

平成 21 年 6 月 9 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760500
 研究課題名(和文) 水中のシリカを利用した建築用および空調用銅管の新しい防食法の提案
 研究課題名(英文) Proposal for new corrosion protection of copper tubes for building and air-conditioning systems using silica in water
 研究代表者
 境 昌宏 (SAKAI MASAHIRO)
 室蘭工業大学・工学部・講師
 研究者番号：20301963

研究成果の概要：河川水や地下水などの淡水中にはシリカが数 ppm から数十 ppm 含まれている。水中のシリカが鉄やアルミニウムなどの微量金属イオンと結びつきやすい性質があることを利用し、シリカと微量金属イオンとが結びついた皮膜を銅管上に人為的に生成させ、防食皮膜として利用するための基礎的データの収集を行った。シリカとアルミニウムとが結びついた皮膜が銅管上に生成した場合、銅管上に発生する孔食の数と深さが軽減される結果を得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,200,000	0	2,200,000
2008 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	360,000	3,760,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：腐食防食，銅管，電気化学，水質

1. 研究開始当初の背景

(1) 現在、給湯用や熱交換器等の空調設備用に熱伝導性の良い銅管が用いられている。今後、省エネルギーの観点から、夜間の余剰電力を利用する蓄熱式空調システムや、地熱を利用した冷暖房システムが普及していくものと思われるが、その際、建築用・空調用配管としての銅管の利用がますます増加することが予想される。通常、銅管はその表面に酸化皮膜を形成することで優れた耐食性を示す。ところが、使用する環境によってはまれに腐食、特に孔食が発生し漏洩事故を起こす場合があり、このことが建築用・空調用配管として銅管を用いる際の大きな障害とな

っている。我が国における銅管の漏洩事故の主要因は孔食および潰食であり、そのうち孔食は約 31% を占める。この状況は諸外国でも同様で、アメリカでは漏洩事故の 58% が、ドイツでは 85% が孔食によるものとの報告があり、銅に発生する孔食の問題は世界共通でクリアすべき課題の一つと考えられている。銅の孔食は 1950 年代から盛んに研究が行われてきたものの、接する水が変われば腐食状況が異なるため、根本的な解決策が見出されるまでには至っていない。このため、漏洩事故が発生した際には、補修・交換を行いながら使用しているのが現状である。特に我が国では、硬水や地下水で発生する I 型、軟水で

発生するⅡ型と呼ばれる従来型の孔食に加え、マウンドレス型と呼ばれる新しい孔食も発見されている。研究代表者は、この新しいタイプであるマウンドレス型孔食について、その発生メカニズムの解明のため、フィールド、ラボ試験の両面から研究を行ってきた。フィールド試験の結果、同じ浄水場系列の水道水を用いているのにも関わらず、銅管に孔食が発生する場合と発生しない場合とがあることに気付いた。その原因を調べたところ、水中のシリカ成分と、微量に存在する鉄イオンあるいはアルミニウムイオンとが結び付いたスケールが銅管表面に沈着した場合に孔食が生じないことが分かった。そこで、この例のような水中に初めから存在するシリカと他の金属イオンが結び付いたスケール（以下、メタルシリカスケールと呼ぶ）が、銅管腐食に対する優れた「只（無料）の」インヒビター（防錆剤）として作用するのではないかと考え、銅管の新しい防食法を提案するに至った。

(2) 銅管の防食法としては、ベンゾトリアゾール等の人工のインヒビターに関する研究が多く、水中成分をそのままインヒビターとして利用するという防食法についてはほとんど研究がなされていない。特にシリカについては、水中に必ず含まれる成分であるにも関わらず、銅管腐食に対する影響はほとんど分かっておらず、シリカと銅管腐食との関連性について、正確かつ詳細なデータを蓄積する意味においても本研究は重要であると考えた。

