



カルボン酸およびカルボン酸塩環境下で発生する銅管の蟻の巣状腐食に関する研究

メタデータ	言語: English 出版者: 公開日: 2025-06-12 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: TAMBANG, MANIK メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/0002000347

氏 名	TAMBANG MANIK (タンバン マニック)
学位論文題目	A Study on Ant-Nest Corrosion of Copper Tubes Occurring in Carboxylic Acid and Carboxylate Environments (カルボン酸およびカルボン酸塩環境下で発生する銅管の蟻の巣状腐食に関する研究)
論文審査委員	主査 准教授 境 昌宏 教授 藤木 裕行 准教授 大石 義彦

論文内容の要旨

暖房・換気・空調 (HVAC) システムは、通常「蟻の巣腐食」として知られる局部腐食による銅管の漏れが原因で、早期に故障する場合がある。この現象の背後にある複雑なプロセスは未解明のままであり、著者は以下の研究を行った。(1) 蟻の巣腐食メカニズムに対するリンの影響、(2) ナノ X 線 CT 検査による無酸素銅管における蟻の巣腐食の複雑な形態の解明、(3) ギ酸と酢酸による銅管の腐食挙動の比較。これらをまとめると以下ようになる：

1. 蟻の巣腐食は、HVAC 産業におけるリン脱酸銅管特有の早期故障である。本研究では、無酸素銅管 (P 0%)、リン脱酸銅管 (P 0.02%)、リンを 0.21% および 0.29% 添加した銅管を 10^3 ppm HCOOH 水溶液に 80 日間浸漬し、蟻の巣腐食に対するリンの影響を調査することを目的とした。顕微鏡で観察したところ、60 日間浸漬した銅管の表面はすべて紫、オレンジ色から紫、灰色/茶色に変化しており、酸化還元反応による残留固形物の生成を示しており、XRD では Cu_2O 層と同定された。FESEM/EDX を用いると、無酸素銅管では、リン脱酸銅管 (P 0.02%) よりも多くの分岐トンネルが見つかり、銅壁内部には Cu と O のみが存在した。0.21% と 0.29% のリンを添加した銅管では、複数の微細孔腐食が発生した。MP-AES の結果、P 0% の試料は銅管 (P 0.02%) よりも Cu 濃度の平均値が低く、酸塩基反応が初期段階の腐食に関与していることがわかった。その結果、銅管へのリンの添加は、蟻の巣腐食の進行促進に影響を及ぼさないことが示された。電気化学分析により、腐食の初期段階で HCOOH 溶液に浸漬した銅管にリンが急速に溶解し、蟻の巣腐食メカニズムのアノード反応中に酸素が著しく消費されることが示された。したがって、蟻の巣腐食は、水分、酸素、ギ酸を同時に必要とする高純度銅管で起こりうると結論づけることができる。

2. 「蟻の巣腐食」と呼ばれる珍しいタイプの腐食が、熱交換器に使われる銅管で確認され、早期故障につながるケースがある。この腐食の特徴は、断面分析で観察された、アリの巣のような微細な連結トンネルに似た複雑な形態学的パターンであった。しかし、腐食プロセスに関与する溶存酸素の正確な経路は、断面観察からは依然として不明である。本研究では、無酸素銅管(10.99 cm^2)をギ酸およびギ酸銅 (II) 溶液 (濃度 10、100、1000 ppm) にそれぞれ 80 日間浸漬した。光学顕微鏡により蟻の巣腐食が観察され、100ppm のギ酸、100 および 1000ppm のギ酸銅 (II) 溶液に浸した銅管ではつきりと確認できた。ギ酸の平均腐食速度は、10ppm で $1.2 \times 10^{-3} \text{ (nm/s)}$ 、100ppm で $1.9 \times 10^{-3} \text{ (nm/s)}$ 、1000ppm で $0.6 \times 10^{-2} \text{ (nm/s)}$ であった。ギ酸銅 (II) は、10ppm で $1.4 \times 10^{-4} \text{ (nm/s)}$ 、100ppm で $8.1 \times 10^{-4} \text{ (nm/s)}$ 、1000ppm で $1.3 \times 10^{-2} \text{ (nm/s)}$ であった。SEM 観察の結果、枝分かれしたトンネルの壁が酸化皮膜で覆われていることが明らかになり、EPMA の結果、酸素と銅元素が主成分であることが確認された。さらに、ナノ X 線コンピュータ断層撮影法 (CT) により、腐食は銅表面から始まり、枝分かれしたトンネルによって特徴づけられる局所的な腐食へと進行し、その後壁を貫通することが示された。
3. カルボン酸、特にギ酸と酢酸は、「蟻の巣腐食」として知られる局部腐食による暖房、換気、空調システムの早期故障に関係している。この研究では、異なる濃度 (5、10、50、100ppm) のギ酸および酢酸に 20、40、60、80 日間暴露した無酸素銅管の腐食挙動を調査した。比較調査の結果、それぞれの酸が銅の腐食に与える影響に大きな違いがあることがわかった。その結果、ギ酸は酢酸よりも銅管の平均重量損失を大きくし、腐食の影響がより強いことが示された。ギ酸にさらされた銅サンプルは、より広範囲に表面腐食を示し、どちらの酸も銅表面に結晶性の腐食生成物を形成することが、表面分析から判明した。X 線回折 (XRD) 研究から、ギ酸腐食の結晶性生成物は酸化第一銅(Cu_2O)と水酸化ギ酸銅であり、酢酸暴露では酸化第一銅(Cu_2O)と水酸化酢酸銅が生成されることが明らかになった。断面調査の結果、酸によって腐食形態に大きな違いがあることがわかった。ギ酸は複雑に入り組んだ「蟻の巣」のような腐食構造を作るのに対し、酢酸は銅の表面に浅いピットを形成することがほとんどである。

