

水栓部品における脱亜鉛腐食の発生しやすい使用環境の解明

三原 利之、大平 武俊

Study on dezincification-prone corrosion environment for faucet parts

Toshiyuki Mihara and Taketoshi Ohira

黄銅製の水栓部品に、1% 塩化銅（II）水溶液を24時間循環させて脱亜鉛腐食試験（流水条件）を行い、静止した腐食溶液（静水条件）中との脱亜鉛腐食試験の結果と比較した。水栓部品の脱亜鉛腐食深さは、電子顕微鏡を用いて流水条件と静水条件で断面を観察して測定したところ、最大でそれぞれ750 μ mと11 μ mであり、流水条件では、静水条件より最大でおよそ68倍の深さまで脱亜鉛腐食が進行した。このことから、脱亜鉛腐食試験は、流水条件で実施することで従来の静水条件より脱亜鉛腐食が進行しやすいことが分かった。また、流水条件での水栓製品の内面には析出物が見られ、より多く析出した部位ではより脱亜鉛腐食をしていたことから、この析出物は脱亜鉛腐食反応に大きく影響していると考えられる。

1. はじめに

銅と亜鉛の合金である黄銅は、水道水に対して高い耐食性を持ち、安価でもあるため、水栓部品の主要な材料の一つとなっている。また、黄銅は他の銅合金と異なり鉛を含まないために、近年、環境に配慮した材料としても注目が集められており、今後、より多くの黄銅材料が、水栓部品へ使用されることが期待されている¹⁾。

黄銅は、一般の水道水に対しては耐食性を持つ金属材料であるが、弱酸性の水溶液中ではゆっくりと腐食が進行し、銅よりもイオン化傾向の大きい亜鉛が水溶液中に溶出する脱亜鉛腐食が起きる。脱亜鉛腐食では、はじめに腐食溶液と接触した黄銅表面に亜鉛の腐食生成物が生成される。この腐食生成物が、腐食溶液中に溶解することで、黄銅表面が再び腐食性溶液にさらされるため、黄銅中の亜鉛が継続して溶液中に流出する。脱亜鉛腐食が進行した黄銅では、黄銅中の亜鉛が失われ、微小な空洞を持つ多孔質な銅のみが残される²⁾。このため、脱亜鉛腐食が進行した黄銅製の水栓部品は脆くなり、衝撃等により破損し易くなる。また、水栓部品の内部から進行した脱亜鉛腐食が、水栓部品の表面まで達した場合には漏水が起きる。このような水栓部品における脱亜鉛腐食は、日本の水道水に多い中性の水道水中では起こりにくい³⁾が、日本の水道水のうちのおよそ20%の水道水は弱酸性であり³⁾、こうした使用環境で長期間にわたり使用される水栓部品では、脱亜鉛腐食による漏水が起こる場合がある。

日本工業規格では、水栓部品に使用される黄銅材料の脱亜鉛腐食を評価するため、脱亜鉛腐食試験法（JIS H 5120）を規定している⁴⁾。この試験は、材料としての黄銅の脱亜鉛腐食性を評価することを目的としており、試験には黄銅を材料から切り出し加工したものを試料として評価に用いる。しかし、一般家庭等で実際に使用される製品における脱亜鉛腐食の状態は、製品の部位、形

状、水流の流速等によっても異なり、金属材料そのものの要因だけではなく、より多くの要因が複雑に絡んでいるため、材料自体の脱亜鉛腐食性を評価する既存の試験方法で、実際の製品の脱亜鉛腐食性の評価をすることは難しい。

これまでに当研究所では、黄銅製の水栓製品に腐食性の飽和溶液を密封して脱亜鉛腐食試験を実施し、黄銅製の水栓部品において脱亜鉛腐食の再現と評価について報告している⁵⁾。この報告で用いた腐食性の飽和溶液は、水栓部品が一般家庭等において使用される際、より腐食しやすい温水で使用される状況を想定して、腐食性の飽和溶液を恒温槽を用いて65℃で3ヶ月保温し、脱亜鉛腐食試験を行った。その後、断面の観察から脱亜鉛腐食の深さを測定し、脱亜鉛腐食の状況を把握することができた。その一方で、この報告の脱亜鉛腐食試験から提起された課題としては、この試験条件は実際には水流のある状態で使用される水栓部品の使用状況とは違い、水栓部品に腐食溶液を密封した水流のない状態（静水）で試験しており、一般家庭等で使用された水栓部品での脱亜鉛腐食を十分に反映できていない懸念があった。また、この脱亜鉛腐食試験に用いた腐食性の飽和溶液は、実際の水道水よりも非常に高濃度だったため、実際の使用条件により近い濃度での試験が必要とされた。加えて、一般家庭等で使用された水栓製品で起きた脱亜鉛腐食による漏水は、通常、数年使用した後に起こるため、この3ヶ月間という試験期間は十分に短い。けれども、水栓部品の脱亜鉛腐食の評価を品質管理等に応用することを想定した場合には、より短期間で評価できる試験方法が必要とされる。

