



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

## 吸収式冷温水機伝熱銅管のカーボン皮膜依存型孔食対策

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2022-01-24 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 居安, 隆志 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12099/82780">http://hdl.handle.net/20.500.12099/82780</a>

吸収式冷温水機伝熱銅管の  
カーボン皮膜依存型孔食対策

**Countermeasures for Type I” pitting corrosion of  
heat exchanger copper tubes of absorption chiller heater**

令和 3 年 9 月

居安 隆志



# 吸収式冷温水機伝熱銅管の カーボン皮膜依存型孔食対策

居安 隆志

## 概要

本論文は吸収式冷温水機使用空調システムにおける熱源機伝熱銅管の孔食に関する課題について研究を行ったもので、全編6章からなる。

第1章では、本論文に関する吸収式冷温水機および吸収式冷温水機冷却水システムの概要、銅管の腐食事例、銅管の孔食に関する従来研究と課題、研究目的について述べる。第2章、第3章は伝熱銅管の孔食因子となる銅管内表面付着のカーボン皮膜評価技術、第4章、第5章は実使用において、カーボン皮膜存在下でも孔食抑制可能な水処理剤の開発である。

第2章では、銅管内表面のカーボン皮膜付着量を定量的に示した平均残留カーボン量（以降、残留カーボン量と記す）の簡易的な測定方法として2つの簡易定量法について検討した。1つは、残留カーボン量既知の銅管を用い、カーボン皮膜付着面とカーボン皮膜の付着のない面の自然浸漬電位を測定し、電位差  $\Delta E$  と残

留カーボン量に相関関係が得られる測定条件を見出した。もう 1 つは、X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) を用いた簡易定量方法で、残留カーボン量の増加とともに C 1s のスペクトル強度が直線的に増大することがわかり、XPS 測定は電位差測定よりも残留カーボン量の測定手法として有効であることを明らかにした。

第 3 章では、銅管の耐食性を短期の浸漬試験で迅速に評価できる試験溶液の液組成を検討し、純水に過酸化水素、塩化物イオン、硫酸イオンおよびベンゾトリアゾール (BTA) を添加した試験溶液に銅管の試験片を 1 日間自然浸漬させることで局部腐食の評価が可能であることを見出した。さらに、この試験溶液を用いた評価試験により銅管の耐食性に及ぼす機械加工の影響について調べ、機械加工部は周囲に比べて腐食しやすいことおよび、残留カーボン量の増加とともに機械加工部に顕著な腐食が認められることを明らかとした。

第 4 章では、残留カーボン量の異なる銅管を用い、実機設備に試験装置を設置して、新規水処理剤の銅管への腐食抑制効果について検討し、従来水処理剤の水系では残留カーボン量の多い銅管に自然浸漬電位の上昇および顕著な孔食が発生し、新規水処理剤では自然浸漬電位の上昇および孔食は認められず、カーボン皮膜が残留しても孔食を抑制することが可能な水処理剤を開発、実用化した。

第 5 章では、孔食に及ぼす残留カーボン量の影響および新規水処理剤の防食効果について、通水試験を行った実機冷却水および

リン脱酸銅軟質管を用いて動電位分極曲線の測定を実施し、従来水処理剤との比較調査を行った。その結果、アノード分極曲線、カソード分極曲線ともに残留カーボン量が  $0.5 \text{ mg/m}^2$  以下と  $6.6 \text{ mg/m}^2$  以上で動電位分極挙動が異なる傾向を示し、水処理剤の防食機構について、新規水処理剤での孔食抑制はホスホン酸、またはホスホン酸および BTA の作用によるものであることを考察した。

第 6 章では、総括として各章で得られた研究成果をまとめた。

第 2 章～第 5 章は伝熱銅管のカーボン皮膜依存型孔食の因子となる銅管内表面付着のカーボン皮膜評価技術および、実機使用においてカーボン皮膜存在下でも防食可能な水処理の開発を目的として研究したものであり、安定的な空気調和の提供に貢献するものと考えられる。



# 吸収式冷温水機伝熱銅管の カーボン皮膜依存型孔食対策

## 目 次

<b>第 1 章 序論</b> .....	<b>1</b>
1-1 はじめに .....	3
1-2 空気調和システム .....	4
1-3 冷凍機の概要 .....	4
1-4 吸収式冷温水機冷却水系のシステム .....	5
1-5 銅の腐食事例 .....	6
1-6 従来の研究と課題 .....	9
1-7 本研究の目的 .....	11
1-8 本論文の構成及び概要本研究の目的 .....	12
1-9 本論文のキーワードとその用語解説 .....	15
参考文献 .....	25
<b>第 2 章 銅管の残留カーボン量の簡易定量法</b> .....	<b>31</b>
2-1 はじめに .....	33
2-2 試験方法 .....	34
2-2-1 供試材 .....	34
2-2-2 試験条件 .....	34



2-3	結果と考察 .....	35
2-3-1	試験 I 自然浸漬電位による評価 .....	35
2-3-2	試験 II XPS 分析による評価 .....	39
2-4	小括 .....	41
	参考文献 .....	58
 <b>第 3 章 銅管の耐食性の迅速評価試験法 .....</b>		<b>61</b>
3-1	はじめに .....	63
3-2	試験方法 .....	64
3-2-1	供試材 .....	64
3-2-2	試験溶液 .....	66
3-2-3	浸漬試験 .....	67
3-2-4	表面観察 .....	67
3-3	結果と考察 .....	68
3-3-1	試験 I 予備検討試験 .....	68
3-3-2	試験 II 試験溶液組成の検討試験および 初期処理効果の確認試験 .....	69
3-3-3	試験 III 残留カーボン量の影響確認試験 .....	71
3-4	小括 .....	73
	参考文献 .....	91
 <b>第 4 章 耐カーボン皮膜依存型孔食水処理剤の開発 .....</b>		<b>93</b>
4-1	はじめに .....	95

4-2	試験方法 .....	96
4-2-1	供試材 .....	96
4-2-2	実機評価試験 .....	96
4-2-3	腐食調査 .....	97
4-3	結果と考察 .....	98
4-3-1	管内面観察 .....	98
4-3-2	最大孔食深さ .....	99
4-3-3	自然浸漬電位測定 .....	100
4-4	小括 .....	101
	参考文献 .....	111

<b>第5章</b>	<b>新規水処理剤の電気化学測定による防食効果の検討</b>	<b>113</b>
5-1	はじめに .....	115
5-2	試験方法 .....	115
5-2-1	供試材 .....	115
5-2-2	アノード・カソード分極曲線測定 .....	116
5-3	結果と考察 .....	117
5-3-1	アノード分極曲線測定 .....	117
5-3-2	カソード分極曲線測定 .....	118
5-3-3	残留カーボン量の影響 .....	119
5-3-4	水処理剤の影響 .....	121
5-4	小括 .....	122

参考文献 .....	132
<b>第 6 章 総括 .....</b>	<b>133</b>
参考文献 .....	138
付録（本研究に関する業績） .....	139
謝辞	

# 第 1 章

## 序 論



## 1-1. はじめに

火を扱うことが可能となり，人類は温熱を手にしたが，その後も長い期間にわたって，冷熱は大変貴重であった．雪や氷などを利用せず人工的に冷熱を作り出すためには，1824年のカルノーによる冷凍サイクル理論の提唱を待たなければならなかった．1834年にパーキンスによりエチルエーテルを冷媒とした圧縮式冷凍機が発明され，1902年にキャリアによって冷水で空気中の水蒸気を凝縮させて除湿を行うなど近代的な空気調和の原理が発見された<sup>1,2)</sup>．冷凍サイクルおよび冷凍機により，人類は冷熱を手にし，有効に利用可能となった．

このカルノーの冷凍サイクルで重要な役割を果たしている熱移動のための熱交換器には一般的に銅管が用いられている．銅管は淡水環境で耐食性を示し<sup>3)</sup>，加工がしやすく，金属の中では銀に次いで熱伝導性に優れた材料である．しかしながら，圧縮式冷凍機や吸収式冷温水機をはじめとした冷水製造の熱源機である冷凍機の伝熱銅管での孔食発生が報告されている<sup>4)</sup>．冷凍機には数十～数千本の伝熱銅管が使用されるが，1本でも腐食により破孔すると冷凍機は停止し，空気調和が不可となるため，快適な生活環境や，生産活動に大きな影響を及ぼす．例えば，食品・医薬・自動車など多くの製品の製造には温熱と同様に冷熱も必要であることに加え，電子・半導体など精密部品の製造には高度なクリーン環境とともに，制御された空気調和の環境が必須である．したがって，冷凍機は快適環境とともに生産活動にとっても重要な熱源機である．

## 1-2. 空気調和システム

空気調和設備は，オフィスや商業施設，病院など人々の健康を保護し，快適な空気環境の提供を目的とした保健空調および，半導体製造，精密機械製造，医薬品・食品製造などの工場や食品貯蔵施設，電算機室など生産または保管される物品の品質管理や品質維持，製品の機能維持を目的とした産業空調に区分される<sup>5)</sup>．空気調和システムの概略図を Fig. 1-1 に示す<sup>5,6)</sup>．代表的な空気調和システムは冷水，温水・蒸気をつくる熱源機，熱媒を空気調和機へ搬送する配管やポンプなどの搬送設備，熱媒を利用して冷暖房したり空気を浄化したりする空気調和機，そしてこれらの機器をコントロールする自動制御機器の4つから構成される<sup>5)</sup>．空気調和では室内の冷暖房負荷に応じて冷風や温風を送風して室内の熱の除去や供給を行う．この冷熱のもとになる冷水をつくる冷熱源機が冷凍機である．

## 1-3. 冷凍機の概要

冷凍機は，吸収式冷凍機と圧縮式冷凍機に大別できる．吸収式冷凍機と圧縮式冷凍機の仕組みの概略を Fig. 1-2 および Fig. 1-3 に示す．吸収式冷凍機は加熱源としてガス，蒸気，灯油，重油などが使用され，冷媒として水が用いられる．一方，圧縮式冷凍機は動力源が電気であり，冷媒には一般的にフロンが用いられる．いずれの型式の冷凍機においても冷媒は，低温低圧条件の蒸発器で蒸発する際に冷水から熱を奪い液体から気体の状態となり，高温高圧条件の凝縮器で冷却水に冷やされ，冷却水側に熱を受け渡

すことにより液体に戻る． Fig. 1-2 および Fig. 1-3 に示すように冷却水は吸収式冷凍機では吸収器と凝縮器，圧縮式冷凍機では凝縮器のみに通水され，冷媒との熱交換が行われる．また，吸収式冷凍機と温水機を統合した設備が吸収式冷温水機である．この機器 1 台で冷暖房ができ，機械室面積が小さくて済むとともにボイラー技士等の運転資格者が不要で，各種の大規模，中規模ビルに多用されている<sup>6)</sup>．

冷凍機は稼働時のエネルギー消費量が CO<sub>2</sub> 排出量換算で年間数十万トンに相当<sup>7)</sup> するため，パリ協定，SDGs，カーボンニュートラルといった見地からも機器の更なる高効率化が望まれている．省エネルギー，省資源の観点より伝熱銅管は肉厚の薄肉化が進み，近年では肉厚が 0.5 mm 程度となっている．また，銅管は従来のようなストレート管ではなく，熱交換の高効率化のための最適形状に機械加工される場合が増えている<sup>8,9)</sup>．

#### 1-4. 吸収式冷温水機冷却水系のシステム

吸収式冷温水機を効率よく連続的に稼働させるために必要なシステムが吸収式冷温水機冷却水系である．代表的な吸収式冷温水機冷却水系として，開放循環冷却水系の概略図を Fig. 1-4 に示す．開放循環冷却水系のシステムは大きく吸収式冷温水機，冷却塔および循環ポンプおよびそれらを結ぶ配管で構成される．吸収式冷温水機で冷水から奪った熱は，冷媒を介して冷却水側に移動され，冷却塔で大気に放出される．つまり，冷却水は冷媒から熱を受け取り，一部を冷却塔で蒸発させることでその熱を放出し，



再び、冷媒から熱を受け取る役割を果たしている。

冷却水として用いられる水は上水や地下水が利用されることが多く、多量に用いられる冷却水を節減するため、ほとんどの場合、冷却水を一回用いたらそのまま排水せず、循環使用している。しかし、冷却水を循環使用した場合、水の蒸発により溶存塩類（カルシウム硬度、マグネシウム硬度、炭酸水素イオン、シリカ、硫酸イオン、塩化物イオンなど）が濃縮される。また、冷却塔を介して大気から酸素、栄養源、浮遊バクテリアの混入などがある。したがって、冷却水系では、溶存酸素および硫酸イオン、塩化物イオン等の影響による伝熱銅管の腐食、カルシウム硬度、マグネシウム硬度、炭酸水素イオン、シリカ等の難溶性塩が濃縮されることによる伝熱銅管内面スケールとしての析出<sup>10)</sup>や混入したバクテリアが栄養源および水温 35 °C 前後と生育に適した水温により増殖することによるバイオフィームやスライムの付着が発生する。腐食、スケールやスライムを回避するために、冷却水の濃縮過剰が起こらないような適切な濃縮管理や防食剤、スケール防止剤、スライムコントロール剤が含まれる水処理剤を用いた水処理が行われることが一般的となっている<sup>11)</sup>。

#### 1-5. 銅管の腐食事例

吸収式冷温水機伝熱銅管で生じる腐食は給水、給湯管などを含む一般的な銅管と共通する部分が多い。本論文は吸収式冷温水機伝熱銅管の腐食防食を対象としているが、本節では給水、給湯管などを含む一般的な銅管の腐食に関して述べる。

銅管は淡水環境中では耐食性の材料として知られている<sup>3)</sup>が、同じく耐食性材料として広く知られているステンレス鋼と比べた場合、ステンレス鋼には表面に数 nm オーダーの薄くて極めて緻密な酸化クロムによる薄膜 (Passivity) の皮膜が形成されるのに対し、銅管は数  $\mu\text{m}$  オーダーの厚い沈殿生成物 (Passivation) の皮膜により耐食性を維持する<sup>12)</sup>といった違いが見られる。銅管の耐食性において、表面に安定な保護皮膜が生成することが重要である。腐食調査事例として列挙される腐食現象としては潰食と孔食が多く、両者で半数近い割合となっているが、潰食は表面の保護皮膜が物理的に破壊<sup>13,14)</sup>され、露出した金属地金において電気化学的に腐食が進行することの繰り返しにより腐食が進行する。流速を低下させることや気泡を除去するなど保護皮膜が物理的に破壊させることの原因を取り除くことで対策される。また、最近ではセントラル給湯システムに使用される配管材料として、ステンレス配管の採用がほとんどであり、銅管の使用は激減している。腐食事例として多い潰食は材料側からの対策<sup>15)</sup>も取られていることから、本研究では孔食を対象としている。

腐食は材料と環境の相互作用で起こることが知られている。材料側の孔食発生要因としては銅管製造時に加工油と熱処理の影響で生成するカーボン皮膜が報告されている<sup>16-25)</sup>。環境側の因子としては、水質<sup>26-39)</sup>、水温、流速<sup>30)</sup>、溶存酸素<sup>40,41)</sup>などが挙げられる。水質のうち、孔食に関与することが知られている項目としては、 $\text{pH}$ <sup>42-44)</sup>、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ )<sup>26,28,30)</sup>、塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ )<sup>45-49)</sup>、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ )、シリカ ( $\text{SiO}_2$ )<sup>50)</sup>、遊離炭酸

(CO<sub>2</sub> (aq))<sup>20,51)</sup>, 残留塩素 (HClO 等)<sup>52-55)</sup>, 炭酸水素イオン (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sup>26,28,56)</sup>および水中微粒子<sup>19,57)</sup>などが知られている。他にも冷却水中にインヒビター<sup>58-62)</sup>として添加されるベンゾトリアゾール (BTA) などは孔食の抑制に寄与する。これら水質項目は、孔食促進因子と孔食抑制因子に大別できるが、シリカについては全面腐食に対する抑制作用を有すると報告<sup>63)</sup>される一方で、酸化剤による還元反応を促進するという報告<sup>64)</sup>もあり、複雑に作用するものと考えられる。環境側の孔食発生因子としては他にも微生物腐食について報告例<sup>65-67)</sup>がある。また、銅管の孔食が発生する電位の閾値とされる孔食電位について、孔食の分類によって値は異なるが、約 150~190 mV vs. 飽和 KCl 銀/塩化銀電極 (以降, SSE と記す) と報告されている<sup>19,68-71)</sup>。

日本国内で経験される銅管の孔食分類とその発生要因を整理したものを Table 1-1<sup>13,14,72)</sup>に示す。Table 1-1 に示すように銅管の孔食は大別すると I 型孔食と II 型孔食に分類される<sup>72-74)</sup>。また、日本国内では緑青色の盛り上がり (マウンド) を伴わない外観的な特徴を有したマウンドレス孔食の報告例<sup>75)</sup>があるが、海外ではほとんど報告例がない。日本は有数の火山国として知られ、河川のシリカ濃度が欧米に比べて高い特徴があり、水中のシリカがマウンドレス孔食の一因との報告もある<sup>76)</sup>。I 型孔食はさらに使用環境の違いによって、地下水使用下での I' 型孔食と蓄熱槽水あるいは冷却水使用下での I'' 型孔食の 2 つのタイプに分類される<sup>72,73)</sup>。I 型孔食の対策として、I' 型孔食では地下水中の遊離炭酸濃度を 15 ppm 未満に低減するか、残留カーボン量が 5 mg/m<sup>2</sup>

以下の銅管を用いることが提案されている<sup>20)</sup>。一方、I'型孔食は残留カーボン量の値がI'型孔食よりも低値の2 mg/m<sup>2</sup>以下の銅管を用いるか、主配管である亜鉛メッキ鋼管の腐食生成物である水中微粒子をフィルターで除去することで大幅に抑制されることが明らかとされている<sup>19)</sup>。このように冷却水環境では、地下水使用環境に比べてカーボン皮膜の影響を受けやすい特徴がある。そこで、本研究ではまだ腐食因子の詳細が明らかとなっていないI''型孔食をカーボン皮膜依存型孔食と記すこととした。

#### 1-6. 従来の研究と課題

1-5 で述べたように銅管の孔食は材料側の要因であるカーボン皮膜と環境側の要因である水質が深く関わっている。特に本研究の対象である冷却水環境では、地下水使用環境に比べて許容される残留カーボン量が低値であり、カーボン皮膜の影響を受けやすい。近年においても銅管の孔食に及ぼすカーボン皮膜の影響はまだ十分に明らかとされておらず、研究が継続されている<sup>77,78)</sup>。本研究分野には以下の3つの課題がある。

##### (1) 残留カーボン量の定量が煩雑である

孔食対策とも関係する残留カーボン量であるが、定量法に関しては報告例が少ない。報告されている測定方法<sup>19)</sup>としては、有機溶媒にて管内の残留油脂を清浄に除去後、硝酸と塩酸の混酸により管内面を溶解させてカーボン皮膜を除去補集し、赤外吸収法により定量するというものである。本測定法は混酸を用いるために危険であり、操作が非常に煩雑である。

## (2) 耐食性を迅速かつ再現性良く評価する方法が見当たらない

銅管の孔食に関する規格化された試験法はなく、これまでの研究事例では、銅管の耐食性評価は主に電気化学試験または通水試験により実施されている<sup>79)</sup>。電気化学試験において、実際に孔食が発生した地域の水質を利用するなど水質との組合せにより評価する研究事例も報告されている<sup>55,80-82)</sup>が、銅管の孔食の発生しやすさを短期間で評価可能な試験方法についての報告は見当たらない。電気化学試験法はポテンショスタットを用い、定電位保持、または定電位保持と動電位分極曲線の組合せによる評価が行われてきた。定電位保持による耐食性評価は、試験片の電位をポテンショスタットにより制御することで設定した電位における孔食の発生有無の評価として非常に有効な評価方法である。しかし、実際には銅管の電位は経時的に上昇するなど電位そのものが変化することを考慮した評価方法とはなっていない。一方、通水試験は試験期間が数か月～半年程度と時間を要し、迅速な評価とは言えない。しかし、実機での通水試験は、仮説の検証など実証には欠かせない。

## (3) 残留カーボン量が多い銅管でも水処理剤による孔食抑制方法が求められる

銅管は、工業製品であるため機器製造などの全体コストを鑑み、カーボン皮膜を完全に除去するよりも低減にとどめ、一方の環境側から、カーボン皮膜が存在しても孔食が発生しない水処理剤が望まれている<sup>83)</sup>ものの、そのような水処理剤の報告はない。また、初期処理によって孔食抑制する方法もあるが、これまでの報告と

してあらかじめ銅管にアゾール系防食剤を添加した水で防食皮膜を形成させた初期処理の研究例<sup>84)</sup>では、孔食の成長を抑制する効果は見られたものの、発生は抑制されておらず、その効果は十分明らかとなっていない。

## 1-7. 本研究の目的

これまでに述べたように、産業に欠かせない冷熱を生み出す重要な設備である吸収式冷温水機の中で伝熱銅管は、熱の移動を支える設備の心臓部である。また、吸収式冷温水機の設備寿命を大きく左右するのは銅管の孔食である。特に開放循環冷却水は蒸発により補給水となる上水や地下水などに比べて腐食性アニオンとして知られる塩化物イオン、硫酸イオンなどの塩類濃度が高い。銅管の孔食には材料因子として製造時に生成するカーボン皮膜が密接に関与しており、地下水環境に比べて許容される残留カーボン量も低値となっている。そこで、本研究では、吸収式冷温水機伝熱銅管の孔食対策が重要と捉え、以下の研究を行った。

### (1) 残留カーボン量の簡易定量法の検討

従来よりも安全で容易な残留カーボン量の定量方法を確立することを目的とし、残留カーボン量既知の銅管を用い、電気化学的手法として自然浸漬電位測定による評価および機器分析を用いる評価を行った。

### (2) 銅管耐食性の迅速評価試験方法の検討

環境側の要因の組合せとして、銅管の腐食を促進する水質因子および抑制する水質因子を組合せた試験溶液組成を検討し、短期

間の自然浸漬試験で耐食性を評価する試験方法について検討した。また、その試験方法を用いて、初期処理の有効性および銅管の耐食性に及ぼす機械加工の影響についても評価した。

### (3) 孔食抑制水処理剤の開発

カーボン皮膜依存型孔食では残留カーボン量の許容値は  $2 \text{ mg/m}^2$  以下とされているが、残留カーボン量が  $0 \text{ mg/m}^2$ 、低値および高値の銅管を用い、実機開放循環冷却水に試験装置を設置して通水試験を行い、新規水処理剤および初期処理の孔食抑制効果について検討した。

### (4) 孔食発生に及ぼす残留カーボン量の影響と水処理剤の防食機構の検討

孔食に及ぼす残留カーボン量の影響および、新規水処理剤の防食効果について、通水試験を行った実機開放循環冷却水とリン脱酸銅を用いて動電位分極曲線の測定を実施し、残留カーボン量による孔食発生の差異および、従来の水処理剤との孔食抑制効果の比較検討を行い、新規水処理剤の防食機構について考察した。

## 1-8. 本論文の構成及び概要

本論文は全 6 章から構成される。

第 1 章では、本論文に関係する吸収冷温水機および吸収式冷温水機冷却水のシステムの概要、銅管の腐食事例、銅管の孔食に関する従来研究と課題、研究目的について述べた。

第 2 章では、残留カーボン量の簡易的な測定方法として 2 つの簡易定量法について検討した。自然浸漬電位測定では、残留カー

ボン量既知の銅管を用い、カーボン皮膜付着面とカーボン皮膜除去面の自然浸漬電位を測定して得られた電位差  $\Delta E$  と残留カーボン量に相関関係が認められる試験条件を見出した。これにより残留カーボン量を推測可能と考えられたものの、残留カーボン量が  $6 \text{ mg/m}^2$  前後で  $\Delta E$  の測定結果にバラツキが大きい傾向が認められた。そこで、X線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) を用いた簡易定量法では、残留カーボン量の増加とともに C 1s のスペクトル強度が直線的に増大し、XPS 測定は残留カーボン量の測定手法として有効であることを明らかにした。

第3章では、銅管の耐食性を短期の浸漬試験で迅速に評価できる試験溶液の液組成を検討し、純水に過酸化水素、塩化物イオン、硫酸イオンおよびベンゾトリアゾール (BTA) を添加した試験溶液に銅管の試験片を自然浸漬させることで局部腐食の評価が可能であることを見出した。また、その試験溶液を用いた評価試験により銅管の耐食性に及ぼす初期処理、機械加工および残留カーボン量の影響について検討し、初期処理に腐食抑制効果が示唆されたこと、機械加工部は周囲に比べて腐食しやすいことおよび残留カーボン量の増加とともに機械加工部で顕著な腐食となることを示した。

第4章では、残留カーボン量の異なる銅管を用い、実機吸収式冷温水機冷却水系設備に試験装置を設置して、新規水処理剤の銅管への孔食抑制効果について評価し、これまでの知見通り、従来水処理剤の水系では残留カーボン量  $6 \text{ mg/m}^2$  の銅管に自然浸漬電位の上昇および顕著な孔食が発生した。一方、新規水処理剤では



自然浸漬電位の上昇および孔食は認められず，カーボン皮膜が残留していても孔食抑制可能な水処理剤を開発した．

第 5 章では，腐食に及ぼす残留カーボン量の影響および新規水処理剤の防食効果について，通水試験を行った実機吸収式冷温水機冷却水とリン脱酸銅軟質管を用いて動電位分極曲線の測定を実施し，従来水処理剤との比較調査を行った．その結果，アノード分極，カソード分極ともに残留カーボン量が  $0.5 \text{ mg/m}^2$  以下と  $6.6 \text{ mg/m}^2$  以上で動電位分極挙動が異なる傾向を示し，アノード分極で残留カーボン量が多い方が電流密度の立ち上がり電位が卑側に存在することを明らかとした．水処理剤の防食機構については，水処理剤の違いによりアノード分極挙動に違いが見られ，新規水処理剤での孔食抑制はホスホン酸，またはホスホン酸および BTA の作用によるものであることを考察した．

第 6 章では，総括として各章で得られた研究成果をまとめた．

第 2 章～第 5 章は伝熱銅管のカーボン皮膜依存型孔食因子となる銅管表面付着のカーボン皮膜評価技術と実機使用においてカーボン皮膜存在下でも防食（腐食抑制）可能な水処理の開発を目的に研究したものであり，安定的な空気調和の促進に貢献するものと考えられる．

なお，本論文で用いる用語の解説を 1-9 にまとめた．

## 1-9. 本論文のキーワードとその用語解説

キーワード	用語解説	関係章
空気調和システム	空気調和の定義は，“室内の温湿度・気流・バクテリア・じんあい・臭気・有毒ガスなどの条件を，室内の人間あるいは物品に対して最も良い条件に保つこと”である <sup>6)</sup> ．空調システムは，空気調和する空間に送風する空気の温湿度，清浄度を所定の状態に調整するための機器類の構成．	1,6
冷凍機	冷熱を造る熱源装置．空気調和システムでは一般的に5～7℃の冷水を造る．液体が蒸発して気体になる時に周囲の物体から熱を奪う性質を利用しており，冷媒を循環させて蒸発を連続的に行う．蒸発させた気体を元の液体に戻すには，機械的に圧縮して行う方法と化学的に他の物質（吸収剤）に吸収させる方法があり，それぞれ圧縮冷凍，吸収冷凍という <sup>5)</sup> ．	1,3-6
吸収式冷温水機	ガス，油，木質ペレット等を燃料とし，機内で直接燃焼させる直焚き式で，ボイラ部分と吸収式冷凍機部分を合体させ1台で冷暖房を兼用できる機械．冷暖兼用のため，機械室，据付けスペースが少なく済む．機内の圧力が大気圧以下であり，ボイラの法規制を受けないため，取扱責任者の資格がいらないなどの特長により，中規模一般建物で蒸気を必要としない建物に多く採用されている <sup>5)</sup> ．	1,3-6
冷却塔	クーリングタワーともいう．冷凍機の冷却水を大気により冷却し，再び循環使用できるようにする機械．一般に建物の屋上などに設置され，内蔵された送風機により外の空気を吸い込み，水滴となって落下する冷却水と接触し冷却水を冷却する強制通風冷却塔が使用されている．冷却水と大気が直接接触する開放循環冷却塔と，冷却水が配管内を通して空気と直接接触しない密閉冷却塔がある．	1,4,5
開放循環冷却水系	開放冷却塔と冷凍機，循環ポンプおよび配管から構成される冷却水システム．水の蒸発により水中の溶存成分が	1,3-6

	濃縮されることに加え，大気中の酸素や栄養源，浮遊バクテリアなどの混入などが起こるため，腐食，スケール，スライムの付着といった障害が起こりやすい．	
セントラル給湯システム	一般に，病院および老健設備，ホテル施設など給湯の使用場所が多く，給湯使用量の多い施設で採用される給湯システム．加熱機器，貯湯槽，循環ポンプ，給湯配管で構成され，給湯配管内を常にお湯が循環する <sup>15)</sup> ．	1
リン脱酸銅	添加した P により脱酸した銅の割合が 99.9%以上の純銅の一つ．代表的な純銅としては他に無酸素銅，タフピッチ銅があり，いずれも高い熱伝導性や加工性を有しているが，コストや物理的性質から，冷凍機伝熱管には一般的にリン脱酸銅が用いられる．	1-6
機械加工銅管	伝熱管の性能向上のため，内面や外面に形状的な変化をつけた伝熱銅管．従来は表面積の増大を目的としたものが主流であったが，近年では精密加工で薄肉高性能伝熱銅管が開発されており，凝縮性に優れる特長を有するなど複雑な機械加工も増えている．	1,3,6
コルゲート管	コルゲートチューブともいう．熱伝達を促進するために螺旋状の溝加工を施した機械加工銅管．吸収式冷温水機凝縮器等に使用される．	1,3
孔食	ピンホール状の腐食を生じる場合を孔食という．耐食性の優れた銅管にも孔食が発生する場合があります，I型孔食とII型孔食に区分される．	1-6
潰食	銅管表面上の保護皮膜が物理的作用を受け，その部分に腐食が発生する腐食形態である．腐食面に腐食生成物は見られず，腐食部は馬蹄形の特徴的な形状を示すことが多い．	1
蟻の巣状腐食	銅管の内面や外面に肉眼では発見しにくい程度の小さな腐食孔を伴った局部腐食が発生する事例があり，腐食形態が土中に作られた蟻の巣に似ていることから蟻の巣状腐食という．この腐食は銅管の洗浄に用いられていた有機塩素系洗浄剤等の加水分解にり生成したカルボン酸が関与したものと考えられ	1

