



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



ギ酸溶液中におけるリン脱酸銅管の腐食挙動に及ぼす溶存酸素の影響

メタデータ	言語: jpn 出版者: 腐食防食協会 公開日: 2018-02-26 キーワード (Ja): 銅, 蟻の巣状腐食, ギ酸, 溶存酸素, 浸漬試験, 腐食量 キーワード (En): 作成者: 境, 昌宏, 高橋, 裕喜 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00009554

ギ酸溶液中におけるリン脱酸銅管の腐食挙動に
及ぼす溶存酸素の影響*

境 昌宏**, 高橋 裕喜***

**室蘭工業大学 もの創造系領域

***室蘭工業大学 生産システム工学系専攻

Effect of Dissolved Oxygen on Corrosion
Behavior of Phosphorous Deoxidized Copper Tube
in Formic Acid Solution*

Masahiro Sakai** and Hironobu Takahashi***

**College of Design and Manufacturing
Technology, Muroran Institute of Technology

***Division of Production System Engineering,
Muroran Institute of Technology

*材料と環境 2016 (つくば, 2016年) で発表

, * 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1 (27-1
Mizumoto-cho, Muroran, 050-8585 Japan)

1. 緒言

銅は耐食性に優れる材料であるが、ギ酸や酢酸などの有機酸環境下で「蟻の巣状腐食」と呼ばれる他の金属には見られない特異な腐食が生じることがある。蟻の巣状腐食は、微細孔が不規則に枝分かれしながら進展する局部腐食の一種であり、その発生メカニズムには未だ不明な点が多い。これまでに提案されている発生機構としてよく知られているものに、アノード反応は銅の錯体形成反応、カソード反応は酸素還元反応（酸性域； $O_2+4H^++4e^- \rightarrow 2H_2O$ ，中性域； $O_2+2H_2O+4e^- \rightarrow 4OH^-$ ）により蟻の巣状腐食が発生・進展するという説明がある¹⁾⁻⁴⁾。銅は熱力学的に水素発生反応（酸性域； $2H^++2e^- \rightarrow H_2$ ，中性域； $2H_2O+2e^- \rightarrow H_2+2OH^-$ ）をカソード反応とする腐食を生じないため、蟻の巣状腐食のカソード反応として酸素還元反応が寄与している可能性は高いと考えられるが、実験での検証はなされていない。これは蟻の巣状腐食がこれまで気相中でしか生じないと考えられており⁵⁾、気相中の酸素を完全に除去することが困難であったためと思われる。この一例として、過去に蟻の巣状腐食分科会⁶⁾により、実験容器内の酸素を窒素ガス、アルゴンガスで置換した気相部暴露試験が行われているが、窒素、アルゴンいずれのガスで置換した場合も蟻の巣状腐食が発生したと報告されている。この原因として、容器内酸素を完全に不活性ガスで置換するのは不可能であり、微量の酸素が残留していたためとされている。

著者らは従来気相中でしか生じないと考えられてきた蟻の巣状腐食が液相中でも発生することを既報⁷⁾にて明らかにし，その再現方法も確立した^{8),9)}．液相中での蟻の巣状腐食再現試験が可能となったことから，気相中では困難であった pH や溶存酸素などの環境因子の制御が容易となった．本研究ではギ酸溶液中での銅の浸漬試験を行い，その腐食挙動を調べることを目的とする．その際，溶液中の酸素濃度を窒素脱気により低減させた試験も行い，銅の初期腐食挙動に及ぼす溶存酸素の影響について重点的に調査した．

2. 実験方法

2.1 供試材および試験水

試料には JIS H3300 に規定された C1220 リン脱酸銅継目無硬質管 (Cu:99.5%，P:0.028%，L100×φ9×t0.28mm) を用いた．試験水は，特級のギ酸 (HCOOH，和光純薬製，98 mass%) をイオン交換水に溶解して作製した 0.002 mol/L ギ酸水溶液を用いた．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 短期浸漬試験

本研究では，浸漬期間 5 日間の短期浸漬試験と最長 84 日間の浸漬を行う長期浸漬試験の 2 種類の浸漬試験を実施した．短期浸漬試験は，ギ酸溶液中に銅を浸漬した際の銅の溶出速度や初期皮膜形成挙動に及ぼす溶存酸素の影響を調べるために，大気開放下と窒素脱気下の 2 条件

