

# 下水処理環境におけるステンレス鋼の微生物腐食挙動

松島 正博\*・友田 陽\*<sup>2</sup>

Microbiologically Influenced Corrosion Behavior in Stainless Steels for Public Sewage Treatment Plants

Masahiro MATSUSHIMA and Yo TOMOTA

**Synopsis :** A study was performed on the cases of corrosion regarded as microbiologically influenced corrosion (MIC), for stainless steel centrifuge, which had been used in the processes of sludge concentration and dehydration in public sewage treatment plants. Evaluation was made on chemical concentrations of the steels and macroscopic as well as microscopic features on the corrosion status. Most of the cases relate to cast stainless steel with two-phase microstructure similar to that of weld metal. A number of studies have been reported so far on the cases where MIC occurs on stainless steel in seawater and fresh water, but there have been very few reports on the cases of damage in sewage treatment plant. Further, almost no study described the corrosion of a material such as duplex stainless steel with highly corrosive property. It is known that MIC is very likely to occur on weld metal. As the causes of the corrosion, special attention is now focused on influence of oxidation and reduction in the environment and relation between two-phase microstructure and MIC such as galvanic effect of austenite phase and ferrite phase in stainless steel weld metal microstructure.

**Key words :** bacterial corrosion; stainless steel; two-phase stainless steel; cast steel; microbiologically influenced corrosion and deterioration.

## 1. はじめに

公共下水道設備においてはコンクリート製下水道管路や暗渠、鋼構造物が微生物に由来する硫化水素や硫酸の生成によって腐食損傷を受ける<sup>1,2)</sup>。コンクリート製管路の劣化については樹脂ライニングなどによる補修が行われ、一方、鋼の腐食に対してはステンレス鋼の使用により腐食は抑制される傾向にある<sup>3-5)</sup>。しかしながら汚泥処理設備においてはステンレス鋼といえどもいまだ著しい腐食を受ける場合があり、その周囲環境と腐食状況から微生物腐食(MIC)が疑われる。

ステンレス鋼に関しては、海水や淡水、あるいは工場排水などの汚水処理環境でMICを起した例は多数報告されているが<sup>1,6-13)</sup>、下水処理環境では腐食事例自体の報告が少なく<sup>14-18)</sup>、まして比較的耐食性の高い2相ステンレス鋼の腐食事例<sup>18)</sup>はほとんど報告がない。

そこで本報告では、公共下水処理場の汚泥濃縮や脱水に使用されているステンレス鋼製遠心分離機におけるいくつかのステンレス鋼種の部材に発生したMICと見られる巨視的および微視的に特徴的な腐食形態の事例をまとめ、ステンレス鋼の耐食性との関連を考察する。また、MICはステンレス鋼構造物では特に溶接金属に発生しやすいことが知られ<sup>6,12,13)</sup>、ミクロ組織がオーステナイト/フェライトの2相組織となるステンレス鋼溶接金属においてはオーステナイト相の選択溶解<sup>19)</sup>によりフェライト相が残存したス

ケルトン状の組織が現れることが報告されている<sup>6,12,13)</sup>。ここで報告する腐食事例の多くは2相組織を有するステンレス鋼やその鋳鋼であり、溶接金属と類似している。それらの事例ではオーステナイト相の選択溶解の場合が多いことが確認されたが、フェライト相が選択腐食を受けた部位もあり、腐食の起こり易さや選択腐食相について合金のバルク組成、各相の組成のほかにミクロ組織の影響についても検討する。

## 2. 実験方法

公共下水道設備における使用済みステンレス鋼部品（特にステンレス鋳鋼）を収集しMIC発生の有無を調査した。目視、光学顕微鏡および走査電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。付着物やステンレス鋼中の構成相に関してはX線回折、EDSによる化学分析などを行って、使用環境、ミクロ組織および化学組成とMIC発生の関連を検討した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 MIC事例とそれらの発生環境

Table 1にMIC事例をまとめた。また、Fig. 1には汚泥処理用遠心分離機部材に生じた腐食部の外観を示す。

いずれもSUS304(18Cr-8Ni)以上の合金元素を含有する比較的耐食性の高いステンレス鋼でありながら、すべて

平成19年7月17日受付 平成19年10月10日受理 (Received on July 17, 2007; Accepted on Oct. 10, 2007)

\* ニダック(株) 技術部 (茨城大学大学院理工学研究科社会人学生) (Nidak Corporation, Tezuna Takahagi 318-0004)

\* 2 茨城大学大学院理工学研究科 (Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University)

Table 1. Portions of centrifuge for sewage sludge processing where corrosion had probably been caused by microorganisms, in which the period of use of the centrifuge before the occurrence of corrosion and features of corrosion are tabulated.

