硫酸塩還元バクテリア生息土壤中に埋設された 鋼管の陰極防食条件の検討*

笠原 晃明**, 梶山 文夫**, 岡村 潔**

**東京ガス(株)基礎技術研究所

On the Requisites for Cathodic Protection of Buried Steel Pipes in the Presence of Sulfate-Reducing Bacteria

Komei Kasahara**, Fumio Kajiya** and Kiyoshi Okamura**

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

Laboratory free corrosion tests and cathodic protection tests were carried out to investigate requisites for achieving complete cathodic protection on the steel pipes buried in the microbially active soils containing sulfate-reducing bacteria (SRB, *Desulfovibrio desulfuricans*) with other species of bacteria. Off-potentials were changed over a range from -0.7 to -1.3 V (vs. Cu/CuSO_4). The results obtained can be summarized as follows :

(1) Comparative free corrosion tests between non-sterile and sterile systems clearly revealed that the presence of SRB can be stimulatory to soil corrosion, (2) Practical sufficient protection in active SRB clayey soil was shown to be obtainable at the off-potentials more negative than -0.9 V and/or under the cathodic current densities of not less than 0.05 Am^{-2} , (3) The hydrogenase activity of SRB was shown to be active even under the cathodic protection conditions and playing an important role in the protection process by stimulating the formation of protective sulfide films.

Key words : microbiologically influenced corrosion, cathodic protection criteria, sulfate-reducing bacteria, sterile soil, non-sterile soil

1. 緒 言

土壤埋設鋼管に初めてカソード防食が適用されたのは1928年のことで、以来この技術は着実に世の中に浸透してきた。昨今では、塗覆装によって可能な限り埋設鋼管を土壌から絶縁し、万が一経年劣化、工事などで塗覆装に欠陥が生じた場合には、その部分の腐食をカソード防食で抑止するという、「絶縁塗覆装とカソード防食との併用」が最も効果的かつ経済的に埋設鋼管を腐食から守る方法であるとする考え方が定着している。

このカソード防食を運用するクライテリオン(カソード防食基準)としては、1933年にKuhnによって提唱された、 $-0.85 \text{ V vs. Cu}/\text{CuSO}_4$ (銅硫酸銅電極基準, 以下同じ)よりも卑な電位に保てば良いとするものを初

め、これまでいろいろなものが提案されてきた¹⁾。しかし、いずれも一長一短あって、普遍的クライテリオンが未確立という状態が続いている。

一方、土壤中に生息するバクテリアの中に腐食を促進するものがいると言われ出したのもほぼ同じ頃で、以来、バクテリアの影響を考慮したクライテリオンも少なからず提案されてきた。例えば1964年には、HovarthとNovakが、熱力学的考察に基づいて、硫酸塩還元バクテリア(sulfate-reducing bacteria, 以下SRB, 学名: *Desulfovibrio desulfuricans* など)の活性が高い環境下では、電位を -0.95 V 以下にする必要があると提唱し²⁾、Fischerは1981年、SRBの活性が高い海成粘土中で、これを実験によって確認した³⁾。このほかにもいろいろ検討されたが、その対象とされたバクテリア種は例外なくSRBであった。

しかし最近になって、SRBの活性が高い嫌気性土壌

* 第39回腐食防食討論会(名古屋, 1992)

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

中における埋設鋼管の腐食は、実用上問題とならない程度でしか進行しないことが、現場あるいは実験室的に明らかにされたばかりか^(4), 5)、通気性が良く、鉄酸化バクテリア (iron-oxidizing bacteria, 以下 IOB, 学名: *Thiobacillus ferrooxidans*) の活性が高い酸性土壤中で $0.59\text{mm}\cdot\text{y}^{-1}$ 、鉄バクテリア (iron bacteria, 以下 IB, 学名: *Gallionella*) の活性が高い中性土壤中で $0.35\text{mm}\cdot\text{y}^{-1}$ というような激しい腐食が起こった現場事例も明らかにされた^(4), 5), 6)。そのため当然のことながら、土壤中で腐食促進作用を示すバクテリア種をスクリーニングしなおし、その活性をカソード防食で抑制する場合の要件を明らかにすることが要請されるところとなった。

