

平成 14 年度

卒業論文

マグネシウム合金 AZ31M の
腐食疲労き裂伝ば挙動

高知工科大学 知能機械システム工学科

材料強度学研究室

1030154 森 強

目次

1 . 緒言

2 . 材料および実験方法

2-1 材料

2-2 試験片の形状と加工

2-3 腐食試験用チャンバー

2-4 疲労試験

3 . 実験結果

3-1 引張試験

3-2 き裂伝ば速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK の関係

3-3 き裂閉口現象

3-4 破面観察

4 . 考察

5 . 結言

6 . 謝辞

7 . 参考文献

1. 緒言

近年、環境問題において貴重な有限資源の不足や地球温暖化など大変問題になってきている。さまざまな部門が省エネルギー化やコスト削減につながる材料としてマグネシウム合金に注目しはじめた。軽量化が燃費削減や低排気ガスにつながる自動車産業ではマグネシウム合金を自動車の一部に利用している。また地球で 8 番目に多いという豊富な資源であるため価格も安く資源不足に悩まされることがない。さらにリサイクル性に優れ、リサイクル困難なプラスチック材料の変わりとしても注目されている。ヨーロッパでは 1986 年の英国における国際会議をはじめとして、マグネシウム合金およびその応用に関する国際会議が毎年開催されるようになった。そして 90 年代半ばより需要が急増し始めている。このことはマグネシウム合金に対する期待の大きさを物語っている。

マグネシウム合金の特徴は一般的に強度と鋳造性を得るための基本元素 Al、Zn、結晶微細化のための Zr、耐熱性をもたせる希土類元素を含有させている。密度が 1.74 g/cm^3 で、アルミニウムの $2/3$ 、鉄の $1/4$ 、チタンの $1/3$ と実用金属中最も軽量で比強度は鉄やアルミニウムより優れており、リサイクル性、比耐力、放熱性、加工性、寸法安定性、振動吸収性に優れ構造用材料としても使用されている。しかし、依然として材料や構造物の疲労による破壊が後を絶たない。日本機械学会の技術資料に見られる機械・構造物の破損事故例において高温疲労、腐食疲労、フレッチング疲労などを含めた疲労による破損事故が約 60% を占めている。不安定破壊においても初期欠陥から使用中の繰返し応力などにより疲労き裂が伝ばし、き裂が限界寸法に達した点で不安定破壊を起こしていることから、約 80% は疲労が関係しているといっても過言ではない。また疲労はき裂発生までの過程そしてき裂伝ば過程とに大別できる。切り欠きのような応力集中部やき裂状欠陥が存在する場合はほとんどき裂伝ば過程によって占められるとある。

マグネシウム合金は腐食環境下における耐食性が非常に悪く現在の防食方法では良好な耐食性がないため、湿度の高い大気中、水中や塩水中などの環境下においての使用は困難である。そのために工業的に利用されているほとんどのマグネシウム合金の種類が数種類に限られ、成形方法もまた数種類程度しか実用化されていない。これからの需要性も考え、マグネシウム合金の実用化に向けた様々な環境下による疲労強度を把握する事は重要である。

本実験ではマグネシウム合金 AZ31M 圧延材を腐食環境下での疲労き裂伝ば挙動に注目した試験を行った。き裂長さ a が繰返し数 N の間に Δa だけ成長したとき、その成長速度を da/dN と表し疲労き裂伝ば速度という。また一般的に破壊力学的試験片における応力拡大係数 K は、(式 1)で表され、疲労試験における応力およびき裂長さは時間とともに変化するため繰り返される応力の最大値 $\sigma_{\max}$ による $K_{\max}$ (式 2)と繰り返される応力の最小値 $\sigma_{\min}$ による $K_{\min}$ (式 3)が得られる。その差をとったものを ΔK と表し、応力拡大係数範囲という。

これはき裂先端の応力場の強さを表すパラメータである。

Paris と Erdogan により疲労き裂伝ば速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK との間にパリス則(式 5)が多くの金属材料で成り立つことが示された。そして疲労き裂伝ば速度のデータを整理するために導入された。

$$K = \sigma \sqrt{\pi a} F\left(\frac{a}{W}\right) \quad (1)$$

$$K_{\max} = \sigma_{\max} \sqrt{\pi a} F\left(\frac{a}{W}\right) \quad (2)$$

$$K_{\min} = \sigma_{\min} \sqrt{\pi a} F\left(\frac{a}{W}\right) \quad (3)$$

$$\Delta K = K_{\max} - K_{\min} = \Delta \sigma \sqrt{\pi a} F\left(\frac{a}{W}\right) \quad (4)$$

$$da/dN = C(\Delta K)^m \quad (5)$$

(a :き裂長さ F :補正係数 W :試験片の幅 C and m :実験定数)

また繰り返される応力については最大応力 $\sigma_{\max}$ と最小応力 $\sigma_{\min}$ の差を応力幅 $\Delta \sigma$ (式 6) といい最小応力 $\sigma_{\min}$ に対する最大応力 $\sigma_{\max}$ の比を応力比 R (式 7) と言う。

$$\Delta \sigma = \sigma_{\max} - \sigma_{\min} \quad (6)$$

$$R = \sigma_{\min} / \sigma_{\max} = K_{\min} / K_{\max} \quad (7)$$

この疲労き裂伝ば速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK を両対数プロットすることにより $da/dN - \Delta K$ 曲線(図 1)を得られる事がわかっている。この曲線はその形態との関連で次の 3 つの領域と区別することができる。

領域 (下限界近傍領域): ΔK の現象に伴い da/dN は急激に低下し、き裂が事実上伝ばを停止したとみなされる ΔK に達する。この ΔK を下限界応力拡大係数範囲 ΔK_{th} とよび、検出された欠陥の安全性を評価する上で大事なパラメータとなる。破面には結晶粒内・粒界のすべり面分離が見られる。

領域 (中間領域)：この区間において一本の直線で近似することができ、 da/dN と ΔK との間にはパリス則(式 5) の関係が成立する。パリス則は様々な材料のき裂伝ば抵抗を比較したり疲労き裂伝ば寿命を推定するのに用いられる重要な式である。連続伝ばをしており破面上には応力繰返しの1サイクルごとに生じたき裂伝ば量を示すストライエーション(き裂伝ば方向に対してき裂先端塑性鈍化、再鋭化を繰返してできた凹凸状の縞模様の事。)が形成される。

領域 (上限界近傍領域)： ΔK の増加にともない da/dN は急激に上昇し、不安定破壊に至る。 da/dN が早いためこの領域の疲労寿命の割合は少ない。不安定破壊条件は K_{max} によって決まり、この時の K_{max} を疲労じん性 K_{fc} とよぶ。破面にへき開・粒内割れが見られる。

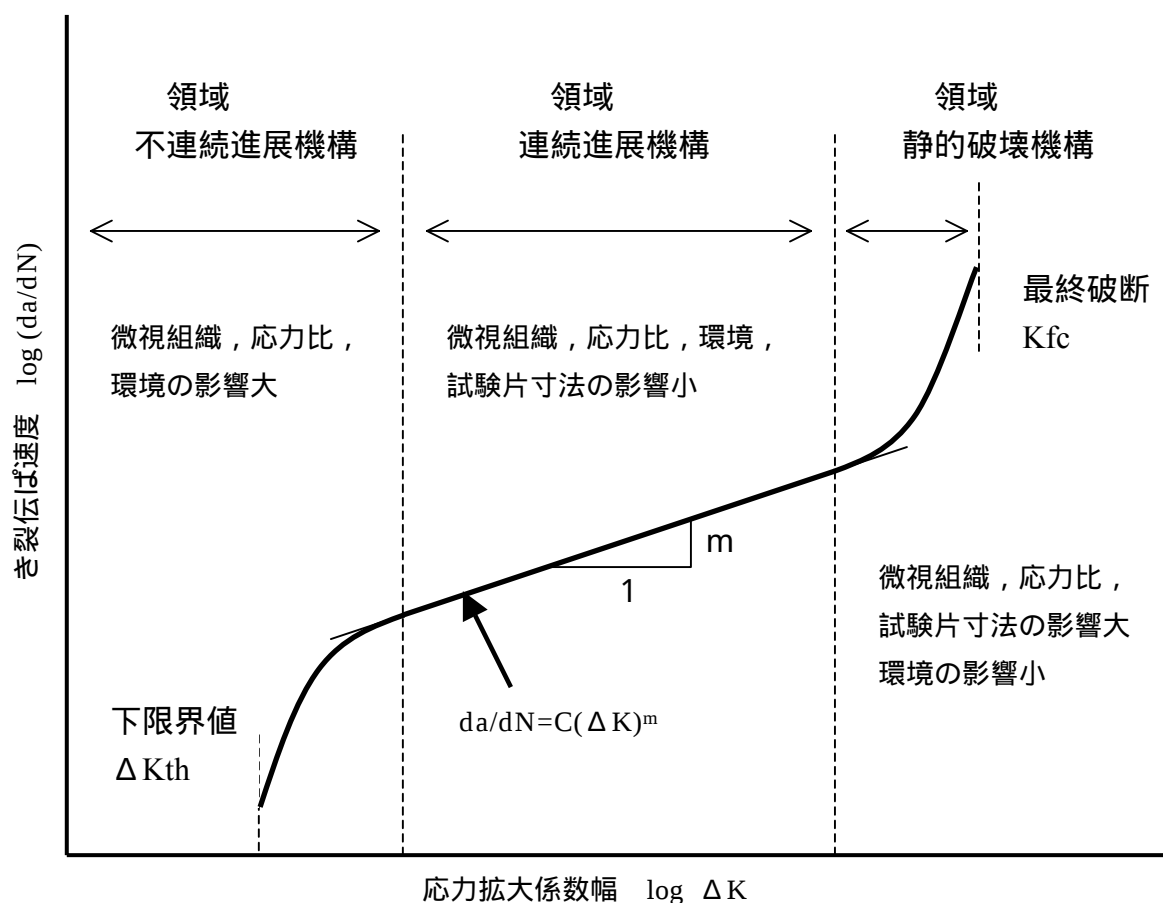


図 1. 疲労き裂伝ば速度と応力拡大係数範囲の関係の一般的様相

本研究では腐食環境下における AZ31M マグネシウム合金の主に領域 についての疲労き裂伝ば挙動を前述したパリス則に基づいて評価し、疲労き裂伝ば速度 da/dN 、応力拡大係数範囲 ΔK の関係を明らかにし大気中における疲労試験の結果と比較、検討することが目的である。

2. 材料及び実験方法

2-1 材料

実験に使用した展伸用マグネシウム合金 AZ31M 圧延材を使用した。化学成分を 表 1 に示す。AZ31 の特徴として塑性加工性が劣るため、圧延材の利用は鋳造材に比べ少ない。圧延材はおもに Mg-Al-Zn 系と Mg-Zn-Zr 系があり、Al を 3%、Zn を 1%程度含有する AZ31 系は、固溶硬化と加工硬化で強化して、板、管、棒、型材として最も多く使用されている。また、この合金は成形性、溶接性に優れている。しかし冷間での伸びが低く、圧延材の場合圧延方向と、幅方向との伸びに差が生じるため、 これでのしぼり加工は困難である。

表 1 化 学 成 分 (wt%)

A l	Z n	M n	S i	C u	N i	M g
2.5	0.7	0.03	0.02	0.005	0.005	bal.

