連載講義

海水中におけるステンレス鋼の微生物腐食*

天谷 尚

幸 英 昭

天谷 尚**, 幸 英 昭***

Microbially Influenced Corrosion on Stainless Steels in Natural Seawater*

by Hisashi Amaya** and Hideaki Miyuki***

キーワード: 微生物腐食, ステンレス鋼, 海水, バクテリア, 腐食電位, メカニズム

1. 緒 言

金属材料を自然環境中で使用する際, 微生物による影響を受け腐食を発生する場合があります, いわゆる微生物腐食 (MIC; Microbially Influenced Corrosion) として認識されるようになった。実際, MIC は欧米を中心に, 各種プラントで発生していることが報告され¹⁻⁵⁾, 多くの研究がなされている。例えば, 嫌気性環境下における鉄鋼材料の腐食に及ぼす硫酸塩還元菌の影響の研究⁶⁻⁹⁾は多く, また最近では好気性環境下における一般細菌によるステンレス鋼の腐食への影響¹⁰⁾が注目されている。特に, 自然海水中での付着微生物の影響によるステンレス鋼の局部腐食感受性の増大が知られており, この分野での研究が近年, 活発化している。

そこで本報では, 自然海水中におけるステンレス鋼の腐食に及ぼす微生物の影響について, 現在までの解明点を中心に紹介したい。

2. 自然海水中におけるステンレス鋼の腐食挙動

自然海水中ではステンレス鋼の孔食, すきま腐食

等の局部腐食感受性が人工海水中に比べて高く, その腐食性が著しく厳しいことが知られている¹¹⁾。この局部腐食感受性の増大の原因として, 自然海水中での腐食電位 (E_{corr}) の貴化現象が指摘されている¹²⁾。すなわち, 自然海水中ではステンレス鋼の E_{corr} が次第に上昇し, 孔食電位あるいはすきま腐食発生電位を越えた場合, 局部腐食の発生に至るものと考えられる。表 1 にまとめた¹³⁻¹⁷⁾ように, E_{corr} の貴化は, +200~+400 mV vs. SCE の範囲で, 海域によらずほぼ一定で, 普遍的な現象である。

また, 図 1 に示すように, 人工海水中での E_{corr} はほぼ一定で貴化現象が認められず, 滅菌海水中¹⁷⁾や濾過海水中¹³⁾でも同様に貴化せず, さらに, 殺菌作用を有するアジ化ナトリウムの添加¹⁷⁾により, 貴化した状態から E_{corr} が低下したことから E_{corr} の貴化は自然海水中に存在している微生物の影響と考えられる。また, E_{corr} の貴化したステンレス鋼試験片のカソード分極曲線を測定した例では, 貴な電

表 1 自然海水中での E_{corr} の貴化現象の測定例

Stainless steel	E _{corr} mV SCE	Reference No.
Type 316	+195	13) [U.S.A.]
254 SMO	+300	14) [Norway]
26Cr-23Ni-4Mo	+400	15) [Japan]
904L	+200	16) [Canada]
21Cr-3Mo	+350	17) [Italy]

*原稿受付 平成 6 年 11 月 30 日

**正 員 住友金属工業㈱ Member, Sumitomo Metal Industries, Ltd.

図 1 自然海水および人工海水中での Ecorr 変化

図 2 各種の温度 (Tc) の海水中 24 h 浸漬がその後の室温滅菌海水中 48 h 後の 316 鋼 Esp に及ぼす影響 (許可を得て転載)

位域で浸漬時間と比例したカソード電流の増大が見られ^{18,19)}、付着微生物が還元反応に影響することが指摘されている。また、日光の照射との関係を調べた例では、Ecorr は昼間は貴で、夜間または遮光された条件下で卑となることが観察されている¹²⁾。このことは、夜間はバイオフィルム中の微生物の呼吸作用により溶存酸素の濃度が低下し、昼間は藻類の光合成により溶存酸素が十分に供給されることと関係があると考察されている。

また、温度の影響についても検討されており、自然海水中において +400 mV vs. SCE 程度まで貴化した 316 鋼を、種々の温度の滅菌海水に 24 時間浸漬させた後の Ecorr を測定した図 2 に示す例²⁰⁾のように、ほぼ 50°C を境界に、高温域での Ecorr の低下が観測されている。これは、高温では、一般的には微生物が生存し得ないので、Ecorr の貴化状態が保持できなくなるためと考えられる。

3. 付着細菌を用いた再現試験

自然海水中に浸漬した表面では種々の微生物からなるバイオフィルムが形成される。このバイオフィルム中の付着細菌を単離し、実験室的に純粋培養した系内における Ecorr についても検討されてい

