α 黄銅の応力腐食割れに関する研究*

村上陽太郎** 吉田 博行*** 猪飼 靖**

Yotaro Murakami, Hiroyuki Yoshida and Yasushi Ikai : A Study on the Stress Corrosion Cracking Susceptibility of α -Brass in Ammonical Environment. For the purpose of investigating the effects of annealing, deformation and additional elements on the susceptibility of stress corrosion cracking of α -brass in ammonical environment, stress corrosion tests were carried out by bending or elongating by a lever-system type apparatus and an Instron type tensile-testing-machine. Commercial high-purity 70:30 brass with or without additional elements, such as Be, Y, Si and Misch-metall, were stress corroded. During the tests, the measurements of electric resistance and stress relaxation were carried out to trace the crack initiation and propagation.

It has been found that the time to failure, its stress dependence and the modes of cracks are very sensitive to deformation and annealing before tests. The alloys containing 0.1 at% Misch-metall or 1.0 at% Si have good resistance against stress corrosive conditions. Additional elements have effects mainly on the crack propagation. The fact that pre-strained specimens are much susceptible to trans-granular cracking may correspond to the dislocation distributions.

(Received July 12, 1965)

I. 結 言

α 黄銅のアンモニア性雰囲気中における応力腐食割れは、オーステナイト系ステンレス鋼の塩化物応力腐食割れとともに、均一固溶体合金における応力腐食割れの代表的なものとして注目され、その機構解明のために多くの研究がなされてきた。Edeleanuら^{(1)~(3)}は α 黄銅の応力腐食割

れの伝播が不連続であることの観察に基づいて、割れ伝播の機構を化学的局部溶出と機械的割れとの交番作用で説明しており、また Forty⁽⁴⁾は脱 Zn による脆化と短範囲規則度の存在が割れ発生に重要な意味があると指摘している。Swann と Nutting⁽⁵⁾は電子顕微鏡直接観察によつて積層欠陥部が優先的な局部腐食を受けている例を示し、Bassett と Edeleanu⁽⁶⁾, Swann⁽⁷⁾, Robertson と Tetelman⁽⁸⁾,

** 京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

*** 京都大学原子炉実験所 (Research Reactor Institute Kyoto University, Kyoto)

* 1965年4月本会東京大会に発表

(1) C.Edeleanu: *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, p. 79, Interscience Publishers, New York, (1959).

(2) C.Edeleanu: *J.Inst.Metals*, **89** (1960~61), 90.

(3) C.Edeleanu and A.J. Forty: *Phil. Mag.*, **5** (1960), 1029.

(4) A.J. Forty: ref. (1), p. 99.

(5) P. R. Swann and J. Nutting: *J. Inst. Metals*, **88** (1959-60), 478.

(6) G.A. Bassett and C.Edeleanu: ref. (1), p. 92.

(7) P. R. Swann: *Corrosion*, **19** (1963), 102t.

(8) W.D. Robertson and A.S. Tetelman: *Strengthening Mechanism in Solid*, p. 226, ASM, (1960).

Tromans と Nutting⁽⁹⁾ らは粒界あるいは粒内の積層欠陥への転位の堆積や溶質原子の偏析が割れ発生に密接な関係があり、それを積層欠陥エネルギーと関連づけて説明している。これらの2段階説に⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ たいして Hoar⁽¹²⁾ や Hines⁽¹³⁾ は降伏しつつある割れ先端部における活性陽極の溶出として応力腐食割れを説明しており、Nutting⁽⁹⁾ も伝播の機構に関してはこの考え方を支持している。

このように応力腐食割れの機構に関しては、割れの発生と伝播を明瞭に区別して説明することが必要である。われわれは応力腐食割れ試験中の試料の電気抵抗の変化から割れの発生とその後の伝播の挙動を時間的に追跡しようと考えたので⁽¹⁴⁾、試料の加工と焼鈍にともなう微細組織の変化や微量添加元素が α 黄銅の応力腐食割れ感受性におよぼす影響について金属組織学的に検討を行ない、電子顕微鏡観察と対比して考察を試みた。

