Al-Zn-Mg 系合金の破面形態と環境

沖 猛雄* 興戸正純* 兼松秀行**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 3 (1986), pp. 308-314

Fracture Mode of Al-Zn-Mg Alloys in Various Environments

Takeo Oki*, Masazumi Okido* and Hideyuki Kanematsu**

Three types of Al-Zn-Mg alloys were examined in various environments, i.e. 0.6 kmol/m³ NaCl solution, air and vacuum, using Slow Strain Rate Technique (SSRT). The specimens used were specimen (A) containing Cu, specimen (B) containing Mn and specimen (C) containing Cr, Mn and Zr.

All specimens fractured transgranularly at the pitting potential region in 0.6 kmol/m³ NaCl solution, which was thought to be pitting initiation cracking. Intergranular cracking occurred for specimen (A) and (B) at the pitting potential region in NaCl solution and in air, but it did not occur for specimen (C) under the condition of this investigation. The fracture ratio of intergranular cracking decreased in vacuum rather than in air. This means that the oxygen in air plays an important role in the formation of intergranular cracking, and this type of cracking was considered as the film rupture-formation cracking.

(Received October, 21, 1985)

Keywords : stress corrosion cracking, potentiostatic slow strain rate technique, intergranular cracking, transgranular cracking, film rupture-formation cracking, pitting initiation cracking

I. 緒 言

Al-Zn-Mg 系合金は、溶接性、耐食性にすぐれ、構造用材料として広く使用されている。しかし、熱処理、温度、環境などの要因により粒界破壊を生ずることがある。アルミニウム合金の粒界破壊については、これまでに多くの研究がなされており、粒界析出物、粒界構造、結晶粒径などの材料内部の要因あるいは変形速度、温度、環境などの外的要因との関連が検討されてきている⁽¹⁾。

著者らはこれまでに、Al-Zn-Mg 系合金の NaCl 溶液中の応力腐食割れ (SCC) を PSSRT 法 (Potentiostatic Slow Strain Rate Technique) を用いて検討し、SCC には孔食によって誘起される粒内割れ (孔食誘起割れ : pitting initiation cracking) と、粒界に沿った酸化皮膜の破壊 - 生成による粒界割れ (酸化皮膜破壊 - 生成割れ : film rupture-formation cracking) とがあることを明らかにした⁽²⁾。本報では大気中、真空中での SSRT 試験を行ない、水溶液中の結果と比較検討することにより、環境が破面形態に及ぼす効果について検討を行なった。

II. 供試材および実験方法

1. 供 試 材

Table 1 に供試材の化学組成を示す。試料 (A) は亜鉛、

マグネシウム以外には銅をわずかに含む高純度 Al-Zn-Mg 合金である。試料 (B) も高純度 Al-Zn-Mg 合金であるが、銅のかわりにマンガンが添加されている。試料 (C) はマン

Table 1 Chemical composition of specimens (wt%).

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr
A	0.01	0.01	0.01	tr	1.77	tr	6.06	tr	tr
B	0.08	0.17	tr	0.01	1.84	tr	5.96	tr	tr
C	0.07	0.19	0.14	0.40	1.37	0.07	4.14	0.01	0.14

ガン、クロム、ジルコニウム等が複合添加されており SCC 感受性が低い。以上 3 種類の試料を Fig. 1 に示す形状の試験片に加工した。(1) は板状の平滑試験片 (板厚 2×10^{-3} m) であり、水溶液中の PSSRT 試験および大気中の SSRT 試験に用いた。(2) は丸棒平滑試験片であり、セルの構造上の理由から真空中の SSRT 試験の場合は (2) を用いた。熱処理は、(A) の試料については、723 K において 86.4 ks 溶体化処理した後水冷し、室温において 605 ks 時効し、さらに 423 K で 28.8 ks 人工時効した。(B), (C) の試料については、723 K において 7.2 ks 溶体化した後水冷し、393 K において 86.4 ks 人工時効した。これらの時効はそれぞれ材料のピーク時効に相当している。試料はすべてエメリー紙、バフにより研磨し試験に供した。水溶液中での

* 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

** 名古屋大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya University, Nagoya)

Fig.1 Dimension of specimens.

