Al-Mg 合金の応力腐食割れに及ぼすマンガンと クロム添加の影響

大西 忠一*・中谷 義三*

Effects of manganese and chromium on stress corrosion cracking of Al-Mg alloys

UDC : 669.715 '721 '74 '26 : 620.194

Tadakazu OHNISHI* and Yoshizo NAKATANI*

This work has been performed to clarify the origin of an effect of manganese and chromium additions on SCC susceptibility of Al-Mg alloys. Both elements added in the alloys have a remarkable effect for improving SCC in a maximum aging state, but have a little effect in over-aging and especially under-aging states. This fact is attributed to lowering the development of susceptibility resulted from depression of grain boundary precipitation.

(Received September 11, 1978)

1. 緒 言

Al-Mg 系合金は耐食性や溶接性の良好なことなどを特徴とし、現在5%以下のマグネシウムを含む合金が構造用合金として実用化されている。しかし、この合金はマグネシウム量を増して強度の増加を図ろうとすると、応力腐食割れ（以上 SCC と略記）を起こしやすくなる。そこで実用合金においては、熱処理を工夫したり、古くからその効果が知られている Mn や Cr の第3元素を添加するなどして、その抑制が策されている。これら第3元素の添加は実際有効に作用する。しかしその原因については、析出相やその整合性の変化¹⁾、粒界や亜粒界の固着による微細化²⁾、強い繊維組織の形成³⁾、などの考えが示されているものの、一方で、材料の ST 方向に対してはかえって有害で、結晶粒形状に対する効果を除外すると添加自体の効果はない⁴⁾とする報告などもあり、必ずしも明らかとはなっていない。本実験は Al-Mg 合金の SCC に及ぼす Mn および Cr の添加効果を検討し、その機構に関する知見を得ようとして行なったものである。

2. 実験方法

実験に用いた試料は6%および8%Mg合金と、これに0.1~0.4%のMnあるいはCrを添加した合金で、99.99%Alと99.9%のMg, Mn, Crとから溶製したものである。合金はアルミナなつぽ中で大気溶解し、30×

80×180 mm の黒鉛鑄型に鑄造した。450℃, 24 hr の均質化焼鈍後、熱間および冷間で1 mm 厚まで圧延した。試験片は平行部長さ30mm, 幅10mm の引張試験片形状とし、負荷方向が圧延方向と垂直となるように採取した。熱処理は430℃, 3 hr の溶体化処理後、150, 200℃の油浴中で時効した。

SCC は静的単軸引張方式によつて試験し、腐食液は3.5%NaCl 水溶液とした。pH は約5.5で、液温は30±2℃に調整した。負荷応力は0.2%耐力の80%を標準とし、5 mA/cm² のアノード電流を負荷した促進法によつて試験した。

試料の時効挙動は電気抵抗とビッカース硬度の測定により行ない、組織は光学顕微鏡および電顕で、割れ破面は走査電顕で観察した。引張性質はインストロン試験機による0.5 mm/min の定速引張で試験した。試料および試験方法の詳細は筆者らによる既報と同様である。⁵⁾⁶⁾

3. 実験結果および考察

3.1 マンガンおよびクロム添加の影響

Al-6%Mg と Al-8%Mg 合金およびこれに0.1, 0.3, 0.4%のMnあるいはCrを添加した各合金の、150℃および200℃での時効によるビッカース硬度の変化をFig. 1 および Fig. 2 に示す。Mn および Cr の添加はともに合金の初期硬度を高くし、時効による到達硬度も高くなる。最大硬度に達する時効時間は添加によって短くなる。このような変化は添加量が多いほど著しいが、同

* 大阪府立大学工学部（堺市）。Faculty of Engineering, University of Osaka Prefecture (Sakai).

Fig. 1 Effects of Mn addition on aging-curve of Al-Mg alloys (Vickers hardness measurement).

Fig. 2 Effects of Cr addition on aging-curve of Al-Mg alloys (Vickers hardness measurement).

じ添加量では Mn より Cr 添加の方が効果的で、合金の硬化には Mn 添加の寄与は小さいが、Cr 添加はかなり有効である。

各合金の時効時間に伴う SCC 寿命の変化は Fig. 3, 4 に示す。Al-Mg 合金の SCC 感受性は時効状態に依存し、ほぼ最大時効状態、正確には粒界析出物の分布が最も密になった状態で最大となる⁵⁾⁶⁾。Mn および Cr を添加してもこの様相に基本的な変化は生じないが、添加効果は感受性の高い時効領域において特に著しく、もともと感受性の低い亜時効あるいは過時効状態での効果は小さい。とくに、時効初期においてはほとんど改善効果を示さず、添加効果が析出の進行と関係していることを示している。同量の添加では、Mn よりも Cr 添加の方が有効に作用する。

Al-Mg 合金の SCC 感受性は粒界析出に依存し、時効硬化は主として粒内析出に關係している⁵⁾⁶⁾。このため、感受性が最大となる時効時間と最大硬度となるそれとの間にはずれを生じ、前者の方が短時間で到達する。

Fig. 3 Effects of Mn addition on stress corrosion cracking of Al-Mg alloys in accelerating test with 5 mA/cm² anodic current.