2. 研究の目的

1で述べたような背景をふまえ、本研究では、元来水中に溶けているシリカを利用した銅管の防食法を開発することを目的とする。そのために、まず銅に対するシリカの影響についてラボ試験、フィールド試験の両面から調べる。ラボ試験において、分極曲線、定電位保持試験等の電気化学的試験を行い、シリカ単体、あるいはシリカと他の水中溶解成分が銅管に及ぼす影響についての知見を得る。一方、フィールド試験は、実際に銅管孔食が多発する地区に銅配管を設置して実施する。既設管や新たに施工する配管に対しても、容易かつ低コストで適用できる防食法として現在考えているのは、銅配管の前に鉄管や亜鉛メッキ鋼管等、水との接触によりイオンを供給する配管（以下、イオン供給配管と呼ぶ）を挿入する方法である。この方法は、孔食が多発する地区の水系において、メタルシリカスケールが銅管に沈着した場合には孔食が生じないという事例を応用したものである。この防食法の有効性について、実際にイオン供給配管を挿入したフィールド銅配管とイオン供給配管無しの銅配管とを設置し、定期

的に抜管後、管内面調査を行うことで比較検証する。現在の配管防食技術は、(1)管内面自体の加工（塩ビのライニングを施すなど）、(2)管内流体に薬品（インヒビター）を添加する、などの方法が主にとられているが、いずれも環境への負荷が大きい。今回の研究では、河川水や井戸水にもともと存在する水中成分であるシリカを有効かつ最大限に防食技術に活用し、環境への負荷が極力少ない配管防食技術の開発を目的とする。

3. 研究の方法

(1) 電気化学的測定によるシリカ溶解人工淡水中での銅管の皮膜生成挙動

まず、シリカが銅に及ぼす影響について基本的な知見を得るため電気化学的測定を実施した。水中のシリカ、および各種アニオンが銅の皮膜生成に及ぼす影響を調べるため、シリカや各種アニオンが溶解した人工淡水中に銅管を浸漬し、生成した銅皮膜の定性・定量的な評価を電気化学的測定（カソード還元法）により実施した。

(2) 水中のシリカおよび各種アニオンと微量金属イオンとの反応

水中のシリカおよび各種アニオンと微量金属イオンとの反応性を調べるため、シリカ、硫酸、塩化物、重炭酸イオンを溶解させた試験水を用意し、そこへ鉄イオンやアルミニウムイオンを微量添加し、シリカおよび各種アニオン濃度の経時変化を比色法を用いて測定した。

(3) シリカと微量金属とが共存する環境下での銅管長期浸漬試験

目的で述べたシリカと微量金属イオンとが結びついたメタルシリカスケールのラボでの再現を試みるため、シリカと微量金属イオンとが共存する試験水下で銅管の長期浸漬試験を実施した。半割にした銅管を一定量の試験水中に浸漬するビーカー試験と、銅管内に試験水を注入・静置して行う pipe-rig 試験を実施した。1年間の長期浸漬試験を行い、銅管を試験水から引き上げた後、光学顕微鏡を用いて孔食発生の有無を調べた。孔食深さをデジタルマイクロスコープにて測定し、微量金属イオンの有無により、孔食発生状況に違いが出来るかを調べた。

4. 研究成果

(1) シリカ溶解人工淡水中での銅管の皮膜生成挙動

Fig. 1, 2 に濃度 50ppm, 100ppm のシリカ、あるいはアニオン 1 種類のみを含む試験水中に浸漬した銅管のカソード還元曲線をそれぞれ示す。いずれの曲線においても、 $-0.7 \sim -0.8V$ 付近の電位を一定に推移する領域（プラトー）が現れ、 $-1.0 \sim -1.2V$ 付近に水素発生電位が現れた。 $-0.7 \sim -0.8V$ のプラト