2-2 試験片の形状と加工

本実験は図 2 に示す形状寸法の中央切り欠き試験片を使用した。AZ31M マグネシウム合金納入材は厚さ 8mm の圧延板であったので、まず試験片は圧延方向(LT 方向)に帯のこ盤を使用して矩形状に切り出した。次にフライス盤で所定の寸法に機械加工して、中央にボール盤で $\phi 2\text{mm}$ の穴をあけ穴の両端に糸のこぎりを用いて長さ約 1mm のスリット(切り欠き)をつけた。それらの作業後に試験片表面をエメリー紙で 150、320、800 番の順で研磨し、さらにき裂観察面は仕上げにカーボラダム の 800、2000 番で研磨した。理由は表面の腐食状態を見るためと表面を鏡面化することで観察しやすくするためである。そして試験片側面にスリットの延長上にあわせ、ひずみゲージを貼り付けた。このひずみゲージの出力により除荷弾性コンプライアンス法を用いてき裂開閉口荷重を測定した。測定系の模

式図を図 3 に示す。この図の概要は試験片側面に貼りつけられたひずみゲージをブリッジボックスからアンプ、そしてデータロガーに接続しており、データロガーは荷重やひずみの波形データの計測、およびエクセルへの変換等のデータ処理を行うために使用した。試験片の寸法、応力比によって変わる最大荷重・最小荷重、荷重限界値、繰返し速度をコンピュータに入力する。そしてこれらの作業後、漏電しないようシリコンでシールドを施した。その後、数時間乾燥剤の中に保存する。

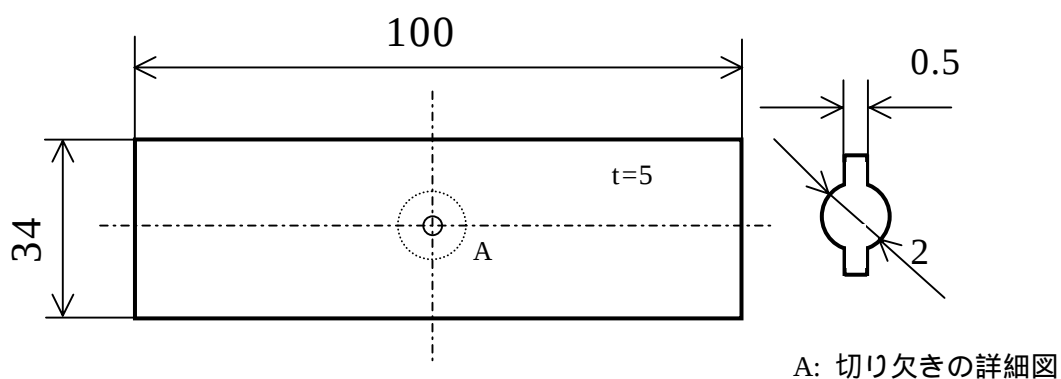


図 2 試験片の形状および寸法 (mm)

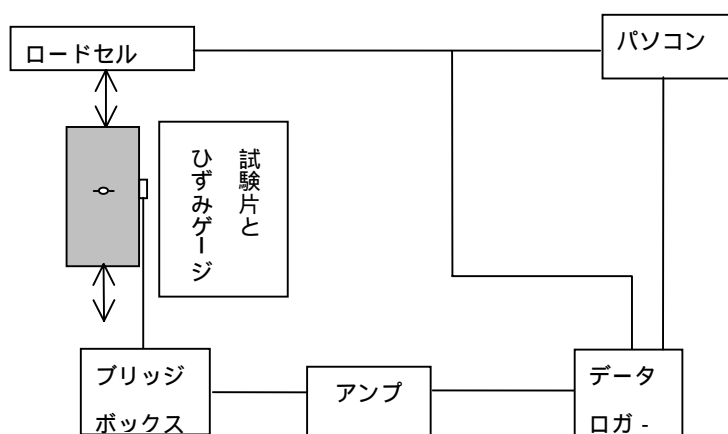


図 3 測定系の模式図

2-3 腐食試験用チャンバー

本実験では腐食環境中で行うためにアクリル板を使用してチャンバー(図 4)を製作した。アクリル板を使用したのは透明で観測が容易であることに加え、軽量で加工しやすかったためである。帯のこ盤を使用してアクリル板を切り出した後、フライス盤を使用して所定の寸法に加工した。本実験は腐食水を循環させるために、側面になるアクリル板にφ10 mmの穴をあけた。この穴にチューブジョイントを取り付け、ホースをつないで水を循環させるためである。これらの加工後、試験片とチャンバーの固定には、試験片に付けた Oリングをアクリル板で挟みこむための 5mmの溝を作り、所定の寸法に加工した。これらの加工後接着剤を使用して各部を組み立てた。

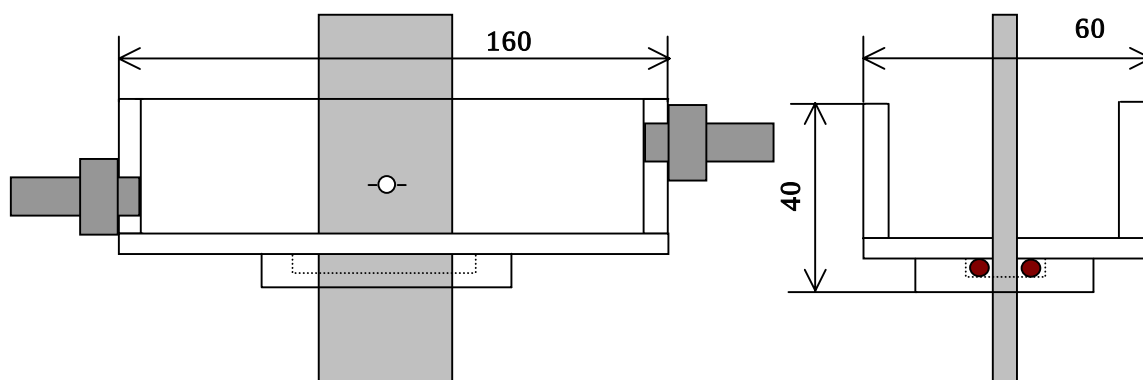


図.4 試験片装着後のアクリル製チャンバー

腐食環境装置を含めた試験装置の概要を図 5 に示す。水の連結にはテトロンブレードホースを使用した。また水が漏れたときの事を考えチャンバーの下部には受け皿を用意した。



図 5 実験装置

2-4 き裂伝ば試験

き裂伝ば試験に先立ち、大気中で繰返し速度 $f=20\text{Hz}$ （正弦波荷重）、最大荷重 $P_{\max}=4\text{kN}$ 、 $P_{\min}=-4\text{kN}$ の条件で予き裂を導入した。このとき、試験片をチャック部にしっかりと取り付けていなかったり、傾いたまま取り付けたりするとき裂の伸びに影響が出るためチャッキングには注意を払った。中央切り欠き部の予き裂長さはスリットを含めた全長約 5mm とした。実験環境は室温大気中、純水、そしてこれを媒体とする $3\%\text{NaCl}$ 水溶液(塩水)中で、疲労き裂伝ば試験を行った。応力比は $R=0$ および 0.3 の 2 種類とし、繰返し速度は大気中で 20Hz 、腐食環境下ではその効果を大きくするために 1Hz とした。純水および塩水はポリ容器からポンプでくみ上げ、試験片に取り付けたアクリル製のチャンバーから再度ポリ容器へ循環させた。き裂長さ測定を容易にするために試験片表面のき裂伝ば経路に粘着テープを使用し腐食を防いだ。き裂長さが片側 0.2mm 伸びることに、繰返し長さ、き裂長さ、荷重 - 変位曲線の波形データを記録した。またき裂測定には読み取り顕微鏡を用いた。破面観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。

3. 実験結果

3-1 引張り試験

本実験を行うにあたり機械的性質を把握するために島津オートグラフ AG-100KG を使用して引張り試験を行った。使用した試験片形状を図 6 に示す。試験片は LT 方向 (圧延方向) と TL 方向 (圧延に直角方向) の 2 種類作成した。この試験片には中央部より片側約 21mm の 2 個所にポンチで微小くぼみをつけた。試験条件はクロスヘッド速度を 0.2mm/min で破断が起こるまで引張り続ける。試験片中央に貼り付けられたひずみゲージの出力とロードセル荷重出力を用いて応力 - ひずみ曲線図 (図 7) が得られ、0.2%耐力を求めた。また 0.2%耐力とは降伏応力に明瞭な特徴が無く、材料の強度特性が明確に現れないときに 0.2%の残留ひずみが残るような応力をいい、材料の静的強度特性の 1 つとして重要である。これらによって得られた機械的性質を表 2 に示す。

