

# 銅合金鑄物の耐食性に関する研究

機械金属室 国吉和男  
比嘉真嗣

## 1. 緒言

鑄鉄の海水中での腐食はアルミニウム、ステンレスのような孔食は起こらず比較的優れた材料と言われる。

しかし、黒鉛と基地の電位差で、基地が溶出して黒鉛が残留する、いわゆる黒鉛化腐食が起こったり、流速があると黒鉛化層の脱落で更に腐食が増大したりする。腐食速度でみると、大気中ではFCD材で10 mdd、SS41材の1/2程度であるが、海水中では約40 mddで4倍も早く腐食が進行する。これに、流速や、水温、溶存酸素、*cl*濃度などの要因が加わると、さらに数倍も腐食速度が早くなる<sup>1)</sup>。

このように耐食性の良い鑄物であっても、海水中のような腐食環境の厳しい中では必ずしも十分な材料とは言えない。従って古くから、Ni, Cu, Mo, Si等の元素を添加して耐食性の改善が試みられ、特にNi, Si等の高合金鑄物は、バルブ、ポンプケイシング等の材質として良く知られている<sup>1)</sup>。

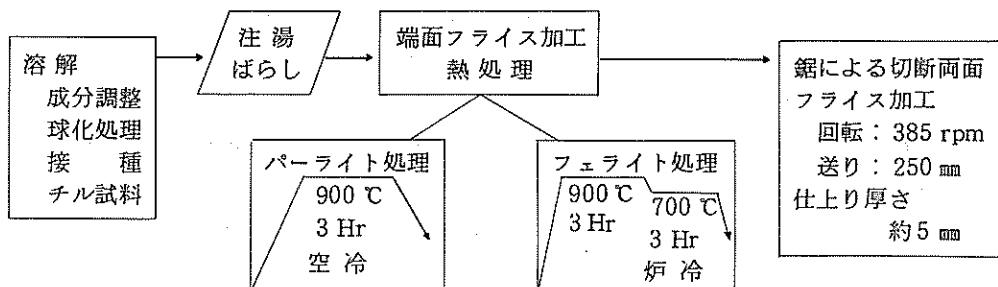
昭和60年度開発研究では、Cu, Ni, Siの少量添加(1~3%)による耐食性改善の効果について検討を行い、Siが最も効果が大きいことを報告したが<sup>2)</sup>、元湯Si量と添加Si量の総量が数パーセントと大きくなり機械的性質の劣化が懸念された。また、Ni, Cuの添加量が3%と低い水準での耐食性の比較であった。

本研究は、実用耐食性合金の添加限界を腐食減量と機械的性質を含めて検討するため、添加元素をCuに限定し、実験を行った。又、X線マイクロアナライザーを使ってCuの分布状況や、基地の差による腐食状態の違い等を検討したので以下に報告する。

## 2. 試験方法

### (1) 供試材の鑄込みと熱処理条件

FD1造型機用マッチプレートで70×70×250×2本の角柱模型を作成し、有機自硬性(AVライト)鑄型を造型し鑄込んだ。溶解は高周波溶解炉(富士電波30kg)を用い、置きづき法により球状化処理と接種を行い、注湯温度は1,400℃で一定とした。試験片の熱処理条件と機械加工を次のフローチャートに示す。

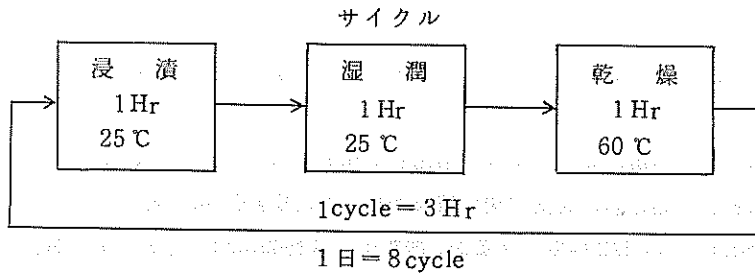


(2) 乾湿繰り返し試験

県内の環境では海塩粒子が最も腐食因子として大きいことから、塩水による室内腐食促進試験を行い、腐食減量値から耐食性および、その添加元素の効果を比較検討した。

試験条件：装置名 乾湿繰り返し試験機 (SUGA 製型式 DW-UD-3)