そこで著者らは、好気性バクテリアである IB, IOB, および、硫黄酸化バクテリア (sulfur-oxidizing bacteria, 以下 SOB, 学名: *Thiobacillus thiooxidans*)、嫌気性バクテリアである SRB の 4 バクテリア種に注目し、各々がほぼ単独ないしは優勢に生息していると見なされる土壤中、および、各バクテリアを滅菌した土壤中に、埋設鋼管の塗覆装欠陥を模擬した試験片を埋め込み、これを種々の OFF 電位に保持してカソード防食試験を行い、あわせて行った自然腐食試験との対比から、バクテリア生息下での腐食とカソード防食について総合的に検討した。その結果、まず IB の活性が高い中性土壤中におけるカソード防食条件を明らかにすることができ、すでに報告した⁷⁾。本報では、SRB に関する結果を報告する。

2. 試験方法

2.1 試験セル

Fig. 1 は試験セルの模式図で、幅 160mm、高さ 110mm、奥行き 110mm のポリ塩化ビニル樹脂 (PVC) 製密閉容器に土壤を満たし、試料極、対極、照合極を埋

Fig. 1 Schematic of burial corrosion testing cell with simulated cathodic protection.

め込んでリード線を取り出したものである。

試料極は、カソード防食すべき塗覆装欠陥付き埋設鋼管を模擬するためのもので、直径 40mm、厚さ 8mm の SS 400 鋼丸板を、直径 30mm、厚さ 5mm (面積 7.1cm^2) の円形塗覆装欠陥を模擬した窓を有する PVC 製容器に埋め込み、樹脂でシールした。試料極表面は、1000 番のエメリー紙で仕上げ、アセトンで脱脂後試験に供した。

対極は、外部電源式カソード防食システムの難溶解性電極を模擬するためのもので、縦 100mm、横 100mm、厚さ 10mm の黒鉛板を、試料極から 120mm の位置に向い合せて設置した。

照合極としては、市販のダブルジャンクション型飽和銀塩化銀 (Ag/AgCl) 電極を用い、試料極と対極との間、試料極から 20mm の位置に設置した。なお、以下では、これによって測定された電位を、298K における銅硫酸銅電極基準の電位 (V vs. Cu/CuSO₄) に換算して表示する。

供試土壌としては、SRB の活性が高いことを確認済みの嫌気性粘土質土壌の掘上げたままのもの (以下、無処理土、図中では Non-sterile と表示)、および、これを 383K、100kPa のオートクレーブで 5 時間処理することによりバクテリアを滅菌したもの (以下、滅菌土、図中では Sterile と表示) の 2 種類を用いた。なお、無処理土の嫌気性雰囲気保持を目的で、例えば窒素封入などを行うと、かえって SRB の活性を維持できないことがあらかじめ分かっていたため、掘削したの土壌を 275K で冷蔵して実験室へ持ち帰り、直ちに試験セルに隙間なく充填・密閉し、試験を開始した。これにより、酸化還元電位 (Eh) は現場で測定された値と同レベルに保たれた。

2.2 カソード防食試験

上述の試験セルを 298K のインキュベータ中に静置し、試験セルから取り出したリード線をポテンショスタットに接続して、90 日間の定電位制御のカソード防食試験を行った。なお、電位としては、IR 降下分を差し引いたいわゆる OFF 電位を用いた。試験の期間中、ポテンショスタットを用いて対極と試料極との間を流れる電流 (カソード防食電流) を常時モニターした。また、カソード防食の効果を明確にする目的で、同じ構成の試験セルを用いて自然腐食試験も行った。

試験の開始前、終了直後の 2 回、分極測定を行った。測定は、液抵抗を補正しつつ、腐食電位からスタートして 2 mV きざみで電圧を増加させるたびに極性を切り替え、その都度 10 秒間保持するという方法で、腐食電位 $\pm 0.5\text{V}$ の範囲で行った。なお、試験後については、カソード防食電流の印加中止後、電極電位が安定した時点

