過年	項目		孔食深さ (mm)		孔食腐食速度 (mm/y)	
	平均	最大	平均	最大	平均	最大
梅田*	56	1.03	2.0	0.018	0.036	
浮間	27	0.87	6.9	0.032	0.256	
蓮根	20	0.24	1.2	0.012	0.06	

*梅田については、全周測定値ではなく、6^時、9^時の値
全周では、平均1.38mm、最大5.2mmであった。

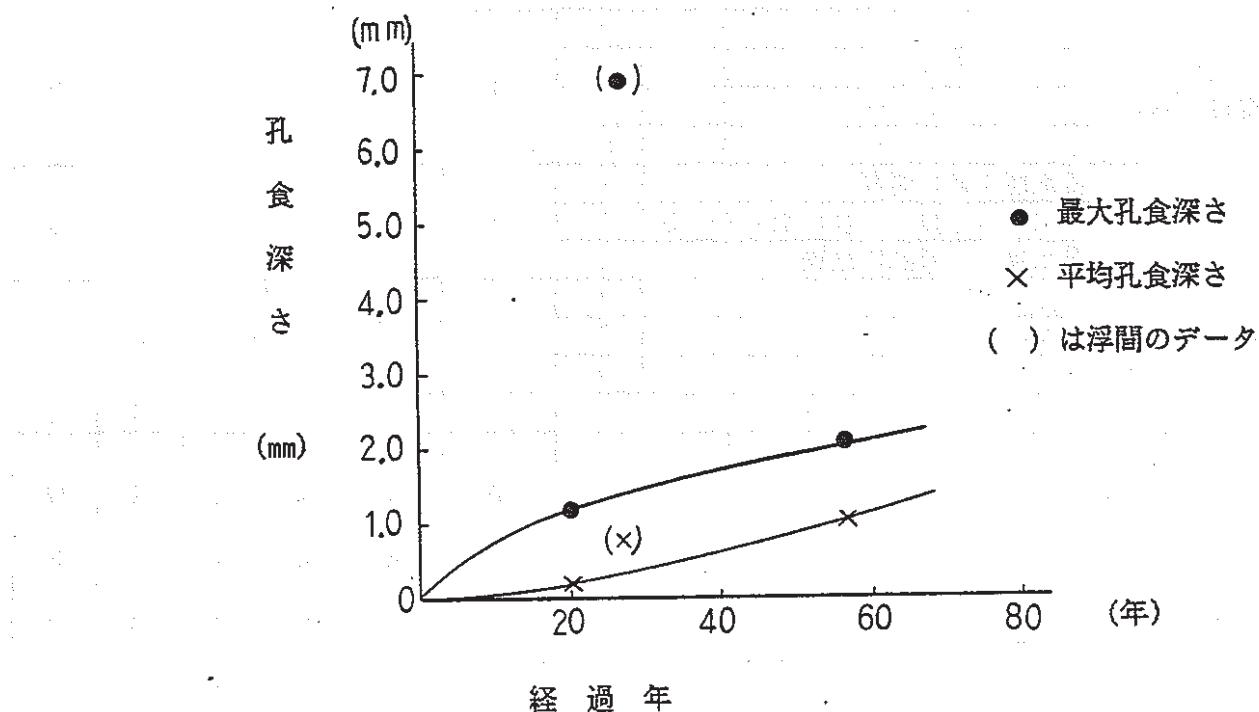


Figure 4-5 Relation between Pit Depth and Passage of Years

Table 4-11 Soil Evaluation by ANSI A21.5

測定項目	測 定 値	点数	梅 田		浮 間		蓮 根	
			管上*	管下	管上	管下	管上	管下
抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	< 700	10	1	0	0	0	0	0
	700 ~ 1000	8						
	1000 ~ 1200	5						
	1200 ~ 1500	2						
	1500 ~ 2000	1						
	> 2000	0						
p H	0 ~ 2	5	0	0	0	0	0	0
	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) Redox 電位 (mV)	> 100	0	0	0	0	0	0	0
	50 ~ 100	3.5						
	0 ~ 50	4						
	< 0	5						
水 分	排水悪く常に湿潤	2	0	0	0	0	0	0
	排水かなり良、一般に潤っている	1						
	排水良、一般的に乾燥	0						
硫化物	検出	3.5	0	0	0	0	0	0
	痕跡	2						
	なし	0						
合 計			1	0	0	0	0	0
評価法は、合計点が10点以上の時は、 鉄管に対し、腐食性である。			評 價	腐 食 性 な し				

* 管上データは無いので、9th のデータ使用

Table 4-12 Soil Evaluation by DVGW

No.	項目	数 値	評価点	梅田の評価点		浮間の評価点		蓮根の評価点	
				管上	管下	管上	管下	管上	管下
1	土壤分含有量	≤10 >10~30 >30~50 >50~80 >80	+4 +2 0 -2 -4	0	2	0	0	0	0
2	土壤抵抗率	>50000 >20000~50000 >5000~20000 >2000~5000 1000~2000 <1000	+4 +2 0 -2 -4 -6	-2	-2	-2	-2	-2	-2
3	含水率	≤20 >20	0 -1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
4	pH値	>9 >5.5~9 4~5.5 <4	+2 0 -1 -3	0	0	0	-1	0	0
5	置換配度 (pH 7での) 交換性陽イオン (pH 7での)	<200 200~1000 >1000 <2.5 2.5~5 5~10 10~20 20~30 >30	0 +1 +3 -0 -2 -4 -6 -8 -10	-10	-10	-10	-6	-10	-10
6	硫化物 (S ²⁻)	<5 5~10 >10	0 -3 -6	0	0	0	0	0	0
7	塩化物 (水溶性) - c (Cl ⁻) + 2 c (SO ₄ ²⁻)	<3 3~10 10~30 30~100 >100	0 -1 -2 -3 -4	0	0	-1	0	0	0
8	硫酸塩 (SO ₄ ²⁻ , 塩酸抽出)	<3 2~5 >5~10 >10	0 -1 -2 -3	-2	0	0	0	0	0
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	0 -1 -2	0	0	0	0	0	0
B ₀ 値 (1+2+3+4+5+6+7+8+9)				-15	-11	-14	-10	-13	-13
土壤の腐食性の評価基準									
B ₀ 値	土壤等級 (B ₀ 値に基づく)	土壤腐食性 ^{*)}	強い腐食性	強い腐食性	強い腐食性	強い腐食性	強い腐食性	強い腐食性	強い腐食性
>0	I a	実際は腐食性でない							
-1から-4迄	I b	弱い腐食性							
-5から-10迄	II	腐食性							
<-10	III	強い腐食性							

④ 粘土土質について

3地点とも淡水成粘土であるが、梅田では砂／粘土とのマクロセル、浮間では粘土中の不均一によるマクロセルが認められた。

この地域は、元来、地史的には、沖積層の地盤（Figure 4-6）で、粘土は淡水成火山灰粘土とされているが、東京地区は粘土（淡水成）（海成）、ローム、泥層、泥炭層の混在で、土丹は凝灰質粘土層とされている。

さらに、河川敷に盛土された人工地盤でかつ、その表層は人工的に変質さらにパイプラインの掘削、埋戻しで変化する。よって、もっと深い所の埋設物を調べる必要がある。

ただし、深さ方向に関して、鋼杭等の長尺材では、土質差（地層差）マクロセルの影響が大きくなる（Figure 4-7）ので、その地層内の埋設物調査が必要である。

なお、本図において、ベントナイトは微粒粘土の意であり、またバクテリア（SRB）にもとづく硫化水素臭はマクロセルのアノード部分で大きくなっている。

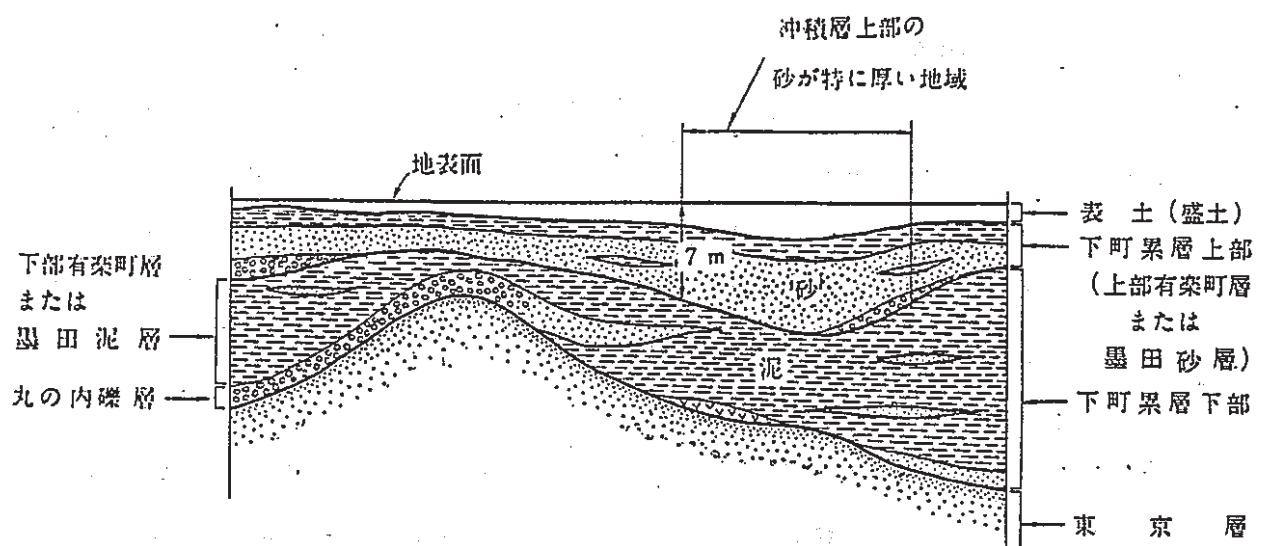


Figure 4-6 Diagrammatic Cross Section of Alluvium in Lowland of Shitamachi of Tokyo ²⁾

