

Cu-Zn系合金の耐変色性の改善

Improvement of Tarnishing and Corrosion Properties of Cu-Zn Alloys by Electropolishing

松本 元一* 山内 尚彦**
Motoya Matsumoto Naohiko Yamauchi

藤田 直也***
Naoya Fujita

(1994年10月31日 受理)

Improvement of tarnishing and corrosion properties of Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys was tried by electropolishing in the binary H_3PO_4/CrO_3 type bath. Compared with buff-polished alloys, the electropolished ones showed reduced tarnishing both in an ammonia vapor and in an oxidizing atmosphere at high temperatures. In a salt-spray test, the latter showed corrosion less than that of the former.

A compound coating film formed from CrO_3 and H_3PO_4 , which was found with XPS on the latter, seems to protect the alloy surfaces from tarnishing and corrosion formation. It was also found that the electropolishing followed by heating at 200~300°C in oxidizing atmosphere results in further improvement of tarnishing and corrosion properties of the Cu-Zn alloy.

1. 緒言

黄銅 (Cu-Zn合金) は、加工性が良く適度な耐食性をもち、特にその黄金色に近い輝きから、美術品や工芸品など意匠性の要求される分野でよく用いられている¹⁾。しかしその利点から多用され、腐食性環境下で使用されることもあり、脱亜鉛による変色や、腐食などの問題をしばしば起こす。Niめっき、Crめっき等のめっき処理によりこの問題を克服できるが、黄銅の持つ黄金色は失われる。黄金色を失わない耐変色性のよい表面処理方法として、クロメート処理がある。また電解研磨は機械研磨よりも光沢性の良い表面を与え、耐変色性も向上させることが知られている²⁾。いずれにもクロム酸が用いられ、いわゆるクロメート皮膜が形成されるため耐変色性が向上すると考えられる。

電解研磨は一般に広く普及している表面加工技術であるが、これによる耐変色性向上を詳細に検討した報告例は見あたらない。本研究ではCu-ZnおよびCu-Zn-Alの2種類の銅合金について、耐変色性への電解研磨、大気中加熱(強制酸化)の影響を検討した。Cu-Zn-Al合金を用いたのは、一般に黄銅の耐食性を向上させるためにAlを添加することが行われていることとCu-Zn-Al形状記憶合金としても実用化されていること³⁾等の理由による。電解研磨には、クロム酸-リン酸溶液を用い、X線光電子分光分析法(XPS)により表面の化学的状態を分析するとともに、アンモニア雰囲気、大気中加熱による変色を測色計を用いて評価し、耐食性を塩水噴霧試験により評価した。電解研磨後、適当な温度で強制酸化を施すことにより、変色を防止し耐食性を向上させることができたので報告する。

2. 実験方法

(1) 試験片

試験片には、Cu-36mass%Zn合金、およびCu-26mass%

* 評価技術部 信頼性研究室
** 評価技術部 分析技術研究室
*** 材料技術部 金属材料研究室

Zn-4mass%Al合金 (Alを亜鉛当量に換算すると6:4黄銅に相当する)の薄板を用い、約23×10×0.8mmの短冊状にした。

各試験片は、電解研磨前の表面状態を等しくするために次の前処理を行った。エメリー紙で1000番まで仕上げ、その後0.3 μ mのアルミナ砥粒によるバフ研磨で最終仕上げをし、水洗、エタノール洗浄後、約40℃の温風で乾燥させた。これをバフ研磨試験片 (B.P.) と呼ぶ。電解研磨試験片 (E.P.) は、クロム酸を飽和 (室温25℃) させたリン酸溶液⁴⁾中で、室温においてB.P.を電解研磨し作製した。電解槽には0.5ℓのステンレス製ビーカーを用い、ステンレス槽そのものを陰極とした。試験片を研磨液に馴染ませるため、研磨浴中に30秒間浸漬し、その後30秒間電圧15Vで電解研磨を行い、終了後さらに30秒間研磨浴中に放置した。この間スターラにより、溶液の攪拌を続けた。その後引き上げて、1分間流水洗浄及びエタノール洗浄をし、約40℃の温風で乾燥させた。試験片は、バフ研磨および電解研磨を施したCu-Zn合金 (B.P.およびE.P.) 2種類と、Cu-Zn-Al合金 (B.P.およびE.P.) の2種類、計4種類とした。

