

## 腐食と劣化(2)

## 金属材料の腐食・防食と水質

藤井 哲雄 (有)コロージョン・テック 正会員

キーワード：水質 (Water Quality), 腐食 (Corrosion), 赤水 (Red Water), 防錆剤 (Inhibitor), 殺菌剤 (Disinfectant)

金属材料の腐食および防止対策について、水質との関係で解説した。金属材料の腐食による水質汚染と関連して赤水問題、および鉛・銅の溶出について述べた。また、殺菌剤としての残留塩素における最近の濃度増大傾向は、ステンレス鋼のような不動態金属の局部腐食を引き起こす可能性を指摘した。最後に、好気性および嫌気性環境におけるステンレス鋼およびダゲタイル・鑄鉄管に対して、微生物腐食 (MIC) の可能性を指摘した。

## はじめに

塩素処理により副生するトリハロメタンが発がん性を有することから、東京・大阪をはじめ各地の浄水場では酸化処理にオゾン処理を適用した高度浄水処理が導入された。一方、レジオネラ症の集団感染問題や、寄生原虫クリプトスポリジウムなど感染症予防の観点から塩素消毒が強化されるに伴って、塩素は酸化剤として機材の腐食に影響を及ぼす可能性もでてきた。また、鉛の規制強化は1993年から10年間の猶予期間を通じて鉛管からステンレス鋼管への布設替え、水質の改善、鉛はんだや快削黄銅、あるいは快削ステンレス鋼における非鉛化あるいは低濃度化が図られ、表面処理法や新しい合金の開発が行われた。

水質基準の制定は第一に人の健康・衛生面に配慮して行われ、配管や機材への影響は徐々に顕在化する。米国では水系伝染病予防をはじめ、さまざまな水質上の対応策がとられた結果、予想しなかった配管や機器の腐食による漏水問題を引き起こす事態を招いている。本稿では、塩素殺菌の強化や環境問題を背景として機材への水質影響について考える。

## 1. 水質汚濁と金属材料の腐食

配管や機器に生じた腐食障害がしばしば原水水質の悪化に起因するものと結論づけられる。かつて、大都市における水道水や工業用水の源水となる河川水や湖水など表流水が水質汚染を受ける事態が経験されている。水質劣化は下水処理施設の不備による原水のアンモニア性窒素濃度の増大、あるいはBODやCODの増大により嫌気性環境となることによって、腐食障害が顕在化したことが想起され

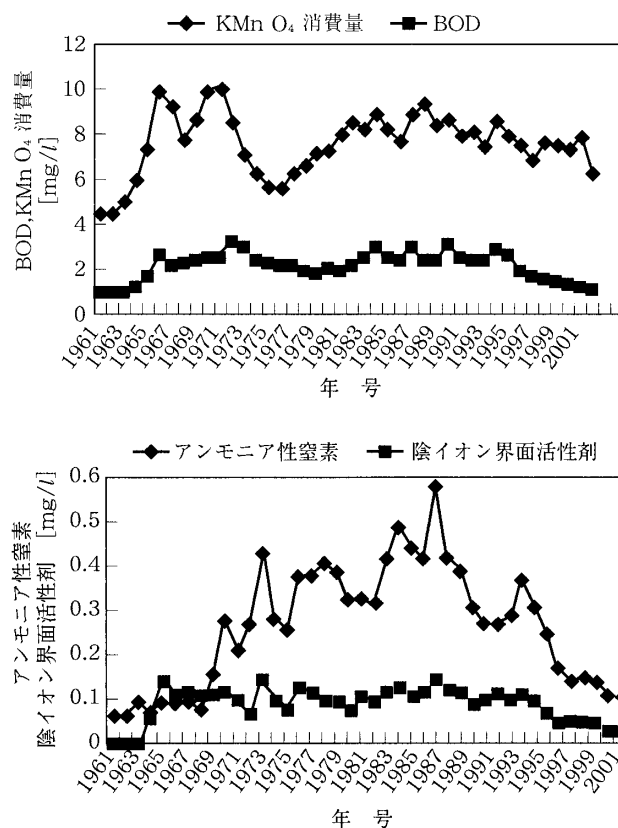


図-1 金町浄水場 (東京都) 原水の水質経年変化

る。

我が国の産業は近年、製造業中心から情報産業へと構造転換が進み、経済成長率の鈍化、水質汚濁防止法に基づく排水基準の制定および強化などの効果もあって、水道原水のマクロな汚染指標 (アンモニア性窒素, 陰イオン界面活性剤, BOD, COD) は近年、著しく改善している。図-1は、東京都金町浄水場における原水の水質経年変化を示す<sup>1)</sup>。金町浄水場は利根川水系の水質を継承し、江戸川の下流にあって最も水質汚濁を受けやすい水系である。同図から、アンモニア性窒素およびBODなどの汚染指標は1997年以降著しく改善され、ほぼ1960年代初期の水準にまで低下している。かつて水質汚濁によって河川や港湾は嫌気性環境となり、硫酸塩還元菌の増殖によるさまざまな腐食障害を生じた。しかし、現在では、ほとんどこの種の障害は生じていない。

