



## 市販真鍮線の応力腐蝕の研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-22 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 西田, 恵三 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3058">http://hdl.handle.net/10258/3058</a>

# 市販真鍮線の応力腐蝕の研究

西 田 恵 三

## On the Stress Corrosion of Commercial Brass Wire

Keizo Nishida

### Abstract

Commercial brass wire (2m/m dia.) was corroded with various tensile stresses in the ammoniacal atmosphere vapored from 4.4% aqueous solution of ammonia.

Then the relation between initial stress and time to failure and the cracked structures were observed with as drawn or annealed samples.

Though our stress-corrosion apparatus was very simple and had some error, with attention duly paid its result was found considerably reliable and very convenient to compare the data of the as drawn with those of the annealed.

As the results of this study, some details were found as follows:

1. With the as drawn state, the failure occurs in shorter time under a certain or less stress than annealed state, in which brass wire has minimum limit of stress-corrosion failure. Therefore, the worked brass must be avoided to use in such an atmosphere.

2. In a shorter time of corrosion, the cracking proceeds from the intergranular type to the transgranular eventually, that is more liable with the as drawn.

3. In the inner grains, the pre-existed twinned planes of as drawn samples are preeminently corrosion-cracked, but much less of annealed ones. However, these differences of cracking type are not of substance, but only of degree of magnitude.

The mechanism of the above mentioned phenomena of stress-corrosion was qualitatively discussed in the end.

### 【 緒 言

腐蝕雰囲気中における金属材料はその降伏点以下の応力を加えられる場合でも異常に早く破断することは、古くより知られている真鍮の脱亜鉛現象、時に時季割れと関連して注目する処となり、現在までこれらに関係した研究が相当広範囲に行われており、<sup>1</sup> これらの現象を総合して「応力腐蝕」と云っている。応力腐蝕を生ずるには、ある材料に対しては特定の雰囲気

---

1 主なる論文集としては「Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals」(1945)である。以後これを単に「Symposium」とのべる。

あげられている。<sup>2</sup> たとえば、真鍮ではアンモニアガス又は水溶液およびアミン類があげられそれぞれ研究されている。著者は、現在市販されている真鍮線を用い、これがいかなる応力腐蝕を行うか、又その機構はいかなるものであるかを研究する目的で、市販材そのままのものとこれを焼鈍したものに対して、引張応力のもとでアンモニアガス雰囲気中の腐蝕を行った。その結果を報告する。

## II 実験材料とその研究方法

実験材料としては市販真鍮線でその直径は約2m/mである。この分析結果は表に示す通りでの真鍮線であるが鉄が幾分多い。市販のままの材料 (今後はこれを加工材という) の顕微鏡組織は写真1. にあげたが、これによると割合に粒子が大きく双晶面がゆがむ程加工変形を受けている。<sup>3</sup> この材料の応力-歪曲線は第1図の様であつて0.2%の永久歪を生ずる応力を降伏点とすると、この値は49.5kg/mm<sup>2</sup>である。さらに電気抵抗-歪曲線をも求めた。

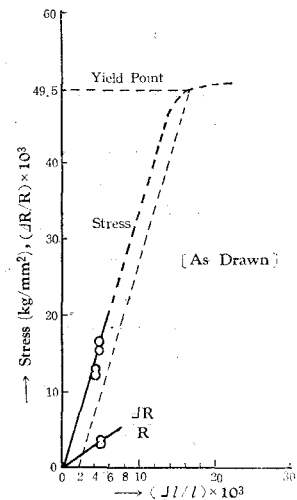
第1表 試料の分析値(重量パーセント)

Cu	Zu	Fe	Pb	Sn
66.96	32.78	0.28	—	—

焼鈍材を作るには、空气中で常温より600°Cまで加熱(これに要する時間は約1.5時間)し、600°Cで1時間保持、常温まで炉冷した。この方法で得られた組織は写真2. のように、著しくその表面での粒間腐蝕が現れていたので黒鉛末中で加熱する方法を行った結果、この現象が非常に軽減されたけれども、念のため直径1.9m/mに仕上げた。<sup>4</sup>

焼鈍材の内部組織は写真3. の通りで、先の加工材と比較するに、粒子の大きさが比較的小さくなっており形も整っていることがわかる。本材料の応力-歪曲線は第2図に示されたごとく降伏点は13kg/mm<sup>2</sup>である。

実験装置としては、第3-a図に示した通り、L字型鋼製の枠に上部からネジ込み式の鋼製チャックで試料を吊し、これに腐蝕容器をつけ更に試料の下端も同様のチャックで掴み、これに荷重をのせる台をつけた。これに一定荷重をのせて試料に引張応力を生ぜしめた。



第1図 応力-歪曲線および電気抵抗-歪曲線(加工材)

2 R. B. Mears; R. H. BrownおよびE. H. Dix, Jr, "A Generalized Theory of Stress Corrosion of Alloys," Symposium"

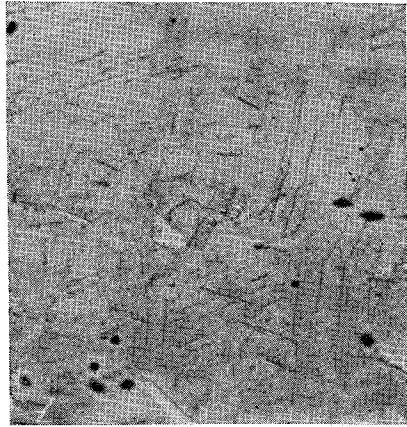
C. Edeleanu, "Transgranular Stress Corrosion in Cr-Ni Stainless Steels", J. Iron and steel Inst., vol. 173, Part 2 (1953)

3 したがって本試料は焼鈍後仕上げまで加工をうけていることがわかる。

4 後には直径2m/mのものを用いることが出来た。材料の実際の寸法は、2.2m/m前後の直径であり各実験ごとに直径を測定して2m/m直径のものにした。



写真 1 加工材の内部組織



×300

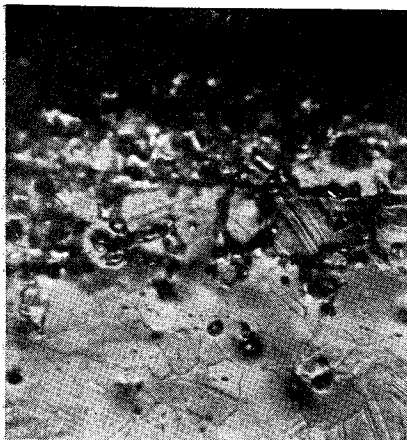


写真 2 焼鈍材表面層の焼鈍による変化 ×300

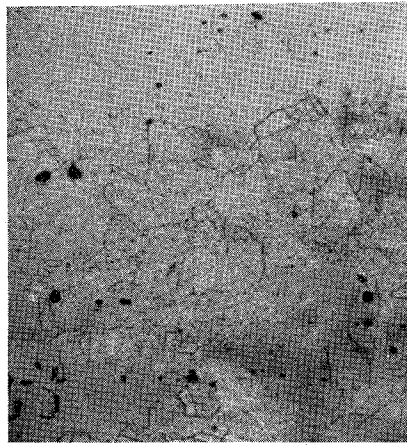
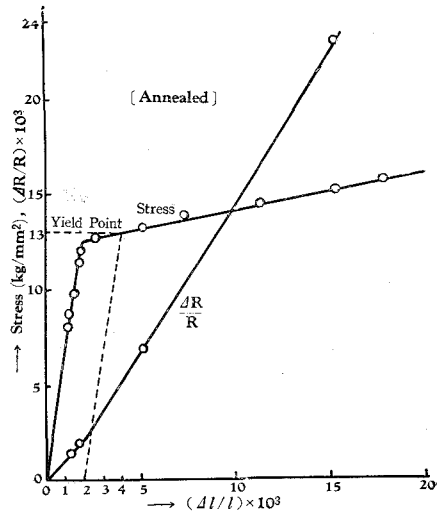
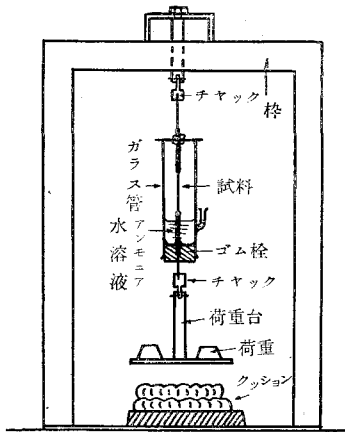


写真 3 焼鈍材の内部組織 ×300

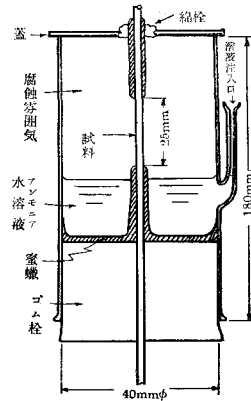
腐蝕容器は第3-b図にその細部を示した通り、ガラス製筒(直径約40mm)で、側方に溶液を注入する口をつけてこゝから溶液を入れた。筒の下端はゴム栓でおさえてこれに試料線を貫通させ、かつ溶液が試料と直接接触しないために図の斜線部分(試料の上下共)は蜜ろうを塗布し、試料の露出部分を25mmの長さにした。<sup>5</sup> 筒の上端には鉄板(蜜ろう塗布したもの)を置き試料の通る孔(直径約10mm)には試料をセット後、綿花で軽くおさえた。この筒の中にアンモニア水溶液(4.4%)を側管口より入れ、これから生ずる水分、アンモニアガス、および共存する空気(主として酸素)によつて腐蝕雰囲気を作らせた。



第2図 応力—歪曲線および電気抵抗—歪曲線 (焼鈍材)



第3-a図 実験装置



第3-b図 腐蝕装置

従つてこの実験では、静引張応力(これは腐蝕進行と共に部分的に増加する)、ガス雰囲気中の応力腐蝕となる。

この腐蝕雰囲気は、一たん溶液注入後は攪乱しない。従つて、時間の経過と共に幾分その揮発するガス中のアンモニアの濃度が減少して来ることは避けられないが、本法は比較的簡単な装置で行い得る方法であり、少し注意すると、比較研究のためには差支えないことがわかつた。

5 予備試験によつてこの長さの部分と比較的一様に腐蝕されて行くのがわかつた。

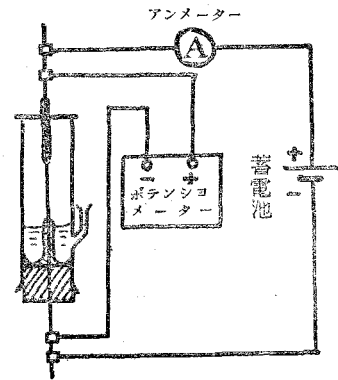
用いる試料は約30cmの長さとし、これをエメリー紙 03番で磨き、加工材は 2m/m、焼鈍材では 1.9m/mの直径に夫々仕上げた。

