高温クロム酸塩処理をしたアルミニウム黄銅の 耐食性について*

山 本 大 輔** 杉 本 彬***

Corrosion Resistivity of Aluminum Brass Pre-Treated with Potassium Dichromate at Elevated Temperature

by

Daisuke YAMAMOTO
(Kurita Central Laboratory, Yokohama)

and Akira SUGIMOTO
(Kurita Industrial Co., Ltd., Osaka)

Hereunder is given a report of studies made of the corrosion behavior and resistivity of aluminum brass pre-treated with an aqueous solution of $K_2Cr_2O_7$ at high temperature. The samples were prepared with 0.5 W/O solution at various temperatures: 180, 235 and 265°C, and the surface of the metal was covered with thin film. The corrosion rate and static potential of the rotating cylinder-type sample in synthetic sea water with and without small amount of Na_2S and NH_4Cl as contamination were measured at 30°C. The weight loss of the inside surface of the pipe line with stream of contaminated saline water from the Bay of Tokyo for 150 days was determined. The corrosion rate of the sample treated with dichromate solution at 265°C was low, while the sample prepared at temperature lower than 180°C was attacked considerably. The static potential of the sample treated at high temperature was stable in comparison with bare metal whose potential varied by 115 mV or more. The chemical analysis shows that the protective film consists of chromic, Cr (III), without chromate, Cr (VI).

(Received Apr. 1, 1968)

1 緒 言

黄銅に微量のアルミニウムを添加したアルミニウム黄銅は、海水中での耐食性がすぐれているので、特に海水を冷却水として使用する復水器や熱交換器の冷却用細管材料として広く実用に供されている。

しかし近年では、工場の集中化と、その近郊における団地の増加に伴って、工場廃水や生活廃水が大量に流入するために、臨海工業地域で使用する海水は極度に汚染され、その結果として清浄な海水には耐食性の強いアルミニウム黄銅でさえ、短期間のうちに、激しい腐食事故を起こすという例が、非常に多くなってきている。

このような汚染海水によるアルミニウム黄銅の腐食原因は、海水中の硫酸塩還元細菌によるもので、硫酸塩の還元に伴うカソード復極と、発生する硫化物によるもので、その対策については、種々の角度から検討が加えられている。

本研究はアルミニウム黄銅表面に、強固な耐食性皮膜を形成させる目的で、加温した重クロム酸カリウム溶液による処理を行ない、得られた皮膜の耐食性を検討したものである。

2 実 験 方 法

2・1 試 験 片

2・1・1 試験片の材質および形状 使用した試験片は、外径 25 mm の復水器用継目無黄銅管 2 種 (BsTF-2)^{*1} で、これを 70 mm の長さに切断した後、450°C、10分間の焼なましを行なって試験に供した。

試験片の組成を Table I に示す。

2・1・2 試験片の調整 エメリー紙 #700 で最終仕上を行なった試験片は、0.5% $K_2Cr_2O_7$ 溶液中に浸漬

Table I Composition of aluminum brass specimen.

Cu	Al	As	Si	Sb	Pb	Fe	Zn
77 70	2 05	0 057	0 26	0 01	0 04	0 018	R

* 原稿受理 昭和43年 4 月 1 日

** 栗田工業 (株) 総合研究所 横浜市保土谷区仏向町

*** 正 会 員 栗田工業 (株) 大阪市東区高麗橋 3

*1 JIS H 3632.

し、オートクレーブで150～265℃に6時間保って皮膜を形成させた。150℃ 処理の場合、試験片表面の色調に大きな変化は認められなかったが、処理温度を上昇させるにつれて、試験片表面は光沢ある淡緑色を呈し、皮膜の形成が認められた。

この試験片を用いて腐食試験を行なう際、試験片ホルダとの接続部における異常腐食を防止し、また、露出表面積を一定（38 cm²）とするために、試験片の両端部をロジン・ビーワックス混融物でシールした。

また腐食試験終了後の試験片の後処理は、流水中で腐食生成物を洗い流した後、ロジン・ビーワックスをベンゼンで完全に除去してから乾燥、ひょう量を行なった。

2・2 試験液

天然海水は、採取時による水質変動が多いと考えられるので、実験室における一連の試験には、Table II に示す組成の人工海水を調製し、これに Na₂S・9H₂O 1 ppm (S²⁻ 換算) および NH₄Cl 2 ppm を添加したものを人工汚染海水として用いた。試験液量は 3 l、試験温度は30℃とした。また連続通水試験は、東京湾の天然海水を使用した。

Table II. Composition of synthetic sea water (g/kg).

