

セントラル給湯システムにおける
金属配管材料の腐食防食に関する研究

**Corrosion and corrosion protection of metal materials in
central hot water supply systems**

令和元年 9 月
田中 法幸

セントラル給湯システムにおける 金属配管材料の腐食防食に関する研究

田中 法幸

概要

本論文は、セントラル給湯システムの給湯機熱交換器および給湯配管における課題に関して研究をおこなったもので、全編 6 章からなる。

第 1 章は序論であり、研究の背景と目的について述べる。

第 2 章では、セントラル給湯システム用熱源機の一つであるマルチ式給湯機に内蔵される熱交換器用銅管の腐食事例を調査し、その要因として給湯用の補給水である井戸水水質の低 pH、配管内流速および配管内圧力の変動により生ずる微細気泡の三つの要因が相乗的に作用していることを明らかにした。また、給湯設備における SUS304 配管の腐食事例を調査し、内径 50 mm 以下の直管部における孔食の腐食事例が多いことを明らかにした。

第 3 章では、給湯機熱交換器用銅管の腐食事例調査より得られた三つの環境要因である井戸水を原水とする補給水の低 pH に着目し、pH 中性化による対策について、実機設備を用いた 24 ヶ月間の実機通水試験により、腐食抑制の有効性について明らかにした。また、低 pH とともに要因と考えられた配管内流速および配

管内の圧力変動により生じる微細気泡について，熱交換器の適正流量を示し，微細気泡の発生を抑制するための体系的な実機対策を提案した．

第 4 章では，給湯機熱交換器用銅管に使用されているりん脱酸軟質銅管の代替材料として Cu-Sn-Zr 系合金に着目し，ラボ試験および実機通水試験によりその有効性を明らかにするとともに，電気化学的特性の評価をおこない，その耐食性のメカニズムについて明らかにした．

第 5 章では，淡水中における SUS304 配管の循環腐食試験装置を用い，事例調査結果に基づく環境条件下での腐食試験をおこない，SUS304 配管の孔食電位が +0.4 V vs. SSE 付近にあることを明らかにした．また，配管の内径が小さいほど配管の加工工程における曲げ加工の影響により，金属表面表層部がオーステナイトから加工誘起マルテンサイトと呼ばれる変態を生じることで硬くなり，耐食性に影響していることを明らかにした．今回，淡水中での分極曲線測定により得られた，二次不働態化の起点となるその最大腐食電流密度が，加工誘起マルテンサイト変態を評価するための新しい簡易評価方法となることを見出した．

第 6 章は総括である．本論文では，省エネルギー・省資源型給湯システムを構築するための構成要素となる給湯機熱交換器用銅管および給湯用 SUS304 配管腐食の要因を明らかにし，その要因について，使用環境およびシステム等，そして使用材料の様々な視点から腐食特性を調査し，有効な対策の提案をおこなった．さらに，SUS304 配管の加工誘起マルテンサイト変態を評価する

ための新しい簡易評価方法を見出した．

第 2～5 章で得られた技術を活用することで，省エネルギー・省資源および設備機器の長寿命化を実現する給湯システムの発展に大きく寄与できるものと期待される．今後，さらに研究を継続発展させて，ライフラインとなる給湯システムの安定供給および設備長寿命化と省エネルギー化に貢献していきたい．

セントラル給湯システムにおける 金属配管材料の腐食防食に関する研究

目 次

第 1 章	序 論	1
1-1	はじめに	3
1-2	給湯システムの変遷	3
1-3	給湯システムの金属配管材料	5
1-4	給湯システムの使用水	6
1-5	使用水と金属配管材料	7
1-6	本研究の目的	8
1-7	本論文の構成および概要	10
1-8	本論文のキーワードとその用語解説	13
	参考文献	24
第 2 章	給湯システムにおける腐食事例解析	31
2-1	はじめに	33
2-2	腐食事例調査方法	34
2-2-1	マルチ式給湯機熱交換器銅管の腐食事例調査...	34
2-2-2	SUS304 配管の腐食事例解析	36
2-3	調査結果および考察	36

2-3-1	マルチ式給湯機熱交換器銅管	36
2-3-2	SUS304 配管	40
2-4	小括	41
	参考文献	58
 第 3 章 給湯機熱交換器用銅管の防食に関する研究		63
3-1	はじめに	65
3-2	試験方法	65
3-2-1	給湯システムおよび熱交換器概要	65
3-2-2	使用地下水水質および遊離炭酸の低減方法	66
3-2-3	調査供試熱交換器	67
3-3	試験結果及び考察	67
3-3-1	スズ被覆銅管の耐食性	67
3-3-2	銅管の耐食性	68
3-3-3	システム全体での防食対策	69
3-4	小括	70
	参考文献	80
 第 4 章 給湯機熱交換器用銅管の代替材料に関する研究		83
4-1	はじめに	85
4-2	試験方法	86
4-2-1	供試材	86
4-2-2	試験水	86

4-2-3	浸漬電位測定方法	86
4-2-4	分極曲線測定方法	87
4-2-5	実機設備通水腐食試験	87
4-3	試験結果及び考察	88
4-3-1	浸漬電位の経時変化	88
4-3-2	実機循環通水試験	89
4-3-3	分極曲線測定	90
4-4	小括	92
	参考文献	108
 第 5 章 淡水中における SUS304 配管の腐食特性		111
5-1	はじめに	113
5-2	試験方法	113
5-2-1	供試材	113
5-2-2	試験装置	114
5-2-3	試験条件	115
5-3	試験結果及び考察	116
5-3-1	循環通水腐食試験	116
5-3-2	アノード分極曲線測定	119
5-3-3	加工誘起マルテンサイト変態評価方法の検討	122
5-4	小括	123
	参考文献	146

第 6 章 総括 147

本論文の基礎となる学術論文 153

付録（学会発表および関連特許） 154

第 1 章

序 論

1-1. はじめに

1887 年（明治 20 年）に横浜に初めて水道が整備され，1921 年には東京および大阪，その後も全国に拡大し，2018 年 3 月現在で日本国内の水道普及率は 98%に到達しており，我々の健康を維持するために重要なライフラインとなっている¹⁻²⁾．水道が整備され始めてから約半世紀後の 1950 年代後半（昭和 30 年代）には，大都市を中心に銭湯が全盛期の時代となった．シャワーという入浴習慣を持つ進駐軍の要望を機会に，ガス会社による風呂釜の提供が拡大し，薪・石炭という固形燃料からガス・石油へと大きく転換を遂げた．家庭風呂の普及率も 60%に及んだ 1963 年以降には，シャワーニーズの高まりにより，中型湯沸器でのセントラル給湯システムが普及するようになった³⁾．その用途に応じ，個別式給湯システムおよびセントラル給湯システムと使い分け可能な給湯設備が，水道と同様に，我々の生活に欠かせない設備となっている．本論文のキーワードとその用語解説を 1-8 節に示す．

1-2. 給湯システムの変遷

給湯システムは，熱源機（給湯機，ボイラー），貯湯槽，給湯配管を主な構成要素とし，個別式とセントラルに大別される⁴⁻²²⁾．給湯システムの方式と構成要素を Table 1-1 に示し，一般的な個別式給湯システムの概略図を Fig. 1-1 に，セントラル給湯システムの概略図を Fig. 1-2 に示す．個別式は瞬間湯沸し器および電気ヒーターなどを熱源機とし，戸建建築および集合住宅の各戸，事務所および商業施設などの給湯室，そしてトイレ洗面台など，そ

の使用先が限定される施設で採用されている。一方、セントラルは、ボイラー（ガス炊きや灯油炊き）、電気ヒーター、ヒートポンプなどを熱源とし、湯切れを防ぐことを目的とした開放式の貯湯槽、各使用先へお湯を供給するための給湯配管から構成される。セントラルは、ボイラーで水を加熱し、一定量を貯湯槽に貯めた状態で給湯配管により建物全体を循環していることから、建物内の複数の使用先で常にお湯を使用することができる。そのためこのセントラルは、宿泊施設（ホテルや旅館、研修施設など）、病院施設、老人保健介護施設など、使用先が多数存在する施設に用いられている。個別式とセントラルを選択する際に重要となるのが、給湯使用量であり、一般的に使用量が多い施設ではセントラルが用いられる。また、給湯使用量から、建物内での消費エネルギーは、個別式に比べセントラルの方が大きくなる。

1960 年～1980 年代の高度成長期以降、バブル崩壊を機会に、建築業界ではスクラップアンドビルドの時代からストックアンドリニューアルの時代に変わり、1997 年の京都議定書の採択により、省エネルギーおよび省資源のニーズが社会的に高まり始めた²³⁾。建築設備においても高効率機器の開発や自然エネルギー利用として太陽熱利用などの取り組みが盛んになり、給湯システムの構成要素も大きく変化してきた。熱源機には高効率ヒートポンプが加わり、貯湯槽は開放式から密閉式になるなど、加熱エネルギーおよび放熱エネルギーの削減に対する取り組みが行われてきた⁴⁻²²⁾。現在では、Fig. 1-3 に示す小型の高効率給湯機を複数連結したマルチ式給湯機を採用したセントラル給湯システム

が、省エネルギーおよび省資源型の給湯システムとして普及し始めている⁷⁾。マルチ式給湯機は、給湯使用量に応じ運転する給湯機の台数を制御することが可能であり、故障の際にも常にバックアップ機器が存在することから湯切れの心配がなく、放熱量の抑制に課題があった貯湯槽が不要となることをメリットに、近年採用が高まっている。

1-3. 給湯システムの金属配管材料

Fig. 1-4 に一般社団法人建築設備技術者協会が建築設備企業を対象に実施した、建設工事の使用材料などに関するアンケート調査の結果を示す²⁴⁾⁻²⁷⁾。給湯配管は、加工性や施工性に優れることを理由に古くからりん脱酸銅管（JIS H 3300 C1220）が主材料として使用されていた。しかし、給湯水中に含まれる硫酸イオンおよび塩化物イオンなどの腐食性イオンの影響による孔食、また配管内の圧力変動により生ずる微細気泡の物理的損傷と腐食性イオンの相乗的作用による潰食の問題が 1980～1990 年代に顕在化した²⁸⁾⁻⁵⁷⁾。この代替材料として、一般配管用ステンレス鋼管（JIS G 3448）の一種である SUS304 が注目され、現在までに全体の約 6 割を占めるに至っている。りん脱酸銅管は、多くの研究により、環境改善や材料開発などによる対策とその有効性も示されている²⁸⁾⁻⁵⁷⁾ものの、軽量で施工性の良い樹脂材料が約 3 割の普及率になっている。また、銅地金単価の高騰などの影響もあり、その使用は現在 1 割程度まで減少している。

一方、熱交換器については、その伝熱特性から、現在も銅管が

使用されており，代替する材料は見出されていない．

1-4. 給湯システムの使用水

給湯機に供給される補給水の原水は，これまで水道水が一般的であった．浄水場より供給される給水は，①原水中に含まれるアンモニア，有機物，溶存鉄，マンガンなどを酸化して無害化するための前塩素処理，②凝集剤を添加して浮遊物質を吸着沈殿させる処理，さらに③消毒のための後塩素処理，の三過程からなる⁵⁸⁾．これらの浄水処理は必然的に塩化物イオン，次亜塩素酸イオン，硫酸イオンなど腐食性イオンを原水に加えることになる⁵⁸⁾．

近年，省資源の取り組みの一つとして節水が求められるようになってきたことから⁵⁹⁻⁶¹⁾，Fig. 1-5 に示すように井戸水の利用が増加傾向にある．特に緊急時のインフラ確保が重要視される病院施設などで顕著である．この井戸水は，遊離炭酸を多く含み，pH が水道水に比べ比較的低い傾向がみられる．また，井戸水利用については，簡易水道の区分として事業主が，水道法に基づく飲料適合基準を確保するための管理を行う義務が課せられる⁶²⁾．そのため病院施設を始め多くの井戸水利用施設では，衛生的安全の確保の観点から水道法水質基準の残留塩素濃度 0.1 mg/L 以上⁶²⁾を満足するために，殺菌を目的とした塩素剤を多く投入する傾向がある．さらに国土交通省が 2013 年に実施した調査では，井戸水の資源量は 32.5 億 m³/年であり，そのうち現使用量は 0.6 億 m³/年程度であること^{63, 64)}，国の政策として「水循環基本法」が平成 26 年 6 月に施行されたこと⁶⁵⁾，そして国内の人口減少によ

る水道事業の事業継続の課題が顕在化している^{66, 67)}ことも合わせ、今後井戸水利用が拡大していくものと予想される。

1-5. 使用水と金属配管材料

浄水処理の工程で添加される腐食性イオンは、局部アノードにおける pH 緩衝能を低下させ、金属腐食の促進要因となり、炭素鋼管や亜鉛めっき鋼管の腐食を頻発させることになった。このような背景からステンレス鋼管が給水および給湯配管、給排水機器材料として注目され普及してきた⁵⁸⁾。1970 年代には、浄水処理における塩素注入量は年々増加する傾向にあり、その背景には生活排水を浄水の原水に取り込む量が増え原水の汚れが進んでいることが挙げられる⁵⁸⁾。消毒に有効な塩素は次亜塩素酸塩であると推察されており⁶⁸⁾、この酸化力は極めて強く、ステンレス鋼の浸漬電位を孔食電位以上に高めるおそれがある⁵⁸⁾。1990 年に報告された厨房、浴槽、配管などにおけるステンレス鋼の約 10 年間の腐食事例 135 件の調査結果によれば、適用量の多い 304 鋼が 106 件を占め、腐食発生までの期間は 1~2 年が最も多く、その腐食は溶接部およびすきま部におけるものが多いことが示され⁶⁹⁾、1990 年代までのステンレス鋼の腐食研究は、このような背景があつておこなわれてきたと考えられる。

最近では、直管部での腐食も生じるようになっている。これまで直管部（非溶接部）に着目した腐食研究は、例えば希薄 NaCl 水溶液中におけるオーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性に及ぼす P、Cu の影響⁷⁰⁾など SCC に関する報告である。ま

たその多くが強酸・強アルカリ環境や海水環境など厳しい腐食環境を対象としており，水道法水質基準を満足する淡水環境における直管部の孔食に関する研究報告はほとんど見当たらない．建築設備においてステンレス鋼は錆びない材料としての認識が高いことから，腐食対策の必要性の認識を高めるためにも淡水環境における SUS304 配管の耐食性に関する知見を得ることが急務である．

一方，給湯機熱交換器銅管は，1-3.で述べたような給湯配管における腐食と同じ現象と考えられる事例が，報告され始めている⁷¹⁾．今後国の政策が後押しとなり，井戸水利用が拡大していくことが予想されるため，井戸水使用における給湯機熱交換器銅管の耐食性に関する知見および腐食対策が望まれる．

1-6. 本研究の目的

1-4.で述べたように，国の政策もあり，今後建物設備での井戸水利用が拡大することが予想され，必然的に給湯システムの使用水も井戸水の利用が増加することが考えられる．井戸水の水質の特徴として，遊離炭酸を多く含み，pH が比較的低いことが挙げられ，井戸水利用施設では衛生的安全性の観点から殺菌を目的とした塩素剤を多く投入する傾向がある．

給湯システムに採用される高効率給湯機は，機内にりん脱酸銅管を使用した熱交換器を内蔵している．熱交換器内を水が通水する際に，外側から直火で過熱され，お湯が作られる構造となっている．このマルチ式給湯機を採用したセントラル給湯システムに

おける給湯機熱交換器銅管の腐食による漏水が近年報告され始めている。給湯機の熱交換器はりん脱酸銅管で作られていることから、井戸水中に含まれる遊離炭酸と低 pH の影響により、りん脱酸銅管の給湯配管で経験された潰食と同様な現象が懸念される。熱交換器には、優れた耐熱性および熱伝導性が求められ、その特性を有するりん脱酸銅管は、省エネルギーを実現する上で必要不可欠な材料であり、現在のところ代替材料は見出されていない。

一方、給湯配管では、りん脱酸銅管に代わり、SUS304 配管が主要材料としてその使用が増加傾向にある。SUS304 配管は、高耐食材として一般的認識の高い材料であるが、近年井戸水利用の施設において、殺菌剤として用いられる次亜塩素酸塩の影響が疑われる腐食事例が報告されており⁷²⁻⁷⁹⁾、その詳細についてはまだ明らかにされていない。

そこで本研究では、現在ではライフラインであるインフラ設備として必要不可欠な設備となっている給湯システムに関し、社会的ニーズを背景とする省エネルギー・省資源型給湯システムを構築するための重要な要素となるマルチ式給湯機熱交換機用銅管および SUS304 配管の腐食対策が急務と考え、以下の研究をおこなった。

- (1) 給湯システムにおける給湯機熱交換器用銅管並びに給湯用 SUS304 配管の腐食要因を解明することを目的とし、公開されている事例および社内事例を主体に水質や運用上の条件などの影響因子の実態調査と解析をおこなった。

- (2) 給湯機熱交換機用銅管の腐食に対する環境側の対策案として、水質の改善による方法について実機設備を用いた実機通水試験による調査を行い、その有効性の調査をおこなった。
- (3) 給湯機熱交換器用銅管の更なる腐食対策として、Cu-Sn-Zr系合金を選択し、代替材料としてその耐食性についてラボ試験での浸漬試験および電気化学的特性、そして実機設備を用いた実機通水試験による調査をおこなった。
- (4) 淡水中における SUS304 配管の腐食特性を明らかにするために、腐食事例解析結果に基づく環境条件下において、循環腐食試験装置を用い、残留塩素濃度の影響を調査するとともに、電気化学測定法を用いた電気化学的特性について研究した。

1-7. 本論文の構成及び概要

本論文の構成として、セントラル給湯システムの概略と各章の調査対象位置を Fig. 1-6 に示した。セントラル給湯システムにおける金属配管材料の腐食は、システム、使用環境そして材料特性の三つの要素が相乗的に作用して生じると考えた。そこで、システムと材料の関係を第 2 章で、システムと使用環境の関係を第 3 章で、そして使用環境と材料特性の関係を第 4 章および第 5 章で明らかにした。Fig. 1-7 に示すように、各章で明らかにした腐食要因と考えた三つの要素のそれぞれの相関を活用し、防食を実現する。以下に各章の内容についての概要を述べる。

第 1 章では，省エネルギー・省資源型給湯システムにおける給湯機熱交換器用銅管および給湯用 SUS304 配管の現状と課題，研究目的について述べた．

第 2～5 章では，前項の（1）～（4）で述べた内容についてそれぞれ検討をおこない，以下について明らかにした．

第 2 章では，給湯機熱交換器用銅管および SUS304 配管の腐食事例を調査し，給湯機熱交換器銅管は使用水である井戸水水質の低 pH，配管内流速および配管内圧力の変動により生ずる微細気泡の三つの要因が相乗的に作用し影響していることを明らかにした．一方，SUS304 配管は，内径 50 mm 以下の直管部における孔食の腐食事例が多いことを明らかにした．

第 3 章では，給湯機熱交換器用銅管の腐食事例調査より得られた三つの環境要因である低 pH に着目し，pH 中性化による対策について，実機設備を用いた 24 ヶ月間の実機通水試験により，腐食抑制の有効性について明らかにした．また，低 pH とともに要因と考えられた配管内流速および配管内の圧力変動により生じる微細気泡について，熱交換器の適正流量を示し，微細気泡の発生を抑制するためのシステムの的な対策を提案した．

第 4 章では，給湯機熱交換器用銅管として使用されているりん脱酸銅管の代替材料として Cu-Sn-Zr 系合金に着目し，ラボ試験および実機通水試験によりその有効性を示し，電気化学的特性の評価をおこない，その耐食性のメカニズムについて明らかにした．

第 5 章では，淡水中における SUS304 配管の循環腐食試験装置を用い，事例調査結果に基づく環境条件下での腐食試験をおこな

い，SUS304 配管の孔食電位が+0.4 V vs. SCE 付近にあることを明らかにした．また，配管の内径が小さいほど配管の加工工程における曲げ加工の影響により，金属表面表層部がオーステナイトから加工誘起マルテンサイトと呼ばれる変態を生じることで硬くなり，耐食性に影響していることを明らかにした．今回，淡水中での分極曲線測定により得られた二次不働態化の起点となるその最大腐食電流密度が，加工誘起マルテンサイト変態を評価するための新しい簡易評価方法となることを見出した．

第 6 章は総括である．本論文では，省エネ・省資源型給湯システムを構築するための構成要素となる給湯機熱交換器用銅管および給湯用 SUS304 配管の腐食要因を明らかにし，その要因に対して，使用環境およびシステム，そして使用材料の様々な視点から腐食特性を調査し，有効な対策の提案をおこなった．さらに，SUS304 配管の加工誘起マルテンサイト変態を評価するための新しい簡易評価方法を見出した．

2～5 章で得られた技術を活用することで，省エネ・省資源を実現する給湯システムの発展に大きく寄与できるものと期待される．今後，さらに研究を継続発展させて，ライフラインとなる給湯システムの安定供給および設備長寿命化と省エネルギー化に貢献していく．

1-8. 本論文のキーワードとその用語解説

キーワード	用語解説	関係章
セントラル給湯システム	一般に，病院および老健施設，ホテル施設など給湯の使用場所が多く，給湯使用量の多い施設で採用される給湯システムである．加熱機器，貯湯槽，循環ポンプ，そして給湯配管で構成され，給湯配管内を常にお湯が循環する．公益社団法人空気調和衛生工学会便覧では，「中央式給湯システム」と定義されている ⁸⁰⁾ ．	1-6
個別式給湯システム	一般に，事務所ビルおよび百貨店など給湯の使用場所が限定され，給湯使用量の少ない施設で採用される給湯システムである．使用場所に専用の小型加熱機器が設置し，使用時のみお湯を供給する．循環はせず，一過式が一般的である．公益社団法人空気調和衛生工学会便覧では，「局所式給湯システム」と定義されている ⁸⁰⁾ ．	1
マルチ式給湯機	お湯を沸かすための加熱機器の1つである．家庭用で普及した給湯機を複数台連結し，給湯使用量に応じて運転台数を制御する給湯機であり，近年採用が増え始めている ⁷⁾ ．本論文では，この給湯機の伝熱管の腐食対策について調査した．	1-6
ヒートポンプ	力学的な仕事などによって，熱を低温の物体から高温の物体に移す装置の総称である ⁸⁾ ．	1
ヒートポンプ給湯機	ヒートポンプの原理を利用して，大気中の低い温度の熱を高い温度へ運び上げ，熱で水を加熱し，お湯をつくる加熱機である．熱の移動には，沸点の低い冷媒が用いられる ⁸⁾ ．	1
りん脱酸銅管	P を脱酸剤として添加した純銅の一種のこと．加工性・抗菌性に優れることから給湯配管として長く用いられてきた．また，その優れた熱伝導性から熱交換器に用いられており，その代替材料は見出されていない．	1-4, 6
Cu-Sn-Zr 系合金	Sn を 0.65 mass%，Zr を 0.014 mass%，P を 0.020 mass% 含有した銅合金であ	1,4,6

	る。強い強度を示す合金であり、高強度銅合金の 1 つである。本研究で、マルチ式給湯機熱交換器銅管の代替材料として着目し調査した材料である。	
内面スズ被覆銅管	りん脱酸銅管の内面に Sn をめっきした銅管である。本研究で、腐食事例調査の対象とした材料である ^{43), 81)} 。	2,3
加工誘起 マルテンサイト変態	SUS304 など、オーステナイト系に分類されるステンレス材に生じる現象であり、冷間加工により結晶組織の一部がマルテンサイトに変態する。冷間加工度が高く、加工温度が低いほど生成量が多くなり、オーステナイトに比べ耐食性が劣る ⁸²⁾ 。	1,2,5,6
SUS304	オーステナイト組織をもつステンレス鋼であり、非磁性であるとともに、熱膨張係数、電気抵抗が大きく、熱伝導率が小さい特徴がある。加工性に優れることから配管用材料として用いられる ⁸³⁾ 。配管の肉厚により、厚肉の TP と薄肉の TPD に区分され、薄肉の TPD は、口径に「Su」を付け呼称される（内径 13mm の配管は 13Su となる）。構成される元素の C 量を減らしたものが、低炭素（Low Carbon）の意味から「L 材」と呼ばれ、熱影響による組織変化を受けにくい材料であることから、溶接部の防食を目的に採用される。	1,2,5,6
孔食	局部的に孔あき生じる腐食形態である。銅管の場合、給水用途で生じるⅠ型と給湯用途で生じるⅡ型に区分され、両者とも腐食部断面がお椀型の形状であり、Ⅱ型はⅠ型に比べ、孔の大きさが小さい ⁴³⁾ 。	1,2,5,6
潰食	セントラル給湯システムの銅管で多く経験されている現象であり、銅管表面上の保護皮膜が物理的作用を受け、その部分に腐食が発生する腐食形態である。腐食面に腐食性生物はみられず、腐食部は馬蹄形の形状を示す ⁴³⁾ 。	1-4,6
SCC 応力腐食割れ	加工による残留応力および連続的な伸縮による引張応力と使用環境の熱影響により、金属組織の粒界に沿って割れが生じる腐食形態である ⁸⁴⁾ 。	1,5
不動態	金属表面に酸化物あるいは水酸化物皮膜を形成し、耐食性をもつ現象である。	1,5

	代表的な材料として、ステンレス、チタン、アルミニウムなどがある。	
二次不動態	本研究において、電気化学測定により発見した現象である。分極曲線測定において不動態域よりも高い電位でみられる電流密度の最大ピークを二次不動態と定義した。	1,5,6
ビッカース硬さ	材料の硬さを表す尺度の 1 つであり、押し込み硬さの一種である。JIS Z 2244「ビッカース硬さ試験」に試験方法が規定されている。	1,5,6
透磁率	材料の磁性を表す尺度の 1 つである。材料毎に JIS で試験方法が規定されている。	1,5,6
浸漬電位	金属材料それぞれが固有する溶液中における電位である。イオン化傾向を表す尺度の一つとしても用いられ、浸漬電位が高い材料は、耐食性に優れることを示す。水素イオンおよび水素ガスの活量が全て 1 であるときの酸化還元電位を示す標準水素電極は、全ての温度範囲においてその電極電位は 0V であり、全ての電位測定の基準とされている。	2-5
孔食電位	孔食が発生する電位である。孔食電位よりも高い電位で孔食が発生することを示す。	5
腐食電流密度	腐食量を表す尺度の一つである。腐食電流密度が大きいと腐食量が大きくなる。	4,5
分極曲線	腐食は、金属の溶解反応と酸素の還元反応が同時に生じることにより、進行する。この溶解反応と還元反応の大きさを表す尺度の 1 つである。それぞれの分極曲線の交点が浸漬電位となる。	4,5
SSE Ag/AgCl 電極電位	参照電極の 1 つであり、Ag と AgCl で製作された電極である。この電極で測定した値を示すために、測定値は vs. SSE と表記する。 標準水素電極を基準とした電位差は -0.199V であり、現在は毒性の問題から使用されなくなった飽和カロメル電極との電位差は -0.045V である。	3-5
残留塩素	水道水の殺菌剤として使用される次亜塩素酸塩が残留したものを示す。水道法でこの残留塩素濃度が 0.1mg/L 以上	1,2,5

	となるよう添加することが義務付けられている ⁶²⁾ .	
--	--	--

Table 1-1 Types of hot water supply systems and component.

System	Individual	Central		
Hot water storage tank	—	Atomospheric	Closed	Storage tank less
Water heating equipment	Instantaneous water heater, electric water heater	Boiler	Boiler, electric water heater, heat pump	Boiler, electric water heater, heat pump, multiple high-efficiency water heating equipment
Heat exchanger pipe	Phosphorus deoxidized copper ※ No changing			
Hot water supply pipe	Resin, resin lining	Stainless steel type 304, Phosphorus deoxidized copper, resin, resin lining		
Facilities used	Office building, department store	Hospital, care home, hotel, spa, sports gym, factory, etc.		
Energy consumption	Lower than central system			

Instantaneous water heater



Kitchen



Bathroom



Washroom



Washroom



Electric water heater

Fig. 1-1 Schematic diagram of individual hot water supply system.

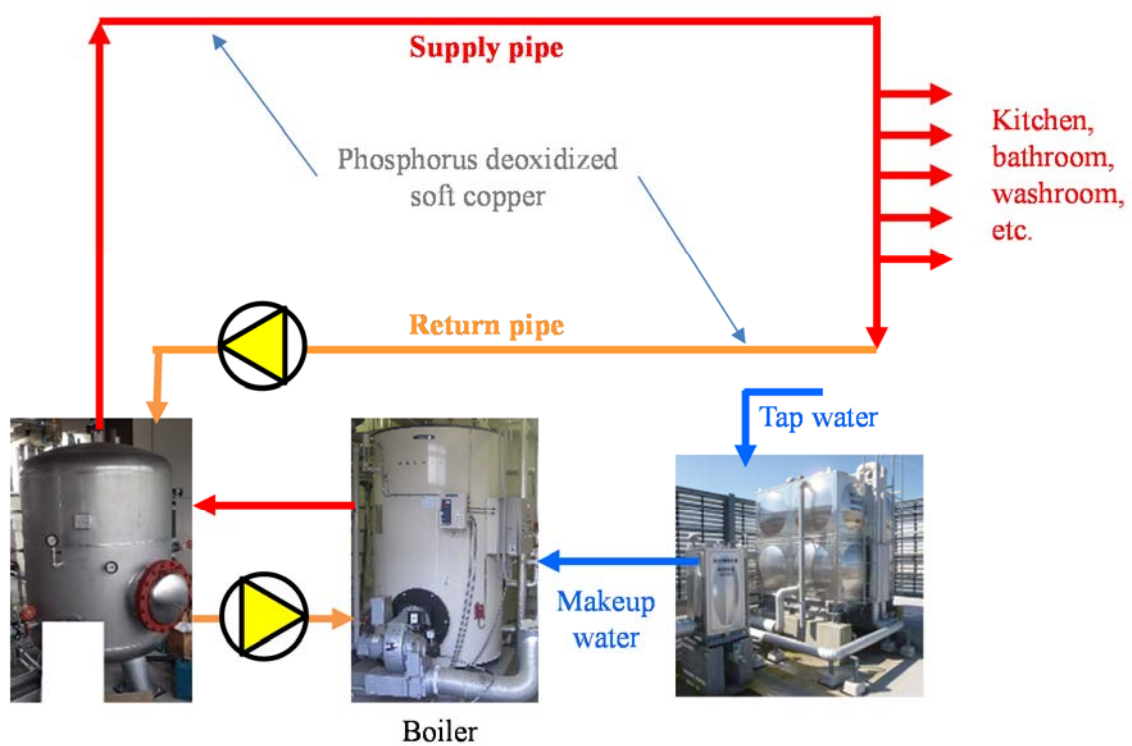


Fig. 1-2 Schematic diagram of central hot water supply system.

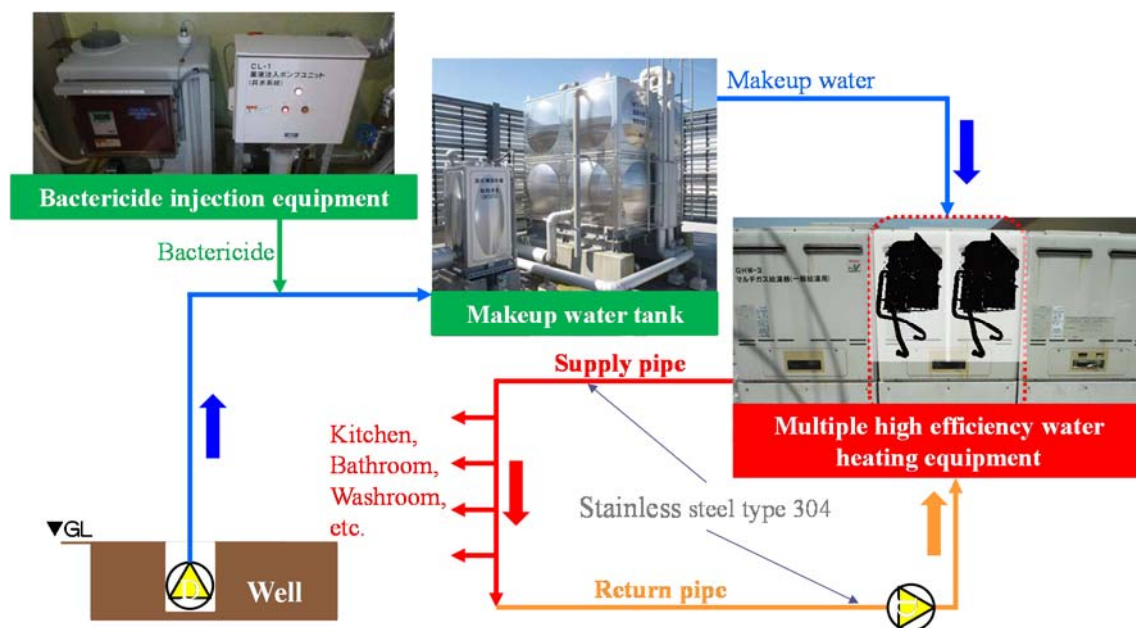


Fig. 1-3 Schematic diagram of energy saving and resource saving type hot water supply system.

