

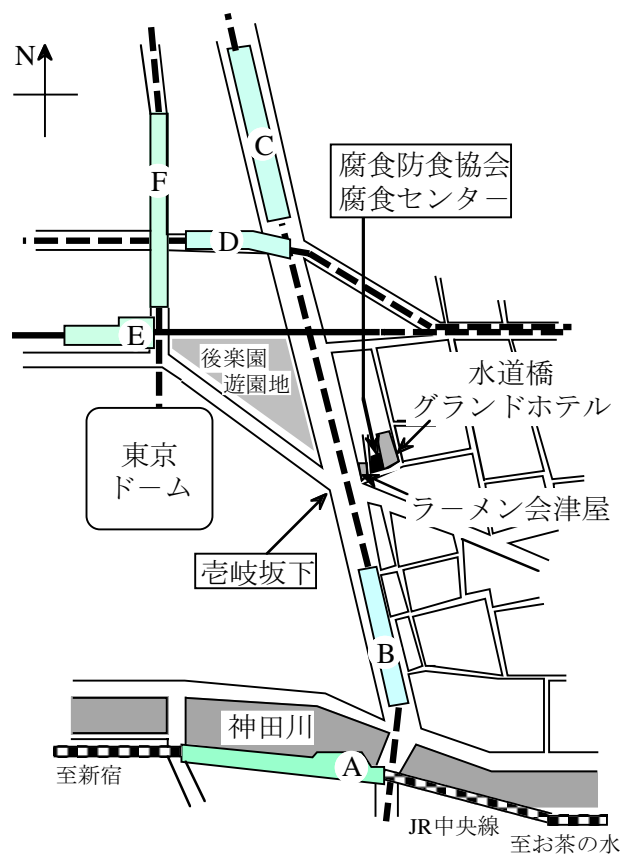
腐食センターニュース

腐食センター移転のお知らせ

腐食防食協会の移転に伴い、腐食センターも下記に移転いたし、8月23日より新しい事務所で活動しています。

〒113-0033
東京都文京区本郷 1-33-3
(東京プロダクツビル 2F)
電話： 03-3815-1302
Fax： 03-3815-1303
email： jim@corrosion-center.jp

新事務所は東京ドーム、後樂園遊園地に近接していて、JR「水道橋」駅から徒歩7分、都営地下鉄三田線「水道橋」駅から徒歩3分、都営地下鉄三田線／大江戸線「春日」駅から徒歩5分、営団地下鉄丸ノ内線／南北線「後樂園」駅から徒歩5分と、交通の便に恵まれています。



- A: JR「水道橋」, B: 都営三田線「水道橋」,
- C: 都営三田線「春日」, D: 都営大江戸線「春日」
- E: 営団丸ノ内線「後樂園」, F: 営団南北線「後樂園」

[講座]

銅管の孔食

山田 豊

住友軽金属工業株式会社 研究開発センター

1. はじめに

給水・給湯用配管や空調用伝熱管等として用いられる銅管は、一般に通水とともに亜酸化銅、酸化銅、塩基性炭酸銅やオルト珪酸銅等の安定な皮膜が形成され、その大部分は何等問題なく使用されている。しかし、その使用環境によっては孔食（ピンホール）による漏水問題などを経験することがある。

ここではわが国で経験する銅管の孔食の特徴、発生要因および対策について、述べることにする。

2. 孔食の分類

わが国で経験する銅管の孔食分類とその発生要因をまとめると表Ⅰの通りである。

表Ⅰ 日本で経験する銅管の孔食分類と発生要因

分類	孔 食			
	Ⅰ型孔食 (Ⅰ'型孔食) (Ⅰ''型孔食)		Ⅱ型孔食 (Ⅱ型孔食) (マウンドレス型孔食)	
流体	地下水	蓄熱槽水	上 水	
配管系	一過式配管	開放型蓄熱槽式	強制循環式 給湯配管	一過式 給水・給湯配管
要因	遊離炭酸 15 ppm 以上	(a) 防錆剤添加有： ホスホン酸系防錆剤	$\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^- > 1$ 高 R-Cl, 低流速	高 SiO ₂ (20 ppm 以上) $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^- > 0.5$
環境		(b) 防錆剤添加無： 水中微粒子 (炭素鋼鋼管, 亜鉛めっき 鋼管の腐食生成物)		
材料	軟質銅管：カーボン皮膜（防錆剤添加有ではカーボン皮膜の有無に無関係）		特になし (軟質・硬質銅管無関係)	

