Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れ寿命の 温度依存性に関する統計学的研究

岡 俊博*・武 和彦*・南埜 宜俊**
平尾 桂一**・山根 寿巳**

Statistical study on temperature dependence of failure
time in stress corrosion cracking of Al-Zn-Mg alloy

Toshihiro OKA*, Kazuhiko TAKE*, Yoritoshi MINAMINO**

Keiichi HIRAO** and Toshimi YAMANE**

Effects of environmental temperature on the failure time in stress corrosion cracking of Al-6.12 wt%Zn-2.05 wt%Mg alloy were investigated by the Weibull distribution method. Test pieces were solution treated at 460°C for 1 h, quenched into ice-water, aged at 120°C for 24 h and tested at temperatures from 13° to 53°C under a constant applied stress of 80% of the yield stress in 3.5%NaCl+0.2%H₂O₂ aqueous solution of pH 5.2. Both failure time and crack initiation time obey the single Weibull distribution with location parameters. The former time depends on the latter time. Their shape parameters are independent of temperatures and equal to 1.5, which corresponds to the parameter of wear out failure. Stress corrosion cracking of this alloy considerably depends on temperature. Apparent activation energies evaluated from Arrhenius plots of reciprocals of mean values are 16.4 kcal/mol in failure time, 17.4 kcal/mol in crack initiation time, and 13.1 kcal/mol in crack propagation period.

Keywords: activation energy, Al-Zn-Mg alloy, stress corrosion cracking, temperature dependence, Weibull distribution

(Received May 20, 1985)

1. 緒 言

Al-Zn-Mg 合金はアルミニウム合金の中で最も強度の高い合金であるが、食塩水溶液中で応力腐食割れ（以下 SCC）を起こすため、従来から機械的、化学的、電気化学的に数多くの研究がなされており、最近では粒界腐食を伴う水素脆性とその本性であるとする研究報告が多数見受けられる^{1)~6)}。しかし、応力腐食割れ寿命は大別して①応力因子、②材料因子、③環境因子の 3 つの因子が複雑に作用して起こる現象であるため、その値は大きなバラツキを示すので統計的に処理しなければ信頼性のある定量的解析は不可能である。著者ら⁷⁾は、信頼性工学でよく用いられているワイブル分布関数により確率論的に定量解析を行い、2 段時効を含む熱処理条件によ

る Al-Zn-Mg 合金の組織変化が SCC 寿命に著しい影響を及ぼすことを明瞭に確認できることを既に報告している。

本研究の目的は既報⁷⁾と同一手法を用いて Al-Zn-Mg 合金の SCC 寿命の温度依存性を定量的に明らかにすることによりその本性について理解を深めることにある。

2. 実験方法

Al-Zn-Mg 合金試料は 99.996%Al と 99.996%Zn ならびに 99.95%Mg を配合し、既報⁷⁾と同様に溶解→鋳造→面削→熱間圧延→冷間圧延を行って厚さ 1.0 mm の板材に仕上げた。この圧延材の組成は化学分析より Al-6.12 wt%Zn-2.05 wt%Mg であった。試験片素材は圧延材の圧延方向を試験片の引張り方向と平行にして幅 10 mm、

* 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).

Fig. 1 Shape and dimensions of SCC test specimen.

長さ100 mmに剪断し、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、残りは試験片中央に1 mm幅のノッチを入れた形状のSCC試験片に仕上げた。その試験片の形状をFig. 1に示す。

それらの素材は電気炉にて460°Cで1時間溶体化処理し、0°Cの水水中に焼入れした。その後、直ちに120°Cで24時間電気炉により大気中で時効させた。その時の試験片の機械的性質は降伏応力(0.2%歪の耐力) σ_y は43.0 kg/mm²、最大引張り強さ σ_B は44.1 kg/mm²、最大伸び ϵ は3.65%であった。

SCC試験機は楯杆式定荷重引張り試験機を使用した。試験片の伸びの測定は、試験片の伸びの40倍で動く楯杆の先に直流差動変圧器を取り付け検出した。X-Yレコーダにてさらに20倍拡大することにより記録した。この方法により試験片のわずかな伸びを精度よく測定することができた。また、破断時に楯杆が大きく下がるのを利用して電源が切れるデジタルタイマにより試験片の破断寿命を測定した。SCC試験片は表面を3%HF水溶液に約30秒間洗浄後、十分に水洗し、メチルアルコールを用いて冷風乾燥した。その試験片をSCC試験機に取り付け降伏応力 σ_y の80%の応力(34.4 kg/mm²)を負荷した。荷重は40:1の楯杆の先に必要荷重の1 gの精度で負荷した。