で行った。

試料極表面における土壌環境の変化を調べるため、試験の前後で、pH、Eh、FeS 含有量、バクテリア(SRB、IB、IOB、SOB、及び MPB：メタン生成バクテリア、methane-producing bacteria、総称：methanogens)の生菌数を測定した。試験後の供試土壌は、試料極表面から 1 mm 以内の部分から採取した。バクテリアの生菌数の計数は、参考文献⁸⁾に記載されている推奨法に従って行った。IB はひも状の集塊を成して生息していて計数が難しいため、+++ (非常に多い)、++ (多い)、+ (わずか)、- (いない) の 4 段階表示とした。

試験終了後、試料極を取り出し、付着土壌、腐食生成物を除去後重量変化を測定し、均一腐食速度を算出した。また、読み取り顕微鏡を用いて、焦点深度法で最大腐食深さを測定し、局部腐食速度を算出した。

3. 試験結果および考察

3.1 SRB 生息下のカソード防食

Fig. 2 は、SRB の活性が高い無処理土、およびそれをオートクレープ滅菌処理した滅菌土の中で、自然腐食試験および OFF 電位制御でカソード防食試験した際の、均一腐食速度と電位との関係である。試験終了時の試料極表面は、例外なく全体にわたって黒色の薄い皮膜で覆われており、腐食形態的には均一腐食に分類されたとみなされたため、以下では均一腐食速度のみで議論を進めることにする。

図のように、無処理土中の自然腐食速度は 0.03 mmy^{-1} である。これは関東地方の土壌中における自然

腐食速度の平均的なレベル⁹⁾であり、バクテリア腐食即 SRB と言われ続けて来た程には SRB の影響力が大きいことをうかがわせる。一方、滅菌土中の自然腐食速度は、 0.003 mmy^{-1} で、滅菌によりもたらされた腐食速度の低下はおよそ一桁である。この結果はとりもなおさず、SRB の腐食促進作用が確認されたことを意味している。

次にカソード防食の効果を見ると、無処理土中では、OFF 電位の制御レベルを自然腐食電位から卑側へと移行させるにつれて、腐食は急激に抑制され、 0.1 V 卑な -0.85 V では、均一腐食速度は一桁下がって滅菌土中の自然腐食速度と同レベルとなる。一方滅菌土中では、無処理土中と同じように、自然腐食電位よりも 0.1 V 卑な -0.90 V では明らかにカソード防食の効果が認められるところとなり、均一腐食速度は 0.002 mmy^{-1} を割る。 -0.90 V 以下では無処理土も滅菌土も同じと見ることができるので、 -0.90 V でカソード防食が達成されたとみなすことにする。

Fig. 3 は、電流密度と均一腐食速度との関係である。電流密度の値としては、90 日目のものを用いている。当然のことながら、OFF 電位を自然腐食電位よりも貴側に制御したケースでは、電流は試料極から土壌側へと流出し、腐食速度は自然腐食のそれよりも大きくなっている。電位が自然腐食電位よりも卑側になると、腐食速度は急激に低下し始め、電流密度 0.05 A m^{-2} 以上では滅菌土中の自然腐食速度を割って、事実上腐食は抑制されているとみなすことができる。この結果から、SRB の活性が高い土壌中でカソード防食を行う場合の所要カ

Fig. 2 Effect of applied potential on the uniform corrosion rate in the corrosion and cathodic protection tests in the clayey soils, sterilized and non-sterilized with respect to SRB and other species of bacteria.

Fig. 3 Relationship between uniform corrosion rate and cathodic current density at the day 90.

ソード電流密度として、 0.05Am^{-2} が求まる。

関東地方の土壤中で例外なくカソード防食が達成される電流密度とされている値は 0.1Am^{-2} であるが¹⁰⁾、この値は、均一腐食速度が $0.01\text{mm}\cdot\text{y}^{-1}$ 以下に抑えられる電流密度として求められたものである。今回はこれよりも一桁小さな均一腐食速度をねらっているにもかかわらず所要電流密度は小さい。これも土壤腐食におけるSRBの寄与がさほど大きくないことを裏付ける事実の一つと考えられる。

3.2 カソード防食とバクテリアの挙動

バクテリアは、体内はもちろんこと、その生活空間にも少なからず電解質水溶液をとまなっている。中には、電子伝達機能を有していたり、体の表面に電荷を帯びているものも多いと言われている。実態はまだほとんどわかっていないが、電解質との関わりが深いバクテリアが、カソード防食電流によって作り出される電場の中に置かれると、何らかの影響を被るであろうことは容易に想像されるところである。さらに、バクテリアの生息環境条件には至適 (optimum) 領域があるのが普通であるが、腐食、カソード防食は、その進行につれて環境に変化をもたらすので、バクテリアの生息にも少なからず影響が現れるはずである。

