

[論文]

銅管のカーボン皮膜依存型孔食評価試験液における腐食因子の影響

岐阜大学 工学部 化学・生命工学科 学部生	加納 佑真
栗田工業株式会社 テクニカルサポート部 主任技師	居安 隆志
岐阜大学 工学部 化学・生命工学科 大学院生	藏谷 元紀
岐阜大学 工学部 化学・生命工学科 学部生	佐々木 啓人
ダイダン株式会社 技術研究所 主管研究員・博士(工学)	田中 法幸
岐阜大学 工学部 化学・生命工学科 客員教授、株式会社ダイワテクノ 技術参与・博士(工学)	山田 豊
岐阜大学 工学部 化学・生命工学科 教授・理学博士	櫻田 修*

Effects of Corrosive Factors of Copper Tubes for Carbon Film Dependent Pitting Corrosion Evaluation Test Solution

Department of Chemistry and Biomolecular Science, Faculty of Engineering, Gifu University, Undergraduate Student	Yuma Kano
Technical Support Department, Kurita Water Industries Ltd., Chief Engineer	Takashi Iyasu
Department of Chemistry and Biomolecular Science, Faculty of Engineering, Gifu University, Graduate Student	Motoki Kuratani
Department of Chemistry and Biomolecular Science, Faculty of Engineering, Gifu University, Undergraduate Student	Takato Sasaki
Technical Research Laboratory, Dai-Dan Co., Ltd., Senior Resercher, Dr. Eng.	Noriyuki Tanaka
Department of Chemistry and Biomolecular Science, Faculty of Engineering, Gifu University, Visiting Professor,	Yutaka Yamada
Daiwa Techno Co., Ltd., Technical Advisor, Dr. Eng.	Osamu Sakurada
Department of Chemistry and Biomolecular Science, Faculty of Engineering, Gifu University, Professor, Dr. Sci.	

(Received March 10, 2021 ; Accepted March 29, 2021)

It was known that one of the causes of pitting corrosion of copper tubes was residual carbon on the inner surface of copper tube. As a test for evaluating pitting corrosion resistance, electrochemical behavior was investigated using a mixture of corrosion promoting and corrosion inhibiting factors. In addition, immersion tests were conducted to confirm the effect of the compositional change of corrosive anions. There was a difference in electrochemical behavior and surface condition after the test due to the difference in the amount of residual carbon, and the possibility of pitting corrosion increased as the time for the spontaneous electrode potential to stabilize became shorter. Corrosive anions, especially sulfate ions, were considered to affect the electrochemical behavior.

Keywords: carbon film, pitting corrosion, corrosive anion, electrochemical behavior, corrosion potential measurement

1. 緒言

空調機用伝熱管等の建築設備で多く用いられている銅管において、銅管内表面のカーボン皮膜と水質が相まって生じるI型孔食(カーボン皮膜依存型孔食とよぶ)で漏洩が生じることが報告されている¹⁾。当該孔食に関し材料因子であるカーボン皮膜について、残留カーボン量の定量法として管内表面を混酸で溶解させてカーボンを

遊離捕集して分析する方法が報告されている(従来法)²⁾。従来法では難易性・危険性に課題があるため我々は簡易定量法として電位差測定法およびXPS測定法を検討した^{3)~5)}。また残留カーボン量が同値の銅管であっても、カーボン皮膜の生成状況等によっては孔食の発生有無に差が生じることが示した²⁾。一方耐孔食性を評価する方法として一般的な通水試験では孔食発生有無の結果を得るまでに時間を要するため、品質管理等への適用には困難であった。そのため品質管理等に短時間で適用可能な方法が期待されている。我々は、耐孔食性を評価する溶