図 3 単離細菌の SEM 観察写真

る^{21,22)}。例えば図 3 に示した単離菌 (*Pseudomonas* sp.) を用いて細菌の増殖と Ecorr の変化を検討した筆者らによる結果²³⁾では、Ecorr の貴化は細菌の対数増殖期と一致した。しかし、Ecorr は +10 mV vs. SCE 程度までしか貴化せず、自然海水中でのレベルに比較してかなり卑であり、このような単離菌を用いた試験では自然海水中でのレベルまで Ecorr の貴化を再現することは容易ではない。

その理由の 1 つに、栄養状態の影響があげられる。自然海水は一般に貧栄養状態であり、一方培養試験では、自然海水に比較して富栄養な培地によるパッチ式試験となる。そこで、栄養状態の違いによる試験片表面への細菌の付着数について、貧栄養培地中では、富栄養培地中よりも付着菌数が増えることを確かめた。すなわち、自然海水中では、貧栄養な状態の海水が連続的に供給され、試験片表面には細菌が付着しやすい状態であるのに対して、純粋培養による実験室的再現では富栄養培地によるパッチ式であるために、試験片表面での付着菌数が自然海水中よりも少なく、Ecorr の貴化が難しくなるものと考えられる。

4. Ecorr 貴化現象のメカニズム

付着微生物の作用による Ecorr の貴化現象に対し、従来考えられてきた原因には、代謝産物の有機酸による pH の低下²⁴⁾や光合成による酸素濃度の増大¹⁵⁾がある。ところが、pH や溶存酸素濃度のような環境の変化が Ecorr に影響を与える場合、

$$(dEO_2)/(d pH)_{O_2} = -59 \text{ mV}$$

$$(dEO_2)/(d \log pO_2)_{pH} = +15 \text{ mV}$$

となるが、実際にはこれ以上に貴化することから、単に pH や溶存酸素のみの変化では説明できないことが指摘されている²⁵⁾。

図4 付着タンパク質量と E_{corr} の関係 (許可を得て転載)

図5 GOD添加による E_{corr} への影響と H_2O_2 の生成

そこで最近, E_{corr} 貴化に及ぼす他の因子の影響も調べられている。例えば, 図4に示したように, 腐食電位と付着タンパク量とは相関のあることが分かっている²⁶⁾。また, 微量の過酸化水素が存在し pH が3以下でかつ溶存酸素濃度が低い条件下で E_{corr} が貴化すると報告もある²⁷⁾。

筆者らは, E_{corr} の貴化に細菌の代謝反応が関与していることから, 酸化酵素を人工海水に添加して呼吸反応を模擬し, E_{corr} に及ぼす影響を検討した。酸化酵素としてグルコースオキシダーゼ (GOD) を使用し, あわせて基質であるグルコースを添加して, E_{corr} 変化と酵素反応に伴い生成する過酸化水素の濃度変化を測定した。図5に示すように, E_{corr} の貴化と過酸化水素の生成挙動とは高い相関が見られた。過酸化水素は,

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ $E^0 = 1.776V$ SHE
のように酸素よりも非常に貴な酸化還元電位を有するため, その存在下では, かなり高い E_{corr} となり得る。また実際, 自然海水中で生成したバイオフィーム中からわずかな過酸化水素が検出された。これ

図6 自然海水中におけるステンレス鋼の MIC メカニズム

らの結果から, 図6に示した自然海水中でのステンレス鋼の E_{corr} 貴化のメカニズムを提示した²⁸⁾。すなわち, ステンレス鋼表面に付着した細菌が代謝する際に酸化酵素を生成して有機物を酸化する一方で酸素の還元反応を触媒する。この反応の中間生成物として過酸化水素などの活性酸素がバイオフィーム内に蓄積されるが, 過酸化水素は生物体にとって有害なためカタラーゼ等により分解される。しかし, その一部は直接ステンレス鋼表面においても反応し, E_{corr} が貴化する。これは, 細菌の呼吸反応の中間体として生成する過氧化物 (O_2^{2-}) あるいは超過氧化物 (O_2^-) などの活性酸素種がステンレス鋼の腐食に重大な影響を及ぼす可能性を示唆するものである。

5. 酸化酵素による再現試験法

上述のように, ステンレス鋼の MIC には細菌の代謝反応が関与していることから, 精製された酸化酵素 (GOD) を用いて, 細菌の呼吸反応を模擬する人工的手法で E_{corr} 貴化の再現を試みた²⁹⁾。この酸化酵素添加による MIC 再現試験法により, 各種ステンレス鋼のすきま腐食試験を行った結果, 表2に示すように, 単なる人工海水浸漬試験では同一条件にもかかわらず再現が難しかった自然海水中での腐食挙動を, 短期間に実験室的に再現できることが明

表2 各種条件下におけるすきま腐食試験結果比較

Steel	Synthetic seawater (180d)	Natural seawater (180d)	GOD test (7d)
316L	0/40	16/40	9/40
444	0/40	6/40	2/40
329J4L	0/40	1/40	1/40

