



## カルボン酸およびカルボン酸銅溶液に浸漬した高強度銅管C1862の腐食挙動

メタデータ	言語: jpn 出版者: 日本伸銅協会 公開日: 2019-07-24 キーワード (Ja): キーワード (En): ant nest corrosion, high strength copper tube, phosphorous deoxidized copper tube, formic acid, acetic acid, copper formate, copper acetate, immersion test 作成者: 境, 昌宏, 高橋, 裕喜 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/00009965">http://hdl.handle.net/10258/00009965</a>

## [ 論文 ]

カルボン酸およびカルボン酸銅溶液に浸漬した  
高強度銅管C1862の腐食挙動

室蘭工業大学 もの創造系領域 准教授・工学博士 境 昌 宏\*  
室蘭工業大学大学院 生産システム工学系専攻 大学院生 高 橋 裕 喜

Corrosion Behavior of High Strength Copper Tube C1862 Immersed  
in Carboxylic Acid and Copper Carboxylate Solutions

College of Design and Manufacturing Technology, Muroran Institute of Technology, Associate Professor, Dr. Eng. Masahiro Sakai  
Division of Production Systems Engineering, Muroran Institute of Technology, Graduate Student Hironobu Takahashi

(Received April 3, 2018 ; Accepted April 18, 2018)

It is known that ant nest corrosion of copper occurs under the environment derived from carboxylic acid such as formic and acetic acids. However, few studies on corrosion behavior of a high strength copper (HSC) tube C1862 in the carboxylic acid environment have been carried out. This study investigated the corrosion behavior of HSC tubes in 0.001, 0.002 and 0.01 M formic and acetic acid solutions. Also, the immersion tests of HSC tubes in copper formate and copper acetate solutions were conducted to accelerate the initiation and propagation of corrosion. Ant nest corrosion with randomly branched pits occurred in the phosphorous deoxidized copper (PDC) tubes immersed in 0.01 M formic and acetic acid solutions, while hemispherical pits occurred in the HSC tubes. The corrosion morphology of PDC and HSC tubes immersed in 1000 ppm copper formate solution for 63 days were ant nest corrosion and hemispherical pits, respectively. Both PDC and HSC tubes immersed in 1000 ppm copper acetate solution for 84 days were corroded hemispherically.

**Keywords:** ant nest corrosion, high strength copper tube, phosphorous deoxidized copper tube, formic acid, acetic acid, copper formate, copper acetate, immersion test

## 1. 緒言

銅は耐食性、熱伝導性、加工性に優れていることから、熱交換器の伝熱配管や空調機器の冷媒配管など管としての用途が多い。この銅管には用いられる用途によって様々な種類が存在し、JIS規格にも規定されている<sup>1)</sup>。その中でも高強度銅管C1862は、二酸化炭素などの高圧力自然冷媒に適應するために開発された銅管であり、薄肉でも高圧に耐えられるようにCoなどの元素が添加された合金管である。C1862は合金管ではあるが、銅を99.5%以上含有するため、リン脱酸銅管や無酸素銅管のように99.9%以上の銅を含有する純銅管で経験される蟻の巣状腐食の発生が懸念される。蟻の巣状腐食は、ギ酸や酢酸などのカルボン酸環境中に置かれた銅管で発生す

る局部腐食の一種であり、これまでにリン脱酸銅管や無酸素銅管の耐蟻の巣状腐食性については多数の報告がある<sup>2)~19)</sup>。しかし、高強度銅管C1862の耐蟻の巣状腐食性について調べた研究はほとんど見当たらない。著者らは前報<sup>20)</sup>において、高強度銅管C1862のギ酸および酢酸溶液中における腐食挙動を調査し、高強度銅管の腐食形態がリン脱酸銅管の腐食形態とは異なることを明らかにした。前報では濃度0.02~0.10 Mの溶液を用いたところ、上記濃度範囲で最低の0.02 M溶液中でも顕著な腐食が発生した。このため、蟻の巣状腐食が発生する溶液の下限濃度が不明のままとなっている。そこで本研究では前報よりも薄い溶液を用いて、蟻の巣状腐食が発生するギ酸、酢酸濃度を特定することを目的とした。さらに、ギ酸銅および酢酸銅溶液中での高強度銅管浸漬試験も実施した。この試験を実施した理由は、カルボン酸イオンだけでなく銅イオンを同時に含むカルボン酸銅溶液、例えば

\* 〒050-8585 北海道室蘭市水元町27-1  
Tel : 0143-46-5377 Fax : 0143-46-5377  
E-mail : msakai@mmm.muroran-it.ac.jp

ギ酸銅や酢酸銅溶液に銅管を浸漬すると、比較的短期間で蟻の巣状腐食が発生することが著者らの既往の研究<sup>21)</sup>で分かっているためである。本報では、高強度銅管 C1862 の蟻の巣状腐食発生に及ぼすカルボン酸濃度の影響を調べるため、0.001、0.002、0.01 M ギ酸および酢酸溶液中での浸漬試験を行った。さらに、1000 ppm ギ酸銅 および酢酸銅溶液中での C1862 浸漬試験も実施した。リン脱酸銅管の浸漬試験結果との比較を行うことで、高強度銅管のカルボン酸溶液中での腐食挙動について考察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