測定に当つては、先づ荷重をかけ、それから溶液を注入し、以後破断までの時間を記録する。その間、破断近くなる時、電気抵抗の測定を行つた（第4図 にその方法を略示した）。これは、1 amp. の電流を流し、その間の電気抵抗を電位差計の電圧の読みで測定した。電気抵抗の値は荷重をかけた時の抵抗より、これを露出部分の長さに換算し、これを規準として抵抗増加をパーセントで表した。

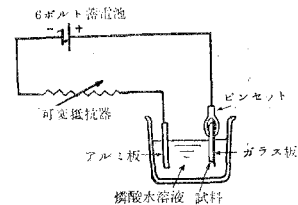
本実験は冬季と夏季の2期に分けて行つたが、冬季の場合は大抵20°Cで最大-4°C~+2°Cの開きがあり、又夏季では大抵22°Cで最大-2°C~+4°Cの開きがあつた。両季の場合共に湿度の測定は行わなかつたが、夏季の方がはるかに大である様に考えられる。

試料内部の亀裂組織を観察するには、各実験終了後試料の露出部分を取り、これをバルサムでガラス板上に接着しその表面をエメリー紙で直径の寸法まで研磨後、研磨液：

27cc  $H_3PO_4$  conc. 73cc 水の割合の混合溶液中でアルミニウム板を陰極とし、電流密度 2amp/cm<sup>2</sup>、30秒電解研磨し、ついで電流密度0.1 amp/cm<sup>2</sup>で30秒電解腐蝕を行つた。その装置および回路は第5図に略示した。



第4図 電気抵抗測定装置



第5図 試料電解研磨装置略図

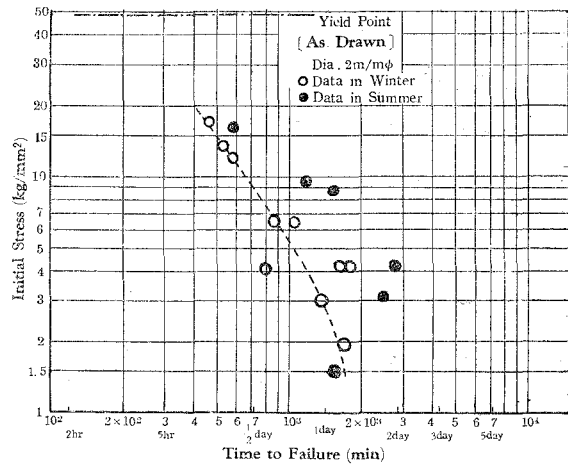
### III 実験結果

#### (A) 加工材について

a) 加工材について初期応力-破断時間の関係を両軸対数表現で示したのが第6図である。ここで、20kg/mm<sup>2</sup>以上、1.5kg/mm<sup>2</sup>以下の初期応力については実測していないが、本測定範囲の応力では、高応力で大体直線的に変化し、応力が少い程破断までの時間が長くなる。低応力になると、応力の変化に拘らず、破断がある一定時間に極限される様に見える。又低応力程他の色々な条件が強く効いて来て実測データの再現性が乏しくなる。特に夏季の場合には、室内条件が異つているためか、冬季のデータよりも大部破断時間が延長される傾向が見られる。しかしながら、本条件において破断時間は冬季間のデータを目安と考えることが出来よう。

これらの結果より見て、試料の降伏点の僅々3%位の応力でも腐蝕雰囲気中では割合早く破断するのがわかる。

b) 上記と関連して破断までに到る電気抵抗の変化を時間に対してプロットした(両軸対数)ものが第7図である。こゝには、そのおもなるものについてあげたが、これを見ると、本図の表現において、電気抵抗の変化が時間的になめらかな曲線を示さず、ある時間で曲線の変曲点があるのが見られる。これにより、腐蝕の進行につれて一様な腐蝕が行われてないことが推察される。

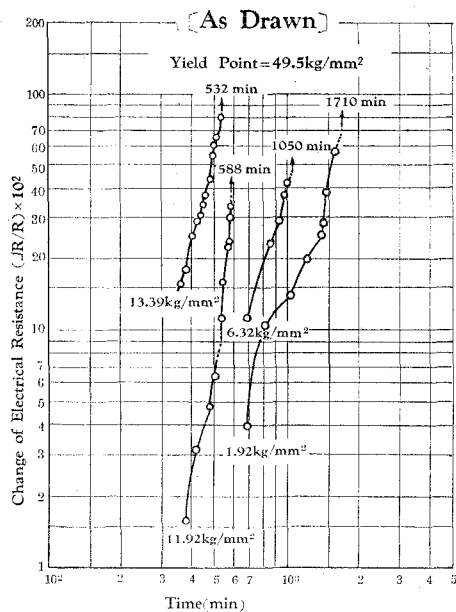


第6図 加工材の初期応力-破断時間曲線

### (B) 焼鈍材について

a) 焼鈍材についても初期応力-破断時間の同様の関係を第8図に示す。塑性変形を起す様な高応力の場合も併せて測定したが、これは、低応力で腐蝕を行つても破断に到るまでに必ずこの状態を経過するため、参考のためプロットした。

降伏点以下の応力では、初期応力が減少するにしたがつて、直線的に破断時間が延長されるが、 $2.5\text{kg/mm}^2$ の初期応力では10,000分近く経過しても破断しなかつた(これは9,780分で荷重除去したものである)。後述の顕微鏡写真から見ると、試料の表面附近では明らかに粒子境界腐蝕が進行しているの、この応力でもやはり腐蝕はするが、それより高い応力の場合にくらべて、はるかに長時間を要することが明かで、この応力を応力腐蝕破断の最小応力とした。



第7図 電気抵抗の時間的变化

さらに又、夏季に行つたデータ(直径2m/m, エメリー紙03番仕上げ, および0番仕上げ両者の場合を含む)を併記したが、これによると概して冬期の測定値にくらべて破断時間が長い。こゝで試料の直径の相異は初期応力の算出の際考慮に入れてあるが、しかし同じ応力であつて

も、断面積に差があれば、表面に腐蝕口の出来る頻度は異つて来る。広い面積程多くの亀裂が生じ易い筈であるが、一方その亀裂が中心まで進行するに要する距離が大となるため破断時間にも影響を与えることになろう。しかし唯今の場合には、加工材の場合も併せ考えると、これはおもに外界の湿度、温度の差異にもとづくものと考えられる。

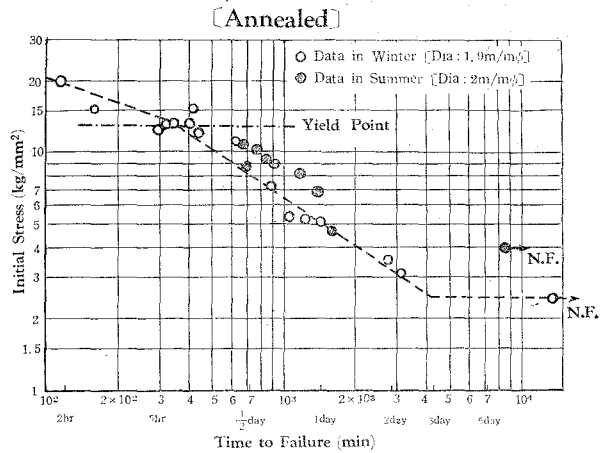
b) 加工材の場合と同様に電気抵抗の時間的变化をプロットすると

第9図の様になる。この場合には先に加工材についてのべた曲線中の変曲点が明かに見える。この中最も大きな変曲点の時間を初期応力に対してプロットすると、第10図の(b)となり、又之等の時間から破断までの時間を同様にプロットすると、第10図の(a)となり、いずれも破断曲線と同様の傾向を示している。

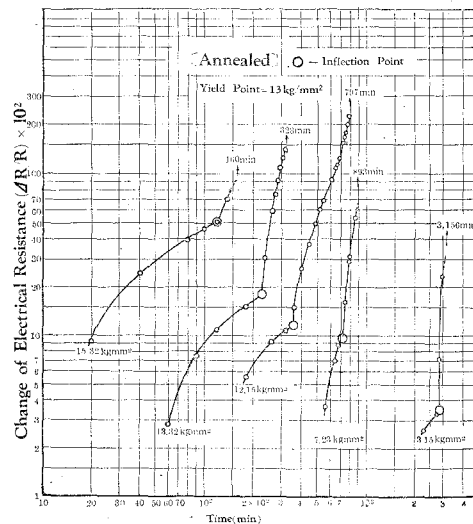
## VI 腐蝕進行中の試料表面の変化

応力腐蝕を始めてから約30分後に試料表面が変色して褐色となり、やがて黒色となりこまかな液滴が一面に出来る。これが時間と共に段々大きくなり、時には流下して試料の下部(蜜蝋で被覆した部分)に溜るがそれ程多くはならない。これを透過光線で見ると深青色を呈している。ついで粒々の析出物が出る(濃紫色)。破断までに亀裂が肉眼的に見える場合もあるが、大部分はその析出物のために見えない。亀裂が肉眼的に見える場合には、破断後の断面を見ると、亀裂が試料周囲から均一に進行していない。

破断した試料を水洗すると、溶け難い青白色の析出物が出ていて、時には非常に固着している場合もある。一例として写真19.(d)にこれを示した。この写真の白く出ている部分が析出物で、これを剝離すると、大抵は中に亀裂が存在している。更に又、この部分の直径と腐



第8図 焼鈍材の初期応力-破断時間 曲線



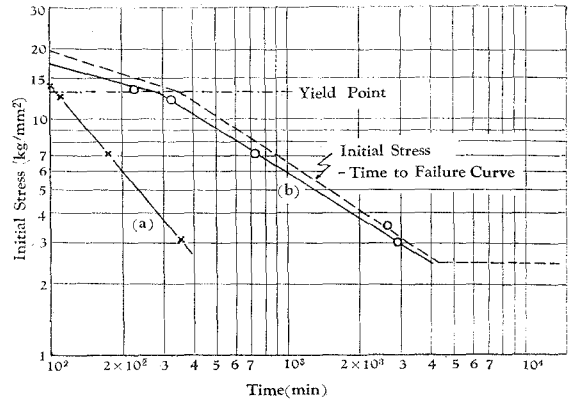
第9図 電気抵抗の時間的变化



蝕しない部分の直径とを比較すると最大 2% (普通は 1%) の減少しか示していない。

破断した位置は、試料の垂直露出部分の上部、中央部、下部に大別していつれの場所でも起り、特に上部とか下部とかには限られていない。この破断面を示したのが写真 7. (b) および写真 19. (c) である。この面で腐蝕をうけていない部分は地金の

色を示して、はつきり他の部分と区別することが出来、しかもこの部分が常に流動していることが知られる。この様に破断面上で、全然腐蝕をうけていない部分の面積は、外部応力が減少するに従って非常に少なくなつて来る。



第10図 応力腐蝕中の変化 (焼鈍材)

