Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れにおよぼす 微量添加元素の影響について*

—Al-Mg-Zn 合金の応力腐食割れの研究 (第6報)—

斎藤 寿雄**・田中 孝一**

Effects of small amounts of additional elements on stress
corrosion cracking of Al-Zn-Mg alloys*

—Studies on stress corrosion cracking of Al-Zn-Mg alloys (6th report)—

UDC 669.715'5'721 : 620.194

SAITO Toshio** and TANAKA Takakazu**

Stress corrosion cracking tests were performed on Al-4.5 wt.%Zn-2.9wt.%Mg alloy and the same alloy containing an additional element of about 0.1 at.% of any one of Cu, Cr, Ti and Zr. In addition, metallurgical parameters assumed to have effects on stress corrosion cracking sensitivity of the alloys were determined.

The results obtained were summarized as follows:

(1) There were no parameters having a close relationship to stress corrosion cracking sensitivity of the alloys. Though there were great differences in metallurgical properties between the alloy containing copper and the alloy containing any one of Cr, Ti and Zr, any of these elements improved stress corrosion resistance of the alloys. These phenomena made us to suppose that the stress corrosion cracking sensitivity of the alloys would be attributed to a complicated composition of many factors.

(2) Al-4.5 wt.%Zn-2.9 wt.%Mg alloy aged at 90°C for 30 hrs. had greater toughness and some of their properties were more sensitive to corrosion circumstances as compared with the alloy subjected to two-stepped aging. The alloy containing copper had poorer toughness and its decrease of strength in a corrosive agent was greater, but its corrosion resistance was higher. The properties of the alloy containing any one of Cr, Ti and Zr were nearly inverse to those of the alloy containing copper.

(Received Feb. 8, 1972)

1. 緒 言

Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れに影響をおよぼす諸因子のうちで、微量添加元素については、古くから盛んに研究され、国内外ですでに多くの論文が発表されている^{1)~5)}。したがっていくつかの代表的な元素⁶⁾については添加量に応じて、応力腐食割れに対しどのように影響するかは、これらの結果でほぼ明らかにされているともいえる。これらの基礎的な実験をもとに実用合金の開発や改良がなされ、実用合金の耐応力腐食割れ性は著しく向上し、現在国内で広く使用されている JIS 7N01 合金では、応力腐食割れ発生の危険性はきわめて小さい段階にまで達した。今後はさらに高濃度の強力な合金の耐応力腐食割れ性向上を目的とした研究がなされようとして

いる。このように Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れに関する研究では、合金の製造面および使用面を対象とする応用研究が盛んに実施され、それぞれ成果をあげてきた。しかし、応力腐食割れの抜本的な解決に必要な機構の解明などを目的とする基礎研究の数は少なく^{6)~9)}、広い範囲で応力腐食割れを説明できるものはない。Precipitate free zone (PFZ) や酸化皮膜などの特定因子を単独にとりあげて検討したものが多く、因子の相互作用にまで、注目していないこともあつて、その機構を十分に理解できる段階に達していない。

本報告では応力腐食割れ感受性に影響をもつといわれる元素を微量添加した Al-Zn-Mg 合金について応力腐食割れ試験を行なうとともに、応力腐食割れと関係が深いと提案されているいくつかの特性値を測定し、これら

* 軽金属学会第40回、第41回大会にて発表した。

** 古河アルミニウム工業株式会社 (日光市) Furukawa Aluminum Co. Ltd. (Nikko)

の特性値と応力腐食割れ試験結果との対応性を検討した結果についてのべる。

2. 実験方法

Table 1 に実験に使用した合金の分析結果を示す。基準合金として、Al-4.5%Zn-2.9%Mg 合金を用いた。これに現在の実用合金中に添加されるかまたは不純物として存在する微量元素のうち、明らかに耐応力腐食割れ性を向上させると報告されている元素Cu¹⁾⁻³⁾, Cr, ¹⁾⁻⁴⁾ Ti²⁾ および Zr^{1), 2), 3), 5)} を単独にそれぞれ 0.1 at.% を目標に添加した。これらの合金を金型鑄造し、熱間圧延により厚さ 5 mm, さらに冷間圧延により 0.8 mm または 0.2 mm にし種々の試験片に加工した。熱処理はソルトバス、オイルバスを用いておこなった。溶体化処理は 460°C に 1 hr. 保持し水焼入れした。時効処理は焼入れ後直ちに実施した。

