

炭酸カルシウム結晶多形の転移と結晶成長に及ぼす材料表面溶出イオンの影響

橋本 凌平¹ 盛田 元彰¹ 梅澤 修² 元田 慎一¹

¹東京海洋大学大学院

²横浜国立大学大学院工学研究院

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 81, No. 2 (2017), pp. 89-96

© 2017 The Japan Institute of Metals and Materials

Effect of Ions Eluted from Metal Surface on Transformation and Growth of Calcium Carbonate Polymorphisms

Ryohei Hashimoto¹, Motoaki Morita¹, Osamu Umezawa² and Shinichi Motoda¹

¹Graduate School, Tokyo University of Marine Science and Technology, Tokyo 135-8533

²Faculty of Engineering, Yokohama National University, Yokohama 240-8501

The amounts of calcium carbonate adhered on sheets (PVC, carbon steel, Type 316 stainless steel, and Cu) and coated steels sheets (Cu, Zn, Ni, Ni-P, and Ni-W-P coated steels) were investigated in the synthesis solution. The transformation and crystal growth of the calcium carbonate were different among the materials. The primary form in the adhered polymorphisms was calcite on PVC, carbon steel, Type 316 stainless steel, Cu, and Cu coated steel, and aragonite on Zn, Ni, Ni-P, and Ni-W-P coated steels, and vaterite was not primary form on all materials. The materials, on which the primary form in the adhesion polymorphisms is calcite, showed large adhesion amounts because calcite is stable phase and its solubility is lower than the other polymorphisms. The crystal growths of the specific polymorphisms on some materials were inhibited, and the irregular shapes of their polymorphisms formed: calcite adhered on carbon steel and Ni, Ni-P, Ni-W-P coated steels, aragonite adhered on Zn, Ni-P, and Ni-W-P coated steels became the irregular shape. The comprised elements of the material surfaces were detected at the surface of the calcium carbonate crystals adhered on the materials. The transformation and crystal growth are affected by the elution ions from the material surfaces, and the effects of eluted ions (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , and PO_4^{3-}) from these materials were almost same with the ones of previous studies. To reduce the adhesion amount of calcium carbonate, the material comprised of the elements, which shows the inhibitor effects of the transformation and the crystal growths of many kinds of polymorphisms, is better. [doi:10.2320/jinstmet.J2016045]

(Received July 29, 2016; Accepted October 31, 2016; Published January 25, 2017)

Keywords: scale formation, metal ion, scale inhibitor, geothermal plant, cooling tower, heat exchanger, fouling

1. 緒 言

冷却器や発電機用の熱源として地下水(温泉水)を利用する場合、熱交換する過程において温度や流動条件の変化により地下水に含まれる鉱物成分の析出が促進され、それが熱交換器や配管に付着することが問題となっている。その付着物はスケールと呼ばれ、炭酸カルシウムとシリカ・シリケートが代表的である。中でも、炭酸カルシウムは、その成長速度が他のスケール種よりも高く¹⁾、システムのメンテナンス間隔が短くなる要因となるため、その付着抑制や除去が必要不可欠である。現在の主な抑制法は酸とインヒビターを添加する薬注法であり、炭酸カルシウムの溶解度と相転移・成長を直接的に制御できるため²⁻⁷⁾、確実にその効果が期待できる。その一方で、近年、環境負荷低減が求められるようになり、酸やインヒビターの添加量を減少させる技術の研究開発が求められるようになった。そのような技術として材料表面からインヒビター成分を溶出させる表面組織制御法がある。例えば、

Fe^{2+} や Zn^{2+} は炭酸カルシウム付着抑制効果を持つことが報告されており⁸⁾、炭素鋼や亜鉛めっき表面から溶出するイオンも付着抑制に寄与することが想定される。しかし、この抑制機構に関する詳細な研究はなされておらず、付着抑制効果を有する表面組織は不明確である。そこで本研究では、炭酸カルシウムが過飽和状態にある溶液中に種々材料を浸漬させ、それらのスケール付着性を評価した。付着した炭酸カルシウムを組織解析し、材料から溶出したイオンが相転移と結晶成長に及ぼす影響を明らかにした。そして、各種材料間でスケール付着性が異なる機構を解明し、付着量を低減するための表面組織設計手法を考案した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材を Table 1 に示す。試料にはポリ塩化ビニル(PVC)、炭素鋼(SPCC)、Cu(C1025)、ステンレス鋼(Type 316)の板材を用いた。また、炭素鋼板を基材としてCu, Ni, Ni-P, お

Table 1 Specifications of the test materials.

Sheets	Poly Vinyl Chloride : PVC
	Steel (SPCC)
	Stainless Steel (Type 316)
	Cu ((C1050))
	Cu coated steel
Surface treated steel sheets	Zn coated steel
	Ni coated steel
	Ni-P coated steel
	Ni-W-P coated steel

よび Ni-W-P めっきを施した。供試材は $60 \times 60 \text{ mm}^2$ の板材であり、PVC と Cu の板の厚みは 2 mm、他の試料の厚みは 1 mm であった。

2.2 スケール付着試験

純水 100 cm^3 に炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) 0.6 g を溶解させた溶液と塩化カルシウム二水和物 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.52 g を溶解させた溶液を混合し、 200 cm^3 の試験液とした。純水およびアセトンで洗浄・脱脂した供試材を混合直後の試験液に浸漬した。25℃で10分間保持し、さらに50分かけて90℃まで昇温した後、90℃のまま1時間保持した。試験後、直ちに試料を試験液から引き上げ、真空乾燥させた。Fig. 1 に試験装置概要と操作温度を示す。また、昇温時の反応式を以下に示す。

