

蟻の巣状腐食に対する耐食性に優れた銅管“DANT®”の開発

河野浩三^{1)*} 鈴木 忍^{1)*} 金森康二^{2)*}
 玉川博一^{***} 京 良彦^{2)*} 大谷良行^{1)*}

1. 緒 言

蟻の巣状腐食は銅の局部腐食の一種であり、ギ酸や酢酸といったカルボン酸との接触により発生することが知られている⁽¹⁾。腐食の断面形状は文字通り“蟻の巣”のように複雑に入り組んでおり、腐食の間口が数 μm ～数十 μm と非常に微小で肉眼で見えることは困難な上、深さ方向への進行が早いという特徴がある。銅管の大きな市場であるエアコン用銅管については、給水・給湯用および冷凍空調用の水道水や、冷却水が流れる場合と比較して発生する腐食の種類は少なく、蟻の巣状腐食が主要な腐食問題として位置づけられている。最近では環境要因によって、外面側から発生する蟻の巣状腐食が世界中で増加している。

これまで蟻の巣状腐食の発生機構は概ね明らかにされてきたが、有効な対策材は存在しなかった。蟻の巣状腐食の材料要因として銅中のリンの影響が指摘されており、リンを含まない無酸素銅(C1020)に比べて、リンを微量含むリン脱酸銅(C1220:0.015～0.040 mass%P)では、蟻の巣状腐食が激しくなることが知られていた⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。しかし、著者らは蟻の巣状腐食の発生に及ぼす銅中のリン濃度の影響をより広く検討し、リンを一定量以上に増量すると蟻の巣状腐食に対する耐性が劇的に向上するという、新たな知見を発見した。本報告では、この発見を用いて開発した、蟻の巣状腐食に対する耐食性に優れた銅管“DANT®”について報告する。

2. リンが蟻の巣状腐食に及ぼす影響の検討

蟻の巣状腐食挙動に及ぼす銅中のリン添加濃度の影響を検討するため、リン濃度を0(無酸素銅)～1 mass%の範囲で含有する厚さ1.0 mmのCu-P合金板材を作製し、蟻の巣状腐食試験を行った。試料はいずれも光輝焼鈍を施してから試験に供した。蟻の巣状腐食試験法は有機酸雰囲気への暴露試験が標準的に用いられており、いくつかのバリエーションが存在するが、本報では宮⁽²⁾によって提案された方法を用いた。0.1 mass%に調整したギ酸水溶液100 mlを、図1⁽³⁾に示す2 Lのポリエチレン製容器に入れ、その気層部分に試験片を暴露し、40°C×22 h/25°C×2 hのヒートサイクルを与えた。試験期間は20～80日とした。なお、今回用いた0.1 mass%ギ酸雰囲気暴露試験は、実環境よりも相当厳しい腐食環境であると考えられる。試験後は供試材の腐食生成物を5 mass%硫酸で洗浄し、染色浸透探傷検査で腐食孔の位置を特定した上で、染色指示が強く出た部位を選んで断面観察を行った。

図2にギ酸暴露試験20日後の、銅中のリン添加濃度と最大腐食深さの関係を示す⁽³⁾。従来の知見どおり、蟻の巣状腐食による腐食深さは、無酸素銅(C1020)よりもリンを微量含有するリン脱酸銅(C1220)でより深くなった。しかしながら、リン濃度がさらに増加すると、腐食深さが大幅に抑制されることが見出された。実際に使用されている伝熱管の肉厚

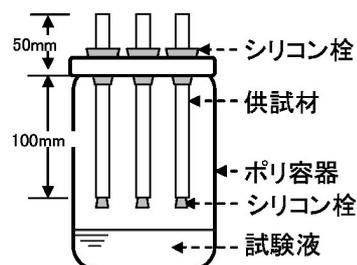


図1 蟻の巣状腐食試験方法の概略⁽³⁾。

* 株式会社 UACJ 技術開発研究所 第五研究部：1)主査 2)主事
 ** 株式会社 UACJ 技術開発研究所 第二研究部：1)室長 2)研究員
 *** 株式会社 UACJ 銅管 伸銅所 技術管理部：主事
 Development of Ant's Nest Corrosion Resistant Copper Tubes “DANT®”; Kozo Kawano*, Shinobu Suzuki**, Koji Kanamori*, Hirokazu Tamagawa***, Yoshihiko Kyo* and Yoshiyuki Oya**(*No.5 Research Department, R&D Division, UACJ Corporation. **No.2 Research Department, R&D Division, UACJ Corporation. ***Technology & Quality Assurance Department, Copper Works, UACJ Copper Tube Corporation)
 2017年11月 7日 受理[doi:10.2320/materia.57.114]