試料には寸法 L100×φ9.52×t0.5 mm の JIS H3300 にて規定された C1220 リン脱酸銅継目無管および C1862 高強度銅継目無管を用いた。Table 1 に今回用いた 2 種類の銅管の化学成分を示す。試料は試験に供する前に表面をアセトン脱脂し、イオン交換水による洗浄を行った。

### 2.2 試験水

試験水は特級試薬のギ酸 (HCOOH、和光純薬製、98 mass%)、および酢酸 (CH<sub>3</sub>COOH、関東化学製、99.7 mass%) をイオン交換水に溶解して作製した。濃度は 0.001、0.002、0.01 M の 3 水準とした。また、ギ酸銅溶液、酢酸銅溶液は、それぞれ、ギ酸銅 (II) 四水和物 (Cu (HCOO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O、和光純薬製、98 mass%、以下、ギ酸銅)、および酢酸銅 (II) 一水和物 (Cu (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O、和光純薬製、99 mass%、以下、酢酸銅) をイオン交換水に溶解して作製した。試験水濃度はギ酸銅、酢酸銅溶液それぞれ Cu (HCOO)<sub>2</sub>、Cu (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> の濃度が 1000 ppm となるように調整した。

### 2.3 ギ酸、酢酸溶液を用いた浸漬試験

Fig. 1 に浸漬試験の概略を示す。内寸 110×80×33 mm の蓋付きポリエチレン製角型透明容器内に、上記同種試料 3 本に銅線を巻いて試料の天地が動かないようにしたものを設置し、試験水を 150 mL 注水した。この状態で容器内の水面高さは約 22 mm となるため、外径 9.52 mm の銅管は試験水中に完全に浸漬することになる。その後、試験水および試料の入った容器を室温 (23℃) 下で静置し、浸漬試験を開始した。試験開始後、定期的に試料表面のその場観察、試験水の pH 測定を行った。pH 測

Table 1 Chemical composition (mass%) of phosphorous deoxidized copper tube C1220 and high strength copper tube C1862.

Chemical compositions(mass%)						
	P	Co	Sn	Zn	Ni	Cu
C1220	0.02	-	-	-	-	99.97
C1862	0.054	0.19	0.10	0.04	0.04	99.57

定には卓上型 pH 計 ((株) 堀場製作所製、F-72) を用いた。試験開始から 28、56、84 日経過後に、試験水から試料をそれぞれ 1 本ずつ引き上げた。引き上げた試料は自然乾燥後、光学顕微鏡を用いて表面観察を行った。その後、希硫酸中で超音波洗浄を行い、腐食生成物を除去した後に再び光学顕微鏡による表面観察を行った。表面観察より腐食が発生していると思われる箇所を切り出し、エポキシ樹脂に埋め込み、研磨・琢磨の後に光学顕微鏡を用いて断面観察を行った。さらに試料全体の腐食量を重量測定により求めた。浸漬試験前の試料重量 W<sub>0</sub> [mg]、および試験後超音波洗浄により腐食生成物を除去した後の試料重量 W<sub>1</sub> [mg] を精密電子天秤により測定し、以下の式 (1) より腐食量を算出した。

$$\text{腐食量} [\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}] = (W_0 - W_1) / S \quad (1)$$

ここで、式 (1) 中の S [cm<sup>2</sup>] は試料全表面積である。

### 2.4 ギ酸銅、酢酸銅溶液を用いた浸漬試験

ギ酸銅、酢酸銅溶液を用いた浸漬試験も基本的には 2.3 のギ酸、酢酸溶液の場合と同様である。ただし、浸漬する銅管を 1 つの容器に 4 本としたこと、および試料を引き上げる日数がギ酸、酢酸溶液の場合とは異なる。ギ酸銅溶液に浸漬した試料は、14、28 日経過後にそれぞれ 1 本ずつ、63 日経過後に残り 2 本を一度に引き上げた。63 日後に引き上げた 2 本のうち 1 本は酸洗浄を行い、表面の酸化皮膜を除去して重量測定および表面・断面観察を行った。2 本目は酸化皮膜の除去を行わずに表面・断面観察を行った。酢酸銅水溶液に浸漬した試料については、35、48 日経過後にそれぞれ 1 本ずつ、84 日経過後に残り 2 本を引き上げた。84 日後に引き上げた 2 本の処理は、

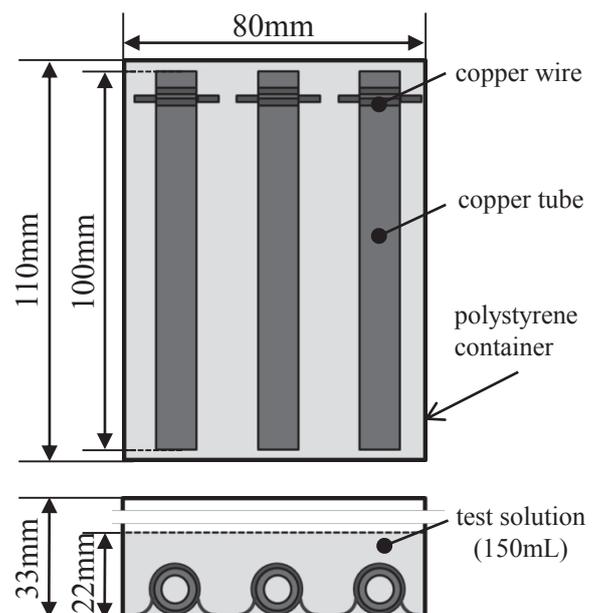


Fig. 1 Schematic illustration of immersion tests for copper tubes to reproduce ant nest corrosion in the liquid phase.