そこで以下では、バクテリアが繁殖して腐食に影響を及ぼしている土壤腐食系に、カソード防食の電場を重畳させた時のバクテリアの挙動という視点から整理してみよう。

土壌の中で生息しているバクテリアの中で、腐食との関わりが確認されているもの、ないしは疑われているものと、その関わり方については、一般に Table 1 のように理解されている。ここで嫌気性バクテリアの一種であるMPBにも着目しているが、これは、MPBと総称されているものの中には、土壌中の水素を炭酸ガスで酸

Fig. 4 Cathodic current density/time variations for various applied potentials in the clayey soils. Thick lines stand for non-sterile systems, whereas fine lines for sterile systems.

化する際のエネルギーを利用して生息（炭酸ガス呼吸、その際メタンを生成）するものがおり、それにとまなってカソード復極がもたらされるので腐食にも影響が現れるはずである、ということ最近注目を集めているためである¹¹⁾。またMPBの中には、SRBの代謝物を栄養源として生息できるものもあり、この場合MPBとSRBとが共生して腐食に影響を及ぼす可能性があることにもよっている¹¹⁾。

Fig. 4は、試験中常時モニターしたカソード電流密度の経時変化である。全体の傾向としては、電圧印加直後から2,3日の間電流密度が急激に減衰し、そのあとゆっくりと減衰して一定レベルに収束している。ただ

Table 1 Action of bacteria implicated in the soil corrosion.

Species	Oxygen requirement	pH range (optimum)	Temperature range(°C)	Action
IB <i>Gallionella</i>	Aerobic	7.5~9.5	20~40	Oxidize Fe^{2+} to Fe^{3+} Promote tuberculation
IOB <i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	Aerobic	0.5~6.0 (2.0~2.5)	10~40	Oxidize Fe^{2+} to Fe^{3+} in H_2SO_4 and HCl environments By-products: $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ etc.
SOB <i>Thiobacillus thiooxidans</i>	Aerobic	0.5~7.5 (2.0~3.5)	10~40	Oxidize S and sulfides to form H_2SO_4
SRB <i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	Anaerobic	5.5~9.5 (6.5~7.5)	10~45	Utilize H_2 in reducing SO_4^{2-} to S^{2-} , H_2S Promote FeS film formation
MPB	Anaerobic	4.0~9.0 (5.5~7.5)	10~45	Consume acetic acid and / or H_2 to form methane

Fig. 5 Relationship between applied potential and resultant cathodic current density in the cathodic protection test in the clayey soils, sterilized and non-sterilized with respect to SRB and other species of bacteria.

し、無処理土中の -0.85 V と -0.95 V のケースだけは特異で、急激な減衰のあと 10 日目頃から増加に転じ、ゆっくりと増加を続けて 30 日目でようやく一定レベルに収束している。到達した電流密度のレベルは、制御電位レベルの違いにもかかわらず同じで、滅菌土中に比べておよそ一桁大きい $0.02\sim0.03\text{ A m}^{-2}$ である。

Fig. 5 は、制御電位レベルと、最終的に到達したカソード電流密度との関係である。滅菌土では、カソード電流密度の対数と電位との関係は、試験した全電位領域にわたってほぼ直線関係にあるが、無処理土では、 -1.0

V より貴側で直線関係から大きくはずれている。しかし、Fig. 4 でカソード電流密度が最小を示した 10 日目前後の値をプロットしたものは、滅菌土の場合と平行である。この結果は、SRB の活性が高い土壤中でカソード防食を達成するためには、滅菌土中の場合をベースとして、SRB の活性に応じたある一定割合のカソード電流密度を上乗せする必要があることを示しているとともに、 $-0.85\text{ V}\sim-1.0\text{ V}$ の領域では、10 日目以降 30 日目頃にかけて出現した何らかの環境の変化が、カソード電流密度の増加をもたらしたことを示唆している。

