

ISSN 0913-6398

Bōsei Bōshoku Gijyū Happyō

Taikai Kōen Yokōshū

第35回 防錆防食技術発表大会 講演予稿集

平成27年7月9日(木)・10日(金)

東京・ゆうぽうと

一般社団法人 **日本防錆技術協会**

水改質装置による鋼材に対する防錆メカニズムの解明

横浜国立大学 ○神谷信行

都市拡業(株) 田尻恵保、石川光男

1. はじめに

前回、人工の銹物（10 数種の銹物を 1,340℃で焼成したもの）を用いた水改質装置（都市拡業(株)製）による防錆工法の防錆効果は配管内に形成される被膜によるものとの報告を行った¹⁾。また、フィールド実証結果から赤錆が黒錆に変わっていることが数多く確認されている。しかし、そのメカニズムには不明な点があったので、さらなる実証実験を行った。その結果、水改質の効果は鋼材の腐食反応のアノード側ではなくカソード側に現れることが分かった。つまり、未処理水では表面に炭酸カルシウムの針状結晶（アラゴナイト）、改質水中ではより緻密な方解石結晶（カルサイト）が形成され、結晶の違いが腐食反応に影響を与えていると推測された。すなわち、改質水中では、カルサイトの形成で鋼材表面の酸化速度が抑制され、赤錆を黒錆に変える防錆メカニズムが働いたと考えられる。水の改質効果、黒錆の生成などは長時間かけ行われる。短時間の実験という状況下では種々の反応による揺らぎが生じデータにばらつきが生じるのは避けられない。これを前提とした解析・考察を行わなくてはならない。

2. 実験

2. 1 フィールド実験

フィールドでの効果確認はすでに多数行われており、赤錆が黒錆に変化することを観察している。ここでは、横浜市内の某マンションに 23 年前に改質装置を設置し、継続して通水が行われてきた水道管と、横並びの同じ建物内で改質装置を設置しなかった部屋の水道管の付着物の比較分析のフィールド実証を示す。この分析は横浜市工業技術支援センターの協力で以下のように行われた。

①経過状況：平成 3 年新築の 301 号室に平成 4 年に水改質装置を設置（23 年経過）。

②採取配管部材：20A の VLGP 管、水道メーターの 2 次側で直近のエルボを採取。

比較対象として 303 号室で同様のエルボを採取。

③分析項目：配管の付着物の観察と X 線回折（XRD）による結晶相の分析。

2. 2 防錆メカニズムの解明実験

1 対の鋼材（SS400）を図 1 に示すように、10mm 間隔に隔ててエポキシ樹脂で固定し 2 電極鉄センサを作製した。鉄センサは #2000 のエメリー紙で研磨し改質有・無の水道水に浸漬し試験に供した。弱いアノード電流（アノード処理）あるいはカソード電流（カソード処理）を試料に加えながら鋼材間の分極抵抗を測定し、鋼材表面に

横浜国立大学理工学部 化学教室 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

電話 046-259-6688 nkamiya@ynu.ac.jp

生成する被膜の特性を検討した。電流は段階的に $2 \rightarrow 4 \mu\text{A}$ /電極と変化させ 8.6 日まで通電し、これ以降は自然浸漬状態とし、鋼材の分極抵抗の大きさから水改質の効果を定量的に調べることとした。

また、水改質の有無による鋼材表面に形成される被膜の成分や結晶を検討する目的で長期間の通水試験も行った。図 2 に示すように通水装置に #600 のエメリー紙で研磨した鋼材 (SS400) 試験片を組み込み、60 日間水道水を通水した後、非破壊 X 線回折による分析を行い、腐食生成物の層構造を調べた。

