

ザ・バイオウォーター™による
酸化被膜工法™について

 **都市拓業株式会社**

本 社 横浜市南区三春台25番地
〒232-0002 TEL. 045-231-1686(代)
FAX. 045-252-8478
E-mail: info@biowater.co.jp
URL: <http://www.biowater.co.jp/>

禁無断転載

目次

1. はじめに		1
2. 「酸化被膜工法」™による黒錆化 — 実証事例編		
①黒錆化確認のポイント		2
②実証事例の数々		
1 JR高崎駅		3
2 小手指ハイツ		5
3 ㈱昭特製作所		6
4 関クリーニング店		6
5 鹿追中学校		7
6 コトー柏		8
7 メゾンエクセレント		8
3. 「酸化被膜工法」™のメカニズム — 理論編		
1 腐食反応の基本理論		10
2 鋼材表面の腐食反応		10
3 実際の鋼材表面に形成される被膜		11
4 「酸化被膜工法」™による腐食の抑制		11
5 まとめ		12

1. はじめに

赤錆による給水管の劣化はどの建物にも必ず訪れる現象で、様々な対策が講じられています。現在、給水管劣化対策は大きく次の3通りの工法に分けられます。

1. 配管更新 赤錆で劣化した建物の配管を撤去し、新しく設置する方法。
2. ライニング工法 薬剤の注入により配管内の赤錆を洗浄し、洗浄後に樹脂コーティングをする方法。
3. 物理方式処理法 1. 2とは全く発想が異なり、薬品以外の方法で水を処理して行う赤錆劣化対策。赤錆が進行しない環境を配管内に作る方法。

弊社の「酸化被膜工法」は3に属します。

本冊子では、まず、黒錆化の実証事例をご紹介します、次いでそのメカニズムを説明します。

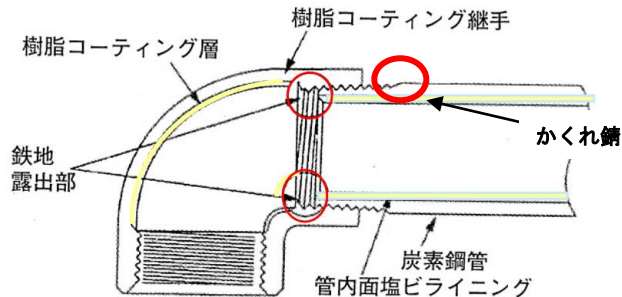
2. 「酸化被膜工法」TMによる黒錆化—実証事例編

① 黒錆化確認のポイント

現在の給水管劣化対策の事例で一番多く見られる管種は「内面被覆ライニング鋼管 (VLGP 管)」です。このタイプの管は内側がビニール被膜で保護されていますが、継手と接合する管端部は地金が露出しており、その部分から赤錆が進行します。

VLGP 管の赤錆劣化の発生部位

赤い丸印の地金部分から
赤錆が進行する。



樹脂コーティング継手と硬質塩化ビニルライニング鋼管の接続 (従来型)

また、管端部からビニール被膜と地金の中に水が浸入して赤錆を作る「かくれ錆」ができると、内視鏡では発見することができません。腐食が進み、給水不良や漏水が発生してから初めて分かるケースです。

従って配管の黒錆化を確認するポイントは次の2点となります。

1. 管の継手部分は黒錆化しているか？
2. 「かくれ錆」も黒錆化しているか？

この点に着目して黒錆化の実証事例を見ていくことにしましょう。

②実証事例の数々

事例1 JR高崎駅（群馬県高崎市）—井水、上水、両者混合のBW処理水を減肉重量・粗さ計で比較

上水に井水を混合して使用していた JR 高崎駅では、駅構内の店舗でスケール問題が発生していました。そこで1年間、店舗にザ・バイオウォーター™を設置して経過を観察したところ、スケール付着が抑えられることが確認できました。この結果を受け、給水設備の赤錆劣化対策にもザ・バイオウォーター™が有効かどうかの確認のため、以下のテストを行いました。

- ・テスト場所 JR 高崎駅
 - ・検査日時 平成20年9月 ザ・バイオウォーター™Ω-100 設置
同時にテストピース設置
- 取付時、3ヵ月後、6ヵ月後、23ヵ月後の4回にわたり
テストピース（未処理上水、未処理井水、BW 混合水）の状態を確認。

①3ヵ月後のテストピースの状態

未処理上水



腐食生成物がテストピースの全面を覆っている。剥離しやすい粗い構造の鉄酸化物。

未処理井水



腐食生成物は地金に密着。未処理上水の場合同様、地金の全面を覆っている。

BW処理混合水



電縫加工の位置に、直線上の緻密な錆が出ている以外には腐食生成物なし。

②6ヵ月後の減肉測定データ

下記の表は、テストピースの錆を酸洗し初期重量との差から減肉量を計った結果です。劣化速度は未処理上水を100とすると、未処理井水は63、BW処理混合水は30です。

各テストピースの腐食（6ヵ月後）

テストピースの種類	初期質量 (g)	表面積 (cm ²)	6ヵ月後の質量 (g)	減肉質量 初期-6ヵ月 (g)	単位面積当たりの減肉量 (g/cm ²)	減肉スピードの比	腐食進行度の比
未処理上水	1289	508.6	1258	31	0.0695	3.44	100
未処理井水	457.2	197.8	449.6	7.6	0.03842	2.17	63
BW処理混合水	1285	508.6	1276	9	0.01769	1	30