Fig. 6 は、試験前、および、試験終了時の分極測定の結果である。

試験前の滅菌土は、通気性の悪い土壤に特有の $-0.8\text{ V}\sim-1.1\text{ V}$ に肩を有する曲線を示しているが、無処理土ではこの電位領域で復極している。この復極をもたらした要因が、前述のカソード電流密度の増加と関係していると推定される。

次に、自然腐食の場合を見ると、滅菌土では著しいカソード分極が見られ、これが均一腐食速度をごく低レベルに止めることになった原因であると理解される。一方、無処理土では、著しくカソード復極しており、滅菌土よりも一桁大きな 0.03 mm y^{-1} という均一腐食速度に相応とみなされる。

この自然腐食の場合と -0.85 V の場合とを比較すると、腐食電位に少し差はあるものの、同じような様相を呈している。滅菌土では、よりカソード分極が進んでおり、この電位でほぼカソード防食が達成されていること

Fig. 6 Polarization curves before and after the testing.

Table 2 Change in bacterial counts observed in the laboratory cathodic protection testing.

Time/Days	Location	Applied potential/V vs. Cu/CuSO ₄	Number of bacteria/Cell g ⁻¹				
			IB	IOB	SOB	SRB	MPB
Before test	Bulk	—	+	0	9 × 10 ³	1 × 10 ⁵	1 × 10 ⁵
90	Interface	Free corrosion	+	0	2 × 10 ²	5 × 10 ⁵	1 × 10 ⁴
90	Interface	-0.85	+	0	0	3 × 10 ⁵	1 × 10 ⁵
90	Interface	-1.3	+	0	0	2 × 10 ³	1 × 10 ⁵

Interface : Electrode/soil interface

がうかがわれる。しかし、無処理土では、分極曲線から判断する限り腐食は抑制されていないかのように見える。それにもかかわらず Fig. 2 で述べたようにこの電位でカソード防食がほぼ達成されている点が重要である。

さらにカソード防食の度合いを強めて -1.30V に制御した場合には、無処理土、滅菌土とも全く同じ分極曲線を示すに至っており、アノード、カソード反応とも著しく分極している。カソード電流を遮断した後のごくわずかな時間の間に、腐食電位は 0.2V 強負側へシフトしており、カソード防食が十分機能していたことを示している。

Table 2 は試験の前後における生菌数の計数結果である。試験前の無処理土中には、当初のもくろみどおり自然界の土壤中としては最高レベルの SRB, MPB が生息している。90 日の自然腐食試験の後もその活性は衰えを見せていないことから、一連の試験は、嫌気性雰囲気を持続したまま適切に行われたと評価される。カソード電流の印加によって SOB が死滅したのは、アルカリ性環境に弱いから当然であるが、SRB, MPB の活性には衰えは見られず、-1.30V のケースの SRB を除きむしろ増殖傾向にある。すなわち今回の場合、カソード防食が環境に及ぼした影響は、これらのバクテリアの至適環境を損なう程のものではなかったものとみなされる。

そこで、試料極表面のごく近傍における環境の変化を、pH, Eh, SRB 生菌数, FeS 生成量などと制御電位との関係で見たものが Fig. 7 である。図には、試験前の値、自然腐食試験の値もプロットしてある。

まず SRB 生菌数の変化を見ると、自然腐食の -0.75 V から -1.10V にかけての電位領域では、-0.95V 付近をピークに著しい増殖が起こっている。-1.10V よりも卑側では次第に減衰しているが、-1.30V でも依然高いレベルを保っている。

FeS 生成量を見ると、滅菌土では、元々のレベルのまま、ないしはカソード防食の強化につれてわずかながら減少の傾向が見られる。一方、無処理土では、SRB の増減に完全に連動した変化を見せており、FeS の生成に SRB が関わっていたことを示唆している。

Fig. 7 Values of pH, Eh, FeS formation and SRB counts at the electrode/soil interface in the clayey soils, sterile and non-sterile with respect to SRB, as a function of applied potential.

Eh は、滅菌土ではカソード防食の強化とともに急激に嫌気性へと移行したのに対し、無処理土ではあまり大きな変化は見られず、両者のカソード反応に質的な相違があったことを示唆している。

Fig. 8 は、無処理土中で試験した試料極のうち代表的なものを SEM 観察した結果である。また、Fig. 9 は、

Fig. 8 SEM photomicrographs of the electrode surfaces after 90-day exposure.

