

鉄とステンレス鋼の微生物腐食

Microbiologically Influenced Corrosion of Iron and Stainless Steel

伊 藤 公 夫 *
KIMIO ITO

新日鐵住金株式会社 先端技術研究所 〒293-8511 千葉県富津市新富 20-1

* TEL: 070-3914-4682 FAX: 0439-80-2745

* E-mail: ito.9t6.kimio@jpn.nssmc.com

Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation,
20-1 Shintomi, Futtsu, Chiba 293-8511, Japan

キーワード：微生物腐食，酸化還元電位，電気抵抗率，鉄，ステンレス鋼

Key words: Microbiologically Influenced Corrosion, Oxidation-Reduction Potential, Electrical Resistivity, Iron, Stainless Steel

(原稿受付 2018年2月20日 / 原稿受理 2018年4月3日)

1. はじめに

鉄の腐食は電気化学現象である。微生物腐食も例外ではない。本稿では鉄の腐食に関わる電気化学の基礎事項を解説し、嫌気性環境と好気性環境における微生物腐食の研究事例を紹介する。

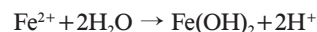
2. アノード反応とカソード反応

鉄の腐食はアノード反応： $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ とカソード反応： $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ (好気性環境の場合)， $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (嫌気性環境の場合) が図1のように同時に起こることで腐食がすすむ。酸性条件では $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ や $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ がカソード反応になる。アノード反応，カソード反応で流れる電流をアノード電流，カソード電流といい，電気的中性を保つためアノード電流量=カソード電流量となる。腐食している状態でのアノード電流，カソード電流を腐食電流という。腐食電流は Fe^{2+} の溶出速度を意味するので，腐食電流から腐食速度を知ることができる。

アノード反応部とカソード反応部が近接しており，両

反応部が交互に入れ替わると深さ方向に均一に腐食がすすむ(均一腐食)(図2(a))。均一腐食は純鉄，炭素鋼などでよく観察される。一方，ステンレス鋼は表面が耐食性の不動態被膜で覆われているため，均一腐食になることはまずない。ステンレス鋼の腐食ではアノード反応部とカソード反応部が明確に分離されており，大面積のカソード電流の和と等量のアノード電流が腐食した部位で集中して流れるため，局部的に激しい腐食が起こることがある(局部腐食)(図2(b))。局部腐食には後述するすき間腐食や孔食がある。

腐食して鉄イオンが水中に溶出すると $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が生成する。



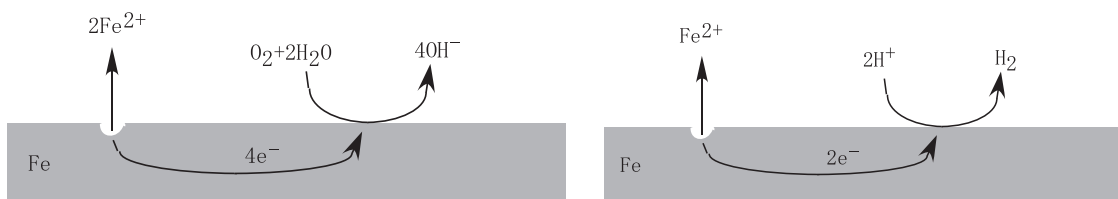
さらに酸素が存在する環境では，溶存酸素により $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が酸化されて，



のように FeOOH が沈澱する。 FeOOH は鉄に付着して酸化剤として作用し，



のように鉄の腐食を促進する。



(a) 好気性環境の場合

(b) 嫌気性環境の場合

図1. 鉄の腐食に関わるアノード反応とカソード反応

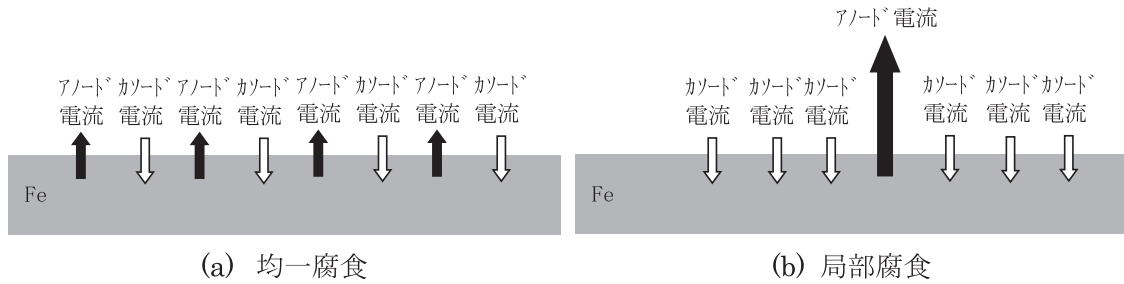
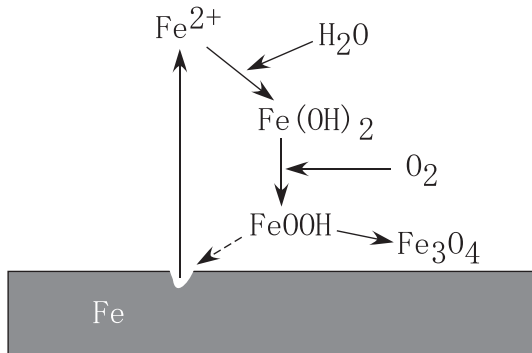


図2. 均一腐食と局部腐食

図3. Fe^{2+} 溶出後の $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeOOH , Fe_3O_4 の生成

3. 電気抵抗率

さまざまな物質の電気抵抗率を表1に示す。筆者が文献等から調べたものであり、電気伝導率から電気抵抗率に換算したのものもある。また、温度係数から 20°C の値を計算したものもある。正確さを欠く可能性がある点、留意いただきたい。電気抵抗率の値が大きくばらついている物質もある。ばらつきの要因として、不純物含有量や測定条件の違いなどが考えられる。鉄やステンレス鋼の電気抵抗率は $10^{-8} \sim 10^{-7} \Omega \text{ m}$ オーダー^{1,2)}、海水、純水の電気抵抗率はそれぞれ $0.2 \Omega \text{ m}^3$ 、 $1.8 \times 10^5 \Omega \text{ m}^4$ である。鉄の腐食生成物については、鉄さびの主成分である FeOOH の電気抵抗率は $10^7 \Omega \text{ m}^5$ である。 FeOOH が還元されて生成する Fe_3O_4 は黒さびとして知られ、電気抵抗率は、 $4 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}^1$ 、 $4 \times 10^{-3} \Omega \text{ m}^1$ 、 $5 \times 10^{-5} \sim 5.7 \times 10^3 \Omega \text{ m}^3$ と報告されている。 Fe_3O_4 は温度に依存して導体から半導体に転移すると電気抵抗率が増加するが、通常、電気伝導性である。一方、赤さびで知られる Fe_2O_3 の電気抵抗率は、 $3.5 \times 10^{-3} \sim 10^7 \Omega \text{ m}^3$ 、 $10^3 \sim 10^8 \Omega \text{ m}^5$ と報告されており、電気を通しにくい。大気下で金属鉄の表面は Fe_2O_3 の薄い被膜で覆われており、 Fe_2O_3 が電気を通しにくいことが鉄の耐食性に役立っている。微生物腐食に関係する腐食生成物では、鉄の硫化物が Fe_nS_m 、 FeS_2 について $6.5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2} \Omega \text{ m}^3$ 、 $2.9 \times 10^{-5} \sim 1.5 \Omega \text{ m}^3$ と報告されており、電気伝導性がある。鉄の表面で耐食性を支えていた Fe_2O_3 が微生物の作用によって電気を通す Fe_3O_4 や鉄硫化物に置き換えられた場合、腐食が起こる可能性も考えられる。後述するメタン生成古細菌による腐食生成物の主要成分である炭酸鉄 FeCO_3 の電気抵抗率の報告値は見つけることができなかったが、Siderite (併記 $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$) について $70 \Omega \text{ m}^3$ と報告さ