(2) 腐食試験および大気中加熱試験

耐変色性を評価するために、アンモニア雰囲気暴露試験、大気中加熱試験、塩水噴霧試験の3種類を行った。

(A) アンモニア雰囲気暴露試験

直径20cmのデシケータ底部に10%アンモニア水を入れてアンモニア雰囲気を作り、室温 (25℃) で各試験片を暴露した。所定の時間経過後、各試験片を取り出して水洗、乾燥させ、測色計により色の変化を測定した。その後再びデシケータ中に暴露し、この過程を繰り返した。試験時間は、試験片がアンモニア雰囲気中に存在する累積時間とした。

(B) 大気中加熱試験

100℃、200℃、300℃、400℃、および500℃に設定したマッフル炉に試験片を投入して、大気中加熱を行った。所定の時間経過後、各試験片を取り出して室温まで冷却し、測色計により色の変化を測定した。その後再びマッフル炉に投入し、この過程を繰り返した。試験時間は、試験片がマッフル炉に存在する累積時間とした。

(C) 塩水噴霧試験

JIS-Z2371に準拠し、温度35±2℃に保持した恒温槽に試験片を投入し、濃度5%のNaCl水溶液を噴霧した。

(3) 評価方法

(A) 表面状態の分析

それぞれの試験片の表面状態を、島津製作所製ESCA850型を用い、X線光電子分光分析法 (XPS) により調べた。測定は超高真空中でMg-K α 線 ($h\nu = 1253.6\text{eV}$) を、管電圧8kV、管電流30mAで照射して行った。

(B) 変色の評価

スカ試験機株式会社製多光源分光測色計MSC-IS-2DHを用い、試験片の表面の分光反射率を計測することによって変色の評価を行った。計測には、絶対反射光も含めた。計測した物体色は、一般的な表示方法であるL*a*b*表色系^{*)}で表した。ここでL*は明度指数と呼ばれ、試験片表面の明るさを表す。またa*、b*はクロマティックネス指数と呼ばれ、a*は試験片表面からの反射光の赤色成分の強さを、b*は黄色成分の強さをそれぞれ表す。これらの組み合わせにより試験片表面の色合いが表される。塩水噴霧試験では、試験片表面に大量の腐食生成物が生じ、測色計による変色評価は不可能であったので、目視により評価した。

3. 結果と考察

(1) 仕上げ表面のXPSによる化学的状態分析

各種表面仕上げした試験片の表面組成を調べるため、XPSによる測定を行った。図1にCu-Zn合金のCuおよびZnのオージェ電子によるピークCu_{LMM}、Zn_{LMM}を示す。B.P.では、Cuは金属状態を示すピーク (335eV) がほとんどであり、Znは金属状態のピーク (261.5eV) も見られるが、酸化物 (ここでは金属状態に対して酸化物や水酸化物などの価数の高い化合物を総称する) によるピーク (265.1eV) の方が高い。ここで、酸化のしやすさの尺度になる酸化物生成エネルギーから判断すると、本合金組成の元素はAl>Zn>Cuの順に酸化しやすい⁵⁾。したがって、Cuよりも単なる金属であるZnが、研磨終了から乾燥までの僅かな時間に水に選択溶出し、金属の上を酸化物層が被った構造になる。一般に知られている様にXPSの分析深さは数nmから10nm程度である。したがって、XPSで金属を確認できたことは、酸化物の厚さが分析深さ以下、すなわち高々数nm程度であることを示す。一方、E.P.ではCuは同じく金属状態を示すピークの方が大きい。B.P.と比べるとZnの金属状態を示すピークが酸化物を示すピークと同程度まで大きい。また電解研磨溶液の主成分であるPとCrも検出されたので、クロメート処理的な効果が期待できることにより、E.P.の試験片表面は、主にリン酸とクロム酸のつくろい化合物皮膜で被われており²⁾、そのためにZnの酸化が少なかったことがわかる。

