

細菌腐蝕的原因與防治

羅俊雄

Microbiologically Influenced Corrosion and Prevention

Jiunn-shyong Luo

摘 要

在金屬表面附著生長的細菌和微生物，因其新陳代謝反應，產生腐蝕環境，造成金屬腐蝕，此現象謂之細菌、微生物腐蝕。早年由Von Wolzogen Kuhr和van der Vlugt提出因硫化還原菌引起陰極去極化的理論時，細菌、微生物腐蝕的研究方向均偏重於無氧環境之探討；然而近年來若干好氧菌類和微生物，亦被鑑認其在細菌腐蝕過程中也扮演著極重要的角色；因此本文的討論，將詳述細菌腐蝕產生的機理以及其防治對策。

關鍵詞彙：腐蝕，細菌，微生物腐蝕

ABSTRACT

Microorganisms growing on surfaces perform a variety of metabolic reactions, the products of which may promote the deterioration of the underlying substratum. These reactions refer to microbiologically influenced corrosion (MIC) when the substratum consists of a metal or metal alloy. Microbiologically influenced corrosion has been considered mainly in anaerobic environments where sulfide-producing bacteria are active. Von Wolzogen Kuhr and van der Vlugt proposed a cathodic depolarization process caused by sulfate-reducing bacteria. Since then other types of microorganisms, including aerobes, have been implicated in MIC. In the present paper, mechanisms of MIC and corrosion prevention are discussed.

Key words: Corrosion, Bacteria, Microbiologically influenced corrosion

一、前言

腐蝕是金屬與周圍環境起化學性或電化學性反應而被破壞的侵蝕⁽¹⁾。長久以來，當金屬表面有細菌膜(biofilms)產生時，細菌與金屬的腐蝕總被認為是二個獨立的過程。然而金屬所在的環境、水溶液的化學性質、水溫、水壓、水流以及

金屬本身的化學特性是為決定細菌或微生物附著至金屬表面的能力⁽²⁾。因此，細菌、微生物腐蝕(Microbiologically Influenced Corrosion, MIC)並不代表一種新的腐蝕型式，它只是一個“活”的參數，進而影響到金屬與周圍環境的電化學行為。

早在1970年代，LaQue研究金屬在海水中的

所、中料院、電信所、中鋼及工研院與各大學等單位就其有興趣之材料或產品，分別於台灣各地從事佈放與測試研究工作。由於大氣腐蝕測試是一項頗耗時耗力的工作，因此測試工作大多在某些特定地點實施，而無法面面俱到涵蓋每一可能應用的地方。因而為實用起見，腐蝕工程界人士根據氣候環境差異，將大氣環境化為都市、鄉村、工業及海洋等四種主要環境。但在真實世界中，大氣環境並非這麼單純，而常常是兩種以上主要環境的組合。因此根據腐蝕環境分類而擬定相對應的適當防蝕設計與防蝕措施，常造成環境分類不明確而困難重重。

因此，國際標準組織於1992年發佈之ISO 9223⁽¹⁾一大氣腐蝕環境分類標準規範，即以量化方式來區分腐蝕環境，以解決環境分類不明確，造成研擬防蝕措施之困擾。根據是項規範，以板狀或螺旋狀標準金屬試片腐蝕率量測(ISO 9226)，或潤溼時間量測與推算及總污染量量測(ISO 9225)，即可研判出該腐蝕環境之環境腐蝕率，再根據表1所示之腐蝕分類照表(ISO 9224)，即可得該腐蝕環境區分之腐蝕率指標

值。工作流程以及所依據之相對應規範以圖1略示。

依據ISO 9226量測大氣腐蝕速率有兩種方式⁽²⁾，板狀試片與螺狀金屬試片，板狀試片是傳統的量測方式、在規範中、規定四種、暴露材料、碳鋼、鋅、鋁、銅、暴露時間為一年。而螺旋狀試片是源自貝爾實驗室、原名為“Wire-on Bolt Test.”暴露時間約為3個月，時間短，而且由於其特殊的設計，實驗結果靈敏性高，是目前大氣腐蝕實驗的常用方法。工材所在1993年首度在台灣全省裝設100個螺旋板狀試片，本文將介紹其測試方式與結果。

