高温高圧の水および蒸気による α 黄銅の腐食に およぼす添加元素の効果について*

大 津 武 通** 佐 藤 史 郎**

Takemichi Otsu and Shiro Sato: On the Effect of Additional Elements on the Corrosion of α Brass in Hot Water and Steam. (Corrosion of Copper Alloys in Hot Water and Steam (4)). It was reported in the previous paper that α brass of high zinc content showed layertype corrosion when exposed to hot water and steam. This paper reports the effect of additional elements on the corrosion of α brass by hot water and steam. Cu-30% Zn alloys containing small amounts of As, Sb, P, Sn, Fe, Ni, Ti or Zr as the additional element were used. The specimens were set in an autoclave. After the exposure to saturated water and steam at 300°C for 250 hours, determination of weight gain, tensile test and measurement of thickness of the corrosion layer were performed to estimate the effect of additional elements on the corrosion. The results obtained were as follows. (1) By addition of As or Sb to the alloy the rate of corrosion is greatly promoted. For example the thickness of corrosion layer of Cu-30% Zn—0.09% As alloy was more than 80 μ but that of plain Cu-30% Zn alloy was less than 40 μ . (2) Addition of P or Sn lowers the rate of corrosion. Especially, addition of P is effective to inhibit corrosion. For example, the thickness of corrosion layer on Cu-30% Zn—0.05% P alloy was less than 7 μ . (3) Addition of Fe, Ni, Ti or Zr has no appreciable effect on corrosion.

(Received December 7, 1961)

I. 緒 言

今日、火力発電所などにおけるボイラの給水加熱器管には Cu-Ni 系の合金管が多く使用されているが、Cu-Zn 系合金管、例えばアドミラルティ黄銅管やアルミニウム黄銅管も温度や圧力の低いところではかなり使用されている。しかし、その使用実績は必ずしも満足すべきものではなく、かなりの事故例が報告されている⁽¹⁾⁽²⁾。

著者らは第 2 報⁽³⁾で高温高圧の水または蒸気による Cu-Zn 合金の腐食の基本反応について報告し、高温の水または蒸気によつて Cu-Zn 合金の Zn 原子が選択的に酸化を

受け、金属銅と ZnO の混合物を生ずるものであること、およびその腐食形態は Zn 量の増加につれて選択的なヒゲ状のものから層状のものに変化して行くことなどを明らかにした。

しかし、これらの腐食におよぼす添加元素の効果についてはまだ全く知られていないので、これについて検討した結果を本報で報告する。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

1. 試 料 の 化 学 成 分

試料合金として、Cu-30 wt% Zn 合金(以下 wt は省略する)およびそれに添加元素として、As, Sb, P, Sn, Fe, Ni, Ti および Zr のうちからいずれか 1 種の元素を添加した合金を高周波電気炉で黒鉛るつぼを用いて熔解し、金型に铸込んだ。この試料合金の成分を Table 1 に示す。

2. 試 験 片

** 住友軽金属工業(株) 研究部 (Research Laboratory of the Sumitomo Metal Industry Ltd., Nagoya)

* 1960 年 10 月本会北海道大会に発表: 銅合金の高温高圧水による腐食の研究(第 4 報)

(1) 大津, 佐藤: 住友軽金属技報, 1 (1960), 22.

(2) 織田, 村崎, 上原: 本誌, 25 (1961), 301.

(3) 大津, 佐藤: 本誌, 24 (1960), 637.

Table 1 に示した各合金の鋳塊を 0.50 mm に圧延し、長さ 110 mm、巾 10 mm、平行部の巾 5.0 mm の引張試験片 水中および蒸気中における腐食増量はいずれも 1 mg/cm^2 以下であり、添加元素を含有しない合金のそれよりも小さ

Table 1 Chemical composition of specimens (wt %).