* 〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1

Tel : 058-293-2574

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

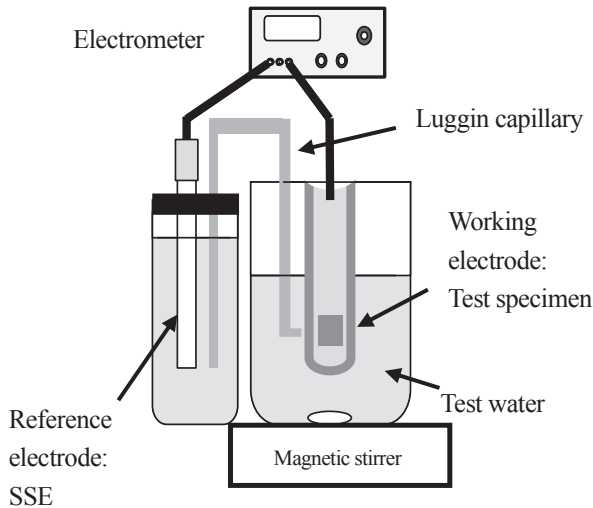


Fig. 1 Schematic diagram of an experimental setup.

液として腐食促進因子である塩化物イオン (Cl^-)、硫酸イオン (SO_4^{2-}) および過酸化水素 (H_2O_2)、銅の防錆剤である腐食抑制因子のベンゾトリアゾール (BTA) を組み合わせた混合試験溶液を用い、短時間に緑青色の付着物の再現が可能なることを報告した⁶⁾。本報では、腐食促進アニオンの組成変化による影響および残留カーボン量との関係について電気化学的特性の検討をした。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は JIS H 3300 C1220 リン脱酸軟質銅管で残留カーボン量 0.5 mg/m^2 (寸法 $\phi 15.2 \text{ mm}$, $t 0.4 \text{ mm}$, $l 100 \text{ mm}$)、6.6 および 13 mg/m^2 (寸法 $\phi 15.88 \text{ mm}$, $t 0.8 \text{ mm}$, $l 100 \text{ mm}$) を半割にして用いた。なお、残留カーボン量は従来法で定量した²⁾。供試部 1 cm^2 以外を被覆し、脱脂等の操作はおこなわなかった。残留カーボン量 0 mg/m^2 の試料は、残留カーボン量 0.5 mg/m^2 の銅管を 3.0 mass% 硫酸に 10 s 間浸漬し、十分に水洗したものを用いた。以後、残留カーボン量 0、6.6 および 13 mg/m^2 の試料を C 0、C 6.6、C 13 と記す。

2.2 試験溶液

試験溶液は、10 mg/L 過酸化水素、10 mg/L ベンゾトリアゾール、300 mg/L 塩化物イオン、300 mg/L 硫酸イオンの組成の混合水溶液を用いた。塩化物イオンおよび硫酸イオンはナトリウム塩を用いた。

2.3 浸漬試験

Fig. 1 に試験装置概略図を示す。ビーカーに試験溶液を入れ、室温、大気開放環境下、スターラー攪拌 300 rpm で試験時間 24 h、自然電極位測定をおこなった。測定機器はエレクトロメーター (北斗電工: HE-104A)、参照電極 Ag/AgCl 電極 (以後、SSE と記す) を用いて $n=7$ で測定した。

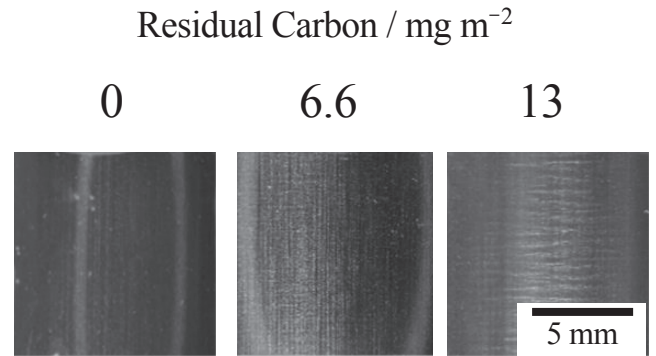


Fig. 2 Specimen surfaces of copper tubes after immersion test.

