球状黒鉛鑄鉄埋設管の黒鉛化腐食における バクテリアの役割

笠原 晃明*, 梶山 文夫*, 岡村 潔*

* 東京ガス株式会社 基礎技術研究所

The Role of Bacteria in the Graphitic Corrosion of Buried Ductile Cast Iron Pipes

Komei Kasahara*, Fumio Kajiya* and Kiyoshi Okamura*

* Fundamental Technology Research Laboratory, Tokyo Gas Co., Ltd.

Localized corrosion on buried ductile cast iron pipes was investigated placing the main emphasis on the morphology of corrosion attack and the action of microorganisms. The form of corrosion was classed as selective leaching attack commonly referred to as graphitic corrosion. It was found that each nodular graphite was supported by amorphous silica and iron carbonate, thereby constituting a porous graphite mass that is characteristic of graphitic corrosion. Microbial enumeration and electrochemical observations strongly suggested a possibility that a symbiotic proliferation of iron bacteria and iron oxidizing bacteria was primarily responsible for accelerated localized selective leaching as well as tubercle formation. Results of EPMA analysis indicated that amorphous silica was formed as a result of metabolism of such bacteria to form both porous graphite mass and tubercles.

Key words: buried ductile cast iron, graphitic corrosion, microbially influenced corrosion, tuberculation, amorphous silica

1. 緒 言

黒鉛化腐食は、「金属成分が選択的に腐食・溶出し、黒鉛が元の位置に多孔性の脆い集合体を形成して残される、ねずみ鑄鉄特有の劣化形態」で、「黒鉛がネットワークを形成していない球状黒鉛鑄鉄、可鍛鑄鉄では、黒鉛残渣の保持機能を欠くため見られない」とされている¹⁾。

しかし、球状黒鉛鑄鉄埋設管では、ねずみ鑄鉄埋設管の黒鉛化腐食と全く同様に、土やさびを落とした時に一見健全そうに見える所でも、テスト・ハンマーでたたくと本来の強度が失われているため、初めて腐食していたことに気付くということが、しばしば経験されている。

今回、腐食性がごく低い土壤中に埋設されていた球状黒鉛鑄鉄管が、 0.3 mm/y というような急速な局部腐食を被った原因を調べていたところ、球状黒鉛鑄鉄でも黒鉛化腐食が起こり、その過程でバクテリアが深くかかわっていたと考えるに足る興味ある結果が得られたので、以下に報告する。

2. 試験方法

2.1 現場試験

埋設後 14 年経過した呼び径 200 mm、肉厚 10 mm の球状黒鉛鑄鉄管の掘削腐食調査を行ったところ、大きなさび瘤を伴った浅いボウル状をした局部腐食が、最大 0.3 mm/y の速度で起こっている場所が見つかった。そこで大量の瞬間接着剤を施して管の一部をさび瘤付きのまま掘り上げ、EPMA で観察した。また、ボウル状の局部腐食孔から採取された腐食生成物、付近の土壌の分析も行った。

2.2 実験室試験

腐食性がごく低いと考えられていた土壤中で急速な局部腐食がもたらされた原因を明らかにするため、現場から採取された土壌を実験室に持ち帰り、電気化学的モニタリングを行いつつ埋設腐食試験を行った。

Fig. 1 は試験に用いたプローブの外観で、板厚 8 mm、面積 6 cm^2 ($30\text{ mm} \times 20\text{ mm}$) の球状黒鉛鑄鉄片を試料極、これと 15 mm の距離を隔てて平行に設置された同面積の白金板を対極、試料極および対極の端から 10

* 東京都港区芝浦 1-16-25 (1-16-25, Shibaura, Tokyo, 105 Japan)

Fig. 1 Triangular spaced type 3-electrode probe used in the burial corrosion testing in the laboratory.

