塩化物水溶液中に浸漬された Pb フリー Cu 合金の腐食挙動

安田 吉伸^{1,*1} 阿部 弘幸^{2,*2} 松林 良蔵³ 丸山 徹⁴ 春名 匠⁴

¹滋賀県東北部工業技術センター

²滋賀県工業技術総合センター

³株式会社ビワライト

⁴関西大学

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 83, No. 11 (2019), pp. 416-423

© 2019 The Japan Institute of Metals and Materials

Corrosion Behavior of Pb-Free Copper Alloys Immersed in Chloride Aqueous Solution

Yoshinobu Yasuda^{1,*1}, Hiroyuki Abe^{2,*2}, Ryoza Matsubayashi³, Toru Maruyama⁴ and Takumi Haruna⁴

¹Northeastern Industrial Research Center of Shiga Prefecture, Hikone 522-0037

²Industrial Research Center of Shiga Prefecture, Ritto 520-3004

³Biwalite Co., Ltd., Hikone 522-0037

⁴Kansai University, Suita 564-8680

This study aimed to clarify the influence of crystallized particles in Pb-free Cu alloys (JIS CAC411 and CAC901) on the corrosion in a chloride aqueous solution. CAC411, CAC901, CAC403, and CAC406 were used as Cu alloy specimens. Cu₂S, Bi, and Pb were used as simulated crystallized substances of CAC411, CAC901 and CAC406, respectively, and Cu was used as the simulated matrix. All the corrosion tests described below were conducted in a 3.0 mass%NaCl solution at 30°C. The corrosion rates of CAC411 and CAC901 specimens were almost the same as that of CAC403, but lower than that of CAC406 specimen in the early stages of the immersion-corrosion test. For galvanic corrosion tests, the galvanic current density flowing between the simulated crystallized substance specimens (Cu₂S or Bi) and the simulated matrix specimen was much lower than the reduction current density of dissolved oxygen. In the case of Pb, the galvanic current flowed from the simulated matrix specimen to the Pb specimen, and the current density on the Pb specimen was significantly larger than the reduction current density of dissolved oxygen. It was concluded that susceptibility to galvanic corrosion between matrix and Cu₂S or Bi were much smaller than that of Pb, and those crystallized substances did not significantly affect the corrosion behavior of CAC411 and CAC901. [doi:10.2320/jinstmet.J2019021]

(Received May 22, 2019; Accepted July 29, 2019; Published October 25, 2019)

Keywords: lead-free bronze, sulfide, bismuth, lead, corrosion rate, galvanic corrosion

1. 緒 言

Pbが添加されたCu合金であるJIS (Japan Industrial Standards) CAC406は耐圧性や被削性に優れていることから、バルブ等の給水機器の主要材料として使用されている^{1,2)}。PbはCu中にほとんど固溶せず、また融点がマトリックスより低い³⁾ため、PbはCu合金の最終凝固部に晶出し⁴⁾、鑄造欠陥を低減する。またPbは固体潤滑性やチップブレーカとして作用するため、Pbが添加されたCu合金の被削性は良好であり、鑄造後の切削加工が容易である。このように給水機器材料としてのCAC406の優れた特性は、Pbによるものである。

しかしながら、Cu合金中のPbは腐食初期において優先的にCu合金から溶出する^{1,3-6)}。溶出したPbは人体や環境に

有害であるため、給水機器ではPbの使用に関する規制が強化されている⁷⁾。そのためCAC406の代替材料としてPbの代わりに硫化物(Cu₂SおよびZnS)を晶出させたJIS CAC411やBiを晶出させたCAC901などのPbフリーCu合金が開発された^{1,8-11)}。PbフリーCu合金においてもCAC406中のPbのように硫化物やBiが晶出しているが、これらの晶出物がPbフリーCu合金の腐食へ及ぼす影響については十分に解明されていない。特に硫化物は、鉄鋼において局部腐食の原因となることが指摘されている¹²⁻¹⁴⁾。そのため、PbフリーCu合金中の硫化物においても腐食の原因となる可能性が示唆される。そこで、筆者らはPbフリーCu合金試料(CAC411, CAC901)およびその模擬晶出物試料(Cu₂SおよびBi)に対し3.0 mass%NaCl水溶液中での分極曲線の測定を行い、CAC406およびその模擬晶出物試料であるPb、さらにCuの固溶体以外の晶出物をほとんど有さないCu合金であるCAC403の分極曲線と比較しながらPbフリーCu合金の腐食挙動について検討を行った⁵⁾。その結果、CAC411中の硫化物粒子はマトリックスの腐食電位より高く、またCAC901中

