防錆剤含有循環水を使用する空調機用銅管の 孔食発生に及ぼす水中粒子および残留カーボン皮膜の影響

世利修美*, 神保祐一**, 境 昌宏*

* 室蘭工業大学

** 室蘭工業大学 大学院

Effects of Debris and Residual Carbon Film in Circulated Water Containing a Corrosion Inhibitor on Pitting Attack of Copper Tubes for Air Conditioning System

Osami Seri*, Yuichi Jimbo** and Masahiro Sakai*

* Muroran Institute of Technology

** Muroran Institute of Technology Graduate School

Electrochemical measurements and surface observations have been made to clarify the effects of debris and residual carbon film in circulated water on corrosion behavior of copper tube for air conditioning system. Proper usage of water treatment agent has kept tube surface corrosion-resistant, regardless of surface with or without residual carbon film. It is electrochemically and morphologically indicated that debris such as corrosion product in circulated water causes damages of the tube surface and then leads to occurrence of localized corrosion such as pitting attacks in some situations.

Key words : copper tube, localized corrosion, air conditioning system, debris, inhibitor, circulated water

1. 緒 言

近年、冷温水を用いて冷暖房を行う空調機用熱交換器は小型高効率化による過密構造化が進んでいる。しかもそれに伴い、流速分布の複雑化や、入口/出口における大温度差化も進行しているため熱交換器の心臓部である銅管には、負荷が従来に増してかかっているものと考えられる。

近年、開放系蓄熱槽の冷温水を用いた空調機用熱交換器の銅管に孔食が短期間で起こった事例が報告されている¹⁾。銅管の孔食発生は防錆剤の単独添加では起こらず、防錆剤と水質の相互関係で発生するケースが多いことが指摘されており、特に3つの薬剤、すなわちホスホン酸(例えばアミノトリメチレンホスホン酸(ATMP))と硫酸亜鉛(ZnSO_4)とベンゾトリアゾール(BTA)の共存した環境下で生ずるケースが多いことが報告¹⁾⁻⁵⁾されている。

空調システムを、開放系蓄熱槽を用いて構成する場合は通常、構成材料として鉄と銅が使用されており、孔食を起こした熱交換器内の冷温水中には鉄系の腐食生成物(黄土系微粒子)が観察されるケースが多いことも指摘されている²⁾⁻⁵⁾。最近の空調機用熱交換器は熱交換効率を上げるため銅管内部の循環水の流速は約3 m/sで運転されている。銅管のエロージョン・コロージョン現象は流速約10 m/s以上で起こることを考えれば、流速3 m/sではエロージョン・コロージョン発生の可能性は少なくなる。しかし、この循環水中に腐食生成物などの異物が入った場合、この異物は銅管内面での流れの様相次第では銅管内面壁に衝突することになる。異物(腐食生成物と

しての微粒子)の共存が何らかの意味において、銅管の腐食挙動や防錆剤の防食効果に影響を与えるものと考えられる。しかし水中微粒子の存在と孔食発生に関する観点からの電気化学的報告は乏しいのが実情である。

本文では、水中の微粒子が銅表面に付着、堆積して存在した場合、特に銅管表面に接触した場合どのような電気化学的挙動を示すか、とくに孔食発生に及ぼす影響を電気化学的手法を用いて調べた。得られた結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

リン脱酸銅軟質管(JIS H3300 C1220 規定)を用いた。寸法は $\phi 15.88 \text{ mm} \times 0.71 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ とし1/4分割にして実験に用いた。

残留カーボンの測定は管内表面に付着しているカーボンを除去し、その量を赤外吸収法により測定した。すなわち、管内残留油脂を有機溶剤にて清浄除去後、硝酸と塩酸の混酸溶液で管内面を溶解させ、残留カーボンを除去し、その存在量を測定する方法を採用した。その結果、残留カーボン有りでは表面カーボン付着量約3 mg/m²であり、残留カーボン無しでは0 mg/m²(分析の検出限界未満値)の結果を得た。

2.2 試験液

試験水は札幌市内の地下水を用いた。その水質試験結果をTable 1に示す。この地下水に市販の処理剤(主成分:水酸化ナトリウム、ヒドラジン1水和物、アクリル系ポリマー、ホスホン酸、詳細濃度や微量成分は不明、なおメーカー推奨濃度は150~400 ppm:以下処理剤と略記する。)を添加し各濃度(100 ppm, 200 ppm, 300 ppm)

*, ** 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1 (27-1, Mizumoto-cho, Muroran, 050-8585 Japan)

Table 1 Chemical compositions of well water in Sapporo city.

