Al-Zn-Mg 3 元合金の耐応力腐食割れ性におよぼす 焼入れ速度および溶体化処理温度の影響*

—Al-Zn-Mg 系合金の応力腐食割れに関する研究(第2報)—

高橋 恒夫**・小島 陽**

Effects of quenching rate and solution treatment temperature on resistance to stress corrosion cracking of Al-Zn-Mg ternary alloys.*

—Studies on stress corrosion cracking of Al-Zn-Mg alloys (2nd report)—

UDC 669.715'5'721:620.194:621.785

TAKAHASHI Tsuneo** and KOJIMA Yo**

It was reported in the previous paper that the resistance to stress corrosion cracking and mechanical properties of Al-Zn-Mg alloys depend upon conditions of heat treatment. The stress corrosion cracking of Al-4.2%Zn-1.4%Mg alloy was tested by cantilever loading system in aqueous solution of 5.3% NaCl+0.3% H_2O_2 .

The results obtained were summarized as follows:

- (1) The resistance to stress corrosion cracking was increased, but the mechanical strength was decreased with the decrease of quenching rate.
- (2) The resistance to stress corrosion cracking was not always increased with the drop of temperature of solution treatment.
- (3) There was not always found any correlation between the resistance to stress corrosion cracking and the width of precipitate-free-zone.

(Received July, 27, 1970)

1. 緒 言

本実験に用いた Zn+Mg 含有量の比較的低い Al-Zn-Mg 合金の耐応力腐食割れ性は熱処理により非常に差異が認められ、マトリックスの組織と関係があることは第1報に報告した¹⁾。しかしこの合金の応力腐食割れが粒界破断であるということより、この系の合金の特徴である粒界近傍にみられる Precipitate-Free-Zone [PFZ] が耐応力腐食割れ性と何らかの関係があると考えられる。なお、大気中での引張試験の破断も粒界破断であることから、近年、延性と PFZ の関係について電子顕微鏡観察による研究が多くなされているが²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾、Thomas と Nutting²⁾ および Ryum³⁾ らの2つの異なった理論があり、かならずしも PFZ の幅と延性および耐応力腐食割れ性との関係は明白でない。

そこで PFZ の幅を変化させると考えられている焼入れ速度⁶⁾⁷⁾⁸⁾および溶体化処理温度の違いにより耐応力腐食割れ性および機械的性質がいかに影響されるかを検討した。ただし耐応力腐食割れ性には試験片の採取方向つまり塑性流れ方向による方向依存性が著しいことが認められ厚さ方向 (Short-transverse) が他の2方向 (Longitu-

dinal, Long-transverse) に比べて非常に悪いことは前報に示したとおりであるので、本実験では厚さ方向の試料についてのみ実験を行なった。

2. 実験方法

実験試料は厚さ 50 mm の熱間圧延厚板を用いその化学組成は Table 1 に示すとおりである。

大気中での機械的性質を調べるための引張試験はインストロン型引張試験機を用いて行ない引張速度は1 mm/min とした。また応力腐食割れ試験は前報と同様であり、横杆式装置を用いて静的引張応力を負荷し、腐食液は 5.3% NaCl+0.3% H_2O_2 水溶液を使用した。液の更新は 120 hr (5 day) 浸漬, 48 hr (2 day) 乾燥を試料が破断するまでくり返した。この時の破断までに要した時間と負荷応力との関係を求めた。なお引張試験片およ

Table 1 Chemical composition (wt. %)

Zn	Mg	Mn	Cu	Cr	Si	Fe	Ti	Al
4.16	1.36	0.32	0.03	<0.01	0.07	0.22	0.02	Bal

* 軽金属学会第35回秋期大会 (43-11-27) にて発表した。

** 東京工業大学工学部 (東京都) Tokyo Institute of Technology (Tokyo)

び応力腐食割れ試験片とも全長 50 mm, 平行部直径 4 mm, 平行部長さ 20 mm の一定とした。

透過電顕用薄膜は約 2 mm 厚の素材を切出し, 冷間圧延で 0.15 mm 厚とし, 所定の熱処理を行ない過塩素酸 + エチルアルコールの混液で電解研磨して作製した。

