



Title	弱酸性塩化ナトリウム溶液における実用黄銅の定電位脱亜鉛腐食および有機インヒビターによるその抑制
Author(s)	能登谷, 武紀; Notoya, Takenori
Citation	北海道大學工學部研究報告, 144, 7-14
Issue Date	1988-12-27
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42152
Type	departmental bulletin paper
File Information	144_7-14.pdf



弱酸性塩化ナトリウム溶液における実用黄銅の定電位 脱亜鉛腐食および有機インヒビターによるその抑制

能登谷 武紀

(昭和 63 年 9 月 30 日受理)

Potentiostatic Dezincification of Commercial Brasses and Its Inhibition by Organic Inhibitors in Acidified Sodium Chloride Solution

Takenori NOTOYA

(Received September 30, 1988)

Abstract

Inhibition action of three organic chemicals as dezincification inhibitors for six different commercial brasses was investigated using a potentiostatic acceleration technique in an acidified 0.5 M NaCl solution at 60°C. Brasses used were two dezincification resistant brasses of TCA (0% β phase) and NFS (9%), C3604 (14%) free cutting brass, C4641 (22%) naval brass, C3771 (27%) forging brass and C6782 (62%) high strength brass. Inhibitor performance was in the order of tolyltriazole (TTA) < benzotriazole (BTA) < thiabendazole (TBZ) based on chemical analysis for dissolved copper and zinc during anodic polarization at -0.200 V vs. S. C. E. It was concluded that dezincification attack in the brasses can be prevented by an addition of a small amount (1 mili mol.) of either TTA, BTA or TBZ to dezincification prone environments.

1. 結 言

近年、環境の悪化や建築用銅配管の普及に伴い、付属黄銅製品に脱亜鉛腐食事故がみとめられている。黄銅の脱亜鉛腐食は、黄銅中の亜鉛成分のみが選択的に溶出したように見える現象であり、合金の脱成分腐食の一種である。⁽¹⁾この脱亜鉛腐食は、亜鉛を 20%以上含む黄銅に起りやすく、亜鉛 15%以下の黄銅には、通常、起りにくいと言われている。脱亜鉛部分は、典型的な銅色を呈し、わずかながら亜鉛成分が残っている。この部分の機械的強度は、著しく低く、密度の低下がみとめられる。従来、脱亜鉛腐食機構として、亜鉛成分の選択溶解説、銅の再析出説および両者の混合説が提案されている。

黄銅の脱亜鉛腐食防止対策は、金属側因子に注目した合金成分元素の添加ならびに黄銅製品の熱処理により、数多くの耐脱亜鉛黄銅材が開発されてきた。⁽²⁾本研究は、環境側因子を制御する立場から、腐食性環境へのインヒビターの添加による実用黄銅の脱亜鉛腐食防止法確立のための基礎的知見を得ることを目的とした。この方法は、例えば、防火設備など、水を貯蔵または散布す

るための施設および装置の保守に極めて有効である。

従来、黄銅の脱亜鉛腐食加速試験法としては、国際標準規格 (ISO 6509—1981: 75°C の 1% CuCl_2 溶液への浸漬試験) が存在するが、我国では、日本伸銅協会技術標準 (NaHCO_3 を含む 0.5 M NaCl 溶液における定電流電解試験) が提案されている。本研究では、インヒビターの脱亜鉛抑制効果の評価に都合のよい弱酸性塩化ナトリウム溶液における定電位電解法を採用した。

2. 実験方法

2.1 溶液

脱亜鉛腐食基本溶液として、0.05 M 酢酸・酢酸ナトリウム緩衝溶液を含む 0.5 M NaCl 溶液 (pH 4.41) を使用した。溶液は、一度に 500 ml を使用し、その温度を $\pm 0.5^\circ\text{C}$ に制御した。

