65-35 黄銅の引張強さにおよぼす予腐食の影響

渋谷 良忠*, 山口 雅*, 梅田 俊郎*

*株式会社東洋伸銅所小台工場

Effect of Pre-corrosion on the Apparent Tensile Strength of 65-35 Brass

Yoshitada Shibuya*, Tadashi Yamaguchi* and Toshiro Umeda*

*Toyo Brass Co., Ltd. Odai Works

The effect of pre-exposure on the apparent tensile strength of annealed and/or cold rolled specimens of 65%Cu-35%Zn brass, which were pre-exposed to 2.5 N ammoniacal solutions containing 0~40 g/l Cu for 3 hr at room temperature, was examined as the parameters with respect to chemical composition of solutions, pre-strain, grain size and cold reduction.

The results obtained are as follows;

- (1) The decrease of tensile strength of both annealed and cold rolled specimens due to pre-exposure depended largely on the chemical composition of solutions, and the maximum decrease was found when thick black tarnished layer was formed.
- (2) The apparent tensile strength of annealed specimen was exceedingly decreased when the specimen was pre-strained at yield point.
- (3) The apparent tensile strength of cold rolled specimen increased with pre-straining.
- (4) The decrease of apparent tensile strength due to pre-exposure was nearly proportional to depth of corrosion penetration.

1. 緒 言

アンモニアを含む環境下における α 黄銅の応力腐食割れについてはすでに多くの研究が行われており、割れは皮膜破壊機構¹⁾あるいは脱亜鉛腐食機構²⁾に従う場合が報告されている。伸銅品は冷間加工を経て製品化される場合が多く、形状もさまざまであるために製品の応力腐食割れ感受性は製品の種類によって異なり、割れの要因を明確に知ることはしばしば困難である。応力腐食割れは応力と腐食の協同作用によって起こり、割れはメカノケミカル腐食機構に従う場合が多いとされているが、実用上伸銅製品では腐食によって誘起された機械的破壊であるように見える場合が少なくない。Mai³⁾は α 黄銅(冷間加工材)の大気中の破壊靱性におよぼす予腐食(常温, 0.4 N NH_4Cl または 4.5 M HNO_3 に 0.5~50 時間浸漬)の影響を調べ、予腐食時間と共に破壊靱性が著しく低下することを示した。本研究は 65-35 黄銅の大気中の引張強さにおよぼすアンモニア水溶液による予腐食の影響を、腐食媒濃度、予ひずみ、焼鈍材に関しては結晶粒度および圧延材に関しては圧延率を変えることにより調べた。

2. 実験方法

試料は電気銅と電気亜鉛を配合して低周波電気炉で溶解、铸造後、冷間圧延と焼鈍を繰り返し、板厚 0.5 mm の焼鈍材と圧延材をえた。圧延率 38% の圧延材を 750°C、大気雰囲気中で焼鈍し、各結晶粒度に調整後、15% 硫酸で酸洗した材料を焼鈍材とした。また結晶粒 0.025 mm の焼鈍材を 4 段圧延機で各圧延率に圧延した材料を圧延材とした。これらの材料から圧延方向を長手方向として、寸法 25×230×0.5 mm の短冊型試験片を作った。試料の化学組成を表 1、機械的性質を表 2、および 3 に示す。

腐食液は 2.5 N NH_4OH 水溶液およびあらかじめこれに硫酸銅を溶解して、8, 16, 24, 32 および 40 g/l の Cu 分を含むアンモニア水溶液を用いた。溶解した硫酸銅の Cu 分がすべて $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ イオンになるとすれば、遊離アンモニア濃度は 0~2.5 N の範囲である。試験片をトリクレンで脱脂処理後、腐食試験に供した。室温の

Table 1. Chemical composition of 65-35 brass.

Nominal	[wt.%]			
	Cu	Pb	Fe	Zn
65Cu-35Zn	65.18	0.003	0.008	bal.

* 〒120 東京都足立区小台 1-18-3 (1-18-3, Odai, Adachi-ku, Tokyo 120, Japan)

Table 2. Mechanical properties of annealed specimens.

No. of specimen	Reduction before annealing %	Grain size after annealing mm	Tensile strength kg/mm ²	Proof stress kg/mm ²	Elongation %
O-1	38	0.015	37.0	16.5	53
O-2	38	0.030	34.5	13.0	60
O-3	38	0.060	32.5	11.0	62

Table 3. Mechanical properties of cold rolled specimens.

