温水式セントラル暖房システムの銅製熱交換器 ろう付け部における腐食*

境 昌宏**, 青木 徹***, 中村 充***, 板野 愉朋***

** 室蘭工業大学 もの創造系領域

*** 北海道ガス株式会社 技術開発研究所

Corrosion on Brazing Parts of Copper Heat-exchanger for Hydronic Heating System*

Masahiro Sakai**, Tohru Aoki***, Mitsuru Nakamura*** and Yoshitomo Itano***

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

*** Research and Development Institute, Hokkaido Gas Co., Ltd.

キーワード 銅管, 温水暖房システム, ろう材, アンモニウムイオン, 自然腐食電位, 分極曲線

Key words: copper tube, hydronic heating system, brazing part, ammonium ion, corrosion potential, polarization curve

1. 緒 言

寒冷地における暖房方式として主流となっている温水式セントラル暖房において、熱源機やファンコイルユニットの銅製熱交換器からの水漏れ事故がまれに報告されている。この漏洩事故は、銅製熱交換器内において、ろう材を用いて銅材を接合した部位での腐食が原因とされている。これまでの調査により、本腐食はシステム内に特定のゴムホースを用いた場合に限り生じることが判明しているが、その詳細は明らかではない。本報では腐食再現試験および電気化学的測定を行い、腐食発生メカニズムについて考察した。

2. 実 験 方 法

2.1 ゴムホースからの溶出成分調査

システム内の熱源機と端末器の接続にはポリエチレン管あるいはゴムホースが使用される。これらの管やホースが水と接した際の溶出成分のうち、錯体を形成し銅腐食を加速することが知られているアンモニウムイオン¹⁾の溶出量を調べるため以下のような試験を行った。まず実機で使用されるポリエチレン管（以下、ポリ管）およびゴムホースを粉碎器により大きさ 3 mm 以下に粉碎した。各粉碎試料 10 g を容量 100 mL のふた付きポリプロピレン製容器（以下、ポリ容器）に入れ、そこへイオン交換水 100 mL を注ぎふたをした。粉碎試料とイオン交換水の入ったポリ容器をホットプレートにより加熱し、容器内の試験水温度を 80℃ に保った。述べ加熱時間が約 100 時間、200 時間、500 時間、800 時間のときに、試験水中のアンモニウムイオン濃度を、比色法（インドフェノール青法）により測定した。溶出試験を行ったサンプルは、(1) ポリ管、および製造元が異なる 4 社のゴムホ

ース A, B, C, D であり、具体的には、(2) ゴムホース A 内層 (EPDM), (3) ゴムホース A 外層 (PVC), (4) ゴムホース B 内層 (オレフィン系 TPE), (5) ゴムホース B 外層 (オレフィン系 TPE), (6) ゴムホース C 内層 (EPDM), (7) ゴムホース C 外層 (EPDM), (8) ゴムホース D (EPDM) である。このうち、実機において漏洩事故が確認されているのはゴムホース A である。ブランク試験としてポリ容器にイオン交換水 100 mL のみを入れたものも用意した。

2.2 満水保持による腐食再現試験

供試材として、実際の熱交換器で使用される直管と U 字管とをろう材により接合した試料（以下、U ベント銅管と呼ぶ）を用いた。銅管は JIS C1220TS-OL のリン脱酸銅管 (ϕ 9.53 $\times$ t 0.41 mm) であり、ろう材はリン銅ろう BCuP-2 (P; 6.8~7.5%, Cu; 残部) である。U ベント銅管内に試験水を注入し、定温乾燥器内に U ベント銅管を入れ、管内試験水温度が 80℃ になるように乾燥器温度を調整、保持した。管端より試験水が蒸発するため適宜試験水を注入し、極力満水状態が持続するよう留意した。管内に入れる試験水は、(1) 20 mgSO₄²⁻/L (SO₄²⁻ は CaSO₄·2H₂O により添加), (2) 20 mgCl⁻/L (Cl⁻ は NaCl により添加), (3) 20 mgSO₄²⁻/L + 1000 mgNH₄Cl/L, (4) 20 mgCl⁻/L + 1000 mgNH₄Cl/L, (5) 20 mgSO₄²⁻/L + 100 mgNH₄Cl/L, (6) 20 mgCl⁻/L + 100 mgNH₄Cl/L, (7) 20 mgSO₄²⁻/L + 100 mg(NH₄)₂SO₄/L, (8) 20 mgCl⁻/L + 100 mg(NH₄)₂SO₄/L とした。また、温度の影響を調べるため室温下にて、(9) 1000 mgNH₄Cl/L, (10) 100 mgNH₄Cl/L の満水保持試験も実施した。さらに、実機システムで検出されるアンモニウムイオン濃度（通常、数 mg/L から数十 mg/L のオーダー）を模擬するため、(11) 20 mgCl⁻/L を 250 時間加熱満水保持後、10 mgNH₄Cl/L を 500 時間加熱満水保持、(12) 20 mgSO₄²⁻/L を 250 時間加熱満水保持後、10 mgNH₄Cl/L を 500 時間加熱満水保持する試験も行った。

