7N01 Al 合金の繰返し SCC き裂進展に及ぼす温度の影響

駒井 謙治郎*, 箕島 弘二*, 行待 博司**

* 京都大学工学部機械工学教室

** 京都大学大学院, 現在キャノン株式会社

The Influence of Temperature on Cyclic SCC Crack Growth in 7N01 Aluminum Alloy

Kenjiro Komai, Kohji Minoshima, and Hiroshi Yukimachi

*Department of Mechanical Engineering, Kyoto University

**Graduate School, Kyoto University, Present address, Cannon Co. Ltd.

The influences of temperature ranged from 278 K to 343 K on cyclic SCC crack growth under a low frequency varying load have been investigated on a 7N01 high-strength aluminum alloy in 3.5% NaCl solution which is sensitive to active path corrosion type SCC. The threshold stress intensity factor, K_{FSCC} , at $T \leq 318$ K is independent of temperature, provided that testing duration is comparably equal. However, the K_{FSCC} values increase in the cases at $T = 343$ K and longer testing duration at $T = 278$ K. This increase is caused by the corrosion products-induced wedge effects. In Region II, however, crack growth rates increase with increasing temperature in terms of ΔK_{eff} , not in terms of $\Delta K (K_{\text{max}})$. The apparent activation energies in Region II for cyclic SCC are about 8–10 kJ/mol, which are smaller than those for static and dynamic SCC. Applying the summation model based upon fracture area fractions to cyclic SCC crack growth rates, the intergranular crack growth term, $(da/dN)_{\text{AD}}$, and the transgranular hydrogen embrittlement one, $(da/dN)_{\text{HE}}$, have been obtained. At lower temperature, $(da/dN)_{\text{HE}}$ is much larger than $(da/dN)_{\text{AD}}$ compared with those for dynamic SCC. This is the reason that activation energies for cyclic SCC are so small compared with those of static and dynamic SCC.

1. 緒 言

高強度材料は環境に敏感であり、特定の環境との組合わせの下で応力腐食割れ (SCC) を生じることがある。筆者らはさきに、SCC 条件下では、高平均応力に高繰返し速度の微小振動応力が重畳した場合には動 SCC^{1)~4)} を、また低サイクルの大変動応力が加わるときには繰返し SCC^{4)~6)} を生じて、いずれの場合も一定持続荷重下の静 SCC の下限界値 K_{ISCC} より小さい K_{max} 値においても動的 SCC き裂が進展することを報告した。

SCC き裂進展は一般に熱活性化過程であり、静 SCC き裂進展の活性化エネルギーは Al 合金に対して 13~110 kJ/mol^{3),7)~10)} の値が報告されている。また、動 SCC については低温域と高温域で温度依存性が異なり、静 SCC とは異なる挙動を示すことを報告した³⁾。一方、

繰返し SCC き裂進展に対する温度依存性については余り報告されておらず、不明の点が多い。

本研究では、活性路溶解 (APC) 型 SCC を生じる 7N01 高力 Al 合金の繰返し SCC き裂進展に及ぼす温度の影響について調べ、さきに報告した静 SCC・動 SCC き裂進展の温度依存性³⁾と比較・検討したものである。これにより、動的応力下の SCC 破壊機構を総合的に明らかにし、高強度材料を用いるにあたっての設計基準を得るための基礎データを得ようとするものである。

2. 実験方法

用いた材料は鋭敏化熱処理を施した Al-Zn-Mg 合金 7N01 であり、その化学成分、熱処理条件、熱処理後の機械的性質を Table 1~3 に示す。試験片はサイドグループ付き WOL 型 (Fig. 1) であり、き裂方向は T-L とした。試験片は #2000 エメリーペーパーで研磨後、1 μm のダイヤモンドペーストで最終仕上げを施した。

*,** 〒606 京都市左京区吉田本町 (Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, 606 Japan)

Table 1 Chemical composition of 7N01 alloy, mass percent.

Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Zr	Al
0.14	0.19	0.06	0.34	1.7	4.4	0.17	0.04	0.16	R

Table 2 Sensitization heat treatments of 7N01 alloy.

Solution Treatments	Quenching	Aging
833 K, 86.4 ksec F.C. 723 K	273 K, Water	343 K, 172.8 ksec

Table 3 Mechanical properties of 7N01 alloy.

0.2% Offset Yield Strength	Tensile Strength	Elongation
316 MPa	416 MPa	18 %

Fig. 1 Shape and dimensions of specimens. All dimensions are in mm.

