- (11) W. Tofaute and A. Büttinghaus : Arch. Eisenhüttenw., **12**(1938), 33.
 (12) H. W. Worner : J. Inst. Metals, **79**(1951), 173.
 (13) R. J. Van Thyne, H. D. Kessler and M. Hansen : Trans. ASM, **44**(1952), 495.
 (14) A. L. Sutton and W. Hume-Rothery : Phil. Mag., **46**(1955).
 (15) H. P. Stüwe and Y. Shimomura : Z. Metallk., **51**(1960), 180.
 (16) 村上陽太郎, 木村啓造, 西村義雄 : 金属学会誌, **21**(1957), 665.
 (17) たとえば, 数学ハンドブック編集委員会編 : 理工学のための数学ハンドブック, 丸善, (1960), 193.

Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れ機構について

砂野豊治朗* 高野 道典** 下平 三郎***

Toyojiro Isano, Michinori Takano and Saburo Shimodaira : On the Mechanism of Stress-Corrosion Cracking in Al-Zn-Mg Alloys. Stress-corrosion cracking behaviors of Al-Zn-Mg alloys in 3% NaCl aqueous solutions (room temperature to 70°C) with or without oxidizers were examined by means of optical and electron microscopy, and the mechanisms of the stress-corrosion cracking were discussed.

The results obtained from a constant total strain test for Al-2.64% Mg-4.63% Zn alloy in 3% NaCl+3% $K_2Cr_2O_7$ +3.6% CrO_3 aqueous solution (70°C) showed that cracks initiated at the edges of three adjacent grains at a relatively low applied stress, and that cracks also initiated at both sites of the three adjacent grains and the normal grain boundaries which have a large angle against the stress direction at a high applied stress. The precipitates at grain boundaries accelerated an intergranular cracking, and even if the condition wherein the precipitates were not observed in grain boundaries through a transmission electron microscope, the intergranular cracking could occur. Although the stress-corrosion cracking propagated predominantly along grain boundaries, some transgranular cracks, which appeared to be mechanically ductile fracture, were also observed in the fractographs. The effects of Cl^- ion concentration, pH, oxidizers and temperature on stress-corrosion cracking were also examined, and it was found that the susceptibility to stress-corrosion cracking was strongly affected by the above factors. The results of stress-corrosion cracking tests obtained from a constant total strain method, a constant load method and a constant strain rate method did not show good coincidence.

(Received February 6, 1976)

I. 結 言

Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れについては従来多くの研究報告があり割れ機構に関して 2 段階説⁽¹⁾, メカノケミカル溶解説⁽²⁾, 皮膜破壊説⁽³⁾, 析出物の整合度説⁽⁴⁾, 水素説⁽⁵⁾, PFZ 説⁽⁶⁾あるいは大傾角粒界説⁽⁷⁾などが提出されているが, 正確な割れ機構は現在なおきらかでない。著者らは前報⁽⁸⁾で粒界 3 重点孔食が応力腐食割れ発生に核になることを示した。また析出物 ($MgZn_2$) が粒界のみに準連続的に生ずる場合に応力腐食割れが最もおこしやすいことを報告した⁽⁹⁾。前報⁽⁸⁾の実験は Keller 氏液 ($HCl-HF-HNO_3-H_2O$) で行なった。本研究は酸化剤をふくむ 3% NaCl 水溶液中における Al-Zn-Mg 合金の粒界腐食, 3 重

点孔食と負荷応力の関係について実験, 観察を行ない, 3 重点孔食から応力腐食割れが発生する条件をあきらかにしたものである。

II. 実 験 方 法

1. 合 金 試 料

原料はいずれも 99.99% の金属を用い, 1 チャージ 2 kg の同一インゴットより試料をとった。このインゴットを 450°C, 30 min 加熱後, 炉中冷却し, これを 130×150×30 mm に面削し, 腐食試験用は厚さ 1 mm, また透過電子顕微鏡観察用は厚さ 0.1 mm に冷間圧延した。これらの材料から所要の寸法の試験片を製作し, 所定の熱処理を施して実験に用いた。合金試料の化学組成を Table 1 に示す。

* 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)

*** 東北大学金属材料研究所, 現在: 昭和電工株式会社 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai. Present address: Showa Denko K.K., Tokyo)

Table 1 Chemical compositions of Al-Zn-Mg alloys studied.

