CuSO₄-(NH₄)₂SO₄-NH₄OH 水溶液中における α-黄銅の腐食疲労

三沢 俊平* 辻 恒平** 菅原 英夫*

Toshihei Misawa, Kohei Tsuji and Hideo Sugawara : Corrosion Fatigue of α-Brass in CuSO₄-(NH₄)₂SO₄-NH₄OH. A study has been made of the corrosion fatigue in 70Cu-30Zn brass in an ammoniacal copper sulphate solution at 25°C. The effects of pH on the fatigue strength, crack propagation and the nature of cracking are investigated in comparison with those obtained in the silicone oil reference environment and also with the situation of stress corrosion cracking.

The corrosion fatigue behaviour was found to be strongly dependent on pH. A minimum in corrosion fatigue life or strength was observed in a neutral tarnishing solution of pH 6.5 to 7.0. Fractographic examination showed that intergranular cracking predominated in both neutral tarnishing and acidic non-tarnishing solutions, and transgranular cracking with striations occurred in an alkaline solution. The tarnish film is considered to be of importance only in providing the protection of the specimen surface and the cracked interface and promoting the dissolution at the propagating crack tip.

(Received May 29, 1976)

I. 緒 言

腐食疲労は繰返し応力と腐食反応の同時作用によるものであり、機械的および金属学的因子と環境因子が複雑に関与した現象であることは広く認められている。水溶液環境における腐食疲労機構を理解するためには、力学的条件および材料学的条件を一定にして、水素イオン濃度(pH)、温度、溶存酸素および溶液の種類と濃度などのそれぞれの水溶液環境因子が、疲労き裂の発生および伝播におよぼす効果を明らかにする必要がある。このような観点から著者らは、炭素鋼の腐食疲労挙動におよぼす pH の影響⁽¹⁾、炭素鋼の疲労き裂伝播におよぼす pH の影響⁽²⁾、低合金鋼の疲労き裂伝播におよぼす蒸留水温度の影響⁽³⁾について調べた。

アンモニア水溶液環境中における黄銅の応力腐食割れは、この系において特徴的にみられる黒色の変色皮膜(tarnish film)の役割とあいまって、広く研究されている^{(4)~(6)}。しかしながら、この系の繰返し応力による腐食疲労の研究は少なく⁽⁷⁾、広い pH 範囲のアンモニア水溶液について黄銅の腐食疲労挙動を調べた報告はほとんどない。本研究は、pH 4.3~9.8 のアンモニア水溶液中で α-黄銅の腐食疲労挙動におよぼす pH の影響、疲労き裂伝播速度と変色皮膜の関係および腐食疲労破面について調べたものである。あわせて、この系の応力腐食割れと関連して検討を加えた。

II. 実験方法

供試材は七三黄銅丸棒で、化学組成を Table 1 に示す。試験片は平滑丸棒試験片と環状 60°V みぞ切欠試験片の 2 種類を用い、形状を Fig.1 に示す。平滑試験片は加工後 700 番エメリー紙で表面仕上げを施した。加工後、すべての試験片を七三黄銅の薄片で包み 400°C で 2 hr 真空焼鈍をおこなった。この熱処理により試験片表面の色調には何らの変化も認められなかった。熱処理後の試験片の機械的

Table 1 Chemical composition of specimen. (wt%)

Cu	Zn	Fe	Si	As	Al	Pb
70.10	R	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.001

Fig.1 Dimensions of test specimens(mm).

* 室蘭工業大学金属工学科(Department of Metallurgical Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran)

** 室蘭工業大学大学院, 現在: 東京大学生産技術研究所(Graduate School, Muroran Institute of Technology, Muroran. Present address: Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo)

性質は引張強さ 38.6 kg/mm^2 , 伸び 58.5% であり, 平均結晶粒径は $20\sim 35 \mu\text{m}$ であった.

