自然海水中に浸漬したステンレス鋼の電位貴化メカニズムの検討*

伊藤 公夫**, 松橋 亮***, 加藤 敏朗**, 三木 理**, 紀平 寛***

** 新日本製鐵株式会社 技術開発本部 先端技術研究所 エネルギー・環境基盤研究部

*** 新日本製鐵株式会社 技術開発本部 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部

Mechanism of Potential Ennoblement for Stainless Steel in Natural Seawater*

Kimio Ito**, Ryo Matsushashi***, Toshiaki Kato**, Osamu Miki**
and Hiroshi Kihira***

** Energy & Environment Research Lab., Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.

*** Steel Research Lab.1, Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.

Potential ennoblement for stainless steel in natural seawater was analyzed. Open circuit potentials (OCPs) of platinum, gold, palladium, chromium, titanium and nickel ennobled in natural seawater as well as stainless steel, SUS 304 (18Cr-8Ni). Potential ennoblement is not a specific event to only stainless steel. Marine biofilm clearly caused potential ennoblement. Cathodic polarization curves for the ennobled stainless steel elucidated that there were two distinct reduction current increases. One is the limited diffusion current of dissolved oxygen reduction below -500 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat}). The other reduction current around 0 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat}) was considered to be hydrogen peroxide reduction current in acidic condition. Synergistic effect of hydrogen peroxide and low pH in artificial seawater carried out high OCP of stainless steel like that in natural seawater. Therefore, we concluded that synergistic effect of hydrogen peroxide production and low pH by marine microorganisms is possible cause for potential ennoblement in natural seawater.

Key words: microbiologically influenced corrosion, MIC, biofilm, seawater, potential ennoblement, cathodic polarization, hydrogen peroxide, low pH, stainless steel, SUS 304, XPS

1. 緒 言

ステンレス鋼は海水、河川水さらに工業用水など様々な水環境で使用される。このような場合、ステンレス鋼表面には微生物とその生成物（いわゆるバイオフィーム; Biofilm）が付着して、ステンレス鋼の自然電位が貴化する現象が知られている。自然電位貴化は、ステンレス鋼のすきま腐食発生等の原因になり得ることから、微生物腐食(Microbiologically Influenced Corrosion)の主要な研究課題となってきた^{1)~14)}。自然電位が貴化するメカニズムについては諸説があり、溶存酸素の還元反応の促進に起因する説^{3)~5)}、鉄酸化細菌やマンガン酸化細菌により発生する多価金属イオンの酸化力に起因する説^{6)~8)}、過酸化水素の作用に起因する説^{9)~11)}などがあるが未だ定説がない^{14)~16)}。

そこで我々は、自然海水中でのステンレス鋼 SUS 304 の自然電位貴化を例に、環境中の微生物作用による電位貴化メカニズムの検討を試みた。SUS 304 は一般に海水では使用されないものの、海水中での自然電位の貴化が確認されている¹²⁾ ため、試験材として用いた。

2. 実 験 方 法

2.1 自然海水中に浸漬した各種純金属試験片の自然電位測定

自然海水中で自然電位貴化が発生するのは、ステンレ

ス鋼に特有な現象であるのか、あるいは他の金属でも同様に起こり得る現象であるのかを、まず見極める必要がある。そこで、千葉県富津市の東京湾海水を常時取り入れる自然海水試験水槽を使用して、各種純金属 (Pt, Au, Pd, Cr, Ti, Ni, Ag, Mo, Cu, Co, Fe, Al) 試験片および対照としてステンレス鋼 SUS 304 (18Cr-8Ni) 試験片の自然海水中での自然電位を測定した。これら試験片は、 $10 \times 25 \times 2$ mm の寸法で一面をエメリー #400 番で湿式研磨/脱脂後、エナメル線をリード線としてはんだ付けで接続し、研磨面の 5×10 mm の長方形(面積 0.5 cm²)部分のみを露出させ、他の部分はシリコンシーラントで絶縁被覆した。自然電位測定は同じ試験水槽の海水中に浸漬した飽和 KCl Ag-AgCl 電極を参照電極(本研究で表示する電位はすべて飽和 KCl Ag-AgCl 電極を参照電極とする電位値である。)として高入力インピーダンス電位差計 (MULTIPOTENTIOSTAT 2000, 東方技研) を用いて測定した。なお、自然電位測定は 2000 年 3 月 15 日~4 月 12 日の期間実施した。