そこで、今回の研究では、実際に使用される水栓部品で発生する脱亜鉛腐食により近い条件で、より短期間で脱亜鉛腐食試験を行うことを目的としている。その最初のステップとして、水栓部品に低濃度の腐食溶液を循環

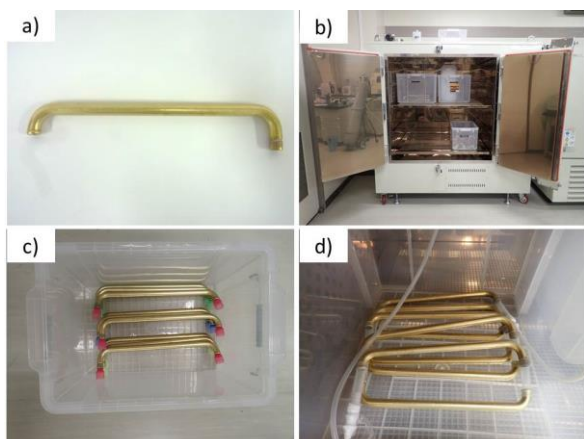


図1 a)黄銅製の水栓部品, b)脱亜鉛腐食試験(流水条件), c)脱亜鉛試験(静水条件)水栓部品の試験外観, d)脱亜鉛試験(流水条件)

させながら脱亜鉛腐食試験を行い、腐食溶液を密封した静水での試験結果と比較した。

2. 実験

2.1 供試材

本研究に用いた黄銅製の水栓部品を図1aに示す。この水栓部品は、水栓の吐水部分に用いられている。給水口から吐水口の長さ、管の外径および内径は、それぞれ300 mm、16 mm、13 mmで、家庭等で使用される一般的な仕様の水栓部品を試験に用いた。通常、黄銅の水栓部品は、外側の表面にメッキがされているが、本試験にはメッキ前の黄銅製の水栓部品を用いて試験を行った。水栓部品の化学組成は、銅と亜鉛の質量割合が、それぞれ65 %、35 %であり、これは、水道部品に用いられる黄銅の一般的な組成である。

2.2 流水および静水条件下での脱亜鉛腐食試験

流水条件の試験および水栓部品の試験外観を図1bと図1dに示す。試験条件は、腐食溶液に75℃に保温された1 % 塩化銅(Ⅱ)水溶液を試験液に用い、水流ポンプを用いて流量0.15 L/minで24時間、腐食溶液を循環させた。腐食試験の温度および腐食溶液は、JIS H 5120「銅及び銅合金铸件」付属書A「脱亜鉛腐食試験方法」に準じて決定した⁴⁾。1 % 塩化銅(Ⅱ)水溶液は、塩素イオン濃度に換算した場合2 %の腐食溶液となり、これは海水(3 %程度)よりも低い濃度である。また、前回の研究で用いられた56 %の塩化銅(Ⅱ)の飽和溶液と比較しても大幅に低く、より実際の使用環境に近い塩素イオン濃度であると考えられる。また、今回の脱亜鉛腐食試験の流水条件は、乱流により黄銅表面に生成した腐食皮膜が物理的に剥離し、層流の場合より大幅に腐食が進行する現象(エロージョン・コロージョン⁶⁾)が起こらないように、流速(0.15 L/min)とした。この流速で水を流した場合のレイノルズ数は980となり、これは層流の限界値であるレイノルズ数3000よりも十分に低

