

同志社大学工学部

日立造船

日新電機

○御牧 巧郎

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みられ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 (NH<sub>4</sub>OH + NaOH) 水溶液中で SCC 試験を行い種々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 Bridgman 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  $\langle 431 \rangle$  の種結晶を切り出し、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。試験片は転位密度を減少させるため真空中で 1073K-1273K、360 ks 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転位密度は  $6.28 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  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  $\sigma_y$  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  $(111)[0\bar{1}1]$  が働き、次いで  $(1\bar{1}1)[011]$  が活動する。さらに応力を付加すると  $(\bar{1}\bar{1}1)[101]$  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 (NH<sub>4</sub>OH: 200ml, NaOH: 100g, H<sub>2</sub>O: 800ml) の水溶液中 303 ± 2 K で SCC 試験を行った。すべりステップならびに活動したすべり系の影響を調べるため試験

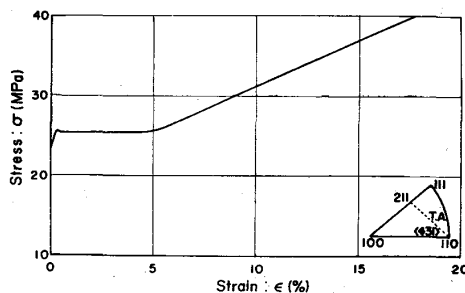


Fig. 3 引張試験結果

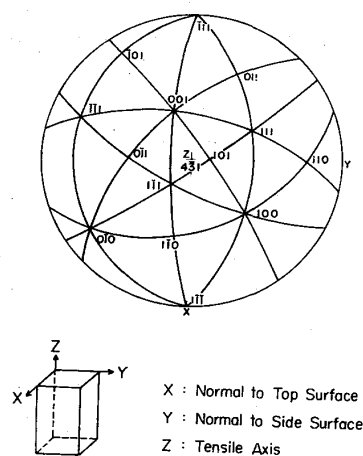


Fig. 1 試験片結晶方位

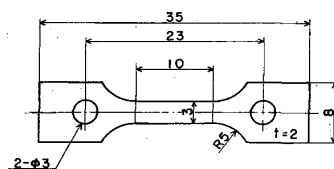
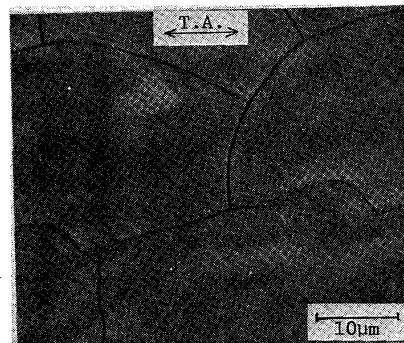


Fig. 2 試験片

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

片は前もって降伏させ試験片側面にすべりステップを生ぜしめた。試験片に付加した応力  $\sigma$  は  $\sigma/\sigma_Y = 0.92, 1.04, 1.08$ , 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も行った。

### 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。正面は一樣な *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り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* を除去した後試験片正面はすべり *trace* に沿った浅い腐食溝が認められる。一方側面はすべりステップに沿ったいくぶん深い腐食溝が認められた。しかし両面ともに微細な割れは認められず  $\alpha$ -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、またすべりステップの SCC への影響はほ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 を生じ破断した。Fig. 6 に実験結果の一例を示す。一般に破断までの過程は割れの潜伏期間  $t_i$  と伝播期間  $t_p$  とに分けられる。右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、また試験片にはクロスリップが生じる。この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* に沿った食孔は互に連絡し合い腐食溝を形成する。

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* は厚さを増すが正面においてはすべり *trace* あり

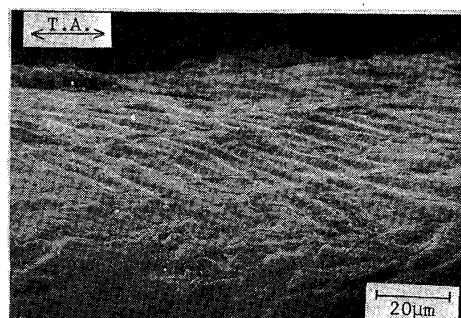


Fig. 5 試験片側面 ( $\sigma/\sigma_Y = 0.92$ , 760 ks)

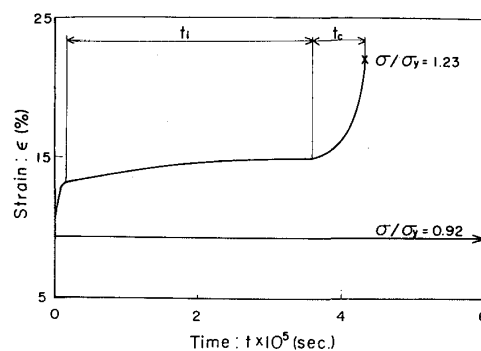


Fig. 6 SCC 試験結果

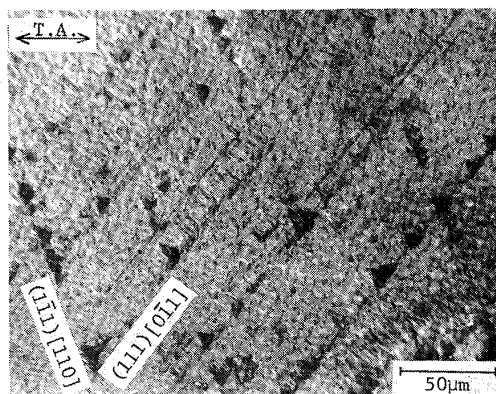


Fig. 7 試験片正面 ( $\sigma/\sigma_Y = 1.08$ , 9.1 ks)

