

建築設備用水配管システムの腐食対策

第2報——腐食指数およびプルベダイアグラムに基づいた アニオン交換処理水の腐食抑制機構の推察

中村 勇 二^{*1}
松川 安 樹^{*1}
朝倉 祝 治^{*2*3}

山田 育 弘^{*1}
岡崎 慎 司^{*2}

著者らは、建築設備の水配管システムの腐食対策として、腐食促進アニオンを除去した水道水(アニオン交換処理水)を用いた防食法に関する一連の研究を行っている。前報(第1報)では、水道水中に含まれる腐食促進イオンを腐食抑制イオンに置換したアニオン交換処理水の炭素鋼に対する腐食抑制効果を評価した。腐食電位の挙動から、腐食抑制作用は不動態化によるものと推察した。本報(第2報)では、水道水の化学組成より求められる三つの腐食指数によって、処理水の腐食性を評価した。さらに、処理水による炭素鋼の腐食抑制作用が不動態皮膜によることをプルベダイアグラム上で確かめた。また、腐食反応に伴う試験溶液の成分変化から、不動態皮膜の形成に Ca^{2+} や SiO_2 が寄与していないことを明らかにした。これらより、アニオン交換処理水の炭素鋼に対する強力な腐食抑制効果の本質は、不動態皮膜の安定化と考えた。

はじめに

建築設備用水配管システムの長寿命化を図るために、腐食対策は重要な課題である。前報¹⁾では、配管の腐食を抑制する方法として、“アニオン交換処理水”の腐食抑制効果を実験で評価した結果を述べた。このアニオン交換処理水とは、アニオン交換樹脂により、水道水中に含まれる腐食促進イオン(Cl^- 、 SO_4^{2-})を腐食抑制イオン(HCO_3^-)に置換した水溶液である(以降、試験した溶液について、アニオン交換を行っていない水道水を非処理水、行ったものを処理水とする)。国内3地域の非処理水およびその処理水を試験溶液として炭素鋼の腐食試験を行い、次に示す四つの知見を得た。

- 1) NaHCO_3 で初期処理したアニオン交換樹脂によって、水道水の水質に依らず、腐食促進イオン(Cl^- 、 SO_4^{2-})を腐食抑制イオン(HCO_3^-)に置換できる。
- 2) 処理水中では、炭素鋼の平均腐食および局部腐食ともに大きく抑制される。

- 3) 非処理水中では、炭素鋼の電位が速やかに低下する。一方で、処理水中では電位が速やかに高くなる。
- 4) 処理水の炭素鋼に対する腐食抑制効果は、不動態化によるものと考えられる。

本報では、前報¹⁾で示した試験溶液の水質および腐食試験結果に対して、新たな解析・評価を行い、得られた知見を述べる。具体的には、腐食解析で一般的に用いられる腐食指数およびプルベダイアグラム²⁾を用いて、処理水による炭素鋼の腐食抑制機構を考察した。腐食指数には、ランゲリア指数、ラーソン指数、SS比を用いた。腐食反応に伴う溶液組成の変化より、炭素鋼表面に生成する皮膜について検討し、処理水による炭素鋼の腐食抑制作用を推察した。

1. 実験の概要

本報で取り扱うデータを得るために行った腐食実験の概要を次に示す。詳細は、前報¹⁾を参照されたい。

1) 試験溶液

日本国内3地域の非処理水およびその処理水を用いた。試験前および試験後の溶液について、水質分析を

^{*1} 新菱冷熱工業(株)

^{*2} 横浜国立大学

^{*3} (株)ベンチャー・アカデミア

行った。

2) 試験片

一般構造用圧延鋼材 SS400 (50 mm、25 mm、3 mm、表面 400 番研磨仕上げ)を用いた。曝露面積を耐薬品性粘着テープおよびエナメル樹脂を用いて、4cm²に調整した。

3) 浸せき試験の条件

0.500 dm³の試験溶液に、試験片を3枚浸漬した。試験時間を720時間、温度を25°Cとし、試験溶液を大気開放下で、緩やかにかく拌した。

4) 測定および評価方法

試験中および試験後に、試験片の表面状態を観察した。試験中、電圧計と先端部が約 0.5 mmφのガラス製ルギン管の内部に KCl 飽和溶液を寒天で固めて充填した塩橋、内部液が KCl 飽和溶液の Ag / AgCl 参照電極 (SSE)を用いて、炭素鋼の腐食電位 E_{corr} を測定した。試験終了時には、腐食生成物をすべて除去したのちに、重量減少量を求め、平均腐食速度 v_w [mm / 年]に換算した。腐食が生じた箇所の最大侵食深さをポイントマイクロメーターで計測し、最大局部腐食速度 v_{max} [mm / 年]を求めた。

2. 腐食指数による評価

2.1 腐食指数の概要

本章では、水道水の化学組成より求められる腐食指数であるランゲリア指数^{3,4)}、ラーソン指数⁵⁾、SS比⁶⁾を用いて、非処理水および処理水の腐食性を評価する。その結果と実験結果の相関性より、処理水の腐食抑制作用を検討する。使用する腐食指数の概要を次に示す。

(1) ランゲリア指数

溶液の pH とその溶液中で炭酸カルシウムが飽和濃度に達する pH である pH_s との差をランゲリア指数(Langelier Index、LI)という³⁾。

$$LI = pH - pH_s \quad \dots\dots(1)$$

pH_s の求め方には、種々の計算方法がある。本研究では、水質化学に基づき、高崎らの報告⁷⁾を参考にした。酸消費量 pH4.8、カルシウム硬度、水温、電気伝導率を用いて、炭酸イオンの平衡定数を考慮して求めた。

LI が正の場合、炭酸カルシウムが金属表面に生成することで防食的、負の場合は腐食的であるといわれている⁴⁾。この関係は、炭酸カルシウムの析出に基づいており、直接的に腐食性を示すものではない。そして、炭酸カルシウム由来の皮膜が生成すると、溶液中のカルシウム硬度や酸消費量 pH4.8 は低下する。なお、腐食性アニオン(Cl⁻, SO₄²⁻)の存在については考慮していないので、LI が同じ値でも腐食する場合としない場合があるといわれている⁸⁾。厚生労働省の水道水質基準(水質管理目標設定項目と目標値)で