試験液は, 空気飽和させたイオン交換水を溶媒とした $0.04 \text{ M CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} - 0.75 \text{ M (NH}_4)_2\text{SO}_4$ アンモニア水溶液が母液であり, Mattsson 液⁽¹⁰⁾タイプの試験液である. さらに, pH 4.3 のこの母液にアンモニア水を加えて試験液の pH 値を, それぞれ 6.5, 7.0, 7.5, 8.0 および 9.8 に調整した. 腐食セルおよび試験液系の装置は, すでに報告した低炭素鋼の場合⁽¹⁾と同じである. 新しい試験液を貯蔵容器からたえず腐食セル内に流入 (流量 $0.5\sim 2 \text{ l/hr}$) させ, 試験片の腐食に伴う試験液の pH 変化を 0.3 以内に保持して腐食疲労試験を行なった. 試験温度は恒温水を腐食セルに循環して, 試験液の温度を $25\pm 1^\circ\text{C}$ に保った. なお, 比較のためにシリコン油を非腐食性溶液環境として用いた.

試験機は小野式回転曲げ疲労試験機で, 繰返し速度は 1500 rpm である. 丸棒試験片は軸受部をオイルシールでシールした腐食セル内で回転曲げを受ける. 公称応力振幅はいずれの pH についても, $N=5\times 10^5\sim 10^6$ の疲労寿命 (中サイクル疲労) を与えるように選んだ.

切欠試験片を用いた疲労き裂伝播曲線は, 試験機の荷重端でのたわみの変化をダイヤルゲージで測定することにより求めた. あらかじめ一定応力振幅 (7 kg/mm^2) のもとで数本の切欠試験片の疲労試験を行ない, それぞれの試験液中で疲労き裂長ささとたわみの関係を求めた. 疲労試験後大気中で引張破断させたのちに, 2つの破面から実測した平均長さをもってき裂長さとした. このようにして得られたたわみ曲線を検量線として, 各試験片のき裂長さを連続的に求めた. 応力拡大係数 $K (\text{kg}\cdot\text{mm}^{-3/2})$ は, Harris が切欠を有する回転曲げ疲労試験片の任意の長さのき裂について求めている次式⁽²⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾から求めた.

$$K = \frac{4M}{\sqrt{\pi b^5}} \sqrt{\frac{(a+t)}{\frac{4}{5}b + \frac{64}{9}(a+t)}} \quad (1)$$

ここで M : 曲げモーメント ($\text{kg}\cdot\text{mm}$), t : 切欠深さ (mm), a : 切欠底からのき裂長さ (mm), b : き裂底から試験片中心までの距離 (mm).

破断後すみやかに試験液を除去し, 試験片を水洗・乾燥後走査型顕微鏡で破面観察を行なった.

III. 実験結果

1. 腐食疲労寿命と pH の関係

25°C のシリコン油環境中および pH 4.3~9.8 に変えたアンモニア水溶液中における α -黄銅の S-N 曲線を Fig. 2 に示す. 非腐食性環境として用いたシリコン油中の疲労限度 ($N=10^7$) は約 14 kg/mm^2 である. アンモニア水溶液のいずれの pH 値においても腐食による疲労強度の低下がみられる. なお, pH 7.0 の S-N 曲線の低い応力振幅側を破線で示してあるのは, 繰返し数 10^7 回以上の長い

Fig. 2 Cyclic stress amplitude versus fatigue life in silicone oil environment, and in ammoniacal solutions of different pH, at 25°C .

疲労寿命では減肉腐食により試験片の直径は著しく減少して初期の応力振幅から大きくずれてくるためである. Fig. 2 の S-N 曲線群の応力振幅 $\sigma_a=13$ および 15 kg/mm^2 における腐食疲労寿命と pH の関係を Fig. 3 に示す. 酸性域における大きい寿命は pH 値の増加とともに減少し, pH 6.5~7.0 で寿命は最も短くなり, その後急激に増加して pH 8 付近に極大を示したのち, 再び減少している. Birley と Tromans⁽⁷⁾ は pH 5.5~8.0 のアンモニア水溶液中の α -黄銅の疲労寿命を調べ pH 6.8 で極小を示すことを報告しているが, 本実験結果はこれと一致する. アンモニア水溶液中における α -黄銅の腐食疲労寿命と pH について見いだされた逆 N 字型の関係は, 同系の応力腐食割れ寿命と pH の関係⁽¹⁰⁾に類似しており, しかも疲労寿命

Fig. 3 Number of fatigue cycles to failure versus pH for corrosion fatigue of α -brass in ammoniacal solution at 25°C , plotted for initial stress amplitudes of 13 and 15 kg/mm^2 . Shaded part indicates pH range of tarnish film.

