



ギ酸溶液中における銅の溶出速度と腐食形態

メタデータ	言語: jpn 出版者: 腐食防食協会 公開日: 2013-12-12 キーワード (Ja): 蟻の巣状腐食, 銅管, ギ酸溶液, 浸漬試験, 重量減 キーワード (En): ant's nest corrosion, copper tube, formic acid solution, immersion test, weight loss 作成者: 境, 昌宏, 亀田, 勇輔, 山口, 賢太郎 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/2771

ギ酸溶液中における銅の溶出速度と腐食形態

その他（別言語等） のタイトル	Morphology of Copper Corrosion and Dissolution Rate of Copper in Formic Acid Solution
著者	境 昌宏, 亀田 勇輔, 山口 賢太郎
雑誌名	材料と環境
巻	62
号	3
ページ	103-106
発行年	2013-10-16
URL	http://hdl.handle.net/10258/2771

doi: info:doi/10.3323/jcorr.62.103

ギ酸溶液中における銅の溶出速度と腐食形態*

境 昌宏**, 亀田勇輔***, 山口賢太郎†

**室蘭工業大学 もの創造系領域

***室蘭工業大学 航空宇宙システム工学専攻

†室蘭工業大学 機械システム工学科

Morphology of Copper Corrosion and Dissolution
Rate of Copper in Formic Acid Solution*

Masahiro Sakai**, Yusuke Kameda*** and
Kentaro Yamaguchi†

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

***Division of Aerospace Engineering, Muroran
Institute of Technology

† Department of Mechanical Systems Engineering,
Muroran Institute of Technology

*第 59 回材料と環境討論会（2012 年，旭川）で
発表

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

1. 緒言

有機酸の腐食性は無機酸に比べて一般的に軽いと考えられているせい¹⁾、有機酸環境下での金属材料の腐食については十分に研究がなされていない。有機酸環境下での腐食現象の一つに銅の「蟻の巣状腐食」がある。蟻の巣状腐食とは、ギ酸や酢酸などの有機カルボン酸が存在する環境下に銅を暴露した際に、その断面形状が蟻の巣に類似した微細な枝分かれした腐食孔が発生する局部腐食の一種である。この蟻の巣状腐食の発生・進展メカニズムについては、これまでもいくつかの報告がなされているが²⁾⁻⁵⁾、いずれも推定の域を出ていない。また蟻の巣状腐食に関するこれまでの研究は、断面観察による腐食形態からその進展具合を評価する定性的手法が主であり、定量的評価はほとんど行われていない。著者らは既報⁶⁾⁻⁸⁾において、従来気相中でしか生じないといわれてきた蟻の巣状腐食が、ギ酸溶液中でも発生することを報告した。溶液中でも蟻の巣状腐食が発生することから、試験溶液の化学分析を行うことで、蟻の巣状腐食を定量的に評価することが出来ると考えた。そこで本研究では、ギ酸溶液中に銅を浸漬する既報の方法⁸⁾で銅の腐食を発生させ、その腐食形態とギ酸濃度との関係を調べた。さらにギ酸溶液中に溶出する銅イオン濃度および試料の腐食減量を測定することで、蟻の巣状腐食を定量的に評価することを試みた。

2. 実験方法

試料には JIS C1220 リン脱酸銅継目無硬質管 (ϕ 15.88mm \times t0.71mm, Cu \geq 99.90, P:0.015~0.040%) を用いた。長さ 100mm に切断後、長手

方向に 1/4 割にした。切断箇所の影響を出来るだけ少なくするために、切断面にやすりがけを行い滑らかにした。試料を試験水に浸漬する直前に、アセトン脱脂、イオン交換水による洗浄を行った。試験水は特級のギ酸(HCOOH、関東化学(株)製)をイオン交換水に添加して作製した。試験水中のギ酸濃度は 1, 5, 10, 100, 500, 1000, 5000, 10000mg/L の 8 水準とした。これらギ酸溶液の初期 pH は最も低い値で 10000mg/L の 2.15, 最も高い値で 1mg/L の 4.62 であった。内寸 110×80×33mm のポリスチレン製角型透明容器に上記試料 4 本を管内面が天側を向くように置き、試験水を 150mL 注水した。これにより試料は水面下約 15mm の箇所に完全浸漬される状態となる。その後、容器のふたをして室温(約 25℃)下に静置した。浸漬試験の概略図を Fig.1 に示す。試料浸漬直後から定期的に溶液中の銅イオン濃度を測定した。銅イオンの測定には原子吸光分光分析装置(Perkin Elmer 社製, AAnalyst-100)を用いた。試験水に浸漬した試料は、試験水から引き上げることなく定期的にその場観察を行った。14, 28, 56, 84 日経過後、試料を 1 本ずつ試験水から引き上げ、自然乾燥の後、光学顕微鏡による表面観察を行った。また、以下の時点での試料重量を精密電子天秤により測定した。

