Cu-Al-Ni-Fe 4 元 系 鑄 造 合 金 の 耐 海 水 腐 食 性 に つ い て*

金 森 政 雄** 植 田 昭 二** 松 尾 信 太 郎**

Masao Kanamori, Shôji Ueda and Shintarô Matsuo: On the Corrosion Behaviour of Cu-Al-Ni-Fe Cast Alloys in Sea Water. (Nickel Aluminium Bronze for Marine-Propeller Alloy, 5th Report). Some of the fundamental problems on the corrosion behaviour of Cu-Al-Ni-Fe cast alloys in sea water are described. The types of deposit or pitting corrosion and electrochemical properties/composition relationships are discussed. A comparison of electrochemical properties and behaviours against erosion damage of other marine propeller alloys and the new nickel-aluminium bronze is also outlined.

(Received July 29, 1959)

I. 結 言

推進器材料として具備すべき条件の一つに耐食性があるが、推進器のように複雑な応力を受けた状態での腐食は単なる静的な腐食現象以外に erosion, 応力腐食割れ及び腐食疲労などの問題を含んでいる。腐食疲労については第2報で簡単なが述べたのでここでは主として静的な腐食現象ならびに耐 erosion 性について述べる。Cu-Al 合金の応力腐食割れ性質は Cu-Zn 系合金に比し NH_3 雰囲気ないしは NH_3 水中においても割れ抵抗は充分大きく⁽¹⁾、かつ delayed fracture に対しても β 黄銅 (とくに Al を多量に含有させた) の如き欠陥は考えられないため、海水中において Ni-Al 青銅が応力腐食割れを示すことは考えられず、ここでは取扱わなかった。ここでは Cu-Al-Ni-Fe 4 元系合

金について実験室的な腐食現象および基礎的な電気化学的性質などを調査し、さらに実際海水中での役による腐食実験および耐 erosion 性などを調査した。

II. 実 験 試 料 と 方 法

試験片の溶解鑄造条件は第1報と同様で、実験に先立ち $700^\circ \times 2 \text{ hrs}$ の焼鈍および 300° まで 40 hrs を要して徐冷処理を行つた。表面仕上げはエメリー紙 No.04 まで行い、アルコールおよびベンジンで脱脂後長崎港外から採取した清浄な海水に浸漬した。この場合腐食液は大略 10 日間隔で交換したが、また別個に長崎港内に設置した役により直接海水中に浸漬して実験室的な結果と比較試験も行つた。耐 erosion 性試験は翼車式回転法⁽²⁾により行い、現用の他の推進器材料と比較してみた。

III. 実 験 結 果 と 考 察

1. Cu-Al-Ni-Fe 4 元 系 合 金 の 耐 食 性

** 三菱造船株式会社研究部

* 1959 年 4 月本会東京大会に一部発表; 推進器用 Ni-Al 青銅の研究 (第 5 報)

(1) D.H. Thompson and A.W. Tracy: J. Metals, 2(1949), 185.

(2) 金森, 植田: 学振 24 小 舶 用 Al 青銅研究会資料, (1958), No. 4.

6ヶ月間の腐食による重量減を Al 9.3% 基合金について Fig.1 に、Al 10.3% 基合金について Fig.2 に示す。腐食生成物の除去法に難点があつたため測定値に幾分のバラツキがあるが、低 Ni 側の合金では Fe 含量の増加にしたがい耐食性は急激に劣化している。しかし Ni 3% 以上の高 Ni 側の合金では Fe の増加による膜食性の劣化傾向は次第に小さくなる。この傾向はまた低 Ni 側および高 Ni 側での耐食性におよぼす Fe の影響を示した Fig.3 ~ 4 から明らかに示されている。Cu-Al-Ni-Fe 4 元系合金の析出相のなかでは Fe rich κ 相が最も less noble と考えられるために、この組織の析出量および析出形

Fig.1 The relationship between weight loss and composition in Cu-Al-Ni-Fe alloys, (Al=9.3% base) Corrosion in sea water for six months. Each figure represents the weight loss in [mg/dm²], * deposited Fe scale.

Fig.2 The same as Fig.1 (Al=10.3% base).

Fig.3 The effect of Fe content on corrosion of Al 10.3% alloys.
(—□— Fe 6%, ...×... Fe 5%)
(—△— Fe 4%, ...●... Fe 3%)
(—○— Fe 2%, ...⊠... Fe 1%)

Fig.4 The effect of Fe content on corrosion of Al 10.3% alloys. (Ni 5%)
(—□— Fe 6%)
(—△— Fe 4%)
(—○— Fe 2%)