NaCl	MgCl ₂	MgSO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃	Total salts	H ₂ O
26 518	2 447	3 305	1.141	0 725	0 202	34.338	965 662

Fig. 1 Sample assembly.

2・3 試験装置

Fig. 1 に動的条件下において腐食減量と自然電極電位を同時に測定するための試験片ホルダを示す。すなわち、ペークライト製ホルダに試験片を保持し、こ

れをモータで回転させるもので、電位測定のために試験片とホルダ上部に装着した金属製リングとをリード線で結び、リングとポテンショメータの接続は、小型モータ用のカーボンブラシを用いた。

試験装置は、Fig. 2 に示すとおりで、常に新しい試験液を、補給用の貯水ビンから 800ml/hr の注入量で加えた。また試験片の回転速度は 1 300 rpm とした。

Fig. 2. Equipment for corrosion rate and static potential measurement

2・4 分析方法

2・4・1 溶出イオンの分析 無処理の試験片について腐食量の経時変化を調べるために、溶出した銅イオンおよび亜鉛イオンをポーログラフ法によって分析した。銅イオン分析の際、海水中では約20%の過大値を与えることがわかったので、海水による検量線を作成し、これを修正した。

2・4・2 皮膜の分析 K₂Cr₂O₇ 溶液による処理で生成した皮膜は、10% HCl 溶液でく離した後、JIS K 0101（工業用水分析方法）に従って全クロム、クロム酸イオンおよび銅イオンを分析した。

3 実験結果および考察

3・1 腐食量の経時変化

無処理の場合、清浄な人工海水中での腐食量と時間の関係は、Fig. 3 に示すように、初期においては、ある程度腐食が進行するが、約30時間経過した後は、腐食量の増加は認められなかった。これはアルミニウム黄銅が、清浄な海水中ですぐれた耐食性を示すもので、初期段階において酸化皮膜を形成するためと考えられる。

これに対し汚染海水の場合は、Fig. 4 に示すように、90時間後においても溶出イオン量は、ほぼ直線的に増加している。この場合の溶出した Cu²⁺ および

Fig. 3. Weight loss vs. time curve of aluminum brass in fresh sea water at 30°C.

Fig. 4. Dissolved ions vs. time curves of untreated aluminum brass in contaminated sea water at 30°C.

Zn^{2+} の合計は、約 $500 \text{ mg/dm}^2\text{-specimen}$ で、これに試験片表面に付着した腐食生成物中の Cu および Zn の合計値、約 $400 \text{ mg/dm}^2\text{-specimen}$ を加えた値は、後に示す Table III の結果とほぼ一致した。

また Zn と Cu の溶出量の比は、Table I の合金中の Zn と Cu の比より大で、このことから脱亜鉛現象が生じていると考えられる。

腐食試験終了時、試験片表面は、黒色の硫化物でおおわれ、これをはく離して観察すると、激しい孔食が多数認められ、実際の汚染海水の場合と類似した腐食形態が得られた。以上のことから、本試験法は、実際の腐食状況を、よく再現していると考えられる。

3・2 自然電極電位の変化と耐食性の関係

試験片をホルダにセットした後、これに回転を与えると、いずれの場合も一時的に電位は低下するが、その後は徐々に上昇する傾向が見られた。

電位の経時変化を Fig. 5 に示す。無処理のものは、電位が不安定で、しかも回転後、初期の電位までの復元が速く、さらに96時間後には、大幅な電位の上昇が見られた。

これに対して235～265°Cで重クロム酸塩処理を行なったものは、初期の電位が高く、その後の電位上昇は見られず、きわめて安定した電位～時間曲線が得られた。また150°Cで処理したものは、初期電位は高いが、

Fig. 5. Static potential vs. time curves of aluminum brass in contaminated sea water at 30°C.

