



| | |
|------------------|---|
| Title | 銅管の微細局部腐食メカニズムについて |
| Author(s) | 能登谷, 武紀; Notoya, Takenori |
| Citation | 北海道大學工學部研究報告, 162, 45-54 |
| Issue Date | 1993-01-29 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/42334 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 162_45-54.pdf |



銅管の微細局部腐食メカニズムについて

能登谷 武紀

(平成 4 年 9 月 18 日受理)

Mechanisms of Localized Corrosion in Copper Tubes

Takenori NOTOYA

(Received September 18, 1992)

Abstract

The mechanisms of a localized corrosion in copper tubes, so-called "ant's nest corrosion", are reviewed. Corrosives are carboxylic acids such as formic acid and acetic acid which are decomposition products of chlorinated hydrocarbons used for detergents and for lubricant oil used for bending processes. Possible corrosives are also presented. The influence of such factors as temperature, moisture, oxygen, the type of corrosives and its concentration, pH, the catalytic activity of copper surface, stress, impurity of copper, bacteria and capillary forces are discussed. Corrosion processes are believed to be a micro anode-macro cathode type corrosion of copper. Corrosion reactions include copper complex formation and its oxidation to produce cuprous oxide deposited in microtunnels in copper tubes and release acids in the pits, which accelerate the corrosion.

1. はじめに

銅管の腐食は、一般に潰食、孔食および腐食疲労などに分類されているが、これらとは全く形態の異なる微細局部腐食が、空調機器伝熱管や冷凍機冷媒配管などに発見されている。腐食孔は、肉眼では発見し難いほど微小であり、食孔近傍表面は、灰紫色または赤褐色に変色した程度である。この腐食形態が、土中に造られた蟻の巣の断面に似ていることから、“蟻の巣状腐食”と名付けられている⁽¹⁾⁻⁽²⁾。従来、この形態の腐食は報告されてなかったため、“異常形態腐食”ともよばれた⁽³⁾。この微細局部腐食は、比較的短期間で進行し、貫通に至る。漏洩銅管断面を観察すると、方向が一定でない微細なトンネルが連なり、その内部に腐食生成物が詰まっていることが多い。

このような特異な形態の局部腐食のメカニズムについては、いくつかの推論が提案され⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾、実験的検証も行われているが、充分明らかではない。

本報告は、従来提案された銅および銅合金の微細局部腐食メカニズムを紹介すると共に、今後の課題を明らかにしようとするものである。

2. 微細局部腐食メカニズム

2.1 腐食媒の決定

微細局部腐食の原因究明の第一歩として、腐食促進物質の決定が試みられた。

Edwards ら⁽⁹⁾ は微細局部腐食の生じている領域の腐食生成物を分析し、Cu, Fe, Cl および微量の P, S, Ca を検出した。彼らは、腐食媒として銅管内に残留していた凍結防止剤インヒビターの (I) 分解生成物, (II) 酸素および CO₂ 濃度の高い水および (III) 凍結防止剤液中の塩化物を予測した。しかし、(I) の分解生成物がどのような物質であるかは明らかにしなかった。

山内ら⁽⁵⁾ は、実機および再現実験に用いた銅管の腐食域を EPMA により分析した。腐食孔内には Cu, O のみしか検出されず、Cl の存在をみとめなかった。しかし、腐食媒は、塩素化炭化水素の加水分解生成物であろうと推定した。特に、HCl および強力な酸化剤であるホスゲン (COCl₂) が腐食媒であると指摘した。

