



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



リン脱酸銅管および無酸素銅管に発生する蟻の巣状腐食

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): 蟻の巣状腐食, リン脱酸銅, 無酸素銅, ギ酸, 酢酸, 暴露試験, 浸漬試験 キーワード (En): 作成者: 境, 昌宏, 白幡, 孝司 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00009551

リン脱酸銅管および無酸素銅管に発生する蟻の
巣状腐食*

境 昌宏**, 白幡 孝司***

**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

Ant Nest Corrosion Developed on Phosphorous
Deoxidized and Oxygen-Free Copper Tubes*

Masahiro Sakai** and Koji Shirahata***

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

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

*材料と環境 2015 (東京, 2015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

銅は熱伝導性，加工性，耐食性に優れることから，熱交換器の伝熱管や空調機器の冷媒管として広く用いられている．耐食性に優れる銅ではあるが，使用環境によっては孔食や潰食などの局部腐食を生じる場合がある．局部腐食の中でも，銅特有の現象として知られるものに「蟻の巣状腐食」がある．この蟻の巣状腐食は，微細孔が深さ方向に不規則に枝分かれしながら比較的速い速度で進行するという他の局部腐食には見られない特徴を有する．この枝分かれた腐食孔が実際の蟻の巣の形態に類似していることから蟻の巣状腐食と呼ばれる．蟻の巣状腐食については，そのメカニズム解明のため，環境側，材料側要因それぞれに着目した研究がこれまでも行われてきた¹⁾⁻¹³⁾．環境側要因として，ギ酸や酢酸などの有機酸環境下で生じること，湿った気相中で生じやすいことなどが明らかになっている．しかし，材料側要因に着目して行われた研究は少ない．未だ不明な材料側要因の一つに，蟻の巣状腐食に及ぼす銅中のリンの影響が挙げられる．蟻の巣状腐食は主に純度99.90%以上の純銅で生じるが，リンを0.004～0.04%含むリン脱酸銅（JIS H3300 C1201, C1220）の方が，リンを含まない無酸素銅（JIS H3300 C1020）に比べて蟻の巣状腐食に対する感受性が一般的に高いとの報告がある¹⁴⁾⁻¹⁶⁾．一方，リン含有量0.004～0.022%の範囲では，蟻の巣状腐食感受性に有意差は認められないとの報告もあり¹⁷⁾，銅中のリン含有量と蟻の巣状腐食との関係，およびリンが蟻の巣状腐食に及ぼす影

響については明らかになっているとは言い難い。本研究では、リンを 0.028% 含有するリン脱酸銅とリンを含有していない無酸素銅の 2 種類の銅管を用いて蟻の巣状腐食再現試験を行い、両者に発生する腐食の形態や腐食速度を比較した。

蟻の巣状腐食は、エアコンなどの熱交換器用銅管のように、気相中に存在する銅管に発生するケースが多いが、これまでに液相中に存在する銅管での発生事例も報告されている⁸⁾。そこで今回の再現試験では、銅管を有機酸雰囲気中に暴露する気相試験と有機酸溶液中に浸漬する液相試験の両者を実施し、気相中および液相中で発生する蟻の巣状腐食の腐食形態や腐食速度の違いについても調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材および試験水

供試材には寸法 $\phi 9 \times L100 \times t0.28\text{mm}$ の JIS H3300 C1220 リン脱酸銅管 (Cu:99.95%, P:0.028%) および寸法 $\phi 9 \times L100 \times t0.33\text{mm}$ の JIS H3300 C1020 無酸素銅管 (Cu:99.99%, P:0%) を用いた。試験水には特級試薬のギ酸および酢酸 (いずれも和光純薬工業(株)製) を用いた。

2.2 有機酸雰囲気中の暴露試験 (気相試験)

Fig.1 に気相試験の概略を示す。濃度 100, 1000, 10000ppm のギ酸あるいは酢酸溶液を容量 500mL のポリプロピレン製ふた付き容器に 100mL 注水した。 $\phi 15 \times L105\text{mm}$ のガラス製試験管内に供試材を 1 本入れ、この試験管をポリプロピレン製容器内壁に立てかけるように 3 本




Fig.1

静置した。供試材を試験管に入れているため、供試材と試験水とは直接接触することはなく、供試材は容器内の気相中にさらされることになる。試験開始時の気相部は通常の室温大気(23℃)である。試験開始から14, 28, 56, 84日後に容器内の試料を3本とも取り出し、実体顕微鏡による表面観察を行った。取り出した3本の試料のうち1本は希硫酸中で超音波洗浄を行い、腐食生成物を除去した。腐食生成物を除去した試料、および腐食生成物を除去せず引き上げままの試料の一部をエポキシ樹脂に埋め込み、SiC研磨紙による研磨、さらにコロイダルシリカによる研磨を行い、断面を鏡面に仕上げた後、光学顕微鏡による断面観察を行った。なお、断面観察を行う箇所は、上述した実体顕微鏡による表面観察の際に明確な食孔が観察された場合にはその食孔を、明確な食孔が観察されない場合は変色が顕著な箇所を対象とした。試料に多数の食孔が発生した場合、発生した全ての腐食箇所の断面観察を行うことは事実上不可能であるため、上述した方法による断面観察のみでは腐食量を正確に把握できないことが危惧される。そこで今回は断面観察に加え、試料の重量減から求められる腐食量を測定することで、試料全体の腐食量を定量的に評価した。試料の試験前重量および試験後重量を、精密電子天秤を用いて測定し、試験前重量から試験後重量を引くことで腐食量を求めた。なお、試験後の重量は試料引き上げ後、希硫酸中で超音波洗浄し、腐食生成物を除去した後に水洗、乾燥して測定した。試料を引き上げる際に、容器内気相部のギ酸および酢酸濃度を、ガス検知管((株)ガステック

製，81L) を用いて測定した。

2.3 有機酸溶液中の浸漬試験（液相試験）

Fig.2

Fig.2 に液相試験の概略を示す。外寸 110×83×33mm の角型スチロールふた付き容器に濃度 100, 1000ppm の試験水を 150mL 入れ，供試材 3 本を容器の底に水平に浸漬した。この状態で容器内の水面高さは約 20mm となり，外径 9mm の銅管は完全に試験水中に没することになる。定期的にその場観察を行い，試験開始 28, 56, 84 日後に試料を試験水から引き上げ乾燥し，2.2 と同様に表面及び断面観察を行った。腐食量も 2.2 と同様な方法で算出した。液相試験では試験水中に溶出する銅イオン濃度を測定することでも腐食量を定量評価できる。そこで，試料を引き上げた後の試験水中に含まれる銅イオン濃度を，原子吸光分光分析装置（PerkinElmer 社製，AAAnalyst-100）により測定した。

3. 実験結果

3.1 気相試験中の気相部有機酸濃度と試料外観変化

Fig.1 に示す容器内の気相中には，容器内底部の試験液が揮発することでギ酸および酢酸が存在する。Fig.3 に Fig.1 に示す気相部に含まれるギ酸，酢酸濃度をガス検知管にて測定した結果を示す。試験液がギ酸，酢酸いずれの場合においても，試験液濃度が高いほど気相中のギ酸，酢酸濃度も高くなるのが分かる。試験液濃度 100ppm のときには，ギ酸，酢酸いずれも検知管による測定下限の 0.2ppm 未満であった。濃度

1000ppm の場合，ギ酸の方は 0.23～3.4ppm，酢酸の方は 0.6～1ppm のあいだを推移した．濃度 10000ppm の場合の気相中酸濃度は，ギ酸の方は 9～20ppm，酢酸の方は 8～16ppm であった．Fig.1 に示す試験方法での気相部有機酸濃度は，容器内の試験水濃度に比べて約 3 桁低い値となるという結果が得られた．

気相試験中に銅管は金属光沢を失い，次第に茶褐色へと変色していった．その一例として，リン脱酸銅管を 1000ppm のギ酸，酢酸雰囲気暴露した際の経時変化を Fig.4 に示す．試験開始数分後は金属光沢を有しているが，28 日後にはギ酸の方は銅管上半分あたりまで，酢酸の方は上から 1/4 程度までが茶褐色に変色した．56 日以降はギ酸，酢酸いずれの場合もほぼ全面が茶褐色に変色した．同じ濃度のギ酸と酢酸とを比較すると，ギ酸の方が変色速度は速かった．その傾向は試験液濃度 100ppm のときに顕著であり，ギ酸の方は 28 日後において銅管上半分あたりまで変色が進行していたが，酢酸の方は 84 日後においても銅管上部の一部が変色しているのみであり，大部分は金属光沢のままであった．試験液濃度 10000ppm では，28 日後において，ギ酸，酢酸いずれもほぼ全面が茶褐色に変色していた．試験液濃度が高いほど変色が速いのは，Fig.3 に示すように試験液濃度が高いほど気相中の酸濃度が高くなるためである．なお変色過程において，リン脱酸銅管と無酸素銅管とに顕著な違いは見られなかった．




Fig. 4

3.2 気相試験後の試料断面

Fig.5 および Fig.6 にギ酸雰囲気に暴露した試

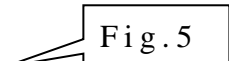


Fig. 5

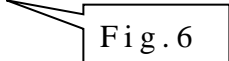
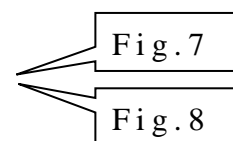


Fig. 6

料断面顕微鏡観察結果を示す。Fig.5は試料引き上げ後、洗浄せずに樹脂埋め研磨した断面、Fig.6は試料引き上げ後、希硫酸中で超音波洗浄して腐食生成物を除去した後に樹脂埋め研磨した断面である。このため、Fig.5の食孔内部には亜酸化銅（ Cu_2O ）と思われる腐食生成物が詰まっているが、Fig.6の食孔断面は腐食生成物が洗浄されているため空洞となっている。ただし、Fig.5で食孔内部が空洞になっている断面もあるが、これは樹脂埋め後の研磨の段階で中の腐食生成物が脱落したためである。また、Fig.6で食孔底部に腐食生成物が一部残存しているものもあるが、これは超音波洗浄で完全に食孔内部の腐食生成物が除去できなかったためである。Fig.5,6より、リン脱酸銅、無酸銅いずれも試験水濃度が高いほど腐食が激しくなる傾向にあることが分かる。いずれの試験水濃度においても、表面から深さ方向へ食孔が枝分かれしながら進展する典型的な蟻の巣状腐食の形態を示すが、無酸素銅の10000ppmにおいて、Fig.5に示す未洗浄試料の84日後、Fig.6に示す洗浄試料の56日後に半球状の食孔も一部観察された。Fig.5,6から得られる最大侵食深さは、ギ酸濃度100ppmの場合、リン脱酸銅が100 μm (Fig.6左, 84日)、無酸素銅が120 μm (Fig.6右, 56日)、ギ酸濃度1000ppmの場合、リン脱酸銅が230 μm (Fig.6左, 84日)、無酸素銅が140 μm (Fig.6右, 56日)であった。ギ酸濃度10000ppmの場合には100, 1000ppmのときよりも腐食が顕著であり、最大侵食深さはリン脱酸銅が280 μm (Fig.5左, 56日およびFig.6左, 84日)で貫通しており、無酸銅は250 μm (Fig.5右, 56日およびFig.6右, 84日)