試験環境は、比抵抗 $>1\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ のイオン交換水を溶媒とした3.5% NaCl水溶液であり、これを4 liters/minで腐食槽と環境セルの間を循環させた。液温は278~343 Kの範囲の4段階に電子冷熱装置を用いて $\pm 0.5\text{ K}$ 以内で設定した。腐食環境下では試験片両面のサイドグループ底に透明シリコンを塗布して、き裂進展面の腐食を防いだ。

実験には、49 kN 電気油圧式サーボ疲労試験機を用いた。動的応力条件は、応力比 $R=K_{\min}/K_{\max}=0.1$ 、繰返し速度 $f=0.1\text{ Hz}$ の三角波荷重である。き裂長さの測定は背面歪を用いたコンプライアンス法及び最小目盛 $10\text{ }\mu\text{m}$ の移動式顕微鏡を用いた表面き裂測定を併用した。き裂開口応力拡大係数 K_{op} は、除荷弾性コンプライアンス法¹¹⁾を用いた自動計測システムにより求めた。

3. 実験結果並びに考察

3.1 繰返し SCC き裂進展挙動

Fig. 2 に、応力拡大係数幅 ΔK と繰返し SCC き裂

Fig. 2 Effects of temperature on cyclic SCC crack growth rates, da/dN , as a function of ΔK ; $R=0.1$, $f=0.1\text{ Hz}$. Fig. 3 Effects of temperature on K_{op} as a function of K_{max} ; $R=0.1$, $f=0.1\text{ Hz}$.

進展速度 da/dN の関係を示す。Fig. 3 は、最大応力拡大係数 K_{max} と K_{op} の関係である。図には、さきに報告した乾燥空気（露点 -70°C ）中の疲労試験 ($R=0.1$) の結果⁴⁾も参考のため示している。縦棒を付けた278 K ($\uparrow$) の試験時間は40日、他の条件では14~20日である。

いずれの条件下でも、下限値近傍の da/dN は乾燥空気中から減速しているが、ある ΔK を超えると da/dN は急激に加速する。この加速は、 $K_{\max}$ が繰返し SCC 下限値 K_{FSCC} に達して急激な粒界アノード溶解と粒内水素ぜい化割れが生じたためである^{4),9)}。

下限界応力拡大係数幅 ΔK_{FSCC} に着目すると、試験時間の短い 278 K (▲), 及び 298 K (△), 318 K (△) はほぼ等しいが、343 K (△) 及び試験時間の長い 278 K (♣) はそれらより上昇している。これは、278 K (♣) では試験時間が長かったため、また 343 K では温度が高くき裂先端後方の腐食反応が促進されたため、他の条件に比べて腐食生成物の量が增大して、くさび効果^{12),13)}が顕著になり、 K_{Op} が上昇したためである (Fig. 3)。試験時間が長い 278 K の場合、 ΔK_{FSCC} が試験時間が短い場合に比べて上昇したことから、他の温度においても試験時間が長くなるとくさび効果が顕著になって、 ΔK_{FSCC} が上昇することが予想される。静 SCC の下限値 K_{ISCC} を求める際にはカットオフ時間に注意を払う必要がある¹⁴⁾が、 ΔK_{FSCC} を求める場合もカットオフ時間の長短を念頭に入れる必要がある。更に $K_{\max}$ が増大して、 da/dN が急激に加速すると、腐食生成物の生成速度が相対的に小さくなり、試験時間の長短は K_{Op} に顕著には影響せず、 ΔK で整理した場合の da/dN の減速も観察されない。

一方、 $T=343$ K では ΔK_{FSCC} を超えて da/dN が急激に加速した後も、他の温度に比べて K_{Op} が大きい。これは、腐食生成物の生成速度が他の温度に比べて大きかったことを意味している。このため、 da/dN の温度依

Fig. 4 Effects of temperature on cyclic SCC crack growth rates, da/dN , as a function of ΔK_{eff} ; $R=0.1$, $f=0.1$ Hz.

存性はくさび効果により、 ΔK で整理した Fig. 2 では不明瞭である。

Fig. 4 に有効応力拡大係数幅 ΔK_{eff} ($=K_{\max}-K_{Op}$) と da/dN の関係を示す。 ΔK_{eff} ではくさび効果が除去され、乾燥空気中からの da/dN の減速は消失する。また、下限界有効応力拡大係数幅 $(\Delta K_{eff})_{FSCC}$ は、 ΔK_{FSCC} と異なり、温度の影響は見られず、すべての条件下で $(\Delta K_{eff})_{FSCC}=1\sim 2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ となる。 $\Delta K_{eff}=5\sim 12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の高 ΔK_{eff} 下では、温度依存性が明瞭になり、温度が高いほど da/dN が加速する。

