$(\alpha + \beta)$ -黄銅多結晶の SCC†

御 牧 拓 郎* 橋 本 敏** 三 浦 精**

Stress Corrosion Cracking of $(\alpha + \beta)$ -Brass Polycrystals

by

Takuro MIMAKI*, Satoshi HASHIMOTO** and Sei MIURA**

The major objective of the present paper was to study the effects of grain boundary and interphase boundary on stress corrosion cracking (SCC) in duplex $(\alpha + \beta)$ -brass polycrystals and to clarify the SCC mechanism in this alloy which is widely used. For this purpose, SCC experiments were carried out on a Cu-41.0 wt%Zn alloy in ammoniacal vapor at 298 ± 5 K. Although a few cracks were observed at the (α/α) -grain boundaries, SCC of the $(\alpha + \beta)$ -brass polycrystals was found to be transgranular, and cracks were initiated from the β -grain surface. No crack initiation was observed at the (α/β) -interphase boundaries nor at the (β/β) -grain boundaries. It was found that cracks propagated along the β -phase in the vicinity of the (α/β) -interphase boundaries, but did not propagate at the interphase boundaries themselves. It is concluded that the susceptibility to SCC decreases in the following order; β -grain surface, (α/α) -grain boundary, α -grain surface, and (β/β) -grain boundary or (α/β) -interphase boundary.

キー・ワード：応力腐食割れ, $(\alpha + \beta)$ -黄銅, 粒界, 粒内割れ, SCC 感受性

1 緒 言

Cu 合金の中でも特に Cu-Zn 合金はアンモニア環境中で著しい応力腐食割れ (SCC) を起すことはよく知られている。α-黄銅と同様広く用いられている二相 $(\alpha + \beta)$ -黄銅の SCC の形態は、従来より β 相の粒内割れ、あるいは α 相の粒界割れであるとされているが、いずれが支配的であるか明らかでない。菅原と下平は β 相の存在する黄銅は α-黄銅に比べて腐食されやすいことを報告した。さらに川島、高野と下平は割れの伝ば過程を連続的に電気抵抗変化によって調べた結果、 $(\alpha + \beta)$ -黄銅は粒内割れが支配的であり、自然電極電位は α-黄銅より卑電位にあり、α-黄銅とは割れの感受性に差のあることを報告している。また Swann は SCC 感受性は合金成分に依存し、割れは粒界割れのみ、あるいは粒界と粒内割れの混合したものと報告しているが、いずれの相あるいは粒界が SCC を支配しているかについては言及していない。 $(\alpha + \beta)$ -黄銅の SCC については、これらの報告がみられるのみで α-黄銅に比べて少なく、その SCC 機構の詳細は必ずしも解明されてはいないのが現状である。

本研究は $(\alpha + \beta)$ -黄銅の SCC 感受性、割れの発生ならびに伝ば経路すなわち α/α , α/β , β/β 粒界および α, β 粒内のいずれが SCC 感受性が大であるか、あるいは割れの発生点および伝ば経路となるかなどを

明らかにする目的で行われたものである。

2 試験片および実験方法

本実験に使用した材料は厚さ 4 mm の Cu-41.0 wt %Zn 合金圧延材である。試験片はこれより機械加工で Fig. 1 に示す形状、寸法に仕上げた後、α 相および β 相の結晶粒径を均一化するため 973 K, 3.6 ks 保持した後水中に急冷した。脱亜鉛層の除去のため機械研磨次いで電解研磨を施し表面を清浄かつ鏡面に仕上げ試験に供した。Fig. 2 に試験片の組織を示す。α 相および β 相の体積比率は 0.45 : 0.55 であり、両相の平均粒径はそれぞれ 41 μm, 56 μm であった。また引張試験の結果、引張強さ $\sigma_B = 549$ MPa, 耐力 $\sigma_{0.2} = 140$ MPa であった。

SCC 試験はアンモニア蒸気中 298 ± 5 K で定荷重型

Fig. 1. Shape and dimensions of specimen.

† 本報を「銅合金の応力腐食割れに関する研究 (第3報)」(Stress Corrosion Cracking in Cu Alloys, III) とする。

原稿受理 昭和59年12月13日 Received Dec. 13, 1984

* 正 会 員 同志社大学工学部 京都市上京区烏丸今出川, Faculty of Engineering, Doshisha University, Karasuma-imadegawa, Kamigyo-ku, Kyoto

** 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto

Fig. 2. Structure of specimen after heat treatment.

試験機を用いて行った。試験片に付加した応力は耐力 $\sigma_{0.2}$ のそれぞれ0.2, 0.4, 0.6, 0.8および1.0倍である。

試験片表面の状態は光学顕微鏡を用いて試験中連続して観察するとともに、破断後の試験片についても、その表面および破面をSEMを用いて観察した。また試験片表面に生じた皮膜をTable Iに示す溶液を用いて除去し表面観察を行った。

Table I. Chemical compositions of a tarnish-removing solution used.

