論 文

第51回 日本銅学会 受賞論文

多量のリンを添加した銅合金の蟻の巣状腐食抑制メカニズム*

京 良彦**, 大谷 良行***, 金森 康二****, 河野 浩三****, 熊谷 正樹*****

The Mechanism of Ant's Nest Corrosion Resistance of the Copper Alloy Containing High Amount of Phosphorus*

Yoshihiko Kyo^{**}, Yoshiyuki Oya^{***}, Koji Kanamori^{****}, Kozo Kawano^{****} and Masaki Kumagai^{*****}

Formicary corrosion, also called "ant's nest corrosion," is a form of localized corrosion on copper caused by organic acids, a typically formic acid and an acetic acid, which are often released from construction materials. Formicary corrosion is still the most important concern on using copper tubes as heat exchangers in air conditioning apparatuses. However, Cu alloys with a high amount of phosphorus have been reported to show high corrosion resistance to formicary corrosion and has been a topic of growing interests. In this study, the corrosion resistance mechanism of the Cu alloy rich in phosphorus was extensively investigated. Cu-0.3mass%P alloy tube was exposed to the vapor from 0.1mass% formic acid solution for 30 days, followed by a cross-sectional analysis of the composition near a corrosion pit using Electron Probe Micro Analyzer (EPMA). The results clearly revealed phosphorus enrichment in the hemispherical pit, indicating that phosphoric ions were produced from the alloy matrix. Immersion test using the solution containing formic acid and phosphoric acid clearly demonstrated that phosphoric ions effectively inhibited the formation of cuprous oxide film and formicary corrosion, indicating that the oxide film plays an important role in both generation and growth of formicary corrosion. The corrosion resistance mechanisms of phosphoric ions were extensively discussed based on the oxide defect model. Thick and dense cuprous oxide film that covers the surface protects the metallic copper from being exposed to corrosive agents. The film defect such as discontinuity provides corrosion growth point at which localized attack occurs on the copper. This most probably relates to the branching mechanism of the formicary corrosion. Phosphoric ions produced from the alloy matrix presumably forms complexes or poorly soluble compounds with dissolved copper ions, inhibiting deposition of the cuprous oxide film. This effect changes the nature of the cuprous oxide film to be highly defective. Much discontinuities in the film provide numerous corrosion growth points, resulting in a scattered corrosion direction that forms a shallow hemispherical pit.

Keywords: cuprous oxide film, deoxidized phosphorus copper, formicary corrosion, formicary corrosion resistant copper alloy, copper alloy containing high amount of phosphorus,

oxygen free copper, phosphoric ion

 ^{*} 本稿の主要部分は、銅と銅合金、56 (2017)、166-172 に掲載し、第51 回論文賞を受賞。
 This Paper was Originally Published in Journal of Japan Institute of Copper, 56 (2017) 166-172.
 Above mentioned paper received the 51st paper award of Japan Institute of Copper.

 ^{** (}株) UACJ 技術開発研究所 第二研究部,博士(工学)
 Research Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

^{*** (}株) UACJ 技術開発研究所 第二研究部,博士(工学) Research Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation, Ph. D.

 ^{**** (}株) UACJ 技術開発研究所 第五研究部
 Participation And Participati

Research Department V, Research & Development Division, UACJ Corporation ***** (株) UACJ 技術開発研究所 第五研究部,博士(工学) Research Department V, Research & Development Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

1. 緒 言

蟻の巣状腐食は空調機器の配管などに見られること がある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⁾。蟻の巣状腐食は、空調機器用銅管の腐食問題 のなかでも比較的大きな割合を占めており、近年では さまざまな環境要因から発生件数が増加する傾向にあ る。これまでの研究により、蟻の巣状腐食は無酸素銅 においても生じる^{2).3)}が、微量のリンを含むリン脱酸銅 (0.015 ~ 0.040mass%P)では、蟻の巣状腐食に対する 感受性がより高くなること^{2).4)}が知られている。しか しながら、リン含有量が0.2mass%以上になると、腐食 形態が蟻の巣状から半球状に変化し、肉厚方向への腐 食の進行速度が緩慢になることが見出され^{3).4)}、有効な 対策材として期待されている。

