

氏 名 (本 籍)	菅 原 英 夫 (宮 城 県)
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 第 2 9 号
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 4 2 年 5 月 1 0 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
最 終 学 歴	昭 和 2 3 年 3 月 仙 台 工 業 専 門 学 校 工 業 化 学 科 卒 業
学 位 論 文 題 目	銅 合 金 の 腐 食 に 関 する 電 気 化 学 的 研 究
	(主 査)
論 文 審 査 委 員	教 授 下 平 三 郎 教 授 森 岡 進 教 授 沢 田 可 信 教 授 井 垣 謙 三

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 言

最近大気汚染と共に都市ならびに工業地帯における河川水および海水の汚染が甚しくなり、公害問題の一つとして用水汚染がとりあげられている。工業用水の汚染が各種工業におよぼす影響は大きく、中でも多量に冷却水を使用する火力発電所においてとりわけ復水器管の異常腐食による被害が甚大である。

復水器管材として銅合金が使用されている。汚染冷却水による復水器管の異常腐食は外国においても重要問題としてその対策がいそがれている。異常腐食の原因は複雑であり、他方銅合金の腐食に関する電気化学的研究が少ないために、その対策の確立をいっそう困難にしている。常温付近の水溶液による金属の腐食は本質的に電気化学反応にもとづくものであり、金属の分極電位

と分極電流の関係を考察することによって金属の腐食性を推論することができる。

本章では汚染冷却水による実用銅合金の腐食挙動を概観し、その問題点を明らかにすると共に、塩化物水溶液中における銅合金の腐食に関する基礎的研究の欠如を指摘した。金属の腐食においては、金属表面皮膜の性質が最も重要であるという立場から、電気化学的方法ならびに電子回折法によって銅合金の表面皮膜の性質を研究し、汚染冷却水による腐食に対する根本的対策を確立したいという本研究の基本的態度について論じた。

第2章 火力発電所における復水器管の腐食状況ならびに冷却水の水質

汚染冷却水による復水器管の異常腐食の実態を知るために、わが国最初の新鋭火力発電所である新東京火力発電所（東京都江東区豊洲）における腐食被害状況の実地調査ならびに同発電所周辺の水質調査を行なった。管の腐食形態は従来の復水器管の腐食にはみられなかった特異なものである。管内面のさび層の構造、組成の研究ならびに水分析の結果、汚染冷却水の腐食性因子としてはPHの低下、溶存酸素の欠乏、多量の有機物質の含有、硫化水素その他のイオウ化合物の含有などが考えられる。また隈田川から採取した沈殿から、硫酸塩還元菌を純粋分離してその存在を確証した。この菌を培養した液中で銅合金の腐食実験を行ない、菌の代謝作用によって発生する硫化水素が銅合金の腐食を促進することを認めた。

第3章 NaCl水溶液中におけるCuおよびCu-Zn合金の電気化学的性質

銅合金の海水腐食に関する基礎研究として、NaCl水溶液中における電極反応によってCuおよびCu-Zn合金に生成する表面皮膜の性質を調べた。実験ではポテンシヨスタットを用い、金属表面皮膜の生成、消滅を制御した。静止3% NaCl水溶液中ではCuの自然電極電位は -0.2 V（飽和甘汞電極照合）である。陽極分極曲線において、Cuは初期に Cl^- イオンと反応して $CuCl_2$ イオンを生じて溶解するが、 -0.05 V付近で一次不動態化があらわれる。この電位ではCuClおよび電極反応の進行につれて界面の Cl^- イオン濃度が減少して $CuCl_2$ イオンと H_2O から Cu_2O を生じ、表面皮膜が厚くなるために不動態化がおこる。同様な機構によって $+0.2$ Vで再び $Cu_2O + CuCl$ 皮膜を生じて二次不動態化があらわれる。このように電極近傍の Cl^- イオン濃度の低下によって厚い Cu_2O 皮膜が形成されて不動態化現象があらわれることは、3% NaCl水溶液を流動させた場合、静止3.0% NaCl水溶液中の場合あるいは静止3% NaCl水溶液中で電位変化速度を非常に大きくした場合には一次および二次不動態化がいちじるしく減少するかまたは全く消滅してしまう事実と符合する。金属表面皮膜厚が薄い範囲では化学