	ているが，有機塩素系洗剤が使われなくなつてからもさまざまな状況で発生しており，研究が続けられている <sup>85)</sup> 。	
カーボン皮膜依存型孔食	銅のI型孔食の一つでI'型孔食ともいう。冷却水や蓄熱槽水を使用する環境下でカーボン皮膜と水質の相互作用により発生する。地下水使用環境下で発生するI'型孔食と比較して許容される残留カーボン量が少なく，カーボン皮膜の影響を受けやすい。	1-6
カーボン皮膜	炭素質皮膜ともいう。銅管製造の際，原料である銅の塊を管状に加工していく過程で摩擦低減のために使用する潤滑油が，加工硬化を解消するための光輝焼鈍の工程で銅管表面に残留した炭素のこと。基本的には軟質銅管の内面に存在する。	1-6
残留カーボン量	銅管内面に付着したカーボン皮膜の単位面積当たりの付着量を定量的に示した平均値。銅管メーカーによっては，製造工程でこの値を低減させることができる。	1-6
分極曲線	電流－電位曲線とも呼び，電気化学計測の基本の一つ。ポテンショスタットを用い，電位変動を与えて電流を計測する，あるいは電流変動を与えて電位を計測することにより電極反応において，アノード反応，カソード反応それぞれの特性を調べることが可能である。	5
SSE	参照電極(基準電極，照合電極ともいう)の一つであり，水素ガスも水銀も用いないことから簡便に使用することができる。銀/塩化銀電極(Silver/Silver Chloride Electrode, SSE)。 $\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ の平衡関係を利用している。25℃の時の関係は以下の通り。 $0 \text{ V}_{\text{SSE}}(\text{飽和 KCl 水溶液}) = 0.199 \text{ V}_{\text{SHE}}$ $0 \text{ V}_{\text{SSE}}(\text{飽和 KCl 水溶液}) = 0.042 \text{ V}_{\text{SCE}}$	1-6
自然浸漬電位	金属(銅)が水溶液中において，二組の電気化学反応(アノード反応とカソード反応)によって導かれた電位。すなわち，銅の溶出によって生じた電子生成反応(アノード反応)と溶存酸素などの酸化剤によって起こる電子消費反応(カソード反応)がバランスした時の電位。腐食電位または自然電位ともいう。	3-5

	平衡電位は一つの半反応式で与えられる反応が平衡状態に達した時の電位を示しており、自然浸漬電位とは異なる。	
孔食電位	孔食が発生する電位の下限值。孔食電位よりも電位が上昇すると孔食の発生が起こる。	3-5
皮膜破壊電位	分極曲線測定でのアノード分極において、電位を印加した際に電流値が著しく増大し続ける電位。防食剤を含む溶液中でのアノード分極曲線測定では、初期に電流値の増大が見られるが、その後電位上昇に伴い一時的に電流密度は低下傾向を示し、再び電流密度の増大が起こる。これは皮膜の破壊に起因する銅の溶出反応と推定される。	5
塩化物イオン	化学式：Cl <sup>-</sup> 。海水や河川水に含まれ、河川水中の濃度は数 mg/L～数十 mg/L 程度。酸化力はなく、直接金属を侵食することはないが、酸素と共存すると酸化皮膜や不働態皮膜を破壊するので、結果として腐食を促進する <sup>85)</sup> 。	1,3
残留塩素	化学式：HClO 等。水道水には殺菌剤として次亜塩素酸ナトリウム NaClO が注入されており、水中で次亜塩素酸 HClO となり、遊離塩素という。また、アンモニアと結びついてクロラミン NH <sub>2</sub> Cl を生成するが、クロラミンも酸化力があり、結合塩素という。遊離塩素と結合塩素を併せて残留塩素という。残留塩素は強い酸化力をもって金属を腐食させるが、水道水中には 1mg/L 程度しか含まれない <sup>85)</sup> 。	1
炭酸水素イオン	化学式：HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 。重炭酸イオンともいう。河川水に数 mg/L～数十 mg/L 程度含まれる。カルシウムイオンとともに濃度が高くなり、過濃縮状態となると炭酸カルシウムスケールとして析出が起こる。また、H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> や CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> への解離により、pH 緩衝性がある。	1,3
遊離炭酸	化学式：CO <sub>2</sub> (aq)。水に溶解した二酸化炭素 CO <sub>2</sub> の一部は炭酸 H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> として存在するが、大部分は水和二酸化炭素 CO <sub>2</sub> (aq) として溶けており、遊離炭酸という <sup>85)</sup> 。炭酸は解離して水素イオンを放出するので、遊離炭酸濃度が高い方が水の pH は低く、安定した銅の保護皮	1

	膜は形成されにくい。	
初期処理	銅管の耐食性は表面の安定な保護皮膜によるところが大きい。ため、使用開始時など初期段階に銅管表面に防食皮膜を形成させる処理。通常の水処理に使用されるよりも高濃度の防食剤濃度で、処理期間は1日程度で実施されることが多い。	3,4
パック剤	100RT以下など小規模の冷却水向けの水処理剤。専用のプラスチック容器等に入った固形水処理薬剤が冷却水で徐々に溶解し、1～3か月間程度にわたって効果が維持される。腐食防止、スケール防止、バイオフィアウリング防止のマルチ機能を有するものが多い。	4,5
ホスホン酸	有機リン化合物の総称。水処理剤としては、炭酸カルシウムスケール防止剤や炭素鋼に対する防食剤（水中のカルシウムと不溶性の塩を形成）として広く用いられる。ホスホノブタントリカルボン酸(PBTC)やヒドロキシエチレンジホスホン酸(HEDP)、アミノトリメチレンホスホン酸(ATMP)などが知られている。	4,5
BTA	1,2,3-ベンゾトリアゾール。銅や銅合金の表面に皮膜を形成し、腐食抑制剤や変色防止剤として広く用いられている。欧米では1950年代より使用されている。BTA誘導体であるトリルトリアゾール(TTA)も水処理剤として用いられることが多い。	4,5

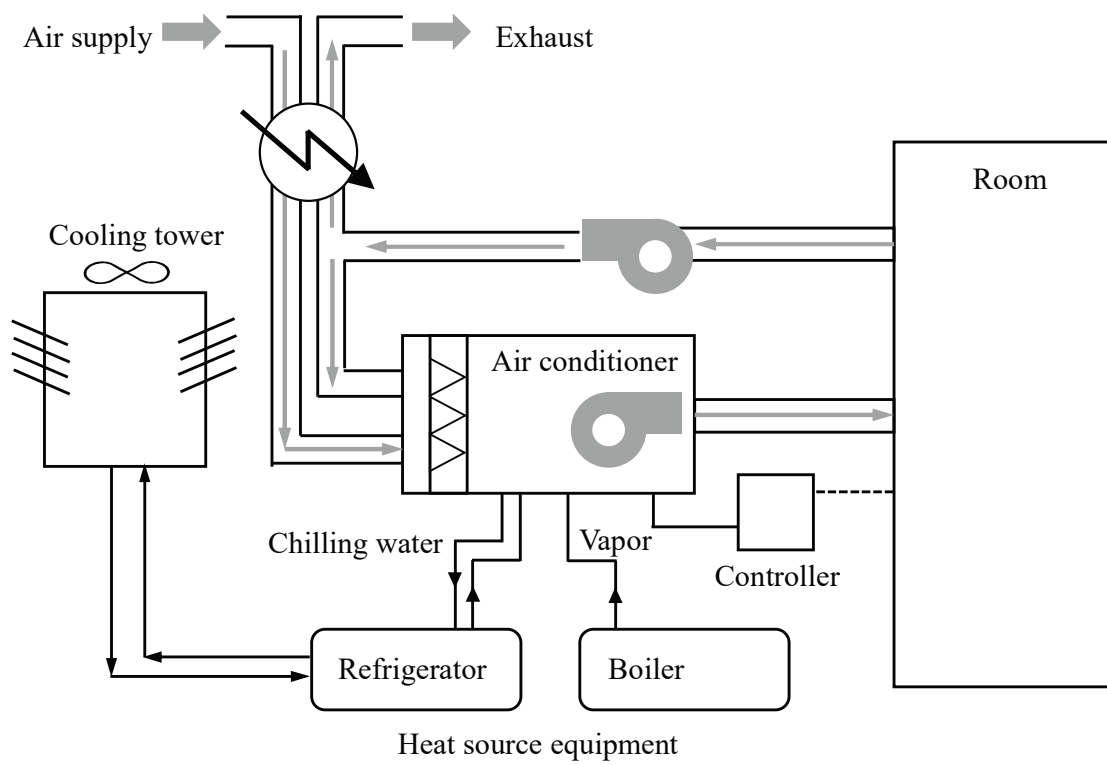


Fig. 1-1 Schematic diagram of the air conditioning system<sup>5,6</sup>).

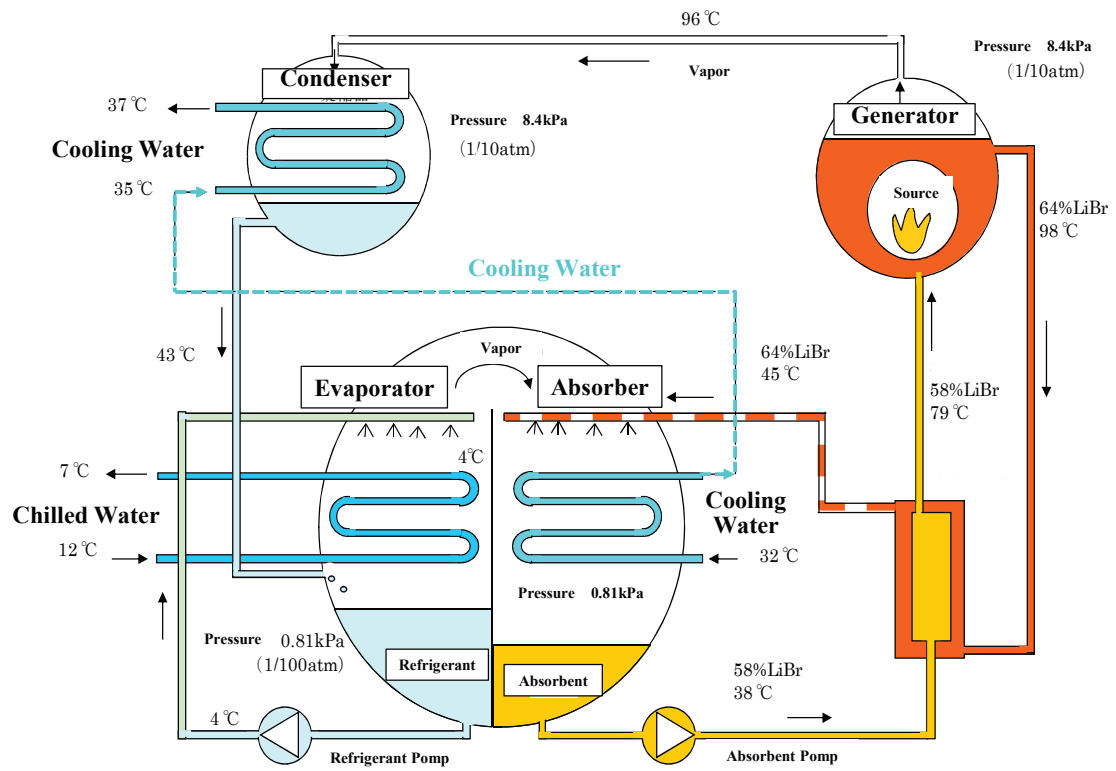


Fig. 1-2 Schematic diagram of the mechanism of the absorption refrigerator.



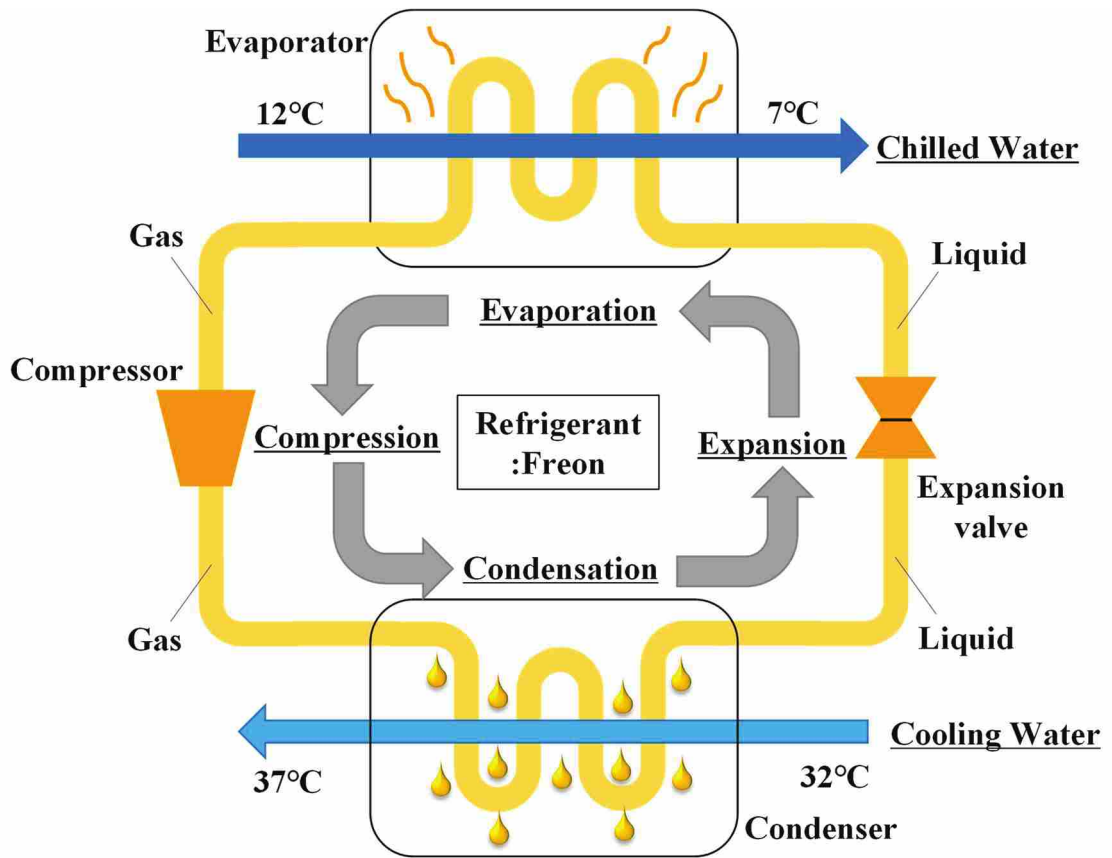
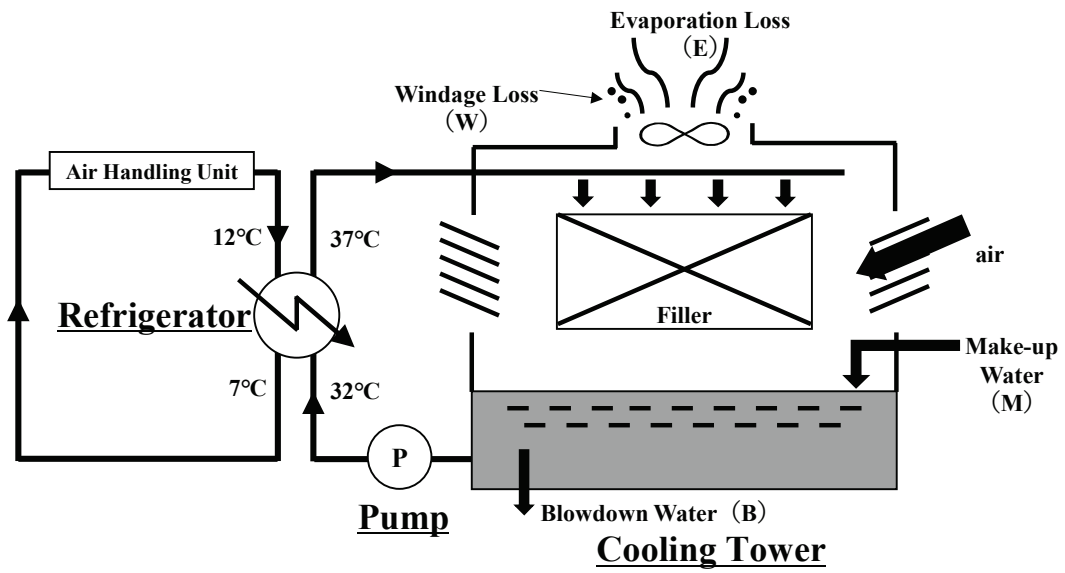


Fig. 1-3 Schematic diagram of the mechanism of the compression refrigerator.



< Closed Cooling Water System > < Open-Circulating Cooling Water System >

Fig. 1-4 Schematic diagram of open-circulating cooling water system.

Table 1-1 Corrosion classification of copper tube and causes<sup>13,14),72)</sup>.

Classification		Pitting corrosion			
		Type I		Type II	
		Type I'	Type I''	Type II	Moundless type
Water		Groundwater	Heat strage tank water Cooling water	Tap water	
System		Transient type	Circulation type	Circulation type	Transient type
Conditions for corrosion	Environment	Free carbon dioxide $\geq 15\text{ppm}$	Particles	$\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^- > 1$ high R-Cl, low flow velocity	$\text{SiO}_2 \geq 20\text{ppm}$ $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^- > 0.5$
	Materials	Soft copper tube (Residual carbon amount; $\geq 5 \text{ mg/m}^2$ )	Soft copper tube (Residual carbon amount; $\geq 2 \text{ mg/m}^2$ )	Regardless soft and hard copper tube	

## 参考文献

- 1) 橋爪源一郎：日本機械学会誌，**100**（1997），163.
- 2) 千葉孝男：日本機械学会誌，**83**（1980），1103.
- 3) 能登谷武紀：防錆管理，**52**（2008），25.
- 4) 中島博志：材料と環境，**62**（2013），377.
- 5) 空気調和・衛生工学会編：空気調和・衛生設備の知識（改訂3版），（2016），33，空気調和・衛生工学会.
- 6) 井上宇一編：空気調和ハンドブック，（2016），169，丸善出版.
- 7) 増田泰士，地下大輔，井上順広，松野友暢，高橋宏行：銅と銅合金，**59**（2020），284.
- 8) 原利久，佐伯主税：神戸製鋼技報，**55**（2005），91.
- 9) 上田健一郎，磯部剛：古河電工時報，**115**（2005），6.
- 10) 栗田工業編：栗田工業薬品ハンドブック，第4版（2001），165.
- 11) 一般社団法人日本冷凍空調工業会編：吸収式冷凍機・ターボ冷凍機の水処理ガイドブック（2015），1，一般社団法人日本冷凍空調工業会.
- 12) 社団法人腐食防食協会編：材料環境学入門（2002），21，社団法人腐食防食協会.
- 13) 山内重徳，佐藤史郎：防食技術，**30**（1981），469.
- 14) 山田豊，水谷佳一，井上行雄：材料と環境，**63**（2014），158.
- 15) 田中法幸：岐阜大学博士論文，（2019），85.
- 16) H. S. Cambell：Journal of the Institute of Metals，**77**（1950），345.

- 17) F. J. Cornwell, G. Wildsmith and P. T. Gilbert : ASTM STP 576 (1976), 155
- 18) S. Smith and R. Francis : British Corrosion Journal, **25** (1990), 285.
- 19) 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.
- 20) 山田豊, 河野浩三, 鈴木忍, 渥美哲郎 : 材料と環境, **48** (1999) 647.
- 21) 祖父江和治, 馬飼野信一, 曾我雅康, 降屋幹男, 中島博志, 山田豊, 今井八郎 : 材料と環境, **48** (1999), 425.
- 22) 世利修美, 神保祐一, 境昌宏 : 材料と環境, **55** (2006), 505.
- 23) 山中秀文, 永井智之, 小澤由規, 野中英正 : 日本材料学会 腐食防食部門委員会資料第 289 例会, **51** (2012), 1.
- 24) 高田康治, 細谷清 : 三建設備工業技術報告, **20** (2013), 27.
- 25) 鈴木忍, 河野浩三, 細谷清, 高田康治, 広瀬昇 : UACJ Technical Report, **2** (2015), 10.
- 26) E. Mattsson and M. Fredriksson : British Corrosion Journal, **13** (1968), 246.
- 27) J. G. Thomas and A. K. Tiller : British Corrosion Journal, **7** (1972), 256.
- 28) E. Mattsson : British Corrosion Journal, **15** (1980), 6.
- 29) T. Fujii, T. Kodama and H. Baba : Corrosion Science, **24** (1984), 901.
- 30) 浜元隆夫, 熊谷正樹, 浜野浩三, 山内重徳 : 伸銅技術研究会

- 誌, **26** (1987), 81.
- 31) F. M. Al-karfi, H. M. Shalaby and V. K. Gouda : British Corrosion Journal, **24** (1989) , 284.
- 32) A. Nishikata, M. Itagaki, T. Tsuru and S. Haruyama : Corrosion Science, **31** (1990) , 287.
- 33) H. M. Shalaby, F. M. Al-kharafi and A. J. Said : British Corrosion Journal, **25** (1990) , 292.
- 34) 小向茂, 笠原晃明 : 材料と環境, **43** (1994), 200.
- 35) M. Edwards, J. Rehring and T. Meyer : Corrosion Science, **50** (1994), 366.
- 36) M. Edwards, Travis Meyer and John Rehring : Journal AWWA, **86** (1994), 75.
- 37) 藤井哲雄 : 空気調和・衛生工学, **79** (2005), 725.
- 38) 板垣昌幸, 柴田靖裕, 渡辺邦洋, 町澤健司 : 表面技術, **55**(2004), 549.
- 39) 境昌宏, 松本直也 : 材料と環境, **60** (2011), 126.
- 40) M. Pourbaix : Corrosion, **25** (1969) , 267.
- 41) 平野昭英, 中路紘行 : 材料と環境, **65** (2016), 515.
- 42) J. G. Thomas and A. K. Tiller: British Corrosion Journal, **7**(1972) , 263.
- 43) A. Cohen and J. R. Myers : Journal AWWA, **79** (1987) , 58.
- 44) M. Edwards and J. F. Ferguson, Journal AWWA, **85** (1993) , 105.
- 45) S. B. Adeloju and H. C. Hughes : Corrosion Science, **26** (1986) , 851.

- 46) 大工原毅,五味保城,中里直人,境昌宏:材料と環境, **69**(2020),  
83.
- 47) M. Pourbaix : Corrosion, **26** (1970) , 431.
- 48) V. F. Lucey : British Corrosion Journal, **7** (1972) , 36.
- 49) M. Drogowska, L. Brossard and H. Menard: Corrosion, **43**(1987) ,  
549.
- 50) 馬場晴雄,小玉俊明,藤井哲雄:防食技術, **36** (1987), 219.
- 51) 祖父江和治,馬飼野信一,菅原章文,今井八郎:材料と環境,  
**51** (2002), 240.
- 52) 馬場晴雄,小玉俊明,藤井哲雄,久松敬弘:防食技術,**30**(1981),  
161.
- 53) D. Atlas, J. Coombs and O.T. Zajicek: Water Research, **16**(1982) ,  
693.
- 54) 笠原晃明,小向茂,藤原崇:材料と環境, **37** (1988), 423.
- 55) J. C. Rushing and M. Edwards : Corrosion Science, **46** (2004) ,  
3069.
- 56) 川崎学,谷口直樹,内藤守正:JAEA-Research, 2008-012, 1.
- 57) 土屋昭則,細木哲郎:銅と銅合金, **40** (2001), 228.
- 58) J. B. Cotton and I. R. Scholes: British Corrosion Journal. **2**(1967),  
1.
- 59) 能登谷武紀:防食技術, **27** (1978), 661.
- 60) J. S. Wu and K. Nobe : Corrosion, **37** (1981) , 223.
- 61) I\_B. G. Wang, G. Zhou, W. Zhang, M. Satake, T. Notoya and D.  
P. Schweinsberg : Electrochemistry, **70** (2002) , 166.

- 62) M. Levin, P. Wiklund and C. Leygraf : Corrosion Science, **58** (2012), 104.
- 63) 藤井哲雄 : 伸銅技術研究会誌, **24** (1985), 6.
- 64) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄, 久松敬弘, 石川百合子 : 防食技術, **30** (1981), 113.
- 65) 今井智康, 岡本俊, 川村高 : 腐食防食講演予稿集, C-205, (1992), 299.
- 66) 西川正三 : 溶接学会誌, **64** (1995), 48.
- 67) A. Olszewski : Materials Performance, **46** (2007) , 48.
- 68) M. Pourbaix : Corrosion, **25** (1969), 267.
- 69) F. J. Cornwell, G. Wildsmith and P. T. Gilbert : British Corrosion Journal, **8** (1967) , 203.
- 70) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄, 久松敬弘, 石川百合子 : 防食技術, **30** (1981) , 113.
- 71) 小向茂, 笠原晃明 : 材料と環境, **43** (1994), 200.
- 72) 中島博志 : 防錆管理, **56** (2012), 368.
- 73) 山田豊 : 材料と環境, **50** (2001), 88.
- 74) V. F. Lucey : British Corrosion Journal, **12** (1967) , 175.
- 75) 境昌宏, 世利修美, 荒川昌伸, 山田豊 : 材料と環境, **52** (2003), 594.
- 76) 境昌宏, 新谷心太 : 材料と環境, **62** (2013), 107.
- 77) 山中秀文, 永井智之, 野中英正, 土谷博昭, 藤本慎司 : 材料と環境, **69** (2020), 17.
- 78) 三田村安晃, 二宮誠英, 大工原毅, 井上行雄, 山田豊 : 銅と



- 銅合金， **52** (2013)， 153.
- 79) 磯部剛， 京良彦， 為田英信， 上坂美治， 鶴将嘉：防錆管理，  
**63** (2019)， 460.
- 80) M. Akkaya and J. R. Ambrose：Corrosion, **41** (1985)， 707.
- 81) S. H. Reiber：Journal AWWA, **81** (1989)， 114.
- 82) 花木聡， 川端章功， 内田仁， 中山武典， 細木哲郎， 石橋明彦：  
銅と銅合金， **48** (2009)， 159.
- 83) 山田豊：冷凍， **94** (2019)， 73.
- 84) 三田村安晃， 二宮誠英， 大工原毅， 井上行雄， 小向茂， 山田  
豊：銅と銅合金， **51** (2012)， 186.
- 85) 藤井哲雄：64 の事例からわかる金属腐食の対策 (2016)， 13，  
森北出版.

