無酸素銅の蟻の巣状腐食に対する耐食性*

宮 一 普**

** 三菱電機株式会社 先端技術総合研究所 環境システム技術部

Corrosion Resistance of Oxygen Free Copper to Ant Nest Corrosion*

Kazuhiro Miya**

** Environmental Technology & Systems Dept., Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corp.

Ant nest corrosion is one of the local corrosion which occurs in the pipes of air equipments. Because DHP-Cu (Deoxidized High Phosphorous Copper) is generally used as material of those pipes and heat exchangers, ant nest corrosion of DHP-Cu has been mainly studied. According to a few experimental results included in those studies, corrosion rate of DHP-Cu differed from that of OFC (Oxygen Free Copper). In this report, corrosion resistance to ant nest corrosion of two materials was closely investigated. It was found that the corrosion rate of OFC was slower than that of DHP-Cu. The reason for this difference could be explained as follows: electron probe microanalysis on a cross-section of corroded DHP-Cu revealed that P (phosphorus) was oxidized. Since oxidized P, that is, phosphate generates H^+ (ex. $P + 4H_2O \rightarrow H_2PO_4^- + 6H^+ + 5e^-$), pH in the corroded pore of DHP-Cu easily drops. As is well known, ant nest corrosion evolves around the broken oxide film (cuprous oxide). If pH drops, the dissolution of cuprous oxide will be promoted and then corrosion rate will increase. Based on the mechanism above mentioned, ant nest corrosion rate of OFC is considered to be slower than that of DHP-C because the former's pH is difficult to drop.

Key words : oxygen free copper, deoxidized high phosphorous copper, ant nest corrosion, corrosion rate, corrosion resistance, formic acid, electron probe microanalysis

1. 緒 言

冷凍空調機器の銅伝熱管や銅配管などに発生する蟻の巣状腐食は、1980年代に顕在化したことにより注目され、研究が始められた¹⁾。発生・成長メカニズムの解明は能登谷らにより進められており²⁾⁻⁵⁾、発生要因には、低分子量の有機酸（蟻酸、酢酸など）が関与し、有機酸銅錯体の形成が腐食進行に不可欠であるメカニズムを提唱している。蟻の巣状腐食における有機酸銅錯体の存在は、Babaら⁶⁾により熱力学的に考察されている。市場においては、加工油や有機溶剤などの残留成分が酸化劣化して有機酸を生成し、蟻の巣状腐食が発生することが報告されている⁷⁾。また、有機酸を発生する物質（食品など）や、酸化することで有機酸を生成するアルデヒド類やアルコール類を多く発生する物質（接着剤、消毒剤、香料など）が、冷凍空調機器の設置環境に存在することで蟻の巣状腐食が発生することも報告されている⁵⁾。

冷凍空調機器の熱交換器や配管に使われている銅管の材質は、リン脱酸銅が一般的である。したがって、再現試験や対策検証試験に用いられるサンプル銅管の材質もリン脱酸銅が使われている。無酸素銅管に対して蟻の巣状腐食の再現試験を行った事例としては、日本銅センターの報告⁸⁾と宮藤らの報告⁹⁾がある。これらの報告内容から、リン脱酸銅管に比べて無酸素銅管の蟻の巣状腐食成長速度は遅いと考えられる。

本報では、無酸素銅の蟻の巣状腐食に対する耐食性が

リン脱酸銅と比較して優れていることを定量的に示すことを目的とした再現試験の結果を報告する。また、リン脱酸銅と無酸素銅の耐食性に差が現れることについて、腐食生成物の元素分析の結果から考察する。

2. 蟻の巣状腐食再現試験

再現方法は、結露による有機酸付着を実現させ、銅管の外側のみが試験環境に曝露されるように工夫した。

2.1 試験方法

(1) サンプル（外径 9.52 mm、長さ 150 mm、肉厚 300 μm 、化学組成は Table 1 を参照）：リン脱酸銅管（DHP）、無酸素銅管（OFC）。