その後、3.5%NaCl+0.2% H_2O_2 の腐食水溶液(pH 5.2)にて試験片を浸漬した。必要に応じて所定の液温にヒータで急速に加熱し、所定の温度に達したところから測定を開始した。液温はCC熱電対にて測定し、温度制御器にて $\pm 1^\circ C$ の精度で保持した。さらにレコーダにてその温度を記録し管理した。実験温度は13, 23, 33, 43, 53°Cの5点である。

試験片の数は同一液温について19個とし、試験終了後その寿命値の中央値($F(t)=50\%$)と長寿命($F(t)=90\%$)ならびに短寿命($F(t)=20\%$)の試験片の破面を走査型電子顕微鏡にて観察した。

3. 実験結果と考察

本実験における伸び-時間曲線の例をFig. 2に示す。SCCにおける破断寿命 t_f を割れ開始時間(誘導期間) t_i と割れ伝播期間 t_c に分ける。 t_i は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、 t_c は割れが発生して

Fig. 2 Schematic time-elongation curve in SCC test of the Al-Zn-Mg alloy.

Fig. 3 Weibull's plots of failure time (t_f) and crack initiation time (t_i) at aqueous solution temperatures of 13, 23, 33, 43 and 53°C.

伝播し破断に至るまでの時間である。従つて、 $t_f = t_i + t_c$ である。

13°Cから53°Cの液温にてSCC試験したそれぞれ19個の試験片の破断寿命 t_f ならびに割れ開始時間 t_i の値にはかなりのバラツキがある。それぞれの液温における t_f と t_i の値を小さな値から大きな値に並べかえ順序統計量とした。従つて、それらの n 番目の累積確率 $F(t)$ は測定個数 N とすると $F(t) = n/(1+N)$ によつて与えられる。ここで本実験では $N=19$ である。

ワイブル分布の累積確率分布関数 $F(t)$ は、

$$F(t) = 1 - \exp[-\{(t-\gamma)/\eta\}^m] \quad (1)$$

によつて表される^{8),9)}。ここで、 t は時間、 γ は位置パラ

Table 1 Variation of shape parameter (m), scale parameter (η) and median (M) of failure time (t_f) and crack initiation time (t_i) calculated from the Weibull distributions at various solution temperatures of fig. 1.

Time	Temp. (°C)	m	η ($\times 10^3$ sec)	M ($\times 10^3$ sec)
t_f	13	2.72	27.18	24.00
	23	2.73	9.91	7.92
	33	2.72	4.04	3.42
	43	2.54	1.72	1.38
	53	2.87	0.76	0.72
t_i	13	2.50	21.99	19.80
	23	2.36	8.48	6.30
	33	2.35	2.92	2.40
	43	2.14	1.06	0.78
	53	2.25	0.56	0.48

Table 2 Variation of location parameter (γ), shape parameter (m), scale parameter (η) and mean value (μ) of failure time (t_f) and crack initiation time (t_i) calculated from the Weibull distributions at various solution temperatures of fig. 2.

Time	Temp. (°C)	γ ($\times 10^3$ sec)	m	η ($\times 10^3$ sec)	μ ($\times 10^3$ sec)
t_f	13	7.20	1.59	19.58	24.78
	23	3.00	1.55	6.65	8.98
	33	1.26	1.52	2.66	3.66
	43	0.48	1.51	1.20	1.56
	53	0.24	1.52	0.50	0.69
t_i	13	5.40	1.59	16.09	19.84
	23	1.80	1.54	6.54	7.69
	33	0.72	1.50	2.10	2.62
	43	0.21	1.53	0.81	0.94
	53	0.12	1.49	0.43	0.51

Fig. 4 Weibull's plots with location parameters of failure time (t_f) and crack initiation time (t_i) at aqueous solution temperatures of 13, 23, 33, 43 and 53°C.

