

# アンモニア母液中における各種金属材料の耐食性について (第1報)

## 純銅, アルミニウムおよびそれら合金の耐食試験

崎 山 和 孝  
森 中 清  
藤 井 龍

### Corrosion Resistance of Various Metallic Materials in NH<sub>3</sub> Mother Liquor of Sodium Bicarbonate [1]

Anti Corrosive Test of Pure Cu, Al and their Alloys.

Kazutaka Sakiyama  
Kiyoshi Morinaka  
Toru Fuzii

When pure Cu, Al and their alloys are subjected to corrosion tests of immersion, shocking and rotation, the occurrence of severe general corrosion was observed in Cu and its alloys, while pitting corrosion in Al and its alloys.

We concluded, therefore, that both metals and their alloys are inadvisable for use in the anticorrosive materials with regard to NH<sub>3</sub> mother liquor.

#### 1. まえがき

塩化アンモン, 食塩およびアンモニア等の混合溶液中における銅, アルミニウム, 鉄, チタンさらにニッケルなどの種々金属あるいは合金について系統的な耐食試験を継続している。この報告は市販の銅系3種と神戸製鋼所製のアルミニウム系6種合計9種類について

て浸セキフリマゼならびに回転等の諸試験を行った実験結果である。

#### 2. 実験条件ならびに実験法

[1] 実験条件

○試料: 使用した試料の化学組成を Table 1 に示す。表面積は約25cm<sup>2</sup>である。

Table 1 Chemical composition of specimens used

Type	Mark	Chemical composition (%)									
		Cu	Al	Zn	Si	Fe	Mg	Mn	Cu	Pb	
銅	紙 銅	99.8									
	黄 銅	第一種	68.0 ~72.0		残 部		<0.50				<0.10
		三三	58.0 ~62.0		//		<0.80				<0.30
アルミニウム	高 純 度	5 A	<0.05	>99.5		<0.5					
		7 A		>99.7							
		8 A		>99.8							
	合 金	3 S	<0.20	残 部	<0.10		<0.70	—	1.0 ~1.5	—	
		52 S	<0.10	//	<0.10		<0.45	2.2 ~2.8	<0.10	0.15 ~0.35	
		NP-56	<0.10	//			<0.4	3.0 ~5.5	<1.0	<0.5	ナ シ <0.2