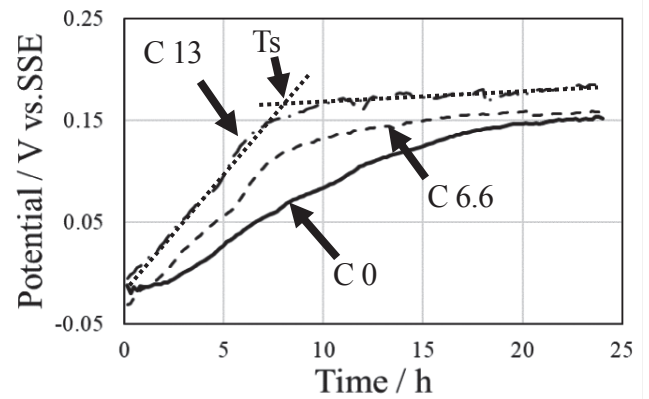


Fig. 3 Corrosion potential measurement result at each residual carbon.

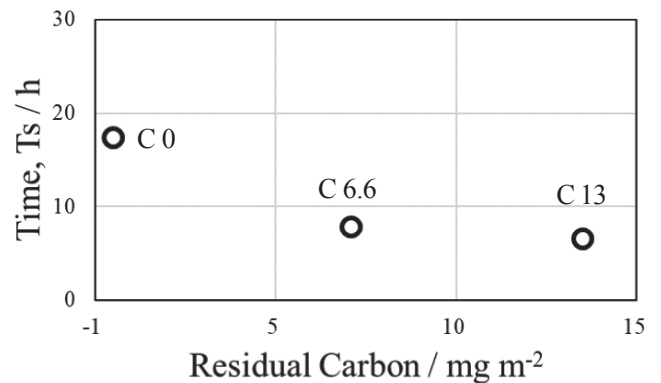


Fig. 4 Average time required to exceed almost stable potential.

2.4 アノード分極曲線測定

試験溶液は浸漬試験と同様のものを用い、室温、大気開放環境下、スターラー攪拌 300 rpm でアノード分極曲線測定をおこなった。作用極に供試材、参照電極に SSE 電極、対極に白金を用い、ポテンショスタット (北斗電工: HZ-5000) により掃引速度 20 mV/min の動電位法で $n=3$ 測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 浸漬試験結果