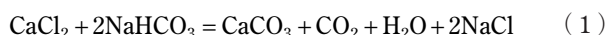
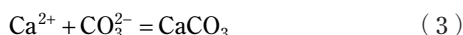


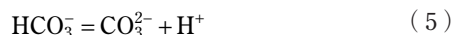
Fig. 1 中に、Plummer らによって求められた結晶多形の溶解度積 K^0 および炭酸の酸解離平衡の平衡定数の温度関数の式⁹⁾を用いて求めた炭酸カルシウム結晶多形の飽和指数 SI を示す。 SI は式 (2) のように定義される。

$$SI = \log_{10}(Q/K) \quad (2)$$

ここで、 Q は対象とする溶解析出反応に関与する溶液中の各イオンの活量の積、 K はそれぞれの結晶多形の溶解度積である。炭酸カルシウムの溶解析出反応を式 (3) に示す。



CO_3^{2-} の濃度は炭酸の第1解離平衡および第2酸解離平衡を考慮し、計算した。それらの平衡反応の化学式は (4) - (5) 式で表される



$SI > 0$ の条件ではその溶液中で結晶が析出傾向にあり、 $SI < 0$ の条件では溶解傾向にある。また、 SI の値が大きいほど飽和度が大きいことを表す。Fig. 1 中には、25℃と90℃における SI を示した。昇温した時、飽和指数が大きくなることが分かる。言い換えると溶解度が低下する。この溶解度の低下を利用し、試験液を昇温することにより、炭酸カルシウムを析出させた。試料の炭酸カルシウムスケール付着性は、試料の試験前後の重量を計測して評価した。

2.3 付着した炭酸カルシウムの組織解析

SEM(走査型電子顕微鏡)/EDS(エネルギー分散型検出器)を用いて炭酸カルシウムを組織解析した。微小部X線回折

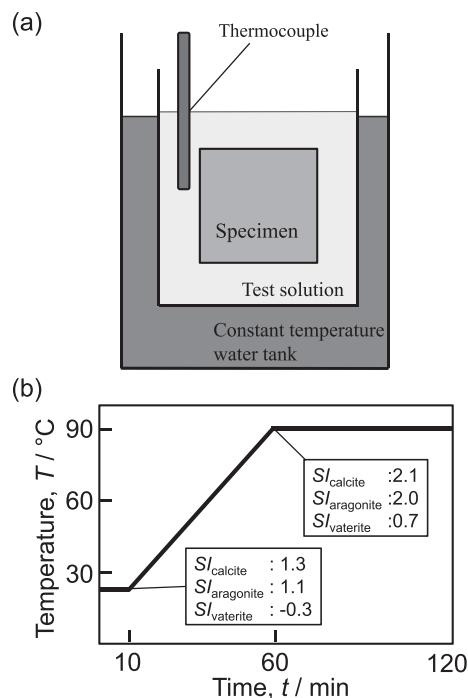


Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus (a), and time variation of temperature and saturation index, SI , in calcium carbonate adhesion testing (b).

(XRD)装置を用いて、試料表面に付着した炭酸カルシウム結晶多形を同定した。得られた回折パターンからマトリックスフラッシング法を用いて炭酸カルシウム結晶多形の生成割合を定量した。参照強度比(Reference Intensity Ratio; RIR)にICDDのデータベースを使用した。FE-EPMA(電解放出型電子線マイクロアナライザ)により、試料表面に付着した炭酸カルシウムの化学組成を分析した。

3. 実験結果

3.1 各種材料の炭酸カルシウムスケール付着量

Fig. 2 に試料表面上に付着した炭酸カルシウムの付着量を示す。平均付着量(g/m^2)は、それぞれ PVC: 11.8, 炭素鋼: 10.1, ステンレス鋼: 9.5, Cu: 11.7, Cu めっき鋼: 11.9, Zn めっき鋼: 6.8, Ni めっき鋼: 7.5, Ni-P めっき鋼: 3.1, Ni-W-P めっき鋼: 2.8 であった。Ni-P めっき鋼と Ni-W-P めっき鋼での付着量が小さかった。

3.2 各種材料に付着した結晶多形の存在比

炭酸カルシウムには、カルサイト、アラゴナイト、バテライトの3種の結晶多形がある。XRD解析の結果、全ての試料で3種の多形の回折ピークが確認できた。Table 2 はカルサイト、アラゴナイト、バテライトの3種の炭酸カルシウム結晶多形の存在比を示した表である。試料を浸漬しない状態(ブランク)における沈殿物の主な多形はカルサイトとバテライトであった。多形の存在比は試料間で異なる。最大の存在比となる結晶多形がカルサイトである試料はPVC・炭素鋼・ステンレス鋼・Cu・Cu めっき鋼であり、アラゴナイトである試料はZn めっき鋼・Ni めっき鋼・Ni-P めっき鋼・Ni-W-P め

き鋼，バテライトである試料はなかった．一方，存在比が最も小さい結晶多形がカルサイトとなる試料はZnめっき鋼，アラゴナイトとなる試料はPVC・Cu・Cuめっき鋼，バテライトとなる試料は炭素鋼・ステンレス鋼・Niめっき鋼・Ni-Pめっき鋼・Ni-W-Pめっき鋼であった．なお，炭素鋼では，炭酸カルシウム結晶多形の他に鉄系酸化物(GoethiteとMag-netite)の存在が確認され，その存在比は全付着物中の15 mass%であった．

