

[論文]

銅管のカーボン皮膜のXPS分析と腐食挙動におよぼす影響

岐阜大学 工学部 化学・生命工学科 学部生	佐々木 啓 人
岐阜大学 工学部 化学・生命工学科 大学院生	藏 谷 元 紀
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 学部生	加 納 佑 真
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*

XPS Analysis of Copper Tubes and Effects of Carbon Film on Corrosion Behavior

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

(Received March 10, 2021 ; Accepted March 25, 2021)

This study was performed to examine type I pitting corrosion in copper tubes due to the synergistic effects of water quality and carbon film produced by the influence of oil and heat treatment. Although carbon film was considered to be one factor responsible for pitting corrosion, the relationship between the amount of carbon film and corrosion was not well understood. Therefore, a simple method for quantifying carbon film is required. In this study, we first examined copper tubes with unknown residual carbon amounts by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the conventional procedure. The results were the same by both procedures, confirming that the residual carbon amount can be determined by XPS. Next, we investigated the effects of carbon films on the corrosion behavior of copper tubes utilizing galvanic current measurements and polarization curve measurements. The carbon area ratio was dependent on galvanic current. Polarization curve measurements were closely correlated with galvanic current measurements, indicating that polarization curve measurements could be used to determine the relationship between the area ratio of the carbon film and galvanic current density.

Keywords: copper tube, carbon film, XPS, galvanic current measurements, polarization curve measurements

1. 緒言

空調・衛生設備に使用される各種熱交換器等の銅管の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、それをカーボン皮膜依存型孔食とよぶことが報告されて

いる¹⁾。この孔食発生の要因としてカーボン皮膜が挙げられているが、その付着量(以後、残留カーボン量と記す)と腐食の関係は明らかではない。残留カーボン量の定量法として、管内を有機溶剤で脱脂した後、硝酸と塩酸の混酸により管内面を溶解させて付着カーボンを捕集して分析する方法(以後、従来法と記す)が報告されているが²⁾、難易性・危険性等の課題がある。そのため、

* 〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1
Tel : 058-293-2574
E-mail : sakurada@gifu-u.ac.jp

簡易的かつ汎用性のある残留カーボン量の定量方法が望まれる。そこで我々は、より測定が容易な残留カーボン量の定量法としてX線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)を用いた方法を検討し、残留カーボン量を求めることが可能なことを示した³⁾⁴⁾。さらに、銅管のカーボン皮膜の付着状況が不均一であると推察され、ガルバニック電流測定をおこない得られた腐食電流値とカーボン皮膜の面積比が依存したことから、局部腐食の発生に影響することを報告した³⁾。

本報では、残留カーボン量未知のりん脱酸銅軟質管を用いてXPS分析をおこない本定量法の妥当性の検証をおこなった。また、カーボン皮膜の付着面積比の腐食挙動に及ぼす影響について、前報³⁾同様ガルバニック電流を測定するとともにアノード・カソード分極曲線測定をおこない測定結果の整合性について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

市販のJIS H 3300 C 1220りん脱酸銅軟質管の残留カーボン量未知(外径 ϕ 15.88 mm \times 肉厚 t 0.8 mm \times 長さ l 20 m)および従来法²⁾の測定によりあらかじめ残留カーボン量が既知の0.5 mg/m²(外径 ϕ 15.2 mm \times 肉厚 t 0.4 mm \times 長さ l 100 mm)、6および13 mg/m²(外径 ϕ 15.88 mm \times 肉厚 t 0.8 mm \times 長さ l 100 mm)を用いた。なお、残留カーボン量0 mg/m²の試料は0.5 mg/m²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作製した。

2.2 XPS分析

XPS分析では、残留カーボン量未知の銅管から任意の2ヵ所を30 mmずつ切断および半割し、板状に開いた後、10 s間アセトン洗浄したものを試料とした(以後、試料を試料AおよびBと記す)。また、併せて供試材の一部について従来法²⁾による測定もおこなった。

XPS分析には、XPS(アルバックファイ: Quantera SXM)を用いた。供試材を試料台に固定し、前報³⁾と同様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線源はビーム径100 μ m、加速電圧15 kV、出力25 WのAl K α 線($h\nu=1486.6$ eV)を用い、測定はC 1s、Cu 2p_{3/2}、O 1sの光電子スペクトルをPass Energy 55.0 eVでおこなった。また、各データの結合エネルギーの校正はC 1sピークを285.0 eVとした。