ギ酸銅溶液に浸漬した試料と同様に、1本は表面の酸化皮膜を除去して重量測定ならびに表面・断面観察を行い、2本目は酸化皮膜の除去を行わずに表面・断面観察を行った。

なお、酢酸銅水溶液を用いた浸漬試験では、浸漬開始から14日経過後に1000 ppm硝酸銅 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) 溶液を10 mg/L注水し、さらに浸漬開始から20日経過後に硫酸銅五水和物 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) を0.057 g投入した。この操作により、溶液中の銅イオンは増加することになる。このように銅イオンを試験途中で追加した理由は、酢酸銅溶液に浸漬した銅管では、蟻の巣状腐食が発生する前段階として生じる銅管表面の茶褐色への変色が14日間経っても生じなかったためである。そこで浸漬開始から14日後に銅イオン添加を行い、観察を続けたが、数日経過しても顕著な変色が生じなかったため、さらに銅イオンを浸漬開始から20日後に添加した。これ以降は銅管の変色が確認されたため、浸漬試験をそのまま継続した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 ギ酸、酢酸溶液に銅管を浸漬した際のpH経時変化

Fig. 2 (a), (b) にリン脱酸銅管および高強度銅管を0.001、0.002、0.01 Mのギ酸水溶液に浸漬した際のpH経時変化を示す。比較実験として、Fig. 2 (c) に銅管を浸漬していないギ酸水溶液のpH経時変化を示す。0.001、

0.002、0.01 M試験水の初期pHは、それぞれ3.38、3.18、2.76であり、ギ酸濃度が高いほど低くなった。銅管未浸漬の場合 (Fig. 2 (c))、pHは初期値付近を推移するのに対し、銅管が浸漬された場合 (Fig. 2 (a), (b))、浸漬開始から約28日間でpHは約5~6まで上昇した。pHの上昇は、溶液濃度が高いほど遅い傾向にあった。28日以降のpHは一定の値を推移した。リン脱酸銅管と高強度銅管とを比較すると、0.01 MのpH上昇が高強度銅管で低くなっているものの、いずれの試料においても浸漬から約28日間はpHが上昇し、その後は一定値を推移するという同様の挙動を示した。

Fig. 3に、Fig. 2と同様に、(a) リン脱酸銅管を浸漬、(b) 高強度銅管を浸漬、(c) 銅管未浸漬の場合の酢酸水溶液のpH経時変化を示す。0.001、0.002、0.01 M酢酸水溶液の初期pHは、それぞれ3.81、3.69、3.33であり、酢酸濃度が高いほど低くなった。いずれの濃度においても同濃度のギ酸溶液に比べるとpHは高くなった。pHの経時変化は、概ねFig. 2に示すギ酸溶液と同様であり、銅管未浸漬 (Fig. 3 (c)) では初期値付近を推移するのに対し、銅管を浸漬した場合 (Fig. 3 (a), (b)) のpHは、浸漬初期に上昇した後、それ以降は一定値を推移する傾向を示した。ギ酸溶液と比べると、濃度の薄い0.001、0.002 MのpH上昇が早く、約14日間でpHは6~7に達した。一方、濃度の濃い0.01 M溶液のpH上昇は緩やかであり、約42

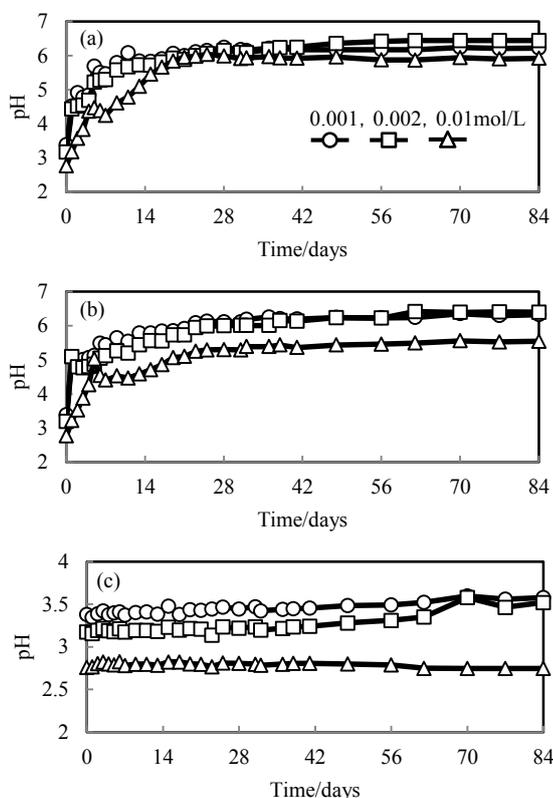


Fig. 2 pH variation of formic acid solutions during immersion tests of copper tubes : (a) phosphorous deoxidized copper, (b) high strength copper and (c) no copper tubes immersed.

