

不凍液使用の現状調査（第 1 報）

— 暖房放熱パネルの全面腐食 —

白土 博康, 保科 秀夫, 森本茂樹

Study on the Use of Antifreeze in Heating System (Part I)

— Uniform Corrosion in Panel Heater —

Hiroyasu SHIRATO, Hideo HOSHINA, Shigeki MORIMOTO

抄 録

一般住宅の温水式暖房システムでは腐食に起因するトラブルが時々発生している。その原因を明らかにするため、腐食に関与する不凍液の使用の実態と使用済み不凍液の性状について調査した。その結果、使用濃度がメーカー推奨値よりも低く濃度管理が必要であること、密閉システムにおいても溶存酸素が ppm オーダーで存在すること、含有する防錆剤の残存率が防錆剤の種類によっては 5 年で 60% ほどまで減少していることが明らかとなった。

また、暖房放熱パネルの素材である市販炭素鋼板を用いて不凍液中及び水道水中での全面腐食速度を測定した。その結果、不凍液中の炭素鋼の全面腐食速度は調査でサンプリングした使用済み不凍液中においても、水道水に比べその速度が低く抑えられていることを確認した。

1. 緒 言

本道のような寒冷地域では、温水暖房システムは生活に欠かせないものである。ところがこのような温水暖房システムにおいて腐食による目詰まり、放熱器や配管、接合部の穴あきによる熱媒体液の漏洩などトラブルが後を絶たない。このような腐食問題は設計に当たって誤った材料（すなわち当該環境において全面腐食が顕著に起こる材料）を用いた場合に起こるのは当然であるが、そうでない場合においても当該材料、システム水（熱媒体）、使用環境が相互に絡まって発生する場合がある。

しかし暖房システムに関しては、日常的にトラブルが発生しているにもかかわらず、実際に起こった腐食事例のデータベース化の遅れや模擬環境の腐食試験の報告が少ないことから、経験を踏んだ数少ない腐食技術者が対応にあたっているのが現状である。またシステムで使用される熱媒体については、防錆剤が入っている不凍液を使用しているにもかかわらず、1～2年で配管の穴あきによる液の漏洩が発生する事例もあれば、水道水のみで10年以上正常に稼働しているケースもあり、腐食原因の解析と不凍液劣化による液の更新時期の設定が求められている。

そこで今回、実際の一般家庭の暖房システムで使用されている不凍液をサンプリングし液の性状分析を行うとともに、同時に実施したアンケート結果とあわせて不凍液使用の実態を調査した。またその調査を踏まえて、腐食事例のある放熱パネルの材料である炭素鋼（SS400）について、通常の水道水（札幌市水）及び不凍液中における動電位—電流曲線を測定することにより全面腐食速度を求めたのでここに報告する。

2. 一般家庭の使用済み液のサンプリングと分析方法

一般家庭からの液のサンプリングはある暖房システムの施工業者に依頼し、札幌市及びその近郊の一般住宅14か所でメンテナンスをする際に行った。同時にこの業者で施工している暖房システムの材料構成、使用熱媒体、運転状況などのアンケート調査を行った。その結果から得たシステムの基本構成を表1に示す。これら14か所のシステムはすべて同一で、その材質構成は一般的なものである。使用した熱媒体は通称ブラインと呼ばれるプロピレングリコールを主成分とし、それに防錆剤を加えた市販されているもので、これを水道水で希釈して使用している。家庭暖房であるため、システムの運転は冬季間であり、夏場は非運転状態にある。

表1 液をサンプリングした暖房システムの基本構成

(1) システムの材質構成	
配管	ストレート部：銅 継手部：銅
ボイラー	：ステンレス
熱交換器	：銅
貯湯槽	：ステンレス
放熱器	：鉄
ポンプ	：鉄
(2) 使用した熱媒体	
主成分	：プロピレングリコール
防錆剤	：有機窒素系、有機酸塩系、無機系2種類
初期設定濃度	：30wt% 初期使用量 10L、希釈液：水道水
(3) 運転状況	
運転期間	：1年間で5～6ヶ月（冬季間）
使用温度	：ボイラー出湯時最大温度 75℃
系	：密閉系
交換状況	：一括変換

表2 サンプリングした液の分析項目と測定方法

分析項目	測定方法
経過年数	アンケートの結果による
主成分濃度	屈折率法
溶存酸素濃度	隔膜電極法
防錆剤残存率	高速液体クロマトグラフ
PH、予備アルカリ度	PH電極
常温での炭素鋼の腐食速度と電位	電気化学的腐食速度測定法
アルデヒド濃度	テトラゾリウム塩試験法

サンプリングした液の分析項目を表2に示す。サンプリング液はすべて同一不凍液を使用しており、その経過年数は前回のメンテナンス時から今回のメンテナンス時までの期間である。不凍液濃度は濃度管理の現状を調べるために行い、屈折率法によるクーラントテスコープ(岩通リサーチ(株))を用いて測定した。溶存酸素濃度は密閉システムの実際の溶存酸素量を測定するため行った。方法としてはサンプリングの際に均量フランビンに溶残存酸素測定用として採取し、JIS K0102の隔膜電極法で行った。なお測定は室温で行い、20℃の換算値として求めた。防錆剤残存率はサンプリング液中に存在する防錆剤がどのくらい劣化したかを調べるものである。今回使用した不凍液中には防錆剤が4種類含まれているが、このうち有機窒素系防錆剤と有機酸塩系防錆剤の2種類の防錆剤残存率について測定した。測定はHPLC(高速液体クロマトグラフ)を用いて行った。PHはPH電極を用いて測定した。予備アルカリ度はJIS K2234に準じて行った。アルデヒド濃度は不凍液主成分の酸化劣化の指標として測定し、方法としてはテトラゾリウム塩方⁽¹⁾を用いた。