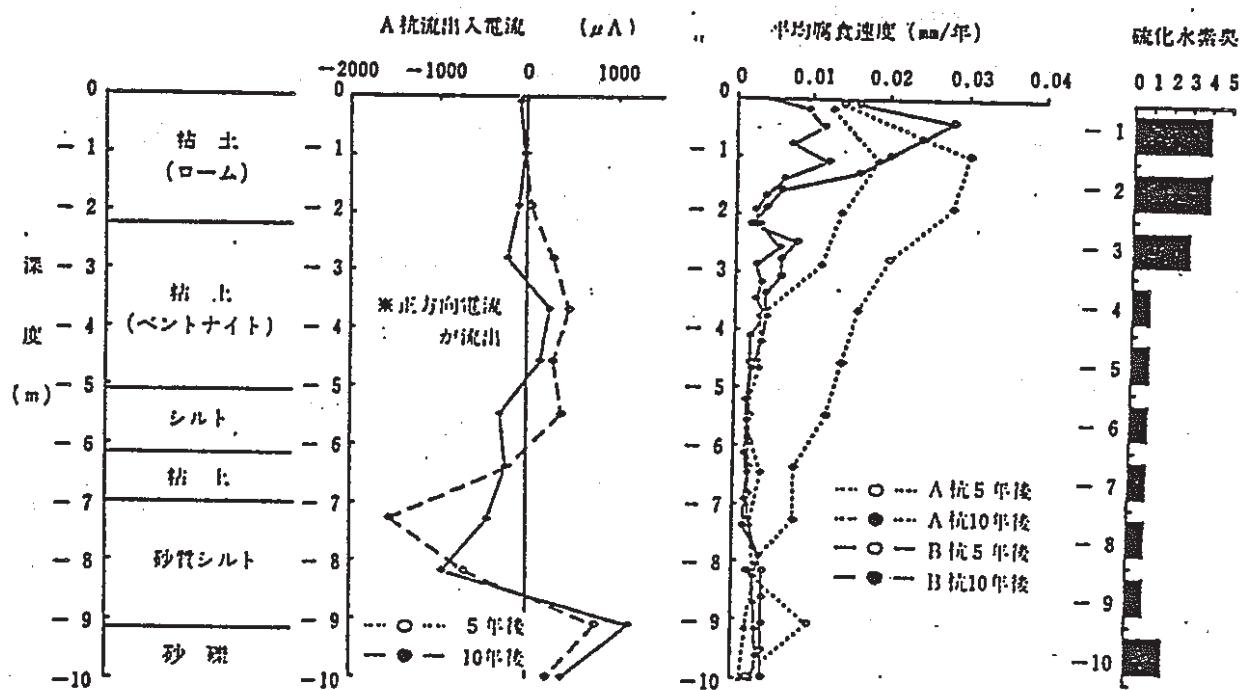


Figure 4-7 Results of Soil Corrosion Test of Long Flat Bars in Kawashima District ³⁾

(3) 第3章(ベントナイト測定)データによる検証

第3章で試験した精製ベントナイトの化学組成(粘土中の鉱物組成), 分析結果及び腐食環境因子の測定結果を、第2章で調査した一般粘土のそれらと比較して、Table 4-13～4-15に示す。また、Table 4-14にもとづくANSI, DVGWの評価を、上記粘土のそれらと比較してTable 4-16, 4-17に示す。

Table 4-13～4-17から、

- ① ベントナイト中の鉱物質の化学成分に関しては、 SiO_2 , Na_2O , CaO , MgO が調査した箇所の粘土より多少多いが、あまり大きなちがいはない。なお、粘土では、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ がX線回折で分析されている。
- ② ベントナイトの分析結果によれば、ベントナイトは、pH, 含水比, 粘土分, 交換性陽イオンの値が一般粘土より大きいが、共に、塩化物, 硫化物, 硫酸塩が低い。なお、酸化還元電位については差がないが、計測法の問題もあり信頼できない。
- ③ ベントナイトの腐食環境因子のデータは、pHがかなりアルカリ性であり、銅の電位が卑な電位であるとともに、プローブ自然電位は、粘土より貴である。土壤比抵抗は、粘土よりかなり小さい。従って、プローブ分極抵抗は小さい。ただし、ベントナイトの分極抵抗に関しては海水と蒸留水間の差が無い。
- ④ ANSI法によれば、ベントナイトの評価点が最も大きくなつた。これは、土壤比抵抗が非常に小さいためである。また、DVGWでも、ベントナイトが最も大きい値となつた。これも粘土と層別され、土壤比抵抗が非常に小さいためである。従って、前述のごとく、これらの基準は海成粘土以外には適用すべきではない。

なお、ベントナイト中の腐食データに関しては、6ヶ月, 12ヶ月目にテストピースを回収して、調査することになっているが、参考に類似環境における試験データをFigure 4-8, 4-9に示す。これらの結果から脱気の影響、被膜形成による腐食の経時的減少等が推定されるが、孔食深さについては公表されていない。

なお、今後の6, 12ヶ月目の調査において

- ① 蒸留水、人工海水とpHの違いによる差
- ② 溶存酸素の影響
- ③ 保護錆の形成と経年効果

④ 平均腐食と孔食

⑤ バクテリア (SRB) の影響

等について、検討を進める必要があろう。

Table 4-13 Comparison of Chemical Composition of Minerals in Bentonite and Clays

項目	単位	ベントナイト	粘土(梅田)	粘土(浮間)	粘土(蓮根)
SiO ₂	%	71.0	—	59.0	61.9
Al ₂ O ₃	%	14.0	—	14.0	9.1
Na ₂ O	%	2.5	—	0.1以下	0.1以下
Fe ₂ O ₃	%	2.1	—	7.0	2.4
CaO	%	2.0	—	0.14	0.1以下
MgO	%	1.9	—	0.43	0.2
K ₂ O	%	0.26	—	0.12	0.2
TiO ₂	%	—	—	0.72	0.8
MnO ₂	%	—	—	0.1以下	0.1以下
固型分	%	—	—	66.0	67.0
強熱減量	%	4.7	—	5.6	5.9
X線回折	検出	SiO ₂ NaAlSi ₃ O ₈ TiO ₂ C	SiO ₂ NaAlSi ₃ O ₈	(NiMgAl) ₆ (Si Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ (MgFe) ₆ (SiAl) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ K ₆ Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ H ₂ O	SiO ₂ NaAlSi ₃ O ₈ (NiMgAl) ₆ (Si Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ (MgFe) ₆ (SiAl) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ K ₆ Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ H ₂ O

(注) ベントナイトはメーカー値
— は分析値なし

Table 4-14 Comparison of Chemical Analyses of Bentonite and Clays

項目	単位	ペントナイト	粘土(梅田)	粘土(浮間)	粘土(蓮根)
pH	—	10.4	8.2	6.3	7.9
含水率	%	69	31	48	32
酸化還元電位	mV	330	181	342	316
硫化物イオン	mg/kg	1 以下	1 以下	1 以下	1 以下
粘土分	%	65	31	42	40
塩化物	mmol/kg	54	0.76	4.4	3.2
硫酸塩	mmol/kg	360	4.3	0.46	2.2
交換性陽イオン	mmol/kg	590	140	96	170
置換酸度	mmol/kg	0	0	29.2	0.3

(注) ペントナイトは蒸留水、含水比2

Table 4-15 Comparison of Measured Values of Soil Environment Factors

測定項目	ペントナイト(初期値)				粘土 (梅田)	粘土 (浮間)	粘土 (蓮根)
	蒸留水 含水比2	蒸留水 含水比5	人工海水 含水比2	人工海水 含水比5			
pH	10.4	10.1	8.7	8.2	7.7	6.5	7.2
酸化還元電位(mV)	448	497	471	462	305	412	291
管対地電位(mV)	-839	-822	-805	-809	-531	-515	-350
カーブ自然電位(mV)	-671	-682	-747	-756	-721	-760	-720
カーブ分極抵抗(Ω)	61	90	77	80	305	498	505
カーブ腐食速度(mm/y)	0.492	0.354	0.412	0.517	0.103	0.056	0.057
土壤比抵抗(Ω·cm)	441	716	36.9	33.5	1,990	4,772	2,818

Table 4-16 Comparison per Soil Evalution Method of ANSI

種類	評価点	評価
ペントナイト	9	腐食小
粘土(梅田)	0	"
粘土(浮間)	0	"
粘土(蓮根)	0	"

Table 4-17 Comparison per Corrosion Evalution Method of DVGW

種類	評価点	評価
ペントナイト	-20	強い腐食性
粘土(梅田)	-13	"
粘土(浮間)	-12	"
粘土(蓮根)	-13	"

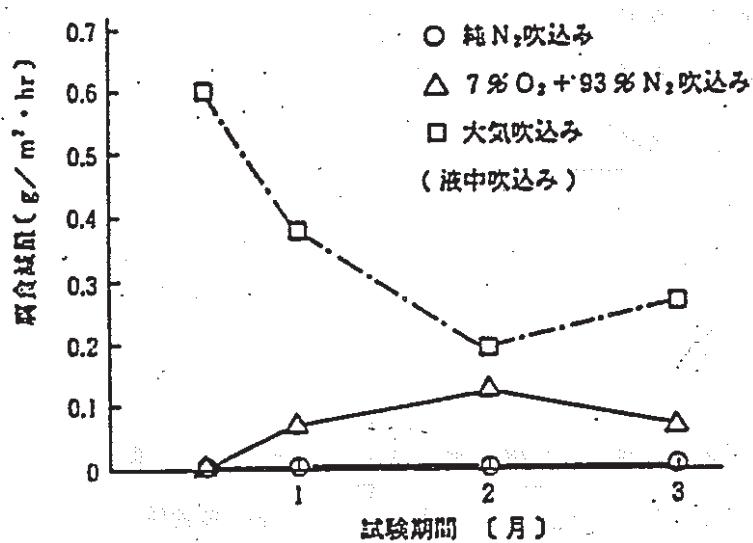


Figure 4-8 Change of corrosion Loss by the Passage of Time in Single System of Aqueous Solution ⁴⁾

