銅合金の応力腐食割れに関する確率*

D. H. Thompson**

緒 論

腐食は、全面腐食と局部腐食の二つに、大きく大別することができる。全面腐食は、腐食を取扱う技術者によって、普通は、大きな問題ではない。というわけは、それが重大でないからでなく、その重大性が、かなり良く予知できるからである。たとえば、銅が塩化第二鉄溶液中で全面的に腐食されるという事実は、銅が、その溶液を取扱うのに使用しうることを意味しないが、銅が、非常に速く腐食されるので、腐食速度が、十分に予知できることを意味しているにすぎない。

局部腐食は、大変不思議なものであり、普通やっかいなものである。局部腐食の最も一般的な形式は、孔食と割れである。金属の表面のある範囲内に、その金属を貫く1個の孔食がある場合に、金属表面の、その範囲内のかなりの部分が、本質的に腐食されないということは、さして重要なことではない。そういうときには腐食の全量は大変少ないだろうが、試片は破損してしまう。割れは一層悪質なものだろう。腐食される量が測りえられぬほど少量でも、破損は、急激に、破滅的に起る。腐食割れには、二つの型があり、一つは腐食疲れ、他は応力腐食割れである。

応力腐食割れ

応力腐食割れは、ほとんどあらゆる型の金属に、発生する。鋼にも、ステンレス鋼にも、アルミニウム合金にも、マグネシウム合金にも、金合金においてすら発生する。銅合金においても同様に発生する。おそらく、銅合金はこの点に関しては、最も評判の悪いものだろう。というわけは、黄銅の時期割れは、ステンレス鋼が発明される前に、既に知られており、その当時はアルミニウムやマグネシウムは元素の周期率表ではまだ空白だったのだ。しかし、この点に関しては銅合金に他の合金元素を加えることにより、かなり進歩してきた。

応力腐食割れについては、非常に多くのことが知られており、それを説明するために、幾多のすぐれた理論が提出された。けれども、もうすっかり知りつくされていると考えられているのではなく、おそらく、科学者は、どのようにして、なぜ、割れが起るのかを考え続けるだろう。実用的な見地からは応力腐食割れは非常に良く理解されている。その防止方法などは当り前の知識であ

る。

応力腐食割れが応力と腐食という、二つの同時に作用する要因の結果として起るということは明らかなことである。これに3番目の要因として、時間が増えられるべきである。なぜなら応力腐食割れは突然に発生するけれども、突然の破損の前に、まず潜伏期があり、続いて割れの進行する期間があるからである。応力は残留していたものか、またはそのときかけられた応力だろう。残留応力とは、先に行なわれた、冷間加工や、ある種の変形以来、金属の内に残っている応力である。負荷応力とは、負荷のある間だけ存在し、それにより生じる応力である。応力が引張りでさえあれば、あらゆる型の応力が応力腐食割れの原因となるだろう。圧縮応力は応力腐食割れの原因とならないばかりか、引張応力が金属の内部に存在するような場合でも、表面の圧縮応力は応力腐食割れを防ぐ傾向すらある。

応力腐食割れを発生する腐食剤はなかなか興味のあるものである。各々の合金系は割れを発生さす、たゞ一つの腐食剤を持つような特定の傾向がある。これについては銅合金は独特のものである。その弱点はアンモニアである。ある条件の下では液体金属もまた、銅合金に割れを発生させるが、その機構は異なったものであり、実用的な重要性も異なっている。アンモニアは銅合金の応力腐食割れには、欠かすことのできないものといえようが、こういう表現が適当でないというなら、次のように一般化する必要がある。「銅合金の応力腐食割れにとってアンモニアが必要であると一般に信じられている。」実際には、この事実はたやすくは証明されない。たとえば CO_2 に富んだ気体中で、もし応力腐食割れが起るとすると、 CO_2 ガスが割れの原因であると容易に考えられてしまうだろう。しかし、 CO_2 が原因であることを証明し、またその気体中にアンモニアが全くないことを証明するのは困難である。

アンモニアが重大だと信じられている本当の理由は、アンモニアが非常に急速に割れを起させるからである。蓋のある容器の中に高応力をかけられた、黄銅の部品をつるしておくという試験がある。四つの異なった各々の容器の底には多少の水が入っており、その水は、 CO_2 、 SO_2 、 H_2S 、 NH_3 の異なった気体で各々飽和されている。その結果はアンモニア液上の三つの試片には、16 hr 以内に割れが入った。硫化水素を飽和した液上の試片は9ヵ月目の終りに試片のうちの一つに割れが入ったが、2 yr の終りになっても、これ以上の試片は割れなかった。 H_2S ガスが応力腐食割れを起させたのかもしれない。

* 訳者 中山忠行 早稲田大学第一工学部金属工学科

** Corrosion Research Lab., American Brass Co. Waterbury, Conn.
(原文) Probability as Related to Stress Corrosion Cracking of Copper Alloys. *Corrosion*, Vol. 15, No. 8, 433 t~436 t (1959) Aug.

