

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2022

課題番号：18K04763

研究課題名（和文）有機酸環境における銅の腐食機構の解明と微細加工技術への応用

研究課題名（英文）Elucidation of Corrosion Mechanism for Copper in Organic Acid Environment and Its Application to Microfabrication Technology

研究代表者

境 昌宏（SAKAI, Masahiro）

室蘭工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20301963

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：純銅の有機酸環境における腐食挙動を電気化学的手法を用いて調べるため、ギ酸銅溶液中で銅管の定電位保持試験を行った。試料にはリンを含まない無酸素銅管、リンを約0.02%含むリン脱酸銅管、リンを0.2～0.3%含む高耐食性銅管の3種類を用いた。定電位保持試験により、自然浸漬試験では約1ヶ月を要する腐食の再現を1日で行うことが可能となった。腐食形態はリン含有量に依存し、無酸素銅、リン脱酸銅では微細孔が枝分かれした蟻の巣状腐食が発生し、高耐食性銅では半球状の孔食が発生することが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機酸環境下での銅の腐食は、蟻の巣状腐食と呼ばれ、エアコンなどの身近なインフラでも生じているが、その発生・進展メカニズムは明らかになっていない。今回の研究で、定電位保持試験という電気化学的手法を用いることにより、蟻の巣状腐食の再現を1日で行うことが可能となった。実環境で生じる腐食メカニズムの解明には、その腐食をラボにて再現すること重要となるが、今回それを行うことに成功した。再現試験時のパラメータに着目し、それらを変化させることで蟻の巣状腐食メカニズム解明の一助になるものと思われる。

研究成果の概要（英文）：Potentiostatically polarized tests of copper tubes in copper formate solution were conducted to investigate the corrosion behavior of pure copper by using electrochemical method. Three kinds of copper tubes were used as a specimen; oxygen free copper (OFC) without phosphorous, phosphorous deoxidized copper (PDC) with about 0.02% phosphorous and highly corrosion-resistant copper contains 0.2-0.3% phosphorous. It takes about one month to generate the corrosion by the immersion test. However, it is possible to reproduce the corrosion for one day by the potentiostatically polarized tests. It is found that the corrosion morphology depends on the phosphorous contents. Ant nest corrosion with branched micropits occurred in the OFC and PDC tubes, while hemispherical pits occurred in the highly corrosion-resistant copper tubes.

研究分野：材料工学

キーワード：銅 腐食 有機酸 りん 定電位保持試験

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

銅は熱伝導性、加工性、耐食性に優れる材料であることから、電子機器、熱交換器、配管材料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腐食が生じる場合がある。腐食の中でも銅特有の局部腐食として、「蟻の巣状腐食」と呼ばれる腐食がエアコンなどの熱交換器で生じ、問題となっている。蟻の巣状腐食とは、その名の通り、微細な腐食孔が蟻の巣のようにランダムに深さ方向に枝分かれしながら進む腐食のことをいう。この蟻の巣状腐食は1980年代に見つかり、その後多くの研究がなされてきたものの、その発生・進展メカニズムには未だ不明な点が多い。これまでの研究で、蟻の巣状腐食はギ酸や酢酸などの有機酸環境下で生じることが判明している。当初この腐食は、有機酸を含む気相中でしか生じないと言われていたが、研究者は有機酸溶液中、すなわち液相中でも蟻の巣状腐食が発生することを明らかにした。液相中でも蟻の巣状腐食が発生することが分かったので、腐食メカニズム解明に必要な分極曲線や定電位保持試験などの電気化学測定を行うことが容易となった。これまでの蟻の巣状腐食の研究は、表面や断面観察などの直接観察によるものが多く、電気化学測定を用いたデータはほとんどないのが現状である。

2. 研究の目的

1で述べたような研究背景を踏まえ、銅の蟻の巣状腐食発生・進展メカニズムを電気化学的手法を用いて明らかにすることを目的とする。電気化学測定を行うためには試験液が必要となるが、試験液の選定を行うため、濃度の異なるギ酸銅、酢酸銅溶液を用いて銅管の自然浸漬試験を行った。これらの溶液を用いることで、溶液に含まれる有機酸イオンや銅イオンの影響を調べることが目的とした。また、試料となる銅管には、リンを含まない無酸素銅、リンを約0.03%含むリン脱酸銅、通常のリン脱酸銅より約10倍の0.2~0.3%のリンを含む銅を用い、リン含有量が腐食形態に及ぼす影響についても調査した。自然浸漬試験により、試験液および試料の違いが銅の蟻の巣状腐食に及ぼす影響がある程度明らかになった後に、分極曲線測定、定電位保持試験の電気化学測定を行った。これら電気化学的手法により、蟻の巣状腐食の加速再現試験を実現することも目的とした。