能登谷⁽¹⁰⁾ は、古代青銅に生じたブロンズ病の類推および寿司店の冷凍機器事例から酢酸が腐食媒であると推定した。ブロンズ病は、第2次大戦中、英国のケンブリッジにある Fitzwilliam 博物館で発生した。古代青銅器のパッキング材として使用したかんなくずから生じた木酢を吸収した青銅器が、短時間で破壊した。Evans⁽¹¹⁾ は、酢酸が緑青の割れ目から侵食し、可溶性の酢酸銅を生成すると考えた。酢酸銅は、更に、塩基性炭酸銅又は塩基性硫酸銅となって安定化し、酢酸根を放出する。彼は、この酢酸が再び青銅を溶解させる機構を提案した。一方、Organ⁽¹²⁾ は、ブロンズ病は、青銅器表面緑青の下層に存在する不安定な、灰色の蠟状の CuCl によって生ずるものと考えた。青銅器を湿潤環境に暴すことによりこの CuCl 層は加水分解し、酸化することによって、青い塩基性塩化銅に変化するものと考えた。最近、Mattsson⁽¹³⁾ は、ブロンズ病の進行過程に CuCl が関与するとの見解を示した。

能登谷ら⁽¹⁴⁾ は、一連の有機カルボン酸、n-酪酸、n-吉草酸により、銅管に微細局部腐食が生成することをみとめた。炭素数が6以上のカルボン酸では、この型の腐食は生じなかった。クロロ酢酸やアルデヒド類も腐食媒となりうることを確認した。

浜元ら⁽⁸⁾ は、一般に使用されている市販の工業用塩素系有機溶剤の中で、1, 1, 1-トリクロロエタンは容易に加水分解し、酢酸イオンと塩化物イオンを生ずることを確認した。この加水分解生成物を用いた再現実験で、微細局部腐食が生ずることを証明した。

銅管のヘヤピンおよびバンド加工工程で使用されている自己揮発性潤滑油の中には、加熱により比較的容易に分解し、有機カルボン酸を生ずるものがある⁽¹⁵⁾。

その他、銅管の蠟付けに使用するホウ弗化物系フラックス⁽⁷⁾、フロンガスおよびその分解生成物、弗化水素酸⁽³⁾ などの弗素化合物も腐食媒になりうる。腐敗物から発生する硫化物および加硫ゴムからの硫黄化合物も腐食原因物質と考えられているが、実証されていない。

系内に、これらの腐食媒が存在しない場合でも、シリコンゴム栓を使ったり⁽¹⁶⁾、周期的な温度の上下⁽¹⁷⁾ によりこの型の腐食が生ずるとする報告もある。

結局、腐食媒として、天然に存在する揮発性の酸、人工的に造られた有機溶剤、潤滑油、ろう付けフラックス、脱脂洗滌材、漂白剤、発泡剤、絶縁材、塗料および樹脂添加剤などの加水分解生成物または熱分解生成物が考えられる。

2.2 微細局部腐食の促進因子

この型の腐食は、比較的短期間に起こる。空調機器または装置の組み立て加工後や取付け後の

漏洩検査時に発見されることが多い。

2.2.1 温度

温度は高い程、局部腐食の進行は速く、また、周期的な温度の上昇、下降の繰返しは腐食媒の拡散を促進するため腐食速度を増大させる。

2.2.2 湿度

この型の腐食は、相対湿度の比較的高い環境（～70%以上）で成長する。湿度の影響は、銅表面の水膜の厚さと関係があるものと思われる。一般に、金属の腐食速度は、水膜の厚さが $1\ \mu\text{m}$ までは、その厚さと共に急速に上昇するが、それ以後は、水膜中の酸素拡散速度の低下により、腐食速度は穏やかに下降する⁽¹⁸⁾。銅表面の水膜の厚さと相対湿度との関係は得られていない。

2.2.3 酸素

銅表面で起こるカソード反応は主として酸素還元反応であるが、局部微細腐食は、空気よりかなり低い酸素濃度環境でも起こる。このことから、カソード反応として有機カルボン酸の還元反応も考えられる。例えば、蟻酸のホルムアルデヒドへの還元反応などである。

酸素は溶出した Cu^+ を Cu^{++} へと酸化する。生成した Cu^{++} 又は2価銅錯体は銅の溶解を促進する。

2.2.4 腐食媒の種類およびpH

同じ濃度の有機カルボン酸では、微細局部腐食成長速度は、蟻酸>酢酸>プロピオン酸>n-酪酸の順に速かった。この順序は、これらの酸の強さを表す酸解離定数の順序と一致する。Fig. 1に4種の酸溶液において銅の溶出速度におよぼす銅の溶出速度は、pH 2～5の範囲でpHの低下と共に穏やかに上昇するが、塩化物系ではpHと共に急速に上昇する。一方、硫酸系ではpH3.5よ