らかになった。本試験法は実際の自然海水中の環境をよくシミュレーションしており、従来の単離細菌を用いた試験では困難であった MIC の再現を、簡便に実験室レベルで可能とするものである。

6. お わ り に

本稿では、自然海水におけるステンレス鋼の MIC の現状とメカニズムについて述べた。海水中におけるステンレス鋼の Ecorr の貴化は、地域によらず普遍的にみられる現象であり、ステンレス鋼の耐海水性を考える上で重要な問題である。その Ecorr 貴化の原因に対して、微生物の作用の観点からの研究も活発となり、かなりメカニズムも明確になってきた。しかし、MIC は溶接部に発生しやすい³⁰⁻³²⁾などの不明な点も多く、微生物によるバイオフィルム形成の過程や生物間での相互作用の解明など、微生物学的側面からの詳細な検討もさらに重要性を増し、今後より一層の研究が必要と考えられる。

参 考 文 献

- 1) U. P. Sinha, J. H. Wolfram and R. D. Rogers: Microbially Influenced Corrosion and Biodeterioration, Ed. by N. J. Dowling, M. W. Mittelman and J. C. Danko, NACE, 4-51 (1990).
- 2) J. W. Costerton and J. Boivin: Biological Fouling of Industrial Water Systems, Ed. by M. W. Mittelman and G. G. Geesey, Water Micro Associates, San Diego, 56 (1987).
- 3) G. Kobrin: Biologically Induced Corrosion, Ed. by S. C. Dexter, NACE, 33 (1986).
- 4) R. E. Tatnall: Mater. Perform., 20 [8], 41 (1981).
- 5) G. J. Licina: Mater. Perform., 28 [10], 55 (1989).
- 6) 佐々木英次, 中原東郎, 神田幸雄, 大里一夫, 梶野秀夫: 防食技術, 26, 77 (1977).
- 7) W. Lee, Z. Lewandowski, S. Okabe and W. G. Characklis: CORROSION/92, NACE, Paper No. 190 (1992).
- 8) H. A. Videla, S. G. Gomez de Saravia and M. F. L. de Mele: CORROSION/92, NACE, Paper No. 189 (1992).
- 9) 岡村 潔, 古山幸男, 梶山文夫: 第 39 回腐食防食討論会講演集, 143 (1992).
- 10) J. Morales, P. Esparza, S. Gonzalez, R. Salvarazza and M. P. Arwvalo: Corros. Sci., 34 [9], 1531 (1993).
- 11) 宇城工: 材料と環境, 41, 329 (1992).
- 12) M. Akashi: Boshoku Gijyutu, 24, 31 (1975).
- 13) S. C. Dexter and G. Y. Gao: Corrosion, 44, 717 (1988).
- 14) R. Holthe, E. Bardal and P. O. Gartland: CORROSION/88, NACE, Paper No. 393 (1988).
- 15) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara and S. Tsujikawa: Corros. Sci., 31, 515 (1990).
- 16) P. J. B. Scott and M. Davies: CORROSION/89, Paper NO. 186 (1989).
- 17) V. Scotto, R. di Cintio and G. Marcenaro: Corros. Sci., 25 [3], 185 (1985).
- 18) 明石正恒: 防食技術, 32, 239 (1983).
- 19) B. A. Shaw, P. J. Moran, and P. O. Gartlands: Corros. Sci., 32 [7], 707 (1991).
- 20) 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, 7 (1994).
- 21) 高野道典, 服部 勉: 材料と環境, 41, 619 (1992).
- 22) F. Mansfeld and B. Little: Corros. Sci., 32 [3], 247 (1991).
- 23) 天谷 尚, 幸 英昭: 第 39 回腐食防食討論会講演集, 147 (1992).
- 24) S. C. Dexter and H-J. Zhang: Proc. 11th Intl. Corrosion Cong., 4, 333 (1990).
- 25) 佐々木英次: 第 100 回腐食防食シンポジウム, 71 (1994).
- 26) 石原靖子, 辻川茂男, 元田慎一: 第 40 回腐食防食討論会講演集, 663 (1993).
- 27) P. Chandrasekaran and S. C. Dexter: Proc. 12th Int. Corrosion Cong., 3696 (1993).
- 28) 天谷 尚 幸 英昭: 日本金属学会誌, 58 [7], 775 (1994).
- 29) 天谷 尚 幸 英昭: 材料と環境, 44 [2], 94 (1995).
- 30) S. W. Borenstein: CORROSION/88, NACE, Paper No. 78 (1988).
- 31) 菊池 靖, 松田福久: 日本金属学会会報, 32 [6], 393 (1993).
- 32) D. Walsh, D. Pope, M. Danford and T. Huff: JOM, 45 [9], 22 (1993).