このように、銅中のリンは蟻の巣状腐食の発生にお いて必須の要因ではないものの、その含有量は蟻の巣 状腐食の発生・成長挙動に非常に大きな影響を与える ことが分かっている。リンが蟻の巣状腐食に対して及 ぼす影響のメカニズムについては、以下のような報告 がなされている。

宮⁵⁾は、リン脱酸銅の腐食孔内でリン酸イオンが生 成することでpHの低下をもたらし、腐食孔内壁の亜酸 化銅沈殿皮膜の溶解が促進されるメカニズムを提案し ている。世利⁶⁾らは熱力学的な考察に基づき、リン脱 酸銅における腐食メカニズムとして、溶出したリン酸 イオンと銅との錯体形成の影響を指摘している。河野 ら³⁾は、リンを多量に含有する銅合金から、実際にリ ン酸イオンが溶出することを確認するとともに、リン 酸を添加してpHを低下させたギ酸水溶液中では、無酸 素銅・リン脱酸銅ともに全面腐食傾向を示し、蟻の巣 状腐食が生じないことを報告している。これらの報告 は、いずれもリンが式(1)の反応でリン酸イオンとし て溶出し、蟻の巣状腐食に影響を与えるとするもので ある。ここで、P(Cu)は銅中に固溶したリンを表し、 リン酸が第一段階電離する弱酸性環境での反応を考え る。

 $P_{(Cu)} + 4H_2O \rightarrow H_2PO_4^- + 6H^+ + 5e^-$ (1)

しかしながら,リン酸イオンの蟻の巣状腐食に対す る作用機序の解明は,いまだ不十分である。

そこで本報告では、多量のリンを含有する銅合金で 腐食形態が変化するメカニズムについて、リン酸イオ ンの影響の観点から詳細に検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は外径:6.35 mm, 肉厚:0.24 mmの内面溝付 管および, 板厚1.0 mmの板材とし, いずれも光輝焼鈍 をしてから用いた。内面溝付管の組成はリン脱酸銅 (0.027mass%P)と0.3mass%P銅の2種, 板材は無酸素銅 (P<0.004mass%)もしくはリン脱酸銅 (0.027mass%P) とした。

2.2 腐食孔内部の元素分析

腐食部にリンが存在するかを調査するため,腐食試 験後に供試材の断面元素分析を行った。腐食試験法は 宮⁵⁾によって報告されたギ酸雰囲気中への暴露試験法 を用い,供試材は前述の銅管2種とした。Fig.1に示し た容積2000 mLのポリエチレン容器を用い,特級試薬 を用いて調製した0.1mass%ギ酸水溶液100 mLを容器 の底部に注ぎ,容器内の気相部に銅管が長さ100 mm 暴露される状態で保持した。このとき,管端部をシリ コーン栓で密栓し,銅管外面のみがギ酸雰囲気中に暴 露される状態とした。容器を40°Cの恒温槽に入れ,休 日を除いて毎日2 h恒温槽から取出して室温(25°C)に 放置したヒートサイクルを付与した。腐食試験期間は 20日とした。

腐食部内堆積物の流出を避けるため,腐食試験後の 供試材に酸洗は行わず,目視判断で特に腐食が激しい と判断された部位を4ヶ所選び,樹脂埋め・研磨を行 った。研磨の際には,エタノールを用いて#1000まで 研磨した後,ダイヤモンドスプレー(DPスプレー, Struers社製)とエタノールにより鏡面とした。

得られた断面の中から腐食部を探し,電子線マイク ロアナライザ(日本電子製 JXA-8200,以降EPMA)に より面分析を行うとともに,電子顕微鏡(SEM)観察を 行った。測定条件は,加速電圧15 kV,照射電流100 nA, プローブ径1 μm, 計数時間30 msとした。



Fig. 1 Schematic diagram of the corrosion test cell.

