

平成 1 4 年度卒業論文

マグネシウム合金 AZ92A における腐食疲労き裂発生挙動

知能機械システム工学科

材料強度学研究室

1 0 3 0 1 4 0

原田 進太郎

# 目次

- 1 緒言
- 2 材料および実験方法
  - 2.1 試験片
  - 2.2 実験方法
- 3 実験結果
  - 3.1 侵漬試験
  - 3.2 疲労強度
  - 3.3 き裂発生挙動
- 4 考察
  - 4.1 純水環境下でのき裂発生
  - 4.2 3%NaCl 水溶液環境下でのき裂発生
- 5 結言
- 6 謝辞
- 7 参考文献

# 1 緒言

マグネシウムは実用軽金属中もっとも軽く、比強度、比剛性が鉄やアルミニウムより優れている。その上、鋳造性や加工性がよく、特に切削性に優れており、寸法精度が高く、寸法安定性も優れている<sup>(1)</sup>。また、マグネシウム合金は実用金属中最大の振動吸収性があり、リサイクルが可能なので、非常に利便性の高い軽金属である。主な使用例としては、振動を嫌うハードディスク、MD、CD 等の他に、振動吸収性が良いので、自動車のホイールやステアリング等にも使用されている。その他にも金属の持つ放熱性や電磁波シールド性も注目されている。例えば 30~200MHz の帯域で 90~100dB の安定したシールド効果を発揮し、携帯電話の限界値の帯域、パソコンからの電磁波遮断などに最適である。<sup>(2)</sup> また、マグネシウム合金は加工硬化率が高く、物体が衝突した時に生じるくぼみは、アルミニウム合金や軟鋼に比べて小さいなどの特徴を有する。すなわちマグネシウムは、加工資源として豊富な上、数々の有能な特性を持つ非常に優れた、時代の要請に応える、次代をになう金属なのである。

これら各種マグネシウム合金の中で本実験で用いた鋳造用マグネシウム合金 AZ92A は自動車や航空機、一般産業部品などに用いられているが、耐食性が非常に悪く、実用の際には十分に考慮しなければならない。しかしながら、この材料の腐食疲労に関する研究事例は少ない。

一般に金属材料へある応力を 1 回負荷しても破壊しない場合に、同じ応力を繰返し負荷すると破壊することがある。この現象を金属疲労といい、応力の振幅が引張試験で得られる降伏応力より小さい場合でも十分に繰返すと疲労破壊が起こることがある。特に腐食環境中における疲労現象のことを腐食疲労という。腐食疲労は腐食作用との相乗効果によって、破壊の進行が加速される。実用状態における金属材料はさまざまな腐食環境に置かれることが多く、腐食疲労は機械構造物の耐用年数に大きな影響を与えるため、現在最も解決が急がれる課題の一つである。

一般に金属材料が疲労によって最終破断に至るまでの過程で、応力繰返しの初期過程は結晶方位の関係から結晶中の高いせん断応力を受ける結晶面を転位が移動し、すべり線あるいはすべり帯が発生する。すべり帯は応力繰返しとともにその幅を増し、また凹凸も大きくなり、その中に微小き裂が生じる。なお、このような転位の表面への到達と関連し、入り込みや突出しと呼ばれる凹凸が電子顕微鏡で観察される場合もあり、入り込みはき裂へと成長する。従って、疲労き裂の発生はせん断応力に支配される。また、き裂はすべり帯中のほか、結晶粒界においても観察される。以上のように、疲労き裂は部材表面の弱い部分に発生しやすいが、溶接欠陥あるいは不純物などが部材内部にある場合には内部から発生することもある。発生したき裂が結晶粒寸法程度以上の長さになると垂直応力が支配的になり、極端な異方性を有する材料以外では、疲労き裂は最大垂直応力と直角方向へ進展する。実用部材におけるき裂発生の原因は溶接、機械加工などの製造時に生じる欠陥や応力集中部の存在あるいは使用時の腐食環境などさまざまであるものの、き裂進展過程は金属疲労によっていることが多い。

そこで本研究では、3%NaCl 水溶液と純水を用いて腐食環境をつくり、鋳造用マグネシウム合金

AZ92A のき裂の発生挙動に及ぼす腐食環境の影響について着目し、実験を行った。

## 2 材料および実験方法

### 2.1 試験片

実験に用いた材料は Mg-Al-Zn 系合金 AZ92A-T6(JIS MC3)である。その化学成分を表 1 に示す。T6 処理の条件は 680K、24 時間空冷による溶体化、478K、8 時間の人工時効である。機械的性質を表 2 に示す。

表 1 化学成分 (wt%)

Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Mg
8.69	1.94	0.14	0.023	0.002	0.002	bal.