なお、通常の方法では、改質された水道水の変化は容易には検出されないため、新たな方法を検討・模索のための調査を今回の研究はかねてもいる。

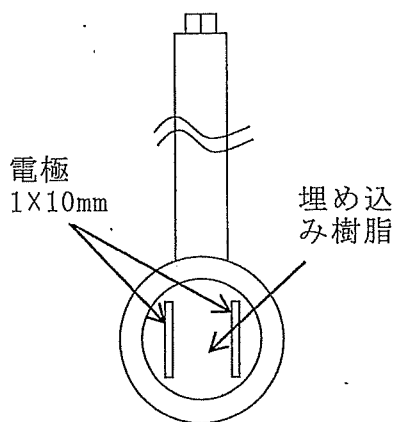


図 1 2 電極鉄センサ

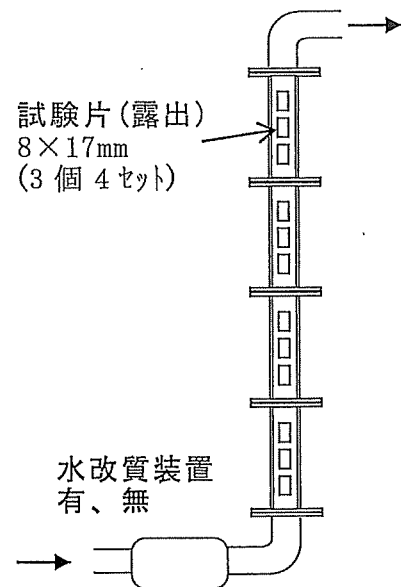


図 2 通水試験装置

3. 結果

3. 1 フィールド試験結果

採取したエルボを切断し付着物の観察を行った結果および付着物の X 線回折の分析結果を表 1 に示す。

表より、改質処理水中での水道水側で露出した鋼材表面には主にマグネタイト (Fe_3O_4) が全面に生成され強固に付着していた。これに対し、未処理水中で採取された試験片には主にゲーサイトやフェリハイドライドなど一般的な赤錆がほぼ全面に生成されているが比較的剥離しやすい状態で付着していた。

表 1 被膜の非破壊 X 線分析結果

試料名	付着物の固着状況	X 線回折解析結果 (主成分)
未処理水中 のエルボ	比較的容易に取れる	・ゲーサイト ・フェリハイドライド
改質処理水 中のエルボ	固着し剥がれ難い	・マグネタイト ・マグヘタイト

3. 2 防錆メカニズム解明実験結果

図 3 に鉄センサを用いてアノード処理、カソード処理をした時の分極抵抗の経時変

化を示す。一連の研究過程で、分極抵抗は短時間の間で不規則に（早い場合には秒オーダーで）変動を繰り返している。従って、測定タイミングで大きな誤差を生じることになるので、測定値を平均化する必要から、測定値は4時間かけて平均化し測定精度を高めることにした。

図よりカソード電流を流したとき、分極抵抗は改質処理水中での値の方が未処理水中の値よりも大きくなるのが分かった。しかし、カソード処理中では分極抵抗の値は改質処理有無で明確な傾向は無く、通電を止めてから差が明確に表れ、しかも時間と共にその差が大きくなっている。これは、腐食反応における皮膜成長が緩慢なためと考えられる。実機の配管調査でも、時間効果が観察されており、時間と共に腐食抑制効果が増していることを考慮すると、改質処理有り無しで更に分極抵抗値の差が増加すると考えられる。

一方、アノード処理をした場合には、分極抵抗は概ね時間と共に低下する傾向がある。鋼材表面は時間と共に腐食箇所が増加するため、経過時間と共に錆色を示す部分も増加した。更に、アノード処理により強制的に鋼材を腐食させたため腐食面積の増加が加速されたために分極抵抗が低下したと考えられる。しかし、改質水はアノード反応に関与しないと考えられたため、両者の分極抵抗は殆んど同じ値を示した。

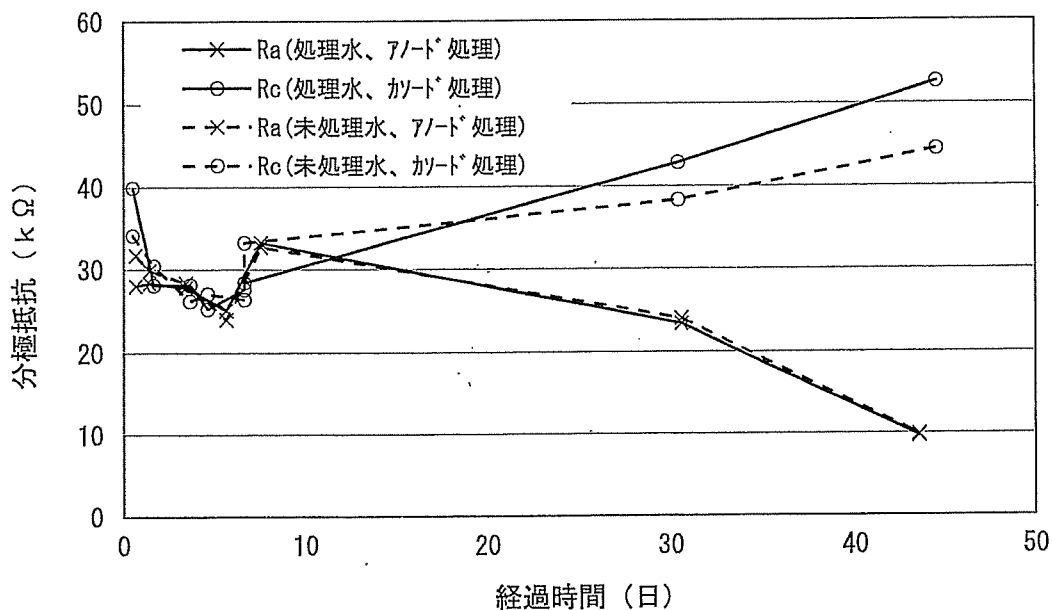


図3 分極抵抗の経時変化 (鉄センサ)

