Al-Zn-Mg 合金の粒界腐食と応力腐食割れの関係について

砂野豊治朗* 高野道典** 下平三郎**

Toyojiro Isano, Michinori Takano and Saburo Shimodaira : On the Relationship between Grainboundary Corrosion and Stress Corrosion Cracking of Al-Zn-Mg Alloys. Effects of Cr or Cu as an alloying element, heat treatment and applied stress on the grainboundary corrosion and stress corrosion cracking of Al-4.57% Zn-1.35% Mg (alloy A), Al-4.63% Zn-2.46% Mg (alloy B), Al-4.86% Zn-1.44% Mg-0.3% Cr (alloy C) and Al-4.43% Zn-1.34% Mg-0.13% Cu (alloy D) have been studied at room temperature in Keller's solution ($\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{HNO}_3-\text{HF}$, pH 2.58).

Deep pitting that has an acute square, pentagonal or hexagonal shape proceed along the edges of three adjacent grainboundaries (triple point pitting) in both of the alloys A and B. The triple point pitting is irregular in shape and shallow in the alloy C. The acute triple point pitting also grows in the alloy D, but is smaller and shallower than that in the alloys A and B. The triple point pitting is strongly influenced by the heat treatment and accelerated remarkably at any applied stresses. The stress corrosion cracking susceptibilities are parallel to that of the triple point pitting in Al-Zn-Mg alloys.

(Received October 17, 1972)

I. 緒 言

Al-Zn-Mg 系合金の応力腐食割れに関する研究報告は少なくないが、正確な割れ機構は現在なお不明である。従来割れ機構として、(1)粒界析出物が局部腐食の発生点となり(切欠の発生)、また転位を集積する障壁となり(応力集中)、腐食と機械的割れが交互に進行する⁽¹⁾(2段階機構説)、(2)析出物と母相アルミニウムの結晶整合度が高い場合には、母相アルミニウムにおけるすべりが析出物を貫通しやすいので、転位は粒界に集積しやすく、応力集中によって粒界の酸化皮膜が破壊されて、割れがおこる⁽²⁾(析出物の整合度説)、(3)析出物にもとづく粒界腐食において発生した水素が酸化皮膜に侵入して、酸化皮膜の溶解を促進し、粒界割れをおこす⁽³⁾(水素説)、(4)粒界無析出帯(PFZ)にすべりが優先的に発生し、そこから腐食が進行して割れがおこる⁽⁴⁾(PFZ説)、(5)大傾角粒界では界面エネルギーが大きく、析出物粒子が粗いので転位が集積しやすく、応力集中によって割れが発生する⁽⁵⁾(大傾角粒界説)などの説が提出されている。

本研究では Al-Zn-Mg 系合金の応力腐食割れ機構として次の模型を考え、これを吟味する第一歩として、粒界腐食におよぼす負荷応力と合金元素の影響を電子顕微鏡を用いてしらべた。

(1) 3 個の結晶粒が相接する粒界(3 結晶粒界 — 以下これを 3 重点とよぶ)では界面の曲率が大きいため、普通の粒界におけるよりも金属原子の化学ポテンシャルが大き

い。(2) 3 重点では粒界析出が最もおこりやすく、これが優先的に溶解して孔食の核を形成する。(3) 3 重点では応力集中がおこりやすく、したがってメカノケミカル反応によって溶解がおこりやすい。(4) 3 重点では応力集中にともなって溶質原子の拡散が促進されて、電気化学的活性点をつくりやすい。(5) (1)~(4)が原因となり、3 重点では深く鋭い腐食孔を生じ、これが切欠となって、粒界割れが進行する。

II. 実験方法

1. 合金試料

原料としての金属はいずれも純度 99.99% のものを用い、1 チャージ 2 kg の同一インゴットより試料をとった。インゴットは 450°C、30 分加熱後炉中冷却、これを 130×150×30 mm に面削を施し、浸漬試験用は厚さ 1 mm、透過電子顕微鏡用は厚さ 0.1 mm に冷間圧延した。これらから所要の寸法の試験片を作製した。合金試料の化学組成を Table 1 に示す。また定荷重応力腐食試験に用いた試験片の形状、寸法を Fig. 1 に示す。

