The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	オーステナイト系ステンレス鋼(SUS316L)およびその溶接部における微生物誘起腐食に関する基礎的研究
Author(s)	天谷, 尚
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3184383
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

オーステナイト系ステンレス鋼(SUS 316L)およびその溶接部における微生物誘起腐食に関する基礎的研究

2000年 12月

天谷 尚

①

オーステナイト系ステンレス鋼(SUS 316L)およびその溶接部における微生物誘起腐食に関する基礎的研究

2000年 12月

天谷 尚

目　次

第1章　序論 ---------- 1
1.1 緒言 ---------- 1
1.2 MICに関する研究の現状と問題点 ---------- 2
1.2.1 母材部での腐食に及ぼす微生物の影響 ---------- 2
1.2.2 溶接部での腐食に及ぼす微生物の影響 ---------- 7
1.3 本研究の目的と内容 ---------- 9
参考文献 ---------- 12

第2章　ステンレス鋼母材の海水環境下での腐食電位貴化機構 ---------- 17
2.1 緒言 ---------- 17
2.2 実験方法 ---------- 18
2.2.1 自然海水中での浸漬試験 ---------- 18
2.2.2 腐食電位貴化の実験室的再現試験 ---------- 20
2.2.3 過酸化水素の分析法 ---------- 21
2.3 結果 ---------- 22
2.3.1 自然海水中でのステンレス鋼板の腐食挙動 ---------- 22
2.3.2 腐食電位貴化の実験室的再現 ---------- 26
2.3.2.1 腐食電位に及ぼすDOおよびpHの影響 ---------- 26
2.3.2.2 腐食電位に及ぼす単離細菌の影響 ---------- 28
2.3.2.3 酸化酵素による腐食電位貴化の再現 ---------- 33
2.4 考察 ---------- 35
2.5 結言 ---------- 39
参考文献 ---------- 41

第3章　電位貴化現象の実験室的再現と耐MIC性評価への適用 ---------- 44
3.1 緒言 ---------- 44

3.2 実験方法 ---- 44
3.2.1 供試材およびマルチクレビステスト ---- 44
3.2.2 MICの実験室的再現試験 ---- 46
3.2.3 迅速評価試験の淡水中への適用 ---- 46
3.3 結果および考察 ---- 47
3.3.1 自然海水中での腐食挙動の人工的再現 ---- 47
3.3.2 耐食性評価試験法としての最適試験条件の検討 ---- 50
3.3.3 淡水中MICへの適用 ---- 55
3.4 結言 ---- 61
参考文献 ---- 62

第4章　ステンレス鋼の表面皮膜制御による電位貴化抑制手法の検討 ---- 63
4.1 緒言 ---- 63
4.2 実験方法 ---- 63
4.2.1 表面処理方法とGOD添加耐食性評価試験方法 ---- 63
4.2.2 膜電位の測定 ---- 65
4.3 結果 ---- 66
4.3.1 各種表面処理材の電位貴化挙動 ---- 66
4.3.2 研磨材および含Fe(III)Cr(VI)溶液中電解処理材の電気化学的挙動 - 68
4.4 考察 ---- 75
4.5 結言 ---- 79
参考文献 ---- 80

第5章　実験室的MIC再現試験法による事例解析と評価 ---- 81
5.1 緒言 ---- 81
5.2 ステンレス鋼溶接部におけるMIC事例解析 ---- 83
5.2.1 ケース1 ---- 83
5.2.2 ケース2 ---- 85

5.3 実験方法 ---- 87
5.3.1 供試材 ---- 87
5.3.2 酸化酵素添加による耐食性評価試験方法 ---- 89
5.3.3 溶接酸化スケールの耐食性への影響の評価 ---- 89
5.4 結果および考察 ---- 90
5.4.1 耐食性評価試験法による二相選択溶解に対する検討 ---- 90
5.4.2 溶接酸化スケールによる耐食性への影響 ---- 98
5.5 結言 ---- 101
参考文献 ---- 102

第6章　ステンレス鋼溶接部におけるMIC高発生頻度の機構解明 ---- 104
6.1 緒言 ---- 104
6.2 実験方法 ---- 105
6.2.1 供試材 ---- 105
6.2.2 培養/腐食試験条件 ---- 106
6.2.3 細菌の観察/計数 ---- 107
6.3 結果および考察 ---- 107
6.3.1 細菌付着状態に及ぼす培養条件の影響 ---- 107
6.3.2 細菌付着挙動と腐食発生位置との相関 ---- 115
6.4 結言 ---- 121
参考文献 ---- 122

第7章　結論 ---- 124

本研究に関係する発表論文リスト ---- 128

第1章　序論

1.1 緒言

湖沼、河川、海洋あるいは土壌などの自然環境中には多種多様の微生物が生育しており、それらは相互に作用を及ぼしながら複雑な生態系を構成している。このような自然環境中において各種の材料を用いる場合、環境中に存在している微生物による影響を受けることが考えられる。実際、プラスティックなどの高分子材料がカビの影響によって劣化することは従来から知られており[1]、防カビ剤を高分子中に添加するなどの対策がとられた材料[2]が用いられることがある。また、金属材料の腐食に対しても微生物が関与することがあり、梶山[3]によると、そのことを最初に意識したのはJ. H. Garrett[4]であり、その後R. H. Gaines[5]は水道管内外面の腐食に鉄酸化細菌と硫黄酸化細菌が関与したことを明らかにし、またD. Ellis[6]とE. C. Harder[7]は鉄細菌による水道管の錆こぶの生成について報告したことが説明されている。さらにvon Wolzogen Kuhr[8]が鋼の腐食反応で生成する水素を嫌気性菌である硫酸塩還元菌(Sulfate Reducing Bacteria; SRB)が利用することで、結果的にカソード復極によって腐食を促進するという考えを示して以来、金属材料の腐食に対しても微生物が影響を及ぼし得ることが認識されるようになった。このような微生物が何らかの影響を及ぼすことで金属材料に腐食が生じる現象は、微生物腐食（Microbially Influenced Corrosion; MIC）と呼ばれ、欧米を中心に発電所や各種のプラントにおける事例が報告され[9,10,11,12,13,14,15]、銅合金、アルミニウム、炭素鋼およびステンレス鋼など種々の金属材料における発生例が報告[16,17,18]されている。また、ここ数年、日本国内においてもMIC研究が活発化する傾向にあり、(社)腐食防食協会における「微生物腐食分科会」が中心となって、1994年[19]、1997年[20]、1999年[21]にMICを主題としたシンポジウムが開催されるなど、MICに対する関心が高くなってきている。

しかし、NACEにおいてガイドライン[22]が示されてはいるものの、実際の腐食事例においてMICであるか否かを判断するための手法は未だ確立されているとはいい難く、これまでにもMICとは判断されずに処置、対策がとられてきた例もあるものと考えられている[23]。例えば、ステンレス鋼におけるMICでは、その溶接部において発生しやすいことが指摘[24,25]されており、またその腐食速度が推定18[26]~30[27]mm/yと異常に速い場合があることから、溶接部における腐食による損傷の問題であるとは認識されずに、溶接施

工時に起因したポロシティーや割れなどの溶接欠陥によるものとの誤った判断がされるケースもある。

また、ステンレス鋼を自然海水環境において使用する場合、孔食、すきま腐食等の局部腐食感受性が人工海水中に比して高く、自然海水の腐食性が著しく厳しい[28]ことが知られているが、これは自然海水中に存在する微生物の影響によるものと考えられ、MICの一種と捉えることができる。このような自然海水と人工海水における腐食性の相違に関して、MICによる影響であるとの視点にたった材料選定が必要であり、また耐海水性ステンレス鋼などを開発する場合に、実験室レベルでの耐食性試験では実際の自然海水中での耐食性に対する正当な評価ができないという問題があり、微生物の影響を考慮した実験室的な耐食性試験法の開発が望まれている。

このように、実際にはMICによる腐食損傷でありながら、微生物と材料との関わりが十分には理解されていないために、MICであることが見過ごされてしまい、十分な対策が取られていない可能性が危惧される。例えば、先にも述べたように、自然海水では人工海水よりも腐食性が著しく高いことが経験的に良く知られており、スーパーステンレス鋼あるいはチタンなどの高耐食材料が用いられ、結果的にMICによる被害を回避できているだけに過ぎない。また、実際にMICと考えられる事例の多くは、常温の河川水[29]や工業用水[27]など比較的マイルドな環境中において、SUS 304鋼などの通常であれば十分に耐食性を有していると考えられるグレードのオーステナイト系ステンレス鋼製配管の溶接部において発生しており、これは微生物による影響が十分に考慮されていない結果によるものと考えられる。

そこで、本研究では一般に汎用されているオーステナイト系ステンレス鋼(SUS 316L鋼)を主な対象とし、金属材料に対する微生物の作用について、微生物学的な手法を取り入れた基礎的な検討を通じて、ステンレス鋼におけるMIC発生の機構を明確にするとともに、MICへの対策の指針を得ることを目的とした。

1.2 MICに関する研究の現状と問題点

1.2.1 母材部での腐食に及ぼす微生物の影響

嫌気性環境下での炭素鋼の腐食に関して、腐食のカソード反応によって表面に吸着する水素を嫌気性細菌であるSRBがその代謝反応において利用することで、カソード反応

の復極剤として作用し、結果的に腐食を促進するという考えをKuhr[8]が示したことで、微生物が金属材料の腐食に対して影響を及ぼすことが認識されるようになった。その後、SRBの生息する環境下では、SRBによる代謝生産物のH_2Sにより腐食が促進するとする説[30]やSRBによって生成する硫化物イオンの作用によりFeSが生成し、そのFeS表面において水素発生反応が生じるとする考え[31,32]や、FeSがカソードサイトとなって鉄の溶出(アノード)反応とカップルすることで腐食が局部的に継続して生じるとする説[33]が提案されている。さらに、C. J. Thomasら[34]はSRBが生成するH_2Sによって海水中での炭素鋼の腐食疲労の割れ進展速度が加速される可能性を示唆している。

ところで、SRBは乳酸などの特定の有機物を電子(水素)供与体として、末端電子受容体に硫酸塩を利用して生育し得る[35]、いわゆる化学合成有機栄養-従属栄養細菌(chemoorgano-heterotroph)である。そこで、一般的には電子供与体となる有機酸を生成する細菌との共生関係においてSRBは繁殖し得るものと考えられ、実際、プロピオン酸や酢酸等が消費される挙動と、SRBの活動の結果によると考えられる硫化水素の生成挙動とによい相関が見られている[36]。そこで、このような有機酸を生成する細菌との共生関係も考慮した上で、SRBによる鉄鋼材料における腐食への影響のメカニズムも提案されている[37]。一方、このような代謝反応における共生関係とは別に、実験室においてSRBと*Pseudomonas* sp.とを混合培養した場合に炭素鋼の腐食が激しくなることが報告されており、これは*Ps.*がバイオフィルムを生成する働きを有し、その直下でSRBが繁殖し、局部腐食を助長するものとしている[38]。また、土壌埋設管の腐食に及ぼす鉄酸化細菌の影響についても検討されており、鉄酸化細菌あるいはイオウ酸化細菌の活性が高い場合にACインピーダンス法で測定される腐食速度が高くなることが観察され、これは代謝産物である硫酸による腐食促進作用であると考察[39]されている。このように、SRBや鉄酸化細菌のような特定の機能を有する細菌による炭素鋼の腐食促進に対する影響は比較的研究例が多く、そのメカニズムについても解明されてきている。

一方、ステンレス鋼において観察されているMICに関しては、不明な点が多いのが現状である。ここでは、比較的検討例[40,41,42]の多い自然海水中におけるステンレス鋼の腐食挙動に及ぼす付着細菌の影響に関する研究の現状についてまとめる。

先にも述べたように、ステンレス鋼は人工海水中に比して自然海水中における局部腐食の感受性が高い。自然海水中に浸漬されたステンレス鋼は、その腐食電位(Ecorr)が著

しく貴となることが知られており[43]、V. Scotto ら[44]は、自然海水中でのステンレス鋼の電位貴化を確かめるとともに、NaN_3 の添加によって腐食電位が卑化することから、ステンレス鋼表面に生成する微生物皮膜の影響であると考察している。R. E. Holthe ら[45]は白金、ステンレス鋼、チタン、90-10 キュプロニッケルの自然海水中における腐食電位変化について検討し、白金、ステンレス鋼、チタンの腐食電位は貴化するが、キュプロニッケルについては溶出する Cu イオンの毒性のために電位の貴化は生じないとしている。また、温度の影響についても検討し、9°C と温度が低い場合には腐食電位の貴化が小さいことを示している。このような自然海水中における電位の貴化現象は明石ら[46,47]によっても確かめられており、カソード分極挙動を検討した結果、腐食電位の貴化に伴ってカソード反応の増大が観察されたと報告している。カソード分極挙動に対する同様な変化は Shaw[48]らによっても指摘されており、カソード反応が増大すると腐食電位が貴化することを分極曲線を用いてモデル的に説明している。また、S. Motoda ら[49,50]は生物付着量と腐食電位との相関について検討し、付着物中のクロロフィル a を定量した結果から、付着生物は珪藻類であるとし、腐食電位の貴化は珪藻類の光合成による影響であると考察している。Dexter[51]らは白金とステンレス鋼について自然海水中およびフィルターろ過して微生物を取り除いた自然海水中での腐食電位挙動を比較し、ろ過海水では腐食電位が貴化しないことから、微生物による影響であるとの考察をしている。さらに最近では、*Leptothrix* sp.などのマンガン酸化細菌によって自然海水中に浸漬したステンレス鋼表面に MnO_x の沈殿が生じ、その水酸化物への還元に伴い電位が貴化するとする考え[52,53,54]や、*Thiobacillus ferrooxidans* や *Gallionella* sp.などの鉄酸化細菌によって生成する Fe^{3+} による酸化性が腐食電位の貴化をもたらすとする説[55]が提案されている。

このような自然海水中における腐食電位の貴化現象は、文献での報告例[40,44,56,57,58]をもとにして Table 1-1 にまとめたように、ステンレス鋼の鋼種によらず、世界の広い海域において+0.3～0.4 V vs. SCE 程度までの貴化が生じることがわかる。さらに、EFC(European Federation of Corrosion)では 5 つの研究機関の共同試験による北海、大西洋、地中海におけるステンレス鋼の電位測定実験の結果を報告[59]しており、その結果でも、海域によらずほぼ同程度の電位貴化が観察されている。なお、このようなステンレス鋼における電位の貴化現象は、海水にとどまらずダム湖水などの淡水環境下でも観察されている[60]。

Table 1-1 Example of corrosion potential ennoblement in natural seawater

Stainless steel	Corrosion potential [V vs. SCE]	Site	Reference
Type 316L	+0.195	U.S.A.	40
254 SMO	+0.3	Norway	44
26Cr-23Ni-4Mo	+0.4	Japan	52
904L	+0.2	Canada	53
21Cr-3Mo	+0.35	Italy	54

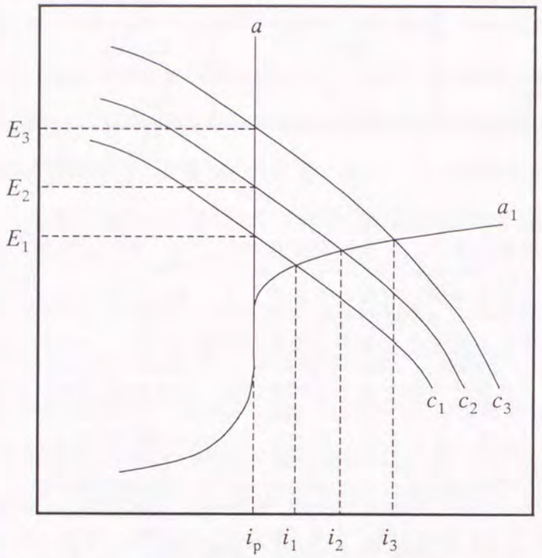
一方、電位貴化現象のメカニズムに関する検討では、電気化学的な側面としてカソード反応が増大することが共通して報告されている。確かにカソード反応が増大すれば、ステンレス鋼のような不働態化金属の腐食電位が貴化することは模式的に Figure 1-1 に示されているように容易に説明されうる[61]ものの、微生物がどのような作用を及ぼすことでカソード反応が影響を受けるのかについて、十分な説明がされているとは言い難い。例えば、S. Motoda ら[49]は珪藻類の光合成の作用による酸素濃度の変化について着目し、また S. C. Dexter ら[62]は有機酸生成による pH 低下を挙げているが、(式 1-1)および(式 1-2)に示すように、溶存酸素あるいは pH などの環境因子が変動しても、電位変化に及ぼす影響は実際に観察されている電位貴化よりも小さいと考えられ[63,64]、これらの変化のみでは十分には説明できるものではない。

$$(d\,E^0_{O2})/(d\,pH)_{O2} = -59\text{mV} \qquad (式\ 1\text{-}1)$$

$$(d\,E^0_{O2})/(d\log p_{O2})_{pH} = +15\text{mV} \qquad (式\ 1\text{-}2)$$

また、微生物を用いた実験室的な手法による電位貴化現象の再現に関し、高野ら[65]は海水中から単離した細菌を用いて、人工培養系における電位変化を測定しているが、微生物の増殖に伴う酸素消費により腐食電位は卑化する結果となり、電位の貴化は再現できていない。さらに、X. Zhang ら[66]も同様にバクテリアを培養した系で腐食電位が卑化

する結果となっており、実験室的に電位の貴化を再現するのは難しいのが現状である。したがって、自然海水中での微生物の影響によるステンレス鋼の腐食電位貴化メカニズムの解明とともに、自然海水中での腐食挙動を実験室において再現できる実験手法の開発が望まれている。



a; Anodic curve of passive stainless steel
a_1; Anodic curve of active stainless steel
i_p; Current density of passive stainless steel
c_1, c_2, c_3; Cathodic curves with progress of immersion time
E_1, E_2, E_3; Corrosion potential for each cathodic curve (c_1, c_2, c_3)
i_1, i_2, i_3; Current density for each cathodic curve (c_1, c_2, c_3) in active state

Figure 1-1 Stainless steel corrosion diagram in natural sea water
(V.Scotto, R.di Cintio and G.Marcenaro: *Corros.Sci.*, **25** [3] (1985), 185)

1.2.2 溶接部での腐食に及ぼす微生物の影響

ステンレス鋼における MIC では、湖沼、河川や地下水などの比較的マイルドと考えられる使用環境下において発生した事例の報告が多く、特にその溶接部での発生頻度の高いことが指摘されている[67]。例えば、国内でのステンレス鋼溶接部における微生物腐食の事例として菊地ら[68,69,70]は、廃水処理設備の SUS304 鋼製配管(厚さ 3mm)の溶接継手部数箇所から使用後約 60 日で漏洩が発見された例について、断面マクロ観察結果から内面流体側の開口部は狭く、中に入るにつれて広くなるという特徴的な形態を示しており、溶接金属部ではγ相および場所によってはδ-フェライト相が優先的に腐食していたと報告している。このように、ステンレス鋼溶接部における MIC では、溶接部二相組織のγ相あるいはδ-フェライト相のどちらかの選択腐食になることが知られており[71,72,73]、従来から多くの報告例[74]があるものの、その詳細については不明な点が多い。実際、δ-フェライト相が溶解する場合とγ相が溶解する場合のどちらも報告されており、例えば、J. C. Danko[75]らはδ-フェライト相の選択溶解事例を示し、一方、C. M. Felder ら[76]はδ-フェライトが溶解した事例と逆にγ相が選択的に溶解してδ-フェライト相のスケルトンが観察できた事例を報告している。S. W. Borenstein[77]は、オーステナイトステンレス鋼の溶接部二相組織における MIC では、どちらの相においても腐食は起こり得るものであり、また、300 シリーズのステンレス鋼の溶接部における二相組織はオーステナイト単相組織よりも MIC 感受性が高いと指摘している[78]。

このようなステンレス鋼溶接部における MIC の発生に対して、D. Walsh ら[79,80]はステンレス鋼表面における細菌の付着挙動に注目し、培養初期における細菌の付着はランダムであるが、4～12 時間後には HAZ および溶接金属部での細菌の増殖が他の部位よりも速いことを示し、これは溶接熱影響によるステンレス鋼表面の酸化皮膜(不働態皮膜)の不均一性に起因するものと考察している。バクテリアの付着のし易さに関する考察として、C. M. Felder ら[81]は淡水ループ試験機での 4 年間の試験の結果、304/308 溶接部に最も付着が多く見られ、316/316L、6%Mo 鋼、Ti の順に少なくなる傾向が見られたと報告している。K. R. Sreekumari ら[82]は、ステンレス鋼の溶接部を含む研磨平滑面において、*Bacillus* sp.の付着挙動について検討し、平滑な表面であるにもかかわらず、母材に比して溶接金属部および HAZ において細菌の付着傾向が高いことを示し、細菌の付着挙動にはミクロ組織の影響が考えられるとしている。その一方で、溶接部周辺における MIC

感受性に及ぼすミクロ組織の影響について、A. A. Stein[83]は 304 鋼の溶接部を用いたループテストによる検討の結果、熱影響部における鋭敏化とは無関係に MIC は発生するとし、また、S. W. Borenstein[84]も鋭敏化および溶接金属中の δ-フェライト量とは無関係に MIC は発生するとしている。J. C. Danko[85]は MIC に及ぼす 304 及び 316 鋼の製造工程および金属学的因子の影響について考察し、溶接時における前処理としての表面処理(グラインダーや機械切削)は、残留応力や表面粗さに影響することから MIC 感受性への影響が大きく、また溶接酸化スケールも耐食性を劣化させるものであると指摘している。

また、前節で述べた母材部での MIC と同様に、ステンレス鋼溶接部における腐食に対しても、好気性菌や嫌気性菌などの影響が報告されている。例えば、菊地ら[86]は排水中から分離したグラム陰性およびグラム陽性の従属栄養性好気性細菌を純粋培養した系においてステンレス鋼の孔食発生に及ぼす影響について検討し、*Methylobacterium* sp.が最も腐食性が高かったことを実験室での再現試験により示している。梶山ら[87]は工業用水用 316 ステンレス鋼配管において、通水開始後 4 ヶ月弱で漏水に至ったケースについて調査し、EPMA、XPS 等による元素分析の結果、FeS_2 の存在を確認し、工業用水が嫌気的であったことなどから SRB が関与したものと考察している。また、H. Thielsch ら[88]が浄水場において使用開始後数ヶ月で漏水した事例から、腐食部分のデポジットで SRB が 1×10^6cell/g 程度存在していたことを報告しており、D. G. Enos ら[89]も開路電位と分極抵抗の測定により、Ni 基およびオーステナイト系ステンレス鋼の溶接部の耐 MIC 性に及ぼす SRB の影響に関して考察している。

しかしながら、溶接部における金属組織や細菌の付着挙動およびその種類などと腐食の発生との関係については未だ不明な点が多いのが現状である。

一方、一般的には、ステンレス鋼はその溶接部において耐食性が劣化することは経験的にもよく知られており[90]、その耐食性劣化のメカニズムとして、例えば溶接金属凝固組織の δ-フェライト/オーステナイト相において、耐食性に大きな影響を及ぼす Cr、Mo 等の元素の分配による不均一性[91, 92]や溶接酸化スケールによる影響[93, 94, 95]など、材料側での劣化因子が考えられるものの、上述したような細菌の付着挙動との相関など、溶接部における MIC 発生挙動との関係において十分に明らかにされているとはいえないのが現状である。このように、MIC は周囲の使用環境とも深く関連した現象であるが、溶接部に発生する新しい溶接欠陥の一つとも考えられ、溶接材料・設計の分野からも注目

されており、ステンレス鋼溶接部において MIC が発生しやすい理由の解明とともにその対策に関する検討が必要とされている。

1.3 本研究の目的と内容

以上のような背景から、本研究ではステンレス鋼の MIC に関し、まず母材での MIC 発生挙動に対して、従来から検討されているものの未だそのメカニズムが十分に解明されていない自然海水中での腐食電位貴化現象に注目して、微生物学的な検討手法からその機構を明確にすることを目的とした。さらに実験室的な再現試験法を開発するとともにステンレス鋼への耐 MIC 性能の付与について検討した。また、MIC 事例として多数報告されているオーステナイト系ステンレス鋼の溶接部に対して、MIC 発生に与える要因の解明とその対策について明らかにすることを目的とした。

本論文は Figure 1-2 に示すように、次の 7 章から構成されている。各章における主な内容を以下に記す。

第 1 章は序論であり、研究の背景および現状の問題点を明らかにして、本研究の必要性およびその目的について述べた。

第 2 章は、ステンレス鋼材の自然海水環境における腐食電位の貴化現象に関し、そのメカニズムを解明することを目的とした。すなわち、、自然海水浸漬試験における電気化学的検討とともに微生物学的手法を取り入れた実験室試験を行い、一般的な表層海水中に存在する好気性環境における従属栄養性細菌によるステンレス鋼の腐食電位に及ぼす影響について考察を加える。

第 3 章は、自然海水中における腐食挙動を実験室的に再現できる試験法の開発を目的とし、腐食電位貴化メカニズムを基にした実験室レベルで簡便に評価できる試験法の開発と、それを利用した各種ステンレス鋼材料の耐海水性評価を通じ、その実験室的再現試験法の妥当性について検証している。

第 4 章では、微生物の影響による自然海水中におけるステンレス鋼の腐食電位の貴化

現象がカソード促進作用によるとの観点から、ステンレス鋼表面皮膜の電気化学的性質に着目して、皮膜制御とカソード反応との相関を解明し、カソード反応抑制による電位貴化抑制効果について考察するとともに、ステンレス鋼母材における耐 MIC 性の改善効果について述べる。

第 5 章では、MIC の報告事例の多いオーステナイト系ステンレス鋼の溶接部に関して、実際に経験した MIC の事例の解析結果を示すとともに、溶接部二相組織において選択溶解となる要因について、第 3 章で検討した実験室的再現試験法を用いて検討した。また、溶接酸化スケールによる耐食性劣化に及ぼす影響についても検討した。

第 6 章では、同じく溶接部におけるビード周辺での細菌の付着挙動と腐食の発生との相関を検討することで、ステンレス鋼溶接部にいて MIC の発生頻度が高い理由について考察するとともに、ステンレス鋼溶接部における MIC の対策について検討する。

第 7 章は結論であり、本研究で得られた結果を総括している。

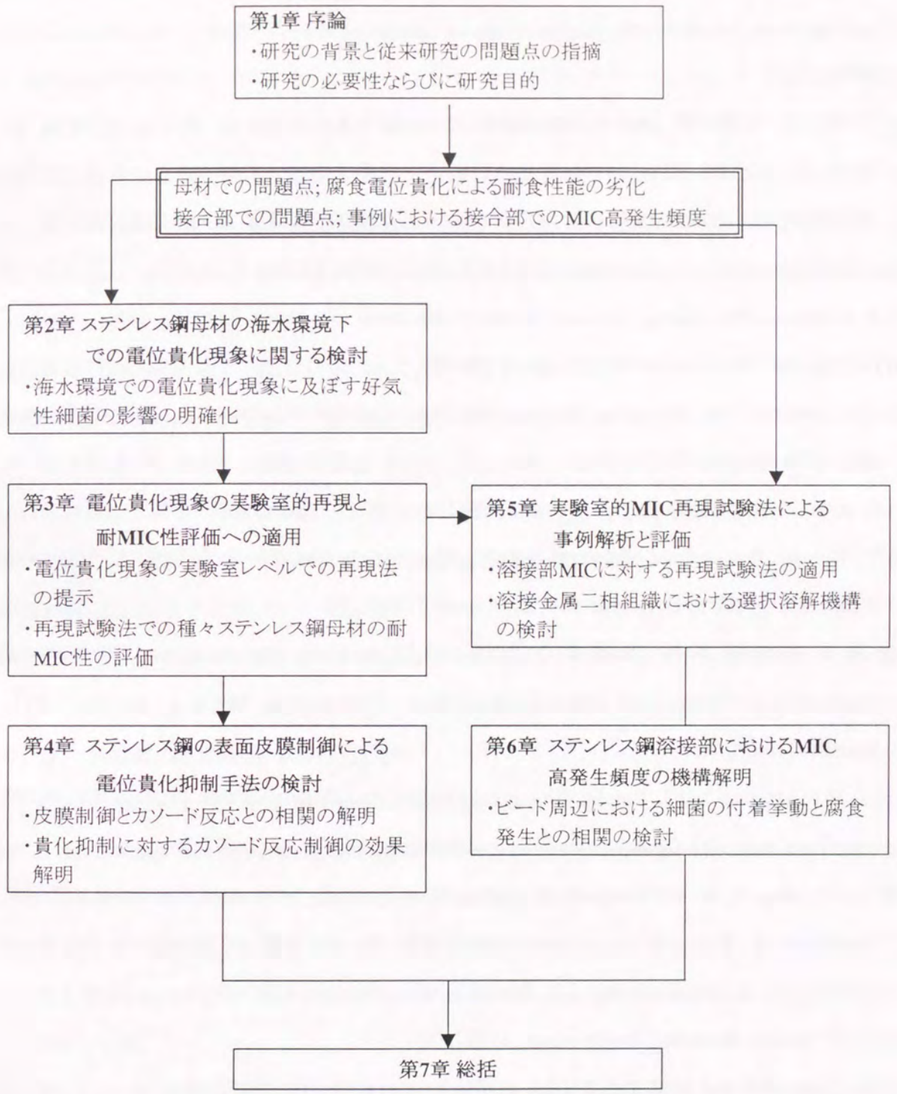


Figure 1-2 Flowchart of this study

【参考文献】

1) 秋葉光雄: 防錆管理, **2000-7** (2000), 265.

2) 江川 均: SHINTO-NOW, **6** (1996), 30.

3) 梶山文夫: 第 100 回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会 (1994), 55.

4) J. H. Garrett: The Action of Water on Lead, Lewis, London (1891).

5) R. H. Gaines: *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2** (1910), 128.

6) D. Ellis: Iron Bacteria, Methuen, London (1919).

7) E. C. Harder: Iron Depositing Bacteria and Their Geologic Relations, U. S. Govt. Printing Office, Washington D. C. (1919).

8) C. A. H. von Wolzogen Kuhr; *Corrosion*, **17** (1961), 293t (Originally 1937)

9) G. Kobrin: *Proceedings of International Conference on Biologically Induced Corrosion at Gaithersburg*, Ed. S. C. Dexter, NACE, Houston (1986), 33.

10) A. J. N. Silva, J. N. Tanis, J. O. Silva and R. A. Silva: *Proceedings of International Conference on Biologically Induced Corrosion at Gaithersburg*, Ed. S. C. Dexter, NACE, Houston (1985), 76.

11) J. W. Costerton and J. Boivin: Biological Fouling of Industrial Water Systems, Ed. M. W. Mittelman and G. G. Geesey, Water Micro Associates, San Diego (1987), 56.

12) U. P. Sinha, J. H. Wolfram and R. D Rogers: *Microbially Influenced Corrosion and Biodeterioration (Proceedings of International Congress on MIC at Knoxville)*, Ed. N. J. Dowling, M. W. Mittelman and J. C. Danko, NACE, Houston (1990), 4-51.

13) R. E. Tatnall: *Materials Performance*, **20** [8], (1981), 41.

14) J. G. Stoecker and D. H. Pope: *Materials Performance*, **25** [6], (1986), 51.

15) G. J. Licina: *Materials Performance*, **28** [10], (1989), 55.

16) G. J. Licina: Sourcebook for Microbiologically Influenced Corrosion in Nuclear Power Plants, EPRI, Palo Alto (1988), 3-1

17) S. W. Borenstein: Microbiologically Influenced Corrosion Handbook, Industrial Press Inc., New York (1994).

18) B. J. Little, P. A. Wagner and F. Mansfeld: Microbiologically Influenced Corrosion, NACE, Houston (1997).

19) 腐食防食協会編: 第 100 回腐食防食シンポジウム資料 (1994).

20) 腐食防食協会編: 第 114 回腐食防食シンポジウム資料 (1997).

21) 腐食防食協会編: 第 125 回腐食防食シンポジウム資料 (1999).

22) G. Kobrin: A Practical Manual on Microbiologically Influenced Corrosion, NACE, Houston (1993), 11-47.

23) 菊地靖志, 松田福久: 配管技術, **96** [2] (1996), 51-58.

24) J. C. Danko and C. D. Lundin: *Microstructural Science*, **25** (1997), 73.

25) 菊地靖志, 松田福久; 溶接学会誌, **64** [2] (1995), 85.

26) 西村眞幸: 第 89 回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会 (1992), 49.

27) 笠原晃明, 梶山文夫: 第 36 回腐食防食討論会講演集, (1989), 449.

28) 宇城 工: 材料と環境, **41** (1992), 329.

29) J. Korkhaus, J. T. Titz and G. H. Wagner: *Microbially Influenced Corrosion*, Eds. E. Heitz, H. -C. Flemming and W. Sand, Springer, Berlin (1996), 243.

30) 佐々木英次: 防食技術, **26** (1977), 77.

31) R. A. King and J. D. Miller: *Nature*, **233** (1971), 491.

32) J. D. A. Miller and R. A. King: *Microbial Aspects of the Deterioration of Materials*, Eds. R. J. Gilbert, D. W. Lovelock, Academic Press, London (1975), 83.

33) 馬場文雄, 鈴木紹夫: 腐食防食部門委員会資料, **199**, 36(Part 4) (1997), 28.

34) C. J. Thomas, R. G. J. Edyvean, R. Brook and I. M. Austen: *Corrosion science*, **27** [10/11] (1987), 1197.

35) 畑 幸彦: 海洋微生物研究法 (門田元, 多賀信夫 編), 学会出版センター (1985), 117.

36) R. Cordruwisch, W. Kleinitz and F. Widdel: *Proceeding 1985 SPE International on Oilfield and Geothermal Chemistry*, SPE13554 (1985), 53.

37) W. Kleinitz, H. G. Behrendt and F. Bak; US DOE Report (1992) , 124.

38) C. Ortiz, P. S. Guiamet and H. A. Videla; *International Biodeterioration*, **26** [5] (1990), 315.

39) 梶山文夫, 笠原晃明: 第 38 回腐食防食討論会講演集, (1991), 243.

40) K. P. Fisher, E. Rislund, O. Steensland, U. Steinsmo and B. Wallen: European workshop on seawater corrosion of stainless steels – Mechanism and experiences (EFC publication No.19), The Institute of Materials, London (1996), 1.