Item		Remarks
pH	7.4	at 25°C
Conductivity	[mS/m] 27.4	
Acid consumption	[mg/L] 51.0	at pH4.8
Cl ⁻	[ppm] 21.0	
SiO ₂	[ppm] 38.0	
Fe	[ppm] 0.13	
Ca hardness	[CaCO ₃ ppm] 60.0	
SO ₄ ²⁻	[ppm] 39.9	

Table 2 Combination of surface conditions of specimens and test solutions : ① free carbon film + 0 ppm inhibitor, ② with carbon film + 0 ppm inhibitor, ③ free carbon film + 100 ppm inhibitor, ④ with carbon film + 100 ppm inhibitor, ⑤ free carbon film + 200 ppm inhibitor, ⑥ with carbon film + 200 ppm inhibitor, ⑦ free carbon film + 300 ppm inhibitor, ⑧ with carbon film + 300 ppm inhibitor).

Item		Residual carbon film on Cu tube		Remark
		free	with	
Concentration of inhibitor [ppm]	0	①	②	Blank test
	100	③	④	
	200	⑤	⑥	
	300	⑦	⑧	

に調整後、試験水とした。水中粒子の選定では、(1)現有のマグネティックスターラで攪拌状態に保持したとき、粒子が試料面に接触できる質量を持っていること、(2)粒子がある程度のかたさを水中で保有していること、(3)水中で電気絶縁性を示すこと、などを考慮して、直径約 1 mm のアルミナ粒子を用いた。10 g/dm³ を試験水中に添加し、マグネティックスターラで強攪拌状態（流速約 0.4 m/s）とした。

2.3 測定方法

分極曲線の測定は、通常の動電位法を採用した。電位掃引速度は 0.5 mV/s とした。照合電極には、飽和塩化カリウム水溶液中の Ag/AgCl 電極を採用した（以下、特に断りのない限り飽和塩化カリウム水溶液中の Ag/AgCl 参照電極基準の V vs. Ag/AgCl を V と略す）。対極には白金を用いた。アノード分極曲線の測定には 99.999% の窒素ガスを連続的に通気し、水中の溶存酸素を除去しておいた。カソード分極曲線の測定は大気開放、溶液静止下で行った。定電位保持試験はポテンシオスタットを用いた。所定の設定電位に保持し、そのとき流れる電流を 10 分間隔で 3 日間自動測定した。表面観察には光学顕微鏡を主に用いた。腐食生成物の除去は 5% 硫酸水溶液中に 20 分間浸漬する方法を用いた。

銅管表面の残留カーボンの有無と環境中の水処理剤の濃淡で組合せを作り、実験を行った。それらの組合せを Table 2 に示す。

3. 実験結果

3.1 自然腐食電位の時間変化

銅管の表面状態を 2 通り（残留カーボン有りと無し）と水処理剤の濃度を各 4 通りに変えた計 8 通りの組合せ（Table 2 参照）における銅管の自然腐食電位（以下、 E_{corr} と略記する）の時間変化を 1500 時間調べた。それらの結果をまとめて Fig. 1 に示す。

複雑な変化を示しており水処理剤の有無による違いは、 E_{corr} の貴卑に現れている。水処理剤が添加された場合の E_{corr} は、添加されていない場合と比べ貴な領域で変動している。水処理剤が添加された場合はすべて浸漬後 200 時間位まで増加し、その後減少し、200 時間以降はほぼ定常値を示す。特に、組合せ⑥（残留カーボン有 + 水処理剤 200 ppm）の E_{corr} は浸漬後約 200 時間で 340 mV を示し、その後ほぼ定常値（160～200 mV）で変動していた。

