

常磐炭砒坑内水による各種金属材料の腐食試験結果

Results of Corrosion Tests of Various Metals in Jōban Coal Mine

北 沢 丙 次* 西 山 太 喜 夫**
Heiji Kitazawa Takio Nishiyama

浜 野 敏 夫** 宮 崎 勢 四 郎**
Toshio Hamano Seishirō Miyazaki

内 容 梗 概

常磐炭砒株式会社磐城砒業所における坑内水は腐食性の強い悪水であるため、坑内排水用ポンプの腐食による被害はほかに見られないほどはなはだしいものがある。このため磐城砒業所と日立製作所の協同のもとに、この種坑内水に対する適材を見いだすため、種々の実験を行った。まずU砒およびI砒においてそれぞれ最もゆう水量の多い場所からの、坑内水源水（ゆう水したままで変質していない）を対象にして数十種の材料について腐食試験を行った。またU砒およびI砒の各所の坑内水に代表的な材料の二、三を選び、その試料を浸漬して腐食傾向を観察した。

坑内水の源水をみるとU砒のアルカリ性およびI砒の酸性の二種類があり、そのいずれも硫化水素と各種ガス類、塩化物などを多く含有している。これらの源水を大気にさらすと、ガス類特に硫化水素の揮散減少により水素イオン濃度はいずれもアルカリ性側に移行し、また空気の溶解により溶解酸素は次第に増加する。このように源水は性状を変化するため、金属に与える腐食傾向も複雑であるが、腐食に及ぼすおもなる因子は硫化水素、酸素、塩化物などである。U砒のアルカリ性源水に対し、特殊青銅類は源水をわずかに大気にさらすと腐食を増大し、それより長くさらすと減少する。また炭素鋼、鋳鉄類は源水を大気にさらすほど腐食を増加する。したがって特殊青銅類の腐食を軽減するためには、源水を大気中に長く開放し腐食性の強い硫化水素を揮散せしめるかあるいはまったく大気に触れさせないようにする必要がある。しかし多量の源水を坑内中で大気に長くさらすことは困難な問題であるので、大気にふれないよう排水すれば、特殊青銅類の腐食をある程度軽減し、かつ鉄系に対しても有利である。またI砒の酸性源水の場合は大気に長くさらすほど、銅合金は腐食を増大し、炭素鋼、鋳鉄類は減少するという反対の傾向を示すので、排水にあたり源水のまま排水するか大気にさらして排水するかは、いずれの金属を保護するかによって決めなければならない問題である。

腐食試験の結果によればU砒のアルカリ性源水には、18Cr-8Ni 不銹鋼、Mn-黄銅、13Cr 不銹鋼、Al-青銅の順に耐食性がある。またI砒の酸性源水には高Ni-Cr合金鋼（HSS-1）、18Cr-8Ni 不銹鋼系、Mn-黄銅、Al-青銅の順に耐食性がよかった。

1. 緒 言

常磐炭砒株式会社磐城砒業所の砒区一帯は48°Cから高いところでは60°C以上の高温の坑内水を多量にゆう出する。この坑内水は多量の硫化水素、メタン、数種のガス含有するほかに、塩素根、硫酸根も多く、酸性(pH 3.5)からアルカリ性(pH 8.5)のものまでゆう出場所により異なっている。したがってこれが排水用の多数のポンプは腐食がはなはだしく、しかも腐食状況と坑内水の関係は複雑である。かかる坑内水に適するポンプ用材料を見出すことが切望されていたが、筆者などの一人北沢および寺田ら***の簡易試験によりAl-青銅が良いことが予想された。そこで筆者などはAl-青銅を含めてさらにほかの種々の材料につき坑内各所において腐食実験を行い適材を見いださんとした。実験にあたってはまず坑内水の性状を詳細に調査し、坑内水の性状が金属材料の腐食に及ぼす影響についても検討を行った。

2. 研 究 方 法

2.1 試 料

実験に供した試料はポンプ用材料として一般に使用される金属材料のうち、鋳鉄、鋳鋼および特殊鋳鋼、銅合金類などである。鋳鉄は20, 30, 40φの丸棒に鋳込み、底部20 mm、上部50 mmをおのおの切り捨て、組織の均一な部分より試料を採取し、ダクタイル鋳鉄は舟形に鋳込んだものから試料を採取した。鋳鋼類は25 mmの舟形試験片より採取し、銅合金はすべて直径16 mm、高さ40 mmの丸棒に押湯をつけた鋳物より試料を採取した。これらの試料は熱処理を要するものは熱処理後、第1図に示す腐食試験片に加工したのち、研磨紙0/5で仕上げて表面状況をそろえた。

2.2 実験方法および装置

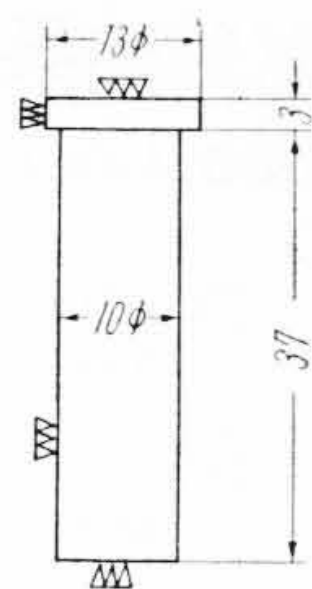
坑内水による各種材料の腐食を比較するためには、試験片のおのおのが同一条件で坑内水の作用をうけることが必要であるから、水流中で試料を低速で回転する方法をえらんだ。第2図に低速回転腐食試験装置を示す。

