銅合金の流れ誘起局部腐食に及ぼす Ni および Be の影響

—海生生物防汚性にも耐食性にも優れた銅合金—*

村上盛紀**, 矢吹彰広**, 松村昌信**

** 広島大学 大学院工学研究科

Effect of Ni and Be Content on the Flow-induced Localized Corrosion Behavior of Copper Alloys

—A Copper Alloy with Both Anti-fouling and Anti-corrosion Properties—*

Moritoshi Murakami **, Akihiro Yabuki ** and Masanobu Matsumura **

** Graduate School of Engineering, Hiroshima University

The fouling of material surface through the adhesion of marine organisms such as mussels and barnacles is a serious problem for facilities that involve the use of seawater. The use of copper alloys to avoid such fouling is promising because they release copper ions that inhibit the growth of marine organisms. However, the release of copper ions leads to the deterioration of the alloy through corrosion. Thus, these two conflicting characteristics makes the use of such alloys questionable. We describe here, however, a copper alloy that has excellent anti-fouling characteristics and is also satisfactory resistant to corrosion. The effect of two types of alloying elements, namely Ni and Be, on the corrosion of a copper alloy was examined. The former would be expected to promote corrosion resistance, and the latter to serve as an anti-fouling agent. Corrosion tests were carried out in a jet-in-slit apparatus in which so-called erosion-corrosion as well as the flow velocity difference-induced corrosion can be rapidly reproduced. As expected, an increase in Ni content leads to an increase in the corrosion resistance of the copper alloy. Too high content of Ni, however, causes pitting corrosion. Contrary to expectations, the addition of Be decreased the depth of corrosion.

Keyword : beryllium, flow-induced localized corrosion, erosion-corrosion, flow velocity difference-induced corrosion, copper

1. 緒 言

海水が用いられる設備では、海生生物の付着などによる材料表面の汚れは深刻な問題である。例えば、火力発電所の復水器には、冷却水として海水を用いることが多いが、海水中に生息する貝類などの海生生物が導水路の内壁に付着すると、流路を狭めて取水障害を、ひいては発電に支障を起こす。そのため、これらの設備は定期的に清掃されるが、除去された貝類は多量の廃棄物になり、その処分について新たな問題が生じる¹⁾。従来、このような汚れ対策として、有機スズ塗料を流路壁に塗って付着を防いできた。しかし、有機スズは毒性が強いので、使用が全面的に禁止され、その代替材料が求められている²⁾。

このような汚れの主因である海生生物の付着を避ける材料として銅合金に期待が寄せられている。特に、銅に少量のベリリウムを加えた合金、ベリリウム銅合金を使用すると、防汚効果が高いことが分かった¹⁾。一般に銅の防汚効果は、材料から銅イオンが溶出するためであると考えられている。すなわち、銅イオンには毒性があり、貝類が銅イオンを嫌って逃げる忌避行動を起こすため、その表面には付着しない³⁾。本報では、材料の生物に嫌われる性質、すなわち被忌避性を簡単のために忌避性と

呼び、忌避性を長期間維持できる材料は、防汚性を有する材料であると考ええる。

ベリリウム銅合金が防汚性に優れているのは忌避性に優れているためであり、これは溶出する銅イオン量が増加したためと思われるが、逆に銅が多量に溶出することはその材料の耐食性が劣ることを意味する。すなわち、銅イオンが忌避性の原因である限り、耐食性と防汚性とが共に優れる材料を得ることは難しいと考えられる。ところが、我々は耐食性と忌避性の両方に優れた材料を見出した。さらにその理由を明らかにした。

本報では、銅合金の耐食性と忌避性のうち、耐食性について検討する。特に銅合金に耐食性を改善させる不動態化金属のニッケル、および忌避性を発現させるものの耐食性を劣化させると考えられるベリリウムの耐食性への影響について報告する。腐食現象としては、海水流動環境下で発生する局部腐食を想定して、流れ誘起局部腐食のうち、いわゆるエロージョン・コロージョンと流速差腐食について調べた。

2. 試験装置及び方法

2.1 試験材料

Table 1 に試験材料を示す。試験材料には3種類の銅および銅合金を用いた。Type(a) は5種類のベリリウム-銅-ニッケル合金、Type(b) および(c) は3種類のベリリウムを含まない銅-ニッケル合金である。ベリリウムを含む合金には、純銅に1.8%のベリリウムを添加したベリリウム銅合金(記号: BeCu)、および、ベリリウム

* 第47回材料と環境討論会(山口, 2000年)で一部発表

** 〒739-8527 広島市鏡山1-4-1 (1-4-1, Kagamiyama, Higashihiroshima, 739-8527 Japan)

Table 1 Chemical composition of specimens.