*1 Corresponding author, E-mail: yasuda.yoshinobu@shiga-irc.go.jp

*2 現在：滋賀バルブ協同組合 (Present address: Shiga Valve Cooperative)

の Bi は, Cu 合金の自然浸漬状態では不動態的な皮膜を形成し Bi 粒子の腐食を大幅に抑制するため, これらの晶出物粒子は Pb より安定であることが推定された. しかしながら, 分極曲線の測定で得られた知見と, 塩化物水溶液中に Cu 合金を浸漬させた場合に発生する腐食との相関性は検証されていない. またマトリックスと晶出物との相互作用については明らかできておらず, Pb フリー Cu 合金の腐食挙動が十分に解明できていない. そこで, 本研究では, 塩化物水溶液中に自然浸漬した状態の Pb フリー Cu 合金に発生する腐食を調査するとともに, Pb フリー Cu 合金中の Bi 粒子や硫化物粒子が Cu 合金の腐食挙動におよぼす影響を明らかにすることで Pb フリー Cu 合金の腐食挙動を解明することを目的とした.

2. 実験方法

2.1 Cu 合金試料の浸漬腐食試験

試料には Cu-Sn-Zn 系の Pb フリー Cu 合金である CAC411 および CAC901 を用いた. 比較のため, Pb 相を含有した Cu 合金である CAC406 および Cu の固溶体以外の晶出物をほとんど有さない CAC403 も同様に試験に供した. 以降では, Cu の固溶体をマトリックス, Cu の固溶体以外の晶出物を晶出物と称する. 各試料の化学組成を Table 1 に, 組織写真を Fig. 1 に示す. CAC411 には Cu_2S と ZnS で構成される硫化物粒子が, CAC901 には Bi 粒子が, CAC406 には Pb 粒子が晶出していることが確認された. 以降では Cu_2S と ZnS を区別していない場合に硫化物粒子と称する. CAC403 にはデンドライトの様相を示す金属組織の濃淡が確認されるが, 晶出

Table 1 Chemical compositions of the Cu alloy specimens.

Specimen	Composition, $M/\text{mass}\%$						
	Cu	Sn	Pb	Zn	Bi	Ni	S
CAC411	91.1	4.1	0.1	2.8	-	0.6	0.5
CAC901	87.1	5.5	0.1	6.0	0.4	0.1	-
CAC406	84.7	4.5	5.2	4.3	-	0.2	-
CAC403	89.0	9.7	0.1	2.0	-	-	-

Fig. 1 Microstructures of the Cu alloy specimens (a) CAC411, (b) CAC901, (c) CAC406, (d) CAC403.

物はほとんど認められなかった. また, その他の Cu 合金試料と比較して CAC403 の Sn 濃度が高いことが確認された. 光学顕微鏡(オリンパス(株), DSX500)写真を用いた画像解析により求めた CAC411 中の硫化物粒子および CAC406 中の Pb 粒子の面積率はそれぞれ 4.2% および 4.6% であった. CAC901 中の Bi 粒子を画像解析により抽出することができず, 面積率は算出できなかった.

各 Cu 合金試料から湿式切断機を用いて短冊状(15 mm × 10 mm × 0.6 mm)に試料を切り出した. この試料を耐水研磨紙(〜#1200)を用いて研磨し, エタノールを用いて脱脂した後に試験に供した. 浸漬腐食試験の容器には試験溶液の蒸発を防ぐために蓋をしたポリプロピレン製の試験管を採用し, 1 本の試験管に試料を 1 個ずつ浸漬した. 試験中は, ウォーターバスを用いて試験管を 30℃ に保温した. 試験溶液には脱気をしていない 3.0 mass% NaCl 水溶液を用いた. 試験溶液の容量を 8 mL とし, 約 2 週間ごとに新しい試験溶液に入れ替えた. 浸漬時間は 14 days, 28 days, 56 days, 84 days, 182 days の 5 条件とした. 浸漬腐食試験により試料に付着した腐食生成物を, チオグリコール酸アンモニウムを主成分とする除錆剤(大阪佐々木化学(株), シュンマ 250BC)を用いて除去した. 浸漬腐食試験前後の試料質量を電子天秤で測定し, 浸漬試験前後の質量差を表面積で除して腐食減量を算出した. また各浸漬時間における Cu 合金試料の平均腐食減量を浸漬時間で微分して腐食速度を算出した.

