マハラノビス距離を用いた淡水中における 亜鉛めっき鋼管の腐食事例の判別

高宮枝里*, 中島博志**, 細谷 清***, 高橋 歩*, 板垣昌幸*

* 東京理科大学理工学部工業化学科

** 鹿島建設株式会社

*** 三建設工業株式会社

Diagnosis of Water Quality for Galvanized Steel Corrosion by Mahalanobis Distance

Eri Takamiya*, Hiroshi Nakajima**, Kiyoshi Hosoya***, Ayumi Takahashi* and Masayuki Itagaki*

* Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science.

** KAJIMA CORPORATION

*** SANKEN SETSUBI KOGYO CO.,LTD

Diagnosis of water quality for polarity reversal in galvanized steel pipes were carried out by using Mahalanobis Distance (MD). Cooling and heating water quality data (109 data of no corrosion trouble and 20 data of corrosion trouble) and coolant water quality data (173 data of no corrosion trouble and 12 data of corrosion trouble) were used for the diagnosis of water quality.

In the diagnosis of cooling and heating water quality, the misjudgment was 1 among 20 troubled data, thus this diagnosis was high accuracy. In diagnosis of coolant water, the misjudgments were 3 among 12 troubled data. Since many kinds of dosing are implemented in coolant water, dosing influenced the water quality remarkably and the accuracy of diagnosis of water quality using MD decreased.

Keywords : galvanized steel pipes, corrosion diagnosis, Mahalanobis distance; polarity reversal

1. 緒 言

亜鉛めっき鋼では、亜鉛めっきが保護皮膜として鋼を守る働きをする。さらに、表面に傷がつき鋼部分が露出してもより卑な金属である亜鉛が優先的に溶解する犠牲陽極作用が働くため、二重に防食されることになる。しかし、実際の亜鉛めっき鋼管を使用する環境下において、配管に局部腐食が発生することがある。これは、亜鉛による腐食生成物の電位が鋼より貴になってしまい、鋼が先に溶解してしまう亜鉛と鋼の電位逆転現象が原因とされているが、いまだ詳細は不明であり、以下に示すように現在も様々な研究が行われている。

2001年の調査では、建築設備配管において亜鉛めっき鋼管は、冷温水 75%・冷却水 65%・水消火 57%・通気 50%・雨水 56%の使用率で配管材料の主要な位置を占めている¹⁾。1950～70年代にはこの用途以外に、給水・給湯の飲料用途に使用されたが、1980年代以降新設建築設備には使用されなくなった。現在の既存ビルでは、給湯用亜鉛めっき鋼管は銅管などの耐食材料に交換されているが、給水用亜鉛めっき鋼管は依然かなりの割合で赤水を出しながら使用されている。現在冷温水・水消火配管で採用される理由は系内の酸素が少ないことにより、冷却水配管では水の濃縮によりランゲリア指数が改善されるためであると考えられる。

従来建築設備の分野では、亜鉛めっき鋼管の腐食は全面腐食と考えられていたが、1980年代後半から局部腐食事例が散見されるようになった²⁾。現在この局部腐食(亜鉛と鋼の電位逆転)について知られていることと過去の事例水質並びに最近の事例について紹介する。

(1) 1930～1950： 欧米において1930年代から亜鉛めっき鋼管は給湯水用途の配管に用いられた。比較的硬度の高い欧米の水質において一部に短期間で局部腐食が発生した。この腐食に対し1939年にSchikorr²⁾が亜鉛と鋼の電位逆転という概念を発表し注目された。更にHoxengら³⁾により水質や温度との関係の研究が広く行われ、60℃以上の高温で起こりやすく、この腐食は硝酸イオン・重炭酸イオンが助長し、硫酸イオン・塩化物イオンが抑制する傾向があることがわかった。1952年にGilbert⁴⁾がX線回折を用いて高温の水中で電位逆転した亜鉛の表面にZnOが形成されていることを発見した。