Fig. 9 EDX analysis of the electrode surface after 90-day exposure at the off-potential of -1.30 V .

そのうち -1.30 V のものについて、EDXによる定性分析と、Sの分布状況の観察を行なった結果である。自然腐食下ではガサガサした黒色のスケールが生成しているが、カソード防食下では均質な薄い黒色のスケールが生成している。 -1.10 V ではビロードのような均質さで一面を覆っているが、 -1.30 V では $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 前後の粒状をしている部分が多くなっている。Fig. 9でSの分布の仕方を見ると、土粒子が密着していたと見られる試料極表面では下地が露出しているが、その他の部分は一面FeSを主成分とする皮膜で覆われており、Fig. 7で見られた試料極近傍のFeSの増加とともに、SRBの繁殖の結果もたらされたものと見なすことができる。なお、Fig. 9では、Si, Al, Caなども検出されているが、これはバクテリアが腐食に関与した時に例外なく見られるもので、バクテリアの代謝と関係があるようである^{6), 12)}。

一方、滅菌土中でカソード防食試験した試料極は、ごく薄い軟らかな黒色皮膜で覆われていた。微量なためX

線回折にはかけられなかったが、Sは含まれておらず、Feの酸化物ないしは水酸化物と推定された。

以上の結果を集約すると、無処理土中では、 -0.8 V 前後 $\sim -1.1\text{ V}$ の領域で次のような特異な現象が起きている。

(1) IBの活性が高い場合⁷⁾について検討した際使用した土壌は、比抵抗 $5000\text{ }\Omega\text{ cm}$ 前後の砂質土で、DVGWのワークシートGW9¹³⁾に準拠して腐食性を評価すると総合点は0で、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ものであった。一方、本報で使用した土壌は、比抵抗 $2500\text{ }\Omega\text{ cm}$ 前後の粘土質土壌で、総合点は -9 、かなりの腐食性(-10 以下は激しい腐食性)にランクされる土壌である。それにもかかわらず前者よりも一桁以上低いレベルのカソード電流密度でカソード防食が達成されている。

(2) カソード防食が十分機能しているにもかかわらずSRBが著しく増殖し、FeSの皮膜が形成されている。

(3) Ehは密閉系の割にはあまり低下せず、ほぼ 0 V vs. NHE に止まり、pHはあまり上昇していない。

中性ないしはアルカリ性環境中におけるカソード反応は次の(1)あるいは(2)である。

今回用いたような密閉系の腐食試験セルでは、Fig. 7の滅菌土の場合に見られたように、カソード防食の開始と同時に(1)のカソード反応が始まり、溶存酸素が消費されてEhが急激に低下するのが普通である。しかしそうならなかったのは、早い段階で(2)のカソード反応が優勢になったためと考えられる。 $-0.8\sim -1.1\text{ V}$ という電位領域では、(2)のカソード反応は必ずしも起こりやすいとは言えないが、それを可能としたのがSRBのヒドロゲナーゼ活性(hydrogenase activity)¹⁴⁾であったと推定される。SRBは、体内に持っている酵素の中の一つであるヒドロゲナーゼで環境中の分子状水

素を水素イオンに酸化して体内に取り込み、別の酵素の働きで硫酸イオンを還元して最終的に HS^- を体外に排出するとされている。カソード電流の印加によって雰囲気中の嫌気性が強まり、かつ pH が 8 前後というように、SRB にとって至適ではないまでも許容できる範囲に止まっていたために SRB の増殖が起こり、(3)、(4)式で表される反応を通じて(2)式で生成された水素が消費され、カソード電流が消費されたと考えたと観察されたすべての現象の説明がつく。MPB もヒドロゲナーゼ活性を有するが、後述するように、 -1.30V のケースを除いてその寄与は小さかったものとみなされる。

