7475 アルミニウム合金の応力腐食割れ特性と結晶粒径の関係*

大崎 修平^{*1}, 山崎 泰正^{*2}, 上西 研^{*1}

Relation between SCC Property and Crystal Grain Size in 7475 Aluminum Alloy

Shuhei OSAKI^{*3}, Yasumasa YAMASAKI and Ken KAMINISHI

^{*3}Department of Mechanical Engineering, Yamaguchi University,
2-16-1 Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi, 755-8611 Japan

The effect of crystal grain size on the stress corrosion cracking (SCC) of a high-strength aluminum alloy 7475-T 6 sheet has been investigated using two types of tensile specimens with and without pre-crack, exposed in 3.5% sodium chloride solution. Little differences in the tensile property and fracture toughness are exhibited in the three materials A, B and C, having a fine-, medium- and coarse-grain size, respectively. The SCC rupture time of the smooth specimen is prolonged with the increase in grain size, namely in the order of material A < B < C. The resistance to SCC initiation and propagation of the pre-cracked specimen is also enhanced with the increase in grain size. Based on the test results together with the elasto-plastic FEM stress analysis, the threshold stress intensity K_{ISCC} of SCC initiation is derived to be in agreement with the K_I condition under that the plastic zone size $R_p = (K_I/\sigma_{ys})^2/\pi$ in front of crack tip expands to a width of grain diameter, where σ_{ys} is the yield strength. Thus it is supported that the SCC process of the alloy 7475-T 6 is controlled by hydrogen embrittlement achieved over a critical distance corresponding to one grain size.

Key Words: High-Strength Aluminum Alloy, Stress Corrosion Cracking, Grain Diameter, Hydrogen Embrittlement, Plastic Zone

1. 結 言

高強度アルミニウム合金は、通常、最高強度を得る時効析出処理を行うと破壊靱性ならびに応力腐食割れ(SCC)抵抗が低下する。これらの主原因はいずれも「粒界破壊」にあることから、結晶粒組織は合金性能を支配する要因として極めて重要である。構造用合金は強度、靱性、環境強度あるいは成形性などのバランスにおいて性能向上を達成する必要がある、それには「結晶粒微細化」が有力と考えられている。しかし、SCC特性⁽¹⁾には多くの組織因子が力学側、環境側の因子とともに相互に関与するので、結晶粒径のみの効果を独立に調べることが難しく、十分明らかにされているとは言えない。

結晶粒組織を微細化して超塑性成形用に開発された高純度・高強度 Al-Zn-Mg-Cu 系 7475 合金について、Tsai ら⁽²⁾⁽³⁾ は大気中の SCC 特性と粒界・粒内析出物サイズとの関係を調べた。その結果、本合金 T 6 材の SCC は、引張応力の作用下で水素がすべり転位により

粒内を輸送され、粒界に集積することによって引き起こされる水素脆化(HE)割れであるとした。粒界析出物(GBP)は水素原子のトラップサイトとなるが、時効の進行とともにある臨界サイズ以上に成長したものは水素再結合サイトとして働き、その結果 HE を抑制する役割を果たす。また、粒内析出物もそのサイズの増大によってすべり転位の分散効果を果たし、粒界での応力集中と水素集積を抑制する。しかし、GBP が臨界サイズ以下の場合には、粒内析出物サイズも微細であるために、その効果は副次的な寄与にすぎず、高い HE-SCC 感受性が現れる。同様に、結晶粒微細化が集中すべりの緩和に寄与したとしても、GBP が臨界サイズ以下の析出条件下では SCC 抵抗の改善は期待できないことを示唆した。また、松岡ら⁽⁴⁾ は、超塑性 7475 合金よりパンケーキ状の粗大結晶粒を有する実用 7475 合金が SCC 抵抗に優れていることを報告している。後者の SCC き裂進展は粒界に沿って大きな蛇行を伴い、よって SCC き裂伝ば抵抗が大であることを示したが、SCC き裂の発生に及ぼす結晶粒サイズの効果はなお明確でない。