Fig. 4 Effects of Cr addition on stress corrosion cracking of Al-Mg alloys in accelerating test with 5 mA/cm² anodic current.

Fig. 5 Effects of Mn and Cr additions on aging times required to reach the maximum susceptibility and maximum hardness of Al-6%Mg alloy aged at 200°C.

Mn および Cr を添加した時の両時効時間の変化を **Fig. 5** に示す。Mn および Cr の添加により、その添加量とともに両時効時間は短時間側に偏倚するが、その程度は最大硬度到達時間の方が著しく、その結果、時間差は縮まる。Al-Mg 合金の時効に及ぼす影響の研究によれば、Mn や Cr の微量添加は析出を促進するとともに、粒界析出の優先的な進行を抑制することが認められている^{7,8)}。したがって、Fig. 5 における時間差の減少は、SCC に主として関与する粒界析出が抑制されることにより感受性の増大が十分進まないことによると考えられる。感受性の高い時効領域において添加効果が著しいこ

ともこれにより理解できる。そこで、添加効果と組織的な変化との関係について検討した。

3.2 ミクロ組織の変化

Photo 1 に Al-8%Mg 合金と、これに 0.3% の Mn および Cr を添加した各合金の時効による組織変化を示す。Al-Mg 合金は 430°C, 3 hr の溶体化処理で完全な固溶体組織となるが、Al-Mg-Mn および Al-Mg-Cr 合金には不溶性化合物が存在する。これは Mn や Cr の Al-Mg 合金中への固溶度が極めて小さい⁹⁾ ため、溶体化温度で固溶せず、かえって析出するためである。Al-Mg 合金の時効による析出は粒界析出が優先し、ついで粒内にも析出する。このため、かなり過時効な状態に至るまで粒界の明瞭に認められる組織を呈する。一方、Mn や Cr の添加は粒界析出を抑制し、不溶性化合物の存在がその後の時効析出核として作用するために、Al-Mg 合金に比べて粒界組織の不明瞭な比較的均一な組織を呈する。

Photo 2 には各合金の最大 SCC 感受性のえられる状態での電顕組織を示す。Al-Mg 合金では粒界にほぼ連続した析出物が認められ、このような析出状態が最大感受性をもたらすことはすでによく知られている。しかし、Al-Mg-Mn と Al-Mg-Cr 合金にはこのような連続的粒界析出は認められない。

Al-Mg 系合金の SCC は粒界析出と一義的關係を有

Photo 1 Microstructures of (1) Al-8%Mg, (2) Al-8%Mg-0.3%Mn and (3) Al-8%Mg-0.3%Cr alloys, in states of (a) solution-heat-treated at 430°C for 3 hr, (b) aged at 200°C for 2.4 hr (under-aging), (c) aged for 24 hr (maximum-aging) and (d) aged for 96 hr (over-aging). ($\times 600$)

Photo 2 TEM micrographs of alloys in an aging state of maximum susceptibility.

Fig. 6 Changes of the stress corrosion failure time and hardness of alloys aged at 150°C with the ratio of precipitation.

しており、粒界での析出量（粒界の被覆率）と比例的関係にあることが認められている⁵⁾⁸⁾¹⁰⁾。一方、合金の硬化は主として粒内析出に関係し、粒界析出のみの段階では硬化を生じない¹¹⁾。一般に過飽和固溶体からの時効による析出量 y は、J-Mの関係¹²⁾として知られる $y=1-\exp[-(kt)^N]$ で表わせる。そこで、本実験の試料も粒界、粒内析出ともにこの関係に適合し、かつ、粒界析出の進行は粒界被覆率を比例的に増すと仮定して、電気抵抗測定より求めた析出量 y と、硬度変化および SCC 寿命変化との関係を Fig. 6 に示す。硬度の変化（時効前と到達最大硬度との間の比率）は $\ln \ln (1/(1-y))$ に対し、 y の小さな範囲では直線関係を示す。この範囲の硬化は小さく、粒界析出のみが優先している領域に対応していると考えられる。ついで、遷移域をはさんで勾配の高い直線関係の成立する範囲があり、この間では主として粒内

Table 1 Grain sizes of alloys.