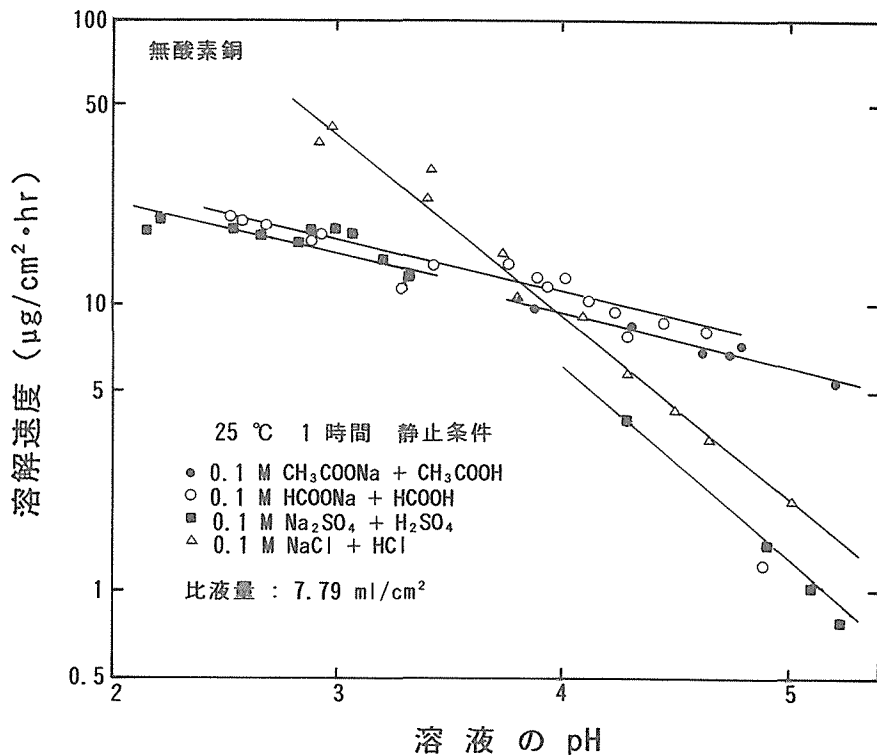


Fig. 1 各種酸溶液における銅の溶解速度におよぼす溶液のpHの影響

り中性側では塩化物系と同様であるが、pH3.5より低いpH側では、蟻酸および酢酸カルボン酸が塩化物系や硫酸系より銅の溶解を格段に促進させることはないことを示している。

他の腐食媒についての局部腐食速度の相対的比較は行われていない。

2.2.5 腐食媒の濃度

腐食媒濃度が高い程、腐食は激しい。カルボン酸濃度が1vol%より高い場合、気相中の銅は全面腐食となる傾向を示し、局部腐食はみとめられない。また、0.001vol%の濃度では、腐食速度は極めて遅く、数カ月間暴露しても、微細局部腐食はみとめられなかった。

2.2.6 銅表面の触媒活性

銅合金電極表面が炭酸ガス還元触媒として作用し、蟻酸およびメタノールなどを生成することが出来る⁽¹⁹⁾。銅表面自体が有機塩素化合物や潤滑油の分解を促進し、腐食媒の生成を速めることは充分予想される。

2.2.7 銅管の不純物濃度

粒界におけるリンの偏析と微細局部腐食との関連性を検討するため、リン含量の異なる銅材料による実験を行ったところ、0.004～0.022%の範囲では、微細腐食感受性に有意差はみとめられなかった。他の不純物又は合金成分の影響は明らかにされていない。