一般的には硬度の高い井水は防錆効果があるとされていますが、BW処理水はその2倍の防錆効果が確認できました。

③ 23ヵ月後の「粗さ計」による測定データ

テストピースを4分割し酸洗後に測定したのが以下のデータです。

未処理上水テストピースの凹凸



未処理井水テストピースの凹凸



BW 処理混合水テストピースの凹凸



テストピース内面の凹凸の数値比較

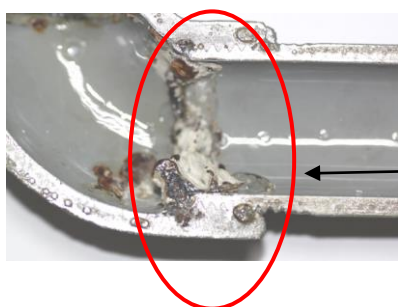
試験片の種類	基準点からの凹凸 (mm)	隣の山と谷の差 (mm)
未処理上水	-0.3 ~ 0.3	0.03 ~ 0.5が多い
未処理井水	-0.27 ~ 0.09	0.03 ~ 0.2が多い
BW 処理混合水	-0.115 ~ 0.1	0.01 ~ 0.05が多い

以上の粗さ計の計測データから、未処理上水テストピースでは試験面の凹凸が激しく、腐食により減肉した部分が試験面全体に存在します。同じく未処理井水は、上水ほどではありませんがやはり凹凸が見られ、減肉部が試験面全体に見られます。一方、BW処理混合水では、試験面の凹凸が小さく、腐食の進行が全面で緩やかに進行していることが分かります。

事例2 小手指ハイツJ棟（埼玉県所沢市）—劣化を止めるのではなく、侵蝕部分が黒錆で修復される

当建物は昭和60年2月竣工。築20年後（平成16年）に給水管劣化防止の工法を調査し、1年間のフィールドテストを経て平成17年8月30日にザ・バイオウォーター™を設置しました。給水管は「内面被覆ライニング鋼管（VLGP管）」。この管種では継手接合部の錆と、ビニール被膜と地金の間にできる「かくれ錆」という2種類の錆ができます。それがザ・バイオウォーター™設置5年後（平成22年8月）にどのようなようになったのかを示すのが以下の写真です。

①継手接合部の錆



接合部にできたカルシウム被膜と黒錆

継手の地金露出部分に、白色のカルシウム層ができ、その下に強固な黒錆が形成されています。カルシウム工法という防錆法がありますが、ザ・バイオウォーター™設置により、黒錆による防錆効果だけでなく、カルシウムによる防錆効果もあることが分かります。



カルシウム層をはぎ取ると、その下の黒錆は、まるで人為的に溶接したように継手の地金部分を取り巻いています。

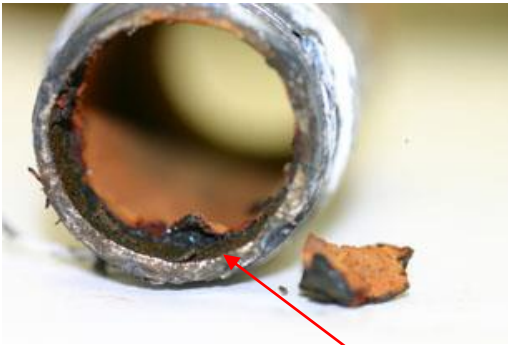
②ビニール被膜と地金間の「かくれ錆」



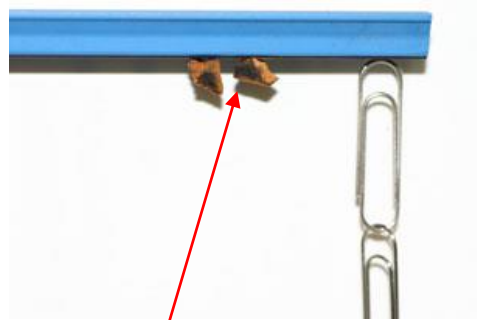
20年で管厚の2/3まで侵蝕した「かくれ錆」も、写真のようにすべて黒錆化しており、劣化部分が元の肉厚まで修復されていました。

事例3 (株)昭特製作所(川崎市) — ザ・バイオウォーター™ なら短期間でも黒錆化

ザ・バイオウォーター™ 設置わずか1年2か月後で、すでに黒錆が形成されています。

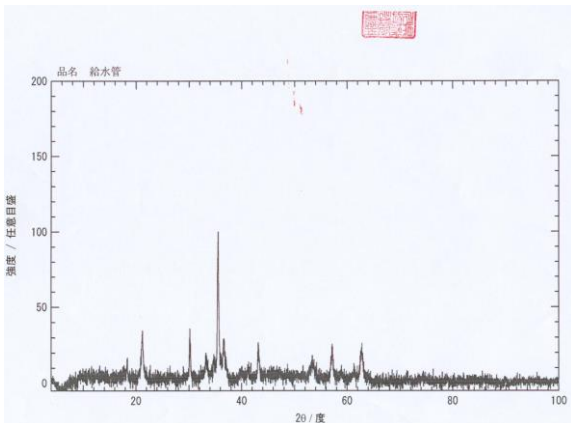


ザ・バイオウォーター™ 取付後、管壁に黒錆ができた状態。



(平成18年11月)

できた錆が黒錆である証拠に棒磁石に付く。



蛍光 X 線分析データ

(酸化被膜工法施工1年2か月後)

(測定：神奈川県産業技術センター)

事例4 関クリーニング店(東京都葛飾区) — 10年後のGP管が新品より肉厚増加!

