

G0410304

極性結晶体構造を利用した水中での鉄の錆防止に関する実験的研究*1

岡島 敏*1, 松永 典久, 小野 夢人, 松永 慎吾

Experimental Investigation for Prevention of Iron Rust in Water Flow using Characteristics of Polar Crystal Metals

Satoshi OKAJIMA*1, Norihisa MATSUNAGA, Yumeto ONO and Shingo MATSUNAGA

*1 AP Law Materials Co., Ltd. Yoshino-Cho, Kita-Ku, Saitama-City 331-0811 Japan

The important factors to produce the iron rust are oxygen, existence of electrolyte such as water and the hydrogen ion. Experiments have been carried out to prevent iron rust in water flow by developing the ion balls having the structure of polar crystal metals. Ion balls make it possible to emit e^- ion particles because they are composed of the polar crystal metals. The water temperature and water flow speed are around 25°C and 10 cm/s, respectively. The diameter of ion ball is approximately 7.30 mm. The results obtained show that e^- ion particles emitting from ion balls in water flow bring to change pH in the range of around 7.2 to 8.2 and e^- ion particles may react with $FeO(OH)$ produced during the rust generation process, and then the black rust (Fe_3O_4) as passive state film of 0.1 μm to 100 μm in thickness is generated in iron surface. This fact shows that the ion balls developed in the study makes it possible to restrain the progress of red rust at iron surface.

Key Words : Red and Black Rust of Iron, Ion Ball, pH, Electron, $FeO(OH)$, Fe_3O_4 ,

1. 結 言

現在、我々の生活はいろいろな金属材料の利用により支えられている。しかし、この金属材料は、当然、錆びて、腐食し、やがて老化していくことは防ぎようのないことである。日本では、この金属材料の錆、即ちその腐食や防食等の対策に対しGDP (Gross Domestic Product) の約3%(13兆円)が費やされていると言われており¹⁾、錆に対する腐食・防食対策は、我々の日常生活の上で大変重要な課題である。

錆を誘発する主な環境要素は、「水などの電解質」の存在、「酸素分子 (O_2)」及び「水素イオン」であるが、特に水中での錆防止に関しては、水質そのものをアルカリ性にすれば、その環境下では鉄表面に Fe_3O_4 (四酸化三鉄、黒錆)等が形成され、それが表面を隙間なく覆い、不働態被膜の役割を果たして錆の侵食を防ぐ。そのために現状では工業材料の水中での錆対策には大量の強アルカリ性薬品が用いられている。しかしこの方法は工業部品等の水洗浄において必ずしも経済的であるとはいえない。

そこで本研究は、取り扱いが簡単で容易、しかも比較的経済的な方法として、水流中で e^- イオンを発生させるために、極性結晶体構造を有する鉱石²⁾をナノオーダーに粉砕して固形材で固めた固体球(イオンボール：直径 ϕ 7.30mm、密度 $\rho \approx 1.30 g/cm^3$)を製作し、鉄の赤錆の除去に関する実験を行ったものである。

2. 水中での鉄の錆の生成

鉄の化学組成の99%はFeで、その他の不純物として炭素(C)、マンガン(Mn)、燐(P)及び硫黄(S)等を少量含む。そのため鉄は、結晶粒の大きさ、不純物濃度、応力、結晶粒子の形態を示す組織などが個々に異なるために、必ず高電位の箇所及び低電位の箇所が存在する。そこで水などの電解質物質が存在すると、無数のアノ

*1 正員、(株)AP ロウマテリアズ (〒331-0811 さいたま市北区吉野町 2-196-6)
E-mail: sofifreuperg@yahoo.co.jp

ードとカソードができ(図1), それらが目まぐるしく入れ替わり, 以下の反応式によって水道水のような中性あるいは弱アルカリ性領域では $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ (赤錆)が出来る(全面腐食)⁽³⁾⁽⁴⁾.