は、“-1 程度以上とし、極力ゼロに近づける”と記されている。

(2) ラーソン指数

Larson と Skold は、炭素鋼に対する米国内の水道水の腐食性を研究した。Cl⁻および SO₄²⁻は腐食を促進、HCO₃⁻は腐食を抑制することを考慮して、それらのモル濃度の比で腐食性を評価する指標を提案した⁵⁾。提案した指標は、ラーソン指数(Larson-Skold Index、LSI)とよばれており、次式で表される。

$$LSI = \{ ([Cl^-] + 2[SO_4^{2-}]) / [HCO_3^-] \} \quad \dots\dots(2)$$

炭素鋼の腐食については、多くの研究から、LSI が 0.2 以下で腐食性がほとんどなく、0.2 から 0.4 ではわずかな腐食性、0.4 から 0.5 では弱い腐食性、1 以上では強い腐食性といわれている⁹⁾。一般的に 0.2 が非腐食性と腐食性の境とされ、ラーソン指数によって淡水の腐食性を比較することができるといわれている⁸⁾。

(3) SS 比

著者らは、国内 49 地域の水道水を採取し、水質と炭素鋼の腐食の関係を調べた。その結果、水道水中の成分のうち、硫酸イオンおよび溶性シリカの濃度が平均腐食速度および最大局部腐食速度に対して良い相関を示すことを見出した。そして、両者のモル濃度の比を SS 比と定義し、新たな腐食性評価指標として提案した⁶⁾。

$$SS \text{ ratio} = [SO_4^{2-}] / [SiO_2] \quad \dots\dots(3)$$

さらに、SS 比と平均腐食速度 v_w (mm / 年)および最大局部腐食速度 v_{max} (mm / 年)の関係を調べ、それらが次式で表されることを示した。

$$v_w = 0.33 \times ([SO_4^{2-}] / [SiO_2])^{1/6} \quad \dots\dots(4)$$

$$v_{max} = 1.35 \times ([SO_4^{2-}] / [SiO_2])^{1/3} \quad \dots\dots(5)$$

SS 比に基づくと、硫酸イオンが多い水道水は、平均腐食(全面腐食)性が高いことになる。一方で、溶性シリカが多い水道水は局部腐食性が高いことになる。なお、この関係は、SO₄²⁻が 1.3~41.4 mg/L、SiO₂が 2.0~59.0 mg/L であって、炭素鋼に腐食が発生した条件で得られたものである。

2.2 非処理水および処理水の腐食指数と腐食速度の関係

(1) アニオン交換処理による腐食指数の変化

試験溶液の水質および前述の腐食指数を計算した結果を表-1 および図-1~図-3 に示す。水質は前報¹⁾でも示したが、腐食指数の計算に関連する項目を再度示した。非処理水および処理水の腐食指数の傾向は、次のとおりであった。

a ランゲリア指数

地域 1 および地域 2 の非処理水では負の値であったが、すべての処理水と地域 3 の非処理水では正の値となった。地域 3 の非処理水の LI が正となった理由として、他の地域の非処理水と比較して、酸消費量 pH4.8(HCO₃⁻と同様とみ

表-1 非処理水と処理水の水質および腐食指数

項目	単位	地域1		地域2		地域3	
		非処理水	処理水	非処理水	処理水	非処理水	処理水
pH (25 °C)	—	7.98	8.44	8.01	8.4	8.24	8.22
電気伝導率	mS / m	27.5	22.9	20.6	18.4	22.3	20.4
全硬度	mg / L as CaCO ₃	71	72	66	67	60	62
カルシウム硬度	mg / L as CaCO ₃	45	45	53	53	42	44
酸消費量 pH4.8	mg / L as CaCO ₃	45	127	53	100	72	110
塩化物イオン	mgHCO ₃ ⁻ / L	35.6	0.3	12.4	0.14	14.7	0.14
硫酸イオン	mgCl ⁻ / L	28.5	0.01	22.6	0.01	13.3	0.01
溶性シリカ	mg SiO ₂ / L	6	6	16	15	38	36
pHs	—	8.39	7.93	8.23	7.95	8.2	7.99
ランゲリア指数	—	-0.41	0.51	-0.22	0.45	0.04	0.23
ラーソン指数	—	1.78	0.00340	0.774	0.00208	0.480	0.00189
SS比	—	3.0	0.00042	0.88	0.0010	0.22	0.00017

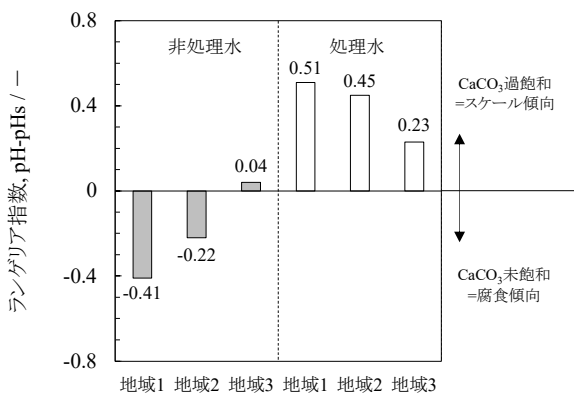


図-1 試験に使用した非処理水および処理水のランゲリア指数

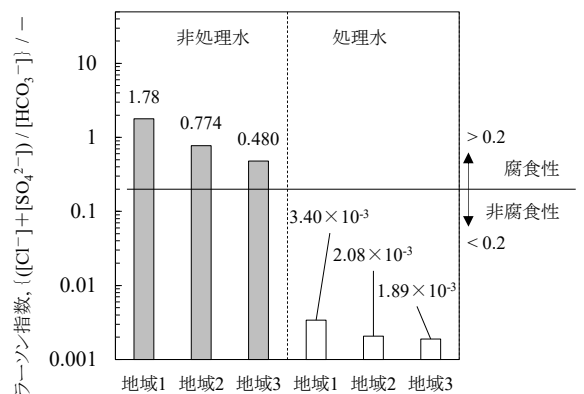


図-2 試験に使用した非処理水および処理水のラーソン指数 (腐食性および非腐食の境界を 0.2⁸⁾として図中に示した)

なせる項目)が高いことが考えられる。一般的な淡水の pH は大気中の CO₂ 濃度と、溶液中の炭酸物質である H₂CO₃、HCO₃⁻、CO₃²⁻の平衡によって決まる。HCO₃⁻が多く含まれていると、pHは高くなり pHsは低くなる。処理水では、アニオン交換処理によって、水道水中の Cl⁻、SO₄²⁻が HCO₃⁻に置換されるため、HCO₃⁻濃度が増加して LI が正となったと考えられる。処理水は、非処理水と比較して炭酸カルシウムの析出が生じやすい水質といえる。

b ラーソン指数

非処理水は 0.2 以上であり、腐食傾向であることが示された。一方、処理水は、ほぼゼロに近い。よって、Cl⁻および SO₄²⁻を HCO₃⁻に置換するアニオン交換処理は、ラーソン指数の考えに基づけば、淡水の腐食性を大幅に低減できる方法といえる。

