IV. 総 括

溶体化処理後、急冷して得られた準安定 β 相合金に化学研磨をほどこした後時効処理を行なうと、化学研磨条件によって三つの異なった分解過程が観察された。この原因を明らかにするため、硬さ測定、X線回折、EPMA 分析およびガス分析などを行なって検討し、次のような結果を得た。(1) Ti-10 Fe および Ti-8.5 Mn 合金を化学研磨後、450°C 以下の温度で時効した場合、化学研磨時間によって、

(a) $\beta \rightarrow \beta + \omega$, (b) $\beta \rightarrow \beta + \alpha$, (c) $\beta \rightarrow \beta + \text{クラスター} \rightarrow \beta + \alpha$ の三つの異なった分解過程が観察された。しかし、Ti-16 Mo および Ti-20.5 V 合金では上述の(c)過程は観察されなかった。(2)このような分解過程の相違は化学研磨によって準安定 β 相中に水素が固溶したためであることが明らかとなった。(3) Ti-10 Fe 合金から得たX線回折図形を解析した結果、上述の(c)過程で示されたクラスターは β 相の $\{100\}$ 面上に Fe 原子が集まっているものと解釈された。

Al-Cu 単結晶および双結晶の応力腐食割れ*

昆 謙 造** 大 谷 南海男***

Kenzo Kon and Namio Ohtani: Stress Corrosion Cracking of Al-Cu Single and Bicrystals. The stress corrosion cracking of single crystals and bicrystals of Al-1% Cu alloys, prepared by the Bridgman method, was examined with reference to slip characteristics and misorientation of grain boundary.

Preferential corrosion attack was clearly observed along (100) traces in both single and bicrystal specimens. Stress corrosion cracking occurred along these (100) traces in the single crystals. Therefore, the distribution of slip lines and the slip step height on the specimen surface gives little influence on the stress corrosion cracking in this case.

On the other hand, cracking always occurred at the grain boundary, regardless of the degree of misorientation in the bicrystals. Fracture time decreased with the increase of tilt and twist angles when a constant normal stress and shear stress were given to the grain boundary.

(Received October 3, 1972)

I. 緒 言

ジュラルミンをはじめとする一般の Al 合金は酸化剤を含む食塩水中で粒界腐食割れを起こすことが知られており、無析出帯の形成⁽¹⁾、変形下部組織⁽²⁾⁽³⁾ および表面酸化皮膜⁽⁴⁾ などとの関連から多くの研究がなされているが、その機構についてはまだ十分解明されていない。

粒界割れ感受性は粒界をはさむ結晶粒の方位差⁽⁵⁾、粒界面に作用する応力および粒界近傍の析出相の有無など、多くの因子に関係している。これらの因子を考慮に入れた研究を行うためには、単結晶および直線的な粒界をもつ双結

晶を用いる必要がある。応力腐食割れに関するこのような研究は少ないが⁽⁶⁾、Smialowski⁽⁷⁾ および Engell⁽⁸⁾ は軟鋼の粒界腐食割れ感受性が結晶粒間の方位差角が大きくなるにつれて増大することを報告している。

一方 Al 合金単結晶では粒内腐食割れ感受性を有するか否かという問題がある。一般に粗大すべりを起こす合金では planar な転位分布を示し、微細すべりを起こす合金は cellular な転位分布が認められる。前者は後者に比べて割れ感受性が大きいことがオーステナイト系ステンレス鋼について示されている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。またアンモニア雰囲気中における α -黄銅単結晶では割れは、すべりステップから発生

** 一関工業高等専門学校 (Ichinoseki Technical College, Ichinoseki)

*** 名古屋工業大学金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

* 1972 年 4 月金属学会東京大会に発表; 応力腐食割れに関する基礎的研究 (第 3 報)

(1) G. Thomas and J. Nutting: J. Inst. Metals, **88** (1959), 81.

(2) P. R. Swann: Corrosion, **19** (1963), 102 t.

(3) W. D. Robertson and A. S. Tetelman: *Strengthening Mechanism in Solid*, ASM, (1962), 217.

(4) E. N. Pugh and W. R. D. Jones: *Metallurgica*, **3** (1961), 63.

(5) H. L. Logan: *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Ed. by T. N. Rhodin, Interscience, (1959), 259.

(6) H. W. Paxton et al.: *ibid.*, (1959), 181.