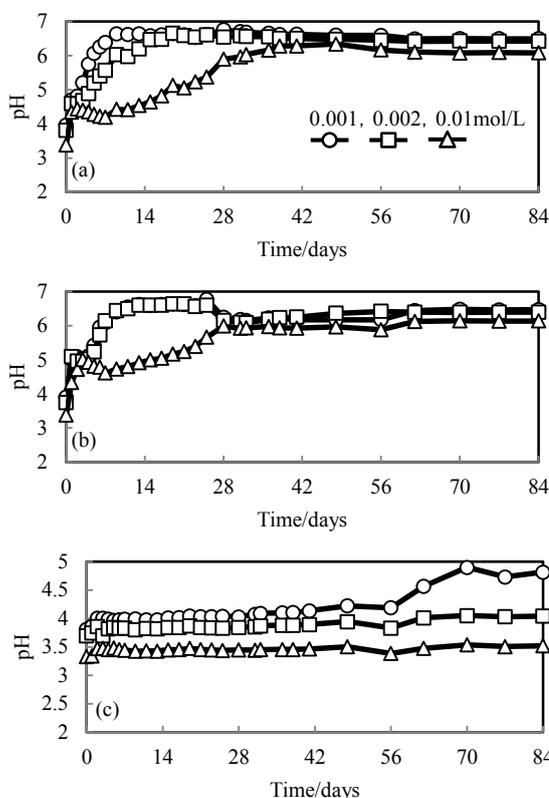


Fig. 3 pH variation of acetic acid solutions during immersion tests of copper tubes : (a) phosphorous deoxidized copper, (b) high strength copper and (c) no copper tubes immersed.

日間でpH6に達した。管種の違いによるpHの挙動に大きな違いは見られなかった。

銅管を浸漬した場合にのみ、ギ酸、酢酸水溶液のpHが上昇する理由として、溶存酸素の還元反応が考えられる。すなわち、以下の式(2)に示す反応により、溶液中の水素イオンが消費されるため、浸漬初期の段階ではpH上昇が生じたものと思われる。



その後、銅に酸化皮膜が形成され、式(2)の反応が抑制されるため、ある一定期間を過ぎるとpHは一定の値を推移したものと推察される。

### 3.2 ギ酸、酢酸溶液に浸漬した試料の断面観察

Fig. 4にギ酸溶液に浸漬したリン脱酸銅管、高強度銅管の断面観察結果を示す。溶液濃度が0.001、0.002 Mと薄い場合、リン脱酸銅管、高強度銅管いずれも深さ数十μmの食孔が発生していた。28、56、84日間いずれの場合も食孔は浅く、リン脱酸銅管と高強度銅管とで腐食形態に顕著な違いは見られなかった。溶液濃度が0.01 Mの場合、リン脱酸銅管では枝分かれした軽微な蟻の巣状腐食が発生したのに対し、高強度銅管では半球状食孔が発生し、特に84日経過後の試料では、半球状食孔の底部から腐食が細かく枝分かれしながら進行する様子が観察できた。

Fig. 5に酢酸溶液に浸漬したリン脱酸銅管、高強度銅管の断面観察結果を示す。溶液濃度0.001、0.002 Mでは、リン脱酸銅管、高強度銅管いずれも表面がわずかに侵食されている程度で、顕著な食孔は観察されなかった。溶液濃度0.01 Mでは、リン脱酸銅管に枝分かれの顕著な蟻の巣状腐食が発生し、高強度銅管には半球状食孔が発生した。

前報<sup>20)</sup>の結果とあわせると、ギ酸、酢酸溶液いずれ

の場合も、濃度が0.01 M以上になると、リン脱酸銅管には蟻の巣状腐食が、高強度銅管には半球状食孔が発生する傾向にあることが判明した。

### 3.3 ギ酸、酢酸溶液に浸漬した試料の腐食量

Fig. 6にギ酸、酢酸溶液中に84日間浸漬したリン脱酸銅管および高強度銅管の腐食量を示す。ギ酸溶液に浸漬した場合、リン脱酸銅管の腐食量は、溶液濃度に依存せず、いずれも約0.9 mg/cm<sup>2</sup>であった。一方、高強度銅管の腐食量は、溶液濃度が高くなるにつれ大きくなり、0.001、0.002、0.01 Mのとき、それぞれ0.7、1.5、3 mg/cm<sup>2</sup>となった。リン脱酸銅管と高強度銅管とを比べると、溶液濃度が0.002、0.01 Mのときは、リン脱酸銅管よりも高強度銅管の方が腐食量は大きくなった。前報<sup>20)</sup>の0.02~0.1 Mギ酸溶液の場合は、いずれの濃度でも高強度銅管の方がリン脱酸銅管よりも腐食量は大きくなるという結果が得られている。今回の結果とあわせると、溶液濃度が0.002~0.1 Mの範囲では、高強度銅管の方がリン脱酸銅管よりも腐食量は大きくなることが分かった。酢酸溶液に浸漬した場合は、リン脱酸銅管、高強度銅管とで腐食量に大きな違いはみられなかった。溶液濃度が0.001、0.002 Mのとき、リン脱酸銅管、高強度銅管の腐食量は約0.4~0.5 mg/cm<sup>2</sup>であり、同濃度のギ酸溶液中での腐食量と比べると半分以下となった。溶液濃度が0.01 Mになると腐食量が急増し、リン脱酸銅管では2.5 mg/cm<sup>2</sup>、高強度銅管では2.2 mg/cm<sup>2</sup>となった。前報<sup>20)</sup>の0.02~0.1 M酢酸溶液を用いた場合の腐食量は、リン脱酸銅管が2.2~4.9 mg/cm<sup>2</sup>、高強度銅管が3.3~5.1 mg/cm<sup>2</sup>となり、リン脱酸銅管よりも高強度銅管の腐食量は大きくなった。今回の結果とあわせると、酢酸溶液の場合は、濃度が0.01 M以上になると腐食量が急増すること、また、0.02 M以上になると高強度銅管の方がリン脱酸銅管よりも腐食量が大きくなることが判明した。