3. 調査結果

3.1 使用経過年数

サンプリングした液の使用経過年数を図1に示す。この施工業者では3年から6年ほどで液を交換していることがわかる。

3.2 主成分濃度

サンプリングした液の主成分濃度を図2に示す。アンケートの結果では初期濃度は30wt%ということであったが、実際測定してみるとアンケート結果より低い濃度であることがわかる。この暖房システムはリザーバタンクのある半密閉システムとは違い、密閉システムで補助水の入る余地がないことから主成分濃度に認識の差があることがわかる。液によってはメーカーの推奨値(30wt%)よりもかなり低い液もあることから定期的に濃度測定する必要があると考えられる。

3.3 溶存酸素濃度

溶存酸素濃度の測定結果を図3に示す。暖房システムが密閉系であるにもかかわらず、溶存酸素はppmレベルで存在していることがわかる。いわゆる密閉システムと呼ばれるものは施工後、飽和に存在していた溶存酸素が腐食により一度消費されると、酸素の供給源がないので腐食反応は起こらないとされてきた。このシステム中では、防錆剤の働きで腐食反応が抑制されていることにより、酸素の消費が抑えられているか、空気の侵入の可能などが存在すると考えられる。

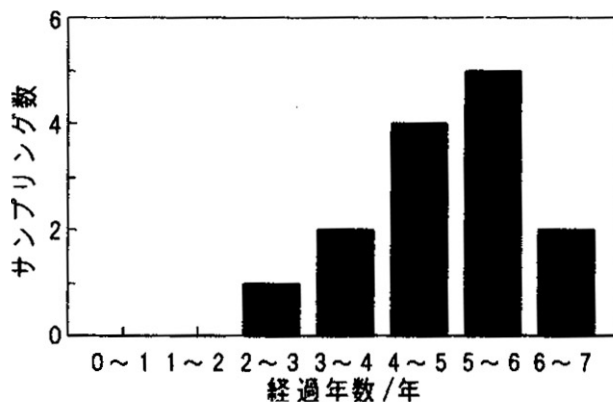


図1 前回交換してからの年数

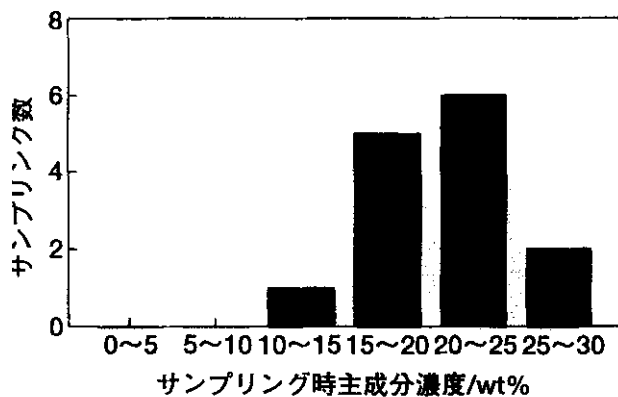


図2 サンプリング時の主成分濃度

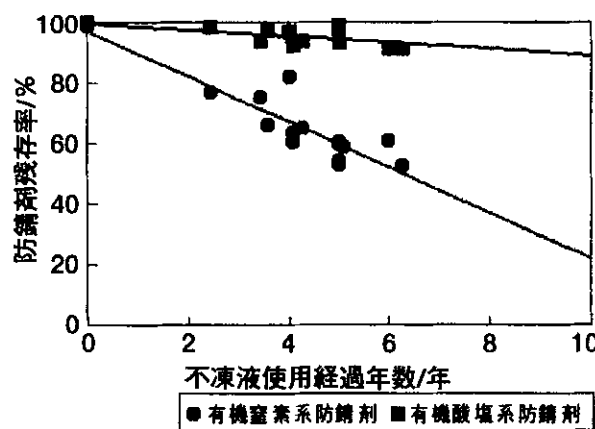


図4 不凍液使用経過年数と防錆剤残存率

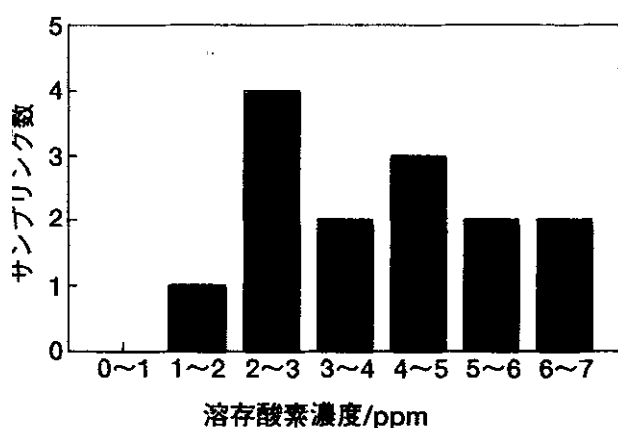


図3 サンプリング液の溶存酸素濃度

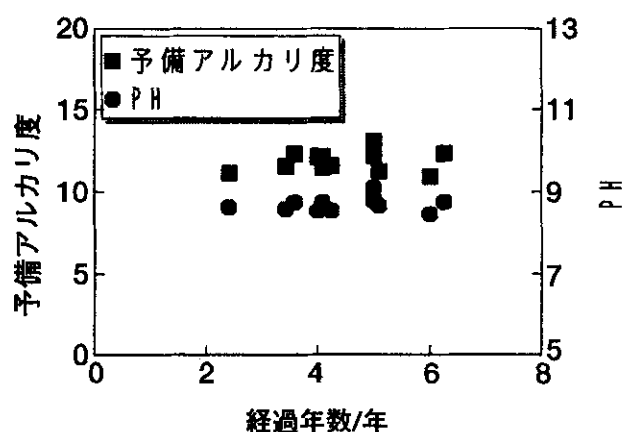


図5 サンプリング液のPHと予備アルカリ度

3.4 防錆剤残存率

熱媒体として不凍液が使用される主な理由は、水道水に対比して不凍性と防錆性にある。しかし、通常暖房で使用する熱媒体は屋内で使用するため0℃以下になることはほとんどなく、厳寒地以外では不凍性を考える必要はない。したがって不凍液の性能とは専ら防錆性能を指している。

