金メッキを施した 7-3 黄銅の多硫化アンモニウム

水溶液による腐食について*

宇 田 応 之** 大 木 哲**

On Corrosion Behaviour of Gold-plated 7-3 Brass by Ammonium Polysulphide

Masayuki Uda and Satoshi Ôki

In the earliest stage—within 72 hr at 25°C—of corrosion of Zn, Cu, 7-3 brass and their gold-plated specimens by 5% ammonium polysulphide aq. solution, various corrosion products were observed by using X-ray back reflection and electron transmission diffraction method. On corrosion of zinc, ZnO , $\alpha\text{-ZnS}$ and $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were formed contacting with the surface of zinc matrix. In the case of copper, $\text{Cu}_9\text{-}_{10}\text{S}_5$ alone was detected and corrosion products of 7-3 brass consisted of mixture of CuS , Cu_2S and $\text{Cu}_9\text{-}_{10}\text{S}_5$ without any compound

of zinc.

And moreover, corrosion products formed on the gold-plated specimens of Cu, Zn and 7-3 brass had the same crystallographic forms as the non-gold-plated ones, but the amount of corrosion products of the former is less than the latter. Comparing to corrosion mechanism of such metals and alloys by NaCl aq. solution¹⁾, it is concluded that corrosion in weak electrolyte such as aq. solution of ammonium polysulphide doesn't behave galvanic mainly but as normal solid reaction.

1. 緒 言

著者らはさきに 7-3 黄銅に金メッキを施した試料の食塩水中における腐食機構を考察し¹⁾, この種の腐食挙動を galvanic reaction に基づくものと結論した。すなわち純銅, 純亜鉛の食塩水による腐食の場合には, 金メッキを施した試料でも, また地金のみのもでも試料表面に形成される腐食生成物は同種のものであり, 前者の場合には, Cu_2O , CuCl あるいは Cu basic salt であり, 後者では $4\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ および ZnO であることを明らかにした。しかし黄銅上に形成される腐食生成物は地金のみの場合には, Cu_2O , ZnO , (Cu, Zn) basic salt ならびに脱亜鉛に基づく Cu からなるが, 金メッキを施した黄銅の腐食生成物は ZnO のみからなることを見出し, この反応機構を金メッキ層の欠陥を介しての Au , Cu , Zn 間の NaCl 水溶液との galvanic reaction に基づくものと推論した。

しかし食塩水による腐食の場合には腐食液が強電解質であるため, このような galvanic reaction が優先すると考えられるが, 今回の実験では弱電解質の一つ多硫化アンモニウム水溶液を用い, Cu , Zn , 7-3 黄銅を腐食させ, 7-3 黄銅の腐食挙動の一端を明らかにしようとした。

2. 試料および実験

供試試料は電解亜鉛 (99.99), 電解銅 (99.99) および

7-3 黄銅 (69.8 wt% Cu , 30.1 wt% Zn , 0.02% Fe , 0.01% Mn) を圧延後 $20 \times 40 \times 1\text{mm}^3$ の大きさに切断し, 歪取り焼鈍を行なった 3 種類の地金と, これらの地金上に $[\text{KAu(CN)}_2, \text{K}_3\text{Cu(CN)}_4, \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}, \text{KCN}]$ のシアン化浴中で 1μ の厚さに Au メッキを施した計 6 種類である。 Cu 上に形成された腐食生成物は化学量論的なダルトナイド化合物ではなくペルトライド化合物とみなされ, また Zn 上に形成された生成物はその結晶が発達しておらずとも回折図形の解析が困難であったため, 各々 500Å 程度の蒸着膜を作成し, この膜を白金メッシュ上に拾い上げ, メッシュごと腐食液に浸漬し腐食生成物を直接電子回折透過法により観察した。その他の試料は板状のまま腐食させ, その腐食生成物を, 多量に形成されたものは X 線背面反射法で, また少量の場合には前報と同様に Filmy Replica 法により得た試料を電子線透過回折法によって決定した。

なお腐食条件としては供試試料を常温で 5% 多硫化アンモニウム水溶液中に 5~72 時間の浸漬が選ばれた。

3. 実験結果と考察

各試料上に形成された腐食生成物を各表に

写真 1 亜鉛の腐食生成物 ZnO の電子回折像

* 昭和 36 年 9 月 27 日 第 8 回腐食防食討論会において発表

** シチズン時計 (株) (東京都北多摩郡田無町 1650)

表 1 亜鉛の腐食生成物 ZnO の解析結果²⁾
(Au メッキを施したのも同じ)

電子回折結果		標準 X 線解析結果	
<i>d</i> obs	<i>I</i> obs	<i>d</i>	<i>I</i>
2.81	M. St.	2.81	0.50
2.60	M. St.	2.61	0.30
2.45	V. St.	2.46	1.00
1.92	M. St.	1.91	0.16
1.61	W.	1.61	0.30
1.47	St.	1.474	0.30
1.37	W.	1.402	0.02
		1.378	0.20

