

水質が脱亜鉛腐食に与える影響に関する研究（第2報）

足立 隆浩、水谷 予志生

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

Takahiro Adachi and Yoshiki Mizutani

本研究では、黄銅水栓部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。その結果、塩化物や銅イオンおよび鉄イオンなどの存在下において脱亜鉛腐食が進行することを確認した。また、その他水栓内部に析出する生成物や、濃度による脱亜鉛腐食への影響についても調査を行った。

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¹⁾、また腐食の起こる使用条件が多様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²⁾。本研究では、これを参考とし、実際の水栓使用環境においてどのような要素が腐食因子となりうるかについて調査を行った。

昨年度の検討により、腐食の評価法については実験後試験体の脱亜鉛層深さ測定を採用した。またこれらの試験体について、実験後の内部状態を観察した。

2. 黄銅水栓部品の脱亜鉛腐食促進試験

メッキ前の黄銅水栓部品を試験体として腐食促進試験を行った。

まず、試験体にホールピペットを用いて試験溶液を20ml 注入し、シリコーンゴムにて栓をした。これらを図1のように65°Cの乾燥機中で保持し、腐食促進試験を行った。3か月間65°C環境下に置いた後、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。次に、溶液を取り出し内部を蒸留水で洗浄し、十分に乾燥した後、ダイヤモンドソーを用いて試験体を分割し試験後の内部状態について観察を行った。そして、各試験体について3か所の断面材料を作製し、脱亜鉛腐食層の深さ測定を行った。

なお、試験前後の重量の増減については、昨年度の検討により腐食条件により実験後に内部に析出物が生成する可能性があることが確認されたため、今回は腐食評価法としては用いないこととした。

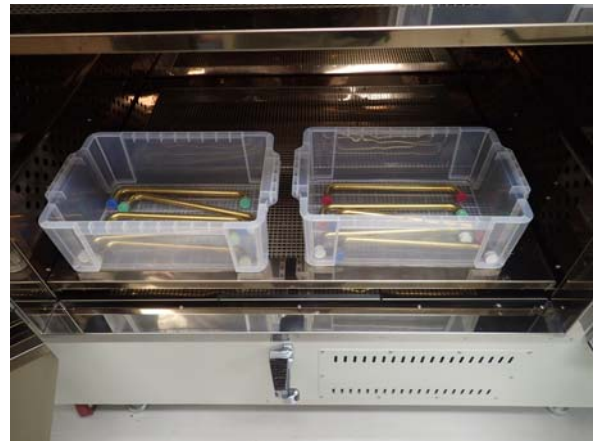


図1 実験風景

3. 水質の違いによる脱亜鉛腐食の評価（実験手順）

溶液に含まれる金属カチオン種や塩化物イオンなどのアニオン種により脱亜鉛腐食にどのような影響があるかについて調査を行った。試薬として、塩化カルシウム (CaCl_2)、塩化ナトリウム (食塩: NaCl)、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)、塩化鉄(II) (FeCl_2)、硫酸鉄(III) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、塩化銅 (CuCl_2)、硫酸銅 (CuSO_4) を用い、それぞれ蒸留水を用いて飽和溶液へと調製したものを試験溶液として用いた。また、これとは別に何も溶解させない蒸留水のみを対照として用いた実験を行った。実験は第2項で示した手順に従って行った。

4. 水質の違いによる脱亜鉛腐食の評価（結果）

実験後の試験体内部表面の拡大写真を図2に示す。

NaCl 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CuCl_2 、 CuSO_4 を用いた試験体については析出物が明らかに認められた。一方、 Na_2SO_4 、および蒸留水のみを用いた試験体では析出物は認められず、また内部表面は黒く変色し脱亜鉛腐食が発生した場合に見られる銅色部分は存在しなかった。