原液の防錆剤濃度×主成分濃度を100%とし、サンプリング液の防錆剤濃度の割合と使用経過年数の関係を求めたものを図4に示す。有機酸塩系防錆剤は数年使用しても残存率は高いが、有機窒素系防錆剤は5年で60%ほどまで減少している。このグラフから防錆剤の残存率は使用経過年数に依存して減少していると考えられる。

有機窒素系を例に挙げると、このシステムの場合、主成分濃度が初期値30wt%であっても5年すると $30 \times 0.6 = 18\text{wt}\%$ から初期主成分濃度18wt%と同等の防錆剤しか入っていない計算になる。

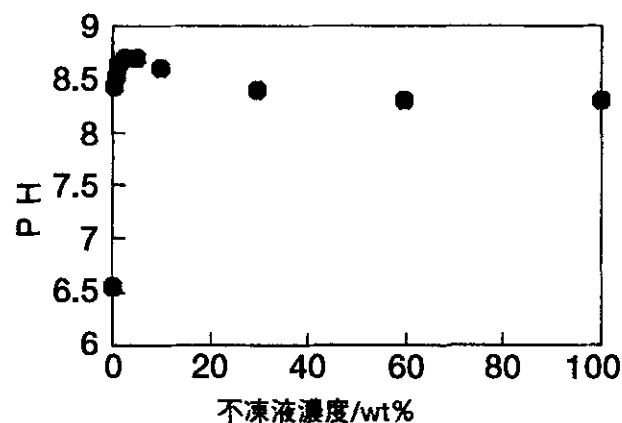


図6 新品不凍液のPHの濃度依存性

3.5 PH、予備アルカリ度の変化

使用年数に対するPH、予備アルカリ度を図5に示す。また新品の不凍液のPHの濃度依存性を図6に示す。

PH、予備アルカリ度は防錆剤の残存状態を比較的定性的に表すものであるが、PHに関しては新品と使用済み不凍液を比較して特に際違った変化はなかった。また予備アルカリ度については、原液の予備アルカリ度が13.10であることから、若干低下しているもののほとんど変化はないことがわかった。

3.6 アルデヒド濃度

不凍液中の金属の腐食因子として主成分プロピレングリコールの酸化劣化が考えられる。プロピレングリコールの酸化したカルボン酸生成量を測れば良いが、多量のカルボン酸が防錆剤として混入しているため、プロピレングリコールなどのアルコール類が酸化してカルボン酸になる前の中間体であるアルデヒドに注目し、その濃度（全アルデヒド濃度）を測定することにより定性的に主成分の酸化劣化の状況を確認した（図7）。

その結果、全アルデヒド濃度は78ppm以下であり、主成分のアルコール濃度と対比して量的にはほとんど生成していないことから、主成分の酸化劣化は認められなかった。

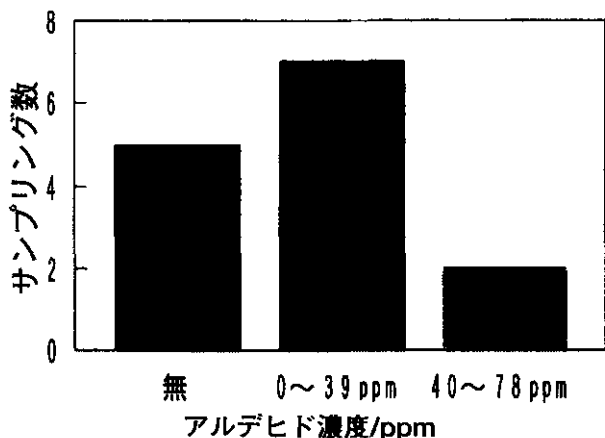


図7 サンプリング液中に含まれるアルデヒド濃度

4. 炭素鋼（SS400）の電気化学的全面腐食速度の測定

放熱パネルの素材としては鉄（炭素鋼）が主として用いられているが、その腐食形態は、全面腐食、局部腐食として孔食、隙間腐食、異種金属接触腐食、エロージョン・コロージョン（乱流腐食）などが考えられる。

図8、図9に放熱パネルの腐食事例を示す。いずれもパネルが腐食により貫通に至った事例である。両者とも内側には錆こぶが発生しているのが確認できた。

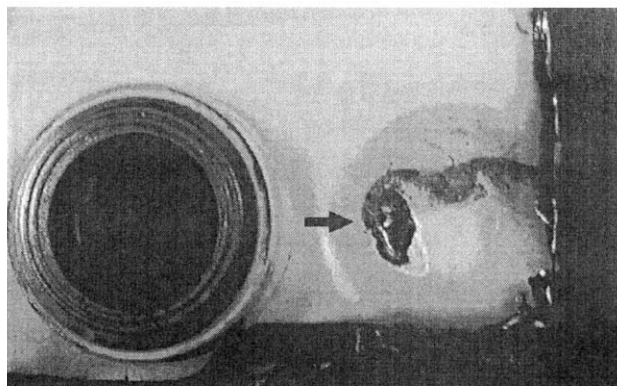


図8 放熱パネルにおけるピンホール状の腐食



図9 放熱パネル側面部の腐食

通常、不凍液を使用している場合、その中に含まれる防錆剤の働きによって全面腐食は抑制されていると考えるべきであるが、腐食による漏洩が起こった時の液を回収すると、その液中に錆が浮遊している様子が視覚でとらえられるものもあり、また局部的に腐食を起こしているパネルの内部をカットし点検すると、全面腐食やエロージョンによって発生したと思われる錆こぶが付着しているものがあることから、まず全面腐食について試験することとした。