II. 試料および実験結果

実験に用いた試料は Table 1 に示すような市販 70 : 30 黄銅抽伸材 (4 mm ϕ) および高純度試料である。高純度試料の溶製は 99.99% 電解銅、99.99% 電気亜鉛および添加元素として 99.7% フレック状 Be, 99.9% Y, 99.999% Si, ミッシュメタル (Ce > 45, La > 30, Nd > 15, Pr > 4, 残 T.R. > 93.73, Fe 5.04, その他 1.25) を原料として大気中溶解し金型鑄造の後、加工率 50% の 1 mm 厚の板材および 1.5 mm ϕ の線材とした。これらの試料はそれぞれ所定の温度でのアルゴン雰囲気中焼鈍あるいは所定の引張予歪を与えたのち、応力腐食割れ試験に供した。

応力腐食割れ試験方法の第 1 として 4 支点曲げ式応力負荷装置を用いた⁽¹⁴⁾。これはバネにより短冊型試料に焼みを与えるもので、試料裏面に貼付けたストレインゲージにより応力値を算定できる。第 2 の装置として横杆式応力腐食割れ試験機を使用した⁽¹⁵⁾。これら両者の場合は試料の試験部外は防食を施して試験部だけがアンモニア飽和蒸気雰囲気中にさらされるようにした。また試験中の試料の電気抵抗を電位差計法により測定し、えられた電気抵抗-時間曲線より試料の応力腐食割れ感受性を比較した。

割れ発生とその後の挙動を追跡するもう一つの方法として島津オートグラフィンストロ型引張試験機を使用して応力腐食割れ試験を行なった。これには 1.5 mm ϕ 線材を用いて Fig. 1 のように応力-歪曲線の途中で変形を

止め、所定の負荷応力の位置にクロスヘッドを停止したままで腐食液を注入し、記録紙のみを定速度 (1 mm/min) で

Table 1 Composition of alloys.
Commercial 70 : 30 brass.

Cu	Zn	Fe	Pb
69.84	Bal.	0.018	Tr.

High-purity 70 : 30 brass			
No.	Chemical analysis wt%Cu	Charged additional elements	
73	73.01 wt%	—	
B1	69.14 //	Be	0.1 at%
B5	72.91 //	Be	0.5 //
C1	68.60 //	Misch-Metall	0.1 //
C5	66.89 //	Misch-Metall	0.5 //
Y1	66.31 //	Y	0.1 //
Y5	71.23 //	Y	0.5 //
S5	69.55 //	Si	0.5 //
S10	72.94 //	Si	1.0 //

送った。腐食液として敏感といわれる $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ 溶液 (銅分 10.2 g/L, 遊離アンモニア濃度 6 N) を使用した⁽¹⁶⁾。液面上に油を注入して空気と遮断すると、図の (a) 曲線のように長時間にわたって定速度の応力緩和を示す。液線露出条件では比較的短時間に液線より割れが発生伝播して (b) 曲線のように応力低下を起すので、これより割れ発生時間などを求めて応力腐食割れ感受性の比較とした。あるものについては試験途中で引張試験を再開し、引張強度の低下率をもつて比較検討した。

試験後の試料は樹脂に埋込み縦断面を研磨、10% 過硫

Fig. 1 Schematic drawing of stress corrosion cracking tests procedure using Instron type tensile-testing-machine and stress-strain and stress-time curves.

- {9} D. Tromans and J. Nutting: Fracture of Solids, p. 637, Interscience Publishers, New York, (1963).
 (10) R. E. Reed and H. W. Paxton: First International Congress on Metallic Corrosion, p. 301, London, (1962).
 (11) D. Vann Rooyman: ref. (10), p. 309,

- (12) T. P. Hoar: Corrosion, **19** (1963), 331 t.
 (13) J. G. Hines and R. W. Hugil: ref. (1), p. 193.
 (14) 村上, 吉田: 伸銅技術研究会誌, **3** (1963), 132.
 (15) 村上, 吉田: *ibid.*, **4** (1964), 投稿中.
 (16) 園部, 広田, 西島, 神林: 伸銅技術研究会誌, **2** (1962), 77.