以上述べた繰返し SCC き裂進展に対する温度依存性を、静 SCC、動 SCC の結果³⁾と比較するため、繰返し SCC に対して有効き裂進展速度 $(da/dt)_{eff}$ ¹⁵⁾を求めた。これは、き裂が開いている間のみき裂が進展すると考えるものであり、次式で与えられる。

$$(da/dt)_{eff} = (f/U) da/dN \quad (1)$$

ここで、 U はき裂開口比 ($=\Delta K_{eff}/\Delta K$) である。Fig. 5 に、 $(da/dt)_{eff}$ と $K_{\max}$ の関係を示す。静 SCC・動 SCC (正弦波荷重, $R=0.95$, $f=30$ Hz) の場合は $U=1$ として計算した。

静 SCC、動 SCC の下限値 K_{ISCC} , K_{DSOC} には、実験範囲内で温度依存性は見られない。これは、き裂先端に形成される不働態被膜の静的強度 (静 SCC)、疲労強度 (動 SCC) 及び地金の強度が実験範囲内で温度に依存しなかったことを示唆している。 $K_{\max}$ に対して安定的にき裂が成長する第 II 領域では、 ΔK_{eff} で整理して始めて繰返

Fig. 5 Effects of temperature on effective crack growth rates, $(da/dt)_{eff}$ of static, dynamic, and cyclic SCC as a function of $K_{\max}$.

し SCC の温度依存性が明瞭になるのに対して、静 SCC、動 SCC では各温度間のき裂速度の差異が大きく、温度依存性がより強いことがわかる。

3.2 破面様相

Fig. 6 に繰返し SCC 破面を示す。298 K と温度が低い場合は粒内ぜい性割れが支配的である (Fig. 6 (a)) が、343 K と温度が高くなると粒界割れが支配的になる (Fig. 6 (b))。破面を、i) 粒内ぜい性割れ (BTG), ii) 粒界割れ (IG), iii) 粒内延性割れ (DTG), iv) ディンプル (D) 及び v) 腐食生成物に覆われて判読困難な破面 (Miscellanea) に分類し、その破面率と ΔK_{eff} の関係を Fig. 7 に示す。

下限界近傍では、腐食生成物が大部分を占め、くさび効果が顕著であったことと対応する。 $\Delta K_{eff}=5\sim10$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ の安定成長領域では、粒内ぜい性割れが低温

Fig. 6 Fracture surfaces of cyclic SCC. Arrow shows direction of crack growth.

- (a) $T=298$ K, $K_{max}=19.6$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$, $\Delta K_{eff}=7.4$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$,
 (b) $T=343$ K, $K_{max}=22.0$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$, $\Delta K_{eff}=7.9$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$.

域で支配的であるが、温度上昇とともに粒界割れが増大して、343 K では粒界割れ支配となる。この破面性状の温度依存性は動 SCC と同傾向であった。また、343 K では安定成長領域においても腐食生成物が多い。これは腐食生成物の生成速度が他の温度に比べて大きかったことを示唆しており、安定成長領域下でもくさび効果が観察されたことと対応する。 $\Delta K_{eff}>10$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ の高 ΔK_{eff} 下では、343 K を含めて粒内割れ (BTG, DTG, D) が支配的になる。一方、静 SCC の場合は温度によらず粒界割れが支配的であった³⁾。

3.3 繰返し SCC の活性化エネルギー

Fig. 8 に、 $\Delta K_{eff}=6, 10$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ をとるときの da/dN と温度の逆数 $1/T$ の関係を示す。繰返し SCC の場合も、温度上昇とともに da/dN が増加しており、その活性化エネルギーは $8\sim10$ kJ/mol と求まる。一方、静 SCC の場合は $278\text{ K}\leq T\leq 343\text{ K}$ で $78\sim83$ kJ/mol、また動 SCC では $278\text{ K}\leq T<318\text{ K}$ で $21\sim29$ kJ/mol、 $318\text{ K}\leq T\leq 343\text{ K}$ で 84 kJ/mol と得られた³⁾が、

Fig. 7 Effects of temperature on fracture area fractions for cyclic SCC.

Fig. 8 da/dN for cyclic SCC as a function of $1/T$.

