

設備配管の腐食事例と、 高分子材料の劣化について

須賀工業(株) 技術本部 中村 勉

設備配管の腐食劣化

- 建築設備では、多種多様な配管材料が、空調・給排水・防災など多岐にわたる用途目的に使用されている。
- これらの配管システムに使用されている配管の耐久性には限界があり、経年による劣化は避けられない。
- 設備配管の劣化は、主として配管内面の腐食とスケール、スライム付着による管断面の縮小閉塞によるものであり、この要因として管の材質と水質が大きく関係する。
- 配管の劣化は内面で進行するため気が付き難く、以下の様な異常現象が発生して初めて発見される事が多い。
 - ① 給水・給湯系における赤水、異物流失等の供給水質低下
 - ② 錆瘤、スケール、スライム等付着による圧力流量低下
 - ③ 腐食減肉による機械的強度の低下による漏洩事故の発生

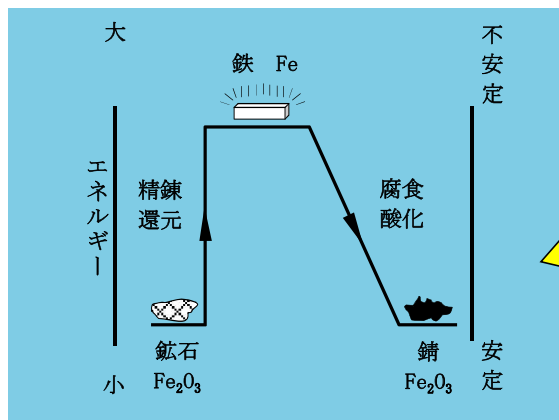
表1 設備配管の腐食劣化事例

分類	配管用途	配管材質	劣化現象
空調系	冷温水管 (密閉)	亜鉛メッキ鋼管	全面腐食
	冷温水管 (開放)	亜鉛メッキ鋼管	腐食減肉、溝状腐食、異種金属接触腐食、スラッジ付着
	冷却水管	亜鉛メッキ鋼管	スケール析出、スライム付着、腐食減肉、溝状腐食
	蒸気還水管	鋼管	激しい腐食減肉、孔食
衛生系	給水管	亜鉛メッキ鋼管	赤水、腐食減肉、錆瘤、管閉塞
		ライニング鋼管	赤水、管端接局部腐食、ライニング剥離、プリスタ
		鋼管	青水、孔食、潰食、応力腐食割れ、疲労割れ
	給湯管	ステンレス鋼管	孔食、応力腐食割れ、粒界腐食
		耐熱ライニング鋼管	赤水、管端接続部腐食、ライニング剥離
	排水再利用水	ライニング鋼管	管端接続部腐食、スライム付着
排水管 (厨房系・住宅系)	亜鉛メッキ鋼管	厨房グリースによる管閉塞、付着面腐食、溝状腐食	
	排水用ライニング鋼管	グリースによる管閉塞、管端部腐食、清掃器による剥離	
その他	弁類	青銅製バルブ	黄銅製弁棒の脱亜鉛腐食
		铸铁製バルブ	赤水、錆瘤
	ポンプ	铸铁製	赤水、錆瘤

腐食の発生要因

腐食とは

- 腐食とは金属が、それを取巻く環境成分と反応して酸化消耗し、金属としての性能が低下し使用に耐えなくなる現象を言います。



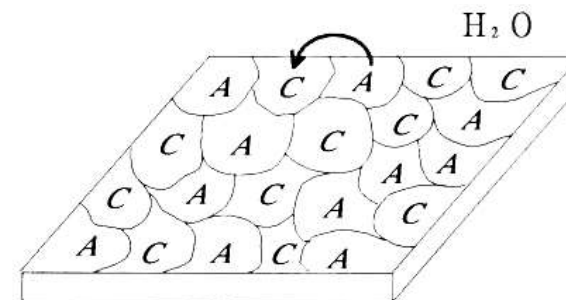
腐食劣化は
金属材料が
持つ宿命

[SUGA TECHNICAL REPORT NO. 30394より]

5

腐食の発生機構

- 金属が水溶液(電解質)に接している場合、金属はそれ自身あるいは環境の不均一などによって電位差が生じ、電位の低い部分が陽極(アノード)、電位の高い部分が陰極(カソード)となっている。
- そして、金属内では電子が、水溶液(電解質)内ではイオンが移動することで電荷を運び、陽極(アノード)と陰極(カソード)とからなる一組の電気回路が構成され、腐食電流が生じ、金属が溶解する。