メータ, m は分布の形状を表す形状パラメータ, η は特性寿命あるいは尺度パラメータである。まず, ここでは, $\gamma=0$ とした統計処理法にてデータ解析を行う。

Fig. 3 に t_f と t_i 値をワイブル分布関数にて統計処理した結果を示す。各温度におけるワイブルプロットはほぼ直線に乗るが, いずれも上にやや凸形の分布をしている。特に t_i 値では 33~53°C の高温においてその傾向が大きくなる。各温度における t_f と t_i 値のワイブルプロットに最小 2 乗法により引いた直線の勾配である m の値と η の値を算出し, t_f と t_i の中央値 M ($F(t)=50\%$) の

値を **Table 1** に示す。 m 値は t_f では約 2.5~2.9 であり, t_i では約 2.1~2.5 で液温に影響を受けていないが, η 値と M 値は液温に大きく依存しているのがわかる。

$\gamma=0$ のワイブル分布において, その分布形状が直線に乗らず上に凸形の分布をする場合 (1) 式に適切な γ 値を決定すると, そのプロットは 1 直線上に乗りその γ 値に対応する m 値と η 値が得られる。この方法によりさらに統計的処理を進めることができる。

t_f と t_i について try and fail 法により最適な γ 値を決定し, その値より (1) 式に従って処理した結果を **Fig. 4** に示す。この時の γ 値, m 値, η 値を **Table 2** に示す。 m 値は t_f ならびに t_i とともに約 1.5 の値をとっており液温の影響は受けていない。 m 値はその値の大きさにより以下のように分類される。

- $m > 1$ 摩耗故障型
- $m = 1$ 偶発故障型
- $m < 1$ 初期故障型

本研究の m 値は約 1.5 であり, 故障の発生現象は摩耗故障型である。このことから当然のことながら, SCC による破断は試料の作製法や試料自体の不良により破断するのではなく, 試料が与えられた応力や環境により摩耗して破断していることを意味する。ある時刻 t に破断しないで残っているものが引き続き単位時間にどの程度故障するかを示す瞬間故障率 $\lambda(t)$ は,

$$\lambda(t) = m \cdot (t - \gamma)^{m-1} / \eta^m \quad (2)$$

で表される。この $\lambda(t)$ は $m \cong 1.5$ のとき時間 t とともに単調に増加するものである。このことは時間が経つにつれて故障する確率が高くなっていくものである。

γ 値と η 値は温度に大きく依存し, 液温が高くなるにつれてその値は小さくなっている。 γ 値は分布が γ よりはじまっていることを意味することから寿命値あるいは割れ発生時間の最小値である。 η 値は寿命特性を測る指

Fig. 5 Cumulative failure distribution function $F(t)$ and failure rate function $\lambda(t)$ vs time curves, and plots of calculated frequency (f_c) on the histograms of samples at aqueous solution temperatures of 13 and 23°C.

標となるもので全体の約63%が故障する時間を意味するものである。このことから、液温の上昇と共に割れの開始時間が早くなり、また試料全体が故障（破断）してしまうことが早まることを示し、(2)式で表される瞬間故障率も液温の上昇と共に大きくなることを意味している。

次に、各液温での破断寿命 t_f の19個の実測値を適当な設定区間における度数分布 f で表す。液温が13°Cと23°Cは Fig. 5 に、33, 43, 53°Cは Fig. 6 に示す。それらのヒストグラムに(1)式による $F(t)$ を実線で、(2)式による $\lambda(t)$ を破線で、次式(3)の確率密度関数 $f(t)$ から算出して求めた度数 f_c を黒丸で示す。

$$f(t) = m \cdot (t - \gamma)^{m-1} / \eta^m \cdot \exp\{-(t - \gamma)^m / \eta^m\} \quad (3)$$

これらの図よりわかるように、 t_f の実測値は $F(t)$ 曲線内に存在し、実測値 f と f_c の間にはかなり良い一致が見られる。 $\lambda(t)$ は先に述べたように $m \approx 1.5$ なので時間と共に増大しているのがよくわかる。

Fig. 7 に t_f と t_i への液温の影響を $F(t)$ 曲線で示す。 t_f と t_i は互いに平行な曲線を描くことから密接な関連があるものといえる。それらは液温が高い程短時間側へと変化している。この SCC の熱活性化過程を定量的に評価するために t_i と t_f の平行値（平均寿命）にて検討を進める。

ワイブル分布における平均値 μ は、

$$\mu = \eta \cdot \Gamma(1 + 1/m) + \gamma \quad (4)$$

で与えられる。ここで Γ はガンマ関数である。(4)式に

Fig. 6 Cumulative failure distribution function $F(t)$ and failure rate function $\lambda(t)$ vs time curves, and plots of calculated frequency (f_c) on the histograms of samples at aqueous solution temperatures of 33, 43 and 53°C.