組合せ③～⑧において、水処理剤の濃淡による明確な序列は認められないが、200 ppm の E_{corr} （組合せ⑥）が貴な電位値を示している。残留カーボンの有無と E_{corr} の貴卑の関係については、処理剤が添加されていない場合（組合せ①と②）、残留カーボンの付着している銅管の方が付着していないものに比べて約 40～80 mV 貴な電位域で変動している。

実験終了後の表面写真をまとめて Fig. 2 に示す。残留カーボン皮膜有（with）では引き抜き加工時の加工痕が明瞭に観察されている。組合せ①（残留カーボン無 + 水処理剤無）の試料表面には部分的に斑点状に変色が確認されるが、その他の組合せでは見られず、ほぼ一様な表面状態を示した。

3.2 分極曲線測定

残留カーボンの有無による分極挙動の違いを調べた。室温下の地下水（Table 1 参照）を用い、Table 2 中の組合せ①、②の分極曲線を測定した。それらの結果を Fig. 3 に示す。なおアノード分極曲線では脱気条件下で測定を行ったが、カソード分極曲線は大気開放、液静止条件下での測定結果を用い、それらを重ね合わせて示している。

Fig. 1 Potential-time curves for copper tubes in well water only and well water with various concentrations of inhibitor.

Fig. 2 Surface observations of eight types copper tubes after immersed for 1500 hrs (cf. Table 2).

共に残留カーボン皮膜のない方(破線)が、自然腐食電位付近での電流密度の値は大きいことがわかる。

次に水処理剤の効果について調べた。Fig. 3と同様な条件下で水処理剤を150 ppm添加した場合の分極曲線を測定した。それらの結果をFig. 4に記す。Fig. 3とFig. 4を比べると水処理剤の効果は、残留カーボン皮膜無しの場合では顕著ではなく、分極曲線はほぼ同じような形を示している。

残留カーボン皮膜有りの場合では、 E_{corr} は水処理剤が添加されても大きく変化しない。しかし E_{corr} 近傍のアノード分極抵抗、カソード分極抵抗は大きく変化していることが分かる。

銅の腐食におけるカソード反応は溶存酸素の還元であり、重要なチェック項目の一つとなっている⁶⁾。溶存酸素の還元に関するカソード分極挙動を子細に測定した。室温、大気開放、液静止下における地下水 (Table 1) を用いカソード分極曲線を測定した。それらの代表的な結果をFig. 5に示す。0～-500 mVの電位範囲では残留カーボン皮膜ありのカソード分極抵抗が大きい、-900 mVより卑な電位域では上記の差はほとんど無い。すべての曲線には溶存酸素の還元限界電流域を示すプラトー域が20～30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に現れている。

溶存酸素の還元反応の経時変化を調べた。Fig. 4と同じ環境中に750時間浸漬した銅管のカソード分極挙動を測定した。それらの結果をFig. 6に示す。0～-500 mVの電位範囲では残留カーボンの有無にかかわらず水処理剤200 ppm添加のカソード分極抵抗は比較的大きいが、それ以外ではほとんど同じ分極挙動を示すことが分かった。

Fig. 3 Polarization curves of ① with carbon film copper tube and ② free carbon film copper tube in well water (= 0 ppm inhibitor).

Fig. 4 Polarization curves of ① with carbon film copper tube and ② free carbon film copper tube in circulation water (= 150 ppm inhibitor).

Fig. 5 Cathodic polarization curves of four types specimens (with carbon film copper tube in well water, free carbon film copper tube in well water, with carbon film copper tube in circulation water, free carbon film copper tube in circulation water).

3.3 定電位保持における電流の時間変化

分極曲線の測定結果3.2から水処理剤や残留カーボン皮膜の銅管の腐食に及ぼす効果は電位範囲-500～200 mVで現れていることがわかった。また100～200 mV電位域では局部腐食発生の危険が指摘⁷⁾されており、本文

Fig. 6 Cathodic polarization curves of eight types specimens (cf. Table 2).