Fig. 2 Cross section of a 200-mm diam ductile cast iron pipe buried for 14 years.

mm の 3 角形の頂点の位置に設置した Ag/AgCl 電極を照合極とする 3 電極型プローブである。なお、試料極の表面は 1500 番のエメリー紙で研磨した後アセトンで脱脂し、対極と相対する面を残して耐水性絶縁塗料を塗布した。

このプローブを、内容積 1 l のパイレックス・ガラス製容器に充填した土壤中に埋設して腐食セルを作成し、 30°C のインキュベータに入れて 90 日間自然腐食させた。その間一定時間ごとに腐食電位と AC インピーダンスを測定した。また、試験の開始時および終了時の 2 回、分極測定を行った。腐食セルは複数個用意し、内 2 つは 30 日目の時点で取り出して、重量減測定および EPMA 観察に供した。なお、測定された電位は、文献²⁾に記載されている値を用いて、土壤腐食で一般的な Cu/CuSO_4 (飽和) 電極基準に換算し、本文中で使用した。

AC インピーダンス測定は、ポテンシostatと周波数特性解析器とを組み合わせ、10 mV rms の正弦波電圧を 10 kHz から 1 mHz まで掃引させる方法で行った。

分極測定は、液抵抗補正を施しつつ、腐食電位から 2 mV きざみで電圧を増加させるごとに極性を切り替えて 10 秒間印加するという方法で、腐食電位 ± 500 mV までの範囲で行った。

埋設環境の変化を見るため、試験の前後に土壤の分析および鉄細菌 (IB)、鉄酸化細菌 (IOB)、硫酸塩還元菌 (SRB)、メタン生成菌 (MPB)、硫黄酸化細菌 (SOB) などのバクテリアの計数を行った。土壤の分析は、土壤微生物研究会推奨基準³⁾に準拠して行った。硫酸塩還元菌の計数は、Postgate の B 培地⁴⁾を用いて行った。その他のバクテリアの計数は、文献⁵⁾に記載されている推奨法に準拠して行った。

3. 試験結果および考察

3.1 現場試験

Fig. 2 は、さび瘤付きのまま掘り上げられた球状黒鉛

鉄管の断面で、上下関係は現場のままである。管の上側の方が土壌との密着性が良いため、腐食は管の上半分に限定されており、浅いボウル状に侵食された局部腐食孔を、大きなさび瘤が覆い隠す形で腐食が起こっている。さび瘤の体積は、腐食された球状黒鉛鉄の体積の数十倍ないしは数百倍に及んでおり、全体的に工業用水中のステンレス鋼のバクテリア腐食で見られた様相に酷似している⁶⁾。

Fig. 3 は、Fig. 2 の時計の 9 時に相当する部分を EPMA で観察した結果である。球状黒鉛鉄から Fe が選択的に溶出して大きなさび瘤を形成しているが、管の原形はそのまま保たれているのが特徴である。さび瘤にはごく微小な土粒子が巻き込まれてはいるものの、大半は Fe および Si の化合物で構成されており、特にさび瘤の外殻はほとんど Si の化合物で占められている。一方、ボウル状をした局部腐食孔の中には、S と Si の濃縮が見られるほか、全体としてさび瘤とは異なった成分から構成されているように見える。最大腐食深さは 3.5 mm あり、腐食速度にすると 0.25 mm/y になるが、これは関東地方の土壤中における自然腐食速度としてはトップクラスにランクされる⁶⁾。

Fig. 4 は、Fig. 3 の腐食孔の一部を高倍率で観察したものである。Fe の大半が選択的に溶出し、残った Fe と、代わりに浸入した Si とが球状黒鉛を元の位置で支えて、多孔性の腐食残渣を形成している。Si は、薄いフレーク状の化合物として存在しており、量的には、局部腐食孔の底よりも、出口側の方が多い。また、S は、Fe および O と結合しているとみなされる。

Fig. 5 は、局部腐食孔内の残渣の X 線回折パターンである。腐食残渣は、炭酸鉄、黒鉛、および、非晶質のシリカないしはシリケートから構成されており、Fe の選択的溶出で残された球状黒鉛を、炭酸鉄と非晶質シリカとが元の位置で支えることによって管の原形が維持されており、腐食形態としては、いわゆる「黒鉛化腐食」

Fig. 3 EPMA analysis of the cross section in Fig. 2 at the location of 9 o'clock.

Fig. 4 EPMA analysis of the corrosion products in the pit shown in Fig. 3.
(a) bottom of the pit, (b) near the mouth of the pit

に分類されるものであることが分かる。

一方、さび瘤の X 線回折では、 γ -FeOOH, Fe_3O_4 , α - SiO_2 (Quartz), および Fig. 5 と同じ非晶質シリカ（またはシリケート）が同定された。

Table 1 は、管のごく近傍の土壌の分析結果である。DVGW のワークシート GW9⁷⁾ に準拠して腐食性を評価すると総合点は 0 となり、「通常ではほとんど腐食の心配はない土壌」にランクされる。ちなみに、総合点が

0 以上：腐食性なし，0～-4：わずかに腐食性，-4～-10：かなり腐食性，-10 以下：激しい腐食性である。

また、現場における管対地電位，地対地電位を測定した結果，マクロセルや迷走電流といった特別な腐食の駆動力が存在していた形跡は認められなかった。

3.2 実験室試験

腐食性がごく低い土壌中で，マクロセルや迷走電流といった特別な駆動力も作用していないにもかかわらず，

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of the corrosion products in the pit.