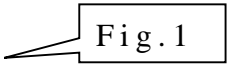


Fig. 1

- (1) 浸漬前試料重量 ; W_0
- (2) 浸漬終了後、試料引上げ乾燥後試料重量 ; W_1
- (3) 試料引上げ乾燥後、希硫酸中で超音波洗浄し、酸化皮膜や腐食生成物を除去した試料重量 ; W_2

腐食減量および皮膜重量は，浸漬前試料重量で無次元化し，それぞれ以下の式で算出した．

$$\text{腐食減量 } \alpha (\%) = (W_0 - W_2) / W_0 \times 100$$

$$\text{皮膜重量 } \beta (\%) = (W_1 - W_2) / W_0 \times 100$$

W_2 を測定後，腐食が発生していると思われる箇所を切り出し，それをエポキシ樹脂に埋め込み，研磨・琢磨の後に光学顕微鏡にて断面観察を行った．

3．実験結果および考察

3．1 ギ酸溶液中の銅溶出量

Fig.2 に各濃度のギ酸溶液中における銅イオン濃度経時変化を示す．試験開始時はFig.1に示すように4本の銅管が浸漬されているが，14，28，56，84日後に1本ずつ銅管を溶液から取り出すため，上記日数において比液量が変化する．Fig.2中， n は試験液中の試料本数を示す．このようにして溶液中の銅イオン濃度を測定した際，ギ酸濃度により銅溶出挙動は以下に示す3つに分かれた．

Fig.2

(1) ギ酸濃度1～100mg/Lの場合

まず1つめはFig.2(a)に示す1～100mg/Lの場合である．この濃度範囲では，銅イオンは試料浸漬開始から1日から2日後に最大値を示し，その後漸減して一定値に飽和する挙動を示した．ギ酸濃度が1～10mg/Lでは，試験開始1日後に約6mg/Lまで上昇した後，3mg/L付近を推移した．ギ酸濃度100mg/Lのときは，浸漬開始から2日後に約60mg/Lまで銅イオン濃度が上昇したあと，次第に減少し約40mg/Lを推移した．ギ酸濃度10mg/L以下と100mg/Lとでは溶液中の飽和銅イオン濃度が大き

く異なり，ギ酸濃度10mg/L以下の場合には約3mg/Lであるのに対し，ギ酸濃度100mg/Lの場合には約40mg/Lとなった．

(2) ギ酸濃度500, 1000mg/Lの場合

2つめは浸漬初期に銅イオン濃度が上昇し，その後ある一定値へと飽和する挙動であり，今回の実験では，Fig.2(b)に示すギ酸濃度500, 1000mg/Lの場合が該当する．500, 1000mg/Lいずれにおいても，浸漬開始5日後まではほぼ直線的に銅イオン濃度が増加した．浸漬開始から5日後までの直線の傾きから求めた銅イオン溶出速度は約 $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}/\text{day}$ となった．ただし，この値は浸漬した1/4割銅管4本からの溶出量の合計値なため，1/4割銅管1本あたりからの銅溶出速度は $50\div 4=12.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}/\text{day}$ となる．すなわち，1日あたり12.5mg/Lの銅イオン溶出が起きたことになる．ここで今回の試験液量は150mLなので，1日あたり $12.5\text{mg}\times(150\text{mL}/1000\text{mL})=1.875\text{mg}$ の銅イオンが試験液中に溶出したことになる．さらに，1/4割銅管1本あたりの重量は平均して約5.8gであることから，1日あたりに溶出する銅溶出量が全重量に占める割合は， $(1.875\text{mg}\div 5800\text{mg})\times 100=0.03\%$ となる．すなわち，500, 1000mg/Lギ酸溶液中に銅管を浸漬すると，今回の実験方法では1日あたり全重量の約0.03%が銅イオンとなって溶出するものと見積もられた．浸漬5日目以降の500, 10000mg/Lギ酸溶液中の銅イオン濃度は，溶出速度が徐々に低下し，それぞれ約300, 500mg/Lに漸近し，その濃度で飽和する挙動を示した．

