

# 水質が脱亜鉛腐食に与える影響に関する研究（第1報）

足立 隆浩、水谷 予志生

## Influence of water quality on the dezincification corrosion for brass alloy (I)

Takahiro Adachi, Yoshiki Mizutani

本研究では、比較的通常使用時に近いと思われる条件下での黄銅水栓製品の脱亜鉛腐食の評価を行った。脱亜鉛腐食は未だ発生条件の全容が明らかになっておらず、その対策が難しい腐食である。本研究では腐食に関わる環境条件のうち水質に着目し、いくつかの水質環境下において腐食促進試験を行い、それぞれの影響を調べた。また、腐食の評価手法に関しても検討を行った。その結果、評価手法に課題は残るものの、有機酸および金属塩化物溶存下で脱亜鉛腐食が進行することを確認した。

### 1. はじめに

脱亜鉛腐食は黄銅製品に見られる不良であり、合金中の亜鉛成分が脱落することで強度不足に陥り、水漏れなどが発生する現象として知られている。特に水栓部品においてこのような不良が時折見られ、水栓メーカーではその対策が課題となっている。しかし、この腐食のメカニズムは未だ明確にはされておらず<sup>1)</sup>、また腐食の起こる使用条件が温度の違いや浄水器の使用の有無など多種多様であることから、腐食対策は困難なものとなっている。

材料の耐脱亜鉛性の評価の手法としては、塩化銅水溶液による腐食促進試験が行われているが<sup>2)</sup>、本研究では実際の水栓製品による実際の使用環境により近い比較的温和な水質環境下での腐食条件を検討する。また本研究においては、長くても数か月間という、環境試験としては短期間の試験により腐食の評価を行うことを目標とする。そのため、腐食量が比較的小さくなることが予想されるため、腐食条件の最適な評価法の確立についても検討する。

### 2. 実験

#### 2. 1. 1 黄銅片を用いた予備試験

φ8mmの黄銅棒から長さ約10mmの小片に切り出し、重量を測定した。次に、生活の身近に存在する弱い酸としてクエン酸、酒石酸を、一般的に腐食を起こしやすいと考えられる塩化物イオンを含む試薬として塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)、塩化マグネシウム(MgCl<sub>2</sub>)を、炭酸源として炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)のそれぞれを蒸留水に溶解させた。このうちクエン酸、酒石酸、CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>は、室温にて蒸留水を用いて飽和溶液へと調整した。またCaCO<sub>3</sub>は水への溶解度が他の試薬と比べ小さい(1.5mg/100ml水)ため、過剰に加え沈殿が残る状態で上澄みを試験に供した。

これらの溶液と何も溶解させない蒸留水単独をそれぞれ30mlずつ試験液として黄銅試験片を浸漬させ、容器に

ふたをして乾燥機中で65°Cに保持し腐食促進試験を行った。30日後試験片を取り出し、蒸留水にて洗浄・乾燥後、重量の測定を行い、重量変化を調べた。

#### 2. 1. 2 黄銅片腐食試験結果

黄銅片を使用した腐食試験の重量変化について表1に示す。なお、減少量及び減少率が負の値であるものは試験後重量が増加したことを示している。

表1 黄銅片による腐食試験前後の重量変化

	試験前重量(g)	試験後重量(g)	減少量(g)	減少率(%)
クエン酸	4.330	4.291	0.040	0.91
酒石酸	4.857	4.831	0.027	0.55
CaCl <sub>2</sub>	3.677	3.673	0.003	0.09
MgCl <sub>2</sub>	4.693	4.690	0.003	0.07
CaCO <sub>3</sub>	3.312	3.314	-0.001	-0.04
蒸留水	4.097	4.098	-0.001	-0.03

この結果、クエン酸・酒石酸といった有機酸の試験液を用いた場合に比較的大きな重量減少が見られた。また、CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>といった金属塩化物溶存試験液を用いた場合も重量減少を確認できた。また重量減少した試験体は、いずれも試験前と比べやや表面が赤みを帯びた色になっていることから、脱亜鉛腐食による亜鉛の脱落とそれに伴う銅の露出が起こったと考えられる。蒸留水のみを用いた場合に重量減少が起らなかったことから、これらの有機酸や金属塩化物が腐食による減肉に何らかの影響を及ぼしていることが考えられる。