2. 腐食液

腐食液としてはアルミニウム合金の局部腐食性を鋭敏に検出できる Keller 氏液 ($\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{HNO}_3-\text{HF}$) を用いた。46% HF, 1cc, 38% HCl, 1.5cc, 100% HNO_3 , 2.5cc, H_2O ,

- (1) A.J.Jacobs : *Proceedings of Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Ohio State University, (1967), 530.
- (2) M.O.Speidel : *ibid.*, 561.
- (3) F.H.Haynie and W.K.Boyd : *ibid.*, 580.
- (4) G.Thomas and J.Nutting : *J. Inst. Metals*, **88** (1959-60), 81.
- (5) M.K.B.Day : *Metal Sci.J.*, **3** (1969), 175.

* 山形大学理学部化学教室 (Department of Chemistry, Faculty of Science, Yamagata University, Yamagata)

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

Table 1 Chemical composition of alloys

Alloy symbol	wt%	Mg	Zn	Cu	Cr
A		1.35	4.57		
B		2.46	4.63		
C		1.44	4.86		
D		1.34	4.43	0.13	0.3

Fig.1 Dimension of test piece

45cc を混合し、pH 2.58 をえた。浸漬用試験片 1 個を 150 cc の腐食液に浸漬し、液は 6 時間毎に更新した。温度は 18~25°C である。

3. 合金の熱処理

合金試料は成形後、460°C、30 分溶体化処理後 15°C あるいは 0°C の水中で急冷した。時効温度ならびに時効時間は、各試料とも 85, 100, 120, 130, 140, 150, 160, 180 および 200°C、1, 2, 3, 5, 12, 17 および 24 時間である。加熱では試験片を炭素管内に保持した。

4. 試験片の表面処理

定荷重応力腐食試験に用いた厚さ 1 mm の試験片は、腐食液に浸漬する直前に、無水クロム酸-リン酸水溶液を用い電解研磨した。この際試験片表面には、結晶粒界は全く見られなかった。また透過電子顕微鏡用薄膜試験片は同じ電解研磨液を用い、80°C で陽極溶解してつくった。透過電子顕微鏡は日本電子製 6 A 型 (100 kV) および走査電子顕微鏡は日本電子製 JSM-U 3 型を用いた。

5. 負荷応力

応力腐食試験における負荷応力は定荷重けんすい法によって加え、負荷応力 0.4~5 kg/mm² の範囲で試験した。荷重負荷の際、衝撃的に荷重がかからないように十分に注意した。

III. 結果と考察

1. 粒界腐食におよぼす熱処理の影響

本実験の範囲 (460°C、30 分、溶体化処理 → 水中急冷 → 時効; 200°C 以下、24 時間以下) では、粒界腐食におよぼす熱処理の影響は、時効温度については顕著であるが、急冷の際の水温および時効時間についてはほとんど認められなかった。この結果は粒界腐食に影響する析出は、比較的短時間で大部分が完了することを示している。

2. 結晶粒内に発生する方位性ピット

試料 A, B, C および D のすべてにおいて負荷応力の有無に無関係に、腐食初期に粒界およびその近傍を除き結晶粒内に、小さくて浅い方位性矩形ピットが多数発生した。これらのピットは浸漬後数分で発生し始め、ごく短時間で成長が停止した。これらの多数の小さい方位性ピットの他に、おくれで発生するが大きく成長する少数の方位性矩形ピットが現われる場合があり、この大形の矩形ピットは粒界にまたがって発生する場合もあった。これらのピットを Photo. 1 に示す。おそらく前者の小形なエッチピットは転位の場所に発生し、後者の大形なエッチピットは MgZn_2 粒子の場所に発生したものであろう。

