

## 6.2 建築用材料の腐食と化学的性質

### 6.2.1 銅管

建築用の配管には大量の銅管が使用されており、その使用実績は極めて良好であるが、使用環境によっては稀に腐食や割れによる漏洩事故を経験している。ここでは、主として建築用銅管の使用量の大部分を占める給水・給湯用銅管の腐食事例を腐食形態別に分類し、発生要因と環境側或いは施工時の対策を示した。

#### (1) I型孔食

I型孔食は欧米において古くから経験されてきた。その特徴は硬水を扱う給水配管に生じ、孔食部の上に炭酸カルシウム  $[CaCO_3]$  と塩基性炭酸銅  $[Cu_2(OH)_2CO_3]$  からなる緑色の盛り上がりを生成し、孔食内部に軟らかい亜酸化銅  $[Cu_2O]$  および塩化第一銅  $[CuCl]$  を含み、また孔食の間口が広いことなどである<sup>26)</sup>。この腐食を生ずる水には特徴があるとされ、水質分析値から孔食発生傾向を求める方法が考案されたり<sup>27)</sup>、図6.2-1に示すように内面に炭素質皮膜がある場合、自然浸漬電位が異常に上昇し、孔食電位 (170mV vs. SCE) を越えて孔食が発生することも報告されている<sup>28)</sup>。また米国ではこの孔食は低pHで遊離炭酸の多い水の中で生じやすいとされている<sup>29)</sup>。

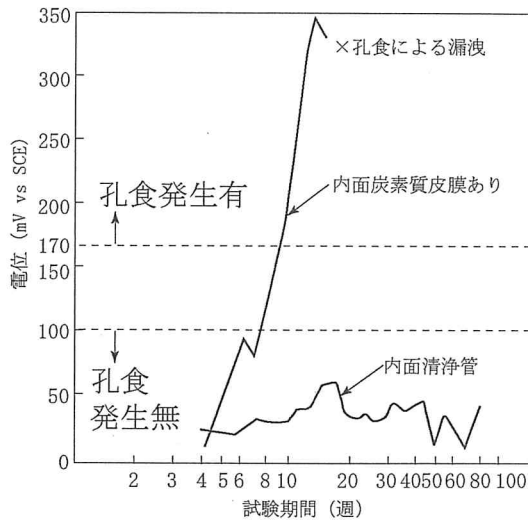


図6.2-1 英国Braham給水所の水によるI型孔食発生と自然電極電位および銅管内面状態の関係<sup>28)</sup>

日本でも井戸水を扱う給水用銅管あるいは使用時以外は水温が下がる一過式の給湯用銅管に欧米で言われているI型孔食に類似した腐食が経験されるようになってきている。一例を写真6.2-1に示す。この孔食は地下水中の遊離炭酸と軟質銅管内表面に生成した炭素質皮膜(カーボン皮膜)と

の相乗作用によって発生することが明らかにされた<sup>30)</sup>。図6.2-2<sup>30)</sup>に示すようにI型孔食発生有無と地下水のpHおよび遊離炭酸の関係において、水のpHによらず、15ppm以上の遊離炭酸で発生し易い。そして、その時の銅管のカーボン皮膜が残留C量で5mg/m<sup>2</sup>以上の時に発生するとされている<sup>30)</sup>。孔食対策として設備面で水中の遊離炭酸濃度を15ppm未満に低減し、銅管の残留C量で5mg/m<sup>2</sup>以下とすることがあげられる。材料面では内面Sn被覆銅管の使用も有効なものと考え<sup>31~33)</sup>。今後の課題として、孔食発生に及ぼす遊離炭酸濃度と残留C量の関係の詳細マップ図を作成することが必要であろう。