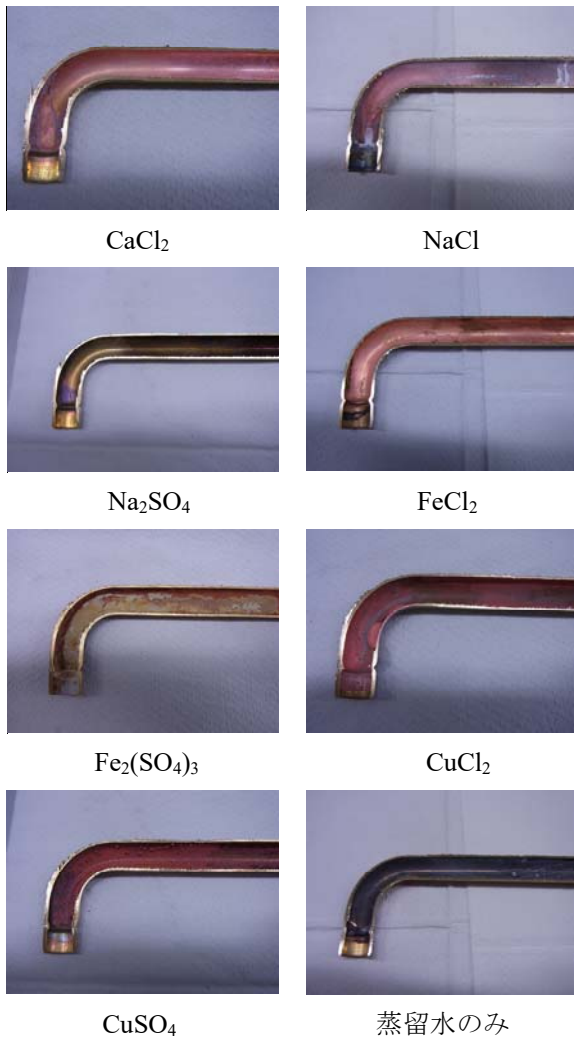


図2 試験後の内部表面写真

次に、各試験体の脱亜鉛層深さ測定の結果を表1に、実験後の各試験体の断面写真を図3に示す。

脱亜鉛層深さの違いを示した表について、最大脱亜鉛層深さは各試料の3カ所から作製した断面試料において最も脱亜鉛層が深い箇所の値を表す。また、平均脱亜鉛層深さはこれらの断面試料の脱亜鉛箇所の深さをそれぞれ複数箇所測定した平均値を表す。

表1を見ると、最大脱亜鉛層深さおよび平均脱亜鉛層深さが最も大きかったのは CuSO₄ を用いた場合で、同じく銅塩である CuCl₂ を用いた場合も大きな脱亜鉛腐食を示した。また NaCl 及び Fe₂(SO₄)₃ を用いた場合には銅塩を用いた場合には及ばないものの 50μm 以上の脱亜鉛腐食が見られた。一方で CaCl₂ 及び FeCl₂ を用いた場合の脱亜鉛腐食は比較的小さく、Na₂SO₄ を用いた場合には脱亜鉛腐食そのものが確認できなかった。

この結果より、金属塩化物が存在する場合は程度の違いはあるものの脱亜鉛腐食が進行し、金属硫酸塩が

存在する場合は金属カチオン種により脱亜鉛腐食が進行する場合と進行しない場合があることが確認できた。また、図2の表面観察より腐食析出物が明らかに認められるものに関して比較的腐食が大きくなった。

以上のことから、脱亜鉛腐食には水中に塩化物イオンが存在しているか、あるいは亜鉛よりイオン化傾向が低い金属カチオン種が存在していることが必要なのではないかと推測する。塩化物イオンは他の腐食の原因物質であると推測され、ステンレス鋼のすき間腐食などにより腐食を発生するとされている。またイオン化傾向の違いによる腐食については、各金属はそれぞれ標準電極電位と呼ばれる特性を持っており、この大小によりイオンになりやすさが決まる。この原理により発生する腐食の一例としてガルバニック腐食があり、例えばアルミニウムと鉄鋼ではアルミニウムの方がイオンになりやすいため、この2種の金属を接合するとアルミニウムがイオンとなり腐食が発生するという現象である。銅は亜鉛よりイオン化傾向が低く、また鉄も亜鉛よりイオン化傾向は低い。そのためこれらのイオンを持つ溶液が亜鉛を含有する黄銅と触れた場合に亜鉛がイオンとなって溶出してしまうのではないかと推測される。

また、Fe₂(SO₄)₃、CuCl₂ および CuSO₄ では平均脱亜鉛層深さに比べ最大脱亜鉛層深さが大きいという結果が得られた。図3を見ても、特に CuSO₄ を用いた場合にある特定の箇所が大きく腐食していることが確認できる。

このことから、脱亜鉛腐食には水質の他、析出物の生成も関与しているのではないかと考えた。この推測の元、析出物を定期的に除去しながら腐食試験を行った場合に脱亜鉛腐食の程度はどのように変化するかを調査した。

表1 水質による脱亜鉛層深さの違い

溶液	最大脱亜鉛層深さ	平均脱亜鉛層深さ
CaCl ₂	18.9	14.2
NaCl	92.3	76.5
Na ₂ SO ₄	0	0
FeCl ₂	28.9	13.2
Fe ₂ (SO ₄) ₃	62.1	38.0
CuCl ₂	222.3	154.2
CuSO ₄	280.3	161.4
蒸留水	0	0