(a) Apparatus for PSSRT

(b) Vacuum cell

Fig.2 Experimental apparatus.

PSSRT 試験の場合は、中央の平行部 $2.6 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ のみを露出させ、他の部分はシリコン系シーリング材にて被覆し、ガラスセル中にセットした。

2. 装置および各種雰囲気

Fig.2 に実験装置図を示す。Fig.2(a) は水溶液中の PSSRT 試験に用いた実験装置図であり、試験片を作用極とし、引張試験中試験片の電位をポテンシオスタットにより規制した。対極にはらせん状の白金電極を、参照電極としては飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。試験液には精製窒素ガスにより脱気した $0.6 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ 溶液 ($\text{pH} = 5.5$) を用いた。試験温度は 298 K とした。

Fig.2(b) は真空中における SSRT 試験に用いたステンレス製の円筒状のセルである。セル内の排気は油回転ポンプ、油拡散ポンプを用いて $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ まで行なった。真空度はガイスラー管、電離真空計を用いて測定した。

大気中の SSRT 試験は実験室雰囲気中 (室温) において行なった。

3. 分極曲線の測定

$0.6 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ 溶液中 (298 K) におけるアルミニウム合金の分極曲線を以下の手順で測定した。試験片の自然電極電位が定常値に達した後 $8.33 \times 10^{-4} \text{ V/S}$ の電位掃引速度でアノード分極曲線を測定した。

4. 錫めっき

外気をシールドする目的で次の手順により (A) の試料に錫めっきを行なった。硫酸銅溶液 (0.2 kg/dm^3 , 298 K) 中において電流密度 $1 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ で $1.8 \times 10^3 \text{ s}$ 電解し、試料表面に銅を析出させ、フラックスとして KCl , ZnCl_2 , NH_4Cl が等量加えられた錫浴 (553 K) 中に浸漬した。その

際、時効が進まないように数秒浸漬した後水冷を行なう操作を数回繰り返すことによりめっきを行なった。めっき後試料内部のビッカース硬さは $170 \sim 180$ であり、めっき前の硬さと同じであった。めっきを施した試料についても他と同様 SSRT 試験に供した。

5. SSRT 試験および破面観察

上記各種の環境中において、歪速度 $1.85 \times 10^{-7} \sim 2.31 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ において SSRT 試験を行ない、応力、歪量を測定した。破断後の試料の破面は、熱湯中において十分に煮沸して洗浄し、さらにアセトンによって超音波洗浄後、金蒸着して SEM 観察に供した。

III. 実験結果

1. NaCl 溶液中の分極挙動

Fig.3 に $0.6 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ 溶液中の分極曲線を示す。いずれの試料も孔食を起こし、電流が急激に増加した。この孔食電位は (A) が -0.96 V , (B) が -0.94 V , (C) が -0.88 V であり、(A), (B), (C) の順に耐孔食性が増加する。不働態保持電流は (A), (B), (C) の順に減少する傾向に

Fig. 3 Polarization curves of various specimens in 0.6 kmol/m^3 NaCl solution.

Table 2 Variation of stress and strain with environment.