で行った。



Fig. 1

Fig.1 に短期浸漬試験の概略を示す。大気開放下での試験の場合 (Fig.1(a)), 試料 3 本をガラス製セパラブルフラスコの底面に銅線を用いて天地が動かないように設置した。その後, 試験水を 200mL 注水し, 試料を完全に試験水中に浸漬した。このとき試験水の水面高さはフラスコの底面から約 25 mm となった。窒素脱気下での試験 (Fig.1(b))は, 大気開放下と同様に試料 3 本を設置後, 試験水を注ぎ, 高純度窒素 (99.999 vol%) を試験水中にバブリングすることで実現した。浸漬開始 30 分前から窒素バブリングを行って試験水中の溶存酸素をできるだけ除去した後, 試料を浸漬し, その後は試験期間のあいだ連続して窒素をバブリングし続けた。

大気開放, 窒素脱気いずれの場合も, 試験は室温下 (23℃) で行った。試験期間中, 定期的に試料表面のその場観察を行った。なお, 窒素脱気の方のその場観察は, セパラブルフラスコのふたを取らずにフラスコ越しに行った。試験期間中, 定期的に試験液の pH と溶出した銅原子濃度を測定した。pH 測定には卓上型 pH 計 ((株) 堀場製作所製, F-72) を用いた。窒素脱気の場合の pH 測定は, あらかじめ穴を開けておいたフラスコのフタに, 穴の開いたシリコン栓に通した pH センサーを挿入して行った。測定後は pH センサーを引き抜き, フラスコの穴はシリコン栓で密閉した。この方法により, pH 測定中に, 極力大気が気相部に入らないように留意した。銅原子濃度測定には原子吸光分光分析装置 (Perkin Elmer 社製, AAnalyst-100) を用いた。窒素脱気の場合, 上記 pH 測定の際にフラスコの

穴に詰めたシリコン栓を外すことになるが，その際にフラスコの穴から所定の量の試験水をマイクロピペットで採取し，銅原子濃度測定用とした．試験水 pH，銅原子濃度の測定は1日目までは3時間おき，2日目以降は1日おきに行った．試験期間は大気開放，窒素脱気いずれも5日間とした．試料を浸漬する前に，試験水の溶存酸素濃度をポーラロ式溶存酸素計（メトラー・トレド(株)，Seven2Go SG6）にて測定したところ，大気開放の方は約8ppm，窒素脱気の方は約0.2ppmであった．なお，予備実験において，窒素脱気中に，セパラブルフラスコに挿入した密閉用のシリコン栓を外して溶存酸素濃度を測定したところ，0.2 ppmの濃度を約2分間維持した．上述した pH 測定や銅原子濃度測定の際にフタのシリコン栓を外す時間は1分以内のため，試験中は0.2 ppmの低酸素濃度が実現されていることが確認された．

2.3 長期浸漬試験

Fig.1(b)の方法で窒素脱気を84日間にわたって連続して行うことが困難であったため，長期浸漬試験は大気開放下のみで行った．Fig.1と同様に，銅管3本を銅線で天地が動かないように固定し，試験水中に浸漬した．ただし，試験容器には内寸110×80×33mmのポリスチレン製角型透明容器を用い，試験水は150mLとした．このときの水面高さは約20mmとなり，直径9mmの銅管は完全に水没した状態となった．銅管浸漬後，容器のふたをして，室温(約25℃)下に静置した．浸漬期間28，56，84日経過後に，試験水から1本ずつ試料を引き上げた．引き上げた

試料は自然乾燥し，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．また，浸漬前の試料重量 W_0 [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_1 [mg]を精密電子天秤により測定し，次の式より腐食量を算出した．

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

ここで，上記の S [cm^2]は試料全表面積である．

3. 実験結果および考察

3.1 短期浸漬試験

Fig.2 にギ酸水溶液に浸漬した銅管の 1,2,5 日後の試料外観を示す．大気開放下で浸漬した銅管は，浸漬 1 日後に金属光沢がやや失われ，表面の一部に薄い茶色の斑点状の変色部が現れた．2 日後には変色部の色が濃くなり，肉眼で容易に認識できる茶褐色皮膜が島状に形成されていることが分かる．5 日後には茶褐色皮膜部の面積が広がり，色もさらに濃くなった．一方，窒素脱気下で浸漬した銅管は，試験期間を通して初期金属光沢が維持されており，5 日目においても変色は確認されなかった．Fig.2 より，窒素脱気下では表面の皮膜形成が抑制されることが分かった．

Fig.2

Fig.3 に短期浸漬試験時の試験水の pH 経時変化を示す．比較試験として，銅管を浸漬してい

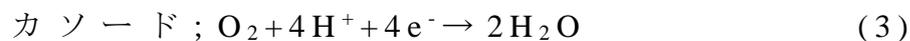
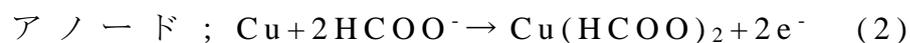
Fig.3