て求めた t_f と t_i の μ 値を Table 2 に示す。SCC の進行過程において、平均値 μ と SCC 温度の逆数の間には次式(5)が成り立つとして活性化エネルギーを求めた。

$$1/\mu = A \cdot \exp(-Q/RT) \quad (5)$$

Fig. 8 に t_f と t_i についての平均値と温度の逆数をプロットしたものを示す。これらのプロットは(5)式を満足し、非常によい直線性を示している。直線の勾配より活性化エネルギー Q を算出すると、 t_f については16.4 kcal/mol、 t_i については17.4 kcal/mol を得た。 t_f の活性化エネルギーが t_i に比べて1 kcal/mol 低い値をとるのは、 $t_f = t_i + t_c$ であるので、 t_f は t_i の熱活性化過程を含むためである。そこで、同様な方法により、割れ伝播期間 t_c の平均値を用いてその活性化エネルギーを求めると13.1 kcal/mol を得た。アルミニウム合金の SCC の温度依存性より求められている活性化エネルギーは、そのほとんどが約10 kcal/mol から約24 kcal/mol の値が報告されている^{6),10)~14)}。それらは、実験方法の違いや測定しているパラメータにより異なった値ではあるが、アノード溶解

Fig. 7 Cumulative distribution functions $F(t)$ of failure time (t_f) and crack initiation time (t_i) vs time curves of samples at aqueous solution temperatures of 13, 23, 33, 43 and 53°C.

Fig. 8 Arrhenius plots of reciprocal of mean values of failure times (t_f) and crack initiation times (t_i).

に関しては約16~24 kcal/mol と比較的高い値が報告され、き裂進展速度については約10~12 kcal/mol と低い値を示している。

t_f に関しては約14~20 kcal/mol とほぼ中程度が報告されている。この傾向は本研究の活性化エネルギーにおいても見られ、アノード溶解が大きく寄与していると思われる t_i について比較的高い値である17.4 kcal/mol、き裂進展中を示す t_c は13.1 kcal/mol という低い値を示している。 t_f については16.4 kcal/mol と中程度の値を示している。さらに、前報⁷⁾において、Al-5.3 wt%Zn-1.4 wt%Mg 合金の SCC を直接観察し、負荷応力によつて活性化された粒界線に沿つて陽極的選択腐食による水素の気泡が発生し、その箇所に着したまま成長することを報告した。

これらのことより、本研究の t_i の活性化エネルギー約

17 kcal/mol は Al-Zn-Mg 合金の SCC 機構の一つとして粒界が腐食してピットが成長する過程が大きな役割を果たし、その律速過程となつてゐることを示唆している。一方、割れ伝播期間 t_c においては Fig. 2 で割れ発生後における階段状の曲線が示すような割れと腐食の共存する複雑な期間である。アルミニウム中の水素の拡散（活性化エネルギー ≈ 9.8 kcal/mol^{11),15)} や水素による脆性破壊¹⁶⁾ 等という活性化エネルギーの低い機構が存在するために t_c の活性化エネルギーは t_i に比べて約4 kcal/mol 低い13.1 kcal/mol の値をとつたと推測される。

$F(t)=20, 50, 90\%$ の破断寿命の異なる試料の破断面を走査型電子顕微鏡により観察した結果を Fig. 9 に示す。

全温度において破断面は粒界破断面と粒内破断面から成り立っているが、低温度側では粒界破断面の割合が大きくなつてゐる傾向がみられる。活性化エネルギーの低い現象は相対的に低温において活性化エネルギーの低い現象、すなわち水素による脆性破壊が他の活性化エネルギーの高い現象による破壊より優性に寄与しているものと推察できる。

破断寿命の短い ($F(t)=20\%$) 試料の破面は粒界面で脆性的に破断している割合が大きく、またその結晶粒は大きい。長寿命 ($F(t)=90\%$) の破面は粒内割れが大きくなつており、その結晶粒は小さい傾向がある。試験片は圧延材を460°C で1時間溶体化処理した後120°C で24時間熱処理をしているが、光顕にて試験片の結晶粒を観察すると、粗粒と細粒が混在しているのがわかつた。特に試料の中央部で結晶粒が大きく表面に近い部分に結晶粒が細かい傾向があつた。また、試験片の平均結晶粒径についてもバラツキが存圧していた。統計的には試料の寿命は不規則に存在する欠陥のうち最大の欠陥つまり最弱個所の破壊によりその寿命が決まるといえる。結晶粒径がその一因であることは SEM 観察より推定でき、今後結晶粒径を調節した試料によりその SCC に関して統計的に処理することにより明らかにできるものと考えられるのでさらに研究を進める予定にしている。