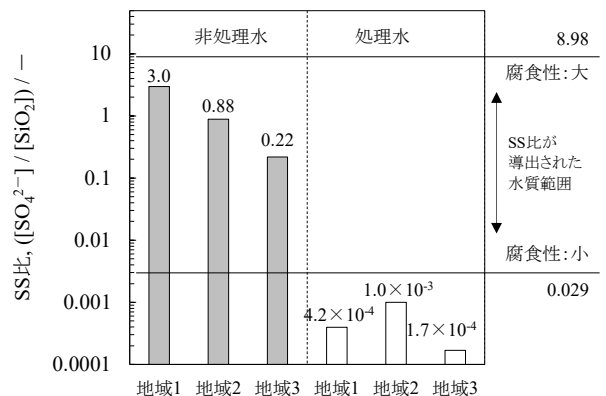


図-3 試験に使用した非処理水および処理水の SS 比 (SS比が得られた実験に用いられた水質範囲を図中に示した)

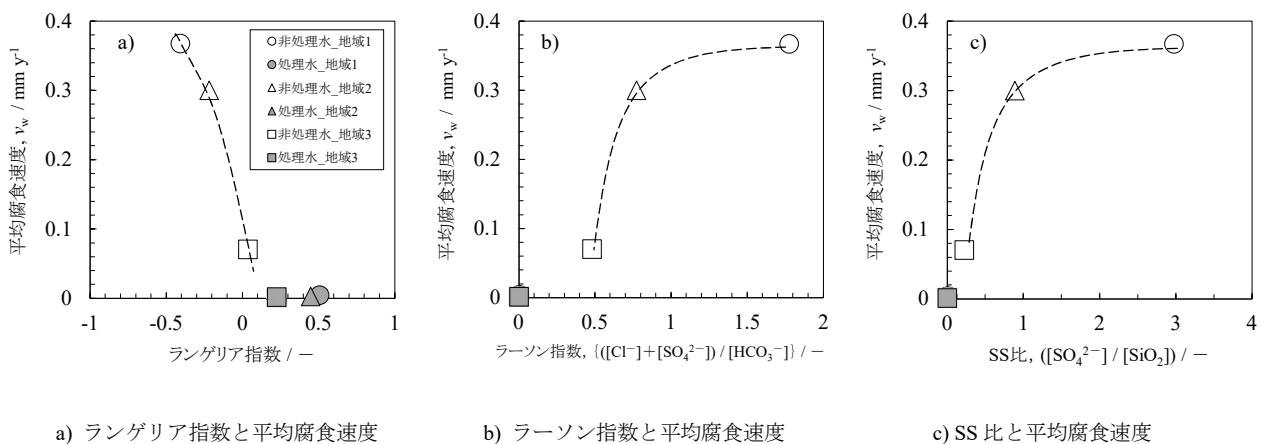


図-4 非処理水および処理水の腐食指数と平均腐食速度 v_w の関係 (SS400、曝露面積 4cm²、かく拌あり、720 時間)

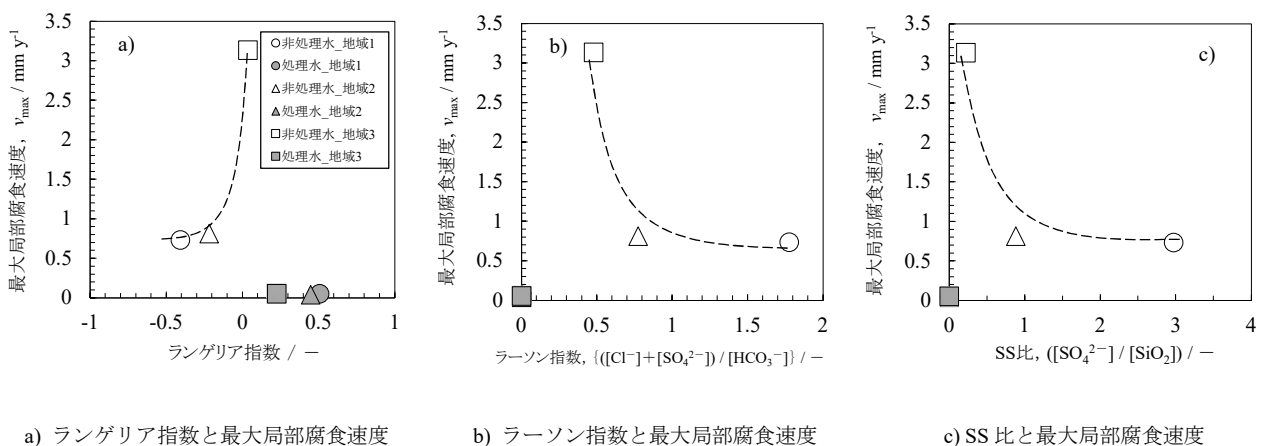


図-5 非処理水および処理水の腐食指数と最大局部腐食速度 v_{max} の関係 (SS400、曝露面積 4cm²、かく拌あり、720 時間)

c SS 比

非処理水では、地域 1、地域 2、地域 3 の順に高い値となった。処理水では、ラーソン指数と同様に、いずれの地域でも、ゼロに近い。よって、アニオン交換処理は、SS 比からも、淡水の腐食性を大幅に低減できる方法といえる。

(2) 試験溶液の腐食指数と腐食速度の関係

3 地域の非処理水および処理水の腐食指数と平均腐食速度の関係を図-4、腐食指数と最大局部腐食速度の関係を図-5 に示す。なお、ランゲリア指数とラーソン指数は、一般的に平均腐食速度に対する議論に用いられる。本研究では、平均腐食速度だけでなく、最大局部腐食速度との関係についても考察した。

a ランゲリア指数と平均腐食速度の関係(図-4 a))

ランゲリア指数が負から正になるに伴って、平均腐食速度は低下した。これは、ランゲリア指数が負であっても、炭酸カルシウム由来の皮膜が腐食抑制にわずかながらも寄与していることを示していると考えられる。腐食反応のうちの、カソード反応で溶存酸素の還元が生じる

箇所は、pH が局所的に高くなり、炭酸カルシウムの析出が生じやすくなる。これにより、平均腐食速度が小さくなったと考えられる。一方、処理水では、ランゲリア指数が正で、平均腐食速度はきわめて小さい。

b ランゲリア指数と最大局部腐食速度の関係(図-5 a))

非処理水では、ランゲリア指数が負の場合は局部腐食速度があまり変わらなかった。しかし、ゼロを境界として、正になると(地域 3 の非処理水)、大きな局部腐食速度が得られた。これは、腐食が発生する溶液で、アノード部近傍のカソード部に炭酸カルシウムが析出すると、局部腐食傾向になることを示している。一方、処理水では、ランゲリア指数が正で、最大局部腐食速度もほぼゼロであった。

c ラーソン指数と平均腐食速度の関係(図-4 b))