そこで放熱パネルの主な材料である炭素鋼の不凍液中における腐食挙動を調べるため、市販の不凍液を電解液として電気化学的に全面腐食速度を測定した。併せて、それらの結果と比較検討するためサンプリングした使用済み不凍液についても同様な測定を行った。

4.1 電気化学的全面腐食速度の測定

4.1.1 試験片

試験片は市販の炭素鋼材（SS400）から、約19mm×39mm×2.3mmの大きさに切り出し、その表面を#220、#400、#800、#1000の研磨紙で順に研磨し、蒸留水で洗浄、エタノールで脱脂後、アセトンで洗浄、乾燥した。通電部は1cm²（1cm×1cm）の面積とし、それ以外をエポキシ樹脂でコーティングした。

4.1.2 試料溶液

サンプリングした不凍液と同一種類の市販不凍液を試験場水道水（以下、水道水）で所定の濃度に希釈し、試料溶液（電解液）とした。これらに用いた市販不凍液、水道水（水質検査したもの）及びサンプリング不凍液は水質の変化を防ぐために低温で保管した。水道水の水質検査の結果を表3に示す。

表3 試験場下水道水の水質検査項目 (1996/6/10採取)

	単位	試験場下水道
外観		無色透明
PH		7.45
導電率	$\mu S/cm$	71.9
Cl^-	mg/l	3.6
SO_4^{2-}	mg/l	9.0
硝酸イオン	NO_3^- mg/l	0.2
全鉄	mg/l	0.15
全硬度	$CaCO_3$ mg/l	20.8
カルシウム硬度	$CaCO_3$ mg/l	16.4
溶解性シリカ	mg/l	10.2
全酸度	mg 当量/l	0.032

測定に際しては、100ml/minの流量でN₂ガスを通気することにより所定の溶存酸素濃度になるように試料溶液を調整し、JIS K0102 隔膜電極法に準じ、試料溶液を電極に浸せき後、1分間保持させ、その時の溶存酸素濃度を測定した。

また陰イオン濃度の依存性を調べるものに関しては所定量の陰イオンを加え、温度依存性を調べるものに関しては、ウォーターバスで温度を調整し試料溶液とした。なお通常は温度25±2℃の環境下で行った。

4.1.3 攪拌

実際のシステムでは液の流速というファクターが存在する。また金属表面の酸化皮膜が柔らかい系では、流速が大きくなることによってエロージョン・コロージョンを引き起こすことがある。

しかし今回の試験では、攪拌条件によって腐食速度が変化するため静止条件で試験を行った。

4.1.4 分極曲線の測定

電解槽に入れた溶液を上記の方法で脱酸素し、試験片を試験溶液に速やかに浸せきさせ、ルギン管の位置を調整し、試験片を溶液に漬けた後、10分後に自然電極電位 E_{corr} を測定し、ただちに電位走査を開始した。

分極測定装置には北斗電工(株)製ポテンシostat(HA-501)、ファンクションジェネレータ(HB-104)を用いた。電解槽の対極には白金電極を、照合電極には飽和カロメル電極(Saturated Calomel Electrode、以下SCEで示す)(東亜電波工業(株)製:HC-205)を用いた。分極曲線測定装置の概念図を図10に示す。

分極曲線の測定は、試料電解液に試料電極を浸せき後、10分後に自然電極電位から100mV/sのスピードで走査させ、100 $\mu A/cm^2$ の電流密度になるところまで行った。

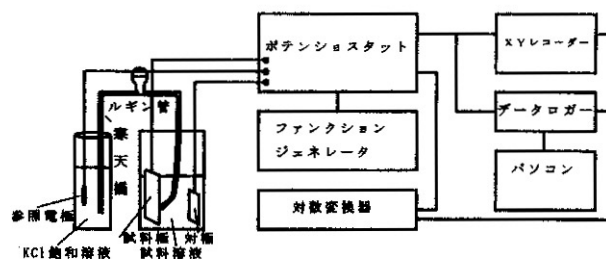


図10 分極測定装置の概念図

4.1.5 試験評価

試験評価は、分極曲線抵抗の定性的な傾向とターフェルスロープによる全面腐食速度測定方法を用いた^{(2)~(4)}。自然電極電位とある電位との差 η とその時の電流値 I の対数値 $\log I$ との間に直線関係が存在する (η が十分に大きい場合)。この直線を自然電極電位まで補外した交点の電流値 i_{corr} (腐食電流値) を求めた。Faradayの法則により系に流れた電気量と物質移動量は比例することから、その金属表面状態での全面腐食速度を算出でき、それぞれの条件下の腐食速度を相対的に比較できる。

腐食速度の単位は mdd (1日100cm²あたりの腐食量(mg)を示す。) で表した。この腐食速度は各条件下での速度を相対的に比較するものである。

4.1.6 サンプリグ液中での炭素鋼の全面腐食速度

調査で使用したサンプリグ液中において炭素鋼 SS400 の全面腐食速度の測定を上記の方法で行った。条件は室温、大気解放状態で行った。

4.2 電極電位の経時変化の測定

30wt%の不凍液と水道水について炭素鋼(SS400)電極の自然電極電位の相違を調べるため、電極電位の経時変化を測定した。

測定は分極曲線の測定と同様にポテンシostatを用いた。試験片(試験電極)を浸せき後、30分ごとに電位を測定し、長期測定用データロガー LS2000 (白山工業株式会社製) にデータを記憶させ、後にパソコンに取り込み編集した。なお測定は300時間まで行った。