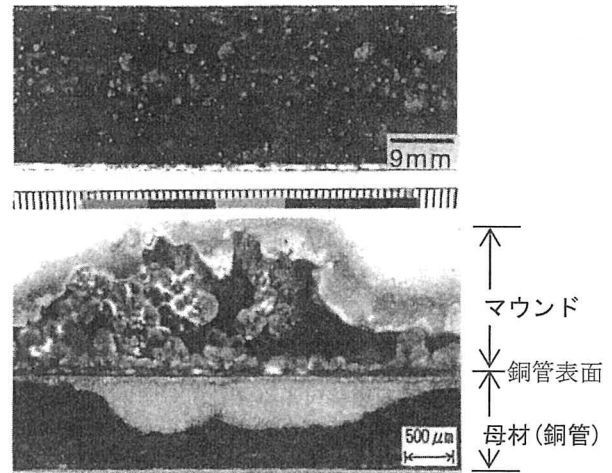


写真6.2-1 I型孔食が発生した銅管の内面状況(写真上)と孔食部の断面状況(写真下)

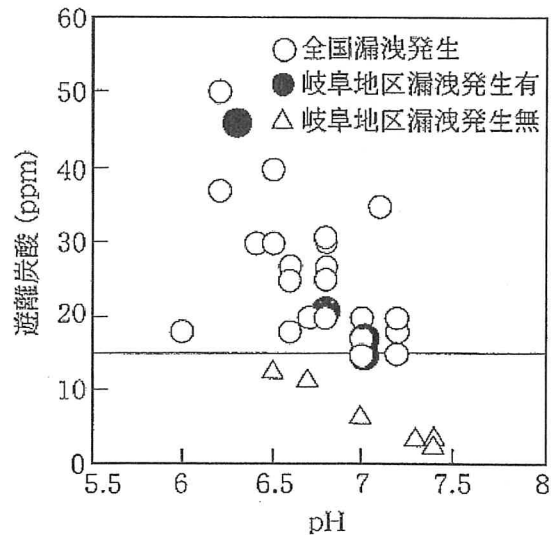


図6.2-2 I型孔食発生有無と地下水のpHおよび遊離炭酸との関係<sup>30)</sup>

26) H.S. Campbell : BNF Miscellaneous Publication, No.574 (1972)

27) V.F. Lucey : BNF Research Report, No. A1838 (1972)

28) F.J. Cornwell G. Wildsmith & P.T. Gilbert : "Galvanic and Pitting Corrosion", ASTM STP-576 (1976) 155

29) W.S. Lyman & A. Cohen : Proceedings of the International Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building, Tokyo, March 16-17 (1982) 75

30) 山田 豊, 河野浩三, 鈴木 忍 : 材料と環境, 48 (1999) 558

31) "最近の配管材料", 建築設備と配管工事増刊号, 31 (1993) 110

32) 山田 豊, 渥美哲郎, 伊藤順一, 永田公二 : 住友軽金属技報, 35 (1994) 151

33) 渥美哲郎, 山田 豊, 伊藤順一, 永田公二 : 伸銅技術研究会誌, 33 (1994) 48

対策としては、施工前井戸水の調査に基づき遊離炭酸を低下させる方法を講ずることがあげられる。

## (2) II型孔食

我が国で従来から経験されてきた腐食で、強制循環式給湯用銅管に生じやすい。一例を写真6.2-2に示す。孔食部の上に塩基性硫酸銅  $[Cu_4SO_4(OH)_6]$  が盛り上がりを生じ、孔食内部に亜酸化銅及び塩化銅が詰まっており、I型孔食に比べて間口が狭いのが特徴である。この孔食は、図6.2-3<sup>34)</sup>に示すように、 $HCO_3^-$  に対し  $SO_4^{2-}$  が多い水の中で発生しやすい。II型孔食の場合も孔食発生の臨界電位 (150mV vs SCE) が存在し<sup>35)</sup>、図6.2-4<sup>36)</sup>に示すように残留塩素が銅管の電位を貴にして臨界電位を越えさせることが報告されている。そして、 $SO_4^{2-}/HCO_3^-$  比と残留塩素の複合効果について検討がなされ、 $SO_4^{2-}/HCO_3^-$  比が高く、残留塩素が高いと孔食が発生しやすいことが実験により確認されている<sup>34)</sup>。以上のような水質上の特徴 ( $SO_4^{2-}/HCO_3^-$  比、残留塩素濃度)、および電位の上昇と孔食発生の関係は実際のシステムにおいても確認されている<sup>37)</sup>。

