応力腐食割れき裂前方における先行水素 ぜい化域の EDS による観察

東 健司*・大西 忠一**・中谷 義三**

Energy dispersion spectroscopy of pre-existing hydrogen
embrittled zone ahead of stress corrosion cracks.

UDC: 669.715: 620.194: 539.42: 620.187

Kenji HIGASHI*, Tadakazu OHNISHI** and Yoshizo NAKATANI**

Scanning electron microscopy and energy dispersion spectroscopy were made on the fracture of Al-8%Mg alloy failed under tensile loading after stress corrosion testing. When the alloy is failed immediately after stress corrosion testing, a wide range of intergranular cracking area is observed which consists of two zones with and without the corrosion trace of chloride. The latter disappears when the alloy is aged at room temperature after stress corrosion testing, because the permeated hydrogen is diffused out. The former region corresponds to the SCC zone and the latter does to the hydrogen embrittled zone. The propagation of stress corrosion cracks is attended with forming the pre-existing hydrogen embrittled zone.

(Received March 6, 1981)

1. 緒 言

筆者らは Al-8%Mg 合金の応力腐食割れ(以下 SCC)と水素ぜい性との関連性について検討し, SCC き裂伝ばには腐食により発生した水素の浸透による局部的ぜい化が主要な要因となることを認めた¹⁾。この考えに基づけば, SCC き裂の進展に先立つて水素によるぜい化領域がその前方に存在することになるが, その存在もまた, 前報²⁾において確認した。すなわち, SCC 試験を中断して直後に引張破壊させると, 表面で観察されるき裂長さよりも広い範囲にわたって粒界割れとなるが, この表面き裂より前方の粒界割れ領域は, SCC 試験後常温時効することで消滅する。この観察と, 通常の引張破面および水素ぜい性破面との比較検討から, 消滅する粒界割れ部分は SCC 試験中に発生したものではなく, その後の引張試験によつて破壊した先行水素ぜい化域であると結論した。しかし SCC 領域とぜい化域の間には若干の様相の差や境界らしきこん跡を認めることはできても, 共に粒界割れであつて, 両者を破面上から直接明瞭に識別することは困難であつた。

そこで本報では, SCC き裂は腐食ふん囲気中で形成されることから, 何らかの腐食こん跡が破面上に残されるはずであると考え, エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) を用い, 破面上から直接 SCC 領域と先行ぜい化域とを区別しようと試みた。

2. 実験方法

供試材および実験方法は前報²⁾と同様である。Al-8%Mg 合金の 200℃, 1 時間時効材から 10 mm 角, 100 mm 長さの試料を切り出した。2 mm 長さの標準 V ノッチを入れ, さらに約 1.5 mm 深さに疲労予き裂を入れた試料について, 3.5% NaCl 水溶液中にて 0.2% 耐力の 65% 負荷により 120 時間 SCC 試験を行なつた。試験終了後, その直後と室温デシケーター内に 16 日間静置した場合について引張破壊させ, その破面を走査電顕で観察すると共に EDS 分析を行なつた。これと比較するため, 通常の引張破壊させた試料と, 水素を添加してぜい性破壊させた試料についても同様の観察を行なつた。

* 大阪府立大学大学院 (堺市). Graduate School University of Osaka Prefecture, (Sakai).

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

(1) pre-crack (2) scc zone (3) HEZ (4) ductile failure

Photo 1 Scanning electron micrographs of fracture of Al-8%Mg alloy tensile failed immediately after SCC test.

(1) SCC zone (2) stretched zone (3) ductile failure

Photo 2 Scanning electron micrograph of fracture of Al-8%Mg alloy tensile failed after SCC test and aging at room temperature.