孔食を大きく分類するとⅠ型孔食とⅡ型孔食に分類されるが、この孔食の分類は欧州での経験等に基づくものである¹⁾⁴⁾。わが国で経験される孔食は欧州の定説と異なる使用環境等で発生したり、また、近年新たに確認された孔食もある。この2種類のⅠ型孔食とⅡ型孔食を日本の使用環境等を考慮し、Ⅰ型孔食では地下水使用下での孔食をⅠ'型孔食と蓄熱槽水使用下での孔食をⅠ''型孔食、Ⅱ型では従来から強制循環式配管で経験する孔食をⅡ型孔食、最近の一過式配管給水・給湯配管で経験するようになった孔食をマウンドレス型孔食として分類した。

3. 孔食の特徴・発生要因と対策

3.1 Ⅰ'型孔食

地下水を扱う給水用銅管あるいは使用時以外は水温が下がる一過式の給湯用銅管に欧米で言われているⅠ型孔食に類似した腐食が経験されるようになった⁵⁾。一例を図1に示す。特徴は孔食部の上に塩基性炭酸銅 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ の緑色の盛り上がりを生成し、孔食内部に軟らかい亜酸化銅 $[\text{Cu}_2\text{O}]$ 及び塩化第一銅 $[\text{CuCl}]$ を含み、また孔食の間口が広いことである。この孔食は地下水中の遊離炭酸(CO_2)と軟質銅管内表面に生成した炭素質皮膜(カーボン皮膜)との相乗作用によって発生することが明らかにされた⁶⁾。図2⁶⁾に示すようにⅠ'型孔食発生有無と地下水のpHおよび遊離炭酸の関係において、Ⅰ'型孔食は水のpHによらず、15 ppm以上の遊離炭酸で発生し易い。そして、その時の銅管のカーボン皮膜が残留C量で 5 mg m^{-2} 以上の時に発生するとされている。これら実験結果から、孔食対策として散水等による受水槽への貯水により遊離炭酸濃度を15 ppm未満に低減し、銅管の残留C量で 5 mg m^{-2} 以下とすることが提案されている。なお、大気中の CO_2 が溶け込めるのは0.5 ppm程度であろう。

3.2 Ⅰ''型孔食

開放系蓄熱槽式システムで使用される空調用銅管に生じた腐食のほとんどは、冷温水を銅管内に循環させるエアハンドリングユニットやファンコイルユニット用銅管内面に生じる孔食である。孔食が生じている冷温水には