このような原水の水質汚濁に対して、浄水場においては、塩素処理による酸化、硫酸アルミニウム(硫酸バンド)、あるいはポリ塩化アルミニウム凝集剤(PAC)を投入して凝集沈殿による処理が行われる。塩素処理はトリハロメタンを副生するほか、処理水(浄水)中の塩化物イオンの増加をもたらす、アルカリ度の低下をきたす。アルカリ度の主体は重炭酸イオン濃度であり、水の緩衝能に関するほか、アルカリ度の低下( $\text{HCO}_3^-$ )はpHの低下をもたらす。このように、浄水場における凝集剤による処理は処理水中の腐食性アニオン濃度を増大させ、アルカリ度の低下、pH低下をもたらすことによって水の腐食性を高めるものと考えられる。現在、原水の水質が改善され、浄水のpHは上昇傾向にあり、腐食障害はもはや水質汚濁のせいにするわけにはいかない。その反面、水系感染症を予防するため殺菌剤として塩素注入は水道水のみならず、ほかの用途においても添加される傾向にあり、配管や機器の腐食に波及することが懸念されている。

## 2. 腐食性因子としての水質

水を水質面から分類すると、硬水と軟水に大別される。硬水はカルシウムやマグネシウムなどの硬度成分を多く含み、炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )のスケールを形成しやすく、配管内面を被覆する傾向があるため、腐食抑制的な性質を有する。日本の水はおおむね軟水に分類され、溶解塩類濃度が低く、スケール形成は期待できないので、腐食性の水に分類される。

金属の腐食を左右する水質要因は多く、また、これらの要因は相互に相関性を有するので、各水質項目を単独に取り出して議論するのはむずかしい。給排水設備に使われる配管、継手、水栓、接合材などを考慮した場合の重要な水質因子はpH、炭酸塩、アルカリ度、硬度、緩衝能、溶存酸素、塩素および塩化物イオンなどの項目を選ぶことができる。

1) pH: 水のpHは酸性度を示す尺度で、腐食に影響する水素イオン濃度を表す重要な因子である。淡水のpHは水中に溶存する二酸化炭素濃度によって変化する。天然水のpHはおおむね5~10の範囲にあり、アルカリ度と遊離炭酸濃度の比率 $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2(\text{aq})]$ によって決まる。地下水は遊離炭酸を多く含み、地上にく(汲)み上げられたとき、炭酸は逸散してpHが変化する(上昇)ので、その場測定が望ましい。

多くの場合、腐食生成物である酸化物や塩類は金属面に酸化物皮膜や沈殿皮膜として析出し、保護皮膜を形成するが、その安定性はpHに強く依存している。一般にpHは高くなるほど沈殿物(保護皮膜)は析出しやすく、また安定化する傾向にある。