Specimen	Mg(%)	Zn(%)	Cu(%)
A	1.35	4.57	
B	2.46	4.63	
C	3.45	6.70	0.11

2. 腐食液

3% NaCl, 3% NaCl-3% $K_2Cr_2O_7$ -3.6% CrO_3 あるいは 7% Na_2SO_4 水溶液を用い, 温度 25°C または 70°C で実験を行なった. 水溶液の pH 値は 1.8~11.2 の範囲で HCl または NaOH を用いて調整した. 定電位腐食観察では腐食の進行状態を液中で直接に光学顕微鏡を用いて連続的に観察することが容易である 3% NaCl-8.4% $NaHCO_3$ 水溶液を用いた.

3. 合金試料の熱処理

合金試料 A および B は所要の寸法に成形後すべて真空電気炉で 460°C, 30 min 溶体化処理後, 0°C の水中で急冷した. 時効処理温度および時間は, 応力腐食割れ試験片では 120°C, 17 hr, 定電位腐食試験片では 90, 120 および 150°C でそれぞれ 17 hr とした. また透過電子顕微鏡観察用薄膜試験片では 130, 145, 150 および 170°C でそれぞれ 8 hr 以内の種々の時間で熱処理を施した. 加熱は試験片を炭素管内に保持して行なった. 合金試料 C はアルゴンガ中で 465°C, 1 および 4 hr 溶体化処理後, 常温の水中で急冷した. 時効処理は引張試験片, 薄膜試験片とも, (a) 100°C, 24 hr (応力腐食割れ感受性の高い試料, C 1), (b) 180°C, 16 hr (応力腐食割れ感受性の低い試料, C 2) の加熱をそれぞれ行なった.

4. 試験片の表面仕上げ

応力腐食試験に用いた厚さ 1 mm の試験片は溶体化処理前にエメリーおよびラシャ 研磨を行ない, 無水クロム酸-リン酸溶液で電解研磨後, 所定の熱処理を行なった. これらの試験片は腐食液に浸す直前に再び軽く電解研磨した. 薄膜試験片は上記の電解研磨液を用い, 80°C で陽極溶解して作製した. また溶体化処理, 時効処理などは薄膜で行ない, 熱処理後再び軽く電解研磨を行なって実験に供した. 観察には日本電子 6 A 型 (100 kV) 電子顕微鏡を用いた.

5. 応力腐食試験

一定曲げ変形による応力腐食割れ試験では試験片の曲率を試験片に永久歪が残らない程度とし, また破断時間があり長くないように注意した. 曲げ変形の寸法を Fig. 1 に示す. 定歪速度応力腐食割れ試験には, 素材の圧延方向に垂直に切出した平行部が $3 \times 3 \times 20$ mm の引張試験片を用い, インストロン形引張試験機 (TT-CM-L 型) によって歪速度 $4.1 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ で試験した.

Fig. 1 Jig and specimen for constant total strain test.

