耐食材料としての銅および銅合金

永田 公二*

Copper and copper alloys for the corrosion-resistant materials

Koji NAGATA*

1. はじめに

銅および銅合金は良好な耐食性を有し同時に機械的性質、加工性、電気的性質、はんだ付け性、めつき性等の諸性質にすぐれていることから、産業機械、輸送機械、電気・電子機械等の諸分野で広く用いられてきた。銅および銅合金に限らず金属の耐食性は、その金属と使用環境の相互作用の結果金属表面に生成する腐食生成物皮膜の保護作用に依存する。使用環境として最も一般的なものは大気中も含め酸素を含む水であつて、この中で銅および銅合金には酸化銅、水酸化銅あるいは塩基性炭酸銅が形成される。そしてこれらの腐食生成物皮膜が非溶解性で安定して存在するので、銅および銅合金の耐食性は良好なのである。従つて腐食はこのような皮膜が破壊あるいは脱落（剝離）するような使用条件下とか皮膜が安定して生成しえない使用環境下において生じるのであり、この点を十分踏まえて耐食性の議論を行う必要がある。

2. 一般的耐食特性

銅および銅合金の耐食性の特徴を列举すると次のようである。

- (1) 電気化学列において水素よりも貴な電位を示すので水素発生を基本とする腐食反応は起りえない（表1）。
- (2) 溶存酸素を含まない水や非酸化性の酸に対して熱力学的に安定で、腐食傾向をもたない。
- (3) 明瞭な不動態皮膜の存在は知られておらず、すき間腐食は一般にみられない。
- (4) 海水などの中性の塩類に対し十分耐食的である。激しい流動条件下では皮膜が剝離し衝撃腐食（Impingement attack, あるいは erosion-corrosion）と呼ばれる腐食を生じる。腐食量は溶存酸素量とともに増大する。
- (5) 大気や天然水に対し耐食性を持つ。

表1 金属の標準酸化還元電位

金属	イオン	電位 (V)
K	K ⁺	-2.922
Na	Na ⁺	-2.713
Be	Be ⁺⁺	-1.69
Mg	Mg ⁺⁺	-1.55
Al	Al ⁺⁺⁺	-1.337
Mn	Mn ⁺⁺	-1.000
Zn	Zn ⁺⁺	-0.762
Cr	Cr ⁺⁺	-0.560
Fe	Fe ⁺⁺	-0.426
Cd	Cd ⁺⁺	-0.397
Co	Co ⁺⁺	-0.278
Ni	Ni ⁺⁺	-0.248
Sn	Sn ⁺⁺	-0.146
Pb	Pb ⁺⁺	-0.132
水素	H ⁺	0.000
Cu	Cu ⁺⁺	0.345
Hg	Hg ⁺⁺	0.792
Ag	Ag ⁺	0.799
Pb	Pb ⁺⁺	0.820
Pt	Pt ⁺⁺⁺⁺	0.860
Au	Au ⁺	1.500

- (6) 耐食性を示さない環境として次のものが知られている。
 - (i) CN⁻ や NH₄⁺ 等銅と錯塩を作る曝気溶液
 - (ii) 硫化水素や硫化物硫黄
 - (iii) 濃厚なアルカリ溶液（KOH, NaOH）
 - (iv) 酸性化性重金属塩、例えば FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃, Cu(NO₃)₂
 - (v) 酸化性の酸、曝気した非酸化性の酸
 - (vi) 湿潤なガス、例えば Cl₂, Br₂, CO₂

* 住友軽金属工業(株)技術研究所（名古屋市）。Sumitomo Light Metal Ind., Ltd, Technical Research Laboratories. (Nagoya).

受理日：昭和61年 6 月 30 日

4

(7) 合金の種類および合金組成によつては脱成分腐食を生じる。

(8) 銅合金の中にはアンモニア雰囲気中で応力腐食割れを起こすものがある。

3. 電気化学的性質

3.1 電極電位-pH 図

使用環境として最も一般的なのは酸素を含む水であつて、この反応系における熱力学的に安定な反応物質が酸化還元電位 (酸化性, 還元性)-pH (アルカリ性, 酸性) 図に示されており、金属が液中の水素イオンや溶存酸素によつて腐食するかどうかを考える上で極めて有用である。図 1 に銅, 鉄, アルミニウムの 25°C における“経験的な”電位-pH 図を示す¹⁾。腐食 (Corrosion), 不変態 (Immunity), 不動態 (Passivation, Passivity) および水素イオン, 溶存酸素の酸化還元電位が示されている。H₂O は直接 a) と b) との間で安定である。