2.2.8 バクテリアの影響

有機塩素化合物の分解はバクテリアによっても促進される。例えば、Nitorosomonusは、有機塩素化合物からカルボン酸を生成することが知られている。

2.2.9 応力

微細局部腐食が発見された実環境から有機カルボン酸は検出されることはあっても、アンモニウムまたは亜硝酸イオンは検出されず、この型の腐食が応力腐食割れの一つとは考え難い。さらに、食孔が銅管表面と平行に成長しているものもあり、曲げ部より直管部における漏洩が多いことも、この腐食が応力腐食割れによるものとは考えられない。この型の腐食は、銅板にも生じ、その発生初期は点状の変色を示す。

2.2.10 毛細管力

銅管表面に生成する結晶状のCu₂Oと腐食孔の空洞部の間に毛管力が作用し腐食液を食孔内に流入させるとする説がある⁽⁷⁾。しかし、微細腐食孔のサイズ分布は広く、片方が閉じた腐食孔に毛管力が作用するとは考え難い。

2.3 腐食反応過程

2.3.1 局部微細腐食メカニズム

この型の腐食メカニズムは、孔食機構と類似の電気化学的反応によるものと考えられる。微細食孔内先端部は、銅の溶解のためのマイクロアノードとして働き、管外表面および食孔内のCu₂O表面は、酸素および有機カルボン酸還元のためのマクロカソードとして働くものと推定される。湿潤環境に蟻酸のような腐食促進物質が存在すると、空気中で生成した薄い表面酸化皮膜中の弱点部がこれらの酸により侵食される。



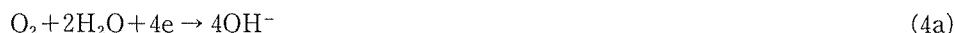
生成したCu⁺イオンと有機カルボン酸が銅錯化合物を形成する。



ここで、 X^- は、 $HCOO^-$ 、 CH_3COO^- 、 $C_2H_5COO^-$ などである。 CuX は酸素により酸化され、 Cu_2O および有機カルボン酸第二銅錯体を形成する。



カソード反応は、主として酸素還元反応であるが、有機カルボン酸の直接還元反応も可能である。



中性付近では、(4a)が支配的であり、酸性になるとともに(4b)が支配的になる。(4a)により生成した OH^- イオンにより、直接 Cu_2O を生成するアノード反応も起こりうる。



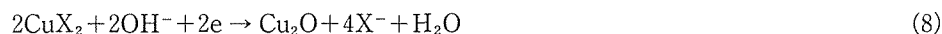
食孔内に析出する Cu_2O は、その体積膨張による楔効果および Cu_2O の多孔性に基づく吸水効果により、新たなアノード活性部をつくり出す。さらに、(3)式で生成した $Cu(II)X_2$ 錯化合物は、銅新生面と反応し、 $Cu(I)X$ を生成する。



これらの反応が繰返されて、腐食が進行するものと考えられる。別の腐食過程として、次の反応も起こりうる。



カソード反応として(4a)および(4b)に加え、次の Cu_2O 生成反応が考えられる。



アノード反応が、食孔内に局在化することにより、これらの反応が平衡に達することなく、自触媒的に進行するものと考えられる。また、銅表面や銅イオンが有機塩素化合物や揮発性潤滑油の分解反応の触媒として作用する可能性も否定出来ない。

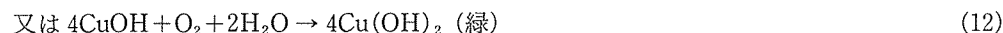
2.3.2 銀メッキ銅線の red-plague Corrosion のメカニズム⁽²⁰⁾

Red-plague corrosion は、銀メッキ銅より線のメッキ欠陥部が、湿気の下でガルバニック腐食を起こす現象である。

アノード溶解による銅イオンは泳動および拡散によりカソードで生成した OH^- イオンと反応して銅水酸化物を生成する。



銅水酸化物は、分解又は空気により酸化され、



これらの過程に水は存在するけれども消費されない。銀メッキ銅線の腐食部分には、水酸化銅

の緑色の結晶がみとめられ、同時に、これらの分解生成物である赤色および黒色の酸化物が、水酸化物結晶と共存している。

更に、酸素分圧が小さく、腐食電位が低いと、 Cu_2O が安定であり、酸素分圧が高く、腐食電位が高い場合は CuO が安定である。この腐食反応の加速イオン種は、テフロン絶縁材からの F^- および Cl^- であり、これらのが CuCl_2 , CuF および CuF_2 を形成すると説明している。しかし、不溶性の CuF および CuF_2 が何故反応を進行させるか、また、有機フッ素樹脂が何故分解するかについては論じられていない。