ラーソン指数が小さいほど、平均腐食速度が小さい傾向にあった。炭素鋼に対する水道水の均一腐食性が、腐食促進成分と腐食抑制成分の比によって、評価できることが示された。深谷らは、 $pH \geq 8$ のばつ気炭酸水溶液中で炭素鋼が自己不動態化することを報告している¹⁰⁾。ま

た、ラーソン指数を基に、腐食促進成分と腐食抑制成分の比を自己不動態化指数として取り扱う試みも行われている¹¹⁾。処理水には Cl^- および SO_4^{2-} がほとんど含まれておらず、 HCO_3^- が多く含まれているため、ラーソン指数はゼロに近い。これにより、炭素鋼が自己不動態化し、腐食が抑制されたと考えられる。

d ラーソン指数と最大局部腐食速度の関係(図-5 b)

非処理水中では、ラーソン指数が大きい場合は最大局部腐食速度が小さく、ラーソン指数が小さくなるに伴って最大局部腐食速度が大きくなった。これは、ラーソン指数が低い水溶液中で腐食が生じる場合、不完全な不動態の箇所で腐食が集中し、局部腐食速度が大きくなることを示している。一方、処理水では、ラーソン指数がほぼゼロで、最大局部腐食速度もほぼゼロとなった。これは、炭素鋼が自己不動態化し、腐食促進成分がほとんど含まれていないことで、不動態が安定であることを示していると考えられる。すなわち、ラーソン指数が小さいほど、非腐食性であるといえる。

e SS比と平均腐食速度の関係(図-4 c)

SS比が小さいほど、平均腐食速度が小さい傾向にあった。溶性シリカは、金属表面にケイ酸塩皮膜を形成することで不動態化させ、全面腐食速度を低下する一方で、局部腐食を誘発させる¹²⁾といわれている。この作用により、SS比が小さい場合は不動態皮膜が形成されやすく、平均腐食速度が小さくなったといえる。この結果は、“ SO_4^{2-} が多いほど平均腐食速度が大きくなる”というSS比の基本的な考え方と矛盾しない。この結果より、SS比を用いることで、炭素鋼に対する平均腐食性を評価できることが示された。

f SS比と最大局部腐食速度の関係(図-5 c)

非処理水中では、SS比が小さくなるに伴って、最大局部腐食速度が大きくなった(図-5 c) ○△□)。前節 e で述べたように、非処理水では、SS比が小さくなると平均腐食速度は小さくなり、最大局部腐食速度とは異なる傾向が示された。これは、SS比が小さい場合、不動態皮膜に生じたわずかな欠陥部で腐食が発生し、局部腐食性が高くなることによると考えられる¹²⁾。一方、処理水中では、SS比がほぼゼロに近い値を示し、最大局部腐食速度はほぼゼロであった(図-5 c) ●▲■)。これまで、“溶性シリカが多い水道水は局部腐食性が高い”と考えられていたが、この結果は、その考えとはまったく異なる挙動を示した。この結果から、SS比が著しく小さい場合、非処理水に比べ不動態皮膜の欠損が生じにくくなることにより、平均腐食性ととも局部腐食性がきわめて低くなると考えられる。さらに、詳細検討を要するが、本結果より、非処理水中においてもSS比がほぼゼロであれば、

その溶液の局部腐食性はきわめて低いことが期待される。

g 腐食が著しく抑制される水質条件

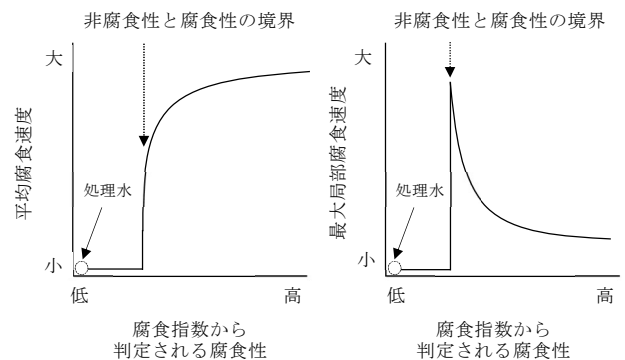


図-6 腐食指数から判定される腐食性と平均腐食速度および最大局部腐食速度の関係の模式図

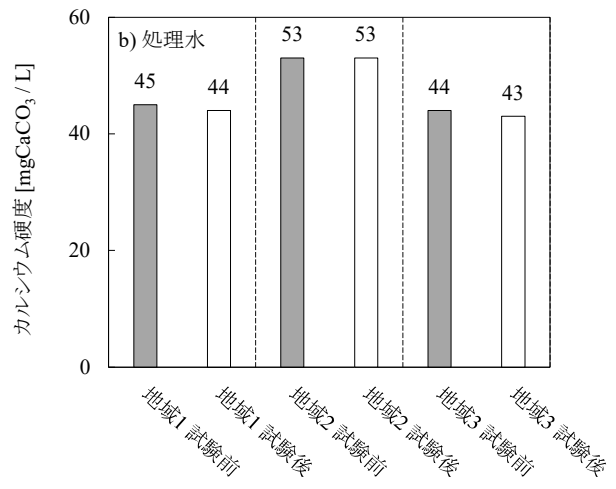
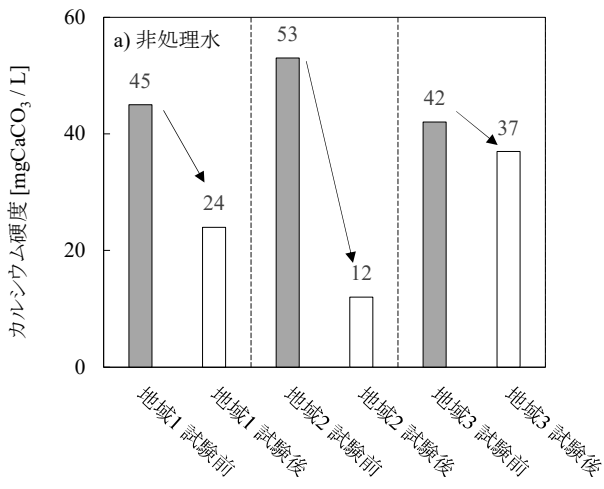
非処理水中では、腐食指数の値が腐食性から非腐食性になるに伴って、平均腐食速度は小さくなり、最大局部腐食速度は大きくなった。一方、処理水のように、腐食指数の値がきわめて非腐食性である場合は、平均腐食速度および最大局部腐食速度もきわめて小さくなった。すなわち、それぞれの腐食指数の非腐食性と腐食性の境界では、平均腐食速度が小さくなり、最大局部腐食速度が極大となるといえる。これらの関係を模式化すると図-6のとおりとなる。

処理水のように、平均腐食および局部腐食の両者が著しく抑制される水質条件を追究するためには、非腐食性と腐食性の境界を調査する必要がある。そのためには、腐食抑制機構の解明とともに、炭素鋼が不動態化する水質条件、すなわち自己不動態化が促進される水質範囲を明らかにする必要があると考える。