平成9年にザ・バイオウォーター™ を新築の店舗に設置。10年後、GP管は見事な黒錆の被膜で覆われています。赤錆で管の肉厚が薄くなるどころか、新品時より増えています。

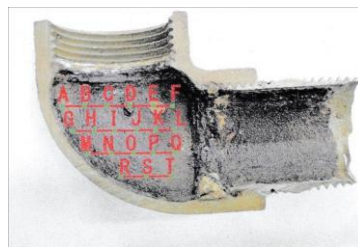


平成19年11月撮影。

機器入れ替えのため配管を交換した業者が「こんなきれいな配管初めて見た」と、わざわざ店主に持ってきたもの。

新品時肉厚 3.5mm

10年後のA~Tの20か所の肉厚を測定



10年後のGP管 肉厚測定結果

(新品時肉厚 3.5mm)

測定箇所	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
測定値	3.94	3.77	4.10	5.22	3.71	3.81	3.88	3.92	4.14	3.96

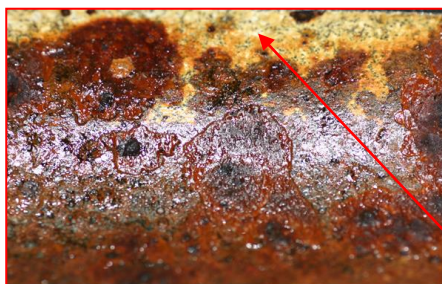
測定箇所	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
測定値	3.73	3.86	3.94	3.89	3.98	4.15	4.40	4.08	4.17	4.10

