Al 合金の SCC 強度に及ぼす微小振動応力と 材料異方性の影響*

駒井 謙治郎**, 箕 島 弘 二**, 西 出 裕***

The Influences of Small Vibratory Stresses and Anisotropy of Grains on SCC Strength in Aluminum Alloys

by Kenjiro KOMAI, Kohji MINOSHIMA, and Yutaka NISHIDE

The influences of small vibratory stresses and the loading axis against grain flow directions on the initiation behavior of stress corrosion cracking (SCC) have been investigated on high-strength aluminum alloys sensitive to active path corrosion type SCC. Irrespective of loading directions, the strength of dynamic SCC under a sustained load with small vibratory stresses (>59 MPa) superimposed was considerably lower than that of static SCC under a sustained load, σ_{SCC} . The static SCC resistance in the TT orientation, where the loading axis is normal to the rolling direction, was superior to that in the LL orientation, where the loading axis is parallel to the rolling direction. Under dynamic loading, on the contrary, the strength in the LL orientation was higher than that in the TT orientation. Static SCC cracks were initiated at intergranular cracks, whereas the initiation sites of dynamic SCC were intergranular cracks, hydrogen-induced {111} plain cleavage fracture, and transgranular cracks associated with corrosion fatigue.

Key Words: Fatigue, Stress Corrosion Cracking, Crack Initiation, Vibratory Stresses, Anisotropy of Grains, Aluminum Alloys

1. 緒 言

高強度材料は環境の影響を受けやすく、特定の材料-環境の組合せのもとで応力腐食割れ (SCC) を生じることがある。著者らは、活性路溶解 (APC) 型 SCC⁽¹⁾、水素ぜい化 (HE) 型 SCC⁽²⁾いずれの場合も、一定持続荷重に重畳した微小振動応力により、SCC き裂進展の加速と下限界値の低下が生じることを報告し、併せて動 SCC なる概念を提案した。また、SCC き裂発生に対しては、重畳微小振動応力が腐食ピット、応力助長腐食溶解を促進して SCC き裂発生強度を低下させることを、HE 型 SCC に敏感な高強度鋼に対して報告した⁽³⁾。しかしながら、APC 型 SCC に敏感な材料の SCC き裂発生に及ぼす微小振動応力の影響についてはほとんど検討されていない。

また、著者らは静 SCC・動 SCC き裂進展は材料異方性の影響を強く受け、圧延方向とくに S-L 方向のき裂進展抵抗が小さいことを報告した⁽⁴⁾。一方、SCC 強度に及ぼす材料異方性の影響は静 SCC に対して一部報告されている⁽⁵⁾が、動的応力下を含めた総合的な

異方性効果については不明の点が多い。

本研究では、APC 型 SCC を生じる材料-環境の組合せを選び、SCC き裂発生強度に及ぼす微小振動応力ならびに材料異方性の影響を調べた。これにより SCC き裂発生機構を明らかにし、あわせて高強度材料を用いるにあたっての基礎データを得ようとするものである。

2. 実 験 方 法

供試材は、高力 Al-Zn-Mg 合金 7 N 01 圧延材 (板厚 4 mm) および引抜き材 (直径 20 mm) であり、化学成分を表 1 に示す。圧延材については、圧延方向と引張応力が平行 (LL 材) および垂直 (TT 材) の 2 方向に平滑試験片を採取した [図 1 (a)]。また、引抜き材からは図 1 (b) に示す丸棒引張圧縮試験片を加工した。試験片製作後、表 2 に示す鋭敏化熱処理を施した。熱処理後の機械的性質を表 3 に示す。なお、圧延材の場合は、LL 方向と TT 方向の機械的性質には差は認められなかった。表 4 に、圧延材の結晶粒の大きさを示すように、L 方向に細長い形状を有している。試験片は、中央部 (斜線部) を #1500 エメリペーパーで研摩後、1 μ m のダイヤモンドペーストで最終仕上げを施した。

