化学工場における冷却水環境での Ni 基合金の微生物腐食事例

友浦誠一郎*, 山口正人*, 中原正大*

* 旭化成工業株式会社

Case Study of the Microbiologically Influenced Corrosion of Ni-base Alloy in the Cooling Water Environment for the Chemical Process Industry

Seiichirou Tomoura*, Masato Yamaguchi* and Masao Nakahara*

* Asahi Chemical Industry Co., Ltd.

There are cases of corrosion which are supposed to have been influenced by microbiological activities. It is not easy work to make the involvement of bacteria clear because of difficulties in reproducing the environmental conditions of the corrosion in question in laboratory tests. A case study introduced in this paper is a localized corrosion from cooling water environment on Ni-base alloy used in plate-type heat exchanger in chemical plants. It was made clear from observation of corrosion samples and through reproduction corrosion test in laboratory that some bacteria have contributed in causing the corrosion. With a series of laboratory tests, sterilization treatment of water was found quite effective to prevent bacteria-influenced corrosion and continuous application of biocide demonstrated a remarkable efficiency in preventing corrosion. The study results have already been adopted in actual plants and the corrosion in plate-type heat exchanger with Ni-base alloy have been largely prevented. No measurable shift of corrosion potential to noble side was observed by corrosion test. It is thought from the observation and examination above that the local environment in the plate had been severed by the influence of microbiological activities.

Key words : microbiologically influenced corrosion, Ni-base alloy, cooling water, crevice corrosion, chemical plant, biocide.

1. 緒 言

化学工場で発生する腐食事例のいくつかは、その発生機構が通常の電気化学的な検討では説明されず、微生物の関与の推測される場合¹⁾がある。しかし、その多くは腐食発生への微生物の関与が腐食の再現試験が出来ない等の理由により、微生物の機構やその防止策を明確化できないのが現状である。

ここで紹介する冷却水環境での Ni 基合金の腐食事例では、その発生に微生物の関与したことが実験室の再現試験で確認され、その防止策も実験的に明らかにすることが出来た。また、その結果を受け、実機における対策も実施し、その後腐食再発は抑制されている。本報告では、腐食発生状況、実験室試験による原因及び対策立案のための検討の方法とその結果を紹介する。

2. 腐食発生状況の概要

腐食損傷は、化学工場の開放循環系冷却水で使用していた、Ni-Mo 合金 (28% Mo を含む Ni 基合金 UNS NO. N10001 : 以下 B 合金とする) 製のプレート式熱交換器 (B 合金の板厚 0.8 mm) で貫通孔の発生として検出された。熱交換器のプロセス側入り口温度は、約 50°C であり、冷却水は常温で供給され、40°C 以下で排出される。使用期間は、約 2 年で貫通腐食発生に至った。使用していた冷却水の代表的分析結果を Table 1 に示す。補給水は河川水を用い、濃縮倍数は 4 倍から 5 倍である。殺菌処理は、当初次亜塩素酸ソーダを 1 日 1 回、1 ppm、1 時間継続するように添加することが予定されていたが、腐食発生の半年前より十分な管理が行われていなかった。

* 〒210 川崎市川崎区夜光 1-3-1 (3-1, Yako 1-chome, Kawasaki-ku, Kawasaki, 210 Japan)

Table 1 Property of the cooling water.

Items	Muddi- ness	p H	Conductivity (μ S/cm)	M- alkalinity	Ca Hardness (CaCO ₃)	Cl ⁻	Silica (SiO ₂)
Results	1. 1	8. 3	4 8 0	1 3 5	1 2 0	3 8	1 4 0

Unit of concentration : mg/l

Fig. 1 The cross section of the plate heat exchanger made by B alloy.

