

AZ92A マグネシウム合金の応力腐食割れき裂伝ば挙動
Stress corrosion crack growth behavior of AZ92A magnesium alloy

高知工科大学大学院
工学研究科基盤工学専攻
修士課程（前期）

1055020 中澤 健太

目次

1. 緒言

1 - 1 腐食の電気化学的機構と応力腐食割れ

1 - 2 破壊力学

2. 定変位式 SCC き裂伝ば試験機

3. 材料及び実験方法

3 - 1 材料特性

3 - 2 試験片

3 - 3 実験方法

4. 結果

4 - 1 分極曲線

4 - 2 SCC き裂伝ば挙動

4 - 3 破面観察

5. 考察

5 - 1 K_2CrO_4 の影響

5 - 2 電位の影響

6. 結言

謝辞

参考文献

1. 緒言

近年の省資源・省エネルギー化に伴い、材料の軽量化、リサイクル性などが注目されるようになり、これらの観点からマグネシウム合金の需要も 90 年半ばより急激に増加している。マグネシウム合金は、非常に軽量で比強度が高く、寸法安定性、振動吸収性に優れており構造材料としても使用されている。一方、マグネシウム合金は構造用材料としては電気化学列が最も卑な材料であり、実用に際しては低い耐食性を十分に考慮する必要がある。しかし応力腐食割れ（SCC）領域におけるマグネシウム合金のき裂伝ば挙動に関する実験データはあまり知られておらず、データの蓄積・公表が望まれる。本実験では構造用や産業部品などに多く使用されている鋳造用マグネシウム合金 AZ92A を使用し、諸環境において引張り応力下で生じる応力腐食割れに注目し試験を行い、そのき裂伝ば挙動を破壊力学的に評価した。

1 - 1 腐食の電気化学的機構と応力腐食割れ

応力腐食割れ（SCC）とは図 1-1 に模式的に示すように、材料・環境・応力の三者が特定の条件を満たすときのみ発生する。一般に耐食性の優れた材料は表面に不動態膜が形成されているが、その皮膜が外因要因により局部的に破壊し、応力腐食割れの起点となる。その局所性は応力集中を増大し、き裂はさらに伝ばしていく。このように SCC では皮膜の生成と破壊がバランスの取れた条件下でのみ割れは進行する。表面皮膜の保護性が不十分であれば全面腐食的となり、応力腐食割れは発生しない。したがって応力腐食割れは耐食性のよい材料にのみ発生する。ある環境で割れ抵抗性の大きい材料でも、適当な他の環境においては応力腐食割れを発生する可能性は十分存在する。

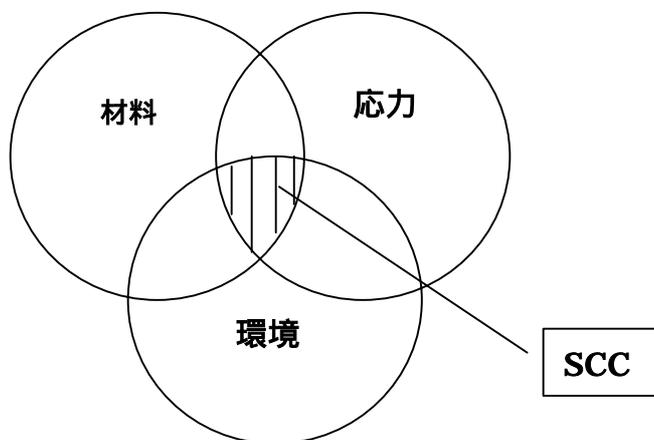


Fig. 1 応力腐食割れに及ぼす要因

一般に水溶性における金属の腐食は、電気化学的反應に基づいて進行する。この反應は酸化反應（アノード反應）と、同時に還元反應（カソード反應）を伴う。



応力腐食割れのメカニズムとしてはいくつかの説があるが、電気化学的な現象により SCC を説明するものもある。電気化学的現象を図 2 に模式的に示す。金属がアノード部にて局部的に溶解し、 $M \rightarrow M^{n+} + e^-$ の反應により放出された電子はカソードに移動し、 $e^- + H^+ \rightarrow H$ なる反應によって消費され水素を発生する。したがって、割れの内部は正の金属イオンが増加するとともに、全系としては電気的中性が保たれる必要があるために負のイオンも増加する。これによりアノード部の水素イオン濃度は増加し、酸性が強くなることにより pH が低下し腐食が加速される。