41) F. Mansfeld and B. Little: *Corrosion Science*, **32** [3] (1991), 247.

42) F. Mansfeld, C. H. Tsai, H. Shin, B. J. Little R. Ray and P. Wagner: *CORROSION/90*, Paper No.109, NACE, Houston (1990).

43) R. Johnsen and E. Bardal: *CORROSION/86*, Paper No. 227, NACE, Houston (1986).

44) V. Scotto, R. di. Cintio and G. Marcenaro: *Corrosion Science*, **25** [3] (1985), 185.

45) R. Holthe, E. Bardal and P. O. Gartland: *CORROSION/88*, Paper No.393, NACE, Houston (1988).

46) M. Akashi, T. Imamura, T. Kawamoto and Y. Shinozaki: *Boshyoku Gijyutu*, **24** (1975), 31.

47) 明石正恒: 防食技術, **32** (1983), 239.

48) B. A. Shaw, P. J. Moran and P. O. Gartland: *Corrosion Science*, **32** [7] (1991), 707.

49) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara and S. Tsujikawa: *Corrosion Science*, **31** (1990), 515.

50) 元田慎一, 鈴木揚之助, 篠原正, 辻川茂男: 腐食防食'89 講演集, (1989), 247.

51) S. C. Dexter and G. Y. Gao: *CORROSION/87*, Paper No.377, NACE, Houston (1987).

52) W. H. Dickinson: *Applied and Environmental Microbiology*, **63** [7] (1997), 2502.

53) B. H. Olesen, R. Avci and Z. Lewandowski: *CORROSION/98*, Paper No.275, NACE, Houston (1998).

54) Z. Lewandowski: *CORROSION/98*, Paper No.296, NACE, Houston (1998).

55) Y. Yao, K. Masamura and T. Kondo: *CORROSION/99*, Paper No.166, NACE, Houston (1999).

56) S. C. Dexter and G. Y. Gao: *Corrosion*, **44** (1988), 717.

57) P. J. B. Scott and M. Davies: *CORROSION/89*, Paper No.186, NACE, Houston (1989).

58) V. Scotto, R. di Cintio and G. Marcenaro: *Corrosions Science*, **25** [3] (1985), 185.

59) J. P. Audouard, C. Compere, N. J. E. Dowling, D. Feron, D. Festy, A. Mollica, T. Rogne, V. Scotto, U. Steinsmo, C. Taxsen and D. Thierry: European workshop on seawater corrosion of

stainless steels – Mechanism and experiences (EFC publication No.19), The Institute of Materials, London (1996), 9.

60) 明嵐政司, 守屋進, 池田八郎, 阿部新治: 土木研究所資料 第 3558 号, (1998).

61) V. Scotto, R. Di Cintio and G. Marcenaro: *Corrosion Science*, **25** [3] (1985), 185.

62) S. C. Dexter and H-J Zhang: *Proceedings of 11th International Corrosion Congress*, Association of Italiana Di Metallugia, Milan (1993), 4-333.

63) S. M. Gerchakov: *Corrosion*, **42** (1986), 689.

64) B. J. Little: *CORROSION/90*, Paper No.150, NACE, Houston (1990).

65) 高野道典, 服部 勉: 第 37 回腐食防食討論会講演集, (1990), 99.

66) X. Zhang, R. A. Buchanan, E. E. Stansbury and N. J. E. Dowling: *CORROSION/89*, Paper No. 512, NACE, Houston (1989).

67) S. W. Borenstein: Microbiologically Influenced Corrosion, Industrial Press, New York (1994), 167.

68) 菊地靖志: 防菌防ばい, **26** [4] (1998), 199.

69) 菊地靖志, 塔本健次, 岡山智豪, 松田福久, 西村真幸, 坂根健, 金子嘉信; 日本金属学会誌, **61** [6] (1997), 486.

70) 菊地靖志: メインテナンス, 201 (1997), 11-16.

71) H. Thielsh and S. Freeman: *Water Engineering & Management*, **144** [5] (1997), 18.

72) C. M. Felder and A. A. Stein: *CORROSION/94*, Paper No. 275, NACE, Houston (1994).

73) G. J. Licina: *CORROSION/88*, Paper No. 268, NACE, Houston (1988).

74) Y. Kikuchi and F. Matsuda: *Trans JWRI (Weld Research Institute Osaka University)*, **25** [1], (1996), 1.

75) J. C. Danko and C. D. Lundin: *Microstructual Science*, **25** (1998), 73.

76) C. M. Felder and A.A. Stein: *CORROSION/94*, Paper No. 275, NACE, Houston (1994).

77) S. W. Borenstein: *CORROSION/88*, Paper No.78, NACE, Houston (1988).

78) S. W. Borenstein: *CORROSION/91*, Paper No.286, NACE, Houston (1991).

79) D. Walsh, J. Seagoe and L. Williams: *CORROSION/92*, Paper No.165, NACE, Houston (1992).

80) D. Walsh, D. Pope, M. Danford and T. Huff: *Journal of Metal*, **45** [9] (1993), 22.

81) C. M. Felder and A. A. Stein: *CORROSION/94*, Paper No.275, NACE, Houston (1994).

82) K. R. Sreekumari, M. Ozawa, K. Tohmoto and Y. Kikuchi: *ISIJ International*, **40** [supplement] (2000), S54.

83) A. A. Stein: *CORROSION/91*, Paper No. 107, NACE, Houston (1991).

84) S. W. Borenstein: *CORROSION/88*, Paper No. 78, NACE, Houston (1988).

85) J. C. Danko: *Proceedings of 2nd international EFC workshop on microbial corrosion*, (1992), 81.

86) 菊地靖志, 松田福久, 塔本健次, 馬 大成, 岡山智豪; 溶接学会全国大会講演概要第57集, (1995), 342.

87) 梶山文夫, 古山幸男: 腐食防食'96 講演集, (1996), 449.

88) H. Thielsch and S. Freeman: *Water Engineering Management*, **144** [5] (1997), 18.

89) D. G. Enos and S. R. Taylor: *Corrosion*, **52** [11] (1996), 831.

90) 松島 巌: 溶接学会誌, **61** [3] (1992), 144.

91) 渡辺健彦, 頴娃一夫, 中村治方: 溶接学会論文集, **3** [1] (1985), 55.

92) 中尾嘉邦, 西本和俊, 張 文平, 田村義樹: 溶接学会論文集, **9** [1] (1991), 117.

93) 東 茂樹, 幸 英昭, 村山順一郎, 工藤赳夫: 防食技術, **39** [11] (1990), 603.

94) J. R. Kearns: *CORROSION/85*, Paper No. 50, NACE, Houston (1985).

95) R. K. Wilson, D. B. Anderson, P. E. Morris and J. W. Wilson: *CORROSION/83*, Paper No. 193, NACE, Houston (1983).

第 2 章　ステンレス鋼母材の海水環境下での腐食電位貴化機構

2.1 緒言

ステンレス鋼を自然海水環境において使用する場合、孔食、すきま腐食等の局部腐食感受性が人工海水中に比して高く、自然海水の腐食性が著しく厳しい[1)]ことが知られている。そのため、自然海水環境で用いられる耐海水ステンレス鋼としては、25%Cr 以上でかつ 3%Mo 以上を含有したフェライト系ステンレス鋼や 20%以上の Cr, Ni に 6Mo-0.2N を含有したオーステナイト系ステンレス鋼などの耐食性を改善した高合金ステンレス鋼が海水復水器管用途などにおいて実用化されている[2, 3)]。このような自然海水中での腐食性の厳しさは、ステンレス鋼に対する MIC であると捉えられている。つまり、ステンレス鋼を自然海水中に浸漬するとその表面に微生物が付着し、その付着微生物による影響によって腐食電位が著しく貴となるために、局部腐食の感受性が高くなるものと考えられている[4, 5, 6, 7)]。ステンレス鋼における腐食電位の貴化現象は鋼種、海域によらずほぼ一定であり[8, 9, 10, 11)]、+0.35~0.4V vs. SCE 程度までの貴化が観察されている。電位貴化の機構として、付着細菌の代謝反応における有機酸生成による pH 低下[12)]、あるいは珪藻類の代謝反応に伴う DO 変化[13, 14)]などがその原因として提案されているものの、このような水質変化によって説明される電位変化よりも、自然海水中において観察されている腐食電位の貴化はさらに大きく、pH、DO の変化だけでは十分に説明できない[15, 16)]。また、最近では、*Leptothrix* sp.などのマンガン酸化細菌によって自然海水中に浸漬したステンレス鋼表面に MnO_x の沈殿が生じ、その水酸化物への還元に伴い電位が貴化するとする考え[17, 18, 19)]や、*Thiobacillus ferrooxidans* や *Gallionella* sp.などの鉄酸化細菌によって生成する Fe^{3+} による酸化性が腐食電位の貴化をもたらすとする説[20)]が提案されているが、電位貴化の生じたステンレス鋼表面において、必ずしも Mn の濃化や Fe^{3+} イオンの存在が確かめられているわけではないことから、詳細なメカニズムについては未だ十分に明らかにされているとは言えない。

そこで、本章では自然海水中におけるステンレス鋼母材の腐食挙動について電気化学的な検討を加えるとともに、自然海水中に浸漬したステンレス鋼表面に付着した細菌を採取・分離して、生物学的見地から腐食電位貴化に及ぼす影響について検討した。そこで得られた知見をもとにして、自然海水中におけるステンレス鋼の電位貴化メカニズム

について考察を加えた。

2.2 実験方法

2.2.1 自然海水中での浸漬試験

自然海水中におけるステンレス鋼の腐食挙動を調査することを目的に、Figure 2-1 に示す容積 170L の直方体容器に、自然海水（和歌山県海南市海岸付近の水面下 5m 程度の表層水より取水）をポンプで汲み上げて流量 0.5L/min で供給し、そこにステンレス鋼試験片を設置した。容器内の海水の温度は 1 年を通して 30°C に制御した。

この容器内において、腐食電位の経時変化とアノードおよびカソード分極挙動などの電気化学的測定と、すきま腐食試験片による浸漬試験を行った。供試材として、Table 2-1 に組成を示した SUS 316L 鋼と海水中での耐食性が良好なフェライト系のスーパーステンレス鋼(29Cr-4Mo-2Ni 鋼)を用いた。

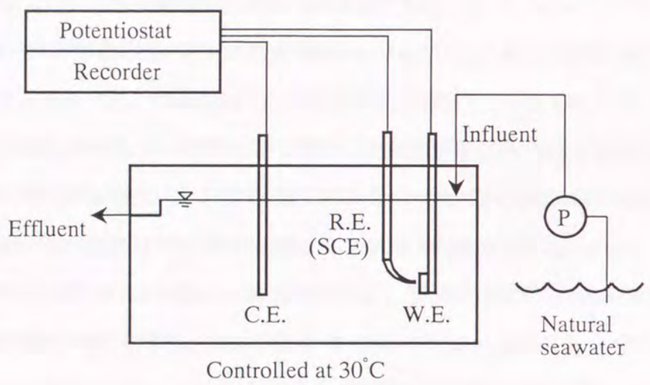


Figure2-1 Schematic illustration of test apparatus for electrochemical measurements in natural seawater.

Table 2-1 Chemical compositions of materials used in this study (mass%)

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N
SUS 316L	0.016	0.46	1.49	13.98	16.40	2.12	0.026
29Cr-4Mo-2Ni	0.004	0.08	0.09	1.97	28.67	4.30	0.008

電気化学的測定には、面積を $1cm^2$ とした SUS 316L 鋼および 29Cr-4Mo-2Ni 鋼を容器内において浸漬し、自然海水中での腐食電位(Ecorr)の経時変化をポテンショメーターと記録計を用いて連続的に記録した。また、微生物の付着を防止する目的でポアサイズ 0.45 μm のメンブランフィルターで表面を覆った試験片を作成し、腐食電位変化を記録した。さらに、自然海水中とは別に、人工海水（ASTM D1141-86[21]準拠）中においても SUS 316L 鋼の腐食電位の経時変化を記録した。また、ポテンショスタット（日亜計器製作所）を用いて人工海水中および自然海水中での 29Cr-4Mo-2Ni 鋼試験片の分極曲線を測定した。ここで、SUS 316L 鋼では電位貴化によりすきま腐食の発生する可能性が高く、そのため耐海水性が良好で安定して電気化学的な測定が可能である 29Cr-4Mo-2Ni 鋼を用いることとした。なお、自然海水中では浸漬期間の経過にともなう変化を検討するために、浸漬開始後 1 週間、2 カ月、6 カ月の時点で測定を実施した。さらに浸漬開始後 6 ヶ月の時点では-0.05V vs. SCE および-0.7V vs. SCE において定電位に保持し、電流密度の経時変化を測定した。なお、カソード分極には酸素の還元反応の影響を見るために、電気化学セルを空気曝気した状態で測定した。

また，すきま腐食挙動は SUS 316L ステンレス鋼および 29Cr-4Mo-2Ni 鋼製のマルチクレビス試験片を用いて、30°C の自然海水中において 6 ヶ月間のすきま腐食試験を行って評価した。すきま腐食試験用の試験片形状を Figure 2-2 に示す。Figure 2-3 に示した PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)製すきま形成材を用い、約 2×2mm のサイズのすきまを片側 20 個ずつ(両側で 40 個)形成させ、一定トルクで締め付けた（ASTM G78-89[22]準拠）。なお、耐すきま腐食性はすきま腐食発生個数で評価した。

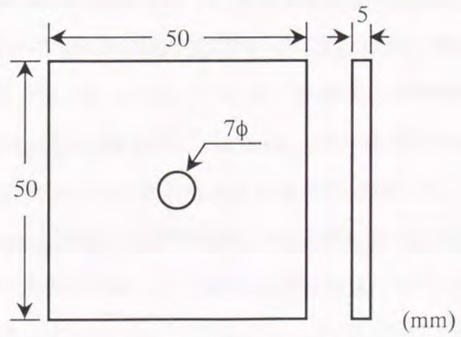


Figure 2-2 Schematic illustration of test specimens for crevice corrosion test

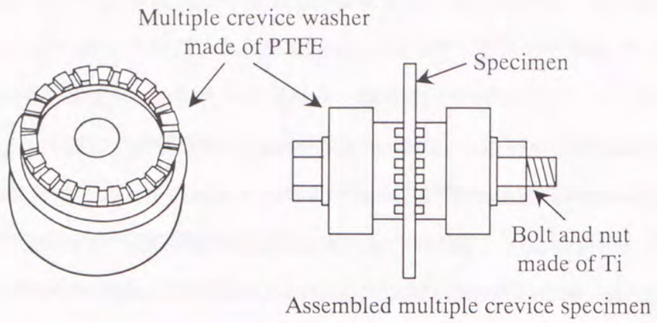


Figure 2-3 Schematic illustration of PTFE multiple crevice washer

2.2.2 腐食電位貴化の実験室的再現試験

ステンレス鋼母材の自然海水中における腐食電位貴化の実験室的な再現について検討した。酸素分圧の影響について、人工海水を入れたチタン製のオートクレーブを用いて、空気および純酸素を封入して、29Cr-4Mo-2Ni 鋼の腐食電位を測定した。また、pH の影響については、人工海水中に 29Cr-4Mo-2Ni 鋼を浸漬して、HCl を滴下し、各 pH における腐食電位を測定した。

DO および pH の影響とは別に、付着細菌による影響を詳細に検討するために、単離細菌による純粋培養系における 29Cr-4Mo-2Ni 鋼の腐食電位変化を測定した。オートクレーブで 121°C、15 分間の滅菌をした 29Cr-4Mo-2Ni 鋼試験片を自然海水中に 1 ヶ月間浸漬した後、試験片表面に付着した細菌を滅菌した人工海水中に懸濁させて、寒天平板培地(PYG 培地[23])上で単離を行った。ここで得た単離細菌を用いて、液体培地中での純粋培養系における細菌の増殖量と腐食電位の変化を、Figure 2-4 に示す装置により測定した。液体培地は、基質としてポリペプトン 0.5mg/l、グルコース 0.5mg/l、酵母エキス 0.1mg/l を含み人工海水で調整した。なお、細菌の培養温度は 30°C で，細菌数の定量は波長 660nm における吸光度（OD_{660}）により、懸濁性の細菌数により評価した。

さらに、細菌の酵素反応にも着目し検討を加えた。複雑な呼吸酵素系の反応を単純化するために、酸化酵素として一般的に市販されているグルコースオキシダーゼ（以下 GOD と略、*Aspergillus niger* 製）をその基質であるグルコースとともに人工海水に添加

し、29Cr-4Mo-2Ni 鋼の腐食電位変化に及ぼす影響について調べた。添加濃度はグルコース 10g/l、GOD1mg/l であった。

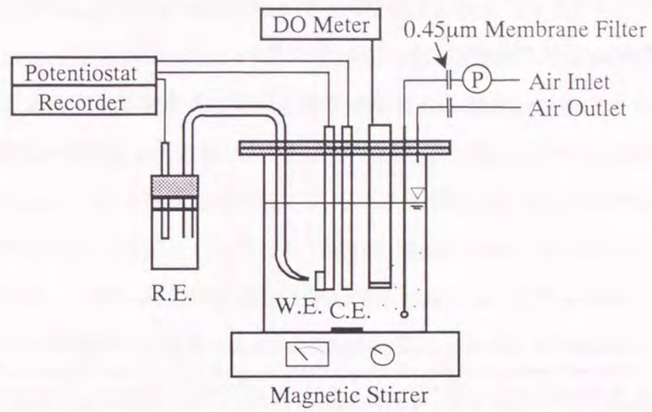


Figure 2-4 Schematic illustration of test apparatus for cultivation of bacteria.

2.2.3 過酸化水素の分析法

自然海水中におけるステンレス鋼の電位変化挙動と電気化学的測定結果、および酸化酵素を用いた再現試験の結果から、腐食電位の変化には溶液中の過酸化水素が影響している可能性が考えられた。そこで、試験溶液中での過酸化水素の測定を行った。

溶液中の過酸化水素の分析には 1,10-フェナントロリン吸光光度法により測定を行った。本測定法は Fe^{2+}の一定量を添加して試料中の過酸化水素と反応させ、残存している Fe^{2+}を 1,10-フェナントロリン吸光光度法[24]により定量して、間接的に過酸化水素濃度を求める方法である。また、自然海水中に浸漬した試験片表面に形成したバイオフィルム中での過酸化水素の検出には、試験紙による半定量分析を行った。すなわち、Merckoquant Peroxide Test Strip（Merck 社製）を用いて、その変色程度により過酸化水素の濃度を評価した。

2.3 結果

2.3.1 自然海水中でのステンレス鋼板の腐食挙動

SUS 316L 鋼板と 29Cr-4Mo-2Ni 鋼板の自然海水中および人工海水中における 30°C、6 ヶ月間のすきま腐食試験結果を Table 2-2 に示す。表中の数字は全形成人工すきま(1 試験片あたり 40 個)に対するすきま腐食発生個所の比を表している。29Cr-4Mo-2Ni 鋼は人工海水中および自然海水中のいずれにおいても優れた耐すきま腐食性を有していることが確かめられた。一方、SUS 316L 鋼は人工海水中では優れた耐食性を示すにもかかわらず、自然海水中では 16 ないし 20 個所ですきま腐食が発生しており、自然海水の腐食性の厳しさが確かめられた。

Table 2-2　Results of crevice corrosion test at 30°C (180d)

Steel	Crevice Corrosion	
	SUS 316L	29Cr-4Mo-2Ni
Synthetic seawater	0/40, 0/40	0/40, 0/40
Natural seawater	16/40, 20/40	0/40, 0/40

そこで、このような自然海水と人工海水の腐食性の相違について検討するために、自然海水中および人工海水中における腐食電位の測定を行った。Figure 2-5 に SUS 316L 鋼と 29Cr-4Mo-2Ni 鋼の自然海水中および人工海水中での腐食電位の経時変化の測定結果を示す。人工海水中では SUS 316L 鋼の腐食電位は-0.15V vs. SCE 程度でほぼ一定であった。一方、自然海水中では次第に貴となり，120h で+0.2V vs. SCE 程度にまで貴化し、その後すきま腐食が発生したことによると考えられる急激な腐食電位の卑化が見られた。自然海水中での耐食性が良好な 29Cr-4Mo-2Ni 鋼は、すきま腐食を生じることなく、浸漬後 100h 程度で+0.25V vs. SCE まで貴化し、人工海水中での腐食電位との差は 0.4V にもなった。さらに、メンブレンフィルターで表面を覆った SUS 316L 鋼試験片では腐食電位は貴化せず、人工海水中での腐食電位レベルと同程度の-0.2V vs. SCE で一定していた。このように、人工海水中またはメンブレンフィルター付きの試験片では腐食電位が貴化しないことから、自然海水中での腐食電位貴化は自然海水中に存在している微生物

による影響であるものといえる。

以上のことから、Table 2-2 に示したすきま腐食感受性の相違は、人工海水中では腐食電位が貴化しないのに対して、自然海水中では腐食電位が著しく貴化して、SUS 316L 鋼にあってはすきま腐食の発生電位を超え、その結果すきま腐食が発生することによるものと考えられる。局部腐食発生の臨界電位と定常腐食電位との関係については、明石[25]が解説しているように、一般的にステンレス鋼などの不働態合金には局部腐食の臨界電位が存在し、これよりも貴な電位域では局部腐食生起の可能性があるとされている。海水環境における SUS 316L 鋼について Akashi[6]が動電位法でのアノード分極挙動を示しており、すきま腐食の発生によると考えられる急激な電流の立ち上がりが+0.2~+0.4V vs. SCE において見られ、また辻川ら[26]は再不働態化電位による評価で PTFE/ステンレス鋼すきまにおいて、すきま腐食開始の下限界電位を-0.18V vs. SCE と報告している。ところで、電位法による臨界電位($V'_{c,\,crev}$)は、定電位保持試験によって求められるすきま腐食発生の臨界電位($V_{c,\,crev}$)よりも数百 mV 貴になるが、進展しつつある腐食すきまの進展停止電位としての腐食すきま再不働態化電位($E_{R,\,crev}$) [27]は $V_{c,\,crev}$ と一致するので、$E_{R,\,crev}$ を

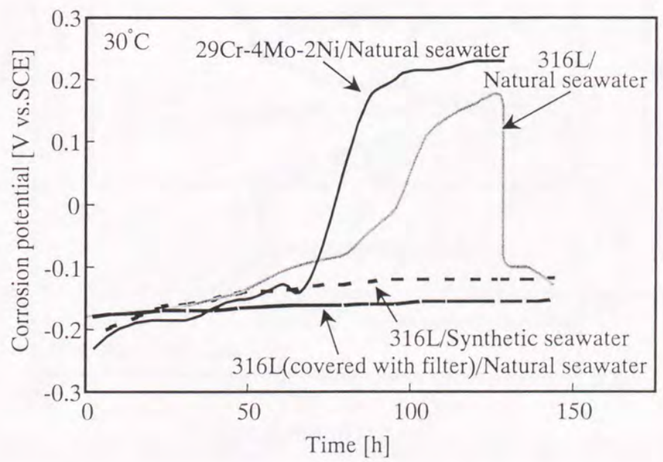


Figure2-5　Corrosion potential of stainless steels as a function of time in natural and synthetic seawater

もって $V_{c,\ crev}$ として代用されうることが示されている[28]。いずれにしても、自然海水中において微生物の作用によって腐食電位が貴化することは、それだけ局部腐食発生の可能性が高くなるものであるといえる。

次に、上述した腐食電位の貴化現象に関してさらに詳細を検討するために、人工海水中および自然海水中での 29Cr-4Mo-2Ni 鋼のカソード分極を測定した。カソード分極曲線を Figure 2-6 に示したように、0V vs. SCE 付近で観察されるカソード電流が、自然海水中での浸漬期間の経過にともない次第に増加することがわかった。このカソード電流の増加は人工海水中でのカソード分極では認められず、自然海水中でのみ見られた。これは、自然海水中に浸漬された試験片表面に付着した微生物が，浸漬期間の経過とともに次第に増加する[29]ことと関係しているものと考えられる。一方、29Cr-4Mo-2Ni 鋼のアノード分極挙動についても人工海水中および自然海水中において同様に検討したが、カソード分極のような明瞭な相違は観察されなかった。よって、腐食電位の貴化は、自然海水中に存在している微生物によってカソード反応が影響を受けることによるものであるといえる。

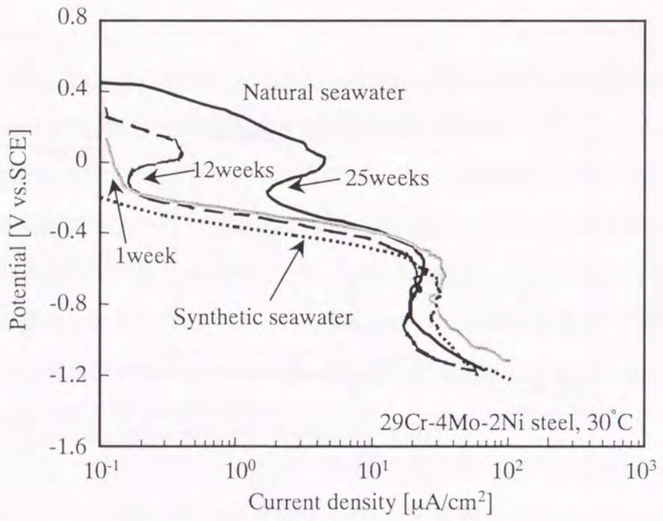


Figure 2-6 Cathodic polarization curves of 29Cr-4Mo-2Ni steel immersed in synthetic seawater for 4weeks and in natural seawater for 1week, 12weeks and 25weeks.

そこで、自然海水中でのカソード分極挙動についてさらに詳細に検討した。まず、自然海水中に 4 週間浸漬した 29Cr-4Mo-2Ni 鋼試験片を用いて、カソード分極測定中に空気曝気した状態と、Ar 脱気した状態でのカソード反応への影響を比較した。Figure 2-7 に各条件でのカソード分極曲線を示す。空気曝気条件では、0V vs. SCE 付近でのカソード電流のピークと-0.4 から-1.0V vs. SCE において 20μA/cm^2 程度の酸素の拡散限界電流が観察された。Ar 脱気条件では、-0.4 から-1.0V vs. SCE における酸素の拡散限界電流が減少していることから、Ar 脱気によりセル内溶液の DO が低下したことがわかる。しかし、その一方で 0V vs. SCE 付近でのカソード電流は空気曝気条件の分極挙動とほぼ同様であり、Ar 脱気による影響は見られないことから、酸素の還元反応とは関係しない反応であることが示唆された。

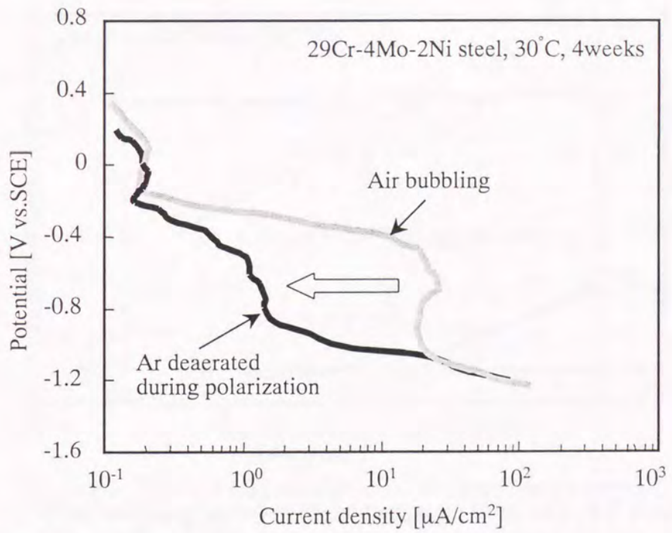


Figure 2-7 Effect of Ar deaeration during the polarization measurement on cathodic polarization curves in natural seawater.

さらに、自然海水中に 6 ヶ月間浸漬した 29Cr-4Mo-2Ni 鋼試験片を用いて、カソード分極でピーク電流の見られた-0.05 V vs. SCE において定電位保持し、電流密度の経時変化を測定し、また酸素還元反応において，酸素の拡散限界となる-0.7V vs. SCE において

も同様に定電位保持し、電流密度の経時変化を測定した。Figure 2-8 に結果を示したように、-0.7V vs. SCE では電流密度はほとんど変化しないが、-0.05V vs. SCE では時間とともに減少し、30 分後にはほぼ 0 となった。-0.7V vs. SCE では、酸素還元反応が酸素の拡散律速となっており、海水中の溶存酸素濃度が一定であるため、拡散限界電流密度が 25μA/cm^2 程度で一定となることによるものと考えられる。一方、Figure 2-5 に示したカソード分極挙動と、Figure 2-8 における-0.05V vs. SCE 付近での定電位電解における電流密度変化挙動は、酸素よりも貴な酸化還元電位を有する酸化剤の存在、しかもバルクからは供給されることのない物質の存在を示唆するものであると考えられる。すなわち、自然海水中ではこのような酸化性の物質が生物皮膜内に存在している可能性が考えられる。

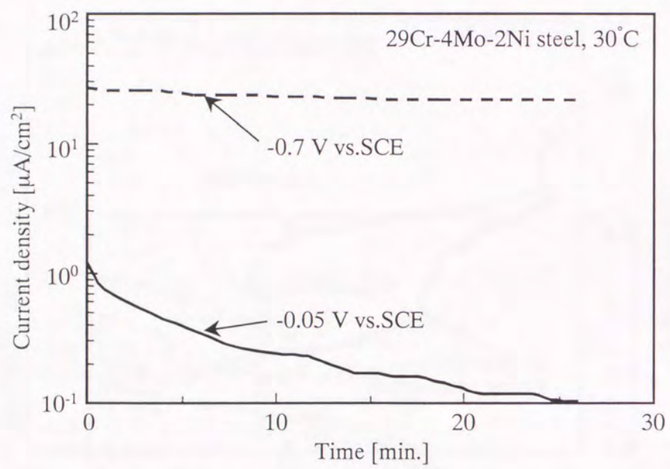


Figure 2-8 Change of the cathodic current density with time under potentiostatically polarized 29Cr-4Mo-2Ni steel after immersion in natural seawater for 6months

2.3.2 腐食電位貴化の実験室的再現

2.3.2.1 腐食電位に及ぼす DO および pH の影響

29Cr-4Mo-2Ni 鋼の腐食電位に及ぼす酸素分圧による影響を Figure 2-9 に示す。空気中

分圧である pO_2=0.2 では-0.2V vs. SCE 程度であり、10atm まで酸素分圧を高めても-0.1V vs. SCE であった。また、腐食電位に及ぼす pH の影響を Figure 2-10 に示す。海水の pH である pH=8 において、29Cr-4Mo-2Ni 鋼の腐食電位は-0.25V vs. SCE であり、pH=2 まで低下すると腐食電位は-0.1V vs. SCE まで貴化した。このように、実際の電位変化に及ぼす DO および pH の影響を定量化した結果、腐食電位の変化に及ぼす DO および pH の影響は小さいことが確認できた。これは、DO および pH の変化が平衡電位に及ぼす影響から考察して、DO および pH の変化による電位貴化は実際に自然海水中で観察されている電位貴化よりも小さいと B. J. Little ら[30]が指摘していることと一致する結果となった。

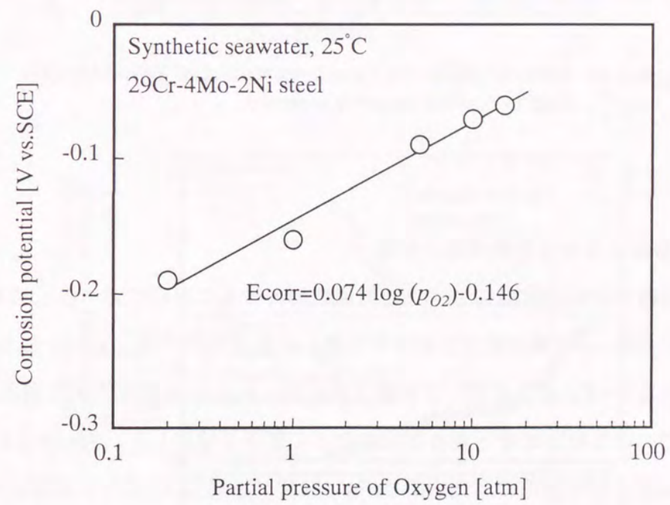


Figure 2-9 Effect of the partial pressure of oxygen on the corrosion potential of 29Cr-4Mo-2Ni steel.

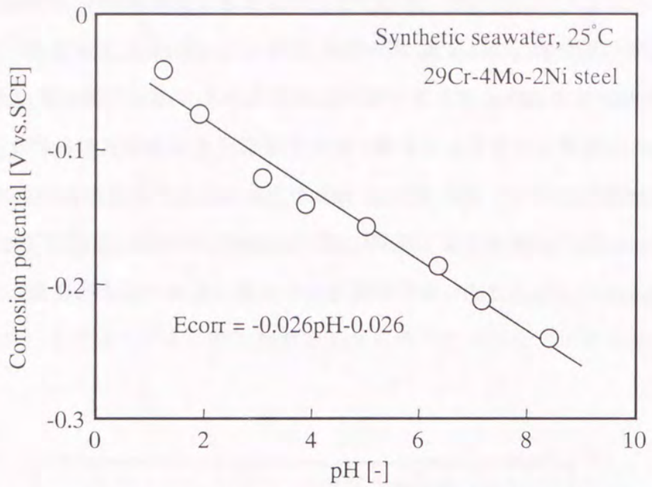


Figure 2-10 Effect of pH on the corrosion potential of 29Cr-4Mo-2Ni steel in aerated synthetic seawater.