* 昭和 61 年 4 月 3 日 第 63 期通常総会講演会において講演、原稿受付 昭和 60 年 6 月 19 日。

** 正員、京都大学工学部 (〒606 京都市左京区吉田本町)。

*** 准員、(株)住友電気工業 (〒541 大阪市東区北浜 5-15)。

表 1 化学成分

	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Zr	Al
Plate	0.01	0.22	0.06	0.32	2.02	4.08	0.01	0.01	0.17	B
Extruded Rod	0.03	0.17	0.05	0.29	1.89	3.97	<0.01	<0.01	0.16	B

(a) 圧延材 (LL, TT 材)

(b) 引抜き材

図 1 試験片形状

試験環境は比抵抗 $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ のイオン交換水を溶媒とした 3.5 % NaCl 水溶液であり, $298 \pm 0.5 \text{ K}$ に保って腐食槽と環境セルの間を一定流量 ($25 \text{ cm}^3/\text{s}$) で循環させた。試験は主として自然腐食条件下で行ったが, 一部カソード防食下, $E = -1.2 \text{ V vs. SCE}$ (飽和甘汞電極) でも試験を行った。実験には 29 kN 電気油圧式サーボ疲労試験機を用いた。動的荷重としては, 繰返し速度 $f = 30 \text{ Hz}$ の正弦波波形を選び, 応力幅 $\Delta\sigma$ を $29 \text{ MPa} \sim 98 \text{ MPa}$ に変化させた。また, 一部 $f = 120 \text{ Hz}$ についても実験を行った。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 最大応力 $\sigma_{\max}$ と SCC 破断寿命 t の関係

図 2 に, 圧延材の最大応力 $\sigma_{\max}$ と SCC 破断寿命 t の関係 ($s-t$ 線図) を示す。破断しなかった試験片には右向き矢印を, またそのうち表面に微小き裂が観察されたものに * 印を付している。LL 材, TT 材いずれも $\Delta\sigma \geq 59 \text{ MPa}$ ($f = 30 \text{ Hz}$) の微小振動応力が一定持続荷重に重畳すると, 重畳微小振動応力幅が大きいほど 600 ks 時間強度 σ_{DSCC} は一定持続荷重下の静 SCC の時間強度 σ_{SCC} からそれぞれ著しく低下している。APC

表 2 鋭敏化熱処理条件

Solution Treatment	Quenching	Aging
833K, 86.4ks, F.C.723K	273K, Water	343K, 172.8ks

表 3 機械的性質

	0.2% Offset Yield Strength	Tensile Strength	Elongation
Plate	230 MPa	350 MPa	15 %
Extruded Rod	348 MPa	431 MPa	17 %

表 4 圧延材の結晶粒径 (μm)

	L	T	S
Maximum	350	128	50
Mean	102	69	33

型 SCC を生じる材料・環境の組合せ下においても, さきに報告した HE 型 SCC を生じる SCM 435 低合金鋼⁽³⁾と同様の結果となった。

LL 材の結果について見ると, 静 SCC の時間強度 $\sigma_{\text{SCC(LL)}}$ は約 310 MPa である。 $\Delta\sigma = 29 \text{ MPa}$ 下では, $\sigma_{\max} = 343 \text{ MPa}$ においても破断せず, σ_{DSCC} は $\sigma_{\text{SCC(LL)}}$ より大きくなったが, 中断後の試験片表面には約 65 μm の粒界き裂が見られた ($\circ \rightarrow$)。 $\Delta\sigma = 59 \text{ MPa}$ 下では, 後述するように動 SCC き裂発生起点が $\sigma_{\max}$ より異なり, 寿命曲線は 2 本の曲線からなる。

一方, TT 材においては引張強度 σ_B 近傍の応力を 600 ks 負荷しても, 静 SCC 破壊は生じず, 中断後の試験片表面にもき裂は観察されなかった。したがって, $\sigma_{\text{SCC(TT)}}$ は 350 MPa ($=\sigma_B$) と見積もられる。これに対して, $\Delta\sigma = 59 \text{ MPa}$ 下では時間強度は $\sigma_{\text{SCC(TT)}}$ から著しく低下した。とくに高 $\sigma_{\max}$ 域では, 同じ荷重条件下の LL 材に比べて寿命が短くなった。このように, 一定持続荷重下では, $\sigma_{\text{SCC(LL)}}$ が $\sigma_{\text{SCC(TT)}}$ より小さいのに対して動的応力下では高 $\sigma_{\max}$ 域で逆に TT 材の強度が LL 材に比べて小さくなることに注目する必要がある。