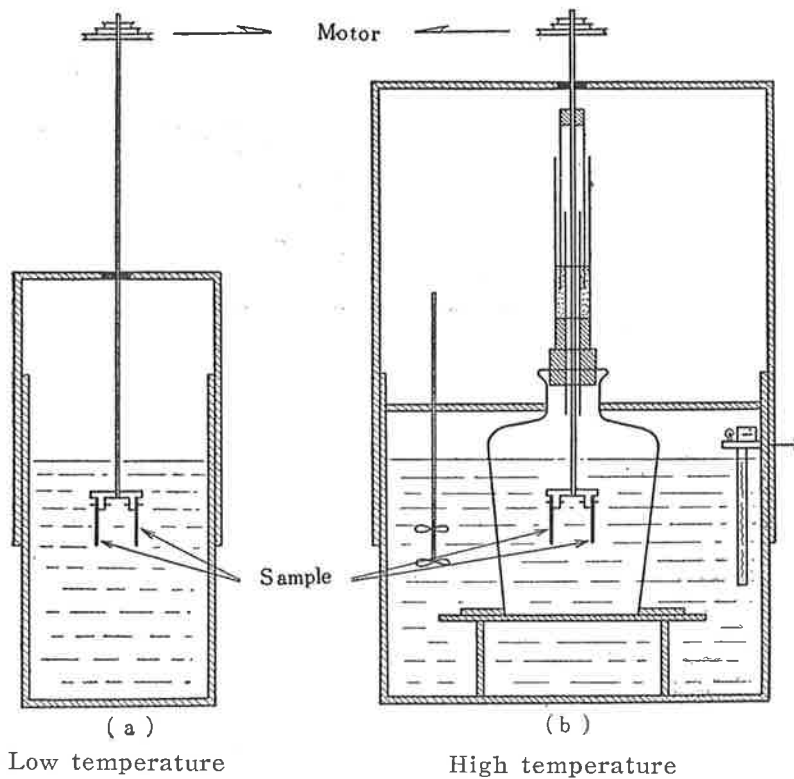


Fig. 1 Apparatus

○温度：常温，30°C，40°C，50°Cの四通り  
 ○試験液：飽和塩水を炭酸化し，重曹を分離した母液にアンモニアガスを吹き込み  $\text{FNH}_3$  : 64g/l とした。ほぼ次のような液組成である。

$\text{FNH}_3$             64g/l  
 $\text{CNH}_3$             60 //

$\text{PNaCl}$             70 //  
 $\text{CO}_2$               44 //

〔2〕実験法

- (1) 浸セキ試験：1l 広ロビンに約700ccの上記液を入れ，試料を硝子棒につるして浸セキする。密閉，静止
- (2) フリマゼ試験：東洋口紙製フリマゼ機を使用し，1分間120回程度前後にゆり動かして腐食におよぼす液振動の影響を試験した。
- (3) 回転試験：図1の(a)のように試料を同材質のボルトで木のstayに取りつけ一定面積を残して全部ビニレックスでおおい，450 r.p.m. の回転速度で木軸を回転する。このとき試料と液との相対速度は約2m/sec. となる。常温の場合は(a)のような簡単な装置を使用してもよいが40°C，50°C と高温になると液の蒸発が

著しくなるために液組成の変化を来しそれを考慮して (b) 図の如く 10l のガラスビンの上部を水でシールして液の蒸発を防止した。

3. 実験結果および考察

〔1〕銅および銅-亜鉛合金

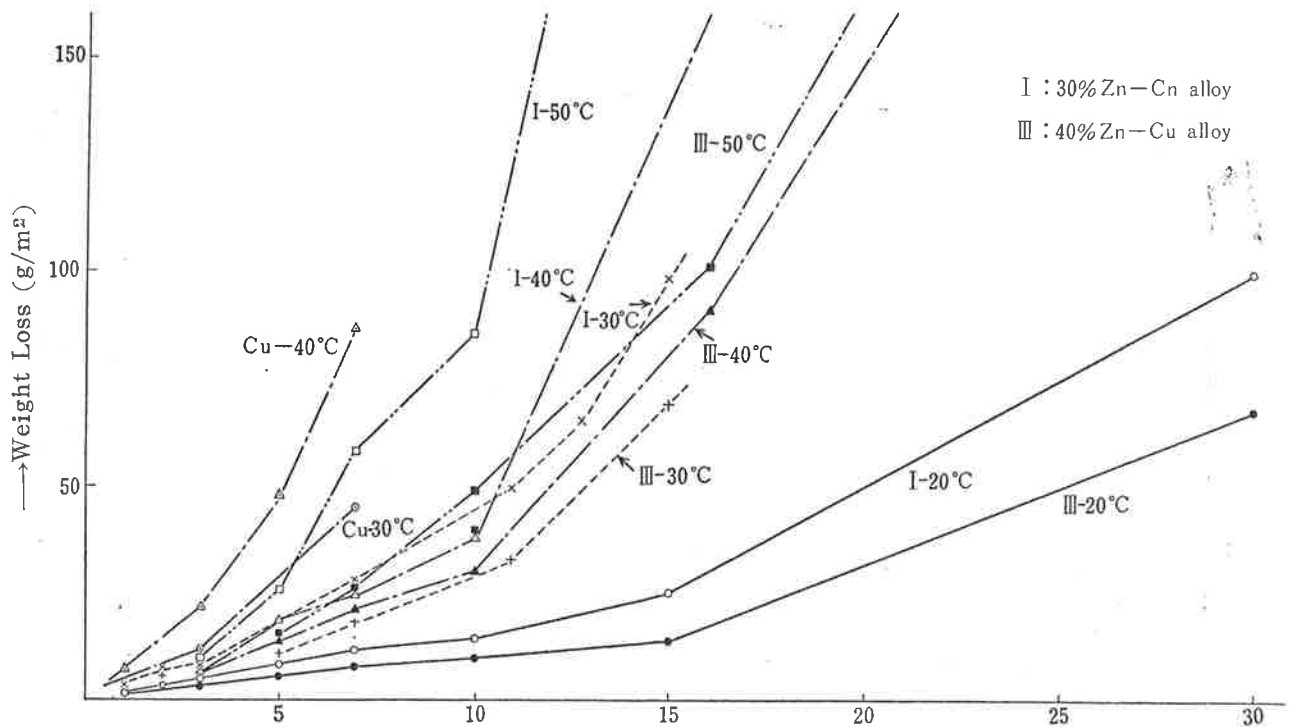
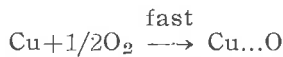