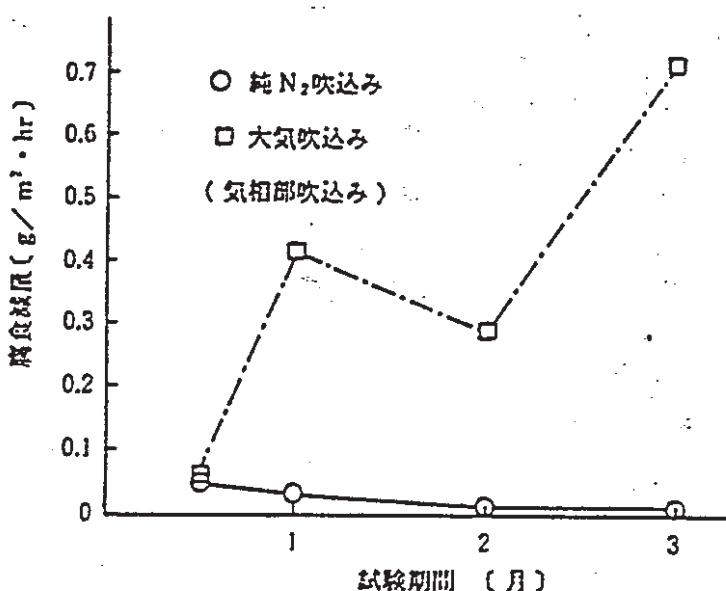


Figure 4-9 Change of corrosion Loss by the Passage of Time in the Coexisting System of Bentonite ⁴⁾

4.2. 粘土中における孔食の発生と成長に関する確率論的評価

4.2.1. 評価手法について

局部腐食データは大きなばらつきを示すものが多く、その定量的評価には確率統計的手法、とくに極値統計法が有用であり、装置材料の寿命予測のために最近広く使われ出している。極値統計法は局部腐食損傷寿命予測で特に重要な腐食の最大値を取り扱う統計である (Figure 4-10)。また、一般に Figure 4-11 に示すごとく、局部腐食が発生するまでの潜伏期間 (t_1) があり、これは局部腐食が定常的に発展しうる限界局部腐食深さ (a_0) に対応するが、実際には無視できる場合も多い。次に局部腐食の最大値に対しては、2重指數分布 (具体的には Gumbel 分布 Figure 4-12) が適合するとされている。ここで分布関数、確率密度関数は以下の式で定義される。

$$\text{分布関数 } F_{1-} (x) = \exp \left\{ - \exp \left(- \frac{x - \lambda}{\alpha} \right) \right\}$$

$$\text{確率密度関数 } f_{1-} (x) = \frac{1}{\alpha} \exp \left[- \left(\frac{x - \lambda}{\alpha} \right) - \exp \left\{ - \left(\frac{x - \lambda}{\alpha} \right) \right\} \right]$$

α : 尺度パラメーター
 λ : 位置パラメーター

また、Gumbel 確率紙の構成を Figure 4-13 に示す。なお、確率分布のパラメーターの推定には確率紙を用いる方法 (Figure 4-13) と MVLUE 法 (Minimum Linear Unbiased Estimator) が一般に使用されている。

ここで試料面積が異なる場合、すなわち小さな面積 (S_0) の試料から面積の大きな面積 (S) の最大局部腐食量を推定する場合を Figure 4-14 に示す。最帰期間 $T = S / S_0$ を用いて求める B 点は面積 S の試料で発生する最大値の最頻値である。

また、C 点は面積 S の試料で発生する局部腐食深さの最大値、例えば信頼確率 0.99 の点として求めることが出来る。

なお、本統計処理の基本フローを Figure 4-15 に示し、また局部腐食の時間的変化を含む場合の処理を Figure 4-16, 17 に示す。.

ところで、上記孔食深さの極値統計に関しては、明石らは局部腐食生起／進展の確率過程モデルに基づき、最大局部腐食深さの定量的予測を試みている。すなわち、HLW 地層処分、容器材料に関して、環境を中性 (pH 7) とした上で、酸素の早期消費 (Figure 4-18, 19) に基づく低 O_2 還元性と定義し、Figure 4-20, 21 のようなモデル化と極値統計による予測を行っている。(水溶液系における定電流アノード溶解ラボテストではあるが)、Figure 4-22, 23, 24 のような結果を得ており、これらの結果から、 100×100

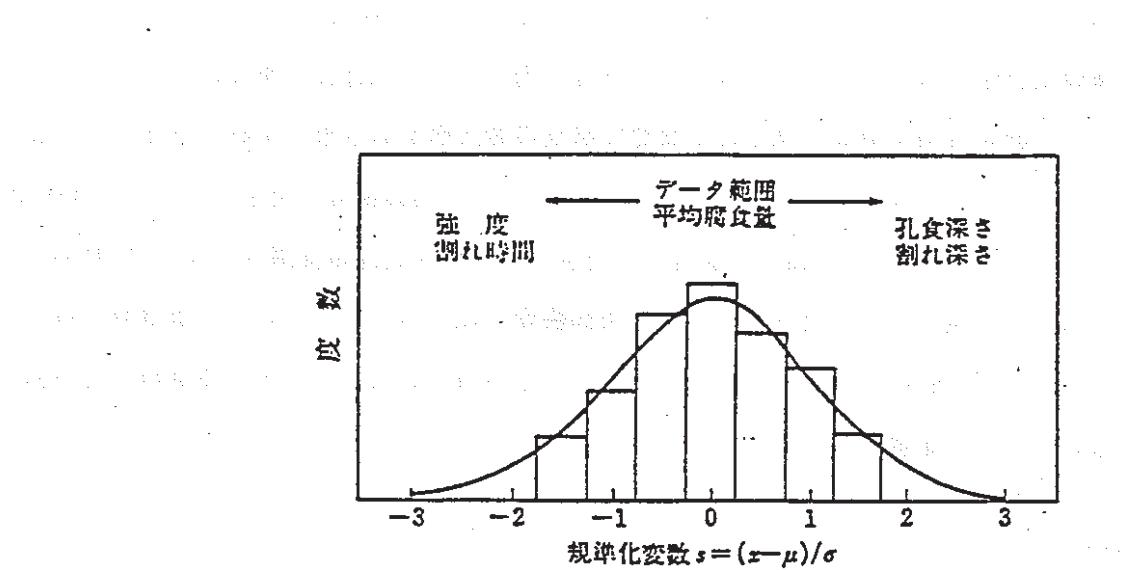


Figure 4-10 Kinds of Corrosion Data and Objects of Concern

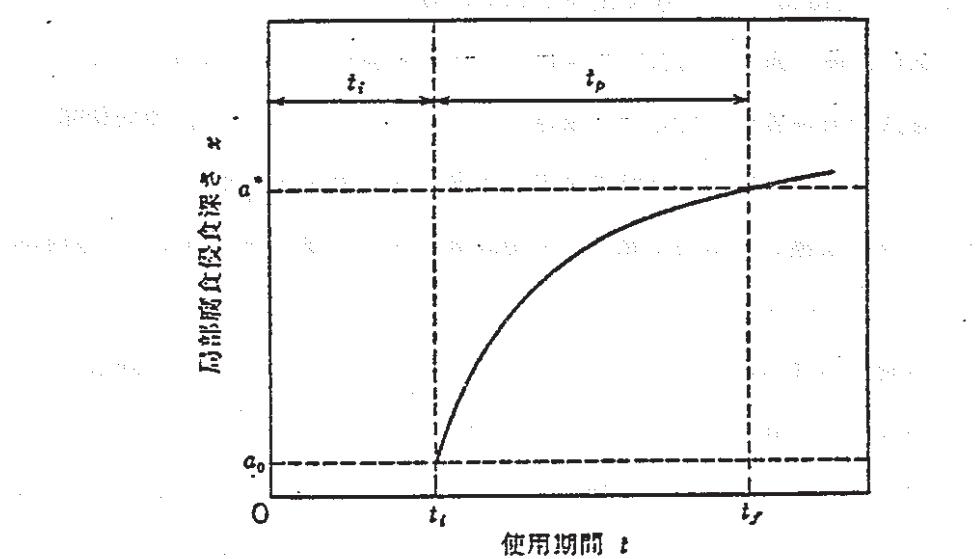


Figure 4-11 Development Curve of Corrosion (Diagrammatic Illustration)

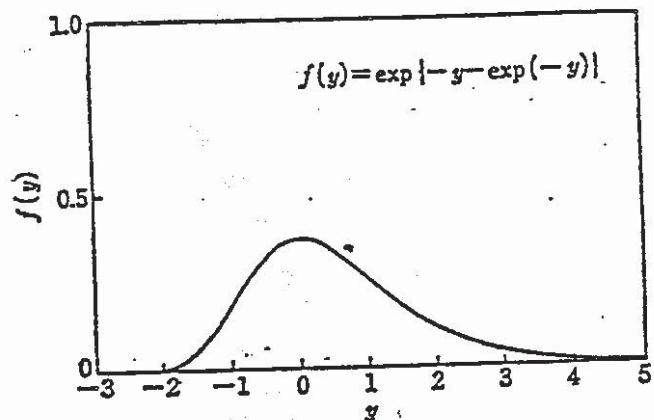


Figure 4-12 Shape of Probability Density Function $f(y)$ of Double Exponential Distribution.