## 第 2 章

### 銅管の残留カーボン量の 簡易定量法



## 2-1. はじめに

第 1 章で述べたように吸収式冷温水機の伝熱管には主に銅管が用いられており，銅は淡水環境において耐食性材料として知られている<sup>1, 2)</sup>。しかし，水質および加工油と熱処理の影響で生成するカーボン皮膜との相乗作用により孔食が生じることが報告<sup>3)-11)</sup>されており，カーボン皮膜依存型孔食では孔食抑制として推奨されている残留カーボン量が  $2 \text{ mg/m}^2$  以下と低い値となっている<sup>12-15)</sup>。そのため，吸収式冷温水機伝熱銅管の孔食防止には残留カーボン量を把握することが非常に重要となる。この残留カーボン量の定量法としては，管内を有機溶剤で脱脂した後，硝酸と塩酸の混酸により管内面を溶解させて付着カーボン皮膜を捕集し，赤外線吸収法により分析することが報告されている<sup>12)</sup>。しかし，混酸を使用することおよび，残留カーボン量が少量であるためにその定量には相応の長さの銅管が必要であることなど，その分析には危険性・難易性等の課題がある。そのため，残留カーボン量を安全で簡易に測定する方法が望まれている。

本章では，残留カーボン量の簡易的な測定方法として残留カーボン量既知の銅管を用い，カーボン皮膜付着面とカーボン皮膜除去面の自然浸漬電位測定による評価方法<sup>16)</sup>および X 線光電子分光法（X-ray photoelectron spectroscopy : XPS と記す）を用いた簡易定量法<sup>17)</sup>を検討した。

## 2-2. 試験方法

### 2-2-1. 供試材

供試材には残留カーボン量の異なる 9 種類の JIS H3300 C1220 リン脱酸銅軟質管を用いた。供試材の残留カーボン量および管寸法，該当する試験を示したものを Table 2-1 に示す。残留カーボン量 0 および 0.5 mg/m<sup>2</sup> の供試材は管寸法  $\phi$  15.2 mm,  $t$  0.4 mm, 残留カーボン量 0 および 0.5 mg/m<sup>2</sup> 以外の 7 種類の供試材は管寸法  $\phi$  15.88 mm,  $t$  0.8 mm のものを用いた。残留カーボン量 0 mg/m<sup>2</sup> の供試材は，0.5 mg/m<sup>2</sup> の供試材を 3.0 mass%硫酸に 10 s 間浸漬し，その後十分に水洗して用いた。

カーボン皮膜付着面（管内面）とカーボン皮膜除去面（管外面）の自然浸漬電位測定による電位差と残留カーボン量の関係を評価した試験（以降，試験 I と記す）の供試材は長さ 50 mm とし，管内面はアセトン洗浄のみ行い，管外面を#400 のエメリー研磨紙で管軸方向に 5 回研磨後，アセトン洗浄を行った。また，管端部の切断面は被覆材で被覆後，管端の一方をシリコン栓で塞いで試験に供した。また，XPS を用いて C のピーク強度と残留カーボン量の関係を評価した試験（以降，試験 II と記す）では，供試材を半割りし，板状に開いた後，10 s 間アセトン洗浄したものを分析に供した。

### 2-2-2. 試験条件

Fig. 2-1 に試験 I の試験装置の概要図を示す。試験水には特級試薬の塩化カリウム（以降，KCl と記す）を純水に溶解し，KCl 濃

度を 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 および 3.3 M に調整した pH 6 の水溶液を用いた。供試材を 100 mL ビーカーに入れ，試験水 80 mL をビーカーに注いで管外面側の自然浸漬電位を測定し，次いで管内面側に試験水 4 mL を注いで自然浸漬電位を測定した。自然浸漬電位測定には北斗電工製のポテンショスタット HZ-5000，参照電極に飽和 KCl 銀/塩化銀電極（以降，SSE と記す）を用いた。測定時間は 150 s とし，電位測定は室温， $n = 5$  で行った。管内面と外面の自然浸漬電位の電位差  $\Delta E = E_{\text{inside}} - E_{\text{outside}}$  を求め，残留カーボン量との関係性を評価した。

試験 II の XPS 測定にはアルバック・ファイ製の Quantera SXM を用いた。Fig. 2-2 に XPS 分析による測定点の一例を示す。板状にした供試材を試料台に固定した。Fig. 2-2 に示すように測定点は各供試材で 3 mm 間隔で位置をずらした 10 点とした。X 線源として，ビーム径 100  $\mu\text{m}$ ，加速電圧 15 kV，出力 25 W の Al  $K\alpha$  線 ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ) を用い，C 1s, Cu 2p<sub>3/2</sub>, O 1s の光電子スペクトルを Pass Energy 55.0 eV で測定した。なお，各データの結合エネルギーの校正には C 1s ピークを 285.0 eV として行った。

## 2-3. 結果と考察

### 2-3-1. 試験 I 自然浸漬電位による評価

#### 1) 電位挙動

Fig. 2-3 に 0.5 M KCl の試験水，残留カーボン量 6.6 mg/m<sup>2</sup> の内面と外面の自然浸漬電位測定結果を一例として示す。外面の自然浸漬電位は浸漬直後から -0.18 V vs. SSE 付近でほぼ一定となり，

内面の自然浸漬電位は浸漬直後  $-0.08 \text{ V vs. SSE}$  を示し、その後時間の経過とともに緩やかに降下した。他の試験水でも類似した傾向が認められた。この内面の電位の緩やかな降下はカーボン皮膜の影響と考えられた。

## 2) 測定時間の検討

Fig. 2-4 および Fig. 2-5 にそれぞれ  $0.5 \text{ M}$  および  $3.3 \text{ M KCl}$  の試験水における各供試管と各測定時間の  $\Delta E$  の関係を示す。 $0.5 \text{ M KCl}$  で残留カーボン量が多いものは測定時間の経過とともに  $\Delta E$  が小さくなる傾向が認められ、浸漬開始  $30 \text{ s}$  後では直線的な傾向を示した。一方、 $3.3 \text{ M KCl}$  では測定時間によらず  $\Delta E$  は約  $0.02 \text{ V vs. SSE}$  とほぼ一定で、顕著な差は認められなかった。 $0.5 \text{ M KCl}$  において  $60 \text{ s}$  後および  $90 \text{ s}$  後では残留カーボン量の増加とともに  $\Delta E$  が顕著に小さくなる傾向が認められたが直線的な傾向を示さなかった。 $\Delta E$  が小さくなった理由として、本試験は静止状態でおこなっており、流速がないため時間の経過とともに表面に銅が濃化し  $\Delta E$  が小さくなったものと考えられた。また、 $3.3 \text{ M KCl}$  では  $\text{KCl}$  濃度が濃いことにより銅の溶出と濃化が速くなったため、 $\Delta E$  の残留カーボン量依存性は顕著でなかったものと考えられた。このことから測定時間は浸漬開始  $30 \text{ s}$  後とした。

## 3) $\text{KCl}$ 濃度の検討および内面観察結果

Fig. 2-6 に各  $\text{KCl}$  濃度における残留カーボン量と浸漬開始  $30 \text{ s}$  後の  $\Delta E$  の関係を示す。直線的な傾向を示した  $0.5 \text{ M KCl}$  と比較

すると、低濃度の 0.1 M KCl では  $\Delta E$  は約 0.07 V vs. SSE から 0.09 V vs. SSE と大きい値を示したが残留カーボン量依存性は認められなかった。一方、高濃度の 1.0 M, 2.0 M および 3.3 M KCl における残留カーボン量 1.0 mg/m<sup>2</sup> の供試材では、1.0 M KCl は 0.5 M KCl と同様な  $\Delta E$  であったが、それ以外の 2.0 M および 3.3 M KCl の  $\Delta E$  は約 0.02 V vs. SSE から 0.04 V vs. SSE と小さい値を示し、残留カーボン量依存性は顕著でなかった。この差は Fig. 2-4 および Fig. 2-5 の結果と同様に、KCl 濃度および測定時間による銅の溶出量と濃化が関係しているものと考えられた。

Fig. 2-7 に一例として 2.0 M KCl の試験後の内表面の観察結果を示す。残留カーボン量 1.0 mg/m<sup>2</sup> の供試材（以降、C\_1.0 と記す）では管内面全体が赤褐色、残留カーボン量 6.6 mg/m<sup>2</sup> の供試材（以降、C\_6.6 と記す）では赤褐色表面および金属光沢が混在、残留カーボン量 13.0 mg/m<sup>2</sup> の供試材（以降、C\_13.0 と記す）では管内面の大部分が金属光沢の表面を呈していた。赤褐色は銅の酸化物、また金属光沢部はカーボン皮膜と考えられ、残留カーボン量約 6.0 mg/m<sup>2</sup> 前後ではカーボン皮膜の有無のバラツキ、カーボン皮膜付着の不均一性が推察された。

以上の結果から、0.5 M KCl, 浸漬開始 30 s 後で残留カーボン量と  $\Delta E$  との関係が直線的であり、この条件が残留カーボン量の評価をする検量線を得る上で好条件なものと判断された。

#### 4) KCl 濃度と銅の溶出量の関係

$\Delta E$  は KCl 濃度による銅の溶出量に影響していると考えられる



ことから、浸漬開始 30 s 後の内面の銅の溶出量の測定を行った。Fig. 2-8 に上述の 0.5 M および 3.3 M KCl における残留カーボン量と浸漬開始 30 s 後の  $\Delta E$  の関係に併せて浸漬開始 30 s 後の内面の銅の溶出量を示す。銅の平均溶出量は 0.5 M KCl, C\_1.0 で約 2.0 ppm, C\_6.6 で約 3.3 ppm, C\_13.0 で約 5.0 ppm であった。一方、3.3 M KCl, C\_1.0 で約 3.7 ppm, C\_6.6 で約 4.3 ppm, C\_13.0 で約 7.2 ppm であった。いずれも残留カーボン量の増加とともに銅の溶出量が増加する傾向が認められた。3.3 M KCl では 0.5 M KCl より銅の溶出量が多いこと、また 3.3 M KCl の  $\Delta E$  に顕著な増加は認められないことから、 $\Delta E$  に銅の溶出量が関係しており、また、C\_13.0 の時の銅の溶出量と  $\Delta E$  の結果から銅の溶出量が約 4.0 ppm を超えると顕著な  $\Delta E$  が認められ難くなるものと考えられた。

本試験は pH 6 で行った。銅は pH 6.5 以上で安定した皮膜を生成することが報告されている<sup>18-20)</sup>。pH の影響を確認するため 0.5 M KCl, pH 7 で同様の試験をおこない、Fig. 2-9 に pH 6 および pH 7 における残留カーボン量と浸漬開始 30 s 後の  $\Delta E$  の関係を示す。pH 7 では残留カーボン量によらず  $\Delta E$  は約 0.08 V vs. SSE でほぼ一定であり、pH 6 のような直線的な関係は得られなかった。pH 7 では安定した皮膜を生成することから、銅の溶出量が抑制され、 $\Delta E$  に差が認められなかったものと考えられた。

## 5) 市場品による検証

Fig. 2-10 に残留カーボン量 6.1 mg/m<sup>2</sup> の結果を加えて pH 6, 0.5 M KCl, 浸漬開始 30 s 後の各残留カーボン量と  $\Delta E$  の近似式を示

し、併せて市場品（市販品および実機吸収式伝熱管）の測定結果を示す。近似式をみると、残留カーボン量約  $6.0 \text{ mg/m}^2$  前後で  $\Delta E$  の誤差が他と比べて大きいことが確認できた。これは Fig. 2-7 の内面観察結果からカーボン皮膜付着の不均一性によるものと考えられた。市場品での検証において、残留カーボン量  $23.0 \text{ mg/m}^2$  の市販品 (b) および残留カーボン量  $5.0 \text{ mg/m}^2$  の実機吸収式伝熱管は概ね直線近似式に従い、残留カーボン量  $9.7 \text{ mg/m}^2$  の市販品 (a) は直線近似式から外れた数値であるが、これは工業製品のばらつきの範囲内と考えている。残留カーボン量  $6.0 \text{ mg/m}^2$  前後の中程度のものは今後サンプル数を増やすなどして精度を高めていきたい。

以上より、カーボン皮膜付着面とカーボン皮膜除去面の電位差の測定は、残留カーボン量の簡易定量法として有効であるものと考えられる。ただし、本簡易定量法は銅の腐食に及ぼすカーボン皮膜の影響として銅の溶解反応を利用した方法であるが、特にカーボン皮膜の付着が不均一でカーボン皮膜の存在有無のバラツキが大きいことが示唆される残留カーボン量  $6 \text{ mg/m}^2$  前後では  $\Delta E$  の測定結果にバラツキが大きいことより、より精度の高い簡易定量法が求められる。そこで、XPS による残留カーボン量の簡易定量の可否について検討を行った。

## 2-3-2. 試験 II XPS 分析による評価

### 1) XPS 分析結果

Fig. 2-11 に残留カーボン量 0, 9.7 および  $23.0 \text{ mg/m}^2$  における

C 1s, Cu 2p<sub>3/2</sub>, O1s の XPS スペクトルを示す。C 1s のピークは残留カーボン量の増加とともに増大する傾向が認められた。また、残留カーボン量 23.0 mg/m<sup>2</sup> では 286 eV 付近にショルダーが認められた。これはカーボン皮膜に由来する可能性が考えられるが、これについてはさらなる検討が必要である。一方、Cu 2p<sub>3/2</sub> のスペクトルは残留カーボン量の増加とともにピークが減少する傾向が認められ、カーボン皮膜によって銅の露出面積が減少していると考えられる。O 1s のピークについても残留カーボン量の増加とともに、ピークが減少する傾向が認められた。

Fig. 2-12 および Fig. 2-13 に各残留カーボン量における C 1s および Cu 2p<sub>3/2</sub> のピークの積分強度の 10 点の測定位置の平均値と標準偏差を示す。C 1s のピークの積分強度は残留カーボン量の増加とともに線形的に増大し、Cu 2p<sub>3/2</sub> は指数関数的に減少する傾向が認められた。C 1s において残留カーボン量とピークの積分強度が直線的な応答を示したため、XPS で C 1s のピークを測定することで管内表面の残留カーボン量を定量することが可能であるものと考えられる。

## 2) 電位差測定との比較

本簡易定量法の適用性を検討するために、自然浸漬電位測定で測定値のバラツキが大きかった残留カーボン量 6 mg/m<sup>2</sup> 程度の供試材として、残留カーボン量 5.0 および 6.1 mg/m<sup>2</sup> の供試材を用いて従来の定量法、電位差の測定および XPS 測定の比較を行った。その結果を Table 2-2 に示す。電位差の測定では、従来の定

量法で 5.0 および 6.1 mg/m<sup>2</sup> に対して，それぞれ 7.1 および 5.8 mg/m<sup>2</sup> と残留カーボン量の推定値の大小が逆転する結果が得られた．一方，XPS 測定では従来の定量法で 5.0 および 6.1 mg/m<sup>2</sup> に対して，C 1s のピークの積分強度から推定された残留カーボン量はそれぞれ 4.9 および 6.9 mg/m<sup>2</sup> であり，良好な一致を示した．よって，XPS 測定が安全かつ汎用的な残留カーボン量の定量法として有効であると考えられる．

自然浸漬電位測定と XPS 測定による分析値のバラツキの大小に関する考察として，自然浸漬電位測定では測定原理を勘案すると残留カーボン量の占有面積によるものが大きいのに対して，XPS 測定ではカーボン皮膜程度であれば厚さ方向についてもピークが測定できることによるものと考えられる．したがって，特に残留カーボン量 6 mg/m<sup>2</sup> 前後の供試材における自然浸漬電位測定と XPS 測定のバラツキの有無による違いより，カーボン皮膜が厚くて粗・薄くて密の状態が存在していることが示唆される．カーボン皮膜による孔食を防止するには，残留カーボン量を測定するとともに，迅速に孔食発生有無を評価できることが重要であり，この迅速評価試験方法について，第 3 章で検討を行った．

#### 2-4. 小括

残留カーボン量の簡易的な測定方法として残留カーボン量既知の銅管を用い，自然浸漬電位測定による評価方法および XPS を用いた簡易定量法を検討し，以下の結果を得た．

(1) 自然浸漬電位測定による評価法では，pH 6，0.5 M KCl 試験水を用

い、室温にて管内面と研磨した管外面の浸漬開始 30s の電位差  $\Delta E$  と残留カーボン量に相関が認められ、検量線の作成により残留カーボン量を測定・推測することが可能と考えられた。

- (2)カーボン皮膜付着性が不均一でカーボン皮膜の存在有無のバラツキが大きいことが示唆される残留カーボン量  $6 \text{ mg/m}^2$  前後では  $\Delta E$  の測定結果にバラツキが大きい傾向が認められた。
- (3)XPS 測定では、残留カーボン量の増加とともに C 1s のスペクトル強度は増大し、Cu 2p のスペクトル強度は減少する傾向が見られた。
- (4)C 1s において残留カーボン量とスペクトル強度が直線的な相関関係を示した。XPS 測定は銅管内表面の残留カーボン量の簡易定量法として有効であると考えられ、本測定で作成した検量線から残留カーボン量を求めることができるものと判断された。
- (5)今後、サンプルの n 数を増やし、自然電極測定による評価法および XPS 測定の精度を高めていきたい。

本章で得られた知見を基に、第 3 章で銅管の耐食性を迅速に評価可能な方法について検討を行った。

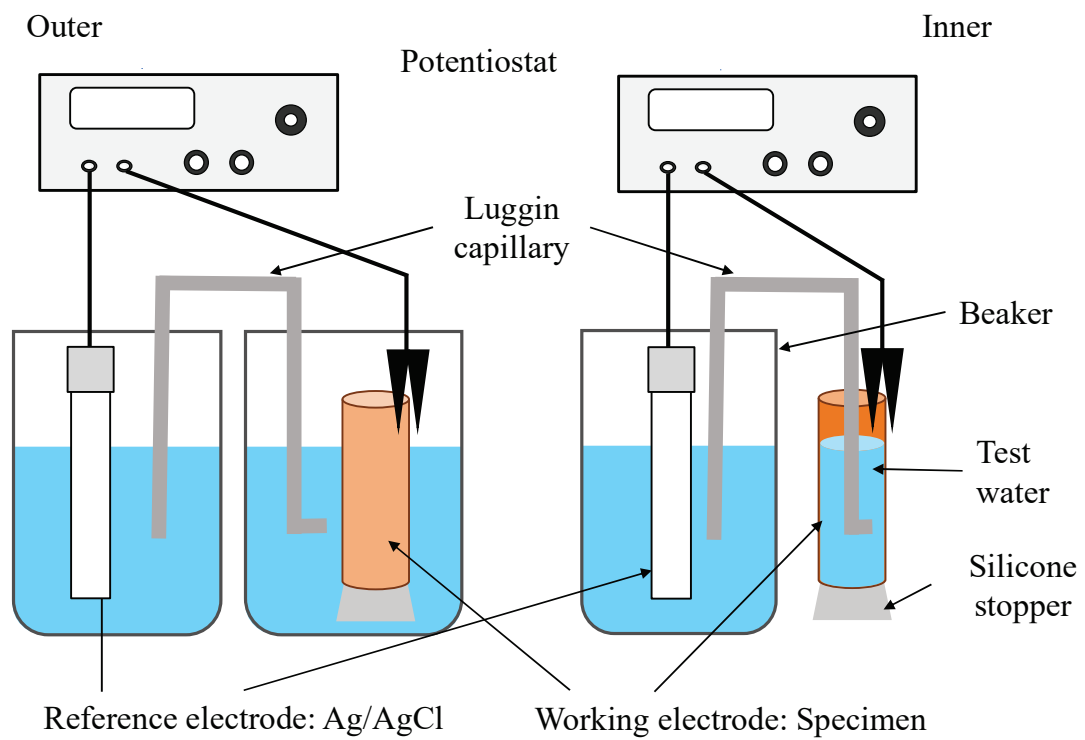


Fig. 2-1 Schematic diagram of corrosion potential measurement device.

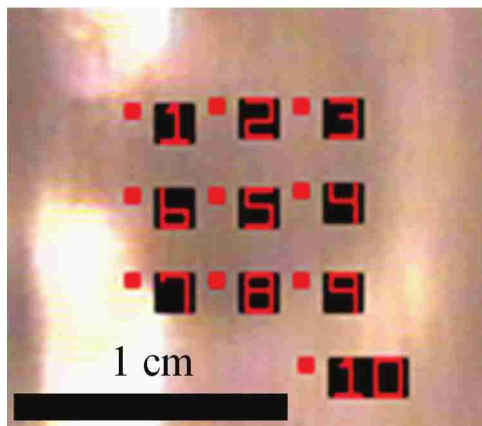


Fig. 2-2 Schematic of measurement points for XPS.

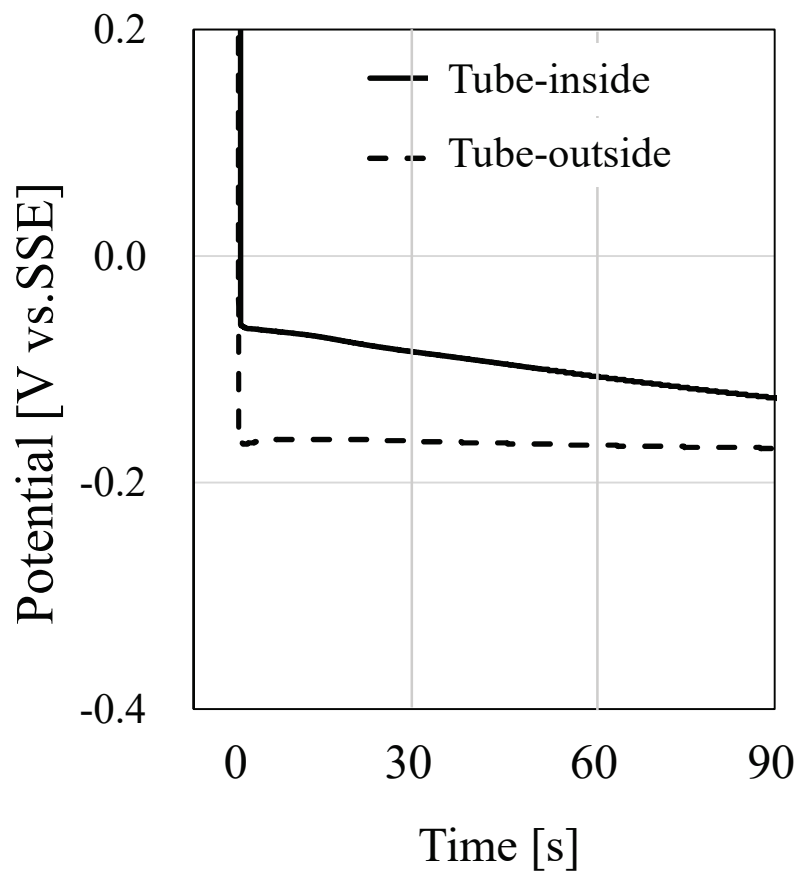


Fig. 2-3 Potential measurement results (0.5 M KCl test solution, C\_6.6).



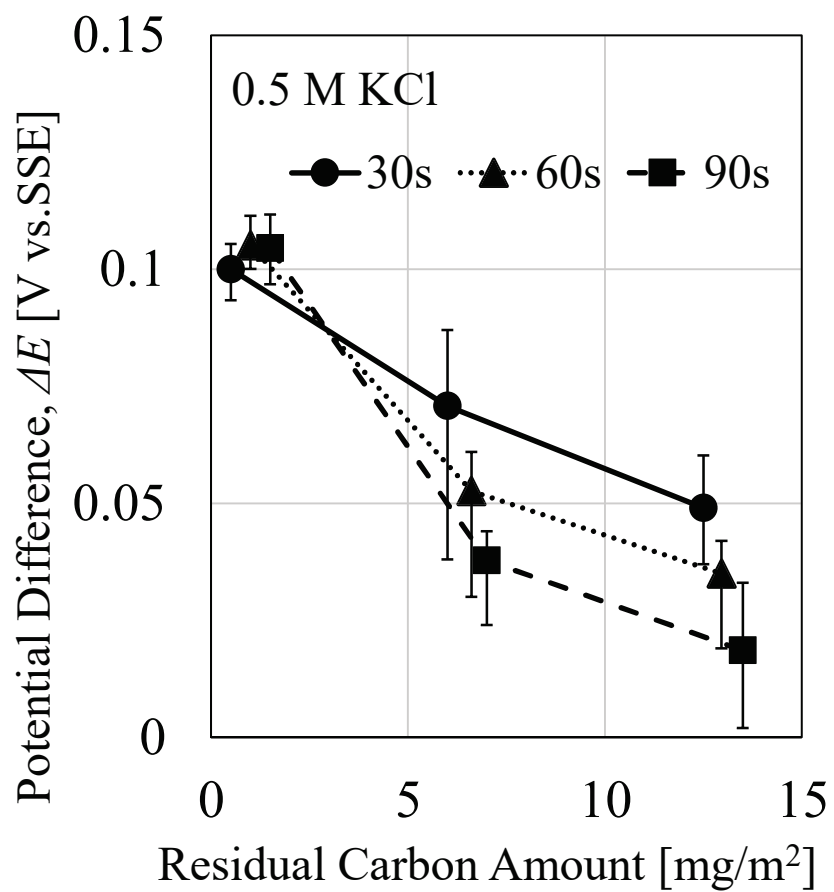


Fig. 2-4 Relationship between residual carbon amount in 0.5 M KCl test solution and potential difference.

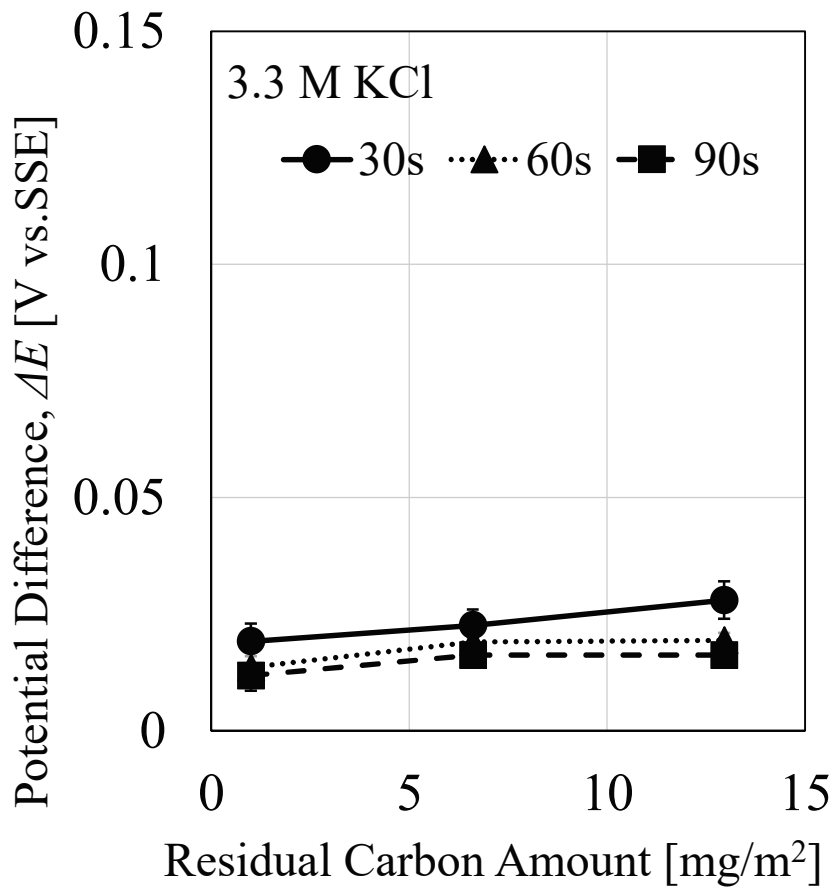


Fig. 2-5 Relationship between residual carbon amount in 3.3 M KCl test solution and potential difference.

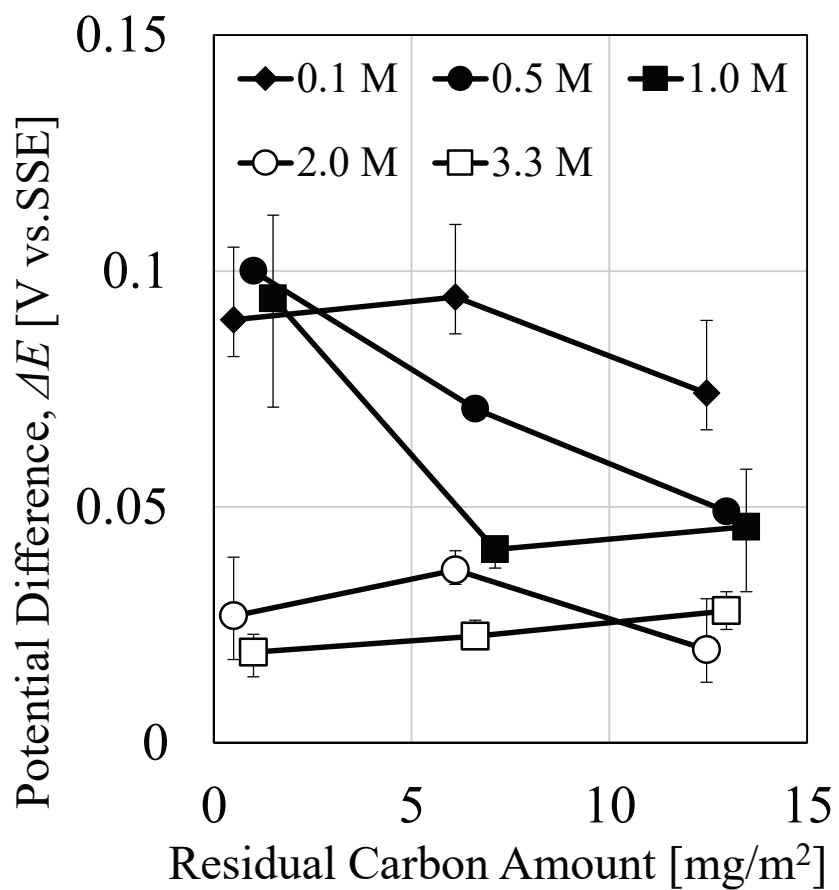


Fig. 2-6 Relationship between residual carbon amount in several concentrations of KCl and potential difference 30s after the start of immersion.



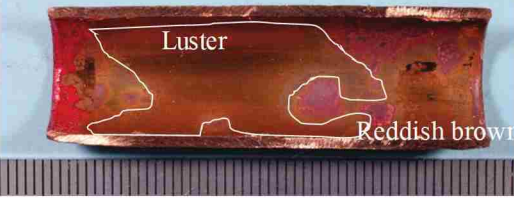
Residual Carbon Amount	Inner Surfaces
1.0 mg/m <sup>2</sup>	
6.6 mg/m <sup>2</sup>	
13.0 mg/m <sup>2</sup>	

Fig. 2-7 Inner surface observation results (2.0 M KCl test solution).

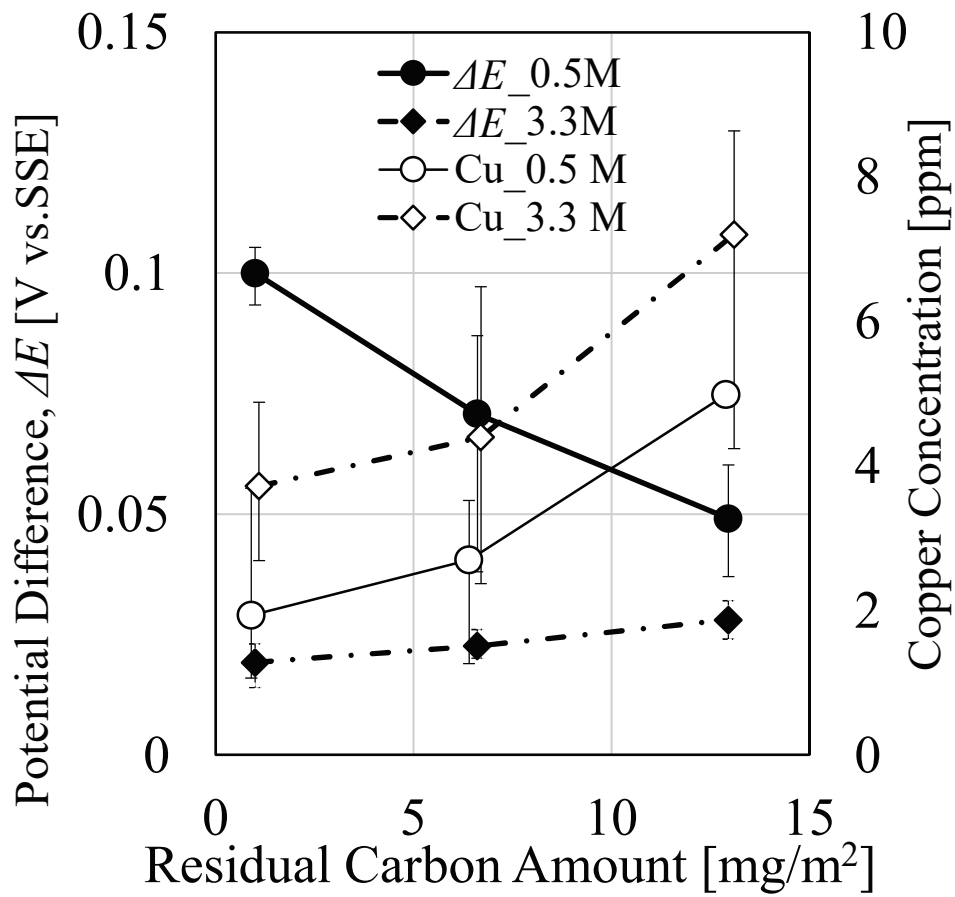


Fig. 2-8 Relationship between residual carbon amount at 0.5 M and 3.3 M KCl test solutions, potential difference 30 s after start of immersion in addition to copper concentration.