Type	Symbol	Primary chemical composition (wt%)
(a)	BeCu	1.85Be-Cu
	BeNi	1.87Be-Ni
	Be15CuNi	1.30Be-16.4Cu-Ni
	Be30CuNi	1.46Be-33.0Cu-Ni
	Be70CuNi	0.61Be-69.0Cu-Ni
(b)	Cu	99.99Cu
(c)	70CuNi	30.2Ni-Cu
	30CuNi	31.6Cu-Ni

銅合金の銅の代わりにニッケルを用いたベリリウム-ニッケル合金 (BeNi) を用いた。この合金は銅を含まないので忌避性は期待できないと思われるが、不動態化して耐食性に優れるニッケルを用いているので、最も耐食性に優れていると期待される。その他、銅含有量とニッケル含有量の耐食性への影響を調べるために、ベリリウム-ニッケル合金に、忌避性の発現が期待される銅を15%、30%、70%と加えた材料 (Be15CuNi, Be30CuNi, Be70CuNi) を用いた。

ベリリウムを含まない合金としての、純銅 99.99% (Cu), 約 70% の銅とニッケルの合金 (70CuNi), 約 30% の銅とニッケルの合金 (30CuNi) の3種類の材料は、ベリリウムを添加した効果を調べるために参考材料として用いた。

2.2 試験方法

試験装置には、すき間噴流法試験装置を用いた。この装置では流速の高い場所が深く浸食される“いわゆるエロージョン・コロージョン (so-called erosion-corrosion)”と、流速の低い場所が深く浸食される“流速差腐食 (flow velocity difference-induced corrosion)⁴⁾”の両方について同時に調べることができる。装置の概略図を Fig. 1 に示す。試験装置は試験溶液タンク、ポンプ、流量計と2つの試験部 (セル) から構成されている。試験部の概略図を Fig. 2 に示す。直径 16 mm の試験片が内径 1.6

Fig. 1 Jet-in-slit testing apparatus.

Fig. 2 Details of the jet-in-slit test section.

mm, 外径 16 mm のノズルの対面に静置されている。試験片は、球形の先端をもつ試験片ホルダに装着され、ノズル面と平行に固定された後に両者の間のすき間が 0.4 mm に調節される。試験装置はすべて塩化ビニル樹脂などの耐食性非金属材料で構成されている。試験溶液を流す方向には、ノズルから試験溶液を試験片表面に向けて噴射し、その後ノズルと試験片表面とのすき間を満たして放射状に流す場合 (順流) と、それとは逆向きに試験片周辺から中心に向けて試験溶液を流す場合 (逆流) がある。順流では急激な流路の拡大により激しい乱れが発生するので、試験片にはいわゆるエロージョン・コロージョンが発生する⁵⁾。一方、逆流では乱れは全く生じず、試験片表面には流速差腐食が生じる。また、大流量で試験溶液を流すと渦を原因とする浸食を生じさせることができる⁶⁾。従って、この装置を用いて試験を行うと、実機で生じる流れ誘起局部腐食のうち、いわゆるエロージョン・コロージョンと流速差腐食を再現することができる。本試験装置では順流セルと逆流セルが直列に接続されているので、両方の試験を同時に行うことができる。

試験片表面は、エメリー紙で #2000 まで湿式研磨した。試験溶液には、1% CuCl₂ 水溶液 (pH : 3.5) を用い、その溶液温度を 40℃ に保ち、試験溶液内の溶存酸素濃度を一定にするために空気飽和を行った。この試験溶液を用いると、海水と比べて約 200 倍の速さで腐食試験を行うことができ、しかも得られる試験結果は定性的に海水による試験を充分模擬している⁷⁾。試験溶液の流量は、0.025~0.80 L/min (ノズル出口における流速 : 0.21~6.7 m/s) の間に設定し、試験時間は 1 h で流動試験を行った。

浸食の指標には、試験前後の試験片の質量を測定し、質量損失を試験片の暴露面積と試験時間で除した平均腐食速度を用いた。また、浸食による表面形状の変化と、先に得た試験片の質量損失量から最大浸食深さを算出した。金属顕微鏡を用いて表面に形成されている皮膜の状態の観察を行った。

