アルミニウム黄銅復水器管のフジツボ付着下の粒界腐食

川辺允志*, 永田公二**, 須藤久治**, 田部善一**, 加戸隆介***, 橘高二郎***

* 関西電力株式会社 (現在, 栗田工業株式会社)

** 住友金属工業株式会社技術研究所

*** 北里大学水産学部

Intergranular Corrosion Beneath the Attached Barnacle on the Aluminium Brass Condenser Tube

Atsushi Kawabe*, Koji Nagata**, Kyuji Sudo**, Zenichi Tanabe**,
Ryusuke Kado*** and Jiro Kittaka***

* Kansai Electric Power Co. (at present Kurita Water Industries)

** Research Laboratory, Sumitomo Light Metal Industry

*** School of Fisheries Sciences, Kitasato Univ.

Aluminium brass condenser tubes suffer from ring-like corrosion accompanied intergranular corrosion beneath the barnacle attached. Immersion tests of aluminium brass sheets with barnacles were performed under various conditions such as the alive condition of barnacle, seawater condition (aerobic or anaerobic) and immersion time in order to make clear the corrosion mechanism. Ring-like corrosion was likely reproduced in the specimens with dead barnacle and/or after death of barnacle regardless of seawater conditions. The intergranular corrosion process is considered as follows. 1) A barnacle dies. 2) Body is decomposed. 3) Oxygen inside the wall is consumed. 4) Inside the wall anaerobic condition is formed. 5) Inside the wall sulphate reducing bacteria is grown. 6) Sulphate in the seawater is reduced to S^{2-} inside the wall. 7) S^{2-} is transferred to the contact edge between outer lamina of wall and outer lamina of basis. 8) A local cell between inside part of the wall (anode) and outside of the wall (cathode) is formed. 9) The anode area suffers intergranular corrosion peculiar to corrosion morphology by polluted seawater containing S^{2-} .

Key words: intergranular corrosion, aluminium brass, condenser tube, barnacle, crevice corrosion, sulfide ion

1. 緒 言

海水を冷却水とする復水器管として広く使用されているアルミニウム黄銅管にフジツボ等の大型汚損生物が付着し, その下流においてデボジットアタックが発生することは, はやくから報告されてきたが, 最近になって粒界腐食が経験されるようになった。その例を Fig. 1 に示すが, 腐食はフジツボ直下で発生している。

異物付着下の腐食は 1923 年に Evans が濃淡電池によると提唱¹⁾して以来, 異物付着下の腐食機構として濃淡電池説がそのまま引き継がれ, 汚染水による粒界腐食以外には, フジツボ等の大型汚損生物付着下での粒界腐食は報告されていない。

こうした腐食が発生するようになったのは最近になって大型汚損生物が付着するようになったためと考えられる。その理由として次のような使用環境上の変化が挙げられる。(1) 復水器管の生物汚損対策として実施されてきた塩素処理が, 規制のため十分に注入できなくなり, 生物付着が可能となった。(2) 防食対策としての第一鉄イオン注入によって管表面に鉄皮膜が形成され, 銅合金

* 〒661 尼崎市若王寺 (Wakoji, Amagasaki, 661 Japan)

** 〒455 名古屋港区千代 3-1-12, (3-1-12, Chitose, Minato-ku, Nagoya, 455 Japan)

*** 〒022-01 岩手県気仙郡三陸町 (Sanriku-cho, Kesen-gun, Iwate, 022-01 Japan)

a) Ring like corrosion with pitting at the center.

b) Ring like corrosion with radial groove

Fig. 1 Morphology of the ring-like corrosion under the barnacle, on aluminium brass condenser tube in-service.

の生物付着防止特性が隠蔽される傾向にあり、生物が付着しやすくなった。(3) 火力発電所の起動停止の増加により、管内冷却水水流の停止の機会が増加し、そのときに生物が付着できることになった。

