

7N01 合金の応力腐食割れと粒界腐食に およぼす時効条件の影響

Al-Zn-Mg 系合金の応力腐食割れに関する研究 (第 1 報)

大 崎 修 平*

The Effect of Aging Conditions on the Relationship between Stress
Corrosion Cracking and Intergranular Corrosion in 7N01 Alloy
—Studies on Stress Corrosion Cracking in Al-Zn-Mg Alloy—
(1st Report)

Shuhei OSAKI

Abstract

The influence of aging conditions on the relationship between stress corrosion cracking (SCC), intergranular corrosion and electrochemical behaviors in a commercial Al-Zn-Mg 7N01 alloy was investigated metallurgically by means of optical and electron microscopy, and SCC mechanisms were discussed.

Intergranular corrosion of different morphologies was observed respectively in cold aged (ie. low temperature- or short time-aged) alloys and in warm aged (ie. high temperature- or long time-aged) alloys. In the former alloys, intergranular corrosion occurred due to selective attack of anodic zone along grain margin, and in the latter alloys, due to selective dissolution of precipitate particles along grain boundaries, thus produced pit-type intergranular corrosion. The susceptibilities to SCC and intergranular corrosion were in a good correlation for cold aged alloys, but for warm aged alloys not so always. Observed activation energy of SCC for a cold aged alloy was undoubtedly lower than a warm aged alloy. The energy value of alloys, naturally aged for 4 months and aged at 120°C for 5 days, was 11.2kcal/mole and 22.6kcal/mole respectively.

The results support that in cold aged alloys, SCC occurs by a stress-assisted intergranular corrosion and in warm aged alloys, it takes place by two-step mechanism combining an electrochemical and mechanical process.

1. 緒 言

Al-Zn-Mg系合金はすぐれた時効硬化特性をもち高強度の溶接構造用合金として注目されてきたが、Zn+Mg量を増し強度を高めたりあるいは最高強さまで時効処理すると応力腐食割れ (SCC) 感受性が大きくなるために実用化を十分なしえない現状にある。本系合金の SCC については従来多くの研究報告もあり現象的にはかなり明らかにされているが、この問題の十分

な解決策はなお見出されていない。割れ機構に関して種々の説が提唱されており、たとえば電気化学的な溶解が割れの主過程とする立場をとるにしても連続的な陽極径路がいかに形成されるかによって PFZ のメカノケミカル説¹⁾、MgZn₂などの粒界析出物自体による陽極径路説^{2), 3)}、水素集中説⁴⁾、皮膜説⁵⁾などがあり正確な割れ機構はいまだ明らかでない。SCCと粒界腐食との相互の関連性についても添加元素、焼入速度、結晶粒の方向性などによって両者の感受性傾向はかならずしも一致せず³⁾ 統一的な見解は得られていない。

7N01 合金は我国で規格化されている唯一の実用 Al-Zn-Mg 合金であるが、耐 SCC 性の点でなお問題が

* 工業短期大学部機械工学科

あり感受性の評価もかならずしも十分でない。本研究は7N01合金について腐食形態および電気化学的挙動が時効条件によっていかに変化するかを詳細に調べ、SCC挙動との関連性を調べた。そして低温時効材と高温時効材とでSCCの活性化エネルギーに差違のあることを明らかにし、破面の形態観察ともあわせ割れ機構を考察した。

2. 実験方法

供試材は厚さ15mmの7N01合金板でその化学組成をTable.1に示す。SCC試験の試料はFig.1のように鋭いV字環状切欠をもつ引張試験片とし、軸方向が圧延方向と直角になるように採取し成形した。熱処理は465°C、1hrの溶体化を行い0°Cの水中に急冷後、室温～150°Cまでの種々の温度で数カ月におよぶ等温時効を行なった。SCC試験はレバー式の定荷重クリープ試験機を用いて行ない、時効終了後の試料を脱脂したのちKeller液で15secエッチングし水洗乾燥後切欠部以外の表面部を絶縁塗装して試験に供した。負荷応力は切欠部の最小断面における公称引張応力20kg/mm²一定とした。腐食液は5.3%NaCl+0.3% H₂O₂水溶液で通気攪拌し液温を30°Cに保持した。破断まで連続浸漬とし液の更新は行なわなかった。SCC破断寿命の温度依存性の測定は液温を20～60°Cに変えて行なった。破面観察には走査電子顕微鏡JSM-35

Table.1 Chemical composition of 7N01 aluminum alloy (wt%)

Cu	Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Mg	Al
0.04	0.08	0.20	0.39	0.002	4.42	1.62	RE