3. 試験結果と考察

3.1 ニッケルの効果

順流と逆流におけるベリリウム-銅-ニッケル合金の平均腐食速度と流量との関係を Fig. 3 に示す。順流 (同上図) ではニッケルの含有量が多くなるにつれて、平均腐食速度が低下している。すなわち、期待した通りにニッ

Fig. 3 Effect of flow rate on the average corrosion rate of copper alloys. Temperature, 40°C ; test duration, 1h. (Upper : ordinary flow, Lower : reverse flow)

ケルは合金の腐食を抑制する効果を發揮している。逆にニッケル含有量が少ないと平均腐食速度が高いばかりでなく、BeCu と Be70CuNi ではそれぞれ約 0.25 L/min と 0.35 L/min において、平均腐食速度が不連続に上昇した。これは、これらの流量では試験片表面の保護性皮膜が剥離されて生じる平均腐食速度の加速、すなわち、いわゆるエロージョン・コロージョンが発生したためである⁸⁾。これは、Be70CuNi の流量 0.40 L/min における試験後の断面形状 (Fig. 4 上図、順流) から確認できる。すなわち、液が衝突する中心よりも、中心から 3 mm 離れた場所の方が深く浸食されていた。これは、この場所で流れの乱れが最も強くなるからである⁸⁾。皮膜が剥離される時の流量は皮膜の機械的強さを示している。すなわち、BeCu よりも Be70CuNi の皮膜が強いが、これは少量にしても含まれているニッケルの効果であると考えられる。このようにニッケルは平均腐食速度を低下させるばかりでなく、合金表面に生じる皮膜の機械的強さを増して、いわゆるエロージョン・コロージョンに対する抵抗も上昇させる。

一方、平均腐食速度が低く、いわゆるエロージョン・コロージョンも生じなかった Be15CuNi の流量 0.80 L/min における試験後の形状を Fig. 5 に示す。順流 (同上図)、逆流 (同下図) とともに試験片表面にはところどころに極めて深い孔食が生じていた。ここには示さなかったが BeNi においても同じような孔食が発生していた。また、これらの試験片は、試験終了後でも試験片表面上

Fig. 4 Cross section of Be70CuNi specimens after a test at 0.40 L/min. Temperature, 40°C ; test duration, 1h. (Upper : ordinary flow, Lower : reverse flow)

Fig. 5 Cross section of Be15CuNi specimens after a test at 0.80 L/min. Temperature, 40°C ; test duration, 1h. (Upper : ordinary flow, Lower : reverse flow)

には BeCu や Be70CuNi の表面に生じていたような皮膜は認められなかった。従って、Be15CuNi のそれよりニッケル含有量を増した合金は不動態化し、不動態化合金の弱点である孔食が発生することが分かった。

次に逆流 (Fig. 3 下図) では、順流の場合と同様にニッケル含有量が増すほど、平均腐食速度が低下した。また、試験後の試験片断面 (Fig. 4 下図) を見ると、外周部 (低流速部) での減肉が大きく、減肉が少なかった中心部が逆に盛り上がっているように見える。このように逆流では、期待通り流速差腐食が生じた。ただ Be70CuNi だけが、不連続な平均腐食速度の上昇を示したが、その理由は次節で述べる。

ニッケルを加えると、順流でも逆流でも不動態化して耐食性が向上したのは当初に予想した通りであったが、

それと同時に、不動態化する材料の弱点である孔食が生じてしまった。孔食のような不均一腐食が発生する可能性がある場合は平均腐食速度よりも浸食の最大値である最大浸食深さの方が耐食性を判断する指標に適していると考えられる。

3.2 ベリリウムの効果

3.2.1 いわゆるエロージョン・コロージョンに対する影響

ニッケル銅合金の耐食性に及ぼすベリリウムの影響は、その含有量を徐々に変化させて耐食性の変化を測定する手法ではなく、ベリリウム含有量は2%以下に定め(ベリリウムは高価であるため、これ以上の含有量は実用的ではない)、それを含む材料と含まない材料との挙動を比較することによって調べた。また、耐食性の指標には、上記の理由から平均腐食速度ではなく、最大浸食深さを採用した (Fig. 6)。まず、順流では (上図)、Cu と BeCu は約 0.25 L/min において、70CuNi と Be70CuNi は約 0.35 L/min において最大浸食深さが不連続に上昇した。すなわち、ベリリウムの有無は、最大浸食深さの不連続な上昇には関係しないことが分かった。また、当然のことながら、最大浸食深さが不連続に上昇するときの流量は平均腐食速度の不連続上昇時の流量と一致している (Fig. 3 上図)。平均腐食速度、最大浸食深さが不連続に上昇する原因は、前述のように、この流量以上のい

