

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4089648号
(P4089648)

(45) 発行日 平成20年5月28日(2008.5.28)

(24) 登録日 平成20年3月7日(2008.3.7)

(51) Int.Cl. F 1
C 2 3 F 11/18 (2006.01) C 2 3 F 11/18 1 0 2

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-103429 (P2004-103429)	(73) 特許権者	000001063 栗田工業株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号
(22) 出願日	平成16年3月31日(2004.3.31)	(74) 代理人	100086911 弁理士 重野 剛
(65) 公開番号	特開2005-290419 (P2005-290419A)	(72) 発明者	米田 裕 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内
(43) 公開日	平成17年10月20日(2005.10.20)	(72) 発明者	井芹 一 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内
審査請求日	平成16年4月1日(2004.4.1)	(72) 発明者	森 信太郎 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 腐食防止方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水系に防食剤を添加して、該水系の鉄系金属部材表面に初期防食皮膜を形成する初期防食皮膜形成工程を有する腐食防止方法において、

該防食剤として少なくともピロリン酸及び/又はその塩より選ばれる1種以上を用い、該初期防食皮膜形成工程の初期pHを5以上7未満に調整し、初期防食皮膜形成工程終了時のpHを7以上とすることを特徴とする腐食防止方法。

【請求項2】

請求項1において、該水系の全リン酸濃度が20~70mg-PO₄/Lの範囲となるように前記防食剤を添加することを特徴とする腐食防止方法。

【請求項3】

請求項1又は2において、該防食剤が、ピロリン酸及び/又はその塩より選ばれる1種以上のピロリン酸系防食成分と、正リン酸及び/又はその塩より選ばれる1種以上の正リン酸系防食成分とを、ピロリン酸系防食成分：正リン酸系防食成分=100：0~20：80(重量比)の割合で含むことを特徴とする腐食防止方法。

【請求項4】

請求項1ないし3のいずれか1項において、該初期防食皮膜形成工程を実施する水系のカルシウム硬度が30~150mg-CaCO₃/Lの範囲であり、該水系にリン酸カルシウム系スケールの析出及び/又は付着防止効果を有する高分子電解質を添加することを特徴とする腐食防止方法。

10

20

【請求項5】

請求項1ないし4のいずれか1項において、該防食剤を含み初期pHを5以上7未満に調整した水系のMアルカリ度が10～30mg-CaCO₃/Lの範囲であることを特徴とする腐食防止方法。

【請求項6】

請求項1ないし5のいずれか1項において、該初期防食皮膜形成工程の後、該初期防食皮膜を維持するために該水系に腐食防止剤を添加することを特徴とする腐食防止方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、水系に接した鉄系金属部材、特に炭素鋼の表面に良好な初期防食皮膜を形成してその腐食を抑制する新規な腐食防止方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素鋼管は、配管の他、熱交換器などの伝熱管に広く使用されている。このような用途に用いられる炭素鋼管は、水溶液に接することにより腐食するため、一般に防食処理が施される。防食処理は様々な方法で実施されるが、冷却水系などにおいては防食剤を水系に添加する方法が一般的に行われている。水系に添加する防食剤としては、正リン酸、重合リン酸、ホスホン酸といったリン系の防食剤や亜鉛塩などが広く用いられており、これらの防食剤の添加で、炭素鋼管等の金属部材表面に防食皮膜を形成してその腐食を抑制している。

20

【0003】

特に、新設で防食皮膜が形成されていない炭素鋼管や、定期修理などによってそれまで形成されていた防食皮膜が破壊された炭素鋼管などに通水を開始又は再開する場合には、通水直後の腐食発生を防ぎ、その後も安定した防食効果を得ることを目的として、高濃度の防食剤を水系に添加することにより強固な初期防食皮膜を形成させるような処理が実施される。

【0004】

従来、初期防食皮膜の形成処理は、高濃度のリン系防食剤や亜鉛塩を水系へ添加することで行っている（高橋ら：造水技術，Vol.14，No.3，p.5（1988）、特開2003-105573号公報）。リン及び亜鉛を利用した初期防食皮膜形成処理では、外層がP、Zn、Ca、Oからなる沈殿皮膜層で、内層が鉄酸化物主体の層からなる2層構造を有する皮膜が形成され、この皮膜は、その2層構造により高い防食効果を発揮することが報告されている（高橋邦幸；腐食防食'95講演集、A-305（1995））。

