

空調機用熱交換器銅管に発生する孔食とその対策*

鈴木 忍**, 河野 浩三**, 細谷 清***, 高田 康治***, 広瀬 昇****

Pitting Corrosion and its Prevention of Copper Heat Exchanger Tubes for Air Conditioning Unit*

Shinobu Suzuki**, Kozo Kawano**, Kiyoshi Hosoya***, Koji Takada***, Noboru Hirose****

In the heat exchanger copper tubes for the air conditioning unit, in some cases, pitting corrosion occurs under the influences of using environment and materials. And after replacing the heat exchanger, a leak may be developed in several months of the use.

We investigated the material side factor for the pitting corrosion in the actual air conditioning system treated with a corrosion inhibitor. Pitting corrosion is generated by the presence of carbon films, and the pitting corrosion can be inhibited by reducing the deposit amount to 2 mg/m² or less.

Keywords: *pitting corrosion, copper heat exchanger tubes, air handling unit, corrosion inhibitors, carbon film*

1. 緒言

りん脱酸銅継目無管 (JIS H3300 C1220) に発生する腐食現象は、銅イオン溶出に伴う青水問題¹⁾、潰食²⁾、孔食に大きく分類され、孔食については、冷水型孔食、II型孔食³⁾ならびにマウンドレス型孔食⁴⁾に類別することができる。これらの孔食は使用水の水質の影響を大きく受けて発生し進行するが、冷水型孔食については、水質以外に、材料側の腐食要因として、銅管製造時の熱処理により残油から生成するカーボン皮膜⁵⁾の影響が報告されている^{6),7)}。

日本国内で経験される銅管の冷水型孔食には、建築用に遊離炭酸を多く含む地下水を使用した場合に発生するものと、空調用に冷温水を通水する場合に発生するものがある。前者に関しては、遊離炭酸を15 mg/L以上含む地下水において、銅管内面の残留カーボン量(カーボン皮膜を定量化した数値)が5 mg/m²を超える

場合に発生するとされ⁶⁾、残留カーボン量を前値以下とする対策材の開発⁸⁾により、一定の防食効果が得られている。空調用銅管の冷水型孔食は、開放系蓄熱槽を使用した空調システムのエアハンドリングユニットやファンコイルユニットの熱交換器銅管に散見され、また、吸収式冷温水機やターボ冷凍機の伝熱管にも同様な孔食が経験されることもある。これらの空調システムでは、機器や伝熱管を防食するために、防錆剤や各種薬品による水処理がなされることがあるが、これまでに未水処理環境下での孔食発生に対する水質とカーボン皮膜の影響が調査され、水質要因がある場合にも残留カーボン量を2 mg/m²以下とすることで孔食発生が抑制されるとの報告がなされている⁷⁾。一方、水処理環境下においても非常に短期間の使用にて孔食による漏洩が発生することがあり、水質要因のみでなく、材料要因としてのカーボン皮膜の影響が指摘されてはいるものの、まだ明確ではない。

* 本稿の主要部分は、日本銅学会誌「銅と銅合金」第53巻1号(2014)に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of Japan Research Institute for Advanced Copper-base Materials and Technologies, 53 (2014), 117-122.

** (株)UACJ 技術開発研究所 第五研究部

No. 5 Research Department, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** 三建設備工業(株) 技術研究所

Institute of Technology, Sanken Setsubi Kogyo Co., Ltd.

**** (株)東洋製作所 製造部

Production Department, Toyo Engineering Works, Ltd.

そこで、本研究では、水処理が実施されている開放系蓄熱槽冷水空調システムにおける空調機用熱交換器銅管に関して、孔食発生に対するカーボン皮膜の影響をフィールド試験により調査することを目的とした。

2. フィールド試験箇所の銅管漏洩事故状況

フィールド試験箇所として選定した某施設では、開放系蓄熱槽冷水空調システムを採用し、エアハンドリングユニットにて室内空調を行っている。水処理は空調システムの運用開始時にはなされておらず、運用途中から鉄系機器の腐食抑制を主目的に実施されるようになった。

そして、運用を開始して22年経過後にエアハンドリングユニットの冷水用熱交換器銅管に漏洩が発生したため、熱交換器を交換したが、2年程度の使用により熱交換器銅管が腐食して漏洩事故が発生した。漏洩した銅管の内面には黄土色スケールが付着し、局所的に緑青色系の腐食生成物が散見された。漏洩はその腐食生成物下部での孔食によるものであった。

