

建築設備配管の腐食と水質に関する調査研究 (その4)

——各種防食剤の性能比較——

喜田大三
守屋正裕

概 要

建築物の冷却水配管系統における腐食事故の防止対策として水溶性防食剤がしばしば利用されているが、その質、量ともに明確ではなく、各建物の冷却水水質に最も適した防食剤を選択し、有効な防食設計を行なうための資料は非常に少ない。そこで、このたび市販防食剤の中から、無機系4種類、有機系3種類、合計7種類の防食剤について、鉄に対する防食効果ならびに経済性を浸漬腐食試験により比較検討した。

実験の結果、重クロム酸塩系の防食剤が防食効果および経済性ともに最もすぐれていた。また、他の防食剤も水質その他の条件によって有効な利用ができると判断した。

1. まえがき

数年来建築設備配管の腐食と水質に関する一連の調査研究を続けている中で、各種ビル用水の水質調査、特異な腐食事故例の原因解明、ビル用簡易水質検査器の開発などを行ってきた^{1),2),3)}。本報では、市販防食剤の性能比較実験の結果を報告する。

現在水溶性防食剤（腐食抑制剤）は各種市販されており、建築物の設備配管特に冷却水配管の腐食事故が問題化している今日、防食剤を使用する建物が必然的に多くなってきている。しかしながら、市販防食剤の中から各種設備配管および用水に最も適切な防食剤を選択し、有効な防食設計、防食対策を行なうための資料はあまりにも少ないのが現状である。そこで、このたびこれらの1参考資料とするために、特に腐食事故の多い冷却水配管の腐食防止対策の見地から、数種類の市販防食剤について鉄に対する防食効果を比較検討した。

2. 供試防食剤

一般に建築物の設備配管系統で使用されている防食剤は、重合リン酸塩系、ケイ酸塩系、重クロム酸塩系の3種類に大別され、一部で有機系防食剤も使われている。

今回の実験では、表—1に示す7種類の防食剤（無機系A～D、有機系E～G）を供試した。

	主成分	性 状	価 格
防食剤A	重合リン酸塩	無色透明、液体	400円/ℓ
" B	重合リン酸塩	無色透明、液体	350円/ℓ
" C	ケイ酸塩	無色透明、粘ちょう性液体	2,300円/ℓ
" D	重クロム酸塩	褐色、粉末	350円/ℓ
" E	有機系詳細不明	黄緑色、液体	1,000円/ℓ
" F	有機系詳細不明	赤褐色、粘ちょう性液体	460円/ℓ
" G	有機アミン	茶褐色、液体	1,400円/ℓ

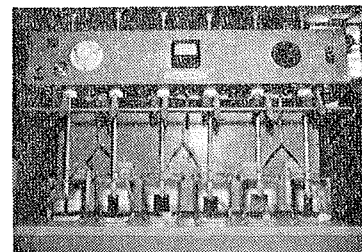
表—1 供試防食剤

3. 実験法

以下に説明する回転浸漬腐食試験法および静止浸漬腐食試験法の2つの方法により、防食剤無添加の腐食液中および防食剤を添加した腐食液中における鉄の腐食量や腐食速度を測定して防食効果を判定する。

3.1. 回転浸漬腐食試験

実験装置を図—1に示す。



図—1 回転浸漬腐食試験

本試験法では腐食液中に浸漬した鉄片を一定速度で回転させ、相対的に腐食液が流動している状態で24時間浸漬し、浸漬前後の鉄片の重量差から腐食速度を算

出する。

腐食速度の計算

腐食減量(mg) = 浸漬前の鉄片の重量(mg) - 浸漬後の鉄片の重量(mg)

腐食速度(mdd = mg/day/dm²)

$$= \frac{\text{腐食減量(mg)}}{\text{鉄片の表面積(cm}^2\text{)} \times \text{浸漬日数(日)}} \times 100$$

防食剤の効果は次の計算法により防食率で表わす。

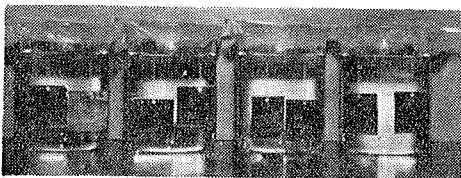
$$\text{防食率} = \frac{\alpha - \beta}{\alpha} \times 100$$

α : 防食剤無添加の腐食液中での腐食速度(mdd)

β : 防食剤を添加した腐食液中での腐食速度(mdd)