30

【0005】

しかしながら、亜鉛に関しては一般海域において20μg/Lという環境基準が制定され、高濃度の亜鉛塩を含む水の排出が制限される状況のため、亜鉛塩を用いない防食処理方法が求められている。

40

【0006】

亜鉛塩を使用しない初期防食皮膜形成処理としては、ヘキサメタリン酸ナトリウムなどのリン系防食剤を用い、全リン酸濃度として100mg-PO₄/Lで処理する方法が実用化されている、しかし、リンについても排出されたものが河川、湖沼、海洋へ流入することにより水質の富栄養化の原因となるという問題から規制が設けられており、可能な限り低いリン濃度で処理を行うことが望まれている。

【0007】

リン系及び亜鉛系防食剤を含まない初期防食皮膜形成用の防食剤としては、水溶性アルミン酸塩と特定のヒドロキシル基含有エチレン性不飽和カルボン酸系共重合体とからなる水処理剤が知られている（特開2000-5742号公報）。この水処理剤であれば、リ

50

ン系及び亜鉛系防食剤を使用することなく初期防食皮膜形成処理を行うことが可能であるが、水質条件、水系の運転条件などによっては、初期防食皮膜形成処理後に水系の濃縮を上げていく過程において、薬剤に含まれるアルミニウム成分と水系に含まれるシリカ成分よりなるゲル化物が金属部材表面に付着し、このものが腐食を誘発する場合があります、必ずしも安定的な防食処理を行うことができないという問題があった。

【特許文献1】特開2003-105573号公報

【特許文献2】特開2000-5742号公報

【非特許文献1】高橋ら：造水技術，Vol. 14，No. 3，p. 5（1988）

【非特許文献2】高橋邦幸；腐食防食'95講演集、A-305（1995）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明が解決しようとする課題は、亜鉛系防食剤を使用せず、リン系防食剤を用い、かつその使用濃度を低減することにより環境への影響を抑制した上で、良好な初期防食皮膜を安定して形成することができ、しかも、初期防食皮膜形成以降の水処理に影響を及ぼすことのない腐食防止方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の腐食防止方法は、水系に防食剤を添加して、該水系の鉄系金属部材表面に初期防食皮膜を形成する初期防食皮膜形成工程を有する腐食防止方法において、該防食剤として少なくともピロリン酸及び/又はその塩より選ばれる1種以上を用い、該初期防食皮膜形成工程の初期pHを5以上7未満に調整し、初期防食皮膜形成工程終了時のpHを7以上とすることを特徴とする。

【0010】

本発明の腐食防止方法による優れた防食効果のメカニズムの詳細は明らかではないが、以下のように推定される。

【0011】

本発明で、初期防食皮膜形成工程における防食成分として用いるピロリン酸及び/又はその塩は、鉄と作用して難溶性のピロリン酸鉄を形成し、また、カルシウムと作用して析出物を生じやすい性質を持つ。本発明においては、初期防食皮膜形成工程の初期pHを5以上7未満の弱酸性に調整することにより、鉄系金属部材表面に存在するミルスケールの欠陥部を均一化すると共に、鉄系金属部材表面から適量の鉄をイオン状に溶出させ、水中に存在するピロリン酸及び/又はその塩との作用により金属表面にピロリン酸鉄の皮膜を形成させる。その後、初期防食皮膜形成処理を実施している水のpHが7以上に上昇する過程において、液中に残存するピロリン酸及び/又はその塩の一部とカルシウムとの作用により、鉄系金属部材表面上にリン及びカルシウムを含む皮膜が形成される。

【0012】

即ち、本発明では、ピロリン酸鉄の皮膜の上に、リン及びカルシウムを含む皮膜が形成された2層構造の初期防食皮膜が形成される。この2層構造の初期防食皮膜は、前述のリン及び亜鉛を利用した初期防食皮膜形成処理で形成される初期防食皮膜と同様、著しく防食効果に優れたものであり、良好な耐食性を発揮すると考えられる。