600 ks 時間強度を耐久限度とみなし, その時の平均応力を横軸に, 応力振幅 $\Delta\sigma/2$ を縦軸にとって示した

耐久限度線図を図3に示す。LL材の $\Delta\sigma=29$ MPaの耐久限度は、微小振動応力の負荷による平均応力の低下を考慮しても $\sigma_{SCC(LL)}$ より大きく、 $\sigma_B(=\sigma_{SCC(TT)})$ に等しい。しかし、LL材、TT材いずれも $\Delta\sigma \geq 59$ MPaの微小振動応力の重畳により、 σ_{SCC} から耐久限度が著しく低下している。なお、ZK 41-T 6引抜き材の空气中 10^7 回両振り耐久限度 σ_w は約150 MPa、引張強さ σ_B は450 MPaであり⁽⁶⁾、この両者を結んで得られる空中疲労耐久限度線と比較しても、微小振動応力の重畳による耐久限度の σ_{SCC} からの低下がより顕著である。

図4に引抜き材の $s-t$ 線図を示す。一定持続荷重下では、自然腐食条件下とカソード防食下のいずれも破断せず、試験片表面にもき裂は観察されなかった。しかし、 $\Delta\sigma=59$ MPaの微小振動応力の重畳下では、自然腐食下、カソード防食下いずれも一定持続荷重下より強度が低下しており、圧延材と同様の結果となった。また、自然腐食条件下では、詳細は後に述べるが、圧延材と同様に σ_{max} によりき裂発生起点が異なり、それに応じて寿命曲線は2本の曲線となった。

3.2 SCCき裂発生と試験片伸びの関係 試験開

図2 σ_{max} と t の関係 (圧延材)

図3 耐久限度線図 (圧延材)

始直後より、試験片チャック間の伸びを差動トランスを用いて測定したが、その時間変化の模式図を図5に示す。本実験条件下では、圧延材、引抜き材いずれも応力条件によらず、負荷により伸びが急増する領域〔(I)領域〕、伸びがほとんど変化しない領域〔伸び時間変化 $(d\lambda/dt)_m=0.3\sim 3.3\mu\text{m}/\text{hour}$ 、(II)領域〕、および再び伸びが急増する領域〔(III)領域〕に分類された。また、破断しなかった試験片の場合は、(I)、(II)領域のみが観察された。

そこで、伸びの変化とき裂発生関係を調べるため、静SCC条件下と $\Delta\sigma=59$ MPaの動的応力下で中断試験を行った。その結果、LL材の静SCC条件下では、(I)領域と(II)領域の境界ですでに図6に示すような粒界き裂が発生していた。すなわち、静荷重負荷時にき裂が発生したものであり、破面が粒界割れで占められていたことから、LL材の静SCC破壊は粒界溶解割れによるき裂進展により生じたものと考えられる。

一方、TT材の静SCC、および圧延材と引抜き材の $\Delta\sigma=59$ MPa下では(I)領域と(II)領域の境界ではき裂発生は観察されなかった。動的応力条件下では、(II)領域と(III)領域の境界でき裂が発生しており、破断寿命のうちき裂発生までの時間の占める割合が大きい。

3.3 SCC強度に及ぼす材料異方性の影響 さき

図4 σ_{max} と t の関係 (引抜き材)

図5 試験片チャック間伸びの時間変化 (模式図)

に述べたように、静 SCC 強度は LL 材のほうが TT 材に比べて小さかった。これは 3・2 節で述べたように、LL 材の場合は静荷重負荷時に粒界き裂が発生したのに対して、TT 材では粒界き裂が発生しなかったことが主因と考えられる。

図 7 に、空中において $\sigma=333$ MPa の荷重を 180 s 負荷した後の試験片表面写真を示す。LL 材では、粒界に沿った段差が顕著に見られ、すべりが粒界に集積した様子がわかる。とくに、空中にもかかわらず、図 7 (b) に示す微小き裂が観察された。一方、TT 材の場合は、図 7 (c) に示すように LL 材に比べてすべりや段差は小さく、LL 材で見られた微小き裂も観察されなかった。すなわち、LL 材では荷重負荷時に機械的に微小粒界き裂が発生するのに対して、TT 材ではき裂は発生せず、この差が静 SCC 強度の異方性の差となって現れたものと考えられる。