表 2 機械的性質

耐力 0.2 MPa	引張応力 B MPa	伸び %	ヤング率 E GPa
148	282	7.0	43

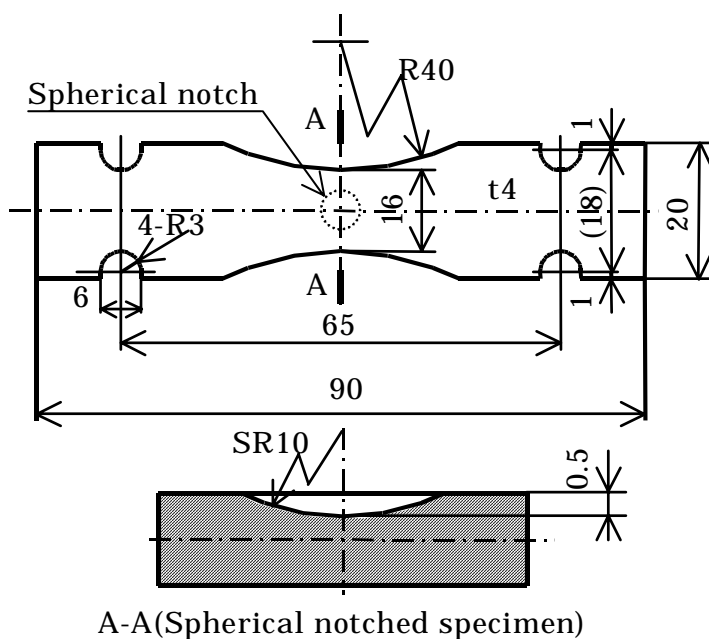


図 1 試験片の形状および寸法

試験片は、納入材である約 270×100×20[mm]に鋳造された鋳塊を、図1に示す形状・寸法の平滑材試験片へ機械加工した。疲労き裂発生挙動を連続的に観察するためのノッチ部分は曲率半径10[mm]、深さ0.5[mm]の球面のくぼみである。加工後、表面をサンドペーパーを使用し研磨した。ノッチ部はバフ研磨を施した。

仕上げに電解研磨を行った。使用した電解研磨液はリン酸とエタノールを3：5の割合で作った。時間は、電圧6.5[v]、電流1.5[A]で研磨し、表面層を約20μm除去した。

電解研磨は機械的方法と違い、凹凸部の選択的溶解によって平滑、光沢化させることができる。また電解研磨は、加工変質や加工硬化層を作らないことに特徴がある。さらに研磨面に不純物や汚染などが少なく清浄となる長所もある。

仕上がった試験片の表面を顕微鏡を用いて確認し、綺麗ではない物は再度電解研磨を施した。なお、本材料の微視組織はhcp構造の相とその粒界でMg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>が不連続析出した、いわば2相のような様相を呈する。

## 2.2 実験方法

疲労試験には東京衝機製、容量30N・mの平面曲げ疲労試験機を用いた。荷重条件は約20Hzの完全両振りであった。また、実験において負荷した応力振幅  $a$  は、3%NaCl水溶液環境下では100、90、80、70、60、40MPaで、純水環境下では  $a=100、80、60、40$ MPaであった。この応力振幅に対応する曲げモーメントの最大値  $M$  は式(1)、(2)を用いて求めた。その際、図2に示す最小断面部  $b$  および高さ  $h$  はノギスを用いて個々の試験片ごとに測定した値を代入した。

$$M = Z \times \sigma_a \quad (1)$$

$$Z = \frac{bh^2}{6} \quad (2)$$

$a$  : 繰り返し曲げ応力振幅 [MPa]

$Z$  : 断面係数 [ $mm^3$ ]

$b$  : 幅 [mm]

$h$  : 板厚 [mm]

$M$  : 曲げモーメント [ $N \cdot mm$ ]

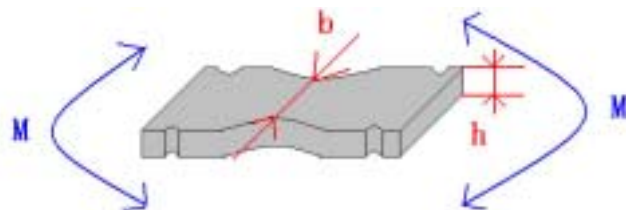


図2 試験片

腐食液は 3%NaCl 水溶液および純水を使用し、図 3 のように試験片上へ滴下して腐食環境をつくった。滴下には注射針を用い、80cc/hr の量で滴下した。滴下した腐食液はアクリル製の受け皿で受け取った。



図 3 滴下状態

き裂の発生過程はレプリカ法により連続的に観察した。レプリカ法とは、アセチルロースをアセトンに浸すことにより軟化させ、その軟化したアセチルロースを試験片上のノッチ部へ貼り付け、硬化したところではがし、き裂や腐食ピットなどの凹凸の形を採取する方法ことである。