2.3.2.2 腐食電位に及ぼす単離細菌の影響

次に、自然海水中の付着細菌を用いた再現試験の結果について述べる。自然海水中に浸漬した 29Cr-4Mo-2Ni 鋼試験片表面から単離した菌株の内、Figure 2-11 に SEM での観察写真を示した 2～5μm の大きさの桿菌で *Pseudomonas*. sp と同定された菌株を用いて、純粋培養系における細菌増殖と腐食電位変化との関係を検討した。Figure 2-12 に細菌の増殖と腐食電位の経時変化の測定結果を示す。培養開始後 3h 程度から細菌は対数増殖期となり、それと同時に腐食電位が貴化を始めた。5h 程度で細菌増殖が静止期となると腐食電位は卑化し始めた。そこで、基質が不足し、増殖の律速になっているものと考えられたので、培養開始後 5.5h で基質を培養系に追加した。これにより再び細菌の増殖が活発化し対数増殖期となると、同時に腐食電位も貴化を始めた。なお、溶液中の酸素は細菌の代謝によって次第に消費され、DO 濃度は低下しているにもかかわらず、腐食電位の貴化が観察された。

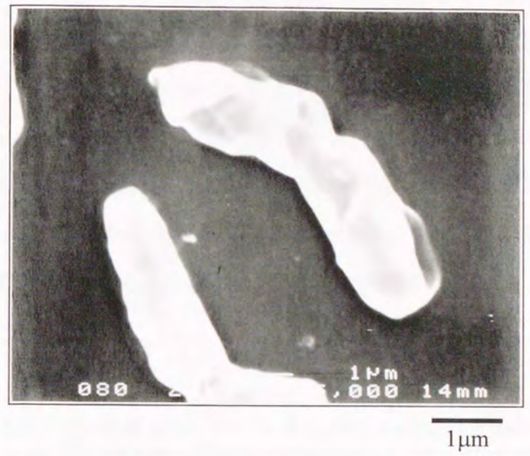


Figure 2-11 SEM micrograph of isolated bacteria (*Pseudomonas*. sp)

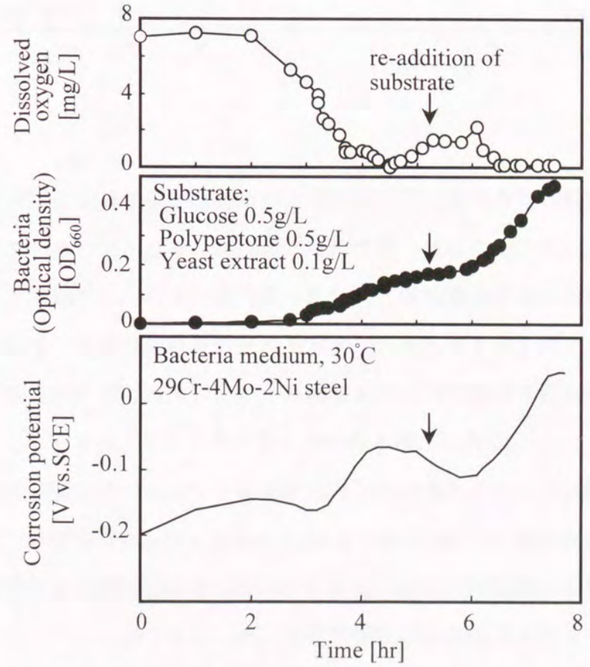


Figure 2-12 Dissolved oxygen concentration, bacterial growth and corrosion potential as a function of time in the culture medium of the isolated bacteria.

ところで、単離細菌を用いた再現試験では、腐食電位の貴化は実際の自然海水中に比較して小さい。その理由を明らかにするために培養試験における基質濃度と細菌の付着状態との関係について検討した。Table 2-3 に示す基質組成で細菌を培養し、培養液中に浸漬した 29Cr-4Mo-2Ni 鋼試験片への細菌の付着状況を光学顕微鏡により観察した。Figure 2-13 に示したように、細菌は基質濃度が高いときよりも基質濃度の低い場合の方が逆に試験片表面への細菌の付着量は多くなることがわかり、これは細菌は貧栄養状態において基盤に付着しやすい[31]ことと関係しているものと考えられる。

Table 2-3　Chemical compositions of culture medium for bacteria

	Higher concentration medium	Lower concentration medium
Poly peptone	0.5 g	0.05 g
Glucose	0.1 g	0.01 g
Yeast extract	0.5 g	0.05 g
Synthetic seawater*	1.0 L	1.0 L

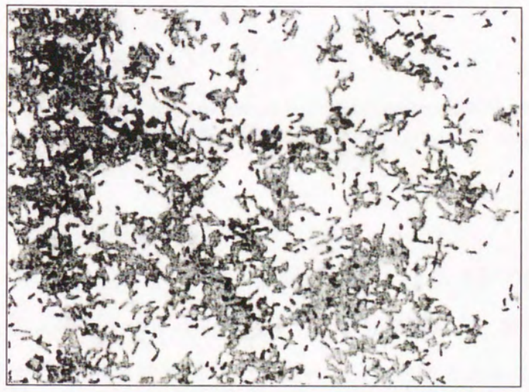
*ASTM D1141-86

実際の自然海水は貧栄養状態ではあるが、流動により試験片表面の液が常に交換されて栄養源が補給されるので、付着した細菌は活性を保つことができる。しかし、腐食電位変化を測定した実験では、バッチ式であったために基質濃度の高い培地を用いた。したがって、実験室での培養条件は自然海水を完全に再現したものとはいえず、試験片表面での細菌の付着量が十分ではないために再現試験での腐食電位の貴化は実際に自然海水中で観察されているレベルよりも低くなったものと考えられる。

そこで、低濃度基質を用いて 10h ごとに溶液を入れ替える半バッチ式試験により腐食電位変化に及ぼす影響を検討した。Figure 2-14 に 29Cr-4Mo-2Ni 鋼の腐食電位の経時変化を示す。培養開始後数時間で腐食電位がやや貴化し始めるが細菌の増殖が十分に行われずに再びもとのレベルにまで卑化した。培養開始後 10h で培地を新しく交換すると、その直後に電位は貴化するが、しばらくするとまたもとのレベルにまで電位は卑化した。

10μm

(a; higher concentration medium)



10μm

(b; lower concentration medium)

Figure 2-13 Optical micrographs of the bacteria adhered to surface of specimens (a; higher concentration medium, b; lower concentration medium)

この操作を繰り返すと、培地を入れ替えた後に電位の貴化が生じる挙動が繰り返され、また貴化するレベルが次第に貴となり 45h 後には 0V vs. SCE まで貴化した。このように、細菌の増殖が活発なときに腐食電位が貴化するという関係にあることがわかった。しかしながら、基質濃度をコントロールして細菌が付着しやすくかつ栄養が十分に補給され

る状態を模擬的に再現しても、実際に自然海水中で観察される+0.3V vs. SCE 以上にまで電位を貴化させることは難しいことが判明した。

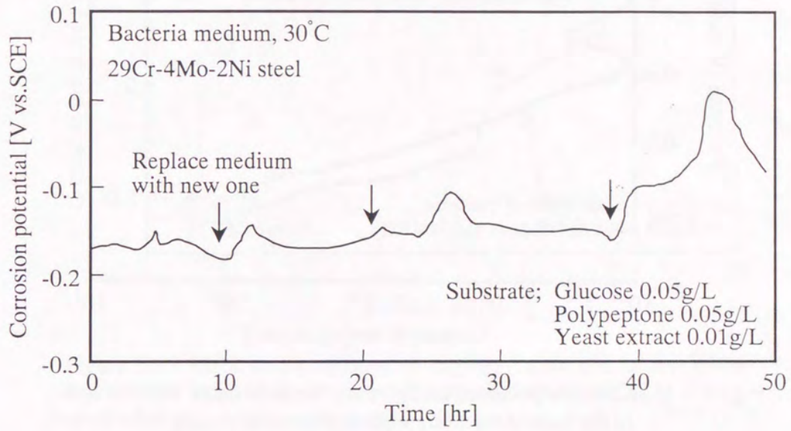


Figure 2-14 Change of the corrosion potential in the culture medium of isolated bacteria with batch replacement of medium

また、Figure 2-12 において腐食電位の貴化が観察された 8h 培養後の試験片を用いてカソード分極を測定した。細菌培養環境中でのカソード分極挙動を、自然海水中において 4 週間浸漬した試験片の Ar 脱気環境下でのカソード分極曲線とともに Figure 2-15 に示した。単離細菌の 8h 培養後の試験液は細菌の代謝反応によって DO がほとんど消費されており、-0.5V vs. SCE 以下での挙動は Ar 脱気環境中での分極挙動とほぼ同様である。さらに注目すべき点は、自然海水中でのカソード分極で観察された 0V vs. SCE 付近でのカソード電流のピークが、単離細菌の培養試験液中でのカソード分極においても観察されている点である。この結果から、細菌が増殖している系においても、自然海水中でのカソード分極挙動から推察されたのと同様に、酸素よりも貴な酸化還元電位を有する酸化剤の存在が示された。

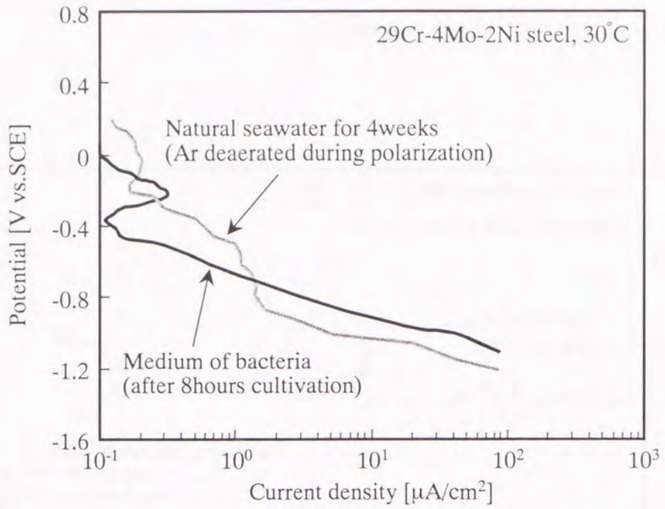


Figure 2-15 Cathodic polarization curves in the medium of bacteria and in the natural seawater with Ar deaerated during polarization

2.3.2.3 酸化酵素による腐食電位貴化の再現

自然海水中において腐食電位が貴化する原因について、電気化学的検討により酸素よりも高酸化性の物質のカソード反応への関与、また単離細菌を用いた生物学的な再現試験からは細菌の代謝反応が関係していることをそれぞれ明らかにした。

ここで、細菌の代謝反応におけるカソード反応を考えた場合、酸化酵素による酸素の還元反応を挙げることができる。酸化酵素（オキシダーゼ）とは酸素を電子受容体として基質を酸化する酵素の総称であり、好気性生物が酸化により生じるエネルギーを獲得するために利用するものである[32)]。

そこで、人工精製酸化酵素の添加による腐食電位への影響について検討した。Figure 2-16 に示したように、人工海水にグルコースを添加しただけでは腐食電位は-0.2V vs. SCE 程度で変化がみられないが、GOD をあわせて添加することにより、+0.3V vs. SCE 程度まで腐食電位が貴化した。すなわち、人工海水に酸化酵素と基質を添加して細菌の呼吸反応を模擬することで、自然海水中と同程度に腐食電位が貴化することが確かめられた。

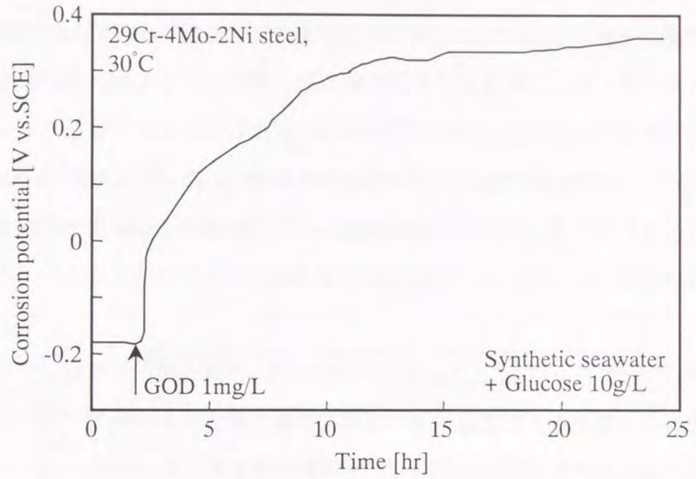


Figure 2-16 Effect of the addition of enzyme (oxidase, catalase) to the synthetic seawater on the corrosion potential of 29Cr-4Mo-2Ni steel.

そこで、GOD 添加人工海水中において SUS 316L 鋼および 29Cr-4Mo-2Ni 鋼製マルチクレビス試験片を用いて、1 週間のすきま腐食試験を実施した。人工海水および自然海水中での 6 ヶ月間でのすきま腐食試験結果とあわせて Table 2-4 に示す。SUS 316L 鋼は人工海水中ではすきま腐食が発生しないのに対して、人工海水にグルコースとともに GOD を添加することで、自然海水中と同様にすきま腐食が発生した。一方、29Cr-4Mo-2Ni 鋼ではいずれの環境中においてもすきま腐食の発生はみられなかった。このように、人工海水に GOD を添加するという人工的な手法によって、自然海水中での電位貴化挙動が再現でき、さらにすきま腐食挙動の再現が可能となった。

Table 2-4 Results of crevice corrosion test at 30°C by each conditions

Steel	Crevice Corrosion	
	SUS 316L	29Cr-4Mo-2Ni
Synthetic seawater (180d)	0/40, 0/40	0/40, 0/40
Natural seawater (180d)	16/40, 20/40	0/40, 0/40
Synthetic seawater + GOD + Glucose (7d)	9/40	0/40

2.4 考察

自然海水中に浸漬したステンレス鋼の腐食挙動に対する電気化学的な検討から、表面バイオフィルム中において酸素よりも貴な酸化還元電位を有する酸化剤の存在が示された。さらに、細菌の代謝反応が腐食電位の貴化に関係していることを明らかにし、人工海水中においても酸化酵素の添加により腐食電位が貴化することを確かめた。そこで、酸化酵素による反応について詳しく検討することで、細菌による腐食電位の貴化、すなわち自然海水環境下でのステンレス鋼における MIC のメカニズムについて考察を加える。

酸化酵素は以下の反応式(式 2-1-a, b)に示すように、基質を酸化する際にカソード反応として、酸素の２電子還元により中間生成物である過酸化水素を経て、さらにその後の２電子還元により水を生成する反応に対して触媒作用を有している[33]。

$O_2+2H^++2e^- \rightarrow H_2O_2$ (式 2-1-a)

$H_2O_2+2H^++2e^- \rightarrow 2H_2O$ (式 2-1-b)

酸化酵素には(式 2-1-a)と(式 2-1-b)の４電子還元を行うものと、(式 2-1-a)の２電子還元だけを行うものがあり、GOD は後者の２電子還元タイプの酸化酵素であり、グルコースを基質として、以下に示す反応式(式 2-2)で表される反応を行う[34]。

$C_6H_{12}O_6$(â-D-glucose)$+O_2 \xrightarrow{GOD} C_6H_{10}O_6$(D-glucono-ä-lactone)$+H_2O_2$ (式 2-2)

この反応式から、人工海水中に GOD を添加することで反応生成物である過酸化水素が溶液中に蓄積することが考えられる。そこで、GOD 添加人工海水中における過酸化水素濃度の経時変化を測定し、29Cr-4Mo-2Ni 鋼の腐食電位の変化挙動との関係を検討した。過酸化水素濃度は 1,10-フェナントロリン吸光光度法により測定した。

腐食電位と過酸化水素濃度の経時変化の測定結果を Figure 2-17 に示す。GOD の添加直後から過酸化水素濃度は対数的に増加し、3h で 30mg/l 程度まで増加した。このとき、腐食電位の貴化と過酸化水素の生成挙動とはよく一致していることがわかる。この結果から、腐食電位の貴化は酸化酵素である GOD の反応によって生成した過酸化水素の作

用によるものであるといえる。過酸化水素は(式 2-3)、(式 2-4)式[35]に示すように、酸素よりも酸化還元電位が貴で、酸化性が強い。そのため、ステンレス鋼の腐食電位が貴化するものと考えられる。

$O_2(g)+4H^++4e^- \quad 2H_2O$ (E^0=+1.229V vs. SHE at 25°C) (式 2-3)

$H_2O_2(aq)+2H^++2e^- \quad 2H_2O$ (E^0=+1.776V vs. SHE at 25°C) (式 2-4)

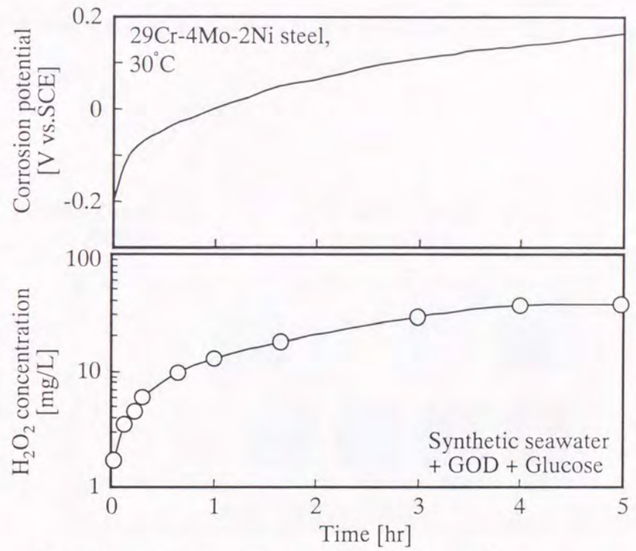


Figure 2-17 Corrosion potential and concentration of hydrogen peroxide as a function of time after the addition of GOD (1mg/L) to synthetic seawater with glucose (10g/L).

なお、ステンレス鋼の塩化物溶液中での加速評価法で、腐食電位を高め、腐食を促進させるために、酸化剤として過酸化水素を添加する試験法がすでに知られている[36]。

さて、一般的に好気性生物は酸素を酸化剤として利用し、副産物として過酸化水素などの各種の活性中間体を生成する。実際、表層水中における過酸化水素の生成と分布について、W. S. Cooper ら[37]によって光化学的反応と生物学的反応によるプロセスが示されている。その中で、生物学的プロセスとしては光合成反応と好気性微生物の酵素によ

る代謝反応が重要であると指摘されている。また、*Lactobacillus* sp.が in vitro に H_2O_2 を生成すること[38, 39]や、*Lactobacillus* sp.が生成する H_2O_2 によって *Bacillus* sp.などの増殖を抑制することが示されており[40]、*Streptococcus* sp.によって 10μg/ml の H_2O_2 が生成したとの報告もされている[41]。さらに、P. Chandrasekaran ら[42, 43]によっても生物皮膜中での過酸化水素の存在が示唆されている.

そこで、実際に Merckoquant Peroxide Test Strip（Merck 社製）を用いて、自然海水中に 6 ヶ月間浸漬したステンレス鋼表面の過酸化水素濃度の定量化を試みた。その結果、Figure 2-18 に示すように、過酸化水素はバルクの海水中からはほとんど検出されなかったが、生物皮膜中から採取した溶液からは半定量的ではあるがおよそ 10mg/l 程度の過酸化水素が検出された。

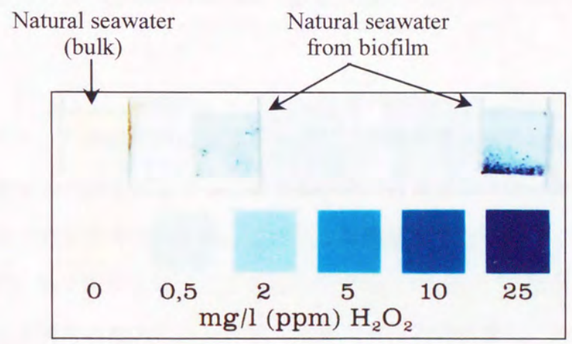


Figure 2-18 Result of H_2O_2 detection in biofilm by test strip

さらに、人工海水に過酸化水素を添加して、各濃度の過酸化水素の溶液中の 29Cr-4Mo-2Ni 鋼の腐食電位を測定した。Figure 2-19 に示すように、過酸化水素濃度が高くなると腐食電位も貴となることがわかり、さらに 10～20mg/l 程度の過酸化水素濃度でも pH が若干下がれば、十分に自然海水中で観察されている腐食電位の貴化レベルである+0.3V vs. SCE 程度までは貴化することが確かめられた。

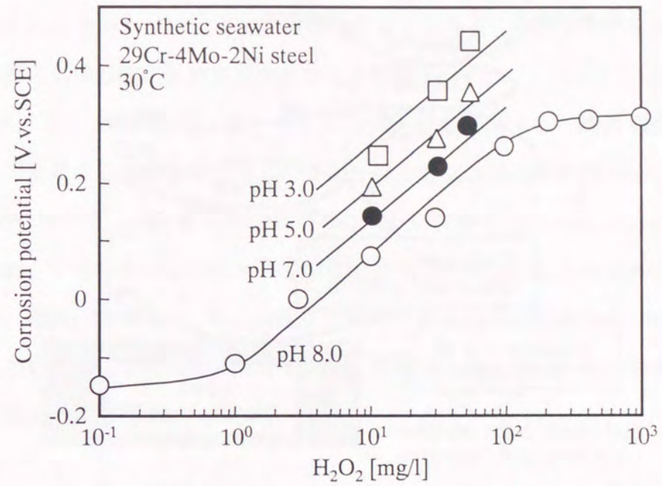


Figure 2-19 Effects of the hydrogen peroxide concentration and pH on the corrosion potential in each pH level.

以上の考察から、自然海水中におけるステンレス鋼の腐食電位の貴化は、ステンレス鋼表面の付着細菌の代謝反応によって酸化性の高い過酸化水素が生物皮膜中に蓄積することによるものであると考えられる。このような考察をもとにして、自然海水中におけるステンレス鋼の微生物腐食のメカニズムを模式的に Figure 2-20 に示す。

自然海水中に浸漬されたステンレス鋼の表面に有機物が吸着し、好気性の細菌によって代謝が行われる。その際、好気性細菌は酸化酵素を生成し、有機物を基質として酸化する一方で、酸化酵素が触媒となって酸素の還元反応を進める。この反応の中間生成物として、過酸化水素が時間の経過とともに生物皮膜内に蓄積されてくる。過酸化水素は生物体にとって有害であるため、カタラーゼ等の分解酵素を生成し、過酸化水素を水と酸素に分解する。しかし、生成された過酸化水素の一部は酸素よりも強力な酸化剤としてステンレス鋼の表面においても電気化学的に反応するものと考えられ、この反応によってステンレス鋼の腐食電位は貴化し、結果的に孔食電位あるいはすきま腐食電位を超えた場合に局部腐食の発生に至るものと考えられる。

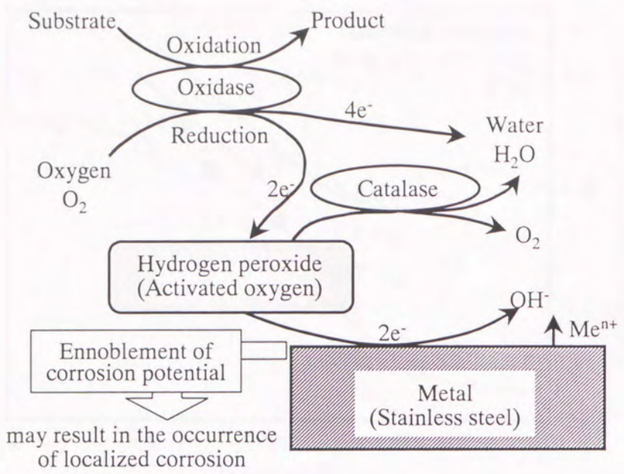


Figure 2-20 Scheme of the model for the corrosion potential ennoblement of stainless steels in natural seawater under the effect of the enzyme through aerobic bacterial metabolism

2.5 結言

自然海水中におけるステンレス鋼母材の MIC について、腐食電位が貴化する現象に着目して検討を加え、以下に示す知見を得た。

(1) 自然海水中に浸漬されたステンレス鋼試験片は人工海水中に比較して腐食電位が著しく貴となり、+0.2～0.4V vs. SCE に達する。そのカソード分極挙動において、浸漬時間の経過とともに酸素還元反応の起こる電位より貴な 0 V vs. SCE 付近でのカソード電流密度が増加する。これは、Ar 脱気環境下での分極においても観察されることから、酸素とは別の還元反応であり、また定電位分極における電流密度の減少から、バルクからの補給がなく、バイオフィルム内に蓄積された酸化性物質による還元反応と考えられる。

(2) 自然海水中のステンレス鋼表面の生物皮膜中において、過酸化水素の存在が確認された。

(3) 腐食電位の貴化は細菌の対数増殖期に生じ、細菌の代謝反応と密接な関係がある。

また、細菌培養液中において腐食電位が貴化した試験片のカソード分極においても、0V vs. SCE 付近でのカソード電流が観察されることから、自然海水中と同様にステンレス鋼表面における酸化性物質の存在が考えられる。

(4) 人工海水にグルコースとグルコースオキシダーゼを添加すると腐食電位は貴化する。このとき、生成する過酸化水素濃度の変化と腐食電位の貴化挙動はよく一致する。

(5) これらの結果から、自然海水中におけるステンレス鋼母材の MIC メカニズムについて考察した。すなわち、自然海水中では付着細菌の代謝反応により過酸化水素が生成し、生物皮膜内に蓄積され、この過酸化水素の一部が強力な酸化剤としてステンレス鋼表面で反応することで腐食電位が貴化し、結果的に局部腐食発生の感受性を高めるものであると考えられる。

【参考文献】

1) 宇城 工: 材料と環境, **41** (1992), 329.

2) 幸 英昭: コロージョントゥディ, 腐食防食協会編 (1991), 194.

3) 西 馗夫: 配管技術, **30** [1], (1988), 62.

4) K. P. Fischer, E. Rislund, O. Steensland, U. Steinsmo and B. Wallen: European Workshop on Sea Water Corrosion of Stainless Steels – Mechanism and Experiences, (EFC publication No.19), The Institute of Materials, London (1996), 1.

5) J. P. Audouard, C. Compere, N. J. E. Dowling, D. Feron, D. Festy, A. Mollica, T. Rongne, V. Scotto, U. Steinsmo, C. Taxen and D. Thierry: European Workshop on Sea Water Corrosion of Stainless Steels – Mechanism and Experiences, (EFC publication No.19), The Institute of Materials, London (1996), 9.

6) M. Akashi: *Boshoku Gijyutu*, **24** (1975), 31.

7) R Holthe, E. Bardal and P. O. Gartland: *CORROSION/88*, No. 393, NACE, Houston (1988).

8) S. C. Dexter and G. Y. Gao: *Corrosion*, **44** (1988), 717.

9) P. J. B. Scott and M. Davies: *CORROSION/89*, Paper No.186, NACE, Houston (1989).

10) T. Ronge and U. Steinsmo: European Workshop on Sea Water Corrosion of Stainless Steels – Mechanism and Experiences, (EFC publication No.19), The Institute of Materials, London (1996), 55.

11) V. Scotto, R. di Cintio and G. Marcenaro: *Corrosion Science*, **25** [3] (1985), 185.

12) S. C. Dexter and H-J Zhang: *Proceedings of 11th International Corrosion Congress*, Association of Italiana Di Metallugia, Milan (1993), 4-333.

13) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara and S. Tsujikawa: *Corrosion Science*, **31** (1990), 515.

14) 元田慎一, 鈴木揚之助, 篠原正, 辻川茂男: 腐食防食'89 講演集, (1989), 247.

15) S. M. Gerchakov: *Corrosion*, **42** (1986), 689.

16) B. J. Little: *CORROSION/90*, Paper No.150, NACE, Houston (1990).

17) W. H. Dickinson: *Applied and Environmental Microbiology*, **63** [7] (1997), 2502.

18) B. H. Olesen, R. Avci and Z. Lewandowski: *CORROSION/98*, Paper No.275, NACE, Houston (1998).

19) Z. Lewandowski: *CORROSION/98*, Paper No.296, NACE, Houston (1998).

20) Y. Yao, K. Masamura and T. Kondo: *CORROSION/99*, Paper No.166, NACE, Houston (1999).

21) ASTM D1141-86: Annual book of ASTM standards, ASTM, Philadelphia (1990).

22) ASTM G78-89: Annual book of ASTM standards, ASTM, Philadelphia (1990).

23) 山里一英, 宇田川俊一, 児玉 徹, 森地敏樹: 微生物の分離法, R&D プランニング (1986).

24) JIS K0101-1991: 日本規格協会, (1991).

25) 明石正恒, 辻川茂男: 材料と環境, **45** (1996), 106.

26) 辻川茂男, 柏瀬正晴, 玉置克臣, 久松敬弘: 防食技術, **30** (1981), 62.

27) 辻川茂男, 久松敬弘: 防食技術, **29** (1980), 37.

28) 腐食防食ハンドブック: 腐食防食協会編, 丸善 (2000), 61.

29) K. Power and K.C. Marshall: *Biofouling*, **1** [2] (1988), 163.

30) B. J. Little: *CORROSION/90*, Paper No.150, NACE, Houston (1990).

31) 木暮一啓: 微生物の付着と増殖のメカニズム, 電気化学協会海生生物汚損対策懇談会 (1987), 21.

32) 今堀和友, 山川民夫: 生化学辞典, 東京化学同人 (1984), 529.

33) E. E. Conn and P. K. Stumpf: 田宮信雄, 八木達彦共訳: 生化学 第４版, 東京化学同人 (1978), 382.

34) R. Wilson and A. P. F. Turner: *Biosensors and Bioelectronics*, **7** (1992), 165.

35) 日本化学会編: 化学便覧基礎編改訂３版, 丸善 (1984), Ⅱ-476.

36) 足立俊郎,吉井紹泰,前北杲彦:鉄と鋼,63,(1977),614

37) W. J. Cooper, D. R. S. Lean and A. S. Gordon: *Extended abstract of the meeting of the Division of Environmental Chemistry*, American. Chemical Society, Minneapolis, **31** [1] (1991), 281.

38) M. G. Murphy and S. Condon: *Archives of Microbiology*, **138** (1984), 44.

39) B. J. Juven, H. Weisslowicz and S. Harel: *Journal of Applied Bacteriology*, **65** (1988), 357.

40) R. Price and L. S. Lee: *Journal of Milk Food technology*, **33** (1970), 13.

41) 菊地政則, 星山和弘, 中条美彦, 松井幸夫: 酪農学園大学紀要自然科学編, **9** [2] (1982), 365.

42) P. Chandrasekaran and S. C. Dexter: *CORROSION/93*, Paper No. 493, NACE, Houston (1993).

43) P. Chandrasekaran and S. C. Dexter: *Proceedings of 12th International Corrosion Congress*, NACE, Houston (1993), 3696.