(単位: μm)

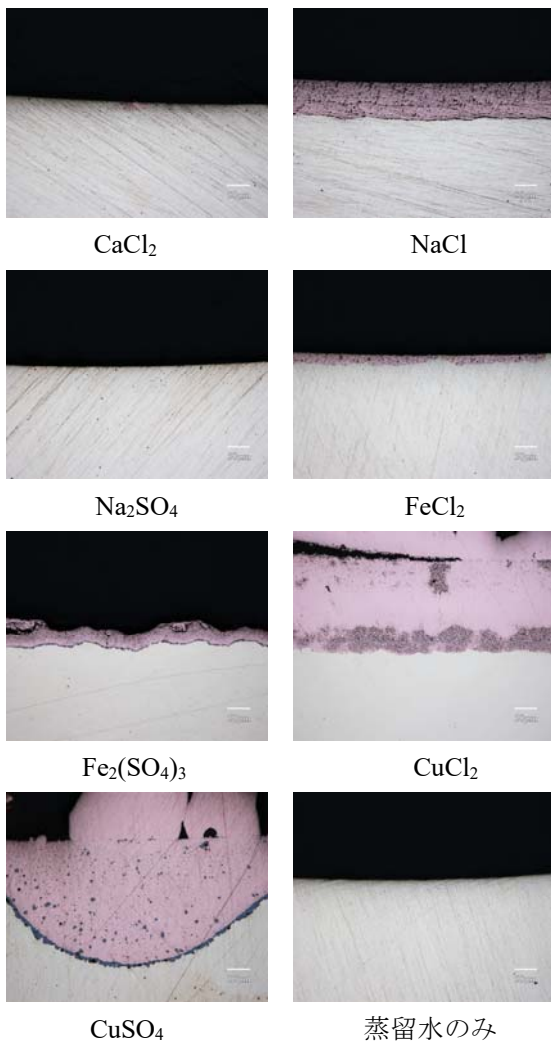


図3 試験後の断面写真

5. 実験中の内部環境の違いによる腐食評価 (実験手順)

実験中に試験体内部に析出する生成物が腐食にどのような影響を及ぼすかを調査することを目的に実験を行った。

試験溶液は 20%の NaCl 水溶液 (蒸留水を用いて調製したもの) を用いた。二個の試験体を用い、一方は試験開始後 3 ヶ月間経過するまで 65℃の環境下で放置した。実験は第2項で示した手順に従って行った。

もう一方は試験開始後 15 日~1 ヶ月ごとに試験体を取り出し、試験溶液を排出し蒸留水及び塩酸を用いて内部の洗浄を行い、乾燥の後再び新しい試験溶液を注入し、65℃環境下に置き試験を再開した。以上のことを4回繰り返し、合計 3 ヶ月間 65℃環境下に置いたのちに試験を完了した。試験完了後に第2項の手順に従い、内部観察及び断面観察を行った。

6. 実験中の内部環境の違いによる腐食評価 (結果)

実験後の試験体内部表面の拡大写真を図4に示す。ここで、試験溶液を定期的に交換したものを交換試験体、試験期間中同一の試験液を用いたものを非交換試験体と呼称する。

交換試験体の表面には明らかな析出物が肉眼で確認できないのに対して、非交換試験体の表面には第4項の NaCl の場合と同様に白色の析出物が確認できた。



交換試験体 非交換試験体
図4 試験後の内部表面写真

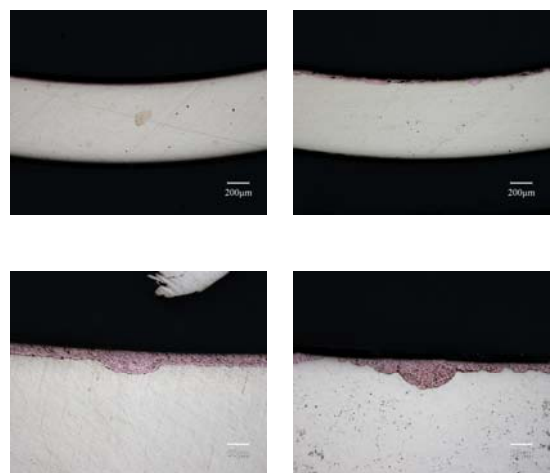
次に、各試験体の脱亜鉛層深さ測定の結果を表2に、実験後の各試験体の断面写真を図5に示す。