| Case No. | Parts                                                                                       | Corrosion Site                                                                       | Material of corroded Portion                                                                   | Depth of corrosion                            | The period of use of the material up to the time when corrosion was detected | The object to be processed                         | Features                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1        | Branch pipe<br>Flexible tube<br>Thickness 0.5mm                                             | Broken bores on boundary between liquid feeding portion and gas phase; water leakage | SUS304 (18Cr-8Ni)                                                                              | Thickness 0.5mm<br>Penetrating at many points | 1.5 years                                                                    | Sewage sludge (dehydration)                        | Condition with high content of $H_2S$ . Sewage treatment water for cleaning purpose flows in 1/3 of the space inside the pipe at a frequency of several hours per week.                                                                                                             |
| 2        | Outer Bowl                                                                                  | High-speed rotating unit                                                             | SCS13-CF equivalent (21Cr-8Ni) Stainless steel casting                                         | 0.7mm                                         | 2 years                                                                      | Mixed raw sludge and excess sludge (dehydration)   | Corroded in the presence of the attached sulfur of yellowish white color; pH $\approx$ 4. Selective corrosion of ferrite phase was seen when ferrite content is 20%.                                                                                                                |
| 3        | Flight and body of screw conveyor                                                           | Air-liquid boundary surface of conveying surface of conveyor                         | Flight : SUS304 (18Cr-8Ni)<br>Conveyor hub : SCS13-CF (21Cr-8Ni) Stainless steel casting       | 3 mm                                          | 3 years                                                                      | Sewage sludge (Concentration)                      | Corrosion was detected in regular inspection after the use for 3 years. Anti-corrosion coating was added for continuous use. After using for 6 years, extreme corrosion was found on air-liquid boundary surface. Corrosion proceeded even after adding the anti-corrosion coating. |
| 4        | Casing                                                                                      | SUS304 Plate Fillet Welding                                                          | SUS308 equivalent (20Cr-9.5Ni) Weld metal                                                      | 3 mm<br>Penetrating                           | 2 years                                                                      | Mixed raw sludge and excess sludge (dehydration)   | The space inside the corroded bores; pH $\approx$ 1; Only the deposited metal was corroded.                                                                                                                                                                                         |
| 5        | Pipe for concentrated sludge of the substances to be processed                              | Pipe/elbow Weld Joints, water leakage                                                | SUS308 equivalent (20Cr-9.5Ni) Weld metal                                                      | 5 mm<br>Penetrating                           | 2 years                                                                      | Mixed raw sludge and excess sludge (dehydration)   | Water leakage due to corrosion from inner space of the pipe                                                                                                                                                                                                                         |
| 6        | Liquid feeding pipe                                                                         | Near the forward end                                                                 | SUS316L (17Cr-10Ni-2Mo) Seamless pipe                                                          | 0.5 mm                                        | 3 years                                                                      | Mixed raw sludge and excess sludge (dehydration)   | Corrosion was found only on outer surface                                                                                                                                                                                                                                           |
| 7        | Cylindrical portion and conical portion of outer tube. Flanged portion of ball-shaped cover | Portion with engagement gap. High-speed rotating unit                                | SCS11 modified (24Cr-8Ni-2.3Mo) Duplex stainless steel Casting                                 | 0.5 mm                                        | 5 years                                                                      | Mixed raw sludge and excess sludge (Concentration) | The corroded portion was filled with black substances caused by corrosion.                                                                                                                                                                                                          |
| 8        | Cylindrical portion and conical portion of outer tube.                                      | Portion with engagement gap. High-speed rotating unit                                | SCS10-CF equivalent (25.5Cr-7Ni-3Mo-0.2N) N bearing high corrosion resistant duplex SS casting | 0.1 mm                                        | 8 years                                                                      | Mixed raw sludge and excess sludge (Concentration) | The corroded portion was filled with black substances caused by corrosion. Corrosion was shallow and slight.                                                                                                                                                                        |
| 9        | Fasten bolt                                                                                 | Bolt surface High-speed rotating unit                                                | SUS329J1 (24Cr-5.5Ni-1.3Mo) Machined from round rod                                            | 4 mm                                          | 5 years                                                                      | Mixed raw sludge and excess sludge (Concentration) | At first, bolt made of SUS316 was used, and no corrosion occurred. After SUS329J1 was used, corrosion started. Extreme corrosion was seen on the side where the substances to be processed were present.                                                                            |