Fig. 2 Time weight loss curves for Zn-Cu alloys.

銅は水素よりも貴金属性であるから鉄や亜鉛のように水素との置換析出による溶解または銹食は生じないで、酸素あるいは酸化剤が存在する場合だけ腐食が進行するいわゆる酸素消費型の腐食型式である。いったん溶解した金属イオンはアンモニア母液中にあるアンモニア分子またはイオンと作用して錯イオンを生成し、金属と平衡する単純金属イオンの濃度を減ずるために、銅のイオン化は促進され腐食はますます進行する<sup>1)</sup>。J. Halpern はアンモニア水中の銅の溶解を熱力学的に取扱い、次のような過程で溶解することを明らかにしたが、アンモニア母液中における溶解機構をよく表わしているものと思う。

第1次過程



第2次過程

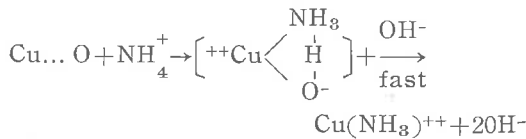
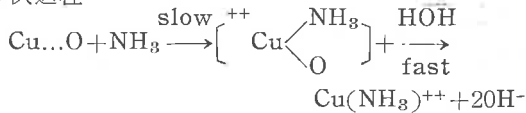


図2に銅および黄銅の浸セキ試験の結果を示す。純銅は時間の経過につれて腐食量は増加の傾向を示し、全面的に腐食される。Cu—Zn合金は亜鉛含有量が40%以上である $\alpha + \beta$ 相または $\beta$ 相単相合金では酸素やCO<sub>2</sub>ガスを含む海水中などで亜鉛のみが溶解する脱亜鉛現象という特殊腐食を生ずることはよく知られている事実である。すなわち亜鉛は電気化学的に卑なる金属であるから溶解し、黄銅液銅なる局部電池を形成し、陽極として黄銅が銅、亜鉛を溶出するが、一度溶けた銅は再析出して亜鉛のみが溶解をつづける腐食である。