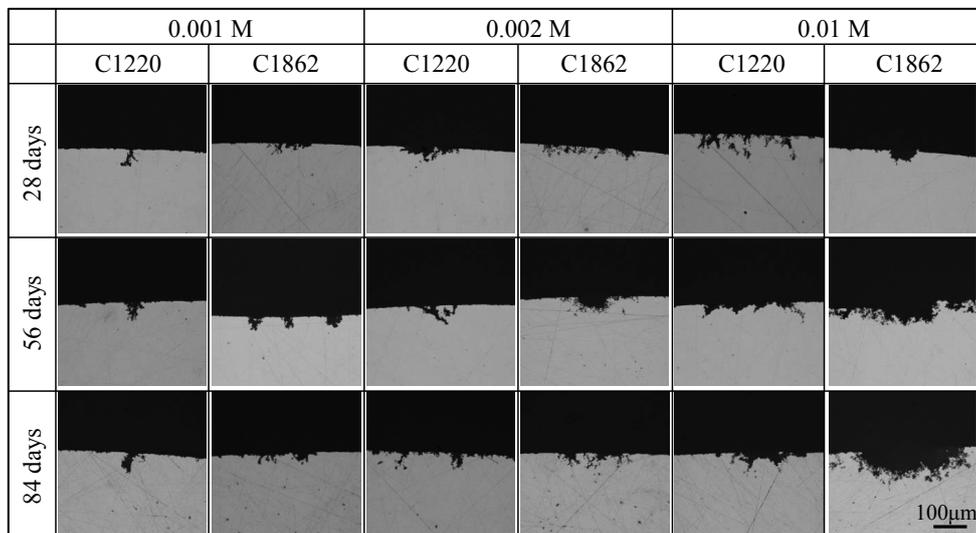


Fig. 4 Cross-sectional optical micrographs of phosphorous deoxidized and high strength copper tubes immersed in formic acid solution.

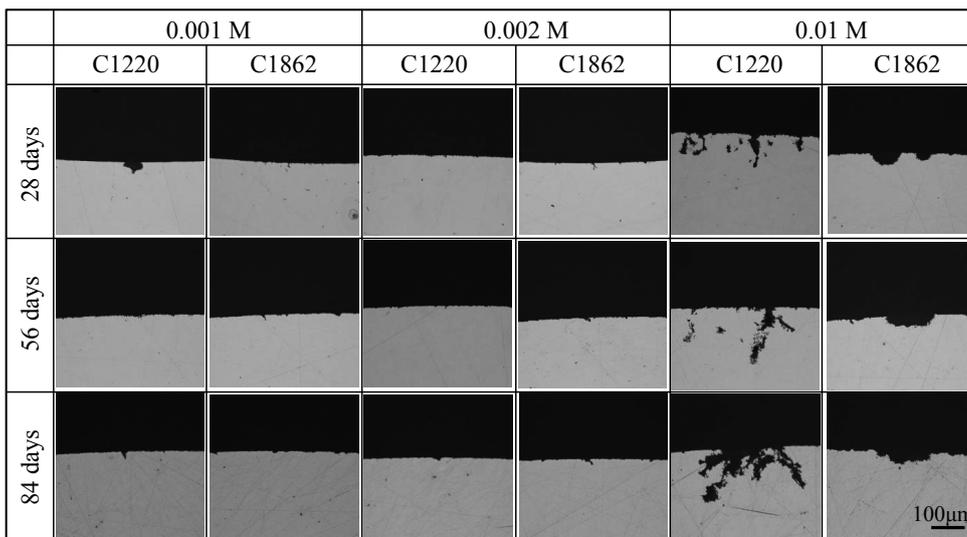


Fig. 5 Cross-sectional optical micrographs of phosphorous deoxidized and high strength copper tubes immersed in acetic acid solution.

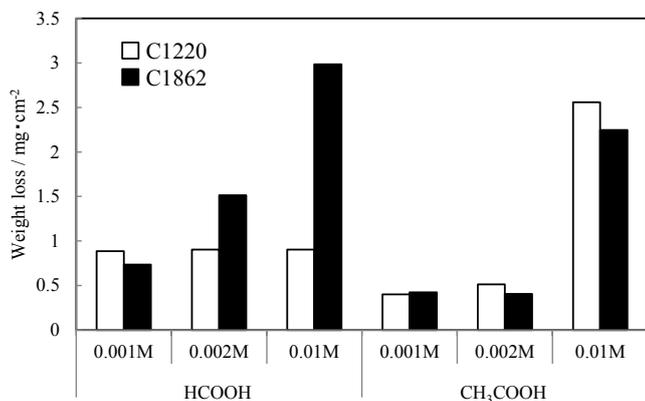


Fig. 6 Weight loss of phosphorous deoxidized and high strength copper tubes immersed in formic and acetic acid solutions for 84 days.