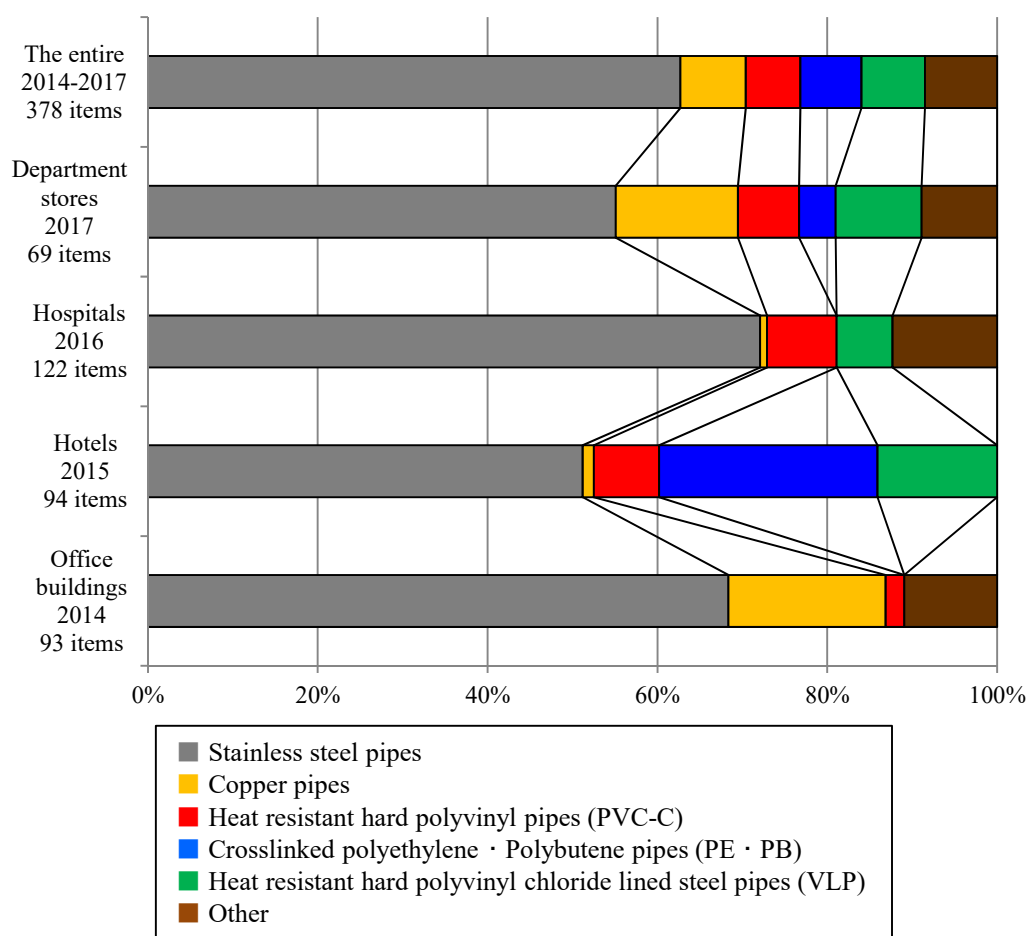


Fig. 1-4 Resent trend of hot water supply piping materials²⁴⁾⁻³⁷⁾.

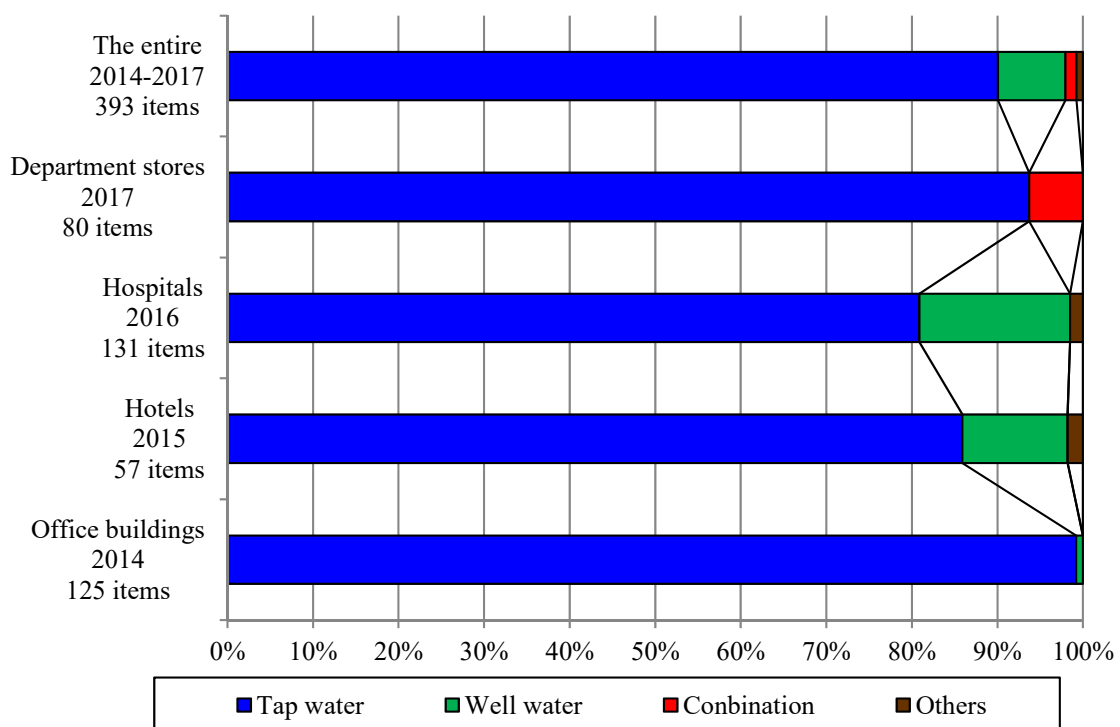
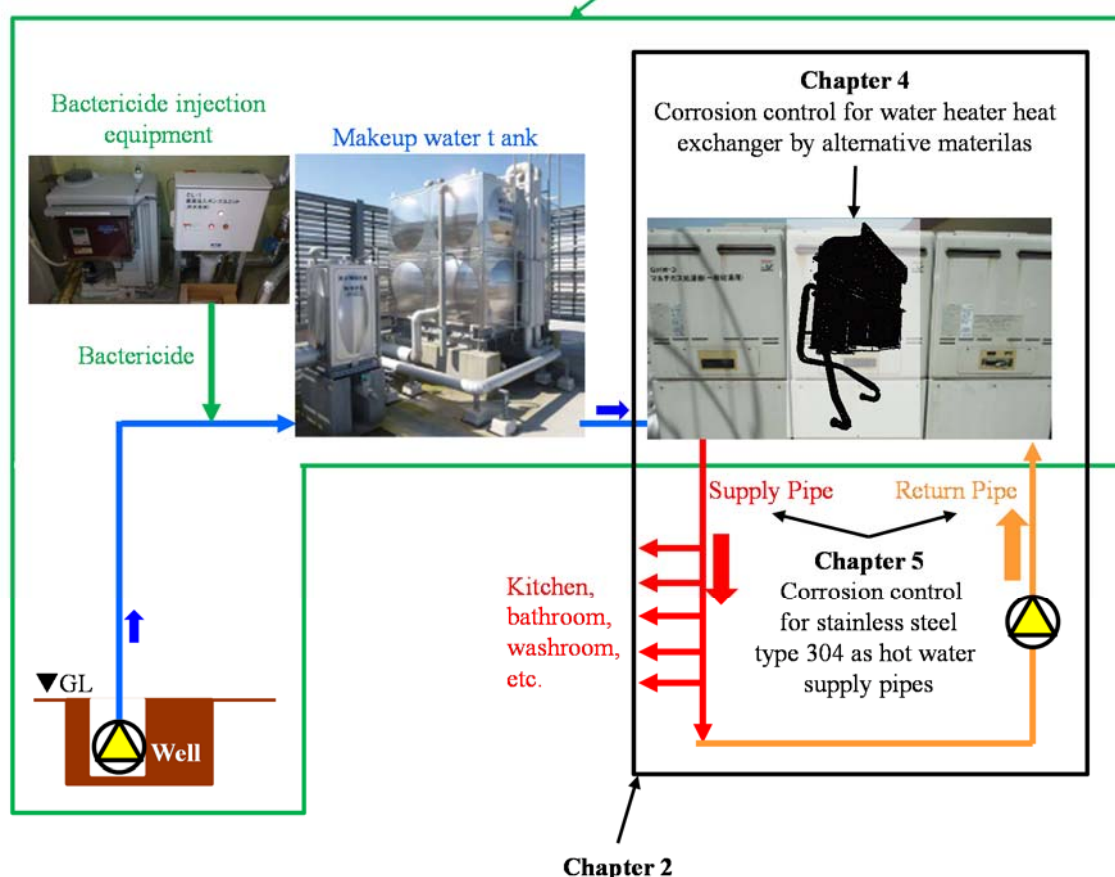


Fig. 1-5 Resent trend of raw water at makeup water for hot water supply systems²⁴⁾⁻³⁷⁾.

Chapter 3 : Corrosion control for water heater heat exchanger by system improvement



Chapter 2
Research of corrosion cases for water heater heat exchanger and hot water supply pipes

Fig. 1-6 Structure of my doctoral dissertation.

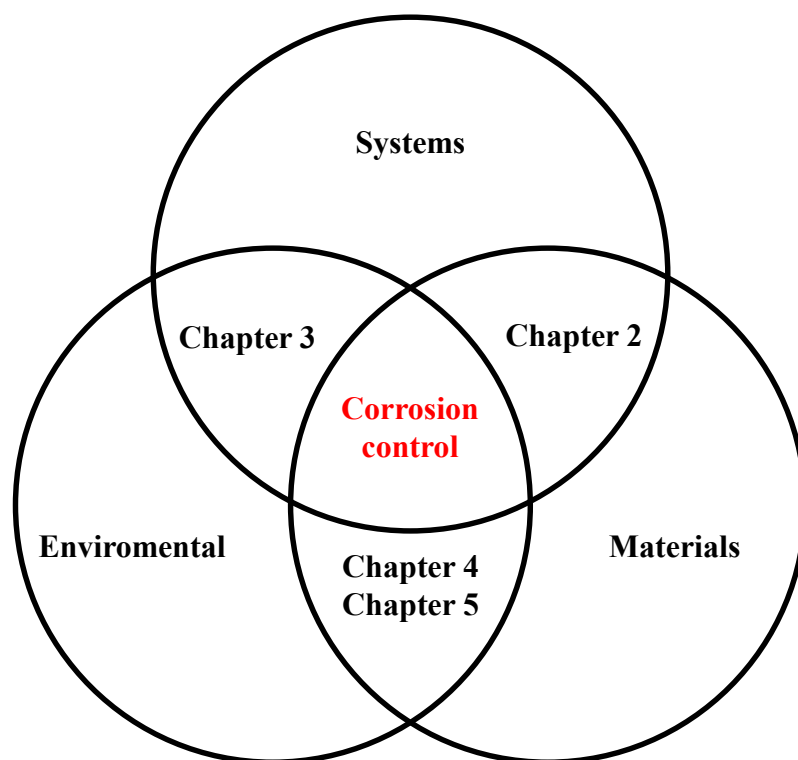


Fig. 1-7 Correlation diagram of my doctoral dissertation.

参考文献

- 1) 厚生労働省：水道を取り巻く状況及び水道の現状と将来の見通し (2007).
<https://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/vision2/dl/siryou07.pdf>
- 2) 厚生労働省：平成 29 年度現在給水人口と水道普及率 (2018). <https://www.mhlw.go.jp/content/000501640.pdf>
- 3) キッチン・バス工業会：40 周年記念誌 第 2 章 (2005), p.71. <https://www.kitchen-bath.jp/wp-content/uploads/2015/12/21kyuutoukimonogatari.pdf>
- 4) 田中実：空気調和・衛生工学, **81**(2007), 641.
- 5) 岩本静男：空気調和・衛生工学, **81**(2007), 643.
- 6) 小川正晃：空気調和・衛生工学, **81**(2007), 649.
- 7) 矢作正博：空気調和・衛生工学, **81**(2007), 657.
- 8) 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, 岩村秀, 佐藤文隆, 久保亮五編：岩波 理化学辞典第 5 版, (1998), 1116, 岩波書店.
- 9) 村田邦夫：空気調和・衛生工学, **81**(2007), 669.
- 10) 中村勉, 竹田喜一：空気調和・衛生工学, **81**(2007), 673.
- 11) 金子岳夫：空気調和・衛生工学, **81**(2007), 679.
- 12) 矢野弘：空気調和・衛生工学, **84**(2010), 713.
- 13) 鎌田元康：空気調和・衛生工学, **84**(2010), 715.
- 14) 岩本静男：空気調和・衛生工学, **84**(2010), 723.
- 15) 上藤英昭：空気調和・衛生工学, **84**(2010), 729.

- 16) 前真之 : 空気調和・衛生工学, **84**(2010), 737.
- 17) 佐瀬毅 : 空気調和・衛生工学, **84**(2010), 745.
- 18) 宮崎隆 : 空気調和・衛生工学, **84**(2010), 751.
- 19) 村田博道 : 空気調和・衛生工学, **84**(2010), 757.
- 20) 佐瀬毅 : 空気調和・衛生工学, **84**(2010), 767.
- 21) 浅井俊二 : 空気調和・衛生工学, **84**(2010), 771.
- 22) 片山正敏 : 空気調和・衛生工学, **84**(2010), 777.
- 23) 経済産業省総合資源エネルギー調査会 : 審議会資料
(2018), 資料 3-2 エネルギー政策に係る取組状況と今後の基本的方向について,
<https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/sokai/pdf/g70726c07j.pdf>
- 24) 一般社団法人建築設備技術者協会 : 建築設備士, **2014** (12), 56.
- 25) 一般社団法人建築設備技術者協会 : 建築設備士, **2015** (12), 58.
- 26) 一般社団法人建築設備技術者協会 : 建築設備士, **2016** (12), 55.
- 27) 一般社団法人建築設備技術者協会 : 建築設備士, **2017** (12), 53.
- 28) E. Mattson, A. M. Fredriksson : *British Corrosion Journal*, **3** (1968), 246.
- 29) A. Cohen, W. S. Lyman : *Material Protection and Performance*, **11** (1972), 48.

- 30) O. Franque : *Proceedings of the International Symposium on Corrosion of Copper Alloys in Building*, Tokyo, March, 16-17 1982, 135.
- 31) 佐藤史郎, 匂坂喜代治, 山内重徳 : 住友軽金属技報, **18** (1977), 117.
- 32) 社団法人日本銅センター編 : 建築配管用銅管腐食対策指針 (1987), 313, 社団法人日本銅センター.
- 33) 佐藤史郎, 匂坂喜代治 : 住友軽金属技報, **12** (1971), 231.
- 34) Malvern F. Obrecht : *Corrosion*, **18** (1962), 189t.
- 35) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄, 久松敬弘, 石川百合子 : 防食技術, **30** (1981), 113.
- 36) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄, 久松敬弘 : 防食技術, **30** (1981), 161.
- 37) 佐藤史郎 : 伸銅技術研究会誌, **24** (1985), 1.
- 38) 山本博司, 国枝博, 太田裕二, 篠原義治 : 伸銅技術研究会誌, **24** (1985), 133.
- 39) 藤井哲雄 : 伸銅技術研究会誌, **24** (1985), 6.
- 40) 佐藤史郎, 源堅樹, 関邦章, 山本博司, 滝沢与司夫, 岡田三郎, 山内重徳, 久松敬弘, 鈴木一郎, 藤井哲雄, 小玉俊明, 馬場晴雄, 縄田喜一 : 防食技術, **31** (1982), 3.
- 41) 山田豊, 河野浩三, 渥美哲郎 : 伸銅技術研究会誌, **36** (1997), 154.
- 42) 山田豊, 河野浩三 : 材料と環境, **48** (1999), 647.
- 43) 山田豊 : 材料と環境, **50** (2001), 88.

- 44) 祖父江和治, 馬飼野信一, 菅原章文, 今井八郎 : 材料と環境, **52** (2003), 259.
- 45) 鈴木忍, 山田豊, 河野浩三, 渥美哲郎 : 材料と環境, **54** (2005), 20.
- 46) 鈴木忍, 山田豊, 河野浩三 : 材料と環境, **58** (2009), 99.
- 47) 山田豊, 河野浩三, 渥美哲郎 : 住友軽金属技報, **38** (1997), 568.
- 48) 河野浩三, 鈴木忍 : 住友軽金属技報, **54** (2013), 51.
- 49) ASTM : *Pitting Corrosion in Copper Tubes in Cold Water Service*, **STP576** (1976), 155
- 50) Hector S. Campbell : *Journal of Applied Chemistry*, **4** (1054), 633.
- 51) V. F. Lucey : *British Corrosion Journal*, **2** (1967), 175.
- 52) 山内重徳, 佐藤史郎 : 防食技術, **30** (1981), 469.
- 53) 笠原晃明, 小向茂 : 防食技術, **36** (1987), 492.
- 54) 笠原晃明, 小向茂, 藤原宗 : 防食技術, **37** (1988), 423.
- 55) 松島俊久 : 防食技術, **39** (1990), 484.
- 56) 笠原晃明 : 材料と環境, **40** (1991), 506.
- 57) 小向茂, 笠原晃明 : 材料と環境, **43** (1994), 200.
- 58) ステンレス協会編 : ステンレス鋼便覧第3版, (1995), 314,
日刊工業新聞社.
- 59) 国土交通省 : 第3回世界水フォーラム概要(2003),
<http://www.mlit.go.jp/common/001125549.pdf>
- 60) 国土交通省 : 第3回世界水フォーラム閣僚宣言(2003),

- http://www.mlit.go.jp/tochimizushigen/mizsei/wwf3/md_jpkari.pdf
- 61) 京都府 : 第 3 回世界水フォーラム京都水宣言(2003).
<http://www.pref.kyoto.jp/wwf3-kyoto/documents/kyotomizusengen.pdf>
- 62) 法律 : 水道法 (1958).
- 63) 国土交通省 : 審議会資料 2013 年 12 月 13 日, 雨水・再生水の利用促進(2013).
<https://www.mlit.go.jp/common/001022375.pdf>
- 64) 国土交通省 : 雨水の利用促進に関するガイドライン(案)(2016).
<http://www.mlit.go.jp/common/001263451.pdf>
- 65) 法律 : 水循環基本法(2014).
- 66) 総務省 : 水道事業経営の現状と課題,
http://www.soumu.go.jp/main_content/000555182.pdf
- 67) 総務省 : 水道事業の現状について,
http://www.soumu.go.jp/main_content/000562829.pdf
- 68) 磯村豊 : 用水排水便覧(1964), 300, 丸善.
- 69) 金子智, 佐藤義和, 鋸屋正喜, 宇野秀樹, 根本力男, 藤原最仁 : 第 37 回腐食防食討論会講演集(1990), 57.
- 70) 足立俊郎 : 材料と環境, **43** (1994), 126.
- 71) 渡邊一平, 吉田道之, 田中法幸, 山田豊, 櫻田修 : 銅と銅合金, **56** (2017), 173.
- 72) 中島博志 : 材料と環境 2005, A-115 (2005), 東京.

- 73) 山手利博 : 材料と環境 2008, D-306 (2008), 埼玉.
- 74) 細谷清, 高田康治, 中村慎二 : 材料と環境 2008, D-307 (2008), 埼玉.
- 75) 高田康治, 小倉利之, 細谷清 : 材料と環境 2012, C-308 (2012), 東京.
- 76) 中田潮雄 : 材料と環境, 48 (1999), 500.
- 77) A. Cantor, J. Park : *American Water Works Association*, May, 2003.
- 78) Erin D. Mackey, Thomas F. Seacord : *American Water Works Association*, May, 2017.
- 79) C. M. B. Martins, J. L. Moreira, J. I. Martins : *Engineering Failure Analysis*, 39 (2014), 65.
- 80) 社団法人空気調和衛生工学会 : 空気調和衛生工学便覧 (4) 給排水衛生給排水衛生設備編第 14 版 (2018), 1, 社団法人空気調和衛生工学会.
- 81) 渥美哲郎, 山田豊, 伊藤順一, 永田公二 : 伸銅技術研究会誌, **33** (1994), 48.
- 82) ステンレス協会編 : ステンレス鋼便覧第 3 版, (1995), 447, 日刊工業新聞社.
- 83) ステンレス協会編 : ステンレス鋼便覧第 3 版, (1995), 555, 日刊工業新聞社.
- 84) ステンレス協会編 : ステンレス鋼便覧第 3 版, (1995), 262, 日刊工業新聞社.

第 2 章

給湯システムにおける腐食事例解析

2-1. はじめに

病院や老人福祉施設，あるいはホテル等の給湯使用量が多い施設では，給湯設備として古くからセントラル給湯システムが多く採用されている．

第 1 章で述べたように，給湯設備の熱源のほとんどはボイラー方式であったが，最近ではコスト削減や設置場所の関係からボイラーに代わって複数台の給湯機を使用したマルチ式給湯機が採用されるようになってきた．これまで給湯機は，個別式給湯システムにおいて単体で使用されており，お湯の使用に伴う給湯機の運転時のみ通水される環境であった．その腐食事例として，地下水中の遊離炭酸と銅管表面のカーボン被膜に起因した熱交換器銅管の I 型孔食が知られている¹⁻³⁾．マルチ式給湯機を用いたセントラル給湯システムの腐食事例は，あまり知られていなかったが，普及の拡大とともに熱交換器銅管における腐食事例が報告されるようになった．

一方，以前はセントラル給湯システムの主配管材料にりん脱酸銅が多く使用されていた．しかし，微細気泡および流速に起因した潰食や水質に起因した II 型孔食が発生したことから，種々腐食対策が検討された⁴⁻²⁵⁾ものの，ステンレス鋼管等の他管種が使用されるようになった．SUS304 配管は，その優れた耐食性を有することから 1980 年初頭より建築設備に用いられはじめ，現在では主に給水および給湯設備でおよそ数倍とその需要が増加している．しかし，需要の増加とともに腐食問題も多く経験されるようになってきた．1990 年代の淡水中における腐食研究を列挙す

ると、例えば温水配管用 304 配管の SCC 事例の報告²⁶⁾、溶接部の耐食性²⁷⁾⁻³⁵⁾などに関するものが代表的な研究報告である。現在ではステンレス協会発行の建築用ステンレス配管マニュアルや低炭素材としての L 材など施工方法や新材料による溶接部に対する防食対策がほぼ確立されている³⁶⁾。しかし、2000 年代に入ると、ステンレス配管の直管部における孔食事例が報告されるようになった。その腐食要因として給水中に消毒剤として投入される次亜塩素酸ナトリウムが残留した残留塩素が挙げられている³⁷⁾⁻⁴⁴⁾。

本章では、その実績年数も浅いため、実機での腐食経験は聞くものの報告のないマルチ式給湯機を採用したセントラル給湯システムに対し、当該システムを最近採用し使用開始から約 5 年で漏洩が生じたマルチ式給湯機熱交換器銅管の腐食要因について調査をおこなった。ステンレス配管については、これまでに報告されている給水および給湯設備における SUS304 配管の腐食事例と弊社社内事例を併せ、調査した。

2-2. 腐食事例調査方法

2-2-1. マルチ式給湯機熱交換器銅管の腐食事例調査

1) 給湯システム

岐阜市所在の介護老人福祉施設に設置された、マルチ式給湯機使用の給湯システムと熱交換器の概要図、そしてそれらの調査部位を Fig. 2-1 に示す。マルチ式給湯機は給湯機が 6 機連結しており、1 機あたり熱交換器が 2 台装着され、循環給湯水温度は約 343

K で、ポンプは口径 20 mm、吐出量 56 L/min、全揚程 12.5m のものであった。なお、給湯機 1 機に流れる流量が 14 L/min 未満では熱交換器 1 台のみが運転し、14 L/min 以上では 2 台が同時かつ均等に運転する流量調整がなされていた。給湯用の補給水は地下水が用いられており、この地下水を汲み上げて高架水槽に貯水後、給湯水中の残留塩素濃度が 0.1 mg/L 以上 1 mg/L 以下となるように塩素系殺菌剤が添加され給湯システムの系内に送水された。

2) 熱交換器

給湯機内蔵の熱交換器にはりん脱酸銅 (JIS H3300 C1220 以後、銅管と記す) が使用されていた。またこの熱交換器本体に内径 12 mm の内面スズ被覆銅管が使用された給湯水が流入するパイプ (以後、入口パイプと記す) および熱交換器から給湯水が流出するパイプ (以後、出口パイプと記す) がろう付け接合されていた。さらに、熱効率を向上させるために出口パイプから入口パイプへ給湯水を流出させる目的で、内径 8.5 mm のステンレス鋼管 (以後、連絡管と記す) がろう付け接合されていた。

3) 調査箇所

使用期間約 5 年で漏洩が生じた熱交換器 (以後、使用済熱交換器と記す) および新品の熱交換器 (以後、未使用熱交換器と記す) の入口パイプおよび出口パイプの銅管ろう付け接合部および連絡管ろう付け接合部を主に調査した。さらに、連絡管からの出湯が入口パイプに垂直に衝突した部位 (以後、垂直衝突部と記す) について比較調査した。

3) 調査内容

熱交換器の各調査部位における内面および断面観察，走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ：S-4800，以後，SEMと記す）による表面観察をおこなった．また同装置に装着されたエネルギー分散型 X 線分析法（堀場製作所：EMAX EX-250，加速電圧 15 keV，以後 EDX と記す）を用いて表面組成分析もおこなった．

2-2-2. SUS304 配管の腐食事例解析

弊社社内事例 18 件⁴⁵⁾と 2000 年から 2015 年までの 16 年間に学術講演会で報告された SUS304 配管の腐食事例 10 件³⁷⁾⁻⁴⁰⁾，計 28 件について調査をおこなった．腐食事例の腐食部観察写真の一例を Fig. 2-2 に示す．調査対象とした 28 件の建物は全て給水および給湯設備を備えている建物である．調査は，給水および給湯設備の発生件数を腐食形態別，次に発生部位別（直管部と非直管部），および配管の内径別に分類した．内径の条件は，50 mm 以下（以後 50Su と記す）と 60 mm 以上（以後 60Su と記す）に大別した．そして腐食要因とされている残留塩素については，公益社団法人日本水道協会が公開している日本全国の水道水質データ⁴⁶⁾を統計的に整理した結果，国内の上水道における平均残留塩素濃度が 0.3～0.4 mg/L の範囲であったことから 0.4 mg/L 未満と 0.4 mg/L 以上に分類した．

2-3. 調査結果及び考察

2-3-1. マルチ式給湯機熱交換器銅管

1) 使用水水質

当該建物で使用されていた地下水の水質分析結果を Table 2-1 に示す．遊離炭酸が 20 mg/L と多く含まれ，pH が 6.4 と低い水質であった．

2) 内面および断面観察

熱交換器の各調査部位の内面および断面観察結果を Fig. 2-3 に示す．使用済熱交換器における各部位の内面状況は熱交換器銅管と出口パイプの接合部位では，銅管は薄紫色の表面を呈し，内面スズ被覆銅管は接合時の熱影響によって黒灰色，灰白色の表面を呈していた．入口パイプにおける連絡管接合部側の内面状況は黄褐色の表面を呈していた．反対側の垂直衝突部側でも，同様な表面を呈し，その一部で管肉厚を貫通していた．出口パイプでは黄白色の表面スケールが生成し，腐食は認められなかった．未使用熱交換器の銅管では褐色の表面を呈し，内面スズ被覆銅管ではろう付け接合部近傍の最大熱影響部で，黒灰色，次いで濃灰色，灰白色と，熱影響の度合いによって異なる表面を呈していた．この変色は表面の合金組成の違いによるものであった．各部位における表面状態は銅管と垂直衝突部を除き，使用済熱交換器の各調査部位と同様であった．

断面状況は銅管では凹凸が観察され，内面スズ被覆銅管では入口パイプおよび出口パイプとも，未使用熱交換器と同様，流れ方向に対して腐食の発生は見られなかった．一方，垂直衝突部では腐食形態から潰食とみられる断面状況が観察された．

3) EDX 分析結果

使用済熱交換器および未使用熱交換器の出口パイプにおける EDX 分析結果の一例として Fig. 2-4 および Fig. 2-5 に示す。また、Fig. 2-6 および Fig. 2-7 に内面スズ被覆銅管の他熱影響部位でのスズと銅の原子濃度に着目し、整理した結果を示す。使用済熱交換器のピークは未使用熱交換器のピークに比べ、スズの割合が小さくなる傾向にあった。これは実使用によってスズがスズ酸化物被膜(SnO_2)に変化したことによると考えられる。使用済熱交換器の入口パイプでは、連絡管装着部の最大熱影響部ではスズはほとんど検出されず、この部位から遠ざかって熱影響が小さくなるにしたがい、スズの濃度は 10%から 44%と増大していた。そして、出口パイプにおいても同様な結果であった。未使用熱交換器の入口パイプおよび出口パイプも同様にろう付け時の熱影響が大きい部位から小さい部位と遠くなるにつれて、スズの濃度は増大していた。一方、未使用熱交換器は使用済熱交換器と類似した分析結果であった。スズ濃度は 25%~100%であった。入口パイプの垂直衝突部近傍での EDX 分析結果は使用済熱交換器では Cu: 96%, Sn: 4%, 未使用熱交換器では Cu: 77%, Sn: 23%であった。

4) 銅管の耐食性

Fig. 2-8 に銅管の SEM 像を示す。使用済の SEM 像と断面状況において凹凸が観察され、使用水の pH が 6.4 と低かったことから、安定した銅酸化被膜が生成しにくく生じた全面腐食と考えられた。なお、流速は加速因子として作用したように見なされた。銅が安定した酸化皮膜を生成する pH は 6.5 以上であることが報告されていること⁴⁷⁻⁴⁹⁾から、対策として使用水の pH を上昇させ

ることが有効であると考えられる．そこで，実機対策としては，高架水槽内で散水をおこない，遊離炭酸の低減による pH の上昇が腐食抑制に有効なものであると考えられた．

5) 内面スズ被覆銅管の耐食性

内面スズ被覆銅管は垂直衝突部での潰食を除いて，他部位での腐食は認められなかった．このことからスズの存在によって良好な耐食性が得られている⁵⁰⁾ものと考えられた．

一方，垂直衝突部では潰食が生じていた．この潰食は金属間化合物が内径の小さい連絡管から内径の大きい内面スズ被覆銅管に給湯水が流出する際の圧力変動により発生したと推測される微細気泡，流速および pH が相まって，Fig. 2-9 に示すように合金化スズ膜が剥離して進行したのと考えられた．

6) 実機腐食対策

Fig. 2-10 に計算により求めた熱交換器実機使用時の熱交換器内流量と各配管の管内最大流速の関係を示す．内面スズ被覆銅管で流れ方向へ最大 2.1 m/s の流速では腐食は発生しておらず，本流速では良好な耐食性を有していることがわかった．垂直衝突部では最大流速は 4.1 m/s と計算で求められ，潰食が生じている．内面スズ被覆銅管は流速 10 m/s まで良好な耐食性を有することが報告されていることから⁵⁰⁾，本潰食は管径の変化によって発生する微細気泡が大きく関与しているものと考えられた．

実機での流速対策として，pH を上述のように散水をおこない，熱交換器の稼働台数を増やし，低流量化することが考えられた．潰食発生および内面スズ被覆銅管の耐食性に及ぼす微細気泡と

流速の影響について詳細な研究報告は見当たらないため、次章で検討した。

2-3-2. SUS304 配管

Fig. 2-11 に設備用途別および Fig. 2-12 に腐食の発生部位別の調査結果を示す。設備用途別では調査対象とした腐食事例 28 件中 21 件が給湯設備の事例であり、給水および給湯設備ともに孔食の発生件数が多かった。一方、発生部位別では 21 件が直管部の事例であり、孔食の発生件数が 14 件と多かった。Fig. 2-13 に配管の内径別の調査結果を示す。給湯設備では、50Su 以下での発生事例が多かった。一方の給水設備では、調査対象事例に不明が多く明確な傾向はわからなかった。なお、60 Su 以上に分類された事例でも同系統の 50 Su 以下の配管に腐食が生じていたことから、内径 50 Su 以下の事例がほとんどであったものと考えられる。Fig. 2-14 に残留塩素濃度別の調査結果を示す。給水設備では事例の約半数が 0.4 mg/L 以上の使用環境、給湯設備では約半数が 0.4 mg/L 未満の使用環境であった。

28 件の腐食事例を調査した結果、給水および給湯設備ともに孔食の割合が多く、50 Su 以下の直管部における事例が多かった。内径 50 Su 以下は、給湯管の枝管や返湯管として使用される管種であることもあり、その使用量も多い。そして内径が 50 Su から小さくなるにつれて使用量も多くなり、実際には本調査件数よりも多いことが予想された。

50 Su 以下に多かった理由としては、直管は平板の原材料を円

周方向に曲げ加工した後，溶接して製造される．SUS304 材は，オーステナイト系ステンレスに区分され，応力の影響により組織の一部がマルテンサイト系ステンレス組織に変態する加工誘起マルテンサイト変態と呼ばれる現象を生じることが知られている⁵¹⁻⁵³⁾．直管は，曲げ加工時の曲げ応力の影響により加工誘起マルテンサイトが生じるとともに，内径が小さくなるほど曲率半径が小さくなり曲げ応力が大きくなるため，加工誘起マルテンサイトの生成量が多くなる⁵¹⁾ことが予想された．それによって表面皮膜の生成，すなわち耐食性に対しても影響しているものと考えられた^{52,53)}．

さらに残留塩素濃度については，給水設備では濃度の高いところで発生し，給湯設備では濃度が低くても発生しているということから，水温と残留塩素濃度の依存性が耐食性に影響を及ぼしているものと考えられた．

本章で得られた，加工誘起マルテンサイト変態の生成および残留塩素濃が SUS304 配管の耐食性に及ぼす影響について，第 5 章で調査をおこなった．

2-4. 小括

本章では，地下水使用下でのセントラル給湯システムにおけるマルチ式給湯機用熱交換器配管および給水および給湯設備に使用される SUS304 配管の腐食事例について調査をおこなった．得られた知見は以下のとおりである．

(1) 熱交換器銅管では，SEM 像と断面状況から全面腐食の形態が

認められた．内面スズ被覆銅管では，垂直衝突部以外では腐食の形態は認められなかったが，垂直衝突部では管肉厚を貫通した潰食が観察された．

(2) 熱交換器銅管の腐食は循環給湯水の低 pH と管内流速が相まって生じたものと考えられた．内面スズ被覆銅管の潰食は圧力変動により発生したと推測される微細気泡，流速および pH が相まって生じたものと考えられる．

(3) SUS304 配管の腐食は，残留塩素濃度 0.4 mg/L 以下の使用環境，また給湯設備に使用された 50Su 以下の直管部における孔食事例が多かった．

本章で得られた知見を基に，第 3 章および第 4 章で給湯機熱交換器銅管の腐食対策について，そして第 5 章で SUS304 配管の耐食性について調査をおこなった．

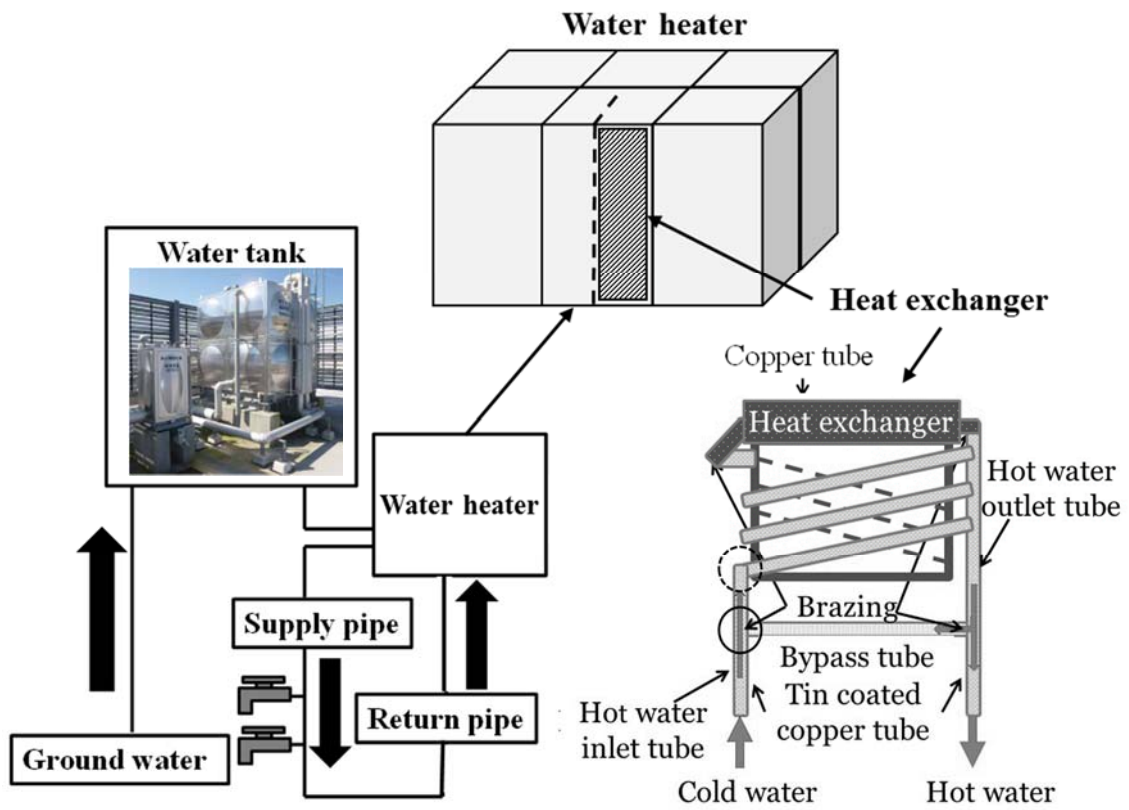


Fig. 2-1 Detail of multi copper heat exchanger tubes of water heater and survey sites of heat exchanger.

