

6. $4/6$ 黄銅の脱亜鉛腐食に及ぼす溶存酸素の影響

〔研究期間〕 昭和57年4月～58年3月

〔担当者〕 出雲 茂人

1. はじめに

黄銅の中で亜鉛含有量の大きな合金は、脱亜鉛腐食及び応力腐食割れを惹起することから、その使用については色々の制約を受けることになる。この脱亜鉛現象は、淡水でも起こるがとくに高温海水では激しく起こるといわれている。

ここでは、海水中での常温領域と低温領域（5℃前後）における脱亜鉛現象の差異について調査し、それに及ぼす液中の溶存酸素の影響を検討した結果について報告する。

2. 実験

1) 試験片の調整

材料は市販の $4/6$ 黄銅板を使用した。25×25×2 mmに切断し、サンドペーパーを装着したディスクサンダーを用いて#180→#320で研磨した。（表面粗さ0.7～3.1 μ）

寸法測定の後、アセトン、メタノールで順次脱脂し、重量測定後浸漬試験に供した。

2) 試験法

試験液は、鹿児島湾内の自然海水（PH約8.5）を用いた。浸漬試験は開放系を主とし、溶存酸素の影響を調査する際は、アルゴンガスによる脱気系を採用した。

A) 開放系

300 cc ビーカを用い前述の試料をナイロン系で懸垂し、室温付近と5℃前後の低温領域の二段階とした。室温側は大概25±5℃、低温側は冷蔵庫内保存で大

略5±3℃であった。

試験中に溶出する金属イオンの溶解度、拡散状態、溶存酸素量、蒸発等による腐食液の濃度変化を考慮して、比液量20 ml/cm²以上となるように、試験液量は300 mlとした。

ビーカはポリラップで覆い、通気のためこのラップには穴をあけた。

試験液の海水は、そのまま用いたものと生物や懸濁物を除去する目的で定性濾紙で濾過したものとの二種用意した。

試験液の交換は約10日間程度で実施した。

B) 脱気系

500 cc のセパラブル三ツ口フラスコを用い、溶存酸素をできるだけ除去するため、これに高純度アルゴンガス(99.99%)を常時100 cc/min以上吹き込んだ。アルゴンガスはできるだけ小さな気泡となり脱気が十分行われるように、ガラスボールフィルターを用いた。フラスコは冷却装置を有する恒温水槽にセットし、温度は、25±2℃、5±2℃に設定した。

3) 腐食量の測定

開放系にあっては、試験片の抜き出しは試験片の腐食状態、試験期間を考慮し、一定期間毎に行い、次の方法でその腐食量を測定した。（脱気系は試験終了時まで試験片及び液の交換は行わなかった。）

a) 溶出金属イオンによる測定

一定期間毎に交換した試験液の一部を分取し、酸を加えて水酸化物等を完全に溶解させ、その液中の金属イオン濃度を原子吸光分析装置(日立208型)で測定し腐食量として積算した。

b) 腐食減量による測定

一定期間毎に抜き出した試験片をスケール除去剤に浸漬し腐食生成物等を完全に除去した。その後水洗脱脂後乾燥させ、秤量し腐食減量を求めた。

(スケール除去剤は、腐食抑制剤を添

加した15(%) Hclag を用い、3分間浸漬した。また、このスケール除去剤の腐食性については、あらかじめブランク値を求めて積算の際には相殺した。)

3. 実験結果と考察

A 開放系

1) 溶出量による腐食量

試験液中に溶出した銅及び亜鉛の濃度から積算した腐食量を表1, 2に示す。

又これを図示したものを図1, 2に示す。

表1 4/6 黄銅板よりのイオンの溶出量

試験・積算日数		9	26	37	47	57	68	78	98
B-I	Cu 溶出量 (積算量) mg/dm^2	0.489	0.741	0.943	1.321	1.707	1.940	2.134	2.386
	Zn 溶出量 (積算量) mg/dm^2	7.296	18.83	27.18	37.32	49.37	60.59	71.99	92.99
	総溶出量 (積算量) mg/dm^2	7.785	19.57	28.12	38.64	51.08	62.53	74.12	95.38
B-III	Cu 溶出量 (積算量) mg/dm^2	1.496	2.566	3.184	3.771	4.388	4.668	5.074	5.614
	Zn 溶出量 (積算量) mg/dm^2	2.355	5.986	8.063	10.16	12.27	14.34	16.39	20.25
	総溶出量 (積算量) mg/dm^2	2.504	6.243	8.381	10.54	12.71	14.81	16.89	20.81