フジツボ付着に関連する腐食作用としては次のものが考えられる。

1) 流体剪断応力の増大によるフジツボ周辺の保護皮膜の破壊

2) フジツボ付着部における酸素あるいはイオンの濃度の濃淡による電池の形成

3) フジツボの排泄物、分泌物によるフジツボ直下での液性 (pH, 酸, アンモニア) の変化

4) フジツボの死滅による軟体部の分解に伴う嫌気的状態での硫酸塩還元細菌の増殖、いおうイオンの生成

これらのうち 1) はフジツボ直下での現象ではなく、単なる“固形物”閉塞部下流でもみられる、いわゆるデポジットアタックである。

また、3) については、フジツボの排泄物は外套腔に出されるが、蓋の開口部を通じて殻外に放出されるため、その影響がフジツボ直下にまで及ぶとは考えられない。底盤は炭酸カルシウムを主体とし、その下面には接着剤としてキノン交錯結合蛋白といわれるセメント物質²⁾が存在するが、これも液性を変化させるとは考えられない。したがって、残る 2) と 4) が本腐食に関与している疑いもたれる。

フジツボ直下でのアルミニウム黄銅管の腐食形態は Fig. 1 に示したように極めて特異であって、フジツボ付着部の輪郭に沿って輪状に侵食され、かつ粒界腐食を伴う。輪状以外にもフジツボ底盤下で放射状あるいは中心部で点状に粒界腐食を生じているケースもみられる。

こうした粒界腐食は硫化物汚染水腐食³⁾にみられるものであり、上記腐食作用中の 4) が最も深く関与しているものと推定される。しかし硫化物の生成過程自体については詳細な検討が行われていないので、本稿ではフジツボをアルミニウム黄銅板上に付着させたものを種々の条件下で試験し、その結果に基づき腐食機構の考察を行った。また 2) の作用による腐食発生の有無についても検討を行った。

2. フジツボの構造と付着形態

タテジマフジツボの縦断面を模式的に示すと Fig. 2 のようである。殻は炭酸カルシウムからなる周殻と底盤によって構成され、その内部に軟体部が存在する。軟体部は上部の盖板 (楯板と背板) を界して流入する海水に

Fig. 2 Diagram of the structure of *Balanus amphitrite*.

Fig. 3 Inner view of a piece of removed wall and basis in *Balanus amphitrite*.

White radial parts don't exist basal tubes.

Fig. 4 Inner view of basis.

よって常に浸されている。周殻と底盤はともに Fig. 2, 3 に示すように内層と外層の二層の板が隔壁によってつながった構造を示す。ただし底盤縁辺部では外層径がやや大きく、周縁では厚さが薄くなっている (Fig. 2 の A)。また底盤の中心部は付着初期に形成された部分であるため、一層構造で厚さが薄い (Fig. 2 の B)。中心部以外にもほかに放射状の一層構造の部分が存在する (Fig. 4)。したがって底盤では縁辺部及び中心部、放射状部に炭酸カルシウムの厚さの薄い一層構造の部分が存在することになる。

周殻と底盤の連結部においては、いずれの内層も鋸歯状構造となり、両内層が歯車のように噛みあった状態となっているが、両内層の噛み合わせは完全ではなく隙間が存在している (Fig. 3)。このことはフジツボが死滅した際には殻内部の液状物がこの隙間を通して容易に底盤縁辺部の一層構造の部分に到達しうることを示唆している。

フジツボ直下において、アルミニウム黄銅に生じた腐食は、前述のように底盤縁辺部および中心部、放射状部

に存在する一層構造の部分に対応するものと考えられる。

3. 隙間腐食実験

底盤は前述のようにセメント物質によって基盤に付着しているが、わずかの隙間が存在しており⁴⁾、ステンレス鋼等においては、この部分で腐食することは辻川等によって報告されている⁴⁾。一方、銅合金はこのような隙間部での腐食は生じないといわれている。この点を確認するためにテフロンとの人工隙間について海水浸漬実験を行った。Fig. 5 に隙間の構成を示す。試料はアルミニウム黄銅と耐食アルミニウム合金 (A-5052 O 材) である。77 日間天然海水に浸漬した後、テフロンシート

Fig. 5 Schematic illustration of the specimen for crevice corrosion test.

