



## 人工淡水中の電気化学的試験による銅の I 型および II 型孔食再現の試み

メタデータ	言語: jpn 出版者: 日本伸銅協会 公開日: 2018-02-26 キーワード (Ja): キーワード (En): copper tube, pitting corrosion, synthetic freshwater, immersion test, potentiostatic polarization test, patina 作成者: 境, 昌宏, 木谷, 光来, 富田, 慎太郎 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/00009555">http://hdl.handle.net/10258/00009555</a>

## [ 論文 ]

人工淡水中の電気化学的試験による  
銅の I 型および II 型孔食再現の試み

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 木 谷 光 来  
 室蘭工業大学 機械航空創造系学科 学部生 富 田 慎太郎

Attempt to Reproduce of Type I and Type II Pitting Corrosion of Copper  
Using Electrochemical Experiment in Synthetic Freshwater

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 Mitsuki Kiya  
 Department of Mechanical, Aerospace and Materials Engineering, Muroran Institute of Technology, Undergraduate Student Shintaro Tomita

(Received March 31, 2016 ; Accepted May 20, 2016)

There have been two main categories of pitting corrosion of copper in freshwater ; type I and type II. The type I pitting corrosion occurs in the freshwater of relatively high concentration of bicarbonate and the type II in the freshwater of relatively high concentration of sulfate. The aim of this study is to develop an electrochemical test method by which one can reproduce the type I and type II pitting corrosion in artificially synthetic solution in relatively short period. For the type I pitting corrosion, the test solution contains 100mg/L  $\text{HCO}_3^-$ , 10mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$  and 26.6mg/L  $\text{Cl}^-$  and for the type II, the solution contains 10mg/L  $\text{HCO}_3^-$ , 50mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$  and 26.6mg/L  $\text{Cl}^-$ . In the test solutions, immersion of copper tube was carried out for two days, followed by a potentiostatic polarization for 4 weeks at a potential nobler by 100mV than the corrosion potential. The above procedure was found to relatively well reproduce the patinas and pits appearing in the real type I and type II pitting corrosion.

**Keywords:** copper tube, pitting corrosion, synthetic freshwater, immersion test, potentiostatic polarization test, patina

## 1. 緒言

銅管は熱伝導性、加工性、耐食性に優れることから、給水・給湯配管、冷媒配管、空調用配管などに現在でも広く用いられている。耐食性に優れる銅管であるが、使用環境によっては孔食が生じる。一説によると、日本、アメリカ、ドイツいずれの国においても、銅管の腐食事例で最も多い原因が孔食と言われる<sup>1)</sup>。銅の孔食は、発生する水質および孔食を覆う緑青の成分から、これまで I 型、II 型孔食と分類されており、我が国ではこれにマウンドレス型孔食と呼ばれる分類が加わる<sup>2)</sup>。I 型、II 型孔食が発生する水質を区分する指標として、Mattsson が提案した  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 、いわゆるマツソン比が従来から

よく知られている<sup>3)</sup>。この比が 1 より大きい、すなわち重炭酸イオン濃度が硫酸イオン濃度よりも高い場合には I 型、逆に 1 より小さい、すなわち硫酸イオン濃度が重炭酸イオン濃度よりも高い場合には II 型孔食が発生する可能性がある水質と診断される。重炭酸イオンが多い水で発生する I 型孔食の場合は、孔食上部に塩基性炭酸銅  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (Malachite) を主成分とする緑青のマウンドが、硫酸イオンが多い水で発生する II 型孔食の場合は、塩基性硫酸銅  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  (Brochantite) を主成分とする緑青のマウンドが形成されると言われる。これら I 型、II 型孔食の発生・進展メカニズムについてはこれまでも数多くの研究があるが<sup>4)~9)</sup>、発生する水質や条件など、まだ多くの解明すべき点が残されている。メカニズム解明のために、実験室にて銅の I 型、II 型孔食を再現する手法を確立することが重要と考える。