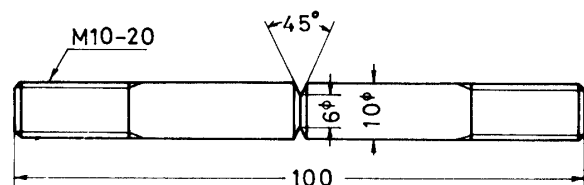


Fig.1 Notched specimen for SCC test

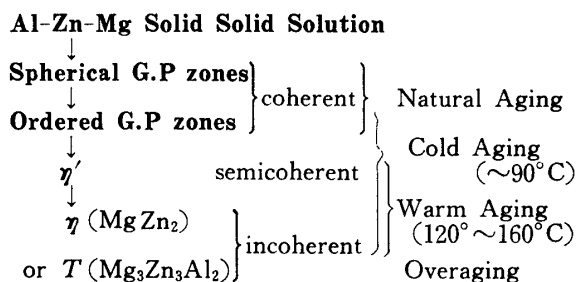
(日本電子製)を用いた。浸漬腐食試験は、時効処理した小片試料をエメリー紙1200番まで湿式研磨し、さらにバフ研磨したのち腐食面(1.5×1.5cm²)を残して他の表面部をパラフィンで被覆したものをpH=2.0に調整した3%NaCl水溶液(20°C)に24hr浸漬した。腐食表面とくに粒界腐食形態を光学顕微鏡およびレプリカによる電子顕微鏡観察した。分極測定は、試

料を1200番エメリー研磨のみとし3%NaCl, pH=2.0液に30min浸漬し、ポテンショスタットを用いてその間の腐食電位の変化を追跡したのち電位走査法(30mV/min)でアノードおよびカソード分極曲線を測定した。

3. 結果および考察

3.1 応力腐食割れ感受性におよぼす等温時効の影響

等温時効の温度および時間によつてSCC感受性がいかに変化するかを調べるために、室温、85°C、120°Cおよび150°Cの各温度で数カ月におよぶ時効を行ない、種々の時効段階にある試料のSCC破断寿命を測定した。Fig.2に破断寿命と時効時間の関係を時効硬さ曲線と対比して示す。Al-Zn-Mg系合金の時効析出過程は次のように考えられており^{3),6)}



微細な整合析出物が均一析出するか、粗大析出物が不均一析出するかの臨界温度によっていわゆる低温時効(cold aging)と高温時効(warm aging)に分けて硬化特性が論じられる⁷⁾。本合金についても85°C以下の低温時効では数カ月も硬化が進行するが、120°C以上の時効では時効初期に硬化の遅れを生ずるがより短時間で最高硬さに達する。しかし到達する最高硬さの値は高温時効ほど低くなる。室温時効材は数年にわたって硬化が続くと考えられるが、SCCは1週間以内の時効で起き始める。その後時効時間とともに寿命を著しく低下し、数カ月の時効でSCC感受性はきわめて高くなる。120°C時効材は最高硬さに至る時効時間よりやや短時間側の5day付近で感受性は最高となり過時効段階では再びSCC抵抗を増す傾向にある。前二者の中間の温度85°C時効材は時効初期の10hrと長時間側の30day付近とに二つの寿命の極小点が現われ複雑な感受性傾向を示す。いずれにしてもSCC感受性は最高硬さに至るまでの段階で最大となり、かつ時効温度が低いほど大きい。すなわち組織的には微細な整合析出物が均一分散する時効条件で感受性は大きく、不整合な安定相 η が析出しその体積割合が増すと感受性は小さくなるのが考えられる。