5 電気化学的腐食試験による炭素鋼の全面腐食試験結果

5.1 30wt%不凍液中の炭素鋼(SS400)の分極曲線と電極電位

不凍液メーカー推奨の30wt%不凍液において、大気開放、室温、希釈水は水道水、走査電位速度100mV/minの条件で測定した分極曲線をグラフを図11に示す。通常中性淡水中の鋼の分極曲線は溶存酸素の金属表面への供給の遅れによりカソード律速となるが、この不凍液は系中に存在する防錆剤の影響でアノード律速となる。試験場下水道水のアノード分極曲線(図12)と対比すると、完全な不動態化の様相はないが

分極抵抗が大きくなっている。ここで金属表面のアノード部とカソード部の面積比を1:1と仮定し、ターフェル直線を自然電極電位まで外挿させ腐食電流密度 i_{corr} を簡易的に求めると、 $i_{corr} = 0.1 \mu A$ のオーダーで、これを Faraday の法則で全面腐食速度に換算すると水道水（大気開放状態）の 10mdd 程度に対し、1mdd 以下となる。よってこの測定系では、全面腐食に限って言えば、水道水系より腐食が抑制されていることが確認できた。

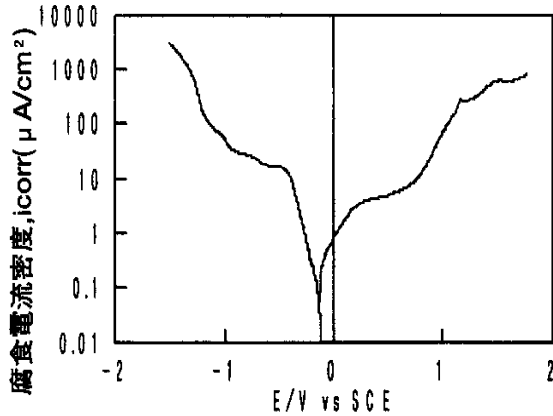


図11 不凍液30wt中の炭素鋼SS400の分極曲線

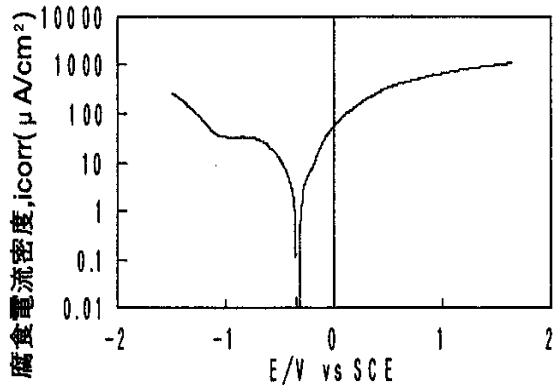


図12 水道水中の炭素鋼SS400の分極曲線

次に長時間浸せきすることによって、30wt%不凍液濃度の系における炭素鋼の電極電位の経時変化を調べたところ、水道水では約 -0.6V vs SCE に対して 30wt%不凍液では約 -0.2V vs SCE 付近で保持されている（図 13）。この間水道水のみでは2日目以降錆が発生し、鉄が溶解しているのが確認されたが、30wt%不凍液では錆の発生はみられなかった。

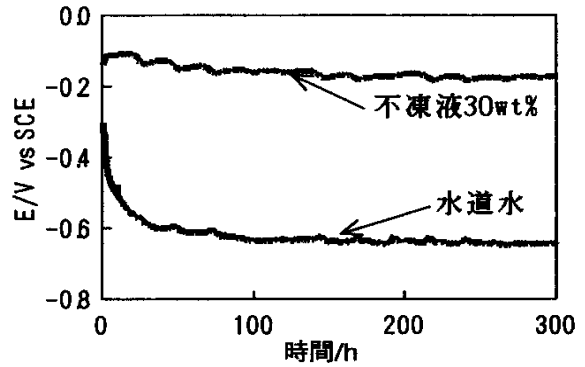


図13 不凍液中と水道水中の炭素鋼SS400の電極電位の経時変化

試験片を浸せきしてから 10 分後の鉄の自然電極電位は、上水道水が約 -0.3V vs SCE に対し、不凍液の系では防錆剤の添加に伴い電極電位が上昇する（図 14）。このことから不凍液濃度（防錆剤濃度）が減少すればこの高い電極電位は低下すると考えられるので、この不凍液系では、一つの試験片をシステム中に埋め込んだ際に、同一の温度で測定した場合、その電極電位の低下が一つの不凍液劣化の指標になると思われる。