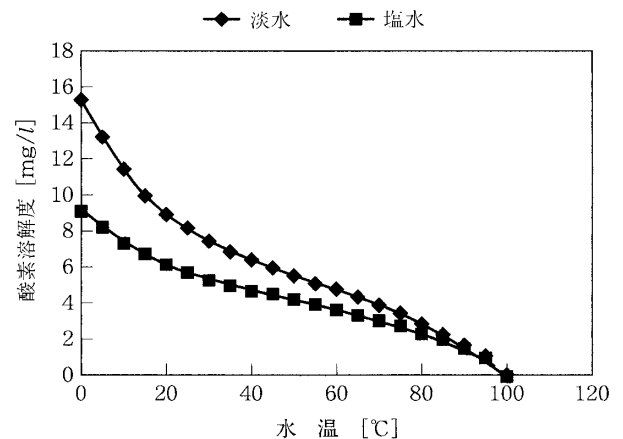


図-2 酸素溶解度の温度依存性

- 2) アルカリ度: 酸を中和する水の能力と考えることができる。アルカリ度は重炭酸イオン、炭酸イオン( $\text{CO}_3^{2-}$ )、水酸化物イオン( $\text{OH}^-$ )などアルカリ成分の総和であるが、給排水分野で扱う中性域の水は炭酸と重炭酸イオンの和、なかでも重炭酸イオン濃度に相当する。アルカリ度が低い水は酸性を中和する能力が弱いから、局部腐食によって生じる局部的な酸性化を食い止める能力が弱い。この意味で、アルカリ度は腐食抑制的な水質因子である。アルカリ度の改善は水酸化カルシウム( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )や重炭酸ナトリウム( $\text{NaHCO}_3$ )などのアルカリ剤の注入によって可能である。
- 3) 硬度: 水中のカルシウムおよびマグネシウム量の測定で、通常は炭酸カルシウム濃度(as  $\text{CaCO}_3$ )で表される。スケール傾向はカルシウム硬度、アルカリ度、pH、水温をパラメータとしてランゲリア指数(飽和指数)から判定できる。日本の水は負の飽和指数を示し、スケールを形成しにくい。冷却水の濃縮やpH上昇によって炭酸カルシウムを析出傾向に導くことは可能である。
- 4) 緩衝能: pH変化に対する抵抗を表し、重炭酸イオンと炭酸イオンが重要な緩衝性物質である。緩衝能はpH 6.3付近で最大であり、pH 8~8.5の間で小さくpHが変動しやすい。緩衝能の低い水はpHが変化しやすい。
- 5) 溶存酸素(DO): 水に溶けている酸素の量で、平衡する気相の分圧に比例し(ヘンリー則)、15 mg/l以上になることはほとんどない。溶存酸素は水中の鉄(二価)やマンガン(三価)を酸化する能力を有している。酸化剤として金属の腐食反応に寄与する重要な因子である。水温と飽和溶存酸素濃度の関係は図-2示す。塩化物が存在すると塩析効果により、溶解度はやや減少する。開放系であれば、高温ほど溶存酸素濃度は低

下するので、高温だからといって腐食性が高いわけではない。冬期、河川水の水温は低く、多量の酸素を含み、浄水場を通して配管系から酸素は逸散する機会はないから、給湯水の酸素濃度は過飽和となり、一般に腐食性は強くなる。地下水の溶存酸素濃度は低く、検出限度以下になることもある。系全体が溶存酸素の低い状態にあれば、腐食を生じないが、酸素の濃度がある場合は、酸素濃度電池(通気差電池)を形成し、酸素の低い部位が腐食を受ける。

6) 塩素: 酸素より強い酸化剤であり、殺菌作用を有する。塩素は pH により塩素ガス( $\text{Cl}_2$ )、次亜塩素酸( $\text{HOCl}$ )、次亜塩素酸イオン( $\text{OCl}^-$ )などの形態をとり、中性域では次亜塩素酸が主体である。塩素は有機物質を酸化し、あるいは金属を腐食させ、自身は塩化物イオンへと還元される。強い酸化力を有する塩素はステンレス鋼をはじめとする不動態金属に対して、不動態皮膜を破壊し、孔食や応力腐食割れなどの局部腐食を引き起こす。

7) 塩化物イオン: 塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )は酸化力を有せず、塩素とは化学的性質が全く異なる。不動態金属に対して溶存酸素、および次亜塩素酸などの酸化剤と共存する条件で、孔食などの局部腐食を誘発する。分散剤を含む冷却水系では、塩化物イオンを数百 mg/l 含む場合でも局部腐食の原因とならない。

地下水の水質は局地的に著しく異なる。水源が浅井戸や伏流水の場合は、微生物の影響により遊離炭酸を多く含み、深井戸に比べて pH が低いことが多い。遊離炭酸濃度が高く腐食性の高い場合には、ばっ気または化学処理を行って pH を回復させる必要がある。深井戸を源水とする地下水は還元的雰囲気であり、地上にくみ上げると、鉄やマンガンは酸化されて赤水や黒水を生じる。このような場合には、除鉄、除マンガン処理を行わなければならない。深井戸の水 pH は高いが、溶解塩類が多く、シリカを多く含む場合はシリカスケールの対策が必要になる。

### 3. 赤水障害

赤水は、配管の腐食により溶出した鉄イオンやさびによるものであるが、着色に関心が向けられ、背後にある腐食の問題が軽視されてきたきらいがある。しかし、給水配管に樹脂ライニング鋼管が使われている場合は、赤水の発生は管接続部(継手)に限られ、著しい場合には漏水につながるので無視できない。溶出した鉄イオンによる赤水障害は、飲用しても人の健康に害はなく、水道水の水質基準は洗濯物や機器などへの着色を嫌って、 $0.3 \text{ mg/l}$  以下としている。赤水が発生すると、飲料水であるだけに給水配管系において取りうる対策は限られる。現在では、赤水に対

