Al-Zn-Mg 三元合金単結晶の脆化現象*

小島 陽**・高橋 恒夫**

Embrittlement of Al-Zn-Mg alloy single crystals*

UDC 669.715'5'721-172 : 620.194 : 539.42

KOJIMA Yo** and TAKAHASHI Tsuneo**

Stress corrosion cracking of Al-Zn-Mg alloys was widely studied and many theories have been proposed.

The purpose of this paper was to grasp a more fundamental behavior of stress corrosion cracking, and so the experiments were carried out on the environment-sensitive mechanical behavior of Al-Zn-Mg alloy single crystals.

The results obtained are summarized as follows.:

- 1) The mechanical properties of Al-Zn-Mg alloy single crystals in the tensile test were affected sensitively by the environment. Significant embrittlement was found in the corrosive medium to cause stress corrosion cracking.
- 2) The degree of embrittlement was affected by the strain rate in the tensile test. The failure occurred in the tensile test with a slow strain rate was similar to that caused by stress corrosion cracking.
- 3) Al-Zn-Mg alloy single crystals containing coherent G.P. zones showed remarkable embrittlement.
- 4) Embrittlement of Al-Zn-Mg alloy single crystals might be caused by the reduction of surface energy. This reduction might be due to adsorption of a certain ion, e.g. Cl^- ion, or hydrogen in the corrosive medium.

(Received November 25, 1974)

1. 緒 言

著者らはすでに Al-Zn-Mg 三元合金多結晶体における応力腐食割れ現象を金属組織学的立場から究明し、金属組織と応力腐食割れ感受性との関連性について報告した^{1),2),3)}。しかし、本系合金の応力腐食割れ現象をさらに詳細に理解するためには、本系合金の腐食環境中における脆化現象を知る必要があると考えられる。

近年、応力腐食割れ現象は環境に敏感な機械的挙動 (Environment-sensitive mechanical behavior) として、環境の化学、界面の物理化学、金属表面の物理学および金属内部の材料学の立場から検討され、それらの統一かつ総合的な理解が深められようとしている^{4),5)}。

環境に敏感な機械的挙動に関しては、古くから Rebin-der 効果⁶⁾、Lippman 効果⁷⁾、Roscoe 効果⁸⁾ などが知られている。しかし、アルミニウム合金についてのそれらの知見はほとんど得られていない。

そこで、本報では、Al-Zn-Mg 三元合金単結晶の環境に敏感な機械的挙動を材料学的立場から調べ、本系合金の脆化現象について検討することを目的とした。

2. 実験方法

実験に用いた試料は高純度アルミニウム (99.99%)、亜鉛 (99.99%) およびマグネシウム (99.9%) でブリッジマン法を改良した一方向凝固法⁹⁾ により作成した Al-5%Zn-1%Mg 三元合金単結晶 (Zn: 5.46%, Mg: 1.07%) である。得られた単結晶は約 $2.5' \times 2.5' \times 100'$ (mm) であり、これから短冊状の引張試験片 (約 $0.5' \times 2.5' \times 50'$ (mm)) を放電加工機により切出した。背面 X 線ラウエ法により、(111) 主すべり面の試料板面へのトレースが引張軸と 45° となるように試験片を切出した。Fig. 1 に実験に用いた単結晶引張試験片の引張軸方位を示す。

試験片は電解研磨 (電解研磨液: エチルアルコール + 過塩素酸) 後焼入れ焼もどし処理を行ない、その後試験片を再び電解研磨し引張試験に供した。引張試験はインストロン型引張試験機を用いて行ない、試験片の平行部長さは 25mm の一定とした。また引張試験はすべて室温で行ない、腐食環境中での引張試験においては、試験片をステンレス鋼製のチャックに取付けた後腐食環境にし、ただちに引張試験を開始するようにし、試験片が無負荷

* 軽金属学会40回春期大会 (46-5) にて一部発表した。Al-Zn-Mg 系合金の応力腐食割れに関する研究 (第4報)。Studies on stress corrosion cracking of Al-Zn-Mg alloy (4th report).

** 東京工業大学工学部 (東京都)。Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology (Tokyo).

Fig. 1 Stereographic projection of tensile axis of single crystal.