3. 研究の方法

(1) 自然浸漬試験

供試材には内面溝付きの無酸素銅管 C1020 (P 含有量 0%, 以下 P0), リン脱酸銅管 C1220 (P 含有量 0.02%, 以下 P02), リン含有量の多い銅管 (P 含有量 0.21%, 0.25%, 0.29%, 以下 P21, P25, P29, まとめて呼ぶときは P2X) と内面平滑の低リン脱酸銅管 (P 含有量 0.0073%, 以下 P007) の計 6 種類を用いた。溝付き管の寸法は $\phi = 7 \text{ mm}$, $t = 0.29 \text{ mm}$, $L = 100 \text{ mm}$, 平滑管の寸法は $\phi = 8 \text{ mm}$, $t = 0.8 \text{ mm}$, $L = 100 \text{ mm}$ である。試験水は、ギ酸銅()四水和物 ($\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬(株)製、98mass%)を、 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ 濃度が 1000 ppm となるようにイオン交換水に溶解して作製した。試料は試験に供する前に表面をアセトン脱脂し、イオン交換水による洗浄を行った。浸漬試験の方法は図 1 に示す。浸漬後、定期的に試料表面の経過観察を行い、溶液の pH、電気伝導率を卓上型 pH・電気伝導率計((株)堀場製作所製、F-72)を用いて測定した。さらに、1週間に一度、少量の試験水をマイクロピペットで採取し、採取した試験水に含まれる銅イオン濃度を原子吸光分光分析装置(Perkin Elmer 社製、AAAnalyst-100)を用いて測定した。浸漬開始から 28, 56, 84 日経過後に試験水から試料を 1 本ずつ引き上げ、光学顕微鏡による表面、断面観察を行った。

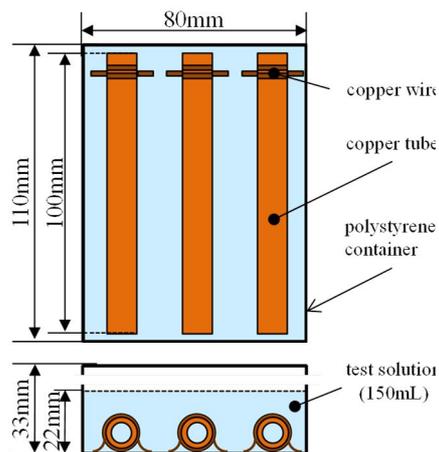


図 1 浸漬試験の概略

(2) 電気化学試験

供試材には自然浸漬試験で用いた内面溝付きのリン脱酸銅管を用いた。試験面 4.4cm^2 と端子接続部以外はシリコン樹脂で被覆した。試料は試験に供する前に表面をアセトン脱脂し、イオン交換水による洗浄を行った。試験水は 1000ppm ギ酸銅および 1000ppm 酢酸銅溶液を用いた。比較のため、銅イオンを含まない 600ppm ギ酸溶液、650ppm 酢酸溶液も用いた。

分極曲線の測定は、ポテンシオスタット(北斗電工(株)製、HZ-5000)を用いた動電位法により行った。参照電極には飽和 KCl 中 Ag/AgCl 電極(以下、SSE 電極と呼び、特に断りがない限

り本文中の電位は SSE 電極を基準とする)を, 対極には白金を用いた。自然電位を 30 分間測定し, その後+2000 mV までアノード方向に掃引した。掃引速度は 0.05、0.1、0.5 mV/s の 3 水準で実施した。ただし、ギ酸および酢酸溶液中では 0.05 mV/s のみで行った。

定電位保持試験は, 分極曲線測定と同様のポテンシオスタット, 参照電極, 対極を用いて, 自然電位を 30 分間測定後, 種々の印加電位, 保持時間で定電位保持を行った。分極曲線測定, 定電位保持試験いずれも室温, 大気開放, 液攪拌状態で実施した。分極曲線および定電位保持試験後の試料は光学顕微鏡を用いて表面観察を行った。その後, 希硫酸中で超音波洗浄することで腐食生成物を除去した。腐食生成物除去後の試料表面を再び光学顕微鏡で観察し, 腐食発生状況を調べた。洗浄後表面の光学顕微鏡観察から, 孔食が確認された箇所を切り出し, 樹脂埋め後に耐水研磨紙およびアルミナ懸濁液を用いて断面を研磨した。研磨後, 光学顕微鏡で断面観察を行った。一部の試料では, 腐食生成物を除去せずに樹脂埋めし, 断面観察を行った。