いため、水流は乱流とはならず層流となる。実際に、流水条件下での腐食試験を行った水栓製品の内面を確認したところ、非常に脆い腐食生成物が水栓部品の内面を覆っている様子が見られ、これらが水流により剥離した様子は見られなかった。水流ポンプは、10 Lの腐食溶液を入れた溶液タンク(容量20 L)からシリコンチューブを通して吸入し、水栓部品に導入した。水栓部品から流れ出た腐食溶液は、再び腐食溶液の溶液タンクに戻された。ここで、溶液タンクは恒温槽内で、大気開放していたため、静水条件での溶液が密封された状態とは異なり、腐食溶液には大気圧により酸素が供給されていたと考えられる。試験の期間中、水流ポンプを除く水栓部品、溶液タンクは、75℃に保持された恒温槽内に静置し、腐食溶液の溶液温度は75℃に保持した。腐食溶液は、塩化銅(Ⅱ)を蒸留水に溶解させて調製し、流水条件と静水条件の試験には同時に調製した腐食溶液を用いた。静水条件での試験の外観を図1cに示す。試験条件は、腐食性溶液として流水条件と同様に1 % 塩化銅(Ⅱ)水溶液を用い、水栓部品に腐食溶液を満たしたのちに、シリコンゴム栓で密封し、75℃の恒温槽内に静置した。水栓部品は、試験後、内部を蒸留水で洗浄し、十分に乾燥させた後、ダイヤモンドソーを用いて半円状の試料に切断したのち、導電性の樹脂に埋め込み、その後研磨し、電子顕微鏡を用いた断面の観察および元素分析を行うための試料とした。

2.3 脱亜鉛腐食深さの測定と観察

腐食試験を行った水栓部品の断面の観察は、高分解能走査電子顕微鏡複合装置(日本電子(株)製JIB-4600F)を用い、水栓部品の断面の二次電子(SEM)像の観察と元素分析を行った。SEM像での観察結果と、元素分析による結果から、脱亜鉛深さを測定した。

3. 結果及び考察

流水条件および静水条件での水栓部品の内面の写真を図2aに、流水条件での断面のSEM像をそれぞれ図2c、図2dに示す。流水条件で試験した水栓部品の内面の観察から、水栓部品の内面には、その表面全面に緑色の析出物が均一に析出している部分と特に厚く析出している部分があり、均一に析出している部分では、その内側の黄銅は均一に脱亜鉛腐食(均一腐食部)していた。また、厚く析出している部分では脱亜鉛腐食は水栓部品の内面から表面にまで達しており、局所的により深く脱亜鉛腐食(局部腐食部)していた。流水条件での均一腐食部、局部腐食部、および静水条件での断面の元素分析結果を、それぞれ図3、図4、および図5に示す。流水条件での均一腐食部、局部腐食部、および静水条件での脱亜鉛腐食深さは、それぞれ11 μm、68 μmと750 μmだった。断面についての元素分析の結果から、最表面に見られた緑色析出物は、主に銅と塩素で構成されており、腐食試験の間に、腐食溶液中の塩化銅が析出したもので

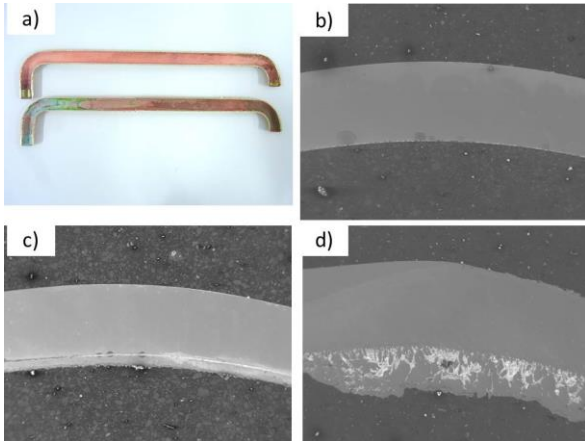


図2 a) 試験後の水栓部品の内面、静水条件（上）、流水条件（下）、b) 水栓部品断面のSEM像（静水条件）、c)（流水条件、均一腐食部）、d)（局部腐食部）（倍率50倍）