2.3 リン酸イオンの影響の検証

河野らの結果より³⁾,リンを多量に含有する銅から環 境中にリン酸イオンが溶出することが分かっている。 また境ら^{7),8)}は、気相暴露法以外にも、液相中への浸漬 によっても蟻の巣状腐食が発生することを明らかにし ている。そこでギ酸にリン酸を添加した溶液に、無酸 素銅の板材を浸漬させ、リン酸イオンが蟻の巣状腐食 に与える影響を検討した。溶液はギ酸100mass ppmに リン酸を0(添加なし), 20, 50, 100 mass ppm 添加し たものとした。リン酸添加によるpH低下の影響を除外 するため、NaOHを用いてpHをリン酸添加前の3.28に 調整した。銅板を60 × 30 mmに切断し, 裏面をテー プでマスキングしてから,前述の境らの方法⁷⁾に従っ て浸漬試験を行った。銅板をポリエチレン製容器の底 部に設置してから、試験液を150 mL注ぎ、試料が液面 下約15 mmに浸漬された状態になるようにした。容器 を室温 (25°C) 一定に静置し, 30 日経過後に供試材を取 り出し、溶液のpHを測定した。試験後は腐食生成物を 5mass%硫酸により除去し、水洗・乾燥してから秤量し、 浸漬前後における重量減を測定した。重量減測定の際 には,酸洗による下地金属の溶解量をブランク試験片 により同時に測定し,真の腐食減量を算出した。さら に河野らの手順³⁾に従って染色浸透探傷検査を行い. 腐食孔の有無を調査した。さらに、染色指示が強く出 た部位を選び、断面観察を行った。

3. 実験結果

3.1 腐食孔内部の元素分析

気相暴露試験後のサンプルは、いずれも表面全体が 暗褐色に変色していた。これは亜酸化銅皮膜の形成に よると考えられる。リン脱酸銅管の腐食部における断面 SEM像をFig. 2に、同視野のEPMA分析結果をFig. 3 に示す。なお、Fig. 2(a)は反射電子組成像(COMP)で



Fig. 2 Cross-sectional images near a formicary corrosion pit occurring on a phosphorus-deoxidized copper tube exposed to 0.1mass% formic acid vapor for 30 days,
(a) backscattered electron image and
(b) secondary electron image.

あり、Fig. 2 (b) は二次電子像 (SE) である。リン脱酸 銅の腐食形態は典型的な蟻の巣状腐食であり、腐食深 さは管肉厚をほぼ貫通する程度にまで達していた。腐 食孔内からは酸素が検出され、亜酸化銅とみられる銅 の酸化物¹¹が、厚く緻密に堆積していることが確認さ れたが、リンの濃化は見られなかった。また、腐食孔 の内部は中空であり、ストロー状構造を示すことが確 認された。さらに矢印で示した部位にも腐食生成物が 存在することから、腐食孔は銅管の奥側に非常に入り 組んだ形状となっていると推測された。

0.3mass%P銅管の腐食部断面SEM像およびEPMA分 析結果を,それぞれFig.4およびFig.5に示す。リン を多く含有する銅管では,腐食形態が蟻の巣状から横 広がり状に変化しており,深さ方向への進行が抑制さ れていた。腐食孔内部には銅の酸化物が比較的空隙の 多い状態で堆積しており,さらにリンが母相よりも濃

*			× ×		. 350
Р —	- 50 μm		0 —	— 50 μn	1
	50 um	1	P Level 20 17 15 12 10 7 5 2 0	O Level 500 437 375 312 250 187 125 62 0	Cu Level 1800 1575 1350 1125 900 675 450 225 0

Fig. 3 Analysis of a composition near the formicary corrosion pit as shown in Fig. 2.