すなわち、ノッチ部のき裂や腐食ピットの型を取る手段の一つである。採取したレプリカは両面テープでプレパラートに貼り付け、イオン Sputter を用いて金パラジウムを蒸着させた。この蒸着により反射率が増加し、光学顕微鏡での観察がし易くなる利点がある。

き裂発生挙動の観察は、破断直前部分からき裂発生部分へさかのぼりながら行った。観察には光学顕微鏡、レーザー顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いた。走査型電子顕微鏡を用いて観察を行う際に、通常のレプリカは使用できないので、ポジティブレプリカを作成した。ポジティブレプリカとはレプリカを貼り付けたプレパラートごと銅メッキを施し、メッキが出来上がったプレパラートのノッチ部分から付着した銅をはがし、レプリカの凹凸の形を採取したものである。すなわち、レプリカのレプリカである。メッキに使用した溶液は濃硫酸 50g、硫酸銅 125g、アルコール 50g、水 775g の割合で作成した。時間は 0.9A で約 1 時間 10 分行った。

## 3 実験結果

### 3.1 浸漬試験

実験に使用したマグネシウム合金の表面性状に及ぼす腐食の影響を観察するため、3%NaCl 水溶液環境下において浸漬試験を行った。試験片表面の観察はレーザー顕微鏡にて行った。その所定の浸漬時間経過後の表面状態の写真を図 4 に、また表面の凹凸状態を図 5 に示す。この表面の凹凸形状は、レーザー顕微鏡の表面形状測定機能を利用し、図 5 に示す線に沿っての高さデータから求めたものである。3%NaCl 水溶液環境下では基本的に全面腐食となるか、図 5 に示すように著しい凹凸が形成されることがわかった。



### 3.2 疲労強度

図6にS-N曲線を示す。S-N曲線とは、縦軸に負荷応力振幅、横軸にその応力振幅にて繰返し負荷したときの破壊までの繰返し数を対数で示したものである。実験を行った範囲においては3%NaCl水溶液中と純水中の疲労強度の差はわずかであった。また、太い実線で示した同材料の大気中での疲労試験結果<sup>(3)</sup>と比較すると、破断寿命  $N_f$  が $10^5$ 回以下となる領域では、環境による疲労強度低下は大きくなかった。

しかし、 $N_f$  が $10^6$ 回での時間強さは両腐食環境下とも大気中のその60%程度まで低下した。このことから、長寿命になるに従って環境の効果が著しく現れることがわかる。これは主に時間経過に伴う材料表面の腐食損傷によるものである。

