銅の腐食挙動に及ぼす遊離炭酸の影響*

祖父江和治**, 馬飼野信一**, 菅原章文***, 今井八郎†

** 神奈川県産業技術総合研究所

*** 芝浦工業大学 大学院工学研究科 (現, 不二サッシ株式会社)

† 芝浦工業大学 工学部

The Effect of Free Carbon Dioxide on Copper-corrosion Behavior *

Kazuharu Sobue**, Shin'ichi Magaino**, Akifumi Sugahara*** and Hachiro Imai†

** Kanagawa Industrial Technology Research Institute

*** Graduate School of Engineering, Shibaura Institute of Technology (Present affiliation: Fujisash Co., Ltd.)

† Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology

Copper tube is generally used in water supplying systems, however the copper tube rarely suffers from Type I pitting-corrosion. In this study, the effect of free carbon dioxide ($\text{CO}_2(\text{aq.})$) on the copper-corrosion behavior was examined.

Copper specimens were immersed in simulated tap-waters in atmospheres of 79% N_2 -21% O_2 , 78.8% N_2 -21% O_2 -0.2% CO_2 , 77% N_2 -21% O_2 -2% CO_2 and 59% N_2 -39% O_2 -2% CO_2 (artificial airs). The concentrations of $\text{CO}_2(\text{aq.})$ and dissolved oxygen (DO) in the waters were changed by these methods. After the immersion tests, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were carried out. The electrochemical parameters were determined by curve fitting after EIS.

The pHs of waters were constant in 78.8% N_2 -21% O_2 -0.2% CO_2 , 77% N_2 -21% O_2 -2% CO_2 and 59% N_2 -39% O_2 -2% CO_2 throughout the immersion tests. Generally, H^+ is consumed for reduction of DO with oxidation of copper. On the other hand, H^+ is supplied by $\text{CO}_2(\text{aq.})$ and H_2O as follows.

It is considered that the concentration of $\text{CO}_2(\text{aq.})$ and pH are held constant when the partial pressure of CO_2 gas is constant. The values of charge-transfer resistance and Warburg impedance decreased with the increasing partial pressure of CO_2 gas and/or O_2 gas. Consequently, the copper-corrosion rate increased with the concentrations of $\text{CO}_2(\text{aq.})$ and/or DO in the water. H^+ was supplied by $\text{CO}_2(\text{aq.})$ and H_2O . H^+ might assist the reduction of DO to promote the oxidation of copper as follows.

Key words : copper tube, pitting corrosion, electrochemical impedance spectroscopy, free carbon dioxide, equivalent circuit

1. 緒 言

銅管は淡水を扱う給水・給湯用途や空調機器用の熱交換器部材に広く使用されているが、まれにI型孔食による被害を受ける。I型孔食は、孔食上部に塩基性炭酸銅を主成分とするマウンド状の腐食生成物が存在し、孔食内部に亜酸化銅および塩化第一銅が存在することを特徴とする¹⁾。I型孔食は、欧州においては、硬水を扱う給水用銅管に生じる傾向がある。日本国内においては、地下水を扱う給水・給湯銅管に同種の孔食が経験されており、その形態の特徴がI型孔食に類似している。以後、I型孔食および日本国内で経験されるI型に類似した孔食も含めて、I型孔食と呼ぶこととする。

I型孔食の発生要因としては、材料的因子および環境的因子の両方が指摘されている。材料的因子としては、銅管製造時において潤滑油の炭化により生成する炭素質皮

膜が有効なカソードとして働く、などの報告がされている²⁾。環境的因子としては、pH、遊離炭酸などの水質が指摘されている^{1), 3)}。また、遊離炭酸と炭素質皮膜の相乗作用によるとの報告もなされている⁴⁾。

これに対し著者らは、前報において、I型孔食発生の水質依存性や発生機構を調べることを最終的な目標として掲げ、まずは、銅の腐食速度に及ぼす上水中の溶解成分の影響について電気化学的、統計学的に検討した。その結果、淡水中の遊離炭酸濃度の増加が銅の腐食を促進するという結果を得た。また、弱酸～中性の範囲では、pHの低下も、銅の腐食速度を促進するという結果を得た⁵⁾。

本報においては、前報に引き続き、銅の腐食挙動に及ぼす遊離炭酸の影響を詳細に調べるために、遊離炭酸濃度を変化させた模擬上水中に銅を浸せし、電気化学インピーダンス測定を行い、得られた結果を等価回路を用いて解析した。