Table 2-1 Water quality of test water.

pH (25℃)	[-]	6.4
Electric conductivity	[mS/m]	10.8
Acid consumption (pH4.8)	[mg CaCO ₃ /L]	27
Cl ⁻	[mg/L]	<5
SO ₄ ²⁻	[mg/L]	<10
Total hardness	[mg CaCO ₃ /L]	37
Calcium hardness	[mg CaCO ₃ /L]	26
SiO ₂	[mg/L]	20
Fe	[mg/L]	<0.1
Cu	[mg/L]	<0.01
NH ₄ ⁺	[mg/L]	<0.1
Free carbon dioxide	[mg/L]	20

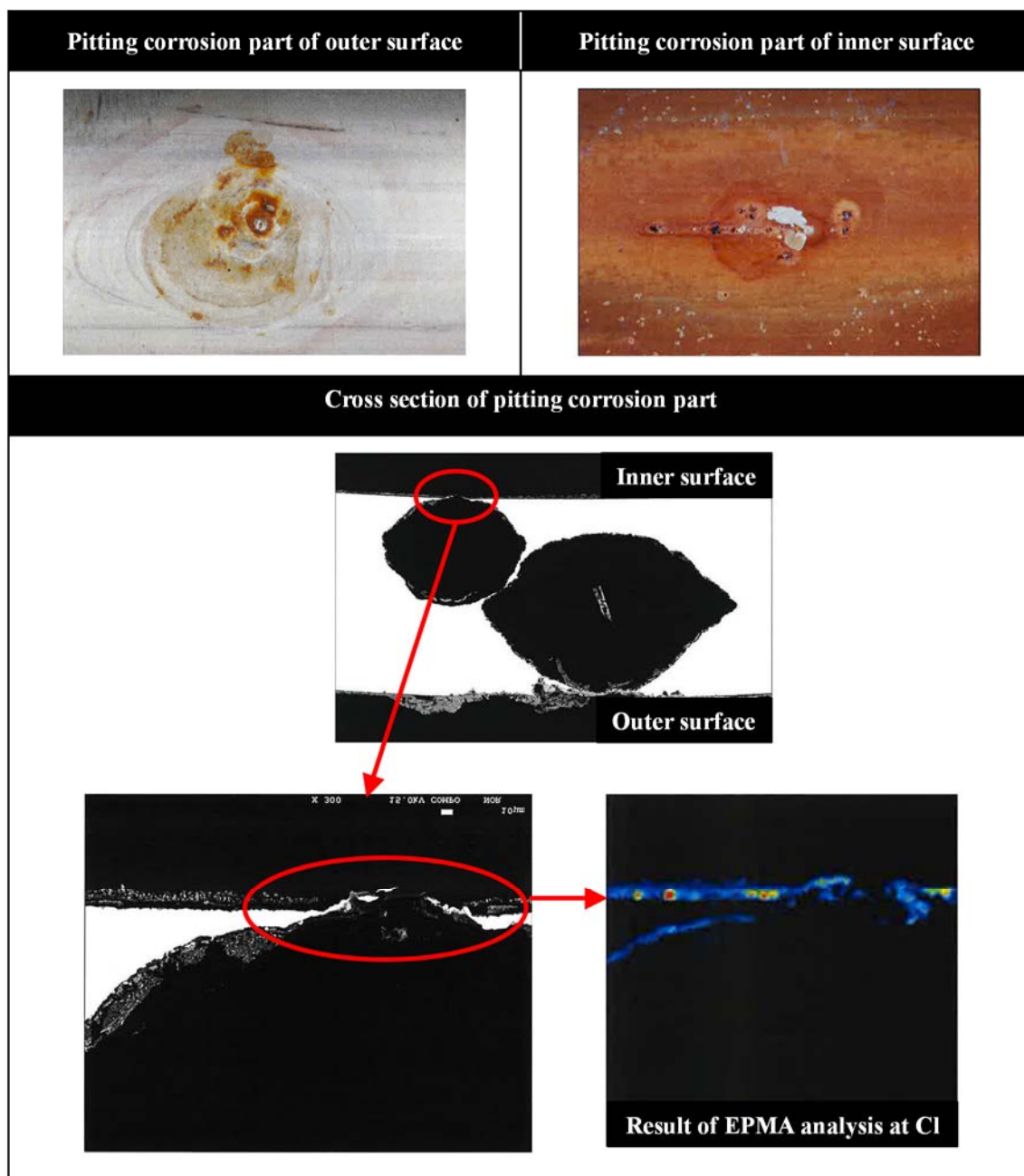


Fig. 2-2 An example of pitting corrosion part of a corrosion case.

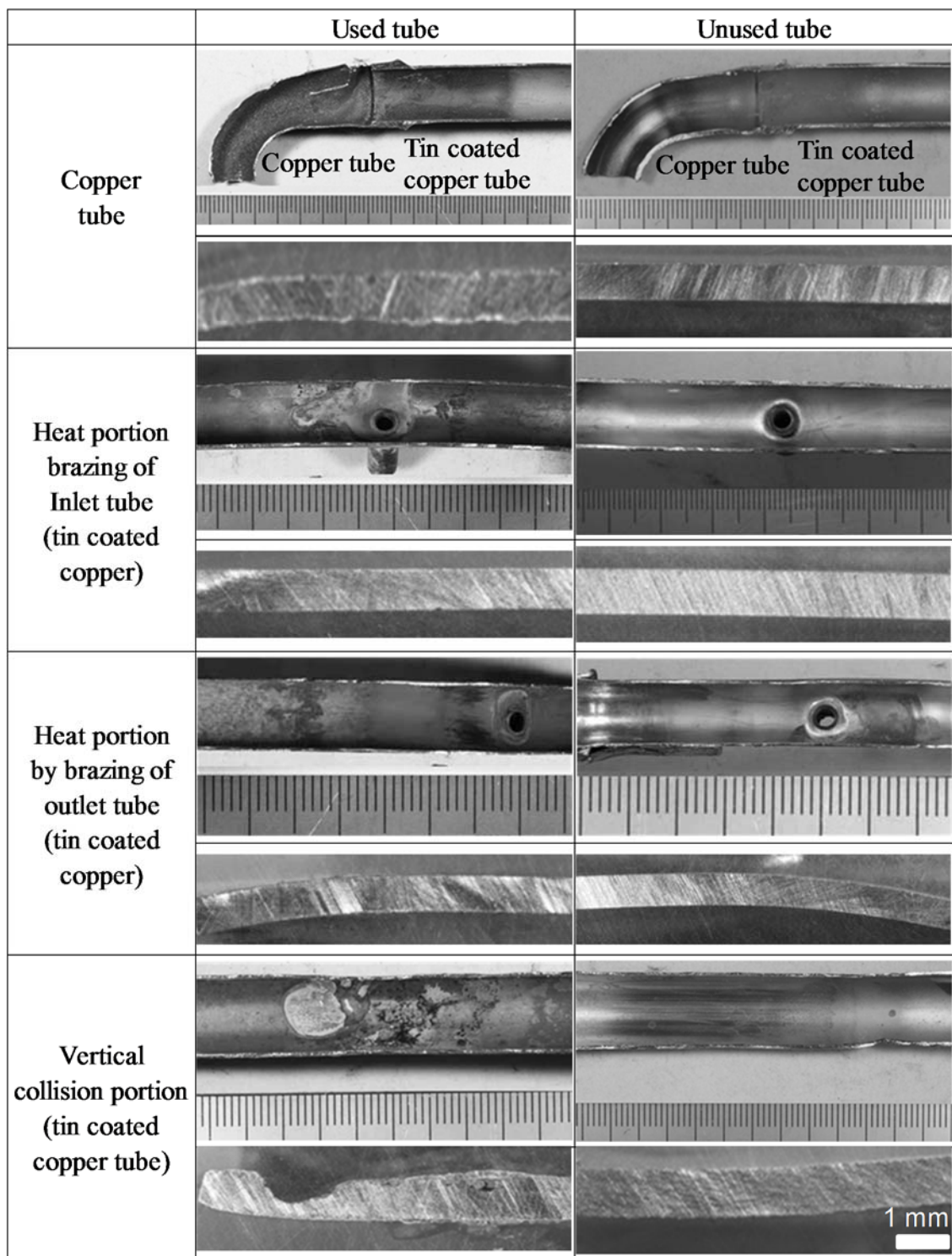


Fig. 2-3 Observation of the inner surface and the cross section of investigation heat exchanger tubes.

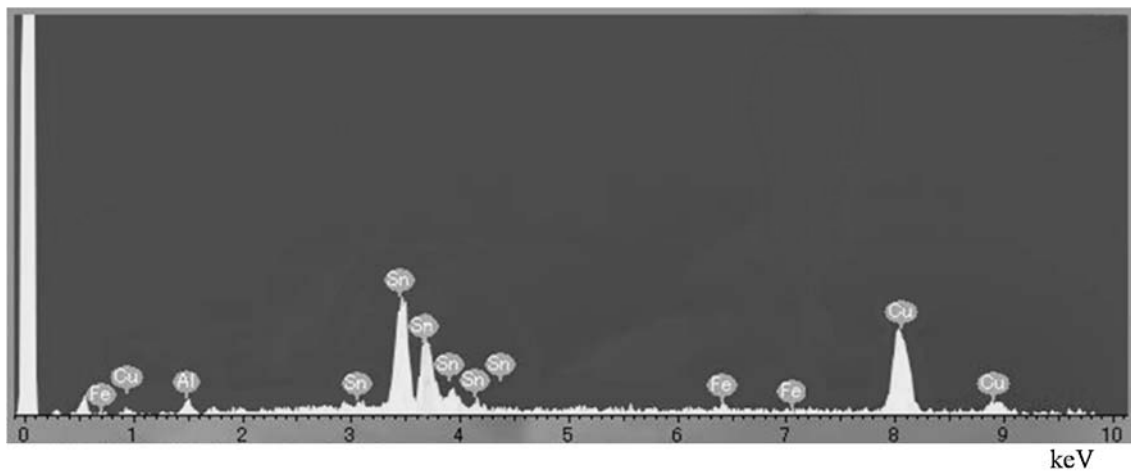


Fig. 2-4 Results on EDX analysis of used outlet side tin coated copper tube.

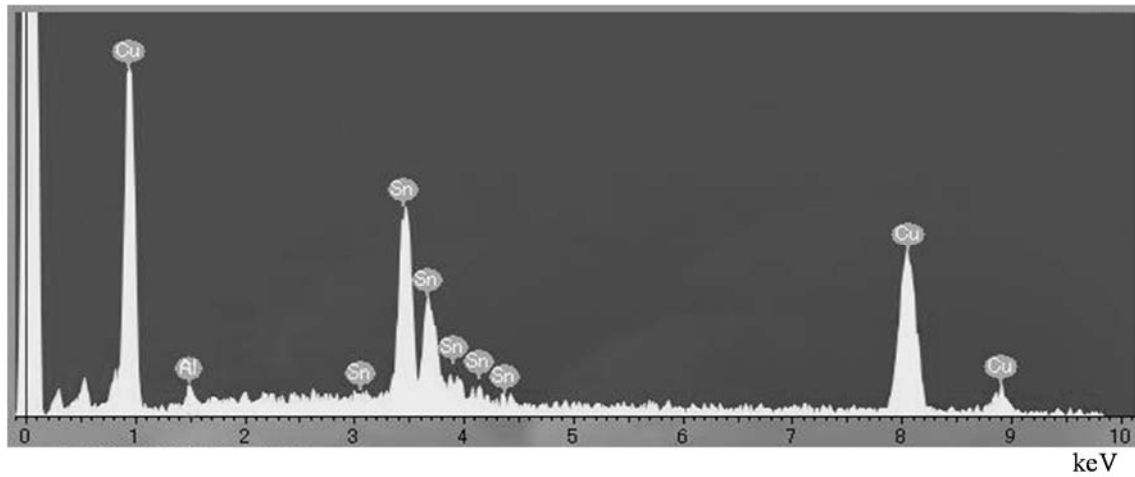


Fig. 2-5 Results on EDX analysis of the unused outlet side tin coated copper tube.

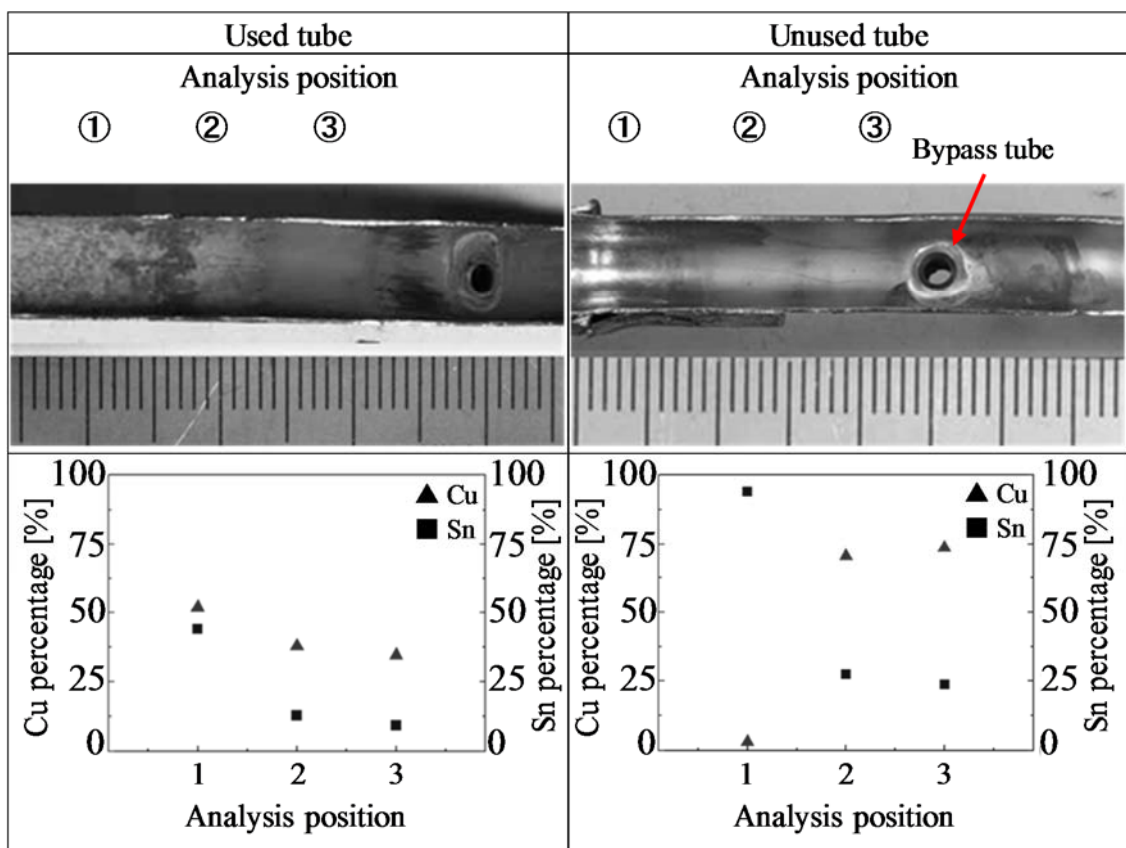


Fig. 2-6 Analysis position of the inner surface of the inlet side tin coated copper tube and results on EDX analysis.

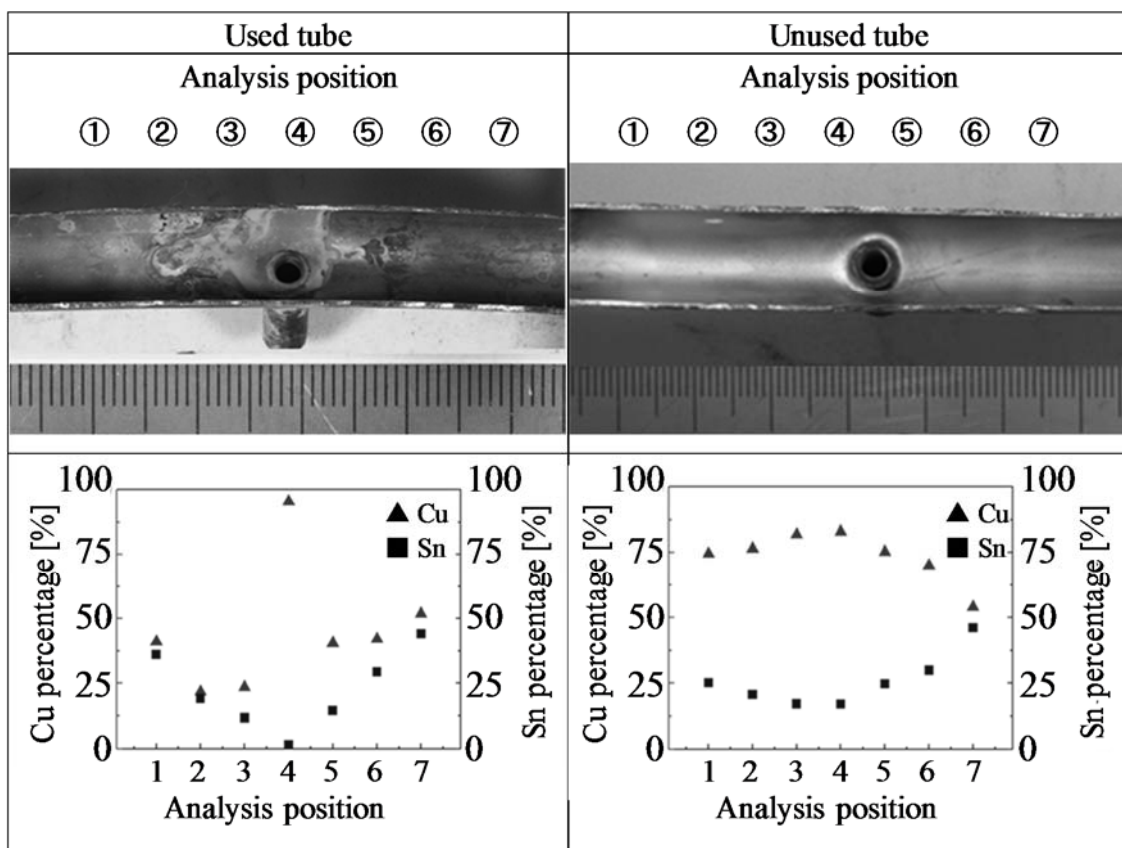


Fig. 2-7 Analysis position of the inner surface of the outlet side tin coated copper tube and results on EDX analysis.

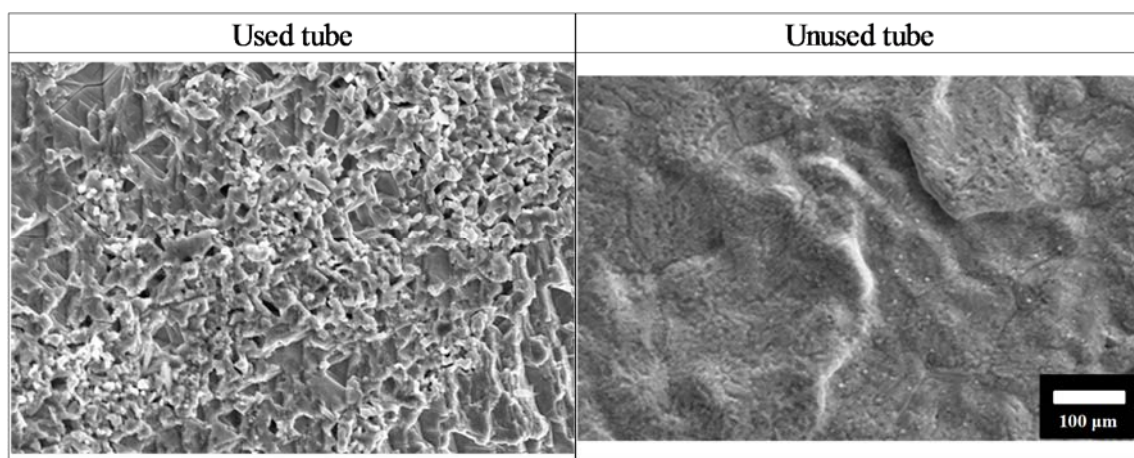


Fig. 2-8 SEM images of copper tube.

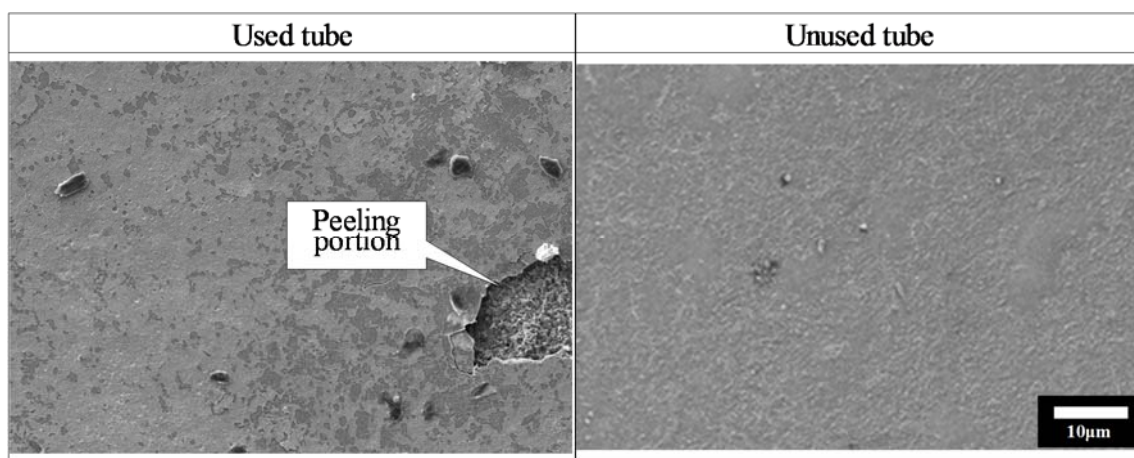


Fig. 2-9 SEM images of tin coated copper tube near by leakage.

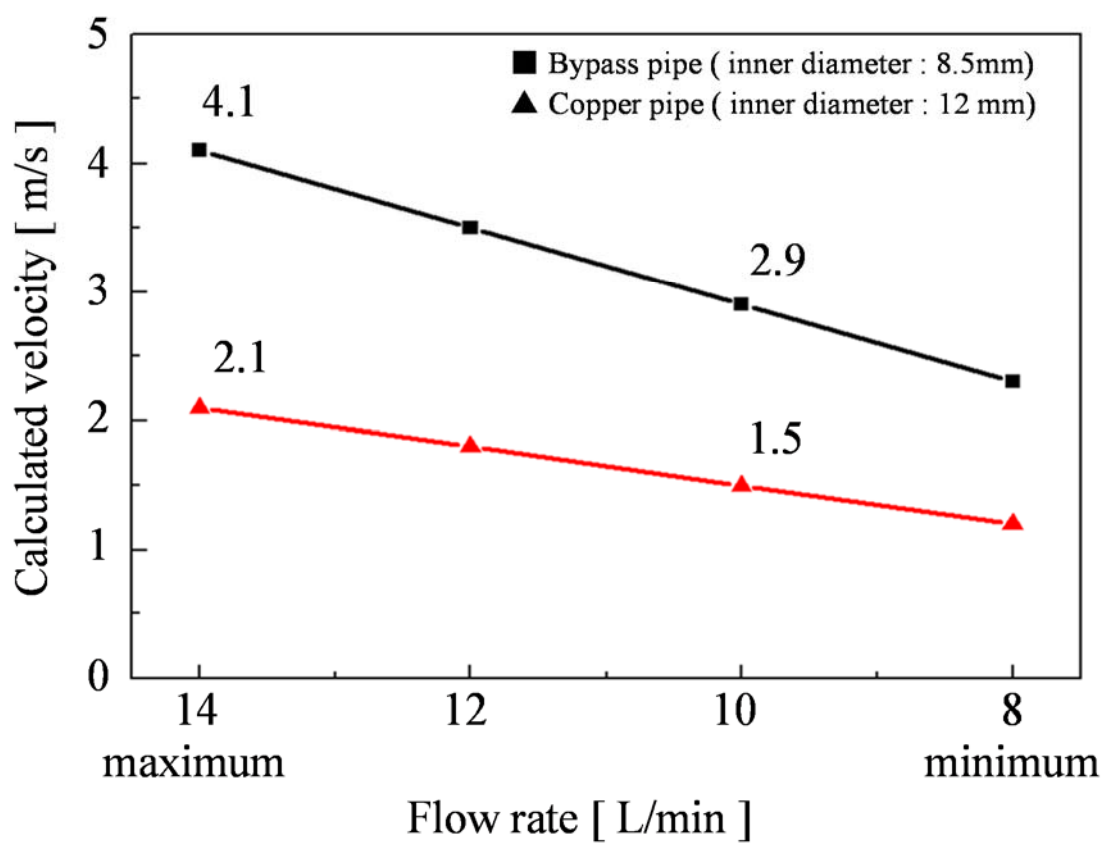


Fig. 2-10 Relationship between flow rate and calculated velocity.

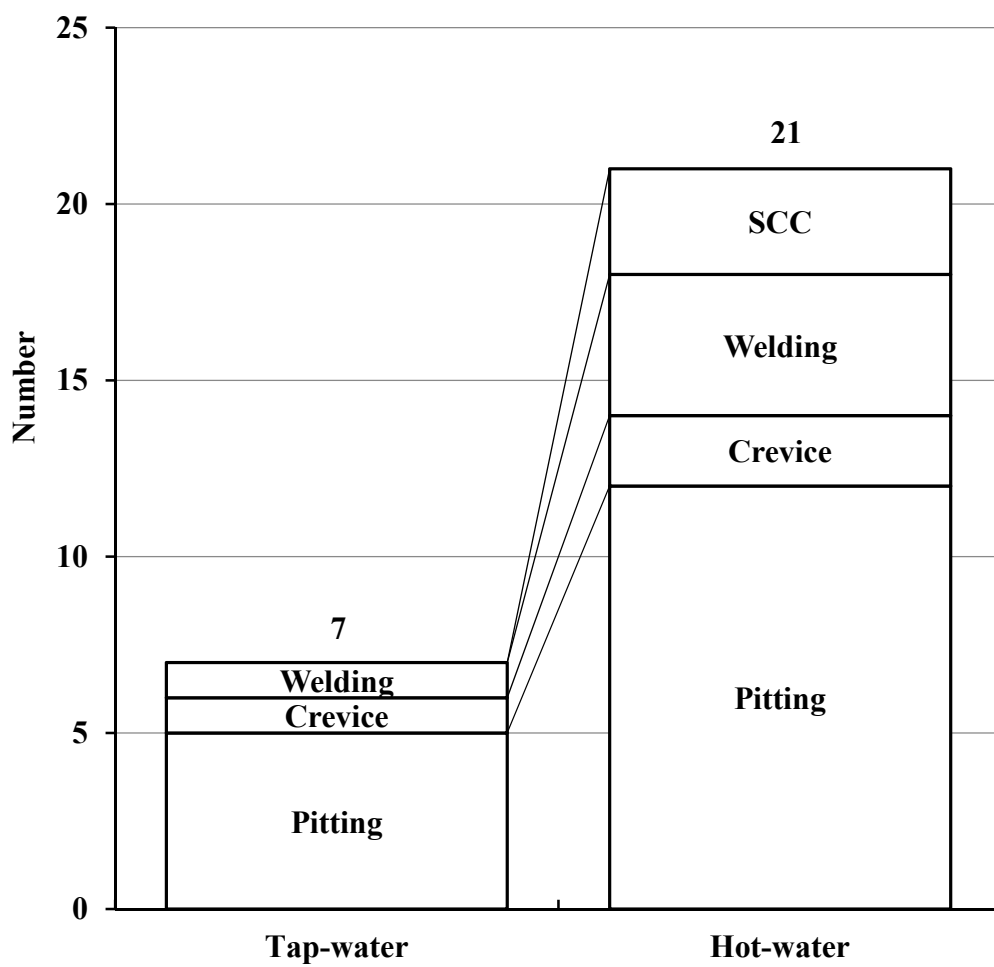


Fig. 2-11 Comparison of corrosion form in tap water and hot water supply system used stainless steel type 304 pipes.

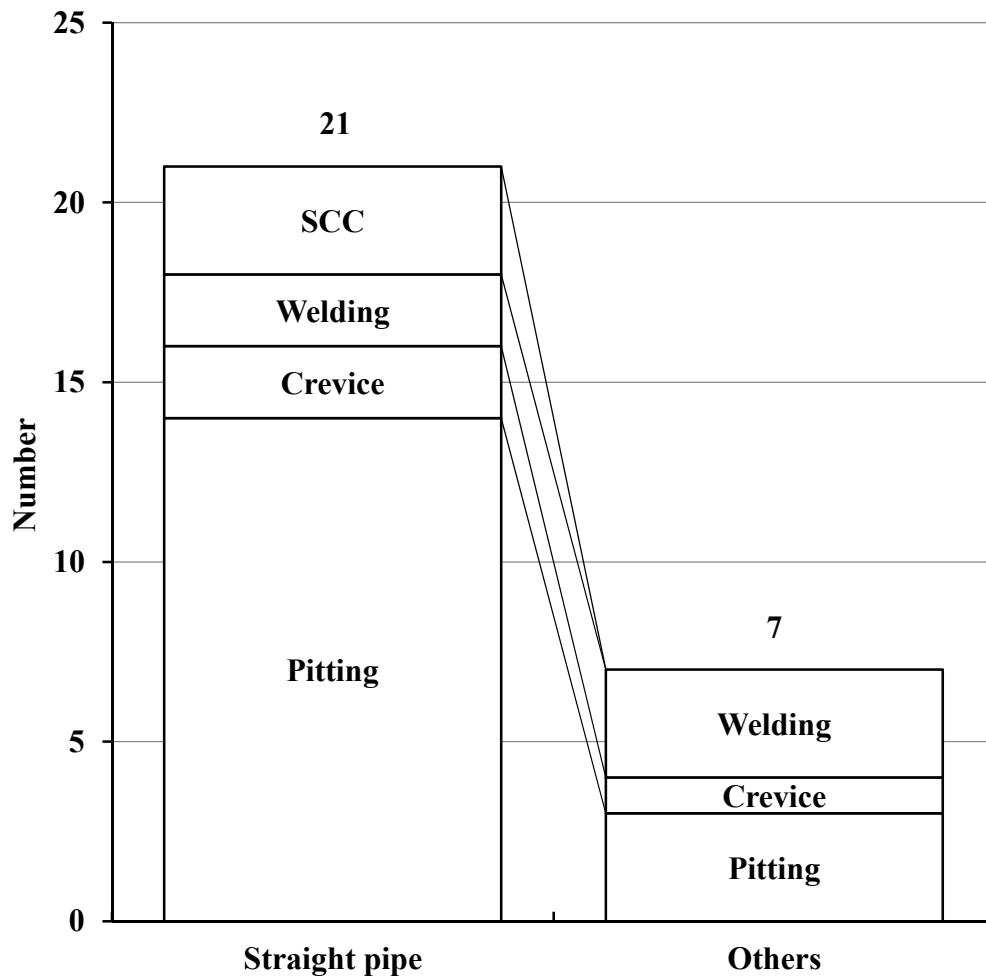


Fig. 2-12 Comparison of position at corrosion occurrence in tap water and hot water supply system used stainless steel type 304 pipes.