また、図2の通水試験で試験片に生成された被膜の非破壊X線回折による分析結果を表2に示す。分析は2箇所で行っているため、異なった分析結果が出ている場合には表に2種類の記号で示している。分析結果より、未処理水では鋼材表面に針状のアラゴナイトを主とする炭酸カルシウムが、水改質装置を通過した水道水では鋼材表面にカルサイトを主とする粒状の炭酸カルシウムが生成されることがわかった。即ち、水改質装置で処理することにより、鋼材表面に電気抵抗の高い炭酸カルシウムが生成することで腐食反応を抑制していることが示唆された。なお、今回の分析では鋼材表面に近い領域で検出されているが、時間効果と考えている。例えば、引用文献1)の23ヶ月

後の分析では改質水中の皮膜からのみ錆の上から地金にかけてカルサイトが検出されている。また、多くの実機調査でも同様である。

また、鉄の結晶相の分析結果から、 Fe_3O_4 は未処理水でも多く検出される場合と検出されない場合がある。このデータは 60 日後のものであるが、長期間通水された実機調査での分析結果などでは Fe_3O_4 の存在は明確に現れていることを考慮すると、皮膜は変化の過程にあるため期待値よりずれた分析結果になっていると考えられる。一方、未処理水では少ないが、水改質装置による処理水では皮膜の地金近傍から中間層において 2 価鉄が残存していた。2 価鉄は後に鋼材表面に生成される黒錆 (Fe_3O_4) のもとになっていると思われ、水改質装置による防錆メカニズムの可能性を示している。

表 2 被膜の非破壊 X 線分析結果

結晶相	試料名 採取箇所	処理水			未処理水		
		上層	中層	下層	上層	中層	下層
$Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ [Ferrihydrite]		◎	△	—	◎	△	—△
$\alpha - FeO(OH) \cdot [Goethite]$		—	◇△	—△	—◇	—△	—△
Fe_3O_4 [Magnetite]		—	◇◎	—○	—	—◎	—◎
$Fe_6(OH)_{12} \cdot (CO_3)$		—	○	△	—	△	—△
$Fe_2(OH)_2 \cdot (CO_3)$ [Chukanovite]		—	—	◇	—	—	◇
Fe_3C [Cohenite]		—	—	△	—	—	△
$CaCO_3$ [Aragonite]		—	—△	—△	—	◇	◇◎
$CaCO_3$ [Calcite]		—	△	◎	—	—△	—

※1：試料毎に強度の高い順に◎>○>△

※2：存在の可能性がある結晶相を“◇”で、存在が認められない結晶相を“—”とした。

4. 考察

鋼材の腐食は鉄の溶解するアノード反応とそれと平衡して生じる酸素の還元反応に依存する。いずれかの反応あるいは両方を抑制すれば鉄の腐食反応を抑制できることは周知のことである。カソード反応の副反応として多くの環境で溶液中の硬度成分であるカルシウムイオンが関係している。水道水中の腐食抑制のために石灰を添加する技術も周知のことである。カルシウムイオンはカソード領域の pH 変化に伴い周囲の炭酸イオンと反応して炭酸カルシウムとして析出する。析出したものが厚く緻密であるほど、鋼材表面への酸素の移動が抑制されることになる。

即ち、被膜の緻密性は鋼材表面への酸素の移動に極めて重要であることは容易に推理される。炭酸カルシウムは、アラゴナイトとカルサイトとの主に 2 つの異なった結晶構造をとる。アラゴナイトの結晶は、針状の形状でカルサイトの結晶は、粒状の形状をしていることが知られている。アラゴナイトの比率の大きい炭酸カルシウムでは、針状の結晶が多く隙間を形成しながら析出すると考えられるので、炭酸カルシウムの被膜が鋼材表面をまばらに覆う。一方、カルサイトの比率の大きい炭酸カルシウムの被膜は、粒状の結晶が電極の表面を隙間無く覆う可能性が高い。

従って、カソード反応によって鋼材表面に炭酸カルシウムが析出するほど分極抵抗は大きくなるが、その結晶の違いは分極抵抗やカソード分極特性の差として現れると考えられる。文献1)では、実機に組み込んだ23ヵ月後の試験配管でカソード分極特性を求めて腐食速度を算出している。結果は、処理水と未処理水でそれぞれ0.063mm/yと0.115mm/yでその差は明確であることを示している。また、6ヵ月後の質量測定から求めた腐食速度は処理水と未処理水でそれぞれ0.046mm/yと0.155mm/yでその差も明確であることを示している。