第 3 章　電位貴化現象の実験室的再現と耐 MIC 性評価への適用

3.1 緒言

前章では、自然海水中におけるステンレス鋼の電位貴化現象に関して、好気性の付着細菌による影響に着目して検討した。その結果、好気性従属栄養性細菌の代謝反応における中間生成物である過酸化水素が生物皮膜内に蓄積することにより、その酸化性のためにステンレス鋼の腐食電位が貴化することを明確にした。

このような腐食電位の貴化が生じると、孔食やすきま腐食の感受性が増大すると考えられ、そのためにステンレス鋼は人工海水中に比べて自然海水中における局部腐食の感受性が高く、単なる人工海水浸漬試験では実際の自然海水中における耐食性の評価が難しい。また、河川や湖水などの淡水中においても MIC の事例が報告されている[1, 2] ことから、自然海水中と同様に淡水環境においても、微生物の影響がある場合には腐食電位の貴化が生じている可能性があり、ステンレス鋼の耐食性に対して影響を及ぼすものと考えられる。

しかし、微生物を自然環境と同条件で人工的に培養することは困難であり、したがって微生物が関与するステンレス鋼の腐食を、実際に微生物を用いて実験室的に再現することは容易ではない[3, 4]。またその一方で、MIC 発生のメカニズムを解明し、自然海水中における材料の耐食性を迅速にかつ容易に評価できる試験法が必要とされている[5]。そこで、自然海水中におけるステンレス鋼の MIC の機構から得た知見をもとに、微生物を用いなくとも MIC が再現できる実験室的な耐食性評価試験方法の開発について検討した。さらに、この実験室的な耐 MIC 性評価試験方法を用いて、各種ステンレス鋼母材における耐 MIC 性評価への適用について検討した。なお、本試験方法の溶接部に対する適用については第 5 章において述べる。

3.2 実験方法

3.2.1 供試材およびマルチクレビステスト

すきま腐食試験には Table 3-1 に示した組成の各種ステンレス鋼製のマルチクレビス試験片（50×50×4 t mm）を用いた。Figure 3-1 に試験片形状およびマルチクレビス治具を示す。試験片は SiC 研磨紙 600 番まで研磨した後、アセトン脱脂して実験に供した。

また、腐食電位測定には Table 3-1 中の SUS 316L、SUS 304、および耐海水性の良好な 29Cr-4Mo-2Ni 鋼を用いて実験を行った。

Table 3-1 Chemical compositions of stainless steels used in multiple crevice tests in natural seawater, synthetic seawater and synthetic seawater with GOD addition condition

(mass%)

	Cr	Ni	Mo	Others
SUS 316L	16.2	13.7	2.1	-
SUS 444	19.2	0.4	2.2	0.25Nb
SUS 329J4L	25.2	7.1	3.0	0.14N, 0.51Cu, 0.29W
29Cr-4Mo-2Ni	28.4	2.6	4.2	-
20Cr-18Ni-6Mo-0.2N	19.8	18.6	6.4	0.2N, 0.8Cu

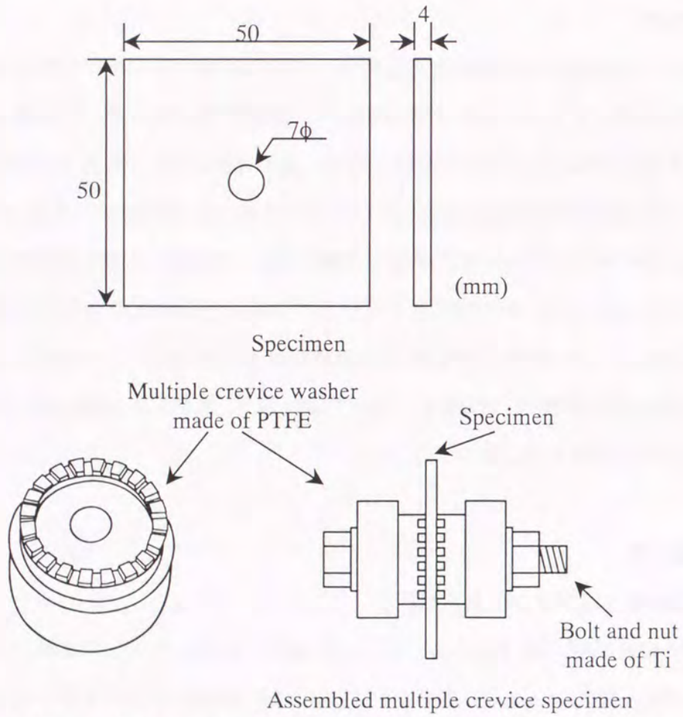


Figure 3-1 Schematic illustration of test specimens for crevice corrosion test

自然海水、人工海水(ASTM D1141-86[6]準拠)および酸化酵素添加溶液中において、すきま腐食試験を行った。PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)製すきま形成材を用いて、約 2×2mm のサイズのすきまを片側 20 個、両側で 40 個形成させ、一定トルクで締め付けた(ASTM G78-89[7]準拠)。なお、耐すきま腐食性はすきま腐食発生個数により評価した。

3.2.2 MIC の実験室的再現試験

自然海水中でのステンレス鋼の MIC メカニズムとして、細菌の代謝反応において生成する過酸化水素の生成が、腐食電位貴化の一原因であることを前章において示した。そのメカニズムをもとにして酸化酵素を添加する実験室的な MIC 再現試験法を考案し、ステンレス鋼の耐 MIC 性(耐海水性)を評価する試験方法としての適用可能性について検討した。すなわち、グルコースオキシダーゼ(以下 GOD と略、*Aspergillus niger* 製)を、その基質であるグルコースとともに人工海水に添加し、29Cr-4Mo-2Ni 鋼の腐食電位変化に及ぼす影響について調べた。ここで、SUS 316L 鋼では電位貴化によりすきま腐食の発生する可能性が高く、その場合には貴化した状態での腐食電位の測定が困難となるために、電位変化挙動の調査には耐海水性が良好であり、安定して電気化学的な測定が可能である 29Cr-4Mo-2Ni 鋼を用いた。また、過酸化水素を分解する作用のあるカタラーゼ(*Bovine Liver* 製)を GOD と複合添加した場合の電位変化も測定した。さらに、GOD、グルコース濃度および温度を変化させた条件下で、29Cr-4Mo-2Ni 鋼を用いて、腐食電位変化に及ぼす各種試験条件の影響を調べることにより、耐食性迅速評価試験法としての最適条件を検討した。その決定した条件において、マルチクレビス試験片を用いてすきま腐食試験を行い、自然海水および人工海水中での試験結果と比較した。

3.2.3 迅速評価試験の淡水中への適用

本耐食性迅速評価試験法を用いて淡水中でのステンレス鋼材における MIC の再現を試みた。塩素イオン濃度 5mg/l, グルコース 10g/l, GOD 濃度 1mg/l の溶液中で SUS 304 鋼の腐食電位を測定した。また、本耐食性迅速評価試験法を用いて、塩素イオン濃度(0.5~3000mg/l)と温度(5~40℃)をそれぞれに変化させて、Table 3-2 に示すオーステナイト系(SUS 304, SUS 316L, SUS 317L)およびフェライト系ステンレス鋼(SUS430, SUS444)のすきま腐食試験を行い、各鋼における耐 MIC 性の限界条件を求めた。

Table 3-2 Chemical compositions of stainless steels used in multiple crevice tests in fresh water environment

(mass%)

	Cr	Ni	Mo	Cr+3Mo
SUS 304	18.3	8.4	-	18.3
SUS 316L	16.4	14.0	2.12	22.8
SUS 317L	18.5	14.0	3.33	28.5
SUS 430	16.4	-	-	16.5
SUS 444	18.4	-	2.43	25.6

3.3 結果および考察

3.3.1 自然海水中での腐食挙動の人工的再現

SUS 316L 鋼は人工海水中での耐すきま腐食性は良好であるにもかかわらず、自然海水中でのすきま腐食感受性は著しく高い。これは、人工海水中では腐食電位は-0.15V vs. SCE 程度でほぼ一定であるのに対して、自然海水中では+0.3V vs. SCE 程度まで貴となり、第 2 章において述べたように、SUS 316L 鋼では局部腐食の臨界発生電位を超えるため、局部腐食の発生に至るものと考えられる。

前章で明らかにしたステンレス鋼の電位貴化のメカニズムは、自然海水中に浸漬されたステンレス鋼の表面に有機物が吸着し、好気性の細菌によって代謝が行われる際に、好気性細菌が酸化酵素（オキシダーゼ）を生成し、有機物を基質として酸化する一方で、酸素の還元反応の中間生成物として、過酸化水素が時間の経過とともに生物皮膜内に蓄積され、その一部は酸素よりも強力な酸化剤としてステンレス鋼の表面において電気化学的に反応することで、腐食電位は貴化し、結果的に孔食電位あるいはすきま腐食発生電位を超えた場合に局部腐食の発生に至るものと考えられた。そこで、人工精製酵素を用いて細菌の代謝反応を模擬的に再現し、腐食電位に与える影響を検討した。すなわち、細菌の代謝反応における酸化酵素の作用を GOD により、また生成した過酸化水素の分解をカタラーゼにより再現し、腐食電位に及ぼす影響について検討した。Figure 3-2 に GOD を単独、およびそれにカタラーゼを複合添加した場合の 29Cr-4Mo-2Ni 鋼の腐食電位変化を示した。GOD 単独添加の場合、腐食電位は GOD 添加直後から貴化し、自然海水中での電位の変化挙動よりも非常に短時間である 15h 後に+0.3V vs. SCE にまで達した。

一方、カタラーゼを複合添加した場合、カタラーゼ添加直後はカタラーゼの作用により過酸化水素が消費されるため、一時的に腐食電位は卑化するが、その後次第に貴化して約 20h 後には GOD 単独添加の場合と同じく+0.3V vs. SCE 程度まで達した。

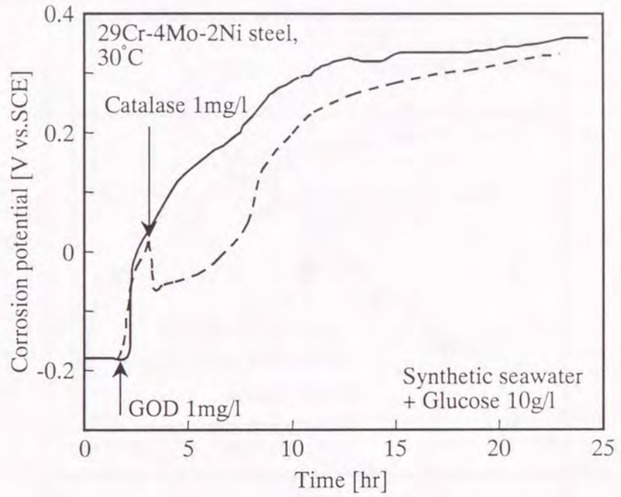


Figure 3-2 Effect of addition of enzyme (oxidase, catalase) to synthetic seawater on the corrosion potential of 29Cr-4Mo-2Ni steel

この結果から、酵素を用いて細菌の代謝反応を模擬する手法において、グルコースと GOD を添加することで腐食電位の貴化は再現することができ、単に自然海水中での腐食電位貴化挙動を再現するためには、カタラーゼを複合添加する必要は特にないことがわかった。そこで、以後の実験室的な迅速評価試験としてはグルコースと GOD の添加によることとした。

次に、GOD 1mg/l をグルコース 10g/l とともに人工海水に添加し、生成した過酸化水素の濃度を分析して、29Cr-4Mo-2Ni 鋼の腐食電位との関係を求めた。過酸化水素量のみを濃度を調整して添加した場合の腐食電位と比較して Figure 3-3 に示した。29Cr-4Mo-2Ni 鋼の腐食電位は、過酸化水素のみを添加した場合は 5～6h 後に腐食電位が定常状態になった時の測定値である。この系での腐食電位は、GOD 添加の場合よりやや

高くなるものの、どちらの場合も腐食電位は過酸化水素の濃度の対数と比例関係にあることがわかる。このように、ステンレス鋼の腐食電位の貴化には過酸化水素の作用が重要であることがわかる。

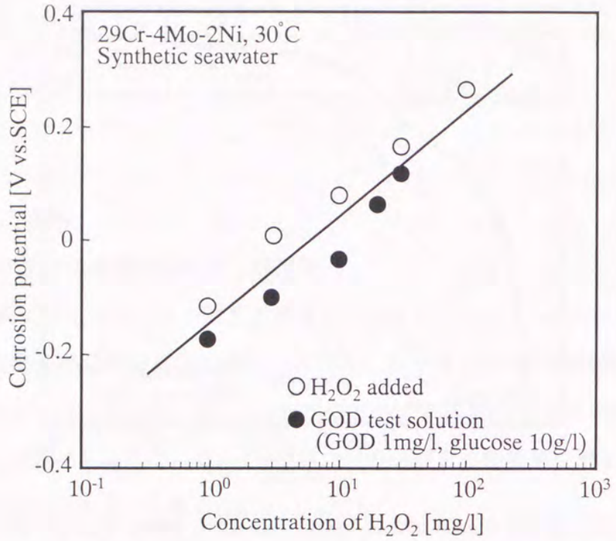


Figure 3-3 Correlation between corrosion potential and concentration of hydrogen peroxide

ところで、すきま腐食の加速試験として過酸化水素を人工的に添加する方法が既に報告されている[8]が、その試験法では過酸化水素が試験中に消費され一定に保たれないために腐食電位が変化しやすいといった問題がある。これに比較して、GOD 添加による試験法では、過酸化水素が GOD によって継続的に生成されることから、一定の試験期間において過酸化水素濃度を定常に保つ作用が強いことが期待できる。そこで、実際に過酸化水素のみを添加した場合と GOD をグルコースとともに添加する試験法において、長時間での腐食電位の経時変化を測定した。Figure 3-4 に、各試験法における 29Cr-4Mo-2Ni 鋼の腐食電位の経時変化を示す。人工海水中に 100mg/l となるように過酸化水素を添加した場合、29Cr-4Mo-2Ni 鋼の腐食電位は速やかに+0.3V vs. SCE 程度まで

貴化するが、10h 経過後程度から次第に卑化し始め、250h では通常の人工海水中での腐食電位レベルである-0.15V vs. SCE 程度まで卑化した。これに対して、グルコース 10g/l を含んだ人工海水に GOD1mg/l を添加した系では、浸漬開始後 10h で+0.3V vs. SCE に達して、以後 250h でも貴化した状態が保持されており、長時間に亘って腐食電位を貴化させた状態が保持できることが確認できた。

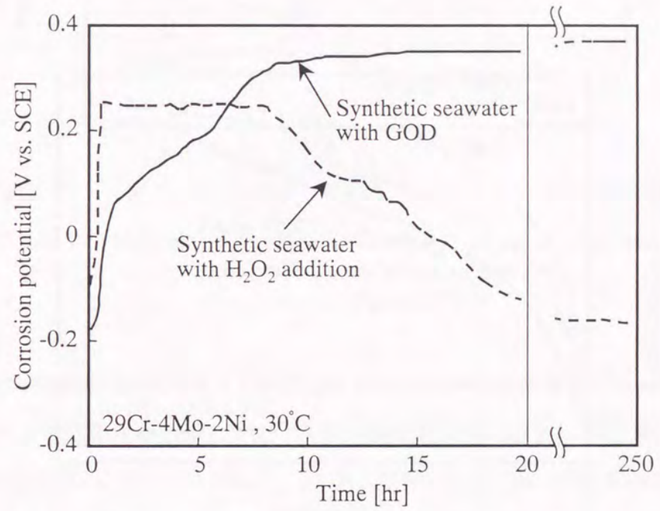


Figure 3-4 Effect of test methods to corrosion potential of 29Cr-4Mo-2Ni steel as a function of time

3.3.2 耐食性評価試験法としての最適試験条件の検討

グルコースを含んだ人工海水中に GOD を添加して、自然海水中におけるステンレス鋼の腐食電位の貴化現象を再現する実験手法を、各種ステンレス鋼材料の耐海水性を評価する試験法として適用するための最適試験条件について検討した。

GOD の添加量を 0.1、1、10 mg/l とした場合の 29Cr-4Mo-2Ni 鋼の腐食電位の経時変化を Figure3-5 に示す。GOD 添加量が 0.1mg/l では、添加後 30h 経過すると腐食電位は+0.3V vs. SCE 程度で一定に達した。これに対して、GOD 添加量が 10mg/l では添加後 10h で+0.3V vs. SCE 程度にまで達した。また、いずれの GOD 添加濃度においても 7～10 日間は+0.3

～0.4V vs. SCE 程度の貴化した状態が保持された。このように、GOD の添加量により腐食電位の貴化に時間的な差がみられたものの、7～10 日後に到達する腐食電位はいずれの添加量においても+0.3V vs. SCE 程度であり、GOD 添加量による差は見られないことがわかった。そこで、各種ステンレス鋼材料の耐食性を評価する試験法としての適用を考えた場合、特に高濃度の GOD 添加量とする必要性はなく、1mg/l を標準とすることで特に問題はないと考えられた。

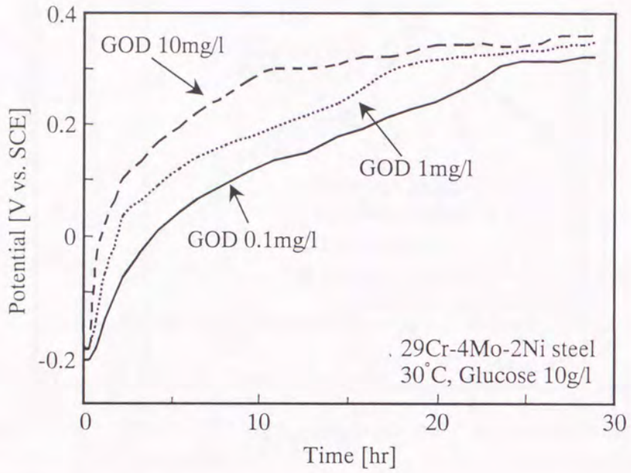


Figure 3-5 Effect of concentration of GOD to corrosion potential of 29Cr-4Mo-2Ni steel

また、GOD の基質であるグルコースの添加量について、同じく 29Cr-4Mo-2Ni 鋼の腐食電位変化から検討した。グルコース濃度 1～10000mg/l での腐食電位の経時変化を Figure 3-6 に示す。グルコース 1mg/l では腐食電位にほとんど変化がみられず、10 および 100mg/l では電位が一旦わずかに貴化するものの、その後卑化する。グルコース 1000 および 10000mg/l の添加濃度において、自然海水中での腐食電位レベルである+0.3V vs. SCE 程度まで達し、とくに両濃度において到達する腐食電位のレベルに差は見られなかった。

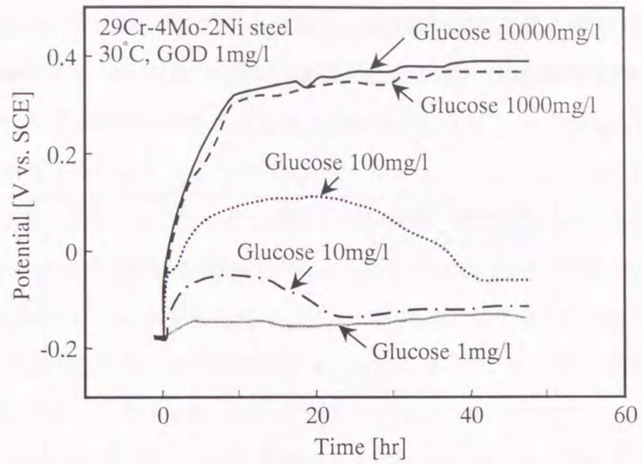


Figure 3-6 Corrosion potential of 29Cr-4Mo-2Ni steel as a function of time in different concentrations of glucose

次に、1 週間浸漬後の腐食電位を初期添加グルコース濃度で整理して Figure 3-7 に示した。1 週間経過後の腐食電位はグルコース添加濃度が 1000mg/l 以上で、+0.35V vs. SCE 程度が維持されていることがわかった。10 および 100mg/l では GOD 添加直後には腐食電位は貴化するものの、長時間に亘って持続されないことがわかった。したがって、腐食試験の期間を 1 週間とした場合、グルコースの添加濃度としては 1000mg/l 以上必要であり、試験法に適用する際の標準としては過剰量となるように 10000mg/l(10g/l)とすることとした。

さらに、温度による腐食電位の貴化への影響について検討した結果を Figure 3-8 に示す。図中には、自然海水の温度をコントロールした場合と GOD 添加による人工海水試験での結果、さらに文献[9,10]での報告例のある各温度における自然海水中での腐食電位のデータをプロットした。自然海水中と GOD 添加人工海水中ともに、40～50℃以上の温度では腐食電位は貴化せず、ほぼ同一の傾向を示した。これは、40～50℃以上の高温では自然海水中では付着細菌の活動が静止（死滅）することによるものと考えられる。一方、GOD 添加人工海水中では、50°C を超える温度では酵素活性が低下するために、腐食電位が貴化しないものと考えられる。この結果から、25～35°C の範囲で腐食電位変

化はほぼ同一であり、耐食性評価試験法としては、基本的には 30°C として、試験の目的に応じて 50°C 以下の範囲で選択すればよいものと考えられる。このように、GOD を添加する本耐食性評価試験法は MIC 発生の温度依存性についても、実際の挙動をよく再現できることがわかった。

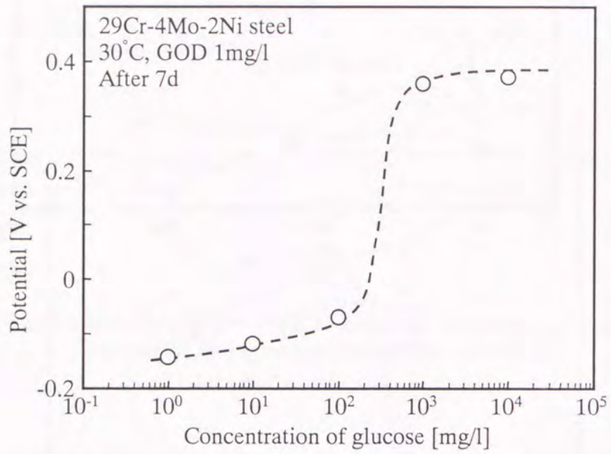


Figure 3-7 Effect of concentration of glucose to corrosion potential of 29Cr-4Mo-2Ni steel after 7 days immersion

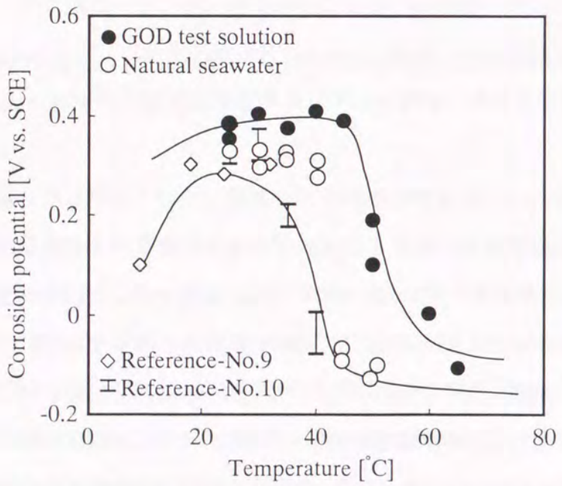


Figure 3-8 Effect of temperature on corrosion potential ennoblement in natural seawater and GOD test solution

以上の結果から、実験室的に短時間で MIC を再現する試験法としての最適条件は、GOD 濃度 1mg/l、グルコース濃度 10g/l および温度は 50°C 以下と決定した。そこで、決定した最適条件下において、各種のステンレス鋼を用いてマルチクレビステストを行い、人工海水および自然海水中でのすきま腐食試験結果と比較した。Table 3-3 に試験結果を示す。自然海水中での 6 ヶ月間の浸漬試験で、SUS 316L で 16/40、SUS 444 で 6/40 のすきま腐食が発生したが、人工海水中ではいずれの鋼種でもすきま腐食は発生しなかった。一方、GOD を添加する本耐食性評価試験法では、一週間の浸漬試験において SUS 316L で 9/40、SUS 444 で 2/40 のすきま腐食が発生し自然海水中でのすきま腐食挙動と傾向が良く一致し、自然海水中における局部腐食感受性の高さが、1 週間の短期間でも実験室での人工海水を用いた腐食試験によって再現できることがわかった。このように、本耐食性評価試験法は実験室的に、かつ短期間で自然海水中での腐食挙動を再現することができ、各種材料の耐 MIC 性を迅速・簡便に評価することができるといえる。

Table 3-3 Results of multiple crevice corrosion tests (30°C)

	Cr+3Mo +10N	Synthetic seawater (180days)	Natural seawater (180days)	Synthetic seawater + GOD (7days)
SUS 316L (γ)	22.5	0/40	16/40	9/40
SUS 444 (α)	25.8	0/40	6/40	2/40
SUS 329J4L (α+γ)	35.6	0/40	1/40	1/40
29Cr-4Mo-2Ni (α)	41.0	0/40	0/40	0/40
20Cr-18Ni-6Mo-0.2N (γ)	41.0	0/40	1/40	1/40

なお、ステンレス鋼の耐すきま腐食性評価試験法として、前述の過酸化水素添加によるすきま腐食試験法の他に、活性炭を添加する方法が報告されている[11]が、その場合の腐食電位は+0.15V vs. SCE 程度までしか貴化せず、また活性炭の種類によっても腐食挙動が異なるなどの問題がある。さらに、塩化第二鉄溶液中でのすきま腐食試験方法（JIS G0578[12]）もあるが、塩化第二鉄溶液の pH が 1 前後の酸性であるため、実際の自然海水

中での腐食挙動をシミュレートした試験法であるとはいい難い。このように、GOD により細菌の代謝反応を模擬した本耐食性評価試験法は、MIC メカニズムに基づいたものであり、実際の自然海水環境における腐食性をもっともよくシミュレートした試験方法であるといえる。

3.3.3 淡水中 MIC への適用

河川水などを用いる発電所の冷却水配管等の淡水環境中においてもステンレス鋼に MIC が発生することが知られている[13, 14]。また、ダム水門等の淡水環境においてもステンレス鋼が部分的に使用されつつあり、ダム湖におけるステンレス鋼の浸漬試験において、自然海水中での挙動と同様に腐食電位が貴化する現象が報告されている[15]。また、今井ら[16] は銅合金の淡水中における MIC として、自然海水中でのステンレス鋼と同様に腐食電位が貴化する現象を指摘している。これらのことから、淡水中においても細菌の代謝反応により腐食電位が貴化し、一定濃度以上の塩化物イオンが存在すれば、ステンレス鋼に孔食あるいはすきま腐食が発生する可能性があるものと考えられる。そこで、淡水（低塩素イオン濃度）環境中におけるステンレス鋼 MIC への本耐食性評価試験法の適用の可能性について検討した。

GOD をグルコースとともに添加する本耐食性評価試験法を、淡水環境を模擬した低塩素イオン濃度水において適用して、SUS 304 鋼の腐食電位変化を測定した。Figure 3-9 に示したように、淡水（Cl^- 5mg/l）を用いても、人工海水を用いた場合と同様に、腐食電位は+0.3V vs. SCE 程度まで貴化し、自然淡水中での腐食電位挙動を再現できることがわかった。

さらに、ステンレス鋼の淡水中 MIC への本耐食性評価試験法の適用として、微生物の影響が考えられる場合の SUS 304 鋼の使用限界条件を、塩素イオン濃度と温度によって整理することを試みた。Figure 3-10 に微生物の影響がない場合の SUS 304 鋼でのすきま腐食発生限界[17] と微生物の作用によって腐食電位が貴化することによる MIC の場合のすきま腐食発生限界を示した。この結果、微生物の影響がある場合には常温でのすきま腐食の発生する限界の塩化物イオン濃度の範囲が低濃度側まで大きく領域が拡大されることがわかった。つまり、本耐食性評価試験法を用いることで、SUS 304 鋼は微生物の影響を受ける環境下では、25～30°C において Cl^-濃度が 5mg/l 以上の非常に低濃度の塩

化物イオンの環境下でも、すきま腐食の発生する可能性があることが示された。

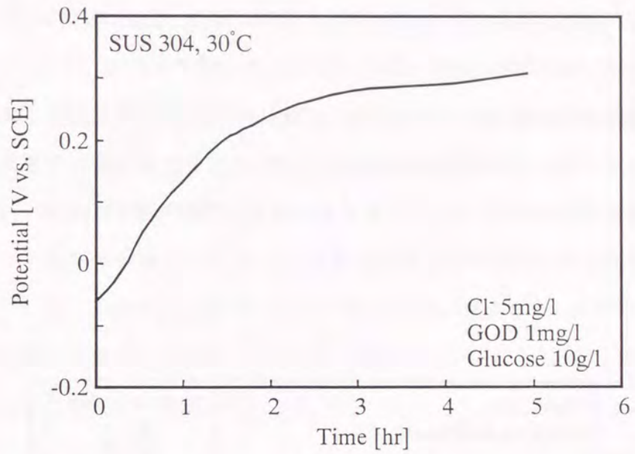


Figure 3-9 Corrosion potential of SUS 304 as a function of time in fresh water (5mg/l Cl^-) with GOD addition

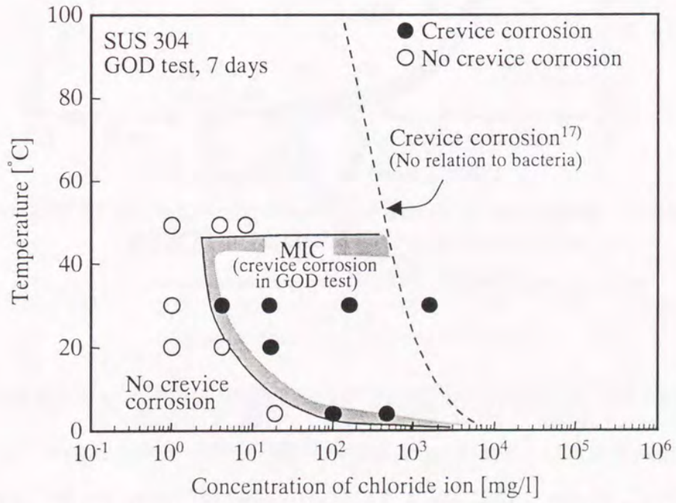


Figure 3-10 Results of crevice corrosion test of SUS 304 in fresh water with GOD addition

なお、Figure 3-8 に温度の依存性を示したように、50°C 以上においては GOD を用いる本試験法では電位の貴化は小さくなり、実際の自然海水中で確認されているのと同様に 50°C を超える高温では逆に腐食性が小さくなり、実際に本耐食性評価試験法を用いて調べたすきま腐食試験結果でも 50°C ではすきま腐食の発生が見られなくなることがわかった。

さらに、Figure 3-11 には文献[13, 15, 18, 19]から実機において微生物が原因ですきま腐食の発生した塩素イオン濃度（温度は常温 25°C とした）をあわせて示したが、いずれの事例も本耐食性評価試験法での MIC によるすきま腐食発生限界条件内に入っており、本検討結果が妥当であることを示しているといえる。

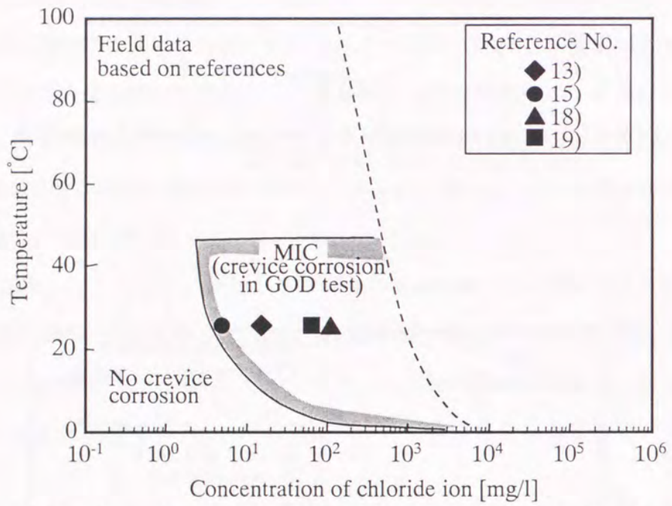


Figure 3-11 Comparison of crevice corrosion occurrence region by GOD test and field data reported by references on SUS 304

次に、SUS 316L、SUS 317L、SUS 430、SUS 444 鋼について、SUS 304 鋼と同様にしてすきま腐食試験を行って求めた MIC 発生限界条件の検討結果を Figure 3-12 から 3-15 にそれぞれ示す。Figure 3-12 に示すように、SUS 316L 鋼は SUS 304 鋼に比較すると耐食性が良好であり、常温(20°C)の場合、100mg/l Cl^-イオン濃度まですきま腐食の発生は

なく、さらに Figure 3-13 に示すように SUS 317L 鋼は常温で 500mg/lCl^-まで、すきま腐食の発生がなく、通常考えられる工業用水レベルの塩化物イオン濃度であれば十分に耐 MIC 性があるものと期待できる。また、Figure 3-14 から SUS 430 鋼は SUS 304 鋼よりも耐食性が低く、常温で 1mg/l の塩化物イオン濃度でもすきま腐食が発生した。また、Figure 3-15 に示したように、SUS 444 鋼はほぼ SUS 304 鋼と同程度の耐 MIC 性であることがわかった。これらの結果から、Figure 3-16 に 25°C におけるすきま腐食発生限界となる塩化物イオン濃度を孔食指数である Cr+3Mo(%)を横軸にして整理してみると、ほぼ比例関係にあることがわかり、従来考えられているように Cr および Mo といった耐食性を向上させる元素の添加割合が高いほど耐 MIC 性も良好であるものといえる。なお、これらのデータベースから、各種の淡水環境において塩素イオン濃度がわかれば、好気性従属栄養性細菌の影響が危惧される環境下において適用できる各種のステンレス鋼種の選択が可能になるものと考えられる。

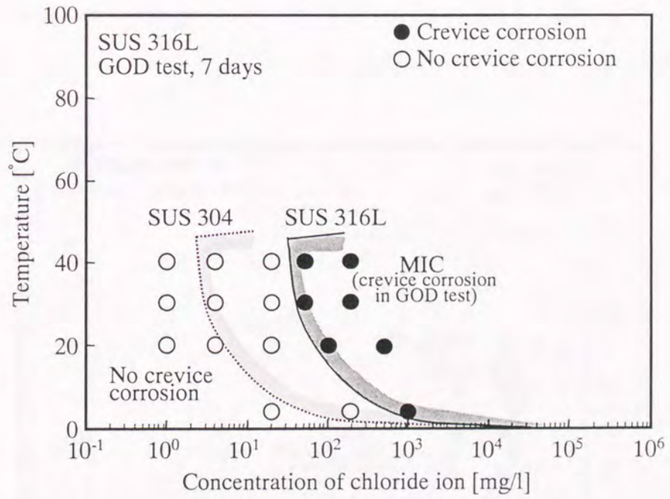


Figure 3-12 Results of crevice corrosion test of SUS 316L in fresh water with GOD addition

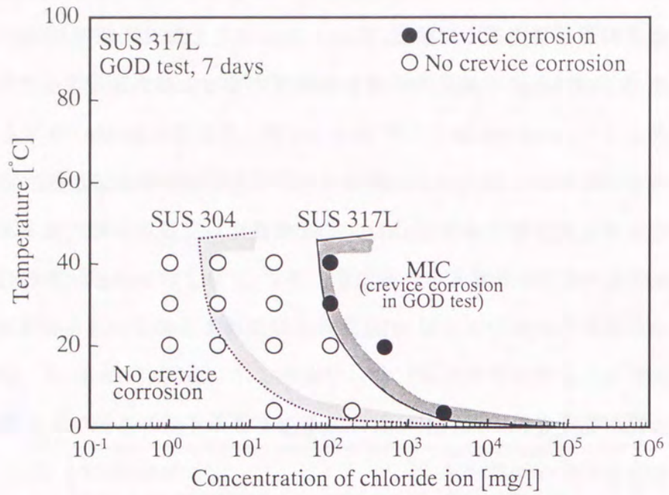


Figure 3-13 Results of crevice corrosion test of SUS 317L in fresh water with GOD addition

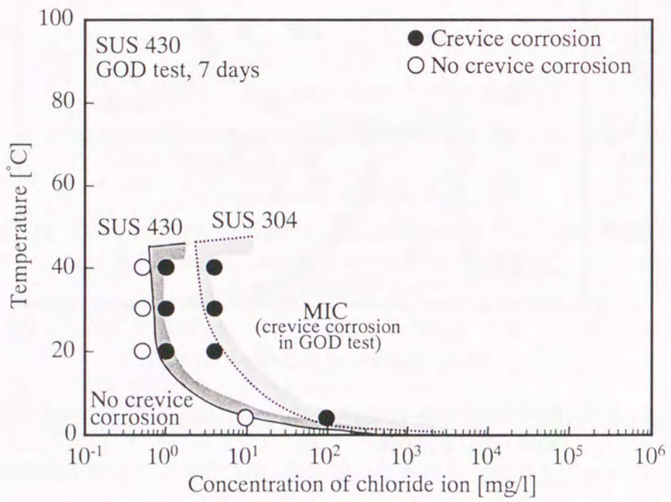


Figure 3-14 Results of crevice corrosion test of SUS 430 in fresh water with GOD addition

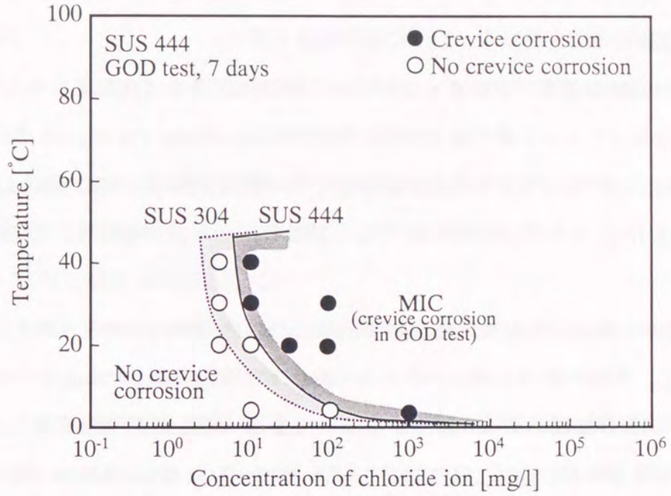


Figure 3-15 Results of crevice corrosion test of SUS 444 in fresh water with GOD addition

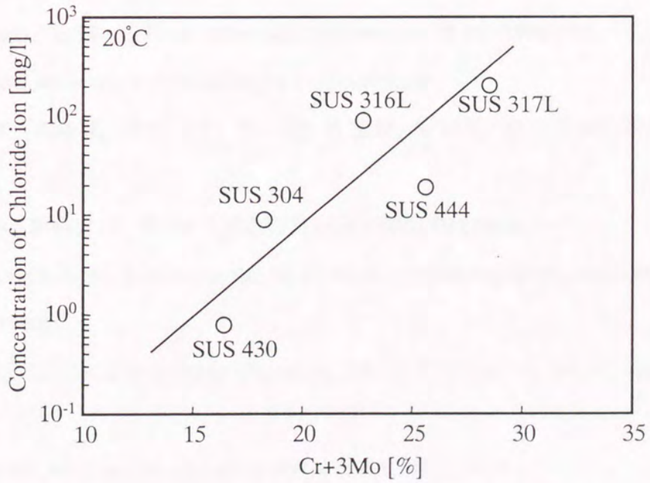


Figure 3-16 Correlation between Cr+3Mo(%) and the critical chloride concentration based on GOD test at 20°C of each stainless steels

3.4 結言

自然海水中におけるステンレス鋼の MIC メカニズムに基づいて、実験室的な耐食性性迅速評価試験法の開発を試み、以下に示す知見を得た。

(1) 酸化酵素 GOD を基質であるグルコースとともに人工海水に添加することで，自然海水中におけるステンレス鋼の腐食電位の貴化を再現できる。

(2) 実験室的に MIC を再現する迅速試験法としての最適条件は、GOD 濃度 1mg/l、グルコース濃度 10g/l であり、温度は 50°C 以下であれば対象とする環境、目的に応じて選択できる。

(3) 本研究により開発した耐食性迅速評価試験法は、自然海水中でのすきま腐食発生挙動と一致し、実際の環境をよくシミュレートしていると考えられる。

(4) 本耐食性迅速評価試験法は、淡水中においても用いることが可能であり、微生物の影響がある場合の SUS 304、SUS 316L、SUS 317L、SUS 430、SUS 444 鋼のすきま腐食発生の限界条件を、温度および塩化物イオン濃度の関係において明らかにした。これらのデータベースにより、各種の淡水環境において塩素イオン濃度がわかれば、好気性従属栄養性細菌の影響が危惧される環境下において適用できる各種のステンレス鋼種の選択が可能になるものと考えられる。

【参考文献】

1) J. G. Stoecker and D. H. Pope: *CORROSION/86*, Paper No. 126, NACE, Houston (1986).