## V 龜裂組織の顕微鏡的觀察

加工材および焼鈍材について、各初期応力による破断試料の縦断面の顕微鏡組織(主として X 300 である)を写真 4. より写真 40. に示した。こゝで破断を生ずるに到つた亀裂(以後これを主亀裂という)については、写真試料を作ることが困難なために、主として他の亀裂を示したものである。通観して、その様相たるや千差万別で、1 個の亀裂から沢山の枝が生じている場合や、沢山の亀裂が 1 個に集合する場合など非常に複雑しているが、加工材と焼鈍材とを比較して見る時、色々の点でそれぞれの特色が見られるので、これを大別して次にのべる。

### (A) 加工材について

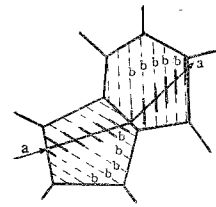
写真 4. ~ 写真 19. を通観して、一般的に次の事がいわれる。

a) 最初試料表面から僅かの距離の間は粒子境界亀裂が行われ、ついで粒子貫通に代る。しかも初期応力が減少する程、この粒子境界亀裂が続く距離が長い(写真 6. 16(c), および 18.)。

b) 粒子貫通亀裂においても、腐蝕の初期の間、および低応力の場合には双晶面<sup>6</sup>とある角度をなして通過する(写真 6. (a), 6. (b) の中央部分および写真 4. の中央部分)。しかし内部に進行するに従って、あるいは高応力を加えた試料の場合には、この亀裂の方向がそれに無関係に進行する傾向を有する(写真 4. の下部および写真 6 (b) の上端)。

6 こゝでいう双晶面は、実験試料の項でものべた通り、加工材中に既に存在している双晶面のことをいう。次にのべる焼鈍材の双晶面は、加工材の場合と異つて、加工材の焼鈍によつて再結晶の結果出来たものである。しかして、こゝで“面”というのは、試料写真面上では“線”となつて現れている。

c) 試料表面層の近くで、又は低応力の場合には、あるいは主亀裂から出た小さな枝亀裂の場合には、亀裂が双晶面につき当たるとこの面でも僅かながら腐蝕が進行している。(写真14, 15, 18(a)および(b))。即ち、第11図に略示した様に、aaが主なる亀裂の進行方向であるとする、その粒子内に存在する双晶面bの方向にも腐蝕が進行している。しかも低応力の場合程この双晶面亀裂が多く現れており又その距離もより長い。



第11図  
加工材粒内亀裂の一様式

d) 最初から粒子貫通亀裂が混在することもあるが、低応力の場合程この割合が少くなる。

### (B) 焼鈍材について

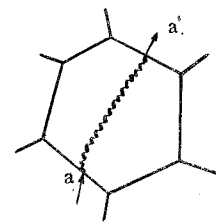
焼鈍材についての亀裂組織は写真20.~写真40. に示してある。これらを通観すると次の諸点があげられる。

a) 加工材についてあげた a) の特色はこの場合にも見られる。即ち降伏点以上の初期応力の場合でも、最初短時間の中は (これは試料表面近くのごく薄い層に当る)、粒子境界亀裂によつて腐蝕が進行しているのがわかる (写真20.~写真27.)。初期応力が減少するとこの種の腐蝕の距離が長くなる。それから粒子貫通亀裂に代る (写真27. および写真35. (a), (b))。

b) 亀裂が粒子を貫通する際、低応力ではその進行方向が粒子毎に異なることもあるが、内部に進むにつれてこの方向が全然各粒子に左右されずに中心軸の方向に進んでいる。即ち結晶粒子に殆ど無関係である (写真34. の上端)。しかしながら、その細部を見ると、第12図の様に段々つゞきの模様をなしている。

c) 加工材の場合の b, に説明した亀裂は殆ど見られない。

d) 粒子境界亀裂に粒子貫通亀裂が混在する場合も、表面層からすぐ混在することはほとんどなく (写真34. は混在する場合を示す)、低応力程その混在が試料の中心軸に近い部分にうつるのが見られる。



第12図  
焼鈍材粒内亀裂の一様式

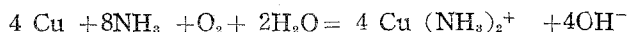
以上の亀裂組織から総合して考えると、加工材では特に既存の双晶面の影響が強く現れており、応力が減少する程、この面での亀裂が大きくしかも密となるが、一方焼鈍材ではこの新双晶面はほとんどいってよい位その効果がないのがわかる。

## VI 応力腐蝕機構について

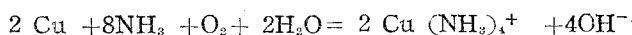
### (A) 電気化学的考察

応力腐蝕を始めると、前述観察の項で記したとおり、やがて試料表面に液滴が出来る。しかもこの液滴が深青色のより大きな液滴となる事実から、当然この試料表面において金属と水溶液の電気化学的反応が行われていると考えられる。この液滴は蒸発して来た水分は勿論、アン

モ=アも入り、更に空気中の酸素も存在しているから、試料表面においては、その酸化溶解が相ついで行われることになる。これらの反応に関しては、Read, Reed, および Rosenthal<sup>7</sup> が論じ、特に溶解酸素の影響については、J. Halpern<sup>8</sup> が論じ、その結果次の様な反応が最も起りやすいとしている。すなわち：



又は



を与えている。

上式の中、いずれの反応が行われるにしても、とにかく僅少な液滴によつて銅がイオンとして溶解し、しかも錯塩を形成するため、腐蝕に必要な陽極電位が相当維持されることになる。更に又、同時に、共存する亜鉛についても亜鉛酸根 ( $\text{ZnO}_2^{2-}$ ) となつてアルカリ溶液中で溶解する外に、銅の場合と同様に、



なる反応を生じて溶解することも可能であろう。以上の諸反応によつて真鍮がアンモニア性水溶液中で早く腐蝕することがわかる。

#### (1) 理想的に内部応力のない場合 (焼鈍材)

試料中に応力が全然ない場合、あるいは残留応力が比較的僅少な場合に腐蝕がいかに行進するか？ 普通我々の取扱う材料は多結晶であるが、かかる場合には、腐蝕の進行様式には全面腐蝕と局部腐蝕とが考えられるが、試料全体の組成が各部分で均一であり、しかも何等偏在する不純物が含まれていなければ、当然全面腐蝕が行われる筈である。しかしながら実際の合金においては、かならず不純物がより多く粒子境界に集る。この境界に集つた不純物が粒子内部にくらべてある雰囲気（とくに水溶液）中で電気化学的に卑であれば、当然粒子境界の部分が粒子本体よりも早く溶解を始めることになる。さらにまた、特別に不純物がこゝに集らなくとも粒子境界の内部エネルギーが粒子内部のそれよりも高いことが知られているから、このためにも粒子境界腐蝕が優先的に行われることになる。

もちろん、腐蝕に関しては、その合金成分である金属と、そこに形成される腐蝕雰囲気とによつて定まることは当然であつて、その雰囲気中における粒内、粒界の相対的な電位差の程度により、腐蝕雰囲気がことなれば、時には別の現象即ち全面腐蝕（又は粒内腐蝕ともいう）が起る場合も報告されている。<sup>9</sup> しかしながら、普通の腐蝕の場合には、一般的に粒子境界腐蝕

7 T. H. Read, J. B. Reed および H. Rosenthal; "The Mechanism of the Season Cracking of Brass," "Symposium."

8 J. Halpern; "Kinetics of the Dissolution of Copper in Aqueous Ammonia, J. Electrochem. Soc. Vol. 100, No. 10, (1953).

9 C. Edeleanu, 前掲論文。これによれば一例として不銹鋼は  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中では粒界腐蝕を起し、 $\text{MgCl}_2$  などの塩化物溶液中では粒子貫通亀裂を起すことを報告している。

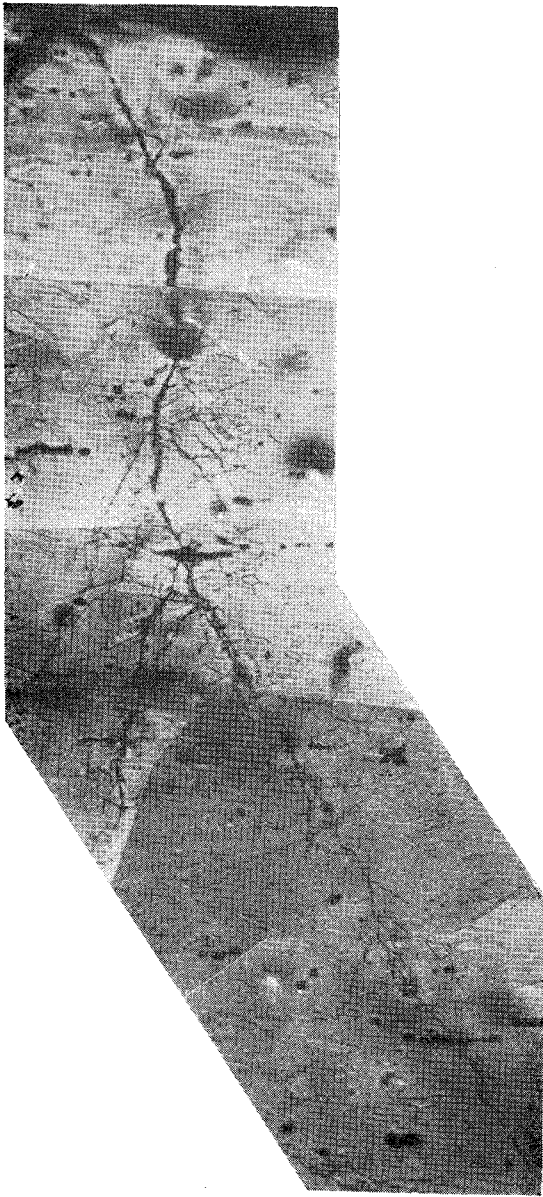
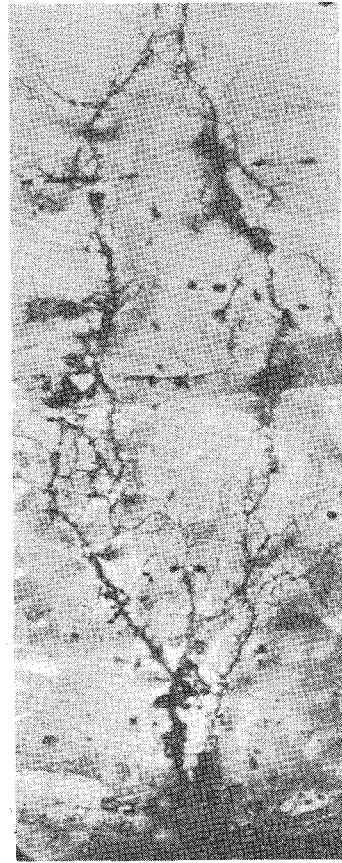
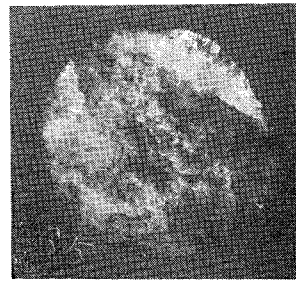


写真 4 加工材の亀裂組織  $\times 300 \times \frac{4}{5}$   
初期応力 = 17.07kg/mm<sup>2</sup>  
破断時間 = 468min.



