熱交換器用銅合金の腐食挙動

福島 誠*, 植木 裕*, 滝沢貴久男*, 須齋 嵩*, 山下嗣人**

Corrosion Behavior of Copper Alloys Used for Heat Exchanger

Makoto FUKUSHIMA*, Yutaka UEKI*, Kikuo TAKIZAWA*,
Takashi SUSAI* and Tsugito YAMASHITA**

Key Words: Corrosion Behavior, Copper Alloy, Heat Exchanger, Acidic Solution, SO₂ Gas

1. 緒 言

銅は、耐食性、加工性ならびに熱伝導性等に優れており、さらに比較的安価であることから古くより冷凍、空調機器の熱交換器用材料として利用されている¹⁾。しかし、銅製熱交換器を蒸発器として搭載した冷凍機器が食品等の冷却・保存を目的に使用された場合、食品等から発生する有機酸や硫黄系の腐食性ガス等により実用上の問題を引き起こすことがある。

そこで、本研究では、この問題解決の一環として各種水溶液中における銅ならびにその代替材料としての銅合金の腐食挙動を、主に電気化学的方法により検討した。

2. 実験方法

供試材には、リン脱酸銅(JIS : C 1201, 以下 Cu)、これに約 1 wt.% の Mn を添加した Cu-1 % Mn (Mn : 1.05, P : 0.015 wt.%)、同様に約 10 および 30 % の Ni を添加したキュプロニッケル(JIS : C 7060, 以下 Cu-10 % Ni および JIS : C 7150, 以下 Cu-30 % Ni)を用いた。これらを所定の寸法に機械加工後、# 1000 まで湿式研磨し、アセトン中で超音波洗浄を施した後各種試験に供した。

耐食性は、C₂H₄O₂(酢酸)、C₃H₆O₃(乳酸)、H₂SO₄水溶液中でのアノード・カソード分極曲線の測定および自然浸漬試験、さらに亜硫酸ガス雰囲気中でガス腐食試験を行うことにより評価した。なお、分極曲線の測定に際しては、分極前の 30 分間および分極中に Ar ガスを水溶液中に吹込んだ。また、腐食生成物の解析や腐食形態の観察には、XPS, SEM, 金属顕微鏡を用いた。

3. 実験結果および考察

3. 1 電気化学的試験

図 1 に、303 K, 1 wt.% C₂H₄O₂ 水溶液中で測定した各試料のアノード・カソード分極曲線を示す。アノード分極において、Cu および Cu-1 % Mn ではどちらも分極とともに電流が連続的に増大していることから、アノード反応抵抗に及ぼす Mn 添加の影響は明瞭ではない。一方、Ni を添加した試料においては擬不動態が認められ、Ni 添加量の増大にともないアノード溶解が抑制される傾向にある。また、カソード分極においては、Ni や Mn の合金化によって、-0.1 V から -0.5 V にみられる溶存酸素のカソード反応の抵抗は大きくなる傾向にある。すなわち、Ni の添加はアノード反応のみならずカソード反応をも抑制し、Ni の合金化が耐食性の改善に寄与していることが明らかとなった。なお、上述のように溶存酸素の還元反応と思われる挙動が認められたことから、水溶液中には酸素が溶存していたと考えられる。

また、303 K, 1 % C₃H₆O₃ および 0.1 % H₂SO₄ 水溶液中においても、各試料ともに耐食性の傾向において C₂H₄O₂ 水溶液中の場合と同様な結果を示した。

さらに、C₂H₄O₂ 水溶液について濃度を 0.01~1.0 % の範囲で変化させた場合の各試料のアノード分極曲線を測定した。その結果、Cu, Cu-1 % Mn においては溶液濃度が高くなるに従い同電位での電流密度が大きくなる

Fig. 1 Anodic and cathodic polarization curves of the specimens in 1.0 % C₂H₄O₂ solutions at 303 K.

* 三洋電機㈱ (〒370-0596 群馬県邑楽郡大泉町坂田 1-1-1)
Sanyo Electric Co., Ltd. (1-1-1, Sakata, Oizumi-machi,
Ora-gun, Gunma 370-0596)

** 関東学院大学 工学部 (〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区
六浦町 4834)
Fac. of Eng., Kanto Gakuin Univ. (4834, Mutsuura-cho,
Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

Fig. 2 Anodic polarization curves of Cu-10%Ni, Cu-30%Ni in $C_2H_4O_2$ solutions at 303 K.