繰返し SCC の活性化エネルギーはそのいずれよりも小さいことが特徴である。

筆者らは、動 SCC き裂進展に対して破面率を考慮した線形加算則を提案し、この有効性を指摘した³⁾。ここでは類似の線形加算則を繰返し SCC き裂速度 $[da/dN]_{FSCC}$ に適用する。この線形加算則は、 $[da/dN]_{AD}$: 粒界アノード溶解割れによるき裂速度成分、 $[da/dN]_{IB}$: 粒内水素ぜい化割れによるき裂速度成分、 α , β : 粒界及

び粒内ぜい性割れ破面率とすると、

$$[da/dN]_{\text{FSCC}} = \alpha \cdot [da/dN]_{\text{AD}} + \beta \cdot [da/dN]_{\text{HE}}, \quad (2.a)$$

と表される。ここで、 $[da/dN]_{\text{AD}}$, $[da/dN]_{\text{HE}}$ は熱活性化過程と考えられるから、

$$[da/dN]_{\text{AD}} = A' \cdot \exp(-\Delta H'_{\text{AD}}/RT), \quad (2.b)$$

$$[da/dN]_{\text{HE}} = B' \cdot \exp(-\Delta H'_{\text{HE}}/RT), \quad (2.c)$$

と表される。ここで $\Delta H'_{\text{AD}}$, $\Delta H'_{\text{HE}}$: 粒界アノード溶解割れ及び粒内水素ぜい化割れによるき裂進展の活性化エネルギー, R : 気体定数, A' , B' : 定数である。

動 SCC き裂進展に対して、アノード溶解及び粒内水素ぜい化割れによるき裂進展の活性化エネルギーはそれぞれ 84 kJ/mol, 25 kJ/mol と求まった³⁾。ここでは、繰返し SCC の $\Delta H'_{\text{AD}}$, $\Delta H'_{\text{HE}}$ もそれらに等しいと仮定して $\Delta K_{\text{eff}} = 6.0, 10.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ に加算則を適用すると、 A' , B' は Table 4 のように求まる。Fig. 9 に、 $[da/dN]_{\text{AD}}$, $[da/dN]_{\text{HE}}$ と $1/T$ の関係を $\Delta K_{\text{eff}} = 6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ に対して示す。ここで、 $\log(da/dN)_{\text{HE}} - 1/T$ の間に実験範囲内で線形関係が存在すると仮定すると、 $T = 343 \text{ K}$ の高温域においても $[da/dN]_{\text{HE}} > [da/dN]_{\text{AD}}$

Table 4 Calculated values obtained by applying the summation model to cyclic SCC crack growth rates.

ΔK_{eff} ; $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	A' ; m/sec	B' ; m/sec
6.0	8.0×10^6	2.6×10^{-2}
10.0	2.7×10^7	6.6×10^{-2}

Fig. 9 $(da/dN)_{\text{AD}}$, $(da/dN)_{\text{HE}}$, and $(da/dN)_{\text{FSCC}}$ as a function of $1/T$ at $\Delta K_{\text{eff}} = 6.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

$dN]_{\text{AD}}$ であり、破面は粒内ぜい性割れもしくは粒界・粒内ぜい性割れの混合破面になるものと考えられる。しかしながら、 $T = 343 \text{ K}$ では粒界割れが支配的であったことから、高温域では $[da/dN]_{\text{AD}} > [da/dN]_{\text{HE}}$ と考えられる。すなわち、 $\log [da/dN]_{\text{HE}}$ はある $1/T$ ($T \sim 318 \text{ K}$) で極大値も持つと考えるのが妥当である。これは、温度上昇とともに吸着水素量の減少及び水素拡散速度の増大による水素の逸散により、水素溶解量が減少して粒内水素ぜい化割れが生じにくくなったためと考えられる。

以上のようにして求めた $[da/dN]_{\text{AD}}$, $[da/dN]_{\text{HE}}$ を式 (2.a) に代入して求めた $[da/dN]_{\text{FSCC}}$ の計算値を Fig. 9 に示しているが、これより計算値と実験値はほぼ等しく、繰返し SCC の場合も線形加算則が適用できることがわかる。低温域では、動 SCC の場合に比べて $[da/dN]_{\text{HE}}$ が $[da/dN]_{\text{AD}}$ より著しく加速している。これは大変動応力による不働態被膜の損傷、転位密度の増大により、水素ぜい化がより一層生じやすくなったためと考えられる。実際、繰返し SCC の低温域では粒内ぜい性割れが動 SCC ($\beta = 0.6$) に比べてより支配的であったことからこれが示唆される。一方、 $T = 343 \text{ K}$ では先に述べたように、水素ぜい化割れが生じにくくなって粒界割れ支配となり、 $[da/dN]_{\text{AD}}$ により繰返し SCC き裂速度が定まる。

Fig. 10 に、静・動及び繰返し SCC き裂速度と $1/T$ の関係をまとめて模式的に示す。静 SCC の場合はアノード溶解 ($[da/dt]_{\text{AD}}$) のみによりき裂進展が支配され、 $\log(da/dt) - 1/T$ に線形関係が得られる。動 SCC の場合は低温域で粒内水素ぜい化割れ ($[da/dt]_{\text{HE}}$) が、高温域で粒界アノード溶解 ($[da/dt]_{\text{AD}}$) が支配的となり、

Fig. 10 Schematic diagram of da/dt (da/dN) for static, dynamic, and cyclic SCC as a function of $1/T$.

