純銅管のアンモニア環境中における 応力腐食割れ試験方法の検討*

境 昌宏^{**}, 木谷光来^{***}, 入江智芳[†], 八鍬 浩^{††}

^{**} 室蘭工業大学 もの創造系領域

^{***} 室蘭工業大学 生産システム工学系専攻

[†] 荏原冷熱システム株式会社

^{††} 株式会社荏原製作所

Study of Stress Corrosion Cracking Test Method for Pure Copper Tube in Ammoniacal Environment*

Masahiro Sakai^{**}, Mitsuki Kiya^{***}, Tomoyoshi Irie[†] and Hiroshi Yakuwa^{††}

^{**} College of Design and Manufacturing Technology, Muroran Institute of Technology

^{***} Division of Production Systems Engineering, Muroran Institute of Technology

[†] Ebara Refrigeration Equipment & Systems Co., LTD.

^{††} Ebara Corporation

A simple test method is proposed for reproducing stress corrosion cracking of pure copper in ammoniacal environment. A test tube of ammonia aqueous solution and C-ring specimens sampled from a pure copper tube were put in a 500mL polypropylene bottle for three weeks under room temperature. The pure copper tubes used in this work were high phosphorous deoxidized copper tube containing 0.028% P, low phosphorous deoxidized copper tube containing 0.007% P and oxygen-free copper tube without P. Tempers of these tubes were H, 1/2H and O defined in JIS H0500. Intergranular corrosion or intergranular cracking was occurred on the surface of P-deoxidized 1/2H and O copper tubes under gas-phase ammonia derived from 1 to 9% ammonia water, while intergranular corrosion was not observed in the oxygen-free copper and all H-tempered copper tubes. It was found that no stress corrosion cracking occurs in the pure copper tubes without phosphorous or with small crystal grains by work hardening.

Key words : stress corrosion cracking, pure copper, phosphorous deoxidized copper, oxygen-free copper, ammonia, C-ring test, crystal grain, intergranular cracking

1. 緒 言

銅や銅合金は熱伝導性, 加工性, 耐食性に優れているため, 空調, 冷凍機の熱交換器などに使用されている。耐食性に優れる銅であるが, アンモニア環境中で応力が作用した場合に応力腐食割れ(Stress Corrosion Cracking, 以下 SCC)を起こすことが知られている。銅合金の応力腐食割れのなかでも, 特に黄銅の SCC は古くから時期割れ(Season cracking)として知られた現象であり, これまでも数多くの研究報告がある。これに対し, 銅含有量が 99.90% 以上あり, 一般に純銅に分類されるリン脱酸銅での SCC 研究報告は黄銅に比較すると少なく^{1)~5)}, その発生メカニズムについても不明な点が多い。純銅で発生する SCC メカニズム解明のため, 実験室内で SCC を再現することが重要となる。

SCC 再現試験として, 腐食環境下において低ひずみ速度にて引張試験を行う, いわゆる SSRT(Slow Strain Rate

Test) 試験が行われることが多い。しかしながら, SSRT 試験は引張試験機のような高価で大規模な試験装置が必要となり, 一度に実施可能な試験数も限られる。本研究では, 簡易的な SCC 再現試験方法として, 定ひずみ法の一つである C-リング試験に着目した。C-リング試験は ASTM にて標準化され, JIS H8711⁶⁾でもアルミニウム合金の応力腐食割れ試験方法の一つとして紹介されているが, これまで純銅に適用した例は著者の知るところでは見当たらない。

今回は純銅管から作製した C-リング試験片を用いてアンモニア雰囲気中での暴露試験を実施し, その有効性を検証した。またリン含有量および質別の異なる銅管を用いて SCC 再現試験を行い, 純銅の SCC に及ぼすリン含有量および質別の影響についても調べた。

2. 実 験 方 法

2.1 気相部アンモニア濃度測定方法

2.3 で後述するが, 今回の SCC 再現試験は, 密閉したポリ容器内にアンモニア水を入れ, その気相部に試料を暴露する方法を採用した。この際, 気相部アンモニア濃度が重要な環境変数となるため, 同試験環境下での気相部アンモニア濃度を, ガス検知管を用いて測定した。試験液として特級のアンモニア水(28% NH₃, 和光純薬工業

