

鑄造用鉛フリー黄銅合金「クリカブラス」の耐食性に関する調査

The Effect of Corrosive Environment on the Corrosion Resistance of Kurika Brass, a Lead-Free Brass Alloy for Casting

廣田修平* 山田浩士* 宮脇幸代**
Shuhei Hirota Hiroshi Yamada Yukiyo Miyawaki

水の安全性についての意識の高まりを受けて、鉛フリー銅合金の開発が求められている。当社で開発したクリカブラス（CAC221）は、既存の黄銅合金を上回る耐食性を有する鉛フリー鑄造用黄銅合金である。本稿ではクリカブラスに関して、JIS で規定される金属材料の腐食試験および腐食環境が厳しいとされる海水環境での腐食試験を実施し、海水バルブなどに使用される鉛入り青銅合金 CAC406C と同等の耐食性および耐海水腐食性が確認され、海水部材への用途に適用できる可能性が示されたので報告する。

The increasing focus on water safety has led to the need for the development of lead-free copper alloys. Kurika Brass (CAC221) developed by our company is a lead-free brass for casting that has higher corrosion resistance than existing brass. In this paper, we report on the results of corrosion tests of Kurika Brass in a seawater environment, which is considered to be a severe corrosive environment, as well as corrosion tests of metallic materials specified by JIS. The corrosion resistance and seawater corrosion resistance were confirmed to be equivalent to those of CAC406C, a leaded bronze alloy used for seawater valves.

1 はじめに

近年、SDGs（持続可能な開発目標）への取組みが活発化している。当社では、目標 6 で掲げられた安全で安心な水を世界中の人々にお届けすることを目標に、バルブなどの給水用具に使用される鉛フリー銅合金を開発、青銅系 2 種、黄銅系 1 種を JIS に登録し市場へ供給している^{1), 2), 3)}。

バルブなど接液部材で使用するあたり、耐食性が求められる。そこで、種々のフィールドに即した腐食環境での性能を確認するため、腐食機構や防食技術に関する知見を深耕し開発合金に展開している。一般に Cu-Zn-Pb を主成分とする安価な黄銅合金は、脱亜鉛腐食や応力腐食割れといった腐食が生じやすいことが知られており、その短所を克服した鉛フリー黄銅合金クリカブラス（CAC221）は、既存の黄銅合金と比べ良好な耐食性を示すことがわかった⁴⁾。

本報告では、上述の腐食試験に加え、塩水や海水を用いた腐食試験におけるクリカブラスの耐食性について調査を行ったので報告する。

2 鑄造用耐食性鉛フリー黄銅合金クリカブラスの概要

2.1 クリカブラスの特徴

- 安価な成分構成による Cu-Zn-Al-Ni-Bi-P 系の鑄造用鉛フリー黄銅合金である。
- 機械的性質、湯流れ性および切削性は、鑄造用黄銅

合金 CAC203 相当である。

- 押出し加工、引抜き加工や熱処理などの後工程を行わず、鑄放し組織で優れた機械的性質、耐圧性および耐食性を発揮する。
- ものづくりにおいて、砂型鑄造、金型鑄造および連続鑄造が可能であり、鑄造用合金としてさまざまな製品形状に対応できる。

2.2 クリカブラスの成分および組織

クリカブラスの化学成分を表 1 に示す。本合金は、Al、Ni、P を配合することで優れた耐食性を発現させ、Bi および Al-P 化合物によって切削性を発現させた Bi 系の鉛フリー黄銅合金である。クリカブラス代表成分での砂型鑄造品の金属組織写真を図 1 に示す。クリカブラスは、黄色の α 相中に褐色の β 相および固溶しない Bi が塊状に均一に分散された組織である。

表 1 クリカブラスの化学成分

単位 (mass%)

種類	JIS H2202 鑄物用銅合金地金	JIS H5120 銅および銅合金鑄物	JIS H5121 銅合金連続鑄造鑄物
記号	CACIn221	CAC221	CAC221C
Cu	66.0-69.0	66.0-69.0	66.0-69.0
Zn	Rem.	26.0-31.0	26.0-31.0
Al	0.8-1.4	0.8-1.4	0.8-1.4
Bi	0.2-1.2	0.2-1.2	0.2-1.2
Ni	0.2-1.0	0.2-1.0	0.2-1.0
P	0.005-0.1	0.005-0.1	0.005-0.2