であった。Fig.5, 6 に示す断面観察から求めた最大侵食深さは、リン脱酸銅の方が無酸素銅よりも深くなった。

Fig.7 および Fig.8 に酢酸雰囲気暴露した試料断面顕微鏡観察結果を示す。Fig.7 が未洗浄、Fig.8 が洗浄試料の断面である。Fig.5,6 に示すギ酸の場合と比べると、腐食が全体的に軽微であり、食孔の枝分かれも少ない。試験水濃度 100ppm の場合、84 日後においてもリン脱酸銅、無酸素銅いずれもほとんど腐食が生じていない。試験水濃度 1000ppm の場合も、腐食は深さ方向にそれほど進展しておらず、最大侵食深さはリン脱酸銅が $50\mu\text{m}$ (Fig.7 左, 84 日)、無酸素銅が $30\mu\text{m}$ (Fig.7 右, 28 日)であった。試験水濃度 10000ppm になると腐食が激しくなり、56 日以降では管の内外面両方から腐食が進行している様子も見られる。また、腐食孔が枝分かれた蟻の巣状になるのではなく、単一孔が半球状に進展する形態をとる場合が多い。特に無酸素銅でその傾向が多く見られた。この酢酸雰囲気生じる半球状食孔は、実際には半球状食孔の中にスポンジ状に金属銅が残存し、そのすき間を腐食生成物である亜酸化銅が埋める構造であることを著者らは既報¹⁸⁾にて明らかにした。既報では供試材にリン脱酸銅のみを用いたが、今回の試験において無酸素銅でも同様の食孔が発生することが分かった。試験水濃度 10000ppm のときの最大侵食深さは、リン脱酸銅が $270\mu\text{m}$ (Fig.7 左, 84 日)、無酸素銅が $280\mu\text{m}$ (Fig.8 右, 56 日)であり、リン脱酸銅と無酸素銅とでほとんど差は見られなかった。



3.3 気相試験後の腐食量

Fig.9

Fig.9 にギ酸および酢酸雰囲気暴露した試料の腐食量を示す。Fig.5～8 に示すように今回生じた腐食は主に局部腐食であるが、試料に生じた全腐食量を試料の表面積で除し、単位面積あたりの腐食量として算出した。Fig.9 より、リン脱酸銅、無酸素銅いずれも試験期間および試験水濃度が増えるにつれて腐食量は増大する傾向にあることが分かる。ギ酸と酢酸の腐食量を比較すると、濃度 100, 1000ppm ではギ酸の方が酢酸に比べて腐食量が大きいが、10000ppm になると酢酸の方がギ酸よりも腐食量が大きくなった。リン脱酸銅と無酸素銅とを比較すると、全体的にリン脱酸銅よりも無酸素銅の方が腐食量は大きくなる傾向を示した。

3.4 液相試験中の試験水中銅イオン濃度と試料外観変化

Fig.10

Fig.10 に液相試験中の試験水中銅イオン濃度を示す。リン脱酸銅、無酸素銅ともに試験水濃度が高いほど銅イオン濃度も高くなった。試験水濃度 100ppm の場合、銅イオン濃度はギ酸の方が 2～10ppm、酢酸の方が 2～50ppm となった。試験水濃度 1000ppm の場合は、ギ酸の方が 109～159ppm、酢酸の方が 120～392ppm であった。試験水濃度が一桁上がると、溶出銅イオン濃度も一桁上昇した。リン脱酸銅の 28 日後、無酸素銅で試験液濃度 1000ppm の 56 日後を除き、酢酸の方がギ酸よりも銅イオン濃度は高くなる結果が得られた。

Fig.11

Fig.11 に液相試験中のリン脱酸銅管の外観を示す。浸漬日数が増加するにつれて試料表面が

茶褐色あるいは暗紫色へと変化した。ギ酸の場合、濃度 100ppm では 14 日後に試料のほぼ全面が茶褐色に変色しているのに対し、1000ppm では金属光沢を有したままであった。1000ppm ギ酸溶液中では 28 日以降、茶褐色へと変色した。酢酸の場合は 100, 1000ppm いずれも浸漬 14 日で茶褐色に変色し、その後の浸漬でも大きな変化は見られなかった。

3.5 液相試験後の試料断面

Fig.12 にギ酸溶液に浸漬した試料の断面顕微鏡観察結果を示す。ギ酸濃度 100ppm の場合、リン脱酸銅には 56 日後以降に顕著な蟻の巣状腐食が発生したが、無酸素銅は 84 日後においても軽微な腐食しか発生しなかった。ギ酸濃度 1000ppm の場合は、リン脱酸銅、無酸素銅いずれも 84 日後の試料に深さ方向へ進展した蟻の巣状腐食が発生した。最大侵食深さはリン脱酸銅の方が 250 μm 、無酸素銅の方は 200 μm であった。

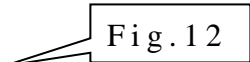


Fig.12

Fig.13 に酢酸溶液に浸漬した試料の断面顕微鏡観察結果を示す。Fig.12 のギ酸溶液に浸漬した試料と比較すると腐食が軽微であることが分かる。リン脱酸銅の方は、試験水濃度 100ppm の 84 日後、および 1000ppm の 28, 84 日後の試料に枝分かれした蟻の巣状腐食が観察された。最大侵食深さは濃度 1000ppm, 84 日後の 140 μm であった。一方、無酸素銅の方は、試験水濃度 100, 1000ppm いずれにおいても蟻の巣状腐食は発生しなかった。

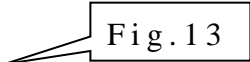


Fig.13

3.6 液相試験後の腐食量

Fig.14 に液相試験後の腐食量を示す。リン脱酸銅，無酸銅いずれも試験水濃度が高いほど，また浸漬日数が長いほど腐食量は増大する傾向にある。ギ酸と酢酸とを比較すると，リン脱酸銅の場合は，ギ酸の方が酢酸よりも腐食量は大きくなった。無酸素銅の場合，濃度 100ppm ではギ酸の方が酢酸よりも腐食量は大きくなったが，濃度 1000ppm では浸漬日数 28，84 日において酢酸の方がギ酸よりも腐食量が大きくなった。

4. 考察

4.1 気相試験における供試材および試験水の違いが蟻の巣状腐食に及ぼす影響

気相試験において生じたリン脱酸銅と無酸素銅の腐食量を定量的に評価するため，Fig.9 に示した腐食量をそれぞれの試験日数で割ったものを平均し， 1dm^2 ，1日あたりの腐食量(mdd)として算出した。この結果を Table 1 に示す。Table 1 より，試験水がギ酸，酢酸いずれの場合においても，腐食量は全ての濃度において無酸素銅の方がリン脱酸銅よりも大きくなった。3.2 で述べたように，断面観察結果から求めた最大侵食深さは，ほとんどの場合においてリン脱酸銅の方が無酸銅よりも大きくなり，上に述べた腐食量の結果とは逆であった。3.2 で述べた最大侵食深さは Fig.5～8 に示す今回観察した断面から求めており，試料全体の腐食量の大小関係とは必ずしも一致しない。無酸素銅の腐食量がリン脱酸銅のそれよりも大きくなった理由として，無酸素銅で生じる腐食はリン脱酸銅で生じる腐

食に比べて各食孔の深さは浅いものの、その発生数が多いことが考えられる。Table 1 よりギ酸と酢酸との腐食量を比較すると、濃度 100, 1000ppm の場合はギ酸の方が腐食量は大きいかほぼ等しいが、濃度 10000ppm では酢酸の方がギ酸よりも腐食量が大きくなった。これまでの報告によると、蟻の巣状腐食は、同じ濃度の有機酸であれば一般に炭素数の少ないギ酸の方が酢酸よりも腐食速度が速いと言われる¹⁹⁾。今回の実験では、濃度 10000ppm の場合、酢酸の方がギ酸よりも腐食量が大きくなることが判明した。Fig.7, 8 を見て分かるように、10000ppm 酢酸の場合には腐食形態が入口の広い半球状になる。これに対し、Fig.5,6 より 10000ppm ギ酸で生じた腐食形態は入口の狭い微細孔が枝分かれした形態となっている。同じ深さであっても酢酸で生じた入口の広い半球状食孔の方が、ギ酸で生じた入口の狭い微細孔よりも食孔内の容積は大きくなる。このため、10000ppm の酢酸の腐食量はギ酸よりも大きくなったものと推察される。

酢酸環境中で腐食形態が半球状食孔になる実験結果は能登谷ら¹⁹⁾、馬場ら⁵⁾も報告している。3. 2 で述べたように、この半球状食孔の正体は、食孔内部にスポンジ状に金属銅が残存し、そのすき間を亜酸化銅が埋める形態であることを著者らは既報¹⁸⁾にて確認している。断面観察からの見かけ上、半球状に見えているが、食孔内部にスポンジ状に金属銅が残存していることから判断して、酢酸環境下でもギ酸環境下と同様に微細孔が発生・進展しているものと考えられる。ただし酢酸の場合は、食孔の起点を中心

として，放射状かつ比較的均一な速度で微細孔が進展していくため，見かけの腐食形態として半球状を有するように見えるものと思われる．

このようにギ酸環境下と酢酸環境下とで微細孔の進展の仕方が異なる理由については現在のところ定かではない．微細孔内は溶出した銅イオンと有機酸から電離した有機カルボン酸イオンとが共存した環境になっているものと推定される．銅イオンと有機カルボン酸イオンとは通常，安定な錯体を形成することが知られている²⁰⁾．形成された錯体は溶存酸素による酸化¹⁹⁾あるいは水との加水分解²¹⁾により亜酸化銅を生成するものと思われる．この食孔内部に形成される亜酸化銅は不溶性のため，食孔内壁面を完全に覆うことが出来ればその後の腐食を抑制する作用があるものと思われるが，実際には食孔内壁面に不均一に生成する可能性の方が高い．この食孔内に形成される亜酸化銅の生成量，形状，粒径，下地の金属銅との密着性などがギ酸環境中と酢酸環境中とでは異なるために，微細孔の進展の仕方がギ酸，酢酸環境中では異なるものと推察する．例えば，ギ酸環境中で形成される亜酸化銅が，食孔内部に比較的密に金属銅と密着性良く生成したとすれば，亜酸化銅で覆われていない，いわゆる弱点部の箇所は少なくなる．この少ない弱点部を選んで食孔が進展するため，ギ酸環境中では腐食形態が不規則に枝分かれした形状となることが推察される．一方，酢酸環境中で形成される亜酸化銅が，ギ酸環境中で形成される亜酸化銅に比べて粗に食孔内部に存在すれば，亜酸化銅で覆われていない弱点部が食孔内に比較的均一に存在するため，食孔

が放射状に均一に進展する可能性が考えられる。ただし，上記考察は推定の域を出ず，ギ酸環境中と酢酸環境中とで生じる腐食形態が異なる理由を明らかにするには，食孔内部で生じる亜酸化銅の形成反応について詳細に調べる必要があると考える。

4.2 液相試験における供試材および試験水の違いが蟻の巣状腐食に及ぼす影響

4.1 と同様に，液相試験におけるリン脱酸銅と無酸素銅の 1dm^2 ，1日あたりの腐食量を Fig.14 から算出した。その結果を Table 2 に示す。試験水がギ酸の場合，リン脱酸銅と無酸素銅の腐食量に大きな差は見られなかった。腐食形態も Fig.12 に示すように，リン脱酸銅，無酸素銅いずれにおいても蟻の巣状腐食が発生した。試験水が酢酸の場合，濃度 100ppm ではリン脱酸銅の方が，濃度 1000ppm では無酸素銅の方が腐食量は大きくなった。Fig.13 より，濃度 100ppm では無酸素銅にはほとんど腐食が見られず，リン脱酸銅には軽微な蟻の巣状腐食が発生している。このため腐食量はリン脱酸銅の方が無酸素銅よりも大きくなったものと思われる。濃度 1000ppm では，リン脱酸銅には枝分かれした蟻の巣状腐食が発生しているが，無酸素銅の方には明確な蟻の巣状腐食は発生していないものの，表面全体に浅い腐食が発生していることが分かる。このため，全体の腐食量としては無酸素銅の方が多くなったものと思われる。気相試験の場合には，リン脱酸銅と無酸素銅とで腐食形態に明確な違いは見られなかったが，液相試験の場合は，試験水が酢酸の場合にリン脱酸