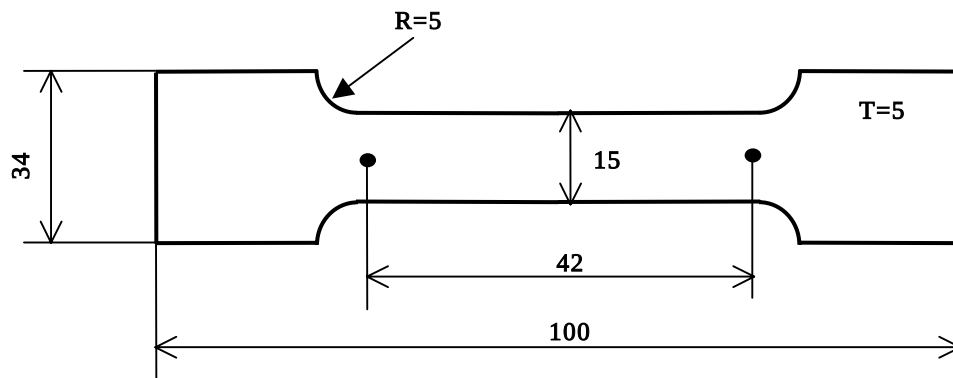


図 6 引張り試験片

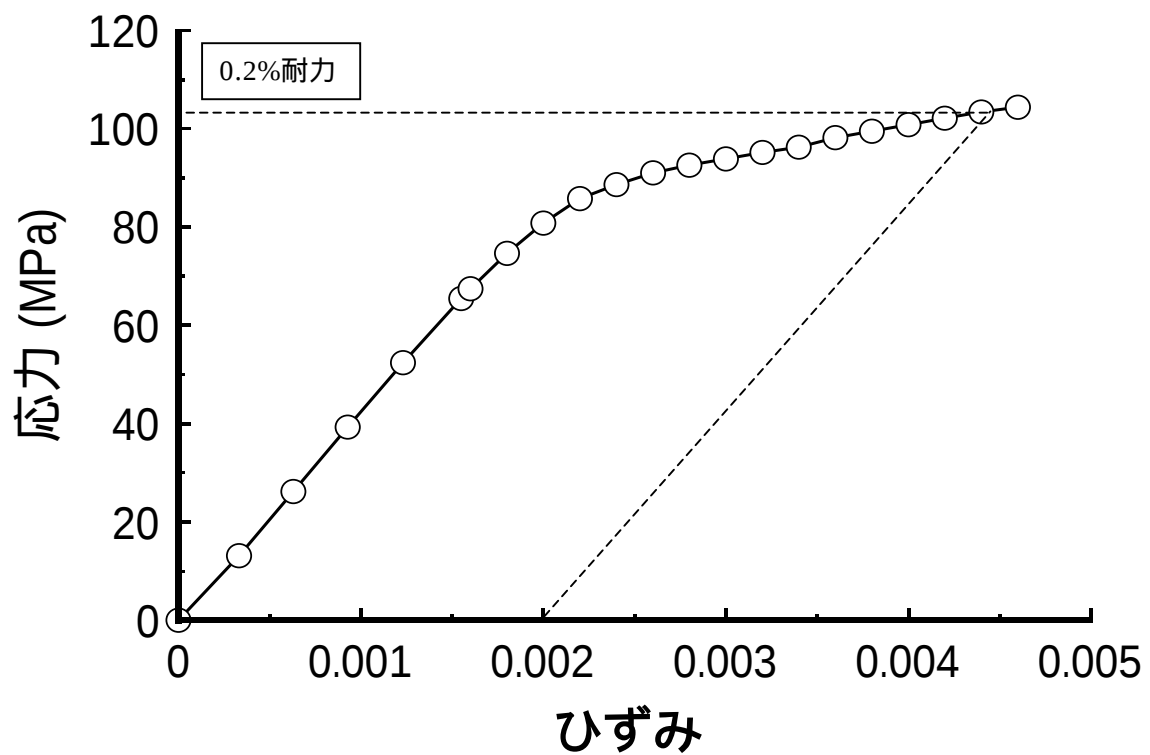


図 7 応力 - ひずみ曲線図

表 2 機 械 的 性 質 (AZ31M)

	Proof stress $\sigma_{0.2}$ MPa	Tensile strength σ_B MPa	Elongation %	Young Modulus E GPa
LT	103	229	27	48
TL	119	232	25	46

3-2 き裂伝ば速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK の関係

各環境での疲労き裂伝ば速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK の関係をそれぞれ図 8 から図 10 に示す。

