研究論文

銅管腐食の事例調査

諸橋　春夫*　中部　昇*　水沼　達郎*

Investigation of Corroded Copper Tubes

MOROHASHI Haruo*, NAKABE Noboru* and MIZUNUMA Tatsuro*

抄　録

本研究では，一般家庭で使用されて冷媒漏洩が発生した除湿機冷却器の銅管について，その腐食原因の調査を行った。その結果，それらの腐食は，蟻の巣状腐食または外面腐食であることがわかった。そして，それらの腐食原因の物質についても推定を行った。また，この原因調査で X 線コンピュータ断層撮影（X 線 CT）を用いることにより，非破壊で内部の腐食形態が観察でき，観察後に腐食生成物の成分分析を行うことができた。

1. 緒　言

冷凍機の冷媒配管に銅管が広く使用されているが，この銅管に小さな腐食孔が生成して冷媒漏洩を発生することがある。現在，この腐食の原因を調査するためには，腐食部断面の観察が重要事項となっている。しかし，腐食部が肉眼での発見が困難なほど小さい場合，腐食孔を断面観察できるように試料調製（切断，樹脂包埋，研磨）することは，非常に難しい。また，腐食原因調査のためには，銅管外面の腐食孔に存在する腐食生成物を分析することも非常に重要であるが，試料調製を行うと，この腐食生成物を失うことになる。

一方，非常に小さな腐食孔が生成する蟻の巣状腐食を人工的環境で多く発生させた銅管について，X 線 CT を用いてその内部まで三次元的に観察した事例が報告[1)]されている。この方法は，従来の試料調製が不要であり，腐食生成物も失わずに小さな腐食孔の断面観察ができる。

そこで本研究では，実際に使用された除湿機において冷媒漏洩が発生した銅管について，X 線 CT による観察を行った。そして，この結果に基づいて銅管外側の腐食部について観察および X 線マイクロアナライザー(EPMA)分析を行った。また，腐食原因と推定される物質についてフーリエ変換赤外分光光度(FTIR)法による分析を行い，腐食原因の検討を行った。

2. 実　験

2.1 試　料

実験に供した試験片は，一般家庭で使用されて冷媒漏洩が発生した除湿機冷却器の銅管（試料 A，B，C）である。これらの銅管は，外形 7.0mm，底肉厚 0.23mm，溝深さ 0.12mm，JIS H3300 C1220 りん脱酸銅の内面溝付銅管である。なお，試料 A，B は界面活性剤水溶液，試料 C は冷媒を用いて，おおよその漏洩部を確認した。

2.2 観　察

X 線 CT による観察は，NIKON METROLOGY 製マイクロフォーカス X 線 CT 装置(MCT 225)を用いて行った。銅管外側の漏洩部周辺については，（株）島津理化製 STZ-171-TLED による実体顕微鏡観察，日本電子（株）製 JXA-8100 による走査電子顕微鏡(SEM)観察を行った。

2.3 分　析

腐食生成物などの成分分析は，日本電子（株）製 JXA-8100 を用いた EPMA 分析，（株）パーキンエルマージャパン製フーリエ変換赤外分光

* 下越技術支援センター

分析装置 Spectrum One を用いた FTIR 法より行った。

3. 結果および考察

3.1 試料 A

試料 A の X 線 CT による三次元画像とその A-A’断面を図 1，2 に示す。これらより銅管外側に小さな穴が帯状に多く存在し，それらの穴は外側から内側に向かって進行していることがわかる。断面観察（図 2）では，貫通している箇所を一箇所見つけることができ，その箇所では貫通している穴から別方向へ枝分かれしている穴も確認できた。この形態は，この貫通箇所の腐食が，蟻の巣状腐食であることを示している。

外側表面では，この貫通している穴を肉眼で発見することは難しく，実体顕微鏡観察（図 3）および SEM 観察（図 4）では，その穴に腐食生成物が詰まっていることが確認できる。なお，X 線 CT では腐食生成物の密度が小さいため，腐食生成物を除去しなくても穴の形状を観察できた。