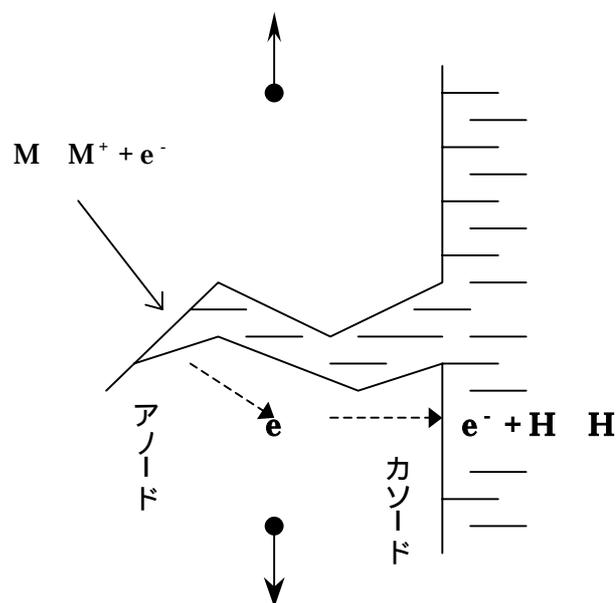


Fig. 2 応力腐食割れ現象

試験片材料の電位における不働態化の状態や腐食しやすい電位状態を見るために分極曲線の測定が行われる。分極曲線測定とは、評価する試料表面の電位を種々に変化させ、その電位におけるアノード反応やカソード反応の量を電流(電気量)という形で定量する、電気化学的測定法の一つである。試験片と白金対極、参照電極を試験溶液中に浸漬させて回路を構成させ、外部直流電源として使用したポテンシostatと電位走査装置であるファンクションジェネレーターで、電位を走査させたときに回路を流れる電流を定量して、電位と電流密度(単位面積あたりの電流値)の関係を示す分極曲線を得ることができる。図3に一般的な分極曲線図を示す。不働態皮膜を形成する金属は図3に示すように、主に活性態 不働態遷移の状態を取り、活性溶解領域、不働態領域、過不働態領域を示す。このような不働態皮膜を形成する特性のある材料を防食する場合、電位を貴な方向に移動させることにより、金属の表面に不働態皮膜を形成させて防食することができる。また溶解活性領域、過不働態領域では腐食現象が起こりやすいことも知られている。また SCC についても同様のことが言える。