面を観察した。アルミニウム黄銅板面には腐食跡がみられなかった。耐食アルミニウム合金には最大深さ 0.65 mm に達する局部腐食がテフロンシート外周に近い箇所のみ発生し、テフロンシート接触面以外には顕著な局部腐食は生じていなかった。

以上の結果からアルミニウム黄銅にはステンレスのような隙間腐食の発生はないと一応結論付けられた。

4. フジツボ直下での腐食実験

4.1 実験方法

1984 年 5 月から 1.5 カ月間、2.7×7.6 cm のアルミニウム黄銅板を天然海水中に浸漬し、タテジマフジツボを付着させた。ついで試片上にできるだけ均一にフジツボが付着した状態になるように間引き、陸上水槽の流水中で 9 月まで飼育した。

これらのフジツボを試片単位で Table 1 に示す 4 種の状態に調整し、好気性と貧酸素性の 2 種の海水水槽に 9 月 17 日に浸漬した。毎日 1 回アルテミア幼生を給餌したが、フジツボ死亡後はとりやめた。浸漬は 20

Table 1 Test conditions

(a) Barnacles

Name of Sample	Barnacles		
	Alive of dead	Body	Shell wall
I	Alive	Exist	Exist
II	Dead*	Exist	Exist
III	Dead*	Removed	Exist
IV	Dead*	Removed	Removed

* Frozen to death at -20°C .

(b) Sea water

Water tank	Sea water
Aerobic	Bubble air
Anaerobic	Remove oxygen* and cover the water surface with plastics film

* Bubble nitrogen gas and sodium sulfite

Fig. 6 Result of analysis of seawater in the water tanks.

日間と 60 日間としたが、その間適時海水を補給し、20 日目、40 日目には全量換水した。浸漬期間中水質 (DO, COD, pH, NH_4^+ , S^{2-}), 水温, 酸化還元電位を測定した。

浸漬終了後試片を水槽から引き上げ、直ちにフジツボ殻内および周辺の pH 自然電位を測定した。自然電位の測定には擬似マイクロチップを用いた。その後フジツボをカッターナイフで取り除き、試片表面及び取り除いたフジツボ裏面を EDX 分析に供した。試片は酸洗し、スケール下部での腐食発生状態を観察した後、代表的箇所についてミクロ組織観察を行なった。

4.2 結 果

4.2.1 暴露環境

水質測定結果を Fig. 6 に示す。好気性水槽の海水の DO は $5\sim 8\text{ mg/l}$, 貧酸素性水槽の DO は徐々に低下し、10 日目以降はほぼ $0.2\sim 0.6\text{ mg/l}$ であった。水温は $10\sim 21^{\circ}\text{C}$, pH は $8.0\sim 8.5$, COD は $0.6\sim 3.2\text{ mg/l}$, NH_4^+-N は $0.01\sim 0.46\text{ mg/l}$ で、これらは両水槽に差異はなかった。酸化還元電位は好気性水槽では初期 (換水直後も) 110 mV で、その後 240 mV まで増加、貧酸素性水槽では好気性水槽より $20\sim 30\text{ mV}$ 高い値を示したが、大きな差とはいい難かった。 S^{2-} は一時期を除き 0.02 mg/l 以下で、清浄海域での値と同程度であった。

4.2.2 暴露中のフジツボの状況

貧酸素性水槽では、DO が 1 mg/l 以下に低下した 3 日目にフジツボが死亡した。好気性水槽でも 35 日目で全部死亡した。

4.2.3 暴露終了直後のフジツボ殻内及び周辺の pH

フジツボ殻内および周辺の pH は最低でも 5.8 であり、腐食に影響するほどの pH の変化は認められなかった。

4.2.4 暴露終了直後のフジツボ殻内及び周辺の電位

フジツボ殻内および周辺の自然電位は $-0.16\sim -0.30\text{ VSCE}$ であったが、殻内とフジツボ非付着部との間には大きな差はなく、銅合金の海水中での自然電位として普通のものであった。

4.2.5 暴露終了後の外観

試片表面は全体に黄褐色～灰褐色を呈していた。各試片には 2～15 個のフジツボが付着しており、その大きさは最大で径 9.5 mm , 高さ 5.5 mm であったが、大半のものは径 $5\sim 8\text{ mm}$, 高さ 3 mm 前後の小型のものであった。軟体部を残存させた試料においても蓋板の脱落や軟体部の脱落が認められるものがあった。軟体部が殻内に残っている場合には軟体部の色が黒灰色となり、腐敗臭がした。

4.2.6 フジツボ剥離後の状況

フジツボの裏面は白色を呈するものが多いが、外周に近い箇所に輪状や点状に黒色を呈している場合も存在した。この黒色模様は死亡した軟体部が存在している実験区に多くみられた。この黒いスケールには Fig. 7 a) に示すように底盤の主成分である Ca 以外に Cu と S が強く検出され、Cl もかなり強く検出された。