しては給水防錆剤を注入する方法がとられている。日本では、赤水防止に使うことのできる薬剤はポリリン酸塩またはケイ酸塩の2種類で、人の健康に与える影響を考慮して、給水への注入濃度は最大  $15 \text{ mg/l}$  以下(定常時  $5 \text{ mg/l}$  以下)に制限されている<sup>2)</sup>。欧米においても、赤水防止の目的でリン酸塩が用いられている。オルトリン酸塩が一般的で、ポリリン酸塩と混合して使われることが多い。リン酸塩は清涼飲料水や食品を通して日常的に摂取しており、微量であれば全く健康上問題はなく、欧米では浄水場で注入されている。しかし、リン(P)は富栄養化の問題もあって、下水処理で沈殿するうえの負荷を高めるため、窒素とともに排水基準が設定されている。米国では、ポリリン酸塩およびオルトリン酸塩鉛を含めさまざまなリン酸塩の使用が認められている。米国の NSF/ANSI 基準では下水処理への過負荷になることを考慮して、許容濃度をリン酸イオン( $\text{PO}_4^{3-}$ )として  $10 \text{ mg/l}$  以下としている<sup>3)</sup>。

リン酸塩は富栄養化の問題もあって使用を制限する方向にあるが、微量で特異な性質を示すことが古くから知られている。炭酸カルシウムスケールの防止には、化学量論濃度(stoichiometry)よりはるかに低い濃度でスケール防止が達成され、限界濃度処理(threshold treatment)と呼ばれている。その作用機構は炭酸カルシウムの結晶成長の初期段階において、特定の結晶面に吸着して成長を阻止することによるものと考えられている。腐食防止の目的には、オルトリン酸塩またはポリリン酸塩が用いられる。オルトリン酸塩は金属イオンと結合して沈殿皮膜を形成する傾向があり、鉛や銅の溶出防止に使われている。ポリリン酸塩は金属封鎖効果が強く、さび色を消失させるが、水質条件によって必ずしも腐食防止効果は期待できない。米国ではオルトリン酸塩が主体に使用されているのに対して、日本では赤水防止にポリリン酸塩が使われ、オルトリン酸塩はほとんど使われていない。薬剤による安全性を考えれば、飲料水に注入できるインヒビターはリン酸塩に限られるといっても過言ではない。日本では、給水防錆剤の使用は建物内給水系に限られるが、米国では浄水場において使用されるため、注入濃度は低く  $1 \text{ mg/l}$  程度にすぎない。米国では、給水配管に主に銅管が用いられていることにもよる。

給水配管の赤水対策としては給水防錆剤のほかに、配管内面のさびを除去してから塗装を施すライニング管更正工法や、気体分離膜を用いた脱酸素防食、電気防食法などが適用されている。

### 4. 金属イオンの溶出問題

鉛(Pb)・銅(Cu)の溶出は電気化学反応に基づく腐食反

応である。水道管に鉛管が使われなくなってから久しいが、なお、鉛の溶出問題は残っている。鉛の溶出は古い鉛管からばかりでなく、切削性を高めるために銅合金に添加される鉛や、銅管を使用している配管系でも接合に使われる鉛が検出されている(日本は鉛はんだを使用していない)。

黄銅は加工性がよく耐食性にも優れているので、広く利用されている材料である。特に、切削性を高めるため鉛を添加した快削黄銅が使われてきた。鉛はほかの元素と合金化しにくく、鉛は銅合金中で単独に結晶粒内に粒状に析出した金属組織を呈する。したがって、ある面積割合をもって鉛が表面に露出しているとみなしなければならない。鉛の溶出を回避するためには、鉛をほかの金属で置き換えるか(非鉛化)、極力濃度を下げる(鉛レス化)より方策はないことになる。従来の鉛入黄銅はPbが3%(wt)程度、また砲金(青銅)類にはPbが5%(wt)程度含まれている。これらに替わってビスマス(Bi)、セレン(Se)などの元素を含む非鉛・鉛レス合金が開発されている。このほか鉛除去表面処理、あるいは表面被覆処理などの方法も行われている。

銅配管系でも鉛が検出されている。米国では給水・配水管に銅管が広く用いられており、鉛の溶出とともに銅の溶出も大きな問題となっている。水質調査報告によると、鉛管が使われていたボストンはもちろんのこと、銅管が主体で鉛管が使われていないシアトルにおいても、水質基準を上回る鉛の溶出を生じたことが明らかになっている<sup>4)</sup>。接合部のわずかなはんだからの鉛の溶出が意外に多いことを意味している。鉛はんだを構成する元素Pb、Snは銅管に比べて電位は卑であるから、ガルバニック作用で溶出を加速していると考えられている。しかし、ロウ材の種類によっては、ロウ付け部分が貴となって周囲の銅が侵食を受ける事例もあり、水質条件によるものであろう。日本では、銅管の接合にはSn-Ag系のはんだが使われている。