ない大気開放下での 0.002 mol/L ギ酸水溶液の pH を測定し，Fig.3 中 blank としてプロットした．Fig.3 より，銅管が浸漬されていないギ酸水溶液 blank の pH は，初期値の 3.2 からほとんど変化しないことが分かる．これに対し，Fig.1 のように試験水中に銅管が浸漬された場合，試験水の pH は大気開放下，窒素脱気下いずれも blank に比べて上昇していることが分かる．大気開放下の pH は，初期値 3.2 から 1 日後には 4.3 まで上昇した．その後も緩やかに上昇し続け，5 日後には 5.1 まで上昇した．窒素脱気下では初期 pH3.2 を 18 時間後まで維持したが，1 日後には 3.5 に上昇した．その後 2 日目以降から徐々に上昇を続け，5 日後の pH は 4.5 となった．

Fig.3 より，銅管を浸漬した場合にのみ試験水の pH 上昇が生じること，またこの pH 上昇は，窒素脱気下よりも大気開放下の方が大きくなることが分かる．銅管を浸漬しないと pH 上昇が生じないことから，pH 上昇は銅がギ酸水溶液中で腐食することが原因で生じる現象であると思われる．酸素を含むギ酸水溶液中で銅は以下の式(1)に示す反応により，ギ酸銅として溶出するものと思われる．なお，ギ酸銅はカルボン酸錯体として水中で安定に存在することが知られている¹⁰⁾．



式(1)をアノードとカソード反応に分けて書くと，それぞれ式(2),(3)のようになる．



銅管を浸漬した場合，式(3)に示す酸素還元反応

により，溶液中の H^+ イオンが消費される．このため，Fig.3 に示すように，銅管を浸漬した試験水のみ pH が上昇したと思われる．窒素脱気下では大気開放下ほど pH が上昇しない理由も，窒素脱気下では溶液中の溶存酸素濃度が大気開放時に比べて低いため，式(3)の反応自体抑制されたためと考えることができる．

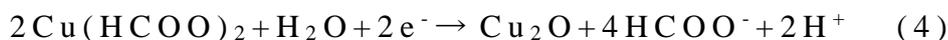
Fig.4 に短期浸漬試験における試験水中に溶出した銅原子濃度経時変化を示す．大気開放下における銅原子濃度は，1 日後まで線形的に上昇し，1 日後には 39 ppm となった．その後 3 日後まで漸減し，3 日後に 28 ppm となり，そのまま 5 日後まで約 28 ppm の一定値を推移した．これに対し窒素脱気下における銅原子濃度は，浸漬開始から 5 日後まで線形的に上昇し続けた．窒素脱気下の 1 日後の銅原子濃度は 10 ppm であり，同じ 1 日後の大気開放下の銅原子濃度に比べると約 1/4 と低くなった．しかし，窒素脱気の方はその後も線形的に上昇し続けるため，4 日後には大気開放下よりも銅原子濃度は高くなり，最終的に 5 日後の銅原子濃度は 46 ppm となった．

Fig.4 より，大気開放下と窒素脱気下では銅原子の溶出挙動が大きく異なることが分かる．この理由については以下のように考えられる．大気開放下の場合，窒素脱気下に比べると溶液中に溶存酸素が多く含まれるため，式(3)をカソード反応とする銅の溶解反応（式(2)）が速やかに進行し，溶液中に銅がギ酸銅として溶解するものと思われる．このため，1 日後までの銅原子濃度は窒素脱気下よりも早く上昇したものと思われる．溶液中にギ酸銅が増えてくると，以下



Fig.4

の式(4)に示す亜酸化銅 Cu_2O を生じる反応も生じ始めるものと思われる。



式(4)で生じる亜酸化銅は銅表面に皮膜として再析出するため、溶液中のギ酸銅は減少する。このため、1日後以降銅原子濃度は漸減するものと思われる。その後一定値で推移するのは式(2)で示す銅がギ酸銅として溶出する反応と式(4)で示すギ酸銅が亜酸化銅として析出する反応とが平衡状態に達するためと考えられる。

Fig.2より、大気開放下の試料表面は、1日後までは皮膜はほとんど形成されておらず、2日目以降から茶褐色の亜酸化銅と思われる皮膜が形成されていることが分かる。このことは、上述した大気開放下での銅原子濃度が1日後まで上昇し、その後一定値で推移することと相関があるものと考えられる。すなわち、皮膜形成が行われる前までは銅が溶出し続けるため溶液中の銅原子濃度も上昇し続ける。銅の表面に亜酸化銅皮膜が形成されると銅の溶出が抑えられ、その後銅の溶出と皮膜形成との速度が釣り合う平衡状態に達する。このため、銅原子濃度は一定値で推移するものと思われる。これに対し、窒素脱気下では、Fig.2に示すように銅表面に亜酸化銅の皮膜形成が行われず、すなわち式(4)が生じないため、溶液中の銅原子濃度は式(2)に示す反応により上昇し続けたものと推察する。