でも銅管の孔食発生に及ぼす水処理剤や残留カーボン皮膜の組合せを調べた。すなわち、Table 2 中の組合せ①、②の銅管試片を室温、大気開放下の地下水 (Table 1 参照) 中に浸漬し、定電位 (150 mV) 時に流れる電流を 10 分間ごとに 168 時間自動測定した。それらの結果を Fig. 7 に示す。

浸漬後約 8 時間までの電流密度は残留カーボン有りの方が無しと比べて大きく、約 $110 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示している。その後逆転し、浸漬 40 時間では残留カーボン無しは $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示し、残留カーボン有は $11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示した。この大小関係の傾向は浸漬時間が経過しても同じであった。

この地下水に水処理剤が添加されると、電流は減少し (Fig. 8 の 47 時間までのデータを参照)。電流密度換算で約 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下の値を示す。これは水処理剤の効果が発揮され、銅管表面は完全に防食されていることを示唆している。

この環境中に異物が混入し、銅管の防食表面が一部破壊された場合の電流変化を調べた。水処理剤 150 ppm を添加した地下水中に残留カーボン有りと無しの 2 種類の銅管試片 (Table 2 中の組合せ①、②) を浸漬し、浸漬開始後 47 時間ちょうど時刻に水中にアルミナ粒子を添加し、そのとき得られる電流を測定した。その結果は Fig. 8 に追記した。

アルミナ粒子が水中に投入され、銅管表面に付着あるいは衝突できる状態になると電流は急増する。残留カーボン有りの銅管試片では約 $240 \mu\text{A}$ 、残留カーボン無しでは約 $75 \mu\text{A}$ に増加する。その後経過時間と共に徐々に電流は減少していくが、元の電流密度に戻るには 100 時間以上の時間を要した。

Fig. 7 と Fig. 8 の実験前後の銅管試片の表面観察を行った。その結果を Fig. 9 に示す。残留カーボン有りの銅管内面には加工傷が実験前では明瞭に観察されるが、アルミナ粒子が混入した後の表面状態は残留カーボンの有無にかかわらず凹凸の荒れ状態になり表面の加工痕はほとんど残らない。子細に観察すると表面凹凸に特徴が認められた。すなわち残留カーボン皮膜有り + 水処理剤添加の場合の表面腐食状態は均一で、遠目では良好な表面状態だったが、高倍率で断面を観察すると深い孔食であることがわかった (Fig. 10 参照)。本実験では残留カーボン皮膜無しの場合の孔食深さは $0.01 \sim 0.02 \text{ mm}$ 位である

Fig. 7 Current-time curves of specimens at constant potential of 150 mV vs. Ag/AgCl.

Fig. 8 Current-time curves of specimens at constant potential of 150 mV vs. Ag/AgCl in well water with 150 ppm inhibitor, to which debris was added at the period of 47 hrs.

のに対し、カーボン皮膜が残留するとその深さは 0.05 mm と 3~5 倍に深くなっていたことがわかった。

4 考 察

4.1 銅管内面の表面状態

銅管の引き抜き加工時に使用される潤滑油は、加工後銅管内面に残留付着し、その後の熱処理によって一種の乾留状態になり、いわゆる残留カーボン皮膜となる。この残留カーボン皮膜の性質はカーボン蒸着皮膜とほぼ同じ電気化学的性質を示すことが明らかにされている⁸⁾。銅とカーボンの比抵抗はそれぞれ $\rho_{\text{Cu}} = 16.8 \times 10^{-9} \Omega\text{m}$ 、 $\rho_{\text{C}} = 16.4 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ を示す。カーボン皮膜は銅表面より約 10^3 倍の電気絶縁性を持っていることになり、この場合銅管内面に付着した残留カーボン皮膜は銅管腐食に対して一種の防食効果をもたらすことになる。すなわち残留カーボン皮膜が完璧に銅管内面を覆えば、防食の役割を果たすことが期待できることを示している。しかし一部分でも不完全な被覆状態が存在するとこの絶縁効果は薄れ、例えば残留カーボン皮膜で溶存酸素のカソード反応が起こればいわゆる「大きなカソード・小さなアノード」となり、孔食を代表とする局部腐食を引き起こす原因を誘発することになる。またカーボン皮膜の付着は、構造的にすき間を形成することになり、すき間腐食発生の可能性を高めることにもなる。いずれにせよ銅管内面の残留カーボン皮膜付着は局部腐食の発生に対し、陰に

Item	Residual carbon film on Cu tube				Remarks
	free		with		
	Before test	After test	Before test	After test	
Well water only
Well water + debris
With inhibitor					Inhibitor 150ppm
With inhibitor + debris					Inhibitor 150ppm

Fig. 9 Surface observation of specimens after corrosion test of Fig. 7 and Fig. 8.