が 0.25 mm 程度なため、リン添加量を 0.2 mass% 以上とすることが有効であると推定された。

そこで、本開発合金を用いた高耐食銅管(DANT[®])を試作し、その耐食性を前述の試験法にて評価した。銅管は外径 6.35 mm、肉厚 0.24 mm の内面溝付管とし、P 添加濃度は従来材である 0(C1020)、0.027(C1220)および 0.22、0.24、0.29 mass%(DANT[®])とした。

試験期間と最大腐食深さの関係を図 3 に示す⁽³⁾。リン添加濃度が 0.2 mass% 以上(DANT[®])では、80 日経過後も腐食の進行が非常に緩慢であり、腐食深さは最大でも 150 μm 未満に抑制されていた。一方、従来材である C1220 および C1020 では、わずか 20 日以内に肉厚を貫通する腐食が生じた。このことから、DANT[®]では蟻の巣状腐食による銅管の肉厚貫通が効果的に抑制されることが確認できた。図 4 に試験 80 日後の断面観察結果を示す⁽³⁾。DANT[®]では腐食形態が蟻の巣状とはならず、比較的浅い半球状を呈していたが、従来材である C1220 や C1020 はいずれも肉厚内部で複雑に入

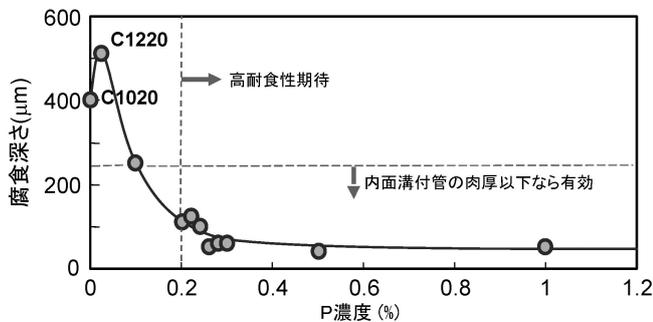


図 2 0.1 mass% 酢酸雰囲気暴露 20 日後のリン添加濃度と腐食深さの関係⁽³⁾。

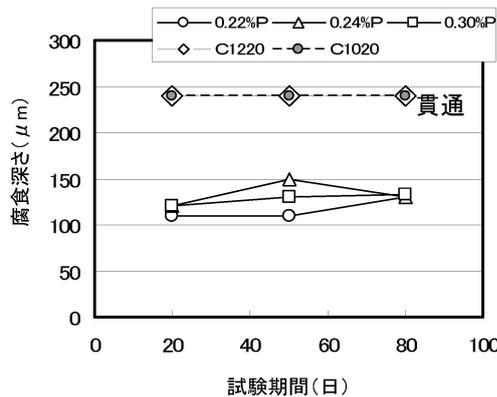


図 3 試作した各種内面溝付管の、0.1 mass% 酢酸雰囲気暴露後の腐食深さと試験期間の関係⁽³⁾。

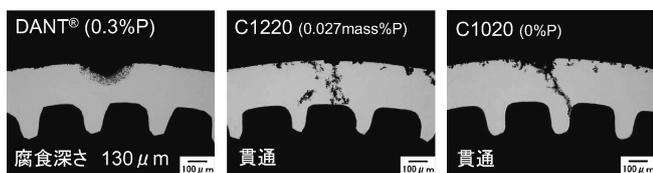


図 4 0.1 mass% 酢酸雰囲気暴露 80 日後の溝付管の断面観察結果⁽³⁾。

り組んだ、典型的な蟻の巣状腐食が生じていた。

3. 耐蟻の巣状腐食性発現メカニズムの検討

銅中のリンは腐食孔中でリン酸イオンとして溶出し、蟻の巣状腐食挙動に影響を与えることが示唆されている⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。また酢酸水溶液に浸漬したリンを多く含む銅合金から、実際にリン酸イオンが溶出することが、イオンクロマトグラフィーにより確認され⁽³⁾、さらに酢酸雰囲気中に暴露した DANT[®]の断面を電子線マイクロアナライザ(EPMA)により分析したところ、一般部には見られないリンの濃化が腐食部内において観察された⁽⁶⁾。このことから、DANT[®]の腐食部では、銅中のリンがリン酸イオンとして比較的多量に溶出し、腐食形態が蟻の巣状から浅い半球状に変化したものと考えられた。

