

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

中小口徑彈藥殼應力腐蝕破裂分析及研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫
計畫編號：NSC 89 - 2623 - 7 - 040 - 001 -
執行期間：89年 7 月 1 日至 89 年 12 月 31 日

計畫主持人：黃何雄
共同主持人：戴東麟
計畫參與人員：鄭昌頻、王詔民、邱毓惠、徐竹慧

本成果報告包括以下應繳交之附件：
赴國外出差或研習心得報告一份
赴大陸地區出差或研習心得報告一份
出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：中山醫學院牙科材料研究所

中 華 民 國 90 年 3 月 31 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

計畫編號：NSC 89 - 2623 - 7 - 040 - 001 -

執行期限：89年08月01日至89年12月31日

主持人：黃何雄（中山醫學院牙科材料研究所）

共同主持人：戴東麟（聯勤生產署第二五廠）

計畫參與人員：鄭昌頻、王詔民（聯勤生產署第二五廠）

邱毓惠、徐竹慧（中山醫學院牙科材料研究所）

一、中文摘要

本研究探討彈殼用七三黃銅的應力腐蝕破裂行為。利用U型彎曲試驗 (ASTM G30) 及慢速率拉伸試驗 (ASTM E-8, 應變速率: 10^{-5}s^{-1}) 來進行應力腐蝕試驗。測試溶液包括: (1) 28% NH_4OH ; (2) 28% $\text{NH}_4\text{OH} + 1\text{M Cu}$; (3) 28% $\text{NH}_4\text{OH} + 0.1\text{M Cu}$; (4) 28% $\text{NH}_4\text{OH} + 0.1\text{M NaCl}$; (5) 28% $\text{NH}_4\text{OH} + 1\text{M NaCl}$; (6) 1% $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 。結果顯示, 在含 28% NH_4OH 的溶液中 (含或不含 Cu 或 NaCl) 浸泡 48 小時後, 慢速率拉伸試驗所求得七三黃銅的機械性質與在大氣中並無明顯差異 (抗拉強度: 304-334 MPa; 延伸率: 40-59%); 在 1% $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中浸泡 48 小時後所測得之抗拉強度及延性則分別降至 134 MPa 及 29%。U 型彎曲試驗結果顯示, 七三黃銅在 28% NH_4OH 溶液中 (含或不含 Cu 或 NaCl), 約在 0.5-2 天發生斷裂, 而在 1% $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中則在 5-10 分即發生斷裂。七三黃銅在含 1M NaCl 的 28% NH_4OH 溶液中會發生局部腐蝕 (孔蝕)。本研究結果可做為檢驗彈殼用七三黃銅殘留應力的測試溶液, 以取代目前所使用的浸汞 (1% $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) 試驗。

關鍵詞：七三黃銅、應力腐蝕破裂、 NH_4OH 、 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 。

Abstract

The purpose of this study was to investigate the stress corrosion cracking (SCC) behavior of bomb cartridge material, 70/30 brass, by using U-bend testing (according to ASTM G-30 specification) and slow strain rate testing (SSRT) (according to ASTM E-8 specification). The electrolytes for SCC tests included: (1) 28% NH_4OH ; (2) 28% $\text{NH}_4\text{OH} + 1\text{M Cu}$; (3) 28% $\text{NH}_4\text{OH} + 0.1\text{M Cu}$; (4) 28% $\text{NH}_4\text{OH} + 0.1\text{M NaCl}$; (5) 28% $\text{NH}_4\text{OH} + 1\text{M NaCl}$; (6) 1% $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. The results showed that the ultimate tensile strength and elongation of 70/30 brass were 304-330 MPa and 40-59%, respectively, after immersion in 28% NH_4OH solution (with or without the presence of Cu or NaCl) for 48 hours, which was

similar to the results obtained in air. However, after 48 hours immersion in 1% $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ solution, the mechanical properties of 70/30 brass decreased significantly (ultimate tensile strength: 134 MPa; elongation: 29%). The results of U-bend testing showed that cracking was observed for 70/30 brass after immersion in 28% NH_4OH solution (with or without the presence of Cu or NaCl) for 0.5-2 days; while cracking occurred in 10 min when 70/30 brass was immersed in 1% $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ solution. The results of this study could provide the candidate solutions for testing the residual internal stress of 70/30 brass bomb cartridge in stead of 1% $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ solution.