測定条件 塩水濃度 5%



サンプリング時期

16、32、56、80 cycle 4 回測定

(3) 除錆方法

12% HCl + 1% ラスパー-M7 (WD-S) 溶液に 5~20 分程度浸漬し、軽くスカッチブライトでこすり、完全に除錆したのを確認して、超音波洗浄後、乾燥、秤量した。

3. 銅合金鑄物の組織

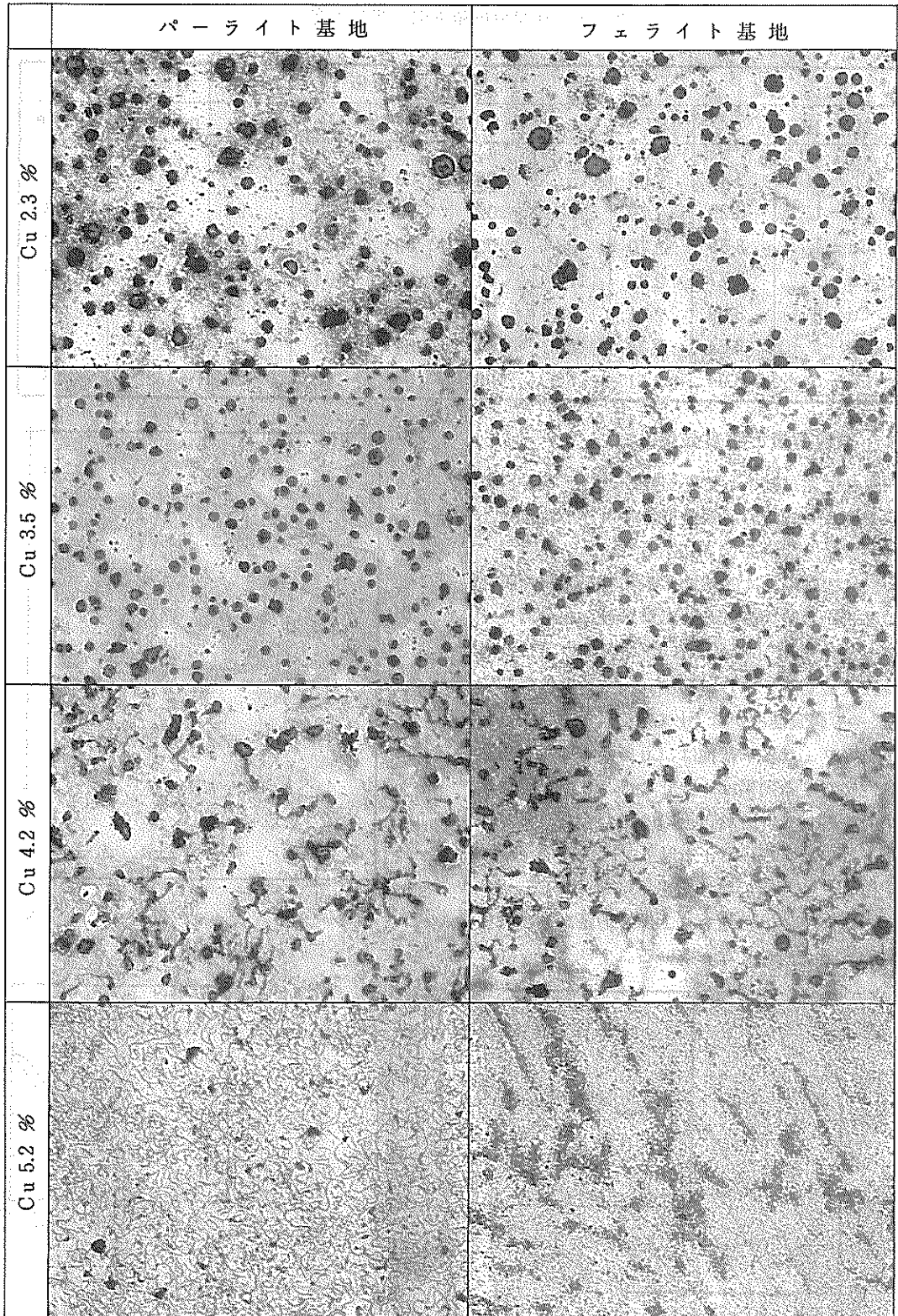
Cu は黒鉛化促進元素で、チルを減じ、黒鉛を微細にする、いわゆるパーライトを緻密にするため機械的性質の改善には良く用いられる。