Fig. 6 Effect of flow rate on maximum damage depth of copper alloys. Temperature, 40°C ; test duration, 1h. (Upper : ordinary flow, Lower : reverse flow)

わゆるエロージョン・コロージョンの発生である。すなわち、試験片表面上の保護性皮膜が機械的力によって破壊されるからである。従って、ベリリウムを添加しても、このときの流量が変わらなかったことは、ベリリウムはニッケルとは異なり、皮膜の強さを変化させるわけではないことを示している。

3.2.2 流速差腐食に対する影響

逆流では (Fig. 6 下図)、すべての材料で同一の流量 (約 0.5 L/min) において最大浸食深さが不連続に上昇した。BeCu を例に取り上げ、逆流での、流量 0.10 L/min、および 0.80 L/min の試験片の断面形状の比較を Fig. 7 に示す。流量 0.10 L/min (上図) では、中心部が盛り上がったように残り、外周部の方が深く浸食している。ところが、流量 0.80 L/min (下図) においては、ノズル口直下の試験片中心部に約 300 μm の極めて深い浸食が発生している。これは、中心部に渦が発生したために生じた浸食である⁹⁾。渦が発生すると、渦の下では流速が極めて低く、Cl⁻の拡散量が少なくなる。この試験環境下 (Cl⁻存在下, pH : 3.5) では、腐食表面には CuCl の皮膜が形成される⁹⁾が、Cl⁻の拡散量が少ないと皮膜が形成されにくくなる。それに対して、流速が高い場所には Cl⁻の供給が豊富であるので良好な皮膜が形成され、この皮膜は保護的に働く。従って、流速の高い場所の表面ではこの皮膜によってアノード反応が抑制され、一方、皮膜のない渦の下ではアノード反応が促進される。その結果、このような深い浸食が発生する。この流速差腐食の機構説明は渦の無い少流量のときにも適用される。ただし、その場合はノズル直下の流速は試験片外周部に比べて高いので、そこがマクロカソードとなり、腐食速度が外周部より低くなり、その結果、その場所が盛り上がったように残る (Fig. 7 上図)。

このように、約 0.5 L/min において全材料の最大浸食深さが一斉に不連続に上昇したのは、渦が発生したから

Fig. 7 Cross section of BeCu specimens after a test in the reverse flow. Temperature, 40°C ; test duration, 1h. (Upper : 0.10 L/min, Lower : 0.80 L/min)

Fig. 8 Cross sections of Cu and BeCu specimen after a test in the ordinary flow at 0.80 L/min. Temperature, 40 °C ; test duration, 1h : The solid lines show the cross section after the test, and the dashed lines before the test. (Upper : Cu, Lower : BeCu)

である。すなわち、最大浸食深さの不連続な上昇は、環境液の流動状態が原因であり、材料が原因ではない。従って、ベリリウムは流速差腐食の発生には影響を与えない。

3.2.3 最大浸食深さに対する影響

Fig. 6 において、逆流の 30CuNi 以外はすべての材料および試験条件において、ベリリウムを含有する合金の方が最大浸食深さが浅かった。そこで、ベリリウムを含むと最大浸食深さが浅くなる原因を調べた。順流における Cu と BeCu の 0.80 L/min での試験後の試験片断面の形状を Fig. 8 に示す。図中の破線は試験前の試験片表面を示している。BeCu に比べて Cu の方が最大浸食深さは深い。Cu, BeCu ともに、中心から約 3 mm の場所に、乱れによる深い浸食が発生していたが、中心部にも深い浸食が発生した。これは、試験溶液の衝突速度が上昇すると、流れのせん断力も上昇し、その場所での腐食を加速するためである⁸⁾。このように Cu, BeCu ともに浸食の概括的な形状は同様であったが、浸食面の狭い一部を拡大して比較すると、Cu では多くのギザギザが認められるが、BeCu では滑らかである。