No. of specimen	Grain size before cold rolling mm	Cold reduction %	Tensile strength kg/mm ²	Proof stress kg/mm ²	Elongation %
H-1	0.025	1 [skinpass]	36.5	18.0	53
H-2	0.025	5	37.0	25.0	49
H-3	0.025	10	39.0	30.0	43
H-4	0.025	38	53.5	53.0	8

5500 ml の腐食液 (試験片表面積 1 cm² につき腐食液 2.4 ml) に試験片を 3 時間浸漬した。腐食液から試験片を取り出し、水洗室温乾燥後、大気中でオルゼン式引張試験機を用い、引張強さを測定した。引張強さの計算では腐食による試験片の断面積の減少は無視した。オルゼン式引張試験機による応力-歪曲線での見かけの弾性域では負荷応力除去後の残留歪はゼロである。しかし実際には見かけの弾性域でも残留応力を生じ、また変形によって合金表面には局部的に構造欠陥を生じ、これが局部的化学活性化を促し、予腐食に影響することが考えられる。予腐食前の試験片の残留応力、残留歪を知ることは難しいので、予腐食前に引張試験機で試験片に与えた引張負荷応力の大きさ (以下これを予負荷応力と呼び、最初の引張強さに対する百分率で表わす) と予腐食による引張強さの変化の関係を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 腐食液組成の影響

α 黄銅に黒色酸化皮膜を形成するアンモニア水溶液 (以下この腐食液を造膜性腐食液と呼ぶ) による応力腐食割れに関する研究はすでに詳しく行われている。Pugh ら²⁾によれば、負荷応力のない場合、70-30 黄銅の腐食速度は Cu(NH₃)₆²⁺ としての Cu 濃度によって異なり、試料表面が変色し始める Cu 濃度において最大腐食速度を示す。予負荷応力を与えない焼鈍材 (試料 No. O-1 および O-2) を 2.5 N アンモニア水に浸漬後、引張強さを測定した結果を図 1 に示す。試料表面が変色し始める遊離アンモニア濃度 0.5~1.0 N (Cu 濃度 32~24 g/l) の腐食液で予腐食した場合に引張強さが大きく低下した。

Fig. 1. Apparent tensile strength of annealed specimens pre-exposed to ammoniacal solution for 3 hr at room temperature.

あらかじめ硫酸銅を溶解した 1 N アンモニア水溶液で予腐食した場合も、図 1 とほとんど同じ結果がえられた。すなわち遊離アンモニア濃度 0.5 N (Cu 濃度 8 g/l) の腐食液において引張強さが大きく低下した。降伏点付近の予負荷応力を与えた焼鈍材についての結果を図 2 に示す。予負荷応力を与えない焼鈍材にくらべ、遊離アンモニア 0.5~1.0 N において、ばらつきは大きい、引張強さの低下が明らかに大きい。焼鈍材 (試料 No. O-2) における遊離アンモニア濃度、予負荷応力と予腐食後の引張強さの関係を図 3 に示す。予負荷応力 30~50% において、遊離アンモニア濃度 0 N および 2.5 N の腐食液

では引張強さがほとんど低下しないが、遊離アンモニア濃度 0.5~2.0 N の腐食液において顕著に引張強さ低下が現われ、試料表面が変色し始める遊離アンモニア濃度 0.5 N において引張強さ低下が最も大きい。予負荷応力

Fig. 2. Apparent tensile strength of annealed specimens followed by straining with applied tensile stress of 35~60% of original tensile strength and pre-exposed to ammoniacal solutions for 3 hr at room temperature.

Fig. 3. Effect of pre-straining on apparent tensile strength of annealed specimens (No. 0-2) pre-exposed to ammoniacal solutions for 3 hr at room temperature.

40% はほぼ降伏点に相当する。引張強さ低下に影響をおよぼす腐食液の Cu 濃度は、アンモニア濃度が高いほど高くなる。例えば 1.0 N アンモニア水溶液では 8 g/l Cu, 2.5 N アンモニア水溶液では 24~32 g/l Cu である。遊離アンモニア濃度については、約 0.5 N において影響が最も大きい。

3.2 結晶粒度の影響

一般にアンモニア雰囲気中の α 黄銅は、結晶粒度が粗いほど応力腐食割れを起こしやすい⁴⁾。焼鈍材 (試料 No. 0-1, 0-2 および 0-3) の結晶粒度、予負荷応力と予腐食後の引張強さの関係を図 4 および 5 に示す。図 4 は黒色酸化皮膜を形成しない、Cu を含まない腐食液で予

Fig. 4. Difference in apparent tensile strength of annealed specimens with different grain sizes; pre-strained and pre-exposed to 2.5 N ammoniacal solution for 3 hr at room temperature. Grain size of No. 0-1; 0.015 mm, No. 0-2; 0.030 mm and No. 0-3; 0.060 mm.

Fig. 5. Effect of pre-straining on apparent tensile strength of annealed specimens pre-exposed to 2.5 N ammoniacal solution containing 16 g/l Cu for 3 hr at room temperature. Grain size of No. 0-1; 0.015 mm, No. 0-2; 0.030 mm and No. 0-3; 0.060 mm.