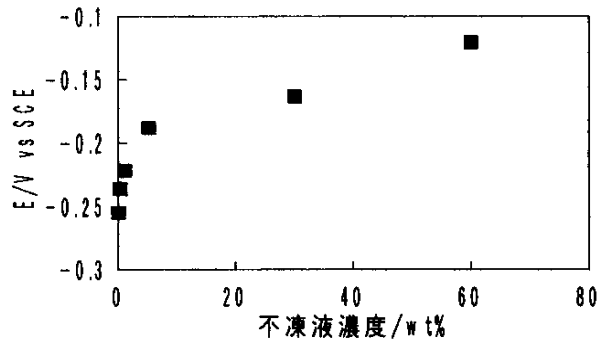


図14 炭素鋼SS400の電極電位における不凍液濃度の影響

5.2 不凍液濃度の全面腐食速度に及ぼす影響

5.1 と同様の手法で、全面腐食速度に対する不凍液濃度の影響を図 15 に示す。またこの時のアノード分極曲線を図 16 に示す。この実験条件下において、常温ではごく少量の不凍液を混入させただけで、全面腐食は抑制されることがわかる。ただし 0.5wt% のような低濃度では、分極曲線測定中かなりの電氣的ノイズが発生し、表面状態が不安定であることを伺わせた。このような低濃度では、全面腐食は抑制されても、防錆剤の劣化に伴い、皮膜の良好な場所とそうでない場所が発生し、アノードの面積が減少するため、かえって局部腐食の発生を生む危険を秘めている。

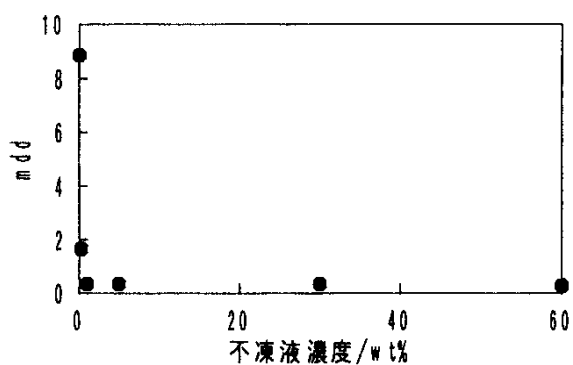


図15 不凍液濃度と炭素鋼SS400の全面腐食速度の関係

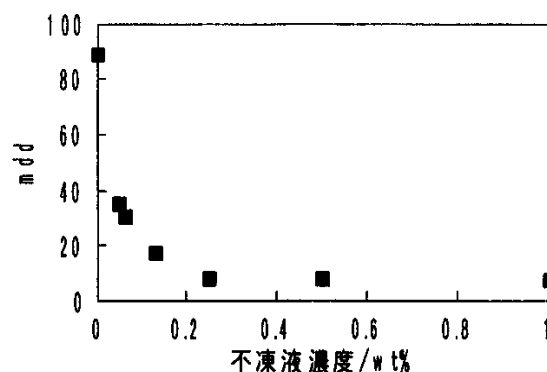


図17 70℃における炭素鋼SS400の全面腐食速度と不凍液濃度

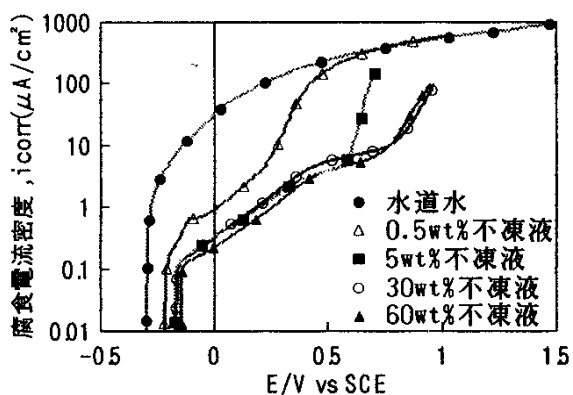


図16 炭素鋼SS400のアノード分極曲線における不凍液濃度の影響

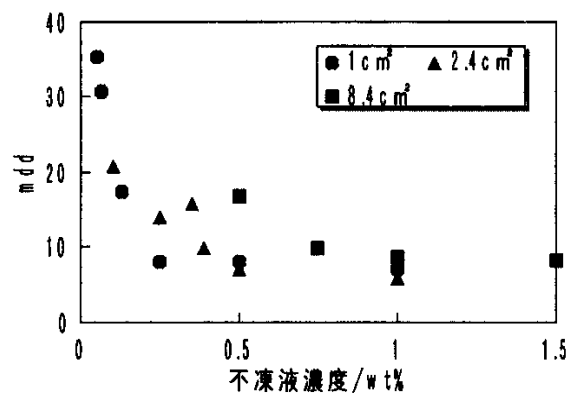


図18 70℃における炭素鋼SS400の全面腐食速度に及ぼす試験片面積と不凍液濃度の関係

次に暖房配管に流れる熱媒の最高温度は70℃程度と考えられるので、この温度で同様の試験を行った。この温度においても腐食速度が急激に下がる濃度（以下、防錆臨界濃度）が存在することが確認された（図17）。

しかしこの実験は単位面積（1cm²）あたり不凍液200gと実環境に比べ過剰な量の防錆剤と接触ができると考えられ、この結果を実環境にそのまま適用することはできない。

そこで同一液量下（すなわち同一防錆剤量下）における材料面積と防錆臨界濃度の関係を調べた（図18）。防錆臨界濃度は材料面積が大きくなるにつれてしだいに高くなる方にシフトしている。この結果から、防錆臨界濃度は単位面積あたりの不凍液量、すなわち単位面積あたりの防錆剤の絶対量に依存すると考えられる。実環境では、システムごとに液量に対する材料面積は違うことから、また不凍液の種類によって防錆臨界濃度はシフトすると考えられることから、実環境の防錆臨界濃度はシステムごとに、また不凍液の種類ごとに変化すると考えられる。