(3) ギ酸濃度5000, 10000mg/Lの場合

3つめは試験期間を通じて銅イオン濃度が上昇し続ける挙動である．この挙動をとるのはギ酸

濃度が5000, 10000mg/Lの場合であり, Fig.2(c)にその結果を示す. 5000, 1000mg/Lギ酸溶液中における銅イオン濃度は, 試験期間84日間では飽和することなく上昇し続けた. 84日後の銅イオン濃度も2500~3000mg/Lであり, Fig.2(a), (b)に示す1000mg/L以下のギ酸溶液に比べると非常に高い. Fig.2(c)の30日間までのグラフの傾きからおおよそその銅イオン溶出速度を求めると $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}/\text{day}$ となった. これはFig.2(b)に示す500, 1000mg/Lギ酸溶液中における浸漬開始から5日後までの溶出速度と同じ値となった.

以上の結果より, 今回の実験方法では, ギ酸濃度1~1000mg/Lの場合に銅イオン濃度はある一定値で飽和するのに対し, 5000, 10000mg/Lの場合は飽和することなく上昇し続けることが分かった. ギ酸濃度1~1000mg/Lでは, 銅上への酸化皮膜形成および溶存酸素還元に伴うpHの上昇により銅溶出が抑えられたため, 銅イオン濃度はある一定値に飽和したものと考えられる. 一方, 5000, 10000mg/Lでは, 初期pHが低いため, 溶出した銅イオンが皮膜を形成せずに銅錯イオンとして溶液中に溶出し続けたため, 試験期間の増加とともに銅イオン濃度も増加する挙動を示したものと考えられる.

3. 2 ギ酸溶液中で発生した銅管の腐食形態

Fig.3にギ酸溶液中に14, 28, 56, 84日間浸漬した銅管の断面顕微鏡観察結果を示す. 試験期間14日間と比較的早期の段階において, ギ酸濃度1~100mg/Lに蟻の巣状腐食の萌芽らしき腐食孔が確認できる. 28日後では, ギ酸濃度5~100mg/Lでの蟻の巣状腐食が進展しているように見え, 特に

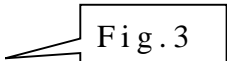


Fig.3

100mg/Lギ酸での蟻の巣状腐食進展が明らかに早い。また、500～5000mg/Lにおいても、蟻の巣状腐食のように枝分かれしていないものの、単独の腐食孔が確認された。56および84日後において、蟻の巣状腐食と思われる孔が確認されたのはギ酸濃度1～1000mg/Lであった。特に100～1000mg/Lにおいて深さ方向に進行した顕著な蟻の巣状腐食が発生した。ただし、ギ酸濃度が1000mg/Lの場合は、蟻の巣状腐食の特徴である枝分かれした微細孔形状ではなく、単独の腐食孔が広がる断面形状となった。ギ酸濃度5000, 10000mg/Lの場合は、いずれの日数においても比較的平滑な表面であり一見腐食が生じていないように見える。しかし実際にはこれら濃度のギ酸中で銅は全面溶解しているものと推察される。このことはFig.2に示す銅イオン濃度が、5000, 10000mg/Lギ酸溶液中においては飽和することなく上昇し続け、84日後には2500～3000mg/Lの銅イオンが検出されることから首肯できる。また、Fig.4に示すように、100mg/Lギ酸溶液中に浸漬した銅管表面は、蟻の巣状腐食が起きた銅管によく見られる灰紫色⁹⁾に変色しているのに対し、10000mg/Lギ酸溶液中に浸漬した銅管表面は銅特有の色を保ち続けた。これは5000, 10000mg/Lギ酸溶液中で、銅の全面溶解が連続して起き、常に銅の新生面が現れ続けたためと考えられる。

3. 3 腐食減量および皮膜重量

Fig.5 にギ酸溶液中に84日間浸漬後の銅管の腐食減量および皮膜重量を示す。なおFig.5に示す腐食減量、皮膜重量は、2で述べたように浸漬前試料重量で割って無次元化したものである。ギ酸濃