腐食した場合を示し、結晶粒度ならびに予負荷応力の影響はほとんど認められない。図5はCu濃度16 g/lの造膜性腐食液で予腐食した場合を示し、降伏点付近に相当する予負荷応力（試料 No. 0-1 では45%, No. 0-2 では38%, No. 0-3 では34%）において、予腐食により引張強さが最も低下する。結晶粒度が粗くなるに従って、引張強さ低下が最大になる予負荷応力の大きさは、小さい側に移動する。結晶粒度については、0.015, 0.030 および 0.060 mm 以外に 0.025 および 0.045 mm についても試験したが、同じ傾向がえられた。

3.3 圧延率の影響

圧延材（圧延前の結晶粒度 0.025 mm, 試料 No. H-1, H-2, H-3 および H-4）における予負荷応力, Cu 濃度 16 g/l, 遊離アンモニア濃度 1.5 N の造膜性腐食液による予腐食と引張強さの変化の関係を図6に示す。図5に示したように焼鈍材では降伏点付近の予負荷応力によって引張強さが著しく低下するが、圧延材はこの腐食液ではそのような変化は現われない。Cu 濃度 32 g/l, 遊離アンモニア濃度 0.5 N の造膜性腐食液による結果を図7に示す。造膜性の強い腐食液による予腐食では、圧延材は予負荷応力を加えなくても引張強さの低下が現われ、特に10% 圧延材（試料 No. H-3）は見かけの弾性域に相当する予負荷応力0~50%において、予腐食により引張強さが大きく低下する。一方予負荷応力80~100%では引張強さは数 kg/mm² 回復する。圧延率の1% スキンパス材はばらつきが大きくて明らかでないが、予負荷応力の

Fig. 6. Effect of pre-straining on apparent tensile strength of cold rolled specimens pre-exposed to 2.5 N ammoniacal solution containing 16 g/l Cu for 3 hr at room temperature. Cold reduction of No. H-1; 1% (skinpass), No. H-2; 5%, No. H-3; 10% and No. H-4; 38%.

Fig. 7. Effect of pre-straining on apparent tensile strength of cold rolled specimens pre-exposed to 2.5 N ammoniacal solution containing 32 g/l Cu for 3 hr at room temperature. Cold reduction of No. H-1; 1% (skinpass), No. H-2; 5%, No. H-3; 10% and No. H-4; 38%.

影響はわずかである。予負荷応力の影響は圧延率10%が最大であり、ついで圧延率38%が大きく、圧延率1%および5%では小さい。図5と図7から明らかなように、焼鈍材と圧延材では予負荷応力の影響が全く異なる。見かけの弾性域の予負荷応力では、黄銅の表面欠陥および内部の構造欠陥の発生は数少なく、局在するが、冷間圧延では欠陥は表面全体に均一に発生するであろう。いずれにしても外的機械的作用があまり小さくなくて、欠陥の発生が少数で局在的である場合に予腐食の影響が比較的大きく現われ、多数の欠陥が合金全体に均一に存在する場合には、予腐食の影響は比較的小さいようにみえる。圧延前の結晶粒度 0.035 mm の圧延材についてえられた結果は、圧延前の結晶粒度が粗い方が予腐食による引張強さ低下が大きい傾向を示した。

3.4 腐食形態

予負荷応力を与えない焼鈍材（試料 No. 0-2）の0~40 g/l Cu を含む 2.5 N アンモニア水溶液による常温腐食形態を写真1に示す。free-NH₃ 2.5 N, Cu を含まない腐食液では、試料表面は変色せず、光沢が多少なくなった程度であり、局部腐食の発生は観察されなかった（写真1a）。free-NH₃ 2.0 N, 8 g/l Cu の液では、表面はほとんど変色しないにもかかわらず、多数の孔食状の粒界腐食が観察された（写真1b）。free-NH₃ 1.5 N, 16 g/l Cu の液では、粒界腐食がさらに深く進み、大きくなり（写

Photo. 1. Scanning electron micrographs of corrosion morphologies on cross sectional area of annealed specimens pre-exposed to 2.5 N ammoniacal solution for 3 hr at room temperature.

(a) 2.5 N free-NH₃ (0 g/l Cu), (b) 2.0 N (8 g/l), (c) 1.5 N (16 g/l), (d) 1.0 N (24 g/l) (e) 0.5 N (32 g/l) and (f) 0 N (40 g/l).