(a)  $\times 300 \times \frac{4}{5}$



(b)  $\times 20 \times \frac{4}{5}$

写真 5 加工材の亀裂組織  
初期応力 = 16.38kg/mm<sup>2</sup>  
破断時間 = 591min.  
(b) 破断面



(a) × 300



(b) × 300

## 写真 6 加工材の亀裂組織

初期応力 = 13.39kg/mm<sup>2</sup>

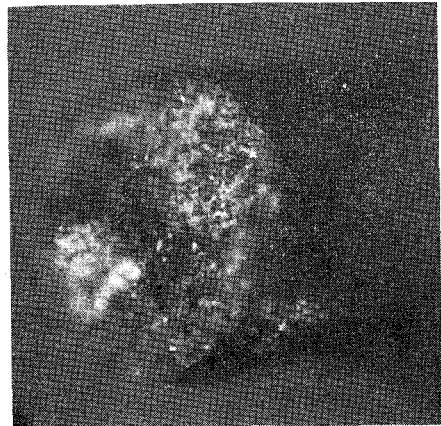
破断時間 = 532min.

(a) 中心部分の亀裂

(b) 表面附近の亀裂



(a) × 300



(b) × 20

## 写真 7 加工材の亀裂組織

初期応力 = 11.92kg/mm<sup>2</sup>, 破断時間 = 538min.

(a) 内部亀裂

(b) 破断面 (中央左下部の白色部分は未腐蝕部を示す)

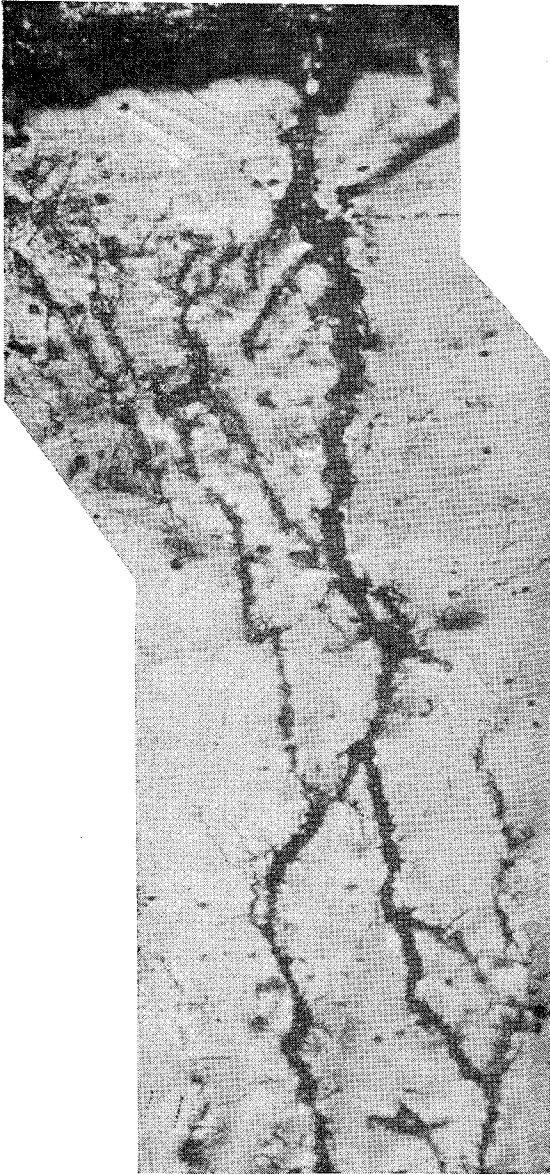


写真 8 加工材の亀裂組織 × 300  
初期応力 = 9.73kg/mm<sup>2</sup>  
破断時間 = 1,215min.

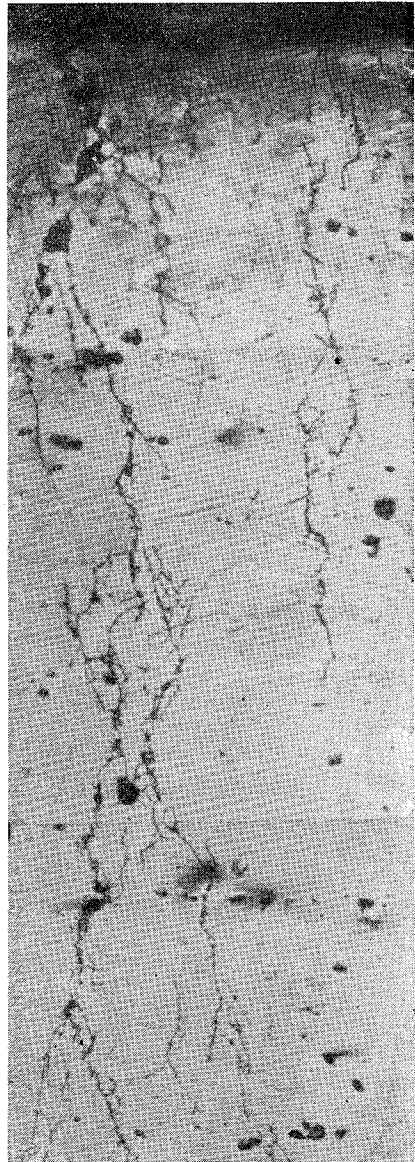


写真 9 加工材の亀裂組織 × 300  
初期応力 = 8.81kg/mm<sup>2</sup>  
破断時間 = 1,549min.

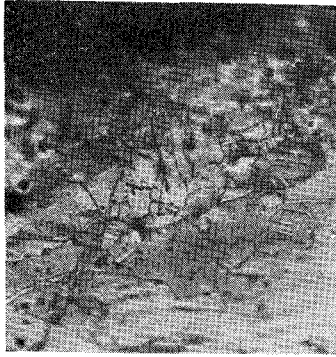
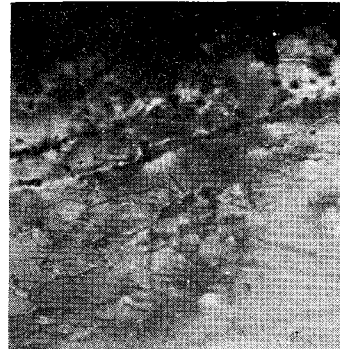


写真 10 加工材の亀裂組織



初期応力 =  $8.34 \text{ kg/mm}^2$   $\times 300 \times \frac{4}{5}$   
 破断時間 = 970min.

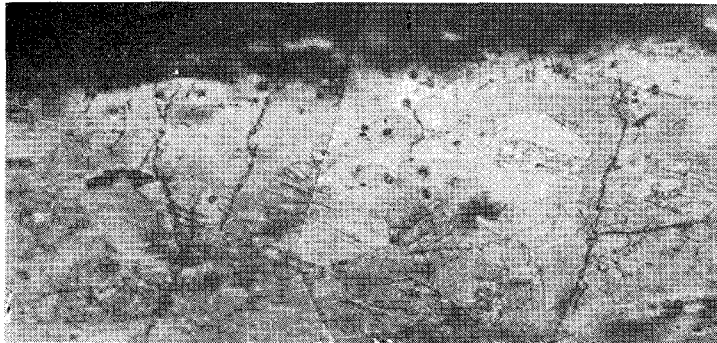


写真 11 加工材の亀裂組織

初期応力 =  $6.40 \text{ kg/mm}^2$   $\times 300 \times \frac{4}{5}$   
 破断時間 = 860min.

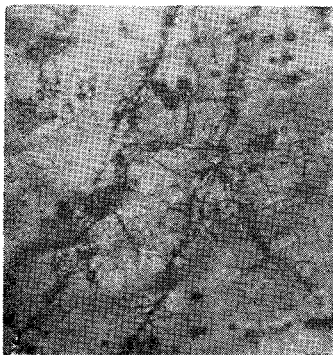
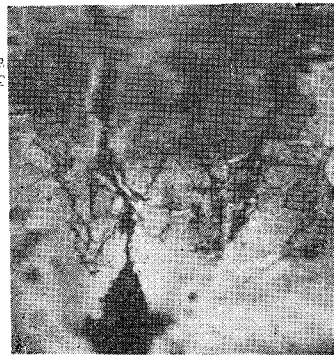


写真 12 加工材の亀裂組織



初期応力 =  $6.32 \text{ kg/mm}^2$   $\times 300 \times \frac{4}{5}$   
 破断時間 = 1,050min.



(a)  $\times 300$



(b)  $\times 300$

写真 13 加工材の亀裂組織

初期応力 =  $4.26\text{kg/mm}^2$

破断時間 = 2,883min.

(a) 表面附近

(b) 内部中心軸附近

写真 14

加工材の亀裂組織  $\times 300 \times \frac{5}{9}$

初期応力 =  $4.15\text{kg/mm}^2$

破断時間 = 1,800min.





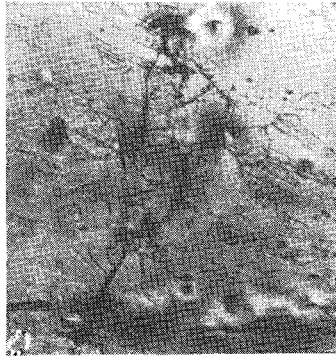
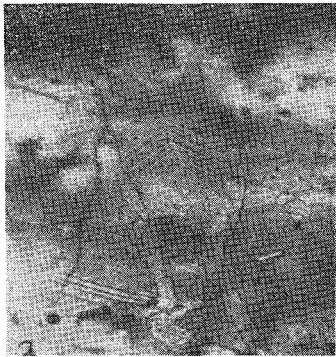
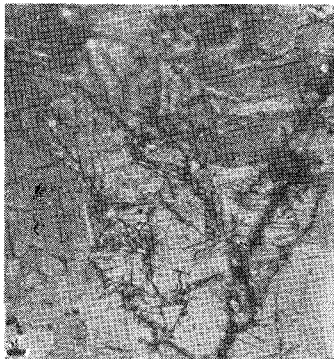


写真 15 加工材の亀裂組織

初期応力 =  $4.12\text{kg/mm}^2 \times 300 \times \frac{4}{5}$   
 破断時間 = 795min.



(a)  $\times 300 \times \frac{4}{5}$



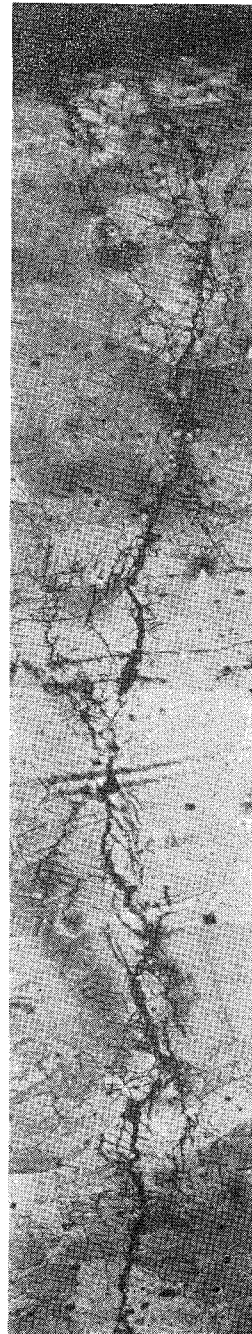
(b)  $\times 300 \times \frac{4}{5}$

写真 16 加工材の亀裂組織

初期応力 =  $4.17\text{kg/mm}^2$

破断時間 = 1,665min.