三、CLIMAT TEST

CLIMAT TEST是由貝爾實驗室發展出來，以研究偶合金屬在戶外環境的腐蝕行為，1955年ASTM G116-93定其為標準測試方式⁽³⁾。CLIMAT是取Classify Industrial and Marine Atmospheres的字首組成。試片是將金屬線纏繞在不同材質螺桿上，因此其原名稱為“Wire-on Bolt Test”。

表1 不同腐蝕性類別之第一年曝露試驗腐蝕速率

金屬腐蝕速率					
腐蝕性類別	單位	碳鋼	鋅	鋼	鋁
C1	$\epsilon/(m^2 \cdot a)$	$r \leq 10$	$r \leq 0.7$	$r \leq 0.9$	Negligible
	$\mu m/a$	$r \leq 1.3$	$r \leq 0.1$	$r \leq 0.1$	—
C2	$\epsilon/(m^2 \cdot a)$	$10 < r \leq 200$	$0.7 < r \leq 5$	$0.9 < r \leq 5$	$r \leq 0.6$
	$\mu m/a$	$1.3 < r \leq 25$	$0.1 < r \leq 0.7$	$0.1 < r \leq 0.6$	—
C3	$\epsilon/(m^2 \cdot a)$	$200 < r \leq 400$	$5 < r \leq 15$	$5 < r \leq 12$	$0.6 < r \leq 2$
	$\mu m/a$	$25 < r \leq 50$	$0.7 < r \leq 2.1$	$0.6 < r \leq 1.3$	—
C4	$\epsilon/(m^2 \cdot a)$	$400 < r \leq 650$	$15 < r \leq 30$	$12 < r \leq 25$	$2 < r \leq 5$
	$\mu m/a$	$50 < r \leq 80$	$2.1 < r \leq 4.2$	$1.3 < r \leq 2.8$	—
C5	$\epsilon/(m^2 \cdot a)$	$650 < r \leq 1500$	$30 < r \leq 60$	$25 < r \leq 50$	$5 < r \leq 10$
	$\mu m/a$	$80 < r \leq 200$	$4.2 < r \leq 8.4$	$2.8 < r \leq 5.6$	—

腐蝕行為時⁽³⁾，就發現同一種金屬在天然海水中的腐蝕速率比在人造海水中的腐蝕速率大許多，當時他就懷疑可能是大自然海水中的細菌或微生物(microorganisms)在金屬腐蝕的過程中，扮演著一個極重要的角色。近年來許多腐蝕工程師與微生物學家在檢視食品、化學工廠，石油、天然氣廠和發電廠的冷卻循環系統時也發現微生物的存在，確實會對金屬腐蝕造成某些程度的影響；因此，瞭解細菌腐蝕發生的原因與防治，實有其探討之必要性。

二、細菌腐蝕之原因

1. 細菌與細菌腐蝕的關係

細菌腐蝕(MIC)這一個名詞，最早起源於由細菌(bacteria)和蕈類(fungi)引起的金屬腐蝕。但明確的說，應是由於菌類的存在，改變了金屬與周圍環境的電化學反應，引起或加速金屬腐蝕的行為⁽⁴⁾。舉例來說，細菌、微生物可以使大部份工業用金屬造成孔蝕(pitting)，諸如碳鋼、不銹鋼、銅、銅合金、鎳、鎳合金、鑄鐵、鋁以及RC結構。其腐蝕的機理，因細菌種類的不同，而各有差異，但概括來說，可歸納為三大類⁽⁵⁾：

(1)細菌、微生物在金屬表面形成細菌膜(biofilms)，改變金屬與水溶液界面間之溶氧量、pH值與部份有機、無機物質，造成腐蝕理論中最基本的氧差和濃度差異電池(Differential aeration and concentration cells)。

(2)細菌、微生物在金屬表面進行新陳代謝，產生有機或無機酸產物，造成濃度差異電池。

(3)在無氧情況下，由於厭氧細菌(如硫化還原菌)的存在，造成陰極去極化(cathodic depolarization)現象以及硫化氫和硫化鐵等腐蝕產物，加速金屬腐蝕。

換句話說，細菌、微生物在腐蝕過程中扮演的角色：

1. 氧的使用：當好氧性(aerobic)細菌或微生物

物群殖在金屬表面時，它們會消耗氧，阻止環境中的溶氧接近金屬表面，形成缺氧(oxygen-deficient)區域；此區域對整個金屬而言，呈現陽極(anodic)反應，造成局部腐蝕。