3.2 長期浸漬試験

Fig.5に長期浸漬試験後の銅管表面および断面観察結果を示す。表面の全体写真から島状に茶褐色の皮膜が形成していることが分かる。こ



Fig.5

の皮膜は Fig.2 に示す短期浸漬試験において大気開放下の試料に生じた茶褐色の島状皮膜と同様のものである。Fig.5 に示す表面の拡大写真からは、腐食孔の存在を識別することは困難であるが、顕微鏡拡大観察により、試料表面に非常に小さな腐食孔入口を数箇所確認することができた。その腐食孔の一つを断面観察したところ、Fig.5 の下段に示すように不規則に枝分かれした典型的な蟻の巣状腐食が確認された。Fig.5 の断面観察から測定される最大腐食深さは、浸漬期間 28, 56, 84 日それぞれ、60, 80, 130 μm であり、浸漬日数の増加とともに腐食深さも増大した。

Fig.6 に大気開放下での長期浸漬試験後の腐食量を示す。浸漬期間 28, 56, 84 日の腐食量はそれぞれ 0.53, 0.67, 0.95 mg/cm^2 であり、浸漬期間の増加とともに腐食量も増加した。今回は、窒素脱気下での長期浸漬試験を行っていないが、著者らは既報¹¹⁾にて窒素脱気したギ酸溶液中でのリン脱酸銅管の長期浸漬試験を行っている。ただし、既報¹¹⁾での窒素脱気は、今回の短期浸漬試験のように連続ではなく間欠でしか行っていない。そのため、試験水中の溶存酸素濃度は約 2 ppm と今回の短期浸漬試験時の溶存酸素濃度 0.2ppm に比べると高い。それでも Fig.6 に示したような蟻の巣状腐食は全く発生せず、84 日後の断面もほぼ健全であった。この既報¹¹⁾の結果と今回の長期浸漬試験の結果から、水中の溶存酸素は、ギ酸溶液中で発生する銅の蟻の巣状腐食に必要な因子の一つであることが判明した。

4. 結言

ギ酸溶液中で発生する銅の蟻の巣状腐食に及ぼす溶存酸素の影響を調べるため、窒素脱気したギ酸溶液中にリン脱酸銅管を5日間浸漬する短期浸漬試験と大気開放下のギ酸溶液中に最長84日間リン脱酸銅管を浸漬する長期浸漬試験とを行った。短期浸漬試験の結果、大気開放下で浸漬した銅管には酸化皮膜と思われる茶褐色皮膜が形成されるのに対し、窒素脱気下では皮膜は形成されず金属光沢を維持し続けることが分かった。溶液のpHは大気開放下、窒素脱気下いずれも上昇するが、窒素脱気下の方が大気開放下に比べるとpH上昇は抑えられた。溶液中に溶出した銅原子濃度は、大気開放下では1日後まで急増し、その後は一定値で推移するのに対し、窒素脱気下では試験期間のあいだ漸増し続けた。大気開放下と窒素脱気下におけるpHおよび銅原子濃度の経時変化の違いは、溶存酸素還元と亜酸化銅皮膜形成の反応量の違いに起因するものと推察した。長期浸漬試験の結果、大気開放下でギ酸溶液中にリン脱酸銅管を浸漬すると、28日後には蟻の巣状腐食が発生することが分かった。以上より、水中の溶存酸素は、浸漬初期に形成される銅の酸化皮膜形成および蟻の巣状腐食発生に必要な環境因子の一つであることが判明した。

謝辞

本実験に用いた供試材は古河電気工業株式会社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) T. Notoya, T. Hamamoto, and K. Kawano, *Sumitomo light metal technical report*, **30**, 123(1989).
- 2) T. Notoya, Ant's nest corrosion of copper tubing(銅管の蟻の巣状腐食), *Kindaibunngesya*, p.50(1994).
- 3) K. Miya, H. Kawarai and H. Matsuoka, *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **42**, 917(1993).
- 4) D.M. Bastidas, V.M. La Iglesia, E. Cano, S. Fajardo and J.M. Bastidas, *Journal of the Electrochem. Soc.* **155**(12) C578(2008).
- 5) T. Notoya, *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, 281(1997).
- 6) K. Nagata, *Journal of the JCBRA*, **31**, 135(1992).
- 7) M. Sakai, H. Matsuhira, O. Seri, N. Amano, S. Hiramatsu, R. Oguri and K. Hara, *Journal of the JRICu*, **46**, 221(2007).
- 8) M. Sakai, K. Yamaguchi and Y. Kameda, *Zairyo-to-Kankyo*, **61**, 389(2012).
- 9) M. Sakai, Y. Kameda and K. Yamaguchi, *Zairyo-to-Kankyo*, **62**, 103(2013).
- 10) 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 改訂5版, 丸善, p.349(2004).
- 11) M. Sakai and S. Nakagawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **63**, 333(2014).

