二相黄銅の淡水腐食事例の調査

増子 昇*, 井上 健*, 藤井 哲雄*, 小玉 俊明*, 鈴木 一郎*
黒柳 卓*, 渡部 嘉公*, 縄田 喜一*

*社団法人 日本銅センター銅合金淡水腐食研究専門委員会

Case Study on Corrosion Failure of Duplex Brass in Natural Water

Noboru Masuko*, Takeshi Inoue*, Tetsuo Fujii*, Toshiaki Kodama*, Ichiro Suzuki*,
Takashi Kuroyanagi*, Yoshikimi Watanabe* and Kiichi Nawata*,

**Japan Copper Development Association Research Committee for Corrosion
Problems of Copper Alloys in Water*

Antifire sprinkler systems are used in large scale constructions. These systems are composed of automatic valves which are connected with water supply tube, and pilot valves which operate in combination with fire alarm and control automatic valves. In order to control water sprinkling, piston rods made of duplex brass are used in the pilot valves. Recently two samples of these piston rods failed after only 3 to 5 years service in natural water. This investigation was carried out to clarify corrosion mechanism in the piston rod samples and to discuss how to cope with the corrosion failure accident. The results obtained are summarized as follows: (1) SEM fractographs changed in the order of corrosion, embrittlement, and dimple patterns from outer to inner portions on the fracture surface, but the area of dimple face was remarkably small. (2) The typical corrosion products on the fracture surface confirmed by EPMA analysis were basic zinc carbonate and lead carbonate, most of which were found in the circumferential portion on the fracture surface. (3) From the cross-sectional observation, some crackings of various size were found beneath the fracture surface and these crackings were referred to corrosion embrittlement caused by selective dezincification of β phases. (4) From the result of the water analysis, aggressive factors such that lead to the corrosion failure for the brass sample could not be found. However, it was considered that stagnant water condition within the pilot valve and crevice structure of the brass sample led to the remarkable increase in susceptibility to dezincification. (5) The change of the water quality within the crack of the brass sample was discussed by preparing a potential-pH diagram for brass- H_2O system under a condition of total dissolved carbonate concentration to be approximately 10^{-3} mol/l. Consequently, considering that the solid corrosion products within the crack were copper metal and lead carbonate, it was estimated that the pH value within the crack was 5.5 to 6.5. (6) Finally, the various processes which may lead to the corrosion failure accident were summarized by means of Fault Tree Analysis, thus the failure prevention and safety precaution were discussed.

1. 緒 言

黄銅材料は塑性加工が容易で機械的性質及び耐食性も良好であるため、淡水系では古くから給水栓の附属品、弁棒、継手等に広く用いられている。ところでこれらの黄銅材料には加工性の比較的良好な快削黄銅あるいは鍛造用黄銅が使用されており、亜鉛が40%程度含まれているため水質あるいは使用条件如何によっては、時折り

異常腐食の一つである脱亜鉛腐食現象がおこり、腐食損傷や破断事故につながる。特に近年給水、給湯用配管として銅管が多用されるようになったのに伴い補機の黄銅製弁棒などに脱亜鉛腐食事故の発生がみられるようになった。欧米諸国では給水用配管としての銅管が比較的古くから普及している関係で、この種の黄銅材料の脱亜鉛腐食対策は耐脱亜鉛合金の開発などにみられるようになり進んでいるようである^{1)~8)}。現場の脱亜鉛腐食事例に関して、温度、重炭酸塩濃度、塩化物濃度などの水質

* 委員長 増子 昇
〒104 東京都中央区築地 1-12-22 (1-12-22, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo, 104 Japan)