H ₂ O	HCl	CS(NH ₂) ₂
1 000 mL	20 mL	1 gr

3 実験結果および考察

3・1 SCC 試験

Fig. 3にSCC試験より得られたひずみ-時間曲線を示す。破断までの時間は付加応力比 $S = \sigma/\sigma_{0.2}$ が大きくなるほど短くなる。SCCの過程は付加応力比が0.2~0.8の場合、初期ひずみを生じた後はひずみの増加のほとんど認められない割れの潜伏期間 T_i と、その後ひずみが急激に増大し破断に至る巨視的割れの発生、伝ば期間 T_e とに区分することができる。破断時間 T_f 中に占める潜伏期間 T_i の割合は付加応力が大になるほど小さくなり伝ば期間 T_e の割合が増す。付加応力

Fig. 3. Strain-time curves obtained from SCC tests.

比が1の場合、 T_i 領域は認められず試験開始後間もなく巨視的割れの発生が認められた。これは試験片の降伏応力に相当する応力が作用しているため試験片表面に食孔が形成されると間もなくその底部に微細割れを誘起し、この割れが停留することなく直ちに巨視的割れへと成長するためである。

Fig. 4に付加応力 σ と破断時間 T_f との関係を示す。同図より明らかなごとく σ と T_f の対数との間には直線関係が成立する。

Fig. 4. Relation between applied stress σ and time to fracture T_f . Fig. 5. The surface of a specimen during SCC tests ($\sigma/\sigma_{0.2} = 0.6$).

Fig. 5はSCC試験中の試験片表面の状態の一例を示したもので、 $\sigma/\sigma_{0.2} = 0.6$ についての結果である。Fig. 5(a)は試験開始直後の状態で試験片表面はすでに皮膜で覆われるとともに、応力軸に垂直な方向に皮膜の疎密を示す模様が現れ、試験片表面では局部選択腐

食が生じていることが推測される。試験開始後 4.2 ks の表面には Fig. 5 (b)に見られるごとく巨視的な割れが応力軸にほぼ垂直に生じている。この割れは約 3.0 ks 経過後に上述の皮膜の密なる部分に認められた微細割れが成長したものである。すなわち T_i 期間中は試験片表面での局部アノード溶解により食孔が形成され時間とともに大きくなり、また数も増す。これら食孔底部では真の作用応力が大きくなるとともに、食孔面に形成された皮膜が破壊され新生面が腐食環境にさらされる。そのため食孔あるいはこれらが連なった腐食溝の底部に微細割れが生ずる。Fig. 5 (c)(d)に示すごとく巨視的に成長した割れ先端では強度の塑性変形を受け加工硬化するためこれらの割れは一時停留し、その幅のみを拡げる。一方試験片表面の他の部分には多数の割れが発生し互いに連結し成長するものと考えられる。

3・2 割れの発生と伝ば

Fig. 6 に破断後の試験片を示す。割れは付加応力に関係なく応力軸に垂直に生じるとともに、その密度は付加応力が高くなると大きくなることが認められた。本試験片において割れの発生源点としては α または β 相内、 α/α 、 α/β および β/β 粒界の五つの場所が考えられる。Fig. 7 に表面の皮膜を除去した試験片を示す。割れは主に β 粒内に生じ β 相内を伝ばしている。また α/α 粒界にもわずかに割れが認められたが、付加応力が小さくなるとともにその頻度は小さくなる。 α 相内、 β/β 粒界あるいは α/β 異相粒界に割れの発生は認められなかった。これらの結果は付加応力が小さい場合、一般には α -黄銅多結晶では粒界割れ、 β -黄銅多結晶では粒内割れが支配的であることとよく一致する。

β 相粒内あるいは α/α 粒界に生じた割れは β/β 粒界に沿って伝ばすることなく β 相粒内を伝ばした。割

$$\sigma/\sigma_{0.2} = 0.2$$

Fig. 7. Cracks on specimen surface after removing the tarnish.

$$\sigma/\sigma_{0.2} = 0.8$$

Fig. 8. Cracks propagated along the vicinity of α/β interface.

れ先端が α 相粒に達すると、 α 相粒の結晶方位または α/β 異相粒界の割れの進展方向に対する角度等によりその伝ば経路が変化した。すなわち α 相粒内の主すべり方向と割れの方向がほぼ一致するか、あるいは α/β 異相粒界が割れの方向とほぼ垂直の場合、割れは α 相粒内に成長、伝ばした。一方、 α/β 異相粒界とのなす角が小さくなるほど α/β 異相粒界に沿って伝ばするものと思われる。これは詳細に観察すると Fig. 8 に示すごとく、 α/β 異相粒界を伝ばしたと考えられる割れも α/β 異相粒界自体を伝ばするのではなく、粒界近傍の β 相粒内を伝ばしているのは明らかであり、これは付加応力に関係なくすべての試験片に認められた。

α -黄銅単結晶は降伏応力以下の応力が作用する場合には SCC は生じない。本試験片の α 相では高エネルギーをもつ粒界や粒界偏析が著しい粒界に SCC が生じるものと考えられる。これに反して β -黄銅単結

(a) $\sigma/\sigma_{0.2} = 0.4$

(b) $\sigma/\sigma_{0.2} = 1.0$

Fig. 6. Macroscopic views of a fractured specimen.