図2に、Cu-Zn-Al合金のCuとZnのオージェ電子によるピークCu_{LMM}、Zn_{LMM}を示す。Cu-Zn-Al合金については、Cu3s_{1/2}とCu3pの結合エネルギーが、それぞれAl2s_{1/2}とAl2p_{3/2}の結合エネルギーとほぼ同じ値を持つために、

* 1) L*a*b*表色系：国際照明委員会(CIE)の勧告に基づき日本工業規格(JIS)で規定されている物体色の一般的な表示方法

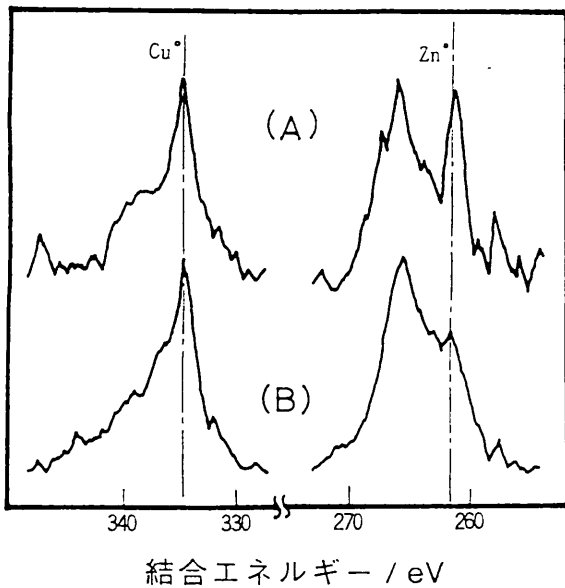


図1 Cu-Zn合金の表面仕上げによるオージェ電子スペクトルの変化

Copper and Zinc peaks in the XPS spectrum of the surface of Cu-Zn alloy

- (A) : electropolished Cu-Zn
- (B) : buff-polished Cu-Zn

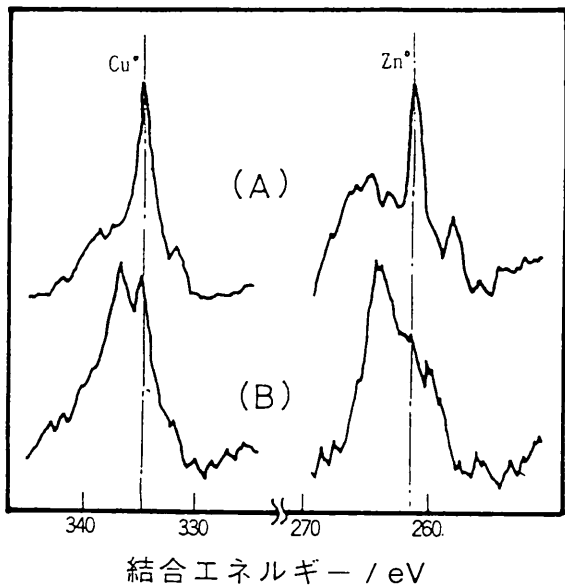


図2 Cu-Zn-Al合金の表面仕上げによるオージェ電子スペクトルの変化

Copper and Zinc peaks in the XPS spectrum of the surface of Cu-Zn-Al alloy

- (A) : electropolished Cu-Zn-Al
- (B) : buff-polished Cu-Zn-Al

ピークが重なって明瞭なAlのピークが検出できず、CuとZnだけを分析の対象とした。Cu-Zn合金のCu2pピークとCu3s1/2とCu3pピークの強度比を、Cu-Zn-Al合金のそれと比較すると、Cu3s1/2およびCu3pピークは明らかに大きく、Alのピークが重なっていることがわかる。