Table 1 Properties of the soil at the immediate vicinity of the localized corrosion area shown in Fig. 1.

Factor	Measurement	GW 9 index ⁶⁾
Type	Sand	+2
Condition	Natural, Similar	0
Resistivity	5230 Ω・cm	-1
Water content	24.5%	-1
pH	8.25	0
Redox	399 mV vs. NHE	0
Coal	nil	0
Cl ⁻	18 mg/kg	0
SO ₄ ²⁻	116 mg/kg	0
Total		0

0.3 mm/y というような急速な局部腐食が起こった原因を明らかにするため、現場の土壌を実験室に持ち帰り、電気化学的モニタリング手法を併用して、埋設腐食試験を行った。

Fig. 6 および Fig. 7 は、試験開始後 30 日目に掘り上げたプローブの試料極断面を EPMA で観察した結果である。試料極表面に一部露出していたとみられる球

状黒鉛/鉄境界から局部腐食が始まっており、その上に、microbially influenced corrosion の特徴とされる火山の噴火を思わせる形のさび瘤⁸⁾ が生長し始めている。さび瘤は主として Fe と Si とから成っていて、Fig. 3 で見られたのと同様に、ごく小さな土粒子は巻き込むものの、大きな砂利は押しのける形で生長しており、その体積は腐食溶出部の数十倍はある。Fe が溶出した後に S と Si が浸入して腐食孔の中に腐食残渣を形成していく様子も、現場で見られたものとまったく同じである。また、最大腐食深さは 0.12 mm に達しており、このまま進むと、現場の 5 倍の 1.5 mm/y 近い速度の局部腐食がもたらされることになるが、30℃ という試験温度を考えると、ほぼ妥当なレベルである。

このように現場で見られた腐食現象は、形態的にも、また速度的にも、完全に実験室で再現されている。

Table 2 は、90 日にわたる埋設試験の前後の埋設環境の変化をみたものである。試料極表面から約 1 mm までの範囲における鉄細菌、鉄酸化細菌、硫酸化細菌の計数値と Fe²⁺ 量が著しく増加しているが、硫酸塩還元菌、メタン生成菌、FeS はむしろ減少している。なお、鉄細菌は、多数が集まって紐状を成して生育していて計数がむずかしいため、+〜++++ の 3 段階表示にしてある。

これらのバクテリアの腐食への寄与についてはまだ定

Fig. 6 EPMA analysis of the cross section through a localized corrosion area on a ductile cast iron coupon buried for 30 days.

Fig. 7 Close-up of the cross section in Fig. 6. Arrows indicate the position of original surface.

Table 2 Change in burial environment observed in the laboratory burial testing.

Time (day)	Location	Eh (mV NHE)	pH	Chemical species (wt-ppm)								Bacteria (cell/g-soil)				
				Fe ²⁺	Fe S	Formic acid	Succinic acid	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	IOB	SOB	IB	SRB	MPB
0	Bulk	399	8.25	19	75	ND	1	326	116	18	1	2×10	0	++	8×10	2×10 ²
90	Bulk	374	7.23	83	20	ND	3	200	—	—	—	8×10	2×10	++	4×10	1×10 ²
	Electrode/soil interface	399	5.61	147	27	1	ND	271	—	—	—	3×10 ⁴	9×10	+++	3×10	4×10

Table 3 Action of bacteria implicated in the soil corrosion.