* 第 62 回材料と環境討論会(福岡, 2015 年)で発表

^{**}, ^{***} 〒 050-8585 室蘭市水元町 27-1 (27-1, Mizumoto-cho, Muroran, 050-8585 Japan)

[†], ^{††} 〒 251-8502 藤沢市本藤沢 4-2-1 (4-2-1, Honfujisawa, Fujisawa, 251-8502 Japan)

株式会社製)を用い、イオン交換水を用いて濃度を1, 3, 9 wt%に調整した3種類の溶液を用いた。試験液15mLの入った試験管を500mLポリプロピレン製容器内に静置した後、ラップフィルムで密閉し試験環境とした。この状態で1日以上室温下に静置後、気相部アンモニア濃度をガス検知管(株式会社ガステック製, No.3H, 測定範囲0.2~32 vol%およびNo.3HM, 測定範囲0.05~3.52 vol%)を用いて測定した。

2.2 付加応力測定方法

今回のSCC再現試験はASTM G38⁷⁾に準拠したC-リング試験を採用した。C-リング試験では、ボルト・ナットを締め付けることで、C-リング形状の試験片に応力を作用させることができるため、引張試験機のような大規模な試験装置を必要としない。ただし、定量的な評価を行うためには、ボルト・ナットの締め付け量と締め付け時に発生する応力との関係を明らかにしておく必要がある。そこでSCC再現試験の前に、ひずみゲージを用いて締め付け量と発生する応力との関係を調べた。

Fig.1にC-リング試料概略図を示す。供試材として、呼び径15A(基準外径15.88mm)、長さ20mm、肉厚0.8mmの銅管を用いた。中心角60°の円弧部分を切断することでC-リング形状とした。このC-リング試料に直径5mmの穴を開け、M5のステンレス製ボルト・ナットを穴に通し、ボルト・ナットの締め付けにより応力の付加を行った。応力測定用の銅管にはJIS H3300 C1220 (Cu:99.97%, P:0.023%)を用いた。この銅管の質別として、JIS H0500にて定義されたH材(加工硬化材、引張強さ447MPa)、1/2H材(加工硬化材、引張強さ258MPa)、O材(焼きなまし材、引張強さ234MPa)の3種類を用いた。

Fig.2に応力測定の概要を示す。ボルト・ナットを用いC-リング試料を締め付け、締め付け前後の直径、および締め付け時に発生するFig.2中*の位置における円周方向ひずみ ϵ_c 、管軸方向ひずみ ϵ_T の測定を行った。締め付

Fig. 1 Schematic diagram of C-ring specimen sampled from copper tube.

Fig. 2 Schematic diagram of C-ring test method.

け前後の直径から締め付け量 Δ を式(1)により求めた。

$$\Delta = OD - OD_f \quad (1)$$

ここで、 OD は締め付け前の直径、 OD_f は締め付け後の直径である。また、ひずみ ϵ_c と ϵ_T 、ヤング率 E 、ポアソン比 μ から、円周方向応力 σ_c を式(2)により求めた。

$$\sigma_c = \frac{E}{(1-\mu^2)}(\epsilon_c + \mu\epsilon_T) \quad (2)$$

式(2)中の E 、 μ はそれぞれリン脱酸銅のヤング率118GPa、ポアソン比0.33を用いた⁸⁾。締め付け量 Δ の測定にはマイクロメータ(株式会社ミットヨ製, MDC-MX25)を、ひずみ ϵ_c 、 ϵ_T の測定には3軸ひずみゲージ(株式会社共和電業製, KFG-1-120-D17-16)をそれぞれ用いた。式(1)、(2)から求められる締め付け量 Δ と付加応力 σ_c との相関関係を求めた。

2.3 C-リング試料を用いた暴露試験方法

供試材として2.2と同じ寸法のC-リング試料を用いた。銅管にはリン含有量の異なる高リン脱酸銅管C1220 (Cu:99.97%, P:0.023%, 以下、高リン材)、低リン脱酸銅管C1201 (Cu:99.97%, P:0.007%, 以下、低リン材)、および無酸素銅管C1020 (Cu $\geq$ 99.99%, P:0%, 以下、無酸素材)を用いた。上記各試料につき、加工度の異なる質別H材(加工硬化材、引張強さ415~447MPa)、1/2H材(加工硬化材、引張強さ248~260MPa)、O材(焼きなまし材、引張強さ234~240MPa)を用いることで、計9種類の銅管を実験に供した。Fig.2に示すボルト・ナットの締め付け量を調整することで、付加応力を質別H材では約300MPa、1/2H材では約200MPa、O材では約75MPaとし、付加応力が全て弾性域内に収まるよう設定した。