【0013】

本発明においては、水系の全リン酸濃度が20～70mg-PO₄/Lの範囲となるように防食剤を添加することが好ましい。

【0014】

また、防食剤は、ピロリン酸及び/又はその塩より選ばれる1種以上のピロリン酸系防食成分と、正リン酸及び/又はその塩より選ばれる1種以上の正リン酸系防食成分とを、ピロリン酸系防食成分：正リン酸系防食成分=100：0～20：80（重量比）で含むことが好ましい。

【0015】

10

20

30

40

50

また、初期防食皮膜形成工程を実施する水系のカルシウム硬度は $30 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{CaCO}_3 / \text{L}$ の範囲であることが好ましく、水系には、必要に応じてリン酸カルシウム系スケールの析出及び/又は付着防止効果を有する高分子電解質を添加することが好ましい。特に、防食剤を含み初期pHを5以上7未満に調整した水系のMアルカリ度は $10 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{CaCO}_3 / \text{L}$ の範囲であることが好ましい。

【0016】

本発明においては、このような初期防食皮膜形成工程の後に、初期防食皮膜を維持するために腐食防止剤を添加する皮膜保持工程を実施することが好ましい。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、亜鉛系防食剤を使用せず、リン系防食剤を用い、かつその使用濃度を従来技術に比べて低くすることにより環境への影響を抑制した上で、良好な初期防食皮膜を安定して形成し、優れた腐食防止効果を得ることができる。しかも、本発明による防食処理は、初期防食皮膜形成以降の水処理に影響を及ぼすこともなく、水系の安定運転を維持することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下に本発明の腐食防止方法の実施の形態を詳細に説明する。

【0019】

本発明の腐食防止方法は、水系に防食剤を添加してこの水系内の鉄系金属部材、特に炭素鋼管等の鉄系金属部材に初期防食皮膜を形成する初期防食皮膜形成工程において、ピロリン酸及び/又はその塩を含む防食剤を添加し、初期pHを5以上7未満とし、初期防食皮膜形成工程終了時のpHが7以上となるようにするものである。

【0020】

本発明の腐食防止方法を適用する水系の水質としては、水中に含まれるカルシウム硬度が $30 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{CaCO}_3 / \text{L}$ 、特に $50 \sim 80 \text{ mg} \cdot \text{CaCO}_3 / \text{L}$ であることが好ましい。カルシウム硬度が $30 \text{ mg} \cdot \text{CaCO}_3 / \text{L}$ 未満では、防食剤のピロリン酸ないしピロリン酸塩とカルシウムとの作用で鉄系金属部材表面に防食皮膜の第2層としてのリン及びカルシウムよりなる防食皮膜を十分に形成し得ず、 $150 \text{ mg} \cdot \text{CaCO}_3 / \text{L}$ を超えるとリン及びカルシウムよりなるスケールの析出、付着が懸念される。なお、処理対象水系の水質が上記範囲から外れる場合には、カルシウム硬度成分の添加或いは除去により水質調整を行えば良い。

【0021】

このような水系に対するピロリン酸及び/又はその塩を含む防食剤の添加量は、添加後の水系のリン酸濃度として $20 \sim 70 \text{ mg} \cdot \text{PO}_4 / \text{L}$ 、特に $30 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{PO}_4 / \text{L}$ とすることが好ましい。防食剤添加後のリン酸濃度が $20 \text{ mg} \cdot \text{PO}_4 / \text{L}$ 未満では、十分な防食皮膜を形成し得ず、 $70 \text{ mg} \cdot \text{PO}_4 / \text{L}$ を超えると、高濃度となって、環境への影響が懸念される。なお、初期防食皮膜形成工程中に、防食成分の消耗等で、上記最低必要リン酸濃度を下回った場合には、最低必要リン酸濃度を維持するように防食剤を追加添加することが好ましい。