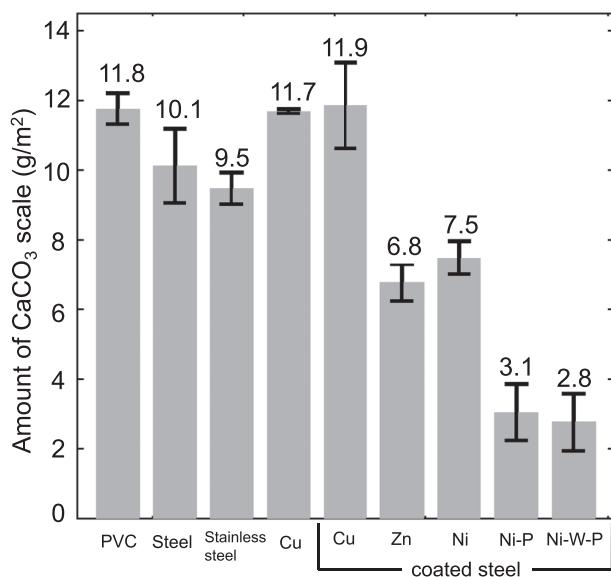


Fig. 2 Amount of calcium carbonate formed on the test materials.

3.3 各種材料に付着した結晶多形の組織形態

Figs. 3-6は試料に付着した炭酸カルシウムの二次電子(Secondary Electron: SE)像である．PVCにおいて，二次電子像上で観察された各結晶多形の存在比(Fig. 3(a))は，XRD解析による存在比(Table 2)と大きな差異は見られなかった．カルサイトとバテライトの形態は典型的な形状である菱面体(Fig. 3(b))と花状であった(Fig. 3(d))．アラゴナイトの付着形態は数本の針状結晶が束をなしていた(Fig. 3(c))．カルサイト，アラゴナイト，バテライトの大きさを，菱面体の一辺，針状結晶の長さ，花状結晶の直径とし測定した．カルサイト，アラゴナイト，およびバテライトの大きさは，それぞれ5–30 μm ，20–60 μm ，30–60 μm であった．炭素鋼では凹凸形状した結晶(10–20 μm)が多数観察され(Fig. 4(a))，形態から結晶多形を判別できなかった．このように形態により明確に結晶多形を判別できない結晶を不定形結晶(irregular shape crystal)と呼ぶ．XRD解析の結果(Table 2)，カルサイトの付着量が大きかった．したがって，炭素鋼で観察された不定形結晶はカルサイトである．ステンレス鋼では(Fig. 4(b))，多くのカルサイトが観察された．Cuでは主にカルサイトが付着しており，カルサイトが密集している部分もあった(Fig. 4(c))．Cuめっき鋼の付着様相はCuの付着様相と変わらなかった(Fig. 4(d))．炭酸カルシウム結晶の付着様相は最表面の組織に依存する．Znめっき鋼では，30 μm のアラゴナイトと5 μm の不定形結晶が存在していた(Fig. 5(a))．XRD回折による解析においてZnめっき鋼上ではアラゴナイトの存在比が高かった(Table 2)．したがって，不定形結晶は小さいアラゴナイト

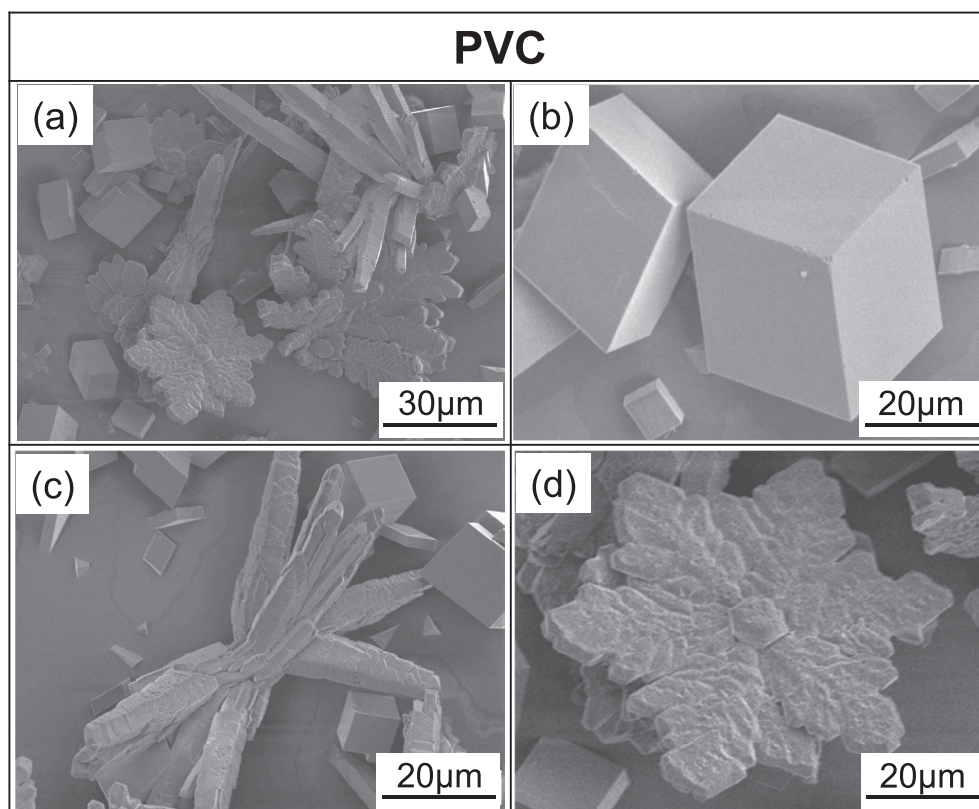


Fig. 3 (a) SE image of calcium carbonate formed on PVC, and the magnified SE images of (b) calcite, (c) aragonite, and (d) vaterite.