表1. さまざまな物質の電気抵抗率

	電気抵抗率 (Ωm)
銅 ¹⁾	1.6×10^{-8}
鉄 ¹⁾	9.0×10^{-8}
白金 ¹⁾	9.9×10^{-8}
ステンレス鋼 ²⁾	7.3×10^{-7}
炭素 (グラファイト) ¹⁾	1.4×10^{-5}
Pyrrhotite (Fe_nS_m) ³⁾	$6.5 \times 10^{-6} \sim 0.05$
Pyrite (FeS_2) ³⁾	$2.9 \times 10^{-5} \sim 1.5$
Magnetite (Fe_3O_4) ^{1,3)}	1) 4×10^{-5} , 4×10^{-3} 3) $5 \times 10^{-5} \sim 5.7 \times 10^3$
ナノワイヤ (<i>Shewanella oneidensis</i> MR-1) ¹¹⁾	0.01 ~ 0.17
海水 ³⁾	0.2
Siderite ($\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$) ³⁾	70
純水 ⁴⁾	1.8×10^5
Hematite (Fe_2O_3) ^{3,5)}	3) $3.5 \times 10^{-3} \sim 10^7$ 5) $10^3 \sim 10^8$
FeOOH ⁵⁾	1×10^7
細胞膜 ⁶⁾	$10^6 \sim 10^9$
硫黄 ¹⁾	2×10^{15}

れている。Siderite の化学式は FeCO_3 であるので表記違いの可能性もあるが、元文献を確認できなかった。

細胞膜の電気抵抗率は $10^6 \sim 10^9 \Omega \text{ m}^6$ である。絶縁性の高い半導体並みの電気抵抗率であり、電気を通しにくい。細胞膜は大部分がリン脂質二重膜 (厚さ約 7 nm) で構成されており、細胞膜を貫通する膜蛋白質のイオンポンプやイオンチャネルを H^+ 、 K^+ などのイオンが移動することにより電流が流れる。細胞膜を横切るイオン電流はパッチクランプ法により測定できる⁷⁾。植物細胞の細胞膜の膜電位は膜の外側に対する内側の電位が -100 mV 程度である⁶⁾。微生物では大腸菌の膜電位が外液 pH 5.0 で -85 mV 、外液 pH 8.0 で -142 mV と報告されている⁸⁾。細胞膜の厚さを 7 nm、膜電位を -100 mV と仮定して細胞膜にかかる電界を計算してみると、細胞膜の外側から内側に向かって 14 万 V/cm もの強い電界がかかっている。ちなみに雷が起る空気絶縁境界の電界は約 3 万 V/cm である。植物細胞膜に存在する起電性 H^+ ポンプは ATP を加水分解して得られるエネルギーを使って、この強い電界に逆らって (より正確には H^+ の電気化学ポテンシャルの勾配に逆らって)、 H^+ を細胞外に排出する。電気的中性の法則⁹⁾により、細胞内液の正電荷と負電荷の量は等しくなければならないため、 H^+ 排出と同時に交換で K^+ がイオンチャネルを通して細胞内に吸収される。 K^+ は植物に必須なイオンであ

り、細胞の浸透圧調節や生長に関与している。起電性 H^+ ポンプは ATP を加水分解して得られるエネルギーを使って H^+ を電気化学ポテンシャルの勾配に逆らって能動輸送することから、ATP 依存性 H^+ ポンプあるいは H^+ -ATPase と呼ばれる。

ここで「起電性 (英訳 electrogenic)」とは ATP を加水分解して得られるエネルギーを使って (ピロリン酸の加水分解や光吸収により得られるエネルギーを使うものもある)、イオンポンプが電気化学ポテンシャルの勾配に逆らってイオンを能動輸送する (電気化学ポテンシャルの勾配に従う輸送は受動輸送という) ことにより電流が流れることを意味する。起電性 H^+ ポンプは植物、カビ、原生生物、原核生物などいろいろな生物で確認されている。

最近、微生物 *Shewanella* が外膜から伸びるナノワイヤが接触した鉄酸化物を電子移動により直接還元したとする報告がある¹⁰⁾。ナノワイヤの長さ方向の電気抵抗率は $0.01 \sim 0.17 \Omega \text{ m}^{11)}$ であり、海水より若干低い電気抵抗率である。非常に細い (直径 100 nm 程度) ので、ナノワイヤを流れる電流量は限られるであろう。ナノワイヤの起点となる外膜は細胞膜、ペプチドグリカン層、ペリプラズムの外側に位置する。電子のみ引き抜くとすると細胞内で電気的中性の法則は説明できるのか興味のあるところである。

4. 水溶液の電気伝導

金属の腐食がすすむためには、金属表面が接する水溶液 (あるいは水膜) においてアノード反応部からカソード反応部に向けて腐食電流が流れて回路を形成する必要がある。水溶液中の電気伝導はイオンが担う。水溶液の電気伝導率 σ (電気抵抗率の逆数) は電解質のモル濃度 c に依存する。電解質濃度 1 mol/L あたりの電気伝導率 σ/c をモル伝導率 A_m という。イオン間の相互作用を無視できる極限に希釈した水溶液のモル伝導率を極限モル伝導率 A_m^0 という。強電解質が低濃度の場合には、 $A_m = A_m^0 - k \cdot c^{1/2}$ (k は電解質により異なる定数) なる関係が成り立つ (コールラウシュの法則)。

この場合、水溶液の電気伝導率 σ は、 $\sigma = A_m \cdot c = A_m^0 \cdot c - k \cdot c^{3/2}$ となる。

海水の場合、3.4% NaCl 水溶液と仮定して、NaCl 濃度は 0.58 mol/L であり、 $c=0.58$ である。淡水では $c < 1$ となる。

電解質の極限モル伝導率 A_m^0 は、電解質の陽イオン、陰イオンの極限モル伝導率をそれぞれ λ_+^0 、 λ_-^0 とすると、 $A_m^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0$ (ν_+ 、 ν_- は電解質化学式中の陽イオン、陰イオンの数)

で与えられる。表 2 に各イオンの極限モル伝導率 λ_+^0 、 λ_-^0 を示す¹²⁾。

アノード反応で溶出する Fe^{2+} も均一腐食のようにカソード反応部と近接している場合には金属外部の電気伝導に寄与すると考えられる。しかし、 Fe^{2+} は水と反応して $Fe^{2+} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$

のように $Fe(OH)_2$ になってしまうため、カソード反応部までの距離が長い場合には金属外部の電気伝導に寄与できない。代わりに上記反応で発生する H^+ が金属外部の

表 2. イオンの極限モル伝導率 (単位 Scm^2/mol) (25°C)¹²⁾

陽イオンの 極限モル伝導率 λ_+^0		陰イオンの 極限モル伝導率 λ_-^0	
H^+	349.6	OH^-	199.1
Na^+	50.1	Cl^-	76.4
NH_4^+	73.5	CO_3^{2-}	138.6
Mg^{2+}	106	HCO_3^-	44.5
Ca^{2+}	127	SO_4^{2-}	160.0
Fe^{2+}	108.0	CH_3COO^-	40.9

電気伝導を担うと考えられる。

弱電解質は高濃度では解離がすすまなくなるため、電気伝導への寄与は低くなる。一方で、極限に希釈した低濃度では解離がすすむので、強電解質と同様の極限モル伝導率となる。例えば、酢酸 CH_3COOH の極限モル伝導率は、 H^+ と CH_3COO^- の極限モル伝導率から、 $1 \times 349.6 + 1 \times 40.9 = 390.5$ (Scm^2/mol) と高い値の極限モル伝導率になる。