状が耐食性に大きな影響をおよぼすと思われ、Fig.1~4 で示された結果は主としてこの Fe rich κ 相により支配されたものと解釈できる。腐食表面の状況を Photo.1 に示すが、腐食面の色調から推察される脱 Al 傾向は Ni 2% 以下の合金で認められ、これはとくに Fe 含量の増加と共に激しくなる。Ni 3% 以上の合金では色調から推察される脱 Al 傾向は認められない。また Al 9.3% と 10.3% 基合金の比較では後者の方に強くこの傾向が示されることから、組織的に $\alpha + \delta$ 共析相の析出と関係があるように思われる。また組織的に Fe rich κ 相が凝集する成分範囲の合金では表面に Fe を主体とした褐色の腐食生成物が deposit する。Fig.1~2 で示した点線の左上部がこの成分範囲であるがこれは Fe rich κ 相の凝集析出範囲とよく一致している。またこの deposit は微少な表面巣の存在によつても促進されるから注意を要する。

③ ⑥ ⑨ ⑫
② ⑤ ⑧ ⑪
① ④ ⑦ ⑩

Photo.1 Observation of specimens after corroding for one year in sea water. (Al 10.3% alloys)

腐食面の色調は前にも述べた如く低 Ni 側では Fe 量の増加にしたがい薄い黄銅色から赤味を帯びた Cu₂O の色に変化し、Cu-Zn 合金での脱 Zn 腐食後と同様の色を呈する。Ni 量の増加は腐食面の色を黒青色に変化させるがその場合 Fe 量の増加と共に黒青色はやや薄くなる。この高 Ni 側での腐食面の色は Al 9.3% と 10.3% 基合金とは相違は認められない。

2. Cu-Al-Ni-Fe 4 元系合金の電極電位

清浄な海水中での Cu-Al-Ni-Fe 4 元系合金の定常電位を求めた結果のうち、Al 10.3% 基合金のものを Fig.5 に例示する。Ni および Fe 含有量の増加に伴い、やや less

Fig.5 The relationship between potential and composition in Cu-Al-Ni-Fe alloys, (Al=10.3% base) Each figure represents the potential in volt, calomel scale.

noble になる傾向が認められるが、その程度は非常に小さく概略的にはこの程度の Ni および Fe 量の変化によつても定常電位は殆んど変化しない。

と考えられる。また金属組織上の差も定常電位にはあらわれていない。

Fig. 6 The typical potential-time curves.

以上の如く定常電位は比較約く似た値を示すが、それまでに至る電立-時間曲線にはかなり明瞭な相違がある。

Fig. 6に代表的な三つの曲線を例示するが、NiおよびFe含有量の少ない合金では曲線(A)の形状をとり、NiおよびFe量の増加とともに順次(B)から曲線(C)の形状に変化する。Fig. 5ではこれに対応させるため(A)形状をとるものを●印、(B)形状をとるものを△印、さらに(C)形状をとるものを○印であらわした。Fig. 6に示した如く適当にNiおよびFeを含んだNi-Al青銅の殆んどが曲線(C)形状をとるが、この曲線からはNi-Al青銅の腐食反応は陰極支配によって腐食の進行が抑制されていると考えられる。

つぎにNi-Al青銅の静止海水中における陰極電流密度-電位曲線の形状をアームスブロンズおよびMn青銅と比較してFig. 7で示す。この三者の比較では特別大きな相違は

Fig. 7 The cathodic current density-potential curves in static sea water.

認められないが、屈曲点から推察される局部陽極電位はNi-Al青銅がややless nobleである。これは主として

Table 1 Alloys for polarization test.

Alloys	Chemical composition (%)								
	Cu	Al	Ni	Fe	Zn	Sn	Mn	Pb	Si
Ni-Al bronze	80.13	9.80	4.72	5.34	—	—	0.12	—	0.05
arms bronze	82.60	8.46	1.21	3.23	3.54	—	0.81	—	0.22
Mn bronze	57.17	0.53	0.30	1.25	39.35	0.56	0.79	0.05	—

Fe rich α 相により影響されたものであり、この系統の合金では一般にFe量が多くなるほど陽極電位はless nobleに変化する。流動海水中での陰極電流密度-電位曲線を同じくFig. 8で示すが、負荷電流密度1.5~2.0 A/m²においても明瞭な屈曲点はあらわれず、静止海水中のものに比較して曲線は右方に延びる。またこの三者の比較では曲線形状に大きな相違は認められない。

3. 孔食の発生について

筏を使用して海水中に直接浸漬し腐食試験を行つたが、

Fig. 8 The cathodic current density-potential curves in flow of sea water. (flow rate abt. 4.89 m/sec)

その結果実験室においては観察出来なかつた孔食現象が認められた。Photo. 2に腐食期間1ヶ月であられる表面状

Photo. 2 Pitting corrosion of Ni-Al bronze continued due to the adhering corrosion product. Right after descaling.

Fig. 9 The cross section of corrosion deposit product.