以上のごとく、Al-Zn-Mg 合金の SCC 寿命は熱活性化過程に従つてゐることが統計学的手法により明瞭に確認された。

4. 結 言

Al-6.12 wt%Zn-2.05 wt%Mg 合金を460°C で溶体化処理後24時間120°C で時効した試験片につき、3.5% NaCl+0.2% H₂O₂ (pH5.2) の腐食水溶液温度を13, 23, 33, 43, 53°C の5段階にして、その中に浸漬して降伏応力の80%の定荷重引張り試験方法により SCC 試験を行い、破断寿命 t_f ならびに割れ開始時間 t_i をワイブル確率

Fig. 9 Scanning electron micrographs of surfaces fractured by SCC at aqueous solution temperatures of 13, 23, 33 and 43°C. Left-hand is $F(t)=20\%$, middle is $F(t)=50\%$ and right-hand is $F(t)=90\%$. ($\times 16$)

分布により統計的に解析して液温の影響を調べた結果、以下のことが判明した。

1) 破断寿命 t_f ならびに割れ開始時間 t_i は位置パラメータ γ を導入したいわゆる 3 母数ワイブル分布として評価できる。

2) SCC の破断寿命 t_f の確率分布は割れ開始時間 t_i の分布に依存している。

3) 破断寿命 t_f と割れ開始時間 t_i の分布のモードはいずれも 3 母数ワイブル分布とした場合 $m \approx 1.5$ の摩耗故障型である。

4) SCC の破断寿命 t_f は液温にかなり大きく依存しており、その平均値の逆数を速度としてアレニウスの式

から求めた見かけの活性化エネルギー値は 16.4 kcal/mol であり、割れ開始時間 t_i の見かけの活性化エネルギー 17.4 kcal/mol より 1 kcal/mol 低い。これは割れ伝播期間 t_e における水素の拡散の影響を受けた低い割れ伝播の活性化エネルギー 13.1 kcal/mol の過程を含むためである。

5) 破面観察から、SCC 寿命値のパラツキは試験片の結晶粒径のパラツキに関係している。結晶粒径の大きな試験片ほど寿命が短く、粒界面での脆性的な破面となる。このことは液温の低い場合の方が顕著に観察された。

終りに際し、本研究の一部は軽金属奨学会の教育研究資金によって行われたことを記し感謝の意を表する。ま

た、有益なご討論をいただいた大阪大学工学部柴田俊夫教授に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 安倍, 大内, 浅野, 藤原: 日本金属学会誌, **45** (1981), 1161.
- 2) 馬場, 吉田: 日本金属学会報, **22** (1983), 115.
- 3) 長岡, 砂野: 日本金属学会誌, **47** (1983), 147.
- 4) A. W. Thompson: *Materials Science & Engineering*, **43** (1980), 41.
- 5) J. Albert, A. W. Thompson and I. M. Bernstein: *Trans. AIME*, **10A** (1979), 1759.
- 6) 駒井, 箕島, 行待: 材料, **32** (1983), 38.
- 7) 岡, 武, 南埜, 平尾, 山根: 軽金属, **35** (1985), 34.
- 8) 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, 増補版, (1980).
- 9) 塩見: 信頼性工学入門, 丸善, 改訂2版, (1972).
- 10) 大谷, 藤島, 佐藤, 伊藤: 日本金属学会誌, **37** (1973), 295.
- 11) W. E. Wood and W. W. Gerberich: *Met. Trans.*, **5** (1974), 1285.
- 12) W. W. Gerberich and W. E. Wood: *Met. Trans.*, **5** (1974), 1295.
- 13) W. Gruhl: *Z. Metallkde*, **53** (1962), 670.
- 14) F. P. Ford: *Corrosion-Nace*, **35** (1979), 281.
- 15) W. Eichenauer, K. Hattenbach and A. Pebler: *Z. Metallk.*, **52** (1961), 682.
- 16) 向井, 村田: 日本金属学会報, **20** (1981), 12.