(7) M. Smialowski: *Proceedings of First International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworths, (1961), Discussion, 295.

(8) H. J. Engell and A. Baumel: *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Ed. by T. N. Rhodin, Interscience, (1959), 341.

(9) P. R. Swann and J. Nutting: J. Inst. Metals, **90** (1961/62), 133.

(10) D. L. Douglass, J. Thomas and W. D. Roser: *Corrosion*, **20** (1964), 157t.

し、応力軸にはほぼ直角方向に進行するといわれている⁽¹¹⁾。

本研究では Al-1% Cu 単結晶および双結晶を用いて、応力腐食割れ感受性とすべり特性および傾角、ねじれ角などの食違い角との関係について検討した。

II. 試料および実験方法

いずれも純度 99.99% の Al および Cu を用いて高純度黒鉛坩堝中で純 Al, Al-1% Cu および Al-2% Cu を大気溶解し、鍛造、圧延して厚さ 2 mm の板とした。これから単結晶素材は幅 5 mm, 平行部の長さ 20 mm, 全長 100 mm の引張試片に、双結晶素材は幅 20 mm, 長さ 100 mm, 一端に、V 字型の溝をもつ試片に加工した。これらを 30φ のタンマン管に入れ、アルミナ微粉で突き固めた後、融点直上に加熱した温度勾配を有する炉の中を 3~6 cm/hr の速度で降下させることにより単結晶および双結晶を作成した。双結晶は Photo.1 に示すような巨視的に真直ぐな粒界をもつものだけを選び、引張軸が表面で粒界と 30°~60° の角度をなすように超音波で切断して幅 5 mm として、応力腐食割れの試片とした。また試片には特に熱処理を行なわなかった。

Photo.1 Al-1% Cu bicrystal with a linear boundary

方位の測定は次のようにして行なった。すなわち NaF-HNO₃-HCl 系溶液中で、ポテンシオスタットにより 0.1 V (vs.S.E.C.) の定電位に設定して数分間エッチングを行ない、(100)によって囲まれた 20~30 μ 程度のマイクロピットを作成し、傾角顕微鏡を用いて構成面の角度を測定した。いくつかの試料については Surface Marking 法⁽¹²⁾を同時に適用して、両者が数度以内で一致することを確認めた。Photo.2 に (100), (110) および (111) 型のマイクロピットの例を示した。双結晶については、ステレオ投影によって Fig.1 に示すような食い違い角, すなわち粒界に最も近

Photo.2 Typical micropits surrounded by {100} facets
Surface: (a) (100), (b) (110), (c) (111)

Fig.1 Misorientation of bicrystal specimen
 ω : Angle between (111)_A and (111)_B nearest to grain boundary
 θ : Angle between (111)_A and (111)_B traces on the grain boundary plane

(11) Y. Murakami and Y. Ikai: Trans. JIM, 8 (1967), 264.

(12) 竹内 栄, 本間敏夫, 池田 晋: 金属学会誌, 22 (1958), 320.

い両結晶の (111) を基準としたときの傾角 ω , ねじれ角 θ , さらに (111) についての相対傾角 α を求めた。実験に供し

た 23 本の双結晶の試料軸の方位を **Fig. 2** に示した。応力腐食割れ試験機は 5 : 1 の槓杆式のものを用いて、付加応力は単結晶、双結晶とも降伏応力付近の 1.0 kg/mm², 1.5 kg/mm² とした。腐食液は 5.7% NaCl + 0.3% H₂O₂ 溶液を使用した。試片はすべて試験前にエメリー紙で研摩後 10% NaOH 溶液で表面層を除去した。なお双結晶の応力腐食割れ試験は Al-1% Cu についてのみ行なった。