腐食電流はアノード反応部、カソード反応部間の金属外部を流れて回路を形成する必要がある。アノード反応部では正電荷を持つ Fe^{2+} が溶出し、カソード反応部では負電荷を持つ OH^- が生成あるいは正電荷を持つ H^+ が H_2 に還元されるため、アノード反応部はカソード反応部よりも相対的に正の電位となり、アノード反応部からカソード反応部の方向に電界ができる。この電界により、アノード反応部からカソード反応部の方向に H^+ 、 Na^+ などの陽イオンが移動する。逆にカソード反応部からアノード反応部の方向に OH^- 、 Cl^- などの陰イオンが移動する。結果としてアノード反応部からカソード反応部の方向に腐食電流が流れて回路が形成される。

海水では Na^+ (約 10600 mg/L)、 Cl^- (約 19000 mg/L) などが電気伝導を担う。河川水など淡水では Na^+ 、 Cl^- の濃度が低いいため Na^+ 、 Cl^- による電気伝導が期待できない。しかし、淡水環境でもステンレス鋼で大面積のカソード反応部が関わると考えられる激しい腐食事例が報告されている。廖¹³⁾ はダム湖に浸漬したステンレス鋼に付着したバイオフィーム下層の塩化物イオン Cl^- 濃度がダム湖水 (23 ppm) の約 6 倍 (140 ppm) に濃化していることを報告している。バイオフィーム下層の高いイオン濃度が電気伝導に関与している可能性がある。明石¹⁴⁾、幸¹⁵⁾ もそれぞれ、ステンレス鋼に付着するバイオフィームの電気伝導によるカソード面積増大の腐食への寄与について報告している。バイオフィームでは酢酸 CH_3COOH などの有機酸も生成している可能性がある。先述の酢酸 CH_3COOH の極限モル伝導率のように、有機酸の極限モル伝導率は高い。有機酸イオンと H^+ による電気伝導もあるかもしれない。また、腐食生成物で電気伝導性がある鉄硫化物や Fe_3O_4 なども金属外部の電気伝導に関与している可能性がある。

5. 平衡電位

鉄の腐食に関わる水溶液中での酸化還元反応の平衡電位について説明する。電気化学では左辺に酸化体 Ox と電子、右辺に還元体 Red を書いて、酸化還元反応を次

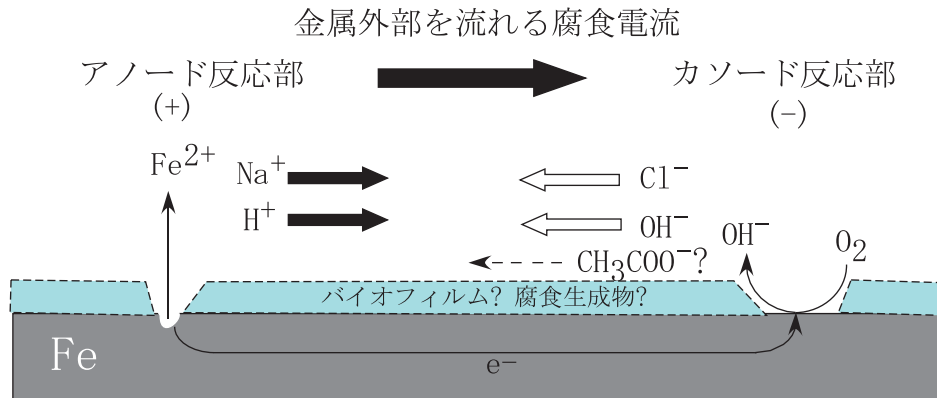
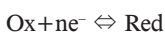


図4. 金属外部の水溶液と表面付着物を介する電気伝導

のように書く。



右方向に反応が進むのが還元反応，左方向に反応が進むのが酸化反応である。平衡電位 E はネルンストの式により，

$$E = E^0 + RT/nF \ln \text{Ox/Red} \quad (E^0 \text{ 標準電極電位, } R \text{ 気体定数, } T \text{ 絶対温度, } F \text{ ファラデー定数})$$

で与えられる。標準電極電位 E^0 は，ギブスの生成自由エネルギーから計算され，多くの酸化還元反応の標準電極電位 E^0 が化学便覧等にリスト化されている。

鉄の腐食に関わる酸化還元反応の平衡電位 E を求めてみよう。

鉄の酸化反応（アノード反応） $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ について平衡状態



実際は金属鉄 Fe が腐食して Fe^{2+} になることはあっても，水溶液に溶けた Fe^{2+} が還元されて金属鉄 Fe になることは起こらない。あくまで平衡状態を仮定しての話である。平衡電位 E は 25°C において，

$$E = E^0 + RT/2F \ln [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}] = E^0 + 0.0295 \log [\text{Fe}^{2+}]$$

この反応の標準電極電位 $E^0 = -0.44$ ， $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$ を代入すると，

$E = -0.62 \text{ V}$ となる。この反応の平衡電位は pH に依存しない。

酸素の還元反応（カソード反応） $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ について平衡状態

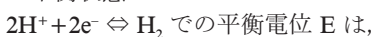
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ での平衡電位 E は 25°C において，

$$E = E^0 + RT/4F \ln p\text{O}_2 [\text{H}_2\text{O}]^2 / [\text{OH}^-]^4 = E^0 + 0.0148 \log p\text{O}_2 - 0.059 \log [\text{OH}^-]$$

で与えられ，標準電極電位 $E^0 = +0.40$ ， $p\text{O}_2 = 0.2 \text{ atm}$ を代入すると，

$E = 1.22 - 0.059 \text{ pH}$ となる。pH 7 では $E = +0.81 \text{ V}$ となる。

水素発生反応（カソード反応） $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ について平衡状態



$$E = E^0 + RT/2F \ln [\text{H}^+]^2 / p\text{H}_2$$

で与えられ，この反応の標準電極電位 $E^0 = 0$ ， $p\text{H}_2 = 1 \text{ atm}$ を代入すると， 25°C において

$E = -0.059 \text{ pH}$

となる。pH 7 では $E = -0.41 \text{ V}$ となる。

前記のように酸化還元反応に関連する元素の水溶液中での平衡状態での存在形態を pH と電位について図示した状態図として電位-pH 図 (Pourbaix Diagram¹⁶⁾) がある。腐食分野ではよく利用され，有益な情報が得られるので，是非，ご覧いただきたい。尚，前記各電位は水素発生電位を基準とする電位であり， V_{SHE} と表記することもある。実際の電位測定では飽和塩化カリウム水溶液銀塩化銀電極を参照電極として測定する機会が多い。飽和塩化カリウム水溶液銀塩化銀電極を参照電極として測定した電位は V_{SSE} と表記する。 V_{SSE} で表記する電位は V_{SHE} で表記する電位よりも 25°C において 0.199 V 低い値となり，換算が必要である。鉄の腐食に関わる酸化還元反応の平衡電位 (25°C , pH 7) を表3に示す。

尚，表3において，③のメタン生成反応，④の硫酸塩還元反応はメタン生成古細菌，硫酸塩還元細菌が担うことができる。硝酸塩還元細菌は $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ ，あるいは $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$ (脱窒) までの還元反応を担うことはできるが，⑤の $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+$ までの直接的な還元反応は起こらない。

6. 実際の環境で測定される酸化還元電位

実際の環境では複数の酸化還元反応が同時に起きており，平衡状態になることはまずない。したがって，実測される酸化還元電位は平衡電位とは異なる値となる。酸化還元電位の測定には金電極や白金電極が用いられるが，腐食していない状態のステンレス鋼の電位も酸化還元電位に近い値となる。

6.1 水田土壌の酸化還元電位

湛水後の水田土壌 (深さ 10 cm) の白金電極による酸化還元電位の測定例を図5に示す。土壌に棲息する好気性微生物や鉄還元細菌により酸化剤である O_2 や Fe^{3+} が還元されて枯渇することにより，酸化還元電位は $-0.34 V_{\text{SSE}}$ まで低下した。このような低い酸化還元電位は硫化水素を発生する硫酸塩還元細菌やメタンを発生するメタン生成古細菌の棲息に適した環境である。硫化水素は鉄の腐食原因となるほか，水稻の根腐れの原因とな

表 3. 鉄の腐食に関わる酸化還元反応の平衡電位
(25°C, pH 7)