Cu	Additive	Zn	Cu	Additive	Zn	Cu	Additive	Zn
69.85	none	R	66.30	Sb=0.94	R	68.37	Fe=1.49	R
69.15	As=0.04	R	67.51	P=0.05	R	67.44	Ni=1.23	R
68.17	As=0.09	R	70.69	P=0.41	R	68.67	Ti=1.65	R
67.18	As=0.34	R	69.84	Sn=0.27	R	66.85	Zr=1.56	R
69.14	Sb=0.18	R	66.56	Sn=0.94	R			
66.45	Sb=0.48	R	67.07	Sn=2.08	R			

状の試験片を採取し、最後に $500^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ の焼鈍を行なって試験片とした。ただし、Sb を 0.48 % または 0.94 % 含有する合金は圧延が不可能であつたので、鋳塊より直接 $50 \times 10 \times 1.0 \text{ mm}$ のブロックを切取つて試験片とした。

3. 実験装置

試験片は高アルミナ製の磁製管に通し、ステンレス鋼製の枠の上段と下段に各 1 枚ずつ取付け、容量 5 L の 18-8 ステンレス鋼製のオートクレープの中に入れた。

4. 実験条件

オートクレープ中に蒸留水 2 L を入れ、密閉し、 110°C で脱気後オートクレープ内の温度が 300°C 、圧力がその温度の飽和圧力 86 kg/cm^2 になつてから 250 hr の間、腐食反応を生ぜしめた。試験時において枠の上段の試験片は蒸気中に下段の試験片は水中に露出された。

III. 実験の結果

オートクレープより取出した各試験片はいずれも赤褐色のやや剥離性のある腐食生成物に覆われており、試験前の試験片に見られた光沢のある黄銅色は完全に消失していた。これらの試験片について、腐食による重量変化量の測定、腐食による引張強さおよび伸びの変化の測定、および顕微鏡による断面の腐食状況の観察などを行なつた。

1. 重量変化

各試験片は室温で乾燥後、腐食生成物をつけたまま秤量し、重量変化量を測定した。各試験片の重量はいずれも増加していた。重量増加量と添加元素量の関係を Fig. 1 に示す。Fig. 1 において As または Sb を添加した試験片の腐食増量は、添加元素を含有しない試験片の腐食増量よりもかなり大きくなつていて、添加量の増大につれて腐食増量は著しく増加している。例えば、As を 0.09 % 含有する合金の試験片の水中または蒸気中における腐食増量はいずれも添加元素を含有しない合金の腐食増量の約 2 倍に相当する大きさであり、Sb を 0.48 % 含有する合金の試験片の腐食増量は約 8 倍の大きさである。これに反して、P または Sn を添加した合金の試験片の

Fig. 1 Effect of added element on the weight gain of Cu-30% Zn alloys exposed to saturated water and steam at 300°C for 250 hours.

Fig. 2 Effect of additional element on the degree of loss in tensile strength of Cu-30% Zn alloys exposed to saturated water and steam at 300°C for 250 hours.

く、P または Sn の添加は腐食を抑制しているように見受けられる。特に P は腐食抑制効果がきわめて大きく、0.05 % の添加により腐食増量は約 1/4 に低下している。Fe, Ni, Ti または Zr などの元素の添加の影響はほとんどないように見受けられる。

2. 引張試験

試験前後の試験片について引張試験を行い、引張強さと伸びを求め、腐食による引張強さおよび伸びの減少率を算出した。引張強さの減少率と添加元素の関係を Fig. 2 に示す。伸びの減少率は腐食の形態が均一な層状のものであることからみて、腐食程度を十分に示し得ないと考えられるので、本報では省略する。

Fig. 2 において、As を含有する試験片の引張強さの減少率は、水中および蒸気中に露出したものいずれも As 含有量の増加につれて増大しており、水中に露出した As を 0.34% 含有する試験片ではその引張強さの減少率は 39.5% に達しており、きわめて大きく、As の添加が腐食を著しく促進するものであることは明瞭である。Sb を添加した合金のうち、Sb を 0.18% 添加した合金以外は、すでに述べたごとく、圧延加工が不能であつて所定の試験片が得られなかつたため引張試験が行えなかつたが、0.18% の Sb を含有する試験片は水中および蒸気中に露出したものともに引張強さの減少率はかなり大きく、Sb の添加も As と同様に腐食を促進する作用があるものと考えられる。これに反

の約 1% の添加は腐食に対して大きな影響を持つていないものであるとみなされる。

Fig. 3 Effect of added element on the thickness of corrosion layer formed on the surface of Cu-30% Zn alloys exposed to saturated water and steam at 300°C for 250 hours.

