地下水使用環境下での銅管の孔食*

山田 豊**, 河野浩三**, 鈴木 忍**, 渥美哲郎**

** 住友軽金属工業株式会社研究開発センター

Pitting Corrosion of Copper Soft Tubes in Well Water*

Yutaka Yamada**, Kozo Kawano**, Sinobu Suzuki**
and Tetsuro Atsumi**

** Research & Development Center, Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.

Pitting corrosion of copper soft tubes has been experienced in the pass-through plumbing system using well water. Although the morphology of the pitting was similar to type 1 pitting corrosion of copper tubes, the quality of well water was different from those in plumbing system. The factor of the pitting corrosion has been investigated by field test in actual plumbing system. The free carbon dioxide in well water was 17 to 20 ppm. The presence of both carbon film on the copper tubes and free carbon dioxide in well water caused the pitting corrosion. The pitting corrosion of copper tubes occurred under the presence of both residual ferr carbon more than 5mg/m² and free carbon dioxide more than 15 ppm.

Key words: pitting corrosion, soft copper tubes, pass-through plumbing system, well water, free carbon dioxide, carbon film

1. 緒 言

わが国において、一過式給水・給湯配管用の軟質銅管および給湯器用熱交換器銅管に欧米で言われている I 型孔食に類似した孔食を経験することがある。その特徴は地下水を扱う給水・給湯配管に生じ、孔食部の上に塩基性炭酸銅 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ からなる緑青色の盛り上がりを生じ、孔食内部に軟らかい亜酸化銅 $[\text{Cu}_2\text{O}]$ および塩化第一銅 $[\text{CuCl}]$ を含み、また孔食の間口が広いことである^{1), 2)}。

欧米で言われている I 型孔食に関し、調査・研究がなされ、次のことが示されている。孔食を生じる水には特徴があり、Lucey により水質分析値から孔食発生傾向を求める方法が考案され³⁾、Lyman らは低 pH で遊離炭酸の多い水の中で生じやすいと指摘している⁴⁾。欧州では銅管製管時の潤滑油の焼き付きで銅管内面に生成するカーボン皮膜が I 型孔食の発生に関与しているとの考えが一般的であり、Cornwell らはカーボン皮膜が存在すると電位が上昇し、臨界電位 170 mV vs. SCE を越

えて孔食が発生することを実験的に示している⁵⁾。一方、わが国の場合、浜元らが孔食事例を調査し、水の pH がやや低く、遊離炭酸濃度が 20 ppm 以上の地下水で生じやすいことを報告している²⁾。水質的には硬度はそれほど高くなく、欧州の定説と異なる使用環境で孔食（以後、わが国での孔食を I' 型孔食と記す）が発生している。

I' 型孔食に関する報告は浜元らの事例調査の報告のみで、他に見あたらない。しかし、この事例調査においても、I' 型孔食の発生に遊離炭酸が関係するとの指摘のみであり、I' 型孔食発生有無の地下水の比較検討ならびに孔食発生因子について明らかにされていない。

本研究では、全国の I' 型孔食が発生した水質の調査をおこなうとともに、I' 型孔食の発生要因について銅管内表面のカーボン皮膜と水中の遊離炭酸に着目して、孔食が発生している実使用環境にて調べた。

2. 水質調査および実験方法

2.1 水質調査

水質調査は I' 型孔食が原因で銅管あるいは給湯器用熱交換器銅管に漏洩事故が生じた全国 24 箇所より地下水を採水し、水質分析をおこなった。更に、I' 型孔食

* 第 45 回材料と環境討論会（金沢，1998 年）で発表

** 〒455-8670 名古屋市港区千早 3-1-12 (3-1-12, Chitose, Minato-ku, Nagoya, 455-8670 Japan)

発生有無と地下水の関係を調査すべく、岐阜地区で I' 型孔食が発生した 4 箇所の地下水および I' 型孔食が経験されていない 6 箇所の地下水を採水し、水質分析をおこなった。分析は JIS K0101 工業用水試験法に準拠し、おこなった。また、一部、イオンクロマトグラフ法も用いた。