2) R. E. Tatnall: *Materials Performance*, **20** [8] (1981), 41.

3) P. Gallagher, R. E. Malpas and E. B. Shone: *British Corrosion Journal*, **23** [44] (1988), 229.

4) R. M. Kain: *CORROSION/79*, Paper No.230, NACE, Houston (1979).

5) 宇城 工: 材料と環境, **41** (1992), 329.

6) ASTM D1141-86: Annual book of ASTM standards, ASTM, Philadelphia (1990).

7) ASTM G78-89: Annual book of ASTM standards, Philadelphia (1990).

8) 足立俊郎, 吉井紹泰, 前北杲彦: 鉄と鋼, **63** [5] (1977), 614.

9) R. Holthe, E. Bardal and P. O. Gartland: *CORROSION/88*, Paper No.393, NACE, Houston (1988).

10) A. Mollica, A. Trevis, E. Traverso, G. Ventura, G. De Carolis and R. Dellepiane: *Corrosion*, **45** (1989), 48.

11) 小若正倫, 長野博夫, 鈴木英次郎: 鉄と鋼, **65** [13] (1979), 1953.

12) JIS G0578: 日本規格協会, (2000).

13) J. G. Stoecker and D. H. Pope: *Materials Performance*, **25** [6] (1986), 51.

14) G. J. Licina: *Materials Performance*, **28** [10] (1989), 55.

15) 丹野光正, 山崎晃, 池田八郎, 市川慧, 片脇清, 守屋進: 土木研究所資料, No. 3165 (1993).

16) 今井智康, 飯泉太郎: 第 39 回腐食防食討論会講演集, (1992), 153.

17) C. W. Kovach, L. S. Redmerski and H. D. Kurtz: *CORROSION/80*, Paper No. 95, NACE, Houston (1980).

18) G. Kobrin: Biologically Induced Corrosion, Ed. by S. C. Dexter, NACE, Houston (1986), 33.

19) R. E. Tatnall: *Materials Performance*, **20** [8] (1981), 41.

第 4 章　ステンレス鋼の表面皮膜制御による電位貴化抑制手法の検討

4.1 緒言

第 2 章において、ステンレス鋼の局部腐食に対する感受性が人工海水中浸漬に比較して自然海水中では著しく増大する現象に関し、好気性従属栄養性細菌の代謝反応に注目して、代謝反応の中間生成物である過酸化水素等の酸化還元電位の高い活性酸素種の影響によりカソード反応が促進されて腐食電位が貴化し、SUS 316L 鋼などでにおいては、すきま腐食発生電位を超えるために結果的に局部腐食の発生に至ることを示した。その機構に基づいて、第 3 章では人工海水中に酸化酵素であるグルコースオキシダーゼ(GOD)とその基質であるグルコースを添加し、人工的に細菌の代謝反応を模擬して自然海水中におけるステンレス鋼の電位貴化現象をシミュレートすることで、実験室的に好気性従属栄養性細菌の影響によるステンレス鋼母材における MIC の発生を再現する評価試験法の開発と、その適用について検討した。

そこで本章においては、過酸化水素生成によってカソード反応を促進して腐食電位貴化を再現する迅速評価試験法を活用することにより、ステンレス鋼における耐 MIC 性の改善について検討を加える。つまり、迅速評価試験法を用いて、各種の表面処理を行ったステンレス鋼の腐食電位貴化挙動を調査し、ステンレス鋼の表面状態が過酸化水素の関与した還元反応に及ぼす影響について検討することにより、耐 MIC 性に及ぼすステンレス鋼の表面状態の影響について考察する。

4.2 実験方法

4.2.1 表面処理方法と GOD 添加耐食性評価試験方法

Table 4-1 に組成を示した SUS 316L 鋼を供試材として、#600 SiC 研磨紙で湿式研磨後、Table 4-2 に示した各種の表面処理を行い、試験片を作成した。表面処理としては、ステンレス鋼表面に生成する不働態皮膜を変化させることを目的にして、研磨処理まま、硝酸不働態化処理[1]および各酸中での電解処理を行った。Table 4-2 中の各処理で、研磨状態の No.1 を比較基準として、No.2 では不働態皮膜強化、No.3 は表面皮膜中の Cr 含有量の増加、No.4 は溶液中からの Cr 析出による皮膜形成をそれぞれ目的とした。なお、No.5 は No.4 処理に対するブランクテストとして Fe(III)および Cr(VI)イオンを含まない酸性溶

液中での電解処理を行った。これらの試験片を用いて、酸化酵素 GOD を添加する実験室的な耐食性評価試験液中での腐食電位を測定した。この試験法は第 3 章において検討したように、実験室的に微生物による電位貴化現象を再現する耐食性評価試験法であり、液組成を Table 4-3 に示すように、酸化酵素 GOD をその基質であるグルコースとともに人工海水(ASTM D1141-86 準拠[2])中に添加することで、好気性従属栄養性細菌の代謝反応を模擬するものである。また、Table 4-2 中の No.1 処理である湿式研磨処理材、No.4 処理である含 Fe(III)Cr(VI)溶液中電解処理材およびアニオンとカチオン選択性膜で被覆した SUS 316L 鋼試験片について、人工海水中および GOD 添加の迅速評価試験液中でのアノードおよびカソード分極曲線を測定した。さらに、No.1 処理の湿式研磨処理材と No.4 処理である含 Fe(III)Cr(VI)溶液中電解処理材について、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)および SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy)による表面皮膜分析を行い、電気化学的挙動に及ぼす表面皮膜構造の影響について検討した。

Table 4-1 Chemical composition of SUS 316L stainless steel used in this study (mass%)

Steel	C	Mn	Ni	Cr	Mo
316L	0.016	1.49	13.98	16.4	2.12

Table 4-2 Conditions of surface treatment applied to 316L stainless steel.

No.	Treatments	Conditions
1	Polished	Emery paper (#600)
2	Passivated	20% HNO_3, 50℃, 1hr
3	Electropolished	85% Phosphoric acid + Eloectro Glo® EG300 (3+1), 60℃, 1000A·m^{-2} anode 10min. → 300A·m^{-2} cathode 5min.
4	Electrolyzed in Fe (III)·Cr(VI) solution	10% $Na_2Cr_2O_7$ + 0.5% $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ solution, 30℃, 200A·m^{-2} anode 10min. → 300A·m^{-2} cathode 5 min.
5	Electrolyzed in sulfuric acid	1% H_2SO_4, 30℃, 200A·m^{-2} anode 10min. → 300A·m^{-2} cathode 5 min.

Table 4-3 Corrosion test conditions of GOD addition evaluation method in laboratory.

Test solution	Temperature	Duration
Synthetic seawater (ASTM D1141-86) + Glucose oxidase (GOD) 1mg·l^{-1} + Glucose 10g·l^{-1}	30°C	168hr

4.2.2 膜電位の測定

$Fe(OH)_3$ および Cr_2O_3(いずれも試薬特級)のそれぞれに対して PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)製粉末状繊維(ダイキン製)を 3wt%となるように添加して、めのう製乳鉢を用いて細かく粉砕してよく混合した後、油圧装置を用いて 200N/mm^2 で加圧圧縮することにより、20mm$^{\phi}$×1mm^t の円板状の $Fe(OH)_3$ および Cr_2O_3 人工膜を作成した。なお、PTFE 粉末の混合比が 1～10mass%の範囲においては膜電位に影響しないことが γ-FeOOH を用いて幸ら[3]により確認されている。

膜電位の測定実験は、Figure 4-1 に示した装置を用いて行った。右側のセルに基準となる 10^{-2}M KCl 溶液(II)を入れ、左側のセルにおいて 10^{-4}M、10^{-3}M、10^{-2}M、10^{-1}M、および 10^{0}M の KCl 溶液(I)と濃度を変化させて、対象とする膜を介して右側セルと左側セルを接触させ、25°C において膜を介した 2 つの KCl 溶液間の電位差をそれぞれのセルに設置した飽和カロメル電極間の電位差として電位差計を用いて測定することにより、膜電位(Δφ)を測定した。なお、比較のために市販のアニオンおよびカチオン交換膜 (旭化成製、AM および CM 膜)についても同様に膜電位を測定した。膜電位の測定にはほぼ定常状態に達する約 10min.後の測定値を採用した。また、アニオン選択性膜およびカチオン選択性膜で隔てた左右のセルに 0.01M KCl 溶液を入れて、両側に設置した Pt 電極間にガルバノスタットにより定電流を印加した場合の膜電位変化についても測定した。なお、使用した KCl 溶液の pH は溶液の濃度には依存せず、約 5.4～5.5 であった。

また、膜のイオン選択性について吸着酸素酸イオンの影響が報告[4]されており、MoO_4^{2-}

を吸着させた Cr_2O_3 人工膜を次のようにして作成した。つまり、膜電位を測定した Figure 4-1 の装置を用いて、0.1mol/l Na_2MoO_4 溶液を左右両側のセルに入れて、Cr_2O_3 人工膜で介して、両側に設置した白金電極間に電流密度 1A/m^2 でカソードおよびアノードの両方向にそれぞれ 0.5h 通電することで、MoO_4^{2-} イオンを吸着させた Cr_2O_3 人工膜とした。

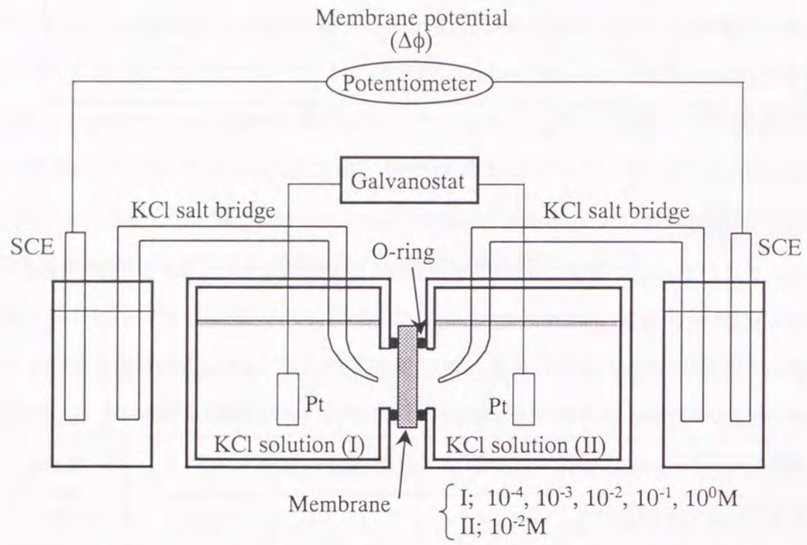


Figure 4-1 Scheme of the system to measure the membrane potential.

4.3 結果

4.3.1 各種表面処理材の電位貴化挙動

各種の表面処理を行った SUS 316L ステンレス鋼試験片の人工海水中および酸化酵素 GOD を添加する実験室的耐食性評価試験液中での腐食電位の測定結果を Figure 4-2 に示す。Figure 4-2 においては試験開始後 168h 経過時点まででの、最高到達電位でまとめて示した。人工海水中での腐食電位は、No.4 処理である含 Fe(III)Cr(VI)溶液中電解処理材が若干低いものの、いずれの処理についても、-0.2V vs. SCE 程度で一定しており、単なる人工海水浸漬では特に時間的な変化も見られなかった。ところが、酸化酵素 GOD を基質であるグルコースとともに人工海水中に添加して好気性従属栄養性細菌の代謝反応

を人工的に模擬する実験室的耐食性評価試験液中では、いずれの処理も時間の経過とともに腐食電位が貴化した。No.1～No.3 および No.5 処理では、試験開始後 10～20h 程度で+0.25～0.35V vs. SCE まで腐食電位が貴化し、その後 50h が経過するまでの間に、ホルダーとの間でのすきま腐食の発生によると思われる急激な腐食電位の卑化が観察された。実際に、試験後に試験片表面を確認したところ、すきま腐食の発生が見られた。一方、No.4 処理である含 Fe(III)Cr(VI)溶液中電解処理材については、人工海水中に比較して GOD 添加による耐食性評価試験液中では腐食電位が高くなるものの、他の処理に比較してその傾向は小さく、試験開始後 20h で 0V vs. SCE 程度まで次第に貴化し、その後は-0.05～0V vs. SCE 程度で一定していた。試験後の試験片表面の観察では、すきま腐食の発生は見られなかった。

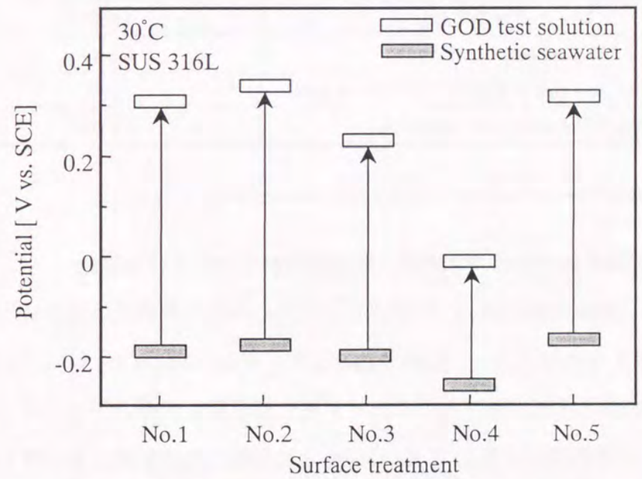


Figure 4-2 Effect of surface treatment to the corrosion potential in synthetic seawater and GOD test solution
(In GOD test solution = noblest potential during test period)

また、50l×50w×4t の SUS 316L 鋼試験片に、No.1～No.5 処理を行い、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)製のマルチクレビス治具を取り付けて、自然海水(和歌山県海南市海岸付近の海面下 5m 程度の表層水より採取)を流量 0.5L/min でポンプで汲み上げて、

連続的に通水している試験水槽(容積 170L)内に浸漬し、半年間のすきま腐食試験を実施した。その結果、Table 4-4 に結果を示したように、No.1～3 および No.5 処理ではすきま腐食が発生したが、No.4 処理ではすきま腐食の発生には至らず、また腐食電位も 0V vs. SCE 程度で一定していた。

そこで、これらの処理のうちで腐食電位貴化挙動の異なる No.4 処理について、No.1 処理の研磨処理材を比較材として、電気化学的検討および表面皮膜の分析を行い、その腐食電位貴化抑制作用について検討した。

Table 4-4 Results of crevice corrosion test in natural seawater with surface treated specimens

Surface treatment	Crevice corrosion test results (6 months)
No. 1 (Polished)	25/40
No. 2 (Passivated)	18/40
No. 3 (Electropolished)	16/40
No. 4 (Electrolyzed in Fe(III)Cr(VI) solution)	0/40
No. 5 (Electrolyzed in H_2SO_4)	21/40

4.3.2 研磨材および含 Fe(III)Cr(VI)溶液中電解処理材の電気化学的挙動

Figure 4-3 に、研磨処理材(No.1 処理)と含 Fe(III)Cr(VI)溶液中電解処理材(No.4 処理)の Ar 脱気人工海水中でのアノード分極挙動を示す。また、Figure 4-4 には人工海水中および GOD 添加耐食性評価試験液中でのカソード分極挙動を示す。アノード分極挙動については、No.1 研磨処理材に比して No.4 電解処理材の不働態保持電流が若干低いものの、ともに孔食電位は+0.35V vs. SCE 程度で、特に大きな相違は見られなかった。ところが、Figure 4-4 に示したように、カソード分極挙動を比較してみると、No.4 電解処理材は No.1 研磨処理材に比較して、人工海水中、GOD 添加耐食性評価試験液中ともにカソード分極が抑制されていることがわかった。つまり No.4 電解処理材では、カソード分極が抑制されるために、好気性従属栄養性細菌の影響でカソード反応が促進され研磨処理材では腐食電位が貴化するような場合でも、No.4 電解処理材は腐食電位の著しい貴化を抑制する作用を有している可能性が考えられた。

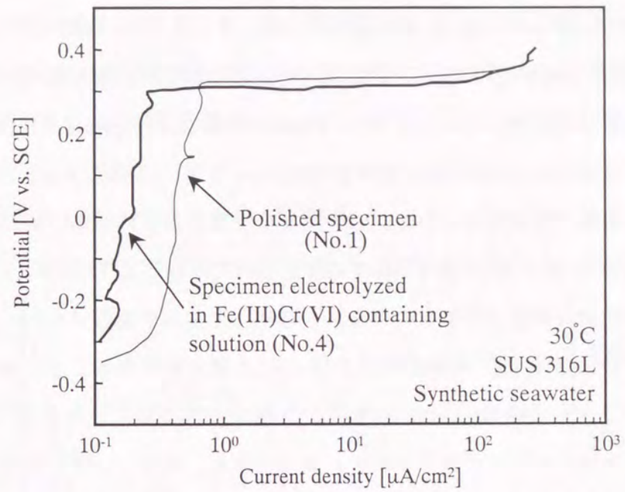


Figure 4-3 Anodic polarization curves of No.1 and No.4 specimens in deaerated synthetic seawater

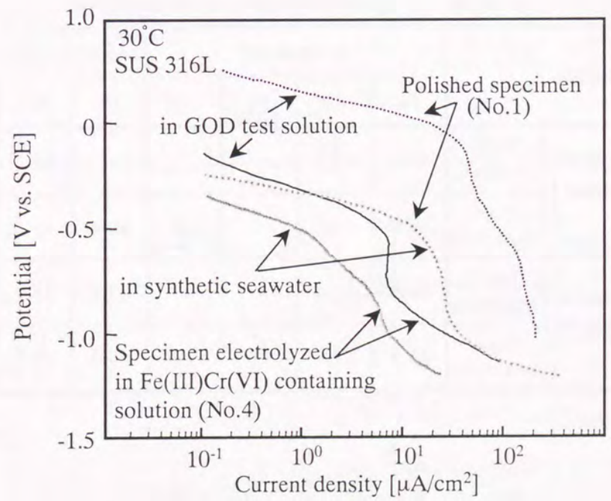


Figure 4-4 Cathodic polarization curves of No.1 and No.4 specimens in synthetic seawater and GOD test solution

そこで、No.4 電解処理によって表面に形成する皮膜について、XPS および SIMS を用いて皮膜解析を行った。Table 4-5 には、XPS による研磨処理材(No.1 処理)と含 Fe(III)Cr(VI)溶液中電解処理材(No.4 処理)の GOD 添加耐食性評価試験液への浸漬前後の表面皮膜の分析結果をまとめた。さらに、Figure 4-5 および Figure 4-6 には、研磨処理材(No.1 処理)と含 Fe(III)Cr(VI)溶液中電解処理材(No.4 処理)の皮膜の SIMS による深さ方向での元素分布を調べた結果を示した。XPS による皮膜最表面の元素分析からは、No.1 研磨処理材では Cr が 69.0 at%と多く、No.4 電解処理材では逆に Cr は 31.5 at%で Fe 68.5 at%となり、主要元素の構成が逆転している。さらに、どちらの処理についてもスペクトルからは最表面の状態は Fe^{3+}-水酸化物および Cr^{3+}-水酸化物であることが確かめられた。また、Ar スパッター後は No.1 研磨処理材で Cr 濃度が低下していること、およびスペクトルから金属状態のピークが観察されていることから、皮膜としては非常に薄く、一方 No.4 電解処理材ではスパッター後も特に変化は見られず、研磨処理に比較して厚い皮膜となっていることが示唆された。

Table 4-5 Results of XPS analysis. (at %)

Specimen		As received				After Ar sputtering for 5 sec.			
		Fe	Cr	Ni	Mo	Fe	Cr	Ni	Mo
As treated (before immersion test)	No.1 treatment	68.5	31.5	-	-	61.0	39.0	-	-
	No.4 treatment	30.0	69.0	-	1.0	49.4	43.4	6.6	0.6
After immersion in GOD test solution for 24hr	No.1 treatment	67.6	32.4	-	-	63.6	36.4	-	-
	No.4 treatment	23.6	71.9	3.9	0.6	49.0	39.7	10.6	0.7

Figure 4-5 および 4-6 に示したように、SIMS による表面皮膜の深さ方向での元素分布を調べた結果、No.1 研磨処理材では表面の酸化皮膜の厚さは 3nm 程度と非常に薄く、また最表面は XPS の結果と同様に Cr 主体の皮膜となっており、内層では単調に皮膜中の

Cr 濃度は低下していることがわかる。一方、No.4 電解処理材は表面皮膜が 15nm 程度と No.1 処理材の表面皮膜に比べて厚く、また最表面では Fe 主体の皮膜であるが、内層では Cr の濃化が見られ、若干の Mo が含有された Cr-O の皮膜であり、外層 Fe、内層 Cr 主体の酸化物層からなる二層皮膜構造となっていることがわかった。

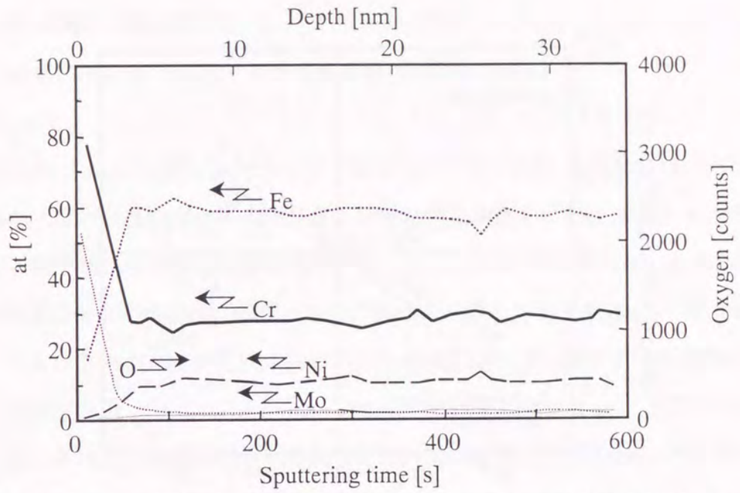


Figure 4-5 Elemental distributions in the surface film of the polished (No.1) specimen analyzed by SIMS

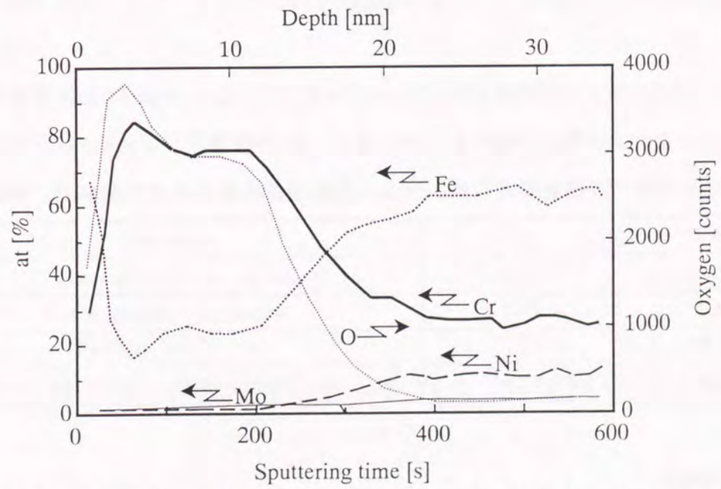


Figure 4-6 Elemental distributions in the surface film of the electrolyzed (No.4) specimen analyzed by SIMS

次に、このような内・外層皮膜を模擬した人工膜を作成し、それらのイオン選択性を調査した。人工的に作成した $Fe(OH)_3$ 膜および MoO_4^{2-} イオンを吸着させた Cr_2O_3 膜の膜電位を測定した結果を、アニオン選択性膜およびカチオン選択性膜の結果とともに Figure 4-7 に示す。

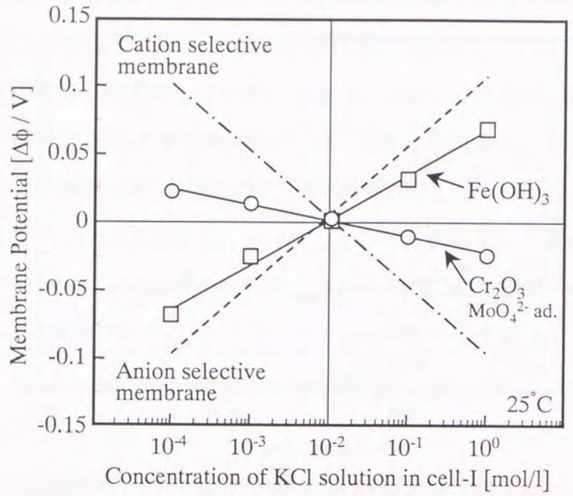


Figure 4-7 Membrane potential of $Fe(OH)_3$ and Cr_2O_3 adsorbed MoO_4^{2-} ion

ここで、定温・定圧の電流が流れていない条件下で、KCl 溶液/膜/KCl 溶液間のような 1 価-1 価型でかつ一種類の電解質のみの場合、膜/溶液界面で Donnan 膜平衡が成り立ち、液中の化学種の活量が濃度に等しいような低濃度溶液条件下において、膜電位は次式で示される[5]。

$$\Delta\phi = \phi_I - \phi_{II}$$

$$= -(t_+ - t_-)\cdot(RT/F)\cdot\ln(C_I/C_{II}) \qquad (式\ 4\text{-}1)$$

$$t_+ - t_- = 1 \qquad (式\ 4\text{-}2)$$

$\Delta\phi$: 膜電位

ϕ_I: 溶液Iの内部電位

ϕ_{II} : 溶液IIの内部電位

R: ガス定数

t_+ : カチオン(K^+)の輸率

t_- : アニオン(Cl^-)の輸率

T: 絶対温度

C_I: I セル側の溶液濃度

C_{II}: 基準になる II セル側の KCl 溶液濃度

したがって、$\Delta\phi$ を $\log(C_I/C_{II})$ に対してプロットすれば、$t_+=1$ すなわち理想的なカチオン選択膜ならば勾配-59.2mV/decade の直線が得られ、また逆に $t_-=1$ すなわち理想的なアニオン選択膜であれば直線の勾配は 59.2mV/decade となる。そこで、Figure 4-7 中に示した直線の傾きから、それぞれの膜のイオンの輸率を計算した結果を Table 4-6 にまとめた。

実際、市販のカチオン選択性膜は陽イオンの輸率(t_+)が 0.92、陰イオンの輸率(t_-)が 0.08、アニオン選択性膜は t_+ が 0.07、 t_- が 0.93 であり、それぞれカチオンおよびアニオンに対する選択性のあることが確かめられた。また、 $Fe(OH)_3$ 膜は t_+ が 0.21、t_- が 0.79 でアニオン選択性を示し、MoO_4^{2-} イオンを吸着させた Cr_2O_3 膜 では t_+ が 0.60、t_- が 0.40 で不完全ながらもカチオン選択性を示した。この結果から、$Fe(OH)_3$ 膜はアニオン選択性膜的性質を、また MoO_4^{2-} イオンを吸着させた Cr_2O_3 膜は、カチオン選択性膜的性質を有しているものといえる。

Table 4-6 Transport number calculated from membrane potential in KCl solution

Membrane	t_+	t_-
Cation selective membrane	0.92	0.08
Anion selective membrane	0.07	0.93
$Fe(OH)_3$ membrane	0.21	0.79
Cr_2O_3 membrane adsorbed MoO_4^{2-} ion	0.60	0.40

さらに、Figure 4-1 に示した装置を用いて、0.1M KCl 溶液の入ったセル中で、カチオン選択性膜を介して両側に配置した Pt 電極間にガルバノスタットで定電流を印可した場合と、アニオン選択性膜とカチオン選択性膜を複合させて、いわゆるバイポーラ膜を用いた場合の両者について、印加電流と膜電位との関係を Figure 4-8 に示す。ここで、中央の膜の左側に鋼が接しているものと仮定して、右側セルから左側セルに電流が流れる場合をカソード電流(鋼に向かって流れる電流)、左側セルから右側セルに向かって流れる電流をアノード電流(鋼から流れ出る電流)として表記している。カチオン選択性膜単独ではアノードおよびカソード電流ともに流れて、特に整流作用は見られない。ところが、アニオン選択性膜とカチオン選択性膜を組み合わせて、鋼側にカチオン選択性膜、溶液側にアニオン選択性膜が接しているものと仮定すると、アノード電流に対しては特に影響を及ぼさないが、カソード電流に対しては整流作用が見られた。すなわち、このような鋼側にカチオン選択性膜、溶液側にアニオン選択性膜となるバイポーラ膜はカソード分極に対する膜抵抗が大きいものといえる。

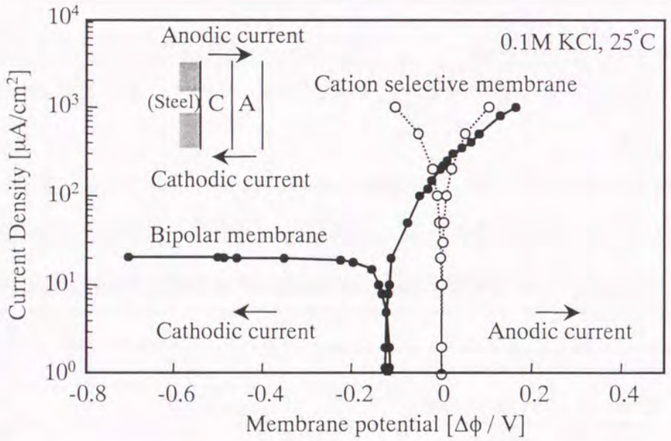


Figure 4-8 Rectification of cathodic current by bipolar membrane

4.4 考察

GOD を添加した耐食性評価試験液中において、各種の表面処理を施したステンレス鋼の腐食電位変化挙動を検討した結果、研磨処理材、不働態化処理材、電解研磨材および硫酸中電解処理材のいずれも腐食電位は貴化し、実際の自然海水中浸漬試験においてもすきま腐食の発生に至った。しかし、含 Fe(III)Cr(VI)溶液中電解処理材(No.4 処理)のみは、GOD 添加耐食性評価試験液中において、腐食電位が-0.05～0V vs. SCE 程度で一定し、著しい腐食電位貴化は観察されず、また実際の自然海水中においても腐食電位は同様に 0 V vs. SCE 程度で一定であり、すきま腐食の発生には至らなかった。

さらに、電気化学的検討からは、研磨処理(No.1 処理)材に比較して、含 Fe(III)Cr(VI)溶液中電解処理(No.4 処理) 材は、カソード反応抑制効果を有していることが確認され、No.4 処理で形成された皮膜中の元素分布を分析したところ、外層は Fe 主体で、内層に Cr が濃化した層の存在する二層構造皮膜であることが分かった。

ところで、皮膜のイオン選択性と腐食挙動との関係について、耐候性鋼のさび層における検討が知られている。例えば、鈴木ら[6]は X 線的に非晶質な人工さびの膜電位を KCl 溶液中において測定した結果、アニオン選択性を示すことを明らかにした。また、余村ら[7]は人工的な沈殿法により作成した各種の酸化鉄(II)、酸化鉄(II, III)および酸化鉄(III)膜の KCl 溶液中での膜電位を測定し、酸化鉄(II)および酸化鉄(III)膜はアニオン選択的であるが、酸化鉄(II, III)膜はカチオン選択性を示すことを明らかにし、さらに、陽イオン選択性皮膜下では腐食反応は抑制されるとしている[8]。山下ら[9]は、耐候性鋼のさび層の主要構成物質であるオキシ水酸化鉄を中心に、そのイオン選択性と吸着酸素酸の影響について検討し、さらに幸ら[3]は耐候性鋼中の Cr 置換ゲーサイト中の Cr 量とイオン選択性の観点から、耐鋼性鋼における安定さび層の防食作用機構について、バイポーラ膜モデルを用いて考察している。M. Sakashita ら[10]は外層にカチオン選択性膜で内層にアニオン選択性膜となるバイポーラ膜が鋼の腐食反応において不働態化をもたらすものと説明している。また、含 Cl^-水溶液環境下において、一般にステンレス鋼はγ-FeOOH を主体とするいわゆるもらいさびの直下で孔食等の局部腐食感受性が高まることが経験的に知られているが、もらいさびがアニオン選択性を有しているために、Cl^-がステンレス鋼/もらいさび界面で濃縮しやすくなることが原因として考えられている[11]。

そこで、膜のイオン選択性の観点から、カソード反応に及ぼす 含 Fe(III)Cr(VI)溶液中

電解処理(No.4 処理) 材表面に形成した皮膜の影響について検討し、耐 MIC 性向上機構について考察する。

まず、異なるイオン選択性を示す二つの皮膜が複合したバイポーラ膜による金属表面の電気化学反応への影響について考える。Figure 4-9 に模式図を示すように、金属側にアニオン選択性膜、溶液側にカチオン選択性膜となる場合、アノード分極による膜抵抗の大きいことが従来から指摘されている [7]が、逆に金属側にカチオン選択性膜、溶液側にアニオン選択性膜となる場合はカソード反応が抑制されるものと考えられる。実際、Figure 4-6 に示した結果からも、金属側にカチオン選択性膜、溶液側にアニオン選択性膜と仮定した場合には、金属側に流入する電流、すなわちカソード電流に対する整流作用を有することが確かめられ、このようなバイポーラ膜はカソード分極を抑制する作用のあることがわかる。

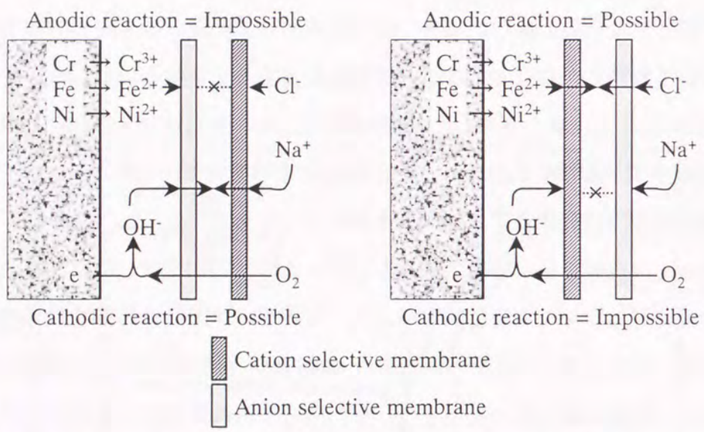


Figure 4-9 Suppression model of anodic and cathodic reactions by the bipolar membrane

そこで、実際にカチオン選択性膜とアニオン選択性膜を組み合わせてバイポーラ膜を作成し、SUS 316L 試験片表面にセットして、カソード分極曲線を測定した。カソード分極曲線を Figure 4-10 に示すように、金属側にアニオン選択性膜、溶液側にカチオン選択性膜となる場合には、カソード反応に対しては影響を及ぼさないが、逆に金属側がカチ

オン選択性膜で、溶液側がアニオン選択性膜となる場合にはカソード反応が著しく抑制される傾向が確認された。また、Figure 4-10 中には含 Fe(III)Cr(VI)溶液中電解処理(No.4 処理) 材のカソード分極挙動もあわせて示したが、金属側がカチオン選択性膜で、溶液側がアニオン選択性膜となるバイポーラ膜のカソード分極挙動とよく一致することが分かる。

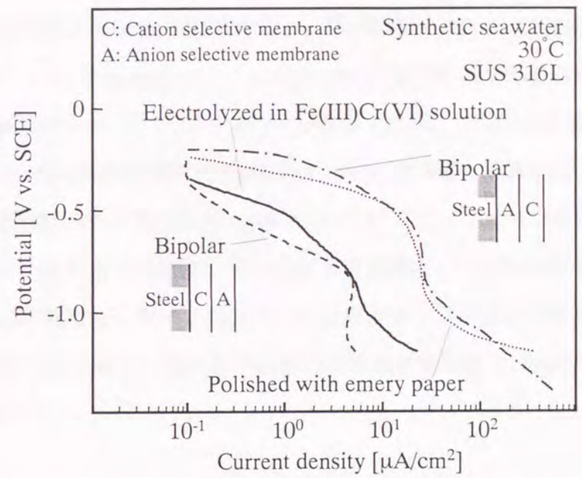


Figure 4-10 Cathodic polarization curves of specimens electrolyzed in Fe(III)Cr(VI) containing solution and covered with bipolar membrane.