Table 2 Weight ratio of polymorphisms of calcium carbonate adhered on the test materials.

polymorphisms	(mass%)									
	blank	PVC	steel	stainless steel	Cu plate	Cu coated steel	Zn coated steel	Ni coated steel	Ni-P coated steel	Ni-W-P coated steel
calcite	39.4	51.0	55.7	74.5	69.6	71.9	8.9	41.4	39.4	37.2
aragonite	17.7	22.7	26.7	23.9	13.6	9.3	58.3	56.0	53.9	40.4
vaterite	42.9	26.3	17.6	1.6	16.8	18.8	32.9	2.6	6.7	22.3

primary form

secondary form

tertiary form

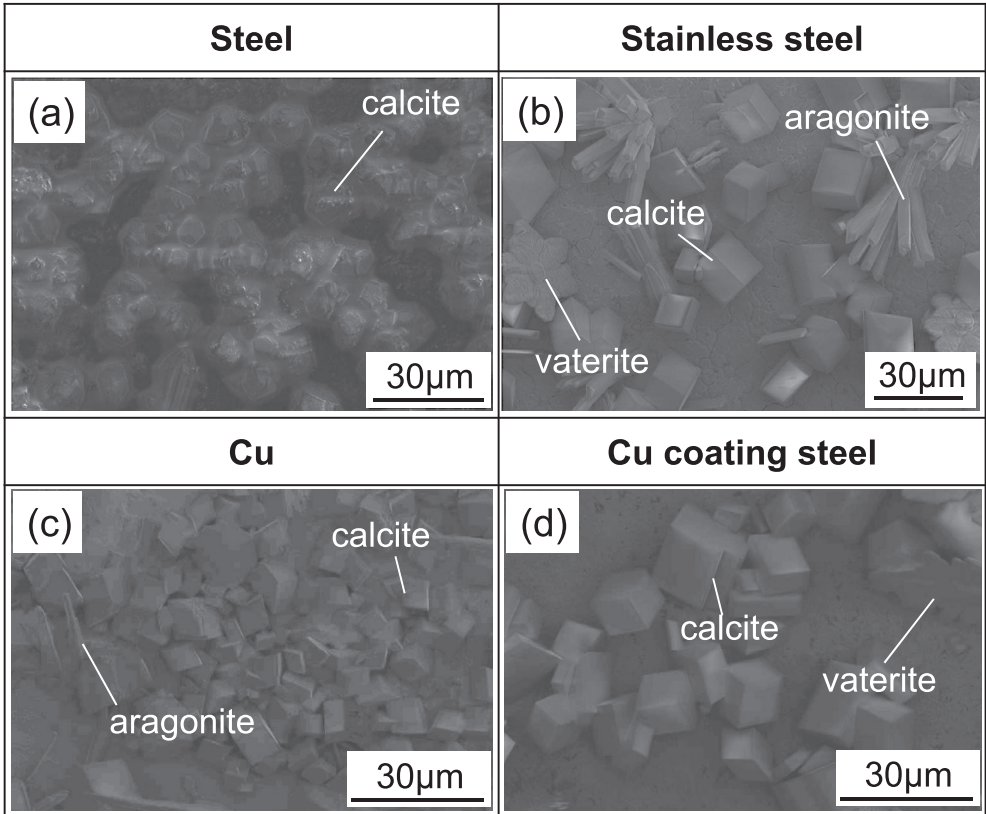


Fig. 4 SE images of calcium carbonate formed on (a) steel, (b) stainless steel sheet, (c) Cu sheet, and (d) Cu coated steel.

である。Niめっき鋼では針状のアラゴナイトと複数の小さい菱面体状結晶の集合体から成る不定形結晶が観察された(Fig. 5(b))。XRD解析においてバテライトはほとんどなく(Table 2)、不定形状の炭酸カルシウムはカルサイトである。Ni-Pめっき鋼およびNi-W-Pめっき鋼に付着した炭酸カルシウム結晶の二次電子像をFig. 6に示す。両試料に付着したスケールの形態は同様であった。主に観察された結晶形態は不定形であり、その大きさは15-20 μm であった。XRD解析の結果、アラゴナイトとカルサイトの存在割合が大きかったが(Table 2)、菱面体カルサイトと針状アラゴナイトは観察されなかった。ゆえに、不定形結晶はカルサイトとアラゴナイトである。

Znめっき鋼上のアラゴナイトとNiめっき鋼上のカルサイト、およびNi-W-Pめっき鋼上に付着したカルサイトあるいはアラゴナイトの炭酸カルシウム結晶表面の化学組成を解析した例をTable 3に示す。Znめっき鋼上に付着した小さいア

ラゴナイトからZn、Niめっき鋼上のカルサイトからNi、Ni-W-Pめっき鋼上のカルサイトあるいはアラゴナイトからNiとPが検出された。炭酸カルシウム結晶は試料表面から溶出したイオンの影響により結晶形態が変化し、不定形となったと考えられる。

4. 考 察

4.1 付着量に及ぼす相転移の影響

4.1.1 炭酸カルシウムの相転移と結晶成長

溶出イオンの影響を議論するために、本実験の試料未浸漬時における水溶液中の炭酸カルシウム結晶の核発生と相転移・結晶成長を考察した。Fig. 7は、過去の研究^{10,11)}に基づき作成した室温と高温(60℃ < T < 95℃)で生じる相転移の模式図である。試験液合成時、非晶質炭酸カルシウム(ACC)が