の極小を与える pH 範囲が最も大きい応力腐食割れ感受性を示す pH 域 (pH 6.6~7.8) ⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ と対応していることは興味深い。Fig. 4 は $N=8 \times 10^5$ および 1.0×10^6 の各繰返し数における腐食疲労強度と pH の関係を示す。Fig. 3 の疲労寿命と pH の関係と同様に pH 6.5~7.0 域に腐食疲労強度の極小がみられる。

Fig. 4 Fatigue strength versus pH for corrosion fatigue of α -brass in ammoniacal solution at 25°C, plotted for fatigue lives of 8×10^5 and 10^6 cycles. The shaded part indicates the pH range of the tarnish film.

試験液の pH 値と試験片表面状態の観察結果は次のとおりである。酸性域 (pH 4.3) では試験中 α -黄銅の金属光沢が維持され、 $N=10^6$ 以上の長い疲労寿命になると試験片表面はわずかに金属銅の色調を呈した。中性域 (pH 6.5, 7.0) では試験片を試験液に浸漬後すぐに、密着性のよい黒色の変色皮膜が試験片表面に一様に形成され、疲労試験中も変色皮膜は維持された。アルカリ性域 (pH 8.0, 9.8) では表面は全面溶解による鈍い金属光沢を呈し、安定な皮膜の形成はみられなかった。pH 7.5 の場合は試験片表面に薄い黒色皮膜が局部的に形成しているのが認められた。本実験に用いたアンモニア水溶液中では pH 6.4~7.4 の範囲で変色皮膜の形成が観察され、表面電子回折の結果は Cu₂O が変色皮膜の主成分であることを示した。変色皮膜を生ずる pH 範囲を Fig. 3 および Fig. 4 に斜線で示しており、腐食疲労寿命および腐食疲労強度の最も著しい低下のみられた pH 範囲 (pH 6.5~7.0) は、この変色皮膜形成域に対応している。

2. き裂伝播におよぼす pH の影響

Fig. 5 は切欠試験片を用いて 25°C のシリコン油およびアンモニア水溶液中で求めたき裂長ささと試験片のたわみの関係を示す。同じ平均き裂長さのもとで、変色皮膜を形成する pH 7.0 の溶液、変色皮膜の形成のみられなかった pH 4.3 の溶液、シリコン油環境の順にたわみが大きくなっている。表面に密着性のよい変色皮膜が存在するときの方が存在しない場合 (pH 4.3 の溶液、シリコン油) よ

りも、き裂長さを反映する試験片のたわみが小さくなっており、厚い表面皮膜の役割と関連して興味深い。Fig. 6 は Fig. 5 の関係を用いて求めた疲労き裂伝播曲線である。アンモニア水溶液中では、非腐食性環境として用いたシリコン油中よりもき裂伝播は速い。シリコン油中のき裂伝播曲線は、繰返し数の初期において急速に立ちあがったのち、き裂長さ 0.4 mm 付近からは非常に緩慢となる。初期の急速な立ちあがり、切欠底から初期き裂が発生・伝播する過程であり、試験片の切欠半径 (0.25 mm) と同程度の長さともみられる。一方、アンモニア水溶液中のき裂伝播曲線にはシリコン油中のような明瞭なき裂停滞域はみ

Fig. 5 Relationship between fatigue crack length and specimen deflection for a rotary-bending fatigue specimen at 7 kg/mm² initial stress amplitude under different environments.

Fig. 6 Fatigue crack length versus number of fatigue cycles in the silicone oil environment, and in ammoniacal solutions of pH 4.3 (non-tarnishing) and pH 7.0 (tarnishing), at 25°C.

Fig. 7 Fatigue crack propagation rate da/dN versus the number of fatigue cycles N under the silicone oil environment, and in ammoniacal solutions of pH 4.3 and pH 7.0, at 25°C.

Fig. 8 Corrosion-fatigue crack propagation rate da/dN versus stress intensity factor K in ammoniacal solutions of pH 4.3 (non-tarnishing) and pH 7.0 (tarnishing).

