Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れの統計学的研究*

岡 俊博**・武 和彦**・南埜 宜俊***
平尾 桂一***・山根 寿巳***

Statistical study on stress corrosion cracking of Al-Zn-Mg alloy*

UDC : 669.715'5'721-12 : 620.194

Toshihiko OKA**, Kazuhiko TAKE***, Yoritoshi MINAMINO***
Keiichi HIRAO*** and Toshimi YAMANE***

Effects of aging on the failure time in stress corrosion cracking of Al-5.3Zn%-1.4 wt%Mg alloy was studied by the Weibull distribution method. All test pieces were solution heat treated at 460°C for 1 h and quenched into ice-water. Some of them were aged in three different ways, i) at 120°C for 2 days, ii) at 100°C for 3 days and iii) at 80°C for 4 days. The others were preaged at room temperature for a week and aged in the ways above mentioned. The test pieces were stress corrosion tested under constant applied stresses 80, 60 and 40% of the yield stress in 3.5% NaCl+0.2% H₂O₂ solution of pH 4.0. The failure time obeys the single Weibull distribution with a location parameter. Shape parameters of Weibull distribution for the failure time are nearly unity under the applied stress 80% of the yield stress, but are larger than unity under those 60 and 40% of the yield stress. Aging temperature dependences of the mean and median failure times indicate that split aging prolongs the failure time. The longest failure time is achieved for the test pieces split aged at 120°C.

(Received May 16, 1984)

1. 緒 言

金属材料の破壊は本質的に確率的性質を有しているの
で、応力腐食割れ（以下 SCC）はその確率的性質によ
り、統計学的手法による定量的解析が可能である。

しかし、SCC は従来より機械的・化学的・電気化学
的手法によって多くの研究がなされているが、その統計
的处理による定量的な研究報告は少なく、今までにステ
ンレス鋼、黄銅、アルミニウム合金に対して10の報告例
を見つけだせるにすぎない^{1)~10)}。特に、時効性アルミニ
ウム合金の SCC における熱処理の影響についての統計
学的な研究報告は見当らない。

最近の SCC 寿命分布解析にはワイブル分布を用いる
場合が多い^{4)~6)}。その理由は(1)解析的に取扱いやすく試
験片数が少なくすむので経済的であり、(2)分布関数の
はじまりのところで他の分布よりも実験データとよく一
致し、(3)故障モデルを説明する分布として理論的に素直
であるなど優れた特徴をもっている。

そこで、本研究では Al-Zn-Mg 合金に種々の時効処
理を与え、ワイブル分布関数を用いた統計処理により
SCC の特性を解明することにする。

2. 実験方法

2.1 Al-Zn-Mg 合金試料

Al-Zn-Mg 合金は 99.996%Al と 99.996%Zn ならび
に 99.95%Mg を Al-6.0 wt%Zn-2.0 wt%Mg の目標割
合に配合し、高純度アルミナるつぼの中で電気炉にて大
気中で溶解した。鉄製鋳型に鋳造後、そのインゴットは
520°Cで3日間均一化焼鈍して水中に焼入れした。イン
ゴットの表面を面削して、幅60 mm、厚さ30 mm、長さ
160 mm にして、520°Cで厚さ30 mm から10 mm まで熱
間圧延した。その後、10 mm 厚から目標の厚さ 0.8 mm
まで繰り返し室温で圧延した。これらの圧延材を化学分
析した結果、Al-5.3 wt%Zn-1.4 wt%Mg であつた。

試験片素材は0.8 mm 厚にした圧延材の圧延方向を試
験片の引張り方向と平行に、幅10 mm で長さ100 mm に

* 軽金属学会第66回春期大会 (59-5) にて発表。

** 奈良教育大学 (奈良市)。Nara University of Education (Nara)。

*** 大阪大学工学部 (吹田市)。Faculty of Engineering, Osaka University (Suita)。

切断した。その一部は JIS 6 号引張り試験片に準拠した形状に仕上げ、他は試験片中央部両側に 1 mm 幅のノッチを入れた形状の SCC 試験片に仕上げた。それらの素材は電気炉で 460℃ で 1 時間溶体化処理し、0℃ の氷水中に焼入れした。溶体化処理材の一部は直ちに (1) 120℃ で 2 日間、(2) 100℃ で 3 日間ならびに (3) 80℃ で 4 日間の 3 種類の熱処理条件で時効し試料(A)とした。また、溶体化処理材の残りは室温で 1 週間予備時効した後、試料(A)と同じ 3 種類の熱処理条件で 2 段時効し、試料(B)とした。試料(A)と試料(B)の機械的性質を Table 1 に示す。