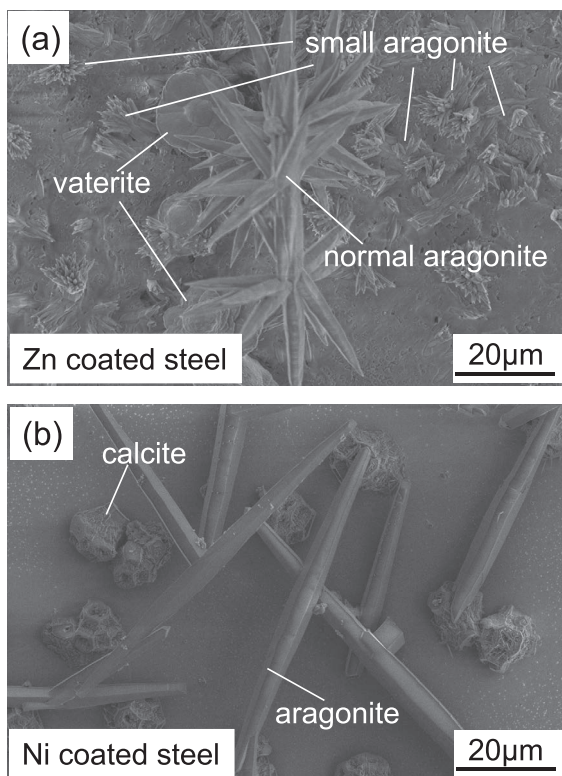


Fig. 5 SE images of calcium carbonate formed on (a) Zn coated steel and (b) Ni coated steel.

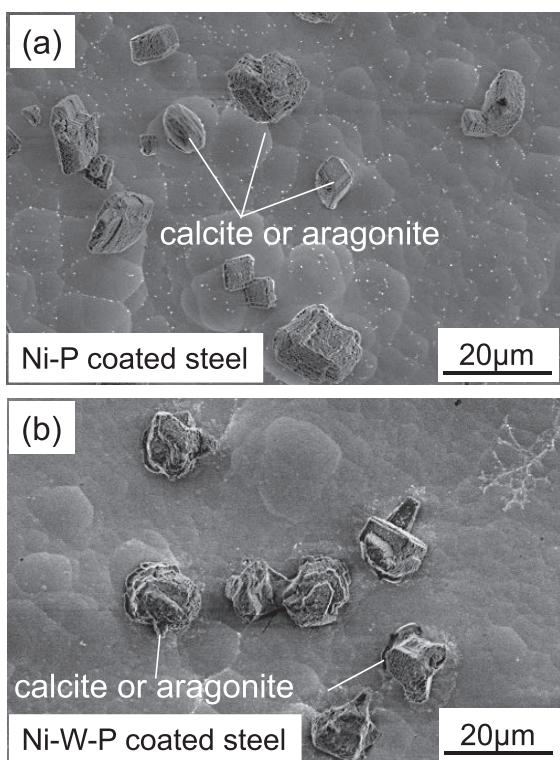


Fig. 6 SE images of calcium carbonate formed on (a) Ni-P coated steel and (b) Ni-W-P coated steel.

発生する¹⁰⁾。発生したACCはすぐにバテライトまたはカルサイトへ転移する。この時、発生したバテライトはカルサイトへ転移できる。高温($60^{\circ}\text{C} < T < 95^{\circ}\text{C}$)では¹¹⁾、バテライトがアラゴナイトへも転移できるようになり、発生したアラゴナ

Table 3 The chemical compositions of the irregular shape crystal formed on Zn, Ni, and Ni-W-P coated steels.

Element	Coating		
	Zn	Ni	Ni-W-P
Ca	55.3	35.5	42.6
C	6.3	16.9	10.8
O	32.9	39.3	42.8
Zn	5.5	—	—
Ni	—	8.3	3.1
P	—	—	0.7

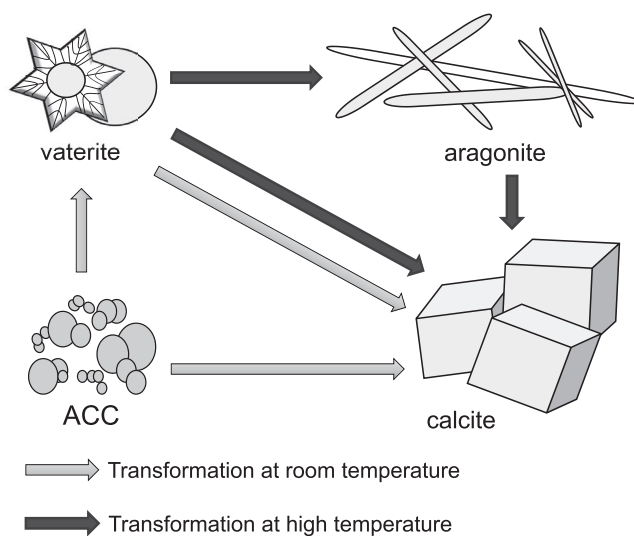


Fig. 7 Schematic illustration of transformations of calcium carbonate polymorphisms at room temperature¹⁰⁾ and high temperature ($60\text{--}95^{\circ}\text{C}$)¹¹⁾.