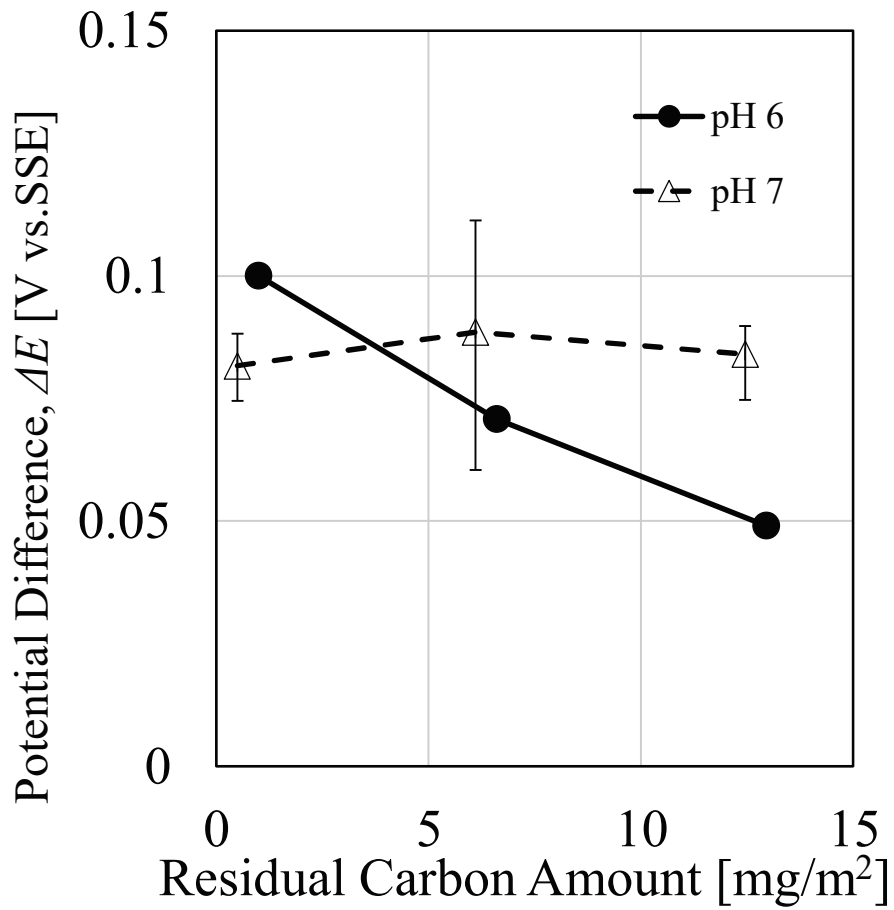


Fig. 2-9 Relationship between residual carbon amount in 0.5 M test solution at pH 6 and pH 7 and potential difference 30 s after start of immersion.

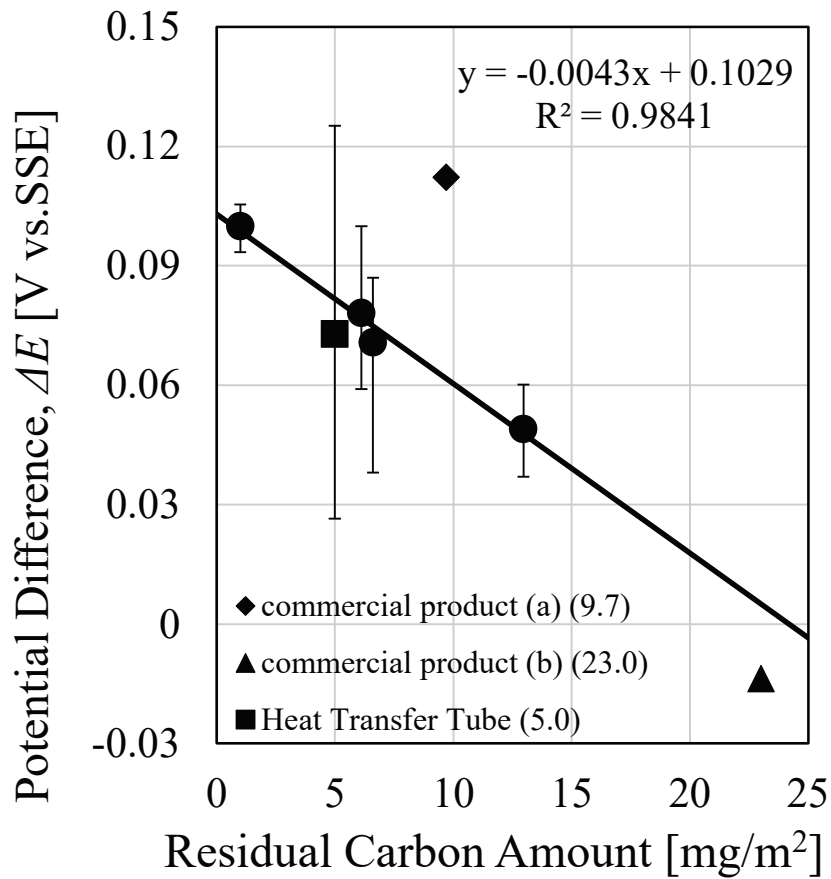


Fig. 2-10 Verification results on commercial products and heat transfer tube.

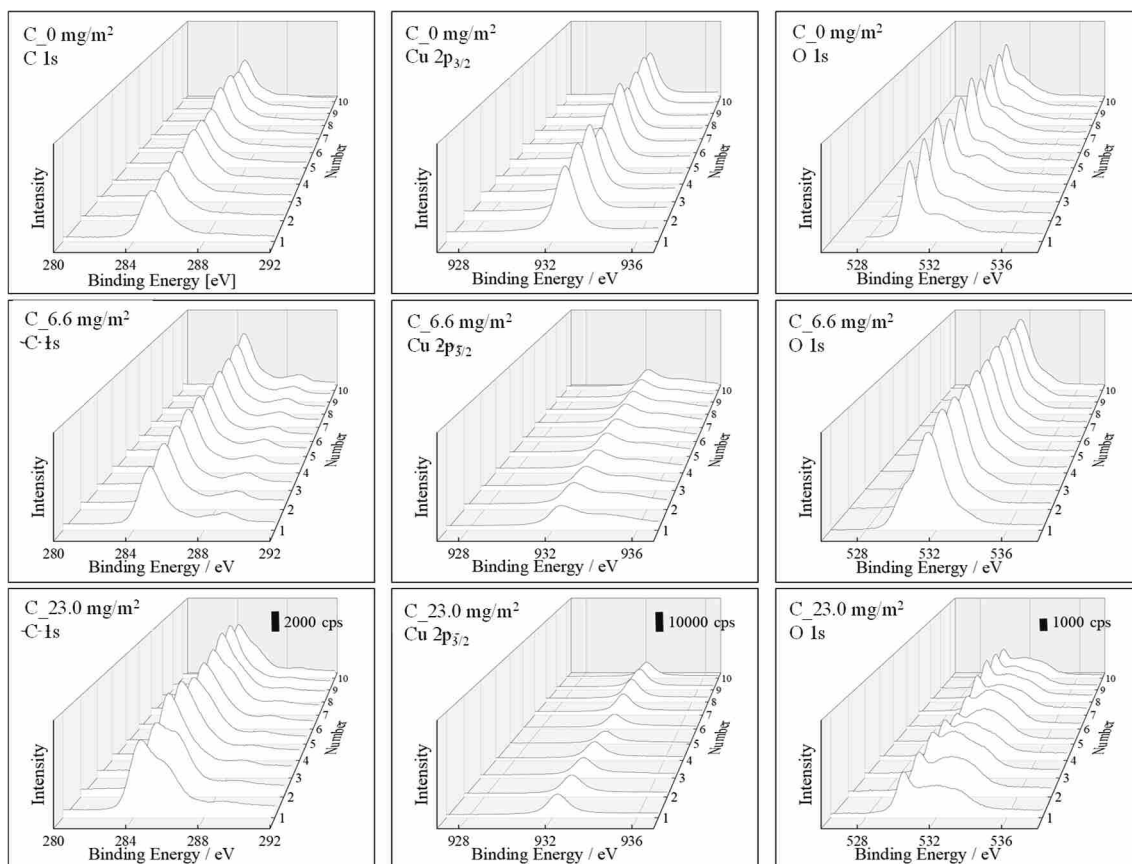


Fig. 2-11 XPS measurement results (residual carbon amount 0, 6.6 and 23.0 mg/m<sup>2</sup>).



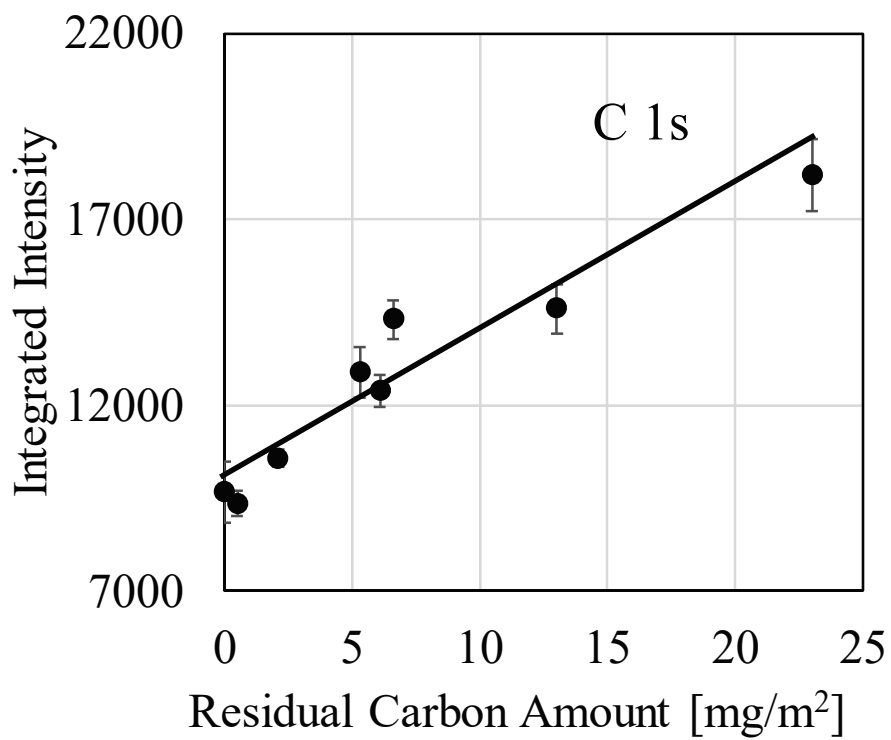


Fig. 2-12 Relationship between residual carbon amount and intensity of C 1s. The error bars indicate the standard deviation (n=10).

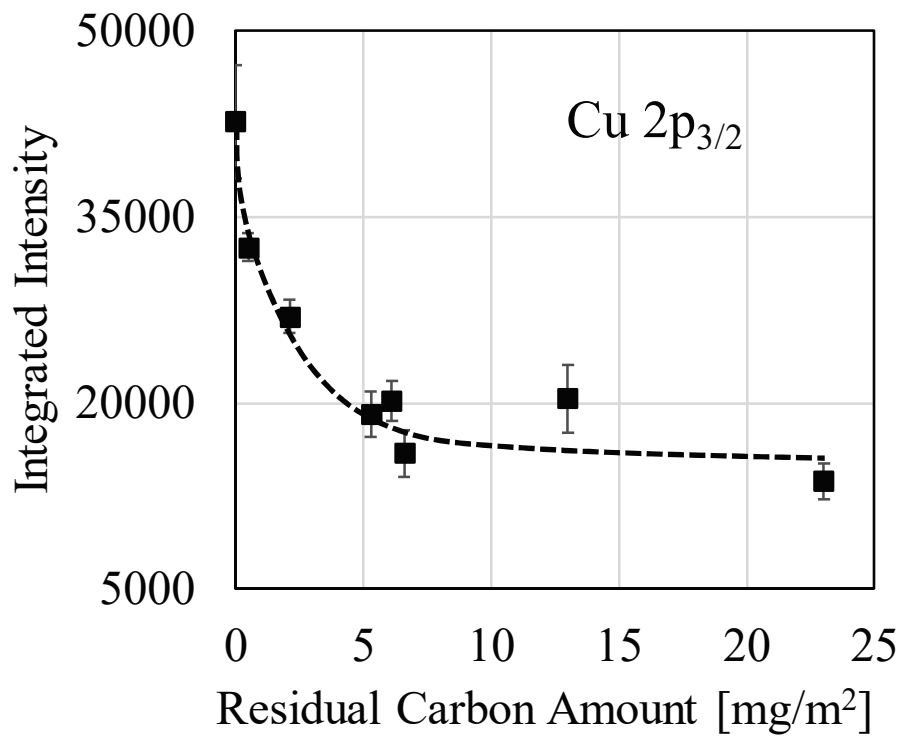


Fig. 2-13 Relationship between residual carbon amount and intensity of Cu 2P<sub>3/2</sub>. The error bars indicate the standard deviation (n=10).

Table 2-1 Description of the test materials.

Residual carbon amount [mg/m <sup>2</sup> ]	0	0.5	1.0	2.1	5.3	6.1	6.6	13.0	23.0
Diameter, $\varphi$ [mm]	15.2	15.2	15.9	15.9	15.9	15.9	15.9	15.9	15.9
Thickness, $t$ [mm]	0.4	0.4	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Test I	—	—	●	—	—	●	●	●	—
Test II	●	●	—	●	●	—	●	●	●

Table 2-2 Each measurement result of unknown residual carbon amount test tubes.

sample	XPS measurement (C 1s) [mg/m <sup>2</sup> ]	Potential difference measurement [mg/m <sup>2</sup> ]	Conventional procedure [mg/m <sup>2</sup> ]
A	4.9	7.1	5.0
	Relative standard deviation: 1.8 %		
B	6.9	5.8	6.1
	Relative standard deviation: 3.4 %		

## 参考文献

- 1) 能登谷武紀：防錆管理，**52**（2008），25.
- 2) 黒柳卓：金属表面技術，**31**（1980），432.
- 3) F. J. Cornwell, G. Wildsmith, and P. T. Gilbert ASTM STP 576  
（1976），155.
- 4) 祖父江和治，馬飼野信一，曾我雅康，降屋幹男，中島博志，  
山田豊，今井八郎：材料と環境，**48**（1999），425.
- 5) 山田豊，河野浩三，鈴木忍，渥美哲郎：材料と環境，**48**（1999），  
647.
- 6) 世利修美，神保祐一，境昌宏：材料と環境，**55**（2006），505.
- 7) 世利修美，梶川博史，境昌宏，山田豊，戸田岩男，飯塚政功：  
銅と銅合金，**41**（2002），131.
- 8) 高田康治，細谷清：三建設備工業技術報告，**20**（2013），27.
- 9) 三田村安晃，二宮誠英，大工原毅，井上行雄，小向茂，山田  
豊：銅と銅合金，**51**（2012），186.
- 10) 山中秀文，永井智之，野中英正，土谷博昭，藤本慎司：材料  
と環境，**69**（2020），17.
- 11) 鈴木忍，河野浩三，細谷清，高田康治，広瀬昇：UACJ Technical  
Report，**2**（2015），10.
- 12) 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.
- 13) 山田豊，水谷佳一，井上行雄：材料と環境，**63**（2014），158.
- 14) 川辺允志，鈴木忍：材料，**63**（2014），804.

- 15) 山田豊：冷凍，**94**（2019），73.
- 16) 藏谷元紀，池田達，居安隆志，田中法幸，山田豊，櫻田修：  
銅と銅合金，**59**（2020），110.
- 17) 藏谷元紀，居安隆志，田中法幸，山田豊，櫻田修：分析化学，  
**70**（2021），267.
- 18) T. Kodama, T. Fujii, H. Baba: Corrosion Engineering, **30**(1981),  
723.
- 19) 腐食防食協会編：金属の腐食・防食 Q&A：コロージョン 110  
番，丸善，（1988），8.
- 20) 山田豊，伊藤順一，渥美哲郎，永田公二：伸銅技術協会誌，  
**34**（1995），107.



## 第 3 章

### 銅管の耐食性の迅速評価試験法





### 3-1. はじめに

I型孔食の対策として、I'型孔食では残留カーボン量  $5 \text{ mg/m}^2$  以下<sup>1,2)</sup>、カーボン皮膜依存型孔食では  $2 \text{ mg/m}^2$  以下<sup>3)</sup>とすることが提案されており、残留カーボン量の把握は重要である。第2章で残留カーボン量の簡易定量法についての検討結果を記したが、自然浸漬電位測定の前電位差でバラツキの範囲が大きいことが確認された。これは同じ残留カーボン量であってもその付着状況によって、孔食が発生することが考えられる。また近年、省エネルギーの観点より冷凍機熱交換器銅管の伝熱効率を向上させることを目的とし、機械加工<sup>4-6)</sup>を施した銅管の採用が多くなってきた。腐食に関しては、伝熱銅管の管内面側に凸部を形成させたコルゲート管でらせん状の加工部に沿って付着物が見られる事例<sup>7)</sup>や管内面の地側でかつ伝熱性を高めるために施された溝状の加工部で多く発生したこと<sup>8)</sup>が報告されている。しかし、これらの孔食発生有無を評価する試験方法について検討した報告は見当たらない。また、吸収冷温水機の納入時等の初期にインヒビター等を含んだ水を循環し、伝熱銅管内表面に防食皮膜を形成させて腐食リスクを低減させる初期処理の適用も多くなってきている。しかし、初期処理に関していくつかの報告例<sup>9-11)</sup>があるものの、その効果については十分明らかとはなっていない。

そこで、本章では環境側、つまり溶液組成を変化させることにより材料側の因子である残留カーボン量および機械加工が及ぼす銅管の耐食性への影響について調査することを目的とし、銅管の耐食性を浸漬試験で迅速に評価できる試験溶液を検討した。ま

た，その試験溶液を用いた迅速試験により初期処理の有効性，銅管の耐食性に及ぼす機械加工および残留カーボン量の影響についても検討した．

### 3-2. 試験方法

#### 3-2-1. 供試材

##### 1) 冷凍機メーカーより受領の機械加工銅管

供試材は JIS H3300 C1201 リン脱酸銅コルゲート管であり，管寸法  $\phi$  16.0 mm， $t$  0.5 mm， $l$  20 mm 半割りしたものをを用いた．この供試材に被覆銅線を接続し，供試部約  $1 \text{ cm}^2$  を残してシリコーンシーラントで被覆した（以後，機械加工銅管と記す）．なお，実機と同じ使用条件にするため脱脂等の操作は行わず，残留カーボン量の測定は実施していない．この試験片は以降で説明する「試験 I」（予備検討試験）に使用した．

##### 2) 市販の銅管

供試材は市販の JIS H3300 C1220 1/2H リン脱酸銅管であり，管寸法  $\phi$  19.0 mm， $t$  1.0 mm， $l$  20 mm のものを用い，以下の 3 種類の試験片を作製した．試験片の外観を Fig. 3-1 に示す．①供試材を半割りしただけのもの（以降，受入まま銅管と記す），②供試材を半割りして試験開始直前に刃厚 0.45 mm のステンレス鋼刃のカッターナイフで約 1 cm の傷を付与し，新生面を露出させたもの（以後，スクラッチ銅管と記す），③内面側に高さ 1 mm 程度の凸状の機械加工部を設けるためにチューブカッターにより銅管外面

から刃を押し当て、深さ 1.0 mm 食い込ませた後に半割りして試験片に加工したもの（以後、模擬機械加工銅管と記す）。これら 3 種類の試験片に被覆銅線を接続し、供試部約 1 cm<sup>2</sup> を残してシリコーンシーラントで被覆した。なお、実機と同じ使用条件にするため脱脂等の操作は行わず、残留カーボン量の測定は実施していない。

初期処理は市販の初期処理剤（栗田工業製、窒素硫黄系キレート剤、アゾール系銅用防食剤等含有）を所定濃度添加した水道水に試験片を 1 日間自然浸漬させることにより実施した。処理は室温、大気開放、マグネチックスターラー 300 rpm 攪拌条件で行い、試験片は浸漬試験前に純水で水洗して用いた。これらの試験片は以降で説明する「試験 II」（試験溶液組成の検討および初期処理の効果確認試験）に使用した。

### 3) 残留カーボン量調整の試作銅管

供試材は JIS H3300 C1220 リン脱酸銅軟質管であり、残留カーボン量は従来の測定法で 0.5 mg/m<sup>2</sup>（以降、C\_0.5 と記す）、6.6 mg/m<sup>2</sup>（以降、C\_6.6 と記す）および 13.0 mg/m<sup>2</sup>（以降、C\_13.0 と記す）の銅管メーカーから受領した試作銅管を用いた。管寸法は C\_0.5 で  $\phi$  15.2 mm,  $t$  0.4 mm,  $l$  20 mm であり、C\_6.6 および C\_13.0 ではいずれも管寸法  $\phi$  15.88 mm,  $t$  0.8 mm,  $l$  20 mm である。この供試材を用いて 3-2-1 2) で記したのと同様に受入まま銅管、スクラッチ銅管、模擬機械加工銅管の 3 種類の試験片を作製した。これら 3 種類の試験片に被覆銅線を接続し、供試部約 1

cm<sup>2</sup>を残してシリコーンシーラントで被覆した。なお、実機と同じ使用条件にするため脱脂等の操作は行わなかった。この試験片は以降で説明する「試験 III」（残留カーボン量の影響確認試験）に使用した。

### 3-2-2. 試験溶液

#### 1) 試験 I

水道水に酸化剤である過酸化水素，腐食性アニオンである塩化物イオン，硫酸イオン，防食成分であるベンゾトリアゾール（以下，BTA と記す），炭酸水素イオンを添加したものを試験溶液に用いた。以下の試験で使用する「水道水」は，栃木県下都賀郡野木町の上水である。本研究の期間における平均的な水質を Table 3-1 に記す。この上水に Table 3-2 の①～⑧に示すような組成になるように塩化物イオン，硫酸イオン，炭酸水素イオンのそれぞれナトリウム塩を加えて試験溶液を調製した。

#### 2) 試験 II および試験 III

純水に Table 3-3 の A～F に示すような組成になるよう過酸化水素，塩化物イオン，硫酸イオン，BTA を加えて試験溶液を調製した。塩化物イオン，硫酸イオンはそれぞれナトリウム塩の試薬を用いた。試験 II では試験溶液 A～F を用い，試験 III では試験 II での検討に基づき，試験溶液 F を用いた。

### 3-2-3. 浸漬試験

試験装置の概略図を Fig. 3-2 に示す。1 L ビーカーに試験溶液を 1000 mL 入れ、室温、大気開放、マグネチックスターラー 300 rpm 攪拌条件で試験片を 1 日間自然浸漬させ、試験後の外観を観察した。試験開始 5 min 後、および試験途中として試験開始  $16 \pm 2$  h 後、試験終了時の各時点での試験片の参照電極を基準とした自然浸漬電位を、三和電気計器製デジタルマルチメーター PM3（内部抵抗 100 M $\Omega$ ）を用いて測定した。参照電極には飽和 KCl 銀/塩化銀電極（SSE）を用い、電位測定時に都度、試験溶液に浸漬した。試験 I は、供試材が少量であったことおよび予備試験として実施したことから  $n=1$  とした。一方、試験 II および試験 III は  $n=3$  とし、自然浸漬電位はその平均値を求めた。

### 3-2-4. 表面観察

浸漬試験後の試験片について付着物除去前後の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。また、エネルギー分散型 X 線分析（EDX）による元素分析を実施した。SEM-EDX 分析装置は日本電子製 JSM-6490 型を用い、高真空モード、加速電圧 15 kV で分析を行った。なお、付着物は SEM 観察前に 10% 希硫酸によって除去した。

### 3-3. 結果と考察

#### 3-3-1. 試験 I 予備検討試験

3-2-1 1)の方法で作製した試験片を，Table 3-2 に示した各組成の試験溶液に 1 日間自然浸漬した試験後の外観を Fig. 3-3 に示す．試験溶液②，試験溶液③，試験溶液④，試験溶液⑦では実機と同様，らせん状の加工部に緑青色の付着物が認められた．試験溶液②，試験溶液③，試験溶液④を比較すると，塩化物イオンおよび硫酸イオン濃度が高い試験溶液②で付着物が最も明瞭であった．過酸化水素を含まない試験溶液①では付着物はほとんど認められなかった．炭酸水素イオンを添加した試験溶液⑤，⑥では付着物は軽微であった．山中ら<sup>12)</sup>は，炭酸水素イオンがアノード電流を減少させる因子であることを報告しており，無酸素銅を用いた試験結果であるが川崎ら<sup>13)</sup>は，炭酸水素イオンが銅の皮膜破壊を抑制したことを報告している．今回の結果について，炭酸水素イオンは銅管に対して防食因子として働いているものと考えられる．試験溶液②，試験溶液⑦，試験溶液⑧を比較すると，BTA 1 mg/L の試験溶液⑧ではらせん状の加工部に変色は見られるものの付着物は認められず，BTA 5 mg/L 以上の添加条件で緑青色の付着物が認められた．BTA は銅に対して優れた防食効果を示す<sup>14-18)</sup>ことが報告されているが，塩化物イオンや硫酸イオン濃度が高く過酸化水素が共存する厳しい腐食条件でかつ，BTA 濃度が比較的高い条件においては緑青色の付着物の生成に影響することが示唆された．

以上より，水道水に過酸化水素 10 mg/L，塩化物イオンおよび硫酸イオン 300 mg/L，BTA 10 mg/L を添加した試験溶液②に機械加

工銅管を1日間自然浸漬させることで機械加工部に緑青色の付着物が生じており，冷凍機熱交換器コルゲート管のらせん状の機械加工部およびその周囲に腐食生成物が多く見られた実機での腐食<sup>7)</sup>と類似する腐食挙動を再現しているものと考えられた。

### 3-3-2. 試験 II 試験溶液組成の検討および初期処理の効果確認試験

#### 1) 溶液組成の影響

3-2-1 2)の方法で作製した試験片を，Table 3-3に示した各組成の試験溶液に1日間自然浸漬した試験前後の外観観察結果をFig. 3-4，自然浸漬電位測定結果をTable 3-4に示す．酸化剤である過酸化水素のみを添加した試験溶液Aは試験開始直後に0.29 V vs. SSEを超えていたが，その後は自然浸漬電位の低下が認められ，外観上の変化は特に見られなかった．塩化物イオン，硫酸イオンのみを添加した試験溶液Bでは，表面に全面にわたって深紫色への変色が見られ，局所的な変色は認められなかった．過酸化水素および塩化物イオン，硫酸イオンを含む試験溶液Cでは，表面の一部の領域が褐色に変化した，緑青色の付着物は見られなかった．過酸化水素およびBTAを添加した試験溶液Dではすべての自然浸漬電位の測定値が0.24 V vs. SSE以上であったが，試験後の外観に変化は認められなかった．BTAおよび塩化物イオン，硫酸イオンを含む試験溶液Eには緑青色の付着物がわずかに見られた．過酸化水素，塩化物イオン，硫酸イオン，BTAを含む試験溶液Fでは銅管表面全面にわたって微小な緑青色の付着物が多数確認さ



れた。試験溶液の調整に純水を用いた場合でも過酸化水素，塩化物イオン，硫酸イオン，BTAの組合せによって明確に緑青色の付着物の発生が確認された。

Fig. 3-4 に示した試験溶液 F に浸漬後の試験片の緑青色付着物近傍および同じ箇所の脱錆後の SEM 観察結果を Fig. 3-5，脱錆後の減肉部近傍の EDX 分析結果を Fig. 3-6 に示す。付着物は微粒状の物質から構成されていた。また，脱錆後の表面には半球状の減肉が認められたことより，緑青色の付着物の下部には局部腐食が発生していることが確かめられた。また，EDX 分析の結果より付着物の下部（食孔底部を含む）では Cl の濃化が生じていることが確認された。一般的に経験される実機での銅管の孔食では食孔底部に Cl の濃化が見られ，これと同様であった。

以上より，試験 I 同様に過酸化水素 10 mg/L，塩化物イオンおよび硫酸イオン 300 mg/L，BTA 10 mg/L 添加した試験溶液に試験片を 1 日間自然浸漬させることで銅表面に局部腐食の発生が認められ，実機で経験される腐食の特徴である食孔底部での Cl の濃化が生じていることから，以後，試験溶液 F を銅の耐食性試験溶液とした。

## 2) 初期処理の効果

3-2-1 2)の方法で作製した模擬機械加工銅管およびスクラッチ銅管，受入まま銅管を，銅の耐食性試験溶液に 1 日間自然浸漬した試験前後の外観を Fig. 3-7 に示す。また，スクラッチ銅管，模擬機械加工銅管，受入まま銅管に対する初期処理前後および浸漬

試験後の外観を Fig. 3-8, 各浸漬時間における各試験片の自然浸漬電位を Table 3-5 に示す. Fig. 3-7 に示すように模擬機械加工銅管は機械加工部に選択的に緑青色の付着物が見られ, スクラッチ銅管は傷部に緑青色の付着物が認められた. 機械加工部および傷部は周囲に比べて腐食しやすくなっているものと示唆された. 付着物が生じたのは, 当該部位に銅の新生面が露出したためと考えられる.

一方, Fig. 3-8 に示すように, 初期処理を行った銅管には, 機械加工や傷の有無に関わらず, いずれも緑青色の付着物は認められなかった. 自然浸漬電位は模擬機械加工銅管および受入まま銅管のすべての測定値で 0.20 V vs. SSE 以上, スクラッチ銅管も最小値で 0.18 V vs. SSE, 最大値で 0.21 V vs. SSE であった. 付着物の発生が確認された初期処理なしの場合 (0.15~0.17 V vs. SSE) に比べて, 付着物の認められない初期処理した銅管の自然浸漬電位 (0.19~0.22 V vs. SSE) は高く推移したものの, 変色や緑青色の付着物の発生は見られず, 初期処理に腐食抑制効果が認められた.

