

## ノート (若手初論文)

# リン脱酸銅の管内表面カーボン皮膜の XPS 分析

藏谷 元紀<sup>1</sup>, 居安 隆志<sup>2</sup>, 田中 法幸<sup>3</sup>, 山田 豊<sup>1,4</sup>, 櫻田 修\*<sup>1</sup>

## 1 緒言

空調設備や衛生設備に使用された各種機器用熱交換器等の銅管に、加工油と熱処理の影響で生成するカーボン皮膜と水質の相乗作用で銅管の I 型孔食が生じることが報告されている<sup>1)~3)</sup>。銅管のカーボン皮膜付着量 (以後、残留 C 量と記す) の定量法として、管内を有機溶剤で脱脂したのち、硝酸と塩酸の混酸により管内表面の付着物を溶解させて付着カーボンを捕集して分析する方法が報告されている<sup>4)</sup>。しかし、混酸を使用すること、また、残留 C 量が少量でありその定量には相応の長さの銅管が必要であることなど、その分析には難易性・危険性等の課題がある。そのため、簡易的で汎用性のあるカーボン皮膜の定量法が望まれている。

著者らは、銅管の I 型孔食の原因となるカーボン皮膜の簡易定量法を報告した<sup>5)</sup>。簡易定量法では、新生面とカーボン皮膜付着面の各々の自然電極電位の差 (以後、電位差と記す) を測定し、その結果、残留 C 量と電位差に、直線的な関係が得られ、残留 C 量の測定が可能なものとなされた。そこで、本研究では、その直線関係を検証すべく、X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) を用いて検討したので報告する。

## 2 供試材及び分析方法

### 2.1 供試材

供試材には残留 C 量の異なる 7 種類の JIS H 3300 C 1220 りん脱酸銅軟質管を用いた。供試材の残留 C 量及び管寸法を Table 1 に示す。これら供試材を半割し、板状に開いたのち、10 s 間アセトン洗浄したものを分析に供した。なお、残留 C 量 0 mg m<sup>-2</sup> の試料は 0.5 mg m<sup>-2</sup> の銅管を 3.0 mass% 硫酸に 10 s 間浸漬し、その後十分に水洗したものを供した。

### 2.2 分析方法

XPS 測定にはアルバックファイ製の Quantera SXM を用いた。板状にした供試材をホルダーに走査電子顕微鏡用カーボンテープで固定し、Fig. 1 に示すように測定点は各供試材で 3 mm 間隔で測定位置をずらした 10 点とした。X 線源として、ビーム径 100 μm、加速電圧 15 kV、出力 25 W の Al K<sub>α</sub> 線 (hν = 1486.6 eV) を用い、C 1s, Cu 2p<sub>3/2</sub>, O 1s の光電子スペクトルを Pass Energy 55.0 eV で測定した。なお、各データの結合エネルギーの校正には C 1s ピークを 285.0 eV として行った。

## 3 結果及び考察

Fig. 2 に残留 C 量 0, 9.7 及び 23 mg m<sup>-2</sup> における C 1s,

Table 1 Specifications of the test tubes

Residual carbon /mg m <sup>-2</sup>	Diameter /mm	Thickness /mm
0 <sup>a)</sup>	15.2	0.4
0.5	15.2	0.4
2.1	15.9	0.8
2.5	15.9	0.8
9.7	15.9	0.8
13	15.9	0.8
23	15.9	0.8

a) Test tubes of residual carbon 0 mg m<sup>-2</sup> were prepared from residual carbon 0.5 mg m<sup>-2</sup> by soaking in sulfuric acid.