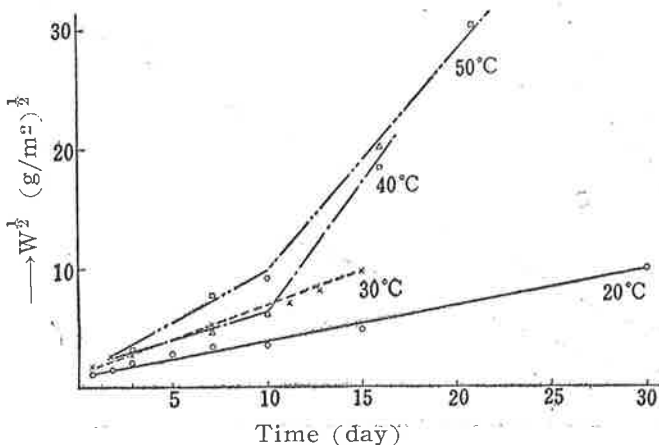


Fig. 3 Time- $W^{1/2}$  curves for 30% Zn-Cu alloy

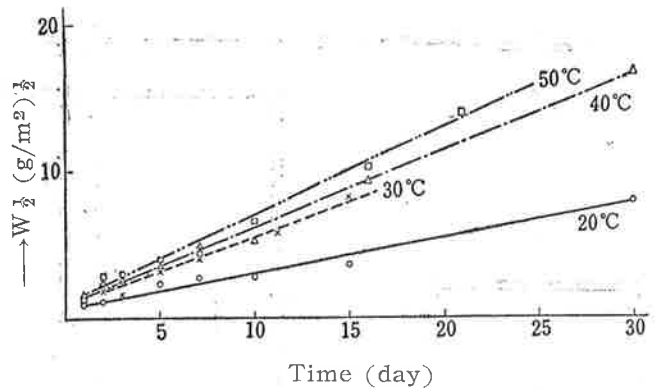


Fig. 4 Time- $W^{1/2}$  curves for 40% Zn-Cu alloy.

30% Zn を含有する第1種黄銅および40% Zn—Cu合金の第3種黄銅は純銅に比べて腐食量は少く、また第1種よりも第3種の方がより少ないが、両者共10日前後、浸セキすると著しく腐食量の増加を来している。図3、図4は1種および3種の腐食量の平方根と時間との関係を示したものでほぼ直線的であるが、1種は高温になると溶解速度が変化し増加している。アンモニア母液中のCu—Zn合金は浸セキ時間を  $t(\text{day})$ 、腐食量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) を  $W$  とすると

$$t = aW^b + b \quad (a, b : \text{const})$$

なる式が成立する。浸セキ後一定時間を過ぎると腐食量が急に増加することである。Cu—Zn合金は腐食初期では純銅よりも耐食的であるが、10日以後は銅と同じかあるいはそれ以上の腐食速度で溶解することが明らかである。第3種黄銅は試験終了後試片表面に再析出の銅を認め、脱亜鉛現象は明かに生じている。以上の脱亜鉛現象の外に、Cu—Zn合金には亜鉛3%の少量添加から起り始め、30~40%で最大である応力腐食割れがあり、アンモニアの存在下では著しいといわれている<sup>(3-11)</sup>。これについては多くの人の研究がある。しかしこの実験中応力腐食割れ現象は認められなかった。

[2] アルミニウムおよびその合金

アルミニウムが優秀な耐食性を有し、色々な方面に利用出来るのは表面に急速に作られる酸化被膜  $\text{Al}_2\text{O}_3$  によるためである。生成した酸化被膜の電子伝導度が低いため、陰極反応が抑制され腐食が生じないと Evans<sup>(12)</sup> は説明している。またアルミニウムの腐食機構を研究した、Aziz<sup>(13-15)</sup> は不溶性腐食生成物が表面を保護するのが不完全であるため、局部腐食が発生するのであるとし、pittingの発生を初期、進行、終了の三段階に分けてその機構を述べ、さらに最深の pitting の data を解析するのに statistical theory を使用して現場への適用を妥当ならしめている。一方アルミニウム合金特に Al—Cu 系、Al—Zn 系合金は結

晶粒界が浸される粒間腐食の傾向がある。アルミニウムおよび合金は表面に酸化被膜を急速に生じ、この酸化被膜が耐食性であるが、引張応力や格子欠陥等の存在で不完全であるか、または機械的、化学的に一部が破壊される等の理由によって、局部腐食を生ずる特質

をもち、またこの被膜は一般にPH5~8の間で安定であるが、アルカリ溶液中では破壊されて再生出来ない。故にPH9程度の弱アルカリであるアンモニア母液中において、アルミニウムがいかなる挙動をなすか興味あることと思われる。結果を図5、6に示す。図か