そこで本研究では、7475 合金の同一母材より作成した 3 種類の結晶粒径を有するシート材について、NaCl 水溶液中の SCC 特性を平滑ならびに予き裂試

* 原稿受付 2000 年 5 月 29 日。

^{*1} 正員、山口大学工学部(☎ 755-8611 宇部市常盤台 2-16-1)。

^{*2} 住友重機械工業(株)(☎ 713-8501 倉敷市玉島乙島 8230)
(元：山口大学大学院)。

E-mail: sosaki@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp

Fig. 1 Grain microstructures of the materials, (a) A, (b) B and (c) C

Table 1 Chemical composition of the alloy [mass. %]

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
7475	0.05	0.06	1.69	0.01	2.5	0.18	5.87	0.02	Bal.

試験片を用いてそれぞれ調べ、SCC き裂の発生および伝ば特性と結晶粒径の関係を明らかにしようとするものである。

2. 実験方法

2.1 供試材および熱処理 供試材は表1に示す化学組成を有する7475合金のシート材(板厚 $B=0.9$ mm)であり、その結晶粒サイズを微細粒、中間粒および粗大粒の三段階に変化させた。以下、これらをそれぞれA、BおよびC材と表記する。A、BおよびC材の結晶粒組織をそれぞれ図1(a)、(b)および(c)に示す。結晶粒はいずれも、圧延(L: Longitudinal)方向と板幅(T: Transverse)方向では粒径がほぼ等しく等軸晶であったが、板厚(S: Short-transverse)方向にはやや扁平化していた。等軸晶の平均粒径 d_L はA、BおよびC材において、それぞれ14、35および110 μm 、S方向粒径 d_S は6、14および31 μm で、アスペクト比 d_L/d_S は2.3、2.5および3.5であった。

熱処理として、773 K-1.8 ksの溶体化後、氷水急冷し、最高強度を得る393 K-86.4 ksのT6時効処理を施した。この処理によって結晶粒サイズに変化を生じることにはなかった。

2.2 引張試験および破壊靱性試験 引張試験は、引張軸方向がT方向と平行になるように採取した。図2(a)に示す平板試験片(平行部の長さ30 mm、幅8 mm)を用いて、ひずみ速度 $5.5 \times 10^{-5}/\text{s}$ にて行った。破壊靱性試験は、T-L方向に採取した。図2(b)に示す板幅 $W=13$ mm、平行部長さ30 mmのSEC

Fig. 2 Specimen (a) Smooth specimen and (b) SEC (Single-Edge-Cracked) specimen

(Single-edge-cracked)試験片を用いて行った。平行部中央の片側に機械加工で入れたU字切欠きから疲労き裂を導入し、全予き裂長さを約 $a=2$ mm ($\lambda=a/W=0.154$) とした。予き裂先端前方にひずみゲージを貼付し、得られた荷重 P -ひずみ線図をもとに95%オフセット荷重より破壊靱性値 K_{IC} を求めた。応力拡大係数 K_I は次式に従った⁽⁵⁾。

$$K_I = \frac{P}{BW} \sqrt{a \cdot Y} \quad (1)$$

$$Y = 1.99 - 0.41\lambda + 18.70\lambda^2 - 38.48\lambda^3 + 53.85\lambda^4$$

ここで、 B は試験片厚さである。

2.3 SCC 試験

(a) 平滑材のSCC試験 引張試験と同一形状の平板試験片に一定応力を負荷してSCC試験を行った。試験片の前処理は、表面を耐水エメリーペーパーにより#1000研磨仕上げした後、10%NaOH水溶液にて1分間アルカリ洗浄し、次いで10%HNO₃水溶液で中和処理、水洗、乾燥とした。試験片平行部以外を絶縁塗装し、プルロッドおよびガラス製腐食セルに取

付け、最大試験時間1000 hまでの定荷重引張クリープ試験を行った。腐食環境はJIS H 8711に基づき、3.5%NaCl水溶液中に10 min浸漬、実験室空気中で50 min乾燥の1 hサイクルを繰返す交互浸漬法を行った。