3. 腐食発生原因の検討

3.1 腐食発生サンプルの解析

腐食の発生した B 合金製プレートに関して、腐食の発生状況を把握するため、外観の観察や断面観察を行った。

Fig. 1 に代表的な腐食の発生部断面の金属顕微鏡写真を示す。これより、冷却水側から孔食状の腐食とすきま腐食（プレート式熱交換器では山の部分で点接触する）の発生していることが明らかとなった。プレートの初期の表面状態が明確でないが、冷却水側より全面腐食は発生していないと推定された。

プレート式熱交換器では、プロセス側の高温流体（約 50°C）と冷却水が対向でプレートに接する運転方法が取られていたが、その低温側（すなわち冷却水の入口近傍）で、孔食とすきま腐食発生程度が著しく、高温側（プロセス流体の入口近傍）では逆に孔食などの腐食発生は軽度である特長が確認された。

3.2 実験室再現試験結果及び考察

腐食の発生原因を検討するため、実際に使用されてい

Fig. 2 The corrosion test piece cut from plate heat exchanger.

た冷却水を用い、また Fig. 2 に示すように腐食の発生したと同一のプレートより作成したすきま腐食試験片（一組の試験片にすきまが約 20 個存在）を用いた第一次の浸漬試験を実施した。試験は、実際の冷却水を入れた（約 500 cc）ビーカー中にすきま付き試験片を浸漬し、空気吹き込みを継続しつつ 30°C で 110 時間から 140 時間保持した。試験前後の一般細菌数を簡易測定法（イジーカルト®TTC：Orion Diagnostica 社製）にて測定した。この試験では、殺菌剤添加の腐食への影響を比較するため、1 日 1 回活性塩素として 2 ppm 相当（実際の管理目標より添加量を多くした試験）の次亜塩素酸ソーダ添加する条件とこれを行わない条件の試験を実施した。試験は繰り返し数 2 で行った。その結果の概要を Table 2 に示す。この表に示すように、試験したすべて

Table 2 The results of immersion test in cooling water.

	Without hypochlorite				Hypochlorite added once a day			
	Test No.1(140H)		Test No.2(140H)		Test No.3(110H)		Test No.4(150H)	
	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After
pH	7.8	8.4	7.8	8.7	7.8	7.7	7.8	7.8
Number of bacteria(N/cm ³)	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁷	10 ⁷	Before add.10 ³ After add.<10 ³		Before add.10 ³ After add.<10 ³	
Conductivity (μ S/cm)	560	940	560	610	560	790	560	700
Degree of crevice corrosion	9 sites, STD*1 120 μ m		7 sites, STD 96 μ m		6 sites, STD 43 μ m		5 sites, STD 25 μ m	

*1 : STD (Sum Total of maximum crevice corrosion Depth)

Fig. 3 The effect of hypochlorite to the degree of crevice corrosion of B alloy.

の条件の試験片にすきま腐食の発生が確認された。また、間欠的な殺菌処理で完全に殺菌を行うことは不可能であったが、これを行わない場合に比較して一般細菌数は減少していることも明らかになった。マルチクレビス型試験片のすきま腐食の発生程度を定量的に比較する方法としては、種々の方法²⁾があるが、ここでは各すきま腐食発生部の最大腐食深さの総和を求め比較した。その結果を Fig. 3 に示す。これより、間欠的に殺菌剤を添加することにより、冷却水環境における B 合金のすきま腐食が、完全ではないが抑制されることが明らかになった。また、すきま腐食の発生した試験片を電子顕微鏡で観察したところ、Fig. 4 に示すように粘液性の物質と微生物状の形態を示す物質がすきま部近傍にのみ確認された。なお、同時に行った 304 タイプのステンレ

Fig. 4 SEM micrograph of the B alloy test piece after immersion test.

