銅の孔食形態に及ぼすシリカ、塩化物、硫酸イオンの影響*

境 昌宏**, 松本直也***

** 室蘭工業大学 もの創造系領域

*** 室蘭工業大学 航空宇宙システム工学専攻

Effect of Silica, Chloride and Sulfate Ions on Pitting Morphology of Copper*

Masahiro Sakai** and Naoya Matsumoto***

** College of Design and Manufacturing Technology, Muroran Institute of Technology

*** Division of Aerospace Engineering, Muroran Institute of Technology

キーワード 銅管, 孔食, シリカ, 塩化物イオン, 硫酸イオン, EPMA

Key words : copper tube, pitting corrosion, silica, chloride ion, sulfate ion, EPMA

1. 緒 言

淡水環境下で発生する銅の孔食は, その形態により I 型, II 型, マウンドレス型などに分類される¹⁾. 上のように孔食形態が分かれる要因としては水質の影響が大きい. 例えば II 型孔食は, $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比, いわゆるマツトソン比が 1 未満の水で発生するといわれる²⁾. また, マウンドレス型孔食発生には水中のシリカが必須と考えられている³⁾. このように銅の孔食発生には水中のイオンや溶解成分が重要な役割を果たすことが知られているが, これらイオンや溶解成分が銅の孔食形態に及ぼす影響について詳細かつ体系的に調べた研究は少ない. 過去に著者らは, SiO_2 , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- を含む人工淡水中での銅管浸漬試験を行い, マウンドレス型孔食を研究室内で再現することに成功した⁴⁾⁻⁶⁾. この際, シリカやアニオン濃度の違いで孔食形態が変わる結果を得た. 今回はマウンドレス型孔食に必要な SiO_2 , 従来から銅に対する攻撃性アニオンと考えられている Cl^- および SO_4^{2-} に着目し, これら三者を含む人工淡水中での長期浸漬試験を行い, 銅の孔食形態に及ぼす SiO_2 , Cl^- , SO_4^{2-} の影響を調べた.

2. 実験方法

供試材は JIS C1220 リン脱酸銅継目無し硬質管 (寸法 $\phi 15.88 \text{ mm} \times t 0.71 \text{ mm}$) を用いた. 長手方向に半割後, 長さ 20 mm に切断し, 試験に供した. 試験に供する直前に, 管内面をアセトンによる脱脂, イオン交換水による洗浄を行った. 試験水は (1) $x \text{ ppm SiO}_2$ (以下, SiO_2 のみと表記), (2) $x \text{ ppm SiO}_2 + 10 \text{ ppm Cl}^-$ (以下, $\text{SiO}_2 + \text{Cl}^-$ と表記), (3) $x \text{ ppm SiO}_2 + 10 \text{ ppm SO}_4^{2-}$ (以下, $\text{SiO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ と表記), (4) $x \text{ ppm SiO}_2 + 10 \text{ ppm Cl}^- + 10 \text{ ppm SO}_4^{2-}$ (以下, $\text{SiO}_2 + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ と表記) を用いた. ここで, $x = 20, 40, 80$ の 3 水準とした. シリカ, 塩化物イオン, 硫酸イオンの添加には, それぞれ非晶質二酸化

ケイ素 SiO_2 , 塩化ナトリウム NaCl , 硫酸ナトリウム十水和物 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を用いた. このうち, 非晶質二酸化ケイ素 SiO_2 は常温ではほとんど水に溶けないため, 高温水中で溶解し, 所定の SiO_2 濃度に調整する方法⁷⁾を用いた. ポリプロピレン製ふた付き容器に試験水 500 mL を入れ, 半割銅管の内面が水面を向くように 6 本浸漬し, 室温下で静置した. 浸漬期間は 1 年間とした. 試料を試験水から引き上げ自然乾燥の後, 光学顕微鏡により表面を観察した. その後, 希硫酸中で超音波洗浄することで試料表面の腐食生成物やスケールを除去し, 孔食発生状況を調べた. 試験面に発生した孔食の数が 20 個未満の場合はすべての孔食を, 20 個以上の場合は顕微鏡観察によりある程度の深さを持つと思われる孔食を 20 個選定し, マイクロスコプを用いて孔食深さを計測した. また, $20 \text{ ppm SiO}_2 + 10 \text{ ppm Cl}^- + 10 \text{ ppm SO}_4^{2-}$ の試料については, エポキシ樹脂に埋め込み, 鏡面まで研磨後, 光学顕微鏡による断面観察及び EPMA (日本電子(株)製, JXA-8900R) による面分析を行った.

