

SUS304ステンレス鋼溶接部の微生物腐食

Microbiologically Influenced Corrosion of SUS304 Stainless Steel Welded Joint

廖 金孫* 亀谷博仁* 岡田 斎*

Jinsun Liao, Hirohito Kametani, Hitoshi Okada

近年、微生物の関与により発生した腐食現象、いわゆる微生物腐食現象は多くの産業分野において注目されつつあり、微生物腐食に関する研究が活発化の傾向にある。しかしながら、金属材料の微生物腐食発生原因や発生機構には不明な点が多く、微生物腐食の挙動はまだ十分理解されていない。本研究では、農業用水道鋼管のSUS304ステンレス鋼母材および溶接部に発生した腐食に対して、発生原因を調査し、実験室における腐食現象の再現を試みた。その結果、この腐食は、硫酸塩還元菌が関与した微生物腐食である可能性が高いことが判明した。

Recently, an attention is being paid to the Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) in many industrial fields. Many researchers are engaged in the study on the MIC. However, the reason and mechanism of MIC of metallic materials are still unclear, and the behavior of MIC has not been understood completely at present. In this paper, an investigation has been made to understand the reason of a corrosion accident happened in SUS304 stainless steel of a pipeline for transporting the water for agricultural use. Efforts have been made to repeat the corrosion phenomenon. The results showed that the corrosion was closely related to Sulfate-Reducing Bacteria (SRB).

1. 緒言

近年、微生物の関与により発生した腐食事故、いわゆる微生物腐食事故がしばしば発生し、注目を集めている。この微生物腐食現象は、微生物の活発な活動による直接的または間接的な影響により誘起されたもので¹⁾、河川水や上水、工業・農業用水などのようなマイルド水環境において、通常は腐食が発生しにくいステンレス鋼や、銅合金およびアルミニウム合金、特にこれらの金属の溶接部は、微生物の繁殖条件が満たされる場合、腐食される可能性がある²⁾と指摘された³⁾。微生物腐食の事例は、過去の20年間、欧米を中心に、石油化学工業、ガス工業、原子力発電プラントおよびコンクリート構造物に対して報告されてきたが^{3,5)}、最近、工業・農業用水鋼管や水門などの鋼構造物において微生物腐食が発生し、構造物にダメージを与えたケースも出てきた。このため、ここ数年間、微生物腐食に関する研究は活発化し、その発生原因や発生機構が解明されつつある。

しかしながら、日本国内において微生物腐食の事例や研究報告はまだ少なく、微生物腐食の挙動は十分理解されていないのが現状である。例えば、偶然溶接部とその近傍で生成した欠陥は、本来微生物関連の腐食によって形成したものであるにもかかわらず、溶接欠陥として処理されたケースが少なくないと思われる。これは、微生物腐食によって溶接部が著しく損傷する場合があるという認識が未だに一般的でなく、金属材料の微生物腐食に関する知識は広く知られていないためと考えられる。

本稿では、農業用水鋼管の内面に内張したSUS304ステンレス鋼の現地溶接部に発生した腐食事例を紹介し、腐食の発生原因に関する調査結果および実験室における腐食現象の再現試験結果を報告する。

2. 腐食事例

漏水事故が発生した鋼管は農業用水用鋼管であり、導水されてから約7年後漏水が発生した。漏水部位は、図1に示すように、主に溶接部およびその近傍であった。

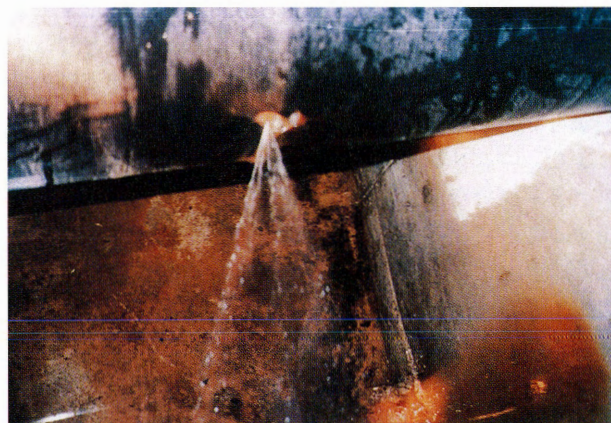
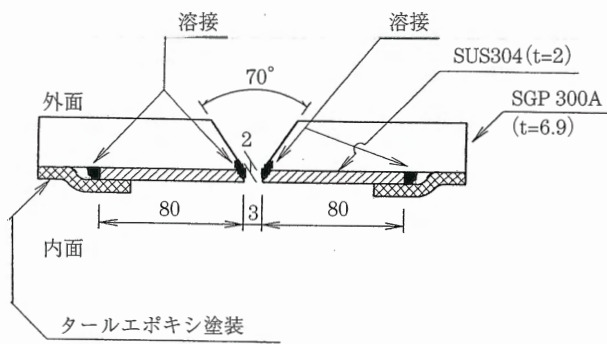