	酸化還元反応 (平衡状態の反応式で表記)	平衡電位 E (V _{SHE})	平衡電位 E (V _{SSE})
①	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.62	-0.82
②	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	-0.41	-0.61
③	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (メタン生成反応)	-0.24	-0.44
④	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ (硫酸塩還元反応)	-0.22	-0.42
⑤	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ (硝酸塩還元反応)	+0.36	+0.16
⑥	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0.81	+0.61

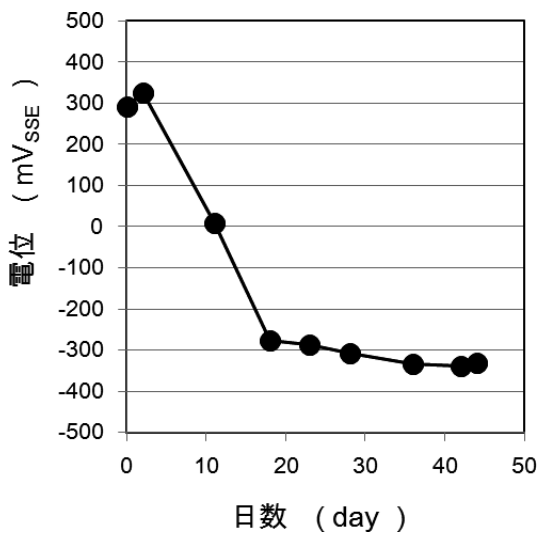


図 5. 水田土壌の酸化還元電位の測定例

る。メタンは温室効果ガスであり、水田土壌からのメタン発生量抑制の研究が近年活発に行われている^{17,18)}。

海底泥でも水田土壌と同様に酸化還元電位の低下が起こり、硫酸塩還元細菌が発生する硫化水素が青潮の原因になったり、メタン生成古細菌が発生するメタンガスの気泡が観察される。

6.2 自然海水、河川水（淡水）に浸漬したステンレス鋼の自然電位

自然海水に浸漬したステンレス鋼 SUS304 の電位（腐食する前なので酸化還元電位に近い値と想定される）の測定例を図 6 に示す。付着した微生物の影響により電位が +0.44 V_{SSE} まで貴化した。電位貴化はステンレス鋼のほか、貴金属である金、白金、パラジウムや、不動態被膜を有する耐食性金属のチタン、クロムで観測される現象である¹⁹⁾。

河川水（淡水）に浸漬したステンレス鋼 SUS304（腐食していない）の電位の測定例を図 7 に示す。自然海水と同様に付着した微生物の影響により電位が +0.40 V_{SSE} まで貴化した。図 6 と図 7 を比較するとわかるように、河川水では自然海水よりも電位貴化に長期間を要するようである。

以上、説明したように、微生物作用によりさまざまな

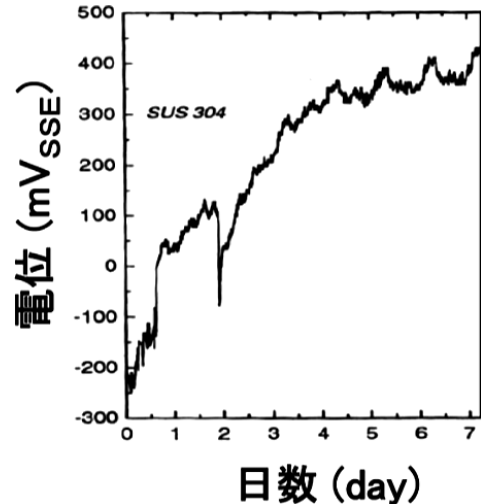


図 6. 自然海水に浸漬したステンレス鋼の電位

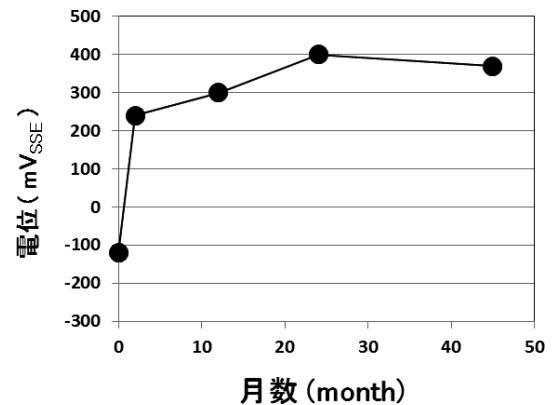


図 7. 河川水（淡水）に浸漬したステンレス鋼の電位

酸化還元電位が実測された（嫌気性の土壌で -0.34 V_{SSE} ~ 河川水で +0.4 V_{SSE}, 自然海水で +0.44 V_{SSE}）。これらの電位差は 0.8 V 近くある。水田土壌内部と上部の田面水、あるいは、海底泥内部と上部の海水の間には同程度の電位差が起電力として存在すると考えられる。

7. 平衡電位からみた鉄の腐食

電子は -1.6×10^{-19} クーロンの負電荷である。平衡電位が低い（マイナスの値が大きい）状態は電子にとって居心地が悪い。電子はより平衡電位が高い（プラスの値が大きい）状態に向かって移動することが考えられる。酸素がある好気性環境で起こる鉄の腐食を表 3 を用いて考えてみよう。表 3 の①と⑥の酸化還元反応の平衡電位差は 1.43 V ある。①鉄の酸化（アノード反応）と⑥酸素の還元（カソード反応）が同時に起こるとき、鉄の腐食が強力に進む可能性がある。一方、酸素がない嫌気性環境では、表 3 の②の水素発生がカソード反応となる。この場合、①と②の平衡電位差は 0.21 V しかない。好気性環境の鉄の腐食は嫌気性環境の鉄の腐食と比べて、腐食の駆動力になるアノード反応とカソード反応の平衡電位差が大きいいため、より激しい腐食が起こりやすいことが考えられる（図 8）。

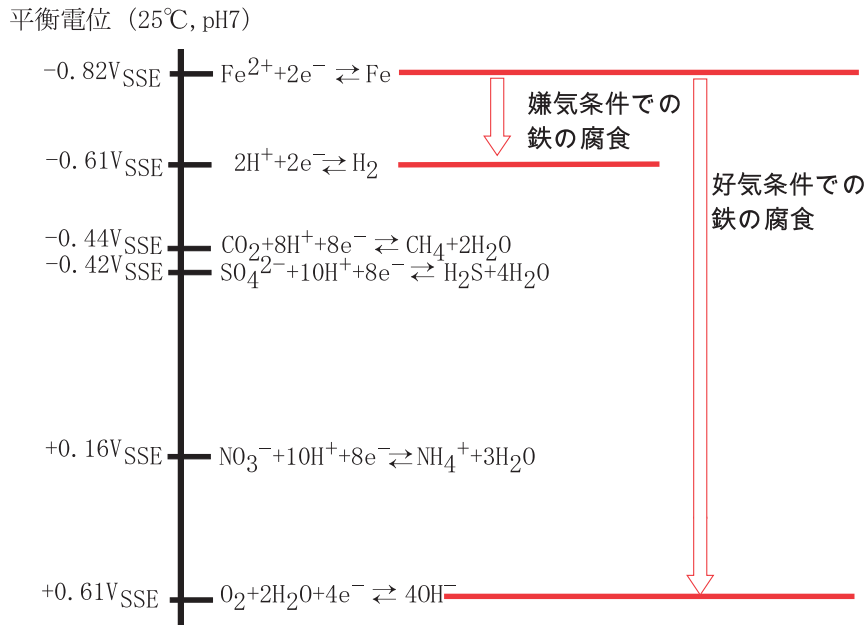


図8. 平衡電位 (25°C, pH 7) と鉄の腐食

表3と図8を用いて微生物が水素を電子供与体として利用する場合を考えてみる。硫酸塩還元細菌では②と④の平衡電位差 0.19 V, メタン生成古細菌では②と③の平衡電位差 0.17 V である。しかし, 金属鉄を電子供与体として用いれば, 硫酸塩還元細菌では①と④の平衡電位差 0.40 V, メタン生成古細菌では①と③の平衡電位差 0.38 V と大きくなる。金属鉄が電子供与体として機能するということは鉄が酸化されること, すなわち腐食することを意味する。したがって, 金属鉄を電子供与体として鉄腐食原因となる微生物を探すことは理にかなった方法と考えられる。金属鉄を電子供与体とする方法により, 鉄腐食性の硫酸塩還元細菌²⁰⁾, メタン生成古細菌^{20,21)}, 硝酸塩還元細菌²²⁾が単離されている。