### 3-3-3. 試験 III 残留カーボン量の影響確認試験

#### 1) 機械加工および傷の影響

3-2-1 3)の方法で作製した C\_0.5, C\_6.6, C\_13.0 の模擬機械加工銅管, スクラッチ銅管, 受入まま銅管を, 銅の耐食性試験溶液に 1 日間自然浸漬した試験前後の外観を Fig. 3-7~3-9, 自然浸漬電位測定結果を Table 3-6 に示す. 試験前の外観について, C\_0.5 および C\_6.6 の銅管は強い金属光沢を呈していた. Fig. 3-7 に示す市

販の銅管および残留カーボン量既知の 3 種類の銅管について、目視にて緑青色の付着物の程度を形状ごとに比較すると、次の通りであった。模擬機械加工銅管では市販の銅管  $\gg C_{13.0} > C_{6.6} > C_{0.5}$  であり、残留カーボン量既知の銅管を比較すると、残留カーボン量が多い方が付着物が多い傾向であった。スクラッチ銅管では  $C_{13.0} >$  市販の銅管  $\doteq C_{6.6} > C_{0.5}$  であり、残留カーボン量既知の銅管を比較すると、残留カーボン量が多い方が付着物が多い傾向であった。受入まま銅管は、市販の銅管  $\gg C_{6.6} \doteq C_{0.5} \doteq C_{13.0}$  であった。市販の銅管は付着物が多いが、残留カーボン量既知の銅管には差は見られず、腐食は軽微であった。

以上より、機械加工部や傷の箇所での腐食の発生に残留カーボン量が影響していることが示唆された。また、市販の銅管は機械加工部や傷部に付着物が多いことより残留カーボン量が高いものと推測された。境ら<sup>19)</sup>は残留カーボン量が既知の銅管を用いたガルバニック試験によりカーボン皮膜部がカソード、裸の銅が露出している部分がアノードとなり腐食が進行していくことを示唆した結果を報告しており、今回の結果においても機械加工部や傷部分で銅が露出し、アノードとなっているものと考えられた。

この評価方法が確立されれば、銅管製造での品質検査や機器製品の受入れ検査等への適用と孔食による漏洩の抑制に貢献できる可能性があり、今後の研究課題としたい。

### 3-4. 小括

銅管の耐食性を短期の浸漬試験で迅速に評価できる試験溶液を検討した。また、その試験方法を用いて銅管の耐食性に及ぼす機械加工および残留カーボン量の影響について調べ、以下の知見を得た。

- (1)水道水に酸化剤である過酸化水素、腐食性アニオンである塩化物イオン、硫酸イオンおよび、防食成分としてベンゾトリアゾールの4種類を添加した試験溶液に銅の試験片を1日間自然浸漬させることで実機の腐食と同様に機械加工部での緑青色の付着物の発現を再現しているものと考えられた。
- (2)純水に過酸化水素 10 mg/L、塩化物イオン 300 mg/L、硫酸イオン 300 mg/L およびベンゾトリアゾール 10 mg/L を添加した試験溶液に銅管の試験片を1日間自然浸漬させることで緑青色の付着物が認められ、付着部下部には減肉が生じていたことより、この試験溶液が実機銅管の迅速な耐食性評価試験溶液として期待される。
- (3)機械加工部や傷部は周囲に比べて腐食しやすくなっているものと示唆された。
- (4)初期処理は腐食抑制効果を有すると考えられた。
- (5)残留カーボン量の増加とともに機械加工部や傷部において顕著な腐食が認められた。

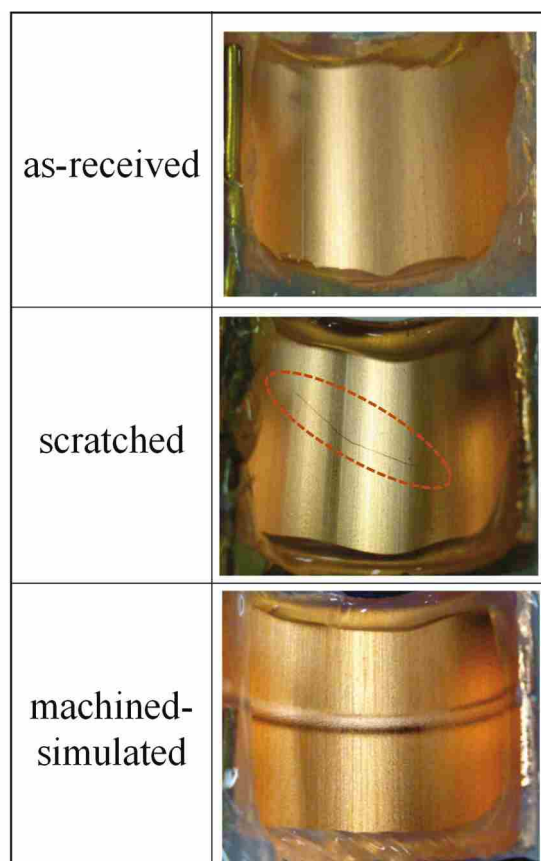


Fig. 3-1 Appearance of test specimens.

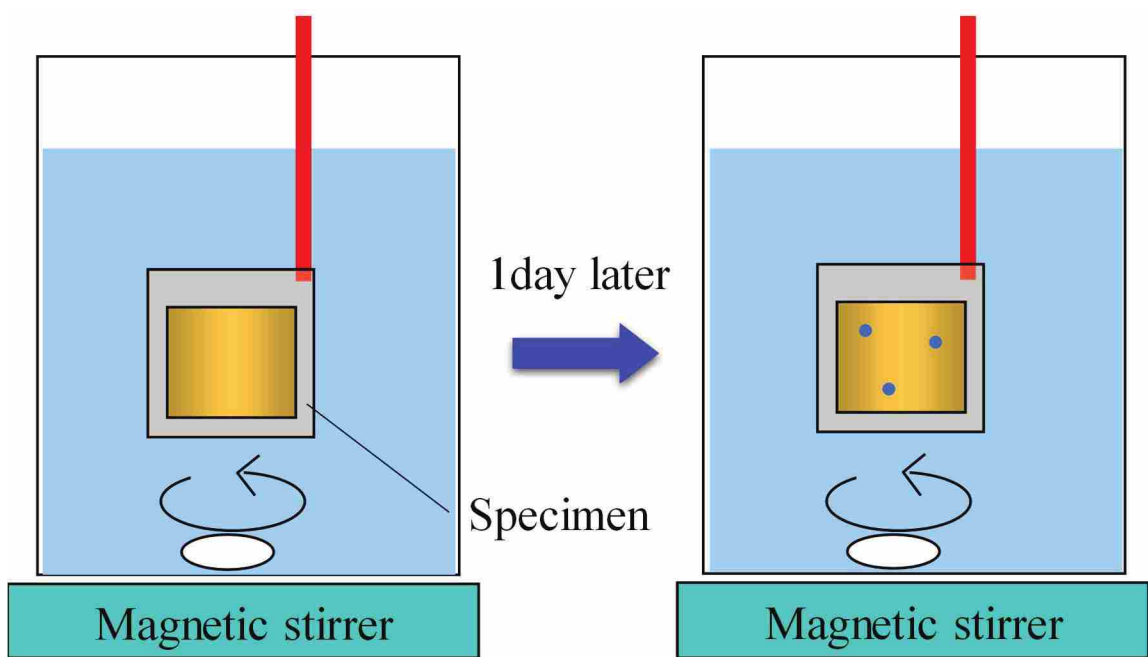


Fig. 3-2 Schematic diagram of experimental setup.

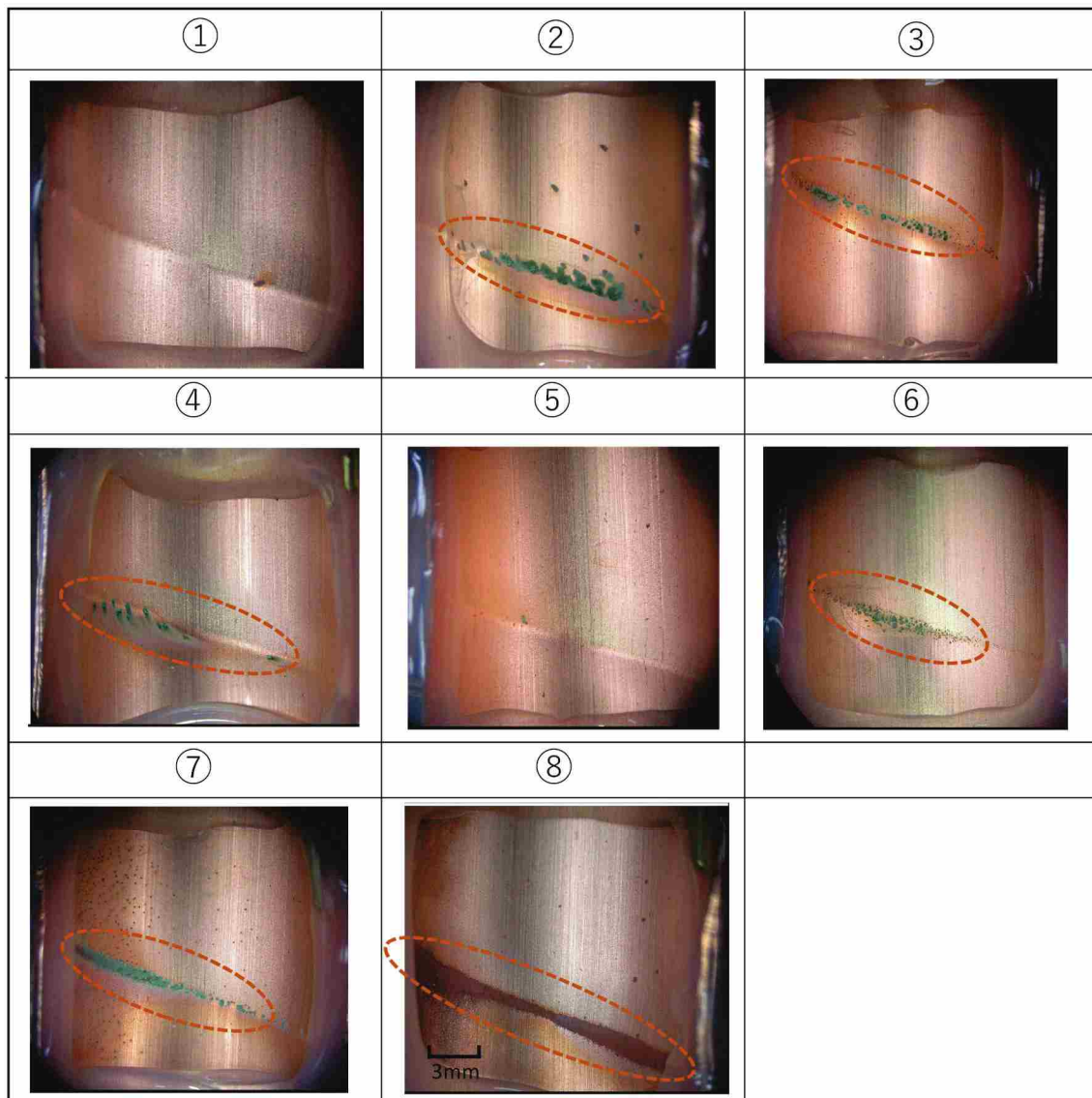


Fig. 3-3 Specimen surfaces of copper tubes after one day immersion in test solutions in Table 3-2.

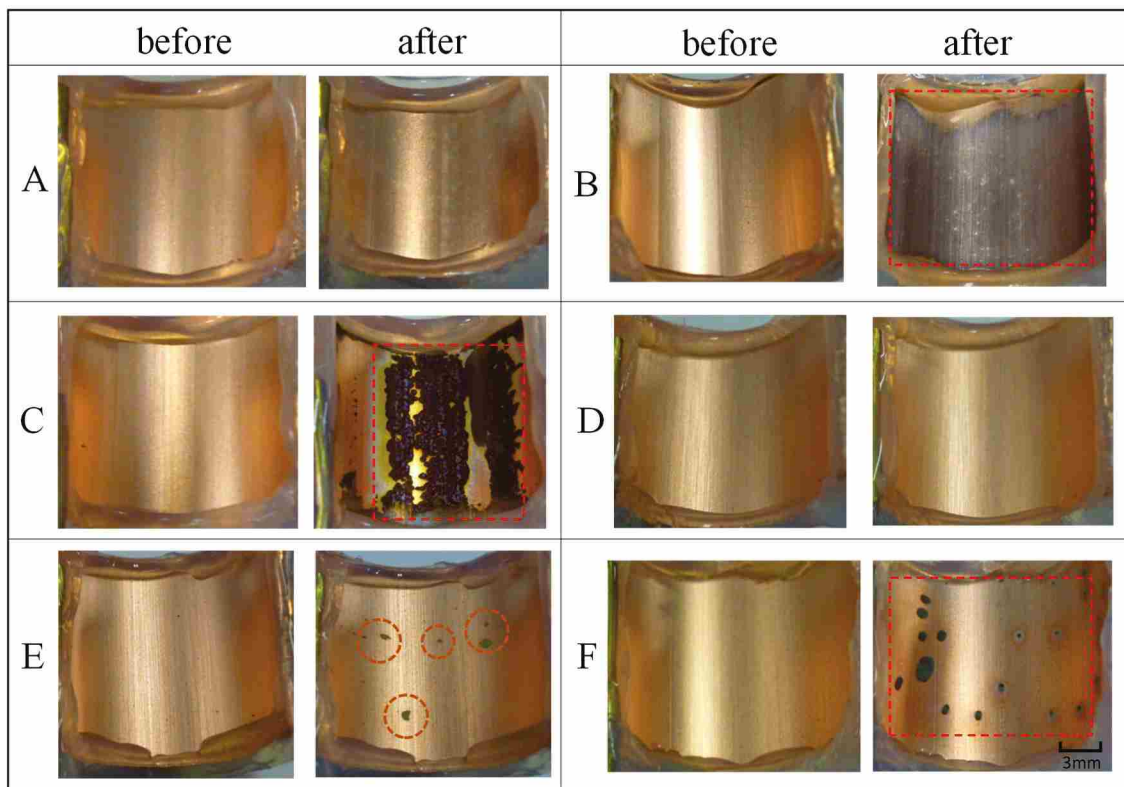


Fig. 3-4 Specimen surfaces of copper tubes before and after one day immersion in test solutions in Table 3-3.



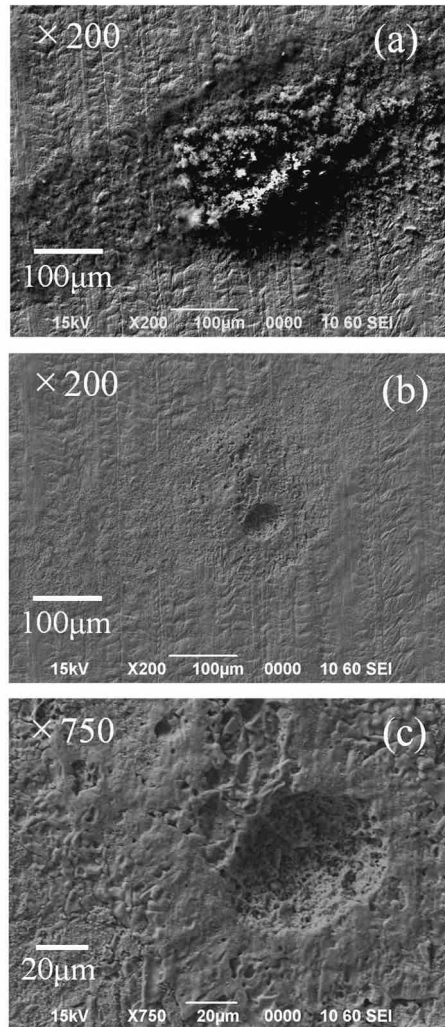


Fig. 3-5 SEM images of deposit on the specimen of test solution F. (a)after immersion test, (b)after removing deposits and (c)magnified image of (b).

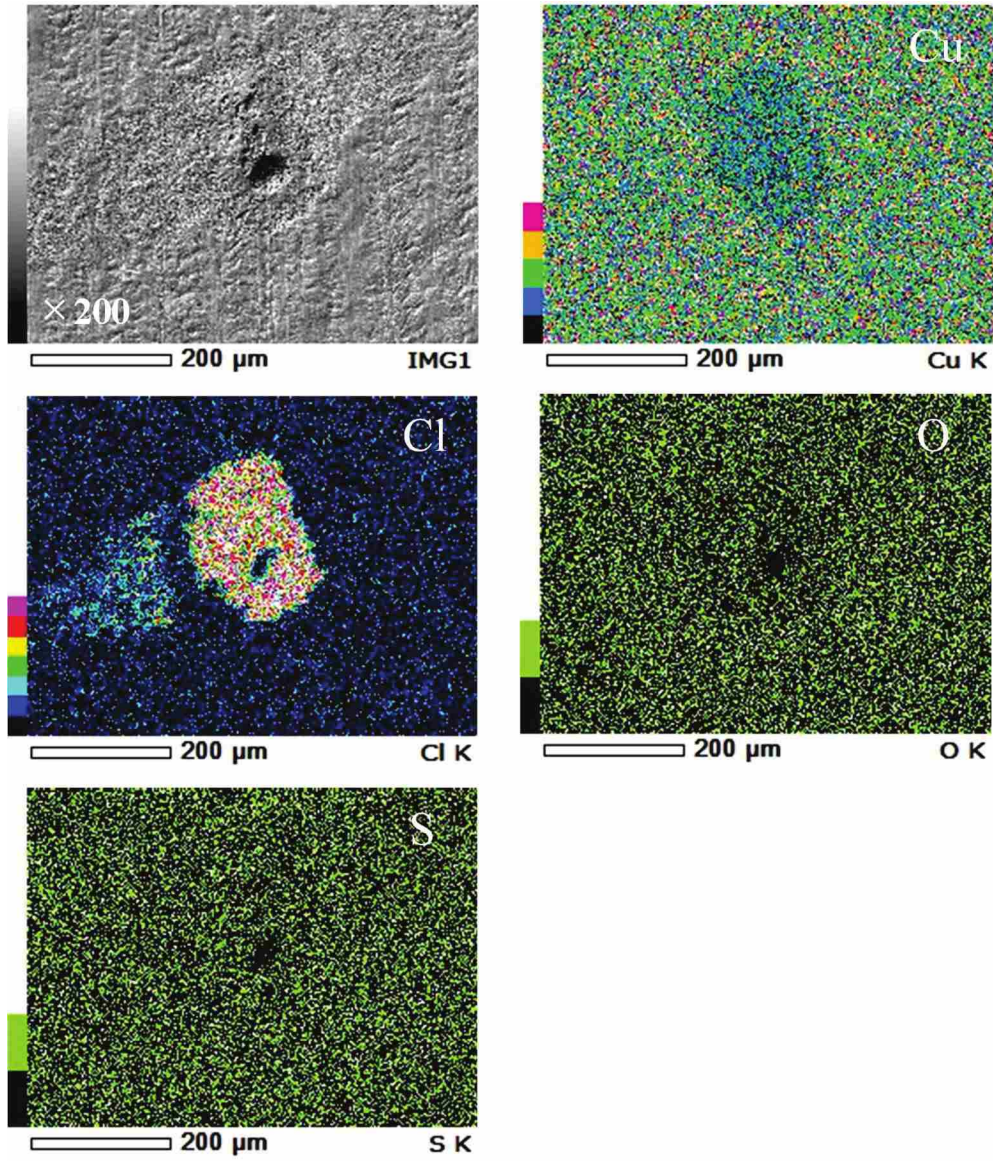


Fig. 3-6 EDX mapping results of specimen shown in Fig. 3-5(b).

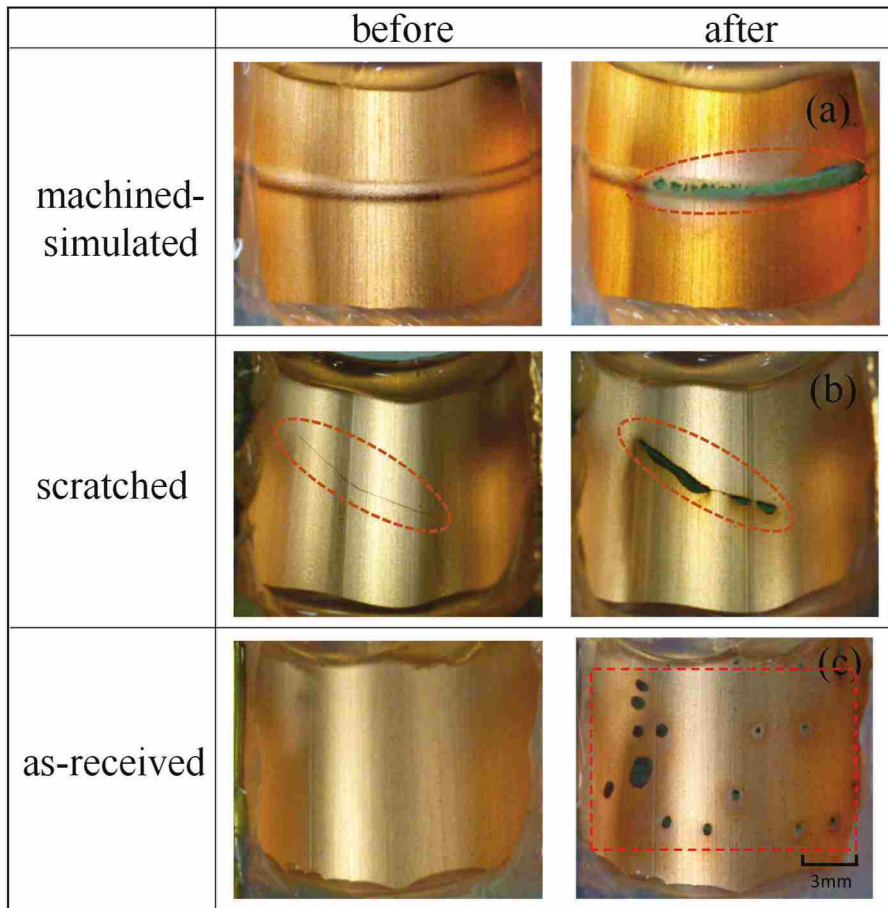


Fig. 3-7 Specimen surfaces of copper tubes before and after one day immersion in test solutions F. (a), (b) machined-simulated, (c), (d) scratched, (e), (f) as-received.

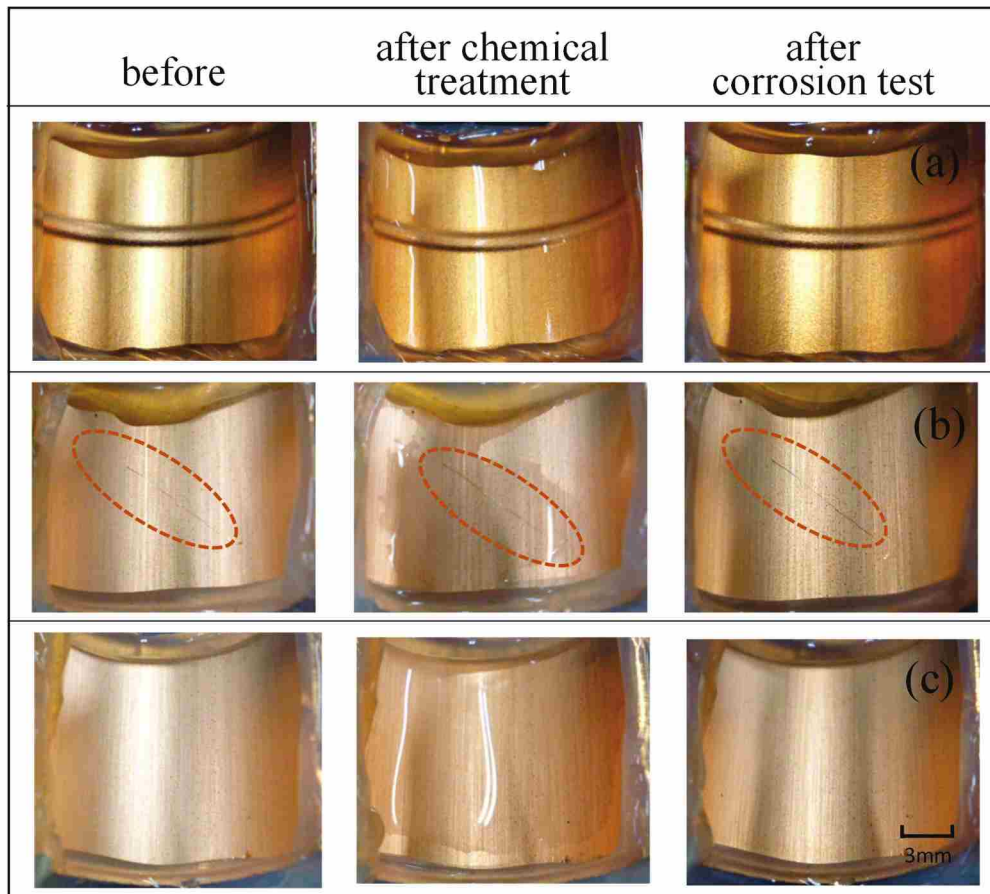


Fig. 3-8 Specimen surfaces of chemical treatment copper tubes before and after corrosion test. (a), (b), (c) machined-simulated, (d), (e), (f) scratched, (g), (h), (i) as-received.

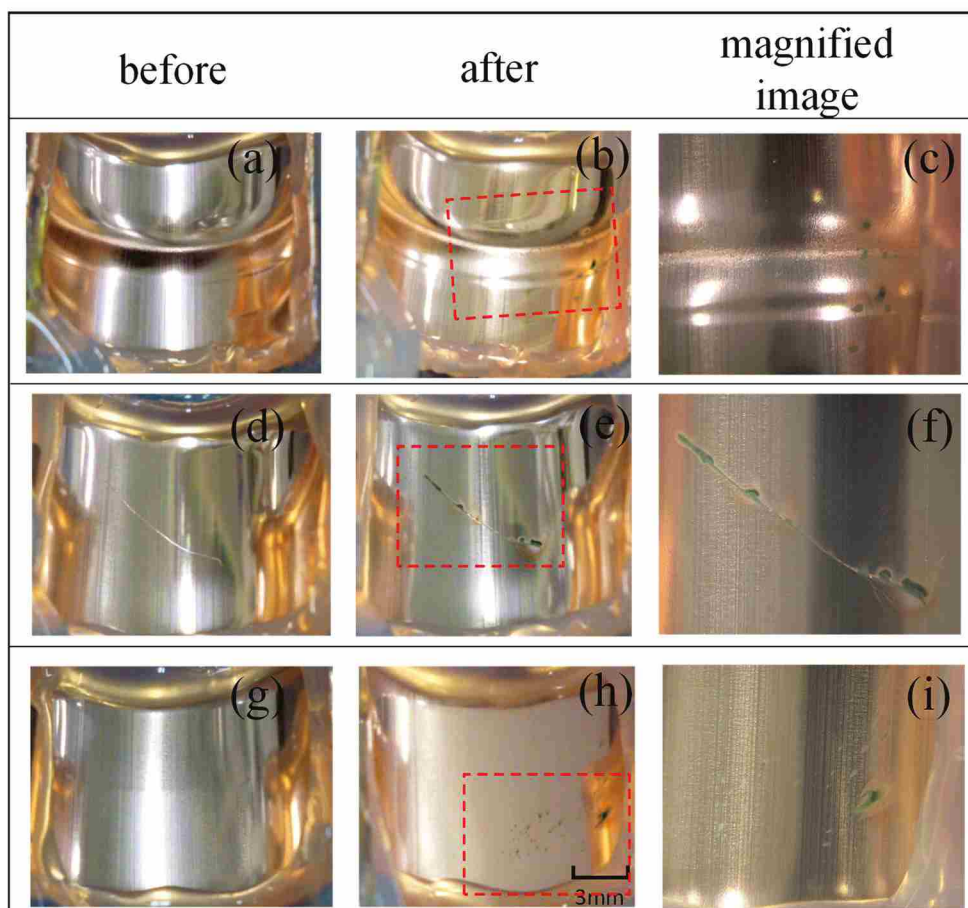


Fig. 3-9 Specimen surfaces of copper tubes with residual carbon amount of  $0.5 \text{ mg/m}^2$ . (a), (b), (c) machined-simulated, (d), (e), (f) scratched, (g), (h), (i) as-received.

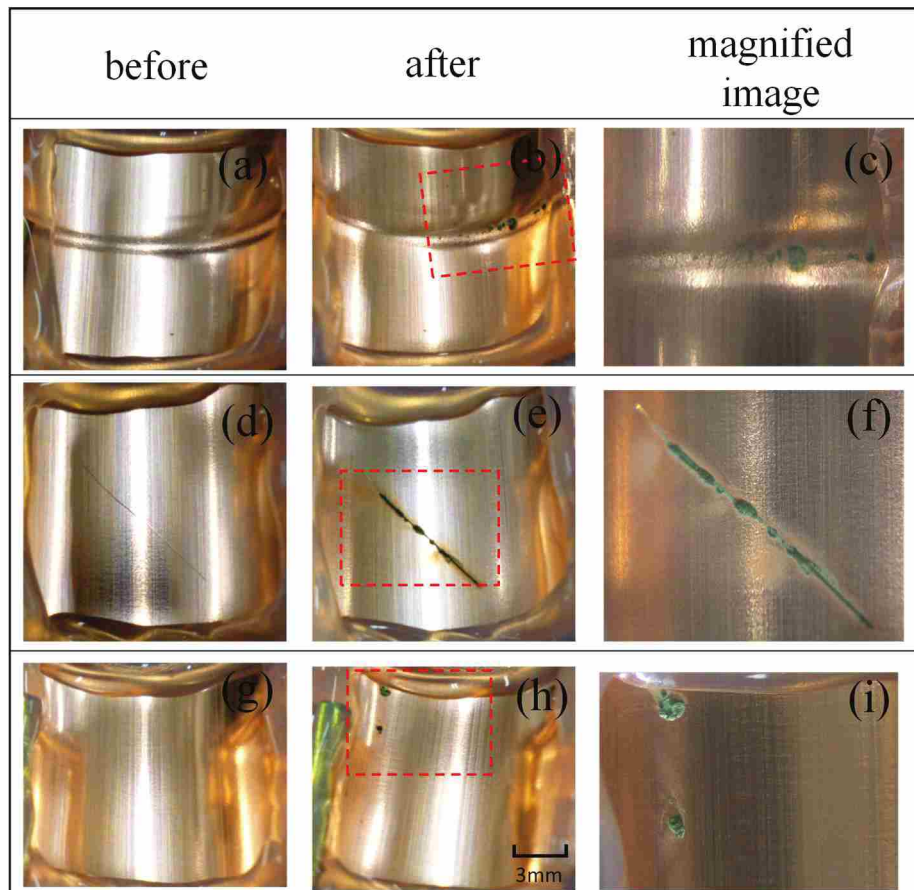


Fig. 3-10 Specimen surfaces of copper tubes with residual carbon amount of  $6.6 \text{ mg/m}^2$ . (a), (b), (c) machined-simulated, (d), (e), (f) scratched, (g), (h), (i) as-received.