図1 鋼管漏水部

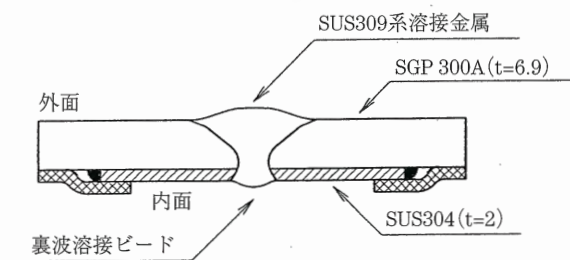
Fig.1 Location of water leak

図2に溶接部構造の模式図を示す。図2の(a)は、現地溶接部の開先形状、同(b)は溶接後の継手形状を示している。この鋼管は、JISに規定されている板厚6.9mmのSGP300A（配管用炭素鋼管）で製作されており、管内面はタールエポキシ樹脂により防食塗装が行われている。現地溶接部は、溶接終了後管内面を塗装できないため、図2の(a)に示すように、工場でTIG溶接法を用いて、幅片側80mm、厚さ2mmのSUS304鋼管をSGP管内面にライニングした。現地溶接は、被覆アーク溶接法で行った。溶接材料は、希釈を考慮してSUS309系の溶接棒であった。

* 鉄構事業部 住吉工場 鉄構製造部 生産技術課



(a) 現地溶接部の開先形状



(b) 溶接後の継手形状

図2 鋼管現地溶接部継手形状

Fig.2 Welded joint of pipe at field

3. 腐食原因の調査

3.1 溶接ビード外観および断面マクロ組織

漏水が発見された溶接ビードを中心として、約600mm幅の鋼管をガス切断法にて採取し、溶接ビードの外観および断面マクロ組織を詳細に観察し、溶接部の健全性を調べた。図3に溶接ビードの観察撮影位置とその番号ならびに断面マクロ試験片採取位置およびその番号を示す。

図4に漏水近傍鋼管内面の溶接ビードの外観を示す。

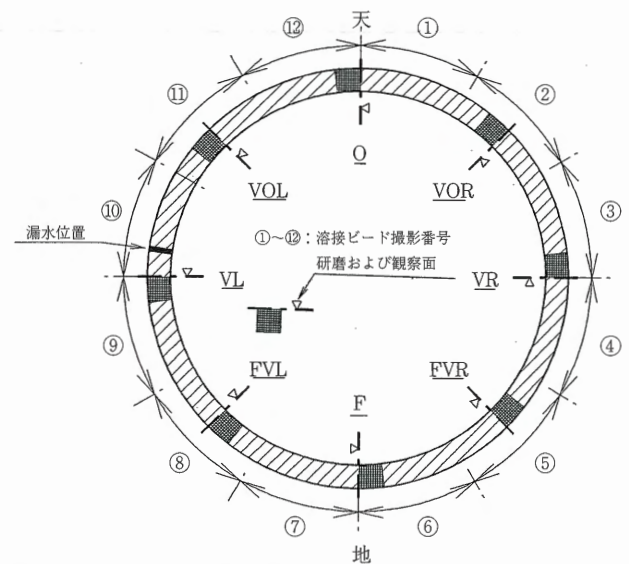


図3 溶接ビードの観察撮影位置と断面マクロ試験片採取位置

Fig.3 Observation position and preparation location of specimen for macrography

図4よりわかるように、鋼管現地溶接部は比較的良好な裏波溶接ビードが得られていた。また、鋼管外面の溶接ビードの外観も良好であり、表面溶接欠陥は認められなかった。

5%硝酸アルコール腐食液を用いた溶接部断面のマクロ組織を図5に示す。8箇所の位置で溶接部断面を観察したが、若干の目違いは存在するものの、漏水原因となるような溶接欠陥はすべての観察面において認められず、溶込みも良好であった。また、5%硝酸アルコール