*技術開発室 銅合金プロジェクト **同 基盤技術グループ

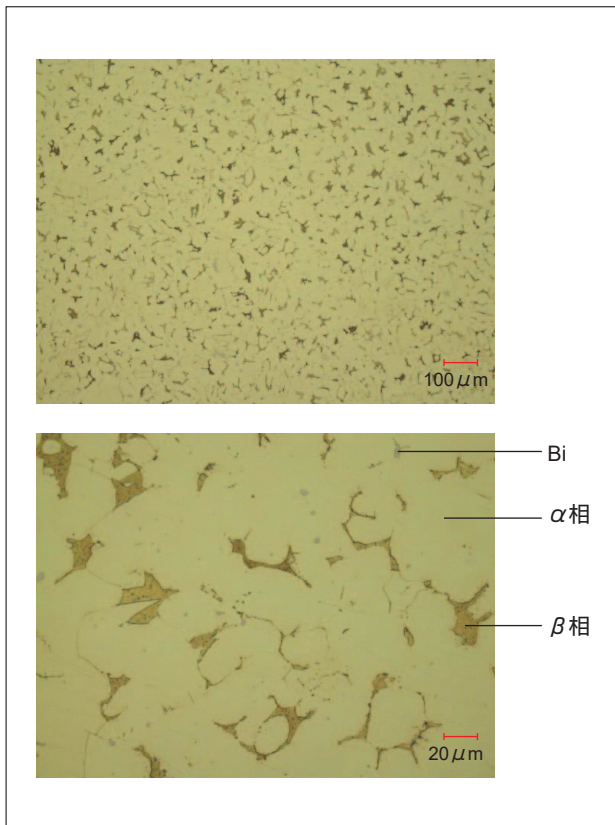


図1 クリカブラス代表成分での砂型鑄造品の金属組織写真

3 試験方法

3.1 供試材

供試材には、鑄造欠陥因子による耐食性への影響を排除するため、鑄造欠陥が少ないJIS H5121銅合金連続鑄造鑄物を使用した。当社開発材料であるクリカブラスを基準材とし、比較材として、汎用の鑄物用黄銅合金CAC203と同等成分である鍛造用黄銅棒JIS H3250 C3771BD、一般に海水ポンプなどで使用される青銅合金CAC402Cおよび水道、海水バルブで最も多用される青銅合金CAC406Cを用いた。各供試材の化学成分を表2に示す。

表2 供試材の化学成分

単位 (mass%)

種類	クリカブラス	C3771BD	CAC402C	CAC406C
Cu	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.
Zn	30.6	38.8	3.6	5.4
Sn	-	-	8.6	4.4
Pb	-	2.12	0.5	4.8
Al	1.1	-	-	-
Bi	0.8	-	-	-
Ni	0.6	-	-	0.2
P	0.05	-	0.1	0.02

3.2 耐食性試験

本報告で実施した耐食性試験の一覧を表3に示す。

表3 耐食性試験一覧

No	内容	目的
1	脱亜鉛腐食試験 (ISO6509-1:2014)	黄銅で課題とされる耐脱亜鉛腐食性の評価
2	中性塩水噴霧試験 (JIS Z2371)	金属材料の代表的な腐食試験による耐食性評価
3	海水浸漬試験	海水での静置環境を模擬した耐食性評価
4	隙間噴流試験 (海水)	海水での流水環境を模擬した耐食性評価

3.2.1 脱亜鉛腐食試験

Zn20%以上を含む黄銅合金の課題とされる耐脱亜鉛腐食性を評価するため、ISO6509-1:2014に準拠し、試験を実施した⁴⁾。供試材には、黄銅系のクリカブラス、C3771BDおよび青銅系のCAC406Cを用いた。試験片には、供試材をφ12、厚さ10mmの円柱状に加工したものを用いた。厚さ方向に垂直な面を試験面とし、試験片を樹脂で包埋した後、試験面を耐水ペーパー#800で研磨した。試験溶液は1mass%の塩化銅(Ⅱ)水溶液を用い、塩化銅(Ⅱ)水溶液282ml(試験片の接触面100mm²当たり250mlになる量)の入ったビーカーの中に、底から15mm離れた所で垂直に位置させて、試験を行った。試験温度は75℃とし、試験時間は24時間とした。試験後の試験片は水洗後、厚さ方向に半割となるよう切断し、切断面を樹脂で包埋後、1μmまでバフ研磨を行い、観察を行った。