U砒およびI砒の坑内で最もゆう水量の多い代表的な

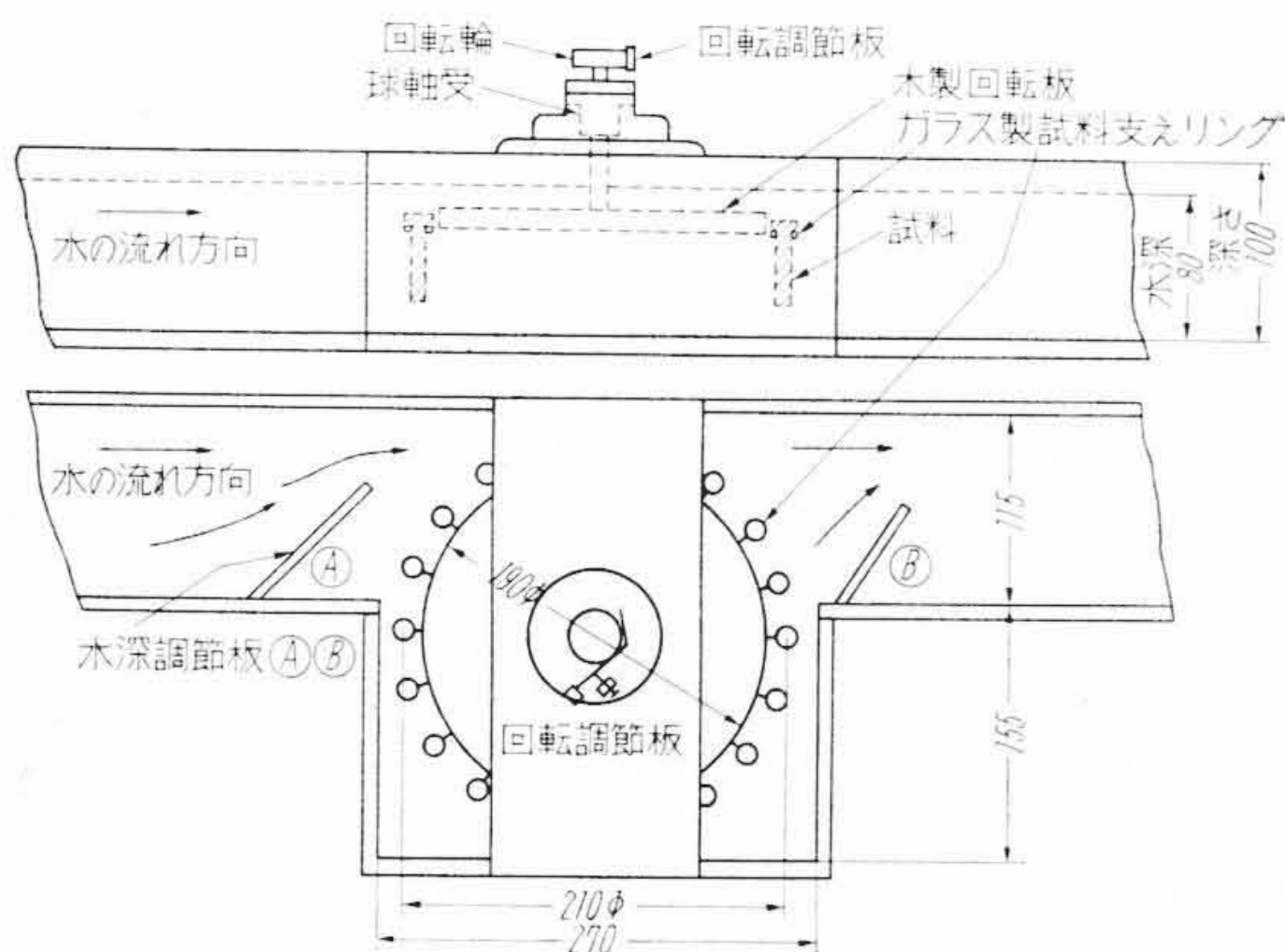
* 常磐炭砒株式会社磐城砒業所

** 日立製作所亀有工場

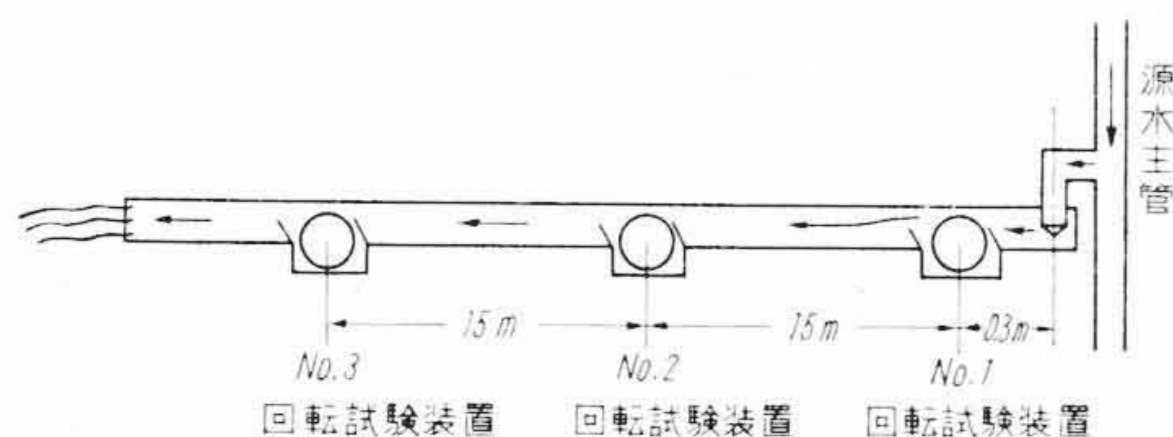
***日立製作所亀有工場



第1図 腐食試験片



第2図 低速回転腐食試験装置



第3図 試料浸漬位置

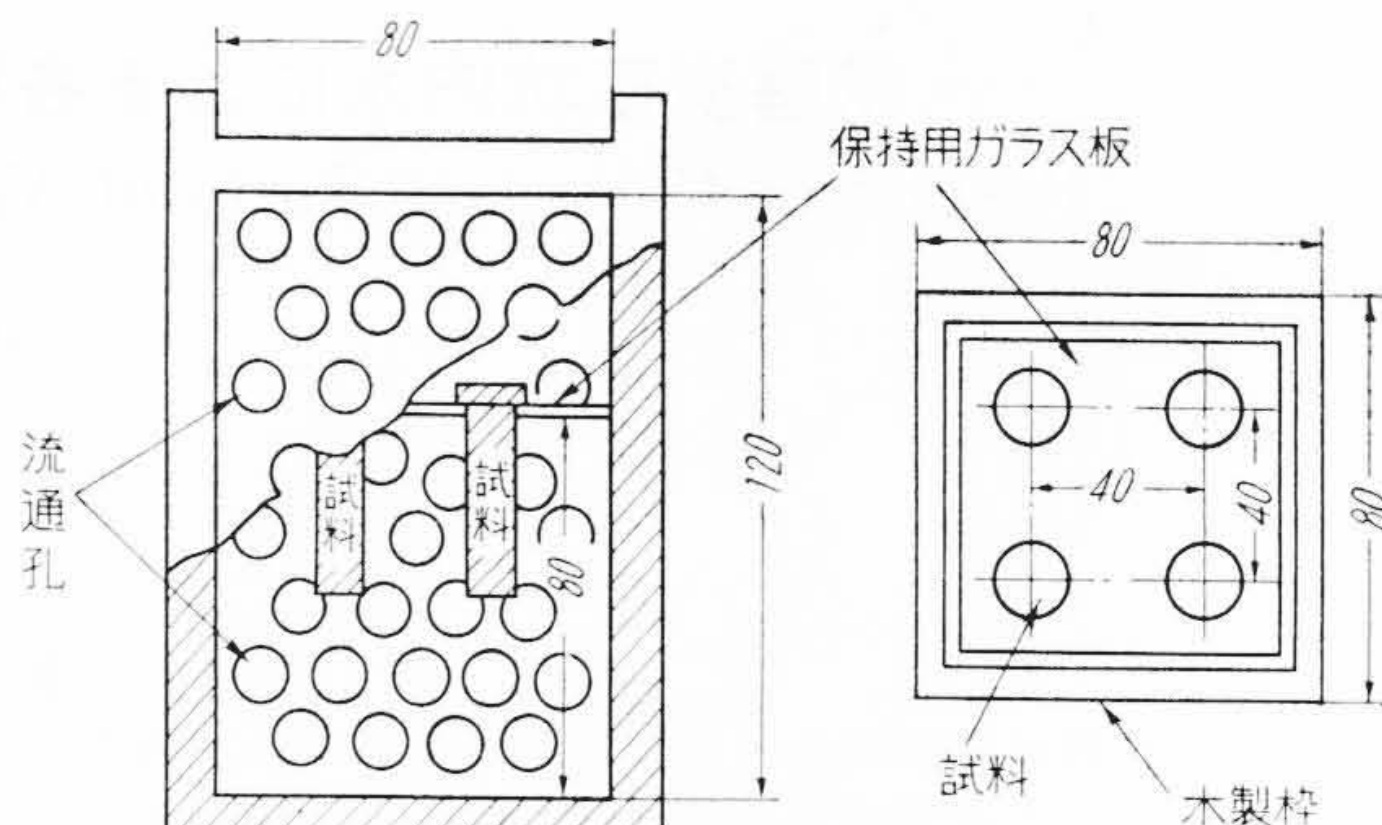
場所を選び、第3図に示すような木製とい中に、出水口からただちに水を吐出せしめ、その流水中に回転装置を等距離に3箇所を設置した。3箇所に設置したのは、ゆう水が空気中に出たあとの水質や温度低下などの変化が腐食に及ぼす影響をみるためである。また坑内各所の水に代表試料をとりつけた木製箱を浸漬して、坑内水の差異を知るための補助試験も行った。

2.2.1 低速回転腐食試験装置

装置は腐食を考慮して木製とした。第2図に示した木製円盤は、その周囲にとりつけた20個のガラス環に試料が垂直に差込まれているので、とい中を流れる水の流速に応じて試料のうける抵抗で軽く回転する。回転速度は軸頭部の回転輪を、バネ板で制御して毎分8回転とした。水深は調節板(A)(B)で8cmの水位を保った。

2.2.2 浸漬腐食試験箱

第4図は補助試験に用いた試験箱を示したもので、4個の試料はおのおの40mmの間隔にガラス板で保



第4図 浸漬用試験箱

持されるようにした。

2.2.3 腐食量の表示法

研摩紙0/5で仕上げた試料は、ベンゾール、エーテル、アルコールの順に脱脂を行い、真空乾燥後秤量しこれを初重量とした。各試料は前述の腐食試験装置により、30日間腐食を行ったのち、同所的水中でビニール製ブラッシで軽く表面をこすり付着物を洗い落した。坑内水は高温のため試料はすぐ乾燥状態になるが、これをシリカゲル中で十分乾燥後秤量し、初重量との差より次式により1箇月当りの腐食量を厚さで示すことにした。

$$\text{mm/月} = \frac{W}{d \cdot A}$$

W : 腐食減量 (mg)

d : 試料の比重

A : 試料の表面積 (mm^2)

2.3 坑内水のおもなる成分調査

低速回転腐食装置で実験を行った場所は、地表より約500mの深度にあって室温は32~40°Cあり、水温はU砦では48°C、I砦では61°Cにも達する水をゆう出している。また坑内は硫化水素臭が明らかに感じられるような環境であった。まず腐食に及ぼす因子として考えられるものは、水の水素イオン濃度、塩類、溶解酸素およびガス類などである。ことに硫化水素は腐食性が強いとされている。これらの成分中変化しやすいものはできうる限り坑内現場で測定した。水素イオン濃度はガラス電極pH計を用い現地測定を行った。溶解酸素およびガス類の測定は東北大学沼知教授の考案になる⁽¹⁾水銀真空式空気分離装置を小形にしたものを製作し、これにより予備実験の上操作基準を決定して測定を行った⁽²⁾。また坑内の状況により以上の装置を使用できない場合は、ウインクレル氏法⁽³⁾によって酸素を測定した。次に硫化水素の定量は酢酸カドミウムと酢酸亜鉛の酢酸酸性溶液中に坑内水を注加反応せしめ、生成された硫化物に、過剰の沃度規

第1表 銅合金15種類の分析成分

材 質	符 号	溶 解 方 法	熱 処 理	化 学 分 析 値 (%)						
				Cu	Sn	Zn	Fe	Al	Ni	Mn
ABC	61	重油炉	鑄放し	83.04	Tr	0.15	4.48	10.02	0.94	1.37
ABC	62	重油炉	850°C×1時間 F.C	83.04	Tr	0.15	4.48	10.02	0.94	1.37
ABC	63	重油炉	850°C×1時間 W.Q 450°C×1時間 A.C	83.04	Tr	0.15	4.48	10.02	0.94	1.37
ABF	64	70φより15φに鍛造	850°C×1時間 F.C	84.00	—	Tr	3.52	9.85	1.03	1.50
ABF	65	70φより15φに鍛造	850°C×1時間 W.Q 450°C×1時間 A.C	84.00	—	Tr	3.52	9.85	1.03	1.50
BC-1	71	10 kg ルツボ炉	材料は新地金 鑄放し	89.80	4.06	5.88	—	—	—	—
BC-1	72	10 kg ルツボ炉	材料は新+古 鑄放し	88.26	5.54	6.10	—	—	—	—
BC-2	73	10 kg ルツボ炉	材料は新 鑄放し	87.96	6.48	3.42	—	—	—	—
BC-2	74	10 kg ルツボ炉	材料は新+古 鑄放し	87.14	7.45	5.27	—	—	—	—
BC3a	75	10 kg ルツボ炉	材料は新 鑄放し	88.06	9.41	2.40	—	—	—	—
BC3b	76	10 kg ルツボ炉	材料は新+古 鑄放し	86.86	10.30	2.41	0.06	Pb 0.37	—	—
Ni-BC	81	10 kg ルツボ炉	材料は新 鑄放し	89.20	4.93	0.96	—	—	4.00	—
Mn-黄銅	83	10 kg ルツボ炉	材料は新 鑄放し	70.28	—	19.72	2.81	4.88	—	2.23
Si-BC	84	10 kg ルツボ炉	材料は新 鑄放し	94.96	Si 3.07	—	—	—	—	—
PBC	85	10 kg ルツボ炉	材料は新 鑄放し	89.60	10.22	P 0.098	—	—	—	—

定液を加え反応させ残存沃度をチオ硫酸ソーダ規定液で滴定して求める方法によった。

3. 実験結果と考察

3.1 U砒における実験結果と考察

3.1.1 坑内水の性状

砒内水には、旧坑内のゆう水と各所坑内よりのゆう水、および採炭中の切羽よりゆう水する切羽水、そのほか日常の使用捨水などに区別される。これら坑内水の分析を詳細に行ったところU砒坑内水の源水はアルカリ性であり、かつ硫化水素、塩化物などを多量に含有している。11番坑内源水につきさらに性状をしらべてみた。源水を大気中に放置すると、硫化水素、そのほかのガス類が揮散して pH は徐々に上昇する。酸素を吹込んで放置すると逆に pH は降下して、時間の経過とともに次第に酸性側に移行する。これは酸素が溶解することにより、液中に残留する硫化水素が酸化して硫黄を析出する。この析出された硫黄はコロイド状であるため酸化されやすく硫酸にまで反応が進行するため pH は酸性に移行するものと考えられる。このことは放置により硫酸根が増加することからも明らかである。

次に腐食実験位置 No.1 で pH の変化を測定した。すなわち坑内水を300cc のビーカーに 250cc採取し、これを試験とい中に浸漬して同温に保ち放置時間と pH の変化を測定した。この結果ゆう出した水は温度に変化を与えなくとも大気中に放置すると pH が上昇することが解った。これは酸性を示す硫化水素が大気中で揮散するために pH が上昇するものと考えられる。

以上の実験はいずれも静止状態での水質の変化であるので、次に、腐食実験用のとい中を流れる水につい

て試料浸漬位置3箇所の pH および溶解酸素、そのほかのガス総量について測定した。その結果ガス類は減少し、空気が溶解するため酸素量は増加する。また酸性を示す硫化水素の揮散により pH は上昇することを確認した。

硫化水素のみの揮散程度は、この場合坑内事情で分析できなかったもので、この水を実験室で蒸溜法により分析を行った。その結果、室温(20~30°C)で静止状態に24時間放置すると硫化水素は約1/2に減少していた。このように常温でも減少するほどであるから、47°Cの温水がとい中を流れるときは、硫化水素は当然揮散するものと考えられる。