一長さは表面に生成した皮膜厚さに比例することが知られている。Fig.1 より、濃度 50ppm の場合のプラトー長さは、硫酸≒塩化物>シリカ>重炭酸の順であった。Fig.2 より、濃度が 100ppm の場合のプラトー長さは、塩化物>硫酸>シリカ>重炭酸の順となった。Fig.1 と 2 との比較より、塩化物イオン濃度が 50 から 100ppm になると、プラトー長さ約 3000 秒から 9000 秒へと急増していることが分かる。このことより、塩化物イオンは初期皮膜生成に対して促進効果を持つことが分かった。シリカ、硫酸、重炭酸イオンについては、50ppm と 100ppm との濃度の違いによる皮膜厚さへの影響は顕著ではなかった。

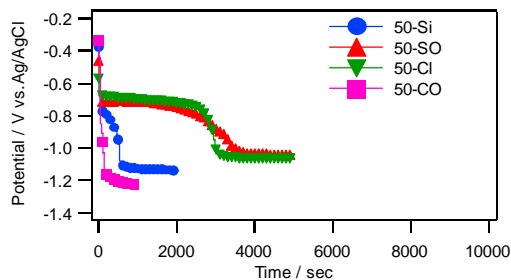


Fig.1 50ppm のシリカ、硫酸、塩化物、重炭酸イオンを含む人工淡水中に 3 日間浸漬して皮膜を生成した銅管のカソード還元曲線

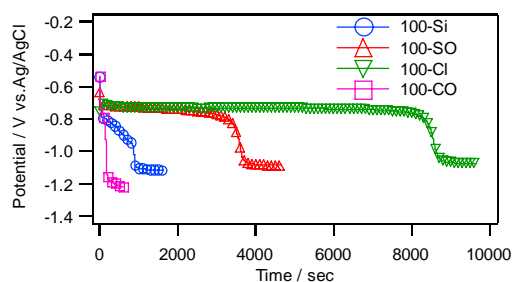


Fig.2 100ppm のシリカ、硫酸、塩化物、重炭酸イオンを含む人工淡水中に 3 日間浸漬して皮膜を生成した銅管のカソード還元曲線

(2) 水中のシリカおよび各種アニオンと微量金属イオンとの反応

シリカおよび各種アニオンを含む試験水中に微量金属が存在した場合の金属イオンとシリカおよび各種アニオンとの反応を調べるために、シリカおよび各種アニオンを服務し懸垂に微量金属イオンを加え、その濃度の経時変化を調べた。Fig.3 に、シリカ、硫酸、塩化物、重炭酸イオンを溶解させた試験水中における Fe イオン濃度の経時変化を示す。ただし、初期 Fe イオン濃度の値 (4.5ppm) を横軸 10^{-1} min の箇所にプロットした。Fig.3 より、試験水が硫酸イオンの場合、2 日後に Fe イオン濃度が 2.19ppm まで減少し、4 週間

後には 0.82ppm となった。重炭酸イオンの場合、Fe イオン添加 1 分後には 3.40ppm まで減少し、4 週間後には 0.29ppm となった。その他の試験水では初期濃度からの変化は見られなかった。

同様の実験を微量のアルミニウム、銅イオンを用いて行った。各金属イオンの最終濃度を初期濃度で割り、添加した金属イオンの減少割合を求めた。その結果を Fig.4 に示す。Fe イオンについては SO_4^{2-} 、 HCO_3^- の試験水中で濃度が減少し、それぞれ 0.18、0.06 まで低下した。Al イオンについては HCO_3^- の試験水で濃度が 0.13 まで低下した。Cu イオンについても HCO_3^- の試験水でのみ明らかに濃度が減少し、初期濃度に対して 0.53 まで低下した。その他の試験水ではほとんど変化が見られなかった。Fe、Al イオンいずれの場合も、 HCO_3^- の試験水で濃度が減少したのは、 HCO_3^- と上記イオンとが結び付き、Fe、Al を含む化合物として沈殿したためと考えられる。

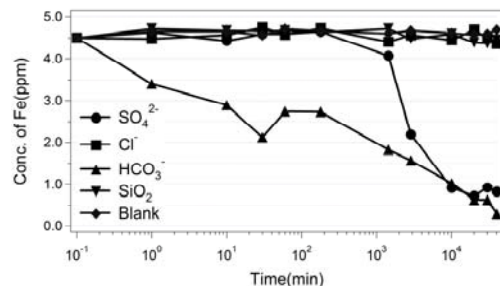


Fig.3 シリカ、硫酸、塩化物、重炭酸イオンを含む試験水中での鉄イオン濃度経時変化 (Blank はイオン交換水)