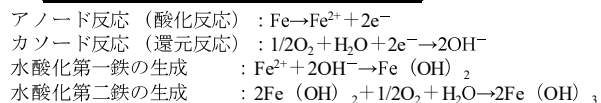
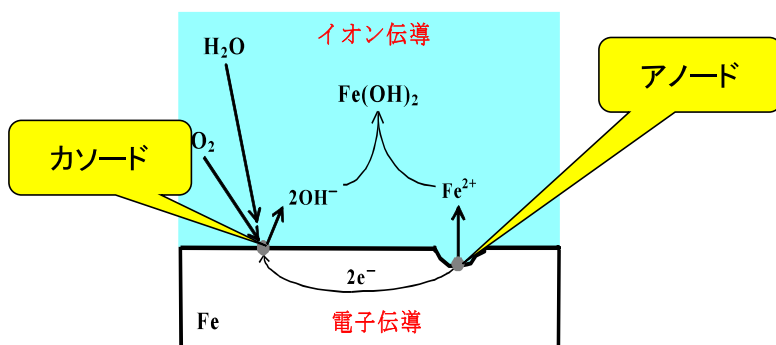


[SUGA TECHNICAL REPORT NO. 30394より]

6

腐食の発生機構

アノード: 金属が腐食反応を起こす(酸化)場所
カソード: 酸素の消費反応を起こす(還元)場所



[SUGA TECHNICAL REPORT NO. 30394より]

7

腐食形態の分類

- 全面腐食
金属の全面が、ほぼ一様に腐食している場合を言う。
- 局部腐食
腐食が局部的に集中して起こる場合を言う。
- 潰食
流に伴って金属材料表面を磨耗する時に起こる激しい腐食。建築設備配管では給湯システムの銅管配管でよく見られる。
- キャビテーション損傷
流体が高速で管内を流れる時に、継手近傍に負圧部分ができ、そのため気泡が発生し管壁面に激突する際に起こる激しい腐食。
- 応力腐食割れ
応力によって加速される腐食。応力腐食により材料に割れを生ずる場合を応力腐食割れと言う。アンモニアイオン存在下の銅合金、塩素イオン存在下のオーステナイト系ステンレス鋼などに見られる。
- 応力疲労
腐食環境下におかれた金属材料に繰り返し応力がかかり機械的疲労に比べて著しく損傷される現象。

[SUGA TECHNICAL REPORT NO. 30394より]

8

腐食形態の分類

7. 隙間腐食
極めて狭い隙間の下にある金属材料が局所的に起こす腐食。
8. 孔食
金属材料のある部分に深いあなを穿つ局部腐食。
銅管、ステンレス鋼管等で見られる。
9. 粒界腐食
結晶粒界に沿って進行する腐食。
オーステナイト系ステンレス鋼の溶接部等に発生しやすい。
10. 選択腐食
金属の構成成分の一部が選択的に腐食脱落する腐食。
黄銅製弁棒の脱亜鉛腐食、 鋳鉄管の黒鉛化腐食などが典型的事例。
11. 異種金属接触腐食
異種金属が接触して起きる腐食。
銅管と鋼管、鋼管とステンレス鋼管との接続部などで発生する。
12. コンクリート／土壌系マクロセル腐食
地中に埋設された配管と、建物内の配管の電位の差によって生じる腐食。
地中の配管が陽極部となり激しく腐食する。

[SUGA TECHNICAL REPORT NO. 30394より]

9

腐食形態の分類

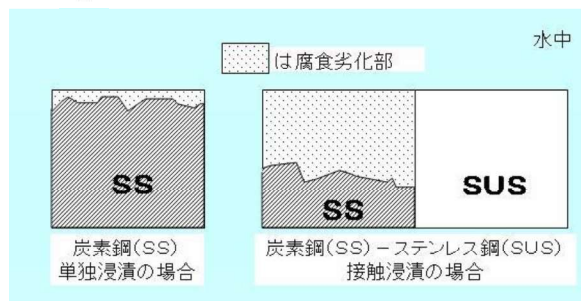
金属腐食	乾食	高温腐食		
		高温酸化		
		変色皮膜		
	湿食	全面腐食		
		速度効果を伴う腐食	潰食	
			キャビテーション腐食	
			擦過腐食	
		割れを伴う腐食	応力腐食割れ	水素脆性
			活性経路割れ	
		割れを伴わない腐食	腐食疲れ	
隙間腐食				
孔食				
粒界腐食				
溝状腐食				
脱成分腐食				
異種金属接触腐食				

[SUGA TECHNICAL REPORT NO. 30394より]

10

異種金属接触腐食

- 電解質中（水あるいは土壌等）において異なる金属を接続すると、異種金属間において電池回路が形成され、電位が低い（卑な）金属の腐食が促進され、その腐食速度は単独の場合より大きくなる。
- この腐食形態を「異種金属接触腐食」あるいは「ガルバニック腐食」と呼ぶ。