因子との関連が報告されているが^{4)~6)}、わが国の淡水範囲では塩化物や硫酸塩の脱亜鉛腐食に対する影響はほとんどみられないようである。

本腐食事例は大型構造物に設置された防災用スプリンクラー系統のパイロット弁内におかれた快削黄銅 (JIS C-3604 相当規格) 製ピストンロッドの腐食折損事故である。この防災用スプリンクラーは給水本管に直結する自動弁、及び火災報知器と連動してこの自動弁を制御するパイロット弁からなる型式のものが使用されているが、最近河川淡水中での数年間の使用で、弁内のピストンロッドに二度にわたる折損事故が発生した。

(社)日本銅センター内の銅合金淡水腐食研究専門委員会では、比較的清浄な淡水中での腐食折損事故を重視して、事故原因の究明と防食対策を検討するためこの事例調査を行った。以下にその結果をまとめて報告する。

2. ピストンロッド試料の折損事故状況

この腐食事例は昭和 52 年に同一構造物に施工された防災用スプリンクラー系統の 186 個のパイロット弁内のピストンロッドのうち、昭和 55 年 1 月に 1 本 (約 3 年使用)、及び昭和 57 年 2 月に 1 本 (約 5 年使用) 発生したものである。いずれも Fig. 1 の略図に示したように

Fig. 1 Sketch of piston rod.

水圧調整のための細孔加工部近傍から破断していた。前者の事故発生と同時にその周辺の 20 個のパイロット弁を交換し、弁内のピストンロッドについて X 線探傷、引張り試験、化学分析及び使用している水の水質検査等を行っているが、特に異常を示すような結果は得られていない。参考までに折損試料の化学分析結果を Table 1 に示した。以上の結果及び折損試料の破面の外観状況

Table 1 Chemical analysis of the brass sample failed after 3 years service.

	Cu	Pb	Sn	Fe	Ni	Zn
Analyzed value (1)	59.58%	3.18	0.29	0.31	0.07	Ba1
Analyzed value (2)	59.96	3.1	0.26	0.30	0.06	Ba1
JIS — C3604	57.0	1.8	-	0.7	-	Ba1
Standard value	~61.0	~3.7	1.5			

から、当初は極めて特異な事例であり、原因推定は困難であると考えられたが、後者のより腐食の進んだ状態での

の折損事故の再発により、折損原因の調査、解析が比較的容易になった。そこで本報告では後者の腐食折損試料を中心にした調査、解析結果について述べる。

3. 解析方法

3.1 ピストンロッド試料

破断したピストンロッド試料に関しては、主として (1) 破面の形態、(2) 破面に残存する腐食生成物の同定及び脱亜鉛状況、(3) 破面断面による脱亜鉛浸透状況及び β 相優先腐食状況、(4) 破面近傍の外周部及び内周部側面の腐食状況、等を調べるために光顕、SEM、EPMA 観察を行った。同時に試料の化学分析や切削加工面の状態検査なども行った。

3.2 水 質

使用している水に関しては給水系統の 3 箇所、すなわち取水槽 (水取口)、主水槽 (受水槽) 及び給水系統末端部に近い消火栓口より試水採取を行い、水質を調べた。更にパイロット弁内の停滞水の液性変化に関しては、電位-pH 図を作成することによって推察した。

4. 解析結果及び考察

4.1 外観状況

二つの折損試料はすでに述べたように 3 年及び 5 年の使用期間を経過して、いずれも水圧調整のための細孔加工部附近から破断していたが、外観からの腐食進行状況にはかなりの差がみられた。すなわち破面及びその周辺の外周側面での脱亜鉛腐食状況は 5 年経過の試料でかなり進んでおり、破面全面の 1/2 以上が赤銅色を呈しており、特に細孔加工部外周近傍は著しい腐食の進行がみられた。一方 3 年経過の試料の破面では外周部に沿って約 1 mm 程度の幅で帯状に脱亜鉛腐食がみられる程度であった。