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

著者らは前報<sup>10)</sup>において、銅のI型、II型孔食を実験室にて加速再現するために、人工淡水中での定電位保持試験を実施した。前報では、I型孔食再現水として、塩化物イオン5mg/L、硫酸イオン10mg/L、重炭酸イオン100mg/Lを含む水を、II型孔食再現水として、塩化物イオン5mg/L、硫酸イオン50mg/L、重炭酸イオン10mg/Lを含む水を用いた。これら人工淡水中で銅管の定電位保持試験を実施した結果、I型、II型孔食再現水ともに、実際のI型、II型孔食で見られる塩基性炭酸銅、塩基性硫酸銅の緑青が発生したものの、実際の配管で見られるような孔食形態を再現するまでには至らなかった。本研究では、引き続き、I型、II型孔食を実験室にて比較的短期間で再現する手法の開発を目指し、I型、II型孔食再現水の水質、電位の印加方法などについて検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材として長さ100mmのJIS H3300 C1220リン脱炭銅継目無硬質管(Φ15.88mm×t0.7mm、Cu≥99.90、P:0.015~0.040%)を長手方向に1/4割にしたものを用いた。上記銅管を試験面4.5cm<sup>2</sup>と端子接続部を残してシリコン樹脂で被覆し、実験に供する直前に試験面をアセトン脱脂した。

### 2.2 試験水

前報<sup>10)</sup>と同じく、I型孔食再現水の重炭酸、硫酸イオン濃度はそれぞれ100、10mg/L、II型孔食再現水の重炭酸、硫酸イオン濃度はそれぞれ10、50mg/Lとした。これにより、I型、II型孔食再現水のマツソン比はそれぞれ10、0.2となり、I型、II型孔食が発生するといわれる水質の条件を満たすことになる。試験水を作製する際、硫酸イオンは硫酸カルシウム二水和物(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)、重炭酸イオンHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>は炭酸水素ナトリウム(NaHCO<sub>3</sub>)により添加した。前報では、I型、II型孔食ともに上記試験水に塩化物イオン5mg/Lを塩化ナトリウム(NaCl)にて添加した。このようにして作成したI型、II型孔食再現水のpHはそれぞれ8.3、7.6となり、ややアルカリ性となった。実際に銅の孔食が発生する水は中性から弱酸性である場合が多いことから、今回は塩化物イオンの添加に塩酸(HCl)とNaClとを併用した。溶液のpHが6.5付近になるように、また、I型孔食再現水とII型孔食再現水の塩化物イオン濃度が等しくなるように、HClとNaClの添加量を調整した。このようにして調整した試験水中の塩化物イオン濃度は26.6mg/Lとなった。今回作製したI型、II型孔食再現水の水質をTable 1に示す。

### 2.3 定電位保持試験方法

試験水IIをガラス製電解槽に入れ、供試材を作用極、飽和KCl中Ag/AgClダブルジャンクション電極を参照電極、白金線に対極として、ポテンシオスタット(北斗電工(株)製、HA-151B)に接続し、作用極に一定電位を印加した。電位を印加する前に自然浸漬試験を行った。自然浸漬時にエレクトロメーターで作用極の自然電位(E<sub>corr</sub>)を測定し、

データロガーにて5分間隔で記録した。今回の試験では以下の2条件で自然浸漬および定電位保持試験を行った。

試験1. 自然浸漬試験を3日間(72時間)実施後、自然電位より150mV貴な電位(E<sub>corr</sub>+150mV)に1週間保持

試験2. 自然浸漬試験を2日間(48時間)実施後、自然電位より100mV貴な電位(E<sub>corr</sub>+100mV)に4週間保持

定電位保持試験時に流れる電流値はデータロガーにて5分おきに採取した。試験は液静止、大気開放、室温下(23℃)で行った。試験終了後、試料を試験水から引き上げ自然乾燥した後、実体顕微鏡にて表面観察を行った。表面にある程度の量の緑青が生成していた場合には、緑青の一部を顕微ピンセットにより採取し、FT-IR分析装置(日本分光(株)製、FT/IR-4100)を用いてFT-IR分析を実施した。その後、試料を希硫酸中で超音波洗浄し、表面の腐食生成物を除去した後に再び実体顕微鏡による観察を行い、孔食発生状況を調べた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 自然浸漬試験