Photo.1(a) Etch-pits that are probably associated with dislocations in the grains of specimen A in Keller's solution (pH 2.58) at room temperature

(b) Etch-pits that are probably associated with precipitates in the grainboundaries of specimen A in Keller's solution (pH 2.58) at room temperature

3. 試料AおよびBにおける粒界腐食

試料AとBにおける粒界腐食挙動はほぼ同様であった。100°C以上で時効したすべての場合に、負荷応力の有無に無関係に、粒内の小さい角形ピットの発生よりはるかにあって、3重点に孔食が発生し、この孔食は粒界にそって奥深く成長した。その例を**Photo.2**および**3**に示す。3重点孔食は四角形ないし六角形である場合が多く、その内部に析出物粒子が残留している場合があった。負荷応力の有無に無関係に、ピットの側面はなめらかではなく、方位性をもった微細構造を示した。この腐食形態はGP帯が規則的に配列していることにもとづくものと考えられる。粒界には連続した粒界腐食が現われ、負荷応力と共に腐食溝の幅が広くなり、粒界は粒内に対して谷間となった。いずれの粒界腐食においても負荷応力の影響は、140°Cで時効した場合に最もいちじるしい。試料Bにおける粒界腐食溝を**Photo.4**に示す。粒界腐食におよぼす負荷応力の影響は、

Photo.2 Corrosion pits at the edges of three adjacent grains in specimen A (aged at 120°C for 17 hrs) under engineering stress of 4 kg/mm² for 5 hrs in Keller's solution (pH 2.58) at room temperature

Photo.3 Corrosion pits at the edges of three adjacent grains in specimen B (aged at 120°C for 17 hrs) without engineering stress in Keller's solution (pH 2.58) at room temperature

Photo.4 Grainboundary corrosion grooves in specimen B (quenched in water at 460 °C and aged at 130°C for 17 hrs) under engineering stress of 4 kg/mm² for 5 hrs in Keller's solution (pH 2.58) at room temperature

試料Aより試料Bの方が顕著である。すべての場合に粒界では析出物粒子が優先的に溶解する。試料Bでは負荷応力を加えた場合には、普通の空気中ですでに粒界割れがおこることが観察された(Photo.5)。このことはこの合金の応力腐食割れ(粒界割れ)には、いわゆる粒界腐食の発生は必ずしも必要ではないことを示すものである。応力腐食割れ試験を行なった結果も、粒界析出がほとんど認められず、また普通の粒界腐食溝を生じたい場合にも割れが発生することを示した。腐食性水溶液は機械的粒界割れを促進するにすぎないようである。同一組成の合金でも応力腐食割れ感受性の高い場合と低い場合では、粒界腐食の進行状態が異なり、割れ感受性が低い場合には方位性ビットが成長し、これらが重なりあって腐食が進行したが、割れ感受性が高い場合には、腐食の進行に方位性が認められなかった。

Photo.5 Intergranular cracking in specimen B (solution heat treated, quenched in water and aged at 130°C for 17 hrs) under engineering stress of 4 kg/mm² for 5 hrs in ordinary air at room temperature

4. 試料CおよびDにおける粒界腐食(合金元素としてのCrおよびCuの影響)

Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れにおよぼすCuおよびCrの影響については多くの研究報告があり⁽⁶⁾、また物理冶金学的研究もすでにくわしく行なわれている⁽⁷⁾。本実験の範囲では、試料Cにおける粒界腐食ならびに3重点孔食は、120°Cで時効した場合にのみ発生した。この3重点孔食は、試料AおよびBの場合と形態が大いに異なり、方位性がいちじるしく失われたものであった(Photo.6)。腐食形

Photo.6 Corrosion pit at the edges of three adjacent grains in specimen C (aged at 120°C for 17 hrs) without engineering stress for 5 hrs in Keller's solution (pH 2.58) at room temperature