8. 金属鉄を電子供与体として培養可能な

メタン生成古細菌 (MPA) と硫酸塩還元細菌 (SRB) の共存による鉄腐食の促進²³⁾

筆者らは, 金属鉄を電子供与体, 二酸化炭素を炭素源, かつ電子受容体, 硫酸イオンを電子受容体とする条件で単離されたメタン生成古細菌 *Methanococcus Maripaludis* KA1 株と硫酸塩還元細菌 MIC 5-15 株 (*Desulfovibrio dechloracetivoram* (GenBank Accession Number AF230530) と 16S rRNA 遺伝子の塩基配列が 98.5% 相同) を用いて, 両菌が単独の場合, 両菌が共存の場合, 無菌の場合 (対照) で純鉄試験片 (たて 10 mm × よこ 10 mm × 厚さ 0.1 mm) の腐食試験を行った。試験液は培養に用いた海水培地を用い, 気相は N_2 (80%) + CO_2 (20%) とした。22°C で 14 日間暗所に静置して腐食試験を行った。腐食試験後の純鉄試験片の断面 SEM 画像を図9に, 腐食速度 (板厚減) の比較を図10に示す²³⁾。

メタン生成古細菌単独の方が硫酸塩還元細菌単独より

も腐食速度は大きくなり, 主要な腐食生成物は炭酸鉄 (FeCO_3) であった。硫酸塩還元細菌単独の場合, 鉄表面が腐食生成物の硫化鉄に覆われてしまい腐食がほとんど進まず, 無菌の対照よりも腐食速度は低くなった。メタン生成古細菌と硫酸塩還元細菌が共存すると, 両菌が単独の場合と比較して激しい腐食が起こった。メタン生成古細菌と硫酸塩還元細菌はほぼ同レベルの低い酸化還元電位の環境を好むことが考えられ, 多くの嫌気性環境で両菌が共存している可能性がある。嫌気性環境における鉄の微生物腐食では, メタン生成古細菌単独, 硫酸塩還元細菌単独のみならず, 両菌が共存する場合の腐食影響も考慮することが好ましい。

9. 金属鉄を微生物の電子供与体とする場合のナゾ

図11は金属鉄を電子供与体として培養されたメタン生成古細菌で腐食した純鉄の断面 SEM 画像である。金属鉄の表面に接してメタン生成古細菌が棲息する場合, 画像の白丸の位置に微生物が存在することになる。

表面は炭酸鉄を主成分とする腐食生成物に覆われている。均一腐食なのでカソード部とアノード部が近接して交互に入れ替わっていると考えられる。鉄面は腐食によって画像の下方向へ移動していく。炭酸鉄はほとんど電気を通さないから, メタン生成古細菌が金属鉄から電子を直接受け取るためには, 鉄面と腐食生成物の間で鉄面に接触し続けなければならない。メタン生成古細菌が金属鉄と接触する場所は鉄から電子を受け取るためカソード反応部でなければならない。均一腐食でカソード部とアノード部が交互に入れ替わることと矛盾する。また, 腐食によって鉄面が画像の下方向に移動していくのに対して, メタン生成古細菌が鉄面に接触し続けることもまず不可能であろう。以上のように考えると, メタン生成古細菌が金属鉄から電子を直接受け取る可能性があるのは, 腐食初期の金属鉄の鉄面が露出している状態,

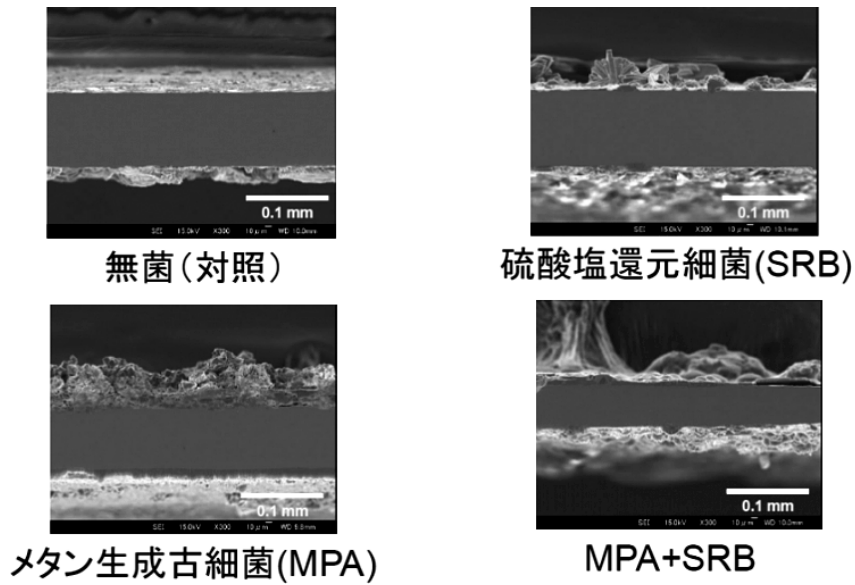
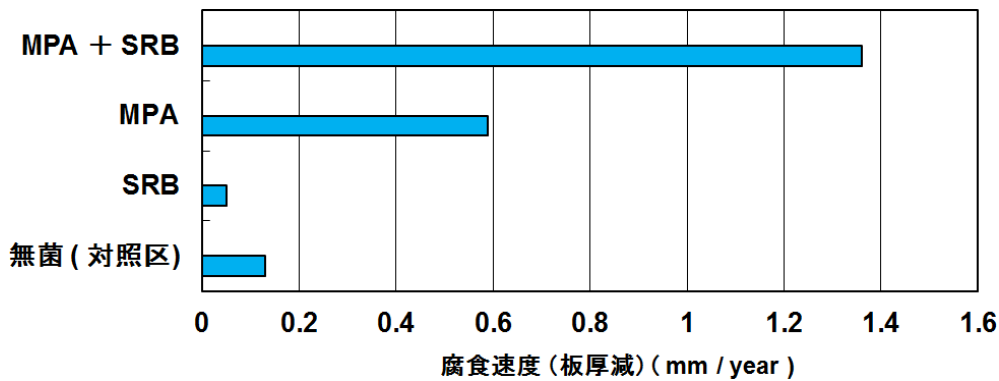
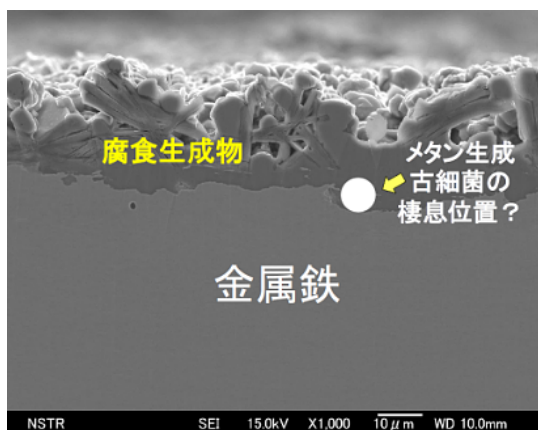
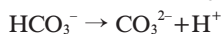
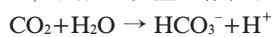
図9. 腐食試験後の純鉄試験片の断面 SEM 画像²³⁾図10. 腐食速度 (板厚減) の比較²³⁾