銅を含めすべての実用金属は酸素を含む水環境, 酸やアルカリ水溶液ではイオンとなつて溶解する。しかし, 水中溶液中での (含水) 酸化物は安定であつて, 金属表面において保護的皮膜となる。この皮膜は“不動態皮膜”と呼ばれている。久松²⁾はこれを数 10 Å 厚さの薄膜 (Passivity) と μm オーダーの沈殿生成物 (Passivation) の 2 種類に区別し, 銅表面は専ら Passivation 皮膜に, 鉄, アルミニウム表面は Passivity 皮膜に覆われると提案した。Passivation 皮膜は, 厚く, 金属との密着性に劣るポーラスで脆い皮膜であり, 一方 Passivity 皮膜は薄く, ち密で金属とよく密着している。2 章で列举した銅および銅合金の耐食性のうち, すき間腐食が生じないこと, 高流速の温水中や海水中で衝撃腐食の生じること, また次節で述べる海水浸漬材の腐食電位が金属面のそれとさほど変らずかつ経時的な変化が少ないこと等は

いずれも Passivation 皮膜の特性によるものと思われ, Passivity 皮膜を有する鉄, アルミニウムの耐食特性にはみられない。なお銅と同様 Passivation 皮膜を形成する金属として, Pb, Zn, Cd があり, 一方 Passivity 皮膜を形成するものには, Ti, Ni, Cr がある。

不変態 (Immunity) 領域は金属が裸のまま安定に存在しうる還元性の状態であつて, 一般に陰極防食や還元剤の添加によつてこの領域に維持でき, 完全防食が可能となる。銅は実用金属中では唯一, 水の安定域中でも Immunity で存在し得る。

3.2 自然電極電位と分極特性

金属の腐食現象は, 金属イオンの溶出を伴う陽極反応と水素または酸素の還元反応の組合わさつた電池反応として理解されるので, 自然電極電位や分極抵抗を測定することによつて耐食特性をよりよく理解できる。田部³⁾は 3% 食塩水中におけるアルミニウム黄銅の分極曲線の経時変化を求め, 図 2 の結果を得た。本図において (1) 陰分極は週の単位で時間経過とともに 2 カ月間にわたつて次第に大きくなつていく, (2) その間自然電極電位はほと

図 2 アルミニウム黄銅の分極曲線の経時変化 (3% NaCl, 流速 2 m/秒)

図 1 H₂O-酸素系における Cu, Al, Fe の pH-電位図¹⁾

んど変化していない、(3)陽分極の時間経過に伴う変化は大きくなくかつアルミニウム合金にみられる孔食電位はみられない等の特長がうかがえる。従つてアルミニウム黄銅を海水に浸漬した場合、自然電位や陽分極挙動に直接関係するような薄くて緻密な皮膜 (Passivity) の影響は小さく、専ら陰分極における酸素の拡散に影響する粗で、厚い腐食生成物層よりなる皮膜 (Passivation) が耐食性を支配していることがわかる。なお、銅および銅合金における陰極反応 (還元反応) は図3に示すような流速依存性⁴⁾あるいは溶存酸素量の影響が強く、酸素還元反応型であることを示している。

一方、アルミニウムでは、表面にできる酸化皮膜は陽陰極両反応に対し極めて大きな抵抗を示し、腐食反応を抑制するが、これらの反応は環境・材料因子に依存する。即ち、図4に模式図として示すように陽極反応に対

図3 アルミニウム黄銅の人工海水中的の陰分極におよぼす流速と表面皮膜の影響⁴⁾

図4 アルミニウムにおける分極曲線概念図 (○印: 自然電極電位, 矢印: 孔食電位)

し溶液中の Cl^- 量の影響が大きく、 Cl^- 量の増大とともに孔食電位 (図中矢印、表面酸化皮膜の破壊する電位) が低下する (卑になる)。また材料中の Cu , Fe , Si , 等の不純物は皮膜の欠陥を増大さすため陰分極を小さくする。即ち、溶液中の Cl^- の存在や材料中の微量不純物が耐食性を低下さす。自然電極電位は図中の○印の個所であつて、陽・陰分極の変化に応じて大幅に移動し、孔食電位を上回る場合もあつて孔食を生じるようになる。このようにアルミニウムにおいては酸化皮膜の耐食性への影響は大きく、自然電極電位が大幅に変動すること、陽分極曲線に孔食電位が現れること、合金元素の影響を受けやすいこと等銅合金の挙動とは大幅に異なる。

4. 使用環境下での実用材料の腐食

4.1 淡水中における銅管の腐食⁵⁾

銅は淡水に対する耐食性が安定しているため、建築物の給水給湯配管をはじめ湯沸器や各種の機器の熱交換器の伝熱管にも広く用いられ、その使用実績は良好である。しかし水質や使用条件によっては、銅イオンの溶出、孔食ならびに潰食等の問題を生じている。

4.1.1 銅イオンの溶出

銅は淡水中において、溶存酸素が存在すれば、腐食される。腐食された銅はまず Cu_2O となり、さらに Cu^{++} となつて水中へいつたん溶出する。溶出した Cu^{++} は水中の陰イオンと反応して銅塩をつくり銅表面などに付着する。そして銅表面は次第に皮膜を形成し安定する。

図5 淡水中への銅の溶出におよぼす全炭酸と pH の影響⁶⁾ (環流装置による23時間の試験)