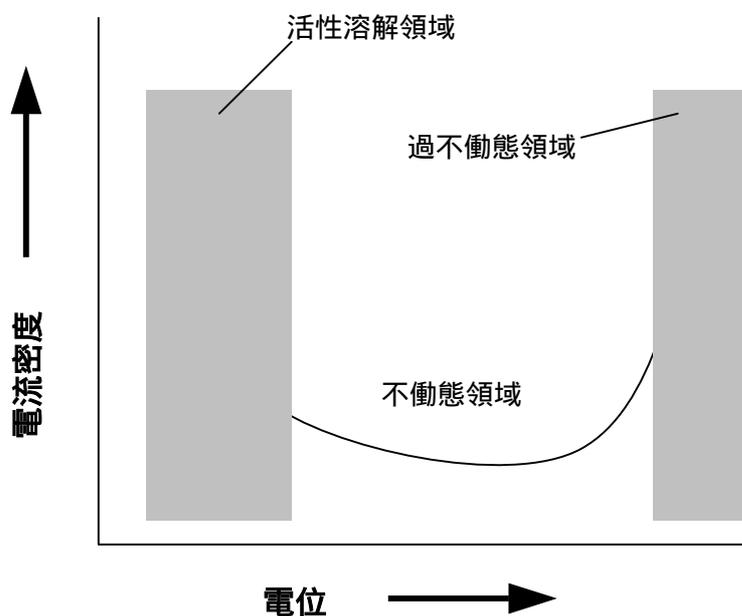


Fig. 3 分極曲線モデル図

1 - 2 破壊力学

構造物・機械の設計における強度評価は、一般的には材料力学的手法、すなわち、部材の形状、保持条件、使用される場所などの境界条件より設計する部材の応力を求め、その応力を設計基準応力と比較することに基礎をおいている。設計基準は引張強度や破断ひずみ、疲労試験などの材料試験をもとに決定されるが、このような材料力学的手法は、対象物にき裂などの欠陥が存在しないことを前提としており、設計から供用中に至るまでき裂は生じないことが求められる。しかし、実際の機械・構造物では使用する材料自身に起因する微視レベルの欠陥や加工・組立、さらには供用中の応力負荷などにより欠陥やき裂が発生・成長し、それらが合体して破壊に至る。したがって、なんらかの欠陥が避けられない以上、設計段階よりき裂があることを前提として、供用中の検査・保守によって対策を講じるほうが合理的であるとの立場が破壊力学手法の基礎である。以下に応力腐食割れや腐食疲労などの環境強度特性評価に対しても破壊力学の適用は可能であり、本研究においても SCC き裂伝ば挙動を破壊力学的に説明した。このようにき裂を有する部材の破壊力学的概要は以下の通りである。

き裂を有する部材が負荷を受ける場合、図 3 に示すようにき裂の変形は、モード（開口モード）、モード（面内せん断モード）、モード（面外せん断モード）の 3 種類の独立な変形モードの和として表される。この時、き裂先端での応力成分 σ_{ij} は、き裂先端を原点とする極座標 (r, θ) をとると

$$\sigma_{ij}(r, \theta) = \frac{C_1}{\sqrt{r}} f_{ij}^{(1)}(\theta) + C_2 f_{ij}^{(2)}(\theta) + C_3 \sqrt{r} f_{ij}^{(3)}(\theta) + \dots \quad (1)$$

の形で表される。ここで、 $f^{(1)}(\theta)$ 、 $f^{(2)}(\theta)$ 、 $f^{(3)}(\theta)$ 、 \dots はき裂の変形モードに対応する無次元関数であり、 C_1, C_2, C_3, \dots は、き裂の変形モード、き裂材の形状・寸法・境界条件によって定まる定数である。(1)式において $r \rightarrow 0$ の時を考えると第 1 項は無限大に発散するが、第 2 項は定数、第 3 項以下は 0 に収束するので、き裂先端近傍の応力状態は第 1 項のみで近似できる。すなわち、

$$\sigma_{ij}(r, \theta) = \frac{C_1}{\sqrt{r}} f_{ij}^{(1)}(\theta) \quad (2)$$

で表され、き裂先端近傍の応力はき裂先端で無限大となる特異応力場となることがわかる。この第 1 項の係数に $\sqrt{2}$ を乗じた値 K と表し、応力拡大係数(Stress Intensity Factor)と呼んでいる。 K を用いて (3・1・2) 式を表すと、

$$\sigma_{ij}(r, \theta) = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}^{(1)}(\theta) \quad (3)$$

となる。これより、応力拡大係数 K は、 $1/\sqrt{r}$ で表されるき裂先端の応力場の特異性を表すものであり、 $f_{ij}^{(1)}(\theta)$ は、き裂の変形モードや応力成分に依存する係数であるから、き裂先端近傍の応力状態は応力拡大係数によって定まることがわかる。すなわち、任意のき裂に対して応力拡大係数の値が等しければ、き裂の形状・寸法、境界条件が異なってもそれらの応力状態は等価となる。換言すれば、応力拡大係数はき裂先端近傍の線形弾性論で定まる応力状態を決定する支配パラメーターとなることを意味している。このような線形弾

