128 < 211>軸方位を有する純銅単結晶の応力腐食割れ

1.緒言

近年,NaNO2水溶液を腐食液に用いた純銅単結晶のSCC発生に関 する報告も少なくない.たとえば,Sieradzkiら^{1,2,1},あるいは NeletisとHochman^{3,4,1}が破断面の結晶学的な解析を行い,これが {110]であると指摘している.Neletisと Hochmanは,特定結晶面 の表面エネルギとLomer-Cottrell不動転位の形成が割れ発生に影 響を与えると述べている.中澤^{5,1}も方位制御した銅の単結晶,双 結晶,および粗大粒多結晶について粒界型 SCCの発生を認め,粒 界が SCC挙動に影響を持つことや,割れの結晶学的方位依存性を 報告している.Yuら^{0,1,1}は純銅多結晶について,NaNO2水溶液の 濃度など多くの要因がSCC発生に影響を与えると示唆している.

本研究において,腐食液のPH値と成分を制御して純銅単結晶の SCC試験を行い,種々の検討を加えた結果を報告する.

2. 試験片と実験方法

本研究に使用した材料は 99.998%調圧延板であり,この素材か ら真空中でBridgman法により円柱状単結晶を育成した.この単結 晶から,放電加工により無ひずみで 4本の試験片を切り出した. 各試験片の結晶方位は Fig.1に示す通り,試験片応力軸を<211>, 表面を {110}になるように制御した.その後,機械研磨,電解研 磨を施して表面を鏡面かつ清浄に仕上げ,試験に供した.また, 本実験では腐食液に 1 mol/1 NaNO2水溶液を用いた.この水溶液 は Fig.2で明らかなように空気の影響を受けて液作成直後のアル カリ性から短時間で中性に変化している.これまでの報告におけ るSCC試験では同液のpH値は 8.0~9.2の範囲内で行われている⁸⁾.

従って、本実験における試験環境を Table 1で示すように定め た.S1は293±2 Kの空気中で、さらに、S2、S3、S4は298±2 Kの 1 mol/1 NaNO₂水溶液中で引張速度8.33×10⁻⁸ m/sのSSRTにより試 験を行った.このうちS2は温度制御以外の環境制御を行わずに、 S3およびS4試験片においては試験中の変質を抑えるため、流量 4.2×10^{-7} m³/sで常時新生な液を導入し、pH値を 8.0 \leq pH < 9.2の 範囲内に制御した。S3には乾燥空気をバブリングした腐食液を、 S4にはそうでない腐食液を使用して SCC試験を行った.

3.実験結果

【純銅単結晶のSCC】 Figure 3 に純銅単結晶試験片の大気中の 引張試験,およびSCC試験結果を示す.

大気中の引張試験を行ったS1試験片は、主すべりトレースに沿って試験片中央部にネッキングを起こし、延性的に破断した。

全く試験環境を制御せずに試験を行ったS2試験片は,全面が一様に黒色被膜に覆われ,著しい全面割れが認められた.この破面は Fig.3に見られるような脆性的な破断形態を呈した.

環境制御を行った単結晶試験片のうち、乾燥空気を導入し泡立 てた腐食液を使用したS3試験片は、ほとんど延性的に破断してお り、割れは変形帯などに局部的に認められるだけであった。また、 最終破断縁周辺にのみ黒色の被膜が形成され、この領域内に大部 分の割れが集中していた。試験片表面のその他の部分はほぼ下地 金属と同様の光沢を有しており、そこには割れは認められなかっ



O山本

博士

同志社大・院(現・石川島播磨重工)





Fig.2. Time dependence of pH-value in 1 mol/1 NaNO₂ at 293 K. At the beginning of the test, the solution had alkalinity that pH-value was 8.9. After 6 hours, the pH-value decreased quickly to 8.0. The solution kept a constant pH-value 7.2 after 24 hours.

