冷温水用銅管における I 型孔食の発生*

祖父江和治**, 馬飼野信一**, 川口明廣**, 曾我雅康**,
降屋幹男**, 中島博志***, 山田 豊†, 今井八郎††

** 神奈川県産業技術総合研究所

*** 鹿島建設株式会社

† 住友軽金属工業株式会社研究開発センター

†† 芝浦工業大学工学部

Initiation Process of Type I Pitting Corrosion on Copper Water-Tubes*

Kazuharu Sobue**, Shin'ichi Magaino**, Akihiro Kawaguchi**, Masayasu Soga**,
Mikio Furuya**, Hiroshi Nakajima***, Yutaka Yamada† and Hachiro Imai††

** Kanagawa Industrial Technology Research Institute

*** Kajima Co., Ltd.

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

†† Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology

Copper tubes have been widely used for water supply and heat exchangers. In such systems copper tubes often suffer from type I pitting-corrosion. A mechanism of the type I pitting-corrosion on copper tubing has been presented, but a initiation mechanism of the pitting corrosion is still unknown. In this paper we aimed to clarify the initiation mechanism of the pitting corrosion.

Copper-tube specimens were immersed in a circulating solution. The solution had been used for heat exchangers at a Japanese factory where the water leakage occurred by the pitting corrosion on copper tubes. The solution contained tiny precipitates resulted from corrosion of galvanized steel pipe. During the immersion test changes in the surface state of a copper tube was analyzed by *in situ* RAMAN (*in situ* Raman Spectroscopy), SEM (Scanning Electron Microscope), EPMA (Electron Probe Microanalysis), AES (Auger Electron Spectroscopy) and XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

The pitting corrosion was observed only in the test solution which had been used for heat exchangers. It was considered that Cu_2O film on the copper-tube surface became less stable on which the tiny precipitates deposited, and that Cu_2O film could not protect the copper-tube surface. It will be the cause why the type I pitting-corrosion occurred.

Key words: copper tube, pitting corrosion, circulating solution, water supply, Raman spectroscopy

1. 緒 言

銅管は耐食性, 加工性, 熱伝導性などにおいて優れた性質を有しているため, 淡水を扱う熱交換器や給排水用の配管材料として広く利用されている。しかし, 最近, 空調機器であるファンコイルユニット (FCU) やエアハンドリングユニット (AHU) に使用されている銅管に孔食が発生し, 管内を循環する冷温水が漏洩する事故が数多く発生している。銅管の孔食は, 孔食上部を構成する腐食生成物の成分により I 型 (Type I) と II 型 (Type II) に分類されている¹⁾。I 型孔食は, 主に硬

* 材料と環境 '97 (東京, 1997 年) および第 44 回材料と環境討論会 (仙台, 1997 年) で発表

** 〒243-0435 海老名市下今泉 705-1 (705-1, Shimo-imaizumi, Ebina, 243-0435 Japan)

*** 〒107-8502 東京都港区赤坂 6-5-30 (5-30, Akasaka 6-chome, Minato-ku, Tokyo, 107-8502 Japan)

† 〒455-8670 名古屋市港区千年 3-1-12 (1-12, Chitose 3-chome, Minato-ku, Nagoya, 455-8670 Japan)

†† 〒108-8548 東京都港区芝浦 3-9-14 (9-14, Shibaura 3-chome, Minato-ku, Tokyo, 108-8548 Japan)

水を扱う給水用銅管に生じ、孔食上部に塩基性炭酸銅を主成分とした腐食生成物が存在する。一方、Ⅱ型孔食は、主に軟水を扱う給湯用銅管に生じ、孔食上部に塩基性硫酸銅を主成分とする腐食生成物が存在する。FCU、AHUに発生する孔食は、その形態の特徴が給水用銅管に生ずるⅠ型孔食に類似しており、開放型蓄熱槽の冷温水を亜鉛めっき鋼管等を経て循環させ銅管部で熱交換を行うような配管系でとくに発生事例が多い。事故例の中では、竣工後10年以上問題なく使用されてきたユニットにⅠ型孔食による漏洩事故が発生したため、新しいユニットを再設置したが、それまで使用していた冷温水を継続して使用したため、再設置後、わずか数カ月で事故が再発したという深刻な例もある。このⅠ型孔食発生の第一要因として、銅管内面を覆っている炭素質皮膜が挙げられており、皮膜が有効なカソードとして働く²⁾などの報告がされている。この炭素質皮膜は銅管製造に伴って生成するものである。すなわち、銅管を引き抜く際に使用した潤滑油が引き抜き後も管内面に残存し、この潤滑油が焼鈍の工程で管内面に焼き付いて生成する。以上のように、Ⅰ型孔食の発生は、銅管の表面状態と冷温水の水質に大きく依存することは経験的にも明らかであるが、材料的因子、環境的因子がともに明確化されているとはいえず、未知の部分も多い。一方、Ⅰ型孔食の成長機構についてはLucey³⁾により提案されているものの、孔食に至るまでの経緯については十分な検討がなされていない。これは、事故の検証や銅管を用いた通常の実験では、銅管内面の変化を連続的に直接観察することができないことが一因であると思われる。そこで、本研究では、実環境を模擬したループ試験を銅管の内面が直接観察できる状態でいき、その表面状態の経時変化を*in situ*顕微レーザーラマン分光装置(*in situ* RAMAN)、走査型電子顕微鏡(SEM)、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)、オージェ電子分光装置(AES)およびX線光電子分光装置(XPS)により追跡し、Ⅰ型孔食の成長機構について検討した。

