淡水中におけるアルミニウム黄銅の 応力腐食割れについて (Ⅲ)*

平 松 剛 毅**, 野 中 正 浩**

Stress Corrosion Cracking of Aluminum Brass in Fresh Water (Ⅲ)*

by Tsuyoshi Hiramatsu** and Masahiro Nonaka**

Summary : The stress corrosion cracking test by anodic polarization method for aluminum brass tubes was investigated in polluted cooling water. Specimens used in this experiment were aluminum brass tubes (BsTF 3) and tensile stress was applied to them in a model condenser.

Corrosion mediums were clean sea water, diluted sea water (A) containing 50% salinity of sea water, and diluted sea water (B) containing 1% salinity of sea water. Ammonium salt and hydrogen sulfide were added to each diluted sea water.

The results obtained in these experiments are summarized as follows;

(1) Anodic polarization method is suitable for accelerated stress corrosion cracking test for aluminum brass tube in practical conditions.

(2) Stress corrosion cracking of aluminum brass tubes in polluted cooling water is more severe in diluted sea water than in normal sea water.

1 緒 言

アルミニウム黄銅の応力腐食割れ発生要因は、材料の割れ感受性、残留応力および腐食媒の3要因に大別される。

本研究の第1報¹⁾、第2報²⁾においては、冷却水の塩分濃度、アンモニア、溶存酸素および硫化水素などの腐食媒体に関する研究を行ない、孔食が発生するような環境条件下では応力腐食割れも発生しやすくなることを明らかにした。

第1報、第2報での実験では板状試験片を使用した³⁾が、さらに実用条件に近似した条件での実験を行なうため本報では、予備試験として管状試験片に対する陽分極試験法の検討と促進効果を試験したのち、清浄海水および希釈汚染海水を腐食媒として水質の影響に関する実験を行なったので実験結果を報告する。

2 実 験 法

2.1 予 備 試 験

2.1.1 供 試 材

供試材は 19.0φ×1.2t×250 l のアルミニウム黄銅管軟質材 (BsTF 3) を使用した。供試材の化学組成および機械的性質を Table 1 に示す。

* 昭和43年8月3日受理 石油学会第8回腐食研究討論会 (昭和41年11月1日) にて講演

** 株式会社神戸製鋼所 軽合金伸銅事業部開発部 (下関市長府港町) Aluminum & Copper Products Development Department, Kobe Steel Ltd. (Chofu Minato-machi, Shimonoseki-shi, Yamaguchi-ken)

2.1.2 実験装置

管材による応力腐食割れ試験を行なうため小型モデル凝縮器を作成して使用した。

モデル凝縮器の形状寸法を Fig. 1 に示す。管板はネーパル黄銅、水室は硬質塩化ビニル板である。

Table 1 Chemical Compositions and Mechanical Properties of Specimen

Chemical Composition (wt%)					Mechanical Property			
Cu	Al	Ni	As	Zn	σ_B kg/mm ²	$\delta\%$	HRF	G. S mm
78.05	1.98	0.45	0.07	Bal.	41.4	56.4	76.5	0.020

Fig. 1 Diagram of Testing Apparatus

Table 2 Analytical Results of Industrial Fresh Water

pH	M-Alkalinity ppm	Acidity, ppm	Total Hardness ppm	Ca ⁺⁺ , ppm	Mg ⁺⁺ , ppm	Cl ⁻ , ppm	SO ⁻ , ppm	D.O, ppm	NH ₄ ⁺ ppm
7.07	32.5	2.5	30.0	7.5	22.5	7.1	7.82	8.11	0.21
7.05	24.0	2.5	27.5	4.0	23.5	11.5	6.25	7.84	0.26

なお、試験方法を検討するため陰極の取付け方法をかえ、Fig. 1 a) に示すように水室内にグラファイト板（陰極）を取りつけたものと、Fig. 1 b) に示すように管内に Cu-Ag 合金線（1.8 mm φ）を取りつけたものの両者についての比較試験も行なった。

2.1.3 応力負荷方法

供試材の中央部にストレインゲージを貼付したものを電動式自動拡管機で管板に接合し、抵抗線ひずみ計で実測しつつステイボルトによって引張り応力を負荷させた。

応力の段階的な調整は再拡管や増締めすることにより行なった。また、拡管により発生する拡管部近傍の残留応力の影響を除くため管端部より約 40 mm と管板はエポキシ塗装した。