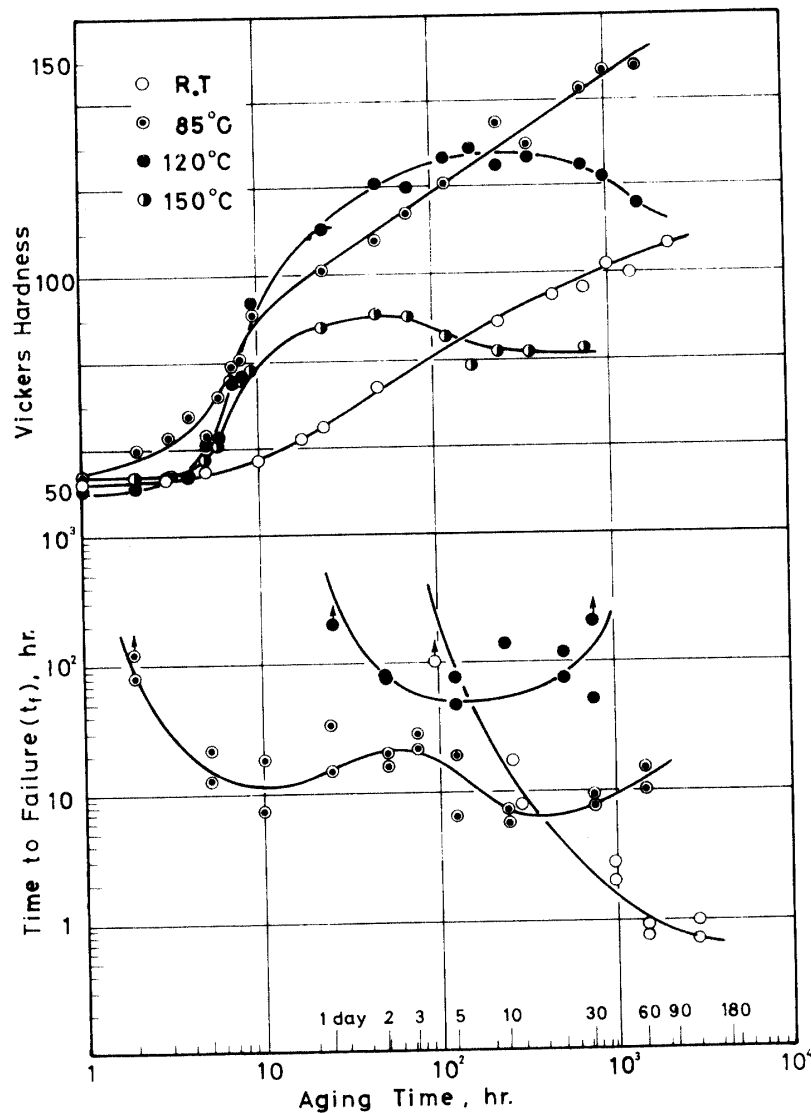


Fig. 2 Hardness vs aging time curves and time to failure (t_f) vs aging time curves in 7N01 alloy.

3.2 粒界腐食および電気化学的挙動におよぼす時効の影響

SCC感受性と無負荷状態における粒界腐食感受性との相間性を検討するためにSCC試料と同一の時効をほどこした試料について浸漬腐食試験を行った。Fig. 3に各温度での時効時間ともなる腐食形態変化を示す。室温時効の場合、粒界の縁に沿って溝状の粒界腐食が生じ時効時間とともに次第に顕著となる。4ヵ月時効のときはほすすべての粒界を連結したかたちで深い腐食溝が形成される (Fig. 3(c))。85°C時効の場合も時効初期には室温時効材と同様の溝状粒界腐食を起こし、約10hrのときに最も顕著になることが認められた (Fig. 3(d))。その後は全面腐食の様相を呈しやがてこの種の粒界腐食は全く見られなくなる。しかしさ

らに時効が進むとかわって全面腐食性は低減し、粒内は高い耐食性を示すようになり、続いて再び粒界腐食が見られるようになる (Fig. 3(f))。ただしこのときの粒界腐食は時効初期のものとは全く形態を異にし、粒界析出物に対応すると思われる微細な孔食が粒界に連らなつた形で起きる。120°C時効の場合も85°Cのときと同様な過程を経て腐食形態が変わるが、時効初期の溝状粒界腐食から孔食型粒界腐食への遷移はより短時間側で起こり、合金の硬化が進む段階では後者のタイプの粒界腐食をきたす (Fig. 3(h))。軟化が起きる過時効段階になると粒内析出物に対応すると思われる孔食が粒内全面に起きるため粒界の選択腐食性は低減する (Fig. 3(i))。したがって孔食型の粒界腐食が最も顕著になる時効時間が存在し、それは5 day付近に相当した。このように腐食形態は時効温度および時効時間