2.2 インヒビター

前報⁽³⁾⁻⁽⁶⁾で、脱亜鉛腐食インヒビターとして、銅の防錆剤、化学分析試薬、亜鉛白さび防止剤およびキレートポリマー被覆剤などを使用した。本研究では、その中で水に対する溶解度が比較的高く、効果的であると判明したベンゾトリアゾール (1,2,3-benzotriazole; BTA) トリルトリアゾール (4-および 5-methyl-1,2,3-benzotriazole, 略称 tolyltriazole; TTA) およびチアベンダゾール (2-(4-thiazolyl)-benzimidazole, 略称 thiabendazole; TBZ) を使用した。BTA および TTA は、銅の表面処理防錆剤として広く使用されている。TBZ は、最近開発された銅系金属に対するイミダゾール類インヒビターであり、他の有機インヒビターに比べ毒性が低く、果物の防腐剤としても使用されている。その急性毒性は、BTA および TTA に比べ、約 1 桁低い (TBZ LD_{50} = 3.6 g/kg ラット)。使用したインヒビターの構造を、Fig. 1 に示す。

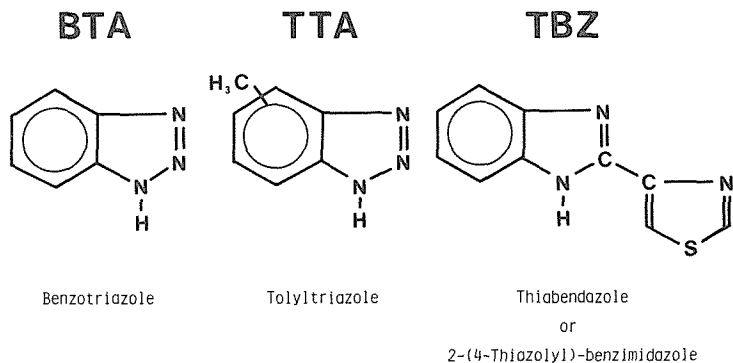


Fig. 1 Chemical structure of inhibitors used.

2.3 黄銅試料

2種の耐脱亜鉛黄銅を含む6種の実用黄銅棒から、黄銅試料電極を作成した。供試黄銅試料の化学組成を Table 1 に示す。TCA (Toyovalve noncorrosion Alloy 721S) および NFS (Noncorrosion Forging Brass of Sambo super, 現在 UR32 と称している) は、耐脱亜鉛黄銅として開発され、前者は、主にバルブステム材、後者は、熱間鍛造材として船舶用部品および給湯配管部品などに使用されている。C4641 は、耐海水性黄銅として、船舶用部品およびシャフトに使用されている。C3604 (快削黄銅) および C3771 (鍛造用黄銅) は、被削性に優れ、バルブおよび機械部品として使用されている。黄銅中の β 相の割合は、次のとおり：TCA--0%、NFS--9%、C3604--14%、C4641--22%、C3771--27%、C6782--62%。黄銅棒から $10 \times 10 \times 1$ mm のサイズに切出し

Table 1 Chemical composition of commercial brasses used.

BRASS	β -PHASE(%)	Cu	Zn	Pb	Fe	Sn	Ni	Al	Mn
TCA Special Brass	0	63.38	33.03	2.02	0.30	0.90	0.37	---	---
NFS Special Brass	9	62.36	33.77	1.72	0.18	0.58	1.39	---	---
C3604 Free Cutting Brass	14	58.98	37.36	3.12	0.27	0.15	0.10	---	---
C4641 Naval Brass	22	60.56	38.22	0.33	-0.13	0.74	0.02	---	---
C3771 Forging Brass	27	58.81	38.60	2.17	0.21	0.16	0.05	---	---
C6782 High Strength Brass	62	57.96	39.49	0.16	0.49	0.09	0.36	0.71	0.74

た電極表面を 1000 番カーボラダム紙で研磨後、アセトンで脱脂した。

2.4 脱亜鉛試験法

60°C、空気開放静止条件の標記溶液において、黄銅電極試料を -0.200 V vs. S. C. E で 3 時間、定電位分極し、その間にアノード溶出した銅および亜鉛成分の量を決定した。また、試料断面の顕微鏡観察を行った。対極には、白金板を使用した。この定電位電解法は、比較的再現性がよく、実際の腐食環境で観察された脱亜鉛腐食に類似の結果が得られる。⁽⁷⁾ インヒビターの腐食抑制率 E は、次式により求めた。E = [(a₀ - a_i) / a₀] × 100 ここで、a₀ および a_i は各々、インヒビターを含まない溶液およびこれを含む溶液における金属溶出量である。アノード溶出した銅および亜鉛量は、日立製作所製原子吸光光度計 170-50A 型により決定した。