2.1.4 腐食媒の水質

腐食媒に使用した工業用水の水質分析結果を Table 2 に示す。

2.1.5 陽分極法および電流密度

試験片を陽極に、グラファイト板または Cu-Ag 合金線を陰極にして 6 V 蓄電池により管内ばく露面積に対して 10 μA/cm² で陽分極させた。

電流密度の調整は可変抵抗により行ない、微小電流計により電流密度をチェックした。

2.1.6 管内流速および実験期間

管内平均流速は 0.5 m/sec で実験期間は室温にて 30 日である。

2.2 冷却水水質に関する実験

2.2.1 供試材

供試材は Table 1 に示した化学組成のアルミニウム黄銅管で 25.4 φ × 1.245 t × 250 l のものを使用した。実験室的な熱処理を施し結晶粒度を 2 種類に調整後供試した。

供試材の熱処理条件と機械的性質を Table 3 に示す。

Table 3 Annealing Condition and Mechanical Properties of Specimen

Annealing Condition °C × 1 hr	Mechanical Property			
	σ_B kg/mm ²	δ %	HRF	G.S. mm
545	41.5	57.0	76.0	0.025
605	38.0	70.0	65.0	0.045

2.2.2 実験装置

実験装置は Fig. 1 a) に示した形状のモデル凝縮器で装置の外観を Fig. 2 に示す。

腐食媒は 500 l 容量のタンクに入れ循環使用できるようにした。

Fig. 2 Outside View of Testing Apparatus

Table 4 Analytical Results of Corrosion Medium

	Clean Sea Water	Diluted Sea Water (A)	Diluted Sea Water (B)
Cl ⁻ ppm	17,200~18,010	9,500~9,760	140~158
NH ₄ ⁺ ppm	0.18~0.25	2.45~2.50	2.60~2.55
S ⁻ ppm	Nil	0.01~0.05	0.01~0.02
D.O ppm	5.32~6.18	0.95~2.85	1.80~3.20

2.2.3 腐食媒の水質

塩分濃度の異なる汚染冷却水の水質の影響をみるため清浄海水と、清浄海水を 2 倍および 100 倍に希釈したのち、NH₄⁺、硫化水素を添加した希釈海水 A、B の 3 種類を使用した。

腐食媒の水質分析結果を Table 4 に示すが、腐食媒は 1 回/週の割合で入替えを行なった。

2.2.4 実験条件

実験条件は次のとおりである。

管内平均流速: 1.5 m/sec

電流密度: 10 μA/cm²

温度: 室温

期間: 30 日および 40 日

3 実験結果

3.1 予備試験結果

3.1.1 管状試験片に対する陽分極法の検討

実験終了後、試験材は管板よりとりはずし、管軸方向に 2 分割して内面の腐食状況および割れ状況を調査した。

各供試材共に内面にはうすいスライム状のスケールが付着しており、塗膜端部において腐食の発生がみられた。

Table 5 に応力の実測結果と割れの発生状況を示すが、応力の有無にかかわらず管内面には孔食の発生がみられ、応力 2.4 kg/mm² 以下では顕微鏡観察によっても割れはみられない

Table 5 Experimental Results of Stress Corrosion Cracking in Fresh Water

Tube No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Stress Value kg/mm ²	5.5	4.3	6.4	4.0	2.4	9.0	7.9	7.0	0.0	2.3
Type of Cracking*)	××	×	××	×	○	××	××	××	○	○

Note *) ××: Crack detected by macro observation

×: Crack detected by micro observation

○: No cracking

が、応力 5.5 kg/mm^2 以上では肉眼観察によって割れは識別され、応力 4.0 kg/mm^2 程度では顕微鏡観察によれば割れを識別できる。

内面状況および断面状況の一例を Fig. 3 に示す。

このように、管状試験片に対して陽分極法は適用できるが、Fig. 1 a) のように水室内に陰極をとりつけた場合管端部は管中央部より腐食電流が集中するため管端部に割れが発生しやすい傾向がみられたので、Fig. 1 b) に示すような要領で陰極を取り付けた場合の実験を行なった。

実験終了後の内面状況の一例を Fig. 4 に示すが、Fig. 5 に示した非電解応力腐食割れ試験と類似の割れ形態を示しており、管状試験片に対する陽分極法としては Fig. 1 b) に示した方法が適当である。