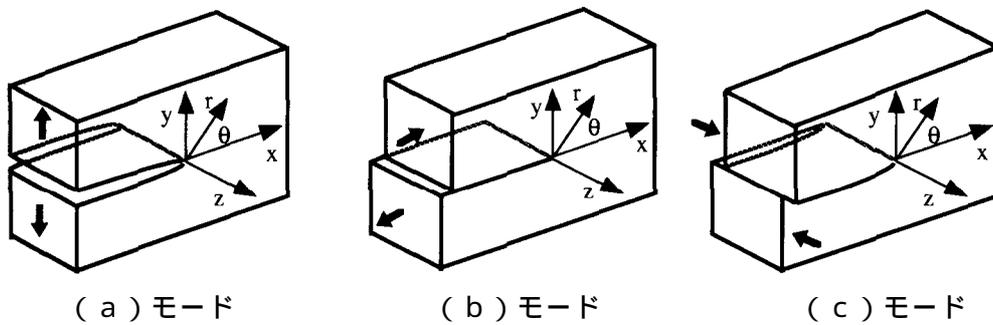


Fig. 4 き裂の変換様式、モード I、モード II、モード III

性論に基づく K を基本とする破壊力学体系を線形破壊力学 (Linear Fracture Mechanics) と呼ぶ。

SCC き裂伝ぱにおいてはモード I が重要である。モード I における応力成分 および x, y, z 方向の変位成分 u, v, w は、縦弾性係数を E 、せん断弾性係数を G とすると、下記のように表される。

$$\begin{Bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \begin{Bmatrix} 1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \\ 1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2} \end{Bmatrix} \quad (4)$$

$$\begin{Bmatrix} u \\ v \end{Bmatrix} = \frac{K_I}{2G} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \begin{Bmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \left(\kappa - 1 + 2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \\ \sin \frac{\theta}{2} \left(\kappa + 1 - 2 \cos^2 \frac{\theta}{2} \right) \end{Bmatrix} \quad (5)$$

ここで、 κ はポアソン比を ν とすると、

$$\kappa = 3 - 4\nu \quad (\text{平面ひずみ}) \quad (6)$$

$$\kappa = (3 - \nu)/(1 + \nu) \quad (\text{平面応力}) \quad (7)$$

である。(3・1・4)-(3・1・5)式中の K をモード 応力拡大係数と呼ぶ。

モード 変形下の塑性域の形状は、単純な円形の形状を取らず、その形状などの解析にあたっては数値計算によらざるを得ない。しかし、き裂進展方向の塑性域寸法 R は 8 式のように近似的に求めることができる。この近似では R は図 5 に示すような応力分布における降伏域 r_p として求められる。(σ_s は降伏応力)

$$r_p = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_s} \right)^2 \quad (8)$$

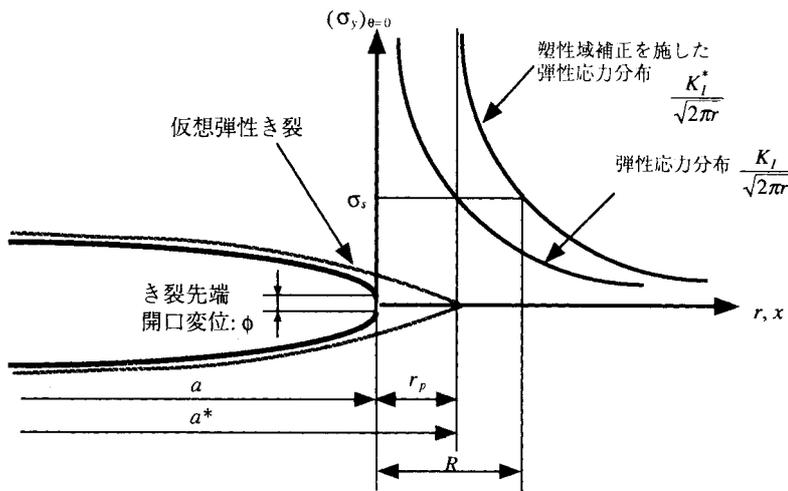


Fig. 5 線形弾性体のき裂先端の応力状態

となる。しかし、 $r < r_p$ の部分の応力が降伏によって低下するので、その低下分は $r > r_p$ の部分で負担する必要がある。したがって、塑性域寸法 R は r_p より大きくなる。これを求めるため、 $r > R$ における弾性応力はき裂長さが実際より長いと仮想したき裂の応力分布で近似できると仮定すると、塑性域寸法 R は、

$$R = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_s} \right)^2 = 2r_p \quad (9)$$