銅は蟻の巣状腐食，無酸素銅では表面に浅い孔食が発生するという違いが見られた。

4.3 蟻の巣状腐食の発生要因

Table 1, 2 より，今回の実験では，試験液に 10000ppm 酢酸，試料に無酸素銅を用いた気相試験において，最大腐食量 4.86mdd という結果が得られた。この腐食量を電流密度に換算すると $1.7\mu\text{A}/\text{cm}^2$ となる。通常の大気平衡静止水中での溶存酸素の拡散限界電流密度はおよそ $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と言われている²²⁾。今回生じた蟻の巣状腐食の最大腐食量を電流密度に換算した値は，この溶存酸素の拡散限界電流密度の値よりも十分小さい。このことから，今回生じた蟻の巣状腐食は，溶存酸素の還元反応をカソード反応として進展した可能性が示唆される。著者らは過去に，液相試験において，水中の溶存酸素を窒素脱気により低減した際に蟻の巣状腐食が発生しなくなることを確認している²³⁾。今回得られた腐食速度から，蟻の巣状腐食のカソード反応として，酸素の還元反応がその役割を果たすことが出来ることを確認した。

次に，蟻の巣状腐食の発生要因として，銅中のリンについて考察する。無酸素銅においても，Fig.5 右に示す 10000ppm ギ酸の 56 日後や Fig.6 右に示す 10000ppm ギ酸の 84 日後，さらに Fig.12 右に示す 1000ppm ギ酸の 84 日後のように，深さ方向に進展した蟻の巣状腐食が生じている。また，Fig.5, 6 右に示す 100ppm ギ酸の 56, 84 日後の断面から，深さは浅いものの無酸素銅に蟻の巣状腐食が発生していることが分かる。以上より，蟻の巣状腐食の発生に銅中のリ

ンは必須因子ではないと結論づけられる。

銅中にリンが存在しなくても蟻の巣状腐食は発生するが，銅中のリンの有無により，蟻の巣状腐食の形態に違いが生じる場合がある．例えば Fig.5 左に示す 10000ppm ギ酸の 56, 84 日後のように，リン脱酸銅の方が無酸素銅に比べて，一つの食孔が不規則に枝分かれしながら進展することが多いようである．この原因として，銅中のリンの結晶粒界への偏析が考えられる．佐藤ら²⁴⁾は銅中のリンの結晶粒界での濃度は粒内より約 100 倍大きくなるとの計算結果を報告している．また，Peltola ら¹³⁾は蟻の巣状腐食は初め結晶粒界に沿って進展し，その後結晶粒内部へも進展すると報告している．さらに，宮¹⁶⁾は食孔内でのリンの酸化反応による pH 低下がリン脱酸銅で生じる蟻の巣状腐食を加速するとのメカニズムを提案している．以上のことをふまえて考察すると，リン脱酸銅において蟻の巣状腐食が不規則な形状に進展する理由は以下のように考えられる．リン脱酸銅ではリンが結晶粒界に濃縮している可能性が高い．このため蟻の巣状腐食の先端が結晶粒界とぶつかるたびに，リンの酸化反応により食孔内部が低 pH になり蟻の巣状腐食はさらに進展する．結晶粒界は不規則に存在するため，リン脱酸銅で発生する蟻の巣状腐食も不規則な形状に進展する場合が多くなるものと推察する．

5. 結言

リンを含有するリン脱酸銅，リンを含まない無酸素銅の 2 種類の銅管を用いて，蟻の巣状腐

食再現試験を行い、銅中のリンの影響を調べた。試験は有機酸雰囲気中に試料を暴露する気相試験と有機酸溶液中に試料を浸漬する液相試験を行った。以下に本研究で得られた結果を示す。

(1) 試験水濃度 100, 1000, 10000ppm のギ酸および酢酸雰囲気中に銅管を暴露した場合、リン脱酸銅、無酸素銅いずれにも蟻の巣状腐食が発生する。ただし、ギ酸雰囲気に暴露した場合は枝分かれした蟻の巣状腐食になるが、酢酸雰囲気に暴露した場合は半球状の食孔となる。リン脱酸銅と無酸素銅とに明確な腐食形態の違いは見られない。

(2) ギ酸溶液に銅管を浸漬した場合、リン脱酸銅、無酸素銅いずれにも蟻の巣状腐食が発生する。ただし、気相試験に比べるとその発生・進展度合いは小さい。酢酸溶液に浸漬した場合、リン脱酸銅では気相中で生じていた半球状食孔が枝分かれした蟻の巣状腐食となる。無酸素銅では表面が浅く腐食するのみで深さ方向への進展は見られない。

(3) 気相試験の場合、重量減から求めた腐食量は、試験水がギ酸、酢酸いずれの場合においても、リン脱酸銅よりも無酸素銅の方が大きい。液相試験では、試験水がギ酸の場合はリン脱酸銅と無酸素銅とで腐食量はほぼ等しく、酢酸の場合は濃度 1000ppm で無酸素銅の方がリン脱酸銅よりも腐食量は大きくなった。

(4) 今回の試験で得られた最大腐食量は 4.66 mdd であり、電流密度に換算すると $1.7\mu\text{A}/\text{cm}^2$ である。この値は溶存酸素の拡散限界電流密度よりも小さい。

(5) リンを含まない無酸素銅でも蟻の巣状腐食

が発生することから，銅中のリンは必ずしも蟻の巣状腐食の発生に必要な因子ではない。

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) J.O. Edwards, R.I. Hamilton and J.B. Gilmour, *Materials Performance*, vol.16, No.9, 18(1977).
- 2) S.Yamauchi, K.Nagata, S.Sato and M.Shimono, *Sumitomo light metal technical report*, **25**, 1(1984).
- 3) H.Matsuoka, Y.Matsunaga, S.Mitsumoto and H.Seki, *Boshoku Gijutsu*(presently *Zairyo-to-Kankyo*), **36**, 696(1987).
- 4) T.Notoya, T.Hamamoto and K.Kawano, *Boshoku Gijutsu*(presently *Zairyo-to-Kankyo*), **37**, 110(1988).
- 5) H.Baba and T.Kodama, *Zairyo-to-Kankyo*, **44**, 233(1995).
- 6) K.Ueda and G.Isobe, *Journal of the JCBRA*, **39**,187(2000).
- 7) T.Notoya, *Journal of the JRICu*, **41**, 158(2002).
- 8) M.Sakai, H.Matsuhira, O.Seri, N.Amano, S.Hiramatsu, R.Oguri and K.Hara, *Journal of the JRICu*, **46**, 221(2007).
- 9) D.M.Bastidas, V.M.La Iglesia, E.Cano, S.Fajardo and J.M.Bastidas, *Journal of the Electrochem. Soc.* **155**(12) C578(2008).
- 10) M.Sakai, K.Yamaguchi and Y.Kameda,

- Zairyo-to-Kankyo*, **61**, 389(2012).
- 11) M.Sakai, Y.Kameda and K.Yamaguchi, *Zairyo-to-Kankyo*, **62**, 103(2013).
- 12) K.Chandra, V.Kain, P.S.Shetty and R.Kishan, *Engineering Failure Analysis*, **37**, 1(2014).
- 13) H.Peltola and M.Lindgren, *Engineering Failure Analysis*, **51**, 83(2015).
- 14) K.Nagata, *Journal of the JCBRA*, **31**,135(1992).
- 15) M.Miyafuji, R.Ozaki, A.Tsuchiya, T.Kuroda and K.Minamoto, *Journal of the JCBRA*, **34**,159(1995).
- 16) K.Miya, *Zairyo-to-Kankyo*, **61**, 438(2012).
- 17) T.Notoya, Ant's nest corrosion of copper tubing(銅管の蟻の巣状腐食), *Kindaibungeisya*, p.47(1994).
- 18) M.Sakai and K.Miyao, *Zairyo-to-Kankyo*, **64**, 452(2015).
- 19) T.Notoya, T.Hammamoto and K.Kawano, Sumitomo light metal technical report, **30**, 123(1989).
- 20) F.Basolo, R.C. Johnson, *Coordination chemistry*, 2nd ed(Jpn.), Kagakudojin, p.115(1987).
- 21) K. Miya, H. Kawarai and H. Matsuoka, *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **42**, 917(1993).
- 22) *Introduction to Materials Ecology*(Jpn.), Maruzen, p.257(1993).
- 23) M.Sakai and S.Nakagawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **63**, 333(2014).
- 24) S. Sato and K. Nagata, *Journal of the JCBRA*, **17**, 202(1978).

Fig.1 Schematic illustration of exposure test for copper tubes to reproduce ant nest corrosion in the gas phase.

Fig.2 Schematic illustration of immersion tests for copper tubes to reproduce ant nest corrosion in the liquid phase.

Fig.3 Concentrations of carboxylic acid in the gas phase of 500mL PP bottle shown in Fig.1; (a) formic acid and (b) acetic acid.

Fig.4 Phosphorous deoxidized copper tubes exposed in the gas phase derived from 1000ppm formic and acetic acid solutions.

Fig.5 Cross-sectional optical micrographs of phosphorous deoxidized and oxygen-free copper tubes exposed to formic acid atmosphere; these are copper tubes without cleaning after exposure tests.

Fig.6 Cross-sectional optical micrographs of phosphorous deoxidized and oxygen-free copper tubes exposed to formic acid atmosphere; these are copper tubes with ultrasonic cleaning in dilute sulfuric acid after exposure tests.

Fig.7 Cross-sectional optical micrographs of phosphorous deoxidized and oxygen-free copper tubes exposed to acetic acid atmosphere; these are

copper tubes without cleaning after exposure tests.

Fig.8 Cross-sectional optical micrographs of phosphorous deoxidized and oxygen-free copper tubes exposed to acetic acid atmosphere; these are copper tubes with ultrasonic cleaning in dilute sulfuric acid after exposure tests.

Fig.9 Weight loss of specimens exposed to formic and acetic acid atmosphere; (a) phosphorous deoxidized copper and (b) oxygen-free copper.

Fig.10 Concentration of copper ion in formic and acetic acid solutions during immersion tests of copper tubes; (a) phosphorous deoxidized copper and (b) oxygen-free copper.

Fig.11 Phosphorous deoxidized copper tubes immersed in formic and acetic acid solution.

Fig.12 Cross-sectional optical micrographs of phosphorous deoxidized and oxygen-free copper tubes immersed in formic acid solution.

Fig.13 Cross-sectional optical micrographs of phosphorous deoxidized and oxygen-free copper tubes immersed in acetic acid solution.

Fig.14 Weight loss of specimens immersed in formic and acetic acid solutions; (a) phosphorous deoxidized copper and (b) oxygen-free copper.

Table 1 Corrosion rate of phosphorous deoxidized copper(PDC) and oxygen-free copper(OFC) tubes exposed to formic and acetic acid atmosphere.

Table 2 Corrosion rate of phosphorous deoxidized copper(PDC) and oxygen-free copper(OFC) tubes immersed in formic and acetic acid solution.