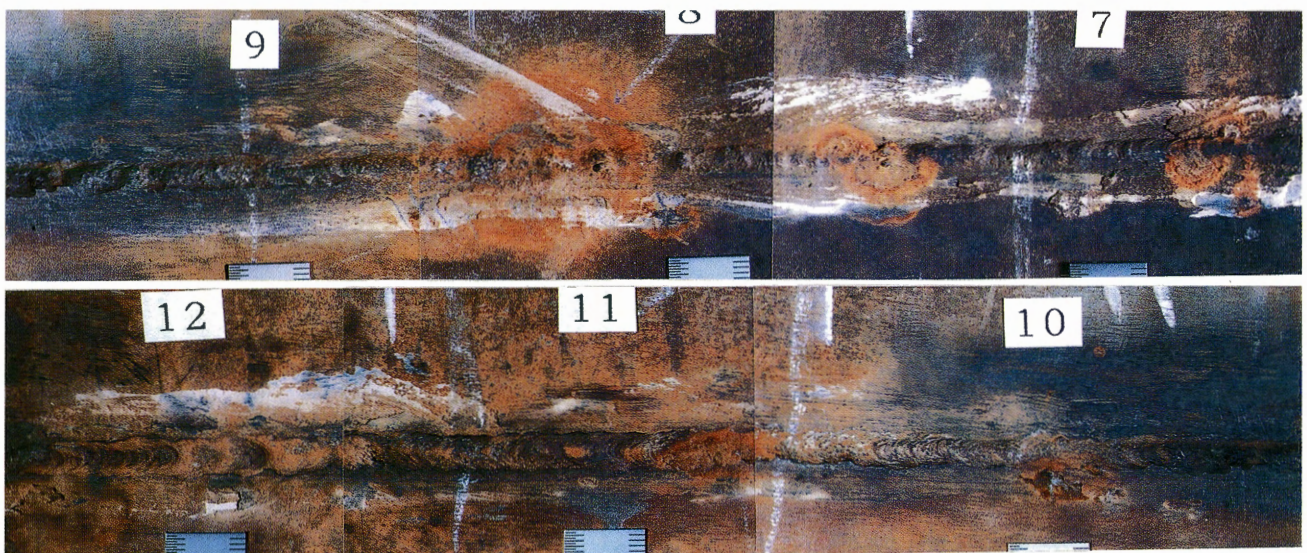


図4 漏水近傍鋼管内面の溶接ビードの外観

Fig.4 View of weld bead close to water leak location inside pipe

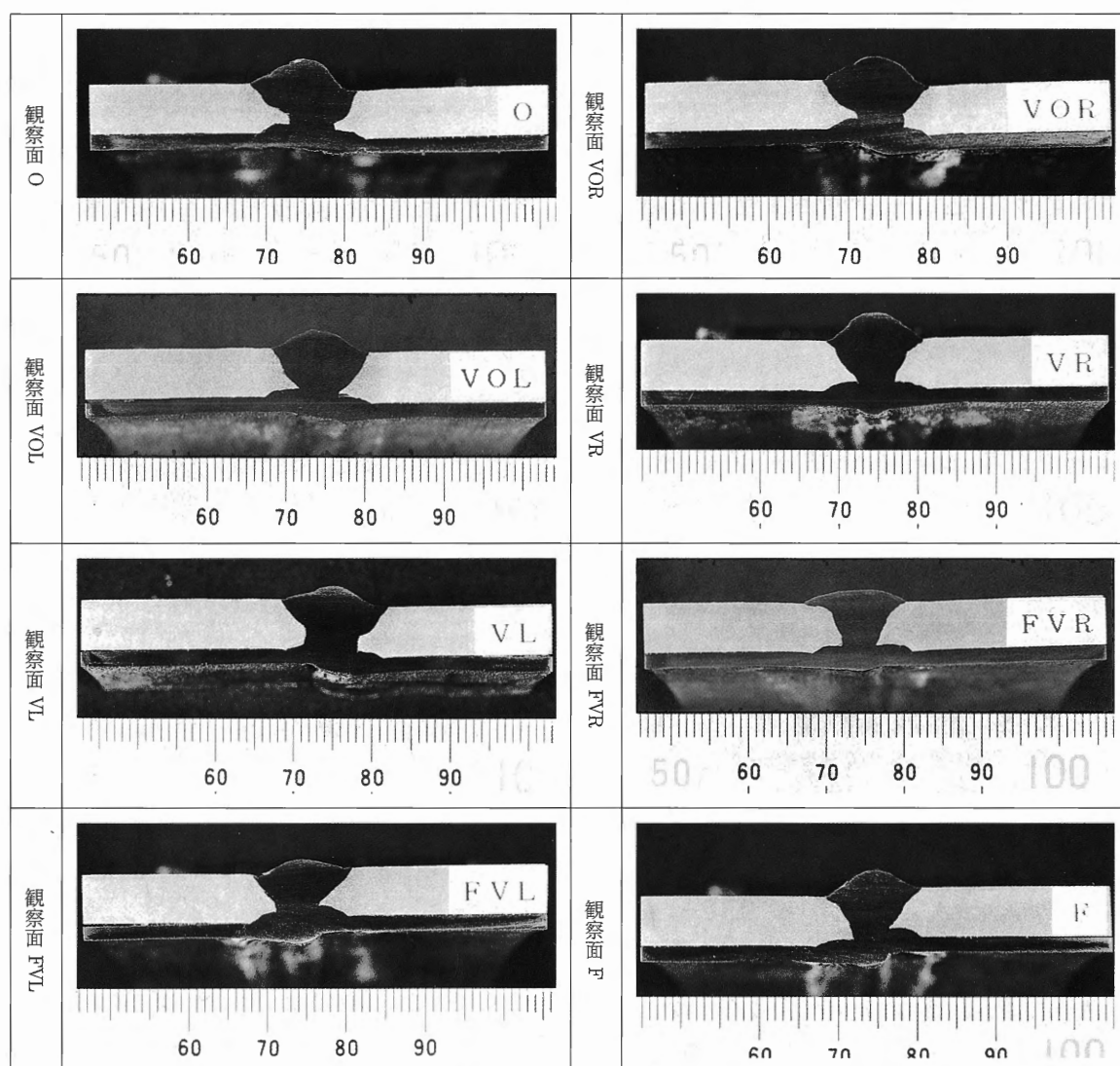


図5 溶接部断面マクロ写真

Fig.5 Micrographs of cross-section of weldment

腐食液でエッチングした溶接部断面の状況から、鋼管内張りのステンレス鋼溶接部は著しく希釈されることがなかった。従って、鋼管の漏水事故は溶接欠陥またはステンレス鋼の成分不良によるものではないと考えられる。

3.2 水質調査結果

鋼管内張りのSUS304ステンレス鋼に発生した腐食の直接または間接的な原因となる物質の有無を調査するため、水質検査を行った。表1に示すように、鋼管内の農業用水は、塩素イオン (Cl^-) が13~23ppm程度で、孔食や隙間腐食などを起こすレベルより遥かに低い⁹⁾。また、pH値は約7.7で、腐食性を持つ水ではなかった。

3.3 鋼管漏水部に対する観察と分析結果

鋼管内面漏水部近傍の外観写真を図6に示す。漏水部近傍では、溶接ビード上2箇所¹⁰⁾の孔食以外に、内張りのステンレス鋼母材にも1箇所¹¹⁾の孔食が認められた。このことから、鋼管の漏水事故は、溶接欠陥によるものでは

表1 鋼管中の水の分析結果

Table 1 Analysis result of water inside pipe

計量項目	鋼管内の水	大阪市水道水
塩素イオン (Cl^-) (ppm)	13	23
硫酸イオン (SO_4^{2-}) (ppm)	26	24
リン酸イオン (PO_4^{3-}) (ppm)	<0.1	<0.1
硫化物イオン (S^{2-}) (ppm)	<0.1	<0.2
pH	7.7	7.3