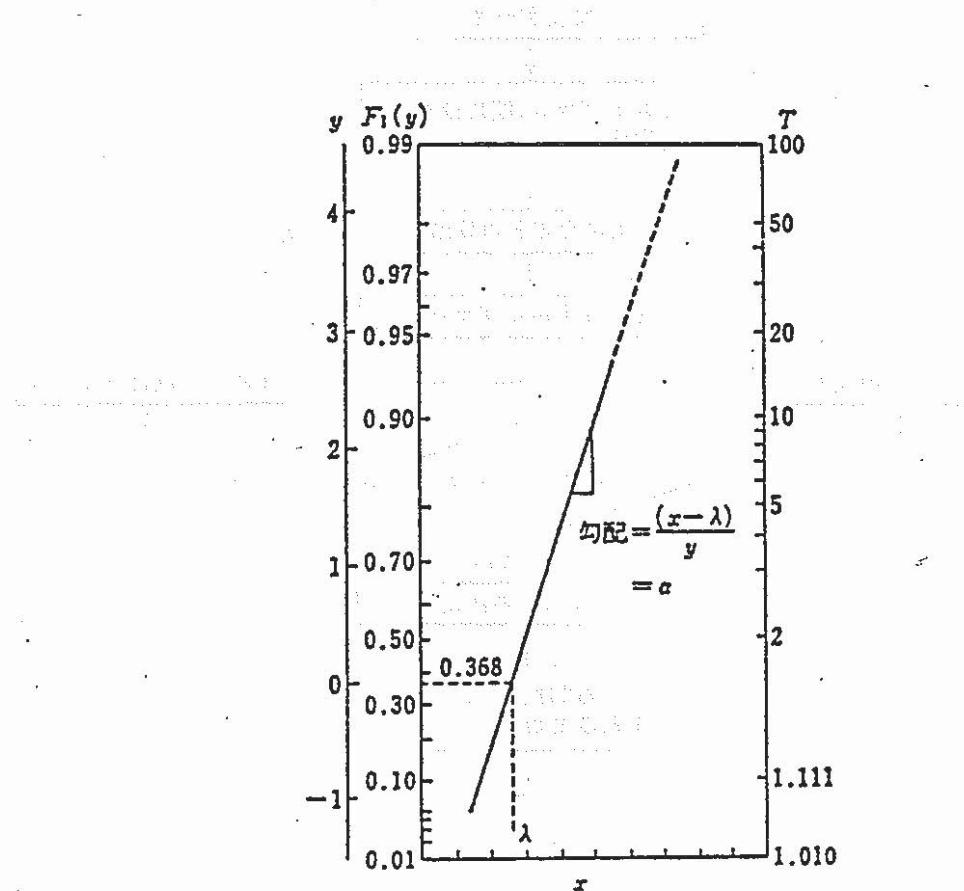


Figure 4-13 Constitution of Gumbel Probability Paper

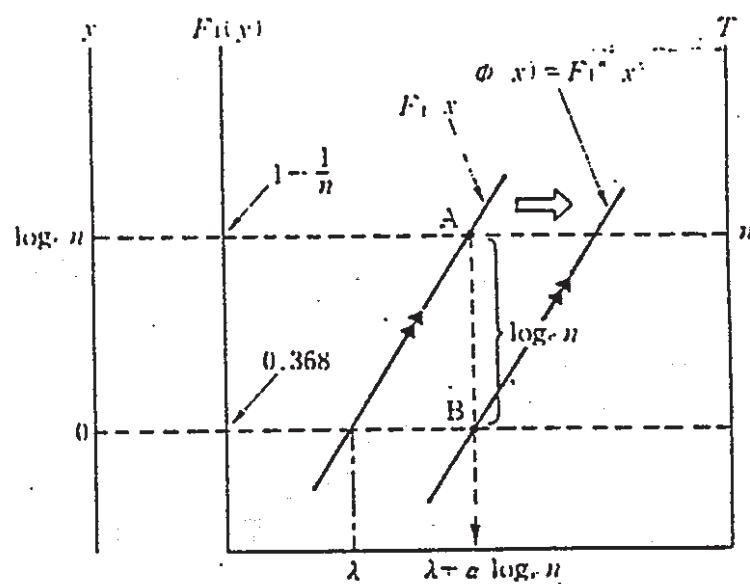
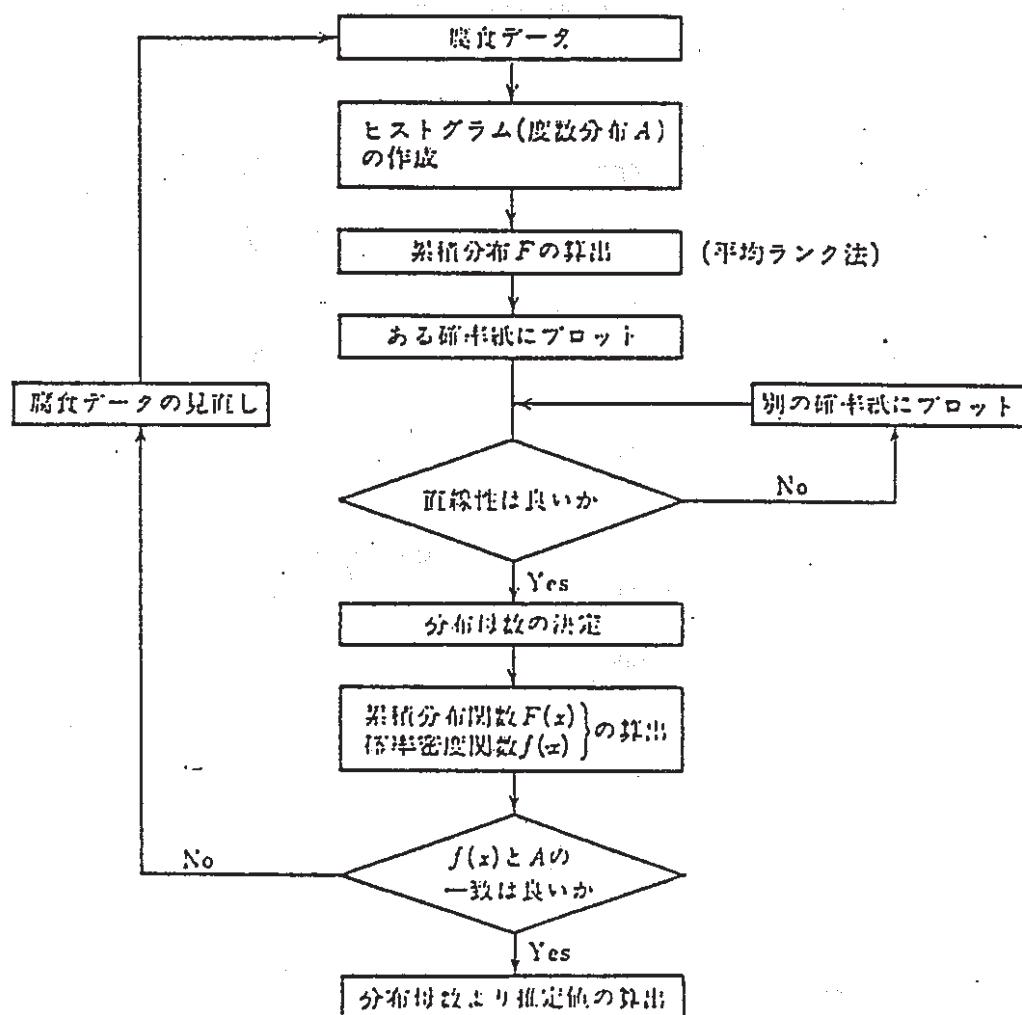


Figure 4-14 Gumbel Distribution of Area of n times



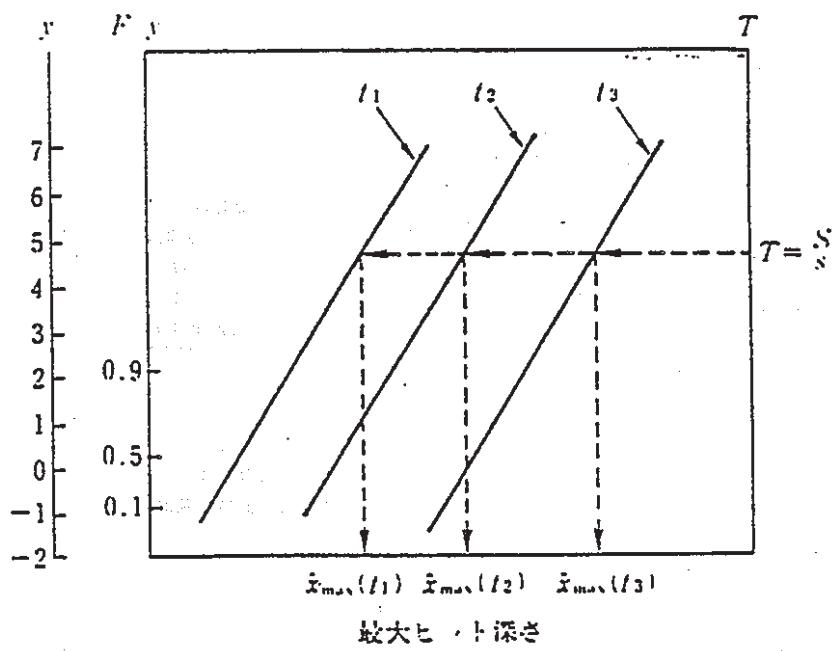


Figure 4-16 Schematic of Gumbel Distribution including change of Maximum Pit Depth by Time