4

一般に銅表面に生ずる皮膜は二層よりなり、下層(銅と密着)は亜酸化銅(Cu_2O)、上層は塩基性炭酸銅($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, malachite)である。

銅の溶出は低 pH(<7)、したがって高遊離炭酸、において増し、高 pH(>7.5)、したがって低遊離炭酸において減ずる(図5)。

銅管より溶出した銅イオンが問題視されるケースとしてつぎのような場合がある。

(イ) 銅イオンにもとづくステインが浴槽やタオルに付着し、美観を損ねる場合—いわゆる青い水問題。

(ロ) 水中の銅イオン濃度が飲料水の水質基準に関する厚生省令に定める 1 ppm を超える場合。

(ハ) 衛生学上または味覚上何らかの害が懸念されるとき。

(ニ) 水中に溶出した銅イオンが、亜鉛めつき鋼やアルミニウムの腐食を促進する場合。

(イ)の問題は一般に銅イオンそのものによるものでなく、銅イオンが石けん中の高級脂肪酸ナトリウムと反応して銅石けんの沈殿を生じ、それが浴槽やタオルに付着したことによるものである。

(ロ)は水質基準に関する厚生省令「水道法昭和32年法律第177号」によるもので、水中の銅イオンは 1.0 ppm まで許容されている。

(ハ)につき、水中の 1 ppm 程度の銅イオンが人体に全く無害であることは十分に確かめられており衛生的な見地から実害は全くない。

(ニ)につき、銅イオンがこれらの材料の腐食を促進する臨界濃度は必ずしも明確にされていないが、亜鉛めつき銅の場合 0.1 ppm、アルミニウムの場合はさらに低い濃度であるといわれている。

これらの現象はすべて銅より水中へ溶出した 1 ppm 前後の銅イオンに起因するものであるが、銅管から銅がイオンとなつて水中へ溶出する速度は大きくないため、銅管内の水が一通過性の状態で流れているときには問題となりうるだけの銅イオンが溶出することはほとんどあり得ない。銅管内に水が停滞したままで長時間放置されたり、または同一の水が循環使用されたときに、時間経過につれて銅イオンが水中に蓄積されて、問題視されるようなレベル、1 ppm 前後、に達する場合がある。

4.1.2 孔食

配管用銅管の孔食は1950年ごろから欧米において経験されてきた。そして Campbell⁷⁾は孔食をその形態上の特徴により2種類、Type I と Type II に分類している。Type I の孔食は、硬水を扱う給用水用銅管に主に生じており、孔食部の上に炭酸カルシウム(CaCO_3)と塩基

性炭酸銅($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)からなる緑色の盛上りを生成し、孔食内部に軟らかい亜酸化銅(Cu_2O)および塩化第一銅(CuCl)を含むことを特徴とする。Type II の孔食は、主として軟水を扱う給湯用銅管に生じ、孔食部の上に塩基性硫酸銅($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$)および Cu_2O を含む暗緑色の盛上りを生成し、孔食内部に硬い Cu_2O を含むことを特徴とする。わが国における孔食事例のほとんどは Type II に属するもので同一建築物であつても管内の流速の遅い個所に生じている。さらに水質上には、 $\text{pH} < 7$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^- > 1$ 等特定水域の浄水を使用する建築物に生じる傾向が強い⁵⁾。馬場ら⁸⁾は Type II の孔食発生について次のことを明らかにした。

(a) Type I と同様に、Type II の孔食にも孔食発生の臨界電位が存在し、その値は +150 mV vs SCE である。銅管の電位がこの値を超えると、実配管で見られるものと同様な孔食が発生する。

(b) 水中に溶存酸素が飽和しているだけでは、銅管の電位が臨界電位を超えず、孔食が発生しない。溶存酸素が飽和し、さらに 3~10 ppm の残留塩素が存在する場合に、電位が臨界電位を超え孔食が発生する(図6)。

さらに、シリカの存在によるシリケート皮膜の生成が電位の上昇をもたらすこと、銅管内面の炭素質皮膜(製管時の潤滑油の焼付)の有無は孔食発生に影響しない等の実験結果を報告している。

図6 60℃温水中における銅管の電位変化と孔食発生に及ぼす残留塩素濃度の影響⁸⁾

図7 給湯銅管に生じる孔食断面模式図⁵⁾と腐食反応⁸⁾

- 陽極反応: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e^-$
- 陰極反応: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
 $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

