海水およびアンモニア中において応力を 受けている α -真鍮

訳 者 植 田 昭 二*

Stressed Alpha Brass in Sea Water and Ammonia

A.R. Bailey and W.H. Lowther

Metal Industry, Vol. 85, No. 7, 126~127 (1954) August

真鍮は一般に海水あるいは海水腐蝕環境のもとで多く使用されているが、この環境が α 相からなる真鍮の応力腐蝕割れの原因となっているかどうかは現在までのところ解明されていない。真鍮の応力腐蝕割れに関する最近の報告(1~3)によれば、ある著者(4,5)は海水が α -真鍮の時期割れの原因になっていると云い、また他の著者(6)はすくなくとも塩の存在が必要因子であると考えているけれども、いずれも海水について特別に参考となる事実は報告していない。また時期割れに関する研究(7~9)の多くは復水器管の実地使用中におこる応力腐蝕割れの問題を取扱ってはならず、一部のもの(10)だけがこの割れの問題と関連させているにすぎない。また清浄な海水(unpolluted sea water)が応力腐蝕割れをおこす原因であることは未だ証明されていないし、そのうえ現在までに行われた実験室の研究では海水(あるいはNaCl水溶液)はむしろ応力腐蝕割れを促進しないことが示されている。

このことについて Moore および彼の共同研究者達(11)は 70/30 真鍮が水銀あるいはアンモニア性雰囲気中ではほとんどが割れを発生するにもかかわらず、NaCl 水溶液中では割れを生じないことをずっと以前に見出していた。そしてまた最近では Voce(12)が 70/30 真鍮および 4% Al を含む 81% Cu 真鍮の両 α -合金について、外部から引張応力を作用させても海水はなんら目立った影響を与えないことを示した。

しかしながら、また一方高力 β -真鍮は海水あるいは NaCl 水溶液中で引張応力をうけるととき粒界割れを起しやすいと云う報告(12~15)があるのは注意すべきである。さらに高力 $\alpha+\beta$ 真鍮については割れが発生したと云う報告(14)もあるが、しかし海水に対して特別に割れを起す傾向はないようである(12,13,15)。また $\alpha+\beta$ および β 真鍮でも二元系のみのもは海水あるいは NaCl 水溶液中で応力がかけられても割れが発生することはないと云う報告(16,12,13)も提出されている。

筆者らはこれらの問題について Imperial Chemical Industry 社から提供された 70.7% Cu, 0.1% Sn, 0.01

~0.02% Pb および Ni, 0.02% Fe および 0.02~0.03% As を含有する冷間引拔 α -真鍮管(直径 3/4 in)を試料としてあらためて数多くの実験をおこなった。なおこの材料は 1% 硝酸水銀溶液に浸すと 10 分以内で明瞭な割れを生じる程度の内部応力を有するものであった。

すなわち、この真鍮を Saltburn の海水および 3% NaCl 水溶液(液は定期的に新しいものと取替えた)中に 4 カ月間浸漬後割れの発生の有無を調べたが、腐蝕後の試料の表面は代表的な脱亜鉛を示す赤味がかかった褐色をおび、さらに青い析出物の大きな斑点がついているだけで割れは全然生じていなかった。検鏡した結果では明瞭な全面腐蝕が起っており、偏光試験では相当量の Cu_2O が生じていることが判った。また特別の選択腐蝕

(preferred penetration) はおこっており、進行性腐蝕(advancing attack)部分は多く輪郭でかこまれ比較的大きかった。

そこでつぎに比重 0.830 の NH_4OH を 3% NaCl 水溶液に 1% vol 添加した腐蝕液にこの試料を浸漬して実験したが、その結果 4 日以内に全試験片は著しい割れを発生させていた。検鏡は試料に多数の入り線があって困難であったが、おもな割れおよび他の細い多くの割れはほとんどが粒内割れであった。

また、アンモニア性の塩化物水溶液による全面腐蝕の状況は海水あるいは 3% NaCl 水溶液中にはるかに長時間浸漬したものよりも幾らかひどく、さらに割れは進行性腐蝕のおこったかなり広い部分の先端から発生していた。そしてこの部分はアンモニアを含まない溶液中でできる如き輪郭のようなものでは囲まれていなかった。外観検査では腐蝕面に青色析出物の附着した部分をもつ平滑な, gun metal 状の箇所が認められたが、顕微鏡で調べたところでは腐蝕生成物は灰色の多様な影を作っていた。そして偏光試験においては Cu_2O はほとんど認められなかった。

つぎにこの真鍮を 300°C で 1 時間焼鈍後アンモニア性食塩水に 2 週間浸漬したが割れは全然発生しなかった。検鏡したところ割れを生じた試料に匹敵するほどの全面腐蝕が認められたが、それでも割れはどこにも発見

* 東京大学工学部 冶金学教室

できなかった。

Voce¹²⁾ は応力腐蝕割れの研究に 1% NH_4OH を含む海水を使用した。これは彼が港湾の海水は植物性物質の腐敗あるいは工業廃水のために応力腐蝕割れに影響する程度の量のアンモニアを含んでいるだろうと考えたからである。そして彼はこの溶液が 81% Cu および 4% Al を含む α -真鍮に粒内割れを生じさせることを発見した。またこの真鍮は比重 0.880 の NH_4OH を 1% vol 入れた蒸留水の単純溶液に対しても、前者の溶液におけるよりもいくらか抵抗を示すが、やはり割れをおこしている。以上のことから下水汚染による海水中のアンモニアの存在は復水器管の時期割れの一原因になり得ることが考えられる¹⁰⁾。

