河川に暴露したステンレス鋼の腐食挙動と環境条件*

田中和嗣**, 吉田 正***, 藤本 慎司†

** 独立行政法人 土木研究所 技術推進本部 (先端技術)
(現在: 近畿地方整備局 福井河川国道事務所)

*** 独立行政法人 土木研究所 技術推進本部 (先端技術)

† 大阪大学 大学院 工学研究科

Effect of Environmental Factors for the Corrosion Behavior of Stainless Steels Exposed in River*

Kazushi Tanaka**, Tadashi Yoshida*** and Shinji Fujimoto†

** Advanced Technology Research Team, Public Works Research Institute
(Now at Fukui Office of River and National Highway, Kinki Regional Development Bureau)

*** Advanced Technology Research Team, Public Works Research Institute

† Graduate School of Engineering, Osaka University

SUS304, SUS316 and SUS329J4L specimens with and without crevice are exposed in a river for up to 18 months with three conditions; in fresh water, brackish water areas and in the mud in order to investigate the relation between corrosion behavior and environmental factors of river, such as micro organisms and barnacles. Corrosion potential of the specimen was monitored continuously and specimens were collected successively to reveal the change of corrosion morphology including attachment of aquatic organisms. The results obtained are as follows. (1) Corrosion potential of all specimens immersed in fresh water or brackish water are ennobled up to about 500 mV vs. SHE. (2) In brackish water, crevice corrosion occurred beneath barnacle on the specimens of SUS304 and SUS316. However, frequency of crevice corrosion to the number of barnacles attached is at most 3 to 4%. (3) The density of attached sulfate-reducing bacteria (SRB) increases under barnacle much more than on barnacle. (4) Corrosion of several forms occurs to specimens positioned in mud which reason may be due to SRB.

Key Words : exposure test, stainless steel, river environment, MIC, steel/barnacle-crevice corrosion

た。

1. は じ め に

耐食性材料であるステンレス鋼は、工業用材料や建築資材として、海水、河川水や工業用水などの様々な自然水環境で使用されている。自然水環境に曝されるステンレス鋼は、人工水環境と比べて自然電位が著しく貴化し、局部腐食発生の可能性が高くなることが知られている。海水環境での腐食は、微生物誘起腐食などについて数多く研究されているが、河川水環境を対象とした腐食研究は少ない。

本研究では、微生物や水生生物などが生息する河川環境特有の条件のもとでのステンレス鋼の腐食と、自然電位貴化の特徴を把握することを試みた。SUS304 鋼、SUS316 鋼と SUS329J4L 鋼で製作した短冊型試験片を用いた河川環境での浸漬暴露を、約 5 カ月、約 12 カ月と約 18 カ月の期間実施し、泥質などの付着物、水生生物や微生物の付着状況と試験片の腐食状況を調査した。また、浸漬暴露による試験片の自然電位 E_{corr} の変化をモニタリングし、河川環境条件の影響について考察し

2. 実 験 方 法

2.1 試 験 片

用いた材料は、板厚 6 mm の市販の SUS304 鋼、SUS316 鋼と SUS329J4L 鋼である。試験片の形状を Fig. 1 に、試験片材料の化学組成を Table 1 に示す。試験片は、すきま構造のある形状とすきま構造のない形状のものを

Fig.1 A schematic drawings of the specimen examined.

* 第 50 回材料と環境討論会 (沖縄, 2003) で一部発表

,* 〒305-8516 つくば市南原 1-6 (1-6, Minamibara, Tsukuba, 305-8516 Japan)

† 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1 (2-1, Yamada-oka, Suita, 565-0871 Japan)

Table 1 Chemical compositions of the materials examined.

	mass %								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
SUS304	0.069	0.56	1.67	0.034	0.010	8.42	18.61	—	—
SUS316	0.050	0.49	1.33	0.043	0.009	10.23	16.48	2.08	—
SUS329J4L	0.010	0.59	0.71	0.028	0.001	6.42	24.97	3.13	0.11

Table 2 Culture condition for various microorganisms.