図11. メタン生成古細菌で腐食した純鉄の断面 SEM 画像

つまり腐食生成物で覆われる前に限られることになる。
腐食生成物の主要成分が炭酸鉄 (FeCO_3) であることから、気相に多量に存在する CO_2 により、



のように水素発生のカソード反応に必要な水素イオン

が継続して供給され、均一に腐食が進む炭酸腐食が起こった可能性がある。炭酸腐食が起こっている状態では、カソード反応で発生する水素がメタン生成古細菌の電子供与体になることも考えられる。腐食試験に使用した *Methanococcus maripaludis* KA1 株は水素資化性が報告されている²¹⁾。硫酸塩還元細菌による鉄の腐食では、カソード反応で発生する水素の硫酸塩還元細菌による消費でカソード反応が促進されて腐食が促進されるとするカソード復極説²⁴⁾が知られている。森ら²⁵⁾は水素を資化できる酢酸生産菌 11 株、硫酸塩還元細菌 9 株、メタン生成古細菌 6 株を金属鉄の腐食で発生する水素を用いて培養し、鉄溶出量を調べた。全ての微生物株が金属鉄の腐食で発生する水素を資化して増殖できることを確認した。その中で、唯一、*Methanococcus maripaludis* Mic1c10 株のみで強い鉄腐食が起こった。*Methanococcus maripaludis* Mic1c10 株の増殖に伴いメタン生成と水素発生両方が増加しており、カソード復極説とは異なる腐食メカニズムがある可能性を示した。また、飯野ら²²⁾は水素資化性がなく金属鉄や二価鉄イオンを電子供与体として利用できる鉄腐食性の硝酸塩還元細菌 *Prolixibacter* sp. MIC1-1 株を報告している。

水素ガスにより供給される H_2 を電子供与体として培

養できる場合、水素資化性という。金属鉄を電子供与体として与え、実際には金属鉄の腐食のカソード反応で発生する H_2 を電子供与体として与える場合との違いを考えてみたい。筆者は二つの違いを考えている。

一つは、金属鉄の腐食で H_2 が発生する場合、鉄の腐食が起こっているのだから酸化還元電位は確実に水素発生電位よりも低くなっていることになる。これに対して、水素ガスにより H_2 を供給する場合は、酸化還元電位が水素発生電位より低くなっている保証はない。もう一つは、金属鉄を電子供与体として与える場合、鉄の腐食により溶出する Fe^{2+} の影響がある。水素の酸化還元酵素であるヒドロゲナーゼは活性中心に Fe 原子を必要とする。金属鉄の腐食により溶出した Fe^{2+} が嫌気性微生物の生育にプラスに作用している可能性も考えられる。

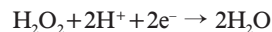
10. ステンレス鋼の電位貴化と腐食

好気性の自然海水や河川水（淡水）では付着微生物の作用により、ステンレス鋼の電位貴化が起こることを先述した。ステンレス鋼はクロムを13%以上含む鉄とクロムの合金であり、クロムの酸化物被膜である不働態被膜により耐食性を向上させている（図12）。

電位が貴化すると不働態被膜が破壊されて腐食が起こる（図13）。

ステンレス鋼が平板の場合、大気中の酸素が再びクロムと結合して不働態被膜の再形成が起こる（再不働態化）ことで、重篤な腐食にならないことが多い。一方で、図14のようにステンレス鋼に酸素が入りにくいすき間構造があると、再不働態化が進まず、腐食が進行してしまう。このようなステンレス鋼の腐食をすき間腐食という。すき間の内部は $Fe(OH)_2$ や $Cr(OH)_3$ の生成とともに酸性化が起こる。局所的な酸性化は鉄の溶出を促進する。電気的中性を保つため、外部の水環境から塩化物イオン Cl^- がすき間内部に移動してくる。塩化物イオン Cl^- は不働態被膜形成を妨害して腐食を悪化させる。

ステンレス鋼の電位貴化メカニズムについては諸説あるが、筆者は以下の理由により、 H^+ が供給可能な条件下で起こる過酸化水素の還元反応



が電位貴化の原因でないかと考えている¹⁹⁾。

- ① 電位貴化したステンレス鋼に付着したバイオフィルムを除去すると電位貴化に特徴的なカソード反応が検出されなくなり、電位が下がる¹⁹⁾（図15）。
- ② 電位貴化したステンレス鋼に付着したバイオフィルムで過酸化水素が検出される¹⁹⁾。
- ③ 酸性条件で過酸化水素を添加すると、電位貴化に特徴的なカソード反応（図15）とほぼ同電位でカソード反応を再現できる¹⁹⁾（図16）。