B.P.の場合、Cuは酸化物のピーク (337.4eV) が金属

状態のピークと同程度に検出され、Znでは多くが酸化物のピークである。Cu-Zn合金の場合と比べるとCuもZnも酸化物のピークが大きい。酸化物生成自由エネルギーの大きさから考えるとAlが最も酸化しやすく、表面は10nm程度の厚さのAl, Zn, Cuの酸化物で被われていることがわかる。一方、E.P.の場合は、Cu, Znともに金属状態のピークの方が顕著に見られ、Al, Zn, Cuの酸化物は極めて少ないことがわかる。また、PとCrも検出されたので、表面には主にリン酸とクロム酸のつくる化合物が薄い皮膜で存在することがわかる。

次に、各試験片を500°Cで1時間加熱した場合の表面分析を行ったが、どの試験片についても主にZnの酸化物を示すピークが検出され、Cuのピークはほとんど検出されなかった。また、Cuと重なるAlのピーク位置には、Alの酸化物と考えられるピークが明瞭に検出された。したがって、この加熱処理を行うことにより、Cu-Zn合金ではZnの酸化物皮膜が、Cu-Zn-Al合金ではZnとAlの酸化物皮膜が、XPSの分析深さである10nmを越える厚みで生成されることがわかった。またE.P.においては、PとCrがほとんど検出できないほど減少していた。

(2) アンモニア雰囲気暴露による変色挙動

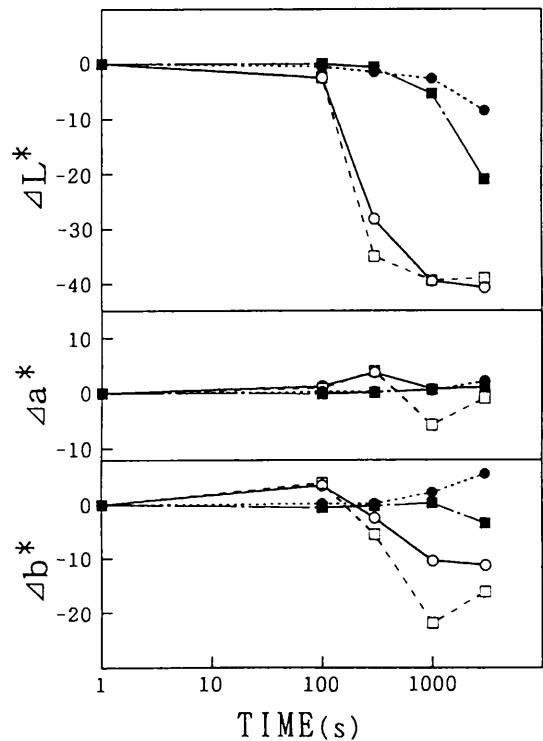


図3 アンモニア雰囲気暴露時間によるCu-Zn合金、Cu-Zn-Al合金の表面色の変化

- : buff-polished Cu-Zn
- : electropolished Cu-Zn
- : buff-polished Cu-Zn-Al
- : electropolished Cu-Zn-Al

Variation in surface color of the Cu-Zn alloy and Cu-Zn-Al alloy with exposure time in an atmosphere of ammonia vapour

試験片表面色の暴露時間による変化を図3に示す。赤色成分 Δa^* には大きな変化はないが、両合金ともE.P.に比べてB.P.の方が、暴露100秒以降、 ΔL^* が急激に減少し、黄色成分 Δb^* も、顕著に減少している。目視による

と、B.P.の表面上には腐食生成物が生じ黒色化していた。Cu-Zn (B.P.)の表面上のZn酸化物と、Cu-Zn-Al (B.P.)の表面上のAl, Zn, Cuの酸化物はともに、アンモニア雰囲気下では不安定であり、これに対してE.P.表面上