Alloy	Size (μm)	Alloy	Size (μm)
6%Mg	77-93	8%Mg	83-91
6%Mg-0.1%Mn	35-50	6%Mg-0.1%Cr	30-45
6%Mg-0.3%Mn	20-27	6%Mg-0.3%Cr	25-30
6%Mg-0.4%Mn	18-25	6%Mg-0.4%Cr	18-22
8%Mg-0.3%Mn	13-25	8%Mg-0.3%Cr	8-18

析出が進んでいると考えられる。Al-Mg-Mn や Al-Mg-Cr 合金は Al-Mg 合金に比べ前者の直線範囲が狭く、粒界析出が抑制されて時効初期より粒内析出の進むことがわかる。一方、SCC 寿命の対数も y の小さな範囲で直線的に変化し、やがてこれから偏倚し飽和する傾向を示す。この直線関係から偏倚を始める点 (Fig. 6 の a', b', c') が優先的粒界析出の終了すると思われる点（硬度変化における 2 つの直線の交点, Fig. 6 の a, b, c）とほぼ一致することは注目に値するであろう。Al-Mg-Mn や Al-Mg-Cr 合金では、時効挙動や析出相が Al-Mg 合金とは多少異なるので、短絡的に結論づけることはできないが、この両者の一致はこれらの合金の SCC 感受性が粒界析出と密接に関係していることを強く暗示している。すなわち、Al-Mg 系合金の SCC は粒界析出と一義的に関係し、その進行と比例的関係を有する。Mn や Cr の添加は、粒界析出が抑制されることで SCC 感受性の増大が十分進まないことにその効果の一因があるといえる。

3.3 結晶粒度

合金の結晶粒度は SCC 感受性に影響し、一般に微細化するほどよいとされている¹³⁾。Mn や Cr の添加は合金を微細化するのでその影響が考えられる。Table 1 に各合金の結晶粒度を示した。Mn や Cr の添加は合金の粒度をかなり微細にしている。しかし、Fig. 3, 4 に示したように、SCC は時効状態によつて大きく異なり、添加効果にも差がある。時効により粒度は変化しないので、この変化を説明することはできない。

Mn や Cr の SCC に対する効果は、添加自体の効果

Photo 3 SEM micrographs of SCC fracture surfaces of alloys.

よりも粒形状に与える効果にあるとし、添加によって粒形状が扁平となり、LT 方向などでは粒界にかかる垂直応力成分が低下するので長寿命となるとする意見がある⁴⁾。Photo 3 には各合金の SCC 破面を示した。各合金ともに完全な粒界割れであり、Al-Mg 合金はほぼ等軸晶の破面を呈している。一方、Al-Mg-Mn や Al-Mg-Cr 合金の結晶粒はやや圧延方向に伸びている。しかし、これが決定的影響を与えるほど大きいとは思えないし、垂直応力成分という点から見るとむしろ垂直応力成分の増加する方向に伸びている。したがって、この意見も容認できない。

結局、結晶粒度や粒形状は SCC を左右する主要因子ではなく、他の諸因子が同等の場合にのみ現われる副次的因子であると考えるのが妥当である。

3.4 析出相の変化

Al-Mg 二元合金の析出相は安定相 β または遷移相 β' であるが、Mn や Cr を添加した場合には異なる化合物を生じる。状態図的な研究によれば Al-Mg-Mn 系では β 相と T 相、Al-Mg-Cr 系では β と E 相が析出する⁹⁾。電子線回折および X 線回折により本実験の試料にもこれら 2 相の析出が認められた。析出相が相違すればその電気化学的挙動が異なるので SCC にも影響が及ぶ。 β 相中には Mn や Cr がほとんど固溶しないので、各合金中の β 相の挙動に変化はないと考えてよい。一方、三元化合物 T および E 相の正確な電極電位は知られていないが、 β 相が陽極酸化処理中に電位の卑なことに起因しすみやかに溶解するのに対し、T や E 相の溶解速度は遅いので、 β 相に比して電位的に貴であると考えられる⁹⁾。Al-Mg 系合金の SCC は一般に、 β 相の選択溶解から始まると考えられているから、T や E 相の析出は SCC 亀裂の発生を導く活性位置の減少をもたらすであろう。

そこで、各合金の負荷応力による寿命変化をみた。Yokobori¹⁴⁾によれば破壊過程の伝播速度は

$$r = z(kT/h) \exp(-\Delta F/kT) \quad (1)$$

で表わせる。ただし、 r : 伝播速度、 z : 活性位置の数に
関係した定数、 ΔF : 活性化自由エネルギー、 k : Boltz-

Fig. 7 Effects of applied load on SCC fracture time of alloys aged at 200°C for 24 hr.