2.2 自然海水中で電位貴化した SUS 304 試験片および各種純金属試験片のカソード分極測定

自然海水中で電位貴化した各種純金属試験片あるいは SUS 304 試験片を人工海水 (アクアマリン、八洲薬品) 中へ静かに移すことにより、貴化した電位が人工海水中でも自然海水中とほぼ同一レベルに保たれる現象を見いだした¹³⁾。自然海水は天候、季節および地域などによって成分条件が異なるため、人工海水中でカソード分極測定を実施して電位貴化の原因を検討することにした。分極測定用ガラスセルの人工海水の容積は 125 ml とし、このセルを恒温水槽中に設置することで測定温度を一定

* 材料と環境 2000 (横浜, 2000 年) にて発表

***** 〒293-8511 千葉県富津市新富 20-1 (20-1, Shintomi Futtsu, 293-8511 Japan)

化(25°C)し、空気を人工海水中に通気した状態で、パーソナルコンピュータ(PC-9800, NEC)で制御したポテンシostat (POTENTIostat/GALVANOSTAT 2000, 東方技研)を用いて、カソード分極測定を実施した。カソード分極の条件は、自然電位を起点として、終了電位を-1400 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat})とし、電位掃引速度 50 mV/min, 電位刻み幅 1 mV, サンプル間隔 50 データ/min とした。

2.3 自然海水中で自然電位貴化した Pt 試験片の表面付着物(バイオフィilm)の解析

自然海水に 6 日間浸漬して電位貴化進行中であることを確認した Pt 試験片(10×25×2 mm, エメリー# 400 湿式研磨)について表面付着物(バイオフィilm)の解析を実施した。何故ならば、表面付着物(バイオフィilm)が電位貴化の原因となっていることが考えられるからである。海水から試験片を引き揚げ後、蒸留水中で軽くすすいで表面に付着した海水を除いた後、室温で乾燥させ、表面に付着している元素を EDAX(エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー)(PV-9900, 日本フィリップス)で定性分析した(加速電圧 15 kV, 試料電流 10 μ A, 分析時間 60 sec)。さらに、検出された各元素の化学状態を調査するために、10 Å 程度 Ar イオンスパッタをかけた後、表面付着物を XPS(X 線光電子分光分析)(ESCA-K 1, 島津製作所)で解析した。

2.4 試験紙による過酸化水素濃度と pH の測定

自然海水に 6 日間浸漬して電位貴化進行中の Pt 試験片および SUS 304 試験片の表面付着物(形成初期のバイオフィilm)に対して、過酸化水素濃度を過酸化水素試験紙(メルコクアント, Merck)を用いて、pH を pH 試験紙(SIGMA)を用いて、それぞれ試験紙を付着物にこすりつけることで比色により測定した。

3. 結果と考察

3.1 自然海水中での各種純金属試験片および SUS 304 試験片の自然電位測定

Fig. 1 に各種純金属(Pt, Au, Pd, Cr, Ti, Ni, Ag, Mo, Cu, Co, Fe, Al)試験片および SUS 304 試験片の自然海水中での自然電位測定結果を示した。Pt, Au, Pd, Cr, Ti 各試験片はほぼ同一電位(約+330 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat})前後)まで貴化した。このように自然海水中での電位貴化現象はステンレス鋼のみに特有な現象ではなく、Pt, Au, Pd, Cr, Ti でも共通に見られる現象であることが判明した。金属元素の種類に依存せず、似かよった貴化電位に収束したことから、表面付着物(バイオフィilm)を含めた環境側に貴化電位の決定要因が存在することが考えられる。このほかに、Ni 試験片も到達した電位レベルは若干低いものの、電位貴化した。

SUS 304(18Cr-8Ni)試験片の電位貴化は Pt, Au, Pd, Cr, Ti 各試験片と比較すると若干低いレベル(約+200 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat}))にとどまった。その後、すきま腐食発生に起因すると推定される電位低下が観察された。

以上の結果より、SUS 304(18Cr-8Ni)試験片の電位

Fig. 1 Open circuit potentials of pure metals immersed in natural seawater.