しかし、球状黒鉛鑄鉄の Mg 処理に対しては、約 1.9% 以上含有すると球化を妨げ、完全な球状黒鉛は得られないと言われる。また、Fe-Cu 二元状態図から Cu は  $\gamma$ -Fe に相当量 (8.5%) 固溶するが、 $\alpha$ -Fe には最大 1.5% しか固溶せず、それ以上の Cu は (Cu 96% + Fe 4%) として析出する<sup>(2)</sup>。本実験では Cu 添加量を最大 10% としたが、過飽和固溶体として固溶したり、二次銅  $\epsilon$  相として析出して、結果的に最大 5% 程度の含有量となった。添加量が 3% を越すと歩留まりが悪くなり、界面には分離した Cu 層も見られた。

図 1 に本実験で使用した供試材の顕微鏡写真と、表 1 に化学分析値および引張り強度を示す。

基地組織は鑄放しでほとんどがパーライト化しており、パーライト化熱処理によって図 1 左の列のように、より緻密化したパーライトとなった。又フェライト化処理は同図の右の列のように一部に残留パーライトが見られ、Cu% が高くなるに従ってフェライト化が困難となった。黒鉛形状は Cu-4% 付近から球状化の崩れが見られ、5% では完全に球状化は阻害され、片状黒鉛となっている。Cu-3% 以上では二次銅  $\epsilon$  相の析出も見られる。

引張り強度は 5 mm × 5 mm × 50 mm の試験片で求めたもので、Cu% と引張り強度の関係を図 2 に示した。3% 付近までは熱処理によるパーライト化、フェライト化で強度は向上している。しかし、3% を越すと急激に強度は低下し、4% を越すと球化阻害が著しく、初期強度を下まわっている。



(図-1) 供試材の顕微鏡写真

(表-1) 化学分析値と引っ張り強度

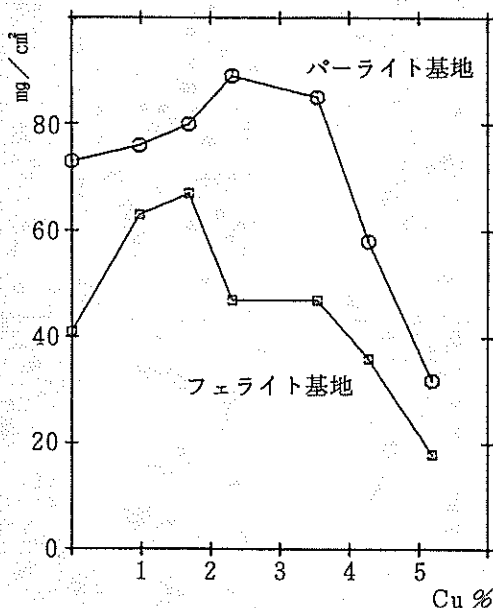
試料 No.	化学分析値 %							引張強度 kg/cm <sup>2</sup>	
	C	Si	Mn	S	P	Mg	Cu	pearlite	ferrite
Cu-0	3.43	2.65	.57	.03	.03	.06	—	73	41
Cu-1	3.29	2.79	.63	.02	.02	.05	.98	76	63
Cu-1.7	3.39	2.70	.68	.02	.02	.04	1.69	80	67
Cu-2	3.77	2.37	.77	.01	.04	.04	2.32	89	47
Cu-3	3.69	2.51	.58	.02	.04	.10	3.54	85	47
Cu-4	3.64	2.46	.43	.01	.04	.05	4.28	58	36
Cu-5	3.94	2.51	.52	.03	.04	.13	5.20	32	18