3. 実験結果および考察

3.1 先行水素ぜい化域の形成と消滅

上記の手順にて試験した結果は既に前報²⁾に詳しく報告した。その概略は次の通りである。

SCC 試験中断直後に引張破壊させると、その破面は **Photo 1** に示すように、表面で観察される SCC き裂長さよりもかなり広い範囲にわたって粒界割れとなる。表面き裂にほぼ対応した位置に一種の境界を示すと思われるこん跡 (図中の④) が認められ、その後方には塑性こん跡はほとんど認められず多量の腐食生成物が存在するが、前方には腐食生成物が無く塑性こん跡を残すなど、若干の様相の差異が認められる。試料内部の応力状態の変化を考慮しても、この粒界割れ全域を SCC き裂と見なすことには疑念が生じるので、同様の SCC き裂進展後、室温時効してから引張破壊させた試料の破面を観察した。この場合、**Photo 2** に示すように、表面き裂にほぼ対応した範囲でしか粒界割れを生じておらず、その破面様相は **Photo 1** の前半部分 (境界④の後方) の特徴と一致している。

このような SCC 試験後の室温時効による変化と、通常の引張りでは延性破壊となること、水素を添加すると粒界ぜい性破壊を起こすが、これは室温時効により水素を逃散させることで延性破壊が回復すること、などから室温時効によって消滅する粒界割れ領域は SCC き裂で

はなく、先行した水素ぜい化領域であると結論できる。しかし、**Photo 1** に見るように、破面形態的に両領域を明確に区別することはかなり困難である。SCC き裂は腐食ふん囲気中で形成されるため、その表面には腐食のこん跡が残る。長時間暴露されていれば、腐食ピットや腐食生成物といった一見してそれと判るこん跡を認め得るが、短時間でこれらの形成される時間が無くとも、き裂先端まで腐食媒体は容易に侵入しうると考えられていることから、何らかの影響は受け、そのこん跡は残されていると考えられよう。これが検出できれば、**Photo 1** の破面上において直接 SCC き裂と先行ぜい化域との区別ができる。そこで、EDS 分析を行なった。

3.2 EDS 分析による結果

水素を添加することで粒界ぜい性破壊を起こさせた試料の破面と、そこでの EDS スペクトルを **Photo 3** に示す。Al と Mg のピーク以外に他の元素は検出されない。このことは通常の引張破壊を起こした破面についてはすべて同様である。一方、**Photo 4** は SCC 破壊し長時間腐食ふん囲気中にさらされていた破面と、そこでの EDS スペクトルを示す。ここには Al, Mg のピークと共に Cl のピークが観察される。すなわち、腐食ふん囲気中にあつた証拠として Cl の存在が認められる。これは腐食生成物上は勿論、一見それらしきものの存在しない破面上でも同様に検出された。したがって、腐食ふん囲気中で形成された破面であるかどうかを判断するのに、Cl の

Photo 3 Scanning electron micrograph and EDS on fracture of hydrogen charged Al-8%Mg alloy.

Photo 4 Scanning electron micrograph and EDS on fracture of Al-8%Mg alloy tensile failed immediately after SCC test.

残存の有無を基準とすることができよう。

Photo 5 は Photo 1 に示した破面の境界A付近の拡大組織とそこでの Cl による線分析結果を示している。境界の後方からは Cl が検出されるが、前方からは検出されない。線分析感度はあまり良くはないので、境界極近傍前後における点分析結果を **Photo 6** に示す。明らかに境界後方からは Cl が検出されるが、前方からは検出されない。このことは、境界後方は腐食ふん囲気中で形成されたものであるが、前方はふん囲気外で形成されたものであることを示している。

次に、Photo 2 に示した SCC 中断後室温時効してから引張破壊された破面について、同様の分析を行なった。結果は **Photo 7** に示すように、粒界割れの最終部分から Cl は検出されるが、それに続く延性破壊への遷移領域であるストレッチゾーンからはもはや Cl は検出されない。それゆえ、この場合の全粒界割れ領域は腐食ふん囲気中で形成されていることが分かる。

以上の観察結果と、前報²⁾ に示した各試験条件での破面様相の変化とから次のようにいえる。Al-8%Mg 合金の NaCl 水溶液中での SCC では粒界割れが生じるが、SCC 試験中断直後に引張破壊させると表面き裂より広

Photo 5 Cl-EDS line analysis on SCC-HEZ boundary of Al-8%Mg alloy failed under tensile loading immediately after SCC test.