2. 実験方法

2.1 ループ試験

試験片としてAHUに使用されているJIS H-3300 C-1220に規定する高リン脱酸銅管(Cu $\geq$ 99.90 wt%, P=0.015~0.04 wt%)を使用した。このリン脱酸銅管を縦割りに4分割した切片を使用してFig. 1(a)に示す試験片aと(b)に示す試験片bの2種類を作製した。試験片aは実験系外で分析を行う*ex situ*測定用であり、銅管内面を傷つけないように外面を木づちで軽くたたき、おおむね平らにして作製した。試験片bは主に実験系内で分析を行う*in situ*測定用であり、2カ所の

Fig.1 Dimensions of the copper specimens: (a) for *ex situ* analysis and (b) for *in situ* analysis.

穴を設けた塩化ビニル板に銅管切片を接着して作製した。試験片a、bともに試験面以外の外面および端部はエポキシ樹脂で被覆した。試験液には、実際にⅠ型孔食による事故が発生した某工場内の蓄熱槽水(工場内の上水、以下、試験液A)と比較のために神奈川県海老名市上水(以下、試験液B)をそれぞれ10 dm³使用した。Table 1に各試験液の水質分析結果を示す。試験液Aは開放型蓄熱槽、亜鉛めっき鋼管、AHU等で構成される配管系内を冷温水として循環していたため、配管系内の非溶解成分として微粒子状の沈殿物を含んでいる。この沈殿物からは、亜鉛めっき鋼管の腐食により生成したもののと思われるZn₄SiO₇(OH)₂・H₂OおよびFe酸化物等がX線回折により同定されている。各試験片をFig. 2に示すように内径15 mm、長さ30 cmの透明なアクリル樹脂管にそれぞれ複数挿入し、ポリタンク内の試験液を送液ポンプで循環させ、試験液A、Bの2系統でループ試験を行った。これにより、新しいAHUを設置し、冷温水は交換せず継続的に使用する場面と、新しいAHUおよび新しい冷温水を使用開始する場面を模擬した。その際、工場の運転条件にならって試験液の流速を0.12 m・s⁻¹に、ヒーター、温度センサーおよび温

Table 1 Chemical composition of test solutions.

		solution A	solution B
pH		7.9	7.7
conductivity	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	149	172
total hardness*	$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	47	61.4
Ca hardness*	$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	41.5	45.0
alkalinity*	$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	66.0	48.5
HCO ₃ ⁻	$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	80.5	59.2
SO ₄ ²⁻	$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	7	19
Cl ⁻	$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	6	11
SiO ₂	$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	2.5	21.4
Zn	$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	226.4	<0.03
Fe	$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	114.7	<0.05

*as CaCO₃

Fig.2 Experimental setup.

度コントローラーにて試験液の温度を 38°C になるように制御した。なお、ポリタンク内を、ガラス管を通じて大気解放状態とすることにより開放型蓄熱槽を模擬した。ループ試験開始から 130 日後までは、終日、循環と温度保持を行ったが、孔食が認められなかったため、それ以降は休日と夜間に循環と温度保持を停止する間欠運転を行った。間欠運転を行った理由は、間欠運転を実施している現場での孔食発生事例が連続運転のそれより多い傾向があることによる。