米国環境保護庁(USEPA)による水質基準は、最大許容濃度(MCL)および最大許容濃度目標(MCLG)で定められている。PbについてMCLGは0、MCLは0.015 mg/lとなっており、このMCL値を超える事態が起こった場合は、何らかの抑制行動を起こすことになっている。1991年、米国EPAによる鉛・銅の規制強化(Lead and Copper Rule)に伴って、米国各地の水道事業体は水道水のpH上昇、あるいはリン酸塩の微量注入などの対策が導入されるようになった。オルトリン酸塩単独、またはポリリン酸塩を混合して用いている例が多い。オルトリン酸塩は $\text{PO}_4^{3-}$ として1 mg/l程度注入することによって、鉛は不溶性の化合物を形成して沈殿する。水中に0.5 mg/l程度残留することが望ましいと考えられている。

鉛管の耐食性は酸化膜よりも、水中のアルカリ度の主体

をなす重碳酸イオンとの沈殿皮膜(塩基性炭酸鉛)によるものであり、塩類を含まない純水では耐食皮膜を形成せず、実質的に鉛の溶出は止まらない。

日本では東京都が鉛管に替えて、世界で初めてステンレス鋼管を導入し、東京都水道局管内におけるステンレス化率は2000年度90%以上に達している。しかし、私道下には鉛管が残っているところもあり、アルカリ剤の注入によりpHを7.0から7.5に上昇する対策が行われるようになった。このようなpH上昇により、鉛の溶出は30%程度低下するものと見込まれている。従来、水道水のpH上昇は、水酸化ナトリウム(苛性ソーダ)を用いて行われてきたが、ナトリウム濃度の増大を嫌って、水酸化カルシウム[Ca(OH)]を用いる傾向にある。水酸化カルシウムは水への溶解度が小さく、二酸化炭素を使って一旦、微酸性にして水酸化カルシウムの溶解度を高めて、注入する方法がとられている。このような方法を採用することにより、pHの上昇とともにCa濃度およびアルカリ度の上昇を伴い、ランゲリア指数の改善に寄与するので、配管や機器の腐食を防止するうえで有利になると考えられている。

米国では、水道配管に銅管が広く使われており、銅の溶出についても問題となっている。米国における水質基準はCuのMCLGは1.3 mg/lとなっているが、これを超える場合には水道当局は何らかのアクションをとらなければならない。米国中西部ではこの基準を超える地域も多く、対応に苦慮していることが報ぜられている。我が国では、給湯銅配管において青水現象を生じる場合がある。青水は水中への銅イオンの溶出によるものであり、多くの場合、時間の経過とともに銅管内面に保護皮膜を形成して沈静化する。しかし、炭酸を多く含む地下水や伏流水を原水として用いているところでは、微酸性が持続して保護皮膜を形成しにくい場合は、銅の溶出が継続する。

## 5. 給水器具からの溶出

給水器具(給水装置)からの溶出による水質汚染を防止するため、給水装置の構造、および材質の基準が設けられている。2004年厚生労働省令6号では、新しい浸出性能基準が設けられている。水栓その他給水装置末端に設置されている給水用具の浸出液にかかわる基準と、給水装置末端以外に設置されている給水用具の浸出液、または給水管の浸出液にかかわる基準とに区別され、前者がより厳しい基準となっている。

水質基準をクリアするためには、使用する材質はこの浸出性能基準を満足するものでなければならない。金属材料の浸出性能は、金属の電気化学反応に基づくイオン化による溶出性である。試験条件によってイオンの浸出量が異なってくるので、浸出性能試験の条件が決められている。

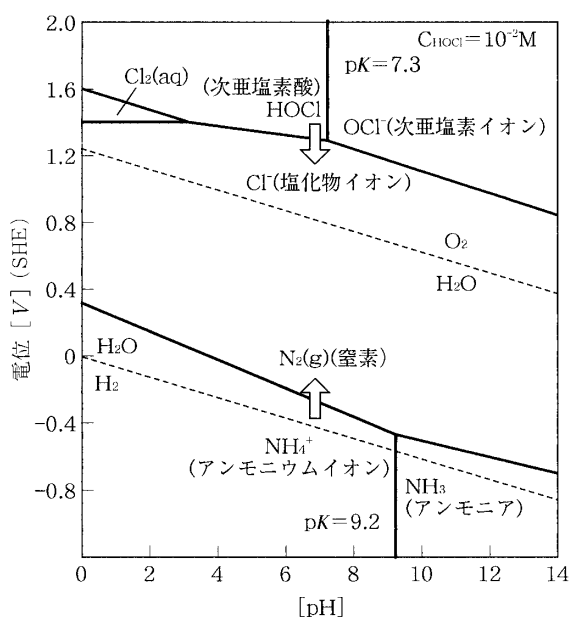


図-3 塩素およびアンモニアの電位-pH図

一方、各種の材料について、JISでは性能を規定しているものがある。銅管あるいは銅および銅合金継手では、銅の溶出量1.0 mg/l以下としている。硬質塩化ビニル、架橋ポリエチレン、ポリブテンなどプラスチックに対しては残留塩素の減量が0.7~1.0 mg/l以下のように規定されている。