(Mar.15. 2000.~Apr.12. 2000; Futtsu); Pt(☆), Au(★), Cr(○), Ti(●), Pd(×), SUS 304(◇), Ni(◆), Ag(□), Mo(■), Cu(△), Co(▲), Fe(▽), Al(▼).

Fig. 2 Stationary open circuit potentials of Pt, Au, Cr, Ti and SUS 304 coupons immersed in natural seawater (○) or sterilized artificial seawater (●).

貴化は、Cr 試験片の電位貴化と Ni 試験片の電位貴化の中間の電位にあることが注目される。SUS 304 の電位貴化は不動態被膜の構成元素である Cr および Ni の電位貴化を複合的に反映しているものと考えられる。

Fig. 2 に Pt, Au, Cr, Ti 各試験片および SUS 304 試験片を自然海水中に浸漬した場合 (Fig. 1 の結果より) と、フィルター滅菌した人工海水(略称; ASW)中に浸漬した場合に得られる自然電位の比較を示す。すべての試験片について、自然海水中に浸漬した場合の電位は、フィルター滅菌した人工海水中での電位より 250 mV 以上高くなった。ステンレス鋼のみならず、Pt, Au, Cr, Ti の自然海水中での電位貴化も微生物作用に起因するものと結

Fig. 3 Cathodic polarization curves of SUS 304 in artificial seawater.

論づけられる。

3.2 カソード分極測定

Fig. 3 に自然海水浸漬(2000年1月~2月, 冬季, 富津海水に1か月間浸漬)で電位貴化した SUS 304 試験片の人工海水中的のカソード分極の結果を示す。ここで SUS 304 試験片の自然電位は Fig. 1 の実験結果より高い電位(約+440 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat}))まで貴化している。このように電位貴化は, 海水の季節変動の影響を受ける。Fig. 3 より以下の結果が得られた。

(a) バイオフィームが付着して, +440 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat})程度の貴化電位にあった SUS 304 試験片では, 0 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat})付近に特徴的なカソード還元反応が存在する。このほかに-500~-1000 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat})の範囲にもカソード還元反応が存在する。(b) 人工海水で湿らせたガーゼでバイオフィームを軽く除去した SUS 304 試験片ではこの 0 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat})付近の還元反応の電流量のみが顕著に減少して自然電位も低下した。しかし, -500~-1000 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat})にみられる還元反応にかかわる電流はほとんど変化しなかった。さらに, (c) ガーゼでバイオフィームを見かけ上完全に拭き取ることによって, 貴化していた自然電位は下がり, 0 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat})付近に観察された還元反応にかかわる電流のみが完全に消失して, (d) 微生物作用を全く受けていない人工海水中の SUS 304 試験片と類似したカソード分極曲線, すなわち, -500~-1000 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat})に観測される還元反応にかかわる電流のみが観測された。この -500~-1000 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat})の範囲に観測されるカソード電流は, Ar ガス通気によって脱酸素した条件では観測されなくなることから, 溶存酸素還元反応にかかわる酸素の拡散限界電流である。一方, 微生物作用による電位貴化に特徴的な 0 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat})付近に観測される還元反応の正体についてはまだ解明されていない^{10),14)}。

次に, 自然海水中で微生物作用により電位貴化した Pt, Au, Cr, Ti 各純金属試験片についても, 人工海水でカソード分極測定を行った。比較のために, フィルタ滅菌した人工海水に浸漬して微生物作用を全く受けない

Fig. 4 Cathodic polarization curves of Pt in artificial seawater.

Fig. 5 Cathodic polarization curves of Au in artificial seawater.

Fig. 6 Cathodic polarization curves of Cr in artificial seawater.