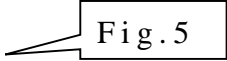


Fig.5

度1～1000mg/Lの場合，腐食減量と皮膜重量が近い値となった．1～10mg/Lでは腐食減量および皮膜重量は約0.2～0.4%となった．ギ酸濃度100～1000mg/Lでは腐食減量および皮膜重量は約1.0～1.5%となり，特に100mg/Lのときに腐食減量および皮膜重量が大きくなった．ギ酸濃度5000，10000mg/Lの場合には皮膜重量はほぼゼロとなり，腐食減量は約1.7～1.9%となった．5000，10000mg/Lの場合は皮膜が形成されていないことから重量減少分は全て溶液中に銅イオンとして存在していることになる．このことをFig.2の銅イオン溶出量の結果とあわせて考察する．Fig.2よりギ酸濃度10000mg/Lの場合，試験終了時の銅イオン濃度は約3000mg/Lである．今回用いた試験水量は150mLなので，試験水中には $3000\text{mg} \div (150\text{mL} \times 1000\text{mL}) = 450\text{mg}$ の銅イオンが存在する．Fig.1に示すように今回は試験液中には4本の試料を浸漬しており，各試料からの銅イオン溶出量が等しいと仮定すると，試料1本あたり平均 $450\text{mg} \div 4 = 112.5\text{mg}$ の銅イオンが溶出したことになる．一方，Fig.5の無次元化する前の10000mg/Lギ酸溶液中での腐食減量は109mgであり，先ほど試料1本あたりの銅溶出量112.5mgと比較的よく一致した．このことから5000mg/L以上のギ酸溶液中では銅は皮膜を形成することなく溶液中に銅イオンあるいは銅錯イオンとして溶出することが分かった．一方，1000mg/L以下のギ酸溶液中では，皮膜重量と腐食減量が近いことから，溶出した銅の大半は皮膜形成に使われるものと推察された．

4．結言

1～10000mg/Lギ酸溶液中に銅管を浸漬し，銅

溶出量，腐食減量および皮膜重量を測定することで，ギ酸溶液中における銅の腐食挙動を定量的に調べた．以下に得られた結果を示す．

(1) 銅溶出量はギ酸濃度が1～1000mg/Lの範囲ではある一定値で飽和し，5000，10000mg/Lでは飽和することなく上昇し続ける．またギ酸濃度500～10000mg/L溶液中における銅溶出速度は，浸漬初期の段階で50 mg・L⁻¹/dayである．

(2) ギ酸溶液中に銅管を84日間浸漬した場合，ギ酸濃度1～1000mg/Lの範囲で蟻の巣状腐食が発生する．特にギ酸濃度100～1000mg/Lで顕著な蟻の巣状腐食となる．一方5000，10000mg/Lギ酸溶液中では蟻の巣状腐食が発生せずに全面溶解となる．

(3) ギ酸溶液中に84日間浸漬した銅管の腐食減量はギ酸濃度が高くなるにつれて増加する傾向を示す．ただし，蟻の巣状腐食の発生が顕著であった100mg/Lギ酸溶液中での腐食減量は500，1000mg/Lギ酸溶液中のそれよりも大きくなった．

(4) 1～1000mg/Lギ酸溶液中に銅管を浸漬した場合，腐食減量と皮膜重量は近い値となる．一方，5000，10000mg/Lギ酸溶液中に銅管を浸漬した場合，腐食減量は1～1000mg/Lのときよりも増加するが，皮膜重量が極端に減少し，ほぼゼロとなった．

参考文献

1) Bousei-Boushoku Gijutsu Souran (防錆・防食技術総覧), Sangyo-gijutsu service center, Tokyo, p.148(2000).

- 2) D. M. Bastidas, V. M. La Iglesia, E. Cano, S. Fajardo and J. M. Bastidas, Journal of The Electrochemical Society, **155**, C578(2008).
- 3) K. Miya, H. Kawarai and H. Matsuoka, J. Soc. Mat. Sci., Japan, **42**, No.479, 917(1993).
- 4) T. Notoya and K. Kawano, Journal of the JRICu, **37**, 27(1998).
- 5) H. Baba and T. Kodama, Zairyo-to-Kankyo, **44**, 233(1995).
- 6) M. Sakai, H. Matsuhira, O. Seri, Y. Amano, S. Hiramatsu, R. Oguri and K. Hara, Journal of the JRICu, **46**, 221(2007).
- 7) M. Sakai, Y. Kameda, O. Seri, Journal of Japan Institute of Copper **51**, 196(2012).
- 8) M. Sakai, K. Yamaguchi and Y. Kameda, Zairyo-to-Kankyo, **61**, 389(2012).
- 9) T. Notoya, Ant's nest corrosion of copper tubing (銅管の蟻の巣状腐食), Kindaibungeisya, p.19(1994).

Fig.1 Schematic illustration of immersion test of four quarter-cut copper tubes in a formic acid solution at room temperature.

Fig.2 Concentration of copper ion in formic acid solution; (a) 1, 5, 10, 100mg/LHCOOH, (b)500, 1000mg/LHCOOH, (c)5000, 10000mg/LHCOOH. n; number of specimens in the solution.