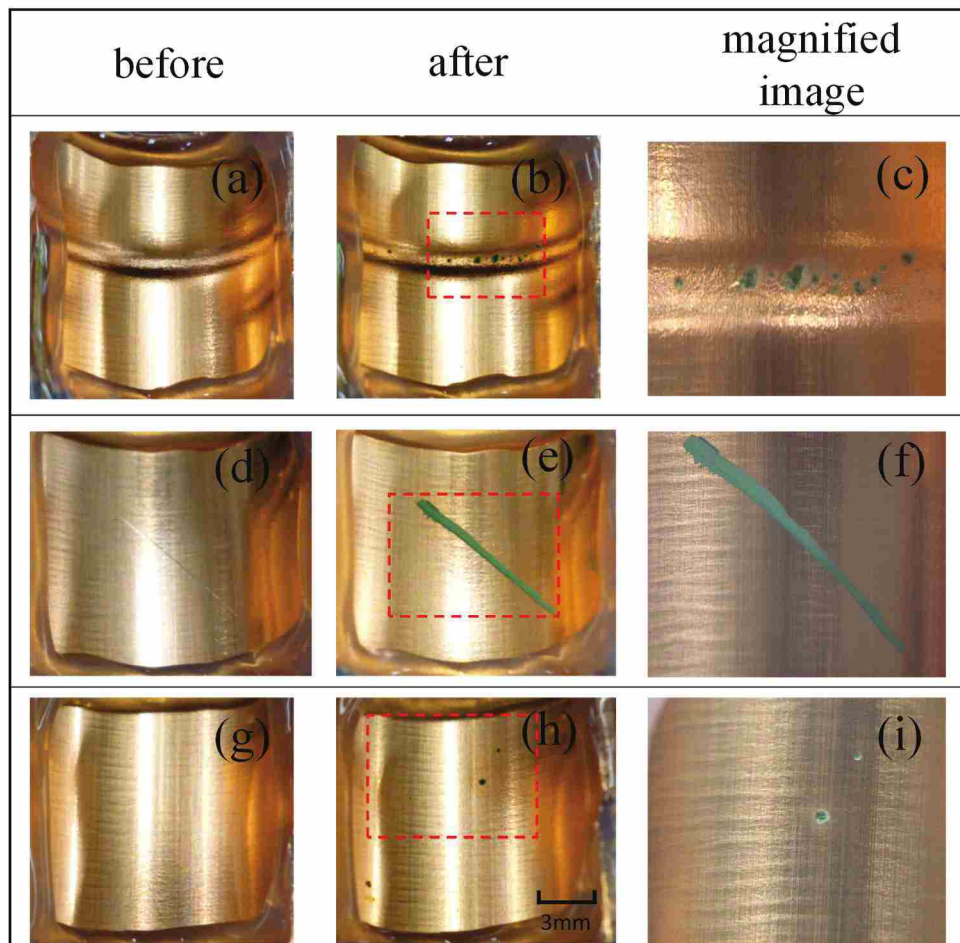


Fig. 3-11 Specimen surfaces of copper tubes with residual carbon amount of 13.0 mg/m<sup>2</sup>. (a), (b), (c) machined-simulated, (d), (e), (f) scratched, (g), (h), (i) as-received.

Table 3-1 Chemical compositions of tap water.

		Tap water
pH	—	7.8
Conductivity	mS/m	16.7
M-alkalinity(pH4.8)	mg CaCO <sub>3</sub> /L	35
Ca hardness	mg CaCO <sub>3</sub> /L	39
Mg hardness	mg CaCO <sub>3</sub> /L	14
SiO <sub>2</sub>	mg SiO <sub>2</sub> /L	18
Cl <sup>-</sup>	mg/L	14
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	15



Table 3-2 Chemical compositions of test solutions for Test I.

No.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	BTA (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mgHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L)	pH	Conductivity (mS/m)
①	0	314	315	10	43	7.2	168
②	10	314	315	10	43	7.2	168
③	10	214	215	10	43	7.2	124
④	10	114	115	10	43	7.2	71
⑤	10	314	315	10	287	8.0	180
⑥	10	314	315	10	165	7.8	172
⑦	10	314	315	5	43	6.9	161
⑧	10	314	315	1	43	6.9	160

Table 3-3 Chemical compositions of test solutions for Test II and Test III.

	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	BTA (mg/L)	pH	Conductivity (mS/m)
A	10	0	0	0	5.7	0.1
B	0	300	300	0	5.9	164
C	10	300	300	0	5.8	163
D	10	0	0	10	5.9	0.1
E	0	300	300	10	5.7	163
F	10	300	300	10	5.8	164

Table 3-4 Corrosion potentials of test specimens in Fig. 3-4.

	5 min	16±2 h	24 h
A	0.29	0.10	0.09
B	-0.01	-0.06	-0.06
C	0.03	0.03	0.04
D	0.33	0.25	0.24
E	0.02	0.20	0.19
F	0.02	0.16	0.15

(V vs.SSE)

Table 3-5 Corrosion potentials of test specimens in Fig. 3-7 and Fig. 3-8.

Initial treatment	Copper	Chemical treatment			Corrosion test		
		5 min	16±2 h	24 h	5 min	16±2 h	24 h
No treatment	Machined-simulated	—	—	—	0.02	0.14	0.16
	Scratched	—	—	—	0.02	0.17	0.17
	As-received	—	—	—	0.02	0.16	0.15
Chemical treatment	Machined-simulated	0.02	0.07	0.06	0.22	0.22	0.22
	Scratched	0.01	0.07	0.07	0.18	0.21	0.19
	As-received	0.00	0.05	0.06	0.20	0.20	0.20

(V vs.SSE)

Table 3-6 Corrosion potentials of test specimens.

Carbon	Copper	5 min	16±2 h	24 h
0.5 mg/m <sup>2</sup>	Machined-simulated	0.01	0.15	0.17
	Scratched	0.01	0.11	0.13
	As-received	0.01	0.16	0.17
6.6 mg/m <sup>2</sup>	Machined-simulated	0.04	0.14	0.14
	Scratched	0.02	0.12	0.15
	As-received	0.15	0.15	0.16
13.0 mg/m <sup>2</sup>	Machined-simulated	0.06	0.15	0.15
	Scratched	0.03	0.15	0.16
	As-received	0.15	0.15	0.19

(V vs.SSE)

## 参考文献

- 1) 山田豊, 河野浩三, 鈴木忍, 渥美哲郎: 材料と環境, **48** (1999) 647.
- 2) 鈴木忍, 山田豊, 河野浩三, 渥美哲郎: 材料と環境, **54** (2005), 20.
- 3) 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.
- 4) 石川守, 佐伯主税, 高橋宏行: 神戸製鋼技報, **48** (1998), 80.
- 5) 原利久, 佐伯主税: 神戸製鋼技報, **55** (2005), 91.
- 6) 上田健一郎, 磯部剛: 古河電工時報, **115** (2005), 6.
- 7) 大工原毅, 小森光徳, 二宮誠英, 小向茂: 第58回材料と環境討論会講演集 (2011), 59.
- 8) 山中秀文, 永井智之, 野中英正, 土谷博昭, 藤本慎司: 材料と環境, **69** (2020), 17.
- 9) 三田村安晃, 二宮誠英, 大工原毅, 井上行雄, 小向茂, 山田豊: 銅と銅合金, **51** (2012), 186.
- 10) 居安隆志, 井芹一: 材料と環境 2009 講演予稿集 (2009), 279.
- 11) 谷山奈津美, 居安隆志, 井芹一: 日本材料学会 第324回例会講演予稿集 (2018), 19.
- 12) 山中秀文, 藤本貴裕, 永井智之, 野中英正: 材料と環境, **66** (2017), 328.
- 13) 川崎学, 谷口直樹, 内藤守正: JAEA Research, 2008-012, 1.
- 14) J. B. Cotton and I. R. Scholes: British Corrosion Journal, **2**

- (1967) ,1.
- 15) 能登谷武紀 : 防食技術, **27** (1978), 661.
- 16) J. S. Wu and K. Nobe : Corrosion, **37** (1981) , 223.
- 17) I\_B. G. Wang, G. Zhou, W. Zhang, M. Satake, T. Notoya and D. P. Schweinsberg : Electrochemistry, **70** (2002) , 166.
- 18) M. Levin, P. Wiklund and C. Leygraf : Corrosion Science, **58** (2012), 104.
- 19) 境昌宏, 世利修美, 山田豊, 戸田岩男, 飯塚政功 : 材料と環境, **51** (2002), 12.

## 第 4 章

### 耐カーボン皮膜依存型孔食水処理剤の開発





#### 4-1. はじめに

空気調和の重要設備である吸収式冷温水機伝熱管が孔食により稼働不可となると、室内の空気環境や工場での生産等に大きな影響を及ぼす。第2章、第3章では、機器製造時の孔食対策を目的に残留カーボン量の簡易定量および簡易判定技術を検討した。これら技術を銅管製造での品質検査や吸収式冷温水機製造時の銅管受入れ検査に適用することにより、かなりの範囲で機器製造時における材料側起因の孔食を防止することが期待できる。一方で、工業製品としての銅管を考えた場合、機器製造などの全体コストの観点からもカーボン皮膜を完全に除去するよりも低減にとどめ、環境側から、カーボン皮膜が存在しても孔食が発生しない水処理剤の開発が望まれている<sup>1)</sup>。しかし、水処理剤として冷却水中に定常的に添加する水処理剤およびあらかじめ銅管にアゾール系防食剤を添加した水で防食皮膜を形成させる初期処理の効果を確認した研究例<sup>2)</sup>では、カーボン皮膜依存型孔食の閾値とされている残留カーボン量  $2 \text{ mg/m}^2$  より多い残留カーボン量の条件で孔食の発生が確認され、定常的な水処理剤および初期処理による孔食抑制効果は認められていない。また、ソーダ灰を用いた pH 調整による水質管理により給水銅管の孔食抑制事例が報告<sup>3)</sup>されているが、水処理剤による孔食抑制についての報告は見当たらない。

本章では、残留カーボン量の異なる銅管を用い、吸収式冷温水機冷却水系設備に試験装置を設置して、新規水処理剤<sup>4-6)</sup>および通水開始前の銅管への初期処理による孔食抑制効果について実

機で評価を実施した。

## 4-2. 試験方法

### 4-2-1. 供試材

供試材の種類を Table 4-1 に示す。供試材は JIS H3300 C1220 リン脱酸銅軟質管で残留カーボン量が  $0 \text{ mg/m}^2$  (以下, C\_0 と記す),  $0.5 \text{ mg/m}^2$  (以下, C\_0.5 と記す) および  $6.1 \text{ mg/m}^2$  (以下, C\_6.1 と記す) の 3 種類とし, 管寸法は C\_0 および C\_0.5 が  $\phi 15.88$ ,  $t 1.0 \text{ mm}$ ,  $l 200 \text{ mm}$ , C\_6.1 が  $\phi 15.88$ ,  $t 0.8 \text{ mm}$ ,  $l 200 \text{ mm}$  である。なお, C\_0 は C\_0.5 を 10 mass% 硫酸で洗浄し, 十分に水洗して作製した。各々残留カーボン量の銅管に①脱脂等の処理は行わずそのまま試験に用いた受入れまま (以降, 初期処理未実施と記す) および②①に市販の初期処理剤 (栗田工業製, アゾール系防食剤等含有) を所定濃度添加した野木町水道水を流速  $0.3 \text{ m/s}$  で 1 日間, 室温中にて通水後, 乾燥させた銅管 (以降, 初期処理有と記す) の 2 条件, 計 6 種類を供試材とした。試験に際し, 供試材の設置環境を考慮して管外面, 管端切断部をポリ塩化ビニル系樹脂である三菱ケミカル製ヒシチューブ IE で被覆して用いた。

### 4-2-2. 実機評価試験

Fig. 4-1 に岐阜県美濃加茂市所在の建物の吸収式冷温水機冷却水系の冷却塔内に設置した試験装置概略図を示す。吸収式冷温水機冷却水系として同機種同型の隣接した吸収式冷温水機が 2 系統あり, 一方には新規水処理剤 (酸化剤系スライムコントロール

剤，アゾール系防食剤，その他ホスホン酸等含有，以降，新規水処理剤により水処理を行った供試材を新規水処理銅管と記す）のパック剤，もう一方には従来から使用されているパック剤（尿素系スライムコントロール剤，アゾール系防食剤，その他キレート剤等含有，以降，従来水処理剤と記し，従来水処理剤により水処理を行った供試材を従来水処理銅管と記す）を設置して水処理を行って試験を実施した．試験は3か月間実施し，試験期間の平均水質を Table 4-2 に示す．2系統それぞれに6種類の供試材を4本ずつ設置し，銅管の自然浸漬電位はそのうち1本に対して2週間に一度，参照電極として飽和 KCl 銀/塩化銀電極（SSE）をその都度，取付けて測定した．また，他3本は1か月に1本ずつ抜管して腐食調査した．試験装置は向流型冷却塔内に設置し，循環水を水槽で受け，供試材に流速 0.1 m/s で通水させた後，冷却塔内に戻す循環通水とした．

#### 4-2-3. 腐食調査

抜管した銅管は水平方向に半割りし，管内面を観察して腐食生成物の有無を調査した．各銅管は希硫酸にてスケールや腐食生成物を除去後，孔食の発生数を調べ，孔食深さをデジタルマイクロスコープにて測定した．デジタルマイクロスコープはキーエンス製デジタル工学顕微鏡 VHX-5000 を用いた．

### 4-3. 結果と考察

#### 4-3-1. 管内面観察

##### ① 初期処理未実施（受入れまま）

新規水処理銅管および従来水処理銅管の内面観察結果経時変化を Fig. 4-2 に示す。新規水処理銅管は、C\_0 A で試験開始 1 か月後の内面は金属光沢のある赤褐色、2 か月後は金属光沢を有する褐色、3 か月後は金属光沢を有する茶褐色を呈し、試験期間を通じ孔食や緑青の発生は認められなかった。C\_0.5 A でも C\_0 A と同様な外観の変化及び状況が観察された。C\_6.1 A は 3 か月後においても緑青や孔食の発生は見られなかった。また、試験期間中を通じて内面に色調の変化はほとんど認められず、金属光沢を有していた。C\_6.1 A で 3 か月経過後も初期の金属光沢を維持していたのはカーボン皮膜の影響と考える。以上より、新規水処理銅管は残留カーボン量によらず良好な耐食性をもたらしていた。

一方、従来水処理銅管は、C\_0 B および C\_0.5 B は試験開始 1 か月後で褐色な表面を呈し、C\_0 B の試験開始 3 か月後に局所的に薄く緑青の生成が観察されたものの、試験期間を通じ試験開始 1 か月と同様な表面状態を呈していた。C\_6.1 B では 1 か月後に緑青色マウンドの発生が見られたが、緑青の発生が認められた箇所以外には C\_6.1 A と同様に顕著な変色は見られず、金属光沢を維持していた。また、2 か月経過後以降、試験時間の経過とともに緑青色マウンドの盛り上がりが大きくなり、マウンド数も増えていく状況が顕著に観察された。また、緑青色マウンド下部には後述する Fig. 4-5 の断面観察で減肉が認められ、孔食が確認された。

## ② 初期処理有

Fig. 4-3 に初期処理有の供試材の内面観察結果経時変化について、試験開始 3 か月後の結果を一例として示す。試験開始 3 か月において、新規水処理銅管である C\_0A\_IT, C\_0.5A\_IT および C\_6.1A\_IT は初期処理未実施と同様な表面状態を呈し、緑青色マウンドの発生も認められなかった。一方、従来水処理銅管も初期処理未実施と同様な表面状態であり、C\_0B\_IT および C\_0.5B\_IT には薄い緑青の生成が観察されたものの孔食は認められなかったが、C\_6.1B\_IT には後述する Fig. 4-5 の断面観察で孔食が見られた。しかし、初期処理有の C\_6.1B\_IT では初期処理未実施の C\_6.1B に比べ緑青色のマウンドの生成がかなり抑制されていた。初期処理による孔食抑制効果は確認されたが、孔食発生防止までは至らなかった。これについて通水にともなう、初期処理による防食皮膜の維持継続力が関係しているものと考えられる。

### 4-3-2. 最大孔食深さ

Fig. 4-4 に従来水処理銅管で緑青色マウンドが観察された C\_6.1 の最大孔食深さの経時変化を新規水処理銅管と併記して示す。また、Fig. 4-5 に従来水処理銅管である C\_6.1B および C\_6.1B\_IT の 3 か月後の脱錆前後外観および断面写真を示す。試験開始 3 か月後の従来水処理銅管において、孔食発生数は初期処理未実施で 2.9 個/cm<sup>2</sup>、初期処理有で 0.5 個/cm<sup>2</sup> とその発生数に差はあったが、緑青色マウンド下部での孔食発生とその進行速度に顕著な差は認められなかった。一方、新規水処理銅管では孔食の発生は全く認められなかった。

### 4-3-3. 自然浸漬電位測定

新規水処理銅管の自然浸漬電位の測定結果を Fig. 4-6, 従来水処理銅管の自然浸漬電位の測定結果を Fig. 4-7 に示す. 新規水処理銅管では残留カーボン量の違いや初期処理有無の違いによる顕著な差は見られず, 30 mV 程度の電位の変動を繰り返しながら, いずれの銅管も 40~90 mV vs. SSE を推移した. 一方, 従来水処理銅管では C\_0 および C\_0.5 では初期処理有無による差は見られず, 0~60 mV vs. SSE で推移していたが, C\_6.1 では 2 週間後に初期処理未実施で 180 mV vs. SSE, 初期処理有で 160 mV vs. SSE まで上昇が認められた. その後, 一時的に低下が見られたものの初期処理未実施で 160 mV vs. SSE 付近, 初期処理有で 120 mV vs. SSE 付近で推移し, 残留カーボン量が低い銅管に比べて貴な値で推移した. また, 初期処理有無を比較すると, 初期処理有の方が初期処理未実施よりも卑な自然浸漬電位で推移した. 残留カーボン量が影響する孔食の発生電位は約 100 mV vs. SCE (SSE 換算で約 147 mV vs. SSE, Fig. 4-6 および Fig. 4-7 内 破線) と報告<sup>7)</sup>されている. C\_6.1 B および C\_6.1 B\_IT は 2 週間経過後にこの電位以上に達しており, 1 か月後のマウンドを伴う緑青は, この電位上昇期間に発生したものと考えられる.

以上, 腐食調査結果と自然浸漬電位測定結果において, 新規水処理銅管では残留カーボン量によらず試験開始から顕著な電位の上昇や孔食の発生が見られなかった. 孔食発生は残留カーボン量と使用する水処理剤に負うことが明らかになった. 新規水処理剤の耐孔食抑制は水処理剤に含有するホスホン酸, アゾール系防食剤, 水中成分等による複合皮膜によるものと考えている<sup>8)</sup>.

また、従来水処理銅管では残留カーボン量  $0.5 \text{ mg/m}^2$  以下で孔食発生は見られなかったが、 $6.1 \text{ mg/m}^2$  では顕著な孔食の発生が認められ、これまで報告<sup>7, 9)</sup>されている残留カーボン量の許容値とも一致する結果であった。同様に冷却水系で残留カーボン量が 0, 3 および  $8 \text{ mg/m}^2$  の銅管を用いた実機試験の結果<sup>2)</sup>においても  $0 \text{ mg/m}^2$  の銅管には孔食は見られなかったが、3 および  $8 \text{ mg/m}^2$  の銅管で孔食が確認されている。なお、この報告<sup>2)</sup>には水処理の詳細は明確に記載されていない。これらのように従来水処理剤を用いた冷却水系では残留カーボン量が多い銅管に孔食は発生するのに対し、新規水処理銅管では残留カーボン量によらず、孔食発生および自然電位の上昇が見られなかったことについて、第 5 章で検討を行った。

#### 4-4. 小括

本章では、カーボン皮膜依存型孔食に対する水処理剤の実機評価試験を実施し、以下の結果を得た。

- (1) 新規水処理銅管では残留カーボン量によらず、いずれも孔食発生および自然浸漬電位の上昇は見られなかった。
- (2) 従来水処理銅管では残留カーボン量  $0.5 \text{ mg/m}^2$  以下で孔食発生は見られなかったが、 $6.1 \text{ mg/m}^2$  では顕著な自然浸漬電位の上昇および孔食の発生が認められた。また、初期処理は孔食抑制効果を有するものと考えられた。
- (3) 孔食が認められた従来水処理銅管の残留カーボン量  $6.1 \text{ mg/m}^2$  の供試材は試験開始 2 週間後に  $160 \text{ mV vs. SSE}$  以上まで上昇しており、孔食はこの電位上昇期間に発生したものと考えられる。



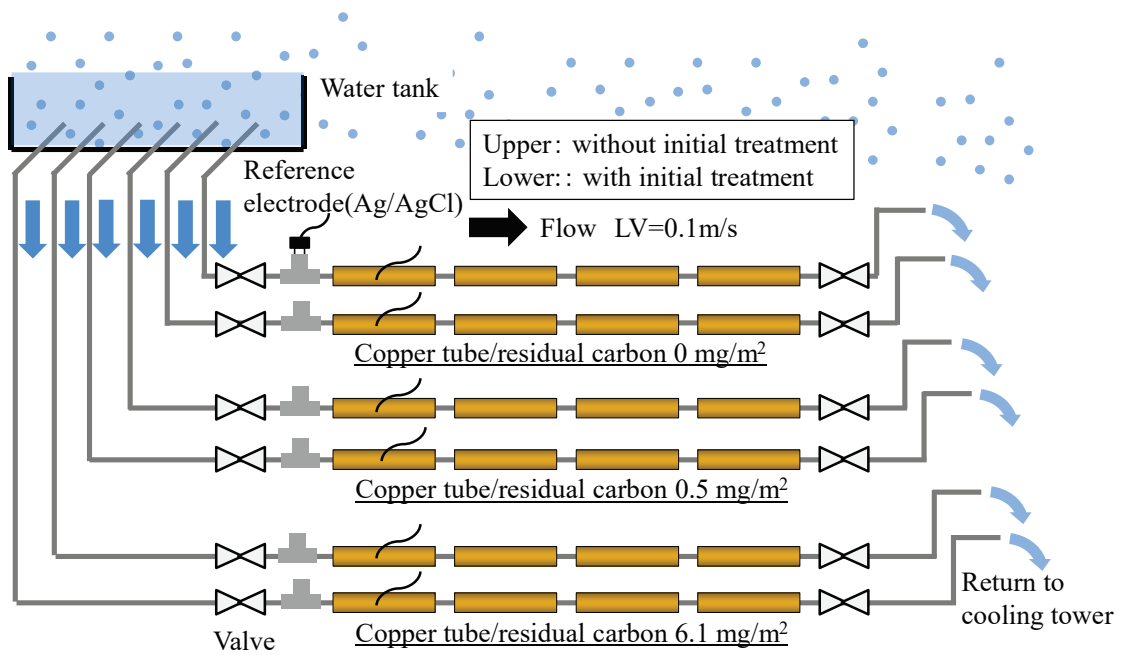


Fig. 4-1 Schematic diagram of the test unit.

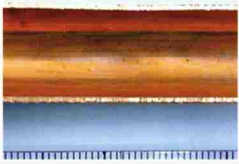
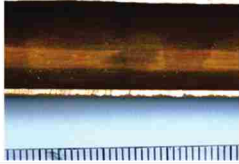
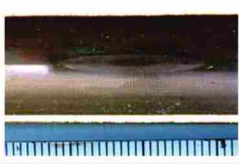
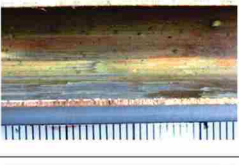
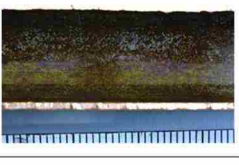
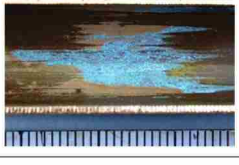
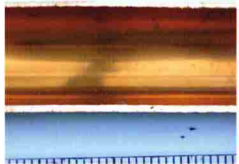
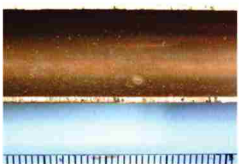


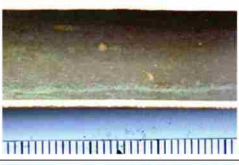
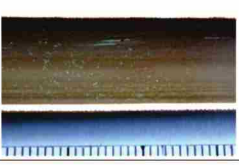



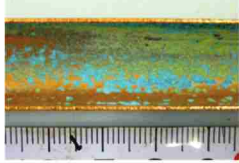

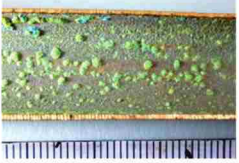
			1 month	2 months	3 months
Residual carbon amount (mg/m <sup>2</sup> )	0	C_0 A			
		C_0 B			
	0.5	C_0.5 A			
		C_0.5 B			
	6.1	C_6.1 A			
		C_6.1 B			

Fig. 4-2 Observations of inner surfaces of copper tubes without initial treatment.

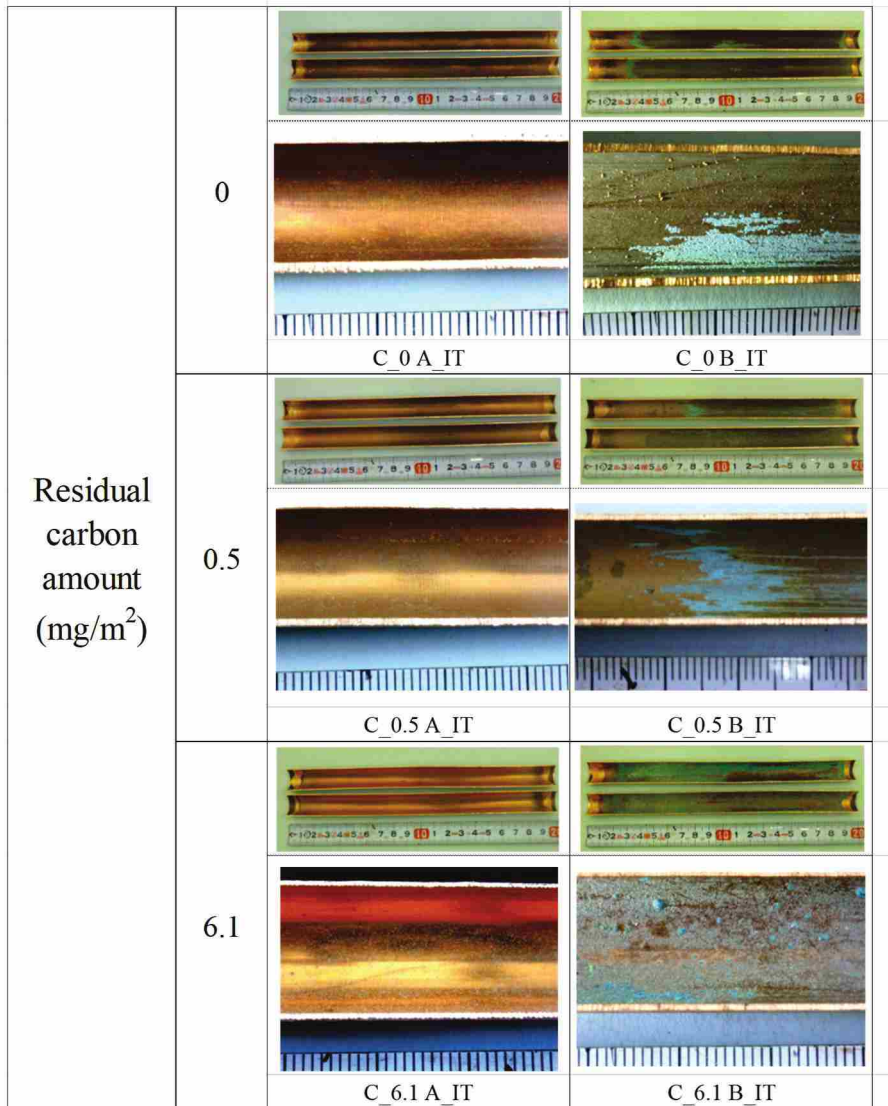


Fig. 4-3 Observations of inner surfaces of copper tubes with initial treatment after 3 months.

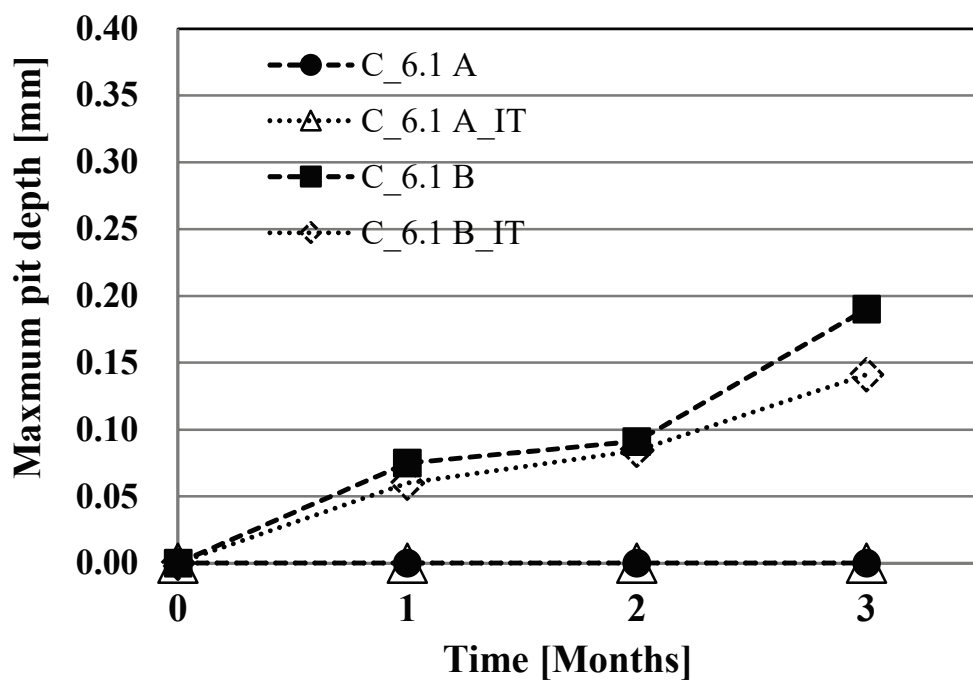


Fig. 4-4 Change in the maximum pit depth with time.