条件においてもカソード分極測定を行った結果も示す (Fig. 4~Fig. 7)。微生物作用によって電位貴化した Pt, Au, Cr 各試験片では Fig. 3(a) の SUS 304 試験片の場合と同様に, 0 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat})付近に特徴的なカソード還元反応にかかわる電流増加が確認された。ただし Ti 試験片では 0 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat})付近の還元反応にかかわる電流増加は明確には確認できなかった。また, 溶存酸素還元反応にかかわる酸素の拡散限界電流は, Pt, Au 試験片では微生物作用で電位貴化した場合の方が, 無菌の場合よりもむしろ抑制されている結

Fig. 7 Cathodic polarization curves of Ti in artificial seawater.

果が得られた。Fig. 3(b)および(c)で、バイオフィルムの拭き取り除去によって、微生物作用による貴化電位を消失させる過程において、カソード分極曲線で0 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat})付近に観察される還元反応にかかわる電流が消失するのに対して、-500~-1000 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat})に観測される溶存酸素還元反応の酸素の拡散限界電流では、明確な変化はみられなかった。これらの結果から、微生物作用による電位貴化は単純な溶存酸素還元反応の促進のみでは説明づけられないことになる。

したがって、微生物作用による電位貴化に特徴的なカソード分極曲線で0 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat})付近に観測される還元反応の正体を解明する必要がある。

3.3 自然海水中で電位貴化進行中のPt試験片の表面付着物(バイオフィルム)の解析

従来、微生物作用による電位貴化メカニズムを調べる場合、ステンレス鋼が主に用いられてきた。しかしながら、ステンレス鋼は合金であり、さまざまな元素の溶出を考慮する必要があるほか、表面に付着した物質を解析する場合、ステンレス鋼素地を構成する元素と付着物を構成する元素を分離して解析することは難しい。そこでこれらの問題を解決するために、純Ptでもステンレス鋼と同様に微生物作用により電位貴化が起こった(Fig. 1, Fig. 2)ことから、Pt試験片を自然海水に浸漬して得られた表面付着物(バイオフィルム)をEDAXおよびXPSを用いて解析することを試みた。自然海水に#400番エメリー紙で湿式研磨したPt試験片(10×25×2 mm)を浸漬し、接続したリード線より自然電位を測定して、電位貴化が進行中であることを確認した。浸漬6日間の時点でPt試験片の表面付着物の解析を実施した。まずEDAXにより付着物構成元素の定性分析を行い、さらに各元素の化学状態をXPSで解析した。

Fig. 8に分析した自然海水浸漬6日間でのPt試験片表面のSEM観察結果を示す。すでに電位は十分に貴化(+267 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat}))していたが、Pt表面には藻類と推定される髭状付着物が不均一に付着し始めていた。いわゆるバ

Fig. 8 SEM observation of Pt surface after 6 days immersion in natural seawater.

イオフィルムと呼べるような、しっかりとした付着膜のイメージとは程遠い状況であった。このようなバイオフィルム形成の初期段階であっても十分に電位貴化が進行することが判明した。

EDAXによる解析結果をFig. 9に示す。主要な元素としてC, O, Siが、その他、S, Al, P, Mg, K, Ca, Naが検出された。Feも極めて微量であるが検出された。EDAX後、試料表面汚染を除去する目的で10 Å程度Arイオンスパッタした後、XPSを用いて各元素の化学状態を分析した。付着物質を構成する主要な元素であるCとOについての化学状態分析の結果をFig. 10およびFig. 11に示す。C-CH, C-O, C-OH, O-C-O, C=O, O-C=O, O-OHなどの化学状態が推定された。C-CH, C-O, C-OH, O-C-Oについては、例えば藻類の細胞壁などにみられるセルロースのような構造、C=O, O-C=Oについては、カルボキシル基などを有する有機酸のような構造の存在が考えられる。さらに、O-OHという化学状態が推定されたことは注目される。-O-O-はペルオキシ構造で、過酸化物の存在を示している。例えば、O-OH構造を有する最も単純な過酸化物は、過酸化水素(H-O-O-H)である。過酸化水素には電位貴化作用が報告されている⁹⁾⁻¹¹⁾。

鉄酸化細菌をステンレス鋼の電位貴化原因とする仮

Fig. 9 EDAX analysis of Pt surface adherent after 6 days immersion in natural seawater.