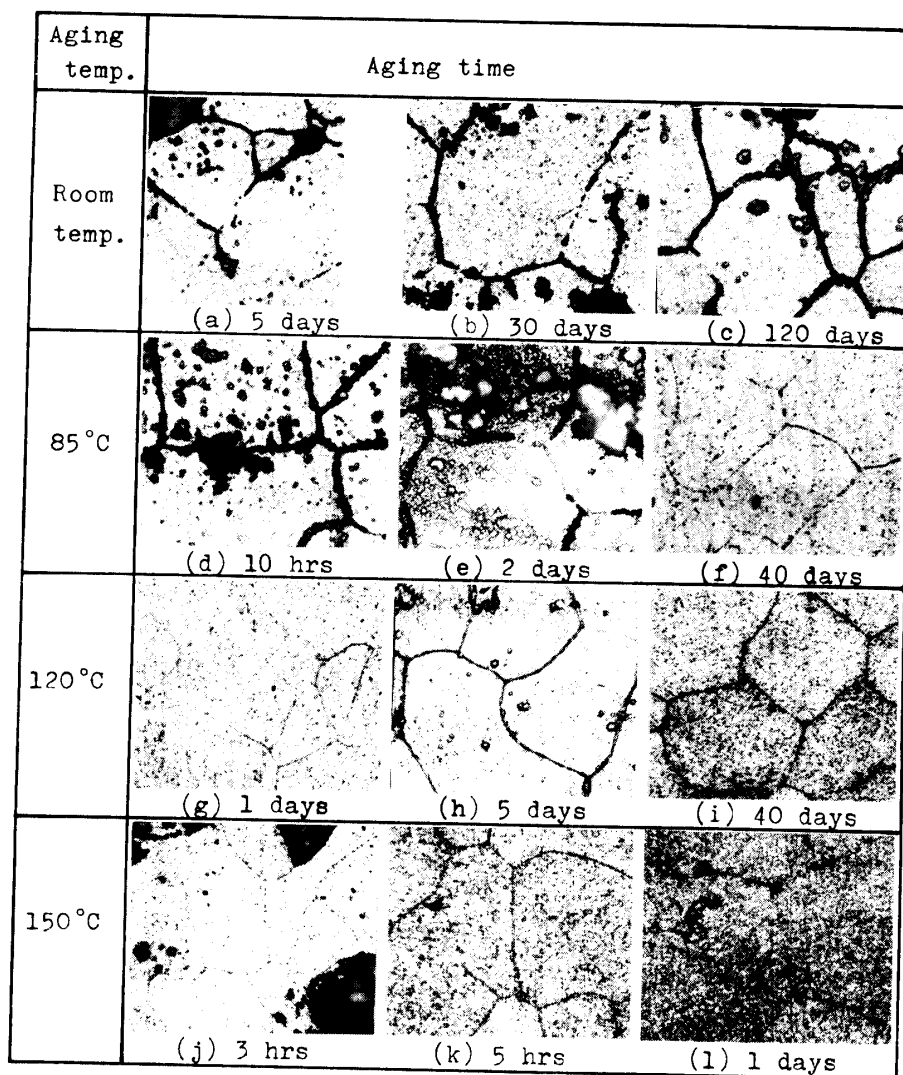


Fig. 3 Change of intergranular corrosion morphologies with aging time (immersed 24hrs in 3% NaCl (pH=2.0, 20°C) solution)

によって系統的に変化することが知られ、各時効温度において溝状粒界腐食と孔食型粒界腐食がそれぞれ最大になる時効時間が存在した。Fig. 4はこの関係をまとめて図示したもので、おのおのC-C曲線およびH-H曲線で表わされる。両曲線の間破線で示した曲線は粒界腐食形態が溝状から孔食型へ遷移するときの時効条件を与えるものである。溝状粒界腐食は低温時効材に、孔食型粒界腐食は高温時効材にそれぞれ特徴的な形態であることから、この遷移曲線より低温および短時間側の時効を「低温時効」、一方高温および長時間側の時効を「高温時効」と区別することができる。SCC感受性がきわめて大きい室温4ヵ月時効はC-C曲線を外挿した時効条件下にあり、また85°C時効のときSCC寿命が極小となる10hrの時効もC-C曲線上にあることがわかる。すなわち、低温時効条件にある合金のSCCは粒界腐食と密接な関係があり、粒界

腐食はなんらかの形でSCCの促進に寄与していることが知られる。また120°C時効においてSCC感受性が最大となる5day時効は孔食型粒界腐食が最大になる時効条件(H-H曲線上)に一致する。しかし、同様に耐SCC性の劣化が起きる85°C30dayの時効条件はこの曲線の外挿線上に一致することなく、かなり短時間側に相当する。すなわち高温時効材のSCCは粒界腐食とかならずしも明瞭な相関関係をもたないようである。

次に、電気化学的挙動が時効によっていかに変化するかを調べた。Fig. 5に腐食電位(E_{corr})と時効時間の関係を示す。焼入れ直後の E_{corr} は約-960mV(SC E)を示すが時効の進行とともに E_{corr} は貴方向に移り、かつ時効温度が高いほど短時間から変化しはじめる。これは中間相 η' および安定相 η の粒内析出によるものと思われる⁹⁾。すなわち、これら析出物の電位は