孔食の形態および皮膜の構造を模式的に示すと図7のごとく表すことができる⁵⁾。緑青色の塩基性硫酸銅の下には亜酸化銅 (Cu_2O) の膜によって境界をなすピットが生成しており, Cu_2O が詰まっている。底部には CuCl の生成がみられる。ピットの成長機構につき藤井は次のように提唱している⁹⁾。ピット内アノード反応は Cu^+ イオンの溶解反応であり, 電気的中性条件を満たすために Cl^- イオンの泳動を伴って CuCl を生成する。初期には CuCl は不安定で加水分解によつて Cu_2O と HCl を生成し, 酸性化するが, 次第に CuCl は安定に存在しうようになる。一部の Cu^+ イオンは外方に拡散し, Cu^{2+} に酸化され, 水中の SO_4^{2-} , OH^- とともに $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ としてピット上に沈着する。一方, カソード反応はピットのまわりの健全部における溶存酸素および残留塩素の還元反応である。このようにピット内と健全部の間に腐食電池が形成されることになる。孔食の対策としては, NaHCO_3 等の添加による pH の上昇と $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ の低減が有効であり, またフィチン酸の添加も電位の上昇をおさえ孔食の進行を停止させると報告されている^{10), 11)}。また耐孔食合金として Cu-Sn-Al 系

図8 温水配管銅管の潰食

が有望視されているが, 研究は緒についたばかりである。今後の実績が期待される。

4.1.3 潰食

淡水と接している銅管の内面には亜酸化銅を主体とする保護皮膜が自然に形成され, これが銅管を保護する。一方, 銅管内の皮膜は流れによる剥離作用を受けている。この剥離作用の大きさは流体剪断応力 (τ_w) によるものである。発達した乱流において τ_w は Brasius の式から導かれる。

$$\tau_w = 0.03956 \rho U_m^2 R_e^{-1/4}$$

ここで ρ : 密度

U_m : 平均流速

R_e : レイノルズ数 ($3 \times 10^3 \sim 10^5$)

保護皮膜が除去される速度がその形成速度を上回つたときに図8に示す潰食が発生する。潰食現象には皮膜を剥離する機械的な要因と皮膜を形成する化学的要因が密接に関係する。前者に関係あるものとして流速, 管径, 管の曲り, 流路の断面形状変化がある。後者に関係あるものとして pH, 炭酸成分, 陰イオン, 塩成分の飽和度など水質および水温がある。特に pH の低い水質のもとでは皮膜が形成されにくく潰食を受けやすい。また温度の上昇は潰食発生を助長する¹²⁾。従つて銅管の潰食発生のための臨界流速は水質や温度との関連なしに与えることはできない。

4.2 海水中での熱交換器用銅合金管と管板の腐食¹³⁾

蒸気タービンの復水器は専ら多管式熱交換器形式であり, 多数の復水管 (内径 $3/4'' \sim 1 1/2''$, 長さ $10 \sim 20$ m) の管壁を介して管外面側の蒸気が管内面側の冷却水により凝縮される。その際, 冷却水として海水が一過式

4

表2 復水器管用銅合金の種類と標準成分

区分	種 類		成 分 (%)						
	名 称	JIS 記号	Cu	Zn	Ni	Al	Fe	Sn	その他
管	アドミラルティ黄銅	C4430	70	29	—	—	—	1	As:0.04
	アルミニウム黄銅	C6870~2	76	22	—	2	—	—	As:0.04
	10%キュプロニッケル	C7060	88	—	10	—	1.5	—	Mn:0.5
	30%キュプロニッケル	C7150	69	—	30	—	0.5	—	Mn:0.5
	高鉄高マンガン 30%キュプロニッケル	—	66	—	30	—	2	—	Mn:2
	APブロンズ	—	91	—	—	1	—	8	Si:0.1
管板	ネーバル黄銅	C4640	60	40	—	—	—	0.7	—
		C6161	88	—	1	8	3	—	—
	アルミニウム青銅	C6280	83	—	5	10	2	—	—
		C6301	80	—	5	10	5	—	—

(使い捨て)で用いられることが多く、そのため復水器管および管板には海水耐食性が強く要求される。蒸気タービンが火力発電プラントや艦船に本格的に採用されはじめた1910年代から、復水器管および管板材料としては専ら銅合金が使用され、今日では表2に示した合金が実用されている。復水器管として開発されたこれらの銅合金材料はほぼそのまま他の海水用伝熱管の用途、たとえば石油精製プラントや多段フラッシュ式海水淡水化プラントなどにも適用されている。表2に示した材料の海水耐食特性を以下に述べるが、使用環境、条件によつては脱成分腐食、潰食、孔食、応力腐食割れ等を生じることがあるので適切な材質選定と防食対策の実施が必要である。

4.2.1 ひ素入りアドミラルティ黄銅

α 黄銅の耐脱亜鉛腐食性をSn1%, その後As0.04%の添加によつて改善したもので、復水器管材料として最も早く開発された合金である。脱亜鉛腐食とは、亜鉛15%以上を含む黄銅にしばしばみられる脱成分腐食で、合金構成成分のCuとZnがいつたん溶解した後 Cu^{++} が金属表面である程度蓄積すると Cu^{++} が黄銅と置換反応を生じCuが再析出するものである。脱Zn腐食の起こりやすい環境として、(1)溶液の滞留、(2)多孔性の無機質スケールの生成、(3)高温などがあげられる。 α 黄銅の脱Zn腐食はAs, Sb, P等のいずれかを0.02%以上添加するとはほぼ完全に抑制される。一方、これらの元素の添加は β 相に対しては効果がない。