III. 結果と考察

1. 粒界腐食におよぼす負荷応力の影響

前報⁽⁸⁾で Al-Zn-Mg 合金は Keller 氏液による腐食において粒界腐食が負荷応力によって促進され, ことに粒界 3 重点孔食がいちじるしく促進されることを報告した. Keller 氏液は Cl^- および F^- イオンをふくむが, 本実験に用いた NaCl- $K_2Cr_2O_7$ - CrO_3 水溶液 (70°C) においても粒界腐食には負荷応力のいちじるしい影響が認められた. 応力腐食割れ感受性を高めた合金試料 B (460°C, 30 min 溶体化処理→0°C, 水中急冷→120°C, 17 hr 時効) では, 曲げ応力を増大してゆくにしながら粒界 3 重点に集中的に腐食が発生する過程が観察された. さらにいっそう応力を増大すると普通の粒界でも腐食がおこるようになる. 3 重点孔食では 3 重点を通る負荷応力の方向が粒界のなす角をほぼ 2 等分する方向に腐食がいちじるしく発達する傾向が認められた. Photo. 1 (a) にその一例を示す. また負荷応力が増大するにしたがって負荷応力の方向と最も大きい角度をなす方向の粒界にそって腐食が進行し, やがて全粒界におよんでゆく過程が観察された. Photo. 1 (b) にその一例を示す. 曲げの曲率が試験片に永久歪をあたえる程度に大きくなると試験片の引張応力側表面からさかんに気泡が発生して粒界腐食が急速に進行した. 圧縮応力側表面には気泡の発生はみられなかった. 粒界応力腐食は試験片の圧延方向ならびに負荷応力方向によって異なり, 負荷応力となす角度が大きい粒界ほど腐食されやすく, 両者が互いに垂直な場合に最も腐食されやすいことが観察された. Photo. 1 (c) にその一例を示す.

2. 粒界腐食と粒界割れ

合金試料 B について曲げ変形応力下で粒界腐食の進行を液中に光学顕微鏡の対物レンズを入れて連続観察を行なった. 時間の経過と共に進行する普通の粒界腐食の他に引張応力が最も大きい試験片中央部の粒界 3 重点に Photo. 2 (a) に示すような“く”の字形の粒界腐食がまずあらわれ, これから割れが発生する過程が観察された. 普通の粒界腐食は粒界割れとほとんど関係がないようにみえたが 3 重点粒界腐食からは粒界割れが急速に進行した. 3 重点の“く”の字形粒界腐食は 3 重点を通る負荷応力の方向が粒界のなす角の内側にある粒界に発生した. この粒界腐食は 3 重点

では応力集中が最も大きいためにメカノケミカル反応が顕著にあらわれたものであろう。後に示すように3重点では他の粒界におけるよりも析出が顕著であり、析出物が孔食発生の核となり、これにメカノケミカル反応が重畳するものと推定される。粒界3重点に発生した割れの初期状態をPhoto.2(b)に、割れが成長した状態をPhoto.2(c)に示す。またPhoto.2(d)に破断後の破面に電子線をほぼ平行にあ

てて観察した結果を示す。応力腐食粒界割れ面には所々に腐食孔が列んで存在する。破面には機械的粒内延性割れの部分も存在する。Photo.2(e)および(f)に示すように粒界割れの中には機械的延性破壊であるものが多く、大小無数のdimpleが観察される。Al-Zn-Mg合金においても腐食はPhoto.3に示すようにすべり面にそって進行するトンネル腐食が基本である。多数のトンネル孔食が延性破壊に

Photo.1 Stress corrosion morphologies obtained from specimen B aged at 120°C for 17hr in 3% NaCl+3% $K_2Cr_2O_7$ +3.6% CrO_3 at 70°C. ($\times 400 \times \frac{1}{2}$)
 $\longleftrightarrow$ direction of applied stress $\longleftrightarrow$ long transverse direction
 (a) corrosion at the edges of three adjacent grains
 (b) grain boundary corrosion occurred from the edges of three adjacent grains
 (c) corrosion at grain boundary perpendicular to applied stress

Photo.2 Stress corrosion morphologies obtained under the same specimen/environment condition as Photo.1.