Fig.2 Orientation of the specimen axis of component crystals

III. 実験結果および考察

1. 単結晶の応力腐食割れ

緒言で述べたように、すべり特性が粒内割れ感受性に影響をおよぼし、粗大すべりを起こす合金の方が微細すべりを起こす合金に比べて活性点が局所化されるから、割れ感受性も大きいことが報告されている。そこでほぼ同じ方位をもつ純 Al, Al-1% Cu および Al-2% Cu 単結晶について、すべりの状態を調べた。表面を電解研摩した試料をインストロン型試験機にかけて、 2×10^{-3} sec のひずみ速度で 0.8% および 1.0% のひずみを与えた後、荷重を除いて光学顕微鏡で表面の様子を観察した。1.0% ひずみについての結果を **Photo. 3** に示した。いずれのひずみの場合にも純 Al, Al-1% Cu, Al-2% Cu の順ですべり線の密度は大きくなり、Al-2% Cu での密度は純 Al の約 3 倍、Al-1% Cu の約 2 倍であった。試料の方位とひずみ量はほぼ同じであるから、すべりステップの高さは純 Al で最も大きく、Al-1% Cu, Al-2% Cu の順序に小さくなる。これは割れ感受性の大小と逆の関係になる。したがってすべりステップの高さの大小が割れ感受性に一義的に関係しているとは考えられない。**Photo. 4** は約 500 hr 後に破断した試料表面の様子を示したもので、Al-1% Cu, Al-2% Cu とともに選択的な腐食溝が観察される。この腐食溝は **Photo. 5** に示すようにすべり線の方角とは全く一致せず、ステレオ投影によって (100) trace であることがわかる。**Photo. 6** は 1% NaCl + 0.1% H_2O_2 溶液中で割れ試験を行った試料を数時間後に取りはずして、電子顕微鏡で観察したものである。この場合にも局部的にはあるが、すべり線とは異った方向にトン

Photo.3 Microstructures of a slip pattern for the single crystal at 1.0% strain
(a) pure Al, (b) Al-1% Cu, (c) Al-2% Cu

ネル状腐食が認められる。このような選択的腐食溝は応力を加えない場合にも認められるが、応力を加えたときの方がより顕著である。単結晶の長時間の割れ試験では、割れがこれらの腐食溝に沿って起こることが認められる。しかし破断に至る時間は多結晶や双結晶に比べて著しく長く数 10^2 hr から 10^3 hr におよぶ。Photo. 7 に Al-1% Cu の透過電子顕微鏡写真を示した。Al-Cu 合金では時効によって (100) に沿って G.P. 集合体、中間相などが析出することはよく知られているが、この試料のように Cu の少ないものでは、炉冷状態でも析出物はほとんど認められない。Photo. 8 は電解研磨後割れ試験を行い、途中で試料を取りはずして腐食溝の生成の状態を調べたものである。これを見ると、最初にピットが (100) trace に沿って発生し、時間の経過とともに (100) trace 方向へ成長し、ついにピット同志がつながって腐食溝が生成される様子がよくわかる。

以上のことから、Al-Cu 単結晶の応力腐食割れは(100) trace に沿うピットの生成と、それに続く(100)trace 方向への成長によって起こり、割れ感受性とすべり特性との間

Photo.4 Microstructures of the cracked surfaces of single crystals exposed in the test solution for 500 hr. (a) Al-1% Cu, (b) Al-2% Cu

Photo.5 Microstructure of slip lines and preferential attack along (100) traces in Al-1% Cu single crystal

には、従来ステンレス鋼、黄銅などについていわれているような関係、たとえばすべりステップの高低と割れ感受性の関係は明瞭でないように思われる。ただ、(100)が腐食され易い理由については現在ではよくわからない。Photo.7で析出相が認められないのは、その相が微細なためかもしれない。このような(100)traceに沿う腐食が析出と関係するかどうかについては今後の検討をまちたい。

Photo.6 Electron microstructure of tunnel corrosion

Photo.7 Transmission electron micrograph of Al-1% Cu alloy

Photo.8 Microstructures of preferential attack formed by pitting on the surface of Al-1% Cu single crystal. (a) 5 hr, (b) 20 hr, (c) 50 hr

アルミニウム合金多結晶の応力腐食割れは粒界で起こるので、単結晶である特定の結晶面に沿って割れを起こすことはそれほど重要でないかもしれない。しかしながら一般の合金系について、多くの因子が関係している粒内割れおよび粒内、粒界割れの混在した場合の機構を解明してゆく上で一つの指針を与えてくれるものと考えられる。