2. 実験方法

2.1 供試材および試験液

供試材には、JIS H3100 C1220に規定するリン脱酸銅板 ($\text{P}=0.026 \text{ wt}\%$, $\text{Cu} > 99.9 \text{ wt}\%$) を用い、この供試材が

* 第47回材料と環境討論会 (山口, 2000年) で発表

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

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

Table 1 Basic chemical - composition of the simulated tap-water*.

	pH	conductivity / $\mu\text{S cm}^{-1}$	concentration / mg dm^{-3}						
			Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	SiO_2
calculated value	-	-	29.9	4.9	20.0	61	35.5	33.6	32.0
measured value	7.7 ± 0.1	286 ± 8	29.2	5.4	22.1	59.8	35.3	33.6	32.3

* The simulated tap-water was a mixture of $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$, $0.02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgSO}_4$, $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$, sodium silicate solution ($1400 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{O} + 4850 \text{ mg dm}^{-3} \text{ SiO}_2$) and $0.005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Table 2 Atmospheres and conditions of pH adjustment for the simulated tap-waters.

condition name	atmosphere	addition of acid solution to 1 dm^3 simulated tap-water		pH before immersion test	free carbon dioxide / mg dm^{-3}	
		acid	volume / cm^3		before immersion test	after 48 hours
0%CO ₂	79%N ₂ -21%O ₂ -0%CO ₂	no addition	-	8.9	0	0
0.2%CO ₂	78.8%N ₂ -21%O ₂ -0.2%CO ₂	no addition	-	7.5	2.2	2.8
2%CO ₂	77%N ₂ -21%O ₂ -2%CO ₂	no addition	-	6.6	20	20
39%O ₂ -2%CO ₂	59%N ₂ -39%O ₂ -2%CO ₂	no addition	-	6.6	21	21
0%CO ₂ with H ₂ SO ₄	79%N ₂ -21%O ₂ -0%CO ₂	$0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$	3.75	6.6	0	0
0%CO ₂ with HCl	79%N ₂ -21%O ₂ -0%CO ₂	$0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	4.00	6.6	0	0
0%CO ₂ with HNO ₃	79%N ₂ -21%O ₂ -0%CO ₂	$0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$	4.25	6.6	0	0

ら $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times$ 厚さ 1 mm の寸法の試験片を切り出した。次に長さ約 15 cm のガラス管内に銅製のリード線を挿入し、リード線の一端を試験片の片面にはんだづけした。リード線とはんだが露出しないように、試験片をエポキシ樹脂に埋め込み、樹脂を固化させて銅電極を作製した。なお、エポキシ樹脂に試験片を埋包する際、樹脂と試験片の界面における腐食を防止する目的で、樹脂固化前に真空中で脱泡を行った。試験片のはんだづけされていない側（試験面側、面積 2.25 cm^2 ）を #4000 の耐水研磨紙で研磨することにより試験面の面出しをしたのち、蒸留水中で 1 min 間の超音波洗浄を行い、乾燥後、実験に供した。いずれの試験片においても、板状のリン脱炭銅を研磨して使用したため、試験面上に炭素質皮膜は存在していない。

試験液には各種試薬を蒸留水に溶解させて作製した上水を使用した。Table 1に、この上水の溶解成分濃度および電気伝導率を示す。この上水は前報に使用したものと同様であり、その作製法については、前報に詳細を記述した⁵⁾。以下、この上水を基本上水と呼ぶこととする。この基本上水に対して、79% N₂-21% O₂、78.8% N₂-21% O₂-0.2% CO₂ および 77% N₂-21% O₂-2% CO₂ の3種類の人工空気をそれぞれバブリングして遊離炭酸濃度の異なる3種類の模擬上水を作製した。また、CO₂ 分圧が2%の場合については、溶存酸素の影響を調べるため、酸素分圧を高めた 59% N₂-39% O₂-2% CO₂ の人工空気をバブリングした模擬上水も作製した。これら4種類の人工空気によって基本上水を調製すると、人工空気中の CO₂ 分圧が増加するのにともない、同時に模擬上水の pH も低くなる。最も CO₂ 分圧が高い 2% CO₂ の場合は、pH が 6.6 付近に達する。そこで、酸の種類による影響も調べるために、基本上水中の遊離炭酸を除去したのち、強酸添加