Fig. 1に自然浸漬試験時の自然電位の経時変化を示す。試験1の場合、I型孔食再現水中での自然電位は43mVから67mVへ漸増する挙動を示した。II型孔食再現水中での自然電位は試験開始時に約30mVを示し、その後20~60mVの間を上下変動し、72時間後には約50mVを示した。試験2の場合、I型孔食再現水中での自然電位は約60mVの一定値を推移した。II型孔食再現水中での自然電位は、試験開始直後から減少し、10時間後には約-20mVとなった。その後10~30時間は約0mV、30時間過ぎから増加し、40時間後に約60mVに達した後、48時間後には約20mVとなった。試験1、2ともに、I型孔食再現水中での自然電位が比較的安定して推移するのに対し、II型孔食再現水中での自然電位は不安定に上下変動しながら推移する挙動を示した。

Fig. 2に自然浸漬試験終了後の試料表面を示す。試験1

Table 1 Chemical composition of test solutions for electrochemical measurement in simulated freshwaters to reproduce type I and type II pits.

		type I	type II
pH		6.5	6.7
electrical conductivity	mS/m	19.6	25.6
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	100	10
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	10	50
Cl <sup>-</sup>	mg/L	26.6	26.6

の場合、I型、II型いずれも試料表面には茶褐色の酸化皮膜が形成されていることが分かる。ただし、I型の方

は比較的一様に酸化皮膜が形成されているのに対し、II型の方は試験面の一部に酸化皮膜が形成され、初期の金属光沢が試験面積の約半分程度残っている点が異なる。試験2の場合、I型の方は試験面のほぼ全面が初期の金属光沢を有しているのに対し、II型の方は試験1のときと同様に試験面の一部に島状に茶褐色の皮膜が形成されていることが確認された。銅を自然浸漬した際に数日間で形成されるこの茶褐色の有色皮膜を著者らは「初期皮膜」と呼び、この皮膜が亜酸化銅 $Cu_2O$ からなることを既報<sup>11)</sup>にて明らかにしている。今回の試験水の場合、I型孔食再現水ではこの初期皮膜が形成されにくく、II型孔食再現水では初期皮膜は試験面の一部に島状に形成されることが分かった。Fig. 1に示した自然電位の値は、試験面の表面状態の変化に応じて変動するものと思われる。銅を水に浸漬した際の試験面の表面状態は、銅の溶解反応と初期皮膜形成反応とが相互に作用しながら複雑に変化することが予測される。よって、今回の試験の場合、Fig. 2に示すように、比較的一様な皮膜が形成されたI型孔食再現水中では自然電位の変動が少なく、一方、局所的に皮膜が形成されたII型孔食再現水中では自然電位の変動が大きくなったものと思われる。

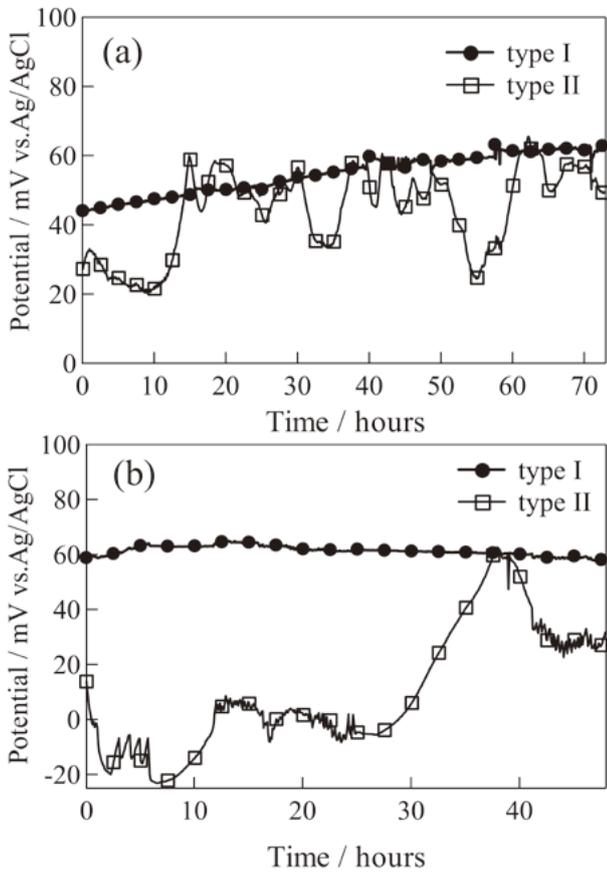


Fig. 1 Natural immersion potentials of the specimens in the simulated type I and type II freshwaters shown in Table 1 : (a) experiment 1 and (b) experiment 2.