- (a) occurrence of corrosion at the edges of three adjacent grains (arrow) ($\times 400 \times \frac{1}{2}$)
- (b) initial stage of cracks at the edges of three adjacent grains ($\times 400 \times \frac{1}{2}$)
- (c) intergranular stress-corrosion cracking developed from the same edges of three adjacent grain as in Photo.2(b) ($\times 100 \times \frac{1}{2}$)
- (d) fractograph of the same crack as in Photo.2(c) ($\times 100 \times \frac{1}{2}$)
 A : jig for the test, B : fracture surface of the specimen, C : original surface of the specimen.
- (e) ductile intergranular fracture surface of the same crack as in Photo.2(c) ($\times 300 \times \frac{1}{2}$)
- (f) enlargement of the same area as in Photo.2(e), showing small and large dimples ($\times 10000 \times \frac{1}{2}$)

Photo.3 Corrosion tunnels obtained from specimen B (aged at 130°C, 6 hr) in 3% NaCl at 25°C.

よって連結されて割れを形成する。したがって破面の大部分は機械的延性破壊面であるが、割れ速度を決定するのはトンネル腐食速度であると推定される。割れは負荷応力の方向と最も大きい角度をなす粒界にそって進行し、粒界と応力方向のなす角度が小さい場合には粒内延性破壊をおこすようにみえる。割れは初期には腐食孔をふくむ応力腐食粒界割れ、中、後期には大部分が粒界延性破壊、小部分が粒内延性破壊である。本実験で観察した範囲では試験片の圧縮応力側表面の粒界腐食には負荷応力の影響は認められず、粒界割れは引張応力側のみに発生した。

応力腐食割れ感受性の高い合金試料 A および B (460°C, 30 min 溶体化処理→0°C, 水中冷却→120°C, 17 hr 時効) の応力腐食割れ試験片を割れが発生する前に腐食液 (3% NaCl-3% $K_2Cr_2O_7$ -3.6% CrO_3 , pH 2.15) からとりだし (この状態ではほとんど脆化していない) 十分に水洗後、負荷応力をはずして 3 カ月間実験室内の空气中に放置したものの大部分が指の力で容易に折れるまでに脆化した。これらの試験片をラシャ研磨したのみで観察したところ粒界腐食が侵入していた。その例を **Photo.4** (a) および (b) に示す。粒界腐食の原因が残留腐食液によるか空気中の水分によるか不明である。

3. 応力腐食割れにおよぼす pH および温度の影響

定荷重応力腐食割れ試験を合金試料 C1 および C2 について行なった結果を **Table 2** に示す。応力腐食割れ感受性の高い Al-Zn-Mg 合金が普通の常温大気中で応力腐食割れをおこす⁽¹⁰⁾ことはすでに知られているが、本実験では大気中における破面と 3% NaCl (pH 5.4) 水溶液中における破面は同様に dimple を示した。Ryum ら⁽¹¹⁾, Parkins ら⁽¹²⁾ は空気中における Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れは dimple network 破面を呈することを報告している。Uhlig⁽¹³⁾によれば空気中における Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れは水の吸着にもとづくものである。本実験においても Cl^- イオンをふくまない Na_2SO_4 水溶液中においても破断がおきた。試験片の履歴に問題があるが本実験では

Photo.4 Photographs obtained from the specimen A (aged at 120°C, 17 hr), which was taken out of the SCC test solution before cracks appeared and was exposed to indoor atmosphere for 3 months without stress. ($\times 400 \times \frac{3}{5}$).

(a) grain boundary corrosion, (b) grain boundary penetration

Table 2 Time to failure in constant load tests of specimens C1 and C2 in various aqueous solutions at 25°C.

σ_T : tensile strength

Specimen	Solution	Load (kg/mm ²)	Time to failure (min)
C1	0.5 NNaCl pH 2.0	0.72 σ_T	40
C1	0.5 NNaCl pH 5.4	0.72 σ_T	47
C1	0.5 NNaCl pH 11.4	0.72 σ_T	141
C1	0.5 NNa ₂ SO ₄ pH 6.1	0.72 σ_T	420
C1	air	0.72 σ_T	925
C2	0.5 NNaCl pH 2.0	0.77 σ_T	>2717
C2	0.5 NNaCl pH 5.4	0.77 σ_T	>1343
C2	0.5 NNaCl pH 11.2	0.77 σ_T	>1411