し、また容器の中の気体がアンモニアで汚染されていたのかもしれない。ともかく、アンモニアは他の気体に比べて 400 倍も速く割れを生じさせる。

アンモニア単独では、しかし、十分な腐食剤とはならない。常温における他のあらゆる型の腐食と同様に水と空気が必要な要素である。銅合金に関する限り湿ったアンモニア気体中では、ずっと速く割れが発生する。

銅合金の応力腐食割れが起る条件は、以上に述べたごとくである。すなわち、金属は引張応力のもとになければならないし、また腐食剤と湿気と空気とに接触していなければならない。さらに割れが起るまでに十分な時間が必要だろうし、金属は応力腐食割れを起しやすいものでなければならない。時間というのは桁違いに変化する。5 min 以内のこともあれば、何ヵ月もかかることもあり、さらに何年もかかることさえある。

確率の適用

近年、科学、工学の分野ではほとんどすべてのものが確率で表現される。たとえば、ある物体を落下させる場合それは大地にまで落ちるだろう。もっと正しく表現すると、ある物体が落下する場合、それが大地にまで落ちる非常に高い確率が存在する。確率は割れが発生したり、しなかったりする理由を表現するのに有効なものである。さて、一つの事象の起る確率と、もう一つの他の事象の起る確率がある場合、両方が起りうる確率は、各々の二つの確率の積となる。

ここに、工学の分野からの簡単な実例がある。まず、一つの操作孔を持った、高い内圧をかけうる容器を設計しましょう。この孔の蓋は、4 本のボルトで、安全が計られる。ボルトは適当な引張強さを持つように作製されるが、いずれのボルトも正確に適当なものであることを証明するためには、破壊試験を行なう必要がある。そうすれば、ボルトが使用に耐えられないこともわかる。かくして、標本を検査しボルトのある割合のものは試験され、いずれのボルトも適当な引張強さを持つような確率が知られる。いま、適当な引張強さを持つ確率が 0.99 であると、いずれのボルトも適当な強さを持たない確率は 0.01 すなわち 100 本の内の 1 本だけとなる。では無作為に選ばれた 2 本のボルトが、要求される強さを持たないだろうという確率はどれくらいだろうか。それは二つの確率の積となる。すなわち 1 万の内の一つである。3 本なら 100 万の内の一つであり、4 本なら 1 億の内の一つとなる。だから、操作孔の蓋が、4 本のボルトの破損のために、すっとなでしまうだろう確率は、 1×10^{-8} であると結論しうる。

応力腐食割れの発生する確率も同様に考えられるだろう。良く知られている銅合金の応力腐食割れの要因は、前述のごとく、アンモニア、湿気、空気、応力、それに

合金の割れに対する感受性である。これらのものが、かなりの程度に存在する場合、言い換えると、その確率が高い場合には割れの起る確率も高くなるだろう。このことは数学的には次のように表現できる。

$$1/T = (\text{NH}_3) (\text{H}_2\text{O}) (\text{Air}) (\text{S}) (\text{Alloy})$$

ここで (T) は割れの発生するまでの時間、(NH₃) はアンモニアの割合、(H₂O) は水の割合、(Air) は空気の割合、(S) は応力レベル、(Alloy) は合金の、応力腐食割れに対する感受性を各々表わしている。

これらのものは、確率として表現することができ、(NH₃) は、高濃度のアンモニアが存在する確率をさす。かくして方程式は次のように書けるだろう。

$$P_{\text{CHN}} = P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{Air}} \cdot P_{\text{S}} \cdot P_{\text{Alloy}}$$

ただし P_{CHN} は割れの起るだろうという確率である。

赤黄銅パイプの破損

次に述べるのは、予知することのできない応力腐食割れの例である。赤黄銅は、応力腐食割れに対する抵抗性が良い。だから、焼鈍された赤黄銅のパイプは、配管装置の中で応力腐食割れを起すとは考えられない。空気と湿気が存在しても、アンモニアが多くないと思われる場合には、赤黄銅のパイプが応力腐食割れを起すという苦情を受けることは、まずないことであった。実験によって次のようなことが明らかとなった。

