

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（第2報）

三原 利之、関 範雄

Study on dezincification-prone corrosion environment for faucet parts (II)

Toshiyuki Mihara and Norio Seki

黄銅製の水栓部品に、1%塩化銅(II)水溶液を1500時間まで循環させて脱亜鉛腐食試験を行った。水栓部品の脱亜鉛腐食深さは、電子顕微鏡により断面を観察して測定したところ33-445 μm の範囲だった。脱亜鉛腐食深さは、504時間まで試験時間が経過するにつれて比例して増加しており、1時間あたりの脱亜鉛腐食速度は0.61 μm だった。試験時間と脱亜鉛腐食深さの間には高い相関($r: 0.98$)が得られたことから、脱亜鉛腐食は一定の速度で安定して進行したと考えられる。また、実際に市場で使用され短期間に脱亜鉛腐食が進行した水栓部品での脱亜鉛腐食速度(0.068 μm)との比較から、今回の脱亜鉛腐食試験は、実際の環境で使用される水栓部品の脱亜鉛腐食の少なくともおよそ9倍の加速試験を行うことができたと考えられる。

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、酸性の水溶液中では腐食が進行し、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、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。実際に、当研究所に県内の水栓部品メーカーからの黄銅製の水栓部品の脱亜鉛腐食についての技術相談等では、使用期間が2~3年程度で水栓の内部から外部まで脱亜鉛腐食が進行したのものがある。

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)を規定しており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いるため、

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⁾。さらに、実際の水栓部品の使用状況により近い水流のある条件で24時間水栓部品の脱亜鉛腐食試験を行い、静止した腐食溶液中との脱亜鉛腐食試験の結果と比較した。その結果、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大幅に脱亜鉛腐食が進行しやすいことが分かった⁶⁾。

今回の研究では、これまでに行った脱亜鉛腐食試験をより長時間行うことで、この脱亜鉛腐食試験の腐食速度を求め、実際に一般家庭等で発生した脱亜鉛腐食と比較することで、製品寿命を推定するための参考とすることを目的として、脱亜鉛腐食試験を行った。

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に示した。この水栓部品は、水栓の吐水部分に用いられる。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300mm、16mm、13mm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

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 脱亜鉛腐食試験

流水条件の試験の様子を、図 1b に示す。試験条件は、腐食溶液に 75 °C 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、水栓部品に腐食溶液を循環させ、24 時間、48 時間、120 時間、156 時間、336 時間、504 時間、1004 時間、1500 時間ごとに取り出した。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、これまで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

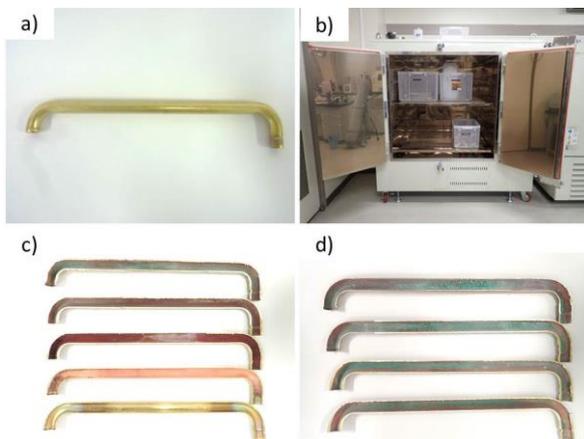


図 1 a) 黄銅製の水栓部品, b) 脱亜鉛腐食試験の様子, c) 脱亜鉛試験後の水栓部品の断面 (下から 0 h, 24 h, 48 h, 120 h, 156 h), d) 脱亜鉛試験後の水栓部品の断面 (下から 336 h, 504 h, 1004 h, 1500 h)

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⁷⁾) 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、脱亜鉛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した腐食溶液は、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、