Bacteria	Detection	Culture medium	Culture condition	
			temp./°C	time
Ordinary bacteria	CFU	Agar culture medium	36±1	24±2 hr
Heterotrophic bacteria	CFU	Henrici medium	25±1	14 day
Neutrophilic sulfur oxidizing bacteria (N-SOB)	CFU	Starkey	30	14 day
Acidophilic sulfur oxidizing bacteria (A-SOB)	CFU	9K	30	14 day
Sulfate reducing bacteria (SRB)	CFU	SRB medium with lactic acid	30	14 day

CFU (Colony-Forming Unit)

Fig. 2 Site of exposure test.

作製した。すきま構造は、板材と同一材質のボルト・ナット（呼び径 6 mm，穴径 8 mm）と皿ばねを用いて作製した。試験片寸法は，100 mm×250 mm を基本として，すきま位置を試験片下端から 125 mm とした。試験片は，上下端から各 25 mm を取付けしろとして，架台に取り付けた。取付けしろは，すきま腐食発生を防止するために，タールエポキシ樹脂塗料を塗布した。後述の泥中へ部分埋設する試験片は，試験片長さを 450 mm とした（試験片 B1 と試験片 B2）。

2.2 河川環境浸漬

浸漬暴露は，本州太平洋側の都市に流れ込む Y 川にある河口堰（河口より約 3 km 地点）の海水遡上域（堰戸溝内部），海水遡上域泥中（堰下流側の河床付近）と淡水域（堰上流側）の 3 地点でおこなった。浸漬暴露場所を Fig. 2 に示す。戸溝（ゲートを円滑に開閉するために堰柱に設けたガイド部分）内部は，水の流れがほとんどないが，堰下流側と上流側には干満や対流による流れがある。そこで，海水遡上域泥中に設置した試験片は，アクリル樹脂製のケースで覆うことで流れの影響を抑制するとともに，試験片下部（すきまあり試験片は，試験片下端からすきま部まで）のみが泥中に部分埋設されるようにした。淡水域に設置した試験片についても，ケースで覆うことで流れの影響を抑制した。

2.3 実験環境の確認

浸漬暴露場所の環境は，1 カ月ごとに実施した河川水の採水・分析と，試験片近傍での Ag/AgCl 電極を用いた塩化物イオン濃度の連続測定で評価した。河川水の採水・分析の結果によって，堰上流側と堰下流側の環境を，それぞれ淡水環境と海水遡上環境に分別した。堰戸溝内部の環境は，堰上流側から流入する淡水の影響により，水深方向の水質変化が著しく，試験片近傍での採水が困難であったが，連続測定の値より，塩化物イオン濃度が堰下流より若干低い海水遡上環境であると判断した。

2.4 試験片表面のフジツボ付着量と微生物相の測定

海水遡上域に設置した試験片についてフジツボの付着数量と付着面積を測定した。また，引き上げ調査後の試験片表面から，ふきとり法で試料を採取し，微生物相について Table 2 に示す培地と培養条件で培養分析をおこなった。また，泥質および河川水中の微生物相についても，同様に培養分析を実施した。

2.5 自然電位の評価

試験片の自然電位 E_{corr} は，Ag/AgCl（飽和 KCl）照合電極を用いて 30 分ごとに連続測定をおこなった。すきまあり試験片の照合電極は，すきま構造部から，試験片に対して垂直に 65 mm 離して設置した。すきまなし試験片でも，同様の位置に設置した。