3. 実験方法

3.1 供試管

外径15.88 mm、肉厚0.71 mm、長さ1000 mmのりん脱酸銅管 (JIS H3300 C1220、以下、銅管と記す) を用い、管内の平均残留カーボン量を2、2～5および10 mg/m²と変えたものを供試管とした。

3.2 試験水

Table 1に一例として試験終了時の水質分析結果を示す。試験水として使用した循環水(冷水)のpHは補給水と比べて若干高かった。電気伝導率、酸消費量、全硬度、塩化物イオンおよび硫酸イオンは補給水の2～5倍と高く検出された。りん酸イオン、硝酸イオンおよびモリブデンは水処理に使用された薬品に由来するものと推察され、これらも循環水において多く検出された。補給水では鉄イオン、亜鉛イオン、銅イオンなどは検出下限値未満であったが、循環水では検出されており、これは、銅管を含めた各種配管の腐食発生を裏付けるものであった。また、銅の防錆剤であるベンゾトリアゾールの使用が後日確認された他、フィールド試験箇所における蓄熱槽水は、微生物の繁殖の理由から、試験開始時、試験中にそれぞれ総入れ替えがなされている。

Table 1 Water quality analysis of the test water.

	Circulating water	Make-up water
pH	7.8	7.2
Conductivity (mS/m)	39	8.5
Total hardness (mgCaCO ₃ /L)	57.9	27.6
M alkalinity (mgCaCO ₃ /L)	115	26
Cl ⁻ (mg/L)	21	4
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	14.5	3.9
SiO ₂ (mg/L)	12	7
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	2	-
NO ₃ ⁻ (mg/L)	16.1	<1.3
Mo (mg/L)	16.4	-
Fe (mg/L)	2.23	<0.05
Zn (mg/L)	4.69	<0.02
Cu (mg/L)	0.19	<0.05

3.3 通水試験条件

Fig. 1に開放系蓄熱槽冷水システムへの供試管の装着状況を示す。同システムにおいて、空調機からの蓄熱槽戻り配管にバイパス経路を設置し、残留カーボン量の異なる供試管を直列に接続した。通水試験は、供試管内に0.1 m/sの流速にて24時間連続通水して、36ヶ月間実施した。また、照合電極として銀・塩化銀電極を使用し、自然電極電位の連続測定を行った。通水試験後には銅管内表面の外観を詳細に観察し、スケールや腐食生成物を酸洗浄にて除去した後に腐食部を確認し、腐食部あるいは代表部を樹脂埋込して断面観察を行って最大腐食深さを調査した。

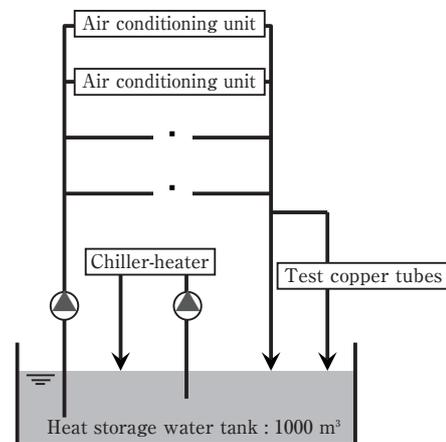


Fig. 1 Heat storage water tank and installing position of the test copper tubes.

4. 結果および考察

Fig. 2に通水試験終了後の各供試管の管内表面および断面状況を示す。残留カーボン量が 2 mg/m^2 の供試管の管内表面は茶色の一様な様相を呈し、酸洗浄を行っても平滑な状態が観察され、腐食の発生は全く確認されなかった。残留カーボン量が $2 \sim 5 \text{ mg/m}^2$ の供試管には局所的に緑青色系の腐食生成物によるマウンドが認められ、その下部では最大深さ 0.22 mm の孔食が発生していた。そして、残留カーボン量が 10 mg/m^2 まで増加すると、緑青色マウンドが大きく成長し、その下部での孔食は最大で 0.31 mm までに進行していた。Fig. 3に各供試管の腐食速度を示す。腐食速度は、残留カーボン量が $2 \sim 5 \text{ mg/m}^2$ 、 10 mg/m^2 と増加するとともに増大し、残留カーボン量が 10 mg/m^2 の場合には 0.1 mm/year に達した。フィールド試験箇所では、試験開始前には約2年の使用により 0.5 mm 程度の肉厚の銅管が漏洩しており、これと比較すると、本試験結果による腐食速度は遅い。ただし、本試験の開始直前と試験中の2回において、蓄熱槽水の総入れ替えがな