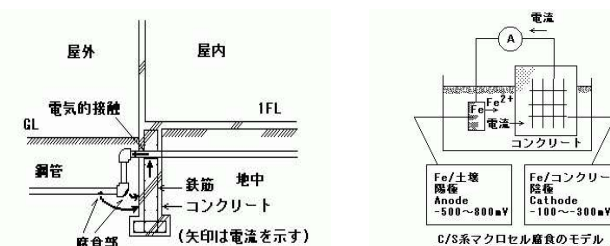


[SUGA TECHNICAL REPORT NO. 30394より]

11

C/S系マクロセル腐食

- 設備関連の埋設配管で最も発生し易く、且つ問題になるのが、このC/S系マクロセル腐食であり、その腐食速度は他の腐食に比し著しく速く、竣工後3~4年で外面から貫通孔が発生する場合がある。
- 鉄筋・鉄骨の建物に引き込まれた配管が、貫通部や支持部で鉄筋コンクリート中の鉄筋に電気的に接触すると、地中に埋設された配管と、コンクリート中の鉄筋との自然電位差(0.2~0.7V程度)により、マクロセルが構成され、地中の配管が陽極部となり激しく侵される。



[SUGA TECHNICAL REPORT NO. 30394より]

12

腐食要因

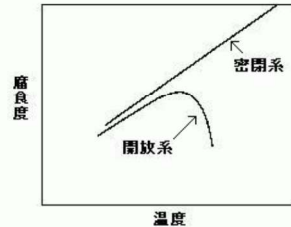
➤ 環境要因(水質および土壌・大気)

上水:飲料適合の水質であるが、その基準は腐食障害に関する評価とは異なる。

中水:浮遊物質や溶解物質が多く、上水と比較して腐食障害を起こしやすい傾向である。

➤ 腐食に影響を与える因子

溶存酸素、pH、残留塩素、塩素イオン・硫酸イオン etc



溶存酸素を含む水中での鉄の腐食に対する温度の影響

[SUGA TECHNICAL REPORT NO. 30394より]

13

腐食の事例

15

➤ システム要因

開放系:溶存酸素が飽和状態であり、密閉系に比べ腐食が発生しやすい。

流速:給湯銅管返管では、高流速による潰食を発生させる場合がある。

残留塩素、圧力、温度、気泡の発生、使用時間・量etc

➤ 材料要因

選定:耐食材料であっても使用環境・システムによって不適の場合がある。

➤ 施工要因

異種金属接触腐食、溶接・ろう付け不良、伸縮対策不備 etc

➤ 管理要因

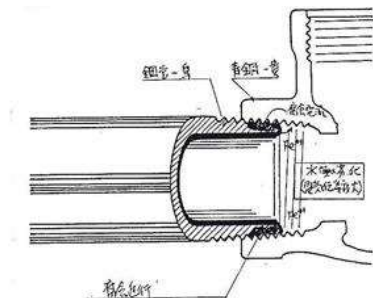
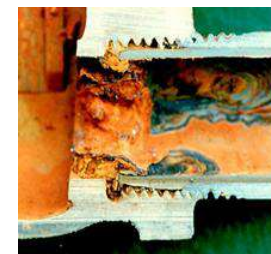
清掃不良、塩素剤過剰投入 etc

[SUGA TECHNICAL REPORT NO. 30394より]

14

腐食事例

給水管(ライニング鋼管)



[SUGA TECHNICAL REPORT NO. 30394より]