により pH を 6.6 付近に調整した3種類の模擬上水も作製した。すなわち、まず、基本上水に対して 79% N₂-21% O₂ 混合ガスをバブリングし、基本上水中の遊離炭酸を追い出した。バブリングを継続したまま、H₂SO₄、HCl あるいは HNO₃ 溶液を添加することにより pH を 6.6 付近に調整した。Table 2に、バブリングに使用した人工空気の成分、基本上水に対する強酸の添加条件、浸せき前の pH、遊離炭酸濃度およびこれらの条件を代表させた条件名（7種類）を示す。以下、とくに断りのない限り、これらの条件名を用いる。

2.2 浸せき試験および電気化学インピーダンス測定

Fig. 1 に浸せき試験装置の概略図を示す。浸せき試験前

Fig. 1 Experimental setup for the immersion test of copper in the simulated tap-water.

に、模擬上水中の遊離炭酸濃度および溶存酸素濃度を調整する専用のリザーバートankと、実際に浸せき試験を行うセルがガラス製の送液管で連結されている。まず、リザーバートank内に基本水を1 dm³以上注ぎ、リザーバートank側の人工空気排気用のバルブ (valve-A) を開、送液管に設けられたバルブ (valve-B) を閉の状態、各人工空気を基本水に対して12 hバブリングした。この操作により、模擬上水の液組成を安定化させた。この間、恒温槽にて模擬上水の温度を303 Kに保持した。強酸によるpH調整を行う3条件については、12 hのバブリング終了時に強酸を添加した。次に、前処理が完了した2個の試験片を、電極間距離3.4 cmで試験面を対向させるようにして浸せき試験用セルに装着した。装着後、バブリングに使用している人工空気と同成分のガスで、浸せき試験用セル内を置換した。リザーバートank側においてバブリングを継続した状態で、排気用バルブ (valve-A) を閉じたのち、送液用バルブ (valve-B) を開くと、リザーバートank内の圧力が上昇し、リザーバートank内の模擬上水が浸せき試験用セル内に送液される。浸せき試験用セル内に模擬上水が1 dm³送液されたら送液用バルブ (valve-B) を閉じ、浸せき試験開始とした。浸せき試験中も、セル内の気相部に対して、バブリングに使用した人工空気と同成分のガスを流し、雰囲気を一に保持するとともに、模擬上水の温度を303 Kに保持した。

浸せき開始から4 h後に模擬上水のpH測定を行った。また、48 h後に、ポテンシostatおよび周波数応答解析装置 (ソーラトロン社製 SI 1286およびSI 1260) を用いて、振幅10 mV、周波数範囲0.01~10 kHzの正弦波交流電圧を対向する一組の試験片に加え、電気化学インピーダンス測定を行った。48 h後のインピーダンス測定時に、模擬上水のpH測定および試験片の電位測定も行った。48 h後の各測定を終了すると同時に浸せき試験を終了した。これらの試験・測定を1模擬上水あたり繰り返し数、3回で行った。

2.3 表面観察および分析

浸せき試験終了後の試験片を蒸留水で洗浄後、乾燥して、実体顕微鏡観察を行った。この際、試験面において、外観上変色している部分 (変色部) と、金属光沢を呈している部分を画像処理により分類し、変色部面積と試験面積の比を求めた。すなわち、変色部は金属光沢部より色が濃い傾向があったため、この傾向を利用して画像の2階調化 (白黒化) を行い、黒色部 (変色部に対応) の面積を求めた。また、顕微レーザーラマン分光分析装置 (日本分光株式会社製 NR-1800) を用いて、Ar イオンレーザー (波長488 nm、電力10 mW、ビーム径約20 μm) を試験片に照射して表面分析を行った。

2.4 電気化学インピーダンス解析

インピーダンス測定終了後、電気的等価回路を仮定してインピーダンス軌跡を解析した。すなわち得られたインピーダンス軌跡に等価回路を対応させ、カーブフィッティングを行うことにより、電荷移動抵抗などの各種電気化学パラメーターを計算した。なお解析には電気化学インピーダンス測定・解析ソフトウェア (Scribner Associates 製, ZView Version 2.3d) を使用した。

*C / T = (color-changed area) / (test-surface area)

Fig. 2 Photographs of the copper specimens after 48 hours immersion tests.