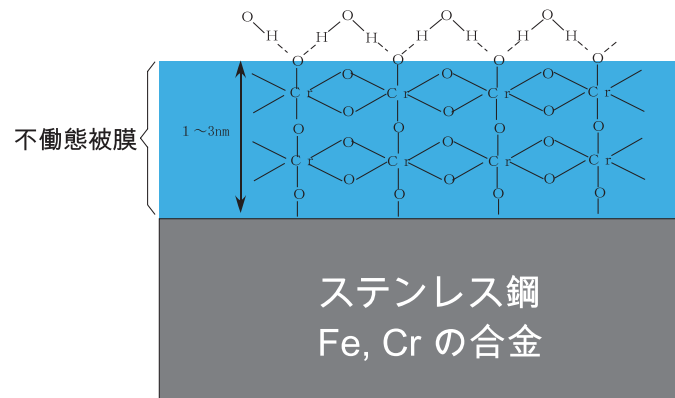


図12. ステンレス鋼の不働態被膜

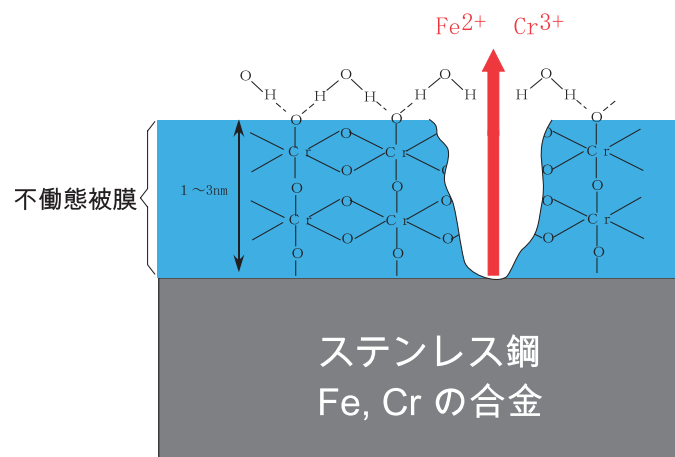


図13. 電位貴化による不働態被膜の破壊

筆者らは自然海水中におけるステンレス鋼の電位貴化とすき間腐食発生、進展のその場観察を検討している²⁶⁾。

図 17 に示したように、自然海水が流れている水槽の側壁に穴をあけ、この穴を貫通する円柱形状で端面を平坦

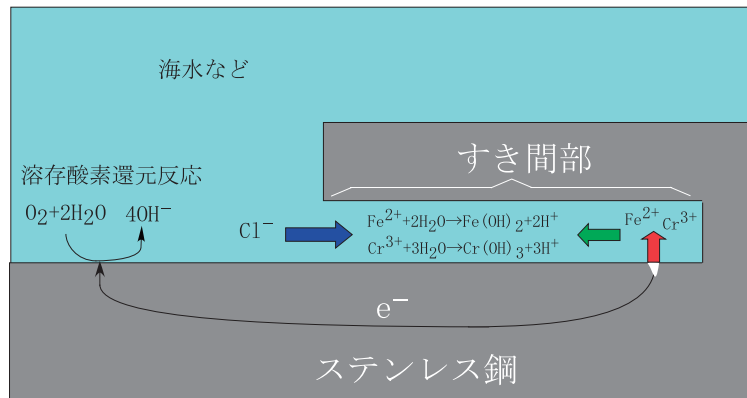


図 14. ステンレス鋼のすき間腐食

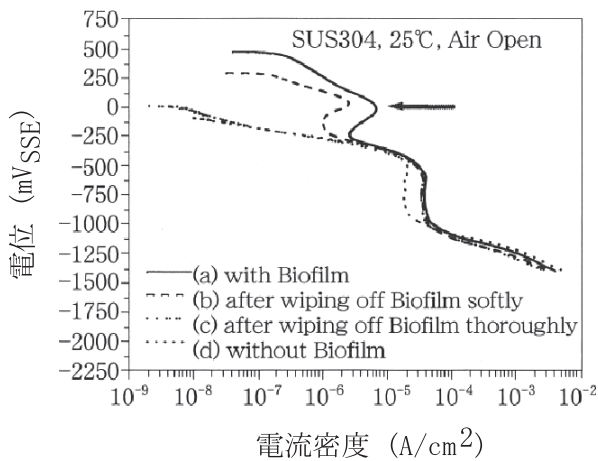


図 15. 人工海水中での SUS304 カソード分極曲線 (バイオフィルムふき取りの影響)¹⁹⁾

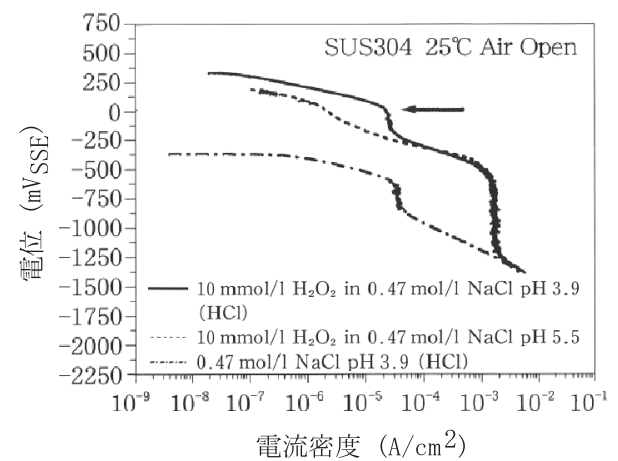


図 16. 0.47 mol/L NaCl 水溶液中 SUS304 カソード分極曲線 (H₂O₂ 濃度と pH の影響)¹⁹⁾

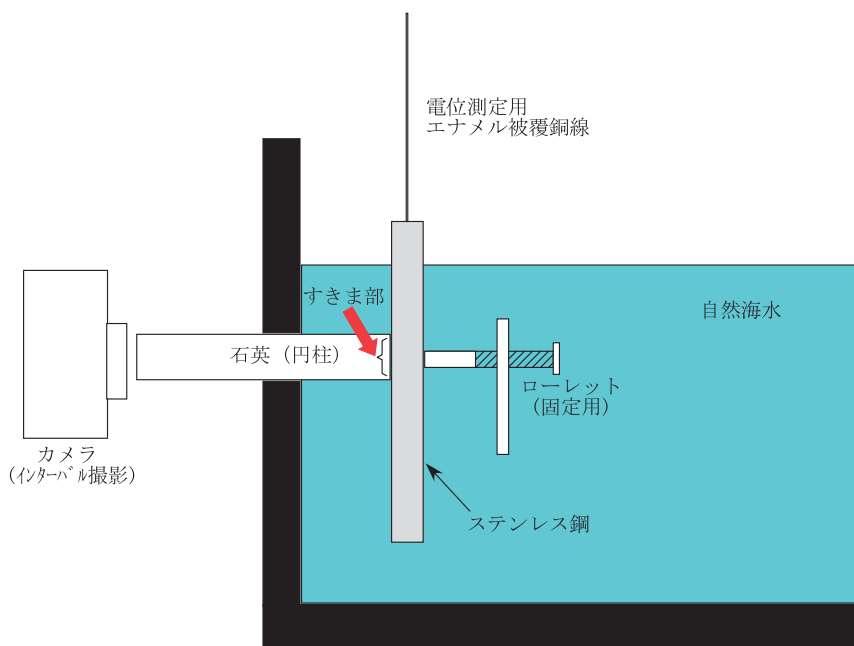


図 17. 自然海水中でのステンレス鋼の電位測定とすき間腐食発生、進展のその場観察²⁶⁾

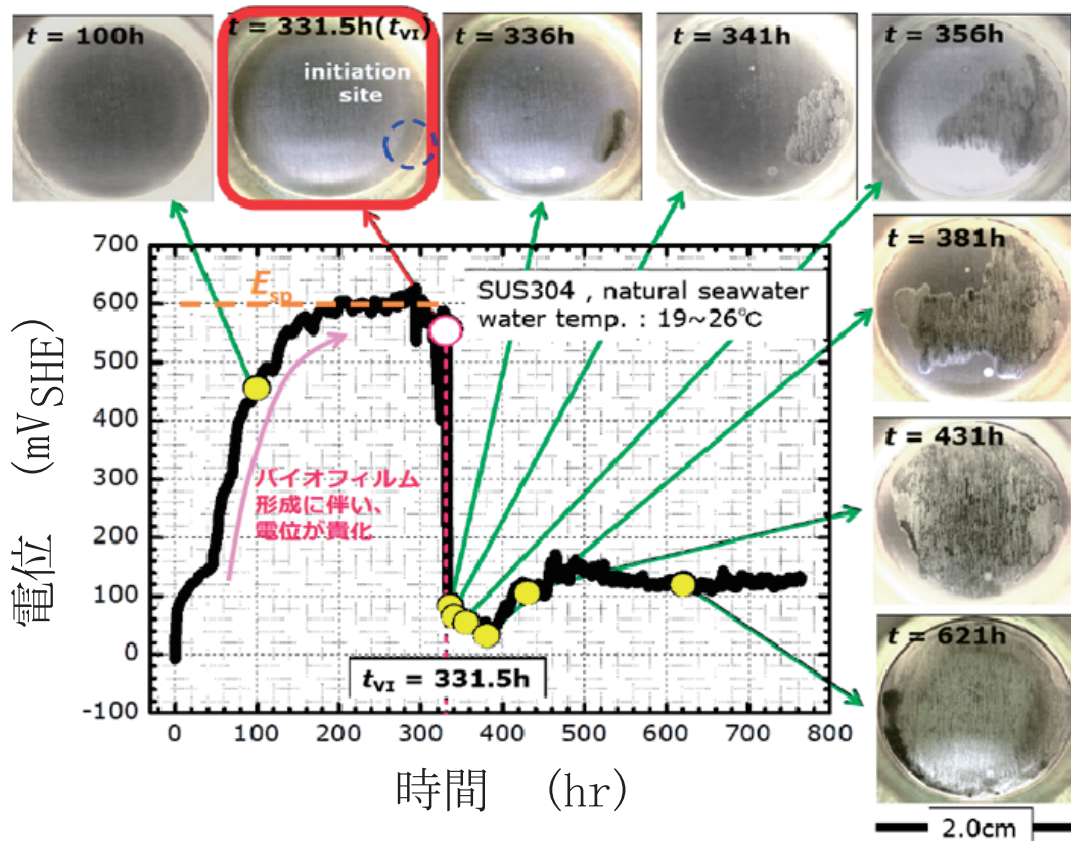


図 18. 自然海中でのステンレス鋼の電位測定とすき間腐食発生、進展の観察結果²⁶⁾

にした石英棒を設置し、石英棒の端面をステンレス鋼と密着させ、すき間構造を形成させた。すき間の内部は石英棒を介してステンレス鋼と反対側に設置したカメラでインターバル撮影した。電位はステンレス鋼に接続したエナメル被覆銅線を用いて経時的に測定した。参照電極は飽和塩化カリウム水溶液銀塩化銀電極を用いた。

電位測定とすき間腐食発生、進展のその場観察結果を図 18 に示す。縦軸の電位の単位が mV_{SSE} ではなく mV_{SHE} となっているので注意いただきたい。

ステンレス鋼 SUS304 は $+0.60 V_{SHE}$ ($+0.40 V_{SSE}$) まで貴化し、331.5 時間経過した時点ですき間腐食が起こり、電位が $+0.05 V_{SHE}$ ($-0.15 V_{SSE}$) まで急激に卑化した。その後は、腐食発生した部位を起点としてすき間腐食が進展する様子が観察された²⁶⁾。