2. 氫的使用：某些特定的菌類，如硫化還原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)可利用陰極反應時所產生的氫氣進行新陳代謝，造成陰極去極化現象，加速陽極金屬的溶解反應。

3. 保護塗層的利用：菌類分解有機複合材料的能力，常會使金屬表面的塗層遭受破壞。當金屬塗層局部剝落時，裸露的金屬暴露在腐蝕環境中會形成小面積的陽極，加速局部腐蝕。

4. 抑制劑的利用：某些菌類新陳代謝的過程，可充分利用腐蝕抑制劑和氮氣進行分裂，以致使腐蝕抑制劑喪失原來保護金屬的功能⁽⁶⁾。

5. 腐蝕性代謝物質的產生：某些菌類和微生物，其新陳代謝後的最終產物可能為有機酸(如醋酸)或是無機酸(如硫酸)。當這些產物集中聚集在金屬表面時，則局部腐蝕的現象會因此而產生⁽⁶⁾。

6. 濃度差異電池的產生：細菌、微生物在金屬表面的成長，會導致環境中某些離子濃度的昇高，這區域性濃度的差異會引起局部腐蝕⁽⁷⁾。

7. 金屬離子的釋出：菌類新陳代謝時的副產品(如H₂S氣體)可使金屬離子沉積，進而加速金屬區域陽極的腐蝕。

2. 細菌膜(biofilms)與腐蝕的關係

細菌膜的基本定義為數種不同菌類因所需營養源不同，共同生活組成之環境。其成份主要為組合菌類產生的extracellular polymeric substances (EPS)。由於EPS的存在，決定了物質在細菌膜中之物質轉換，細菌新陳代謝物濃度的擴散，以及環境中離子在金屬表面的吸附與交換能力⁽⁸⁾。由於單一菌種所引起的腐蝕，往往不能完全解釋細菌腐蝕的行為，因此對於混合菌類組成

之細菌膜，以及其在金屬表面引起局部腐蝕的行為，更有其探討之必要性。今將細菌膜與金屬腐蝕的關係概述如後：

(1)好氧性菌類殖居在金屬表面，會造成金屬表面部份缺氧甚至無氧狀況。如此當溶氧均佈在金屬表面時，因為氧差電池的形成，孔蝕會自細菌膜底部接近金屬表面處產生。

(2)細菌膜內的好氧性細菌，會消耗細菌膜內因擴散作用存餘的溶氧，使金屬與細菌膜界面間的存氧量極低，有利厭氧細菌(anaerobic bacteria)的繁殖。如此由厭氧細菌與好氧細菌混合產生腐蝕性極強的代謝物，或藉厭氧細菌的陰極與陽極去極化反應，會使金屬加速腐蝕。

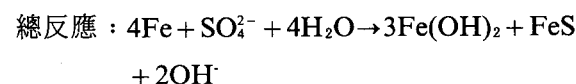
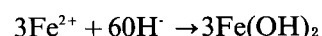
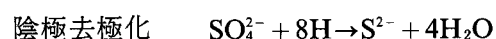
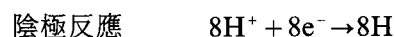
(3)菌類混合產生的聚合物(polymers)可有效阻止環境中離子的擴散，改變金屬表面接觸環境的特性，產生濃度差異電池，造成局部腐蝕。

3. 影響腐蝕的菌類

自然界裏，菌類可以存活在海水、淡水、土壤、甚至極端惡劣的環境中（如在攝氏90°C、280個大氣壓，某些硫化還原菌依然可以進行分裂⁽⁹⁾）。美國腐蝕工程師學會(National Association of Corrosion Engineers, NACE International)將影響金屬腐蝕的菌類歸納為四類⁽¹⁰⁾：

(1)硫化還原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)：硫化還原菌為厭氧性菌類，須要在無氧狀況下分裂繁殖。歷年來腐蝕工程師在研究細菌腐蝕時已結論出硫化還原菌可使碳鋼造成孔蝕，並產生黑色硫化鐵的腐蝕產物。其主要機理為硫化還原菌利用硫酸鹽(sulfate)作為最終的電子接受者，進而產生大量的硫化物(sulfide)，這些硫化物可將金屬的陽極去極化產生硫化鐵(iron sulfide)沉積在陽極表面。由於陽極去極化的過程，在陰極表面產生的氫氣會被硫化還原菌消耗，以致加速陰極的去極化，造成金屬腐蝕(如圖1)。換句話說，在含有硫化還原菌的環境裏，碳鋼與