2.2 分析装置

ループ試験中、適時、試験片 a および b を循環系から取り出し各種分析を行った。試験片 a については SEM(株式会社トプコン製, DS-130) および AES (アルバック・ファイ株式会社製, SAM670xi) による観察および分析を行った。試験片 b については、ループ試験に使用している試験液と同種の試験液中で RAMAN (日本分光株式会社製, NR-1800) による表面分析 (*in situ* RAMAN 分析) を行い、分析終了後、循環系内に再装着した。ループ試験終了後、試験片 b を EPMA (島津株式会社製, EPMA8705) および XPS (アルバック・ファイ株式会社製, ESCA-5500MC) により分析した。

2.3 *in situ* RAMAN 分析

RAMAN 分光法は、物質にレーザー等を照射した際、得られる RAMAN 散乱光を観測することにより表面分析を行う手法である⁴⁾。したがって、試料がレーザー照射に対して損傷を受けなければ、反応中にその場 (*in situ*) 観察を行うことが可能である。本研究では、この特徴を活かし、試験片取り扱いの際、空気による乾燥の影響を防ぐために、Fig. 3 に示すような分析時の

Fig.3 Schematic diagram of the apparatus for *in situ* RAMAN analysis.

み使用する浸せき容器を作製して、試験液中において試験片表面の *in situ* RAMAN 分析を行った。浸せき容器は、直径の異なる 2 種類のシャーレ (内径 65 mm, 高さ 15 mm と内径 85 mm, 高さ 15 mm), 塩化ビニル製のスパーサー (50×30×6 mm) および試験片固定用のガラス棒 (φ 3 mm, 突出高さ 6 mm) で構成されている。ガラス棒を試験片 b の塩化ビニル板に設けた穴にはめ込むことにより、径の小さいシャーレ内に試験片を固定することができる。なお、径の小さいシャーレの外壁面と径の大きいシャーレの内壁面および底面とで構成される環状の空間 (環状部) は、径の小さいシャーレ内から試験液があふれた際の液貯めの役割を果たしている。実際の分析手順を次に示す。まず、ループ試験に使用している試験液と同種・同温度の試験液で満たした大型のプラスチック容器中において、試験片 b を大気に接触させずにアクリル樹脂管から浸せき容器に移動・装着した。次に、浸せき容器を RAMAN の X-Y-θ ステージに装着し、スライドガラス、試験液越しに試験片 b に対して Ar イオンレーザー (波長 514.5 nm, 電力 100 mW, ビーム径約 10 および 2 μm) を照射し分析した。分析終了後は、これとは逆の手順で試験片 b を再びアクリル樹脂管に移動させ、ループ試験を再開した。なお RAMAN は光学系の調整状態でピーク波数および強度が変動するため、Si 単結晶を基準として規格化した。ループ試験中、試験片 b について、以上のような手順を数回行い、表面状態の経時変化の追跡と分析を行った。この測定法は分析時に一時的に試験片を実験系外に取り出しているため厳密には *in situ* 分析とは言えないが、全浸せき時間に対して分析に要する時間はわずかであるのでこの影響は小さいものと考えた。

Fig. 4 SEM micrographs of the copper specimens: (a) in the solution A after 7 days immersion, (b) in the solution A after 244 days and (c) in the solution B after 244 days.

3. 実験結果および考察

3.1 ループ試験

ループ試験開始から数日後、すべての試験片が酸化物皮膜生成により金属光沢を失い茶色く変色していることが確認され、とくに試験液 A 中における試験片の変色の程度が激しかった。7 日後の SEM 観察の際には、Fig. 4 (a) に示すように、試験液 A 中に浸せきした試験片 a の表面上に直径約 $3\mu\text{m}$ 以下の微粒子が沈着していることが確認された。この微粒子を AES 分析したところ、Fig. 5 (b) に示すように、Zn, Si, Fe, O 等が検出された。また、この微粒子の AES スペクトルは、Fig. 5 (c) に示す試験液 A 中の微粒子のスペクトルとほぼ同様の傾向を示した。これより、試験液 A 中の微粒子である $\text{Zn}_4\text{SiO}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および Fe 酸化物が試験片 a の表面上に沈着していたものと推察される。なお、試験液 A 中の微粒子からのみ Al が検出されているが、

Fig. 5 AES spectra of (a) the corrosion free area on the copper specimen in the solution A after 7 days immersion, (b) the particle deposited on the copper specimen in the solution A after 7 days immersion and (c) the precipitate obtained from the solution A before the loop experiment. The precipitate was analyzed on an aluminum foil.