イトはカルサイトへ転移できる。バテライトとアラゴナイトは最終的に安定相であるカルサイトへ転移し得る。Fig. 8は試験液中での各結晶多形の成長過程を表した図である。試験初期(30 s, 25°C)に観察された結晶多形はカルサイトとバテライトであった。カルサイトとバテライトの大きさは最大 $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。アラゴナイトは室温でほとんど観察されず、 50°C でサイズの小さいアラゴナイトが観察された。試験終了時のカルサイト、アラゴナイト、バテライトの結晶の大きさは、それぞれ $10\text{--}35\text{ }\mu\text{m}$ 、 $50\text{--}80\text{ }\mu\text{m}$ 、 $60\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$ であり、PVCに付着した各結晶多形の大きさよりは大きかった。カルサイトとアラゴナイトはそれぞれ菱面体と針状のまま成長し、バテライトは球状から花状へ形態を変化させながら結晶成長した。

4.1.2 相転移に及ぼす材料表面溶出イオンの影響

金属板やめっき鋼板からは溶出イオンが発生する可能性がある。ここではPVCを比較材として各種結晶多形の転移に及ぼす溶出イオンの影響を議論する。PVCではカルサイトの付着量が大きく、アラゴナイトとバテライトの存在比は同程度であった。炭素鋼での各結晶多形の存在比はPVCと同様であり、ステンレス鋼ではカルサイトの存在比が大きく、バテライトの存在比が小さかった。カルサイトは安定相であり

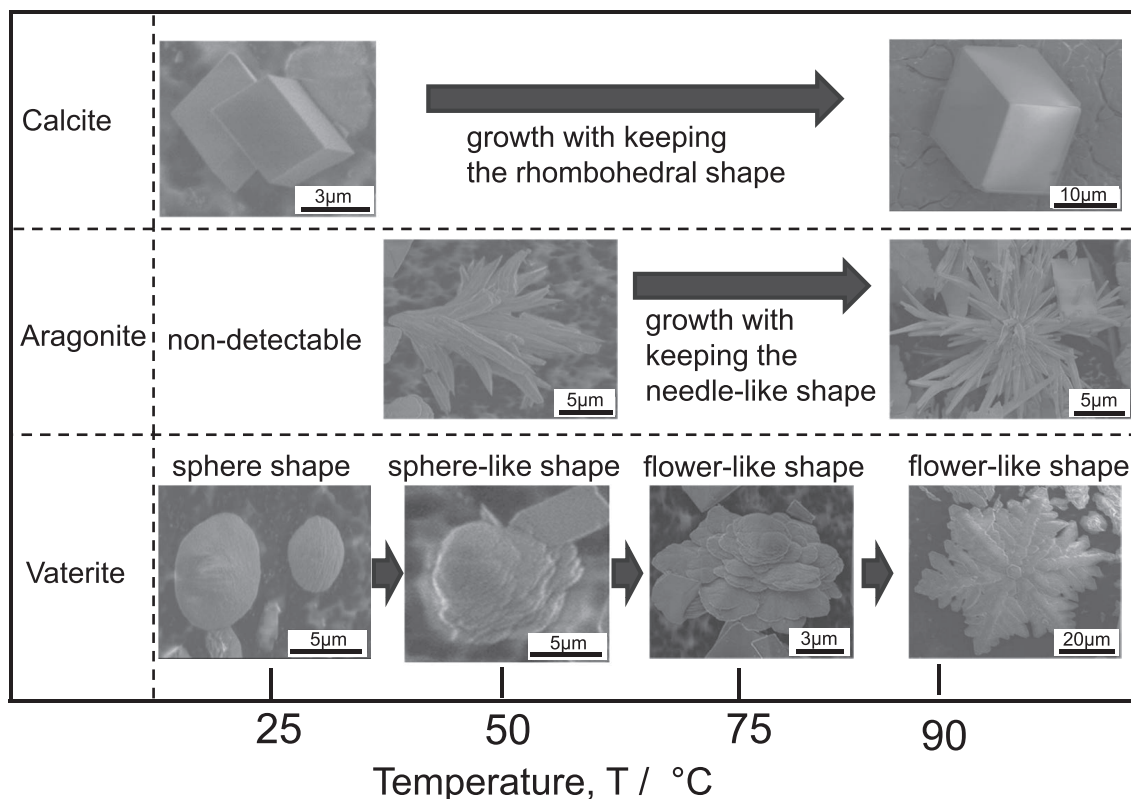


Fig. 8 Shape changes and crystal growths of calcium carbonate crystal in the process of the elevated temperature.

転移しないので (Fig. 7), バテライトからカルサイトへの転移が助長されたためカルサイトの量比が大きくなったといえる。Cu および Cu めっき鋼ではカルサイトの存在比が大きく、アラゴナイトの存在比が小さかった。したがって、アラゴナイトからカルサイトへの転移が助長された。Zn めっき鋼では、カルサイトの存在比が小さく、アラゴナイトの存在比が大きかった。これは、アラゴナイトからカルサイトへの転移が阻害されたためである。Ni めっき鋼では、カルサイトとバテライトの付着量が小さく、アラゴナイトの付着量が大きかった。バテライトからアラゴナイトへの転移が助長され、バテライトあるいはアラゴナイトからカルサイトへの転移が阻害された。ここで、Ni めっき鋼と Ni-P めっき鋼を比較し、 PO_4^{3-} の転移に及ぼす影響を考えると、バテライトからアラゴナイトへの転移がわずかに阻害された。同様に、Ni-P めっき鋼と Ni-W-P めっき鋼を比較して WO_4^{2-} の影響を考えると、バテライトからアラゴナイトへの転移が阻害された。これら本研究で用いた試験液と同様の溶液中における各種金属イオンが転移に及ぼす影響は既報では以下のように報告されている。