Figure 4-7 に示したように $Fe(OH)_3$ 膜はアニオン選択性を示し、MoO_4^{2-}イオン吸着の Cr_2O_3 膜もカチオン選択的性質を示すことを確かめている。さらに含 Fe(III)Cr(VI)溶液中電解処理(No.4 処理) 材の皮膜解析の結果からは、外層に Fe 主体の層が、内層には Cr 濃化層が存在していることと考え合わせると、No.4 処理によって形成される皮膜は、内層にカチオン選択性膜で外層にアニオン選択性膜となったバイポーラ皮膜である可能性が考えられる。なお、M. Sakashita ら[12]および Y. C. Lu ら[13]は耐鋼性鋼におけるさび層について、アニオン選択性の内層とカチオン選択性の外層からなるアノード溶解抑制タイプのバイポーラ膜モデルを提案し、耐候性鋼における腐食速度の低下に対して考察をし

ており、一方、幸ら[3]は逆に耐候性鋼の安定さび層はアニオン選択性の外層とカチオン選択性の内層であるバイポーラ膜であるとの結果を示し、今回得られた結果と同様にカソード反応抑制によって耐候性が維持されるとの考えを示している。

そこで、第二章において示したように、微生物が代謝を行うことによってカソード反応が促進され、腐食電位が貴化し結果的に局部腐食の発生に至るメカニズムを考えると、Figure 4-11 に模式的に示したようなバイポーラ皮膜が形成された場合には、カソード反応は抑制されるために、微生物の影響があってカソード反応が促進されるような場合でも腐食電位の貴化は低いレベルで抑制され、結果的に孔食やすきま腐食等の局部腐食の発生には至らないことが期待される。

このように、含 Fe(III)Cr(VI)溶液中電解処理(No.4 処理) 材が、GOD 添加耐食性評価試験液中において腐食電位の貴化が少なく、また自然海水浸漬においても優れた耐食性を示したのは、表面に形成された二層構造皮膜が、外層にアニオン選択性膜、内層にカチオン選択性膜であるバイポーラ膜的性質を有しているため、カソード反応が抑制された結果であるものと考えられる。したがって、このようなカソード反応を抑制する作用を有した表面皮膜は、腐食電位の貴化が起こりにくく、優れた耐 MIC 性を示すことが期待される。

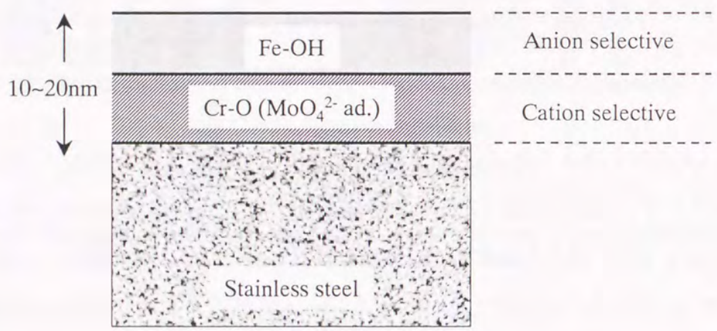


Figure 4-11 Model of surface film (bipolar membrane) formed by electrolysis in Fe(III) Cr(IV) containing solution

4.5 結言

SUS 316L 鋼に対して、研磨、不働態化、電解研磨、 含 Fe(III)Cr(VI)溶液中電解および硫酸中電解処理を行い、自然海水中における腐食電位の貴化現象に及ぼす影響について検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 研磨、不働態化、電解研磨および硫酸中電解処理材は、いずれも GOD 添加による耐食性評価試験液中において腐食電位が貴化し、自然海水浸漬試験においてもすきま腐食が発生する。

(2) 含 Fe(III)Cr(VI)溶液中電解処理材は、GOD 添加による耐食性評価試験液中において腐食電位は 0 V vs. SCE 程度までしか貴化せず、自然海水中浸漬試験でもすきま腐食の発生には至らない。

(3) 含 Fe(III)Cr(VI)溶液中電解処理により、SUS 316L 鋼表面には外層に Fe-OH 主体の層、内層に Cr 濃化層となる二層構造皮膜が形成する。

(4)外層アニオン選択性膜、内層カチオン選択性膜となるバイポーラ膜はカソード反応を抑制する効果を有する。このため、このようなバイポーラ膜は、微生物の影響によるカソード反応の促進によって起こる腐食電位の貴化を抑制し、優れた耐 MIC 性を示すものと考えられる。

【参考文献】

1) JIS G-0577: 日本規格協会, (1981)

2) ASTM D1141-86: Annual book of ASTM standards, ASTM, Philadelphia (1990).

3) 幸 英昭, 山下正人, 藤原幹男, 三澤俊平: 材料と環境, **47** (1998), 186.

4) 坂下雅雄, 佐藤教男: 防食技術, **28** (1979), 450.

5) 花井哲也: 膜とイオン, 化学同人 (1978), 285.

6) 鈴木一郎, 増子昇, 久松敬弘: 防食技術, **20** (1971), 319.

7) 余村吉則, 坂下雅雄, 佐藤教男: 防食技術, **28** (1979), 64.

8) 坂下雅雄, 余村吉則, 佐藤教男: 電気化学, **45** [3] (1977), 165.

9) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三澤俊平: 鉄と鋼, **83** (1997), 448.

10) M. Sakashita and N. Sato: *DENKI KAGAKU*, **45** [12] (1977), 744.

11) 幸 英昭: 腐食防食'91 講演集, (1991), 225.

12) M. Sakashita and N. Sato: *Corrosion Science*, **17** (1977), 473.

13) Y. C. Lu and C. R. Clayton: *Journal of Electrochemical Society*, **132** (1985), 2517.

第 5 章　実験室的 MIC 再現試験法による事例解析と評価

5.1 緒言

自然海水中において、ステンレス鋼の腐食電位が著しく貴化し、局部腐食の感受性が高くなる現象に関し、ステンレス鋼表面に付着する好気性従属栄養性細菌の代謝反応における中間生成物である過酸化水素の影響によるものであることを示すとともに、酸化酵素を用いることにより自然海水における腐食性の厳しさを再現できる耐食性評価試験法を考案した。この耐食性評価試験法により、各種のステンレス鋼の耐海水性を実験室レベルで迅速に評価できることを確かめ、また本試験法の淡水環境への適用についても検討し、各鋼種における MIC 発生の限界環境条件を塩化物イオン濃度により示した。

一方、実際のプラント等におけるステンレス鋼の MIC 事例では、その溶接部において発生頻度の高いことが知られている[1]。例えば、国内でのステンレス鋼溶接部における微生物腐食の事例として菊地ら[2, 3, 4]は、廃水処理設備の SUS 304 鋼製配管(厚さ 3mm)の溶接継手部数箇所から使用後約 60 日で漏洩が発見された例を報告している。断面マクロ観察の結果では、内面流体側の開口部は狭く、中に入るにつれて広くなるという MIC での特徴的な形態を示し、溶接金属部では γ 相および場所によっては δ-フェライト相が優先的に腐食していたと報告している。溶接部二相組織における γ 相あるいは δ-フェライト相の選択腐食に関しては、従来から多くの報告例がある[5]が、その詳細については不明な点が多く、ケースによって δ-フェライト相が溶解する場合と γ 相が溶解する場合のどちらもが報告されている。例えば、S. W. Borenstein[6]は、Figure 5-1 に示すように δ-フェライト相が残る場合と、Figure 5-2 に示すようにオーステナイト相が残存する場合を示し、オーステナイトステンレス鋼の溶接部二相組織における MIC ではどちらの相においても腐食は起こり得るものであり、また溶接金属部におけるフェライト量による相関は見られないとしている。J .C. Danko[7]らは δ-フェライト相の選択溶解事例を示しており、さらに C. M. Felder ら[8]は δ-フェライトが溶解した事例と、逆に γ 相が選択的に溶解して δ-フェライト相のスケルトンが観察できた事例とを報告している。さらに、S. W. Borenstein[9]は、300 シリーズのステンレス鋼の溶接部における二相組織は単相組織よりも MIC 感受性が高いと指摘している。また、J. C. Danko[10]は MIC に及ぼす 304 及び 316 鋼の製造工程および金属学的因子の影響について考察し、溶接時における前処理として

の表面処理(グラインダーや機械切削)は、残留応力や表面粗さに影響することから MIC 感受性への影響が大きく、また溶接酸化スケールも耐食性を劣化させるものであると指摘している。

そこで本章では、実際に経験したステンレス鋼製配管の溶接部における MIC と考えられる事例の解析を行った結果を示し、さらに第 3 章において示した酸化酵素添加による耐食性試験方法の溶接部 MIC 発生挙動の評価への適用を試み、その結果について考察した。さらに、二相組織の選択溶解となる影響因子について二、三の考察を加えた。また、溶接酸化スケールの耐 MIC 性への影響についても合わせて検討した。

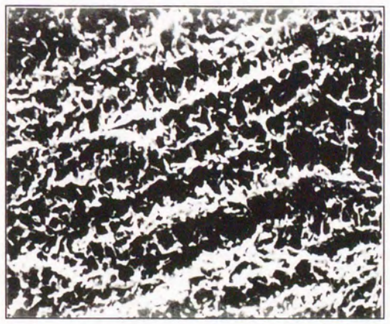


Figure 5-1 Case history of MIC in stainless steel weld metal
(γ phase was preferentially attacked / S.W.Borenstein, Corrosion/88, No. 78)

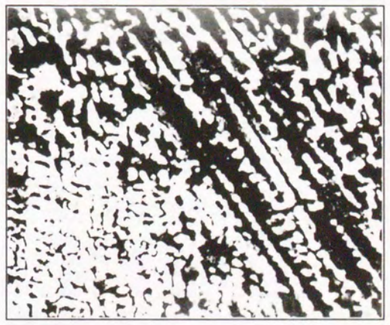


Figure 5-2 Case history of MIC in stainless steel weld metal
(δ-ferrite phase was preferentially attacked / S.W.Borenstein, Corrosion/88, No. 78)

5.2 ステンレス鋼溶接部における MIC 事例解析

5.2.1 ケース 1

Table 5-1 に組成を示した SUS 304L 鋼製のステンレス配管ライン(肉厚 3.0'mm)において、水圧テストを実施後、満水状態で保管して、約 1 ヵ月後に 5 箇所で漏洩が見つかった。漏洩部の目視検査の結果では、いずれも溶接部であることがわかった。水圧試験に使用した水は、Table 5-2 に示すように、Cl^-イオン濃度は 150mg/l、pH8.0 であり、常温においては SUS 304 クラスで十分に耐食性は有しているものと考えられた。しかし、Figure 5-3 に腐食部の断面観察結果を示すように、溶接金属部において激しい腐食が見られ、またミクロ観察の結果では δ-フェライト相と思われる部分のみが選択的に腐食していた。水圧試験に使用した水と同じ水源から採取した水から、好気性従属栄養性細菌と鉄酸化細菌が分離されたものの、このケースではどの細菌が腐食に対して作用したのかまでは明らかにできなかった。

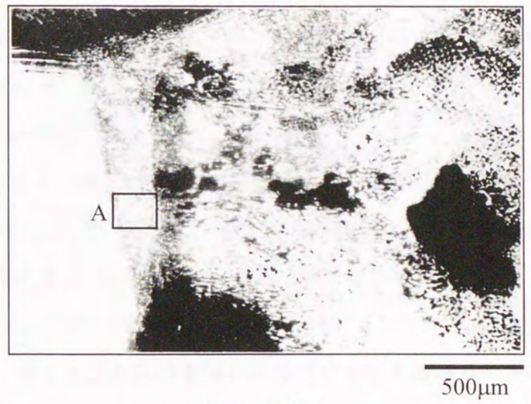
Table 5-1 Chemical composition of sample in Case 1 (mass%)

	C	Mn	Cr	Ni
SUS 304L	0.021	1.40	18.56	9.58

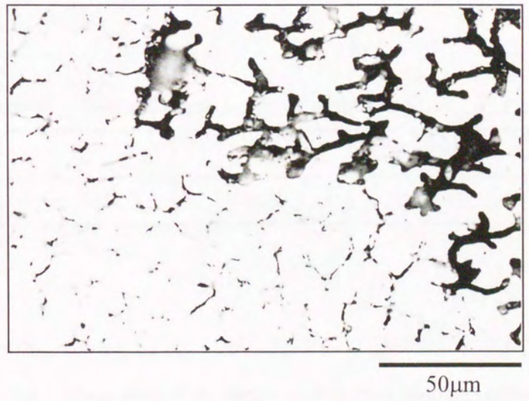
Table 5-2 Chemistry of the water used in hydraulic test (Case 1)

Cl^-	SO_4^{2-}	pH	Conductivity	$[SO_4^{2-}]/[Cl^-]$*
150 mg/l	190 mg/l	8.04	1230 μS/cm	0.47

*; (mol/l)/(mol/l)



(a) Macro image



(b) Magnified view of area A

Figure 5-3 Micrograph of cross sectioned weld metal in Case 1
(δ-ferrite phase was preferentially attacked)

5.2.2 ケース 2

Table 5-3 に組成を示した SUS 304L 鋼製のステンレス配管(肉厚 6.5'mm)の 308L 溶接棒を用いた TIG 溶接部において、水圧試験後に排水して 6 ヶ月放置した後に通水を開始したところ、漏洩が発見された。溶接部における腐食個所は、管 6 時方向であり、排水後の水抜きが完全ではなく一部に残留水があり、そこで腐食が発生したものと推定された。水圧試験に使用された水は Table 5-4 に組成を示したように、Cl^-イオン濃度は 24mg/l、pH7.6 であり、ケース 1 と同様に通常であれば SUS 304 クラスで十分に耐食性を有しているものと考えられた。なお、溶接施工後、溶接部全数について非破壊検査(放射線透過試験および浸透探傷検査)を行い、すべて基準を満足していた。

漏洩個所のサンプルを切り出して、断面観察を行ったところ、Figure 5-4 に示すように、溶接金属部において大きく腐食孔が進行し、ミクロの観察結果から γ 相が選択的に腐食し、δ-フェライト相のスケンルトンが残存していることがわかった。なお、ケース 2 においても水圧試験に利用した水から数種類の好気性従属栄養性細菌の存在が確認された。

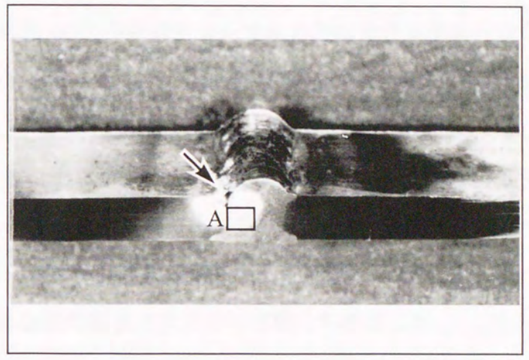
Table 5-3 Chemical composition of sample in Case 2 (mass%)

	C	Mn	Cr	Ni
SUS 304L	0.023	1.16	18.30	10.00

Table 5-4 Chemistry of the water used in hydraulic test (Case 2)

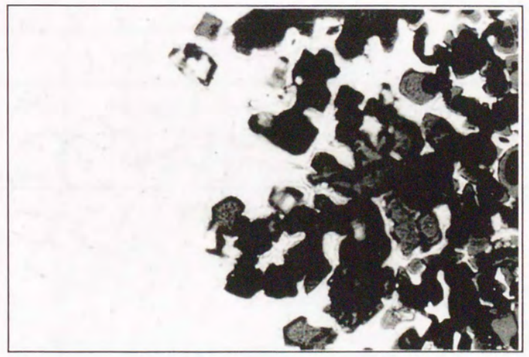
Cl^-	SO_4^{2-}	pH	Conductivity	$[SO_4^{2-}]/[Cl^-]$*
24 mg/l	8 mg/l	7.60	310 μS/cm	0.12

*; (mol/l)/(mol/l)



10mm

(a) Macro image



50μm

(b) Magnified view of area A

Figure 5-4 Micrograph of cross sectioned weld metal in Case 2
(γ phase was preferentially attacked)

5.3 実験方法

5.3.1 供試材

酸化酵素を用いて好気性細菌の代謝反応を模擬することで、腐食電位の貴化を生じさせ、ステンレス鋼の耐 MIC 性を実験室レベルで評価できる耐食性試験方法に関して、ステンレス鋼溶接部における耐 MIC 性評価への適用性について検討した。Table 5-5 に組成を示した SUS 304 鋼を母材として、SUS Y308 製の溶接棒を用いて TIG によるビードオンプレート溶接をし、そこから Figure 5-5(a)に示した形状の溶接部を中央に含んだマルチクレビステスト用の試験片を切り出した。溶接条件を Table 5-6 に示す。なお、5.3.3 で説明する溶接酸化スケールによる耐食性への影響を検討するために Figure 5-5(b)に示した形状の As weld 表面の酸化スケール付試験片も作成した。

Table 5-5 Chemical composition of base metal and welding consumable used in this study

(mass%)

	C	Mn	Cr	Ni
SUS 304 (Base metal)	0.060	1.17	18.26	8.35
SUSY 308 (Welding consumable)	0.041	1.85	20.31	9.85

Table 5-6 Welding conditions

Welding Method	Welding consumable	Shielding gas	Welding current (A)	Welding voltage (V)	Welding velocity (cm/min)	Heat input (J/cm)
GTAW	Y308 3.0mmϕ	1. 100% Ar 2. 0.02%O_2+Ar 3. 0.05%O_2+Ar 4. 0.10%O_2+Ar 5. 0.50%O_2+Ar	120	14.5	10.5	9940

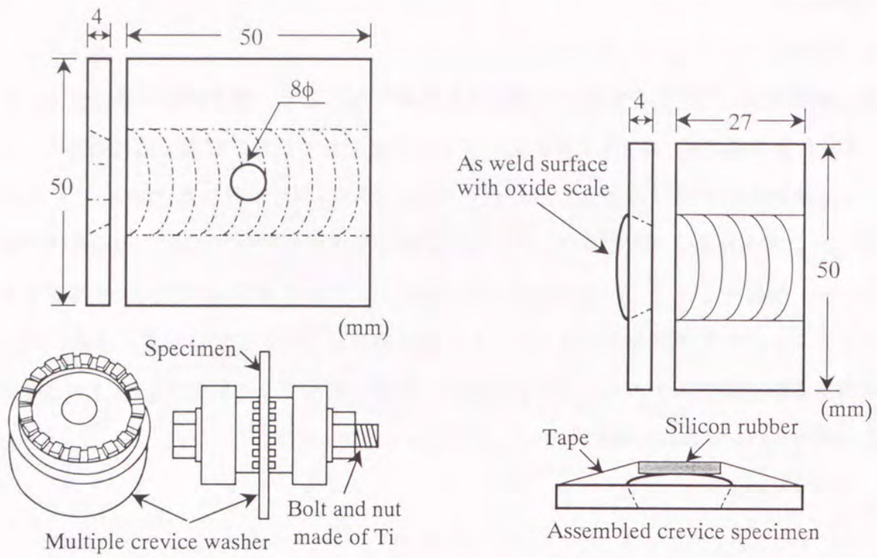


Figure 5-5 Schematic illustration of crevice specimen with weld metal

また、溶接部における二相組織の選択溶解の現象に対して、電気化学的な検討を加えることを目的に、Table 5-7 に組成を示した SUS 316L と SUS 444 鋼を用いた。これらの 2 鋼種は、ほぼ同等の Cr および Mo 添加量であるが、Ni 量が異なっており、それぞれオーステナイトとフェライトの組織になっている。そこで、これらの一般規格品で入手のしやすい 2 鋼種を用いて、耐食性に及ぼす組織の影響について電気化学的検討を加えた。

Table 5-7 Chemical compositions of stainless steels used in electrochemical test (mass%)

	C	Mn	Cr	Ni	Mo
SUS 316L	0.016	1.49	16.4	13.4	2.12
SUS 444	0.004	0.54	18.4	-	2.43

5.3.2 酸化酵素添加による耐食性評価試験方法

第 3 章において示した酸化酵素添加による耐食性評価試験方法を用いて、304/308 溶接部の MIC 発生挙動について検討した。Table 5-8 に耐食性評価試験の条件をまとめて示す。前節での事例の解析で示したように、ケース 1 では δ-フェライト部が選択的に腐食しており、ケース 2 ではオーステナイト相部分が腐食していた。そこで、これらの事例の水質で Cl^- と SO_4^{2-} イオン濃度に違いが見られたことから、Cl^- を 20mg/l で固定して SO_4^{2-} イオン濃度を変化させた場合の腐食挙動への影響について検討することとした。さらに、アノード分極により 304/308 溶接部における孔食電位(Vc')を測定するとともに、電気化学的に孔食を発生させたときのピットの起点を観察した。また、SUS 316L と SUS 444 を用いて、3%NaCl に HCl を添加して pH 1.0 および pH 0.5 に調整した溶液を用いて Ar 脱気環境下におけるアノード分極曲線を測定した。

Table 5-8 Corrosion test conditions of GOD addition evaluation method in laboratory

Glucose [g/l]	GOD [mg/l]	Cl^- [mg/l]	SO_4^{2-} [mg/l]	$[SO_4^{2-}]/[Cl^-]$ [(mol/l)/(mol/l)]	Temp. [°C]	Duration [hr]	Remarks
10	1	20	0	0	30	168	with polished surface specimen
			5.4	0.1			
			10.8	0.2			
			27.1	0.5			
			54.2	1.0			
		10	-	-			with as welded surface spesimen
		5					
		1					

5.3.3 溶接酸化スケールの耐食性への影響の評価

溶接酸化スケールによって耐食性が劣化することが一般的に知られている[11]が、好気性細菌による MIC において溶接酸化スケールと耐食性の劣化との関係は明らかではない。この点について、酸化酵素添加による耐食性評価試験方法を用いて検討した。溶接酸化スケール付きの試験片作成の溶接条件は、Table 5-6 と同じで、バックシールドガスを 100%Ar、Ar+0.02%O_2、Ar+0.05%O_2、Ar+0.10%O_2、Ar+0.50%O_2 とし、生成する酸化スケールが付いたままの状態で腐食試験に供した。なお、比較のために研磨状態の試験

片に付いても同様に腐食試験を行った。さらに、溶接酸化スケール付きの試験片と研磨表面の試験片を用いて、電位掃引速度 1mV/min でのアノード分極曲線を測定し、孔食電位(Vc')を求めた。

5.4 結果および考察

5.4.1 耐食性評価試験法による二相選択溶解に対する検討

中央に溶接部を含んだ 304/308 鋼製のマルチクレビス試験片を、GOD 添加による耐食性評価試験液(Cl^-20mg/l, 温度 30℃)中に 1 週間浸漬させた後、溶接部におけるすきま腐食発生部分を SEM により観察した。Figure 5-6 に示したように、γ相が選択的に腐食して、δ-フェライト相がスケルトン状に残留している状態が観察された。このように、GOD 添加耐食性評価試験方法を用いることにより、溶接部における二相組織のうち、γ相が溶解しδ-フェライト相が残留する選択腐食が実験室的に再現できることがわかった。

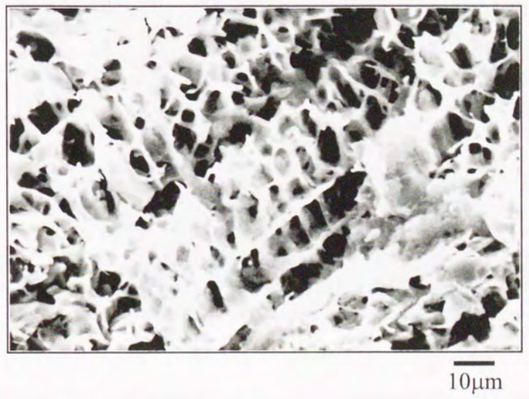
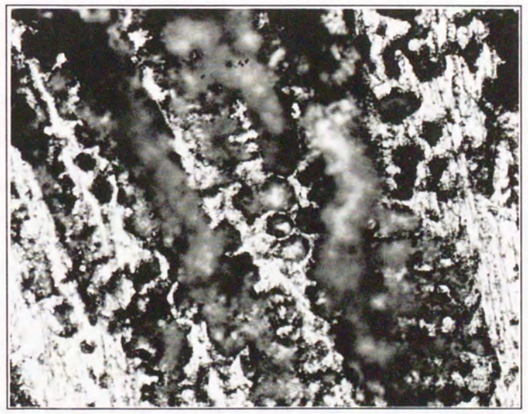


Figure 5-6 SEM micrograph of crevice corrosion in weld metal
(GOD evaluation test method, $[SO_4^{2-}]/[Cl^-]=0$)

5.2 節で示したように、実際に経験された二つの事例においては、γ相の選択腐食とδ-フェライト相の選択腐食のどちらのケースも観察された。そこで、特に水質における

SO_4^{2-}濃度のレベルに違いが見られた点に注目して、試験溶液中の Cl^-イオン濃度は一定(20mg/l)にして、SO_4^{2-}/Cl^-を変化させた場合の腐食形態に及ぼす影響について検討した。

Figure 5-7 から Figure 5-9 に、SO_4^{2-}/Cl^-=0.1、0.2、0.5 での耐食性評価試験におけるすきま腐食部の表面観察結果を示す。SO_4^{2-}/Cl^-=0.1 では、δ-フェライト相部分が残存し、0.2 では逆にδ-フェライト相が溶解し、γ相が残存していることがわかった。また、SO_4^{2-}/Cl^-=0 は、Figure 5-6 で示したようにγ相が溶解して、δ-フェライト相が残存する形態であった。なお、確認のために Figure 5-7 および 5-8 でのそれぞれ残存している部分について、EDX 分析を行ったところ、Table 5-9 に示すように、Figure 5-7 では Ni 量が低く、Cr 量が高いことからδ-フェライト相であり、Figure 5-8 では逆に Ni 量が高く、Cr 量が低いことからγ相であることが確かめられた。

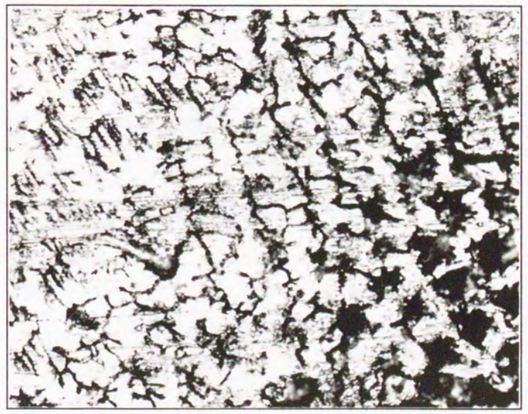


50μm

Figure 5-7 Micrograph of crevice corrosion in weld metal (GOD evaluation test method, $[SO_4^{2-}]/[Cl^-]$=0.1)

50μm

Figure 5-8 Micrograph of crevice corrosion in weld metal (GOD evaluation test method, $[SO_4^{2-}]/[Cl^-]=0.2$)



50μm

Figure 5-9 Micrograph of crevice corrosion in weld metal (GOD evaluation test method, $[SO_4^{2-}]/[Cl^-]=0.5$)

Table 5-9　Results of chemical compositions analysis by EDX　(mass%)

Position	Cr	Fe	Ni	Expected phase
Remained part in Figure 5-7 $[SO_4^{2-}]/[Cl^-]=0.1$	26.1	67.5	5.6	δ-ferrite
Remained part in Figure 5-8 $[SO_4^{2-}]/[Cl^-]=0.2$	19.8	68.1	11.4	γ

Table 5-10 に、SO_4^{2-}/Cl^-で整理して、溶接金属における腐食発生形態をまとめた。SO_4^{2-}/Cl^-が低い環境では、γ相が溶解してδ-フェライト相が残り、逆に SO_4^{2-}/Cl^-が高くなるとδ-フェライト相部分が溶解する。$SO_4^{2-}/Cl^-=1.0$ では、すきま腐食は生じなかったが、これは H. P. Leckie and H. H. Uhlig[12)]が報告しているように、SO_4^{2-}がインヒビターとして作用した結果によるものと考えられる。実際、SO_4^{2-}/Cl^-の異なる溶液中において SUS 304/308 溶接部の孔食電位を測定すると、Figure 5-10 に示すように、SO_4^{2-}/Cl^-比が大きくなると孔食電位は貴となり、耐食性が向上することが確かめられた。

Table 5-10　Effect of SO_4^{2-}/Cl^- ratio on selective corrosion in weld metal

$[SO_4^{2-}]/[Cl^-]$ ratio	Corroded phase (remained phase)
0	γ (δ–ferrite)
0.1	γ (δ–ferrite)
0.2	δ–ferrite (γ)
0.5	δ–ferrite (γ)
1.0	No crevice corrosion

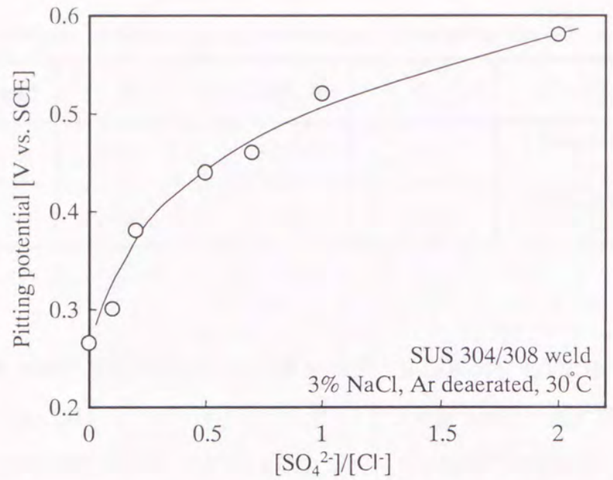


Figure 5-10 Pitting potential of SUS 304/308 weld specimen as function of $[SO_4^{2-}]/[Cl^-]$

ところで、5.2.1 節で示したケース 1 での水質は SO_4^{2-}/Cl^-=0.47 で、腐食部は δ-フェライト相が溶解し、また 5.2.2 節で示したケース 2 では SO_4^{2-}/Cl^-=0.12 で γ 相が溶解しており、いずれも Table 5-10 に示した再現試験結果とよく一致した。また、文献でのステンレス鋼溶接部における MIC 報告例で、Cl^- と SO_4^{2-} の濃度測定結果が明記されているものについて Table 5-11 に整理した。

Table 5-11 Summary of corroded phase of weld metal reported in references

Case	SO_4^{2-}/Cl^- ratio	corroded phase	Reference
1	0.043	γ	14) F. Kajiyama
2	0.09	δ–ferrite	16) G. J. Licina
3	0.10	γ	15) J. Korkhaus
4	0.25	δ–ferrite	8) C. M. Felder