平衡論からえられる Cu-Cl-H₂O 系の電位 - pH 図と陽極分極曲線はよい対応を示すが、比較的高い電位領域で表面皮膜が厚くなると皮膜による分極低抗が増大し電位 - pH 図と分極曲線との対応がくずれる。その一例として、電位 - pH 図からは高電位領域で CuO があらわれるはずであるにもかかわらず、NaCl 水溶液中で陽極分極によっては CuO を生成し難いことを表面皮膜の電子回折によって確認した。

黄銅系合金の母体である Cu-Zn 合金の電気化学的分極特性は Cu に類似しているが Zn 量を増すとしたがって化学的活性が増大する。すなわち、自然電極電位から測定した陽極分極曲線において陽極電流が急に増大し始める電位（金属の耐食性をあらわす一つのパラメーターである）は Zn 量と共に卑な電位に移行する。

第4章 黄銅の脱亜鉛腐食

Cl⁻イオンを含む水溶液中で黄銅に最も起こりやすい腐食形態の一つである脱亜鉛腐食をポテンシオスタットを用い、電位と脱亜鉛腐食の関係を調べた。Cu-Zn 合金では Zn 量と共に脱亜鉛腐食が起きやすく、地金（Cu-Zn 合金）と溶解した後に再析出した Cu との電位差の大きさが脱亜鉛腐食の進行を左右すると考えられる。地金は再析出した Cu に対して陽極となり、電気化学的に析出層（Cu）の再溶解を抑制して Cu 層の成長を助長する。

実際に工場で使用中にアドミラルティと四六黄銅に生じた脱亜鉛層をエレクトロンプローブ X 線マイクロアナライザーによって調べた。α 相合金に生じた脱亜鉛層および α + β 相合金の表面層に近い、もとの α 相粒および β 相粒には Zn が認められないが、表面から深い場所のもとの β 相粒には Zn の残留が認められる。これは脱亜鉛層は多孔質であり、深い部分には溶解して生じた Zn²⁺イオンがなお残留していることによるものと考えられる。

第5章 NaCl 水溶液中における Cu および Cu-Zn 合金の電気化学的性質におよぼす As の影響

As による黄銅の脱亜鉛腐食防止の機構を電気化学的分極特性の測定と電子回折法による表面皮膜物質の同定によって調べた。NaAsO₂ を添加した 3% NaCl 水溶液中における Cu-Zn 合金の陽極分極曲線によれば Zn 量が多い合金ほど表面皮膜の形成が顕著である。この皮膜は AsO₂⁻イオンにもとづくもので低電位領域でのみ生成し、高電位領域では溶解してしまう。電子回折によれば明瞭な回折像がえられたが、この表面皮膜物質は複雑な構造を有し、これを同定することができなかった。As 入り黄銅の陽極分極曲線は As を含まない黄銅の挙動に類似し、As によ

る表面皮膜形成の傾向は認められない。しかしNaCl水溶液中で十分に腐食させた後の陽極分極挙動は水溶液にNaAsO₂を添加した場合の挙動に類似し、あきらかに表面皮膜の生成を示している。黄銅の脱亜鉛腐食防止にAsが有効であるのは黄銅表面にヒ素化合物皮膜を形成することによるものでAsの水素過電圧によるものではない。