II型孔食の対策としては、 $NaHCO_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $Ca(OH)_2$  等のアルカリの添加、あるいはフィチン酸の添加<sup>38)</sup> が有効である。また、II型孔食は低流速域で発生しやすいことから、管内流速を適正に保つことも重要である<sup>34)</sup>。また、材料面では内面Sn被覆銅管も有効である<sup>31)~33) 39)</sup>。

最近、分類上II型孔食に属するが、その形態が異なる孔食が経験されている<sup>40)</sup>。一例を写真6.2-3に示す。孔食部の上に顕著な盛り上がりは見られず、孔食内部に亜酸化銅が詰まっており、間口が狭いのが特徴である。また、孔食部を除く銅管内表面はSiを主成分とする水ガラス状の非晶

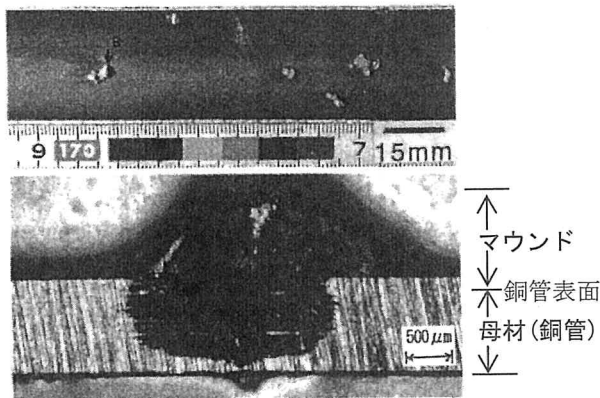


写真6.2-2 II型孔食が発生した銅管の内面状況 (写真上) と孔食部の断面状況 (写真下)

質スケールが生成している。水質的には  $HCO_3^-$  に対し  $SO_4^{2-}$  が多く、かつ  $SiO_2$  (40mg/l前後) が多いことが特徴である。孔食が発生している配管システムは給水用あるいは使用時以外は水温が下がる一過式の給湯用配管であり、II型孔食の場合とは異なる。