(2) 1950～1990： 日本においては1950年代から給水・給湯・冷温水・冷却水に用いられた。1970年代後半から給水・給湯に用いられた亜鉛めっき鋼管の全面腐食による赤水が社会問題となり、厚生省が当時の金属材料技術研究所に委託し小玉ら⁵⁾が研究を行ったのが日本で初めての亜鉛めっき鋼管腐食研究であった。日本において給湯管に用いられた亜鉛めっき鋼管の局部腐食が問題にならなかったことは日本の水が軟水でアルカリ度が低く、pHが低いことに原因があると推定できる。局部腐食に関しては、1987年に山手らの冷温水管の事例でZnOの検出が報告された⁶⁾。永田ら⁷⁾は常温の水中でZn₄Si₂O₇(OH)₂H₂O (Hemimorphite)が給水管内面に形成されたことを報告し、また当時普及し始めたステージスキンのEPMAによる広範囲の断面元素分布図により、電位逆転を視覚的に示した。

* 〒278-8510 野田市山崎 2641 (2641, Yamazaki, Noda, 278-8510 Japan)

** 〒163-1029 東京都新宿区西新宿 3-7-1 (3-7-1, Nishishinjuku, Shinjuku, 163-1029 Japan)

*** 〒300-2436 つくばみらい市絹の台 4-5-1 (4-5-1, Kinunodai, Tsukubamirai, 300-2436 Japan)

(3) 1990～： それまでは亜鉛めっき鋼管は全面腐食をするという認識であったが、良く観察すると配管用途を問わず、亜鉛が長期間残存している事例が多いことが知られるようになった。1990年代後半、松川ら⁸⁾は開放循環冷却水系における電位逆転事例で $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ (塩基性炭酸亜鉛) が検出されたことを報告している。塩基性炭酸亜鉛は大気中における耐食性の基礎となる物質である。1974年 M.Pourbaix の電位-pH 図にも水中において炭酸ガスの有無で Passivation の領域が大きく異なることが示されている⁹⁾。松川ら⁸⁾の研究によれば、塩基性炭酸亜鉛の緻密さも電位逆転に影響するとされている。

本論文ではマハラノビス距離を用いて、亜鉛めっき鋼管に漏水事故が発生したと紹介されている事例の水質を判別する。給湯・冷温水・冷却水は、温度・DO・濃縮の有無・補給水の有無により、水質が大きく異なるので分けて取り扱う必要がある。このため、冷温水および冷却水事例それぞれの腐食診断を行った。

2. 方 法

2.1 亜鉛めっき鋼管が腐食トラブルを生じた冷温水事例の判別

冷温水とは、夏期の冷房時に 7～12℃の冷水を流し、冬期の暖房時に 40～60℃の温水を流す環境のことである¹⁰⁾。

基準空間データとして、サンプル数の大部分が電位逆転による腐食トラブルを起こしていないと考えられる開放冷温水事例 (109 件) を用いた^{1), 11)}。冷温水系統の水質は、密閉・開放のシステム差により溶存酸素量が大きく異なる。また、冷却が目的の冷水循環設備も存在するが、ここでは非飲料用途で非濃縮系となっている冷温水設備の水質を使用した。水質事例で使用した項目は pH、電気伝導率、pH 4.8 酸消費量 (M アルカリ度)、カルシウム硬度、塩化物イオン、硫酸イオン、溶性シリカおよびランゲリア指数 (Langelier's Index, LI) の 8 項目である。亜鉛めっき鋼の腐食に対して水温の影響は大きいことが明らかになっているが、収集された水質事例に記載されていなかったため、項目として使用することはできなかった。基準空間データの各項目について、平均値および標準偏差を Table 1、相関行列を Table 2 に示す。

実際に亜鉛めっき鋼管が電位逆転に

よる腐食トラブルを発生したと報告されている冷温水 20 例の水質を Table 3 に示す^{1), 6), 10), 12)-15)}。NO. 1～NO. 8 は文献 13, *NO.1～*NO.12 は文献 9 にそれぞれまとめられている。NO.7 の水質のみ用途が補給水であり、他の