浸漬暴露後，自然電位 E_{corr} の貴化に対する環境条件の寄与を分類評価することを試みた。すなわち，すきまなし試験片のうち，自然電位が十分に貴化して定常値に達していると判断できるものを対象として，試験片表面の付着物を段階的に除去しながら自然電位を測定した。ここで，浸漬暴露終了直前の自然電位 E_{corr} を E_{SP} とし，浸漬暴露終了後，試験片の表面付着物を速やかに布拭き清掃した。その後，30 分程度再浸漬して，定常になった自然電位の値を測定した。この値を E_{SPI} とした。次に，試験片表面をアセトン洗浄して再浸漬を行い，定常になった自然電位の値を測定した。この値を E_{SPII} とした。ここで， E_{SP} は泥質，河川水中の浮遊物や有機質，水生生物や微生物などの影響をすべて含んだ状態であり， E_{SPI} は泥質，浮遊物，有機質や水生生物の影響が除去され， E_{SPII} は，河川環境特有のすべての要因が除去された状態であることを想定している。

3. 実験結果

3.1 浸漬暴露概要

浸漬暴露は，2000 年 12 月 15 日に開始した。浸漬した

Table 3 Exposure test schedule.

Environment	Specimen set	Shape	Exposure period / days
Brackish water	F5-T3	Non-crevice specimen (A1)	152
	C5-T3	Crevice specimen (A2)	152
	F12-T3	Non-crevice specimen (A1)	368
	C12-T3	Crevice specimen (A2)	368
	F18-T3	Non-crevice specimen (A1)	573
	C18-T3	Crevice specimen (A2)	573
Fresh waters	F12-T2	Non-crevice specimen (A1)	lost (273)
	C12-T2	Crevice specimen (A2)	lost (273)
	F18-T2	Non-crevice specimen (A1)	lost (273)
	C18-T2	Crevice specimen (A2)	lost (273)
Muds	F5-T1	Non-crevice specimen (B1)	152
	C5-T1	Crevice specimen (B2)	152
	F12-T1	Non-crevice specimen (B1)	273
	C12-T1	Crevice specimen (B2)	273
	F18-T1	Non-crevice specimen (B1)	lost (273)
	C18-T1	Crevice specimen (B2)	lost (273)

Fig.3 Corrosion potential E_{corr} of the specimen immersed in the brackish water downstream from the estuary weir with chloride concentration and temperature.

試験片の一覧を Table 3 に示す。浸漬暴露は、SUS304 鋼、SUS316 鋼と SUS329J4L 鋼の試験片を各 1 枚ずつ組にしておこなっており、例えば F5-T3 は、上記 3 鋼種の試験片 (A1) 各 1 枚の構成となっている。

これらの試験片を 152 日 (約 5 カ月)、273 日 (約 10 カ月) または 368 日 (約 12 カ月) と、573 日 (約 18 カ月) 間暴露し、それぞれ引き上げ調査を実施した。淡水域に設置した試験片と、海水遡上域泥中に部分埋設した F18-T1、C18-T1 は、273 日暴露後に台風に伴う出水で流出して紛失した。

3.2 自然電位

3.2.1 浸漬暴露期間中の自然電位の変化

海水遡上域に設置した試験片 (F18-T3、C18-T3) と海水遡上域泥中に部分埋設した試験片 (F12-T1、C12-T1) について、自然電位 E_{corr} と塩化物イオン濃度 $[\text{Cl}^-]$ の連続測定結果を Fig. 3 と Fig. 4 に示す。これらには河川水採水時の水温も参考値として示している。自然電位 E_{corr} の変化の傾向は、設置環境ごとに他の試験片でもほぼ同様であった。

海水遡上域に設置したすきまなし試験片の自然電位 E_{corr} は、材質に関係なく 500 mV vs. SHE 以上に貴化するが、すきまあり試験片の自然電位は、SUS304 鋼と

Fig.4 Corrosion potential E_{corr} of the specimen positioned in mud downstream from the estuary weir with chloride concentration and temperature.

Table 4 Corrosion potential for various washing treatments.

