The Society of Materials Science, Japan

# 103 Cu-9at.% Al合金等軸対称双結晶のSCC（2°の傾きを有する場合）

同志社大・工　御牧拓郎　（院）○福永浩

## 1. 緒言

Cu-Al合金のSCCに関して，筆者らは単結晶では降伏応力以上の応力が作用する場合にSCCを生じることを，また，前報では等軸対称双結晶は付加応力に関係なく粒界にSCCを生じることを明らかにした．

本報告は前報に続きCu-Al合金のSCC機構，特に粒界を引き離そうとする応力がわずかに変化した場合，粒界のSCCに及ぼす影響を調べるために2°の傾きを有するCu-9at.% Al合金等軸対称双結晶を用いてSCC試験を行った結果について検討を加えたものである．

## 2. 試験片および実験方法

Cu-9at.% Al合金圧延板を素材とし真空中においてBridgman法により円柱状単結晶を作製し，放電加工により表面に{111}面を有し，引張軸方位<431>および<431>より2°の傾きを有する種結晶を切り出した．この種結晶を用い真空中においてBridgman法により方位制御された板状の等軸対称双結晶を作製した．試験片はこの双結晶より放電加工でFig. 1に示すように粒界が引張軸に平行で試験片中央に位置するような形状寸法に切り出した．試験片は真空中，1023K-1223K，720ks，（約7.2 ks/cycle）の繰返し焼鈍を行った後，機械研磨，電解研磨により試験片表面を鏡面状態として試験に供した．試験片の結晶方位をFig. 2に示す．Fig. 2においてA-grainは表面に{111}面を有し引張軸方位<431>を有しており，B-grainは表面に{111}面を有し引張軸方位が<431>より2°の傾きを有している．

SCC試験は（$NH_4OH$+NaOH）水溶液中 303±2 Kで定荷重型試験機を用い上記試験片について行った．試験片に作用させた応力はTable 1に示すように降伏応力$\sigma_y$を基準とした．なお降伏応力は16.1 MPaであった．

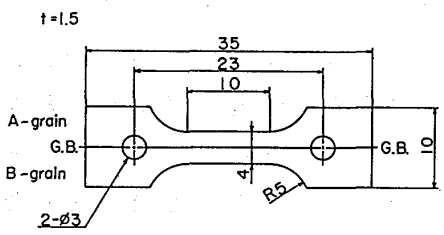


Fig.1 Shape and dimensions of specimen.

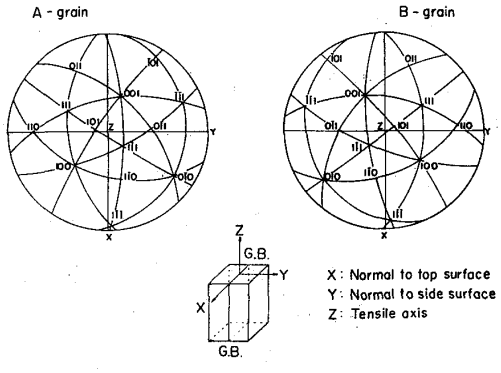


Fig.2 Stereographic projections of specimen.



NII-Electronic Library Service

The Society of Materials Science, Japan

Table 1 Test conditions of specimen.

| Specimen No. | Sa1 | Sa2 | Sa3 | Sa4 |
|---|---|---|---|---|
| Applied stress | 0.92σy | σy | 1.10σy | 1.25σy |

## 3. 実験結果ならびに考察

SCC試験を行った結果，いずれの試験片も試験開始直後より表面に薄い皮膜が形成された．Fig. 3 にSa1 試験片の試験開始後356.4 ks 経過時の様子を示す．表面は皮膜に覆われるとともに多数のエッチピット状の食孔が認められる．粒界は他の部分に比べ著しい局部腐食を受けていることが推察される．時間の経過とともに皮膜は厚みを増し，巨視的な凹凸が表面に見られるようになり方向性の無い割れを生じる．皮膜の割れは次第に大きくなり剥離が起こる．

Fig. 4 はSa1 試験片の試験開始後1624.5 ks経過した正面の様子を示している．皮膜はほぼ全域的に剥離するとともに，試験片表面には再び薄い皮膜が形成されていることがわかる．粒界はかなりの局部腐食を受けその底部には割れの発生が認められる．これらのことより粒界はmatrix部分に比べてSCC感受性が著しく高いと考えられる．結晶粒内では皮膜除去後も割れは認められず，このことはCu-9at.% Al 合金単結晶の報告に一致している．これら粒界での局部腐食の程度は一方の結晶方位が2°の傾きを有する場合，等軸対称双結晶に比べて著しくなりかつ割れの発生も早くなっている．

Sa 2 試験片ではSa 1 試験片に比べて付加応力が大きいために，試験開始後1087.2 ks経過した時点で割れの発生が認められ，Sa 1 試験片よりかなり早くなっている．Sa 3 試験片についても同様である．

Fig. 5 はSa 4 試験片の試験開始後180.0 ksの正面の様子を示したものである．試験片正面には主すべりtraceに沿った皮膜の割れが認められた．これはSa 4 試験片は付加応力が大きいために大きな変形を生じ，試験開始直後より生じる皮膜はこの変形に追従出来ずに主すべりtraceに沿って破壊するものと考えられる．

時間の経過とともに皮膜の割れ，剥離は著しくなり繰返される．これは皮膜を浸透した腐食剤ならびに割れの

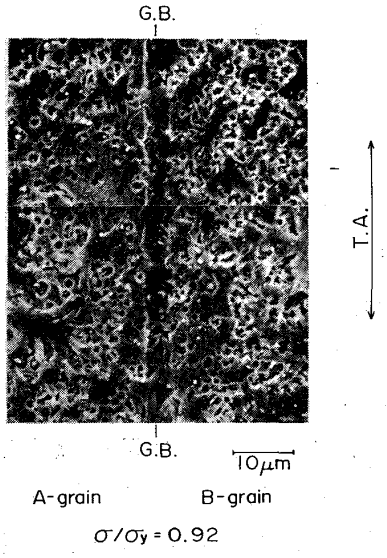


Fig.3 Tarnish and micro corrosion pits formed on the top surface of Sa1 specimen at 356.4[ks].