酸アンモン溶液で腐食して、光学顕微鏡により割れの分布形状および組織との関係などを観察した。また応力腐食割れ試験を行なった試料のそれぞれの処理における微細構造との関連をみるために電子顕微鏡観察を行なった。その試料は圧延率 50% の約 50 μ 厚の板材に所定の処理を施した後、リン酸溶液により電解研磨で薄膜化した⁽¹⁷⁾。使用した電子顕微鏡は島津製作所製 D4 型 75 kV および日本電子 JEM-6 A 型 100 kV である。

III. 実験結果ならびに考察

1. 加工と焼鈍の影響

まず市販の 70:30 黄銅抽伸材を用いて、応力腐食割れ感受性におよぼす加工と焼鈍の影響を調べた。試料を歪取焼鈍の温度 350°C で 1 hr 焼鈍空冷後研磨して、所定の引張歪を与えて直ちに楕杆式応力腐食割れ試験機で試験を行なった。えられた電気抵抗-時間曲線の代表的なものを Fig. 2 に示す。これより明らかなように、わずかの引張変形により感受性が急激に敏感となる。引張歪量と寿命との関係を見ると、割れ発生時間ある。いは破断時間いずれも同様の

Fig. 2 Electric resistance-time curves during stress corrosion tests for commercial 70:30 brass elongated at various degrees after 350°C 1 hr annealing.

関係がある。また完全焼鈍の温度 500°C で 1 hr 焼鈍後試験した場合も、同じような傾向がみられた。

つぎに 350°C 1 hr 焼鈍後 2%, 7% および 15% の引張歪を与えてから 250°, 300°, 350°, 400°, 500°C および 600°C で 1 hr 焼鈍した試料について試験を行なった。その結果いずれの予歪の場合も、加工後の低温焼鈍では寿命はあまり変わらないが、再結晶途上の組織を示す 350°C 近くの焼鈍で寿命がもつとも伸び 400°C 以上では逆に短縮する。もつとも代表的な 15% 予歪の場合を、寿命と焼鈍温度の関係にまとめて Fig. 3 に示す。これは従来の結果⁽¹⁸⁾とも一致するが、破断時間だけでなく割れ発生の時間をとつても同様の関係があることを明らかにすることができた。

これらの事実、加工により導入される結晶欠陥の分布や回復と再結晶による微細構造の変化が、応力腐食割れの

Fig. 3 Variation of stress corrosion cracking lives, initiation and rupture, with annealing temperatures for commercial 70:30 brass.

核生成と伝播の様相に敏感に影響することを示しているものと考えられる。電気抵抗-時間曲線の形からは、焼鈍試料では割れ発生後比較的速度やかに破断し、加工すると割れ発生の時間が短縮されて伝播が徐々に進行するが、再結晶温度までの焼鈍で割れ伝播の過程がさらに長く複雑になるものように思われる。

光学顕微鏡によつて加工と焼鈍にともなう割れの形状の変化を観察した。Photo. 1 にみられるように引張変形のまゝや低温焼鈍の試料では粒内割れであるが、寿命のもつとも長い 350°C 焼鈍のものでは粒界割れも混在し細かいジグザグ状の分歧が多い。400°C 以上で完全焼鈍された再結晶組織では粒界割れであつて、双晶境界に沿う割れもみられた。このような予歪の有無によつて粒界割れ粒内割れ遷移現象を示す