(a) 表面附近, (b) 内部亀裂 (c) 別の亀裂



(c)  $\times 300 \times \frac{3}{5}$

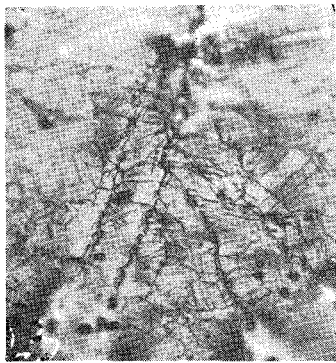
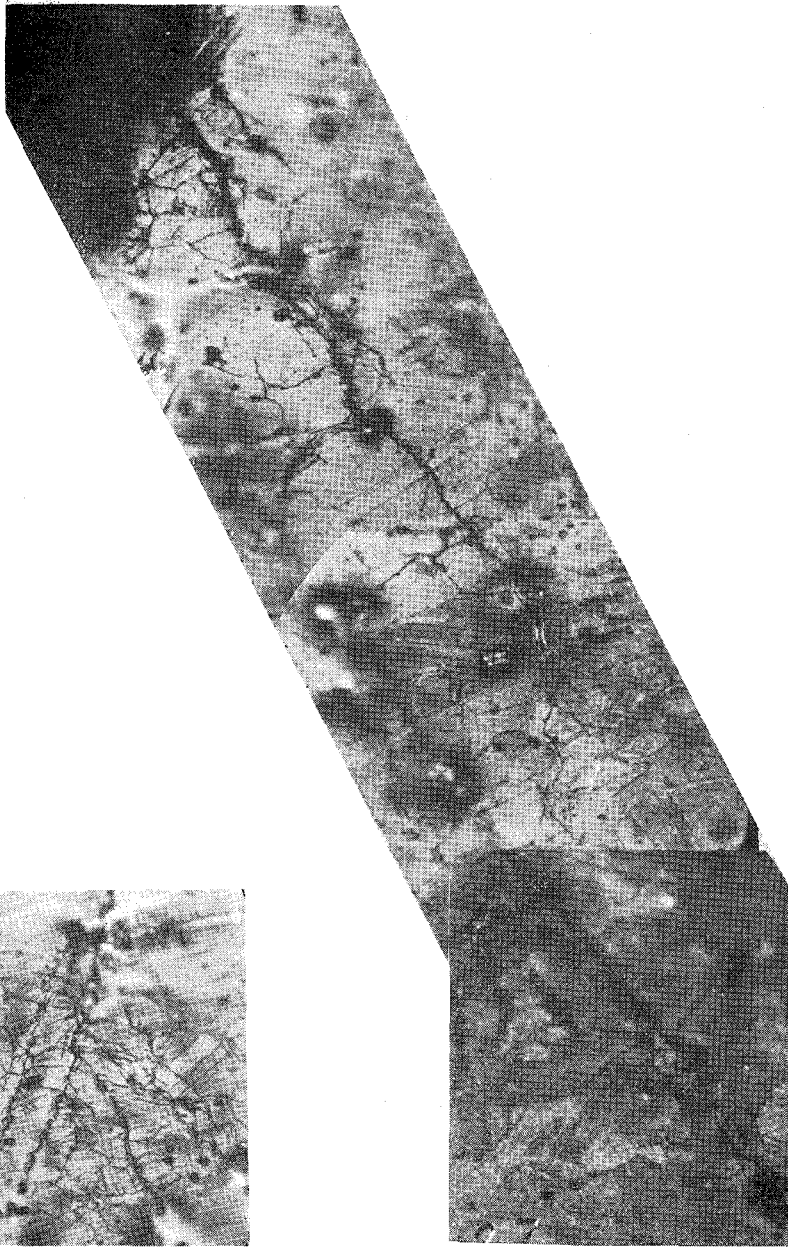


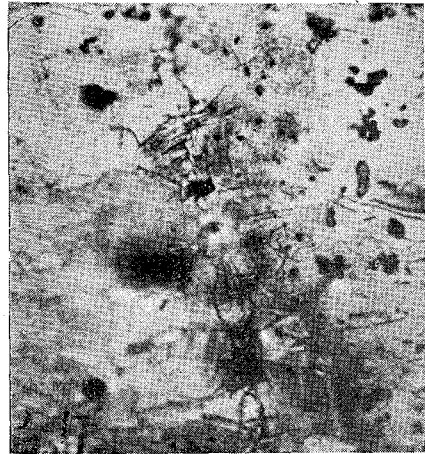
写真 17 加工材の亀裂組織  
× 300  
初期応力 = 3.01kg/mm<sup>2</sup>  
破断時間 = 1,383min.



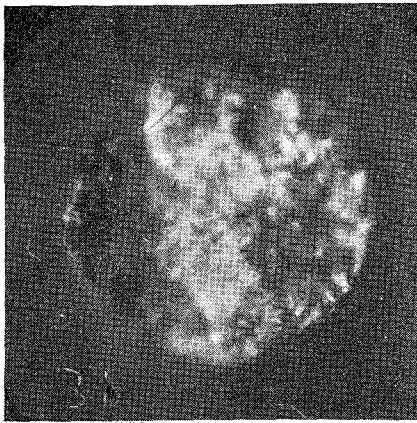
写真 18 加工材の亀裂組織 × 300 ×  $\frac{4}{5}$   
初期応力 = 1.92kg/mm<sup>2</sup>  
破断時間 = 1,710min.  
主亀裂から派生した枝亀裂を示す



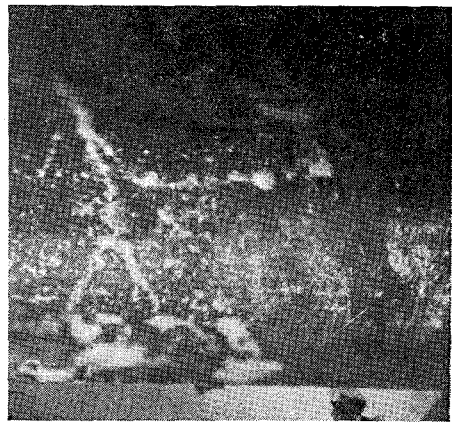
(a) × 300



(b) × 300



(c) × 20



(d) × 20

## 写真 19 加工材の亀裂組織

初期応力 = 1.48kg/mm<sup>2</sup>, 破断時間 = 1,550min.

- (a) 主亀裂から派生した微小亀裂
- (b) 別の亀裂
- (c) 破断面
- (d) 試料表面の腐蝕生成物 (白色は析出物を示す)

が多い。

したがって、残留応力のない、しかも外部から何等の力をも加えられていない様な条件のもとで、更に粒子境界の方が粒子本体よりも卑な電位を有する様な腐蝕雰囲気においては、粒子境界腐蝕のみが進行し、その方向は当然試料内部へと向つているであらう。本実験の写真40.においては、この程度の外部応力がこの条件に大した影響を与えずに、完全に粒子境界腐蝕のみが行われているのを見ることが出来る。

つぎにこの様にして腐蝕口が段々試料内部に進行する時、起り得る現象をあげれば次の様である。

① この腐蝕溶解によつて腐蝕口に生ずる生成物が難溶性であるならば、そこに析出してこれまでの反応がおくれる結果となる。極端な場合には、この腐蝕生成物がそこに強固な被覆を作つてしまうと、それ以後の腐蝕がやんでしまう。

② もしこの生成物が可溶性であつたとしても、本実験のごとく、ガス雰囲気から試料面に凝着する液滴が下部に流下しない限り、その部分が洗い流されることが少い。従つてこの生成物の濃度が増大し、飽和に近い溶液となるのであろう。この様な状態が続けば、先の①の場合と同様に析出物被覆を生じて腐蝕速度がおくれる。

③ さきに考えた電気化学反応式に従つて、最初の短時間、腐蝕はすみやかに進行するが、腐蝕口が試料内部に深く入り込む場合には、その先端に来て居る溶液は表面にあるものと非常に異つたものになることが考えられる。即ち酸素やアンモニアが間隙の内部まで拡散することが困難になつて来る。更に又その間隙の先端における局部電池中の極部分の分極が大となつてこれからも腐蝕進行がおくれることが予想される。

## (2) 焼鈍材に外部から応力が加わる場合

焼鈍材に外部から応力が加えられる場合には、平均して粒子個々にもそれ相応の応力が加わるが、その大きさは粒子によつて異つている。したがつてかゝる場合には、勿論原則としては粒子境界腐蝕が行われるべきであるが、その途中で特に応力の大きく加わつた粒子がその腐蝕通路に突当つた時には、その粒子内で最も内部応力の集中する箇所、即ち電気化学的に最も卑である箇所から腐蝕が進むことになり、もしその箇所が粒子のある結晶面に集中しておればその面内で腐蝕が始ることになる。しかして唯今の $\alpha$ 真鍮の場合、面心立方構造であるから、この場合は(111)面がそれに相当すると考えられる。

もちろんこの時外部から加えられた応力の方向がその進行方向に対して影響を与える。この応力の方向がその粒子の最高応力面と垂直の関係にあれば、当然その面のみで腐蝕が進行するであらう(第13図(a)の様式)。しかし又この面とある角度をなしている場合には、その高応



写真 20 焼鈍材の亀裂組織 × 300

初期応力 = 18.40kg/mm<sup>2</sup>

破断時間 = 62min.



(a)



写真 21 焼鈍材の亀裂組織 × 300

初期応力 = 15.23kg/mm<sup>2</sup>

破断時間 = 160min.