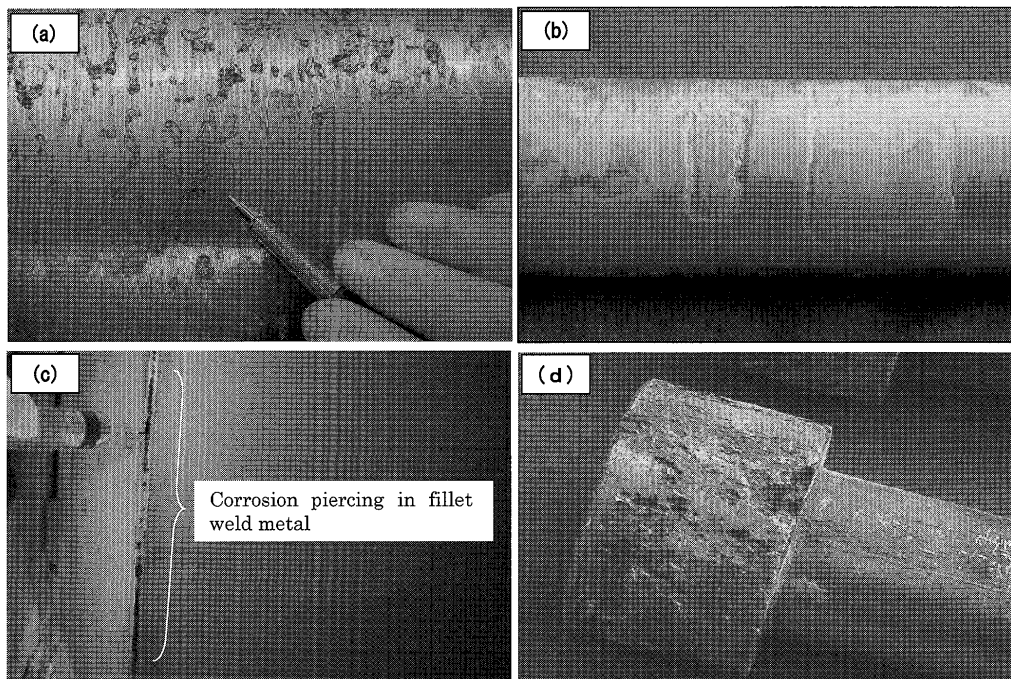


Fig. 1. External appearance of the corroded portion caused by microorganisms on centrifuge for dehydrated of mixed raw sludge and excess sludge: (a) outer bowl in the case No. 2, (b) liquid feeding pipe in the case No. 6, (c) casing in the case No. 4 and (d) external appearance of corroded portion on bolt in the case No. 9.

の事例がほぼ中性の下水汚泥処理物で、腐食部での塩素イオンの濃縮もほとんど認められない条件下において浸食速度の速い特殊な形態の腐食を起こしている。その腐食はこれらの材料の脱不動態化pHの値やすきま腐食などの見地からは説明できないものであり、次に示すような下水処理環境で微生物の関与とされる事象との一致からMICと判断したものである。

都市部の公共下水処理場では活性汚泥法によって水処理が行われることが多く、余剰汚泥、混合生汚泥および消化汚泥などの汚泥濃縮および脱水にはベルトプレスとならび横型遠心分離機が使用されることが多い。消化汚泥以外は活性汚泥を構成する細菌類<sup>20)</sup>のほかに多量の有機物を含み、硫酸塩還元細菌 (*Desulfovibrio desulfuricans*)、硫黄酸化細菌 (*Thiobacillus Thiooxidans*) および鉄酸化細菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) などの硫黄サイクルを形成する細菌類が繁殖している<sup>1)</sup>。下水および汚泥中では硫酸塩還元菌により硫化水素が発生することが周知であり<sup>1)</sup>、腐食を起した機器の周辺においても硫酸塩還元細菌の作用で

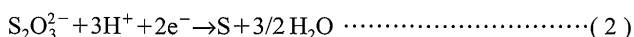


などの反応により発生したと見られる硫化水素が検出され、その濃度は500ppmに達する場合もあった。また、すべての事例で腐食発生部およびその周辺に硫黄やその化合物の付着が確認された。事例のいくつかの解析状況を例に示すと以下のようなものである。

事例No. 1：使用温度は常温、pHは中性で、さびに含まれる塩素イオンと硫酸イオンの温水抽出によるイオンクロマトグラフィの結果はそれぞれ1000ppm、および30000ppmであった。環境の大気中硫化水素量は400ppmと非常に高いが、単に $\text{H}_2\text{S}$ の湿ガスとこのpHにおけるSUS304の腐食速度としては大きすぎることで、また腐食生成物のEDS分析値では10%の硫黄が検出されたこと、ミクロ組織観察の結果などからMICと判断された。

事例No. 2：処理物の混合生汚泥はほぼpH 5~6、塩素イオンは200ppm以下であった。腐食を起こした部分に付着していた黄白色の付着物は、X線回折で固体硫黄と同定されEDSにより82S-7P-7Ca-3Si-1K (mass%)と定量された。付着物はpH 4で、塩素イオンの濃縮は全く認められなかった。

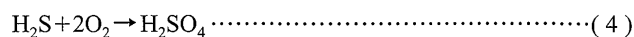
ここで、固体硫黄の生成は次のカソード復極反応<sup>8)</sup>



あるいは硫化水素の酸化反応



によると推察される。また、硫酸の生成は硫黄酸化細菌により



の反応で生成するといわれており、採取された付着物やイオンはこれらの反応による結果と考えられる。

事例No. 6：部材の材質はSUS316Lで特殊な表面の腐食様相を示す（後出のFig. 3参照）。下水処理水に凝集剤を添加した薬液を機器に送り込むパイプの表面で、腐食部では粘潤な肌色のバイオフィームと固体の硫黄が確認された。