CAC411 については, さらに定電位分極試験を実施した¹⁵⁾. 試験溶液との接液面積が 1.0 cm^2 となるようにエポキシ系樹脂に CAC411 を埋め込み, ダイヤモンド砥粒(〜1 μm)を用いて試験面を鏡面に仕上げた. 対極には Pt を参照電極には飽和銀/塩化銀電極を用いた. 試験溶液には浸漬腐食試験と同様に大気中に開放した 3.0 mass% NaCl 水溶液を採用した. 試料を試験溶液に浸漬し, 所定の電位をポテンシオスタット(北斗電工(株), HA-151B)を用いて所定の時間印加した.

試料表面に形成された腐食生成物の同定には X 線回折装置((株)リガク, RINT2200)を用いた. X 線源には Cu 管球を, 光学系には集中光学系を用い, θ - 2θ 法により X 線回折パターンを測定した. 表面観察には, 光学顕微鏡((株)ニコン, EPIPHOT200)および SEM(Scanning Electron Microscope, 日本電子(株), JSM-6380LV)を, 元素分析には EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDAX, Genesis2000)を用いた.

2.2 マトリックスと晶出物との相互作用

マトリックスと晶出物の相互作用を検証するため, マトリックスと晶出物との間に発生するガルバニック腐食電流を測定した. 試料にはマトリックスを模擬した Cu と晶出物を模擬した Cu_2S , Bi および Pb を用いた. ZnS は導電性が極めて悪く絶縁体に近い性質を有するため^{16,17)}, 評価の対象とはしなかった.

Cu および Pb には金属板を用い, 純度はそれぞれ 99 mass%, 99.9 mass% であった. Cu 試料の場合には, 試験直前に濃度が約 5 mass% の H_2SO_4 水溶液中に浸漬し, Cu 試料

表面に形成されている酸化皮膜を除去した後に試験に供した。Pb 試料の場合には耐水研磨紙(〜#1200)を用いて表面を研磨した後に試験に供した。

Cu₂S 試料には Cu₂S 焼結体を用いた⁵⁾。内径 20 mm の黒鉛型に 325 メッシュの Cu₂S 粉末(Sigma Aldrich)を約 12 g 入れ、次に黒鉛型を放電プラズマ焼結機(住友石炭鉱業(株), SPS-1030)内に挿入して 30 MPa に加圧した後、放電プラズマ焼結機のチャンパー内を N₂ ガスで置換した。その黒鉛型を昇温速度 0.83℃・s⁻¹ で 600℃ まで加熱し 600 s 保持して Cu₂S を焼結させた後に室温まで炉冷した。焼結後の試料の表面および側面を研磨し、離型材として用いたカーボン紙を完全に除去した。

Bi 試料には電気めっき法により作製した Bi めっき膜を用いた⁵⁾。Table 2 にめっき液の組成を示す。基板には Cu を用い、対極には Pt を用いた。50℃ に加温しためっき液中で攪拌しながら基板に定電流 0.02 A・cm⁻² または 0.04 A・cm⁻² を 640 C・cm⁻² 以上通電し Bi めっきを行った。Bi めっきの表面を耐水研磨紙(〜#1200)を用いて研磨した後に試験に供した。

CAC411 および CAC406 表面にそれぞれ存在した硫化物粒子および Pb 粒子の面積率は約 5% であったことから、ガルバニック腐食試験では Cu に対する模擬晶出物試料の面積を 5% とし、Cu の面積を 5.0 cm²、模擬晶出物試料の面積を 0.25 cm² とした。Cu、Bi および Pb 試料の場合には、測定面以外を絶縁テープで保護した。Cu₂S 試料の場合には Cu₂S 焼結体を試験液との接液面積が 0.25 cm² となるように湿式切断機で切断した後にエポキシ系樹脂に埋め込み、ダイヤモンド粒子(〜1 μm)で試験面を鏡面に研磨してから試験に供した。

Table 2 Components of the Bi-plating solution.

