アルミニウム黄銅の応力腐食感受性に 及ぼす添加元素の影響*

佐藤 史郎**, 野世 溪 精**

Effects of Additional Elements on Stress Corrosion Susceptibility of Aluminium Brass*

by Shiro Sato** and Tadashi Nosetani**

Summary : The most cause of troubles of aluminium brass widely used for heat exchanger tubes in petroleum refining plant lies in its high susceptibility to stress corrosion cracking. Stress corrosion of Cu-Zn alloy has been investigated extensively, while little study has been made on that of Cu-Zn-Al alloy. Authors have studied the stress corrosion of Cu-Zn-Al ternary alloys and effects of additional element to the stress corrosion.

(1) Addition of silicon to aluminium brass remarkably lowers the alloy's susceptibility of the alloy to stress corrosion.

(2) Aluminium brass containing silicon does not greatly depart from plain aluminium brass in corrosion resistance to sea water and sulfide, and also in mechanical and physical properties.

(3) From the above-mentioned facts, it appears that, for heat exchanger tubes in petroleum refining plant, aluminium brass modified with silicon exceeds the customary aluminium brass in inhibiting stress corrosion failure. Besides, it does not seem to cause any other troubles in its use.

(4) Mechanism on how the addition of silicon affects the stress corrosion susceptibility has been studied. And it has been found that the mechanism is principally attributed to some chemical factors.

1 結 言

アルミニウム黄銅管は各種の熱交換器管として広く用いられている。このことはアルミニウム黄銅管が海水に対してすぐれた耐食性、特に耐食性を有することをはじめとして、他の多くの腐食媒に対しても安定した耐食性を有すること、ならびに価格および機械的性質においても熱交換器管として適当な特性を有するためであるとみられる。このようなアルミニウム黄銅管にとって最大の欠点と目されているものは、アルミニウム黄銅が応力腐食割れに対して大きな感受性を有することであり、アルミニウム黄銅管の応力腐食割れの例は、これまで少なからず経験されてきた。とりわけ、石油精製装置の凝縮器における凝縮蒸気側（管外面）からの応力腐食割れの例および淡水を冷却水とする冷却器における淡水側（管内面）からの応力腐食割れの例が多いようである¹⁾。そしてその腐食媒として、前者の例につき、中和剤として系内に注入されているアンモニア分の作用が考えられているが、後者の例については明らかにされていない。

Cu-Zn 合金の応力腐食性についてはこれまでに種々の角度から検討がなされてきているが、Cu-Zn-Al 合金の応力腐食性

については応力腐食割れの調査の事例を除けばほとんど検討が加えられていない。筆者らは、まずアンモニアを腐食媒とする場合における Cu-Zn-Al 3 元合金の応力腐食性ならびにそれに対する添加元素の影響について検討した。そして、けい素の添加が Cu-Zn 合金²⁾におけるのと同様にアンモニアを腐食媒とする応力腐食感受性を低下させることを知り、さらに Cu-Zn-Al-Si の 4 元合金の応力腐食性について淡水を応力腐食媒とする場合について詳細に検討した。そして、けい素添加による応力腐食感受性の低下が淡水を腐食媒とする場合にも成立することを確かめた。本報においては以上の実験結果とそれに対する考察の結果について報告する。

2 試 料

本研究に使用された合金の成分は次のようである。

Table 1 Chemical Compositions of Cu-Zn-Al Alloys
Containing 0.05% As

Al%	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0	7.0
Zn%	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0	7.0
0	○	○	○	○	○	○	○	—
5	○	○	○	○	○	○	○	○
10	○	○	○	○	○	○	○	—
15	○	○	○	○	○	○	—	—
20	○	○	○	○	○	○	—	—
25	○	○	○	○	—	—	—	—
30	○	○	○	○	—	—	—	—
35	○	○	○	—	—	—	—	—
40	○	○	—	—	—	—	—	—

* 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

** 住友軽金属工業株式会社研究部（名古屋港区千年ノ割）
Research Laboratory, Sumitomo Light Metal Industry Ltd.
(Sen-nen Ro-no-wari, Minato-ku, Nagoya)

Table 2 Additional Elements to Aluminium Brass

Cu : R, Zn : 20%, Al : 2%, As : 0.05%			
Cr	0.05~0.3%	Ti	0.03~1.5%
Cd	0.07~0.2%	Mn	0.01~2.0%
Sn	0.03~2.0%	Fe	0.01~1.5%
Si	0.05~2.0%	Ni	0.1~2.0%

Table 3 Chemical Compositions of Cu-Zn-Al-Si Alloys Containing 0.05% As

Cu	Zn	Al	Si	As
R	10	1	0.5	0.05
R	20	1.5	1.0	
R	30	2.0	1.5	

- (1) Cu-Zn (0~40%)-Al(0~7%)-As(0.05%) 合金 (主として α 相成分範囲内): 49 種 (Table 1)
- (2) Cu-Zn (20%)-Al (2%)-As (0.05%)-Cd, Cr, Sn, Si, Ti, Mn, Fe, Ni 添加合金: 58 種 (Table 2)
- (3) Cu-Zn (10, 20, 30%)-Al (1, 1.5, 2%)-Si (0.5, 1.0, 1.5%)-As (0.05%) 合金: 23 種 (Table 3)