Cu^{2+} : アラゴナイトからカルサイトへの転移を促進¹³⁾

Zn^{2+} : アラゴナイトからカルサイトへの転移を抑制¹³⁾

Ni^{2+} : バテライトからアラゴナイトへの転移を促進¹²⁾

PO_4^{3-} : バテライトからカルサイトへの転移を抑制²⁾

Fe^{2+} : アラゴナイトからカルサイトへの転移を抑制¹⁴⁾

Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , PO_4^{3-} の効果は、本研究で得られた実験結果と一致し、特に、 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} の影響は顕著に現れた。Ni めっき鋼上で見られたバテライトあるいはアラゴナイトからカルサイトへの転移の阻害は Ni^{2+} によりバテライトからアラゴナイトへの転移が強く助長されカルサイトへ転移す

るバテライト数が減少した結果生じたと考えられる。このように材料から溶出したイオンは結晶多形の転移に影響を及ぼす。しかし、炭素鋼においては Fe^{2+} の効果は認められず、ステンレス鋼や Ni-W-P めっき鋼の 3 元系以上の合金の影響については明確でない。これらについては今後詳細な調査が必要である。

付着した主な炭酸カルシウム結晶多形から材料を 2 つのグループに大別できる。1 つ目のグループは主な付着結晶多形がカルサイトであるグループ 1、2 つ目のグループは主な付着結晶多形がアラゴナイトであるグループ 2 である (Table 2)。グループ 1 での付着量はグループ 2 での付着量よりも大きかった (Fig. 2)。カルサイトはバテライトとアラゴナイトよりも溶解しにくい⁹⁾。そのため、カルサイトが主に付着する材料では付着量が増加容易であったと考えられる。グループ 2 内の材料間で、Ni-P めっき鋼および Ni-W-P めっき鋼上のスケール付着量は他の材料よりも小さかった。この付着量が減少した要因を特定するためには、相転移に及ぼす溶出イオンの影響だけではなく、結晶成長に及ぼす溶出イオンの影響も議論する必要がある。

4.2 炭酸カルシウムの付着量に及ぼす結晶成長の影響

不定形が観察された材料 (Zn めっき鋼・Ni めっき鋼・Ni-P めっき鋼・Ni-W-P めっき鋼) での付着量は PVC よりも小さかった (Figs. 3-6)。炭素鋼においても不定形が観察されたが付着量は PVC と同程度であった。炭素鋼では XRD 解析より腐食生成物の存在が確認されており、得られた存在比から換算した炭酸カルシウムのみの付着量は 8.6 g/m^2 であり、PVC のそれよりも小さかった。これより、不定形結晶が発生する

材料では炭酸カルシウムの付着量が小さくなるといえる。不定形結晶は結晶成長抑制効果のある元素の濃度が低濃度である場合に炭酸カルシウム結晶表面のステップやキンク等で優先的に結晶成長が抑制されることにより形成される³⁾。Fe²⁺はカルサイト、Zn²⁺はアラゴナイト、Ni²⁺はカルサイト、PO₄³⁻はアラゴナイトとカルサイトの結晶成長をそれぞれ阻害した。本実験で用いた試験液と同様の溶液を用いた過去の研究で、溶液温度35℃ではNi²⁺はアラゴナイトの結晶成長を阻害することが報告されている¹²⁾。しかし、Niめっき鋼上のアラゴナイトの結晶サイズは大きく、結晶成長が助長された。高温では、Ni²⁺はアラゴナイトの結晶成長を助長するのかもしれない。PO₄³⁻はカルサイトの結晶成長を阻害することが報告されているが³⁾、アラゴナイトの結晶成長も阻害した。Znめっき鋼とNiめっき鋼では1種の結晶多形の結晶成長が阻害され、Ni-Pめっき鋼とNi-W-Pめっき鋼では2種の結晶多形の結晶成長が阻害された。結晶成長が阻害された多形の数が多い材料では炭酸カルシウムスケール付着量が小さくなった。

4.3 材料表面における炭酸カルシウムスケールの形成機構

炭酸カルシウムスケールの形成過程は、炭酸カルシウム結晶の表面付着(核発生)、付着した結晶の転移や結晶成長、およびその剥離、によって説明される。本研究では転移と結晶成長に及ぼす溶出イオンの影響を調査した。Fig. 9は溶出イオンの効果がない材料の炭酸カルシウムスケール形成機構と、ある材料の形成機構を表した模式図である。溶出イオンの有

無にかかわらず材料表面上では、低温でバテライトとカルサイトが付着する。溶出イオンの効果がない材料では、付着したバテライトが昇温時にアラゴナイトあるいはカルサイトへ転移し、さらにアラゴナイトはカルサイトへ転移し得る。同時に、各結晶多形は結晶成長する。一方、溶出イオンの効果がある材料、例えばZnめっき鋼では、材料表面から溶出するZn²⁺がアラゴナイトからカルサイトへの相転移を阻害し、アラゴナイトの結晶成長も阻害する。そのため、Znめっき鋼ではスケール付着量が小さくなる。炭酸カルシウムスケール付着量をさらに低減させるためには、相転移と結晶成長の両方を阻害するイオンが溶出する材料表面組織が有効であるだろう。

5. 結 言

炭酸カルシウム付着加速試験を行い、各種材料の炭酸カルシウム付着性を評価するとともに、付着した炭酸カルシウム結晶を組織解析した。これらにより、材料表面から溶出した金属イオンが炭酸カルシウムの相転移や成長に与える影響、およびスケール付着量を低減させるために有効な材料表面組織について以下の知見を得た。

