

鋳物の高品質化、品質管理技術に関する研究

— 水栓部品の脱亜鉛腐食の解析 —

三原 利之、小寺将也、関 範雄

Study on casting for quality improvement and quality control technique -Analysis for dezincification-prone corrosion of faucet parts -

Toshiyuki Mihara, Masaya Kodera and Norio Seki

黄銅鋳物と黄銅管の水栓部品に 1 % 塩化銅 (Ⅱ) 水溶液を腐食溶液として 24 時間循環させて脱亜鉛腐食試験を行い、黄銅鋳物と黄銅管の脱亜鉛腐食性の違いについて評価した。黄銅管と鋳物の水栓部品の脱亜鉛腐食深さを電子顕微鏡により断面を観察して測定したところ、それぞれ 24 μm と 163 μm であり、黄銅鋳物の脱亜鉛腐食深さは黄銅管のおよそ 6.9 倍だった。黄銅鋳物と黄銅管の断面の組織観察と銅比率の頻度分布から黄銅中の β 相の割合を推定する方法を新たに開発し解析したところ、黄銅鋳物と黄銅管の β 相の割合はそれぞれ 0.37 と 0.63 と推計された。黄銅鋳物では銅比率が低く脱亜鉛腐食しやすい β 相が黄銅管より多いために、黄銅鋳物で脱亜鉛腐食が黄銅管より大幅に進行したと考えられる。

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。

水栓部品に使用される黄銅には、金属材料を圧延して製造される黄銅管と溶かした金属を鋳型に流し込み成型する黄銅鋳物があり、水栓製品はこれらの製造方法、組成の異なる水栓部品を組み合わせで製造される。黄銅鋳物では、溶融した金属を鋳型に流し込み、鋳型の中で金属を冷却し固めて製造されるため、黄銅管と比較して銅

の含有量が少なく、亜鉛の含有量が多い材料が使われている。この金属組成の領域では、黄銅は銅の含有量が多く脱亜鉛腐食しにくい α 相より、亜鉛の含有量が多く脱亜鉛腐食しやすい β 相の割合が多くなるため、黄銅鋳物を使用した水栓部品では、黄銅管より脱亜鉛腐食が発生しやすいことが懸念されている。また、黄銅鋳物の際に使用される鋳型は砂と樹脂から作られており、溶融した黄銅を鋳型に流し込む際に鋳型から発生したガスによる意図しない内部欠陥 (鋳巣) や鋳物表面の凹凸が、腐食の進行を促進することが懸念されている⁴⁾。

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⁵⁾、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、一般家庭等で使用される水栓部品では実際には水流のある状態で使用されることを想定して、水栓部品に使用される黄銅管に腐食性水溶液 (1 % 塩化銅 (Ⅱ)) を循環させて脱亜鉛腐食試験を行い、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との比較から、実際の環境で使用される水栓部品より 9 倍の加速試験ができることを示した^{5,6)}。また、実際の水栓製品には黄銅管だけでなく黄銅鋳物も使用されているため、水栓部品全体の脱亜鉛腐食につい

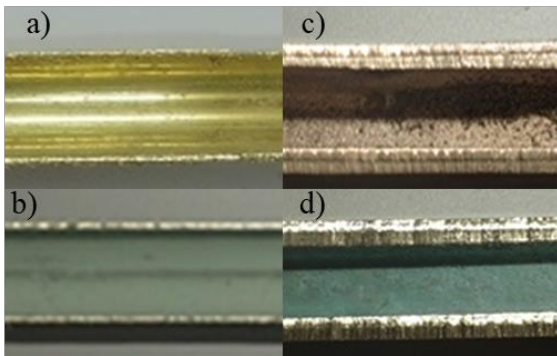


図1 脱亜鉛腐食試験に使用した水栓部品の内面 (a) 黄銅管、c)黄銅鋳物) と脱亜鉛腐食試験後の水栓部品の内面 b) 黄銅管、d)黄銅鋳物)