【0022】

防食剤のピロリン酸塩としては、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム等のピロリン酸アルカリ金属塩、ピロリン酸二水素二ナトリウム等のピロリン酸二水素塩等を用いることができ、これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。また、防食剤は、ピロリン酸及び/又はその塩以外の他のリン系防食成分を含むものであっても良く、他のリン系防食成分としては、リン酸及び/又はその塩、例えばリン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム等が挙げられる。この場合、ピロリン酸及び/又はその塩のピロリン酸系防食成分とリン酸及び/又はその塩の正リン酸系防食成分との使用割合は、ピロリン酸系防食成分：正リン酸系防食成分 = $100 : 0 \sim 20 : 80$ (重量比)、特

10

20

30

40

50

に100:0~40:60、とりわけ100:0~70:30の範囲であることが好ましい。この範囲よりも正リン酸系防食成分が多いと十分な防食効果を発揮する初期防食皮膜を形成しえない。従って、ピロリン酸及びその塩は、加水分解により正リン酸及びその塩に分解するが、初期防食皮膜形成工程中のピロリン酸及び/又はその塩と正リン酸及び/又はその塩の比率は、このような分解が進んだ場合にも上記範囲に入るように調整して使用することが望ましい。

【0023】

本発明においては、水系に、このようなピロリン酸系防食剤を添加して初期pHを5以上7未満、好ましくは6.0~6.5に調整する。この初期pHが7以上であると鉄系金属部材からの鉄の溶出が少なく、このため鉄系金属部材表面に防食皮膜の第1層としてのピロリン酸鉄よりなる皮膜を形成し得ず、5未満では腐食性が強まり、被処理対象金属や系内に存在する他の金属材料の一時的な腐食の進行が懸念されるようになる。初期pHの調整方法には特に制限はないが、塩酸、硫酸等の酸を添加して調整する方法が好ましい。

10

【0024】

また、本発明においては、防食剤を添加し、初期pHを5以上7未満に調整した水系のMアルカリ度が10~30mg-CaCO₃/L、特に20~30mg-CaCO₃/Lであることが好ましい。このMアルカリ度が10mg-CaCO₃/L未満では初期防食皮膜形成工程終了時のpHが7以上に上昇しないことが懸念され、一方、30mg-CaCO₃/Lを超えると初期防食皮膜形成工程の短時間のうちにpH上昇がおり、良好な防食皮膜が形成されにくくなる。なお、Mアルカリ度は、防食剤添加及び初期pH調整前とこれらの処理後とでは変化するため、処理後においてMアルカリ度が上記範囲を外れる場合には、酸を添加してMアルカリ度を低下させるか、アルカリを添加してMアルカリ度を上昇させることが好ましい。

20

【0025】

初期防食皮膜形成工程は、通常の場合常温で実施するが、処理対象の状況により高温部が生じる場合(例えば、熱交換器を運転しながら初期防食皮膜形成処理を実施する場合など)など、防食剤成分と水系のカルシウムよりなるリン酸カルシウム系スケールが金属部材表面へ過剰に析出・付着することによる悪影響を防ぐために、必要に応じリン酸カルシウム系スケールの析出及び/又は付着防止効果を有する高分子電解質を添加する。この高分子電解質としては、上記スケール析出及び/又は付着防止効果を有するものであれば特に制限はないが、(メタ)アクリル酸又はその塩よりなる単量体とスルホン酸基を含む単量体などを共重合したものなどが使用される。このような高分子電解質として、(メタ)アクリル酸又はその塩と3-ヒドロキシ-2-アリロキシプロパンスルホン酸との共重合体、(メタ)アクリル酸又はその塩とイソプレンスルホン酸及び/又はヒドロキシエチルメタクリレートとの共重合体などが例示される。これらの高分子電解質は、通常固形分として10~100mg/L程度の範囲で処理対象水系の状況に応じて添加される。

30

【0026】

このような初期防食皮膜形成工程は、1~5日間かけて行うのが望ましく、より望ましくは3~5日の範囲である。1日未満では十分な初期防食皮膜を形成し得ず、5日より長い期間をかけて行うことも可能であるが、これ以上の処理期間では初期防食皮膜の性状が大きく変化せず、防食剤の濃度を維持するための薬剤使用量が増加するなど経済的でない。