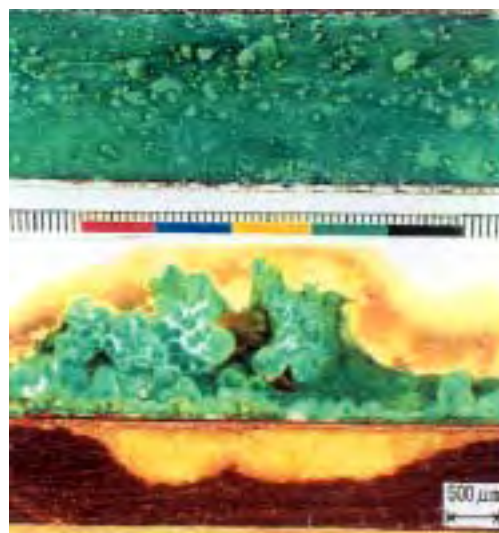


図1 Ⅰ'型孔食の内面状況と孔食部の断面状況

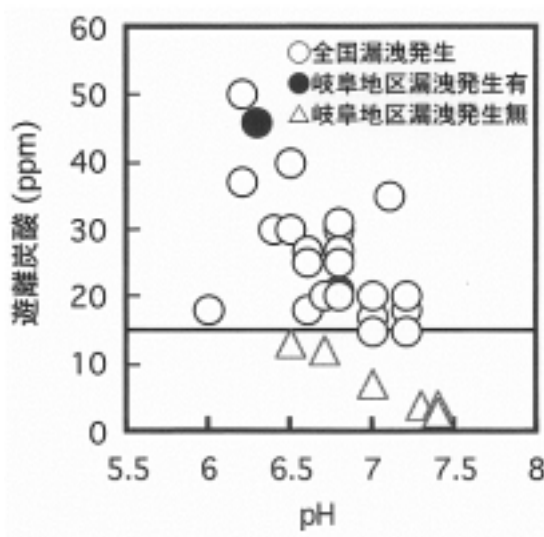


図2 Ⅰ'型孔食発生有無と地下水のpHおよび遊離炭酸との関係

亜鉛めっき鋼管等鉄系材料の防食用の防錆剤が添加された場合と無添加の場合がある。防錆剤添加有ではI'-A型、防錆剤無添加ではI'-B型とし、事例調査のまとめを表IIに示した。

表II I'型孔食の鉄系防錆剤添加有無の特徴の違い

	水質/水処理	主配管	空調機銅管 調質	スケール皮膜
添加有 (I'-A型)	pH7~8 PO ₄ ³⁻ 検出 重合リン酸系等防錆剤添加	亜鉛めっき鋼管 (水中微粒子 発生源)	軟質銅管 (O材)*	Zn ₃ (PO ₄) ₂ P, Zn, Ca
無添加 (I'-B型)	pH8~9 Mアルカリ度: 100前後~数100ppm 蒸発残留物多			Cu ₂ CO ₃ (OH) 2 Cu ₂ O 稀に Cu ₄ SO ₄ (OH) 6

3.2.1 I'-A型孔食(防錆剤添加有)

この孔食は管内面スケールが斑点状に形成されている箇所においてその下部に孔食がみられ、緑青色のカサブタ部分は非晶質の場合が多いことが特徴である。X-線回折によれば、まれにりん酸亜鉛、塩基性炭酸銅あるいは塩基性硫酸銅が検出されることがある。内部のスケールは非晶質であるが、EDX分析によりP, Zn, Caが、特にPが明瞭に検出される。食孔は間口の広い形態である。一例を図3に示す。

腐食事例において、添加された防錆剤に関する詳細(化学物質名、投入・管理基準等)は不明であるが、配管に使用される鋼管の防食のためにホスホン酸(例えば、アミノトリメチレンホスホン酸(ATMP)と硫酸亜鉛(ZnSO₄)が、銅管の防食を目的としてベンゾトリアゾール(BTA)が複合添加されている場合が多い。ホスホン酸系防錆剤を使用した実績は充分多く、環境によっては孔食が抑制されることも推測される。したがって、孔食の発生は防錆剤単独の影響によるのではなく、その添加条件と水質との関係で生じるものと考えられる。

ホスホン酸系防食剤が添加された冷却水における銅の孔食におよぼす添加条件や水質の影響

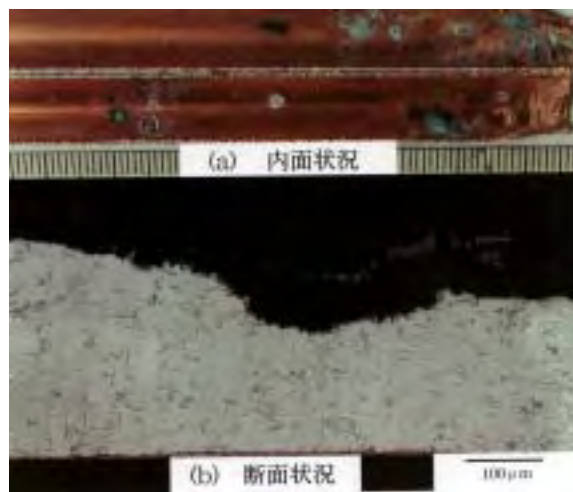


図3 I'-A型孔食の内面状況と孔食部の断面状況

について詳細な研究がなされている⁷⁾⁻¹⁰⁾。すなわち、ATMP、 $ZnSO_4$ 、BTA の三者共存下でのみ孔食が生じること、 SO_4^{2-} の増量とともに、また低 pH ほど発生傾向が増大することが報告されている^{7),9)}。更に、低 pH でも、Ca 硬度の増大により孔食が抑制されることが明らかにされている¹⁰⁾。