引張試験と引きさき試験は厚さ 0.8 mm の板を用いておこなった。クラックの伝播エネルギーを求める引きさき

試験の詳細は前報に記した¹⁰⁾。シャルピー衝撃試験と破面観察試験をうるための一部の引張試験は厚さ 5 mm の板で行なった。引張試験結果におよぼす腐食雰囲気の影響を検討するために、つかみ間寸法 0.2×10×200 mm の板を常温 (≈25°C) の腐食液中でほぼ 5 mm/min の引張速度で引張試験した。腐食試験液として 3.6%CrO₃-3.0%K₂Cr₂O₇-0.3%NaCl 水溶液を用いた。応力腐食割れ試験は三点支持法により厚さ 0.8 mm の板状試験片の中央部に 20 または 25 kg/mm² の引張応力が負荷されるように曲げて、沸騰状態の試験液に浸漬して行なった。一部、応力腐食割れ破面観察のために厚さ 5mm の板を曲げ半径 20 mm の U 字形に曲げ、沸騰した試験液に浸漬して破断させた。腐食試験は厚さ 0.8 mm の板を沸騰状態の試験液に 5 hrs. 浸漬し、重量減少と引張試験における強度低下を測定した。分極曲線はポテンシオスタット PS-1 形を用いて、常温の腐食液中で各測定電位に 20 分間保持後、試料に流れる電流値を読み、電位の低い側から高い側へと移動させながらえがいた。

電子顕微鏡組織観察は厚さ 0.2 mm の板から薄膜試料を作成して行なった。破面観察はレプリカ法による走査電子顕微鏡によって行なった。使用した電子顕微鏡は Hu 200 型と JSM 2 型である。

3. 実験結果

3.1 応力腐食割れ感受性と種々の材料的な特性

Fig. 1 に各合金のかたさ測定による時効硬化曲線を示す。90°C で徐々に硬化させ、時効温度を 180°C にかえるといったん軟化後再び硬化しほぼ 1 hr. で最高値に達してその後過時効により軟化する。Cu 添加合金のかたさ

Table 1 Composition of alloys

Alloy	Zn wt. %	Mg wt. %	Additional element		
				wt. %	at. %
B	4.48	2.83	—	—	—
+Cu	4.53	2.79	Cu	0.21	0.09
+Cr	4.53	2.85	Cr	0.12	0.06
+Ti	4.50	2.79	Ti	0.17	0.10
+Zr	4.47	2.94	Zr	0.16	0.05

Fig. 1 Age-hardening curve of step-aged Al-Zn-Mg alloys. Alloys were aged at 90°C for 30 hrs. and then aged at 180°C.

が高いようである。この図より後述の各試験の時効条件として主に90℃で30 hrs. 時効したものと90℃で30 hrs. 時効後さらに180℃で1 hr. 時効したものをを用いた。この2種の時効条件はそれぞれ低温時効、高温時効の一例としてえらんだものである。

Fig. 2 にこれらの時効処理をした試験片の引張試験結果を示す。この図では Cu および Zr 添加合金の強度がやや高い。二段時効したものは90℃で時効したもののよりのびが小さく、引張強さに比して耐力が高い。

Fig. 3 に Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れ感受性におよぼす微量添加元素と時効条件の影響を示す。図の左半分は90℃で時効したものの、右半分は90℃と180℃で二段時効したものの結果である。縦軸に示す応力を負荷した試験片が沸騰状態の腐食液中で破断するまでに要した時間を横軸に示す。微量元素が添加された合金はいずれも基準合金より寿命が長く、すでに報告^{1)~5)} されているように耐応力腐食割れ性向上の効果がみられる。この図ではとくに Cr と Cu 添加の効果が顕著である。全体としては90℃で時効した試料が二段時効したものより破断までの時間が短い。