3. 実験結果および考察

3.1 インヒビターを含まない溶液における脱亜鉛腐食挙動

標記溶液において、電解初期のアノード電流密度 i_a は、黄銅の種類により増大または減少するけれども、10~30 分後には、ほぼ一定の値となった。各種黄銅の i_a の経時変化を Fig. 2 に示す。 i_a の大きさは、TCA < NFS ~ C4641 < C3604 < C3771 < C6782 の順であり、従って、電解電気量もこの順になった。-0.200 V で 3 時間定電位電解を行った試料断面写真を Fig. 3 に示す。TCA および NFS は、表面の結晶粒に選択溶解がみとめられるだけで、脱亜鉛層は、観察されなかった。表面粗度は、TCA より NFS の方が著しかった。他の黄銅は、いずれも層状の脱亜鉛層を形成した。脱亜鉛層の厚さは、電解電気量と共に増大し、C4641 < C3604 < C3771 < C6782 の順に増大した。これらの黄銅には、 β 相の優先溶解がみとめられた。 β 相の優先溶解は、電解初期に顕著であるが、脱亜鉛層の成長と共に、 α 相も溶解する。C6782 の脱亜鉛層成長の典型的な例を Fig. 4 に示す。図中に示すように、0.5~1 時間

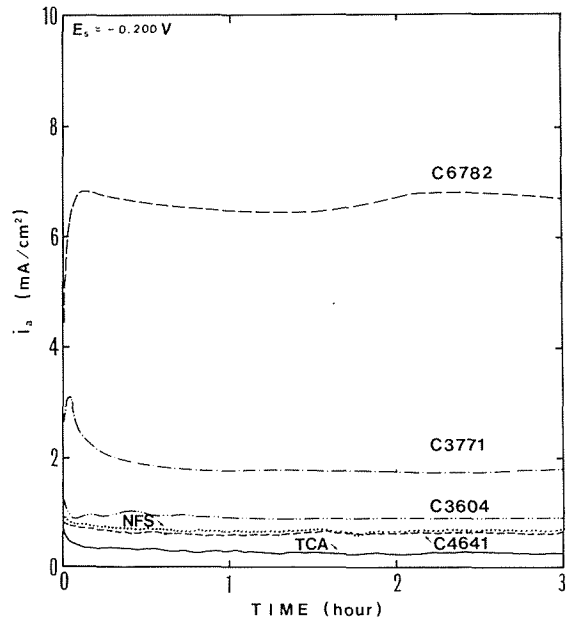


Fig. 2 Variation of anodic current density for the brasses with time in uninhibited solution.

の電解では、 β 相が優先的に溶解するため、脱亜鉛層中の α 相結晶粒の大きさは、母材のそれとほぼ同じであるが、5時間後では、 α 相結晶粒の大きさは明らかに減少している。

黄銅の脱亜鉛度を評価する値として、Marshakovら⁽⁶⁾は、脱亜鉛因子 Z を提案した。 Z は、次式で表わされる。 $Z=R_S/R_A$ ここで、 R_S は、溶液中のZn/Cuの比であり、 R_A は、合金中のCu/