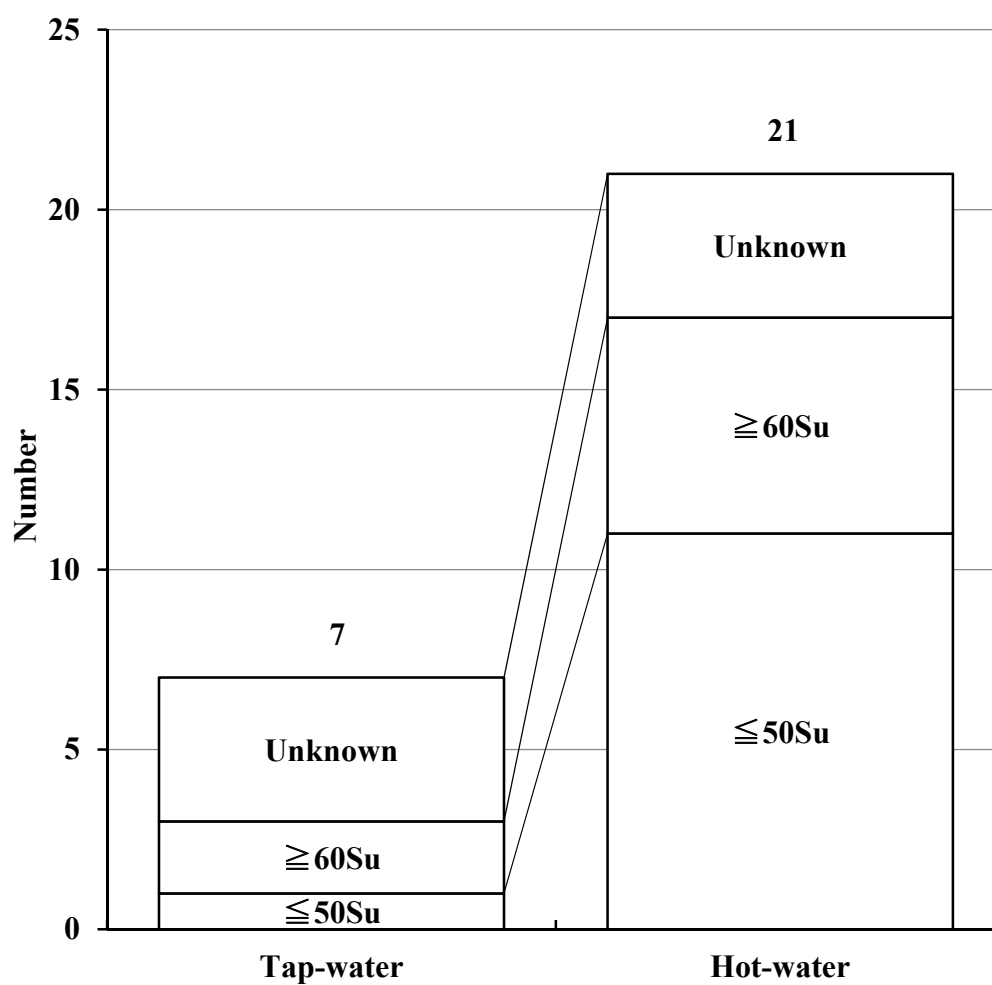


Fig. 2-13 Comparison of the inner diameter at corrosion occurrence in tap water and hot water supply system used stainless steel type 304 pipes.

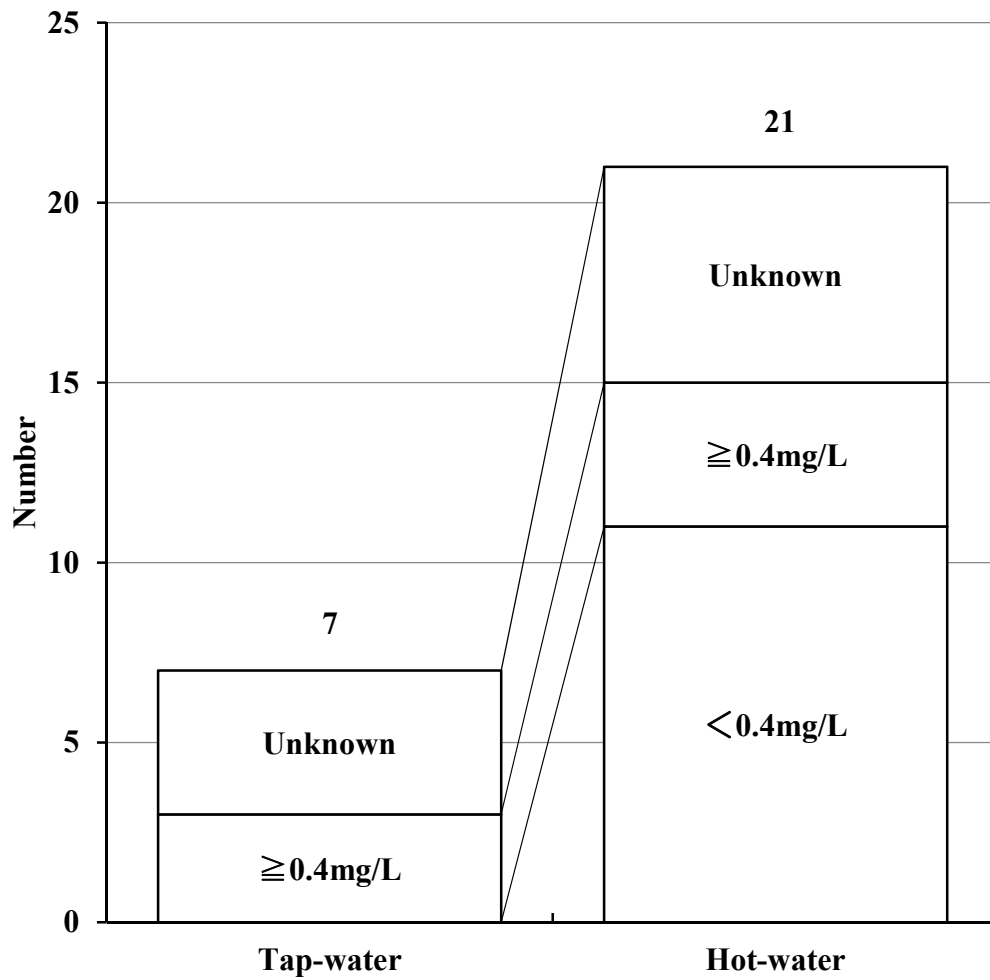


Fig. 2-14 Comparison of the residual chlorine concentration at corrosion occurrence in tap water and hot water supply system used stainless steel type 304 pipes.

参考文献

- 1) 鈴木忍，山田豊，河野浩三，渥美哲郎：材料と環境，**54** (2005), 20.
- 2) 鈴木忍，渥美哲郎，山田豊，河野浩三：銅と銅合金，**41** (2002), 148.
- 3) 山田豊，河野浩三，鈴木忍，渥美哲郎：材料と環境，**48** (1999), 647.
- 4) M. F. Obrecht : *Corrosion*, **18** (1962), 189t.
- 5) 松島俊久：防食技術，**39** (1990), 484.
- 6) 山田豊：材料と環境，**50** (2001), 88.
- 7) 山田豊，河野浩三，渥美哲郎：伸銅技術研究会誌，**36** (1997), 154.
- 8) 山田豊，河野浩三，渥美哲郎：住友軽金属技報，**38** (1997), 568.
- 9) 山手利博，大久保泰和，表幸雄，山田豊，河野浩三：銅と銅合金，**48** (2009), 171.
- 10) 鈴木忍，山田豊，河野浩三：材料と環境，**58** (2009), 99.
- 11) 河野浩三，鈴木忍：住友軽金属技報，**54** (2013), 51.
- 12) 馬場晴雄，小玉俊明，藤井哲雄，久松敬弘：防食技術，**30** (1981), 113.
- 13) 馬場晴雄，小玉俊明，藤井哲雄，久松敬弘：防食技術，**30** (1981), 161.
- 14) 佐藤史郎，源堅樹，関 邦彰，山本博司，滝沢与司夫，岡田三

- 郎，山内重徳，久松敬弘，鈴木一郎，藤井哲雄，小玉俊明，馬場晴雄，縄田喜一：防食技術，**31** (1982), 3.
- 15) 馬場晴雄，小玉俊明，藤井哲雄：防食技術，**34** (1985), 10.
- 16) 山本博司，国枝博，太田裕二，篠原義治：伸銅技術研究会誌，**24** (1985), 133.
- 17) 笠原晃明，小向茂：防食技術，**36** (1987), 492.
- 18) 笠原晃明，小向茂，藤原宗：防食技術，**37** (1988), 423.
- 19) 笠原晃明：材料と環境，**40** (1991), 506.
- 20) 小向茂，笠原晃明：材料と環境，**43** (1994), 200.
- 21) E. Mattson, A. M. Fredriksson : *British, Corrosion Journal*, **3** (1968), 246.
- 22) ASTM : *Pitting Corrosion in Copper Tubes in Cold Water Service*, **STP576** (1976), 155.
- 23) H. S. Campbell : *Water Treatment and Examination*, **20** (1971), 11.
- 24) M. F. Obrecht : *Corrosion*, **18** (1962), 189t
- 25) L. Knutsson, E. Mattsson, B. E. Ramberg : *British, Corrosion Journal*, **7** (1972), 208.
- 26) 辻川茂男，石原靖子，篠原正：材料と環境，**42** (1993), 20.
- 27) 東茂樹，幸英昭，村山順一郎，工藤赳夫：防食技術，**39** (1990), 603.
- 28) 渡辺孝仁，小向茂：材料と環境，**46** (1997), 783.
- 29) 西川光昭，原田和加大，足立俊郎，名越敏郎：日新製鋼技報，**77** (1998), 25.
- 30) 三浦実，小川和博：溶接学会論文集，**57** (1988), 421.

- 31) A. Garner : *Material Performance*, **21** (1982), 9.
- 32) B. Lundqvist, P. Norberg, K. Olsson : *Proceeding in Duplex Stainless Steel '86*, 16 (1986)..
- 33) T. Fukuda, M. Shimazaki : *Proceeding in Duplex Stainless Steel '86*, 363 (1986).
- 34) J. R. Kearns : *Corrosion '85*, Boston (1985) , 50.
- 35) R. K. Wilson, D. B. Anderson : *Corrosion '83*, Houston (1983), 193.
- 36) ステンレス協会編 : 改訂版 建築用ステンレス配管マニュアル (ステンレス協会, 2011), ステンレス協会.
- 37) 中島博志 : 材料と環境 2005 講演集, A-115 (腐食防食協会, 2005).
- 38) 山手利博 : 材料と環境 2008 講演集, D-306 (腐食防食協会, 2008).
- 39) 細谷清, 高田康治, 中村慎二 : 材料と環境 2008 講演集, D-307 (腐食防食協会, 2008).
- 40) 高田康治, 小倉利之, 細谷 清 : 材料と環境 2012 講演集, C-308 (腐食防食協会, 2012).
- 41) 中田潮雄 : 材料と環境, **48** (1999), 500.
- 42) A. Cantor, J. Park : *American Water Works Association*, May, 2003.
- 43) Erin D. Mackey, Thomas F. Seacord : *American Water Works Association*, May, 2017.
- 44) C. M. B. Martins, J. L. Moreira, J. I. Martins : *Engineering*

- Failure Analysis*, **39** (2014), 65.
- 45) ダイダン株式会社 : ダイダン社内報告 (ダイダン株式会社, 2001～2015).
- 46) 公益社団法人日本水道協会 HP : 水道水質データベース
<http://www.jwwa.or.jp/mizu/>
- 47) 小玉俊明, 藤井哲雄, 馬場晴雄 : 防食技術, **30** (1981), 462.
- 48) 腐食防食協会編 : 金属の腐食・防食 Q&A コロージョン 110 番 (1988), 8, 丸善.
- 49) 山田豊, 伊藤順一, 渥美哲郎, 永田公二 : 伸銅技術研究会誌, **34** (1995), 107.
- 50) 渥美哲郎, 山田豊, 伊藤順一, 永田公二 : 伸銅協会研究会誌, **33** (1994), 48.
- 51) ステンレス協会編 : ステンレス鋼便覧第 3 版, (1995), 417, 日刊工業新聞社.
- 52) 上出英彦, 菅原英夫 : 日本金属学会誌, **41** (1977), 528.
- 53) 砂田聡, 前里英俊, 横井由雄, 能登谷久公, 佐貫須美子, 新井甲一 : 日本金属学会誌, **54** (1990), 1078.

第 3 章

給湯機熱交換器用銅管の防食に関する研究

3-1. はじめに

近年，病院や老人福祉施設，あるいはホテル等の給湯使用量の多い施設では，第 1 章で述べたように，エネルギー使用量削減や機器占有面積等の関係から給湯ボイラーに代わって複数台の給湯機を連結したマルチ式給湯機を用いたセントラル給湯システムが採用されるようになってきた¹⁾．従来の給湯システムと比較して事例数は少ないが使用環境，特に水質によっては給湯機内の熱交換器用銅管に腐食を経験するようになった²⁾．第 2 章では，腐食により漏洩が生じたマルチ式給湯機熱交換器用銅管の腐食事例を調査した．その結果，①原水として用いる地下水の pH が 6.4 と低いこと，②配管内流速および③配管内の圧力変動により発生する微細気泡の 3 要因のうち 2 つあるいは 3 つの相乗作用によって，熱交換器用銅管および内面スズ被覆銅管に腐食が発生することを報告した．その対策としてこれら発生要因のうち，環境因子である地下水を高置水槽内で散水処理し，遊離炭酸を低減することによる pH 中性化の有効性を提案した²⁾．本章では，前章で提案した pH 中性化の腐食抑制効果について，腐食調査をおこなった実機給湯システムで調査し，給湯システム全体での防食対策を検討した．

3-2. 試験方法

3-2-1. 給湯システムおよび熱交換器概要

岐阜市所在の介護老人福祉施設に設置されたマルチ式給湯機を使用したセントラル給湯システムと熱交換器の概要図を Fig.

3-1 に示す．マルチ式給湯機は給湯機が 6 機連結しており，1 機あたり熱交換器が 2 台装着され，循環給湯水温度は約 343 K で，ポンプ口径は 20 mm，吐出量 56 L/min，全揚程 12.5 m のものであった．また，給湯機内の熱交換器は 1 台当たり 14 L/min を上限として，上限値未満では熱交換器 1 台が運転し，上限値を超えると 2 台が同時かつ均等な流量で運転される流量制御方式が用いられていた．また，各給湯機の運転時間のばらつきを少なくするため，全ての給湯機が均等に稼動するようにシーケンス制御されていた．

給湯機内臓の熱交換器にはりん脱酸銅（JIS H3300 C1220）が使用されていた．また，熱交換器本体には給湯水が流入する内径 11.5 mm の内面スズ被覆銅管（以後，返湯管と記す）および給湯水が流出する内径 12.8 mm の内面スズ被覆銅管（以後，出湯管と記す）がろう付け接合されていた．さらに両配管の間には内径 4 mm のステンレス鋼管（以後，連絡管と記す）が溶接接合されており，熱交換器で加熱された給湯水の一部が出湯管から返湯管へ流れる構造となっていた．

3-2-2. 使用地下水水質および遊離炭酸の低減方法

原水である使用地下水の水質分析結果を Table 3-1 に示す．この使用地下水は遊離炭酸が 20 mg/L と多く含まれ，pH が 6.4 と低い水質であった．第 2 章の提案に基づき，汲み上げた地下水を高置水槽に貯水する際に散水することで遊離炭酸を除去し，pH を 6.4 から 7.0 に上昇させた．散水は高置水槽の揚水配管の先端に

VP40（外径 48 mm，肉厚 3.6 mm）の散水管を設置しておこなった． Fig. 3-2 に散水管の概略図を示す．散水管には孔からのシャワー流速が 10 m/s となるようにポンプ能力と水槽容量を基に散水管長さを勘案して，孔径 3 mm の孔を 30 個設けた．また，残留塩素濃度が 0.1 mg/L 以上および 1.0 mg/L 以下となるように塩素系殺菌剤を添加した使用地下水を実機給湯システム内に給水し，循環した．

3-2-3. 調査熱交換器

調査は散水開始後 10 ヶ月，15 ヶ月および 24 ヶ月実機使用後の熱交換器でおこなった．調査部位は第 2 章の事例調査と同一の①返湯管と出湯管をつなぐ連絡管から返湯管に流入する給湯水が衝突する部位（以後，垂直衝突部および No. 1 と記す）および②出湯管の熱交換器接合部の銅管（以後，銅管および No. 2 と記す）である．これらの調査管の各調査部位について内面観察およびデジタルマイクロスコープ（Leica：DVM5000）を用いて断面観察をおこなった．

3-3. 試験結果および考察

3-3-1. スズ被覆銅管の耐食性

Fig. 3-3 に内面スズ被覆銅管の垂直衝突部（No. 1）での内面および断面観察結果の経時変化を示す．散水後 10 ヶ月および散水後 15 ヶ月の表面には斑点状の灰白色変色部がわずかにみられたが，断面状況からその下での腐食は認められなかった．散水後 24

ヶ月の管内表面は淡緑色を呈し、緑色のスケールが確認されたが、断面観察結果からその下での腐食の進行はみられなかった。使用期間に関わらず、内面スズ被覆銅管には、いずれも腐食の進行が認められなかったことから散水处理による pH の中性化は内面スズ被覆銅管の防食対策として有効であるものと考えられる。

3-3-2. 銅管の耐食性

Fig. 3-4 に銅管（No. 2）の内面および断面観察結果の経時変化を示す。散水後 10 ヶ月、散水後 15 ヶ月および散水後 24 ヶ月の試料は、いずれも管内表面は淡紫茶色を呈し、肌荒れや凹凸はみられなかった。断面観察結果より、散水後 10 ヶ月の内面表層は比較的平坦であり、顕著な腐食の進行はみられなかったが、散水後 15 ヶ月および散水後 24 ヶ月では管内面表層全体に 5～10 μm 深さの軽微な潰食が生じていた。Fig. 3-5 に a)散水後 24 ヶ月および b)散水前 14 ヶ月、散水後 10 ヶ月の計 24 ヶ月使用した熱交換器の内面および断面観察結果の比較を示す。b)の内面には管内表面上に凹凸がみられ、緑色のスケールが生じていた。断面状況は両試料とも数十 μm 深さの潰食進行面が観察された。銅の安定した酸化皮膜が成長する pH の下限値は 6.5 といわれており³⁻⁵⁾、それを下回る pH 6.4 であった散水前の使用期間があったことから、この低 pH が影響していたものと考えられる。a)と b)を比較すると、b)に比べ、a)の方が軽微な潰食であった。しかし、Fig. 3-4 の No. 2 の観察結果に示すように、散水後のみの使用であっても使用期間が 10 ヶ月から 24 ヶ月と長期間になるにつれて、軽微な潰

食が進行していることから，銅管の潰食には低 pH 以外の要因である流速および圧力変動により発生する微細気泡が影響しているものと考えられる⁶⁻¹⁵⁾。

3-3-3. システム全体での防食対策

前節の調査結果から pH 中性化による潰食対策の有効性は確認されたが，銅管の潰食に対しては不十分であり配管内流速および圧力変動により発生する微細気泡に対する対策も必要であると考えた。

Fig. 3-6 に熱交換器の返湯管と出湯管の流量と流速の関係を試算した結果を示す。熱交換器の最大流量となる 14 L/min の場合，返湯管は 2.25 m/s，出湯管は 1.81 m/s の流速となる。銅管の潰食防止管内流速は 1.5 m/s 以下が推奨されており¹⁶⁾，Fig. 3-6 より返湯管および出湯管の管内流速が 1.5 m/s 以下となる最大流量は 8 L/min となる。従って，熱交換器 1 台あたりの最大流量を 14 L/min から 8 L/min にするために，給湯機 1 機あたりの熱交換器を現状の 2 台から 4 台に増設することが有効と考えられる。

また，流速および圧力変動により発生する微細気泡に対する対策として考えられる給湯システムの概略図を Fig. 3-7 に示す。Fig. 3-1 に示した現在のシステム内に貯湯槽を設置することにより，給湯機にかかる負荷は貯湯槽内の給湯水を加温する負荷のみとなることから給湯機自体の負荷を軽減することができる。さらに，補給水は貯湯槽内の給湯水との混合により加温されることで遊離炭酸は気水分離し，貯湯槽のエア抜き弁から除去することによ

り遊離炭酸のさらなる低減が期待される．従って，Fig. 3-7 に示した給湯システムは，熱交換器内の銅管および内面スズ被覆銅管の腐食の要因として考えられた，①原水として用いる地下水の pH が 6.4 と低いこと，②流速および③圧力変動により発生した微細気泡の 3 つの要因についての対策として有効であると考えられる．この給湯システムによる防食効果について，引き続き実機給湯システムにおいて調査をおこなう予定である．さらに，貯湯槽が設置面積およびコスト等の関係から設置が困難あるいは水道法により散水での遊離炭酸除去が不可能な場合の対策として，銅管に代替する Cu-Sn-Zr 系合金の適用について検討をおこなった．その Cu-Sn-Zr 系合金の適用に関する研究成果については第 4 章で述べる．

3-4. 小括

本章では，マルチ式給湯機を使用している実機設備での実機通水試験により，第 2 章で提案した使用地下水の散水处理による pH 中性化の給湯機用熱交換器に対する腐食抑制効果を明らかとし，システム的な防食対策について調査した．得られた知見は次のとおりである．

(1) 散水後に設置された銅管および内面スズ被覆銅管ともに使用

地下水の pH の中性化による腐食抑制効果を確認した．

(2) 散水後に設置された熱交換器用銅管に生じた軽微な潰食は，

pH 以外の要因である流速および圧力変動により発生した微細気泡の影響であると考えられる．

- (3) 流速の影響を抑制するためには，給湯機 1 台あたりの熱交換器を 2 台から 4 台に増設し，1 台あたりの最大流量を 14 L/min から 8 L/min に減らすことが有効であると考えられる．
- (4) 圧力変動による微細気泡および給湯器用熱交換器の負荷軽減のためには，従来のシステムに貯湯槽を設置したシステムの運用が有効であると考えられる．

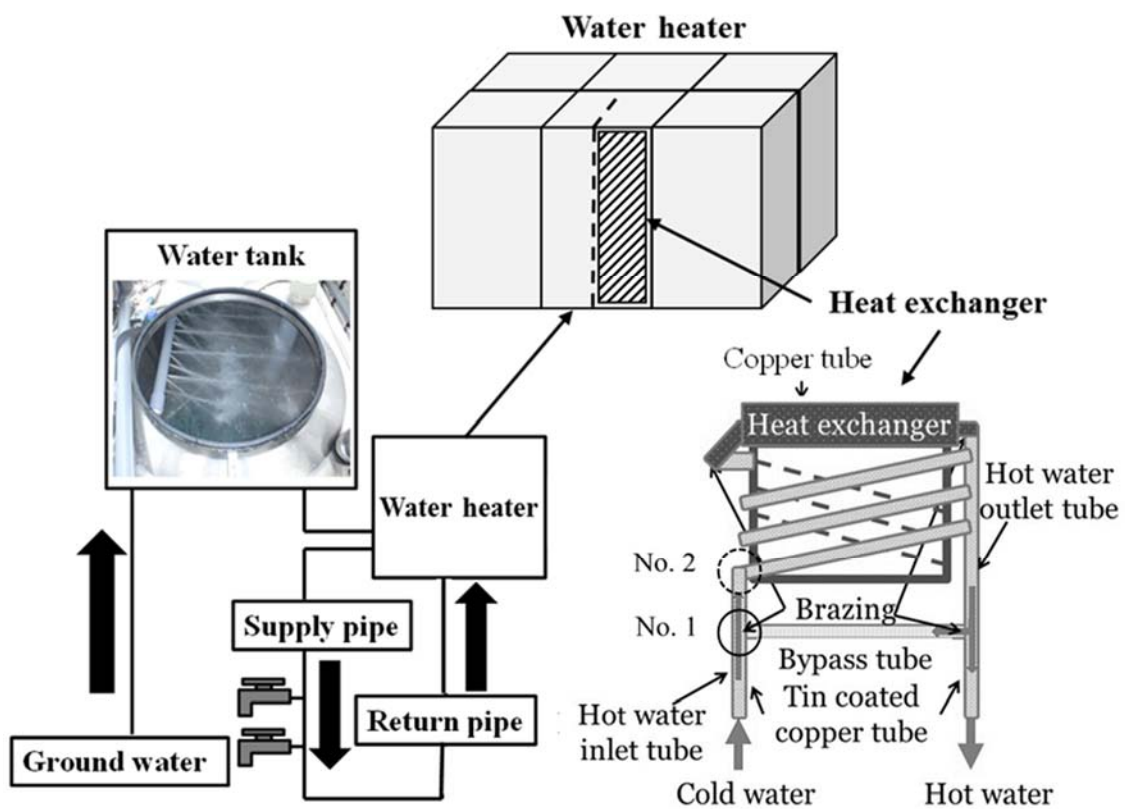
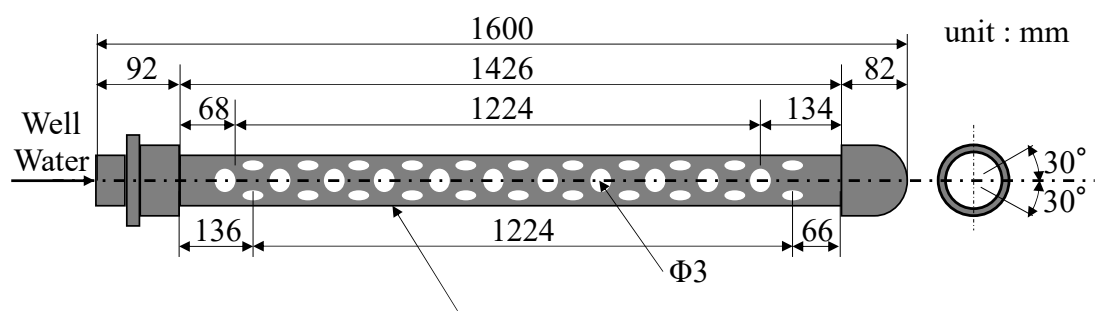


Fig. 3-1 Schematic diagram of multiple circulated hot water supply system and details of investigated site on heat exchanger tubes of water heater.

Table. 3-1 Water quality of test water.

pH (25°C)	[-]	6.4
Electric conductivity	[mS/m]	10.8
Acid consumption (pH4.8)	[mg CaCO ₃ /L]	27
Cl ⁻	[mg/L]	<5
SO ₄ ²⁻	[mg/L]	<10
Total hardness	[mg CaCO ₃ /L]	37
Calcium hardness	[mg CaCO ₃ /L]	26
SiO ₂	[mg/L]	20
Fe	[mg/L]	<0.1
Cu	[mg/L]	<0.01
NH ₄ ⁺	[mg/L]	<0.1
Free carbon dioxide	[mg/L]	20



Unplasticized poly vinyl chloride pipes for water supply (JIS K 6742)

Fig. 3-2 Schematic diagram of sprinkling tube.





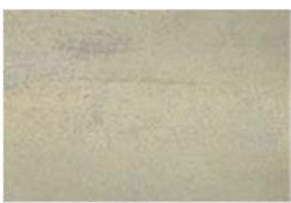
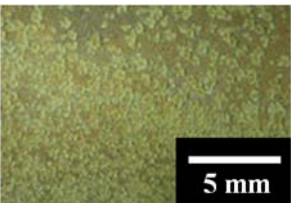


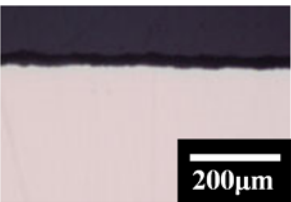
No.1	10 months	15 months	24 months
Inner surface			
			
Cross section			

Fig. 3-3 Observation of the surface and the cross section for No.1 which is vertical impact part on tin coated copper tubes.

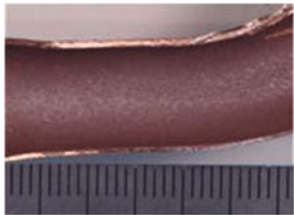
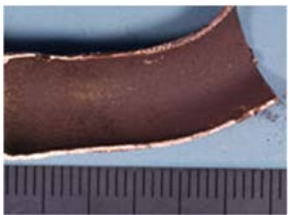

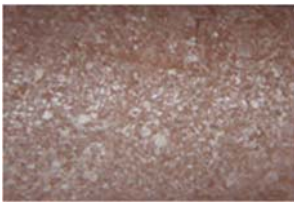

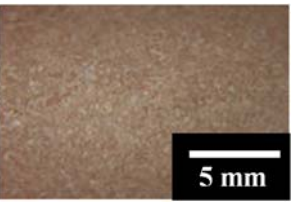
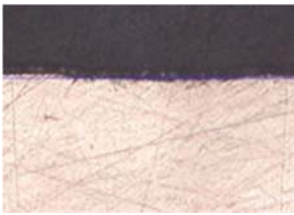
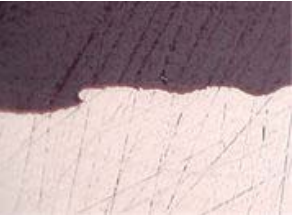
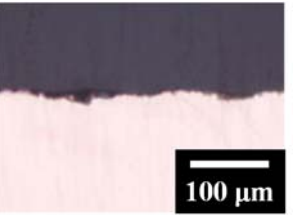
No.2	10 months	15 months	24 months
Inner surface			
			
Cross section			

Fig. 3-4 Observation of the surface and the cross section for No.2 which is welded joint part on phosphorus deoxidized copper tubes.

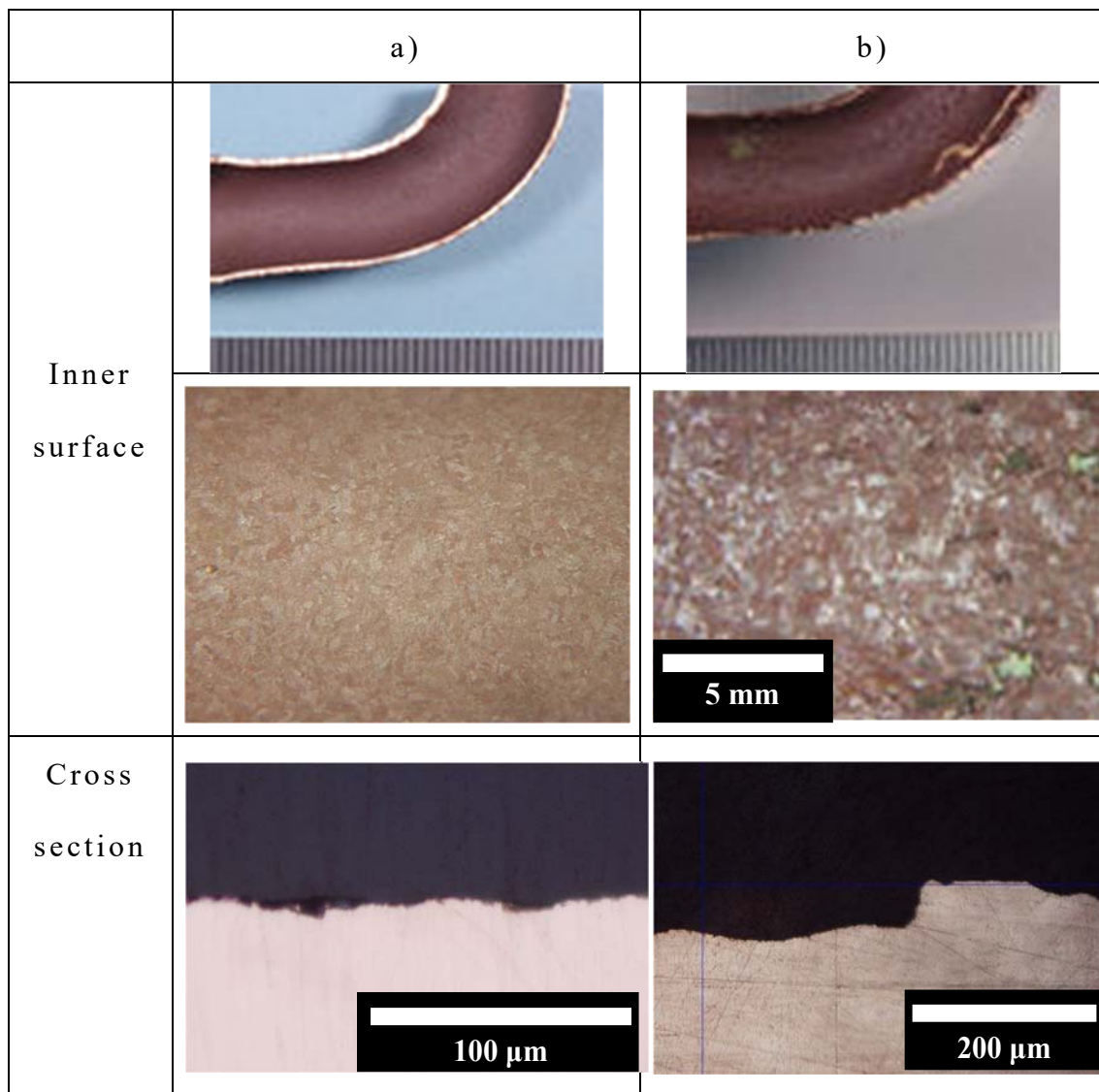


Fig. 3-5 Observation of the inner surface and the cross section on heat exchanger, a) 24 months after sprinkling, b) 14 months before sprinkling and 10 months after sprinkling.

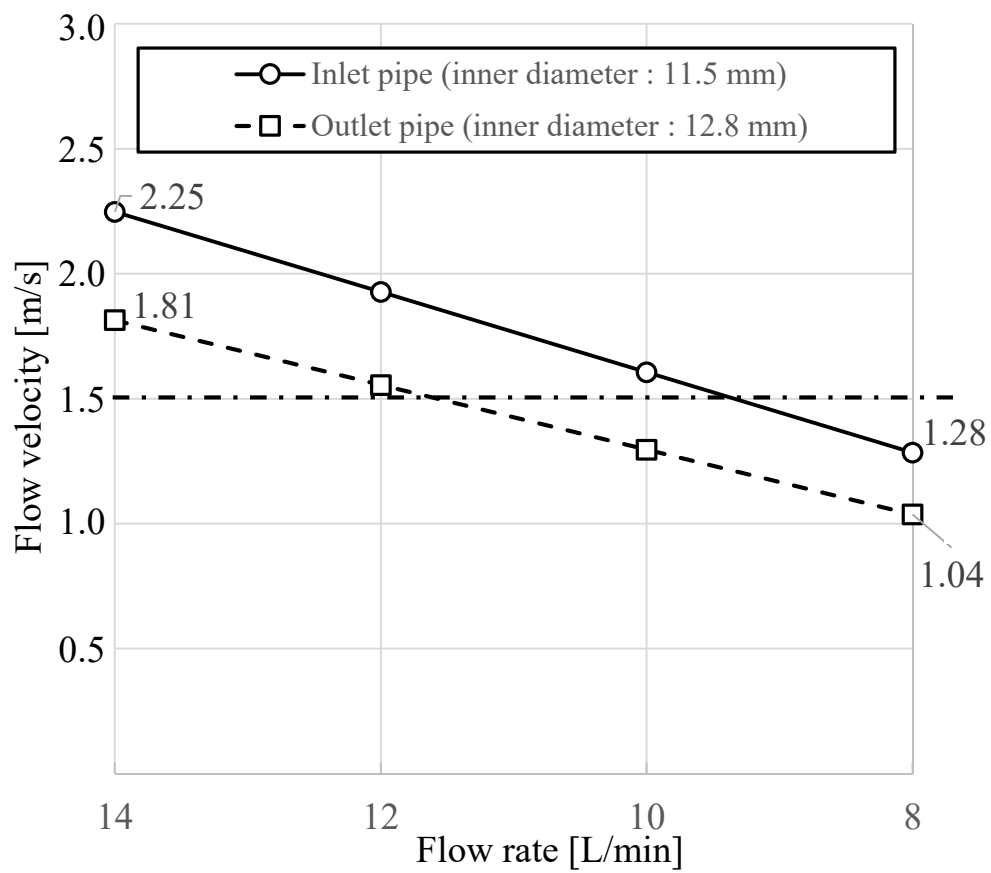


Fig. 3-6 Relationship between flow rate and velocity at tube inner diameter.