一方、 $\Delta\sigma=59$ MPa の動的応力条件下では、 $\sigma_{\max}>280$ MPa の高応力域で静 SCC の場合と逆に、TT 材の寿命が LL 材より短くなった。図 8 に、TT 材の動 SCC 破面のマクロ写真を示すように、SCC き裂は矢

印で示した起点より、表面および深さ方向の 2 方向に進展する。著者らは、さきに本供試材と同様の高力 Al-Zn-Mg 合金圧延材において、動 SCC き裂は圧延 (L) 方向に進展しやすく、T-L 方向の急激なき裂進展の加速が生じる下限界値 $K_{DSCC(T-L)}$ は、 $K_{DSCC(L-T)}$ より著しく低下することを報告した⁽⁴⁾。これは、LL 材と TT 材の深さ (S) 方向のき裂進展抵抗がほぼ等しいと仮定すると、表面方向のき裂進展抵抗は LL 材のほうが TT 材に比べて大きいことを意味している。すなわち、動的応力下では、微小振動応力により試験片表面の不動態被膜の損傷により、LL 材、TT 材いずれも粒界き裂が発生するが、LL 材のほうがき裂進展抵抗が大きいため、TT 材に比べて破断寿命が伸びたものと考えられる。この場合、最終破壊をもたらすのは LL 材では後述するように、 $\{111\}$ 面へき開破壊を起点とするき裂である。

3・4 動 SCC き裂の起点 LL 材の静 SCC き裂はさきに述べたように、粒界割れを起点として発生していた。一方、動的応力下では、応力値、重畳微小振動応力幅および繰返し速度により、起点の種類が異なった。表 5 に起点の種類をまとめて示す。

LL 材の $\Delta\sigma=29$ MPa 下では、時間強度は $\sigma_{SCC(LL)}$ より大きくなったが、試験片表面には図 6 と同様の粒界き裂が見られた。これは、静 SCC と同様に、高 $\sigma_{\max}$ のため荷重負荷時に発生したものと考えられる。この表面き裂の最深部の ΔK は約 $0.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であるが、この値は同様の Al 合金の不動態被膜の疲労強度 $\Delta K_{DSCC}=0.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2(1)}$ を下まわるので、急激な動 SCC き裂進展の加速は生じない。この場合は、さらに重畳微小振動応力によるき裂先端の鈍化を伴って、静 SCC に比べて破断寿命が増大したものと考えられる。

$\Delta\sigma=59$ MPa 下で見られた起点を図 9, 10 に示す。TT 材および LL 材の $\sigma_{\max}<280$ MPa の低 $\sigma_{\max}$ 下で

図 6 $t=18$ ks で中断して得られた静 SCC 表面き裂 (LL 材, $\sigma=343$ MPa, 矢印: 荷重軸)

(a) LL 材

(b) LL 材 (粒界き裂)

(c) TT 材

図 7 $\sigma=333$ MPa で 180 s 空中保持後の表面 (矢印: 荷重軸)

は図9に示すように、粒界を起点としてき裂が発生した後、粒界アノード溶解とリガメント部の粒内水素ぜい化割れの交互破壊機構⁽¹⁾による動SCCき裂が進展して破断した。一方、LL材の $\sigma_{\max} > 280$ MPaの高応力下では、図10に示すように、引張応力に垂直な平坦面のへき開破壊によりき裂が発生した後、粒界・粒内ぜい化割れの動SCCき裂に移行した。一方、引抜き材の $\Delta\sigma = 59$ MPa下においても、LL材と同様に、自然腐食条件下の高応力域およびカソード防食下では図10と同様の平坦面よりき裂が発生した。エッチピット法⁽⁷⁾により求めた平坦面の面方位は $\{111\}$ であり、その平坦面にはMgとZnに富んだ介在物(矢印)が見られた(図4に、 $\{111\}$ 面を起点とする場合には“c”印を、また粒界を起点とする場合には“i”印を付している)。