Fig. 10 Deconvolution analysis of C 1s peak detected by XPS for Pt coupon surface adherent.
peak 1; C-CH, peak 2; C-O and C-OH,
peak 3; O-C-O and C=O, peak 4; O-C=O.

Fig. 11 Deconvolution analysis of O 1s peak detected by XPS for Pt surface adherent.:
peak 1; -O-OH, peak 2; O=C, peak 3; O-C,
peak 4; -O-.

説⁶⁾ではステンレス鋼から溶出した Fe^{2+} が鉄酸化細菌によって Fe^{3+} に酸化されて、酸化剤として作用して電位が貴化するとしている。しかし、この仮説では Pt, Au, Pd, Cr, Ti, Ni などの各純金属試験片が自然海水中で電位貴化した本研究の結果 (Fig. 1) を説明できない。また、純 Pt 試験片の表面付着物の EDAX による解析で微量に検出された Fe は、明らかに海水由来である。自然海水中では鉄酸化細菌の作用によらなくとも、溶存酸素によって Fe はおおむね三価に酸化されており、さらに海水の pH は 8 前後であるために水酸化第二鉄のようにほとんど解離できない状態で存在しているものと考えられる。海水中的 Fe 濃度も nmol/l オーダーの低濃度である。以上の理由から、鉄酸化細菌の作用を海水中的のステンレス鋼電位貴化の主要な原因とすることは考えにくい。

また、近年、淡水中でのステンレス鋼の電位貴化がマンガン酸化細菌の作用に起因することが報告されている^{7),8)}。しかし、自然海水中で電位貴化した純 Pt 試験片の表面付着物には Mn は全く検出されなかった。したがって、マンガン酸化細菌も海水中的のステンレス鋼の電位貴化の主要な原因としては考えにくい。

3.4 電位貴化した Pt および SUS 304 試験片の表面付着物(バイオフィilm)での過酸化水素濃度と pH について

電位貴化した Pt 試験片付着物の XPS による解析から、電位貴化原因の候補の一つとして、過酸化物の存在が示唆された。そこで、自然海水中に SUS 304 試験片および Pt 試験片を 6 日間浸漬して電位貴化させ、表面付着物(形成初期のバイオフィilm)について、Chandrasekaran と Dexter⁹⁾ の報告を参考にして、試験紙を用いて過酸化水素濃度の測定を試みた。自然海水中には過酸化水素は検出されなかったが、電位貴化している SUS 304 試験片あるいは Pt 試験片の表面付着物では、 3 mg/l (0.09 mmol/l) 程度の過酸化水素が検出された。天谷ら¹⁰⁾も試験紙を用いて海水中に浸漬した SUS 316 L の表面付着バイオフィilm について 10 mg/l (0.3 mmol/l) 程度の過酸化水素を検出したことを報告している。

また、自然海水に 6 日間浸漬して電位貴化進行中である SUS 304 試験片あるいは Pt 試験片の表面付着物の pH を試験紙で調べたところ、周囲の海水が pH 8 程度であるのに対して、pH 5.5~pH 6 程度と若干であるが酸性化していた。

以上、試験紙による過酸化水素濃度および pH の測定では、付着海水による希釈の影響があり、表面付着物と試験片の界面では局所的により低 pH 化した環境や高濃度の過酸化水素が存在する可能性も考えられる。

3.5 カソード分極曲線で 0 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat}) 付近に観測される還元反応の解明

本研究の XPS による表面付着物解析や、試験紙による過酸化水素の検出から、電位貴化原因の一つとして過酸化水素の関与が明らかになった。そこで、過酸化水素単独でのステンレス鋼の電位貴化作用について調べた。人工海水 (pH 8.2) 中に過酸化水素を添加して、SUS 304 試験片を浸漬して電位貴化させた後、カソード分極測定を実施した (Fig. 12)。過酸化水素単独では、 $-500 \sim -1000 \text{ mV vs. Ag/AgCl}(\text{KCl}_{\text{sat}})$ に観測される溶存酸素還元反応の酸素の拡散限界電流のみを著しく増加させることが判明した。したがって、過酸化水素の単独作用では、微生物作用による電位貴化に特徴的な

Fig. 12 Cathodic polarization curves of SUS 304 in artificial seawater (ASW) with varying H_2O_2 concentrations.