これは、Al 箔上において分析を行ったためである。その後、連続運転を行っていた 130 日後までは試験片表面の変色の程度がさらに激しくなりはしたが、いずれの試験片においても孔食は認められなかった。ループ試験開始から 244 日後（間欠運転開始から 114 日後）の試験片 a の SEM 写真を Fig. 4 (b) および (c) に示す。試験液 B 中と比較して試験液 A 中では銅管表面が激しく侵食されていた。そして、Fig. 6 (b) および (c) に示すように、ループ試験開始から 445 日後（間欠運転開始から 315 日後）に、試験液 A 中のみにて、緑青色の腐食生成物が試験片 b 上に局部的に確認された。この腐食生成物は微細な粒子が連続的につながった形状をしていた。466 日後（間欠運転開始から 336 日後）には、この微細な粒子（微細部）の近傍に、比較的大きな粒子（粗大部）が生成し、粗大部は微細部より濃い緑青色を呈していた。ループ試験を行った環境から考えて、これらの腐食生成物はほぼ I 型孔食のマウンド部と思われるが、II 型孔食の可能性を否定することができないため、ここで、ループ試験を終了させ、試験片を大気中に取り出して検証を行った。Table 2 に微細部と粗大部で構成される腐食生成物全体と腐食生成物の存在しない自由表面の EPMA 分析結果を示す。腐食生成物から S が検出されていないことから、II 型孔食のマウンド部にみられる塩基性硫酸銅は生成していないといえる。また、腐食生成物は自由表面と比較して O を多く含んでいることから、この腐食生成物は塩基性炭酸銅を主成分とする I 型孔食のマウンド部であると推定された。Fig. 6 (e) にマウンド断面の顕微鏡写真を示す。マウンド下部は間口と比較して浅く侵食されており I 型孔食に典型的な形状をしていた。Fig. 7 に微細部、粗大部の XPS 広域エネルギーสキャンスペクトルを示す。微細部、粗大部ともに 930 eV より高エネルギー側に、Cu(II) 化合物に帰属される 4 本の Cu 2p ピークがみられたこと、また、C が検出されていることから、これらの緑青色の腐食生成物は、塩基

Fig.6 Optical micrographs of the copper specimens: (a) in the solution B after 445 days immersion, (b, c) in the solution A after 445 days, (d) in the solution A after 466 days and (e) cross section of the corrosion product grown in the solution A after 466 days.

Table 2 EPMA analysis of the copper-specimen surface in the solution A (wt%).

element	C	O	Si	P	S	Cl	Ca	Fe	Cu	Zn
corrosion product	1.3	31.8	0.7	0.2	—	—	—	0.6	65.3	0.3
corrosion free area	2.0	6.6	1.3	0.3	—	0.1	—	—	89.8	—

Fig.7 XPS spectra of the corrosion products grown in the solution A on the copper specimen.

性炭酸銅を主成分としていと考えられる。

3.2 *in situ* RAMAN 分析

Fig. 8 にループ試験前の銅管内面の RAMAN スペクトルを示す。なお、比較のために各種炭素同位体のスペクトルもあわせて示す。1400 cm^{-1} 付近および 1600 cm^{-1} 付近に銅管内面上の炭素質皮膜によるブロードなピークがみられた。ここで、炭素質皮膜の分布を調べるために、ループ試験前および試験中に試験片 (b) の長手方向にレーザービームを照射・スキャンさせ *in situ* RAMAN 分析を行った。各測定時において、ビーム径 10 μm の Ar イオンレーザーを 30 μm 間隔でスキャンさせ 700 点測定したところ、いずれの測定時、測定点においても Fig. 8 のループ試験前に得られた RAMAN

Fig.8 RAMAN spectra of the copper-specimen surface before the loop experiment.

Fig.9 Variation of the I_{c1600} peak height with the distance from the starting position of RAMAN line analysis.

Fig.10 Change in RAMAN spectra of stains: (a) grown in the solution A and (b) grown in the solution B.

スペクトルと同様なスペクトルが得られた。そこで、Fig. 8 に示すように、 1600 cm^{-1} 付近のピーク頂点からバックグラウンドを差し引いたピーク高さを I_{c1600} とし、横軸にスキャン距離を、縦軸に I_{c1600} をとった結果を Fig. 9 に示す。なお、 1600 cm^{-1} 付近のピークを選択した理由は、この付近にみられるブロードなピークはグラファイト層内の炭素の伸縮振動に帰属され⁵⁾、 sp^2 構造を持つ各種炭素の同位体において観測されるためである。いずれの測定時、試験液中においても、 I_{c1600} に多少の変動があるものの、試験片のほぼ全面にわたって炭素質皮膜が安定に存在しているといえる。Fig.10に腐食生成物の認められない自由表面の *in situ* RAMAN スペクトルの経時変化を示す。なお、この分析は各試験片についてあらかじめ複数の測定箇所を決め、毎