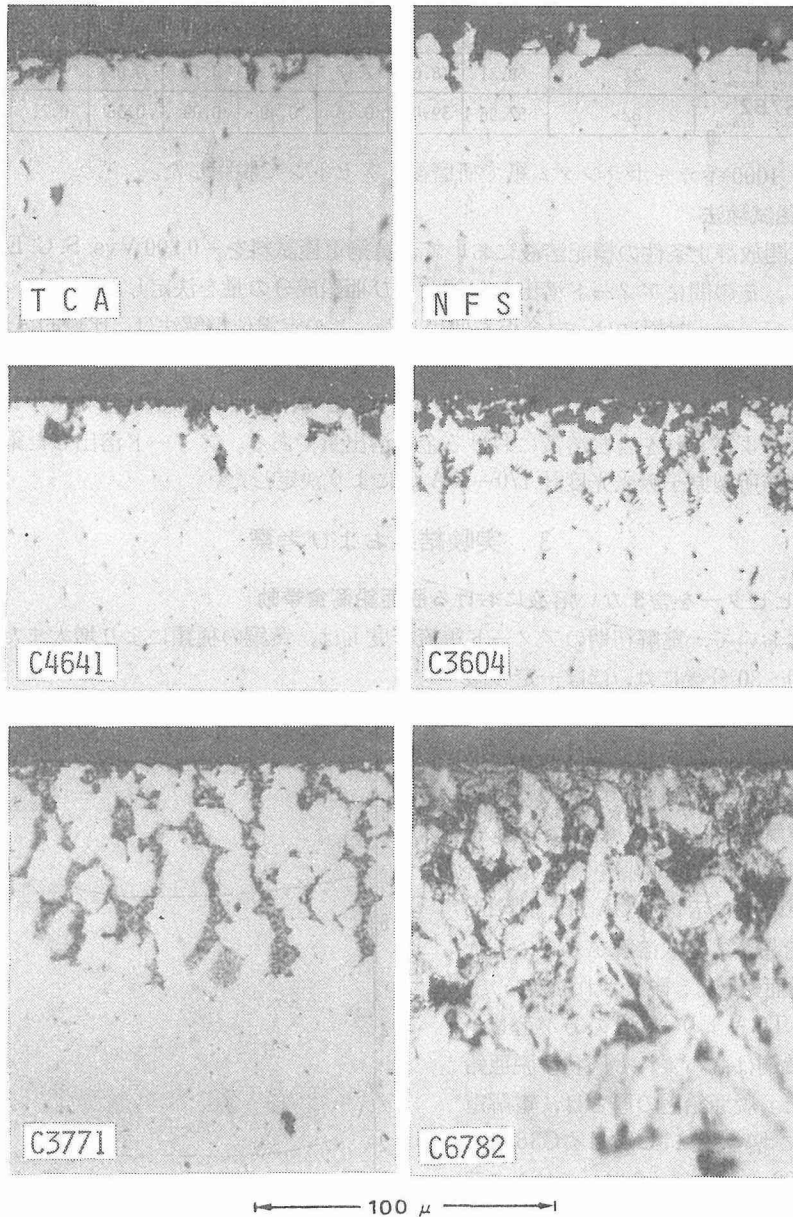


Fig. 3 Microphotographs of dezincified brasses which previously polarized to -0.200 V for 3 hrs in uninhibited solution.

Znの比である。即ち、 $Z=1$ では、銅も亜鉛も合金組成と同じ比率で溶出したことを示す。従って、脱亜鉛は生じていない場合に相当する。 $Z > 1$ の場合は、亜鉛の溶出が優先し、 $Z < 1$ の場合は、銅の溶出が優先していることを示す。Table 2に、 $-0.260 \sim 0.180$ Vの電位域におけるZの電解電位依存性を示す。どの黄銅に対しても、電解電位がアノード方向の電位になる程、Zの値は小さくなる傾向を示した。また、 β 相の割合が高い黄銅程、Zの値は大となった。例えば、 -0.200 Vにおいて、 α 単相のTCAのZ値は、1.1であるのに対し、 β 相を62%含むC6782のZは、34.4であった。

3.2 インヒビターを含む溶液における脱亜鉛腐食挙動

インヒビターを含む溶液における黄銅のアノード電流密度の時間的变化は、黄銅の種類、インヒビターの種類およびその濃度によって異なる。前報⁽³⁾で、BTAおよびTTAの濃度が、 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Mの間で70/30黄銅のアノード電流密度は、急激に低下することを明らかにした。即ち、上記脱亜鉛加速条件下で、インヒビター濃度が 10^{-3} M、TBZに対しては、溶解度の関係上、その飽和濃度(1.4×10^{-4} M)を用いた。これら3種のインヒビターによる各種黄銅に対する腐食抑制率% inhibitionおよびZの値をTable 3に示す。インヒビターは、いずれも優れた腐食抑制効果を示した。TCA、NFS、C3604およびC4641に対する腐食抑制率は、86%以上であり、C6782に対するTTAのそれを除くと、 β 相の多い黄銅に