なく、腐食が鋼管内面の内張りステンレス鋼溶接部およびその近傍で発生し、鋼管外面まで達したことにより発生したものと考えられる。また、水質の分析結果より、ステンレス鋼に発生した孔食は塩素イオン濃度の高い環境で発生したものではないと分かる。

孔食部の内部状況を観察するため、図7に示す切断位置で観察用試験片を採取した。観察面6と7の断面マクロ写真を図8に示す。SUS304鋼表面の孔の直径が小さく、約0.5mmであるが、内部の直径が約2mm程度に拡大している。すなわち、溶接部の腐食形態は、入口と出口が

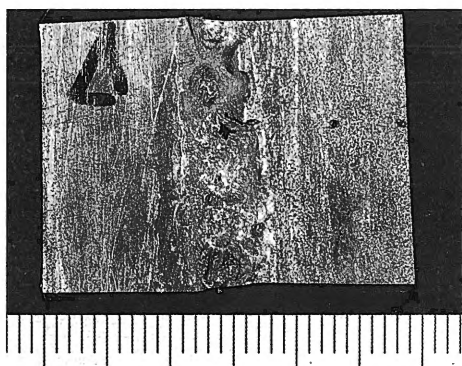


図6 内面漏水部近傍の外観写真
Fig.6 View of water-leak location inside pipe

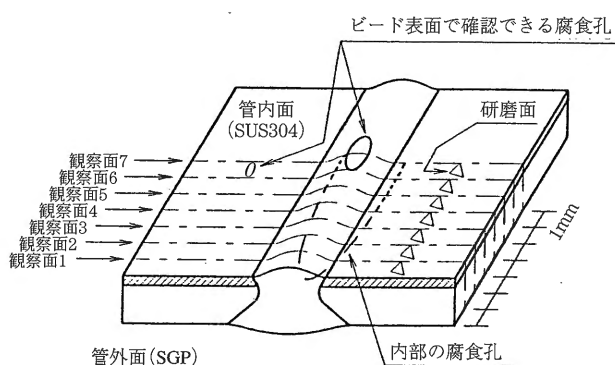


図7 腐食孔観察用試験片の採取

Fig.7 Preparation of specimens for observation of corrosion hole

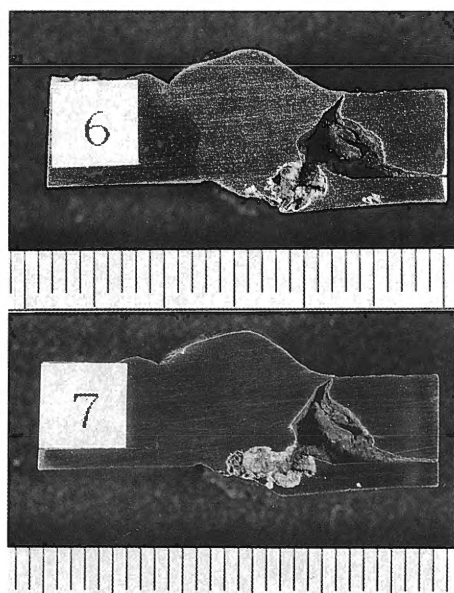


図8 腐食孔断面写真

Fig.8 Cross-section of corrosion hole

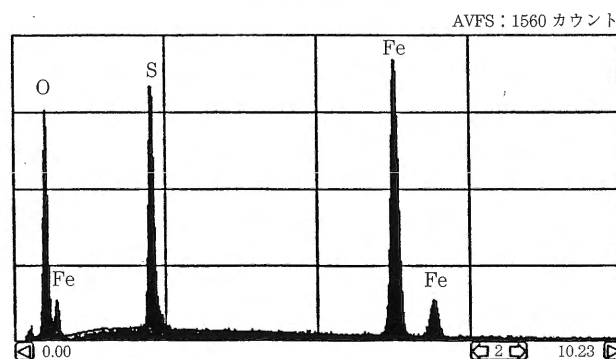
狭く、内部が広く、いわゆる壺状模様であった。また、溶接部近傍のステンレス鋼母材に観察された孔食は、約1mmの深さまで腐食が進行していた。