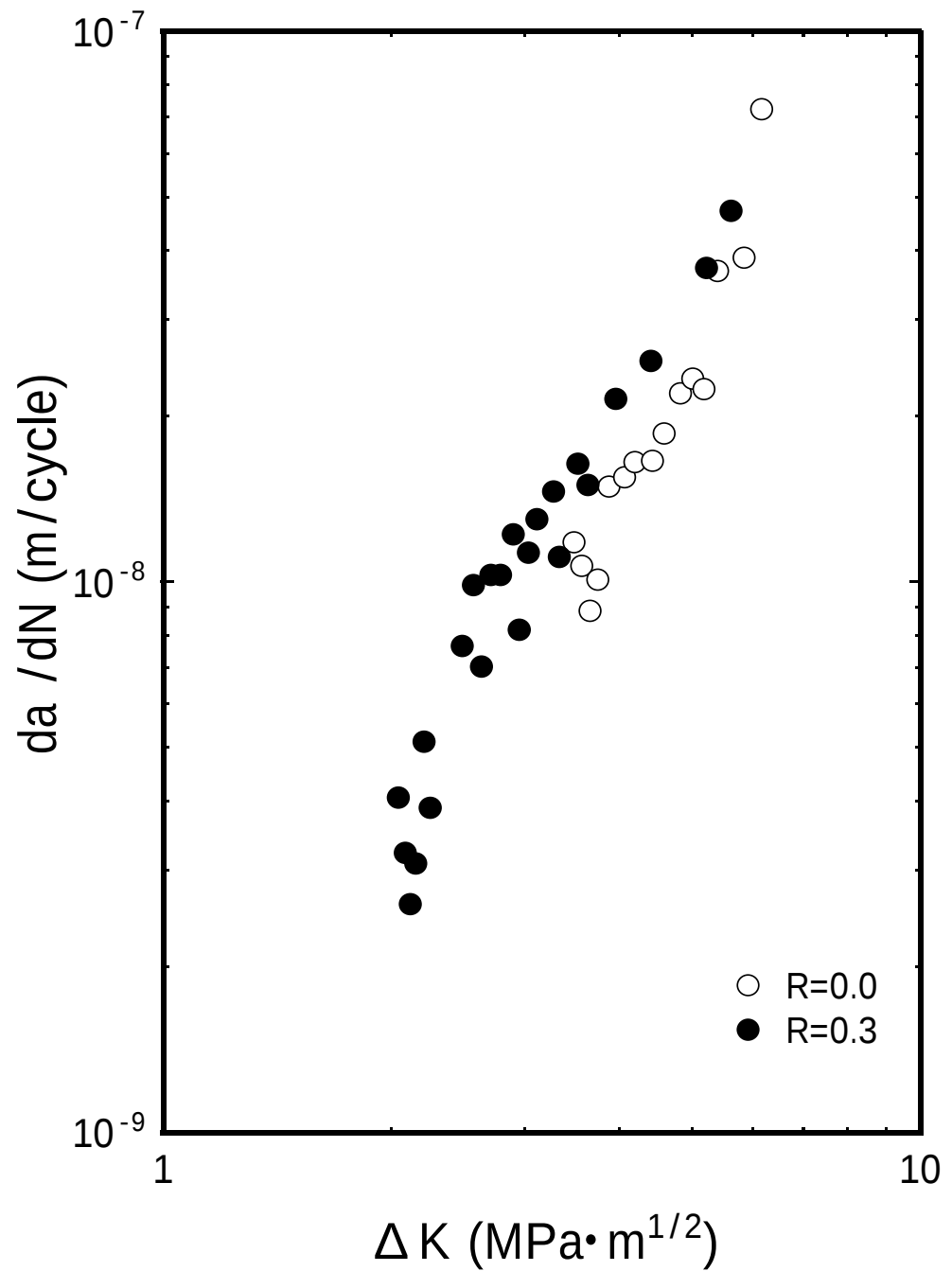


図 8 大気中における疲労き裂伝ば速度 da/dN と
応力拡大係数範囲 ΔK の関係

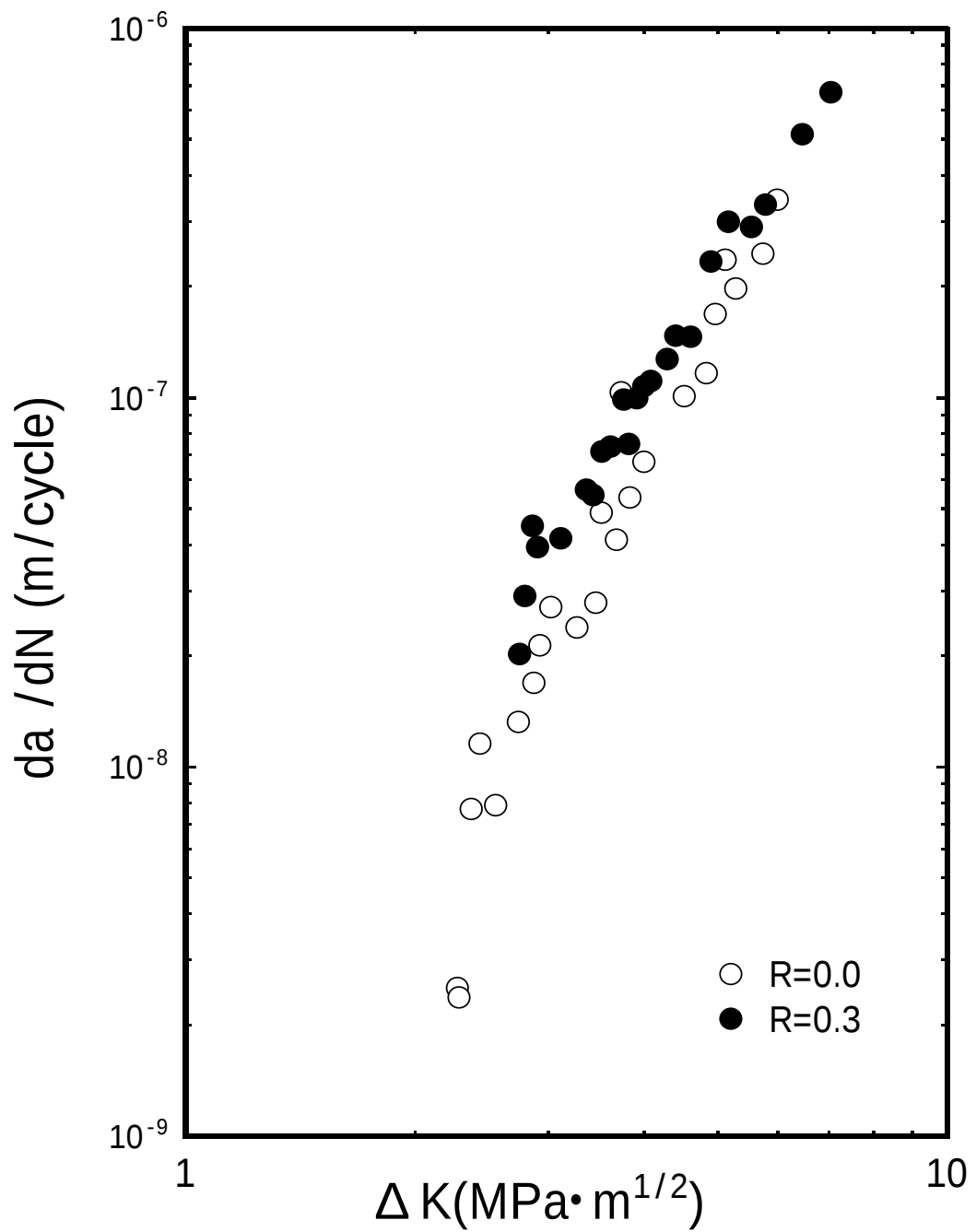


図9 純水中における疲労き裂伝ば速度 da/dN と
応力拡大係数範囲 ΔK の関係

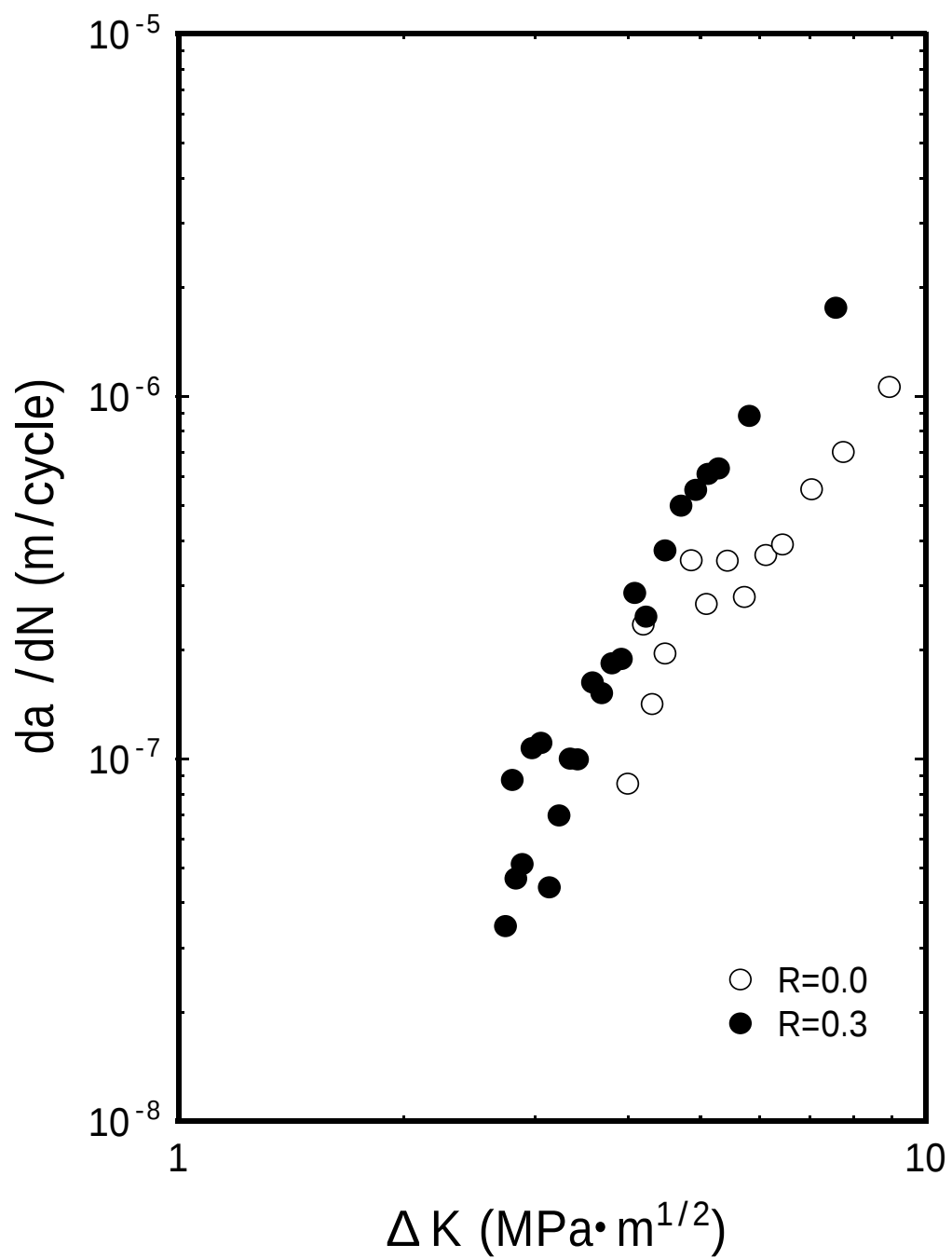


図 10 塩水中における疲労き裂伝ば速度 da/dN と
応力拡大係数範囲 ΔK の関係

いずれの環境下においても da/dN と ΔK には相関があり、両対数プロットでほぼ直線で表される。これらの図を見て分かるようにいずれの環境下においても応力比が高いほど da/dN は高くなっている。一般に応力比 R が大きくなるにつれ da/dN は加速される傾向があり、本材料においてもこのような応力比 R の効果が確認された。