The experiment for developing ant nest corrosion was conducted by using two kinds of copper tubes; a phosphorous deoxidized copper (PDC) tube containing 0.028% P and an oxygen-free copper (OFC) tube without P. Ant nest corrosion occurred on both PDC and OFC tubes after the exposure to an atmosphere derived from 100, 1000 and 10000ppm formic and acetic acid solutions. The propagation rate of ant nest corrosion occurred on the PDC tube was faster than that on the OFC tube, whereas the weight loss of the OFC tube after the exposure test was higher than that of the PDC tube. In the immersion test of PDC and OFC tubes in 100 and 1000ppm formic and acetic acid solution, ant nest corrosion occurred on copper tubes except for the OFC in acetic acid solution. Since the ant nest corrosion is developed on the OFC tube containing none of P, phosphorous in copper is not necessarily required for the formation of ant nest corrosion.

Key words : ant nest corrosion, phosphorous deoxidized copper, oxygen-free copper, formic acid, acetic acid, exposure test, immersion test

要旨

0.028%のリンを含有するリン脱酸銅管とリンを含まない無酸素銅管を用いて蟻の巣状腐食発生試験を行った。100, 1000, 10000ppmのギ酸および酢酸溶液により形成される気相中に、リン脱酸銅管と無酸素銅管を暴露したところ、リン脱酸銅管、無酸素銅管のいずれにも蟻の巣状腐食が発生した。腐食進展速度はリン脱酸銅管の方が無酸素銅管よりも速かった。一方、全腐食量は無酸素銅管の方がリン脱酸銅管よりも大きくなった。100, 1000ppmのギ酸および酢酸溶液にリン脱酸銅管と無酸素銅管を浸漬する試験においては、酢酸溶液中の無酸素銅管を除き蟻の巣状腐食が発生した。リンを含まない無酸素銅管においても蟻の巣状腐食が発生することから、銅中のリンは蟻の巣状腐食発生の必須因子ではないことが分かった。

キーワード 蟻の巣状腐食, リン脱酸銅, 無酸素銅, ギ酸, 酢酸, 暴露試験, 浸漬試験

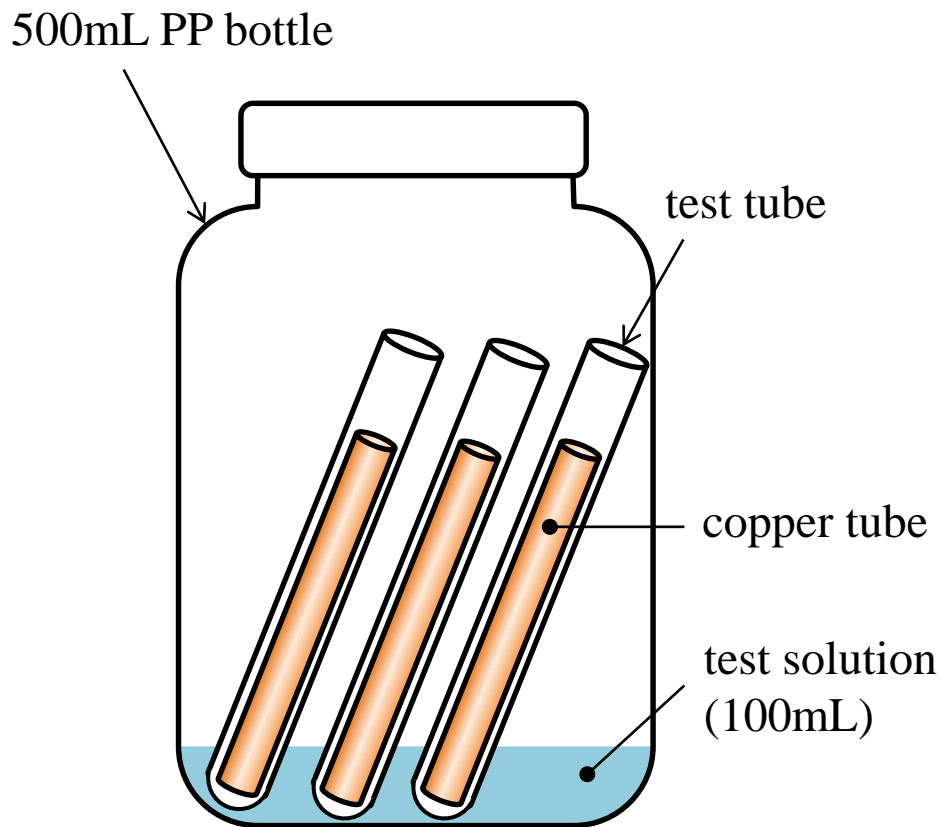


Fig.1 Schematic illustration of exposure test for copper tubes to reproduce ant nest corrosion in the gas phase.

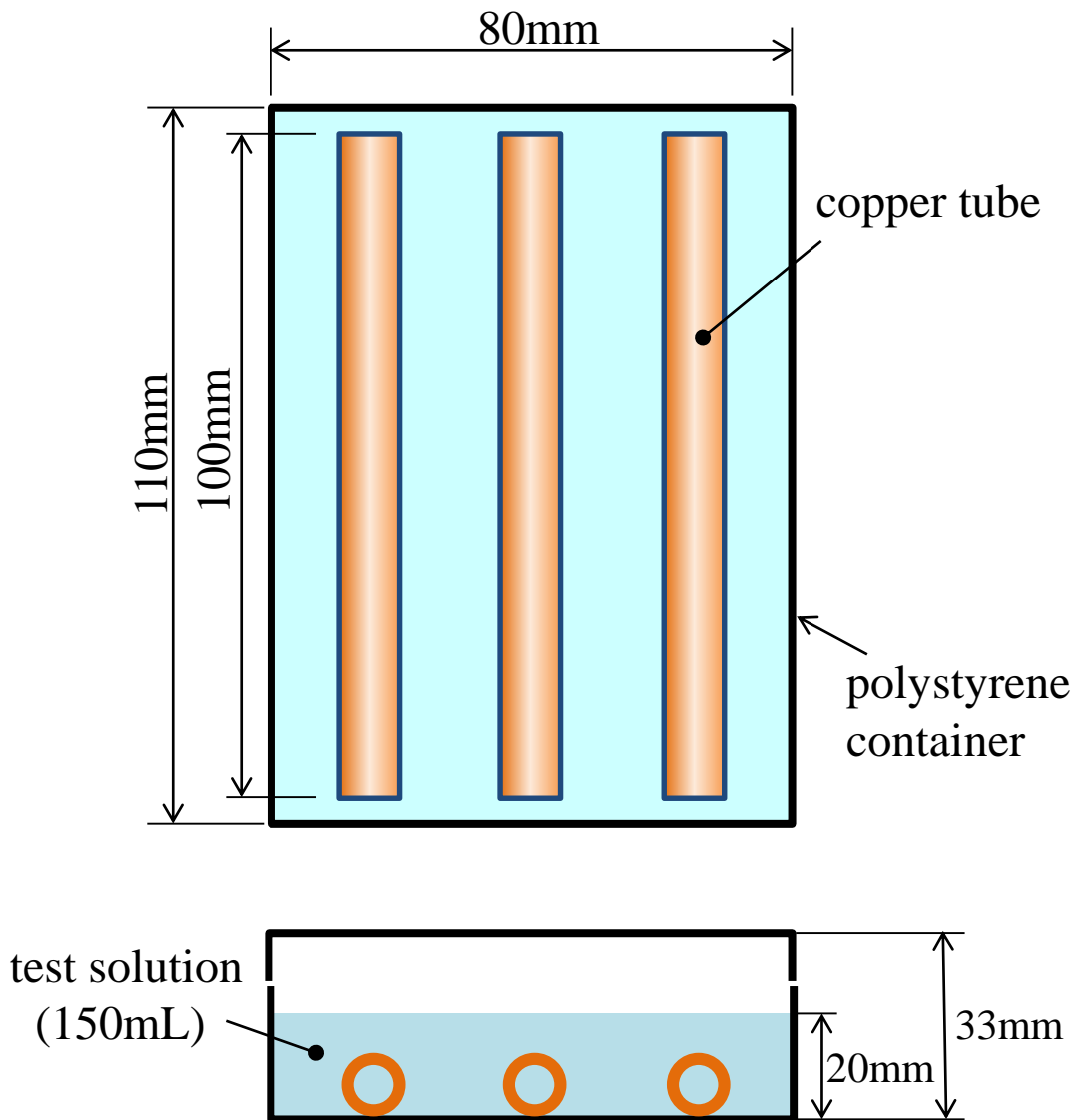


Fig.2 Schematic illustration of immersion tests for copper tubes to reproduce ant nest corrosion in the liquid phase.

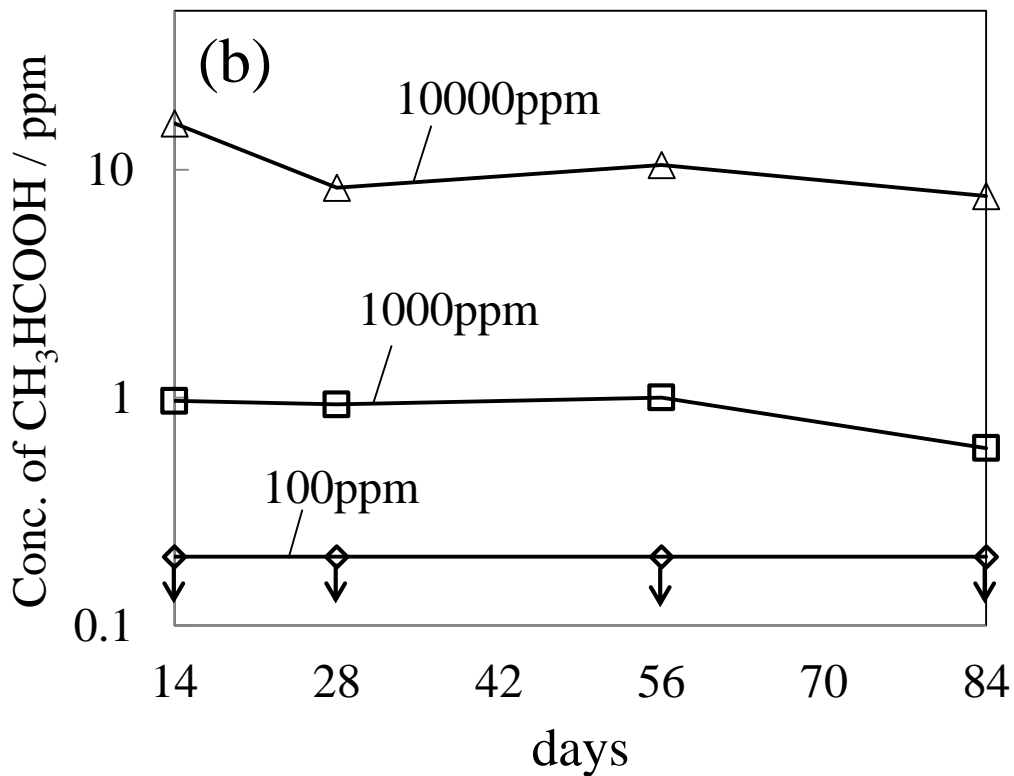
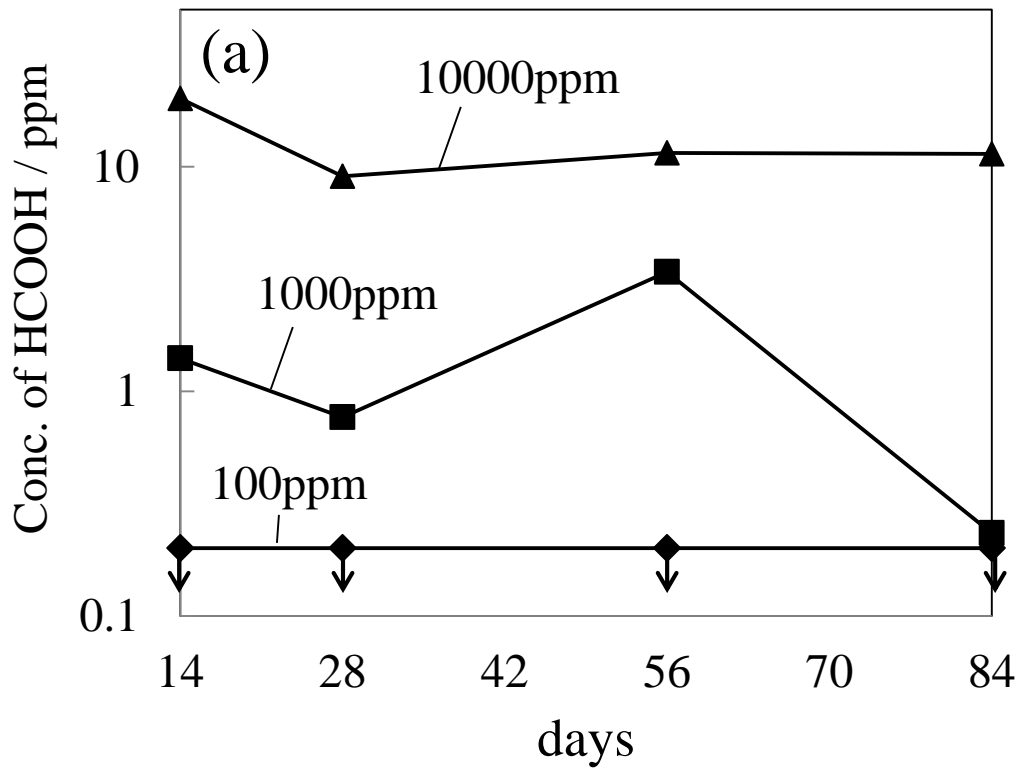