多くの場合、下水濃縮汚泥の性状としては、分離の前後でpHはほぼ中性で、塩化物イオンは200ppm以下であった。文献等では下水分析例として海岸近くの処理場では塩素イオンが3000ppmを越えるような場合もあり、一方、内陸部などでは30ppm程度との報告もある<sup>15,18)</sup>。また、硫酸イオンは30ppmから300ppm、pHは7から8である<sup>15)</sup>。従って、ここにとりあげた事例のような水質も一般的な値の範囲と言える。このように、下水処理環境という、特に硫酸塩還元菌などの細菌に富む環境下で、腐食部に付着物や腐食生成物として硫黄やその化合物の痕跡を残した特殊な形態の腐食に微生物が関与していないことは考え難い。

なお、汚泥処理の工程では汚泥の凝集・脱水性の向上や硫化水素の低減の目的で塩化第二鉄やポリ硫酸第一鉄、高分子凝集剤などが添加されることから、 $\text{Fe}^{2+}$ や $\text{Fe}^{3+}$ といった鉄酸化細菌生育の基質イオンが環境中に潤沢に存在する。このこともMICによる危険性を高める一因になると考えられる。

### 3・2 腐食を起した部材の特徴

Fig. 1a), b), c)およびd)はそれぞれ、Table 1にまとめた事例のNo. 2, No. 6, No. 4およびNo. 9における腐食部位の外観に対応する。腐食は給液パイプ、シュートダクトや導入配管の溶接部などの静止部材のほか、外筒円筒部外表面、外筒円筒部と円錐部などのすきま部、締結ボルト等のように2000~3000rpmの高速で回転する動的部材に至るまで、さまざまな部分に生じている。発生の状況は巨視的には全面腐食とすきま腐食の中間的な様相を呈する。腐食が発生した場合は黄白色の硫黄の付着部下であることが多く、Fig. 1a)やb)のように、腐食部は非幾何学的な輪郭模様を示す。また、板材や管の溶接構造物の場合はFig. 1c)のように溶接金属のみが選択的に腐食を受ける傾向が強い。

材質はSUS304に類する汎用ステンレス鋼種から、比較的に耐食性が高いとされる窒素含有2相ステンレス鋼にまで及んでいる。SUS304の場合、腐食は1, 2年のうちに発生しており、その時点で気液界面に最大3mm程度の侵食が確認された（板の両面より腐食し、6mm近い減肉が生じた）例もあり、SUS304をこの種の環境で使用する場合は注意が必要といえる。ちなみに304および316系の部材ではタールエポキシ塗装を施したものもあり、この場合、

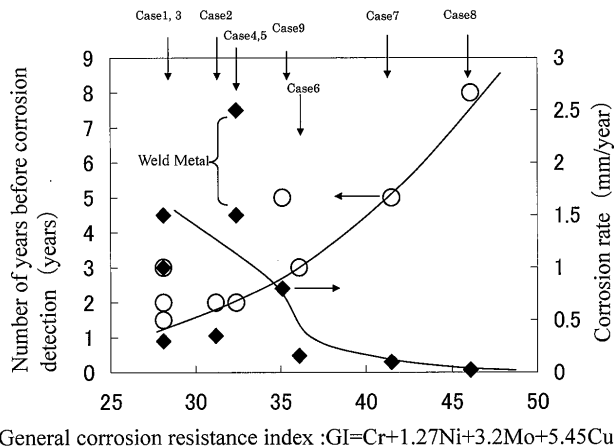


Fig. 2. The number of years before the corrosion detection and the relation between corroding speed and general corrosion index (GI).

無塗装と比べて腐食が発生するまでの時間は長い、2年から3年で塗膜剥離が起こり、剥離部で腐食が発生している（事例No. 3および6）。事例の半数を占めるのは遠心分離機の本体部材、すなわち外筒部、円錐部、ボール蓋およびスクリーコンペアーとそれらの勘合するすきま部である。脱水機は外筒直径400~600 mm、濃縮機は直径1~1.5 mの大きさで耐食性と高強度が要求されるため2相ステンレス鋼の遠心鑄造管が用いられている。事例No. 4およびNo. 5はいずれもSUS304の母材はまったく腐食されずに溶接金属部のみが貫通に至った事例であり、溶接金属がMICを受けやすいという多くの報告<sup>6,12,13</sup>と一致している。

Fig. 2は上述の事例で腐食が検出されるまでの時間と検出された時点の侵食深さから求めた腐食速度を、材料の化学成分から算出される耐全面腐食性指数 $GI^{21)}$ に対してプロットしたものである。ここでGIは次式で与えられる。

$$GI = Cr + 1.27Ni + 3.2Mo + 5.45Cu \dots\dots\dots (5)$$

このような耐食性指標については耐孔食性指数PI〔例えば $Cr + 3.3Mo + 16N$ など〕が良く知られているが、本稿では硫酸サイクルの腐食は硫酸による腐食に類似していることからGIを採用した。図にみられるように、GIが高い材料ほど腐食が確認されるまでの時間が相対的に長いという点でバルクの合金組成によるGIと耐食性に比較的良好な相関が見られる。