Fig.1 Schematic of short-term immersion test for copper tubes in formic acid solution; (a) aerated, (b) deaerated by nitrogen gas bubbling.

Fig.2 In-situ observation of specimens during short-term immersion test in aerated and deaerated formic acid solutions for 5 days.

Fig.3 pH of aerated and deaerated test solutions; 'blank' means a test solution in which no copper tubes were immersed.

Fig.4 Concentration of dissolved copper in aerated and deaerated test solutions for short-term immersion test.

Fig.5 Surface and cross sectional observation of specimens after long-term immersion test in aerated formic acid solution.

Fig.6 Mass loss of specimens after long-term immersion test in aerated formic acid solution.

Phosphorous deoxidized copper tubes were immersed in deaerated and aerated 0.002 mol/L formic acid solutions for 5 days to investigate the influence of dissolved oxygen on corrosion behavior of copper in formic acid solution. The dark brown film, suspected to be a cuprous oxide, formed on the surface of the specimen immersed in aerated test water, whereas the metallic luster of the surface of the specimen immersed in deaerated test water was retained up to 5 days. The pH value of the formic acid solution in which copper tubes were immersed increases with increasing immersion period. A rise of pH value is inhibited by deaeration of test solution. The concentration of dissolved copper in deaerated solution continues to rise gradually over immersion time. On the other hand, the concentration of dissolved copper in aerated solution remains at a certain value after the steep rise. This is probably due to the redeposition of dissolved copper on the surface of the specimen as cuprous oxide film. Ant nest corrosion occurred in the copper tubes immersed in aerated formic acid solution for 28, 56 and 84 days. It is concluded that dissolved oxygen is one of the indispensable factors for ant nest corrosion of copper.

Key words : copper, ant nest corrosion, formic acid, dissolved oxygen, immersion test, mass loss

要旨

ギ酸溶液中での銅の腐食挙動に及ぼす溶存酸素の影響を調べるため、脱気および大気開放下で、0.002 mol/L ギ酸水溶液中にリン脱酸銅管を5日間浸漬した。大気開放下の試験水中に浸漬した銅管には亜酸化銅と思われる茶褐色皮膜が形成するのに対し、脱気下の試験水中に浸漬した試料表面の金属光沢は5日間維持される。銅を浸漬したギ酸溶液のpHは浸漬期間の増加とともに上昇するが、このpH上昇は溶液の脱気によって抑制される。脱気した溶液中の溶出銅原子濃度は浸漬時間とともに徐々に上昇し続けるのに対し、大気開放下の溶液中の銅原子濃度は急増した後、一定値で推移する。これは、溶出した銅が亜酸化銅皮膜として銅表面に再析出したためと思われる。大気開放下のギ酸水溶液に28, 56, 84日間浸漬した銅管には蟻の巣状腐食が発生した。以上より、溶存酸素は銅の蟻の巣状腐食に必要な因子の一つであることが判明した。