上記の黒色模様がみられる場合においては、フジツボの付着していた試片上、フジツボの周殻外層内側に相当する部位に輪状に黒色スケールがみられ、黒色スケールの下部に白色スケールも生成していた。この場合、黒色スケールには Fig. 7 b) に示すように Cu と S が強く検出され、その下部の白色スケールには Fig. 7 b) に示

Table 2. Occurrence rate of corrosion

Name of sample	$\left(\frac{\text{Number of barnacles under which corrosion occurred}}{\text{Number of barnacles on the plate}} \right)$			
	Aerobic		Anaerobic	
	After 20 days	After 60 days	After 20 days	After 60 days
I	1/8	(3/6*)	(3/14*)	(9/10*)
II	0/6	4/7	4/8	5/12
III	0/6	0/7	1/4	1/4
IV	1/9	0/7	0/13	0/2

* All barnacles in these experimental lots were died during the experimental period

Fig. 7 Result of analysis of scale which corrosion occurred and microscopic photograph of corrosion pit.

のように Cu と Cl が強く検出された。この場合、スケールを取り除くと、20 日間浸漬試片では最大 0.05 mm、60 日間浸漬試片ではさらに進行して最大 0.1 mm の深さに達する腐食が認められ、いずれも Fig. 7 c) に示すような明らかな粒界腐食であった。

腐食発生状況を Table 1 に示した実験条件ごとに整

理すると Table 2 がえられた。本実験において、貧酸素性海水に設置した実験区では浸漬後数日で、また好気性海水に設置した実験区でも浸漬後 35 日までにフジツボが死亡するにいたったため、好気性海水下 20 日間浸漬の実験区を除いて生存状態における腐食の確認は行えなかった。生存フジツボによる腐食発生の有無については別に、アルミニウム黄銅管を用いて実験を行い、管に付着したフジツボを成長させたものについて生存を確認したうえでフジツボを剝離し、腐食の発生の有無を調べたところ、腐食は全く生じていないことが確認された。この事実からフジツボが生存中には腐食が起らないものと結論され、20 日間好気性海水下で認められた 1 例の腐食の存在は、実験終了時の生死の判別に問題があったことが示唆された。

死亡させた軟体部の存在した実験区においては、実験期間中に死亡した実験区 (Table 2 のカッコで示された区) も含めて、20 日間浸漬では貧酸素性海水に設置した実験区に高頻度で腐食がみられたことから、腐食は貧酸素性海水下で発生しやすいと考えられる。60 日間浸漬では好気性海水下でも高頻度で腐食が発生した。ただし Table 2 の分母の数字には実験期間中に軟体部が殻外に脱落したものも含まれており、それらには腐食は発生していなかった。

軟体部の存在しない実験区では 3 例の腐食が発生したが、これらは試験開始よりずっと以前に死亡し、陸上水槽に浸漬中に腐食を発生させていたものと推定される。

以上をとりまとめると次のようになる。

フジツボ直下腐食の発生条件:

- 一般内に死亡した軟体部を含む、貧酸素性海水
 - 一般内に死亡した軟体部を含む、好気性海水
- フジツボ直下腐食の発生しない条件:

- フジツボが生存している
- 一般内に軟体部が存在しない (酸素の多寡に関係なし)
- 底盤のみ存在する (酸素の多寡に関係なし)

腐食の発生とフジツボの大きさとの関係を検討した

が、両者の間に相関は認められなかった。すなわち腐食の発生は付着したフジツボの大小によるものでないと考えられる。

5. 考 察

フジツボを付着させたアルミニウム黄銅板を海水に浸漬させたところ、実際の復水器管に発生したと同じく、周殻外層内側に輪状に粒界腐食を再現させることができた。粒界腐食部の黒色スケールからは Cu, S が強く検出されたが、これは Cu_2S の生成によるものと考えられる。このスケールは汚染水通水下のアルミニウム黄銅管に生成するスケールと同種のものであり、フジツボ直下の周殻の内側が同様な環境になっていたことを示唆している。黒色スケールの下部に存在した白色スケールからは Cu, Cl が強く検出されたが、これは $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ の生成によるものと考えられる。

しかもこのフジツボ付着直下での腐食はフジツボの死亡による硫化物汚染水腐食であって、フジツボが生きている間に生じる排泄物による腐食あるいは底盤下部での隙間腐食ではないものと考えられる。