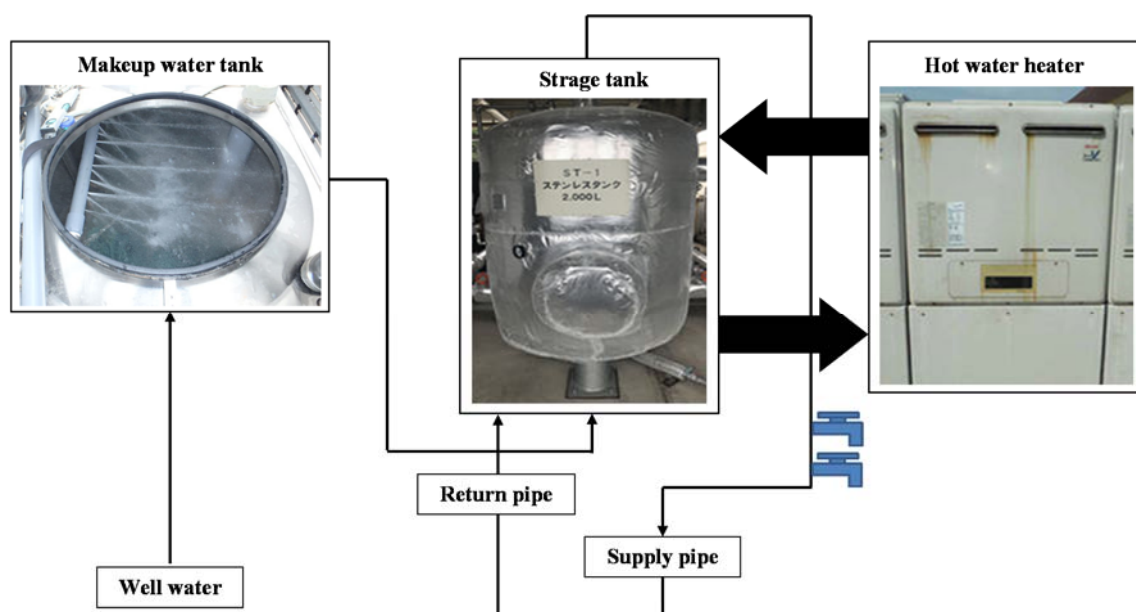


Fig. 3-7 Schematic diagram of multiple circulated hot water supply system considering corrosion prevention.

参考文献

- 1) 矢作正博 : 空気調和・衛生工学, **81** (2007), 657.
- 2) 渡辺一平, 吉田道之, 田中法幸, 山田豊, 櫻田修 : 銅と銅合金, **56** (2017), 173.
- 3) 小玉俊明, 藤井哲雄, 馬場晴雄 : 防食技術, **30** (1981), 462.
- 4) 腐食防食協会編 : 金属の腐食・防食 Q&A コロージョン 110 番, (1988), 8, 丸善.
- 5) 山田豊, 伊藤順一, 渥美哲郎, 永田公二 : 伸銅技術研究会誌, **36** (1995), 107.
- 6) 佐藤史郎, 永田公二, 下野三樹雄 : 伸銅技術研究会誌, **19** (1980), 50.
- 7) 山手利博, 大久保泰和, 表幸雄, 山田豊, 河野浩三 : 銅と銅合金, **48** (2009), 171.
- 8) L. Knutsson, E. Mattsson, B. E. Ramberg : *British Corrosion Journal*, **7** (1972), 208.
- 9) 松村昌信, 岡 良則, 横畑英明 : 防食技術, **35** (1986), 706.
- 10) 関根功, 湯浅真, 丹羽茂之, 五井野龍英, 飯野博文, 柿沼久夫, 東口全恵, 棚木敏幸 : 材料と環境, **40** (1991), 527.
- 11) 山田豊, 河野浩三, 渥美哲郎 : 伸銅技術研究会誌, **36** (1997), 154.
- 12) 山田豊 : 材料と環境, **50** (2001), 88.
- 13) 村上盛紀, 杉田和彦, 矢吹彰広, 松村昌信 : 材料と環境, **52** (2003), 155.

- 14) 祖父江和治，馬飼野信一，菅原章文，今井八郎：材料と環境，
52 (2003), 259.
- 15) 鈴木忍，山田豊，河野浩三：材料と環境，**58** (2009), 99.
- 16) 社団法人日本銅センター：建築用銅管腐食対策指針
(1987)，31，社団法人日本銅センター.

第 4 章

給湯機熱交換器用銅管の 代替材料に関する研究

4-1. はじめに

近年採用が増えているマルチ式給湯機の熱交換器用銅管および内面スズ被覆銅管における腐食事例を調査し，給湯水中の pH，遊離炭酸，流速および管内圧力変動により生じる微細気泡が潰食に影響することを第 2 章および第 3 章で報告した¹⁻²⁾．またその対策として，pH の中性化を目的とした散水処理による遊離炭酸低減，マルチ式給湯機の運転管理による流速の抑制および貯湯槽を用いることによる微細気泡の低減を図る給湯システムを提案した．この環境側に着目した対策について実機試験をおこない，銅管および内面スズ被覆銅管に対する腐食抑制効果を確認した²⁾．しかし，腐食対策するための付帯機器設置面積確保等の幾つかの制約条件があり¹⁻²⁾，銅管には，軽微ではあるが潰食の進行が観察された．これら問題を解決すべく，著者らは材料側からの腐食対策として，近年開発された高強度 Cu - 0.65 mass% Sn - 0.014 mass% Zr - 0.020 mass% P 系合金(以後，本合金と記す)の適用について検討した．Cu-Sn 系合金の耐食性に関する調査では，Sn 濃度が 1.0 mass%では腐食が生じず^{3,4)}，0.24 mass%の Sn 濃度では腐食が生じることが報告されている⁵⁾．これらの報告より，0.24 mass%から 1.0 mass%の間に耐食性が期待できる Sn 濃度が存在するものと考えた．そこで，管製造時の生産性も考慮し，中間の Sn 濃度を有する市況品の高強度 Cu-Sn(0.65 mass%)-Zr(0.014 mass%)-P(0.020 mass%)系合金の適用について検討することとした．これまでに淡水中における Cu - Sn 系合金の耐食性に関する調査は報告されているが³⁻¹¹⁾，この高強度 Cu-Sn-Zr 系合金の淡水中での耐食性に

ついて調べた報告は見当たらない．

そこで本章では，浸漬試験，電気化学測定および給湯機用熱交換器の実機通水試験をおこない，本合金の耐食性について調査した．

4-2. 試験方法

4-2-1. 供試材

高強度 Cu-0.65 mass% Sn-0.014 mass% Zr – 0.020 mass% P 系合金軟質管（以下，合金管と記す）および JIS H 3300 りん脱酸軟質銅管（以下，銅管と記す）を供試材とした．Table 4-1 に供試材の組成を示す．各供試材は，アセトン脱脂後に 3.0 mass% 硫酸溶液で 10s 間酸洗処理し，硫酸溶液の排出直後に硫酸溶液が残存しないよう十分に水洗をおこない試験に供した．

4-2-2. 試験水

試験水には Table 4-2 に示す岐阜大学実験室水道水（原水は井戸水）を使用し，塩化ナトリウムで塩化物イオン濃度を 100 mg/L に調整したものを用いた．またりん酸二水素カリウムおよびりん酸水素二ナトリウムを用い，試験水の pH を 6.0，6.5，および 7.0 に調整した．水温は 293 K とした．

4-2-3. 浸漬電位測定方法

Fig. 4-1 に浸漬電位測定装置の概略図を示す．500 mL ビーカーに試験水を 300 mL 入れ，0.05 m 供試材が溶液に浸るよう浸漬し，室温で 72 h 浸漬した．液流動条件は攪拌と静止の 2 条件とし，攪拌は

スターラー攪拌速度 300 rpm でおこなった．参照電極に Ag/AgCl 電極を用い，エレクトロメータ（北斗電工製：HE-104A）により 72 時間連続測定をおこなった．

なお，供試材は管寸法 $\phi 15.88$ mm×肉厚 $t 0.71$ mm×長さ $l 125$ mm のものを半割し，内面を酸洗処理した後，外面および切断面をマスキングテープで被覆したものをを用いた．

4-2-4. 分極曲線測定方法

Fig. 4-2 に分極曲線測定装置の概略図を示す．供試材は管寸法 $\phi 15.88$ mm×肉厚 $t 0.71$ mm×長さ $l 125$ mm を半割し，内面を酸洗処理した後，供試材の内表面 1 cm^2 を残し，全体を被覆したものをを用いた．1 L のフタ付セル容器に試験水を 500 mL 入れ，室温中で各供試材の分極曲線を測定した．測定は攪拌と静止の 2 条件とし，攪拌はスターラー攪拌速度 300 rpm でおこなった．アノード分極曲線測定は脱気，カソード分極曲線測定は大気開放とし，脱気には，窒素ガスを用いた．作用極に供試材，参照電極に Ag/AgCl 電極，対極に白金を用い，ポテンショスタット(北斗電工：HZ-5000)により掃引速度 10 mV/min の動電位法で， $n = 3$ でおこなった．

4-2-5. 実機設備通水腐食試験

Fig. 4-3 に実機設備のセントラル給湯システムおよび試験に供したマルチ式給湯機熱交換器の概要図を示す．熱交換器は返湯管と出湯管に合金管を，比較として銅管を用いたものを作製した．試験は第 3 章で述べた実機試験と同一のマルチ式給湯機を用いたセントラル給

湯システムでおこなった．循環給湯温度は約 343 K，循環流量は 56 L/min，給湯機補給水は高置水槽内気相部で散水をおこなうことにより遊離炭酸を除去し，pH 7.0 に上昇させた井戸水である．調査は未使用品および試験開始 6 ヶ月後の熱交換器返湯管および出湯管について，第 2 章および第 3 章の調査と同一の調査部位を対象に，デジタルマイクロスコープ (Leica : DVM5000) および走査型電子顕微鏡 (日立ハイテクノロジーズ : S-4800，以後，SEM と記す) を用いて表面観察をおこなった．また，SEM 像部位についてエネルギー分散 X 線分光法 (堀場製作所 : EMAX EX-250，加速電圧 15 keV，以後 EDX と記す) で元素分析をおこなった．

4-3. 試験結果および考察

4-3-1. 浸漬電位の経時変化

Fig. 4-4 に攪拌および Fig. 4-5 に静止状態での合金管の浸漬電位経時変化を示す．Fig. 4-4 に示す攪拌での浸漬電位はいずれの pH も類似した挙動を示し，測定開始直後に浸漬電位が上昇し，pH 6.0 で 6 h 後，pH 6.5 で 10 h 後，pH 7.0 で 11 h 後に最大値の約 0 V vs. Ag/AgCl となった．その後は，若干卑となる挙動を示すが，試験開始 60 h 後には pH 6.0 が約 0 V vs. Ag/AgCl，pH 6.5 は約 -0.01 V vs. Ag/AgCl，pH 7.0 は約 -0.02 V vs. Ag/AgCl で推移した．一方，Fig. 4-5 に示す静止での浸漬電位はいずれの pH も，測定開始直後に急激に上昇し，0.25 h で最大値 +0.01 V vs. Ag/AgCl となった後，電位が降下した．pH 6.0 では降下後，若干電位が上昇して，その後は約 -0.01 V vs. Ag/AgCl で推移した．pH 6.5 および pH 7.0 は電位降下後に顕著な変

動は見られず，それぞれ約 $-0.02\text{ V vs. Ag/AgCl}$ および $-0.04\text{ V vs. Ag/AgCl}$ で推移した．攪拌および静止いずれも，浸漬電位は $\text{pH}6.0 > 6.5 > 7.0$ で僅かではあるが高くなる傾向にあった．また，いずれの pH でも攪拌の方が静止よりも電位が高くなる傾向にあった．

Fig. 4-6 に $\text{pH } 7.0$ における 72 h 浸漬後の合金管の表面観察および EDX 分析結果を示す．外観観察から攪拌は黄土色の表面，静止は青白いスケールの付着した表面が観察された．表面 SEM 像では，攪拌状態のもので比較的平坦な表面，静止状態のものでは粒状の起伏のある表面が認められた．また表面の EDX 分析では攪拌の内面表層に Sn が検出された．合金管は流動条件下で Sn を含む複合皮膜が緻密に生成するものと考えられた．そして攪拌と静止での浸漬電位挙動の違いは，表面皮膜の生成の違いによるものと考えられた．

4-3-2. 実機循環通水試験

Fig. 4-7 に熱交換器での試験開始前と試験開始後 6 ヶ月の熱交換器直管部の内面状況，断面観察および内面 SEM 像を示す．試験開始後 6 ヶ月熱交換器において，合金管の内表面は灰緑色を呈し，断面観察で潰食の発生は見られなかった．一方，銅管の内表面は淡紫色を呈し，断面観察で潰食の兆候となる肌荒れが見られた．

Fig. 4-8 に試験開始後 6 ヶ月の合金管の表面 EDX 点分析，断面 EDX 線分析結果を示す．表面 EDX 点分析および断面 EDX 線分析より，試験開始後 6 ヶ月の合金管内面表層に Sn が強く検出された．Sn を主成分とした複合皮膜が内面表層に生成しているものと考えられ，上述の合金管の攪拌条件下での試験結果と良い一致を示した．

4-3-3. 分極曲線測定

1) 流速と耐食性

Fig. 4-9 に合金管および銅管の pH 7.0 におけるアノード・カソード分極曲線測定結果の一例を示す. アノード・カソード分極曲線は浸漬電位から急激に電流密度が増加する類似した挙動が見られた. そこで, 溶解反応を示すアノード分極曲線と溶存酸素の還元反応を示すカソード分極曲線の交点を腐食電流密度として比較した. 合金管の腐食電流密度は攪拌で約 $1.1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 静止で約 $4.6 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ と攪拌の方が小さかった. 一方, 銅管では, 攪拌が約 $5.7 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 静止が約 $5.6 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ と攪拌と静止で顕著な差は見られなかった.

Fig. 4-10 に各 pH 条件における合金管と銅管の攪拌および静止での腐食電流密度の測定結果を示す. 全ての pH の攪拌の合金管で最も小さい腐食電流密度を示した. また, 合金管の浸漬電位および分極曲線に対して pH の影響は小さく攪拌による影響が大きかった.

2) 合金管の耐食性メカニズム

合金管の浸漬試験, 分極曲線測定および実機試験から, 合金管は流動下で Sn を含む複合皮膜が生成し, 良好な耐食性を示すことが分かった. この合金管の耐食性を考察すべく, pH 7.0 の試験水を使用して合金管と同様の条件で 99.95 mass% Sn (以後, 純 Sn と記す)および Cu - 50 mass% Zr (以後, Cu-Zr 合金と記す)のアノード分極曲線を測定した. Fig. 4-11 に本測定結果と合金管のアノードおよびカソード分極曲線を併せて示す. いずれの試料もアノード分極曲線は攪拌, 静止によらず同様な分極挙動を示した. 純 Sn は測定開始から電流密度が急激に上昇して極大値を示した後, 降下して約 $-0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$

から電流密度が一定となる不働態挙動を示した．一方，Cu-Zr 合金および合金は純 Sn のような不働態挙動は見られず，Cu-Zr 合金は測定開始から約 - 0.1 V vs. Ag/AgCl まで，合金管は約 0 V vs. Ag/AgCl まで電流密度が急激に上昇する全面溶解を示す挙動であった．合金管のカソード分極挙動には攪拌と静止で違いが見られ，攪拌での浸漬電位は Sn を含む複合皮膜によりカソード反応が抑制されることで静止よりも卑となり，脱気中のアノード分極曲線の浸漬電位付近にあった．またカソード分極挙動において限界拡散電流密度も攪拌の方が起伏のない安定した挙動を示し，腐食電流密度も攪拌の方が小さかった．

合金管の耐食性について，静止状態では Cu 或いは Cu-Zr が溶解した際に液の流動がないため，試料表面で Cu イオンと Cu 母材が平衡状態となることにより Cu イオンが濃化し不働態を示す Sn を含む複合皮膜が生成しにくく耐食性が得られにくい．合金管の腐食電流密度が純 Sn の不働態電流密度より高いことから Sn の効果が得られていないと考えられる．一方，攪拌状態では液の流動によって試料表面での Cu イオンの濃化が抑制されること，さらに酸素の供給もあり，Cu 母材が常に溶解するが，Sn が不働態化し表面に Sn を含む複合皮膜を生成しやすく，Sn の効果により良好な耐食性を示した．攪拌における合金管の腐食電流密度が純 Sn の不働態電流密度とほぼ同じことから推測される．これらのことから，合金管は流動状態において Sn を含む複合皮膜が生成し，この複合皮膜はカソード反応を抑制する耐食的な皮膜と考えられた．Fig. 4-12 に，浸漬試験と同じ試験水を各供試材に充満し，24 時間後に銅溶出量を測定した結果を示す．

両者の銅溶出量は、pH 6.0 の条件で相反する挙動を示し、合金管は減少したのに対し、銅管は増大した。pH 6.0 では、銅管は安定した皮膜の形成が困難であることが示されている¹²⁻¹⁴⁾。一方、合金管の銅溶出量の減少は、表層に Sn を含む複合皮膜を形成したことによるものと考えられ、この結果でも Sn 皮膜の生成が確認された。また、これまでの研究で耐食的な効果が得られる Sn 濃度は 1 mass%以上と言われていたが、今回 0.65 mass%でも耐食性が得られることが分かった^{4) 5)}。この臨界値については今後、更に検討していく。

4-4. 小括

本章では、マルチ式給湯機熱交換器銅管の代替材料として、高強度 Cu-Sn-Zr 系合金に着目し、浸漬電位測定、分極曲線測定および実機設備における実機通水試験を行い、代替材料としての有効性を明らかとし、その耐食性のメカニズムについて調査をおこなった。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) 合金管と銅管いずれにおいても静止水中と攪拌水中で浸漬電位の変化に差がみられ、流速の影響も確認された。合金管と銅管の銅溶出量の挙動と浸漬電位変化の違いは合金管中の Sn が関与しているものと考えられた。
- (2) 合金管は淡水中の流動環境下で銅管よりも良好な耐食性を有していた。
- (3) 良好な耐食性は Sn を含む複合皮膜の生成によることを明らかにした。また、Sn 濃度 0.65 mass%の合金管は良好な耐食性を示すことがわかった。

- (4) ラボ試験と実機通水試験の結果に一致がみられ，合金管の熱交換器用配管への適用が期待される．

Table 4-1 Chemical composition of the specimens. [mass %]

Specimen	Cu	P	Sn	Zr
High strength Cu-Sn-Zr alloy	Rem.	0.020	0.650	0.014
Phosphorus deoxidaized copper	Rem.	0.014~	—	—
(JIS H 3300 : C 1220)		0.040		

Table 4-2 Water quality of test water.

pH	[-]	6.6
Electric conductivity	[mS/m]	5.9
Acid consumption (pH 4.8)	[mgCaCO ₃ /L]	21.0
Cl ⁻	[mg/L]	< 5.0
SO ₄ ²⁻	[mg/L]	< 10.0
Total hardness	[mgCaCO ₃ /L]	15.8
Calcium hardness	[mgCaCO ₃ /L]	7.6
SiO ₂	[mg/L]	12.6
Fe	[mg/L]	< 0.1
Cu	[mg/L]	0.05
NH ₄ ⁺	[mg/L]	< 0.1

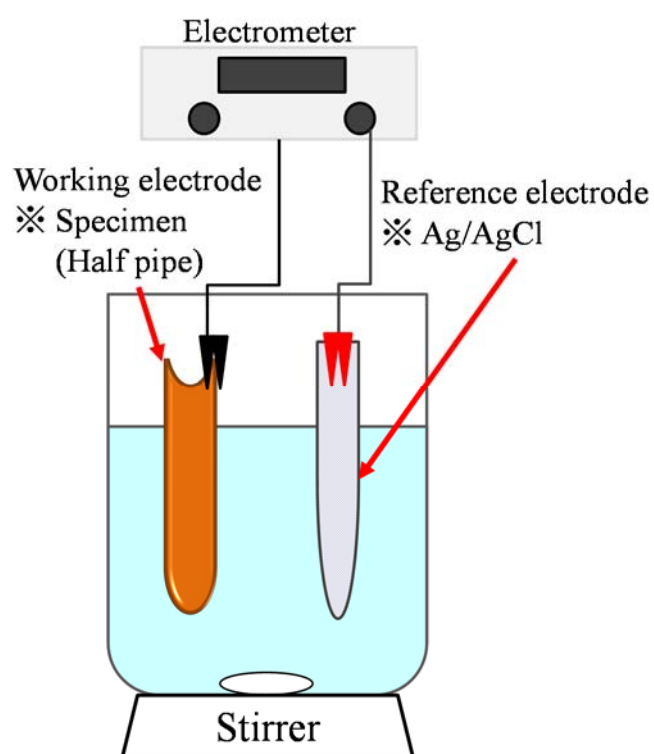


Fig. 4-1 Schematic diagram of the immersion potential measurement equipment.

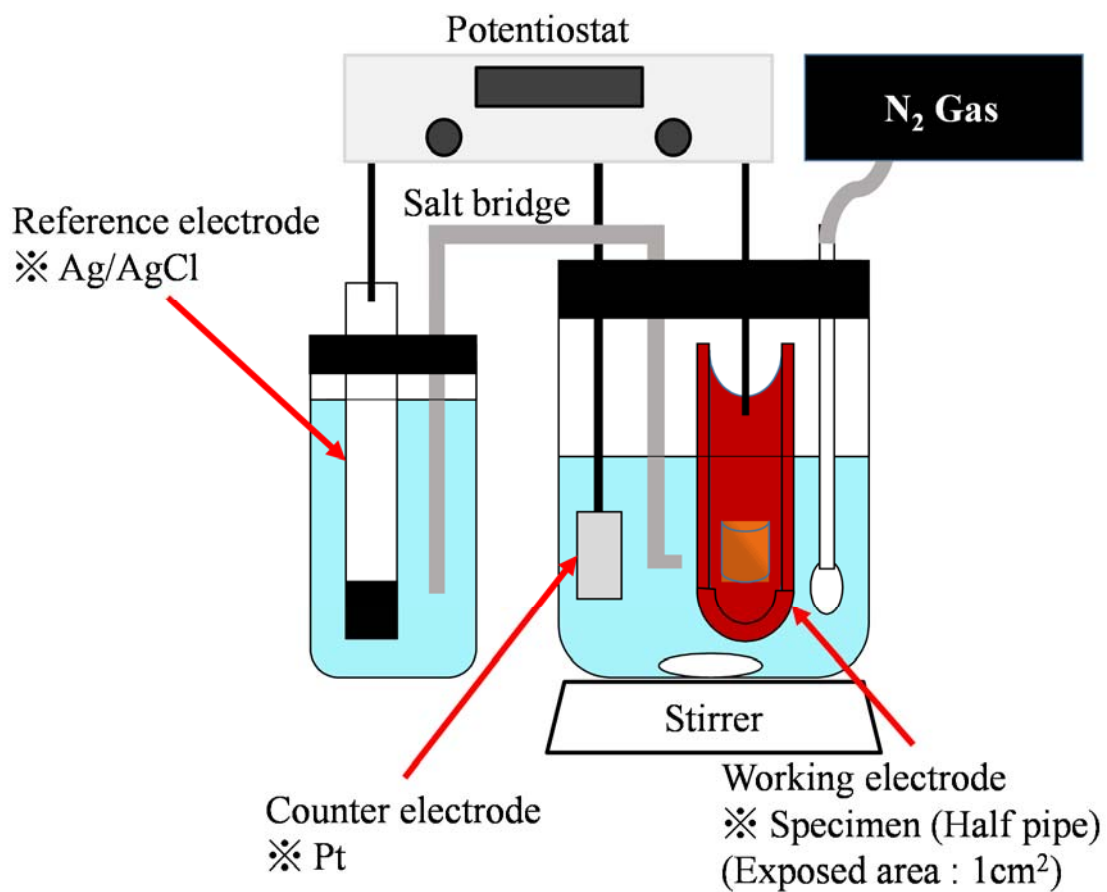


Fig. 4-2 Schematic diagram of the polarization curve measurement equipment.

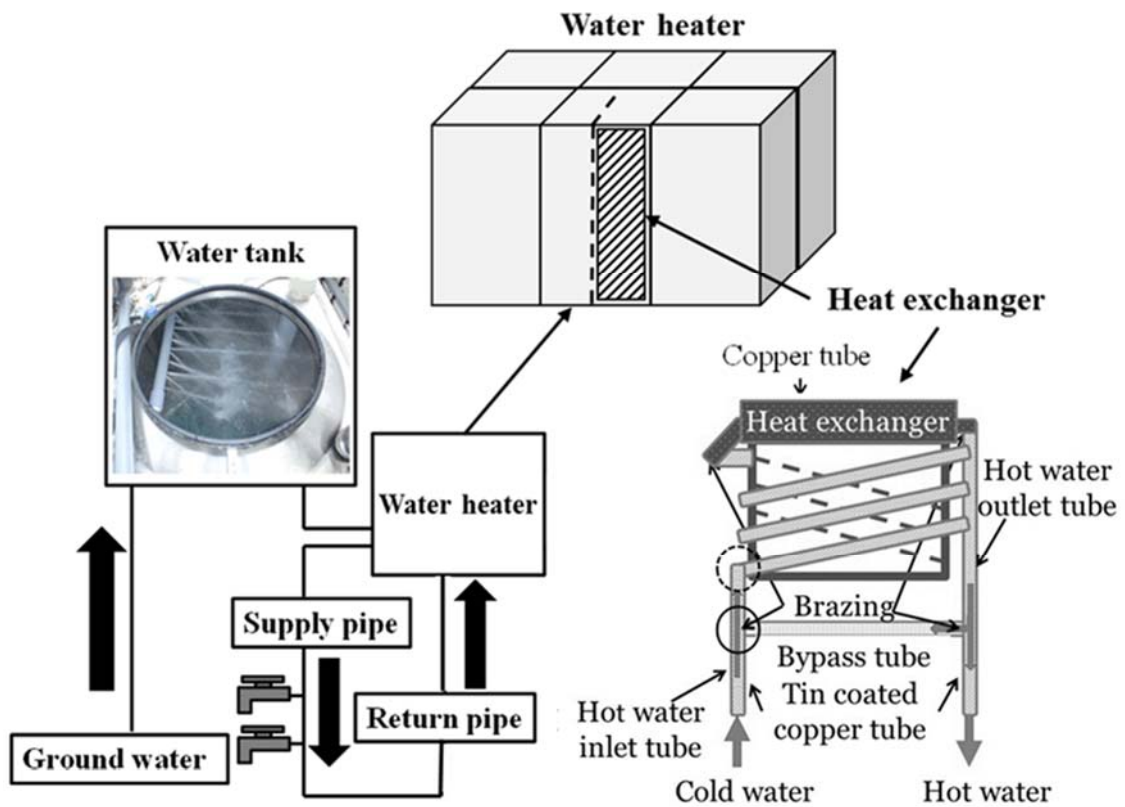


Fig. 4-3 Schematic diagram of multiple circulated hot water supply system and details of investigated site on heat exchanger tubes of water heater..

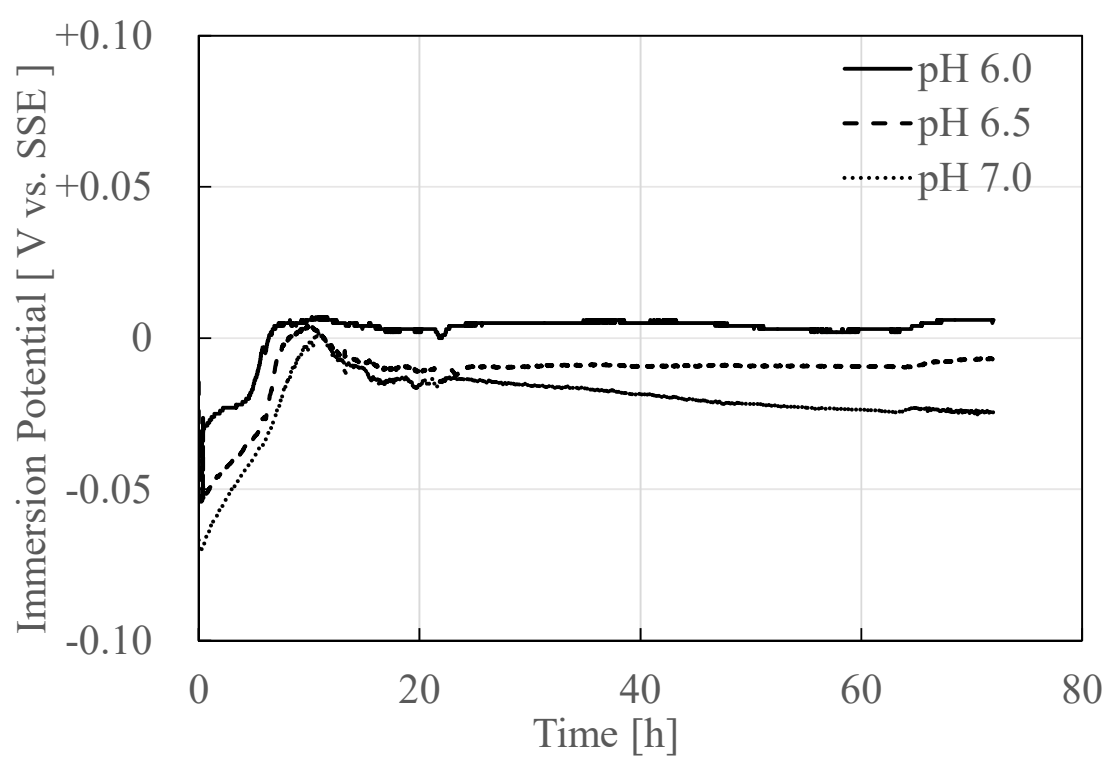


Fig. 4-4 Changes in immersion potential of alloy at stirring at each pH condition.

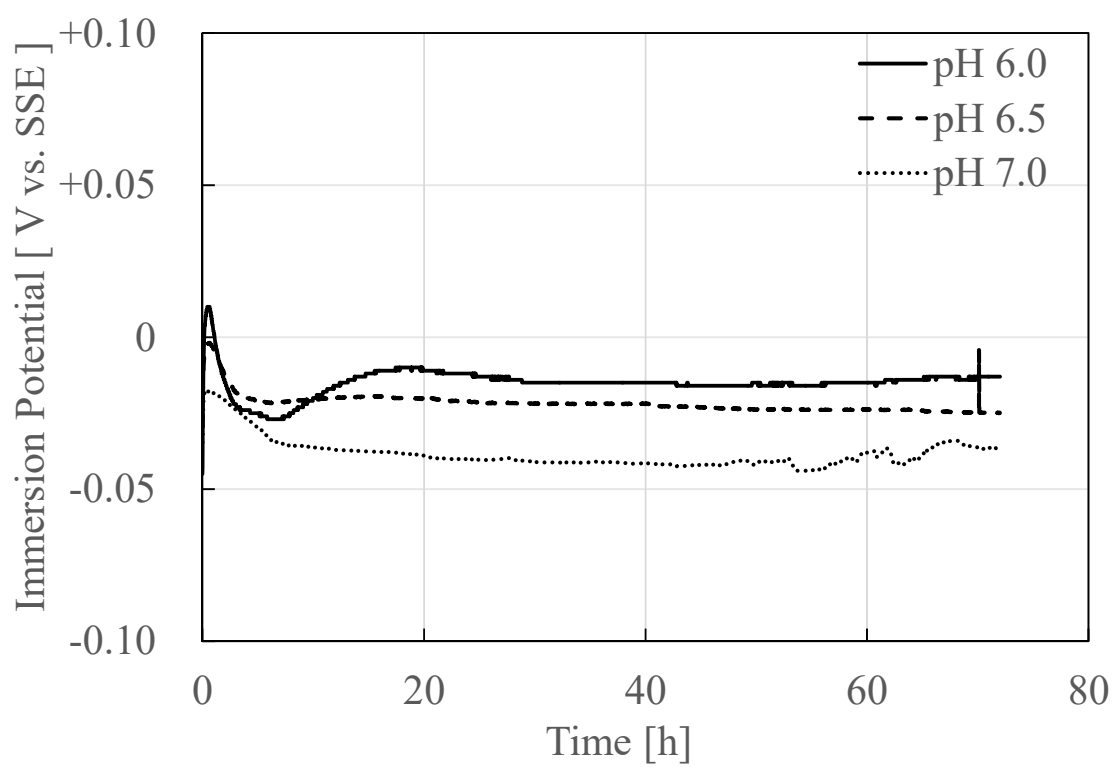


Fig. 4-5 Changes in immersion potential of alloy at stationary at each pH condition.

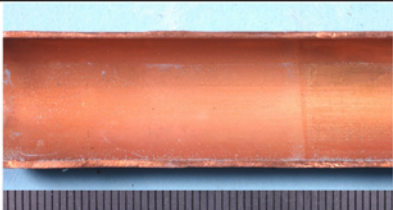

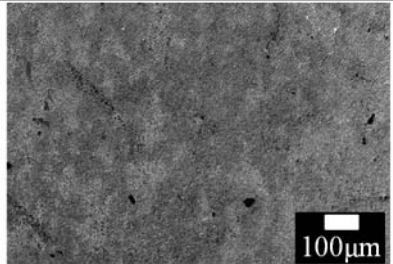
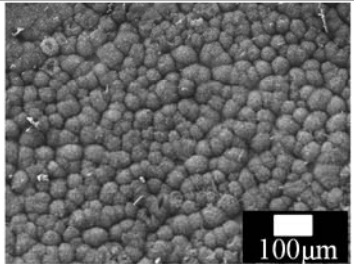
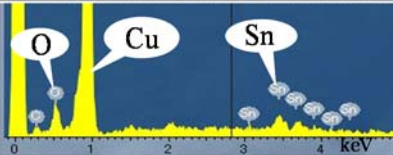
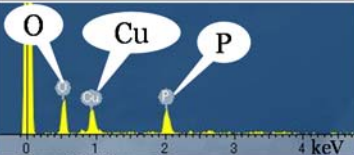
	Stirring	Stationary
Inner Surface		
SEM image		
EDX Analysis		

Fig. 4-6 Observation of the inner surface and result of EDX analysis of alloy tube.


