

## 淡水・海水環境における微生物腐食

中野 正大（技術本部 技術部）

淡水および海水環境におけるオーステナイト系ステンレス鋼製の圧力容器および配管に発生した微生物腐食の事例を紹介するとともに、微生物腐食の発生メカニズム、特徴、対策をまとめた。

### 1. はじめに

微生物腐食 (MIC: Microbiologically Influenced Corrosion) の研究は 1891 年に J.H.Garret が窒素化合物を含む水によって鉛の腐食が促進されることを論じ、その窒素化合物の源は有機物の腐敗によるものと考察したことに始まった<sup>1)</sup>。その後、様々な研究が行われ、1990 年にラスベガスで開催された NACE International の年次大会において微生物腐食に関する発表論文数が全体の 10% を占め、人々の関心を高めた。

微生物腐食は、化学、石油、エネルギー、食品など多くの工業分野の水環境で発生する可能性があり、ほとんどの金属材料に発生する。

微生物腐食に対する認知度が低かった頃は、それが発生しても溶接欠陥に起因したすき間腐食として処理される場合があった。しかし、ここ 10 年間で微生物腐食という現象が急速に認知され始め、微生物腐食の様々な事例が紹介され、その対策が検討されている<sup>2,3)</sup>。

本稿では多岐にわたる微生物腐食の中から、最も事例が多いオーステナイト系ステンレス鋼に発生する微生物腐食に関して紹介する。

### 2. 微生物腐食の発生メカニズム

微生物腐食とは、内部流体に含まれる微生物が金属表面に付着し、バイオフィームが形成され、その中の微生物の代謝などにより、局部腐食が発生する現象である。

バイオフィームは 90% 程度が水で、三次元的で不均質な構造をしており、微生物菌体および細胞外多糖類のクラスター部が散在し、その間に水路があるような構造となっている<sup>4)</sup>。バイオフィームの形成過程は、第 1 段階で材料表面にイオンや有機物の吸着による Conditioning film が形成し、第 2 段階で Conditioning film に細菌細胞が付着し、第 3 段階で付着した細胞の増殖とそれとともなる細胞外多糖類の生産が生じ、第 4 段階で他の細菌、微生物も含めた共同体としてのバイオフィームが成長する<sup>5)</sup>。

淡水や海水などの環境にあるオーステナイト系ステンレス鋼の圧力容器や配管では、その金属表面にバイオフィームが形成されると、接液側が好気的環境となり、微生物

の代謝により金属表面との界面が嫌気的環境となる。そして、嫌気的環境における微生物の代謝により、不動態皮膜が破壊される。さらに、酸素の供給も妨げられるため、不動態皮膜の再生が阻止される。図 1 にその模式図を示す<sup>6)</sup>。このようにして、局所的に自然電位が貴化し、臨界腐食電位を超え、腐食が進行する。

### 3. 微生物腐食の特徴

#### 3.1 発生環境

微生物腐食は様々な環境因子が複雑に影響して発生する。それぞれの環境因子の傾向を以下に示す。

##### 3.1.1 内部流体

微生物腐食に影響をおよぼす内部流体とは、単純に微生物が生息し繁殖できる液体であり、河川、湖、海などの自然環境から得られる淡水や海水、場合によっては水道水や有機物を含む液体である。

##### 3.1.2 温度

微生物には、0°C を好適条件とする低温細菌から 100°C 以上でも生存できる耐熱性の胞子をつくる *Bacillus* まで存在する<sup>7)</sup>。内部流体が淡水や海水の場合、運転温度が常温であることが多く、気温の下がる冬季はバイオフィームの成長が悪くなる。また、ある温度までは水温の上昇とともにバイオフィームは厚くなるが、それを超えると逆に薄くなる<sup>4)</sup>。