Fig. 3 Experimental Results of Aluminum Brass Tube by Anodic Polarization Method

Fig. 4 Stress Corrosion Cracking of Aluminum Brass Tube by Anodic Polarization Method

Fig. 5 Stress Corrosion Cracking of Aluminum Brass Tube by Non Polarization Method

Fig. 6 Accelerating Effect of Anodic Polarization Method

3.1.2 陽分極法の促進効果

陽分極法はアルミニウム黄銅管の応力腐食割れ促進法に適用できるが、陽分極電流密度を上げて応力腐食割れ試験を行ない、非電解試験法に対してどの程度の促進効果を有するかについて検討した。

Fig. 6 に電流密度と割れ発生までの時間との関係を示すが、非電解試験で約 21 ヶ月目に割れがみられるのに対して $10 \mu\text{A/cm}^2$ で陽分極させた場合約 1 ヶ月で割れは認められており、 $10 \mu\text{A/cm}^2$ で陽分極した場合の促進効果は約 20 倍程度と推定される。

3.2 冷却水水质に関する実験結果

3.2.1 内面腐食状況

清浄海水中で実験したものは内面にうすい灰茶色のスライムが付着しており、腐食の発生はほとんどみられなかった。

希釈海水 A および B の腐食媒中で実験したものはいずれも管端部近傍に局部腐食の発生がみられるが、希釈海水 A よりも希釈海水 B のほうが著しい傾向がみられた。

また、局部腐食に及ぼす結晶粒度の影響については有意差はみられなかった。

内面状況の一例を Fig. 7 に示す。

3.2.2 割れ発生状況

顕微鏡および肉眼観察により割れの発生状況を調査した。試験期間 30 日の場合、清浄海水中では全面腐食であるが、希釈海水 A, B では粒界腐食の発生がみられ、希釈海水 B で実験した結晶粒度 0.045 mm の試験材に粒内割れの発生がみられた。

試験期間 40 日の場合、腐食状況は 30 日の場合と類似しているが、割れは結晶粒度 0.045 mm のものに認められ希釈海水 A では顕微鏡観察により、希釈海水 B では肉眼観察により割れを識別することができる。

割れの発生状況を Fig. 8, 9 に、腐食状況および割れ発生状況をまとめて Table 6 に示す。

このような実験結果からアルミニウム黄銅の応力腐食割れは清浄海水中では発生し難いが、汚染された希釈海水中では発生し、希釈度の大きいほうが割れを発生させやすいことが明らかになった。

た。

4 総 括

アルミニウム黄銅の応力腐食割れについて、本報では管材に対する陽分極法の適用と汚染冷却水中での応力腐食割れ試験を行ない、次のことが明らかになった。

(1) アルミニウム黄銅管を試験材とした場合でも陽分極法は適用できるが、陰極を水室内に取り付けると管端部のみに腐食や割れが集中するので管内を通して陰極を取り付ける必要がある。

(2) 陽分極法の促進効果を試験した結果、電流密度 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で

Fig. 8 Micro Observation of Specimens Corroded (After 30 days)

Fig. 9 Micro Observation of Specimens Corroded (After 40 days)

Table 6 Experimental Results of Stress Corrosion Cracking in Polluted Sea Water

Corrosion Medium	G.S mm	After 30 days				After 40 days			
		Tube No.	Stress kg/mm^2	Type of Corrosion ^{a)}	Cracking ^{b)}	Tube No.	Stress kg/mm^2	Type of Corrosion ^{a)}	Cracking ^{b)}
Clean Sea Water	0.025	1-4	6.8	○	○	1-2	6.8	○	○
		1-8	7.1	○	○	1-5	5.9	○	○
	0.045	1-1	8.6	○	○	1-3	7.2	○	○
		1-6	8.4	○	○	1-7	6.9	○	○
Diluted Sea Water (A)	0.025	2-1	5.8	△	○	2-3	8.0	△	○
		2-6	6.8	△	○	2-7	7.8	△	○
	0.045	2-4	7.2	△	○	2-2	7.3	△	×
		2-8	6.2	△	○	2-5	6.9	△	×
Diluted Sea Water (B)	0.025	3-3	5.9	△	○	3-5	8.0	△	○
		3-4	6.0	△	○	3-6	6.2	△	○
	0.045	3-1	7.0	△	×	3-7	7.4	△	×
		3-2	7.3	△	×	3-8	6.5	△	×

