被覆材を用いた酸素低減処理による 開放型蓄熱水系の軟鋼と銅の腐食抑制 —銅の腐食電位上昇要因ならびに腐食電位低下策(2)—*

平野昭英**, 中路紘行***

** 東京都市サービス株式会社(現:平野技術士事務所)

*** 東京都市サービス株式会社

Corrosion Inhibitions of Mild Steel and Copper by Oxygen Reducing Treatment Using Sealing Materials for Water Surface in Open Heat Storage Water System — Cause of Copper Corrosion Potential Increasing and Countermeasures for Its Decreasing (2) —*

Akihide Hirano** and Hiroyuki Nakamichi***

** Hirano Consulting Office

*** Tokyo Toshi Service Company

The corrosion potential of copper electrodes increased to 220mV (SSE) and green rusts were produced on them in some hot water tanks in which DO concentration had been kept less than 0.5mg/L by the oxygen decreasing treatment. It was estimated that the cause of the potential increasing might be induced by microorganism because of finding the potential reduction by dosing the biocide in the hot water. After examining the corrosion potential decreasing methods for copper electrodes to inhibit pitting corrosion, the potential of the green rusted copper electrode was decreased by the reduction of the green rust with the hydrazine series water treatment chemicals and the reduced copper electrode showed immunity to the potential increasing after that. The copper potential decreasing was also observed by injecting the chemicals in the hot water.

Key words : air conditioning, heat storage water tank, copper, DO, oxygen decreasing treatment, microorganism, green rust, pitting corrosion, biocide, hydrazine, corrosion potential

1. 緒 言

蓄熱式空調システムの配管用鋼管や熱源機銅管の防食のため、自社蓄熱槽で酸素低減処理を実施している。銅の防食効果を調べたところ、溶存酸素(以下DOと記す)飽和状態では銅の腐食速度は1mdd前後であり、多くの場合DOの減少に伴い1mdd以下を示し、腐食電位は140mV(SSE)以下を推移した。しかし、一部の温水では0.5mg/L以下の低酸素濃度であっても腐食速度はDO飽和状態より大きな2mddを示し、腐食電位は220mV(SSE)に上昇した¹⁾。そこで、本報では電位の上昇がみられた温水で腐食電位上昇の再現性を調べ、銅の腐食電位上昇要因の調査ならびに孔食対策として腐食電位を低下させる方法を検討したので結果を報告する。

2. 試 験 方 法

2.1 腐食電位上昇の再現試験方法

銅の腐食電位が220mVに上昇した{J}温水と{E}温水の蓄熱水水質をTable 1に示す。これら蓄熱水に、内面が溝構造になっている銅管を半割し溝面を接水面とした

Table 1 Water qualities of make-up water at the {E}, and heat storage water at the {E} and the {J} facilities

Facility	{E}		{J}
	Make-up	Heat storage	Heat storage
Kind of water	25	36.3	37.8
Water temperature (°C)	8.1	0.44	0.10
Dissolved oxygen (mg/L)	7.3	8.5	8.1
pH (-)	26	23.3	21.0
Electric conductivity (mS/m)	22	22	20
Chloride ion (mg/L)	32	29	26
Sulfate ion (mg/L)	48	48	42
M-Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	74	61	58
Total hardness (mg/L as CaCO ₃)	58	47	42
Calcium hardness (mg/L as CaCO ₃)	16	5	<2
Silica (mg/L)	-	<1.0	<1.0
COD(Mn) (mg/L)	5.3	0.2	0.8
Free carbon dioxide (mg/L)	-1.0	0.2	-0.3
Langelier index (-)	9.4	8.1	8.3
Ryzner index (-)	2.1	2.0	2.0
Mattsson ratio (-)			

電極(C1220, 以下半割溝管²⁾と記す)を浸漬させ、飽和KCl銀・塩化銀照合電極とYOKOGAWA製732マルチメーターを用い銅の腐食電位を測定した。既報¹⁾の{J}温水に浸漬した半割溝管をJ(0)と呼ぶ。今回、腐食電位上昇の再現性を調べるため279日目に新たに二つの半割溝管(J(279-1)とJ(279-2)と呼ぶ)を{J}温水に浸漬した。また、同様に{E}温水に浸漬した半割溝管をE(0)と呼び、今回128日目に浸漬した半割溝管をE(128)と呼ぶ。腐食電位の測定は2箇所とも現地を訪問できる日に実施した。