#### 2. 2 実際の水栓製品を用いた試験

実際の水栓製品を用い、腐食促進試験を行った。

まず、新品の水栓製品試験体(黄銅製、長さ300mm、パイプ外径16mm)の重量をそれぞれ測定した。試験溶液は、クエン酸、酒石酸、CaCl<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>および蒸留水を用いた。試験液の調整方法は2.1と同様とした。次に、試験体である製品の中にホールピペットを用いて試験溶

液を 30ml 注入し、シリコンゴムにて栓をした。これらを図 1 の状態で 65°C の乾燥機中で保持し、腐食促進試験を行った。また、内部が空の状態の製品をブランクとして一緒に保持した。35 日後試験体を取り出し、それぞれの試験溶液をプラスチック容器に取り保管した。また、溶液を取り出したのちに内部を蒸留水で洗浄し、十分に乾燥して重量を測定した後、種々の分析に供した。



図 1 腐食促進試験中の試験体

### 3. 結果及び考察

#### 3. 1 水栓製品腐食試験 重量変化測定

実際の水栓製品を使用した腐食試験後の試験体の重量変化について表 2 に示す。

なお、いずれの試験体も試験中に腐食による液漏れは起こさなかった。

表 2 製品試験体による腐食試験前後の重量変化

	試験前重量(g)	試験後重量(g)	減少量(g)	減少率(%)
クエン酸	103.347	103.166	0.181	0.18
酒石酸	104.924	104.908	0.016	0.02
CaCl <sub>2</sub>	104.925	104.902	0.023	0.02
CaCO <sub>3</sub>	103.825	103.828	-0.003	0.00
蒸留水	105.228	105.231	-0.004	0.00

予備試験と同様、クエン酸を用いた場合に比較的大きな重量減少が見られた。一方で酒石酸試験体は予備試験の結果から予想されるよりも重量減少は小さく、CaCl<sub>2</sub> 試験体と同等の減少率を示した。

#### 3. 2. 2 水栓製品腐食試験 断面観察

試験後の試験体がどのような状態であるかを考察するため、検体を切断し、その内部写真を図 2 に示した。最も重量減少が大きかったクエン酸試験体は一部にのみ銅色部が見られたが、それより減少率が小さかった酒石酸試験体では試験体内部全面が銅色となっていた。また、酒石酸試験体に関しては白色の粉状異物が見られた。CaCl<sub>2</sub> 試験体についてもほぼ全面に銅色が現れていた。一方重量が増加した CaCO<sub>3</sub>、蒸留水試験体に関してはブランクと同様に内部は黄色のままであり、黄銅中の亜鉛がマクロ的には脱落していないことが確認できた。

酒石酸試験体の内壁に現れた白色異物をエネルギー分散 X 線分光法 (EDX) により定性分析を行ったところ、亜鉛のほか酸素が多量に検出された。これは、脱落した亜鉛が酸素と反応し、酸化亜鉛となり内壁に付着したものと推測される。このように腐食試験中に生成した異物が付着する場合があるので、重量変化のみで腐食の評価を行うことは難しいと考えられる。