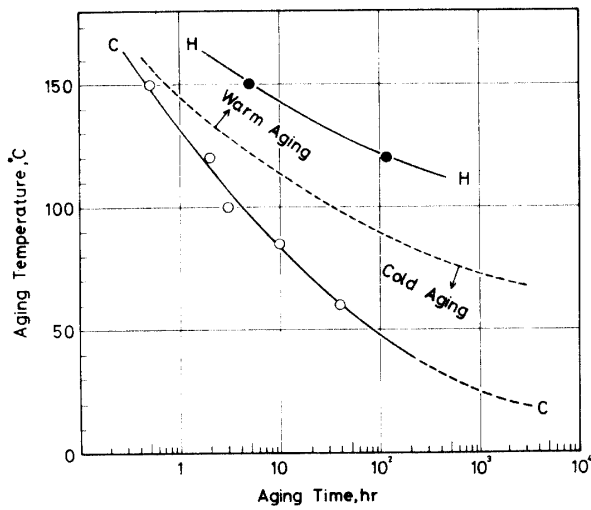


Fig. 4 Aging conditions giving maximum susceptibilities to intergranular corrosion. The broken line is a transition curve from cold aging to warm aging.

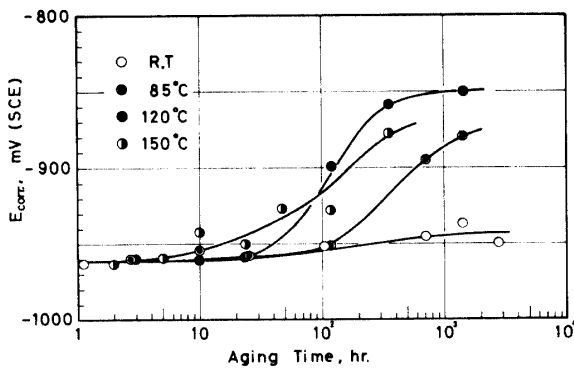


Fig. 5 Changes of corrosion potential (E_{corr}) with aging time. (E_{corr} : measured after 30min immersion in 3% NaCl, pH=2.0 solution)

いずれも母相にくらべ卑な電位にあるため⁸⁾, 浸漬中に優先的に溶出し, 脱 Zn, 脱 Mg 現象を生じ合金表面層の Al 濃度が高くなり, したがって Al に近い貴

な電位を示すものと考えられる。またアノードおよびカソード分極曲線も時効時間が増すと, いずれも分極が大きくなるように変化し, 耐食性の高まることが認められる。これらの電気化学的挙動と SCC および粒界腐食挙動との明瞭な対応関係は認められなかったが, η' および η の粒内析出が増加し E_{corr} が貴方向に大きく変化したときは一般に耐 SCC 性も高まるように考えられる。

3.3 応力腐食割れの活性化エネルギーと割れ形態

SCC に比較的敏感な時効条件——室温 4 ヶ月, 85°C C・10hr, 85°C・30day および 120°C・5day——にある 4 種類の試料について SCC 破断寿命 (t_f) の応力および温度依存性を測定した。Fig.6 は公称負荷応力 $\sigma = 20\text{kg/mm}^2$ 一定としたときの t_f と温度の関係を Arrhenius 型プロットしたものである。測定温度範囲ではほぼ直線関係が成立し, SCC が熱的活性化過程であることを示唆する。最小自乗法によって求めた各直線の勾配よりみかけの活性化エネルギーを得た。Table. 2

Table. 2 Observed activation energy (Q) and activation volume (V) for stress corrosion cracking* of 7N01 alloy with various aging treatments

Aging treatment	Hardness (Hv)	Q (kcal/mole)	V (cm^3/mole)
4 months natural aging	110	11.2	34.2
Aged 10 hr at 85°C	90	15.6	—
Aged 1 month at 85°C	140	22.3	19.0
Aged 5 days at 120°C	130	22.6	18.8

* Solution ; 5.3% NaCl+0.3% H_2O_2 aqueous solution. Applied stress ; 20kg/mm^2 .

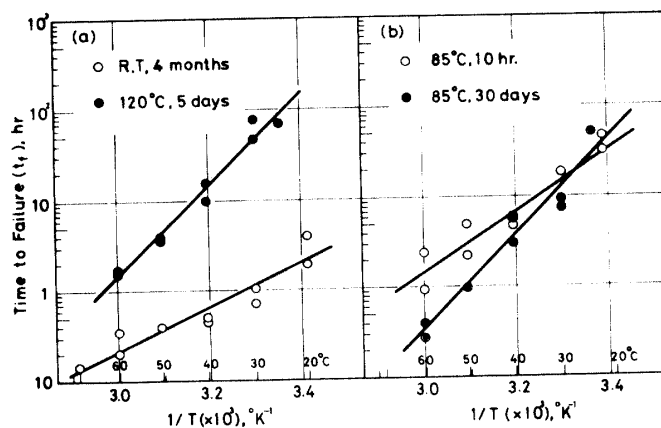


Fig. 6 Temperature dependence on SCC of 7N01 alloys at applied stress of 20kg/mm^2 .