Fig.3 Concentrations of carboxylic acid in the gas phase of 500 mL PP bottle shown in Fig.1; (a) formic acid and (b) acetic acid.

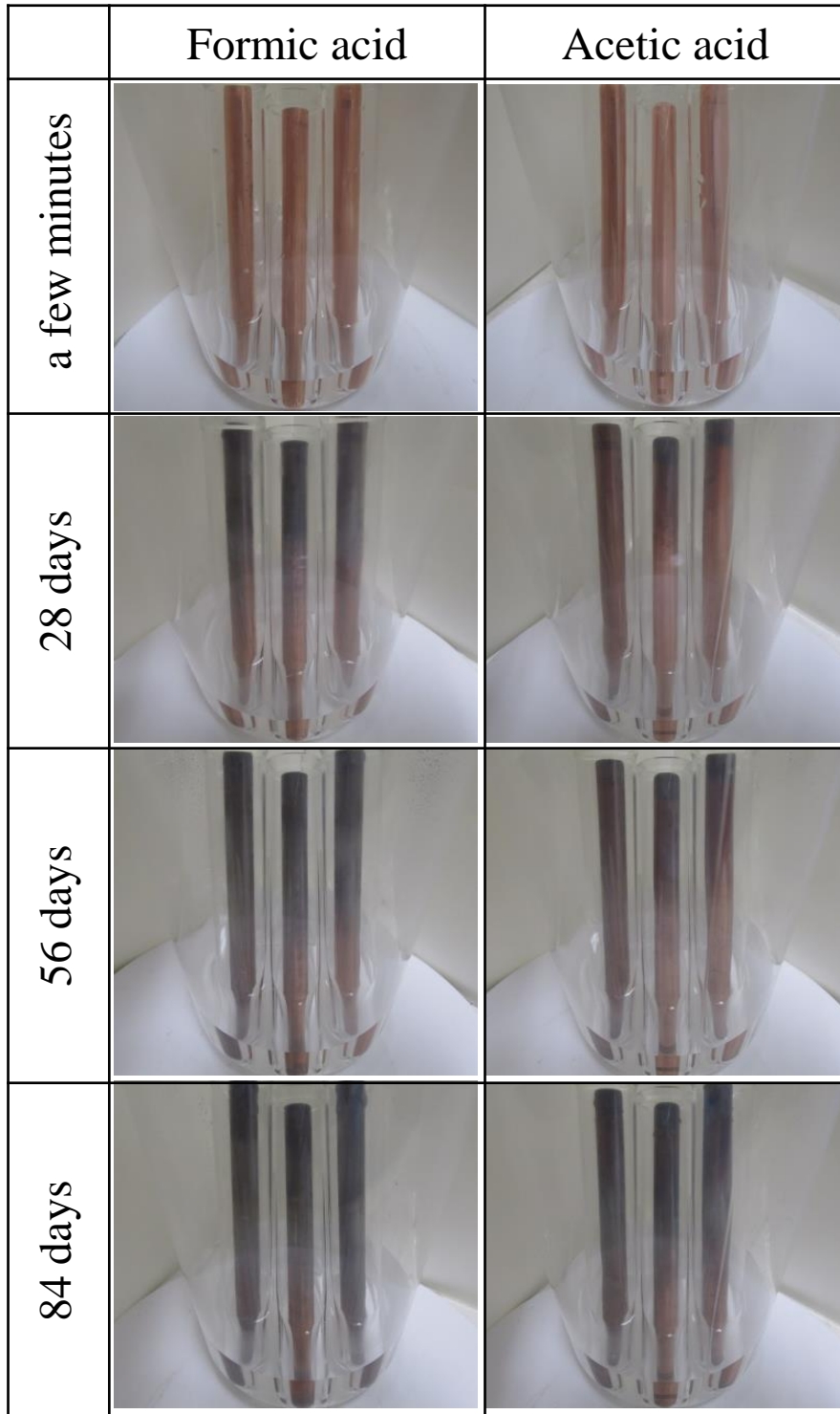


Fig.4 Phosphorous deoxidized copper tubes exposed in the gas phase derived from 1000 ppm formic and acetic acid solutions.

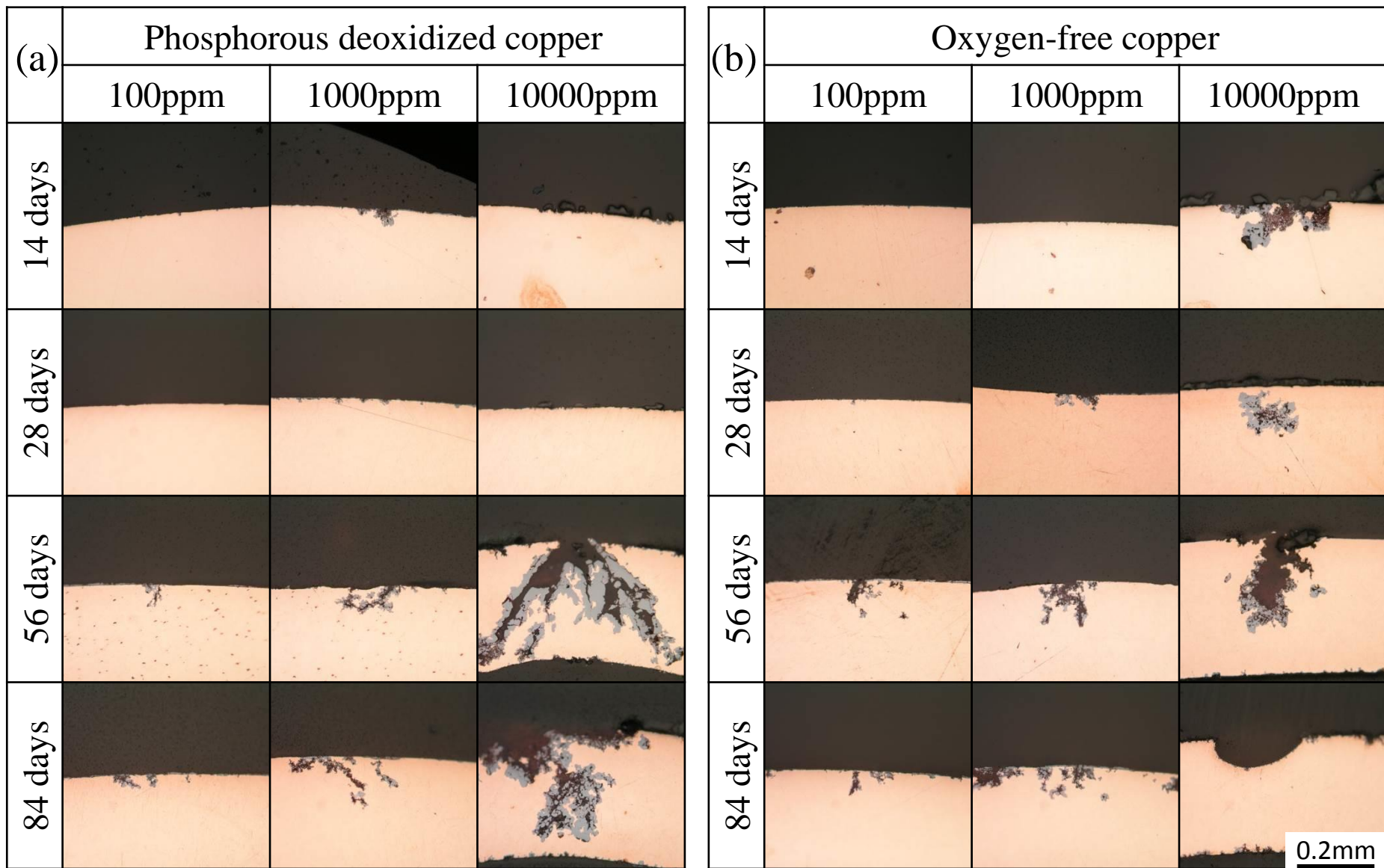


Fig.5 Cross-sectional optical micrographs of phosphorous deoxidized and oxygen-free copper tubes exposed to formic acid atmosphere; these are copper tubes without cleaning after exposure tests.