3.2.2 中性塩水噴霧試験 (SST)

クリカブラスの耐食性を評価するため、JIS Z2371に準拠してSSTを実施した。供試材にはクリカブラスおよびCAC406Cを用いた。試験片は、φ30mm×L50mmの連続鑄造棒を長手方向に半分に切断したものを用いた。切断面を耐水ペーパーで#800まで研磨した後、試験面以外の部分を耐薬品性のシールテープでマスキングを行った。試験溶液は5%NaCl水溶液を用い、試験時間は720時間とした。腐食試験片はJIS Z2371に準拠し、50%HClで酸洗後、腐食生成物を除去し腐食減量測定を行った。

3.2.3 海水浸漬試験

海水での静置環境における腐食特性を評価するため、浸漬試験を実施した。供試材にはクリカブラスおよびCAC406Cを用いた。試験片は、3.2.2中性塩水噴霧試験と同じ形状のものを用いた。試験溶液は人工海水(アクアマリンS、八洲薬品)を用いた。人工海水の成分を表4に示す。試験時間は720時間とした。腐食減量測定は、3.2.2中性塩水噴霧試験と同様の方法で行った。

表4 人工海水の成分

(アクアマリン S、八洲薬品製)

成分	含有量 (mg/L)
ナトリウム	11,000
マグネシウム	980
カルシウム	270
カリウム	430
塩化物イオン	19,000
硫酸イオン	1,900
炭酸水素イオン	10 未満

3.2.4 隙間噴流試験

電磁弁やポンプなどの流体制御機器では、流体の流れによる腐食（エロージョンコロージョン現象）が発生する事例が報告されている⁵⁾。そこで海水の流動環境における耐食性を評価するため、隙間噴流試験装置を用いた。隙間噴流試験装置の概略図を図2に示す。本装置はノズルと試験片の位置を平行に保ち、均一な隙間を条件に応じて設定することで溶液の流速を変化させることができる。また、細いノズルから試験片に向け溶液を流すことで、せん断力および流れの乱れを発生させ、腐食するとせん断力に由来する a の環状痕と乱れに由来する b の環状痕の2重の環状痕が見られ、流れが生じるさまざまな環境を模擬した条件での試験および評価が可能となる。^{6),7)}

供試材にはクリカプラス、CAC406C および CAC402C を用いた。試験片は、φ16、高さ10 mmの円柱状で、表面粗さがRa2 μm以下となるように切削加工で仕上げた。試験溶液には人工海水（アクアマリン S、八洲薬品）を用い、試験流量は0.8 L/min（ノズル流速6.7 m/s相当）、試験時間は100時間とした。