1) 配管者がパイプ敷設中に管を曲げたため残留応力が生じた。

2) パイプは、獣毛のフェルトで被覆され避暑用の別荘の縁の下に敷設された。フェルトの中の窒素化合物は分解してアンモニアとなった。

3) パイプの表面にも、あるいは被覆の外側にも、適当な蒸気による遮断は起らなかった。

第1図 赤黄銅パイプ
外表面の亀裂に注意 ×1.6

第2図 赤黄銅パイプの粒間亀裂を
通った縦方向断面 ×110

十分なアンモニア、湿気、空気、応力が存在し、それらが割れの発生する確率を高めるようなものである場合には、合金の特性として割れの起りにくさも圧倒されて破損してしまった。第1図は割れの入った管の外周表面を示し、第2図は縦方向断面の拡大図である。クラックが、結晶粒内を貫いていることに注意すること。

水道管用銅管の破損

もう一つの場合は、きわめて類似したものであったがずっと起りにくいものだった。含磷銅は、応力腐食割れに対し、すぐれた抵抗性をもっている。冷間で引抜かれた水道管用の銅は黄銅加工機の標準製品なのだが、この合金が応力腐食割れに対して、非常に良い性質をもっているので、冷間引抜の結果生じた内部応力について、何の心配もなかった。実際、応力はその合金の機械的性質のために、どちらかという高くはない。

さて、問題の管はトンネルの中に敷設されたもので、獣毛のフェルトで被覆されていた。そしてフェルトの被覆の外周には適当な蒸気の遮断物があった。しかも応力を除いて、すべての確率は低かった。しかし、まだ説明されない何らかの原因で被覆の一部が濡れていた。たぶん敷設中に

第3図 含リン銅管
亀裂は外表面に示されている

第4図 含リン銅管の亀裂を通じた縦方向断面 ×90

そうなのだろう。ともかく、フェルトの中の窒素化合物の分解により強臭を発するに十分なアンモニアが生成した。かくして、アンモニア、湿気、空気、応力等の確率はすべて変化した。合金の腐食に対する感受性を除いた、すべてのものが、応力腐食割れを促進するようになり、これら

のものが、合金の腐食抵抗に、打ちかかってしまった。第3図は割れの入った管を示し、第4図は割れの縦方向の切断面である。この管の破損の理由についての推論は、たゞ被覆の濡れた個所のみに割れが発生したという事実により実証された。被覆が取り去られたとき、管は全面にわたって光沢を持っており、清浄なることがわかった。これらの二つの実例は、応力腐食割れを避けようとするときに、割れの発生を予知することのできない場合をも検討する必要があることを示している。

70-30 キュプロニッケルの破損

ここに異なった型の実例がある。30% Ni のキュプロニッケルは応力腐食割れに対し、すぐれた抵抗性を持っている。これには実用上の破損の経験から、応力腐食割れはほとんどないという。ある実験室の試験では、70-30 キュプロニッケル管を大きな断面縮小率を与えるべく、Sinking 法で引抜いた。この方法は外周表面に非常に大きな引張応力を発生さす。ところで、数 ft の管が実験室の棚に置かれておったのだが、割合短い期間(9ヵ月)の後に、管に端から端まで割れの入っていることがわかった。確率の小さかった二つのものを除いて、すべての確率が割れを起させるべく働いた。また管は名目上乾燥していた。実験室の大気中には、疑いもなく、ある量のアンモニアがあったが、それも非常に多いものではなかった。実際には貯蔵期間中、幾日かの間、工場はストライキで閉鎖され、実験室も使用されておらなかった。

この管では応力が非常に大きかったので、腐食剤がなかったことも、割れに対するすぐれた性質も、相殺してしまったというのが唯一の合理的結論である。繰返えすようだが、次のようなことがいえるわけである。破損の確率は割れの発生を促す要因と関連のある数種の確率の積である。

冷 却 管

確率を意味する数を書き表わすことは実際上不可能であるが、確率という考え方は、ある特別な目的に合う合金を選ぶ上で、しばしば得難いものである。蒸気発生装置で使われるような、外殻と管からなる簡単な冷却器の冷却管は、めったに応力腐食で割れはしない。幾つかの破損も非常に多く使われている管に比べたら物の数ではない。

ごく普通の冷却管用合金であるアドミラルティ黄銅とアルミ黄銅は応力腐食割れに対しては弱い。これらは凝縮蒸気で常に濡れている。また、第二鉄の腐食を防ぐためボイラー給水にアンモニアかアミンを加えるので、アンモニアの濃度は多少高い。五つの要因のうち三つのものの確率は大きい。それで応力は低下させ、焼鈍された管が使用されるが、配管のときに残る応力や使っていると