2.2 腐食液

SCC 試験に使用した腐食液は 3.5%NaCl 水溶液に促進剤として 0.2%の H₂O₂ を加え、この時の pH 値は 5.2 であったが電気化学的な研究報告^{11),12)}を考慮して、それに HCl を微量滴下して pH 4.0 に調整したものである。

2.3 実験装置

SCC 試験機は横杆式定荷重引張り試験機を使用した。試験片の伸びは 40 : 1 で動く横杆の先に直流差動変圧器を取り付け、試験片の僅かな伸びを X-Y レコーダで精度よく記録した。また、X-Y レコーダの記録とは別に破断時に横杆が大きく下がる際に電源が切れるデジタルタイマーにより試験片の破断時間を測定した。さらに、試験片が入る円筒ガラス管の中央部に 15 mm 角の穴をあけて、ここにカバーガラスを張り付けて平面とし、20 倍の長焦点対物レンズをもつ光学顕微鏡を配置して SCC の割れ発生から伝播の様相を観察できるようにした。

2.4 引張り試験

試験方法は試験片の表面を 3%HF 水溶液で約 30 秒間洗浄後水洗し、メチルアルコールを用いて冷風乾燥した。試験片は横杆式定荷重引張り試験機に取り付けた後、降伏応力 (0.2%耐力) σ_y の 80%あるいは 60% (一部 40%) の応力を負荷した。荷重は 40 : 1 の横杆の先に必要荷重の 1 g までの精度で負荷した。また、荷重が正確に試験片に負荷されているかを調べるために、下側のチャック下方に 4 枚ゲージ法によるロードセルを構成して、あらかじめ校正・検定した静歪計で測定し確認した。

その後、試験片の腐食液に浸漬した。その浸漬部の長さは 35 mm であった。浸漬後直ちに破断時間測定用のデジタルタイマを作動させ、X-Y レコーダの記録を開始させた。試験中の室温は 27 ± 3 ℃ であった。また、試験終了後試料(A)と試料(B)の破面を走査型電子顕微鏡にて観察した。

3. 実験結果

3.1 ワイブルプロット

X-Y レコーダで記録した伸び-時間曲線の例を Fig. 1 に示す。SCC における破断時間 t_f を割れ開始時間 (誘導期間) t_i と割れ伝播期間 t_c とに分ける。図中、 t_i は伸び-時間曲線の試験開始より伸びがなく時間軸に平行な直線部の時間である。 t_c は割れが発生して伝播し破断に至るまでの時間で、直線部より階段状に伸びが記録されている時間である。従って、 $t_f = t_i + t_c$ である。これら t_i , t_c ならびに t_f の値は同一の試験条件であっても大きなばらつきがあった。

それぞれの t_i , t_c ならびに t_f について、大きな値から小さな値に並べかえ順序統計量とした。それらの n 番目の累積確率 $F(t)$ は測定総数 N より、 $F(t) = n / (1 + N)$ によつて与えられる。ここで本実験では $N = 19$ であった。 t_i , t_c ならびに t_f 値はそれに対応する累積確率 $F(t)$ によりワイブル確率紙にプロットした。

Fig. 1 Schematic time-elongation curve in SCC test of the Al-Zn-Mg alloy.

Table 1 Mechanical properties of Al-5.3 wt%Zn-1.4 wt%Mg alloy samples in (A) and (B) aging conditions.