#### 4. 銅含有量と腐食減量

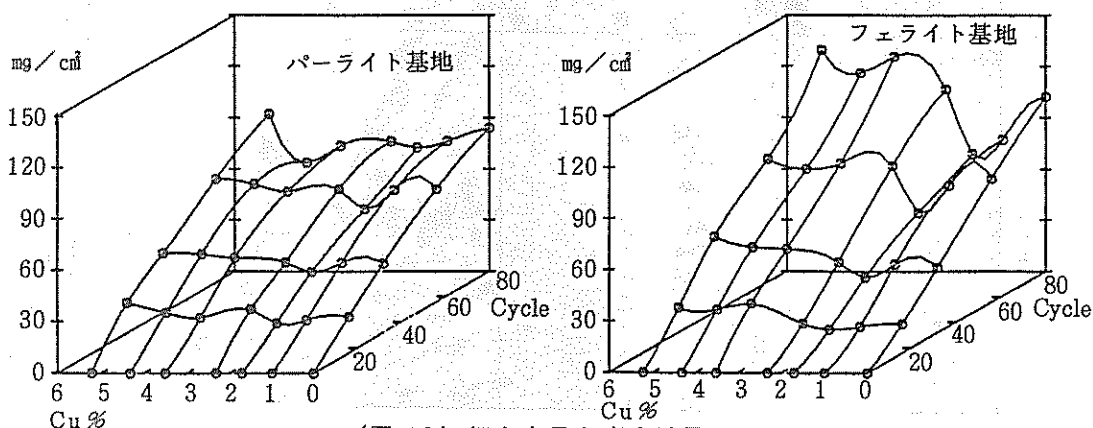
腐食促進試験として乾湿繰り返し試験を、塩水濃度5%で行い、銅含有量および基地組織と腐食減量の関係を図3に示した。

図は本試験の4試料に、昭和61年度開発研究の3試料の結果を重ねて表示した。左がパーライト基地で、Cu%が増加すると共に安定した耐食性改善効果を示し、しかもサイクル数が増すと、やや腐食速度が低下している様子が見られる。

右のフェライト基地は、Cu%が増加しても耐食性に対する効果は様でなく、2%付近で最小値を示して、それ以上では激しく腐食量が増加している。Cu-2.3%以上では、80 cycleで120 mg/cm<sup>2</sup>程度の腐食量を示している。Cu-5.2%ではパーライト基地もフェライト基地も、同様に腐食量が大きくなっている。