態からみれば、0.3%のCrを合金することによって、GP帯ならびに η' 相の析出状態が変化するものと考えられる。時効温度が120°Cより低い場合と高い場合はほとんど同様な腐食形態を示し、粒界腐食も3重点孔食も発生しなかった。120°C時効の場合にのみ現われた粒界腐食および3重点孔食は、負荷応力の増加と共に顕著になった。しかし試料AおよびBにくらべ、応力の影響ははるかに小さい。試料Cにおける3重点孔食は浅くて方位性を失ったものであるが、腐食形態がこのように変化する原因は、Crを合金することによって析出物粒子が粗大になり、不連続的に分布し、またGP帯の配列が不規則になるためであると考えられる。

試料Dにおける粒界腐食は、試料AおよびBにおける粒界腐食と正反対の様相を示した。試料A、BおよびCでは粒界は粒内より腐食速度が大きく、粒界に腐食溝を形成したが、試料Dでは粒界は粒内より腐食速度が小さく、Photo.7に示すように、粒界が山脈を形成して高く残留する場合が認められた。3重点には負荷応力を加えない場合には、孔食を発生することはきわめてまれであった。しかし負荷応力を加えた場合には、0.6 kg/mm²の負荷応力でも、ほとんどすべての3重点に孔食を発生した。この孔食は方位性を持ち、負荷応力と共に深さを増すが、試料AおよびBの場合より小さくて浅い。3重点孔食の発生におよぼす負荷応力の影響は、荷重をとりさった後まで残留する。空気中で0.6 kg/mm²の荷重を1.5時間加えた後荷重をとりさり、4時間放置したものを腐食液に7時間浸漬した場合の腐食形態をPhoto.8に示す。この場合腐食にお

(6) D.O.Sprohls and R.H.Brown : *Proceedings of Conference on Fundamental Aspects of Stress-Corrosion Cracking*, Ohio State University, (1967), 466; M.G.Fontana and R.W.Staehle : *Advances in Corrosion Science and Technology*, Plenum, Vol. 2(1972), 115.

(7) V.Gerold : *Aluminum and Aluminum Alloys*, Springer, (1965); L.F.Mondolfo : *J.Inst. Metals*, 97(1969), 95; 藤川辰一郎, 平野賢一 : 金属学会会報, 10(1971), 667, 751.

Photo.7 Grainboundary ridges in specimen D (solution heat treated, quenched in water and aged at 170°C for 2 hrs) under engineering stress of 5 kg/mm² for 5 hrs in Keller's solution (pH 2.58) at room temperature

- (a) Cross section of specimen
($\times 280 \times \frac{1}{2}$)
(b) Scanning electron micrograph
($\times 100 \times \frac{3}{5}$)

よぼす応力作用機構は、正確にはわからないが、この合金では 0.6 kg/mm² 程度の応力によっても、3重点にすべりを発生して酸化皮膜が破壊されるか、あるいは偏析が促進されて化学活性点が形成されるためであろう(メカノケミカル反応)。透過電子顕微鏡による観察では、0.13% Cu の合金元素によって、析出状態が変化した様子はほとんど認められないが、Cu が粒界に濃縮するために、粒界は粒内に対してカソードとなり、腐食速度が相対的に小さくなるものと考えられる。しかし X線マイクロアナライザーによる分析結果では、Photo.9 に示すように、粒界に Cu の濃縮は認められない。Cu の粒界濃縮の幅がきわめて小さいかあるいは濃度勾配が広範囲にわたってゆるやかであるためであろう。

5. 応力腐食割れ感受性

濃度を先に述べた腐食液の $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ および $\frac{1}{10}$ にした水溶液を用い、460°C, 30 分, 溶体化処理、 $\rightarrow 0^\circ\text{C}$ の水中で急冷 $\rightarrow 120^\circ\text{C}$, 17 時間, 時効を行なった試料 A, B, C および D

Photo.8 Corrosion pit at the edges of three adjacent grains in specimen D that was firstly applied engineering stress of 0.6 kg/mm² for 1.5 hrs in ordinary air, secondarily left for 4 hrs without engineering stress in the same air and thirdly immersed for 7 min utes in Keller's solution (pH 2.58) under no engineering stress at room temperature

