

124 NaNO_2 溶液中における純銅の応力腐食割れ特性

金沢大学 自然科学 津田政明
 金沢大学 大学院 黒瀬雅詞, ○東 喜義
 金沢大学 自然科学 広瀬幸雄

1. 緒言

純銅は応力腐食割れ (SCC) を起こさないとされてきたが, 近年になって純銅のSCCの研究が盛んに行われ, 変色皮膜生成条件のもとで低ひずみ速度法 (SSRT) により粒内型応力腐食割れを生じることが報告されている (変色皮膜破壊説). しかしながら, 結晶学的な破壊挙動に関する研究は幾つか詳細に検討されているものの, 変色皮膜形成とき裂発生挙動の関係は十分な研究はなされていない.

本研究では純銅が変色皮膜破壊機構によりSCCき裂を発生することに注目し, ひずみの保持時に皮膜堆積時間を設けSCC効果を促進させるために間欠的に一定ひずみを加える方式を用い, 実験を行った. そして, 試料の状態を観察し, 皮膜形成状態とき裂発生挙動との関連性について検討した.

2. 実験方法

試料は市販の純銅 (99.9wt%) を用い, 平滑試験片 (平行部 $2 \times 5 \times 20$) に切り出した後, 773Kで1hr真空焼鈍を施した. 試料は浸漬直前に電解研磨 (70%リン酸水溶液) にて鏡面に仕上げ十分に洗浄して試験機に取り付け, 任意の浸漬時間が経過した後, 負荷を開始した. 環境液は実験の24hr前に作製した $3\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaNO}_2$ 水溶液 ($295 \pm 3\text{K}$) を用いた.

負荷方法は, Fig.1に示すように一定ひずみ 0.25% をひずみ速度 $0.025\% \cdot \text{sec}^{-1}$ 加えた後, 任意の保持時間を与える負荷サイクルを繰り返し加えた.

3. 実験結果及び考察

3.1 粒界型SCCき裂発生挙動

間欠ひずみ試験で予め20hr浸した試料を保持時間2minに設定し負荷サイクルを行い, 任意ひずみ量で停止させ, その試料表面のき裂形態を観察した. ひずみ量5%の試料表面を観察すると粒界割れがすでに認められ, ごく初期から発生していることがわかった. 粒界割れは, 変色皮膜が結晶粒ごとに形成しており, 皮膜の段差を有する粒界から発生していることがわかる. ひずみ量5%以下ではき裂は観察されなかったが, 詳細に観察すると, 皮膜の色が異なる粒界に一部結晶粒の直径以下程度の長さの開口も見られた. これがき裂の発生点と考える.

Fig.2に粒界割れの一例を示す. ひずみが大きくなると明確なき裂に成長し, 数個の結晶粒の粒界を選択的に進展しているのがわかる.

粒界き裂発生は, 純銅が変色皮膜破壊による粒内型SCCである定説に反した破壊形態と言える.

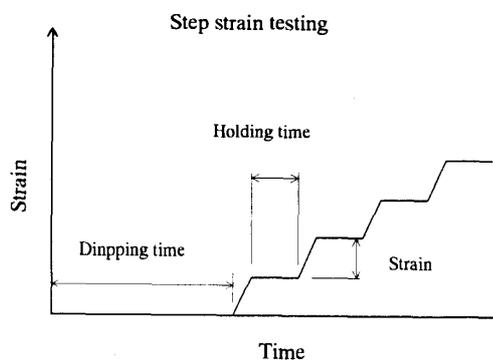
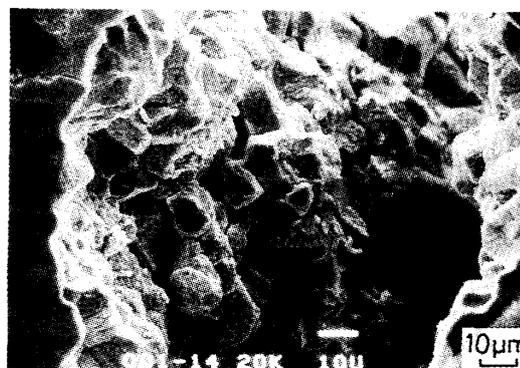
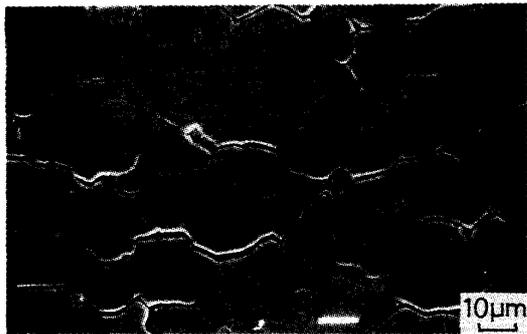


Fig.1 間欠ひずみ試験法負荷概略図

Fig.2 電子顕微鏡写真 観察角度 $=10^\circ$
 $\epsilon = 10\%$, Hold time 240min.