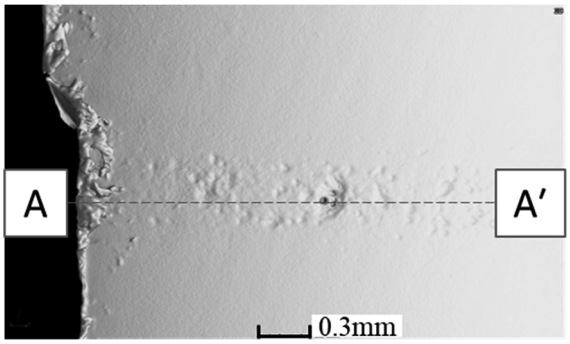

図 1　試料 A の三次元画像

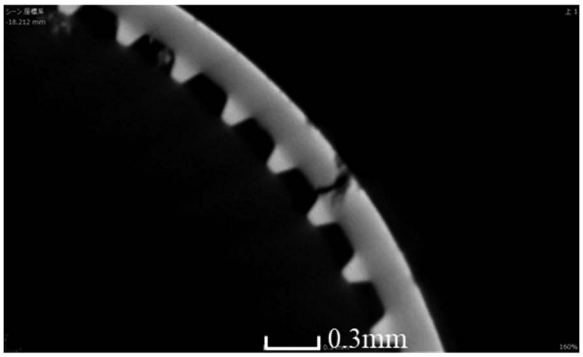

図 2　試料 A の A-A’断面画像

また，実体顕微鏡観察において，腐食孔周辺は赤褐色であり，緑青の腐食生成物は見られない。このことも既に報告[2]されている蟻の巣状腐食の特徴と一致する。

蟻の巣状腐食は，低級有機酸が原因物質であることが知られている。そこで冷却器において低級有機酸の発生源となりうる物質を検討したところ，クッション材の粘着剤（接着部）が候補として考えられたので，これを FTIR 法で分析した。その結果（図 5），粘着剤はアクリル系であることが確認できた。アクリル系粘着剤には酢酸ビニルが配合されている場合があり[3]，この酢酸ビニルは，加水分解により酢酸とアセトアルデヒドに分解される。このことからクッション材の粘着剤から発生した酢酸により，蟻

図 3　試料 A の実体顕微鏡写真

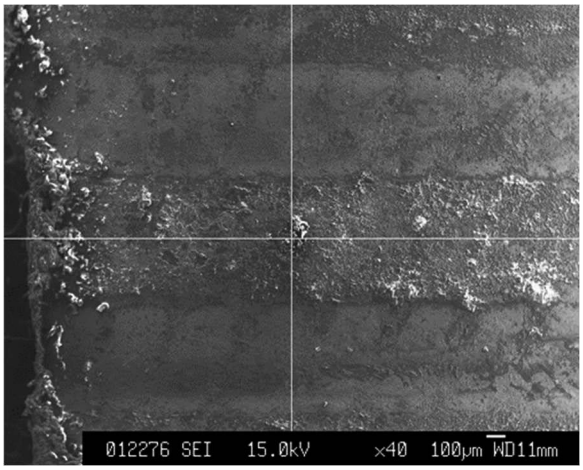

図 4　試料 A の SEM 写真

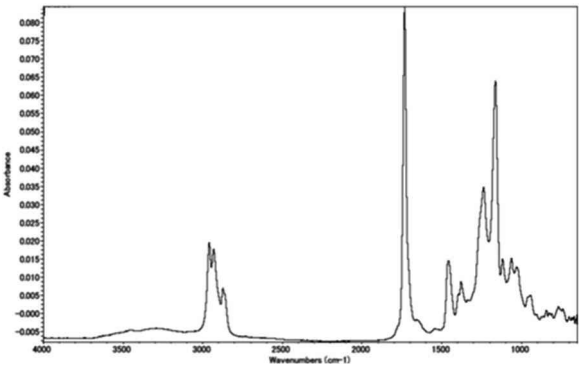

図 5　粘着剤の IR スペクトル

の巣状腐食が発生した可能性があると考えられる。

3.2　試料 B

試料 B の X 線 CT による三次元画像とその B–B’断面を図 6，7 に示す。これらより銅管外側には試料 A よりも大きな穴が多く存在し，それらの穴は外側から内側に向かって進行していることがわかる。断面観察（図 7）では，貫通している箇所を一箇所見つけることができた。そして，その穴の形状は，試料 A とは明らかに異なっており，外面腐食で生じる形状 [4]に似ている。なお，図 6，8 において左下から右上に向かって見られる溝は，試料調製時に付いた疵である。

実体顕微鏡観察（図 8）および SEM 観察（図 9）では，その穴に腐食生成物が詰まっていることが確認できる。また，図 8 で見られる上部の黒色部は，油性ペンのマーキングであるが，