キーワード 銅, 蟻の巣状腐食, ギ酸, 溶存酸素, 浸漬試験, 腐食量

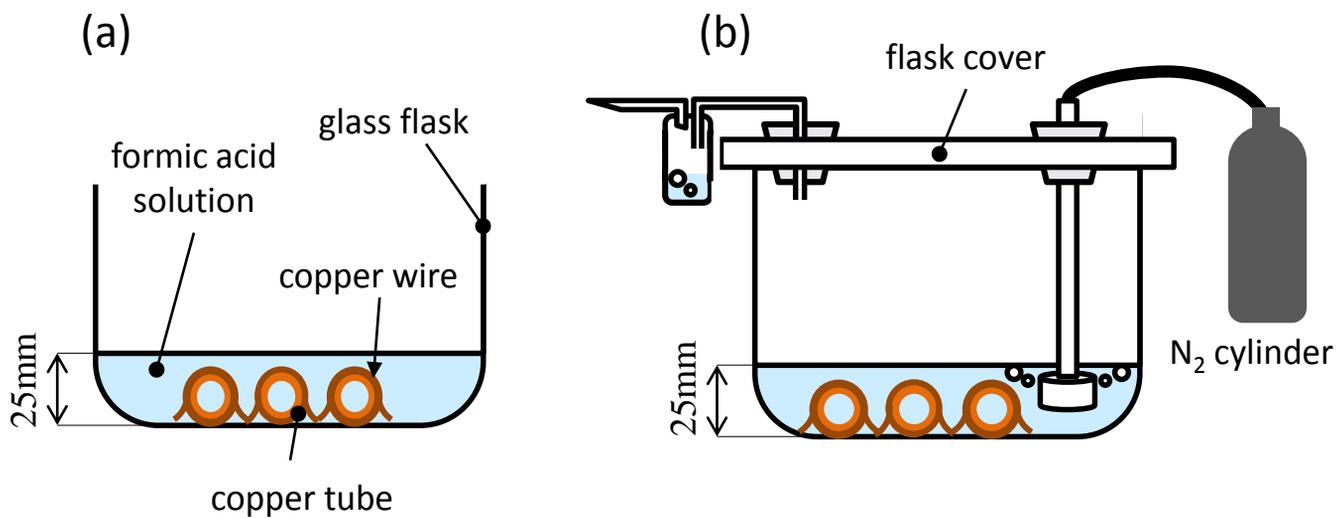


Fig.1 Schematic of short-term immersion test for copper tubes in formic acid solution; (a) aerated, (b) deaerated by nitrogen gas bubbling.

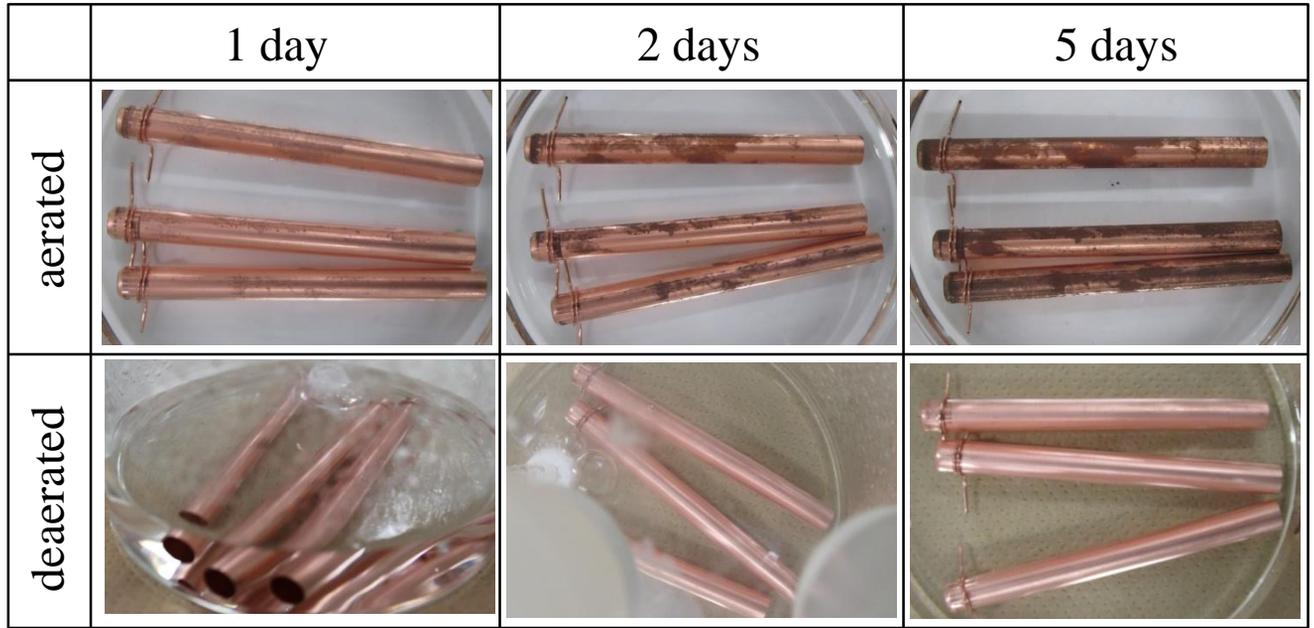


Fig.2 In-situ observation of specimens during short-term immersion test in aerated and deaerated formic acid solutions for 5 days.