られないが、伝播曲線は初期き裂の成長による立ち上がり
と緩慢な成長に続き、安定き裂が伝播することを示して
いる。この様子はき裂伝播速度を繰返し数に対してプロッ
トした Fig. 7 の結果から明らかとなる。アンモニア水溶液

中のき裂伝播速度は初期、緩慢、急速の3段階にわたって
変化している。伝播速度の極小値に対応するき裂長さは、
pH 4.3 では約 1.0 mm, pH 7.0 では約 0.7 mm であり、
き裂伝播曲線 (Fig. 6) にそれぞれ矢印で示してある。伝播
速度の極小に対応するき裂長さより長いき裂は、もはや切
欠半径の影響を受けない安定き裂成長であるとみなして求
めた、き裂伝播速度と応力拡大係数 K の関係を Fig. 8 に
示す。密着性のよい変色皮膜を形成する溶液 (pH 7.0) 中
のき裂伝播速度は、変色皮膜を形成しない溶液 (pH 4.3)
中のそれよりも約 2 倍速い。Fig. 8 の直線部分の傾き (m)
の値は pH 4.3 で 4.0, pH 7.0 で 3.8 であった。

3. 破面観察

pH 4.3~7.0 のアンモニア水溶液中の腐食疲労破面の走
査型電顕観察結果は、変色皮膜の有無に関係なく粒界割れ
が支配的であることを示した。Photo. 1 は pH 7.0 での切
欠試験片の疲労破面である。疲労破断面の大部分は試験片
表面と同じく黒色皮膜で覆われていたが、き裂先端部は
 α -黄銅特有の金属光沢を呈していたという観察事実は注
目される。き裂先端部の最終破断部を環状にかこむ無変色
皮膜域の幅は、Photo. 1(a) に示す平均き裂長さ 1.71 mm
の場合で約 0.2~0.4 mm であった。Photo. 1(b) と (c) は
それぞれ変色皮膜で覆われた部分 (A 点) およびき裂先端に
近い無変色皮膜の部分 (B 点) での破面の例であるが、い
ずれも粒界割れである。Photo. 2 は pH 4.3 での疲労破面を
示す。粒界割れである (Photo. 2(a))。Photo. 2(b) は結晶
粒表面に観察されたすべり線を示す。粒界型腐食疲労割れ
の結晶粒表面のすべり線は、Photo. 1(c) にみるように pH
7.0 においても観察された。腐食性環境下における粒界割
れ結晶粒表面のこのようなすべり線は、水素雰囲気中の
Ni-Cu 合金の疲労破面⁽¹²⁾に、また定ひずみ速度試験によ
るアンモニア水溶液中の α -黄銅の応力腐食割れで中性変
色皮膜形成溶液中^{(13)~(15)}のみならず、無変色皮膜域 (pH
4.3) において⁽¹⁶⁾も見いだされた粒界割れ破面に観察され
ている。これらのすべりの痕跡は、腐食性環境下の金属材

Photo. 1 Micrographs of a fatigue fracture surface grown in a tarnishing ammoniacal solution of pH 7.0, at 25°C (notched specimen, $\sigma_a = 7 \text{ kg/mm}^2$).
(a) Entire fracture surface having a mean crack length of 1.71 mm. Note that the front of the fatigue crack remained yellow and did not tarnish. (b) An example of intergranular fracture surface at point A. Note the continuous tarnish film formed on intergranular surfaces. (c) An example of the intergranular fracture surface at point B. Note the island-like deposits on intergranular surfaces.

Photo.2 Fracture surfaces grown in a non-tarnishing ammoniacal solution of pH 4.3, at 25°C.

(a) An example of the intergranular fracture surface (notched specimen, $\sigma_a = 7 \text{ kg/mm}^2$). (b) Enlarged view of intergranular surfaces, showing slip lines (smooth specimen, $\sigma_a = 14.1 \text{ kg/mm}^2$, $N = 1.0 \times 10^6$ cycles). (c) Cracks at the grain-boundary triple point (the same specimen as in (b)).