3.2 保持時間の影響

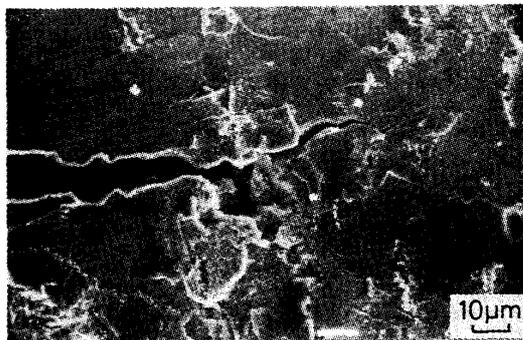
皮膜形成形態とき裂発生挙動の関係を明らかにするために, 負荷サイクルの保持時間を変えて実験を行った. 予浸漬時間は20hrとし保持時間は任意の時間に設定し, それぞれ $\epsilon = 10\%$ まで負荷サイクルを与えたのち観察した. Fig.3に示すように, 保持時間によって表面破壊形態が著しく異なることがわかる. 保持時間2minで負荷サイクルを与えた場合は, 深さ方向に $20\mu\text{m}$ 程度の明確な粒界割れが発生している.



(a) Holding time = 2min.



(b) Holding time = 60 min.



(c) Holding time = 240min.

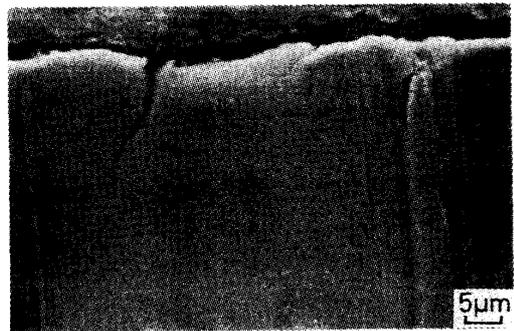
Fig. 3 SCC表面き裂形態

($3.0\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaNO}_2$, $\epsilon=10\%$, Dipping time=20hr.)

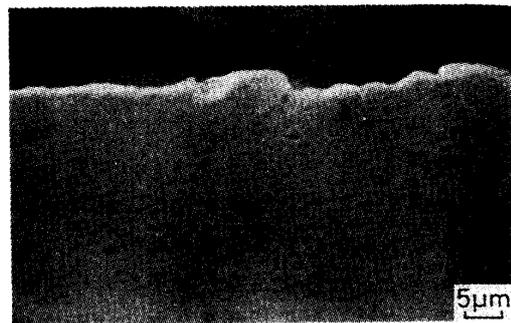
これに対して保持時間 60minのものは、試料表面は全面腐食となっており、深さ方向き裂の発生は認められない。240minまで保持時間を与えると巨視的な粒界割れが発生しており、成長も粒界型SCCであることがわかる。また、き裂先端付近でアノード溶解が起っており球状の腐食生成物が付着している。

SCC破壊形態は保持時間が短い場合と長い場合に大別できると考える。負荷サイクルが速い場合は新生面が頻繁に発生するため、局部腐食がき裂発生を促進すると考える(TYPE-A)。負荷サイクルの遅い場合は局部腐食は抑制され試料表面が全面腐食し結果的にき裂進展を妨げる (Fig. 4(b))。

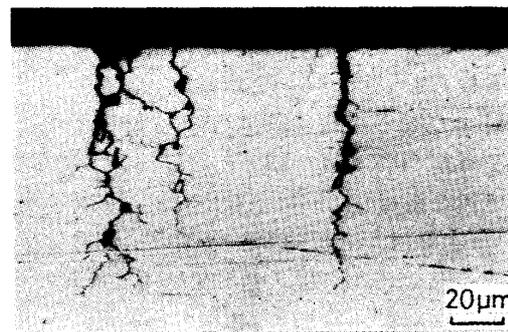
しかし皮膜が十分に形成する5時間程度の保持時



(a) Holding time = 2min.



(b) Holding time = 60 min.



(c) Holding time = 240min.

Fig. 4 SCC断面き裂形態

($3.0\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaNO}_2$, $\epsilon=10\%$, Dipping time=20hr.)

間を与えるとFig. 4(c)に示すように容易にき裂は進展する(TYPE-B)。

純銅のSCCはSSRT法では変色皮膜破壊説に従う粒内型SCCであった。しかし、本実験で間欠ひずみ試験を用いることで、粒界破壊が発生し負荷サイクルによって破壊形態が異なることがわかった。また、間欠ひずみ試験では、粒界破壊が主の脆性的なき裂が発生し、特に速い負荷サイクルの場合は、比較的早期にき裂が発生する。このように間欠ひずみ負荷は工学的に危険因子を助長する有効な試験法の1つと考えられる。

参考文献 省略