(1) PVC、炭素鋼、ステンレス鋼、Cu、およびCuめっき鋼の炭酸カルシウムスケール付着性は大きく、Znめっき鋼、Niめっき鋼、Ni-Pめっき鋼、およびNi-W-Pめっき鋼のそれは小さかった。特にNi-Pめっき鋼とNi-W-Pめっき鋼のスケール付着性は小さかった。

(2) カルサイトは安定相であり、バテライトとアラゴナイトよりも溶解しにくい。そのため、カルサイトがメインに付着する材料(PVC・炭素鋼・ステンレス鋼・Cu・Cuめっき鋼)での炭酸カルシウムスケール付着量は大きく、アラゴナイトがメインに付着する材料(Znめっき鋼・Niめっき鋼・Ni-Pめっき鋼・Ni-W-Pめっき鋼)でのそれは小さかった。

(3) スケール付着性の小さい材料(Znめっき鋼・Niめっき鋼・Ni-Pめっき鋼・Ni-W-Pめっき鋼)において、特定の結晶多形の成長が阻害され、形状から多形を判別できない不定形の結晶が形成された。Znめっき鋼ではアラゴナイト、Niめっき鋼ではカルサイトの結晶成長が阻害され、Ni-Pめっき鋼とNi-W-Pめっき鋼ではカルサイトおよびアラゴナイトの2種の結晶成長が阻害された。Ni-Pめっき鋼とNi-W-Pめっき鋼では他の材料と比較してスケール付着量が顕著に小さかった。

(4) 相転移と結晶成長の両方を阻害するイオンが溶出する材料表面組織が炭酸カルシウムスケール付着量の低減に有効であることが明らかとなった。

本研究の成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)地熱発電技術研究開発事業における委託業務で得られた結果である。ここに深く感謝する。

文 献

- 1) M. Morita and O. Umezawa: J. Jpn. Inst. Metal Mater. **80**(2016)

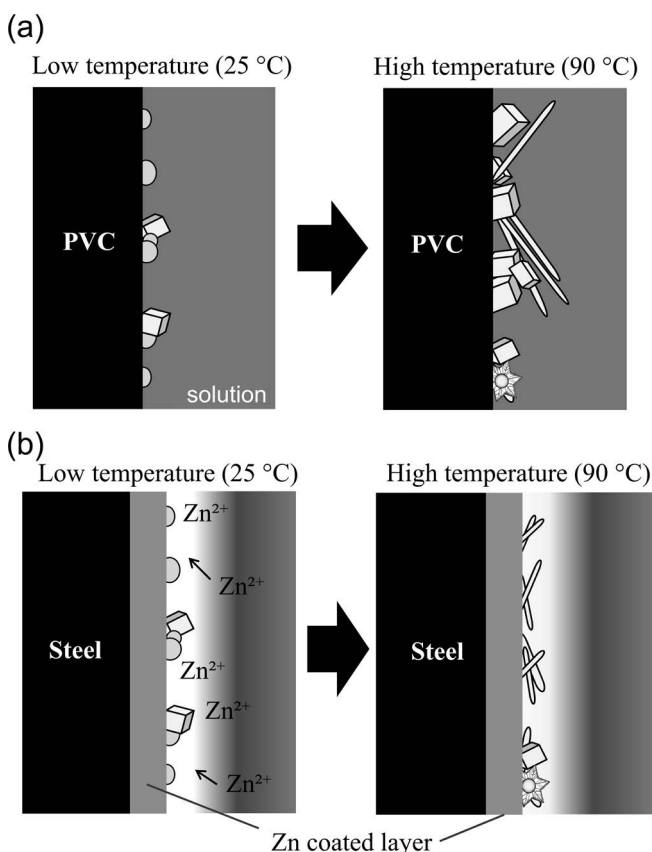


Fig. 9 Schematic illustration of the adhesion mechanism of calcium carbonate on the material without elution ion (e.g. PVC), and (b) that with one (e.g. Zn coated steel)

- 309-316.
- 2) K. Sawada: Pure & Appl. Chem. **69**(1997) 921-928.
- 3) N. Abdel-Aal and K. Sawada : Crystal Growth **256**(2003) 188-200.
- 4) T. Yasue, Y. Kojima and Y. Arai: Gypsum & Lime **247**(1993) 63-72.
- 5) Z. GuiCai: Sci. China. Ser. B-Chem **50**(2007) 114-120.
- 6) H. Tanaka: Inorganic Materials **2**(1995) 365-369.
- 7) J. Macadam and S. A. Parsons: Water Sci. Tec. **49**(2004) 153-159.
- 8) J. Macadam and S. A. Parsons: Rev. Env. Sci and BioTec. **3**(2004) 159-169.
- 9) L. N. Plummer and E. Busenberg: Geochem. Cosmochim. Acta **46**(1982) 1011-1040.
- 10) K. Sawada, K. Sato and G. Kanno: Zairyo-to-Kankyo **56**(2007) 420-426.
- 11) Y. Arai and T. Yasue: Gypsum & Lime **228**(1990) 41-52.
- 12) K. Jyonosono, S. Gagashima, K. Tsuchida, H. Maeda and A. Kato: J. Soc. Inorganic Mater. Jpn. **4**(1997) 238-245.
- 13) Y. Kitano, N. Kanamori and S. Yoshioka : Geothermal Journal **10**(1976) 175-179.
- 14) A. Gutjahr, H. Dabringhaus and R. Lacmann: J. Crystal Growth **158**(1996) 310-315.