2. 双結晶の応力腐食割れ

(1) 相対傾角の影響

まず粒界をはさむ結晶の $\{111\}$ を基準にとり、粒界の傾きを考慮しないで、これらが一致するような回転角、すなわち相対傾角 α と割れの寿命との関係を調べた。その結果を Fig. 3 に示した。単結晶では数 10^4 min でも破壊しないが、双結晶でも α が数度の場合には、同様に $8 \times 10^3 \sim 10^4$ min でも破壊しない。しかし $\alpha > 10^\circ$ では割れ易くなるが、割れの寿命は試片によって異なり、数 $10^2 \sim 10^4$ min とそのバラツキが大きい。この理由は割れの寿命が相対傾角 α だけではなくて、その他の因子、すなわち粒界に対する傾角、ねじれ角さらには粒界面に作用する法線応力と剪断応力などに依存するためと考えられる。

Fig. 3 Effect of relative tilt angle α on the fracture time of Al-1% Cu bicrystal

(2) 傾角の影響

粒界面に作用する法線応力 σ 、剪断応力 τ およびねじれ角 θ をある範囲内で一定に押えた場合の傾角 ω と割れの寿命との関係を Fig. 4 に示した。図中の σ, τ の値は試片に双結晶の降伏応力 $\sigma_y = 1.5 \text{ kg/mm}^2$ をかけたときの値である。 $\theta = 2^\circ \sim 8^\circ$, $\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ のいずれの場合にも、 ω が大きくなるにつれて割れ易くなる傾向を示している。

(3) ねじれ角の影響

σ, τ および ω を一定の範囲に押えた場合のねじれ角 θ と割れの寿命との関係を Fig. 5 に示した。 $\theta < 30^\circ$ の測定点しかないのは、これ以上のねじれ角をもつ双結晶を作成できなかったためである。 ω の値が大きいため、その影響が

Fig. 4 Effect of tilt angle ω on the fracture time of Al-1% Cu bicrystal

Fig. 5 Effect of twist angle θ on the fracture time of Al-1% Cu bicrystal

入っているために、割れ寿命と θ との間には明瞭な関係は認めにくい、もし ω の値を小さくして、 θ による寿命の変化を調べれば、恐らく Fig. 4 に示した ω による寿命の変

Fig. 6 Schematic representation of the effects of tilt angle ω and twist angle θ on the fracture time

Photo.9 Preferential corrosion attack along the (100) trace on the bicrystal

化と同様の傾向になるものと推論される。

以上の結果から、割れの寿命におよぼす ω , θ の影響は、Fig.6 のようになると考えられる。すなわち θ が小さいときには、 ω の影響は顕著であるが、 θ が大きくなるにつれて、 ω の影響は小さくなる。 θ の影響についても同様である。

Photo.9 に破断した双結晶の表面の様子を示した。割れは成分結晶の方位、粒界面の傾きに関係なく、常に粒界で起こる。また単結晶の場合と同様に、(100) trace に沿った腐食溝が形成される。Photo.7 に示したように、粒界には析出物がほとんど認められない。したがって粒界割れは必ずしも析出物が存在しなくても起こりうることを暗示している。さらに割れ試験中の試

料の長さの変化はほとんど認められなかった。このことから Al-Cu 合金の粒界割れの原因がピットの形成にあると

IV. 結 論

ブリジマン法によって作成した Al-Cu 単結晶および双結晶の応力腐食割れにおよぼすすべり特性と食い違い角の影響について検討した結果、次の結論をえた。すなわち、

(1) 単結晶、双結晶ともに(100) trace に沿った明瞭な選択的腐食溝が観察された。この腐食が析出相に関係するかどうかについては、現在では明瞭でない。

(2) 単結晶の応力腐食割れは応力によって加速された(100) trace に沿う腐食である。この場合、すべり線の分布、すべりステップの高さは割れにほとんど関係しない。

(3) 双結晶の応力腐食割れは食い違い角の大小に関係なく、常に粒界で起こり、割れの様相は延性的ではないようである。

(4) 相対傾角 $\alpha < 10^\circ$ のときには、割れは起こらないが、 $\alpha > 10^\circ$ では容易に割れる。

(5) 法線応力 σ 、剪断応力 τ 、ねじれ角 θ が一定の場合には、割れの時間は傾角 ω の増加と共に減少する。

(6) 同様に σ , τ , ω が一定の場合には、割れの時間はねじれ角 θ の増加とともに減少する。

おわりに本実験に熱心に協力された一関工業高等専門学校学生 増田勝人、佐々木 知、小原達夫の三君に深く感謝の意を表す。

料の長さの変化はほとんど認められなかった。このことから Al-Cu 合金の粒界割れの原因がピットの形成にあると