4. 研究成果

(1) 自然浸漬試験

図 2 に試験水の pH, 電気伝導率, 銅イオン濃度の経時変化を示す。図 2 中のブランクは, 銅管未浸漬の試験水のデータである。銅管未浸漬の場合, 試験水の pH, 電気伝導率, 銅イオン濃度はそれぞれ初期値の 5.5, 88 mS/m, 380ppm 付近を維持した。図 2 の上段より, 銅管が浸漬された試験水の pH は, いずれも 1 日後に約 4 まで低下した。その後いずれの銅管が浸漬された場合においても, pH は上昇へと転ずるが, 上昇に転ずるまでの時間はリン含有量によって違いがみられた。すなわち, リン含有量の少ない P0 および P007 は 2 日目に pH が上昇するのにに対し, P02 および P2X は 14 日過ぎから pH が上昇へと転ずる。また, P0, P007, P02 は pH が上昇に転じてから急増した後に, 初期 pH である 5.5 に漸近していくのに対し, P2X の pH は, 試験期間のあいだ, 緩やかに上昇し続け, 56 日後には初期 pH を超え, 84 日後には 5.8 となった。

図 2 の中段より, 試験水の電気伝導率も, 浸漬した銅管の種類により, その挙動が異なることが分かる。P0, P007 は 1 日後に最小値を取った後, すぐに上昇, その後は一定の値で推移した。P02 は 14 日付近まで低下し続け, その後一旦上昇し, 漸減した。P2X は試験期間中, 電気伝導率は低下し続けた。84 日後の電気伝導率は, P0, P007, P02, P2X それぞれ 78, 71, 45, 26~28 mS/m であり, リン含有量が多いほど電気伝導率は低くなった。図 2 下段の試験水中銅イオンの経時変化と図 2 中段の電気伝導率の経時変化とを比べてみると, 両者の推移が一致していることが分かる。このことから, 試験水の電気伝導率減少は, 試験水中の銅イオンが減少したために起きた現象であると推察される。