2.3 電気化学的測定

2.3.1 ガルバニック電流密度測定

ガルバニック電流密度測定においては残留カーボン量既知の3種類の銅管を用いた。管内面の露出面積比が(残留カーボン量0 mg/m²の銅管)/(残留カーボン量6または13 mg/m²の銅管)=4/1、1/1および1/4となるように露出面積を1および4 cm²残し、それ以外を被覆した。

Fig. 1に試験装置概略図を示す。ガルバニック対の片方に残留カーボン量0 mg/m²の銅管、もう片方に残留カーボン量6または13 mg/m²の銅管を設置した。試験

水は前報³⁾の0.5 M KCl水溶液を用いた。ビーカーに試験水を200 mL入れ、室温、大気開放環境下、攪拌速度300 rpmでスターラー攪拌しながら、試験時間180 s間で測定した。供試材の極間距離を20 mmとし、無抵抗電流計(北斗電工: HM-103A)を用い測定は $n=3$ でおこなった。

2.3.2 アノード・カソード分極曲線測定

アノード・カソード分極曲線測定においては、残留カーボン量0および13 mg/m²の2種類を用いた。アノード・

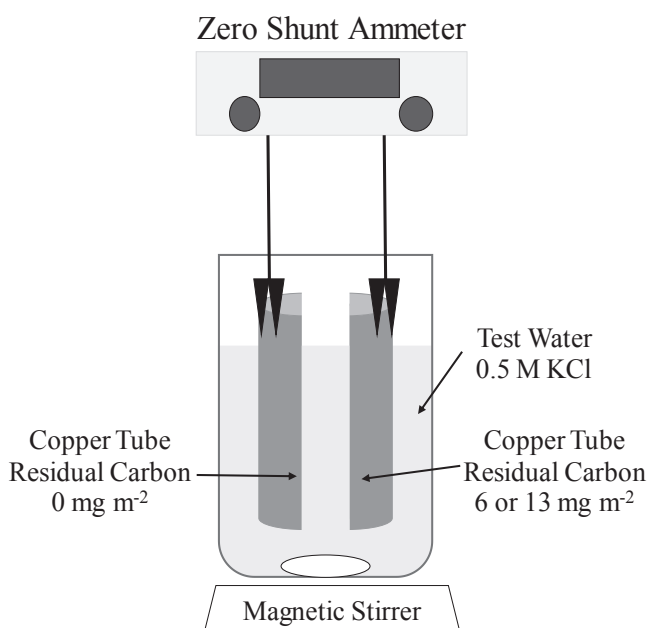


Fig. 1 Schematic diagram of experimental galvanic current measurements.

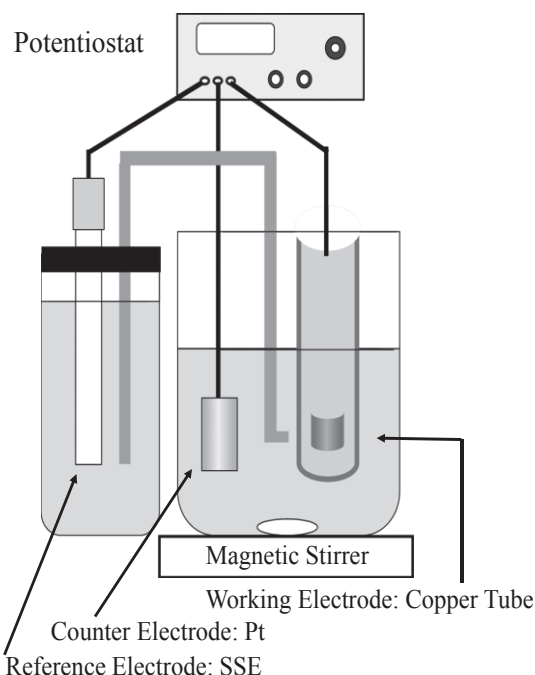


Fig. 2 Schematic diagram of polarization curve measurements.