(2) 前処理：アセトンに浸漬させ、15 分間超音波洗浄。

(3) 腐食液（500 mL）：ギ酸（試薬特級）とイオン交換水を用いて、100 mg/L に調整したギ酸水溶液。

(4) 曝露容器：ポリエチレン製容器（2 L）。

(5) 曝露容器へのサンプル設置（Fig. 1 参照）。

①シリコン栓にサンプル外径に合う穴を空け、サンプルを挿す。端部にはシリコン部材を詰めてテフロンテープでシール。

②曝露容器のふたにサンプル装着用の穴をコルクボーラーなどで作成。

Table 1 Chemical composition of tested copper tubes.

Material	JIS No.	Cu	P
Deoxidized High Phosphorous Copper	C1220	99.97	0.026
Oxygen Free Copper	C1020	99.99	—

* 第 58 回材料と環境討論会（名古屋，2011 年）で一部発表

** 〒661-8661 尼崎市 塚口本町 8-1-1 (8-1-1, Tsukaguchi-Honmachi, Amagasaki, 661-8661 Japan)

③曝露容器内に腐食液を注入。

④曝露容器内に 5 分間酸素ガスを 1 L/min で流して、酸素パージ。

⑤酸素パージ直後に、サンプルを曝露容器にセット。

(6) 曝露条件

温度：313 K 一定（恒温槽内に設置）。ただし、銅管に結露を生じさせる目的で 1 日 2 時間室温放置。

酸素パージ：1 週間ごとに 1 L/min で酸素ガスを 5 分間流入（室温放置時に実施）。

2.2 蟻の巣状腐食発生状態の経時変化評価方法

20 日もしくは 30 日間隔で、下記の方法で断面観察を実施し、発生個数、最大深さ、平均深さを求めた。また、最大深さについては、経時変化をグラフ化した。

①切断方法

サンプルの未曝露部をバイスで固定し、曝露部分の端部より順次 5 mm 間隔で切断した。各曝露日数とも 3 個切り出し、評価断面 n 数を 3 とした。なお、切断にあたっては、サンプルの変形を防止するため、サンプル管内に樹脂製の棒を差し入れた。

②断面観察

- ・切断サンプルを水洗乾燥後、エポキシ樹脂に浸漬し真空脱泡してから硬化させた。
- ・サンプル断面を、湿式研磨により、最終的に鏡面まで仕上げた。
- ・金属顕微鏡により、断面全周の腐食孔の観察写真を撮影した。

Fig. 1 Schematic illustration of the test apparatus.

③個数のカウント

表面開口部から腐食孔の枝分かれが多くとも、開口部が 1 カ所の場合は、単一孔としてカウントした。開口部が表面位置に相当する箇所に分かれていれば、複数の腐食孔が隣接していると判断してカウントした。

④侵食深さの測定

腐食孔が断面でつながってなくても、断面に現れている腐食孔で表面からの垂直深さが最も深い位置を侵食深さとして測定した。

2.3 試験結果

Fig. 2 に曝露期間 50 日のリン脱酸銅管と無酸素銅管の腐食状態断面観察写真を示す。リン脱酸銅は、微細孔を有する蟻の巣状腐食となった。無酸素銅については、細い枝状の腐食孔が伸びず、腐食孔が深くならなかった。各サンプルの曝露期間での腐食孔の数と侵食深さを、Table 2 と Table 3 にまとめた。リン脱酸銅の侵食深さは 20 日間で 200 μm 以上となり、80 日間で、3 カ所の断面何れも管肉厚を貫通していること（サンプル肉厚 300 μm と最大侵食深さが一致）が Table 2 からわかる。無酸素銅については、侵食深さは非常に浅く、曝露日数に対する増加量も小さい。腐食孔の数については、リン脱酸銅に近い増加傾向を示した。

曝露日数と最大侵食深さについて、3 カ所のサンプル切断面から得られる測定最大値の平均をプロットした結果を Fig. 3 に示す（同一曝露条件で行った曝露日数の異なる試験結果も付記）。リン脱酸銅は、サンプル銅管の肉厚が 300 μm であるため、80 日間に至るまでのリン脱

Fig. 2 Cross sectional view of localized corroded area of copper tube in wet atmospheres coexistent with 100 mg/L formic acid for 50 days.