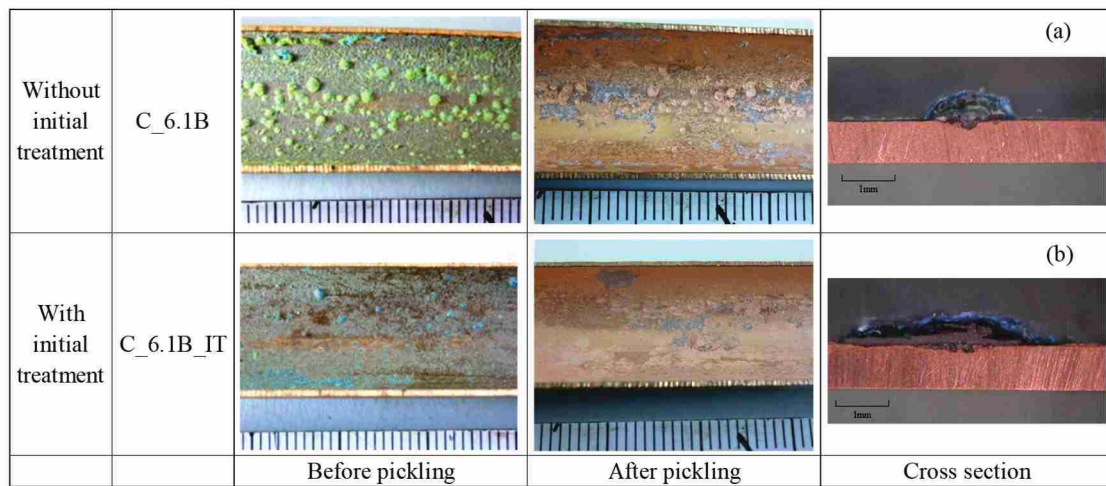


Fig. 4-5 Observations of inner surfaces and cross sections of copper tubes after 3 months: (a) C\_6.1\_B, (b) C\_6.1\_IT.

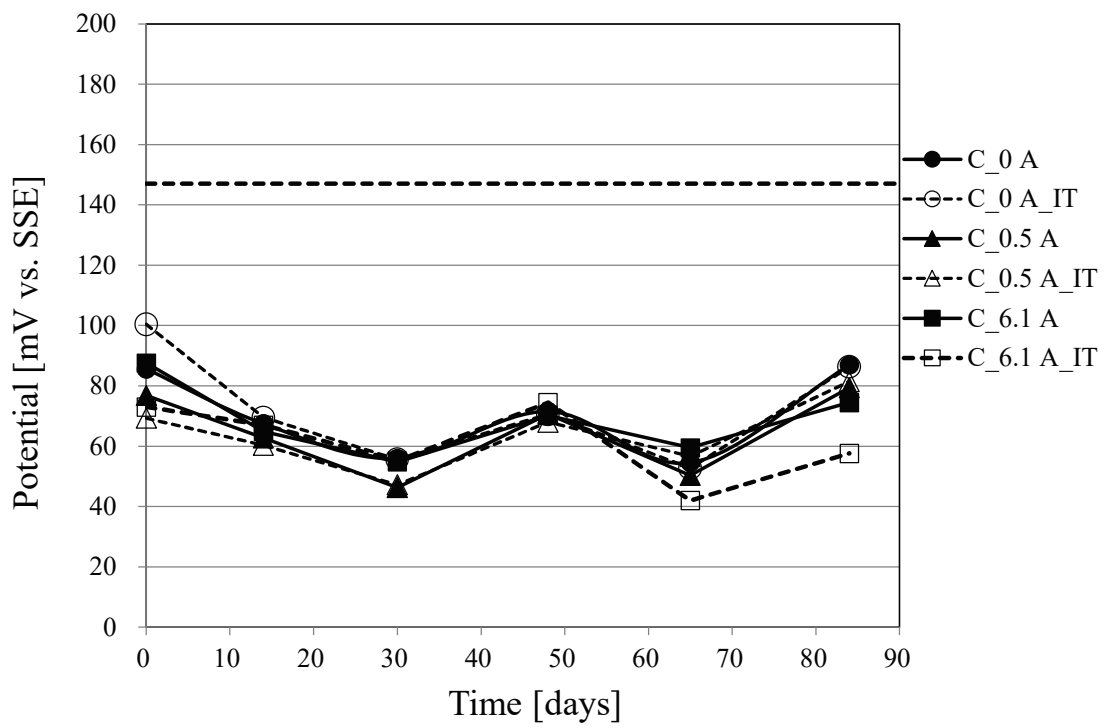


Fig. 4-6 Potential-time curves for copper tubes under development chemical treatment.

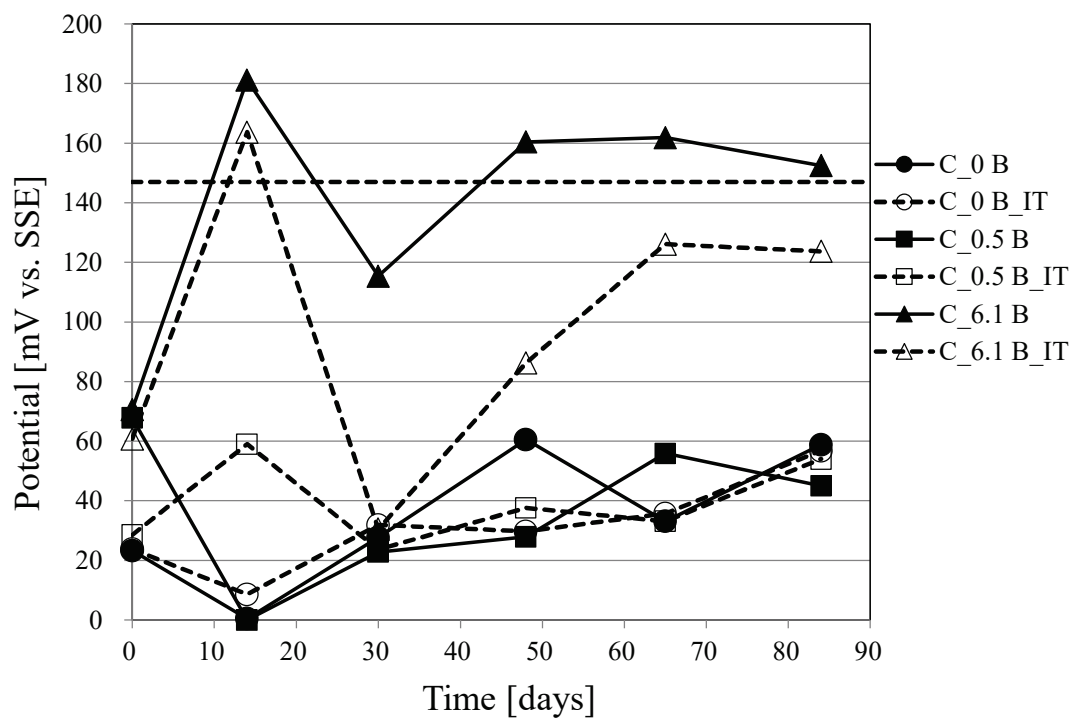


Fig. 4-7 Potential-time curves for test specimens under current chemical treatment.

Table 4-1 Description of the test specimens.

Water treatment		New chemical		Current chemical	
Initial treatment		Without	With	Without	With
Residual carbon amount (mg/m <sup>2</sup> )	0	C_0 A	C_0 A_IT	C_0 B	C_0 B_IT
	0.5	C_0.5 A	C_0.5 A_IT	C_0.5 B	C_0.5 B_IT
	6.1	C_6.1 A	C_6.1 A_IT	C_6.1 B	C_6.1 B_IT



Table 4-2 Chemical composition of test waters.

		Make up water	Circulating water new chemical treatment	Circulating water current chemical treatment
pH	—	7.7	8.1	8.4
Conductivity	mS/m	17.9	48.1	69.1
M alkalinity(pH4.8)	mgCaCO <sub>3</sub> /L	36	95	138
Total hardness	mgCaCO <sub>3</sub> /L	59	173	255
Ca hardness	mgCaCO <sub>3</sub> /L	49	138	206
Cl <sup>-</sup>	mg/L	6	17	28
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	20	65	101
SiO <sub>2</sub>	mgSiO <sub>2</sub> /L	21	59	86
Total PO <sub>4</sub>	mgT-PO <sub>4</sub> /L	-	0.6	0.4

## 参考文献

- 1) 山田豊：冷凍，**94**（2019），73.
- 2) 三田村安晃，二宮誠英，大工原毅，井上行雄，小向茂，山田豊：銅と銅合金，**51**（2012），186.
- 3) A. Cohen and J. R. Myers：Journal AWWA, **79**（1987），58.
- 4) 居安隆志，村野靖，的場雄介：特許第 6394659 号.
- 5) 大塚雄太，居安隆志，的場雄介：特許第 6555291 号.
- 6) 居安隆志，村野靖，的場雄介：特願 2018-535689.
- 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.
- 8) 山田豊，永田公二，田頭孝介：住友軽金属技報，**33**（1992），223.
- 9) 鈴木忍，河野浩三，細谷清，高田康治，広瀬昇：UACJ Technical Report, **2**（2015），10.



## 第 5 章

### 新規水処理剤の電気化学測定による 防食効果の検討



## 5-1. はじめに

第 4 章では，残留カーボン量  $0 \text{ mg/m}^2$ ， $0.5 \text{ mg/m}^2$  および  $6.1 \text{ mg/m}^2$  のリン脱酸銅管を用い，新規水処理剤および従来水処理剤を各々添加した吸収式冷温水機冷却水系で通水試験を行い，次の試験結果が得られた．新規水処理銅管ではいずれの残留カーボン量の銅管でも孔食の発生は見られず，その自然浸漬電位の経時変化でも孔食発生時に認められる顕著な電位上昇は見られなかった．従来水処理銅管では残留カーボン量  $6.1 \text{ mg/m}^2$  の銅管で孔食発生と自然浸漬電位の経時変化における電位上昇が見られた．これら通水試験結果から，新規水処理剤では残留カーボン量によらず良好な耐孔食性が得られること，一方，従来水処理剤では残留カーボン量によって孔食発生有無とその時の自然浸漬電位の経時変化に違いが見られ，これまで報告されている結果<sup>1-4)</sup>と一致することを再確認した．

そこで本章では，残留カーボン量の影響および新規水処理剤の防食効果について，通水試験を行った実機冷却水とリン脱酸銅軟質管を用いてアノード・カソード分極曲線の測定を実施し，従来水処理剤との比較検討を行った．

## 5-2. 試験方法

### 5-2-1. 供試材

供試材は JIS H3300 C1220 リン脱酸銅軟質管で管内表面の残留カーボン量が  $0 \text{ mg/m}^2$  (以下， $C_0$  と記す)， $0.5 \text{ mg/m}^2$  (以下， $C_{0.5}$  と記す)， $6.6 \text{ mg/m}^2$  (以下， $C_{6.6}$  と記す)， $13.0 \text{ mg/m}^2$  (以下， $C_{13.0}$  と記す)。

と記す) とした 4 種類であり, 水平方向に半割りしたものをを用いた. 管寸法は C\_0 および C\_0.5 が  $\phi$  15.88 mm,  $t$  0.4 mm,  $l$  100 mm, C\_6.6 および C\_13.0 が  $\phi$  15.88 mm,  $t$  0.8 mm,  $l$  100 mm である. なお, C\_0 は C\_0.5 を 3.0 mass% 硫酸に 10 s 間浸漬し, 十分に水洗して作製した. 管内面はアセトン脱脂を行い,  $1 \text{ cm}^2$  を供試面としてそれ以外を絶縁被覆した.

#### 5-2-2. アノード・カソード分極曲線測定

試験水の水質を Table 5-1 に示す. 試験水は岐阜県美濃加茂市所在の建物の吸収式冷温水機冷却水系の 2 水系から採取した実機冷却水であり, 一方は新規水処理剤 (酸化剤系スライムコントロール剤, アゾール系防食剤, その他ホスホン酸等含有) のパック剤を設置して水処理を行った冷却水 (以下, 試験水 A), もう一方は従来水処理剤であるパック剤 (尿素系スライムコントロール剤, アゾール系防食剤, その他キレート剤含有) を設置して水処理を行った冷却水 (以下, 試験水 B) とした. 試験装置の概略図を Fig. 5-1 に示す. 1L ビーカーに試験水を 500 mL 入れ, 試験水温は室温, 攪拌速度 300 rpm でマグネチックスターラーにより攪拌しながら分極曲線測定を行った. アノード分極は窒素ガスによる脱気環境下, カソード分極は大気開放環境下でそれぞれ測定した. 作用極に供試材, 参照電極に飽和 KCl 銀/塩化銀電極 (SSE), 対極に白金を用い, ポテンショスタットは北斗電工製 HZ-5000 により掃引速度 20 mV/min の動電位法で, 測定は  $n = 3$  で行った.

### 5-3. 結果と考察

#### 5-3-1. アノード分極曲線測定

試験水と孔食発生有無の関係については第 4 章に示すように試験水 A の水系ではいずれの銅管にも孔食発生は認められなかったが、試験水 B の水系では残留カーボン量  $6.1 \text{ mg/m}^2$  にマウンドを伴った緑青の発生が見られた。

Fig. 5-2 に孔食の発生が認められなかった試験水 A のアノード分極測定結果を示す。電流密度の立ち上がり電位は C\_0 および C\_0.5 がそれぞれ  $-100 \text{ mV vs. SSE}$  付近、C\_6.6 および C\_13.0 が  $-150 \text{ mV vs. SSE}$  付近であり、残留カーボン量が多いほど卑側に存在した。各供試材ともに、電流密度は測定開始より急激に増大した後、緩やかに減少し、再び急激に増大する挙動を示した。その際、C\_0 および C\_0.5 が比較的類似した挙動を示し、 $-40 \text{ mV vs. SSE}$  から  $+100 \text{ mV vs. SSE}$  付近にかけて緩やかに減少し、 $+120 \text{ mV vs. SSE}$  付近から急激に電流密度が上昇したのに対して、C\_6.6 および C\_13.0 が類似した挙動を示し、 $-50 \text{ mV vs. SSE}$  から  $+100 \text{ mV vs. SSE}$  付近にかけて緩やかに減少し、 $+120 \text{ mV vs. SSE}$  付近から急激に電流密度が上昇した。また、 $0 \text{ mV vs. SSE}$  付近である  $-100 \text{ mV vs. SSE}$  から  $+100 \text{ mV vs. SSE}$  にかけての電流密度の値は C\_0 および C\_0.5 に対して C\_6.6 および C\_13.0 の方が高く推移した。

残留カーボン量  $6.1 \text{ mg/m}^2$  の銅管に孔食の発生が見られた試験水 B のアノード分極測定の結果を Fig. 5-3 に示す。電流密度の立ち上がり電位は C\_0 および C\_0.5 がそれぞれ  $-140 \text{ mV vs. SSE}$ 、 $-170 \text{ mV vs. SSE}$  付近、C\_6.6 および C\_13.0 がそれぞれ  $-210 \text{ mV vs. SSE}$ 、 $-230 \text{ mV vs.}$



SSE 付近であり、試験水 A と同様に残留カーボン量が多い方が電流密度の立ち上がり電位は卑側に存在した。電流密度はいずれの供試材も電流密度の立ち上がり電位から急激に増大し、C\_0 および C\_0.5 では -50 mV vs. SSE から +100 mV vs. SSE 付近にかけて緩やかに減少し、+120 mV vs. SSE 付近から急激に電流密度が上昇したのに対して、C\_6.6 および C\_13.0 では -70 mV vs. SSE から +100 mV vs. SSE 付近にかけて緩やかに減少し、+120 mV vs. SSE 付近から急激に電流密度が上昇した。試験水 A とは異なり、0 mV vs. SSE 付近の電流密度は残留カーボン量に関係なく同様の値を示した。また、C\_6.6 および C\_13.0 では -50 mV vs. SSE から -70 mV vs. SSE 付近に極大値が観察された。

### 5-3-2. カソード分極曲線測定

Fig. 5-4 に試験水 A のカソード分極測定の結果を示す。自然浸漬電位は C\_0 および C\_0.5 がそれぞれ -30 mV vs. SSE および -10 mV vs. SSE 付近、C\_6.6 および C\_13.0 が +30 mV vs. SSE 付近であり、残留カーボン量が多い方が自然浸漬電位は貴側に存在した。電流密度はいずれの供試材も自然浸漬電位から急激に増大し、-100 mV 付近から -400 mV vs. SSE の電位範囲では緩やかに上昇する挙動を示した。自然浸漬電位付近の急激な電流密度の上昇については、C\_6.6 および C\_13.0 に比べて C\_0 および C\_0.5 の方がより急激に上昇した。つまり、自然浸漬電位付近では残留カーボン量が多い方がカソード分極抵抗は大きい傾向を示した。

また、-100 mV vs. SSE から -400 mV vs. SSE にかけて電流密度は緩

やかに上昇したが、電流密度の値を比較すると、例えば-200 mV vs. SSE 付近では、残留カーボン量が高い方が低い電流密度を示した。その後、電流密度は残留カーボン量に関わらず-300 mV vs. SSE 付近より卑な範囲では同様の値であった。

Fig. 5-5 に試験水 B のカソード分極測定の結果を示す。自然浸漬電位は C\_0 および C\_0.5 がそれぞれ-50 mV vs. SSE および-10 mV vs. SSE 付近、C\_6.6 および C\_13.0 が+30 mV vs. SSE 付近であった。試験水 A と同様に自然浸漬電位は残留カーボン量が多い方が貴側に存在した。電流密度はいずれの供試材も自然浸漬電位から急激に増大し、-100 mV 付近から-400 mV vs. SSE の電位範囲では緩やかに上昇する挙動を示した。自然浸漬電位付近の急激な電流密度の上昇については、C\_6.6 および C\_13.0 に比べて C\_0 および C\_0.5 の方がより急激に上昇し、自然浸漬電位付近では残留カーボン量が多い方がカソード分極抵抗は大きい傾向を示した。C\_0.5 および C\_13.0 にそれぞれ-80 mV, -110 mV vs. SSE 付近に電流密度の極大値が認められた。-100 mV vs. SSE から-400 mV vs. SSE にかけて電流密度は緩やかに上昇したが、電流密度の値を比較すると残留カーボン量が多い方が低い電流密度を示した。その後、電流密度は残留カーボン量に関わらず-300 mV vs. SSE 付近で同様の値となった。以上より、C\_0.5 および C\_13.0 に電流密度の極大値が認められたことを除いては自然浸漬電位やその後の電位挙動に関して、試験水 A と同様の傾向を示した。

### 5-3-3. 残留カーボン量の影響

Fig. 5-2 から Fig. 5-5 に示すようにアノード分極、カソード分極と

もに C\_0 と C\_0.5, および C\_6.6 と C\_13.0 とが比較的類似の挙動を示し, 残留カーボン量が  $0.5 \text{ mg/m}^2$  以下と  $6.6 \text{ mg/m}^2$  以上で分極挙動が異なる傾向を示した.

残留カーボン量とカソード分極測定における自然浸漬電位の結果を Fig. 5-6 に示す. 自然浸漬電位は残留カーボン量が多い方が貴である結果であり, 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<sup>4,5)</sup>と一致する.

アノード分極において, 特に残留カーボン量が  $0.5 \text{ mg/m}^2$  以下と  $6.6 \text{ mg/m}^2$  以上で電流密度の立ち上がり電位および分極挙動に明確な違いが認められた. 残留カーボン量  $6.6 \text{ mg/m}^2$  と  $13.0 \text{ mg/m}^2$  は残留カーボン量として 2 倍程度の差があるにも関わらず, 同様の分極挙動を示した. アノード分極挙動に関して, 今回の試験と同様に脱気条件でアノード分極を行った世利らの報告<sup>6)</sup>では, 残留カーボン量が多い方が残留カーボン量  $0 \text{ mg/m}^2$  に比べてアノード電流密度が 1~2 オーダー程度低く推移しており, 今回の試験とは逆の結果であった. 一方でこの研究報告<sup>6)</sup>では環境中に異物が混入し, 銅管の防食表面が一部破壊された場合を想定した定電位保持試験で, アルミナ粒子投入後に残留カーボン量が多い方が, 電流値が急増する結果が得られている. また, 実機プラントで実際に使用されている空調機使用水を用いた脱気条件でのアノード分極を行った山田らの報告<sup>7)</sup>では, 残留カーボン量  $0 \text{ mg/m}^2$  よりも残留カーボン量  $5 \text{ mg/m}^2$  の方が, アノード電流が高く推移している. 今回の試験では実機の冷却水を用いており, 水質の影響の可能性もあるが, 水中の微粒子が影響したことが考えられる.

残留カーボン量に関わらず、試験水 A, B ともにアノード分極曲線の電流密度が+120 mV vs. SSE 付近から急激に増大したことより、今回の測定条件ではカーボン皮膜依存型孔食の皮膜破壊電位は+120 mV vs. SSE 付近と考えられた。

#### 5-3-4. 水処理剤の影響

アノード分極測定の実験水 A と実験水 B の結果を比較すると、Fig. 5-2 と Fig. 5-3 より、残留カーボン量ごとの電流密度の立ち上がり電位に違いが見られ、実験水 A の方が貴であった。また、電流密度においても特に残留カーボン量 6.6 mg/m<sup>2</sup> 以上の 0 mV vs. SSE 付近の値に違いが認められ、実験水 A の方が高い値で推移した。カソード分極測定については、Fig. 5-4 と Fig. 5-5 の比較より、実験水 B の C\_0.5 および C\_13.0 に極大値が見られたことを除いては、分極挙動に顕著な違いは見られなかった。以上より、水処理剤の影響としてアノード分極挙動に違いが認められた。Fig. 5-7 にアノード分極測定における残留カーボン量と電流密度の極大値の関係を示す。酸化皮膜の生成を示唆する<sup>8)</sup>と考えられる 0 mV vs. SSE 付近の電流密度は残留カーボン量 0.5 mg/m<sup>2</sup> 以上で実験水 A の方が大きいことより、実験水 A では一様で健全な酸化皮膜が生成されやすい環境であったと考える。

皮膜破壊電位と第 4 章で得られた試験結果の孔食発生有無の関係について、試験水 A の水系ではいずれの残留カーボン量の銅管も 40 ~ 90 mV vs. SSE で推移し、外観観察よりいずれの銅管にも孔食の発生は認められなかった。一方、試験水 B の水系では残留カーボン量

6.1 mg/m<sup>2</sup>では2週間後に180 mV vs. SSEに上昇し、外観観察より孔食の発生が認められた。今回の測定条件において皮膜破壊電位は120 mV vs. SSE付近と推定しており、これらの結果と矛盾は認められなかった。試験水Bの水系で残留カーボン量6.1 mg/m<sup>2</sup>に2週間後以降、電位の上昇が認められた現象について、経時的に表面状態が変化したことが原因と推定された。水処理剤により表面状態の変化に違いが見られると考えるが、今回の検討で確認には至らなかった。

#### 5-4. 小括

残留カーボン量の影響および新規水処理剤の孔食抑制効果について、通水試験を行った実機開放循環冷却水とリン脱酸銅軟質管を用いた分極曲線の測定を行い、従来水処理剤との比較検討より以下の結果を得た。

- (1) 残留カーボン量の影響について、水処理剤に関わらずアノード分極、カソード分極ともに残留カーボン量0 mg/m<sup>2</sup>と0.5 mg/m<sup>2</sup>、および6.6 mg/m<sup>2</sup>と13.0 mg/m<sup>2</sup>とが比較的類似の挙動を示し、残留カーボン量が0.5 mg/m<sup>2</sup>以下と6.6 mg/m<sup>2</sup>以上で分極挙動が異なる傾向を示した。大気開放条件で実施したカソード分極において、残留カーボン量が多い方が自然浸漬電位は貴であり、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との一致が見られた。
- (2) 水処理剤の影響について、カソード分極挙動には顕著な違いは見られなかったが、アノード分極挙動に違いが認められた。通水試験で孔食が認められなかった試験水Aでは、残留カーボン量6.6

mg/m<sup>2</sup>以上の方が 0.5 mg/m<sup>2</sup>以下に比べて 0 mV vs. SSE 付近の電流密度がやや高く推移する傾向を示した。

- (3) 今回の測定条件においては，カーボン皮膜依存型孔食の皮膜破壊電位は+120 mV vs. SSE 付近と考えられた。

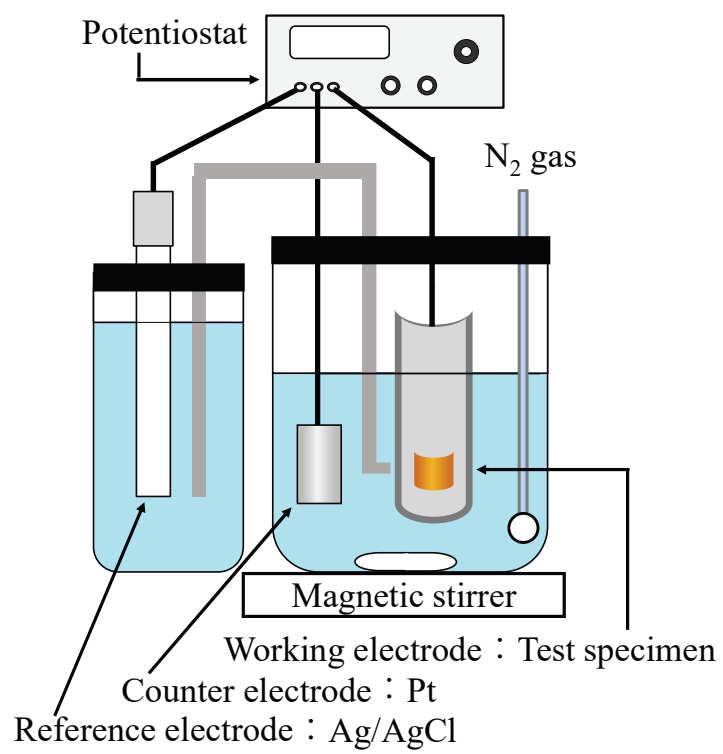


Fig. 5-1 Schematic diagram of polarization curve measurement.

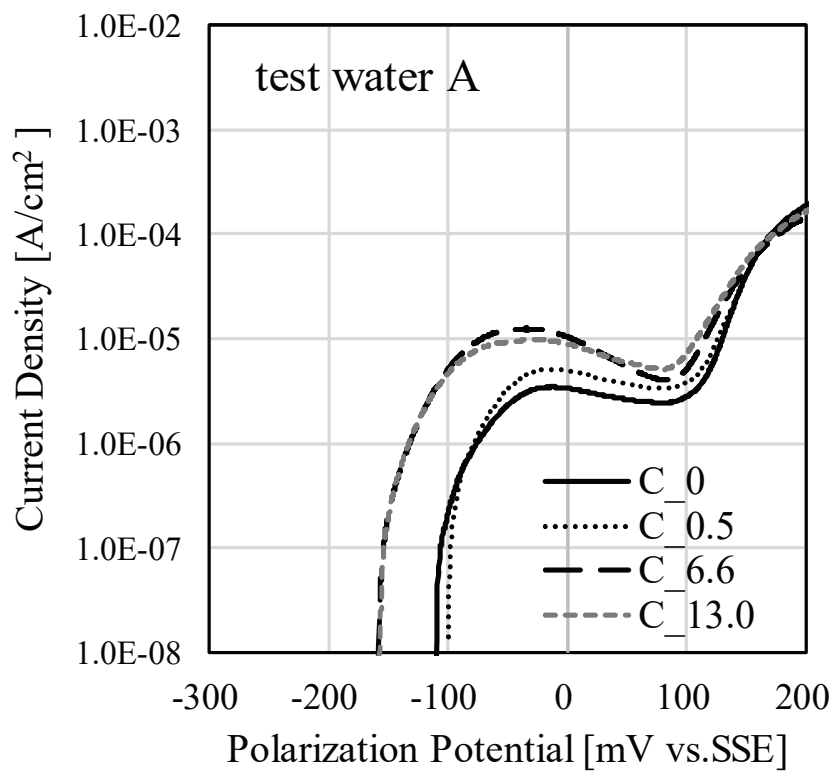


Fig. 5-2 Anodic polarization curves of the specimens in test water A.



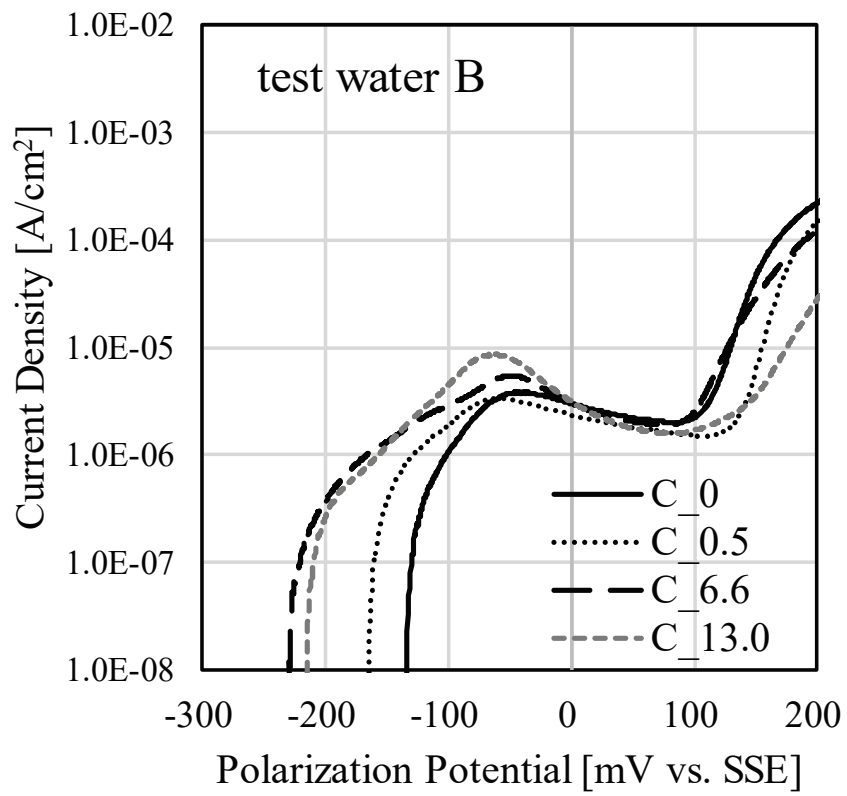


Fig. 5-3 Anodic Polarization curves of the specimens in test water B.