3.2. 静止浸漬腐食試験

図一2に示すように、腐食液1 lをビーカーに入れ鉄片2枚を糸でつるして浸漬する。以後所定日数経過ごとに腐食液をよくかくはんしてその10mlを採取し、腐食溶出した鉄を常法により分析定量する。



図一2 静止浸漬腐食試験

腐食量の計算

$$y = \frac{x_n(100-n) + \sum_{a=1}^n x_a}{S} \times 100$$

y : n回目の採取を行なった日までの腐食量 (mg/d m²)

x_n : n回目に採取した腐食液10ml中の鉄量(mg)

S : 浸漬した鉄片の全表面積(cm²)

3.3. 腐食液

冷却水の水質は大気中からの亜硫酸ガスの溶け込みなどにより硫酸酸性になり易く、時にはpHが4~3までも低下することがある。今回の実験では、非常に悪化した実際の冷却水の水質を参考にして調製した人工冷却水および参考までに1/100N-硫酸溶液を腐食液として用いた。なお、防食剤の添加量はあらかじめ予備実験を行なって決定した。人工冷却水の組成を以下に示す。

人工冷却水: pH4.0 (硫酸酸性), SO₄²⁻ 500ppm, Cl⁻ 300ppm, Ca[#] 170ppm, Na⁺ 240ppm

3.4. 浸漬用鉄片

材質: GIS G3141

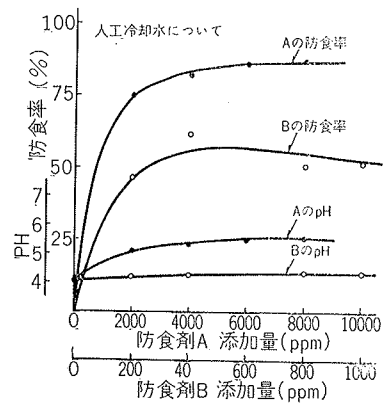
サイズ: 40×50×1.2mm

4. 実験結果と検討

4.1. 防食剤A

この防食剤は重合リン酸塩系であり、重合リン酸塩は、カルシウムイオンなどの存在下において腐食しつつある金属のカソード部に析出し、皮膜を形成して腐食を抑制することが知られている⁴⁾。

実験の結果、図一3に示したように、人工冷却水中においては約500ppmとかなり多量添加することにより75~85%の防食率が得られた。また同図から明らかなように、ある一定濃度以上に多量添加しても防食効果はあまり変化しない。なお、1/100N-硫酸溶液中においては防食効果はほとんど認められなかった。



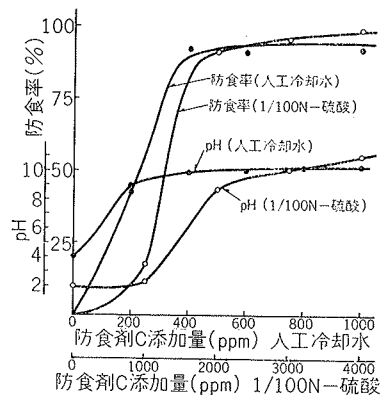
図一3 防食剤A, Bの効果——回転試験——

4.2. 防食剤B

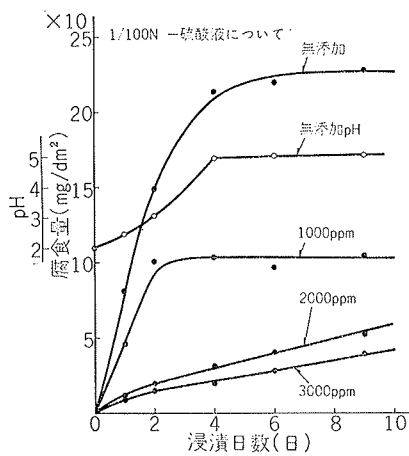
この防食剤は防食剤Aと同じ重合リン酸塩系である。実験の結果、図一3から明らかなように約400ppmの添加量で50~55%の防食率が得られた。しかし、さらに多量添加してもこれ以上の防食率は得られなかった。また1/100N-硫酸溶液中においてはA同様効果は認められなかった。