神奈川県産業技術センター 産セ第037-50844号

いずれの箇所も、新品時より肉厚が増加しています。

事例5 鹿追中学校（北海道河東郡）— 赤錆による孔蝕を、黒錆が修復

平成16年(築後22年)にザ・バイオウォーター™を設置し、平成19年に抜管し、錆の状態を確認しました。



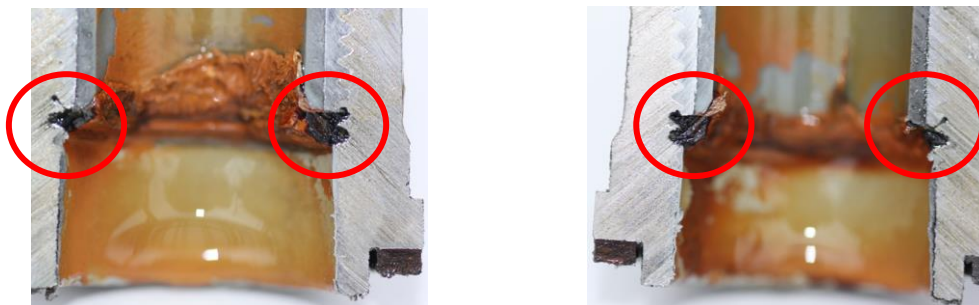
管の内部は左図のように鉄錆層の下に白いカルシウム層が形成されています。

酸洗浄後、赤錆層をはがすと、右図のように地金の孔蝕の上に、まるでかさぶたのように黒錆の塊が覆い、孔蝕を修復しています。

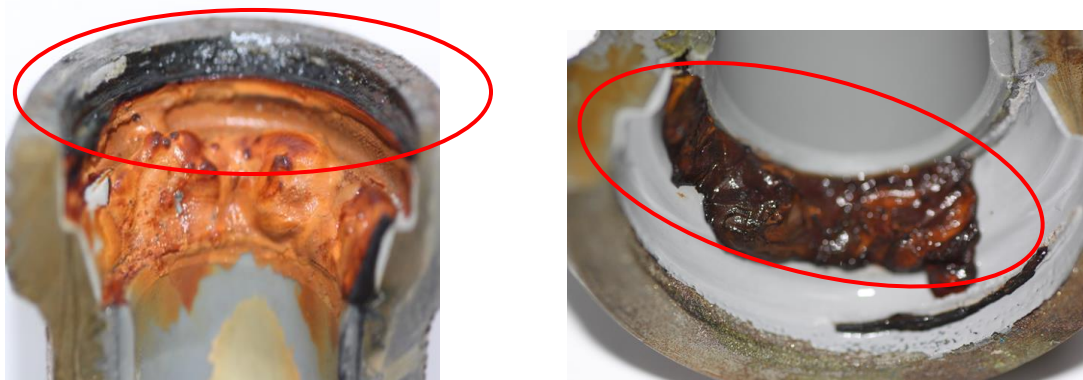
事例6 コトー柏（千葉県柏市）— 設置15年後、見事な黒錆化

昭和59年に竣工の建物。築14年目の平成10年にザ・バイオウォーター™を設置しました。その15年後に抜管したところ、継手部分には見事な黒錆ができました。

① 継手ネジ切り部に発生した赤錆が黒錆化



② ライニング層の上に流れた赤錆も黒錆化



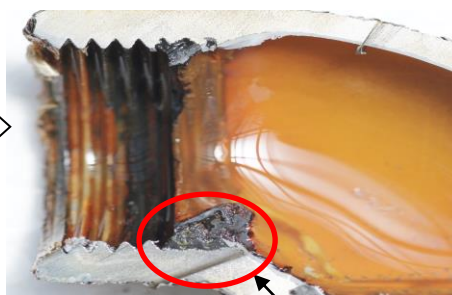
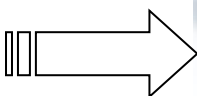
事例7 メゾンエクセレント（横浜市栄区）— 設置23年後も続く黒錆化効果

平成元年築のマンションに、平成4年にザ・バイオウォーター™を設置しました。設置後23年後の平成27年、無設置の隣室とともに抜管し、両者の違いを確認しました。

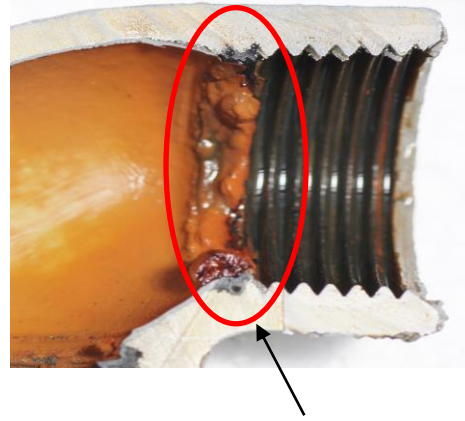
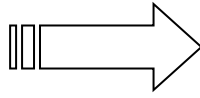
① ザ・バイオウォーター設置の有無による比較



201号室BW設置あり。
配管の継手部分に赤錆の発生なし。



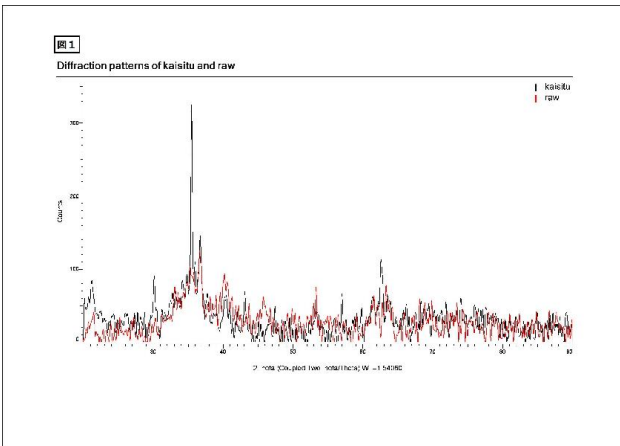
継手下の部分も黒錆化。



203 号室BW設置なし。
配管の継手部分に赤錆あり。

継手下部分の赤錆断面。

② X線回折分析図



黒いスペクトルが改質水(201号室)、赤いスペクトルが未改質水(203号室)。

改質水にはマグネタイト(黒錆)、あるいはマグヘマイトのシャープなピークが見られる。

未改質水にはそれほどシャープなピークはない。

(測定：横浜市工業技術支援センター H27-061)

③改質水・未改質水の定性分析結果

	錆の種類	錆の付着状態	検出された物質
改質水 (201号室)	黒錆	硬く、剥がれにくい	ほとんどマグネタイト、マグヘマイト ごく少量のゲーサイト、ヘリハイドライト
未改質水 (203号室)	赤錆	柔らかく、採取しやすい	ほとんどゲーサイト、ヘリハイドライト

改質水に見られたシャープなピークは、黒錆の成分であるマグネタイトあるいはそれが酸化して生成したマグヘマイトに由来します。一方、未改質水には、オキシ水酸化鉄であり、赤錆の成分であるゲーサイトとフェリハイドライトが見られました。

3. 「酸化被膜工法」TMのメカニズム—理論編

1. 腐食反応の基本理論

鉄の腐食は、水と接触して鉄原子が鉄イオン Fe^{2+} となって水中に移行することから始まります。



この反応とともに、遊離した電子 e^- を受取る反応が起こり、水中の溶存酸素、水、 e^- が次のように反応します。



この2つの反応は同時に生じ同量となり、電子 e^- の移動を伴って、図1のように水中の鉄のアノード部→溶液→水中の鉄のカソード部へと電流が流れます。これは腐食電流と名付けられています。鉄はイオンとなって水中に移行し、 $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$ という反応が起こり、水酸化鉄 $Fe(OH)_2$ を形成します。これが水中の溶存酸素により酸化され、 $Fe(OH)_3$ をへてオキシ水酸化鉄 $FeO(OH)$ や酸化鉄 Fe_2O_3 を生成し、いわゆる赤錆となります。