3. 実験結果および考察

3.1 表面概観観察および顕微鏡観察結果

Fig. 1 に 20 ppm SiO_2 を含む試験水に浸漬した試料表面経時変化を示す. SiO_2 のみの試料については浸漬開始から 12 カ月経過において, 金属光沢を失うものの,それほど変化は見られなかった. Cl^- を含む試料 ($\text{SiO}_2 + \text{Cl}^-$, $\text{SiO}_2 + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$) は, 浸漬 1 日後から表面に茶褐色の皮膜 (以下, 初期皮膜⁶⁾ と呼ぶ) が形成され, 15 日後には初期皮膜が全面へと拡大した. $\text{SiO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ の試料は, 15 日後から赤褐色の斑点状の変色が見られた. 以上より, 銅表面の変色は, 試験水中に Cl^- を含む場合に速やかに生じることが分かった. Cl^- を含まず SO_4^{2-} を含む場合, 変色は浸漬開始から約 15 日程度で始まり, その拡大も緩やかであった. SiO_2 のみでは顕著な変色領域は観察されなかった. この傾向は, SiO_2 濃度が 40, 80 ppm のときも同様であったが, 80 ppm の場合は, 12 カ月後においてシリカスケールと思われる白色スケールで試験面全体が覆われていた.

Fig. 2 に 20 ppm SiO_2 を含む試験水に 1 年間浸漬した試料表面の顕微鏡観察結果を示す. SiO_2 のみの試料につ

* 第 57 回材料と環境討論会 (沖縄, 2010 年) で発表

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

Fig. 1 Specimen surfaces after immersion tests in the solutions containing 20 ppmSiO₂ for 1 hour, 1day, 15days, 6months and 12months.

Fig. 2 Optical micrographs of specimen surfaces after one-year immersion in the solutions containing 20 ppmSiO₂.

いて、洗浄前は試料表面に緑白色のガラス状スケールが点在していた。洗浄後はスケール下部に浅い肌荒れ状の孔食が観察された。SiO₂ + Cl⁻の場合には、洗浄前は黄土色の変色部が見られ、洗浄後は変色下部に大きく深い孔食が発生していた。SiO₂ + SO₄²⁻の試料では、洗浄前はガラス状緑青が見られ、洗浄後は緑青下部に肌荒れ状の孔食が発生していた。SiO₂ + Cl⁻ + SO₄²⁻の試料では、洗浄前表面に、中央部が黄土色に変色し、その周囲にガラス状の緑青が存在する箇所が観察された。これは、(1) 孔食中心部に緑青が存在せず、場合によっては孔食入口が口を開けている、(2) 孔食周囲にガラス状の青緑色の緑青が存在するという実際のマウンドレス型孔食の特徴¹⁾と一致しており、SiO₂ + Cl⁻ + SO₄²⁻で見られた本腐食形

態は、マウンドレス型孔食の萌芽と思われる。洗浄後、この腐食箇所が大きく深い孔食が観察された。試験水に 40 ppm SiO₂ を含む場合も 20 ppmSiO₂ のときと同様な腐食形態を示した。80 ppm SiO₂ を含む試験水の場合は、20, 40 ppmSiO₂ の場合と異なり、マウンドレス型孔食に類似した形状の腐食は観察されなかった。その代わり、粒子状白色スケールが表面全体に生成しており、その白色スケールが局所的に密集して存在している箇所が観察された。白色スケールが密集している下部では孔食が存在した。

以上の試料表面顕微鏡観察結果から、全ての試験水において、孔食が発生することが分かった。ただし、孔食形態は試験水中に含まれる SiO₂, Cl⁻, SO₄²⁻により大きく変化する。SiO₂ のみの場合、ガラス状の半球型緑青下部で浅い肌荒れ状の腐食が生じる。SiO₂ + SO₄²⁻ の場合は、青緑色ガラス状緑青が多数発生し、この下部で肌荒れ状の孔食が確認された。SiO₂ + Cl⁻, SiO₂ + Cl⁻ + SO₄²⁻ の場合には、黄土色変色部が観察され、その下部が深い孔食となっていた。以上、シリカを含む試験水における硫酸イオン、塩化物イオンが銅の孔食形態に及ぼす影響をまとめると、硫酸イオンは孔食を深さ方向ではなく平面方向へ広げるのに寄与し、塩化物イオンは孔食を深さ方向へと進展させるのに寄与すると分類できる。