2.2 実験方法

2.2.1 供試管

外径 15.88 mm×肉厚 0.71 mm×長さ 500 mm の JIS H3300 C1220 リン脱酸銅軟質管（以後、銅管と記す）を用い、管内平均残留 C 量が No.1 管；0 mg/m²、No.2 管；5 mg/m² および No.3 管；10 mg/m² とした 3 種を供試管とした。供試管は抽伸油の使用量を変えて作製した外径 15.88 mm×肉厚 0.71 mm×長さ 100 m のレベルワウンドに巻き上げられた硬質銅管を使用し、管内窒素雰囲気、温度 823K で軟化焼鈍してカーボン皮膜を管内面に生成させて作製した。また、No.1 管には、以下に示す管内残留 C 量測定後の銅管を用いた。管内残留 C 量は管内表面に付着したカーボン皮膜を定量的に示したものであり、その量は管内の残油を有機溶剤で洗浄除去した後、硝酸と塩酸の混酸溶液で管内面を溶解させて付着 C を捕集し、赤外線吸収法により測定した⁶⁾。

2.2.2 試験条件

試験は I' 型孔食による漏洩が生じた集合住宅の一過式配管系統にバイパス配管を設け、これに供試管を配管し、年間を通じ水温が 287K~290K である地下水を管内に通水しておこなった。一過式配管であることから、水の流動状態は使用時に水が流れ、使用時以外は水が停滞する。また、本集合住宅における 1 日当たりの地下水使用量は 12~14 t/日（380~460 l/戸）であった。Table 1 に地下水の水質分析結果を示す。地下水は年間を通じ、遊離炭酸が 17~20 ppm であった。水質は本試験期間内に 3 回測定をおこなった。遊離炭酸の影響を調べるため、この地下水を次の 2 条件で供試管内に 14 カ月間通水した。また、最大腐食深さは銅管内表面スケール除去後、実態顕微鏡を用いて測定した。

- (1) 試験 1：遊離炭酸が 17~20 ppm の地下水を直接通水
- (2) 試験 2：試験 1 の地下水を散水しながら給水タンクに貯水し、遊離炭酸を 10~12 ppm に低減後、通水

3. 水質調査結果および実験結果

3.1 水質調査結果

I' 型孔食による漏洩事故が生じた全国 24 箇所の地下水の水質分析結果を Fig. 1 に、岐阜地区での I' 型孔食

Table 1 Typical analysis of test water.

pH	6.8~6.9
Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	183~188
Total hardness (CaCO_3 ppm)	85~91
Ca hardness (CaCO_3 ppm)	68~72
M alkalinity (CaCO_3 ppm)	67~74
HCO_3^- (ppm)	82~90
SO_4^{2-} (ppm)	13~14
Cl^- (ppm)	4~6
SiO_2 (ppm)	17~18
Free carbon dioxide (ppm)	17~20

による漏洩事故発生有無別の水質分析結果を Fig. 2 に示す。全国 24 箇所の水質分析結果は pH6.0~7.2、導電率 60~695 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、全硬度 18~310 CaCO_3 ppm、Ca 硬度 7~64 CaCO_3 ppm、M アルカリ度 9~180 CaCO_3 ppm、 HCO_3^- 11~220 ppm、 SO_4^{2-} 1~53 ppm、 Cl^- 4~56 ppm、 SiO_2 9~50 ppm および遊離炭酸濃度 15~50 ppm であった。一方、岐阜地区の地下水は漏洩発生有の場合、pH 6.3~7.0、導電率 180~210 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、全硬度 80~100 CaCO_3 ppm、Ca 硬度 60~74 CaCO_3 ppm、M アルカリ度 51~79 CaCO_3 ppm、 HCO_3^- 62~96 ppm、 SO_4^{2-} 11~14 ppm、 Cl^- 4~9 ppm、 SiO_2 17~19 ppm および遊離炭酸濃度 15~46 ppm であり、漏洩発生無の場合、pH 6.5~7.4、導電率 100~200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、全硬度 30~70 CaCO_3 ppm、Ca 硬度 20~40 ppm、M アルカリ度 20~49 CaCO_3 ppm、 HCO_3^- 24~60 ppm、 SO_4^{2-} 5~8 ppm、 Cl^- 2~4 ppm、 SiO_2 14~23 ppm および遊離炭酸濃度 3~13 ppm であった。