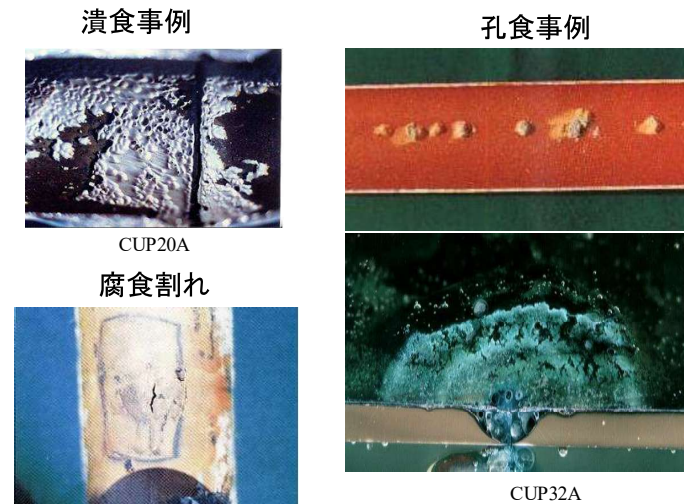
16

腐食事例
給水管



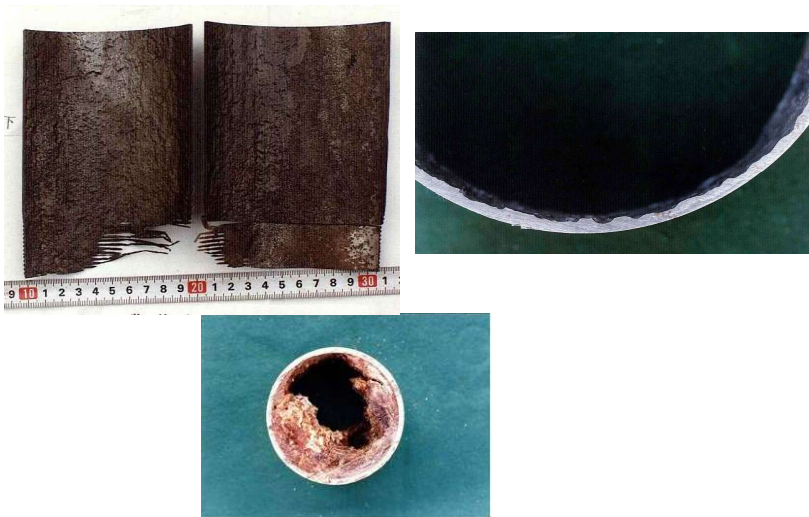
[SUGA TECHNICAL REPORT NO. 30394より]

腐食事例
給湯銅管



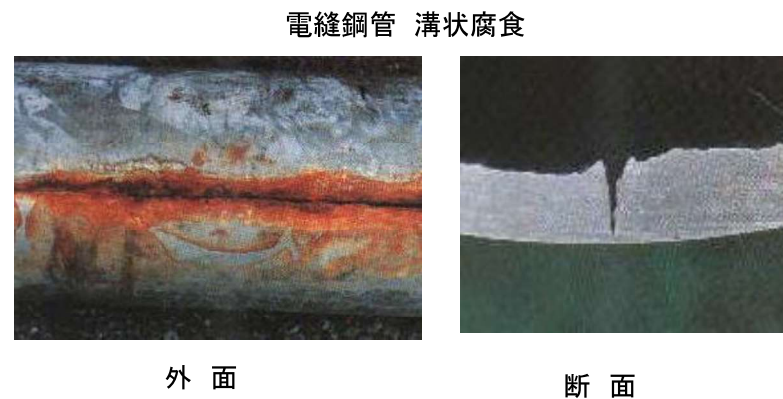
[SUGA TECHNICAL REPORT NO. 30394より]

腐食事例
厨房系排水管



[SUGA TECHNICAL REPORT NO. 30394より]

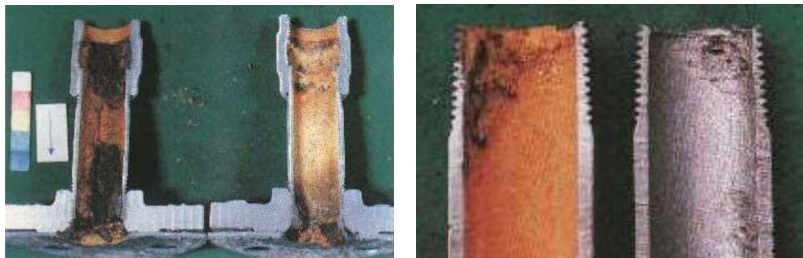
腐食事例
雑排水管 局部腐食



[SUGA TECHNICAL REPORT NO. 30394より]

腐食事例
冷温水管 局部腐食

冷温水管[開放系]



内面

SGP(白)32A

ねじ部拡大

[SUGA TECHNICAL REPORT NO. 30394より]

21

腐食事例
蒸気管 炭酸腐食

蒸気[還水管]



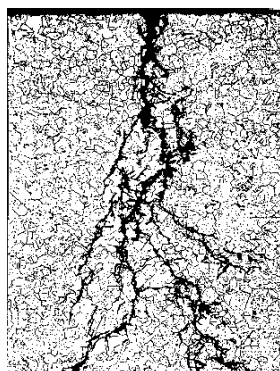
[SUGA TECHNICAL REPORT NO. 30394より]

22

腐食事例
ステンレス管 局部腐食

隙間腐食

応力腐食割れ



[SUGA TECHNICAL REPORT NO. 30394より]

23

腐食事例
屋外埋設管 C/S系マクロセル腐食

給水引き込み管



SGP(白)