以上の実験結果より腐食実験とい中を流れる源水は、定性的には次の性状を有するものといえる。

(1) 源水は48°Cのアルカリ性(pH 8.2~8.4)で溶解していた硫化水素、そのほかのガス類は大気中では揮散し pH は上昇する。

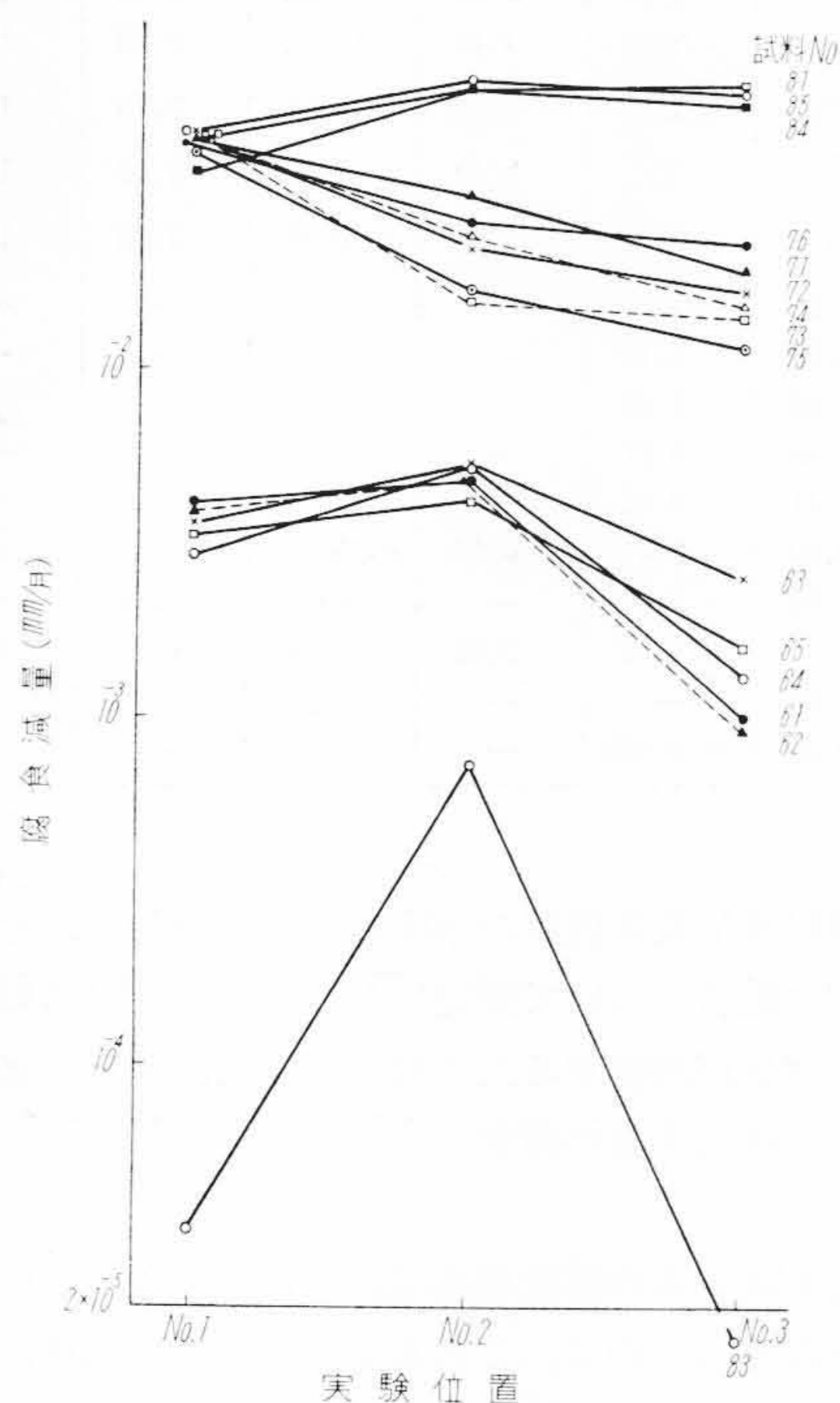
(2) 源水は初め微量の酸素を含有するが、大気中では空気が溶解し酸素量を増す。

3.1.2 銅合金系について

第1表に示す銅合金について実験とい中の3箇所の実験位置で腐食実験を行った結果を第5図に示す。

No.1 位置では各試料の耐食性傾向は3群に区分され No.2, No.3 位置では明らかに4群に区分された。腐食量の少ないものは Mn-黄銅, Al-青銅などで腐食の多かったものは普通の青銅類であった。これらの耐食傾向を坑内水の性状から検討すると、最も腐食をうけたものは Zn, Sn を添加した試料であった。No.1 位置すなわち源水に対しては相互に接近した腐食量を示すが、このうち Ni, Si, Pなどを添加したもの(試料 No.81, 84, 85)は、硫化水素が減少しても溶解酸素

が増加すると腐食量はさらに進行する傾向を示した。しかし Zn, Sn のみを添加したもの（試料 No. 71～76）は腐食量を減少する傾向を示した。このことは前

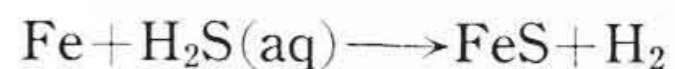
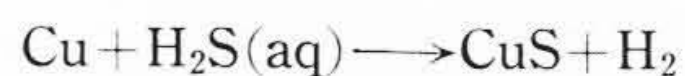


第5図 銅合金15種類の水質変化による腐食量 (U 磁)

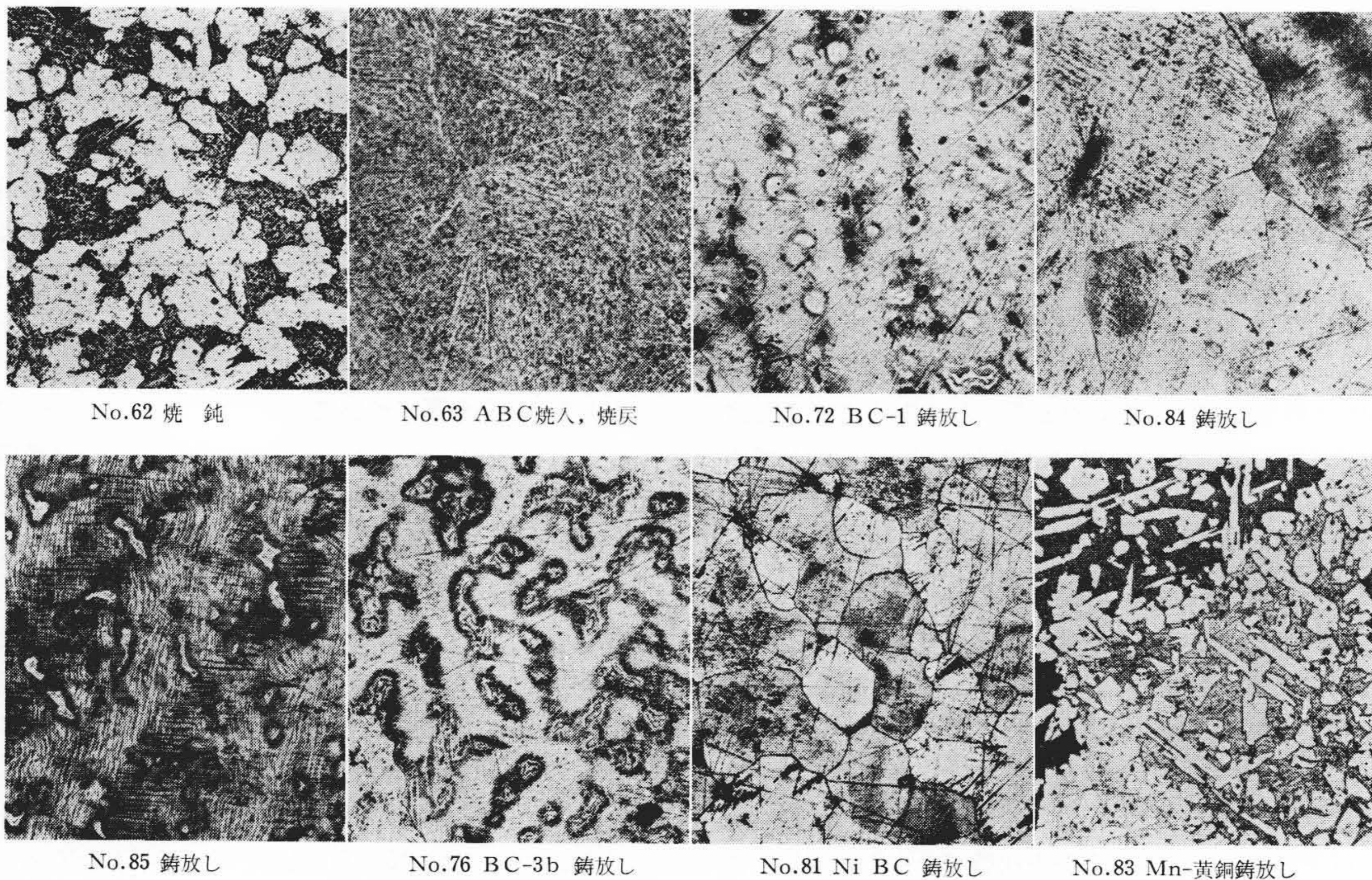
者は硫化水素と反応しやすく、しかも生成された硫化皮膜が弱いためであり、後者は硫化皮膜が前者より強いと考えられる。

Al-青銅系(試料 No. 61～65)は源水よりも空気にふれた No. 2 位置において腐食量は増加の傾向を示すが硫化水素がさらに減少し、酸素が増加する No. 3 位置では腐食量が減少する。これは硫化皮膜が強固なことを意味するものと考えられる。すなわち硫化水素量に対し適当な酸素が溶存する場合は腐食は進行するが、硫化水素が減少すれば酸素が多く存在しても一度表面にできた硫化皮膜のため保護を受け腐食は進行しないと解される。Mn-黄銅もこれと同じ傾向を示し耐食性は良好であり、No. 2 位置でわずかに着色をした程度であった。

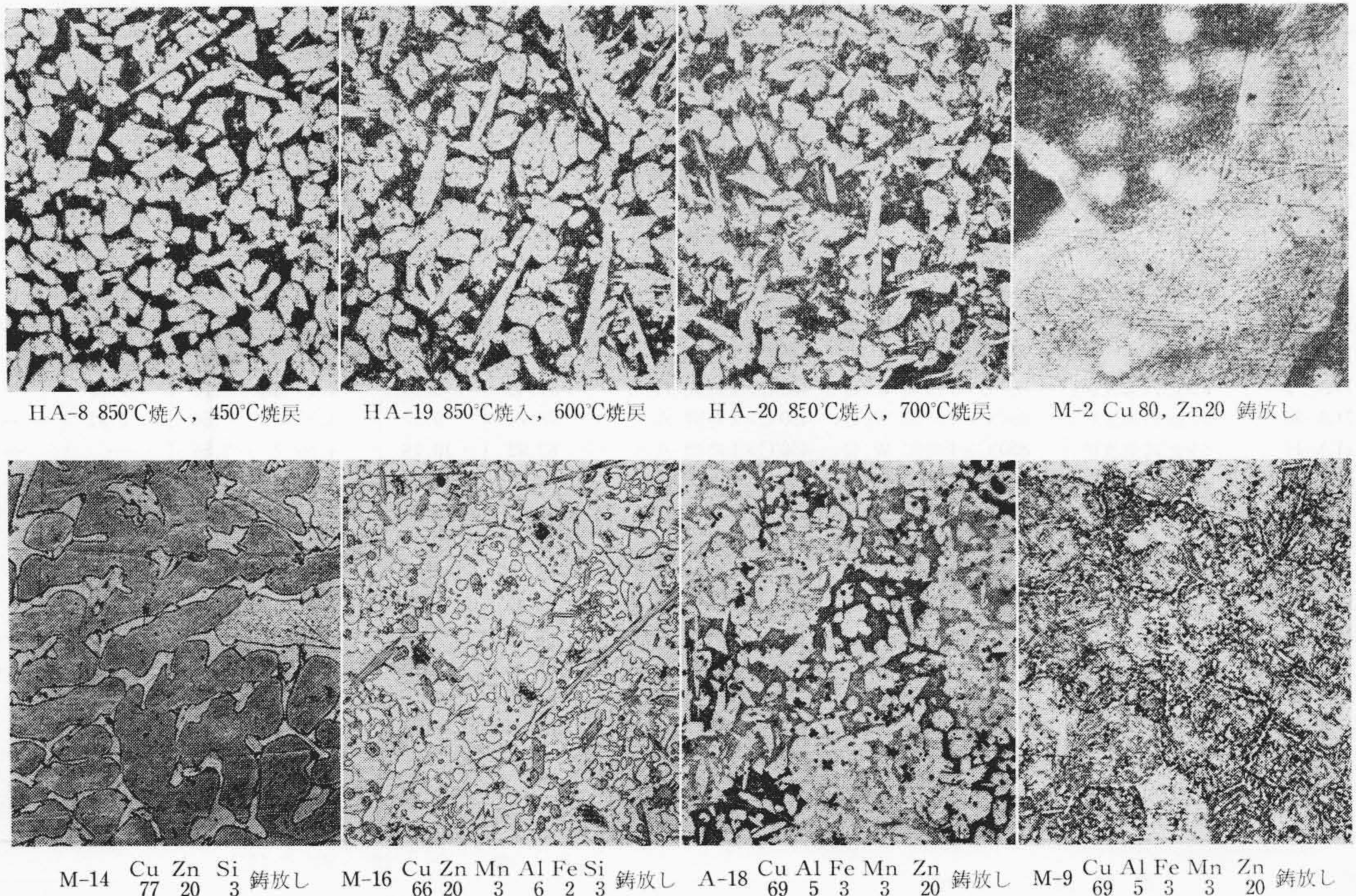
腐食機構において、酸素のない硫化水素溶液中での腐食反応は次式で示されるとおり⁽⁴⁾



いずれの反応においても、陰極面に水素が発生するので溶解酸素の増加は陰極分極を減じ、腐食は進行する。したがって、硫化水素の多い源水に対し、材質的に3群に区分されたことは、硫化水素に対する感受性によるものであり、水質の変化によって4群に区分されたことは硫化皮膜の坑内水に対する強弱を示したものと考えられる。



第6図 銅合金15種類中のおもなる顕微鏡組織 (×100)



第7図 Al-青銅系およびMn-黄銅系の顕微鏡組織 (×100)

第6図におもなる材質の顕微鏡組織を示す。顕微鏡組織より検討すると、Al-青銅(試料 61-65)は焼鈍によって組織があらくなり(試料 62)、焼入、焼戻しによって微細な組織(試料 63)を呈し機械的性質は向上する。しかし第5図に示した No. 1, No. 2 位置では、鋳造、鍛造の別または鋳放しと熱処理などの耐食性に及ぼす効果の区別は判然としないが、No. 3 位置では鋳放し、または焼鈍したものがよい耐食性を示したことは注目される。これは Cu に Al がとけた α 組織が大きく存在し、 β の腐食を妨げたものと解される。焼入、焼もどしを施したものでは鍛造を行い組織を均一化したものが耐食性のあることがわかる。