Fig. 13 Stationary open circuit potentials of SUS 304 in artificial seawater (ASW). The potential is ennobled by the synergistic effect of peroxide and low pH.

カソード分極曲線で 0 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat}) 付近に観測される還元反応 (Fig. 3) を説明できないことが判明した。

また、人工海水中に過酸化水素を大過剰に加えて (1 M 過酸化水素)、溶存酸素還元反応の酸素の拡散限界電流を大幅に増加させても、SUS 304 試験片の電位は約 +330 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat}) より高い電位には貴化できなかった (データ未掲載)。自然海水に浸漬した SUS 304 試験片では +420 ~ +440 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat}) 程度にまで電位が貴化する^{12),13)} ことから、過酸化水素以外にも電位を貴化させる原因を考える必要がある。

前節で、電位貴化したステンレス鋼や Pt 試験片の表面付着物 (バイオフィilm) において過酸化水素と共に若干の酸性化が検出されたことを報告した。そこで、過酸化水素と低 pH の組み合わせ作用によりステンレス鋼の電位貴化を再現することを検討することにした。

まず、低 pH の効果を調べるために、人工海水 (pH 8.2) のほかに、人工海水を塩酸を用いて pH 3.9 および pH 3.0 に調製したものを用意した。これらに過酸化水素を添加することによって、過酸化水素濃度と pH の各種組み合わせ条件の試験液を用意した。SUS 304 試験片をこれら試験液に浸漬して、電位貴化により到達した自然電位を測定した (Fig. 13)。過酸化水素と低 pH の組み合わせ作用によって、自然海水で実測されたような +440 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat}) 程度の高い電位への貴化が再現できることが判明した。

次に、過酸化水素と低 pH の組み合わせ作用で電位貴化させた SUS 304 試験片に対して、カソード分極測定を実施して、微生物作用で電位貴化したステンレス鋼のカソード分極曲線パターン (Fig. 3) と比較することとした。なお、人工海水を用いると、過酸化水素による酸化作用によって副次的に過炭酸塩や過硫酸塩のような過酸化物が発生する可能性がある。そこで単純化のために、人工海水の代わりに類似塩分濃度の 0.47 mol/l 食塩水を用いたカソード分極測定の結果を示す (Fig. 14)。10 mmol/l 過酸化水素と低 pH (pH 3.9) で電位貴化した SUS 304 では、微生物作用によって電位貴化した

Fig. 14 Effect of H₂O₂ and low pH on the cathodic polarization curves of SUS 304 in 0.47 mol/l NaCl solution.
— 10 mmol/l H₂O₂ in 0.47 mol/l NaCl pH 3.9 (HCl)
----- 10 mmol/l H₂O₂ in 0.47 mol/l NaCl pH 5.5
- · - 0.47 mol/l NaCl pH 3.9 (HCl)

SUS 304 のカソード分極曲線 (Fig. 3) と同様に、0 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat}) 付近および、-500 ~ -1000 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat}) に 2 つの還元反応を再現できることが判明した。なお、人工海水をベースとした場合も、同様のカソード分極曲線のパターンが得られている。

したがって、本研究で解明をめざした微生物作用による電位貴化に特徴的な 0 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat}) 付近に観測される還元反応は、溶存酸素還元反応 (式 (1)) よりも貴な電位で進む還元反応であることから、低 pH 条件で促進される過酸化水素 H₂O₂ の還元反応 (式 (2)) が関与する可能性が高い。

Chandrasekaran と Dexter⁹⁾ は自然海水に浸漬した Pt 試験片の電位貴化メカニズムとして過酸化水素と低 pH の組み合わせ作用に起因することを始めて報告した。今回、我々も海水中へ浸漬したステンレス鋼で観察される微生物作用による電位貴化が過酸化水素と低 pH の組み合わせ作用に起因する結果を得た。

