

A214

銅板表面への CaCO_3 粒子析出に及ぼす板表面酸化の影響

(岡山大院自)○(学)赤瀬桂子*・(正)吉田幹生・(正)後藤邦彰・(正)押谷潤

1. 緒言

家庭用給湯器の配管内壁に CaCO_3 粒子が析出することにより管内が閉塞することが問題となっている。この問題は温泉地などで顕著に起こり、除去方法として薬剤などが使用されているが、経済面・衛生面などから家庭用給湯器に使用することは難しく、析出後の除去ではなく未然の析出抑制技術が求められている。本研究では、このような背景の下、配管の多くに使用されている銅に注目し、前処理として様々な pH の水に銅板を浸することで板表面を酸化させ、それらの酸化銅板と未処理の銅板とで CaCO_3 粒子の析出量に違いが見られるかを検討した。

2. 実験方法

まず、工程①として、銅板表面を酸化させるために、pH3~11 の計 9 種類の水をそれぞれ用意し、その中に銅板 (24mm × 12mm × 1mm) を浸し、密封下 90°C で 10 日間静置した。その後、水中から酸化銅板を取り出し乾燥させた後に板重量 w_1 を測定した。また、得られた酸化銅板と未処理の銅板に対し、X 線解析装置(XRD)により板表面の物質同定を、電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)により板表面の観察を行った。次に、工程②として、3mM の CaCl_2 と NaHCO_3 をそれぞれ含み pH7 に調整した水を用意し、工程①で得た酸化銅板を浸し、90°C で 14 日間静置することで、板表面に CaCO_3 粒子を析出させた後、板重量 w_2 を測定した。工程②での重量変化 w_2-w_1 は、 CaCO_3 粒子の析出のみでなく板表面のさらなる酸化による重量増加を含むと考えられる。そこで、工程③として、 CaCl_2 と NaHCO_3 を含まず pH7 に調整した水を用意し、工程①により別途得た酸化銅板 (重量 w_1) を水中で同様に静置後、板重量 w_3 を測定し、重量変化 w_3-w_1 を板表面のさらなる酸化による重量増加とした。以上から、 $w=(w_2-w_1)-(w_3-w_1)$ を工程②での CaCO_3 粒子析出量とした。一方、銅板を酸化させない場合の CaCO_3 粒子析出量を求めるために、工程①を経ない銅板 (重量 w_0 および w_0') に対して工程②と③を行い、得られた重量 w_2 と w_3 から、 $w=(w_2-w_0)-(w_3-w_0')$ を CaCO_3 粒子析出量とした。なお、いずれの条件においても 3 枚の板を用いて同様の実験を行った。

3. 結果と考察

工程①で得られた銅板に対して XRD 測定を行った結果、いずれの pH でも銅のピークが主に見られたが、その他に、pH3 では Cu_2O のピーク、pH4~8 では Cu_2O と CuO のピーク、pH9~11 では CuO のピークが見られ、いずれの pH でも銅板が酸化され、かつその種類に違いが見られた。Figure 1 に工程①で得られた酸化銅板の重量変化を示す。いずれの pH でも酸化処理により重量が増加し、

pH が高くなるにつれて、増加量が小さくなるという傾向が得られた。これは、上記の酸化銅の種類の違いに起因すると考えられる。また、SEM によって酸化銅板の表面観察を行ったところ、pH3 では数十 μm の凹凸が見られたが、pH の増加に伴い凹凸が微細となった。さらに、表面の濡れ性について接触角を測定した結果、pH10 以下では疎水性を示す 120 度でほぼ一定であった。一方、pH10 より大きい場合は、pH 増加に伴い親水性が強くなり、pH12 ではほぼ 0 度を示した。以上の結果、銅板を pH の異なる水に浸することで、酸化銅の種類などに違いが見られるものの、いずれの pH においても表面を酸化可能であることが明らかとなった。

Figure 2 に、各酸化銅板および未処理の銅板を用いて得られた CaCO_3 粒子析出量を示す。未処理の銅板で約 1.6mg であるのに対し、酸化銅板では 0.5~1mg と未処理の銅板よりも析出量が少ない結果となり、前処理として銅板表面を酸化させることで、 CaCO_3 粒子の析出量を 40~70% 抑制可能であることが明らかとなった。このように、酸化銅の種類、酸化による重量増加、表面の凹凸、濡れ性が異なるにも関わらず、いずれの酸化銅板でも、ほぼ一様な抑制効果が見られという興味深い結果が得られると共に、銅板表面酸化が CaCO_3 粒子の未然の析出抑制技術として利用可能であることが示唆された。

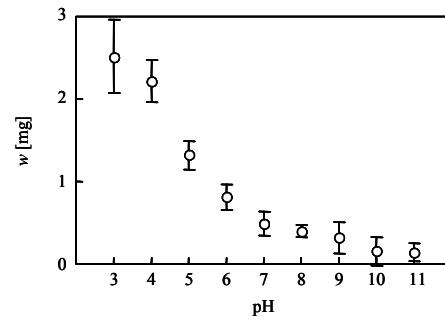
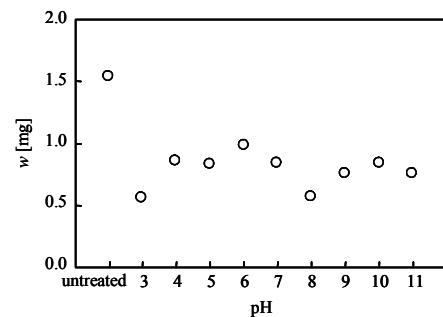


Figure 1 Estimated amount of copper oxide formed on the plates by operation①.

Figure 2 Estimated amount of CaCO_3 particles formed on the plates.