

「酸化被膜工法TM」(国土交通省 NETIS 登録 No.KT-160125-A)
赤錆を黒錆化する伝承水改質法の工業技術化

都市拡業(株)

田尻 恵保・神谷 信行・石川 光男

防 錆

最新技術情報

技 術

「酸化被膜工法™」(国土交通省NETIS登録No.KT-160125-A) 赤錆を黒錆化する伝承水改質法の工業技術化

都市拡業(株) 田尻 恵保・神谷 信行・石川 光男

■はじめに

当社は数十年、経年劣化した給水管の内部腐食の対策に取り組み、様々な工法を模索・施工してきた。その経過の中で生まれた「酸化被膜工法™」(国土交通省NETIS登録No.KT-160125-A)は25年を経て工業技術として完成を見るに至った。

この工法は給水管に処置を加えず、配管内を通過する水を改質する。それにより管の内側の赤錆は黒錆に変化し、孔食で抉れ薄くなった配管の肉厚を元の厚さに復元・再生する。これはすでに漏水が始まっている配管にも適用できる(応急処置工法も併用)。

この「酸化被膜工法™」は日本で伝統的に利用されてきた鉱石による水の改質法を起源とし改良を重ね当社で工業技術として完成させたものである。工業技術の必要な3要件は「再現性」「合理性」「操作性」である。

まず「再現性」を担保するため、自然の鉱物に替えて品質が均一な人工鉱物結晶を用いた水改質装置「ザ・バイオウォーター™」(以下BWと略記)を開発した。

次に赤錆(Fe_2O_3)を黒錆(Fe_3O_4)に変えるメカニズムの解明を行い、その電気化学的反応機序の一部を計測する測定装置(特許第5780539号)を開発し、更に改良を加えた。これによりBW水改質装置による水改質の度合いの実用的な計測が可能となった。かくして「酸化被膜工法™」は工業技術として完成した。

本稿では「酸化被膜工法™」で赤錆が黒錆へと変化する実証データ、そのメカニズム、測定装置の紹介を行う。

■「酸化被膜工法™」の実証データ

(1) フィールドテストの事例

某自動車メーカーの某工場において2016年8月から2017年2月にフィールドテストを行った。実機配管にBW水改質装置を取り付け、その下流に同工場の赤錆管をテストピースとして取り付けた。BW水改質装置取り付け前、取り付け2ヶ月後および6ヶ月後の3回にわたり、金属鉄と酸化鉄の界面での分析を行った。その結果を第1表に示す。BW水改質装置取り付け前ではテストピースに付着した錆はほとんどすべて赤錆(Fe_2O_3)であったが、取り付け後2ヶ月目のテストピースには金属鉄と酸化鉄の界面に、黒錆(Fe_3O_4)の存在をXRD(X線回折)分析のデータで確認した。そして、6ヶ月目のデータでは赤錆の黒錆化がほぼ完成したことを確認できた(横浜市工業技術支援センター、受付番号H28-378およびH28-405)。

第1表 某自動車メーカーのテストピースの分析結果

経過月	同定成分	Fe_3O_4 比
実施前	$[\text{Fe}_2\text{O}_3]$	なし
2ヶ月	hematite $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 、magnetite $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ 、goethite $[\text{FeO}(\text{OH})]$	6.3%
6ヶ月	magnetite $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$	ほぼ100%

(2) 実機配管の事例

これは某鉄道会社の某車両基地建物の事例である。管種はVLGPで建物竣工後30年目頃に赤水の現象が激しく、2006年12月に「酸化被膜工法™」を実施した。その後10年を経た配管を検証した結果を以下に示す。