2.2 腐食電位上昇要因調査の試験方法

銅の腐食電位上昇に対する微生物の関与を調べるた

* 第62回材料と環境討論会(福岡, 2015年)で発表

** 〒221-0005 横浜市神奈川区松見町3-546(3-546, Matsumi-cho, Kanagawa-ku, Yokohama, 221-0005 Japan)

*** 〒104-6115 東京都中央区晴海1-8-11(1-8-11, Harumi, Chuo-ku, Tokyo, 104-6115 Japan)

め、{J} 温水槽に殺菌剤クリサワー W-200(有機窒素硫黄系殺菌剤, 栗田工業(株)製, 以下 W-200 と呼ぶ)を 200mg/L 投入した。投入前後で腐食電位の測定, 半割溝管 J(279-2)に付着する一般細菌の菌数ならびに温水に生息する一般細菌の菌数を測定した。付着菌数は(株)エルメックスの拭き取り検査キット Pro-media ST-25 PBSを使用した。綿棒で半割溝管表面の付着物を拭き取り, 付属した 10ml のリン酸緩衝生理食塩水に細菌を捕捉し一般細菌の菌数を測定した。一般細菌数の測定は 1/10 PY 培地(ポリペプトン 0.1%, 酵母エキス 0.1%, NaCl 0.05%, NaOH で pH7 に調整した培地)で 30℃, 48 時間培養した。

2.3 腐食電位低下策の試験方法

2.3.1 緑青を生成した半割溝管のクリンストリーム C-101 による還元処理

{E} 温水に浸漬した半割溝管 E(0) の腐食電位は, 浸漬開始 162 日目に 213mV(SSE) を示し緑青を生成していた。ヒドラジンの還元作用で 2 価の銅化合物である緑青を 1 価の Cu_2O に還元するため, ビーカーに Table1 で示した {E} 補給水を 1L とり, これにクリンストリーム C-101(ヒドラジン系水処理剤, 栗田工業(株)製, 以下 C-101 と呼ぶ)を加え 10% 溶液を調整した。これは静置浸漬した半割溝管に C-101 が十分拡散する濃度で, 24 時間, 室温で緑青を還元処理した。還元処理終了後目視で緑青が観察されないことを確認し, 温水に再浸漬し腐食電位の変化を調べた。

2.3.2 温水への C-101 の添加

{E} 温水の DO が 0.13mg/L を示した 446 日目に C-101 を 5mg/L 温水へ投入した。C-101 の濃度は, DO を除去するに十分な濃度で, かつ残留ヒドラジンが検出される濃度である。C-101 投入前後で腐食電位の変化を調べた。

なお, 残留ヒドラジンは簡易試験キットを用い残留の有無を現地で調べた。

2.3.3 半割溝管 E(0) の表面観察

{E} 温水に 490 日間浸漬した半割溝管の表面状態を実体顕微鏡と SEM(走査電子顕微鏡法)で観察し, 表面付着物を EDX(エネルギー分散型 X 線分光法)で分析した。

3. 試験結果および考察

3.1 腐食電位上昇の再現試験結果

{J} 温水に浸漬した半割溝管 J(0) の腐食電位の変化を Fig.1 に示す。腐食電位は経日的に上昇し 178 日に 218mV を示し, その後 30mV に低下し 530 日には 202mV に再上昇した。この間の DO 濃度は最小が 0.1mg/L, 最大は 0.57mg/L である。最小と最大で DO 濃度に 6 倍の違いがある。銅腐食のカソード反応 $2\text{e}^- + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-$ の電極電位は DO 濃度が 10 倍に増加しても 15mV 上昇するだけである。一方, 腐食電位は約 30mV(SSE) から約 200mV(SSE) 近く上昇しており, 上昇幅は 170mV である。DO 濃度の増加では説明がつかない電位上昇である。DO とは異なる酸化物質の関与が必要となる。化学物質が外部から {J} 温水へ混入することは毎月行う水質分析で確認されなかった。そこで電位上昇の要因の一つとして微生物が呼吸系で DO を炭酸ガスと水に分解する過程で生成する活性酸素の関与に着目

Fig. 1 Repeatability for corrosion potential increasing of copper electrodes immersed in hot water at the {J} facility

Fig. 2 Surface observation for the copper corrosion potential electrode J(0) immersed in hot water at the {J} facility for 530 days

した^{3), 4)}。

279 日目に新たに半割溝管 J(279-1)と J(279-2)を浸漬して腐食電位上昇の再現性を調べた。J(279-2)は, J(0)の 279 日からの腐食電位の軌跡を追従するように上昇し, 約 562 日には 200mV(SSE)に達した。J(279-1)は J(279-2)より腐食電位の上昇は幾分遅いが, 上昇傾向は再現された。

浸漬開始 530 日の半割溝管 J(0)の外観を Fig.2 に示す。{J} 温水の pH は 8.1, 腐食電位 202mV(SSE)は, Pourbaix 図で CuO と緑青生成の安定域に相当する。半割溝管の表面は黒色の CuO と緑青で覆われていた。