ス鋼試験片（平板のすきま付き）の浸漬試験では、すきま腐食の発生は確認されなかった。

以上の浸漬試験の結果とその試験片表面の電子顕微鏡観察の結果より、B 合金のすきま腐食は、微生物の関与した腐食ではないかと推定された。この実験で行った間欠的な殺菌剤の添加では、既述のように（Table 2 参照）完全な殺菌は行っていないため、B 合金のすきま腐食の発生も完全に抑制できなかったのではないかと考えられる。

すきま腐食発生に対する微生物腐食発生の関与をより明確化するために、次亜塩素酸塩を添加しないで煮沸殺菌した条件と、煮沸殺菌した冷却水に原液（殺菌しないままの冷却水）を少量（200 cm³に対して 5 cm³）添加した条件に関しても、同様の B 合金製試験片を用いた浸漬試験を実施した。ただしこの煮沸殺菌とこれに原液を添加した実験では、上記の試験とは異なり通気する空気からの細菌の侵入を防止するため、空気を封入後密閉し（気相と液相の比は約 1 : 1）浸漬試験を実施した。その結果を、すきま腐食の発生個数（試験片のすきま個数は 20 個で共通）で比較し Fig. 5 に示す。これより、煮沸殺菌することによっても、次亜塩素酸ソーダを添加した場合と同様にすきま腐食発生は明らかに抑制されることが、また煮沸した溶液に少量の殺菌していない冷却水を添加した条件で、未殺菌の場合とほぼ同程度の数のすきま腐食の発生することが確認さ

Fig. 5 The effect of boiling and addition original cooling water for crevice corrosion.

Fig. 6 The effect of hypochlorite for crevice corrosion of B alloy in the cooling water.

れた。後者では、一度殺菌されても、細菌が少量でも再度供給されると細菌が増殖し、B合金にすきま腐食を発生させたのではないかと考えられる。

この第二次の試験からも、B合金の腐食発生に微生物の関与していることが再度確認された。

3.3 腐食抑制策の検討及び実機への適用

Table 2 に示した結果より、間欠殺菌を行うことにより B合金のすきま部での腐食を抑制はできるが、完全に腐食を止めることは不可能と判断された。このため、更に B合金の腐食抑制効果が高く、かつ現実に応用可能な殺菌方法を明らかにする必要があると考えられた。このため、活性塩素が常時 0.3 ppm から 0.5 ppm 存在するように定量ポンプで試験槽内に添加する連続殺菌の腐食抑制効果を、先に試験した殺菌無し及び間欠殺菌と合わせて浸漬試験により検討した。試験後の試験片のすきま腐食深さの総和と比較して Fig. 6 に示す。これより、間欠殺菌に比較して、連続殺菌を行うことにより B合金のすきま腐食は著しく抑制されることが明らかになった。

以上の結果を受け、実機の冷却水系においても殺菌を連続的に行うこととした。その後約 1 年経つが、B合金製のプレート熱交換器に腐食の再発は顕在化していない。このため、連続殺菌の対策は有効であったものと推定される。

3.4 電気化学試験結果及び考察

以上の浸漬試験の結果を電気化学的に考えるために、冷却水環境での B合金の分極特性の測定と、浸漬試験中の自然浸漬電位の測定を行った。分極測定は、アルゴンガスを通気することによる脱気条件と空気を通気することによる溶存酸素飽和の 2 条件で測定した。その結果

Fig. 7 Polarization behavior of B alloy in the cooling water with or without aeration.

Fig. 8 Corrosion potential of B alloy as a function of time in the cooling water.

を Fig. 7 に示す。これより、脱気条件でも溶存酸素飽和の条件で B合金は、過不働態³⁾に近い電位域であるが、不働態を保っていることが明らかである。また、溶存酸素飽和の条件では、約 0.3 V 電位が上昇し、より過不働態に近い電位であることも明らかである。

次に上記の第二次の浸漬試験と同時に、殺菌剤を添加しない場合、間欠的に添加した場合及び連続添加した場合の B合金試験片の自然浸漬電位を測定した結果を Fig. 8 に示す。これより、殺菌剤を添加しない条件下では浸漬電位が -0.35 V (銀-塩化銀電極基準、以下同様) 程度であり試験時間の進行にともない電位上昇は生じていない。これに対して殺菌剤を 1 日に 1 回間欠的に添加 (活性塩素で 2 ppm 相当) すると、自然浸漬電位は一時的に最高 -0.15 V 程度まで上昇し、数時間で -0.35 V から -0.4 V 程度に低下する。また、連続殺