Specimen	Air		NaCl solution ($4.63 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)		Sn plated ($4.63 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)
	High speed ($4.63 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)	low speed ($9.26 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)	Pitting region	Passive region	
(A)	410 MPa 1.9%		380 MPa 1.5% (-0.92 V)	400 MPa 1.3% (-1.00 V)	271 MPa 4.1%
(B)	470 MPa 2.1%	430 MPa 1.6%	375 MPa 1.5% (-0.90 V)	429 MPa 1.4% (-1.20 V)	
(C)	374 MPa 2.9%		349 MPa 1.8% (-0.83 V)	370 MPa 2.9% (-1.00 V)	

あり, NaCl 溶液中の皮膜の成長速度は, (A), (B), (C) の順で減少すると考えられる。

2. 環境と応力, 歪値の変化

Table 2 に大気中および NaCl 溶液中の各電位における

SSRT 試験の結果得られた応力, 歪値を示す。各欄の上段には最大応力値が, 下段には破断までの歪値が記してある。

試料(A)は大気中においては, 歪速度によって応力, 歪の値の変化はみられなかった。NaCl 溶液中においては大気中に比べて, 孔食領域(-0.92 V), 不働態領域(-1.00 V)ともに応力, 歪は低下した。不働態領域と孔食領域を比較すると, 不働態領域の方が応力値は高く歪は小さい。錫めっきを施して大気中で試験すると, 応力値は低下し歪が増加した。

試料(B)は, 大気中においては高歪速度($\dot{\epsilon}=9.26 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)と比較して低歪速度($\dot{\epsilon}=4.63 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)の場合, 応力, 歪ともに低下した。NaCl 溶液中においては大気中よりも応力, 歪はともに低く, 孔食領域(-0.90 V)と不働態領域(-1.20 V)を比較すると, (A)の場合と同様に不働態領域の場合には応力は高く, 歪は小さくなる傾向にあった。

試験(C)の場合, 大気中では歪速度によらず応力, 歪の値はほぼ一定であった。NaCl 溶液中の孔食領域(-0.83 V)では大気中に比べて応力, 歪はともに低下したが, 不働態

Fig. 4 Variation of mechanical properties with pressure.

Fig. 5 Fractographs of specimen (A) in 0.6 kmol/m^3 NaCl solution. (a) Pitting potential (-0.92V). (b) Passive potential (-1.00 V) ($\dot{\epsilon}=4.63 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$).

Fig.6 Fractographs of specimen(B) in 0.6 kmol/m³ NaCl solution. (a) Pitting potential (-0.90 V). (b) Passive potential (-1.20 V) ($\dot{\epsilon}=4.63 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$).

Fig.7 Fractographs of specimen(C) in 0.6 kmol/m³ NaCl solution. (a) Pitting potential (-0.83 V). (b) Passive potential (-1.00 V) ($\dot{\epsilon}=4.63 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$).

Fig.8 Fractographs of specimen(A) in air. (a) $\dot{\epsilon}=1.85 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. (b) $\dot{\epsilon}=2.31 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

領域 (-1.00 V) では大気中の結果に比べて大きな低下はみられなかった。

真空度を変えて SSRT 試験を行なった結果を Fig. 4 に示す。応力値は真空度が増加するにつれて低下し、歪は増加した。

3. 破面形態

試料 (A) の NaCl 溶液中における PSSRT 試験後の破面を Fig. 5 に示す。孔食領域においては (Fig. 5 (a))、表面近傍に粒内割れ (T.G) が観察された。内部には粒界割れ (I.G) とディンプルが見られた。不動態領域は (Fig. 5 (b))、粒界割れを主体とする破面であり、内部に若干のディンプルが見られた。

試料 (B) の NaCl 溶液中における PSSRT 試験の結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 (a) は孔食領域の破面であり、試料 (A) と同様試験片表面近傍に粒内割れが観察され、試料内部では粒界割れとディンプルが観察された。Fig. 6 (b) は不動態領域における破面であり、主に粒界割れが観察された。

試料 (C) の NaCl 溶液中における PSSRT 試験の結果を Fig. 7 に示す。孔食領域 (Fig. 7 (a)) においては試料表面近傍に粒内割れが観察された。しかし試験片内部においては、試料 (A), (B) とは異なり、粒界割れは観察されずディンプルのみが観察された。不動態領域 (Fig. 7 (b)) においても粒界割れは観察されず、ディンプルを主体とする破面が観察された。試料 (C) は、Table 1 に示すようにジルコニウム、クロム、マンガン等を含有するため、これらの元素が粒界割れを生じにくくさせたものと考えられる。