ただし、溶着金属の事例No. 4の308WMはGIが母材のSUS304やSCS13に比べて高いにもかかわらず腐食が起こりやすく、また腐食速度も大であること、さらにSUS329J1はSUS316Lに近いGIでありながらSUS316Lより腐食を起こしやすかった（Table 1の特徴欄参照）ということから、GIが同じような値の場合、フェライト/オーステナイトの2相組織、それも溶着金属や圧延材のように組織が微細で粒界が多い材料のほうが腐食を受けやすいこと

が推察される。

なお、これらの事例ではいずれも応力腐食割れのような割れを伴う損傷に至ったものではなく、また、すきま腐食的な様相の腐食であっても侵食は塩化物環境の場合のように局所的に深部におよぶようなものではないため、部材はしかるべき補修が施され継続使用された。よって、次節では取替えによってサンプリング調査が可能であった事例No. 6のSUS316LとNo. 9のSUS329J1を用いて組織観察や構成相の化学組成などを検討した。

### 3.3 オーステナイト鋼SUS316Lおよび2相ステンレス鋼SUS329J1におけるMICの特徴

Fig. 3に事例No. 6のSUS316L製供給パイプにおける腐食部表面のSEMによる観察結果を示す。Fig. 3a) およびb) は腐食が比較的軽微な部分（Fig. 1b)の侵食の浅い領域）、Fig. 3c) およびd) は広範囲に深く腐食した部分（Fig. 1b)の侵食の深い領域）である。侵食の程度によって2種類の形態が観察された。前者では2, 3重の円環状で開口部が開いた大小複数の孔食状の腐食、後者はあたかも疲労のストライエーションや脆性破面のリバーパターンのようにであり、いずれも他に類を見ない非常に特殊な腐食形態を呈している。同様な円環状の腐食はこのオーステナイト系ステンレス鋼のほかにも、Fig. 4に示すように、事例No. 9のオーステナイト/フェライトの2相ステンレス鋼製ボルトの表面においても観察されている。なお、類似した腐食形態は菊地ら<sup>12)</sup>およびLittleら<sup>22)</sup>の報文内にそれぞれ308Nの溶着金属、ならびに6Moスーパーオーステナイトステンレス鋼S31254の腐食表面としても見られることから、材質のマイクロ組織には依存しないMICによる初期～中期段階の腐食形態の一つと考えられる。

一方、Fig. 5は同じく事例No. 9における他の個所の表面SEM像と、同部のマイクロ組織を示す。Fig. 5a) およびb) から低倍率で観察される腐食孔はMICでよく見られるインクつぼ状<sup>6,11,19)</sup>である。フェライト相量が60~80%と場所によって異なるが、EDSによる各相の成分分析とマイクロ組織における着色エッチングから暗く着色されたマトリックスはフェライト相であり、その中に引き抜き方向に伸長された白いコントラストの棒状オーステナイト相が散在していることが判明した。Fig. 5c) より、腐食部の大半はフェライト/フェライト粒界を介してオーステナイト相を選択的に溶解した様相が見て取れる。特にその傾向の強いところではフェライト相のみが繊維の束のように残存した特異な様相を示す。比率としては少ないものの、フェライト相が選択的に腐食されている部分も確認される。その例の特殊なものがFig. 5d)である。そこにはフェライト相とオーステナイト相の過大な組織不均一部が偶然ごく狭い範囲内に存在しており、それぞれの部位でオーステナイト相とフェライト相の選択腐食が同時に観察される。腐食された相と残存相のコントラストからもわかるようにオーステナ