第6章 硫化物をふくむNaCl水溶液中における銅合金の電気化学的性質

汚染冷却水中、最も有力な腐食性因子であると考えられているH₂Sが銅合金の電気化学的性質におよぼす影響を調べた。

始めに硫化物を含む海水に対する耐食合金の有効合金成分を検討するために飽和H₂Sおよび微量のシスチンを添加した静止3%NaCl水溶液中におけるCu, Ni, Al, Cr, Sn, Agおよび実用銅合金である七四黄銅, アルミニウム黄銅, キュプロニッケル, スズ青銅の電気化学的性質を調べた。微量のシスチンの影響は不明瞭であるが, H₂Sの影響は顕著である。Cuおよび銅合金の自然電極電位はH₂Sによって著しく卑な電位領域に移行し, 低電位領域においても腐食が著しくなる。陰極電流もH₂Sによって顕著に増大し, Cu, Ni, Agおよびこれらの金属の合金は陽極的にも陰極的にもH₂Sの存在によって腐食が促進される。Cr, Sn, AsはH₂Sによって腐食が阻止される傾向を示す。

次に実際の復水器の使用状態に近い条件下(10ppmH₂S+3%NaCl水溶液を流速5m/secで環流)における銅合金の分極特性を調べた。静水中では10ppmH₂Sによる影響は分極特性にはほとんどあらわれないが, 流動水中ではその影響は極めて顕著になる。Cuあるいは銅合金の陽極分極曲線には高電位領域において陽極電流の振動がみられるが, Niおよびキュプロニッケルには振動現象があらわれない。これは黄銅系の表面皮膜は不安定であるが, Niおよびキュプロニッケルの皮膜は安定であることを示す。流動の影響は陰極分極特性でも著しく, 微量のH₂Sによる陰極電流の増大は極めて顕著である。分極特性の立場からはH₂Sを含む3%NaCl水溶液に対する耐食性キュプロニッケルの方がアルミニウム黄銅より優れている。微量のH₂Sを含む3%NaCl水溶液中で銅合金に生じる表面皮膜は主としてCu₂OとCuClであるが, この他に同定できない物質が存在し, これは非化学量論的組成を有する硫化銅であると考えられる。

以上の実験結果から, 汚染冷却水中のH₂Sによる銅合金の異常腐食機構は次のように考えられる。水分析の結果, 極めて微量のH₂Sまたはその他の有機イオウ化合物でも流動水中では長時間の間に復水器管(銅合金)に到達する断対量は相当な量となる。H₂Sは局部電池の陽極において銅イオンと反応して硫化銅を生じる($2\text{Cu} + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ あるいは $\text{Cu} +$

$\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{CuS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)。硫化銅の溶解度は極めて小さいので、 H_2S によって陽極分極が著しく復極される。陽極反応によって生じた硫化銅は局部電池の陰極として動作する。硫化銅陰極では溶存酸素の還元反応が容易に進行し、かつ硫化銅も陰極還元されて、全体の陰極電流はいっそう大きくなる ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{S}$ あるいは $\text{CuS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{S}$)。このように H_2S は循環反応によって銅合金の腐食を促進すを。

第7章 復水器管材の腐食に対する鉄イオンの防食作用

銅合金に対する鉄イオンの防食作用について調べた。 FeSO_4 を微量添加した3% NaCl 水溶液中に24hr浸漬したアルミニウム黄銅をひきあげ、これを電極として3% NaCl 水溶液中で分極曲線を測定した。陽極分極には前処理の影響がほとんど認められないが、陰極分極には顕著な変化が認められる。すなわち大きい陰極電流があらわれ、これは鉄酸化物皮膜が陰極還元されるためである。この表面皮膜は電子回折によれば $\gamma\text{-FeOOH}$ である。

FeSO_4 または FeCl_2 の3% NaCl 水溶液中への添加は Fe^{2+} イオンとしては全く同様に作用し、 Fe^{2+} イオン量と共にアルミニウム黄銅の腐食が減少する。 Fe^{3+} イオンは10ppm以下では Fe^{2+} イオンと同様に防食作用があるが10ppm以上では逆に腐食を促進する。キユプロニックルその他の銅合金に合金元素として添加される Fe の効果は $\gamma\text{-FeOOH}$ 皮膜の形成によるものと考えられる。 H_2S を含む場合には鉄イオンは硫化鉄となり、これは陰極として作用するため銅合金の腐食が促進される。したがって汚染のはげしい冷却水に対しては硫酸第一鉄添加法は有害である。