Item	Residual carbon film on Cu tube		Remarks
	free	with	
	After test	After test	
With inhibitor + debris			Inhibitor 150ppm

Fig. 10 Cross sectional observation of specimens after corrosion test of Fig. 8.

陽に複雑な影響を与えるものと考えられる。

4.2 銅管の腐食と水中微粒子の影響

処理剤を添加した適正な水処理がなされている場合、例えば Fig. 8 のアノード電流密度の値から分かるように完璧な防食効果が得られる。Cu の電位-pH 図から銅は約 pH 7 以下で、しかも電位約 0.3 V vs. SHE より貴なる電位域では銅イオンが安定な化学種であることがわかる⁹⁾。今回使用した地下水の pH は約 7.8 であり、銅は E_{corr} の値に応じて金属銅 Cu は酸化銅 CuO あるいは Cu_2O に酸化される。これらの反応は下式で表される。

一般に Cu_2O が安定な環境下にある限り銅は良好な耐食性を示す。銅表面の皮膜は多層構造 (Cu/Cu₂O あるいは Cu/Cu₂O/CuO 構造) になっており、残留カーボン皮膜が介在すると、Cu/C あるいは Cu/Cu₂O/C 構造と Cu/Cu₂O/CuO 構造が混在した複雑な表面構造になるものと考えられる。この不均一表面状態でもインヒビター

としての水処理剤が適正に作用すると銅表面は防食されることになる。この状態は Fig. 8 中の 47 時間までの電流値に表れている。しかし水処理剤が適正に作用されていない環境が醸成されると局部発生危険性が高まることになる。例えば、水中の腐食生成物や異物などの微粒子が付着・堆積して存在すると、強制循環時の流れの様相によっては微粒子は銅管表面に接触することになる。接触した箇所のインヒビター皮膜は破損あるいは破壊され、新たな銅表面が露出することになる。このとき他の表面が完璧に防食されていればいるほど、局部腐食の危険性が出てくる。

自然腐食電位近傍の電極電位と腐食電流密度 i_{corr} の間は線形関係が成り立っているとすると、一次近似で、下式が成立している¹⁰⁾。

$$i_{\text{corr}} = \frac{E_c(0) - E_a(0)}{h_a + h_c(S_a/S_c) + \rho^s l(S_a/S)} \quad (3)$$

ただし、 $E_c(0)$ 、 $E_a(0)$ はそれぞれカソード部、アノード部開路電位 [V vs. SHE]、 h_c 、 h_a はそれぞれカソード部、アノード部の分極抵抗 [Ωm^2]、 S_a 、 S_c はそれぞれアノー

下部, カソード部の面積, ρ^s は溶液の比抵抗 [Ωm], S と l はそれぞれアノード～カソード間の面積と到達距離である。

本実験の場合, 具体的なデータを計算すると, h_a , $h_c(S_a/S_c) \gg \rho^s l(S_a/S)$ となる。(3)式はさらに簡単になり,

$$i_{\text{corr}} = \frac{E_c(0) - E_a(0)}{h_a + h_c(S_a/S_c)} \quad (4)$$

の関係が概略成立する。

定電位時 (150 mV) における電流差はカーボン皮膜の有無によりわずかに (Fig. 7 よりカーボン皮膜有りでは約 100~50 μA , 無しでは約 100~70 μA) 生じている。これらに処理剤が 150 ppm 添加されるとほとんど 0 μA まで共に低下し (Fig. 8 の 47 時間までのデータを参照), 完璧な防食効果が得られることを示している。しかしこの表面に約 1 mm のアルミナ粒子が約 0.4 m/s の速度で当たった場合, 極大電流が流れる (Fig. 8 の 47 時間以降)。それらの値はカーボン皮膜有りでは約 240 μA , 無しでは 75 μA を示し, 逆にカーボン皮膜有りの方が約 3 倍の電流が流れる結果を得た。