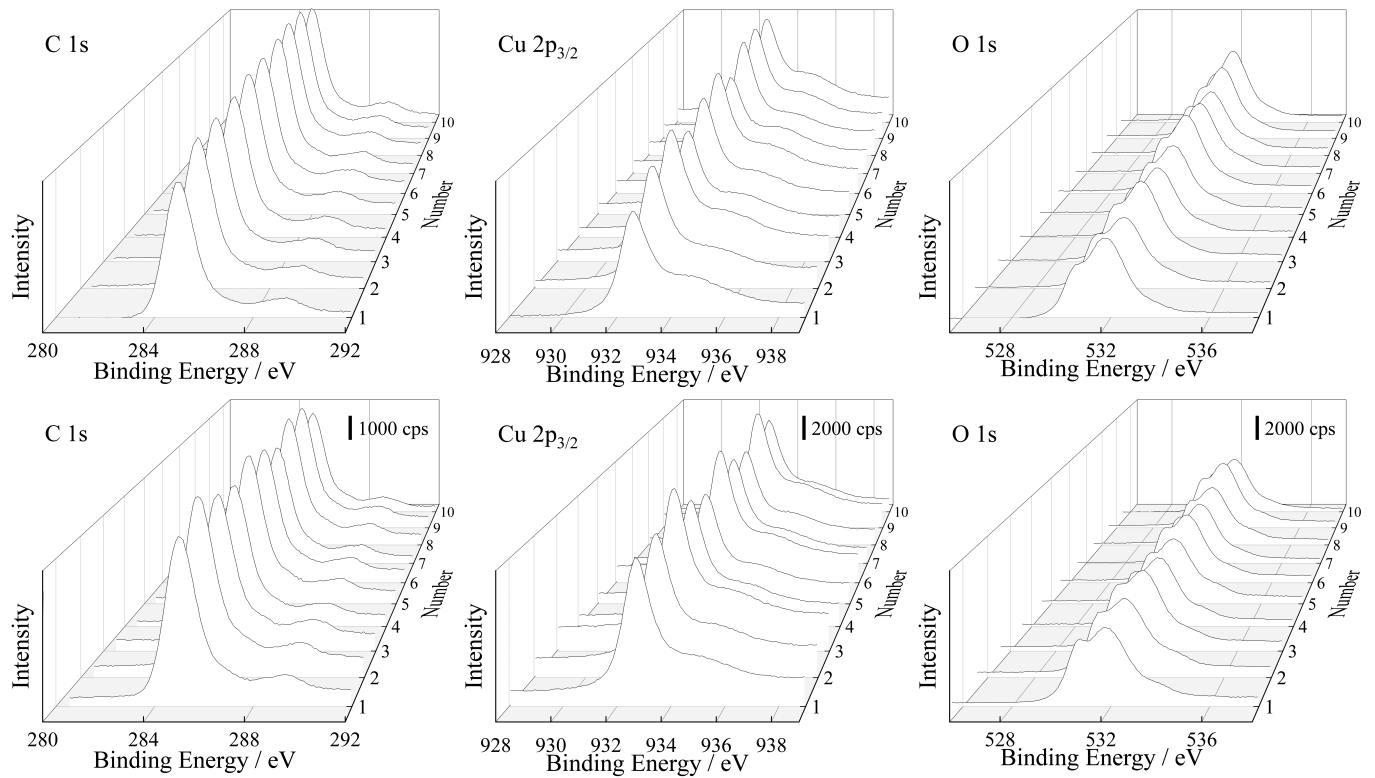


Fig. 3 XPS measurement results of a) sample A and b) sample B.

Table 1 XPS measurement results of unknown residual carbon on copper tube surface.

Sample	XPS Measurement / mg m ⁻²	Conventional Procedure / mg m ⁻²
A	13 R.S.D. 5%	13
B	13 R.S.D. 8%	

カソード分極曲線測定 of 露出面積比がそれぞれ (残留カーボン量 13 mg/m² の銅管) / (残留カーボン量 0 mg/m² の銅管) = 4/1、1/1、および 1/4 の 3 種類となるようにカソード分極曲線測定は露出面積を 1 cm² 残し、アノード分極曲線測定は露出面積を 0.25、1 および 4 cm² 残してそれ以外を被覆した。

Fig. 2 に試験装置概略図を示す。試験水は 2.3.1 項と同様に 0.5 M KCl 水溶液を用いた。ビーカーに試験水を 500 mL 入れ、室温、攪拌速度 300 rpm でスターラー攪拌しながら、アノード・カソード分極曲線測定をおこなった。アノード分極は窒素ガスによる脱気環境下、カソード分極は大気開放環境下でそれぞれ測定した。作用極に供試材、参照電極に Ag/AgCl 電極 (以後、SSE と記す)、