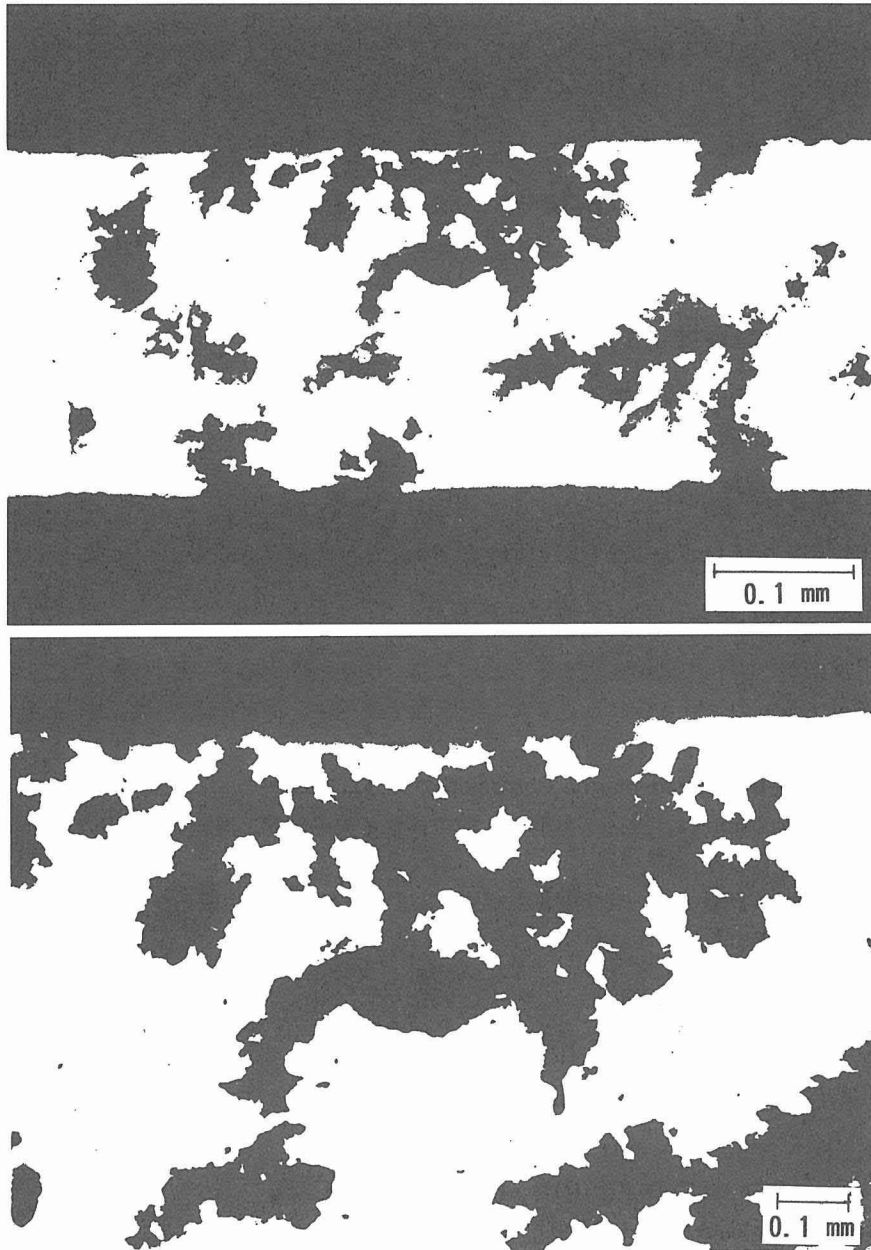


Fig. 2 微量の蟻酸を含む湿潤環境に1年間暴露した銅管断面

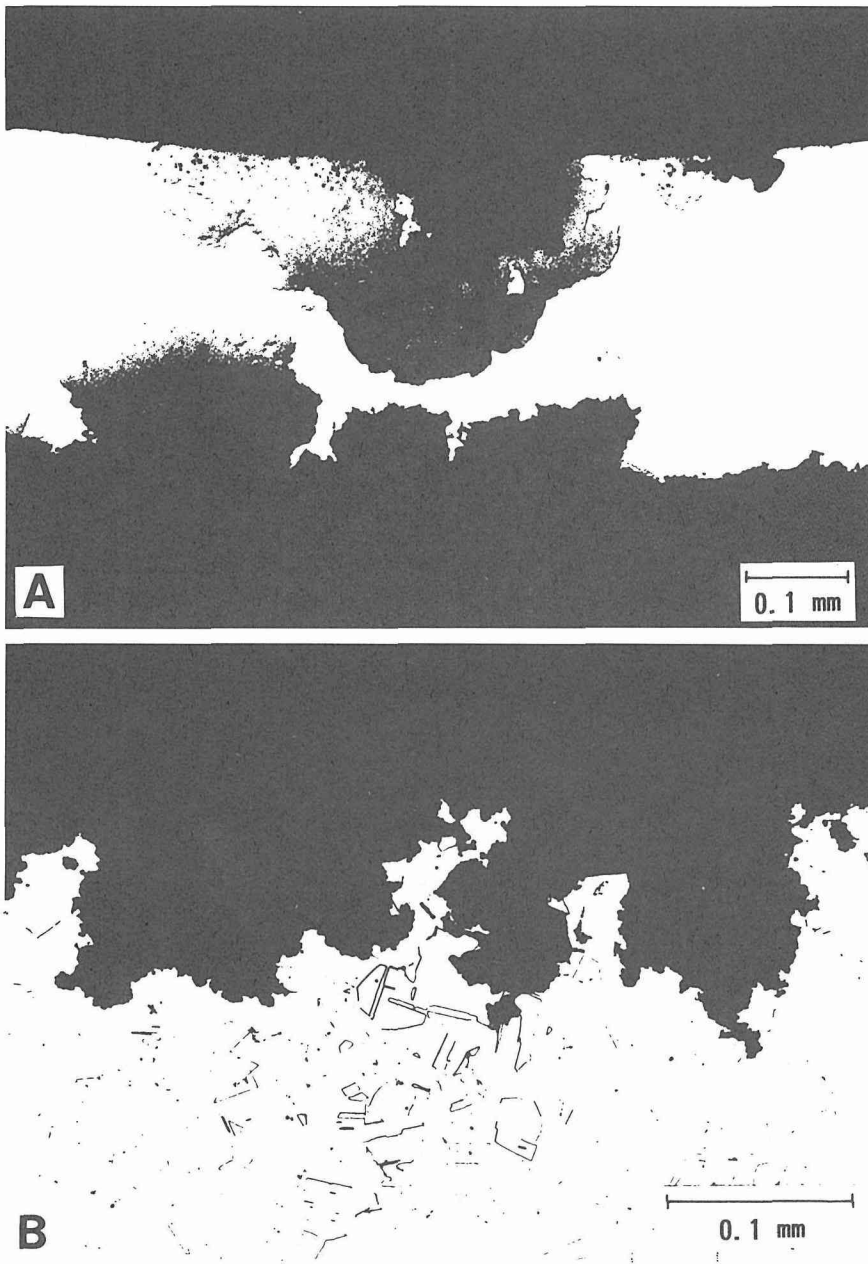


Fig. 3 微量の酢酸を含む湿潤環境に1年間暴露した銅管断面
A. 研磨面 B. エッチング面