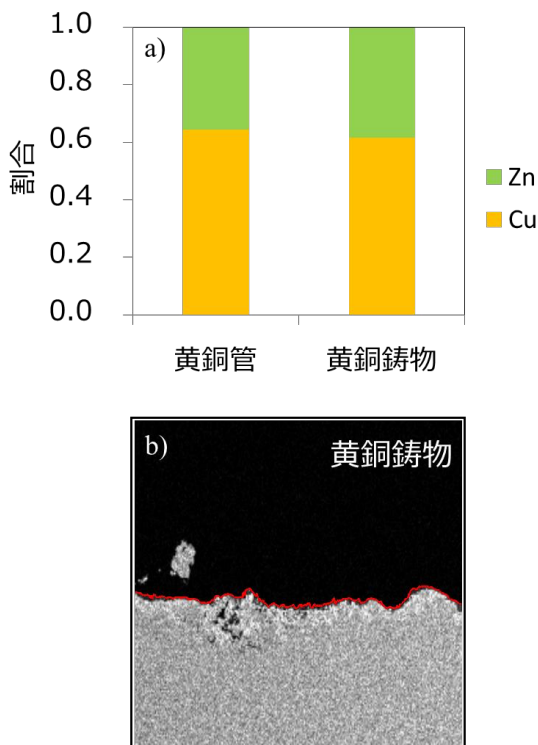


図2 脱亜鉛腐食試験に使用した a) 水栓部品 (黄銅管、黄銅鋳物) の組成と b) 黄銅鋳物の断面 (内面) の SEM 像 (倍率 140 倍)

てより正確に製品寿命を推計するには、製造方法の異なる黄銅鋳物の脱亜鉛腐食試験が必要であることが示唆された。

そこで、今回の研究では、黄銅鋳物を使用した水栓製品の製品寿命を推定するための最初のステップとして、黄銅鋳物の水栓部品について脱亜鉛腐食試験を行い、その結果を黄銅管について同時に行った脱亜鉛腐食試験の結果と比較した。

2. 実験

2.1 供試材

本研究に用いた黄銅鋳物と黄銅管の水栓部品の断面を図 1a, c に示した。この水栓部品は、どちらも水栓の吐水部分に用いられる。黄銅管の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、黄銅管の厚みは 0.7 mm だった。黄銅鋳物の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 140 mm、16 mm、10 mm、黄銅の厚みは 3.0 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を図 2a に示した。黄銅管の銅と亜鉛の質量割合は、それぞれ 0.64、0.36、黄銅鋳物がそれぞれ 0.62、0.38 であり、ほぼ同等の組成だった。これは、水栓部品に用いられる黄銅の一般的な組成である。黄銅鋳物の内面の断面の SEM 像を図 2b に示した。黄銅管の内面は、平滑であり光沢が見られたが、黄銅鋳物の内面は、鋳型に由来する凹凸が見られ、その断面の距離は平滑な面であった場合の 1.55 倍だった。黄銅鋳物の表面積を断面の距離を二乗することで推計すると、その表面積は平滑な面であった場合の 2.4 倍だった。黄銅管と黄銅鋳物の組織観察像を図 3 に示した。黄銅鋳物では、長さ 50 μm 程度の α 相の結晶の周りを β 相が取り囲む様子が見られた。黄銅鋳物の α 相と β 相中の銅と亜鉛の割合は、それぞれ 0.64、0.36、と 0.57、0.43 であり、 β 相の銅の割合は α 相より少なかった。また、黄銅管では黄銅鋳物より小さい 1 μm 程度の結晶が見られた。結晶の大きさの違いは、それぞれの製造方法の違いに由来するものであると考えられる。