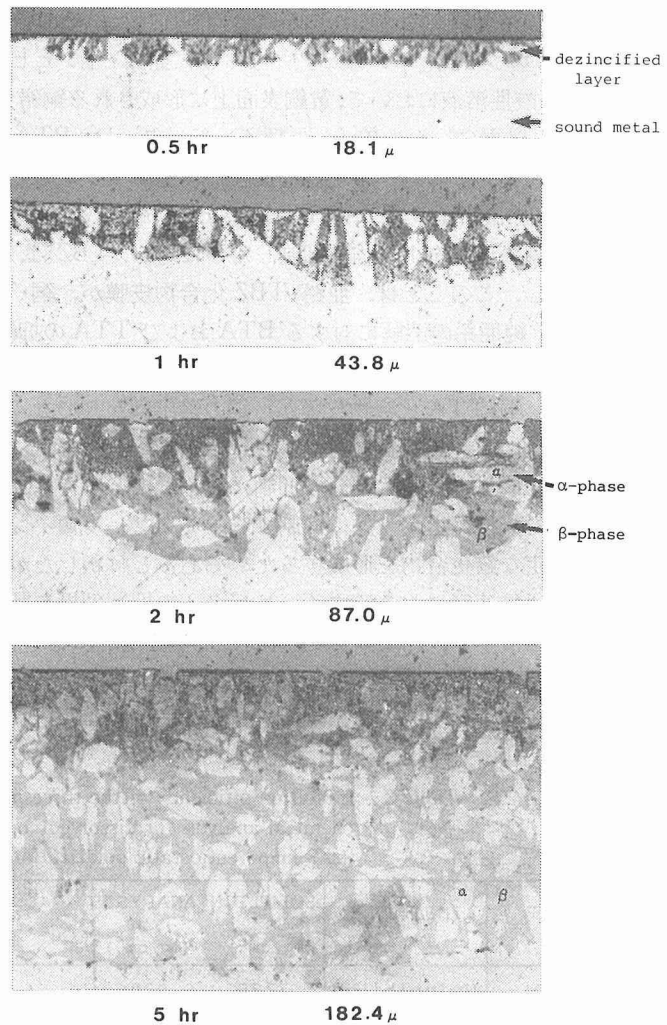


Fig. 4 Dezincification layer growth with time showing preferential dissolution of β phase.

Table 2 Dezincification factor for the brasses at different potentials.

BRASS	E_s : Set Potential (V vs S.C.E.)				
	-0.260	-0.240	-0.220	-0.200	-0.180
T C A	1.5	1.3	1.1	1.1	1.0
N F S	1.4	1.4	1.4	1.3	1.3
C 4641 _{Nav.}	8.7	6.5	3.1	1.6	1.8
C 3604 _{P.C.}	11.7	13.2	5.2	1.5	2.0
C 3771 _{FOR.}	28.7	28.9	14.4	6.9	6.1
C 6782 _{H.S.}	56.5	63.4	46.6	34.4	34.3

* in uninhibited solution for 3 hours at 60 °C.

対しても、70%を超える。これらの腐食抑制作用は、その吸着によるのではなく、“金属の溶解・沈澱”機構に基づく銅・インヒビターならびに亜鉛・インヒビター錯化合物の形成によるものと考えられる。弱酸性溶液において、黄銅表面上に形成される銅錯化合物皮膜の厚さは、TTAよりBTAの方が厚く、⁽⁹⁾更に、イミダゾール類インヒビターは、BTAより嵩張った皮膜を形成する。⁽¹⁰⁾これらの金属・インヒビター錯化合物皮膜は、金属イオンの拡散障壁として脱亜鉛層の形成を抑制する。腐食抑制作用は、TTA<BTA<TBZの順に優れていた。前2者は、見掛け上、亜鉛成分に比べ銅成分の溶出をより強く抑制したのに対し、TBZは、亜鉛成分の溶出をより効果的に抑制した。しかし、このことは、亜鉛・TBZ化合物皮膜が、銅・TBZ化合物皮膜より保護性であるとは限らない。純亜鉛の溶解に対するBTAおよびTTAの抑制作用を比較すると、BTAの方が著しく優れていた⁽³⁾けれども、黄銅に対するTTAの抑制作用は、BTAのそれとほぼ同じである。このことは、銅・TTA化合物皮膜が、銅の溶出ばかりでなく、亜鉛の溶出も抑制することを示している。黄銅の脱亜鉛腐食に対するTBZの作用も、両インヒビター同様、主として銅・TBZ化合物皮膜の形成による亜鉛成分の抑制によるものと考えられる。Guptaら⁽¹¹⁾は、銅成分より亜鉛成分の溶出を見掛け上より強く抑制するイミダゾール類インヒビターは、銅イオンより亜鉛イオンとより安定な錯化合物を形成するためであると解釈したが、この解釈は、必ずしも妥当ではない。