2.3 電気化学的測定

ろう付け部を持つ U ベント管（以下、ろう付け管）と

* 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)

*** 〒060-8561 札幌市中央区北 4 条東 5 丁目 373 番地 (373, Kita 4 Higashi 5, Chuo-ku, Sapporo, 060-8561 Japan)

ろう付け部を持たない直管（以下、ろう無し管）の自然腐食電位を、実機システムを循環していた水、および $100 \text{ mgNH}_4\text{Cl/L}$ 溶液中で、室温下、液静止条件で測定した。また、ろう材部のみ、および銅部のみを露出させた試料のアノード、カソード分極曲線を $1000 \text{ mgNH}_4\text{Cl/L}$ 溶液中にて測定した。アノード分極は高純度窒素バブリングによる脱気、液攪拌下にて測定した。カソード分極は大気開放、液静止下にて測定した。測定はいずれも室温下で実施した。測定に用いた参照電極は飽和 KCl 中銀-塩化銀電極、対極は白金である。

3. 実験結果および考察

3.1 アンモニウムイオン濃度経時変化

Fig. 1 にポリ管、ゴムホース粉砕試料を入れたイオン交換水中のアンモニウムイオン濃度を示す。浸漬開始から 100 時間後、全てのゴムホースサンプルにおいて、約 $0.3 \sim 0.9 \text{ mg/L}$ のアンモニウムイオンが検出された。その後時間の経過とともにアンモニウムイオン濃度が上昇するものとそれほど変化しないものとに分かれた。特にアンモニウムイオン濃度が上昇したものはゴムホース A, B 内層であり、800 時間後にそれぞれ約 $1.7, 2.1 \text{ mg/L}$ を示した。ポリ管およびイオン交換水のアンモニウムイオン濃度は、800 時間後においても検出限界 (0.2 mg/L) 以下であることから、試験水中に溶出したアンモニウムイオンは全てゴムホースからの成分によるものと判断される。

3.2 満水保持試験結果

Fig. 2 に満水保持試験終了後の各試料断面観察結果を示す。(1), (2) の $20 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{L}$, $20 \text{ mgCl}^-/\text{L}$ 溶液では、ほとんど腐食が発生していなかった。(3) から (8) までの 100 mg/L あるいは 1000 mg/L の NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を含む溶液では、いずれの場合もろう材部近傍の銅が局所的に腐食している様子が観察された。この腐食形態は実機で発生するものと同様であった。 NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ のいずれの場合でも腐食が発生していることから、これらに共通して含まれるアンモニウムイオンが本腐食の発生に関与しているものと考えられる。ただし、(9), (10) より、アンモニウムイオンを含んでいたとしても、室温下では腐食がほとんど進行していないことが分かる。このことから、試験水がアンモニウムイオンを含み、かつ水温が高い場合に、ろう材部近傍の銅が局所的に腐食することが判明した。さらに、実機システム循環水中のアンモニウムイオン濃度に近い $10 \text{ mgNH}_4\text{Cl/L}$ の場合においても、(11), (12) に示すように、ろう材部近傍の銅が局所的に腐食した。以上の結果をまとめると、 10 mg/L 以上のアンモニウムイオンを含む溶液を U ベント銅管内に満水保持し、 80°C で数百時間保持すると、ろう材部近傍の銅が局所的に腐食することが判明した。ろう材近傍の銅が局所的に腐食していることから、今回の腐食はろう材をカソード、その

Fig. 1 Concentration of ammonium ion in ion-exchanged water containing powdered polyethylene and rubber tubes.