料がかなりの塑性ひずみを受けて生ずる粒界割れの一般的特徴と考えられる。破断面にはしばしば2次き裂(微小き裂)がみられたが、それらのほとんどは粒界三重点(矢印で示す)に観察された(Photo.2(c))。

pH 7.0 および 4.3 での腐食疲労破断面の大部分は粒界割れ破面であった。しかし、どちらの pH 値の溶液においても **Photo.3** に示すように、粒界型腐食疲労割れ先端部と最終破断部の間の狭い領域に限られて、疲労破壊に特有なストライエーションが観察された。これらのストライエーションは、不安定な破断をする最終破断部に近いこの領域において、粒界型腐食疲労割れをもたらすアンモニア水溶液環境の化学腐食作用が疲労き裂の進行に追従できなかったことに起因するか、または K 値の大きいこの領域で機械的作用の寄与が大きくなったことに起因してあらわれたものと考えられる。

Photo.3 Striations observed between an intergranular fracture and a final mechanical failed core, grown in a tarnishing ammoniacal solution of pH 7.0. Arrow indicates the direction of crack propagation. (Smooth specimen, $\sigma_a = 14.1 \text{ kg/mm}^2$, $N = 1.0 \times 10^6$ cycles).

変色皮膜を形成する中性域よりも高い pH 域(pH 8.0 および 9.8)においては、疲労試験中、変色皮膜の形成はおこらず、試験片表面の全面溶解と破面の腐食損傷がみられた。**Photo.4(a)**は pH 8.0 の破断面の外周部における破

Photo.4 Fracture surfaces of smooth specimens, grown in alkaline ammoniacal solutions at 25°C.

(a) pH 8.0 ($\sigma_a = 16.2 \text{ kg/mm}^2$, $N = 6.6 \times 10^5$ cycles). (b) pH 9.8 ($\sigma_a = 16.2 \text{ kg/mm}^2$, $N = 3.4 \times 10^5$ cycles).

面で、腐食疲労き裂成長の初期に対応し、粒界割れである。外周部に支配的にみられた粒界型腐食疲労割れは内部に進むにつれ減少し、かわりにストライエーションの混在した粒内割れ破面に移っていく。さらに pH 9.8 では破面の腐食損傷は激しくなり、Photo.4(b)にみるように、外周部での粒界割れはみられず疲労破断面の大部分は2次き裂を伴ったストライエーションの混在する粒内割れであることが観察された。pH 7.5 では粒界割れと粒内割れの混在した破面であった。

Photo.5 は比較環境に用いたシリコン油中の疲労破断面を表面近傍から最終破断部にかけて観察した破面写真で

Photo.5 Fracture surfaces grown in silicone oil environment at 25°C (smooth specimen, $\sigma_a = 17.2 \text{ kg/mm}^2$, $N = 2.5 \times 10^6$ cycles).

(a) Initial stages of fatigue fracture near the specimen surface, showing twins. (b) Quasi-cleavage fracture surface observed in outer zone. (c) Typical fatigue fracture surface showing striations. (d) Final mechanically failed core with a ductile dimpled fracture surface.

ある。Photo.5(a)は表面近傍での破面で疲労き裂の発生と初期成長にあたるが、双晶境界と思われる。疲労き裂は一般にすべり帯に沿って発生するが、双晶境界もまたき裂発生の優先個所になることが、 α -黄銅, Cu, Niなどで認められている⁽¹⁷⁾。双晶の痕跡を残した表面近傍から内部へ進むにつれて、擬へき開破面(Photo.5(b))、さらにストライエーション破面(Photo.5(c))へと移り、機械的な最終破断部ではディンプル模様の延性破面(Photo.5(d))である。疲労破壊特有のストライエーションがシリコン油中の疲労破断面を最も多く占めた。 α -黄銅のシリコン油中の疲労破断面について観察された破面の変化の様子は、Forsyth⁽¹⁸⁾がAl合金で説明している疲労き裂の発生と伝播の形態についてのモデル(第1段階、第2段階、最終破断の過程)と類似していることは興味深い。すなわち、すべり面き裂を伴うせん断型疲労き裂といわれている第1段階において双晶境界が観察され、へき開き裂と条痕模様を呈する第2段階において、擬へき開破面とストライエーション破面が観察され、つづいて最終破断という破壊モードの変化である。