Table 1 Test conditions on each specimen. Crosshead speed is $8.33 \times 10^{-8} \, \text{m/s}.$

Specimen	Environment	Temperature (K)	рĦ	Bubbling o dried air
S1	Air	293±2		
S2	1mol/l NaNO ₂	298±2	Uncontrol	No
S3	1mol/1 NaNO ₂	298±2	Control	Yes
S4	lmol/l NaNO ₂	298±2	Control	No
	Surface	appearance	Fractu	re mophology
51	Bright		Ductile fracture.	

S2	Dark(Surface was covered with tarnished film.)	Brittle fracture.
S 3	Bright(Only fractured edge was covered with tarnished film.)	Ductile fracture.
S4	Bright(Only fractured edge was covered with wide tarnished film.)	Ductile and brittle fracture.

-199-

た.一方,乾燥空気を導入しない液を使用したS4も,ほぼS3と同様で黒色被膜が認められた最終破断縁にのみごくわずかの脆性的な巨視割れが観察された(Fig.3).

これらの結果は従来の報告と異なり、腐食液の成分およびpH値の制御した場合,SCCが発生し難くなることを示唆している.

【S1, S3, S4の応力-ひずみ線図】 Figure 4に, S1, S3, S4を 用いた試験結果のそれぞれの応力-ひずみ線図を示す. Fig.4で 示す通り,以上三つの試験片の応力-ひずみ線図の間には大きな 差異は認められず,このことからもS3, S4がほぼ延性的な破断を 起こしたものと思われる.

S2はS1, S3, S4よりもかなり低い最大応力(約113MPa)を示して 破断に至っており,以上からも SCC特有の脆性的な破断を起こし たことは明確である.

4. 考察

【純銅単結晶の SCC発生条件】 本実験では従来の報告と異なり 腐食液の成分とpH値を一定に制御したもとで純銅単結晶の SCC試 験を行った結果。 SCCの発生はほとんど認められなかった.環境 制御をしなかったS2の全面割れ,環境制御を施したS3,S4に見ら れたわずかな脆性割れは SCCによるものと思われるが、いずれも 黒色被膜の領域内に存在していることから,この黒色被膜の生成 が SCC発生の必要条件であると推察される. 被膜の成分は、Cu20 であると考えられる.黒色被膜とピット発生との関係を模式的に 示した図が Fig.5である. この被膜は常温では不活性で,ある程 度以上成長しないが(Fig.5(b)), 結晶の変形が進み結晶内部で 増殖された転位が被膜に達すると(Fig.5 (c)),転位の堆積によ る応力集中から局部アノード溶解が活発になり(Fig.5 (d)), ビ ットの発生・発達を促す(Fig.5 (e))。 このように生じたピット が結晶学的方位を選択しつつ微視的割れに成長する(Fig.5(f)). これは、本実験で黒色被膜が変形帯や破断部等の高変形部にしか 生じていないことからも明らかである.



Fig.3. SEM micrographs of S2 and S4 specimens after SCC test in 1 mol/1 NaNO₂ solution.

(a) Top surface.

(b) Side surface.

(c) Fractograph.

本実験でS3, S4のように黒色被膜があまり発生しなかった原因 について考察する。今回の実験方法で従来の方法と異なる点は, 試験中,連続的に新生な腐食液を腐食槽に導入し,腐食液の成分 および pH値を一定に制御したことである。Fig.2にも示したよう に,1 mol/1 NaNO2水溶液は大気中に放置するとCO2等を吸着し, pH値の経時変化が著しい.これは,溶液の化学的性質の変化を示 咳するもので,前述のように,溶液成分を制御しない場合には黒 色被膜が全面に生じ,これに対し制御した場合はほとんど被膜が 形成されなかった事実からも,本実験での純銅の表面の被膜生成 に少なからぬ影響を及ぼすものと考えられる.なお,腐食液中の 溶存O2量の SCC学動への影響は認められなかった.これらの試験 結果については極めて良い再現性が得られた。



Fig.4. Stress-strain curves for Cu single cristal specimens with <211> orientation, tested in air (S1), in 1 mol/1 NaNO₂ solution deaerated (S3) and in 1 mol/1 NaNO₂ solution not deaerated (S4) at a crosshead speed of 8.33x10⁻⁸m/s.





