アルミニウム青銅の腐食現象*

梶山正孝** 小林啓佑**

On the Corrosion of Aluminum Bronze

Masataka Sugiyama and Keisuke Kobayashi

Corrosion of binary Cu-Al alloys was investigated in sea water. Single phase specimens of α , β' or γ_2 respectively were prepared and tested on corrosion loss, corrosion potential, polarization characteristics and cathodic protection.

The results were as follows:

- 1) In α phase, corrosion loss decreased as Al content increased.
- 2) In β' phase, corrosion loss was less than in

α and γ_2 phases, and passivity was observed in the anodic polarization curves between 10 and 70 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

3) In γ_2 phase, dealuminization and redeposit of Cu were observed.

4) The current density and the potential for cathodic protection of α phase castings were 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ and -0.4 V (vs. S. C. E.).

1. 緒 言

アルミニウム青銅は高力黄銅に比べ機械的性質、耐食性にすぐれ、比重も小さく欠点とされていた鑄造性や自己焼鈍による脆化も克服され、大型船舶用推進器材料としての特徴が注目され従来広く用いられてきた高力黄銅に代って利用されつつある。この合金は合金元素の添加とともに金属組織的に複雑な相変化を示すが、その場合も Cu-Al 二元系の相変態が主体となる。第 1 図¹⁾は Cu-Al 系平衡状態図であるが、Al % に従っ

第 1 図 Cu-Al 平衡状態図 (Raynor¹⁾)

て α , β , γ_2 と相変化し、 β 相は高温安定相で常温では徐冷された場合は $(\alpha + \gamma_2)$ 共析組織、急冷された場合は銅の martensite に似た β' なる相を形成する。実用合金は Fe, Ni, Mn 等を含むが大別して α 相、および $(\alpha + \beta')$ 相よりなるものが多く、 γ_2 相を含むものは脆性を示すのでできる限り避けている。諸組織の顕微鏡写真を第 2 図に示す。アルミニウム青銅の腐食や Zn による

9.25% Al $\times 300$
[$\alpha + (\alpha + \gamma_2)$ 共析]

11.9% Al $\times 300$
[β']

16% Al $\times 200$
[γ_2]

第 2 図
試料顕微鏡組織

陰極防食について二、三の報告²⁻⁵⁾があり他の銅合金に比べて腐食減量が少なく耐腐食疲労、耐キャビテーションにすぐれ、黄銅の脱 Zn に相当する脱 Al 現象がわずかながら観察されることが知られている。ここでは各相の海水中での挙動について自然電極電位、腐食減量、分極特性、ガルバニック電流、陰極防食などについて行な

* 昭和 34 年 11 月 25 日第 3 回防食技術研究討論会に発表

** 東京大学工学部冶金学教室 (東京都文京区本富士町)

った二、三の結果について報告する。

2. 試料の調整

電解銅および高純度 Al をクリブル炉にて溶解、石膏型に鋳込み、所要寸法に仕上げ、熱処理を行ない、エメリー 04 まで研磨、エーテルで脱脂後 10~20 min 程度で必要部分を残して他をパラフィンで被覆して使用した。焼鈍条件は 850°C×1 hr 焼鈍後 520°C まで徐冷し 520°C で 4 hr 保ち $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma_2)$ 変態を完全に行ない、また焼入条件は 900°C×2 hr 加熱後水焼入れとした。腐食液としての海水は JIS K 5631 に定める人工海水を使用した。

3. 実験方法および結果

3.1 海水中における腐食減量および自然電極電位

試料 (5×5×5 mm³) を上端の水深 5~10 mm に浸漬し、自然電極電位の時間的変化を測定した。同時に 5×20×45 mm³ の試料を作り試験液中に静置浸漬し 60 day 後、電位および腐食減量を測定した。電位測定は飽和甘汞電極を照合電極として東洋理化 K K 製真空管電位差計を

第3図 Cu-Al 合金の海水における腐食減量 (60 day 浸漬)

第4図 Cu-Al 合金の海水における自然電位

第5図 腐食試験片外観写真 (人工海水中 60 day 静置浸漬後)

第6図 定電流法分極測定装置

を設置し、試験表面積を 30×30 mm² とし、定電流法

第7図 Al 7% (α 相) 合金分極曲線

第8図 Al 11.9% (β' 相) 合金の分極曲線

第9図 Al 16% (γ₂ 相) 合金の分極曲線

使用した。実験結果は第3~5図に示す。

3.2 アルミニウム青銅金属組織中の各相の分極特性

Al 7% (α 相), Al 11.9% (焼入れによって β' 単相としたもの), Al 16% (γ₂ 相) の各組織について第6

図のごとく試験片

によって分極曲線を作製した。攪拌条件はインペラーによって空気の飽和状態で行ない、Ar ガス吹込みは試験液を煮沸後 Ar ガスを通じながら冷却、続けて Ar ガスを吹込みながら行なった。実験温度は 25°C に調節し、得られた結果は第 7～9 図に示す。