Keywords: 70/30 brass, stress corrosion cracking, NH_4OH , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

二、緣由與目的

目前國軍制式中小口徑彈藥之彈殼絕大部分皆使用七三黃銅 (70%銅+30%鋅) 為材料, 因製造上利用多次引長方式生產, 故在銅殼壁部易殘留內應力, 雖然常用回火 (tempering) 方式來消除殘留應力, 但若熱處理程序上無法完全消除加工殘留應力時, 便可能在日後運送三軍戰備儲存階段, 發生應力腐蝕破裂 (stress corrosion cracking, SCC) 現象, 甚至在射擊時導致膛炸而使人員裝備蒙受重大損失。國軍目前是採浸汞試驗法 (1% 硝酸亞汞試驗法) 來檢驗黃銅殼是否會發生殘留應力所誘發之應力腐蝕破裂 [1-3]。唯在工安環保要求標準不斷提高下, 浸汞試驗在檢驗時汞蒸氣的揮發防治及廢汞液的回收處理便成為急需解決之問題。雖然國外有關黃銅抗應力腐蝕破裂的相關研究已有許多文獻資料可供參考 [4-7], 然而, 國內外有關七三黃銅彈殼內部殘留應力檢驗法的研究仍缺乏文獻可供參考。

故本研究利用慢應變速率拉伸試驗 (slow strain rate testing, SSRT) 及 U 型彎曲試驗 (U-bend testing) 研究銅彈殼應力腐蝕破裂行為, 結合聯勤第二五廠相關研究人才及機具進行試驗, 評估其他檢驗銅彈殼殘留內應力試驗法之可行性, 以期取代目前的浸汞試驗。

三、 研究方法

(一) 材料

本研究採用國軍彈殼用材料黃銅(70% 銅 +30% 鋅)為試驗材料。

(二) 應力腐蝕破裂性質評估

本研究利用慢應變速率拉伸試驗 (slow strain rate testing, SSRT) (ASTM E-8 規範; 板狀試片 gauge 長度為 65 mm, 截面積為 17.5 mm²) 及 U 型彎曲試驗 (U-bend testing) (ASTM G-30 規範之 “b” 試片尺寸) 評估銅彈殼抗應力腐蝕破裂的性質。在 SSRT 試驗中, 板狀試片先於測試溶液中浸泡 48 小時後, 再進行拉力試驗。所選用的拉伸應變速率為 10⁻⁵ s⁻¹。在 U 型彎曲試驗中(固定應變量下), 一組試片浸泡於試驗溶液中, 另一組試片置於盛裝試驗溶液的密閉容器內(不與溶液接觸), 以評估溶液蒸氣對 SCC 的影響。U 型彎曲試驗期間, 於不同時間 (0.1-60 小時) 取出試片觀察是否已有裂縫產生。根據目前國軍檢驗銅殼殘留應力之浸汞試驗法 (國軍規範: OPM 7-24), 本研究所選用的腐蝕試驗溶液包括 1% Hg₂(NO₃)₂ 溶液。另外, 為了尋求其他可能替代 Hg₂(NO₃)₂ 的溶液, 本研究亦選用以 NH₄OH 為主的環境為測試溶液: (1) 28% NH₄OH (pH 14); (2) 28% NH₄OH + 1M Cu; (3) 28% NH₄OH + 0.1M Cu; (4) 28% NH₄OH + 0.1M NaCl; (5) 28% NH₄OH + 1M NaCl。

(三) 黃銅彈殼內應力檢驗法之評估

經由應力腐蝕試驗 (SSRT 及 U 型彎曲 tests) 結果, 尋求其他檢驗黃銅彈殼內應力的新試驗方法, 以取代目前所使用的浸汞試驗法。

四、 結果與討論

(一) SSRT 試驗

表一為 SSRT 試驗結果。由表一得知, 七三黃銅在 1% Hg₂Cl₂ 溶液中之機械性質明顯劣化 (抗拉強度: 134 MPa; 延伸率: 29%), 在 28% NH₄OH 溶液中 (含或不含 Cu 或 NaCl) 之機械性質則與在大氣中性質差異不同 (降伏強度: 200-248 MPa; 抗拉強度: 304-334 MPa; 延伸率: 40-59%)。