-200-

【割れの結晶学的方位】 Figure 6はS3試験片表面に観察された 微視割れである.この微視割れは、変形帯部分に存在しているこ とがわかる.微視割れの先端は(101)、または(110)トレースを指 向しており、途中、主すべりトレースに沿って伝播している部分 も認められる.さらに、割れ周辺部には主すべり系の他に、交差 すべり系および臨界すべり系が働いたものと思われる.すなわち、 この微視的割れの周辺は高変形を受けており、割れは結晶学的方 位を選択して拡大していることがわかる.

【割れ進展のメカニズム】 前述の微視的割れが巨視的な割れに 発展する機構について考察する.Fig.7に S4試験片表面に観察さ れた脆性的な割れの列のSEM写真を示す.Fig.7 では、いずれ の割れも試験片中央部の変形帯上に存在している.そこで割れ進 展の様子を模式的に示した図がFig.8 である.まず,主すべりト レース上に発生したピット(Fig.8 (a))が,微視的割れに成長す ると(Fig.8 (b)),大きさを拡大しながら割れの先端を(100)また は(110)トレースに向ける(Fig.8 (c)).さらに成長を続けると, 割れ先端の方向を主すべり(111)トレースに変え(Fig.8 (d)),最 終的に、それらの先端が主すべりトレース上に列を成して連結し (Fig.8 (e)), Fig.7 (c)に見られる巨視的な割れが生成する.



Fig.6. SEM micrograph of microcrack on S3 specimen showing the activated slip systems around the microcrack.



- Fig.7. Top surface in the vicinity of the fractured area of S4 specimen.
 - (a) Each microcrack initiated along {110} traces across {111} primary slip traces.
 - (b) The direction of the microcrack tips changed to {111} primary slip traces.



Fig.8. Schematic illustration showing mechanism of macrocrack formation.

5. 結言

1 mol/1 NaNO2水溶液を腐食液として、その成分と PH値を一定 に制御し SCC試験を行った結果,試験片表面の観察および応力-ひずみ線図からも明確な SCCの発生は認められなかった.なお, 環境制御を行わない場合には明らかに SCC発生が観察された.す なわち,PH値をはじめとする腐食液の化学的性質を制御すること は、SCC発生の条件であると思われる黒色被膜の生成を起こしに くくすると推察される.さらに黒色被膜の生成には高変形・高応 力が必要であることがわかった.また,応力軸<211>,表面[110] の全ての試験片で観察された割れは,転位の堆積で活性化された 局部アノード溶解により発生したビットから {110]トレースに沿 って微細割れに進展し,最終的に {111]トレース上に列をなした 波状の巨視割れに成長する.

<参考文献>

- K.Sieradzki, R.L.Sabatini and R.C.Newman:Metall. Trans. A, <u>15A</u>, 1941(1984).
- 2) K.Sieradzki and R.C.Newman: Phil.Mag.A, 51, 95(1985).
- 3) E.I.Meletis and R.F.Hochman:Corros.Sci.,24,843(1984).
- 4) E.I.Meletis and R.F.Hochman:Corros.Sci., 26,63(1986).
- 5) 中澤 義和:同志社大学大学院修士論文(1987).
- J.Yu, R.N.Parkins, Y.Xu, G.Thompson and G.C.Wood: Corros.Sci., <u>27</u>, 141(1987).
- 7) J.Yu and R.N.Parkins:Corros.Sci., 27, 159(1987).
- 8) e.g. A.J.Forty and D.Humble: Phil.Mag., 8, 247(1963).