筆者らが実験した内部応力のかかった管もアンモニア性食塩水よりも単純 1% アンモニア水中における方が全体的な腐蝕に対してはかなり抵抗を示した。すなわち 4 個の試料をこの単純液で試験したが、その中 1 個だけが 1 カ月間で割れが入り、他の一つは全然割れを発生させなかった。また他の 2 個の試料は 6 週間以上浸漬してもわずかに外部に割れが入る程度であった。

この単純アンモニア水中に長時間浸漬した場合も普通輪郭で囲まれた全面腐蝕がかなり進行する。そしてこのとき管の表面は青または白色の析出物が附着して黄色を呈する。顕微鏡で調べるとこの腐蝕生成物はアンモニア性食塩水中で生じたものと類似していることが判った。割れはこの場合も粒内割れで、その発生はごく初期であるが進行は極めて遅いように考えられる。この理由は試片を単純アンモニア水中に 3~7 日間浸漬しただけでも顕微鏡により表面の多数の箇所から割れが発生していることが認められるからで、また全面腐蝕が進行したところからも短い割れがしばしば起っていた。

α -真鍮の時期割れは一般に粒界に沿うと考えられているが、アンモニアによる粒内割れも決して珍らしいものではない。粒内割れは Cu を 73% よりわずかに多く含む合金¹⁸⁾、また 64% Cu を含む単結晶でも起ることが示されているが¹⁹⁾、大体 30% Zn までは粒界割れであると一般に考えられている¹⁷⁾。そして Zn が 30% 以上含まれる多結晶体の真鍮では粒内割れの傾向が増してくる^{17,20)}。またこの粒内割れの傾向は $\alpha+\beta$ 真鍮に固有のものであると云う報告^{12,17,18)} もあるが、他の合金元素が存在すると比較的 Cu が多くても粒内割れを起すようである。Voce¹²⁾ は 81% Cu, 4% Al 真鍮に発生する割れは粒内割れであると報告しており、また Keating²¹⁾ は 2% Al 真鍮でもこの型の割れがおこると云っている。さらに Thompson および Tracy²⁰⁾ も筆者らが実験した試料の組成と類似している 71.4% Cu, 1.1% Sn, 0.01% Fe および 0.034% As の真鍮で粒内割れが

生じたことを報告している。

なお上記述べた筆者らの実験では、試料を上部にゆるく綿で栓をしたフラスコ中に全浸漬したもので(試料の長さ 2 1/2 in.)、また天然海水を除いて、腐蝕液はすべて蒸留水から作り、長期間の実験に対してはこの液を 2 ないし 3 日間隔でとり替えたことを附記しておく。

以上述べた結果から 3% NaCl 水溶液および通常の海水も α -真鍮の応力腐蝕割れを起す原因にはなり得ないことが結論されよう。しかしながら溶液中に微量のアンモニアがあっても急速に割れを生じさせる。この場合水中にアンモニアだけがあるのとほとんど同じ結果を生むようである。

参 考 文 献

- 1) "Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals" (A. S. T. M.-A. I. M. E.), 1944
- 2) M. Cook: "Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys," Inst. Metals, 1948, 73.
- 3) A. L. Jamieson: "Metals Handbook," Amer. Soc. Metals, 1948, 231.
- 4) Sir H. Carpenter and J. M. Robertson: "Metals", Oxford University Press, 1939, 1, 712.
- 5) E. C. Rollason: "Metallurgy for Engineers", Arnold (2nd. Ed.), 1949, 93.
- 6) J. D. Jevons: "The Metallurgy of Deep Drawing and Pressing", Chapman and Hall (2nd. Ed.) 1942, 165.
- 7) G. D. Bengough and R. M. Jones: J. Inst. Metals, 10, 13 (1913)
- 8) G. D. Bengough and R. May: ibid 32, 81. (1924)
- 9) I. G. Slater, L. Kimworthy and R. May: ibid, 77 309 (1950)
- 10) H. Moere and S. Beckinsale: J. Inst Metals, 27, 149 (1922)
- 11) H. Moore, S. Beckinsale and C. E. Mallinson: J. Inst. Metals, 25, 67 (1921)
- 12) M. E. Whitaker, E. Voce and, A. R. Bailey: Metallurgia, 39, 21, 66. (1948)
- 13) A. R. Bailey: Met. Ind., 80, 519 (1952)
- 14) T. L. Sheehan and H. E. Dickerman: J. Amer. Soc. Naval Eng., 58, 586. (1946)
- 15) Y. Kaneda: Proc. First World Met. Congress, 1951, 637
- 16) H. S. Rawdon: Technologic Paper No. 103. Amer. Bureau of Standards, 1917.
- 17) C. L. Bulow: "Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals", (A. S. T. M.-A. I. M. E.), 1944, 19
- 18) G. Edmunds: ibid, 67
- 19) Günter Wassermann: Zeit. für Metallkunde, 342, 97. (1942)
- 20) D. H. Thompson and A. W. Tracy: J. of Metals, A. I. M. E., 1949, 1
- 21) F. H. Keating: "Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys", Inst. Metals, 1943, 311 (14頁よりつづく)
- 5) K. Brandt: Arkiv Remi, Meteralogi, 17, No. 6 (1943) (Swedish).
- 6) C. H. Mathewson, E. Spire and C. H. Samans: Trans. Am. Soc. Steel Treat., 20-21, 357-384 (1932-1933).
- 7) C. T. Evans: Symposium on Corrosion of Gas Turbine Materials at Elevated Temperatures. Spec. Tech. Publication, No. 108, Am Soc. for Testing Materials, 1950.
- 8) R. W. G. Wyckoff: Crystal Structures, Vol. II, 1951. Interscience Publishers, Inc., New York.
- 9) A. Brasunas: Doctor's thesis, Accelerated Oxidation of Metal at High Temperatures, Mass. Inst. of Technology, Cambridge, Massachusetts, 1951.