にその結果を示す。活性化体積は Helfrich¹⁰⁾と同じ方法に従い $\sigma - \log t_f$ 曲線の直線部の勾配より試算した。室温4カ月時効材の活性化エネルギーは 11.2kcal/mole, 120°C・5day時効材は 22.6kcal/moleの値を得た。85°Cの場合, 10hr時効材は前者の値, 30day時効材は後者の値にそれぞれ近い値を示した。Al-Zn-Mg系合金に関して NaCl 液中における SCC の活性化エネルギーの値は従来いくつか報告されており, 試料の形状や試験法などは互に異なるけども, Gruhl¹¹⁾は Al-4.9Zn-3Mg合金の 90°C・5day時効材について 12.6kcal/mole(1), Gerberich等¹²⁾は 7075合金の 88°C・5day時効材について 11.2kcal/mole(2), Romans等¹³⁾

は Al-4Zn-2.8Mg合金について SCC 感受性の異なる熱処理材と感受性の小さな処理材についてそれぞれ 14(3)および 19kcal/mole(4), また Helfrich¹⁰⁾は Al-4.2Zn-2.5Mg合金の T64材について 16.9-20.4kcal/mole(5)の値を得ている。本研究における値と比較すると, 低温時効材(室温4カ月および 85°C・10hr時効)の値は(1), (2), (3)の結果にはほぼ一致し, 他方高温時効材(85°C・30dayおよび 120°C・5day時効)は(4), (5)に近い値であることがわかる。すなわち SCC 感受性の大きい低温時効材は高温材にくらべて活性化エネルギーはかなり小さく, また活性化体積にも明瞭な差が認められた。このことから, 両時効材で SCC に関与