4.3. 防食剤C

実験結果を図一4, 5に示す。



図一4 防食剤Cの効果(1)——回転試験——



図一5 防食剤Cの効果(2)——静止試験——

この防食剤は、給水系統で一般に多く使用されているケイ酸塩系のアルカリ性防食剤である。したがってこの防食剤を腐食液中に多量添加すると腐食液のpHは当然上昇する。

さて、人工冷却水中における回転浸漬腐食試験の結果では、図一4に示したように、添加量とともに防食効果が増大した。その場合腐食液のpHは上昇し、添加量400ppmでpH10となり約95%の防食率が得られた。さらに多量添加してもpHの変化は少なくそれ以上の防食効果は得られなかった。ところで、一般にpHが10以上になると環境のアルカリ度の上昇とともに鉄表面のpHも増大し、腐食速度はそれに伴って減少することが知られている⁵⁾。したがって、この実験で得られた防食効果は、ケイ酸塩系防食剤本来の防食作用すなわち鉄表面に皮膜を形成することによる効果ではなく、腐食液のpHが上昇したことによる腐食減少が主であったと推定される。

また、1/100N-硫酸溶液中においては、図一4から明らかなように、防食剤を添加することによって腐食液のpHが2から8まで変化する間に急激に防食率が增大している。これは図一5の説明で後述するように、pH4以下であった腐食液がアルカリ性防食剤の添加によってpH5以上に上昇した結果、水素ガスの発生を伴う急激な腐食がおこらなくなったためである。さらに防食剤を多量添加することにより腐食液のpHは10以上となり、人工冷却水の場合と同様に腐食量は減少し防食率は100%近くになっている。すなわち、硫酸溶液中においても防食剤Cがアルカリ性であることに由来する防食効果が認められた。

一方、図一5に示した1/100N-硫酸溶液中における静止浸漬腐食試験の結果からは次のことが考察される。防食剤無添加の場合には、浸漬当初は腐食速度が大き

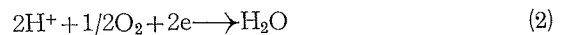
いが4日後にはほとんど停止状態となっている。

これは、腐食液量が1lと限られているために、鉄の腐食に伴って腐食液中の水素イオンが次に示す(1)式の反応で消費され、pHが上昇したためで、図一5から明らかなようにpH5で腐食は停止状態となっている。



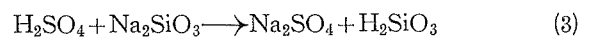
すなわち、防食剤無添加の場合には以下に説明するように腐食液のpHが4~5になるまでは水素ガスを発生するカソード反応を伴って腐食が急激に進行し、pH5以上においては溶存塩類が少ないために腐食がほとんど停止状態となっている。

一般に、pH4~5以下の酸性溶液中においては(1)式のように水素ガスの発生を伴う腐食反応が主体となり急激に腐食が進行する。pH5~10の間では(1)式の反応は非常に遅く、溶存酸素の存在下で次次に示すカソード反応を伴って腐食が進行する。



なお、この際に溶存塩類の影響は非常に大きい。すなわち、溶存塩類が少ない場合には鉄の腐食生成物(Fe(OH)₂)が鉄表面に皮膜を形成し、酸素の拡散障壁となり(2)式の反応が遅くなるために腐食速度は低下する。また、溶存塩類が多い場合には腐食生成物が鉄表面にできず酸素の拡散障壁とならないため腐食速度は低下することなく進行する⁶⁾。

次に防食剤Cを1000ppm添加した場合には、鉄片浸漬後2日までは急激に腐食が進行し、その後腐食は停止状態となっている。この時の腐食液のpH変化は図示してないが実験開始時で2.3、その後腐食の進行とともに無添加の場合と同様にpHは上昇し、腐食が停止状態となった時にpH5であった。すなわち1000ppm添加した場合には腐食液の酸の量を若干減らした効果しかみられない。また、2000および3000ppm添加した場合には、実験開始時においてすでにpHは5以上であり、腐食はほとんど起こらないはずであるが同図から明らかなように直線的に進んでいる。これは、次の(3)式に1例として示すような反応によって腐食液の酸(H₂SO₄)とアルカリ性の防食剤(Na₂SiO₃)とから強電解質の塩(Na₂SO₄)が生成し、その結果前述のように(2)式の反応を伴って腐食が進行したのであると考えられる。