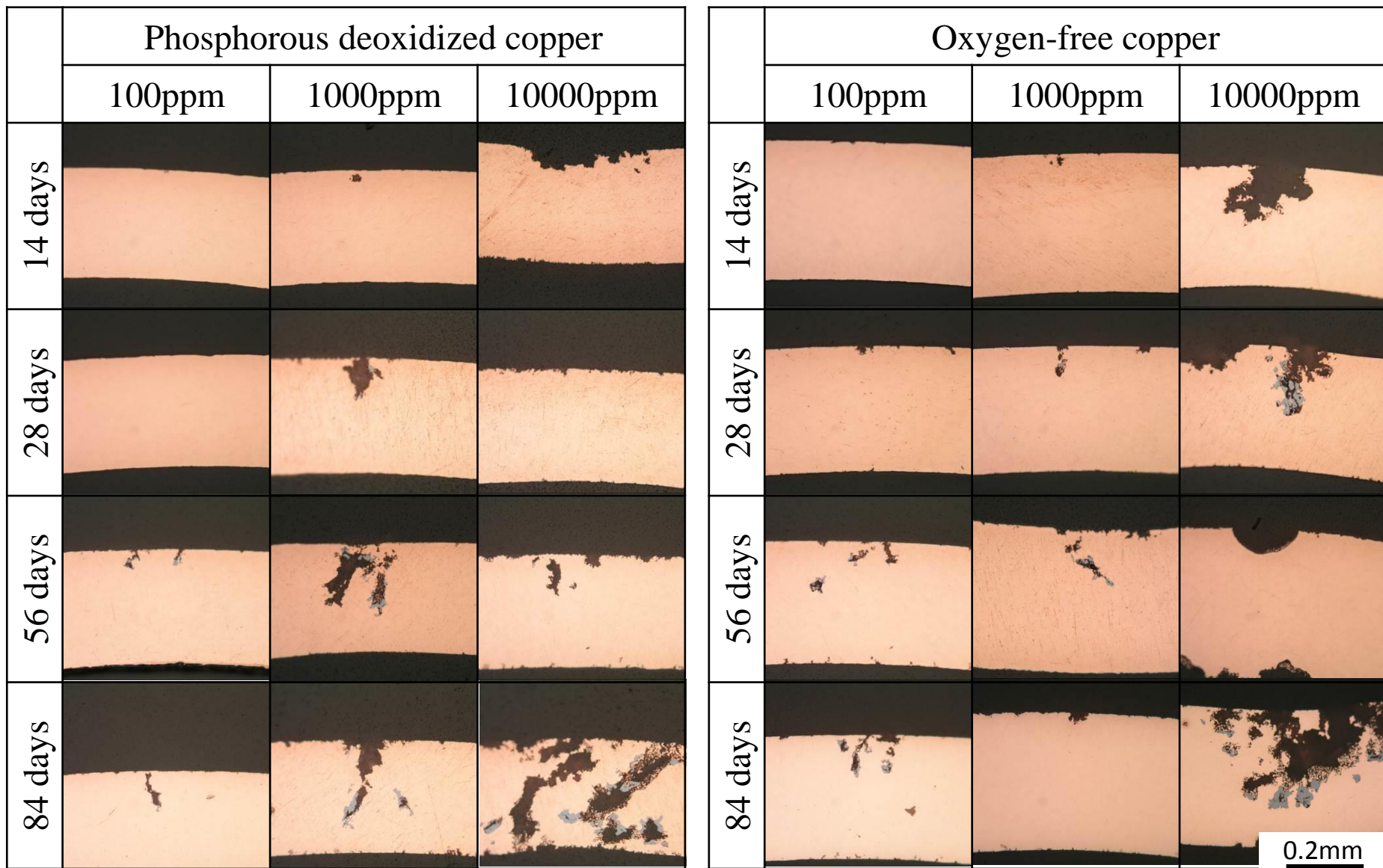


Fig.6 Cross-sectional optical micrographs of phosphorous deoxidized and oxygen-free copper tubes cleaning exposed to formic acid atmosphere; these are copper tubes with ultrasonic cleaning in dilute sulfuric acid after exposure tests.

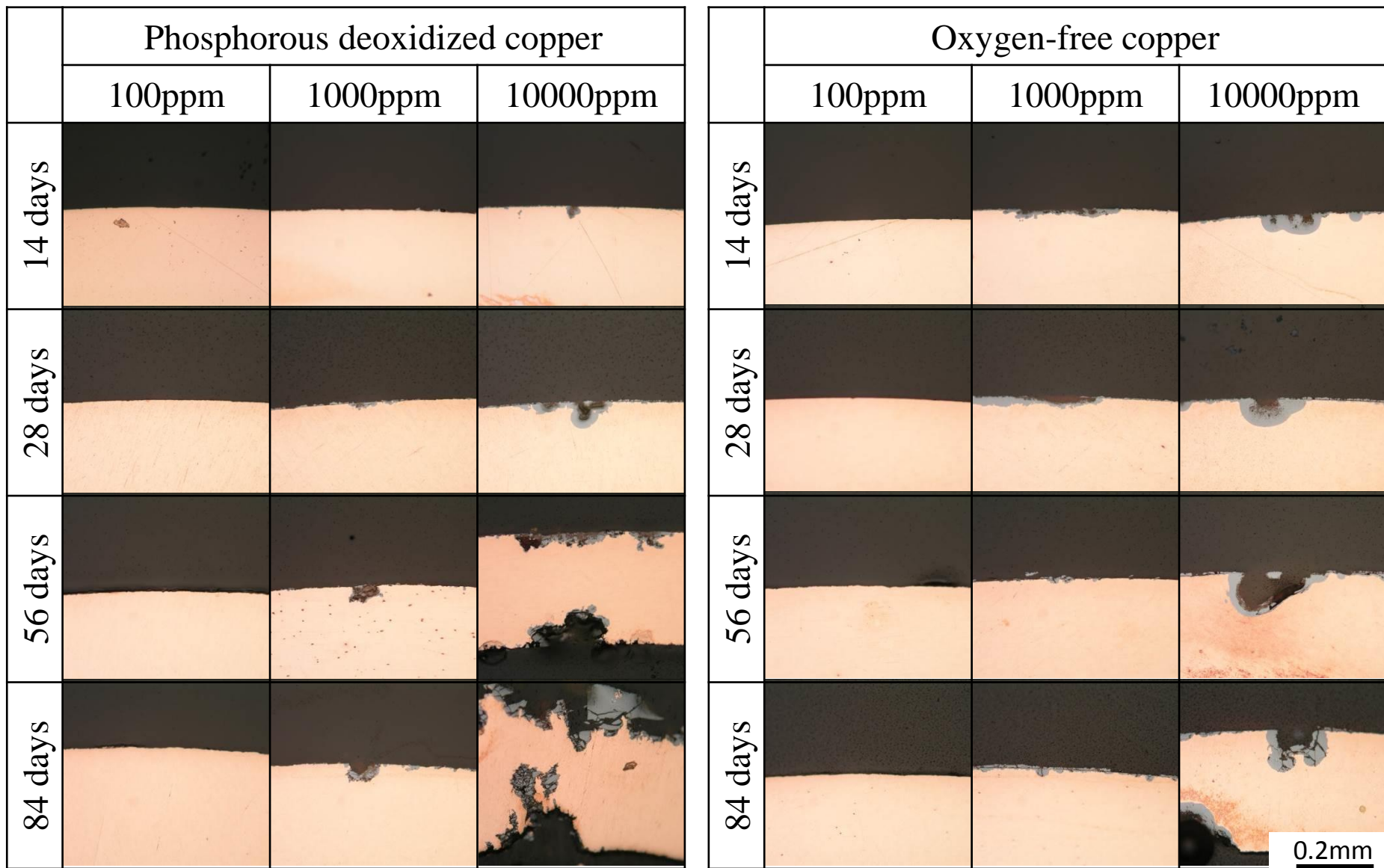


Fig.7 Cross-sectional optical micrographs of phosphorous deoxidized and oxygen-free copper tubes exposed to acetic acid atmosphere; these are copper tubes without cleaning after exposure tests.

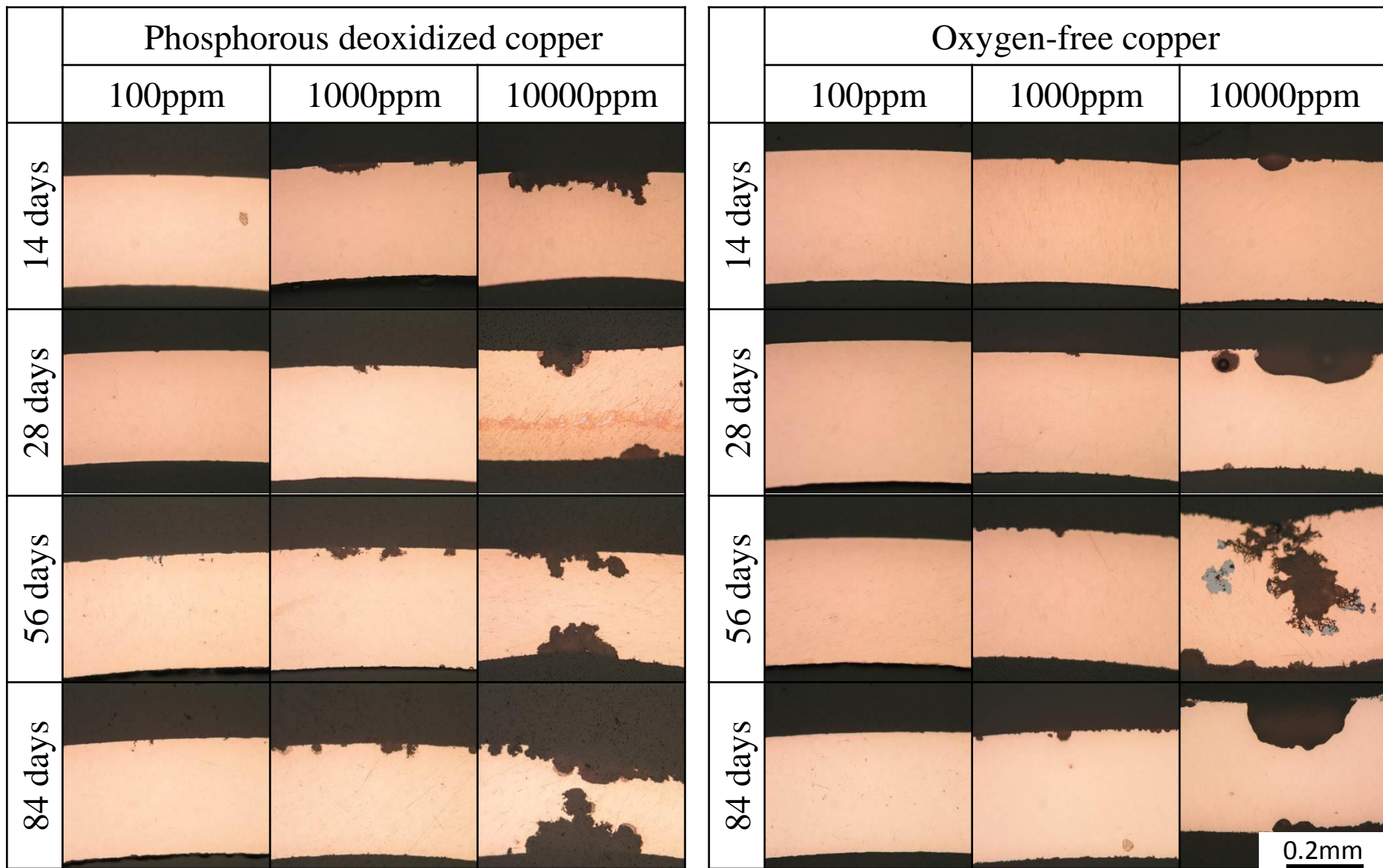


Fig.8 Cross-sectional optical micrographs of phosphorous deoxidized and oxygen-free copper tubes exposed to acetic acid atmosphere; these are copper tubes with ultrasonic cleaning in dilute sulfuric acid after exposure tests.