この (1) の反応がアノード反応、(2) の反応がカソード反応と名付けられています。

2. 鋼材表面の腐食反応

鋼材表面では図1に示すように、腐食反応に伴いアノード部とカソード部間で腐食電流が流れます。この電流に伴い、陽イオンはカソード側へ、陰イオンはアノード側へ移動し、副反応が生じることとなります。例えば、カソードではアルカリ雰囲気になり $CaCO_3$ 系の被膜が、アノードでは酸性雰囲気となりシリカ系の被膜が生成されます。

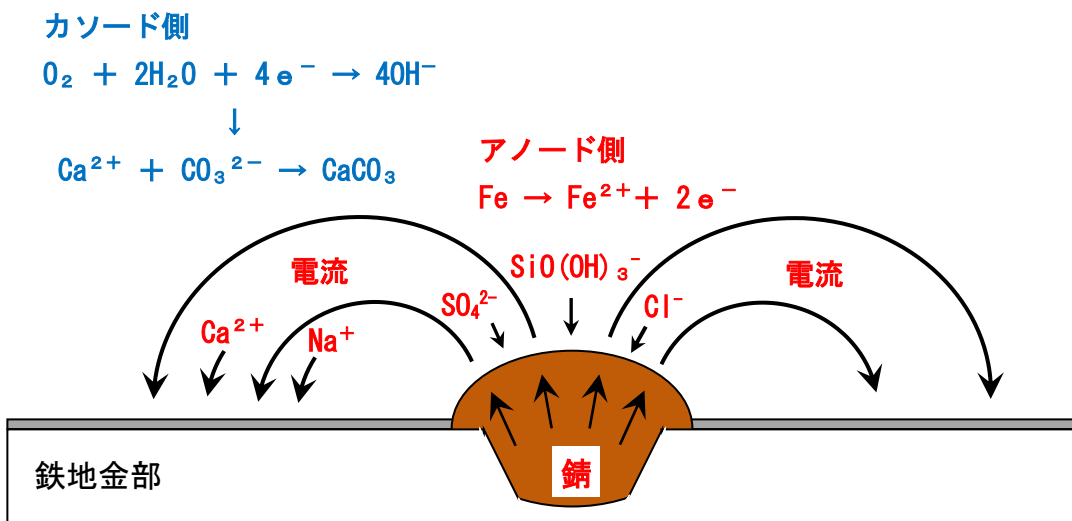


図1 鋼材表面の腐食反応

3. 実際の鋼材表面に形成される被膜

実環境では、アノード部とカソード部が入り乱れて混在し、そして水道水は流れており、他の場所で生成された赤錆や炭酸カルシウムなどの化合物が図2のように無作為に至る所に析出します。例えば、アノード領域でも炭酸カルシウムが析出し、カソード領域でも赤錆が付着する場合があります。

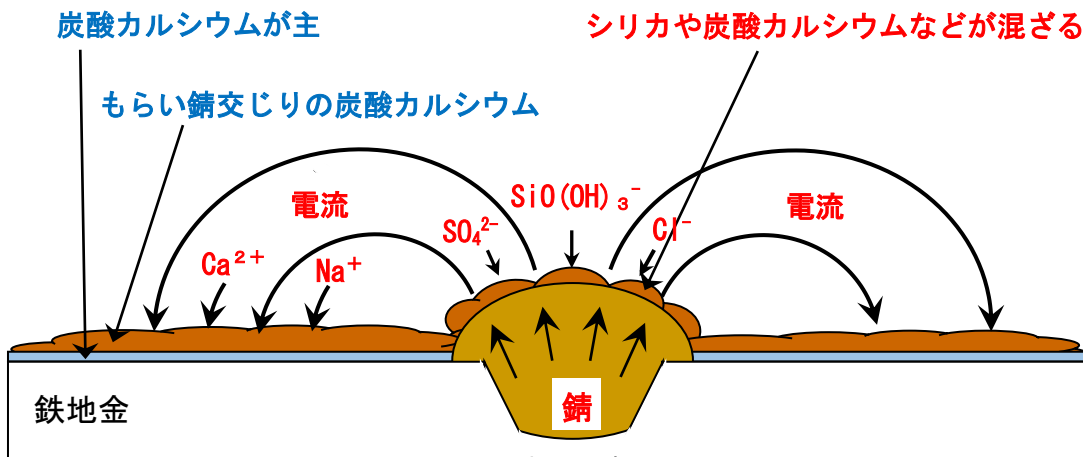


図2 実環境での鋼材表面の析出物

4. 「酸化被膜工法」TMによる腐食の抑制

一般に腐食反応においてカソードに析出する炭酸カルシウムの被膜の特性が腐食の大きさに大きく関係します。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します。従って、炭酸カルシウム被膜の厚さ、粗密、結晶構造の変化などが腐食抑制効果に大きく関係します。BW水改質処理の有無によって炭酸カルシウム被膜形成が違ってきます。これを表1に示します。

表1 水改質の有無による炭酸カルシウム被膜の特性

	BW 改質処理水	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
電気抵抗	大	小

BW改質処理により炭酸カルシウムの結晶構造が変化することで、緻密な被膜が形成されます。これがカソード表面への酸素供給を妨げ、その結果酸素の移動を抑制するので腐食反応が抑制され、鉄の腐食速度は小さくなるのです。