のリン酸とクロム酸のつくる薄い化合物皮膜は、アンモニア雰囲気に対する保護効果があることがわかる。

E.P.では、 ΔL^* は時間とともにゆるやかに減少しているが、Cu-Zn合金に比べてCu-Zn-Al合金の方が大きな減少を示した。目視によるとCu-Zn (E.P.)は暴露前後で大きな変色はなく、3000秒の暴露後も初期の光沢をほとんど失っていないが、Cu-Zn-Al (E.P.)は、全体に白味を帯び光沢を失っていた。この原因としてCu-Zn-Al (E.P.)表面上の化合物皮膜には、Alが含まれていること、またその厚みは、図1、図2より、Cu-Zn(E.P.)表面上の化合物皮膜よりも薄いことなどが考えられる。

(3) 大気中加熱による変色挙動

試験片表面色の各加熱温度における経時変化を図4に示す。Cu-Zn (B.P.)とCu-Zn (E.P.)は、加熱温度400℃以上で測色計の指示値が大きくばらつき、色の評価が不可能であった。表面には、複雑な酸化物によるものと思われる干渉膜が見られた。

図4-Aより、Cu-Zn (B.P.)では、黄色成分 Δb^* は時間とともに増大し、温度が高い程変化が大きいことがわかる。これは、温度が高くなるとZnの酸化反応が優先的に進み、白色または黄色の ZnO^6 が表面に増加し