Table 1 Averages and Standard deviations of cooling and heating water quality data where zinc/steel pipe wasn't corroded. (EC: electric conductivity, LI :Langelier's index).

	pH	EC (mS/m)	Alkalinity (mgCaCO ₃ /l)	Ca ²⁺ (mgCaCO ₃ /l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Soluble silica (mg/l)	LI
Average	8.0	29	71	53	21	27	12	-0.68
Standard deviation	0.75	16	38	22	23	16	7.1	0.83

Table 2 Correlation coefficients of cooling and heating water quality data where zinc/steel pipe wasn't corroded.

	pH	EC	Alkalinity	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Soluble silica	LI
pH	1.00	0.24	0.25	-0.18	-0.05	-0.04	-0.08	0.92
EC	0.24	1.00	0.46	0.35	0.58	0.52	-0.10	0.35
Alkalinity	0.25	0.46	1.00	0.32	-0.03	0.06	0.27	0.50
Ca ²⁺	-0.18	0.35	0.32	1.00	0.35	0.32	0.14	0.15
Cl ⁻	-0.05	0.58	-0.03	0.35	1.00	0.54	-0.20	0.01
SO ₄ ²⁻	-0.04	0.52	0.06	0.32	0.54	1.00	-0.06	0.03
Soluble silica	-0.08	-0.10	0.27	0.14	-0.20	-0.06	1.00	0.02
LI	0.92	0.35	0.50	0.15	0.01	0.03	0.02	1.00

Table 3 Cooling and heating water quality data where corrosion trouble was occurred on zinc/steel pipe.

	pH	EC (mS/m)	Alkalinity (mgCaCO ₃ /l)	Ca ²⁺ (mgCaCO ₃ /l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Soluble silica (mg/l)	LI
NO.1	7.2	9	30	14	8	1	2	-1.6
NO.2	8.1	32.4	37	35	49	29	3.1	-0.6
NO.3	8.8	30.9	106	40.4	18.9	13	25	0.5
NO.4	9.2	41	180	46	7.2	12	12	0.95
NO.5	9.4	8.9	11.5	44	15	4	0	-0.1
NO.6	9.4	8.9	11.3	40.02	15	4	0	0.1
NO.7	6.6	7.6	14.4	38.41	7	9	8.4	-2.5
NO.8	8	85	302	22	80	19	37	-1.4
*NO.1	9.7	6	46	9.3	22.4	5	11.5	0.18
*NO.2	9.13	28.7	77.2	53	22.4	27.2	11.5	1.2
*NO.3	9.8	12.9	60	14	6	27.2	11.5	1.21
*NO.4	8.1	33.8	42	39	49	34	12	-0.5
*NO.5	9	58.5	172	7	38	44	1	-0.68
*NO.6	9.7	9	29	8	2.2	2	0.1	-0.68
*NO.7	9.5	35.6	100	50	5.3	8.8	1.6	-0.68
*NO.8	9.1	27.8	124	53.2	7.58	27.2	4.7	-0.68
*NO.9	9.5	55.7	27.8	53.2	29.8	27.2	8.6	-0.68
*NO.10	8.2	6.7	30	10.2	4.5	1	1.2	-1.5
*NO.11	10.4	12.8	39	4.8	19	1	1.2	1.3
*NO.12	9.6	64.8	160	38	32	45	6	-0.68

水質は冷温水事例である。データに欠損があるとマハラノビス距離が計算できないため、測定されていない箇所には腐食トラブルを発生していない水質の平均値を使用した。データの欠損箇所は Table 3 中ではセルをかけ網表示とした。

はじめに、(株)オーケン MTS for Windows 解析ソフトを使用する従来の MT 法を用いて腐食診断を行った。次に腐食事例 NO. 1~NO. 8 (8 件) および腐食によるトラブルがないとされる事例 (109 件) について、誤判定が最小となるように人工的な基準空間を作成した¹⁸⁾。さらにその人工的な基準空間を用いて、腐食事例 *NO. 1~*NO. 12 (12 件) の腐食診断を行った。そして、MT 法の基準空間と比較を行い、亜鉛めっき鋼管の腐食トラブルが発生しない冷温水水質領域はどのようなものか考察した。