2.2 脱亜鉛腐食試験

脱亜鉛腐食試験は、黄銅管、黄銅鋳物を直列にシリコンチューブでつなぎ、腐食溶液に 75 $^{\circ}\text{C}$ 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 24 時間循環させて行った。腐食試験の温度および腐食溶液は、JIS H 5120「銅及び銅合金鋳物」付属書 A「脱亜鉛腐食試験方法」に準じて決定した⁵⁾。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（図 1b、d）。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、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）および電子線マイクロアナライザ（日本電子（株）製 JXA-8530F、EPMA）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。水栓部品の断面の SEM 像および元素分析による結果から、脱亜鉛深さを測定した。断面の組織観察は、エッチング後実体顕微鏡を用いて観察した。

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、1d に、断面の SEM 像と断面の SEM 画像、銅および亜鉛の元素分析結果を図 4 に示す。また、図 6 に、EPMA による元素分析の結果を示す。脱亜鉛腐食試験を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析出していた。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、酸素と同様に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。

黄銅管と鋳物の脱亜鉛腐食深さは、それぞれ 24 μm と 163 μm であり（図 5）、黄銅鋳物の脱亜鉛腐食深さは、黄銅管のおよそ 6.9 倍だった。黄銅管では均一に腐食が

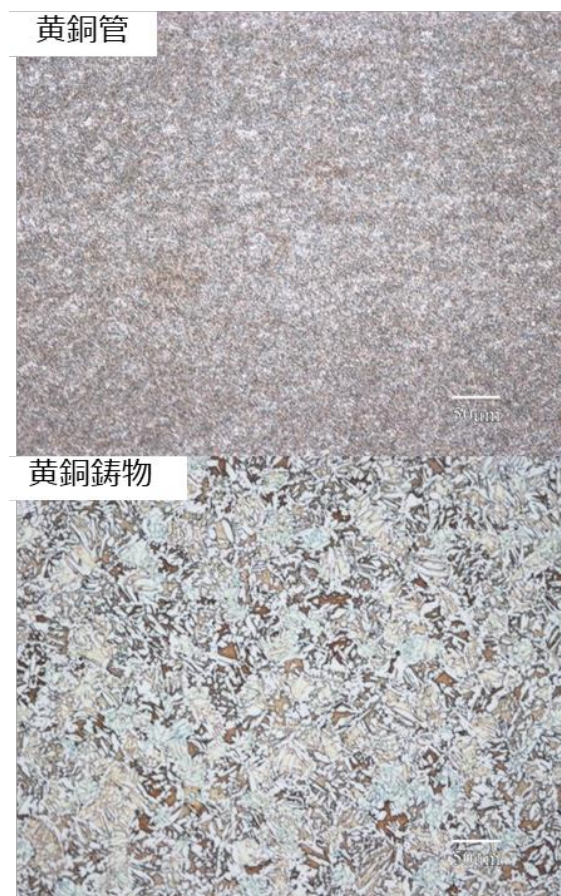


図3 水栓部品（黄銅管、黄銅鋳物）の断面組織観察像（200倍）