周圍環的電化反應為⁽¹¹⁾：



然而在無氧的情況下，氫離子的濃度在陰極表面似乎是微乎其微，因此Costello 在1974年提出⁽¹²⁾，由硫化還原菌產生的硫化氫(hydrogen sulfide)，才是陰極的主要反應($2\text{H}_2\text{S} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{HS}^{-} + \text{H}_2$)，進而決定陰極去極化與金屬腐蝕的速率。此外由於硫化鐵的沉積，對於整個金屬而

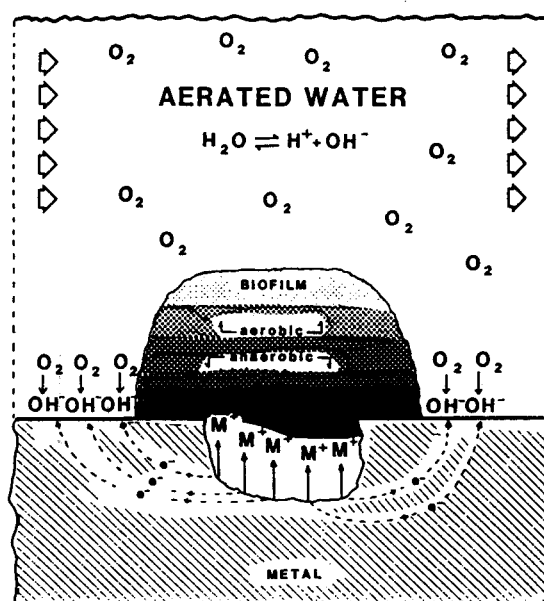


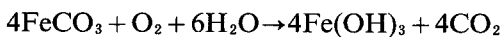
圖 1 硫化還原菌影響碳鋼腐蝕的過程

Fig. 1 Sequence of corrosion events involving sulfate-reducing bacteria. (J.W. Costerton and Joe Boibin, 1987)

言，相對的增加了陰極涵蓋的面積，有利於氫的還原反應，加速碳鋼的局部腐蝕。

(2)黏稠性細菌膜生成菌(slime-forming bacteria)：黏稠性細菌膜生成菌並非專指單一菌種的微生物。凡是細菌的細胞具有黏稠的特性都可歸納為此一菌類。基本上，此種菌類可產生黏稠性的polysaccharide capsule或是exopolymer的細胞膜，造成金屬管線的阻塞。因為此菌種具有好氧的特性，在金屬腐蝕過程中，常會形成氧差和濃度差異電池(如圖 2)。NACE研究油管的腐蝕行為時，就指出*Pseudomonadaceae*，*Enterobacteriaceae*，*Micrococcaceae*，和*Bacillaceae*可在管線內形成相當厚的細菌膜，阻塞管線正常運作，甚至因有機代謝物的凝集，造成管線孔蝕。此外在細膜與金屬界面間，亦能產生無氧環境，適合硫化還原菌之生存，造成混合性的細菌腐蝕。

(3)鐵氧化菌(iron-oxidizing bacteria)：鐵氧化菌為好氧性菌類，但仍可在含氧量極低(<0.5 ppm)的環境中進行分裂。因此在天然河水、湖水、地下水以及土壤中，常有此菌種存在，其與金屬腐蝕的關係，主要為鐵氧化菌能將二價的鐵離子氧化成三價的鐵離子：