IV. 考 察

α -黄銅の $\text{CuSO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ 系 Mattsson 液型のアン

モニア水溶液 (pH 4.3~9.8) 中における、中サイクル疲労域の腐食疲労挙動および腐食疲労割れ形態は、溶液の pH 値によって強く影響されることがわかった。腐食疲労寿命および腐食疲労強度は黒色の変色皮膜を生ずる条件下 (pH 6.4~7.4) の pH 6.5~7.0 で著しく低下し、疲労寿命と pH の関係について従来報告⁽⁷⁾されている結果と一致している。腐食疲労破面は pH 4.3~7.5 では変色皮膜の有無に無関係に粒界割れであり、アルカリ性 pH 8.0~9.8 では粒界型割れにかかわってストライエーションの混在した粒内割れである。Table 2 は本実験で得られたアンモニア水溶液の pH 範囲と腐食疲労割れ形態の関係にくわえて、この系の応力腐食割れについて報告されている結果を、試験法ごとに分けて示したものである。アンモニア水溶液環境は、本実験での観察結果にもとづいて中性変色皮膜域、酸性無変色皮膜域、アルカリ性域の3つの pH 領域に分けた。中性変色皮膜形成域で最も大きい疲労寿命の低下を示す逆N字型の腐食疲労寿命と pH の関係は、Mattsson⁽¹⁰⁾ によるU字曲げ応力腐食割れ寿命と、pH の関係とよく一致しているが、割れ形態は異なっている。すなわち、U字曲げ加工によりあらかじめ一定変位を与えたのちの応力腐食割れの経路において、中性変色皮膜形成条件下 (pH 6.3~7.7) では粒界割れとなり、これをはさんで低 pH および

Table 2 Predominant cracking modes of fracture surfaces, grown in corrosion fatigue failure(CF) and stress corrosion cracking(SCC) of α-brass in ammoniacal solutions.

Type of failures		pH ranges of solutions		
		Acidic non-tarnishing solution	Neutral tarnishing solution	Alkaline solution
CF		I	I	T+S
SCC	Constant strain rate method	I ⁽¹⁶⁾	I ^{(13)~(16)}	T ⁽¹³⁾⁽¹⁹⁾
	Constant load method	I ⁽¹¹⁾	I ⁽¹¹⁾	I(pH<13.5), T(pH>13.5) ⁽¹¹⁾ T, I ⁽⁵⁾
	U-bend constant deflection method	T ⁽¹⁰⁾	I ⁽¹⁰⁾	T ⁽¹⁰⁾

I: Intergranular cracking, T: Transgranular cracking, S: Striation

高 pH 領域ではいずれも粒内割れを示している⁽¹⁰⁾。このことは、繰返し応力の場合に酸性無変色皮膜域においても粒界型腐食疲労割れであったことと異なる点である。一方、溶液環境中で静的応力の負荷により、たえず変形をうけるような定ひずみ速度試験および定荷重試験では、中性変色皮膜域と同様に酸性溶液中でも粒界割れが支配的であったという結果は、腐食疲労の場合と似ている。アルカリ性アンモニア水溶液中の定荷重応力腐食試験の結果は、アルカリ溶液 (pH<13.5) 中でも粒界割れが支配的であることを示し、粒内割れは変色皮膜を生ずる pH 13.5 以上の高アルカリ域で起こっている⁽¹¹⁾。一方、15 N NH₄OH 溶液中の応力腐食割れは変色皮膜を生ずる場合は粒界割れ、変色皮膜を生じない場合は応力レベルが高くなるとともに、粒界型から粒内型割れになる⁽⁶⁾と報告されている。

