マウンドレス型孔食発生および非発生地区水道水中における 銅管の電気化学的挙動の比較

境 昌宏*, 世利 修美*

* 室蘭工業大学

Comparative Study on Electrochemical Behavior of Copper Tubes in Moundless Pitting and Pitting-Free Area's Tap Water

Masahiro Sakai* and Osami Seri*

* *Muroran Institute of Technology*

The pitting corrosion of copper tubes in tap water has been investigated by electrochemical measurements. Measurements of corrosion potentials, potentiodynamic polarization tests and potentiostatic corrosion tests were carried out in two types of tap water: one type of water was taken in the area where the moundless pitting has occurred (called as 'pitting area's water') and another type was taken in the area where the pitting has not occurred (called as 'pitting-free area's water'). The corrosion potential in pitting area's water was higher than that in pitting-free area's water and shifted to a nobler value gradually. Current densities of pitting area's water also indicated higher values than those of pitting-free area's water in both polarization tests and corrosion potentiostatic tests. Many visible pits existed on the surface of the specimen after the potentiostatic tests at 200 mV (Ag/AgCl) in pitting area's water.

Key words : pitting corrosion, copper tube, tap water, electrochemical measurements, polarization curve, potentiostatic corrosion test

1. 結 言

銅はその加工性、熱伝導性、耐食性の良さから一般建築用の給水・給湯配管として幅広く用いられている。ところが近年、北海道道南地区を中心として新しいタイプの孔食による漏洩事故が多発している^{1)~4)}。本地区における孔食の特徴は、個別給湯方式の一過式配管で発生し、施工後3~5年の短期間で漏洩事故に至ることである。また本地区における孔食は、孔食部に従来のI型、II型孔食で見られる顕著な腐食生成物の盛り上がり、いわゆるマウンドがほとんど見られないという形態の特徴を持つ。最近では、同タイプの孔食が、北海道道南地区に限らず日本の数カ所で確認されており、その形態的特徴からマウンドレス型孔食と名付けられている⁵⁾。

本報でとりあげる北海道道南地区におけるマウンドレス型孔食は、当地区全域で経験されるものではなく、ある特定の河川を水源として配水された水道水が通る銅管において集中的に発生しているとの報告がある。このことから本地区における孔食発生は、環境側因子である水質の影響が大きいものと思われる。現在までの水質調査結果により、マウンドレス型孔食が多発する水道水では、 SO_4^{2-} および SiO_2 濃度が高いことが分かっているが⁶⁾、その発生メカニズム等については十分に明らかにされていないのが現状である。

本研究ではマウンドレス型孔食に関する基礎的データの蓄積と整備の一環として、まず、マウンドレス型孔食発生地区および孔食非発生地区（以後、孔食地区および

非孔食地区と記す）の水道水の水質経時変化について調べた。次に、孔食地区および非孔食地区の水道水を用いて分極曲線、定電位保持試験等の電気化学的測定を行い、上記2地区水道水中における銅管の電気化学的挙動の違いから銅管孔食発生の可能性について検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 供 試 材

試験に用いた銅管は、建築用配管として一般に用いられている JIS H 3300 C 1220 のリン脱酸銅軟質管である。その形状は長さ 150 mm、外径 15.88 mm、厚さ 0.71 mm である。この銅管を長手方向に2つに割って供試材とした。また試験水への暴露面積を一定にするため、管内面 880 mm² を残し、それ以外の部分はシリコーン樹脂で被覆した。各試料は試験に供する直前にアセトンによる脱脂、イオン交換水による洗浄を行った。

2.2 試 験 水

マウンドレス型孔食が多数経験されている北海道道南地区（登別市）の上水は、主に千歳浄水場、幌別浄水場および登別温泉浄水場の3系列に分かれる。このうち、孔食が多発しているのは千歳浄水場からの上水のみであり、残り2浄水場からの上水では孔食の発生は報告されていない。よって、孔食地区試験水として千歳浄水場から配水された上水を、非孔食地区試験水として幌別浄水場から配水された上水を用いることとした。千歳、幌別の各浄水場から配水される戸建住宅を1カ所ずつ選定し、毎月1回定期的に水栓から採水して水質分析を行った。なお、分析は JIS K 0101 工業用水試験法に準拠し、一部、イオンクロマトグラフ法も用いられている。上記

* 〒050-8585 室蘭市水元町27-1 (27-1, Mizumoto, Muroran, 050-8585 Japan)

Table 1 Chemical composition of tap water in pitting and pitting-free area : Pitting area's water was supplied by Chitose water treatment plant. Pitting-free area's water was supplied by Horobetsu water treatment plant.