したがって、実機での水処理に際しては、運転開始時に鉄系材料の防錆を考慮してホスホン酸と硫酸亜鉛の添加に留め、pH の上昇が認められた時点から BTA を添加するというように、添加方法を最適化する。なお、ホスホン酸系防錆剤を使用した場合においては、BTA の添加が逆に好ましくないとの考えも示されており⁷⁾、今後、銅管の防食を対象とした BTA の添加については、その必要性を再検討する必要がある。

3.2.2 I'-B 型孔食（防錆剤無添加）

鉄系材料用の防錆剤が添加されない環境下で孔食が経験されることがある。その特徴は地下水で生じる孔食と類似し、孔食部の上に塩基性炭酸銅 $[Cu_2(OH)_2CO_3]$ 、まれに塩基性硫酸銅 $[Cu_4SO_4(OH)_6]$ からなる緑色の盛り上がりを生成し、孔食内部に柔らかい亜酸化銅 $[Cu_2O]$ を含む。そして、銅管内表面には鉄系の腐食生成物と推定される黄土色のスケールが堆積していることが多い。一例を図 4 にしめす。蓄熱槽水の水質は、補給水となる上水と比較すると pH が 8 ~ 9 と高く、M アルカリ度（酸消費量 (pH 4.8)）も 100 前後から数 100 ppm と高い。また蒸発残留物が多い傾向にあり、水中には鉄系の腐食生成物と推定される微粒子（以後、水中微粒子と記す）が含まれている。

最近、孔食発生に及ぼす銅管内表面の残留 C 量（カーボン皮膜）と水中微粒子の影響について研究報告がなされた¹¹⁾。図 5¹¹⁾に示す結果が得られ、銅管内表面の残留 C 量が少ないほど孔食の進行が遅く、水中微粒子をフィルターで除去すると孔食が大幅に抑制されることが明らかにされた。このような孔食に関し、水中の微生物が関与しているとの指摘¹²⁾もあるが、因果関係は十分に明らかにされていない。

3.3 II 型孔食

わが国で従来から経験されてきた腐食で、強

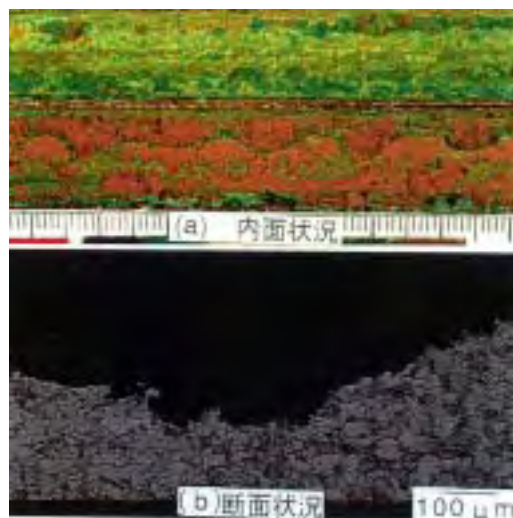


図 4 I'-B 型孔食の内面状況と断面状況

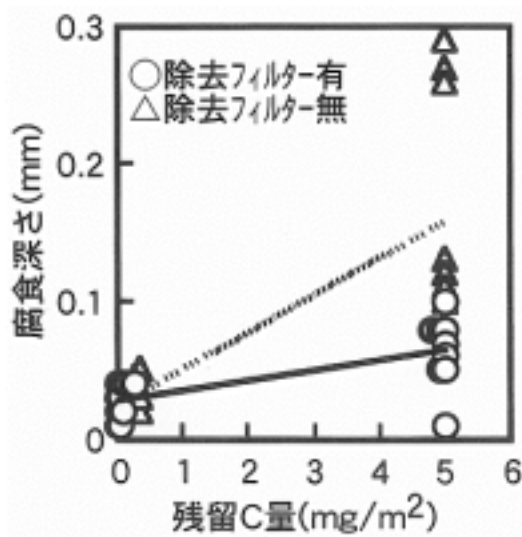


図 5 孔食深さにおよぼす残留 C 量と水中微粒子の影響

制循環式給湯用銅管に生じやすい。孔食部の上に塩基性硫酸銅 $[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6]$ の盛り上がり形成し、食孔内部に亜酸化銅および塩化銅が詰まっており、I型孔食に比べて間口が狭いのが特徴である。一例を図6に示す。この孔食は、図7¹³⁾に示すように、 HCO_3^- に対し SO_4^{2-} が多い水の中で発生しやすく、管内流速が低流速ほど進行しやすい。II型孔食発生