次に応力比別に各環境下での da/dN の比較を図 11 および図 12 に示した。

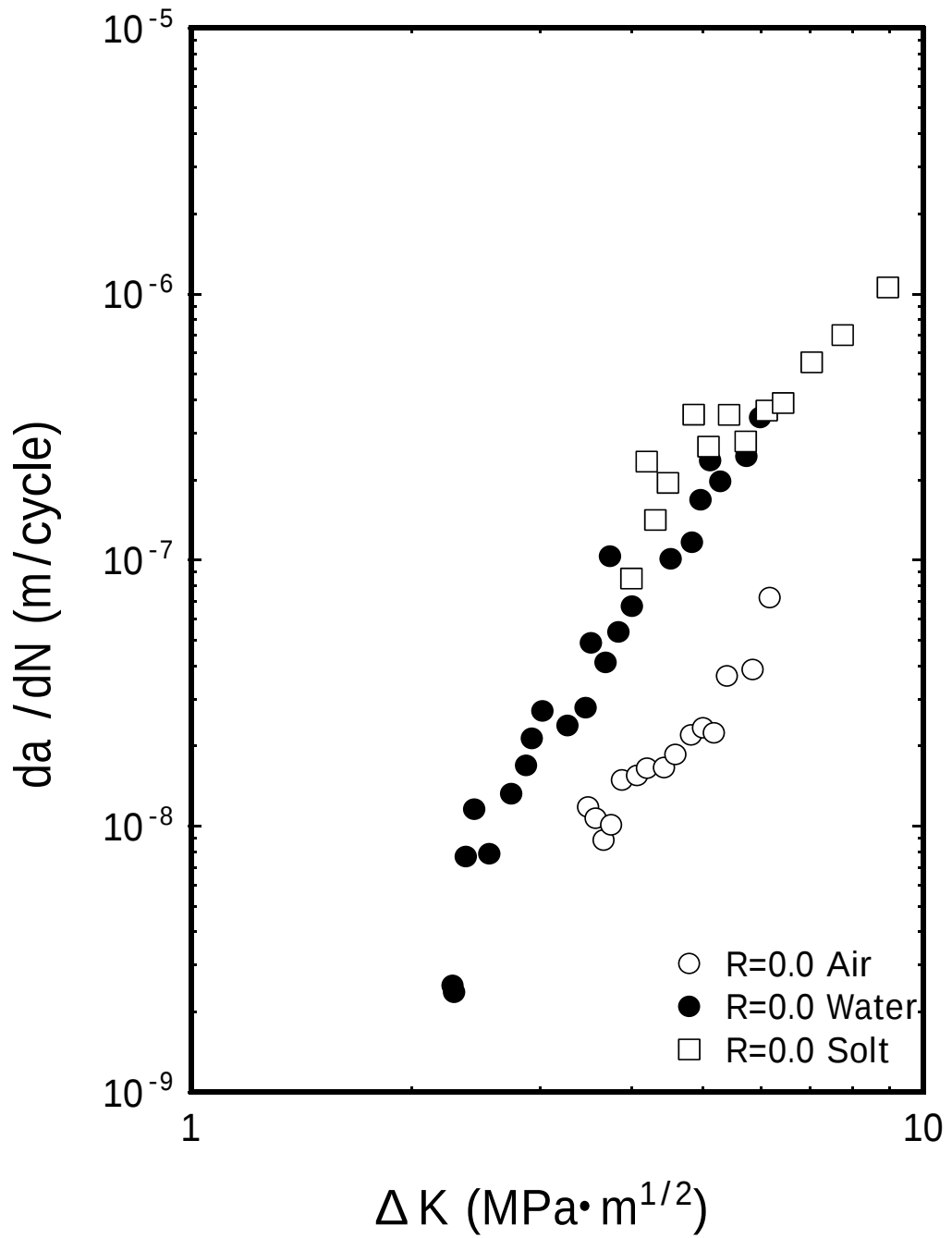


図 11 応力比 $R=0.0$ における疲労き裂伝ば速度 da/dN と
応力拡大係数範囲 ΔK の関係

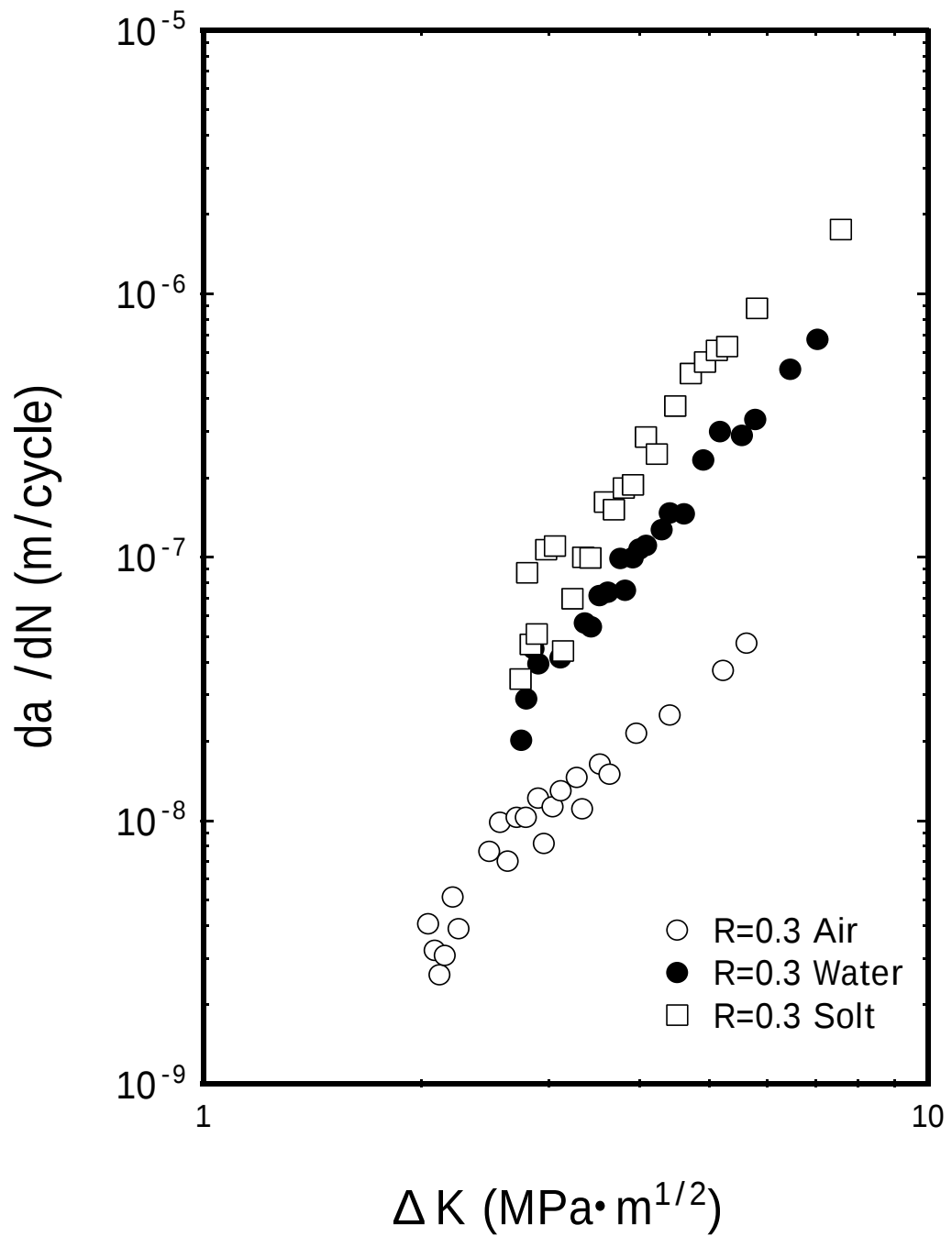


図 12 応力比 $R=0.3$ における疲労き裂伝ば速度 da/dN と
 応力拡大係数範囲 ΔK の関係

ΔK が $3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ より小さい場合、大気中と純水環境との da/dN は大きな差が見られなかった。これはまだ腐食に対する影響があまり出ないためである。約 $3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上になってくると大気・純水・塩水中の順に da/dN が高くなっていることがわかる。さらに $5\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 付近では da/dN の差が約 7～10 倍となった。これは応力がかかるたびにき裂先端にすべりが起こり金属の新生面が現れ、ここに腐食作用が集中しマグネシウム合金が溶け出したことによりき裂伝ば速度が加速したためと考えられる。なぜならば後述する破面観察により試験した環境下での腐食作用がきわめて著しく、またき裂伝ば試験中においても肉眼で確認できるほど水素発生を伴う全面腐食状態となっていたためである。

3-3 き裂閉口現象

3-2 に示したような応力比 R による da/dN に及ぼす影響はき裂閉口現象により説明することができる。き裂閉口応力拡大係数 K_{cl} とは繰返し正弦波中での一定の K 値で実際にき裂が閉じる時の K をいう(図 13)。一般には繰返し正弦波が最大応力拡大係数 K_{max} でもっとも大きく開口した後、最小応力拡大係数 $K_{min}=0$ で閉口すると考えられる。実際の金属材料において、き裂は $K_{min}=0$ になる前に、図 14(a・b・c)で見られる様な理由で閉口することがわかっていく。また、き裂開口 K_{op} とき裂閉口 K_{cl} は正確には異なるといわれているが精度上は $K_{op} = K_{cl}$ と測定されることが多い。

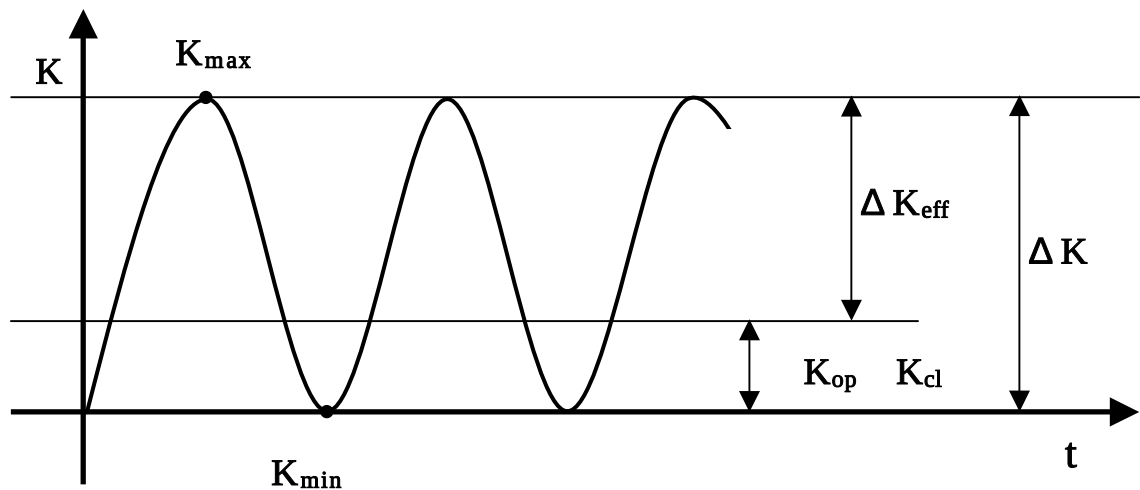
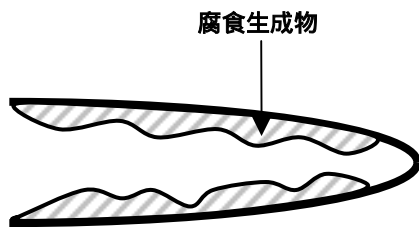
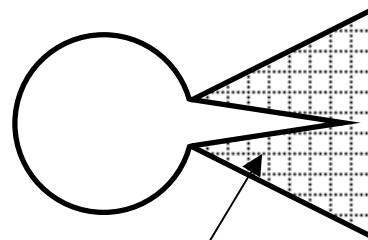


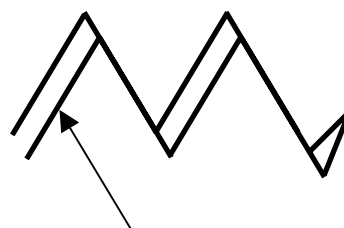
図 13 応力拡大係数範囲とき裂開口区間



(a) 酸化物によるき裂閉口



(b) 塑性変形によるき裂閉口



(c) 破面粗さによるき裂閉口

図 14 き裂閉口の発生要因

このようなき裂閉口現象を考慮し、その時の開口荷重を測定するのにき裂伝ば試験中、試験片側面に貼付したひずみゲージ出力より除荷弾性コンプライアンス法を用いてき裂開口荷重 P_{op} を求めた。除荷弾性コンプライアンス法とはき裂が伸びるごとに計測していたひずみのデータより、一サイクル分の除荷荷重 P とそれに対応する $P - \alpha \varepsilon$ をプロットし荷重 - 変位曲線(図 15)が得られる。このとき荷重側(y 軸)に表れる直線部分の折れ曲がりに対応する点がき裂開口部分 P_{op} であり、これらの値から開口比 U (式 7)を求める。また応力比ごとに、求められた開口比 U と最大応力拡大係数範囲 K_{max} の関係を図 16 および図 17 に示す。

$$U = (K_{\max} - K_{op}) / (K_{\max} - K_{\min}) = \frac{P - P_{op}}{P} \quad (7)$$