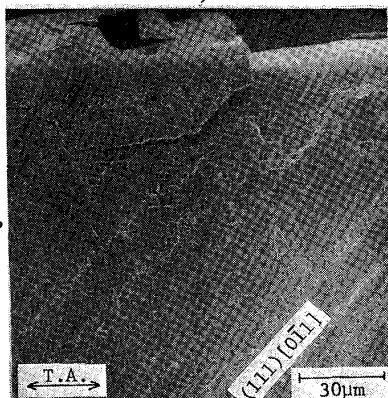


Fig. 8 *Tarnish* 剥離 ( $\sigma/\sigma_Y = 1.23$ , 240 ks)

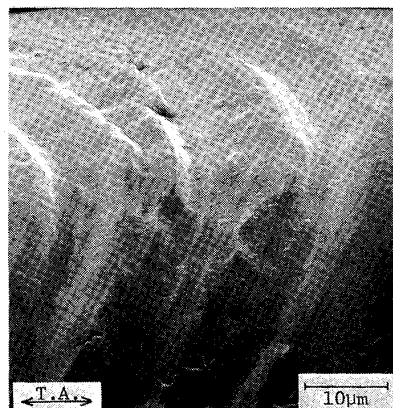


Fig. 9 *Tarnish* 剥離後の表面 ( $\sigma/\sigma_Y = 1.23$ , 240 ks)

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

お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 *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。お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おべり 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お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* が修復された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、その底部に微細な割れの発生が認められた。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。

お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、広がり最終域に入る。巨視的な割れは主に試験片側面に生じたお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。割れは主おべり trace に沿って応力軸にほぼ垂直に伝播する。

(111)[011] に沿って側面に生じた Fig.12 破断後の試験片 ( $\sigma/\sigma_Y = 1.08$ )

割れは (101) trace に沿って伝播するのである (Fig.13)。試験片に微細な割れが生ずる場合すでに Stage II 領域に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。この割れと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 にマクロフラクトグラフィーの一例を示す。破断の主な部分の解析の結果 {111} 面であることが明らかとなる。

4. 結言 } 省略  
参考文献 } この割れの詳細については講演  
会において報告する。

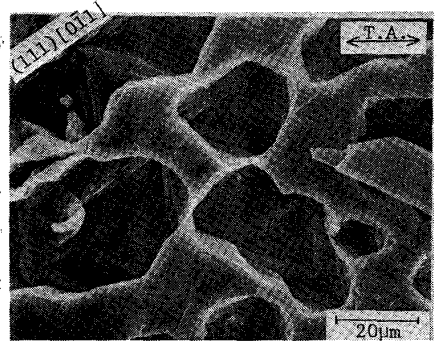


Fig.10 局部腐食孔 ( $\sigma/\sigma_Y = 1.04$ , 309ks)

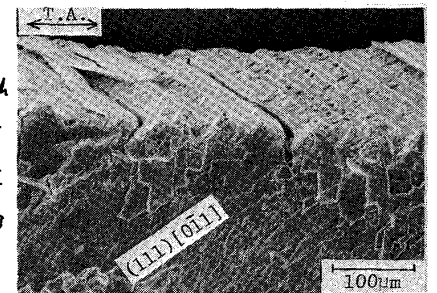


Fig.11 マクロフラクト ( $\sigma/\sigma_Y = 1.04$ , 410ks)

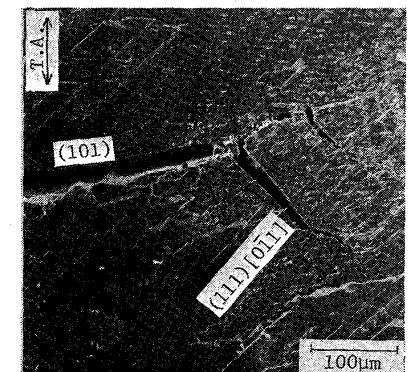
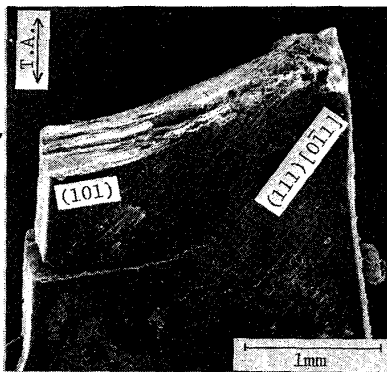


Fig.13 試験片正面の割れ ( $\sigma/\sigma_Y = 1.08$ )

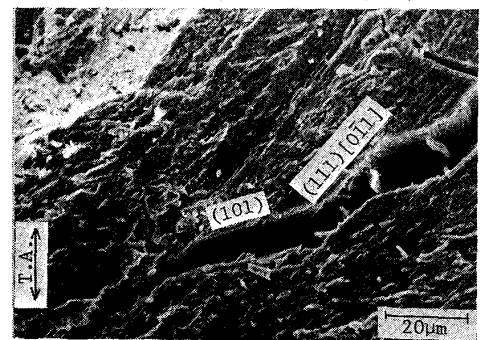


Fig.14 割れ ( $\sigma/\sigma_Y = 1.08$ )



Fig.15 マクロフラクトグラフィー ( $\sigma/\sigma_Y = 1.04$ )