また、実験を行った応力振幅の範囲において、全破断寿命に対するき裂発生寿命は、純水環境下では約10%、3%NaCl水溶液環境下では約30%であった。

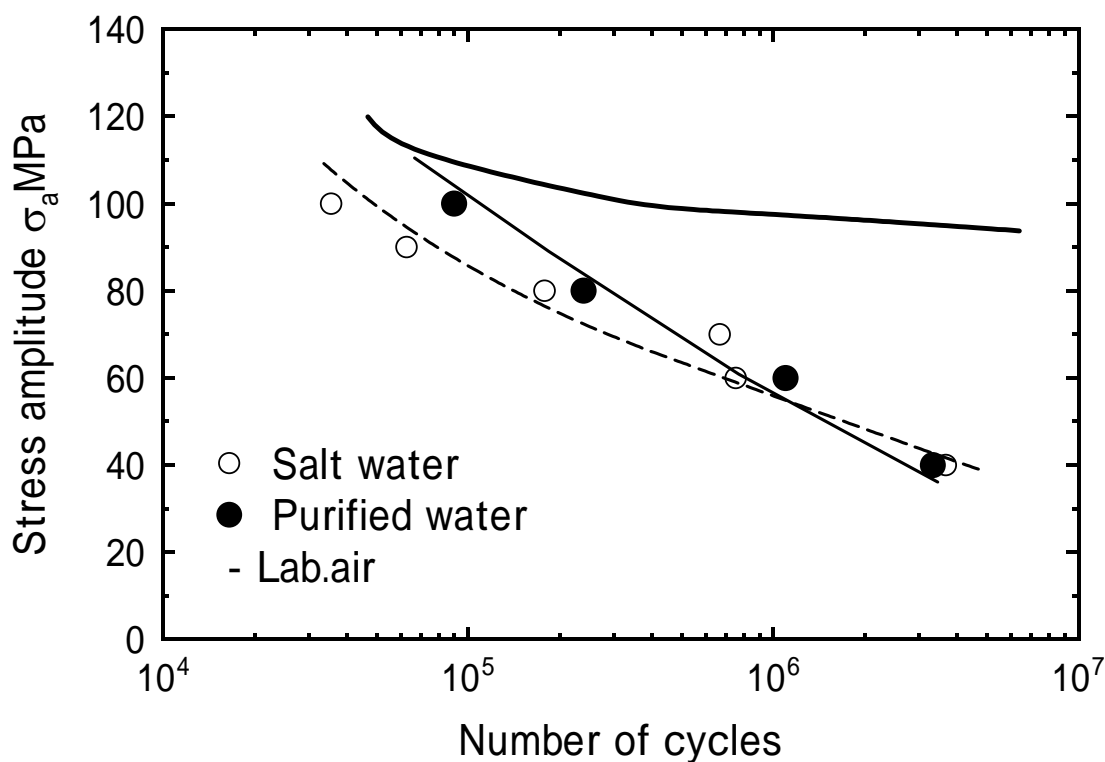


図6 S-N 曲線



### 3.3 き裂発生挙動

本材料の室温大気中での疲労き裂発生挙動に関してはこれまでの研究<sup>(4)</sup>により、以下のことが明らかにされている。

- (1) 比較的応力振幅が大きい場合、疲労き裂は 相内に生じるすべり帯にそって、ほぼ 1 結晶粒を単位として発生し、伝ぱを開始する。
- (2) 応力振幅が小さくなると表面近くの材料内部にある微小な鑄造欠陥を基点としてき裂が発生する傾向が大きくなる。

本実験で用いた腐食環境下でき裂発生挙動がどのようになるかを以下に示す。

図 7、8 に純水環境下、応力振幅  $a=60\text{MPa}$  におけるき裂発生挙動を連続的に観察した結果の一例を示した。図 7 では腐食により生じたピット(腐食ピット)からき裂が発生していることがわかる。一方同じ試験片でも図 8 に示すようにすべり帯からの発生も確認された。しかし、図に示した純水下でのすべり帯き裂の発生挙動は室温大気中でのそれと異なり、き裂発生前に観察されるすべり帯の数が少なく、またその太さも細い。

図 9 に 3%NaCl 水溶液環境下、応力振幅  $a=80\text{MPa}$  におけるき裂発生挙動を連続的に観察した結果の一例を示した。このように 3%NaCl 水溶液環境下では、腐食き裂はほぼ析出相に生じた腐食ピットから発生することがわかった。