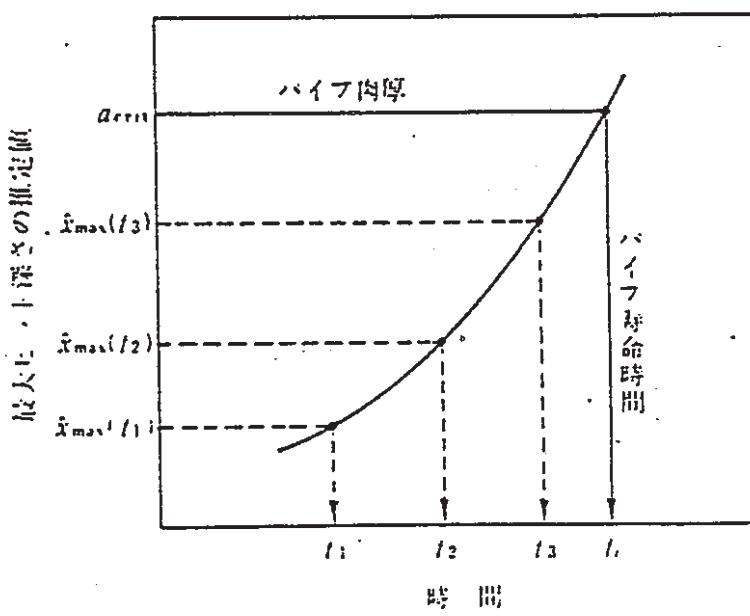


Figure 4-17 Schematic of Duration Life Estimation of Pipe

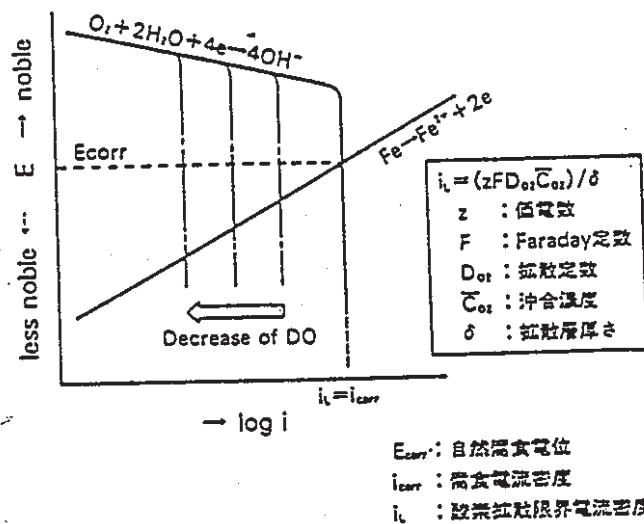


Figure 4-18 Relations between Corrosion Rate of Iron and Concentration of dissolved Oxygen in the Environment of Neutral Aqueous Solution (Schematic) ⁵⁾

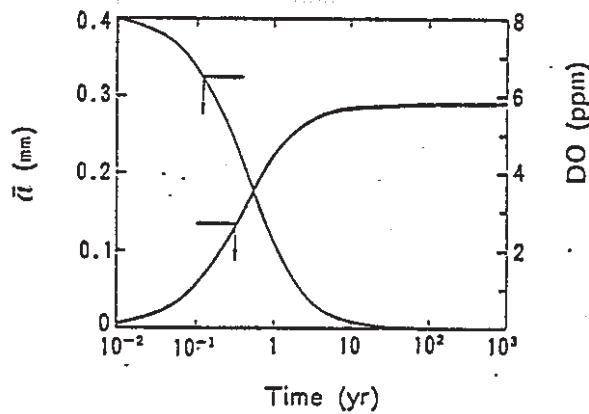


Figure 4-19 Result of Simulation of Average Development of Corrosion ⁶⁾

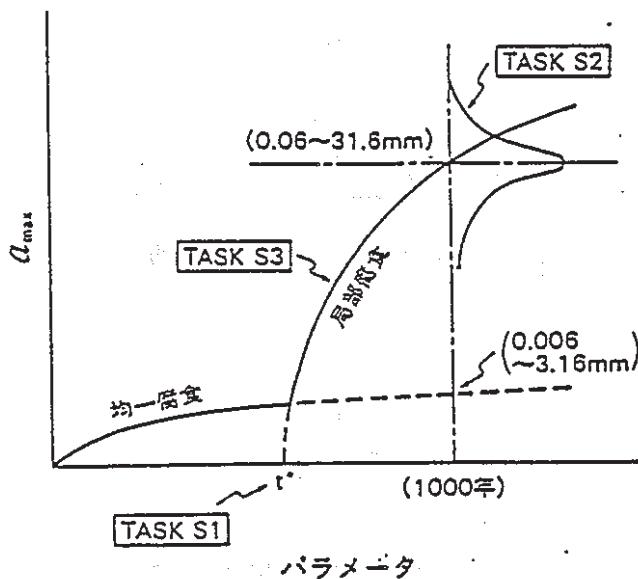


Figure 4-20 Model of Development of Local Corrosion
in Carbon Steel⁵⁾

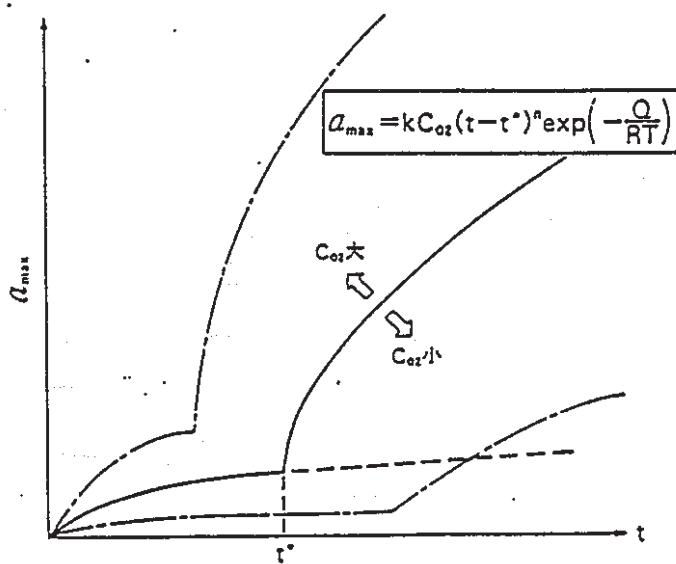


Figure 4-21 Time Dependence of Maximum Corrosion Depth in the
Environment of Carbon Steel/Neutral Aqueous
Solution System (Schematic)⁵⁾

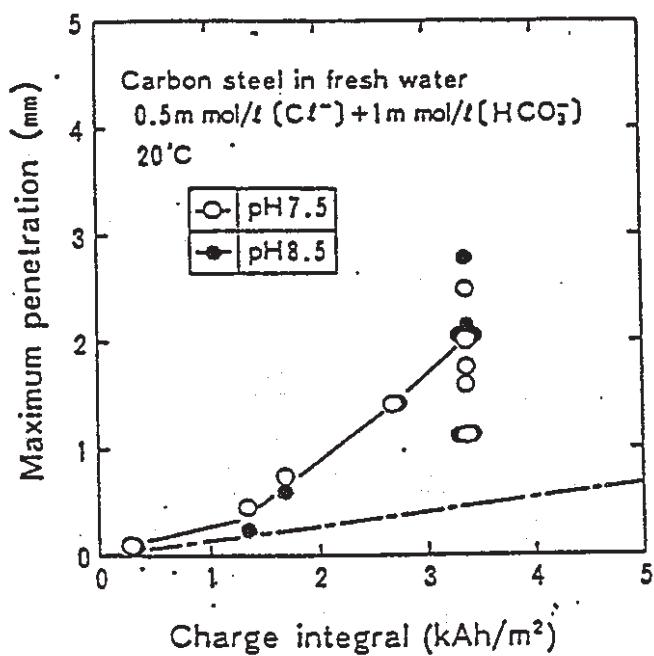


Figure 4-22 Charge Integral and Penetration Depths ⁵⁾

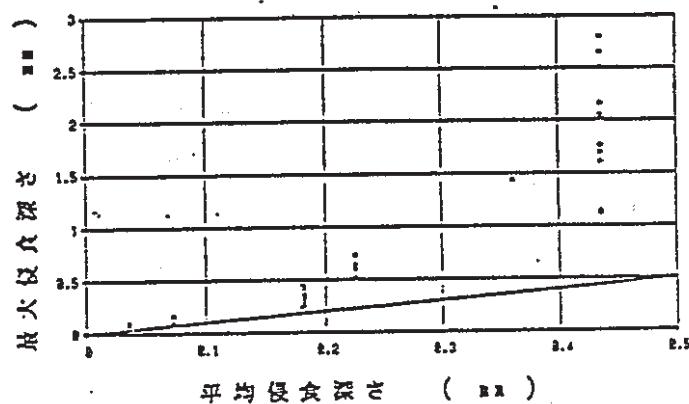


Figure 4-23 Relations between Average Penetration Depth and Maximum Penetration Depth ⁷⁾

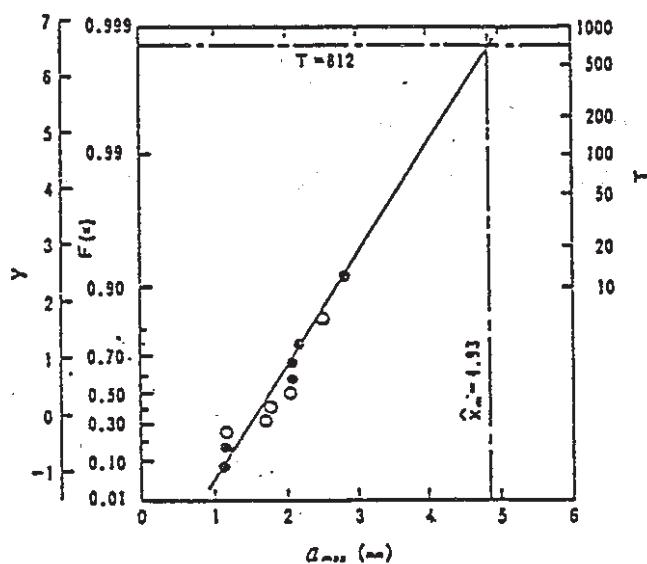


Figure 4-24 Gumbel Probability Plot of Maximum Penetration Depth ⁵⁾

mmのテストピースを最大 5 A/m^2 で16週通電して得た最大孔食深さについて再帰期間を81.2（オーバパック1個、 $1.1\text{ mm}\Phi \times 1.8\text{ mH}$ ）として極値統計し、81.2倍の面積のグンベル分布を求めて極値（最繁値）を決定すると共に、さらに、この孔食貫通が20000本に1本生ずる確率（99.995%）から、極値（最大値）として、 $8.76 \sim 11.70\text{ mm}$ の値を得ている。腐食速度は経年的に減少する ($H = a Y^n$ において、 $n = 0.2$ から 0.5) こと及び、溶存酸素が消費されれば腐食は激減することを前提に、1000年耐用として上記議論がなされているが、促進腐食と長年月の自然腐食との対応、粘土環境の再現、アノード溶解法の妥当性等、検討する必要があろう。