(備考) B-I 濾過ナシ, 常温領域, B-III 濾過ナシ, 低温領域

表2 4/6 黄銅板よりのイオンの溶出量

試験・積算日数		10	26	37	47	57	68	68	98
B-II	Cu 溶出量 (積算量) mg/dm^2	0.489	0.787	0.979	1.563	1.858	2.021	2.224	2.490
	Zn 溶出量 (積算量) mg/dm^2	7.296	20.67	29.69	40.63	51.41	62.69	75.05	94.05
	総溶出量 (積算量) mg/dm^2	7.785	21.46	30.67	42.19	53.27	64.71	77.27	96.54
B-IV	Cu 溶出量 (積算量) mg/dm^2	1.496	2.299	2.841	3.251	3.624	3.803	4.125	4.575
	Zn 溶出量 (積算量) mg/dm^2	2.355	5.555	7.902	9.766	11.48	13.24	15.14	19.12
	総溶出量 (積算量) mg/dm^2	2.504	5.785	8.186	10.09	11.84	13.62	15.55	19.57

(備考) B-II 濾過, 常温領域, B-IV 濾過, 低温領域

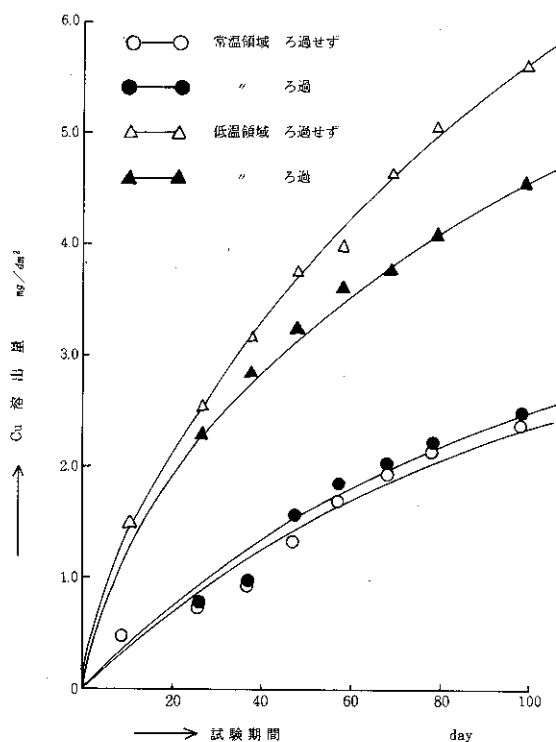


図1. 4/6 黄銅板よりのCu の溶出量

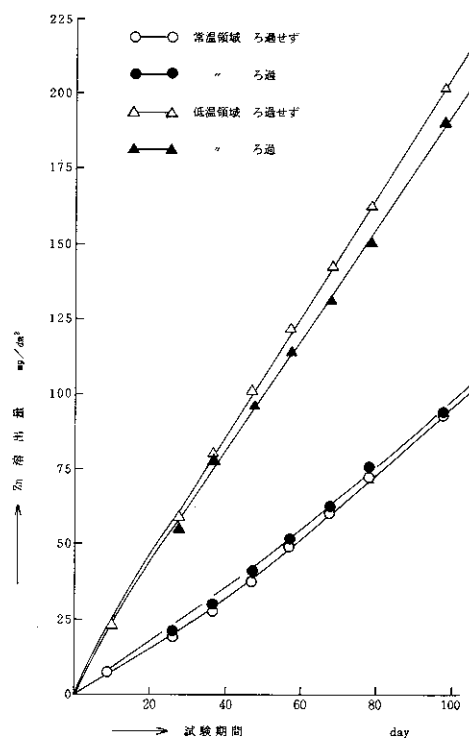


図2. 4/6 黄銅板よりのZn の溶出量

此処で特筆すべきことは、Cu²⁺及びZn²⁺のいずれにおいても、その溶出量が低温領域が常温領域よりもはるかに多く、約2倍もあることである。

2) 腐食減量による腐食量

スケール除去剤でスケールを除去した際の腐食減量から積算した腐食量を表3に、又これを図示したものを図3に示す。

表3. 4/6 黄銅板の重量変化(wt. loss)

試験 番号	試験 期間	29日	47日	68日	98日
B-I		99.25	142.49	161.55	233.16
B-II		76.08	114.54	150.77	247.01
B-III		86.17	129.01	148.38	255.80
B-IV		92.12	126.62	175.92	258.66