Table III. Static potential and weight loss of rotating cylinder specimen at 1300 rpm.

Preparation temperature (°C)	Potential vs. calomel (mV)				Weight loss (mg/dm ²)
	initial	min (A)	max (B)	(B)-(A)	
265	-140	-160	-150	10	0
235	-130	-205	-180	25	0
180	-120	-200	-85	115	282.1
Untreated	-230	-300	-130	170	985.0

235～265°C処理のときほど安定した値は得られなかった。

Table III は、試験開始の静止時、回転開始時、試験終了時の電位ならびに96時間後の腐食減量をまとめたものである。

これから高温で $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 処理を行なったものは、腐食をまったく受けず、すぐれた耐食性を示すことができる。

さらに回転開始時の最低電位と最終電位の差および腐食減量の間には、関連性があるように思われる。すなわち静止時の電位が高く、しかも回転を与えた後の電位上昇が少ないものは、耐食性がすぐれているといえる。このことから電位を測定することによって耐食性判定のめやすとすることができる。

3・3 通水試験

以上の結果から、高温で $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 処理を行なったアルミニウム黄銅は、耐食性を増すということがわかったので、さらにこれを天然海水中で確認するために、連続通水試験を行なった。

管内流速 1 m/sec 、試験期間150日の条件で行なった結果を Table IV に示す。

265°C で処理したものは、腐食量が少なく、孔食もほとんど認められなかった。また235°C処理のものは、若干の浅い孔食が認められた。さらに処理温度の低い180°Cの場合は、無処理のものと比較して腐食速度は約 $\frac{1}{2}$ であるが、孔食の深さはほぼ等しく、その数もか

Table IV. Corrosion rate in a streaming sea water.

Preparation temperature (°C)	Weight loss (mg)	Corrosion rate (mg/dm ² · day)
265	167.2	2.1
235	411.5	5.2
180	918.4	11.6
Untreated	1602.5	20.2

Table V. Analysis of chromate film (W/O).

Preparation	Total Cr	Cr(VI)	Cu
With 0.5% K ₂ Cr ₂ O ₇ at 265°C	44	0	Tr.
Usual process	32	8	6

なり認められた。

3・4 皮膜の組成

265°Cの K₂Cr₂O₇ 処理によって生成した皮膜の分析値を Table V に示す。すなわちこの皮膜中に含まれる Cr は、すべて 3 価の形で存在するということがわかった。

ちなみに塩素イオンを含む無水クロム酸溶液で行なった通常のクロメート処理³⁾によって生成した皮膜中には、6 価のクロムが数%存在しており、これは汚染海水中での耐食性は、ほとんど認められない。

このことから高温 K₂Cr₂O₇ による耐食皮膜の役割は、3 価のクロムに関係するものであり、また通常のクロメート処理皮膜を、金属表面上で還元させること

が可能ならば、クロメート処理皮膜の耐食性を改善することが可能となるのではないかと考えられる。

なお電子回折の結果からは、高温 K₂Cr₂O₇ 処理皮膜中に結晶性のものは検出されなかった。

4 結 言

汚染海水中におけるアルミニウム黄銅の耐食性を改善するために、0.5%の重クロム酸カリウム溶液で、加圧下に高温処理したアルミニウム黄銅管の耐食性を調べた結果を得た。

(1) 処理温度が 235°C 以上の場合、きわめてすぐれた耐食性皮膜が生成した。電位～時間の間には、変動が少なく、安定した関係が得られ、さらに電位の最大値と最小値の差は、10–20 mV であった。

これに対し無処理のもの、あるいは処理温度の低い耐食性のあまりよくないものは、電位が不安定で、電位変動の幅も 115–170 mV と大きい値を示した。

また、数ヶ月にわたる連続通水試験の結果、腐食速度は、無処理のものの約 1/10 であった。

高温クロム酸塩処理によって生成した皮膜の主成分は 3 価のクロムであった。

参 考 文 献

- 1) 大津武通, 田中礼次, 佐藤史郎, 防蝕技術, **11**, 265 (1962).
- 2) 池村恭一, 防蝕技術, **11**, 250 (1962).
- 3) Clark, S. G., and J. F. Andrew, First International Congress on Metallic Corrosion, 173 (1961).