Mn-黄銅が耐食性の良好であったのは、前述の α に Zn, Al がとけこみ耐食性を向上し、また β も腐食されがたい組織(試料 83)を呈しているの、これが本実験でも耐食性を向上する一因をなしたものと考えられる。次に Zn, Sn を添加した青銅(試料 72)は単一相であるが、偏析などがあり耐食性がなかった。特に磷青銅(試料 85)は P の残留量が 0.1% くらいなので共晶が明らかに認められ、 α との電位差により腐食は進行しやすいと考えられる。Ni-銅青(試料 81)、Si-青銅(試料 84) もともに耐食性がよくなかった。これは α 相にとける Si, Ni が 3~4% では Cu 地の耐食性向上には役立たなかったと考えられる。

3.1.3 Al-青銅およびMn-黄銅系の腐食に及ぼす成分変化の影響

前述の銅合金の実験結果より耐食性の良好であった Al-青銅および Mn-黄銅の化学成分を変化させることによりその耐食性に及ぼす影響をみるため、実験位置 No. 1 において実験を行った。腐食後の試料については次のことがらを調べた。すなわち腐食生成物が坑内水に自然に溶解する自然腐食減量と、秤量のさい機械的に除去した腐食生成物の重量などについて検討を行った。これら試料のおもなるものの顕微鏡組織を第7図に示す。

(1) Al-青銅について

Al-青銅系および比較試料の分析成分を第2表に示し、第8図上段に腐食試験結果につき腐食生成物の状態を区別して示した。腐食減量が $\oplus$ および $\ominus$ にわたっているものは、腐食試験後の重量が増加していたが、これを機械的に除去後は初めの重量より減じたことを意味している。自然腐食減量を示したものは Al 10% 系に多いことが解る。Al 10% 添加したものに、Ni, Fe, Mn をおのおの添加した影響を見ると、いずれの元素も耐食性を向上するが、Ni は特に自然腐食減量を減少し密着性の強い皮膜を作る。Ni にさらに Mn を共存せしめた試料 HA-7 は耐食性を向上する。すなわち Al, Ni, Mn, Fe を添加した Al-青銅系は一般に

第2表 Al-青銅系の分析成分

符 号	熱 処 理 そ の 他		化 学 分 析 値 (%)					
			Cu	Al	Fe	Mn	Ni	Zn
HA-1	3 kg 高周波炉,	850°C×1時間 W.Q. 450°C×1時間 A.C	89.44	10.10	—	—	—	—
HA-2	3 kg 高周波炉,	850°C×1時間 W.Q. 450°C×1時間 A.C	86.50	9.90	3.26	—	—	—
HA-3	3 kg 高周波炉,	850°C×1時間 W.Q. 450°C×1時間 A.C	87.24	10.68	—	1.54	—	—
HA-4	3 kg 高周波炉,	850°C×1時間 W.Q. 450°C×1時間 A.C	88.27	10.24	—	—	1.05	—
HA-5	3 kg 高周波炉,	850°C×1時間 W.Q. 450°C×1時間 A.C	84.14	10.85	3.82	1.73	—	—
HA-6	3 kg 高周波炉,	850°C×1時間 W.Q. 450°C×1時間 A.C	84.82	9.89	3.91	—	1.05	—
HA-7	3 kg 高周波炉,	850°C×1時間 W.Q. 450°C×1時間 A.C	87.24	9.98	—	1.64	1.37	—
HA-8	3 kg 高周波炉,	850°C×1時間 W.Q. 450°C×1時間 A.C	83.24	9.72	4.21	1.44	1.08	—
HA-9	3 kg 高周波炉,	850°C×1時間 W.Q. 450°C×1時間 A.C	81.46	9.96	4.25	3.10	0.77	—
HA-10	3 kg 高周波炉,	850°C×1時間 W.Q. 450°C×1時間 A.C	78.74	9.97	3.56	6.56	0.92	—
HA-11	3 kg 高周波炉,	850°C×1時間 W.Q. 450°C×1時間 A.C	82.92	10.18	4.06	2.88	—	—
HA-12	3 kg 高周波炉,	850°C×1時間 W.Q. 450°C×1時間 A.C	79.30	10.08	4.39	5.80	—	—
A-13	3 kg 高周波炉,	鑄 放 し	66.62	6.56	4.47	6.16	1.88	14.42
HA-14	3 kg 高周波炉,	850°C×1時間 W.Q. 450°C×1時間 A.C	75.42	6.42	3.91	12.30	2.12	—
OHA-14	3 kg 高周波炉,	850°C×1時間 O.Q. 450°C×1時間 A.C	75.42	6.42	3.91	12.30	2.12	—
AHA-14	3 kg 高周波炉,	850°C×1時間 A.C. 450°C×1時間 A.C	75.42	6.42	3.91	12.30	2.12	—
HA-17	3 kg 高周波炉,	850°C×1時間 W.Q. 450°C×1時間 A.C	88.62	4.59	3.72	1.49	1.08	—
A-18	3 kg 高周波炉,	鑄 放 し	69.72	4.14	3.41	2.88	—	20.45
HA-19	3 kg 高周波炉,	850°C×1時間 W.Q. 600°C×1時間 A.C	83.66	9.59	3.91	1.41	1.04	—
HA-20	3 kg 高周波炉,	850°C×1時間 W.Q. 700°C×1時間 A.C	82.36	8.76	4.61	1.30	1.01	—

第3表 Mn-黄銅系の分析成分

符 号	熱 処 理 そ の 他		化 学 分 析 値 (%)						
			Cu	Zn	Mn	Al	Fe	Sn	
M-1	3 kg 高周波,	鑄 放 し	69.24	30.24	—	—	0.02	—	—
M-2	3 kg 高周波,	鑄 放 し	80.24	19.64	—	—	0.02	—	—
M-3	3 kg 高周波,	鑄 放 し	75.14	20.86	—	—	3.80	—	—
M-4	3 kg 高周波,	鑄 放 し	74.42	19.36	—	6.06	0.02	—	—
M-5	3 kg 高周波,	鑄 放 し	77.14	20.58	2.13	—	0.03	—	—
M-6	3 kg 高周波,	鑄 放 し	71.74	18.82	—	6.06	3.31	—	—
M-7	3 kg 高周波,	鑄 放 し	70.70	20.52	2.47	5.88	0.32	—	—
M-8	3 kg 高周波,	鑄 放 し	71.48	21.52	2.67	0.84	3.40	—	—
M-9	3 kg 高周波,	鑄 放 し	66.60	21.85	3.00	3.52	3.72	—	—
M-10	3 kg 高周波,	鑄 放 し	79.84	19.00	—	—	—	Mg 1.12	—
M-11	3 kg 高周波,	鑄 放 し	68.12	19.44	2.72	5.23	3.32	Mg 1.01	—
M-12	3 kg 高周波,	鑄 放 し	79.96	19.46	—	—	—	Sb 0.42	—
M-13	3 kg 高周波,	鑄 放 し	68.84	19.52	3.01	4.82	3.09	Sb 0.48	—
M-14	3 kg 高周波,	鑄 放 し	74.70	22.22	—	—	—	Si 2.93	—
M-16	3 kg 高周波,	鑄 放 し	65.78	18.50	4.04	6.06	2.03	Si 3.21	—
M-17	3 kg 高周波,	鑄 放 し	89.66	—	—	—	P 0.016	Sn 10.01	—
HM-18	3 kg 高周波,	850°C×1時間 W.Q. 450°C×1時間 A.C	89.96	—	—	9.22	Mg 0.80	—	—
HM-19	3 kg 高周波,	850°C×1時間 W.Q. 450°C×1時間 A.C	83.74	—	1.40	8.82	Fe 4.02	Mg 0.82	Ni 1.13
HM-20	3 kg 高周波,	850°C×1時間 W.Q. 450°C×1時間 A.C	82.82	—	1.77	10.22	4.15	—	Ni 1.18
M-21	3 kg 高周波,	鑄 放 し	74.46	Tr	14.80	6.02	2.94	—	Ni 1.68

腐食量が少ないことがわかる。また Al の含有量を少なくして Ni, Mn, Fe, Znなどを添加した試料 A-13 は Mn-黄銅系であるが自然腐食減量がなく耐食性は非常に向上する。

次に Al-青銅系の試料 HA-8, HA-19, HA-20 では焼戻温度が高いほど耐食性がよい。これは Al が α にとけている状態が耐食性を向上し、焼入による δ 相の析出は耐食性にはこのましくないことを示している。

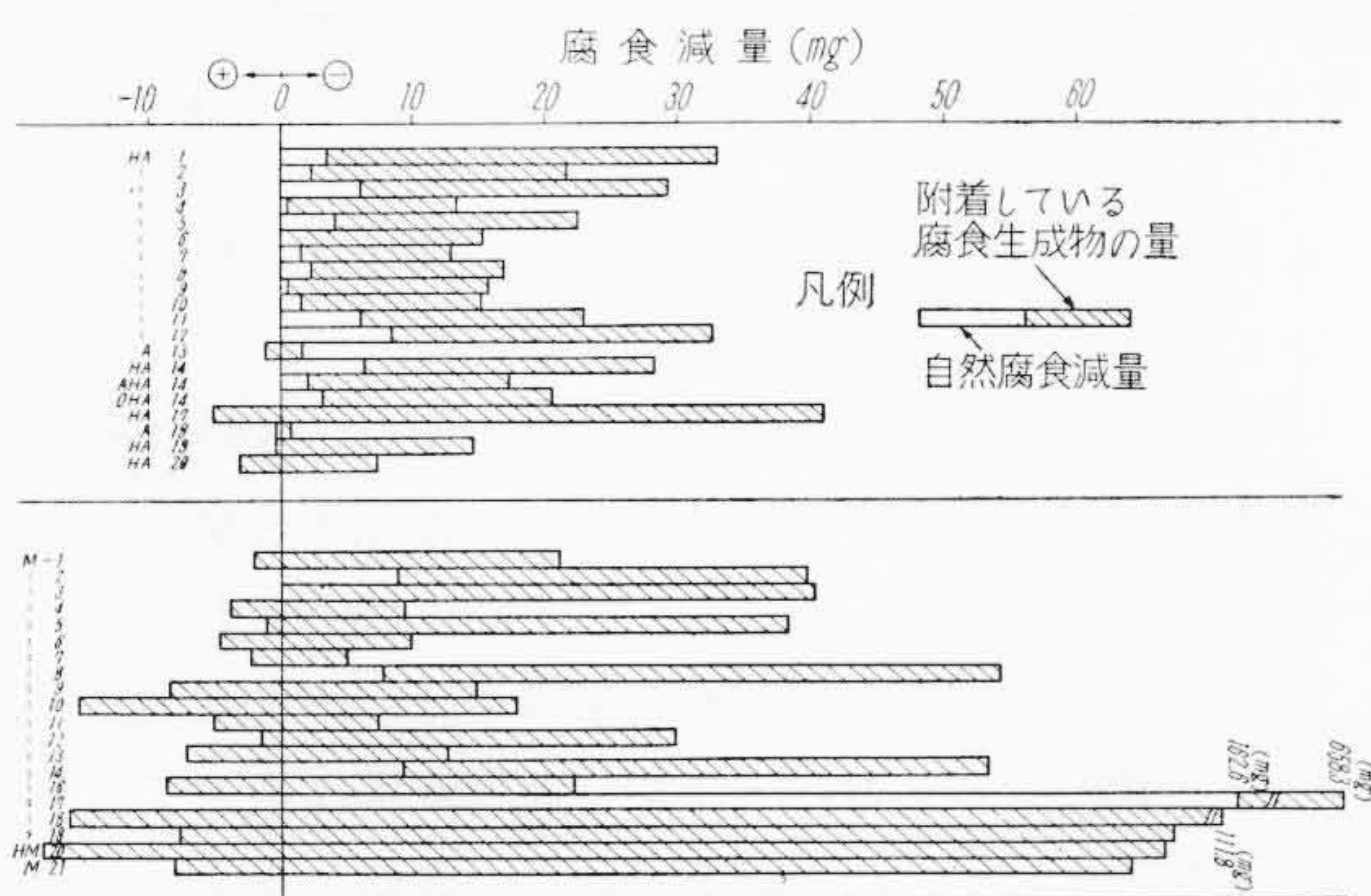
(2) Mn-黄銅について

Mn-黄銅系と比較試料の分析成分を第3表に示し、腐食試験結果を第8図下段に腐食生成物の状態を区別して示した。Znをおもに添加し、これに Al をさらに添加すると、自然腐食減量がなくなり腐食によって増量する。このものは機械的に除去されやすいが、除去した試料面上に腐食生成物が固着していたことから密着性のある皮膜もできる傾向がある。