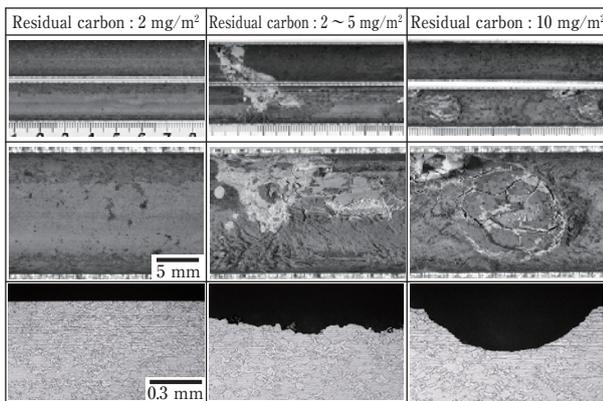


Fig. 2 Appearance of the inner surface and the cross section of the test copper tubes.

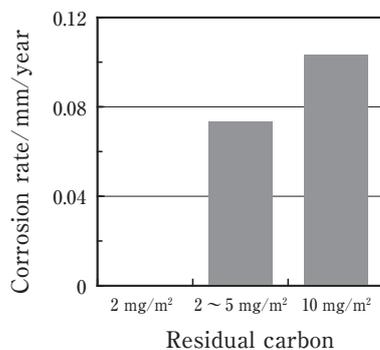


Fig. 3 Corrosion rate of the test copper tubes.

されており、本来腐食性の高かった蓄熱槽水の水質が大きく変わった可能性や、銅管内面の残留カーボン量の増大に伴い腐食の進行も顕著となっており、孔食が発生した熱交換器銅管の残留カーボン量が本試験の供試材よりさらに多かった可能性も考えられた。

Fig. 4に残留カーボン量が 10 mg/m^2 の供試管に確認された腐食生成物のX線回折結果を、Fig. 5に同化合物のEDX分析結果を示す。X線回折によれば明瞭な回折パターンは確認できず、腐食生成物は非晶質であることがうかがわれた。EDX分析からは、Cu, O, P, S, C, Feが検出された。腐食生成物の分析に関するこれらの調査結果は、水処理がなされた環境下にて経験された孔食の調査事例と同様であった⁹⁾。

Fig. 6に各供試管の自然電極電位の経時変化を示す。残留カーボン量が 2 mg/m^2 の供試管については、試験開始から400日くらいまでは、電位が徐々に低下し、この間では残留カーボン量が $2 \sim 5 \text{ mg/m}^2$ 、 10 mg/m^2 の供試管の電位より卑で推移した。そして、400日以降では徐々に電位が上昇した。一方、残留カーボン量が $2 \sim 5 \text{ mg/m}^2$ 、 10 mg/m^2 の供試管では、それぞれ270日

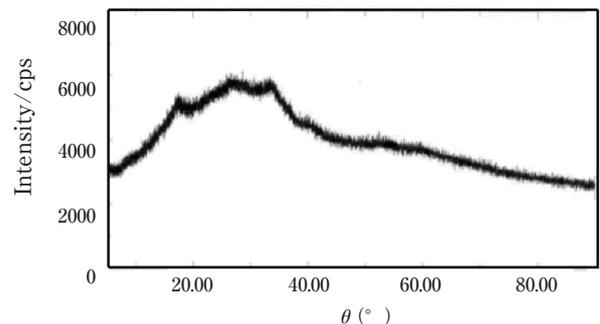


Fig. 4 X-ray diffraction analysis of the corrosion product.