3 実 験

実施した試験および試験方法の概要は次のようである。

3.1 応力腐食試験

- (1) 応力腐食試験機: 直接荷重懸吊式応力腐食試験機を使用した (Fig. 1)。引張り応力は、 10 kg/mm^2 に限定した。
- (2) 試験片: Fig. 2 に示した引張り試験片状のものとした。試験片は成形後に焼鈍し、結晶粒度を $0.025 \sim 0.030 \text{ mm}$ に調整した。
- (3) 腐食媒: 主として濃アンモニア水を用いたが、変色層に関する実験には Mattson 溶液⁶⁾(アンモニア-硫酸銅溶液)を

Fig. 1 Apparatus for Stress Corrosion Test of Aluminium Brass

Fig. 2 Test Piece

用いた (液線露出法)。淡水 (100 ppm-NaCl 溶液) を腐食媒とする応力腐食試験は $10 \mu\text{A/cm}^2$ の陽分極法によった。この場合試験片の平行部片面 1 cm^2 を残して他の部分にはペンキを塗付した。電極には白金線を用いた。

3.2 海水耐食性試験

水車型回転腐食試験機を用いた (残留塩素量 1.0 ppm)。

3.3 硫化物耐食性試験

溶融いおうの中へ 24 時間浸せきし腐食減量を求めた。

4 試験結果

4.1 Cu-Zn-Al 3 元合金の成分と応力腐食感受性

濃アンモニア水を腐食媒とする応力腐食試験において得られた合金成分と破断時間の関係を Fig. 3 に示した。破断時間は亜鉛およびアルミニウム含有量の増加につれて減少している。亜鉛当量 (アルミニウムの亜鉛当量は 6) の考えを導入して、

Fig. 3 Results of Stress Corrosion Test of Cu-Zn-Al Alloys (Time to failure: min)

Fig. 4 Effects of Additional Elements to Aluminium Brass on Stress Corrosion Cracking

Fig. 5 Results of Stress Corrosion Test of Cu-Zn-Al-Si Alloys Containing 0.05% As (Stress: 10 kg/mm², conc. aqua ammonia)

見かけ亜鉛量と破断時間の関係を求めてみると、見かけ亜鉛量の増加につれて破断時間が減少する傾向がみられた。

4.2 実用アルミニウム黄銅への各種添加元素と応力腐食感受性

濃アンモニア水を腐食媒とする応力腐食試験により得られた破断時間と各種添加元素量の関係を Fig. 4 に示した。

応力腐食感受性を低下させる添加元素としてはけい素がこの実験の範囲では最もすぐれていることがわかった。

4.3 けい素を含むアルミニウム黄銅の応力腐食感受性

濃アンモニア水を腐食媒とする応力腐食試験により得られた破断時間とけい素添加量の関係を Fig. 5 に示した。破断時間 (t) の対数 $\log t$ はけい素の含有量の増大につれてほぼ直線的に増大する傾向がみられた。すなわち Cu-Zn-Al 3 元合金に対するけい素の添加は合金の応力腐食感受性を減少させる。

Fig. 6 Effect of Silicon Addition to Aluminium Brass on Stress Corrosion Cracking in Fresh Water (100 ppm-NaCl solution, Anodic-polarization method: 10 μ A/cm², Stress: 10 kg/mm²)

Fig. 6 は淡水を腐食媒とする応力腐食試験により得られた破断時間とけい素添加量の関係を示したものである。本試験においても、濃アンモニア水を腐食媒とする応力腐食試験と同様に、けい素添加が合金の応力腐食感受性を減少させることがわかった。

4.4 けい素を含むアルミニウム黄銅の海水耐食性

水車型回転腐食試験機によって得られた海水耐食性とけい素含有量の関係を Fig. 7 に示した。けい素の添加が本試験結果に関する限りでは、亜鉛含有量 20% までの合金の海水耐食性に対し特に大きな影響を与えていないことがわかった。

4.5 けい素を含むアルミニウム黄銅の硫化物耐食性

溶融いおう液浸せき試験は上述の結果を考慮して、特に実用アルミニウム黄銅 JIS-Bs TF2 と Cu-20% Zn-2% Al-1% Si-0.05% As の 2 種に限定して行

ない、試験結果を Table 4 に示した。本試験から両者について、硫化物耐食性には大差がないことがわかった。

Fig. 7 Corrosion Resistance of Cu-20%Zn-Al-Si-0.05% As Alloys to Sea Water

Table 4 Results of Corrosion Test Immersed in Molten Sulfur (150°C×24 hrs)

Alloy	Number of Specimen	Average Corrosion Loss	Range of Corrosion Loss
BsTF 2	7	0.76 mg/cm ²	mg/cm ²
Si-1%*	7	0.53	0.61~1.21 0.25~0.71