Cu-Zn の二元系の試料 M-1, M-2 は α の単一相を

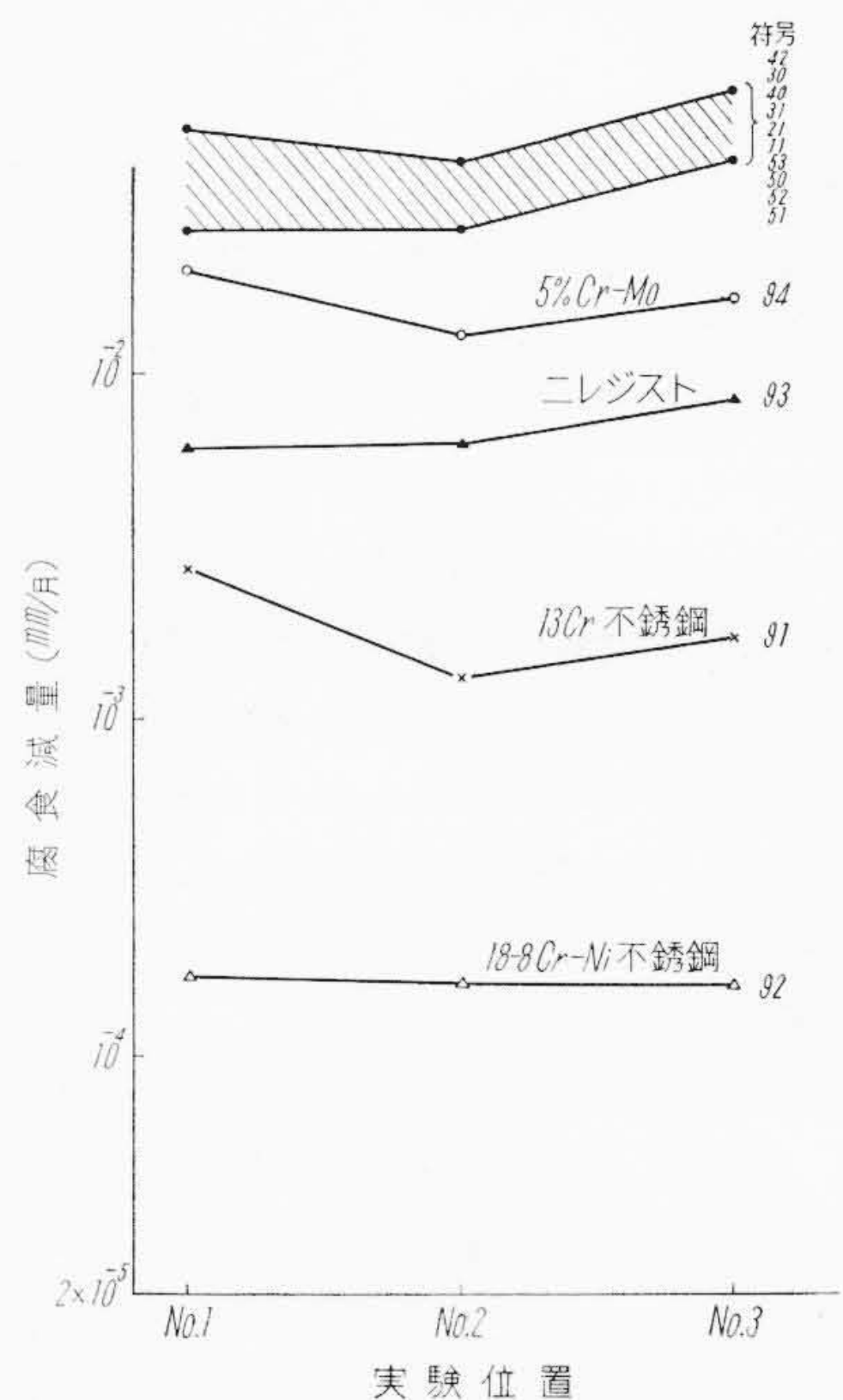
第4表 鉄系20種の分析成分

材 質	符号	素材肉厚	溶解方法	熱 処 理	化 学 分 析 値 (%)								
					C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo
Fc-15	11	15φ	キューボラ	鋳放し	3.73	2.27	0.42	0.204	0.119	0.07	—	—	—
Fc-15	12	20φ	キューボラ	鋳放し	3.73	2.27	0.42	0.204	0.119	0.07	—	—	—
Fc-15	13	30φ	キューボラ	鋳放し	3.73	2.27	0.42	0.204	0.119	0.07	—	—	—
Fc-15	14	40φ	キューボラ	鋳放し	3.73	2.27	0.42	0.204	0.119	0.07	—	—	—
Fc-20	21	15φ	キューボラ	鋳放し	3.55	1.36	0.57	0.122	0.124	0.05	—	—	—
Fc-20	22	20φ	キューボラ	鋳放し	3.55	1.36	0.57	0.122	0.124	0.05	—	—	—
Fc-20	23	30φ	キューボラ	鋳放し	3.55	1.36	0.57	0.122	0.124	0.05	—	—	—
Fc-20	24	40φ	キューボラ	鋳放し	3.55	1.36	0.57	0.122	0.124	0.05	—	—	—
Fc-25	30	20φ	キューボラ	鋳放し	3.37	1.76	0.51	0.48	0.119	0.05	—	—	—
Fc-30	31	20φ	キューボラ	鋳放し	3.24	1.94	0.46	0.248	0.107	0.05	—	—	—
DCI-55	40	—	キューボラ	鋳放し	3.52	2.58	0.32	0.064	0.011	0.04	—	0.30	—
DCI-40	42	—	キューボラ	900°C×1時間 750°C×5時間	3.52	2.58	0.32	0.064	0.011	0.04	—	0.30	—
SC-46	50	—	3t エルー	900°C×2時間 F.C	0.26	0.64	0.80	0.019	0.012	0.15	0.42	0.39	—
SCG-1a	51	—	3t エルー	900°C×2時間 F.C	0.37	0.47	0.90	0.020	0.011	0.32	0.37	0.28	—
S20C	52	20φ	圧延材	—	0.19	0.28	0.43	0.019	0.012	0.12	—	—	—
S35C	53	20φ	—	900°C×1時間 F.C	0.32	0.32	0.72	0.010	0.014	0.12	—	—	—
13Cr 不銹鋼	91	—	3kg 高周波	900°C×1時間 O.Q 750°C×1時間 O.C	0.09	0.42	0.61	—	—	16.71	Tr	0.23	—
18-8不銹鋼	92	—	3kg 高周波	1,100°C×1時間 W.Q	0.07	0.47	0.75	—	0.016	17.94	8.03	Tr	—
ニレジスト	93	—	3kg 高周波	950°C×1時間 W.Q	3.10	2.04	1.09	—	—	2.11	14.04	7.88	—
5%Cr-Mo	94	—	3kg 高周波	900°C×2時間 W.Q 650°C×1時間 A.C	0.15	0.23	0.67	0.022	0.013	6.25	0.12	0.14	0.63



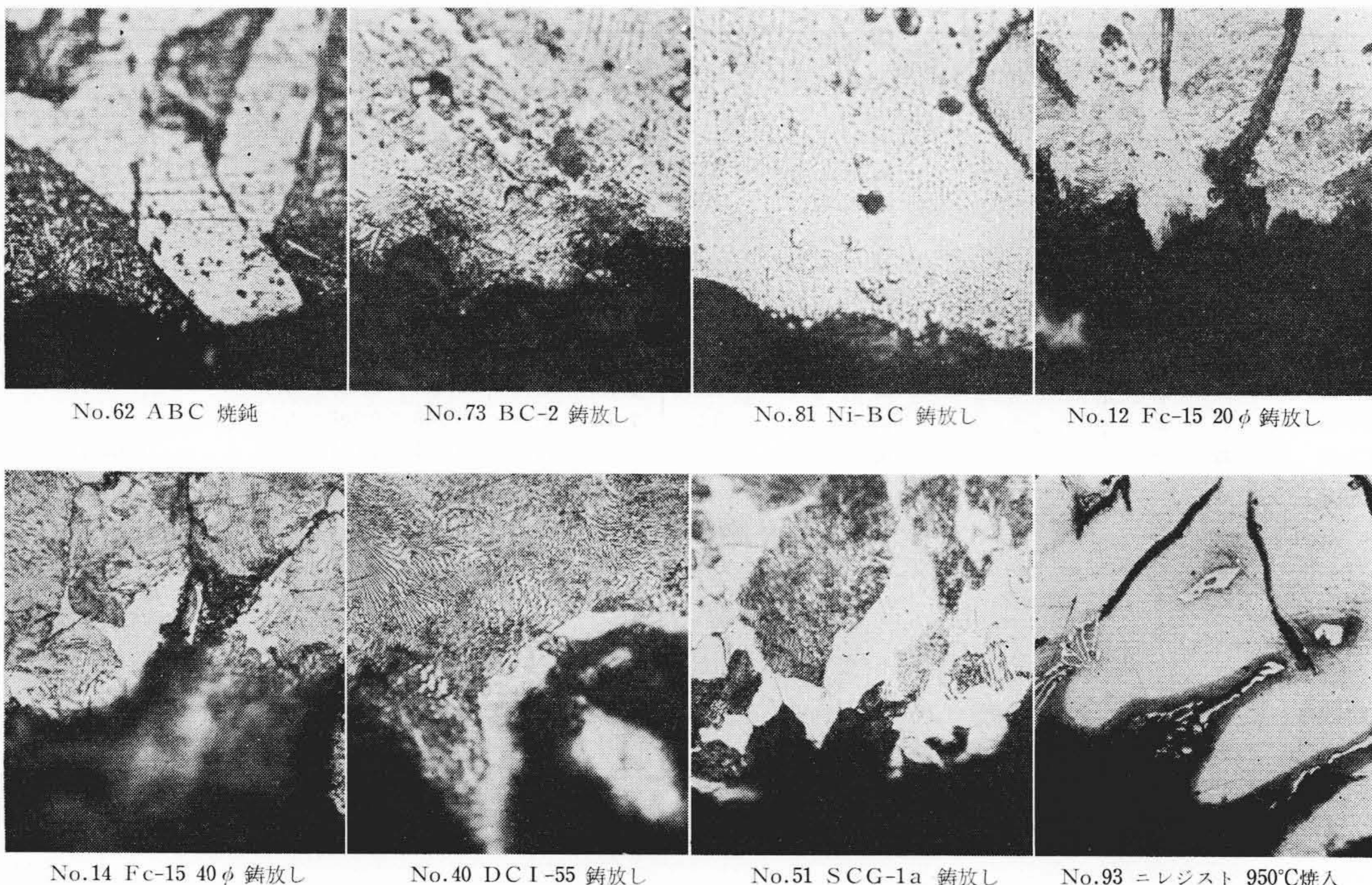
第8図 Al-青銅系およびMn-黄銅系の腐食皮膜量

呈するが、Zn成分の分配が結晶粒ごとに多少異なるため、両者間の電位差によりいずれも腐食をしたと考える。Fe, Mnは結晶粒を微細化するが耐食性を向上しない。またSb, Si, Mgなどはいずれも耐食性の向上は期待できない。ただSiを添加したものが硬度を上げたにすぎなかった。SiとZnは600°C以下では固溶が起らないから、Znの多い α -Cuに対して添加してもただちに飽和してSiの多い α -Cuを析出するから試料M-14のごとき二相の組織となる。これにAl, Mn, Feなどを添加すると試料M-16にみられるような析出物をつくるのであろう。第8図上段に示すA-18と下段に示すM-9とは同一系のMn-黄銅であるが、M-9は腐食量が多かった。この原因を組織より調べてみた。第7図で解るように組織が異なっている。試料M-9は鋳造時に急冷をうけて $\alpha+\beta$ に δ が析出してい



第9図 鉄系20種類の水質変化による腐食量

ることが解った。よってこの試料を850°Cで加熱空冷後450°Cで焼戻を施したところその組織はA-18と同様な組織となった。すなわちM-9が腐食量の多かった原因は組織に関係があった。このことは熱処理によって耐食性の改善ができることを示し、 $\alpha+\beta$ の組織にすれば耐食性を得ることがわかった。



第10図 腐食面の横断面 (×400)

Al-青銅, Mn-黄銅の耐食性に大きく影響する元素は第8図で解るように, AlおよびZnであり, 自然腐食減量をするものはAl 10%系に多く, 腐食によって増量するものは特例をのぞけば, Zn, Al+Zn系に多い傾向を示している。腐食生成物を機械的に除去しやすいものはZn系に多く, Al, Al+Zn系には少ない。また機械的に腐食生成物の除去が困難な密着性の強い皮膜を生成するものはAlに多く, Zn, Al+Zn系に少ないことが知られる。すなわちAl系とZn系では相反した性質があるが, Al+Zn系は腐食生成物である硫化皮膜の生成が少なくなることがわかる。