SRB

このように水素が消費されると、(2)のカソード反応はより起こりやすくなり、本実験のような定電位制御の場合には、Fig. 5 で見られたようなカソード電流密度の増加がもたらされるはずである。また、(3)のように生成した HS^- は、試料極/土壌界面において(4)のような FeS の生成反応に費やされるが、生成した FeS は、SRB の活性が高い分だけ自然腐食状態で生成した FeS よりは緻密で、一種の防食皮膜として働くものと考えられる。これが、SRB をはじめとするバクテリアの活性が低下していないにもかかわらず、しかも比較的低い電流密度で、カソード防食が達成された理由と考えられる。なお、FeS は導電性であるため、緻密に生成しても抵抗とはならず、Fig. 6 の -0.85V の分極曲線でも、水素の消費反応によるカソード復極になんらの悪影響も及ぼしていない。

また、Fig. 6 で電位を -1.30V まで下げると、無処理土の分極曲線も滅菌土のそれに近付いたが、これは、試料極表面の状態が、カソード反応で副成するアルカリ環境に特有のものに近付いていることを示唆している。Fig. 8 で、試料極を覆っている皮膜が粒状を呈しはじめたのも、こうした事情を反映してのものと考えられる。しかし、Table 2 の結果は、SRB の活性はやや衰えたものの MPB の活性にはまだ衰えは見られず、むしろ増殖傾向にあることを示している。また、Fig. 7 の通り、pH も 10 以下に留まっている。従って、IB の場合のような、カソード反応によるアルカリ生成→至適生息条件からの逸脱→バクテリアの活性低下→カソード防食の達成という一般的な仕組み⁷⁾はまだ機能し始めておらず、SRB に代って MPB が(2)式のカソード反応で生成する水素を消費している段階に留まっているものとみなされる。

4. 結 言

SRB の活性が高い嫌気性粘土質土壌中で鋼をカソード防食するための条件を検討し、以下の結論を得た。

1) SRB を滅菌したところ、自然腐食速度が一桁低下したことから、SRB の腐食促進作用が確認された。

2) SRB の活性が高い嫌気性粘土質土壌中では、OFF 電位を -0.90V (vs. Cu/CuSO_4) 以下にするか、 $0.05\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上の密度のカソード電流を印加することで、完全にカソード防食できる。

3) -0.8V 前後 $\sim -1.1\text{V}$ (vs. Cu/CuSO_4) 前後では、SRB のヒドロゲナーゼ活性が機能して水素消費型のカソード反応が起こり、硫酸イオンが還元されて最終生成物として FeS が副成する。電極面に形成されたこの FeS の皮膜は、厚さは薄いが緻密で、保護皮膜として働くため、わずかなカソード電流でも完全防食が達成される。

(Manuscript received May 9, 1994 ; in final form June 2, 1994)

文 献

- 1) NACE : "NACE Standard RP 0169-92", NACE (1992).
- 2) J. Hovarth and M. Novak : *Corr. Sci.*, **4**, 159 (1964).
- 3) K.P. Fischer : *Mater. Perform.*, **20** [10] 41 (1981).
- 4) K. Kasahara and F. Kajiya : Proc. Int. Congress on MIC and Biodeterioration, Knoxville, USA, p.2 (1990).
- 5) F. Kajiya, K. Okamura, Y. Koyama and K. Kasahara : Proc. Int. Symp. on MIC Testing, Miami, USA (to be published from ASTM).
- 6) 笠原晃明, 梶山文夫, 岡村 潔 : 材料と環境, **40** [12] 806 (1991).
- 7) K. Okamura, Y. Koyama, F. Kajiya and K. Kasahara : Proc. 12th Int. Corr. Congress, Houston, U.S.A., p. 2293 (1993).
- 8) 土壌微生物研究会 : "土壌微生物実験法", 養賢堂 (1981).
- 9) K. Kasahara and F. Kajiya : *Corrosion*, **39**, 475 (1983).
- 10) K. Kasahara and H. Adachi : Proc. 8th Int. Congress on Metallic Corr., Mainz, Germany, Paper No. 49 (1981).
- 11) R. E. Tatnall : "A Practical Manual on Microbiologically Influenced Corrosion", Ed. by G. Kobrin, p. 5, NACE International (1993).
- 12) S.W. Borenstein and P.B. Lindsay : "A Practical Manual on Microbiologically Influenced Corrosion", Ed. by G. Kobrin, p.192, NACE International (1993).
- 13) DVGW : Worksheets GW9 (1989).
- 14) 古坂澄石 : 東北大農研報, **19**, 101 (1968).