4.2.2. 埋設鋼材調査データによる評価

現地調査の調査長さは、1mと短く、そこで、極値統計手法を用いて、長い実路線の最大孔食深さを推定した。ただし、この手法は、同一環境で適用すべきことから、（1本毎にメカニカル継手が使用されているので）、鋳鉄管1本の長さ5m（再帰期間200）で、最大孔食深さの推定を行った。

極値統計を実施するに当たって、使用するサンプルは、粘土中に特定し、梅田の粘土部（6Hと9H）、蓮根（全周）のサンプルとした。なお、浮間は粘土であるが不均一でマクロセルの影響が入っており、参考に解析した。

なお、粘土中のサンプルの最小単位は1リングを4分割した大きさ（Figure 4-25）として解析した。

(1) 梅田

梅田については、管上部は、土質が砂まじり土であったため、粘土部で、かつマクロセル腐食を除いた6H、9Hの長手方向部（サンプル数20個）で解析した。

① 使用期間ごとのデータ情報

● 使用期間 :	56年
● 試料数 N :	20
うちデータが得られた試料数 n :	20
1試料で得られたデータ数の最大値 m :	1
● 対象物の大きさ :	5m
● 1試料の大きさ :	0.025m
再帰期間 :	200

② 度数分布

測定データの度数分布をFigure 4-26に示す。この分布を見ると孔食の大きな方向に分布するグンベル分布となっている。

③ 解析

梅田のデータをグンベル確率紙に平均ランク法にてプロットしFigure 4-27に示し最大孔食深さ推定直線は、M V L U E法によって求めた。この結果、5m長の管の最大孔食深さの推定値（最頻値）は2.79mm、最大孔食深さの最大値である信頼確率0.99では4.16mmである。

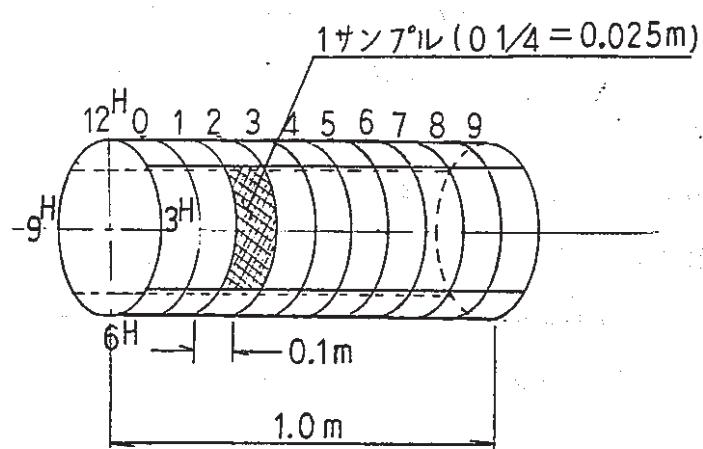


Figure 4-25 Method of Sampling from Investigated Tube

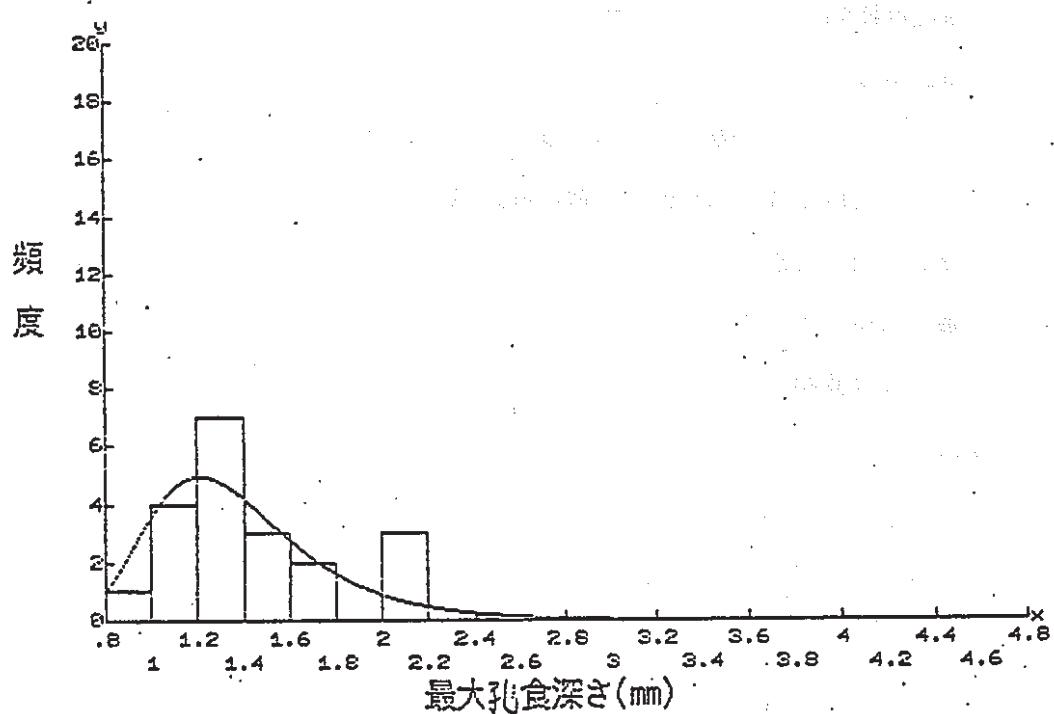


Figure 4-26 Estimation of Maximum Pit Depth-Histogram
by Maximum Value (Umeda)

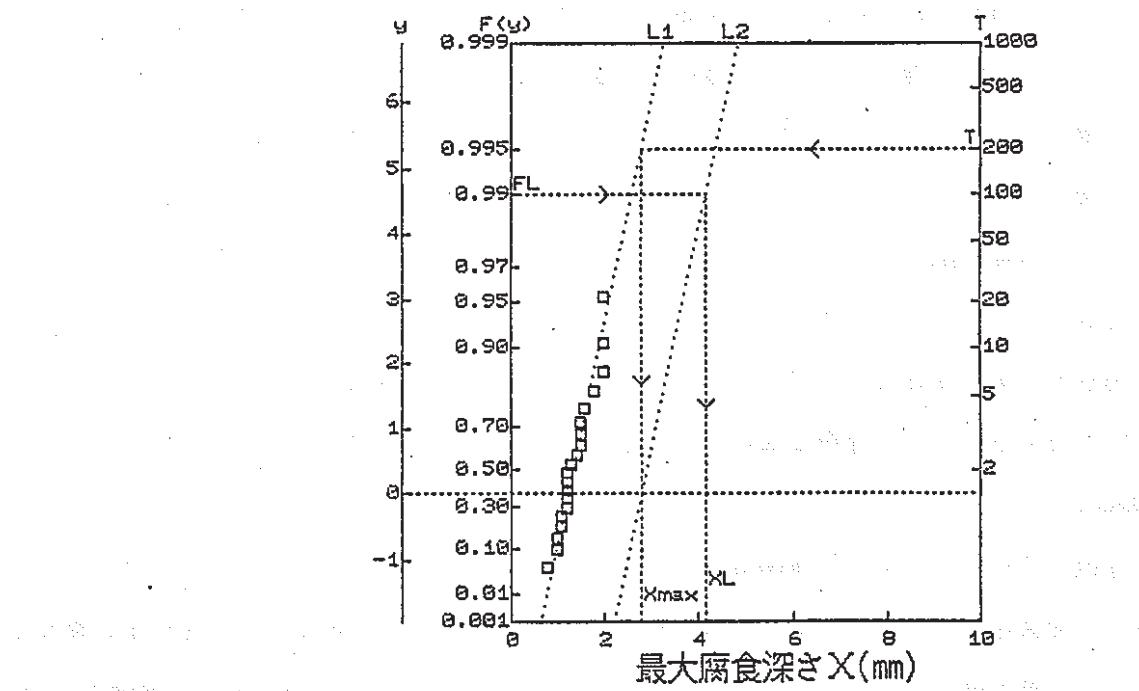


Figure 4-27 Estimation of Maximum Pit Depth-Gumbel
Probability Paper Plot (Umeda)

y:二重指數最大値分布規準化変数
 F(y):累積確率= $e(-e(-y))$
 T:再帰期間
 L1: 1試料中の最大侵食量の推定分布直線
 $y=(X-\lambda)/\alpha$
 $\lambda=1.2118$
 $\alpha=.29795$
 L2: 実機全体の最大侵食量の推定分布直線
 $y=(X-X_{max})/\alpha$

再帰期間 T	200
実機推定最大侵食量最頻値点値 X _{max}	2.7897 mm
指定信頼率 F _L	.99
実機推定最大侵食量指定信頼率点値 X _L	4.1603 mm

(2)蓮根

蓮根については、管全周（サンプル数40個）で解析した。

①使用期間ごとのデータ情報

- 使用期間 : 20年
- 試料数 N : 40
- うちデータが得られた試料数 n : 40
- 1試料で得られたデータ数の最大値 m : 1
- 対象物の大きさ : 5m
- 1試料の大きさ : 0.025m
- 再帰期間 : 200