Species	Oxygen requirement	pH range	Temperature range (°C)	Action
IB Gallionella	Aerobic	7.5~9.5	20~30	Oxidize Fe ²⁺ to Fe ³⁺ Promote tuberculation
IOB Thiobacillus ferrooxidans	Aerobic	0.5~6.0	10~40	Oxidize Fe ²⁺ to Fe ³⁺ in H ₂ SO ₄ and HCl environments
SOB Thiobacillus thiooxidans	Aerobic	0.5~6.0	10~40	Oxidize S and sulfides to form H ₂ SO ₄
SRB Desulfovibrio	Anaerobic	5.5~7.5	25~45	Promote cathodic reactions and formation of sulfides
MPB	Anaerobic	4 ~ 8	25~45	Consume acetic acid to form methane

説はないが、およそ Table 3 であろうとされている。今の場合、試料極表面の pH が試験前の 8.25 から 5.61 へと低下した反面、HCO₃⁻ は試験期間を通じて高レベルに維持され、通常の腐食では見られないかさ高なさび瘤が生成している。従って、酸性環境を好む鉄酸化細菌と硫黄酸化細菌の働きで H₂SO₄ ないしは FeSO₄ が形成され、腐食孔内に硫酸酸性に維持されて、Fe の溶解が進む一方、中性環境を好む鉄細菌の影響下で FeCO₃ と FeOOH が形成され、腐食孔からさび瘤の外殻を埋めていたと考えると、EPMA 観察、X 線回折の結果が、よく説明される。

数十 ppm の HCO₃⁻ を含む環境下における Fe の腐食は、次の (1) から (4) のような経路で起こるとされている⁹⁾。

この反応機構は、今の球状黒鉛鋳鉄の局部腐食によくあてはまる。すなわち、球状黒鉛と素地との間のガルバニックスルセルを駆動力とする (1) の反応が、腐食孔内に棲みついた鉄酸化細菌、硫黄酸化細菌の代謝の結果作り出された H₂SO₄ ないしは FeSO₄ の低 pH 環境下で促進されるとともに、その環境はこれらの耐酸性菌にとってますます快適なものとなる。この腐食反応の初期生成物である Fe(OH)₂ の保護性皮膜は、土壌から供給された HCO₃⁻ によって (2) のように溶解され、FeCO₃ が腐食孔内を埋める。そこへさらに HCO₃⁻ が供給されると、腐食孔内を埋めていた FeCO₃ は (3) の反応により再び溶解し、腐食孔の外へと運ばれる。そこに中性環境を好む鉄細菌が生息し、しかもその活性が高いと、引き続き

Fig. 8 Polarization curves obtained in the laboratory burial testing.

Fig. 9 Change with time of corrosion potential (E_{corr}) and charge transfer resistance (R_{ct}) observed in the laboratory burial testing.

(4) の反応によって Fe²⁺ が Fe³⁺ に変えられ、生成した FeOOH はさび瘤の生成に使われ酸素濃淡電池の駆動力を増大させる。その結果 HCO₃⁻ は再び (2) または (3) の反応に使用される。こうして環境中の HCO₃⁻ は高レベルに維持され、際限なく腐食が継続すると考えられる。

Fig. 10 Change with time of AC-impedance spectra observed in the laboratory burial testing.

Fig. 8 は、分極測定の結果である。腐食電位がいくぶん貴方向ヘシフトしていることを除けば、曲線の位置と形は 90 日間でほとんど変化していない。これは、本来溶解度積が小さく、腐食反応を抑制する側にまわるはずの $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が、上述のような HCO_3^- が関与したサイクリックな腐食反応機構によって消費され、腐食速度が高いレベルに維持されていることを裏付けている。

Fig. 9 および Fig. 10 は、腐食電位および AC インピーダンス測定の結果である。Fig. 9 で縦軸を $1/R_{ct}$ でプロットしてあるのは、腐食速度 $d(\text{mm/y})$ と電荷移動抵抗 $R_{ct}(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ との間に、

$$d = 130.0/R_{ct}$$

の関係がある⁹⁾ことを考慮したものである。

Fig. 9 に見られるように、腐食速度は当初非常に大きかったが、埋設開始後 7 日目くらいから次第に減少し始め、30 日目以降は 0.15 mm/y 前後のレベルに落ち着いた。腐食速度が減少したとはいえ、この 0.15 mm/y というレベルは、関東地方における平均土壌腐食速度⁹⁾より一けた大きいものであることは注目に値する。

このような腐食速度の経時変化に対応して、AC インピーダンス・スペクトルは、埋設初期の容量性半円形から、埋設末期の二つの扁平化した容量性半円からなるものへと変化した。これは鉄酸化細菌の活性が高い場合に特徴的な様相である¹⁰⁾。30 日目に見られたような、環境の高比抵抗化を示唆しつつも、腐食速度は相変わらず高いレベルにあることを示すようなスペクトルのシフトは、鉄細菌の作用によるさび瘤生成に関係があるものと考えられる。