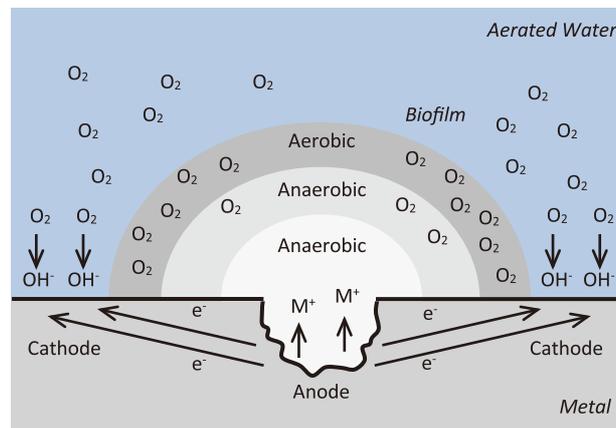


図 1 ステンレス鋼における微生物腐食のメカニズム

### 3.1.3 流速

定常運転時の流速が2m/s以下の場合あるいは間欠運転により内部流体が滞留する場合は、微生物が金属表面に付着しやすい<sup>8)</sup>。

### 3.1.4 圧力

微生物が生息できる圧力は、負圧側で0.01気圧、高圧側で1000気圧とされ<sup>6)</sup>、一般的なプラントの圧力容器や配管で使用される圧力のほとんどが含まれる。

## 3.2 発生状況

### 3.2.1 発生部位

オーステナイト系ステンレス鋼製の圧力容器および配管において、微生物腐食が発生しやすい部位は母材に比べて溶接部が圧倒的に多い。その原因を以下に示す。

#### (1) マクロ的な形状の不連続の影響

突合せ溶接の余盛は一般に研削されることなく接液するため、溶接部はマクロ的に形状が不連続となる。さらに、配管の突合せ溶接では裏波ビード部に溶込不良やアンダカットなどの溶接欠陥が発生する場合がある。そのため、溶接ビードの下流側や溶接欠陥では流れのない滞留部が生じ、そこに微生物が付着しやすくなる。すなわち、溶接ビードを機械加工などによって平滑に研磨すると、溶接のままに比べて微生物の付着率が小さくなる<sup>8)</sup>。

#### (2) ミクロ組織的な不連続の影響

オーステナイト系ステンレス鋼の母材組織はオーステナイト単相となるが、その溶接金属は $\delta$ -フェライトとオーステナイトのデンドライト組織となる。デンドライト組織の耐微生物腐食性は母材に比べて小さい<sup>9)</sup>。これは、微生物が結晶粒界に付着しやすく、デンドライト組織の単位面積あたりの粒界全長が母材に比べて長いことが影響している<sup>10)</sup>。

#### (3) 表面状態の影響

酸洗を行わない溶接部には、溶接時の熱影響によりテンパーカラーと呼ばれる溶接酸化スケールが付着している場合が多い。また、配管の突合せ溶接ではバックシールドが不十分な場合に裏波ビード表面が酸化することがある。このような部位では不動態皮膜が不均一となり、耐微生物腐食性が小さくなる。

### 3.2.2 腐食形態

微生物腐食が発生した圧力容器や配管の接液側では、好気性細菌が関与した場合は錆こぶが形成され、硫酸塩還元細菌が関与した場合には蟻の巣状の小さな腐食孔が形成される。腐食部の断面形態は、入口が狭く内部が広いインク壺型となる場合が多い。さらに、溶接金属では、デンド

ライト組織の $\delta$ -フェライトとオーステナイトのいずれかが選択溶解し、SEM観察でスケルトン状の様相を呈する場合が多い。また、溶接熱影響部では、結晶粒界に沿って腐食する場合が多い。なお、微生物腐食は、溶接金属中の $\delta$ -フェライト量および鋭敏化の程度とは無関係に発生する<sup>9,11)</sup>。

### 3.2.3 腐食生成物

腐食部に付着している腐食生成物は、材料由来のものならびに微生物およびその代謝などによるもので構成されており、SEM-EDX分析では、S、P、Mn、Caなどが検出されやすい。硫酸塩還元細菌が関与した場合には腐食生成物からSが検出される。