Fig.3 Cross-sectional views of copper tubes immersed in 1, 5, 10, 100, 500, 1000, 5000 and 10000mg/L formic acid solutions for 14, 28, 56 and 84 days.

Fig.4 Copper tubes immersed in formic acid solutions for 84 days; (a) 100mg/LHCOOH, (b) 10000mg/LHCOOH.

Fig.5 Weight loss and weight of film of specimens immersed in formic acid solutions for 84 days.

Copper tubes were immersed in formic acid solutions ranging in concentration from 1 to 10000mg/L for up to 84 days to investigate the effect of concentration of formic acid on copper corrosion. Concentrations of copper ion in test solutions were measured to determine the dissolution rate of copper. Concentrations of copper ion in formic acid solutions from 1 to 1000mg/L were saturated in a certain value, while concentrations of copper ion in 5000 and 10000mg/L formic acid solutions increase with an increase in immersion period. Corrosion form of copper tubes soaked in formic acid solutions from 1 to 1000mg/L was an ant's nest corrosion, while the uniform attack occurred on copper tubes soaked in 5000 and 10000mg/L formic acid solutions. Weight losses of specimens have a tendency to increase with increasing concentration of formic acid.

Key words : ant's nest corrosion, copper tube, formic acid solution, immersion test, weight loss

要旨

ギ酸濃度が銅の腐食に及ぼす影響を調べるため、濃度 1～10000mg/L ギ酸溶液中に銅管を最長 84 日間浸漬した。試験溶液中の銅イオン濃度を測定し、銅溶出速度を求めた。1～1000mg/L ギ酸溶液中の銅イオン濃度はある一定値に飽和する一方、5000、10000mg/L ギ酸溶液中の銅イオン濃度は浸漬日数の増加とともに上昇する。84 日間浸漬後の銅管に発生した腐食の形態は、1～1000mg/L ギ酸溶液の場合は蟻の巣状腐食であり、5000、10000mg/L の場合は全面溶解であった。試料の重量減は溶液のギ酸濃度が増すにつれて増加する傾向を示した。