3. 実験結果および考察

3.1 耐力力腐食割れ性におよぼす焼入れ速度の影響

溶体化処理後の焼入れ速度を変化させた時の機械的性質および耐力力腐食割れ性について調べた。なお焼入れ時の残留応力を考慮して $150 \times 150 \times 50$ mm のブロックで熱処理を行ない外側より 30 mm 以内のブロックより試験片を採取して試料とした。熱処理は 465°C , 1hr 溶体化処理後水冷, 沸騰水焼入れ, 空冷および炉冷を行ない 120°C , 24 hr の焼もどし処理を行なった。この時の焼入れ速度はブロックの中央部に熱電対を挿入し電磁オシログラフで冷却曲線を自動記録させ, $350 \sim 250^\circ\text{C}$ の間の平均焼入れ速度をもつてした。

Fig. 1 Effect of quenching rate on mechanical properties of specimens aged at 120°C for 24 hrs. after solution treated at 465°C for 1 hr.

(a) water quenched

Fig. 2 (a), (b) Effect of quenching rate on relation between stress and time to failure of specimens aged at 120°C for 24 hrs. after solution treated at 465°C for 1 hr.

(b) air cooled

Photo. 1 Electron microstructures aged at 120°C for 24 hrs after (a) water-quenched and (b) air cooled from 465°C

Fig. 2 (b) の縦軸は負荷応力の 0.2%耐力に対する割合を示す。これらより **Fig. 2 (a)** では焼入れ速度の差による耐力腐食割れ性の相違はあまり顕著ではないが、**Fig. 2 (b)** のように負荷応力の耐力に対する割合で表示すると非常に差がみられ、焼入れ速度が遅くなるほど耐力腐食割れ性は良好となつている。

なお、この時の電顕組織を **Photo. 1 (a)** および **(b)** に示す。**Photo. 1 (a)** は水冷、**Photo. 1 (b)** は空冷後 120°C, 24 hr の焼もどし処理を行なつた試料の粒界近傍の組織である。**Photo. 1 (a)** および **(b)** とも Mn の不溶性化合物がみられる。またマトリックスの微細な組織は G.P. ゾーンおよび中間相 (Mg Zn₂) であると思われる。粒界の析出物は **Photo. 1 (a)** の水冷の方が **Photo. 1 (b)** の空冷の時より微細に析出していることがわかる。電顕観察より PFZ の幅を測定すると、水冷、沸騰水焼入れ、空冷および炉冷の時の PFZ の幅はそれぞれ約 0.1, 0.1, 0.2 および 1.0 μ であつた。120°C の時効処理ではこの PFZ の幅が大きくなるほど、つまり焼入れ速度が遅いほど耐力腐食割れ性は良好になるといえるが、粒界への優先析出がみられ、この析出の様子が焼入れ速度により非常に異なり、水冷では粒界に析出物が微細に析出しており、空冷では大きな析出物がまばらにみられるので PFZ の幅と耐力腐食割れ性との関係を PFZ の幅のみで考えるのは困難なように思われる。

3.2 耐力腐食割れ性におよぼす溶体化処理温度の影響

395, 430, 465 および 500°C で各 1 hr 溶体化処理を行

Fig. 3 Effect of solution treatment temperature on mechanical properties of specimens aged at room temperature for 1000 hrs.

ない、水冷後、1) 常温時効 1000 hr, 2) 常温時効 3 day 後 120°C, 24 hr 焼もどし, 3) 160°C, 24 hr 焼もどし, 4) 180°C, 3 hr 焼もどしの 4 種類の時効熱処理を行ない、その時の機械的性質および耐力腐食割れ性におよぼす溶体化処理温度の影響について電顕観察を加味して検討した。