3.2 通水試験結果

試験 1 における各試験期間通水後の供試管の内面および断面状況を Fig. 3 に示し、試験 2 について Fig. 4 に示した。また、I' 型孔食の特徴として、孔食部の間口が広い^{1), 7), 8)}、すり鉢状を示す孔食底部近傍の断面状況を示した。試験 1 において、試験開始から 4 カ月後ではいずれの供試管も管内面に比較的硬質で粗な緑青色スケールが散在している程度であった。試験期間が 11 カ月になると、No.3 管に緑青色マウンドの形成と孔食の発生が認められ、漏洩に至っていた。No.1 および

Fig.1 Water analysis in which copper tubes were attacked by pitting corrosion in Japan.

A1~A3; Chiba, A4 A5; Ibaragi, A6; Gunma, A7; Shizuoka, A8~A11; Gifu, A12; Mie, A13; Kyoto, A14~A17; Ishikawa, A18 A19; Kochi, A20; Tokushima, A21; Kagawa, A22; Fukuoka, A23; Nagasaki, A24; Kagoshima

No.2 管については、管内全面に緑青色スケールが密に生成していたが、孔食の発生は見られなかった。この状況は試験開始 14 カ月後でもほとんど変わらなかった。

一方、試験 2 ではいずれの供試管も同様な状況で、管内面は亜酸化銅の皮膜が生成した茶褐色の表面を呈していた。そして、試験開始 4 カ月および 11 カ月後では緑青色スケールの生成は全くみられず、試験開始 14 カ月後で容易に除去できる軟質の緑青色スケールが点在して見られた。I' 型孔食は全面緑青色スケールが生成し、

Fig.2 Water analysis of leakage accident yes or no by pitting corrosion in Gifu Prefecture.

Leakage accident Yes:

S1 S2; Gifu city Kawabe, S3; Gifu city Goudo, S4; Motosu distric Kitagata

Leakage accident No:

S5; Gifu city Nagarasakurai, S6; Gifu city Nisikimachi, S7 S8; Motosu district Hozumi, S9; Motosu district Anpachi, S10; Motosu district Sunan

そこにマウンドが点在して、マウンド部の下で孔食が進行するのが特徴である^{1), 7), 8)}。14 カ月後の状況は I' 型孔食の特徴とは異なっており、この状況は全面腐食の進行途中と考えている。しかし、この結果も新しい知見で

Fig.3 Surface appearance and cross section of copper tubes tested for 4, 11 and 14 months in Test 1.

Fig.4 Surface appearance and cross section of copper tubes tested for 4, 11 and 14 months in Test 2.

Fig.5 Variation of maximum pit depth of test tubes with time in Test 1 and Test 2.

あり、今後の検討課題と考える。試験後に観察された緑青色スケールはX線回折ですべて塩基性炭酸銅と同定された。

Fig. 5 に試験 1 と試験 2 の最大腐食深さの経時変化を示す。最大腐食深さの経時変化は試験 1 の No.3 管が顕著で、試験開始 4 カ月後で 0.1 mm 以下であったものが、試験開始 11 カ月後に最大腐食深さ 0.71 mm と管肉厚を貫通していた。これを除く、試験 1 と試験 2 の供試管は試験開始 14 カ月後でも、0.1 mm 以下であった。