キーワード 蟻の巣状腐食，銅管，ギ酸溶液，浸漬試験，重量減

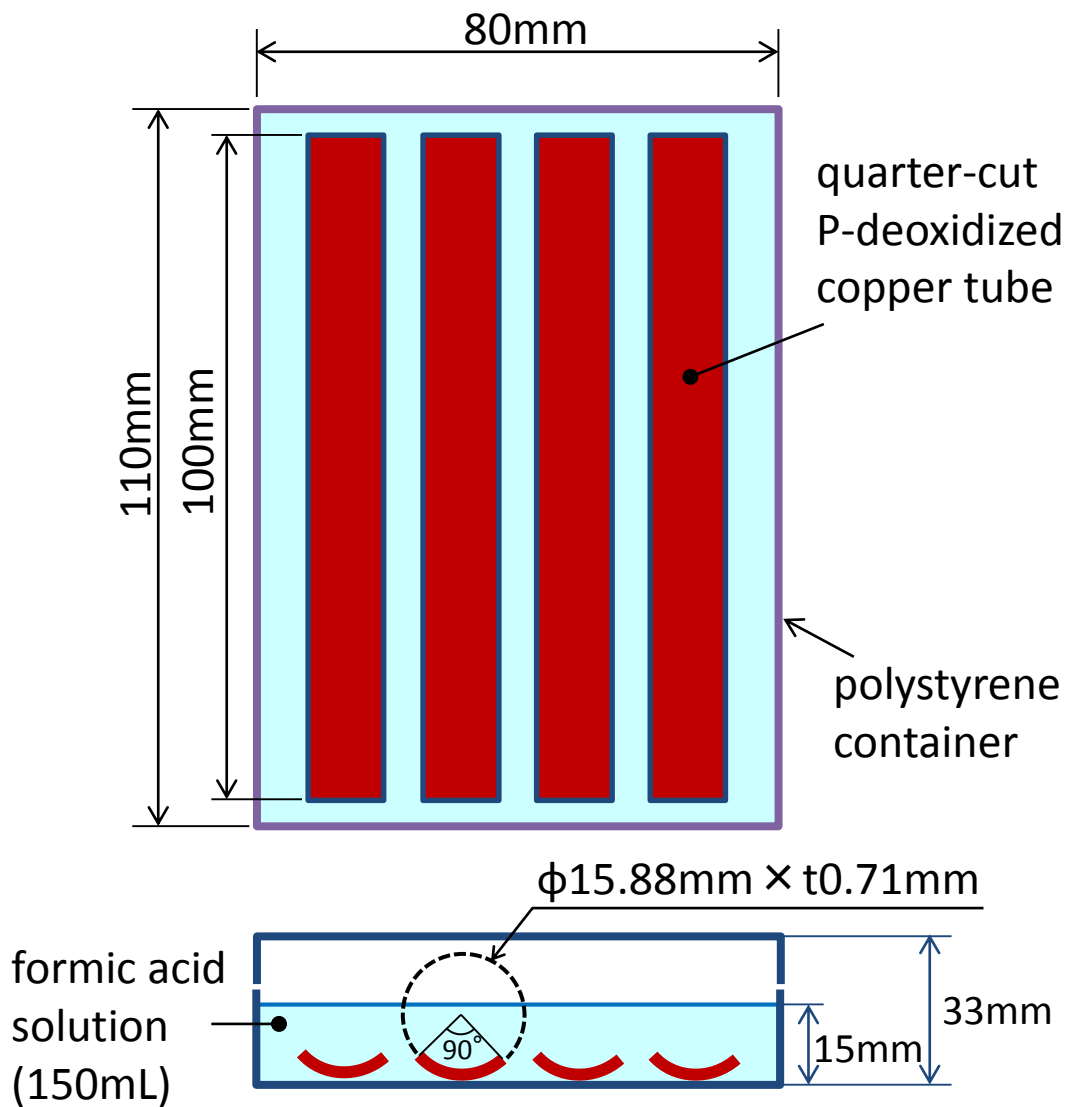


Fig.1 Schematic illustration of immersion test of four quarter-cut copper tubes in a formic acid solution at room temperature.

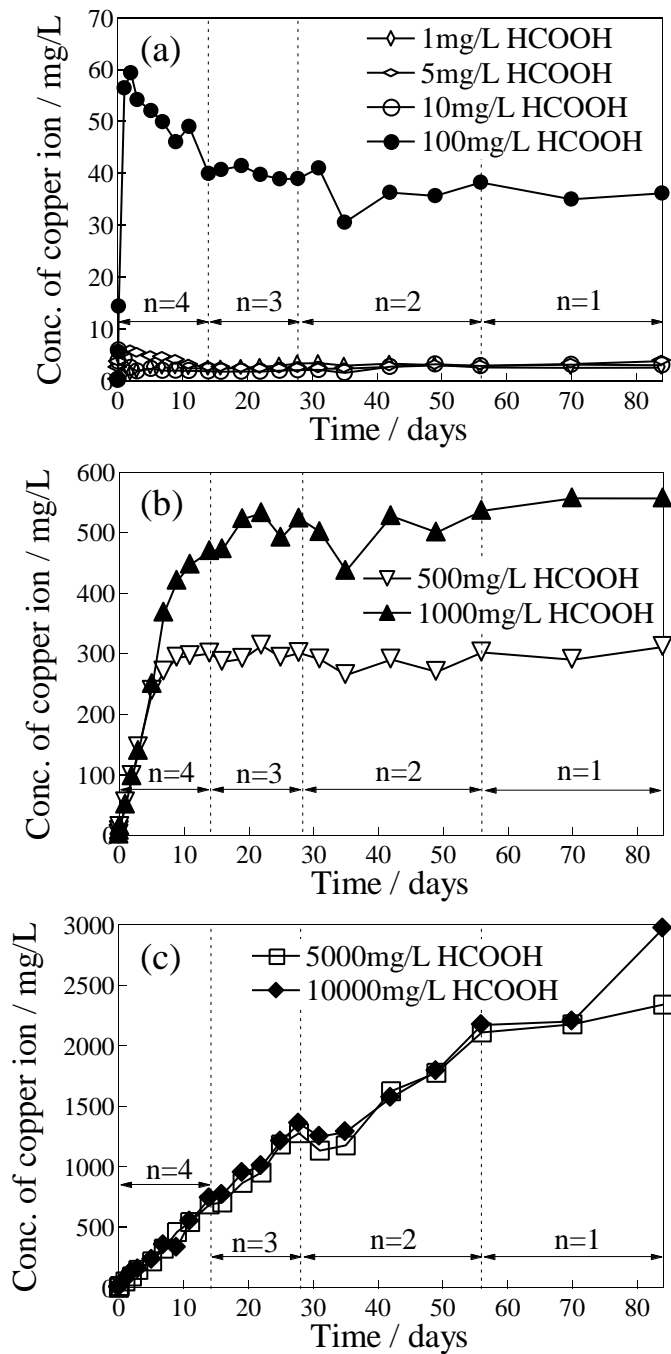


Fig.2 Concentration of copper ion in formic acid solutions; (a)1, 5, 10, 100 mg/L HCOOH, (b)500, 1000 mg/L HCOOH, (c)5000, 10000 mg/L HCOOH. n; number of specimens in the solution.