### 3.4 ギ酸銅、酢酸銅溶液に銅管を浸漬した際のpH経時変化

Fig. 7に1000 ppm ギ酸銅および酢酸銅溶液にリン脱酸銅管、高強度銅管を浸漬した場合の溶液のpH経時変化を示す。Fig. 7には銅管未浸漬の溶液のpH経時変化もあわせて示した。ギ酸銅溶液 (Fig. 7 (a)) の初期pHは約5.3であり、銅管未浸漬の場合は日数が経過しても初期値からほとんど変化がなかった。これに対し、銅管を浸漬した場合は、pHが1日後に4未満まで急減した。その後pHは日数経過とともに増加し、63日後には初期pHである約5.3まで回復した。高強度銅管とリン脱酸銅管とを比較すると、約30日後までは高強度銅管の方がリン脱酸銅管よりもpHは低い値で推移するが、30日以降は高強度銅管の方がリン脱酸銅よりもpHは高い値を推移した。

酢酸銅溶液 (Fig. 7 (b)) の初期pHは約5.7であり、銅管浸漬、未浸漬にかかわらず、14日後までは初期値付近を推移した。2.4で述べたように、銅管を浸漬した酢

酸銅溶液には、14日後に銅イオンを硝酸銅にて添加したが、pHは変化しなかった。20日後に再び銅イオンを硫酸銅にて添加したところ、次の日には、リン脱酸銅の方は約4.4、高強度銅管の方は約4.7までpHが低下した。その後は浸漬期間の増加とともにpHは漸増し、84日後にはリン脱酸銅管、高強度銅管を浸漬した場合のいずれも約5.1となった。20日後に銅イオンを添加してからpHの急減が起きているが、2.4で述べたように、20日後に銅イオンを添加して以降、銅管表面には茶褐色の皮膜が形成された。このことから、pHの急減は、以下の式 (3) で示す反応により、溶液中の銅イオンが水と反応して亜酸化銅と水素イオンを発生するために生じる現象と思われる。



ギ酸銅溶液の方は、浸漬開始1日後にpHが急減しているが、ギ酸銅溶液の場合は酢酸銅溶液と異なり、銅イオンを途中添加しなくても浸漬直後から銅管表面は茶褐色に変色したためである。すなわち、カルボン酸銅溶液を用いた場合、浸漬した銅管表面に酸化皮膜が形成されるにともなって、溶液のpH低下が生じることが判明した。その後のpH上昇は、式 (2) に示す溶存酸素還元反応により溶液中のpHが消費されることで生じた現象と思われる。

### 3.5 ギ酸銅、酢酸銅溶液に浸漬した試料の断面観察

Fig. 8にギ酸銅溶液に浸漬したリン脱酸銅管、高強度銅管の断面を示す。Fig. 8に示す最下段の写真は、その上の写真の□の領域を拡大したものである。リン脱酸銅管には14日後に、深さ数µmの細長い食孔が数カ所に発生した。28日後には顕著に枝分かれした蟻の巣状腐食が確認され、63日後には深さ方向、横方向へと蟻の巣状腐食が進展している様子が確認できる。一方、高強度

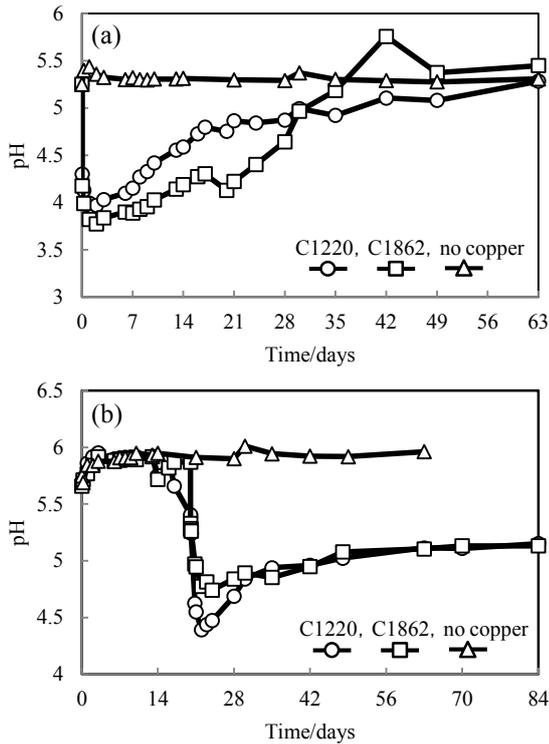


Fig. 7 pH variation of (a) 1000 ppm copper formate and (b) 1000 ppm copper acetate solutions during immersion tests of phosphorous deoxidized copper and high strength copper tubes.