図 3 に 1000ppm ギ酸銅溶液に浸漬した各試料の断面観察結果を示す。P0, P007, P02 では, 枝分かれした細い食孔が深さ方向に不規則

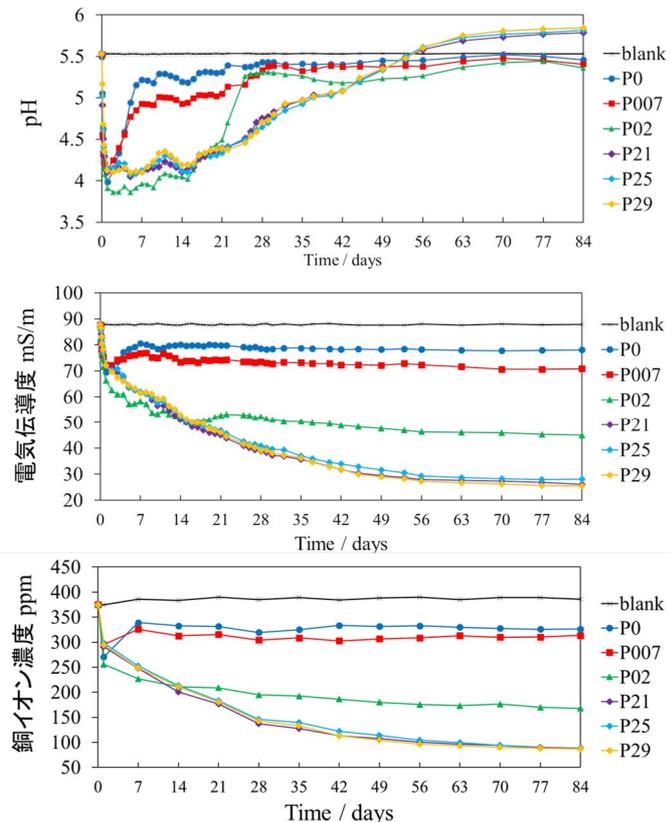


図 2 1000ppm ギ酸銅溶液の pH, 電気伝導率, 銅イオン濃度の経時変化

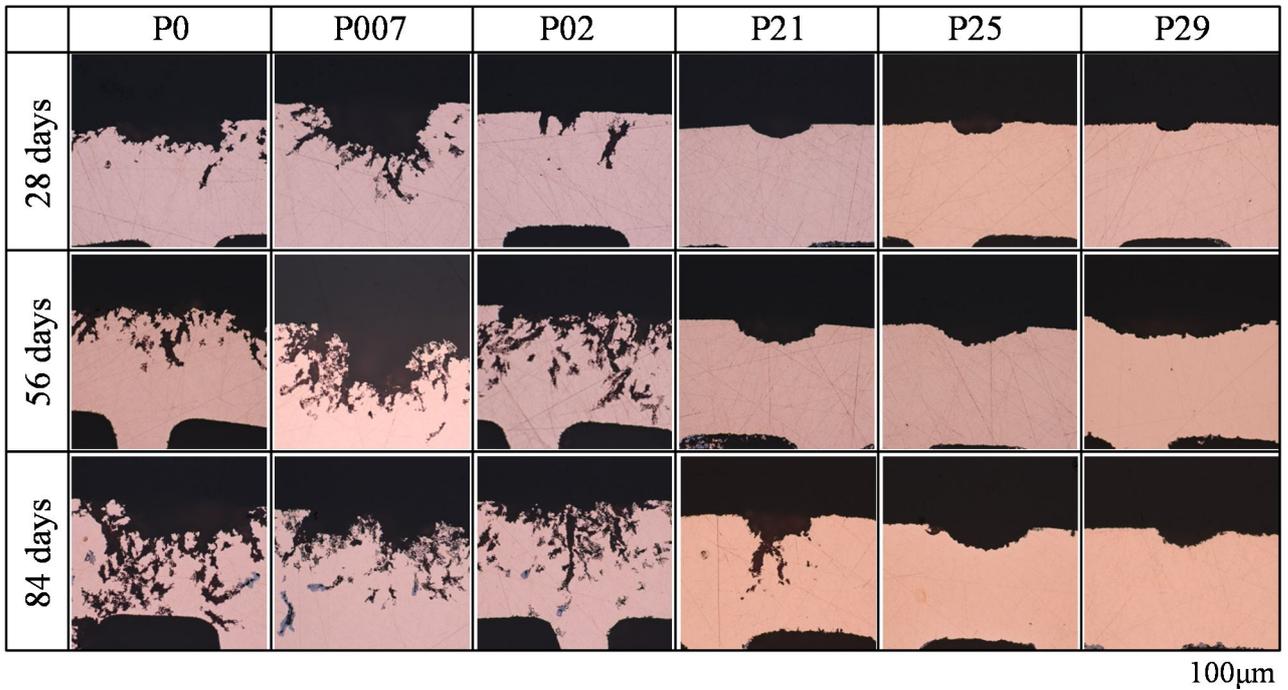


図3 1000ppm 酢酸銅溶液に浸漬した銅管断面

に進展する典型的な蟻の巣状腐食が発生した。浸漬日数が増加すると食孔深さも増加する傾向にあり、56 日では P02 に、84 日では P0、P02 に貫通孔もみられた。P2X では、蟻の巣状腐食は観察されず、半球状の単一食孔が確認された。日数が増加しても深さ方向への進展はそれほどみられず、いずれの食孔深さも 30~40 μm であった。例外として、84 日後の P21 には半球状食孔の底から枝分かれした食孔が発生しており、食孔深さは約 140 μm であった。図 3 から分かるように、リン含有量によって腐食形態が大きく変化し、リン含有量が 0.2% より多くなると蟻の巣状腐食ではなく、半球状食孔へと変化することが判明した。

(2) 電気化学試験

図 4 に定電位保持試験時の電流密度経時変化を示す。試験水が酢酸銅および酢酸溶液の場合、電流密度値は試験開始直後に急増し、その後は試験期間中ほぼ一定の値で推移した。また、酢酸銅溶液中では印加電位が高いほど電流密度値は大きくなり、印加電位 200 mV のとき約 120 μA/cm²、600 mV のとき約 750 μA/cm² の電流が流れた。一方、試験水が酢酸銅の場合、電流密度値は時間の経過とともに上昇し続ける傾向を示した。800 mV で 24 時間保持した場合、電流密度値は線形的に増加し、24 時間後には約 650 μA/cm² を示した。1500mV で 3 時間保持した場合は、試験開始直後に約 470μA/cm² まで急増し、その後約 650 μA/cm² まで線形的に増加した。なお、酢酸溶液中では、酢酸銅溶液の場合と異なり試験期間中ほぼ一定の電流が流れ続けた。図 4 に示すように、試験水が酢酸銅と酢酸銅とでは、定電位保持試験時に流れる電流挙動に大きな違いがみられた。

