

同志社大学工学部

日立造船

日新電機

御牧功郎

辻勝久

長谷川司

1 緒言

銅合金はアンモニア環境中でSCCを生ずることはよく知られている。耐食銅合金として広い分野に用いられているCu-Al合金多結晶材のSCCについてはいくつかの報告があるが、単結晶についてはほとんど報告されていないようである。

本報告はCu-9at%Al合金単結晶について($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NaOH}$)水溶液中でSCC試験を行い複数の検討を加えたものである。

2 実験方法

2.1 供試材ならびに試験片

供試材は99.96%無酸素銅および99.99%Alを真空溶解した後、鍛造、圧延し厚さ4mmの板としたCu-9at%Al合金である。この板よりBridgeman法により単結晶を作製した後、表面に{111}面を有し、引張軸方位<431>の複数晶を切り出し、これをもとに試験片を作製した。Fig.1に試験片の結晶方位を示す。試験片は軸位密度を減少させるため真空中で1073K-1273K, 360ksの繰返し焼鈍を行った後、機械研磨、電解研磨を施し表面を鏡面に仕上げ試験に供した。なお繰返し焼鈍により軸位密度は $6.28 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ から $3.25 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ に減少した。Fig.2に試験片の形状、寸法を示す。またFig.3に引張試験結果を示す。降伏応力 σ_y は20.04 MPa、CRSSは10.85 MPaであった。本試験片の活動するすべり系はまずStage Iにおいて(111)[011]が働き、次いで(111)[011]が活動する。さらに応力を付加すると(111)[101]が働くことを確認しSCC試験を行った。

2.2 SCC試験

SCC試験には定荷重型の試験機を用い、上記試験片について($\text{NH}_4\text{OH} \cdot 200\text{ml}$, $\text{NaOH} \cdot 100\text{g}$, $\text{H}_2\text{O} \cdot 800\text{ml}$)の水溶液中 $303 \pm 2\text{K}$ でSCC試験を行った。すべりステップからびに活動したすべり系の影響を調べるために試験

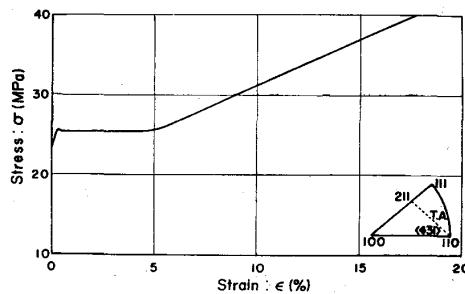


Fig. 3 引張試験結果

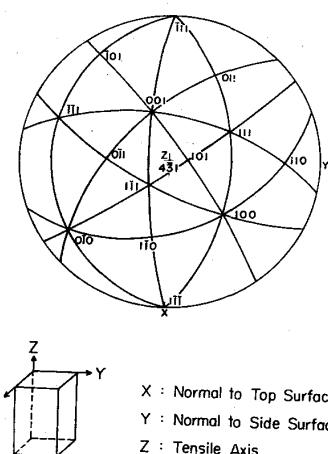


Fig. 1 試験片結晶方位

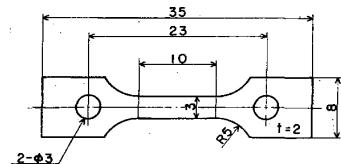
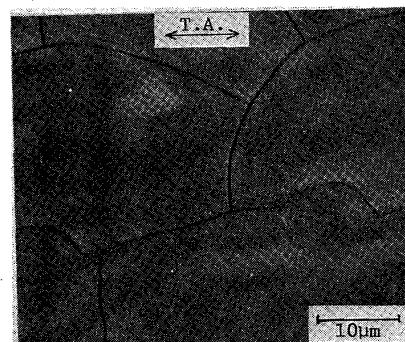


Fig. 2 試験片

Fig. 4 試験片正面 ($\sigma/\sigma_y = 0.92$, 760ks)

片は前もって降伏させ試験片側面にすべリステップを生ぜしめた。試験片に付加した応力 σ/σ_y は $0.92, 1.04, 1.08$, ならびに 1.23 である。試験中は連続して試験片表面を観察するとともに試験終了後試験片表面に付着した tarnish を吉岡液を用いて除去し表面状態の観察を行った。

3. 実験結果ならびに考察

付加応力 $\sigma/\sigma_y = 0.92$ の場合, SCC 試験開始直後より試験片表面に薄い tarnish が形成され時間の経過とともにその厚さを増す。Fig.4 に試験片正面の状態を示す。正面は一様な tarnish に覆われているがその tarnish には同図に示すごとく微細な割れが認められたがこれには規則性はない。Fig.5 に試験片側面の状態を示す。側面は非常に凸凹のある tarnish で覆われている。これは前述の如くすべリステップが側面にのみ生じるよう試験片を作製しているためである。tarnish を除去して後の試験片正面はすべり trace に沿って浅い腐食溝が認められる。一方側面はすべリステップに沿っていくぶん深い腐食溝が認められる。しかし両面ともに微細な割れは認められず α -Brass と同様に、降伏応力以下の応力が作用しても SCC は生ぜず、またすべリステップの SCC への影響は少ないとんど無いものと考えられる。