ことは、合金組成による遷移ともに Robertson⁽⁸⁾⁽⁹⁾によつて注目されている。Cu にたいする Zn 含有量が増すと積層欠陥エネルギーが低下し⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾, 20 erg cm⁻¹ 以下の程度になると交叉二りが困難になつて粒内割れがみられるようになる⁽⁹⁾。積層欠陥エネルギーの低い合金の再結晶試料に荷重を加えた場合には粒界が転位堆積の場所として粒界割れの因となるが、一方加工によつて導入された位や転位積層欠陥が粒内に存在すると、そこに転位が堆積して粒内割れを生じるものとして説明することができるであろう。

2. 微量添加元素の影響

- (19) A. Howie and P. R. Swann: *Phil. Mag.*, **6** (1961), 1215.
- (20) P. R. Thornton, P. B. Hirsch and T. E. Mitchell: *Phil. Mag.*, **7** (1962), 1349.
- (21) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, p. 451 MacGraw-Hill, (1958).

(17) 村上, 河野, 吉田: *ibid.*, **2** (1962), 58.

(18) 佐藤: 住友軽金属技報, **1** (1960), 45.

高純度 70:30 黄銅にたいする Be, Ce, Y および Si の微量添加が応力腐食割れ感受性におよぼす影響を検討するた

(ミッシュメタル) 0.1 at%, Si 1.0 at% の添加は耐応力腐食割れ性改善に非常に有効で、ついで Y 0.5 at% 添加が有効である。Be の添加はあまり効果がない。また添加量は Ce は少ない方が、他は多い方が効果が大きかった。

光学顕微鏡観察の結果、割れの形状は加工組織のものでは粒内割れ、再結晶組織では粒界割れであるが、試料 73 や B1 に較べて Si や Ce 添加のものは粒内割れの傾向が強い。また添加元素による再結晶抑制効果が非常に顕著で、粒度測定の結果では Ce, Y, Si の順に効果が強く、引張試験の結果では、Y, Ce, Si の順に強度が高かった。強加工後の焼鈍過程で回復再結晶の容易な試料 73 や B1 では明瞭な極大の焼鈍温度がみられるが、再結晶抑制効果の強く加工組織が残っている。C1, S10, Y5 では傾向が異なっているのが Fig. 4 にみられる。

このように応力腐食割れ寿命は再結晶の程度と関連が深い、添加元素の影響が再結晶抑制効果だけによるものでないことがわかる。例えば試料 C1 と C5 とを比較すると再結晶抑制効果は試料 C5 が大きい、が寿命は逆に非常に短い。この場合 Ce の Cu への最大固溶量が <0.2 at% であることから考えて⁽²¹⁾、完全に固溶しない場合には耐応力腐食割れ性に有

Photo. 1 Trans- and inter-granular crackings on commercial 70:30 brass elongated 15% in tension and annealed at various temperatures. ($\times 400$)
as deformed
350°C 1 hr
250°C 1 hr
500°C 1 hr

Fig. 4 Stress corrosion cracking lives for 70:30 brass with or without trace-elements annealed various temperatures and elongated 5%.

めに、各試料について 50% 圧延後 300°, 400°, 500°C および 600°C 1 hr 焼鈍ならびに 600°C 焼鈍後 5% 引張変形の処理を施して試験を行なった。試験結果のうち代表的なものについて焼鈍時間と寿命 (1% 電気抵抗変化の時間) の関係にまとめて Fig. 4 に示した。これらから判るように、Ce

Fig. 5 Electric resistance-time curves during stress corrosion tests for high purity 70:30 brass, and containing 0.1 at% Misch-metall.

害であるものと考えられる。さらに電気抵抗-時間曲線を検討すると、試料 73 や B1 では割れ発生後の伝播が比較的速く破断に到るが、試料 C1 や S10 のように添加元素による耐応力腐食割れ性改善効果の強いものでは割れ発生後の電気抵抗の変化がおそく、割れの伝播が徐々に進行するもの

と思われる。この特徴的な相違が Fig.5 より判るであろう。

3. 応力水準との関係

以上はいずれも同一の引張応力 10 kg/mm^2 を負荷したときの試験結果であるが、応力水準を変化させた場合の応

Fig. 6 Relationship between stress corrosion cracking life, initiation and rupture, and applied stress for commercial 70:30 brass.