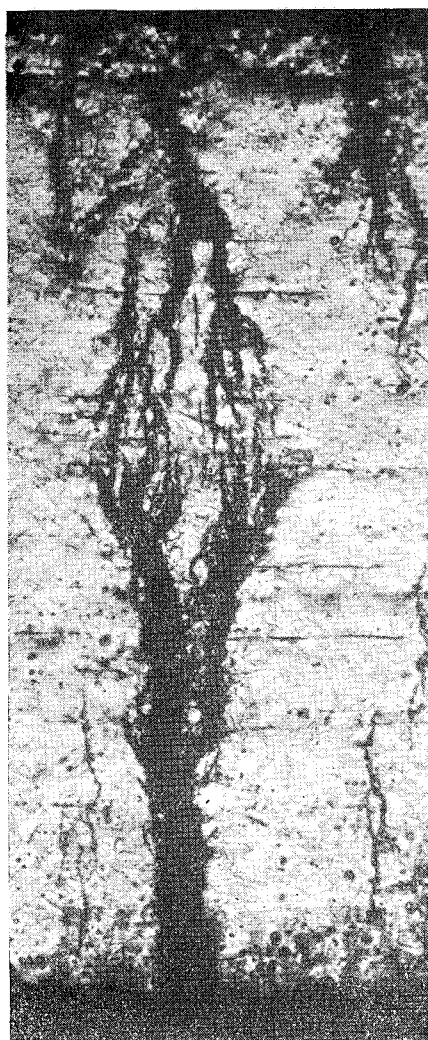


(b) × 300

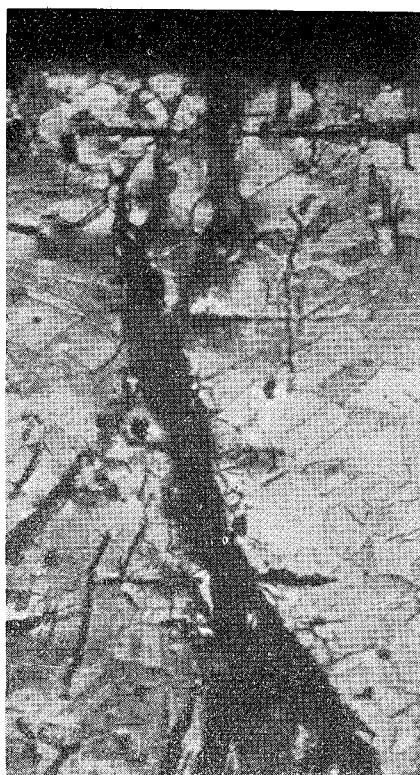
写真 22 焼鈍材の亀裂組織

初期応力 = 18.40kg/mm<sup>2</sup>

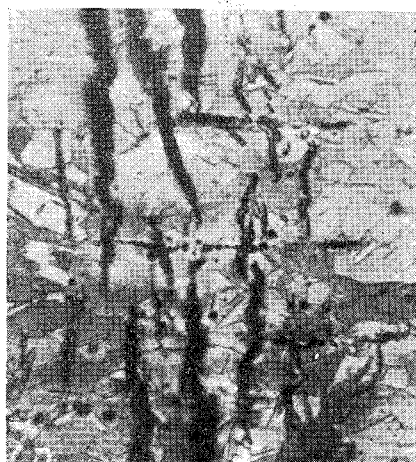
破断時間 = 116min.



(a) × 90



(b) × 300



(c) × 300

写真 23 焼鈍材の亀裂組織

初期応力 = 1.532kg/mm<sup>2</sup>

破断時間 = 414min.

(a) 全断面を示す。特に亀裂巾が拡大している。

(a) ; (c) は (a) の部分的拡大を示す。



写真 24 焼鈍材の亀裂組織  $\times 90 \times \frac{4}{5}$   
 初期応力 = 13.32kg/mm<sup>2</sup>  
 破断時間 = 406min.

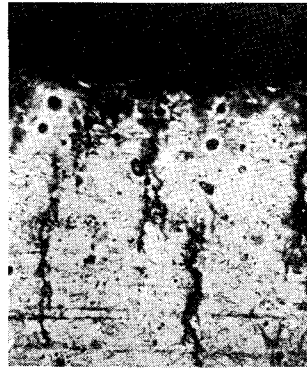


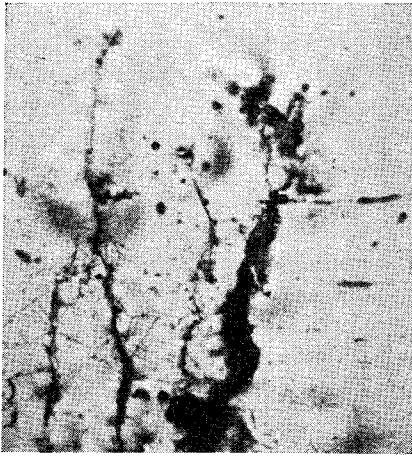
写真 26 焼鈍材の亀裂組織  $\times 90 \times \frac{4}{5}$   
 初期応力 = 12.23kg/mm<sup>2</sup>  
 破断時間 = 294min.



写真 25 焼鈍材の亀裂組織  $\times 300 \times \frac{4}{5}$   
 初期応力 = 13.32kg/mm<sup>2</sup>  
 破断時間 = 345min.



写真 27 焼鈍材の亀裂組織  $\times 300 \times \frac{4}{5}$   
 初期応力 = 12.15kg/mm<sup>2</sup>  
 破断時間 = 797min.



(a) ×300

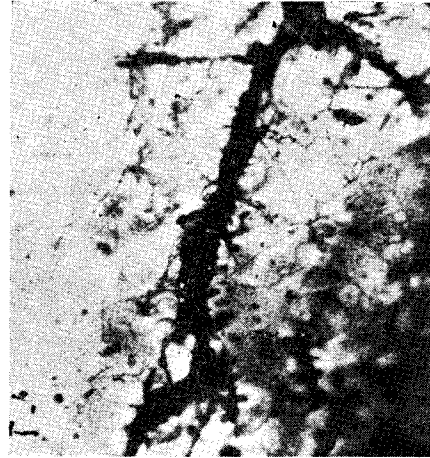


写真 29 焼鈍材の亀裂組織 × 300  
初期応力 = 9.24kg/mm<sup>2</sup>  
破断時間 = 903min.



(b) × 300

写真 28 焼鈍材の亀裂組織  
初期応力 = 11.15kg/mm<sup>2</sup>  
破断時間 = 677min.  
(a) 亀裂の先端, (b) 表面附近

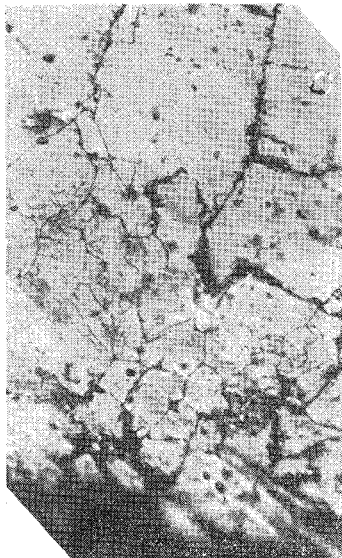


× 300

写真 30 焼鈍材の亀裂組織  
初期応力 = 9.37kg/mm<sup>2</sup>  
破断時間 = 8<sup>2</sup>9min.



写真 31 焼鈍材の亀裂組織  
 $\times 300 \times \frac{4}{5}$   
 初期応力 = 8.82kg/mm<sup>2</sup>  
 破断時間 = 713min.  
 主亀裂より派生した微小亀裂



(a)  $\times 300 \times \frac{4}{5}$

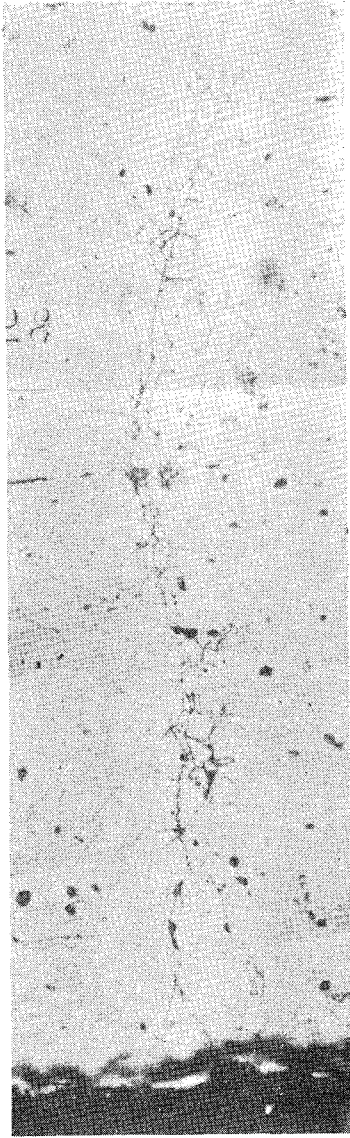


(b)  $\times 300 \times \frac{4}{5}$

写真 32 焼鈍材の亀裂組織  
 初期応力 = 7.23kg/mm<sup>2</sup>  
 破断時間 = 893min.



写真 33 焼鈍材の亀裂組織  
 $\times 300 \times \frac{4}{5}$   
 初期応力 = 5.40kg/mm<sup>2</sup>  
 破断時間 = 1,070min.

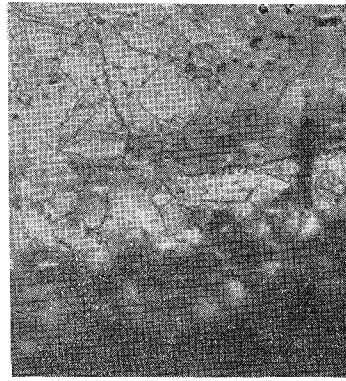


$\times 300 \times \frac{4}{5}$

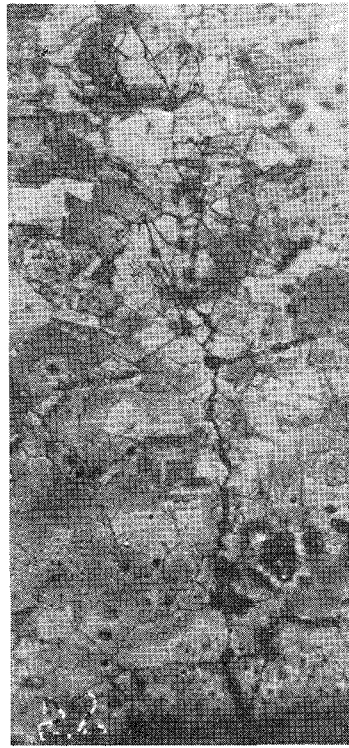
写真 34 焼鈍材の亀裂組織

初期応力 = 6.92kg/mm<sup>2</sup>

破断時間 = 1,228min.



(a)



(b)  $\times 300 \times \frac{4}{5}$

写真 35 焼鈍材の亀裂組織

初期応力 = 3.60kg/mm<sup>2</sup>

破断時間 = 2,838min.

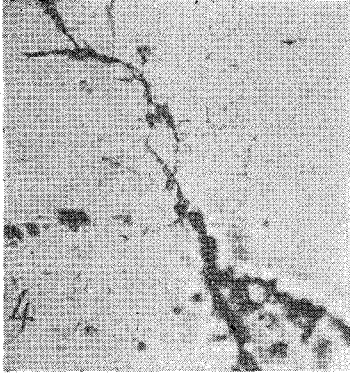


写真 36 脆鈍材の亀裂組織  
 $\times 300 \times \frac{4}{5}$   
 初期応力 = 5.21kg/mm<sup>2</sup>  
 破断時間 = 1,464min.