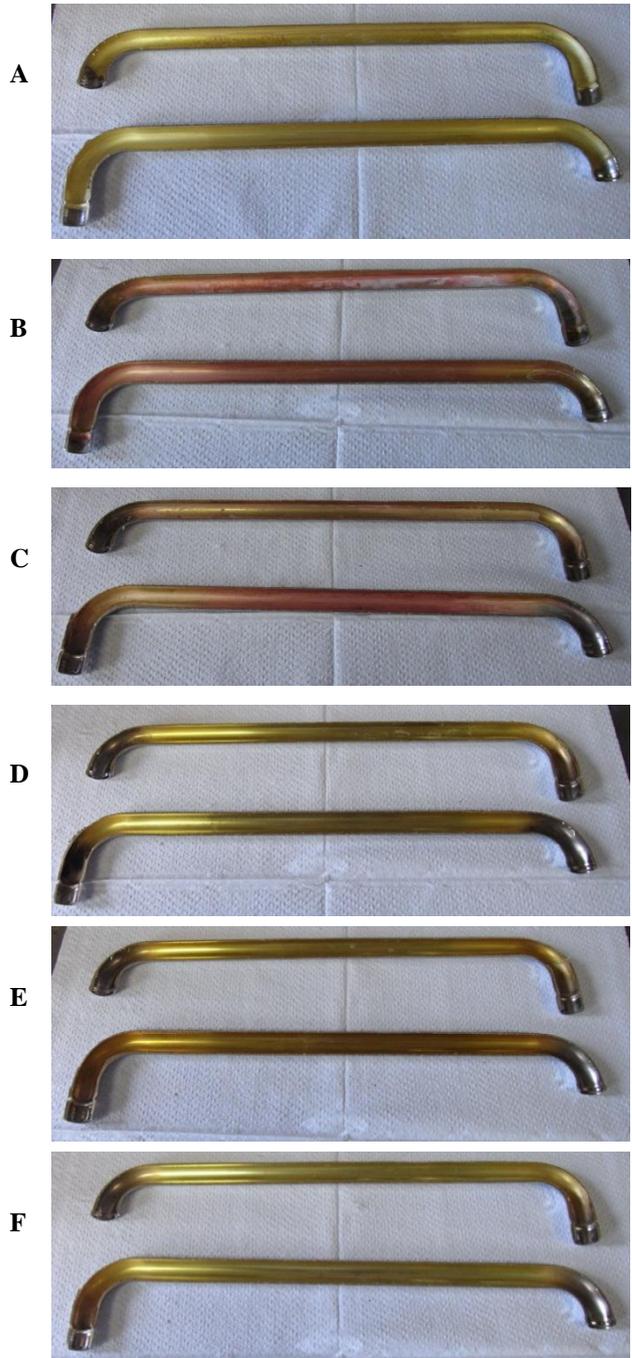


図 2 腐食試験後の試験体の内部

A:クエン酸、B:酒石酸、C:CaCl<sub>2</sub>  
D:CaCO<sub>3</sub>、E:蒸留水のみ、F:ブランク

また、これらのうち重量が減少したクエン酸、酒石酸、 $\text{CaCl}_2$  の各試験体およびブランクのそれぞれについて光学顕微鏡を用いた断面観察を行い、脱亜鉛層が認められるかを確認した。結果を図3に示す。倍率1000倍の観察ではクエン酸試験体の断面には脱亜鉛層は確認できなかった。酒石酸試験体の断面には約 $5\mu\text{m}$ の脱亜鉛部位が広く薄く見られた。 $\text{CaCl}_2$  試験体の断面には約 $5\mu\text{m}$ の脱亜鉛部位が点在して確認された。

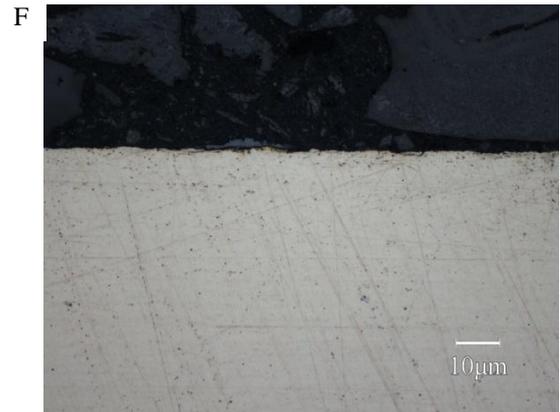
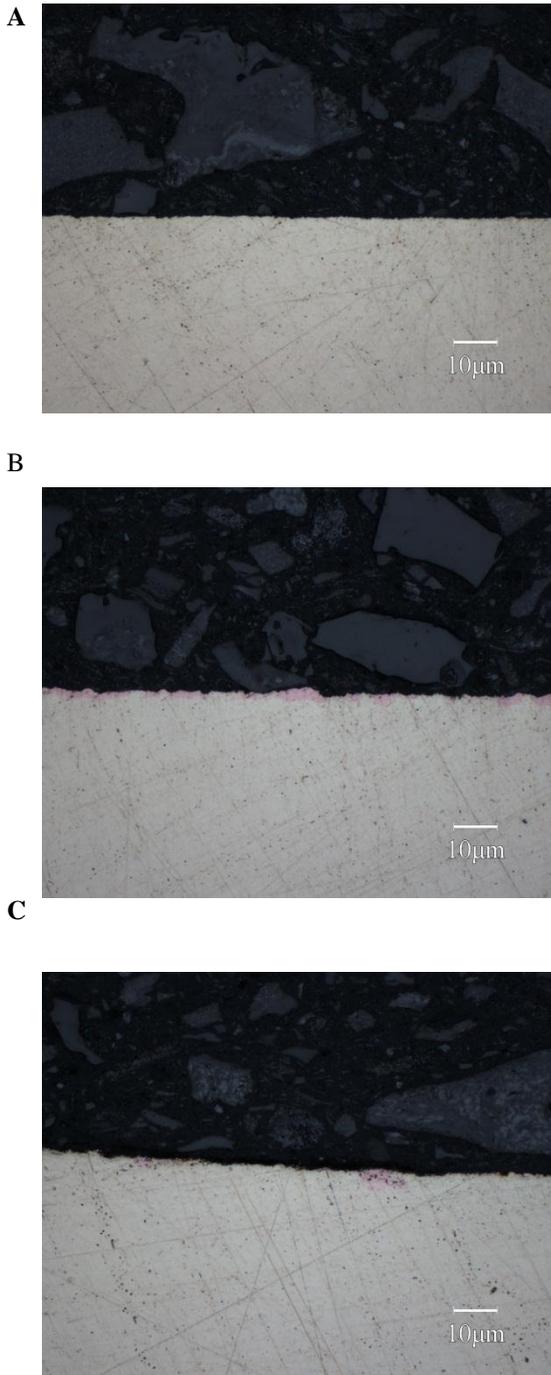