写真 2 亜鉛の腐食生成物 Zn+ α -ZnS の電子回折像

表 2 亜鉛蒸着膜の腐食生成物 α -ZnS および Zn の解析結果³⁾

電子回折結果		標準 X 線解析結果			
α -ZnS および Zn		α -ZnS		Zn	
<i>d</i> obs	<i>I</i> obs	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
3.26	W.	3.309	1.00		
		3.128	0.86		
2.92	W.	2.925	0.84		
				2.46	0.25
2.29	M.			2.30	0.20
2.07	V. St			2.08	1.00
		1.911	0.74		
1.76	W.	1.764	0.52		
1.69	M.			1.68	0.14
1.62	M.	1.630	0.45		
1.32	St.			1.33	0.18
1.16	M.			1.169	0.12
1.12	M.			1.120	0.08

Zn の多硫化アンモニウムによる腐食生成物を ZnO (写真 1, 表 1)²⁾, α -ZnS (写真 2, 表 2)³⁾ と $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (写真 3, 表 3)⁴⁾ の 3 種であると判定した。しかし, $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が多硫化アンモニウム中で容易に形成されるかどうか疑問であり,

写真 3 亜鉛の腐食生成物 $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の電子回折像

まとめた。Zn 上に形成された腐食生成物は Au メッキの有無にかかわらず同一であったが, 板状試料の腐食生成物からの回折環はあまり明瞭でないため, 蒸着 Zn を腐食させたところ同種の回折環がより明瞭に与えられた。これらの結果から

大体説明される。しかしこのような化合物も容易に形成されるとは考え難いために腐食生成物のみを集め化学定性分析を行なったところ SO_4 基の存在が認められたので, この腐食生成物は一応 $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の形をとっているとみなすのが妥当であろう。

むしろ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が検出されなかった事実から $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が多少化学的に変化し (たとえば O の一部を S が置換するような), しかもその結晶が六方晶系に結晶化したとして (0001) 面に垂直に電子線が入射したと仮定すれば^{5,6)}, この写真 3 は

表 3 亜鉛の腐食生成物 $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の解析結果⁴⁾
(Au メッキを施したのも同じ)

電子回折結果		標準 X 線解析結果	
<i>d</i> obs	<i>I</i> obs	<i>d</i>	<i>I</i>
—	—	10.0	1.00
4.21	M. St.	4.19	0.40
2.75	St.	2.75	0.90
—	—	2.65	0.25
2.53	W.	2.53	0.13
—	—	2.16	0.15
1.56	V. St.	1.583	0.50
1.36	V. W.	1.563	0.13
		1.369	0.13

大体説明される。しかしこのような化合物も容易に形成されるとは考え難いために腐食生成物のみを集め化学定性分析を行なったところ SO_4 基の存在が認められたので, この腐食生成物は一応 $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の形をとっているとみなすのが妥当であろう。

図 1 銅上に形成された腐食生成物 $\text{Cu}_{9-10}\text{S}_5$ の X 線回折図型

Cu の腐食生成物としては, Zn の場合と同様に Au メッキを施しても施さなくてもともに $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS}$ ($\text{Cu}_{9-10}\text{S}_5$) のみが X 線的に検出された (図 1)。しかし 7-3 黄銅の場合には Cu_2S , CuS が単独に見出されたので Cu の場合にもこのような化学量論的な化合物が見出されるかどうか調べるために Cu の蒸着膜を作成し, 種々の条件で腐食させてみたが, 電子回折では $\text{Cu}_{9-10}\text{S}_5$ のみしか見出されなかった (写真 4, 表

写真 4 銅の腐食生成物 CuS の電子回折像

表 4 銅の腐食生成物 $\text{Cu}_{9-10}\text{S}_5$ の解析結果⁷⁾
(Au メッキを施したのも同じ)

電子回折結果		標準 X 線解析結果	
<i>d</i> obs	<i>I</i> obs	<i>d</i>	<i>I</i>
3.21	V. St.	3.21	0.40
—	—	3.05	0.10
2.80	W.	2.79	0.40
2.17	V. W.	2.17	0.10
1.96	V. St.	1.973	1.00
1.67	M. St.	1.686	0.30
1.38	W.	1.395	0.10
1.135	M. St.	1.139	0.20

写真 5 7-3 黄銅の腐食生成物 Cu_2S の電子回折像

表 5 7-3 黄銅の腐食生成物 Cu_2S の解析結果⁸⁾
(Au メッキを施したのも同じ)