対策としては、薬品添加等環境側からの有効な方法はまだ見いだされていない。一方、材料側からは内面Sn被覆

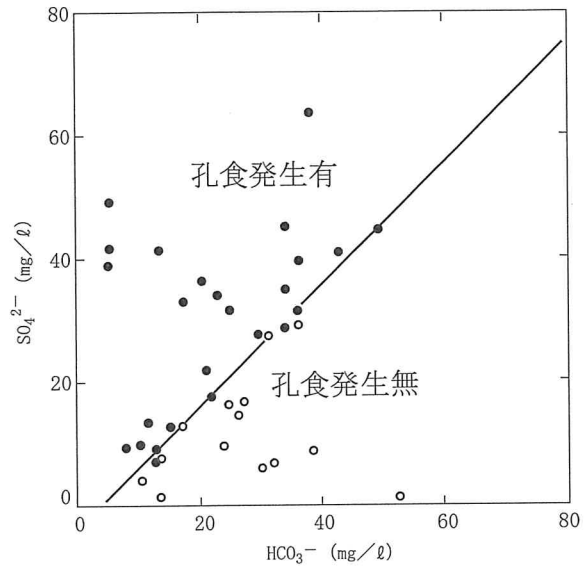


図6.2-3 II型孔食発生に及ぼす  $SO_4^{2-}$  濃度と  $HCO_3^-$  濃度の関係<sup>34)</sup>

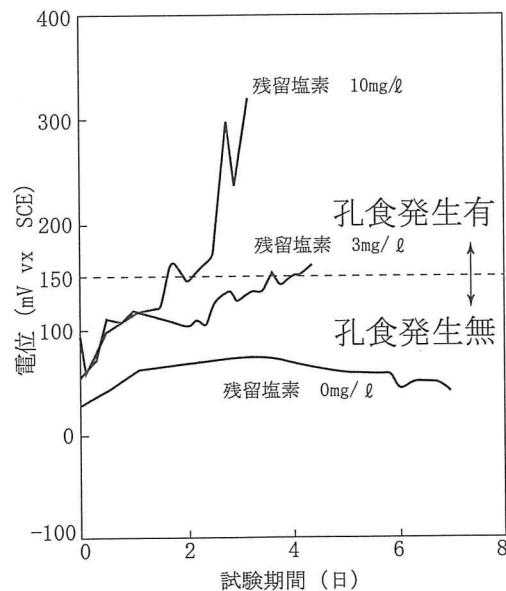


図6.2-4 銅管の電位変化に及ぼす残留塩素濃度の影響とII型孔食の発生状況<sup>36)</sup>

34) 浜元隆夫, 熊谷正樹, 河野浩三, 山内重徳: 住友軽金属技報, 28 (1987) 16

35) 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

36) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄, 久松敬弘: 防食技術, 30 (1981) 161

37) 笠原晃明, 小向 茂: 防食技術, 36 (1987) 492

38) 馬場晴雄, 小玉俊明, 藤井哲雄: 防食技術, 34 (1985) 10

39) 小向 茂, 渡辺孝人, 新谷嘉弘: 第43回腐食防食討論会講演集 B-106 (1996) 167

40) 世利修美, 古俣和直, 山田 豊, 田頭孝介: 第39回腐食防食討論会講演集 A-211 (1992) 79

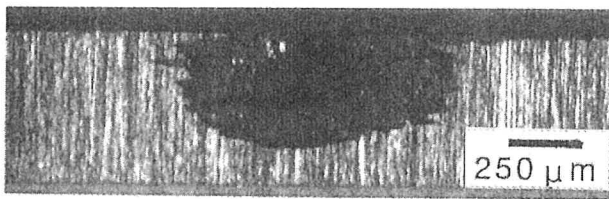
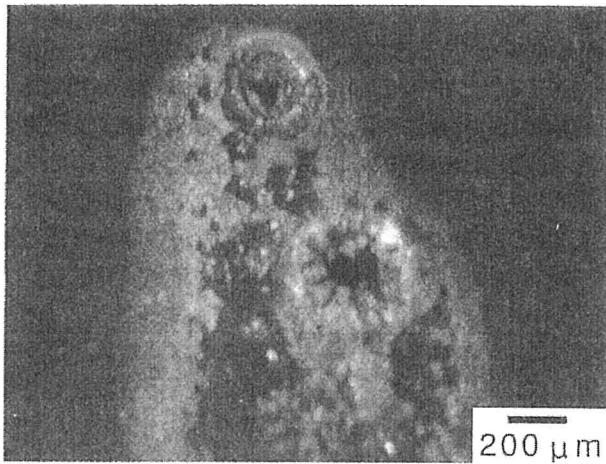


写真6.2-3 マウンドレス型孔食が発生した銅管の内面状況 (写真上) と孔食部の断面状況 (写真下)

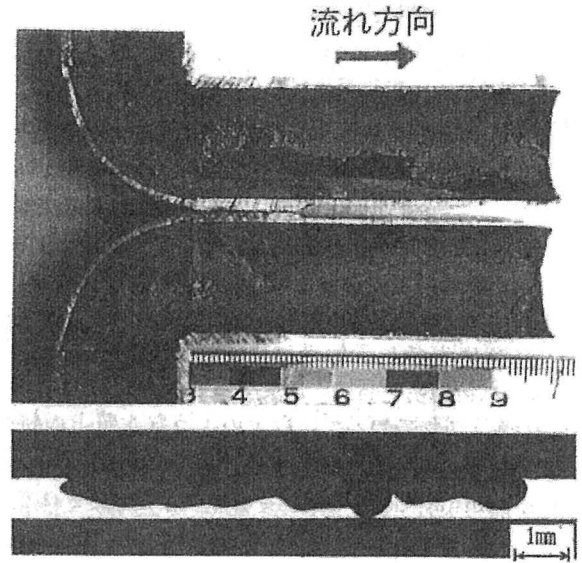


写真6.2-4 潰食が発生した銅管の内面状況 (写真上) と孔食部の断面状況 (写真下)