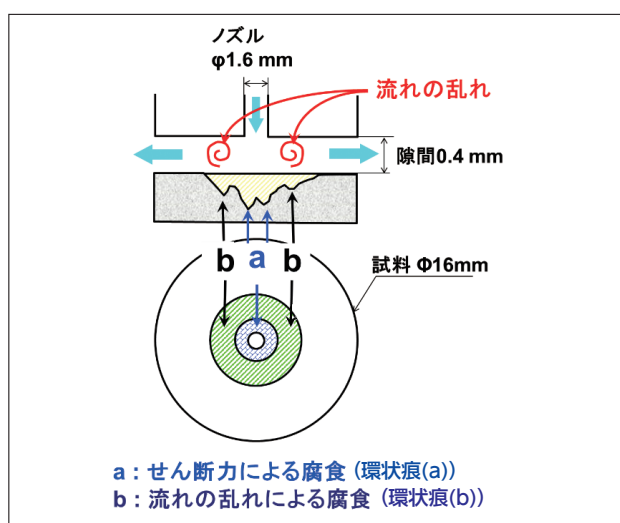


図2 隙間噴流試験装置の概略図

4 試験結果および考察

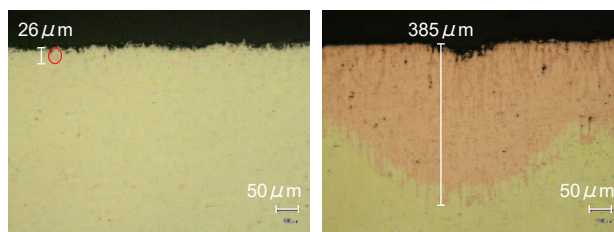
4.1 脱亜鉛腐食試験

脱亜鉛腐食試験の結果を表5に、またクリカプラスお

よび C3771BD における脱亜鉛腐食部の断面組織写真を図3に示す。C3771BD では全面に亜鉛成分が優先的に溶解した層状腐食が確認され、最大脱亜鉛腐食深さは386 μmであった（図3 (b)）。またCAC406Cは、脱亜鉛腐食が見られず、表面がほぼ均一に腐食が生じた均一腐食の形態を示し、腐食深さは13 μmであった。⁸⁾ 一方、クリカプラスは局部腐食の形態を示し、最大脱亜鉛腐食深さが26 μmであった（図3 (a)）。これは、ISO6509-2:2017⁹⁾ で規定される評価基準（Assessment criteria）を満たしている。評価基準は、主に衛生的な家庭用設備に関する長年の実践経験に基づいており、評価基準を満たした亜鉛を含有した銅合金は、同様の用途において十分な耐脱亜鉛腐食性を持つとされている。以上の結果より、クリカプラスはCAC406Cと同程度の耐食性を示すことがわかった。

表5 脱亜鉛腐食試験結果

材種	脱亜鉛腐食深さ (μm)		腐食形態
	最大	平均	
クリカプラス	26	16	局部腐食
C3771BD	386	282	層状腐食
CAC406C	(腐食深さ13)	(腐食深さ10)	均一腐食
(参考) ISO6509-2 Assessment criteria	200 以下	100 以下	



(a) クリカプラス (b) C3771BD

図3 脱亜鉛腐食部の断面組織写真

4.2 中性塩水噴霧試験 (SST)

SSTを720時間実施した後の試験片外観および断面組織写真を図4に示す。クリカプラスの外観には、僅かに緑色の腐食生成物が確認された以外、腐食生成物は確認されなかった。一方、CAC406Cの外観には全面に赤褐色および緑色の腐食生成物が確認された。また断面組織写真では、クリカプラスおよびCAC406C共に脱亜鉛腐食は観察されなかった。

SSTにおける試験時間と腐食減量の関係を図5に示す。クリカプラスの腐食減量は各時間においてCAC406Cより少なく、720時間におけるクリカプラスの腐食減量は、CAC406Cと比べて、1/3以下であった。以上の結果より塩水噴霧の環境下の場合、クリカプラスはCAC406Cより優れた耐食性を有することがわかった。