3.3 (α - γ_2) 対のガルバニック電流 種々の面積の α - γ_2 対を両極間隔 40 mm として両極間を 2Ω の抵抗で結び検流計を並列に入れて検流計に流れる電流を自記させて 3～4 hr でほぼ安定電流に達した値を読んだ。静止液、および攪拌液中における結果を第 10 図に示す。

第 10 図 種々の面積の α , γ_2 相に対する (α - γ_2) 対のガルバニック電流の変化
静止液、および攪拌液中における結果を第 10 図に示す。

3.4 7% Al 青銅鑄物の陰極防食

α 相鑄物 ($3 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$) について陰極電流密度—腐

食減量の関係を求めた結果は第 11 図に示す通りである。

第 11 図 α 单相アルミニウム青銅鑄物 (Al7%) の陰極電流と腐食減量の変化
(静止海水中 12～19 day)

4. 結果の考察

腐食減量は Al の高くなるに従って減少の傾向が見られる。9.6% Al 以上の焼鈍試料は二相合金であるが (一般には非平衡組織のため更に低 Al でも γ_2 は現われる) 試料を焼入れて单相組織としたものでは高 Al が減量の少ない傾向がある。

α または β' 单相よりなるものとは異なり、(α + γ_2) 共析よりなる合金では局部陽極となる γ_2 の選択腐食が進行し、 γ_2 の部分に孔食が生じ、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ と思われる白色腐食生成物を生じ、その下は銅色を呈し明らかに脱 Al 現象を起している。

γ_2 单相の場合も銅色表面を示すが試料表面の X 線回折の結果および表面組織から明らかなように Cu の再析出と考えられる (第 12 図)。

腐食電位については浸漬初期は Al % によって α 相

第 12 図 γ_2 相の脱 Al 表面の X 線回折結果および顕微鏡写真 ($\times 600$)

でも Al 量の増加に伴い less noble になる傾向が見られ、一般に α , β' , γ_2 の順に less noble になるが長期腐食後は α 相はほぼ同一電位に、 β' もほぼ同一電位を示すが、 γ_2 相は著しく less noble な値を示す。長期浸漬によっていくぶん noble になるのは redeposit した Cu により表面が覆われるためである。なお γ_2 の海水中で破断直後の破断面の電位の瞬間読みは $-0.6 \sim -0.7$ V を示し、このことから γ_2 の供試材は表面酸化の著しいものであることがわかる。

分極曲線については攪拌液中の β' の陽分極に不動態の形成が明瞭に見られる。静止液中においても第 8 図には示されていないが $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 15 hr 放置した場合には不動態化が見られた。 α , γ_2 にこのような現象が β' ほど明瞭に見られなかったのは不動態の形成に Al % が重要な意味を持つもので α , γ_2 の場合に比べて β' の場合が合金成分や、結晶構造から最も強い酸化皮膜を作るものが、または γ_2 の場合は試料調整中の酸化が後の現象にまで影響を与えて不動態化を不明確なものにしているのではないかと考えられる。 β' が noble であつ腐食減量が少なく、 γ_2 が less noble で脱 Al を示すのも Al % と酸化皮膜の関係を示すものと考えられる。 β' 相における陽極電流密度—電位—時間の関係を第 13 図に

第 13 図 β' 相の陽極電流密度—電位—時間曲線
(点線および破線は試料面の剥食されたもの)

示すが電流密度 $> 140 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ および $< 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の場合は試料面の流出による食刻が起り、 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \sim 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ では酸化による不動態の形成により部分的な孔食を除いては食刻は全く見られない。不動態化した場合の自然電位は $-0.23 \sim -0.20$ V でこの値は攪拌液中では α 相のそれと同じ、もしくは more noble である。これら不動態に $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の陰極電流を通じると容易に再び活性状態に還る。不動態の存在による陰分極は $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で ≈ 0.2 V で活性状態の $0.01 \sim 0.03$ V に比べると大きい (第 14 図)。

β' 試料の H_2O_2 処理によって表面に酸化皮膜を形成させたものもほとんど同じ電気化学的挙動を示すことも

第 14 図 不動態化した β' 相に陰極電流 $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を通した場合の電位変化の傾向

当を得ないことも確かである。酸化皮膜の生じた γ_2 は浸漬初期は α に対し noble であるが 2 min 程度で less noble になり 4~5 hr で一応変化の少ない電位 (静止液中で -0.28 V, 攪拌液中で -0.31 V) になるが、第 4 図の電位変化から見ても明らかなように開路電位は徐々に less noble になる。実際に起る α - γ_2 間のガルバニック電流はこのような大きな電位差を持った対によって起るものでこの場合 γ_2 の性質は本実験の範囲内のものとはかなり異なることは考慮する必要がある。

本実験については静止液中における場合は陰極面積の変化による影響の方が大きい、攪拌液中ではその傾向は小さい。これは腐食が酸素消費によって進行し、攪拌しない場合は酸素不足のため陰分極が大きく陰極面積の影響が大で、攪拌の場合は酸素の供給が十分で、液間抵抗の方が大きく影響するため陰陽両極の面積変化が問題になると考えられる。アルミニウム青銅の海水中における腐食では β' は不動態の形成などで noble な電位に変化し易いのに対して、 γ_2 は局部陽極を形成し易く、実用合金で γ_2 が析出する場合は粒界に微量存在することが多いので粒界に腐食を生ずることになり、 γ_2 の存在は機械的性質の点ばかりでなく耐食性材料としても避けなければならない。