電子回折結果		標準 X 線解析結果	
d_{obs}	I_{obs}	d	I
3.92	M.	3.93	0.05
3.75	M.	3.77	0.10
3.20	St.	3.21	0.20
3.07	St.	3.05	0.20
—	—	2.88	0.20
—	—	2.40	0.70
—	—	1.969	0.80
1.85	V. St.	1.870	1.00
1.70	W.	1.695	0.40
1.53	V. W.	1.588	0.05

写真 6 7-3 黄銅の腐食生成物 CuS の電子回折像

んらの腐食生成物も認められなかったことから 7-3 黄銅の場合には Zn のみが非酸化性の腐食液中に溶解し、その際に放出されるエネルギーの一部がペルトライド化合物 $\text{Cu}_{9-x}\text{S}_5$ に与えられ、 $\text{Cu}_{9-x}\text{S}_5$ の一部はより化学量論的に安定な CuS 、 Cu_2S に分解し残部は Cu-rich 化

4)⁷⁾。

7-3 黄銅の腐食生成物は Cu_2S (写真 5, 表 5)⁸⁾, CuS (写真 6, 表 6)⁹⁾ および $\text{Cu}_{9-x}\text{S}_5$ (zincblende type, $a \approx 5.0 \text{ \AA}$) の 3 種であった。 Cu_2S あるいは CuS のように化学量論的な化合物が得られ、化合物 $\text{Cu}_{9-x}\text{S}_5$ の

格子定数の測定から黄銅上に形成されたこのペルトライド化合物は純銅上に形成されたものより x の値がかなり大きく (純銅の場合には $x \approx 0$ であり、黄銅上に形成された $\text{Cu}_{9-x}\text{S}_5$ の場合には $x = 2 \sim 3$ と考えられる)、しかも Zn の何

表 6 7-3 黄銅の腐食生成物 CuS の解析結果⁹⁾
(Au メッキを施したのも同じ)

電子回折結果		標準 X 線解析結果	
d_{obs}	I_{obs}	d	I
3.01	St.	3.220	0.28
2.80	M.	3.048	0.67
1.89	V. St.	2.813	1.00
1.74	W.	2.724	0.56
1.55	St.	1.896	0.75
		1.735	0.34
		1.556	0.37

合物となるとも考えられるが、詳細は不明である。

なお、Zn, Cu, 7-3 黄銅のいずれの試料でも Au メッキを施した試料の方が地金のみのもより腐食反応の進行は本実験の条件下では緩慢であった。

以上の結果から多硫化アンモニウムのような弱電解質溶液中での腐食反応は食塩水のような強電解質中での反応機構とは大いに異なり、galvanic reaction は腐食反応中の主反応ではないことが明らかとなった。従って、7-3 黄銅に Au メッキを施し、食塩水中で腐食させた時に起こったような galvanic reaction は腐食液が電離し、腐食される金属と電荷を容易に交換できるような場合、特に単イオンとして腐食される金属が溶液中に溶け出すような場合にのみ顕著に優先し、弱電解質中では固体-液体反応が主反応であるため、このような系で一般に認められているペルトライド化合物が形成されやすいものと思う。なお Zn がペルトライド化合物を作り難いのも、また 7-3 黄銅が化学量論的な Cu_2S , CuS などの化合物を作りやすいのも、ともに Zn が Cu に比較して非常に電気陰性度が低いのでイオン化しやすく、従ってより活性化された状態で反応するためと思われる。

(昭和 36 年 12 月 12 日受理)

参考文献

- 1) 宇田, 大木: 防蝕技術, **10**, 5 (1961)
- 2) ASTM card No. 5-0664
- 3) ASTM card No. 5-0492
- 4) ASTM card No. 9-204
- 5) S. Yamaguchi: *J. Appl. Phys.*, **25**, 1437~1438 (1954)
- 6) U. R. Evans: *Metallic Corrosion and Protection*, Edward Arnold & Co., London, 1948, p. 608
- 7) ASTM card No. 9-64
- 8) ASTM card No. 9-328
- 9) ASTM card No. 6-0464

(36 頁より続く)

のであろう。このような説明は合金の選択酸化についても行なわれた例がある。(昭和 36 年 11 月 24 日受理)

文 献

- 1) 森岡: 防蝕技術, **5**, No. 6, 277 (1956)
- 2) Tragert, Robertson: *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 86 (1955)

- 3) Frank: *Z. Naturforschung*, **4a**, 383 (1949)
- 4) 岡本, 佐藤: 日本金属学会誌, **23**, 662 (1959)
- 5) Rocha, Lennartz: *Arch. Eisenhüttenw.*, **26** 117 (1955)
- 6) 崎山, 森岡: 未発表
- 7) 岡本, 永山: 防蝕技術, **7**, No. 4, 194 (1958)
- 8) 相山, 榊野, 篠田: 防蝕技術, **10**, No. 4, 161 (1961)
- 9) M. A. Streicher: *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 161 (1959)
- 10) L. Colombier, et al.: *Compt. rend.*, **245**, 1135 (1957)