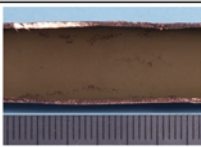

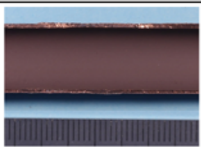

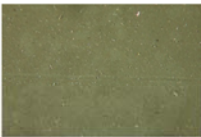

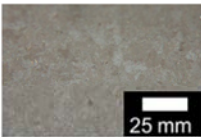

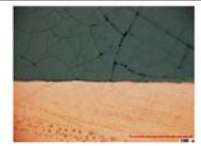


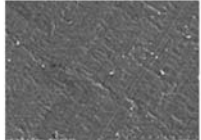
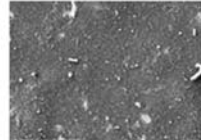
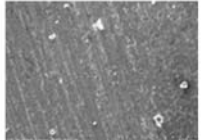
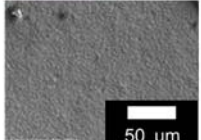
	Alloy		Phosphorus deoxidized copper	
	Before	6 months use	Before	6 months use
Inner surface				
Inner surface expansion				
Cross section				
SEM image				

Fig. 4-7 Observation of the inner surface and the cross section of heat exchanger alloy tube and phosphorus deoxidized copper.

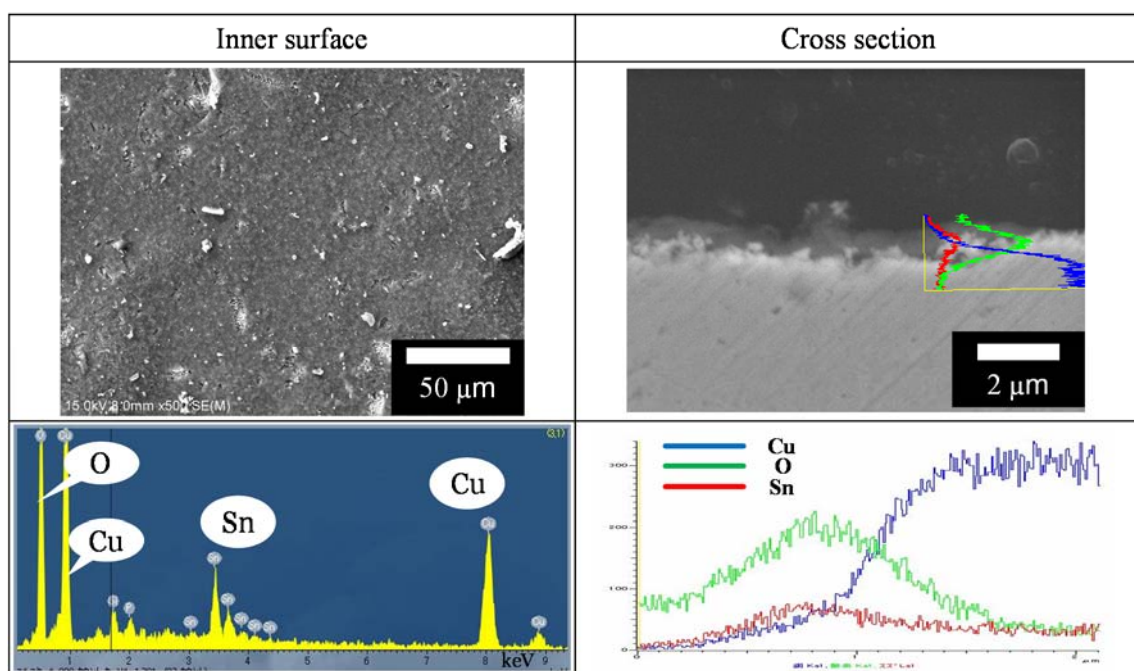


Fig. 4-8 Result of EDX analysis for the alloy on the inner surface and the cross section.

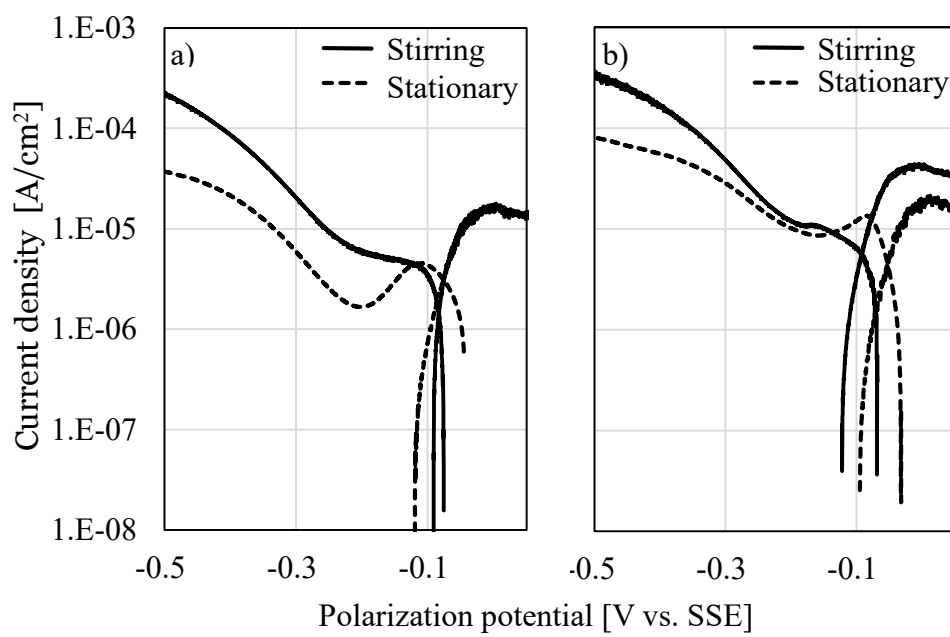


Fig. 4-9 Result of anodic and cathodic polarization curve measurement at pH 7.0 for a) alloy and b) phosphorus deoxidized copper.

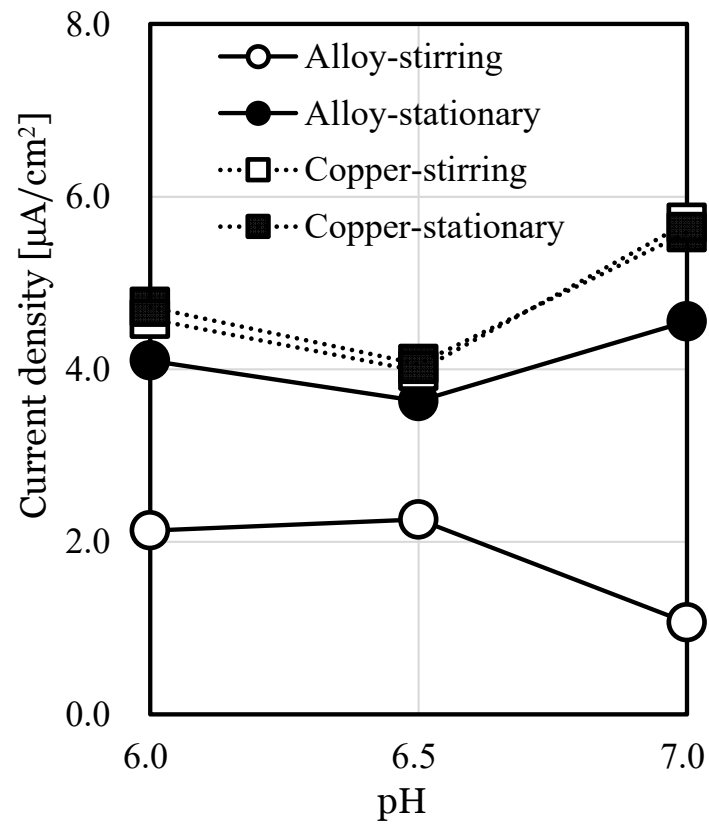


Fig. 4-10 Effect of pH on the corrosion current density of each test.

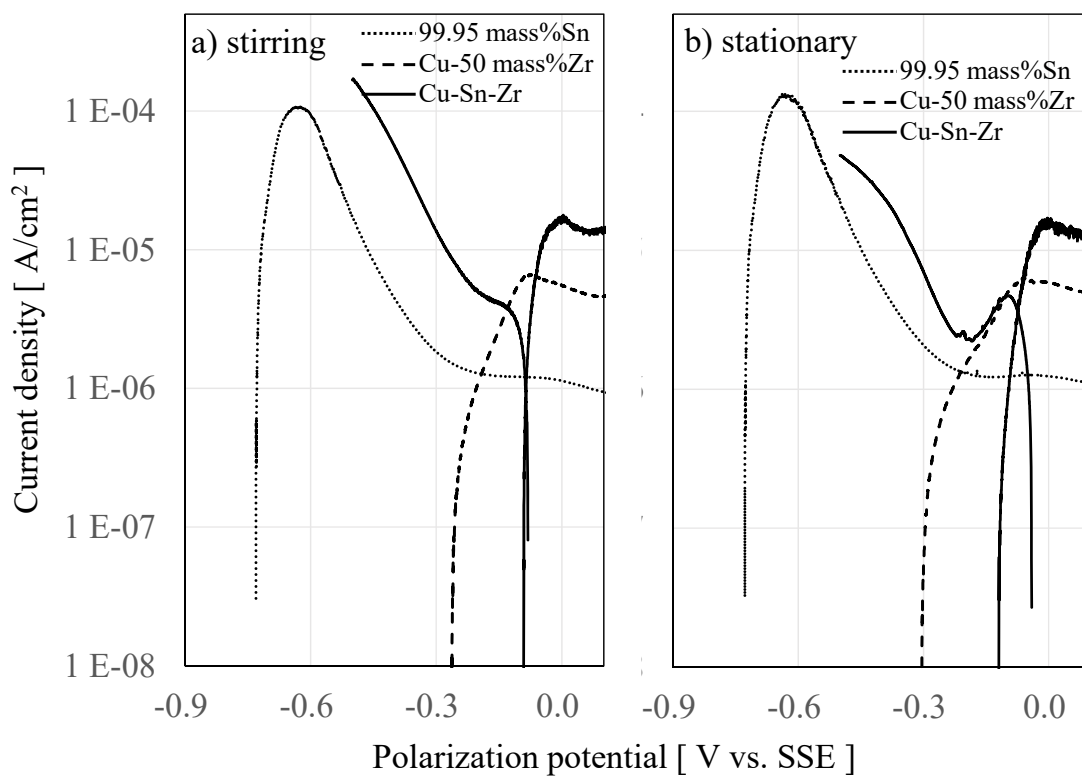


Fig. 4-11 Result of the polarization curve measurement at pH 7.0 for a) stirring and b) stationary of each elements added to alloy.

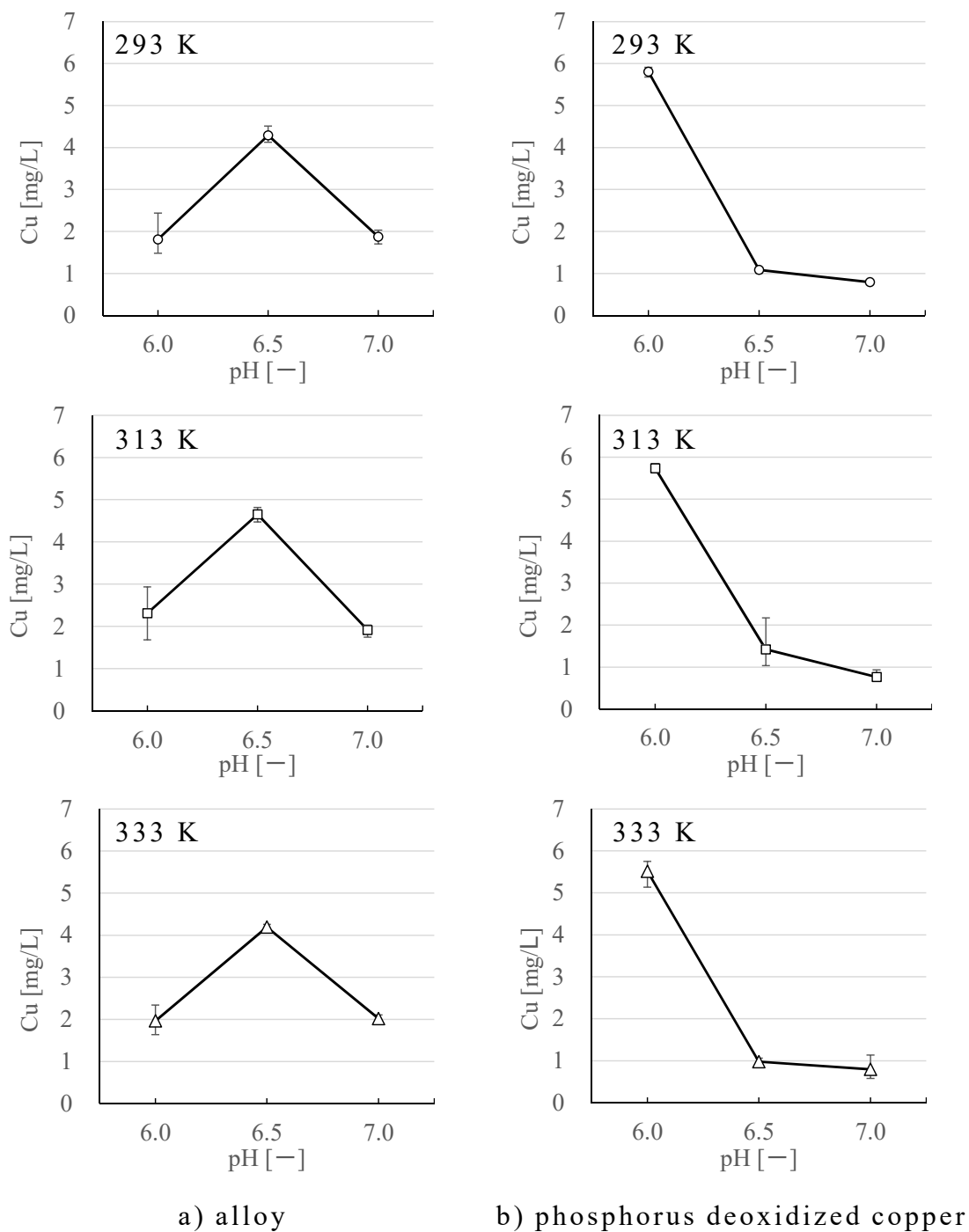


Fig. 4-12 Copper concentration eluted from the a) alloy and b) phosphorus deoxidized copper tube with acid treatment at each pH and temperature.

参考文献

- 1) 渡邊一平，吉田道之，田中法幸，山田豊，櫻田修：銅と銅合金，**56** (2017), 173.
- 2) 渡邊一平，田中法幸，池田達，後藤慶太，山田豊，櫻田修：銅と銅合金，**58** (2019), 323.
- 3) 浜元隆夫，熊谷正樹：住友軽金属技報，**29** (1988), 175.
- 4) 浜元隆夫，熊谷正樹：伸銅技術研究会誌，**27** (1988), 182.
- 5) 鈴木忍，山田豊，河野浩三，渥美哲郎：材料と環境，**54** (2005), 20.
- 6) 森本和成，山口洋，山崎周一，野村寛一，加藤哲男，熊谷文男，藤巻裕彦：伸銅技術研究会誌，**32** (1993), 230.
- 7) 渥美哲郎，山田豊，伊藤順一，永田公二：伸銅技術研究会誌，**33** (1994), 48.
- 8) 鈴木忍，山田豊，渥美哲郎，鳥山治：伸銅技術研究会誌，**39** (2000), 261.
- 9) 鈴木忍，渥美哲郎，山田豊，河野浩三：銅と銅合金，**41** (2002), 148.
- 10) M. Pourbaix：“ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS”，Pergamon Press (1966).
- 11) Yoshiyuki Goto, Shinji Tanaka, Keiichiro Oishi：*Materials Transactions*，**58** (2017), 1027.
- 12) 小玉俊明，藤井哲雄，馬場晴雄：防食技術，**30** (1981), 462.
- 13) 腐食防食協会編：金属の腐食・防食 Q&A コロージョン

110 番, (1988), 8, 丸善.

- 14) 山田豊, 伊藤順一, 渥美哲郎, 永田公二 : 伸銅技術研究会誌,
34 (1995), 107.

第 5 章

淡水中における SUS304 配管の腐食特性

5-1. はじめに

本章では、第 2 章で述べた実態調査結果に基づき、実環境を模擬した淡水中における SUS304 配管の腐食試験をおこなった。これまでの腐食研究では、ほとんどが平板の供試材でおこなわれている。SUS304 配管は第 2 章で述べたように、冷間曲げ加工して溶接し製造されるため、オーステナイト系の組織の一部に加工誘起マルテンサイトが生じる¹⁾。この加工誘起マルテンサイトはオーステナイト系に比べ活性域での全面腐食量を増加させるとともに優先的に孔食が発生する¹⁻⁹⁾。この加工誘起マルテンサイトの生成による耐食性への影響についても水道法水質基準を満足する淡水環境における研究報告は見当たらない。

そこで本章では、この加工による耐食性への影響も調査するために、直管と平板を供試材として調査した。

5-2. 試験方法

5-2-1. 供試材

供試材は、外径 15.88 mm×肉厚 0.8 mm×長さ 150 mm（以後 13Su と記す）、外径 28.58 mm×肉厚 1.0 mm×長さ 150 mm（以後、25Su と記す）、外径 48.6×肉厚 1.2 mm×長さ 150 mm（以後、50Su と記す）の SUS304TPD 一般配管用ステンレス鋼鋼管（JIS G 3448、以後、直管と記す。）および縦 50 mm×横 30 mm×肉厚 0.8 mm の SUS304 冷間圧延ステンレス鋼鋼板（JIS G 4305、以後、平板と記す。）を用いた。Table 5-1 に供試材の組成分析結果を示す。なお、各供試材は市販のものを購入し、表面研磨等行わず受け入れ時の

まま 10s 間アセトン脱脂洗浄のみおこない試験に供した。

5-2-2. 試験装置

1) 循環通水腐食試験装置

Fig. 5-1 に循環通水腐食試験装置概略図を示す。装置は 10L の試験水調製槽，1L の試験ビーカー，調製槽と試験ビーカー系統の循環配管，残留塩素濃度制御装置，残留塩素濃度制御装置と調製槽系統の循環配管，炭酸ガス供給装置からなる。試験ビーカー出口側および残留塩素濃度制御装置入口側に設置した循環ポンプを介して試験装置内を通水する循環システムとした。有効面積として 1.0 cm^2 を残し全体を被覆処理した平板の供試材を試験ビーカー内に，外面を被覆処理した 13Su 供試材を試験ビーカー出口側の循環ポンプと調製槽の間に設置した。

2) 分極曲線測定装置

Fig. 5-2 に分極曲線測定装置の概略図を示す。試験水の原水には循環通水腐食試験と同じものを用い，1 L のフタ付セル容器に試験水を 500 mL 入れ，室温中で各供試材の分極曲線を測定した。測定はスターラー攪拌速度 300 rpm で攪拌しながらおこなった。アノード分極曲線測定は脱気，カソード分極曲線測定は大気開放とし，脱気には，窒素ガスを用いた。作用極に供試材，参照電極に Ag/AgCl 電極，対極に白金を用い，ポテンショスタット(北斗電工：HZ-5000)により掃引速度 100 mV/min の動電位法で， $n = 3$ でおこなった。

5-2-3. 試験条件

Table 5-2 に試験条件および Table 5-3 に試験水原水とした埼玉県入間郡三芳町の上水の水質分析結果を示す.

1) 循環通水腐食試験

実環境の残留塩素を模擬するため試験水に次亜塩素酸ナトリウムを添加した. 本論文では試験水中のその濃度を残留塩素濃度と呼ぶ. Table 5-3 に示す原水を用い残留塩素濃度を 0.0, 0.3, 0.4, 0.5 および 1.0 mg/L の所定濃度に調整したものを試験水として循環通水した. 試験水は調製槽の電気伝導率をモニタリングしながら 30 mS/m を上限として 3 日に一度 3 L 交換した. 調製槽より循環ポンプを介して残留塩素濃度制御装置に試験水を供給し, 濃度をモニタリングしながら所定濃度になるように薬注ポンプを制御し調整した. pH は炭酸ガスを一定流量で供給し, 7.2 ± 0.1 に安定させた. 試験水温度は室温でおこなった. 試験は 30 日間おこない, 供試材の腐食状況をデジタルマイクロスコープ (Leica : DVM5000) および走査型電子顕微鏡 (日立ハイテクノロジーズ : S-4800, 以後, SEM と記す), エネルギー分散 X 線分光法 (堀場製作所 : EMAX EX-250, 加速電圧 15keV, 以後, EDX と記す) により観察・調査した. 試験水の水質分析は試験開始時および終了時に実施し, 試験中は残留塩素濃度, pH, 電気伝導率, 水温, および自然電極電位について連続測定をおこなった. 供試材は, 13Su と平板を用いておこなった.

2) アノード分極曲線測定装置

試験水は Table 5-3 に示す原水を用い, pH を原水の pH 7.6, お

よび炭酸ガス用い，pH 6.0 および 7.0 に調整した 3 条件とした．また，試験水の塩化物イオン濃度を原水の 16 mg/L，および塩化ナトリウム試薬を用い，50 mg/L，100 mg/L に調整した 3 条件とした．水温は 298 K とした．1L ビーカーに試験水を 500 mL 入れ，窒素ガス脱気および回転速度 300 rpm としたスタラーで攪拌しながら，作用極に供試材，参照電極に Ag/AgCl 電極，対極に白金を用い，ポテンショスタット(北斗電工：HZ-5000)により掃引速度 100 mV/min の動電位法で，アノード分極曲線測定を $n=3$ おこなった．供試材は，13Su，25Su，50Su および平板を用いておこなった．

5-3. 試験結果及び考察

5-3-1. 循環通水腐食試験

1) 耐食性におよぼす加工の影響

13Su と平板を供試材として用いたことから，両者の耐食性について比較評価をおこなった．Fig. 5-3 に残留塩素濃度 0.0 mg/L のときの 13Su と平板の試験開始後 400 ks (4 日間) までの自然電極電位の経時変化を示す．13Su は，実験開始後 + 0.45 V vs. SSE から 30 ks までに + 0.28 V vs. SSE に降下し，400 ks まで同値で推移した．それに対して平板は，実験開始時 + 0.02 V vs. SSE から 30 ks までに + 0.18 V vs. SSE まで上昇し，400 ks では + 0.13 V vs. SSE で推移した．直管は降下し，平板は上昇するという相反する傾向を示した．

13Su と平板の自然電極電位の挙動について加工による影響を

調査するため、13Su、25Su、50Su および平板について超微小硬さ測定をおこなった。Fig. 5-4 に超微小硬さ測定結果のビッカース硬さ換算値を示す。平板が 245 であるのに比べ 13Su では 281、25Su では 265、そして 50Su では 251 と全体的に配管の方が硬い傾向にあった。また、配管は内径が小さいほど硬い傾向がみられた。配管は平板から円周方向への曲げ加工がおこなわれる。当然ながら表面も曲げ加工の影響を受けることが予想される²⁾。内径が小さいほど硬い傾向がみられたことから、内径が小さいほど加工誘起マルテンサイト生成量が多いものと考えられた²⁾。本試験結果は、この影響を受けて自然電極電位挙動に違いが生じたものと考えられ、平板と直管では腐食挙動が異なるものと考えられる。

2) 耐食性におよぼす残留塩素の影響

Fig. 5-5 に 13Su および Fig. 5-6 に平板の試験開始後 400 ks (4 日間) までの自然電極電位の経時変化を示す。13Su では試験開始時+ 0.45 V vs. SSE の自然電極電位を示し、その後 30 ks まで時間の経過とともに降下し、120 ks において 0.0 mg/L では+ 0.28 V vs. SSE, 0.5 mg/L では+ 0.18 V vs. SSE, そして 1.0 mg/L では+ 0.03 V vs. SSE で推移し、残留塩素濃度の依存性の傾向が顕著にみられた。しかし、平板では 0.5 mg/L と 1.0 mg/L が同様な自然電極電位の挙動を示し、試験開始時+ 0.1 V vs. SSE であった自然電極電位が 6 ks までに+ 0.3 V vs. SSE まで急激に上昇し、180 ks 以降は+ 0.4 V vs. SSE で推移した。一方、0.0 mg/L も類似した挙動を示したものの+ 0.15 V vs. SSE で推移した。試験結果とこれまでの報告^{10, 11)}の比較結果を Fig. 5-7 に示す。試験後の供試材に観

察された腐食の兆候は、不働態皮膜の破壊によるものと考え、不働態皮膜の破壊に達した電位として自然電極電位の最高値をプロットし、これまでの報告データを一次近似した直線を基準に相関を評価した。13Su の残留塩素濃度 0.0 mg/L を除く全ての残留塩素濃度条件において本研究とこれまでの研究との自然電極電位の最高値の良好一致がみられた。加えてこの結果より、SUS304 の孔食電位は+ 0.4 V vs. SCE 付近にあるものと考えられる。また、平板についてもこれまでの報告と一致していた。

Table 5-4 に試験結果のまとめを示す。平板の残留塩素濃度 0.0 mg/L の場合を除き、供試材表面には腐食の兆候とみられる変色部が観察された。Fig. 5-8, Fig. 5-9, Fig. 5-10 に変色部の SEM 像および Table 5-5 に EDX 分析結果の一例を示す。Fig. 5-8 に示すデジタルマイクロスコープによる観察写真より変色部は、鉄さびのような茶褐色の変色がみられた。また Fig. 5-9 に示す SEM 写真より変色部の中心では表面層が剥離したような痕跡がみられ、中心の周囲左側には腐食生成物と考えられる付着物が観察された。そこで Fig. 5-10 に示す四角で囲んだ部分について EDX 分析をおこなった。Table 5-5 に示す EDX 分析結果より、分析点 a では含有率 18~20%が基準である Cr が 2.95%に減少しており、Fe と O の含有率から鉄酸化物からなる腐食生成物と示唆された。この腐食生成物には Cl が含まれていることから Cl による腐食影響が考えられた。一方の分析点 b では Cr が 21.25%, Fe が 70.39%, Ni が 6.28%検出されているが、O が未検出であった。分析点 a と b では Cr や O の含有率に極端な差がみられたことから、腐食の

進行により表面状態が変化しているものと考えられる．これら SEM 像および EDX 分析結果より変色部では，Cl の影響により不働態皮膜が破壊され腐食が進行し，鉄酸化物を主体とする腐食生成物が堆積しているものと考えられる．変色部が極めて局部的であったことから断面観察による孔食の進行を明確に評価するには至らなかったが，腐食生成物の存在から，この変色部が孔食の起点となるものと考えられる．

一方，自然電極電位は，平板と 13Su では残留塩素濃度 0.5 および 1.0 mg/L においても 0.0 mg/L と同様に相反する挙動を示した．また，平板と直管の自然電極電位の経時変化から，その挙動は相反するもののいずれも残留塩素濃度の依存性が認められた．

今回の調査では SUS304 の孔食電位は+ 0.4 V vs. SSE 付近にあると考えられた．

5-3-2. アノード分極曲線測定

1) 原水中におけるアノード分極曲線

Fig. 5-11 に各供試材のアノード分極曲線測定結果を示す．平板を除く 13Su, 25Su そして 50Su 供試材は，-0.3 V vs. SSE から+0.4 V vs. SSE まで電流密度の安定がみられ，+ 0.5 V vs. SSE 付近から電流密度は急激に増加し，+ 0.7 V vs. SSE 付近で最大となり，その後+ 1.0 V vs. SSE まで減少し最小を示した後，再び急激な上昇を示した．この - 0.3 V vs. SSE から+ 0.4 V vs. SSE までの電流密度の安定域を不働態とし，+ 0.5 V vs. SSE 付近にみられる急激な上昇を孔食発生電位，そして+ 0.5 V vs. SSE から+ 0.7 V vs. SSE

までの電流密度が最大を示すまでの上昇を二次不動態の起点となる二次活性域，さらに+ 1.0 V vs. SSE 付近にみられる電流密度の極小を二次不動態域とした．13Su は，- 0.6 V vs.SSE 付近から電流密度が立ち上がり，- 0.5 V vs. SSE 付近で 5.0×10^{-6} A/cm² の極大を示した後， 1.0×10^{-6} A/cm² まで減少し不動態域となり，孔食域を経て二次活性域で最大電流密度 2.4×10^{-5} A/cm² に達し，+1.0 V vs. SSE までに 1.7×10^{-5} A/cm² まで減少したが，その後再び上昇を続けた．25Su は- 0.4 V vs.SSE 付近から電流密度が立ち上がり，- 0.3 V vs. SSE 付近で不動態域となり，孔食域を経て二次活性域で最大電流密度 2.1×10^{-5} A/cm² に達し，+ 1.0 V vs. SSE までに 1.4×10^{-5} A/cm² まで減少したが，その後再び上昇を続けた．50Su は- 0.5 V vs.SSE 付近から電流密度が立ち上がり，- 0.3 V vs. SSE 付近で不動態域となり，孔食域を経て二次活性域で 1.7×10^{-5} A/cm² に達し，+ 1.0 V vs. SSE までに 1.2×10^{-5} A/cm² まで減少したが，その後再び上昇を続けた．平板は- 0.5 V vs.SSE 付近から電流密度が立ち上がり，- 0.3 V vs. SSE 付近で他供試材と同様に不動態域となり，孔食域を経て二次活性域で 1.3×10^{-5} A/cm² に達したが，他供試材のようなその後の電流密度の減少はみられず，+ 1.0 V vs. SSE まで 1.3×10^{-5} A/cm² で推移し，その後再び上昇を続けた．各供試材の不動態域および孔食域での電流密度に差はほとんどみられないが，二次活性域の最大電流密度は，平板が最も小さく，配管口径が小さいほど大きくなる傾向がみられた．従って，電流密度の大きさから，配管の曲げ加工による腐食感受性への影響が示唆され，配管口径が小さいほど，その腐食

感受性は大きくなるものと考えられた。

2) アノード分極曲線におよぼす pH の影響

Fig. 5-12 に塩化物イオン濃度 16 mg/L における各 pH 条件に対するアノード分極曲線を各供試材毎に整理した結果を示す。平板を除く 13Su, 25Su および 50Su の pH 6.0 および 7.0 の条件におけるアノード分極曲線の挙動は、Fig. 5-11 で示した結果と同様に、+ 0.4 V vs. SSE までに不動態域および+ 0.5 V vs. SSE 付近に孔食域、+0.7 V vs. SSE 付近に二次活性域、+ 1.0 V vs. SSE までに電流密度が極小となる二次不動態域がみられ、その後再び電流密度が急激に増大する傾向の一致がみられた。各供試材のアノード分極曲線から孔食域および二次活性域の電流密度について整理し Fig. 5-13 に示す。pH 7.6 における二次不動態の起点となる最大電流密度は全体的に、配管口径が大きくなると小さくなり、配管口径が小さくなると pH の低下とともに大きくなる傾向がみられた。この配管口径と二次不動態の起点となる最大電流密度の挙動から、配管口径が小さく pH が低いほど腐食しやすくなると考えられた。

3) アノード分極曲線におよぼす塩化物イオンの影響

Fig. 5-14 に塩化物イオン濃度による各供試材のアノード分極曲線測定結果を示す。塩化物イオン濃度 16 mg/L おいて観察された+ 0.7 V vs. SSE 付近の二次活性域が、塩化物イオン濃度の増加とともに消失する挙動を示した。SUS 材に対する塩化物イオン濃度の腐食影響については、多くの報告があるものの、本研究で観察された二次不動態の起点となる二次活性域の電流密度の極大

についての報告はみあたらない．その理由として，これまでの研究では，加速試験でおこなうこともあり，塩化物イオン濃度が 100 mg/L 以上の条件で試験しているものと考えられる．このアノード分極曲線の挙動において，二次不動態の塩化物イオン濃度依存性が確認されたことは，金属表面表層部が加工誘起マルテンサイト変態の影響を受けた皮膜となっているためと示唆される．Fig. 5-15 に pH 7.6 および塩化物イオン濃度 16 mg/L の条件においてアノード分極曲線測定に観察された不動態域および二次活性域での平板の XPS 分析結果を示す．Cr は不動態域に比べ二次活性域での存在量が減少しているが，Fe および O については，不動態域に比べ二次活性域での存在量が増大している．この結果より，不動態域に比べ二次活性域では酸化クロムが減少し酸化鉄が増大し，存在比が変化していることが示唆される．この結果から，不動態域に比べ二次活性域での不動態皮膜は耐食性が劣っており，腐食感受性が大きくなっている状態と考えられる．そのため，塩化物イオン濃度が上昇し腐食影響が大きくなると消失し，観察できなくなるものと考えられる．

5-3-3. 加工誘起マルテンサイト変態評価方法の検討

二次不動態の起点となる二次活性域における電流密度の極大の存在は，これまでの報告にない新しい発見であり，その最大電流密度は，配管口径との相関がみられることから，淡水環境における SUS304 配管の腐食感受性の評価方法への応用が期待できると考えられる．

オーステナイト系ステンレスに分類される SUS304 は、磁性を持たない材料として知られているが、加工誘起マルテンサイト変態が生じることにより、磁性を持つことが報告されている¹²⁾。ビッカース硬さ測定により、SUS304 配管の内面表面は口径が小さくなるほど硬くなることを確認した。この口径による硬さの変化から、SUS304 配管は曲げ加工により加工誘起マルテンサイト変態を生じるものと考えた。そこで、このビッカース硬さと透磁率の関係について整理を行った。結果を Fig. 5-16 に示す。透磁率は、13Su で 1.17μ 、25Su で 1.12μ 、50Su で 1.08μ そして平板で 1.10μ となり、平板に比べ 50 Su が若干低い結果となったが、配管のみで比較すると $13\text{Su} > 25\text{Su} > 50\text{Su}$ の順となった。透磁率もビッカース硬さおよび二次活性域の最大電流密度と同様に、口径が小さくなるほど大きくなる傾向との一致を示した。この結果から、加工誘起マルテンサイト変態の電気化学的手法による新たな評価方法として期待できると考えられた。

5-4. 小括

本章では、事例調査と実環境を模擬した循環通水腐食試験をおこない、SUS304 配管の腐食について、水道水中に殺菌剤として投入される次亜塩素酸が残留した残留塩素が影響することを明らかにした。また、配管製造工程における曲げ加工による加工誘起マルテンサイト変態の影響について、電気化学測定と物性評価により調査した。得られた知見は次のとおりである。

(1) 平板および直管の自然電極電位の経時変化において、残留塩

素濃度依存性が認められた．平板では残留塩素濃度の増加とともに自然電極電位が上昇し，特に 0.5 mg/L と 1.0 mg/L で顕著であったが，試験開始後 60000 秒以降はほぼ同値であった．一方，直管では残留塩素濃度の増加とともに自然電極電位の降下幅が大きかった．

- (2) 腐食試験において，直管では残留塩素濃度 0.0, 0.3, 0.4, 0.5 および 1.0 mg/L, 平板では残留塩素濃度 0.3, 0.4, 0.5, 1.0 mg/L での試験条件において局部腐食が発生した．SEM 像及び EDX 分析結果から，変色部が孔食の起点となるものと考えられる．
- (3) 平板に比べ直管は物性として硬く，内径が小さくなるほど硬く透磁率が大きくなる傾向がみられることから，加工誘起マルテンサイトの生成量が多くなり，腐食感受性が高くなると考えられる．
- (4) 淡水中における分極曲線測定で二次不働態化の起点となる二次活性域の最大腐食電流密度が出現する新事実を発見した．そして，この最大腐食電流密度が，加工誘起マルテンサイト変態を評価するための新しい簡易評価方法となることが期待されることを見出した．

Table 5-1 Chemical composition of the specimens used.