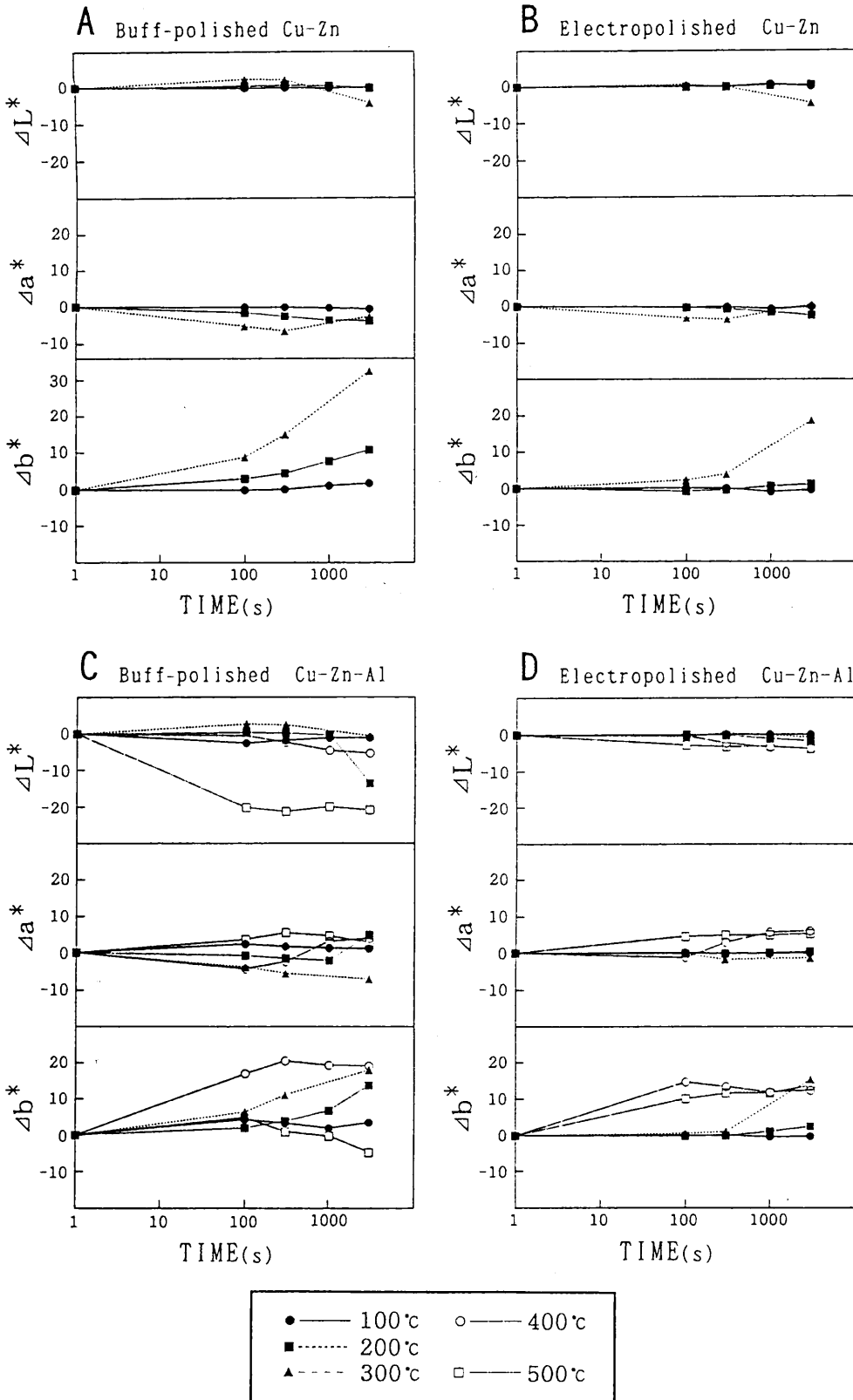


図4 種々の温度での加熱時間によるCu-Zn合金、Cu-Zn-Al合金の表面色の变化

A : buff-polished Cu-Zn

B : electropolished Cu-Zn

C : buff-polished Cu-Zn-Al

D : electropolished Cu-Zn-Al

Variation in surface color of the Cu-Zn alloy and Cu-Zn-Al alloy with heating time at various heating temperatures

たこと、またCu-Zn合金のZn濃度が増すと黄色になる⁷⁾ことから、表面にZnが拡散し表面層のZn濃度が増したことなどによる。

図4-BのCu-Zn (E.P.)は、加熱温度300℃で加熱時間300秒以降、 Δb^* が顕著に上昇しているが、図4-AのCu-Zn (B.P.)よりも上昇傾向が緩やかであり、電解研磨した試料の方が変色が少なかった。このことから、表面のリン酸とクロム酸による化合物の効果があることがわかる。

Cu-Zn-Al (B.P.)も、Cu-Zn合金と同じく、高温、長時間になるほど Δb^* が上昇している(図4-C)。加熱温度500℃では、色合いが変化せず、明るさだけが低下しているが、 Δa^* 、 Δb^* に顕著な変化がないことから、再結晶、析出などにより表面の凹凸が増え、反射率が悪くなったものと考えられる。加熱温度300℃における Δb^* の上昇は、図4-AのCu-Zn (B.P.)よりも明らかに緩やかであるが、これはAlが優先的に酸化することにより、Znの酸化が抑制されたためである。400℃では、加熱時間300秒までは Δb^* が上昇するが、その後上昇がとまり安定している。これは、AlおよびZnの酸化皮膜が緻密化することなどのために、酸化抑制が働いたためである。Cu-Zn合金の場合と比べるとAlの酸化物の効果が大きいことがわかる。

図4-Dでは、Cu-Zn-Al (E.P.)も他の試験片と同じく、高温で、長時間になるほど Δb^* が上昇しているが、その変化は4試験片の中で最も小さい。このことから、リン酸とクロム酸のつくる薄い化合物皮膜にAlが関与することによって、ZnおよびCuの酸化を強く抑制することがわかる。

(4) 塩水噴霧試験による耐食性評価

塩水噴霧試験による結果を表1に示す。電解研磨を行った試験片には目立った腐食生成物は見られなかったが、両合金ともにB.P.には明らかな腐食生成物が見られた。特にCu-Zn (B.P.)は、初期には部分的に黒色の、その

後全面に赤褐色、灰白色、黒色、緑青色の混在した腐食生成物が生じた。E.P.がB.P.よりも耐塩水噴霧試験性に優れていたことから、アンモニア雰囲気暴露試験と同じく、電解研磨により生じたリン酸とクロム酸のつくる薄い化合物皮膜は、塩水噴霧に対しても保護効果を果たすことがわかった。