降伏応力以上の付加応力を加えた場合、本試験片は SCC を生じ破壊した。Fig.6 に実験結果の一例を示す。一般に破壊までの過程は割れの潜伏期間 t_1 と伝播期間 t_2 とに分けられる。 t_1 の初期には前述の如く試験片表面は薄い tarnish で覆われるとともに正面では主すべり trace に沿って食孔が生じる。また試験片に沿ってクロススリップが生じる。こゝすべりの交差部分での食孔は時間とともにその大きさ、深さを増す。またすべり trace に沿って食孔は互に連結し合って腐食溝を形成する。Fig.7 に試験開始後 9.1 ks 経過した試験片正面の tarnish 除去後の状態を示す。正面、側面においてともに tarnish の厚さを増すが正面にのみすべり trace および

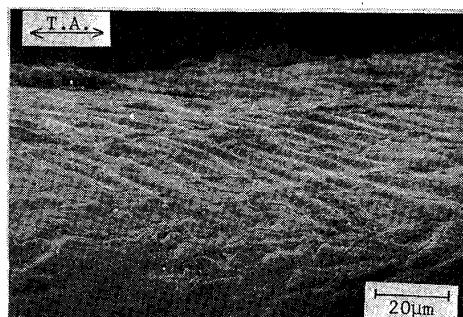


Fig.5 試験片側面 ($\sigma/\sigma_y = 0.92, 760$ ks)

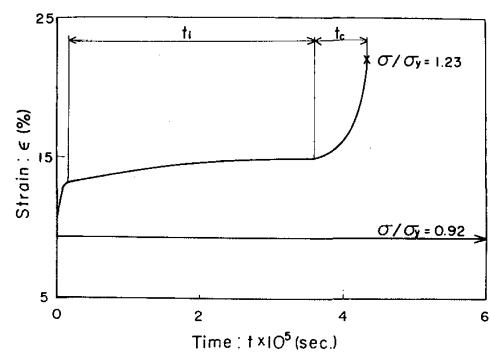


Fig.6 SCC 試験結果

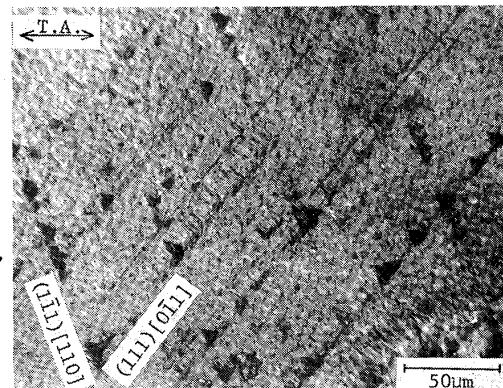


Fig.7 試験片正面 ($\sigma/\sigma_y = 1.08, 9.1$ ks)

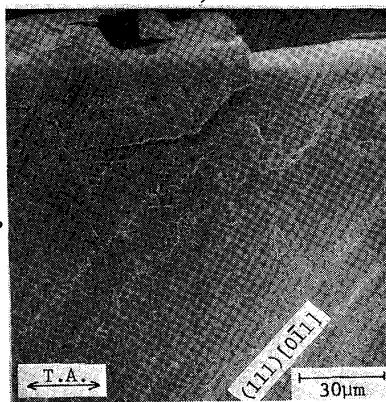


Fig.8 Tarnishの剥離 ($\sigma/\sigma_y = 1.23, 240$ ks)

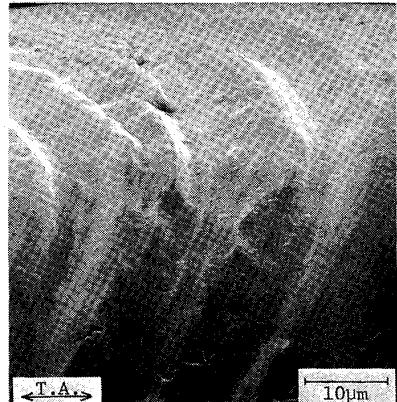


Fig.9 Tarnish剥離後の表面 ($\sigma/\sigma_y = 1.23, 240$ ks)

応力軸に垂直な方向に tarnish に微細な割れが生じる。側面においてはすべりステップで著しいアノード溶解が生じている。

Fig. 8 の中期に入ると上述の tarnish の割れがさらに著しくなり側面においては tarnish の剥離が生ずる。Fig. 8 にその一例を示す。Fig. 9 に tarnish の剥離後の試験片側面の状態を示す。すべりステップに沿って著しい局部腐食を受けるとともに正面においても主すべり trace に沿った腐食溝が認められる。しかしその深さは正面より側面が大でありすべりステップの影響によるものであろう。