なお、この実験は24日後まで継続して行なったが傾向は変化しなかった。

以上の結果を総合すると、この防食剤Cはそれ自身のアルカリ性によって酸を中和する効果が主体であり皮膜形成による防食効果は確認されなかった。

なお、実際には用水の pH が高くなるにつれてスケールが付着し易くなり、水質にもよるが pH をあまり高くすることはできない。

4.4. 防食剤 D

実験結果を図-6~8に示す。

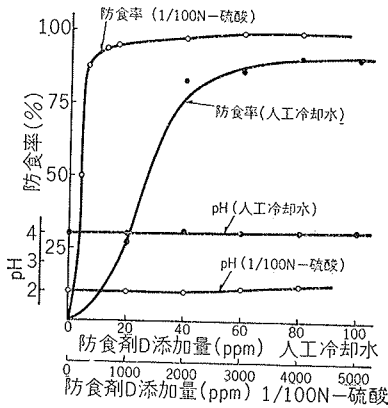


図-6 防食剤Dの効果(1)——回転試験——

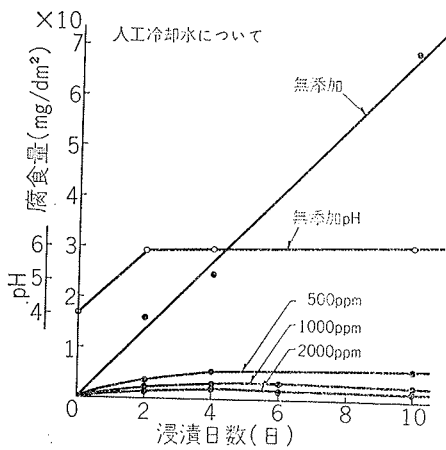


図-7 防食剤Dの効果(2)——静止試験——

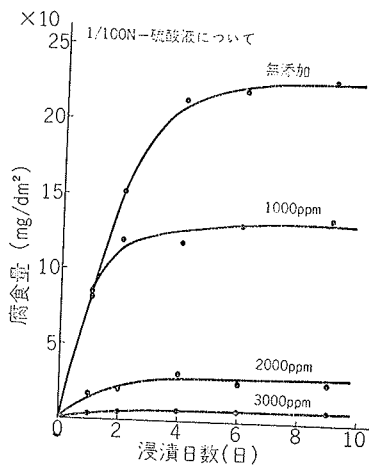


図-8 防食剤Dの効果(3)——静止試験——

人工冷却水中においては図-6, 7から明らかなように、比較的少ない添加量で良好な防食効果が得られた。なお図-7において、防食剤無添加の人工冷却水中における腐食が pH に関係なく一定の速度で進んで

いるのは、4.3で前述したように、人工冷却水中に含有している多量の塩類の存在のもとで溶存酸素を消費するカソード反応を伴って腐食が進行したためであると考えられる。

一方、1/100N-硫酸溶液中においても図-6, 8, から明らかなように、防食剤の添加量を増すにしたがって pH はほとんど変化せず強酸性であるにもかかわらず著しい防食効果が認められ、4000ppm添加した場合には鉄片はまったく腐食されず、100%の防食率が得られた。このように著しく防食効果は、この防食剤の主成分である重クロム酸塩の作用によって鉄表面に不動態皮膜が形成されたことに基因している^{4), 6)}

以上のように、この防食剤の効果は非常に大きく、酸性の腐食液 (1/100N-硫酸) および塩類濃度の高い腐食液 (人工冷却水) のどちらにおいても十分な防食効果が得られた。

4.5. 防食剤 E

この防食剤は有機系の弱アルカリ性防食剤である。実験の結果、人工冷却水および1/100N-硫酸溶液中のどちらにおいてもまったく防食効果は認められず、人工冷却水中においてはかえって腐食を促進させる傾向が認められた。

4.6. 防食剤 F

この防食剤は、おもに酸洗の際の腐食抑制剤として用いられている有機系の防食剤である

人工冷却水中においては、図-9に示すように、約150ppmで80%近い防食率が得られた。しかし、1/100N-硫酸溶液中においては防食効果は認められなかった。なお、この防食剤は界面活性作用を有しており、この防食剤を添加した用水は泡がで易く、本実験においても500ppm添加した場合には泡がビーカーからあふれ出てしまい実験不可能となった。したがって実際に使用する場合には、防食剤が泡とともにクリーニングタワーから飛散したり、熱交換効率の低下をもたらすおそれがあるので注意が必要である。

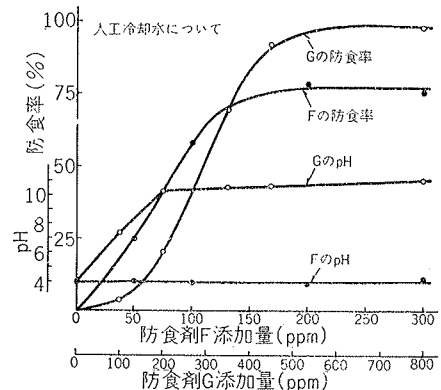


図-9 防食剤F, Gの効果——回転試験——

4.7. 防食剤G

この防食剤は有機アミン系である。アミン系防食剤は金属表面にアミノ基が吸着することにより保護層を形成し、それによって腐食環境から金属を保護するいわゆる吸着型防食剤である。