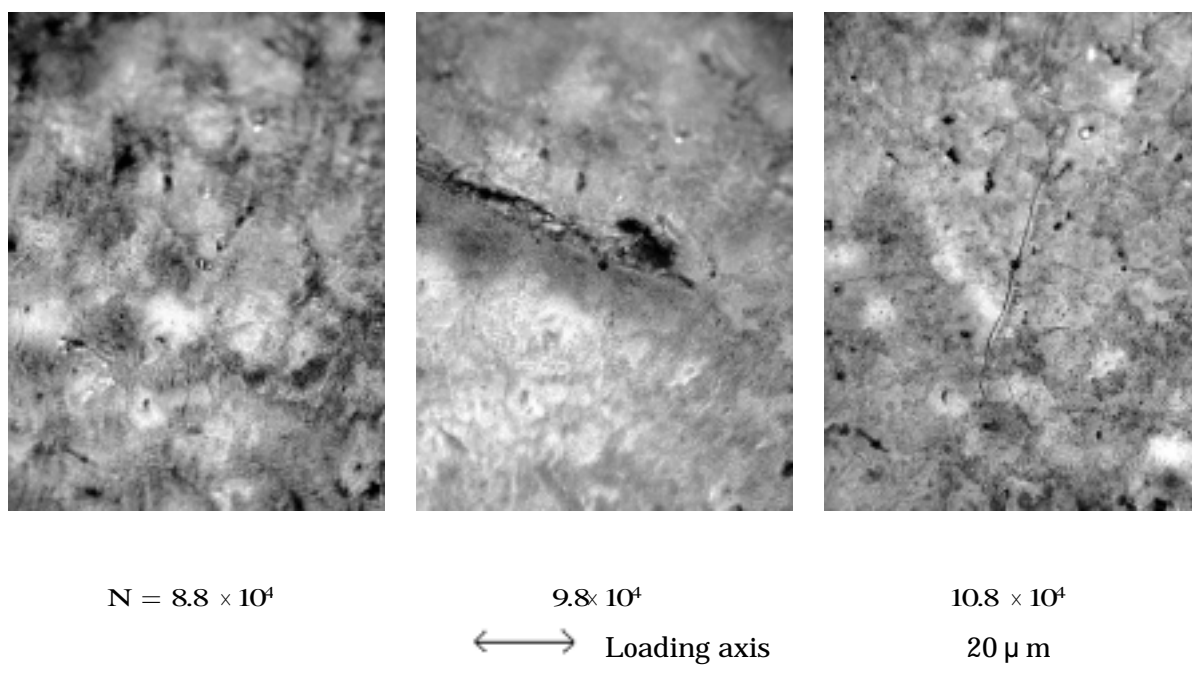
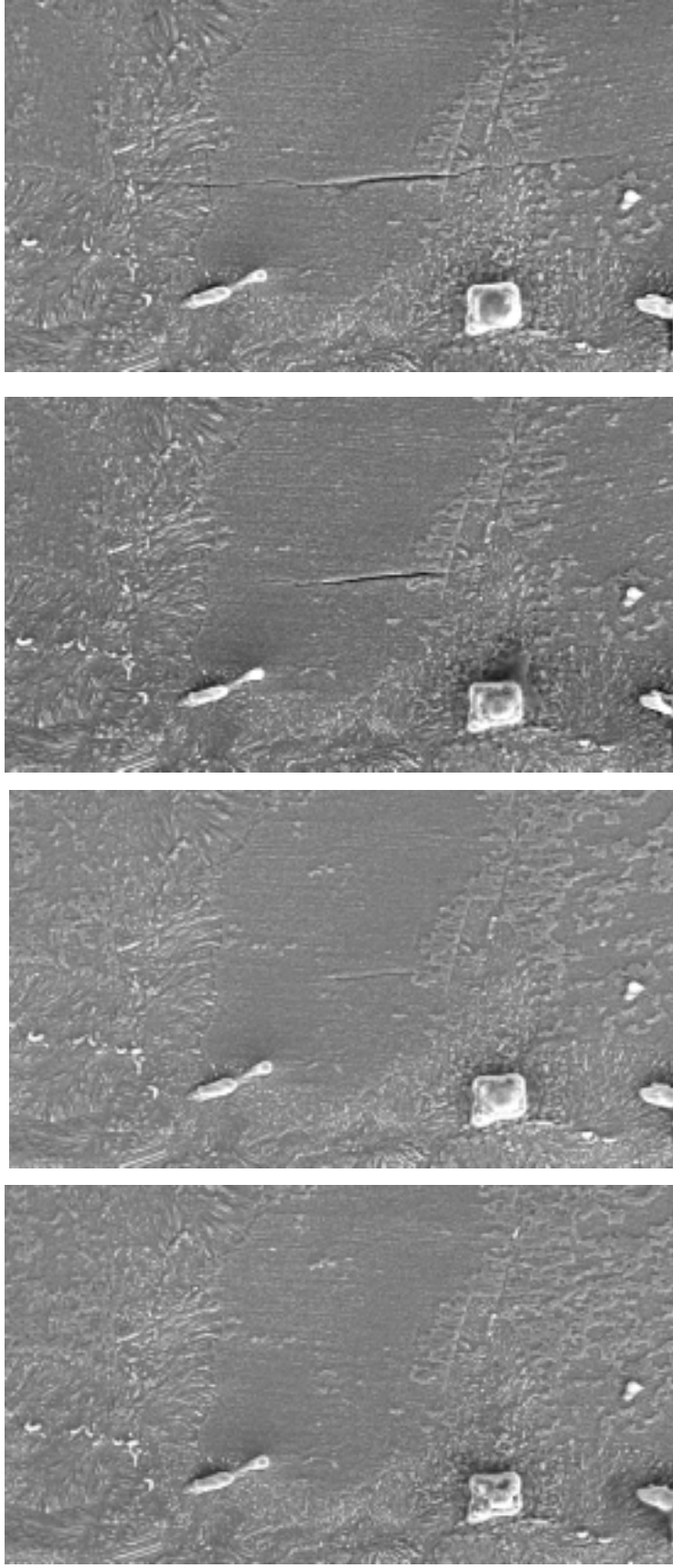
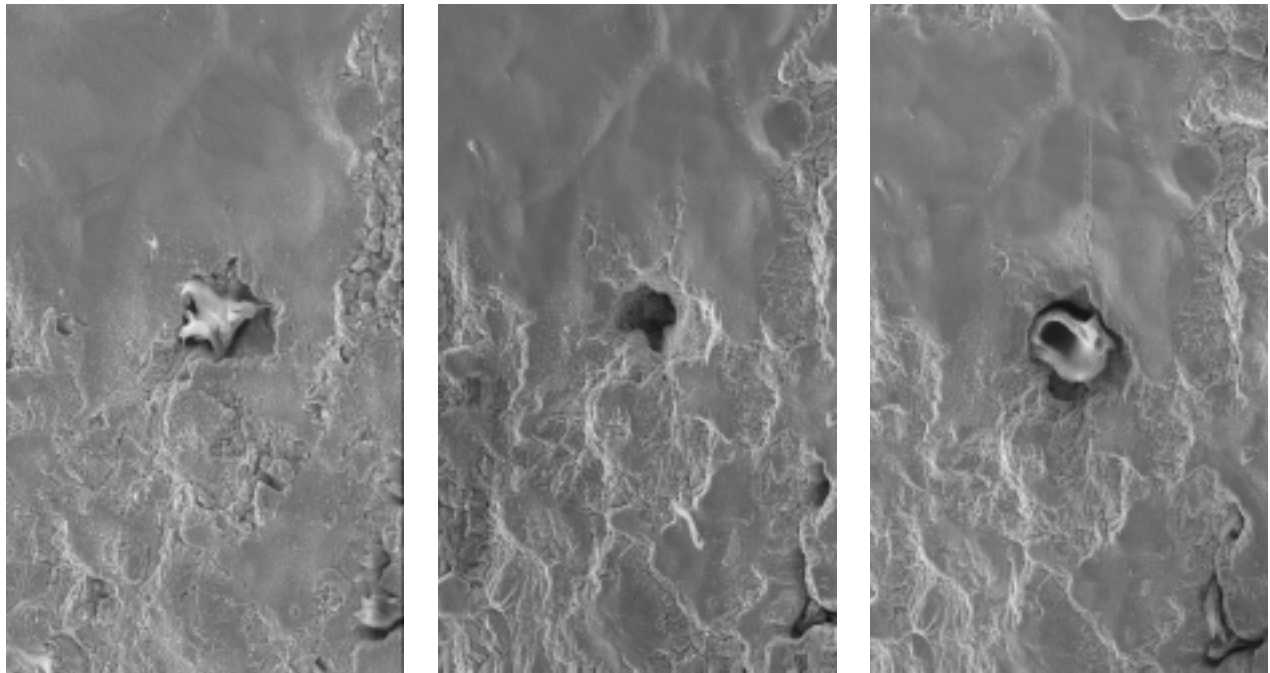