単位: mg/dm^2

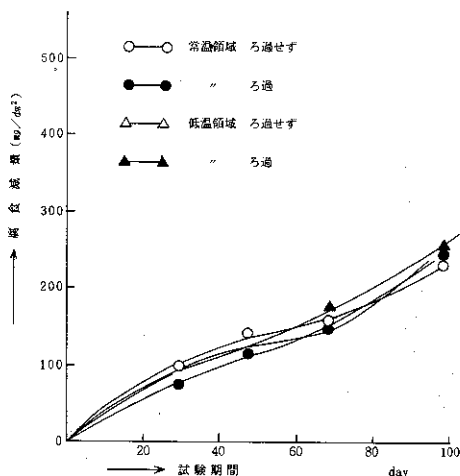


図3. 4/6 黄銅板の重量変化

此处では、前項の溶出量から得られたような温度差による逆転現象は認められず、四条件ともほとんど同様な腐食速度を示している。

4/6 黄銅については、その合金成分である亜鉛が、可成り卑な電位を有するため、溶存酸素の影響を受けやすいと考えられる。

また、水中の溶存酸素量は、0℃と20℃を比較すると、前者が後者の約1.5倍多いことから、酸素の拡散速度が、腐食速度を左右することが考えられる。

また、試験液の濾過操作の有無については、その腐食量に明確な差異は認められないが、これに関しては特別な理由は見当らない。あえて理由づけするなら、鹿児島湾内における海水中に、有機性の懸濁物が在程多くないため、濾過前後の水質にほとんど差がないということであろう。

3) 表面の観察(開放系)

それぞれの試験片は、目視観察による

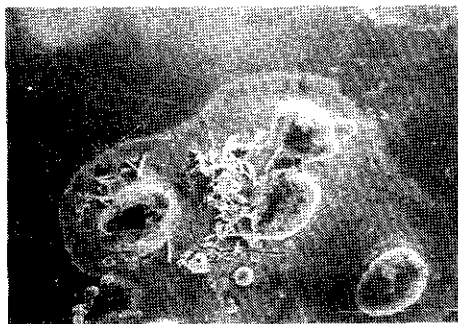
表面の腐食状況調査の後、EPMA※による表面の微細形状の観察とX線分析を実施した。

Photo No1 に開放系の常温領域での試料の観察例を示す。a) のSE像で見られる腐食箇所をX線分析すると、それぞれb), c), d) となる。表面は亜鉛化合物で覆われていることおよびその亜鉛化合物の一部は塩化物を形成していることが判る。

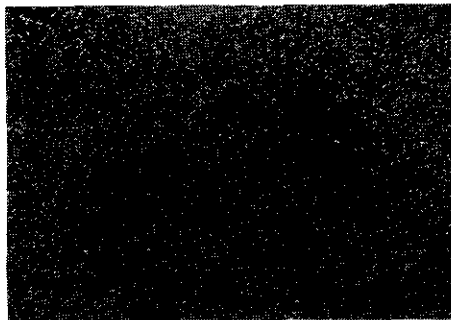
Photo No2 に開放系低温領域での試料の表面観察写真を示す。a) のSE像で、表面が二つの異なった状態にあることがわかる。上部は銅があまり観察されないのに、亜鉛は全面で観察されているが、この上部で亜鉛の選択的溶解とそれに伴う亜鉛化合物の析出が行われたことを示している。

※ EPMA(EMAX-8700(堀物),
JSM-T20S(日本電子))

Photo 1



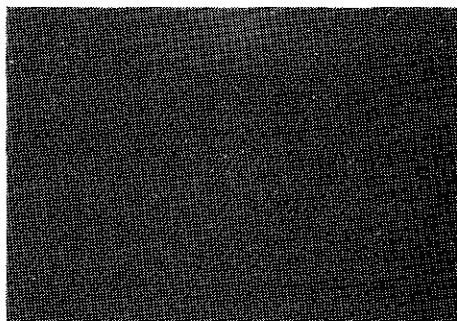
a) B-III SE像



b) Cu X線像



c) Zn X線像



d) Cl X線像

4) 表面粗さの測定（開放系）

試験終了後の試験片の表面粗さを測定した結果を表4に示す。

試験片表面の脱落しやすいスケール、腐食生成物等を除去するため、アルコール中で8分間超音波洗浄を行った。表示した値は、5点測定 の最大粗さ(R_{max})の平均値で示した。

表面粗さと腐食の進行状況に関連づけて考えるのは困難であるが、表面の酸化物層の結晶の大きさが、常温領域に比較して低温領域の方が小であり、結晶の成長速度に温度依存性があることが判る。

表4. 表面粗さの変化

試験期間 試験番号	29日	47日	68日	98日
B - I	6.49	18.07	7.30	27.47
B - II	11.77	11.67	12.02	27.31
B - III	3.66	2.89	2.95	3.83
B - IV	3.17	3.11	5.67	6.53