アドミラルティ黄銅は塩分濃度が2,000 ppm以上では潰食を受けやすい性質があるため、今日では海水用復水器管として用いられることはなく、専ら淡水用として用いられている。

4.2.2 アルミニウム黄銅

α 黄銅の耐潰食および耐脱亜鉛腐食性をそれぞれAl2%およびAs0.04%の添加によつて改良した合金で、英国非鉄金属研究協会によつて1929年に実用化された。わが国では、1932年にアルブラック管の商品名で実用化され、今日でも海水用の復水器管として最も広く使用されている。

アルミニウム黄銅に生じる腐食形態を図9に模式図的に示す。大別して保護皮膜の破壊に関連した潰食 (erosion corrosion, impingement attack) と硫黄イオンによつて汚染した海水による孔食 (pitting) である。図10に各種復水器管の流動海中での潰食発生確率と流速との関係を示す。合金による潰食発生臨界流速のちがいは、その表面に形成される酸化皮膜の異なることを示唆している。流体剪断力が皮膜を破壊・剥離した箇所では生じるものであり、管の入口端 (Inlet attack) や固形物の周辺等渦流の生じやすい箇所に生じる。また海水中に漂砂や空気泡が含まれる場合にも皮膜が生じやすく、潰食を生じる (Sand erosion)。また海水中に Mn^{++} が含まれこれが塩素処理によつて酸化され MnO_2 として管内面に皮膜を形成する場合、この皮膜が著しく密着性に欠けると金属に対しかなり貴な自然電極電位を有するために皮膜破壊部に潰食を生じる (異常潰食)。硫黄イオンを含む海水中では、次に述べるAPブロンズを除き海水用銅合金といえども耐食性を持たず、孔食を受ける。汚染海水中では、自然電極電位を貴にする Cu_2S 皮膜が優先的に形成され、これが脱落した箇所に孔食を生じる。

4.2.3 キュプロニッケル

キュプロニッケルはCu-Ni合金の耐エロージョンコロージョン性をFeの添加によつて向上させた合金であ

図9 流動海水使用下でアルミニウム黄銅復水器管に生じる腐食形態

図10 復水器用銅合金管における潰食発生確立と管内流速の関係

る。10%キュプロニッケル管は米国においてアルミニウム黄銅管よりも高い評価が与えられており、米国の海水用復水器管の標準材料である。また、海水淡水化プラントの伝熱管としても大量に使用されている。Fe 2%およびMn 2%を含有する30%キュプロニッケルは特に耐エロージョン・コロージョン性に優れるとして漂砂流入のおそれのある中近東の海水淡水化プラントの熱放出口、ブラインヒータ部の伝熱管として使用されている。キュプロニッケルの耐食性は、製管時の潤滑油の不完全な燃焼の結果として管内面に炭素質皮膜が形成されていると

著しく低下する。従つてサンドブラスト等により内面を清浄に仕上げるのが望ましい。しかし、このような清浄な表面に仕上げた場合でも、海水が硫黄物で汚染していると激しく腐食する。なお30%キュプロニッケルは高アンモニア水に対して耐食性を有するので、管外面側がこのような環境になる復水器の空気冷却部の材料に好都合である。

4.2.4 AP ブロンズ

本合金 (Cu-8%Sn-1%Al-0.1%Si) は硫化物を常時含むような高度の汚染海水と接したときでも管内面に酸化すず (SnO_2) の皮膜を形成し、それによつて耐食性を維持するものである。実用化されて以来20年を経過しているが汚染海水を冷却水とする発電プラントの復水器管として極めてすぐれた実績を示している¹⁴⁾。

4.2.5 ネーバル黄銅

本合金はSnを含む $\alpha+\beta$ 相より成り、強度、切削性、耐食性に優れているので熱交換器の管板材料として最も広く用いられている。管板は通常電気防食や塗装によつて防食されており、使用中の腐食事故はまれである。

4.2.6 アルミニウム青銅

本合金はNi, Feを添加元素として含むもので強度、溶接性、耐食性においてネーバル黄銅より優れ、石油化学、海水淡水化装置等の圧力の大きい熱交換器の管板に使用されることが多い。

4

Al, Ni 量に応じ α 相, $\alpha + \beta$ 相を基とする 2 つのタイプの合金が考えられるが, 耐食性に関する要求から α 相または α 相 + κ 相合金が好ましい。これは管板のような大型製品において β 相を含む合金は共析変態 $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ の結果, γ_2 相を網目状に析出し, 冷却海水中において選択腐食を生じて重大な損傷を生じた例が報告¹⁵⁾されているからである。この意味でアルミニウム青銅板の JIS 6161 には不安があり, α 相中に強度を高めるための微細な κ 相粒子を均一に分散させた高ニッケルアルミニウム青銅, JIS 6280, 6301 の採用が適切である。