	Pitting Area	Pitting-free Area
pH	7.0	7.2
Conductivity(μ S/cm)	147.6	82.5
M-alkalinity(CaCO_3 ppm)	9.6	17.2
Total hardness(CaCO_3 ppm)	45.0	21.7
Ca hardness(CaCO_3 ppm)	38.2	16.8
HCO_3^- (ppm)	11.7	20.9
SO_4^{2-} (ppm)	42.3	8.1
SiO_2 (ppm)	31.1	32.7
Cl^- (ppm)	8.0	7.6
Total Fe(ppm)	< 0.1	< 0.1
Residuals(ppm)	115.0	76.3

2 地区水道水の水質分析結果(1998 年 1 月から 1999 年 9 月までの平均値)を Table 1 に示す。

2.3 電気化学的測定

分極曲線の測定には全自動分極装置(北斗電工(株)HZ-3000)を用いた。参照電極には飽和塩化カリウム中 Ag/AgCl 電極* (以下, Ag/AgCl 電極と呼ぶ)を, 対極には白金電極を用いた。本測定の前に自然電位で 30 分間浸漬した後, -1500 mV で 30 分間のカソード処理を行った⁷⁾。カソード処理後直ちに -1500 mV からアノード方向へ 1000 mV まで本掃引した。測定中は, 高純度窒素による脱気, およびマグネチックスターラーによる液攪拌を行った。掃引速度, 液温の影響を見るため, 以下の 3 条件で試験を行った。

- (a) 液温: 室温, 掃引速度: 0.5 mV/s
- (b) 液温: 室温, 掃引速度: 0.05 mV/s
- (c) 液温: 55°C , 掃引速度: 0.5 mV/s

定電位保持試験は, 大気開放, 液攪拌, 室温の条件下で行った。参照電極には Ag/AgCl 電極を, 対極には白金電極を用いた。電位の制御にはポテンシオスタット(北斗電工(株)HAB-151)を用いた。各試料は本測定前に, 試験水中で -1500 mV の電位に 30 分間保持するカソード処理を行った。カソード処理後, 試料を 100 mV および 200 mV** に 1000 時間定電位保持し, そのときの電流値を長期測定用データロガー(白山工業(株)DATAMARK LS-3300 PtV)を用いて 10 分ごとに自動採取した。定電位保持終了後の試料表面観察には走査型電子顕微鏡(日本電子(株)JSM-5200)を用いた。

* 以下, 特に断らない限り, 本文中では飽和塩化カリウム中 Ag/AgCl 参照電極基準の V vs. Ag/AgCl を略して V と記す。

** 銅管の II 型孔食の孔食電位は 150 mV vs. SCE⁸⁾ ($=190$ mV vs. Ag/AgCl) と言われている。本実験ではマウンドレス型孔食と II 型孔食の発生条件に類似した点(例えば, $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 比が高いこと)があることを考慮して, 孔食電位域として 200 mV, 非孔食電位域として 100 mV を採用した。

Fig. 1 Changes of chemical compositions of tap water in pitting and pitting-free area : (a) Conductivity, (b) SO_4^{2-} , (c) HCO_3^- , (d) SiO_2

3. 実験結果および考察

3.1 水質の経時変化

1998 年 1 月から 1999 年 9 月までの孔食地区, 非孔食地区における電気伝導度, SO_4^{2-} , HCO_3^- , および SiO_2 の経時変化を Fig. 1 に示す。電気伝導度は孔食地区が平均 $148 \mu\text{S}/\text{cm}$, 非孔食地区が平均 $83 \mu\text{S}/\text{cm}$ で, 孔食地区の方が非孔食地区よりも 2 倍近く高い値を示した。また, 孔食地区の電気伝導度は変動幅が $74 \sim 198 \mu\text{S}/\text{cm}$ と非常に大きいことが分かる。 SO_4^{2-} は孔食地区が平均 42 ppm, 非孔食地区が平均 8 ppm で, 孔食地区の方が非孔食地区よりも約 5 倍高い値を示した。なお, 孔食地区における高濃度の SO_4^{2-} は, 水源である河川水が温泉水や鉱泉の影響を受けているためだと報告されている⁸⁾。 HCO_3^- は孔食地区が平均 12 ppm, 非孔食地区が 21 ppm で, 孔食地区は非孔食地区の約半分の

Fig. 2 Changes of $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ of tap water in pitting and pitting-free area