Photo.4 に示したように空气中に長時間放置した場合に粒界腐食が深く侵入した。

一定曲げ変形応力腐食試験を合金試料 A (480°C, 30 min 溶体化処理→0°C, 水中急冷→120°C, 17 hr 時効) について 3% NaCl-3% $K_2Cr_2O_7$ -3.6% CrO_3 水溶液, 70°C で行ない破断時間におよぼす pH の影響をしらべた結果を **Fig.2** に示す。pH 2 以下では pH 低下と共に急速に破断しやすくなるが、これは全面腐食によって機械的強度が低下した結果であって応力腐食割れによるものではない。pH 2 以

Fig.2 Relationship between pH and time to failure in specimen A (aged at 120°C, 17 hr) in 3% NaCl + 3% $K_2Cr_2O_7$ + 3.6% CrO_3 at 25°C, constant total strain test.

上では pH の影響は小さい。70°C で応力腐食割れ試験を行ない同一試験の 5 回測定結果の平均値を Table 3 に示す。破断時間は Cl^- イオン濃度、pH および酸化剤濃度によって左右される。

Table 3 Time to failure in constant total strain tests of specimen A (aged at 120°C, 17 hr) in various aqueous solutions at 70°C.

Solution	Time to failure(hr)
3% NaCl+3% $K_2Cr_2O_7$ +0.1% CrO_3 pH 2.15	5.00
3% NaCl+0.03% CrO_3 pH 2.15	4.75
3% NaCl+HCl pH 2.15	5.10
3% $K_2Cr_2O_7$ +0.045% CrO_3 pH 2.15	none in 30
3% NaCl pH 5.5	none in 30

合金試料 C1 (465°C, 1 hr 溶体化処理→常温水中急冷→100°C, 24 hr 時効) および C2 (180°C, 16 hr 時効) について常温 3% NaCl (pH 2.0, 5.4 および 11.2) 水溶液中で定歪速度応力腐食試験 (歪速度, $4.1 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$) を行なった結果を Fig. 3 および 4 に示す。割れ感受性の高い試料 C1 では pH 2.0 と 5.4 でほとんど差がないが、割れ感受性の低い試料 C2 では pH 5.4 で最も割れやすく、pH 2.0 および 11.2 では空気中よりも割れにくい。pH 5.4 では試料合金の酸化皮膜が最も安定である⁽¹⁴⁾が pH 2.0 および 11.2 では全面腐食が進行する。これらの結果はアルミニウム合金においても酸化皮膜の安定さと応力腐食割れが密接な関係にあることを示している。また Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れが粒界析出あるいは PFZ のみによって支配されるものではなく、粒界と粒内の腐食速度の相対的な差と合金の機械的強度が重要であることを示している。

合金試料 C1 の 0.5 N NaCl, pH 5.4 における応力腐食割れにおよぼす温度の影響を Fig. 5 に示す。この結果は

Fig.3 Stress-elongation curves in constant strain rate test for specimen C1 (aged at 100°C, 24 hr) in 3% NaCl at various pH values, at room temperature. strain rate; $4.1 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$.

Fig.4 Stress-elongation curves in constant strain rate test for specimen C2 (aged at 180°C, 16 hr) in 3% NaCl at various pH values, at room temperature. strain rate; $4.1 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$.

Fig.5 Effect of temperature on stress-elongation curves in constant strain rate test for specimen C1 (aged at 100°C, 24 hr) in 0.5 N NaCl at pH 5.4. strain rate; $4.1 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$.