この変化の状況のイメージとして示しますと図3と図4のようになります。

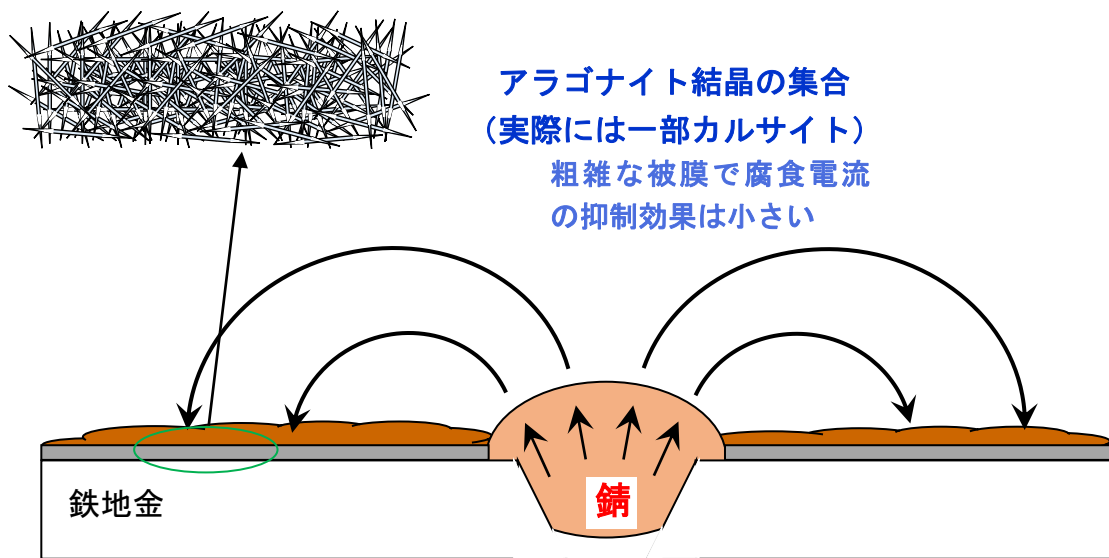


図3 未処理水道水中で析出する炭酸カルシウム被膜

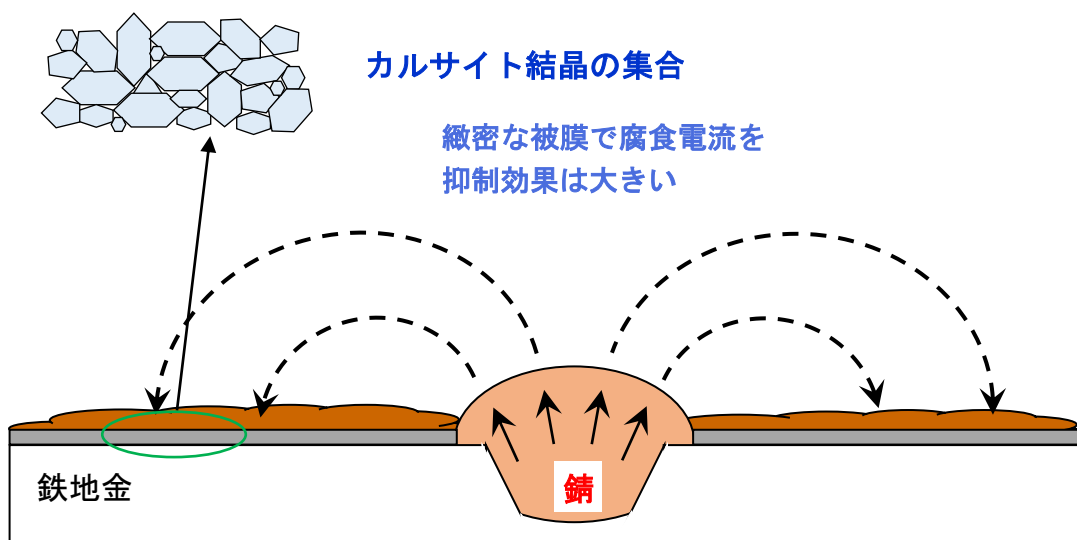
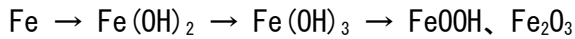


図4 BW処理水道水中で析出する炭酸カルシウム被膜

5. まとめ

これまで述べた内容をまとめますと以下ようになります。

- ① 未改質の水道水中で Fe はアノード反応でできる $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が溶存酸素によってすぐに酸化されて赤錆を生成する。



ここで生成されるオキシ水酸化鉄 FeOOH には、結晶性の違いで主に、ゲーサイト α -FeOOH、アカガナイト β -FeOOH、レピドクロサイト γ -FeOOH の 3 種類と無定形 FeOOH が存在する。最終的には安定した α -FeOOH と Fe_2O_3 になる。しかし、腐食の途中において、条件が整うと γ -FeOOH と無定形 FeOOH はカソード還元（電子を受け取る）され赤錆が黒錆化する。