溶接部の腐食孔先端部 (SGP300A部) の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察結果およびEDX分析結果を図9に

示す。鋼管水中に26ppm程度の SO_4^{2-} イオンおよび極少量の S^{2-} イオンしか存在していないにもかかわらず、腐食孔先端部には、比較的多くのSが検出された。この多量のSの存在は、硫酸塩還元菌が腐食に関与した可能性を示唆している⁷⁾。また、多量のOが検出されたことから、腐食孔先端で酸化物も生成したと考えられる。この酸化物は、漏水後SGP300A炭素鋼が空気中の酸素に酸化され生成したものと推測できる。



(a) 腐食孔先端部



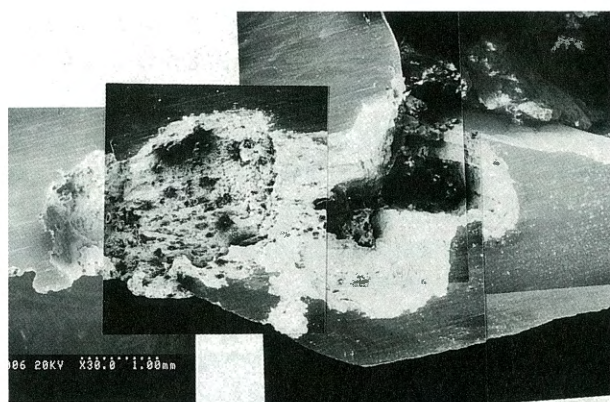
(b) 腐食孔先端部のEDX分析

図9 腐食孔先端部のSEM写真およびEDX分析結果

Fig.9 SEM observation and EDX analysis of corrosion tip

腐食孔入口部のSEM観察結果を図10に示す。高倍率で観察した内張りステンレス鋼およびその溶接金属部の腐食部形態は、スケルトン (骨組み) 状であった (図10の(b)参照)。スケルトン部の化学組成をEDXで分析した結果、図11に示すように、SUS304ステンレス鋼母材に比べ、Niが少なく、Crが濃化されている。すなわち、残されたスケルトン部は δ -フェライトであり、オーステナイトが優先的に腐食されたと推測できる。このようなオーステナイトの選択的な腐食は、微生物腐食に多く認められる破面形態である⁷⁾。