交換試験体および非交換試験体において、平均脱亜鉛層深さについては大きな差異が見られなかったものの、最大脱亜鉛層深さは非交換試験体の方が深くなった。また、非交換試験体は断面の位置により脱亜鉛層深さのばらつきが大きく、場所によって同心円状の脱亜鉛腐食が見られた。このような腐食の形態は実際の製品が水漏れなどを起こした場合によく見られるものである。このことから同一試験体でも析出物が生成した箇所と生成していない箇所において脱亜鉛腐食の進行に違いが出たのではないかと推測される。

表2 内部環境による脱亜鉛層深さの違い

条件	最大脱亜鉛層深さ	平均脱亜鉛層深さ
交換試験体	59.2	38.9
非交換試験体	79.0	41.7

(単位: μm)



交換試験体 非交換試験体
図5 試験後の断面写真

7. 試験溶液濃度の違いによる腐食評価（実験手順）

試験溶液の濃度の違いにより腐食に影響があるのかを調査した。なお、本実験は市販品のメッキ済製品を用いて行った。

試験溶液は NaCl を用い、蒸留水を用いて濃度の調整を行った。濃度は、重量で 1%、5%、10%、25%とした。実験は第2項で示した手順に従って行った。

8. 試験溶液濃度の違いによる腐食評価（結果）

実験後の試験体内部表面の拡大写真を図6に示す。いずれの濃度の場合も内部表面には白色析出物が確認された。

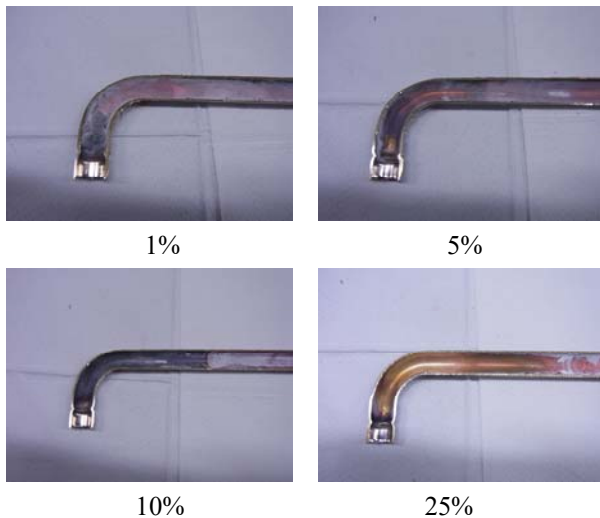


図6 試験後の内部表面写真

次に、各試験体の脱亜鉛層深さ測定の結果を表3に、実験後の各試験体の断面写真を図7に示す。

表3を見ると、NaCl 水溶液の濃度と脱亜鉛層深さに相関が無いことが分かる。この条件においても観察位置により脱亜鉛層深さにばらつきが大きく、析出物による影響が存在することが推測できる。

表3 内部環境による脱亜鉛層深さの違い

濃度	最大脱亜鉛層深さ	平均脱亜鉛層深さ
1%	206.7	75.9
5%	113.7	49.0
10%	142.1	79.4
25%	73.8	45.3

(単位：μm)

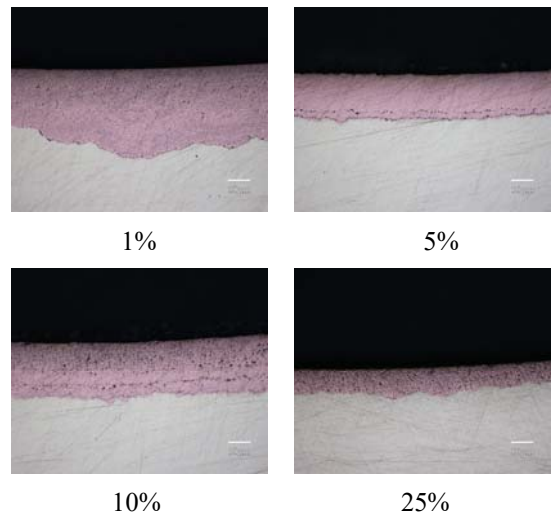


図7 試験後の断面写真

9. まとめ

黄銅製水栓部品の脱亜鉛腐食について、水質の影響に関し調査を行った。その結果、以下のような考察を行った。

- ・脱亜鉛腐食の条件は、塩化物イオンもしくは鉄イオンや銅イオンなど亜鉛よりイオン化傾向が低いイオンが溶液中に存在している。
- ・水栓内部壁面に析出物が生成した場合、脱亜鉛腐食が促進される。
- ・溶液の濃度は脱亜鉛腐食の程度には寄与しない。

【謝 辞】

今回の研究に当たり、試験体をご提供いただいた関連企業様に深く感謝いたします。

【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