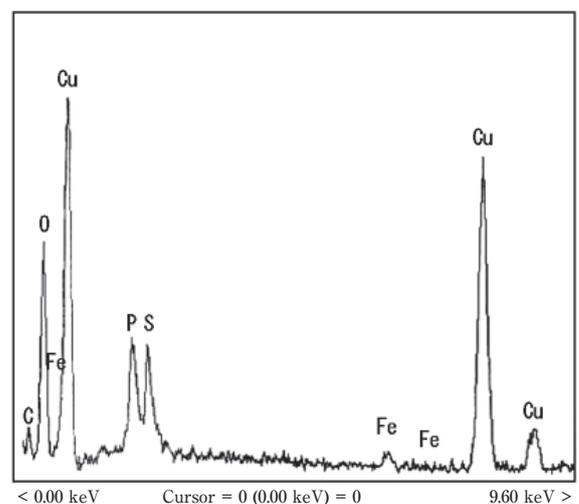


Fig. 5 EDX analysis of the corrosion product.

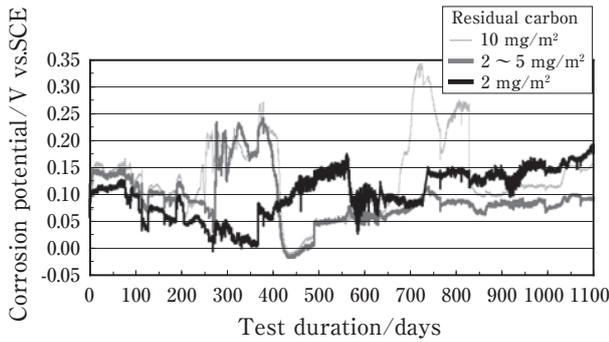


Fig. 6 Corrosion potential change of the test copper tubes.

後、210日後に急激に電位が上昇し、その後400日の時点で両者とも電位が急激に降下した。試験開始より400日以降では、残留カーボン量が2～5 mg/m²の供試管では電位の大きな変動はなく、残留カーボン量が2 mg/m²の場合と同様に徐々に上昇した。残留カーボン量が10 mg/m²の供試管では、試験開始700日以降で再び電位の急激な上昇と降下が繰り返され、36ヶ月間の試験期間中に電位が著しく変動した。

通水試験の結果、カーボン皮膜の影響により、孔食が進行することが明らかとなった。その腐食状況は、局所的に腐食生成物によるマウンドが形成され、その下部にて孔食に至ることを特徴としており、銅管内表面のカーボン皮膜の付着状況が大きく作用していることが推測された。そこで、孔食が発生しなかった残留カーボン量が2 mg/m²の供試管と顕著な孔食が発生した残留カーボン量が10 mg/m²の供試管の管内表面のCの分布状況を調査した。Fig. 7にEPMA面分析による銅管内表面のCの分布状況を示す(白色部分がCの存在部分)。いずれの供試管においても銅管内表面のCは不均一に斑状に生成していることが示されたが、残留カーボン量の差異によりCの付着の様相は異なった。すなわち、残留カーボン量が10 mg/m²の供試管では同値が2 mg/m²の場合と比較して表面を覆うCが多く、その結果、銅露出部分の少ない状況が確認された。

上述した調査結果から、水処理環境下における孔食

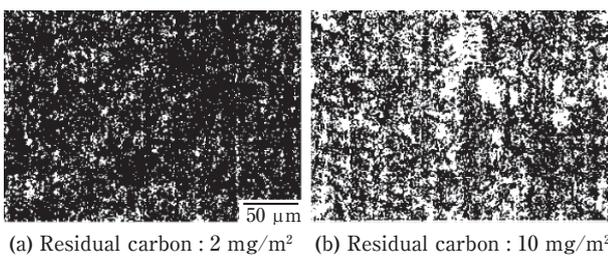
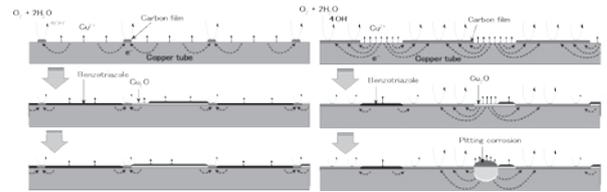


Fig. 7 EPMA analysis of C on the surface of the copper tubes.



(a) Residual carbon : 2 mg/m² (b) Residual carbon : 10 mg/m²

Fig. 8 Mechanism of the pitting corrosion by the influence of the carbon film.