この合金の応力腐食割れにおいても腐食が主要因子であることを示している。本実験においても一定変形法、一定荷重法および定歪速度試験法による実験結果は必ずしも一致しない。これは The European Federation of Corrosion の Working Party on Stress Corrosion Test Methods (1972) 報告⁽¹⁵⁾が指摘しているように、一定変形法あるいは一定荷重法によってえられる破断時間を以て応力腐食割れ感受性をあらわすことは一般に困難であるためである。

4. 分極特性におよぼす時効の影響

合金試料 C1 および C2 について 3% NaCl 水溶液中における分極特性を無荷重応力下で定電位法によって測定した。再現性は必ずしもよくないがその結果の例を Fig. 6 に示す。pH 2.0, 5.4 および 11.2 において応力腐食割れ抵抗性の高い試料 C2 は抵抗性の低い試料 C1 よりアノード分極もカソード分極も共に大きい。すなわち C2 は C1 より耐食性がすぐれており、Al-Zn-Mg 合金では耐食性が高いほど応力腐食割れ感受性が低いことを示すように考えられる。この分極測定の結果はアルミニウム合金の応力腐食割れ感受性を腐食電位によって判定する EXCO テスト⁽¹⁶⁾の結果と傾向が一致している。しかし酸化皮膜が存在する場合のアルミニウム合金の腐食反応の律速段階はカソード反応にあり、応力腐食割れは応力下の局部的アノード溶解であるから無荷重応力下の分極特性あるいは腐食電位と応力腐食割れ感受性を関係づけようとするのはもともと無理である。

5. 定電位腐食

3% NaCl-8.4% NaHCO₃ (pH 8.3, 25°C) 水溶液中で

Fig. 6 Potentio-kinetic polarization curves of specimen C1 (aged at 100°C, 24 hr) and specimen C2 (aged at 180°C, 16 hr) in 3% NaCl at various pH values at room temperature.

-0.75~-1.30 V (SCE) の範囲で各電位に設定した合金試料 A の試験片に発生する方位性ピットを液中に光学顕微鏡を入れて連続観察した。結晶粒内には負荷応力の有無に関係なく初期には多数の小さくて非常に浅い矩形ピットと少数の大きい非常に浅い矩形ピットが発生した。これらの方位性ピットは大形のものでも突然に消滅してしまうものがあつた。これらのピットは発生と消滅を繰り返しながら全面腐食をもたらしようにみえた。負荷応力を加えた試験片ではこれらの浅い矩形ピットがほぼ負荷応力の方向に細長く連なり、モザイク模様を形成する場合がしばしば認められた。このモザイク模様は割れ目にそって割れ発生後に急速に増加した。これらの浅い方位性ピットはおそらく転位に発生するものであろう。結晶粒内にはまた浅くて小さい正方形ピットが連なって十字形あるいは棒状になってあらわれた。これらのピットはすべり帯から発生するものと推定され、終始消滅しなかった。しかし結晶内のすべりにもなう腐食から応力腐食割れが発生することはなかった。アルミニウム合金が応力腐食粒内割れをおこし難いのは塩化物水溶液中ではすべり帯における再不働化速度が小さく全面腐食性が高いためであると推定される。再不働化速度が大きい液体中ではアルミニウム合金も粒内割れをおこすようになるであろう。結晶粒内には上述のピットの他に析出粒子の場所に発生したと推定される大きくて深いピットが所々にあらわれた。析出相 MgZn₂ はアルミニウム素地よりすみやかに溶解することはすでに明らかにされている⁽¹⁷⁾。粒界ではこれが応力腐食割れの起点になることもひろく支持されている。粒内におけるこの析出相が割れの起点になり難いのは、その分布の密度ならびに方向性が応力集中ならびに割れの発生および進行に適合していないことが一つの原因であろう。

合金試料 A を 3% NaCl-3% K₂Cr₂O₇-3.6% CrO₃ 水溶液中で一定曲げ変形法で試験を行なう際に、割れがおこる場合には細かい気泡が発生し、これが多いほど割れやすく割れない場合には気泡が発生しなかった。気泡はまず粒界 3 重点から発生し始めた。この例を Photo. 5 に示す。負荷応

Photo. 5 Bubble resulted from corrosion at the edges of three adjacent grains (aged at 120°C, 17 hr) in 3% NaCl + 3% K₂Cr₂O₇ + 3.6% CrO₃ (pH 3.0) at 25°C. ($\times 150 \times \frac{1}{2}$)