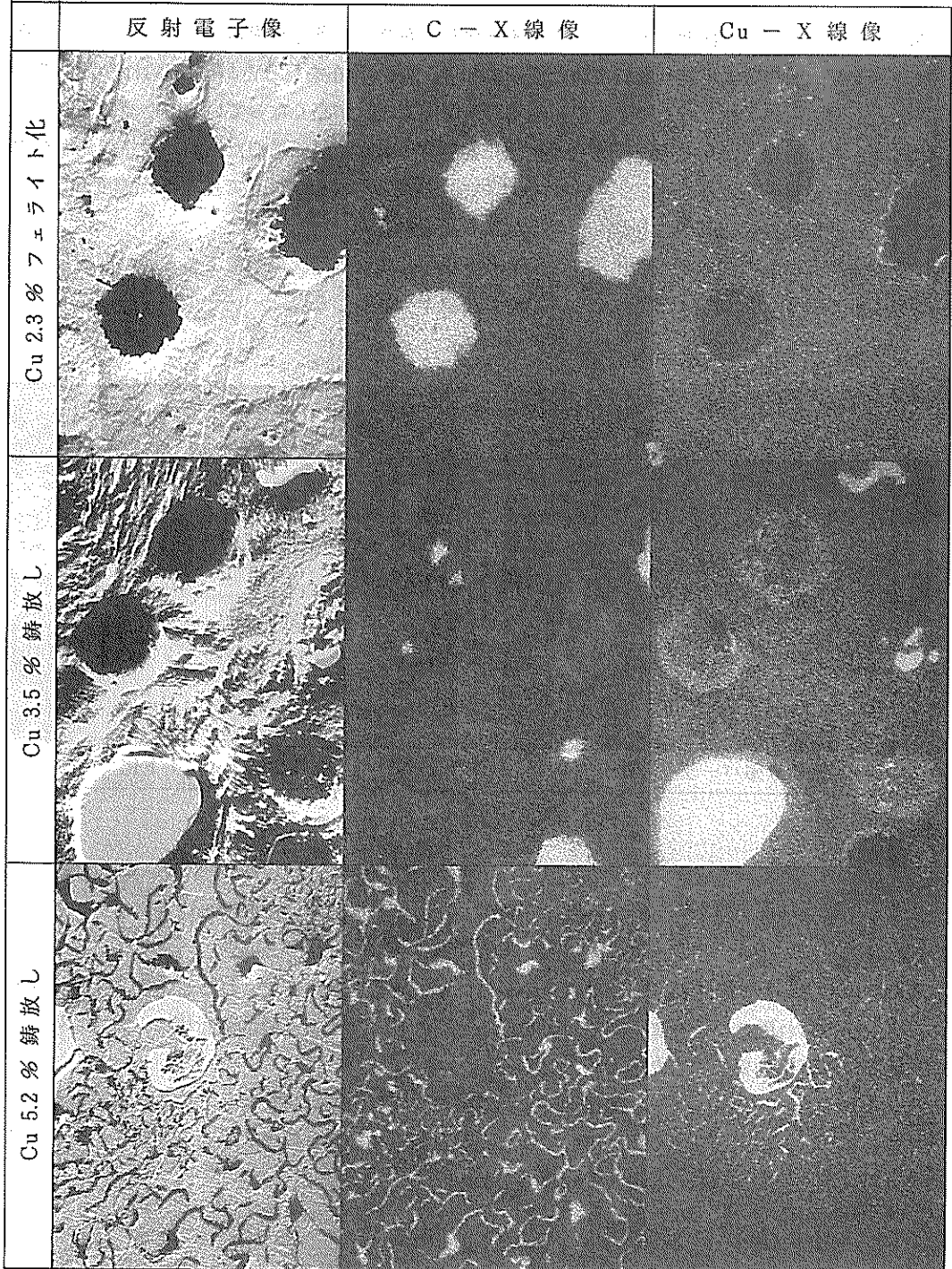
(図-2) Cu%と引っ張り強度



(図-3) 銅含有量と腐食減量

5. X線マイクロアナライザーによる検討

X線マイクロアナライザー（島津810-V型）によりCやCuの分布状況と、腐食の検討を行った。  
 図4はバフ仕上げをしてナイタールによるエッチングを施し、金蒸着をして観察したものである。



(図-4) 反射電子像とX線像

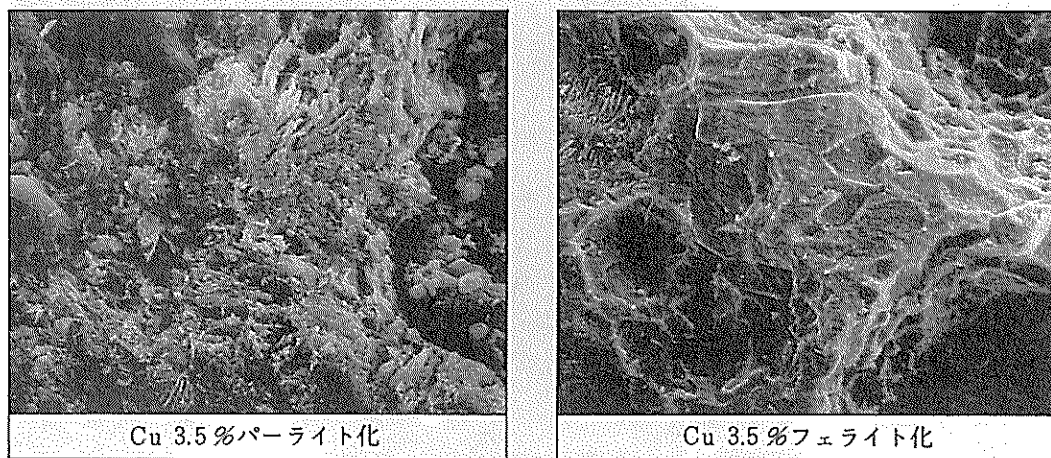
上段はCu-2.3%の十分フェライト化された基地、中段と下段はCu-3.5%、5.2%のそれぞれ鑄放しの組織である。左は反射電子像で右はCとCuの特性X線像である。