C. M. Felder ら[8]の事例では SO_4^{2-}/Cl^-=0.25 で δ-フェライトが腐食しており今回得られた結果と一致し、また梶山[13]の報告は SO_4^{2-}/Cl^-=0.4、J. Korkhaus ら[14]の報告は SO_4^{2-}/Cl^-=0.10 でいずれも γ 相が溶解しており、今回の結果と一致する。しかし、G. J. Licina[15]の報告では SO_4^{2-}/Cl^-=0.09 で δ-フェライト相が腐食している事例があり、今回の結果では γ 相が腐食していることから、すべての事例において必ずしも SO_4^{2-}/Cl^- で整理されるものではなく、その他の要因についても当然考慮が必要であるものと考えられる。

また、アノード分極によって電気化学的に孔食を生じさせた場合の初期ピットの状態を観察した結果を Figure 5-11 に示す。δ-フェライト相周りの γ 相が腐食していることから、腐食の初期においては δ-フェライト周囲の γ 相部分で腐食が発生するものと考えられる。なお、Figure 5-11 では SO_4^{2-}/Cl^-=0 での結果を示したが、SO_4^{2-}/Cl^-=1.0 までの範囲において検討したところ、いずれも同様に δ-フェライト周囲の γ 相部分において初期の pit が観察できた。井上[16]は初晶 δ で凝固する FA モードのステンレス鋼溶接金属について、塩化第二鉄浸漬試験により孔食発生起点は δ/γ 界面であることを示している。孔食発生起点が δ/γ 界面であることの理由として、δ/γ 界面における Cr 炭化物析出による Cr 欠乏層の生成であるとする考え[17, 18]や、δ/γ 界面において S, P が偏析する[19, 20]などの説がある。しかし、今回検討した酸化酵素を利用した再現試験の結果では、SO_4^{2-}/Cl^- 比が変化することにより溶解する相が異なることがわかったことと、電気化学的に孔食を発生させるといずれの SO_4^{2-}/Cl^- 比環境でも初期 pit は δ/γ 界面となったことから、孔食発生起点は δ/γ 界面であっても、その後の腐食の成長には、溶液中の SO_4^{2-}/Cl^- 比が影響する可能性が考えられた。なお、初晶 γ で二相凝固する AF モードの場合、γ 初晶で凝固するセル中央部での Mo、Cr が貧化するためにセル中央部での耐孔食性が局部的に低下し、γ 相中央部において孔食が発生し、δ 相が残存する形態になることが報告されている[21]。

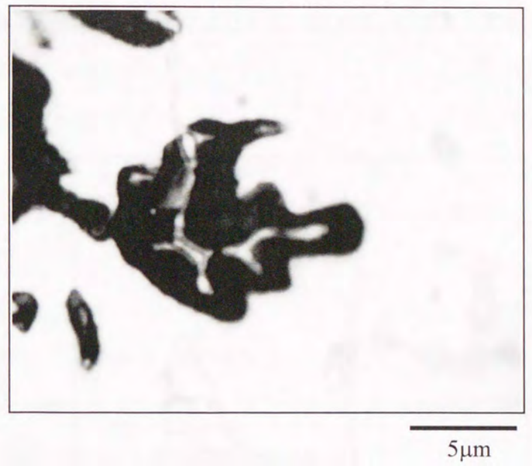


Figure 5-11 Micrograph of initial pitting caused by anodic polarization

そこで、pH_dおよび低 pH 環境下でのアノード分極挙動から、二相選択溶解におけるγ相あるいはδ相が腐食する理由について検討した。まず、Table 5-9 に示した EDX の結果をもとに、文献[22)]で報告されている実験式

$$pH_d=5.0-0.13[Cr]_{eq} \quad ([Cr]_{eq}=Cr\%+2Mo\%+0.5Ni\%) \qquad (式\ 5\text{-}1)$$

により、304/308 溶接部凝固組織におけるγ相およびδ-フェライト相での pH_d を試算すると、$pH_d(\gamma)=1.67$、$pH_d(\alpha)=1.24$ となる。また、SUS 316L と SUS 444 鋼を用いて、低 pH 環境下でのアノード分極曲線を測定した。これらの 2 鋼種は、ほぼ同等の Cr および Mo 含有量の、それぞれオーステナイトとフェライトの組織となっており、耐食性に及ぼす組織の影響について、これらの一般規格品で入手のしやすい 2 鋼種を用いて検討した。Figure 5-12 に pH=1 でのアノード分極曲線を示す。pH=1 では、いずれの鋼種とも不働態化領域であり、SUS 316L の腐食電位近傍でのアノード電流は SUS 444 に比較して大きいものの、孔食電位はともに+0.1~0.12V vs. SCE 程度でほぼ同等であった。さらに、Figure 5-13 に pH=0.5 でのアノード分極曲線を示す。pH=0.5 では両鋼とも脱不働態

化し、アノード分極では大きな溶解電流が観察される。しかし、このとき溶解電流のピーク値を与える電位が SUS 316L では-0.25V vs. SCE で、SUS 444 では-0.4V vs. SCE 程度と異なることがわかった。

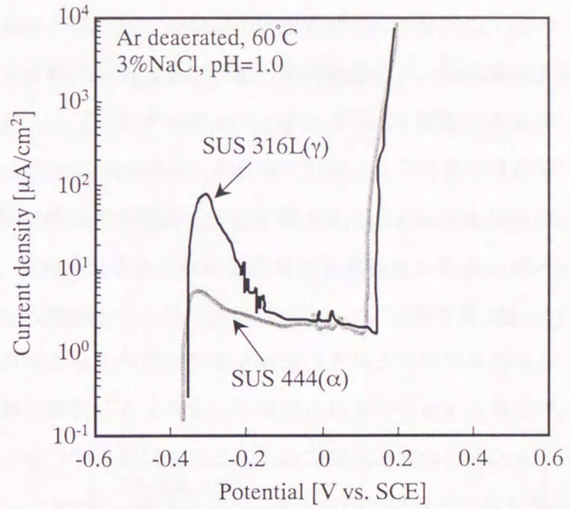


Figure 5-12 Anodic polarization curves of SUS 316L and SUS 444 in pH 1.0 solution

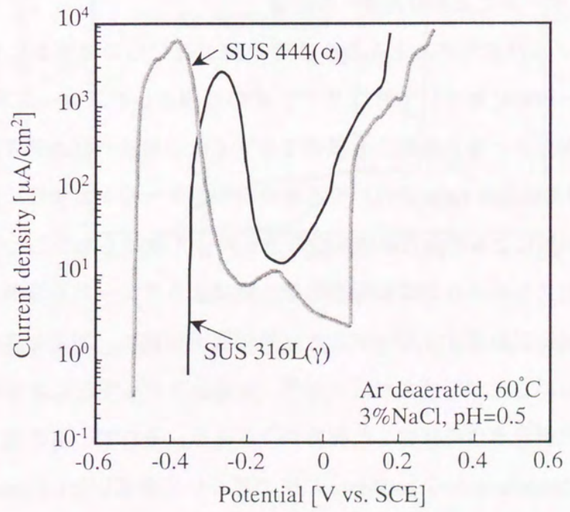


Figure 5-13 Anodic polarization curves of SUS 316L and SUS 444 in pH 0.5 solution

pH_dの試算とアノード分極挙動から、溶接金属部においては孔食の起点はγ/δ-フェライト相界面であり、その後腐食孔内で pH が低下すると pH_dの高いγ相が先に脱不働態化して腐食が進行するものと考えられる。この時、pH がさらに低下し不働態が保持されない状態では、γ相とδ-フェライト相においてアノード電流のピークとなる電位が異なり、例えば SO_4^{2-}/Cl^-比で表されるような環境因子によって食孔あるいはすきま内での電位が影響されることがあれば、その後の腐食が進行する部分に差が生じるものと考えられる。すなわち、孔食の起点はγ/δ-フェライト相界面であっても、環境が異なればその後の腐食が進行する相が変化する可能性があるものといえる。ただし、今回アノード分極測定に使用したのは SUS 316L と 444 鋼であり、実際の溶接金属部において元素分配によって生じたγ相とδ-フェライト相に単純に当てはめることは難しい。しかし、合金成分で同程度の Cr, Mo 量であってもγ，α相の違いにより pH_dやアノード分極挙動が異なることから、孔食の進展が相と環境に依存する可能性は十分に考えられる。ただ、今回検討した SO_4^{2-}/Cl^-比によって表される指標が、どのような環境を表し、腐食に対していかに作用しているのかまで明らかにするところまでは至らず、また先にも述べたように MIC として報告されている事例の中でも、必ずしも SO_4^{2-}/Cl^-比によってのみ腐食形態が決定されるわけではなく、これらの点の解明は今後の課題であると考えられる。

5.4.2 溶接酸化スケールによる耐食性への影響

溶接酸化スケールが存在すると孔食やすきま腐食などの局部腐食に対する耐食性が低下することが一般的に知られており [11, 12]、その原因としてスケール下での Cr 欠乏層の生成[23, 24]や溶接スケールと素地合金界面でのすきまの形成[25]などが考えられている。そこで、好気性細菌による MIC においても溶接酸化スケールが耐食性の劣化に影響するのか、酸化酵素添加による耐食性評価試験方法を用いて検討することとした。

ところで、酸化スケール付の試験片を動電位法によりアノード分極測定すると、自然電位から少しアノード分極するだけで大きな溶解電流が流れ、明確な孔食電位として測定することが難しいことが指摘されており[26]、定電位ステップ法により孔食電位を測定し、スケール部の耐孔食性を評価した報告例[27]がある。そこで、本研究では通常の電位掃引速度である 20mV/min.から 1mV/min.にまで遅くして測定した。Figure 5-14 にアノード分極曲線の測定結果の例を示す。電位掃引速度を 1mV/min.まで遅くすることにより、

酸化スケール付の試験片でも動電位法により孔食電位が測定できることがわかった。孔食電位の測定結果を Figure 5-15 に示す。研磨試験片に比較して、酸化スケール付試験片では、孔食電位が約 0.15V 程度卑化することが確かめられた。さらに、溶接スケールままの試験片にシリコンゴムを密着させて、GOD 添加の耐食性評価試験液中に浸漬して耐すきま腐食性に及ぼす溶接酸化スケールの影響について調べた。Table 5-11 にすきま腐食試験結果をまとめる。Cl^- 1mg/l 条件では溶接酸化スケールが存在しても十分な耐食性があるものの、Cl^- 10mg/l 条件ではすきま腐食が生じ、溶接酸化スケールの存在は耐食性を劣化させることが確かめられた。

つまり、実際の MIC 事例では溶接酸化スケールによる耐食性の劣化は大きな問題である可能性が高く、材料側での耐食性の劣化と微生物による腐食性とが重畳して腐食損傷に至るものと考えられる。

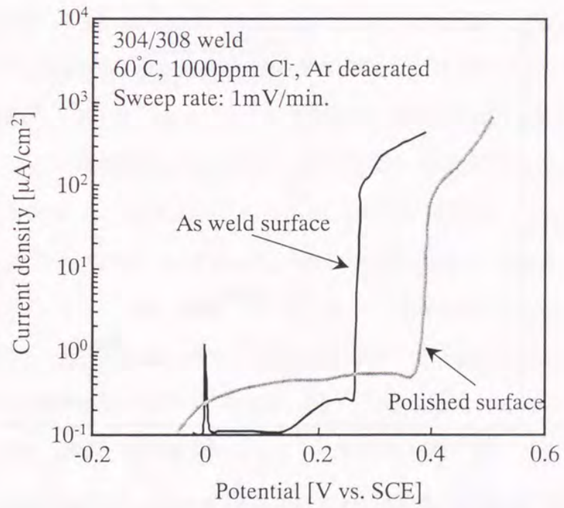


Figure 5-14 Anodic polarization curves of SUS 304/308 weld with and without oxide scale

Table 5-12 Results of crevice corrosion test with as welded surface specimen

(Evaluation test with GOD addition)

Specimen	Shielding gas	Cl-		
		1 mg/l	5 mg/l	10 mg/l
Polished	(100% Ar)	No corrosion	No corrosion	No corrosion
As weld	0.02%O_2+Ar	No corrosion	No corrosion	No corrosion
	0.05%O_2+Ar	No corrosion	No corrosion	Crevice corrosion
	0.10%O_2+Ar	No corrosion	Crevice corrosion	Crevice corrosion
	0.50%O_2+Ar	No corrosion	No corrosion	Crevice corrosion

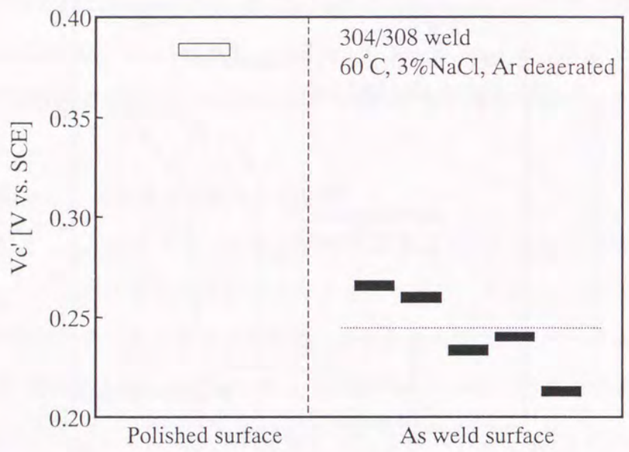


Figure 5-15 Comparison of pitting potential of as weld surface specimens with polished surface specimen

5.5 結言

実際のステンレス鋼製配管において MIC と考えられる事例の解析を行うとともに、GOD 添加による実験室的耐食性評価試験法の溶接部での MIC 評価に対する適用性について検討し、以下に示す知見を得た。

(1) SUS 304L 鋼製配管の溶接部において、水圧試験をした後に残留した水が原因と考えられる腐食が溶接部において発生し、数ヶ月で貫通孔が生じた2例について解析した。ケース1ではδ-フェライト相が溶解し、ケース2ではγ相が溶解する事例であった。

(2) GOD 添加による耐食性評価試験により、溶接部における MIC の評価が可能である。また、SO_4^{2-}/Cl^-を変化させることにより、0.1 以下ではγ相が溶解し、0.2 以上になるとδ-フェライト相が溶解することが判明し、溶接金属部における選択溶解の再現ができることを明らかにした。さらに、事例解析においてケース 1 での水質は SO_4^{2-}/Cl^-=0.47 でδ-フェライト相が溶解し、またケース 2 では SO_4^{2-}/Cl^-=0.12 でγ相が溶解しており、いずれも再現試験結果とよく一致したことから、これらの事例は MIC であるものと推定された。

(3)FA モードの凝固組織となる 304/308 溶接部において、孔食の発生起点はδ/γ界面であることを確かめ、さらに 316L と 444 での電気化学的検討により溶解電流がピークとなる電位がγとα相で異なることから、食孔あるいはすきま内の電位によって腐食が進行する相が影響されるものと考えられる。つまり、初期ピットがδ/γ界面で生じた後に腐食孔内で pH が低下すると pH_d の高いγ相が先に脱不働態化して腐食が進行すると考えられるが、この時、pH がさらに低下し不働態が保持されない状態では、例えば SO_4^{2-}/Cl^-比で表されるような環境因子により、食孔あるいはすきま内の電位が影響され、その後の腐食が進行する相が決まり、結果的にγあるいはδ-フェライト相の選択溶解になる可能性が考えられる。

(4) 研磨表面の試験片に比較して、溶接酸化スケール付きの試験片の孔食電位は低い。また、酸化酵素添加による耐食性評価試験においても酸化スケール材は耐食性が低く、そのため、実際の事例では材料側での耐食性の劣化と微生物による腐食性とが重畳して腐食損傷に至るものと考えられる。

【参考文献】

1) 菊池靖志, 松田福久, 塔本健次, 西村真幸: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 1604.

2) 菊地靖志: 防菌防ばい, **26** [4] (1998), 199.

3) 菊地靖志, 塔本健次, 岡山智豪, 松田福久, 西村真幸, 坂根健, 金子嘉信: 日本金属学会誌, **61** [6] (1997), 486.

4) 菊地靖志: メインテナンス, **201** (1997), 11.

5) Y. Kikuchi and F. Matsuda: *Trans JWRI (Weld Research Institute Osaka University)*, **25** [1] (1996), 1.

6) S. W. Borenstein: *CORROSION/88*, Paper No. 78, NACE, Houston (1988).

7) J. C. Danko and C. D. Lundin: *Microstructual Science*, **25** (1998), 73.

8) C. M. Felder and A. A. Stein: *CORROSION/94*, Paper No. 275, NACE, Houston (1994).

9) S. W. Borenstein: *CORROSION/91*, Paper No. 286, NACE, Houston (1991).

10) J. C. Danko: *Microbial Corrosion 2 (European Federation Of Corrosion Workshop On Microbial Corrosion-2nd)*, The Institute of Materials, London (1992) 81.

11) 東 茂樹, 幸 英昭, 村山順一郎, 工藤赳夫; 防食技術, **39** [11] (1990), 603.

12) H. P. Leckie and H. H. Uhlig: *Journal of the Electrochemical Society*, **113** [12] (1966), 1262.

13) 梶山文夫: 材料と環境, **46** (1997), 326.

14) J. Korkhaus, J. T. Titz and G. H. Wagner: *Microbially Influenced Corrosion*, Eds. E. Heitz, H. -C. Flemming and W. Sand, Springer, Berlin (1996), 243.

15) G. J. Licina: *Materials Performance*, **28** [10] (1989), 55.

16) 井上裕滋: 大阪大学学位論文「オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の凝固・変態挙動に関する基礎的研究」, (1998).

17) 西本和俊, 中尾嘉邦: 第 67 回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会 (1986), 1.

18) T. P. Gill, U. Kamachi Muradi, V. Seetharaman and J. B. Gnanamoorthy: *Corrosion*, **44** (1988), 511.

19) P. E. Manning, D. J. Duquette and W. F. Savage: *Welding Journal*, **59** (1980), 260s.

20) A. I. Grekula, V. P. Kujanppa and L. P. Karjalainen: *Corrosion*, **40** (1984), 569.

21) 中尾嘉邦, 西本和俊, 張文平, 田村義樹: 溶接学会論文集, **9** [1] (1991), 122.

22) 小野山征生, 辻正宣, 志谷健才: 防食技術, **28** (1979), 532.

23) 長沼仁, 大黒紘: 防錆管理, **32** (1988), 114.

24) G. Hultquist: *Corrosion science*, **21** (1981), 401.

25) H. Miyuki, M. Koso, T. Kudo, M. Miura and T. Moroishi: Proceedings of ASM Metals Congress, American Society for Metals, Ohio (1982), 8201-005.

26) 東 茂樹, 幸 英昭: 配管技術, **91** (1991), 75.

27) 諸石大司: 第 28 回腐食防食討論会講演集, (1981), 11.

第 6 章　ステンレス鋼溶接部における MIC 高発生頻度の機構解明

6.1 緒言

ステンレス鋼における MIC は、湖沼、河川や地下水などの淡水で比較的マイルドと考えられる使用環境下においても発生し、その溶接部において発生頻度の高いことが指摘[1, 2]されている。また、前章で検討したようにステンレス鋼溶接部における MIC では δ-フェライト相あるいはオーステナイト相の選択溶解となることが報告されており[3, 4, 5]、オーステナイト単相に比較して、溶接金属部における δ-フェライト/オーステナイトの二相組織は耐 MIC 性が低いことが指摘[6]されている。さらに、溶接部周辺における MIC 感受性に及ぼすミクロ組織の影響について、例えば A. A. Stein[7]は 304 鋼の溶接部を用いたループテストによる検討の結果、熱影響部における鋭敏化とは無関係に MIC は発生するとし、また、S. W. Borenstein[8] も鋭敏化および溶接金属中の δ-フェライト量とは無関係に MIC は発生するとしている。D. Walsh ら[9]はステンレス鋼の表面における細菌の付着挙動に関して、培養初期における細菌の付着はランダムであるが、4～12h 後には HAZ および溶接金属部での細菌の増殖が他の部位よりも速いことを示し、これは溶接熱影響によるステンレス鋼表面の酸化皮膜(不動態皮膜)の不均一性に起因するものと考察している。K. R. Sreekumari ら[10]は、ステンレス鋼の溶接部を含む研磨平滑面において、*Bacillus* sp.の付着挙動について検討し、平滑な表面であるにもかかわらず、母材に比して溶接金属部および HAZ において細菌の付着傾向が高いことを示し、細菌の付着挙動にはミクロ組織の影響が考えられるとしている。

一般的には、ステンレス鋼はその溶接部において耐食性が劣化することは経験的にもよく知られており[11]、その耐食性劣化のメカニズムとして、例えば溶接金属凝固組織の δ-フェライト/オーステナイト相において、耐食性に大きな影響を及ぼす Cr、Mo 等の元素の分配による不均一性[12, 13]や溶接酸化スケールによる影響[14, 15, 16]など、材料側での劣化因子が考えられるものの、溶接部における MIC 発生挙動との関係において十分に明らかにされているとはいえない。

このように、MIC は周囲の使用環境とも深く関連した現象であるが、溶接部に発生する新しい溶接欠陥の一つとも考えられ、溶接材料・設計の分野からも注目されている。

そこで、ステンレス鋼溶接部における MIC 発生挙動に対する基礎的検討として、溶

接部近傍における細菌の付着挙動、特に細菌付着挙動に対する溶接ビード部のマクロな凹凸形状の影響を明らかにし、その後に、このような溶接部近傍における細菌付着挙動と溶接部での MIC の発生位置との関係について考察した。

6.2 実験方法

6.2.1 供試材

板厚 4mm の 304 ステンレス鋼に共金系の 308 タイプフィラー(φ2mm)を用いてビードオンプレートでの TIG 溶接(100%Ar シールド、入熱 10000J/cm)により作成した板材から、Figure 6-1 に示す形状に試験片を切り出して実験に供した。母材 304 鋼と 308 タイプ溶接材料の組成を Table 6-1 に示す。試験片は溶接ビード付の As Weld 試験片と、硝弗酸中に浸漬する酸洗処理によって溶接酸化スケールを除去した酸洗試験片、さらに機械加工により溶接ビード部分を研削して平滑面にした研磨試験片の 3 タイプを準備した。

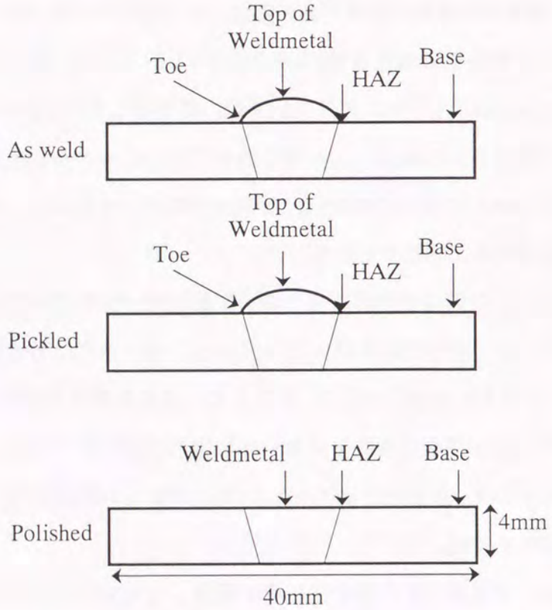


Figure 6-1 Schematic Illustration of test pieces

Table 6-1 Chemical compositions of stainless steels used (mass%)

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr
Base metal304	0.06	0.44	1.17	8.35	18.3
Welding material 308*	0.04	0.44	1.85	9.87	20.3

*: filler wire φ2mm

6.2.2 培養/腐食試験条件

細菌培養腐食試験液は、蒸留水に 30ppmCl^-となるように NaCl を添加し、さらに細菌の基質となる Nutrient Broth(Difco 社製、以下 NB と省略)を 100mg/l あるいは 3000mg/l の濃度で添加したものを用いた。NB は、従属栄養性細菌の培地として一般的[17]に用いられているもので、肉エキスとペプトンが 3 : 5 の比率で調整されており、培地調整後の溶液は pH6.8~7.0 程度の中性を示す。容量 500ml の三角フラスコに 200ml の細菌培養腐食試験液を入れ、オートクレーブを用いて 121°C×15 分間の蒸気加圧滅菌をした後、室温まで放置、冷却した。これらの三角フラスコに、70%エタノール中に 1h 以上浸漬して滅菌し乾燥させたステンレス鋼溶接部試験片を、溶接ビード部が上を向くように浸漬し、別に準備した寒天平板培地上に前培養しておいた細菌 1 白金耳を同三角フラスコ内の培養腐食試験液に接種した。細菌は、淡水環境において使用されていたステンレス鋼配管において MIC と考えられる腐食が見られた事例水[18]から単離した *Bacillus* sp.と *Methylobacterium* sp.をそれぞれ用いた。これらの三角フラスコを 30°C 一定に保たれたインキュベータ中に設置し、振とうまたは静置した状態で培養を行った。なお、細菌の栄養となる基質の不足を補う目的で、1 週間ごとに初期設定の基質濃度となるように、腐食試験液の半量を新しく準備した滅菌済みの試験液と入れ替えるバッチ式での培養とした。

ここで、腐食試験条件である細菌種類、培地濃度、振とう条件の組み合わせを Table 6-2 にまとめて示す。条件 A の *Methylobacterium* sp.-100mg/lNB 培地-振とう培養の組み合わせを標準の条件として、条件 B では静置培養により振とう有無の比較を行い、C では *Bacillus* sp.を用いることで細菌の種類による影響を、さらに D では 3000mg/lNB 培地に

することで基質濃度の影響をそれぞれ検討することにした。なお、振とうは水平往復式で、試験片の溶接ビードに対して垂直となる方向で与えた。

Table 6-2 Conditions of incubation (corrosion test) (30°C, 30ppmCl^-)

Condition	Bacteria	Medium	Shake
A	*Methylobacterium* sp.	100mg/l Nutrient broth	100rpm (reciprocal)
B	*Methylobacterium* sp.	100mg/l Nutrient broth	**Not applied**
C	***Bacillus* sp.**	100mg/l Nutrient broth	100rpm (reciprocal)
D	*Methylobacterium* sp.	**3000mg/l Nutrient broth**	100rpm (reciprocal)

6.2.3 細菌の観察/計数

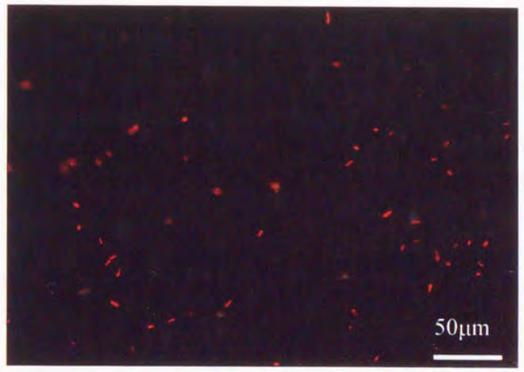
42h, 168h, 336h, 1440h の各時間経過後に三角フラスコより試験片を取りだし、滅菌ドラフト内で自然乾燥させた後に 0.01%w/v の AO(アクリジンオレンジ)により蛍光染色し、落射蛍光型生物顕微鏡(オリンパス社製 BX-50)を用いて試験片各部位(母材、HAZ、Toe 部、溶接金属部)における細菌の付着挙動を観察した。ここで、HAZ は Fusion line より母材側の表面部分を表し、Toe は Fusion line から溶接金属部側の表面部分を示すものとする。蛍光顕微鏡による観察は、B 励起(波長 420～490nm)下で 200 倍にて観察した。なお、細菌の付着状態は、蛍光顕微鏡に取り付けた CCD カメラを介して接続したパーソナルコンピュータに観察画像を取り込み、顕微鏡観察視野内における付着面積率として画像解析により求めた。さらに、2 ヶ月培養後の試験片については、蛍光顕微鏡観察に続いて SEM を用いて試験片各部位での腐食の発生状態の観察を行った。

6.3 結果および考察

6.3.1 細菌付着状態に及ぼす培養条件の影響

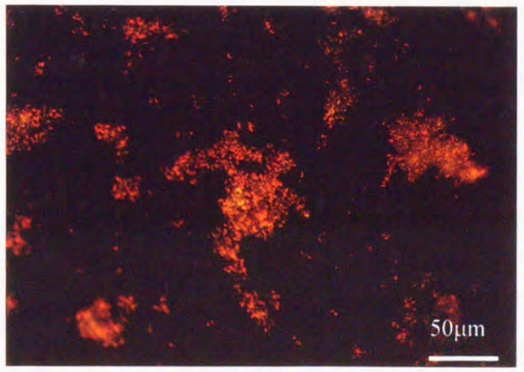
ステンレス鋼溶接部における細菌の付着状態を蛍光顕微鏡により観察した結果の例として、Toe 部における観察結果を Figure 6-2 および Figure 6-3 に示す。培養初期の 42h では、付着細菌は点在している程度であるが、2 ヶ月間(1440h)培養後には直径 50μm 程度の大きさのコロニーを形成し、細菌が付着している部分の面積が大きくなっているこ

とが分かった。このような蛍光顕微鏡観察の結果をパーソナルコンピュータ上に入力して、単位面積当りに占める細菌付着部分の面積率を画像解析により求めた。Figure 6-2 の例では付着面積率が 1.5%、Figure 6-3 の例では 30.6%と計算された。



calculated adhesion area=1.5%

Figure 6-2 Micrograph of bacteria adhered on specimen observed by epifluorescence microscope (Condition-A, after 42hrs incubation, as weld, toe)



calculated adhesion area=30.6%

Figure 6-3 Micrograph of bacteria adhered on specimen observed by epifluorescence microscope (Condition-A, after 1440hrs incubation, as weld, toe)

そこで、このようにして求めた細菌の付着面積率の経時変化を試験片各部位ごとで整理して、Figure 6-4～6-7 に示した。なお、これらの蛍光顕微鏡での観察は試験片各部位における二個所での観察結果の平均値で整理した。

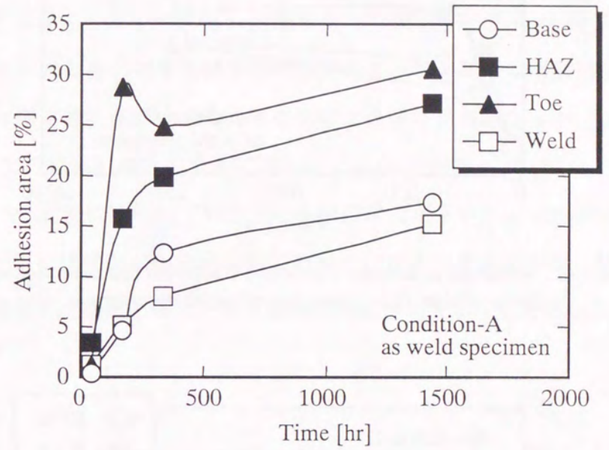


Figure 6-4 Variation in adhesion area of bacteria on specimen (as weld) in condition-A as a function of incubation time

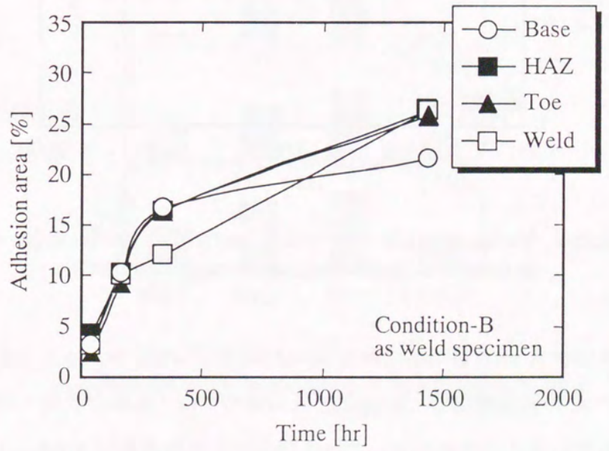


Figure 6-5 Variation in adhesion area of bacteria on specimen (as weld) in condition-B as a function of incubation time

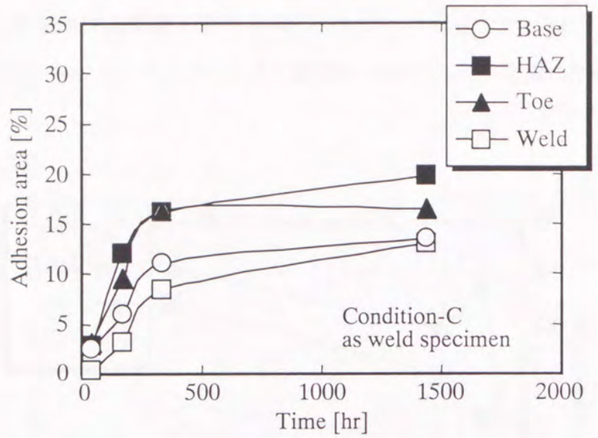


Figure 6-6 Variation in adhesion area of bacteria on specimen (as weld) in condition-C as a function of incubation time

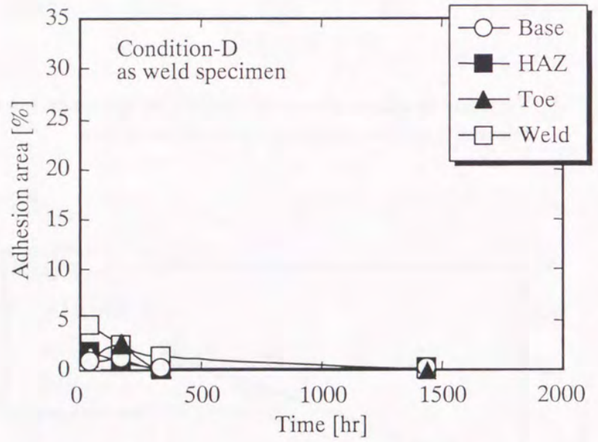


Figure 6-7 Variation in adhesion area of bacteria on specimen (as weld) in condition-D as a function of incubation time

培養条件 A～C の基質濃度が 100mg/l と低い場合には、試験片表面への細菌の付着は経時的に増大していることがわかる。これに対して、基質濃度が 3000mg/l と高い条件 D では、培養時間の経過に伴って逆に細菌の付着面積率は低下した。培養状況の目視による観察で、条件 D のみ培養時間の経過とともに培地の液体が濁ってきていたことから、ほとんどの細菌が浮遊状態で存在･増殖し、試験片表面への付着は少なくなったものと思われる。このような培地濃度によるステンレス鋼溶接部への細菌付着挙動の差は、一般的に細菌は貧栄養状態において基盤に付着しやすい[19]ことと関係しているものと考えられる。