4. 考 察

4.1 孔食発生水質

Fig. 6 に Fig. 1 および Fig. 2 の平均値をまとめた結果を示す。全国 24 箇所の地下水と岐阜地区漏洩発生有の地下水の平均値はほぼ同値を示し、岐阜地区漏洩発生無の地下水と比較すると、孔食が発生した水質の特徴としては、遊離炭酸濃度が 25~27 ppm と漏洩発生無の 7 ppm の約 3~4 倍多いことのほか、Ca 硬度、M アルカリ度および HCO_3^- が漏洩発生無の約 2 倍多いことであった。更に、Fig. 7 に I' 型孔食発生有無と地下水の pH および遊離炭酸との関係を示す。I' 型孔食は水の pH によらず遊離炭酸 15 ppm 以上で発生し、それ未満では発生しておらず、孔食が発生する遊離炭酸の下限値は 15 ppm と考えられた。

4.2 孔食発生に及ぼす残留 C 量と遊離炭酸濃度

通水試験開始 14 カ月後の試験 1 および試験 2 の結果を管内残留 C 量と最大腐食深さの関係で整理し、Fig. 8 に示した。遊離炭酸濃度が 17~20 ppm の試験 1 では残留 C 量が 5 mg/m^2 までは最大腐食深さが 0.1 mm 以下、残留 C 量が 10 mg/m^2 では最大腐食深さが 0.71

Fig.6 Average of water analysis data indicated in both Fig.1 and Fig.2.

Ave.1; Leakage accident Yes (Whole area), Ave. 2; Leakage accident Yes (Gifu Prefecture), Ave. 3; Leakage accident No (Gifu Prefecture)

Fig.7 Tendency leakage accident by pitting corrosion under the relation between pH and free carbon dioxide of the well water.

mm 以上であった。一方、遊離炭酸濃度が 10~12 ppm の試験 2 では、いずれの残留 C 量でも最大腐食深さが 0.1 mm 以下であった。銅管の残留 C 量が 10 mg/m^2 で遊離炭酸濃度が 17~20 ppm の場合にのみ I' 型孔食が発生していることから、I' 型孔食は地下水の遊離炭酸濃度と銅管の残留 C 量、すなわちカーボン皮膜との相乗作用により発生し、I' 型孔食が発生する残留 C 量

Fig.8 Relationship between maximum pit depth and residual free carbon of copper tubes tested for 14 months in Test 1 and Test 2.

の下限値は5~10 mg/m²の範囲に存在するものと考えられた。更に、通水試験結果は水質調査で得られたI'型孔食発生の変離炭酸濃度下限値15 ppmを支持するものであった。

4.3 孔食発生

4.1で述べたようにI'型孔食は地下水の変離炭酸濃度とカーボン皮膜との相乗作用により発生するものと考えられた。ここで、孔食発生について考察すべく、改めて通水試験と水質調査結果を整理し、Table 2に示した。変離炭酸濃度と銅管の残留C量の関係において、変離炭酸濃度15 ppm未満では残留C量によらず、管内面は茶褐色の表面、すなわち亜酸化銅の皮膜が生成し、緑青の生成および孔食の発生がみられない(以後、Corrosion 1と呼ぶ)。変離炭酸濃度15 ppm以上では残留C量5 mg/m²以下で管内面全体に硬質な緑青の生成はみられるが、孔食の発生がみられず(以後、Corrosion 2と呼ぶ)、残留C量10 mg/m²で緑青の生成と孔食の発生がみられる(以後、Corrosion 3と呼ぶ)。このように変離炭酸と残留Cの関係で大きく3つの腐食状況に分類することができる。そして、管内に地下水が通水された時の腐食反応としては(1)~(3)式が考えられ、カーボン皮膜部がカソード、銅露出部がアノードとなる⁶⁾。銅の場合、カソード反応は(3)式に限られる。

また、カーボン皮膜は銅管表面に不均一に生成し⁶⁾、著しく自然電位を上昇させ、孔食発生を容易にすることも知られている^{5), 6)}。Corrosion 1の場合、腐食状況から(1)式のアノード反応にとどまり、変離炭酸濃度15

Table 2 Relationship between free carbon dioxide and residual free carbon on the corrosion.