$\log(da/dt)-1/T$ 線図は $T \sim 318 \text{ K}$ を境として 2 領域に分類される。

一方、繰返し SCC の場合は、動 SCC に比べて $[da/dN]_{\text{HE}}$ が $[da/dN]_{\text{AD}}$ に比べて著しく加速したため、き裂進展のみかけの活性化エネルギーは静 SCC、動 SCC に比較して小さな値となった。

4. 結 言

APC 型 SCC に敏感な 7N01 Al 合金の繰返し SCC き裂進展に及ぼす温度の影響を調べ、以下のことを明らかにした。

(1) 試験時間がほぼ等しい時は、繰返し SCC の下限値 K_{FSCC} には $T \leq 318 \text{ K}$ で温度依存性は見られない。しかし、 $T = 343 \text{ K}$ 及び試験時間が長くなると、くさび効果により K_{FSCC} は他の条件から増加する。一方、有効応力拡大係数幅 ΔK_{eff} で整理してくさび効果を除去すると、下限界有効応力拡大係数幅 $(\Delta K_{\text{eff}})_{\text{FSCC}}$ には温度の影響は見られない。

(2) 安定成長領域では ΔK_{eff} で整理して始めて温度依存性が明瞭になり、温度が上昇するほどき裂速度が増大する。このき裂進展のみかけの活性化エネルギーは $8 \sim 10 \text{ kJ/mol}$ であり、静 SCC、動 SCC に比べて小さな値をとる。

(3) 繰返し SCC に対しても破面率を考慮した線形加算則が適用できる。繰返し SCC の場合は、動 SCC に比べて粒内水素ぜい化割れによるき裂速度成分 $[da/dN]_{\text{HE}}$ が粒界アノード溶解によるき裂速度成分 $[da/dN]_{\text{AD}}$ より著しく大きい。このため、繰返し SCC き裂進展のみかけの活性化エネルギーが静 SCC、動 SCC に比べて小さくなる。

(4) 低 ΔK_{eff} では破面は腐食生成物に覆われている。安定成長領域の低温域では粒内水素ぜい化割れが支配的であるが、温度上昇とともに粒界割れが増大し、

$T = 343 \text{ K}$ では粒界割れ支配となる。

なお、本研究は昭和 59 年度科学技術庁科学技術振興調整費による「構造材料の信頼性評価技術の開発に関する研究」の一環をなすものである。記して謝意を表する。

(Received May 22, 1985)

文 献

- 1) K. Endo, K. Komai, and K. Minoshima: Proc. of Fatigue '81, SEE, 77 (1981).
- 2) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 箕島弘二: 材料, **31**, 822 (1982).
- 3) 駒井謙治郎, 箕島弘二, 行待博司: 材料, **32**, 1238 (1983).
- 4) 駒井謙治郎, 箕島弘二: 日本機械学会論文集(A), **50**, 1804 (1984).
- 5) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 藤本知司, 松田良信: 日本機械学会論文集(A), **45**, 1152 (1979).
- 6) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 山本郁也: 日本機械学会論文集(A), **46**, 1344 (1980).
- 7) M. O. Speidel: Hydrogen in Metals, ASM, 249 (1973).
- 8) M. O. Speidel: Metallurg. Tran., **6A**, 631 (1975).
- 9) P. F. Ford: Corrosion-NACE, **35**, 281 (1979).
- 10) A. W. Thompson and I. M. Bernstein: Advances in Corrosion Science and Technology, **7**, 53 (1980).
- 11) 菊川 真, 城野政弘, 田中健一: 材料, **25**, 827 (1976).
- 12) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 大西一男: 材料, **17**, 160 (1978).
- 13) K. Endo, K. Komai, and T. Shikida: ASTM STP 801, 81 (1983).
- 14) R. P. Wei, S. R. Novak, and D. P. Williams: Mater. Res. Stds., **12**, 25 (1972).
- 15) 駒井謙治郎, 喜多禎人, 遠藤吉郎: 日本機械学会論文集(A), **49**, 1029 (1983).