Specimen	mass%									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N
13Su	0.036	0.37	1.05	0.033	0.005	8.07	18.22	0.14	0.31	0.039
25Su	0.051	0.46	1.04	0.032	0.002	8.06	18.28	0.12	0.31	0.036
50Su	0.043	0.39	1.04	0.029	0.002	8.05	18.02	0.07	0.21	0.041
Plate	0.057	0.34	1.06	0.032	0.004	8.09	18.07	0.15	0.36	0.035

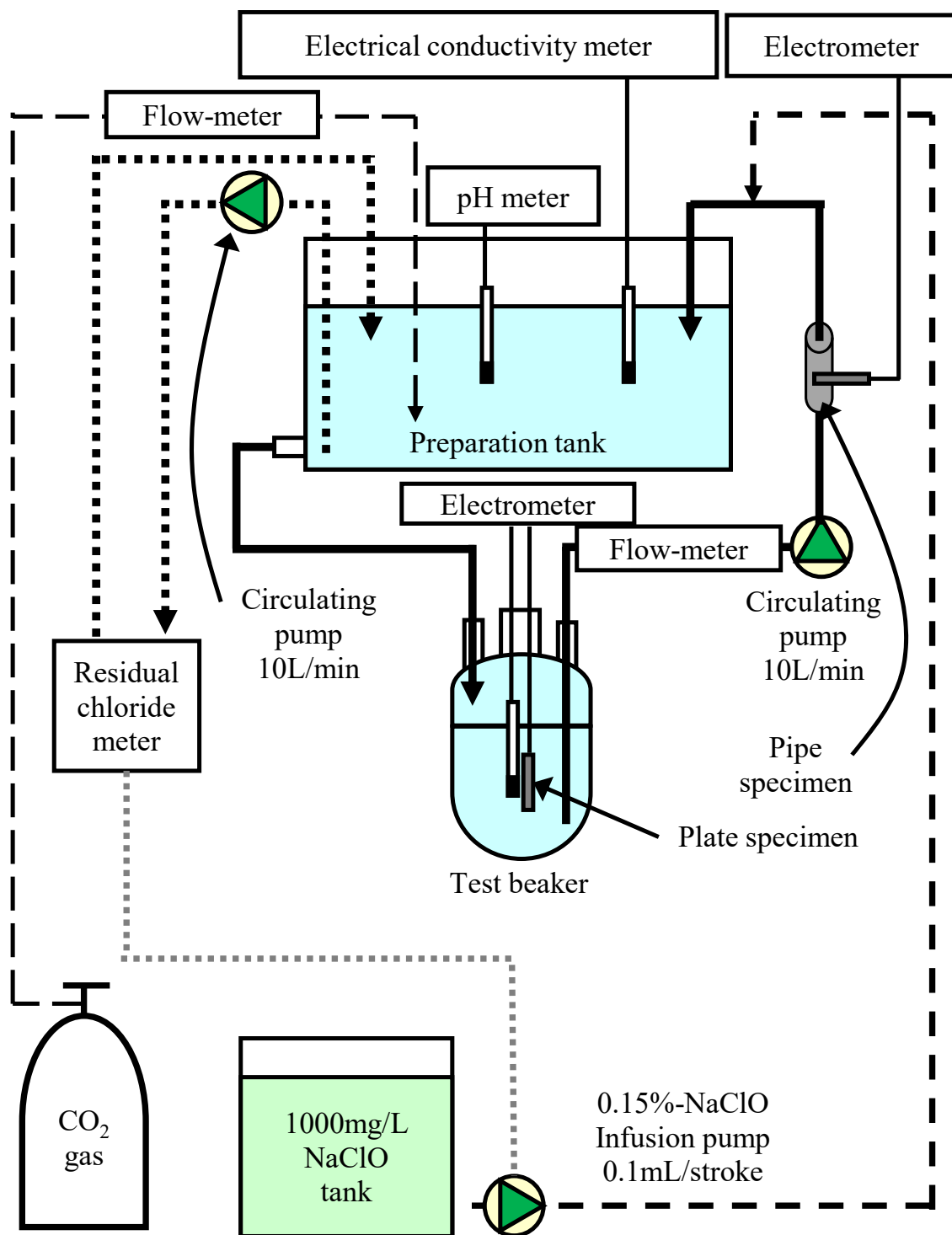


Fig. 5-1 Schematic diagram of circulating corrosion test equipment.

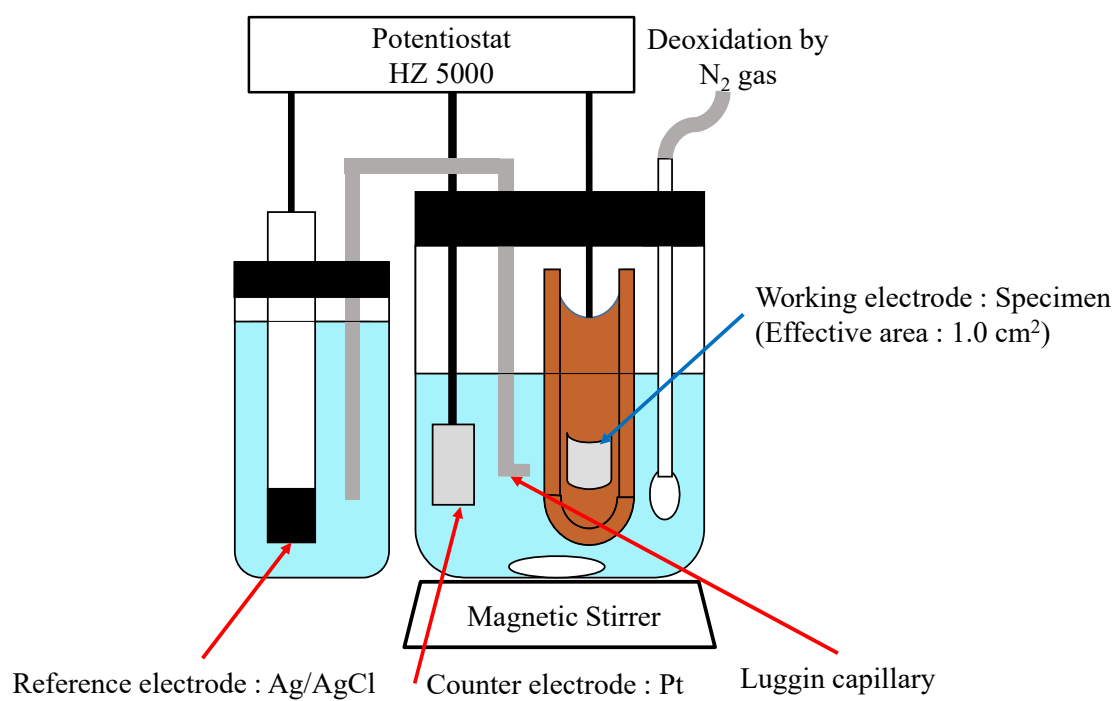


Fig. 5-2 Schematic diagram of polarization curve measurement equipment.

Table 5-2 Test condition of circulated corrosion test.

Common items		
Specimens	Plate	SUS304 (JIS G 4305) : 30×50×8 mmt
	Pipe	SUS304TPD (JIS G 3448) : 13Su (o.d. 15.88 mm × 0.8 mmt × 150 mmL)
		SUS304TPD (JIS G 3448) : 25Su (o.d. 25.58 mm × 1.0 mmt × 150 mmL)
		SUS304TPD (JIS G 3448) : 50Su (o.d. 48.50 mm × 1.2 mmt × 150 mmL)
Row water for test water		Service Water (Miyoshi-machi Iruma-gun Saitama)
Analysis of samples		Microscopic examination, SEM, EDX, XPS
Circulated corrosion test		
Test water	Residual chloride conc.	0.0—1.0 mg/L
	pH	7.2±0.4 (by CO ₂ gas : 0.2mL/min)
	Water temperature	25.0±10℃
	Electric conductivity	20.0-30.0mS/m
Circulating water volume		8.0±0.5L/min
Retained water volume		11L
Test duration		30 days
Measurement item		Rest potential : HZ5000 and HE-104A (HOKUTO DENKO) Residual chloride conc. : RM-52-PC-B3 (TACMINA) pH : AQ-101 (SIBATA SCIENTIFIC TECHNOLOGY) Electric conductivity : D-52 (HORIBA) Water temperature : CM-31P (DKK/TOA)
Analysis of water quality		2 times (before and after test)
Polarization curve measurement		
Test water	pH	6.0, 7.0, 7.6 (Prepared by CO ₂ gas : 0.1 mL/min)
	Cl ⁻	16 mg/L (at Raw Water), 50 mg/L, 100 mg/L (Prepared by NaCl reagent)
	Water temperature	25.0 ℃
	Deoxidation	Prepared by N ₂ gas
Measuring apparatus		Potentiostat (HZ5000 : HOKUTO DENKO)
Sweep rate		100 mV/min
Measuring method		Potentiodynamic method (at anodic polarization)
Stirring rate		300 rpm
Number of run		n = 3

Table 5-3 Water quality of test water.

pH	[-]	7.6
Electric conductivity	[mS/m]	21.9
Acid consumption (pH4.8)	[mgCaCO ₃ /L]	51
Cl ⁻	[mg/L]	16
SO ₄ ²⁻	[mg/L]	23
Total hardness	[mgCaCO ₃ /L]	77
Calcium hardness	[mgCaCO ₃ /L]	56
SiO ₂	[mg/L]	25
Fe	[mg/L]	< 0.1
Cu	[mg/L]	< 0.1

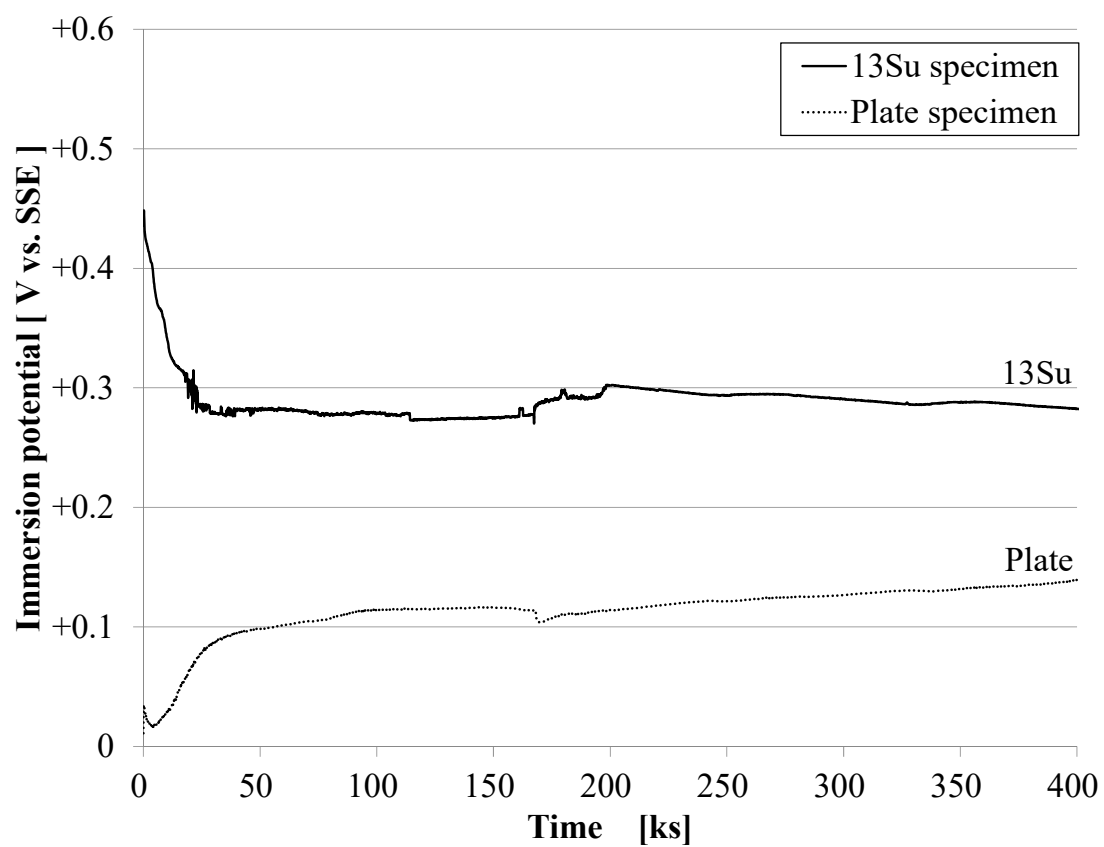


Fig. 5-3 Comparison of immersion potential between 13Su specimen and plate specimen in the case 0 mg/L of residual chlorine concentration.

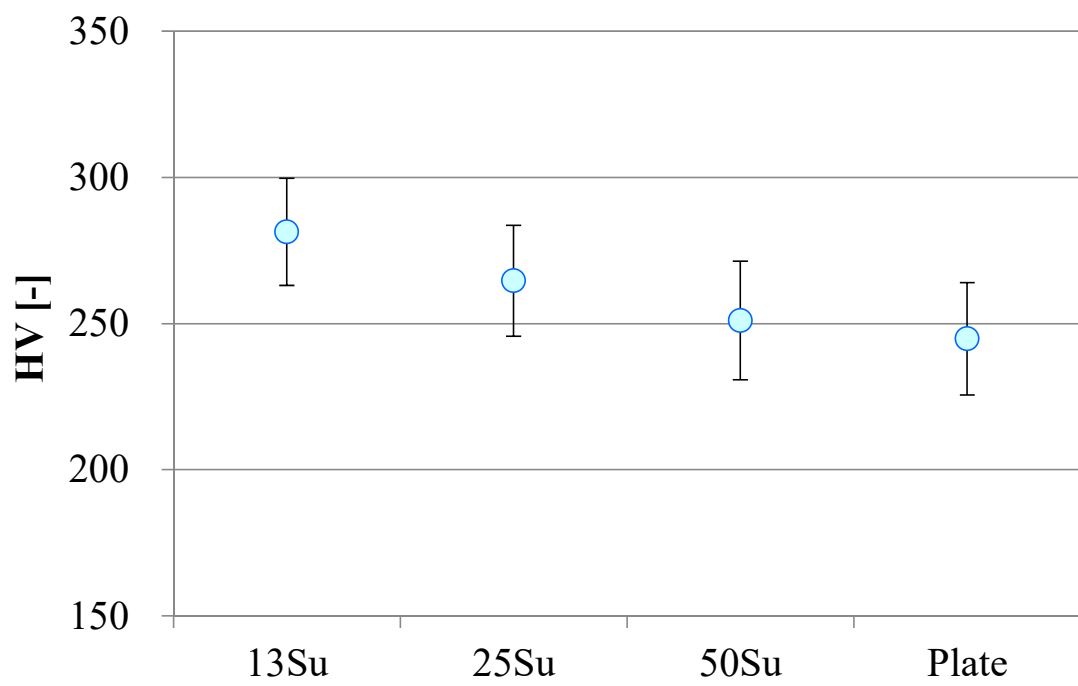


Fig. 5-4 Comparison of Vickers hardness between each pipe specimens and plate.

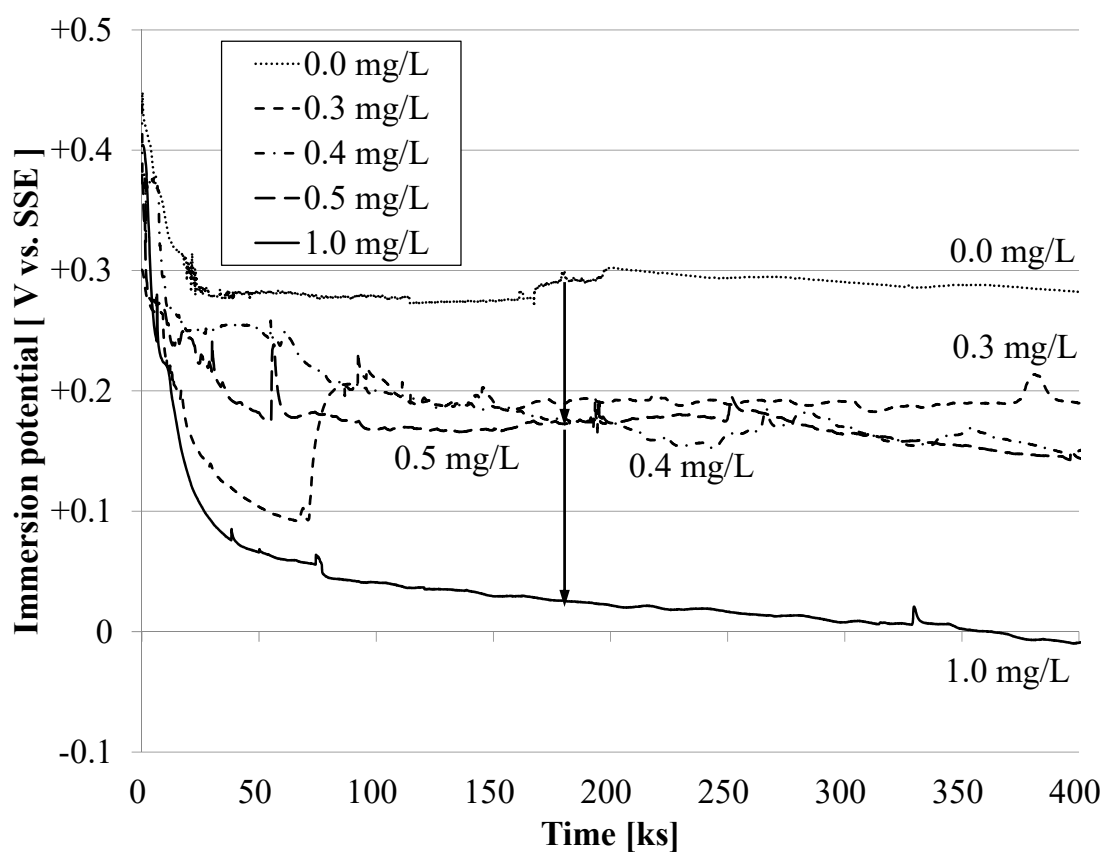


Fig. 5-5 Changes in immersion potential of the 13Su specimen at each residual chlorine concentration.

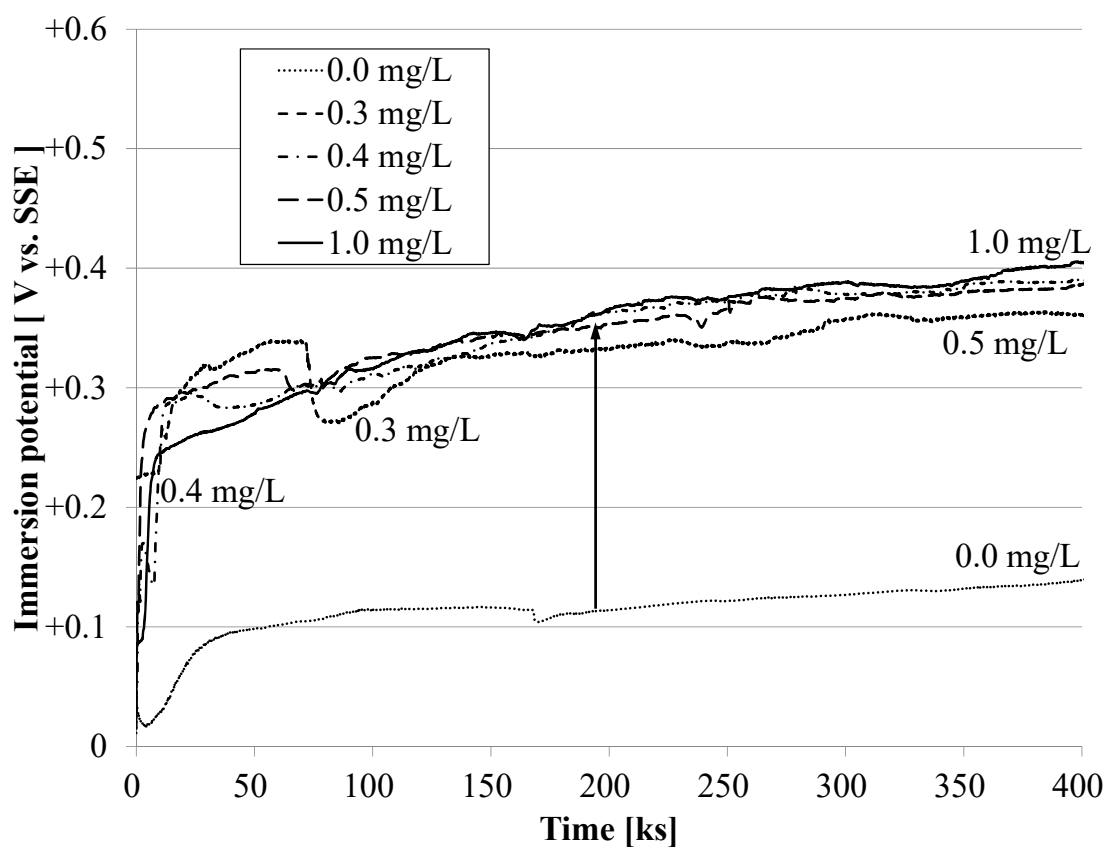


Fig. 5-6 Changes in immersion potential of the plate specimen at each residual chlorine concentration.

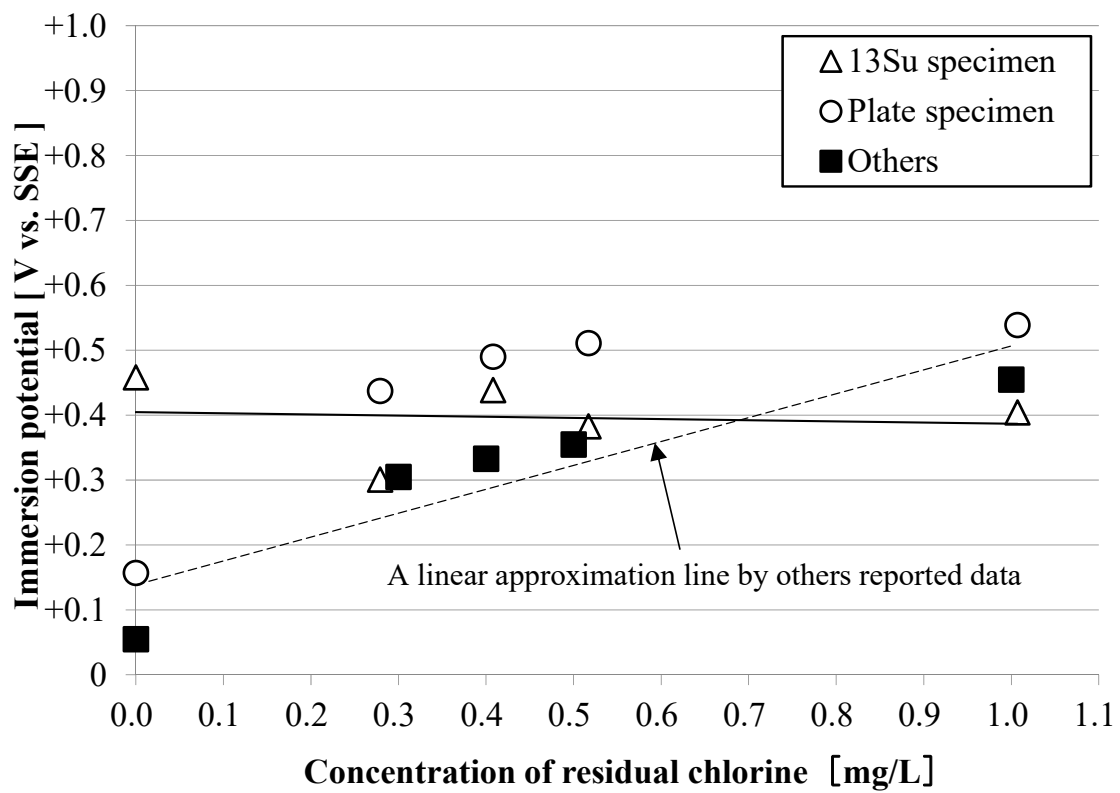


Fig. 5-7 Maximum value of immersion potential at each residual chlorine concentration.

For comparison, others reported results are also shown in this figure.

Table 5-4 Inner surface condition and immersion potential of specimens for residual chlorine concentration.

	R-Cl ₂ conc, [mg/L]	Pitting	Immersion potential [V] vs. SSE		
			0 [ks]	180 [ks]	Difference
Plate	0.0	No	+ 0.04	+ 0.12	+ 0.08
	0.3	Occurred	+ 0.23	+ 0.34	+ 0.11
	0.4	Occurred	+ 0.06	+ 0.36	+ 0.30
	0.5	Occurred	+ 0.09	+ 0.35	+ 0.26
	1.0	Occurred	+ 0.09	+ 0.36	+ 0.27
13Su	0.0	Occurred	+ 0.44	+ 0.30	- 0.14
	0.3	Occurred	+ 0.31	+ 0.19	- 0.12
	0.4	Occurred	+ 0.42	+ 0.18	- 0.24
	0.5	Occurred	+ 0.38	+ 0.18	- 0.20
	1.0	Occurred	+ 0.41	+ 0.03	- 0.38

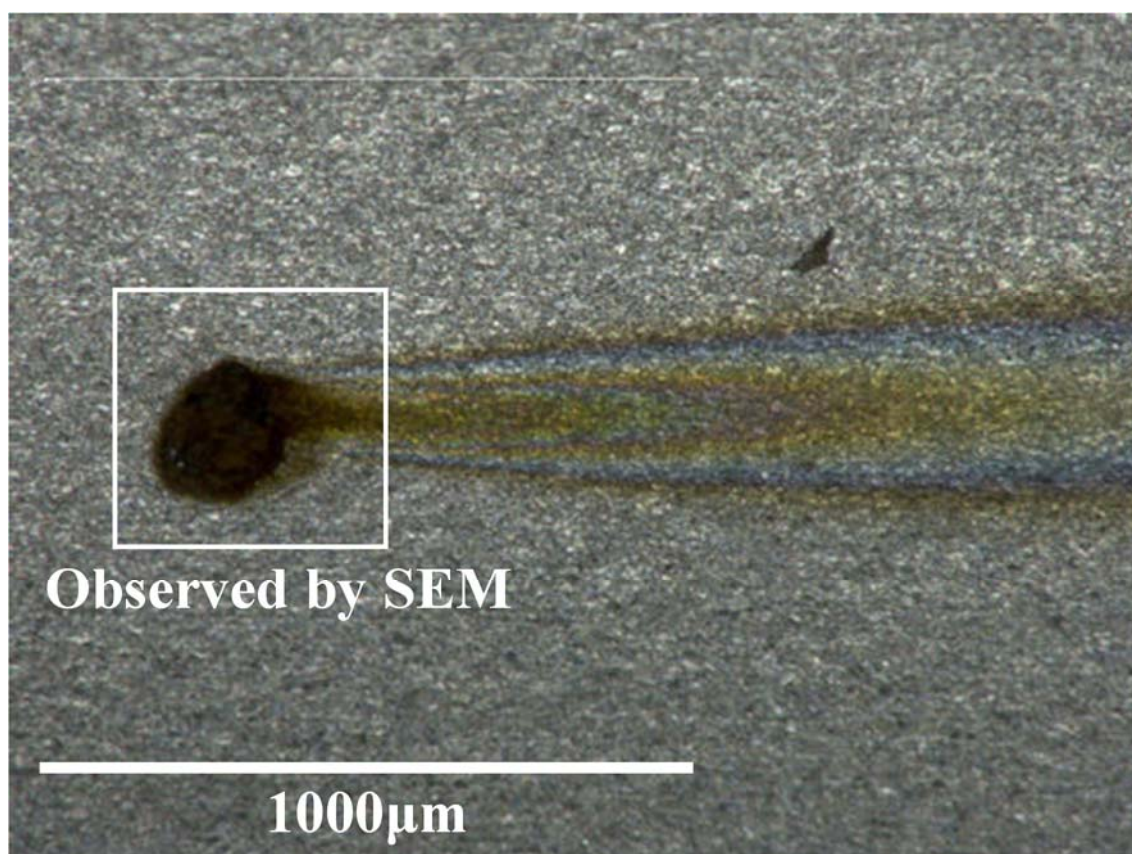


Fig. 5-8 Picture of digital microscopic observation for the 13Su specimen in 1.0 mg/L of residual chlorine concentration.

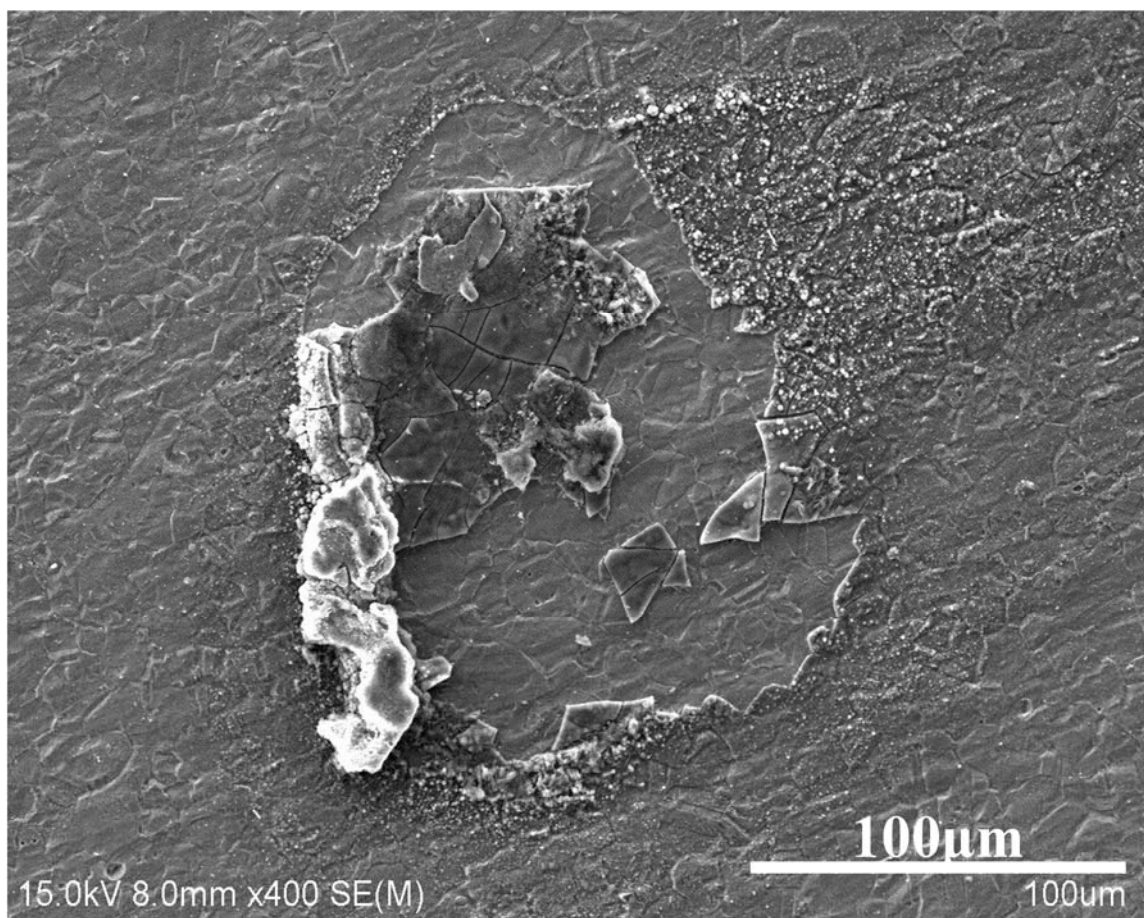


Fig. 5-9 Picture of SEM observation for the 13Su specimen in 1.0 mg/L of residual chlorine concentration.