		residual free carbon(mg/m ²)		
		0	5	10
free carbon dioxide	<15ppm	Corrosion 1 (copper oxide)		
	≥15ppm	Corrosion 2 (non-pitting, general patina scale)		Corrosion 3 (pitting)

ppm未満では、残留C量が多くとも変離炭酸は腐食反応に大きな影響を及ぼさないものと考えられた。一方、変離炭酸濃度15 ppm以上のCorrosion 2およびCorrosion 3の場合、(1)式に変離炭酸の影響である(2)式の反応が加わって管内面に緑青が生成するものと考えられ、特にCorrosion 3ではカーボン皮膜で覆われる面積が広いため、銅露出部のアノード面積が減少し、孔食が発生したものと考えられた。また、孔食の進行については孔食内部に塩化銅を有するという特徴から、塩素イオンの影響によるところが大きいものと考えられる¹⁾。その濃度について明らかにされた報告はなく、本研究で水中の変離炭酸と銅管表面のカーボン皮膜の相乗作用により発生することを明らかにしたとともに、漏洩事故例の水質調査により水中の塩素イオン濃度が1 ppmの低濃度でも孔食が進行することがわかった。

このように孔食の発生に対し、水中の変離炭酸と銅管表面のカーボン皮膜の影響が大きいことを示した。この結果を踏まえ、孔食対策として、変離炭酸濃度を15 ppm未満に低減し、銅管の残留C量を5 mg/m²以下とすることを提案する。材料面では内面Sn被覆銅管が有効である⁸⁾。今後の課題として、孔食発生に及ぼす変離炭酸濃度と残留C量の関係の詳細なマップ図を作成することである。

5. 結 論

地下水が利用される一過式配管システムで使用される給水・給湯用銅管および給湯器用熱交換器銅管に発生する孔食について検討し、以下のような結果を得た。

(1) 孔食が発生した水質は変離炭酸が多いほか、Ca硬度、Mアルカリ度およびHCO₃⁻が多いことが特徴であった。そして、I'型孔食は変離炭酸15 ppm以上で発生するものと考えられた。

(2) 通水試験において、銅管の残留C量が10 mg/m²で変離炭酸が17~20 ppmの場合のみに孔食が発生した。変離炭酸が同値でも残留C量が5 mg/m²以下の場合、あるいは変離炭酸が10~12 ppmで残留C

量が0~10 mg/m²の場合には孔食は発生しなかった。

(3) I'型孔食は地下水の遊離炭酸濃度と銅管の残留C量, すなわちカーボン皮膜との相乗作用により発生するものと考えられた。

(4) 孔食対策として, 遊離炭酸濃度を15 ppm未満に低減し, 銅管の残留C量を5 mg/m²以下とすることを提案する。材料面では内面Sn被覆銅管が有効である。

謝 辞

本研究の遂行にあたり, 多大な協力を頂いた(有)長谷川住建設備, 長谷川和彦氏に心より感謝申し上げます。

(Manuscript received May 13, 1999;
in final form August 3, 1999)

参 考 文 献

- 1) H. S. Campbell: BNF Miscellaneous Publication, No.574 (1972).
- 2) 浜元隆夫, 渥美哲郎, 河野浩三: 伸銅技術研究会誌, **2**, 101 (1990).
- 3) V. F. Lucey: BNF Research Report, No.A 1838 (1972).
- 4) W. S. Lyman & A. Cohen: Pro. Int. Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building, P16-17, Tokyo (1972).
- 5) F. J. Cornwell, G. Wildsmith & P. T. Gilbert: "Galvanic and Pitting Corrosion", ASTM STP-576, 155 (1972).
- 6) 山田 豊, 森 明久, 畑中隆一, 渥美哲郎, 中尾信之: 材料と環境, **47**, 723 (1990).
- 7) 山内重徳, 河野浩三, 山田 豊: 第1回技術セミナー, p.87-99, 腐食防食協会 (1992).
- 8) 山田 豊: 第16回技術セミナー, p.31-40, 腐食防食協会 (1998).