(b) 予き裂材のSCC試験 破壊靱性試験と同一のSEC試験片を用いて、所定の初期応力拡大係数 K_{Ii} に定荷重負荷して破断時間を測定した。腐食環境は、切欠部に絶縁テープ、プラスチック製パイプおよびシリコン樹脂で密閉小空間を設け、輸液細管により一定流量(約6 ml/h)の3.5%NaCl水溶液を供給した。試験片の伸びをクリープ試験機のアームに取付けたりニアゲージセンサにより測定するとともに、試験片表面におけるSCCき裂の発生・伝ばの様子を光学顕微鏡(倍率×100)とCCDカメラ/VTRを組合わせた装置により連続的にin situ観察した⁽⁶⁾。なお、本観察に供する試験片はあらかじめ予き裂周辺をバフ研磨・ケラーエッチングし、結晶粒組織を現出させた。

2・4 き裂先端応力場のFEM解析 き裂先端近傍の応力・ひずみ分布を二次元弾塑性有限要素法(FEM)により解析した。要素分割は、SEC試験片の上半部を対象に、総接点数3322、要素数3043の四角形要素に自動分割した。すなわち、き裂先端を中心にする半径200 μm の半円内を最小要素サイズ10 μm 、それより外側は要素サイズをさらに四段階に拡大した。解析に用いた応力-ひずみ構成関係は引張試験から得られた真応力-真ひずみ線図を図3のように折れ

Table 2 Mechanical property of 7475-T 6 sheets

Materials	σ_{ys} MPa	σ_B MPa	δ %	n	K_{Ic} MPa $\sqrt{\text{m}}$
A	513	572	12.9	0.10	33.7
B	509	574	13.6	0.11	33.5
C	510	572	12.7	0.11	29.8

σ_{ys} : Yield strength, σ_B : Tensile strength
 δ : Elongation, n: Strain hardening exponent

Fig. 3 True stress-true strain curve for FEM analysis

線近似した関係に従った。弾性限界は応力420 MPa付近にあり、ヤング率は70 GPaとした。

3. 実験結果および考察

3・1 機械的性質 A, BおよびC材は時効温度393 Kにおいてほぼ同一の時効硬化特性を示し、いずれも86.4 ksでピーク硬さに達した。その値に大差はなく、C材がわずかに低い傾向にあった。引張試験および破壊靱性試験により得られた各材料の機械的性質を表2に示す。引張特性に差異はほとんど見られず、いずれも降伏強度はほぼ510 MPa、ひずみ硬化指数 n 値は0.1を示した。アルミニウム合金では元来、Hall-Petchの関係式における粒径依存項の係数が鉄鋼や黄銅に比べてかなり小さいことが特徴で⁽⁷⁾、本材のような析出硬化材では粒界による強化効果がほとんど現れなかった。

破壊靱性値 K_{Ic} は、A, B, C材についてそれぞれ33.7, 33.5および29.8 MPa $\sqrt{\text{m}}$ で、粗大粒C材がやや低い値となった。

3・2 SCC特性

(a) 平滑材のSCC特性 図4に平滑試験片における負荷応力 σ とSCC破断時間 t_f の関係を示す。 σ は250および350 MPaとし、これらは降伏強度 σ_{ys} (=510 MPa)のそれぞれ49および69%に相当する。各応力条件につき2ないし3本の試験片における t_f の平均値はいずれの応力水準でも $A < B < C$ の順に長く、すなわち粗大粒材ほど長時間となった。

破断試験片の平行部表面は孔食の発生を伴うかなり激しい腐食損傷を生じており、破断面も脆性割れというより機械的延性破断の様相が顕著に見られた。平行部表面の孔食深さを光学顕微鏡(倍率100)による焦点深度法により測定した。図5は深さの比較的大なる孔食20個の平均深さ $D_p[\mu\text{m}]$ を $t_f[\text{s}]$ に対して示したもので、両者の関係は次式により近似することができ

Fig. 4 Relation between applied stress and time to failure

た。

$$D_p = 0.09 \cdot t_f^{0.48} \dots\dots\dots (2)$$

すなわち、孔食深さは単に試験時間に対して一定の進展則に従っているにすぎず、結晶粒サイズによる依存性は見出されなかった。つまり、図4における材料別の t_f の差異は孔食深さ以外の要因に支配されることを示している。そこで、孔食の形態を比較すると、いずれの材料も孔食は粒界腐食によって結晶粒単位で溶解・脱落しながら成長する様相を呈したが、微細粒A材では粒界腐食による孔食の連結が容易で、その結果、