炭酸カルシウム結晶としてのカルサイト、アラゴナイトの熱力学データを表3に示す。これまでの実験結果から水道水中ではアラゴナイトが、改質水中ではカルサイトが試料表面を覆っていることが確かめられている。これがどのようなメカニズムで進行するかはまだわからないが、熱力学的な見地から長時間の経過でアラゴナイトが、より安定なカルサイトに変わっていくものと考えられる。

炭酸カルシウム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、アラゴナイトがより安定なカルサイト結晶に変わっていくものと考えられる。この反応は改質水中で促進されているように見える。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が非常にわずかであるので、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ものと考えられる。

表3 CaCO₃化合物の熱力学データと溶解度積

	$\Delta G_f^\circ/\text{kJmol}^{-1}$	$\Delta H_f^\circ/\text{kJmol}^{-1}$	溶解度積
CaCO ₃ (カルサイト)	-1127.68	-1205.72	
CaCO ₃ (アラゴナイト)	-1126.64	-1205.89	
CaCO ₃ (カルサイト) \rightarrow Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻			K _{sp} =4.5*10 ⁻⁹
CaCO ₃ (アラゴナイト) \rightarrow Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻			K _{sp} =6.0*10 ⁻⁹

一方、Fe系の熱力学データは表4の通りである。通常Fe材料はイオンを含む水中でFe²⁺となって溶解する。Fe²⁺種はFe(OH)₂となるが、はっきりとした結晶状態は示さないで、Fe(OH)₂が脱水してFeOになると仮定して、 ΔG_f° を得た(表4)。FeOは溶存酸素と反応するとFe₂O₃となり、赤錆を生じる。この赤錆は緻密性に欠け、地金のFe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による水改質装置の防錆法では、赤錆を黒錆Fe₃O₄に変え、時間の経過に比例しマグネタイトのような高い結晶性の緻密な黒錆になる。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。

Fe₃O₄はFeOとFe₂O₃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見地から検討しても表4のように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。今回の錆表面の分析結果や実機配管での状況を考慮すると、改質水中ではカルサイトが表面を覆っているのに対して、未処理水中では緻密性に欠けたアラゴナ

表 4 Fe 系化合物の熱力学データ

	$\Delta G_f^\circ/\text{kJmol}^{-1}$	$\Delta H_f^\circ/\text{kJmol}^{-1}$
Fe	0	0
FeO	(-250)	-271.7
Fe ₂ O ₃	-741.5	-823.5
Fe ₃ O ₄	-1014.5	-1117.3
FeO + Fe ₂ O ₃ →Fe ₃ O ₄	-23.0	
FeO + 1/2O ₂ →Fe ₂ O ₃	-491.5	

水道水中の赤さび、Fe₂O₃は鉄が水との反応でできるFeOが溶存酸素によって酸化されて生成する。
 $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

一方黒さびFe₃O₄はFeOが酸化されてできると考えることもできるが、FeOとFe₂O₃との反応によって生成すると考える方が妥当であろう。

赤さびのでき方: $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{Fe}_2\text{O}_3$

黒さびのでき方: $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{Fe}_3\text{O}_4$

改質水は FeO の酸化を抑制している

図 4 改質水による防錆メカニズム

イト結晶が生成されており、これが鉄酸化物の状態と深く関係していると思われる。すなわち、図 4 に示すように、カルサイトは FeO への O₂ 供給を抑え、FeO と Fe₂O₃ との反応場を作って、緻密で強固な Fe₃O₄ が形成されることで劣化部分の修復が行われているのではないかと思われる。

5. まとめ

人工鉱物結晶を用いた水改質装置の処理水中の実証実験の結果、明らかになったことをまとめると以下ようになる。

- (1) 23 年間水改質装置を適用したマンションの配管には、強固で緻密な Fe₃O₄ マグネタイト結晶が鋼材表面に析出しており、地金の腐食を抑制している。
- (2) 改質水の効果は主に腐食反応におけるカソード領域に作用している。
- (3) 改質水中では鋼材表面が緻密性のカルサイトで覆われ、酸素の侵入、錆の生成を防いでおり、未処理水中よりも鋼材表面により多くの 2 価鉄が残存しこの 2 価鉄と赤錆が Fe₃O₄ の生成を促す、防錆メカニズムが推測された。

引用文献

- 1) 佐藤芳和, 田尻恵保, 石川光男: 水改質装置による給水管に対する防錆効果, 第 32 回防錆防食技術発表大会, p79 - 84(2012)