アンモニア水溶液の pH 値に強く依存した α-黄銅の腐食疲労割れモードの移り変わりおよび腐食疲労寿命の変化は、繰返し応力を受けた合金と溶液環境の化学的作用の相違によるものと思われる。CuSO₄·(NH₄)₂SO₄ 試験溶液は酸性域で淡青色、pH 6 付近からアルカリ性域では深青色を呈するが、この溶液系の電位-pH 図⁽¹⁰⁾から考えて銅イオンは pH 4.3 では Cu²⁺、pH 6.5~9.8 では Cu(NH₃)₄²⁺ として溶存する。pH 4.3 では試験片表面は見かけは金属光沢を呈し長い浸漬時間 (N=10⁶ 以上) ののちにわずかに金属銅の析出がみられたことは、この溶液中では Cu²⁺+2e→Cu のカソード反応および Zn→Zn²⁺+2e のアノード反応がきわめて遅いことを示唆しており⁽¹⁰⁾、疲労試験中の試料表面は激しい溶解による腐食損傷を受けることなく健全な状態が維持されたために、比較的大きい疲労寿命を示したものと考えられる。pH 6.5~9.8 の深青色 Cu(NH₃)₄²⁺ 試験溶液中では、下地金属の溶解と Cu(NH₃)₄²⁺ の還元反応が考えられ、このためにアルカリ性域では試験片の溶解がみられ、Cu₂O の安定な中性域では Cu₂O を主成分とする保護性の変色皮膜の形成がみられたものと考えられる。

厚くて安定な変色皮膜が形成された場合 (pH 6.5~7.0

の溶液) における粒界割れは、粒界で優先する局部腐食のためか、あるいは結晶粒界に堆積した転位およびすべりステップにおいて促進される環境化学作用によるものと考えられる。変色皮膜条件下での粒界割れ破断面は黒色皮膜で覆われるが、進行している疲労き裂の先端は、金属光沢を呈しており連続した黒色皮膜の形成は肉眼では観察されなかった。また、溶液が pH 6.4~7.4 の範囲にあれば、おそくとも数分以内に黒色皮膜の形成が認められた。これらの事実から、き裂先端部における腐食環境は母液環境と異なった状態、たとえば黒色皮膜を生ずる中性 pH 値から低い pH 値まで変化したと考えられるが、実験的確認はない。さらにき裂が進行して最終破断部に近い部分に観察されたストライエーション破面は、き裂伝播が速くき裂先端の応力拡大係数も大きい (Fig.8)、母液中の腐食性溶存種のき裂先端への拡散が追従できず、粒界割れにかかわって機械的作用が大きく寄与したためにできたものと考えられる。一方、厚い表面皮膜が存在せずとも安定に近い表面状態である場合 (pH 4.3) においても、粒界が腐食疲労き裂の経路を導びいている事実は、U 字曲げ応力腐食割れの場合とは異なり、変色皮膜の有無がこの系の酸性~中性域の腐食疲労割れモードを左右する一次的な因子ではないように思われる。変色皮膜の有無にかかわらず本実験の範囲内において観察された粒界割れは、繰返し応力下で結晶粒界に堆積した転位およびすべりの挙動と腐食環境の相互作用によりもたらされる粒界での活性溶解のためと考えられる。この場合、表面およびすでに割れたき裂内壁に生じた保護性の変色皮膜は、いまだ連続した変色皮膜の形成されていないき裂先端での金属のアノード溶解を促進するものと考えられる。変色皮膜を生じない場合に比べて、約 2 倍も速い (Fig.8) き裂伝播をもたらすという事実から容易に推定される。かくして、酸性域における大きい疲労寿命および疲労強度にくらべて、中性変色皮膜域での寿命および強度の低下は、変色皮膜がき裂伝播速度におよぼす影響から考察される。

安定な変色皮膜の形成を伴わず全面溶解のおこるアルカリ性域 (pH 7.5~9.8) では、ストライエーションの混在した粒内割れが支配的である。pH 値の上昇は表面および破面の腐食損傷を促進することになり、これは腐食減量の測定⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾によって裏付けられている。pH 7.5~8 の軽い全面腐食を呈する領域では、粒界のみならず粒内のすべり帯における溶解も表面に多くの切欠を生じ、応力集中の軽減をもたらすために疲労寿命および疲労強度が大きくなったものと思われる。pH 8 以上では全面溶解が著しく促進され、表面が大きな腐食損傷を受けるため、疲労寿命は低下すると考えられる。

V. 結 論

$\text{CuSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ アンモニア水溶液中で α -黄銅の腐食疲労試験を行ない、腐食疲労挙動におよぼす溶液環境の影響を調べ、次の結果を得た。