Fig. 5 Relation between pit depth and time to failure

Fig. 6 Relation between initial stress intensity and time to failure

Fig. 7 Micrographs showing crack extension under $K_{II} = 9.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ for (a) material A and (b) material C

引張軸と直角方向の巨視的な局部腐食溝に発達することが認められた。これが有効な切欠作用を果たすことによって、SCCの早期破断がもたらされたと考えられる。他方、C材では粗大粒と比較的大きなアスペクト比 d_L/d_S を反映して孔食が広く浅い形態と不連続な分布となり、SCCの発生に対して有効な切欠作用を果たさないものと判断された。

(b) 予き裂材のSCC特性 予き裂試験片を用いたSCC試験における初期応力拡大係数 K_{II} と t_f の関係を図6に示す。SCC発生のしきい挙動が認められ、その下限界応力拡大係数 K_{ISCC} は材料 $A < B < C$ の順に高く、それぞれ4, 5および $9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 付近に存在した。 $K_{II} > K_{ISCC}$ における t_f にはかなり大きなばらつきが認められたが、最小値を結ぶ t_f は明らかに材料 $A < B < C$ の順に長時間となった。図7(a)および(b)は、 $K_{II} = 9.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ のもとで材料AおよびCの試験片においてin situ観察されたSCCき裂進展形態の一例を示す。このときのき裂進展量 Δa と時間 t との関係を図8に示す。図8には、同様に測定された材料Bのき裂進展曲線の例も併記した。いずれの材料もSCCき裂は一定の潜伏期間(t_i)を経て発生することが認められた。このときの材料A, B, Cにおける t_i はそれぞれ1, 21, 55 ksと粗大粒材ほど長時間であったが(図8中の拡大図)、全破断時間 t_f

Fig. 8 Crack extension curves under $K_{II} = 9.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, showing incubation times to SCC initiation

Fig. 9 Relation between crack growth rate and stress intensity

に対する比はいずれも5%程度であった。図8のき裂進展曲線を基に算出した SCC き裂成長速度 da/dt と K_I の関係を図9に示す。領域IIに相当する da/dt は材料 $A > B > C$ で、例えば $K_I = 15 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ における値はそれぞれ 1.0×10^{-7} , 6.4×10^{-8} , $8.5 \times 10^{-10} \text{ m/s}$ であった。図7のように、微細粒材AのSCCき裂は予き裂先端から粒界に沿って連続して発生し、かつ前方に直線状に進展した。粒界き裂として上下方向に蛇行する幅は1-2結晶粒分、 $30 \mu\text{m}$ 程度にすぎなかった。一方、粗大粒材CのSCCき裂は、しばしば予き裂先端から前方に不連続に、引張軸と直角に配向した粒界にジャンプする形で発生し、その後、元のき裂先端と粒内割れによって連結する形態⁽⁸⁾が観察された。き裂伝ば経路は大きく蛇行し、また試験片板厚方向にも縦割れを生じていた。これらによって、高いSCC伝ば抵抗とともに、図9に見られた da/dt の不連続挙動がもたらされたことがわかる。

(c) き裂先端応力場とSCCき裂発生 種々の K_{Ii} 負荷条件におけるき裂先端近傍の応力分布を平面応力下の弾塑性FEM解析により求めた。図10(a)は x - y 平面にあるき裂先端前方 ($y=0$) の距離 x におけるミーゼスの相当応力 σ_{eq} の分布を示す。これより、き裂前方に広がる塑性域幅は、一般に平面応力状態の塑性域サイズ R_p として用いられる次式がよい近

似を与えることがわかった。

$$R_p = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K_{Ii}}{\sigma_{ys}} \right)^2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