Note : a) ○ : General corrosion △ : Pitting corrosion

b) ○ : No cracking × : Detected by micro observation ×× : Detected by macro observation

は無電解の場合に比較して約 20 倍程度の促進効果があるものと推定された。

(3) 冷却水水質の影響は海水希釈度の大きい汚染希釈海水、すなわち汚染淡水のほうが清浄海水や希釈海水よりも割れは発生しやすいことが判明した。

硫化水素を含まない腐食媒の電気伝導度の影響については第 1 報¹⁾で報告し、電導度の低いほうが割れは発生しやすいことを明らかにしたが、腐食性の大きい硫化水素を含む場合も低電導度腐食媒のほうが割れは発生しやすい。

このような結果から汚染河川水は汚染河海水や汚染海水よりもアルミニウム黄銅の応力腐食割れを発生させやすいものと考えられる。

引用文献

- 1) 平松、野中、石油誌, 8, (6), 451 (1965).
- 2) 平松、野中、石油誌, 9, (5), 360 (1966).

討 論

某氏 水質分析でアンモニアが検出されないのに割れたこと

があるが、この場合は何による割れであろうか。

平松 水質分析で検出されなくても管内スケールを分析すると、アンモニウムイオンが含まれていることが多くやはりこれによる割れと思われる。

石井 (日本石油) 粒界腐食が発生しても割れに進行しないものがあるか。結晶粒の大きいほど軟質と思われるが、これのほうが割れやすいとか粒界腐食しやすいのはどう関係づけるか。軟いもののほうが割れやすいのか。

平松 粒界腐食必ずしも割れに進行するとはいえない。応力にもよる。粗粒の場合粒界面積が小さく不純物濃度が高くなるので粒界腐食しやすく割れとなりやすい。

佐藤 (住友軽金属) 粒内割れはどう説明するか。格子欠陥も考えるべきであろう。

平松 粒界からはいるがあとは組織内で弱いところの粒内を通るようになると考えられる。

(筆責 日本石油株式会社 石井正義)

国内ニュース

(日本経済 9/29)

ナフサ分科会で石油政策審議 通産省は総合エネルギー調査会石油部会の重油分科会を中旬に開いたのに続き 24 日には同部会のナフサ分科会の 2 回目の会合を開くことにしており、この結果ナフサの供給不足懸念から持ち上がった石油政策転換への検討は実質審議にはいることになる。同分科会は年内いっぱい結論を出す方向で審議を進めているが特に電力の原油生だし、ナフサの価格と量の確保などをめぐって石油精製、石油化学、電力需要の 3 者の利害が正面から対立しているため問題解決にはかなりの難航が予想される。24 日のナフサ分科会は需要側である石油化学業界の要望事項も聞くが、同業界は①ナフサの価格が引き上げられるとせっかく大型化したメリットがなくなる、②石油精製側が特に電力向け重油の販売で過当競争を続けており、ナフサの価格操作よりむしろ重油の販売体制の確立が急務である、③ナフサから原油、オフガスなどへの原料転換に真剣に取り組むが、それまでの量の確保のため場合によっては石油業法の外ワクでナフサを自給自足するための簡易トッピングの建設を認めるべきである——などの態度を表明するとみられる。

全漁連、クウェートの漁船用 A 重油を長期輸入 全国漁業協同組合連合会はクウェート国営石油会社 KNPC と漁船用免税 A 重油を近く長期にわたって輸入する契約を結ぶ。さし当り月に 29,500 kl を輸入することになっているが、全漁連に契約優先権が与えられ他社は契約できないことになる予定で、将来はソ連と並びクウェートは全漁連向け A 重油の主要供給源となることが予想される。契約内容は①輸入量月間約 25,000 t、②決済は FOB ドル建て、③全漁連に契約優先権を与える一となる見込みで価格については明らかにしていないが、かなり割安になるものとみられる。本契約は 10 月ごろになる予定である。日本の漁船用 A 重油の需要は年間 230 万 kl で、これまではソ連、ベネズエラ、アメリカ、それに国内産が主要供給源であった。しかしソ連は昨年 6 月のスエズ閉鎖以来、ケープタウン経由で輸入しなければならず、船腹不足から運賃が高騰するなど不安定要因が多かった。またベネズエラ、アメリカ、国産の A 重油はいおう分が多く、長期的にはエンジンの摩耗を早めるなど故障原因になるという難点があった。

(日本経済 9/21)