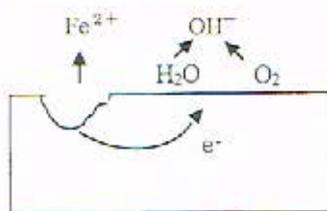
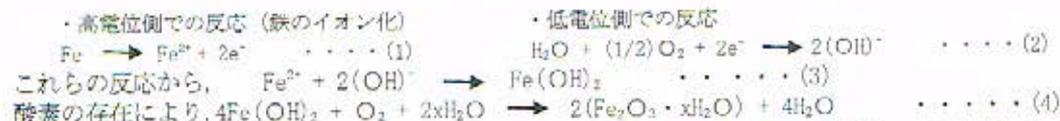


Fig.1. The Mechanism of iron rust generation in water flow.



この式(4)における反応物の多くはオキシ水酸化鉄(III)類 $FeO(OH)$ の赤錆として存在する. この場合, 赤錆それ自身が隙間の多い構造のために酸素や水分が赤錆を通して内部に侵入し易く, 錆はどんどん鉄の内部に侵入し, やがて鉄はぼろぼろになる.

また, オキシ水酸化鉄(赤錆)は電子(e^-)の供給を受けると結合していた酸素と水分子が切り離されて還元され, 粒子の細かい結晶体で体積が10分の1以下の硬い黒錆(マグネタイト) Fe_3O_4 の被膜へと変化する. この場合, 黒錆は不働態皮膜(厚み: $0.1 \mu m \sim 100 \mu m$)として働き, 式(5)に示すように鉄の赤錆の進行を阻止する.



そこでイオンボールは, それ自身から発生する電子(e^-)により, 水のアルカリ性雰囲気を助長し, かつ黒錆の生成を促進するものと考えられる.

3. イオンボール水流中での鉄の錆の検証

図2には, 本実験で用いられる水中での鉄の錆の状況を観察・検証のための実験装置を示す⁽⁹⁾. この装置において, 水の流れはイオンボールに対して滞在時間が十分に長く, かつ全体的によく接触できるように製作されている. 試料近傍の水の流れの速さは約10から20cm/s程度に調整され, 錆の状態はイオンボールがある場合と, ない場合との比較とにおいて評価され, 水質の変化はpHの測定によって調べられる.

試料の錆の状況観察は, 各試料が水に浸されてからある一定の時間間隔で写真撮影により行われる. また水温は約25°Cに保たれ, 試料である鉄の表面は水面から深さ約10mmの距離になるようにポンプにより水量が調節される.

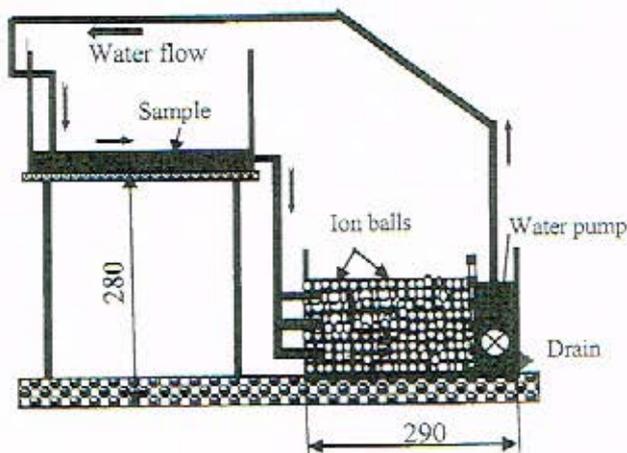


Fig.2. Experimental equipment for observing the iron rust in water flow.