きにかかる応力は予想より大きいらしい。また振動がたぶあるので周期的曲げの応力がかかり、そのために、応力腐食—疲れ割れをおこす。応力は管が沢山集まるために生じるのかもしれない。管が沢山集まるときき管のシートの内側の縁をこえて膨脹し、そのために、内部応力を持った縁が生ずる。操作中に管が偶然に凹んだり曲がったりすることもあるがまた応力を生ぜしめるであろう。

5番目の要因は空気であるが、事実上多くの冷却器では存在しないだろう。普通には空気がないということは冷却器の応力腐食割れを防ぐことになる。というわけで熱交換器は実用上の破損で性能がきめられてきた。ある石油精製工場にはストライキで閉ざされており、熱交換器のうちの一つはある期間中排水されて空のまゝになった。ストライキの終りになって管が応力腐食でこわれていたのがわかった。それもごくわずかのものではなく、かなりの割合のものだった。他の場合には、管の束は熱交換器から取りはずされ、戸外に放置されておいた。管の外面の腐食生成物はアンモニア塩を含有しており空気は湿っていた。その結果非常に多くの管に、応力腐食割れが起った。しかしながら熱交換器から取りはずした直後に管の腐食生成物を除去するのなら、ある条件のもとでは割れが生じないことがわかった。使用中は空気が存在しないために、割れは起らず、戸外に放置してアンモニアがほとんどないときは割れなかった。確率のうちの一つが小さいと、それは割れの原因とならず、他のものが効力を持つようになるわけである。

冷却管に孔があくと重大である。孔があくと海水であるかもしれない冷却水が凝縮してボイラーの給水となるだろう。ボイラー水としては海水はおもしろくない。そのときには冷却器は系列から外されて空にし開放されて、孔のある管をみつけ孔を塞がねばならない。冷却管の応力腐食割れの可能性を避けるため、あらゆる努力が

払われねばならぬだろう。一つの大変効果的な方法は、70—30キュプロニッケルの使用だろう。ここにも、しかし確率が入りこむ。すなわち、アドミラルティ黄銅やア

ルミ黄銅の割れの起る確率は非常に小さいのでキュプロニッケル管の使用もコストの面で考えざるをえない。

ラセン状外枠の破損

応力腐食割れの確率的特性を示すもう一つの例として電球の口金やプラグフェーズとして使われる、ラセン形の成品を作る工場で発生するものがある。成型後に、これらの殻は非常に大きな内部応力を有し、しかもこれらは非常に応力腐食割れの起り易い合金である。成型後すぐに内応力を除くために焼鈍されるなら、使用時の応力腐食割れに対する抵抗は改善される。この特殊な工場では焼鈍炉はプレス工場とは別棟にあった。それで加工品は工場の別棟へ移るのに、一たん戸外に出なければならなかった。金曜の午後に作られたものは焼鈍室に運ばれ、焼鈍前、月曜の朝までそこにおかれた。普通この方法で何らの悪影響も経験されないが、ある月曜の朝、非常に多くの成品が割れていることがわかった。全成品が割れたのではなく非常に多くのものが割れたのだ。その原因は応力、空気および合金の割れに対する感受性の高さの三つであることは確かだ。破損はプレスから炉のある部屋までの運搬中および週末中ずっと放置しておいたことの両方に基因する。そのときに成品は温度変化をして冷却した成品は温い湿気を含んだ空気と接し湿気の凝縮が起った。他のすべての確率が大きければ割れを引き起こすのにアンモニアは多量には必要としない。ある場合には、応力腐食割れは生命をなくすような事故ともなるだろう。だから割れを防ぐための万善の策が必要である。

幸いにして悲劇にまで至らなかったある事故をこれから述べてみよう。それはコンクリートの煙突の上にあり、ベンキ屋の台車のためのトロリーだった。この軌道には bosun の椅子が煙突の周りをたやすく回れるように支えられるべく設計されていた。ネーバル黄銅が使われていたのだが、これは応力腐食割れには弱いものである。幸いにもトロリーの割れは使用前に見えられた。第6図にその様子を示してある。

第6図 ネーバル黄銅のベンキ屋のトロリー ×3.5

焼鈍の効果

設計に際し銅合金の応力腐食割れの起る確率をどうして予知し、また使用中に発生した応力腐食割れを、どうして説明するかということとを述べようとする努力が種々

第5図 キュプロニッケル—30%管の亀裂を通じての断面 ×45

なされてきた。このような場合には割れの確率を最もたやすく減少させる要素は何であるかを定めることについて論じられるべきである。ほとんどの場合に焼鈍や応力除去の焼鈍に残留応力を安全な水準まで下げるための努力がなされている。