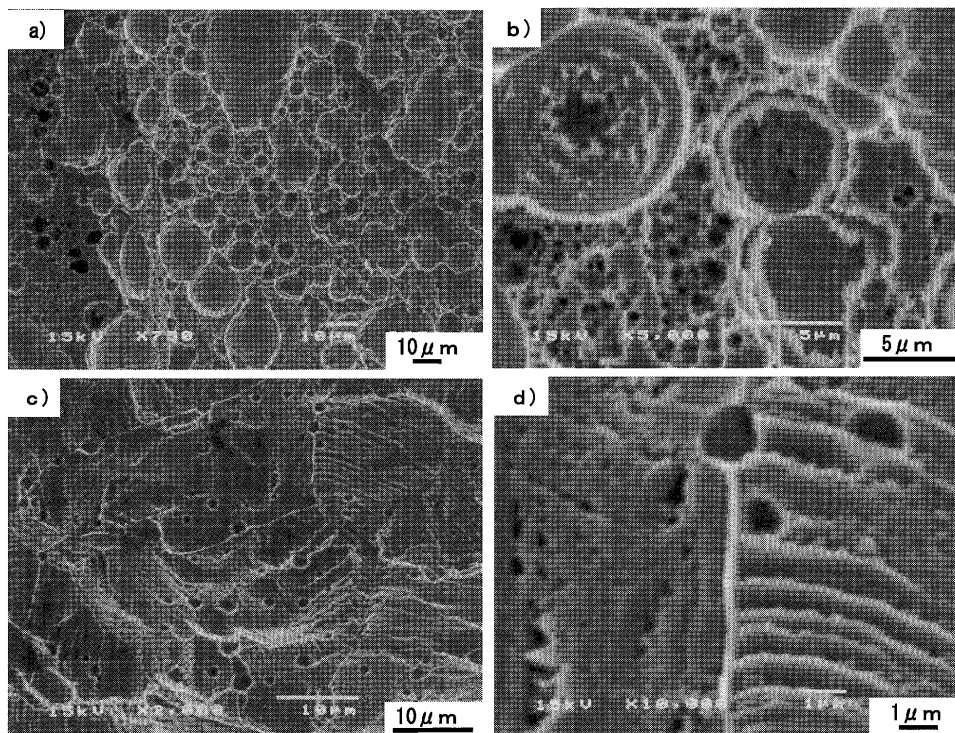


Fig. 3. SEM image of the surface at corroded portion in case of feeding pipe made of SUS316L: (a) portion with relatively slight corrosion, (b) the same with (a) observed at a higher magnification, (c) portion with deep corrosion and (d) the same with (c) at a higher magnification.

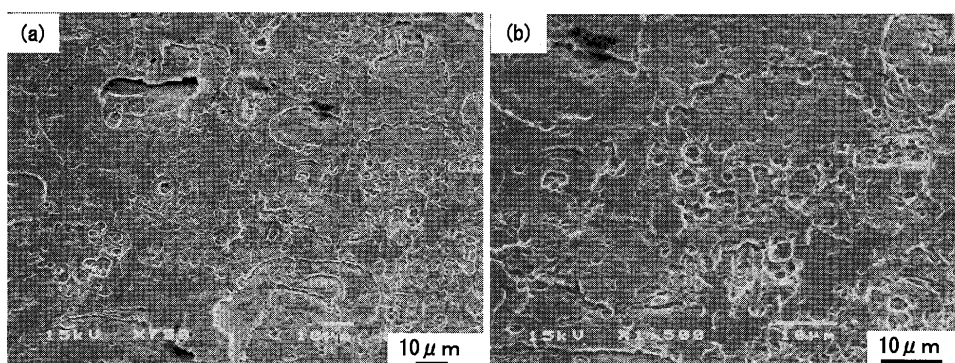


Fig. 4. SEM image of the surface at corroded portion of a duplex stainless steel corresponding to SUS329J1, observed at a lower magnification (a) and a higher magnification (b).

イト相が過剰な部分ではフェライト相が、一方、フェライト相が過剰な部分ではオーステナイト相が選択的に腐食されている。

MICは溶着金属における報告が多く、オーステナイト相が選択腐食を起こしフェライト相が残存する例が多いが、その逆も認められている。その理由としてまず考えられるのは各相の相内組成の違いと環境の酸化・還元性との関係である。通常、溶着金属などのフェライト/オーステナイト2相組織の場合、バルクの平均組成に比べ、フェライト相にはフェライト生成元素で酸化性環境に対してより効果的なCrとMoが、反対にオーステナイト相にはオーステナイト生成元素で還元性環境でより有効なNiや耐孔食性元素のNが濃化している。従って先のGI値からもわかるよ

うに耐食性に優れるのはδフェライト相であり、オーステナイト相が選択的に腐食されてδフェライトが残存し、スケルトン状になるのはこのような理由も考えられる。

一方、フェライト相が優先溶解を起こす現象に関連して、金子ら<sup>23)</sup>は硫酸環境の活性体/不動態遷移領域における2相ステンレス鋼の相の優先溶解を調べ、塩化物イオンが共存する場合はフェライト相の優先溶解が起こることや、22Cr系でMoを含有しない2相ステンレス鋼では塩素イオンが共存しなくとも約6%のNi濃度を境に低Ni側ではフェライト相の優先溶解が起こることを示している。溶接部のMICで見られるオーステナイトの選択腐食はこれに似たような状況となっているのかも知れない。ただしそのような理由である場合、相の優先溶解は微生物がいずれか