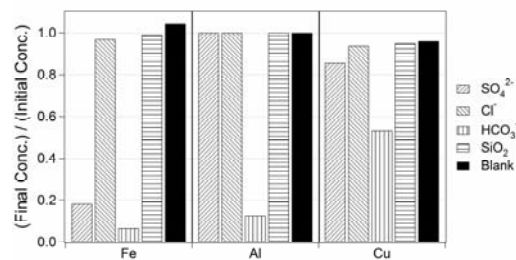


Fig.4 シリカ、硫酸、塩化物、重炭酸イオンを含む試験水中での鉄、アルミニウム、銅イオンの濃度変化 (最終濃度を初期濃度で割って無次元化したもの)

(3) シリカと微量金属イオンとを含む試験水中での銅管長期浸漬試験

シリカを含む人工淡水 (基準水 1) とシリカを含まない人工淡水 (基準水 2) とを用意し、それら試験水に①鉄イオンのみ、②アルミニウムイオンのみ、③鉄とアルミニウムイオンを加え、微量金属イオンの影響を調べた。比較のため、④金属イオンを添加しない試験水も用いた。これら試験水に半割にした銅管

を1年間浸漬し、腐食発生状況を調べた。Fig. 5に浸漬試験開始から1年後の試料表面の顕微鏡観察結果を示す。試験水から引き上げ乾燥させた表面 (Fig. 5, before wash), 及び希硫酸中で超音波洗浄することで試料表面の腐食生成物やスケールを除去した表面 (Fig. 5, after wash) を示した。試料表面は基準水1と2とで異なる様子を示した。基準水1の洗浄前の試料では、BLANK試験とFeイオンのみを添加した試料においてマウンドレス型孔食に類似した孔食が見られた。Alイオンのみ、及びFeとAlイオンを同時に添加した試料では青白色の皮膜が生成し、洗浄前表面からは孔食が観察されなかった。基準水2では、すべての試料において針状の緑青が発生していた。Alイオンを含む場合 (Al, 及びFe+Al), 緑青の色が他者に比べて青味を帯びていた。さらにAlイオンのみを添加した場合、緑青の下に青白色の皮膜が生成していた。次に洗浄後の試料表面について述べる。基準水1において、すべての試料で孔食が観察された。洗浄前にマウンドレス型孔食に類似した孔食が発生していた試料 (BLANK試験、及びFe添加) では、孔食の発生数も多く、その大きさも大きかった。Alのみ、及びFe+Al添加の場合は、孔食は発生していたものの、その数は少なく、大きさも小さかった。一方、基準水2では、洗浄前に針状緑青が発生していた箇所に密集して孔食が存在していた。基準水1, 2に微量のFe, Alイオンを添加し、銅管内に実配管で見られた緑白色スケールを再現することを試みたが、今回の実験では同様のスケールは生成しなかった。ただし、微量金属イオンの添加により銅管の腐食挙動が変わることが確認できた。