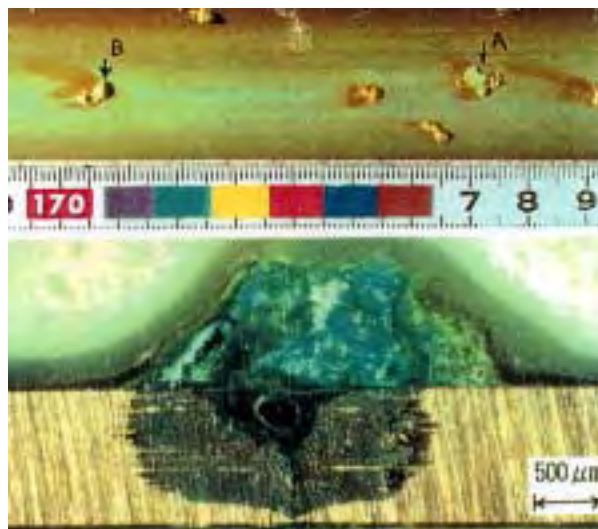


図6 II型孔食の内面状況と断面状況

臨界電位は150 mV vs. SCEとされ¹⁴⁾、残留塩素が銅管の電位を貴にして臨界電位を越えさせることが報告されている¹⁵⁾。そして $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 比(マトソン比)と残留塩素の複合効果について検討がなされ、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 比が高く、残留塩素が高いと孔食が発生しやすいことが実験により確認されている¹³⁾。以上のような水質上の特徴($\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 比、残留塩素濃度)、および電位の上昇と孔食発生の関係は、実際のシステムにおいても確認されている¹⁶⁾。対策は、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等のアルカリの添加、あるいはフィチン酸の添加により孔食を抑制すること、管内流速を遅くしないことなどである¹⁷⁾。