写真1と写真2は給水管末の継ぎ手部分を抜管し縦割り裁断後の撮影である(写真と以下のデータのカラーでの表示を本誌の電子版で確認

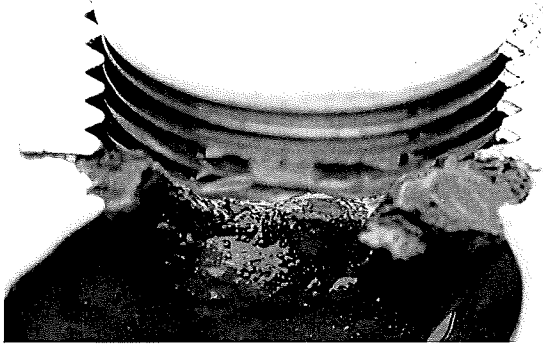


写真1 継手部の断面

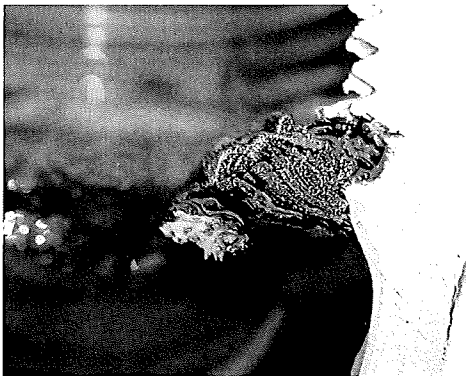


写真2 ねじ山部分の拡大

できる。URL : http://www.nikko-pb.co.jp/nk_comm/mok02/html/images/k1704-09.pdf。

写真1に示されるように継ぎ手ねじ咬合部の雌ねじ側の奥2つのねじ山が直接水と接触し、腐食が進み消失した跡が見られる。錆こぶ表面は赤褐色の薄膜だがその内部は黒色の鉄酸化物で充填されている。

写真2はねじ山消失部を拡大したものである。築後の30年間で赤さび劣化が進行し、赤錆でねじは消失し周囲の赤錆と一体となったのち、当工法施工後10年の間に徐々に黒錆化し体積が収縮した様が見て取れる。この黒色の酸化物がXRD分析で黒錆 (Fe_3O_4) と確認されたデータを第1図に示す。

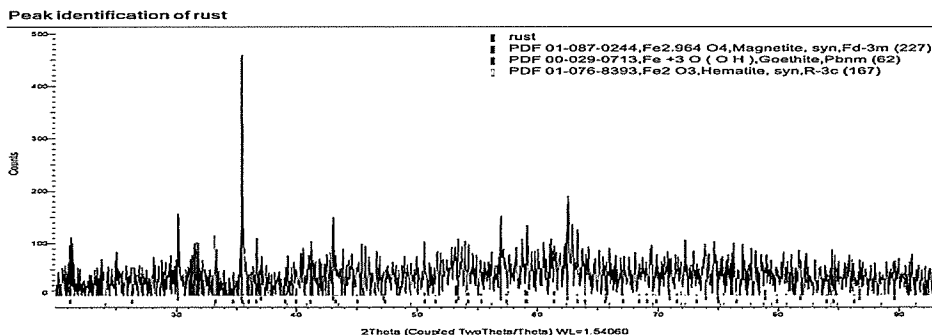
■赤錆を黒錆化する反応機構の解明

鉄電極による様々な腐食試験を行うさなか、BW改質水中と未改質水中でカソード処理後およびアノード処理後に長期間放置した鉄電極の分極抵抗に特長あるデータが期せずして得られた。

未改質水中の分極抵抗に対する改質水中の分極抵抗の比を求めると、アノード処理の場合の43.5日後で0.98、カソード処理の場合の45.5日後で1.18となった。このことから、BW水改質による防錆効果にはカソード反応が大きく関与していることが判明した⁽¹⁾。

腐食反応においては、鉄がイオンとなって溶け出すアノード反応と酸素を還元するカソード反応が平衡して生じている。このカソード反応によりその周囲はアルカリ性に変化することから、副反応として炭酸カルシウムの沈殿が起こり被膜を形成する。