Fig.3. Aspect of ion balls.
(Diameter of ion ball $\approx 7.30mm$)

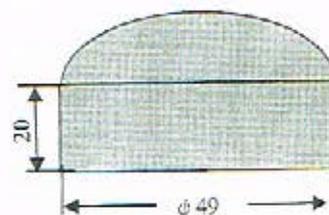


Fig.4. Size of the iron sample.
(Semi-cylindrical shape)

イオンボールは、ナノオーダで粉砕された極性結晶体粉末と固形材との混合体（直径 $\approx 7.30\mu\text{m}$ ）で、混合割合は大凡6:4で、その密度 $\rho \approx 1.30\text{g}/\text{cm}^3$ である。勿論、水には溶解しない（検証：70個の全質量33.45g \Rightarrow 15日間水に浸す \Rightarrow 完全乾燥後の全質量33.45g、変化なし）。図3にはイオンボールの外観を示す。また試料（鉄）は、直径49.0mm、高さ20.0mmの半円柱で、その重さは148.3g、密度 $\rho = 7.95\text{g}/\text{cm}^3$ である（図4）。

またイオンボールを構成する極性結晶体から得られるマイナスイオン（化学種は主に e^- イオン）の出現数はゲルジエン法によって計測され⁽⁶⁾、本実験で得られたマイナスイオンの出現数は大凡2000~3000個/mlである⁽⁷⁾。

4. イオンボール水流中での鉄の錆の観察

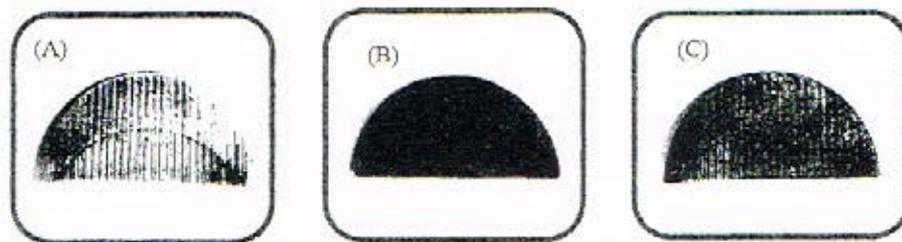
4.1. イオンボールの鉄の赤錆除去効果について

図5の写真は、静止空気中での鉄の表面状態、及び平均流速が0及び10cm/sの水中にイオンボールが挿入されている場合と、それが挿入されていない場合とにおいて、鉄が水に浸されてから48時間後における錆の状態を示したものである。

これらの図によれば、イオンボールの存在は、鉄表面における赤錆の生成阻止に対して著しい効果を有することが分かる。まず(A)は、静止空気中での鉄表面における初期の状態を示したもので、(B)は、平均流速10cm/sの水流中にイオンボールが挿入されていない場合の鉄の錆の状況で、その表面全体が「赤さび」で覆われていることが分かる。(C)は、平均流速10cm/sの水流中にイオンボールが挿入されている場合で、その鉄の表面は「赤さび」の状態がほぼ消滅していて、その表面は少々黒ずんで錆びていることが分かる。

表1は、水の流れ(約10cm/s)の中にイオンボールが挿入されてない場合と、イオンボールが水中に挿入されている場合とにおける循環水のpHの測定結果を示したものである。この表から、イオンボールの水流中への挿入によってpHは7.20から8.20程度まで変化し、アルカリ性の方向への変化を示すことが分かる。

以上の結果から、イオンボール表面から発する e^- イオン（電子）は水中の水素イオン H^+ と反応し、水素イオン濃度を減少させ（pHの増大に対応）、かつ式(5)にもみられるように錆反応中のオキシ水酸化鉄に電子を与えて四酸化三鉄（黒錆）を生じさせることが分かる。この黒錆は、鉄表面に0.1 μm から100 μm 程度の不動態皮膜（Passive state film）を形成し、赤錆の発成を阻止する。



(A): Initial surface condition of iron in still air.
(B): Iron rust conditions in water flow of around 10 cm/s in the case without ion balls.
(C): Iron rust condition in water flow of around 10 cm/s in the case with ion balls.

Fig.5. Iron rust condition in still air and water flow of around 10 cm/s.

Table 1. The effect of ion balls in water flow on pH.