Photo. 1 に厚さ 0.8 mm の板の熱処理後の光学顕微鏡組織を示す。基準合金と Cu 添加合金は結晶粒が大きく、粒界が直線的である。他の三合金は結晶粒が小さく、曲線状の粒界が多い。厚さ 5 mm の板の熱処理後の光学顕微鏡組織でも、基準合金と Cu 添加合金は再結晶により等軸晶に近い状態であるが、他の三合金の結晶粒

は圧延方向に長くのびていて、粒界も直線的でない。結晶粒微細化が Al-Zn-Mg 合金の耐応力腐食割れ性向上に有効であることが報告⁴⁾ されているが、Cu 添加合金の場合やわれわれの前報¹⁰⁾ の結果からみて、必ずしも単に結晶粒微細化が耐応力腐食割れ性向上に通じるようには考えられない。

Photo. 2 に厚さ 0.2 mm の Al-Zn-Mg 合金板の電子顕微鏡組織を示す。(a)~(e) は90℃と180℃とで二段時効したものの組織である。基準合金と Cu 添加合金では、大きな析出物は結晶粒界にみられるのみで粒内にはない。他の三合金では微量添加元素による大きな析出物が粒内にみられる。**Photo. 1** の結晶粒形の相違はこのような析出物の存在に起因するのかもしれない。粒内の微細な析出物の大きさに合金間の差違はなく、また粒界の PFZ の幅はどの合金でもほぼ 600~700 Å 程度である。(f) は基準合金を90℃で時効したものであり、粒内には非常に微細な析出物が、粒界にはやや大きな析出物がみられる。90℃で時効した Cr, Ti および Zr 添加合金では基準合金と同様な析出物以外に粒内に(c)~(e)にもみられるやや大きな析出物がある。これらの電顕組織観察結果から PFZ の幅や析出粒子の大きさのみで Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れ感受性を説明できないことが理解できる。

Fig. 4 に時効した Al-Zn-Mg 合金のシャルピー衝撃値と引きさき試験結果におよぼす微量添加元素と時効条件の影響を示す。衝撃値を求めたのは、Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れが、強度が高く、のびの小さいときにおこりやすい事実は応力腐食割れと材料の靱性との間に何らかの関連の存在を推察させることと、高速変形により破断した試料の破面と伝播速度が大きい¹¹⁾ といわれる応力腐食割れ破面との関連を観察することを考慮したからである。また割れ伝播に要するエネルギー (UPE) を測定したのは応力腐食割れにおいて機械的なものが関係するなら主に伝播に関係することを考えたからである。90℃で時効したものの衝撃値や UPE が二段時効したもの

Fig. 2 Influences of additional elements and aging conditions on tensile properties of aged Al-Zn-Mg alloys.

Fig. 3 Influence of additional elements and aging conditions on stress corrosion sensitivity of aged Al-Zn-Mg alloys. Loaded specimens were immersed in boiling corrosive.

Photo. 1 Optical microstructures of aged Al-Zn-Mg alloys. Specimens were rolled to 0.8 mm thickness and heat-treated. ($\times 100$)

(a) Base alloy (b) +Cu alloy
(c) +Cr alloy (d) +Ti alloy
(e) +Zr alloy

Photo. 2 Electron microstructures of aged Al-Zn-Mg alloys.

(a)–(e) were aged at 90°C for 30 hrs. plus for 1 hr. at 180°C. (f) was aged at 90°C for 30 hrs.

(a) Base alloy (b) +Cu alloy (c) +Cr alloy (d) +Ti alloy (e) +Zr alloy (f) Base alloy

のそれらより大きい。また Cu を添加するとこれらの値は小さくなる。Cr, Ti および Zr 添加合金の衝撃値と UPE は基準合金のそれらとほぼ同じかやや大きい。これらの結果は Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れ感受性はその靱性のみによっては説明されえないことを示すと考えられる。