Sample	Aging condition	Tensile strength σ_B (kg/mm ²)	Yield stress σ_y (kg/mm ²)	Elongation ϵ (%)
(A)	120°C-2 Days	43.73	43.33	2.0
	100°C-3 Days	41.45	40.13	2.0
	80°C-4 Days	39.50	36.19	4.0
(B)	120°C-2 Days	43.20	42.74	2.0
	100°C-3 Days	41.53	41.00	2.0
	80°C-4 Days	39.00	37.72	2.8

ワイブル分布の累積確率分布関数は、

$$F(t) = 1 - \exp\{-(t-\gamma)^m/\alpha\} \quad \dots\dots\dots(1)$$

によって表される¹³⁾。ここで、 m は分布の形状を表すパラメータで、 α は尺度パラメータ、 γ は位置パラメータである。

一例として、試料(A)と試料(B)の120℃で時効した試験片の負荷応力が σ_y の80%ならびに60%における t_i , t_c , t_f のワイブルプロットをFig. 2とFig. 3に示す(ここで、位置パラメータ $\gamma = 0$ としている)。

図からわかるように、 t_f のプロットは t_i のプロットに接近し、その分布の傾向もよく似ているのに対して、 t_c の分布は時間的にも t_i より短く、その分布の勾配も小さく幅広い分布である。2段時効した試料(B)の場合は試料(A)に比較して t_f のプロットは t_i により接近しており、従って t_c の時間がより短い傾向を示している。このことは、破断時間 t_f は誘導期間 t_i に依存した分布をすることを示している。この傾向は80℃と100℃の時効処理においても同様である。

ワイブル分布の勾配 m の値の大きさにより、故障の発現現象を分類することができ、故障原因追求に対して一つの方向が示される。 t_c の長寿命側の分布の勾配 m は、試料(A), (B)いずれの場合も $m < 1$ であり破壊故障型である。 t_i と t_f の分布の傾向は1直線上に分布するのではなく、途中で曲るかあるいは折れて2直線上に分布す

る傾向を示した。ワイブル分布において、その分布が途中で曲りを示したりあるいは折点をもつ2直線上に分布する場合、2つの故障モードを意味する混合ワイブル分布や複合ワイブル分布である可能性が考えられる。しかし、この場合のように、長寿命側の勾配よりも短寿命側の勾配が大きく、その勾配のいずれもが $m > 1$ の同一故障モードなので混合あるいは複合ワイブル分布ではなくて、分布の形状に曲りを示す単一ワイブル分布であると解釈できる。

単一ワイブル分布の場合、位置パラメータ $\gamma = 0$ のワイブル分布のプロットに曲りが存在する時は(1)式に適当な γ 値を代入することによりそのプロットは1直線上に分布し、他のパラメータ α , m が簡単に算出される。それゆえ、この γ 値を考慮した分布により解析を進める¹⁴⁾。

破断時間 t_f について try and fail 法により最適な γ 値を決定し、その値を代入した(1)式に従って試料(A)についてはFig. 4に、試料(B)についてはFig. 5に示す。いずれの場合も1直線上に分布する単一ワイブル分布に従うことを示している。このことにより、この時の他の2つのパラメータ m と α の値をTable 2に示す。

Table 2 から、負荷応力が σ_y の80%の場合は、試料(A)と(B)ともにいずれの時効温度であつてもその分布の勾配は $m \approx 1$ の偶発故障型である。一方、 σ_y の60%の負荷応

Fig. 2 Weibull's plots of crack initiation time (t_i), crack propagation period (t_c) and failure time (t_f) of samples (A-1) and (A-2) aged at 120℃ for 2 days under applied stresses 80% and 60% of the yield stress.

Fig. 3 Weibull's plots of crack initiation time (t_i), crack propagation period (t_c) and failure time (t_f) of samples (B-1) and (B-2) split aged at 120℃ for 2 days under applied stresses 80% and 60% of the yield stress.

Fig. 4 Weibull distributions of failure time of sample (A) in aging conditions under applied stresses 80%, 60% and 40% of the yield stress.