第8章 総括

第2章から第7章までの研究結果を総括した。

審査結果の要旨

最近産業用水の汚染は、重要な公害問題となっている。汚染水を冷却水として使用している火力発電所における復水器の腐食被害は、とりわけ甚大である。復水器管材としては、専ら銅合金が使用されているが、汚染冷却水（多くの場合海水と川水の混合水である）による腐食は、全く新しい型の腐食であって、その腐食機構は不明であり、対策も定まっていない。本論文は汚染水による銅合金の腐食機構と、汚染水腐食対策に関する電気化学的研究を行なったものである。

本論文は、8章よりなり、第1章は総論である。

第2章では、汚染冷却水による復水器管の異常腐食状態を詳細に調べ、また、汚染水の水質調査を長期にわたって行ない、水中の腐食性因子を明らかにしている。主要腐食性因子は(I) pHの低下、(II) 溶存酸素の欠乏、(III) 多量の有機物質の含有、(IV) 硫酸塩還元菌の繁殖に基づく硫化水素、その他有機イオウ化合物の含有などである。硫酸塩還元菌については、水中の泥からこれを純粋分離して確認している。

第3章では、食塩水溶液中における銅および銅-亜鉛合金の電気化学的分極特性を、ポテンシヨスタットを用いて測定し、電極反応機構を電位-pH平衡状態図と対比して考察し、食塩水溶液中で生じる銅合金の表面皮膜の種類と性質を、電子回折による結果を考慮して、明らかにしている。

第4章では、黄銅の最も一般的な腐食形態である脱亜鉛腐食を、定量位分極によって実現する方法を考案し、それによる実験結果とX線マイクロアナライザによる分析結果とから、 α 黄銅の脱亜鉛腐食機構としては、銅の再析出機構が妥当であると結論している。

第5章は、黄銅の脱亜鉛腐食防止に最も有効である微量のヒ素の作用機構について述べている。合金元素としてのヒ素の作用と水溶液中に添加した亜ヒ酸イオンの作用が同一であって共にヒ素化合物からなる表面皮膜が生成されることを、電気化学的分極特性と電子回折によって示している。

第6章では、汚染水腐食において最も重要な役割を演じる物質は、第2章で述べた調査にもとづいて、水中の硫化水素であることが推定できたので、硫化水素あるいは、システンをふくむ静止および流動食塩水中における各種純金属および各種銅合金の電気化学的分極特性を測定し、硫化水素による金属の腐食機構を明らかにすると共に、汚染水に対する耐食合金の合金元素としては、スズが最も有効であることを示している。硫化水素は、陽極ならびに陰極復極作用が共に大きいという特性を有し、硫化銅皮膜は、酸素による陰極復極作用を促進するばかりではなく、自

らは、陰極還元されて硫化水素を再生する反応も進行するために、微量の硫化水素が繰返し腐食にあづかり、異常腐食の原因となることをあきらかにした。

第7章では、水中の鉄イオンが銅合金に対して、腐食抑制作用を有することを見出し、その原因はレピドクロサイト ($\gamma\text{-FeOOH}$) からなる表面皮膜の形成によるものであることを、電気化学的分極特性と電子回折によって確認している。これは銅合金に対する合金元素としての鉄の作用機構ならびに水中に鉄化合物を添加する防食法に対する重要な知見である。第8章は結論である。

以上を要するに本論文は、汚染水を冷却水として使用する火力発電所の復水器管の異常腐食に関し、基礎研究を行なったものであって銅合金の汚染水腐食機構の一端を明らかにし、汚染水腐食対策について有力な指針を与えたもので、これらの成果は金属工学の発展に寄与するところ少なくない。よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。