### 3.2.4 腐食速度

微生物腐食による腐食速度は、一般的なすき間腐食に比べて1桁以上大きく、直線則で5mm/y程度となることも珍しくない。そのため、漏えいを発見する時期は運転を開始してから4年未満となる場合が多い。また、腐食速度は、内部流体の温度、運転条件、バイオフィルムの状態などが複雑に影響し、急激に大きくなる場合もあるため、その特徴を把握することは困難である。

## 4. 淡水環境で発生した微生物腐食の事例

### 4.1 エチレンガス配管

4年間使用したSUS304製のエチレンガス配管において、すみ肉溶接部で漏えいがみられた。漏えいは3か所で、それらの部位はいずれも溶接金属であった。内部流体はエチレンガスで、運転温度は常温であった。腐食速度は直線則で1.1mm/yとなった。断面ミクロ組織観察では、図2に示すように溶接金属のデンドライト組織の $\delta$ -フェライトが選択的に腐食していた。SEM観察では、図3に示すようにその部位がスケルトン状の様相を呈していた。さらにSEM-EDX分析では、図4に示すようにその部位にはS、SiおよびCaが検出された。これらのことから、当該腐食

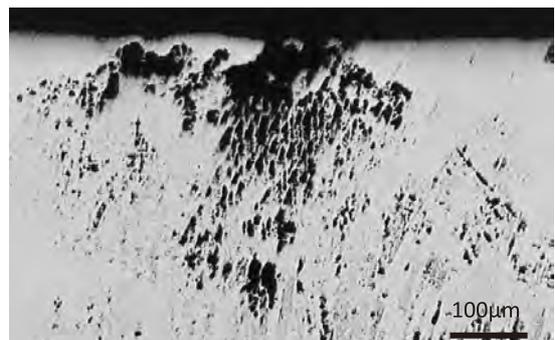


図2 すみ肉溶接部の断面ミクロ組織<sup>12)</sup>  
(エチレンガス配管)

は微生物腐食によるものと推定された。

ここで、エチレンガス配管は常温で使用しているが、エチレンガスそのものに微生物が存在する可能性は極めて低いため、供用中に微生物腐食が発生することはない。配管の新設や部分更新を行った際の耐圧試験に使用した水が関与している可能性が高いと推測される。よって、オーステナイト系ステンレス鋼製の配管に微生物が多量に存在するような水を使用する場合は、使用後に速やかにパージを行う必要がある。

#### 4.2 排水配管

半年間使用した SUS304 製の排水配管において、突合せ溶接部で漏えいがみられた。漏えいは1か所のみで、その部分は溶接金属であった。内部流体は有機物を含む排水で、運転温度は常温であった。腐食速度は直線則で 6mm/y となった。漏えい部の配管内面には図5および図6に示すように錆こぶがあり、それを除去すると腐食孔がみられた。断面マイクロ組織観察では、その腐食部は入口が狭く内部が広いインク壺型であった。SEM 観察では、図7に示すようにその内部はデンドライト組織のオーステナイトが選択的に腐食しており、スケルトン状の様相を呈していた。なお、錆こぶは、SEM-EDX 分析では、図8に示すように Cl, S および Ca が検出され、X 線回折では  $Fe_3O_4$  (マグ

ネタイト) が主体であった。これらのことから、当該腐食は微生物腐食によるものと推定された。

ここで、錆こぶには Cl が多く検出されたが、その組成は Cl が共存すると発生しやすい  $\beta$ - $FeOOH$  (アカガナイ



図5 配管内面の状況<sup>12)</sup>  
(排水配管)