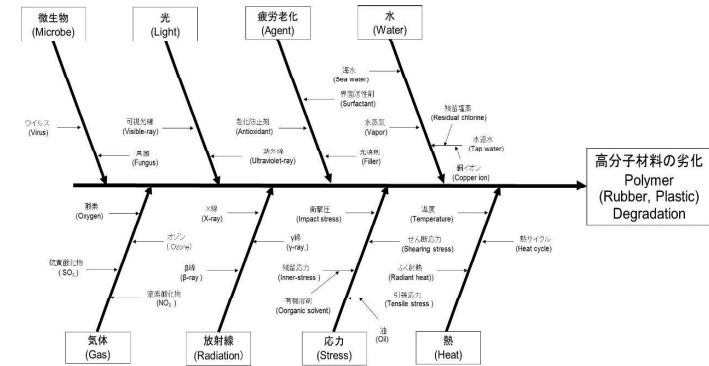
[SUGA TECHNICAL REPORT NO. 30394より]

24

高分子材料の劣化

高分子材料の劣化

- 劣化を発生させる要因は、光劣化、水劣化、熱劣化、微生物劣化、薬品劣化などが挙げられ、特に溶剤ガスによる劣化や屋外やでの紫外線による劣化は、広く知られている。
- 劣化部に生じる破壊の種類は、脆性破壊、延性破壊、疲労破壊の3種類に大別される。
- 下に、劣化を誘引する特性要因を整理し示す。



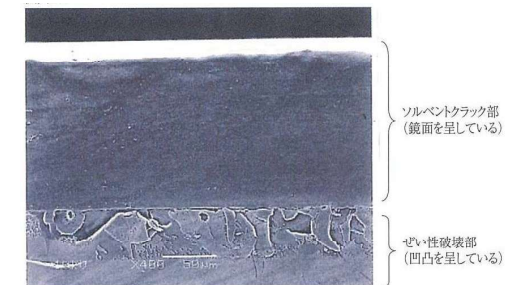
a. 薬品劣化 (Solvent Crack)

- 高分子材料と溶剤の分子極性が一致する場合に高分子と溶剤が接触すると、高分子内部へ溶剤が浸透して分子間を引き離し、さらに溶剤分子が浸入すると膨潤現象が生じ、分子鎖が溶剤中に分散浮遊し、溶解状態を呈する。
- このように高分子材料中に溶剤などが拡散浸透することによって、分子鎖間に存在するファンデルワールス力が失われ、分子間の剥離が生じてクラックに至り、これを溶剤亀裂(ソルベントクラック)と呼ばれている。
- 特徴としては、溶剤亀裂が発生した箇所は、鏡のような平滑面を示すとされており、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察することができる。
- 合成ゴムでは、膨潤率がプラスチックなどに比べて高いことから、成型品の表面にキズなどがあると、膨潤とともにキズは広がり始め、最終的には母材ゴムの崩壊へと進行する。

- 溶剤亀裂が発生した箇所は、鏡のような平滑面を示すとされており、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察することができる。
- 合成ゴムでは、膨潤率がプラスチックなどに比べて高いことから、成型品の表面にキズなどがあると、膨潤とともにキズは広がり始め、最終的には母材ゴムの崩壊へと進行する。



樹脂管の溶剤亀裂(ソルベントクラック)



溶剤亀裂(ソルベントクラック)のSEM画像

b. 光劣化

- 太陽光による劣化は合成ゴム表面での反応による劣化であり、特定の波長成分がポリマー内に吸収されて活性化することによって生じ、光の波長とアインシュタインエネルギーならびにポリマー別の結合解離エネルギーに関する下記に示す。

光の波長とアインシュタインエネルギー

	Ultraviolet-ray				Visible-ray				Infrared-ray Microwave		
	Far-ultraviolet-ray				Blue	Yellow	Red				
	Near-ultraviolet-ray				Purple	Green	Orange				
Wavelength (nm)	100	200	300	400	500	600	700	800	10^3 - 10^5	10^6 - 10^7	
Einstein energy (kJ/mol)	1200	600	400	300	240	200	170	150			

ポリマー別の結合解離エネルギー

Kind of the polymer	O-H	C-H	C-C	C-Cl	N-N	O-O
Bond dissociation energy (kJ/mol)	465	415	350	330	160	140

c. 疲労破壊

- 高分子材料に、繰り返しの応力が負荷され、環境剤(水、油、有機溶剤等)が接触すると、クラックを発生することがあり、疲労割れと呼んでいる。
- 特徴としては、割れの起点部に疲労破壊特有の痕跡である縞模様(ストライエーション)が認められることが挙げられる。