Fig.3にC-リング試料を用いたアンモニア雰囲気中でのSCC再現試験概略を示す。2.1に示すアンモニア水を15mL注いだ試験管および応力を付加したC-リング試料2個を容量500mLのポリプロピレン製容器内に静置後、ふたを締め密閉し、室温(23℃)下で放置した。3週間後に試料を引上げ、ボルト・ナットを外した後に、イオン交換水で洗浄し自然乾燥させた。希硫酸中で試料を超音波洗浄し腐食生成物を除去した後、樹脂埋め研磨し、光学顕微鏡による断面観察を行った。

Fig. 3 Schematic diagram of exposure test for C-ring specimen to reproduce stress corrosion cracking in ammonia environment.

3. 実験結果および考察

3.1 気相部アンモニア濃度測定結果

Fig.4 に2.1の方法で測定した気相部アンモニア濃度を示す。Fig.4 より気相部アンモニア濃度は、アンモニア水濃度の上昇とともに線形的に増加しており、アンモニア水濃度 1, 3, 9 wt% のとき気相部アンモニア濃度はそれぞれ 1, 2, 5 vol% となった。このことから、試験管に入れたアンモニア水からアンモニアが揮発し、ポリプロピレン製容器内気相部にアンモニアが存在していることが確認された。また、アンモニア水濃度を変化させることで、暴露環境である容器内気相部のアンモニア濃度を比較的簡単に調整することが可能であることが明らかとなった。

3.2 付加応力測定結果

Fig.5 に式(1)により求められる締め付け量 Δ と式(2)により求められる C-リングに発生する円周方向応力 σ_c との関係を示す。Fig.5 より、質別 H, 1/2H, O 材いずれの試料においても締め付け量 Δ とひずみ ϵ から計算された円周方向応力 σ_c は線形関係にあることが分かる。いずれの試料も締め付け量が 0.2mm のとき発生する応力は約 140MPa となった。今回用いた C-リングの締め付け量と発生する応力とに線形関係があることから、締め付け量を調整することで、任意の大きさの応力付加が比較的簡単に実現できることが確認された。

Fig. 4 Concentration of gas-phase ammonia in 500mL PP bottle containing ammonia water.

Fig. 5 Circumferential stress of C-ring specimen plotted against deformation amount Δ shown in Fig.2.

3.3 暴露試験結果

暴露試験を行うと、いずれのアンモニア水濃度、試料においても、試験開始から 24 時間後には試料全体が黒色の皮膜で覆われた。その後時間の経過とともに黒色が濃くなり、3%アンモニアの場合は、3週間後引き上げた試料に緑青の発生も見られた。

暴露試験終了後の試料表面観察結果の一例として、溶液に 3%アンモニア水、試料に高リン・1/2H 材を用いたときの洗浄後の表面を Fig.6 に示す。Fig.6(a) は暴露試験終了後に希硫酸中で超音波洗浄し表面の腐食生成物を除去した状態である。肉眼で観察したところ、特に目立った腐食痕やき裂などは見つからなかった。これはほかの試験水濃度、ほかの試料においても同様であった。Fig.6(b) は Fig.6(a) の試料に対して、管が扁平になるように手で軽く負荷を加えた後の様子である。軽く負荷を加えただけで、管軸方向に管を横断するき裂が発生した。き裂発生箇所は Fig.2 に示す*の箇所であった。手で軽く負荷を加えただけでき裂が発生したことから、試験終了後の段階で既に、肉眼では観察困難な深さ方向に進展したき裂が内在していたものと思われる。それが軽い負荷を加えることにより開口することで、肉眼でも観察できるほどのき裂が出現したと考えられる。今回、手で軽く負荷を加えただけでき裂が発生したことから、Fig.6 に示す高リン・1/2H 材には応力腐食割れが発生したものとみなした。

Fig.7 に 1%アンモニア水を用いて 3 週間暴露を行った試料の断面観察結果を示す。Fig.7 およびこの後に示す Fig.8, 9 に示す断面は、全て Fig.2 に示す*の箇所を観

Fig. 6 Specimen surface of C1220-1/2H exposed to gas-phase ammonia derived from 3% NH_3 solution; (a) crack-free specimen after ultrasonic cleaning in dilute sulfuric acid, (b) cracked specimen after loaded lightly by hand.