Fig. 5 に時効した Al-Zn-Mg 合金の引張試験結果におよぼす腐食雰囲気の影響を示す。高橋ら¹²⁾や村上ら¹³⁾は時効した Al-Zn-Mg 合金を食塩水中で引張試験し、応力腐食割れをおこしやすいものは、強度やのびが大気中でのそれらに比して著しく低下することを指摘した。われわれはつかみ間距離 200 mm の引張試験片を 5 mm/min の引張速度で大気中と常温の腐食液中とで引張試験した。大気中で引張試験したものに比して液中で引張つたものは引張強さ、のびともに小さな値をとる。90℃で時効したものは二段時効したものに比して、腐食液による影響を強くうけて引張強さと伸びの低下量が大

きい。Cu 添加合金の強度、のび減少量は著しく大きい、Cr, Ti および Zr 添加合金のそれらは小さい。

Photo. 3 に腐食液中で引張試験した試験片の断面の光学顕微鏡組織を示す。(a)と(b)は基準合金のもので、(c)と(d)は Ti 添加合金のものである。90℃で時効した基準合金と Cu 添加合金では、(a)の中に記号 C で示したように粒界割れが多くみられる。二段時効した(b)では記号 P で示したような腐食孔がみとめられる。Cr, Ti および Zr 添加合金は(c), (d)のように大気中で破断したものの組織とほとんどかわらないようである。この光学顕微鏡組織から、腐食液中の強度低下の主因は腐食による断面減少よりも腐食液中の材料の粒界の結合力の低下にあるように思われる。

Fig. 6 に時効した Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れにおよぼす一般腐食の影響を示す。無負荷の試験片を沸騰状態の腐食液に 5 hrs. 浸漬後、25 kg/mm² の応力を曲げにより試験片中央部に与え腐食液中で破断するまでに要

Fig. 4 Influences of additional elements and aging conditions on charpy impact values and tear test results of aged Al-Zn-Mg alloys. UPE is obtained from tear tests and shows energy for propagating crack.

Fig. 5 Influences of corrosive environments on tensile properties of aged Al-Zn-Mg alloys. Tensile test was conducted in corrosive at room temperature.

した時間を測定した結果である。比較のために、あらかじめ腐食せずに負荷後直ちに応力腐食割れ試験したときの結果を図の下側に示した。あらかじめ腐食させたものはしないものに比していずれも短時間で破断する。Cr 添加合金は強く影響をうけ、Zr 添加合金はあまり影響をうけないようである。

Table 2 に時効した Al-Zn-Mg 合金の一般腐食による重量減少量を示す。厚さ 0.8 mm の板を沸騰状態の腐食液に 5 hrs. 浸漬したときの減少量である。90°C で時効したものの減少量が二段時効したもののそれに比して多い。基準合金に比して Cr および Ti 添加合金の重量減少量が多く、Cu および Zr 添加合金のそれは少ない。腐食の様子は Cr および Ti 添加合金は全面腐食であり、腐食ピットもみられる。他のものは小さな腐食ピットがみられる。**Fig. 7** に時効した Al-Zn-Mg 合金の強度におよぼす腐食の影響を示す。**Table 2** の重量減少量を測定した板を引張試験して腐食させないものの強度と比較した。ほぼ **Table 2** と共通することがらが認められる。すなわち 90°C で時効したものは二段時効したものより強度低下量が多い。Cu 添加合金の強度低下量が小さく、Zr 添加合金のそれは基準合金のそれよりやや小さい。Cr および Ti 添加合金の低下量は大きい。

Alloy Base
Aging 30 hrs. at 90°C

Base
30 hrs. at 90°C plus
1 hr. at 180°C

Alloy +Ti
Aging 30 hrs. at 90°C

+Ti
30 hrs. at 90°C plus
1 hr. at 180°C

Photo. 3 Optical microstructures of aged Al-Zn-Mg alloys tensiletested in corrosive ($\times 125$)

Fig. 8 に時効した Al-Zn-Mg 合金の常温の腐食液中で測定した分極曲線を示す。Table 2 と Fig. 7 で求めた腐食に関する特性値をさらに電気化学的に求めるために作成した。腐食試験および応力腐食割れ試験は沸騰液で行なつたが、測定が容易でないので常温（ほぼ20℃）で測定した。(a)は90℃で時効したものの、(b)は二段時効したものの分極曲線を示す。(a)と(b)の間に大きな違いは認められない。Cu 添加合金の腐食電位が他のものより