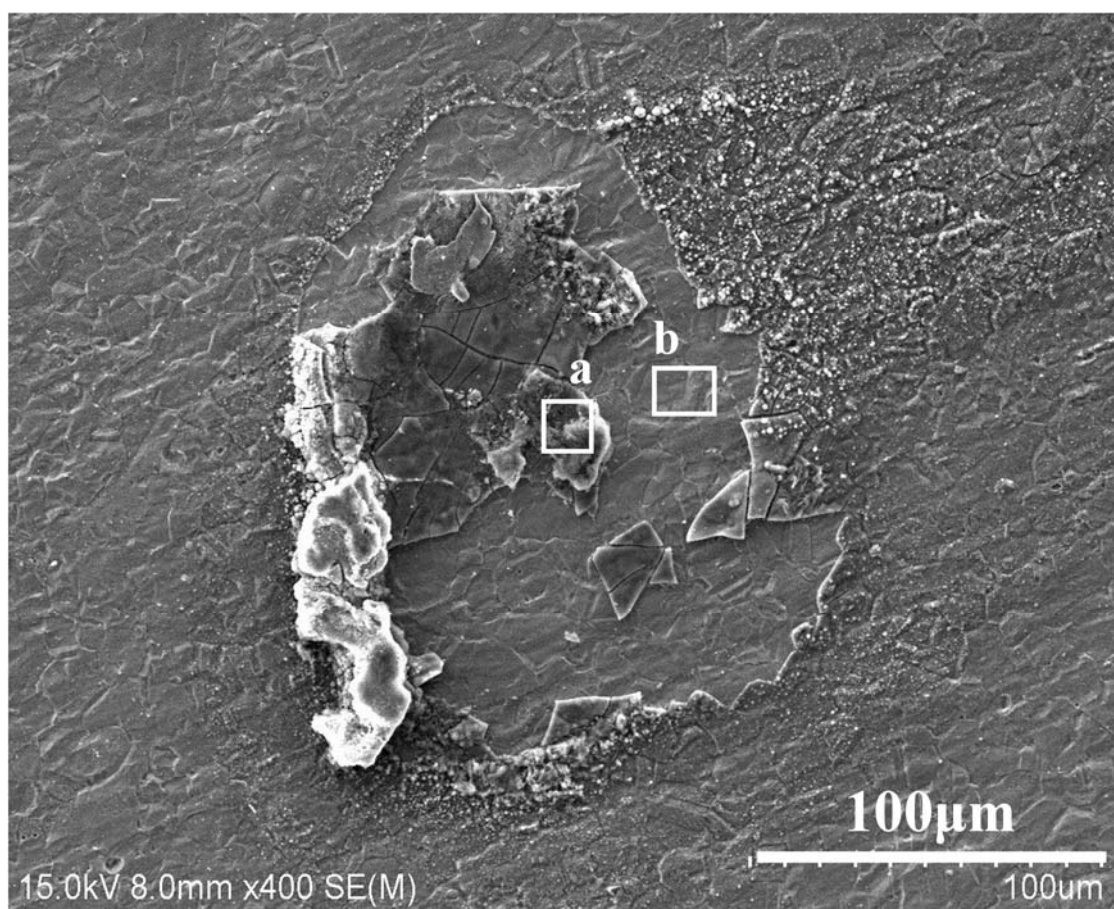


Fig. 5-10 Picture of EDX analysis position for the 13Su specimen in 1.0 mg/L of residual chlorine concentration.

Table 5-5 Result of EDX analysis for the 13Su specimen at
position a and b in Fig. 5-10.

EDX analysis	atoms%							
	Cr	Fe	O	Cl	Si	Al	Ni	C
a	2.95	18.99	59.6	1.03	2.92	-	-	7.09
b	21.25	70.39	-	-	-	2.09	6.28	-

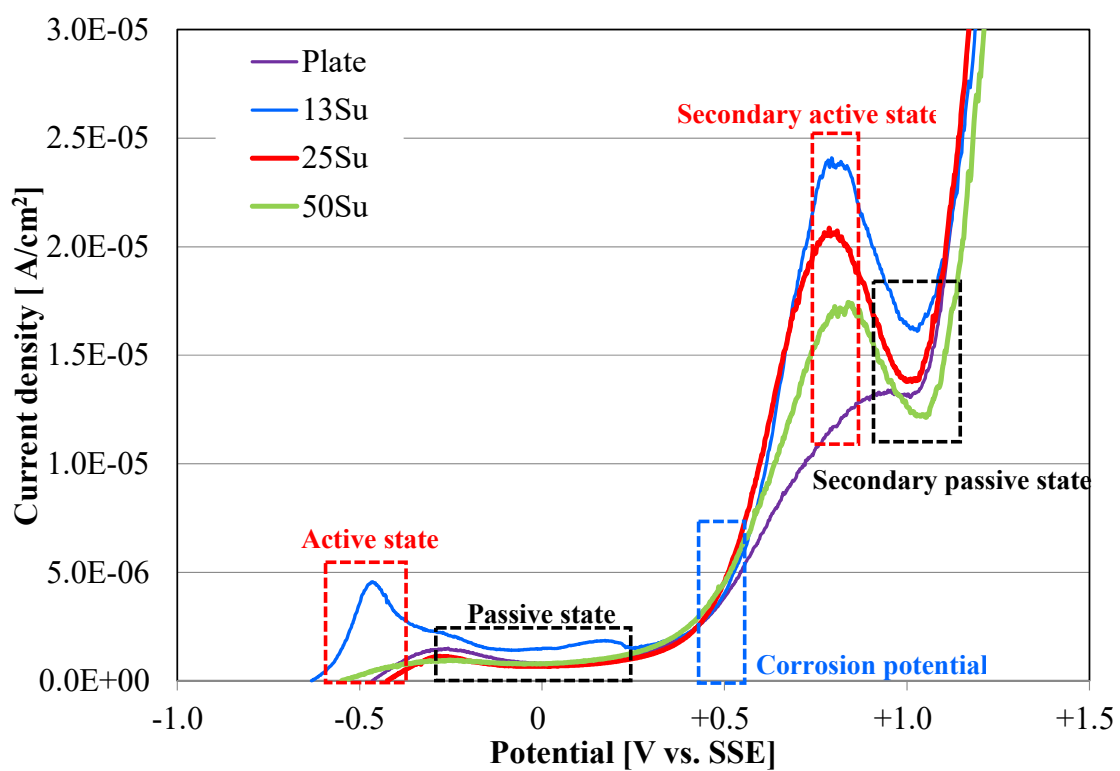


Fig. 5-11 Comparison of polarization curve at the condition of pH 7.6 and 16 mg/L chlorine ions concentration for each specimens.

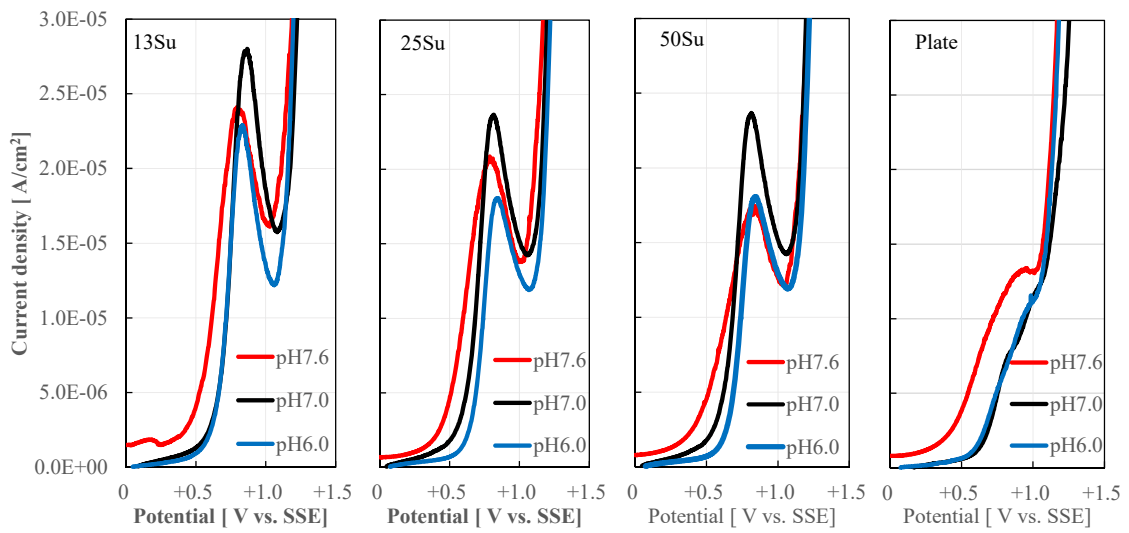


Fig. 5-12 Effect of pH to polarization curve at the 16 mg/L of chlorine ions concentration for each specimens.

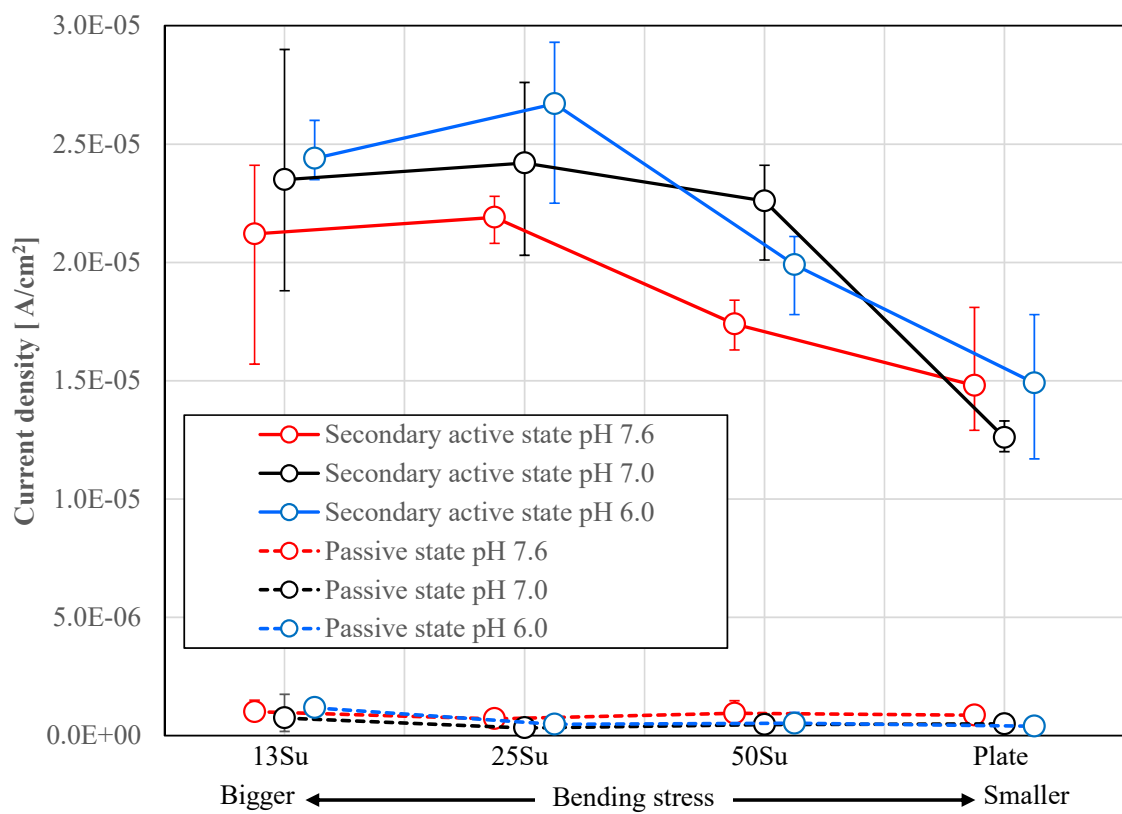


Fig. 5-13 Comparison in current density of passive state and secondary active state for each specimens at the each pH.

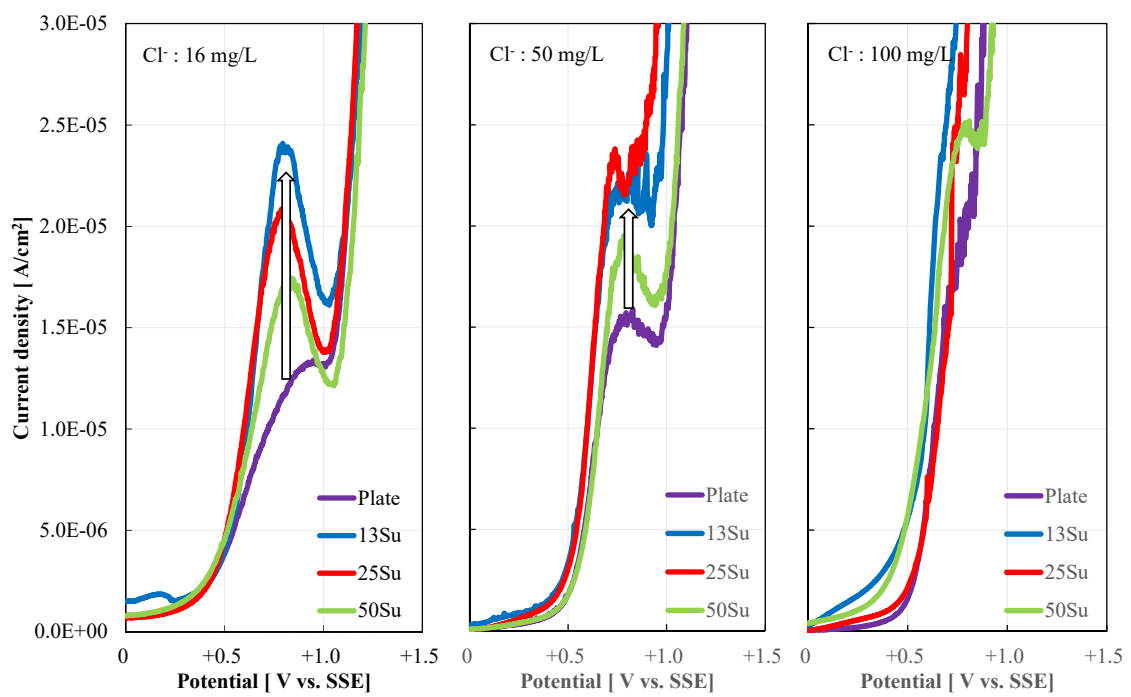


Fig. 5-14 Effect of chlorine ions concentration at the pH 7.6 for each specimens.

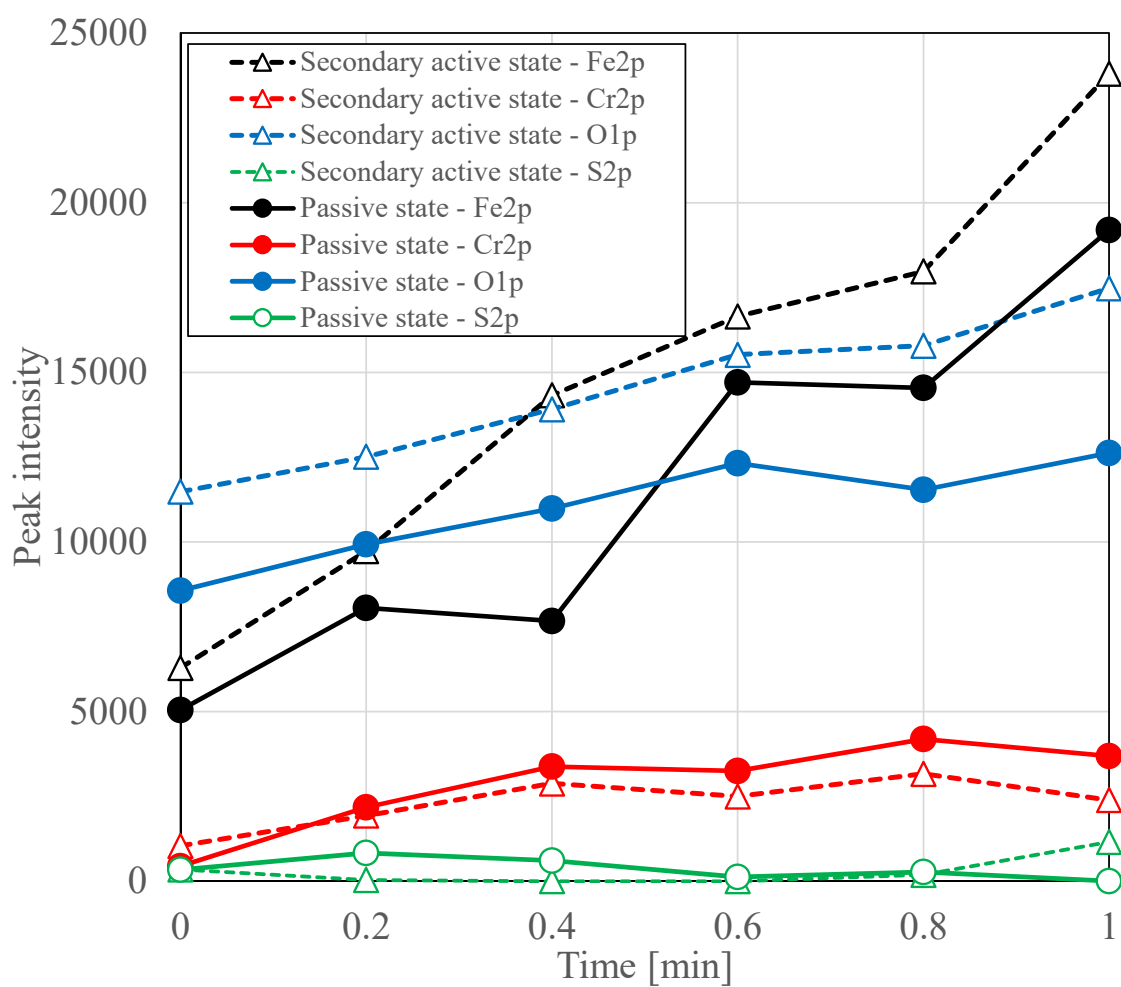


Fig. 5-15 Result of XPS analysis for plate specimens after polarization curve measurement at the condition of pH 7.6 and 16 mg/L of chlorine ions concentration.

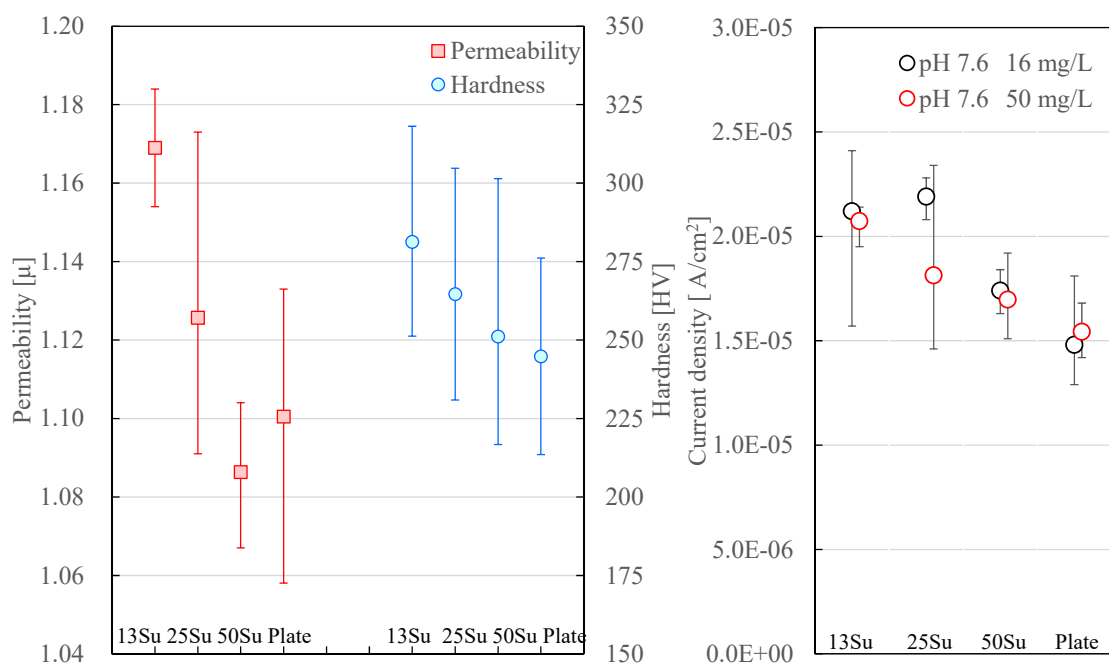


Fig. 5-16 Comparison of each specimens between material analysis results and secondary active state maximum corrosion current density.

参考文献

- 1) A. Randak, F. W. Trautes : *Werkstoffe und Korrosion*, **21** (1970), 97.
- 2) 前川立夫, 中島宣雄, 香川優 : 日本金属学会誌, **29** (1965), 189.
- 3) 田村今男 : 鉄と鋼, **3** (1970), 429.
- 4) H. C. Fiedler, B. L. Averbach, M. Cohen : *Transactions of the ASM*, **47** (1955), 267.
- 5) H. E. Buhler, W. Schwenk : *Werkstoffe und Korrosion*, **15**, 11 (1964), 909.
- 6) 上出英彦, 菅原英夫 : 日本金属学会誌, **41** (1977), 528.
- 7) 上出英彦, 菅原英夫 : 防食技術, **34** (1985), 18.
- 8) H. R. Copson : *Corrosion Handbook* ed. by H. H. Uhlig (1948), 569, Jhon Wiley.
- 9) 砂田聡, 前里英俊, 横井由雄, 能登谷久公, 佐貫須美子, 新井甲一 : 日本金属学会誌, **54** (1990), 1078.
- 10) 西川光昭, 原田和加大, 足立俊郎, 名越敏郎 : 日新製鋼技報, **77** (1998), 25.
- 11) 渡辺孝仁, 小向茂 : 材料と環境, **46** (1997), 783.
- 12) 三浦滉大, 小林悟, 鎌田康寛, 小貫祐介, Jerzy A. Szpunar : 日本金属学会誌, **78** (2014), 375.

第 6 章

総 括

本論文は、インフラ設備として必要不可欠な設備となっている給湯システムに対し、社会的ニーズを背景とする省エネルギー・省資源型のセントラル給湯システムを構築するための重要な要素となるマルチ式給湯機熱交換器銅管および給湯用 SUS304 配管の防食対策を確立することを目的として、研究をおこなった。以下に、各章毎にまとめて記す。

第 1 章では、本研究の社会的な背景について述べ、本論文の目的と構成について示した。

第 2 章では、給湯機熱交換器用銅管および SUS304 配管の腐食事例を調査し、給湯機熱交換器銅管は使用水である井戸水水質の低 pH、配管内流速および配管内圧力の変動により生ずる微細気泡の 3 つの要因が相乗的に作用し影響していることを明らかにした。一方、SUS304 配管は、内径 50 mm 以下の直管部における孔食の腐食事例が多いことを明らかにした。本章で得られた知見を基に、第 3 章および第 4 章で給湯機熱交換器銅管の腐食対策について、そして第 5 章で SUS304 配管の耐食性について調査した。

第 3 章では、給湯機熱交換器用銅管の腐食事例調査より得られた 3 つの環境要因である低 pH に着目し、pH 中性化による対策について、実機設備を用いた 24 ヶ月間の実機通水試験により、腐食抑制の有効性について明らかにした。また、低 pH とともに要因と考えられた配管内流速および配管内の圧力変動により生じ

る微細気泡について，熱交換器の適正流量を示し，微細気泡の発生を抑制するためのシステムの的な実機対策を提案した．この提案した実機対策の防食効果について，引き続き実機給湯システムにおいて調査をおこなう予定である．

第 4 章では，給湯機熱交換器用銅管に使用されているりん脱酸銅管の代替材料として Cu-Sn-Zr 系合金に着目し，ラボ試験および実機通水試験によりその有効性を明らかにするとともに，電気化学的特性の評価をおこない，その耐食性のメカニズムについて明らかにした．また，これまでの研究で耐食的な効果が得られる Sn 濃度は 1 mass%以上といわれていたが，今回 0.65 mass%でも耐食性が得られることがわかった．この臨界値については今後，さらに検討していく．

第 5 章では，淡水中における SUS304 配管の循環腐食試験装置を用い，事例調査結果に基づく環境条件下での腐食試験をおこない，SUS304 配管の孔食電位が+ 0.4 V vs. SSE 付近にあることを明らかにした．また，配管の内径が小さいほど配管の加工工程における曲げ加工の影響により，金属表面表層部がオーステナイトから加工誘起マルテンサイトと呼ばれる変態を生じることで硬くなり，耐食性に影響していることを明らかにした．今回，淡水中での分極曲線測定により得られた二次不働態化の起点となる二次活性域の最大腐食電流密度が，加工誘起マルテンサイト変態を評価するための新しい簡易評価方法となることを見出した．こ

れについては，さらに継続して研究していく．

第 6 章は，総括である．本論文では，省エネルギー・省資源型給湯システムを構築するための構成要素となる給湯機熱交換器用銅管および給湯用 SUS304 配管腐食の要因を明らかにし，その要因について，使用環境およびシステム等様々な視点から腐食特性を調査し，有効な対策の提案をおこなった．さらに，SUS304 配管の加工誘起マルテンサイト変態を評価するための新しい簡易評価方法を見出した．本技術を活用することで，省エネルギー・省資源および設備機器の長寿命化を実現する給湯システムの発展に大きく寄与できるものと期待される．今後，さらに研究を継続発展させて，ライフラインとなる給湯システムの安定供給および設備長寿命化と省エネルギー化に貢献していく．

本論文の基礎となる学術論文

- ① 「マルチ循環給湯機用熱交換器銅管の腐食事例と対策の検討」

銅と銅合金, 56(2017), 173-177.

渡邊一平, 吉田道之, 田中法幸, 山田豊, 櫻田修

第2章および第3章に要約して掲載

- ② 「給水および給湯設備における SUS304 配管の腐食事例とその耐食性に関する基礎的研究」

表面技術, 68(2017), 641-646.

田中法幸, 佐藤茂, 渡邊一平, 吉田道之, 山田豊, 櫻田修

第5章に要約して掲載

- ③ 「Corrosion in Tap Water and Hot Water Supply Facilities of Stainless Steel Type 304 Pipes」

Materials Sciences and Applications, 9(2018), 68-80.

Noriyuki Tanaka, Shigeru Sato, Ippei Watanabe,

Yutaka Yamada, Osamu Sakurada

第5章に要約して掲載

- ④ 「淡水中における高強度 Cu-Sn-Zr 系合金の銅イオン溶出におよぼす酸洗処理の影響」

銅と銅合金, 57(2018), 185-190.

田中法幸, 渡邊一平, 池田達, 尾畑成造, 後藤慶太,

山田豊, 櫻田修

第4章に要約して掲載

- ⑤ 「淡水中における高強度 Cu-Sn-Zr 系合金の腐食挙動におよぼす pH および流速の影響」

銅と銅合金, 57(2018), 191-194.

渡邊一平, 田中法幸, 池田達, 後藤慶太, 山田豊, 櫻田修

第4章に要約して掲載

- ⑥ 「マルチ循環給湯システム用給湯機熱交換器銅管の実機腐食対策」

銅と銅合金, 58(2019), 323-327.

渡邊一平, 田中法幸, 池田達, 後藤慶太, 山田豊, 櫻田修

第3章に要約して掲載

- ⑦ 「淡水中における高強度 Cu-Sn-Zr 系合金の耐食性」

銅と銅合金, 58(2019), 328-332.

池田達, 田中法幸, 渡邊一平, 後藤慶太, 山田豊, 櫻田修

第4章に要約して掲載

付録

(1) 学会発表

- 1) 「建築設備の材料の変遷」

材料と環境 2004(2004), 東京都・学術センター

田中法幸

- 2) 「空調設備における亜鉛めっき鋼管の孔食事例」

材料と環境 2006(2006), つくば国際会議場

田中法幸, 佐藤茂

- 3) 「空調設備における亜鉛めっき鋼管の孔食事例」
材料と環境 2006(2006), つくば国際会議場
田中法幸, 佐藤茂
- 4) 「給湯用銅管の腐食事例」
材料と環境 2007(2007), 早稲田大学
田中法幸, 佐藤茂
- 5) 「給水系におけるステンレス材の腐食事例」
材料と環境 2008(2008), 大宮ソニックシティ
田中法幸, 佐藤茂
- 6) 「建築設備配管の腐食事例」
材料と環境 2009(2009), 芝浦工業大学
田中法幸, 佐藤茂
- 7) 「給湯設備用銅管の孔食及び潰食に対する対策技術の調査
研究－第1報－」
第57回材料と環境討論会(2010), 沖縄自治会館
田中法幸, 佐藤茂, 河野浩三, 鈴木忍
- 8) 「Nakajima Diagramを用いた給湯銅管腐食事例の水質に対する検討」
材料と環境 2011(2011), 早稲田大学
田中法幸, 佐藤茂
- 9) 「開放式脱気機による給湯用銅管の防食に関する研究－第1
報－」
平成23年度空気調和・衛生工学会大会(2011), 名古屋大学
田中法幸, 佐藤茂, 河野浩三, 鈴木忍

- 10) 「給湯設備用銅管の孔食及び潰食に対する対策技術の調査研究－第2報－」
第58回材料と環境討論会(2011), 名古屋大学
田中法幸, 佐藤茂, 河野浩三, 鈴木忍
- 11) 「開放式脱気機による給湯用銅管の防食に関する研究－第2報－」
平成24年度空気調和・衛生工学会大会(2012), 北海道大学
田中法幸, 佐藤茂, 河野浩三, 鈴木忍
- 12) 「給湯設備用銅管の孔食及び潰食に対する対策技術の調査研究－第3報－」
第59回材料と環境討論会(2012),
旭川市大雪クリスタルホール
田中法幸, 佐藤茂, 河野浩三, 鈴木忍
- 13) 「建築設備における配管材料の変遷」
材料と環境 2014(2014), 一橋記念講堂学術総合センター
田中法幸
- 14) 「淡水中における SUS304 配管の腐食事例とその要因に対する基礎的研究」
第63回材料と環境討論会(2016), 大阪国際会議場
田中法幸, 佐藤茂, 渡邊一平, 山田豊, 櫻田修
- 15) 「マルチ循環給湯機用熱交換器銅管の腐食事例と対策の検討」
日本銅学会第56回講演大会(2016), 東海大学
渡邊一平, 吉田道之, 田中法幸, 山田豊, 櫻田修

- 16) 「マルチ循環給湯機用熱交換器の腐食抑制に関する実機調査」

材料と環境 2017(2017), 日本未来科学館

渡邊一平, 田中法幸, 吉田道之, 後藤慶太, 山田豊, 櫻田修

- 17) 「給湯機用熱交換器銅管の腐食抑制に関するシステムの検討」

第 64 回材料と環境討論会(2017), 沖縄自治会館

渡邊一平, 田中法幸, 池田達, 後藤慶太, 山田豊, 櫻田修

- 18) 「淡水中における高強度 Cu-Sn-Zr 系合金の腐食共同におよぼす諸因子の影響」

日本銅学会第 57 回講演大会(2017), 富山大学

渡邊一平, 田中法幸, 池田達, 吉田道之, 後藤慶太, 山田豊, 櫻田修

- 19) 「淡水中における高強度 Cu-Sn-Zr 系合金の銅イオン溶出におよぼす酸洗処理の影響」

日本銅学会第 57 回講演大会(2017), 富山大学

田中法幸, 渡邊一平, 池田達, 吉田道之, 尾畑成造, 後藤慶太, 山田豊, 櫻田修

- 20) 「淡水中における高強度 Cu-Sn-Zr 系合金の腐食挙動に関する研究」

材料と環境 2018(2018), 日本科学未来館

池田達, 田中法幸, 渡邊一平, 後藤慶太, 山田豊, 櫻田修

- 21) 「淡水中における高強度 Cu-Sn-Zr 系合金の皮膜特性に関する検討」

第 65 回材料と環境討論会(2018), 富山国際会議場

池田達, 田中法幸, 渡邊一平, 後藤慶太, 山田豊, 櫻田修

- 22) 「淡水中における SUS304 配管の電気化学的挙動に及ぼす配管口径の影響」

第 65 回材料と環境討論会(2018), 富山国際会議場

渡邊一平, 田中法幸, 池田達, 後藤慶太, 山田豊, 櫻田修

- 23) 「淡水中における高強度 Cu-Sn-Zr 系合金の耐食性」

日本銅学会第 58 回講演大会(2018), 東京理科大学

池田達, 田中法幸, 渡邊一平, 後藤慶太, 山田豊, 櫻田修

- 24) 「マルチ循環給湯システム用給湯機熱交換器銅管の実機腐食対策」

日本銅学会第 58 回講演大会(2018), 東京理科大学

渡邊一平, 田中法幸, 池田達, 後藤慶太, 山田豊, 櫻田修

- 25) 「Influence of Surface Pre-Treatment on Corrosion Resistance of Copper Alloy for Heat Exchangers」

IWCC Technical Seminar 2019 in Shanghai, Session 3, Paper 7, 4th, March 2019, Shanghai, CHINA

Noriyuki Tanaka

(2) 関連特許

- ① 特許第 5950584 号, 「開放式脱気装置および流量制御方式」,

田中法幸, 佐藤茂, 河野浩三, 鈴木忍

謝 辞

本論文は，岐阜大学大学院工学研究科博士課程（物質工学専攻），および筆者が所属するダイダン株式会社イノベーション本部技術研究所における研究成果をまとめたものです．

岐阜大学工学部化学・生命工学科物質化学コース櫻田修教授には，本論文をまとめるに当たり，終始懇切丁寧なご指導，ご鞭撻を承りましたことに，衷心より敬意と感謝の意を表します．岐阜大学工学部化学・生命工学科物質科学コース杉浦隆教授，上宮成之教授，株式会社ダイワテクノ山田豊氏（岐阜大学客員教授，外部審査員）には，ご多忙の中，審査委員を務めていただき，貴重なご指示とご指導を賜りました．そのご尽力に深く感謝いたします．

また，本研究の実験に多大なご協力を頂きました，介護老人保健施設仙寿なごみ野小野裕司氏，株式会社ダイワテクノ廣川重幸代表取締役社長並びに社員一同，株式会社UACJ河野浩三氏，元株式会社UACJ銅管玉川博一氏（現 矢崎総業株式会社），株式会社リンナイ河合将司氏，森松工業株式会社増井龍也氏，岐阜県セラミックス研究所尾畑成造氏，株式会社KRI松本信子氏，出口朋枝氏，山本日登志氏，有限会社コロージョン・テック藤井哲雄氏，元栗田工業株式会社高崎新一氏，元株式会社竹中工務店山手利博氏，ショーワ株式会社水谷佳一氏，伊東真弓氏および岐阜大学櫻田研究室渡邊一平氏（現 ヤマハ発動機株式会社），池田達氏並びに学生諸氏に心より感謝申し上げます．

さらに、建築設備配管の腐食に関する多くの知見をご提供いただきました、公益社団法人腐食防食学会建築設備技術小委員会および水処理・淡水腐食小委員会の皆様に深く御礼申し上げます。

ダイダン株式会社に在職中の私に本研究の機会を与えてくださいました、ダイダン株式会社北野晶平代表取締役会長執行役員、同 藤澤一郎代表取締役社長執行役員、同 高比良満上席執行役員（前 開発技術本部長）、同 中村真執行役員イノベーション本部長兼技術研究所長に厚く感謝申し上げます。また、本研究の遂行に当たり、博士研究のご経験をもとに貴重なご助言を頂きました、同技術研究所基盤技術課山口太朗課長、応用技術課田中康信課長、IoT 推進課熊尾隆丈課長、多大なる励ましを頂きました鳥越順之副所長、仲井章一副所長並びに所員諸氏に深く感謝いたします。特に、これまで腐食防食技術のご指導をいただき、博士学位取得に強く背中を押して頂きました佐藤茂参与に心より感謝申し上げます。

最後に、この研究論文をまとめるために要した二年半の間、深い愛情をもって支え、励まし、応援してくれた妻の由紀と息子の逢人に心から感謝します。

令和元年 9 月末日

田中 法幸