		E_{SP} mV vs. SHE	$E_{SP I}$ mV vs. SHE	$E_{SP II}$ mV vs. SHE
Preliminary test	SUS304	607	181	159
	SUS316	568	154	139
	SUS329J4L	609	263	202
F5-T3	SUS316	510	172	181
	SUS329J4L	590	429	397
F12-T3	SUS329J4L	634	463	390
F5-T1	SUS316	680	137	132
	SUS329J4L	678	192	171

SUS316 鋼が 250 mV vs. SHE 程度となっている。

海水遡上域泥中に部分埋設したすきまなし試験片の自然電位は、海水遡上域とほぼ同程度まで貴化するが、すきまあり試験片の自然電位は、SUS304 鋼と SUS316 鋼が 200 mV vs. SHE 程度にとどまっている。また、すべての試験片の自然電位は、約 150 日間暴露以降に著しく卑化している。

一方、図には示さないが、淡水域での自然電位は、すきまなしとすきまありともに全鋼種で、暴露開始から約 30 日経過後までに 700 mV vs. SHE 程度まで貴化しており、その後、試験片が流出するまでの期間、定常な状態を維持していた。

3.2.2 自然電位に関する評価試験

Table 4 に $E_{SP I}$ と $E_{SP II}$ の測定結果を示す。 $E_{SP I}$ と $E_{SP II}$ は、別途、補足試験でも測定しており、試験片 (A1) の形状をしたすきまなし試験片を堰戸溝内に 14 日間浸漬暴露しておこなった。浸漬暴露後の各試験片は、水生生物の付着や腐食がなく、清浄な状態であった。

3.3 海水遡上域に設置した試験片の状況

3.3.1 試験片表面の付着生物と微生物相

海水遡上域に設置した試験片は、152 日間の暴露ですでにフジツボが多数付着していた。付着していたフジツボは、ヨーロッパフジツボがほとんどであり、時間の経過に伴って、フジツボの付着は層状に、かつ密になっていた。

海水遡上域に設置した試験片表面の微生物相を、152 日間暴露後と 573 日間暴露後で培養分析をおこなった。それぞれの培養結果を Table 5 と Table 6 に示す。また、573 日間暴露後の試験片では、フジツボ上と試験片の直接表面から試料を区別して採取することもおこなった。培養結果については省略するが、微生物相に相違があり、硫酸酸化細菌の生菌数が、フジツボ上から採取した試料よりも、鋼材の直接表面からの方が 1 オーダー程度高かった。また、好気性細菌（一般細菌、従属栄養細菌）の生菌数がフジツボ上よりも、鋼材の直接表面で、2 オーダー程度低かった。

3.3.2 試験片の腐食状況

海水遡上域に設置した試験片は、フジツボの付着痕に褐色の変色やすきま腐食が観察された。SUS304 鋼のすきまなし試験片について、フジツボ付着下のすきま腐食（変色を含む）の発生箇所数とフジツボ付着数に対する割合を整理した結果を Fig. 5 に示す。なお、573 日間暴露をおこなった試験片は、フジツボ付着が非常に密で付着数を測定できなかったため、フジツボの底殻径を平均 10

Table 5 Analysis of the microorganisms. (A sample collected from the specimen immersed in the brackish water for 152 days, May 15, 2001)

Bacteria	On the specimen (F5-T3, SUS304) cell/cm ²	In the water (Brackish waters) cell/g
Ordinary bacteria	5.9E+03	6.7E+02
Heterotrophic bacteria	2.4E+04	1.1E+04
Neutrophilic sulfur oxidizing bacteria (N-SOB)	1.4E+04	1.7E+03
Acidophilic sulfur oxidizing bacteria (A-SOB)	5.1E+01	1.0E+00
Sulfate reducing bacteria (SRB)	(<1)	10

Table 6 Analysis of the microorganisms. (A sample collected from the specimen immersed in the brackish water for 575 days, July 10, 2002)

Bacteria	On the specimen (C18-T3, SUS304) cell/cm ²	In the water (Brackish waters) cell/g
Ordinary bacteria	1.8E+06	6.3E+04
Heterotrophic bacteria	3.8E+06	7.5E+04
Neutrophilic sulfur oxidizing bacteria (N-SOB)	3.9E+06	4.0E+04
Acidophilic sulfur oxidizing bacteria (A-SOB)	1.5E+04	4.5E+01
Sulfate reducing bacteria (SRB)	1.4E+05	4.0E+01