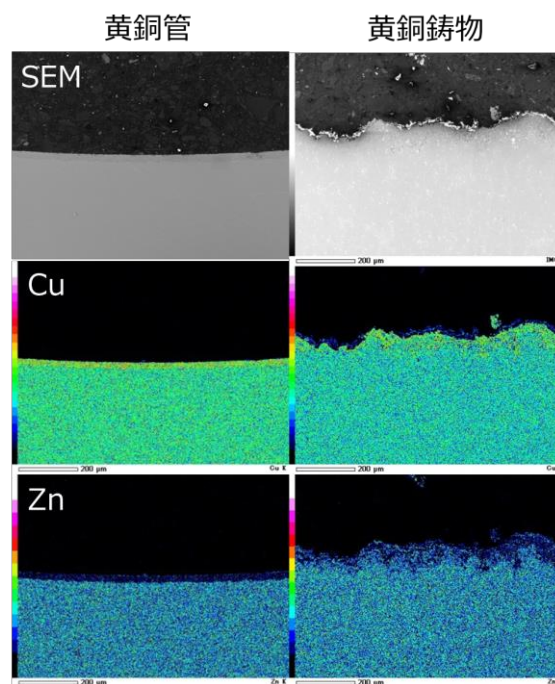


図4 水栓部品の断面の SEM 像と元素分析結果（銅、亜鉛）（倍率 140 倍）

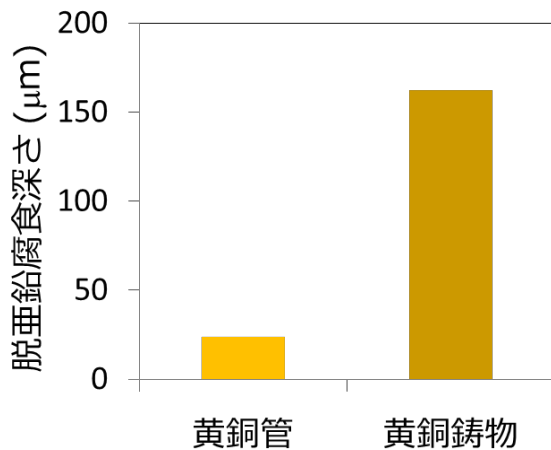


図5 水栓部品（黄銅管、黄銅鋳物）の脱亜鉛腐食試験後の脱亜鉛腐食深さ（24 h）

進行しているのとは違い、黄銅鋳物では銅含有量の低い部分が優先的に腐食し、より深く腐食が進行している様子が確認された。これは黄銅鋳物のβ相の占める割合黄銅管より多くその結晶も大きいためβ相が優先的に脱亜鉛腐食し、その結果脱亜鉛腐食が黄銅管より大幅に深く進行したと考えられる。実際に黄銅管と黄銅鋳物のα相とβ相の割合を腐食されていない部分の銅の比率の頻度分布から推計したところ、黄銅管と黄銅鋳物のα相、β相の割合は、それぞれ 0.63、0.37 と 0.37、0.63 であり、黄銅鋳物ではβ相の割合が多く、黄銅管ではα相の割合が多いことが示された（図 7）。銅の比率の頻度分布は EPMA で測定された 7035 箇所の測定結果から求めた。ピークの分離は得られた銅の頻度分布に対してα相とβ相の銅の頻度分布がガウス分布しているとして求めた。それぞれの頻度分布のピーク位置での銅比率は、α相とβ相でそれぞれ 0.65、0.56 であり、このα相とβ相のピークの銅比率は、黄銅鋳物中のα相とβ相の部分を直接に測定したα相とβ相中の銅比率（それぞれ 0.64、0.36）と一致するため、それぞれをα相とβ相に対応するとした。1 μm と微細な結晶をもつ黄銅管のβ相とα相の割合は、元素分析の測定上の限界から直接的に判別することは困難である（図 6）が、今回の手法を用いることにより、微細な結晶構造をもつ黄銅の組成についても、α相とβ相の割合を推計することができるようになり、この解析手法を用いることで黄銅の脱亜鉛腐食性の評価をより詳細に行えるようになった。

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、黄銅鋳物の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 24 時間行い、試験期間後、電子顕微鏡および実体顕微鏡により断面を観察し、脱亜鉛腐食