Table 2 The number and the corrosion depth of corroded pores by the cross-sectional ($n=3$) observation on DHP.

Exposure time	20days			50days			80days		
Number	13	30	25	69	82	96	128	143	128
Max., μm	250	140	205	280	270	300	300	300	300
Avg., μm	79	57	74	59	68	73	102	121	109

Table 3 The number and the corrosion depth of corroded pits by the cross-sectional ($n=3$) observation on OFC.

Exposure time	20days			50days			80days		
Number	4	12	8	42	22	20	113	74	137
Max., μm	30	40	30	50	55	40	55	40	65
Avg., μm	26	28	27	30	28	30	36	35	37

Fig. 3 The time variation of the corrosion depth on copper tube in wet atmospheres coexistent with 100 mg/L formic acid.

酸銅のプロットが 300 μm に漸近するラインを形成するが、肉厚がもっと厚ければこのような図にはならず、経過日数に伴って深く進行するプロットとなると考えられる。

今回の曝露試験条件におけるリン脱酸銅と無酸素銅の深さ方向への平均腐食進行速度を、Fig. 3 により比較した。経過日数 30 日間までのプロットと原点とを結ぶ直線式を導出し、その係数を腐食進行速度とした。その結果、本再現試験での蟻の巣状腐食による深さ方向への平均腐食進行速度は、リン脱酸銅で 9.7 $\mu\text{m}/\text{日}$ 、無酸素銅では 1.4 $\mu\text{m}/\text{日}$ となった。

3. 腐食生成物の元素分布分析

リン脱酸銅と無酸素銅の蟻の巣状腐食進行速度に有意な差があることを本再現試験でも確認することができた。両材質の違いは、組成元素のリン有無のみである。したがって、腐食生成物中のリンの検出と分布分析を試みた。

3.1 分析方法

分析したサンプルは、先述と同様の蟻の巣状腐食再現試験を 60 日間実施したリン脱酸銅管と無酸素銅管である。曝露容器から取り出したサンプルを表面に結露水が付着した状態のまま室温で乾燥させた。腐食孔内部から液体がしみ出てくる箇所もあり、完全に乾いたと判断できるまでには、約 1 週間を要した。乾燥させたサンプルは樹脂封止するために糸鋸で切断した。樹脂封止には、エポキシ樹脂（ナガセケムテックス製、主剤：CY230、硬化剤：HY951）を用い、切り出したサンプルを浸漬後、真空脱泡して硬化させた。分析箇所のサンプル断面は、湿式研磨をエメリー紙 #400, #1000, #1500, #2300 の順で行い、最後にダイヤモンドペースト（砥粒径：1 μm ）によるバフ研磨で鏡面に仕上げた。

サンプル断面の元素分布分析を電子線マイクロアナリシス（EPMA）により実施した。対象元素は、リン（P）、酸素（O）、銅（Cu）の 3 元素とした。分析装置は日本電子製 JXA-8100 であり、分析箇所に導電処理（Pt-Pd 蒸着：60 sec）を施した。EPMA の測定条件である電子線の加速電圧は 20 kV、照射電流は 40 nA とした。なお、電子線のビーム径は 1 μm である。EPMA による元素分

Fig. 4 Backscattered electron image (BEI) and distribution of elements by electron probe microanalysis on the corroded pores (DHP).

Fig. 5 Backscattered electron image (BEI) and distribution of elements by electron probe microanalysis on the corroded pits (OFC).