発生について次のように考えた。Fig. 8にカーボン皮膜の影響による孔食発生機構を示す。孔食発生におけるカーボン皮膜の作用については、カーボン皮膜はカソード、銅露出部はアノードとなり腐食反応が発生するとの報告があり¹⁰⁾、先に示したEPMA分析による表面状態であれば、残留カーボン量が多い方がアノード部分は狭小となる。また、自然電極電位の測定結果からは残留カーボン量が多い方が試験開始の電位は貴となったが、これは、カーボン皮膜は電位が貴であるため、銅の電位を貴にするとの研究報告¹¹⁾と一致する。したがって、カーボン皮膜の存在は孔食発生を促進させる大きな要因であることが言える。これに加えて、水処理実施時の特徴として、本フィールド試験箇所においても確認された銅用防錆剤であるベンゾトリアゾール(アゾール系化合物)が多く使われており、これは銅あるいは酸化銅の表面に吸着するとされ¹²⁾、残留カーボン量が多い場合には、局在化したアノード部分がさらに狭小化し、孔食の進行が促進されるものと考えられた。一方、残留カーボン量が少ない場合には、水処理環境下においてアノード部分が局在しても、カソード部分が狭いため、腐食反応が促進されず、孔食発生が抑制されるものと考えられた。

以上のように、水処理が実施されている冷温水空調システムに使用される銅管については、管内のカーボン皮膜の影響を大きく受けて孔食が発生することを示した。そして、残留カーボン量として2 mg/m²以下の銅管を使用することで冷水型孔食の抑制が可能と考えられた。

5. 結 言

水処理が実施されている開放系蓄熱槽冷水空調システムにおける空調機用熱交換器銅管に関して、孔食発生に対するカーボン皮膜の影響をフィールド試験により調査し、以下の結論を得た。

- (1) 水処理環境下においては、銅管内表面のカーボン皮膜の影響により腐食が発生し、2 mg/m²以

下の残留カーボン量の銅管を使用することで冷水型孔食の抑制が可能と考えられた。

- (2) カーボン皮膜は銅管内表面に不均一に斑状に生成しており，残留カーボン量が多い程，銅管内表面を覆うCが多く，銅露出部分は狭小となった。
- (3) 水処理にて使用されるベンゾトリアゾールは銅あるいは酸化銅に吸着して局在化した銅露出部分，すなわちアノード部分をさらに狭くするため，残留カーボン量が多い場合には孔食の進行が加速されるものと考えられた。

参考文献

- 1) 山田 豊, 伊藤順一, 渥美哲郎, 永田公二: 伸銅技術研究会誌, **34** (1995), 107-112.
- 2) 河野浩三, 鈴木 忍: 銅と銅合金, **52** (2013), 162-166.
- 3) 浜元隆夫, 熊谷正樹, 河野浩三, 山内重徳: 「銅と銅合金」, 26 (1987), 81-86.
- 4) 鈴木 忍, 金森康二, 河野浩三: 銅と銅合金, **50** (2011), 151-156.
- 5) 渥美哲郎, 森田浩之, 三好静夫: 住友軽金属技報, **46** (2005), 6-16.
- 6) 山田 豊, 河野浩三, 鈴木 忍, 渥美哲郎: 材料と環境, **48** (1999), 647-653.
- 7) 山田 豊, 森 明久, 畑中隆一, 渥美哲郎, 中尾信之: 材料と環境, **47** (1998), 723-728.
- 8) 渥美哲郎, 今井正也, 松下 彰: 日本国特許第2701120号.
- 9) 永田公二, 河野浩三: 住友軽金属技報, **35** (1994), 28-35.
- 10) H.S.Campbell: Proc.Soc.Water Treatment & Examination, **3** (1954), 100.
- 11) M.Pourbaix: Corrosion, **25** (1969), 267-281.
- 12) 能登谷武紀: 防食技術, **27** (1978), 661-670.



鈴木 忍 (Shinobu Suzuki)
(株)UACJ 技術開発研究所 第五研究部



河野 浩三 (Kozo Kawano)
(株)UACJ 技術開発研究所 第五研究部



細谷 清 (Kiyoshi Hosoya)
三建設備工業(株) 技術研究所



高田 康治 (Koji Takada)
三建設備工業(株) 技術研究所



広瀬 昇 (Noboru Hirose)
(株)東洋製作所 製造部