銅管では、28日後までは表面がわずかに肌荒れ状に腐食しているのみであったが、63日後には半球状に近い食孔が発生した。リン脱酸銅管、高強度銅管の63日後の断面の一部 (Fig. 8中、63日後断面写真の□部分) を拡大観察した結果 (Fig. 8最下段)、リン脱酸銅管、高強度銅管いずれも腐食孔が非常に細かい網目状に広がっていることが判明した。すなわち、巨視的に見ると、リン脱酸銅管では典型的な蟻の巣状腐食、高強度銅管では半球状に近い食孔と腐食形態が大きく異なるが、腐食孔を微視的に見ると、リン脱酸銅管、高強度銅管のいずれも、銅が非常に細かい網目状に浸食されていることが明らかとなった。

Fig. 9に酢酸銅溶液に浸漬したリン脱酸銅管、高強度銅管の断面観察結果を示す。リン脱酸銅管、高強度銅管いずれも蟻の巣状腐食が発生しているが、ギ酸銅溶液のときのように顕著な枝分かれはしておらず、球状の食孔が連なったような形態をしている場合もあった。84日後では、リン脱酸銅管、高強度銅管いずれも管肉厚の半分以上まで進展した腐食孔が観察された。特に高強度銅管の腐食孔は、半球状食孔の底部から枝分かれして腐食が進展するという特異な形状をしていた。

Fig. 10に酢酸銅溶液中に84日間浸漬した高強度銅管の断面を示す。Fig. 9と異なり、Fig. 10は腐食生成物を除去せずに腐食孔断面を観察したものである。Fig. 10より、腐食孔内部に亜酸化銅 (Cu<sub>2</sub>O) と思われる腐食生成物が詰まっている様子が観察される。腐食生成物の詰

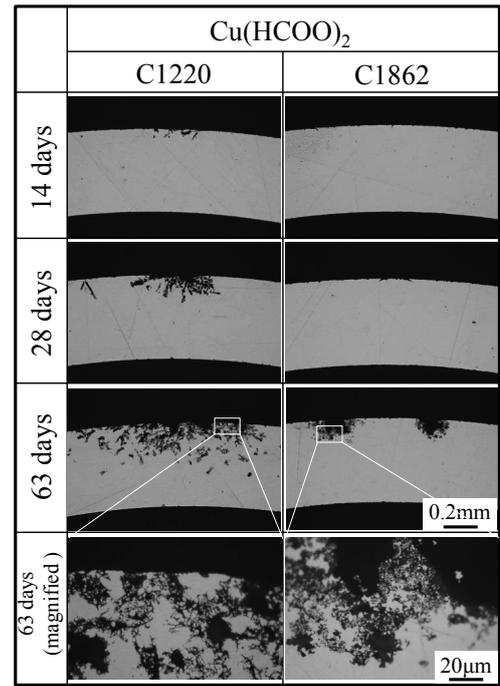


Fig. 8 Cross-sectional optical micrographs of phosphorous deoxidized and high strength copper tubes immersed in copper formate solution.

まった腐食孔を子細に観察すると (Fig. 10右図)、Fig. 10右図中の矢印で示したように、微細孔が様々な方向に複数本伸びていることが分かった。このことから、複数本の微細孔の進展速度がいずれも同じ程度であれば、腐食孔は半球状に近い形態を呈し、複数本の微細孔のうちいずれかの微細孔の進展速度が他の微細孔よりも大きければ、枝分かれした腐食形態へと移行するものと推察された。

### 3.6 ギ酸銅、酢酸銅溶液に浸漬した試料の腐食量

Fig. 11にギ酸銅および酢酸銅溶液に浸漬したリン脱酸銅管、高強度銅管の腐食量を示す。ギ酸銅、酢酸銅溶液いずれの場合も、浸漬日数が増加するにつれて腐食量も増加することが分かる。ギ酸銅溶液に浸漬した場合、いずれの浸漬日数においても、高強度銅管の方がリン脱酸銅管よりも腐食量は大きくなった。一方、酢酸銅に浸漬した場合は、リン脱酸銅管と高強度銅管との腐食量に大差はなかった。Fig. 6のギ酸、酢酸溶液に浸漬した場合の腐食量とあわせて考察すると、溶液がギ酸、ギ酸銅の場合、高強度銅管の方がリン脱酸銅管よりも腐食量は大きくなり、溶液が酢酸、酢酸銅の場合は、高強度銅管とリン脱酸銅管との腐食量に大きな違いは見られないという結果が得られた。

## 4. 結言

高強度銅管C1862のカルボン酸溶液中での腐食挙動を調べるため、0.001~0.01 Mギ酸、酢酸溶液中に高強度銅管を最長84日間浸漬し、断面観察、腐食量測定を行った。

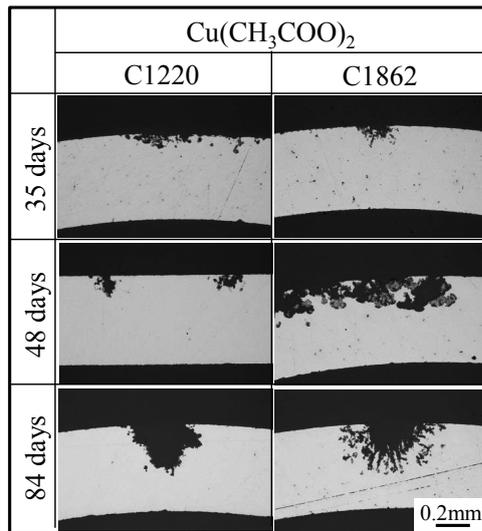


Fig. 9 Cross-sectional optical micrographs of phosphorous deoxidized and high strength copper tubes immersed in copper acetate solution.