Component	Concentration
Bi(NO ₃) ₃ ・5H ₂ O	50 g・L ⁻¹
C ₄ H ₄ Na ₂ O ₆ ・2H ₂ O	100 g・L ⁻¹
NaNO ₃ ・2H ₂ O	50 g・L ⁻¹
HNO ₃	Adjustment to pH 0.2 or under
Polyethylene glycol (molecular weight 20000)	0.01 g・L ⁻¹

Fig. 2 にガルバニック腐食試験の模式図を示す。Cu から模擬晶出物試料に流れる電流が正となるように Cu と模擬晶出物試料の間に無抵抗電流計(北斗電工(株), HM-104A)を接続し、ガルバニック電流を測定した。また同時に模擬晶出物試料の電位をエレクトロメータ(北斗電工(株), HE-104A)を用いて測定した。参照電極には飽和銀/塩化銀電極を用いた。試験溶液には浸漬腐食試験と同様に 30℃ の 3.0 mass% NaCl 水溶液を用い、大気開放状態で試験を行った。比較のために、ガルバニック腐食試験と同様の試験溶液を用いて Cu 合金試料の腐食電位の時間変化を測定した。Cu 合金試料の試験面積は 1.0 cm² とし、試験面はダイヤモンド粒子(〜1 μm)を用いたバフ研磨にて鏡面に仕上げられた。

3. 結果および考察

3.1 浸漬腐食試験

Fig. 3 に浸漬時間 182 days の試料表面を示す。CAC411 試料の表面は赤褐色の腐食生成物で覆われ、部分的に緑青およびマウンドが形成された。これらの腐食生成物を除去するとマウンド直下では孔食が発生していた。他の Cu 合金試料においても浸漬腐食試験後の外観はほぼ同じであった。晶出物の種類や有無に関係なく、全ての Cu 合金において孔食が発

Fig. 3 Appearances of the Cu alloy specimens after the immersion-corrosion tests in the 3.0 mass%NaCl aqueous solution for 182 days. Upper : Surface with corrosion products. Lower : Surface without corrosion products.

Fig. 2 Schematic diagram of the galvanic- corrosion test system.

生していたことから、硫化物、Bi および Pb の存在が Cu 合金試料の孔食発生原因ではないと考えられる。

Fig. 4 に 182 days 浸漬した試料表面からレプリカ法を用いてシリコンゴム上に採取した腐食生成物の X 線回折パターンを示す。いずれの試料からも赤色の Cu 酸化物である Cu_2O および緑青の一種である $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ が検出されており、Cu 合金試料の種類によって大きな違いは認められなかった。

Fig. 5 に 84 days 浸漬した CAC411, CAC901 および CAC406 試料の孔食内の SEM 写真を示す。CAC411 では硫化物粒子がマトリックスから露出しており、粒子形状を維持していた。また、一部の硫化物の周辺にはマトリックスとの間に小さな隙間を生じていた。

Cu_2S の腐食電位近傍での Cu_2S のアノード反応は式 (1) で表される⁵⁾。 Cu_2S , CuS および Cu^{2+} の標準生成ギブズエネルギーはそれぞれ $-86.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-53.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ および $65.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり¹⁸⁾、試験溶液中の Cu^{2+} の濃度を $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ と仮定すると式 (1) の平衡電位は 0.13 V vs. Ag/

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the corrosion products of the Cu alloy specimens.

Fig. 5 SEM images of the Cu alloy specimens after the immersion-corrosion tests in the 3.0 mass% NaCl aqueous solution for 84 days.

AgCl と算出される。式 (1) に従い Cu_2S が CuS に変化するとモル体積が $3/4$ に減少し、 Cu_2S には体積収縮に伴うクラックが発生すると予想される⁵⁾。Fig. 6 に、定電位分極試験を行った後の CAC411 中の硫化物粒子を示す。 Cu_2S の平衡電位に近く Cu_2S のアノード反応がほとんど生じないと推定される電位である $0.20 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ (Fig. 6(a)) では、硫化物粒子にほとんど変化が見られない。一方 Cu_2S のアノード反応が顕著に進行する電位である 0.50 V および $0.80 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ (Fig. 6(b) および (c)) では硫化物粒子にクラックが発生しており、 Cu_2S のアノード反応が進行するとともに硫化物粒子にクラックが発生することが確認された。Fig. 5 の硫化物粒子に着目すると、クラックが見られず Fig. 6(a) に似ていることがわかる。したがって、自然浸漬状態の CAC411 上の硫化物上では式 (1) による Cu_2S のアノード反応はほとんど発生していないと推定される。

次に Fig. 5(b) に示した CAC901 の腐食面では、Bi 粒子とマトリックスとがほぼ同じ高さであり、Bi 粒子の溶解速度はマトリックスの溶解速度と比較してそれほど大きな差がないと推定される。