表6.2-1 銅管に浸食が発生する臨界流速<sup>41)</sup>

研究者	水	pH	温度(°C)	臨界流速 (m/s)
Obrecht	軟化水	6.8~7.5	10~43	>3.9*
佐藤ら	上水	~7	60~93	2.4*
Knutssonら	工業用水	~7	常温	7.0
	上水(軟水)	8.0	常温	>8.0
佐藤ら	上水	8.0	30	12.0
		6.5	65	6.0
		7.1~8.7	65	1.5
Yamamotoら	再生水(水中)	6.0~6.6	20	>3.0
	上水	6.8~7.2	28	>3.9
			60	2.0

\*臨界流速は明記されていないが、腐食が著しく加速される流速を図から読み取った。

銅管が有効である<sup>32)</sup>。

### (3) 潰食

銅管の表面上の保護皮膜が物理的作用を受けて継続的に除去されると、その部分の潰食が発生する。一例を写真6.2-4に示す。腐食面に腐食生成物はみられず、馬蹄形の腐食形態を示し、水の下流側に向かって深く浸食されるのが特徴である。銅管の潰食現象には物理的な要因と化学的な要因が影響する。機械的な要因としては流速、管の曲り、流路の断面形状変化などがある。すなわち、流速が過大になったり、水流の乱れが激しくなるほど潰食が発生しやすい。化学的な要因としてはpH、炭酸成分および陰イオンなどがあり、中でもpHが重要である。

潰食発生時の臨界流速のデータをまとめると表6.2-1<sup>41)</sup>のようになる。温度の上昇ならびにpHの低下が潰食の発生を助長している。そして、これら因子の中でも水中の過飽和溶存酸素が主因と指摘されている。

潰食の対策としては、気水分離器など付帯機器による過飽和溶存空気低減が潰食抑制に有効であることが示された<sup>43)</sup>。この他、管内流速を過大にしないこと、バルブの半開など水流の乱れの助長を避けることが重要である。極端に水のpHが低い場合、アルカリの添加により中和することが好ましい。また、対策材料としては内面Sn被覆銅管も有効である<sup>42)</sup>。

### (4) 疲労割れおよび腐食疲労割れ

疲労割れあるいは腐食疲労割れは給水管では経験されておらず、一過式の給湯用銅管で多く経験されている。これは給湯使用時と非使用時の温度変化による熱膨脹に起因する伸縮を繰り返す為である。この伸縮によって発生した応力が局部に集中すると疲労割れあるいは腐食疲労割れを生ずる。曲り部・ろう付部近傍、局部的な凹み部、他の配管を乗り越す交差配管部などで応力が集中しやすく、割れが生じやすい。一例を写真6.2-5に示す。

41) 山内重徳, 佐藤史朗: 防食技術, 30 (1981) 469

42) 山田 豊, 河野浩三, 渥美哲郎: 伸銅技術研究会誌, 36 (1997) 154

43) 河野浩三, 山田 豊, 中野 稔: 銅と銅合金, 46 (2007) 212

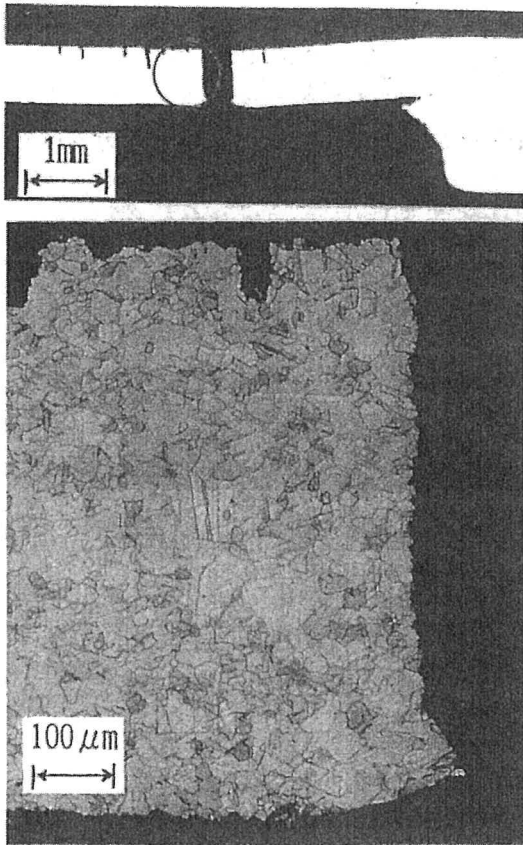


写真6.2-5 疲労割れが生じた銅管の断面状況 (写真上) :  
と割れ部拡大 (写真下)