3.2.1 常温時効した場合

溶体化処理後の常温時効時間は応力腐食割れ試験中に強度の変化のないようにするため最高強度に近い値を示す 1000 hr とした。**Fig. 3** に溶体化処理後常温時効 1000 hr 行なつた試料の機械的性質におよぼす溶体化処理温度の影響を示す。この結果より機械的性質は 395~500°C の溶体化処理温度に影響されずに引張強さ約 38 kg/mm², 0.2% 耐力約 22 kg/mm², 伸び約 15% とほぼ一定であることがわかる。**Fig. 4** にこれらの試料の応力腐食割れ試験の結果を示す。常温時効を行なつた試料は全体に短時間で破断がみられる。また溶体化処理温度の影響としては同一負荷応力の場合には 395 および 430°C が最も破断時間が短かく、つぎに 500°C, 465°C の順に耐力腐食割れ性は良くなつている。

このように常温時効材で PFZ が存在しない場合にも耐力腐食割れ性には溶体化処理温度の影響がみられるのは溶体化処理温度が変わることによつて、その後の焼もどし時効により生ずる PFZ の幅に影響を与える以外に他の因子が変化しており、それらの因子の方が耐力腐食割れ性に影響しているためであると考えられる。それらの因子としては、たとえば、溶体化処理温度の違いによる焼入れ速度、常温時効速度の違い、またこの試料の素材には圧延集合組織が残存していることから溶体化処理中の再結晶による方向性の違い、不溶性 Mn 化合物

Fig. 4 Effect of solution treatment temperature on relation between applied stress and time to failure of specimens aged at room temperature for 1000 hrs.

の溶解度の違いなどが考えられる。

3.2.2 常温時効 3 day 後 120°C, 24 hr 焼もどした場合

Fig. 5 に溶体化処理後常温時効 3 day 後 120°C, 24 hr の時効処理を行なった試料の機械的性質におよぼす溶体化処理温度の影響を示す。引張強さおよび 0.2% 耐力はそれぞれ約 40, 31 kg/mm² と溶体化処理温度に影響されずにほぼ一定である。しかし伸びにおいては 395°C で溶体化したもののが 430, 465 および 500°C の約 12% に比べてわずかに低い値を示している。**Fig. 6** にこれらの試料の応力腐食割れ試験の結果を示す。この 120°C の焼もど

Fig. 5 Effect of solution treatment temperature on mechanical properties of specimens aged at 120°C for 24 hrs. after pre-aged at room temperature for 3 days.

しの場合には同一負荷応力では破断までの時間は 465, 430, 500, 395°C の順に長くなっている。

ここで薄膜による電顕観察によれば, PFZ の幅は 120°C, 24 hr の焼もどし処理では溶体化処理温度に影響されずに約 0.1 μ と一定であつた。**Photo. 2 (a), (b)** に 430°C および 500°C でそれぞれ溶体化処理し常温時効 3 day 後 120°C, 24 hr の焼もどしした時の電顕組織を示す。

3.2.3 160°C, 24 hr 焼もどした場合

Fig. 7 に引張試験の結果を示す。引張強さは溶体化処理温度にあまり影響されず 25~26 kg/mm² であるが, 0.2% 耐力においては溶体化処理温度が高いほど高い値を示し, 500°C で約 20 kg/mm² となつている。また伸びは逆に 395 および 430°C で約 14% であるのが 465 および

Fig. 6 Effect of solution treatment temperature on relation between applied stress and time to failure of specimens aged at 120°C for 24 hrs. after pre-aged at room temperature for 3 days.

(a) 430°C

(b) 500°C

Photo. 2 Electron microstructures aged at 120°C for 24 hrs after solution-treated (a) at 430°C and (b) at 500°C for 1 hr.

500°Cと溶体化処理温度が高くなると約10%に低下している。

Fig. 8 にこれらの試料の応力腐食割れ試験の結果を示す。これより負荷応力が高い場合には溶体化処理温度の低い 395および 430°Cの方が溶体化処理温度の高い 465および 500°Cより短時間で破断が認められた。

この時の電顕組織を **Photo. 3(a), (b)**に示す。**Photo. 3(a)** は395°Cで 1 hr 溶体化処理を行ない水冷後160°C, 24 hr 焼もどし処理を行なった時の組織である。また **Photo. 3(b)** は 500°Cで溶体化処理を行なった時の組織である。160°C, 24 hr 焼もどし処理後の PFZ の幅は電顕組織観察より溶体化処理温度が 395, 430, 465および500°Cの時それぞれ約1.0, 0.6, 0.2, 0.2 μ であった。

Fig. 7 Effect of solution treatment temperature on mechanical properties of specimens aged at 160°C for 24 hrs.