静止海水中における陰極防食電流については第 11 図から約 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上で腐食減量はなくなる。その際の防食電位は第 7 図の α 相陰分極曲線から約 -0.4 V であることがわかる。Al 合金については陰極電流による酸素還元のため pH が上昇し過防食現象の起ることが報告されているが重量測定法による本実験では $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ までは過防食は見られず、 $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ では試料表面に白色付着物が形成されたが、これは CaCO_3 を主成分とするもので Mg 塩などが含まれていた。

5. 総 括

Cu-Al 二元合金の海水中における腐食現象として次のごとき結果が得られた。

[1] Al % が増加すると腐食減量は少なくなるが γ_2

確認した。

次に α - γ_2 対のガルバニック電流については模型試験結果であり、この結果から多くを類推することは危険でありまた

相の存在する場合は局部陽極を形成し、孔食、脱 Al が著しく材質劣化の原因となるので耐食性の点からも r_2 の存在は避けるのが望ましい。

(2) β' 相は $10 \sim 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の陽極電流で容易に不動態化し、不動態は他相の場合より安定していると考えられる。

(3) α 単相の Cu-Al 二元合金鋳物は電流密度 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、電位 -0.4 V (対飽和甘汞電極) で陰極防食を行

なうことができ、また $<30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ では過防食現象は見られなかった。(昭和 35 年 9 月 17 日受理)

参 考 文 献

- 1) Inst. of Metals: Annoted Equilibrium Diagram Series, 4 (1944)
- 2) J. S. Vanick: *Foundry*, 79, No. 8, 98; No. 9, 108 (1951)
- 3) W. L. William: *A. S. N. E. Journal*, Aug. 453 (1957)
- 4) 金森, 植田, 松尾: 日本金属学会誌, 24, No. 5, 268 (1960)
- 5) E. Hasbach: *Schiff und Hafen*, 1957 H. 9, 747~751

アセチレン化合物の酸洗い抑制効果 (その 2)* アセチレン化合物と界面活性剤との配合効果

馬 場 富 雄**

Corrosion Inhibiting Effects of Acetylenic Compounds in Acid Media. (Part 2) Synergistic Effect of Some Surface Active Agents on the Inhibiting Effect of Acetylenic Compounds

Tomio Baba

The synergistic effect of some surface active agents on the corrosion inhibiting effect of two acetylenic compounds (i.e. propargyl alcohol and dipropargylthioether) in acid media were studied.

In the case of propargyl alcohol, it was found that the N-containing surface active agents, such as polyoxyethylene-amide and -amine, were most effective, and that non-ionic agents, such as polyoxyethylene-alkyl or -aryl ether and -sorbitane

ester, were next to them and that anionic agents, such as SDS, DBS, aerosol-OT, were almost ineffective.

In the case of dipropargyl thioether, however, all of the surface active agents, if not decomposed in the corrosion environments examined, were found to be very effective.

Polarization characteristics also confirmed the experimental results.

1. 緒 言

酸洗い抑制剤にはそれ自身水あるいは酸溶液に溶けて界面活性を示すものとしからざるものがある。前者はポリオキシエチレン脂肪アミド、ポリオキシエチレンロジンアミン、アルキルアンモニウムハライド等のごとき非イオン、あるいは陽イオン活性剤があげられ、後者はチオ尿素、キノリン、等があげられる。界面活性を持たない抑制剤は適当な界面活性剤と併用することで効果の向上することが知られる。

Cardwell¹⁾ 等はキノリン、チオ尿素等による酸溶液中の鉄の腐食抑制に高級アルコール硫酸エステル塩のごとき陰イオン活性剤を併用し効果の向上することを述

べ、その理由の一つとして鉄表面上で生ずる水素の気泡が、界面活性剤の湿潤作用で、表面にとどまり生長することなく、小さい泡として離脱し、ために孔食型の腐食が抑制されると述べているが、腐食度の減少はこれのみでは説明できず、界面活性剤の他の効果をも考慮しなければならぬとつけ加えている。

F. Heinrich²⁾ は抑制剤と界面活性剤の間では効果の大きい抑制剤は界面活性剤により影響されないが効果の小さいものは活性剤の添加でしばしば改善されると述べている。また W. Machu³⁾ 等は希硫酸中で抑制剤 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) と界面活性剤の作用について研究し、界面活性剤は必ずしも抑制効果を向上せしめず、場合によっては一旦吸着した抑制剤をその分散作用により離脱せしめたり、また高温の場合分解した活性剤が腐食に促進的に作用することがあると報告している。

アセチレン化合物はある種の構造***のものを除いて

* 昭和 35 年 7 月 19 日学振 97 委員会月例会議で発表

** 日東理化学研究所 (浦和市上木崎)

*** $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} > \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} < \text{R} \end{array}$ で表わされるあるものは界面活性を有する。