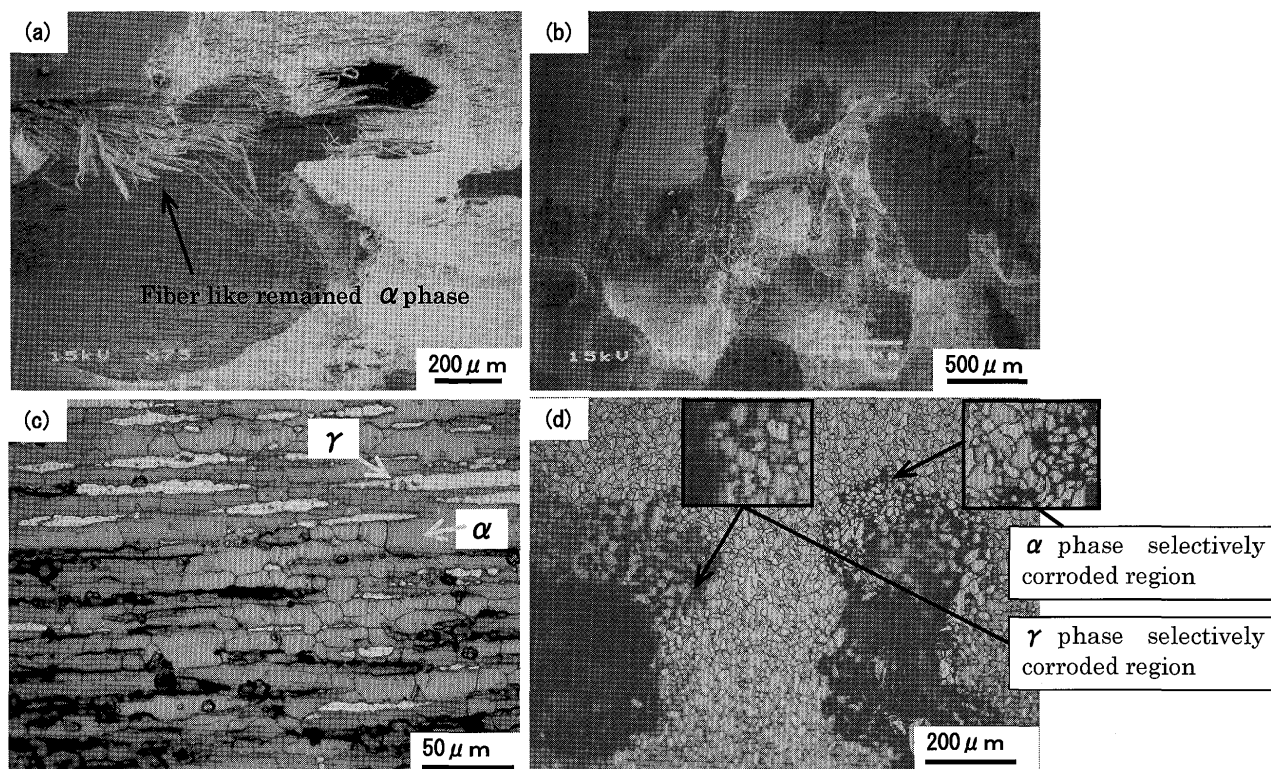


Fig. 5. SEM image of the surface at corroded portion of the case No. 9 (SUS329J1) and cross-sectional microstructures: (a), (b) surface and (c), (d) cross-sectional microstructures. In (d), excessively non-uniform portions of texture of  $\alpha$  phase and  $\gamma$  phase were incidentally aligned, where selective corrosion of  $\gamma$  phase or  $\alpha$  phase is observed.

Table 2. Results of component analysis by EDS on the phases in the selected corroded portions of  $\alpha$  phase and  $\gamma$  phase as seen on the same portion of SUS329J1 for the case No. 6.

| Region analyzed                            | Phase analyzed    | Ni   | Cr   | Mo   | GI   |
|--------------------------------------------|-------------------|------|------|------|------|
| $\alpha$ phase selectively corroded region | Remained $\gamma$ | 8.34 | 20.5 | 1.13 | 34.7 |
| $\gamma$ phase selectively corroded region | Corroded $\gamma$ | 8.47 | 20.1 | 1.20 | 34.7 |
| $\alpha$ phase selectively corroded region | Remained $\alpha$ | 4.97 | 25.5 | 1.71 | 37.3 |
| $\gamma$ phase selectively corroded region | Corroded $\alpha$ | 5.12 | 25.8 | 1.65 | 37.6 |
| Bulk                                       | —                 | 5.4  | 23.8 | 1.5  | 35.5 |

の相を好んで腐食させる直接的な腐食ではなく、微生物が生み出した硫酸環境による間接的な腐食によるものということになる。

Table 2はFig. 5d)の選択腐食部に対して確認のために各相の組成をEDSにより分析した結果を示す。異なった相が選択腐食を受け相比率がかなり違っているものの、フェライト相ないしオーステナイト相どうしの相内組成はほとんど変わらない。また、両相のGI値はフェライト相のほ

うが高いという結果になっている。この相内組成の場合、環境がよほど還元性にならない限り、常にフェライト相がカソードになると考えられる。したがってフェライト量の増加とともにオーステナイト相の腐食速度が大きくなるといった変化はあったとしても、アノードとカソードの逆転は考えにくい。さらに、ごく近い範囲に異なる相の選択腐食が見られた本例の場合は相内組成の違いだけではその理由を説明できない。

MICにおいては微生物付着の初期位置が結晶粒界やフェライト／オーステナイト境界であることや<sup>24)</sup>結晶粒界近傍では細菌の増殖性が増す<sup>25)</sup>こと、あるいは冷間加工による変形組織帯の腐食感受性が高いこと<sup>26)</sup>さらに、結晶粒界や析出相の存在する組織や2相組織など、より複雑なマイクロ組織が腐食を受けやすいこと<sup>27)</sup>が示唆されている。本例の腐食部においても粒界を介していずれかの相が優先溶解し、ひいては繊維の束のような特殊な形態となること、また、先に述べたように腐食を起した部材と組成の関係を見た場合、同じような合金組成では溶接金属や2相ステンレス鋼といったフェライト／オーステナイトの2相組織、それも溶着金属や圧延材のように組織が微細で結晶粒界が多い材料のほうが腐食を受けやすい傾向が見られることなど、粒界や組織の複雑さとの関連性がうかがわれる。