Photo.9 Copper distribution in specimen D (solution heat treated, quenched in water and aged at 170°C for 2 hrs) by electron probe microanalyser ($\times 3000 \times \frac{3}{5}$)

を主とし、その他の熱処理を行なった試料についても、定荷重法を用い、常温で応力腐食割れ試験を行なった。試料の応力腐食割れ感受性は高い順に、 $B > A > C > D$ であった。割れは大部分が粒界割れであったが、部分的には粒内割れが認められた。試料 A における割れを Photo.10 に示す。各試料において 3 重点から割れが発生する傾向が観察され、試料 A, B, C および D の応力腐食割れ感受性の順位は、各試料の 3 重点孔食感受性の順位とほぼ同じである。

本実験の程度で Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れ機構を正確に定めることはむずかしいが、本実験の範囲における

Photo.10 Stress corrosion crack in specimen A (aged at 120°C for 17 hrs) in Keller's solution (pH about 4) at room temperature ($\times 280 \times \frac{1}{3}$)

割れ機構は次のように考えられる。

(1) 3重点孔食が割れの核となり、割れは負荷応力の方向と大きい角度をなす粒界にそって伝播する。

(2) 3重点孔食はメカノケミカル反応によって促進される。

(3) 3重点付近に応力集中がocこりやすいことは、Zener⁽⁸⁾によって指摘されて以来、種々の合金において実例が示されているが、最近一柳⁽⁹⁾によりアルミニウム板について、有限要素法を用いて研究が行なわれた。その結果によれば、アルミニウム板における降伏は、矩形板の4隅と3重点付近から始まり、3重点をふくむ粒界にそって進展する。また宮本⁽¹⁰⁾によれば、アルミニウムの引張試験片ですべりが最初にあらわれる場所は、試験片の縁にある結晶粒界近傍であって、有限要素法による解析結果と実験結果はよく一致している。粒界近傍にひとしく降伏を生じやすいにもかかわらず、応力腐食割れは粒界のみにおこるのは、粒界では析出相の溶解によって切欠を生じやすく、応力集中も大きいのに反して、粒内ではGP帯のために転位分布は“planar”になりがたく、また発生するすべりステップはただちに再不働態化されるからである。3重点はすでに述べたように、負荷応力が無い場合にも優先的溶解の経路となる性質を有する。応力腐食割れに関するメカノケミカル反応機構説⁽¹¹⁾は、Al-Zn-Mg合金においてもなりたつ。Al-Zn-Mg合金ではGP帯によってすべりが抑制されるために、応力腐食粒内割れはocこりがたく、3重点孔

Photo.11 Electron fractographs of specimen B (aged at 120°C for 17 hrs) tested in Keller's solution (pH about 4) at room temperature.

Failure was observed after 42 hrs in test by U-bend method. Note that there exist both intergranular and transgranular cracks

食(切欠)が応力によって促進されて粒界割れがocこる。

この合金の応力腐食割れは一般に粒界割れであるとされているが、実際には粒内延性破壊もふくまれている。

Photo.11にその例を示す。応力腐食割れにおいて純粋に機械的破壊の部分がふくまれることは、種々の合金について従来示されているが、Al-Zn-Mg合金の応力腐食割れ破面では、1個の結晶粒が完全に延性破壊をおこす様子が明瞭に観察される。村木⁽¹²⁾らはAl-Zn-Mg合金の粒界破壊を支配する因子として機械的強度が重要であり、GP+ η' 相の金属組織をもつとき、降伏強さが最大になる点を指摘しているが、Speidel⁽²⁾も指摘しているように、高力アルミニウム合金の応力腐食割れ感受性が最大になる点は、降伏強

(8) C.Zener : *Elasticity and Anelasticity*, University of Chicago Press, (1948), 100.

(9) 一柳高時 : 東京工業大学修士論文, (1970).

(10) 宮本 博, 三好俊郎, 白鳥正樹 : 日本材料学会講演会(1970).