力の場合は、試料(A)では $m \approx 1.46 \sim 1.65$ で、試料(B)では $m \approx 1.31 \sim 2.39$ の範囲にあり、どちらも摩耗故障型となる。時効温度が 100°C の場合のみ負荷応力を σ_y の 40% に下げた試験を行ったが、この場合も試料(A)で $m \approx 1.39$ で試料(B)では $m \approx 2.06$ と摩耗故障型であった。上記のごとく、すべての時効処理条件における破断時間 t_f の分布を単一ワイブル分布として、ワイブル分布関数の 3 つのパラメータ m , α , γ の値を求め故障発生現象を分類することができた。

さらに、それぞれの熱処理条件ならびに負荷応力の別に 19 個の t_f の値を適当な区間設定をして度数分布 f で表し、ワイブル分布の確率密度関数、

$$f(t) = m/\alpha(t-\gamma)^{m-1} \cdot \exp\{-(t-\gamma)^m/\alpha\} \dots\dots\dots (2)$$

から、設定区間における計算で求めた度数 f_c (黒丸印) をプロットして度数分布の形状と合致するかを調べた。

Fig. 6 と **Fig. 7** はその一例で、Fig. 6 は負荷応力 σ_y

Fig. 5 Weibull distributions of failure time of sample (B) in split aging conditions under applied stresses 80%, 60% and 40% of the yield stress.

σ_y の 80% の場合の 120°C で時効した試料(A)と(B)の分布である。また、Fig. 7 は負荷応力が σ_y の 60% の場合の 120°C で時効した試料(A)と(B)の分布である。図に示されるように、 f と f_c の間にはよい一致がみられ単一ワイブル分布による解析が適当であることがわかる。このことは他の時効温度での場合も同様に確認された。この度数分布の普通時間軸 t に対して、図中に t_f の累積故障確率 $F(t) - t$ 曲線、故障確率密度 $f(t)$ に総数 N をかけて拡大した $N \times f(t) - t$ 曲線ならびに故障率 $\lambda(t) = m/\alpha(t-\gamma)^{m-1}$ から $\lambda(t) - t$ 曲線を描くことにより、他の熱処理条件との比較・検討が正確に行うことができるようになった。

3.2 顕微鏡観察

SCC 試験中の顕微鏡観察における割れ伝播の様子は **Photo 1** に示す。対物レンズの前にカバーガラスと水溶液があるため解像度は悪いが、負荷応力によって活性化された粒界線に沿って陽極的選択腐食による水素の気泡

Table 2 Variation of location parameter γ , shape parameter m and scale parameter α of the Weibull distribution with aging conditions and applied stresses.

Sample. Aging condition		Stress σ_{yx} (%)	Sample No.	γ ($\times 10^3$ sec)	m	α ($\times 10^3$ sec)
(A)	120°C-2 Days	80	A-1	0.60	0.983	5.86
		60	A-2	0.00	1.463	189.17
	100°C-3 Days	80	A-3	0.90	1.008	4.54
		60	A-4	0.30	1.616	73.44
		40	A-5	0.00	1.388	120.46
	80°C-4 Days	80	A-6	0.72	1.010	2.81
		60	A-7	0.90	1.652	89.88
(B)	120°C-2 Days	80	B-1	7.20	1.055	13.44
		60	B-2	4.80	2.388	8,257.73
	100°C-3 Days	80	B-3	2.10	1.051	5.08
		60	B-4	1.50	1.681	113.15
		40	B-5	1.20	2.064	2,690.93
	80°C-4 Days	80	B-6	1.50	1.141	2.93
		60	B-7	2.10	1.317	31.87

Fig. 6 Cumulative failure distribution function $F(t)$, failure probability density function $f(t) \times N$ and failure rate $\lambda(t)$ vs time curves, and plots of calculated frequency f_c on the histograms of samples (A-1) and (B-1). **Fig. 7** Cumulative failure distribution function $F(t)$, failure probability density function $f(t) \times N$ and failure rate $\lambda(t)$ vs time curves, and plots of calculated frequency f_c on the histograms of samples (A-2) and (B-2).