40

【0027】

本発明においては、この初期防食皮膜形成工程の終了時におけるpHを7以上とする。初期防食皮膜形成工程終了時のpHが7未満では、防食剤のピロリン酸及び/又はその塩と水系のカルシウムとで防食皮膜の第2層としてのリンとカルシウムからなる皮膜を十分に形成し得ない。この初期防食皮膜形成工程終了時のpH調整方法にも特に制限はないが、処理水を冷却塔などに循環することで、初期pH調整時に生じた遊離炭酸が揮散する過程で徐々にpHが上昇することが望ましい。この初期防食皮膜形成工程終了時のpHは、過度に高いとスケールの析出、付着が懸念されるため、7~8程度となるように、pH等

50

を調整することが好ましい。

【0028】

なお、本発明の初期防食皮膜形成工程においては、防食剤を添加した水が流動している状態で処理対象の鉄系金属部材と接していることが望ましい。

【0029】

このような初期防食皮膜形成工程の終了後は、初期防食皮膜を維持するための保持工程を行うことができる。この皮膜保持工程は、既存の種々の腐食防止剤の適量を水系に添加して実施される。

【0030】

初期防食皮膜形成工程から皮膜保持工程への移行時には系内の水を全量入れ替えても良いが、一部或いは全部を残したまま皮膜保持工程へ移行することも可能である。皮膜保持工程で添加される腐食防止剤としては特に制限はないが、リン、亜鉛系防食剤、リン系防食剤及び高分子電解質よりなる防食剤に例示される非リン系亜鉛系防食剤等を用いることができる。皮膜保持工程における上記腐食防止剤の添加量は、用いる防食剤の種類によって異なるが、先の工程で生成された防食皮膜が維持される量とする。

【0031】

この皮膜保持工程においても、添加した腐食防止剤の成分とカルシウムよりなるリン酸カルシウム系スケールが金属部材表面へ過剰に析出・付着することによる悪影響を防ぐために、必要に応じリン酸カルシウム系スケールの析出及び/又は付着防止効果を有する高分子電解質を添加する。この高分子電解質としては、初期防食皮膜形成工程で添加する高分子電解質として例示したものをを用いることができ、処理対象水系の状況に応じて適宜決定される。

【0032】

本発明において、初期防食皮膜形成工程及び皮膜保持工程においては、必要に応じ更にスライム防止剤、スケール防止剤、アゾール系の銅用防食剤、その他の防食剤を併用しても良い。

【実施例】

【0033】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0034】

なお、以下の実施例及び比較例で用いた試験水の水質は表1に示す通りである。

【0035】

【表1】

試験水水質

	(A)	(B)
pH	7.8	8.9
電気伝導度 (mS/m)	40	65
M-アルカリ度 (mg-CaCO ₃ /L)	80	120
カルシウム硬度 (mg-CaCO ₃ /L)	80	120
マグネシウム硬度 (mg-CaCO ₃ /L)	40	60
塩化物イオン (mg-Cl ⁻ /L)	55	85
硫酸イオン (mg-SO ₄ ²⁻ /L)	40	60
シリカ (mg-SiO ₂ /L)	25	40

【0036】

[発錆面に対する防食性能評価試験]

< 実施例 1 >

ピロリン酸カリウムを用いた初期防食皮膜形成処理の発錆面に対する防食性能評価試験を以下の方法で行った。

【 0 0 3 7 】

エッチングした S S 4 0 0 製電極 (1 0 × 3 0 m m) を表 1 (A) に示す工業用水 1 L に 5 時間浸漬して発錆させた。その後、上記の工業用水に全リン酸濃度 5 0 m g - P O ₄ / L となるようにピロリン酸カリウムを添加した後、硫酸を添加して初期 p H を 6 . 0 に調整した。M アルカリ度は 2 0 m g - C a C O ₃ / L であった。試験は室温にてスター搅り及び空気曝気の条件下で、腐食計を用いて試験極の腐食速度を適宜測定し、その経時変化を調べるにより行った。腐食計の参照極及び対極には S U S 3 0 4 製電極 (1 0 × 3 0 m m) を用いた。なお、試験開始から 9 0 時間後の p H (初期防食皮膜形成工程終了時 p H) は 7 . 1 7 であった。