3. 腐食反応に伴う溶液組成の変化と皮膜形成

3.1 溶液組成の変化

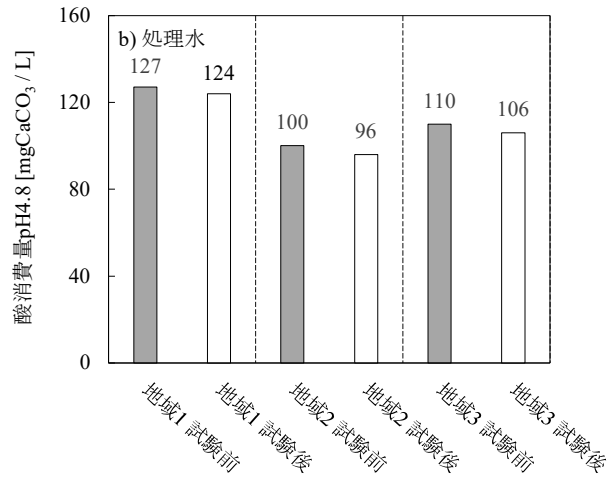
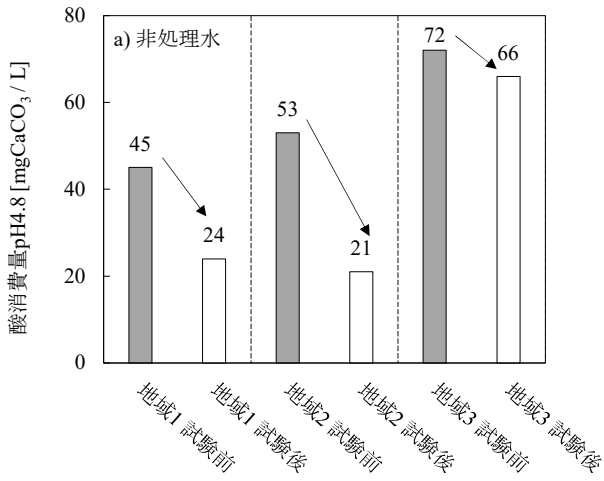
水道水中に含まれる成分による金属の腐食抑制作用として、炭酸カルシウムやケイ酸塩類の皮膜形成が知られている。本章では、試験前後における試験溶液の水質変化から、処理水の腐食抑制作用を推察した。図-7～図-9に腐食試験前後における試験溶液のカルシウム硬度、酸消費量 pH4.8、溶性シリカの濃度を示す。非処理水中では、腐食試験によってカルシウム硬度、酸消費量 pH4.8、溶性シリカが明らかに減少した(図-7 a), 図-8 a), 図-9 a)。平均腐食速度が大きい地域1および地域2の非処理水中では、カルシウム硬度、酸消費量 pH4.8、溶性シリカの減少量が大きかった。溶性シリカは、検出下限(2 mg/L)以下まで低下した。地域3の非処理水では、前述の3項目ともに減少しているが、その減少量は、地域1および地域2と比較すると減少量は少なかった。一方、処理水中では、いずれの成分についても顕著な減少は認めら



a) 非処理水

b) 処理水

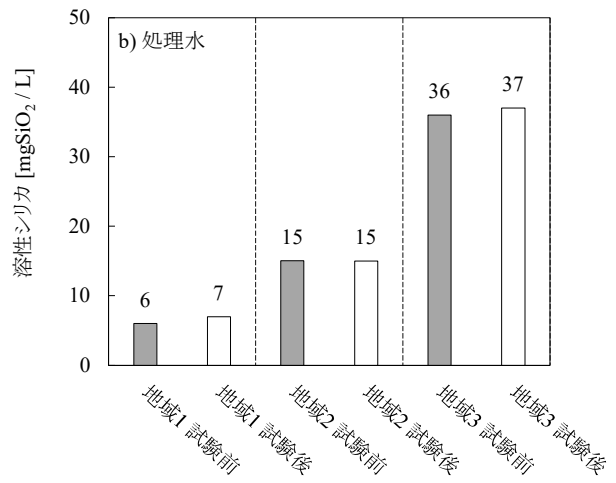
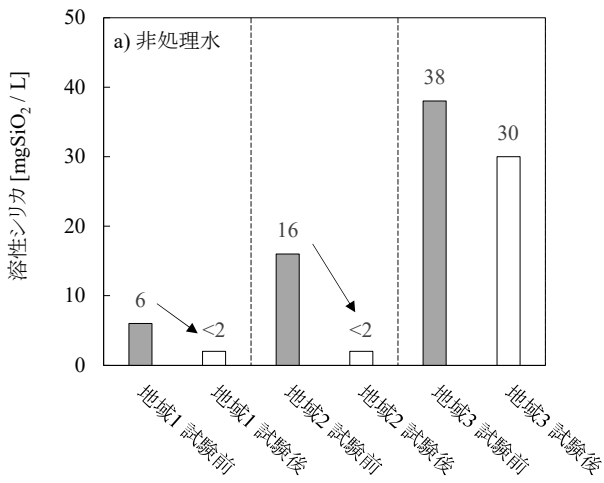
図-7 腐食試験前および試験後の溶液中のカルシウム硬度 (曝露面積 4cm²の SS400 を 720 時間浸漬)



a) 非処理水

b) 処理水

図-8 腐食試験前および試験後の溶液中の酸消費量 pH4.8 (曝露面積 4cm²の SS400 を 720 時間浸漬)



a) 非処理水

b) 処理水

図-9 腐食試験前および試験後の溶液中の溶性シリカ濃度 (曝露面積 4cm²の SS400 を 720 時間浸漬)

れなかった(図-7 b), 図-8 b), 図-9 b))。カルシウム硬度および酸消費量 pH4.8 はわずかに減少する傾向がみられたものの、非処理水と比較すると小さい変化であった。溶性シリカについてはほとんど変化しなかった。ただし、地域 1 および地域 3 において、試験後の値が試験前を 1 mg/L 上回った。

3.2 非処理水および処理水中における皮膜形成の可能性の推察

(1) 非処理水

カルシウム硬度、酸消費量 pH4.8 が、腐食試験によって明らかに減少したことから、炭酸カルシウム皮膜が表面に形成された可能性が考えられる。地域 1 および地域 2 の非処理水のランゲリア指数は負で(表-1)、水溶液中で炭酸カルシウムが析出することは、温度と溶解度の関係から考えにくい。しかし、腐食反応のカソード部では、pH が高くなり、炭酸カルシウムが析出することが考えられる⁹⁾。析出した炭酸カルシウムが、腐食反応を抑制する沈殿皮膜として作用していることが考えられる。