以上の結果, 160°C, 24 hr の焼もどし処理では PFZ の幅が広いほど機械的性質のうち伸びは大きな値を示すが耐応力腐食割れ性は逆に悪くなっている。

3.3.4 180°C, 3 hr 焼もどしした場合

Fig. 9 に引張試験の結果を示す。引張強さは溶体化処理温度が高くなるほど高い値を示し, 0.2%耐力は395°Cで溶体化処理を行なったものは約 12 kg/mm² と 430, 465および500°Cのものに比べて約 2 kg/mm² ほど低い値を示している。また引張強さおよび耐力は前項の熱処理に対し全体として低い値となつている。伸びについては溶体化処理温度が低くなるにつれてやや増加の傾向を示しており 500°Cの溶体化処理でも約20%と非常に大きな値を示している。

Fig. 10 にこれらの試料の応力腐食割れ試験の結果を

Fig. 8 Effect of solution treatment temperature on relation between applied stress and time to failure of specimens aged at 160°C for 24 hrs.

(a) 395°C

(b) 500°C

Photo. 3 Electron microstructures aged at 160°C for 24 hrs after solution treated (a) at 395°C and (b) at 500°C for 1 hr.

Fig. 9 Effect of solution treatment temperature on mechanical properties of specimens aged at 180°C for 3 hrs.

示す。395°Cで溶体化処理を行なったものが430、465および500°Cのものよりやや長時間寿命になっている。また、180°C、3 hrの焼もどし処理では0.2%耐力が**Fig. 9**に示したとおり約14 kg/mm²と低い値を示すので、前述の熱処理に比べ負荷応力の耐力に対する割合を一定とした場合非常に破断まで長時間を要していることがわかる。

なお薄膜による電顕組織観察では**Photo. 4**の395°C、1 hr溶体化処理後水冷、直ちに180°C、3 hrの焼もどし処理のものに示されるように非常に粗大な析出物がみられPFZの存在は確認されない。

4. 総括

Al-Zn-Mg 3元合金について焼入れ速度および溶体化処理温度の耐応力腐食割れ性および機械的性質におよぼす影響について調べた結果をえた。

- 1) 焼入れ速度の差による耐応力腐食割れ性の差異は焼入れ速度の遅いほど耐応力腐食割れ性は良好となる。しかし機械的性質のうち強度は焼入れ速度の遅いほど低い値を示す。
- 2) 溶体化処理時間を1 hrと一定とした場合、かならずしも耐応力腐食割れ性は溶体化処理温度の低いほど良好であるとはいえない。
- 3) 耐応力腐食割れ性はPFZの幅と相関関係があるとはいえない。

Fig. 10 Effect of solution treatment temperature on relation between applied stress and time to failure of specimens aged at 180°C for 3 hrs.

Photo. 4 Electron microstructure aged at 180°C for 3 hrs. after solution treated at 395°C for 1 hr.

参考文献

- 1) 高橋, 小島: 軽金属, **18** (1968), 537
- 2) G. Thomas and J. Nutting: J. Inst. Metals, **88** (1959~60) 81.
- 3) N. Ryum, B. Haegland and T. Lindtveil: Z. Metallkunde, **58** (1967) 28.
- 4) N. Ryum: Acta Met., **16** (1968) 327.
- 5) 村木, 吉永, 幸田: 軽金属, **19** (1969) 344.
- 6) P. Brenner and W. Feldmann: Z. Metallkunde, **32** (1940) 290.
- 7) H. A. Holl: Corrosion, **23** (1967) 173.
- 8) K. G. Kent: J. Inst. Metals, **97** (1969) 127.
- 9) 田中, 斎藤: 軽金属, **19** (1969) 55.