Fig. 7 Cross-sectional optical micrographs of specimens exposed to gas-phase ammonia derived from 1% NH_3 solution for 3 weeks.

察したものである。高リンおよび低リン材では、H 材表面に軽微な肌荒れ状の腐食が、1/2H および O 材表面に粒界腐食が観察された。一方、無酸素材では、H, 1/2H, O 材いずれの質別においても軽微な肌荒れ状の腐食が発生するのみで粒界腐食は観察されなかった。Fig.8 に 3% アンモニア水での断面観察結果を示す。腐食の発生状況は、Fig.7 に示す 1% アンモニア水の場合と同様であった。すなわち、高リンおよび低リンの 1/2H, O 材で粒界腐食が発生し、残りの条件では表面が肌荒れ状に腐食しているのみであった。Fig.8 の高リン・1/2H 材(上段中)の断面は、Fig.6(b) に示すき裂が開口した後の試料のため、深さ方向に明瞭な割れが発生している様子が確認できる。また、この割れは粒界に沿って進展していることが分かる。このことから、今回の試験条件下で生じる純銅の応力腐食割れは粒界割れ(Intergranular SCC; IGSCC) になることが判明した。

Fig.9 に 9% アンモニア水での断面観察結果を示す。9% の場合も Fig.7, 8 に示す 1, 3% アンモニア水のとくと同様に、高リンおよび低リンの 1/2H, O 材で粒界腐食が見られ、そのほかの試料には粒界腐食は観察されなかった。Fig.7~9 に示す断面はいずれも、C-リング試験

Fig. 8 Cross-sectional optical micrographs of specimens exposed to gas-phase ammonia derived from 3% NH_3 solution for 3 weeks.

Fig. 9 Cross-sectional optical micrographs of specimens exposed to gas-phase ammonia derived from 9% NH_3 solution for 3 weeks.

Fig. 10 Optical micrographs of etched surfaces of C1220-H, 1/2H, O specimen.

片において試験片外面に最大の引張り応力がかかっている箇所(Fig.2 に示す*の箇所)を観察したものであるが、粒界腐食はそれ以外の箇所にも発生していた。ただし、Fig.7~9 に示す断面における粒界腐食は、ほかの箇所に発生した粒界腐食に比べて、管の肉厚方向への進展が顕著であった。よって、今回発生した粒界腐食は、応力が負荷されることにより管の肉厚方向へ進展し、これが応力腐食割れへと移行することが推察された。

Fig.7~9 に示す断面観察結果より、リンを含有する高リン、低リン材では質別 1/2H および O 材で粒界腐食が発生していたのに対し、リンを含有しない無酸素材ではすべての質別で粒界腐食が発生していないことが分かる。このことから、粒界腐食の発生には純銅中に含まれるリンが関与していることが示唆された。Thompson らはリン含有量の異なる銅試験片を用いてアンモニア雰囲気中で引張試験を行い、銅の応力腐食割れに及ぼすリン含有量の影響について報告している¹⁾。この報告によれば、SCC はリン含有量が 0.004% 以上で発生し、特にリン含有量が 0.028~0.46% の範囲において応力腐食割れ感受性が高いとある。今回用いた高リン、低リン材のリン含有量はそれぞれ 0.023, 0.007% であり、Thompson らの報告で応力腐食割れが発生するリン含有量の範囲に含まれている。また、高リン材のリン含有量は Thompson らの報告にある応力腐食割れ感受性が高いリン含有量 0.028% に近く、今回の試験でも Fig.6 に示すように粒界腐食から誘起した割れが発生した。銅中の微量のリンが粒界腐食および粒界割れに及ぼす影響については、佐藤ら⁹⁾によるリンの粒界への平衡偏析が関与しているとの説明があるが、詳細なメカニズムについてはいまだ明らかになっておらず、今後さらなる研究が必要である。