沉積在金屬表面，形成穩定的被覆層(coating)。此被覆層與黏稠性細菌膜均勻混合時，可構成氧差電池，並產生無氧情況，有利厭氧細菌的生存。

(4)其他，包括藻類和蕈類：藻類和蕈類因其進行光合作用和新陳代謝，間接地提供了其他好氧與厭氧性細菌生存的環境，使金屬局部孔蝕的情形易於產生。

三、細菌腐蝕的防治

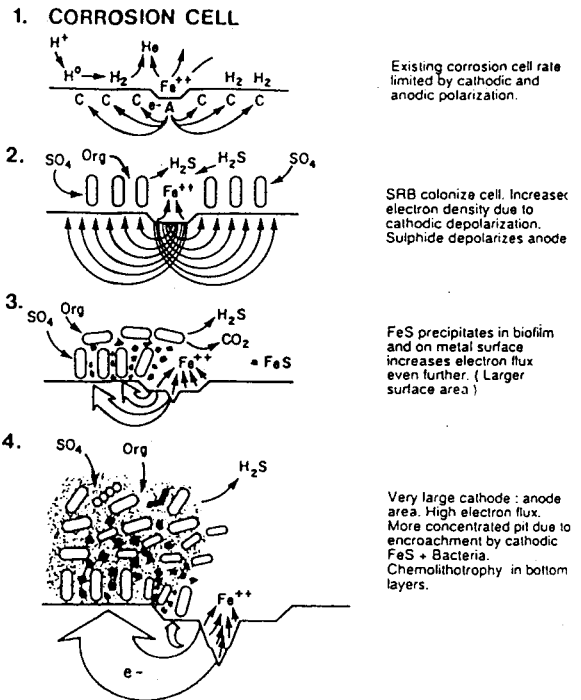


圖 2 細菌膜生成菌產生的細菌膜與金屬表面之氧差和濃度差異電池之關係

Fig. 2 Nonuniform (patchy) colonization by bacteria results in the formation of differential aeration and concentration cells where areas under respiring colonies are depleted of oxygen relative to surrounding noncolonized area. (Gaylared and Videla, 1987)

近年來美國電力研究所(Electric Power Research Institute, EPRI)致力研究控制腐蝕的方法，已結論出(1)材料選擇，(2)塗層控制，(3)除去環境中易造成腐蝕的物質，(4)利用腐蝕抑制劑，(5)執行現場腐蝕監測，和(6)建立腐蝕資料庫，可有效的控制電廠腐蝕⁽¹³⁾。然而最近經過15座核能電廠的檢測，發現細菌腐蝕才是電廠中最主要的問題。這是因為電廠裏的金屬結構物，如熱交換器、冷凝器、反應冷卻系統、水力測試槽、儲油槽、管線、與安全防火系統，長期暴露在未處理的環境中，造成細菌和微生物的附著；加上大量待運作(stand-by)系統裏儲存了靜止或

間歇性流動的水溶液，加速了細菌和微生物與金屬結構物的反應，造成金屬腐蝕。因此要解決電廠腐蝕的問題，除了EPRI已建議的方法外（如前所述），細菌腐蝕的偵測、處理與防治，實應審慎考慮。其處理方法，根據NACE⁽¹⁰⁾和EPRI⁽¹³⁾之建議，概述如後：

1. 資料庫的建立

運用已有的腐蝕資料庫，配合目前曾經遭遇細菌腐蝕之案例，作更深入的資料搜集，加添環境中常用金屬材料可能遭受細菌腐蝕的可能性，以為日後材料選擇或替代的標準。其中參考因素包括(1)金屬的種類，(2)製造的方法，(3)使用的環境（如水源、水處理、靜止或間歇性水流的操作、以及操作時間），(4)金屬表面沉積物的顏色、結構、與特性，以及(5)金屬腐蝕的型態和腐蝕產物。綜合以上的考慮，估量某一特定材料可以服務的年限，安裝與替換時所需的花費，以及每年維護與操作的費用，作為材料選擇的標準。

2. 腐蝕的監測

執行現場與實驗室的腐蝕監測，評估金屬材料的適用性。其中考慮的參數包括(1)使用水的化學性質，(2)水處理的過程，和(3)現場操作的溫度與水流情形。此外，利用現場腐蝕產物的分析、檢測，判定除了傳統已知的腐蝕因素外，是否有細菌和微生物參與腐蝕的過程。

3. 腐蝕的控制

當腐蝕的機理確定後，擬定適當的處理計劃，包括(1)機械性的清理材料上的沉積物，(2)水的化學淨化處理，以及(3)工程操作上的控制。在水處理方面，選擇適當的殺菌劑(biocides)、細菌膜處理劑(biodispersants)、腐蝕抑制劑(corrosion inhibitors)、和沉積物控制劑(deposit control agents)。EPRI建議，殺菌劑的種類有：

CHLORINE

HYPOCHLORITE(e.g., Sodium or calcium hypochlorite)

CHLORINE-DIOXIDE

BROMINE(Chlorinated)

BROMINE-CHLORIDE

HYDANTOIN(Halogenated)

HYDROGEN-PEROXIDE

OZONE

ALKYL-QUAT-AMINES

POLY-QUAT-AMINES

FATTY-DIAMINE-QUAT

COPPER-SALTS(e.g., Copper Sulfate)