対極に白金を用い、ポテンシostat (北斗電工: HZ-5000) を用い掃引速度 20 mV/min の動電位法で、測定は $n=3$ でおこなった。

3. 試験結果および考察

3.1 カーボン皮膜の XPS 測定

Fig. 3 に試料 A および試料 B における C 1s、Cu 2p_{3/2}、O 1s の XPS 測定結果を示す。試料 A および試料 B における C 1s スペクトルは 285 eV 付近にピークを持ち、O 1s スペクトルでは 532 eV 付近にピークを示し、531 eV 付近にショルダーが見られた。C 1s、Cu 2p_{3/2}、O 1s の面積比が Sample A および B で同じであった。XPS 分析により得られた積分強度を用いて、前報³⁾ で示した C 1s の積分強度と従来法²⁾ で得られた残留カーボン量の関係から残留カーボン量を算出した結果および相対標準偏差 (R.S.D.)、供試材を従来法²⁾ で測定した結果を Table 1 に示す。XPS 分析で得られた残留カーボン量は従来法²⁾ と良好な一致を示し、XPS 分析による残留カーボン量の測定が有効であることが再確認された。

3.2 ガルバニック電流密度測定と残留カーボン量

Fig. 4 に露出面積比を種々変化させたガルバニック電流密度測定結果を示す。残留カーボン量 6 および 13 mg/m² の銅管の露出面積比の増大とともに電流密度が大きくなり、露出面積比が 1/1 から 1/4 間ではさらに増大する傾向が認められた。これは、銅管内表面において、銅の素地を想定した残留カーボン量 0 mg/m² の銅管がアノード、カーボン皮膜を想定した残留カーボン量 6 およ

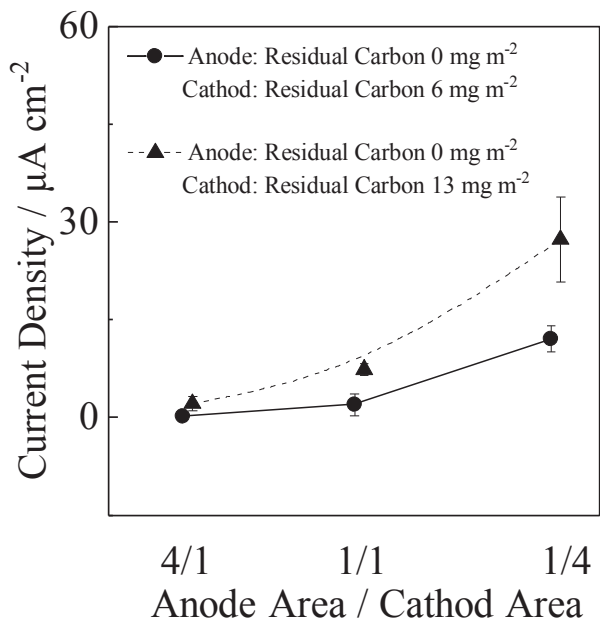


Fig. 4 Relationships between area ratios of the anode and cathode and current density.

び13 mg/m²の銅管がカソードとして作用し⁵⁾、カーボン皮膜の面積の増大とともに腐食が進行し易くなるものと考えられる。また、残留カーボン量13 mg/m²の方が電流密度は大きくなる傾向があった。本試験に用いた銅管の残留カーボン量は13 mg/m²であったが、前報³⁾の23 mg/m²を用いた場合と電流密度はほぼ同値であり、残留カーボン量が13 mg/m²以上では電流密度の挙動は残留カーボン量に依存しないものと考えられる。

3.3 分極曲線測定による腐食電流密度

Fig. 5に一例として各供試材の露出面積が1 cm²のアノード・カソード分極曲線測定結果を示す。我々は前報⁶⁾で銅の溶解反応を示すアノード分極曲線と溶存酸素の還元反応を示すカソード分極曲線の交点を腐食電流密度とし、1 cm²あたりに換算して求めた。この時の交点の値は8.3 μA cm⁻²であった。Fig. 6に各露出面積比における腐食電流密度の結果とガルバニック電流密度測定の結果を併せて示す。ガルバニック電流密度測定と同様にカーボンの露出面積比が大きくなるとともに、腐食電流密度が大きくなる傾向が認められ、さらに面積比が1/1から1/4間ではさらに増大する傾向を示し、ガルバニック電流密度測定結果と分極曲線測定から求めた結果はいずれも同様な傾向であった。