図 7 純水環境下での腐食ピットからのき裂発生過程(  $a=60\text{MPa}$ )



$N=6 \times 10^4$                        $11 \times 10^4$                        $18 \times 10^4$                        $20 \times 10^4$   
 Loading axis  $\longleftrightarrow$   $\frac{20 \mu m}{\hspace{1.5cm}}$

図8 純水環境下でのすべり帯からのき裂発生過程 ( $\sigma_a=60\text{MPa}$ )



$N = 12 \times 10^4$

$18 \times 10^4$

$20 \times 10^4$

←→ Loading axis

50  $\mu$  m

図9 3%NaCl水溶液環境下での析出相腐食ピットからのき裂発生過程 (  $a=80$ MPa)

## 4 考察

### 4.1 純水環境下でのき裂発生

図10に純水環境下、応力振幅  $a=60$ MPa (  $N/N_f = 98\%$  ) および  $a=100$ MPa (  $N/N_f = 80\%$  ) での、き裂の発生が認められるすべり帯と腐食ピットの数グラフにして表した。すべり帯から発生したき裂の数は両応力振幅とも同じ数であった。前述のように純水環境下での疲労き裂は、大気中と異なり発生部付近でのすべり帯が、大気中ほど多く見られないことである。これはすべり帯部分、すなわち転位によって新しくできた面へ腐食作用が集中するため、応力振幅の大きさにあまり関係がないと考えられる。

しかし、腐食ピットからのき裂発生は  $a=100$ MPa の場合が  $a=60$ MPa の時よりも6倍も多い。これは腐食ピットに生じる応力集中が関係しており、応力振幅が大きくなるとピットの縁においてき裂発生条件を満たすようなピットの数が多くなるためである。このことから腐食ピットからのき裂の発生数は応力振幅の大きさに依存していると考えられる。