高く、分極も大きい。Cr 添加合金の分極は小さい。腐食液の温度が異なるとはいえ、少なくとも Table 2 において減少量が大きい Cr および Ti 添加合金とその他のものの間に分極曲線でちがいがあらわれると予想していたが、結果的には大きな差がない。しいていえばこの分極曲線は腐食とじやつかん対応があるようであるが、応力腐食割れと結びつくものは認められない。上述した腐食に関する特性値と応力腐食割れ感受性との間には完

Fig. 6 Influences of general corrosion on stress corrosion properties of aged Al-Zn-Mg alloys. Pre-corroded specimens were immersed for five hours in boiling corrosive, then stressed and immersed in corrosive.

Fig. 7 Decrements of strength by general corrosion of aged Al-Zn-Mg alloy. Tensile test was conducted after five hours immersion.

Table 2 Weight loss* by general corrosion of aged Al-Zn-Mg alloys

aging	30 hrs. at 90°C	30 hrs. at 90°C plus 1 hr. at 180°C
B	22.11 mg/dm ²	7.72 mg/dm ²
+Cu	0.52	0.05
+Cr	1704.5	1480.2
+Ti	1627.0	607.2
+Zr	6.71	4.10

* Weight loss was measured after five hours immersion in boiling corrosive.

全な対応関係はない。

3.2 破断面の観察

Photo. 4 に時効した Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れ破面の走査電子顕微鏡による観察結果を示す。(a)~(e)は厚さ 5 mm の板をU字形に曲げて負荷したものであり、(f)は厚さ 0.8 mm の板を三点支持法により曲げて負荷したものである。本実験で観察した範囲では、割れはすべて粒界割れであり、延性破壊を示す dimple は認められない。また粒界面にすべり線も認められない。このことはレプリカ法による高倍率の観察においても同様である。(a)と(b)に一例を示すが、時効条件のちがいによる破面様相の差はなく、一種類の合金では、時効条件のいかに

Fig. 8 Polarization curves of aged Al-Zn-Mg alloys in corrosive at room temperature.
(a) Aged at 90°C for 30 hrs. (b) Aged at 90°C for 30 hrs. plus at 180°C for 1 hr.

かかわらず同様な応力腐食割れ破面を示す。基準合金と(c)の Cu 添加合金は同様な破面を示す。粒界はきれいな平滑面をみせ、ところどころに粒界析出物がみられる。(d)の Cr 添加合金は、粒界が平面的でなくかつ結晶粒は圧延方向にのびている。また粒界面が腐食しているのが認められる。(e)の Zr 添加合金も粒界が複雑な形をしており、写真の下方では再結晶が進んでいる。(f)は厚さ 0.8 mm の Ti 添加合金板の破面を示す。厚さ 0.8 mm の Cr および Zr 添加合金板もこれと同様な破面を示すが、基準合金や Cu 添加合金に比して結晶粒が細かく、粒界面がわん曲している。破面観察では基準合金と Cu 添加合金がほぼ同じ破面をみせ、他の三合金は粒界形状が複雑かまたはきわめて小さな結晶粒の破面をみせるのが特徴である。

Photo. 5 にシャルピー衝撃試験で破断した Al-Zn-Mg 合金の破面を示す。(a)~(c)は基準合金の破面であ

る。90℃で時効した(a)では dimple と dimple のないめらかな粒界部分がみられる。(b)は最高強度をえるように時効したときのもので dimple が少なく、平滑な粒界部分が多い。180℃で時効した(c)では dimple がやや大きく、粒界の平滑部分はみられない。(d)と(e)は Cr 添加合金の破面である。90℃で時効した(d)は非常に細かい dimple が多く、平滑な粒界部分は少ない。(e)は二段時効したもので(d)に比べて dimple が少なく、粒界の平滑部分が多い。しかし対応する基準合金の(a)と(b)に比較して小さな dimple が多い。(f)と(g)は Ti 添加合金の破面である。90℃で時効した(f)は全面に dimple がみられ、二段時効した(g)では引きちぎられたような形の dimple がみられる。(h)と(i)は Zr 添加合金の破面で、対応する Ti 合金の(f)と(g)に類似している。シャルピー衝撃試験片の破面では、だいたい90℃時効のものは二段時効したものに比して小さな dimple が多くみられ、平滑な部分