## 6. 塩素の殺菌効果と腐食への影響

塩素は、殺菌剤として水道水には広く用いられてきた。塩素は強い酸化剤であり、金属材料に対して腐食性を高める要因となっている。水質基準ではかつては残留塩素濃度に上限値が規定されていなかった。塩素(次亜塩素酸)は配管内で腐食反応によって消費されるため、配管網の末端にまで塩素が到達するためには、浄水場で濃度を高めに管理しなければならない。しかし、塩素は水中の有機物質と反応し、発がん性のトリハロメタンを生成するため、塩素濃度を抑制することが必要であると考えられるようになった。1993年の水質改正では、残留塩素は快適水質項目として“におい”の要件からではあるが、目標値“1 mg/l程度以下”が示された。新しい水質基準でも水質管理目標設定項目に同じ値が規定されている。残留塩素に対して、WHOは5 mg/l以下、米国でもEPAでは4 mg/l(MRDL)であることを考慮すれば、日本はかなり低い水準にある。また一部の浄水場では、塩素処理に替えてオゾン処理および活性炭処理を併用した高度浄水処理が導入されるようになった。塩素は殺菌剤として使用しても、酸化剤としては有害な副生成物を生じにくいほかの酸化剤に代替する傾向にある。

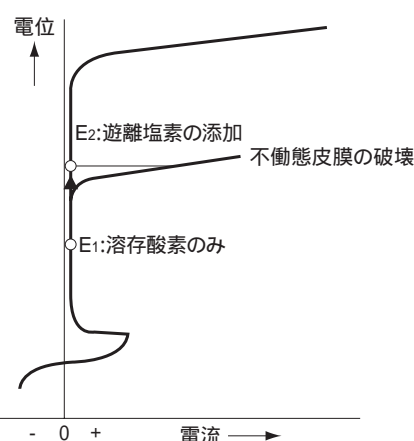


図-4 ステンレス鋼の分極曲線と酸化剤による電位貴化

図-3は、塩素の電位-pH図<sup>8)</sup>を示す。縦軸の電位は酸化力とみなすことができ、電位が高いほど酸化力は強い。同図下方の点線は60 mV/pHのこう配を有する酸素の平衡電位で、塩素の平衡電位より下方にあり、塩素の酸化力は酸素の酸化力よりも強いことを示している。pHが7.3以上では次亜塩素酸イオン(OCl<sup>-</sup>)濃度が優勢になる。塩素と塩化物イオンの境界線はpHに対して負のこう配を有し、pHが高くなるとともに酸化力は低下することを意味している。かつて塩素処理は水中に塩素ガスを注入して行われ、塩素は水中で不均化反応(Cl<sub>2</sub>=Cl<sup>+</sup>+Cl<sup>-</sup>)によりCl<sup>+</sup>(HOCl)とCl<sup>-</sup>とに分かれ、前者が酸化力を発揮する。現在は、電解で生成したアルカリ性の次亜塩素酸ナトリウムが使われている。図-3においてアンモニアが存在する場合、塩素投入により酸化還元反応が行われ、塩素は塩化物イオンに還元され、アンモニアは窒素ガスに酸化される。しかし、アンモニアに対して十分塩素がない場合は、中性域の塩素の主体である次亜塩素酸はアンモニアと反応してクロラミン(NH<sub>2</sub>Cl, NHCl<sub>2</sub>, NCl<sub>3</sub>)を生成する。これらの3種類のクロラミンの相対的な割合は、pHや次亜塩素酸とアンモニアの比率に依存する。これらは結合塩素と呼ばれ、弱い殺菌力を有している。下水処理水では遊離塩素は存在せず、残留塩素はほとんど結合塩素である。クロラミンの殺菌力は弱いものの、安定しているのでトリハロメタンを生成しにくく、米国では水道水の殺菌にクロラミン処理を行っている事業者も多い。飲料水の水質基準では、残留塩素として遊離塩素0.1 mg/lに対して、結合塩素は0.4 mg/lを規定していることから、結合塩素の殺菌力は安定しているが、遊離塩素の1/4以下と推定される。クロラミンの金属に対する腐食性に関するデータはほとんどみあたらないが、殺菌力から推測して腐食性は弱いと考えられる。