Fig. 2 に C 0、6.6 および 13 の試験後の表面観察結果の

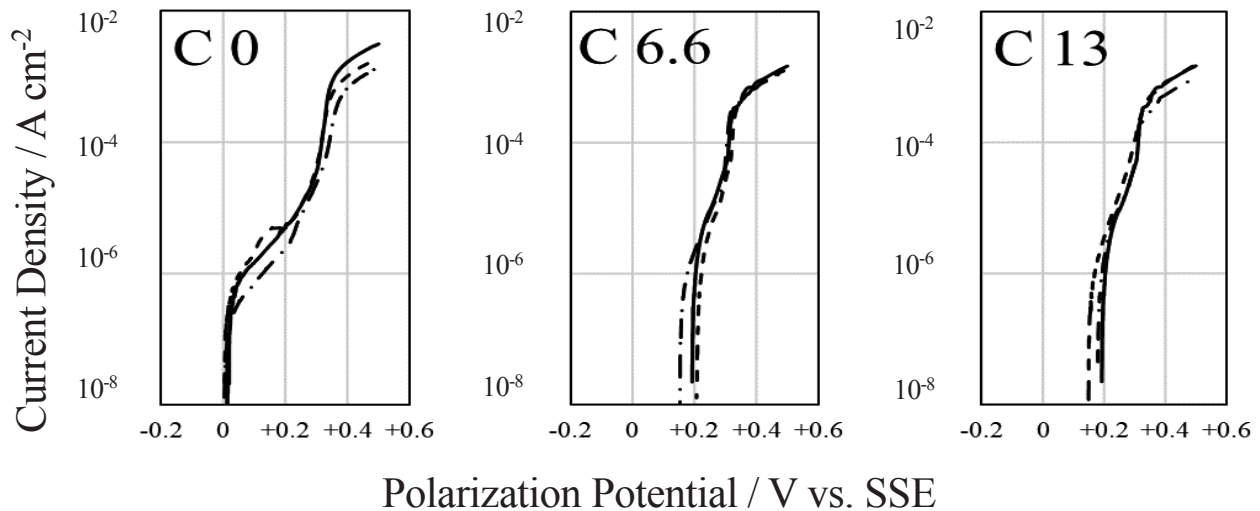


Fig. 5 Anodic polarization curves of each residual carbon.

一例を示す. C 0, 6.6および13の外観状況は金属光沢を有した褐色表面を呈し、残留カーボン量が多い方が若干褐色が濃い傾向が認められた. いずれの供試材にも緑青の生成は見られなかった.

Fig. 3にC 0, 6.6および13の自然電極電位経時変化を示す. 電位が上昇し安定するまでの時間を電位安定到達時間 (Ts) とした. このTsはFig. 3のC 13の時間-電位曲線に記した2本の破線で示す接線の交点から求めた. 試験開始直後はいずれも0 V vs. SSE付近を示し、C 0では時間の経過とともに電位が緩やかに上昇し試験開始24 h後に0.15 V vs. SSE近傍の自然電極電位となった. C 6.6および13では時間の経過に伴う電位の上昇が大きく、安定するまでの時間が短時間となった. TsはC 6.6では11 h, C 13では8 hから安定した電位となりそのまま推移した. 残留カーボン量の違いにより、試験開始直後からのTsに差が見られた. Fig. 4に各残留カーボン量のTs平均値を示す. 残留カーボン量の増加に伴い、Tsが短くなる傾向にあった. Tsに到達する時間が長いと試験後の表面は金属光沢を有した褐色を呈し、一方浸漬直後からTsに到達した場合、局部的緑青の生成が確認された.

3.2 アノード分極曲線測定結果

Fig. 5にC 0, 6.6および13の分極曲線測定結果を示す. C 0では、立ち上がり電位は0 V vs. SSE付近であった. 電流密度は試験開始より急激に増大し、0.05~0.3 V vs. SSE付近にかけて傾きが緩やかになった後、再び増大する挙動を示した. C 6.6および13では、立ち上がり電位は0.15~0.2 V vs. SSEと電位幅が生じ、その後の電位上昇に伴う電流密度は若干の変曲は見られたがそのまま増大した. C 6.6および13では立ち上がり電位の不安定および緩やかな電流密度増加が見られないことはカーボン皮膜に起因しているものと考えられる.

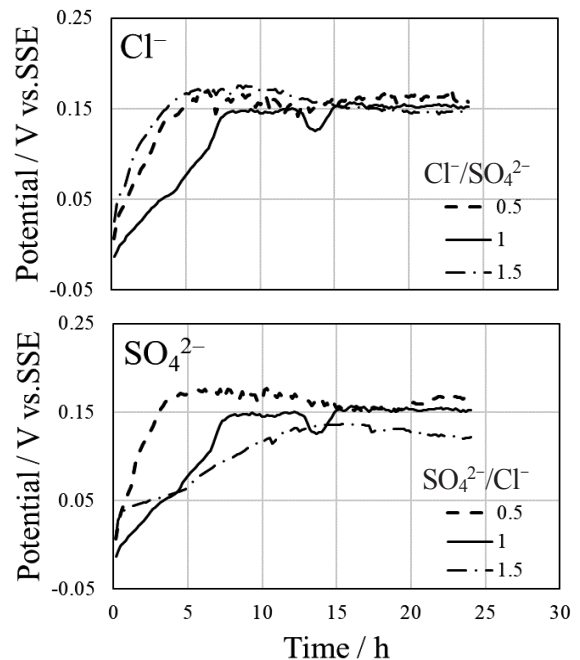


Fig. 6 Potential measurement result at each composition ratio.