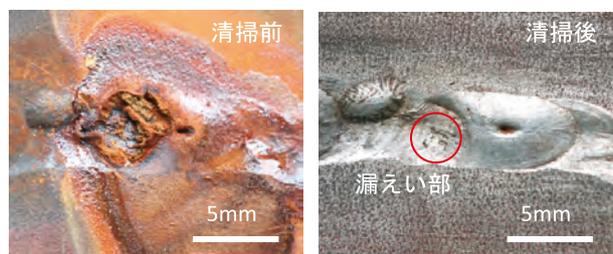


図6 漏えい部の状況<sup>12)</sup>  
(排水配管)

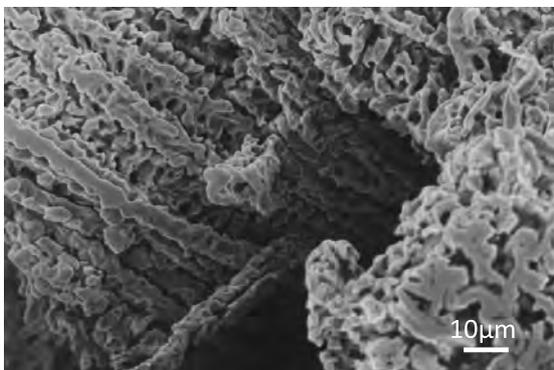


図3 腐食孔部のSEM像<sup>12)</sup>  
(エチレンガス配管)

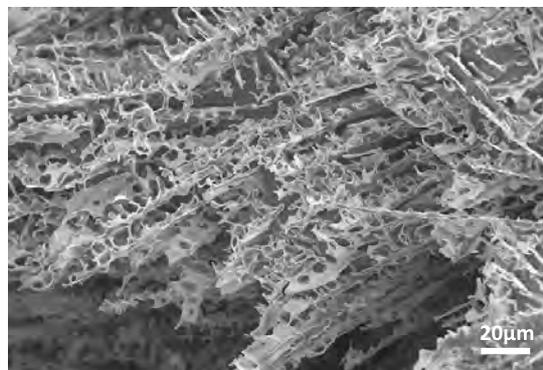


図7 腐食孔部のSEM像<sup>12)</sup>  
(排水配管)

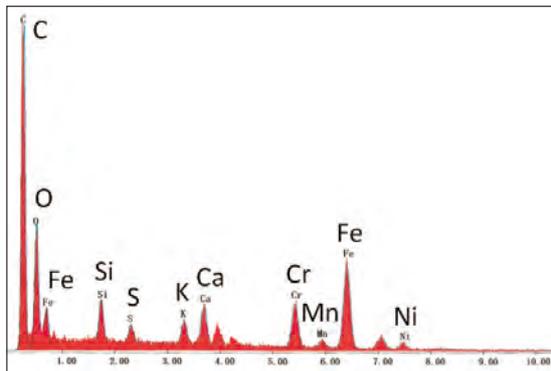


図4 腐食孔部のSEM-EDX分析<sup>12)</sup>  
(エチレンガス配管)

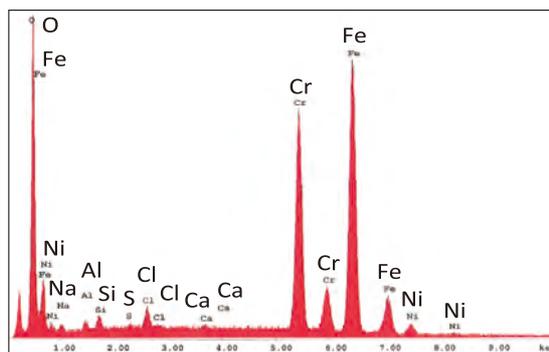


図8 腐食孔部のSEM-EDX分析<sup>12)</sup>  
(排水配管)

ト)ではなかった。すなわち、腐食孔は塩化物イオンに由来した腐食ではないと推測された。また、漏えい部は、裏波ビード形状がやや凹状ではあったが、溶込不良の様相がみられないことから、微生物腐食が溶接品質に起因したものではないと推測された。すなわち、他の溶接部には漏えいはみられなかったが、貫通に至っていない微生物腐食が内在していた可能性がある。