と、(8)式の2倍の塑性域寸法となる。以上は平面応力の場合であるが、平面ひずみ条件下では変形拘束により降伏点が上昇し、塑性域寸法は平面応力条件下より小さくなる。ここで、 σ_s として $3\sigma_s (=1.73\sigma_s)$ をとると、塑性域寸法Rは、

$$R = \frac{1}{3\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_s} \right)^2 \quad (10)$$

と、平面応力条件下の1/3の値となる。

図8に、静荷重下における応力拡大係数 K_I と応力腐食割れき裂伝ば速度 da/dt の一般的な例をグラフで示す。横軸に応力拡大係数 K_I 、縦軸に割れ伝播速度 da/dt をとり、縦軸の片対数プロットとして表してある。一般的な特徴として、ある下限界値より急速にき裂進展速度が増加する領域、き裂進展速度が応力拡大係数に依存しない領域(プラトー領域)、最後に再びき裂進展速度が増大する領域の三領域に区別され、SCCき裂進展の生じない下限界値 K_{ISCC} が求まる。

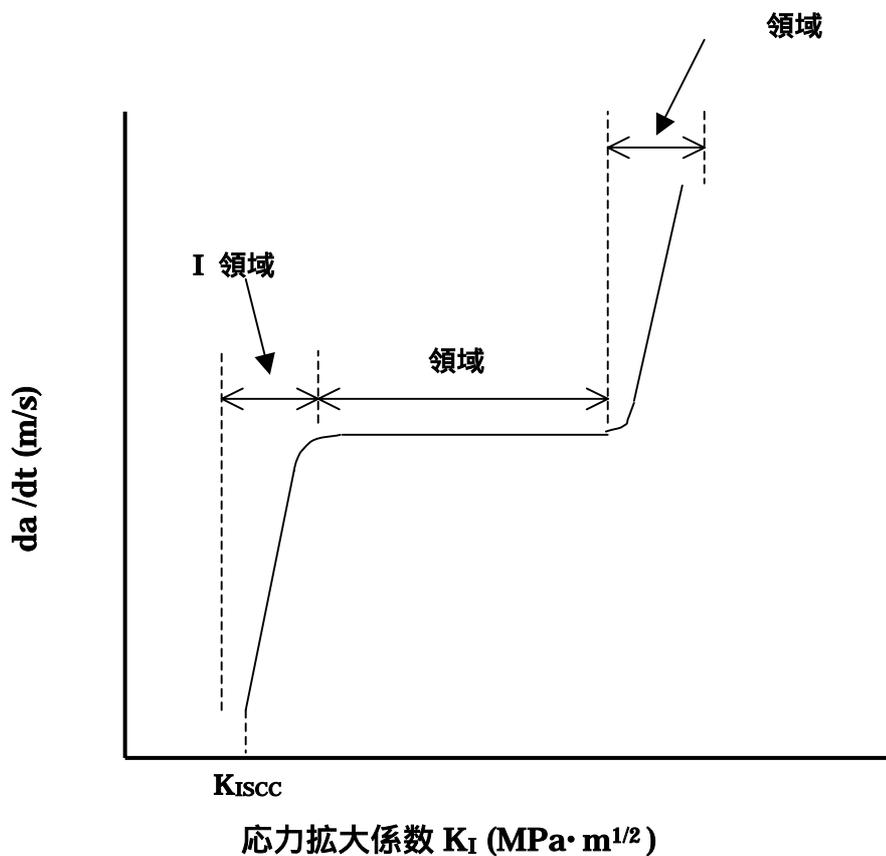


Fig. 6 da/dt と K_I の関係

2. 定変位式 SCC き裂伝ば試験機

本実験では試験機として定変位型応力腐食割れ試験機を作成した。試験機形状及び寸法を図 7、試験機軸の形状及び寸法を図 8 に示す。本試験機は試験片を支えるアームは向かって左部を固定し、右部のねじを締めることにより、試験片予き裂に一定の静荷重がかかる仕組みとなっている。特徴として、き裂が伝ばするに従い荷重が低下し、伝ばの下限値 $KISCC$ を求めることが可能である。静荷重値は試験機軸の縦横に貼り付けたひずみゲージにより測定した。測定を行うには、試験機軸のロードセル検定において得られた荷重 - ひずみ関係が必要となる。ロードセル検定は試験機軸のモーメントを求めるため油圧サーボ試験機を使用し、試験機軸の引張り - 圧縮を行うことで各応力でのひずみを測定し、グラフに表した。荷重 - ひずみ線図を図 9 に示す。図 9 は X 軸に歪み値、Y 軸に荷重値 (kN) をとり、1 次方程式近似直線で表した。