Fig. 4 Cross-sectional images near a hemispherical pit occurring on the Cu-0.3mass%P alloy exposed to 0.1mass% formic acid vapor for 30 days,
(a) backscattered electron image and
(b) secondary electron image.



Fig. 5 Analysis of a composition near the hemispherical pit as shown in Fig. 4.

化している領域が腐食孔上部に確認された。腐食試験 環境中には銅管中のリン以外にリンの供給源がないこ と、また河野ら³⁾の報告により0.3mass%P銅からリン 酸イオンが環境中に溶出することが確認されているこ とから、今回見られたリンの濃化は、銅の腐食に伴って 銅中のリンがリン酸イオンとして溶出し、腐食孔内に 銅のリン酸塩として堆積した結果であると考えられる。

3.2 リン酸イオンの影響の検証

ギ酸+リン酸添加水溶液に無酸素銅板を30日間浸漬 させた後の試験片外観,染色浸透探傷検査結果,およ び断面観察結果をFig.6に示した。(a)のリン酸を添加 しなかった水溶液では,銅板全体が暗褐色に変色して おり,表面に亜酸化銅の沈殿皮膜が形成されたものと 推定された(なお、本稿での亜酸化銅沈殿皮膜とは,表 面が暗褐色に変色する厚い皮膜を指しており,気相酸 化皮膜などのごく薄いものは含意していない)。さら に,染色浸透検査では写真中に矢印で示した染色反応 が確認されたことから,微小な腐食孔が多数存在する ことが分かった。さらに染色指示部の断面観察結果か ら,深さ150 μm程度の蟻の巣状腐食が発生しているこ とが確認された。一方,リン酸を添加したギ酸水溶液 中では,30日間の浸漬後においても暗褐色の酸化物皮 膜の形成は見られず,金属光沢を失った程度であった。



Fig. 6 Corrosion test results of oxygen-free copper immersed in solutions containing formic acid and phosphoric acid for 30 d at 25 °C.

なお、今回の試験条件ではリン酸添加量による変色挙 動の差異は見られなかった。これらの試験片を酸洗し、 染色浸透液により調査しても、染色指示は観察されな かった。さらに断面観察を行っても、蟻の巣状腐食や 局部的な侵食は確認されなかった。さらに、同様の試 験をリン脱酸銅板に対して行った場合にも同じ結果が 得られ、ギ酸水溶液中にリン酸を添加すると板表面の 亜酸化銅沈殿皮膜の形成が抑制され、蟻の巣状腐食が 発生しないのに対して、リン酸を添加しない場合では 亜酸化銅沈殿皮膜が生成し、蟻の巣状腐食が発生した。

浸漬試験前と30日後の溶液pHをFig.7に示した。 浸漬前のpHを全て3.28に調整したが,試験後のpHは いずれの条件でも約5~5.3に上昇していた。リン酸を 多く添加した水溶液ではpHが若干低い傾向であった が,100mass ppmの添加でもpH0.3程度の違いであり, 大きな差は見られなかった。このことから,リン酸の 作用はこれまで報告にあるようなpHの低下効果のみな らず,リン酸イオン自体が存在することによっても, 蟻の巣状腐食に影響を及ぼすことが分かった。

Fig. 8に30日浸漬試験後の重量減を示した。リン酸 を添加しなかった水溶液では厚い亜酸化銅沈殿皮膜の



Fig. 7 Solution pH before and after the immersion test as shown in Fig. 6.



Fig. 8 Weight loss after the immersion test as shown in Fig. 6.