TBTO(Tributyl Tin Oxide)

GLUTARALDEHYDE

PHENATES/CL-BR

ORGANO-SULFUR

METHYLENE-BISTHIOCYANATE

ISOTHIAZOLIN

DBNPA(Dibromo-nitrilo Propionamide)

B-BROMO-B-NSTYRENE(β -Bromo β -NitroStyrene)

DODECYL-GRANIDINE

2-TMB(2-{Thiocyanomethylthio}-benzo thiazole)

細菌膜處理劑有：

FATTY ACID AMIDES

NONIONIC EO-ADUCTS

ANIONIC-POLY-EO-ADUCTS

TANNIN-LIGNOSULFANATES

NAPHTHALENE-SULFANATES(Nonyl/phenonaphthalenesulfates)

ALKYL-SUCCINATES

腐蝕抑制劑包括：

CHROMATE

NITRITE(Borated)

SILICATES

ORTHOPHOSPHATE(Concentration as $PO_4=$)

POLYPHOSPHATE(Concentration as $PO_4=$)

PHOSPHONIC-ACID-SALTS(Concentration as acid)

PHOSPHATE-ESTERS

MOLYBDATES(Concentration as $MO_4=$)

ZINC

2-MBT(2-mercaptobenzo thiazole)

BENZOTRIAZOLE

TOLYTRIAZOLE

沉積物分離劑：

POLYACRYLIC-ACID-SALTS(Concentration as acid)

POLYMETHACRYLATES

MALEIC-ANHYDRIDE-COPOLY(a copolymer)

POLYMALEIC-ANHYDRIDE

POLYCRYLATE-ACRYLAMIDE(copolymer; sulfonated styrene should provide similar results)

至於這些化學劑使用的濃度與間隔，則取決於現場的環境觀測與實驗室的先期試驗。

四、結論

在一腐蝕的環境裏，細菌、微生物的存在並不代表細菌腐蝕的發生，考量過環境中其他的腐蝕因子，才能突顯細菌腐蝕的重要。因此對於細菌腐蝕發生的原因與處理，以節省維修施工時之損失，實為吾人今後應該努力的目標。

參考文獻

1 H.H. Uhlig, in: "Corrosion and Corrosion Con-

trol", 2nd Ed., (J. Wiley and Sons, New York, 1971)p.1.

2. Tim Ford and Ralph Mitchell, In: "Advances in Microbial Ecology", Vol. 11, eds. K.C. Marshall (Plenum Press, New York, 1990)p.231.

3. F.L. LaQue, in: "Marine Corrosion Causes and Prevention", (J. Wiley and Sons, New York, 1975) p.112.

4. B.J. Little, P.A. Wagner, W.G. Characklis, and W. Lee, in: "Biofilms", eds. W. Characklis and K. C. Marshall (J. Wiley and Sons, New York, 1990)p.635.

5. J.W. Costerton and J. Boivin, in: "Biological Fouling of Industrial Water Systems: A Problem Solving Approach", eds. Marc W. Mittelman and Gill G. Geesey (Water Micro Associates, San Diego, CA, 1987)p.56.

6. B.J. Little and P.A. Wagner, in: "Proc. of NACE 1987", Paper no. 370, NACE, Houston, 1987.

7. P.A. Wagner and B. J. Little, in: "Proc. of NACE 1986", Paper no. 121, NACE, Houston, 1986.

8. J.W. Costerton and J. Boivin, in: "Proc. of the International Workshop on Industrial Biofouling and Biocorrosion", Stuttgart, Sept. 1990, eds. H.C. Flemming and G.G. Geesey (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991)p.195.

9. K.O. Stetter, R. Huber, E. Blochl, M. Kurr, R.D. Eden, M. Flelder, H. Cash and I. Vance; Natural, Vol 365 (1993), p.743.

10. NACE TPC3 Publication, in: "Microbiologically Influenced Corrosion and Biofouling in Oilfield Equipment", (NACE, Houston, 1990)p.2.

11. Von Wolzogen Kuhr and van der Vlugt; Water, 1934, 18:147.

12. J.A. Costellp; S. Arf. J. Sci., 1974, 70:202.

13. G.J. Licina, in: "Sourcebook for Microbiologically Influenced Corrosion in Nuclear Power Plants (Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, 1988)p.8-4.