このことから、銅管内表面においてカーボン皮膜の面積比が大きいほど、銅の局所的な新生面に流れる腐食電流が大きくなり、孔食を生じやすくしているものと考えられた。また、同一残留カーボン量の銅管においてもカーボン皮膜の付着状態が異なるものと考えられ、この付着状態の差異によって孔食発生に影響するものと推察された。この孔食発生有無の評価については継続して検討をおこなっていく。

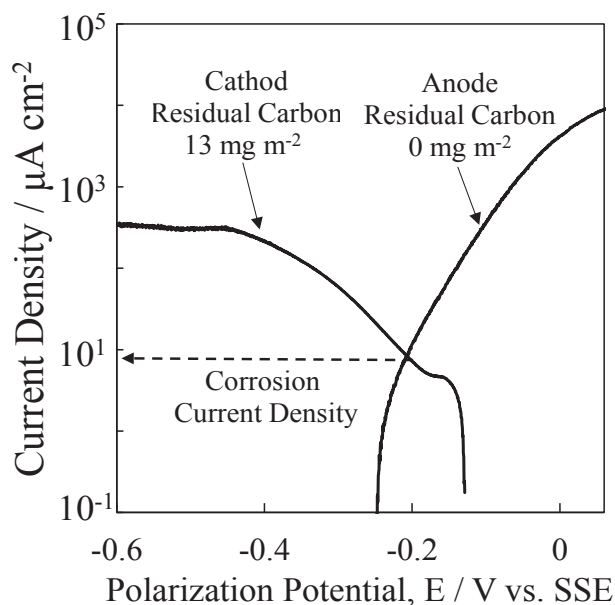


Fig. 5 Results of anodic and cathodic polarization curve measurements.

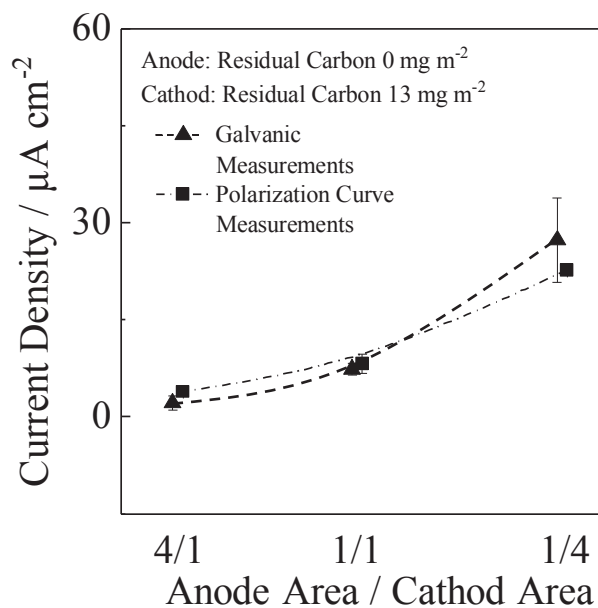


Fig. 6 Effects of anode and cathode areas on the corrosion current density of each measurement.

4. 結言

本研究では、残留カーボン量のXPS分析とカーボン皮膜の影響についてガルバニック電流密度測定および分極曲線測定をおこない、以下の結果を得た。

- (1) XPS分析による残留カーボン量の測定結果は従来法と良い一致を示し、XPS分析の有効性が再確認できた。
- (2) カーボン皮膜の面積比が大きいほど、銅の局所的なガルバニック電流が流れ、局部腐食が生じやすいと考えられた。
- (3) ガルバニック電流密度測定とアノード・カソード分

極曲線測定から、両者に相関が得られ、アノード・カソード分極曲線測定からカーボン皮膜と腐食電流密度の関係を推定することが可能であ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NJT銅管株式会社 伸銅所 技術管理部の澤聖健氏に従来法による市販りん脱酸銅軟質管の残留カーボン量の測定をおこなっていただきました。ここに厚く御礼申し上げます。また、元株株式会社UACJ銅管 玉川博一氏に供試材を提供いただきました。実験に協力頂いた元株式会社UACJ銅管 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) T. Iyasu, M. Kuratani, I. Ikeda, N. Tanaka, Y. Yamada, O. Sakurada : Open Journal of Composite Materials, **11** (2021), 12-22.
- 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) 境昌宏, 世利修美, 山田豊, 戸田岩男, 飯塚政功：材料と環境, **51** (2002), 12-16.
- 6) 池田達, 田中法幸, 渡邊一平, 後藤慶太, 山田豊, 櫻田修：銅と銅合金, **58** (2019), 328-332.