(11) 下平三郎, 高野道典 : *Proceedings of Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Ohio State University, (1967), 202.

(12) 村木裕世, 吉永日出男, 幸田成康 : 軽金属, 19 (1969), 344.

Photo.12 Transmission electron micrographs of specimen B (aged at 120°C for 17 hrs)
 (a), (b) and (c); Precipitate free zone and grainboundary precipitates
 (d), (e) and (f); Grainboundary corrosion pits in 3% NaCl solution at room temperature
 (d) to (a), (e) to (b) and (f) to (c) are corresponded respectively

さが最大になる点よりかなり手前にあり、GP 帯の領域である。γ 相を増すにしたがって、応力腐食割れ感受性は低下する。Al-Zn-Mg 合金では十分な切欠を生じるまでの過程が応力腐食割れであり、それ以後の割れは機械的破壊である。ただしこの機械的破壊(粒界割れ)には水の吸着が必要である⁽¹³⁾。

6. 透過電子顕微鏡による観察

観察は応力腐食割れ感受性が最も高くなる熱処理、すなわち 460°C, 30 分、溶体化処理、15°C の水中急冷、120°C, 17 時間時効を行なった試料について行なった。試料 A および B における粒界析出には、次の 3 種の型が観察された。(1) PFZ の中央に粒界にそった 1 列の析出 (Photo. 12(a)), (2) PFZ の幅が非常にせまく、粒界にそっただいたい 2 列の析出 (Photo. 12(b)), (3) PFZ の幅がきわめてせまく、粒界にそった 1 列の析出 (Photo. 12(c))。これらの粒界析出の型が、急冷、時効のいずれによって定まるかをみるために、15°C の水中急冷した 1 個の試験片を 3 片に切断し、これらをそれぞれ温度 110, 120 および 140°C で 17 時間時効した。この 3 個の試験片における粒界析出は、ほとんど (2) あるいは (3) の型に限られ、(1) の型はきわめてまれであった。試料 C および D では、(1) の型の析出はほとんど全くあらわれなかった。NaCl, 3 g/L + K₂Cr₂O₇, 30 g/L + CrO₃, 36 g/L 水溶液(常温)による試料 B の薄膜における粒界腐食を Photo. 12 (d) ~ (f) に示す。応力腐食割れ感受性の最も高い試料 B (460°C, 30 分、溶体化処理、15°C の水中急冷、120°C, 17 時間時効) の薄膜では、最初に粒内に矩形ピットが発生した。このピットの発生、成長は非常に速

く、電子線が透過しない厚い場所でも、10 分前後でピットが貫通した。このピットは先に述べたように転位の場所に発生するものであろう。粒内矩形ピットの発生よりはるかにおくれて 3 重点に、そしてさらにおくれて普通の粒界に細長い孔食が発生した。粒界析出 (a) ~ (c) に対応する粒界腐食を (d) ~ (f) に示す。これらの粒界腐食は薄膜に引張応力を加えることによって促進された。応力腐食割れは (e) の型の粒界腐食によるものであって、(d), (f) の型の粒界腐食によるものではない。本実験の範囲では、PFZ と応力腐食割れ感受性はほとんど全く無関係であった。3 重点析出を除き、普通の粒界における析出物の形状、分布あるいは転位分布と応力腐食割れ感受性の関係もほとんど全く認められなかった。Thomas ら⁽⁴⁾は PFZ に選択的にすべりが発生することによって粒界腐食がおこると報告しているが、本実験では PFZ に無関係に 3 重点孔食が発生した。Jacobs⁽¹⁴⁾は粒界析出物によって転位が集積されて、粒界腐食の起点になると説明しているが、本実験では孔食発生には、転位の密集帯よりも析出相そのものの化学的性質が強く働くことを認めた。Keller 氏液の濃度が高く (pH 2.58)、全面腐食と共に粒界腐食溝が顕著に現われる場合には、応力腐食割れはおこらなかった。Ugiansky ら⁽¹⁴⁾ (1968), Hunter ら⁽¹⁵⁾ (1969) によれば応力腐食割れ発生は孔食に無関係であり、Holl ら⁽¹⁶⁾ (1969) によれば割れは孔食から出発し、Helfrich⁽¹⁷⁾ (1968) も割れ発生は孔食と関係があると述べている。本実験の結果では、応力腐食の最も

(13) H.H.Uhlig (M.I.T.): 私信。

(14) G.M.Ugiansky et al.: Nature, **128** (1968), 1156.