この現象に対する対策としては、曲り部におけるクッション材の取付け、振幅30mm程度の蛇行配管や交差配管部での浮き上がり防止などが有効である<sup>43a)</sup>。また、配管施工時に局部的な凹みを付けないことも重要である。

#### (5) 蟻の巣状腐食

写真6.2-6に示すような、肉厚内部に複雑に入り組んで進行した腐食が生ずることがある。その形状から蟻の巣状腐食と名付けられた<sup>44)</sup>。この腐食は1,1,1-トリクロロエタン系有機溶剤の分解生成物により発生することが明らかにされ、その後、広範な事例の収集がなされ、また種々の薬品について腐食性の検討がなされ、蟻酸などの有機酸、アルデヒドあるいは弗酸などによって発生することが示された<sup>44)~46)</sup>。実用的には1,1,1-トリクロロエタン、フロンおよび一部の揮発性潤滑油<sup>47)</sup>等が分解して上記の腐食媒を生成し、蟻の巣状腐食を発生させることがある。

対策は上記有機溶剤の取扱いに注意すること、あるいは被覆材の中に上記の腐食媒を含むものもあるので注意が必要である。

#### (6) 応力腐食割れ

銅管は応力腐食割れを生じにくい材料であり、通常の環

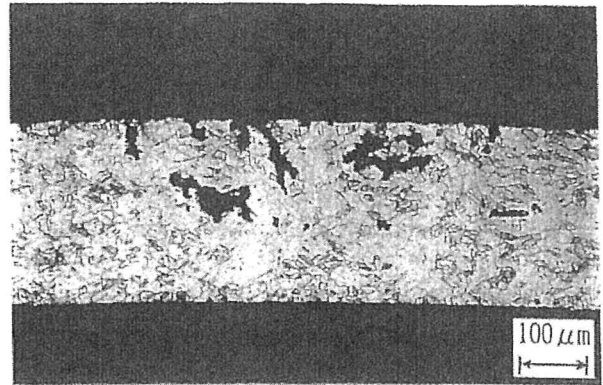


写真6.2-6 蟻の巣状腐食が生じた銅管の断面状況

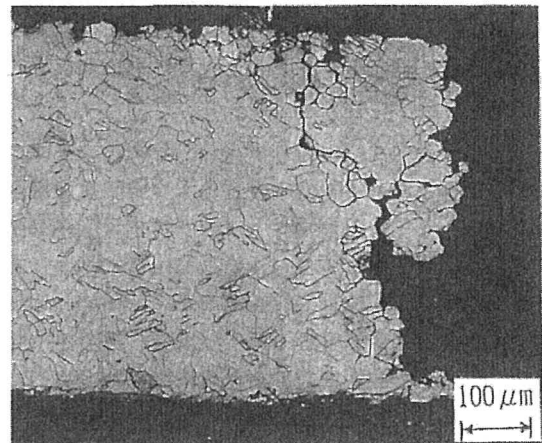


写真6.2-7 応力腐食割れが生じた銅管の断面状況

境では応力の存在下で使用しても問題とならない。しかし、アンモニアを含む環境、あるいはさらに硝酸イオンや亜硝酸イオンが共存する環境で応力腐食割れが生ずることがある。

応力腐食割れが生じた例として、①発泡被覆材がアンモニアを含む場合、②ジユート、グラスウールや発泡スチロールなどの保温材で被覆され、シンダーコンクリートや発泡コンクリートの中に埋設された配管において、外面側が湿潤になった場合(浴室や厨房の下)などである。一例を写真6.2-7に示す。