試料 (A) の大気中における破面を Fig. 8 に示す。Fig. 8

(a) は歪速度が $1.85 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, Fig. 8 (b) は $2.31 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ である。大気中においては、NaCl 溶液中の不動態領域と同様に粒界割れを主体とする破面が観察され、歪速度の違いによる破面形態の変化は認められなかった。一方低歪速度の場合には粒内割れが観察されたが、高歪速度では粒内割れは見られなかった。

試料 (B) の大気中における SSRT 試験の結果を Fig. 9 に示す。試料 (B) も (A) の場合と同様に、低歪速度 ($\dot{\epsilon} = 4.63 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) の場合には表面近傍に若干の粒内割れが観察されたが、高歪速度 ($\dot{\epsilon} = 9.26 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) の場合には観察されなかった。高歪速度の場合は、低歪速度に比べて破面に占める粒界割れの割合が減少し、ディンプルの占める割合が増加した。これは高歪速度の場合、粒界割れの起こる速度に比べて、材料内部の変形による破壊がより速く起こるようになったためと考えられる。

Fig. 10 に試料 (C) について歪速度 $4.63 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ で大気中において得られた破面を示す。低歪速度にもかかわらずディンプルを主体とする破面が観察された。試料 (C) はクロム、マンガン、ジルコニウムが添加されているため、粒界割れが起こらなかったものと考えられる。

試料 (A) について、真空度を変化させて SSRT 試験 ($\dot{\epsilon} = 4.63 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) を行なった破面写真を Fig. 11 に示す。Fig. 11 (a) は大気中 ($1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) で得られた破面であり、粒界割れを主体とする破面が得られた。Fig. 11 (b) は 1.33 Pa における結果であり、若干粒界割れはみられるもののディンプルの割合が増加した。Fig. 11 (c) は $1.33 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ における結果であり、Fig. 11 (b) に比べてディンプルの割

Fig. 9 Fractographs of specimen (B) in air. (a) $\dot{\epsilon} = 4.63 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. (b) $\dot{\epsilon} = 9.26 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Fig.10 Fractographs of specimen (C) in air ($\dot{\epsilon}=4.63 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$). Fig.11 Variation of fracture surface of specimen (A) with pressure. (a) $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$. (b) 1.33 Pa . (c) $1.33 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ($\dot{\epsilon}=4.63 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$). Fig.12 Fractographs of specimen (A) plated with tin ($\dot{\epsilon}=4.63 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$).

合が更に増加した。真空度が増加すると粒界割れの占める割合が減少するのは、酸素分圧の低下によるものと考えられる。

Fig.12 に試料 (A) の表面に錫をめっきした場合の破面を示す。粒界割れは表面近傍にわずかに見られるが、ほとんどがディンプルによって占められる破面を示した。これは試料表面に延性のある錫をめっきすることにより、粒界割れの原因になると考えられる酸素の影響が小さくなったためと考えられる。

IV. 考 察

破面形態と環境の関係は Table 3 に示すようにまとめられる。表中の矢印はき裂が進んだと推定される順序を示している。粒内割れは孔食領域において顕著に見られる。

Table 3 Fracture mode of Al-Zn-Mg alloys in various environments.

Environment	NaCl solution		Air		Vacuum
	Pitting region	Passive region	Low speed	High speed	
Specimen					
(A)	T.G → I.G → D (-0.92 V)	I.G → D (-1.00 V)	T.G → I.G → D ($1.85 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)	I.G → D ($2.31 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$)	D
(B)	T.G → I.G → D (-0.90 V)	I.G → D (-1.20 V)	T.G → I.G → D ($4.63 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)	I.G → D ($9.26 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)	
(C)	T.G → D (-0.83 V)	D (-1.00 V)	D		