3.2 腐食電位上昇要因の試験結果

J(0)と J(279-2)の腐食電位が約 200mV(SSE)に達した 562 日目に {J} 温水槽へ殺菌剤 W-200 を投入した。殺菌剤投入による腐食電位の変化を Fig.3 に示す。殺菌剤投入により腐食電位は約 50mV(SSE)に低下した。

殺菌剤投入前後の半割溝管 J(279-2)の腐食電位, 溝管に付着する一般細菌の菌数ならびに温水の一般細菌の菌数を Table2 に示す。これを時系列順に示すと次の通りである。

- ・殺菌剤投入直前の腐食電位は 199mV(SSE)であった。
- ・付着菌数測定のため半割溝管を一旦引き上げて表面の付着物を綿棒で拭き取った。
- ・温水槽に戻し腐食電位を再測定したところ 192mV(SSE)を示した。拭き取り前後の電位低下はわずかであった。
- ・殺菌剤を投入した。
- ・殺菌剤投入 8 日後の腐食電位は 44mV(SSE)に低下していた。
- ・半割溝管に付着する一般細菌数は、殺菌剤投入前 2500CFU であったが、投入後は 20CFU に低下した。
- ・蓄熱水の一般細菌は、殺菌剤投入前は 290CFU/ml で

Fig. 3 Corrosion potential decreasing for copper electrodes by injecting the biocide W-200 in hot water at the [J] facility

Table 2 Variations for corrosion potential of the copper electrode J (279-2), and numbers of viable bacteria on the electrode, in hot water before and after the biocide injection

Biocide (W-200) injection	Copper electrode J(279-2)		Hot water
	Corrosion potential (mV vs. SSE)	Numbers of adhesive bacteria (CFU)	Numbers of bacteria (CFU/ml)
Before	199 *	2500	290
	192 **		
After eight days	44	20	0

* Corrosion potential of the copper electrode before taking some adhesive materials on the electrode

** Corrosion potential of the copper electrode after taking some adhesive materials on the electrode

あり、投入後は 0CFU/ml に低下した。

殺菌剤投入前後の腐食電位と一般細菌の菌数変化が対応することから、銅の腐食電位上昇要因の一つとして微生物の関与が示唆された。

一般細菌は好気性細菌と通性嫌気性細菌の総称である。両細菌は DO を使って増殖するときは活性酸素を生成する。

通常、DO 濃度が高いと活性酸素の生成量は多く、低いと少ない。酸素低減処理時に構築される活性酸素生成系は、酸素飽和状態のときと比較して脆弱と考えられる。このため Fig.1 で見られたように、上昇した腐食電位は持続することなく低下してしまうと考えられる。

なお個々の DO 濃度と自然電位の変動が対応するところもあれば、対応しないところもある。活性酸素の生成が DO 濃度だけで決まるのではなく、活性酸素を生成する細菌の代謝作用も大きく関係するためと考えられる。

3.3 腐食電位低下策の試験結果

3.3.1 C-101 による緑青の還元効果

C-101 で緑青を還元処理した半割溝管 E(0) を温水へ再浸漬し腐食電位の測定を継続した。結果を Fig.4 に示す。還元前 220mV(SSE) を示していた E(0) は、再浸漬直後 -230mV(SSE) の電位を示した。[E] 温水の pH は 8.5 であることから、銅の Pourbaix 図より半割溝管の表面は Cu_2O の安定域に相当する。220mV(SSE) から -230mV(SSE) の電位低下は、ヒドラジンが 2 価の銅化合物である緑青を Cu_2O へ還元改質する作用

$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ と考えられる。

Fig.4 Degreasing of copper corrosion potential in hot water after the green rust on the copper electrode E (0) was reduced to Cu_2O by the 10% solution of hydrazine series water treatment chemicals C-101 for 24 hours at room temperature

Fig. 5 Repeatability of corrosion potential increasing for the new copper electrode E (128) was observed in hot water at the {E} facility but the electrode E (0) was maintained lower potential after the green rust on it had been reduced to Cu_2O by C-101

その後、短期間に約 40mV(SSE)の電位へ到達し、370日頃まで継続した。40mV(SSE)は CuO の安定域である。半割溝管は褐色を呈していることより下部は Cu_2O の皮膜で覆われ、その上部は Cu_2O と CuO の皮膜で構成されていると推定される。

一方、{E} 温水での電位上昇の再現性を調べた。128日に温水に浸漬した半割溝管 E(128)の腐食電位を Fig.5 に示す。腐食電位は経日的に上昇し 262 日には 170mV(SSE)に達した。{E} 温水においても {J} 温水同様に腐食電位の上昇が再現された。しかし 170mV(SSE)に達した後、腐食電位は 0mV(SSE)に低下した。これは微生物活性の変化により低下したと考えられる。