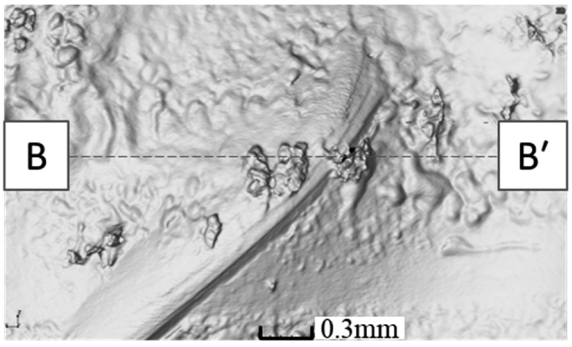

図 6　試料 B の三次元画像

腐食部周辺には緑青の腐食生成物が確認できた。これらのことから，試料 B は外面腐食を生じたと考えられる。

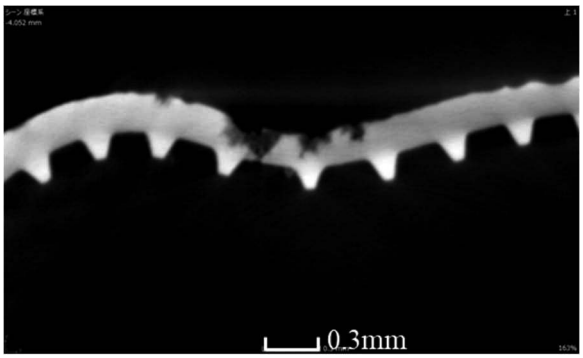

図 7　試料 B の B–B’断面画像

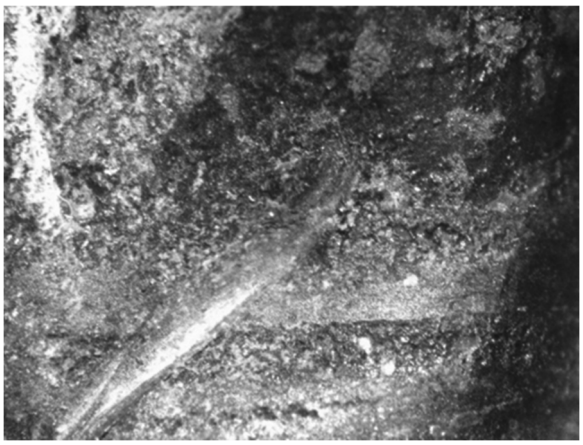

図 8　試料 B の実体顕微鏡写真

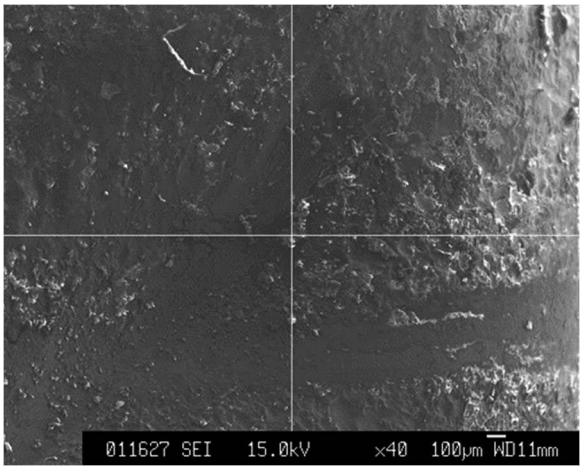

図 9　試料 B の SEM 写真

3.3　試料 C

試料 C の X 線 CT による三次元画像（図 10）から，銅管外側の穴の面積は試料 A，B に比べてかなり大きく，円周方向に溝ができていることが確認できる。また，C-C’断面（図 11）で見られる穴の形状は試料 B に類似している。実体顕微鏡観察（図 12）および SEM 観察（図 13）では，その穴に腐食生成物が詰まっていることが確認でき，図 12 では腐食部周辺に緑青の腐食生成物が確認できる。

試料 A および C の銅管外側の貫通した穴付近について EPMA 分析を行った。また，試料 C が使用されていた冷却器の放熱用アルミニウムフィンには，銅管との接触部に付着物が確認された。このアルミニウムフィンの付着物が存在している箇所についても EPMA 分析を行った。それらの検出元素と半定量値を表 1～3 に示す。試料 C の Al の検出量は試料 A より大きいことから，試料 C では，銅管とともに銅管に接しているアルミニウムフィンも多く腐食し，その生成物が付着したと考えられる。

また試料 A，C およびアルミニウムフィンの付着物の存在している箇所において S が検出されている。なお，PM2.5 を含む大気エアロゾルが外気から住宅室内へ侵入 [5] し，その中の PM2.5 に硫酸イオンが多く含まれているという報告 [6] がある。また，硫酸イオンは外気からの侵入率が高いと考えられるとの報告 [7] もある。さらに試料 C は，腐食形態が外面腐食に似ており，外面腐食は酸性またはアルカリ性の液体により生じる。これらのことから，試料 C では，冷却器で生じた結露に除湿機内に吹き込んだ空気に含まれる硫酸イオンが溶解して酸性水溶液