図3 断面観察結果（倍率：1000倍）  
A:クエン酸、B:酒石酸、C: $\text{CaCl}_2$ 、F ブランク

また、クエン酸試験体の断面サンプルについて、波長分散X線分光法(WDX)により表層部の銅と亜鉛の分布を調べた。また、比較のためブランクについても同様の測定を行った。結果を図4、図5に示す。

図4のチャートにおいて、銅のピークに対し亜鉛のピーク位置が約 $500\text{nm}$  内部側にあることから、表面から $500\text{nm}$  ( $0.5\mu\text{m}$ ) の深さにおいて亜鉛の一部分が脱落していることが検出された。

以上の結果から、本試験においては腐食条件が穏やかであるため従来の手法<sup>2)</sup>である脱亜鉛層深さをを用いた評価では腐食の評価が困難となることが分かった。これに関しては、試験温度などを変化させ、可能な限り短時間で腐食をより促進させる条件を発見する必要がある。また、溶出した金属イオンの定量を試みるなど、他の評価手法も検討する必要がある。

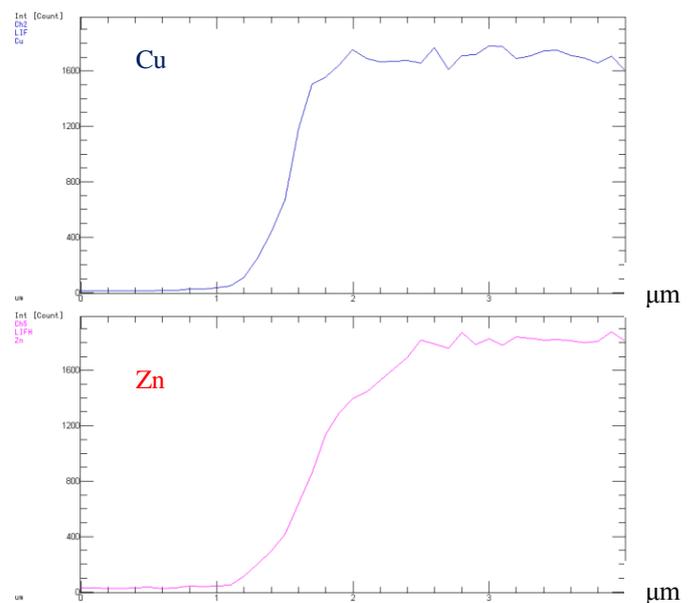


図4 クエン酸試験体表面の線分析結果

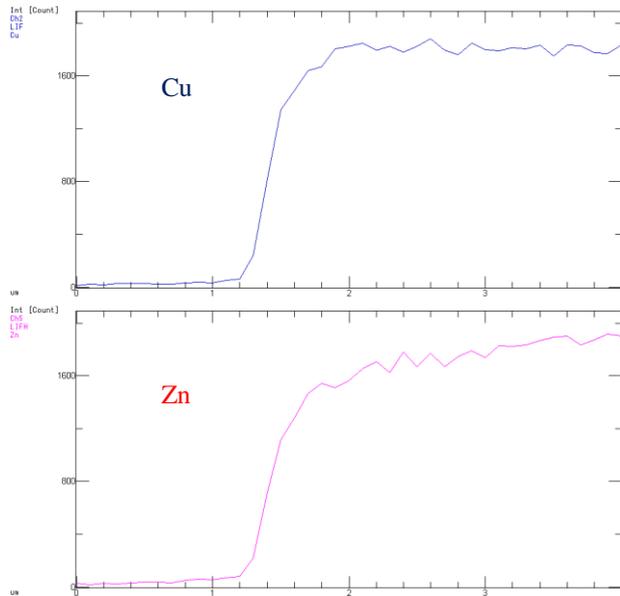


図5 ブランク表面の線分析結果

### 3. 1. 2 水栓製品腐食試験 試験液分析

腐食試験後に取り出した試験溶液を図6に示す。試験前はいずれも無色透明であったが、クエン酸・酒石酸に関しては試験後それぞれ青色・茶色に変色した。これらの試験体はどちらも腐食試験後に重量減少が見られ、また内面観察より脱亜鉛発生が確認できたため、有機酸が黄銅中の成分に何らかの影響を与えたことが予想された。