生成と蟻の巣状腐食の発生がみられたが、その重量減 は約30gm⁻²であった。一方、リン酸が添加された水溶 液では約20gm⁻²の重量減が生じていたが、蟻の巣状腐 食や局部腐食の発生は確認されなかったことから、こ の重量減は全面腐食によるものと考えられる。さらに、 20gm⁻²の重量減を肉厚減少に換算すると約2.2 µmに 相当することから、リン酸添加水溶液においても相当 量の腐食が生じていたにも関わらず、亜酸化銅沈殿皮 膜の形成が見られなかったことが分かる。したがって、 リン酸添加水溶液における亜酸化銅皮膜の形成抑制は、 リン酸イオンが環境中に存在することによって沈殿皮 膜の形成が阻害されたためであると考えられる。

4. 考察

4.1 蟻の巣状腐食に与える亜酸化銅沈殿皮膜の影響

蟻の巣状腐食の発生・成長メカニズムについては 様々な説が提唱されているが、腐食孔内に存在する亜 酸化銅沈殿皮膜との関係が以前より指摘されている。 能登谷ら¹⁾は、腐食孔内に存在する亜酸化銅沈殿皮膜 の膨潤などで微小亀裂が生じ、その部位で金属銅が露 出して腐食の成長点となることで、腐食形態が蟻の巣 状になるというメカニズムを提唱している。宮らも同 様のメカニズムを報告しており、腐食孔中の酸化物に 分枝の前兆とみられる微細孔が存在し⁹⁾、また無酸素 銅では酸化物が比較的安定に存在するためにリン脱酸 銅よりも腐食の進行が抑制される⁵⁾と考察している。 これらの報告は、いずれも腐食孔内における亜酸化銅 沈殿皮膜が、蟻の巣状腐食の発生・成長の過程に重要 な役割を担っており、亜酸化銅皮膜によって腐食の発 生・成長が局在化することを示唆している。

浸漬試験の結果より,環境中にリン酸イオンが存在 すると,亜酸化銅沈殿皮膜の形成が阻害され,さらに 腐食形態が全面腐食となることが分かった。この結果 は,亜酸化銅沈殿皮膜の形成が阻害されると,蟻の巣 状腐食の発生・成長が抑制され,腐食形態が全面腐食 に変化することを示唆していると考えられる。

さらに高濃度のギ酸雰囲気もしくは水溶液中では, 亜酸化銅沈殿皮膜が形成されず,全面腐食となること が以前より報告されている^{7).8).10)}が,これも銅表面の 亜酸化銅沈殿皮膜と蟻の巣状腐食との関連性を示して いると考えられる。そこで,銅の電位-pH図上¹¹⁾にお いて,酸化物が形成されない環境に保持した場合,同様 の結果が得られると考え,次のような実験を行った。リ ン脱酸銅板を100mass ppm ギ酸水溶液中に室温で浸漬 し,さらに溶液を頻繁に交換して,pHが常に3.3~4.0 程度の低い状態になるよう維持し続けた。その結果, 亜酸化銅沈殿皮膜は形成されず,染色浸透検査および 断面観察でも蟻の巣状腐食の発生は確認されないこと から,腐食形態は全面腐食であったことが確認された。

以上より, 亜酸化銅沈殿皮膜の形成が阻害される環 境では蟻の巣状腐食が発生せず, 腐食形態が全面腐食 になることが示唆される。これは, 亜酸化銅沈殿皮膜 が存在する条件では, 腐食発生の起点が皮膜の欠陥部 などに局在化されやすいのに対し, 亜酸化銅沈殿皮膜 がない状態では腐食の起点が表面全体に分散し, 全面 腐食傾向を示すためであると考えられる。

4.2 腐食孔内の亜酸化銅沈殿皮膜

これまでの実験結果は銅の自由表面におけるもので あるが、蟻の巣状腐食内部には常に亜酸化銅の沈殿皮 膜が見られることから、腐食孔内部においても同様の メカニズムを適用できると考えられる。すなわち、リ ン脱酸銅の腐食部内においては、能登谷ら¹¹および宮 ら⁹⁰の報告と同様に、厚い沈殿皮膜によって腐食成長 の起点が皮膜欠陥部に局在化していると推定される。 これに対しリンを多量に含有する銅合金では、腐食部 内に比較的多量のリン酸イオンが生成することで亜酸 化銅沈殿皮膜の生成が阻害され、腐食の成長点が多数 形成される結果、腐食の進行方向が分散され、腐食形 態が浅い半球状となりやすいと推定される。