脱亜鉛層成長速度におよぼすインヒビターの抑制効果を評価するために、まず、インヒビターを含まない溶液中で、-0.200 V、1時間の定電位電解により脱亜鉛層を形成させた後、インヒビターを添加し、同時にアノード電流密度変化を追跡した。典型的な例として、C3771に対するインヒビターの効果をFig. 5に示す。BTA、TTAまたはTBZを添加した際に、アノード電流密度は、

Table 3 Inhibition efficiency of the three inhibitors based on chemical analysis for dissolved copper and zinc during 3 hr potentiostatic polarization.

BRASS	INHIBITOR	SOLUTION ANALYSIS		%inhibition			DEZINCIFICATION FACTOR z
		Cu (mg/cm ²)	Zn (mg/cm ²)	Cu	Zn	Cu+Zn	
T C A	Uninhibited	1.7725	0.9826	----	----	----	1.1
	B T A	0.1243	0.1108	92.8	88.7	91.3	1.7
	T T A	0.0890	0.1570	94.9	84.0	90.9	3.3
	T B Z	0.0935	0.0972	94.7	90.1	92.9	1.9
N F S	Uninhibited	1.0966	0.7670	----	----	----	1.3
	B T A	0.1114	0.0923	89.8	87.9	89.0	1.5
	T T A	0.0904	0.1464	90.9	80.9	86.8	2.7
	T B Z	0.1201	0.1331	89.0	82.6	86.4	2.0
C 3604 Free Cuttig Brass	Uninhibited	4.2627	3.9831	----	----	----	1.5
	B T A	0.2573	0.2412	93.9	93.9	93.9	1.5
	T T A	0.1307	0.1482	96.9	96.2	96.6	1.7
	T B Z	0.1260	0.1437	97.0	96.3	96.7	1.8
C 4641 Naval Brass	Uninhibited	1.5441	1.5809	----	----	----	1.6
	B T A	0.1724	0.1528	88.8	90.3	89.5	1.4
	T T A	0.1107	0.1380	92.8	91.2	92.0	2.0
	T B Z	0.1265	0.1246	91.8	92.1	91.9	1.5
C 3771 Forging Brass	Uninhibited	1.2682	5.7285	----	----	----	6.8
	B T A	0.4700	1.1520	62.9	79.8	76.8	4.5
	T T A	0.3216	1.6864	74.6	70.5	71.3	7.9
	T B Z	0.1165	0.1283	90.8	96.0	96.5	1.7
C 6782 High Strength Brass	Uninhibited	0.9169	21.7832	----	----	----	34.4
	B T A	0.1541	7.0643	83.1	67.5	68.2	69.8
	T T A	0.0969	13.1281	89.4	39.7	41.7	196.0
	T B Z	0.1946	1.9083	78.7	91.2	90.7	14.2

急激に減少した。この減衰挙動は、前述のごとく、“金属の溶解・沈澱”機構に基づく銅・インヒビターならびに亜鉛・インヒビター化合物の形成によるものと見なすことが出来る。インヒビターの脱亜鉛層成長抑制効果を、インヒビター添加後の電解電流量 Q によって評価した。即ち、 Q は小さい程、抑制作用が優れていることを意味する。この場合の抑制率は次式で表わされる。

$$\{(Q_0 \times Q_i) / Q_0\} \times 100$$
 ここで、 Q_0 および Q_i は、それぞれインヒビターを含まない溶液およびこれを添加した溶液における電流量である。この抑制率は、いずれの黄銅に対しても、 $TTA < BTA < TBZ$ の順に大となった。この結果は、インヒビターを含む溶液における脱亜鉛腐食抑制効果 (Table 3) と一致する。