②度数分布

測定データの度数分布をFigure 4-28に示す。この分布を見ると孔食の大きな方向に分布するグンベル分布となっている。

③解析

蓮根のデータをグンベル確率紙に平均ランク法にてプロットしFigure 4-29に示し最大孔食深さ推定直線は、M V L U E法によって求めた。この結果、5m長の管の最大孔食深さの推定値（最頻値）は1.17mmである。最大孔食深さの最大値である信頼確率0.99では、1.95mmである。

(注) なお、最も均一な粘土環境である蓮根の上記データ（腐食期間20年）について、オーバーパックの1個の表面積 11.44m^2 ($1\text{m}\Phi \times 2\text{mH}$)について推定すると、再帰期間は971となり、最大孔食深さ推定値（最繁値）は1.44mmとなる。さらに同様なオーバーパックが20,000個あり、このうちの1個に孔食貫通が生ずると仮定すれば、確率(99.995%)から最大孔食深さ推定値（最大値）は2.85mmとなる。ただし、これは粘土中における20年間の腐食量から再帰期間を大きくとり、20年間にわたり最大孔食データを推定したものであって、長期間の推定したものではない。

(3)浮間（参考解析）

浮間については、管全周（サンプル数40個）で解析した。

①使用期間ごとのデータ情報

- 使用期間 : 27年

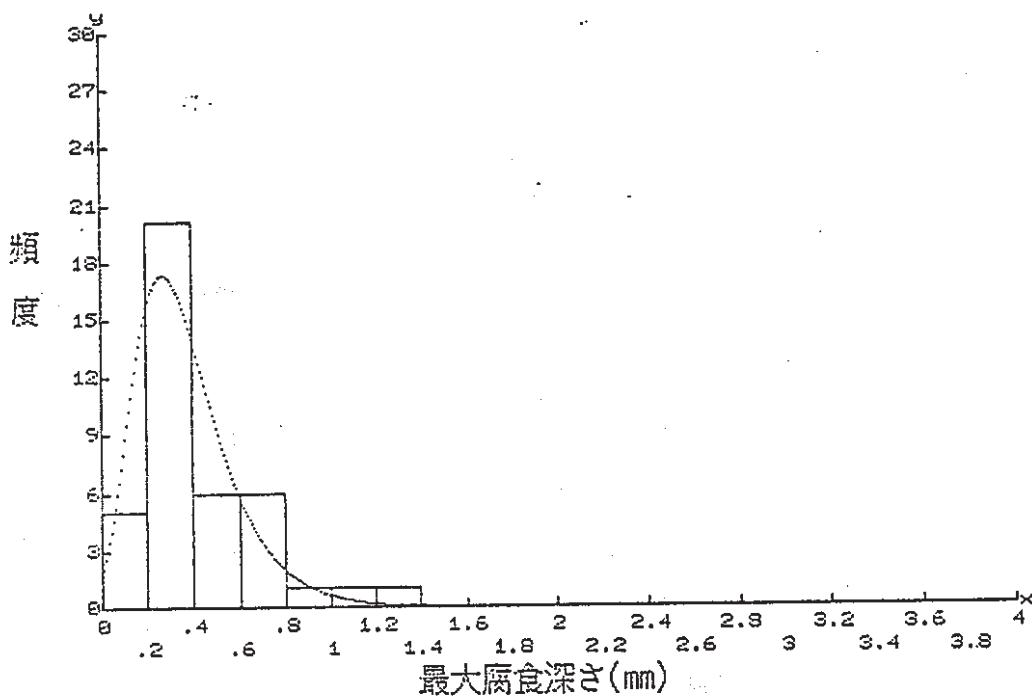


Figure 4-28 Estimation of Maximum Pit Depth-Histogram
by Maximum Value (Hasune)

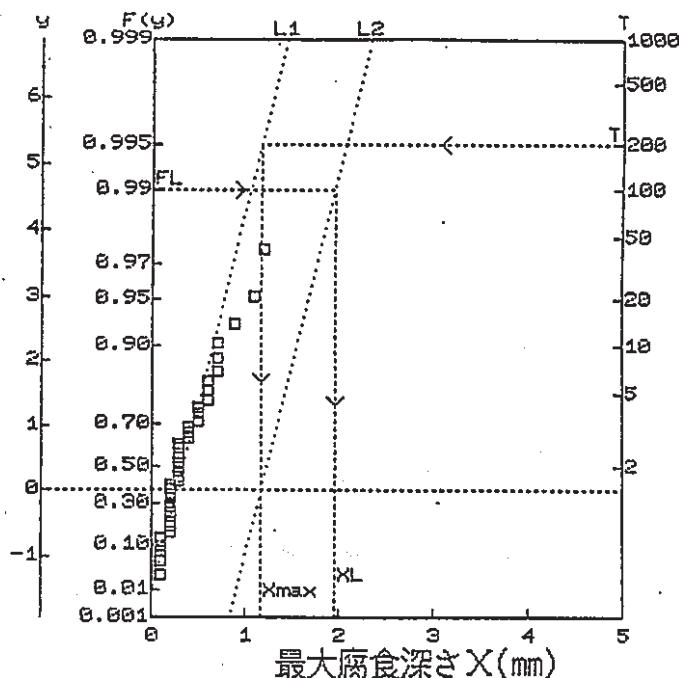


Figure 4-29 Estimation of Maximum Pit Depth-Gumbel
Probability Paper Plot (Hasune)

y:二重指數最大値分布規準化変数
 $F(y)$:累積確率 = $e(-e(-y))$
 T:再帰期間
 L1: 1試料中の最大侵食量の推定分布直線
 $y = (X - \lambda) / \alpha$
 $\lambda = .26925$
 $\alpha = .16974$
 L2: 実機全体の最大侵食量の推定分布直線
 $y = (X - X_{\text{max}}) / \alpha$

再帰期間 T	200
実機推定最大侵食量最頻値点値 X _{max}	1.1681 mm
指定信頼率 F _L	.99
実機推定最大侵食量指定信頼率点値 X _L	1.949 mm

●試料数 N : 40
 うちデータが得られた試料数 n : 40
 1試料で得られたデータ数の最大値 m : 1
 ●対象物の大きさ : 5m
 ●1試料の大きさ : 0.025m
 再帰期間 : 200

②度数分布

測定データの度数分布を Figure 4-30 に示す。この分布を見ると孔食の大きな方向に分布するグンベル分布となっているが、分布がひずんでいる。

③解析

浮間のデータをグンベル確率紙に平均ランク法にてプロットし Figure 4-31 に示し最大孔食深さ推定直線は、M V L U E 法によって求めた。この結果、5m長の管の最大孔食深さの推定値（最頻値）は 3.57mm である。

(4)極値統計手法による最大孔食深さと経過年の関係

極値統計手法で求めた、梅田、蓮根の最大孔食深さのデータを Figure 4-32 に示す。この図に示す 2 点を通る関係式 $H = a Y^n$ の定数 a, n を求めると、

最頻値点値では、 $H_y = 0.0949 Y^{0.84}$ となる。

信頼確率 0.99 では、 $H_y = 0.213 Y^{0.74}$ となる。

そしてこの式を用いて、1000 年後の最大孔食深さ (H_{1000}) を求めると、

最頻値点値では、 $H_{1000} = 31.4 \text{ mm}$ となる。

信頼確率 0.99 では、 $H_{1000} = 35.3 \text{ mm}$ となる。

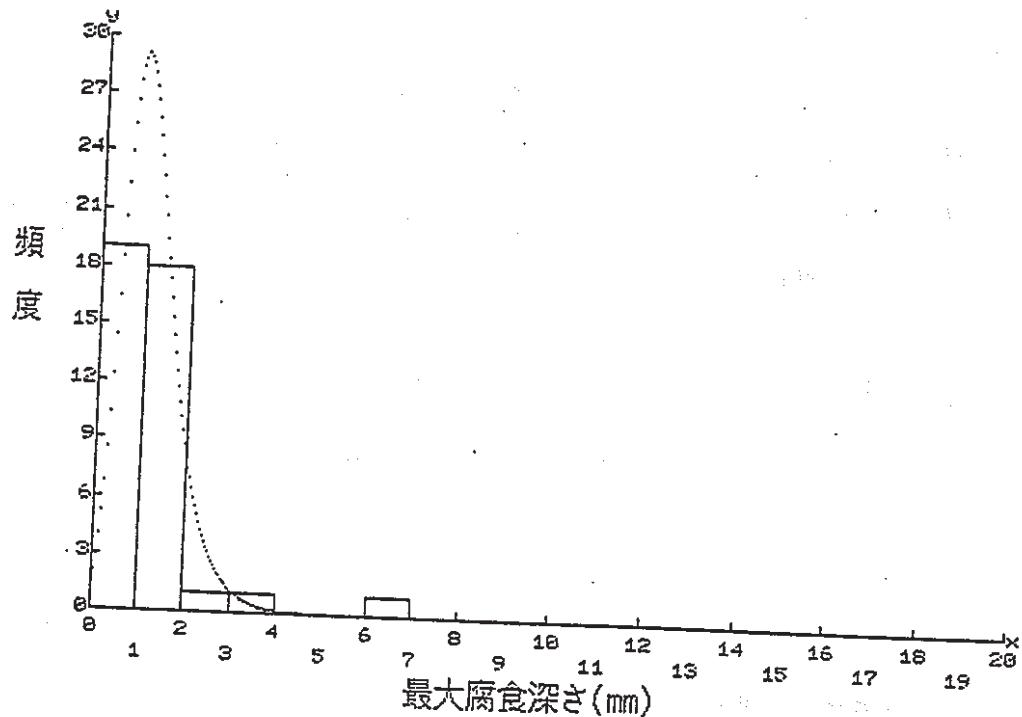


Figure 4-30 Estimation of Maximum Pit Depth-Histogram
by Maximum Value (Ukima)