ここで, Fig.4およびFig.5の結果を見ると,0.3mass%P 銅の腐食孔内にも一定量の腐食生成物は存在している ことが分かる。これは,銅板の浸漬試験では添加した リン酸の量が多く,亜酸化銅沈殿皮膜の生成をほぼ抑 制できたが,0.3mass%銅から生成するリン酸イオンの 量はより少ないためであると推定される。そこで腐食 孔内部の様子を光学顕微鏡により詳細に観察した結果 をFig.9に示した。なお,供試材の準備方法は2.1およ び2.2に示した方法と同一であるが,観察した部位は Fig.4, Fig.5に示したEPMAの視野とは異なっている。

Fig. 9 (a) に示したリン脱酸銅の結果では,腐食孔内 に亜酸化銅沈殿皮膜が厚く緻密に堆積しているが,矢 印で示したように皮膜の所々に空隙(皮膜欠陥)が見ら れる。この部位では金属銅が露出していると考えられ, 腐食孔が分枝する起点として作用する^{1),9)}ものと推定 される。すなわち,リン脱酸銅では腐食の起点が局在 化した状態であるために,腐食形態が蟻の巣状腐食と なるものと考えられる。

一方, Fig. 9 (b) に示した 0.3 mass % P 銅では, 腐食孔 内部に空隙が多くなっている様子が分かる。このこと から, リンを多量に含有する銅合金の腐食孔内部では,



Fig. 9 Optical micrograph images of the corrosion pits occurring on (a) the phosphorus-deoxidized copper tube and (b) the Cu-0.3mass%P alloy tube 30 days after exposure to 0.1mass% formic acid vapor.

亜酸化銅沈殿皮膜に欠陥が非常に多く,腐食の進行方 向が分散されるため,腐食形態が浅い半球状になると 推定される。ところで3.1の冒頭で言及したように,ギ 酸雰囲気暴露後の0.3mass%P銅管表面にも亜酸化銅の 形成が見られたが,これは自由表面においては,合金 中から溶出したリン酸イオンが結露などで流出しやす いためであると考えられる。そのため,腐食初期にお いては表面の亜酸化銅皮膜の欠陥部から局部的な腐食 が進行しうるが,腐食孔によって凹部が形成されると, リン酸イオンが濃化しやすくなるものと推定される。

4.3 リン酸イオンが酸化物皮膜に与える影響

続いて、リン酸イオンが亜酸化銅沈殿皮膜の形成を 抑制するメカニズムについて検討する。沈殿皮膜の形 成においては、金属銅がいちど銅イオンとして溶出し、 加水分解反応を経て、亜酸化銅を生成すると考えられ る。このとき環境中にリン酸イオンが存在すると、銅 イオンと結合し、より安定な錯体もしくは沈殿を形成 するため、亜酸化銅としては沈殿しにくくなるものと 推定される。そこで、銅イオンとリン酸イオンの沈殿 生成反応を簡易的な実験で確かめたところ、Cu²⁺を 1000mass ppm含むpH約5.1のギ酸銅水溶液と、NaOH で同じpHに調整した1000mass ppmリン酸水溶液とを 混合すると、リン酸と銅の化合物と見られる水色の沈 殿が生じるのが確認された。