単位 μm

B) 脱気系（試験液濾過ナシ）

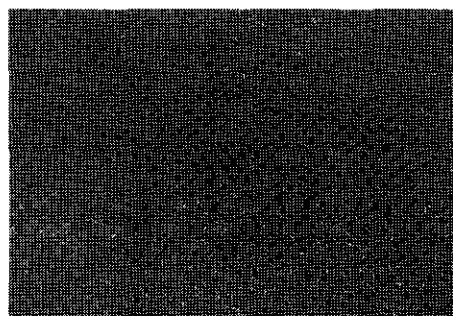
1) 腐食減量による腐食量

アルゴンガスによる連続脱気を実施した系と開放系の両者について、試験終了後にスケール除去した際の腐食減量から

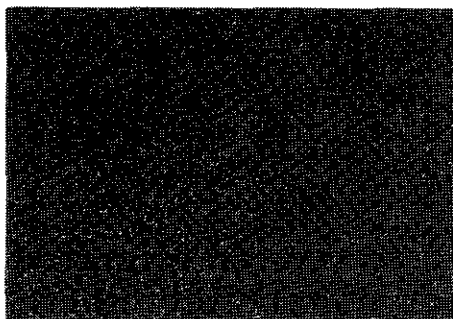
Photo 2



e) B-1 SE像



f) Cu X線像



g) Zn X線像

求めた腐食量を表5に示す。

表5. 腐食減量の比較

	常 温	低 温
アルゴンガス 脱 気 系	37.529	16.525
開 放 系	68.448	59.534

単位 mg/dm^2

重量変化は、開放系では常温領域と低温領域ではほとんど差がないのに対し、脱気系では、明らかに差が認められ常温側が低温側の2倍も多い。

即ち、此处では明らかに腐食度は温度依存性を表している。

2) 溶出量による腐食量

前項と同様、アルゴンガス脱気系と開放系について、溶出イオン量から求めた腐食量を表6に示す。

表6. イオン溶出量の比較

試験条件		常 温 ($25 \pm 2^\circ\text{C}$)	低 温 ($5 \pm 2^\circ\text{C}$)
アルゴンガス 脱気系	Cu 溶出量 mg/dm^2	0.838	0.0661
	Zn 溶出量 mg/dm^2	4.604	0.546
	総 溶 出 量 mg/dm^2	5.442	0.612
開 放 系	Cu 溶出量 mg/dm^2	0.368	0.547
	Zn 溶出量 mg/dm^2	9.803	19.052
	総 溶 出 量 mg/dm^2	10.171	19.599

総溶出量において、開放系では、低温側か常温側の約2倍あるのに対し、脱気系では、常温側か低温側の約9倍大きい。

即ち、溶存酸素がほとんど無い場合、

その腐食速度は、温度依存性があるといえる。

一般に金属材料の腐食速度に関しては、温度依存性が高いが、本実験のように、流動搅拌を伴わない浸漬試験の場合、腐食速度は温度と溶存酸素のみの関数となる。

本実験で明らかなように、4/6黄銅の腐食速度を検討する際には、溶存酸素の影響を無視できない。

一般に、溶存酸素を含む中性溶液中で、金属が腐食する場合のアノード反応は、酸素の還元反応であり、腐食速度は金属表面への酸素の拡散速度に支配されるといわれるが、本実験ではこれを裏付けている。

即ち、4/6黄銅の場合、腐食液の温度差の影響よりも、溶存酸素の拡散支配を強く受け常温領域と低温領域での腐食量の逆転現象をひき起こしたといえる。

本来この材料は、 $\text{Cu}:\text{Zn}=6:4$ であり、前述のとおり脱亜鉛しやすい材料であるが、亜鉛の選択的溶出量の比率を $\text{Cu}:\text{Zn}$ で表すと、開放系の場合常温で1:26、低温で1:34であるのに対し、脱気系では、常温で1:5、低温で1:8と極めて小さくなっている。このことから卑な金属である亜鉛が、いかに溶存酸素によってアノード溶解を起こしやすいかが判る。なお、脱気系については、表面観察及び表面粗さの測定は時間の都合で実施していない。

4) あとがき

一連の実験で試験に供した他の材料たとえば、銅、キュプロニッケル(9/1)では、本例のようなきわだった溶存酸素

の影響を受けていないことから、黄銅の使用に際しては、今一つ検討する要因が付加され则认为使用環境を制限する必要があろう。

最後に、本実験については、鹿児島大学工学部、材料工学講座、末永勝郎教授同、末吉秀一講師の協力を得ると共に、同工学部学生、今吉守、福迫浩幸両君の多大の協力を得たことを記し謝意を表します。