圖一為 SSRT 試驗後拉伸試片的外貌。由圖一顯示, 除了在 1% Hg₂Cl₂ 溶液中 (編號 6), 七三黃銅均顯示延性的頸縮 (necking) 破裂外貌 (編號 1-5 及在大氣中)。

七三黃銅在 1% Hg₂(NO₃)₂ 溶液中所顯示強度及延性的劣化 (表一), 是受到液態 Hg₂(NO₃)₂ 金屬的侵蝕作用, 而發生所謂的液態金屬脆化 (Liquid Metal Embrittlement, LME) [8]。

圖二為圖一中編號 6 的試片 (浸泡溶液: 1% Hg₂(NO₃)₂) 局部放大圖。由圖二顯示, 七三黃銅經 1% Hg₂(NO₃)₂ 溶液浸泡 48 小時後進行 SSRT 試驗, 試片的主斷裂位置附近表面可觀察到許多二次

裂縫, 即表示機械性質的劣化。然而, 七三黃銅經 28% NH₄OH 溶液 (含或不含 Cu 或 NaCl) 浸泡 48 小時後再進行 SSRT 試驗, 七三黃銅表面均無二次裂縫存在, 並顯示延性斷裂外貌 (圖一中編號 1-5)。

(二) U 型彎曲試驗

表二為七三黃銅 U 型彎曲試驗結果。由表二顯示, 七三黃銅浸泡在 1% Hg₂(NO₃)₂ 溶液中, 約 0.1-0.2 小時內便會發生破裂, 但曝露在盛裝 1% Hg₂(NO₃)₂ 溶液的密閉容器中 (不與溶液接觸), 則無裂縫發生 (經 60 小時曝露) 在含 28% NH₄OH 的溶液中 (含或不含 Cu 或 NaCl), 七三黃銅在 12-48 小時內均會發生破裂。

圖三為 U 型彎曲試驗後 U 型試片的外觀 (a) 試片浸泡在溶液中; (b) 試片曝露於裝有溶液的封閉容器內 (不接觸溶液)。由圖三顯示, 七三黃銅 U 型試片在所有試驗溶液中之裂縫或斷裂位置均發生在應變 (strain) 最大的 U 型底部凸面外側及螺絲與試片接合處 (因截面積較小)。另外, 在圖三(a)中編號 5 (浸泡溶液: 28% NH₄OH + 1M NaCl) 的試片表面可觀察到局部腐蝕 (孔蝕, pitting) 發生, 此原因是與 Cl 離子的存在有關, 而孔蝕的發生是否會誘發或加速 SCC 的起始, 則需進一步研究。

文獻中已指出, 胺根離子 (NH₄⁺) 可引起黃銅 (Cu-Zn 合金) SCC 的發生, 而溶液中氧化劑 (例如溶解的 O₂) 的存在也是必要的 [9]。最常被使用來評估黃銅抗 SCC 能力的試驗溶液之一是含 Cu⁺² (即氧化劑) 的 NH₄⁺ 溶液 [10]。本研究結果顯示, 以含 Cu 或 NaCl 的 NH₄OH 溶液評估七三黃銅彈殼材料 SCC 性質的方法是可行的, 故可做為軍方目前所使用的浸汞試驗法的替代方案。

五、 結論

本研究結果顯示, 添加不同 Cu (1M 及 0.1M) 或 NaCl (1M 及 0.1M) 濃度的 28% NH₄OH 溶液可做為國軍檢驗銅殼殘留內應力的可能浸泡溶液, 有關 NH₄OH 溶液中所添加 Cu 或 NaCl 的濃度, 則是未來需要繼續探討的課題。

六、 計畫成果自評

本研究結果可提供軍方單位檢驗七三黃銅彈殼材料內部殘留應力的可能方法, 即以添加不同濃度 Cu 或 NaCl 的 NH₄OH 溶液代替目前所使用的 Hg₂(NO₃)₂ 溶液。本研究結果已達成軍方研發需求單位 (聯勤生產署第二 五廠) 的預期目標, 並可做為未來軍方使用含 Cu 或 NaCl 的 NH₄OH 溶液檢驗銅彈殼內應力的配方依據。