通常、水道水中の次亜塩素酸(1 mg/l)は、溶存酸素(10

mg/l)に比べて濃度ははるかに低いので、炭素鋼や亜鉛など非不動態化金属のさびや腐食生成物の生成量に対する塩素の寄与は小さい。しかし、酸化力が強いため、溶存酸素および塩化物イオンの存在下でステンレス鋼の耐食性の原因である不動態皮膜は破壊し、孔食や溶接部の応力腐食割れを引き起こす原因となる。不動態皮膜が破壊されると、ピットの成長は溶存酸素によって促進される。図-4はステンレス鋼の分極曲線と塩素注入による電位の貴化の関係を模式的に示したものである。塩素が存在しない場合には、ステンレス鋼は溶存酸素の酸化力によって、腐食電位は不動態域( $E_1$ )にあって、孔食発生電位よりも低い電位にあるので、孔食を生じない。しかし、塩素を注入するとステンレス鋼の電位は孔食発生電位( $E_2$ )に高められて孔食を発生するものと考えられる。ただし、 $E_1$ と $E_2$ の関係はステンレス鋼の鋼種と塩素濃度によって異なる。ステンレス鋼に微生物誘起腐食(MIC)を生じる場合にも、しばしばステンレス鋼の腐食電位の貴化が認められている。微生物の代謝生成物が過酸化水素その他の酸化性の強い分泌物によるものと推測されている。

銅管に生じる孔食は、前駆現象として腐食電位の貴化がみられることから、不動態化を前提として遊離塩素の皮膜破壊が起点となる可能性が指摘できる。米国ワシントンDC近郊では給水・給湯銅管に孔食が頻発する事態が発生し対策に苦慮している。現在、オルトリン酸塩を1mg/l程度注入する方法がとられているが、有効かどうかまだ明らかになっていない<sup>5)</sup>。スコットランド地方のグラスゴー近郊では病院などの建物で銅管に孔食が頻発し、スコットランド問題として世界的に知られている<sup>6)</sup>。いずれの孔食事例も長年にわたって何ら腐食の問題を生じることなく、健全に使われてきた経緯があるだけに、原因の解明と対策に苦慮している。これら銅管の孔食は水質と関連することは明らかであるが、塩素のような殺菌剤の増加に起因するものではないかと考えられている。

近年、レジオネラ属菌による疾病が顕在化するにつれて、給湯水、冷却水、雑用水などにおいても塩素殺菌が義務づけられるようになってきている。

2003年4月建築物衛生法(ビル管法)が改正され、中央式の給湯設備を設けている場合には、給湯水の汚染が懸念されるため水道法の水質基準に準じて給湯水に対しても水質検査を実施することが求められるようになった。水温が55℃以上に保持されている場合は、遊離残留塩素の含有率について水質検査を省略してもよいとしている。そのほか散水、修景、清掃用など雑用水についても遊離残留塩素の含有率をはじめpH、臭気、外観、大腸菌群、濁度などを検査することが義務づけられるようになった。給湯水では遊離残留塩素濃度の強化によって配管材料として広く用

いられている銅管や、ステンレス鋼管などの局部腐食が増大する可能性が指摘されている。前者においては孔食、後者については孔食や応力腐食割れ感受性の増大が懸念される。

## 7. 腐食と微生物の関与

近年、浴場施設などでレジオネラ症の集団感染が顕在化し、種々の面から対策が検討されている。レジオネラ属菌は常温の中性域で汚れがある淡水環境で増殖し、エアロゾルに随伴して呼吸器系に入り(罹)患するものと考えられている。レジオネラ属菌の増殖を防止するために塩素殺菌、その他のバイオサイドが使用されている。お湯を循環使用する浴場施設では、塩素が常時検出されることが必要となっている。配管材料に銅管を使用することによって、溶出した銅イオンが抗菌作用を与えるといわれている。温水実験設備(37℃の温水使用)を用いて配管材料上のバイオフィルムの生成とレジオネラ属菌の成長を検討した結果<sup>7)</sup>によれば、樹脂管を使用した場合にバイオフィルムの活性が著しく大で、ステンレス鋼管、銅管の順に成長が抑制される結果が報告されている。しかし、ステンレス鋼管と銅管の差は大きくはない。銅は浸漬直後においては酸化皮膜の生成が不十分で、銅イオンの溶出を生じやすいが、時間の経過に伴って酸化皮膜が安定化すると、銅イオンとして溶出しにくくなり、銅の優位性は減少するものと考えられる。

水質汚染、その他の原因で嫌気性となった水中では、硫酸塩還元菌の作用により、硫酸イオンから硫化物( $HS^-$ )を生成して腐食性を高めることが古くから知られている。水道水では塩素を含むため嫌気性となりにくく、硫酸塩還元菌による腐食事例はみられない。しかし、殺菌剤を含まない環境では、バイオフィルムが形成され、鉄酸化細菌によりステンレス鋼管が著しい局部腐食を生じる事例が報告されるようになった。特に、たまり水や水圧テストの残り水が原因でこの種の微生物腐食を生じることが報告され、微生物誘起腐食(Microbiologically Induced Corrosion: MIC)と呼ばれている。この腐食の実体はなお不明な点が多いが、溶接部に事例が多く、高い侵食度(～10mm/y)を有し、間口は狭く奥に広がったインク壺状に深く侵食されるのが特徴である。従来、この種の微生物腐食は見過ごされ、単なるすきま腐食と考えられてきた。