状態で腐食環境中におかれることのないように留意して行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 引張試験環境の影響

T 6 処理 (465°C, 1 hr 溶体化処理後水冷し, 120°C, 24 hr 焼もどし) した単結晶試験片を空气中, 蒸留水中, 食塩水中および食塩水に過酸化水素を添加した水溶液中の各々の環境下で引張試験し, 機械的性質に及ぼす引張試験環境の影響を調べた。各々の環境下で引張試験した時得られた応力-歪曲線 (以下の応力および歪はすべて公称応力および公称歪) を Fig. 2 に示す。なお引張試験における歪速度はすべて $4.2 \times 10^{-4}/\text{sec}$ と一定とした。

Fig. 2 をみると伸びの値が引張試験の環境によつてひじように異なることがわかる。すなわち, 空气中, 蒸留水中および食塩水中では伸び値が約21~23%であるのに対し, 食塩水に過酸化水素を添加した水溶液中では, 伸び値が約7%と極端に小さな値を示し, 脆化現象がみられる。

一般に, アルミニウム合金が応力腐食割れを生ずる代表的な腐食環境は海水であるといわれ, それに過酸化水素が加えられると応力腐食割れはより生じやすくなることが広く知られている。本実験結果はこの事実と良い対応を示し, 過酸化水素を添加した食塩水中で顕著な脆化現象がみられる。このことは本系に合金の脆化現象をもたらす作用が食塩水中に過酸化水素を添加することにより促進されることを意味しているといえる。なお, 0.2%耐力は引張試験における環境にほとんど影響されないが, 引張強さは空气中, 蒸留水中, 食塩水中, 過酸化水素を含む食塩水中の順にやや低い値を示すようになる。

3.2 時効組織の影響

本系合金の応力腐食割れ感受性は時効熱処理の違いにより, すなわち内部組織がどのような時効組織になっているかによつて著しく影響されることが広く知られている。本系合金の応力腐食割れ感受性は母相と整合な G.P. ゾーンが生成する時最も大きく, 非整合な安定相 $\eta(\text{Mg Zn}_2)$ が析出する状態では応力腐食割れ感受性は低減することが認められている¹⁾。そこで, 本系合金の腐食環

Fig. 2 Stress-strain curves of Al-5%Zn-1%Mg single crystals tensile-tested in various environments.

境下で脆化現象も内部組織の影響を受けることが予想されるので, 以下の3種類の時効熱処理を行なった単結晶試料について, 腐食環境下で引張試験をし, 脆化現象に及ぼす時効組織の影響を調べた。

1. G.P. ゾーン組織——T 4 処理 (溶体化処理後水冷し, 常温時効 500 hr)
2. G.P. ゾーンと中間相組織——T 6 処理 (溶体化処理後水冷し, 120°C, 24 hr 焼もどし)
3. 中間相と安定相組織——T 7 処理 (溶体化処理後水冷し, 110°C, 6 hr 焼もどし, さらに 175°C, 8 hr 焼もどし)

Fig. 3 および Fig. 4 にこれらの3種類の時効熱処理を行なった単結晶試料について, それぞれ空气中および過酸化水素を添加した食塩水中で引張試験を行なった時の応力-歪曲線を示す。

Fig. 3 から, 空气中の場合, 本実験に用いたような比較的 Zn + Mg 含有量の低い Al-Zn-Mg 三元合金単結晶では, 時効組織がなんであつても各試料とも大きな伸び値を示し, 本来延性な材料であることがわかる。とくに時効析出物が G.P. ゾーンとなつている T 4 処理材ではその伸び値が約40%とひじように大きな値を示している。これに対し, Fig. 4 で示すように, 腐食環境下では各試料とも空气中での結果と比較し, 伸び値に顕著な減少が認められる。時効析出物が G.P. ゾーンとなつている T 4 処理材では腐食環境下で伸び値が約9%と空气中での伸び値の約1/4にまで減少し, 腐食環境の影響を最も強くうけることが明らかである。

3.3 歪速度の影響

腐食環境下の脆化現象では, 引張試験における歪速度の影響が大きいことが予想される。そこで腐食環境中で最も著しい脆化現象を示す T 4 処理材の単結晶試料について, 歪速度を $4.2 \times 10^{-4} \sim 4.2 \times 10^{-6}/\text{sec}$ の範囲に選び

Fig. 3 Stress-strain curves of T4, T6 and T7 treated Al-5%Zn-1%Mg single crystals tensile-tested in air.