七、參考文獻

1. 美國陸軍軍品司令部圖樣: C7643674 (銅殼疵病分類)
2. 美軍 5.56 公厘普通彈規格: MIL-C-9963F
3. 美軍 5.56 公厘曳光彈規格: MIL-C-60111C
4. H. Lu, Kewei Gao and Wuyang Chu, "Determination of tensile stress induced by dezincification layer during corrosion for brass", Corrosion Science, 40, 1998: pp. 1663-1670.
5. X. Luo and J. Yu, "The inhibition of the stress corrosion cracking of 70/30 brass in nitrite solution with additions of alloying arsenic and arsenic anions", Corrosion Science, 38, 1996: pp. 767-780.
6. E. A. Ashour and B. G. Ateya, "The effect of phosphates on the susceptibility of α -brass to stress corrosion cracking in sodium nitrite", Corrosion Science, 37, 1995: pp. 371-380.
7. B. Gu, J. Zhang, F. Wan, "*In situ* TEM observation of dislocation emission, motion induced by anodic dissolution and the initiation of SCC in brass thin foil", Acta Metall. Sin., 31, 1995: pp. A156-164.
8. M.H. Kamdar, Metals Handbook, Vol. 11, Failure Analysis, 9th ed., ASM International, Metals Park, OH, p171, 1987.
9. N.W. Polan, Metals Handbook, Vol. 13, Corrosion, 9th ed., ASM International, Metals Park, OH, p.647, 1987.
10. E. Mattson, Electrochimica Acta, Vol. 3, p. 279, 1960-61.

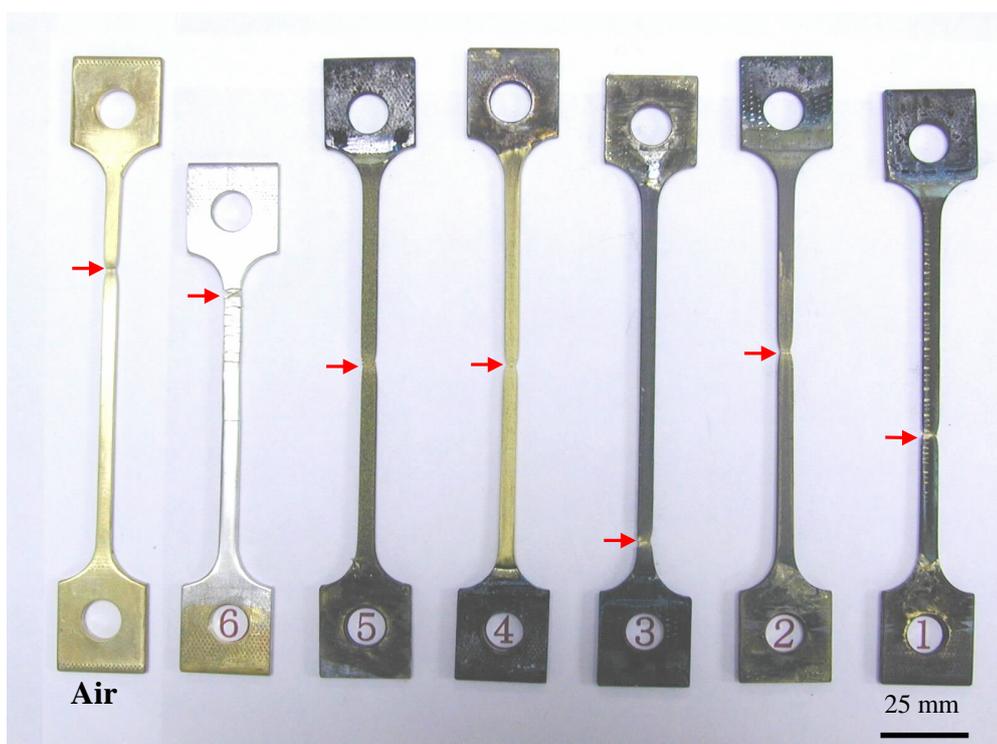
表一 七三黃銅經 SSRT 試驗結果。

Solution	Mechanical Properties	Yield Strength (MPa)	Ultimate Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)
28% NH ₄ OH		200	315	44
28% NH ₄ OH + 1M Cu		215	330	44
28% NH ₄ OH + 0.1M Cu		248	305	50
28% NH ₄ OH + 0.1M NaCl		205	304	59
28% NH ₄ OH + 1M NaCl		200	320	40
1% Hg ₂ (NO ₃) ₂		-	134	29
Air		245	334	58