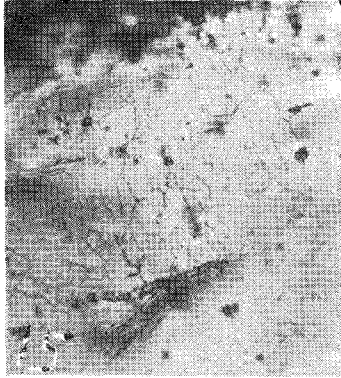


写真 37 脆鈍材の亀裂組織  
 $\times 300 \times \frac{4}{5}$   
 初期応力 = 4.69kg/mm<sup>2</sup>  
 破断時間 = 1,598min.

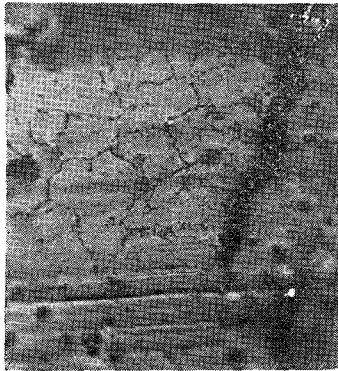


写真 38 脆鈍材の亀裂組織  
 $\times 300 \times \frac{4}{5}$   
 初期応力 = 3.60kg/mm<sup>2</sup>  
 破断時間 = 2,838min.

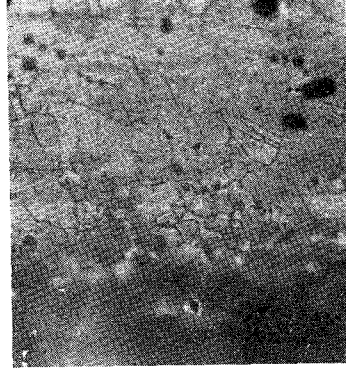
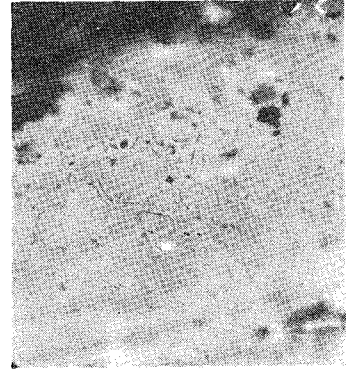
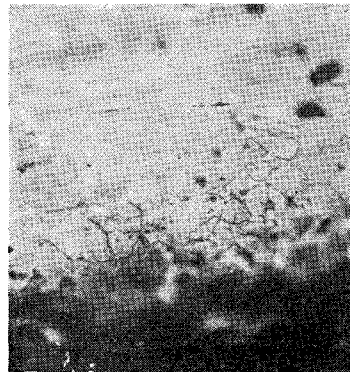


写真 39 脆鈍材の亀裂組織  
 $\times 300 \times \frac{4}{5}$   
 初期応力 = 3.16kg/mm<sup>2</sup>  
 破断時間 = 3,156min.

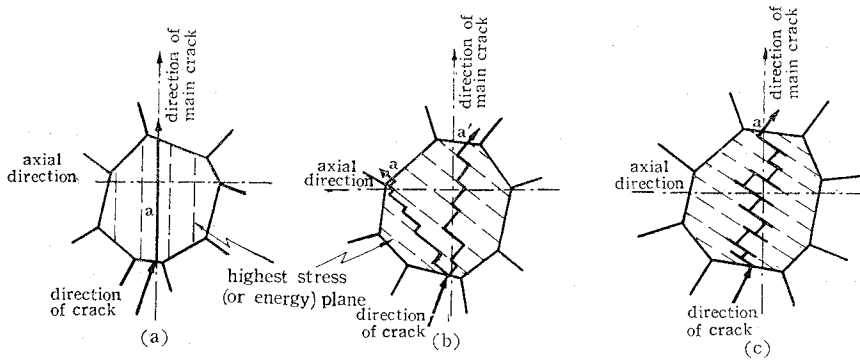


(a)  $\times 300 \times \frac{4}{5}$



(b)  $\times 300 \times \frac{4}{5}$   
 写真 40 脆鈍材の亀裂組織  
 初期応力 = 2.47kg/mm<sup>2</sup>  
 破断時間 = 9,780min. 後でも破断せず.

力面上で腐蝕が進行すると同時に、なるべく試料軸の方向に進むであろう。10 従つてこの高



第13図 粒内亀裂の各種様式

応力面の電気化学的性質によつて第13図 (b) の a 又は a' の経過をたどることもあれば、時には第13図 (c) の様な経過となる場合も生ずる。以上の事から、腐蝕現象は、その個々の粒子の外部から加えられた応力の方向に対する方位、腐蝕通路の粒子に突当る位置、さらに又この通路と粒子の結晶方向とのなす角度などが相互に影響し、それらの通路における電気化学的性質と相まつて、色々な腐蝕様式を示すことになる。

外部からの応力が増大すれば、上述の関係の中第13図 (b) の様式が著しくなり、又試料表面層においても特に大きな応力をうける様な粒子があれば、最初からこの粒内腐蝕（普通これを亀裂という）が行われる場合もあり得る。この時には最初から両重の腐蝕が混在することになる。

さらに腐蝕が試料内部まで進行するにつれて、試料の実効断面積が減少し、従つてこの場所での応力の集中が生じ、この時も上述と同様の過程をたどるものと考えられる。

さらにまた、大きな亀裂から派生した小さな枝亀裂は、大きな亀裂が生成すると同時に生ずる場合にはそれと同様の様式を示すが、外部からの応力による効果の減退と、大きな亀裂による応力除去によつて、主として粒子境界腐蝕となり易いことが予想される。

こゝで化学反応による腐蝕進行速度に対する影響についてのべると、前記 (1) の②に記した様に、各種の原因によつて漸次その速度が遅緩されるが、外部からの応力の増加と共に亀裂間隙が拡大される様な場合には、新しい溶液がその内部に入り込むことになる外、腐蝕生成物の被覆した面に新しい露出部分が出ること等によつて、再び腐蝕速度が増加して来るであろう。しかして、上記の如く一時的に腐蝕速度が遅緩する際には、こゝから枝状亀裂が出来る可能性が増大する。一方大きな亀裂場所で間隙の拡大が起れば、その附近の小さな亀裂では却つてその間隙が抑えられるか、又はその附近の応力除去によつて、それ以上の腐蝕の進行が阻止され

10 これは後述の Notch Effectとも関連しているので、特にこゝでは論じない。

る場合も起り得る。これらの関係が総合されて電気抵抗の時間的変化に変曲点が生ずるものと考えられる。

### (3) 内部歪および残留応力がある場合 (加工材)

加工変形したまゝの材料では、平均の永久歪が考えられても、個々の粒子についていえばその歪の程度(従つて又残留応力<sup>11</sup>の程度)が当然異つている。かかる粒子の集合した材料が腐蝕を受ける場合、焼鈍材に応力を外部から加えた場合と同様に、個々の粒子の試料軸に対する配位、その粒子に突当る亀裂の先端の位置等によつて各種の様式の腐蝕を行う。しかしながら加工材では粒子の内部応力(歪エネルギー)が比較的大であるため、粒子境界の示す電気化学的電位と大差のない(ある場合にはそれを越える)電位を粒内で有することになる。又粒子の形状も、加工方向に長くなつてゐるため、たとえ同じ腐蝕速度で粒界、粒内が腐蝕される場合でも粒界だけでは長時間を要する。更に又内部応力の集中する面が線引加工の場合にはこの線引方向と垂直な面上にある傾向を有するから粒子貫通亀裂を生ずる傾向が強くなつて来る。

実際の亀裂組織を見ると、特に加工材の特色ある現象として既存双晶面での亀裂が焼鈍材と異つてゐることは既に観察した通りである。これは焼鈍材の加工によつて更に大きい歪エネルギーを有することになり、従つてこの面でも腐蝕が行われることは当然と考えられる。これがため加工材の亀裂が焼鈍材と異なつた様相を呈している様に見える。

### (4) 加工材に外部から応力が加わつた場合

加工材に更に外部から応力が加わつた場合にはその応力が個々の粒子の既存の残留応力にいかの影響をおよぼすかによつて定つて来る。これを大別すると、この応力が加工材の降伏点以上の場合と、それ以下の場合とに分けられる。

#### ① 加工材の降伏点以上の応力を加えた場合

これは先の焼鈍材における場合と全く同様の経過をたどるであろう。本実験においてはその実測値はないが、恐らく降伏点以下の応力の場合にくらべて外部応力に対する敏感性が増大する筈で第6図の初期応力破断時間曲線の延長が降伏点に相当する位置から緩傾斜となることは想像に難くない。

#### ② 降伏点以下の応力を加えた場合

この時は外部からの応力が低下するにつれて、個々の粒子に対する影響が少くなる。加工度が非常に大であれば、ある値の外部応力以下では全然その効果がなくなり、それ自身の歪(残留応力)によつて電気化学的に卑な箇所から腐蝕が進行し(この場合には粒子貫通亀裂のみであろう)、したがつてある一定の時間で破断するに到るであろう。

11 残留応力は、平均して大略その降伏点に相当する値を有しているが各粒子の歪の程度が異つてゐる場合には、この値も夫々ことなつてゐる。

既存加工の程度が少くなるに従つて矢張り最小応力腐蝕破断限が現れるであろう。

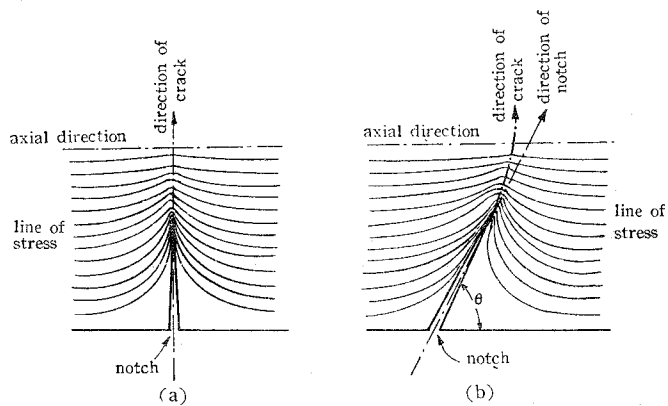
(B) 所謂 Notch Effect について

衝撃試験に用いる試料には切欠きをつける場合とつけない場合があるが、この切欠きをつける場合には当然その部分では断面が小であるから応力の集中が生ずる。そこでこの切欠きの形が重要となつて、この寸法も定められていることは周知の事である。唯今の場合にも、非常に狭い腐蝕口の先端付近では著しい応力の集中が生じ、極端な場合には、この部分では応力単独でもこの亀裂が進行することも考えられる。

(第14図参照)

又金属材料の疲労破断の場合には、最後に材料各部に微小亀裂を生ずることにより破断に到るが、疲労限以下の応力では微小亀裂を生じない。<sup>12</sup>

しからば唯今の様な応力腐蝕において Notch Effect が

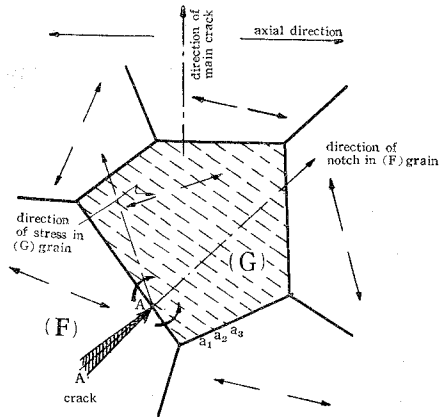


第14図 応力分布に対するNotchの効果

いかなる因子として働いているであろうか。これまでの説明では、亀裂の進行を電気化学的反應のみで解釈した。実際腐蝕雰囲気なしでは、降伏点の20~40%位の応力を以つては、いかに長時間外部から応力を加えても破断しないであろう。しかし腐蝕亀裂の様な微視的間隙の先端では異常に高い応力の集中が起り、これがために亀裂の伝播が早くなることも考えられる。

今改めて、個々の粒子について力学的な Notch Effect を加味した場合を考えることに

する。第15図に試料内の粒子 (G) を示したが、これに AA という亀裂が突当つたと考える。



第15図 粒内の各種応力の関係

12 茅 誠 司; "金属の物理" (共立出版社) (1948), pp. 96~98

深井 誠吉; "黄銅の疲労破壊に関する顕微鏡的研究, 日本金属学会誌, 第5巻 第6号 (1941); 第6巻 第6号 (1942).