2.2 亜鉛めっき鋼管が腐食トラブルを生じた冷却水事例の判別

冷却水には一般的に開放式冷却塔が使用されており、水の蒸発による濃縮で冷却水の溶存成分の濃度は補給水よりも高くなる。水温は 32~38℃ 程度である。高濃縮運転による補給水量削減とレジオネラ属菌繁殖防止の目的で、冷却水用薬品が添加される場合が多い¹⁰⁾。

基準空間データとして、サンプル数の大部分が電位逆転による腐食トラブルを起こしていないと考えられる開放冷却水事例 (173 件) を用いた¹⁾。使用した項目は pH、電気伝導率、pH 4.8 酸消費量 (M アルカリ度)、カルシウム硬度、塩化物イオン、溶性シリカおよびランゲリア指数の 7 項目である (Table 4)。水温および硫酸イオン濃度は収集された水質事例に記載されていなかったため、項目として使用することはできなかった。基準空間データの各項目について、平均値および標準偏差を Table 5、相関行列を Table 6 に示す。

実際に亜鉛めっき鋼管が電位逆転による腐食トラブルを発生したと考えられる冷却水 12 例の水質を Table 7 に示す^{1), 14), 16), 17)}。NO. 1~NO. 7 は文献 14、*NO. 1~*NO. 5 は文献 10 にそれぞれまとめられている。ランゲリア指数が欠損している箇所には腐食トラブルを発生していない水質の平均値を使用した。データの欠損箇所は、Table 7 中でセルをかけ網表示とした。

手順は 2.1 と同様であり、まず従来

の MT 法を用いて腐食診断を行った。次に腐食事例 NO. 1~NO. 7 (7 件) および腐食によるトラブルがないとされる事例 (173 件) について、誤判定が最小となるように人工的な基準空間を作成した¹⁸⁾。さらにその人工的な基準

Table 4 Cooling and heating water quality data where corrosion trouble was occurred on zinc/steel pipe.

pH	EC (mS/m)	Total hardness (mgCaCO ₃ /l)	Fe (mg/l)	Alkalinity (mgCaCO ₃ /l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Soluble silica (mg/l)
8.5	77.2	25	0.06	260	70	17	5.4

Table 5 Averages and Standard deviations of coolant water quality data where zinc/steel pipe wasn't corroded. (EC: electric conductivity, LI: Langelier's index).

	pH	EC (mS/m)	Alkalinity (mgCaCO ₃ /l)	Ca ²⁺ (mgCaCO ₃ /l)	Cl ⁻ (mg/l)	Soluble silica (mg/l)	LI
Average	8.6	120	190	242	134	95	1.31
Standard deviation	0.26	64	101	110	83	49	0.52

Table 6 Correlation coefficients of coolant water quality data where zinc/steel pipe wasn't corroded.

	pH	EC	Alkalinity	Ca ²⁺	Cl ⁻	Soluble Silica	LI
pH	1.00	0.41	0.65	0.39	0.27	0.41	0.86
EC	0.41	1.00	0.68	0.73	0.83	0.35	0.60
Alkalinity	0.65	0.68	1.00	0.55	0.34	0.31	0.81
Ca ²⁺	0.39	0.73	0.55	1.00	0.65	0.06	0.69
Cl ⁻	0.27	0.83	0.34	0.65	1.00	0.26	0.42
Soluble silica	0.41	0.35	0.31	0.06	0.26	1.00	0.32
LI	0.86	0.60	0.81	0.69	0.42	0.32	1.00

Table 7 Coolant water quality data where corrosion trouble was occurred on zinc/steel pipe.