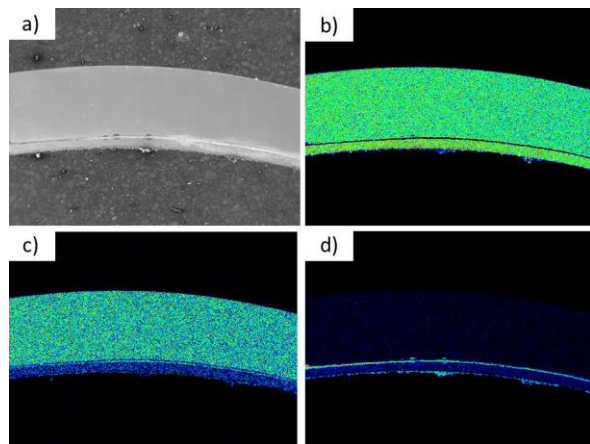


図3 水栓部品の断面（流水条件、均一腐食部）の a) SEM 像と組成 b) 銅, c) 亜鉛, d) 塩素（倍率50倍）

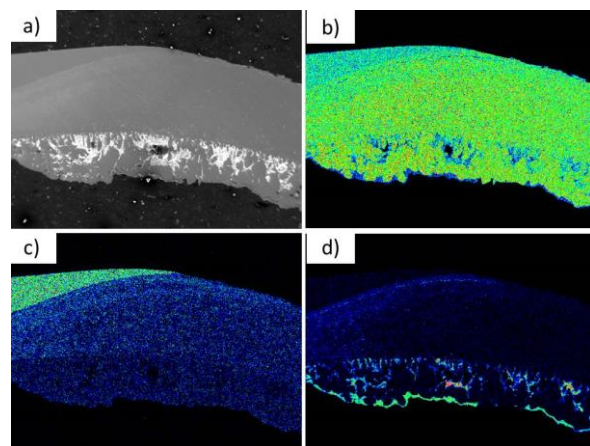


図4 水栓部品の断面（流水条件、局部腐食部）の a) SEM 像と組成 b) 銅, c) 亜鉛, d) 塩素（倍率50倍）

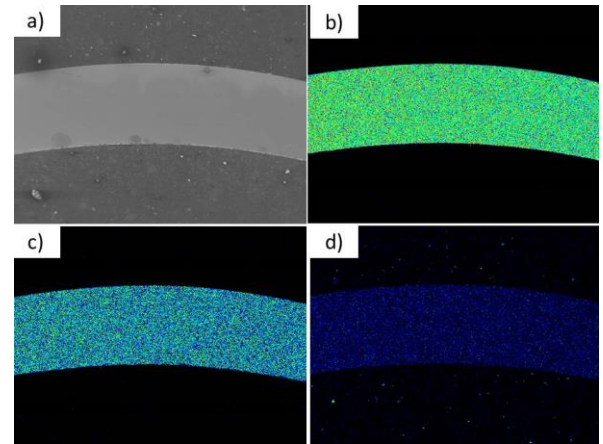


図5 水栓部品の断面（静水条件）の a) SEM 像と組成 b) 銅, c) 亜鉛, d) 塩素（倍率50倍）

あると考えられる。また、緑色析出物の内側には、どちらの試料も銅が析出しており、これは脱亜鉛腐食の過程で、溶液中の銅成分が水栓部品の内面に析出したものであると考えられる。脱亜鉛腐食は亜鉛が電子を放出し、イオン化することで水溶液中に溶出し腐食が進行する。腐食溶液中の銅は腐食反応に必要な電子を受容する役割を果たしているため、腐食反応が進行するにつれ溶液中の銅イオンが還元されて、より多くの銅が析出したと考えられる。そのため、このより銅の析出量が多かった部分では、より活発に脱亜鉛腐食反応が進行したと考えられる。流水条件での水栓部品の局部腐食部について、脱亜鉛腐食が進行した黄銅部分を拡大したSEM像と元素分析の結果を、それぞれ図6と図7に示す。観察の結果から、脱亜鉛腐食した部分には、5 μm 程度の多数の空洞が見られた。その空洞の内部には、析出物が見られ、この析出物は元素分析の結果から亜鉛と酸素、および塩素が主な成分であることが分かった。ここで検出された塩素は、腐食溶液中の塩素イオンが、脱亜鉛腐食により生じた黄銅中の空洞を伝って内部に侵入したものであると考えられる。

流水条件での全面腐食部および局部腐食部においては、その内面に析出物と脱亜鉛腐食が見られたが、その一方で、静水条件で試験した水栓部品では、流水条件での試験で見られた緑色の析出物は見られず、銅のみが析出していた。析出した銅の内側の領域では、水栓部品が均一に脱亜鉛腐食した領域が見られ、その深さは流水条件での脱亜鉛深さと比較して大幅に少なかった。これは、流水条件とは異なり静水条件では水栓部品内の腐食溶液が密封されており溶液が交換されず、黄銅表面に脱亜鉛腐食に必要な酸素または銅が新たに供給されないため、脱亜鉛腐食の進行は、流水条件よりも遅かったと考えられる。

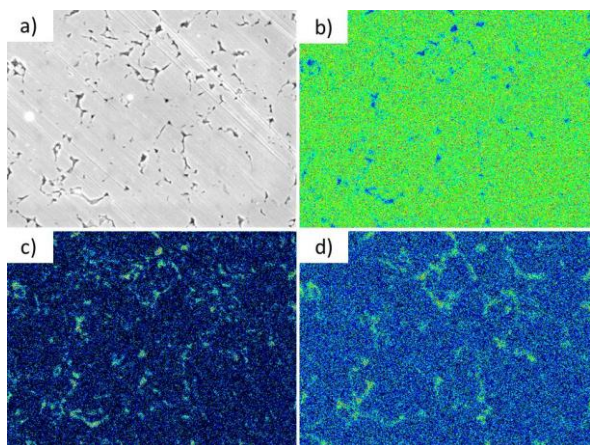


図6 水栓部品の断面（流水条件、局部腐食部）の a) SEM 像と元素分析結果 b) 銅, c) 亜鉛, d) 塩素、(倍率 3,000 倍)