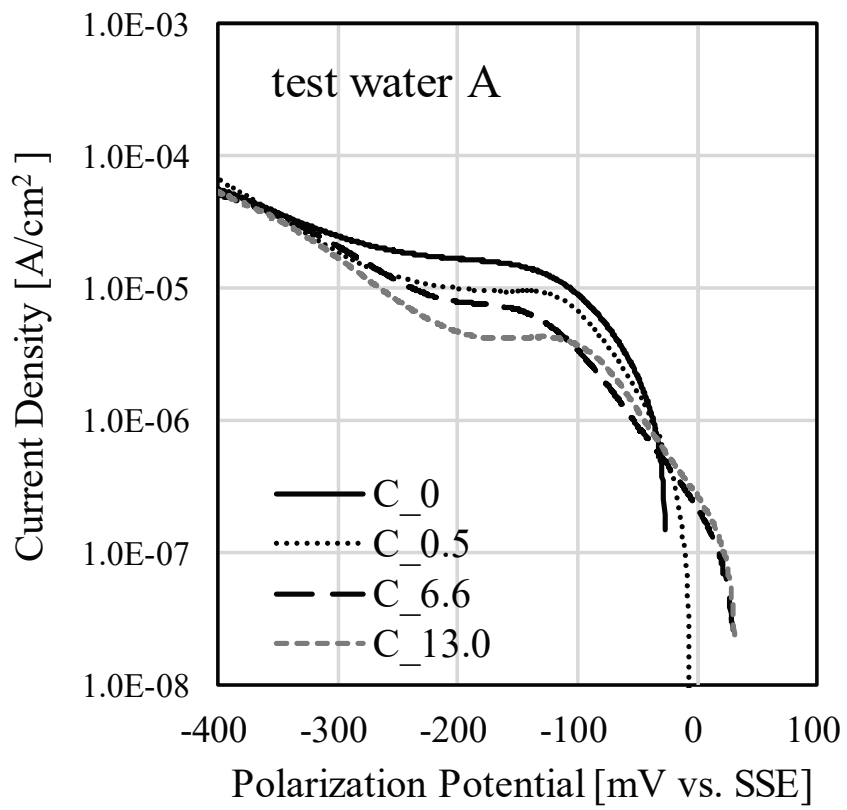


Fig. 5-4 Cathodic polarization curves of the specimens in test water A.

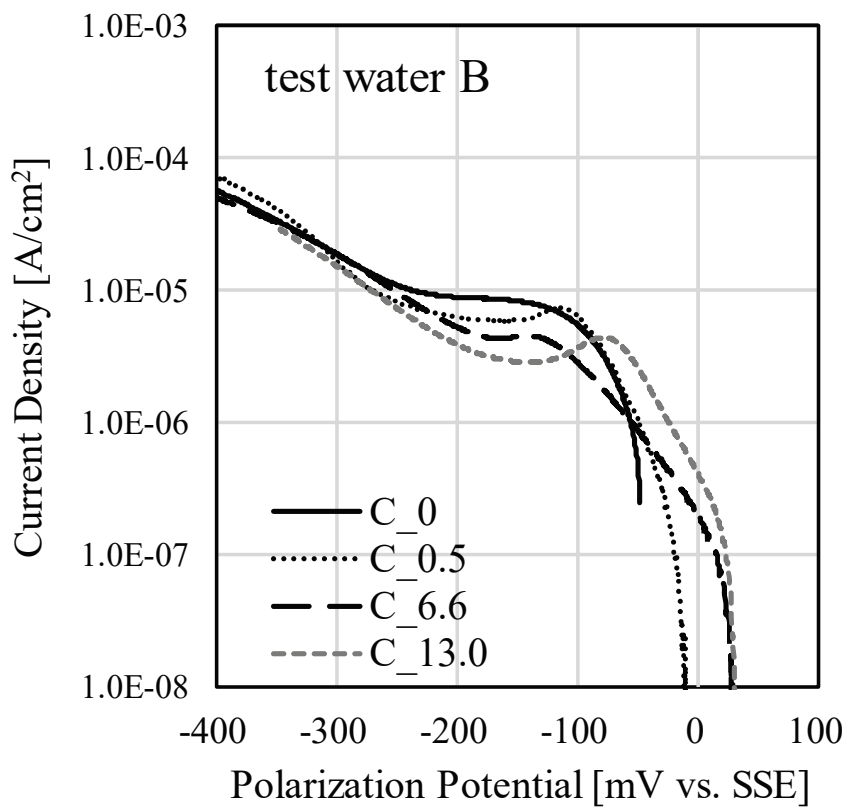


Fig. 5-5 Cathodic polarization curves of the specimens in test water B.

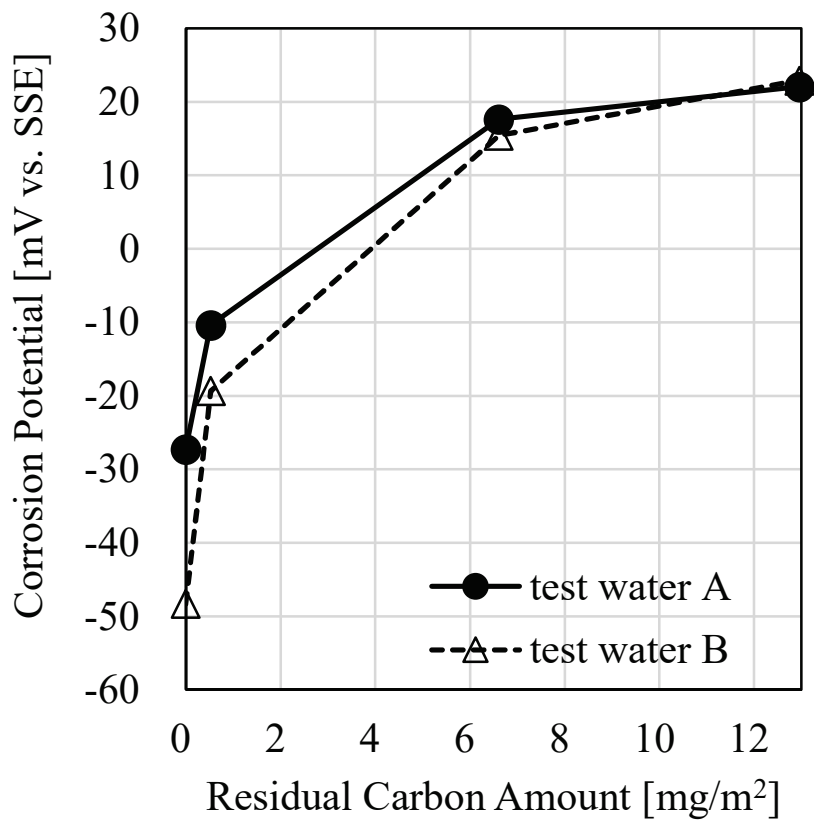


Fig. 5-6 Relationship between corrosion potential and residual carbon amount in cathodic polarization measurement.

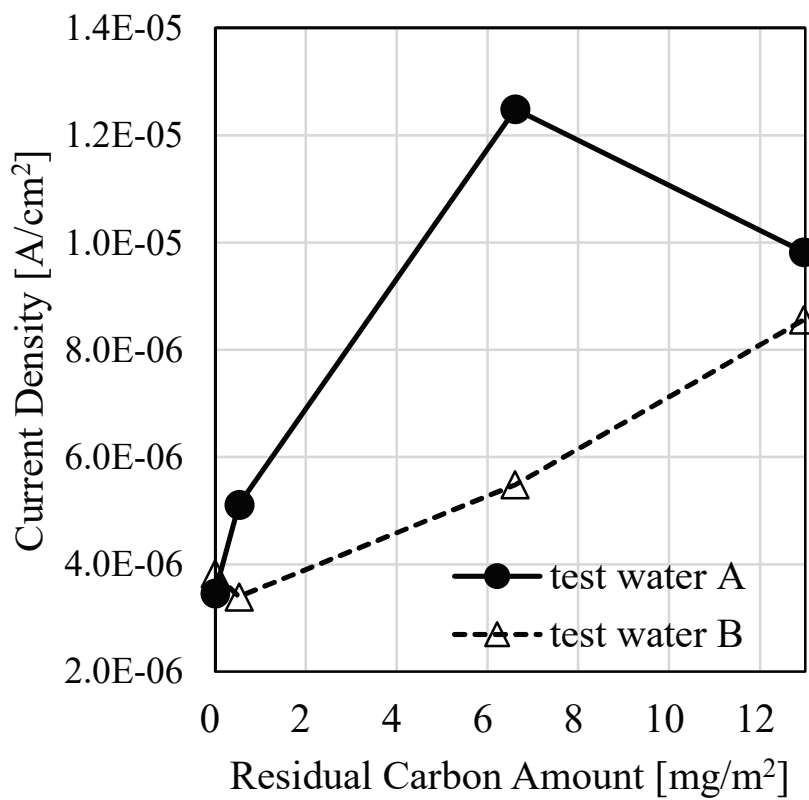


Fig. 5-7 Relationship between maximum current density and residual carbon amount in anodic polarization measurement.

Table 5-1 Chemical composition of test waters.

		Make up water	Test water A	Test water B
pH	–	7.8	8.2	8.3
Conductivity	mS/m	17.9	60.7	76.5
M alkalinity(pH4.8)	mg CaCO <sub>3</sub> /L	36	117	155
Total hardness	mg CaCO <sub>3</sub> /L	57	222	289
Ca hardness	mg CaCO <sub>3</sub> /L	51	178	229
Cl <sup>-</sup>	mg/L	7	23	30
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	20	83	110
SiO <sub>2</sub>	mg SiO <sub>2</sub> /L	21	75	94
Total PO <sub>4</sub>	mg T-PO <sub>4</sub> /L	-	0.3	0.7
Turbidity	NTU	<1.0	<1.0	<1.0

## 参考文献

- 1) 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.
- 2) 三田村安晃，二宮誠英，大工原毅，井上行雄，小向茂，山田豊：銅と銅合金，**51**（2012），186.
- 3) 高田康治，細谷清：三建設備工業技術報告，**20**（2013），27.
- 4) 鈴木忍，河野浩三，細谷清，高田康治，広瀬昇：UACJ Technical Reports，**2**（2015），10.
- 5) M. Pourbaix：Corrosion，**25**（1969），267.
- 6) 世利修美，神保祐一，境昌宏：材料と環境，**55**（2006），505.
- 7) 山田豊，境昌宏，世利修美，戸田岩男，飯塚政功：住友軽金属技報，**46**（2005），17.
- 8) 境昌宏，世利修美：材料と環境，**49**（2000），557.

## 第 6 章

### 総 括





本論文は、吸収式冷温水機使用空調システムに使用される伝熱銅管のカーボン皮膜依存型孔食に関する課題に対して研究を行った。以下に、各章毎にまとめて記す。

第1章では、本論文に係る吸収式冷温水機および吸収式冷温水機冷却水システムの概要、銅管の腐食事例、銅管の孔食に関する従来研究と課題、研究目的について述べた。

第2章では、残留カーボン量の簡易的な測定方法として2つの簡易定量法について検討した。自然浸漬電位測定では、残留カーボン量既知の銅管を用い、カーボン皮膜付着面とカーボン皮膜除去面の自然浸漬電位を測定し、電位差  $\Delta E$  と残留カーボン量に相関関係が認められる試験条件を見出し、残留カーボン量を推測可能と考えられたものの、残留カーボン量が  $6 \text{ mg/m}^2$  付近で  $\Delta E$  の測定結果にバラツキが大きい傾向が認められた。そこで、機器分析として XPS を用いた簡易定量法では、残留カーボン量の増加とともに C 1s のスペクトル強度が直線的に増大し、XPS 測定は残留カーボン量の測定手法として有効であることを明らかにした。今後、サンプルの n 数を増やし、測定精度を高めていきたい。これら2つの簡易定量法において、測定結果のバラツキの有無による違いが認められたことより、カーボン皮膜が厚くて粗・薄くて密の状態で存在していることが示唆される。カーボン皮膜による孔食を防止するには、残留カーボン量を測定するとともに、迅速に孔食発生有無を評価できることが重要であるがそのような評価試験方法

についての報告例は見当たらない。銅管の耐食性の迅速評価試験方法について、第3章で検討を行った。

第3章では、銅管の耐食性を短期の浸漬試験で迅速に評価できる試験溶液の液組成を検討し、純水に過酸化水素、塩化物イオン、硫酸イオンおよびベンゾトリアゾールを添加した試験溶液に試験片を自然浸漬させることで局部腐食が再現できることを見出した。また、その試験溶液を用いた迅速試験により銅管の耐食性に及ぼす機械加工および残留カーボン量の影響について調べ、機械加工部は周囲に比べて腐食しやすいこと、残留カーボン量の増加とともに機械加工部に顕著な腐食が認められることを明らかとした。

第4章では、残留カーボン量の異なる銅管を用い、実機吸収式冷温水機冷却水系設備に試験装置を設置して、新規水処理剤の銅管への孔食抑制効果について評価し、これまでの知見通り、従来水処理剤の水系では残留カーボン量  $6 \text{ mg/m}^2$  の銅管に自然浸漬電位の上昇および顕著な孔食が発生し、新規水処理剤では自然浸漬電位の上昇および孔食は認められず、カーボン皮膜が残留していても孔食抑制可能であることを明らかにした。

第5章では、腐食に及ぼす残留カーボン量の影響および新規水処理剤の孔食抑制効果について、通水試験を行った実機吸収式冷温水機冷却水およびリン脱酸銅軟質管を用いて動電位分極曲線

の測定を実施し、従来水処理剤との比較調査を行った。その結果、アノード分極、カソード分極ともに残留カーボン量が  $0.5 \text{ mg/m}^2$  以下と  $6.6 \text{ mg/m}^2$  以上で動電位分極挙動が異なる傾向を示し、アノード分極で残留カーボン量が多い方が電流密度の立ち上がり電位が卑側に存在することを明らかとした。水処理剤の防食機構については、水処理剤の違いによりアノード分極挙動に違いが見られ、新規水処理剤での孔食抑制はホスホン酸、またはホスホン酸および BTA の作用によるものであることを考察した。ただ、今回の検討では経時的な表面状態の変化について十分調査できておらず、さらに継続して研究していく。

第 6 章は、総括である。

本論文は、吸収式冷温水機使用空調システムに使用される熱源機の伝熱銅管のカーボン皮膜依存型孔食に関する課題に対して、銅管内表面付着のカーボン皮膜評価技術および、カーボン皮膜存在下でも防食可能となる水処理剤を開発し、安定的な空気調和に貢献するものと考えられる。しかしながら、カーボン皮膜依存型孔食抑制に及ぼす水質の影響についての検討はまだ十分とは言えない。空調システム使用機器の寿命延長やライフサイクルコストの削減に貢献するには、水質の観点からの研究開発が継続され<sup>1-3)</sup>、技術を発展させていく必要がある。

## 参考文献

例えば

- 1) 藏谷元紀，池田達，居安隆志，田中法幸，桂川朋也，松村俊祐，山田豊，櫻田修：銅と銅合金，**61**（2021），144.
- 2) 佐々木啓人，藏谷元紀，居安隆志，加納佑真，田中法幸，山田豊，櫻田修：銅と銅合金，**61**（2021），135.
- 3) 加納佑真，居安隆志，藏谷元紀，佐々木啓人，田中法幸，山田豊，櫻田修：銅と銅合金，**61**（2021），140.

## 付録

### 1. 本論文の基礎となる学術論文

- ① 「A Study of Water Treatment Chemical Effects on Type I” Pitting Corrosion of Coper Tubes」

Materials Sciences and Applications, 11(2020), 494-504.

Takashi Iyasu, Motoki Kuratani, Itaru Ikeda, Noriyuki Tanaka,

Yutaka Yamada, Osamu Sakurada

第4章および第5章に要約して掲載

- ② 「りん脱酸軟質銅管カーボン皮膜の電位差検量線作成による簡易的測定法の検討」

銅と銅合金, 59(2020), 110-114.

藏谷元紀, 池田達, 居安隆志, 田中法幸, 山田豊, 櫻田修

第2章に要約して掲載

- ③ 「銅管のカーボン皮膜依存型孔食抑制に対する新規水処理剤の実機評価」

銅と銅合金, 59(2020), 115-119.

居安隆志, 豊川啓輔, 藏谷元紀, 池田達, 田中法幸,

山田豊, 櫻田修

第4章に要約して掲載

- ④ 「銅管のカーボン皮膜依存型孔食抑制に対する新規水処理剤の電気化学評価」

銅と銅合金, 59(2020), 120-124.

居安隆志，藏谷元紀，池田達，田中法幸，山田豊，櫻田修

第 5 章に要約して掲載

- ⑤ 「銅管の耐食性に関する迅速評価試験溶液の開発と初期処理の有効性の検討」

材料, 69(2020), 804-809.

居安隆志，井芹一，谷山奈津美

第 3 章に要約して掲載

- ⑤' 「Development of the Test Solution for Rapidly Evaluating the Corrosion Resistance of Copper Tubes and Investigation for Effectiveness of the Initial Treatment on the Corrosion Resistance」

Materials Transactions, 62(2021), 1352-1358.

Takashi Iyasu, Hajime Iseri, Natsumi Taniyama

第 3 章に要約して掲載

- ⑥ 「Simple Measurement of Carbon Films on Copper Tubes and Their Effects on Corrosion」

Open Journal of Composite Materials, 11(2021), 12-22.

Takashi Iyasu, Motoki Kuratani, Itaru Ikeda, Noriyuki Tanaka,

Yutaka Yamada, Osamu Sakurada

第 2 章に要約して掲載

- ⑦ 「りん脱酸銅軟質管カーボン皮膜の XPS 分析評価」

分析化学, 70(2021), 267-270.

藏谷元紀，居安隆志，田中法幸，山田豊，櫻田修

第 2 章に要約して掲載

⑧ 「水質パターンダイアグラムによる配管材料の腐食事例解析」

銅と銅合金, 61(2021), 144-149.

藏谷元紀, 池田達, 居安隆志, 田中法幸, 桂川朋也, 松村俊祐, 山田豊, 櫻田修

第 6 章に要約して掲載

⑨ 「銅管のカーボン皮膜の XPS 分析と腐食挙動におよぼす影響」

銅と銅合金, 61(2021), 135-139.

佐々木啓人, 藏谷元紀, 居安隆志, 加納佑真, 田中法幸, 山田豊, 櫻田修

第 6 章に要約して掲載

⑩ 「銅管のカーボン皮膜依存型孔食評価試験液における腐食因子の影響」

銅と銅合金, 61(2021), 140-143.

加納佑真, 居安隆志, 藏谷元紀, 佐々木啓人, 田中法幸, 山田豊, 櫻田修

第 6 章に要約して掲載



参考資料（解説記事等）

- 1) 「腐食防食の未来像 水処理淡水腐食小委員会」  
公益社団法人腐食防食学会 材料と環境, 63 (2014), 253.  
居安隆志
- 2) 「小規模冷却水向け水処理薬品「カプセルゼロ KS」」  
日本工業出版 建築設備と配管工事, 55 (2017), 54.  
居安隆志
- 3) 「冷凍空調設備の水処理」  
日本冷凍空調学会 冷凍, 94 (2019), 97.  
居安隆志  
「わが国における腐食コスト：調査報告書」
- 4) 腐食防食学会（共同刊行 日本防錆技術協会）調査報告書，  
(2020)  
腐食コスト算出委員として防錆剤分野のコストを調査

2. 関連特許

- 1) 特許 5789916 号(2010 年出願/2015 年登録), 「孔食抑制剤及び  
孔食抑制方法」  
井芹一, 居安隆志, 依田勝郎, 江守健太  
第 3 章に関連
- 2) 特願 2011-079467, 「銅系部材の耐孔食性試験方法」  
居安隆志, 井芹一  
第 3 章に関連
- 3) 特許 6589349 号(2015 年出願/2019 年登録), 「緑青阻止剤及び

緑青阻止方法」

居安隆志，村野靖

第 3 章，第 4 章に関連

- 4) 特許第 6394659 号 (2016 年出願 / 2018 年登録) /  
WO2018/038091, 「複合型固形水処理製品」

居安隆志，村野靖，的場雄介

第 4 章，第 5 章に関連

- 5) 特許第 6555291 号 (2017 年出願 / 2019 年登録) /  
WO2018/180402, 「固形薬剤収容体及び水処理方法」

大塚雄太，居安隆志，的場雄介

第 4 章，第 5 章に関連

- 6) 特願 2018-535689/ WO2018/038090, 「固形水処理剤用容器及び  
容器セット並びに水処理方法」

居安隆志，村野靖，的場雄介

第 4 章，第 5 章に関連

#### 参考特許

- 1) 特願 2004-284489, 「循環型冷却水系の電解処理方法及び電解  
処理装置」

小森英之，永井達夫，居安隆志

- 2) 特許 2004-286369, 「循環型冷却水系の電解処理方法及び電解  
処理装置」

小森英之，永井達夫，居安隆志

- 3) 特許 2005-014334, 「水系の電解処理方法及び装置」

小森英之，永井達夫，居安隆志

- 4) 特願 2005-015719，「水系の電解処理方法及び装置」

永井達夫，小森英之，居安隆志

- 5) 特願 2005-031951，「電解処理方法」

居安隆志，小森英之，永井達夫

- 6) 特願 2005-079703，「水系の電解処理方法」

小森英之，永井達夫，居安隆志

- 7) 特願 2005-267190，「スケール防止装置及び方法」

居安隆志，小森英之，川村文夫

- 8) 特願 2005-284687，「スケール成分除去装置及び方法」

居安隆志，小森英之，川村文夫

- 9) 特願 2005-284688，「移動式スケール成分除去装置およびシステム」

小森英之，居安隆志

- 10) 特願 2005-295112，「電解装置」

小森英之，居安隆志

- 11) 特願 2005-338995，「水の電解処理方法及び電解装置」

小森英之，居安隆志

- 12) 特願 2006-083281，「水の電解処理方法及び電解装置」

小森英之，居安隆志

- 13) 特願 2006-085679，「水の電解処理方法」

小森英之，居安隆志

- 14) 特願 2006-085680，「電解装置」

小森英之，居安隆志

- 15) 特願 2007-90254, 「銅基材を含む循環冷却水系の孔食抑制剤および孔食抑制方法」  
居安隆志, 井芹一, 紺谷武司
- 16) 特許 5045618 号, 「水処理剤及び水処理方法」  
井芹一, 藤田和久, 居安隆志, 前田麻梨央
- 17) 特許 5849417 号, 「銅系部材の孔食停止方法及び孔食停止剤」  
井芹一, 居安隆志
- 18) 特願 2011-072526, 「ORP 計の管理方法」  
居安隆志, 青木哲哉, 井芹一
- 19) 特願 2011-077692, 「自然電位測定電極の鋭敏化処理方法」  
永井直宏, 居安隆志
- 20) 特許 5626380 号 / WO2014/112511, 「孔食モニタリング用テストピースおよび孔食モニタリング装置並びに孔食モニタリング方法」  
居安隆志, 森信太朗
- 21) 特許 6645030 号, 「水処理剤及び水処理方法」  
居安隆志, 村野靖, 永井直宏
- 22) 特許 6020697 号 / WO2017/081875, 「イソチアズリン化合物の濃度低減抑制方法」  
居安隆志, 村野靖, 加藤俊正
- 23) 特願 2017-236142, 「硝化細菌抑制剤及び硝化細菌抑制方法」  
佐々木匠, 居安隆志, 飯村晶
- 24) 特願 2018-022117, 「冷却塔用集水器, 冷却塔, 冷却塔の濃

縮管理方法及び固形薬剤溶解装置」

居安隆志，飯村晶，横川悟志

3. 対外発表

1) 「銅チューブの耐食性評価方法の検討」

日本材料学会 第 264 回例会 Workshop 「若手技術者による  
腐食・防食」 XVI(2008)，川崎重工業株式会社明石工場

居安隆志，井芹一

2) 「銅チューブの腐食に対する前処理の有効性」

材料と環境 2009(2009)，芝浦工業大学豊洲キャンパス

居安隆志，井芹一

3) 「冷凍機銅管に対する酸化皮膜生成の有効性」

第 64 回材料と環境討論会(2017)，沖縄県市町村自治会館

居安隆志，井芹一

4) 「レジオネラ属菌抑制に有効な水処理技術」

第 65 回材料と環境討論会(2018)，富山大学

小川謙亮，久松隆哉，居安隆志，中野肇

5) 「初期処理による冷凍機銅チューブの腐食抑制」

日本材料学会 第 324 回例会 Workshop 「若手技術者による  
腐食・防食」 XXI(2018)，たかつガーデン

谷山奈津美，居安隆志，井芹一

6) 「銅管のカーボン皮膜依存型孔食抑制水処理剤の開発検討」

材料と環境 2019(2019)，大宮ソニックシティ

居安隆志，豊川啓輔，山田豊，荒川雅紀，田中法幸

7) 「りん脱酸軟質銅管カーボン皮膜の電気化学的定量法の検討」

材料と環境 2019(2019), 大宮ソニックシティ

池田達, 田中法幸, 渡邊一平, 居安隆志, 山田豊, 櫻田修

8) 「りん脱酸軟質銅管カーボン皮膜の電位差検量線作成による簡易的測定法の検討」

日本銅学会第 59 回講演大会(2019), 関西大学

蔵谷元紀, 池田達, 居安隆志, 田中法幸, 山田豊, 櫻田修

9) 「銅管のカーボン皮膜依存型孔食抑制に対する新規水処理剤の実機評価」

日本銅学会第 59 回講演大会(2019), 関西大学

居安隆志, 豊川啓輔, 蔵谷元紀, 池田達, 田中法幸, 山田豊, 櫻田修

10) 「銅管のカーボン皮膜依存型孔食抑制に対する新規水処理剤の電気化学評価」

日本銅学会第 59 回講演大会(2019), 関西大学

居安隆志, 蔵谷元紀, 池田達, 田中法幸, 山田豊, 櫻田修

11) 「銅管内表面のカーボン皮膜の生成状況の検討状況」

材料と環境 2020(2020), 日本科学未来館(講演開催は中止)

蔵谷元紀, 居安隆志, 池田達, 田中法幸, 山田豊, 櫻田修

12) 「水質パターンダイアグラムによる配管材料の腐食事例解析」

日本銅学会第 60 回講演大会(2020), WEB 開催

蔵谷元紀, 居安隆志, 佐々木啓人, 加納佑真, 田中法幸, 山

田豊，櫻田修

- 13) 「カーボン皮膜依存型孔食に関する銅管の耐孔食挙動の迅速試験」

日本銅学会第60回講演大会(2020), WEB開催

加納佑真，居安隆志，藏谷元紀，佐々木啓人，田中法幸，山田豊，櫻田修

- 14) 「銅管のカーボン皮膜に関する検討－XPS分析とガルバニック電流測定－」

日本銅学会第60回講演大会(2020), WEB開催

佐々木啓人，居安隆志，藏谷元紀，加納佑真，田中法幸，山田豊，櫻田修

- 15) 「水質パターンダイアグラムを用いた銅管の防食効果に及ぼす冷却水系水処理剤の評価」

材料と環境 2021(2021), WEB開催

佐々木啓人，加納佑真，藏谷元紀，居安隆志，田中法幸，山田豊，櫻田修

## 謝辞

本論文は，2006年以来取り組んだ栗田工業株式会社における研究および，岐阜大学との共同研究の成果をまとめたものです。本論文をまとめるにあたり，多くの方々のご指導，ご支援，ご厚意をいただきましたことに心より感謝申し上げます。

世話教員ならびに審査委員をお引き受けいただきました岐阜大学工学部化学・生命工学科物質化学コース 櫻田修教授には，終始懇切丁寧に，また細部にわたって熱心にご指導いただきました。厚く御礼申し上げます。主査を務めていただきました岐阜大学工学部化学・生命工学科物質化学コース 杉浦隆教授，ならびに審査委員をお引き受けいただきました岐阜大学工学部化学・生命工学科物質化学コース 上宮成之教授には，ご多忙の中，本論文について懇切なご指導とご助言を賜りました。衷心より御礼申し上げます。審査委員をお引き受けいただきました株式会社ダイワテクノ 技術参与 山田豊氏（岐阜大学客員教授）には，本論文をまとめる機会を与えていただいただけでなく，方向性や論理構成に多くのご指導を頂戴しました。深く感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり，多大な御協力をいただきました株式会社ダイワテクノ 廣川重幸代表取締役社長はじめ社員一同，ダイダン株式会社 田中法幸氏，池田達氏，テクノ矢崎株式会社 平田徹支店長，クリタ・ビルテック株式会社 石田雅彦部長，豊川啓輔課長，岐阜大学櫻田研究室 藏谷元紀氏，加納佑真氏，佐々木啓人氏ならびに学生諸氏に心より感謝申し上げます。



本研究の機会を与えていただきました栗田工業株式会社 森博明部門長，山田聡部長，西田秀揮部長，飯村晶課長に深く御礼申し上げます。栗田工業株式会社 主査 井芹一氏には腐食の研究に取り組み始めた当初から根気強くご指導いただきました。深く感謝の意を表します。また，本研究の遂行や論文をまとめるのにあたり様々な面でご協力賜りました栗田工業株式会社 大森康裕氏，平井誠氏，小倉和美氏，谷山奈津美氏，奥津徳也氏，元栗田工業株式会社 高崎新一氏，川村文夫氏に厚く感謝いたします。

最後に，本研究をまとめるにあたり応援してくれた両親ならびに妻と3人の子供たちに心から感謝いたします。

令和3年9月末日

居安 隆志