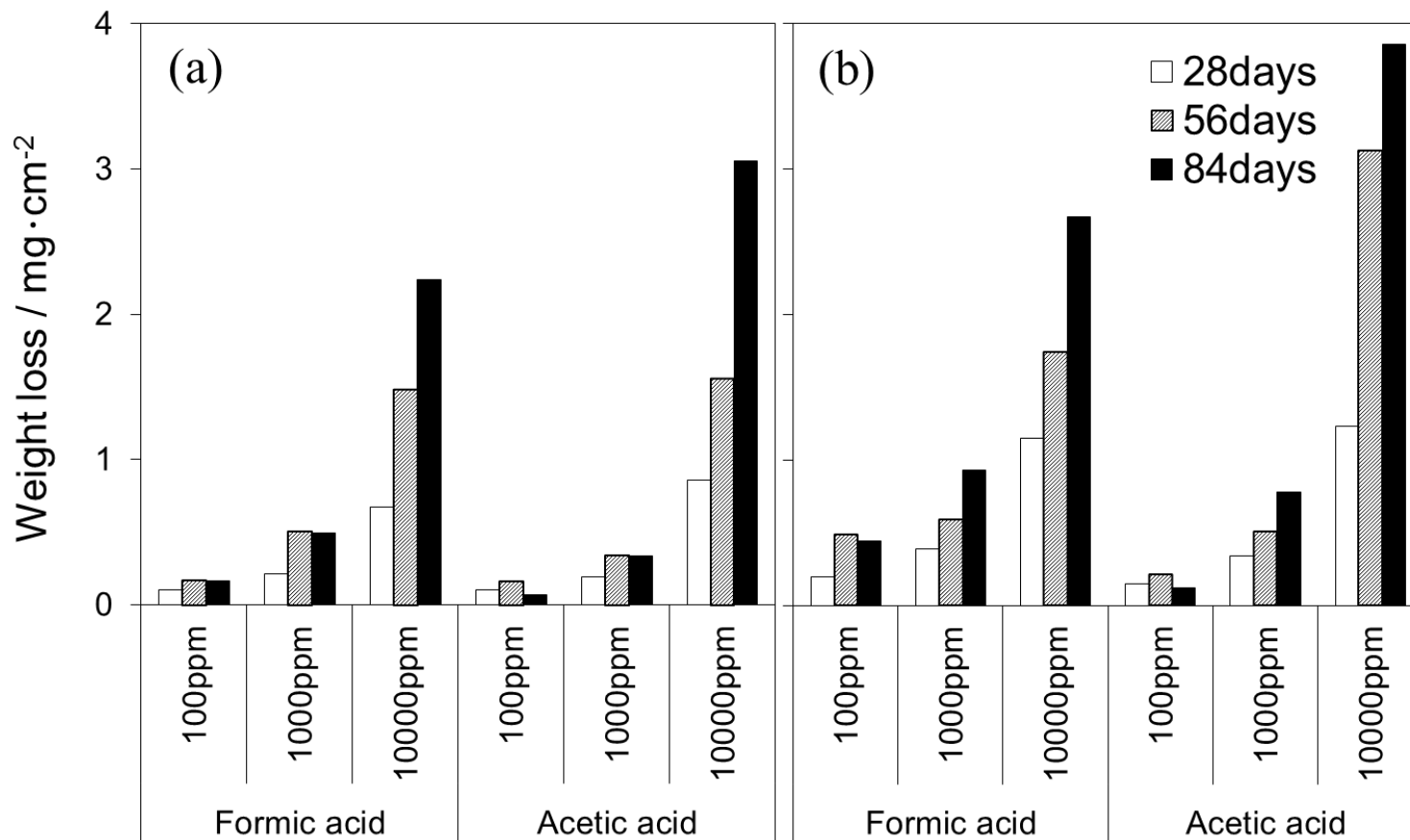


Fig.9 Weight loss of specimens exposed to formic and acetic acid atmosphere; (a) phosphorous deoxidized copper and (b) oxygen-free copper.

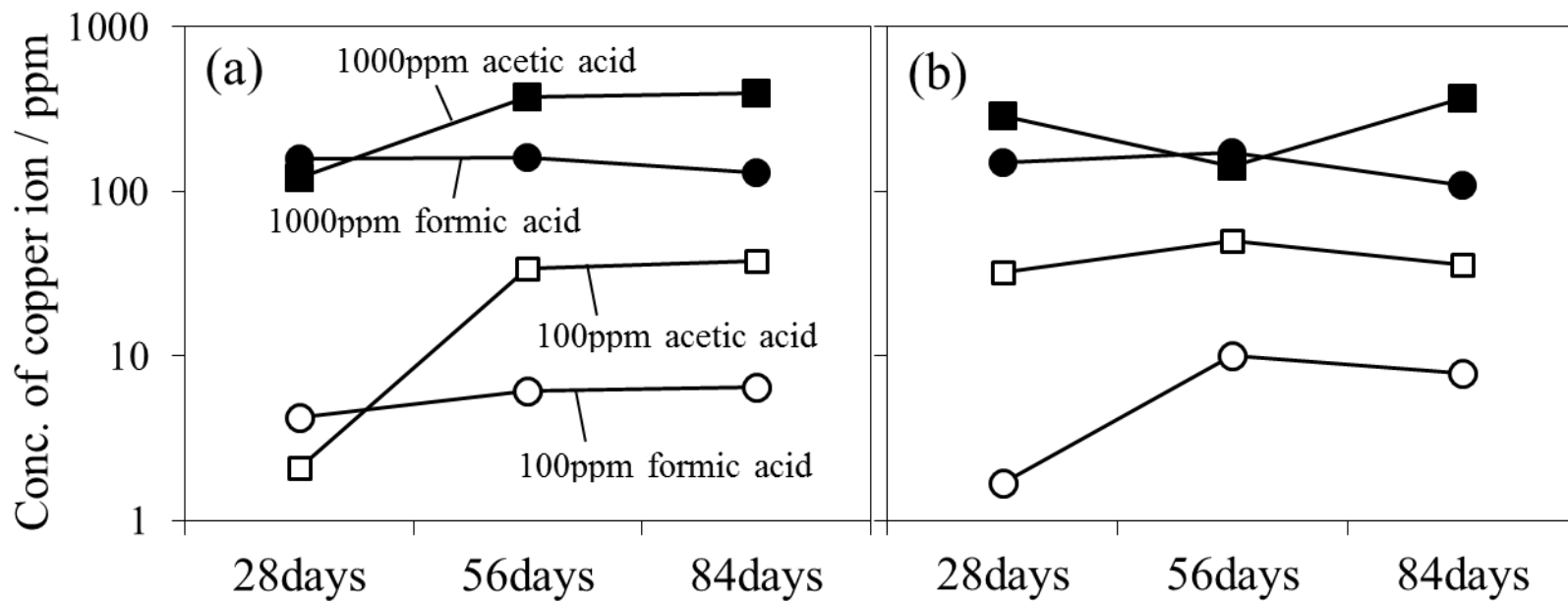


Fig.10 Concentration of copper ion in formic and acetic acid solutions during immersion tests of copper tubes; (a) phosphorous deoxidized copper and (b) oxygen-free copper.

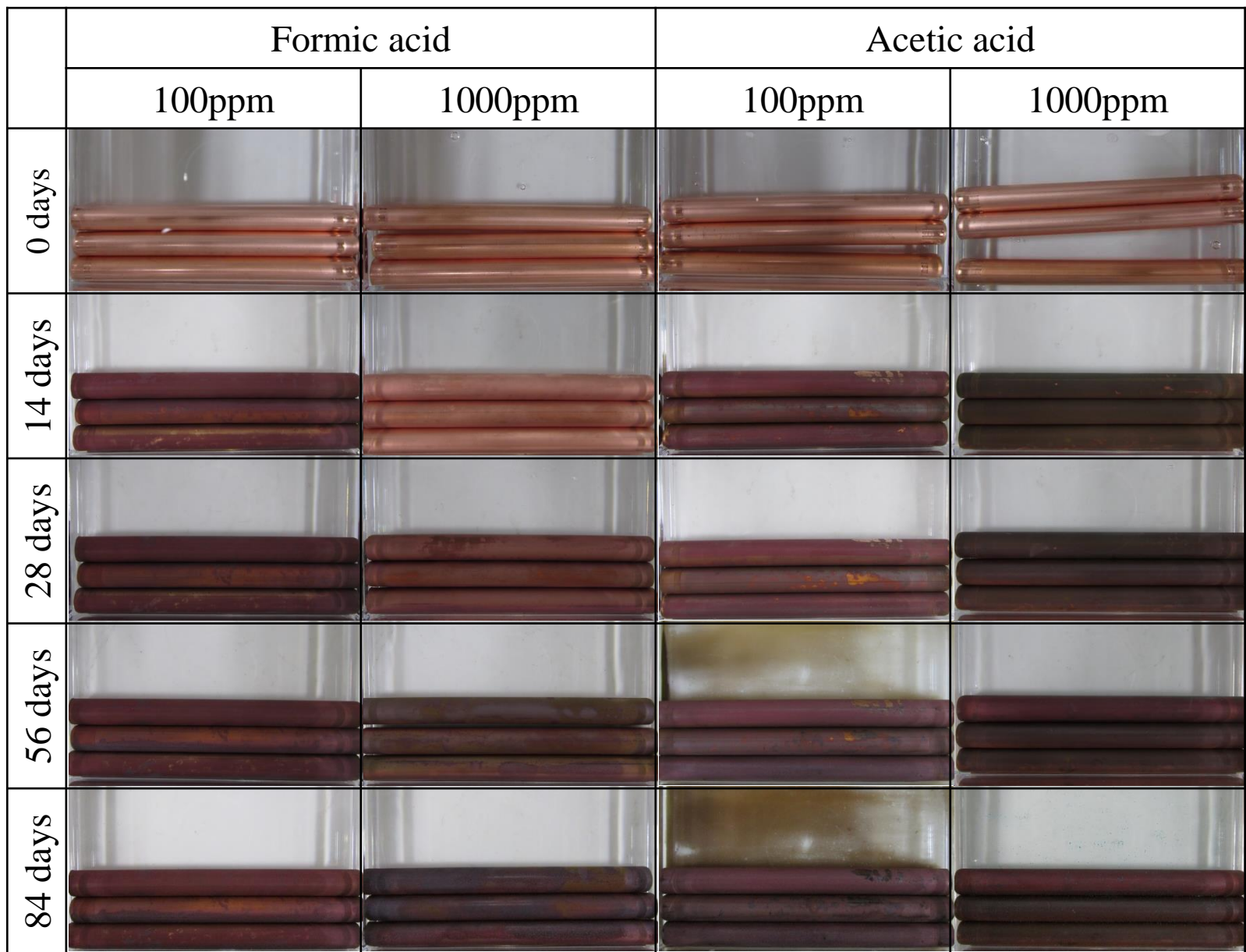


Fig.11 Phosphorous deoxidized copper tubes immersed in formic and acetic acid solution.