4.2 破面状況

折損試料の破面形態は両試料とも一般的な傾向として外周寄りから内部へ向って腐食面、脆性破面、延性破面と変化した。ただ 5 年経過の試料では延性破面部は非常に少なく、細孔加工部近傍ではほとんどが腐食面であり、破面内部の外観で黄銅色を呈する部分でも脆性破面がその大部分を占めていた。Fig. 2 にこの試料の破面形態の変化の様子を示した。写真は外観で比較的黄銅色を呈する部分が多い領域での外周寄りから内部への SEM 観察結果である。Fig. 3 及び Fig. 4 にはこの試料の腐食面での SEM 及び EPMA による観察結果を示した。Fig. 3 は細孔加工部外周近傍の腐食の著しい部位での結果であり、写真 (1) のまゆ玉状の特異な形態を示す腐食生成物は塩基性炭酸亜鉛、写真 (2) の柱状結晶は炭酸鉛である。Fig. 4 は亜鉛の腐食生成物、炭酸

Fig. 2 SEM photographs of fracture surface of the sample failed after 5 years service.

(1), (2) Corrosion and embrittlement face
(3), (4) Embrittlement and dimple face

Fig. 3 SEM photographs of typical corrosion products on fracture surface of the sample failed after 5 years service.

(1) Basic zinc carbonate (2) Lead carbonate

鉛の結晶及び銅の析出物が混在してみられる部位での結果であるが、このような領域は外周寄りの腐食面の広範囲に及んでいた。なお Fig. 2 からわかるように破面内部の脆性面には各所に粒界割れが存在し、その一部からは炭酸鉛の結晶成長がみられるが、亜鉛の腐食生成物はほとんど確認できなかった。

4.3 破面断面状況

Fig. 5 に細孔加工部に沿って破面に垂直に切断した破面断面の光顕、SEM 及び EPMA による観察結果を示した。光顕写真から破面部以外に外周側面からの大きな割れや内周側面からの小さな割れが発生していることがわかる。これらの割れは SEM 及び EPMA 観察から、 β 相の優先溶解を起因とした脆性割れであることが確認された。写真 (a) の SEM 及び EPMA 像は外周側面からの大きな割れの成長先端部での観察結果である。また破面腐食部での脱亜鉛層の深さは、写真 (b) か

Fig. 4 SEM photograph and EPMA analysis of corroded portion on fracture surface of the sample failed after 5 years service.

Fig. 5 Optical micrograph, SEM photographs and EPMA analyses of cross section in vertical direction to fracture surface of the sample failed after 5 years service.

らもわかるように、それほど深いものではなく最大50～60 μm 程度であった。

4.4 棒状部腐食状況

Fig. 1 に示したピストンロッドの略図で外径 8 mm

の棒状部では、腐食の進んでいる状態の試料で破断部位に比較的近い外周側面に脱亜鉛腐食がかなり進んでいる領域があった。そこでその腐食部位の径方向に平行な断面から、内部への脱亜鉛浸透状況を調べた。Fig. 6 に

Fig. 6 Cross-sectional micrographs in vertical direction to side surface of cylindrical rod portion of the sample failed after 5 years service.

その顕微鏡観察結果を示した。写真から、切削加工方向へ深さ 20~30 μm の幅で結晶粒が流れており、同時に 20~40 μm の深さのβ相優先溶解がはっきり認められた。

4.5 水質因子

主水槽（受水槽）における水質分析結果を Table 2 に

Table 2 Analysis of the water used.

	Jan. '80	Jun. '80	Oct. '81
pH	9.6	9.3	9.4
Conductivity (μS/cm)	184	194	107
M-Alkalinity (ppm as CaCO ₃)	-	-	36
Ca ²⁺ (ppm)	15	20	11
Cl ⁻ (ppm)	1.9	1.5	2.1
NO ₃ ⁻ (ppm as N)	0.3	1.4	1.3
NO ₂ ⁻ (ppm as N)		none	tr
NH ₄ ⁺ (ppm as N)	-	0.1	tr
S ²⁻ (ppm)	-	none	-