## 5. 海水環境で発生した微生物腐食の事例

### 5.1 海水配管

10 か月間使用した SUS316L 製の海水配管において、突合せ溶接部で漏えいがみられた。漏えいは複数か所で、その部分は溶接金属および溶接熱影響部であった。内部流体は天然海水で、その温度は 30℃程度であった。腐食速度は直線則で 7.2mm/y となった。配管内面には図 9 に示すように貝が多量に付着しており、漏えい部は図 10 に示すような溶込不良部および溶接熱影響部、そして健全な裏波ビード部で、それらには多数の腐食孔がみられた。断面マイクロ組織観察では、腐食部は入口が狭く内部が広いインク壺型であった。溶接金属の SEM 観察では、デンドライト組織のオーステナイトが選択的に腐食しており、スケルトン状の様相を呈していた。その部分の SEM-EDX 分析では図 11 に示すように S および Cl が検出された。また、



図 9 配管内面の状況<sup>12)</sup>  
(海水配管)



図 10 漏えい部の状況<sup>12)</sup>  
(海水配管)

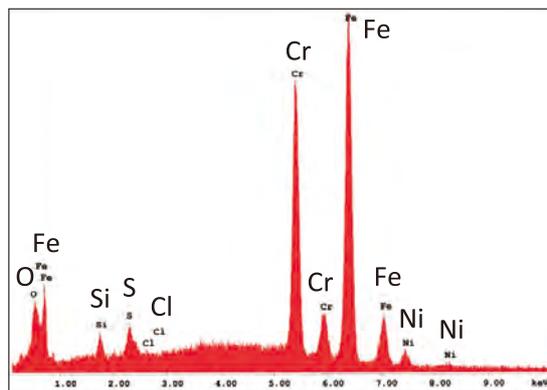


図 11 腐食孔部の SEM-EDX 分析<sup>12)</sup>  
(海水配管)

表面に付着していた錆からは 6.8%の塩化物イオンと 1.4%の硫酸イオンが検出された。これらのことから、当該腐食は微生物腐食によるものと推定された。

ここで、腐食孔は溶込不良部以外の溶接熱影響部や健全な裏波ビード部でもみられることから、溶接酸化スケールによって裏波ビード部の耐食性が低下したことが影響していたと推測される。

### 5.2 地下水配管

1 年間使用した SUS316L 製の地下水配管において、突合せ溶接部で漏えいがみられた。漏えいは複数か所で、その部分は溶接金属であった。内部流体は天然海水を含む地下水で、その温度は常温であった。この配管は 1 か月間の間欠運転を行っていた。腐食速度は直線則で 4mm/y となった。配管内面は図 12 に示すように全体が茶錆で覆われており、その状態では腐食孔が検出されなかった。そこで、漏えい部を確認するために放射線透過試験を行ったところ、図 13 に示す白色部に腐食孔がみられた。断面マイクロ組織観察では、図 14 に示すようにその腐食部は入口が狭く内部が広いインク壺型であった。溶接金属の SEM 観察では、図 15 に示すようにデンドライト組織のオーステナイトが選択的に腐食しており、スケルトン状の様相を呈していた。その部分の SEM-EDX 分析では、Cl, S, Si が検出された。また、生物学的調査により事例水から 10 種類の細菌が単離・同定されたため、それらを用いて腐食試験を行ったところ、硫酸塩還元菌である *Desulfovibrio* sp. に腐食性があることを確認した。これらのことから、当該腐食は微生物腐食によるものと推定された。

ここで、漏えいした配管の一部を同材質のものに更新したところ、その 1 か月後に更新した配管の溶接部で漏えいがみられた。この場合の腐食速度は直線則で 48mm/y と異常なものとなった。