4.3 ラジエーターフィンの大気腐食

自動車ラジエーターチューブには 65/35 黄銅が, フィンには Cu-0.15%Sn, Cu-0.1%Cd 等の低合金銅が用いられている。65/35 黄銅に特有の脱 Zn 腐食は微量の P, Sn の添加により防止され, 管内・外面について耐食性上特に問題はない。一方フィン材については, 凍結防止剤を散布する地域および海岸地帯では腐食が激しく走行後 2~3 年でボロボロとなり放熱性能に支障をきたす場合もある。フィン材表面には Cu_2O の腐食生成物皮膜が層状に形成され, これが漸次はく離していくというラジエーターフィン特有の腐食形態となる¹⁶⁾。従つてこのような使用環境下での耐食銅合金の開発が急がれている。銅合金の表面に生成する保護皮膜は 3 章で述べたように数 μm オーダーの Passivation 皮膜であることを考えると, フィンの薄肉化には限界がありそうである。

4.4 空調冷凍器伝熱用銅管の有機溶剤による異常腐食

空調冷凍器伝熱管や配管には一般に銅管が使用されている。使用中に冷媒や, 水, 空気等によつて腐食を生じることは皆無に近い。しかし機器の組立加工後のリーク検査や使用初期に, 形態的には極めて異常な腐食によるリークが発見されることがある。即ち管表面は灰褐色ないし青紫色に変色した程度で腐食生成物はみられず, 腐食孔は肉眼では発見し難い程の微小なものである。しかしミクロ的に観察すると図 11 に示すように肉厚内部で複

図 11 異常形態腐食

雑に入り組み蟻の巣状を呈している。腐食媒は機器組立加工後に使用された脱脂用洗浄剤として用いられた塩素炭化水素系有機溶剤のうちの 1,1,1-トリクロルエタンであつた。トリクロルエタンが加水分解し HCl と COCl_2 (ホスゲン, 酸化剤) を生成し腐食環境を生成するものと考えられた¹⁷⁾。安定な有機溶剤, あるいは適切な添加剤を含有した有機溶剤を選択することおよび有機溶剤で脱脂後十分水洗し乾燥させることが必要である。

4.5 応力腐食割れ¹⁸⁾

黄銅の応力腐食割れは木材の自然乾燥 (Seasoning) に伴つて起こる割れに似ていることから, 時期割れ (Season Cracking) とも呼ばれ, 他の合金における応力腐食割れの現象よりも古くから認識されてきた。銅合金の応力腐食割れに関するデータの大半はアンモニアを腐食媒とする環境におけるものであつて^{19), 20)}, 図 12 に示すように各種の 2 元合金がアンモニア雰囲気中では割れを生じる。即ち応力腐食割れ感受性がないと考えられていた Cu-Ni 合金, りん脱酸銅であつても合金成分によつては割れを生じている。割れは, アンモニア単独であつては起こりえず, 水と酸化剤 (空気) の共存が必要である。Mattson²¹⁾は pH の異なる硫酸銅アンモニア溶液中において応力腐食破断試験を実施し, 図 13 に示すように破断時間は溶液の pH によつて著しく影響され pH 7.1~7.3 で最も割れやすいこと, pH は割れの通路にも影響を与え pH 5.7~7.7 では限界割れを, これを外れる pH 域では粒内割れの生じることを示した。この結果を pH-電位図および試験片の表面状況と対比し, 最も割れが生じやすい pH 域は酸化皮膜が形成されやすい領域で, そこでは陽極における溶解反応の局部 (皮膜の欠陥) への集中度が大であること, ならびに, 陽極反応生成物

図 12 各種銅 2 元合金のアンモニア雰囲気中における応力腐食割れ感受性と合金元素含有量の関係¹⁹⁾, 引張応力 10,000psi

が沈着しないこと、などを明らかにした。この研究は応力腐食割れにおける表面皮膜の重要性を示したものとして高く評価され、この後、表面皮膜または変色層に着目した研究が多く行われるようになった。

アンモニア以外に割れをもたらす環境として以下のものが知られている²²⁾。

- 硫化物汚染海水…アルミニウム黄銅に孔食が生じ、その底部にて粒界腐食と粒内割れを生じる (図14)
- 淡水……………同上
- 水蒸気、高温水…アルミニウム青銅、アルミニウム黄銅、キュプロニッケルに粒界割れを生じる。
合金元素の優先的な酸化による。
 $(\text{Cu}-\text{Al}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \uparrow$
- 大気……………黄銅、大気中に SO_2 を多く含む工業地帯で最も割れやすい。
- コンクリート……ジュートやグラスウールで被覆されたシリンダーコンクリート中に埋設されたりん脱酸銅に粒界割れを生じる (図15)。

応力腐食割れをもたらす応力 (引張) 源としては、管製造時の残留応力と施工時あるいは組立時に発生する外

図13 硫酸銅アンモニア溶液中における銅の pH-電位図と黄銅の応力腐食割れ感受性²¹⁾

部応力がある。割れ感受性の大きい黄銅系は最終焼鈍にて残留応力を除去して供給される。350°C×1 時間前後の焼なましで残留応力は除去される (図16)。残留応力の検出には硝酸水銀試験あるいはアンモニア試験が適用