* Cu-20%Zn-2%Al-1%Si-0.05%As

5 考 察

α 黄銅の応力腐食割れの機構は次の二つの観点からの究明が進んでいる。その一つは Swann ら³⁾⁻⁵⁾の転位の分布状況や短範囲規則度と応力腐食感受性との関係を重視するものである。すなわち転位の分布は積層欠陥エネルギーと関連しており、それは亜鉛含有量が増加すると低くなり転位の分布はより Planar になる。応力腐食感受性は転位分布が Planar になればなるほど増大する。この場合、割れとしての腐食または割れの起点となる腐食が生ずる活性部は積層欠陥に溶質原子が偏析したことによって生ずる。また短範囲規則度を有する matrix 内を転位が動くことによって形成される逆位相境界も活性部となりうる

であろう。このような考えに対してアルミニウム黄銅に添加されたけい素の作用をあてはめてみれば、けい素の添加が積層欠陥エネルギーを低下させることはあっても、増大させることはありえないとみられるのでこの面からの説明はできない。しかし、添加されたけい素が積層欠陥部において亜鉛またはアルミニウムに代って偏析し、その結果としてその部分の化学的安定性を高めようとすれば、あるいは短範囲規則度を小さくする作用を有しているものとすれば、けい素の添加が応力腐食感受性を減少させることがありえてもよいことになる。他の一つは α 黄銅が応力腐食を生ずる場合、表面層に Cu_2O と CuO よりなる変色層 (tarnish layer) が形成されることに着目するもので⁹⁾、変色層の下部の金属組織との関係で変色層に生じた割れ目が腐食され、その部分が応力腐食割れの起点となるという考え方である。この説によれば、変色層の形成の難易は応力腐食感受性を支配する重要な因子とみられ、けい素の添加が応力腐食試験の環境下で変色層の形成を阻止する作用があれば、応力腐食感受性もまたそれによって低下することがありうるものと考えられる。そこでこの変色層に関して次のような実験を行なった。実用アルミニウム黄銅とそれに1%のけい素を添加した試料を Mattson 溶液に浸せし、変色層の形成の難易とそれに伴う重量減量の値を求めた。その結果、変色層はけい素を添加した合金のほうが添加しない合金よりも形成され難い傾向にあることが観察された。また重量減のデータ (Fig. 8) からこのことは推察された。以上の結果より、けい素の添加がアルミニウム黄銅の応力腐食性を改善するのは主に化学的な因子によるところが大であると思われた。しかし、この結果はアンモニア-硫酸銅溶液中のものであって、種々の他の腐食媒のもとにおいてもけい素の添加が同様の効果を示すとは限らないもの

Fig. 8 Effect of Silicon Addition to Aluminium Brass on Corrosion Behaviour in Mattson's Solution

と考えられる。したがってけい素添加アルミニウム黄銅の実用化にあたっては広範なフィールドテストが必要であろう。

6 ま と め

(1) アルミニウム黄銅に対するけい素の添加は合金の応力腐食感受性を減少させる効果 (応力腐食割れを生じ難くする効果) がきわめて大である。

(2) けい素を添加したアルミニウム黄銅はけい素を含まないアルミニウム黄銅に比較して、海水耐食性および硫化物耐食性ならびに機械的、物理的性質において大きく変るところがない。

(3) 以上のことから、必要量のけい素を含むアルミニウム黄銅は石油精製装置の熱交換器管として、従来のアルミニウム黄銅よりも応力腐食割れを生じ難い点においてすぐれており、それ以外の性質においても問題となる点は存在しないようにみられる。

(4) けい素の添加がアルミニウム黄銅の応力腐食性を改善する機構についても検討し、それが主に化学的な因子によるところが大であることが推察された。

参 考 文 献

- 1) 石油学会第7部会腐食管理分科会腐食研究委員会, 石油誌, 8, (5), 375 (1965).
- 2) Edmund, G., ASTM, AIME "Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals", 67 (1945).
- 3) Swann, P.R., *Corrosion*, 19, (3), 102 t (1963).
- 4) Swann, P.R., Nutting, J., *J. Inst. Metals*, 50, 113 (1961); *ibid.*, 88, 478 (1960).
- 5) Pickering, H.W., Swann, P.R., *Corrosion*, 19, (11), 373 t (1963).
- 6) Mattson, E., *Electrochem. Acta*, 3, 279 (1961).
- 7) Forty, A.J., Humble, P., *Phil. Mag.*, 8, (86), 247 (1963).
- 8) Hoar, T.P., *Corrosion*, 19, (10), 331 t (1963).

討 論

某氏 けい素添加合金の場合、普通品に比べ脱亜鉛腐食や脱アルミニウム腐食および沈積腐食についてはどうか。

野世深 従来品ととくに差はない。

鳥羽 (日本石油中研) 金属面の被膜の色で割れやすさを区別されていたようだが、実際上これが可能か、または裏付けはあるか。

野世深 傾向を示したままで裏付けもなく実用できるものではないと考える。

佐藤 (住友軽金属) 文献 (Mattson) では溶液の pH をかえて銅アンモニア錯イオンによる変色を見て最も黒くなる pH の場合が最も破断時間が短いといっている。したがってよく色の変るものは割れやすい傾向があると解釈したまでだ。

(筆責 日本石油株式会社 石井正義)