Photo. 4 Scanning electron micrographs of fracture surfaces of aged Al-Zn-Mg alloys ruptured by stress corrosion tests. ($\times 500$)

(a)
Alloy Base
Aging 30 hrs. at 90°C

(b)
Base
30 hrs. at 90°C plus
5 hrs. at 150°C

(c)
Base
10 hrs. at 180°C

(d)
Alloy +Cr
Aging 30 hrs. at 90°C

(e)
+Cr
30 hrs. at 90°C plus
1 hr. at 180°C

(f)
+Ti
30 hrs. at 90°C

(g)
Alloy +Ti
Aging 30 hrs. at 90°C plus
1 hr. at 180°C

(h)
+Zr
30 hrs. at 90°C

(i)
+Zr
30 hrs. at 90°C plus
1 hr. at 180°C

Photo. 5 Scanning electron micrographs of fracture surface of aged Al-Zn-Mg alloys ruptured by Charpy impact tests. ($\times 500$)

が少ないようである。Cu 添加合金は基準合金と同様な破面を示す。Cr, Ti および Zr 添加合金の破面には小さな dimple が多くみられる。

Photo. 6 に時効した Al-Zn-Mg 合金の引張破面と引きさき破面を示す。(a)と(b)は厚さ 5 mm の基準合金板を引張破壊させたものである。(a)は90℃で時効したもので dimple とへき開破壊したような平滑な面がみられる。(b)は90℃と150℃で最高強度をえるように時効したもので粒界割れの部分が多くなっている。(c)は厚さ 5 mm の Cr 添加合金板を90℃で時効して引張破壊させた。(a)に比して非常に小さな dimple がみられ、へき開面のようなものはみられず全体にまるみを帯びている。(d), (e)および(f)はそれぞれ厚さ 0.8 mm の Cr, Ti および Zr 添加合金板を90℃と180℃で二段時効し、引きさき試験で破壊させたときの破面である。いずれも全面が dimple から成立っている。引張および引きさき破面は、衝撃破面

と同様な傾向がみられるが、衝撃破面には dimple が少なく、粒界の平滑部分が多くみられる。

Photo. 7 に引張破壊させた厚さ 5 mm の Al-Zn-Mg 合金板をレプリカ法により観察した結果を示す。(a)は Cr 添加合金を90℃で時効したもので小さな dimple が全面にみられる。(b)は基準合金を90℃と150℃で二段時効したもので、粒界割れの部分がかかなり多い。dimple がみられる粒界と平滑な粒界とがある。(c)は Cr 添加合金を90℃と180℃で二段時効したもので、粒界に大きな析出物のあとがみられる。(a), (b)および(c)では底に小さな析出物がみられる dimple が多い。(d)は基準合金を180℃で時効したものであり、dimple がみられる部分と dimple がなく割れが容易に進行した平滑な部分がある。これら dimple の結果は **Photo. 6** と同様な傾向をもつが **Photo. 6** より高倍率であるために、dimple の状況、粒界面の平滑度およびすべり線の有無が詳しく観察できる。

(a)
Alloy Base
Aging 30 hrs. at 90°C

(b)
Base
30 hrs. at 90°C plus
5 hrs. at 150°C

(c)
+ Cr
30 hrs. at 90°C

(d)
Alloy + Cr
Aging 30 hrs. at 90°C plus
1 hr. at 180°C

(e)
+ Ti
30 hrs. at 90°C plus
1 hr. at 180°C

(f)
+ Zr
30 hrs. at 90°C plus
1 hr. at 180°C

Photo. 6 Scanning electron micrographs of fracture surfaces of aged Al-Zn-Mg alloys ruptured by tensile tests or tear tests. ($\times 500$)

(a) ~ (c) were tensile-tested and (d) ~ (f) were tear-tested.