また Fig. 10 に示すごとく試験片正面の一部で破壊された tarnish が修復されず局部アノード溶解が生じ、深い食孔列を形成するとともに、その左部に微細な割れの発生が認められる。これは局部的に非常に転位密度の高い部分に対応するのではないかと思われる。

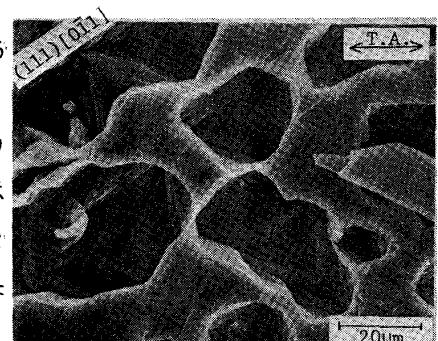
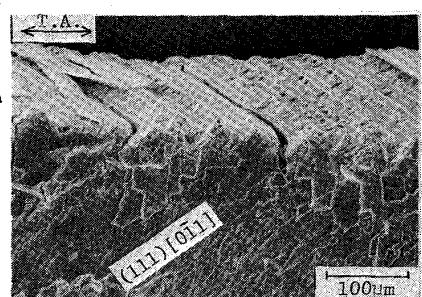
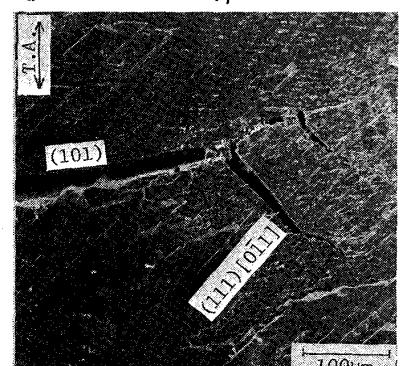
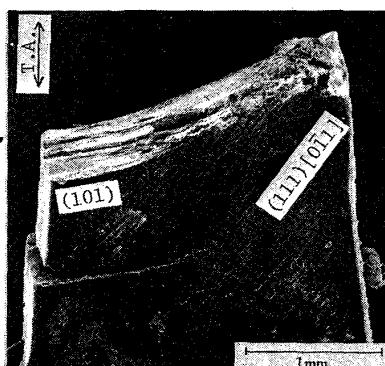
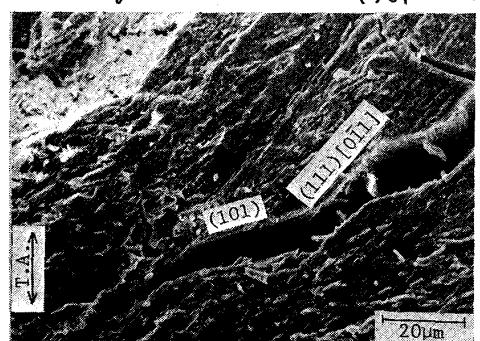
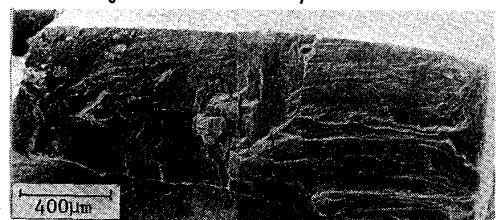
その後期になるとこれら腐食溝底部に生じた微細な割れが成長、伝播して領域に入る。巨視的な割れは主に試験片側面に生じたすべりステップより発生し伝播する。Fig. 11 に側面に生じた割れの一例を示す。

Fig. 12 に破断後の試験片の一例を示す。割れは主すべり trace に沿って応力軸に垂直に伝播する。

(111)[011] に沿って側面に生じた Fig. 12 破断後の試験片 ($\% \sigma_y = 1.08$) 割れは (101) trace に沿って伝播するのかわかる (Fig. 13)。試験片に微細な割れが生ずる場合すべてに Stage II 領域があり試験片には多数のクロススリップが生じ不動転位が集積するため割れは巨視的に (101) trace に沿って伝播するものと思われる。この割れをさらに詳細に観察すると Fig. 14 に示すごとく $\{101\}$ trace と $\{111\}$ trace とを交互に伝播する階段状の割れであることが明らかである。

Fig. 15 にマクロフラットグラスの一例を示す。破面は主に部分分解の結果 (111) 面であることが明らかとなる。

4. 結論
参考文献

Fig. 10 局部腐食孔 ($\% \sigma_y = 1.04, 309 \text{ ks}$)Fig. 11 マクロクラック ($\% \sigma_y = 1.04, 410 \text{ ks}$)Fig. 13 試験片正面の割れ ($\% \sigma_y = 1.08$)Fig. 14 割れ ($\% \sigma_y = 1.08$)Fig. 15 マクロフラットグラス ($\% \sigma_y = 1.04$)