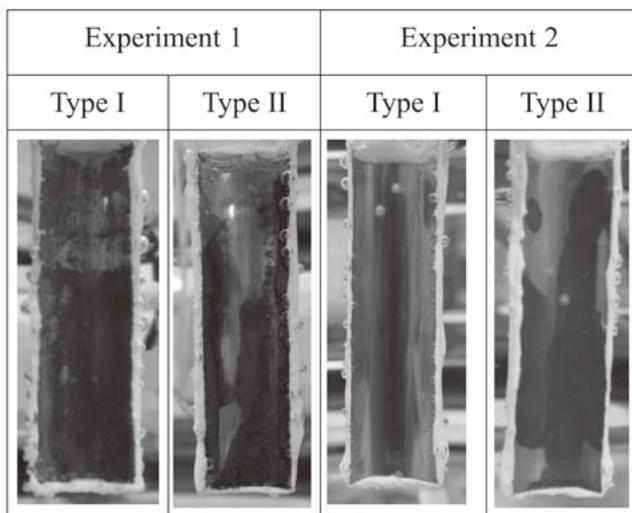


Fig. 2 Specimen surface after immersion test for 72 hours in experiment 1 and 48 hours in experiment 2.

### 3.2 定電位保持試験結果

Fig. 3に試験1、2の条件下で実施した定電位保持試験時の電流密度値の経時変化を示す。試験1の場合 (Fig. 3(a))、電位印加直後にI型、II型いずれも約 $40\mu A/cm^2$ の電流が

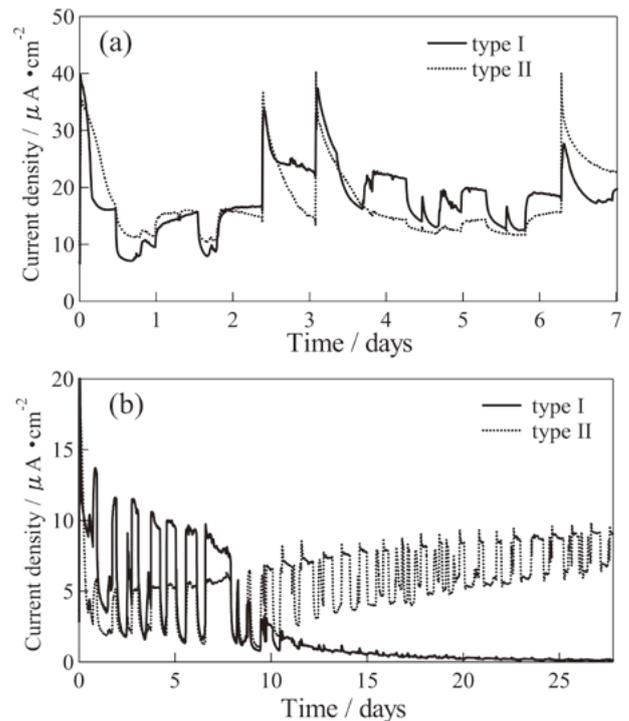


Fig. 3 Current density-time curves of specimens in potentiostatic polarization tests at (a)  $E_{corr}+150mV$  for 1 week in experiment 1 and (b)  $E_{corr}+100mV$  for 4 weeks in experiment 2.