図 5 に酢酸銅および酢酸溶液中で定電位保持試験を行った試料の断面観察結果を示す。図 5 に示す断面は全て腐食生成物を除去せずに観察したものである。試験水が酢酸銅溶液の場合、図 5 最下段左に示すように、枝分かれした食孔が深さ方向に進展する腐食形態となった。枝分かれ食孔内部には、光学顕微鏡観察で灰色に見える腐食生成物が詰まっており、この腐食生成物は亜酸化銅 (Cu₂O) と推定

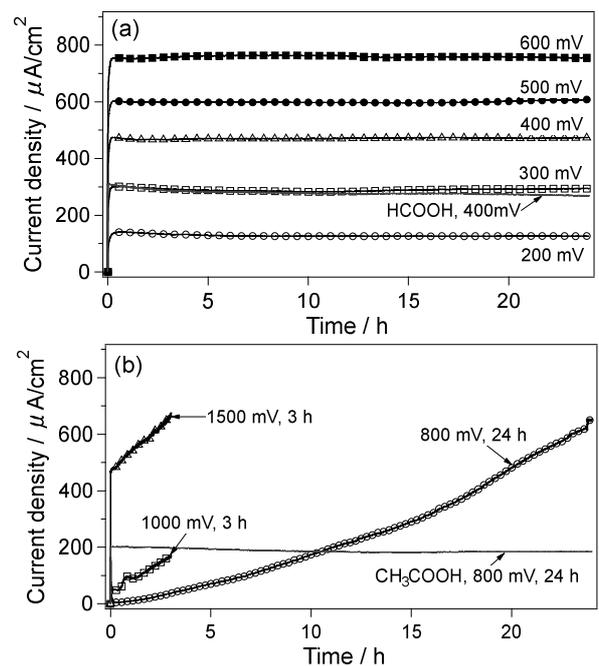


図4 定電位保持試験時における電流密度の経時変化
(a)酢酸銅、(b)酢酸銅

される。食孔の深さは印加電位にかかわらず、いずれも約 40~50 μm であるが、印加電位が高くなるにつれて食孔の数が増えていることが分かる。試験水がギ酸溶液の場合、ギ酸銅で見られたような枝分かれ食孔は観察されず、全面が一様に溶解しているのみであった。

図 6 に酢酸銅および酢酸溶液中で定電位保持試験を行った試料の断面観察結果を示す。図 6 に示す断面観察も、図 5 と同様に、試験終了後の試料の腐食生成物を除去せずに実施したものである。酢酸銅溶液中で定電位保持した場合、印加電位、保持時間の違いにかかわらず、いずれも半球状の食孔が生じていることが分かる。ただし、印加電位 1000 mV で 3 時間保持した試料に発生した食孔は、径、深さともに 10 μm 未満と小さかった。印加電位 1500 mV で 3 時間保持した試料には、径が約 170 μm 、深さ約 100 μm の食孔が観察された。印加電位 800 mV で 24 時間保持した試料には、径が約 300 μm 、深さ約 80 μm の食孔が観察された。印加電位 1500、800 mV で発生した半球状食孔内部には、スポンジ状に腐食した銅とそのすき間を埋める亜酸化銅と思われる腐食生成物が確認された。試験水が酢酸になると、酢酸銅の場合のような半球状食孔は見られず、図 5 に示すギ酸溶液のときと同様、全面が一様に溶解しているのみであった。

図 5 および図 6 より、ギ酸銅および酢酸銅溶液を用いて定電位保持を行うと、それぞれ枝分かれ食孔および半球状食孔が発生することが分かった。図 5 に示すような枝分かれ食孔は、ギ酸雰囲気中に銅管を暴露した際に発生する蟻の巣状腐食と同様な形態である。また、図 6 に示す半球状食孔、しかもその内部にスポンジ状に腐食した銅と亜酸化銅と思われる腐食生成物が詰まっている腐食孔は、酢酸雰囲気中に銅管を暴露した際に発生する半球状食孔と内部構造も含めて同様のものである¹⁾。以上より、ギ酸銅および酢酸銅溶液中において、銅管を自然電位よりも貴な電位で一定時間保持することで、ギ酸や酢酸環境下で発生する蟻の巣状腐食を短時間で再現できることが判明した。