	pH	EC (mS/m)	Alkalinity (mgCaCO ₃ /l)	Ca ²⁺ (mgCaCO ₃ /l)	Cl ⁻ (mg/l)	Soluble silica (mg/l)	LI
NO.1	8.4	161	168	348	182	84	1.48
NO.2	8.6	108	200	230	100	77	1.60
NO.3	8.3	100	150	290	110	70	1.27
NO.4	8.3	100	150	290	110	70	1.23
NO.5	8.7	148	272	326	194	39	2.00
NO.6	8.7	110	300	400	90	120	2.11
NO.7	8.7	160	270	450	220	130	2.09
*NO.1	8.5	150	290	300	170	70	1.31
*NO.2	8	61	130	160	60	90	1.31
*NO.3	8.6	165	330	320	200	80	1.31
*NO.4	8.6	120	270	260	95	140	1.31
*NO.5	8.6	135	239	386	138	123	1.31

Fig. 1 Mahalanobis distances (MD) of cooling and heating water data calculated by the conventional MT method.

Fig. 2 MD of cooling and heating water data calculated by the conventional MT method after selection of variables with S/N ratio.

空間を用いて、腐食事例 *NO. 1~*NO. 5 (5 件) の腐食診断を行った。そして、MT 法の基準空間と比較を行い、亜鉛めっき鋼管の腐食トラブルが発生しない冷却水水質領域はどのようなものか考察した。

3. 結果と考察

3.1 亜鉛めっき鋼管に腐食トラブルを生じた冷温水事例の判別

(株)オーケン MTS for Windows 解析ソフトを使用して計算した従来の MT 法による判別結果を Fig. 1 に示す。なお Fig. 1 の計算では、S/N 比による項目選択を行わず、8 項目によりマハラノビス距離を計算した。判別対象はトラブル発生有りと無しを合わせて、合計 129 件とした。この結果、実際には腐食トラブルが発生した水質 20 件中、 $MD < 3$ となり「腐食なし」と判断された誤判定 (危険な誤判定) は 9 件 (NO. 7, NO. 2, *NO. 4, NO. 4, NO. 3, *NO. 11, NO. 1, *NO. 3 および NO. 6) となった。本報では MD のしきい値を 3 としているが、トラブル無しのサンプルデータが正規分布に従っている場合に $MD = 3$ 以下の範囲にそれらのデータの約 95% が含まれる¹⁹⁾。また、腐食トラブルを発生していないと考えられる水質 109 件中、 $MD \geq 3$ となり「腐食あり」と判断された誤判定 (過敏な誤判定) は 5 件となった。

MTS for Windows 解析ソフトを使用した従来の MT 法では、S/N 比を用いて項目選択を行っている。亜鉛めっき鋼管の冷温水孔食事例の水質では、電気伝導率、カルシウムイオンおよび硫酸イオンを削除すると S/N 比が向

上することがわかった。また塩化物イオンおよび溶性シリカは項目として加えて計算しても大幅に S/N 比を向上させる項目ではないことがわかった。項目選択の結果より、pH、酸消費量、塩化物イオン、溶性シリカおよびランゲリア指数の 5 項目を使用して再びマハラノビス距離を算出した。その結果を Fig. 2 に示す。危険な誤判定は 11 件 (*NO. 4, NO. 2, NO. 1, NO. 7, NO. 3, *NO. 3, NO. 6, NO. 4, NO. 5, *NO. 2 および *NO. 11) となり、項目選択前の 9 件よりも増加した。また、過敏な誤判定も項目選択前の 5 件より増加し、7 件となった。MT 法における S/N 比による項目選択では単に統計処理を行い、腐食メカニズムを考慮に入っていないことが誤判定増加の一因であると考えられる。例えば、硫酸イオンの存在が亜鉛めっき鋼の腐食に影響することは広く知られている。従って、人工的な基準空間による亜鉛めっき鋼管の冷温水腐食事例の診断には、測定されている水質 8 項目を使用した。