流れた。その後は10~40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の間を変動しながら推移した。I型、II型孔食再現水で電流密度値の挙動に大きな違いは見られなかった。これに対し、試験2の場合 (Fig. 3(b))、I型、II型孔食再現水で電流密度値の挙動に大きな違いが見られた。I型孔食再現水の場合は、電位印加直後に約20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、その後は約1日の周期変動を有しながら徐々に減少する傾向を示した。特に10日以降は周期性もほとんど見られずに減少し、28日後の最終的な電流値はほぼゼロとなった。一方、II型孔食再現水中の電流密度値は、試験期間中、漸増する傾向を示し、電位印加1日後に約5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった電流密度値が28日後には約10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ まで上昇した。なお、I型、II型いずれの場合も、約1日の周期性を有して電流密度値が上下変動しているが、これは試料表面に形成された亜酸化銅皮膜の性質によるものと思われる。亜酸化銅は光と反応する半導体の性質を有するため<sup>12) 13)</sup>、試験環境周囲の光量に応じて電流密度値が1日の周期性を持って上下変動したものと推察する。

Fig. 4に試験1、2の条件下で定電位保持試験を実施した後の試料表面を示す。試験1の場合、I型孔食再現水では、試験面全体に青白色の緑青が発生し、皮膜の一部が剥落して下地の銅が露出している箇所も観察された。一方、II型孔食再現水では、試料全体が黄土色皮膜で覆われ、その上に青緑色の緑青の存在も確認された。試験2の場合、I型孔食再現水中に保持した試料は表面全体が茶褐色に変色し、局所的に青白色の緑青のマウンドが点在していた。II型孔食再現水中に保持した試料表面も、表面全体が茶褐色に変色し、青緑色の緑青が島状に分布して発生した。Fig. 2と比較すると、この緑青が発生した箇所は、自然浸漬で初期皮膜が形成されずに金属光沢が残っていた箇所とほぼ一致することが分かる。このことから、先ず自然浸漬により初期皮膜を形成させ、その後定電位保

持試験を行えば、初期皮膜以外の箇所に、局所的に緑青を発生させることが可能となることが示唆された。試験1では局所的に緑青が生じずに、試験面全体に緑青が生じる結果となったが、これは自然電位から貴方向へシフトする電位を150mVと試験2の場合の100mVよりも大きくしたためだと思われる。実配管で生じる銅の孔食は、比較的均一な酸化皮膜が管表面に形成された中に、局所的に緑青が発生し、その下部で腐食が進行している場合が多い。今回の定電位保持試験は、印加電位を高く試験時間を短くした試験1と、印加電位を低く試験時間を長くした試験2の2条件で実施したが、Fig. 4の表面を見る限りでは、試験2の方が、孔食が生じた実配管表面に類似した表面が得られているものと判断される。

試験2で生成した緑青を採取し、FT-IR分析を実施した。その結果をFig. 5に示す。I型孔食再現水中で発生した緑青のスペクトルは、Fig. 5(a)に示す塩基性炭酸銅 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ の市販粉末のスペクトルと類似している。また、II型孔食再現水中で発生した緑青のスペクトルは、Fig. 5(b)に示す塩基性硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ の市販粉末のスペクトルと類似していた。以上より、Table 1に示すI型、II型孔食再現水中で、 $E_{\text{corr}}+100\text{mV}$ の電位に4週間定電位保持することにより発生した緑青はそれぞれ、実際のI型孔食で見られる塩基性炭酸銅、およびII型孔食で見られる塩基性硫酸銅を主成分とするものであることが判明した。

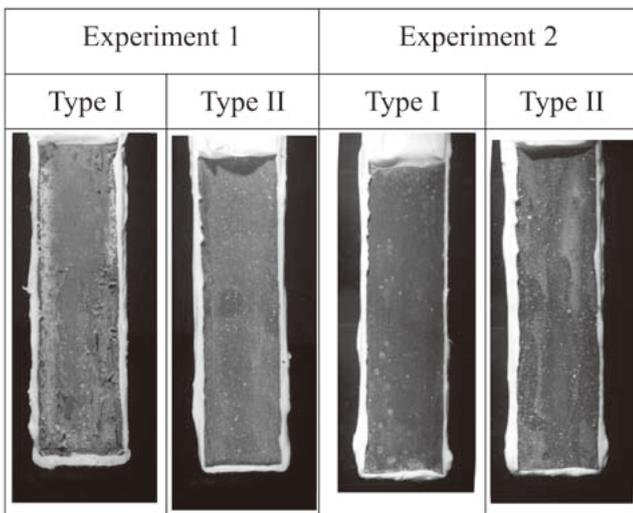


Fig. 4 Specimen surface after potentiostatic polarization test at  $E_{\text{corr}}+150\text{mV}$  for 1 week in experiment 1 and at  $E_{\text{corr}}+100\text{mV}$  for 4 weeks in experiment 2.