5.3 系内の溶存酸素濃度の全面腐食に及ぼす影響

図4の調査結果から、密閉システム中においても溶存酸素はppmオーダーで存在することが明らかとなった。そこで全面腐食の溶存酸素濃度依存性を考える必要が発生する。

防錆剤の入っていない淡水系では、炭素鋼の腐食速度は溶存酸素濃度（金属表面への酸素の拡散速度）に依存するとされている⁽⁵⁾。

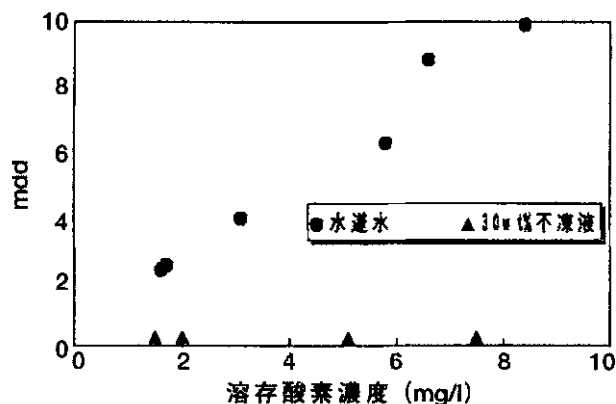


図19 炭素鋼SS400の全面腐食速度に及ぼす溶存酸素濃度の影響

溶存酸素濃度を変化させ、5.1 に準じて炭素鋼の全面腐食速度を求めた結果を図 19 に示す。炭素鋼 (SS400) の全面腐食速度は水道水系の場合、溶存酸素濃度に比例する。一方、30wt% に希釈した不凍液では ppm オーダーの溶存酸素濃度の影響はほとんどないと考えられる。

理由として、不凍液 30wt% の場合、腐食反応は防錆剤の影響によりアノード分極曲線の分極抵抗は大きい。一方、カソードの主要反応である溶存酸素の還元は液中に存在する酸素濃度によりある電流密度で律速になるが、溶存酸素が ppm オーダーである場合、その還元律速の電流密度よりも低い値でカソード分極曲線がアノード分極曲線と交差するため、溶存酸素濃度の支配を受けないと考えられる。

アノード分極曲線の分極抵抗が大きくなる理由として、微量の酸素存在下で防錆剤が鉄表面の皮膜を形成していることが原因と考えられる。

5.4 系内温度の影響

淡水中における鉄、鋼の腐食速度は約 80℃ で最大に達すると言われている⁽⁶⁾。これは鉄、鋼の全面腐食速度が酸素の金属表面への拡散が支配的とされており、この拡散速度 D は系の粘土 μ 、 $D\mu = \text{const.}$ の関係があり、さらに温度の上昇に伴い μ の値は小さくなることから、室温より高い温度の淡水系では D が増加し腐食速度が増加すること、飽和溶存酸素濃度が温度の上昇とともに減少すること（これにより温度が上昇すると腐食速度は減少する）による両者のかねあいによる。

暖房配管に流れる水温は高くても 70℃ 程度と考えられるので、この域における水道水中、不凍液中で温度因子の影響を調べるため分極曲線を測定し、その結果から全面腐食速度を求めた (図 20)。

室温から 80℃ までの場合、水道水、不凍液 30wt% ともに全面腐食速度は増大した。しかし不凍液系ではその上昇率は小さく、水道水の 1/10 程度であることが確認できた。

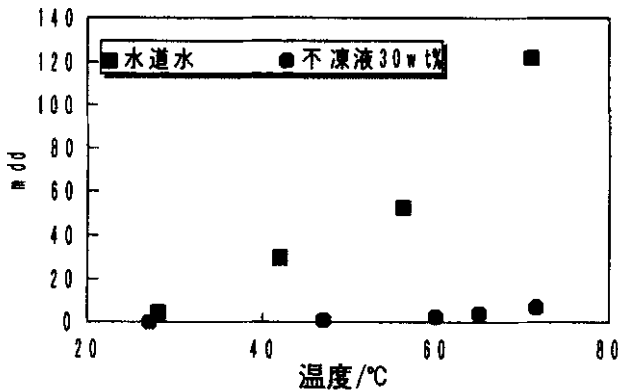


図20 炭素鋼SS400の全面腐食速度に対する溶液温度の影響 (DO=8.1~8.5ppm)

5.5 塩化物イオン濃度の影響

液中の各種イオンは炭素鋼の腐食に影響を及ぼす。塩化物イオンは腐食性イオンの代表で全面腐食速度の増加や局部腐食の原因の一つになっている。しかし上水道基準値レベル (上限 200ppm) では、影響を受けるのは局部腐食で、全面腐食速度にはあまり影響を与えない。

水道水中塩化物イオンを上水道の上限レベルまで加えた分極曲線を図 21 に示す。これらのイオンを加えた系では腐食電流は若干大きくなっている。しかしこれは水道水中に比べ電気伝導度が高いため分極抵抗が小さくなった結果であり、全面腐食に関しては塩化物イオンの影響は認められなかった。しかし電流急上昇電位はブランクと対比すると明らかに下がっており、局部腐食がより発生しやすい環境にある。

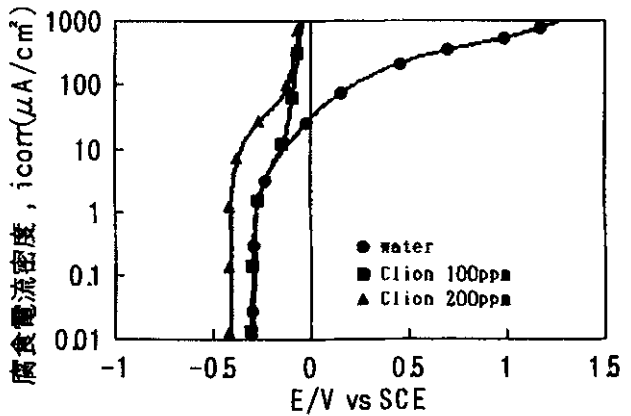


図21 炭素鋼SS400のアノード分極曲線における溶液濃度の影響

一方、30wt% 不凍液については、塩化物イオン存在下、電流が急上昇する電位は塩化物イオン濃度上昇とともに下がっているが、腐食電流密度、すなわち全面腐食に関しては塩化物イオンの影響は認められなかった (図 22)。