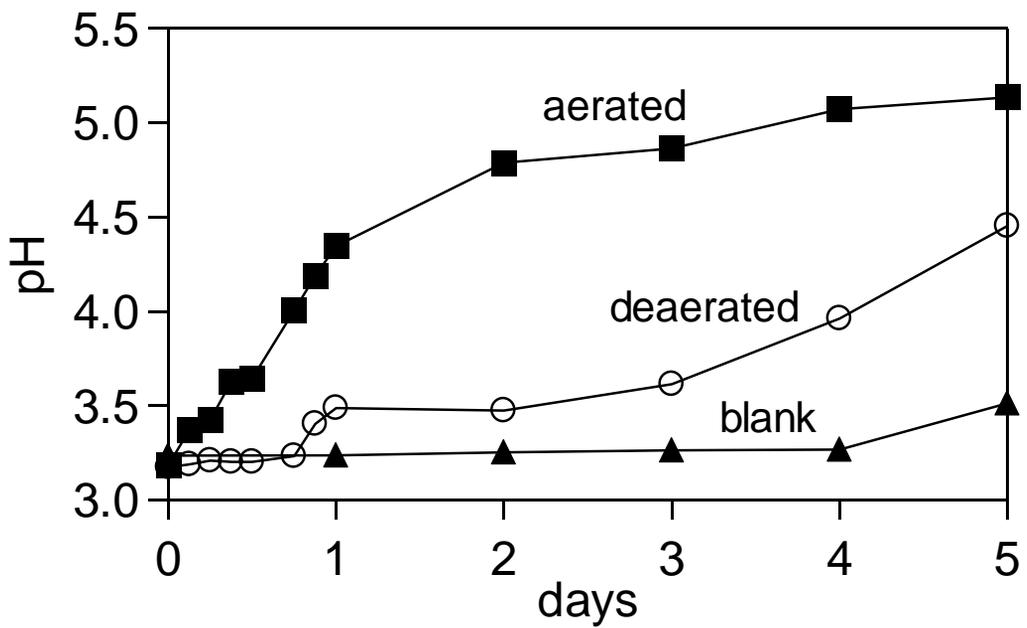


Fig.3 pH of aerated and deaerated test solutions; 'blank' means a test solution in which no copper tubes were immersed.

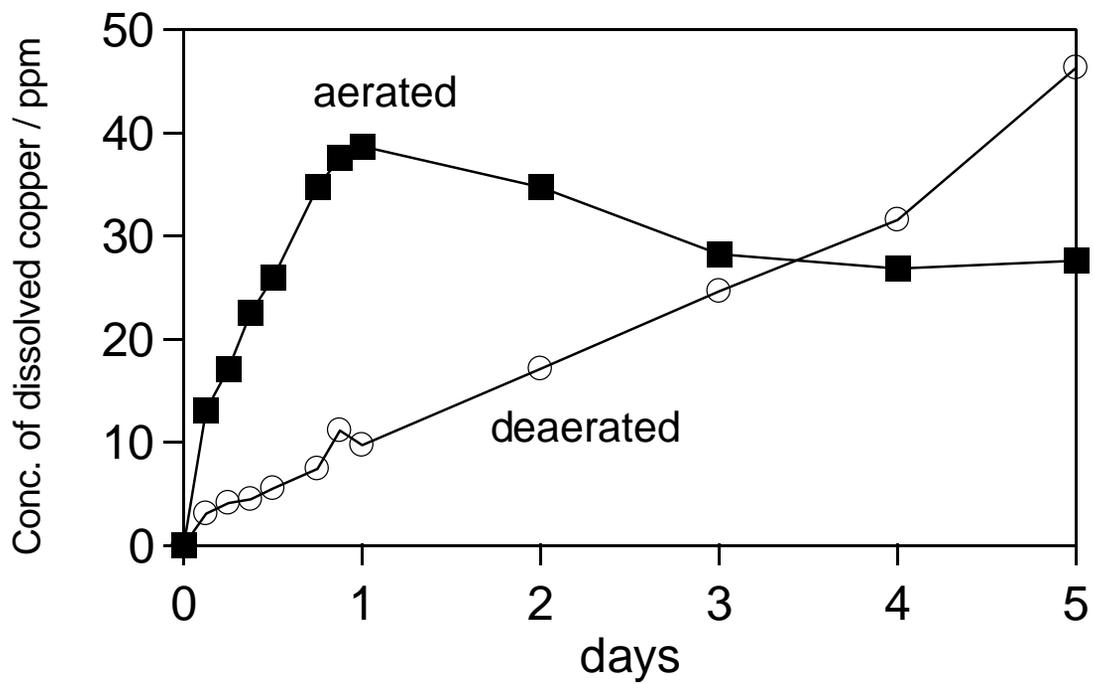


Fig.4 Concentration of dissolved copper in aerated and deaerated test solutions for short-term immersion test.