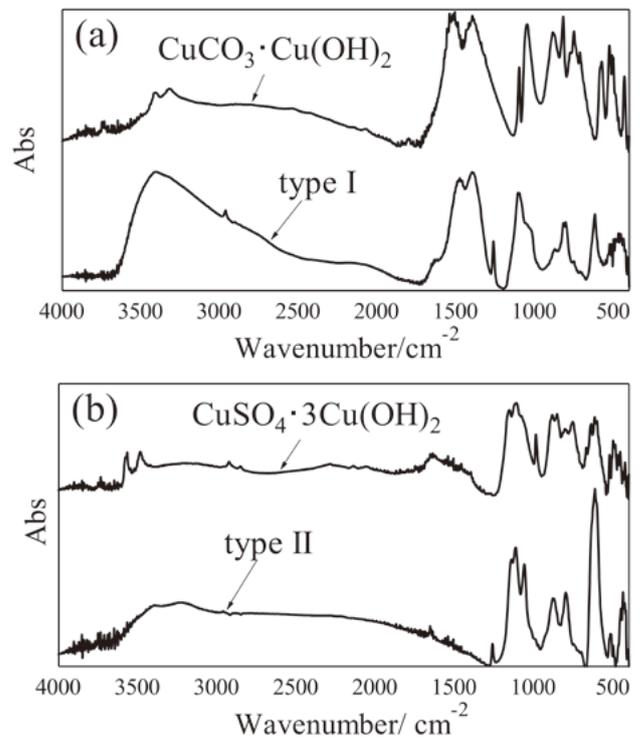


Fig. 5 FT-IR spectra of patinas formed on copper tubes after potentiostatic polarization tests at  $E_{\text{corr}}+100\text{mV}$  for 4 weeks in experiment 2 in the simulated (a)type I and (b)type II freshwaters.

Fig. 6に定電位保持試験終了後の銅管試料表面拡大観察結果を示す。試験水から引き上げ乾燥後の試料表面において、緑青が発生した箇所を顕微鏡観察した(Fig. 6中、before wash)。また、緑青観察後に試料表面を希硫酸中で超音波洗浄し、緑青や酸化皮膜を除去した後に、洗浄前に緑青が発生していた箇所を再び顕微鏡観察した(Fig. 6中、after wash)。試験1のI型孔食再現水では、粒子状の緑青が表面全体に発生しており、局所的にその緑青が密集して存在している箇所も確認された。ただし、洗浄後の表面から孔食は確認できなかった。II型孔食再現水では、黄土色皮膜部中心に孔食が発生しているのが洗浄前表面からも観察できた。この黄土色皮膜の周囲に針状緑青が発生していた。洗浄後の表面からは半球状の食孔が観察された。試験2の方は、I型、II型孔食再現水ともに、茶褐色皮膜の上に局所的に緑青のマウンドが存在している箇所が観察された。I型孔食再現水中で発生した緑青は青白色で粒子状、II型孔食再現水で発生した緑青は青緑色で針状であった。洗浄後の表面を観察すると、I型の方は肌荒れ状の浅い腐食が、II型の方は緑青が存在した箇所の中心部が半球状に侵食されている様子が確認できた。実際の配管で生じる銅の孔食は試験2で見られるように、管表面全体に酸化皮膜が生じた中に局所的に緑青が点在し、その下部が食孔となっていることが多い。今回、試験2の条件で定電位保持試験を実施することにより、実際の配管に生じる孔食形態と類似した孔食を再現できることが分かった。