(a)

Alloy +Cr
Aging 30 hrs. at 90 °C

(b)

Base
30 hrs. at 80 °C plus
5 hrs. at 150 °C

(c)

Alloy +Cr
Aging 30 hrs. at 90 °C plus
1 hr. at 180 °C

(d)

Base
10 hrs. at 180 °C

Photo. 7 Replica electron micrographs of fracture surfaces of aged Al-Zn-Mg alloys ruptured by tensile tests. ($\times 3,200$)

Table 3 Influence of additional elements on metallurgical characteristics of aged Al-Zn-Mg alloys.*

Alloy	Base	+ Cu	+ Cr	+ Ti	+ Zr
Characteristic					
SCC sensitivity	sensitive	insensitive	insensitive	insensitive	insensitive
Grain size	coarse	coarse	fine	fine	fine
Shape of grain boundary	straight (simple)	straight (simple)	curved (complex)	curved (complex)	curved (complex)
Size of matrix precipitate	fine	fine	fine	fine	fine
Precipitate by minor addition	—	no	yes	yes	yes
Width of PFZ	narrow	narrow	narrow	narrow	narrow
Fracture surface pattern by tensile test	quasi-cleavage and dimple	quasi-cleavage and dimple	dimple	dimple	dimple
Strength	medium	high	medium	medium	medium
Toughness	medium	little	great	great	great
Decrement of strength in corrosive	great	great	little	little	medium
Corrosion resistance	fair	good	poor	poor	fair

* Alloys were aged for 30 hrs. at 90 °C or stepped aged.

Table 4 Influence of aging condition on metallurgical characteristics of aged Al-Zn-Mg alloys

Aging condition	30 hrs. at 90°C	Two-step aging (90°C plus 150°C or 90°C) (plus 180°C)	10 hrs. at 180°C
Characteristic			
SCC sensitivity	sensitive	sensitive	insensitive
Size of matrix precipitate	fine	fine	coarse
Width of PFZ	narrow	narrow	wide
Toughness	great	little	great
Strength	high	high	low
Decrement of strength in corrosive	great	little	—
Corrosion resistance	poor	good	—

4. 考 察

本実験でえられた結果を簡単に表にまとめた。Table 3 に Al-Zn-Mg 合金の種々の特性値におよぼす添加元素の影響を示す。光学顕微鏡組織からえられる結晶粒度や粒界形状については、基準合金と Cu 添加合金が類似し、また他の三合金が類似している。たんなる結晶粒微細化が耐応力腐食性向上に効果がないことはすでに報告しており、粒界割れのみが観察される応力腐食割れでは、むしろ粒界形状の複雑さがどのように関係するか検討が必要であると推察される。電顕組織観察から求められるマトリックスの微細析出粒子の大きさや粒界の PFZ には同条件で熱処理した合金間で大きな違いはなく、これらが応力腐食割れと直接的な関係をどの程度もつかは、本実験の結果によるかぎり明かでない。Cr, Ti および Zr 添加合金では、これらの添加元素による析出物が存在し、破面には dimple が多くみられる。かたさ試験、引張試験では Cu 添加合金の強度が高い。靱性については、基準合金に比して Cu 添加合金は小さく、他の三合金はほぼ同等か大きい。腐食雰囲気の影響は基準合金と Cu 添加合金では大きく、Cr および Ti 添加合金では小さい。腐食量は Cu 添加合金では少ないが、Cr および Ti 添加合金では多い。

Table 4 に時効された Al-Zn-Mg 合金の種々の特性値におよぼす時効条件の影響を示す。靱性が大きい 90°C 時効のものも応力腐食割れをおこしやすいこと以外には、すでに発表された応力腐食割れ感受性に影響する因子についての報告と同様に、すなわち析出粒子は小さい方が、PFZ の幅は狭い方が、腐食環境の影響を受けやすくかつ腐食しやすい方が応力腐食割れをおこしやすい。

Table 3 と Table 4 から耐応力腐食割れ性の高い Al-Zn-Mg 合金のもつ特徴をあげるとつぎのようになると考えられる。同条件で熱処理されたときに、他のものよ