Aksu¹²⁾はリン酸水溶液中における銅の電位-pH図を 様々な条件下で計算し,銅イオン濃度,リン酸濃度, pHなどにより平衡相は複雑に変化し,種々の錯イオン や沈殿が生じうることを報告している。このため、実 際の腐食孔内における錯体形成や沈殿平衡を検討する のは容易ではないが,いずれにしてもリン酸イオンの 存在によって,銅の錯イオンもしくはリン酸塩が形成 され,亜酸化銅沈殿皮膜の形成が阻害されると考えら れる。なお本結果より,リン酸イオン自体が亜酸化銅 沈殿皮膜の形成に影響を及ぼすことが分かったが、実 際の腐食孔内では式(1)で示した反応式によるH⁺生成 にともない,pHの低下も同時に生じうるものと考えら れる。したがって,実際にはリン酸生成によるpH低下 と,リン酸イオンによる錯体形成の両方の作用が働き, 亜酸化銅沈殿皮膜の形成に影響を与えるものと推定さ れる。

リン酸イオンによる沈殿皮膜の形成抑制作用をさら に検討するため、次のような実験を行った。環境中に 存在するリン酸イオン濃度が銅イオン濃度に対して十 分に少ない場合、すなわちリン酸イオンと結合できる 物質量以上に銅イオンが存在する場合では、皮膜形成 抑制作用が十分に働かないと考え、ギ酸銅水溶液を用 いた浸漬試験を実施した。ギ酸銅水溶液中においては, 比較的短時間で亜酸化銅沈殿皮膜が形成され、蟻の巣 状腐食が生じることが報告されている¹³⁾。そこで、ギ 酸銅水溶液にギ酸とリン酸を加え、ギ酸100mass ppm. Cu 50 mass ppm, リン酸20 mass ppm に調製した水溶 液にリン脱酸銅板を浸漬させ、室温にて30日間静置し、 銅イオンを含まない水溶液中への浸漬試験結果と比較 した。溶液の各イオン濃度を物質量に換算すると、銅 イオンは0.79 mmol dm⁻³. リン酸イオン (H₂PO₄⁻) は 0.21 mmol dm⁻³であり、銅イオンはリン酸イオンより も過剰に存在している状態である。なお、この溶液の 初期pHは5.7であるが、リン酸20mass ppm添加ギ酸 水溶液中での、浸漬試験後のpHに近い値である (Fig. 7)。Fig. 6 (b) に示した結果より, 銅イオン無添加かつ 20mass ppmリン酸添加水溶液中では、亜酸化銅沈殿 皮膜は生じず, 蟻の巣状腐食は見られなかった。一方, あらかじめ銅イオンを50mass ppm添加した水溶液中 では、表面の一部に亜酸化銅沈殿皮膜の形成が見られ、 染色探傷検査および断面観察より,深さ50 µm程度の 蟻の巣状腐食の発生が確認された。この結果は, 亜酸 化銅沈殿皮膜の形成が阻害される環境では、腐食形態 が全面腐食になることを改めて示唆するものと考えら れる。

以上より,リン酸イオンは環境中の銅イオンと結合 することで,亜酸化銅沈殿皮膜の形成を阻害している と考えられる。

4.4 リン酸イオンの腐食反応への影響

本報ではリン酸イオンが亜酸化銅沈殿皮膜の形成に 与える影響の観点から考察を行ったが, 蟻の巣状腐食 の腐食反応においては, 銅のカルボン酸錯体の形成を 経て, カルボン酸の循環反応が介在するとするものが 多数^{1),6),9),14)~19)}報告されている。反応式は銅の不均化 反応を仲介したものなど, いくつかのモデルが提案さ れているが, いずれも銅が溶解し, 銅のカルボン酸錯 体が形成されるという点で共通している。このときリ ン酸イオンが十分に存在していると, 銅イオンとより 安定なリン酸錯体もしくは沈殿を形成すると考えられ, 銅イオンを固定する作用を示す可能性がある。この場 合, 銅のカルボン酸錯体を介した循環反応を停止させ る可能性が考えられる。このメカニズムについては今 後検討を行う予定である。

リンを多量に含有する銅合金の蟻の巣状腐食 抑制メカニズム

これまでの検討結果より、リンを多量に含有する銅 合金の蟻の巣状腐食抑制メカニズムは、以下のように 考えられる。また本メカニズムを模式的に表したもの をFig. 10に示す。