Fig. 5(c) に示した CAC406 の腐食面では Pb 粒子は観察されず、Pb 粒子があったと考えられる場所に空孔が発生していた。

浸漬腐食試験における腐食減量および腐食速度の時間変化をそれぞれ Fig. 7 および Fig. 8 に示す。CAC411, CAC901 および CAC403 の腐食減量は、14 days ではそれぞれ $0.52 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0.56 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ および $0.47 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ であり 182 days では $6.3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, $6.2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ および $5.7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ と晶出物の種類や有無によらずほぼ同じ値を示した。これらの 3 つの Cu 合金試料の腐食速度は、浸漬時間にかかわらず $30\text{--}40 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ を示し、ほぼ一定の値であった。

一方 CAC406 の場合では、浸漬腐食試験初期である 14 days での腐食減量および腐食速度はそれぞれ $1.0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, $68 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ と他の Cu 合金試料の約 2 倍と大きい値を示した。しかし、時間の経過とともに CAC406 の腐食速度は低下し、84 days には他の Cu 合金試料とほぼ同じ $32 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ となった。

Fig. 6 SEM images of sulfide particles in CAC411 after the potentiostatic polarization tests in the 3.0 mass% NaCl aqueous solution.

Fig. 7 Changes in weight loss of the Cu alloy specimens with test time during the immersion-corrosion tests in the 3.0 mass% NaCl aqueous solution.

Fig. 8 Changes in corrosion rate of the Cu alloy specimens with test time during immersion-corrosion tests in the 3.0 mass% NaCl aqueous solution.

3.2 マトリックスと晶出物との相互作用

Fig. 9 に大気暴露状態の 3.0 mass% NaCl 水溶液中における Cu 合金試料の腐食電位の経時変化を示す。比較のために既報⁵⁾で明らかにした、脱気した 30℃ の 3.0 mass% NaCl 水溶液中での、浸漬してから 0.6 ks 後における Cu 合金、Cu、Sn および模擬晶出物 (Cu_2S 、Bi および Pb) の腐食電位を Table 3 に示す。脱気された NaCl 水溶液中における CAC411、CAC901 および CAC403 の腐食電位は Sn の腐食電位に近い値であった⁵⁾。この状態では、水溶液中のわずかな溶存酸素や水の還元反応に起因する小さなカソード反応速度が当該 Cu 合金の表面に存在するわずかな固溶 Sn の溶解反応に起因するアノード反応速度と釣り合ったためと考えられた。一方大気暴露状態の NaCl 水溶液中における CAC411、CAC901 および CAC403 の腐食電位は、晶出物の種類や有無によらずほぼ $-0.16 \sim -0.18 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ と Cu の腐食電位に近い値であり、浸漬時間によらず一定の電位を示した。この状態で

Fig. 9 Change of the corrosion potential of Cu alloys with time in the 3.0 mass% NaCl aqueous solution.

Table 3 Corrosion potentials of the Cu alloy specimens, Cu, Sn, and simulated crystallized substances in the 3.0% NaCl aqueous solution with deaeration⁵⁾.

Specimen	Corrosion potential, $E_{cor}/\text{V vs. Ag/AgCl}$
CAC411	-0.45
CAC901	-0.45
CAC406	-0.54
CAC403	-0.47
Cu	-0.28
Sn	-0.49
Cu_2S	0.06
Bi	-0.35
Pb	-0.56

は溶存酸素の還元反応速度が大きいために、当該 Cu 合金の表面に存在する固溶 Sn の溶解が終了し、Cu の溶解反応に起因するアノード反応速度と釣り合ったことが推察される。

大気開放状態の NaCl 水溶液中における CAC406 の腐食電位は、浸漬初期に $-0.43 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ と Pb の腐食電位に近い電位まで低下した後に上昇し 0.18 ks 後には $-0.25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ と他の Cu 合金試料の腐食電位に近い値となり、その後はほぼ一定の値を示した。

Fig. 10 に模擬マトリックス試料 (Cu) と模擬晶出物試料 (Cu_2S 、Bi または Pb) を接触させたときの電位および Cu 試料から模擬晶出物試料に流れたガルバニック電流の経時変化を示す。 Cu_2S 試料および Bi 試料と Cu 試料を接触させた場合では、電位は 1 ks 後にほぼ一定になり、それぞれ -0.20 V および $-0.24 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ となった。この電位は Fig. 9 における CAC411、CAC901 および CAC403 の腐食電位 $-0.18 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ に近い値である。一方、Pb 試料を Cu 試料と接触させた場合では、試験初期に $-0.45 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ と Fig. 9 における CAC406 と同様に低い電位を示した。しかし、約 2.4 ks に Pb 試料の電位は急激に上昇し $-0.28 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ となった。この Pb 試料の電位変化は Fig. 9 における CAC406 の腐食電位の経時変化と類似している。

次にガルバニック電流に着目する。Cu 試料に Cu_2S 試料を接触させた場合では Cu_2S 試料へカソード電流が流れ、その値は最大でも $0.7 \mu\text{A}$ と小さな値であった。 Cu_2S 試料に Cu

Fig. 10 (a) Changes in the potentials and (b) the galvanic current from the Cu to the Cu_2S , the Bi, or the Pb specimens with time in the 3.0 mass% NaCl aqueous solution. Area of Cu : 5 cm^2 . Area of Cu_2S , Bi, and Pb : 0.25 cm^2 .