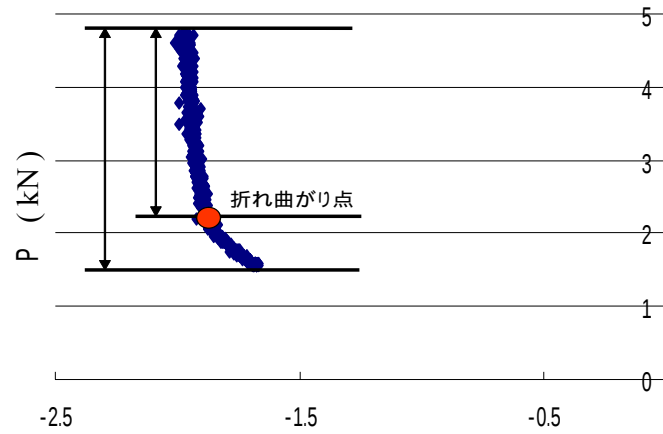


図 15 荷重 - 変位曲線図

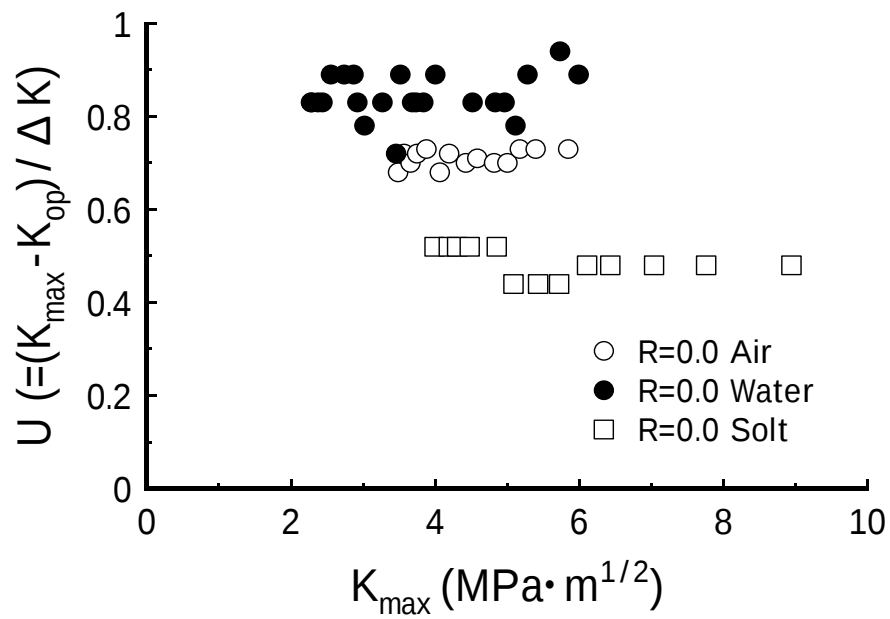


図 16 応力比 $R=0.0$ における開口比 U と
最大応力拡大係数範囲 K_{max} の関係

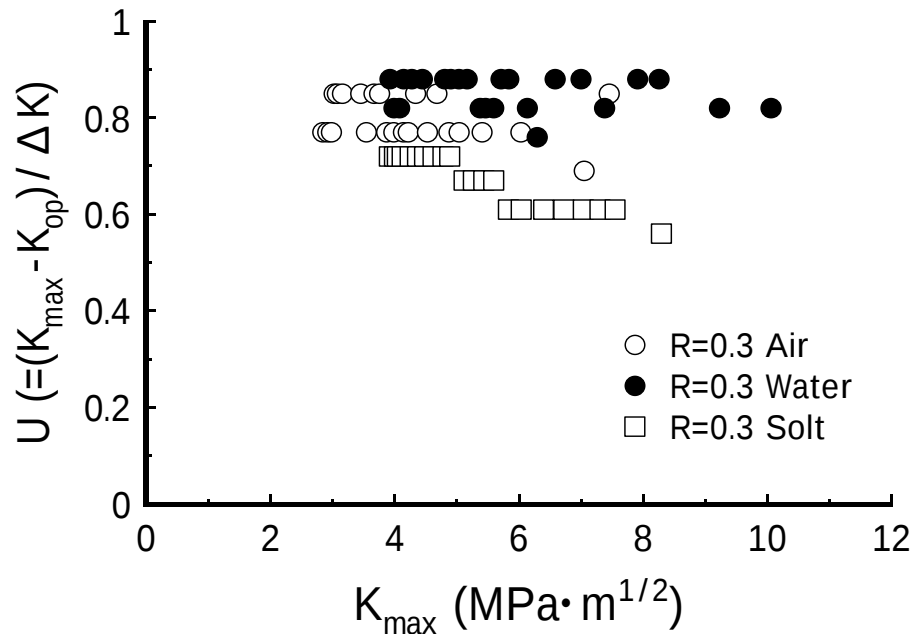


図 17 応力比 $R=0.3$ における開口比 U と
最大応力拡大係数範囲 K_{max} の関係

図 16、図 17 によって各環境におけるき裂閉口レベルを知ることができる。図 16 については大気中そして純水中において一定の値でき裂閉口レベルが高い値を示している。しかし塩水中では終始き裂閉口レベルが低い値を示しており腐食に対する影響が非常に大きいことが分かる。図 17 においては図 16 と同様大気中そして純水中におけるき裂閉口レベルが高い値を示している。塩水中においては K_{max} が増加するたびにき裂閉口レベルが減少していくのが顕著に表れた。これは塩水環境下で図 14(a)に示すような腐食生成物によるくさび効果によりき裂閉口現象が著しくなったためである。

3-3 破面観察

実験終了後、破断した試験片のき裂伝ば経路の一部を走査型電子顕微鏡(SEM)を使用して各環境下(図 18 から 20)の破面観察をした。

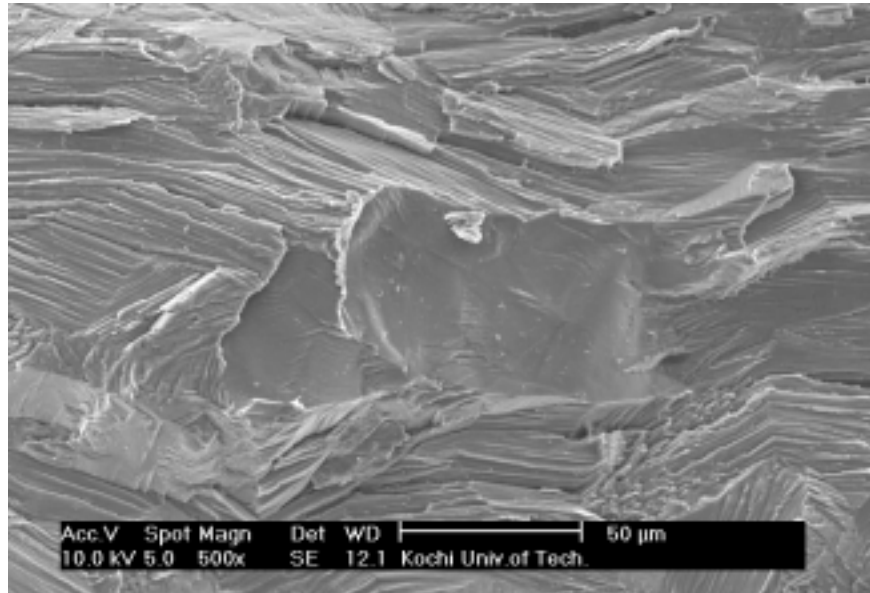


図 18 大気中における試験片の破断面
 $R=0.0, \Delta K = 6.49 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

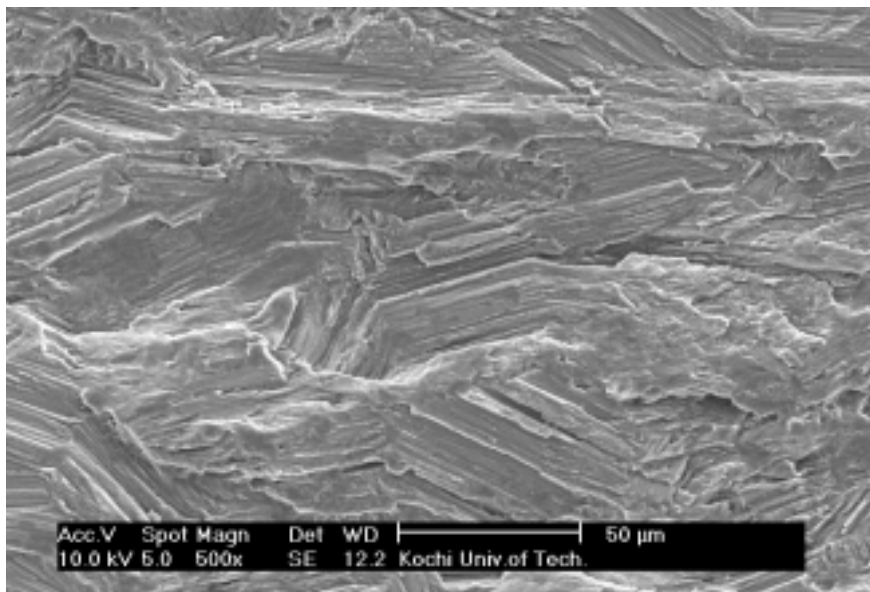


図 19 純水中における試験片の破断面

$R=0.0, \Delta K = 3.02 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

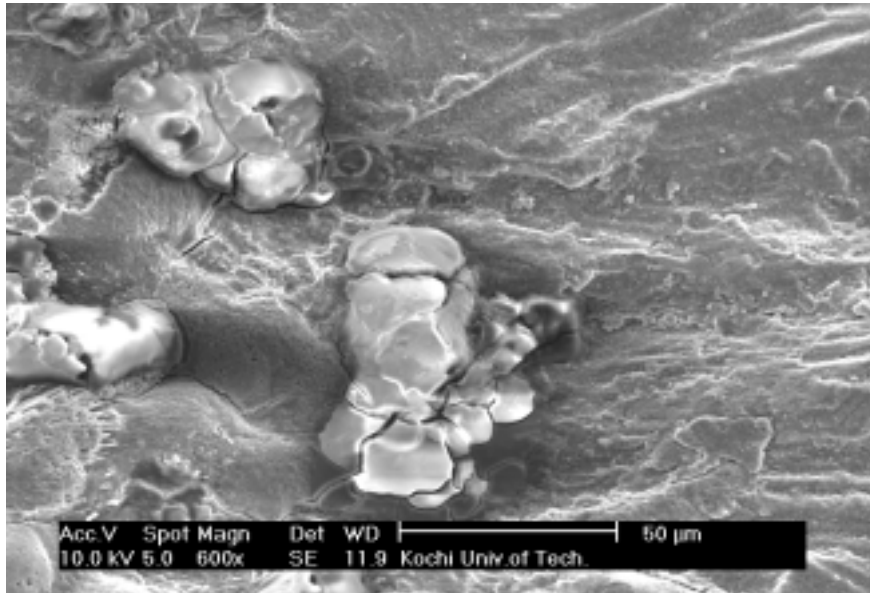


図 20 塩水中における試験片の破断面

$R=0.0, \Delta K = 3.99 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

図 18 の破面にはよく筋状の模様が多く見られる。また $\Delta K=6.49 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 付近は試験片が破断を起こす直前あたりでへき開状の破面が見受けられた。図 19 の破面は筋状破面が見られるものの、腐食環境下によって金属組織が溶けだし凹凸が少なくなった。また非常に目立つ腐食生成物自体は観測されなかった。その結果、き裂閉口部分が減少し ΔK と ΔK_{eff} の差があまり見られなかったと思われる。図 20 の破面は特徴的な腐食生成物が見られる。激しい腐食環境下によって発生したと考えられるが、この介在物の特定はできなかった。また金属表面が純水環境中のそれよりも溶けだし筋状破面が観測しにくくなっている。