測定時に誤差 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以内でほぼ同一箇所を分析した。それらの測定箇所のうち腐食生成物が生成しなかった部分の RAMAN スペクトルのうち代表的なものを選択した。Fig. 10 (b) に例を示すように、試験液 B 中ではすべての測定箇所について 650 cm^{-1} 付近にピークがみられたことから Cu_2O が生成していることが確認され、ループ試験中終始、安定に存在していた。一方、試験液 A 中では、Fig. 10 (a) に例を示すように、7～33 日後までは Cu_2O のピークがみられたが、130 日以降はピークが減少・消滅する箇所が存在した。その他の部分ではループ試験中終始 Cu_2O が安定に存在していた。この時期は運転条件を連続から間欠に切り替えた頃であるが、運転条件の変更が直ちに影響したかについては明瞭でない。ループ試験終了後、RAMAN により自由表面上を無作為に測定し Cu_2O の分布を簡単に求めたところ、100 点測定中ほぼ 20 点程度について Cu_2O のピークの減少・消滅が確認された。これを単純に面積比に換算した値 (20%) は試験片全面積に占めるマウンド部の面積の比より、おおむね大きく見積もれる。 Cu_2O のピークが減少・消滅した理由については、 Cu_2O が CuO 等の別の化合物に変化したか、あるいは Cu_2O 上に別の化合物が生成したことが考えられる。一般に Cu 表面上の緻密な Cu_2O 皮膜は下地である Cu を保護する働きがある。試験液 A 中においては、 Cu を保護するのに十分な Cu_2O 皮膜が生成していなかったため、局部侵食が激しくなったものと推察される。

3.3 I 型孔食の発生機構

ループ試験の結果から、孔食のマウンドの成長過程は次の (1)～(4) のように考えられる。

(1) ループ試験の初期の段階で試験液 A 中の微粒子である $\text{Zn}_4\text{SiO}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および Fe 酸化物が試験片表面に沈着する。

(2) 微粒子の沈着した下部では酸素が供給不足となり、 Cu を保護するのに十分な Cu_2O の皮膜が維持できなくなる。

(3) 沈着下部の Cu と沈着部周辺の炭素質皮膜との組み合わせにより局部電池が形成され、沈着下部の Cu が溶解する。

(4) 微細な塩基性炭酸銅が生成し、やや遅れて粗大な塩基性炭酸銅が生成する。

なお、循環停止中には微粒子が銅管内面に沈着しやすいことから、間欠運転は孔食成長を助長すると考えられる。また、水平に置かれた銅管の下部に孔食が発生する事例が多く知られているが、この現象は、重力により管の下部に微粒子が沈着しやすいことにより説明される。山田ら⁶⁾によれば空調用銅管の孔食は、蓄熱槽水中の微粒子と炭素質皮膜の相乗作用により発生することが確か

められている。なお、I型孔食に及ぼす溶解成分の影響については今後検討する必要がある。

4. 結 言

開放型空調システムを模擬したループ試験を行い、I型孔食の成長機構について検討した結果、次の結論を得た。

(1) 蓄熱槽水として使用されていた試験液中のみに於いて孔食が発生し、孔食発生前の銅管表面は激しく侵食されていた。

(2) 塩基性炭酸銅を主成分とするマウンドは、外観上の形態から微細部と粗大部とに分類されるが、組成上の大きな違いはない。

(3) 軟質のリン脱酸銅管の内面には、ほぼ全面にわたって炭素質皮膜が長期間存在する。

(4) ループ試験中、腐食生成物の存在しない銅管表面をRAMANにより分析した結果、海老名市上水中では Cu_2O が終始、安定に存在していたが、蓄熱槽水中

では130日後を境に Cu_2O が検出されない部分が存在した。

(5) I型孔食は、冷温水中の微粒子が沈着した部分で Cu_2O 皮膜が維持できなくなることにより発生すると推定される。

(Manuscript received December 4, 1998;
in final form March 15, 1999)

文 献

- 1) H. S. Campbell: *Water Treatment and Examination*, **20**, 11 (1971).
- 2) H. S. Campbell: *J. Inst. Metals*, **77**, 345 (1950).
- 3) V. F. Lucey: *Brit. Corros. J.*, **2**, 175 (1967).
- 4) 例えば、浜口宏夫, 平川暁子: ラマン分光法, 学会出版センター, (1988).
- 5) 吉川正信, 岩上景子: 表面技術, **49** [7] 751 (1998).
- 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 (1998).