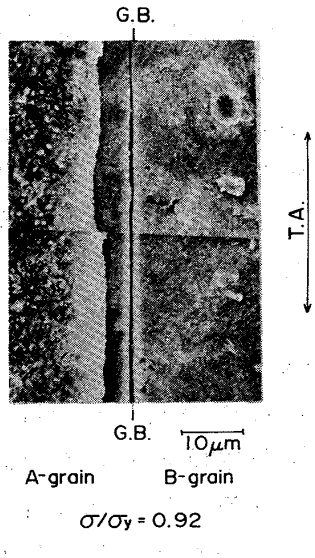


Fig.4 The top surface of Sa1 specimen at 1624.5[ks].



NII-Electronic Library Service

生じた所より腐食剤が入り込んで新生面を腐食環境にさらし，再び新しい皮膜を形成させ次第に厚みを増し上層の皮膜の剥離を促す．

Fig. 6に示すような上層，下層の皮膜についてX線マイクロアナライザによる定量分析を行った結果をTable2に示す．表に示すごとく下層の皮膜にはAlが含まれているが，上層のそれには含まれていない．これは次のように考えられる．試験片表面が腐食剤にさらされると初期においてはCuを主成分としAlを含む皮膜が生成されるが，時間の経過とともにこの皮膜中のAlが腐食剤中に溶解しCuを主成分とする皮膜となる．この上層の皮膜に割れが生じると先に述べたような過程で下層に再びCuを主成分としAlを含む新しい皮膜が生成される．

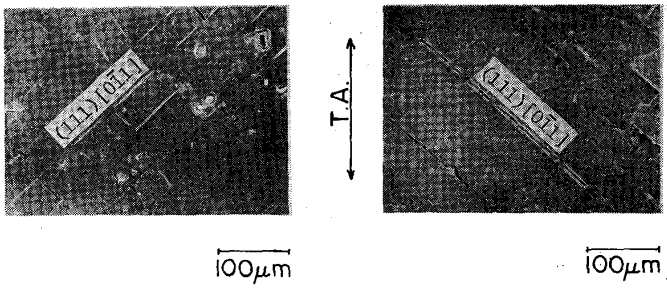


Fig.5 Cracks of the tarnish along (111) trace.

Fig. 7はSa4試験片の試験開始後547.2 ksの粒界近傍の様子を示したものであるが明らかに粒界割れが生じている．このように付加応力の大小にかかわらず2°の傾きを有するCu-9at.% Al合金等軸対称双結晶は粒界割れを生じるとともに，傾きを有しない等軸対称双結晶よりも短時間で生じた．これは選択腐食を受け易い粒界近傍の腐食がさらに加速され，侵食が進み腐食溝の先端で応力集中を生じ底部に微細な割れが生じると考えられる．また，$\sigma_{0.2}/\sigma_y \geq 1$の場合は活性なすべり面上に生じる剪断応力の影響を受けるとともに，すべり帯による凹凸が生じ表面皮膜を破り新生面を腐食環境にさらすために$\sigma_{0.2}/\sigma_y < 1$の場合に比べて粒界の侵食される速度は大きくなると考えられる．これらのことからも，前報で報告した傾きを有しない場合と比べると，一方の成分単結晶の方位を2°傾けることにより粒界の垂直方向の極くわずかの応力が増加しても粒界でのSCC感受性は著しく揚められるものと思われる．

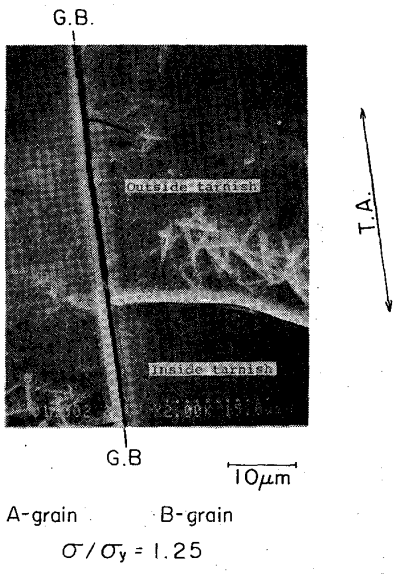


Fig.6 Outside and inside tarnish in the vicinity of grain boundary.

Table 2 Atomic concentration. (at%)

| | Al | Si | S | Cu |
|---|---|---|---|---|
| Outside tarnish | 0.000 | 0.080 | 4.023 | 95.897 |
| Inside tarnish | 0.810 | 1.619 | 2.916 | 94.655 |

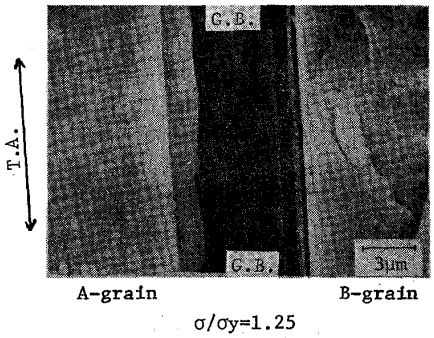


Fig.7 Crack at the grain boundary of Sa4 specimen at 547.2[ks].



NII-Electronic Library Service