菌では、制御上の問題で2回一時的に殺菌剤を投入したことによるスパイク状の電位上昇はあるが、それ以外は -0.35 V を若干下回る電位で安定しており、殺菌剤を添加しない試験片の電位より若干低い電位を示している。すなわち、最大 0.5 ppm 程度の活性塩素濃度ではB合金に対して酸化剤として定常的に電位を高く保つ効果はないが、Fig. 6の結果より腐食抑制の効果の大きいことが確認された。

これらの結果より、B合金のすきま腐食発生と自然電位の間には明確な対応がないことが明らかである。すなわちB合金においては、ステンレス鋼の微生物関与の腐食のように、電位の貴化^{4), 5)}がすきま腐食発生を支配している訳ではないことが推定される。これはB合金の自然浸漬電位が、Fig. 7に示すように過不働態の電位域にあり、微生物の作用によりカソード反応が加速されても電位上昇が生じにくいためと考えられる。このため、B合金においては電位の貴化が生じなくても、微生物の関与した局部腐食の発生した原因は、B合金の不働態化を阻害する物質として、例えば硫酸塩還元菌により生成される H_2S などの還元性物質⁶⁾の存在が推定される。これらの機構解明が今後の課題である。

4. 結 論

化学工場の開放循環系冷却水環境で発生した、B合金製のプレート熱交換器の腐食事例について解析し、以下の各項の結論を得た。

1. 腐食発生サンプルの解析より、発生している腐食は以下の特徴を有していた。

- ・冷却水側より腐食が発生している
- ・腐食形態は孔食状の腐食とすきま腐食である
- ・熱交換器で相対的に温度の低い部位で集中して腐食が発生しており、 50°C 程度の高温度側ではその発生は少ない

2. 実際の冷却水を用い、かつB合金製のプレート熱交換器より製作したすきま付き試験片による浸漬試験より以下の各項が明らかになった。

- ・実験室浸漬試験によりB合金にすきま腐食が再現された
- ・活性塩素の間欠注入殺菌や煮沸殺菌を行うことにより、すきま腐食の発生を抑制することが出来る
- ・すきま腐食発生部の電子顕微鏡観察より、微生物と推定される物質や粘液物質の存在が認められた
- ・殺菌方法の中で、間欠的に活性塩素の添加より、連続的な添加による殺菌の方が、腐食抑制効果が高い

3. 以上の観察や実験事実より、B合金に発生した腐食は微生物の関与した腐食と考えられた。

4. 実験室試験の結果を受けて連続殺菌を実機へ適用した。その後約1年経つが、腐食の再発は認められていない。

5. 実際の冷却水での分極測定や、浸漬試験の際の自然浸漬電位の測定より、冷却水環境中の自然電位がB合金は過不働態電位域に近いいため、微生物の関与したすきま腐食が発生する条件でも、電位の貴化は認められなかった。このためすきま部での微生物の関与による還元性物質の供給による局部的な環境の過酸化が、腐食発生に関与していることが推定される。

(Manuscript received April 25, 1997 ;
in final form June 9, 1997)

参 考 文 献

- 1) 日本機械工業連合会、金属系材料研究開発センター：「平成6年度、金属の生物腐食及び微生物腐食の防止技術の調査研究報告書」、p.16 (1995)。
- 2) ASTM Designation: G78-83 “Standard Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron-base and Nickel-base Stainless Alloys in Seawater and Other Chloride Containing Aqueous Environment” (1983)。
- 3) K. Sugimoto & Y. Sawada : Corros. Sci., 11, 17 (1977)。
- 4) 明石正恒：防食技術, 32, 239 (1983)。
- 5) 元田慎一、鈴木揚之助、石原靖子、辻川茂男：第100回腐食防食シンポジウム資料, p.7 (1994)。
- 6) R. G. J. Edyvean, S. C. Dexter : “Microbiologically Influenced Corrosion”, G. Korbin, NACE, p.47 (1993)