Cu-2.3%のフェライト化基地は、滑らかにエッチングされている様子が判る。特性X線像によりCuは基地のフェライトに一樣に分布し、球化した黒鉛の回りで濃度の高い部分が認められる。

Cu-3.5%の鑄放しの状態でオールパーライト化しており、脱落した黒鉛の壁面の様子から、緻密なパーライト層が黒鉛を取り巻いていた様子が判る。又Cu分布を見るとε相と見られるCu濃度の高い部分が認められる他、ここでも、黒鉛脱落部の壁面で濃度が高くなっているのが認められる。

Cu-5.2%は過剰なCuの影響で、球化が完全に阻害され、E型黒鉛に似た細かい片状黒鉛が析出している。Cu分布を見ると、ここではε相の析出がかなり見られ、その付近で基地のCu濃度が高くなっている。又黒鉛に沿ってCuが析出している状態も見られる。

図5はCu-3.5%のパーライト化及びフェライト化した組織の二次電子像である。乾湿繰り返し試験を19cycle行い、除錆後金蒸着して2,000倍の高倍率で観察した。



(図-5) 基地組織の二次電子像

パーライト基地は入り混じった緻密な相が残留、フェライト基地は壁面状に腐食されているのが観察できる。

これらのことから、Cuを添加した球状黒鉛鑄鉄はパーライトが緻密化されることで、基地の腐食の進行が妨げられ図3のように安定した耐食性を示し、フェライト基地は壁面状に、大きく侵食され、耐食性が悪い結果を示したと考えられる。

Cuは基地全体に一樣に分布し、熱処理効果と引張り強度に、影響を及ぼしている。又黒鉛の球状化に対しては、ある量から、本実験では4%付近から明らかな阻害効果を示し、黒鉛を片状化することで引張り強度はもちろん耐食性も悪くした。

## 6. 結 言

昭和60年度開発研究にひきつづき、球状黒鉛鑄鉄の耐食性に関する、Cuの添加効果の実験を行っ

た結果、次のようなことが判った。

- 1) Cu量は耐食性と引張り強度に、大きな影響を及ぼす。すなわち、4%付近まではパーライト基地の耐食性を改善する。又、3%付近までパーライト、フェライトの基地を改善し引張り強度をたかめる。
- 2) しかし、3%~4%を越えると球状化が阻害され、耐食性も、引張り強度も著しく低下する。
- 3) 添加量が3%を越すと歩留まりが悪くなり、含有量が3%を越すと、 $\epsilon$ 相の析出が見られる。
- 4) Cu添加による耐食性と、引張り強度の改善効果は、パーライト基地の緻密化が大きな要因と考えられる。
- 5) X線マイクロアナライザーによりCu分布を見ると、パーライトとフェライトの基地に差はなく、一様に分布し、黒鉛の周辺で濃度が高くなる傾向を示している。

#### 参考文献

- 1) 「鑄造のエンジニアリングデータブックV、鑄物腐食特性」財団法人素形材センター
- 2) 国吉、他2人「球状黒鉛鑄鉄の耐食性向上に関する研究」昭和60年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト
- 3) 草川、他2人、鑄造技術講座4「特殊鑄物」日刊工業新聞

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。