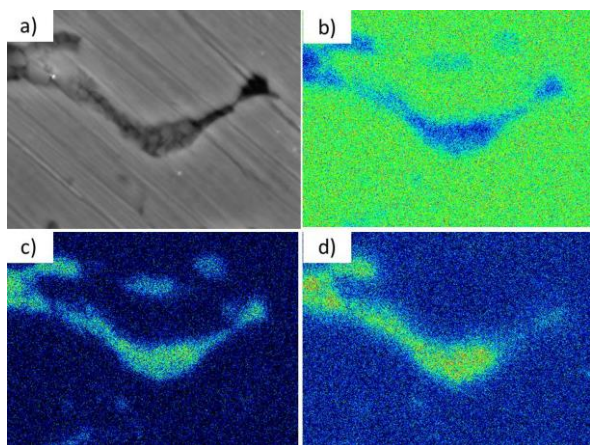


図7 水栓部品の断面（流水条件、局部腐食部）の a) SEM 像と元素分析結果 b) 銅, c) 亜鉛, d) 塩素、(倍率 20,000 倍)

4. まとめ

今回の研究では、実際に使用される水栓部品で発生する脱亜鉛腐食により近い条件で脱亜鉛腐食試験を行うための最初のステップとして、水栓部品に低濃度の1%塩化銅(Ⅱ)水溶液を腐食溶液として循環させ脱亜鉛腐食試験を行い、静水条件での試験結果と比較した。

24時間後、電子顕微鏡により断面を観察し、脱亜鉛腐食深さを比較したところ、流水条件では、静水条件より、6~68倍の脱亜鉛腐食が見られた。流水条件で大幅に脱亜鉛腐食が進行した原因としては、腐食溶液が常時入れ替わり、黄銅表面に銅または酸素を含む腐食溶液が供給されたためと考えられる。また、流水条件下では、

水栓製品の内面の表面に塩素および銅が析出しており、この腐食生成物が多いほど、脱亜鉛腐食がより深く進行していたため、この析出物は、脱亜鉛腐食反応の速さに影響していると考えられる。

今回の研究では、これまでに当研究所で行った腐食試験の試験期間⁵⁾(3ヶ月間)より、大幅に試験時間を短縮(24時間)することができたため、より実用的な水栓製品の脱亜鉛腐食性の評価に活用できる可能性を見つけ出すことができた。その一方で、今回の流水条件での試験では、試験した水栓部品内に全面腐食および局部腐食した部分が混在するなど、析出物の析出状況によって脱亜鉛腐食量に大きな違いが確認されている。そのため、今後より詳細に試験方法を検討し、より安定した腐食試験が実施できるようになることが期待される。また、今回の試験期間は、24時間と短期間のため、今後より長い期間での評価により、この脱亜鉛腐食試験を実施した場合の課題を評価していく必要がある。

水栓部品の脱亜鉛腐食は、製品の部位、形状、水流の流速等によっても異なり、金属材料そのもの要因だけではなく、使用の状況、使用される水質等にも大きく影響されると考えられる。通常、水栓部品は10年以上の長期間において使用されるため、その期間の間にゆっくりと進行する脱亜鉛腐食による水栓部品の漏水等を低減させていくためには、今後水栓部品やその材料についてより適切な脱亜鉛腐食性の評価が必要となる。さらに、発生頻度の高い地域の把握やその地域の水質等を分析・解析し、脱亜鉛腐食の発生する特定の環境を把握していく必要があると考えられる。

【謝 辞】

今回の研究にあたり、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) 山田ら, 鑄造工学, No.87, pp830-835, 2015
- 2) 板垣ら, 材料と環境, No.59, pp43-49, 2006
- 3) 水道水質データベース, <http://www.jwwa.or.jp/mizu/>, 日本水道協会
- 4) 日本興業規格 JIS H 3250: 銅及び銅合金の棒
- 5) 足立ら, 岐阜県工業技術研究所研究報告, No.3, pp27-30, 2015
- 6) Yabuki, Materials and Corrosion, 60, No.7, 2009
- 7) 長野博夫ら, よくわかる最新さびの基本としくみ, 秀和システム