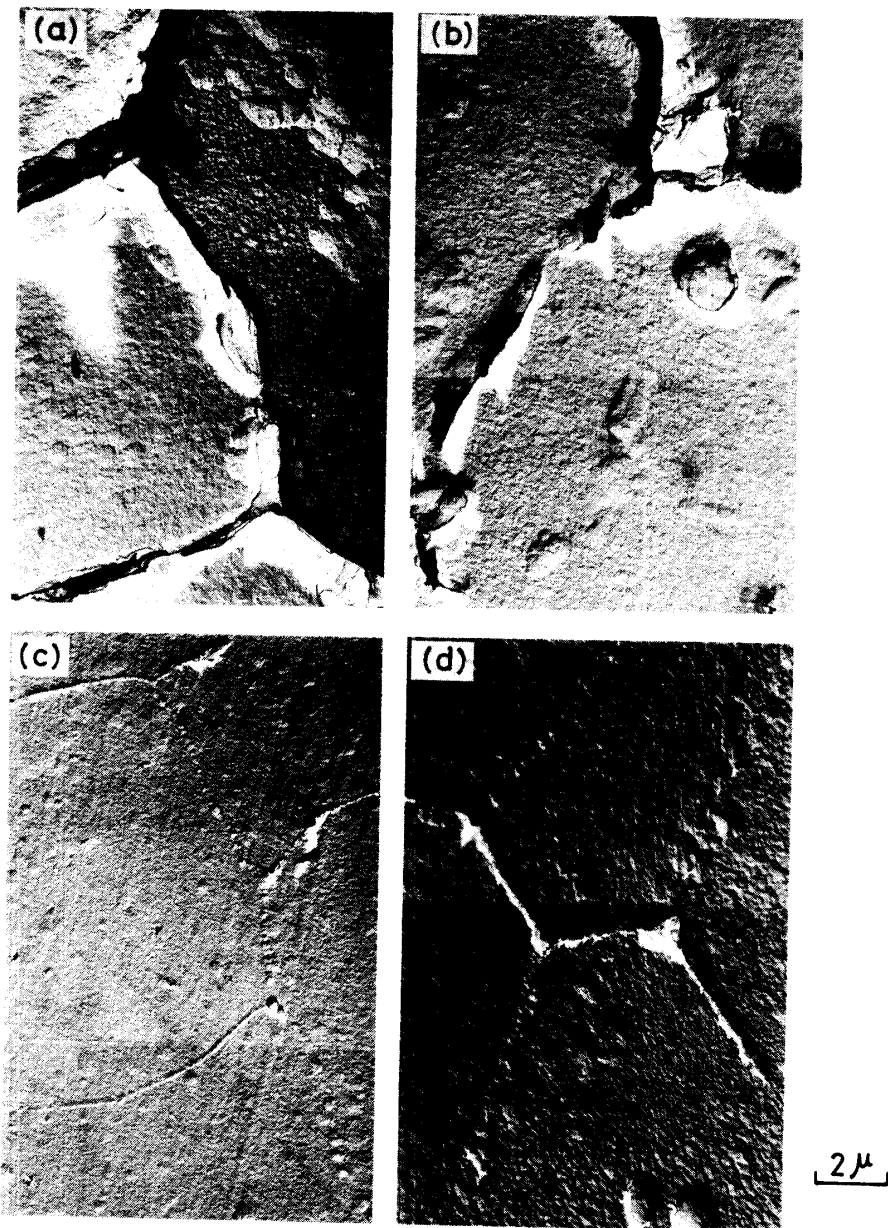


Fig. 7 Intergranular corrosion morphologies, immersed 24hrs in 3% NaCl (pH=2.0, 20°C) solution. (a) aged 4months at room temp., (b) aged 10hrs at 85°C, (c) aged 30 days at 85°C, (d) aged 5 days at 120°C

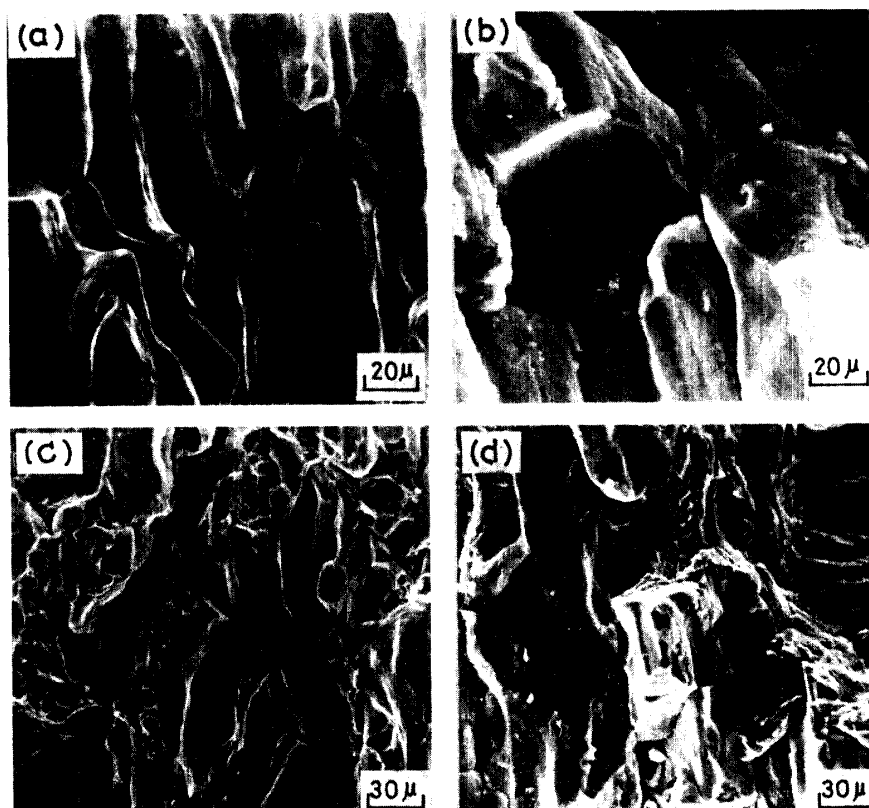


Fig. 8 Fractographies of SCC specimens tested at 50°C
 (a) aged 4 months at room temp., (b) aged 10hrs at 85°C,
 (c) aged 30 days at 85°C, (d) aged 5 days at 120°C.

する熱的活性化過程の内容は量的にも質的にも異なることが考えられる。

これら4種の時効材について、粒界腐食形態およびSCCの破面形態を比較する。Fig. 7およびFig. 8にそれぞれ、浸漬試験による腐食表面およびSCC破面の電子顕微鏡写真を示す。低温時効材はFig. 7(a)および(b)のように顕著な粒界腐食を起こすが、粒界の両側の縁が比較的幅広く侵食されている。このような粒界腐食が起きる金相的原因として次の二つが考えられる。すなわち、粒内は主としてG.P zoneから成るとき粒界へは η ないし η' が優先的に析出し、これらが母相に対し卑電位であるため選択的に溶解する。他の一つは、粒界に沿ってPFZが形成されるとそのゾーン内は粒内よりもZnおよびMg濃度の高い過飽和状態にあるため¹⁴⁾ゾーン自体が母相よりアノードとなって⁸⁾選択腐食を導く。粒界が比較的幅広く侵食される事実はこの後者の機構が適合することを示唆している。しかし時効が進行すると粒界ゾーンの過飽和状態は次第に緩和されるので、アノード部は個々の粒界析出物だけに限定されるであろう。高温時効材で見られるFig. 7(c)および(d)の孔食型粒界腐食はこのような条件下にあ