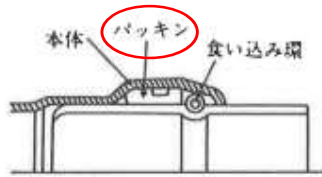
- 波長が短いほどアインシュタインエネルギーは大きくポリマー内部へ浸透しやすく、ポリマーの結合解離エネルギーは140~470kJ/mol付近にみられ、合成ゴムの光反応を開始する波長が300~400nmにあることから、紫外線にさらされている合成ゴムには、光劣化の一種である紫外線劣化が生じる。
- 実際の光劣化は、高分子の重合・加工工程や保管時に光を吸収する発色団を持つ不純物の生成、混入により劣化反応は開始される。
- 発色団を持つ官能基として、ヒドロペルオキシド基、カルボニル基、不飽和基など、不純物としては、触媒残渣に含まれる微量金属、顔料などが挙げられる。
- 酸素存在下での光劣化は、高分子中に光エネルギーを吸収する発色団の存在が必要となる。

- 飲料水や給湯水の供給、トイレ・厨房からの排水など、建物内のライフラインを支えている給排水衛生設備の施工に際して、製品の軽量化が求められており、管継手・バルブなどの止水箇所に合成ゴムを装着した製品が採用されている。
- 建築設備の資機材に使用されている合成ゴム材料は用途に応じ多種多様で、表-1に建築設備に使用されている合成ゴム材の代表例を資機材毎に示す。
- 建築設備では、耐水性、耐薬品性および耐オゾン性に極めて優れた汎用合成ゴムの一つであるエチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)が、コストと信頼性を考慮し、水に強い材料として配管などの止水箇所に用いる製品に採用されている。

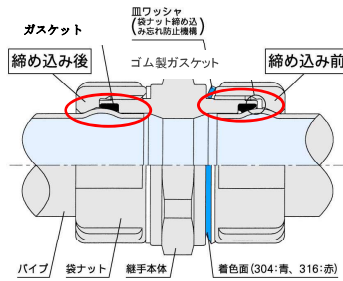
表-1 建築設備に利用されている合成ゴムの例

資機材	利用部位	合成ゴム
防振装置	吸振材	CR, NBR
バタフライ弁	弁体	NBR, EPDM, FKM
フレキシブル継手	本体	NBR, EPDM
メカニカル式管継手	Oリング	EPDM, HNBR, IIR
管フランジ	ガスケット	EPDM, FKM, NBR

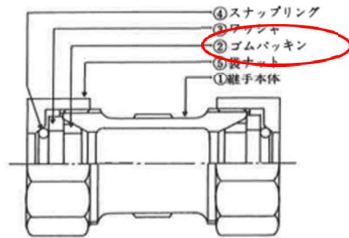
【差込式管継手】



【拡管式管継手】



【ドレッサ形スナップリング式管継手】



ガスケット

・接続箇所が可動しない部分の漏れを止める際に使用するもの

パッキン

・接続箇所が可動する部分の漏れを止める際に使用するもの

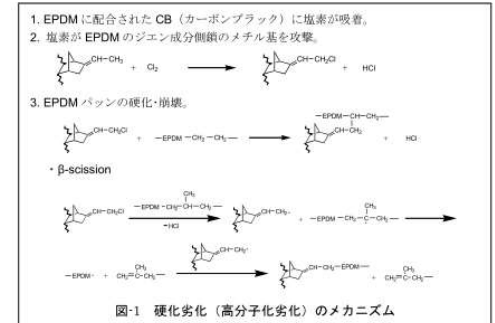
建築用給ステンレス配管マニュアルより引用

d. 水中の残留塩素による劣化

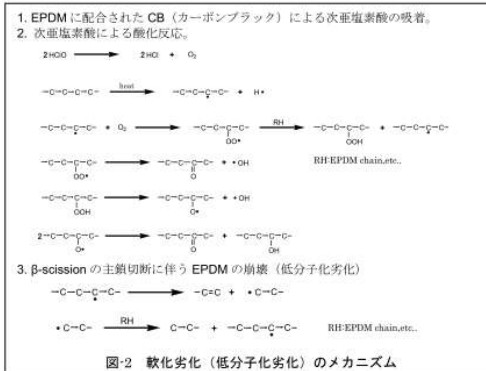
- ▶ 飲料水の安全性を確保するために水中に含まれている残留塩素によっても、合成ゴムに劣化が生じる。
- ▶ 汎用合成ゴム的一种であるEPDMにはカーボンブラック(CB)が40～50%も含まれ、CBが水中の塩素を吸着することによって劣化が生じる。

- ▶ 高濃度の塩素雰囲気下では、X線光電子分光(XPS)による分析からCl(2p)ピークが検出されC-Cl結合の生成が認められる。

- ▶ 固体NMR(13C-NMR)では、ジエン成分側鎖の末端塩素化されたメチル基同士の架橋反応によって架橋密度が上昇して硬化劣化が生じ、クラックの発生、崩壊、脱落につながる(図-1 参照)。