試料を接触させた場合において Cu_2S 試料にカソード電流が流れたことは、Table 3 に示したように Cu_2S 単独での腐食電位が Cu 単独での腐食電位より高い値を示したことに一致する。 Cu_2S -Cu 試料間に流れたガルバニック電流を Cu 試料の表面積 (5.0 cm^2) で除し、Cu 試料に流れた電流密度を算出すると $0.12 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった。この電流密度は溶存酸素の還元電流密度 (約 $20 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) と比較すると極めて小さい値である。

Bi 試料に Cu 試料を接触させた場合では試験初期に Bi へ $3.2 \mu\text{A}$ のアノード電流が流れたが、時間の経過とともに電流は減少し 3.6 ks 後には $0.4 \mu\text{A}$ まで低下した。Bi 試料にアノード電流が流れたことは Table 3 に示したように、Bi 単独での腐食電位が Cu 単独での腐食電位より低い値を示したことに一致する。試験開始から 3.6 ks 後において Bi-Cu 試料間に流れた電流を Bi 試料の表面積 (0.25 cm^2) で除し Bi 試料に流れたアノード電流密度を算出すると $1.6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ となる。Bi 試料に流れたアノード電流密度も溶存酸素の還元電流密度と比べると小さな値である。

3.0 mass% NaCl 水溶液中の Bi は、 $-0.10 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ より低い電位領域では表面に Bi_2O_3 皮膜を形成し不動態化する⁵⁾。Bi 試料に Cu 試料を接触させた場合の Bi の電位は $-0.24 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ であったことから、Bi 試料表面には Bi_2O_3 皮膜が形成されたことで腐食が抑制されたため、Bi 試料に流れたアノード電流密度が試験時間の経過と共に減少したと推定される。

Pb 試料に Cu 試料を接触させた場合では試験初期に Pb へ $660 \mu\text{A}$ のアノード電流が流れ、その電流は時間の経過とともに減少し、0.12 ks 後には $250 \mu\text{A}$ となってほぼ一定となった。Pb 試料に流れた電流を Pb 試料の表面積 (0.25 mm^2) で除し算出した Pb 試料の電流密度は、試験初期では $2.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、0.12 ks 後では $1.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ であり、Bi 試料の場合の 60 倍以上、溶存酸素の還元電流密度と比較しても 50 倍以上と極めて大きな値である。したがって、Cu-Pb 試料間では Pb に顕著なガルバニック腐食が発生すること、また Pb 試料

上に形成された Pb の腐食生成物は Pb 試料の腐食をそれほど抑制しないことが確認された。

3.3 Cu 合金試料の腐食挙動

以上のことから、Cu 合金試料の腐食挙動を以下のように考察し、Fig. 11 の模式図に示した。

3.3.1 CAC411

大気開放状態の 3.0 mass% NaCl 水溶液中では、Fig. 9 に示した CAC411 の腐食電位 (約 $-0.18 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) が、Fig. 10 に示した Cu- Cu_2S 接触試料の電位 (約 $-0.20 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) に近い値を示したことから、Fig. 10 で確認されたマトリックスの主成分である Cu 試料に対して Cu_2S 試料はカソードとして作用したことから、CAC411 表面の硫化物粒子中の Cu_2S はマトリックスに対してカソードとして作用することが推察された。 Cu_2S は中性の水溶液中で $-0.70 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 以下の強い還元雰囲気環境に晒されると還元分解反応を起こし、 Cu^{2+} は Cu に還元し、試験溶液中に HS^- が放出される¹⁹⁾。しかしながら、Fig. 9 で示した CAC411 の腐食電位は約 $-0.18 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ であったことから硫化物粒子中の Cu_2S は還元分解反応をほとんど起こさず安定していると考えられる。その結果、Fig. 5(a) で確認されたように大気解放状態の 3.0 mass% NaCl 水溶液中に長期間浸漬しても硫化物粒子はほとんど変化を示さなかったと考えられる。