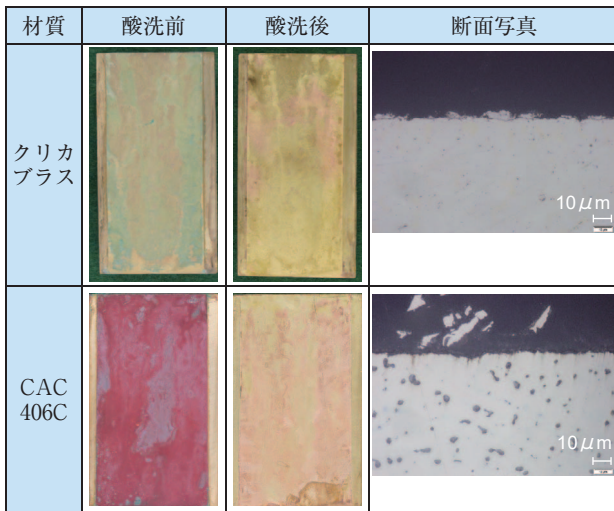


図4 中性塩水噴霧試験 (SST) 720時間後の試験片外観および断面組織写真

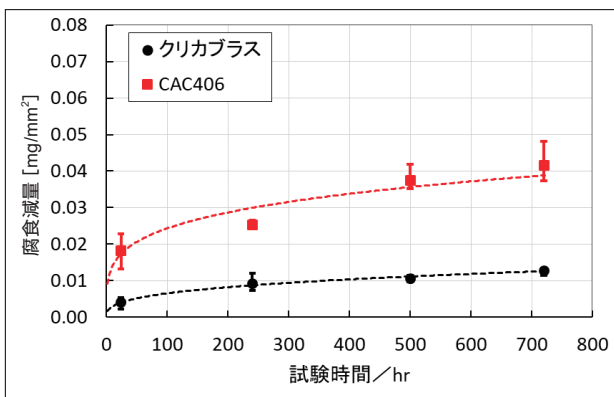


図5 中性塩水噴霧試験 (SST) における試験時間と腐食減量の関係

4.3 海水浸漬試験

海水浸漬試験 720 時間後の試験片の外観を図 6 に、腐食減量の測定結果を図 7 に示す。クリカプラスの外観には、僅かに緑色の腐食生成物が確認されたが、試験片表面に腐食に伴う変色などは確認されなかった。一方、CAC406C ではクリカプラスと同様の緑色の腐食生成物の他に赤褐色の腐食生成物が形成していることが確認された。また浸漬試験によるクリカプラスの腐食減量は、CAC406C と比べて約 1/5 程度と少なかった。以上の結果から海水環境下において、クリカプラスは CAC406 より優れた耐食性を有することが示された。

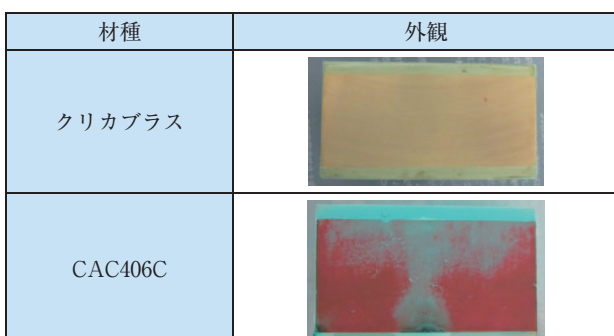


図6 海水浸漬試験720時間後の試験片の外観

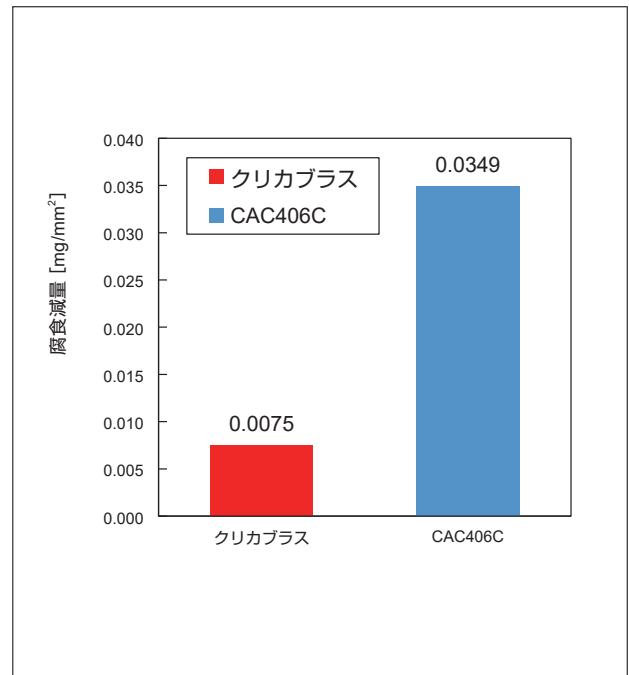


図7 海水浸漬試験720時間後の腐食減量測定結果

4.4 隙間噴流試験

隙間噴流試験の結果を図 8 に示す。試験後の外観において、CAC402C、CAC406C は腐食による環状痕が確認された一方、クリカプラスでは環状痕は確認されなかった。またクリカプラスの腐食減量は、CAC402C、CAC406C と比べて約 1/10 であった。以上の結果より、流れが生じる海水環境下においてもクリカプラスは青銅合金である CAC402C、CAC406C と同等の耐海水腐食性を有することが示唆された。一方、腐食深さは、クリカプラス、CAC402C および CAC406C とともに 10 μm 程度と同等であった。今回測定した腐食深さは、試験後における試験片表面の最大高さと同最小高さの差を測定したものであり、腐食減量から推定すると、CAC406C : 約 54 μm、CAC402C : 約 35 μm、クリカプラス : 4 μm の全面的な腐食が起きたものと推察している。クリカプラスが海水環境下で良好な耐食性を示す理由についてそのメカニズムを調査中である。クリカプラスと類似の合金では、海水用の復水管に使用されるアルミニウム黄銅 (Cu-20Zn-2Al-1Si-0.05As) が、海水環境下でハイドロタイルサイトという防食性を有する腐食生成物を生成することが報告されているが、密着性が悪く鉄イオンの注入が必要とされている¹⁰⁾。しかし、クリカプラスは海水の流水環境下においても良好な耐食性を示したことから耐食性皮膜の密着性が高く上述のアルミニウム黄銅とは異なった腐食生成物が生成している可能性が示唆される。