- ▶ 水道水などの低濃度の塩素雰囲気下では、**次亜塩素酸による酸化反応による** >C=O結合と主鎖切断による >C=C<結合が生じ、**メチル基(-CH3)が生成、その結果、架橋密度の低下に伴う軟化劣化**を生じ表面層から水流によって微細な黒粉が流出する(図-2 参照)。



- ▶ このように、劣化の形態は、残留塩素の濃度や温度等によって異なっており、どちらの劣化にも共通している作用としては、合成ゴム中に含まれている**カーボンブラックに塩素成分が吸着されることと、温度が上昇すると急激に劣化が加速**される点が挙げられる。

水中の残留塩素による劣化事例

【給湯系統バタフライバルブ, EPDMシート, 使用後2年, 流体温度65°C】

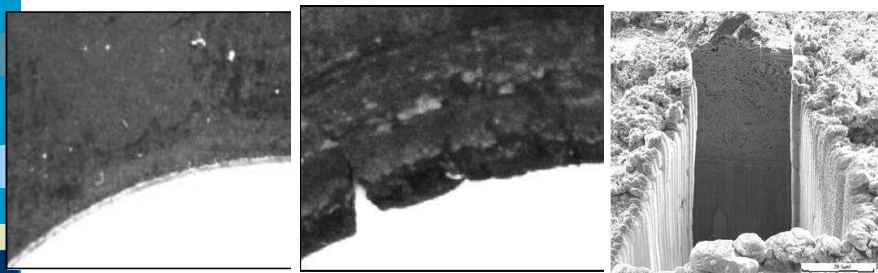
- ▶ 混合水栓より、黒色の異物が流出し、クリームとなった。
- ▶ 機械室内のメイン管に設置されたバタフライ弁のゴムシートが劣化し、止水機能も失っていた。
- ▶ 約120箇所のバタフライ弁を交換。



水中の残留塩素による劣化事例

【給水系フランジパッキン, EPDMシート, 使用後3年, 流体温度20~45°C】

- 実験室の給水系統にて、フィルターに微細な黒色異物が付着するとクレームが発生。
- 屋上設置の給水管(80A)に使用していたEPDM製フランジパッキンを回収し分析した結果、著しい劣化が認められ、接液部は柔らかい触感を示していた。
- **日射が当たる箇所のパッキンを全て交換。**

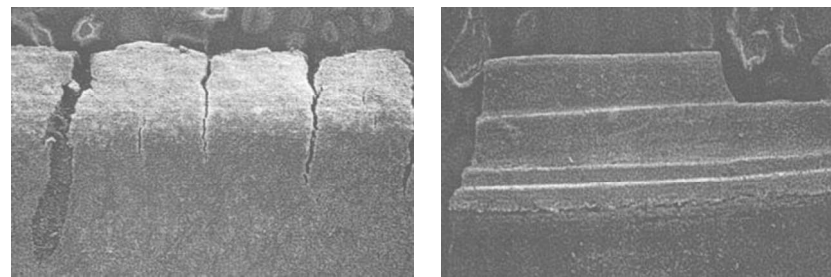


37

水中の残留塩素による劣化事例

【給湯系、ライニング鋼管用継手, 管端止水EPDMシート, 使用後5年, 流体温度65°C】

- 宿泊施設の洗面器にて、混合水栓から黒色異物が流出した。
- さらに、その後、赤水も発生し、管継手を調査した結果、止水箇所に使用していたEPDM製シートに、著しい劣化が認められ、接液部は硬い触感を示し、亀裂が発生していた。
- **全ての管継手を全て交換。**



現場から回収した管継手のEPDMシート

未使用品の管継手のEPDMシート

38

e. 銅イオンによる劣化

- 水道水には、殺菌のために添加される二酸化塩素, 次亜塩素酸ナトリウム, 次亜塩素酸カルシウムおよび微量の鉄(Fe), マグネシウム(Mg), ケイ素(Si)等の金属イオンが含まれており、これらの中で、塩素化合物は過酸化物の生成に関与し、EPDMの劣化に直接影響を及ぼす。
- 一方、**微量の金属イオンは触媒として劣化を促進する役割を果たし、EPDMパッキンの劣化は残留塩素化合物の影響だけではなく、微量の金属イオンの触媒としての影響も受けていると考えられる。**
- 金属イオンの触媒としての効果は一電子移動レドックス反応による過酸化物との反応において顕著であり、特に、**鉄やコバルト等の金属イオンは過酸を生じる触媒としての活性に優れており、生じたラジカルは水素引抜能が高く、EPDMの分解が進行すると考えられる。**
- この反応において金属イオンはラジカルの発生を容易にするため、反応初期の3級炭素ラジカルの生成に影響を及ぼし、酸素との反応により生じた過酸も金属イオンと反応すると考えられる。