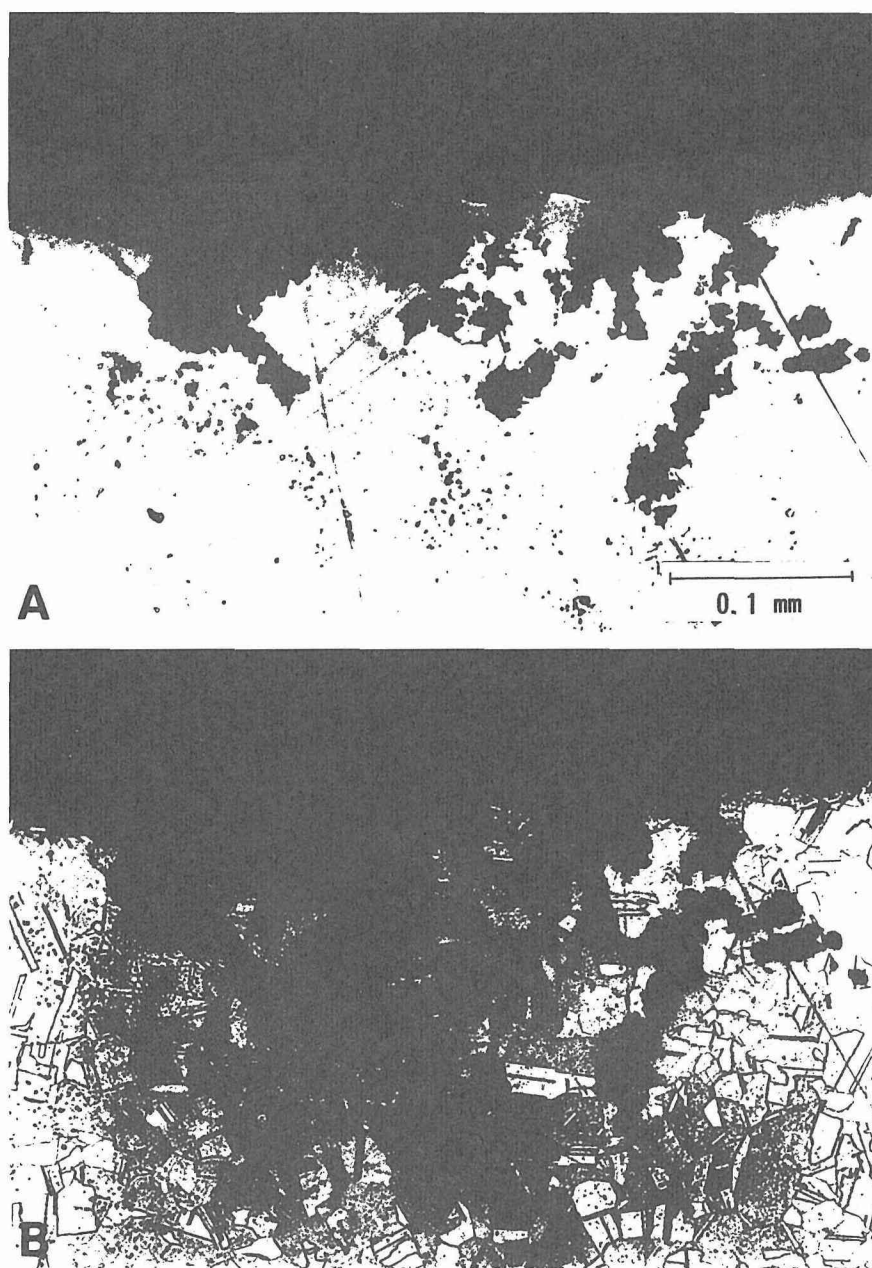


Fig. 4 微量のn-酢酸ブチルを含む湿潤環境に1年間暴露した銅管断面
A. 研磨面 B. エッチング面

3. 微細局部腐食形態

腐食形態は酸の種類により異なる。酢酸を含む湿潤雰囲気暴露した銅管に比較的円型の食孔が多く、プロピオン酸および酪酸を含む雰囲気では、微細の食孔群が観察された。Fig. 2, 3 および 4 に各々、蟻酸、酢酸および酢酸ブチルを含む湿潤環境に暴露した銅管断面を示す。弗酸蒸気に暴露した銅管には、方向性の孔食が多数みとめられた。塩酸、硫酸、硝酸およびリン酸の蒸気に暴露した銅管表面は、全面腐食となり、微細局部腐食はみとめられなかった。