また、非処理水中では、溶性シリカの減少が認められた。この要因として、ケイ酸塩皮膜の形成が考えられる。ケイ酸塩皮膜が形成されることで、腐食が抑制されることが報告されている¹²⁾。また、溶出した鉄イオンと結合し、金属錯体を形成することで消費された可能性や、鉄の腐食生成物に取り込まれて減少した可能性も考えられる¹³⁾。

(2) 処理水

試験前後の水質変化はわずかであることから、処理水による腐食抑制作用の主要因が、カルシウムや、溶性シリカに由来する厚い沈殿皮膜の形成によるものとは考え

にくい。しかしながら、水質分析では変化が観測できない微量の溶性シリカおよびカルシウムが、きわめて薄い皮膜として作用し、腐食抑制に影響を与えている可能性も考えられる。詳細検討のためには、表面分析が必要と考える。

表-2 種々の条件における鉄の腐食状態の実験結果

(1~11 は M.Pourbaix¹⁶⁾、12~17 は朝倉¹⁵⁾のデータを引用)

番号	溶液	pH	E [V vs.SSE]	腐食の有無 (目視判定)
1	ブリュッセルの水道水	7.2	-0.467	●
2	NaOH	11.8	-0.251	○
3	蒸留水	8.1	-0.682	●
4	NaCl 1 g/L	6.9	0.249	●
5	H ₂ SO ₄ 1 g/L	2.3	0.155	●
6	NaHSO ₃ 1 g/L	6.4	0.176	●
7	K ₂ CrO ₄ 1 g/L	8.5	0.039	○
8	KMnO ₄ 0.3 g/L	6.7	-0.656	●
9	KMnO ₄ 1 g/L	7.1	0.704	○
10	H ₂ O ₂ 0.3 g/L	5.7	-0.396	●
11	H ₂ O ₂ 1 g/L	3.4	0.524	○
12	0.5 M H ₂ SO ₄	0	-0.416	●
13	0.03 M H ₂ SO ₄	2.3	-0.556	●
14	0.03 % NaCl	7	-0.526	●
15	0.03 M NaOH	11.4	-0.596	○
16	0.03 M NaOH + 0.1 wt% NaCl	12.9	-0.616	○
17	Sat. Ca(OH) ₂	12.4	-0.776	○

○：非腐食、●：腐食

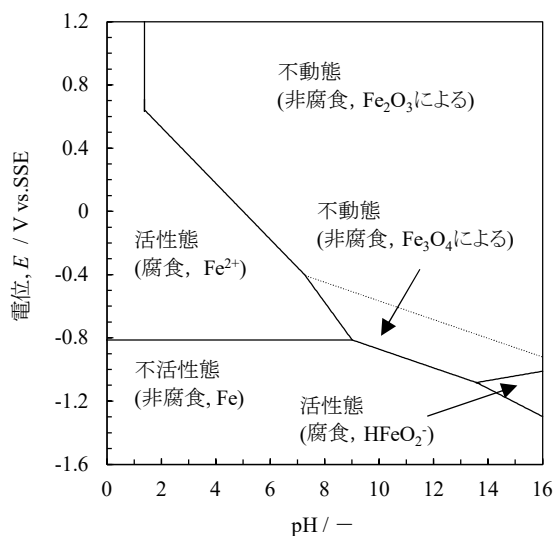


図-10 鉄のプルバダイアグラム(Pourbaix¹⁶⁾による熱力学データを基に作図、25°C、不動態域に Fe₃O₄ を含めて作図

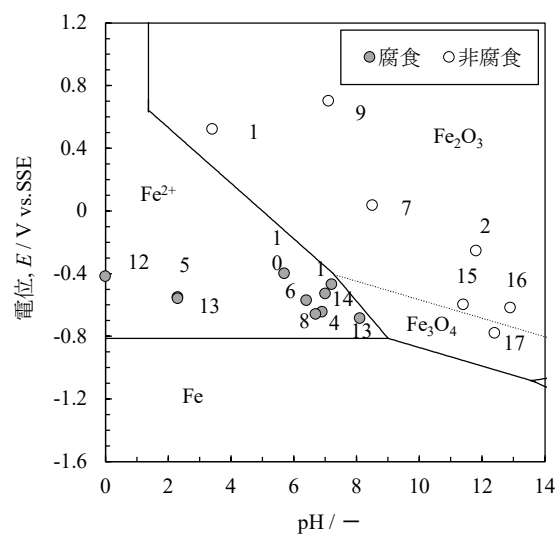


図-11 鉄のプルバダイアグラム上(25°C)にプロットした Pourbaix¹⁶⁾および朝倉の実験¹⁵⁾結果(図中の番号は表-2に対応)

4. プルベダイアグラムによる腐食状態の推定

4.1 プルベダイアグラムの概要

ここでは、腐食判定に広く用いられるプルベダイアグラム²⁾ (Pourbaix Diagram、電位-pH 図ともよばれている)の理論を要約して示し、本報の理論展開の基礎とする。

プルベダイアグラムとは、腐食発生の有無を注目している金属の腐食電位と、その金属が接している溶液あるいは環境の pH の二つの変数によって判定できるというものである。プルベダイアグラムに関する解説は、多くある^{2,14-15)}。朝倉の解説¹⁵⁾では、プルベダイアグラムとは、湿食が起こっている系に化学平衡および電気化学平衡の理論、熱力学的手法を適用することによって、きわめて有効な情報を提供するものと説明されている。腐食現象に含まれる複雑な反応をすべて pH と電位に凝縮して議論でき、複雑な計算を経ることなく金属の安定性を判断できるとされている。自然電極電位と環境の pH を測定すれば、金属の表面状態が、不動態、活性態、不活性態のいずれに属するかを判断できる。図-10 に、鉄のプルベダイアグラムを示す。プルベダイアグラムの作図に当たり、反応式および平衡定数は M.Pourbaix が整理し

たデータ¹⁶⁾を使用した。詳細は原本¹⁶⁾を参照されたい。なお、原本の電位は、SHE(標準水素電極)基準であるが、本報では次式により SSE(飽和 KCl、銀-塩化銀電極)基準に換算した。

$$E \text{ vs. SSE} = E \text{ vs. SHE} - 0.196 \text{ (V)} \cdots (6)$$

表-2 に、M.Pourbaix による実験¹⁶⁾および朝倉らによる実験¹⁵⁾で報告されている種々の湿食環境に鉄を浸漬した場合の腐食電位と pH の関係を示す。同表の値を鉄のプルベダイアグラム上にプロットすると、図-11 のとおりとなり、プルベダイアグラムが実験的にも腐食と非腐食を判別できていることがわかる。なお、プルベダイアグラムは熱力学データの性質上、反応の速度に関する情報は含まれていない。また、形成された酸化皮膜の有効性はわからないなどの問題点も指摘されており、評価の限界を理解したうえで用いる必要がある¹⁷⁾。