値を示した。SiO₂ は孔食地区が平均 31 ppm、非孔食地区が 33 ppm とほぼ同じ値を示した。マウンドレス型孔食はII型孔食と同様に $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 比⁹⁾が1より大きい水中で生じやすいと言われている。そこで上記 SO_4^{2-} 、および HCO_3^- の経時変化から計算した $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 比の経時変化を Fig. 2 に示す。孔食地区水道水の $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 比は測定期間を通じて1を大きく越えており、その平均値は3.73である。一方、非孔食地区水道水の $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 比は測定期間中1998年10月、1999年2月および7月を除き^{*}、いずれの月も1より小さくその平均値は0.46であった。このことからマウンドレス型孔食発生条件にも $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 比は重要な指標となることが裏付けられる。この $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 比に加え、SiO₂ 濃度が高いことがマウンドレス型孔食発生の必要条件といわれている⁵⁾。本地区の SiO₂ 濃度は孔食地区、非孔食地区ともに平均値 30 ppm を越えており日本の平均的河川がとる SiO₂ 濃度範囲 10~40 ppm¹⁰⁾ と比較しても、かなり高いことが分かる。SiO₂ は銅管上にシリカスケールとして沈着し、一種の不動態皮膜として働くが、わずかでも皮膜に欠陥が生じるとその部分では銅が露出し、局所的なアノードとなる。このため、欠陥部において銅のアノード溶解反応が起き、孔食へ成長していくものと推測される。

3.2 自然電位の経時変化

孔食地区、および非孔食地区水道水中における銅管の自然電位の経時変化と水道水の pH 変化を Fig. 3 に示す。孔食地区水道水中では、浸漬開始直後、自然電位は約 60 mV を示した。その後、約 250 時間まで上昇を続け、極大値 105 mV に達した。250 時間から 300 時間にかけて、約 70 mV まで自然電位は急減し、その後、再び上昇し始め、最終的に 500 時間後の値は、約 95 mV を示した。一方、非孔食地区水道水中における自然電位は、浸漬開始直後は孔食地区の場合と同様に、約 60 mV を示した。その後、約 50 時間まで上昇し、最大 75 mV を示した。しかし 50 時間以降は、徐々に卑な方向

Fig. 3 Potential-time curves for copper tubes in pitting and pitting-free area's water

へ移行し続け、500 時間後には、約 60 mV まで低下した。一般に自然電位の上昇は孔食が生じやすい方へ、自然電位の低下は孔食が生じにくい方へ移行していることを意味する。上記結果より、自然電位は孔食地区水道水中では貴側に、非孔食地区水道水中では卑側に移行していることが分かる。このことから、孔食地区水道水の方が非孔食地区水道水よりも孔食発生の可能性が高い水質を有していると推察される。

pH は孔食地区水道水が 7.1 から 5.6 と酸性側へと移行したのに対し、非孔食地区水道水は 7.8 のまま一定であった。試験終了後の試料表面は孔食地区の方が酸化皮膜と思われる濃い茶褐色を呈していたのに対し、非孔食地区水道水の方は銅特有の金属光沢を保っていた。

3.3 分極曲線

孔食地区、および非孔食地区水道水中における分極曲線を Fig. 4(a), (b), (c) に示す。測定条件は、(a)が液温：室温、掃引速度：0.5 mV/s、(b)が液温：室温、掃引速度：0.05 mV/s、(c)が液温：55°C、掃引速度：0.5 mV/s の場合である。

(a)の条件下では、自然電位は孔食地区の方が -141 mV、非孔食地区の方が -350 mV を示し、孔食地区の方が約 200 mV 高い値を示した。また、孔食地区の約 100 mV、非孔食地区の約 200 mV の箇所にはわずかながら、分極曲線の屈曲点が現れた。

液温は室温で、掃引速度を 0.05 mV/s と (a) の 1/10 にした (b) の条件下では、自然電位は孔食地区の方が -145 mV、非孔食地区の方が -185 mV と孔食地区の方が約 40 mV 高い値を示した。また、Fig. 4(a) でわずかに現れていた屈曲点が、電流密度の極大値と極小値として 0 mV 付近に明確に現れた。孔食地区の方が、極大電流密度 $6.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、極小電流密度 $0.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示し、極小電流密度は極大電流密度の約 1/10 まで低下した。一方、非孔食地区の方は、極大電流密度 $4.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、極小電流密度 $0.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示し、極小電流密度は極大電流密度の 1/5 まで低下した。

掃引速度は (a) と同じ 0.5 mV/s で、液温を 55°C に上げた (c) の条件下では、自然電位は孔食地区の方が -260 mV、非孔食地区の方が -266 mV とほぼ同じ値を示し