Fig.5 The frequency of steel/barnacle-crevice corrosion to the total barnacle number. (Specimen A1, SUS304)

mm と仮定して推定した。また、152 日間暴露後の試験片には、薄い褐色の変色がみられるが、フジツボ除去時の洗浄で変色が拭い取れたため、変色なしとした。

SUS304 鋼と SUS316 鋼の試験片は、368 日間暴露後、上下端部（架台との取付け部）に侵食が観察された。侵食は、試験片に塗布した塗料と鋼材とのすきまに発生していた。また、SUS304 鋼と SUS316 鋼のすきまあり試験片には、すきま構造部にも腐食が発生し、周囲に褐色の腐食生成物が錆汁状に付着していた。腐食は、板材と皿ばね、皿ばねとボルト・ナットの各すきま部で、152 日間暴露後にすでに発生しており、時間の経過に伴って腐食が進展し、ボルト頭やナットをアリの巣状に侵食す

Table 7 Analysis of the microorganisms. (A sample collected from the specimen positioned in mud for 152 days, May 15, 2001)

Bacteria	On the specimen (F5-T3, SUS304) cell/cm ²	In the water (Brackish waters) cell/g	Muds of the river (Brackish waters) cell/ml
Ordinary bacteria	6.7E+02	3.3E+02	3.43E+06
Heterotrophic bacteria	3.3E+03	3.3E+02	4.09E+06
Neutrophilic sulfur oxidizing bacteria (N-SOB)	2.5E+03	2.0E+02	4.19E+06
Acidophilic sulfur oxidizing bacteria (A-SOB)	7.0E+00	3.0E+00	5.10E+03
Sulfate reducing bacteria (SRB)	2.6E+01	(<1)	3.33E+03

るとともに、皿ばねを、板材との接触面で縁を残しながら侵食していた。573 日間暴露した試験片の腐食生成物は、EDX 分析では Cr, Fe, Si, Ca が検出され、XRD 分析では CaCO_3 , SiO_2 , $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ といった土砂堆積物の成分と Fe_3O_4 が検出された。一方、SUS329J4L 鋼を用いたすきまあり試験片は、573 日間暴露後でも腐食が観察されなかった。

3.4 海水遡上域泥中に部分埋設した試験片の状況

3.4.1 試験片表面の付着物と微生物相

152 日間暴露後、海水遡上域泥中に部分埋設したすきまあり試験片は、すきま構造部より下部のみが泥中に埋没して、上部が河川水中に曝されていた。すきまなし試験片も、同様の位置までが泥中に埋没していた。河川水に曝されていた部分にマンハッタンホヤが多数付着し、泥中に埋まっていた部分に泥質が付着していた。152 日間暴露後に泥中に埋まっていた部分の微生物相について培養分析をおこなった。その結果を Table 7 に示す。

3.4.2 試験片の腐食状況

海水遡上域泥中に部分埋設した試験片は、泥中に埋まっていた部分に褐色の変色が観察された。一方、河川水に曝されてマンハッタンホヤが付着していた箇所は、変色や腐食がなく、鈍い金属光沢が残っていた。

SUS304 鋼と SUS316 鋼の試験片 (F12-T1, C12-T1) は、273 日間暴露後に黒色の腐食生成物を有する侵食が試験片下端にみられた。腐食生成物は、EDX 分析では Ni, Cr, S が検出され、XRD 分析では硫化物の Ni_3S_2 , NiS が検出された。

また、SUS304 鋼と SUS316 鋼のすきまあり試験片では、すきま構造部に腐食が発生していた。すきま腐食は、152 日間暴露後にすでに発生しており、周囲に褐色の腐食生成物が錆汁状に付着していた。また、すきま腐食は、時間の経過に伴って進展しており、海水遡上域に設置した試験片と比較して、外観目視上より顕著であった。273 日間暴露後の試験片には、試験片下端にみられたと類似の黒色の腐食生成物がすきま部周囲に混じっていた。一方、SUS329J4L のすきまあり試験片は、273 日間暴露後でも腐食がなかった。