4. 考察

疲労き裂は従来引張り荷重下で開口しているものと考えられてきた。しかし図 14 に示すような状態では完全にき裂は開口していないためき裂伝ばは起こらない。そこで 3-3 で述べたき裂閉口現象における開口比 U を用いて得られるき裂の伝ばに純粹に作用している応力のことを有効応力拡大係数範囲 ΔK_{eff} (式 8)という。

$$\Delta K_{eff} = K_{max} - K_{op} = U \cdot \Delta K \quad (8)$$

次に各環境での疲労き裂伝ば速度 da/dN と有効応力拡大係数範囲 ΔK_{eff} の関係を図 21 から 23 に示す。

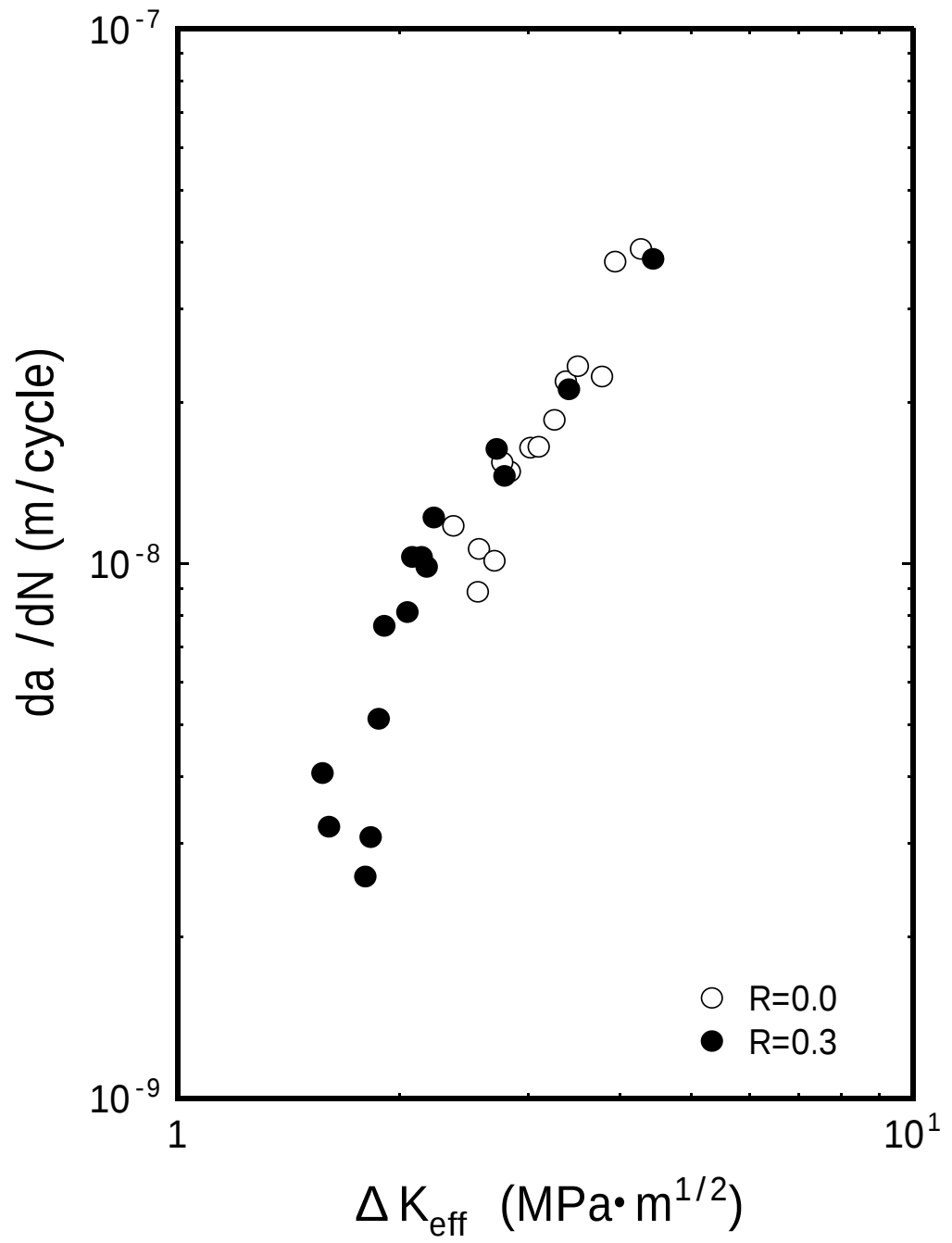


Fig.21 大気中における疲労き裂伝ば速度 da/dN と有効応力拡大係数範囲 ΔK_{eff} の関係

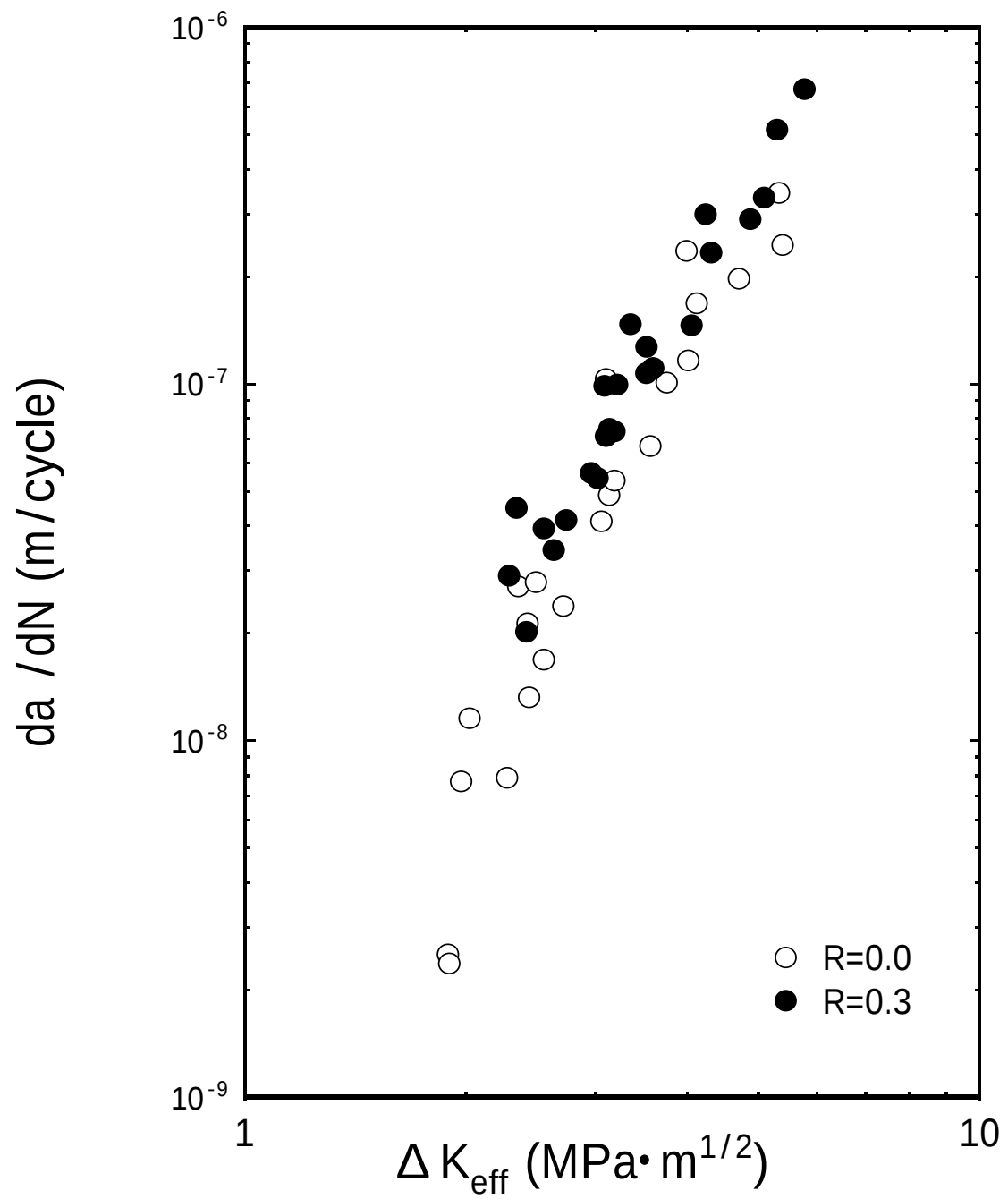


Fig.22 純水中における疲労き裂伝ば速度 da/dN と有効応力拡大係数範囲 ΔK_{eff} の関係

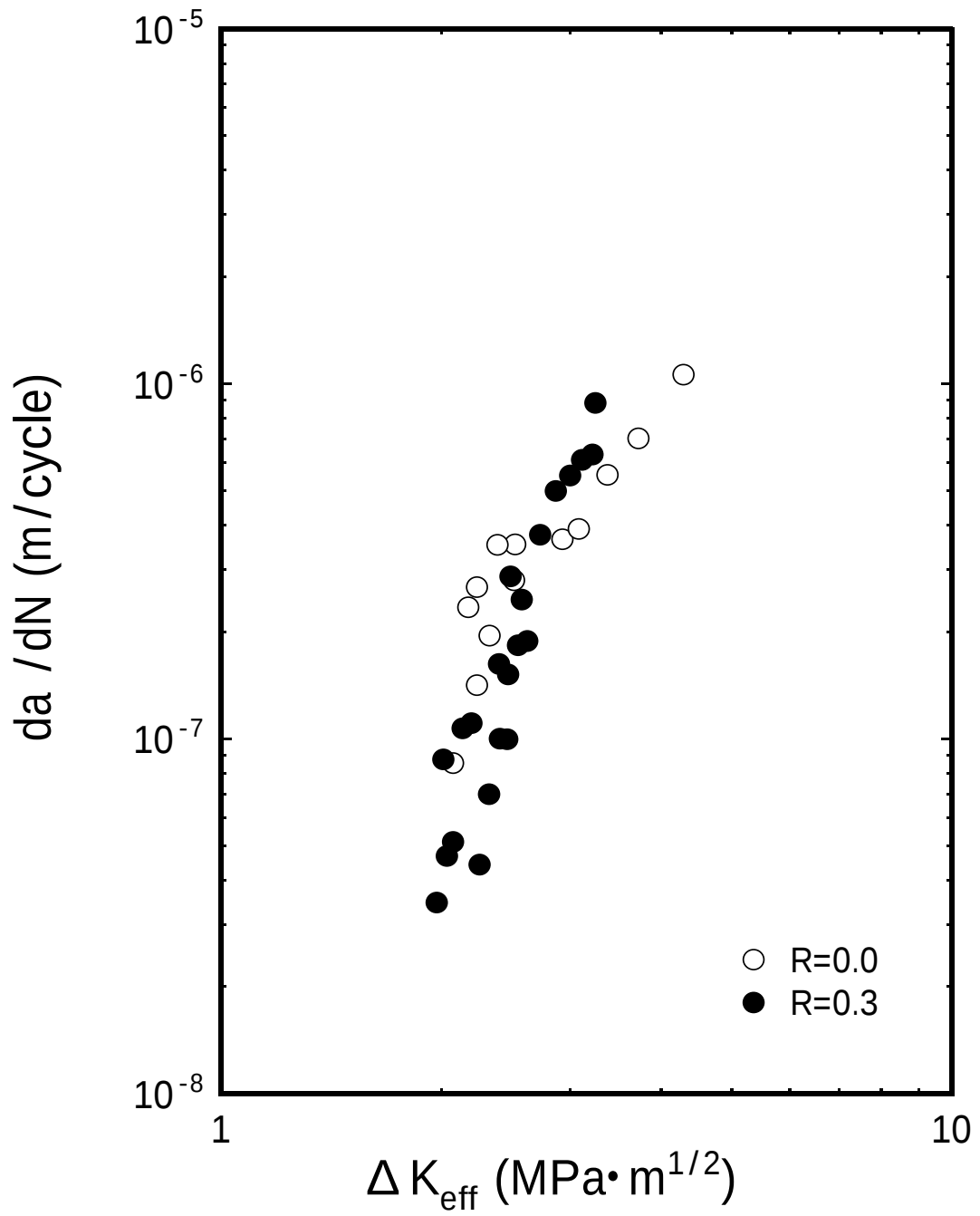


Fig.23 塩水中における疲労き裂伝ば速度 da/dN と有効応力拡大係数範囲 ΔK_{eff} の関係

応力拡大係数範囲 ΔK と疲労き裂伝ば速度 da/dN は応力比 R の影響により応力比が高い方がいずれの環境においても da/dN が高い値を示していた。しかしこの開口比 U で求めた有効応力拡大係数範囲 ΔK_{eff} と疲労き裂伝ば速度 da/dN を両対数プロットで表すといずれの環境下でも da/dN の応力比 R 依存性は減少し、ほぼ一本の直線で表されるようになった。よって、これらの応力比の違いがき裂閉口現象に影響を及ぼしていることがわかる。

次に各環境・各応力比における疲労き裂伝ば速度 da/dN と有効応力拡大係数範囲 ΔK_{eff} の関係を図 24 に示す。

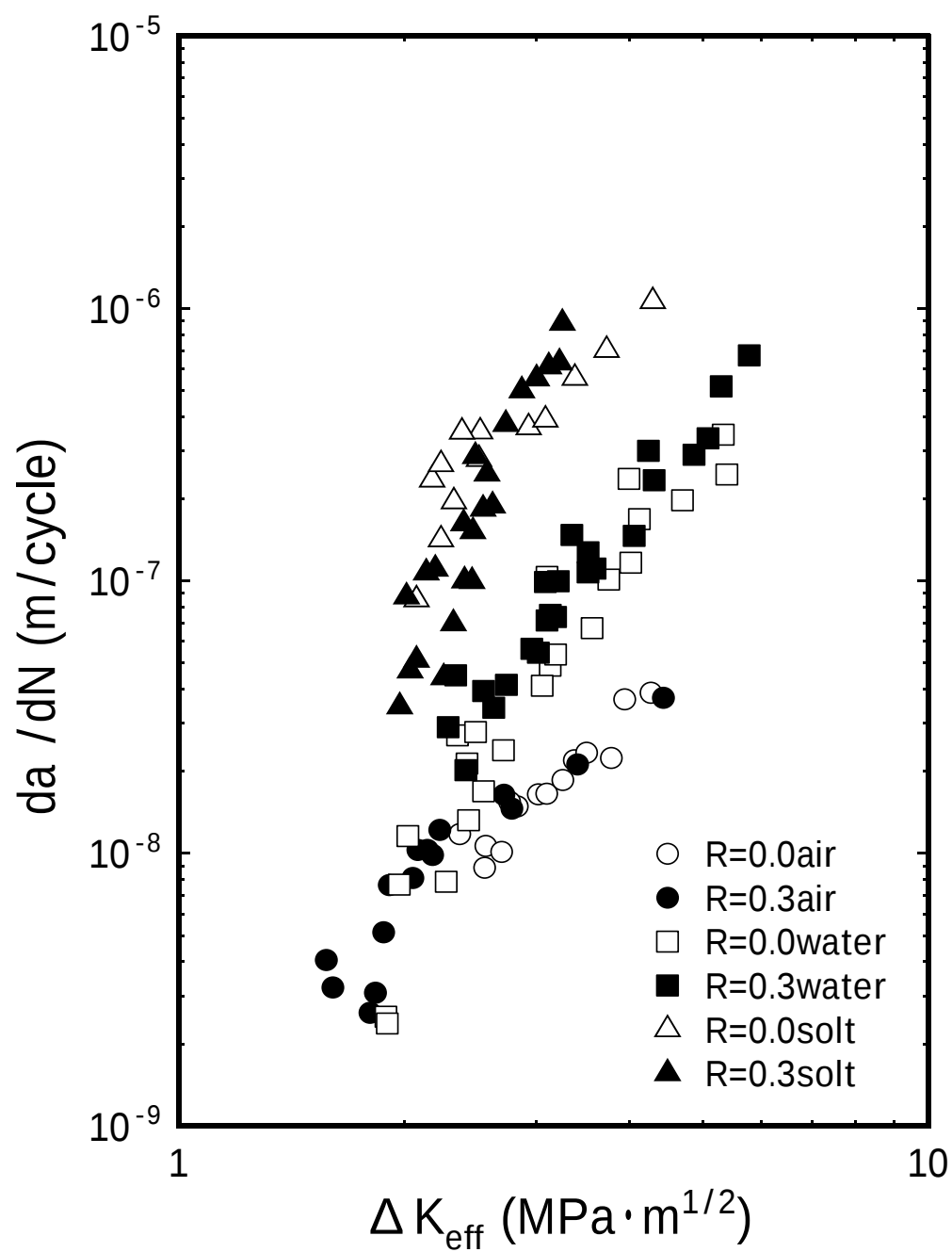


Fig.24 各環境・応力比における疲労き裂伝ば速度 da/dN と有効応力拡大係数範囲 ΔK_{eff} の関係