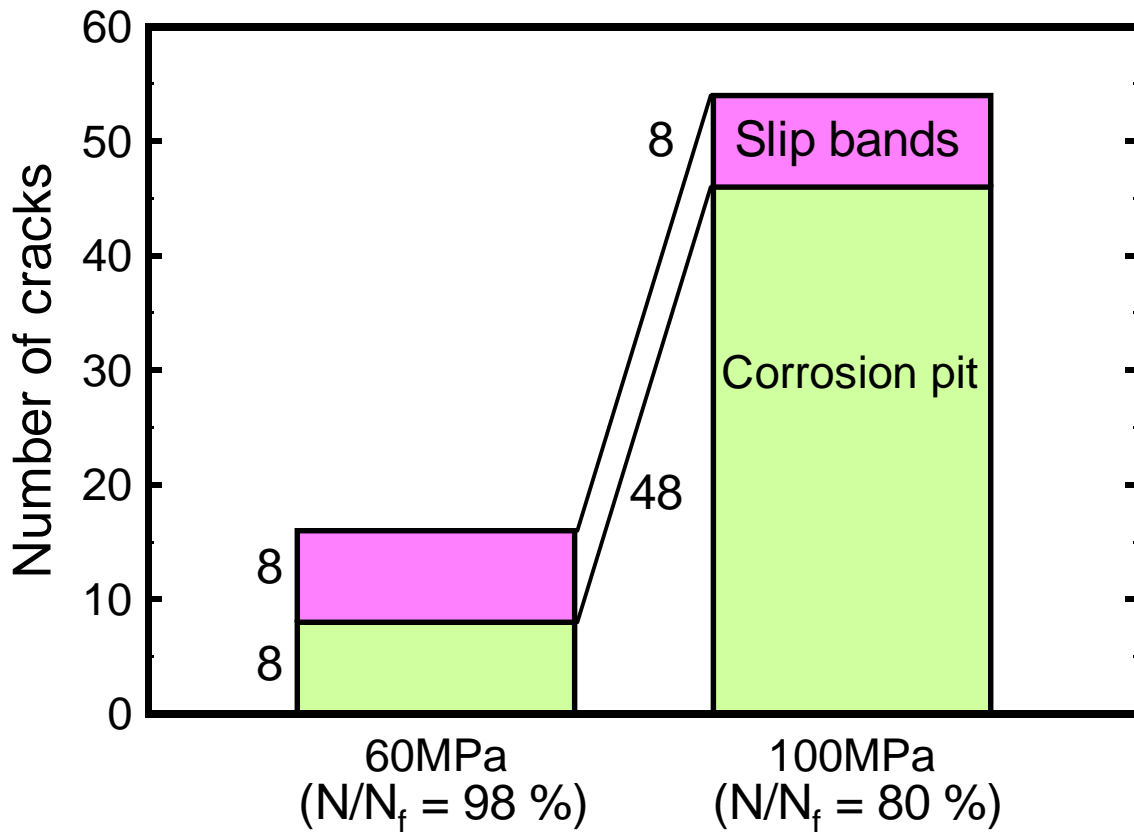


図 1 0 すべり帯および腐食ピットからのき裂発生数

#### 4.2 3%NaCl 水溶液環境下でのき裂発生

図 1 2 に 3%NaCl 水溶液環境下、応力振幅  $a=80\text{MPa}$  におけるき裂発生部付近 (図 1 1) の表面形状の変化を示した。この図のプロファイル化は図 1 1 に示した 2 本の線 a および b に沿ってのもので、図 1 2 - ( 1 ) は 相の表面形状を表し、図 1 2 - ( 2 ) は析出相の表面形状を表している。先に述べたように、NaCl 水溶液中では本材料は基本的に全面腐食となるが、析出相部分は含有成分の違いによって、腐食速度の速い部分とそうではない部分が生じるため、図 1 2 - b のような著しい凹凸が形成される。