## 5. まとめ

下水処理環境では管路と同様、硫黄サイクルによって、ステンレス鋼にも微生物腐食とみられる腐食が発生する。その例として公共下水処理場で使用されている汚泥濃縮、脱水用横型遠心分離機における微生物腐食の事例を示した。汚泥環境のMICは好気性環境の溶接部のような数十mm/yearといった大きい速度こそないものの、高耐食性2相ステンレス鋼をも徐々に腐食させる厳しさがある。初期の腐食表面では同心円状の円環模様が見られることがあり、溶着金属やステンレス鋼、2相ステンレス鋼ではフェライト相やオーステナイト相の選択腐食によって、繊維束状の腐食形態がみられた。選択腐食は相内組成のほかには相組織のサイズ、粒界や相境界の影響を受ける傾向が見られた。材料の腐食発生までの年数や腐食速度は耐全面腐食性指標GIとおおむね良い相関がある。ただし、更なる耐食性を求めたにしても大型の高速回転機器であり、高い降伏強度と耐食性が必要なために、高耐食性オーステナイトステンレス鋼等への移行は難しい。

今後は、 $H_2S$ の生成、MICに及ぼす薬液注入の影響等をさらに検討して環境を改善することと、ステンレス鋼ではあるが、より硫酸イオン透過性が低く耐剥離性の高い防食

塗装を施すなどの対策が必要と考えられる。

本稿のまとめにあたりご助言を頂いた大阪大学名誉教授 菊地靖志博士に感謝の意を表する。

## 文 献

- 1) 腐食防食協会編：エンジニアのための微生物腐食入門，丸善(2004)，79.
- 2) 日本下水道事業団：下水道構造物に対するコンクリート腐食抑制技術および防食技術の評価に関する報告書－硫酸によるコンクリート腐食の機構と総合的対策の方針－，(2001).
- 3) 日本ステンレス協会：下水処理場におけるステンレスの需要動向調査報告書，(1993)
- 4) H.Suzuki and J.Watanabe: *The Special Steel*, **30** (1989) 47.
- 5) T.Hori, K.Nakagawa, S.Ikeda and H. Urayama: Japan Sewage Works Association, Proceedings of 24th sewage research congress, (1987), 64.
- 6) Y.Kukuchi: *Welding Technology*, **47** (1999), 119.
- 7) Y.Kikuchi, M.Ozawa, K.Tomoto, H.Onishi, T.Sakane and T.Anzai: *Tetsu-to-Hagane*, **88** (2002), 72.
- 8) Y.Kikuchi, M.Ozawa, K.Tomoto, H.Onishi, T.Sakane and T.Anzai: *Tetsu-to-Hagane*, **88** (2002) 78.
- 9) Y.Kikuchi, K.Tomoto, T.Okayama, F.Matsuda, M. Nishimura, T. Sakane and Y.Kaneko: *J. Inst. Met.*, **61** (1997) 486.
- 10) M.Abe: *SABI*, **27** (1985) 3.
- 11) T.Anzai: *TAKADA Tech. Rep.*, **7** (1996), 6.
- 12) J.Liao and H.Okada: *Piping Engineering*, **42** (2000), 43.
- 13) Y.Kikuchi, F.Matsuda, K.Tomoto and M.Nishimura: *Trans. JWRI*, **24** (1995), 63.
- 14) K.R.Sreekumari, K.Hirofumi, K.Akamatsu, T.Imamichi and Y.Kikuchi: *Corrosion*, 2004-04600, (2004).
- 15) T.Hirai, A.Tamada and T.Kitagawa: *Piping Engineering*, **41** (1999), 38.
- 16) J.Scutti and J.Mcauley: Proceedings of International Water Conference, (1999), 584.
- 17) S.Basu, J.Mcauley, N.White, S.Lamb and P.Pitt: *Mater. Perform.*, **40**, (2001), 52.
- 18) W.Harada, T.Adachi and T.Nagoya: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, No. 82, (2001), 16.
- 19) H.Sasaki: *Zairyo-to-Kankyo*, **46** (1997), 475.
- 20) 盛下 勇：「活性汚泥の原生動物学」環境産業新聞社，(1978).
- 21) R.Matsushashi, S.Ito and E.Sato: *Zairyo-to-Kankyo*, **40** (1991), 747.
- 22) P.Wagner and B. Little: *Mater. Perform.*, **32** (1993), 65.
- 23) S.Kaneko, A.Kurimoto, K.Arai, Y.Satoh and S.Takeda: *Jpn. Inst. Met.*, **48** (1984), 534.
- 24) K.R.Sreekumari, K.Nandakumar and Y.Kikuchi: *Corrosion*, 2004-04597 (2004).
- 25) N.Washizu and H. Masuda: *J. Jpn Inst. Met.*, **61** (1997), 481.
- 26) A.A.Stein: Proc. of the 2nd Int. European Federation of Corrosion Workshop on Microbial Corrosion, (1992), 67.
- 27) M.V.Biezma: Proc. of the 4th Int. European Federation of Corrosion Workshop on Microbial Corrosion, (1999), 36.