低濃度のりんが蟻の巣状腐食の進行に及ぼす影響

伊藤真一^{1)*}, 細木哲郎¹⁾, 渡辺雅人¹⁾,
崩岡久敏¹⁾, 板垣昌幸²⁾

¹⁾ 株式会社コベルコ マテリアル銅管 技術部 研究室

²⁾ 東京理科大学 理工学部 先端化学科

Influence of Low Concentration of Phosphorus on the Progression of Ant's Nest Corrosion

Shinichi Ito^{1)*}, Tetsuro Hosogi¹⁾, Masato Watanabe¹⁾,
Hisatoshi Tsueoka¹⁾ and Masayuki Itagaki²⁾

¹⁾ Research & Development Section, Technical Department, Hatano Plant, Kobelco & Materials Copper Tube, LTD.

²⁾ Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science.

*責任著者(Corresponding Author) 〒257-0015 秦野市平沢 65 (65 Hirasawa, Hadano, 257-0015, Japan)
E-mail: ito.shinichi@gl.kmct.jp

Copper is generally known as a metal which is excellent in workability and resistant to corrosion. Copper tube has been used in a wide range of heat transfer field.

However, when ant's-nest corrosion occurs on copper tube, the progression rate of corrosion is enough fast to penetrate the tube in the early. In recent years, phosphorus which is added to the copper has been found to have an influence on progression of ant's-nest corrosion.

Test of ant's-nest corrosion on various low-phosphorus content in the copper was clarified the influence of low-phosphorus content in copper for ant's-nest corrosion.

Key words : copper tube, ant's nest corrosion, formic acid, phosphorus

1. 緒 言

銅は加工性、耐食性、熱伝導性に優れた金属として知られており、現在では給水・給湯配管／熱交換器を構成する部材として広く使用されている。

ただし、使用環境によって腐食を生じる場合があり、孔食、潰食、応力腐食割れに加え、空調機器の伝熱管においては、当初異常形態腐食と呼ばれ¹⁾、現在では蟻の巣状腐食と呼ばれる腐食がまれに発生することが知られている。

当社で、2013年1月～2015年7月の期間に調査依頼を受けた、冷凍空調機器や配管などで使用された銅管の漏洩原因分類の内訳をFig.1に示す。全体の約80%が腐食による漏洩で占められており、中でも蟻の巣状腐食や応力腐食割れなどの、銅管外面から発生した腐食が原因となった件数が全体の約半数を占めていることがわかる。

蟻の巣状腐食が発生した場合、その進行は早く、かつ目視での発見も困難である。これまでにもそのメカニズムや防食方法について実験的検証が多くなされてお²⁾、添加元素の含有で浸食速度に違いが生じることや³⁾、銅中に含まれるりんが蟻の巣状腐食の進行に影響を及ぼすことが分かってきており、りんを200 ppmや350 ppm含む高りん脱酸銅(C1220)と比較し、無酸素銅(C1020)では蟻の巣状腐食の進行が緩慢となることや、りんを50 ppm含む低りん脱酸銅(C1201)は腐食深さにおいて無酸素銅と

明確な差はないことが、板材を用いた実験から明らかになっている^{4),5)}。一方で低濃度のりんが蟻の巣状腐食の進行に及ぼす影響の解明はいまだ不十分であり、蟻の巣状腐食の進行を抑制する上で、どの程度のりん濃度までであれば許容できるか、より詳細に検討する必要がある。

本研究では、実機を用いて低りん脱酸銅の範囲(40～150 ppm)を中心にりん濃度を変量した銅管を製作し、蟻の巣状腐食の進行速度と低濃度のりんの関係を調査することを目的とした。そして銅管に発生する蟻の巣状腐食と、銅中のりん濃度の影響について調査し、材料開発における今後の課題を明らかにする。