Figure 6-8 および Figure 6-9 に As weld 試験片での振とう培養(条件 A)と静置培養(条件 B)での各部位における細菌付着面積率の経時変化を示す。振とう培養(条件 A)下では、培養初期の 42h では特に試験片面内での部位による差は見られないが、168h 後では Toe 部および HAZ での細菌付着数が顕著に増大しており、その後も Toe 部および HAZ では、Base 部および Weld 部に比較して明らかに細菌付着量が多いことがわかった。一方、静置培養(条件 B)下では時間の経過とともに細菌の付着率は増大するが、特に部位による差は見られず時間の経過とともに一様に細菌の付着が増える状態であった。

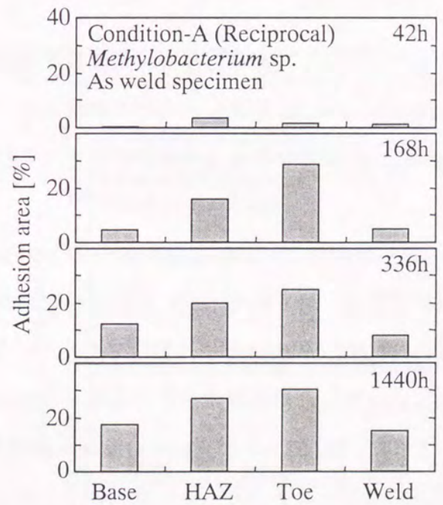


Figure 6-8 Comparison of adhesion area of bacteria on each portion of specimen (as weld) in condition-A as a function of time

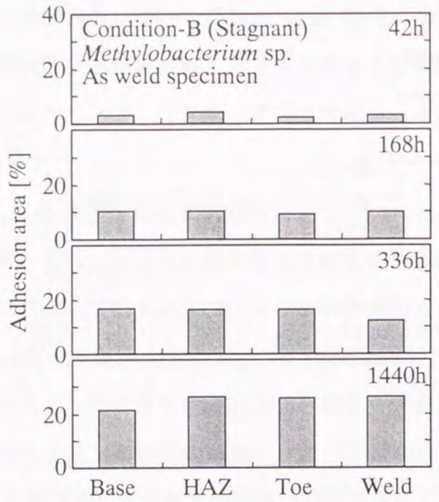


Figure 6-9 Comparison of adhesion area of bacteria on each portion of specimen (as weld) in condition-B as a function of time

また、振とう培養(条件 A)下において、細菌付着挙動に及ぼす試験片の表面仕上げ状態による影響を検討した。Figure 6-10 には条件 A における酸洗試験片での細菌付着面積率の経時変化を、Figure 6-11 には同じく条件 A での研磨試験片での細菌付着面積率の経時変化を示す。

Figure 6-8 と Figure 6-10 を比較すると、溶接酸化スケール付の As weld 試験片でも、スケールを除去した酸洗試験片でも、いずれも 168h 培養以降で細菌付着面積率は Toe 部および HAZ において、Base 部および Weld 部に比較して明らかに高く、試験片面内での部位による差が明確である。しかし、溶接酸化スケールの有無による細菌付着挙動の差は特に見られなかった。さらに、Figure 6-8 と Figure 6-11 を比較すると、As Weld 表面の試験片に比較して、培養条件は同じであっても、研磨試験片では試験片表面への細菌の付着率は相対的に低く、また試験片面内での溶接金属、HAZ、母材の部位による細菌付着面積率の差は明確には観察されなかった。ただし、試験開始後 42h においては、母材部および溶接金属部に比して HAZ での細菌付着面積率がやや高く、K. R. Sreekumari ら [10]が指摘しているような溶接での熱影響による粒径変化や介在物などのミクロ組織

が細菌の付着挙動に影響している可能性も考えられる。しかし、その後の細菌付着傾向では大きな差が見られず、今回検討ではミクロ組織が細菌の付着挙動に影響するとは考えられず、溶接ビードの凹凸による影響が支配的であった。

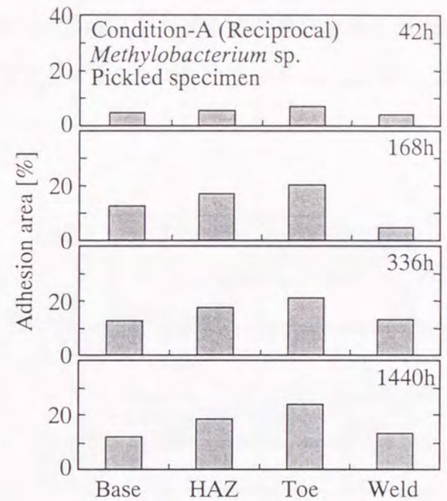


Figure 6-10 Comparison of adhesion area of bacteria on each portion of specimen (pickled) in condition-A as a function of time

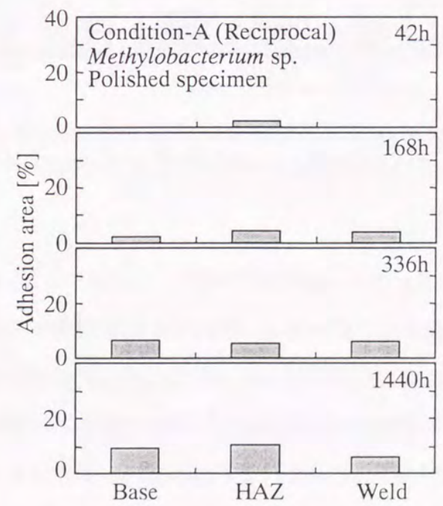


Figure 6-11 Comparison of adhesion area of bacteria on each portion of specimen (polished) in condition-A as a function of time

さらに、Figure 6-12 には培養条件 C 下における As weld 試験片での試験片各部位に対する *Bacillus* sp.の細菌付着挙動の時間変化をまとめた。ここでも Figure 6-8 での条件 A/*Methylobacterium* sp.の付着挙動とほぼ同様に 168h 以降で Toe 部および HAZ での付着菌数が多い傾向が見られた。このように、振とうを与える培養条件下では溶接ビード部の凹凸を除いていない試験片面内で細菌が付着しやすい部位は、細菌の種類によらず Toe 部および HAZ であるといえる。

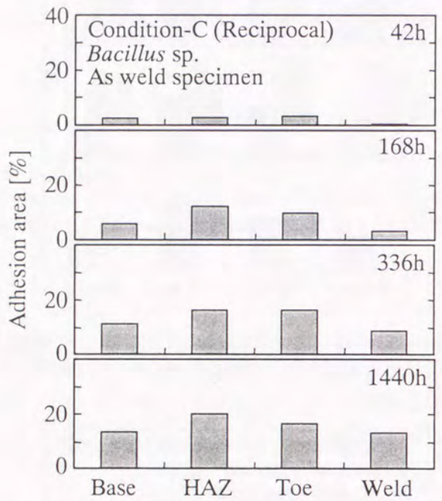


Figure 6-12 Comparison of adhesion area of bacteria on each portion of specimen (as weld) in condition-C as a function of time

これまでに自然海水を用いたループ試験で検討した結果[20]でも、ビード凸部の下流側で付着微生物が多くなる傾向が確認されていたが、今回検討した単離細菌の培養系においても細菌の付着位置には溶接ビード部のマクロな凹凸と流動が密接に関係していることがわかった。すなわち、流動がある場合には、ビード周辺のマクロな凹凸のある周辺で細菌の付着が多い傾向が確かめられた。これは、ビード周辺のマクロな凹凸がある場合には水流の停滞部が形成されることと関係しているものと思われる。実際、溶接ビード周辺の流れについて、一方向での流れを仮定した単純化モデルにより、2 次元

Navier-Stokes 方程式と連続方程式を MAC 法で解析したところ、Figure 6-13 に示すようにビード下流側では流れのない滞留部が生じることが確認できた。

つまり、管内面ビード下流側の周辺には剪断力が働かない部分が存在するために、流水中の有機物等が漂着し、細菌がその表面に付着する。一旦付着した細菌は容易に剥離することがなく、その後に増殖しやすく、今回観察されたように Toe および HAZ 周辺において、細菌の付着が多くなるものと考えられる。

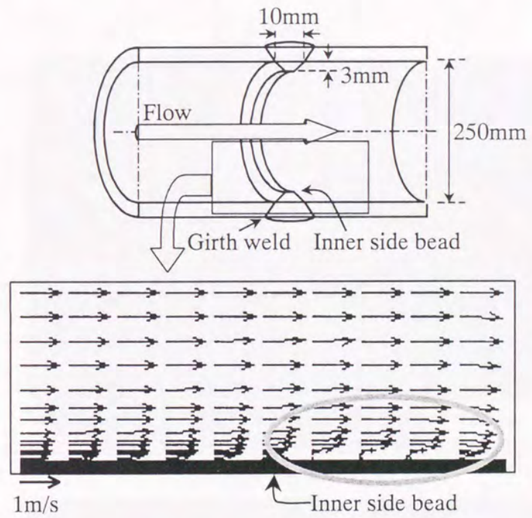
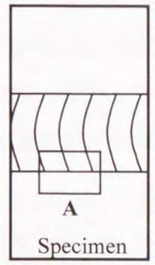


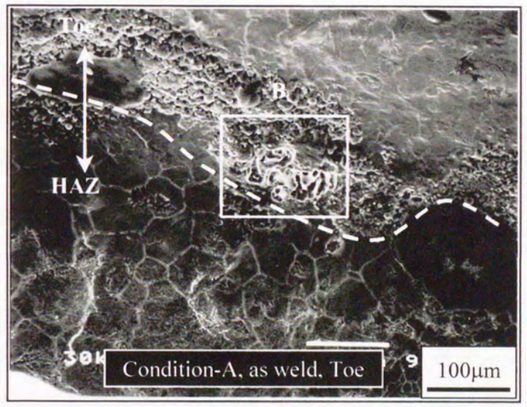
Figure 6-13 Analytical result of flow past a weld bead in pipes (2-dimensional analysis by MAC [Marker and Cell] method)

6.3.2 細菌付着挙動と腐食発生位置との相関

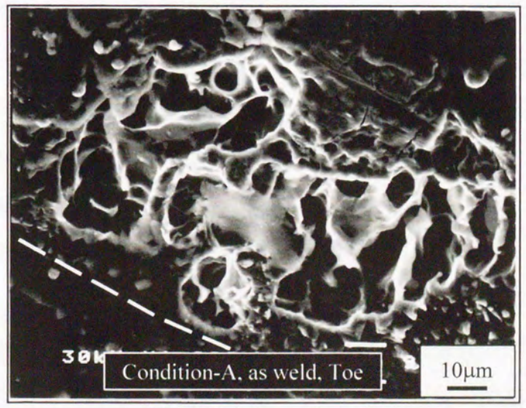
2 ヶ月間浸漬試験を行った試験片について、蛍光顕微鏡による細菌付着挙動の観察の後、試験片の表面各部位について、腐食発生の有無を SEM 観察により調査した。Figure 6-14 に、培養条件 A での As weld 試験片の Toe 部周辺の観察結果を示す。溶接ままの試験片の Toe 部周辺で δ-フェライトが残存し、γ 相が溶解したと思われスケルトン状を呈した腐食孔が確認でき、MIC として報告されている事例[10]と同様の形態を示した。このよ

うに、細菌の付着が多かった位置と腐食発生位置とはよい一致を示した。





SEM image of area A



Magnified view of area B

Figure 6-14 SEM micrograph of pit on stainless steel weld (Condition-A, as weld specimen, Toe)

一方、条件 B での As weld 試験片の SEM 観察結果を Figure 6-15 に示す。静置培養であった条件 B では Toe 部および溶接金属中において、軽微な腐食孔が点在していることが観察された。また、条件 C での As weld 試験片の観察結果を Figure 6-16 に示すように、今回の試験条件では *Bacillus* sp.でも *Methylobacterium* sp.とほぼ同様に Toe 部周辺において、前出と同様の δ-フェライト相が残存している腐食孔が観察された。なお、培地濃度の高い条件 D における試験片では腐食孔は観察されなかった。これは、条件 D においては浮遊状態での細菌が多く、付着する細菌数が少なかったことと関係しているものと考えられる。

また、SEM による腐食孔観察結果を Table 6-3 にまとめた。Figure 6-14 および Figure 6-16 のような腐食孔が観察されたのは As weld 試験片においてのみであり、酸洗試験片および研磨試験片において腐食孔は観察されなかった。

条件 A および条件 C のように、振とう培養により流動を与えた場合には、細菌の付着位置とビード部分のマクロな凹凸形状とには密接な関係があり、流れが停滞すると考えられる HAZ および Toe 部周辺において細菌は付着しやすく、さらに細菌の付着が多かった Toe 部において腐食孔が観察された。ここで、細菌の付着の多い部位に腐食孔が発生する理由について考察する。細菌の代謝反応によって生成する過酸化水素等の活性酸素種が生物皮膜中に蓄積することで酸化剤として作用し、ステンレス鋼の腐食電位を貴化させ、孔食あるいはすきま腐食発生電位を超えることで、局部腐食の発生に至ることを第二章において示したが、今回の検討においても同様なプロセスが考えられる。しかし、菌種および培養条件等が同一ではなく、過酸化水素の生成に関して今回特に確認をしていないことから断定することはできない。一方、菊地ら[27]が指摘しているように、今回検討に用いた *Methylobacterium* sp.は有機酸生成の酵素を有していることから、代謝反応において有機酸を生成し、その濃度が局所的に高くなるために、不働態皮膜を破壊して孔食の発生に至った可能性が高いと考えられる。

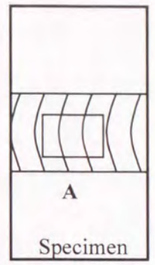
さらに、微小ピットが発生した後に継続して腐食が進むのは、細菌の形成する生物皮膜下で溶存酸素が低くなる[21,30]ことから、HAZ および Toe 部以外の付着細菌の少ない部位とピットの発生した部位との間で酸素濃度に差が生じ、酸素濃淡電池が形成されることによるものと考えられる。つまり、細菌の付着の多い Toe 部周辺では溶存酸素濃度が低くアノードとなり、その周囲の付着細菌の少ない部分で溶存酸素濃度が高くカソード

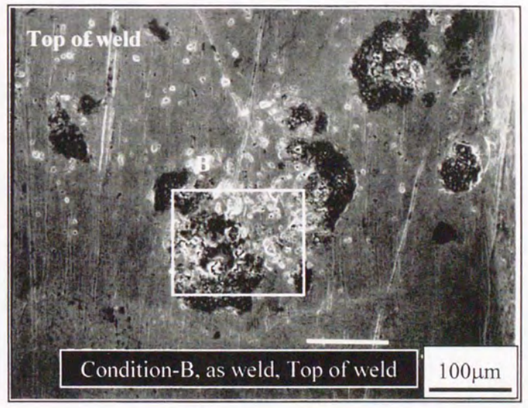
となって酸素の還元反応が進行し、酸素濃淡電池が形成され、微小ピットの生成した後も腐食が継続的に進展するものと考えられる。

また一方で、今回の実験条件で腐食が発生したのは As weld 試験片においてのみであり、溶接酸化スケールを除去した酸洗材では Toe 部および HAZ において母材部および溶接金属部に比較して細菌の付着は多かったものの腐食の発生には至らず、また研磨面試験片においても腐食孔が観察されなかった。このことから、今回検討した腐食試験条件において、腐食孔の発生には、細菌が付着することに加えて、溶接部におけるステンレス鋼材料の耐食性に関して従来から指摘されているような溶接酸化スケールによる材料側での耐食性の劣化の影響も重畳している可能性も考えられることから、実際の機器の溶接部における MIC 防止策としては溶接酸化スケールの除去が有効であると考えられる。

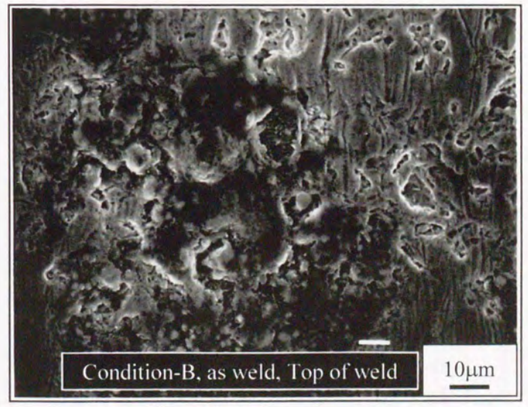
Table 6-3 Summary of the corrosion behavior in each test condition

Condition	As weld test piece	Pickled test piece	Polished test piece
A	Many pits along Toe	No pits / No corrosion	No pits / No corrosion
B	Small pits in weld metal (Toe ~ Top of weld)	No pits / No corrosion	No pits / No corrosion
C	A few pits along Toe	No pits / No corrosion	No pits / No corrosion
D	No pits / No corrosion	No pits / No corrosion	No pits / No corrosion



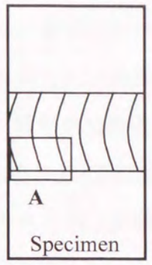


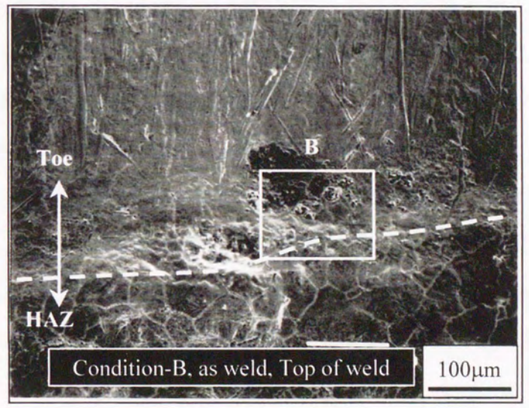
SEM image of area A



Magnified view of area B

Figure 6-15 SEM micrograph of pit on stainless steel weld (Condition-B, as weld specimen, top of weld)





SEM image of area A

Magnified view of area B

Figure 6-16 SEM micrograph of pit on stainless steel weld (Condition-C, as weld specimen, toe)

6.4 結言

ステンレス鋼溶接部における MIC の発生に関して、細菌の付着挙動に及ぼすステンレス鋼溶接ビードのマクロな凹凸形状の影響について、AO を用いた蛍光染色法による観察手法を新たに導入して調査するとともに、溶接金属部での腐食の発生挙動との関係について検討した。その結果、以下に示す点を明確にした。

(1) 流動のある場合には溶接 Toe 部および HAZ において細菌が付着しやすく、細菌の付着挙動には溶接ビードのマクロな凹凸形状の影響が大きい。

(2) 細菌の付着が多かった Toe 部周辺において、孔食の発生が確認され、細菌の付着位置と孔食発生とには良い相関のあることがわかり、MIC が溶接部において発生しやすいという事例の多い理由の一つを明らかにした。

(3) 今回の試験条件では孔食の発生は As weld 試験片にのみ見られたことから、MIC の発生には細菌の付着のみならず溶接酸化スケールによる耐食性の劣化が重畳している可能性がある。このように、細菌の付着と材料側の耐食性劣化因子との相互の作用が関与することで MIC の発生に至るものと考えられ、溶接部における MIC 防止策としては溶接酸化スケールの除去が有効であると思われる。

【参考文献】

1) J. C. Danko and C. D. Lundin: *Microstructural Science*, **25** (1997), 73.

2) 菊地靖志, 松田福久: 配管技術, **96** [2] (1996), 51.

3) H. Thielsh and S. Freeman: *Water Engineering & Management*, **144** [5] (1997), 18.

4) C. M. Felder and A. A. Stein: *CORROSION/94*, Paper No. 275, NACE, Houston (1994).

5) G. J. Licina: *CORROSION/88*, Paper No. 268, NACE, Houston (1988).

6) S. W. Borenstein: *CORROSION/91*, Paper No. 286, NACE, Houston (1991).

7) A. A. Stein: *CORROSION/91*, Paper No. 107, NACE, Houston (1991).

8) S. W. Borenstein: *CORROSION/88*, Paper No. 78, NACE, Houston (1988).

9) D. Walsh, J. Seagoe and L. Williams: *CORROSION/92*, Paper No. 165, NACE, Houston (1992).

10) K. R. Sreekumari, M. Ozawa, K. Tohmoto and Y. Kikuchi: *ISIJ International*, **40** [supplement] (2000), S54.

11) 松島 巌: 溶接学会誌, **61** [3] (1992), 144.

12) 渡辺健彦, 頴娃一夫, 中村治方: 溶接学会論文集, **3** [1] (1985), 55.

13)中尾嘉邦, 西本和俊, 張 文平, 田村義樹: 溶接学会論文集, **9** [1] (1991), 117.

14) 東 茂樹, 幸 英昭, 村山順一郎, 工藤赳夫: 防食技術, **39** [11] (1990), 603.

15) J. R. Kearns: *CORROSION/85*, Paper No. 50, NACE, Houston (1985).

16) R. K. Wilson, D. B. Anderson, P. E. Morris and J. W. Wilson: *CORROSION/83*, Paper No. 193, NACE, Houston (1983).

17)山里一英, 宇田川俊一, 児玉 徹, 森地敏樹: 微生物の分離法, R&D プランニング (1986), 862.

18) 菊地靖志, 塔本健次, 岡山智豪, 松田福久, 西村真幸, 坂根健, 金子嘉信; 日本金属学会誌, **61** [6] (1997), 486.

19)木暮一啓: 微生物の付着と増殖のメカニズム, 電気化学協会海生生物汚損対策懇談会 (1987), 21.

20) 天谷 尚, 幸 英昭, 木村泰二: 第 114 回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会

(1997), 73.

21) 丹治保典, 諸野祐樹, 堀 克敏, 海野 肇: 第 125 回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会 (1999), 27.

第 7 章　結論

微生物と材料との関わりが十分には理解されていないために、実際には MIC による腐食損傷でありながら、MIC であることが見過ごされてしまい、十分な対策が取られていない可能性が危惧される。そこで、本研究では一般に汎用されているオーステナイト系ステンレス鋼を主たる対象とし、好気性従属栄養性細菌が関与した金属材料に対する微生物の作用について、電気化学的な実験手法に加えて微生物学的な手法も取り入れた基礎的な検討を通じ、ステンレス鋼における MIC 発生の機構を明確にするとともに、MIC への対策の指針を得ることを目的とした。以下に本研究で得られた主たる結論を総括して述べる。

第 1 章は序論であり、MIC 研究における現状と問題点についてまとめた。特に、ステンレス鋼における MIC で、母材では海水環境での耐食性が人工海水では再現できないことを中心に整理するとともに、最近、報告例の多い淡水環境での溶接部における研究についてまとめた。

第 2 章では、自然海水中におけるステンレス鋼の腐食電位貴化に及ぼす微生物の影響について検討し、以下の結論を得た。

(1) 自然海水中に浸漬されたステンレス鋼試験片は人工海水中に比較して腐食電位が著しく貴となり、+0.2～0.4V vs. SCE に達する。そのカソード分極挙動において、浸漬時間の経過とともに酸素還元反応の起こる電位より貴な 0 V vs. SCE 付近でのカソード電流密度が増加する。これは、Ar 脱気環境下での分極においても観察されることから、酸素とは別の還元反応であり、また定電位分極における電流密度の減少から、バルクからの補給がなく、バイオフィルム内に蓄積された酸化性物質による還元反応と考えられる。

(2) 自然海水中のステンレス鋼表面の生物皮膜中において、過酸化水素の存在が確認された。

(3) 腐食電位の貴化は細菌の対数増殖期に生じ、細菌の代謝反応と密接な関係がある。また、細菌培養液中において腐食電位が貴化した試験片のカソード分極においても、

0V vs. SCE 付近でのカソード電流が観察されることから、自然海水中と同様にステンレス鋼表面における酸化性物質の存在が考えられる。

(4) 人工海水にグルコースとグルコースオキシダーゼを添加すると腐食電位は貴化する。このとき、生成する過酸化水素濃度の変化と腐食電位の貴化挙動はよく一致する。

(5) これらの結果から、自然海水中におけるステンレス鋼母材の MIC メカニズムについて考察した。すなわち、自然海水中では付着細菌の代謝反応により過酸化水素が生成し、生物皮膜内に蓄積され、この過酸化水素の一部が強力な酸化剤としてステンレス鋼表面で反応することで腐食電位が貴化し、結果的に局部腐食発生の感受性を高めるものであると考えられる。

第 3 章では、第 2 章で得た知見をもとに、微生物を用いなくとも MIC が再現できる実験室的な耐食性評価試験方法について検討した。さらに、この実験室的な耐 MIC 性評価試験方法を用いて、各種ステンレス鋼母材における耐 MIC 性評価への適用について検討し、以下の結論を得た。

(1) 酸化酵素 GOD を基質であるグルコースとともに人工海水に添加することで，自然海水中におけるステンレス鋼の腐食電位の貴化を再現できる。

(2) 実験室的に MIC を再現する迅速試験法としての最適条件は、GOD 濃度 1mg/l、グルコース濃度 10g/l であり、温度は 50℃以下であれば対象とする環境、目的に応じて選択できる。

(3) 本研究により開発した耐食性迅速評価試験法は、自然海水中でのすきま腐食発生挙動と一致し、実際の環境をよくシミュレートしていると考えられる。

(4) 本耐食性迅速評価試験法は、淡水中においても用いることが可能であり、微生物の影響がある場合の SUS 304、SUS 316L、SUS 317L、SUS 430、SUS 444 鋼のすきま腐食発生の限界条件を、温度および塩化物イオン濃度の関係において明らかにした。

第 4 章では、酸化酵素添加耐食性試験方法を用いて、各種の表面処理を行ったステンレス鋼の腐食電位貴化挙動を調査し、ステンレス鋼の表面状態が過酸化水素の関与した還元反応に及ぼす影響について検討することにより、耐 MIC 性に及ぼすステンレス鋼の表面状態の影響について考察を加え、以下の結論を得た。

(1) 研磨、不働態化、電解研磨および硫酸中電解処理材は、いずれも GOD 添加による耐食性評価試験液中において腐食電位が貴化し、自然海水浸漬試験においてもすきま腐食が発生する。

(2) 含 Fe(III)Cr(VI)溶液中電解処理材は、GOD 添加による耐食性評価試験液中において腐食電位は 0 V vs. SCE 程度までしか貴化せず、自然海水中浸漬試験でもすきま腐食の発生には至らない。

(3) 含 Fe(III)Cr(VI)溶液中電解処理により、SUS 316L 鋼表面には外層に Fe-OH 主体の層、内層に Cr 濃化層となる二層構造皮膜が形成する。

(4)外層アニオン選択性膜、内層カチオン選択性膜となるバイポーラ膜はカソード反応を抑制する効果を有する。このため、このようなバイポーラ膜は、微生物の影響によるカソード反応の促進によって起こる腐食電位の貴化を抑制し、優れた耐 MIC 性を示すものと考えられる。

第 5 章では、実際に経験したステンレス鋼配管の溶接部における MIC と考えられる事例の解析を行い、さらに溶接部の MIC 発生挙動の評価への酸化酵素添加耐食性試験方法の適用を検討するとともに、二相組織の選択溶解となる影響因子について考察した。また、溶接酸化スケールの耐 MIC 性への影響についても合わせて検討し、以下の結論を得た。

(1) SUS 304L 鋼製配管の溶接部において、水圧試験をした後に残留した水が原因と考えられる腐食が溶接部において発生し、数ヶ月で貫通孔が生じた 2 例について解析した。ケース 1 では δ-フェライト相が溶解し、ケース 2 では γ 相が溶解する事例であった。

(2) GOD 添加による耐食性評価試験により、溶接部における MIC の評価が可能である。また、SO_4^{2-}/Cl^-を変化させることにより、0.1 以下では γ 相が溶解し、0.2 以上になると δ-フェライト相が溶解することが判明し、溶接金属部における選択溶解の再現ができることを明らかにした。さらに、事例解析においてケース 1 での水質は $SO_4^{2-}/Cl^-=0.47$ で δ-フェライト相が溶解し、またケース 2 では $SO_4^{2-}/Cl^-=0.12$ で γ 相が溶解しており、いずれも再現試験結果とよく一致したことから、これらの事例は MIC であるものと推定された。

(3)FA モードの凝固組織となる 304/308 溶接部において、孔食の発生起点は δ/γ 界面であることを確かめ、さらに 316L と 444 での電気化学的検討により溶解電流がピークとなる電位が γ と α 相で異なることから、食孔あるいはすきま内の電位によって腐食が進行する相が影響されるものと考えられる。つまり、初期ピットが δ/γ 界面で生じた後に腐食孔内で pH が低下すると pH_d の高い γ 相が先に脱不働態化して腐食が進行すると考えられるが、この時、pH がさらに低下し不働態が保持されない状態では、例えば SO_4^{2-}/Cl^-比で表されるような環境因子により、食孔あるいはすきま内の電位が影響され、その後の腐食が進行する相が決まり、結果的に γ あるいは δ-フェライト相の選択溶解になる可能性が考えられる。

(4) 研磨表面の試験片に比較して、溶接酸化スケール付きの試験片の孔食電位は低い。また、酸化酵素添加による耐食性評価試験においても酸化スケール材は耐食性が低く、そのため、実際の事例では材料側での耐食性の劣化と微生物による腐食性とが重畳して腐食損傷に至るものと考えられる。

第 6 章では、ステンレス鋼溶接部における MIC 発生挙動に関して、溶接部近傍における細菌の付着挙動、特に細菌付着挙動に対する溶接ビード部のマクロな凹凸形状の影響を明らかにし、その後に、このような溶接部近傍における細菌付着挙動と溶接部での MIC の発生位置との関係について考察し、以下の結論を得た。

(1) 流動のある場合には溶接 Toe 部および HAZ において細菌が付着しやすく、細菌の付着挙動には溶接ビードのマクロな凹凸形状の影響が大きい。

(2) 細菌の付着が多かった Toe 部周辺において、孔食の発生が確認され、細菌の付着位置と孔食発生とには良い相関のあることがわかり、MIC が溶接部において発生しやすいという事例の多い理由の一つを明らかにした。

(3) 今回の試験条件では孔食の発生は As weld 試験片にのみ見られたことから、MIC の発生には細菌の付着のみならず溶接酸化スケールによる耐食性の劣化が重畳している可能性がある。このように、細菌の付着と材料側の耐食性劣化因子との相互の作用が関与することで MIC の発生に至るものと考えられ、溶接部における MIC 防止策としては溶接酸化スケールの除去が有効であると思われる。

第 7 章は、結論であり本研究によって得た結果を要約した。

本研究に関係する発表論文リスト

1. 天谷 尚、幸 英昭: 「海水中におけるステンレス鋼の微生物腐食機構」
日本金属学会誌, **58** [7] (1994), 775.

2. 天谷 尚、幸 英昭: 「ステンレス鋼の耐微生物腐食性迅速評価試験法の開発」
材料と環境, **44** [2] (1995), 94.

3. 天谷 尚、幸 英昭: 「耐微生物腐食性に及ぼすステンレス鋼の表面処理の影響」
日本金属学会誌, **61** [6] (1997), 475.

4. 天谷 尚、幸 英昭: 「ステンレス鋼の海水中での微生物腐食とその抑制に及ぼす表面性状の影響」
材料と環境, **46** [8] (1997), 481.

5. Hisashi Amaya and Hideaki Miyuki: "Laboratory Reproduction of Potential Ennoblement of Stainless Steels in Natural Seawater"
CORROSION/99, Paper No.168, NACE, Houston (1999).

6. Hisashi Amaya and Hideaki Miyuki: "Laboratory Evaluation Method for Microbially Influenced Corrosion Resistance of Stainless Steels in Aerobic Aqueous Environment"
Passivity and Localized Corrosion, Eds. M. Seo, B. MacDougall, H. Takahashi and R. G. Kelly, The Electrochemical Society, Pennington (1999), 710.

7. 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 (投稿中)

謝 辞

本論文の作成にあたり、終始、懇切なるご指導、ご教示を賜った大阪大学 接合科学研究所 教授 菊地 靖志博士に厚く御礼申し上げます。

また、本論文をまとめるにあたり、有益なるご討論とご教示を頂いた大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル応用工学専攻 教授 柴田 俊夫博士、大阪大学大学院 工学研究科 生産科学専攻 教授 西本 和俊博士、大阪大学 生物工学国際交流センター 教授 関 達治博士に厚く御礼申し上げます。

元大阪大学 接合科学研究所 中核的研究機関研究員 小澤 正義博士(現 (財)発電設備技術検査協会)ならびに大阪大学 接合科学研究所 外国人研究員 K. Nandakumar 博士、K. R. Sreekmari 博士をはじめ、接合科学研究所での研究をサポートしていただくとともに有益なるご討論、ご助言を頂いた関係各位に心より感謝いたします。

本研究の一部は、住友金属工業㈱総合技術研究所において行ったものであり、本研究の遂行および論文の発表に対してご理解とご承認を賜りました元総合技術研究所 所長 小林 純夫博士(現 常務執行役員)、ならびに常務執行役員 兼 総合技術研究所 所長 戸崎 泰之氏に衷心より感謝いたします。

本研究の推進に対して終始懇切なるご指導とご助力を頂いた総合技術研究所 上席研究主幹 工藤 赳夫博士ならびに同研究所 研究主幹 有持 和茂博士に心より感謝いたします。

本研究の推進に対し、一貫して有益なるご指導とご鞭撻を頂くとともに、熱心なるご討論を賜った同研究所 研究主幹 幸 英昭博士に心より深謝いたします。

本論文の作成を積極的に薦めて頂き、かつご助力とご理解を頂いた同研究所 材料研究部部長 小溝 裕一博士ならびに化学研究部部長 若野 茂氏に対し、心から感謝いたします。また、有益なるご助力を頂いた同研究所 基盤技術研究部次長 武石 芳明氏に心より深謝いたします。

また、住友金属工業㈱における実験の遂行にあたり、熱心にご助力を頂いた総合技術研究所 化学研究部 木山 茂氏をはじめ、関係各位に対し心より感謝の意を表します。

最後に、本論文の作成にあたり家族の暖かい理解と協力を受けたことを記し、感謝の意を表したい。唯一残念なことは、妻 典子が夭逝し、本論文の完成を見せられなかった点である。ここに墓前に報告するとともに、あらためて冥福を祈りたい... 合掌。