腐食環境中で引張試験を行ない、本系合金の脆化現象におよぼす歪速度の影響を調べた。

得られた応力-歪曲線を **Fig. 5** に示す。なお **Fig. 5** には比較のために歪速度 $4.2 \times 10^{-4}/\text{sec}$ で空气中で引張試験した時の応力-歪曲線も示してある。

Fig. 5 から腐食環境下での引張強さおよび伸び値は歪速度が小さくなるほど、ともに減少することがわかる。本実験のような歪速度の範囲では、本系合金の脆化現象は歪速度の影響を強くうける。とくに、歪速度が $4.2 \times 10^{-6}/\text{sec}$ になると伸びはほとんど認められず、完全な脆性破壊を呈するようになる。

このような脆化現象は α 黄銅多結晶体の Mattson 氏液中での引張試験でもみられ、歪速度が $10^{-3}/\text{sec}$ より小さいときの破断は応力腐食割れによるとされているが¹⁰⁾、本実験結果と同様の現象である。

なお、歪速度が小さくなれば、それだけ破断までの時間が長くなり、腐食の影響も大きくなるのではないかという疑問もたれる。しかし、各試料について、引張試験開始から試験片が破断するまでの時間、つまり腐食液に浸漬されている時間を比較すると、歪速度が 4.2×10^{-4} 、 4.2×10^{-5} および $4.2 \times 10^{-6}/\text{sec}$ の場合、それぞれ 4、18 および 20 min であり、それほど大きな違いはみられない。このことから、脆化現象には普通の意味での腐食の影響はあまりないものと考えられる。

3.4 脆化現象と応力腐食割れ現象との関連性

本系合金のような本来大きな延性を示す金属材料が腐食環境下で脆化するための要因としてはいくつか考えられる。本実験のような条件すなわち過酸化水素を添加した食塩水中で引張試験を行なう場合には、合金表面には孔食 (pitting corrosion) が発生する。また塑性変形によりすべりステップが形成され、そしてこのすべりステップは酸化皮膜がないので優先的に溶解する。このように形成される腐食溝と上述の孔食部での切欠き効果が原因

Fig. 4 Stress-strain curves of T4, T6 and T7 treated Al-5%Zn-1%Mg single crystals tensile-tested in 5.3%NaCl+0.3% H_2O_2 aqueous solution.

で脆化する。一方、腐食環境に浸漬されることにより発生する水素による水素脆化も考えられる¹¹⁾。さらに、腐食環境中の Cl^- などのイオンや水素の吸着により、合金の表面エネルギーが低下するため低い応力で割れが伝播し、脆化が起こることも考えられる。

このように、本系合金の脆化現象でも多くの要因が考えられるが、前述のような一定歪速度で試料が破断するまで引張試験を行なってしまうと、どの要因が最も脆化に寄与しているかは明らかではない。そこで、引張試験の途中で腐食環境を変化させ、あるいは破断までの間でリラクゼーション試験を行なったりして、本系合金の脆化現象の要因を検討した。

Fig. 6 に得られた応力-歪曲線を示す。試料はすべて T6 処理した単結晶で、引張試験における歪速度は $4.2 \times 10^{-4}/\text{sec}$ と一定とした。

曲線 [I] は基準のために示したもので、空气中で引張試験を行なった時の応力-歪曲線である。伸び値は約

Fig. 5 Effects of strain rate on stress-strain curves of T4 treated Al-5%Zn-1%Mg single crystals tensile-tested in 5.3%NaCl+0.3% H_2O_2 aqueous solution.

Fig. 6 Stress-strain curves of T6 treated Al-5%Zn-1%Mg single crystals tensile-tested under various conditions.

24%を示している。曲線〔II〕は(a)点すなわち約10%の歪までは普通に空气中で引張試験を行ない、その後(a)点で引張試験を停止することなく、ただちに環境を腐食環境にかえ、そのまま引張試験を行なった時の応力-歪曲線である。曲線〔I〕では、(a)点の歪が10%を越えた場合でも、応力は上昇し歪が約18%の時最大応力を示している。しかし、曲線〔II〕では(a)点で腐食環境にすると、それ以後応力は上昇せずわずかに減少している。また伸び値においても曲線〔I〕の約24%に対し、曲線〔II〕では約19%と低い値を示すようになる。

リラクゼーション試験を引張試験の途中で行なうこと、曲線〔III〕および〔IV〕のような応力-歪曲線となる。

曲線〔III〕においては、初めに(a)点までは前述の曲線〔I〕および〔II〕と同様に空气中で引張試験を行なう。つぎに(a)点で引張試験を停止し、同時に環境を空気から腐食液にかえて、その中で10 min間保持し、腐食環境下でリラクゼーション試験を行なう。応力は時間とともに指数関数的に減少し、10 minではほぼ一定の値を示すようになる。すなわち、この間の定歪応力腐食割れ試験中に約3.5 kg/mm²の応力緩和が起こったことになる。つぎに、10 min間のリラクゼーション試験の終了した(b)点で、腐食液を除去し、試料表面を乾燥後、ただちに空气中で引張試験を行なう。