だけであるのに対し、Cu-10%Ni、Cu-30%Niにおいては図2に示すように一部に擬不動態が認められた。この擬不動態が認められる溶液濃度は、Cu-10%Niでは1.0%だけであるのに対して、Cu-30%Niでは0.1%以上となり、Cu-30%Niの方が小さいことがわかった。このことは、溶液濃度が一定以上にならないと、擬不動態化に寄与するだけの腐食生成物が試料表面に生成されないことを示唆しており、擬不動態化には、試料表面でのNiの濃縮が関与していることが考えられる。

そこで、これを明確にする目的でCu-10%Ni、Cu-30%Niについて、溶液濃度0.01%および1.0%中で図2中の点線で示す電位までアノード分極を行った後の試料表面をXPSにより分析を行い、腐食生成物中のNi含有量を求めた。なお、Ni含有量は $\{Ni/(Ni+Cu)\} \times 100 \text{ wt.}\%$ で算出した。その結果、腐食生成物中のNiは溶液濃度0.01%の場合、Cu-10%Ni、Cu-30%Niともに素材の組成に比較的近い9.3および24.5%であったが、溶液濃度1.0%では54.0および63.2%であった。このように、擬不動態が見られた試料表面の腐食生成物中にはNiが素材の組成割合より多く存在していることが明らかとなった。すなわち、Cu-10%NiおよびCu-30%Niにおけるアノード反応の抑制効果は、Niが濃縮した腐食生成物によるものであることがわかった。

3. 2 自然浸漬試験

図3は、各種水溶液中でCu、Cu-1%MnおよびCu-30%Niを20日間自然浸漬させた後の液層部における試料断面の観察結果を示したものである。CuおよびCu-1%Mnでは、各水溶液中で深さ方向への浸食が認められた。一方、Cu-30%Niでは、いずれの水溶液中においても深さ方向への浸食が抑制されていることから、Niの添加は電気化学的試験と同様に、浸漬試験においても耐食性の向上に効果があることがわかった。

3. 3 ガス腐食試験

次に、10 ppm, SO_2 ガス雰囲気中(313 K, 80%Rh)でガス腐食試験を行い各試料の試験前後における重量変化

Fig. 3 Cross section of the specimens after immersion in acidic solutions at room temperature for 20 days.

量の経時変化を測定した。その結果、すべての試験期間(8.64×10^4 , 2.59×10^5 , 6.05×10^5 s)において各試料ともに腐食生成物に起因した重量増加が認められ、増加量はCu-30%Ni > Cu-10%Ni > Cu-1%Mn > Cuの順序であることがわかった。さらに、希塩酸により腐食生成物を取り除くことによる重量減少量は、同様の順序であったことから、この環境中において特にNiはCuの耐食性改善に悪影響を及ぼしていることがわかった。

これは、25 ppm, SO_2 ガス中(313 K, 90%Rh)において、Cuに比してNiの方が腐食速度が約7倍大きいこと²⁾や、硫化物を含む汚染海水中では非汚染海水中に比べキュープロNiの耐食性が低下すること³⁾等と同様な挙動と考えられる。

4. 結 言

- (1) Niは、添加量の増加とともに有機酸水溶液中でのアノード・カソード反応を抑制し、耐食性を向上させる。
- (2) アノード反応の抑制は、Niが濃縮した腐食生成物によるものである。
- (3) Mnはアノード反応を抑制しないことから、耐食性の改善効果は期待できない。
- (4) 自然浸漬試験において、Niによる耐食性改善効果が認められ電気化学的試験の結果と良い相関を示した。
- (5) SO_2 ガス腐食試験において、Niの添加は酸性水溶液中における電気化学的な結果とは逆に耐食性を低下させる。

(Received June 21, 1999; Accepted July 29, 1999)

文 献

- 1) 郭 稚弧, 森山圭治, 木谷 皓, 佐々木和夫; 電気化学, 59, 999 (1991)
- 2) 渡辺 博, 倉持淳美; RJC 第1回電子デバイスの信頼性シンポジウム資料, p 1
- 3) 太田裕二; 伸銅技術研究会誌, 33, 1 (1994)