カソード防食下の $\{111\}$ 面き裂発生は、自然腐食下の $\{111\}$ 面き裂発生より促進されていることから示唆されるように、 $\{111\}$ 面のへき開破壊は介在物による応力集中部を起点として、水素ぜい化割れにより生じたものと考えられる。換言すれば、微小振動応力に

よる腐食反応の促進あるいはカソード防食による水素発生量の増大と、高応力による塑性変形に伴う水素溶解量の増大により、水素ぜい化による $\{111\}$ 面のへき開割れき裂が発生したものである。このため、LL材、引抜き材の $\Delta\sigma = 59$ MPa下では、高応力下と低応力下において、起点の種類に応じて寿命曲線が2本得られた。

さらに、重畳微小振動応力幅の大きい $\Delta\sigma = 98$ MPa

図8 動SCCマクロ破面(TT材, $\sigma_{\max} = 304$ MPa, $\Delta\sigma = 59$ MPa, $f = 30$ Hz)

表5 起点種類

(a) LL材(圧延材)

$\Delta\sigma$ (MPa)	f (Hz)	Initiation Site	Mechanism
0	-	IG	SCC
29	30	IG	SCC
59	30	High $\sigma_{\max}$ $\{111\}$	SCC
		Low $\sigma_{\max}$ IG	
	120	TG	CF
98	30	TG	CF

(b) TT材(圧延材)

$\Delta\sigma$ (MPa)	f (Hz)	Initiation Site	Mechanism
0	-	No Crack	
59	30	IG	SCC

(c) 引抜き材

$\Delta\sigma$ (MPa)	E vs. SCE (V)	Initiation Site	Mechanism
0	$E = E_C$ (Free Corrosion)	No Crack	
59		High σ_{max} {111}	SCC
		Low σ_{max} IG	
0	$E = -1.2$ V	No Crack	
59		{111}	SCC

Front Surface

図9 粒界起点(LL材, $\sigma_{\max} = 245$ MPa, $\Delta\sigma = 59$ MPa, $f = 30$ Hz)

Front Surface

図10 へき開起点(LL材, $\sigma_{\max} = 343$ MPa, $\Delta\sigma = 59$ MPa, $f = 30$ Hz, 矢印: 介在物)

図 11 腐食疲労起点 (LL 材, $\sigma_{\max}=323$ MPa, $\Delta\sigma=59$ MPa, $f=120$ Hz)

下および $f=120$ Hz ($\Delta\sigma=59$ MPa) 下においては、図 11 に示すように、粒内腐食疲労 (CF) 割れ部を起点としてき裂が発生したのち、粒界・粒内割れ混合破面である動 SCC き裂進展に移行した。動 SCC き裂進展への移行点での K 値は、いずれの場合も $K_{\max} \cong 11$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$, $\Delta K \cong 4$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ であり、同種の材料の K_{DSCC} , $\Delta K_{DSCC}^{(1)}$ をともに上まわっていた。すなわち、CF 支配のき裂が発生したのち、き裂先端の K 値が K_{DSCC} , ΔK_{DSCC} を越えることにより、動 SCC き裂進展に移行したものである。なお、さきに述べた $\{111\}$ 面へき開破壊より動 SCC き裂が進展する場合の最深部の K 値は、圧延材、引抜き材いずれも負荷応力によらず $K_{\max} \cong 5$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$, $\Delta K = 0.9 \sim 1.1$ MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ であり、 $\Delta K > \Delta K_{DSCC}$ であるが、 $K_{\max}$ は K_{DSCC} より小さかった。これについては、微小き裂問題⁽⁸⁾を含めて、さらに検討する必要がある。

4. 結 言

APC 型 SCC に敏感な高力 Al 合金を用いて、一定持続荷重に高繰返し速度の微小振動応力が重畳した動的応力下の動 SCC き裂発生挙動に及ぼす材料異方性と微小振動応力幅の影響について検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 引抜き材、圧延材いずれも、一定持続荷重に $\Delta\sigma \geq 59$ MPa の微小振動応力が重畳した動 SCC 強度は静 SCC 強度に比べて、荷重負荷方向を問わず低下