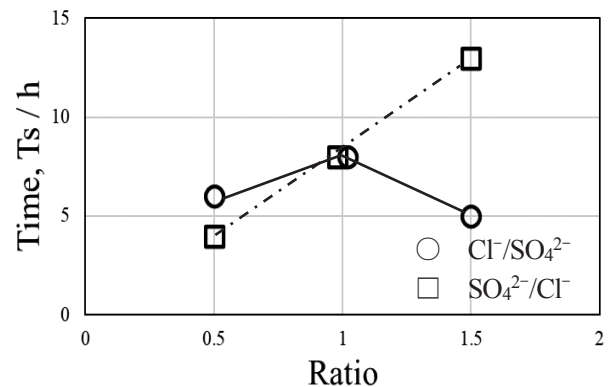


Fig. 7 Time required to exceed stable potential.

3.3 自然電極電位経時変化に及ぼす塩化物イオンおよび硫酸イオンの影響

孔食発生には腐食性アニオンが影響することから、Fig. 3の自然電極電位が貴な傾向を示したC 13を供試材とした。試験溶液の硫酸イオンを300 mg/Lで塩化物イオンの濃度を変化させたもの、および塩化物イオンを300 mg/Lで硫酸イオンの濃度を変化させて測定した自然電極電位の経時変化をFig. 6に示す。いずれの自然電極電位挙動も試験開始直後から電位が上昇し、Tsに到達した後そのままの電位を推移した。塩化物イオンと硫酸イオンの濃度比による違いが見られた。

Fig. 7に硫酸イオン300 mg/Lのときの塩化物イオンの濃度変化 ($\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$) および塩化物イオン300 mg/Lのときの硫酸イオン濃度変化 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$) におけるそれぞれの濃度比とTsとの関係を示す。硫酸イオンを300 mg/Lとした濃度比ではTsが6 h前後であり、顕著な濃度依存性は確認されなかった。一方、塩化物イオンを300 mg/Lとした濃度比のTsが、硫酸イオン150 mg/Lのとき4 h、300 mg/Lのとき8 h、450 mg/Lのとき13 hと濃度比の増加とともに到達時間が長くなる傾向がみられた。このことから、評価試験液において、腐食性アニオン、特に硫酸イオンの影響があるものと考えられ、今後更に検討していく。

4. 結言

本研究では自然電極電位測定での評価試験液を検討し、以下の結果を得た。

(1) 残留カーボン量の違いにより自然電極電位の挙動お

よび試験後の表面状態に差異が確認された。

(2) 塩化物イオン濃度一定で硫酸イオン濃度を変化させたときに自然電極電位挙動に濃度依存性が見られた。

(3) 自然電極電位の電位安定到達時間が短くなるほど、孔食発生し易い表面状態に近くな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おこなわれました。試験に際し元株式会社UACJ銅管の玉川博一氏に供試管を提供いただきました。また、実験に協力頂いた元株式会社UACJ銅管の河野浩三氏(現NJT銅管株式会社)に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 山田豊：冷凍, **94** (2019), 73-77.
- 2) 山田豊, 森明久, 畑中隆一, 渥美哲郎, 中尾信之：材料と環境, **47** (1998), 723-728.
- 3) 藏谷元紀, 池田達, 居安隆志, 田中法幸, 山田豊, 櫻田修：銅と銅合金, **59** (2020), 110-114.
- 4) 藏谷元紀, 居安隆志, 田中法幸, 山田豊, 櫻田修：分析化学, **70** (2021), 267-270.
- 5) T. Iyasu, M. Kuratani, I. Ikeda, N. Tanaka, Y. Yamada and O. Sakurada : Open Journal of Composite Materials, **11** (2021), 12-22.
- 6) 居安隆志, 井芹一, 谷山奈津美：材料, **69** (2020), 804-809.