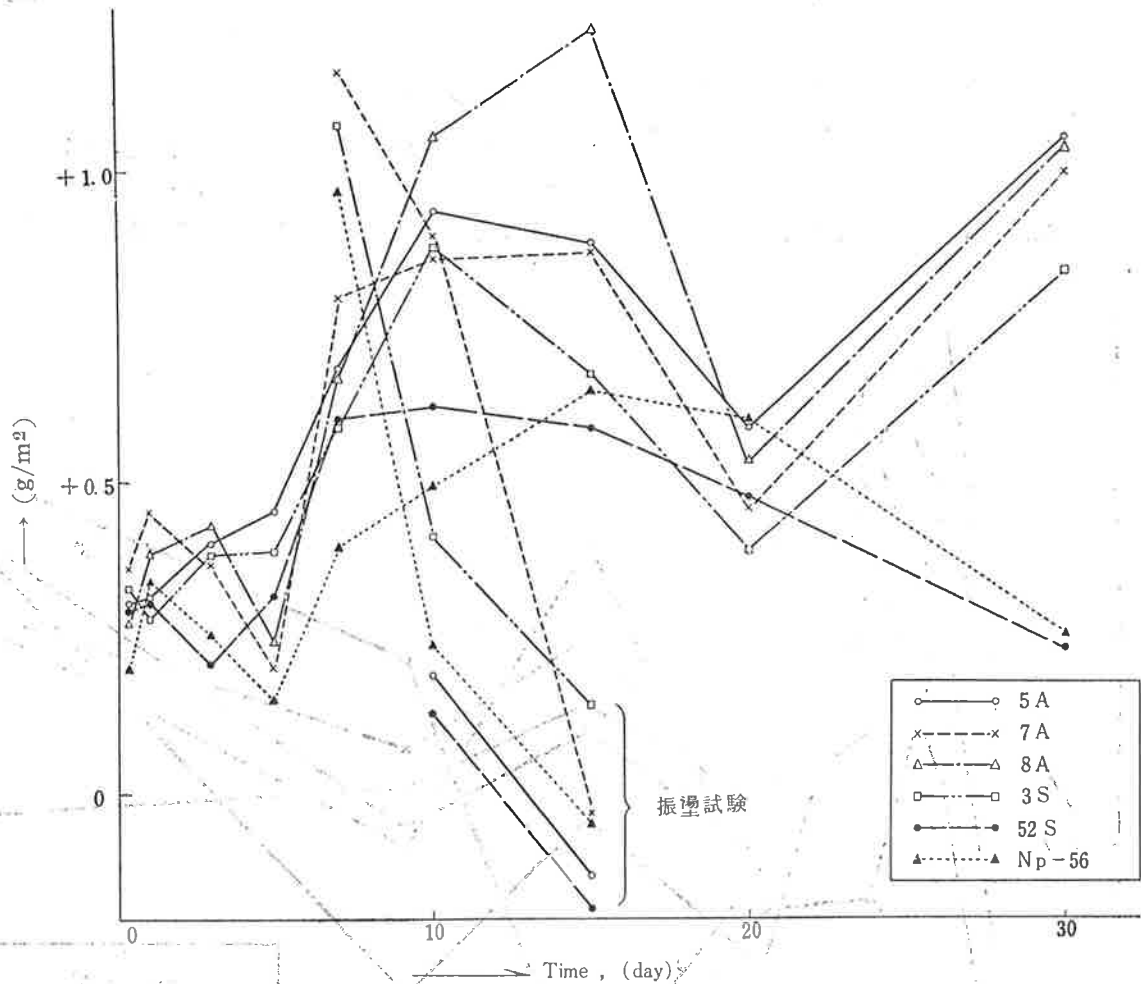


Fig. 5 Weight increase/time curves for Al and its alloys at 20°C.