晶は α -黄銅単結晶とは違って降伏応力以下でも SCC が生じることが明らかにされている。これは降伏応力以下の試験において β 相結晶表面に SCC が生じることと矛盾しない。しかし β/β 粒界は α/α 粒界と同様に不純物等の優先的な偏析場所であると考えられるにもかかわらず割れが認められない。この原因を解明するためには、 α -あるいは β -黄銅双結晶を用いた SCC 試験が有効である。

一方、 α/β 相界面は両相の稠密面、稠密方向が互いに平行関係にある相互方位を有し、いわゆる半整合界面とみなされ、その界面エネルギーは、たとえば一般の α/α 粒界に比べて著しく低いものと考えられる。 α/β 粒界に SCC は生じず、 α/β 粒界に達した割れも α/β 相境界それ自体を伝ばするのではなく、相界面近傍の SCC 感受性が著しく高い β 粒内を進展するという事実は上述の α/β 相界面の性質を反映したものであろう。

これらのことから $(\alpha+\beta)$ -黄銅多結晶の SCC 感受性は β 粒内が最も大である。次いで α/α 粒界、 α 粒内、 β/β 粒界または α/β 異相粒界の順に低くなることが結論される。

Fig. 9 に破断した試験片の破面の一例を示す。試験片表面に多数発生した微細割れが互いに連結し試験片内部へと均等に成長、進展し、最終的に中央部にdim-

$$\sigma/\sigma_{0.2} = 1.0$$

Fig. 9. Fractograph of a specimen ($\sigma/\sigma_{0.2}=1.0$).

Fig. 10. Relation between the ratio of fractured surface by SCC to total fractured surface and applied stress.

ple 模様が見られ延性破壊を生じている。この延性破壊部を除いた他の部分が SCC による破面である。SCC による破面の全破面に占める割合 A_{SCC} (投影面積比) と付加応力比 $\sigma/\sigma_{0.2}$ との関係を Fig. 10 に示す。 A_{SCC} と $\sigma/\sigma_{0.2}$ の間には直線関係が認められ、 $\sigma/\sigma_{0.2}$ が大きくなるほど A_{SCC} は低下する。すなわち付加応力が大きくなるほど破断に及ぼす SCC の影響は少なくなる。

4 結 言

Cu-41.0 wt%Zn 合金多結晶についてアンモニア蒸気中、 298 ± 5 K で SCC 試験を行った結果、次の事柄が明らかとなった。

(1) アンモニア蒸気中において、 $(\alpha+\beta)$ -黄銅多結晶は $\sigma/\sigma_{0.2}=0.2$ のわずかな応力が作用しても SCC を生じ破断する。

(2) β 粒内に先ず割れが生じるが、極く一部に α/α 粒界にも割れの発生が認められた。 α/α 粒界に生じる割れの頻度は $\sigma/\sigma_{0.2}$ が小さくなるほど小さい。

(3) α 粒内、 β/β 粒界および α/β 異相粒界には割れの発生は認められなかった。

(4) α/β 異相粒界に沿って伝ばすると見られる割れも、微視的に観察すると α/β 相界面それ自体を伝ばするのではなく、 α/β 異相粒界近傍の β 粒内を伝ばする。

(5) SCC 感受性は β 粒内、 α/α 粒界、 α 粒内、 β/β 粒界ならびに α/β 相界面の順に小さくなる。

終りに、本研究を行うにあたり、試料を提供していただいた住友軽金属工業(株)に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 例えば, R. B. Mears, Symp. on Stress-Corrosion Cracking of Metals, ASTM-AIMME, 323 (1945).
- 2) 菅原英夫, 下平三郎, 日本金属学会誌, **30**, 765 (1966).
- 3) 川島朝日, 高野道典, 下平三郎, 日本金属学会誌, **31**, 1089 (1967).
- 4) P. R. Swann, Corrosion, **19**, 102t (1963).
- 5) 大谷南海男, 松本 長, 俵 穰, 日本金属学会誌, **33**, 425 (1969).
- 6) G. Edmunds, Symp. on Stress-Corrosion Cracking of Metals, ASTM-AIMME, 67 (1945).
- 7) 御牧拓郎, 藤本堂之, 三浦 精, 材料, **32**, 1223(1983).
- 8) 御牧拓郎, 青木英明, 三浦 精, 材料, **32**, 1228(1983).
- 9) 昆 謙造, 大谷南海男, 日本金属学会誌, **40**, 1082 (1976).
- 10) S. Hashimoto, A. Eberhardt, M. Suéry and B. Baudelet, Phil. Mag. A, **38**, 629 (1978).
- 11) C. S. Smith, Metall. Reviews, **9**, 1 (1964).