4. 結 論

以上の結果から、以下の結論が得られる。

- (1) ペンゾトリアゾール、トリルトリアゾールおよびチアベンダゾールは、各種実用黄銅のアノード溶解を抑制するばかりでなく、脱亜鉛層成長に対する効果的なインヒビターである。
- (2) 脱亜鉛腐食抑制効果は、トリルトリアゾール < ペンゾトリアゾール < チアベンダゾールの順に優れている。
- (3) これら 3 種のインヒビターは、黄銅表面に銅および亜鉛・インヒビター化合物皮膜を形成し、黄銅表面の脱亜鉛腐食活性経路を閉塞させる。また、黄銅からの亜鉛の溶出は、亜鉛・インヒビター皮膜より、保護性の優れた銅・インヒビター皮膜によって抑制される。
- (4) 单相および 2 相黄銅の脱亜鉛腐食は、これらの水溶性インヒビターを腐食環境に添加することにより、防止出来るものと期待される。

本研究にあたり、黄銅試料を御提供戴いた三宝伸銅工業株式会社に深く謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 能登谷武紀：防食技術, **33**, No. 2, 123 (1984)
- 2) 渡部嘉公：防錆管理, No. 12, 9 (1982)
- 3) 能登谷武紀：伸銅技術研究会誌, **24**, 46 (1985)
- 4) T. Notoya: Boshoku Gijutsu, **35**, 515 (1986)
- 5) T. Notoya and T. Ishikawa: Proc. 9th Int. Congr. Metal. Corr. **1**, 333 (1984)
- 6) T. Notoya and T. Ishikawa: Proc. 4th Asia-Pacific Corr. Contl. Conf. **2**, 982 (1985)
- 7) K. Nielsen and E. Rislund: Br. Corros. J. **8**, May 106 (1973)

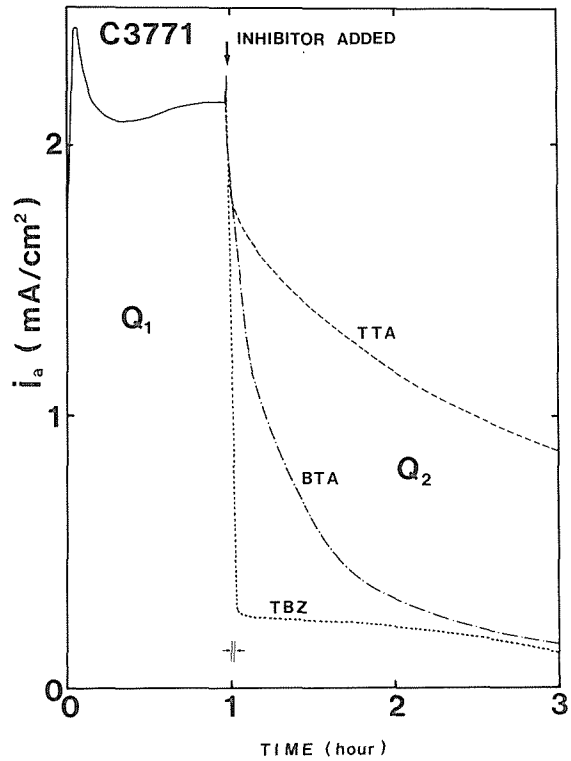


Fig. 5 Change in anodic current density with time before and after the inhibitor added.

- 8) I. K. Marshakov, V. P. Bogdanov and S. M. Aleikina : Russ. J. Phy. Chem. **38**, 104 (1964)
- 9) T. Notoya and G. W. Poling : Boshoku Gijutsu, **30**, 381 (1981)
- 10) H. G. Tompkins and S. P. Sharma : Surf. Interface Analysis, **4**, No. 6, 261 (1982)
- 11) P. Gupta, R. S. Chandhary, T. K. G. Namboodhiri and B. Prakash : Br. Corros. J. **17**, No. 3, 136 (1982)