示した。これらの結果から使用された水は清浄な淡水であり、腐食加速因子は見当たらなかった。主水槽はコンクリート製であり、カルシウム硬度及び pH の上昇がみられるが、自然水の一般的な区別では軟水 (CaCO₃ < 50 ppm) に属し、ランゲリア飽和指数も +0.60 となり腐食加速原因とはならない。銅合金にとって好ましくない窒素及び硫黄の化合物も有意な存在は認められなかった。ただ給水系統末端部消火栓口では開栓直後の水の pH が 7.3 と低くなり、さらに塩素イオンの濃縮 (4.8 ppm) や腐食生成物による濁りなどがみられたため、パイロット弁内の停滞水では pH の低下が予想される。

したがってピストンロッドの細孔加工部の構造及び停滞水の水位、液性変化などを考慮すると、腐食の促進には結びつく可能性はある。そこで破断部近傍における局所的な水の液性変化に関して化学的な考察を試みた。

パイロット弁内の当該試料が停滞水の末端部に置かれ、細孔加工部のような隙間構造を有し、かつ大気と接する近傍（気液界面附近）で破断していること、及び既に述べた破面上の亜鉛、鉛、銅などの腐食生成物の沈析状態等を考慮して割れ内部の水溶液に対する電位-pH 図の作成を試みた。電位-pH 図作成における環境側の条件として、水質分析結果から全炭酸濃度 ($C_T = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$) はおよそ 10^{-3} mol/l とし、亜鉛及び鉛の可溶イオン濃度は $10^{-8} \sim 10^{-4} \text{ mol/l}$ とした。全炭酸濃度は淡水中に存在する全炭酸イオン濃度と同程度、また金属イオン濃度は淡水中のアニオンと同程度に存在するであろうという仮定から、以上の条件を設定した。このような条件下での電位-pH 図は Fig. 7 に示さ

Fig. 7 Potential-pH diagram for leaded brass-H₂O system.

Assuming $C_T = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$

れる。破面観察結果から割れ内部では銅は金属状に、亜鉛はイオンとして可溶な状態に、また鉛は炭酸鉛として析出状態にあるが、これらの条件を満たす領域は電位-pH 図上斜線で示したように比較的狭い領域に限られる。およそ pH=5.5~6.5, E=-250~100 mV (SHE) で、バルクの水の pH が 9.5~10 程度であっても割れ内部の pH はかなり低下しているものと考えられる。したがってカソード反応は外部での酸素還元反応が主体であり、これが腐食反応の駆動力となっている。酸素還

Fig. 8 Fault Tree Analysis for corrosion failure accident of piston rod.

元によって生成した水酸イオンは、割れ内部から溶出してきた亜鉛イオンと結合して塩基性炭酸塩となり、破面の外周部近傍に沈析する。このことからピストンロッドの腐食の進行はパイロット弁内の水の停滞及び隙間内における局部的酸性化によって持続されたものと推定される。

4.6 腐食折損事故のフォールト・トリート分析

以上の結果を基に今回の腐食による破断事故原因を推定すると、やはりさまざまな因子の競合のもとに発生したものであり、ある固有の原因を断定することはできない。ただ β 相の優先腐食を起因とする脆性破壊であると推測されるので、この感受性を高めている主な因子を挙げると、快削黄銅の使用、表面加工状態、ピストンロッドの構造、パイロット弁内の水位、停滞水による液性変化等が考えられる。このほかに破断の直接原因として、腐食進行による材料の劣化（有効断面積の減少）や凍結による付加応力等が挙げられるが、ここでは防食管理対策を加味した折損事故に至るまでの過程をフォールト・トリート分析 (Fault Tree Analysis)⁷⁾の手法を用いてまとめた。FTA というのは頂上に発生しては困る事故あるいは災害などの事象（ここではピストンロッドの腐食折損事故）を置いて、決められた種々の符号あるいは記号を用いて、その原因を順次追跡していく事故解析の手法である。Fig. 8 にこのような手法によって作成した FTA 図を示したが、一応腐食感受性、腐食の発生、腐食の進行、折損の直接原因等に及ぼす諸過程に分けてまとめた。図中 1～8 項の事象は通常円あるいは菱形の形状符号で囲むべきところであるが、紙面の関係で冒頭の数字のみを囲んだ。これらの項目のうち円で囲んだものはこれ以上解析を要しない基本的な事象であり、菱形