(15) M.S.Hunter et al.: NASA Contract NAS 8-20396 (1969).

(16) H.A.Holl et al.: J.Australian Inst.Metals, **14** (1969), 262.

(17) W.J.Helfrich: Corrosion, **24** (1968), 423.

大きい場所で局所的にメカノケミカル反応によって、析出相を核として発生する3重点孔食が機械的割れの出発点となり、普通の粒界腐食ないし孔食は、応力腐食割れにはほとんど無関係であるように考えられる。

IV. 結 言

Keller 氏液 (H_2O - HCl - HNO_3 - HF) 中における, Al-4.57% Zn-1.35% Mg 合金(試料A), Al-4.63% Zn-2.46% Mg 合金(試料B), Al-4.86% Zn-1.44% Mg-0.3% Cr 合金(試料C) および Al-4.43% Zn-1.34% Mg-0.13% Cu 合金(試料D)の粒界腐食ならびに応力腐食割れにおよぼす合金元素, 熱処理および負荷応力の影響をしらべて次の結果をえた。

(1) 試料AおよびBにおいては, 負荷応力の有無に無関係に, 粒界3重点に方位性をもつ深い孔食を発生する。この孔食の発生と成長は, 負荷応力によって促進される。

(2) 試料Cでは, 140°C , 時効の場合にのみ, 3重点孔食を発生する。この孔食は方位性に乏しく, 試料AおよびBの3重点孔食にくらべ, 小さくて浅い(Crの影響)。負荷応力によって孔食発生ならびに成長が促進される。

(3) 試料Dでは負荷応力を加えた場合にのみ3重点孔食を発生する。この孔食は方位性をもつが, 試料AおよびBの3重点孔食にくらべ, はるかに小さくて浅い(Cuの影響)。負荷応力は 0.6 kg/mm^2 でも3重点孔食を発生するようになる。

(4) 試料AおよびBでは普通の粒界腐食は幅広く深い腐

食溝を形成する。試料Cでは, 120°C , 時効の場合にのみ普通の粒界腐食溝を生じ, その他の温度における時効では, 粒界腐食溝を生じがたい。

(5) 試料Dでは粒界は粒内にくらべて腐食されにくく, 粒界が山脈状をなして残留する。これはCuが粒界に濃縮され, 粒界が粒内に対してカソードになることが原因であると考えられる。

(6) いずれの試料においても結晶粒内には転位にもとづくと考えられる小形の方位性ピットが多数発生する。また粒界および粒内に析出相にもとづくと考えられる大形の方位性ピットが発生する。この他に合金組成, 熱処理, 負荷応力などの条件に応じて, 普通の粒界腐食あるいは3重点孔食が発生するが, これらのうちで応力腐食割れと関係のある腐食は, 3重点孔食のみであると推定される。PFZは直接には応力腐食割れと関係がない。

(7) いずれの試料においても, メカノケミカル反応によって応力腐食割れがおこる。

(8) 応力腐食割れ感受性の順位は, 高い順に, $B > A > C > D$ である。

(9) 応力腐食割れは主として粒界割れであるが, 粒内割れの部分も存在する。

(10) 試料Bは普通の空気中でも, 負荷応力によって粒界割れをおこす。

終りに合金試料をいただいた神戸製鋼所中央研究所ならびに有益な御助言をいただいた同所 高村 昭博士に深く感謝する。また実験遂行上多大の御援助をいただいた山形大学理学部文部技官鈴木善美氏にこころからお礼申上げる。