深井 誠吉, 五十嵐 勇; "疲れ強度と弾性限の関係について (第1報)," 日本機械学会論文集, 第5巻 第20号 (第1部)

その周囲の各粒子内の矢印（反対向き的一对）は夫々の応力方向を示す。外部からの応力は水平の方向とする。しかる時は、(G) 粒子のA点で (F) 粒子の亀裂の効果が働いて、弯曲矢印の様な効果が (G) 粒子におよぼされるであろう。又 (G) 粒子が単独である場合には、 $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , ……の様な高エネルギー面があつて腐蝕されやすいとする。一方材料全体として、亀裂は中心軸の方向に進むべきである。しかる時は

(a) ある粒子に入る亀裂の応力集中の方向（そこに生じた応力の大きさを含む）

(b) 粒子内部の応力軸と垂直な面（2次元的表现では線となる）の方向（その面での応力の大きさも含む）

(c) 粒子内部の最大歪エネルギー面の方向（これも線の方向に還元される。もちろんその面での応力の大きさも含む）  
の3種の因子<sup>13</sup>に大別される。これら因子の相対的關係によつて亀裂の様相が定つて来る。例えば、定性的ではあるが、

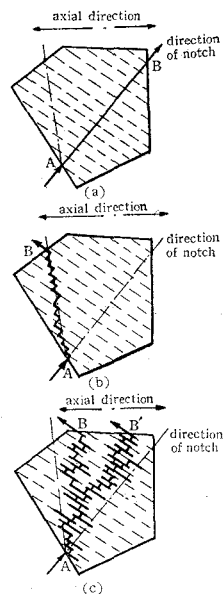
i) (a) の効果  $\gg$  (b) の効果および (c) の効果  
の場合には第16図 (a) の様になり、

ii) (b) の効果  $\gg$  (c) の効果および (a) の効果  
の場合には第16図 (b) の様になり、

iii) (c) の効果  $\gg$  (a) の効果および (b) の効果  
の場合には第16図 (c) の様な腐蝕様式を示すことになる。さらにこれら3種の効果が複雑な關係にあれば腐蝕様式がはつきり識別出来難くなる。

もちろん個々の粒子について正確な条件を知ることは目下の処不可能に近いので、これ以上の解析は無理であるが、結果としての破断後の亀裂組織を見て、逆にその亀裂の進行状態を推察することは不可能ではないであろう。

実際の亀裂組織を見ると、大体ではあるが、最初 (c) の様式から漸次 (b), (a) へと移つて行くのが見られる。この点から考えると、初期応力の大きな場合、又は試料の中心軸近くでは、Notch Effect が大なる影響を持つている様にも思われるが、先の破断面の観察から考えて、あくまでこの方向での各点における電気化学的電位の卑化による腐蝕のためであつて、純力学的な亀裂や劈開でないと思つての方がむしろ妥当と思われるが、この点の確認にはさらに多くの実測データを必要とするであろう。



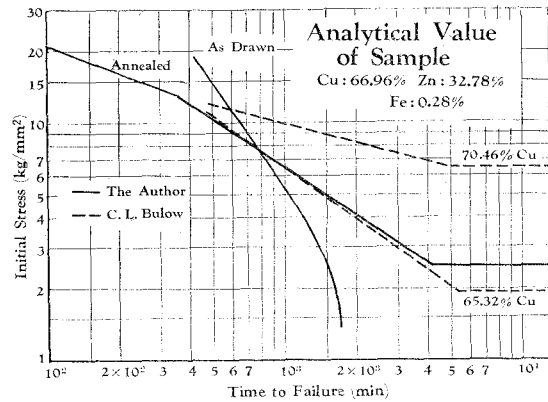
第16図  
粒内亀裂と各種応力との關係

13 これらの因子の中の応力の大きさはすべて電気化学的な腐蝕電位の大きさに還元される。

## Ⅶ 実験装置について

本実験装置については、Ⅱの項で記した通り、一度試験を開始すると、ある応力については最後までその雰囲気（水溶液）を自然のままにしておくために、当然雰囲気源の水溶液中のアンモニアの濃度が減少し、従つて雰囲気中のアンモニアガスも減少して来ることになる。これに関しては

精密にその変化を測定していないが最初 4.4%アンモニア水溶液が pH = 11.3であつたものが8日目（本試験の最大日数に相当する）では 9.3まで減少した。従つて試料面に凝縮する液滴中のアンモニア濃度も当然変化するであろう。それゆゑ、これを検定するために、他の人々によつて行われた実測結果<sup>14</sup>を併記するとその条件は種々異なるが第17図の鎖線



第17図 他研究者の結果と本研究結果との比較

の様になつてゐる。これから見ると、焼鈍材における傾向が大体一致していることがわかり、この点から考えると本腐蝕装置を用いる場合には、腐蝕の途中1日1回位溶液を換えることが望ましい。

こゝで問題となるのは、雰囲気中の状態が外界の影響を受けやすいことであつて、特に温度および湿度の変化によつて実測データのバラツキが生じたものと考えられる。従つて、精密に個々のデータを求めるためには、これら外界の影響を除去する手段を必要とするであろう。

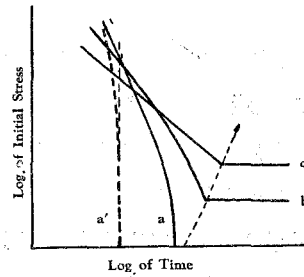
## Ⅷ 総合考察

初期応力破断時間の実測データの中、最も短い時間で破断したデータを主として用い、加工材、焼鈍材について両者の曲線を併記したものが第17図の実線の如くに示される。両者は交点を有し、これは7.5kg/mm<sup>2</sup>の応力に相当する。即ちこの応力よりも高い初期応力では、加工材が焼鈍材にくらべて破断時間が長くなつており、この応力以下では逆の現象を呈している。この事実は注目に値することである。しかしてこの加工材の現象がこれまで述べた通り既存の歪および残留応力によるものであるため、外部から加えられる応力が減少しても、何等破断時間の延長にはならず、この曲線は垂直的に降下するであろう（第18図 a）。一方焼鈍材においては、外部からの応力によつて第18図 b 又は c の様に明らかに応力腐蝕限が現れるであろう。本実験では加工材を焼鈍して得た α真鍮であるので、これらの現象の変化は、本図の a から c

14 C. L. Bulow, "Stress Corrosion Testing of Cu-base Alloys", "Symposium"



(焼鈍材の実測値)まで、その焼鈍効果の大なる程、点線の矢印の方向に移るであろう。加工度が極端に大きい場合にはa'の様な曲線も得られることが予想される。したがって本試料を実際使用するに当つて、その強度を必要とするために加工材を使用する時には、微少なかゝる雰囲気においても異常に早く破断するに到ることに留意することが望ましい。



第18図 焼鈍による応力腐蝕曲線の変化

次に腐蝕亀裂の組織について一言すると、C. L. Bulow<sup>15</sup>によれば、Cu-Zn合金において、35%~40% Znの範囲内では、アムモニアガス中の応力腐蝕亀裂には粒内亀裂と粒界亀裂とが混合し、50% Zn以下では粒界亀裂のみであり、30% Znから35% Znと変化するにつれて、粒界亀裂から粒子貫通亀裂へと漸次変化すると報告しているが本実験の試料の組成は第1表にある通り、両種亀裂の混在する範囲にあり、実際にもその様な組織を得たことは既にのべた通りである。

しかして、加工材と焼鈍材とでは、その亀裂生成状態が一見して異なる様にも思われるが、先にのべた機構から見て、本質的に異なるものではなく、たゞ程度の差でしかない様に考えられる。

市販真鍮線には化学分析結果の示す通り、鉄が入っている。本実験ではただ一種類の試料しかないために比較研究することが出来ないけれども、その不純物としての効果から考えると、真鍮の降伏点を幾分変化させることも考えられるが、一方電気化学的に考えて、アムモニア水溶液中では銅よりも貴となり、これが粒子境界にあつまれば、全面腐蝕あるいは、粒子貫通亀裂傾向を生ずることが予想される。

## IX 要 約

以上の考察から次のことが要約される。

1) 市販真鍮線をアムモニアガス雰囲気中で応力腐蝕を行った結果、市販のままの状態では、低応力を加えても、これを焼鈍した材料にくらべて比較的短時間で破断を生じたが、焼鈍材では応力腐蝕限のあることが見出された。

2) 腐蝕の進行様式は、最初の間は粒子境界腐蝕を行うが、やがて粒子貫通にかわる。これは高応力の場合程早く移行するが、特に加工材の場合には最初から混在する場合もある。

3) 内部粒子についていえば、加工材では既存双晶面での亀裂が著しいが、焼鈍材ではその傾向が非常に少い。しかしながらそれらの亀裂様式の差異は本質的なものでなく、ただ程度の差であるにすぎない。

15 前掲脚註 14.を見よ。

4) 上述の如き各種腐蝕様式に関して、その機構を種々定性的に論じた結果次の様に推論される。すなわち、粒子境界での電気化学的電位と、粒子内部でのそれとの大小により、その腐蝕様式が異なる。また粒内においては主として i) 亀裂効果, ii) 主応力効果, iii) 結晶面効果の3種の因子の相対的大いさにより、その亀裂の様式が異なるが、すべてこれらの効果は電気化学的意味で、より卑なる値を有する部分が腐蝕亀裂を生ずるものであると考えられる。

終りにあたつて、本研究に関していろいろと御指導および御教示を賜つた北大教授幸田博士に深甚なる謝意を表すると共に、実測にあつて種々の援助を惜しまなかつた工学士竹内邦光君に厚く感謝する次第である。

(昭和30年5月30日受理)