3. 実験結果および考察

3.1 模擬上水中における浸せき試験

Fig. 2に浸せき試験終了後に撮影した銅板の実体顕微鏡写真および変色部面積と試験面積の比 (C/T) を示す。遊離炭酸濃度のみを変化させたFig. 2 (a)~(c)では、遊離炭酸濃度の増加にともなって、C/Tの値が増加した。とくに雰囲気が2% CO₂の場合、銅板上に変色部が広く存在し、点状の光沢部も多数みられた。雰囲気が0% CO₂ (模擬上水中の遊離炭酸濃度0 mg dm⁻³) の場合、3組計6試験片のうち1試験片のみに変色部が認められ、他の5試験片は全面金属光沢を呈していた。酸素分圧を高めた39% O₂-2% CO₂の場合、Fig. 2(d)に示すように銅板の全面に変色が認められ、観察の範囲では光沢部が存在しなかった。強酸添加を行ったFig. 2 (e)~(g)では、いずれも銅板上に変色が確認されたものの、強酸の種類による大きな違いは認められなかった。

Fig. 3およびFig. 4に、浸せき試験終了後の銅板のラマンスペクトルを示す。測定部位についてはFig. 2の変色部 (Fig. 3) および光沢部 (Fig. 4) に対応している。なお、39% O₂-2% CO₂の場合については、光沢部が確認されなかったため、測定を行ってない。いずれの試験片においても、金属光沢部以外の変色部からCu₂Oに帰属するピークが確認された。したがって、これらの変色部は酸化物皮膜に対応すると考えられる。酸化物皮膜の厚さ

Fig. 3 Raman spectra of stains on the copper specimens after 48 hours immersion tests in the simulated tap-waters.

Fig. 4 Raman spectra of metallic luster areas on the copper specimens after 48 hours immersion tests in the simulated tap-waters.

Fig. 5 Impedance diagrams of the copper specimens after 48 hours immersion tests.

を測定していないため、C/Tの値のみでは断定できないが、遊離炭酸濃度が高いほど、あるいは溶存酸素濃度が高いほど、銅の腐食が促進されたものと推察される。

3.2 電気化学インピーダンス測定結果

Fig. 5に浸せき開始から48 h後に測定した銅板の電気化学インピーダンス軌跡を示す。いずれの模擬上水においても再現性の良好なインピーダンス軌跡が得られた。一般にインピーダンス軌跡の概形が大きいほど腐食速度が小さい傾向がある。とくに、中性溶液中の銅のインピ

Fig. 6 Change in pH value throughout the immersion tests.

ーダンス軌跡においては、高周波数側が電荷移動過程に、低周波数側が拡散過程などに対応するといわれている⁶⁾。そこで、各模擬上水中で得られたインピーダンス軌跡から、以下の手順に従って簡易的に腐食速度を見積もった。すなわち、Fig. 5 (a)に示すように、周波数 0.01 Hz 時と 10 kHz 時のインピーダンスの差の絶対値を $|Z|$ とし、3 回の測定の平均値 Z_{avg} を算出した。図中において $|Z|$ の値は、インピーダンス軌跡の両端を結ぶ線分の長さに等しい。

各条件を比較すると、遊離炭酸濃度あるいは雰囲気中の酸素分圧（模擬上水中の溶存酸素濃度）の増加にともなって Z_{avg} の値が減少した (Fig. 5 (a)~(d))。山内らによれば、水道水中において Cu から溶出される Cu イオンの量は、遊離炭酸濃度の増加にともなって増加することが報告されている⁷⁾。本実験では模擬上水を使用した。実験を行った環境（遊離炭酸濃度あるいは溶存酸素濃度を変化）、および顕微鏡観察結果を考慮すると、 Z_{avg} の値の減少は腐食速度の増大におおむね対応すると推測される。この Z_{avg} の値と腐食速度の関係については、「3.4 電気化学インピーダンス解析」において詳細に述べる。強酸添加を行った Fig. 5 (e)~(g) では、 Z_{avg} の値が約 150~220 $k\Omega cm^2$ となり、 Z_{avg} に及ぼす強酸の種類の影響は、それほど大きくはなかった。これら強酸添加を行った 3 条件と比較して、2% CO_2 の場合では、 Z_{avg} の値が約 30 $k\Omega cm^2$ と小さい値を示した。