Fig. 7 Typical stress-strain and stress-time curves for high purity 70:30 brass.

Fig. 8 Some stress-strain and stress-time curves for 70:30 brass containing 0.1 at% Be.

力腐食割れ感受性への影響を検討した。市販 70:30 黄銅を用いて楕杆式試験機で行なつた試験結果では、負荷応力 σ と寿命との間に $\sigma = Ct^n$ の関係がある⁽²²⁾。Fig. 6 のように破断時間割れ、発生時間いずれもこの関係を満足することが明らかとなつた。

添加元素を含む試料では同一の処理においても強度が異なるので、一定の負荷応力での試験だけでは十分でない。したがってインストロン型引張試験機による応力腐食割れ試験を行なつて、試料強度との関係や応力水準への敏感度などの検討を試みた。

Fig. 7 は試料 73 を 600°C 1 hr 焼鈍後 7% 引張予歪を与えてから応力水準を変えて試験した結果で、負荷応力が高くなるほど寿命が短くなつてゐる。Fig. 8 は B1 の場合で各歪量での応力との関係および同一負荷応力での予歪量と寿命の関係が判る。これより同一歪量で負荷応力が変つたときの様子をまとめたものが Fig. 9 であつて、(b) 図は予歪のないとき (c) 図は引張予歪が約 1.5% のときである。予歪が約 7% のとき (c) 図とほぼ同じよう、これらの三

Fig. 9 Relationships between stress corrosion cracking life and applied stress for 70:30 brass containing 0.1 at% Be with or without pre-strain.

つをまとめて図示したものが (a) 図である。これより焼鈍のままのときと予歪の与えられた状態とでは負荷応力に対する感度が異なつてゐる。また焼鈍試料に降伏応力直下の応力を負荷すると時間遅れ変形による大きい応力緩和がみられたが、寿命はいくらか長いという特異な現象がみられた。

添加元素の影響が顕著で寿命の長い場合の代表的な例を Fig. 10 と 11 に示す。これを Fig. 8, 7 に較べると同一処理でいかにその様相が違ふかがよく判る。すなわち試料 73 や B1 では割れ発生後

(22) 相山, 植田, 迫田: 防食技術, 5 (1956), 25.

比較的速やかに伝播して破断に到るが、試料 C1 や S10 では割れ発生後もその伝播がおそく、したがって添加元素に

Fig. 10 Some stress-strain and stress-time curves for 70:30 brass containing 0.1 at% Misch-metall.

Fig. 11 Some stress-strain and stress-time curves for 70:30 brass containing 1.0 at% Si.

い。むしろ割れ発生までの時間に較べて割れ伝播の過程が予想以上に長くて重要な意味をもつように思われる事実は、割れ伝播の不連続性を否定した Hoar⁽¹²⁾⁽¹³⁾ らの主張する mechano-chemical mechanism の意義を強調するものかも知れない。Evans ら⁽²³⁾ も最近には割れ開始までの潜伏期間は認められず、電気化学的過程と機構的過程とは分離できず、同時に作用するとの考えを述べている。

4. 電子顕微鏡観察

応力腐食割れ試験を行なつた。試料の内部構造をみるために同一熱処理、および加工条件の薄膜試料で透過電子顕微鏡観察を行なつた。その結果では、加工と焼鈍にともなう加工硬化構造、転位配列や結晶粒成長などは、積層欠陥エネルギーの低い 70:30 黄銅の典型的な電子顕微鏡像⁽²⁴⁾ がみられた。