力を増大するにしたがって応力と直角方向に近い粒界で気泡を発生するようになり、さらに応力を増すと粒界から離れた場所からも気泡を発生するようになった。応力腐食割れの発生もこの変化にしたがい、負荷応力が小さい場合には粒界3重点から割れが発せし、応力が大きくなるにしたがって応力と直角に近い角度をなす粒界からも割れが発せするようになった。後者の場合には析出粒子の溶解が連結されて割れを形成する。その例を **Photo. 6** に示す。気泡の発生は約 -1.2 V (SCE) にカソード分極すると停止した。すなわち約 -1.2 V より卑な電位では応力腐食割れはおこらなくなる。気泡発生停止電位の測定例を **Fig. 7** に示す。

Photo. 6 Transmission electron micrograph obtained from specimen B (aged at 130°C , 6 hr) in 3% NaCl + 3% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 3.6% CrO_3 (pH 1.51).

Fig. 7 Electrode potentials at which bubbles were disappeared in specimen A (aged at 120°C , 17 hr) in 3% NaCl + 3% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 3.6% CrO_3 at pH 3.0, constant total strain test.

6. 粒界析出の観察

応力腐食割れ感受性の高い合金試料AおよびBについて粒界析出を観察した。試験片を電解研磨によって薄膜とし、これを 460°C 、30 min 溶体化処理後 0°C あるいは 85°C の水中で急冷したものについてそれぞれ 130, 150 および 170°C で 3 hr 時効を行ない粒界析出状態を透過電子顕微鏡を用いて観察した。

85°C 水中急冷では急冷直後にすでに粒界に析出粒子が

認められた。 0°C 水中急冷、 130°C 、3 hr 時効では粒界から粒内に向かって成長する析出物が観察された。粒界3重点には **Photo. 7** に示すような顕著な析出がしばしば認められた。粒界析出粒子の大きさ、分布密度は時効時間と共に変化し、消滅するものも多いが粒界3重点の析出粒子は消滅することがなく、常に成長しつづけることが観察された。しかし電子顕微鏡によって析出相が認められない場合にも粒界3重点孔食は深く成長し応力腐食割れは発生するので超顕微鏡的な析出、偏析あるいは吸着相でもこの合金の応力腐食割れの核になりえるものと推定される。すなわち析出相の準連続的存在が応力腐食割れを促進することは事実であるが、これのみが応力腐食割れの必要条件ではないと考えられる。

Photo. 7 Precipitate particles at the edges of three adjacent grains in specimen A (aged at 150°C , 3 hr).

PFZ の中には時効時間を延長してもほとんど変化せず、Nicholson ら⁽¹⁸⁾の結果と一致した。一方時効処理後に電解研磨によって薄膜とした試験片における析出の様子は上記の場合とは著しく異なっていた。すなわち時効温度 150°C 以下の試験片では PFZ はほとんど認められなかった。また粒界析出粒子は粒界に1列あるいは粒界に平行に2列または3列に分布していた。粒界析出粒子の分布密度は結晶粒による差異が著しく、これは結晶方位、粒界近傍の応力分布あるいは格子欠陥密度が析出に影響する結果であろう。一般に時効処理後に薄膜作製を行なう場合には、電解における温度上昇が粒界析出に影響をおよぼすのでその結果は信頼できない。

以上の実験観察結果から食塩水による Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れ機構は次のように考えられる。負荷応力が比較的小さい場合には粒界3重点孔食が応力腐食割れの起点になりやすく、割れは負荷応力と大きい角度をなす粒界にそって成長する。負荷応力が大きくなると普通の粒界からも割れが発生するようになる。溶解しやすい析出物は割れの起点になりやすく割れを促進するが、電子顕微鏡的析出粒子が存在しない場合にも応力腐食割れは起こる。割れは粒界割れが主であり、粒内割れも所々におこる。粒界割