Cu-Zn合金に比べてCu-Zn-Al合金の方が、耐塩水噴霧試験性が良好であり、Alの効果が確認できた。

比較のため、乾式のエメリー紙(1500番)で研磨仕上げした試験片(Cu-Zn (D.P.)と呼ぶ)についても評価を行ったが、Cu-Zn (B.P.)よりもやや劣った。このことから、研磨に水を使うことによって表面にできる酸化物が、耐塩水噴霧試験性には有効であることがわかった。

Alを含まないCu-Zn合金でも、Znの酸化皮膜を厚くすることで塩水等への耐食性の向上が期待できる。Cu-Zn (E.P.)を、大気中加熱試験の結果をふまえ、変色の少ない加熱温度を考慮して、230℃で1時間、強制酸化させた試験片を用意し、同実験を行った。その結果表1に示すように、この処理を行った試験片はCu-Zn (E.P.)よりも良好で、Cu-Zn-Al (E.P.)と同程度の耐塩水噴霧試験性を示した。XPSにより表面組成を分析したところ、Cuのピークが著しく減少し、Znの酸化物に起因するピークが顕著にみられ、CrとPがわずかに観察された。このことから、電解研磨により表面を平滑にした上に、リン酸とクロム酸のつくる薄い化合物皮膜を形成し、さらに強制酸化によって、表面色に影響を与えない程度の厚さのZnの酸化皮膜を生成させることにより、塩水に極めて強いCu-Zn合金を作ることができた。

4. 結 言

電解研磨したCu-Zn系合金は、機械研磨したものよりもアンモニア雰囲気暴露、大気中加熱による耐変色性に優れているだけでなく、塩水噴霧試験による耐食性においても優れていることを確認した。この理由として、リン酸とクロム酸のつくる薄い化合物皮膜の関与が考えられる。

電解研磨したものを、低温で強制酸化させると、さらに耐食性を向上できることがわかった。Cu-Zn合金では、200℃から300℃で強制酸化を行うと、変色も少なく特に効果のあることがわかった。

Cu-Zn-Al合金は、Cu-Zn合金よりも大気中加熱、塩水噴霧試験環境において耐変色

表1 研磨および加熱処理したCu-Zn合金、Cu-Zn-Al合金の耐食性

試験方法；塩水噴霧試験 (SST) (JIS-Z2371)

Corrosion behavior of the Cu-Zn alloy and Cu-Zn-Al alloy polished and heat treated

Method ; Salt spray testing (JIS-Z2371)

素材	最終仕上げ方法	SST17時間後	SST96時間後
Cu-Zn	乾式エメリー紙研磨 (D.P.)	全面腐食	全面腐食
	湿式バフ研磨 (B.P.)	部分腐食	全面腐食
	電解研磨 (E.P.)	変化なし	点状の腐食
	電解研磨+加熱処理 (230℃×1h)	変化無し	変化無し
Cu-Zn-Al	湿式バフ研磨 (B.P.)	点状の腐食	部分腐食
	電解研磨 (E.P.)	変化無し	変化無し

性，耐食性に優れるが，アンモニア雰囲気下では，容易に変色した。

参 考 文 献

- 1) 日本金属学会編．非鉄材料．仙台，丸善，1987，第4章
- 2) 金属表面技術協会編．金属表面技術便覧．東京，日刊工業新聞社，1976，1327p.
- 3) 舟久保熙康編．形状記憶合金．東京，産業図書，1984，p.95-102.
- 4) Faust, C. L. Metal Finishing. Vol.81, No.11, 1983, p.69-74
- 5) 例えば，早稲田嘉夫．熱力学．東京，アグネ技術センター，1992，p.252
- 6) 芝 亀吉編．理科表，東京，実教出版，1964，p.10
- 7) 大谷南海男．金属表面工学．東京，日刊工業新聞社，1982，p.110