3.3 模擬上水の pH 変化と銅の電位

Fig. 6 に浸せき試験開始時、4 h 後および 48 h 後に測定した各模擬上水の pH を示す。0% CO_2 、0.2% CO_2 、2% CO_2 および 39% O_2 -2% CO_2 の場合、実験開始から終了まで、ほとんど pH が変化しなかった。一方、強酸添加を行った模擬上水では、実験開始時 (pH=6.6) から 48 h 後の終了時 (pH=8.2~8.6) までの間に pH が上昇した。この pH の上昇により腐食が低減されたため、48 h 後における強酸添加した各模擬上水の Z_{avg} の値が、2% CO_2 の Z_{avg} の値よりも大きくなったものと考えられる。

以上の、各模擬上水の pH 変化は下記のように説明することができる。

一般に、中性水溶液中における Cu の酸化反応および組となる還元反応は、式 (1) および (2) に示される。なお、式 (1) において生成した Cu^+ は、溶解度が小さいため、水と反応して Cu_2O を生成する。

Fig. 7 Potential after 48 hours immersion tests.

一方、式 (3) に示すように、気相中の CO_2 ガスから供給された遊離炭酸 ($CO_2(aq.)$) は、水と反応して炭酸 (H_2CO_3) を生成する。この H_2CO_3 は式 (4) に示すように、重炭酸イオン (HCO_3^-) と水素イオンに解離する。式 (3) と式 (4) の間には二段階平衡が成立している。なお、式 (5) に示すように、中性からアルカリ性域においては、 HCO_3^- は炭酸イオン (CO_3^{2-}) と水素イオンに解離する。通常の上水の pH 範囲においては、 CO_3^{2-} はわずかしかな存在しないため、ここでは式 (5) については考慮しないこととする。

式 (2) に示した、溶存酸素の還元反応が進行し、水素イオンが消費されると、平衡移動の法則により式 (4) の平衡が右に移動し、連動的に式 (3) の平衡も右に移動する。すなわち、水素イオンの消費は、気相中の CO_2 ガスにより二段階的に補充される。したがって、0.2% CO_2 、2% CO_2 および 39% O_2 -2% CO_2 の場合は、pH の変化がほとんどなかったものと推察される。0% CO_2 の場合は、浸せき試験前に CO_2 ガスを含まない人工空気を基本上水にバブリングしているため、遊離炭酸が系外に追い出され、式 (3) の平衡が左に大きく移動する。連動的に式 (4) の平衡が左に大きく移動するため、模擬上水中の水素イオン濃度が減少する。模擬上水中の水素イオン濃度が少なくなれば、式 (2) に示した溶存酸素の還元反応が抑制されるため、Cu の酸化反応も抑制される。すなわち、0% CO_2 の場合は、酸化還元反応が抑制されることにより、液組成の変化が少ないため、pH の変化がほとんどなかったものと考えられる。強酸を添加した模擬上水の場合においては、添加前に CO_2 ガスを含まない人工空気がバブリングされているため、同様に、水素イオンが極端に減少している (pH < 9)。その後の強酸添加により水素イオンが模擬上水に供給されるが、浸せきを開始すると、式 (1) および (2) に示した Cu の酸化反応と溶存酸素の還元反応が進行することより、徐々に水素イオンが消費される。気相部には CO_2 ガスが存在しない上、添加した強酸の解離により生じた水素イオンの量は有限であるため、浸せき時間の経過にともなって、pH が中性側に上昇すると考えられる。

Fig. 7 に、浸せき試験終了時に測定した各試験片の電位を示す。0% CO_2 、0.2% CO_2 および 2% CO_2 については遊離炭酸濃度の増加にともなって電位が上昇した。また、

Fig. 8 The effect of the cathodic current on corrosion rate and potential.

2% CO₂ よりも 39% O₂-2% CO₂ の場合の方が、高い電位を示した。強酸添加を行った3条件については、大きな電位の差は認められなかった。

模擬上水の pH 変化、銅の電位およびインピーダンス測定から簡易的に見積もられた腐食速度をもとに、電気化学反応について以下のように推察した。まず、一般論として、Fig. 8 に、腐食速度および電位に及ぼす還元電流の影響について示す。金属の電位は、酸化電流 (I_A) と還元電流 (I_{C1}) の大きさが等しい電位 (E_1) に決定されている。この際、腐食速度に対応する腐食電流は I_{Corr1} となる。ここで、還元電流が I_{C1} から I_{C2} へ増加すると、酸化電流 (I_A) と還元電流 (I_{C2}) の大きさが等しくなるように、電位が E_1 から E_2 へ上昇する。この際、腐食電流も、 I_{Corr1} から I_{Corr2} へ増加する。