#### 4. 結言

銅管に発生するI型、II型孔食を人工淡水中での定電位保持試験により加速的に再現することを試みた。I型、II型孔食再現水のマツソン比はそれぞれ10、0.2とし、いずれの試験水もpHが6.5付近になるように塩化物イオンと塩酸とで調整した。定電位保持試験の前にI型、II型孔食再現水中で自然浸漬試験を行った。I型孔食再現水中での自然電位は比較的安定して推移するが、II型孔食再現水中での自然電位は上下に大きく変動し、自然浸漬終了後の試料表面は、I型の方は比較的一様に酸化皮膜が形成されるのに対し、II型の方は局所的に酸化皮膜が形成されることが分かった。自然浸漬試験を2日間実施し、その後自然電位から100mV貴な電位に4週間保持する定電位保持試験を実施した。その結果、I型、II型孔食再現水いずれの場合も、試験面全体に亜酸化銅と思われる茶褐色皮膜が形成し、その上に局所的に緑青のマウンドが確認された。この緑青をFT-IR分析した結果、I型孔食再現水中で発生した緑青は実際のI型孔食の緑青主成分である塩基性炭酸銅であり、II型の方は実際のII型孔食の緑青主成分である塩基性硫酸銅であることが分かった。緑青下部にはI型の方では浅い腐食が、II型の方では半球状の食孔が発生していた。以上より、今回用いた試験水中で、自然電位から100mV貴な電位に4週間保持することで、実際の配管で発生する銅のI型、II型孔食と類似した孔食を再現できることが判明した。

#### 謝辞

本研究は、日本銅学会平成26年度研究助成金による研究である。

#### 参考文献

- 防錆・防食技術総覧編集委員会：「防錆・防食技術総覧」, (株)産業技術サービスセンター (2000), p.747.
- 山田豊：材料と環境, **50** (2001), 88-93.
- E. Mattsson and A.-M. Fredriksson : *Br. Corros. J.*, **3** (1968), 246-257.
- H.S. Campbell : *Journal of the Institute of Metals*, **77** (1950), 345-356.
- R. May : *Journal of the Institute of Metals*, **82** (1953), 65-74.
- V.F. Lucey : *British Corrosion Journal*, **2** (1967), 175-185.
- T. Fujii, T. Kodama and H. Baba : *Corrosion Science*, **24** (1984), 901-912.
- M. Edwards, J.F. Ferguson and S.H. Reiber : *Journal of American Water Works Association*, **86** (1994), 74-90.
- D.B. Harrison, D.M. Nicholas and G.M. Evans : *Journal of American Water Works Association*, **96** (2004), 67-76.
- 境昌宏, 田中優樹：銅と銅合金, **54** (2015), 85-91.
- 境昌宏, 田中優樹：材料と環境, **64** (2015), 302-306.
- A. Aruchamy and A. Fujishima : *J. Electroanal.*

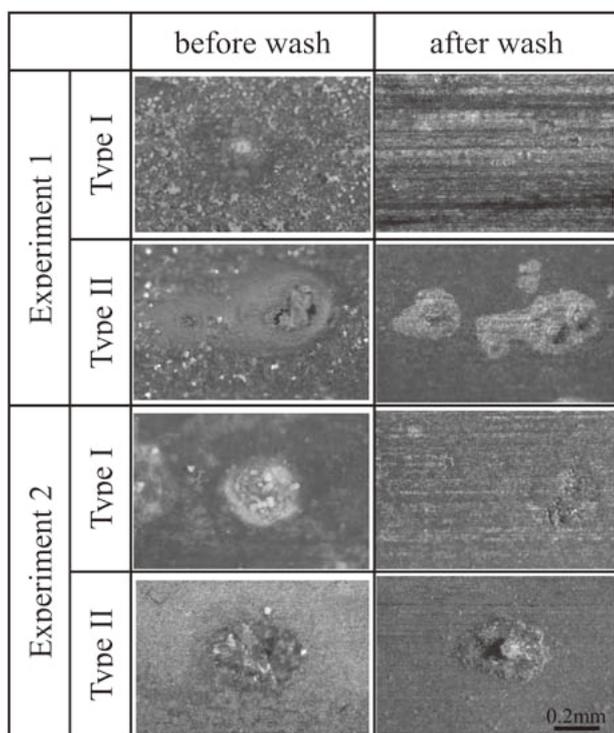


Fig. 6 Optical micrographs of patinas and pits formed on specimen surface after potentiostatic polarization tests.

*Chem.*, **272** (1989), 125-136.

*Sci. Technol.*, **4** (1989), 465-468.

13) W. Siripala and K. Premasiri Kumara : *Semicond.*