環境中のリン酸イオンが蟻の巣状腐食に与える影響を検討するため、次のような実験を行った。蟻の巣状腐食は前述の気相暴露試験以外にも、液相中への浸漬によっても再現できることが報告されている⁽⁷⁾。そこで、酢酸にリン酸を添加した水溶液中に無酸素銅の板材を浸漬させ、腐食挙動を観察した。溶液は酢酸 0.01 mass% にリン酸を 0 (添加なし) および 0.002 mass% 添加したものとし、リン酸ありの溶液は NaOH を用いてリン酸添加なしの pH (pH3.28) に調整してから用いた。供試材を溶液中に浸漬し、室温にて 30 日間静置した。試験後は外観観察を行うとともに、先述の方法に従って染色浸透探傷検査および断面観察を実施した。

浸漬試験結果を図 5 に示す⁽⁶⁾。リン酸イオンを含まない酢酸水溶液中(図 5(a))では、亜酸化銅とみられる沈殿皮膜の生成により銅板表面が暗褐色に変化し、酸洗後の染色浸透探傷検査で染色反応が確認された。さらに指示部を断面観察した結果、蟻の巣状腐食の発生が確認された。これは、表面に生成した沈殿皮膜の微細な欠陥を起点として、局所的な腐食が発生し、蟻の巣状腐食に成長したためと考えられる。一方、リン酸イオンを添加した酢酸水溶液中では(図 5(b))、沈殿皮膜が生じず、銅板の変色が見られなかった。さらに染色浸透探傷検査によっても染色反応は確認されず、断面観察を行っても局部腐食の発生は認められなかった。このとき、リン酸添加水溶液中でも一定量の腐食減量が観察されたにも関わらず、局所的な侵食が見られなかったことから、腐食形態が全面腐食であったことが分かった。これは、環境中のリン酸イオンが、銅から溶出した銅イオンと優先的に結合する

	酢酸	リン酸	浸漬試験後外観	染色探傷試験後外観	断面
(a)	0.01 mass%	0 mass%	暗褐色に変色	染色反応あり	蟻の巣状腐食発生
(b)		0.002 mass%	変色なし	染色反応なし	蟻の巣状腐食なし

図 5 無酸素銅板の酢酸 + リン酸水溶液中への 30 日浸漬試験結果⁽⁶⁾。

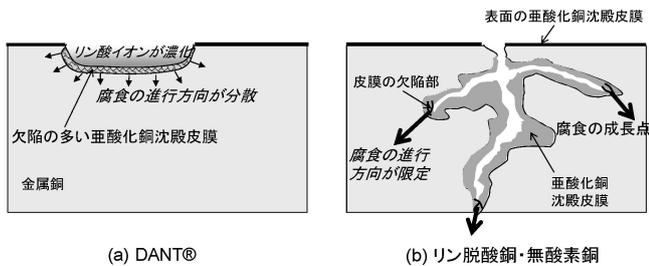


図6 蟻の巣状腐食の発生・成長メカニズムの模式図⁽⁶⁾。

ことにより沈殿皮膜の形成を阻害し、腐食の起点の局在化を防止したためであると考えられる。この浸漬試験は自由表面における結果であるが、蟻の巣状腐食内部には常に亜酸化銅の沈殿皮膜が見られること⁽¹⁾⁽⁶⁾、さらに前述のようにDANT®の腐食孔内部ではリン酸イオンの溶出が確認されている⁽³⁾ことから、図6の模式図⁽⁶⁾のように、腐食孔内においても同様のメカニズムを適用できると考えられる。すなわち、有機酸雰囲気中に置かれた銅表面では、亜酸化銅沈殿皮膜の欠陥部などから局所的な腐食が発生する。従来材では腐食の成長点が局在化しているために、肉厚方向への進行速度が非常に早く、腐食形態は蟻の巣状を示す。一方、DANT®では比較的多量のリン酸イオンが腐食部に濃化し、腐食部内の亜酸化銅沈殿皮膜の形成が抑制されることで、腐食部内部の沈殿皮膜は欠陥の多い状態となる。これによって腐食の成長点が分散されるため、腐食形態が浅い半球状となり、肉厚方向への進行速度が大きく抑制されると考えられる。