これより遊離炭酸濃度の増加にともなう電位上昇について考察すると、遊離炭酸濃度の増加により水素イオン濃度が高くなり、式 (2) に示した溶存酸素の還元電流が増加し、電位の上昇および腐食速度の増加が起こったものと考えられる。また、2% CO₂ と 39% O₂-2% CO₂ を比較すると、39% O₂-2% CO₂ の場合の方が、溶存酸素濃度が高いため、やはり、式 (2) に示した溶存酸素の還元電流が増加し、電位の上昇および腐食速度の増加が起こったものと考えられる。この pH 域 (pH=6.6) においては、水素イオン濃度あるいは溶存酸素濃度のいずれが増加しても銅の腐食が促進されることから、溶存酸素の拡散および溶存酸素の還元反応に関与する水素イオンの拡散が銅の腐食を支配していると考えられる。なお、強酸添加を行った各模擬上水については、48 h 後の電位測定時において、水素イオン濃度に大きな違いがなかったことが、電位に大きな違いが認められなかった理由の一つと考えられる。

3.4 電気化学インピーダンス解析

Fig. 9 に示すような電気的等価回路を仮定して、電気化学インピーダンス測定結果を解析した。等価回路中の各回路素子は、それぞれ R_{el} , CPE_{dl} , R_{ctA} , R_{ctC} , Z_W の順に液抵抗、電気二重層容量、酸化反応の電荷移動抵抗、還元反応の電荷移動抵抗、還元反応に関与する拡散種の拡散に対応するワールブルグインピーダンスを示している。この等価回路から計算されるインピーダンス軌跡が、測定により得られたインピーダンス軌跡に対して最もよく当てはまるようにカーブフィッティングを行い、等価回路中の各種電気化学パラメーター (各回路素子の物理量)

Fig. 9 Equivalent circuit of the copper specimen in the simulated tap-water. R_{el} , CPE_{dl} , R_{ctA} , R_{ctC} and Z_W are electrolyte resistance, constant phase element for double layer, charge-transfer resistance for anodic reaction, charge-transfer resistance for cathodic reaction and Warburg impedance, respectively.

を決定した。なお、電気二重層に対応する回路素子には理想コンデンサーでなく、 CPE (constant phase element) を使用した。この CPE のインピーダンス Z_{CPE} (Ω) は、角周波数 ω (rad s^{-1}) の関数であり、 j を虚数単位、 Y_0 をアドミタンスファクターとして、式 (6) のように示される。

$$Z_{CPE} = 1 / \{Y_0(j\omega)^n\} \quad (6)$$

この CPE は、理想コンデンサーを用いたカーブフィッティングが困難な場合に、理想コンデンサーの代わりに良く使用される。フィッティングや回路シミュレーションのために考案された仮想的な回路素子であり、現実的に電子部品として存在する回路素子ではない。式 (6) 中の指数 n の単位は無次元であり、 n の値が 1 の場合、 CPE は理想コンデンサーに等しくなり、 Y_0 が電気容量に対応する。 n が 1 以外の値を取る場合、 Y_0 は電気容量の単位 (F あるいは $\Omega^{-1} \text{s}$) を取ることができなくなり、その場合、 Y_0 の単位は n に依存して $\Omega^{-1} \text{s}^n$ となる。このため、 n が 1 以外の値を取る場合の Y_0 の物理的な意味については現在でも論議されているが⁸⁻¹⁰⁾、ここでは Y_0 は電気容量に準ずるものと解釈する。

ワールブルグインピーダンス Z_W (Ω) は、有限拡散の場合、式 (7) のように示される。 R_d (Ω) は拡散抵抗、 τ_d (s) は拡散の時定数で、式 (8) のように拡散層の厚さ δ (cm) と拡散係数 D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) で示される。式 (7) 中の指数 p の値が 0.5 の場合、Cole-Cole プロット上で実数軸に対して -45° の角度で立ち上がるインピーダンス軌跡 (いわゆる拡散のインピーダンス) が得られる。

$$Z_W = R_d \tanh\{(j\omega\tau_d)^p\} / (j\omega\tau_d)^p \quad (7)$$

$$\tau_d = \delta^2 / D \quad (8)$$

Fig. 10 に、本研究で行ったカーブフィッティングの一例として、2% CO₂ の場合のフィッティング結果を示す。フィッティングが完了すれば、同時に等価回路中の各素子の物理量が求まる。なお、浸せき試験および電気化学インピーダンス測定は、繰り返し数 3 回で行われたため、各回路素子の物理量をカーブフィッティングによりそれぞれ計算した後、3 回の平均値を求めた。