サンプル数の大部分が電位逆転による腐食トラブルを起こしていないと考えられる開放冷温水事例 (109 件) および実際に亜鉛めっき鋼管が電位逆転による腐食トラブルを発生したと考えられる冷温水事例 NO. 1~NO. 8 (8 件) を使用し、誤判定が最小となるように pH、電気伝導率、酸消費量、カルシウム硬度、塩化物イオン、硫酸イオン、溶性シリカおよびランゲリア指数の値を変化させ、人工的に基準空間を作成した¹⁷⁾。このときの各項目の基準空間の中心および標準偏差を Table 8 に示す。腐食が発生していないと考えられる水質の平均値と特に異なるのは、カルシウム硬度および溶性シリカ濃度の中心が増

Table 8 Origins and Standard deviations of cooling and heating water quality data where zinc/steel pipe wasn't corroded.

	pH	EC (mS/m)	Alkalinity (mgCaCO ₃ /l)	Ca ²⁺ (mgCaCO ₃ /l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Soluble silica (mg/l)	LI
Origin	7.9	28	73	76	19	30	27	-0.6 9
Standard deviation	0.73	25	42	22	46	16	7.2	0.8 2

加した点である。いずれも標準偏差には大きな変化がないため、これらの項目については基準空間が高濃度側に移動したといえる。また塩化物イオン濃度の標準偏差は、腐食が発生していないと考えられる水質よりも2倍と広がっていることから、広い濃度範囲で電位逆転による腐食トラブルが発生しにくいことが予想される。

サンプル数の大部分が電位逆転による腐食トラブルを起こしていないと考えられる開放冷温水事例(109件)および実際に亜鉛めっき鋼管が電位逆転による腐食トラブルを発生したと考えられる冷温水事例 NO. 1~NO. 8 (8件)で、人工的な基準空間を作成した。さらにこの基準空間を用いて計算した冷温水腐食事例 *NO. 1~*NO. 12 (12件)のマハラノビス距離を Fig. 3 に示す。実際には腐食トラブルが発生した水質 20 件中、危険な誤判定は 1 件 (NO. 7) となった。また、腐食トラブルを発生していないと考えられる水質 109 件中、過敏な誤判定は 7 件と

なった。従来の MT 法による判別では危険な誤判定が 9 件であったが、1 件まで大幅に減少した。この危険な誤判定となった水質 (NO. 7) は補給水であるため、他の冷温水事例とは異質であると判断されたと考えられる。従来の MT 法では過敏な誤判定が 5 件であったのに対し、人工的な基準空間では 7 件となり、2 件増加した。亜鉛めっき鋼管の腐食診断において、腐食トラブルを起こす危険性のある水質を腐食なしと判定してしまうことは漏水事故に直結する。このため、危険な誤判定を減少させることは重要である。

3.2 亜鉛めっき鋼管に腐食トラブルを生じた冷却水事例の判別

MTS for Windows 解析ソフトを使用して計算した従来のマハラノビス-田口法による判別結果を Fig. 4 に示す。実際には腐食トラブルが発生した水質 12 件中、MD<3 となり「腐食なし」と判断された誤判定(危険な誤判定)は 11 件(*NO. 2 以外すべて)となった。また、腐食トラブルを発生していないと考えられる水質 173 件中、MD ≥ 3 となり「腐食あり」と判断された誤判定(過敏な誤判定)は 10 件となった。

S/N 比による項目選択の結果、電気伝導率、塩化物イオンを削除すると精度が向上することがわかった。よって pH、酸消費量、溶性シリカおよびランゲリア指数の 5 項目を使用して再びマハラノビス距離を算出した。その

Fig. 3 MD of cooling and heating water data calculated with artificial base area.

Fig. 4 MD of coolant water data calculated by the conventional MT method.

Fig. 5 MD of coolant water data calculated by the conventional MT method after selection of variables with S/N ratio.