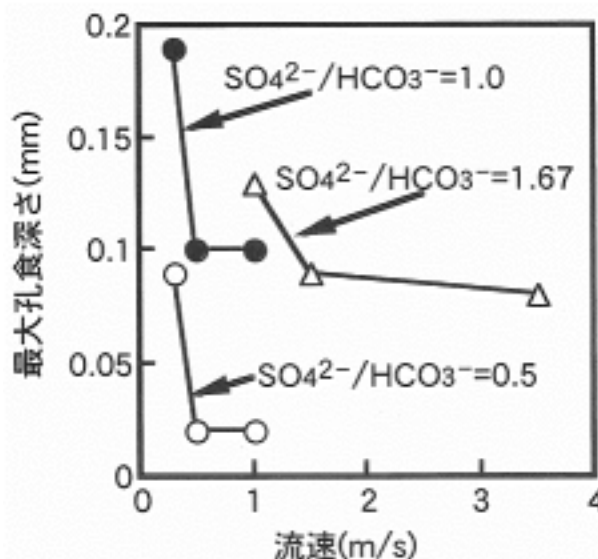


図7 孔食深さにおよぼすマトソン比および流速の影響

3.4 マウンドレス型孔食

近年、集合住宅あるいは戸建住宅の一過式給水・給湯用銅管でマウンドレス型孔食による漏水事故を全国で多く経験するようになってきている。この孔食はその名

の通り、II型孔食のような顕著な腐食生成物の盛り上がり、塩基性硫酸銅 $[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6]$ あるいは塩基性炭酸銅 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ のマウンドがほとんど見られない。そして、孔食部を除く表面は、II型孔食では亜酸化銅 $[\text{Cu}_2\text{O}]$ 、酸化銅 $[\text{CuO}]$ 、オルトケイ酸銅 $[\text{CuSiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ などの皮膜が生成するのに対し、マウンドレス型孔食では水ガラス状の非晶質スケールと亜酸化銅が生成している^{18),19)}。また、水ガラス状の非晶質スケールからはSiが検出される。一例を図8に示す。山田らが既に報告した本孔食に関する水質の特徴¹⁸⁾に、最近全国で経験した事例を新たに追記し、図9に示した。従来の報告では、 SiO_2 濃度が20 ppm以上、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 比²⁰⁾が大きい場合に発生し易いとされていた¹⁹⁾。しかし、最近の全国の実例の追加により、

マトソン比が 0.5 と小さくても、 SiO_2 濃度が高濃度の場合にはマウンドレス型孔食が発生することが分かった。また、マウンドレス型孔食の発生する水を強制循環式給湯用銅管に通水すると、II 型孔食となることも福島県や北海道の事例で最近分かってきたが、その理由については今後の検討課題である。

最近、同一水系で給湯配管に使用されて孔食が発生していた銅管とその発生が見られなかった銅管の比較調査結果において、孔食発生と給水配管種との関係で報告がされている^{20),21)}。給水配管に鋼管を使用した場合、赤水発生（鉄錆）により孔食が抑制されるとしている。なお、孔食が発生した銅管では、給水配管に塩ビライニング鋼管が使用されていた。また、マウンドレス型孔食の発生頻度は特に新興住宅街に多く、近年、給水配管に塩ビライニング鋼管等の錆の発生し難い配管材が使用されだしたことも関係しているとも言われている^{20),21)}。

発生原因については水中の SiO_2 と 2 価の金属イオンとの反応特性も関係しているようであるが、詳細なメカニズムの検討や防食に関し、現在、産、学、官共同で研究が進められている²²⁾。

4. おわりに

我が国で経験する銅管の孔食に関し、その特徴、使用環境などを考慮し孔食分類をおこない解説した。同時に、その対策や今後の課題などについても触れた。銅に限らず、金属管そのものが有している特性は使用環境、設備あるいは加工によって変化するものである。従って、防食のためには材料面での対策とともに、使用方法を適正にすることも重要である。今後とも、ユーザー各位が銅管の特性を良く理解し、正しく使って頂くことを願ってやまない。