また、蟻の巣状腐食が比較的短期間で発生するギ酸銅、酢酸銅溶液を用いて同様の浸漬試験を実施した。0.01 M ギ酸、酢酸溶液中に浸漬したリン脱酸銅管には蟻の巣状腐食が発生するのにに対し、高強度銅管には半球状の食孔が発生した。ギ酸銅溶液に浸漬した場合も、リン脱酸銅管には蟻の巣状腐食が、高強度銅管には半球状食孔が発生する傾向にあった。腐食量は、ギ酸、ギ酸銅溶液に浸漬した場合はリン脱酸銅管よりも高強度銅管の方が大きくなり、酢酸、酢酸銅溶液に浸漬した場合はリン脱酸銅と高強度銅管に大きな違いは見られなかった。

#### 謝辞

本実験に用いた供試材はパナソニック株式会社 中山佳則氏よりご提供いただいた。ここに記して感謝の意を表する。

#### 参考文献

- 1) JIS H3300「銅および銅合金の継目無管」.
- 2) 山内重徳, 永田公二, 佐藤史郎, 下野三樹雄: 伸銅技術研究会誌, **22** (1983), 132-140.
- 3) 能登谷武紀, 浜元隆夫, 河野浩三: 防食技術, **37** (1988), 110-111.
- 4) 能登谷武紀, 浜元隆夫: 伸銅技術研究会誌, **29** (1990), 109-116.
- 5) 宮一晋, 瓦井久勝, 松岡宏昌: 材料, **42** (1993), 917-922.
- 6) 能登谷武紀: 「銅管の蟻の巣状腐食」 近代文藝社, (1994).
- 7) 宮藤元久, 尾崎良一, 土屋昭則, 黒田太郎, 源堅樹: 伸銅技術研究会誌, **34** (1995), 159-167.
- 8) Haruo Baba and Toshiaki Kodama: Zairyo-to-Kankyo, **44** (1995), 233-239.

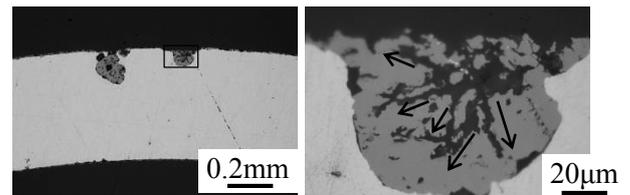


Fig. 10 Cross-sectional optical micrographs of high strength copper tubes immersed in copper acetate solution for 84 days without removing corrosion products; right picture is the magnified micrograph of the rectangular area of left picture.

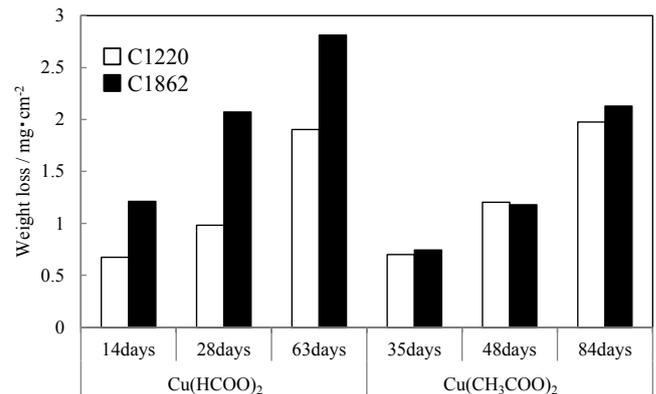


Fig. 11 Weight loss of phosphorous deoxidized and high strength copper tubes immersed in copper formate and copper acetate solutions.

- 9) 能登谷武紀: Zairyo-to-Kankyo, **46** (1997), 281.
- 10) 能登谷武紀, 河野浩三: 伸銅技術研究会誌, **37** (1998), 27-33.
- 11) 上田健一郎, 磯部剛: 伸銅技術研究会誌, **39** (2000), 187-191.
- 12) 境昌宏, 松平博人, 世利修美, 天野猶太, 平松伸也, 小栗りえ, 原和彦: 銅と銅合金, **46** (2007), 221-225.
- 13) 宮一善: 材料と環境, **61** (2012), 438-442.
- 14) 境昌宏, 中川翔太: 材料と環境, **63** (2014), 333-336.
- 15) K. Chandra, V. Kain, P. S. Shetty and R. Kishan: Engineering Failure Analysis, **37** (2014), 1-11.
- 16) 境昌宏, 宮尾啓輔: 材料と環境, **64** (2015), 452-457.
- 17) H. Peltola and M. Lindgren: Engineering Failure Analysis, **51** (2015), 83-97.
- 18) 境昌宏, 白幡孝司: 材料と環境, **65** (2016), 341-349.
- 19) 境昌宏, 高橋裕喜: 材料と環境, **65** (2016), 510-514.
- 20) 境昌宏, 高橋裕喜: 銅と銅合金, **56** (2017), 153-159.
- 21) 境昌宏, 渡邊純也: 材料と環境, **65** (2016), 462-466.