近傍の銅をアノードの組み合わせとするガルバニック腐食である可能性が高い。

Fig. 3 に満水保持試験終了後の試料ろう材部断面拡大観察結果を示す。ろう材部は Cu リッチの初晶 α と、 α 相と P リッチな β 層からなるラメラ共晶組織で構成されている。なお、 β 層において P 濃度が高いことは EPMA 分析により確認している。Fig. 3 より α 相のみが選択溶解し β 層が残存していることが観察される。腐食の初期段階でろう材中の Cu リッチな部分のみが選択溶解で抜け落ち、ろう材部表面は相対的にリンが濃縮されることになる。その後、P リッチ層のみが残ったろう材表面とその近傍との銅とがマクロセルを形成することで、ろう

Fig. 2 Cross-sectional view of specimens immersed in test solutions at 80°C except for the test solutions of (9) and (10); test solutions of (9) and (10) are room temperature. All units of concentrations are mg/L , e.g. 20SO_4^{2-} means $20 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{L}$.

Fig. 3 Photomicrographs of brazing parts of U-bent copper tube filled with the solution containing ammonium ion : (a) global view of brazing part, (b) magnified square shown in (a).

材部近傍の銅が局所的に腐食したものと推定される。

3.3 自然腐食電位および分極曲線測定結果

Fig. 4にろう付け管およびろう無し管の自然腐食電位経時変化を示す。実機システム循環水中での自然腐食電位は、ろう付け管、ろう無し管ともに約800時間までは60 mV付近を推移した。800時間以降、ろう付け管の電位が上昇し、2500時間後には約100 mVに達した。ろう無し管の電位は60 mV付近のまま2500時間後まで推移した。最終的な両者の電位は、ろう付け管の方がろう無し管に比べて約40 mV貴となった。100 mgNH₄Cl/L溶液中での自然腐食電位は、試験開始から約80時間後まではろう無し管の方がろう付け管よりも高い値を示すが、その後ろう無し管の電位が下降し、ろう付け管の電位の方が貴となった。最終的な両者の電位差は約40 mV

Fig. 4 Corrosion potential-time curves for copper tubes with and without brazing : (a) in water taken from the real hydronic heating system, (b) in 100 mgNH₄Cl/L solution.

Fig. 5 Polarization curves for copper part (Cu) and brazing part (BCuP-2) of copper tube in 1000 mgNH₄Cl/L solution.

となった。実機システム循環水および100 mgNH₄Cl/L溶液いずれの場合においても、ろう付け管の電位がろう無し管のそれよりも約40 mV貴となった。山手²⁾は静止水道水中でろう材と銅管との自然電位の測定を行っており、ろう材が銅管に対して約100 mV貴な電位を示す結果を得ている。今回の測定においても、ろう付け管の方がろう無し管よりも貴な電位を示すという同様な結果が得られた。自然電位の貴卑より、ろう材部がカソード、銅部がアノードとなるガルバニック対形成の可能性が示唆された。

Fig. 5に1000 mgNH₄Cl/L溶液中でのろう材部および銅部の分極曲線を示す。アノード分極曲線は、ろう材部、銅部ともにほぼ同様の傾向を示した。銅部のカソード分極曲線は、酸化皮膜の還元と思われる電流ピークを-600 mV付近で示した後、溶存酸素還元に基づく拡散限界電流密度が約10² μA/cm²に現れた。一方、ろう材部のカソード分極曲線は、電位の低下とともに電流も単調に減少するが、約10³ μA/cm²付近に拡散限界電流密度が現れた。本腐食のカソード反応が溶存酸素の還元反応であれば、ろう材部での拡散限界電流密度が銅部でのそれよりも一桁大きいことから、ろう材部でのカソード反応速度が銅部よりも大きいものと推察される。

4. 結 言

セントラル暖房システムにおける銅製熱交換器ろう付け部の腐食原因を、満水保持による腐食再現試験、自然腐食電位および分極曲線測定の電気化学的測定により調べた。腐食原因としてゴムホースから溶出するアンモニウムイオンが挙げられ、アンモニウムイオンを含む高温の試験水を管内に満水保持することで実機システムと同様の腐食が再現された。実験結果より、本腐食はアンモニウムイオンによる銅錯体形成およびろう材部と銅部とのガルバニック対形成により発生・進展したものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) H. H. Uhlig and R. W. Revie, "Corrosion and Control (Fusyokuhannou to Sonoseigyo 3rd ed.)", p.337, Sangyotosho (1989).
- 2) T. Yamate, *Zairyo-to-Kankyo*, **56**, 170 (2007).

(Manuscript received November 25, 2010;
in final form January 11, 2011)