が発生し、その箇所に付着したまま大きくなるのが観察できた。この水素の気泡の発生は活性的に腐食を起こしている部分で起こり、割れが起きてその幅を増した箇所ではもはや気泡は見られなくなった。割れは負荷応力とほぼ垂直な方向にある粒界線にて一瞬の内に結晶粒界の3重点まで起こって割れの幅を増し、そこで一時停滞す

る。次に、他の粒界線においても割れが起こり、3重点まで割れた後で停滞する。これらの割れはその後結晶粒内に進行するかあるいは3重点のどちらかの結晶粒界線に沿って進行し、次第に割れが連なっていく。その割れの発生と連なりは Fig. 1 で示した伸び-時間曲線にも表

れており、割れ発生後における階段状の曲線に対応しているものである。さらに割れの連なりが進行し試験片は破断に至る。

破断した試験片の破面の走査型電子顕微鏡写真の一例として、120℃で時効処理した試料(A)と(B)について、 σ_y の60%の負荷応力下で破断した時間とともに **Photo 2**(A)と(B)に示す。破面観察の結果から、短い時間で破断した場合と長時間かかって破断した場合とで、その破面に著しい差異はなかったが、試料(A)と試料(B)との破面の差異は明瞭で1段時効した試料(A)では粒界破断の割合が多いのに対して、2段時効した試料(B)の破面は粒内の変形・破壊の割合が著しく多くなっていた。

4. 考 察

前章で求めた Al-Zn-Mg 合金の SCC 破断時間 t_f のワイブル分布関数における形状パラメータ m 、位置パラメータ γ 、ならびに尺度パラメータ α の値をもとにして、これら3つのパラメータが関係する平均寿命値 $\mu + \gamma$ を考慮して、1段時効した試料(A)と2段時効した試料(B)についてその時効温度の影響を検討する。平均寿命値 $\mu + \gamma$ と時効温度との関係を **Fig. 8** (a)に示す。また、そのグラフと対照・比較するために中央値 M の値を時効温度でプロットしたグラフを **Fig. 8**(b)に示す。ここで、 $\mu = \alpha^{1/m} \cdot \Gamma(1/m + m)$ である。

平均寿命値 $\mu + \gamma$ と中央値 M は時効温度に対して同様の傾向を示している。80℃と100℃の時効温度においては、 $(\mu + \gamma)$ 値と M 値はほとんど温度による差がないが、120℃の時効温度において負荷応力が σ_y の60%の場合に著しくそれらの値は向上する。これは80℃と100℃の時効温度では G. P. ゾーンが結晶粒界に連続的に析出していると考えられ、SCC 感受性は非常に高いが、120℃の時効温度では準安定相の η' 相が析出して SCC 感受性を減少することによる^{15), 16)}。また、2段時効による $(\mu + \gamma)$ 値と M 値の長時間側への SCC 改善は時効温度とともに大きくなるが、特に時効温度が120℃において顕著である。このことは、室温での予備時効で析出した微細な G. P. ゾーンを核として η' 相が成長するので2段時効した試料(B)の方が粒界での析出物の不連続性はより大きくなり SCC 感受性が減少したと考える。

以上のことを確率統計的に比較を行うことができる。その一例として、 $F(t) - t$ 曲線で比較したものを **Fig. 9**に示す。 η' 相が析出していると考えられる時効温度が120℃の場合、2段時効をすると分布曲線を大きく長時間側にずらすことがわかる。負荷応力が σ_y の80%の場合は全範囲にわたってその効果があるのに対して、一方、 σ_y の60%の負荷では $F(t)$ が50%以下で大きな効果があるが、 $F(t)$ が50%以上になると次第に曲線の開きが減少

Photo 1 (a) Hydrogen gas grown up at the trace of grain-boundary by SCC. ($\times 100$). (b) Optical micrograph of SCC at a triple point of grain-boundaries. ($\times 100$).

Photo 2 Scanning electron micrographs of surfaces fractured by SCC. ($\times 8$). (A) Sample (A-2). $F(t)=5\%$ (57 min), $F(t)=50\%$ (437 min), $F(t)=95\%$ (958 min). (B) Sample (B-2). $F(t)=5\%$ (316 min), $F(t)=50\%$ (666 min), $F(t)=95\%$ (1088 min).

Fig. 8 Mean failure time $\mu + \gamma$ and median failure time M of the Weibull distributions of samples (A) and (B) plotted vs aging temperature under applied stresses 80% and 60% of the yield stress.