炭酸カルシウム被膜は、鋼材表面への酸素の供給を抑制することで全体の腐食反応を小さくする。従って炭酸カルシウム被膜の厚さ、粗密、



第1図 黒色酸化物のXRDデータ (横浜市工業技術支援センター受付番号H28-287)

結晶構造などの特性が腐食抑制効果に大きく関係する。

炭酸カルシウムは、主にアラゴナイト（針状の結晶）とカルサイト（粒状の方解石結晶）の2つの異なった結晶構造を取るが、通常の水道水中ではアラゴナイトを主成分、BW改質水中ではカルサイトを主成分とする皮膜を形成する。

アラゴナイトは針状で多くの隙間を形成し鋼材の表面をまばらに覆うが、BW処理水中では粒状の結晶であるカルサイトが隙間なく付着し鋼材の表面を均一に限なく覆う。水中で等量のカルシウムから炭酸カルシウムの被膜が電極表面に形成される場合、アラゴナイトの比率よりカルサイトの比率が大きい皮膜は、腐食反応における電気抵抗をより増大させ、局部的に分極したアノードとカソードとの間で電流を流れにくくし、アノード反応による酸化が抑制される。ここでBW水改質処理の有無による炭酸カルシウム被膜の特徴を第2表に示す。BW改質処理の効果で炭酸カルシウムの結晶構造が緻密になりカソード表面への酸素供給を妨げる。これにより鉄の腐食速度が小さくなる。

これまでの実験結果や実機配管の調査においても、水道水中ではアラゴナイトが、BW改質水中ではカルサイトが主成分として試料表面を

第2表 水改質の有無による炭酸カルシウム被膜の特性

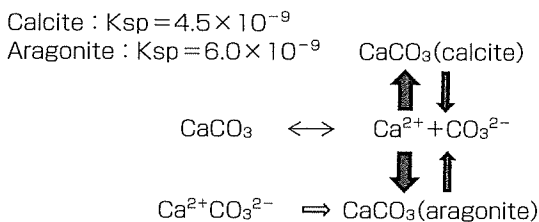
	BW改質水	未改質水
結晶構造	カルサイト結晶	アラゴナイト結晶
形状	粒状	針状
被膜の粗密	緻密	粗

覆っていることが確かめられている。

第2図に示すように、鋼材表面に析出したアラゴナイトは溶解度積に従って一旦、炭酸イオン、カルシウムイオンに解離するが、これらのイオンは再度炭酸カルシウムにもどる。このように解離-結晶化を繰り返して、より安定なカルサイト結晶を形成するものと考えられるが、BW改質水ではこの反応が優先的に起こると考えられる。しかし、アラゴナイト、カルサイトの生成ギブズエネルギー変化の違いから見ればカルサイトの方が生成されやすいが、水道水中ではアラゴナイトの方が生成されやすいのは水道水中に含まれる残留塩素など他の要因も影響している可能性がある。

上述の考察を基に「酸化被膜工法™」により赤錆が黒錆化する反応メカニズムを以下にまとめる。

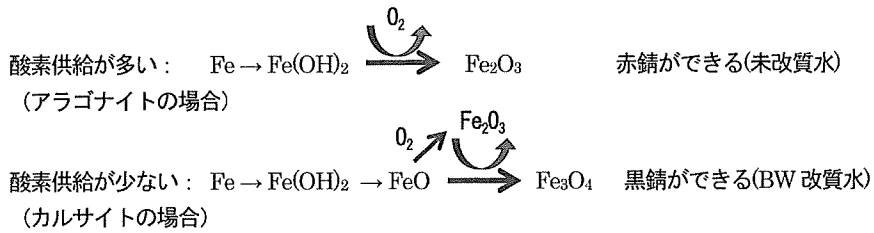
- ① 「ザ・バイオウォーター™」による水改質効果で炭酸カルシウムの結晶構造が変化しカソード表面への酸素供給を妨げる緻密な皮膜へと変化させる。
- ② これにより、腐食反応に必要な酸素の移動を抑制し、被膜の電気抵抗が大きくなり、鉄の腐食速度を低下させる。
- ③ この腐食速度の低下はアノード部での酸化鉄（赤錆）の被膜の成長を妨げるので、被膜は緻密化し赤錆部の鋼材表面への酸素の供給を減少させ赤錆が黒錆に変化する環境が整う。
- ④ その結果、第3図のように黒錆の元になるウスタイト（FeO）が長寿命化して、赤錆（Fe₂O₃）と反応してマグネタイト（Fe₃O₄）