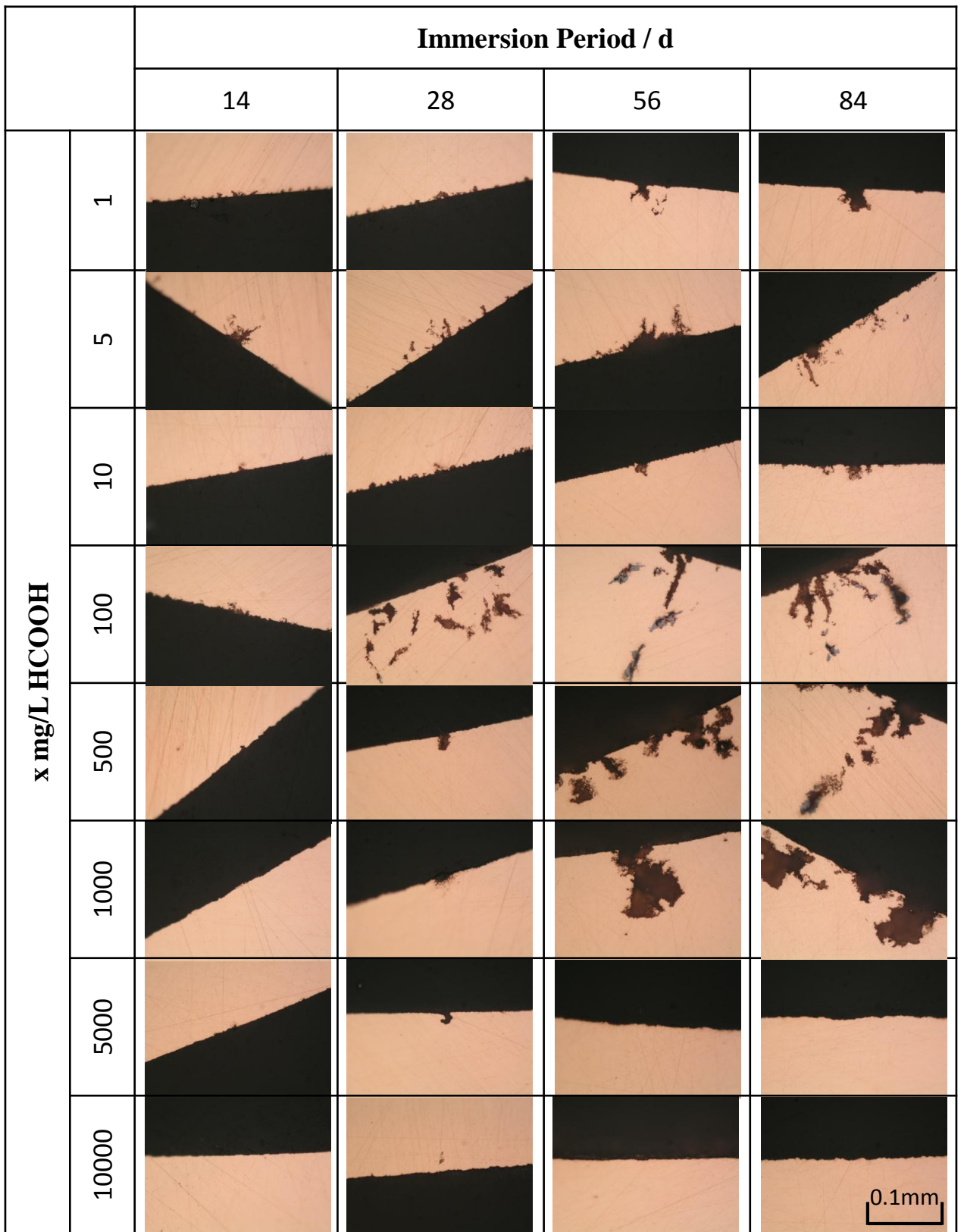


Fig.3 Cross-sectional views of copper tubes immersed in 1, 5, 10, 100, 500, 1000, 5000 and 10000mg/L formic acid solutions for 14, 28, 56 and 84 days.