② カソード部では鋼材表面に炭酸カルシウムの被膜が形成される。

炭酸カルシウム被膜で腐食電流が抑制されて Fe の溶解反応も抑制されるが、その程度は被膜の特性に大きく関係する。

BW 改質処理水中では大きく腐食電流が抑制され、赤錆の成長速度も抑制され緻密化する。

しかし、未改質水中では炭酸カルシウム被膜が析出しても BW 改質処理水中に比べ腐食電流が大きいので、改質水中より赤錆の生成速度が早く粗雑なさび層となる。

③ この効果で酸化被膜工法では、Fe 溶解部への酸素の供給が減り、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (FeO の場合もある) が残存しやすく黒錆生成の条件が整い、図 5 や 6 のように黒錆が生成される。

④ 酸化被膜工法では、カソード部に緻密な炭酸カルシウム被膜が、アノード部では緻密な黒錆が形成される。両方の効果で、酸化被膜工法では鉄の腐食速度を大きく抑制することになる。そして、既存の赤錆の黒錆化が進む。

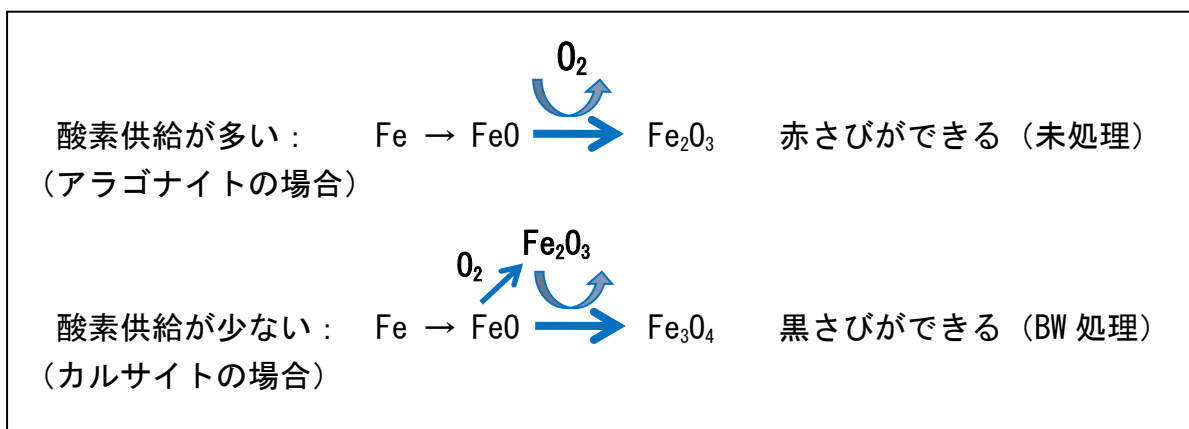


図 5 酸化被膜工法による防錆メカニズム 1

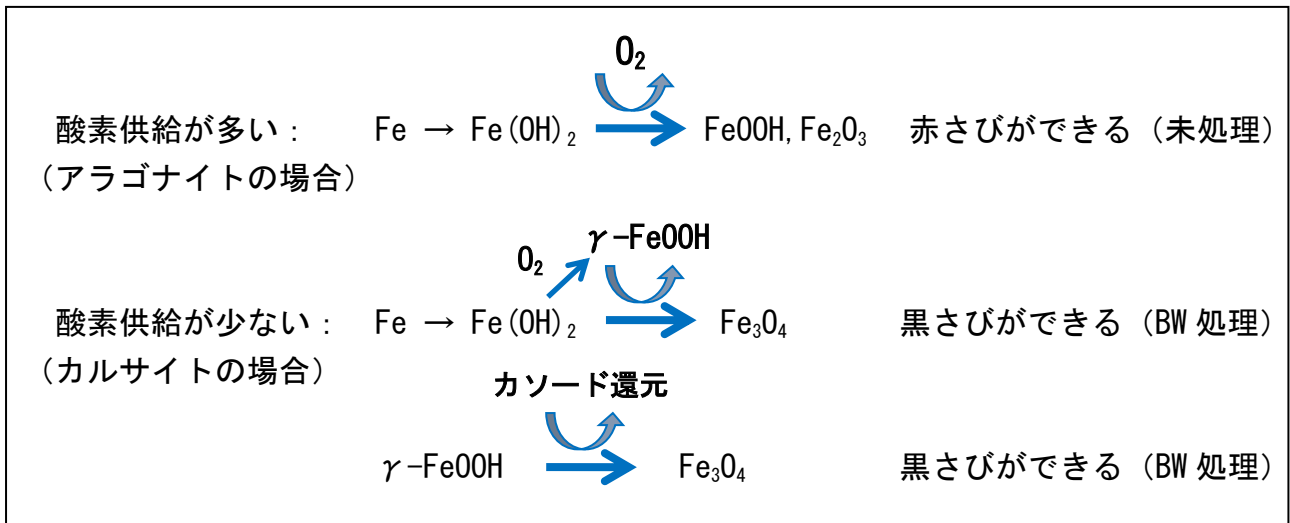


図6 酸化被膜工法による防錆メカニズム2

⑤ 上記の電気化学反応における鉄化合物の安定状態を評価するには鉄のプルベ図（電位－pH 図）が有効である。この図は、鉄化合物の熱力学的データに基づいて計算され作成される。簡略化されたものを図7に示す。