対策としては、上記のような環境に銅管を接触させないように、(a)被覆材を完全なものにすること、(b)湿潤になる環境に銅管を埋設しないこと、(c)埋設する場合は十分な防水処理を講ずること等が重要である。また、銅管の応力腐食割れ感受性は図6.2-5<sup>48)</sup>に示すように、りん含有量の増加とともに高くなるので、環境側の危険性を除去できない場合には、低りん脱酸銅(P<0.01%)や無酸素銅を使用することも一つの方法である。

#### (7) 外面腐食

前項②の状況で使用された銅管において、外面が湿潤に

43a) 野世溪精, 河野浩三, 宮木英生, 金森照夫, 丹野 弘:  
伸銅技術研究会誌, 25 (1986) 64

44) 山内重徳, 永田公二, 佐藤史朗, 下野三樹雄: 伸銅技術研究会誌,  
22 (1983) 132

45) 能登谷武紀, 浜元隆夫: 伸銅技術研究会誌, 29 (1990) 109

46) 永田公二: 伸銅技術研究会誌, 31 (1992) 135

47) 高橋 務, 白石好正, 斉藤 豊, 小川弘晴, 渡辺雅人:  
伸銅技術研究会誌, 31 (1992) 143

48) 永田公二, 佐藤史朗: 住友軽金属技報, 24 (1983) 97

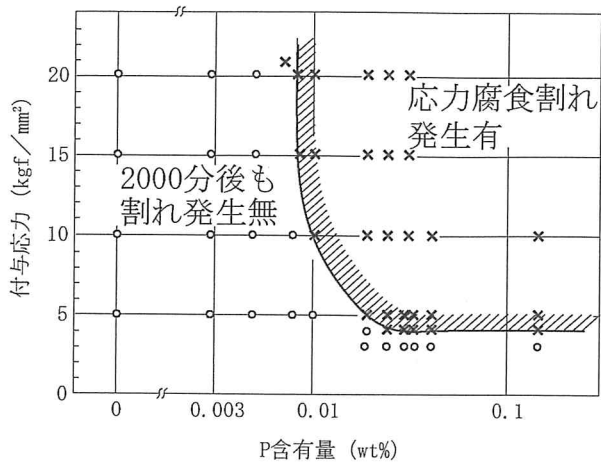


図6.2-5 アンモニア雰囲気中の応力腐食割れにおけるCu-P合金のP含有量と付与応力の関係<sup>48)</sup>

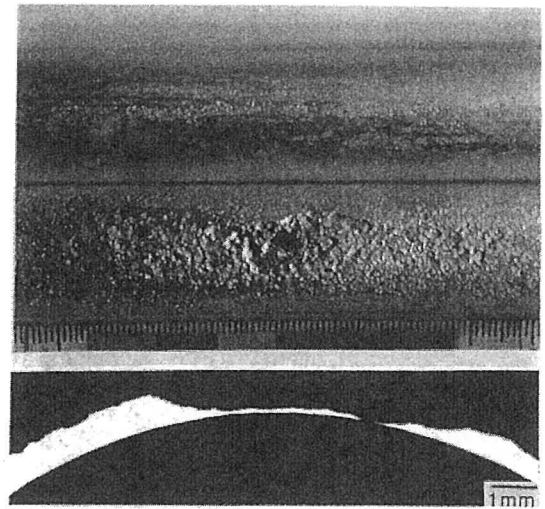


写真6.2-8 外面腐食が生じた銅管の外観状況 (写真上) と断面状況 (写真下)