以上に示した腐食部の形態および腐食孔先端の化学組成から、硫酸塩還元菌が腐食に関与した可能性が高いと考えられる。



(a) 低倍率



(b) 高倍率

図10 腐食孔入口ステンレス鋼部SEM写真
Fig.10 Micrography of entrance of corrosion hole

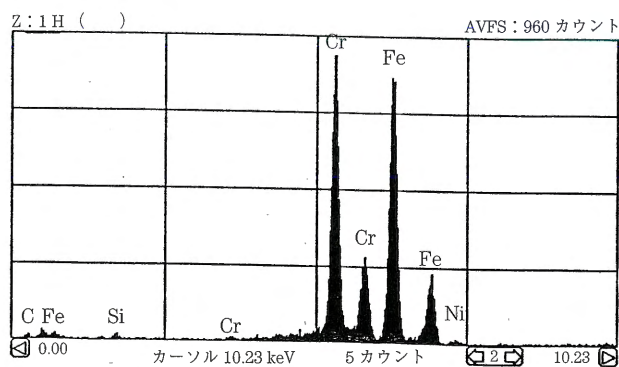


図11 スケルトン部化学組成のEDX分析結果
Fig.11 EDX analysis result of skeleton-like portion

4. 実験室における微生物腐食の再現試験

4.1 鋼管の水からの硫酸塩還元菌の検出

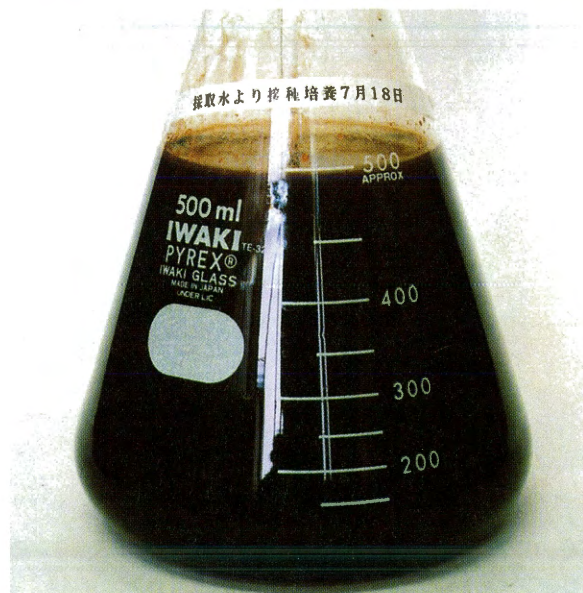
実験室で用意した硫酸塩還元菌用培地、鉄細菌用培地および標準寒天培地を用いて、現地で鋼管中の水から接種し、実験室のインキュベータ（恒温室）内において30℃で培養した。現地接種用硫酸塩還元菌用培地および

鉄細菌用培地は、携帯便宜のため、文献8)に示す改良ISA培地および鉄バクテリア用培地に寒天を添加したものである。また、実験室において、標準改良ISA培地と鉄バクテリア用培地を用いて、現地接種した培地から再接種し、培養を行った。インキュベータにおける培養は、硫酸塩還元菌の場合には嫌気性環境で7日間、鉄細菌の場合には好気性環境で3日間、一般細菌の場合には好気性環境で7日間とした。

図12に示すように、培養後の鉄細菌用培地は黄橙色への変色が発生していないが、硫酸塩還元菌用培地は黒変した。また、実験室で接種した標準改良ISA培地も、黒い沈殿が認められた（図12の(b)）。この結果から、鋼管水中に硫酸塩還元菌が存在したことを確認できた。



(a) 現地接種した培地



(b) 標準ISA改良培地による培養結果

図12 バクテリア培養結果

Fig.12 Culture of bacteria

4.2 実験室における浸漬試験

現地鋼管から採取した約200mlの水と7日間培養後の硫酸塩還元菌用ISA培地から採取した2ml培養液との混合液を浸漬液とし、これを浸漬用試験片と一緒に滅菌した三角フラスコに入れ、嫌気性環境において30℃で浸漬試験を行った。また、これと比較するために、上記の浸漬液を120℃で20min滅菌したものに試験片を入れ、上記と同様な浸漬条件で浸漬試験を行った。浸漬用試験片は、TIG溶接でなめ付け溶接を行った板厚3mmのSUS304鋼板から溶接ビードを中心として幅20mm、長さ10mmの寸法に切断し、600番まで湿式研磨したものとした。嫌気性環境は、窒素ガスにて三角フラスコ中の酸素を排出することによって得た。また、浸漬期間は40日としたが、20日経過後浸漬液を半分入替えた。

40日浸漬した試験片表面状況を図13に示す。滅菌した場合には試験片表面に腐食が認められなかったが、滅菌しなかった場合は、試験片表面に直径約30 μ mの孔食が数箇所認められた。この結果から、硫酸塩還元菌はSUS304ステンレス鋼の腐食を起こすことを確認でき、実際の鋼管における漏水事故は硫酸塩還元菌が関与することにより発生した可能性が高いと考えられる。

5. 結言

本稿では、農業用水鋼管内張りのSUS304ステンレス鋼母材および溶接部に発生した腐食について、腐食の発生原因を調査し、腐食現象の実験室における再現を試みた。その結果、硫酸塩還元菌 (SRB) の繁殖条件が満たされる場合、SRBの活発な活動によってSUS304ステンレス鋼が腐食されることが確認され、今回のSUS304鋼の腐食事故には硫酸塩還元菌が関与した可能性が高いと考えられる。実際、鋼管上流において、硫酸塩還元菌が著しく繁殖し、硫化水素が発生した現象も確認されている。この事実から、鋼管中においても、硫酸塩還元菌の繁殖条件が満足されることが十分可能であると考えられる。しかし、微生物が関与する腐食の発生挙動や腐食機構などを解明し、腐食の防止策を確立するには、今後、より一層の研究が必要と考えられる。