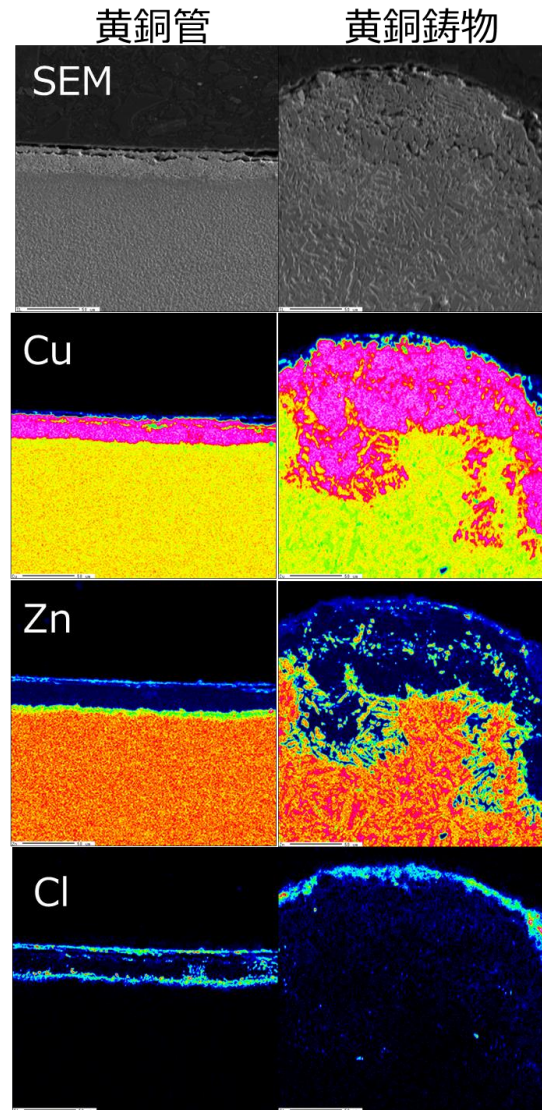


図6 水栓部品（黄銅管、黄銅鋳物）の SEM 像と成分分析結果（銅、亜鉛、塩素、EPMA で測定）（倍率 500 倍）

深さと黄銅中のα相とβ相の割合を比較した。黄銅管と鋳物の脱亜鉛腐食深さは、それぞれ 24 μm と 163 μm であり、黄銅鋳物の脱亜鉛腐食深さは、黄銅管のおよそ 6.9 倍だった。黄銅管と黄銅鋳物のα相、β相の割合は、それぞれ 0.63、0.37 と 0.37、0.63 であり、黄銅鋳物では黄銅管よりβ相の割合が多いため脱亜鉛腐食がより深く進行し、このことが脱亜鉛腐食の主要因であると考えられる。

今後、試験方法および解析方法をさらに改良していくことで、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腐食生成物の析出が見られており、今回の脱亜鉛腐食試験は、

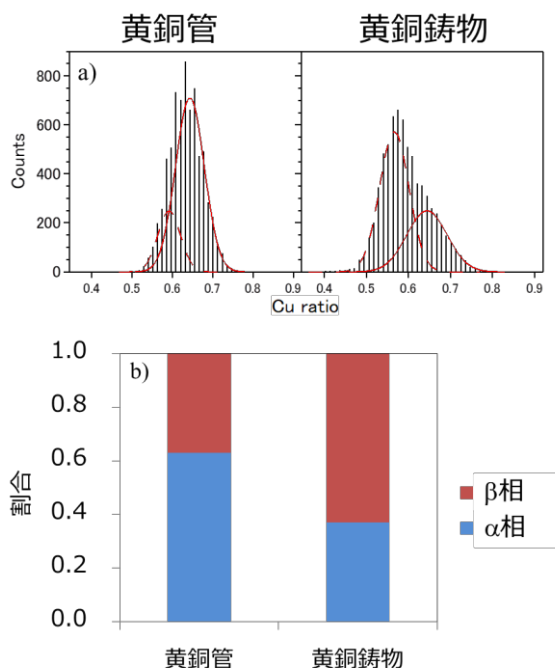


図7 黄銅管と黄銅鋳物中の a) 銅比率の頻度分布と b) α相とβ相の割合

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、製品の製造方法、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

要因に加えて、使用の状況、使用される水質等にも大きく影響されることが考えられる。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】

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) 三原ら, 岐阜県工業技術研究所研究報告書, No.6, pp31-34, 2018
- 5) 日本興業規格 JIS H 3250: 銅及び銅合金の棒
- 6) 三原ら, 岐阜県工業技術研究所研究報告書, No.5, 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