真 1c), free-NH₃ 1.0 N, 24 g/l Cu の液では, 表面が黒色に変色し始め, 粒界腐食の進行した表面層が剥離状態となった (写真 1d)。free-NH₃ 0.5 N, 32 g/l Cu の液では, 表面は完全に黒色に変色し, 粒界腐食が完全につながり, 厚い黒色酸化皮膜を生じた (写真 1e)。free-NH₃ を含まない, 40 g/l Cu の液では, 表面は均一な薄い黒色皮膜でおおわれ, Cu を含まない (a) の場合と同様に局部腐食は観察されなかった (写真 1f)。予腐食による引張強さ低下は, (e) の場合が最も大きく, (a) および (f) ではきわめて小さい。

予負荷応力を与えない試料を, free-NH₃ 1.5 N, 16 g/l Cu の腐食液で腐食した表面の走査電子顕微鏡写真を写真 2 に示す。焼鈍材 (試料 No. 0-2) では粒界腐食が顕著であるのに対し (写真 2a), 10% 圧延材 (試料 No. H-3) では粒内腐食も進行しているようにみえる (写真 2b)。これは結晶粒度の差もあるが, 圧延材は焼鈍材と異なり, 粒内にも腐食を受けやすい構造欠陥が存在することを示すものであろう。

写真 3 は写真 2 の試験片をオルゼン式引張試験機を用い, 破断したときの破面の走査電子顕微鏡写真である。破面には予腐食層 (A), 粒界割れ (B) および延性割れ (C) が観察される。焼鈍材と圧延材で破面形態に違いは認めたい。予負荷応力を与えた焼鈍材および圧延材についても破面観察を行ったが, 引張強さの変化に対応した破面形態は認められなかった。予腐食による引張強さの低下は腐食の深さにほぼ対応する。腐食の深さに対しては降伏点近傍の予負荷応力または冷間圧延も大きく影響するが, 主因子はアンモニア水溶液の化学組成である。本実験の結果からは, 65-35 黄銅の応力腐食割れ機構として, 応力下における すべり溶解-延性破壊の繰返し機構²⁾ のほかに, まず応力に関係なしに腐食が進行

Photo. 2. Scanning electron micrographs of corroded surfaces of non-prestraining specimens pre-exposed to 2.5 N ammoniacal solution containing 16 g/l Cu for 3 hr at room temperature. (a) annealed specimen No. 0-2 and (b) 10% cold rolled specimen No. H-3.

し, ついで応力によって延性破壊が起こる機構³⁾ もありえることが考えられる。すなわち応力腐食割れの発生には, すべり (塑性変形) の発生を必要としない場合がありえるだろう。Forty ら¹⁾ (1963) および Pugh ら²⁾ (1966)

Photo 3. Electron microfractographs of non-prestraining specimens preexposed to 2.5 N ammoniacal solution containing 16 g/l Cu for 3 hr at room temperature.

(a) annealed specimen No. 0-2, (b) same as (a) and (c) 10% cold rolled specimen No. H-3.

Area-A; pre-corroded surface, Area-B; intergranular fracture surface and Area-C; dimple pattern by ductile fracture.

は α 黄銅を $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ イオンを含むアンモニア水溶液に無負荷応力下で短時間浸漬し、これを空气中に引き上げ、乾燥後負荷応力を加える操作を繰り返し、応力腐食割れが進行することを観察した。本実験では3時間の1回の予腐食のみにより、見かけの強度が大幅に低下し、厚さ1 mm程度の製品では、腐食誘起機械的破壊 (corrosion-assisted mechanical fracture) の発生も無視できないことを示唆する。

4. 結 言

65-35黄銅の焼鈍材および圧延材について、引張強さにおよぼすアンモニア水溶液による予腐食ならびに予負荷応力の影響を調べ、次の結果をえた。

(1) 焼鈍材、圧延材とも予腐食による引張強さ低下は、腐食液の化学組成によって大きく変化し、厚い黒色皮膜を生ずる場合に最も大きい。

(2) 焼鈍材の予腐食による引張強さ低下におよぼす予負荷応力の影響は、降伏点付近の予負荷応力を与えた場合に最も大きい。

(3) 圧延材では予腐食による引張強さ低下は、予負

荷応力が大きくなるに従って減少する。

(4) 予腐食による引張強さ低下の大きさは、腐食の深さにほぼ対応する。

終りに本実験をまとめるにあたり多大なご助言をいただいた下平三郎博士ならびに走査電子顕微鏡による観察を行っていただいた日立電線(株)土浦研究室石上室長、西山主任研究員および佐々木氏の諸氏にあつくお礼を申し上げます。

(Received October 24, 1977)

文 献

- 1) A. J. Forty and P. Humble: *Phil. Mag.*, **8**, 247 (1963).
- 2) E. N. Pugh and A. R. C. Westwood: *Phil. Mag.*, **13**, 167 (1966).
- 3) Y. W. Mai: *Corrosion*, **32**, 336 (1976).
- 4) G. Edmunds: "Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals", ASTM-ALME, 67 (1945).
- 5) H. W. Pickering and P. R. Swann: *Corrosion*, **19**, 373 (1963).
- 6) F. H. Keating: "Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys", Inst. Metals, 311 (1948).