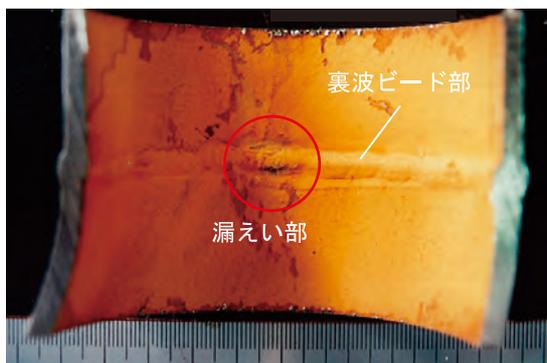


図 1 2 配管内面の状況<sup>12)</sup>  
(地下水配管)

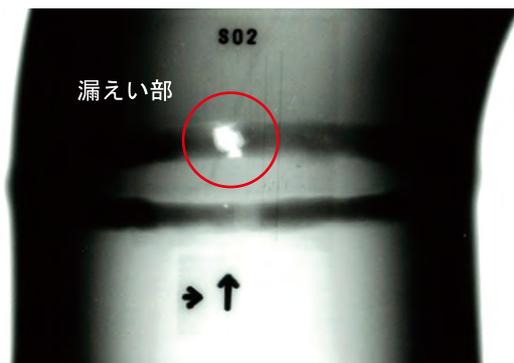


図 1 3 突合せ溶接部の放射線透過試験フィルム<sup>12)</sup>  
(地下水配管)



図 1 4 突合せ溶接部の断面マイクロ組織<sup>12)</sup>  
(地下水配管)

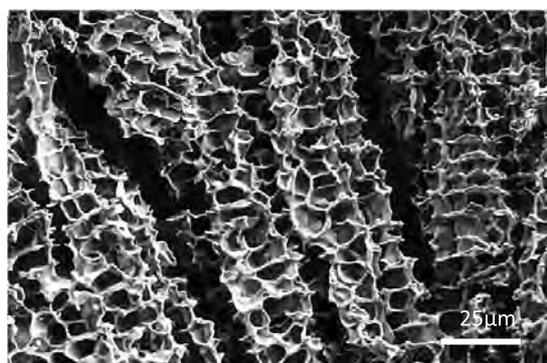


図 1 5 腐食孔部の SEM 像<sup>12)</sup>  
(地下水配管)

## 6. 微生物腐食の対策

圧力容器や配管に発生する微生物腐食の対策は以下の二つに分類できる。

- ① 既存設備における微生物腐食の防止対策，またはその腐食速度を緩和する対策
  - ② 新規設備における微生物腐食の防止対策
- ここでは，内部流体が淡水の場合を想定した微生物腐食の対策を示す。

### 6.1 既存設備への対策

微生物腐食が発生した設備では，腐食の規模と程度を把握し，溶接補修などを施すことで使用に耐え得るか否かを判断する必要がある。そして，既存設備を更新することなく，運転を続ける場合は以下の対策を行う必要がある。

#### 6.1.1 洗浄

微生物腐食が発生した圧力容器や配管の内面には多量の微生物が付着している場合が多く，微生物腐食の対策を行う前にそれらを除去する必要がある。除去方法としてはジェット洗浄やピグ洗浄などがある。

#### 6.1.2 殺菌法

内部流体に含まれる微生物を殺菌する方法には，紫外線照射法，薬剤の投与などがあり，設備の規模や特性，経済性などから最適な方法を選択する必要がある。

##### (1) 紫外線照射法<sup>6)</sup>

紫外線照射法は，プールの水や井戸水の殺菌のほか，食品加工の分野でも多用されており，水質の変化がないこと，処理能力が高いこと，および増設工事が比較的安価なことから，微生物腐食の対策として適用しやすい。

##### (2) 薬剤の投与<sup>6)</sup>

薬剤を投与する場合は，微生物腐食の原因となる微生物をある程度特定し，その種類，濃度および投与する周期などを設定する必要がある。薬剤には酸化性殺菌剤と非酸化性殺菌剤がある。酸化性殺菌剤には，塩素，二酸化塩素あるいはオゾンなどがあり，非酸化性殺菌剤には，第4級アンモニウム塩，ホルムアルデヒド，陰イオン界面活性剤あるいは非イオン界面活性剤などがある。