ABSTRACT

The heating, ventilation, and air conditioning (HVAC) systems failed prematurely

due to leaks in copper tubes caused by localized corrosion, usually known as “ant-nest corrosion.” The complex processes behind this phenomenon remain unexplained, motivating the author to conduct the following studies: (1) Effect of phosphorus on the ant-nest corrosion mechanism; (2) Unveiling the complex morphology of ant-nest corrosion in oxygen-free copper tubes through nano X-ray CT examination; and (3) A comparison of the corrosion behavior of copper tubes induced by formic acid and acetic acid. All may be summarized as follows:

1. Ant-nest corrosion is a unique premature failure of phosphorus-deoxidized copper tubes in the HVAC industry. This study aimed to investigate the effect of phosphorus on ant-nest corrosion by immersing oxygen-free copper tube (P 0%), phosphorus-deoxidized copper tubes (P 0.02%), and copper tubes with 0.21% and 0.29% phosphorus in 10^3 ppm HCOOH solutions for 80 days. Under microscopic examination, the surfaces of all the copper tubes changed from purple, orange to purple, gray/brown after immersion for 60 days, indicating residual solid formation caused by redox reactions, identified as the Cu_2O layer by XRD. Using FESEM/EDX, more branched tunnels were found in oxygen-free copper tubes than in the phosphorus-deoxidized copper tubes (P 0.02%), where only Cu and O were present inside the copper wall. Copper tubes with 0.21% and 0.29% phosphorus suffered several micro-pitting corrosions. MP-AES results showed that P 0% samples had a lower mean of Cu concentration than copper tubes (P 0.02%), and acid-base reactions played a role in early-stage corrosion. The results showed that the addition of a phosphorus solid to the copper tube had no effect on the accelerated progression of ant-nest corrosion. Electrochemical analysis demonstrated that phosphorus was rapidly dissolved in the copper tubes upon immersion in the HCOOH solution during the early-stage of corrosion, leading to significant consumption of oxygen during the anodic reaction of the ant-nest corrosion mechanism. Therefore, it can be concluded that ant-nest corrosion can occur on high-purity copper tubes, which require moisture, oxygen, and formic acid simultaneously.
2. An unusual type of corrosion, referred to as “ant-nest corrosion”, was identified in copper tubes used in heat exchangers, leading to premature