図14 汚染海水使用アルミニウム黄銅管に生じた応力腐食割れ

図15 りん脱酸銅管に生じた反応腐食割れ

図16 70-30黄銅冷間抽伸管の焼なましによる残留応力除去ならびに機械的性質

される。前者は、あるレベル以上の引張応力が作用している銅合金の結晶粒界に水銀等の液体金属が侵入し、粒界を脆化さす現象を利用したものである。この場合の応力検出限界、いわゆるしきい値 (threshold stress) はほぼ 10 kg/mm^2 である。硝酸水銀試験が各国の規格に採用されている。一方後者は硝酸水銀試験の代替法として用いられるようになったものであるが、アンモニア雰囲気中で応力腐食割れ感受性の高い黄銅系に限って適用しうる。JIS H 3300 5.12のアンモニア試験では水銀試験と同一レベルの残留応力下で割れが生じるよう濃度と時間が選ばれている (12.5%以上のアンモニア水中の雰囲気中で2時間)。DIN 1785, BS 2871のアンモニア試験条件はこれよりかなり厳しく、低レベルの残留応力値でも割れる。

5. 防 食

5.1 防錆剤

5.1.1 ベンゾトリアゾール

金属銅は大気中で変色されやすく、特に高温多湿の条件下で著しい。ベンゾトリアゾールは銅と反応してキレート化合物の薄膜を銅表面につくり、銅を変色から保護する。数%の水またはアルコール溶液に銅を浸漬して処理することが多い。

ベンゾトリアゾール (Benzotriazole)

5.1.2 硫酸第一鉄²³⁾

海水使用熱交換器用アルミニウム黄銅管はその内面が水酸化鉄皮膜で覆われると漬食や汚染海水腐食の発生が大幅に抑制される。昭和40年以降、冷却海水へ鉄イオン

を注入することが普及し、これが本合金の使用実績を著しく高めるのに寄与した。鉄イオン供給条件は通常 $1 \text{ ppm} \times 1 \text{ 時間/日}$ で、これを硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) の水溶液で供給することが多い。

5.1.3 フィチン酸²⁴⁾

給湯配管に使用された銅管に生じる孔食に対しフィチン酸 ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$) が抑制効果のあることが最近見いだされた。温水中での濃度を 0.1 ppm 以上に維持しておけば十分防食効果がある。ただし給湯水も給水に準じる水質を確保する必要があるため、米ぬか油の抽出過程で得られるフィチン酸が保健に問題のないことを十分確認しておく必要がある²⁵⁾。

5.2 陰極防食

海水熱交換器水室には通常陰極防食装置が取付けられ、水室 (鋳鉄)、管板 (銅合金)、伝熱管 (銅合金) が保護される。防食方式には犠牲陽極式と外部電源式がある。前者の陽極として一般に亜鉛、アルミニウムが用いられるが、水室が銅合金でクラッドされていたりゴムやエポキシ樹脂でライニングされている場合には陽極として鉄が用いられる場合もある。後者には定電流電解方式と定電位電解方式がありともに十分な防食作用を発揮している。伝熱管として銅合金管とチタン管を併用している復水器水室の場合、チタン管とネーバル黄銅管板のガルバニック腐食防止と過防食 (-0.7 VSCE より卑) によるチタン管への水素吸収を防止する²⁶⁾ ために、定電位方式が採用されるようになってきた。

5.3 塗 装

海水熱交換器用アルミニウム黄銅管の内面に水酸化鉄の代りとしてアルキッド、エポキシ有機樹脂を塗装する技術が開発された²⁷⁾。この有機樹脂塗膜は $20 \mu\text{m}$ 程度と薄膜で自然電極電位を変えず分極抵抗を高めるよう設計されている。この場合塗膜の透水性は完璧ではないが塗膜が酸素の拡散に対するバリアーとなり腐食反応速度を抑制する。使用実績は約8年に至り良好な防食機能を維持している。

海水熱交換器のうち電気防食しない機器とかチタン管を装着した機器に使用するネーバル黄銅管板にエポキシ、タールエポキシを塗装する場合がある。この場合の塗膜厚みは数 mm であり完全防水を図っている。

6. む す び

銅および銅合金は最も古くから実用化されてきた金属材料であつて、エジプトで紀元前4500年頃の銅器が、また約5000年を経た給用水銅管が発見されており、銅合金の耐食性がいかにすぐれたものであるかを実証してい

る。耐食性の根幹をなすのは腐食生成物皮膜 (Cu_2O , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 等) であつて、これらの皮膜が腐食環境を形成する H_2O -酸化剤 (空気) 系で安定に形成されることを示している。しかし今日の銅合金の用途は多岐にわたり従つて使用環境も多種多様であり、本稿でも紹介した有機溶剤といった従来知られていなかった物質が腐食に関与する例が今後とも増加するであろう。また省資源・省エネルギーの立場からラジエーターフィンの事例で紹介したような薄肉化の方向に向かうであろうし、原子力発電所での熱交換器管のように高信頼性の要求も強くなろう。従つて防食技術ならびに耐食合金の開発がますます重要になろう。