実験の結果、図-9に示したように、人工冷却水中においては約500ppmで100%近い防食率が得られた。ただし、同図から明らかなように、この防食剤を添加することによって腐食液のpHは上昇し、防食効果が大きく現われた時のpHは10以上となっている。したがって、前述の防食剤Cと同様に保護層の形成による効果よりもpHが上昇したことによる効果が大きかったと推定される。いずれにしても用水のpHが8以上のアルカリ性となるまで添加しなくては効果の得られない防食剤は、スケール障害防止の点から実際の使用はむずかしい。なお、1/100N-硫酸溶液中においては最大1000ppmの添加量で効果は認められなかった。

4.8. 経済性の検討

防食剤の経済性は、用水の水質もさることながら初期添加濃度およびその後の維持濃度その他各種条件によって異なる。ゆえに今回の実験結果のみから防食剤の一般的な経済性を比較することは不可能である。したがって、ここではあくまでも今回の実験条件のもとにおける防食剤と薬剤費との関係から各防食剤の比較を行ない、今後さらに各種条件下における防食剤の試験を行なう際の参考資料とする。

さて、本実験結果のうち、非常に悪化した冷却水の

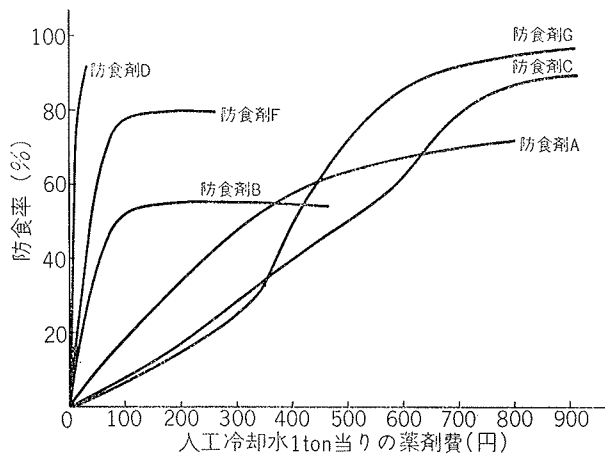


図-10 各防食剤の経済性比較

水質に近似して調製した人工冷却水中における各防食剤の効果について、回転浸漬腐食試験で実験した結果をもとに、各防食剤の防食率と用水1ton当りに換算した添加薬剤費との関係を図-10に示した。同図から、重クロム酸塩系の防食剤Dが最もすぐれていることが明確である。なお、他の防食剤も水質その他の条件に応じて有効な利用ができると思われる。

5. まとめ

市販防食剤の中から無機系4種類、有機系3種類、合計7種類の防食剤について、建築物の冷却水系統用防食剤としての見地から、非常に悪化した冷却水の水質に近似して調製した人工冷却水中および参考までに1/100N-硫酸溶液中において、浸漬腐食試験により鉄に対する防食効果ならびに簡単な経済性比較を行なった。その結果、重クロム酸塩系の防食剤が防食効果ならびに経済性ともに最もすぐれていることが明らかとなった。しかし、最近では公害問題に関連した各種規制が強まり、重クロム酸塩系の防食剤は次第にその使用が制限されつつある。したがって、水質が非常に悪化した冷却水用の新しい防食剤の開発が要望される。

また、水質がそれほど悪化しない場合には現在の市販防食剤を使用することができるので、今後さらに各種条件のもとにおける試験を行ない、現在の市販防食剤を有効に選択使用していくための資料を作成する必要がある。

以上、今後行なう実験に際しこの実験的研究は大いに参考になると思われる。

参考文献

- 1) 喜田ほか：建築設備配管の腐食と水質に関する調査研究（その1，その2），大林組技術研究所報No. 4
- 2) 喜田・守屋：建築設備配管の腐食と水質に関する調査研究（その3），大林組技術研究所報No. 5
- 3) 喜田・守屋：建築設備配管の早期腐食と水質，建築技術 1971, 10, No. 242
- 4) 日本学術振興会編：防食技術の進歩，
- 5) H. H. UHLIG, 岡本剛監修：腐食反応とその制御，参業図書
- 6) 伊藤伍郎：腐食科学と防食技術，コロナ社