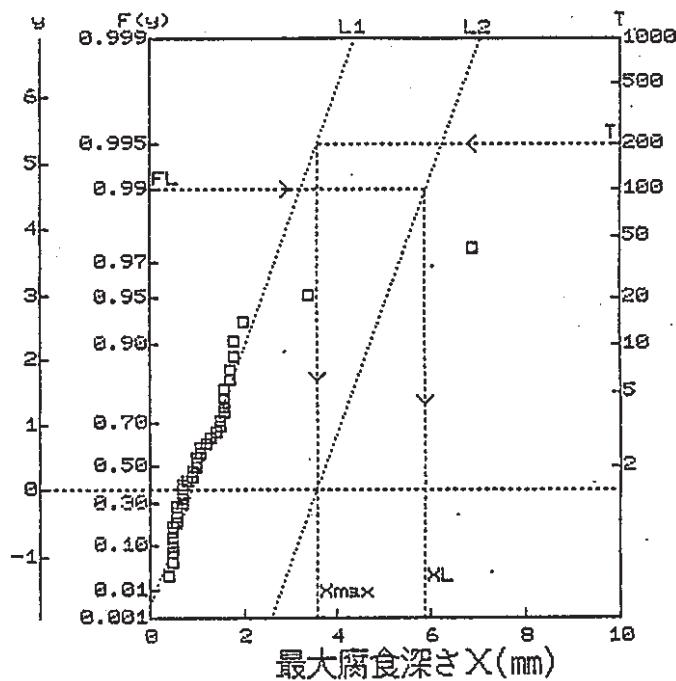


Figure 4-31 Estimation of Maximum Pit Depth-Gumbel
Probability Paper Plot (Ukima)

y : 二重指數最大値分布標準化変数
 $F(y)$: 累積確率 $= e(-e(-y))$
 T : 再帰期間
 L_1 : 1 試料中の最大侵食量の推定分布直線
 $y = (X - \lambda) / \alpha$
 $\lambda = .8893$
 $\alpha = .50568$
 L_2 : 実機全体の最大侵食量の推定分布直線
 $y = (X - X_{\max}) / \alpha$

再帰期間 T
実機推定最大侵食量最頻値点値 X_{\max}

200	3.5673 mm
.99	5.8934 mm

指定信頼率 F_L
実機推定最大侵食量指定信頼率点値 X_L

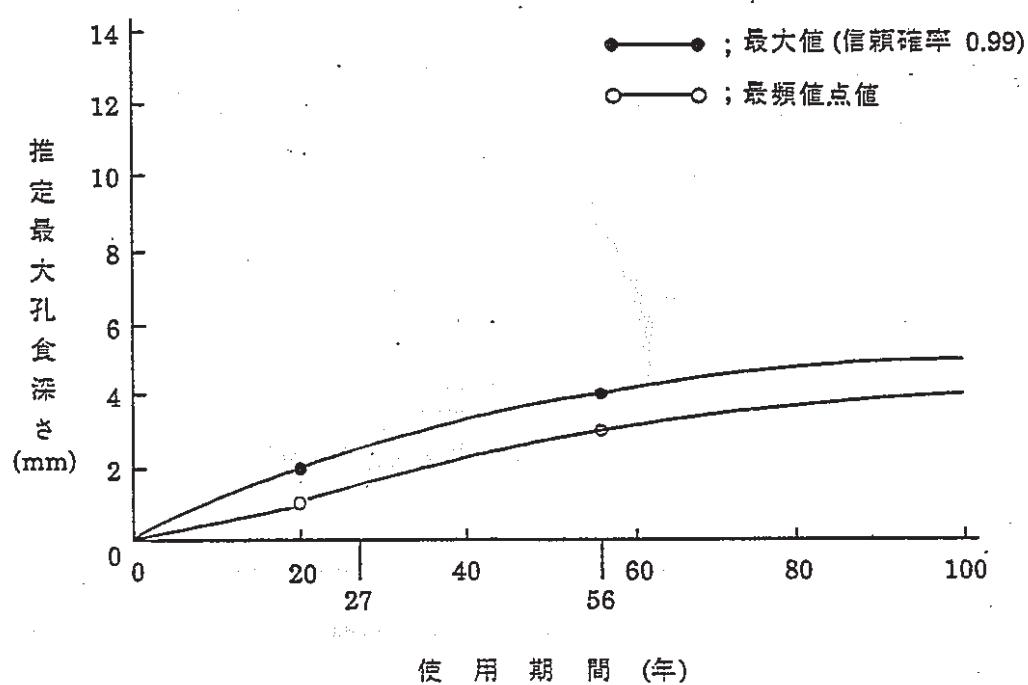


Figure 4-32 Relation between Estimated Max.Pit Depth
and Passage of Year ($T=200$)

4.3. 今後の研究課題

ナチュラルアナログの観点から、精製ベントナイト類似の中性一般粘土中における鋼材の腐食モデル（中性、低O₂、還元性下、Figure 4-1）の検証を行った結果、

- 1) 文献調査、ベントナイト測定及びその解析より、淡水成一般粘土は、比抵抗、pH、塩化物、硫化物、硫酸塩等により海成粘土と層別できベントナイトと類似していることが判明した。ただし、ベントナイトに比して、一般粘土は、粘土分、含水比、交換性陽イオン、pHが低い。さらに、一般粘土は比抵抗が高く、管対地電位が貴、自然電位が卑である。なお、酸化還元電位は、計測方法にも問題があり、因子として検討を要する。
 - 2) 地表層一般粘土に埋設された鋼材の調査に関しては、人工造成、埋め戻し土等の影響をうけて、環境の不均一性及び、それにもとづくマクロセル腐食の影響を受けやすく、さらに、深層の長期安定で、かつ均一な粘土層における埋設物の調査が必要である。
 - 3) 粘土中の腐食の診断、推定技術に関しては、
 - ① ANSI, DVGW法は、海成粘土を対象にしたものであり、一般粘土及び、ベントナイトには適用できない。
 - ② 多変量解析に関しては、腐食と環境因子を結びつける有効な方法であり、今後のデータ蓄積と解析が必要である。
 - ③ 今回調査した2地点の最大孔食深さのデータ及びそれらの極値統計法による最大孔食の評価、推定データについて、腐食 $H = a Y^n$ 式による長期腐食の推定を行った。今回得られた結果をTable 4-1 8に示す。これらのデータは、2データのみにもとづく、さらにそれらの極値統計推定データにもとづく、長期の推定であり、今後、より多く、かつ精度の高いデータの蓄積とそれによる解析、具体的には、同一粘土環境における埋設年数の異なるデータ、長年月におけるデータとそれによる検証が必要である。
 - 4) 上記項目に関しては、淡水成一般粘土に関して研究を進めると同時に、ナチュラルアナログの観点からは、ベントナイトとの類似点、相違点を定量的に解明することが大切である。従がって、そのためには、継続実施するベントナイト測定データによる検討、検証を待つ必要がある。
- また、これらの中性、低O₂、還元性下の腐食モデルの検証に関して、さらに今後検討すべき課題としては、

- ① 蒸留水、海水を含むペントナイトの pH、含水比の違いの腐食メカニズム及び平均腐食、孔食に及ぼす影響
- ② 溶存 O₂ レベルと還元性及び、その腐食との関連
- ③ バクテリア (S R B) の存在可能性と腐食への影響について
- ④ 保護錆の形成とその性状、環境因子との関連、局部腐食との関連、経年効果等について
- ⑤ 温度の影響等が挙げられよう。

Table 4-18 Estimated Max. Pit Depth by $H=aY^n$ Equation after 1000 Years (mm, Clay)

実測データ	極 値		N B S*** 実測データ
	統計データ		
8.4	31.4 *	35.3 **	5.97

(注) * T = 200 最頻値による

** 信頼確率 0.99 による

*** 4.1.2.(1) (P. 147) 参照

<引用文献>

- 1) Camitz G, et als : ASTM Tech Publ, No.1013, P37 (1989)
- 2) 地盤調査研究会 : 東京地盤図, P.10 (1961)
- 3) 田中 : 防錆管理, No.2, P.5 (1990)
- 4) 石川、他 : 日本原子力学会 秋の大会, P.202 (1989)
- 5) 明石、他 : 放射性廃棄物研究連絡会資料 (1987)
- 6) 大野、他 : 日本原子力学会 秋の大会, P.156 (1988)
- 7) 明石、他 : 同 上, P.203 (1989)

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「土壤中の炭素鋼の腐食挙動に関する研究」をナチュラルアナログの観点から行ったもので、ベントナイト類似の中性一般粘土中における鋼材の腐食モデル（中性、低酸素、還元性下）の検証を行ったものである。

本報告内容は、第1章においてベントナイトの特性を鋼材腐食の観点から文献調査し、それとの対比で中性一般粘土中の鋼材の長期腐食特性について調査検討を行った。第2章では中性一般粘土中に埋設されている鋼材の長期腐食量を推定するために、実際の埋設水道管の中から20年、30年、50年経過したものを3種類選定し、その埋設管を堀上げることによって、管近傍の土壤環境と管の腐食状況の調査を実施したものである。第3章では、実験室でベントナイト中に炭素鋼を埋め込むことによって、ベントナイトの腐食に及ぼす土壤比抵抗、pH、組成分析、土質分析、等の各因子を測定し、実環境と対比させた。第4章では以上の明らかになった結果を考察することによって、中性一般粘土中における腐食のモデル化の検証を行うとともに、孔食の発生と成長に関して極値統計の手法を用いた確立論的評価を行い、4.3節で示したような今後の研究課題を明らかにしたものである。

本研究の一連の成果が動燃殿のナチュラルアナログ研究に役だって頂ければ幸いである。