らわかるようにアルミニウムおよび合金はアンモニア母液中では腐食量の減少でなく、わずかではあるが増加している。しかし写真1~6のように局部腐食を生

じている事からして次のように説明出来よう。表面に生ずる酸化被膜が不完全か、または一部破壊されることにより孔食を生ずるが、出来た腐食生成物は液に不

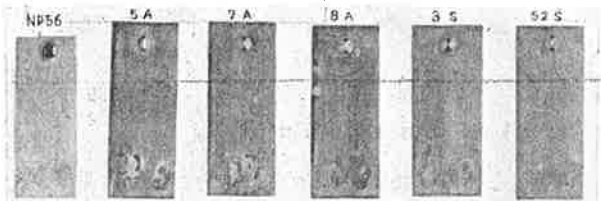


Photo 1 50°C 浸漬 8日

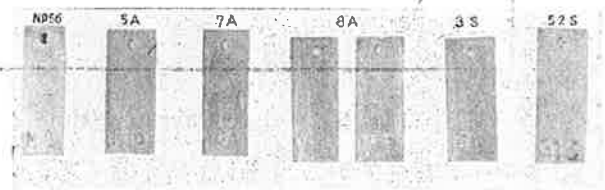


Photo 3 20°C 振盪

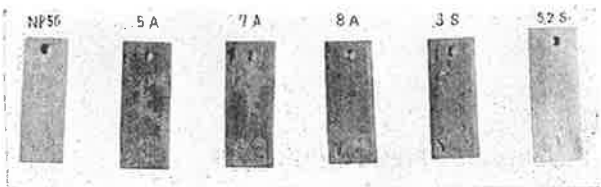


Photo 2 50°C 浸漬 58日

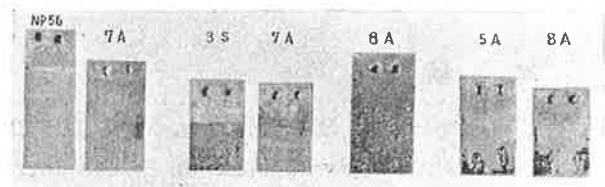


Photo 4 50°C 回転



Photo 5 20°C回転7日

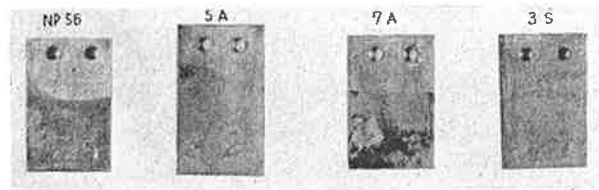


Photo 6 20°C回転6日

溶であり、且つ固着性であるため重量の増加を来す。温度の高い50°Cにおける回転試験(写真. 4)では pitting がはげしく、また応力のかかった部分(たとえばマークの跡)に多く生じていることは酸化被膜の性質から当然と思われる。以上より耐アンモニア母液材料としてアルミニウムおよび合金は不適當であると断定する。