E(128)の腐食電位が上昇している期間、還元処理された E(0)は低い電位を維持している。これは緑青が還元され生成した Cu_2O の皮膜が下地の銅から電子(e)を引き出す際の抵抗となっているためと考えられる²⁾。

3.3.2 温水への C-101 の添加効果

{E} 温水に C-101 を投入したときの腐食電位と DO 濃度の変化を Fig.6 に示す。DO 濃度は 0.10mg/L 以下となり、残留ヒドラジンが検出されなかったことから一時的に DO は除去されたと判断された。投入前の E(0)は 90mV(SSE)を示していたが投入後は-146mV(SSE)まで低下した。この期間 DO は 0.1mg/L 以下で残留ヒドラジンは検出された。その後、電位は上昇に転じ-40mV(SSE)では DO は 0.16mg/L で残留ヒドラジンは検出されなかった。

Fig.6 Corrosion potentials of copper electrodes E(0) and E(128) were also decreased by eliminating DO from hot water with injection of C-101

一方、E(128)は C-101 投入前 55mV(SSE)を示していたが、投入後は-196mV(SSE)まで低下した。そして残留ヒドラジンが検出されなくなり DO が検出されると-63mV(SSE)に上昇した。C-101 の電位低下効果は、DO 濃度の除去と残留ヒドラジンによる銅酸化物の還元作用と考えられる。

3.3.3 半割溝管 E(0)の表面状態

490 日間 {E} 温水に浸漬した E(0)電極の表面状態を Fig.7 に示す。EDX 分析によると脱錆前に見られる結晶性付着物は CaCO_3 であった。 CaCO_3 付着下部には孔食跡はなかった。塩酸水溶液で脱錆した表面は、大部分は平滑面であったが、一部に肌荒れ状の腐食箇所が見られた。肌荒れ箇所を拡大すると孔食が観察され、深さは約 40 μm であった。孔食は、腐食電位が銅の孔食電位 190mV(SSE)を越え 220mV(SSE)まで上昇する過程で生成し進行したと推定される。その後は電位低下策を実施し腐食電位を低く保ったため、孔食の成長は抑制されたと考えられる。

4. 結 論

{J} 温水と {E} 温水で観察された半割溝管による銅の腐食電位上昇について、その再現性と電位上昇要因ならびに孔食対策として電位低下策を検討した。その結果、以下のことがわかった。

- 1) 新たに半割溝管を {J} 温水と {E} 温水に浸漬し、腐食電位を測定したところ電位上昇が再現された。
- 2) 半割溝管の腐食電位が上昇した {J} 温水に殺菌剤を投入すると腐食電位が低下し、かつ半割溝管に付着する一般細菌の菌数も低下した。本結果より、銅の腐食電

Fig. 7 Surface observation for the copper corrosion potential electrode E (0) immersed in hot water at the {E} facility for 490 days

位上昇要因の一つとして微生物の関与が示唆された。

- 3) ヒドラジン系水処理剤 C-101 で緑青を Cu_2O に還元改質した半割溝管は、{E} 温水中に再浸漬すると腐食電位は低下し、その後の電位上昇も抑制された。また C-101 をヒドラジン濃度として DO 濃度と当量以上を {E} 温水中に投入すると、ヒドラジンの脱酸素作用と残留ヒドラジンの銅酸化物の還元作用で腐食電位は低下した。

謝辞

付着菌数の測定ならびに半割溝管の表面観察にご協力をいただいた今井智康氏と佐藤雅博氏(共にクリタ分析

センター(株))に感謝します。

参考文献

- 1) A. Hirano and H. Nakamichi, Proc. 62th Jpn. Conf. Materials and Environments, p.99, JSCE (2015).
- 2) A. Hirano, S. Nishikawa and T. Tsuneki, Proc. 41th Jpn. Conf. Materials and Environments, p.181, JSCE (1994).
- 3) S. Nishikawa, A. Hirano and T. Tsuneki, Proc. 100th Symposium, p.1, JSCE (1994)
- 4) H. Sasaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, 475 (1997)

(Manuscript received December 11, 2015;
in final form March 18, 2016)

要 旨

酸素低減処理を行っている温水槽で DO 濃度が 0.5mg/L 以下にもかかわらず銅電極の腐食電位は 220mV(SSE)に上昇し、緑青を生成した。温水中に殺菌剤を投入すると腐食電位が低下することから、電位上昇には微生物の関与が示唆された。孔食抑制のため電位低下策を検討したところ、ヒドラジン系水処理剤で銅電極の緑青を還元すると腐食電位は低下し、その後の電位上昇も抑制された。同水処理剤を温水中に投入しても銅の腐食電位は低下した。

キーワード 空調、蓄熱槽、銅、DO、酸素低減処理、微生物、緑青、孔食、殺菌剤、ヒドラジン、腐食電位