って発生したものと考えられる。高温時効では粒内にも η および η' が析出してくるため粒界析出物と粒内との電位差も低減し、かつアノード部としての面積も著しく減ずるために粒界の侵食度は低温時効材にくらべるときわめて軽微になる。

SCC破面についても、低温時効材のFig. 8(a)と(b)は互に類似し、電気化学的溶解作用によって形成されたと思われる平滑で特徴に乏しい粒界破面を呈する^{12, 15)}。これに対し、高温時効材のFig. 8-(c)および(d)は平滑な粒界破面と粒内延性破断を示すdimple状または擬へき開状破面が混在し、機械的な破壊作用の寄与が相当あることを示す。すなわち、高温時効材では粒界SCC過程に占める電気化学的溶解作用の寄与は低温時効材にくらべてかなり低減し、割れ伝播に有効な陽極経路が比較的形成されがたいことを意味する。これは、両材における活性化体積の大巾な差違としても表わされるが(Table. 2)、粒界腐食における難易——すなわち粒界に形成されるアノード部の占める体積および母相との電位差の大小——とも良く対応した関係にあることが解る。活性化エネルギーの詳細な内容はかならずしも明らかでないが、SCC過程で占める電気化学的

な溶解作用と機械作用の寄与の割合によってこのエネルギーの値が変わることが知られ、低温時効材における SCC の主たる熱的活性化過程は電気化学的溶解であると考えられる。したがって以上のことから、低温時効材の SCC は応力による粒界腐食促進型で、いわゆる一段階機構が適合する。一方、高温時効材の SCC は電気化学的作用と機械作用が共存する二段階機構によると考えられる。

4. 結 語

実用 Al-Zn-Mg 系合金の 7N01 材について、SCC、粒界腐食および電気化学的挙動におよぼす時効の影響を調べ、相互の関係を検討した結果、次の結論を得た。

1) 低温ないし短時間の時効（低温時効）と高温ないし長時間の時効（高温時効）によって形態の異なる粒界腐食が起き、それぞれ最も顕著になる時効条件が存在した。前者の粒界腐食は結晶粒の縁に形成されるアノードゾーンの選択腐食であり、後者は粒界析出物の選択溶解による孔食状腐食である。

2) 低温時効材において SCC と粒界腐食の感受性傾向は良く一致するが、高温時効材ではかならずしも明確な対応関係にない。

3) SCC のみかけの活性化エネルギーは低温時効材と高温時効材とで明らかに異なる。室温 4 カ月時効材および $120^{\circ}\text{C} \cdot 5\text{day}$ 時効材の値はそれぞれ 11.2 kcal/mole および 22.6 kcal/mole であった。

4) 低温時効材の SCC 破面形態は、大部分が電気化学的溶解作用によると思われる平滑な粒界破面を呈し、粒界腐食促進型の SCC である。一方、高温時効材の SCC は電気化学的作用と機械作用による二段階機構が適合する。

5) 腐食電位および分極特性は時効条件によって系統的に変化した。SCC 挙動との間に明確な関係は見出せなかった。

参 考 文 献

- 1) G. Thomas and J. Nutting: J. Inst. Metals, **88**, 530 (1959—60).
- 2) P.K. Poulouse, J.E. Morral and A.J. McEvily: Metall. Trans., **5**, 1393 (1974)
- 3) D.O. Sprowls and R.H. Brown: Proceedings of Conference on Fundamental Aspects of SCC, Ohio State University, 489 (1967)
- 4) F.H. Haynie and W.K. Boyd: *ibid.*, 580
- 5) A.J. Sedriks and P.W. Slattery, et al.: Trans. ASM, **62**, 238 (1969)
- 6) M.O. Speidel: Proceedings of Conference on Fundamental Aspects of SCC, Ohio State University, 561 (1967)
- 7) I. Taylor: Metal Progress, 96 (1963)
- 8) H.P. Van Leeuwen, J.A.M. Boogers and C.J. Stentler: Corrosion, **31**, 23 (1975)
- 9) 平野, 高野, 下平: 金属学会誌, **40**, 618 (1976)
- 10) W.J. Helfrich: ASTM (Spec. Tech. Publ.) 425, 21 (1967)
- 11) W. Gruhl: Z. Metallkde., **53**, 670 (1962)
- 12) W.E. Wood and W.W. Gerberich: Metall. Trans., **5**, 1285 (1974)
- 13) W.W. Gerberich and W.E. Wood: Metall. Trans., **5**, 1295 (1974) の論文中的資料による。
- 14) J.A.S. Green and W.G. Montague: Corrosion, **31**, 209 (1975)
- 15) 大崎, 小島, 高橋: 軽金属, **25**, 173 (1975)

(昭和51年10月15日受理)