している。即ち、短寿命側で効果が著しいことがわかる。G. P. ゾーンが析出している時効温度が100℃の場合には2段時効の効果は負荷応力に関係して、負荷応力が低いほど著しいが、時効温度が80℃の場合には、1段時効

Fig. 9 Cumulative failure distribution function $F(t)$ vs time curves of sample (A) drawn with dot lines and of sample (B) drawn with solid lines under different aging temperature and applied stress.

と2段時効の分布曲線がいずれの負荷応力であつても重なり合っていることから、2段時効の効果は極めて少ないことがわかる。

以上のごとく、2段時効を含む熱処理条件による Al-Zn-Mg 合金の微視的な組織変化が SCC 寿命に対して著しい影響を及ぼすことが確率統計的手法により明瞭に確認された。

5. 結 言

Al-5.3 wt%Zn-1.4 wt%Mg 合金を溶体化処理後、(1) 120°Cで2日間、(2) 100°Cで3日間、(3) 80°Cで4日間の時効処理した試料(A)と、溶体化処理後室温で1週間の予備時効を行い続いて試料(A)と同じ熱処理で2段時効した試料(B)について、pH 4.0 の 3.5%NaCl+0.2% H_2O_2 の腐食液中で定荷重引張り試験方法により SCC 試験を行い、寿命値をワイブル確率分布により統計的に解析して時効処理の影響を調べた結果、以下のことが判明した。

1) SCC の破断時間 t_f の確率分布は割れ誘導期間 t_i の分布に依存している。

2) 破断時間 t_f は位置パラメータにより、単一ワイブル分布として評価できる。

3) 割れ伝播期間 t_c の分布モードは $m < 1$ の破壊故障型である。破断時間 t_f の分布モードは負荷応力が高負荷の σ_y の80%では $m \approx 1$ の偶発故障型を、低負荷の σ_y の60%と40%では $m > 1$ の摩耗故障型である。

4) 時効温度による SCC 感受性への影響は、平均寿命値 $\mu + \gamma$ で評価すると、80°Cと100°Cの時効では SCC 感受性は高いが、120°Cの時効では SCC 感受性が低くなることが判明した。

5) 2段時効の効果はワイブル分布の累積故障確率 $F(t) - t$ 曲線の比較により、時効温度が80°Cではその効果が極めて少ないが、100°Cでは負荷応力が低くなるほど大きくなり、120°Cでは著しい効果が判明した。

6) 割れ伝播の観察と破面観察から、SCC は応力下の粒界の局部腐食により粒界面から割れが進行する。2段時効の効果は粒界での局部腐食の耐食性を向上させ寿命がのびる。

終りに際し、本研究の一部は軽金属奨学会の研究助成金によつて行れたことを記し感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) W. L. Clarke and G. M. Gordon: *Corrosion*, **29** (1973), 1.
- 2) M. De Bordt: *Corrosion*, **30** (1974), 267.
- 3) 浅輪: 日本金属学会誌, **40** (1976), 433.
- 4) 柴田, 竹山: 鉄と鋼, **66** (1980), 693.
- 5) 柴田, 竹山: 防食技術, **30** (1981), 47.
- 6) 山根, 平尾, 吉本, 岡, 武田: 伸銅技術研究会誌, **21** (1982), 171.
- 7) T. Yamane, K. Hirao, K. Yoshimoto, T. Oka and K. Takeda: *Z. Metallkde*, **74** (1983), 603.
- 8) F. F. Booth, G. E. G. Tucker and H. P. Godard: *Corrosion*, **19** (1963), 390t.
- 9) F. F. Booth and G. E. G. Tucker: *Corrosion*, **21** (1965), 173.
- 10) M. O. Locks: *Corrosion*, **27** (1971), 386.
- 11) 砂野, 高野, 下平: 日本金属学会誌, **40** (1976), 851.
- 12) 和泉, 岡野, 藤本, 長村, 山川, 村上: 日本金属学会誌, **43** (1979), 671.
- 13) 真壁: ワイブル確率紙の使い方-信頼性のための統計的解析-, 日本規格協会, 増強版, (1980).
- 14) 塩見: 信頼性工学入門, 丸善, 改訂2版, (1972), 54.
- 15) 村上: 合金の時効過程とその解釈, 日本金属学会, (1968), 74.
- 16) 下平: 日本金属学会報, **14** (1975), 811.