Fig. 11 (a) に R_{ctA} , R_{ctC} , R_d , R_{el} , τ_d および比較のための Z_{avg} の値を、Fig. 11 (b) に Y_0 , n および p の値を示す。Fig. 11 (a) および (b) の横軸は実験条件に対応するため、横軸に定量性はない。しかし、各条件における電気化学パラメーターの比較がしやすいようにプロットされた点を故意に直線で連結した。

R_{ctA} , R_{ctC} , R_d の値は、0% CO₂, 0.2% CO₂, 2% CO₂, 39% O₂-2% CO₂ の順に、一部を除いて減少した。すでに

Fig. 10 Examples of the measured impedance diagram and a result of curve fitting:
(a) Cole-cole plots and (b) Bode plots.

Fig. 11 Electrochemical parameters determined by the curve fitting with the equivalent circuit shown in Fig. 9 and Z_{avg} : (a) R_{ctA} , R_{ctC} , R_d , R_{el} , τ_d , Z_{avg} and (b) Y_0 , n , p .

述べたように、同じ条件順で Z_{avg} の値も減少した。これらの抵抗成分の大小関係は、 $R_d > R_{ctA} > Z_{avg} > R_{ctC}$ であった。また、 Z_{avg} と腐食速度に対応する R_{ctA} との間には強い正の相関（相関係数 $r=0.984$ ）が認められた。したがって、中性水溶液中における銅の腐食は、 Z_{avg} を用いて簡易的に評価できるものと考えられる。

これまでの等価回路を用いた考察を、実際の現象に対応させると、模擬上水中の遊離炭酸濃度が増加するかあるいは溶存酸素濃度が増加するにつれて（環境が厳しくなるにつれて）、還元反応の抵抗、および水素イオンあるいは溶存酸素の拡散抵抗が減少し、銅の腐食が促進されたものと考えられる。なお、環境が厳しくなるにつれて、還元・拡散に関する抵抗が減少すると述べたが、これらを合計した抵抗（ R_{ctC} と Z_w の合成抵抗に対応）はいずれの条件においても銅の腐食抵抗よりは大きいと考えられる。また、銅の腐食抵抗も条件に対して不変ではなく、やはり環境が厳しくなるにつれて、腐食抵抗が減少すると考えられる。

Y_0 , n および p の値については、多少のばらつきはあるものの、おおむね通常の値（ $n=1$ が理想コンデンサー、 $n=1$ の場合 $Y_0=10 \sim 20 \mu F cm^2$ 程度、通常 $p=0.5$ 程度）から極端に外れてはいなかった。

強酸添加を行った3条件については、いずれの電気化学パラメータにおいても、極端な値の違いはなかった。このことから、銅の腐食は pH や溶存酸素による影響を受け、陰イオンの種類による影響は比較的小さいものと考えられる。

ここで、2% CO_2 に着目して 0.2% CO_2 から 2% CO_2 への CO_2 分圧増加の効果および 39% O_2 -2% CO_2 から 2% CO_2 への酸素分圧減少の効果という2点から、律速段階について推察してみる。0.2% CO_2 から 2% CO_2 への CO_2 分圧増加により、遊離炭酸濃度が増加し、遊離炭酸の解離により生じる水素イオン濃度も増加して、結果として pH が 7.6 から 6.6 に減少するものと推察した。銅は水素イオン還元（水素発生）による腐食を受けないため、式 (2) に示した溶存酸素の還元反応にあずかる水素イオンの拡散が還元反応を促進し、粗となる銅の酸化反応が促進されたものと考えられる。一方、39% O_2 -2% CO_2 から 2% CO_2 への酸素分圧減少により、当然、溶存酸素濃度も減少するため、溶存酸素の還元反応が抑制され、銅の酸化が抑制されたものと考えられる。すなわち、2% CO_2 の場合の pH 域（pH=6.6）においては、溶存酸素の拡散および溶存酸素の還元反応にあずかる水素イオンの拡散が銅の腐食を支配していると考えられる。言い換えれば、溶存酸素の拡散および水素イオンの拡散の混合律速であると考えられる。