一方、硫化物粒子がカソードとして作用することでマトリックスの腐食を促進すると考えられる。しかしながら、硫化物粒子の面積率は約 5% と小さく、また、硫化物粒子からマトリックスに流れるガルバニック電流密度も極めて小さかった。したがって Cu_2S の存在はマトリックスの腐食をそれほど促進させないと判断される。

Fig. 5(a) では硫化物粒子とマトリックスとの間にわずかに隙間が発生していた。硫化物は最終凝固部に晶出するため、その周辺には Fe などの不純物元素が濃縮しやすい²⁰⁾。そのため、硫化物周辺のマトリックスの耐食性はわずかに低下して

- The sulfide shows higher corrosion potential than the matrix and hardly dissolves.
- The sulfide area ratio in CAC411 is about 5%.
- The galvanic corrosion current between sulfide and matrix is relatively low.
- Therefore, the corrosion rate of the matrix is not significantly affected by sulfides.

- Bi shows slightly lower corrosion potential than the matrix.
- Bi_2O_3 film is formed on Bi, and suppresses the corrosion of Bi.
- The corrosion rate of Bi is not significantly influenced by the matrix in the galvanic corrosion test.
- Therefore, no significant difference is found in the corrosion rate of the matrix with and without Bi particles.

- Pb shows moderately lower corrosion potential than the matrix.
- Corrosion products of Pb cannot stop the corrosion of Pb particles.
- The corrosion rate of Pb is accelerated by the matrix in the galvanic corrosion test.
- Therefore, the corrosion of Pb continues until there is no Pb on the surface of CAC406.

Fig. 11 Schematic diagram of the corrosion behavior of CAC411, CAC901, and CAC406 in the 3.0 mass%NaCl aqueous solution.

いる可能性がある。硫化物粒子とマトリックスとの界面では不純物元素の濃縮による耐食性低下と共にガルバニック腐食の影響を受けやすい位置であることからマトリックスの他の部分に比べ腐食速度が速くなり、隙間が発生したと推定される。

3.3.2 CAC901

Fig. 10 で示されたように、Bi 試料に Cu 試料を接触させると Bi がアノード、マトリックスの主成分である Cu がカソードとして作用した。しかしながら、Bi と Cu を接触させた場合での電位 (約 $-0.24 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) では、Bi 表面に耐食性の Bi_2O_3 皮膜が形成するため、Bi に流れたガルバニック電流密度は溶存酸素のカソード電流密度に比べて小さく、また、浸漬時間の経過と共に小さくなった。Fig. 9 に示した

CAC901 の腐食電位 (約 $-0.18 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) においても、その表面に存在する Bi 粒子はマトリックスに対してアノードとして作用すると考えられるが、その表面に耐食的な皮膜が形成するためにマトリックスから腐食促進作用をそれほど大きく受けないと推定される。Fig. 5 において CAC901 試料の腐食面が Bi 粒子とマトリックスとほぼ同じ高さであったことから、大気開放状態の 3.0 mass%NaCl 水溶液中では、Bi 粒子の腐食速度はマトリックスの腐食速度とほぼ同じであると判断される。

3.3.3 CAC406

Fig. 10 で示されたように、Pb 試料に Cu 試料を接触させると Pb がアノード、マトリックスの主成分である Cu がカソードとして作用した。しかし Bi の場合と異なり Cu から Pb へ大きなガルバニック電流が流れ続けた。したがって CAC406 では Pb 粒子とマトリックスの間でガルバニック腐食が発生し、Pb 粒子が優先的に溶解すると結論づけられる。また、Pb の腐食により形成される Pb の腐食生成物には、Pb 粒子の腐食をそれほど抑制することできないため、CAC406 表面に存在する Pb が消失するまでマトリックス-Pb 粒子間で発生するガルバニック腐食は継続されると判断される。

以上のことから、CAC411 および CAC901 の腐食速度は Bi 粒子や硫化物粒子の影響をほとんど受けず、マトリックスの腐食速度とほぼ等しいと結論付けられる。この結論は、マトリックスの構成元素が同じで、Cu の固溶体以外の晶出物を有さない CAC403 の腐食速度と CAC411 および CAC901 の腐食速度がほぼ等しかったことから支持される。

一方、CAC406 の腐食速度は Pb 相の溶解の影響を大きく受ける。すなわち、密度の大きな Pb が優先的に溶解することで、腐食開始初期では腐食減量および腐食速度が他の Cu 合金試料に比べて大きくなり、CAC406 表面に存在する Pb 粒子が消失すると CAC406 の腐食速度はマトリックスの腐食速度と一致したと考えられる。