い範囲にわたって粒界割れとなり、その前半部分からは腐食こん跡として Cl が検出されるが、後半からは検出されない。この後半部分は SCC 試験後室温時効してから引張破壊すると消滅する。この合金に水素を添加すると粒界ぜい性破壊を起こし、水素を逃散させると延性破壊が回復する²⁾ ので、消滅する粒界割れ領域は SCC き裂ではなく、腐食により発生した水素の浸透による先行し

Photo 6 Scanning electron micrographs and EDS on SCC-HEZ boundary of Al-8%Mg alloy failed under tensile loading immediately after scc test, (a) on SCC zone at the left (b) on HEZ at the right.

Photo 7 Scanning electron micrographs and EDS on SCC-SZ boundary of Al-8%Mg alloy failed under tensile loading after scc test and aging at room temperature. (a) on SCC zone at the left (b) on stretched zone at the right.

た水素ぜい化領域であると結論できるが、Cl の存在の有無はこれを裏付けている。

このような SCC き裂前方の先行ぜい化域の存在は他の研究者らによっても推測されてきた。Gestら⁴⁾ は 7075 T651 合金について、SCC 試験中断後引張破壊させると、腐食層の前方に腐食されていないぜい化層とそれに続く延性破壊層が存在することを認め、このぜい化層は水素によるぜい性破壊層であろうと推測し、SCC 機構上非常に意味深いと指摘している。また、藤野ら⁵⁾ も Al-Zn-Mg 合金の SSRT 法による SCC 結果として、SCC 層の前方に強加工 SCC 層が、さらにその前方に再び SCC 層が生じることを認め、最後の領域は水素の関与した領域であろうと報告している。こうした定性的観察に基づく先行ぜい化域の存在を推定する報告例はいくつか挙げることができる。しかし、直接その存在を確認した報告は筆者らの知る限り無いようである。本報の結果はその存在を直接証拠付けている。本実験で認められた水素ぜい化割れは SCC 試験後の引張試験での高荷重力学条件によつて発生したものである。したがつて、SCC 試験での力学条件で同じ水素ぜい化割れが生じるかどうかは必ずしも明らかではない。しかし、こうした水素ぜい化領域内を通過する SCC き裂に対し、水素ぜい化の影響が付加されることは明白である。SCC き裂はこの領域内の力学的条件、水素濃度、合金組織の相乗

効果のもとに伝ばするものと考えられる。

4. 結 論

SCC き裂の前方に先行水素ぜい化域の形成されることを確認するため、Al-8%Mg 合金の NaCl 水溶液中での SCC 試験を中断した試料につき引張破壊させ、破面観察と EDS 分析を行なつた。中断直後に破壊させると広い範囲で粒界割れを生じるが、その破面は腐食こん跡としての Cl が検出される領域とされない領域とに分かれる。後者の領域は中断後室温時効して浸透水素を逃散させることにより消滅する。それゆえ、この領域は先行形成されたぜい化領域がその後の引張りによつて破壊したものであり、SCC き裂の進展はそれに先行する水素ぜい化域の形成を伴っていることが明らかとなつた。

参 考 文 献

- 1) 東, 大西, 中谷, 岡林: 軽金属, 30 (1980), 560.
- 2) 東, 大西, 中谷, 岡林: 軽金属, 31 (1981), 386.
- 3) J. M. West: *Nature*, **185** (1960), 92.
- 4) R. J. Gest and A. R. Troiano: *Corrosion*, **30** (1974), 274.
- 5) 藤野, 山口, 永田, 高野: 日本金属学会秋期大会シンポジウム講演予稿 (1980), 96.