銅表面の亜酸化銅沈殿皮膜の欠陥部などから初期腐 食が発生するが、初期腐食がある程度成長すると、リ ンを多量に含有する銅合金では比較的多量のリン酸イ オンが腐食部に濃化する。リン酸イオンが溶出すると、 H⁺生成によるpH低下、およびリン酸イオンによる銅





イオンとの錯体形成によって,腐食部内の亜酸化銅沈 殿皮膜の形成が抑制され,欠陥の多い沈殿皮膜となる。 これにより腐食の成長点が分散され,腐食形態が半球 状に変化する。

5. 結 言

リンを多量に含有する銅合金のギ酸雰囲気中におけ る腐食形態が蟻の巣状とならないメカニズムについて 検討し、以下の結論を得た。

- ・リンを多量に含有する銅合金では腐食部にリンの濃化が見られたが、これは合金中からリンが溶出し、腐食部内に堆積したためであると考えられる。
- ・リン酸イオンが一定量以上存在すると, 亜酸化 銅沈殿皮膜の形成が阻害され, 全面腐食傾向を 示すようになる。

これは,皮膜の形成が抑制されたことにより, 腐食の起点が多数導入され,腐食の進行方向が 分散されるためであると考えられる。

・リンを多量に含有する銅合金では、腐食部に濃化したリン酸イオンの作用により、腐食の進行方向が分散され、腐食形態は浅い半球状を呈すると考えられる。

参考文献

- 1) 能登谷武紀,河野浩三:伸銅技術研究会誌, 37 (1998), 27-33.
- 2) 境昌宏, 白幡孝司: 材料と環境, 65 (2016), 341-349.
- 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.
- 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) 宮一普: 材料と環境, 61 (2012), 438-442.
- 6) 世利修美,一宮洋風,境昌宏:銅と銅合金,53 (2014),128-133.
- 7) 境昌宏, 亀田勇輔, 世利修美: 銅と銅合金, 51 (2012), 196-200.
- 8) 境昌宏, 亀田勇輔, 山口賢太郎: 材料と環境, 62 (2013), 103-106.
- 9) 宮一普, 瓦井久勝, 松岡宏昌: 材料, 42 (1993), 917-922.
- 10) 能登谷武紀, 防食技術: 39 (1990), 315-320.
- M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Texas, (1974), 387.
- 12) S. Aksu : J. Electrochem. Soc., 156 (2009), C387-C394.
- 13) 境昌宏, 渡邊純也: 材料と環境, 65 (2016), 462-466.
- R. A. Corbette: Corrosion 2004, NACE International, (2004), No.04321.
- J. M. Bastidas, A. Lopez-Delgado, E. Cano, J. L. Polo and F. A. Lopez: J. Electrochem. Soc., **147** (2000), 999-1005.
- 16) E. Cano, J. M. Bastidas, J. L. Polo and N. Mora: J. Electrochem. Soc., 148 (2001), B431-B437.

- 17) H. Gil and C. Leygraf: J. Electrochem. Soc., 154 (2007), C611-C617.
- H. Gil and C. Leygraf: J. Electrochem. Soc., 154 (2007), C272-C278.
- D. M. Bastidas, V. M. La Iglesia, E. Cano, S. Fajardo and J. M. Bastidas: J. Electrochem. Soc., 155 (2008), C578-C582.



京 良彦 (Yoshihiko Kyo)
 (株) UACJ 技術開発研究所 第二研究部
 博士(工学)



大谷良行 (Yoshiyuki Oya)
 (株) UACJ 技術開発研究所 第二研究部
 博士(工学)



金森康二 (Koji Kanamori) (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



熊谷 正樹 (Masaki Kumagai)
 (株) UACJ 技術開発研究所 第五研究部
 博士(工学)