浸漬試験の結果と同様全体的に腐食の影響を受けたが、やはり析出相への影響が激しく、このため発生したき裂のほぼ全てが析出相に生じた腐食ピットから発生した。

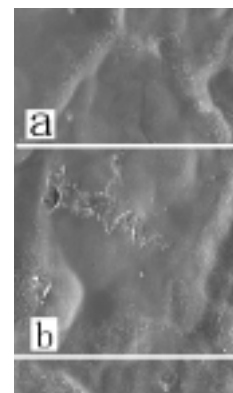
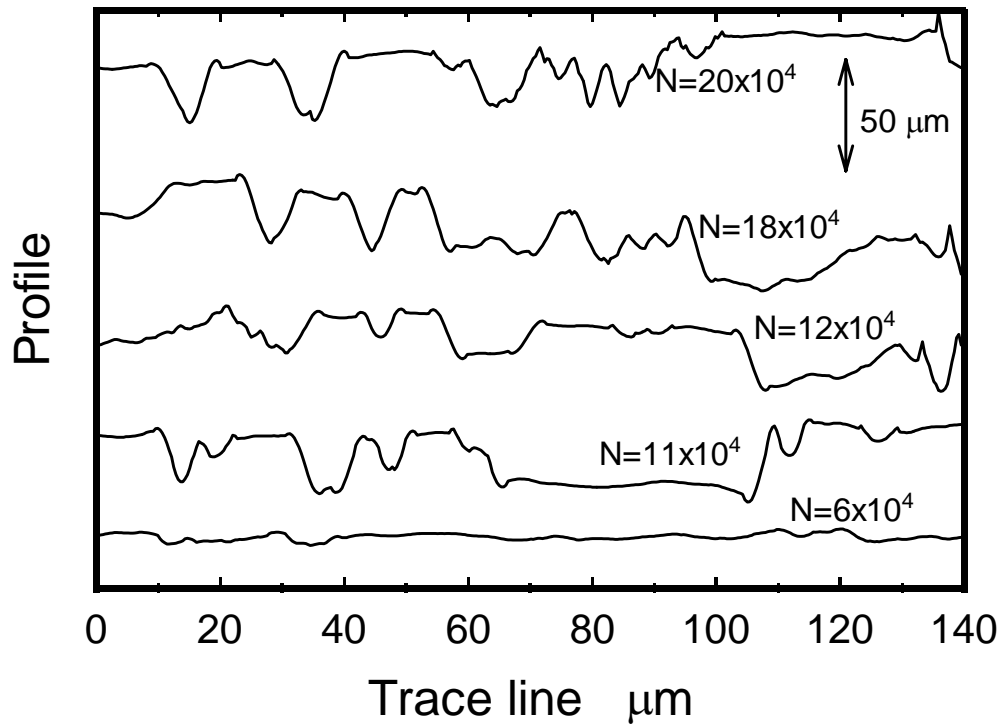
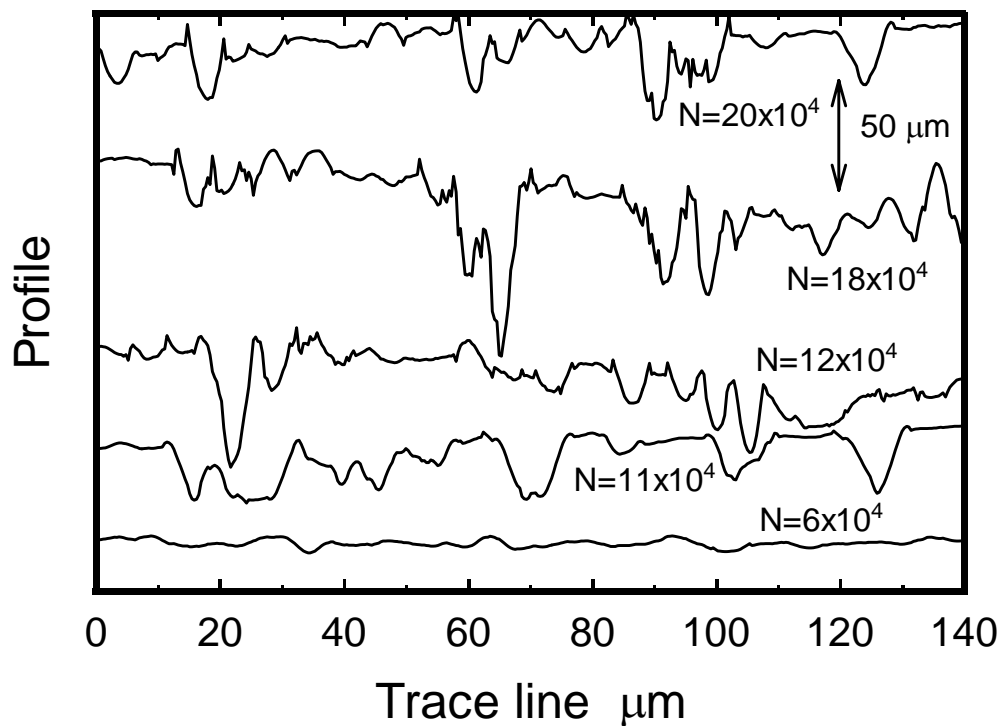


図 1 1



( 1 ) 相部分の凹凸形状 ( 図 1 1 線 a に沿う表面形状 )



( 2 ) 析出相部分の凹凸形状 ( 図 1 1 線 b に沿う表面形状 )

図 1 2 3%NaCl 水溶液環境下での試験片表面の形状 (  $\sigma=80\text{MPa}$  )

## 5 結言

本研究では鋳造用マグネシウム合金 AZ92A の平滑材を用いて、純水環境下および 3%NaCl 水溶液環境下でのき裂発生挙動を調べた結果、以下の結果が得られた。

- 1 実験を行った範囲においては 3%NaCl 水溶液中と純水中の疲労強度の差はわずかであった。また大気中の結果と比較して長寿命域での疲労強度低下が著しい。
- 2 実験を行った応力振幅の範囲において、全破断寿命に対するき裂発生寿命は、純水環境下では約 10%、3%NaCl 水溶液環境下では約 30%であった。
- 3 純水環境下では疲労き裂は 相内に生じたすべり帯から発生する場合と、腐食ピットから発生する場合がある。腐食ピットから発生するき裂の数は応力振幅に影響される。一方 3%NaCl 水溶液環境下では疲労き裂のほぼ全ては析出層にできた腐食ピットから発生した。

## 6 謝辞

本研究を行うにあたり、終始に渡りご指導をくださいました楠川量啓助教授に深く感謝致します。また、白倉一人先輩および、中澤健太先輩からは数々の助言を頂きました。あわせて感謝致します。

## 7 参考文献

- ( 1 ) 日本マグネシウム協会ホームページ, URL ; <http://www.kt.rim.or.jp>,
- ( 2 ) URL : <http://www.geocities.co.jp/SiliconValley-PaloAlto/7123/hidden/juubako/mgintro.html>
- ( 3 ) 楠川 量啓, 高尾 健一, 第 26 回疲労シンポジウム講演論文集, P17 ( 2001 )
- ( 4 ) 楠川 量啓, 高尾 健一, 日本機械学会論文集, 68A-671, P.P.1092-1097(2002)
- ( 5 ) 萩原 芳彦 鈴木 秀人 共著 破壊力学