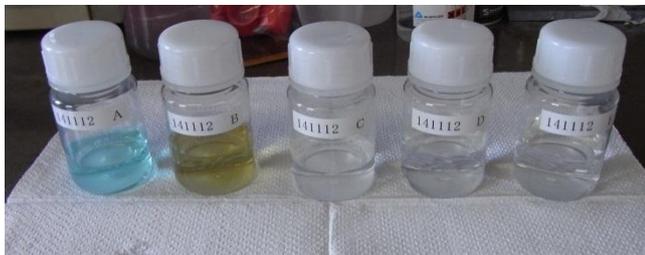


図6 腐食試験後の試験液  
左から、クエン酸、酒石酸、CaCl<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、蒸留水のみ

そこで、同じく脱亜鉛腐食が見られたCaCl<sub>2</sub>の試験液ともに、溶媒を蒸発乾固させ、得られた結晶を蛍光X線分析にて定性分析を行った結果を。図7に示す。クエン酸、酒石酸、CaCl<sub>2</sub>いずれの試験液から得られた結晶からも亜鉛が検出された。このことから、これらの水質条件においては脱亜鉛腐食を起こすということがこの分析からも確認できた。また、クエン酸、酒石酸試験液については銅も検出された。これは、それぞれの腐食発生要因物質と黄銅中の銅が反応したことにより銅化合物として脱落したものか、もしくは黄銅中の亜鉛が脱落したことにより銅が疎な状態となり、銅単独で脱落し試験液に混合したもののいずれかであると推測される。

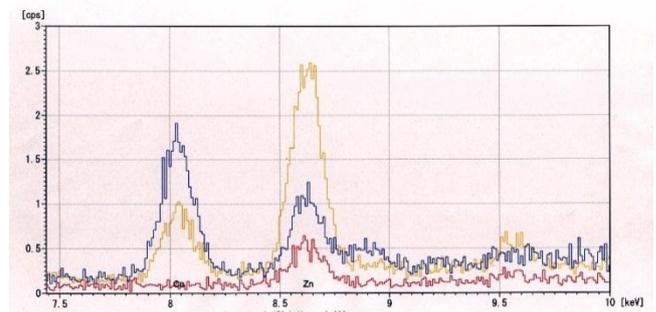


図7 各試験液より得られた結晶の蛍光X線分析結果  
青：クエン酸、橙：酒石酸、赤：CaCl<sub>2</sub>

### 4. まとめ

黄銅製品の脱亜鉛腐食試験を検討した結果、約一か月の腐食試験において有機酸および金属塩化物溶存下での脱亜鉛腐食が確認された。しかし、その腐食の多寡の評価手法については課題が残る結果となった。今後は、試験温度の上昇・試験期間の延長や評価手法のさらなる検討などを行う予定である。

#### 【参考文献】

- 1) 松島巖, 腐食防食の実務知識, オーム社
- 2) JIS H 3250, 銅及び銅合金の棒