結果を Fig. 5 に示す。危険な誤判定は 11 件 (*NO. 2 以外) となり、項目選択前と変わらなかった。また、過敏な誤判定は項目選択前の 10 件より 7 件と減少した。項目選択を行うことでは大幅な誤判定の減少がみられず、また人工的な基準空間を作成した際に電気伝導率および塩化物イオン濃度がどのように影響するのかを議論する必要があると考えられるため、引き続き 7 項目を使用した。

サンプル数の大部分が電位逆転による腐食トラブルを起こしていないと考えられる開放冷却水事例 (173 件) および実際に亜鉛めっき鋼管が電位逆転による腐食トラブルを発生したと考えられる冷却水事例 NO. 1 ~ NO. 7 (7 件) を使用し、誤判定が最小となるように pH, 電気伝導率, 酸消費量, カルシウム硬度, 塩化物イオン, 溶性シリカおよびランゲリア指数の値を変化させ、人工的に基準空間を作成した。このときの各項目の基準空間の中心および標準偏差を Table 9 に示す。従来の MT 法により作成した基準空間と人工的な基準空間では、平均値に大きな差がみられなかった。また、従来の MT 法により作成した基準空間において、酸消費量の標準偏差は 100 であったのに対し、人工的な基準空間では 68 と減少した。

サンプル数の大部分が電位逆転による腐食トラブルを

Table 9 Origins and Standard deviations of coolant water quality data where zinc/steel pipe wasn't corroded.

	pH	EC (mS/m)	Alkalinity (mgCaCO ₃ /l)	Ca ²⁺ (mgCaCO ₃ /l)	Cl ⁻ (mg/l)	Soluble silica (mg/l)	LI
Origin	8.8	122.5	200	248	120	100	1.32
Standard deviation	0.26	75	68	133	110	80	0.51 4

起こしていないと考えられる開放冷却水事例 (173 件) および実際に亜鉛めっき鋼管が電位逆転による腐食トラブルを発生したと考えられる冷却水事例 NO. 1 ~ NO. 7 (7 件) で、人工的な基準空間を作成した。さらにこの基準空間を用いて計算した冷却水腐食事例 *NO. 1 ~ *NO. 5 (5 件) のマハラノビス距離を Fig. 6 に示す。実際には腐食トラブルが発生した水質 12 件中、危険な誤判定は 3 件 (*NO. 5, *NO. 4, *NO. 1) となった。従来の MT 法による判別では危険な誤判定が 18 件となっていたが、3 件まで大幅に減少した。これら 3 件はいずれもランゲリア指数の値が欠損していたため、腐食トラブルを発生していないと考えられる水質の平均値を挿入して計算を行った。腐食トラブルを発生したときのランゲリア指数は腐食トラブルがない場合のものに比較して大きいと推定さ

Fig. 6 MD of coolant water data calculated with artificial base area.

れるので、腐食トラブルが発生した場合のランゲリア指数で計算するよりもマハラノビス距離は小さくなってしまったと考えられる。また、腐食トラブルを発生していないと考えられる水質 173 件中、過敏な誤判定は 17 件となった。従来の MT 法では過敏な誤判定が 10 件であったのに対し、人工的な基準空間では 17 件となり、7 件増加した。冷却水にはさまざまな種類の薬注が行われているなど、計測されている水質以外の因子の影響が判別に大きくかわるものと考えられる。今回の解析では、MD 法を用いて亜鉛めっき鋼管の電位逆転によるトラブル事例を起こしやすい水質を推定することを検討してきた。一般的な MD 法では、あまり明確に分類できなかったが、基準空間を数値的に推定する我々の提案では、より精度の高い判定が可能になった。しかしながら、判定精度が低いケースも見られた。特に冷却水の事例では、腐食していないケースを腐食すると判定する過敏な誤判定が数多く見られた。これは、腐食抑制剤の添加、冷却水の対流など、今回の解析では考慮していない因子も含まれているためと考えられる。いずれにしても、我々の提案している基準空間を数値的に推定する MD 法は、少ない情報の中からでも腐食・劣化に及ぼす因子をある程度推定できる有用な方法であり、今後、各種事例に適用することでその有効性を確認していきたい。