り析出粒子が大きく、PFZ の幅が広く、粒界形状が複雑で、強度が高く、腐食雰囲気的作用に対し鈍感である。実際に一つの材料がこのような性質をすべてかねそなえることが可能かどうか明かでないが、これらの条件を多くみたすほど、その合金の耐応力腐食割れ性は高くなると考えられる。

Table 3 と Table 4 において Cu 添加合金と Cr, Ti および Zr 添加合金の性質の間には非常に大きな違いが認められるにもかかわらず、ともに耐応力腐食割れ性が向上する事実は、応力腐食割れ感受性と全面的に相関の強い特性値が存在せずに、未だ検討されていない因子を含む多数の因子の複雑な組合せから応力腐食割れができていることを推察させる。

応力腐食割れにおける割れの発生については腐食が作用するとされてきた。われわれは 7075 合金を本実験で用いた方法で応力腐食割れ試験したときに試験片が液に入るとただちに割れることがあるのを経験した¹⁴⁾。また本実験の腐食液中での引張試験で粒界の結合力が弱まることを指摘した。ごく短い時間のうちにおこるこれらの現象は通常いわれる腐食作用で説明できるのだろうか。腐食環境の作用を腐食以外の面からも考える余地があるようにおもわれる。また UPE が小さいときに応力腐食割れがおこりやすいのは、割れ伝播の容易さに関連すると考えているが、この点にも問題があるようである。われわれの 7075 合金の応力腐食割れ破面には必ず dimple が観察される¹⁴⁾ので、高力合金の応力腐食割れ感受性の検討に靱性試験の結果を適用できても、dimple がみとめられない本実験の応力腐食割れの場合にまでその結果を適用できるのだろうか。このように Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れの研究では、従来検討されてきた因子のみなおしとさらに新しい因子の検討がその機構解明にまづなされる必要があるように思われる。

5. 結 言

Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れ試験と応力腐食割れに関する材料のもつ数種の特性値の測定を行なった結果をまとめるとつぎのようになる。

Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れ感受性と全面的に深い関係を有する特性値は見出すことができなかった。Cu 添加合金と Cr, Ti および Zr 添加合金とは特性値にかなりの違いがみられるにもかかわらず、いずれも耐応力腐食割れ性向上の効果が認められることから、Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れ感受性は多くの因子の複雑な組合せから成立しているものと考えられる。

Al-Zn-Mg 合金の特性値におよぼす時効条件と微量添加元素の影響は以下に記すようであった。90℃で時効した材料は二段時効したものに比して、靱性や延性が大きく、二、三の性質は腐食環境の影響をうけやすい。Cu 添加合金と Cr, Ti および Zr 添加合金との間には合金の性質に大きな違いが認められた。Cu 添加合金は靱性や延性が小さく、腐食液中での強度低下は大きい、一般腐食は少なかった。Cr, Ti および Zr 添加合金は、腐食量で Zr 添加合金の例外はあるが、ほぼ Cu 添加合金と逆の性質を示した。

参 考 文 献

- 1) Y. Baba: Trans. JIM, **11** (1970), 404.
- 2) 藤原, 知地: 軽金属学会40回大会講演概要, p. 181.
- 3) L. F. Mondolfo: The Al-Zn-Mg Alloys-A Review of the Literature, p. 230.
- 4) R. Chadwick et al.: J. Inst of Metals, **85** (1956/52), 161.
- 5) J. M. Truscott et al.: J. Inst. of Metals, **99** (1971), 57.
- 6) E. H. Dix: Trans. AIME, **137** (1940), 11.
- 7) T. P. Hoar and J. G. Hines: Stress-Corrosion Cracking and Embrittlement, (1956), 107.
- 8) N. Ryum et al.: Z. Metallk., **58** (1967), 28.
- 9) E.N. Pugh and W. R. D. Jones: Metallurgia, **63** (1961), 3.
- 10) 斎藤, 田中: 軽金属投稿中.
- 11) W. Gruhl: 軽金属, **21** (1971), 46.
- 12) 高橋, 小島: 軽金属学会 40 回大会講演概要, p. 175.
- 13) 村上ら: 第16回腐食防食討論会講演要旨集, p. 272.
- 14) 田中ら, 斎藤: 軽金属学会42回大会にて発表予定.