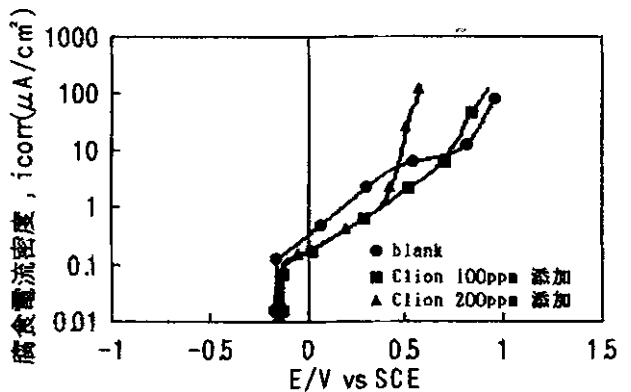


図22 炭素鋼SS400のアノード分極曲線における溶液濃度の影響

5.6 サンプルング液の炭素鋼の全面腐食速度

サンプルング液において室温（25±2℃）、溶存酸素飽和での炭素鋼（SS400）の腐食速度を測定したところ、ほとんど2mdd以下となった（図23）。通常、水質にもよるが水道水の腐食速度は10mddオーダーであるから、サンプルングした液は全面腐食に関しては、防がれていることが確認された。今回サンプルングした箇所ではトラブルは発生していないわけであるが、実際の環境では放熱パネルの一部に全面腐食やスケール、エロージョンが原因と思われる錆こぶが発生し、その錆こぶ下に穴が空き、液が漏洩する局部腐食が発生することもある。

このことから全面腐食が局部腐食の間接的な原因となる可能性があるため、この腐食速度が大きいかどうかというところは今後の検討を要する。

なおサンプルング液の使用年数と炭素鋼 SS400 の腐食速度の相関はとれなかった。

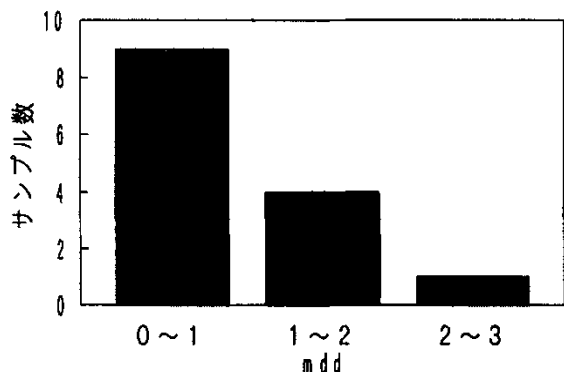


図23 サンプルング液中における炭素鋼SS400の全面腐食速度

6. まとめ

一般住宅から暖房システムで使用されている不凍液をサンプルングし、その液の性状調査を行った。また実験室で、暖房システム中に使用される不凍液について、腐食事例の多い放熱パネルの材料である炭素鋼の動電位-電流曲線を測定したところ、次の知見が得られた。

1 暖房システムにおける不凍液使用の現状とサンプルング液の性状

- (1) 主成分濃度はアンケートでの回答濃度に比べ実測値は低く、適切な濃度管理が必要と考えられる。
- (2) 密閉システムであっても溶存酸素は1ppm以上存在した。
- (3) 不凍液に含まれる防錆剤残存率は使用経過年数に依存し、防錆剤の種類によっては5年で60%程度まで減少している。
- (4) PH、予備アルカリ度に関してはほとんど変化がない。
- (5) サンプルング液中のアルデヒド濃度の低さから主成分の酸化劣化はほとんどないものと考えられる。

2 電気化学的測定法による炭素鋼 SS400 の全面腐食速度

- (1) 分極曲線から、30wt%不凍液は札幌市水道水に比べ炭素鋼の全面腐食速度を抑える環境にある。
- (2) 不凍液中炭素鋼には防錆の臨界濃度が存在する。また、実際のシステムにおける防錆臨界濃度はそのシステムごとに変化すると考えられる。
- (3) 不凍液 30wt%では、ppmレベルでの溶存酸素濃度の影響はないと考えられる。これは防錆剤によりアノード律速となっているためである。
- (4) 暖房システムで使用する熱媒体の温度は常温から70℃程度であるが、この温度範囲内では温度の上昇に伴い、全面腐食速度は増加する。しかし不凍液 30wt%中ではその増加は顕著でなかった。
- (5) 腐食性イオンである塩化物イオンの影響を調べたところ、上水道水基準値の範囲内において、全面腐食は水道水中、不凍液中ともにその影響は認められなかった。
- (6) サンプルングした液中で炭素鋼の全面腐食速度を測定したところ、2mdd以下の腐食速度となった。水道水の腐食速度に比べ明らかに小さいことが確認された。この値がパネルの局部腐食にとって大きい値かどうかは今後の検討を要する。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、一般住宅からの不凍液のサンプルングにご協力いただいた森永エンジニアリング(株)の岩井信行氏に深く感謝の意を表します。

参考文献

- (1) 丸善：実験化学講座 続5,566, (1966)
- (2) H.H.Uhlig,R.W.Revie:腐食反応とその制御,37, (1989)
- (3) 腐食防食協会：材料環境学入門,247, (1993)
- (4) 福谷栄二：防食技術,27,348, (1978)
- (5) H.Uhlig,D Triadis,M Stern:J.Electrochem . Soc., 102,59, (1955)
- (6) G.Wranglen：金属の腐食防食序論,81, (1973)