39

水中の銅イオンによる劣化事例

【温水系統ハウジング形管継手ゴムシート, 温水温度80°C, 使用後9年】

- 貯湯槽(銅コイル採用)の点検時に、温水配管の水抜きを行った際に、配管内部の水圧が低下すると共に、貯湯槽近傍の継手より漏水が発生した。
- EPDMパッキンを分析した結果、硬化劣化したEPDMパッキンが配管内部の水圧を低下させたときに、**反発弾性によるシール性能が発揮されずに漏水に至った。**
- **温水系統メイン管の管継手を全て更新。**



40

f. 熱劣化(熱酸化劣化)

- 合成ゴムでは、熱が作用するとゴム自体が熱を吸収し分子運動が激しくなり、その運動は、作用している熱の温度と時間経過と共に変化し、初期にはミクロブラウン運動が生じ、さらに熱が加わるとマクロブラウン運動へと変化する。
- マクロブラウン運動時へ移行すると共に、分子全体での振動現象などに発展し劣化発生の起点となる。
- マクロブラウン運動時に酸素などが供給されると、急激な温度上昇を伴う水素引抜き反応と酸化反応が生じ、最終的にはポリマーの化学結合が分子運動に耐えきれなくなり、分子鎖切断などを生じる。酸化が介在しない環境下でも同様の劣化は生じ、一般的には、合成ゴムが軟らかくなるような軟化劣化現象として確認されている。
- このように、熱劣化では温度が重要な因子であり、酸素存在下では、高分子鎖上に熱や光が作用してラジカルが発生は、酸化反応が自動的に進行する。

41

- 劣化が自動酸化的に進行すると、分子量の低下とともに酸素を持った官能基、例えば、ヒドロペルオキシド(-ROOH)、アルデヒド(-CHO)、ケトン(>C=O)、カルボン酸(-COOH)、エステル(-COOR)、アルコール(-OH)などが生成し、ランダム切断とジッパー反応(鎖端から隣へと伝播していく様式のもの)に大別される。
- 無酸素下では、ランダム切断による主鎖切断が生じて、分子量が急激に低下し、ランダム切断を生じる代表的な高分子材料としては、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)などのポリオレフィン系樹脂が挙げられる。
- **ジッパー反応は解重合反応とも呼ばれ、結合力の弱い箇所が切断されると、その末端からジッパーが外れるようにモノマーが離脱するもので、ジッパー反応を起こす高分子材料としては、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリカーボネート(PC)、ABS樹脂、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリオキシメチレン(POM)などが挙げられる。**

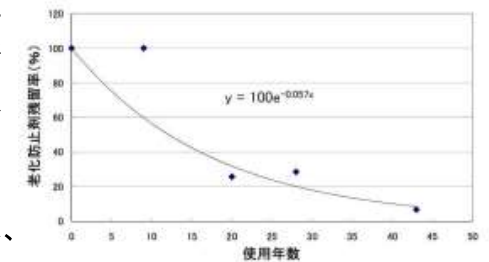
42

高分子材料の耐久性評価

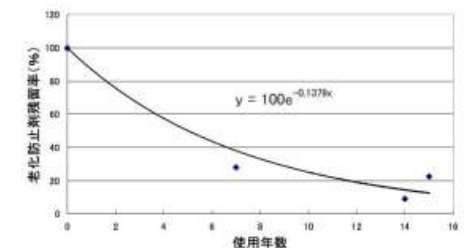
- 種々の要因で、高分子材料は劣化している。
- 従来から知られている紫外線によるポリ塩化ビニル管の劣化や、溶剤膨潤によるソルベントクラック以外に、水の浸透に起因した劣化が発生している。
- 特に止水箇所に利用している合成ゴムの劣化は、漏水トラブルに直結しており、システムの機能停止にもつながる。
- 汎用合成ゴムの製品としての評価は、ダンベル試験片を用いたJISでの性能評価や、管継手の事例として、ステンレス協会での耐久性評価などが適用されている。
- 水環境で使用されている高分子材料は、水分子の浸透により、分子鎖切断などの劣化が発生している。

43

- これより、水環境に使用している高分子材料の耐久性評価について、実際に継手の止水箇所に使用されている、汎用合成ゴムを試料として評価する必要がある。
- 過去に調査した結果では、老化防止剤(酸化防止剤)の残留率が10%を下回ると、著しく強度が低下しており、給水系では40年、給湯系では17年経過すると10%に到達しており、このような経過時間を基に、継手の交換、システム更新を検討する必要があるのではないかと考える。



給水系での老化防止剤の残留率



給湯系での老化防止剤の残留率

44