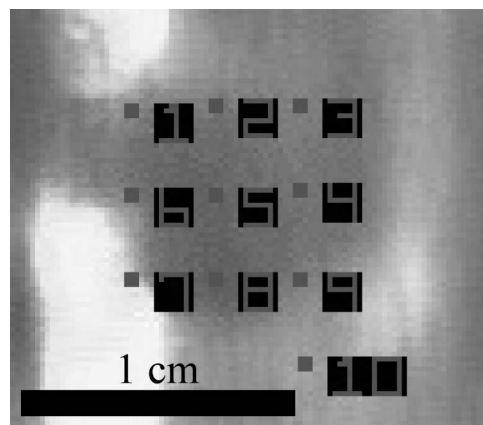


Fig. 1 Schematic of measurement points for XPS

\* E-mail: sakurada@gifu-u.ac.jp

<sup>1</sup> 岐阜大学工学部化学・生命工学科: 501-1193 岐阜県岐阜市柳戸 1-1

<sup>2</sup> 栗田工業株式会社テクニカルサポート部: 329-0105 栃木県下都賀郡野木町川田 1-1

<sup>3</sup> ダイダン株式会社技術研究所: 354-0044 埼玉県入間郡三芳町北永井 390

<sup>4</sup> 株式会社ダイワテクノ: 502-0929 岐阜県岐阜市則武東 2-18-38

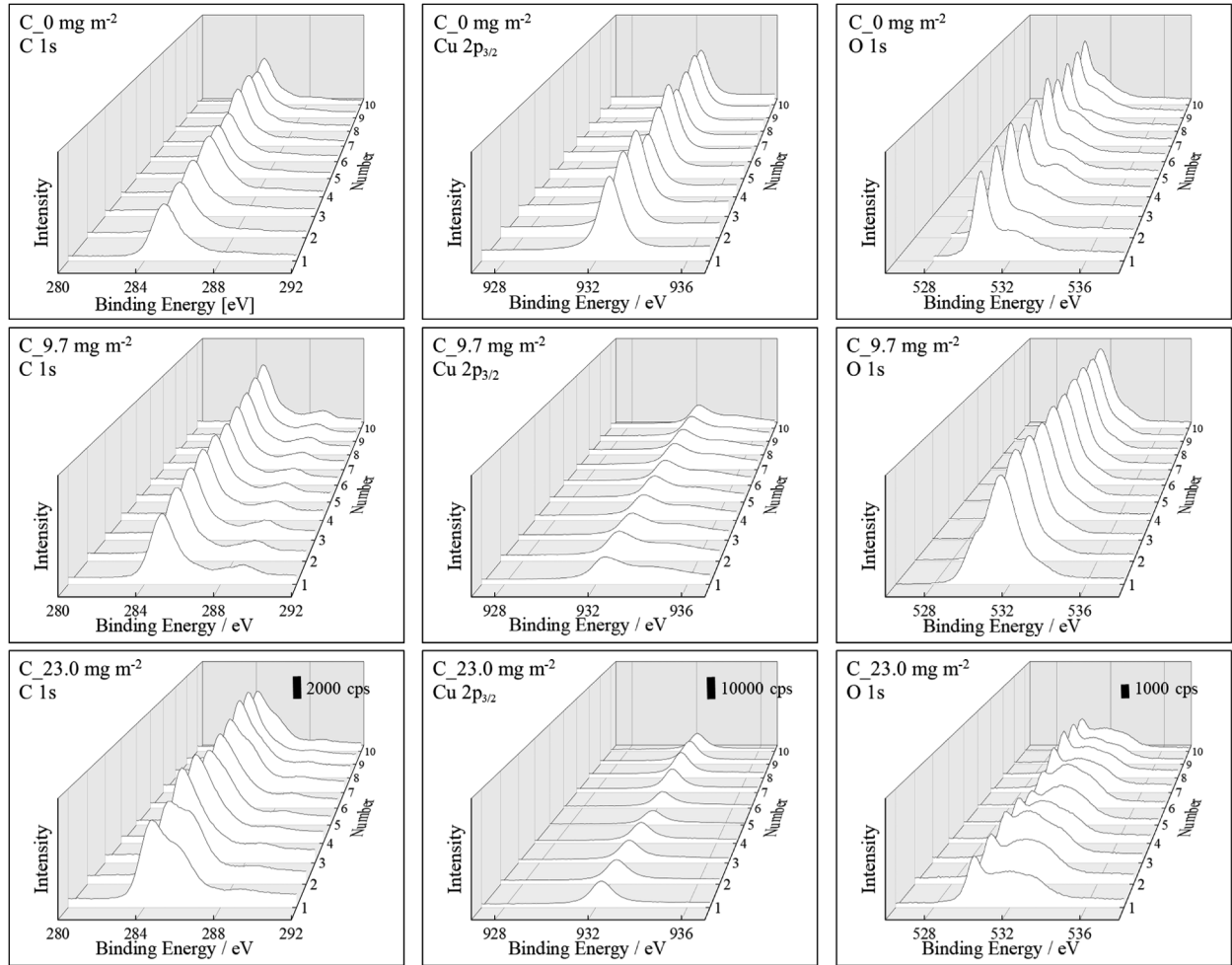


Fig. 2 XPS measurement results (residual carbon 0, 9.7 and 23  $\text{mg m}^{-2}$ )