4. ま と め

- (1) 冷温水、冷却水の各事例より、マハラノビス距離を算出し、亜鉛めっき鋼管の腐食診断を行った。
- (2) オーケン社製ソフトを使用した従来の MT 法による判別では、冷却水腐食事例の判定が困難であった。
- (3) 従来の MT 法を用いた S/N 比による項目選択を行ったが、誤判定の減少にはつながらなかった。
- (4) 冷温水中における亜鉛めっき鋼管の腐食判定には、人工的な基準空間を用いたマハラノビス距離の計算¹⁷⁾が有効であった。

(5) さらに腐食事例の水質および腐食していない水質データを収集することで、基準空間の信頼性を向上させる必要があると考えられる。

(6) マハラノビス距離を用いた腐食診断は有用であり、実用化に向けて期待できる。

参 考 文 献

- 1) Y. Matsukawa, H. Nakajima K. Hosoya and K. Agata, Proc. of JSCE Materials and Environments 2001, p.207, JSCE (2001).
- 2) G. Schikorr, *Trans. Electrochem. Soc.* **76**, 247 (1939).
- 3) R. B. Hoxeng and C. F. Prutton, *Corrosion*, **5**, 330 (1949).
- 4) P. T. Gilbert, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 16 (1952).
- 5) T. Kodama, T. Fujii and H. Baba, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **29**, 551 (1980).
- 6) T. Yamate and T. Shiromizu, Proc. of JSCE Materials and Environments 1987, p.165, JSCE (1987).
- 7) H. Nagata, M. Matsunaga and K. Hosokawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **41**, 816 (1992).
- 8) 松川安樹, 宮下 守, 岡田勝行, 宮田義一, 朝倉祝治, 新菱冷熱中央研究所報, **8**, 1 (2001).
- 9) M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE, p.406 (1974).
- 10) K. Hosoya, Y. Takada and S. Nakamura, Proc. of JSCE Materials and Environments 2006, p.181, JSCE (2006).
- 11) 野上不二夫, 建築設備士, 建築設備技術者協会 (1997).
- 12) 酒井康行, 空調衛生整備士 (1988).
- 13) M. Moriya and T. Kawaji, Proc. 121th Symposium, p.104, JSCE (1992).
- 14) H. Nakajima, Proc. of JSCE Materials and Environments 2006, p.165, JSCE (2006).
- 15) N. Tanaka, Proc. of JSCE Materials and Environments 2006, p.173, JSCE (2006).
- 16) K. Ogura, Proc. of JSCE Materials and Environments 2006, p.169, JSCE (2006).
- 17) Y. Matsukawa, M. Miyashita and T. Sudou, Proc. of JSCE Materials and Environments 2006, p.177, JSCE (2006).
- 18) M. Itagaki, E. Takamiya, K. Watanabe, T. Nukaga and F. Umemura, *Zairyo-to-Kankyo* **55**, 300 (2006).
- 19) M. Itagaki, E. Takamiya, K. Watanabe, T. Nukaga and F. Umemura, *Corros. Sci.* **49**, 3408 (2007).

(Manuscript received May 28, 2008;
in final form November 4, 2008)

要 旨

マハラノビス距離を用いて、亜鉛めっき鋼管が使用されている水質事例から漏水事故が発生した事例の水質を判別した。水質には、冷温水事例（腐食トラブル有り 20 件、腐食トラブル無し 109 件）および冷却水事例（腐食トラブル有り 12 件、腐食トラブル無し 173 件）を使用した。冷温水の判別では、腐食トラブル事例 20 件のうち誤判定が 1 件となり、良好に判別できた。冷却水の判別では、腐食トラブル 12 件のうち誤判定が 3 件となった。冷却水ではさまざまな種類の薬注が施されていることから、計算に使用した水質項目以外の影響が大きく、マハラノビス距離による判定精度が低下していると考えられる。

キーワード 亜鉛めっき鋼管, 腐食診断, マハラノビス距離, 電位逆転