3.1.4 鉄系について

第4表に示す鉄系についての腐食実験結果を第9図に示す。図に示されるように腐食量の少ないものは18-8不銹鋼で, 次に13Cr不銹鋼などがあげられ, 鋳鉄, 炭素鋼はひどく腐食をうけた。この実験においては坑内事情のため実験位置No.1では浸漬日数20日間, No.2, No.3位置ではおのおの28日間であったので図にはいずれも30日間の腐食量に換算して示した。No.1位置での試料はほかに比して8日間浸漬が少ないのでNo.2, No.3位置での試料と同一条件とみて比較することは妥当でない。よってNo.2, No.3位置の二箇所の結果について検討することにした。Fe-15, Fe-20については肉厚別に行ったが肉厚別の傾向は判別しがたい。またほかの鋳鉄類も鋳鋼類も図

中の線が近接し, かつ交錯するので図ではこれらをまとめて腐食の範囲(斜線部)で示した。

硫化水素を含有する液中での鉄の腐食生成物は硫化第1鉄で, この腐食皮膜は塩素根が存在する場合は保護作用が減ずるといわれる⁽⁴⁾。実験位置No.1~No.3の間における坑内水中の塩素根の量は, ほとんど変化のないものと考えられるので, 硫化皮膜は絶えず塩素根によって弱められて, 試料面より脱離しやすい状態にあることは3箇所の実験位置を通じて同様である。このことは試料をナイロンブラッシで軽くこする程度で容易に除去できたことと一致する。

本実験のとおり硫化水素を含む水中における鉄の腐食の場合にはFeSが生ずる。この場合酸素が増加すると復極作用でFeSの生成が促進されるので, No.2位置よりも酸素の多くなるNo.3位置では腐食を受けやすくなる。実験結果はこれと一致している。耐食性の良かった18-8不銹鋼は単一相であり, 酸素が多くなる位置では試料の表面に酸化膜が生成されやすくなるため, 耐食性は良くなる傾向を示し理論と一致した結果を得た。次にニレジストはオーステナイト地であるが黒鉛が点在するため, 両組織間に電池を作り耐食性は悪くなる。第10図はおもなる試料の腐食面に直角な断面の顕微鏡写真で, 図で明らかなように, 組織の相間から, または結晶粒間から, あるいは遊離炭素のある鋳鉄では炭素と地の間より腐食が進行することが

第5表 試料の分析成分

材 質	符 号	熱 処 理	化 学 分 析 値 (%)							
			Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Sn	S	Be
黄銅+Mn-Fe	B-1	鑄 放 し	74.70	20.20	—	2.89	2.70	—	—	—
黄銅+Mn-Fe	B-2	鑄 放 し	68.94	25.70	—	2.89	2.61	—	—	—
黄銅+Mn-Fe	B-3	鑄 放 し	63.22	31.75	—	2.87	2.79	—	—	—
黄銅+Al, Mn, Fe	B-4	鑄 放 し	68.64	20.60	5.25	2.96	2.98	—	—	—
黄銅+Al, Mn, Fe	B-5	鑄 放 し	64.70	20.10	10.02	3.02	2.79	—	—	—
黄銅+Al, Mn, Fe	B-8	鑄 放 し	54.56	30.85	7.83	3.57	3.35	—	—	—
黄銅+Al, Mn, Fe	B-11	鑄 放 し	63.70	25.90	5.37	2.95	3.54	—	—	—
黄銅+Zn, Al	B-12	鑄 放 し	77.58	20.50	2.07	—	—	—	—	—
黄銅+Zn, Al, Be	B-13	鑄 放 し	78.48	19.48	2.28	—	—	—	—	0.03
BC-3b+S	B-14	鑄 放 し	86.62	1.96	—	—	—	11.09	0.041	—
9Cu:1Al+S	B-16	850°C 1時間 W.Q	90.00	—	9.95	—	—	—	0.100	—
Al-青 銅	B-17	450°C 1時間 A.C	83.06	—	10.21	1.45	4.45	Ni 1.02	—	—
BC-3b	B-18	鑄 放 し	88.00	1.61	—	—	—	Sn 10.09	—	—
18-8 Ni-Cr 不 銹 鋼	F-19	1,100°C W.Q	C 0.040	Si 0.56	Mn 0.97	P 0.017	S 0.014	Ni 9.23	Cr 19.76	—
18-8+Ti	F-20	1,100°C W.Q	0.050	0.57	1.09	0.021	0.016	9.17	19.62	Ti 0.17
18-8+Mo	F-21	1,100°C W.Q	0.060	0.56	1.28	0.020	0.014	11.70	20.17	Mo 2.38
18-8+Mo, Cu	F-22	1,100°C W.Q	0.050	0.69	1.14	0.020	0.016	11.64	19.72	Cu 1.76 Mo 2.34
高 Ni-Cr 合金(HSS-1)	F-23	1,200°C W.Q	0.030	2.20	0.75	0.019	0.016	22.00	20.80	Cu 2.18 mo 5.65
炭素鋼 (S20C)	F-24	圧 延 材	0.19	0.28	0.43	0.019	0.012	—	0.12	—
鑄 鉄 (Fc-20)	F-25	鑄 放 し	3.34	1.68	0.65	0.153	0.097	—	0.05	—

わかる。以上述べたように本実験の坑内水に対して鉄系の腐食に影響するおもなものは、硫化水素であり、塩素根、酸素なども一般に腐食を促進する。しかし酸素は18-8不銹鋼のごとき強い酸化皮膜を生成しやすいものに対しては腐食を減少する傾向がある。

3.2 I 砒における実験結果と考察

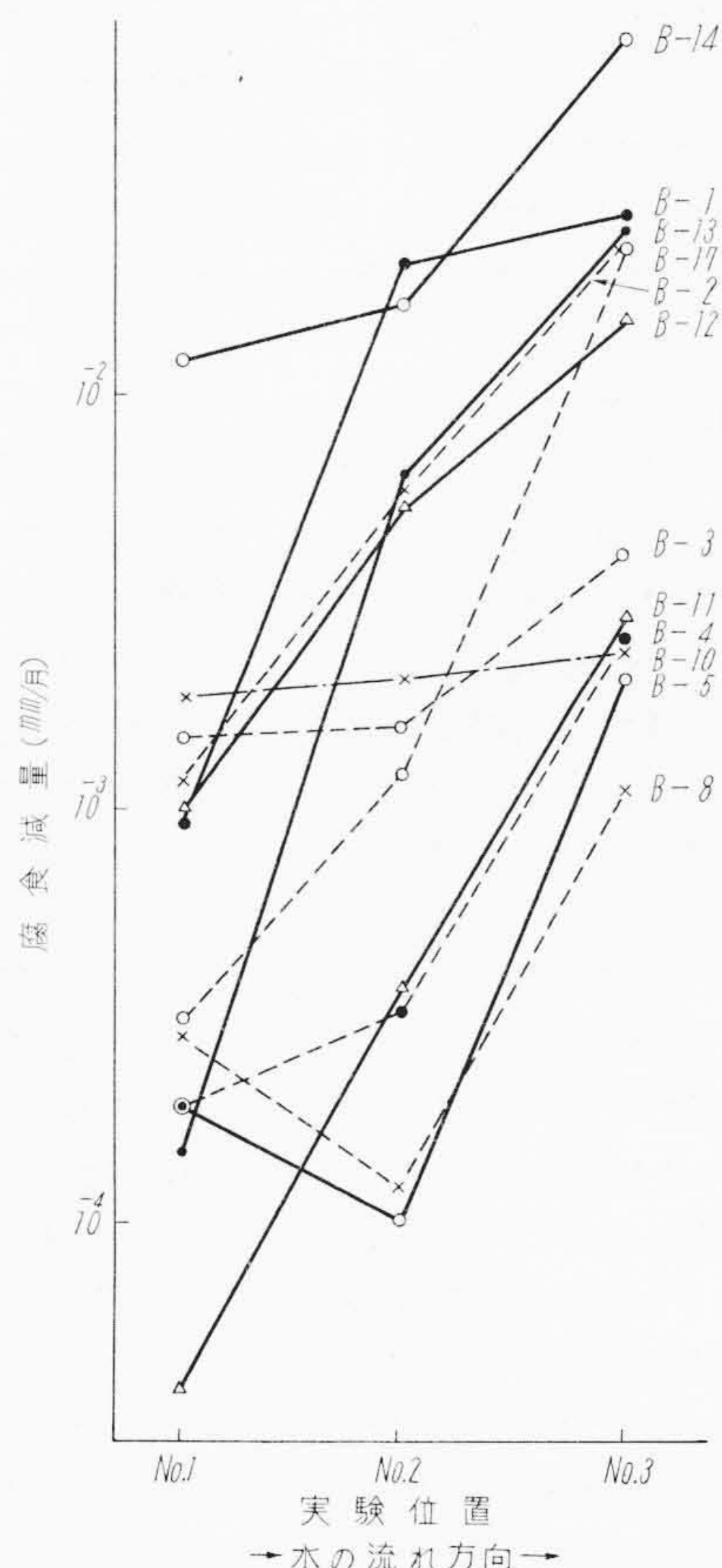
3.2.1 実験方法

実験に供した試料は、U 砒坑内水に対しては耐食性の良好であった Mn-黄銅、不銹鋼系などにさらに比較試料を加えた 20 種でその化学成分を第 5 表に示す。試験といの長さは実験位置における水の変化を大きくするため、前回の実験より長くした。実験位置おのこの間隔を 33.5m とし低速回転腐食装置を設置し、さらに補助試料を実験位置 No. 1 より 5 m 下流のといの中に 3 種の試料をおのこの間隔を 20 cm にとり下流に向けて一列にガラス製支持棒にとりつけて浸漬した。この位置よりさらに下流へ 20 m ごとに 3 箇所へ同様な方法で浸漬した。

3.2.2 坑内水の性状

I 砒でゆう水量の多い坑内水の源水について U 砒と同様に、源水が試験とい中を流れる間の変化を実験位置で測定した。その結果、実験位置 No. 1 よりも No. 3 に至るにしたがって pH は上昇し、硫化水素、総ガス量などは減少し、溶解酸素は増加するなどがすべて U 砒と同じ傾向を示した。

I 砒の源水を U 砒の源水と比較すると一般に水温が高く pH は中性を境として酸性、アルカリ性にまたがっており、分析成分のうち Cl, CaO, SiO など U



第 11 図 銅合金の水質変化による腐食量 (I 砒)

砒の 2 倍量あること、硫化水素は少ないことなどの特

第6表 自然腐食減量 (mg/1個)

実験装置 符号	自然腐食減量 (mg)			試料表面に残留する 硫化物 (mg)		
	B-1	B-2	B-3	B-1	B-2	B-3
No. 1	0	0	0	12.3	15.6	20.1
No. 2	274	77	11	4.3	2.4	9.6
No. 3	345	303	46	8.7	3.7	8.8

第7表 自然腐食減量 (mg/1個)

符号	B-12	B-4	B-5	B-11	B-8	B-13	B-16	B-17	B-14
実験位置 添加元素	Zn 20 Al 2	Zn 20 Al 5	Zn 20 Al 10	Zn 25 Al 5	Zn 30 Al 8	Zn 20 Al 2 Be 0.03	Al 10 S 0.1	Al 10 Mn 1.5 Fe 4.5 Ni 1.0	Sn 11 Zn 2 S 0.04
No. 1	3.4	0	0	0	0	0	0.3	0	0
No. 2	6.6	0.5	0	1.0	0.2	79.4	8.4	2.0	178.3
No. 3	177.6	27.7	15.7	30.0	5.5	316.5	8.6	39.0	592.9