すなわち、 σ_{ys} を0.2%耐力 510 MPa として、例えば $K_{Ii} = 9.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ における R_p は $110 \mu\text{m}$ であるが、これは図10において本材の弾性限度 σ_E を 420 MPa としたときの $\sigma_{eq} = \sigma_E$ を満たす距離 x に一致していた。他の $K_{Ii} (= 5.4 \sim 15.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}})$ の場合においても同様な関係が認められた。水素輸送が応力誘起拡散に支配されるとすれば、その駆動力としてき裂先端の三軸応力場が重要である。図10(b)に解析で得られたき裂先端前方の静水圧応力 $\sigma_h = (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)/3$ の分布を示す。いずれの K_{Ii} の場合も、塑性域内では約 $0.5\sigma_{ys}$ を上回る比較的平坦な σ_h が分布していた。

いま、き裂先端前方の塑性域幅が1結晶粒径 d_L の距離にわたって拡大するとして、すなわち $R_p = d_L$ なる関係を満たすときの K_{Ii} を式(2)より求めると、材料A, B, Cの $d_L = 14, 35, 110 \mu\text{m}$ に対してそれぞれ $3.4, 5.4, 9.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ となる。これらの値は図6で得られた各材料の K_{ISCC} $4, 5, 9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ に極めて近い値といえる。このことから、SCCき裂の発生には、き裂先端前方の塑性域が少なくとも1結晶粒を完全に内包するまで拡大する必要があり、 $K_{Ii} = K_{ISCC}$ はその力学的な臨界条件を与えていると考えられる。つまり、一定の K_{Ii} 下であれば、SCC発生条件は R_p と d_L との相対的な関係に依存して図11の模式図のように表すことができるであろう。すなわち、 $R_p > d_L$ なる材料Aではき裂発生、 $R_p < d_L$ なる材料Cでは発生不可、 $R_p = d_L$ なる材料Bが臨界状態にある。

以上のことから、SCCき裂の発生過程は、外部腐食環境から供給される水素がき裂先端塑性域内においてすべり転位によって粒内を輸送され⁽⁹⁾、粒界に集積することによって起きる水素脆化割れであり⁽⁸⁾、その場合、1結晶粒径を特性距離とする粒界の全域にわたってある一定の水素濃度が達成されることがき裂発生要件であると判断された。その臨界水素濃度に達するま

Fig. 10

Fig. 11 Schematic illustration of relation between grain size d_L and plastic zone size R_p

での誘導時間がき裂発生時間 t_i と考えられる。一定 $K_{Ii}(=9.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}})$ 下での実測例(図8)によれば、材料 A, B, C の t_i はそれぞれ 1, 21, 55 ks で、粗大粒材ほど長時間であった。いま、結晶粒径 d_L を拡散距離として $d_L = \sqrt{Dt}$ の関係より時間 t を見積もれば、それぞれ 1.4, 8.8, 89 ks となり、実測値と比較的よく一致する傾向が得られた。ただし、拡散係数 D はこれまでに 7000 系合金について報告されている値 $D = 1.4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}^{(10)}$ を用いた。

図6において、 $K_{Ii} > K_{ISCC}$ の負荷条件における破断時間 t_f はいずれの材料ともかなり大きなばらつきを生じた。この負荷条件は $R_p > d_L$ 、すなわち塑性域内に1個以上、複数の結晶粒が含まれることを意味する。つまり、 K_{Ii} 大なるほど塑性域は拡大するので水素が転位輸送される範囲およびトラップサイトとしての粒界面積は増大する。したがって、本実験のように水素の供給源は外部環境側にあり、供給量が一定とみなされる場合には、塑性域内での水素の分布は散漫となり、粒界での水素濃化はむしろ遅延⁽¹¹⁾ することが考えられる。また、粒界面積が増大すればそこに存在する粒界析出物(GBP) η 相のサイズ分布のばらつきも拡大するであろう。Al-Zn-Mg 合金において GBP がある臨界サイズ(20 nm 程度)以上に成長すると、それは水素の再結合可能場所となり、粒界水素を除去する役割を果たし、その結果、水素脆化を抑制することが報告されている⁽¹²⁾。塑性域内に臨界サイズを越えた GBP が多数存在すれば SCC き裂発生は抑制され、存在しなければき裂発生は容易となる。 $K_{Ii} > K_{ISCC}$ のとき見られた t_f の大きなばらつきは、以上のような水素の粒界集積に関わる複数の要因に依存し、主としてき裂発生過程において生じたものと考えられる。