積層欠陥エネルギーの大小と密接な関係のある加工硬化構造における添加元素の影響⁽²⁵⁾ をみると、Si, Be, Y, Ce の微量添加ではそれほど大きな差異は認められなかつたが、Photo. 2 に示した試料 73 にくらべて Photo. 3 の B1 や Photo. 4 の C1 などでは堆積転位群がよくみられ、積層欠陥密度も高く、転位配列も交叉にりの困難さを思わせるような組織が観察された。これら一連の観察結果より考えて、添加元素が積層欠陥エネルギーをいくらか低下しているものと思われる。

IV. 総 括

α 黄銅のアンモニア性雰囲気中における応力腐

Photo. 2 Electron micrograph showing dislocation distribution on high purity 70:30 brass elongated 2%. ($\times 30,000 \times 2/3$)

Photo. 3 Showing dislocation distribution on 70:30 brass containing 0.1 at% Be, elongated 2%. ($\times 30,000 \times 2/3$)

Photo. 4 Showing dislocation distribution on 70:30 brass containing 0.1 at% Misch-metall, elongated 2%. ($\times 35,000 \times 2/3$)

による応力腐食割れ感受性への影響がとくに割れ伝播の過程において著しいことを示していると考えられる。試料 Y5 の場合は両者の中間の様子を示しており、試料 B1 で 350°C 焼鈍のときもほぼ Fig. 8 と同じ傾向であつた。

応力-時間曲線にみられる応力低下は滑らかな連続的な曲線を描かない。しかし試料が多結晶であり、試験機の精度から考えて、この曲線上の不連続性をもつて直ちに割れの伝播の機構が不連続である⁽¹⁾⁽²⁾と主張するものではない。

食割れに関する研究の結果、つぎの点が明らかとなつた。

(1) 応力腐食割れ試験における割れ発生および破断の時間 t は、負荷応力 σ との間にいずれも $\sigma = C t^m$ の関係がある。そして焼鈍のままの試料と予め引張歪を与えた場合と

(23) P. R. V. Evans and R. H. Read: V. S. AEC. ARF-2152-18, 99 pp (1961).

(24) P. R. Swann and J. Nutting: J. Inst. Metals, 90 (1961-62), 132.

(25) 高野、橋本、東高、下平: 本誌, 28 (1964), 237.

では、その応力にたいする敏感度が異なっている。

(2) 焼鈍した試料に引張変形を加えると、わずかの歪で急激に応力腐食割れ感受性を増し、ある程度以上ではあまり変化しない。加工後の熱処理の影響は、低温焼鈍では寿命はあまり変らないが、再結晶途上の組織を示す温度での焼鈍でもつとも伸び、それ以上の温度の焼鈍では短縮する。これらは加工と焼鈍にともなう構造欠陥の分布状態が応力腐食割れ発生と伝播の機構に密接な関連をもっていることを示すものと考えられる。

(3) 加工組織や低温焼鈍を施した試料では粒内割れであるが、完全焼鈍された再結晶組織では粒界割れである。合金成分や添加元素によつて積層欠陥エネルギーを低下させる場合には、粒内割れの傾向を強くする。

(4) 割れ発生後の伝播の過程を追跡すると、焼鈍組織の

ものに比べ加工を加えたものや低温焼鈍のものでは割れ伝播の期間が長くなる。微量元素が割れの伝播の経路を複雑にするような場合には、応力腐食割れ寿命を伸ばすものと考えられる。

(5) 本実験の範囲内では、微量添加元素による耐応力腐食割れ性の改善効果は、ミッシュメタル 0.1 at%, Si 1.0 at% の添加は非常に有効で、Y および Be の添加はその順に効果が少ないことが明らかとなった。

終りに臨み、日本電子 JEM-6A 型電子顕微鏡使用の便を賜った京都工芸繊維大学教授橋本初次郎博士、助教授内貴俊夫博士ならびに試料の一部を提供して下さった三谷伸銅株式会社技術部長相原和穂氏に深く感謝の意を表する。また実験の一部に協力された隆杉幹夫君に感謝する。

なお本研究の一部は文部省科学研究費により行なつたことを付記する。