4. その他の材料特性

(1) 機械的性質

図7にDANT®および比較材の機械的性質を示す。DANT®ではリン濃度が高いため、リン脱酸銅や無酸素銅に比べてやや高い強度および同等の伸びを示す。したがって、高強度材として薄肉化などに資する一方で、従来材と同等の加工性が期待できる。実際にφ6.35 mm、肉厚0.23 mmの内面溝付管を用いたヘアピン曲げ試験(曲げピッチ22 mm)を行ったところ、DANT®はC1220と同等の加工性を示した。さらに、ろう付性についても調査し、C1220と同等であることを確認している。

(2) 耐応力腐食割れ性

合金中のリン濃度を0(C1020)、0.027(C1220)および0.23、0.32、0.38 mass% (DANT®)とした供試材を用い、応力腐食割れ性を調査した⁽⁸⁾。外径9.52 mm、肉厚0.4 mmの銅管を試作し、光輝焼鈍を行った後に、空調機器用熱交換を想定したヘアピン曲げ加工(曲げ半径13 mm)と拡管加工(拡管率10%)を施したものを供試材とした。試験はDIN50916規格に準拠して行い、NaOHでpH10に調整したNH₄Cl水溶液

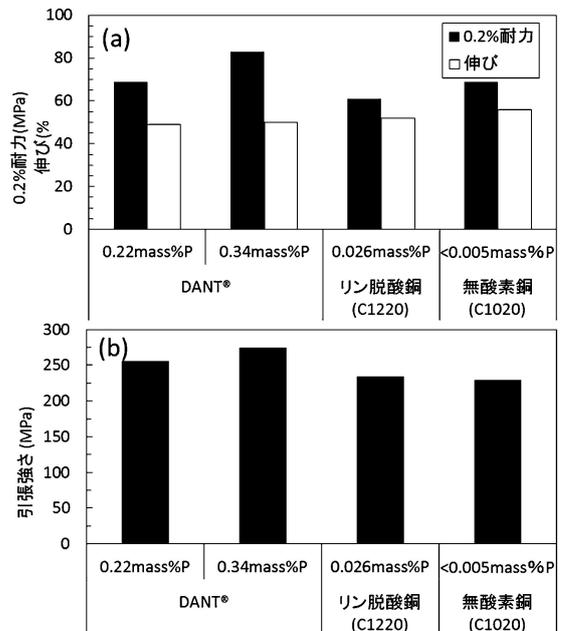


図7 DANT®(0.22, 0.34 mass%P)、リン脱酸銅および無酸素銅の(a)0.2%耐力、伸び、および(b)引張強さ。

雰囲気中に供試材を暴露し、30℃一定で最大168 hrまで保持した。試験後に供試材の外観観察および断面観察を行った結果、いずれの条件においても軽微な粒界腐食が見られたのみであり、応力腐食割れの発生は認められなかった。

5. 結 言

DANT®はCu-P系という単純な合金系でありながら、従来材と比べてはるかに高い耐蟻の巣状腐食性を示し、かつ従来材と同等の加工性を持つ材料である。主に空調用配管への適用が期待されており、すでに量産を開始している。また本開発技術で特許第5775238号、商標第5897179号を取得しており、さらに関連特許を国内外に多数出願中である。

文 献

- (1) 能登谷武紀, 河野浩三: 伸銅技術研究会誌, **37**(1998), 27-33.
- (2) 宮一普: 材料と環境, **61**(2012), 438-442.
- (3) 河野浩三, 鈴木忍, 金森康二, 玉川博一, 京良彦, 大谷良行: 銅と銅合金, **55**(2016), 140-145.
- (4) 伊藤真一, 細木哲郎, 渡辺雅人, 土屋昭則: 銅と銅合金, **55**(2016), 130-134.
- (5) 世利修美, 一宮洋風, 境昌宏: 銅と銅合金, **53**(2014), 128-133.
- (6) 京良彦, 大谷良行, 金森康二, 河野浩三, 熊谷正樹: 銅と銅合金, **56**(2017), 166-172.
- (7) 境昌宏, 亀田勇輔, 世利修美: 銅と銅合金, **51**(2012), 196-200.
- (8) 玉川博一, 金森康二, 河野浩三, 京良彦, 大谷良行: 第64回材料と環境討論会予稿集, (2017), C-102.