2. 実 験 方 法

供試材はりん濃度を変量したCu-P合金で、外径：φ9.52 mm、肉厚：t0.8 mm、長さ200mmの平滑銅管を製作した。製管方法として、所定のりん濃度に規定したビレットの溶解・鋳造を行った後、熱間押出し、冷間圧延、及び冷間抽伸を経た後に焼鈍を行った。供試材の組成は、りん濃度0.5 ppm以下である無酸素銅(C1020)、りん濃度20 ppm、37 ppmの銅りん合金、りん濃度57 ppm、63 ppm、137 ppmの低りん脱酸銅(C1201)及びりん濃度242 ppmの高りん脱酸銅(C1220)を用いた。試験前にアセトン中で超音波洗浄を施した後、試験に供した。

試験溶液として、ギ酸(特級)とイオン交換水を用い、0.5vol.%に調製したギ酸水溶液500 mlを、容積2 Lのポリエチレン製容器に封入した。供試材の保持方法は、容器中の環境に供試材外表面がおおよそ120mm曝露される

Fig. 1 Leakage cause of copper tubes in refrigerators and air-conditioning units

Fig. 2 Schematic of ant's nest corrosion test

よう宮らの方法⁴⁾を参考にした。Fig.2に、その概略図を示す。容器内部は酸素置換し、40℃、22時間、20℃、2時間のヒートサイクル条件下で保持した。試験開始後10日ごとに供試材を切り出し、供試材一つにつき管端部の切断面、切断面から1mm、2mm研磨した面の合計3断面の断面観察を行った。観察された最大腐食深さから、蟻の巣状腐食の進行に対し低濃度のりんがどのように影響するかを調査した。供試材を切り出した後、残った供試材を容器に戻す際に再び酸素置換を行った。試験期間は最長60日間とした。

3. 実験結果

Fig.3に試験日数と各りん濃度での最大腐食深さの推移を、Fig.4に試験日数60日でのりん濃度と最大腐食深さの関係を示す。

また、Fig.5に、試験日数60日での最大腐食深さ部の断面写真を示す。

60日目の最大腐食深さを比較すると、242 ppm(C1220)の供試材では最大腐食深さ700 μmを超えたのに対し、<0.5 ppm(C1020)から低りん脱酸銅(C1201)と呼ばれる40~137 ppmの範囲のりん濃度の供試材では、最大腐食深さが340~480 μmと、242 ppmと比較して浅い結果と

Fig. 3 Transition of maximum corrosion depth in Ant's Nest Corrosion test in copper each sample with various Phosphorus Content

Fig. 4 Connection between Phosphorus Content in Copper and maximum corrosion depth in ant's nest corrosion.

なった。しかし、137 ppm以下のりん濃度であっても、りん濃度が高くなるにつれて蟻の巣状腐食の腐食深さが深くなる傾向は認められた。

Fig. 5 Cross-sectional view of copper tube sample after 60days in ant's nest corrosion test

4. 考 察

蟻の巣状腐食の発生メカニズムについては、下記の化学反応が報告されている⁶⁾。

アノード側の化学反応

・銅の溶出と銅イオン(I)の発生

・ Cu^+ は直接 H_2O と反応し Cu_2O になり得る。

・溶出した銅イオン(I)とカルボン酸で銅(I)錯体生成

※ X は HCOO^- 若しくは RCOO^- (R はアルキル基)

・銅(I)錯体とカルボン酸で、銅(II)錯体が生成

・銅(II)錯体と銅の反応で、銅(I)錯体が生成

カソード側の化学反応

・酸素の還元反応(中性)