Cu  $2p_{3/2}$ , O1s の XPS スペクトルを示す。C 1s のピークは残留 C 量の増加とともにピークが増大する傾向が認められた。また、残留 C 量  $23 \text{ mg m}^{-2}$  では 286 eV 付近にショルダーが認められた。これはカーボン皮膜に由来するものかもしれない。一方、Cu  $2p_{3/2}$  のスペクトルは残留 C 量の増大とともにピークが減少する傾向が認められ、カーボン皮膜によって銅の露出面積が減少していると考えられる。O 1s のピークについても残留 C 量の増大とともに、ピークが減少する傾向が認められた。

Fig. 3 に各残留 C 量における C 1s 及び Cu  $2p_{3/2}$  のピークの積分強度の 10 点の測定位置の平均値と標準偏差を示す。C 1s のピークの積分強度は残留 C 量の増加とともに線形的に増大し、Cu  $2p_{3/2}$  は減少する傾向が認められた。C 1s において残留 C 量とピークの積分強度が直線的な応答を示したため、XPS で C 1s のピークを測定し、得られる検量線で管内表面の残留 C 量を定量することが可能であるものと考えられる。

今回、管内表面の光電子スペクトルを測定し検量線を作成したが、カーボン皮膜の生成状況を確認するために深さ

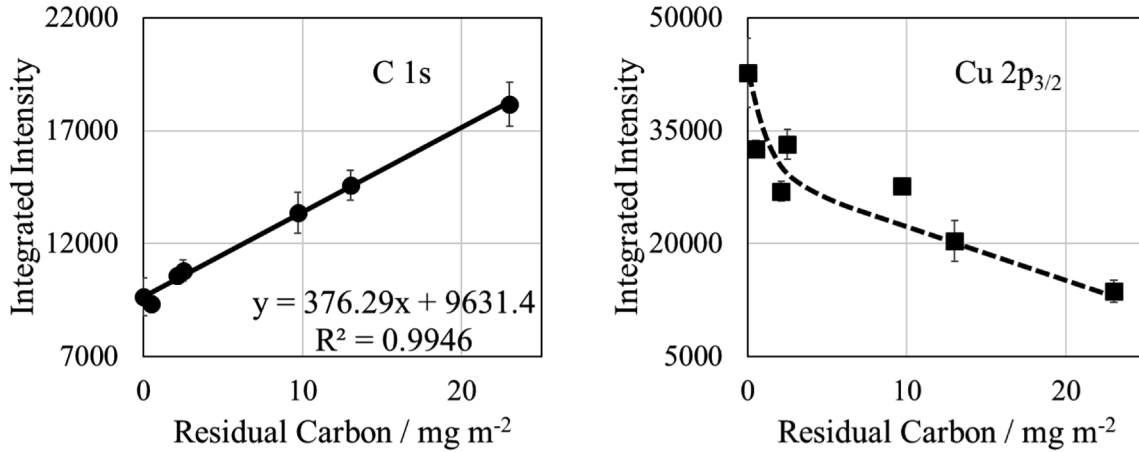
方向分析でカーボン皮膜の評価を試みたが、有用な結果は得られなかった。

また、本報の適用性を検討するために、残留 C 量未知の銅管で従来の定量法、電位差測定及び XPS 測定を行った。その結果を Table 2 に示す。電位差測定値は前後したが、XPS 測定及び従来の定量法から得た値は良好な一致を示した。

以上のことから XPS 測定が残留 C 量の簡易定量法として有効であるものと考えられる。一方、残留 C 量によっては電位差測定において電位差の最大と最小の差が大きく、残留 C 量が同値であっても、カーボン皮膜が不均一に付着していることも予想され、このことが孔食発生に影響を及ぼしているものと考えられるが、これに関しては本調査でよくわからなかった。現在、残留 C 量を求めると同時に、孔食発生有無を迅速に評価できる試験を行っている。

#### 4 結 言

XPS 測定により銅管内表面のカーボン皮膜の生成状況を調査した結果、残留 C 量の増加とともに C 1s のスペクトル



**Fig. 3** Relationship between residual carbon and integrated intensity of C 1s and Cu 2p<sub>3/2</sub>  
The error bars indicate the S.D. (*n* = 10).