10

【 0 0 3 8 】

< 比較例 1 >

実施例 1 において、ピロリン酸カリウムの代わりに塩化亜鉛及びヘキサメタリン酸ナトリウムを、各々全リン酸濃度 1 0 0 m g - P O ₄ / L 、亜鉛濃度 2 0 m g - Z n / L となるように添加したこと以外同様にして試験を行った。

【 0 0 3 9 】

< 比較例 2 >

実施例 1 において、ピロリン酸カリウムの代わりにヘキサメタリン酸ナトリウムを全リン酸濃度 1 0 0 m g - P O ₄ / L となるように添加したこと以外同様にして試験を行った。

20

【 0 0 4 0 】

実施例 1 及び比較例 1 , 2 における腐食速度の経時変化を図 1 に示す。

【 0 0 4 1 】

図 1 より、本発明法による実施例 1 では、亜鉛系防食剤を用いることなく、低リン濃度条件にて高濃度リン / 亜鉛系ないし高濃度リン系の防食剤を用いた比較例 1 , 2 と同等の防食効果が得られることが分かる。

【 0 0 4 2 】

[初期防食皮膜の強度評価試験]

30

< 実施例 2 >

ピロリン酸カリウムを用いた初期防食皮膜形成処理によって形成される初期防食皮膜の強度評価試験を以下の方法で行った。

【 0 0 4 3 】

S S 4 0 0 製電極 (1 0 × 3 0 m m) を、表 1 (A) に示す工業用水をベース水質とし、全リン酸濃度 5 0 m g - P O ₄ / L となるようにピロリン酸カリウムを添加した後、硫酸を用いて初期 p H を 6 . 0 及び M アルカリ度を 2 4 m g - C a C O ₃ / L とした溶液 1 L (以下、基礎処理水) に 3 日間浸漬した。3 日後 (初期防食皮膜形成工程終了時) の p H は 7 . 6 であった。

【 0 0 4 4 】

その後、試験水を防食剤を含まない表 1 (A) に示す工業用水 (以下、ブランク水) に置換し、試験極を 3 日間浸漬した。試験は室温にてスター搅り及び空気曝気の条件下で、腐食計を用いて試験極の腐食速度を適宜測定し、基礎処理水からブランク水に置換した後の腐食速度の経時変化によって、初期防食皮膜形成工程で形成された初期防食皮膜の強度を比較した。即ち、ブランク水への置換後の腐食速度の上昇度が大きい場合は、初期防食皮膜の強度が弱いと判断した。参照極及び対極には S S 3 0 4 製電極 (1 0 × 3 0 m m) を用いた。

40

【 0 0 4 5 】

< 比較例 3 >

実施例 2 において、ピロリン酸カリウムの代わりに塩化亜鉛及びヘキサメタリン酸ナトリ

50

ウムを、各々全リン酸濃度 $100 \text{ mg} - \text{PO}_4 / \text{L}$ 、亜鉛濃度 $20 \text{ mg} - \text{Zn} / \text{L}$ となるように添加したこと以外同様にして試験を行った。

【0046】

<比較例4>

実施例2において、ピロリン酸カリウムの代わりにヘキサメタリン酸ナトリウムを全リン酸濃度 $100 \text{ mg} - \text{PO}_4 / \text{L}$ となるように添加したこと以外同様にして試験を行った。

【0047】

実施例2及び比較例3, 4における腐食速度の経時変化を図2に示す。

【0048】

図2より、本発明法による実施例2では、亜鉛系防食剤を用いることなく、低リン濃度条件にて、高濃度リン系防食剤を用いた比較例3よりも高く、また、高濃度リン/亜鉛系防食剤を用いた比較例2と同等の初期防食皮膜強度が得られることが分かる。

10

【0049】

[炭素鋼チューブ通水条件における防食性能評価試験]

<実施例3>

炭素鋼チューブ通水条件におけるピロリン酸カリウムを用いた初期防食皮膜の防食性能評価試験を以下の方法で行った。

【0050】

$19 \times 200 \text{ mm}$ の炭素鋼チューブ内に、表1(A)に示した工業用水をベース水質とし、全リン酸濃度 $50 \text{ mg} - \text{PO}_4 / \text{L}$ となるようにピロリン酸カリウムを添加した後、硫酸を用いて初期pHを6.0に調整した。pH6.0、Mアルカリ度 $28 \text{ mg} - \text{CaCO}_3 / \text{L}$ の溶液(以下、基礎処理水)50Lを4日間通水した。4日後(初期防食皮膜形成工程終了時)のpHは7.8であった。