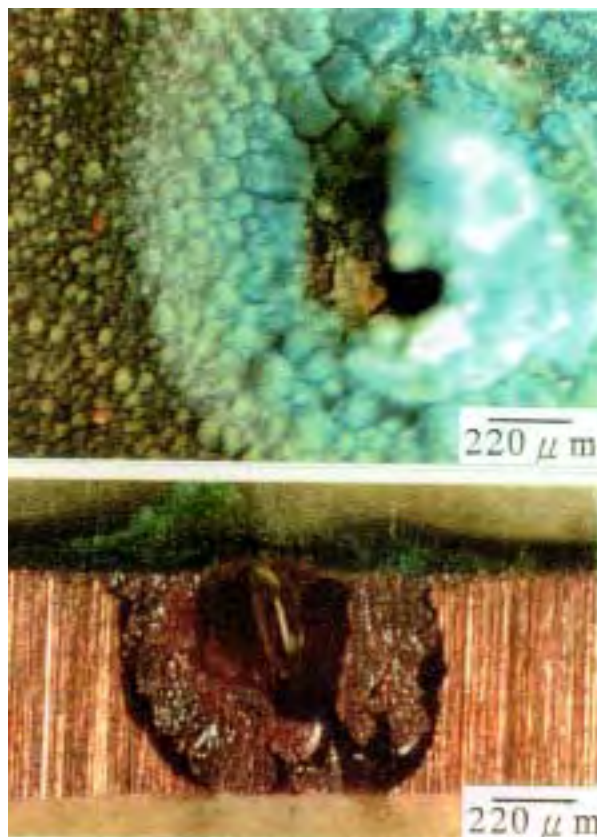


図 8 マウンドレス型孔食の内面状況と孔食部の断面状況

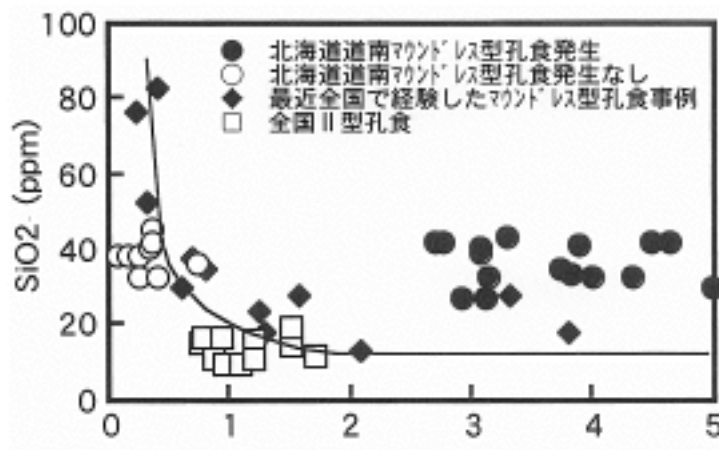


図 9 マウンドレス型孔食発生水質

引用文献

- 1) H.S. Campbell: BNF Miscellaneous Publication, No.574 (1972).
- 2) V. F.Lucey: BNF Research Report, No.A1838 (1972).
- 3) J. Cornwell, G. Wildsmith, P.T.Gilbert: "Galvanic and Pitting Corrosion," ASTM STP-576, p. 155 (1972).
- 4) E. Mattsson: *Br. Corrs. J.*, **3**, 246 (1968).
- 5) 浜元隆夫, 渥美哲郎, 河野浩三: 伸銅技術研究会誌, **29**, 101 (1990).
- 6) 山田 豊, 河野浩三, 鈴木 忍, 渥美哲郎: 材料と環境, **48**, 647 (1999).
- 7) 山田 豊, 世利修美, 田頭孝介, 永田公二: 材料と環境, **42**, 558 (1993).
- 8) 山田 豊, 世利修美, 田頭孝介, 永田公二: 表面技術, **44**, 753 (1993).
- 9) 山田 豊, 世利修美, 田頭孝介, 永田公二: 表面技術, **44**, 172 (1993).
- 10) 山田 豊, 世利修美, 田頭孝介, 永田公二: 表面技術, **44**, 353 (1993).
- 11) 山田 豊, 森 明久, 畑中隆一, 渥美哲郎, 中尾信之: 材料と環境, **47**, 723 (1998).
- 12) 例えば, 菊池靖志, 塔本健次, 金丸 剛, 坂根 健: 材料と環境, **47**, 468 (1998).
- 13) 浜元隆夫, 熊谷正樹, 河野浩三, 山内重徳: 伸銅技術研究会誌, **28**, 16 (1987).
- 14) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄, 久松敬弘, 石川百合子: 防食技術, **30**, 113 (1981).
- 15) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄, 久松敬弘: 防食技術, **30**, 161 (1981).
- 16) 笠原晃明, 小向 茂: 防食技術, **36**, 492 (1987).
- 17) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄: 防食技術, **34**, 10 (1985).
- 18) 荒川昌伸, 鈴木弘明, 山田 豊, 谷 正一, 世利修美: 北海道応用地学合同研究会論文集, No. 7, p. 95 (1996).
- 19) 山田 豊, 渥美哲郎: 材料と環境, **46**, 134 (1997).
- 20) 山田 豊, 境 昌宏, 世利修美: 第 51 回全国水道研究発表会講演集, 日本水道協会, p. 426 (2000).
- 21) 室蘭工業大学地域共同研究開発センター: 第 2 回技術開発講演会資料, p. 17 (1999).
- 22) 例えば, 北海道建設新聞, 4 月 25 日掲載 (2000).

もくじ	No.023 2002年9月1日
腐食センター移転のお知らせ 1	編集者 明石正恒
[講座] 銅管の孔食 2	発行者 (社)腐食防食協会腐食センター 〒113-0033 東京都文京区本郷 1-33-3 (東京プロダクツビル 2F)
	電話: 03-3815-1302
	Fax: 03-3815-1303
	email: jim@corrosion-center.jp
	ホームページ: http://www.corrosion-center.jp/