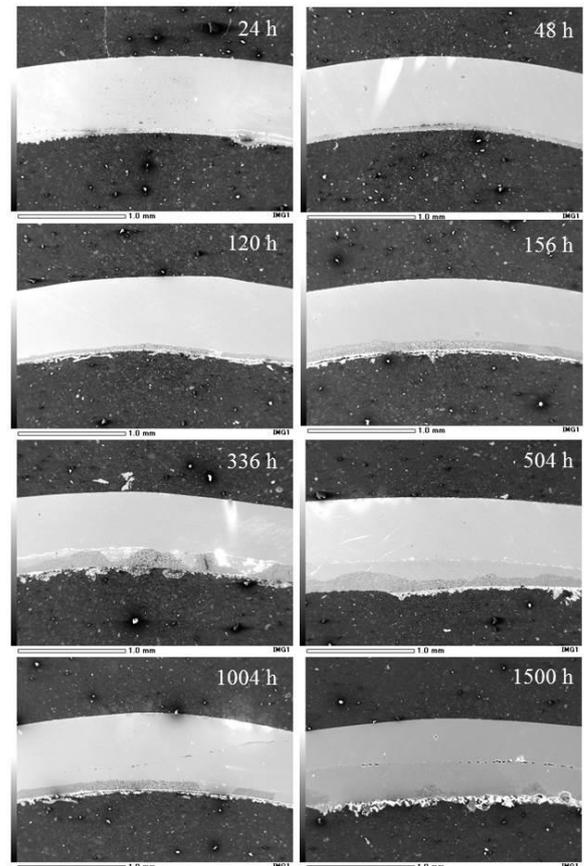


図 2 水栓部品の断面の SEM 像 (倍率 50 倍)

大気開放していたため、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 °C 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 °C 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水栓部品の中央部を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

脱亜鉛腐食試験後の水栓部品の内面の写真を図 1c、図 1d に、断面の SEM 像を、それぞれ図 2 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、試験時間が長くなるほど、その表面全面に