3.2 孔食深さ

Fig. 3 に各試料の孔食深さを示す。マイクロスコープにより測定した孔食深さの平均値を棒グラフとして示した。なお、Fig. 3 のエラーバーは最大および最小孔食深さを示す。孔食深さと SiO₂ 濃度との関係を調べると、80 ppmSiO₂ で SO₄²⁻ を含む場合 (SiO₂ + SO₄²⁻, SiO₂ + Cl⁻ + SO₄²⁻) に孔食深さが若干大きくなっているものの、顕著な SiO₂ 濃度依存性は見られなかった。20 ppmSiO₂ の試料について、SiO₂ のみの試料では、平均孔食深さが 24 μm, 最大孔食深さが 38 μm であり、SiO₂ + SO₄²⁻ の試料では、平均孔食深さが 30 μm, 最大孔食深さが 41 μm となっていた。これに対し、SiO₂ + Cl⁻ の試料では、平均孔食深さが 65 μm, 最大孔食深さが 82 μm であり、SiO₂ + Cl⁻ + SO₄²⁻ の試料では平均孔食深さが 64 μm, 最大孔食深さが 95 μm となっていた。このように Cl⁻ を含む試料では、平均孔食深さ、最大孔食深さともに、Cl⁻ を含まない試料に比べ、2 倍以上となっていた。40, 80 ppmSiO₂ についても同様の傾向が見られた。以上より、20, 40, 80 ppm SiO₂ 試験水に 10 ppmCl⁻

Fig. 3 Depth of pitting corrosion of specimens after one-year immersion test.

Fig. 4 Optical micrographs and EPMA analysis of pit occurred after one-year immersion in 20 ppmSiO₂ + 10 ppmCl⁻ + 10 ppmSO₄²⁻ solution: (a) plan view of pit, (b) cross-sectional view of (a), (c) EPMA analysis of the square area of (b).

が共存すると、Cl⁻が存在しないときと比べて、孔食深さが增大することが分かった。

3.3 断面観察及び EPMA 分析結果

Fig. 4 に 20 ppmSiO₂ + 10 ppmCl⁻ + 10 ppmSO₄²⁻ のの試料について、断面観察結果及び EPMA 分析結果を示す。断面観察 (Fig. 4(b)) より、この孔食の径は約 400 μm、最大深さは約 100 μm であることが分かる。孔食内部には赤褐色の粒子が詰まっており、酸化銅 (I) Cu₂O が生成しているものと推定される。孔食部断面 EPMA 分析結果

(Fig. 4(c)) より、孔食周囲の緑青部から Cu, Si, O が検出され、孔食内部から Cu, O が検出されることが分かった。従来の I 型や II 型孔食では、孔食底部に Cl の濃化した箇所が観察されるが、マウンドレス型孔食の萌芽と思われる孔食を面分析した今回の結果からは、Cl はほとんど検出されなかった。この可能性として、研磨の際に Cl が流れ落ちた、あるいはもともと孔食底部に Cl の濃化箇所は存在しなかったと考えられるが、これについてはさらなる調査が必要である。

4. 結 言

SiO₂, Cl⁻, SO₄²⁻ を含む人工淡水中で銅管の長期浸漬試験を行い、銅の孔食形態に及ぼすシリカ、塩化物イオン、硫酸イオンの影響を調べた。その結果、全ての試料に孔食が発生するがその形態は大きく異なることが分かった。特に 20, 40 ppmSiO₂ において、10 ppm の Cl⁻, SO₄²⁻ をともに含むときにマウンドレス型孔食の萌芽が観察された。孔食形態について、SiO₂ + SO₄²⁻ の試料では孔食が平面的に進行するのに対し、Cl⁻ を含む試験水に浸漬した試料では、孔食が深さ方向に進展した。発生した孔食の深さも、Cl⁻ を含む場合は、含まない場合に比べて 2 倍以上大きな値を示した。ただし、断面の EPMA 分析結果からは Cl はほとんど検出されなかった。

参 考 文 献

- 1) O. Seri and M. Sakai, *Kuuki Chouwa Eisei Kougaku* (空気調和・衛生工学), **79**, 813 (2005).
- 2) E. Mattoson and A. -M. Fredriksson, *Br. Corros. J.*, **3**, 246 (1968).
- 3) M. Sakai and O. Seri, *Zairyo-to-Kankyo*, **57**, 172 (2008).
- 4) M. Sakai and O. Seri, Proc. 52nd Japan Conf. Materials and Environments, p.457, JSCE (2005).
- 5) M. Sakai, Proceedings of JSCE Materials and Environments 2007, p.49, JSCE (2007).
- 6) M. Sakai and O. Seri, *Zairyo-to-Kankyo*, **58**, 435 (2009).
- 7) M. Sakai and O. Seri, *Journal of the JRICu*, **43**, 217 (2004).

(Manuscript received November 25, 2010; in final form January 24, 2011)