布分析を行った箇所については、反射電子像（BEI）を撮影し、EPMA の結果と対比できるようにした。

3.2 分析結果

リン脱酸銅と無酸素銅の反射電子像（BEI）と元素分布分析（EPMA）結果を、Fig. 4 と Fig. 5 に示す。図の右側に示したカラーバーは、それぞれの元素についての検出量のレベルを表している。黒～青～緑～黄～橙～赤の順に検出量が多くなる。検出量は測定元素の分析領域での存在率に依存するため、カラーバーの最大値と色分け区分の値は、測定元素ごとおよび分析領域ごとに異なる。但し、Fig. 4 と Fig. 5 に関しては比較が行えるよう、同じ測定元素については統一した。Fig. 4, Fig. 5 共に腐食孔内の位置で O が検出され、Cu の検出量が減少していたことから、腐食孔内に銅の酸化物が存在するものと考えられる。P については、サンプル中の P 含有量がリン

Fig. 6 Backscattered electron image (BEI) and distribution of elements by electron probe microanalysis on the round mark corroded pore in Fig. 4.

脱酸素銅でも 0.015~0.040%であるため、検出量が微量である。このため、測定のパックグラウンドノイズがカラーバーの黒~緑の領域にかかる検出レベルを範囲として P の分布を表示した。Fig. 4 (リン脱酸素銅) では、矢印の箇所にも赤色が集中しており、この部位の P が他の部位と比較して検出量が高いことを示している。位置的には微細腐食孔内部に赤点集中部位が散在している傾向である。Fig. 5 (無酸素銅) では、バックグラウンドノイズのレベルしか示されていない。Fig. 4 については、腐食孔内部で P の赤点が集まっている丸囲み箇所を、さらに倍率を上げて EPMA による元素分布分析を行った。

Fig. 6 に、Fig. 4 の丸囲み箇所について、P, O, Cu の元素分布分析結果を示す。電子線のビーム径が 1 μm のため、分布の空間分解能は 1 μm である。反射電子像 (BEI) に示した矢印の先に 0.2~0.3 μm の暗い点が見える。この点を中心とした P の検出量が赤色レベルとなっているため、P の存在が認められる。また、この点と同一箇所の O と Cu については、O は未検出のレベルであり、Cu は検出量が多いレベルとなっている。このため、Cu と P の化合物の存在が示唆される。

Fig. 6 の P の分布において、中央部分に比較的検出量の多い領域 (緑~橙) が見られる。この部分は反射電子像から、腐食孔の内部に位置することがわかる。この分析位置では、O が P と同様に他の領域よりも検出量が多いことを示す色であるのに対し、Cu の検出量は他の領域よりも低いレベルである。したがって、Fig. 6 の中央部分には、P の酸化物が存在していると思われる。また、この酸化物周囲における O と Cu の検出量レベルから腐食孔内壁は銅酸化物膜で覆われていると思われる。

4. 考 察

前章の分析結果から、リン脱酸素銅の蟻の巣状腐食孔内では、P の酸化反応が起きていると考えられる。腐食孔内での P の酸化反応は、下式によると考えられる (P の電位-pH 図¹⁰) で $2.3 < \text{pH} < 7.19$ 。

能登谷ら²⁾⁻⁵⁾によれば、蟻の巣状腐食の腐食孔内壁は亜酸化銅 (Cu_2O) で覆われており、この酸化膜が種々の要因で不連続となり、下地の銅が有機酸イオンや有機酸銅錯体と反応することで腐食が枝分かれ状に進行している。このことは、亜酸化銅皮膜の存在が、腐食の進行を妨げていることを示していると考えられる。P の酸化反応で生成される水素イオン (H^+) は、腐食孔内の pH を下げる働きをすると考えれば、リン脱酸素銅の腐食孔内は無酸素銅と比較して pH は低い傾向となり、亜酸化銅皮膜が損なわれて腐食の進行が加速すると考えられる。

無酸素銅も銅/有機酸系の電位-pH 図⁶⁾で亜酸化銅が溶解する pH となれば、腐食は進行する。本試験条件では、結露水中の有機酸濃度が低いために、銅の酸化反応の対となる酸素の還元反応で生成する水酸化イオン (OH^-) による中和の影響が強く現れて、亜酸化銅が安定的に維持される pH となり、腐食の進行が抑制されたと考えられる。無酸素銅表面での腐食は中和される前の結露水で生じるために、表層部分での腐食孔数の経時的な数の増加がリン脱酸素銅と同じ傾向となったと考えられる。