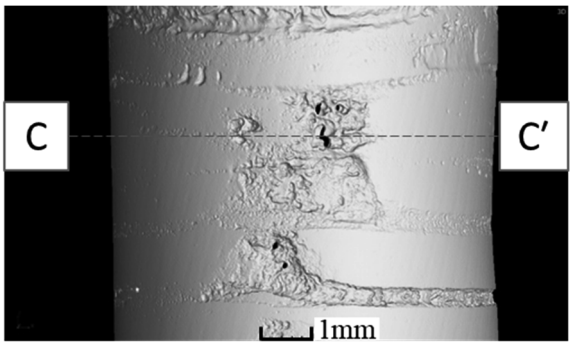

図 10　試料 C の三次元画像

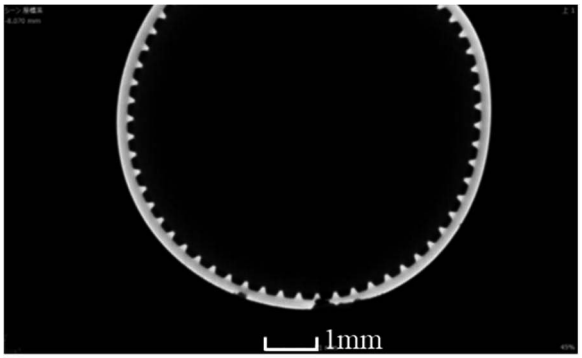

図 11　試料 C の C-C’ 断面画像

図 12　試料 C の実体顕微鏡写真

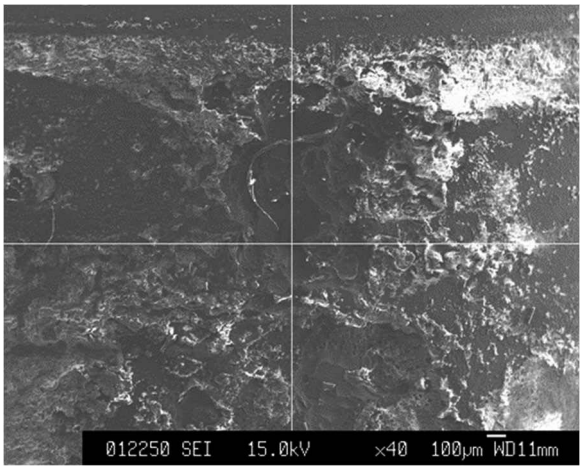

図 13　試料 C の SEM 写真

表 1　試料 A の腐食物の半定量結果

Element	Mass (%)
C	11.488
O	51.839
Al	0.231
S	0.240
Ca	31.537
Cu	4.665
Total	100.000

表 2　試料 C の腐食物の半定量結果

Element	Mass (%)
C	51.210
O	21.480
Al	13.948
Si	0.428
P	0.809
S	0.242
Cu	11.883
Total	100.000

表 3　アルミニウムフィン上の付着物半定量結果

Element	Mass (%)
C	28.547
N	11.938
O	2.772
F	0.742
Na	0.661
Al	54.482
S	0.190
Cr	0.225
Mn	0.169
Fe	0.274
Total	100.000

が生成し，外面腐食が発生したと考えられる。試料 B の腐食形態も試料 C に類似していることから試料 B の腐食孔発生原因も硫酸イオンを含む酸性水溶液による外面腐食であると考えられる。

4. 結　　言

(1) 一般家庭で使用されて冷媒漏洩が発生した除湿機冷却器の銅管について，その腐食原因の調査を行った。その結果，蟻の巣状腐食または外面腐食であることが確認でき，それらの腐食原因物質も推定できた。

(2) 本研究では，X 線 CT を用いることにより，腐食孔のある銅管について非破壊で内部の腐食形態が観察でき，腐食生成物が温存できるため観察後に成分分析が行えた。この様に X 線 CT の利用は，銅管の冷媒漏洩原因調査に非常に有効であることが確認できた。

参考文献

1) 細木哲郎，伊藤真一，渡辺雅人，崩岡久敏：“銅管に発生させた蟻の巣状腐食の CT スキャナによる観察”，材料と環境，Vol.66，No.12，2017，pp.405-408.

2) 能登谷武紀：“銅管の蟻の巣状腐食”，Boshoku Gijutsu，Vol.39，No.6，1990，pp.315-320.

3) 中前勝彦：“粘着と粘着剤”，高分子，Vol.30，No.9，1981，pp.669-673.

4) https://www.njt-copper.com/media/20210610-173710-865.pdf

5) 鍵直樹：“室内空気環境における新たな汚染物質”，保健医療科学，Vol.63，No.4，2014，pp.350-358.

6) 杉山広和，信森達也，前田 泉：“環境中の大気汚染物質に関する研究（微小粒子 PM2.5 による大気汚染）－第 3 報 オキシダント高濃度，わら焼き，黄砂飛来時におけるイオン成分濃度－”，岡山県環境保健センター年報，Vol.32，2008，pp.11-16.

7) 船坂邦弘，古市裕子，酒井　護：“住宅構造の違いによる大気エアロゾルの室内への侵入と対策提案 ―微量化学分析からのアプローチ―”，住総研研究論文集・実践研究報告集，No.44，2017，pp.97-107.