Table 2 Each measurement result of unknown residual carbon test tubes

sample	XPS measurement (C 1s) /mg m <sup>-2</sup>	Potential difference measurement /mg m <sup>-2</sup>	Conventional procedure /mg m <sup>-2</sup>
A	4.9 R.S.D. 1.8 %	7.1	5.0
B	6.9 R.S.D. 3.4 %	5.8	6.1

強度は増大し、Cu 2p のスペクトル強度は減少する傾向がみられた。C 1s において残留 C 量とスペクトル強度が直線的な相関性を示し、XPS 測定は銅管内表面のカーボン皮膜の評価の手法として有効であると考えられ、XPS 測定による本検量線から残留 C 量を求められるものと推察された。

謝 辞

本研究は、日本銅学会平成 31 年度研究助成金を得て行われました。試験に際し元株式会社 UACJ 銅管の玉川博一氏に供試管をご提供いただきました。また、株式会社 UACJ の河野浩三氏（現 NJT 銅管株式会社）には実験に協力していただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 山田 豊 : 冷凍, **94**, 73 (2019).
- 2) 山田 豊, 水谷佳一, 井上行雄 : 材料と環境, **63**, 158 (2014).
- 3) F. J. Cornwell, G. Wildsmith, P. T. Gilbert : *ASTM STP*, **576**, 155 (1976).
- 4) 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).
- 5) 藏谷元紀, 田中法幸, 池田 達, 居安隆志, 山田 豊, 櫻田 修 : 銅と銅合金, **59**, 110 (2020).

## XPS Analysis Carbon Film on Phosphorus Deoxidized Copper Tube

Motoki KURATANI<sup>1</sup>, Takashi IYASU<sup>2</sup>, Noriyuki TANAKA<sup>3</sup>, Yutaka YAMADA<sup>1,4</sup> and Osamu SAKURADA<sup>\*1</sup>

\* E-mail : sakurada@gifu-u.ac.jp

<sup>1</sup> Department of Chemistry and Biomolecular Science, Faculty of Engineering, Gifu University, 1-1, Yanagido, Gifu-shi, Gifu 501-1193

<sup>2</sup> Technical Support Department, Kurita Water Industries Ltd., 1-1, Kawada, Nogi-machi, Shimotsuga-gun, Tochigi 329-0105

<sup>3</sup> Technical Research Laboratory, Dai-Dan Co. Ltd., 390, Kita-nagai, Miyoshi-machi, Irima-gun, Saitama 354-0044

<sup>4</sup> Daiwa Techno Co. Ltd., 2-18-38, Noritake-higashi, Gifu-shi, Gifu 502-0929

(Received July 27, 2020; Accepted October 27, 2020)

The copper tubes of heat exchangers used in air conditioning and sanitation equipment have been reported to show type I pitting corrosion due to the synergistic effects of carbon film and water quality. To quantify the carbon film, the inner surfaces of the tubes after degreasing with acetone are dissolved with a mixture of nitric and hydrochloric acid to allow collection and analysis of the attached carbon. However, there are concerns about the difficulty and danger of the conventional procedure. Therefore, a simple method for quantifying carbon film is required. We reported a method for measuring the difference between the corrosion potentials on the inside with attached carbon film and outside with removed carbon film of copper tubes. However, data variation is observed in medium residual carbon, which is thought to be due to uneven carbon film. In this study, we examined the correlation between residual carbon and composition of surface for X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurement. The results confirmed that the peak of C 1s increased and Cu 2p<sub>3/2</sub> decreased with increasing residual carbon. As the residual carbon and the integrated intensity at C 1s in the same way showed a linear relation, the residual carbon can be determined by the XPS measurement.

**Keywords:** Phosphorus deoxidized copper tube; carbon film; residual carbon; XPS.