した。しかし、LL 材 (圧延材) の $\Delta\sigma = 29$ MPa 下では、微小振動応力によるき裂の鈍化により静 SCC に比べて強度が上昇した。

(2) TT 材では試験時間内で静 SCC き裂は発生せず、LL 材の静 SCC 強度が TT 材のそれより低下した。これは、LL 材では荷重負荷時に粒界き裂が発生したためと考えられる。一方、 $\Delta\sigma = 59$ MPa の動的応力下では、静 SCC とは逆に TT 材の寿命が LL 材のそれより耐久限度近傍を除いて短くなった。これは急激な動 SCC き裂進展の加速が生じる下限界値 K_{DSCC} が、結晶粒の方向により異なったためと考えられた。

(3) $\Delta\sigma = 59$ MPa ($f = 30$ Hz) 下では、TT 材では $\sigma_{\max}$ によらず粒界割れにより動 SCC き裂が発生した。一方、LL 材、引抜き材では高 $\sigma_{\max}$ 下で水素ぜい化による $\{111\}$ へき開破壊部を、低 $\sigma_{\max}$ で粒界割れを起点として動 SCC き裂が発生し、それに応じて 2 本の寿命曲線が得られた。一方、 $\Delta\sigma = 98$ MPa および $\Delta\sigma = 59$ MPa ($f = 120$ Hz) では、腐食疲労支配の粒内割れを起点としてき裂が発生し、動 SCC き裂進展に遷移した。また、カソード防食条件下では $\{111\}$ へき開破壊部より動 SCC き裂が発生し、自然腐食下の同一起点より動 SCC き裂が発生する場合に比べて寿命が短くなった。

本研究は昭和 59 年度科学技術庁科学技術振興調整費による「構造材料の信頼性評価技術の開発に関する研究」の一環をなすものである。記して謝意を表する。

文 献

- (1) Endo, K., ほか 2 名, *Proc. Fatigue '81*, (1981), 77, SEE.
- (2) Endo, K., ほか 2 名, *Proc. 25th Jpn. Congr. Mater. Res.*, (1982), 56.
- (3) 駒井・ほか 2 名, 日本金属学会誌, 48-3 (昭 59), 307.
- (4) 駒井・ほか 3 名, 日本材料学会第 34 期学術講演会前刷, (昭 60-5), 37.
- (5) Brown, R. H., ほか 2 名, *ASTM STP*, 518 (1972), 87.
- (6) 遠藤・ほか 2 名, 材料, 24 (昭 50), 1140.
- (7) Pelloux, R. M. N., *Trans. ASM*, 62 (1969), 281.
- (8) Gangloff, R. P., *Metall. Trans.*, 16 A (1985), 953.

討 論

〔質問〕 向 井 喜 彦 (大阪大学工学部)

材料の異方性は結晶粒の形状と方位に大きく支配されるが、表 4 に示すように L, T, S の比が 1 種類のものについて検討されている。得られた成果は極めて興味深く貴重であると思うが、L, T, S の比が変わればこ

れらの特性が変わってくるのではないかと。

L, T, S の比に基づく変形挙動 [図 5 の (I), (II) 領域の変形特性] や粒界でのひずみ集中との関連で考察して、L, T, S をパラメータとした整理がつくようになると大変便利がよいと思うが、その可能性については

いかがか。

材料設計の立場から最も優れた性能を示す, L, T, S の比はどのような値か。

〔回答〕 粒界割れあるいは粒界・粒内ぜい性割れ交互破壊機構により破壊する応力腐食割れの場合は, 荷重負荷方向あるいはき裂進展方向により応力腐食割れ強度特性が異なる。これは結晶粒の形状に大きく依存しており, ご指摘のようにL, T, Sの比が異なれば強度特性が異なるものと考えられる。動応力腐食割れ

の場合は, 結晶粒形状, 荷重条件のみならず, 粒界のアノード溶解特性, き裂先端の不動態被膜の疲労強度, 修復特性が重要と考えられ, L, T, Sのみをパラメータとした定量的評価は, 現時点では基礎データの不足もあり相当に困難なものと考えられる。

また, 材料設計の立場から最も優れた性能を示すL, T, Sの比は, その材料を使用する場所により応力状態が異なり, 一概には定められないものと考えられる。