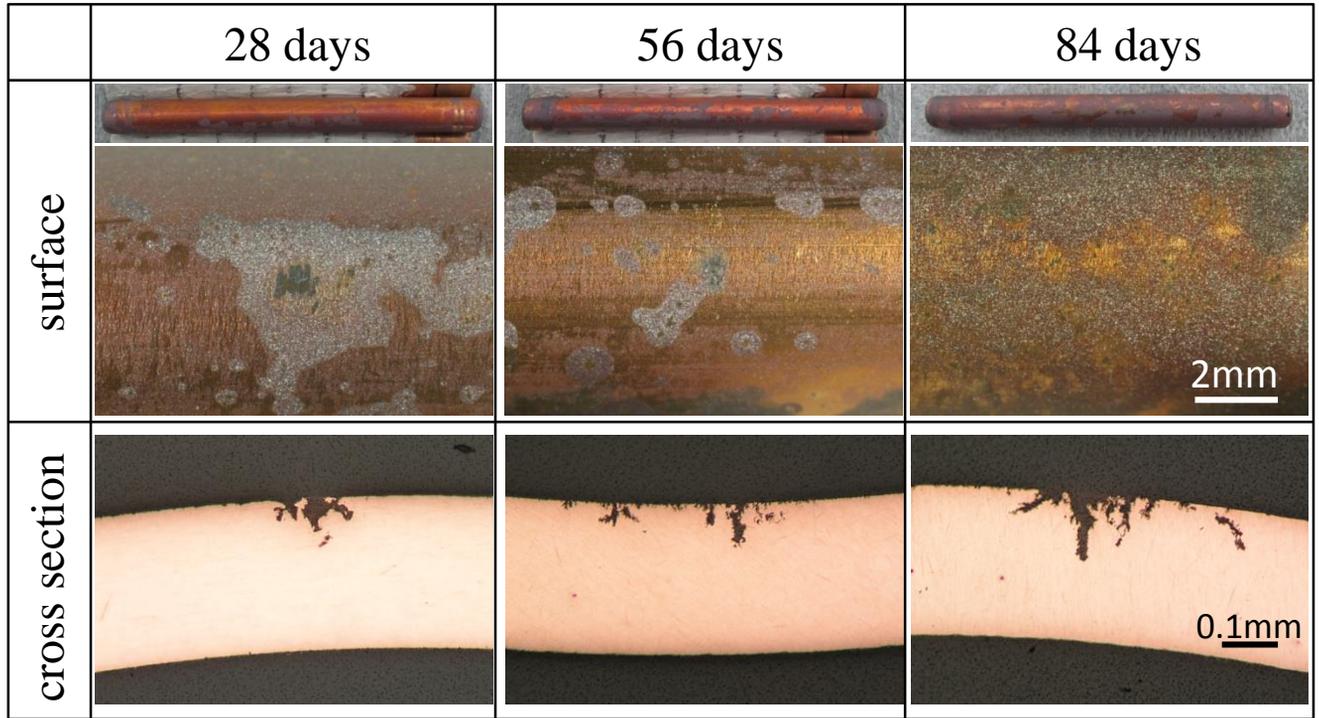


Fig.5 Surface and cross sectional observation of specimens after long-term immersion test in aerated formic acid solution.

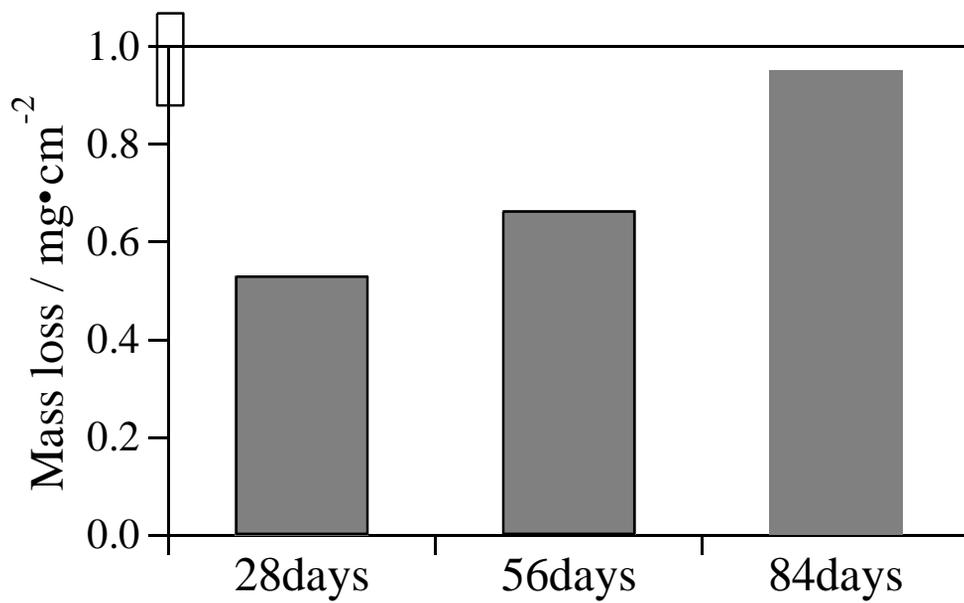


Fig.6 Mass loss of specimens after long-term immersion test in aerated formic acid solution.