BW改質水中では解離、結合を繰り返して安定な calcite に変わる。

未処理水でははじめに針状結晶の aragonite が生成するが aragonite から calcite への変化は遅い。

第2図 炭酸カルシウムの熱力学データと反応の推測



第3図 「酸化被膜工法™」による防錆メカニズム

化し、時間と共に鉄表面側から緻密な黒錆層が生成されるので、更に鉄がイオン化する反応を妨げることになる。

通常、鉄材はイオンを含む水中で Fe^{2+} となって溶解し、 Fe^{2+} は $Fe(OH)_2$ となりさらに酸素で酸化されて Fe_2O_3 の赤錆を生じる。この赤錆は緻密性に欠け、地金の鉄のさらなる腐食を進める。これが通常の赤錆の生成、鉄材料の孔食の原因になっている。この腐食を防ぐために開発された人工鉱物結晶の水改質装置「ザ・バイオウォーター™」による「酸化被膜工法™」では、赤錆を黒錆 Fe_3O_4 に変え、時間の経過に比例して結晶性の高い緻密な黒錆になる。多くの実配管で観察されるように、この黒錆は既に減肉した配管部に強固に付着しており、あたかも減肉した部分を補強しているように見える。

この黒錆 Fe_3O_4 は FeO と Fe_2O_3 との反応で生成すると考えられる。この反応は熱力学的なキギブズエネルギー変化の見地から検討しても常温常圧の自然環境で容易に起こる反応であることが確認できる。

なお、これまではカソード反応に着目した防錆メカニズムを構築してきたが、近年、アノード反応側における副反応が防錆に関係していることを示唆するデータが得られている。今後、アノード反応側での防錆メカニズムを解明すべく研究を開始している。

■「操作性」を担保する測定装置の完成

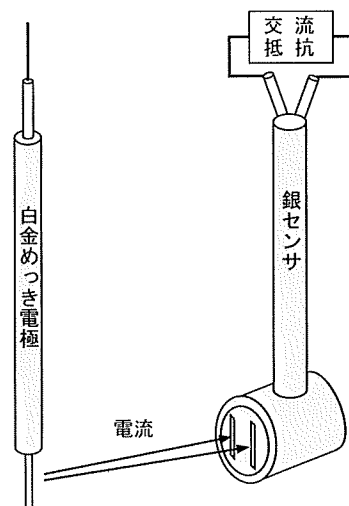
上述のように、「酸化被膜工法™」の効果は炭酸カルシウム被膜の特性に関係していること

から、カソード反応に着目したBW改質効果を判定する装置開発を行った。

試験条件として研磨、硬度、攪拌、カソード電流の大きさ、通電時間、など様々な条件を設定し最適条件を得た。

炭酸カルシウム皮膜の成長を促進する目的で試験する水道水の硬度調整を行った後、第4図に示すように通電する。実際の測定装置による測定状況を写真3に示す。時間経過と共に、銀の表面に炭酸カルシウムが析出し皮膜へと成長し、数日間通電すると水の改質有無で被膜の電気抵抗に差が生じてくる。所定の時間後、通電を停止し1対の銀電極間の交流抵抗を測定し、BW改質処理有無の水道水における電気抵抗の値を比較する。