4. 考 察

4.1 自然電位の変化と腐食

4.1.1 河川環境における自然電位

淡水環境と海水遡上環境でのすきまなし試験片の自然電位は、多少の変動があるものの 500 mV vs. SHE をこえるまで貴化しており、自然海水中におけるステンレス鋼の値に近い¹⁾。一方、海水遡上域に設置した SUS304 鋼および SUS316 鋼のすきまあり試験片は、自然電位が 250 mV vs. SHE 程度で著しく変動している。実験室での腐食すきま再不働態化電位 $E_{R, CREV}$ の測定結果から、本浸漬暴露環境（塩化物イオン濃度が 10,000 ppm 程度、水温が 10~20℃程度）で、SUS304 鋼と SUS316 鋼は、すきま腐食が自然生起可能であることがわかっている²⁾。また、SUS304 鋼と SUS316 鋼を用いたすきまあり試験片が、152 日間暴露後にすでにすきま腐食を発生しており、368 日暴露後には腐食がさらに著しくなっている。これらのことから、浸漬開始直後からすきま腐食の発生・進展と再不働態化を繰り返していたと推定できる。

4.1.2 泥中環境における自然電位

海水遡上域泥中に部分埋設したすきまなし試験片の自然電位は、暴露開始後に 500 mV vs. SHE 以上まで貴化して、約 60 日間暴露後に卑化した後、貴化と卑化を繰り返している。

一方、すきまあり試験片は、SUS304 鋼と SUS316 鋼の自然電位が、暴露開始当初から 200 mV vs. SHE 程度にとどまって、ほぼ一定に推移している。また、海水遡上域水中に設置した試験片と同様に、海水遡上域泥中に部分埋設したすきまあり試験片は、時間の経過に伴って腐食が著しくなっている。これらのことから、すきまあり試験片は、浸漬開始直後からすきま部で継続的に腐食が進展していたと推定される。

4.1.3 自然電位の変化に及ぼす環境条件の影響

すべての環境で、すきまなし試験片の自然電位は、500 mV vs. SHE 以上であり、人工海水中より 300 mV 程度貴な電位を示す³⁾。この差は、自然海水中での検討において、微生物による影響と一般的にとらえられているものである⁴⁾。

微生物の活動は、水温の影響を受け、一般に最適育成温度が 25~32℃であり、硫酸塩還元菌の場合、水温が 15℃以上で活動する^{5),6)}。そのため、微生物は、低温環境で電位貴化能力を保持するが、自然電位は卑化する¹⁾。

Fig.6 Variation of corrosion potential in fresh water as a function of washing treatment.

本浸漬暴露場所近隣（河口より約9 km 地点，汽水環境）で行った浸漬暴露でも，水温が10℃以下でステンレス鋼の自然電位が卑化している⁷⁾。しかし，本浸漬暴露では，自然電位と水温の変化に相関がない。

自然電位に関する評価試験の結果を Fig. 6 のように整理して考察した。本浸漬暴露実験での自然電位貴化は，水生生物，河川水中の浮遊物や，布拭きで容易に除去できる程度の微生物と有機質による影響が大きく，試験片表面で強固なバイオフィルムを形成した微生物や有機質による影響 ($E_{SP\ I} - E_{SP\ II}$) は非常にわずかである。なお， $E_{SP\ I}$ 測定値にばらつきがある原因は， $E_{SP\ I}$ 測定前の布拭きが不十分であったためと考えられる。