実際の復水器管にみられる腐食現象は、たまたまフジツボが死滅して、軟体部が殻内に残留していた箇所に限って生じているのであろう。事実 1 本のアルミニウム黄銅管に多数のフジツボが付着している場合でも、フジツボ直下に腐食が生じているのは必ずしも多くない。

フジツボが死滅して軟体部が腐敗を始めると、まず好氣的分解が行われるが、殻内の酸素が消費されつくすと、殻外からの酸素の拡散は蓋板によって妨害されることとも相まって嫌氣的状態となり、殻内に存在する有機物を利用して、硫酸塩還元細菌が増殖し、殻内の海水中の SO_4^{2-} を還元して S^{2-} を生成させる。軟体部の腐敗にともなう硫酸塩還元細菌の増殖は擬似フジツボを使った実験で確かめた。

こうして生成した S^{2-} は殻内の海水中を拡散していくが、最初に周殻外層内側の底盤縁辺部の炭酸カルシウムの極めて薄い一層構造部分を侵し、硫化物汚染水腐食を発生させるものと考えられる。なお実際の復水器管でみられる輪状以外の放射状および中心部点状の粒界腐食についても前述のようにそれらの部位に一層構造を示す部分が存在するため、 S^{2-} の金属面への浸透が容易に進行しやすいためであると考えられる。

本腐食におけるアノード部は Fig. 8 に示すように、腐食発生位置からみてフジツボ直下部であり、アノード反応としては初期の好氣的状態では下記の (1) 式、後期の嫌氣的状態では下記の (2) 式となる。他方カソード反応はアルミニウム黄銅等銅合金の海水中を対象とする限り、下記の (3) 式の酸素の還元反応であって、フジツボ

Fig. 8 Corrosion model of aluminium brass beneath the barnacle.

Fig. 9 Graphical presentation of corrosion reaction of aluminium brass in the anaerobic and aerobic conditions.

付着外側の周辺部で生じていると考える。

アノード反応 (フジツボ内)

カソード反応 (フジツボ外)

したがってフジツボ直下という小さいアノードが、その周辺の大面積のカソードに取り囲まれるといった腐食環境が形成されていることになる。そのため海水中に溶存酸素が存在すれば、フジツボ内の S^{2-} が多いほど本腐食反応は進行することになる。またカソード側での酸素還元反応は拡散支配であって、海水流動下で著しく加速される。したがって海水流動下にある実機においては、今回の静止浸漬状態よりもフジツボ直下腐食が、より加速されるものと考えられる。

しかし密閉に近いフジツボ内で生成される S^{2-} 量には限界があるため、腐食量も際限なく進行するとは考えられない。実際穿孔事故の原因が本腐食であったとの報告はみられず、今後も穿孔に至ることはないものと推察さ

れる。

6. 結 論

フジツボを付着させたアルミニウム黄銅板の海水浸漬実験により、実際の復水器管のフジツボ直下に発生するものと同じ粒界腐食を再現させることができた。さらにこの腐食について次の点が明らかにされた。

1) 周殻外層内側の底盤縁辺部の炭酸カルシウム層の厚さの薄い部分に発生した粒界腐食は、フジツボが死亡し、殻内に軟体部が残存した場合に発生するものと推定された。

2) 腐食はフジツボ死亡後、ある期間経過後から発生し始め、腐食深さは時間とともに進行する傾向がみられた。

3) 腐食生成物から S, Cl, Cu が検出されたことから、 Cu_2S 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ が生成したとみられた。

4) 硫化物汚染水型の腐食である。

5) 腐食発生の過程として、フジツボの死滅→フジツボ殻内での軟体部の分解による溶存酸素の欠乏→嫌気的狀態の発生→硫酸塩還元細菌の増殖→ S^{2-} の生成→周殻外層内側底盤縁辺部への S^{2-} の拡散→フジツボ下部をアノード、周殻外側をカソードとする局部電池の形成→アノード部に Cu_2S の生成、が考えられる。

最後に本実験にあたって御協力、御援助を賜った関係各位に深謝します。 (Received June 9, 1987)

文 献

- 1) U. R. Evans: *J. Inst. Metals*, **30**, 239 (1923).
- 2) 加戸隆介: “フジツボ類の生活史”, p. 31, 電化海生懇 (1983).
- 3) 佃 俊雄, 川辺允志: 火力原子力発電, **25**, 985 (1974).
- 4) 辻川茂男, 柴田俊明, 篠原 正: 防食技術, **33**, 454 (1984).