	Water Temperature	Water flow velocity	pH	POH
Water only	25°C	10 cm/s	7.20	6.80
Ion balls	25°C	10 cm/s	8.20	5.80

4.2. 赤錆に対するイオンボールからの電子の効果について

式(5)によれば、赤錆 (FeOOH) は電子 (e^-) の供給を受けると、黒錆 (Fe_3O_4) へと変化して不働態皮膜を形成し、赤錆による金属表面の侵食を防ぐ。そこでイオンボールの赤錆の除去に及ぼす効果を調べるために、図6は赤錆で覆われた状態にある試料(鉄片)を、図2におけるイオンボール実験装置を用いて観察し、赤錆の表面状態の変化を調べたものである。ここで(B)の赤錆は空气中で十分に乾燥させられて固められた後に、図2に示す装置に挿入され、(C)及び(D)が観察される。

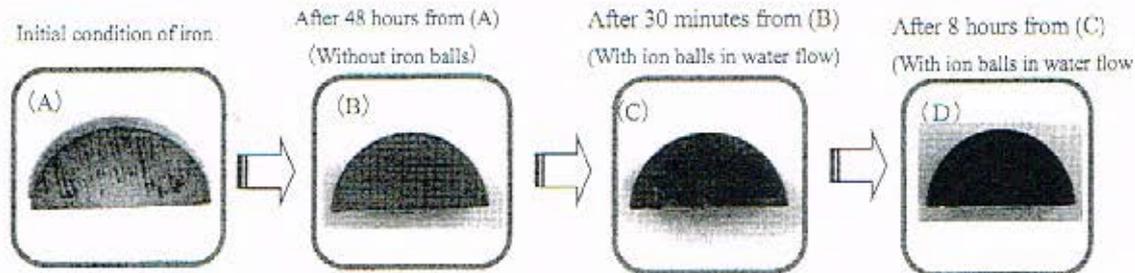


Fig.6. The behavior change of iron rust in water flow in the cases with ion balls or not.

これらの図から、赤錆に覆われた試料(鉄)をイオンボール水流中に挿入されてから30分後には赤錆の一部が消滅し、大凡4時間後にはほとんど黒錆 (Fe_3O_4) に変化することが分かる。このことはイオンボールから発する電子の供給が赤錆の消滅に著しい効果を有しすることを示すものである。

まとめ

本研究は、極性結晶構造を有する鉱石を、固形材を用いてイオンボールを製作し、それ自身から生じる e^- イオンを活用して、赤錆防止に関する実験を行ったものである。

その結果、イオンボールの水流中への挿入は、著しく鉄の表面での「赤さび」を消滅させることができることが判明した。このことはイオンボールによって水中に e^- イオンが供給され Fe_3O_4 (黒錆)が生成されることに起因する結果と考えられる。この場合のイオンボールの水中への挿入による変化は7.20から8.20程度である。

参考文献

- (1) スtockホルム国際平和研究所統計データ2012(sipri)より、ホームページ <http://Stockholm>
- (2) 松原聡,日本の鉱物,学習研究社,pp.186-189(2003).
- (3) ホームページ <http://ja.wikipedia.org/wiki/錆>.
- (4) 長野博夫,松村晶信,さびの基本と仕組み,秀和システム,2013.
- (5) 岡島敏,松永典久,小野夢人,松永慎吾,“極性結晶体イオンボールによる水流中での鉄の錆防止に関する実験的研究”日本機械学会関東支部第20期総会・講演会,東京農工大,10105(PDF),2014-3.
- (6) 第1回イオン・遠赤外線応用科学研究会資料,SRFエネルギー研究所,2009.
- (7) 岡島敏,松永典久,小野夢人,松永慎吾,“極性結晶体構造を有する個体球(イオンボール)による水の流れの中での錆防止及び除去に関する実験的研究”日本機械学会関東支部山梨講演会2013,山梨大学工学部, No. 130-3, pp. 164-165(2013).