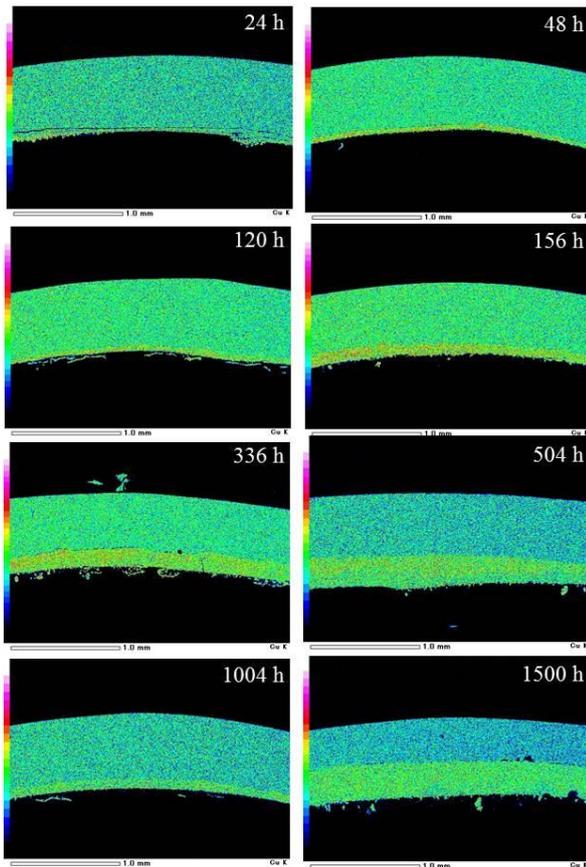


図3 水栓部品の断面の元素分析結果（銅）
（倍率50倍）

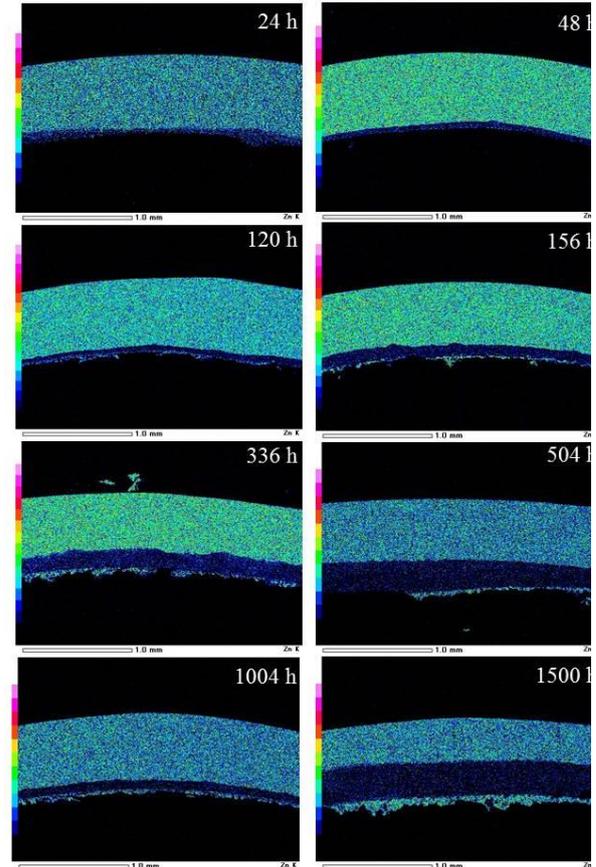


図4 水栓部品の断面の元素分析結果（亜鉛）
（倍率50倍）

緑色の析出物が析出しており、特に 1004 時間以上では、その量が多かった。断面の SEM 画像、銅および亜鉛の元素分析結果を、それぞれ図 3、図 4、および図 5 に示す。脱亜鉛腐食深さは、それぞれ 24 時間、48 時間、120 時間、156 時間、336 時間、504 時間、1004 時間、1500 時間では、33 μm 、52 μm 、69 μm 、121 μm 、219 μm 、287 μm 、111 μm 、と 445 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あると考えられる。また、緑色析出物の内側には、ど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⁸⁾、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。特に、1004 時間、1500 時間のものは析出物が多く、504 時間以下のものとは腐食の機構が異なると考えられたため、これらは腐食速度の計算からは除外した。

図 5 に、試験時間と脱亜鉛腐食深さの関係を示す。今回の脱亜鉛腐食試験では、試験時間が経過するにつれて

脱亜鉛腐食深さは比例して増加しており、1 時間あたりの脱亜鉛腐食速度は、0.61 μm だった ($r: 0.98$)。このことから、今回の脱亜鉛腐食試験の条件では、脱亜鉛腐食は安定して一定の速度で進行したと考えられる。

脱亜鉛腐食による一般家庭からの回収品では、水栓部品（厚さ 1.2 mm）が 2 年間の使用で内面から表面まで脱亜鉛腐食が達した例があった。通常、水栓部品は 10 年以上の長期間にわたり使用されるが、この一般家庭で使用された水栓部品の使用環境は、2 年間という比較的短期間で脱亜鉛腐食が進行している。そのため、この水栓部品の使用環境は通常よりも厳しい条件であったと思われるが、この場合の脱亜鉛腐食速度は 1 時間あたり 0.068 μm となり、この腐食速度は今回の脱亜鉛腐食試験のおよそ 9 倍だった。このことから、今回の脱亜鉛腐食試験は、実際の環境で使用される水栓部品の脱亜鉛腐食に対しておよそ 1/9 の短期間で、水栓部品の脱亜鉛腐食についての評価を行うことができたと考えられる。

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 %

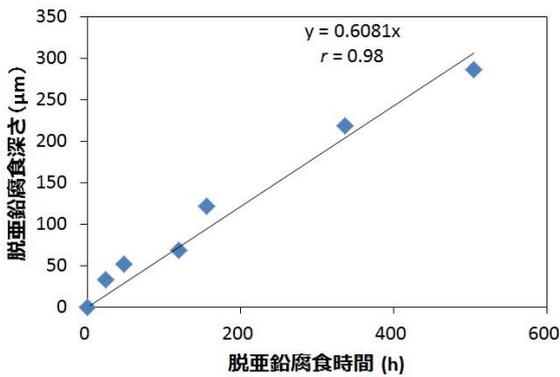


図5 脱亜鉛腐食深さと試験時間の関係

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1500時間まで行い、試験期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。今回の脱亜鉛腐食試験の条件では、1時間あたりの脱亜鉛腐食速度は、0.61 μm であり、脱亜鉛腐食試験時間と脱亜鉛腐食深さは比例して増加した。脱亜鉛腐食試験時間と脱亜鉛腐食深さの間には高い相関 ($r: 0.98$) が得られており、今回の脱亜鉛腐食試験方法をさらに改良していくことで、今後、より実用的な水栓製品の脱亜鉛腐食性の促進評価方法の開発に活用できる可能性を見出すことができた。

その一方で、今回の脱亜鉛腐食試験では、その内面に一般家庭で使用され脱亜鉛腐食した水栓部品には見られなかった析出物の析出が見られており、今回の脱亜鉛腐食試験は、市場で使用される環境よりもより厳しい条件であると考えられる。今後、より実際に使用される水栓部品の腐食環境に近い、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。

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を行うことに加え、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】

本研究の一部は、一般財団法人越山科学技術振興財団の研究補助金により実施しました。ここに深く感謝いたします。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, 2016
- 6) 三原ら, 岐阜県工業技術研究所研究報告, No.4, pp29-32, 2017
- 7) Yabuki, Materials and Corrosion, 60, No.7, 2009
- 8) 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