Fig. 9 に Cu と BeCu の逆流試験 (0.80 L/min) 後の皮膜が形成されている場所 (試験片外周部) の顕微鏡写真を示す。Cu では、皮膜が所々薄くなっており、素地の金属がうっすらと観察された。これに対して BeCu では、試験片表面の全体に緻密な皮膜が形成されていた。ここでは省略したが、70CuNi と Be70CuNi, 30CuNi と Be30CuNi をそれぞれ比較した場合にもベリリウムが添加されている材料の皮膜の方が緻密に形成されていた。従って、ベリリウムを含有すると皮膜が緻密に形成され、この緻密な皮膜の形成が、ベリリウムを含む合金で表面が滑らかに浸食され、最大浸食深さが浅く抑えられた原因であると考えられる。

Fig. 9 Specimen surfaces of peripheral part after an 1h corrosion test at a 0.80 L/min.

3.3 70CuNi および Be70CuNi の特長

先に述べたように、Fig. 3 下図では、Be70CuNi の平均腐食速度だけが不連続に上昇した。しかし、これは、Be70CuNi は渦によって生じた穴の口径が大きかったために損失した体積が多く、平均腐食速度に変化が現れたと考えられる。これに対して、その他の材料では渦によって生じた穴は深かったものの口径が小さく、結局損失した質量が少なかったために不連続に上昇しなかったと考えられる。渦が発生したとき平均腐食速度が著しく上昇するという Be70CuNi の特性は、防汚性材料に不利ではない。何故なら、貝が付着したとき、その場所の流れは渦が生じたときと同じ状況になり、多くの銅イオンを放出して、貝を遠ざける働きをすると期待されるからである。

また、少流量域で 70CuNi と Be70CuNi の最大浸食深さの値は、平均腐食速度の場合と同様、順流、逆流ともに 30CuNi や Be30CuNi と同じような低い値になった。この点は、これらの合金が優れた耐食性を有していることを示している。

4. 結 言

本研究では、防汚性にも耐食性にも優れる銅合金を得ることを目的とした。その内、本報ではすき間噴流法試験装置を用いて、ベリリウム-銅-ニッケル合金の流れ誘起局部腐食試験を行い、耐食性に及ぼすニッケルとベリリウムの影響について調べた。得られた結果を以下にまとめる。

(1) ニッケルの含有量を増やすと、いわゆるエロージョン・コロージョンの発生を抑制することができる。また、流速差や渦に起因する局部腐食に対してもかなりの抑制効果が認められる。しかし、ニッケルの含有量を増やし過ぎると極めて深い孔食が発生する。

(2) ベリリウムを含有させると、皮膜が緻密に形成され浸食面の形状が滑らかになり、最大浸食深さを浅く抑えることができる。

(3) これらの結果から、試験の対象となった合金の内では、30CuNi, Be30CuNi が最も耐食性に優れた材料であると判定された。また、70CuNi と Be70CuNi は、少流量域において、平均腐食速度も最大浸食深さも30CuNi, Be30CuNi と同程度の低い値を示したので、この条件下では耐食性に優れていると判断した。

謝 辞

本研究の遂行に協力して頂いた広島大学化学工学講座の小林康男助手に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) M. Torioka, E. Morita, K. Yamamoto and T. Mitsui, Proc. Symposium Saishin-no-mukougai-fuchaku-taisaku, p. 113, Denkika-

- gaku kyokai, The Electrochemical Society of Japan (1993).
- 2) C. Yokoji, *Shikizai-Kyokaishi*, **72**, 704 (1999).
- 3) C. M. Cottrell, J.M.Dormon, T. Debies, D. G. Allen and J. K. Spelt, *J. Envir. Eng.*, **4**, 341 (2000).
- 4) N. Kitashima, K. Ichikawa, K. Kinoshita and M. Miyasaka, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **35**, 633 (1986).
- 5) M. Matsumura, Y. Oka, S. Okumoto and H. Furuya, ASTM STP 866, 358 (1985).
- 6) M. Murakami, K. Sugita, A. Yabuki and M. Matsumura, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 155 (2003).
- 7) M. Matsumura, K. Noishiki and A. Sakamoto, *Corrosion*, **54**, 79 (1998).
- 8) M. Matsumura, Y. Oka and H. Yokohata, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **35**, 706 (1986).
- 9) M. Murakami, A. Yabuki and M. Matsumura, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 160 (2003).

(Manuscript received March 14, 2003;
in final form June 30, 2003)