T.G: transgranular cracking

I.G: intergranular cracking D: dimple pattern

孔食は粒内に多く見られる⁽²⁾⁽³⁾ことから、この粒内割れは孔食誘起割れであると考えられる。大気中において低歪速度で見られた粒内割れは、応力付加によって大気中での孔食が促進された結果生じた孔食誘起割れであると推定されるが、大気中では電位制御や電流測定が困難であるため詳細な検証が行えなかった。今後更なる検討が必要であると考えられる。

粒界割れは酸化皮膜の成長が起こりやすい条件下で、より多く見られる傾向にあり、粒界に沿った酸化皮膜破壊・生成割れと考えられる⁽²⁾⁽⁴⁾。実際に粒界に沿って酸化皮膜が破壊・生成を繰り返す様子を *in situ* に観察することは困難であり、そのような報告はまだない。しかしき裂の発生時において粒界上の酸化皮膜が破壊する様子は Arnott らによって観察されている⁽⁵⁾。真空度がアルミニウム合金の強度に及ぼす影響や破面との相関は疲労破壊についてかなり検討されてきており⁽⁶⁾、黒部ら⁽⁷⁾は疲労き裂先端での脆化した酸化物の破壊・生成によるメカニズムを提案している。一方、引張性質も真空度により変化するという報告がある⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。Welpmann ら⁽¹⁰⁾は本報と同様に種々の環境中の破面形態を調べ、真空中においては材料の延性が増し、ディンプルが破面に占める割合が増加することを報告している。Table 2 に示す環境と破面形態の関係は、Al-Zn-Mg 合金に限らず、ステンレス鋼においても得られており⁽⁴⁾⁽¹¹⁾、材料特性の相違を越えて環境の効果に共通した点が見出されたことは、今後更に検討に値すると考えられる。

V. 総 括

3 種類の Al-Zn-Mg 合金の SSRT 試験を種々の環境中で行ない次の結果を得た。

(1) NaCl 溶液中で電位を孔食領域に規制すると、試料 (A), (B) は粒内割れ→粒界割れ→ディンプルと破面形態が変化し、試料 (C) は粒内割れ→ディンプルと変化した。

(2) NaCl 溶液中の不動態領域に電位を保持すると、試料 (A), (B) は粒界割れ→ディンプルと破面形態が変化した。

(3) 大気中において (A), (B) ともに低歪速度では粒内割れ→粒界割れ→ディンプル、高歪速度では粒界割れ→ディンプルと破面が変化した。

(4) 試料 (C) は、大気中、NaCl 溶液中の不動態領域のいずれの場合も、本実験の条件下ではディンプルのみ観察された。

(5) 試料 (A) の破面に占める粒界割れは、真空度の増加につれて減少し、ディンプルの占める割合が増加した。

文 献

- (1) 馬場義雄, 吉田英雄: 日本金属学会会報, **22** (1983), 115.
- (2) 兼松秀行, 興戸正純, 沖 猛雄: 軽金属, **36** (1986), 3 月号掲載予定.
- (3) 当摩 建: 防食技術, **31** (1982), 451.
- (4) 沖 猛雄, 興戸正純, 兼松秀行: 防食技術, **34** (1985), 400.
- (5) D.R. Arnott, W.J. Baxter and S.R. Rouze: J. Electrochem. Soc., **129** (1982), 2660.
- (6) 駒井謙治郎: 機械の研究, **29** (1977), 1116.
- (7) 黒部利次, 戸水晴夫: 材料, **31** (1982), 39.
- (8) H. Shen, S.E. Podlaseck and I.R. Kramer: Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 1933.
- (9) I.R. Kramer, H.K. Shen and S.E. Podlaseck, Jr.: Experimental Mechanics, **6** (1966), 23.
- (10) K. Welpmann, A. Gysler and G. Lütjering: Z. Metallk., **71** (1980), 7.
- (11) 沖 猛雄, 近藤博光, 桑野三郎: 日本金属学会誌, **46** (1982), 67.