参考文献

- 1) 菊地ら：金属溶接部の微生物腐食、日本金属学会会報、第32巻、第6号 (1993)、pp.393-397
- 2) 佐々木：MIC (微生物腐食) の事例、第114回腐食防食シンポジウム資料 (1997年10月、大阪大学接合科学研究所)、pp.1-8
- 3) 笠原ら：硫酸塩還元バクテリア生息土壤中に埋設された鋼管の陰極防食条件の検討、材料と環境、43 (1994)、pp.580-587
- 4) George J. Licina: An Overview of Microbiologically Influenced Corrosion in Unclear Power Plant Systems, MATERIALS SELECTION & DESIGN, MP/October



(a) 滅菌あり



(b) 滅菌なし

図13 浸漬後試験片表面状況

Fig.13 Surface of specimen immersed for 40 days

論文・報告

1989, pp.55-60

- 5) K.K. Kienow: Concrete Interceptor Sewer Corrosion - A State of The Art Report, Third International Conference on the Internal and External Protection of Pipe, Sept. 1979.
- 6) 天谷ら：ステンレス鋼の微生物腐食、配管技術、1997、10、pp.59-64
- 7) 梶山：タイプ316ステンレス鋼の腐食に及ぼす硫酸塩還元菌の役割、材料と環境、46（1997）、pp.326-331
- 8) 社団法人 日本機械工業連合会、金属系材料研究開発センター：平成6年度 金属の生物腐食及び微生物腐食の防止技術の調査研究報告書、平成7年3月、p99

執筆者

廖 金孫

Jinsun Liao

平成8年入社

生産技術開発、試験研究に従事
工学博士

亀谷博仁

Hirohito Kametani

平成2年入社

生産管理、試験研究に従事



岡田 斎

Hitoshi Okada

昭和54年入社

生産技術開発、試験研究、
生産管理などに従事
工学博士

技術士（金属部門、建設部門）

用語解説

微生物腐食（Microbially Influenced Corrosion：MIC）

腐食とは、様々な材料、特に金属材料が使用される環境の中で、化学反応によって表面部分から金属でない状態に変わり、削り取られていくことを一般的には言っている。常温付近では水分を伴う条件下での腐食が問題となり、高温ではガスによる腐食として、主に酸化が問題になる。腐食の種類としては、金属表面が全体にわたって破損した状態になる全面腐食や、二つの材料の隙間にある溶液に温度差が生じ腐食が起こる、隙間腐食などがある。

そのような腐食の中で、**微生物腐食**というのは、微生物の活動が影響する腐食現象で、淡水（河川水、井戸など）・海水の自然水、有機物を含む水溶液、土壌中などの広い環境で発生した微生物が、炭素鋼、ステンレス鋼、銅合金、アルミニウム合金などで構成される構造物・装置に損傷を与える現象をいう。

近年、微生物腐食は欧米を中心として注目を集めている。微生物腐食は特に新しい現象ではないが、微生物増殖のための環境条件が満足されると非常に大きな速度で進行するため、プラントの信頼性を著しく低下させる。

金属材料の腐食という問題は、水処理を始め、様々な分野で古くから取り組まれており、全産業の設備に与える損害は膨大なものになっている。しかし、従来、生物・微生物による腐食についてはあまり注意が払われず、他の腐食現象として扱われていた。現在、生物・微生物による腐食は、金属材料の腐食損失の10～20%という報告もあり、経済的な側面からも大きな問題であると考えられる。製品として、金属材料は欠かせないのであり、今後、金属の腐食対策の中に、生物・微生物の視点を取り入れていくことが必要である。

以上のような状況の中で、微生物腐食への対策が必要とされるが、国内での微生物腐食に関する事例報告は少なく、さらに、微生物腐食は、特に溶接金属部あるいは熱影響部に多発しているが、溶接工学からのアプローチが非常に少ないのが現状である。従って、今後は、溶接工学の観点から早急にこの微生物腐食のメカニズムを明らかにすることが必要であろう。その一端として本報にても一例を報告している。

一方、腐食の原因になる微生物も、その腐食メカニズムをうまく利用すれば、加工に応用できる可能性がある。その腐食のメカニズムが解明されれば、将来的には、マイクロマシニングの一つとして「バクテリアマシニング」が確立され、種々の加工部品が市場に出る日が来る可能性も充分考えられる。