各環境で整理して見ると塩水環境下と純水環境下での da/dN の差が特に明瞭になった。このことは塩水環境下でのき裂閉口が著しいことを意味している。このように腐食環境下、特に塩水中において特に応力比の影響を著しくさせたき裂閉口が生じる理由としてくさび効果などがあげられる。くさび効果の例として腐食生成物がき裂の中に発生して、それがき裂の中で蓄積され本来き裂の開口している場所であってもき裂が閉じている状態になったり、き裂は材料を形成している組織が粗大で破面の凹凸が激しいと、それに接触したりして開口応力拡大係数 K_{op} が大きくなる事が上げられる。なぜならばこれは実際に破面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察すると、特に塩水環境下で試験した試験片破面には腐食により発生したと思われる物質が破面のかなりの部分を覆っているのが観察されたためである。

5. 結言

本研究で使用した AZ31M 圧延材について、腐食環境下での疲労き裂伝ば実験を行い以下の結論を得た。

- (1) き裂伝ば速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK の関係は、いずれの環境下においても応力比 R が高いほど、き裂伝ば速度 da/dN も高くなる。
- (2) き裂伝ば速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK の関係を腐食環境下と大気中とで比較すると da/dN は腐食環境のほうが最大 8 倍以上高くなった。また純水と塩水中との da/dN の差は比較的小さかった。
- (3) き裂閉口現象を考慮した有効応力拡大係数範囲 ΔK_{eff} を用いて比較すると塩水環境下と純水環境下でのき裂伝ば速度 da/dN には差異が見られるようになり塩水環境下でのき裂閉口が顕著である事がわかった。

6. 謝辞

本研究および卒業論文を進めるにあたり、多大なるご指導くださいました楠川量啓助教
授ならびに実験装置の提供をしていただいた河田耕一教授に心から感謝の意を表します。
また本大学院生白倉一人先輩ならびに中澤健太先輩には実験や卒業論文の作成に終始、協
力および助言をしていただいた事に深く感謝いたします。

7. 参考文献

マグネシウム技術便覧 日本マグネシウム協会

腐食防食の理論と応用 日本材料学会 腐食防食部門委員会

疲労設計便覧 日本材料学会

マグネシウム合金の規格 <http://www.kt.rim.or.jp/~ho01-mag/alloy.html>