曲線〔IV〕は曲線〔III〕の最後の部分を腐食環境のままで引張試験を行なった時の結果である。

曲線〔I〕と〔II〕および曲線〔III〕と〔IV〕をそれぞれ比較すると、空气中で引張試験する場合と腐食環境下で引張試験する場合とでは、伸び値に明らかに差があることがわかる。とくに、曲線〔III〕と〔IV〕のように引張試験の途中で、定歪応力腐食割れ試験を行なっても、その後の引張試験における環境によって伸び値に差

が生ずるということは、本系合金の脆化現象にとつて、合金が腐食環境におかれることが本質的に必要な条件であるといえる。

以上のような結果から本系合金の脆化現象および応力腐食割れ現象の主要な原因として、腐食環境中のCl⁻イオンなどのイオンまたは水素の吸着による合金の表面エネルギーの低下が考えられ、このために低い応力で割れが伝播することが、本系合金の脆化現象および応力腐食割れ現象の本質であろうと考えられる。

なお、曲線〔III〕および〔IV〕の定歪応力腐食割れ試験中にみられる応力緩和は、孔食あるいは機械化学的陽極溶解により形成された微小クラックが腐食中のCl⁻イオンなどのイオンまたは水素の吸着によつて、合金の表面エネルギーが低下し、成長するため、また空気中では固着されていたすべりが腐食環境の作用により固着の原因が取り除かれ、その結果として塑性変形が起こるためであると考えられる。

一方、曲線〔III〕において、定歪応力腐食割れ試験後、空气中で引張試験を行なうと、応力は一旦上昇するが、曲線〔I〕の場合に比較し、かなり低い応力の位置で一定の値を示すことが観察された。曲線〔III〕においてこのような低い応力を示すのは、定歪応力腐食割れ試験中に形成された微小クラックによる試料断面積の減少およびその微小クラックの成長による応力緩和が起こるためであると考えられる。

4. 総括

Al-Zn-Mg三元合金単結晶の環境に敏感な機械的挙動におよぼす環境、歪速度、時効組織などの影響について調べ、以下のような結論を得た。

1) Al-Zn-Mg三元合金単結晶の機械的挙動は環境に敏感であり、とくに本系合金が応力腐食割れを生ずる腐食環境では、著しい脆化現象が観察される。

2) Al-Zn-Mg三元合金単結晶の腐食環境における脆化現象は歪速度が小さくなるほどその傾向は増大し、歪速度が小さい時の脆化現象は応力腐食割れと同じ現象であるとみなすことができる。

3) Al-Zn-Mg三元合金単結晶の腐食環境における脆化現象は合金の内部組織と関連性があり、整合析出物であるG.P.ゾーンが生成されている時、最も著しい脆化現象が認められる。

4) Al-Zn-Mg三元合金単結晶の脆化現象においては、腐食環境中のCl⁻イオンなどのイオンまたは水素の吸着により合金の表面エネルギーが低下することが、この脆化現象をもたらす主要な原因であり、より低い応力で割れが伝播することが、この脆化現象の本質であると考えられる。

本研究の一部は文部省科学研究費によつて行なわれたものであることを付記し、感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) 高橋, 小島: 軽金属, **18** (1968), 537.
- 2) 高橋, 小島: 軽金属, **20** (1970), 498.
- 3) 高橋, 小島: 軽金属, **20** (1970), 504.
- 4) A. R. C. Westwood and N. S. Stoff ed.: *Environment-Sensitive Mechanical Behavior*, Gordon and Breach, New York, (1965).
- 5) 木島: 日本金属学会報, **8** (1969), 105.
- 6) P. A. Rebinder: *Z. Physik*, **23** (1931), 191.
- 7) I. Kamer: *Progress in Material Science*, **9** (1961), 133.
- 8) R. Roscoe: *Nature*, **133** (1934), 912.
- 9) 高橋, 神尾, 小島, チュン: 軽金属, **21** (1971), 463.
- 10) M. Takano and S. Shimodaira: *Corrosion Science*, **11** (1971), 813.
- 11) W. Gruhl: 軽金属, **21** (1971), 46.