多くの食孔がみとめられる場合でも、粒界に沿った食孔は少なく、微細局部腐食が粒界腐食の一種であるとは考えられない。

腐食形態を決定する因子は、食孔内の水膜の厚さの差異および腐食媒濃度の差によるものと推定される。微細食孔内において腐食生成物層の欠陥部など、よりアノードとなりやすい部分が存在すると、他の部分はカソード部として働き、局部腐食を促進させる。食孔先端部は常にアノードとなる。

食孔内の酸化物に亀裂が観察され、その先端部がアノードとなる可能性が指摘された⁽⁶⁾⁽¹²⁾。しかし、この亀裂の発生が in situ 条件で生成したものが、試料乾燥後に生成したものかは不明である。食孔内は、常に、湿潤環境にあると考えるのが妥当である。

4. おわりに

微細局部腐食の進行には、銅管表面の水膜および腐食媒の存在が不可欠であることが明らかにされ、その事実に基づいた防食対策はほぼ確立されている⁽¹⁴⁾⁽²²⁾⁽²³⁾。従来提案された微細局部腐食メカニズムは、腐食促進物質の同定に関するものが多い。蟻酸および酢酸の生成は多くの事例によって認められている。この型の腐食は弗酸によっても生成するが、その他の単独物質については、再現実験は行われていない。腐食促進因子は定性的には明らかにされているが、実環境では、幾つかの環境因子が相乗作用を示すため、基礎的実験による検証が必要である。

参考文献

- (1) 能登谷武紀：防食技術 39 315 (1990)
- (2) 能登谷武紀，浜元隆夫：伸銅技術研究会誌 29 109 (1990)
- (3) 能登谷武紀：金属 2 月号 23 (1992)
- (4) 能登谷武紀：配管技術，印刷中 (1992)
- (5) 山内重徳，永田公二，佐藤史郎，下野三樹雄，住友軽金属技報 25 1 (1984)
- (6) T. Notoya, T. Hamamoto and K. Kawano: Trans. Step into the 90's Conference (Australia) 25 65 (1989)
- (7) 松岡宏昌，松永義弘，光本誠一，関肇 防食技術 36 696 (1987)
- (8) 浜元隆夫，今井正也，伸銅技術研究会誌 30 92 (1991)
- (9) J. O. Edwards, R. I. Hamilton and J. B. Gilmour: Mat. Perform. 16 No.9, 18 (1977)
- (10) 能登谷武紀：防食技術 35 742 (1986)
- (11) U. R. Evans: The Corrosion and Oxidation of Metals, Edward Arnold, London p. 492 (1960)
- (12) R. M. Organ: Museums J, (London) 61 2 (1961)
- (13) E. Mattsson: Abstract; International Conference Advances in Corrosion and Protection Paper 69 UMIST, Manchester UK (1992)
- (14) 能登谷武紀，浜元隆夫，河野浩三：住友軽金属技報 30 No.3. 123 (1989)
- (15) M. Watanabe, T. Takahashi and H. Ogawa: Abstract; International Conference Advances in Corro-

- sion and Protection Paper No. 271, UMIST, Manchester (UK) (1992)
- (16) 磯部剛：古河電工季報第89号 **96** (1991)
 - (17) 磯部剛，竹谷利之：第28回伸銅技術研究会講演概要集 p. 54 (1988)
 - (18) N. D. Tomashov : Theory of Corrosion and Protection of Metals (1966) Macmillan Co. New York
 - (19) M. Watanabe, M. Shibata, A. Kato : J. Electrochem Soc. **138** No. 11, 3382 (1991)
 - (20) B. D. Dunn, A. deRoijand : D. S. Collins ESA journal 8 307 (1984)
 - (21) 宮一普，瓦井久勝，松岡宏昌：腐食防食 **92** 講演集 p. 315(1992)
 - (22) T. Notoya : J. Mater. Sci. Letter **10** 389 (1991)
 - (23) T. Notoya : Memoirs. Eng. Hokkaido Univ. No. 79 15 (1991)