以上のことを踏まえ、今回得られた試験結果より、下記のことを考察した。

蟻の巣状腐食の進行には溶存酸素が必要であり、能登谷らの説で示されるように、酸素の影響が支配的であるならば、蟻の巣状腐食自体はりんの濃度に依存しないこととなる。

事実として、実験ではりんを含まない場合でも蟻の巣状腐食が発生しており、りん濃度<0.5 ppmでも最大で肉厚方向300 μm程度まで腐食孔が進行した。

同時に溶存酸素が支配的であることから、腐食孔の肉厚方向内部への進行は、溶存酸素拡散の影響を受けると考えられている⁶⁾。

ただし、それだけでは今回の試験において、りん濃度によって蟻の巣状腐食の進行に違いが見られたことは説明できない。

近年では、りん脱酸銅に含まれるりんが、蟻の巣状腐食の進行に影響を与えることが報告されており、下記式に示すように、りんの溶出で生じるりん酸によるpH低下が蟻の巣状腐食の進展を助長するとの考えが示されている⁴⁾。

さらに、電気化学的見地から、りんと銅の錯体形成によるメカニズムが世利らにより提案されている⁷⁾。

これらの影響で、銅中のりんは溶存酸素の拡散限界を超えた範囲で、蟻の巣状腐食の肉厚方向への進行を助長すると言われており、今回の調査結果はそれらを支持していると考えられる。

ただし、りん濃度が40~150 ppm未満(C1201)では、りん濃度が上昇するにつれて肉厚方向への腐食深さが増加する傾向にはあったが、242 ppmと比較してその影響は明らかに小さかった。

このことから、銅中のりんは肉厚方向への蟻の巣状腐食の進行に影響を及ぼすが、その影響が顕著であると認められるには少なくとも150 ppm以上のりんが含まれている必要があると考えられる。

5. 結 論

銅中のりん濃度が、蟻の巣状腐食に及ぼす影響を調べるため、C1201として定められるP濃度の範囲40~150ppmを中心に、りん添加量の異なる供試材を用いて蟻の巣状腐食試験を行い、以下の知見が得られた。

- (1) りんの有無にかかわらず、蟻の巣状腐食は溶存酸素が拡散できる範囲までは進行する。
- (2) 銅中に150 ppm以上のりんを含むと、りん酸の作用により蟻の巣状腐食の肉厚方向への腐食の進行は、溶存酸素の拡散できる範囲よりも深くなる。
- (3) りん濃度150 ppm未満であっても、りん濃度が高くなると腐食は肉厚方向へ深くなる傾向にある。

参 考 文 献

- 1) T.Notoya, T.Hamamoto and K.Kawano, *Sumitomo-keikinzoku Gihou*, p.9-14 (1989).
- 2) K.Miya, H.Kawarai and H.Matsuoka, *J.Soc. Mat.Sci., Japan* Vol.42, No.479, pp.917-922.
- 3) M.Miyafuji, R.Ozaki, A.Tsuchiya, T.Kuroda and K.Minamoto, *Journal of JCBRA*, **34**, pp.159-167 (1995).
- 4) K.Miya, *Zairyo-to-Kankyo*, **61**, pp.438-442 (2012).
- 5) S.Ito, T.Hosoki, M.Watanabe and A.Tsuchiya, *Dou-to-Dougoukin*, **55**, p.130 (2016).
- 6) T.Notoya, T.Atsumi, K.Kawano, K.Nagata and G.J.Kelly, *Trends in Electrochemistry and Corrosion at the beginning of 21st century*, p.845-855, Unive. of Barcelona (2004).
- 7) O.Seri, H.Ichimiya and M.Sakai, *Journal of JIC*, **53-1** pp.128-133 (2014).

(Manuscript received July 7, 2017;
in final form October 14, 2017)

要 旨

銅は、加工性に優れ、腐食に強い金属として一般に知られており、空調用銅管をはじめとし、幅広い分野で使用されている。しかし蟻の巣状腐食と呼ばれる腐食がまれに発生して、早期に貫通にまで至ってしまう事例が散見されている。近年では銅に添加されたりんが、蟻の巣状腐食の進行に影響を及ぼすことが判明している。今回、種々の銅中のりん含有量を変量した銅管における蟻の巣の腐食の試験を行い、蟻の巣状腐食に及ぼすりんの影響について明らかにした。

キーワード 銅管, 蟻の巣状腐食, ギ酸, りん