断面はFig. 9に示した如く表面より4層に分かれてその最底部は泥状のCu₂Oで満され、それらを除去した後はPhoto. 2の右で示されるような孔食跡を残す。このscale

の成長は約1ヶ月後からは遅くなり、その後はむしろセプラその他の海中生物の附着が増加してくる。このような孔食発生現象はCu-Al-Ni-Fe 4元合金ではFeの腐食生成物のdepositする成分範囲すなわち低Ni、高Fe側ではその傾向が少なく、高Ni成分になるに従って顕著となり、実験室において重量減から判定する耐食性-成分関係とは逆の結果を示した。またMn 1.0%, Co 0.3%などの添加による影響も全く認められず、同様の現象を示した。Photo. 3に孔食発生位置の組織を示すが局部腐食は α 相境界の κ 相の密集析出位置に発生し α 相境界に沿って進行している。セプラ附着部には異常は認められず、むしろ他の位置より保護されている。局部腐食が α 相境界に沿う現象はless

noble な κ 相が粒界に多く析出することから容易に考えられるが、この孔食現象が低 Ni, 高 Fe 側の Fe rich κ 相が大

Photo.3 The section of pit. The pit is following a region of α grain boundary and κ rich precipitation. Right-unetching. $\times 100$

きく析出する成分範囲で認められないことも注意したい。ただしこの場合は Fe の腐食生成物が発生して表面を褐色に汚す問題が残る。このように Ni-Al 青銅は海水中に単独で 사용되는場合は孔食を起す危険があり、これは実験室的試験では再現し難いものであった。しかし推進器として船体取付後にこのような孔食現象の発生した例はなく、また Fe との組合せによる試験では何等異常を示さないことから推進器として使用する場合(たゞし木船でない場合)には問題とならないであろう。

4. 耐 潰 食 性 について

推進器の腐食形態でもつとも問題となる現象は cavitation erosion である。これは高速回転する翼での圧力分布にその温度での水の蒸気圧に対応する程度の圧力低下が起るため蒸気気泡が形成され、それが移動して再び圧力の増大する地点に達すると急激に圧縮凝縮が起り、そのさいエネルギーが急速に放出される現象で、このさいの衝撃圧力は大きいときには 200 kg/mm² にも達するといわれる⁽³⁾。

したがって翼面上でこの衝撃が繰返される位置では一種の衝撃腐食疲労で損傷を受けることになる。したがってまた耐潰食性を考える場合には各材料の腐食疲労強度から大略の想定が出来るが、ここでは Ni-Al 青銅, NM 青銅および Mn 青銅の三者について翼車式回転法により耐潰食性を比較した。試験片形状を Fig. 10 に示すが、試験片は軸車に

Fig.10 Erosion specimen.

等間隔で 6 個放射状に取りつけられ、回転動力 5 HP の変速モーターにより駆動される。軸車を取りつた箱には下方から海水を注入し上方から排水して終始滞水状態で試験し、試験片を除く軸車表面および海水箱内面の海水に触れる面はすべて neoprene coating により防食したものである。結果を Fig. 11 および Photo. 4 で示すが、腐食疲労強度から予想

された如く Ni-Al 青銅がもつとも優れた結果を示した。

IV. 総 括

Fig.11 Weight loss in erosion test.
(temp. $25 \pm 5^\circ\text{C}$
(specimen velocity, abt. 20m/sec)

主として Cu-Al-Ni-Fe 4 元系合金鋳物の耐海水腐食性に関して行つた実験結果を総括するとつぎの通りである。

すなわち、
(1) Al 9.3

Photo.4 Specimens after erosion test for 100 hrs.

Table 2 Alloys for erosion test.

Alloys	Chemical composition (%)						
	Cu	Zn	Mn	Fe	Ni	Al	Sn
Mn-bronze	57.37	39.20	0.82	1.19	0.35	0.49	0.58
NM-bronze	48.21	40.56	0.33	2.86	7.84	0.20	—
Ni-Al-bronze	80.13	—	—	5.35	4.72	9.80	0.02

% および Al 10.3% 基合金の両者ともに Ni 2% 以下および Fe 2% 以上の成分範囲では腐食面の色調から脱 Al 腐食の傾向がみられ、これは高 Al 側で激しくなる。

(2) また低 Ni 側では Fe 量の増加に伴い耐食性は低下し表面に Fe の腐食生成物が deposit してくる。この現象は表面に微小巣が存在する時はとくに促進される。

(3) 海水中で単独で浸漬される場合に孔食を起すことがある。この現象は表面に Fe の腐食生成物が deposit する低 Ni, 高 Fe 側成分以外のものではすべて認められ α 相粒界に沿って進行する。なおこの現象は同じ海水でも実験室的なビーカートテストによつては再現し難いものである。

(4) 本実験で取扱つた成分の Cu-Al-Ni-Fe 4 元合金の海水中での単極電位は calomel scale で $-0.24 \sim -0.26$ Volt で、Ni および Fe 量の差にもとづく変化は小さい。また陰極電流密度-電位曲線の形状は Mn 青銅と比較して大きな相違は認められない。

(5) 翼車式回転法による耐潰食性の比較試験結果では他の推進器材料と比較して Ni-Al 青銅は優れている。

(3) H. Brehme u. J. Möller: Hansa, 93(1956), 540.