通常、図の縦軸の電位は標準水素電極（SHE）基準で表示されるが、実務者には電位の高低がイメージしにくいので、右軸に常用されている銀塩化銀電極（SSCE）基準で表示している。また、水道水の水質基準ではpHは5.8～8.6とされており、その範囲が分かるように緑色で示している。

ただし、腐食反応が生じているアノード部では弱酸性に変化していること及びカソード部では弱アルカリ性に変化することを考慮する必要がある。

本図より、黒錆の生成には、反応する環境のpHがアルカリ性であることが必須条件となる。

できればpHは9以上が望ましいが、条件が整うと黒錆化が可能となる。

BW 改質処理水中では、炭酸カルシウム被膜の特性が表1のように酸素供給を妨げるような被膜となる。これにより、アノードとカソードの境界付近に赤錆を黒錆化するのに適した弱アルカリ性環境が生じる。これにより、赤錆は電子を受け取ることが可能になり、赤錆が還元されて黒錆に変化する。この小さな黒錆が起点となり、周囲の赤錆は黒錆化して行く。

しかし、未処理水ではこのような環境ができにくく腐食反応が大きい状態が維持される。

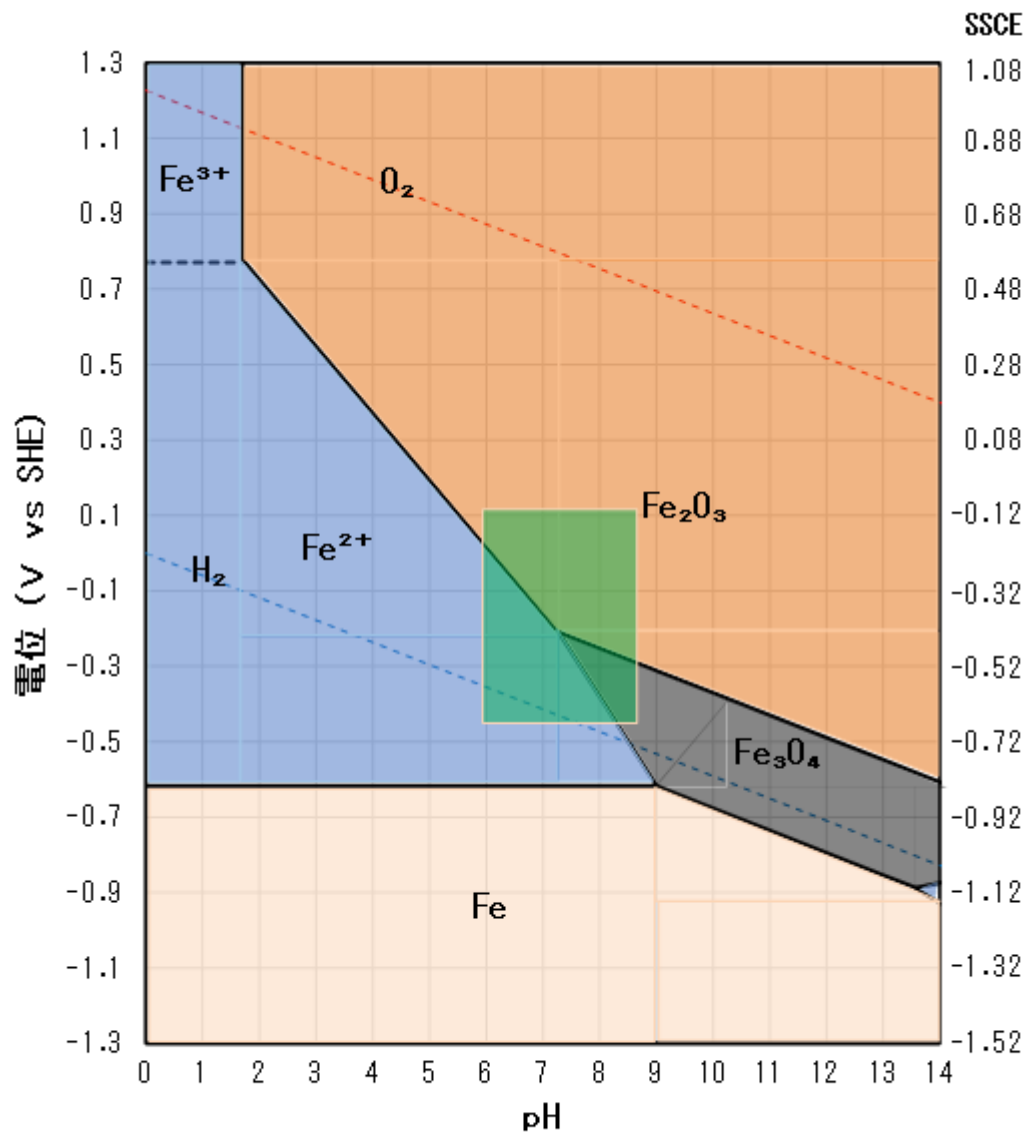


図7 鉄の電位 - pH 図 (298K、イオン種の活量 10^{-6})