4. 結 言

大気解放状態の 3.0 mass%NaCl 水溶液中における Pb フリー Cu 合金 CAC411, CAC901 の腐食挙動を CAC406 および CAC403 と比較しながら評価した結果、以下のことが明らかになった。

(1) CAC411, CAC901, CAC403 および CAC406 で形成される腐食生成物の主成分はいずれも Cu_2O および $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ であり、晶出物の有無および種類による大きな差は見られなかった。

(2) CAC411, CAC901 および CAC403 はほぼ同じ腐食速度であり、浸漬期間によらず $30\text{--}40 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ でほぼ一定であった。

(3) CAC406 の腐食速度は 14 days では $68 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ であり、他の試料の約 2 倍の値を示した。しかし、時間の経過とともに CAC406 の腐食速度は低下し、84 days には他の試料とほぼ同じ $32 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ となった。

(4) CAC411 中の硫化物粒子はマトリックスに対してカソードとして作用するが、硫化物粒子はマトリックスの腐食

をほとんど促進せず、硫化物粒子の腐食への影響はほとんど現れなかった。

(5) CAC901 中の Bi 粒子はマトリックスに対してアノードとして作用した。しかし Bi 粒子はその表面に Bi_2O_3 を形成するため Bi の溶解速度はマトリックスと比べそれほど促進されない。そのため、Bi 粒子も CAC901 の腐食へそれほど影響を及ぼさない。

(6) CAC406 中の Pb 粒子はマトリックスに対してアノードとして強く作用するため、優先的に溶解した。この反応は CAC406 の表面に存在する Pb 粒子が消失するまで継続する。CAC406 の腐食速度が他の Cu 合金に比べて速くなった原因は、密度が大きい Pb が優先的に溶解したためである。

文 献

- 1) T. Kobayashi, I. Akashi, T. Maruyama, H. Abe, T. Sugitani and H. Wakai : J. JFS **81** (2009) 650-660.
- 2) T. Okane: SOKEIZAI **59** (2018) 22-23.
- 3) Y. Takatani and T. Yokoyama: CORROSION ENGINEERING **29** (1980) 122-127.
- 4) Y. Yasuda, H. Abe, R. Matsubayashi, T. Maruyama and T. Haruna: J. Jpn. Inst. of Copper **54** (2015) 113-118.
- 5) Y. Yasuda, H. Abe, R. Matsubayashi, T. Maruyama and T. Haruna: Mater. Trans. **58** (2017) 1679-1686.
- 6) G.V. Korshin, J.F. Ferguson and A.N. Lancaster: Corros. Sci. **42** (2000) 53-66.
- 7) T. Okane: J. JFS **82** (2010) 740-745.
- 8) T. Kobayashi and T. Maruyama: Materia Japan **43** (2004) 647-650.
- 9) JIS H5120: Japan Industrial Standards (2016).
- 10) H. Abe, T. Maruyama, T. Yasu, R. Matsubayashi and T. Kobayashi : J. JFS **81** (2009) 661-666.
- 11) T. Maruyama, H. Abe, M. Matsubayashi, N. Maru, T. Akashi, T. Tachibana and T. Kobayashi: J. JFS **81** (2009) 667-673.
- 12) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: J. Surf. Sci. Soc. Jpn. **36** (2015) 18-23.
- 13) C. Kato, Y. Otoguro and S. Kado: CORROSION ENGINEERING **23** (1974) 385-392.
- 14) H. Miyuki: Journal of JWS **77** (2008) 641-645.
- 15) Y. Yasuda, H. Abe, T. Maruyama and T. Haruna: The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (The Japan Institute of Metals and Materials, Kyoto, Japan, 2016) pp. 839-842.
- 16) K. Arai : J. Japan Inst. Metals **33** (1969) 1400-1405.
- 17) Y. Kunieda and T. Oki : J. Min. Metall. Inst. Jpn. **95** (1979) 739-744.
- 18) 5th Denkikagaku Binran in Japanese, Ed. by Electrochemical Society (Maruzen Publishing Co., LTD., Tokyo, 2000) pp. 29-43.
- 19) Y. Yasuda, H. Abe, R. Matsubayashi, T. Maruyama and T. Haruna: J. Jpn. Inst. Copper **56** (2017) 184-189.
- 20) T. Maruyama, H. Wakai, T. Kobayashi and H. Abe: AFS Trans. **116** (2008) 299-307.