これらの結果は，海水遡上域泥中に部分埋設した試験片以外において，微生物によるものと判断できる腐食がなかったこととも一致する。

また，自然電位貴化への硫黄酸化細菌の寄与については，珪藻などの微細藻類との共存が必要であるとの報告がある⁸⁾。本実験では，試験片表面は，フジツボやホヤ類が付着しており，珪藻類の付着がほとんどない。自然海水中での浸漬暴露実験から，バイオフィルム形成の初期段階でも自然電位貴化が十分に進行した報告もある⁹⁾。本暴露試験結果は，これらの報告と同様の様々な要因を含んでいると考えられる。したがって，河川環境に曝されたステンレス鋼の自然電位 E_{corr} は，人工水環境に比較して貴な電位となるが，その原因が微生物によるものと容易に判断できない。

4.2 河川環境の評価

4.2.1 河川水中の環境条件（海水遡上域）

試験片表面の微生物は，Table 5 と Table 6 に示したように，152 日間暴露後（5 月）から 572 日間暴露後（7 月）で増加しており，繁殖が進んでいる。とくに，152 日間暴露後に検出限界以下であった硫酸塩還元菌が 573 日間暴露後に検出されている。ここで，好気性細菌（一般細菌，従属栄養細菌）の生菌数は，152 日間暴露後と 572

日間暴露後の試料の両方で，河川水中より 1 オーダー程度高い。また，572 日間暴露後の試料から培養した好酸性硫黄酸化細菌は，河川水中との差が大きくなっている。試験片表面の微生物相の変化は，河川水中での微生物の活動繁殖に季節変動があることと，時間の経過に伴ってバイオフィルム内が酸性環境になる 2 つの影響を受けているものと考えられる。

ここで，微生物の増殖と試験片へのフジツボの付着に着目すると，フジツボ上と比較して，試験片の直接表面は，硫黄酸化細菌の培養結果が，1 オーダー程度高い。試験片表面はフジツボの付着によって閉鎖された環境となり，嫌気性で，硫黄を中心としたサイクルが形成されているものと推察される。

4.2.2 泥中の環境条件

泥中にあった試験片は，泥質の付着厚さがただか数 mm 程度であり，泥質のほとんどが水分であると仮定すると，Table 7 から，試験片表面での微生物の生菌数は，環境中の泥中より低く，水中とほぼ等しいといえる。このことから，試験片表面の微生物は，試験片表面で特に繁殖したものではないと考えられる。但し，河川水に曝される環境と異なり，試験片表面には，泥質中の硫酸塩還元菌が付着する。

4.3 ステンレス鋼の腐食評価

4.3.1 河川水環境に曝されたステンレス鋼

ステンレス鋼にフジツボが付着した場合，その付着下ですきま腐食が発生する。SUS316 鋼では，フジツボ下の腐食すきま再不動態化電位 $E_{R, CREV}$ が -120 mV vs. SCE (≈ 120 mV vs. SHE) 程度と報告されており¹⁰⁾，SUS316 鋼を用いた試験片には，常にフジツボ下ですきま腐食が自然生起可能であると判断される。一方，SUS304 鋼は，SUS316 鋼より腐食すきま再不動態化電位が卑，あるいはほぼ等しいことから^{2), 11), 12)}，SUS304 鋼を用いた試験片も，SUS316 鋼と同様に常にフジツボ下ですきま腐食が自然生起可能であると推察される。また，SUS316 鋼とフジツボの間の腐食すきま再不動態化電位 $E_{R, CREV}$ は，フジツボの付着時期や成長期間，底殻径の大きさに鈍感であり，すきま腐食の発生割合がフジツボ付着数の数%～20%程度であると報告されている¹⁰⁾。本暴露試験結果は，フジツボ付着数に対するすきま腐食の発生割合が時間の経過に関係なく数%となっており，既報と一致している。

4.3.2 泥中環境に曝されたステンレス鋼

泥中にある試験片には，すきま腐食箇所に Ni_3S_2 ， NiS を含んだ腐食生成物が存在することから，硫酸塩還元菌の影響を受けていると考えられる。河川水環境に暴露した試験片と異なり，泥中の試験片では微生物誘起腐食 (MIC) が発生しているという事実は，152 日間暴露後の微生物相の培養結果で硫酸塩還元菌が検出されていることと一致している。