man 定数、 h : Planck 定数、 T : 温度。

応力の影響を α で表わすと、(1)式は近似的に

$$r = z(kT/h) \exp[-(\Delta F - \alpha\sigma)/kT] \quad (2)$$

と書き替えることができる¹⁵⁾。ここで、 α : 定数、 σ : 応力。

破断寿命 t は $1/r$ に比例するので(2)式より

$$\begin{aligned} \ln t &= -k_1\sigma + k_2 \\ k_1 &= \alpha/kT \\ k_2 &= \ln(zkT/h) + \Delta F/kT - \ln z \end{aligned} \quad (3)$$

となる。負荷応力と SCC 寿命の間に(3)式の関係が成立することはしばしば認められている¹⁶⁾が、本実験の合金にも Fig. 7 に示したようにこの関係が認められる。しかもほぼ平行した直線となる。Al-Mg-Cr 合金の勾配は他の 2 合金よりやや大きい²⁾、同じ勾配と仮定した直

線, Fig. 7 の破線, との(3)式で計算した k_1 の差は約15%とあまり大きくはない。このことは, (3) 式の定数 k_1 に大きな差違はなく, 応力により活性化される程度が類似していることを示しているといえよう。一方, 定数 k_2 は ΔF と κ に関係しているが, 活性化エネルギーは応力によつて大きくは変化しないといわれている¹⁷⁾ので, もしそうであれば, 主として κ に依存している。 k_2 は Al-Mg-Cr, Al-Mg-Mn, Al-Mg の順に大きく, したがつて κ はこの順に小さくなる。 κ の絶対値はえられないが, Fig. 7 の直線, Al-Mg-Cr 合金については破線から各合金間の κ の比を求めると, Al-Mg-Cr 合金は, Al-Mg 合金の約1/18, Al-Mg-Mn 合金では約1/3となる。

Mn や Cr の添加はこのように活性点の減少をもたらす。合金の実質的な SCC 伝播経路は粒界であるから, 粒界析出の抑制は当然強く影響しているが, 加えて, 結晶粒の微細化や三元化合物の形成が相乗効果として働き, Mn や Cr の改善効果を生じさせていると思われる。

4. 結 論

Mn および Cr の Al-Mg 合金の SCC に及ぼす影響について検討し, 次のような結果をえた。

1) Mn および Cr の添加は Al-Mg 合金の SCC を改善するが, その効果は感受性の高い時効範囲において著しく, 亜時効, 過時効, とくに亜時効状態での効果は小さい。総体的な効果は Mn より Cr の方が大きい。

2) Mn や Cr の添加は合金の粒界析出を抑制する。合金の SCC は粒界析出と一義的に関係しており, Mn や Cr の添加効果は粒界析出の抑制により感受性が十分高まらないことに一因がある。

3) 結晶粒度や粒形状の効果は副次的である。

4) Mn や Cr の添加は三元化合物の析出を生じ, こ

れらは選択溶解位置としての働きが弱いと考えられる。粒界析出の抑制や三元化合物の析出などが相乗効果として働き, SCC における活性点の数を減らし, これが添加効果をもたらしていると思われる。

参 考 文 献

- 1) W. Gruhl and H. Cordier: *Aluminium*, **44** (1968) 403.
- 2) M. Conserva and M. Leoni: *Met. Trans.*, **6A** (1975) 189.
- 3) W. Gruhl, H. Cordier and D. Brungs: *Metall*, **26** (1972) 207.
- 4) 平松, 筑田, 宮木, 平野: 軽金属, **23** (1973), 210.
- 5) 大西, 中谷, 坂本: 軽金属, **26** (1976), 8.
- 6) 大西: 学位論文, 大阪府立大学 (1978).
- 7) N. F. Vil'danova, N. I. Noskova, V. A. Pavlov, N. N. Belousov and Ye. N. Mikheyeva: *Fiz. Met. Metalloved.*, **30** (1970) 1264.
- 8) A. P. Klimko and L. M. Mochalova: *Fiz-Khim. Mekhan. Met.*, **9** (1973) No. 1, 106.
- 9) 大西, 中谷, 清水: 軽金属, **23** (1973), 202.
- 10) 堀, 竹本, 森本: 軽金属, **27** (1977), 33.
- 11) E. C. W. Perryman and G. B. Brook: *J. Inst. Metals*, **79** (1951) 19.
- 12) W. A. Johnson and R. F. Mehl: *Trans. AIME*, **135** (1939) 416.
- 13) R. Chadwick, N. B. Muir and H. B. Grainger: *J. Inst. Metals*, **85** (1956-57) 161.
- 14) T. Yokobori: *J. Phys. Soc. Japan*, **7** (1952) 44
- 15) N. Ohtani and M. Shimizu: *Bull. Nagoya Inst. Technol.*, **22** (1970) 373.
- 16) H. H. Uhlig: *Proc. Conf. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, NACE, (1969) 86.
- 17) 大谷: 金属の塑性と腐食反応, 産業図書 (1972).