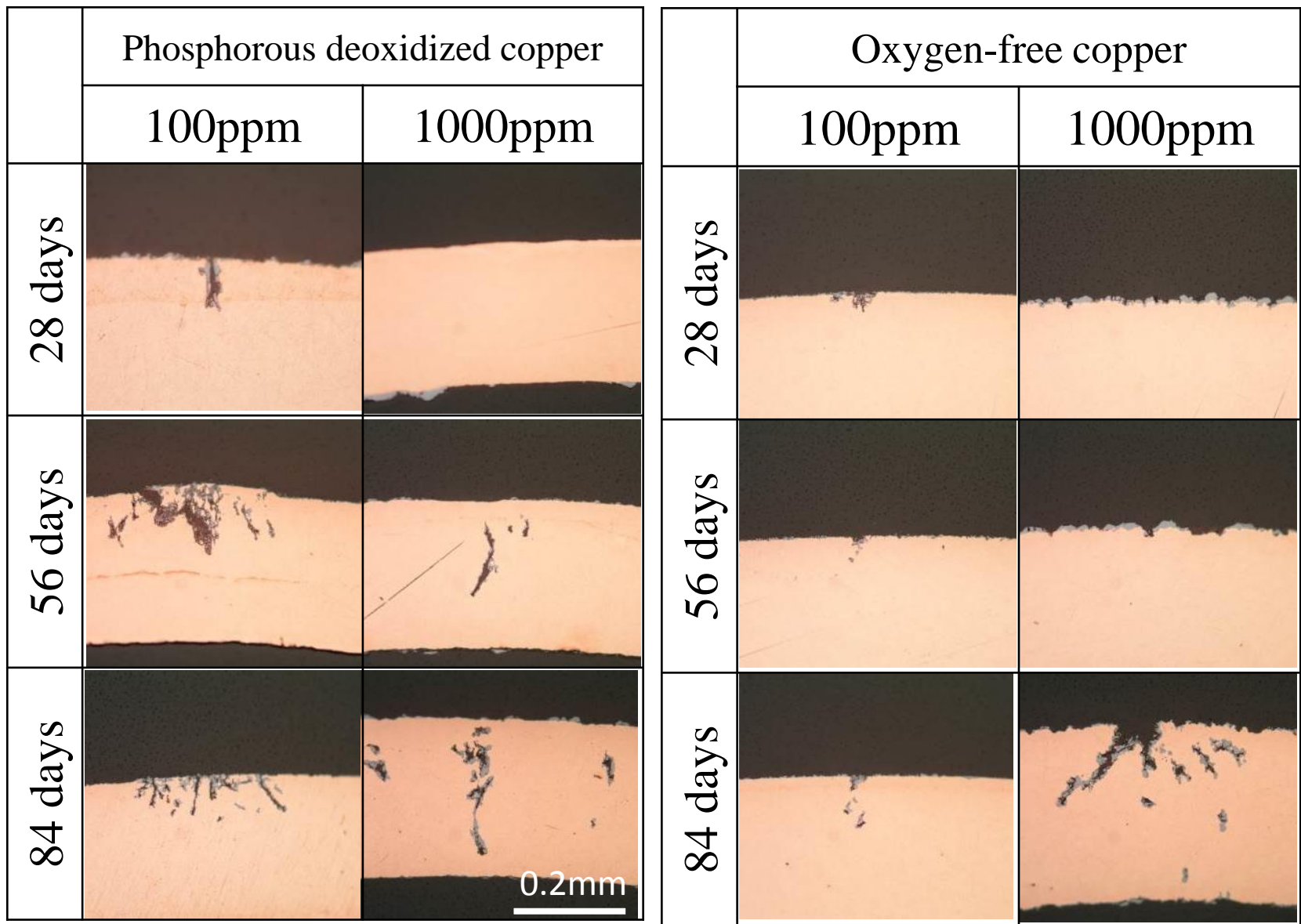


Fig.12 Cross-sectional optical micrographs of phosphorous deoxidized and oxygen-free copper tubes immersed in formic acid solution.

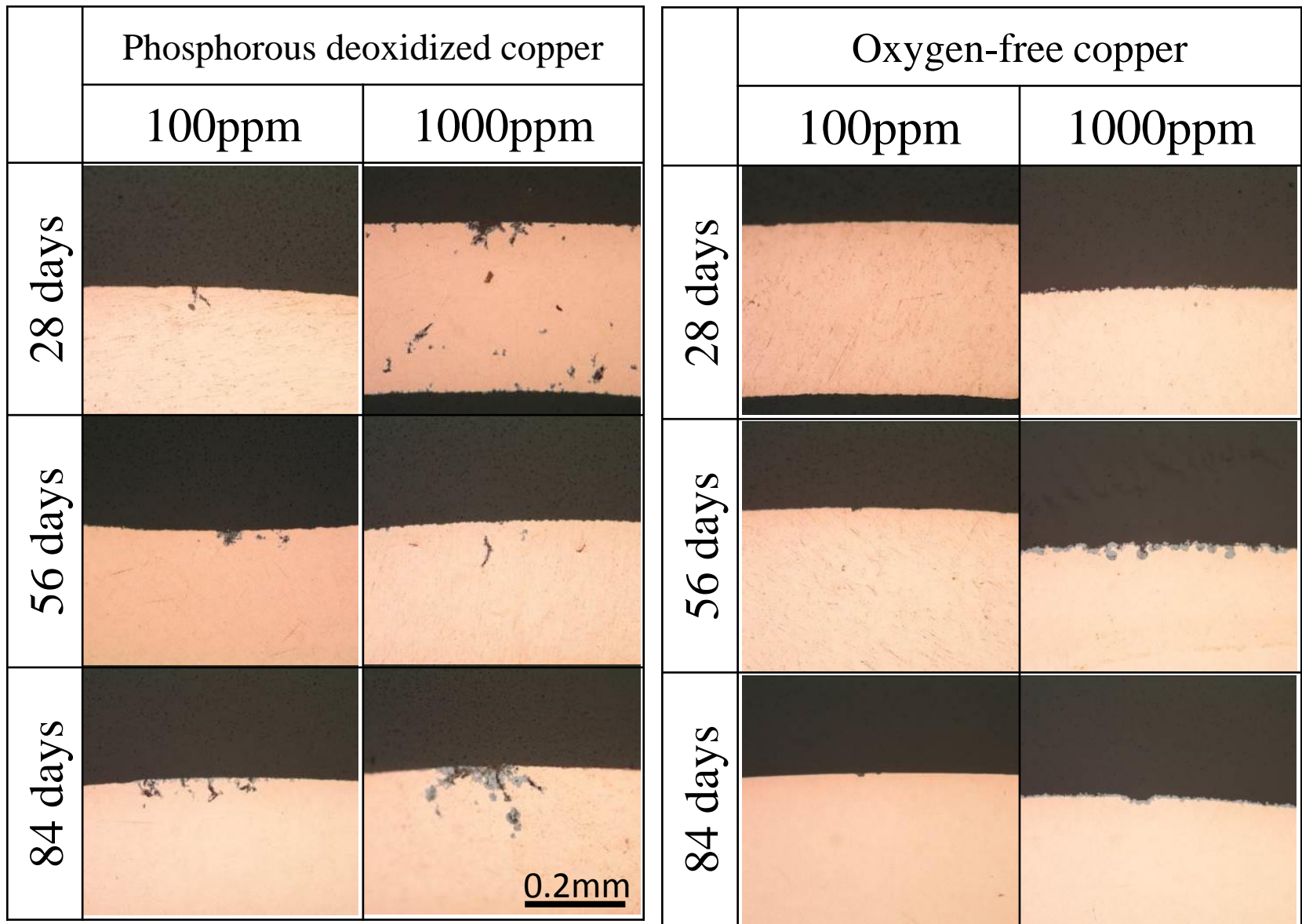


Fig.13 Cross-sectional optical micrographs of phosphorous deoxidized and oxygen-free copper tubes immersed in acetic acid solution.

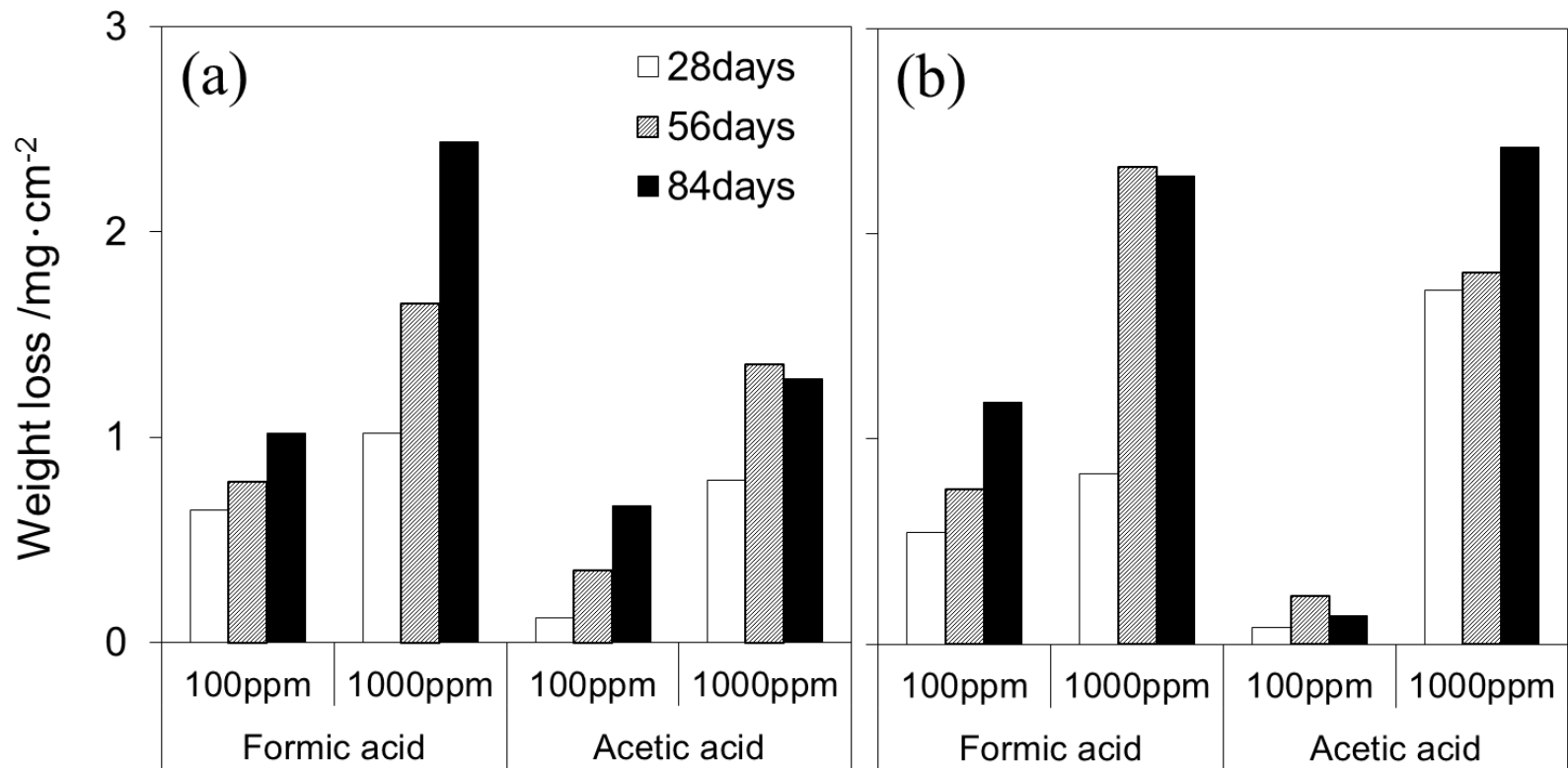


Fig.14 Weight loss of specimens immersed in formic and acetic acid solutions; (a) phosphorous deoxidized copper and (b) oxygen-free copper.

Table 1 Corrosion rate of phosphorous deoxidized copper(PDC) and oxygen-free copper(OFC) tubes exposed to formic and acetic acid atmosphere.

		PDC	OFC
Formic acid	100ppm	0.29	0.70
	1000ppm	0.75	1.18
	10000ppm	2.57	3.46
Acetic acid	100ppm	0.25	0.35
	1000ppm	0.57	1.02
	10000ppm	3.17	4.86

The unit is mdd (mg/dm²/day).

Table 2 Corrosion rate of phosphorous deoxidized copper(PDC) and oxygen-free copper(OFC) tubes immersed in formic and acetic acid solution.

		PDC	OFC
Formic acid	100ppm	1.64	1.57
	1000ppm	3.17	3.27
Acetic acid	100ppm	0.61	0.29
	1000ppm	2.26	4.09

The unit is mdd ($\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$).