ここでいう焼鈍は金属を再結晶させるに十分な高温での焼鈍である。応力を除去するための焼鈍は残留応力がなくなるような温度で行なわれる。しかし、その金属は再結晶しないし軟化も起らない。この二つの目的を達成するために、つまり、応力を除去し、しかも硬さを減じないために厳密な温度調節が必要である。正確な温度は各々の場合で異なり、合金の種類、冷間加工の程度、試片の大きさに左右される。黄銅では 300°C 付近である。

前に述べた電球の口金のごとく、多くの場合には残留応力を除去するための焼鈍が実施される。ある場合には偶発的破損は重要でない。まれに電球の口金がこわれたところで、経済的には全く微々たるものだ。偶発的な破損を防ぐために高価な合金を使うことはむだなことだが、多量に発生する破損を防ぐために、口金を焼鈍することは効果がある。

応力を除去する焼鈍を実施することのできないものもいくつかある。獵銃用弾丸の外殻の黄銅製ベースはボール紙円筒に取付けられている。この場合応力が生じるが合せ紙をこがさずには金属を焼鈍できない。外殻のうちにある煙のでない粉末の分解でアンモニヤが生じるだろう。かつては、いくつかの応力腐食割れが焼くときに発生した。最小の費用で、この確率を小さくするには、どうしたら良いかということに対して種々の研究がなされた。合金をかえることは費用がかかり過ぎる。ワックスを塗ったり、ラッカーを塗ったりすることは効果的だとわかったが、同時に外殻のコストも高くなった。問題は次のようにして、満足に解決された。すなわち細い均一の大きさの結晶粒度とするために開始と終了時の焼鈍温度を注意深く調節し、合金内にできるだけ均一の応力が発生するようにダイスの設計をしたわけである。

合金の耐食性

応力腐食割れを防ぐ一般的な方法の内 2 番目に効果的なものは合金の選択である。応力腐食割れに対する数種の銅合金の抵抗性の相違はすでに述べた。これは大別して次のようになる。

- 1) 低耐食性のもの
 - a) 20% 以上の Zn を含む黄銅
 - b) 20% 以上の Zn を含み、少量の Pb, Sn, Al を含む鉛黄銅、アドミラルティ黄銅、アルミ黄銅など
- 2) 中程度の耐食性をもつもの
 - a) 赤黄銅、コマーシャル青銅、ギルディングのごとく 20% 以下の Zn を含むもの
 - b) アルミ青銅
 - c) 洋白
 - d) 磷青銅
- 3) 高耐食性のもの
 - a) シリコン青銅
 - b) 磷青銅
- 4) 非常に高い耐食性をもつもの
 - a) キュプロニッケル
 - b) タフピッチ銅

応力腐食割れを避けるため腐食剤たる、空気、湿気、アンモニヤを金属に接触しないように努めても、あまり効果はない。この三つのうちでアンモニヤは最もやっかいなものである。破損の原因を追求するに際し、しばしば応力腐食割れの原因となるアンモニヤの発生源をつきとめる研究がなされるが、これは無益なことである。あるいはアンモニヤが存在しないから応力腐食割れにとってアンモニヤは重要でないといふ述べられたりするが、これも意味がない。実験室の条件でアンモニヤがなくなるように意図したのでないかぎり大気中には必ずアンモニヤが存在するという事は、今日では明白なことである。工業の種々の装置では、戸外でも室内でも応力腐食割れは起るばかりでなく、田園でも、海上の大気中でも起る。最も驚くべきことは家庭でも発生することだ。湿気が多く、清掃のためごくまれにしかアンモニヤが使われるにすぎない浴室や、台所で発生するのみならず居間でもおこる。

銅合金の応力腐食割れは、大きな経済的損失をひきおこすという意味では重要なものではない。実用的見地からの問題は、そのために十分理解されている。しかし、それは研究にとって興味ある問題である。なぜなら、第一に破損のドラマチックな性質、第二に、その発生機構を完全に理解することが非常にむずかしいからである。

新刊紹介

"Symposium on Electroless Nickel Plating"

ASTM Special Technical Publication No. 265

6"×9" 版, 67 ページ 1959, \$2.50

発行所 Amer. Society for Testing Materials,

1916 Race St., Philadelphia 3, Pa.

ASTM の電着金属被覆に関する B-8 委員会 1 分科会 C 班によるシンポジウムにおける 9 報文を包括したもので、その内容は歴史、化学反応、析出物の性質、操作方法、利点と欠点、応用、試験法、特許、参考文献よりなっている。(H.S.)