なお、リンを含有している試料においても質別 H 材では粒界腐食の発生が確認されなかった。ここで各質別の結晶粒の状態を調べるため、Fig.10 にエッチング処理を行った高リン材の顕微鏡観察結果を示す。質別 1/2H, O 材では結晶粒径が約数十 μm であるのに対し、H 材では結晶粒がつぶれ、粒径が約数 μm と 1/2H, O 材に比べて小さいことが分かる。質別 H 材で粒界腐食が発生しなかった原因として、結晶粒が 1/2H, O 材に比べて微細化されていたためと思われる。佐藤ら⁹⁾も結晶粒径の増大とともに SCC 破断にいたるまでの時間が短くなると報告している。本試験結果においても、結晶粒の大きさが粒界腐食および SCC 感受性に影響を及ぼすことが明らかとなった。

4. 結 言

純銅の簡易的な SCC 再現方法確立のために、C-リン

グ試料を用いたアンモニア雰囲気中での暴露試験を行いその有効性を検証した。また、リン含有量、質別の異なる純銅管を用いて、SCC に及ぼす銅中のリンおよび調質の影響について調べた。

密閉容器内のアンモニア水濃度を変えることで、容器内気相部のアンモニア濃度をある程度制御できることが分かった。また、C-リング試料を用いることで、簡易的に応力を負荷し、SCC 試験を実施することが可能であった。1~9%のアンモニア水を用いた環境下で試験を行った場合、リンを含まない試料では粒界腐食が生じないのに対し、リンを0.007 および0.023%含む試料では粒界腐食が発生した。また、粒界腐食が深さ方向へと進展して粒界応力腐食割れとなる場合も確認された。リンを含む試料でも、結晶粒径の小さい質別 H 材では粒界腐食は発生しないことが分かった。

参 考 文 献

- 1) D.H. Thompson and A.W. Tracy, *Journal of Metals / Metallurgical Society of AIME*, 1, 100 (1949).
- 2) Y. Suzuki and Y. Hisamatsu, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), 23, 29 (1974).
- 3) Y. Hirose, M. Kurose, K. Higashi and S. Matsuoka, *Transactions of the JSME Series A*, 61, 2190 (1995).
- 4) T. Honda, M. Yamashita, H. Uchida, *Journal of the JRICu*, 41, 153 (2002).
- 5) B. Kuznicka, K. Junik, *Corrosion Science*, 49, 3905 (2007).
- 6) JIS H8711, "Test methods for stress corrosion cracking on aluminium alloys", (2000).
- 7) ASTM G38, "Standard Practice for Making and Using C-Ring Stress-Corrosion Test Specimens", (1995).
- 8) "Databook of copper and copper alloy fabricated products, 2nd ed." (Shindo-hin Databook, 2nd ed.), Japan Copper and Brass Association, 54 (2012).
- 9) S. Sato and K. Nagata, *Journal of the JCBRA*, 17, 202 (1978).

(Manuscript received December 16, 2015;
in final form January 29, 2016)

要 旨

純銅のアンモニア環境中での応力腐食割れを再現するための簡易的な試験方法を提案する。500mL ポリプロピレン製容器内に、アンモニア水の入った試験管と純銅管から製作した C-リング試料を入れて室温下で3週間静置した。純銅管にはリンを0.023%含む高リン脱酸銅管、リンを0.007%含む低リン脱酸銅管、リンを含まない無酸素銅管を用いた。これら銅管には JIS H0500 で定義される質別の異なる H, 1/2H, O 材を用いた。1~9%アンモニア水から生じた気相アンモニア中において、リン脱酸銅の 1/2H, O 材に粒界腐食あるいは粒界割れが発生した。一方、無酸素銅および H 材には粒界腐食は発生しなかった。このことから、今回の実験方法においては、純銅管がリンを含まない場合、あるいは加工硬化により結晶粒が小さい場合には SCC が発生しないことが明らかとなった。

キーワード 応力腐食割れ, 純銅, リン脱酸銅, 無酸素銅, アンモニア, C-リング試験, 結晶粒, 粒界割れ