* これら 3 月において、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 比が高いのは、Fig. 1 より高濃度の硫酸イオンによるものと分かる。なお、これら 3 月において硫酸イオンが高くなった原因として、配水条件によって他の河川水が送水されたことなどが考えられる。

Fig. 4 Polarization curves for copper tube in pitting and pitting-free area's water: (a) Room temperature, 0.5 mV/s, (b) Room temperature, 0.05 mV/s, (c) 55°C, 0.5 mV/s

た。また、(b)のときと同様に、0 mV 付近に電流密度の極大・極小値が現れた。ただし、(b)のときと比べて、極大値、極小値ともに大きく、孔食地区の方が、極大電流密度 $20.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、極小電流密度 $3.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を、非孔食地区の方が、極大電流密度 $12.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、極小電流密度 $3.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示した。

(a), (b), (c)いずれの場合においても、自然電位より貴側のアノード分極における電流密度は、孔食地区の方が非孔食地区よりも高い値を示した。このことから、孔食地区水道水の方が非孔食地区水道水よりも、腐食性の高い水質を有していると考えられる。

分極測定中の表面観察より、(a)の屈曲点、および(b), (c)の極大・極小電流が流れる付近で銅表面が金属光沢を失い、次第に茶褐色を帯びていく様子が確認された。この現象は、上記電位域において酸化皮膜の形成が行われていることを示唆している。このことは以下の考察からも裏付けられる。熱力学的データを用いると温度 25°C 、 $\text{pH}=7.1$ の自然水中において、 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ および

Fig. 5 Current density-time curves in the potentiostatic corrosion tests at 100 and 200 mV (Ag/AgCl)

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ の平衡電位はそれぞれ -148 mV および 50 mV と計算できる¹¹⁾。これらの電位値は Fig. 4(b), (c) に示すように、極大・極小電流が現れる電位域付近に存在する。このことから、極大・極小電流が流れる電位域付近において酸化皮膜、とくに亜酸化銅 Cu_2O の形成と成長が行われていると推察される。なお、掃引速度の減少、液温の上昇により極大・極小電流が明確に現れる理由は亜酸化銅生成の反応速度に由来するものと推測される。すなわち、(a)に比べ掃引速度を遅くした(b)の場合、銅表面は亜酸化銅形成が行われる電位域に長い時間保持される。このときに十分な亜酸化銅皮膜の成長が起こるため、分極曲線上で電流値の極大から極小への移行が明確に現れたものと考えられる。また、(a)に比べ液温を高めた(c)の場合、温度上昇により電気化学反応の反応速度も高くなる。このため室温時に比べて亜酸化銅の形成と成長の反応が助長されることで、(b)の場合と同様に電流値の極大から極小値への移行が明確に現れたものと考えられる。

3.4 定電位保持試験

孔食地区、非孔食地区の水道水中において、100 mV, 200 mV の一定電位に 1000 時間保持したときの電流密度の経時変化を Fig. 5 に示す。印加電位 200 mV の場合、孔食地区水道水中では、平均 $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、非孔食地区水道水中では、平均 $7.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度が流れた。印加電位 100 mV の場合は、孔食地区水道水中で平均 $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、非孔食地区水道水中で平均 $1.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度が流れた。100 mV, 200 mV いずれの場合も、孔食地区水道水中での電流密度値は、非孔食地区水道水中での電流密度値よりも 2 倍以上大きな値を示した。電流密度値は腐食速度に換算できることから、上記の結果は銅管の電位が同じ状態であっても、孔食地区水道水の方が非孔食地区のそれよりも 2 倍以上腐食速度が大きいことを意味する。

定電位保持終了後、各試料の表面観察を行った。200 mV で定電位保持した試料表面は孔食地区、非孔食地区ともに緑青色の腐食生成物で覆われていた。これら腐食生成物を電子顕微鏡で観察した結果を Fig. 6 に示す。孔食地区水道水中で生成した腐食生成物 (Fig. 6(a)) は、主にラメラ状の結晶が層を成して形成されたもので

Fig. 6 SEM micrographs of greenish-blue corrosion products after the potentiostatic test at 200 mV (Ag/AgCl): (a) in pitting area's water, (b) in pitting-free area's water

あった。一方、非孔食地区水道水中で生成した腐食生成物 (Fig. 6(b)) は、主として粒子状の結晶が集合して形成されたものであった。なお、孔食地区の腐食生成物は堅牢で銅表面に対して非常に密着性があるのに対し、非孔食地区の腐食生成物は柔らかく剥がれやすいものであった。100 mV で定電位保持した試料表面は孔食地区、非孔食地区ともに茶褐色の皮膜が生成していたが、緑青色の腐食生成物は存在しなかった。