平滑試験片の SCC においても、初期過程では粒界腐食を伴う孔食が発生するが、その底部は有効な水素供給場所になると同時に切欠きとして局所応力場を提供することで同様に水素脆化 SCC が誘起されるに至る。

4. 結 言

高強度アルミニウム合金 7475-T 6 シート材について、NaCl 水溶液環境における SCC 特性と結晶粒径の関係を調べ、次のことが明らかになった。

(1) 圧延面における結晶粒径 d_L の微細(14 μm)、中間(35 μm)および粗大(110 μm)なる材料それぞれ A, B, C における機械的性質(引張特性および破壊靱性)はほぼ同一であった。

(2) 平滑試験片の交互浸漬環境(JIS H 8711)に

おける SCC 破断時間は材料 $A < B < C$ の順に長くなった。微細粒 A 材では粒界腐食を伴う孔食が引張軸と直角方向に連結して形成されやすく、その切欠作用によって早期破断がもたらされた。

(3) 予き裂試験片においても SCC き裂発生時間および下限界応力拡大係数 K_{ISCC} は材料 $A < B < C$ の順に大であった。領域 II の一定 K_I におけるき裂成長速度は $A > B > C$ の順で、粗大粒 C 材が最も低い値を示した。

以上、本合金 T 6 材の SCC 抵抗性に関しては、結晶粒微細化の利得は認められなかった。

(4) 平面応力下の弾塑性 FEM 解析より、き裂先端前方の塑性域サイズは $R_p = (K_I/\sigma_{ys})^2/\pi$ 、ここで σ_{ys} : 0.2% 耐力、が妥当な値を与えること、およびその内側に $0.5\sigma_{ys}$ を上回る比較的平坦な静水圧応力が分布することを示した。

(5) K_{ISCC} は、 $R_p = d_L$ 、すなわちき裂先端前方の塑性域が1結晶粒を完全に内包する力学条件に一致した。このことより、SCC き裂の発生は、腐食環境から供給される水素がき裂先端塑性域内においてすべり転位によって粒内を輸送され、粒界に集積することによって起きる水素脆化割れであり、1結晶粒径を特性距離とする粒界の全域にわたって臨界水素濃度が達成されることが要件であると判断された。

終わりに、本供試材は住友軽金属工業(株)より提供いただいたものであり、関係各位に感謝の意を表する。また、本研究の一部は文部省科学研究費補助金基盤研究(C)(2) No. 09650762 の補助を得たものであることを記し、謝意を表する。

文 献

- (1) 大崎修平, 軽金属, **46** (1996), 456-466.
- (2) Tsai, T. C. and Chuang, T. H., *Met. Mater. Trans.*, **A**, **27** (1996), 2617-2627.
- (3) Tsai, T. C., Chang, J. C. and Chuang, T. H., *Met. Mater. Trans.*, **A**, **28** (1997), 2113-2121.
- (4) 松岡秀明・ほか3名, 材料, **45** (1996), 537-543.
- (5) Brown, W. F. and Srawley, J. E., *ASTM STP*, **410** (1966), 12-13.
- (6) 大崎修平・ほか3名, 材料, **45** (1996), 661-666.
- (7) Hansen, N., *Met. Trans.*, **A**, **16** (1985), 2168-2190.
- (8) 大崎修平・ほか2名, 軽金属, **47** (1997), 370-377.
- (9) 例えば, Itoh, G., ほか2名, *Scripta Mater.*, **35** (1996), 695-698.
- (10) 例えば, Holroyd, N. J. H. and Hardie, D., *Corr. Sci.*, **21** (1981), 129-144.
- (11) Gerberich, W. W., ほか2名, *Met. Trans.*, **A**, **6** (1975), 1485-1498.
- (12) Christodoulou, L. and Flower, H. M., *Acta Met.*, **28** (1980), 481-487.