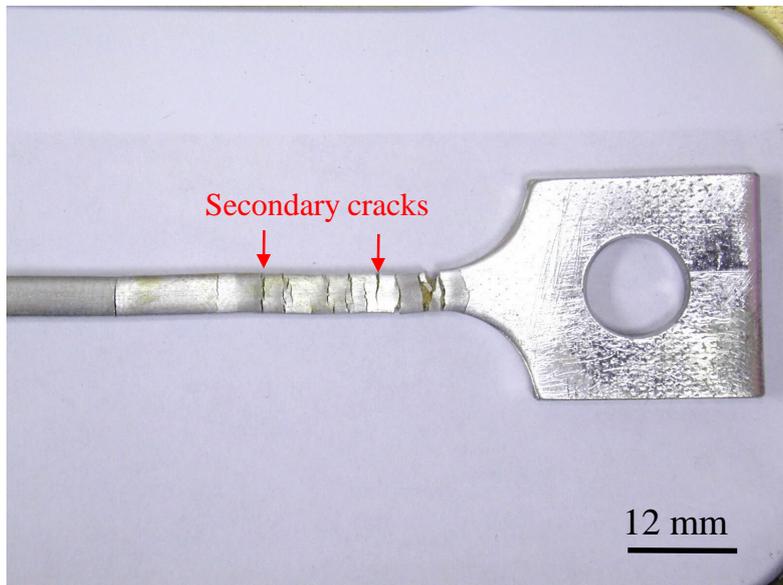
表二 七三黃銅經 U 型彎曲試驗結果。

Solution	Time to Cracking (hr)	
	Immersion in solution	Exposure in a chamber (no contact with solution)
28% NH ₄ OH	24-48	24-48
28% NH ₄ OH + 1M Cu	12-24	12-24
28% NH ₄ OH + 0.1M Cu	12-36	12-36
28% NH ₄ OH + 0.1M NaCl	24-48	24-48
28% NH ₄ OH + 1M NaCl	24-48	24-48
1% Hg ₂ (NO ₃) ₂	0.1-0.2	no cracking
Air	no cracking	no cracking

Note : tests are terminated after 60 hours.



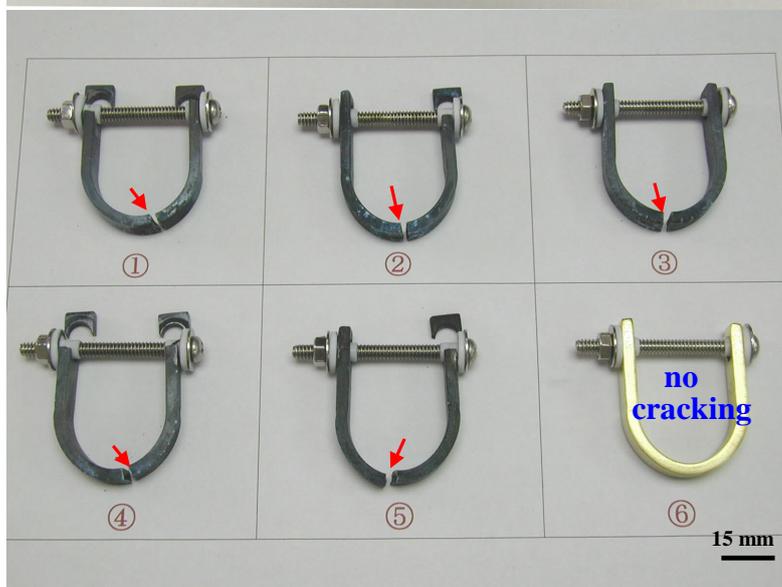
圖一 SSRT 試驗後拉伸試片外貌。
(註：“→”表斷裂位置)



圖二 圖一中編號 5 的試片 (浸泡溶液 : 1% $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) 局部放大圖。



(a)



(b)

圖三 U 型彎曲試驗後 U 型試片的外觀((a)試片浸泡在溶液中 ; (b)試片曝露於裝有溶液的封閉容器內 (不接觸溶液))。
(註 : “ → ”表破裂位置)