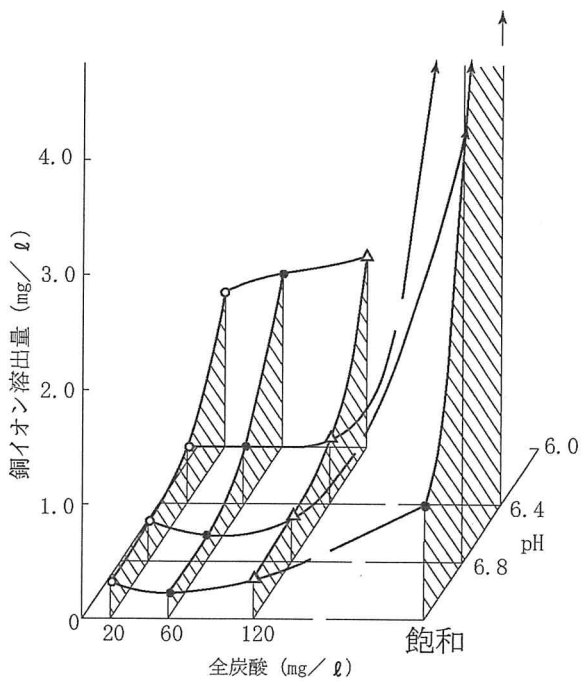


図6.2-6 銅の溶出に及ぼす全炭酸とpHの影響<sup>49)</sup>

なると、保温材（ジュート、グラスウールやウエルト）からの溶出成分により外面側が高アルカリとなり、腐食することがある。一例を写真6.2-8に示す。

対策としては、防水処置を講ずることが重要である。

#### (8) 銅イオンの溶出

一般に、銅管の内面には亜酸化銅  $[Cu_2O]$ 、酸化銅  $[CuO]$ 、塩基性炭酸銅  $[Cu_2(OH)_2CO_3]$  やオルト珪酸銅  $[Cu_2SiO_4 \cdot xH_2O]$  等の安定な皮膜が生成する。これに伴い腐食速度が低下し、水中への銅イオン溶出量も小さくなる。ところが、pHが低くなるとこれらの化合物の溶解度が高くなり、銅の水中への溶出量が多くなる。また、pHとともに、図6.2-6<sup>49)</sup> に示すように、遊離炭酸も溶出

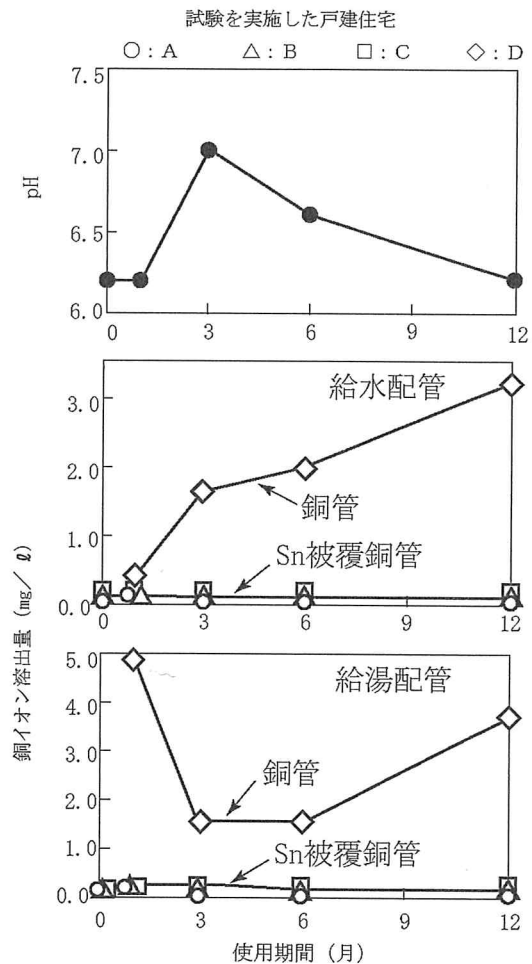


図6.2-7 青水発生地域で戸建住宅にSn被覆銅管 (A～C) と銅管 (D) を実配管した時の水道水の年間pH変化と管内滞留水中のCuイオン溶出量変化<sup>50)</sup>

49) 田中礼次, 西尾正浩: 住友軽金属技報, 13 (1972) 141

50) 山田 豊, 伊藤順一, 渥美哲郎, 永田公二: 伸銅技術研究会誌, 34 (1995) 107

量に影響する。すなわち、遊離炭酸は銅管内での溶存酸素の還元に伴うpH上昇を抑制し、低pHを長時間維持することによって溶出量を増大させる。銅イオンの溶出量を抑制するには、 $\text{NaHCO}_3$ 等を添加してpHを上昇させることが有効である。また、材料面からは図6.2-7に示すように内面Sn被覆銅管が有効である<sup>50)</sup>。