4. むすび

銅、アルミニウムおよびそれら合金について浸せき、ふりませ、回転の諸試験を行い、銅およびその合金は著しい全面腐食をまたアルミニウムおよびその合

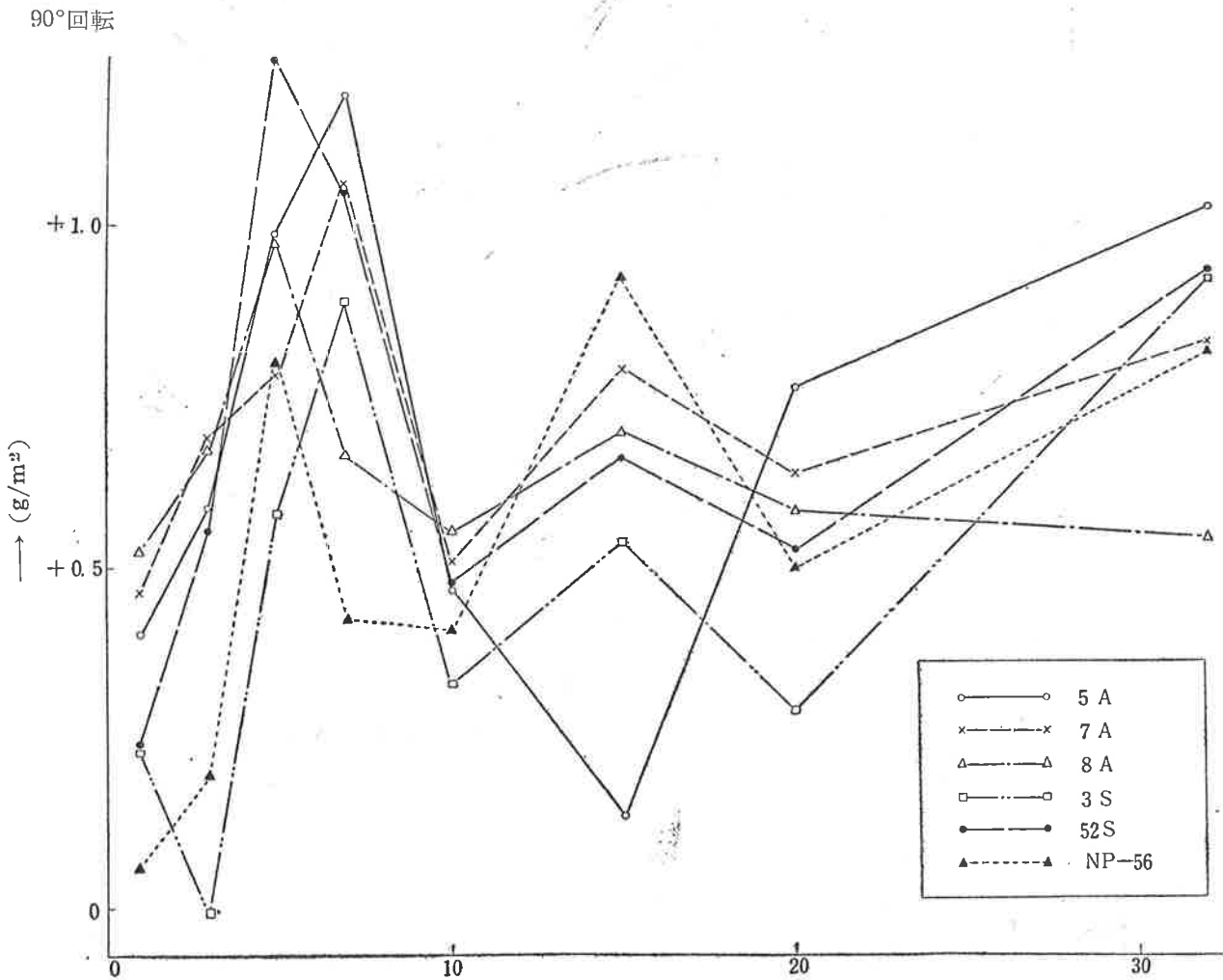


Fig. 6 Weight increase/time curves for Al and its alloys at 50°C.

金は pitting を生ずることからいづれも耐アンモニア母液材料としては適當でないとして断定する。

本研究を行うにあたり種々御教示と御便誼を賜わった年光、大槻両課長に対し深甚なる感謝の意を表す。

5. 文 献

- (1) J. Halpern : J. Electrochem. Soc., 100 (1953) 421
- (2) C. L. Bulow : Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals, (1944) 19
- (3) E. Voce, M. E. Whitaker, A. R. Bailey : Metallurgia, 39 (1948) 26

- (4) E. H. Dix : Trans AIME, 137 (1944) 11
- (5) U. R. Evavs : Corrosion, 7 (1951) 283
- (6) F. Aebi : Z. Metallkunde, 46 (1955) 547
- (7) H. L. Logan : J. Res. Nat. Bu. Stand, 56 (1956) 159
- (8) T. C. Wilson et al : Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals (1944) 173
- (9) H. Steinle : Metal, 9 (1955) 492
- (10) 梶山, 植田 防食技術, 4 (1955) No. 5, 34
- (11) 梶山, 植田 ibid 5 (1956) No. 3, 29
- (12) U. R. Evans : J. Electrochem. Soc., 99 (1952) 212
- (13) P. M. Aziz : ibid 101 (1954) 120
- (14) P. M. Aziz : Corrosion 9 (1953) 85
- (15) P. M. Aziz : ibid 12 (1956) 495