に囲んだものは解析データあるいは情報資料の不足から結末となる事象である。また折損事故に至るまでの過程で四角に囲んだ項目は、その過程で発生したと考えられる事象であり、これら種々の事故原因を結ぶ AND と OR は論理積と論理和を示している。この FTA 図から 1～3 項は材料の変更、ピストンロッドの構造すなわち設計の変更等につながる抜本的防食対策であり、4～8 項は当面の防食管理対策につながるものである。なおここでの FTA の手法による解析は原因の相関関係を整理するために導入したもので、細部にわたって完全なものではなく検討の余地は残されている。

5. 総 括

大型構造物に設置された防災用スプリンクラー系統におけるパイロット弁内の黄銅製ピストンロッドの腐食折損事例の調査を行った。設置後 3～5 年の比較的短期間の河川淡水中での腐食折損事故であるが、折損試料と使用環境条件の詳しい調査、解析から大要次のことが明らかになった。

(1) 破面外観から、その腐食部位では赤銅色を呈し、脱亜鉛腐食の進行がみられた。特に腐食の進んでいる状態の試料ではこの傾向が著しかった。

(2) 破面形態は外周寄りから内部へ腐食面、脆性面、延性面と変化する傾向を示したが、破面の大部分は腐食面と脆性面で占めていた。

(3) 破面上の代表的な腐食生成物は塩基性炭酸亜鉛と結晶状炭酸鉛であったが、その大部分は破面外周寄りの腐食面に集中していた。ただ炭酸鉛の結晶成長は破面内部の脆性面の粒界割れ近傍にもみられた。

(4) 破断部以外にもその近傍で β 相優先溶解を起因

とした脆性割れが各所にみられた。

(5) 水質分析からはこの黄銅試料の脱亜鉛腐食を促進するような因子は見出せなかったが、試料の隙間構造及びパイロット弁内での水位、停滞水等の条件は腐食感受性を著しく高めているものと考えられた。

(6) パイロット弁内の停滞水の液性変化に関して、電位-pH 図を作成して化学的考察を行った。その結果当該試料の割れ内部での pH は 5.5~6.5 の範囲であると推定された。

(7) 以上の結果から試料の腐食折損事故原因を推定し、事故に至るまでの過程を FTA の手法を用いてまとめ、防食管理対策を検討した。

各委員の所属は次のとおりである。

増子 昇 (東大, 生産研), 井上 健 (東大, 生産研),
藤井哲雄 (金材技研), 小玉俊明 (金材技研), 鈴木一郎

(東大, 工), 黒柳 卓 (古河電工), 渡部嘉公 (三宝伸銅), 縄田喜一 (日本銅センター)

(Received May 11, 1983)

文 献

- 1) L. P. Costas: *Mater. Perform.*, **16**, No. 8, 9 (1977).
- 2) K. Nielsen & E. Rislund: *Br. Corros. J.*, **8**, 106 (1973).
- 3) B. I. Dillon: *Metals Forum.*, **1**, No. 2, 71 (1978).
- 4) Kontite Dezincification Survey 1970, Kay & Co. Ltd., Lancashire (1970).
- 5) M. E. D. Turner: *Proc. Soc. Wat. Treat. Exam.*, **10**, 162 (1961).
- 6) M. E. D. Turner: *Proc. Soc. Wat. Treat. Exam.*, **14**, 81 (1965).
- 7) 井上威恭: 防食技術, **28**, 227 (1979).