4.2 プルベダイアグラムによる評価

非処理水および処理水を用いて、720 時間の腐食試験を行った結果のうち、試験開始時および試験終了時の試験溶液の pH と腐食電位 E_{corr} を表-3 に、その値を鉄のプルベダイアグラム上にプロットした結果を図-12 に示す。

表-3 腐食試験開始時および終了時における 3 地域の水道水とその処理水の pH と炭素鋼の腐食電位 E_{corr}

採水地域	地域 1				地域 2				地域 3			
	非処理水		処理水		非処理水		処理水		非処理水		処理水	
項目	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時
pH	7.98	7.56	8.44	8.46	8.01	7.35	8.40	8.41	8.24	7.93	8.22	8.45
$E_{\text{corr}} / \text{mV vs. SSE}$	-314.99	-590.43	-215.56	-46.61	-317.48	-599.29	-235.25	-97.24	-235.29	-611.07	-218.66	-53.64
腐食 / 非腐食	腐食		非腐食		腐食		非腐食		腐食		非腐食	

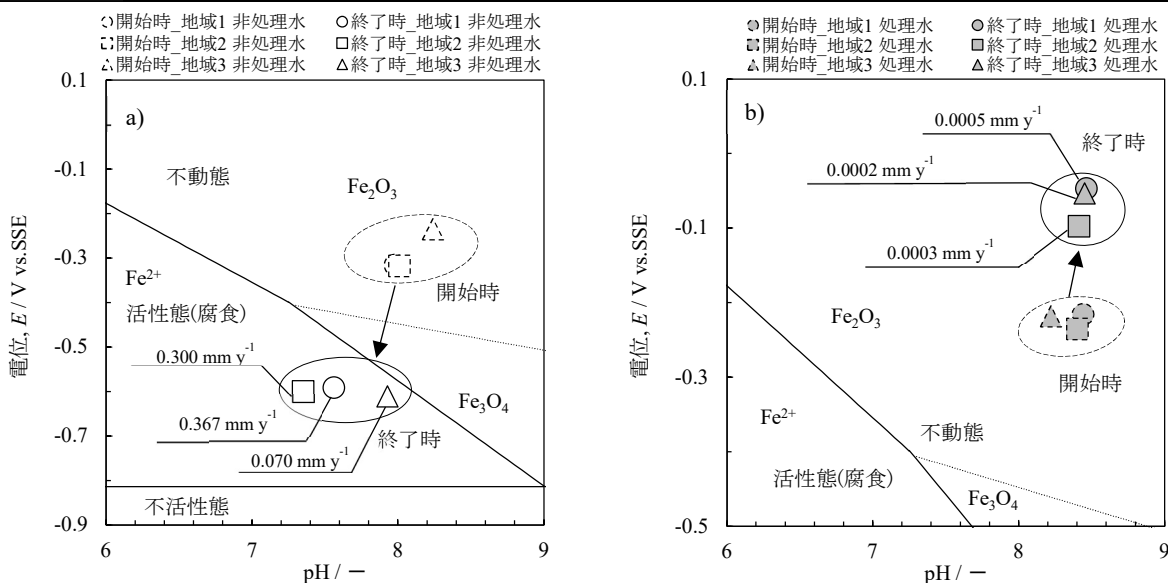


図-12 鉄のプルベダイアグラム上(25°C)に試験開始時および終了時の pH とその溶液中における炭素鋼の腐食電位 E_{corr} をプロットした結果

a) 非処理水の pH と E_{corr} の変化 b) 処理水の pH と E_{corr} の変化

あわせて同図中には、それぞれの試験溶液中で得られた重量減少量より求めた平均腐食速度 v_w を示した。試験開始時の pH および E_{corr} は、処理水、非処理水に依らず、不動態域にプロットされた。これは、大気中で形成される酸化皮膜の状態を示していると考えられる。試験終了時の非処理水(図-12 a) ○□△)では、地域に依らず、pH、 E_{corr} ともに低下した。その結果、いずれの非処理水でも活性態域にプロットされた。非処理水中では、空气中で生成した炭素鋼表面の不動態皮膜¹⁸⁾が容易に破壊され、活性態域に遷移したといえる。プロットの活性態域では、Fe が Fe^{2+} に変化するため、腐食反応が進行し、処理水と比較して腐食速度が大きくなったことが説明できる。

一方、処理水中(図-12 b) ●■▲)では、地域に依らず、pH に大きな変化はみられず、 E_{corr} が高くなった。その結果、試験終了時もプルベダイアグラム上では、不動態域にプロットされた。よって、処理水の腐食抑制作用は、不動態によるものであり、空气中で生成した不動態皮膜が破壊されず、さらに強固になって安定に存在していると考えられる。

5. 非処理水および処理水中における炭素鋼の表面状況の推定

これまでに得られた結果より、非処理水および処理水中における炭素鋼の表面状態の変化を推察して、図-13 に示す。非処理水中では、腐食試験に伴ってカルシウム硬度や溶性シリカの減少がみられ、プルベダイアグラム上では活性態域にあった。よって、腐食が生じており、その腐食生成物内部または鋼表面にカルシウムや溶性シリカが存在していると考えられる。

一方、処理水中では、水質成分の明らかな減少はみられず、プルベダイアグラム上では不動態にあった。空気にさらされた Fe の表面の最表層は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であり、不動態として作用する¹⁸⁾。さらに、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は常にある量の欠陥(Fe^{6+})を有しているため、一部で Fe^{2+} の溶出が生じたとしても、直ちにそれを酸化して $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を形成し、不動態を安定化させるとも言われている¹⁸⁾。また、中性溶液中では、不動態皮膜が水和しているとも考えられており、不動態皮膜の組成として、 $Fe_2O_3 \cdot 1.99H_2O$ が報告されている¹⁹⁾。これらの不動態皮膜に関する知見と、本報で示した結果より、処理水の炭素鋼に対する強力な腐食抑制効果の本質は、不動態皮膜の安定化にあると考える。