この粒子の接触, あるいは衝突時の現象はカソード部とアノード部の特性値に影響を及ぼすものと考えられる。これは, 上式では h_a と (S_a/S_c) の項に関係する。本実験の場合粒子 (1 mm) であるので S_a は小さく, 従って (S_a/S_c) の項は非常に小さくなる。さらに粒子が接触あるいは衝突した瞬間の表面の h_a は防食されず, あるいはその防食効果は低下し, h_a の値も小さくなるものと考えられる。これら 2 つの要因は (4) 式中の分母を小さくし, 結果として i_{corr} を増大させることになる。この時, 流れる電流密度はアノード部の面積 S_a が小さいがゆえに大きくなり, その食孔は深くなるものと考えられる (Fig. 10 参照)。

4.3 熱交換器の銅管の孔食発生

熱交換器の循環水は約 3 m/s の速度で循環しており, 水単独では, エロージョン・コロージョンは通常は生じない。しかし腐食生成物などの微粒子が存在すると, それらの衝突により水処理剤による防食効果は局所的に破壊される場合が出てくる。この場合小さなアノード部に電流が集中して流れる。このときアノード部の水素イオ

ン濃度は増大する ((1), (2) 式)。アノード部周囲の幾何学的状態や流速などの外部の環境状況によっては低 pH 雰囲気維持されることになる。この状態が保持されると局部腐食が生じる危険性が高くなることになる。例えば, 熱交換器の間欠運転時では食孔形状によっては食孔内に水処理剤が十分侵入せず, 完全な防食効果が発揮できない状態が形成されることもある。低 pH 環境下でさらに貴な電位になれば孔食発生が起こることになる。

5 結 言

空調機に用いられる銅管の孔食挙動を電気化学的測定と表面観察により調べた。すなわち銅管の腐食に及ぼす残留カーボン皮膜の有無と水処理剤の効果を調べた。水処理剤が適正に使用されている場合では残留カーボン皮膜の有無にかかわらず完璧な防食状態が得られる。しかし水中に腐食生成物などの微粒子が存在すると銅管内壁に衝突し, 上記の腐食抑制効果がくずれ, 防食状態が保持できなくなる状態が生起する場合が出てくる。この場合アノード面積が小さい故に深い食孔を生ずることを電気化学的に考察した。

参 考 文 献

- 1) Y. Yamada, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 88 (2001).
- 2) Y. Yamada, O. Seri, K. Tagashira and K. Nagata, *Zairyo-to-Kankyo*, **42**, 558 (1993).
- 3) Y. Yamada, O. Seri, K. Tagashira and K. Nagata, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **44**, 753, (1993).
- 4) Y. Yamada, O. Seri, K. Tagashira and K. Nagata, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **44**, 172, (1993).
- 5) Y. Yamada, O. Seri, K. Tagashira and K. Nagata, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **44**, 353, (1993).
- 6) Corrosion Engineer's Handbook CD-ROM, Maruzen, (2004).
- 7) H. Baba, T. Kodama, T. Fujii, T. Hisamatsu and Y. Ishikawa, *Boshoku-Gijyutu* (Presently *Zairyo-to-Kankyo*), **30**, 113, (1981).
- 8) S. Komazaki, Y. Sasaki, T. Misawa, T. Nakayama, T. Tsubota, T. Hosoki and C. Saeki, *Copper and Copper Alloy*, **43** [1] 212, (2004).
- 9) M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press, 384, (1966).
- 10) O. Seri, Fundamental of corrosion and its protection of metals, Seizendo Shoten, p.117 (2006).

(Manuscript received April 26, 2006;
in final form July 19, 2006)

要 旨

空調機用銅管の腐食挙動を電気化学手法と表面観察により研究した。適切な水処理剤を使用しているならば, 銅管内面に付着している残留カーボンの有無にかかわらず良好な防食状態を維持できる。循環水中の腐食生成物のような粒子は管内面にダメージを与える原因となり, そして孔食のような局部腐食の発生につながることを示した。

キーワード 銅管, 局部腐食, 空調機システム, 浮遊粒子, 防食剤, 循環水