5. ま と め

本研究では，河川環境中にステンレス鋼を浸漬暴露し，河川環境特有の条件が，ステンレス鋼の腐食発生に与える影響について検討し，以下に示す有用な結論を得た。

1) 河川水環境においても、海水環境などと同様に、ステンレス鋼の自然電位 E_{corr} は、500 mV vs. SHE 程度以上まで貴化する。

2) 海水遡上域では、ステンレス鋼表面にフジツボが付着するが、フジツボ付着下でのすきま腐食の発生割合は、付着数の数%である。

3) 鋼材表面の微生物相は、フジツボ付着下とフジツボ上で異なり、前者では硫酸塩還元菌の繁殖が優勢であると考えられる。

4) 鋼材のフジツボ付着下は、閉鎖された環境となり、嫌気性で硫黄を中心としたサイクルが形成されると推察される。

5) 河川の泥中環境中で、ステンレス鋼は、泥中の硫酸塩還元菌の作用により、微生物誘起腐食 (MIC) が発生する場合がある。

結 べ り に

本研究は、著者らが、独立行政法人土木研究所で行った実験結果をもとにしている。実験結果の初出は参考文献²⁾による。本研究をはじめににあたり、辻川茂男東京大学名誉教授には、懇切なご指導を賜りました。また、実験に際して、関係各位より多大なご協力を賜りました。記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) Y. Ishihara, S. Motoda, Y. Suzuki and S. Tsujikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **44**, 355 (1995).
- 2) 吉田正, 田中和嗣, 河川環境におけるステンレス鋼の自然電位 E_{corr} に関する基礎的検討, 土木研究所資料第 3895 号 (2003).
- 3) G. Nakayama, T. Fukuda and M. Akashi, Proceedings of JSCE Materials and Environments 1993, p.415, JSCE (1993).
- 4) 腐食防食協会編, エンジニアのための微生物腐食入門, p.66, 丸善 (2004).
- 5) S. Shimodaira, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **22**, 2 (1973).
- 6) T. Kanno, Bosei Kanri (Rust Prev. Control), **32**, 315 (1988).
- 7) K. Tanaka and S. Tsujikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 364 (2003).
- 8) Y. Ishihara and S. Tsujikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **48**, 520 (1999).
- 9) K. Ito, R. Matsushashi, T. Kato, O. Miki and H. Kihira, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 285 (2001).
- 10) S. Tsujikawa, T. Shibata and T. Shinohara, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **33**, 454 (1984).
- 11) T. Fukuda and M. Akashi, Proceedings of JSCE Materials and Environments 1995, p.263, JSCE (1995).
- 12) S. Moriya, H. Miyuki, T. Minami, R. Matsushashi and K. Matsuoka, Proc. 49th Japan Conf. Materials and Environments, p.131, JSCE (2002).

(Manuscript received September 16, 2004;
in final form January 7, 2005)

要 旨

本研究では、微生物やフジツボなどの河川特有の環境条件での腐食挙動を評価するために、SUS304 鋼、SUS316 鋼と SUS329J4L 鋼の試験片を、河川の 3 環境条件 (淡水、汽水と泥中) に 18 カ月間浸漬暴露した。その結果、次のことが明らかとなった。(1) 淡水環境と汽水環境で、自然電位は、500mV vs. SHE 程度まで貴化する。(2) 汽水環境の SUS304 鋼と SUS316 鋼は、フジツボ付着下にすきま腐食が発生するが、その割合は、付着数の 3~4%程度である。(3) 硫酸塩還元菌 (SRB) は、フジツボ付着下で繁殖する。(4) 泥中環境の試験片は、SRB の影響による腐食が発生する。

キーワード 暴露試験, ステンレス鋼, 河川環境, 微生物誘起腐食, 金属/フジツボ-すきま腐食