5. ま と め

蟻の巣状腐食に対する耐食性を、リン脱酸素銅と無酸素銅と比較した。その結果、下記が明らかとなった。

- (1) リン脱酸素銅と比較して無酸素銅の蟻の巣状腐食進行速度は遅いことを再確認した。
- (2) リン脱酸素銅の蟻の巣状腐食断面を EPMA により元素分析した結果、P の酸化物を確認した。
- (3) リン脱酸素銅は含有する P が酸化して腐食孔内で H^+ を生成するため、亜酸化銅沈殿膜が溶解しやすいと考えられる。
- (4) 無酸素銅の耐蟻の巣状腐食性は、亜酸化銅が腐食孔内で安定に存在できる pH が維持されることによると考えられる。

参 考 文 献

- 1) S. Yamauchi, K. Nagata, S. Sato and M. Shimono, Sumitomo Light Metals Tech. Rep., **25**, 1 (1984).
- 2) T. Notoya, T. Hamamoto and K. Kawano, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **37**, 110 (1988).
- 3) T. Notoya, T. Hamamoto and K. Kawano, *Trans. Step into the 90's Conference* (Australia), **25**, 65 (1989).
- 4) T. Notoya, *Bulletin of the Faculty of Engineering*, Hokkaido University, **162**, 45 (1992).
- 5) T. Notoya and K. Kawano, *J. Japan Copper and Brass Res. Assoc.*, **37**, 27 (1998).
- 6) H. Baba and T. Kodama, *Zairyo-to-Kankyo*, **44**, 233 (1995).
- 7) K. Nagata and K. Kawano, Sumitomo Light Metals Tech. Rep., **35**, 28 (1994).
- 8) K. Nagata, *J. Japan Copper and Brass Res. Assoc.*, **31**, 135 (1992).
- 9) M. Miyafuji, R. Ozaki, A. Tsuchiya, T. Kuroda and K. Minamoto, *J. Japan Copper and Brass Res. Assoc.*, **34**, 159 (1995).
- 10) M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solution*, Pergamon Press, p.510 (1966).

(Manuscript received April 2, 2012;
in final form June 23, 2012)

要 旨

冷凍空調機器の銅管に発生する局部腐食に、蟻の巣状腐食がある。原因物質はギ酸や酢酸などの有機酸である。冷凍空調機器の熱交換器および配管に関しては、リン脱酸銅が一般に使用される。このため、リン脱酸銅により蟻の巣状腐食の研究が行われてきた。わずかな例の無酸素銅で行った試験結果があり、リン脱酸銅とは腐食速度が異なっていた。本報告では蟻の巣状腐食に対する耐食性を、リン脱酸銅と無酸素銅で比較した。リン脱酸銅と無酸素銅の耐食性を比較した結果、無酸素銅の腐食速度が遅いことがわかった。リン脱酸銅の腐食断面を EPMA 分析した結果、P が酸化していることがわかった。P は酸化することで H^+ を生成する（例： $P + 4H_2O \rightarrow H_2PO_4^- + 6H^+ + 5e^-$ ）。したがって、P を含有するリン脱酸銅は腐食孔内の pH が低くなりやすい。蟻の巣状腐食は、酸化皮膜（亜酸化銅）の破壊箇所で成長する。pH が低くなれば、亜酸化銅が溶解して、腐食速度が速くなる。このため、リン脱酸銅の蟻の巣状腐食は成長が速いと考えられる。無酸素銅は、pH がリン脱酸銅ほど簡単に低くならないので成長速度が遅くなると考えられる。

キーワード 無酸素銅, リン脱酸銅, 蟻の巣状腐食, 腐食速度, 耐食性, ギ酸, 電子線マイクロアナリシス