Fig.3 境, 亀田, 山口, 「ギ酸溶液中における銅の溶出速度と腐食形態」

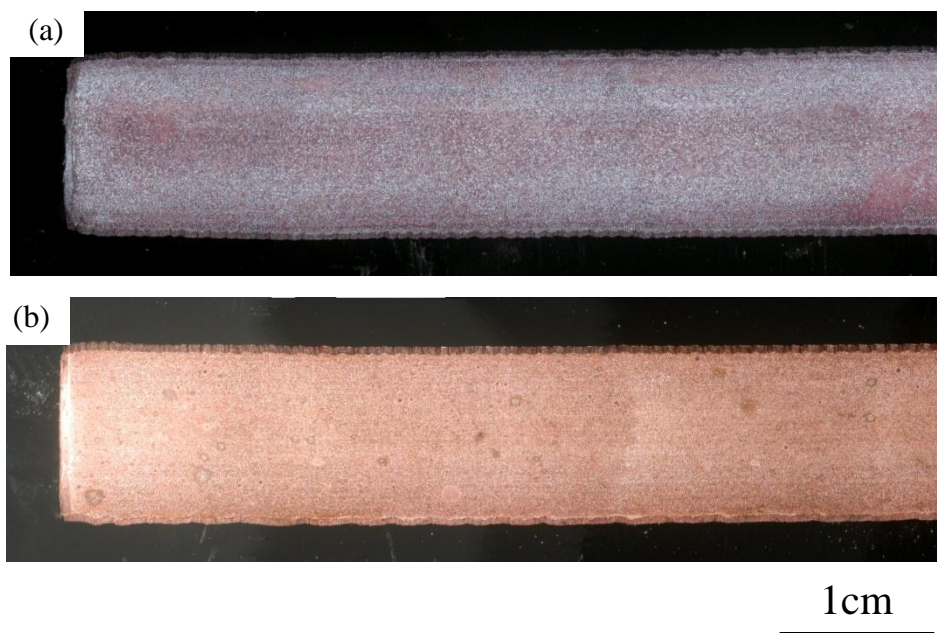


Fig.4 Copper tubes immersed in formic acid solutions for 84 days; (a) 100ppmHCOOH, (b) 10000ppmHCOOH.

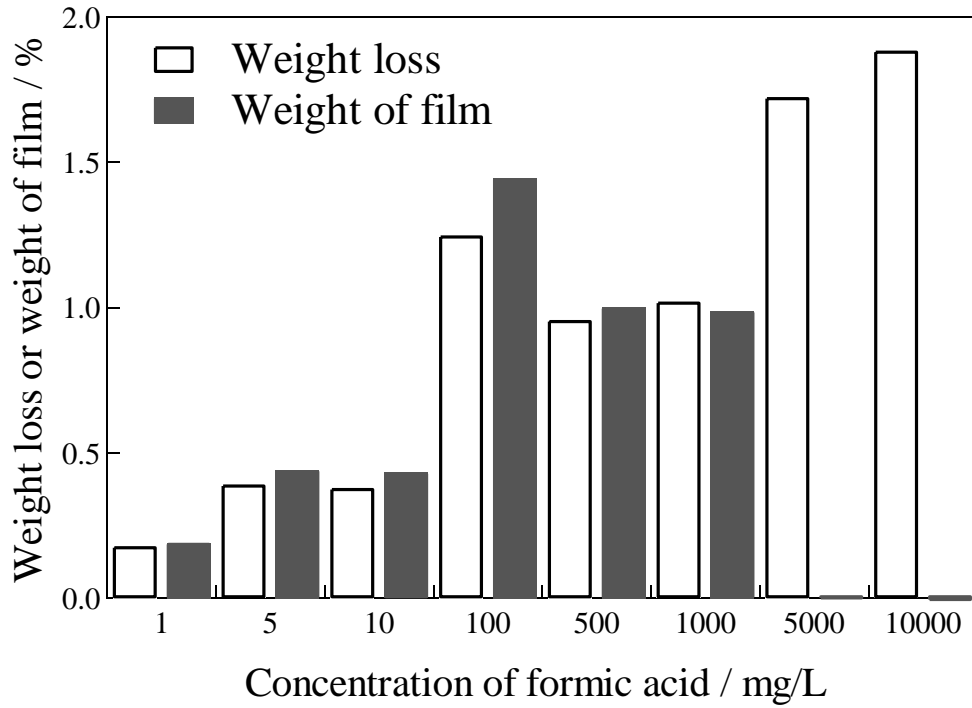


Fig.5 Weight loss and weight of film of specimens immersed in formic acid solutions for 84 days.