銅合金の耐食性を要約すると次のようであり、ち密な不動態皮膜を持つアルミニウム、チタン、ステンレス鋼等とは、防食皮膜特性、腐食反応、腐食形態、使用環境等がかなり異なることがご理解いただけたものと思う。

(1) 腐食生成物皮膜 (Cu_2O , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 等) は比較的厚膜かつ多孔質で密着性は大きくない。

(2) 皮膜が成長しても自然電極電位は金属面からさほど貴な方向に移行しない。ただし環境中に Mn^{++} , S^{2-} が存在し MnO_2 , Cu_2S 皮膜が生成すると金属面に対しかなり貴な電位となり、皮膜の局所的破壊部に激しい腐食 (孔食) を生じる。

(3) 腐食の進行は専ら酸系環元型の陰極反応 ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$) に支配される。従つて溶液中の酸素量、流速等の増加は腐食速度を高める。付着物、例えば水酸化鉄皮膜、はこの反応を抑制するので防食皮膜となる。

(4) 高速の水や海水によつて皮膜の破壊が生じ、衝撃腐食 (impingement attack)、あるいは潰食 (erosion Corrosion) を生じる。

(5) NH_3 雰囲気中で応力腐食割れを生じる。その他 2, 3 の応力腐食割れを生じる使用環境が知られている。その機構として、変色皮膜破壊、結晶粒界に平衡偏析した合金元素の優先的溶解 (酸化)、孔食底部での応力集中中等が考えられる。

本稿では実用材料の腐食事例に基づき銅および銅合金の耐食性を考えてみたが、筆者の経験が復水器管、給湯銅管、空調冷凍機器伝熱管に限られているため他の用途における腐食については十分に議論していないくらいがある。この点お許しいただきたい。また紙面の制約があ

り割愛した項目 (土中腐食、生物腐食、めつき等) もあるがこの点については本稿に引用した参考文献を参照されたい。最後に本稿をまとめるに当たり、その多くは当社技術研究所銅合金研究室の諸先輩、同僚の論文・解説のお世話になつた。佐藤史郎、田部善一、野世溪精、山内重徳、小木曾昭夫、渥美哲郎の諸氏にお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) G. Wranglen (吉沢四郎ら訳): “金属の腐食防食序論, 化学同人, (1973), 231.
- 2) 久松敬弘: 伸銅技術研究会誌, **19** (1980), 1.
- 3) 田部善一: 住友軽金属技報, **8** (1967), 10.
- 4) 渥美哲郎, 永田公二: 住友軽金属技報, **25** (1984), 74.
- 5) 例えば, 佐藤史郎: 伸銅技術研究会誌, **19** (1980), 21, 山内重徳, 佐藤史郎: 防食技術, **30** (1981), 469.
- 6) 田中礼次, 西尾正浩: 住友軽金属技報, **13** (1972), 141.
- 7) H. S. Campbell: *BNF Miscellaneous Publication* No. 574 (1972).
- 8) 馬場晴雄, 他: 防食技術, **30** (1981), 246.
- 9) 藤井哲雄: 伸銅技術研究会, **24** (1985), 6.
- 10) 馬場晴雄, 他: 防食技術, **34** (1985), 10.
- 11) 山本博司, 国枝 博: 伸銅技術研究会誌, **24** (1985), 133.
- 12) M. F. Obrecht: *Corrosion*, **18** (1962), 189t.
- 13) 佐藤史郎: 日本金属学会報, **22** (1983), 1046.
- 14) 永田公二, 小木曾昭夫, 佐藤史郎: 火力原子力発電, **34** (1983), 1421.
- 15) R. B. Niederberger: *Mod. Cast Mar.* (1964), 115.
- 16) 佐々木元, 他: 伸銅技術研究会誌, **24** (1985), 186.
- 17) 山内重徳, 他: 住友軽金属技報, **25** (1984), 1.
- 18) 佐藤史郎: 日本金属学会報, **10** (1969), 728.
- 19) D. H. Thompson and A. W. Tracy: *Trans AIME*, **185** (1949), 100.
- 20) 谷川 徹: 古河電工時報, **75** (1985), 81.
- 21) E. Mattson: *Electrochimica Acta*, **3** (1961), 279.
- 22) 佐藤史郎, 永田公二: 住友軽金属技報, **15** (1974), 174.
- 23) 佐藤史郎: 防食技術, **24** (1975), 313.
- 24) 山本博司, 他: 腐食防食協会, '83春期學術講演会講演予稿集, (1983), 196.
- 25) 清水義彦: 設備と管理, 昭和60年5月号, 61., 防食技術, **34** (1985), 43.
- 26) 山口 諒, 他: 住友軽金属技報, **15** (1974), 163.
- 27) 永田公二, 佐藤史郎: 住友軽金属技報, **27** (1986), 18.