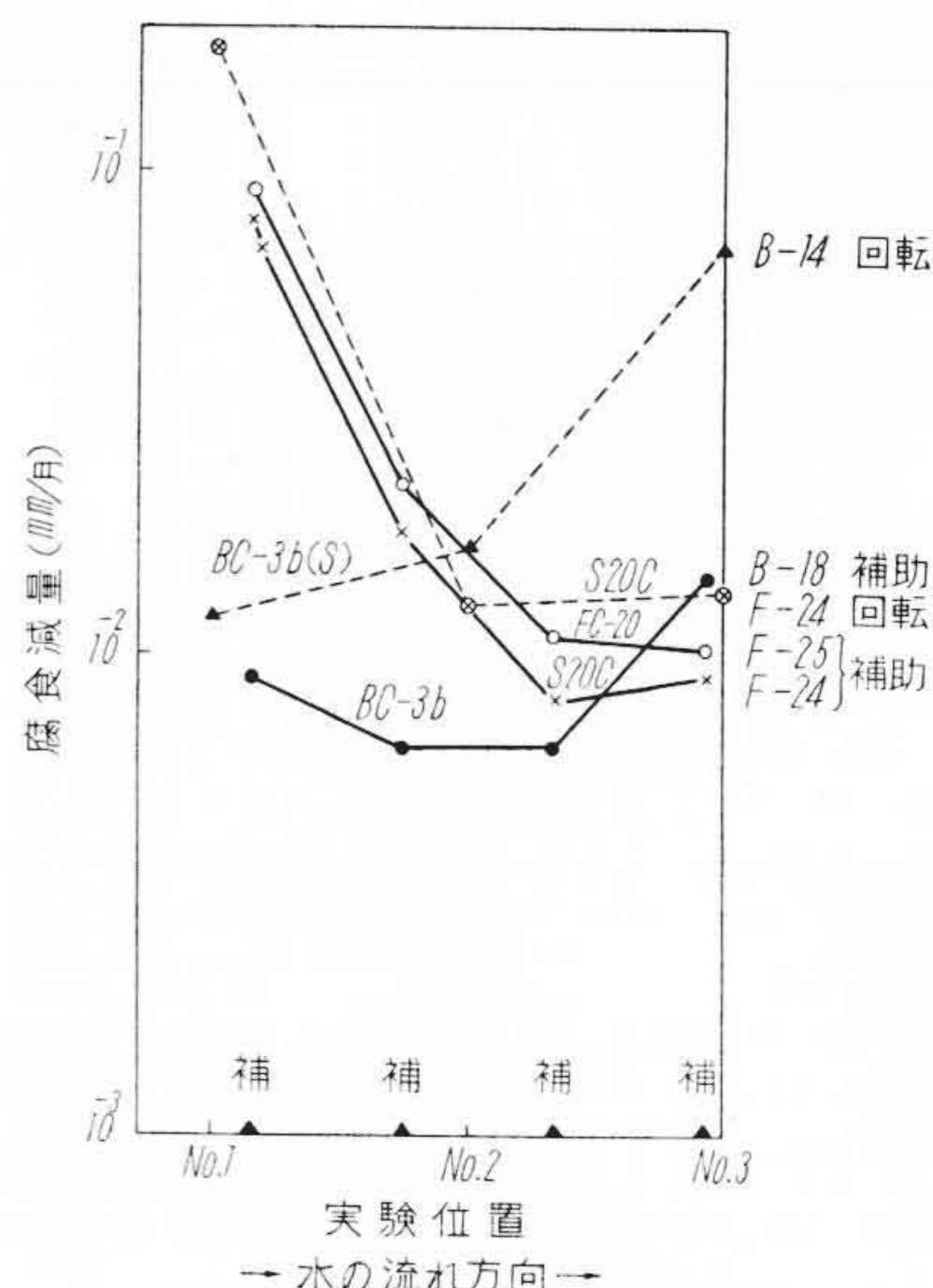
長がある。

3.2.3 銅合金系について

銅合金系は源水が大気にさらされ水質が変化するにつれて腐食が大體増大する。第11図にこれを示す。硫化水素量はU鉱より少ないために、No. 1位置では腐食量は少ないが、溶解酸素量が増加するNo. 2, No. 3位置では腐食されやすくなる。これはU鉱より塩素根が多く、pHが低く、また水温も高いことなどのためと考えられ、U鉱での実験ではみられなかったほど腐食された。

Mn-黄銅系のZn量変化の効果を見ると、Znの添加量を増すと耐食性を向上する傾向を示す。この原因は第6表によって知られるように、Znが多いほど試料表面に残留する硫化皮膜量が多く、自然腐食量が少ない。すなわち強い硫化皮膜が生成することが解る。次にCuにAlのみ10%添加した試料B-16は源水に対して耐食性は良くないが水質の変化には敏感でない。しかしZnを添加したものにAlを添加すると耐食性は向上する。すなわち試料B-1にAlを2%添加した試料B-12, B-13がこの例で、B-13はBeを添加したもので源水に対しては耐食性を増す。試料B-1にAl 5%添加したB-4はMn-黄銅で耐食性は良好であった。これと同種でZn 25%添加したB-11は源水に対して耐食性を増す。またAlを10%添加したB-5およびZnを30%添加したB-8はいずれも耐食性を増すが機械的性質が悪くなるため考慮を要する。このように、Alの添加はZnの添加とあいまって耐食性を向上することは第7表に示すように、自然腐食量を減少する効果のあることが解る。

Al-青銅はAlを10%含有するため源水に対して耐食性がある。しかしZnを含有しないため大気にさらされて水質が変化した場合は耐食性を減ずる。Snを



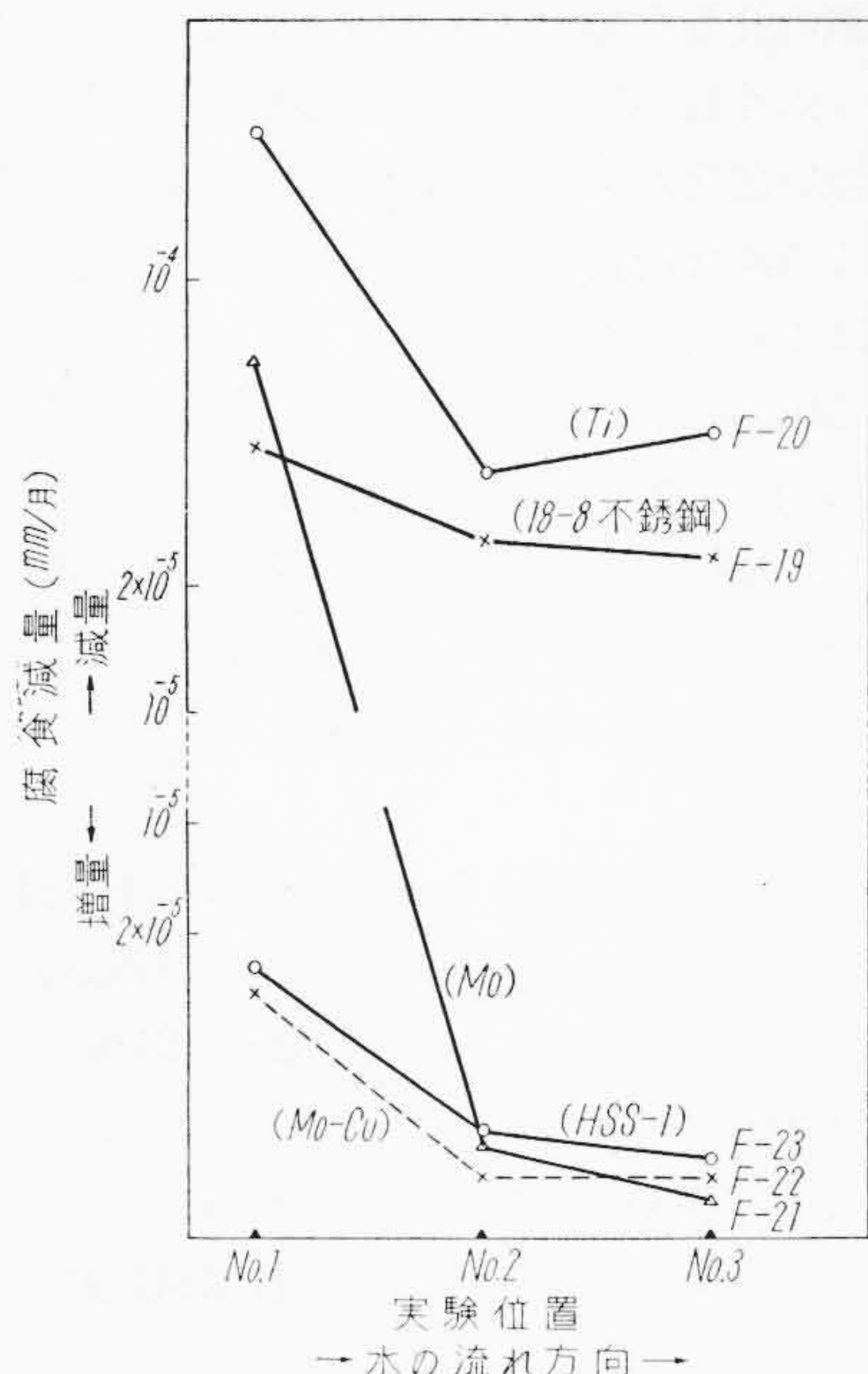
第12図 低速回転による試料と補助試料の比較

添加したB-14はU鉱およびI鉱の坑内水に対しても耐食性が少ない。すなわち硫化物を作りやすく、しかも自然腐食量が多いので硫化水素を含有する坑内水には不適材といえよう。

3.2.4 鉄系について

第12図は低速回転腐食試験機による試料と補助試料の腐食傾向を比較したものである。この結果によると同一系試料では腐食は同じ傾向である。補助試料の腐食量が少ないのは試料の半面のみが流水にさらされるためであろう。同図において鉄系試料が源水に対して腐食量が多く、水質が大気中で変化すると腐食量が減少する結果は、アルカリ性源水のU鉱の結果と逆な傾向を示した。この原因を検討してみる。硫化水素を含有する水溶液中での腐食はおそらく硫化鉄の皮膜が別離するか否かによって（密着程度の差によって）腐食の進行が異なるものと考えられる。塩素根の存在は前にも述べたように、硫化鉄皮膜を弱化するといわれる。またpH 6以下では腐食速度が大でこれ以上では硫化第一鉄でおおわれ腐食速度は低く、pH 7以上になると腐食は急激に減少するといわれる⁽⁴⁾。以上のことより、塩素根が多くpHも酸性側にある源水の場合には腐食量が多く、大気中で水質が変化して腐食量が減少することは、硫化水素の揮散によって酸性側よりアルカリ性側に移行するためと考えられる。

不銹鋼の耐食性を第13図に示す。図でわかることはMo, Mo-Cuなどを添加すると、高Ni-Cr合金のHSS-1と同様に溶解酸素の増加するNo. 2, No. 3の位置に至るにしたがって試料の最初の重量より増加する傾向が見られる。しかし18-8不銹鋼およびこれに