参考文献

1) 境昌宏, 宮尾啓輔, 材料と環境, 64, 452(2015)

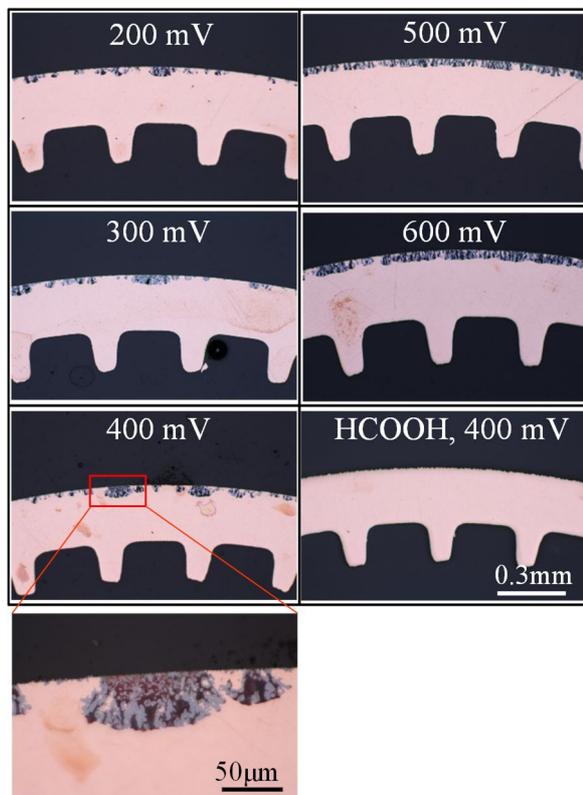


図 5 ギ酸銅およびギ酸溶液中で定電位保持試験を行った試料断面観察結果

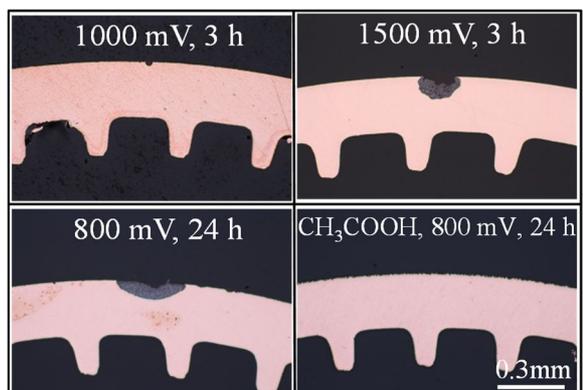


図 6 酢酸銅および酢酸溶液中で定電位保持試験を行った試料断面観察結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 境昌宏, 平川拓人, 京良彦, 大谷良行, 河野浩三	4. 巻 59
2. 論文標題 ぎ酸および酢酸環境下で発生する銅の腐食形態の電気化学的手法による再現	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 銅と銅合金	6. 最初と最後の頁 130-135
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 境昌宏, 橋裕之, 京良彦, 河野浩三, 鈴木忍	4. 巻 58
2. 論文標題 リン含有量の異なる銅管の有機酸溶液中における腐食挙動	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 銅と銅合金	6. 最初と最後の頁 290-294
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 境昌宏, 高橋裕喜	4. 巻 67
2. 論文標題 ギ酸銅および酢酸銅溶液に浸漬した銅管に発生する蟻の巣状腐食	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 材料と環境	6. 最初と最後の頁 246-250
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3323/jcorr.67.246	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 境昌宏, 高橋裕喜	4. 巻 57
2. 論文標題 カルボン酸およびカルボン酸銅溶液に浸漬した高強度銅管C1862の腐食挙動	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 銅と銅合金	6. 最初と最後の頁 174-180
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 境昌宏, 平川拓利, 京良彦, 大谷良行, 河野浩三
2. 発表標題 ギ酸銅および酢酸銅溶液中におけるリン脱酸銅管の電気化学的挙動
3. 学会等名 第59回日本銅学会講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 境昌宏, 橘裕之, 京良彦, 鈴木忍, 河野浩三
2. 発表標題 リン含有量の異なる銅管の有機酸溶液中における腐食挙動
3. 学会等名 第58回日本銅学会講演大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------