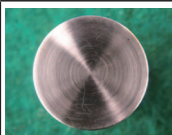



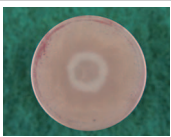
材種	クリカプラス	CAC402C	CAC406C
外観試験前			
外観試験後			
腐食減量 (mg)	6.2	58.4	96.1
腐食深さ (μm)	8	4	11

図8 人工海水を用いた隙間噴流試験結果
(流速6.7m/s、試験時間100時間)

5 海水部品の使用環境を模擬した耐食性試験

現在、適用フィールドに近い実海水環境下での耐食性を評価するため、海水循環式の試験装置にクリカプラスの実体部品を組み込み、1年単位での耐食性評価を実施中である。本試験では、製品形状での耐食性評価だけでなく、使用環境で想定される実海水を用いた耐食性への影響や、他材質との異種金属接触による腐食評価などを並行して実施中である。



(a) 製品を模擬した試験 (b) 試験片ベースでの評価

図9 腐食試験の一例

6 まとめ

鑄造用鉛フリー黄銅合金クリカプラス (CAC221) について、脱亜鉛腐食試験、中性塩水噴霧試験、海水を用いた浸漬試験および隙間噴流試験などを実施し、海水環境下でもCAC406Cと同等以上の耐食性を有することが確認された。本結果より、水道分野における鉛規制の代替材料としてだけでなく、海水用部品 (バルブ、ポンプなど) へ適用できる可能性が示された。現在継続中の実フィールドを模擬した海水部品の使用環境での耐食性試験を進めながら、耐食性メカニズムの解明とクリカプラスの適用条件範囲 (水質、流速) の検証を行う。今後、お客様に安全かつ安心してご使用いただける銅合金の提供とお客様の価値を創造できる研究開発活動に努めていく所存である。

参考文献：

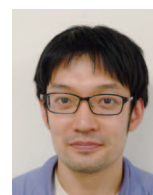
- 1) 山本匡昭、平井良政、前殿裕章、上田 泰、田浦久仁：鉛フリー銅合金の開発、クリモト技報、No.53 (2005), pp.2-10
- 2) 山田浩士、山本匡昭、松葉昌平、宮本武明：高 Zn 低 Bi系鉛フリー青銅合金:クリカブロンズLN(CAC905)の開発、クリモト技報、No.66 (2017), pp.35-42
- 3) 技術情報：鉛フリー銅合金NEWクリカシリーズ 鉛フリー青銅合金 クリカブロンズLN、鉛フリー黄銅合金クリカプラス®、クリモト技報、No.65 (2016), pp.44-47
- 4) International Organization for Standardization : Corrosion of metals and alloys - Determination of dezincification resistance of copper alloys with zinc-Part1 Test method, ISO 6509-1 (2014)
- 5) 山田浩士：栗本鐵工所開発 鉛フリー銅合金クリカシリーズ「クリカプラス」の開発、建築設備と配管工事、Vol.55, No.3 (2017), pp.39-43
- 6) 山田浩士、山本匡昭：隙間噴流試験による銅合金の耐エロージョン-コロージョン性評価、Japan Institute of Copper, Vol.54, No.1 (2015), pp.119-124
- 7) M. Matsumura: EROSION-CORROSION ; Introduction To Flow induced Macro-Cell Corrosion, Bentham Science, (2012), pp.70-102
- 8) 廣田修平、山田浩士：鉛フリー青銅の耐食性に関する検討、材料と環境、Vol.67, No.5 (2018), pp.211-215
- 9) International Organization for Standardization : Corrosion of metals and alloys - Determination of dezincification resistance of copper alloys with zinc-Part2 Assessment criteria, ISO 6509-2 (2017)
- 10) 山本博司、国枝博、小山輝男、西島直道：復水器用アルミニウム黄銅管の早期潰食事例についての一考察、防食技術、No.28 (1979), pp.485-489

執筆者：

廣田修平

2009年入社

銅合金の研究・開発に従事



山田浩士

2011年入社

銅合金の研究・開発に従事



宮脇幸代

2015年入社

銅合金の腐食試験に従事