腐食生成物および茶褐色皮膜を超音波洗浄により除去した後に、光学顕微鏡を用いて孔食発生の有無を観察した。200 mV 定電位保持の試料表面は孔食地区、非孔食地区ともに全面腐食しており、特に孔食地区の方には Fig. 7 に示すような直径約 100 μm の孔食が 1 cm^2 あたり約 110 個の割合で存在していた。非孔食地区の方にも直径約 50 μm のピットが確認されたがその数は 1 cm^2 あたり約 15 個と孔食地区に比べ、はるかに少なかった。100 mV 定電位保持した試料表面にはピットの存在は認められなかった。

定電位保持後のピットの有無より、孔食地区および非孔食地区水道水中における銅管の孔食電位はともに、100 mV と 200 mV の間に存在することが分かる。ただし、200 mV 定電位保持において形成されたピットの大きさおよび数から、孔食地区の方が非孔食地区よりも低い電位で孔食が発生するものと推察される。また、Fig. 3 より自然電位は孔食地区が貴側に、非孔食地区が卑側に移行する傾向を持つことが分かる。これらの結果より、孔食地区の方は孔食電位が低い上に、自然電位が貴側に移行することから孔食発生の可能性がさらに高まると考えられる。逆に、非孔食地区の方は孔食電位が高い上に、自然電位が卑側に移行することから孔食発生の可能性がさらに低くなると考えられる。

4. 結 論

マウンドレス型孔食発生地区と非発生地区の水道水を用いて電気化学的測定を行い、銅管孔食発生の可能性について検討した。得られた結果は以下の通りである。

(1) 孔食地区水道水中における銅管の自然電位は、非孔食地区水道水中におけるそれよりも高い値を示した。また、孔食地区の水道水中では、自然電位が貴側に移行するのに対し、非孔食地区の水道水中では卑側に移行した。

(2) 分極曲線のアノード電流密度値は、孔食地区の方が、非孔食地区よりも高い値を示した。また、掃引速

Fig. 7 Many visible pits after the potentiostatic test at 200 mV (Ag/AgCl) in pitting area's water

度の低下、液温の上昇により、分極曲線の電位 0 mV 付近に亜酸化銅の形成によるものと思われる極大・極小電流が出現した。

(3) 100 mV, 200 mV いずれの定電位保持試験においても、孔食地区の方が、非孔食地区の電流密度値よりも 2 倍以上高い値を示した。

(4) 定電位保持試験後の試料表面に生成した腐食生成物は、孔食地区、非孔食地区を比べると形状、性質ともに異なるものであった。200 mV で孔食地区水道水中に保持した試料表面には、肉眼でも観察できるピットが多数存在していた。

謝 辞

本研究の一部は (財)クリタ水・環境科学振興財団の助成金によって行われた。ここに記して謝意を表す。また、水質分析を実施して下さった住友軽金属工業(株)殿に厚くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 荒川昌信, 谷 正一, 鈴木弘明, 山田 豊: 空気調和・衛生工学会北海道支部第 32 回学術講演論文集, No.46, p.117 (1998).
- 2) M. Sakai and O. Seri: Proc. 11th Asian-Pacific Corrosion Control Conference, 2, p.482, VICCOR, Vietnam (1999).
- 3) 世利修美, 岩本 匠: 伸銅技術研究会誌, 37, 116 (1998).
- 4) 境 昌宏, 世利修美: 伸銅技術研究会誌, 38, 25 (1999).
- 5) 山田 豊, 渥美哲郎 (Y. Yamada and T. Atsumi): 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], 46, 134 (1997).
- 6) 荒川昌信, 鈴木弘明, 山田 豊, 谷 正一, 世利修美: 北海道応用地学合同研究会論文集, No.7, p.95 (1996).
- 7) F.M. Al-Kharafi and Y.A. El-Tantawy: Corros. Sci., 22, 1 (1982).
- 8) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄, 久松敬弘, 石川百合子 (H. Baba, T. Kodama, T. Fujii, Y. Hisamatsu and Y. Ishikawa): 防食技術 [Boshoku-Gijutu (Corros. Eng.)], 30, 113 (1981).
- 9) E. Mattoson and A.M. Fredriksson: Brit. Corr. J., 3, 246 (1968).
- 10) 加藤正義 (M. Katoh): 防食技術 [Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)], 36, 513 (1987).
- 11) M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", p.384, National Association of Corrosion Engineers (1974).

(Manuscript received January 15, 2000;
in final form May 30, 2000)