自然海中でのステンレス鋼のすき間腐食は軽視できない。自然海水に 3 年間浸漬した汎用のステンレス鋼 SUS304 (大, 小試験片を密着させてすき間構造を形成) の写真を図 19 に示す。大, 小試験片ともに腐食して一部溶失してしまった。SUS304 は海中では使えない。海中では S31254 (Cr 20%, Ni 18%, Mo 6%) のような耐海水腐食性のステンレス鋼を使う必要がある。

ステンレス鋼の微生物腐食は溶接部で起こりやすいといわれている²⁷⁾。溶接部で腐食が起こりやすいことに関して以下の理由が考えられる。

- ① 溶接の後処理が悪いためすき間構造ができてすき間腐食が起こる。
- ② 溶接材と母材が融けて固まる際、熱影響部でクロム



図 19. 3 年間自然海水に浸漬したすき間構造を有するステンレス鋼 SUS304 試験片

が欠乏した領域ができる。クロムは不動態被膜形成に必要な元素であり、熱影響部で腐食が発生しやすくなる。

- ③ 溶接部の腐食では、腐食していない母材表面が大面積のカソード反応部となり、アノード電流が腐食した溶接部で集中して流れる。

11. おわりに

微生物が関係する電気化学現象ということで、微生物腐食が注目されているようである。微生物腐食の研究を進める上での注意点を以下に記す。

- (1) 微生物学, 電気化学, 腐食科学, 金属学の知識を身に着けること。
- (2) 微生物以外に腐食原因がないか精査すること (腐食原因物質, ガルバニックセル形成など)。
- (3) 腐食原因となることが報告されている微生物が検出されたのを理由に微生物腐食とするのは誤りである。
- (4) 腐食部位の微生物解析は, 腐食の結果形成された環境で増殖した微生物を検出し, 腐食原因となる微生物を検出できていない可能性がある。
- (5) 特定の微生物が腐食原因であることを証明するためには, その微生物を単離して, 単離した微生物が存在する条件と, 無生物の条件で腐食試験による比較を行い, その微生物により腐食が誘起あるいは促進されることを実証する必要がある。

文 献

- 1) 日本化学会編. 2004. 化学便覧 基礎編 II. 改訂 5 版.
- 2) Euro Inox. 2007. Stainless steel: Tables of technical properties. Second Edition.
- 3) Telford, W.M., K.P. Geldart, and R.E. Sheriff. 1990. Chapter 5 electrical properties of rocks and minerals. pp. 283–292. Applied Geophysics. 2nd edition. Cambridge University Press.
- 4) Bevilacqua, A.C. 1998. Ultrapure water—The standard for resistivity measurements of ultrapure water. Proceeding of semiconductor pure water and chemicals conference 1998.
- 5) 金子克美. 1986. 鉄酸化物の電気伝導性. 金属表面技術. 37: 46–54.
- 6) 岡本 尚, 岸本卯一郎, 柴岡孝雄, 千田 貢, 田沢 仁. 1983. p. 17, 植物電気生理研究法. 学会出版センター.
- 7) Magrie, T.W., M. Brecht, and B. Sakmann. 2002. In vivo, low-resistance, whole-cell recordings from neurons in the anaesthetized and awake mammalian brain. Pflugers Arch. 444: 491–498.
- 8) Felle, H., J.S. Porter, C.L. Slayman, and H.R. Kaback. 1980. Quantitative measurements of membrane potential in *Escherichia coli*. Biochemistry. 19: 3585–3590.
- 9) Schultz, S.G. 著. 鈴木泰三, 星 猛, 鈴木裕一訳. 1982. 生体膜輸送の基礎 (東京化学同人).
- 10) Gorby, Y.A., S. Yanina, J.S. McLean, K.M. Rosso, D. Moyles, A. Dohnalkova, T.J. Beveridge, I.S. Chang, B.H. Kim, K.S. Kim, D.E. Culley, S.B. Reed, M.F. Romine, D.A. Saffarini, E.A. Hill, L. Shi, D.A. Elias, D.W. Kennedy, G. Pinchuk, K. Watanabe, S. Ishii, B. Logan, K.H. Nealson, and J.K. Fredrickson. 2006. Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 103: 11358–11363.
- 11) El-Naggar, M.Y., G. Wanger, K.M. Leung, T.D. Yuzvinsky, G. Southam, J. Yang, W.M. Lau, K.H. Nealson, and Y.A. Gorby. 2010. Electrical transport along bacterial nanowires from *Shewanella oneidensis* MR-1. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 107: 18127–18131.
- 12) Coury, L. 1999. Conductance Measurements. Current Separations. 18: 91–96.
- 13) 廖 金孫. 2012. ダム水中におけるステンレス鋼の微生物腐食, pp. 54–62. 第 176 回腐食防食シンポジウム資料 (腐食防食協会).
- 14) 明石正恒. 2012. ステンレス鋼の微生物腐食におけるカソード反応容量の重要性, pp. 83–95. 第 176 回腐食防食シンポジウム資料 (腐食防食協会).
- 15) 幸 英昭. 2016. ステンレス鋼の好気性環境下での微生物腐食, pp. 1–10. 第 185 回腐食防食シンポジウム資料 (腐食防食学会).
- 16) Pourbaix, M. 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. 2nd edition. NACE and Cebelcor.
- 17) Inubushi, K., H. Saito, H. Arai, K. Ito, K. Endoh, and M.M. Yashima. 2017. Effect of oxidizing and reducing agents in soil on methane production in Southeast Asian paddies. Soil Sci. Plant Nutr. 64: 84–89.
- 18) 伊藤公夫. 2014. 水田からのメタンガス発生抑制技術. 新日鐵住金技報. 399: 148–152.
- 19) 伊藤公夫, 松橋 亮, 加藤敏朗, 三木 理, 紀平 寛. 2001. 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. 材料と環境. 50: 285–291.
- 20) Dinh, H.T., J. Kuever, M. Mussmann, A.W. Haseel, M. Stratmann, and F. Widdel. 2004. Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms. Nature. 427: 829–832.
- 21) Uchiyama, T., K. Ito, K. Mori, H. Tsurumaru, and S. Harayama. 2010. Iron-corroding Methanogen isolated from a crude oil storage tank. Appl. Environ. Microbiol. 76: 1783–1788.
- 22) Iino, T., K. Ito, S. Wakai, H. Tsurumaru, M. Ohkuma, and S. Harayama. 2015. Iron corrosion induced by nonhydrogenotrophic Nitrate-Reducing *Prolixibacter* sp. Strain MIC1-1. Appl. Environ. Microbiol. 81: 1839–1846.
- 23) 伊藤公夫, 若井 暁, 鶴丸博人, 飯野隆夫, 森 浩二, 内山 拓, 三木 理, 原山重明. 2011. 金属鉄を電子供与体として利用可能なメタン生成古細菌 (MPA) と硫酸塩還元細菌 (SRB) の共存による鉄腐食促進作用. 材料と環境. 60: 402–410.
- 24) von Wolzogen Kuehr C.A.H. and I.S. van der Vlugt. 1934. The graphitization of cast iron as an electrobiochemical process in anaerobic soil. Water. 18: 147–165.
- 25) Mori, K., H. Tsurumaru, and S. Harayama. 2010. Iron corrosion activity of anaerobic hydrogen-consuming microorganisms isolated from oil facilities. J. Biosci. Bioeng. 110: 426–430.
- 26) 野瀬清美, 松橋 亮, 松岡和巳, 梶村治彦, 伊藤公夫. 2016. 微生物によって貴化したステンレス鋼のすきま腐食 In-situ 観察, pp. 11–18. 第 185 回腐食防食シンポジウム資料 (腐食防食学会).
- 27) 天谷 尚. 2012. ステンレス鋼溶接部における微生物の付着と MIC. 第 176 回腐食防食シンポジウム資料 (腐食防食協会).