20

【0051】

その後、リン系腐食防止剤としてリン酸ナトリウムを $6 \text{ mg} - \text{PO}_4 / \text{L}$ 添加した表1(B)に示す模擬冷却水(以下、保持処理水)を7日間通水した。水温は、基礎処理水を30、保持処理水を40とし、流速はいずれも $0.1 \text{ m} / \text{s}$ とした。保持処理水通水7日後の孔食発生の有無と孔食が発生した場合の最大孔食深さを調べた。

【0052】

<比較例5>

実施例3において、初期防食皮膜形成工程でピロリン酸カリウムの代わりに塩化亜鉛及びヘキサメタリン酸ナトリウムを、各々全リン酸濃度 $100 \text{ mg} - \text{PO}_4 / \text{L}$ 、亜鉛濃度 $20 \text{ mg} - \text{Zn} / \text{L}$ となるように添加したこと以外同様にして試験を行った。

30

【0053】

<比較例6>

実施例3において、初期防食皮膜形成工程でピロリン酸カリウムの代わりにヘキサメタリン酸ナトリウムを全リン酸濃度 $100 \text{ mg} - \text{PO}_4 / \text{L}$ となるように添加したこと以外同様にして試験を行った。

【0054】

実施例3及び比較例5, 6における結果を表2に示す。

40

【0055】

【表 2】

	初期防食皮膜形成工程		孔食	
	防食剤	濃度 (mg/L)	有無	最大孔食深さ (mm)
実施例3	ピロリン酸系	50(as PO ₄)	無	—
比較例5	リン酸系	100(as PO ₄)	無	—
	亜鉛系	20(as Zn)		
比較例6	リン酸系	100(as PO ₄)	有	0.09

10

【0056】

表 2 より、本発明法による実施例 3 では、亜鉛系防食剤を用いることなく、低リン濃度条件にて、高濃度リン系防食剤を用いた比較例 6 よりも防食効果が高く、高濃度リン / 亜鉛系防食剤を用いた比較例 5 と同等の防食効果が得られることが分かる。

【図面の簡単な説明】

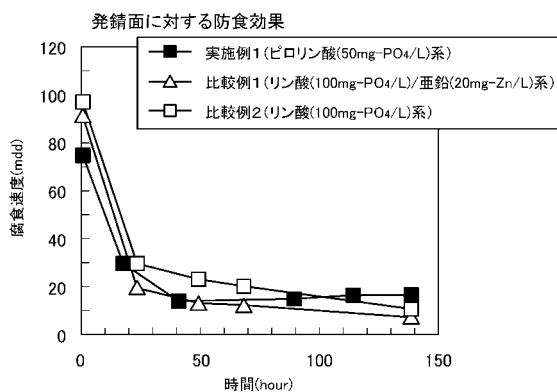
【0057】

【図 1】実施例 1 及び比較例 1, 2 における腐食速度の経時変化を示すグラフである。

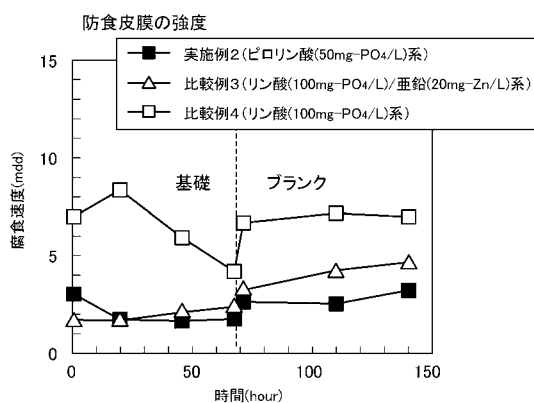
20

【図 2】実施例 2 及び比較例 3, 4 における腐食速度の経時変化を示すグラフである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

審査官 瀬良 聡機

(56)参考文献 特開平09-302486(JP,A)
特開昭60-056080(JP,A)
特公昭49-014623(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23F 11/00 - 11/18