(a) 69.85% Cu-RZn (b) 69.15% Cu-0.04% As-RZn (c) 67.18% Cu-0.34% As-RZn (d) 69.14% Cu-0.18% Sb-RZn

(e) 67.51% Cu-0.05% P-RZn (f) 69.84% Cu-0.27% Sn-RZn (g) 66.56% Cu-0.94% Sn-RZn (h) 68.37% Cu-1.49% Fe-RZn

Photo. 1 Cross sections of Cu-30% Zn alloys containing some added element exposed to saturated water at 300°C for 250 hours, showing that the corrosion is promoted by addition of As or Sb but inhibited by P or Sn. ($\times 330$)

して、P および Sn を添加した合金の試験片の引張強さの減少率は、添加元素を含有しない合金のそれよりもかなり小さいようであり、P および Sn の添加は腐食を抑制する効果があるように見受けられる。また、Fe, Ni, Ti, または Zr などを添加した合金の試験片の引張強さの減少率は添加元素を含有しない合金のそれと大差なく、これらの元素

3. 顕微鏡調査

各試験片の両端部 10 mm の長手方向切断面を顕微鏡で観察した。各試験片はいずれも比較的均一な層状の腐食を受けていた。腐食層は前報で詳しく述べたごとく、金属銅に類似した赤色の光沢を有していて、多孔質であり、脱亜鉛腐食層のようにみえた。腐食層の大略の厚さを顕微鏡に

よつて測定し、腐食層の厚さと添加元素量の関係を Fig.3 に示した。

Fig.3において、添加元素を含有しない合金の腐食層の厚さは水中に露出したもので、Photo.1(a)のごとく約 40μ であるが、As または Sb を添加した合金の試験片の腐食層の厚さはそれよりも大きく、添加量の増加とともに増大している。例えば、As を 0.04%, 0.34% または Sb を 0.18% 含有する試験片のうち、水中に露出したものの腐食層はそれぞれ Photo.1(b) (c) および (d)のごとくで、その腐食層の厚さはそれぞれ 57μ , 99μ , および 75μ に達している。これに反し、P または Sn を添加した合金の試験片の腐食層の厚さはかなり減少しており、特に P を添加した合金の試験片の腐食層の厚さはいずれも極めて小さい。代表例として P を 0.05%, または Sn を 0.27%, 0.94% 添加した合金の試験片のうち、水中に露出したものの腐食層の断面の状況を Photo.1(e), (f) および (g) に示す。Fe, Ni, Ti, または Zr を添加した合金の各試験片の腐食層は水中および蒸気中に露出したもの、いずれも $25\sim 50\mu$ であつて添加元素を含有しない合金の腐食層の厚さと比較して大差なく、したがつて、これらの元素の添加は腐食に対し有意と考えられる影響を有していないものと考えられる。代表例として Fe を 1.49% 添加した合金の腐食層の断面状況を Photo.1(h) に示す。

IV. 考 察

以上の実験の結果から、As または Sb の添加が著しく腐食を促進する作用があること、および P または Sn, とくに P の添加が著しく腐食を抑制する効果があることがわかつた。著者は第 2 報⁽³⁾において、Cu-Zn 合金の高温高圧水中

における腐食生成物の X 線分析を行い、Cu と ZnO の混合物の回折像を得たが、その Cu の回折線はいずれも Zn を少量含有する方向にずれていた。このことから、腐食が Zn 原子の拡散を伴う現象であることを推察した。この考えに従えば、腐食速度を支配する有力な因子の一つに Zn 原子の合金内における拡散速度が考えられ、本実験において見受けられた特定の添加元素の腐食に対する顕著な作用は合金内における Zn 原子の拡散速度に大きな影響を与えていることに起因するものではないかという考えも成立する。しかし、 300°C 付近の温度における α 黄銅の中の Zn 原子の拡散速度におよぼす微量添加元素の効果については信頼できるデータが見られないので、別に調査する必要がある。

本報における As, Sb および Sn などの添加元素の効果は第 3 報⁽⁴⁾で述べた α アルミニウム青銅の高温高圧水中における粒界腐食におよぼすこれらの元素の効果とそれぞれよく類似しており、何らかの共通性があるように想像されるが、このことについてもいまのところ明らかでない。

V. 総 括

Cu-30% Zn 合金が 300°C の飽和水および飽和蒸気の中で受ける腐食におよぼす添加元素—As, Sb, P, Sn, Fe, Ni, Ti および Zr—の効果について調査し、次の結果を得た。

- (1) As または Sb の添加は腐食を著しく促進する。
- (2) P または Sn の添加は腐食を抑制する。とくに P は 0.05% の添加で極めてよく腐食を抑制する。
- (3) Fe, Ni, Ti または Zr などの添加は腐食に対し大きな影響を有していない。

- (4) 大津, 佐藤: 本誌, 25(1961), 471.