まとめ

建築設備用水配管システムの腐食対策として、水道水中に含まれる腐食促進イオンを腐食抑制イオンに置換したアニオン交換処理水に着目し、炭素鋼に対する腐食抑

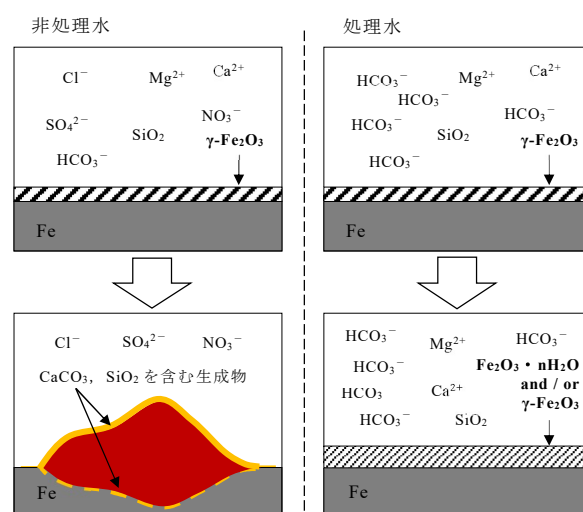


図-13 腐食試験に伴う溶液組成の変化とプルベダイアグラム上のプロットの軌跡より推定した炭素鋼の表面状況

制機構を推察した。水道水の化学組成より求められる腐食指数を用いて、処理水の腐食性を評価した。そして、腐食反応に伴う溶液組成の変化から、処理水による炭素鋼に対する腐食抑制作用を詳細に検討した。さらに、プルベダイアグラムを用いて処理水による炭素鋼の腐食抑制作用を検討した。得られた知見は、次のとおりである。

- 1) 処理水を腐食指数で評価すると、腐食性がきわめて低いと判定される。
- 2) 非処理水中では、ラーソン指数および SS 比が低いほど局部腐食速度が大きくなる。一方で、処理水では両者の値が著しく低く、局部腐食速度がきわめて小さい。局部腐食が抑制される水質を得るためには、炭素鋼が腐食しない水質条件を検討する必要がある。
- 3) 非処理水中では、腐食試験に伴ってカルシウム、炭酸、溶性シリカが消費される。一方、処理水中では、上述の成分はほとんど変化しない。処理水の腐食抑制作用が、炭酸カルシウムやケイ酸塩皮膜などに依らないことが示唆された。
- 4) 溶液の pH と金属の電位から腐食状況を判定できるプルベダイアグラムに、処理水中で得られた結果をプロットすると、炭素鋼は不動態域にあった。
- 5) 処理水の腐食抑制作用の本質は、炭素鋼の不動態化および不動態皮膜の安定化によると考えられる。

参考文献

- 1) 中村勇二・山田育弘・松川安樹・岡崎慎司・朝倉祝治：建築設備用水配管システムの腐食対策（第1報）アニオン交換処理した水道水による炭素鋼の腐食抑制作用，空

- 気調和・衛生工学会論文集, No297(2021-12), pp57-66
- 2) たとえば, 腐食防食学会編: 材料環境学入門(1993), pp260-265
 - 3) W. F. Langelier: THE ANALYTICAL CONTROL OF ANTI-CORROSION WATER TREATMENT, JAWWA, 28-10(1936), pp1500-1521
 - 4) W. F. Langelier: Chemical Equilibria in Water Treatment, JAWWA, 38-2(1946), pp169-178
 - 5) T. E. Larson and R. V. Skold: Laboratory studies Relating Mineral Quality of Water to Corrosion of Steel and Cast Iron, CORROSION, 14-6(1958-6), pp.285-288
 - 6) 中村勇二・松川安樹・岡崎慎司・朝倉祝治: 水道水環境における炭素鋼の腐食 (I) 新しい水質指標を用いた腐食性評価方法, 材料と環境, 69-10(2020-10), pp271-276
 - 7) 高崎新一・細谷清・藤井哲雄: スケールおよび腐食指数に関する計算プログラムの提案, 材料と環境 2000 講演集(2000), pp59-62
 - 8) 石原只雄監修: 普及版 腐食事例解析と腐食診断法 (2017), pp506-507
 - 9) C. Alvarez-Bastida, V. Martinez-Miranda, G. Vazquez-Mejia, M. Solache-Rios, G. Fonseca-Montes de Oca, E. Trujillo-Flores: The corrosive nature of manganese in drinking water, Science of the Total Environment, 447 (2013), pp10-16
 - 10) 深谷祐一・明石正恒: 炭酸塩水溶液環境における炭素鋼の自己不動態化, 材料と環境, 56-11(2007)
 - 11) 小沢正義・今井智康・明石正恒: 炭素鋼の自己不動態化に及ぼす淡水中へのホウ酸塩添加の影響, 材料と環境, 67-10(2018), pp426-434
 - 12) 藤井哲夫著: 淡水の水質と腐食性(1995), (有)コロージョン・テック, pp30-31
 - 13) 鈴木昭編: 改定 給用水防錆剤の手引, 日本給用水防錆剤協会, pp76-77
 - 14) たとえば, 井上博之: 電位-pH 図の見方, 材料と環境, 45-12(1996), pp746-746
 - 15) 石原只雄監修: 普及版 腐食事例解析と腐食診断法 (2017), p18-20
 - 16) M Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions(1974), NACE
 - 17) H.H.ユースリック・R.W.レヴィー著, 松田清吾・松島巖訳: 腐食反応とその制御(第3版)(1989), 産業図書株式会社, pp.28-29
 - 18) Kiyokatsu kudo, Toshio Shibata, Go Okamoto and Norio Sato: Ellipsometric and radiotracer measurements of the passive oxide film on Fe in neutral solution, Corrosion Science, 8-11(1968-11), pp.809-814
 - 19) 永山政一: 中性水溶液中における鉄の不動態皮膜の構造と役割, 電気化学および工業物理化学, 33-1(1965), pp2-12

Corrosion Countermeasure for Building Equipment in Water Piping System

Part2—Mechanistic Study on Non-Corrosivity of Anion Exchanged Waters on the Basis of Corrosion Indexes and Pourbaix Diagram

by Yuji NAKAMURA ^{*1}, Ikuhiro YAMADA ^{*1}, Yasuki MATSUKAWA ^{*1}, Shinji OKAZAKI ^{*2} and Shukuji ASAKURA ^{*2*3}

Synopsis : The authors are proceeding with a series of studies on corrosion countermeasures for building equipment in water piping systems. In the previous paper (Part1), the authors showed that treatment of tap water with anion exchange resin reduced corrosivity drastically. In practice, carbon steel did not corrode for 720h in the treated water.

This paper (Part2) aimed to elucidate the mechanism of this reduction in corrosivity. First, the trajectory of corrosion potential vs. pH over time was discussed on the Pourbaix Diagram.

The trajectory indicated that the passive film became tough in the

treated water, while it collapsed in untreated water. The corrosion indexes supported this mechanism. Second, the change of water composition before and after the corrosion test was studied. The concentrations of Ca²⁺ and ionic SiO₂, which were thought to be main constituents of the deposits, changed slightly. This indicated that no deposits was formed at the metal surface.

From these results, the authors concluded that the key mechanism of corrosion prevention of the treated waters was the sustenance of passive film.

^{*1} SHINRYO CORPORATION

^{*2} Yokohama National University

^{*3} Venture Academia Co., Ltd.