(1) α -黄銅の腐食疲労寿命および腐食疲労強度は、アンモニア水溶液の pH 値に強く依存し、従来の報告⁽⁷⁾と一致して中性変色皮膜形成領域内の pH 6.5~7.0 で最も著しい低下がみられる。

(2) 腐食疲労き裂は酸性無変色皮膜および中性変色皮膜域のいずれの場合も粒界割れである。この pH 領域では変色皮膜の有無は、割れモードを左右する一次的な因子ではなく、表面およびき裂内壁に生じた変色皮膜の存在はき裂先端の溶解を促進してき裂伝播速度を高める。

(3) 全面溶解のおこるアルカリ性域ではストライエーションの混在した粒内割れで、腐食疲労寿命および強度は pH 値の増加とともに低下する。

終りに、黄銅試験材を供与していただいた住友軽金属工業株式会社 田部善一氏、ならびに有意義なご助言をいた

だいた秋田大学 本間恒夫教授、日本製鋼所室蘭製作所 大西敬三博士に厚くお礼を申しあげる。また卒業研究として実験の一部に熱心にご協力いただいた村上弘良氏 (現北海道大学大学院) に深謝する。

文 献

- (1) 三沢俊平：材料，**26**(1977)，No.281 掲載予定。
- (2) T. Misawa and Y. Kobayashi：Corrosion Engineering (Boshoku Gijutsu)，**25**(1976)，493。
- (3) T. Misawa, N. Ringshall and J. P. Knott：Corros.Sci., **16**(1976)，805。
- (4) A.J.McEvily, Jr. and A.P.Bond：J.Electrochem.Soc., **112**(1965)，131。
- (5) E.N.Pugh, J.V.Craig and A.J.Sedriks：Proc. of Conf. on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ed. by R.W.Staehle et al., NACE, Houston, (1969)，118。
- (6) M.Takano and S.Shimodaira：Corros.Sci., **8**(1968)，55。
- (7) S.S.Birley and D.Tromans：J.Electrochem. Soc., **119**(1972)，1278。
- (8) D.O.Harris：Trans. ASME. Ser. D, **89**(1967)，49。
- (9) 吉田 彰，川辺秀明，山田朝治：材料，**20**(1971)，834。
- (10) E.Mattsson：Electrochim. Acta, **3**(1961)，279。
- (11) G.M.Sparks and J.C.Scully：Corros.Sci., **14**(1974)，619。
- (12) J.D.Frandsen, N.E.Paton and H.L.Marcus：Met. Trans., **5**(1974)，1655。
- (13) M.Takano：Corros.Sci., **11**(1971)，813。
- (14) S.S.Birley and D. Tromans：Corrosion, **27**(1971)，297。
- (15) D.J.Lees：Corros.Sci., **12**(1972)，811。
- (16) T. Misawa and H. Murakami：Corrosion Engineering (Boshoku Gijutsu)，**25**(1976)，505。
- (17) 吉川明静：結晶の強度，材料科学講座第3巻，橋口隆吉他編，朝倉書店，(1968)，218。
- (18) P.J.E.Forsyth：Acta Met., **11**(1963)，703。
- (19) 三沢俊平，村上弘良：未発表。

溶鉄中のバナジウム，コバルトおよびモリブデンの拡散*

小 野 陽 ** 重 松 辰 彦 ***

Yōichi Ono and Tatsuhiko Shigematsu：Diffusion of Vanadium, Cobalt, and Molybdenum in Molten Iron. Diffusion coefficients of vanadium, cobalt, and molybdenum in molten iron were determined by the diffusion-couple method with the following results:

For Fe-V alloy with vanadium content up to 1.42%

$$D_V(1550^\circ\text{C}) = 3.69(\pm 0.33) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec},$$

$$D_V(1600^\circ\text{C}) = 4.41(\pm 0.50) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec},$$

for Fe-Co alloy with cobalt content up to 3.9%

$$D_{Co}(1550^\circ\text{C}) = 3.93(\pm 0.53) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec},$$

** 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

*** 九州大学大学院 (Graduate School, Kyushu University, Fukuoka)

* 1976 年 4 月金属学会東京大会に発表