一般に大気開放下において淡水の溶存酸素濃度はほぼ一定である。大気開放下において、淡水中で銅が腐食する場合、溶存酸素の還元反応を支配する拡散種（溶存酸素あるいは水素イオン）は、pH に依存して変化するものと考えられる。pH が高ければ、溶存酸素の還元反応が進行するにあたって水素イオンが不足（相対的に溶存酸素過剰）となり、水素イオンの拡散支配になると考えられる。一方、pH が低ければ水素イオンが過剰（相対的に溶存酸素不足）となり、溶存酸素の拡散支配になると考えられる。佐藤によれば、銅および銅合金の場合、海水中や淡水中においては、計算上、pH 6 以下である場合に酸素の拡散支配になるとの指摘がある¹¹⁾。本実験においては、pH 6.6 において、溶存酸素の拡散および水素イオンの拡散の混合律速であると推察された。仮に淡水の pH

を弱アルカリ域 (pH 8 程度) から弱酸性域 (pH 6 以下) に徐々に低下させた場合を想定すると, 溶存酸素の還元反応を支配する拡散種が, この pH 6.6 付近を境界として, 水素イオンから溶存酸素へ移行する可能性が考えられる。なお, 水道水環境で銅管が使用できる酸性限界 pH は, pH 6.5 程度であるとされている^{12), 13)}。

4. 結 言

本研究では, 遊離炭酸濃度および溶存酸素濃度を変化させた模擬上水中に銅を浸せし, 電気化学インピーダンス測定・解析を行うことにより, 銅の腐食挙動に及ぼす遊離炭酸の影響および銅の腐食機構について検討したところ, 以下のことが明らかになった。

1) 浸せき試験の結果, 遊離炭酸濃度が高いほど, あるいは溶存酸素濃度が高いほど, 銅の腐食が促進される。

2) 気相中の CO₂ 分圧が一定の場合は, 上水中の遊離炭酸濃度および水素イオン濃度もほぼ一定である。

3) 電気化学インピーダンス測定および解析の結果, 遊離炭酸から二段階反応を経て供給される水素イオンが, 銅の腐食反応に大きく影響を及ぼすものと考えられる。水素イオン濃度が高い場合, 溶存酸素の還元反応が促進される。還元反応の促進により, 組となる銅の酸化反応が増大し, 銅の腐食速度が増加するものと考えられる。

4) pH = 6.6 付近においては, 溶存酸素濃度の増加も銅の腐食を促進すると考えられる。この pH 域においては, 溶存酸素の還元反応にあずかる水素イオンの拡散と溶存酸素の拡散の両方が, 銅の腐食を支配しているものと考えられる。

謝 辞

本研究は社団法人日本銅センター銅管開発専門委員会の委託により行われた。また, 模擬上水の作製にあたっては, 栗田工業株式会社, 高崎新一氏から貴重なご助言をいただいた。関係者の皆様に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 浜元隆夫, 渥美哲郎, 河野浩三, 伸銅技術研究会誌, **29**, 101 (1990).
- 2) H. S. Campbell, *J. Inst. Metals*, **77**, 345 (1950).
- 3) A. Cohen and W. S. Lyman, *Materials Protection and Performance*, **11**, 48 (1972).
- 4) Y. Yamada, K. Kawano, S. Suzuki and T. Atsumi, *Zairyo-to-Kankyo*, **48**, 647 (1999).
- 5) K. Sobue, S. Magaino, A. Sugahara and H. Imai, *Zairyo-to-Kankyo*, **51**, 240 (2002).
- 6) S. Magaino, Y. Fukazawa and H. Uchida, *Zairyo-to-Kankyo*, **44**, 240 (1995).
- 7) S. Yamauchi, K. Nagata and S. Sato, *Sumitomo Light Met. Tech Rep.*, **25**, 242 (1984).
- 8) A. Sadkowsky, *J. Electroanal. Chem.*, **481**, 222 (2000).
- 9) F. Berthier, J.-P. Diard and R. Michel, *J. Electroanal. Chem.*, **510**, 1 (2001).
- 10) C. H. Hsu and F. Mansfeld, *Corrosion*, **57**, 747 (2001).
- 11) 日本伸銅協会, 「銅および銅合金の基礎と工業技術」(改訂版), p. 284 (1994).
- 12) 腐食防食協会編, 「金属の腐食・防食 Q&A」(コロージョン 110 番), p. 8 (1988).
- 13) T. Kodama, T. Fujii and H. Baba, *Boshoku Gijutsu*, (Presently *Zairyo-to-Kankyo*) **30**, 462 (1981).

(Manuscript received September 13, 2002;
in final form February 27, 2003)