薬剤を投与すると，殺菌剤に含まれる腐食性物質によって設備に孔食またはすき間腐食が発生することが想定されるため，そのリスクを十分に留意しておく必要がある。特に，薬剤を投与した水が滞留状態となる設備では，そのリスクが高くなるため，その水を滞留させる期間を設定し，常時滞留させる水は紫外線照射法により殺菌するなど，他の対策と組み合わせる必要がある。

#### 6.1.3 環境遮断法

圧力容器や配管の内面にエポキシ系塗料を塗布し，微生物と金属が接しないようにすれば微生物腐食を防止する

ことができる。配管の内面を塗装するには、ピグライニング工法が有効である。ただし、この工法は分岐部や異径部には適用できないため、その部分は切断し、最終的にはフランジ継手とする必要がある。

## 6.2 新規設備への対策

一般的には環境遮断法が効果的とされ、圧力容器や配管の内面をエポキシ系やゴム系でライニングする方法が適用されている。これらの方法では配管の場合にフランジ継手が多くなるという欠点がある。フランジ継手とすることができない設備では、6.1.2 項の殺菌法が適用されている場合がある。

## 7. おわりに

オーステナイト系ステンレス鋼製の圧力容器や配管に発生した微生物腐食の事例を紹介した。このような事例では、配管から漏えいがみられてもその被害が小さいことから、対策にかかるコストとの兼ね合いにより抜本的な対策が講じられにくい実状がある。今後は、微生物腐食を確実に防止し、かつその対策コストを低減させたしくみを確立する必要がある。

### 参考文献

- 1) J.H. Garret, The Action of Water on Lead, Lewis, London (1891)
- 2) 安西敏雄, 中野光一, 中野正大: ステンレス鋼の微生物腐食の事例解析と再現試験の課題, 高田技報, Vol.14, p4-10 (2004)
- 3) 安西敏雄, 中野光一, 松川清孝, 西尾一政: ダム貯水における SUS304 溶接部の生物皮膜付着と微生物腐食, 溶接学会論文集, 第 23 卷, 第 4 号, p613-621 (2005)
- 4) 腐食防食協会編著: エンジニアのための微生物腐食入門, 丸善, (2004)
- 5) 日本微生物生態学会バイオフィーム研究部会編著: バイオフィーム入門, 日科技連出版社, p11-12 (2005)
- 6) 中野光一, 安西敏雄: 社会環境と微生物のかかわり, 高田技報, Vol.16, p16-23 (2006)
- 7) 中嶋但: 最新・腐食事例解析と腐食診断法, テクノシステム, p56 (2008)
- 8) 天谷 尚, 菊地靖志, 小澤正義, 幸 英昭, 武石義明: ステンレス (304) 鋼溶接部での微生物腐食に及ぼす細菌付着挙動の影響, 溶接学会論文集, 第 19 卷, 第 2 号, p345-353 (2001)
- 9) S.W.Borenstein: Why Does Microbially Influenced Corrosion Occur Preferentially at Welds?, Corrosion/91, NACE, Paper No.286 (1991)
- 10) 宮野泰征, 菊地靖志: 微生物による溶接部と金属材料の腐食劣化, 溶接学会誌, 第 77 卷, 第 7 号, p22-29 (2008)
- 11) A.A. Stein: Metallurgical Factors Affecting the Resistance of 300 Series Stainless Steels to Microbiologically Influenced Corrosion, Corrosion/91, NACE, Paper No.107(1991)
- 12) 中野正大: 河川・地下水環境における微生物腐食, 防錆管理, 第 58 卷, 第 7 号, p30-35 (2014)



中野 正大 Masahiro NAKANO  
㈱高田工業所 技術本部 技術部  
技術開発グループ グループ長  
技術士 (金属部門)