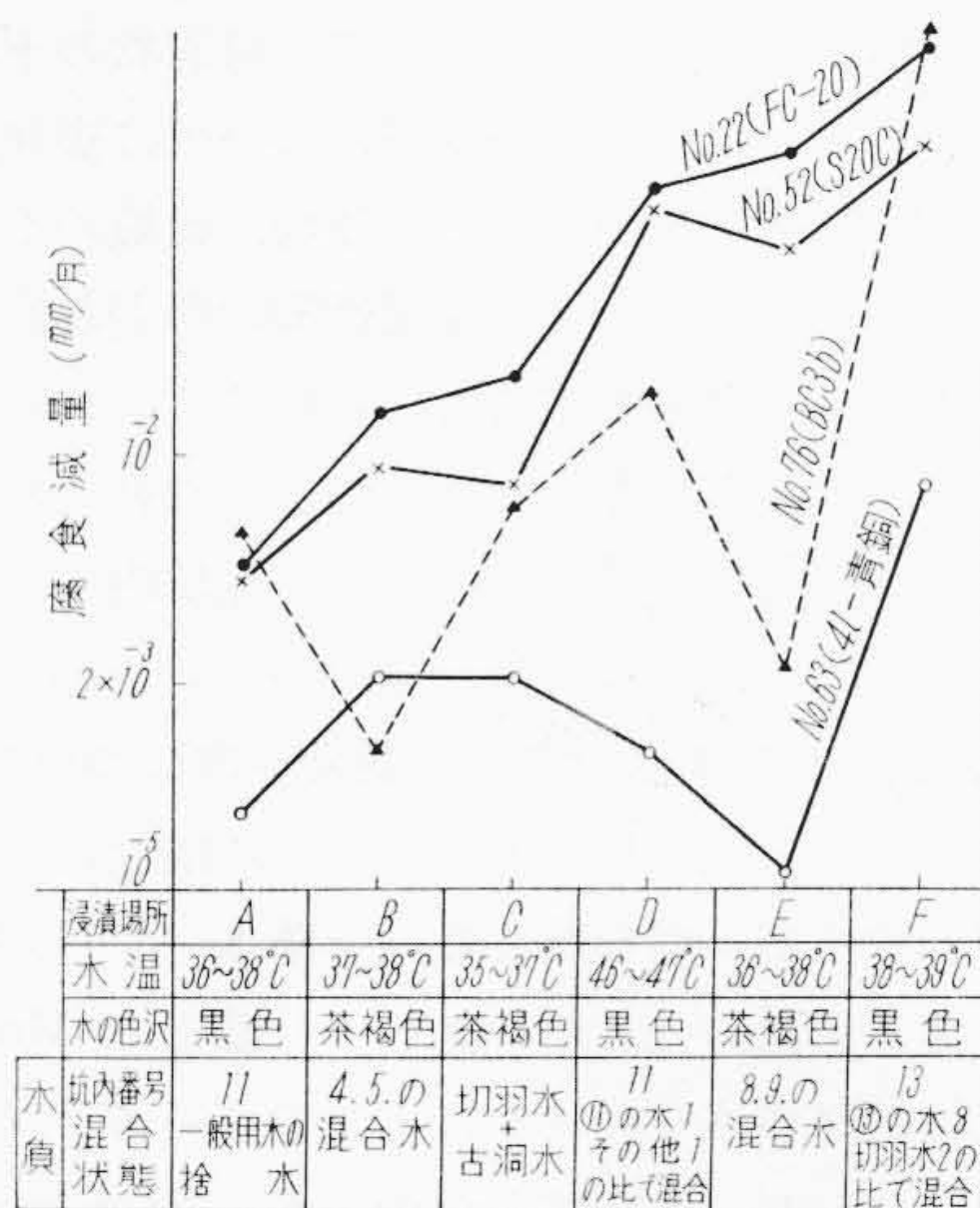


第13図 不銹鋼系の水質変化による腐食量

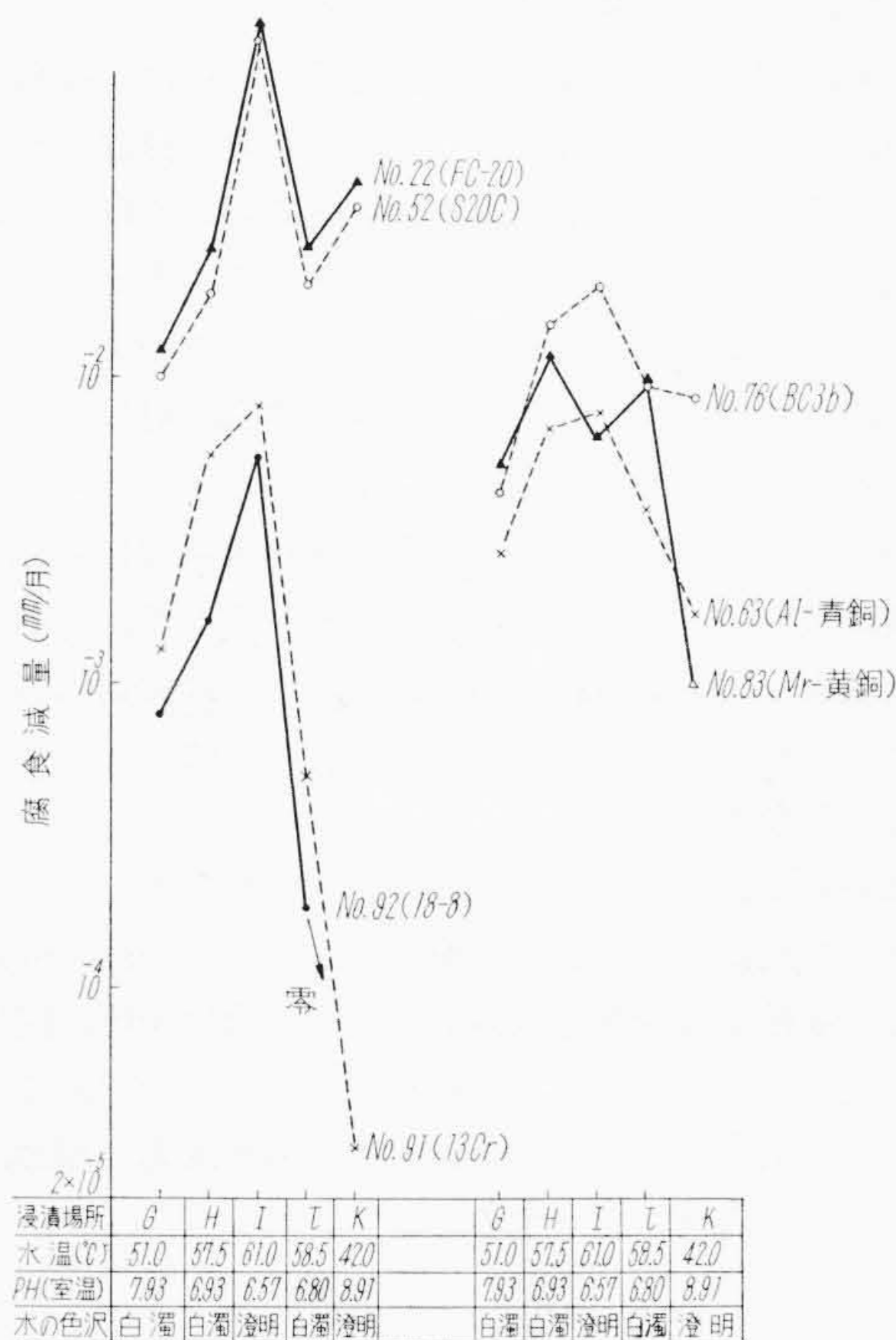
Tiを添加したものは腐食による重量の減少が見られる。重量の増加については、HSS-1の純水中におけるキャビテーション、エロージョン試験において経験することで、純水中に過酸化水素を添加した液中でキャビテーション試験を行うと増量することを確認している。これは酸化皮膜の生成するためと考えられる。すなわち Mo, Cuなどを添加することによりフェライトが安定し、オーステナイト+フェライト組織はオーステナイト+カーバイトの組織よりも耐食性皮膜を作りやすいためと考えられる。以上のことから Mo または Mo-Cu を添加したものは、高合金 HSS-1 とともに高温の坑内水に最適な材料と考えられる。

3.3 各所坑内水の腐食傾向

浸漬腐食試験箱を使用した補助試験により U 砒の 6 箇所、I 砒の 5 箇所をえらび定性的に腐食傾向を見た。その結果を第14図および第15図に示す。おのおの図の下に水質の状態を示してあるように、源水とほかの坑内水の混合したもの、あるいは各所からゆう水したものを混合した場合などで、いずれの場合も硫化物沈澱や異物などにより混濁している。このように、坑内各所の水質が異なるので同一試料でも腐食量は大きく相違するが、各材質間の腐食の順位にはあまり変りがない。なかには例外として順位の変る場所も認められる。この原因は低速回転試験機による場合と異なり、箱内の水の動きが緩慢であり、混合水のため水中に存在する異物が付着しやすく、また腐食生成物もはく離しがたいなどのためと考えられる。すなわち Mn-黄銅が I 砒の坑内水に対し



第14図 浸漬場所による腐食の相違 (U 砒坑内水)



第15図 浸漬場所による腐食の相違 (I 砒坑内水)

では耐食性が良好でなかった。これは pH の高い浸漬場所 K では腐食量が少なく、pH の低いほかの場所では腐食量が多い。これは pH の低いことも一因であろうが、試料をよく調べると付着物を除去した下地には脱亜鉛現象が明らかに認められるので、おもなる原因は異物の付着による脱亜鉛現象と考えられる。また 18-8 不銹鋼

および13Cr不銹鋼などが耐食性が一般に良好でなかった原因も、異物の付着によるもので、付着物の下はすべて孔食を生じていた。孔食の機構については複雑なものであるといわれ、材料中のきょう雑物、組織の不均一、あるいは異物の付着したまま還元性酸の微弱な液中に入れておく場合は孔食を生ずるといわれる⁽⁵⁾。したがって水温が高く、塩素根が存在し、酸性と中性付近の水であること、および異物の付着しやすいI 磁坑内水では異物の付着した場合は孔食が発生しやすいことがわかった。

3.4 U 磁およびI 磁坑内水の腐食傾向について

源水がアルカリ性のU 磁と、わずかに酸性側にあるI 磁の源水に対する試料の腐食傾向を第5, 9, 11, 13図につき比較すると次のことがいえる。U 磁ではMn-黄銅, Al-青銅などは源水をわずかに大気にさらすと腐食を増大し、それより長くさらすと減少する。Si またはNi 特殊青銅およびP-青銅なども源水をわずかに大気にさらすと腐食を増大するが、それより長くさらした場合の腐食の減少は前者より少ない。また炭素鋼、鋳鉄類は源水を大気にさらす程腐食量を増加する。したがってAl-青銅, Mn-黄銅などの腐食を軽減するためには、源水を大気中に長く開放し腐食性の強い硫化水素を揮散させる必要がある。しかし多量の源水を坑内において以上のように処理することは困難な問題であるので、大気にふれないようにして排水することが望ましい。この排水法はSi またはNi 特殊青銅およびP-青銅や鉄系に対しても有利である。次にI 磁では源水を大気にさらすことによる水質の変化にともなって銅合金系は腐食を増大し、炭素鋼、鋳鉄は減少するという反対の傾向であるので、排水にあたり源水を大気にふれしめないか、または大気にさらすかはいずれの金属を保護するかによって決めなければならない問題である。

以上のように源水の相違およびこれら源水の大気中における変化によって異なる腐食傾向を示すのは、前述のごとく硫化水素を含む水溶液中での腐食はpHに関係すること、また塩素根や温度の相違によるものである。ただ不銹鋼系のみはいずれの源水でも溶解酸素の増加にともなって耐食性は向上する。

4. 結 言

磐城磁業所の坑内水の源水はU 磁のアルカリ性と、I 磁の酸性に大別できる。これらの源水はいずれも大気にさらすときは硫化水素と各種ガス類を揮散して、水素イオン濃度はアルカリ性側に移行し、かつ溶解酸素量を増す。源水のかかる変化が腐食に及ぼす影響は材質によって異なっている。また源水にほかの坑内水を混合すると硫化物の沈でんを生成するほかに異物の析出があり、これらが金属の表面に付着するときは、Mn-黄銅の脱亜鉛

現象、不銹鋼の孔食を発生させる懸念がある。

本磁のように性質の異なる種々の水をゆう出し、しかも腐食性の強い硫化水素を含有し、かつ高温のこの種坑内水に対する万能な耐食材料は得がたいが、実験結果から次の材質はよい耐食性を示した。すなわちU 磁坑内水に対してはMn-黄銅, 18Cr-8Ni 不銹鋼, 13-Cr 不銹鋼, Al-青銅の順に良好で、I 磁坑内水に対しては高Ni-Cr合金(HSS-1), 18Cr-8Ni 不銹鋼系, Mn-黄銅, Al-青銅の順に良好であった。また以上の材質はほかの坑内水に対しても補助試験結果からみて耐食性のあることが推察できる。

なおU 磁のアルカリ性坑内水をほぼ源水のまま排水する計画にもとづき北沢、寺田などによって設置された、Al-青銅製ランナを使用した2,200 HP (13 m³/min, 570m, 1,500 rpm) の4台のポンプが腐食のための効率の低下が少なく、従来のポンプの平均寿命に比し3~4倍の記録的な耐久時間を示したが、これは試験結果と一致している。

最後に本研究に対し種々御指導を賜った東北大名誉教授村上武次郎博士、日立製作所中央研究所北川主任研究員、同亀有工場小堀課長、寺田課長ならびに実験に協力された磐城磁業所川口技師、小島技師、高橋技師および日立製作所平田公英の諸氏に深謝する。

参 考 文 献

- (1) 沼知：キャピテーション発生機構に関する一寄与(第1報)昭和12年
- (2) 田尻：水中空気含有量測定装置 日研 昭和31年
- (3) 小栗捨蔵：工業用水
- (4) S. P. Ewing：硫化水素による腐食機構の電気化学的研究 防食技術6巻4号 196~200
- (5) 絹川武良司：不銹鋼の耐食性とその応用

日 立 造 船 技 報

Vol. 20

No. 2

目 次

- ◎機関車形ボイラの外室を補強する横ステーの強さの研究
- ◎溶接部欠陥と強さとの関係について
- ◎鉄塔用Y形断面材に関する研究
- ◎わん曲管の組合せ曲げねじり降伏について
- ◎船舶におけるけい光灯照明
- ◎放電加工法に影響する諸因子
- ◎各種ステンレス鋼の適正使用に関する研究

本誌につきましての御照会は下記発行所へ
御願いたします

日立造船株式会社技術研究所

大阪市此花区桜島北之町