今回の試験で明らかになった幾つかの事実の中で特筆

すべきは、腐食孔およびさび瘤中における Si の濃縮である。この Si が、球状黒鉛鉄中に含まれている Si の溶解・再析出によるものではないことは、その量と分布の仕方から明らかである。ボイラー水、循環集中給湯水のような温度の高い環境中でシリカのスケールが形成された例はよく聞かすが、常温では、著者らが工業用水中のステンレス鋼のバクテリア腐食で形成されたさび瘤で観察した⁵⁾以外には例がない。この時は、鉄酸化細菌および鉄細菌が Si の濃縮に関与していた形跡が認められたが、今回の場合も同じである。

生物の代謝物中に Si が比較的多量 (数十 ppm) に存在することは知られているが¹¹⁾、鉄酸化細菌、鉄細菌の代謝と Si の関係については明らかでない。XPS で局部腐食孔内に存在する非晶質シリカの Si (2p) の結合エネルギーをみると、 102.6 eV であり、水晶: 102.9 eV 、シリカゲル: 103.2 eV 、ガラス: 102.6 eV との比較から、その性状はむしろガラスに近いもので、これが局部腐食孔の入口からさび瘤外殻に至る部分を埋めてさび瘤を補強し、酸素濃淡電池の駆動力を増強する形で腐食に寄与していたことが予想される。

4. 結 言

球状黒鉛鉄埋設管の局部腐食を、腐食形態、バクテリアの作用との関連、の二つに主に視点を置いて調べ、以下の結論を得た。

1) 球状黒鉛鉄埋設管の腐食は、金属成分の選択的溶出と大きなさび瘤生成とを伴う局部腐食の形で起こったが、局部腐食孔内に残された球状黒鉛が、炭酸鉄と非晶質シリカ (またはシリケート) とから成る多孔性残渣

によって元の位置に支えられ、そのために腐食後も管の原形が維持されていることから、腐食形態としては黒鉛化腐食に分類するのが適当である。

2) 従来の評価基準では“ほとんど腐食性なし”と判定される土壤中で、マクロセルのような特別な腐食の駆動力も存在しないにもかかわらず、 0.3 mm/y というような急速な局部腐食が発生した原因は、

- a) 腐食孔内に棲みついた鉄酸化細菌、硫黄酸化細菌の働きで生成した FeSO_4 , H_2SO_4 による pH 低下
 - b) 腐食孔出口からさび瘤外殻に至るサイトで、鉄細菌の代謝が HCO_3^- のリサイクルをもたらしたことによる $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{FeCO}_3 \rightarrow \text{FeOOH}$ の経路の腐食反応の促進
 - c) その結果生成した FeOOH と、代謝物の非晶質シリカ（またはシリケート）とでさび瘤が補強されたことによる酸素濃淡電池の駆動力増強
- という形のバクテリアの連携プレイが演じられたことによる。

終わりに、分析にご協力いただいた東京ガス(株)基礎技術研究所分析テクノセンターの杉本秀夫氏、則 徹広氏に感謝します。

(Received March 25, 1991)

文 献

- 1) R. Steigerwald: "Metals Handbook", 9th Ed., Vol. 13, "Corrosion", p. 133, ASM International (1987).
- 2) H. H. ユーリック著, 岡本 剛監修, 松田誠吾, 松島 巖共訳: 「腐食反応とその制御」, p. 34, 産業図書 (1974).
- 3) 土壤微生物研究会編: 「土壤微生物実験法」, 養賢堂 (1981).
- 4) J. R. Postgate: "The Sulphate-reducing Bacteria", p. 26, Cambridge University Press (1979).
- 5) 笠原晃明, 梶山文夫: 第 36 回腐食防食討論会講演集, p. 449 (1989).
- 6) K. Kasahara & F. Kajiya: *Corrosion*, **39**, 475 (1983).
- 7) DVGW: Work Sheets GW 9 (1989).
- 8) S. C. Dexter: Metals Handbook, 9th Ed., Vol. 13, "Corrosion", p. 119, ASM International (1987).
- 9) G. McIntire, J. Lippert & J. Yudelson: *Corrosion*, **46**, 91 (1990).
- 10) K. Kasahara & F. Kajiya: "Proc. Int. Congress on Microbially Influenced Corrosion and Biodeterioration", (Knoxville, USA, 7-12 Oct. 1990, NACE).
- 11) 後藤正志, 胡文志, 石井大道: 分析化学, **38**, 419 (1989).