ただし、試験紙で測定した過酸化水素濃度 3 mg/l (0.09 mmol/l) と pH 条件 (pH 5.5 ~ pH 6) では、Fig. 13 の結果から推定してせいぜい +200 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat}) 程度の SUS 304 の電位貴化しか説明できず、実測される高い電位への貴化を説明できない。Fig. 13 に示した電位貴化再現の結果から、バイオフィilm と試験片との界面では局所的により高濃度の過酸化水素と低 pH 環境が存在することが予測される。今後、局所的な過酸化水素濃度と pH の測定が可能となれば、より詳細な電位貴化メカニズムが明らかになるものと考えられる。

3.6 微生物による過酸化水素発生と低 pH 化の機構についての考察

最後に過酸化水素発生と局所的酸性化メカニズムについて生物学的観点から考察する。

① 過酸化水素発生について：

好気環境に棲息する微生物は、酸素呼吸を行い酸素分子は還元されて最終的に水分子になる。この反応では、シトクロムオキシダーゼのような酸化酵素(オキシダーゼ)が関与する¹⁷⁾が、この途中段階で、下記のようにいくつかの酸素の還元状態が存在する¹⁸⁾。

これら中間体の酸素(O_2^- , O_2^{2-} , O^-)は活性酸素とよばれ、強力な酸化作用を有する。特に O_2^- (スーパーオキシド)と $\text{OH}\cdot$ (ヒドロキシラジカル)は不安定で酸化力が強く、毒性も強い。これに対して、 $\text{O}_2^{2-}(\text{H}_2\text{O}_2)$ (過酸化水素)は比較的安定であり、細胞膜を透過できるものと推定されている¹⁹⁾。したがって、好気環境において酸素呼吸を行う微生物では、活性酸素の発生は常時起こり得る現象であって、比較的安定な過酸化水素が電位貴化の一因を担っている可能性が考えられる。また、天谷ら^{10),11)}が報告しているように、グルコースオキシダーゼのように酸素を最終的に水ではなく、過酸化水素へ還元する酸化酵素(オキシダーゼ)も存在する¹⁷⁾。以上のように、好気環境で酸素が利用できる条件であれば、微生物作用によって過酸化水素は発生し得るものと考えられる。

② 付着微生物による局所的酸性化について：

Fig. 8 に示したように部分的に藻類などの付着が観察されるのみのバイオフィルムの形成初期段階において、すでに電位が貴化していた。丹治ら²⁰⁾は、十分な嫌気環境となるには、1 mm 程度のバイオフィルムの厚さが必要であることを報告しているため、電位貴化した試験片表面は酸素が利用できる好気環境であったものと推察される。したがって、嫌気条件を必要とする発酵による有機酸発生、硝化細菌の基質となるアンモニア発生、硫酸化細菌の基質となる硫化物発生などは可能性が低いと考えられる。したがって、付着微生物による酸性多糖類の菌体外分泌や、細胞膜に存在するプロトンポンプによる H^+ の菌体外放出、好気環境でも進行するような不完全な発酵反応による有機酸発生などが局所的な酸性化メカニズムとして可能性があるものと考えられる。

4. ま と め

- (1) 自然海水中での電位貴化現象はステンレス鋼のみに特有な現象ではなく、Pt, Au, Pd, Cr, Ti, Ni でも観察される現象である。ステンレス鋼の電位貴化は、不動態被膜の主要な構成元素である Cr および Ni の電位貴化を複合的に反映しているものと考えられる。
- (2) ステンレス鋼のみならず、Pt, Au, Cr, Ti でも自然海水中での電位貴化は微生物作用に依存する。
- (3) 自然海水中で電位貴化が進行中の Pt 試験片の表面に付着した物質中の元素を XPS で化学状態分析したところ、O-OH 構造を有する過酸化物の存在が示された。
- (4) 自然海水浸漬により電位貴化した Pt および SUS 304 表面付着物について過酸化水素試験紙を用いて 3 mg/l 程度の過酸化水素が検出された。また、pH 試験紙を用いて pH 5.5~pH 6 程度に酸性化していることが観察された。付着残存海水による希釈の影響