failure. This corrosion was characterized by intricate morphological patterns resembling microscopic interconnecting tunnels observed in cross-sectional analyses, like an ant's nest. However, the exact pathways of dissolved oxygen involved in corrosion process remain unclear based on cross-sectional observations, likely due to the preparation of methods, such as cutting and polishing, used before examination. In this study, oxygen-free copper tubes (10.99 cm^2) were immersed in formic acid and copper (II) formate solutions (concentrations of 10, 100, and 1000 ppm) for 80 days, respectively. LOM showed ant-nest corrosion, which was clearly visible in copper tubes immersed in 100 ppm formic acid and 100 and 1000 ppm copper (II) formate solution. The mean corrosion rates for formic acid were $1.2 \times 10^{-3} \text{ (nm/s)}$ at 10 ppm, $1.9 \times 10^{-3} \text{ (nm/s)}$ at 100 ppm, and $0.6 \times 10^{-2} \text{ (nm/s)}$ at 1000 ppm. Copper (II) formate showed rates of $1.4 \times 10^{-4} \text{ (nm/s)}$ at 10 ppm, $8.1 \times 10^{-4} \text{ (nm/s)}$ at 100 ppm, and $1.3 \times 10^{-2} \text{ (nm/s)}$ at 1000 ppm. SEM revealed that the branching tunnel walls were coated with an oxide layer, which EPMA confirmed to be primarily composed of oxygen and copper elements. Furthermore, nano X-ray computed tomography (CT) indicated that corrosion initiates on the copper surface and progresses to localized corrosion characterized by branching tunnels that subsequently penetrate the wall.

3. Carboxylic acids, particularly formic and acetic acids, have been related to the premature failure of heating, ventilation, and air-conditioning systems due to localized corrosion known as "ant-nest corrosion." This study investigates the corrosion behavior of oxygen-free copper tubes subjected to different concentrations (5, 10, 50, and 100 ppm) of formic acid and acetic acid for 20, 40, 60, and 80 days. The comparison investigation shows significant variations in how each acid affects copper corrosion. The results show that formic acid causes a larger average weight loss in copper tubes than acetic acid, indicating a more aggressive corrosive impact. Surface examinations back up this claim, since copper samples exposed to formic acid exhibit more extensive surface corrosion, with both acids forming crystalline corrosion products on the copper surface.

X-ray diffraction (XRD) study revealed that the crystalline products of formic acid corrosion are cuprous oxide (Cu_2O) and copper formate hydroxide, whereas acetic acid exposure produces cuprous oxide (Cu_2O) and copper acetate hydroxide. Cross-sectional research reveals a significant variation in corrosion morphology between the acids: formic acid creates intricate, deeply penetrating "ant-nest" corrosion structures, whereas acetic acid mostly forms shallow pits on the copper surface.

論文審査結果の要旨

本論文は、冷暖房・換気・空調システムで用いられる銅管に発生する局部腐食のうち、未だそのメカニズムが解明されていない蟻の巣状腐食について、材料側因子、環境側因子に着目して調査したものである。

第一に銅管中に含まれるリンが蟻の巣状腐食に及ぼす影響を調査するため、リン含有量が異なる4種類の銅管を1000ppmギ酸溶液中に浸漬する試験を行った。最長80日間の浸漬により、リン含有量が0, 0.02%の場合には枝分かれした微細孔が深さ方向に複雑に進展した蟻の巣状腐食が、0.21, 0.29%の場合には枝分かれない半球状孔食が発生することが分かった。このように、リン含有量の違いにより腐食形態が変化する理由について、溶液のpH、および銅管の自然電位測定を行うことで、電気化学的見地から明らかにした。

第二にマイクロX線CTシステムを使用し、蟻の巣状腐食を形態学的観点から調査した。蟻の巣状腐食は3次元的に複雑に入り組んだ形状をしており、通常の2次元断面観察では得られない蟻の巣状腐食の全容をマイクロX線CTで撮影することに成功した。得られた3次元画像から、表面に複数のピットが発生し、それらが結合、分離を繰り返しながら進展していくことで、実際の蟻の巣のような複雑な形状となることが明らかとなった。

第三に蟻の巣状腐食に及ぼす有機酸種の影響、特にギ酸と酢酸の影響について調べた。5~100ppmのギ酸および酢酸溶液を用いて、銅管の気相暴露試験を最長80日間実施した。腐食量を測定した結果、20~80日間のいずれの期間においても、ギ酸雰囲気の方が酢酸雰囲気よりも腐食量が多いことが分かった。断面観察の結果、ギ酸雰囲気に暴露した銅管には深さ方向に進展した蟻の巣状腐食が、酢酸雰囲気に暴露した銅管には浅い半球状の腐食が発生することが判明した。さらに、ギ酸、酢酸溶液中で電気化学測定を行うことで、ギ酸の方が酢酸よりも腐食性が高いことについて考察した。

以上、本研究で得られた成果は、これまで未知とされていた蟻の巣状腐食の発生・

進展メカニズムの解明に寄与するものであり、学術的にも重要な意義があると判断する。