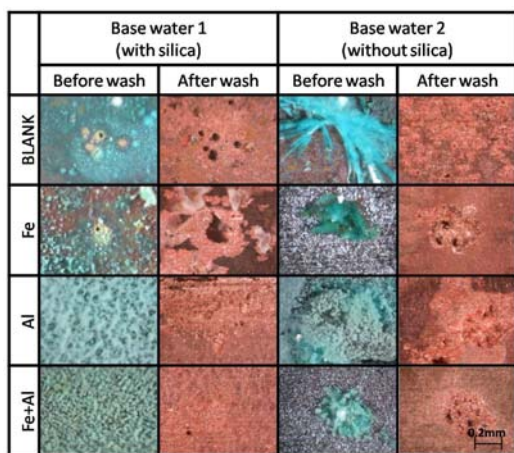


Fig.5 シリカを含む試験水とシリカを含まない試験水中に1年間浸漬した銅管表面光学顕微鏡観察結果

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ①境昌宏, 世利修美 (室工大), 「シリカ, 硫酸, 塩化物, 重炭酸イオンを含む人工淡水中の銅管の長期浸漬試験」, 銅と銅合金, 第48巻に掲載決定 (2009), 査読有り
- ②境昌宏, 小池美智男, 世利修美 (室工大), 「シリカ, 硫酸, 塩化物, 重炭酸イオンを含む人工淡水中の定電位保持試験による銅管の孔食発生挙動」, 銅と銅合金, 第47巻, pp. 244-249 (2008), 査読有り
- ③境昌宏, 世利修美 (室工大), 「銅管のマウンドレス型孔食」, 材料と環境, 第57巻, pp. 172-179 (2008), 査読有り

[学会発表] (計10件)

- ①境昌宏, 山下晃弘, 「純銅板表面に生成する酸化物および硫化物のカソード還元法による評価」, 社団法人表面技術協会第119回講演大会, 2009/3/16-18, 山梨大学甲府キャンパス (山梨県)
- ②松本直也, 境昌宏, 世利修美, 「銅管の淡水腐食に及ぼす微量金属イオンの影響」, 日本機械学会北海道学生会第38回学生会卒業発表講演会, 2009/3/7, 北見工業大学 (北海道)
- ③片瀬寿康, 境昌宏, 世利修美, 「シリカ水中における銅塩とシリカとの反応」, 化学系学協会北海道支部2009年冬季研究発表会, 2009/2/3-2/4, 北海道大学学術交流会館 (北海道)
- ④境昌宏, 世利修美, 「シリカ, 硫酸, 塩化物, 重炭酸イオンを含む人工淡水中の銅管長期浸漬試験」第48回銅及び銅合金技術研究会講演大会, 2008/11/22-23, 芝浦工業大学豊洲キャンパス (東京都)
- ⑤片瀬寿康, 境昌宏, 世利修美, 「非晶質シリカを溶解させた人工淡水中における銅とシリカとの反応」, 第55回材料と環境討論会, 2008/9/17-19, 長崎大学工学部 (長崎県)
- ⑥境昌宏, 世利修美, 「シリカ, 硫酸, 塩化物, 重炭酸イオンを含む人工淡水中の銅管浸漬試験による腐食経時変化」, 第55回材料と環境討論会, 2008/9/17-19, 長崎大学工学部 (長崎県)
- ⑦境昌宏, 小池美智男, 世利修美, 「シリカおよび各種アニオンを含む人工淡水中で生成した銅初期皮膜に関する考察」, 材料と環境 2008, 2008/5/13-15, 大宮ソニックシティ (埼玉県)
- ⑧境昌宏, 小池美智男, 世利修美, 「シリカおよび各種アニオン濃度を変化させた人工淡水中における銅管の孔食発生挙動」, 第47回銅及び銅合金技術研究会講演大会, 2007/11/14-15, 関西大学100周年記念会館 (大阪府)
- ⑨小池美智男, 境昌宏, 世利修美, 「シリカおよび各種アニオンを溶解させた人工淡水下における銅管の孔食発生挙動」, 第54回材料と環境討論会,

2007/10-31-11/2, RCC文化センター(広島県)
⑩境昌宏, 「銅のマウンドレス型孔食に及ぼす水質の影響」, 材料と環境 2007,
2007/5/9-11, 早稲田大学国際会議場(東京都)

[その他]

ホームページ等

室蘭工業大学地域共同研究開発センター内
「腐食防食相談室」(本研究成果を社会に還元することを目的として腐食防食相談室を立ち上げている)

<http://www.muroran-it.ac.jp/crd/fushoku/fushoku.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

境 昌宏 (SAKAI MASAHIRO)

室蘭工業大学・工学部・講師

研究者番号: 20301963