れは初期には大部分が応力腐食割れであるが、中、後期には大部分が機械的延性破壊である。粒内割れはすべて機械的延性破壊である。

IV. 結 言

酸化剤をふくむ 3% NaCl 水溶液中における Al-Zn-Mg 合金の粒界腐食と応力腐食割れの関係を光学顕微鏡(液中観察)ならびに電子顕微鏡を用いて観察し、次の結果を得た。

(1) 粒界 3 重点には孔食が発生しやすく、この孔食は負荷応力によって著しく促進される。

(2) 粒界 3 重点の腐食は負荷応力となす角度が最も大きい粒界にそって進行しやすい。

(3) 負荷応力が比較的小さい範囲では割れは粒界 3 重点から発生しやすい。負荷応力が大きくなると割れは普通の粒界からも発生するようになる。

(4) 粒界析出粒子は応力腐食割れを促進するが、電子顕微鏡で析出粒子が認められない場合にも応力腐食割れは起こる。

(5) 割れは粒界割れが主であるが粒内割れも所々起こる。粒界割れは初期には応力腐食割れであるが、中、後期には機械的延性破壊が主である。粒内割れはすべて機械的延性破壊である。

(6) 応力腐食割れには水溶液の Cl^- イオン濃度、pH および酸化剤濃度が強く影響する。

(7) 電解法による薄膜作製時の温度上昇は粒界析出に強く影響するので、薄膜作製後に熱処理を行なうべきである。

おわ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教示をいただいた同所、高村 昭博士ならびに下郡一利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心からお礼申し上げる。

文 献

- (1) A.J.Jacobs : *Proc.Conf.Fundamental.Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Ohio State University, (1967), 530.
- (2) G.Thomas and J.Nutting : *J.Inst.Metals*, **88** (1959-60), 81.
- (3) A.J.Sedriks and P.W.Slattey, et al. : *Trans. ASM*, **62**(1969), 238.
- (4) M.O.Speidel : *Proc.Conf.Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Ohio State University, (1967), 561.
- (5) F.H.Haynie and W.K.Bayd : *ibid.*, 580 ; V.V.Romanov : *Stress Corrosion Cracking of Metals*, published for the National Science Foundation, Washington, D.C, (1961), 31 ; R.J.Gest and A.R.Troiano : *Corrosion*, **30**(1974), 274.
- (6) G.W.Lorrimer and D.A.Ryder : NATO-AGARD Conf. Proc. No.53, Discussion 3(1970) ; H.P.Leeuwen : NATO-Conf. The Theory of Stress Corrosion Cracking of Alloys, (1973), to be published.
- (7) M.K.B.Day : *Metal Sci.J.*, **3**(1969), 175.
- (8) 砂野豊治朗, 高野道典, 下平三郎 : 金属学会誌, **37** (1973), 110.
- (9) 平野秀朗, 高野道典, 下平三郎 : 金属学会誌, **40** (1976), 618.
- (10) S.M.Wiederhorne : *J. Am. Ceramic. Soc.*, **50** (1967), 8 ; F.E.Watkinson and J.C.Scully : *Corro.Sci.*, **11**(1971), 179.
- (11) N.Ryum and K.Baardseth : *J.Inst.Metals*, **96** (1968), 92.
- (12) W.R.Middleton and R.N.Parkins : *Corrosion*, **28**(1972), 88.
- (13) H.H.Uhlig : 私信.
- (14) M.Pourbaix : *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, (1966), 174.
- (15) R.N.Parkins and F.Mazza, et al. : *Br.Corros. J.*, **7**(1972), 154.
- (16) M.O.Speidel and M.V.Hyatt : *Advances in Corrosion Science and Technology*, Ed.M.G.Fontana and R.W.Staehle, Plenum Press, Vol.2(1972), 115.
- (17) A.J.Sedriks and J.A.S.Green, et al. : *Proc. 5th Intern. Cong. Metallic Corrosion*, Tokyo, (1972), 454.
- (18) G.W.Lorrimer and R.B.Nicholson : *Proc.Conf. Mechanism of Phase Transformation in Crystalline Solids*, Inst.Metals, (1969), 37.