近年、欧米でもMICの認識が高まっているが、その実態や、その成長機構は明確とはなっていない。MICはステンレス鋼のような耐食金属に対して海水や淡水中でバイオフィルムを生成し、そのなかで鉄酸化細菌の作用によってステンレス鋼の電位を高め、局部腐食を生ずると考えられている。実際に現場で電位測定を行うと、実海中では

ステンレス鋼の自然電位が高くなるのに対して、試薬から調製し、滅菌した人工海水では、このような電位上昇の挙動は認められないことから、何らかの微生物の関与が想定されている。

一方、ホテル、レストランなどテナントビルちゅう房系からの排水用鑄鉄管に、微生物によると思われる腐食障害が発生している。この腐食の特徴は、侵食が横引き管の上面に多いことである。ちゅう房からの排水とともに排出され、堆積したきょう(夾)雑物の下は嫌気性となって、硫酸塩還元菌が増殖する。排水は十分な栄養と適度な温度にあるから硫酸塩還元菌の増殖によって硫化水素を発生し、気相部にいたって酸化され、今度は硫黄酸化細菌によって硫酸を生成する。酸性化した凝縮水は酸素の存在下で鑄鉄管内面の上面天測を著しく腐食させるので、液相部よりも気相部が激しく侵食される。

## ま と め

かつて経験した水質汚濁は近年著しく改善され、原水の水質悪化が配管や機器の腐食を促進する事態はなくなっている。しかし、金属イオンの溶出問題は規制強化のこともあってなお問題を残している。レジオネラ症をはじめとする水系感染症を予防するため、塩素殺菌が種々の用途で実施されるとともに、配管や機器にとって新たな対応を余儀なくされている。

水質基準は人の健康・安全性に配慮して制定されるものであり、社会的あるいは環境条件の変化に応じて改正される。しかし、わずかな変更が機器や材料に大きなインパクト与えることがわかる。鉛の水質基準値が強化されたことによって、黄銅をはじめ銅合金材の加工性や生産性にまで大きな影響を及ぼしている。米国における鉛および銅の規制強化は、配管からの溶出を防止するために、インヒビターとしてオルトリン酸塩の添加を余儀なくされるという悪循環に陥っている。一方、防錆剤や水処理剤の注入は、環境負荷を高めないようなものが望まれる。しかし、皮肉なことに防錆効果の高いものに限って毒性も強い。したがって、無機系のものから生分解が可能な有機物質に期待がかかる。近年、薬剤を用いない物理的処理法に対する期待も大きいですが、物理的脱酸素法以外、磁気処理法、セラミックス処理法などの有効性については、科学的に検証されていないのが実情である。

## 参 考 文 献

- 1) 東京都水道局：水質年報平成 14 年度版
  - 2) 厚生省告示第 194 号(1982)
  - 3) NSF/ANSI Standard 60(2003)
  - 4) 水道協会雑誌, 63(1980), p.102
  - 5) M.V.Veazey and S. Writer: Material Performance, 41 12, 16(2002)
  - 6) J.L. Nuttall: Corrosion and Related Aspects of Material for Potable Water Supplies(1993), p.71
  - 7) D. Van der Kooji et al.: H<sub>2</sub>O Tijdschrift voor water-voorziening en waterbeheer, 11(2003), p.19~21
  - 8) 小玉俊明・藤井哲雄：防食技術, 26 641(1977)
- (2005/3/28 原稿受理)

## Corrosion and Protection of Metallic Materials Associated with Water Quality

Tetsuo Fujii\*

Synopsis Corrosion problems and preventive measures for the metallic materials were discussed with water quality. Water contamination due to corrosion of metallic materials was described with the problem of red water, the dissolution of lead and copper. It was noticed that the recent trend of increase in the concentration of residual chlorine as a disinfectant might cause localized corrosion for stainless steel as a passive metal. Finally, the possibility of microbiologically induced corrosion (MIC) was noticed for stainless steel and ductile iron pipes under aerobic and anaerobic conditions.

(Received March 28, 2005)

\* Corrosion Tech. Corp. Member



藤井哲雄 ふじいてつお  
昭和 12 年生まれ/出身地 岐阜県/最終学歴 京都大学大学院修士課程修了(冶金学)/学位 工学博士/  
主な業績 高温高压水の電気化学, 電気防食, 給排水設備の腐食防食研究