最適加速条件で炭酸カルシウム皮膜を形成させ銀電極間の抵抗を測定した結果を第3表に示



第4図 被膜抵抗評価法の原理

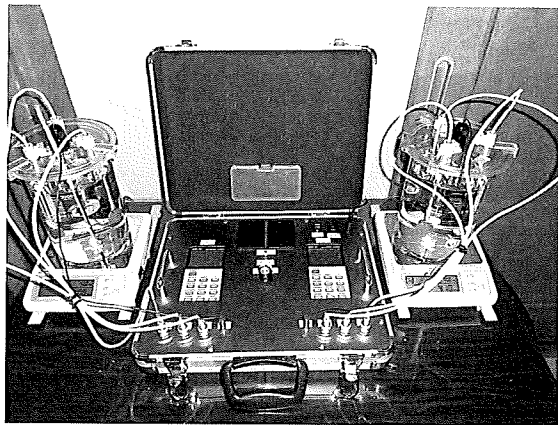


写真3 BW改質効果評価装置による試験状況

第3表 約100～約140時間の皮膜抵抗の平均

試験No.	未改質皮膜抵抗 [kΩ]	BW改質皮膜抵抗 [kΩ]	抵抗比 [%] (改質/未改質)
試験1	287.1	314.7	110.6
試験2	242.9	289.3	119.6
試験3	244.3	299.8	123.7
試験4	191.0	208.7	112.9
試験5	271.9	325.2	118.4

＜試験条件＞

- ・材料：銀、1×10mm 2枚
- ・硬度：約200ppmに硬度調整
- ・カソード電流：微弱電流通電

これにより銀の表面に炭酸カルシウムを積極的に析出

す。複数回の試験の結果、被膜抵抗は試験ごとに異なった値を示すもののBW改質処理により被膜抵抗は10%以上大きな値となることが確認された。

開発された評価装置を用いて測定した実機水道水および工業用水でのBW改質効果の評価試験を行った。いずれも被膜抵抗の比は110%を超え、実機においても改質効果を確認することができた。

なお、実機配管における多くの測定結果から、被膜抵抗の増加や被膜抵抗の比は源水の硬度に大きく依存していることが分かってきた。概ね、硬度成分の高い水ほど被膜抵抗比は大きくなる傾向を示していた。

＜参考文献＞

- (1) 神谷信行・田尻恵保・石川光男：“水改質装置による鋼材に対する防錆メカニズムの解明”，日本防錆技術協会，第35回防錆防食技術発表大会（2016.7.10）

【筆者紹介】

田尻恵保

都市拡業(株) 研究開発室 室長 代表取締役
 〈主なる業務歴及び資格〉
 昭和52年3月 一橋大学大学院博士課程修了
 平成元年 都市拡業(株)代表取締役

神谷信行

都市拡業(株) 研究開発室
 テクニカルプロデューサー
 〈主なる業務歴及び資格〉
 昭和44年3月 東工大大学院博士課程修了
 工学博士
 元横浜国立大学教授
 (株)KMラボ代表取締役

石川光男

都市拡業(株) 研究開発室
 テクニカルプロデューサー
 〈主なる業務歴及び資格〉
 昭和47年3月 東京理科大学理学部卒業
 元日本防蝕工業(株)技術研究所所長
 技術士（金属部門）

〈会社事業内容及び会社近況〉

創業109年の給排水設備の工事及びメンテナンスを主体とした水環境の総合エンジニアリングを事業領域としている。そのソリューションサービスには定評がある。

コアの技術は水の改質とその測定法に関わるもので、いくつかの新製品の開発と製造を行う。水改質装置ザ・パイオウォーターの製造元としても知られ、近年はその装置による劣化給水管の復元・再生の工法「酸化被膜工法™」に取り組む。現在、インフラの老朽化が社会問題となり新工法として注目されだしている。なお開発製造された装置は関連会社である(株)エランピタルが発売元となっている。

〔特許等〕

- ・「尿石除去剤」特許第5047385号
- ・「処理液の測定装置」特許第3835761号
- ・「水改良器具」登録第1383078号
- ・「改質水防錆効果判定装置及び改質水防錆効果判定方法」特許第5780539号