を考えると、局所的にはより高濃度の過酸化水素、あるいは、より低 pH 化した局所環境が存在する可能性がある。

- (5) 過酸化水素と低 pH の組み合わせによって、付着微生物作用によるのと同様な電位貴化とカソード分極曲線が得られた。
- (6) 付着微生物作用による自然電位貴化に特徴的な、カソード分極曲線で 0 mV vs. Ag/AgCl(KCl_{sat}) 付近に観測される還元反応は低 pH 条件で促進される過酸化水素の還元反応が関与する可能性が高い。

参 考 文 献

- 1) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara and S. Tsujikawa: *Corrosion Science*, **31**, 515 (1980).
- 2) V. Scotto, R. DiCintio and G. Mercenaro: *Corrosion Science*, **25**, 185 (1985).
- 3) S.C. Dexter and G.Y. Gao: *Corrosion*, **44**, 717 (1988).
- 4) A. Mollica: *Int. Biodet. Biodeg.*, **29**, 213 (1992).
- 5) B.J. Little, P. Wagner and F. Mansfeld: *Intern. Materials Reviews*, **36**, 257 (1991).
- 6) 八尾泰子, 正村克身, 本田正春, 近藤隆明, 氏家由美 (Y. Yao, K. Masamura, M. Honda, T. Kondo and Y. Ujiie): 第 114 回腐食防食シンポジウム資料 (114th JSCE Symp.), p.91, 腐食防食協会 (JSCE) (1997).
- 7) W.H. Dickinson and Z. Lewandowski: *Biofouling*, **10**, 79 (1996).
- 8) B.H. Olesen, P.H. Nielsen and Z. Lewandowski: *Corrosion*, **56**, 80 (2000).
- 9) P. Chandrasekaran and S.C. Dexter: *Corrosion* 93, Paper No.493, NACE, Houston, TX (1993).
- 10) 天谷 尚, 幸 英昭: 日本金属学会誌, **58**, 775 (1994).
- 11) 天谷 尚, 幸 英昭 (H. Amaya and H. Miyuki): 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (*Corros. Eng.*)], **44**, 94 (1995).
- 12) 伊藤公夫, 松橋 亮, 紀平 寛 (K. Ito, R. Matsushashi and H. Kihira): 第 125 回腐食防食シンポジウム資料 (125th JSCE Symp.), p.81, 腐食防食協会 (JSCE) (1999).
- 13) 伊藤公夫, 松橋 亮, 紀平 寛 (K. Ito, R. Matsushashi and H. Kihira): 材料と環境 2000 講演集 (Proc. JSCE Materials and Environments 2000), p.5, 腐食防食協会 (JSCE) (2000).
- 14) S.C. Dexter and J.P. LaFontaine: *Corrosion*, **54**, 851 (1998).
- 15) 佐々木英次 (E. Sasaki): 第 125 回腐食防食シンポジウム資料 (125th JSCE Symp.), p.1, 腐食防食協会 (JSCE) (1999).
- 16) 明石正恒 (M. Akashi): 第 125 回腐食防食シンポジウム資料 (125th JSCE Symp.), p.55, 腐食防食協会 (JSCE) (1999).
- 17) L. L. Ingraham and D.L. Meyer 著 (松尾光芳訳): 「酸素の生化学: 二原子酸素反応の機構」, p.173, 学会出版センター (1991).
- 18) 上木勝司, 永井史郎編著: 「嫌気性微生物学」, p.2, 養賢堂 (1993).
- 19) 中野 稔, 浅田浩二, 大柳善彦編: 「活性酸素—生物での生成・消去作用の分子機構」, p.32, 共立出版 (1988).
- 20) 丹治保典, 伊藤鉄平, 堀 克敏, 海野 肇 (Y. Tanji, T. Ito, K. Hori and H. Unno): 材料と環境 2000 講演集 (Proc. JSCE Materials and Environments 2000), p.29, 腐食防食協会 (JSCE) (2000).

(Manuscript received February 21, 2001 ; in final form April 5, 2001)