本実験は塩水を循環させる試験のためアクリル板を使用しチャンバーを製作した。チャンバー図を図 10 に示す。アクリル板を使用した理由は、試験片き裂面の観察が容易であることに加え、軽量で加工しやすいことが挙げられる。また、側面のアクリル板に 10mm の穴をあけた。この穴には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。これらを加工後、接着剤を使用し組み立てた。

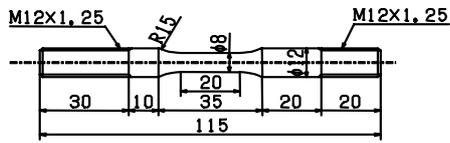


Fig. 8 ロードセル形状及び寸法

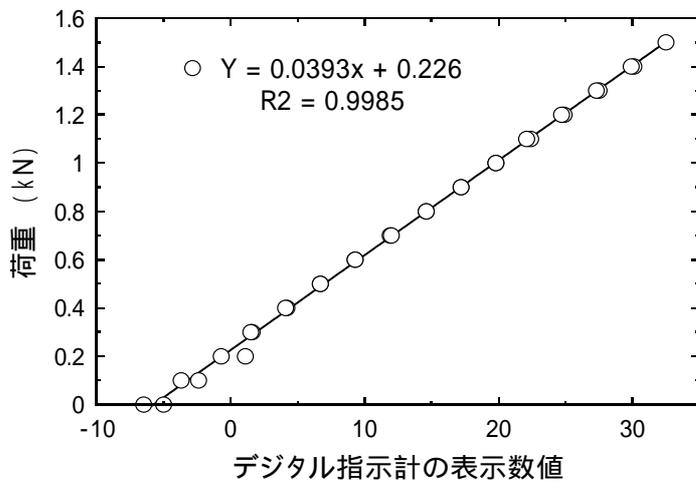


Fig. 9 荷重 - 歪み線図

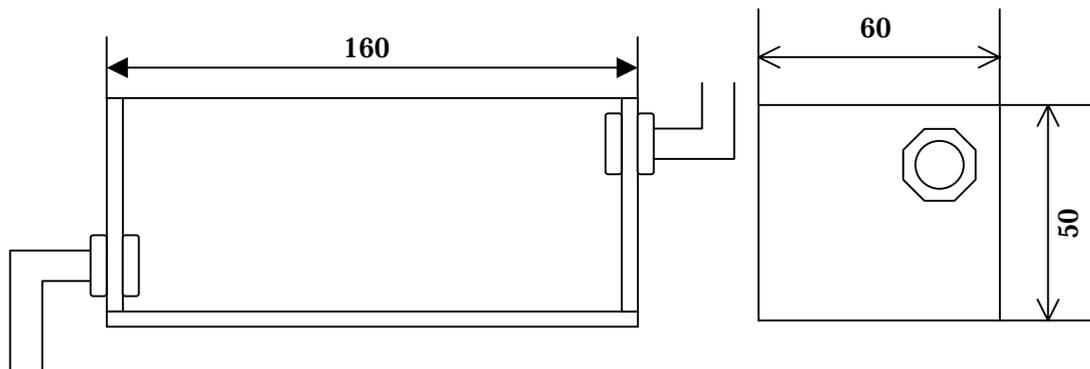


Fig. 10 アクリル製チャンバー

3. 材料及び実験方法

3-1 使用材料

本実験に使用した材料は Mg-Al-Zn 系合金 AZ92A T6 であり、その化学成分を表 1 に、機械的性質を表 2 に示した。引張り強さは 282MPa、0.2%耐力は 148MPa となっている。降伏現象が明瞭に現れない材料の場合、一定の残留歪み（0.2%が多く用いられる）が生じる応力をもって降伏応力とみなしこれを耐力と呼ぶ。0.2%耐力とは 0.2%の残留歪みが生じる場合の耐力である。また AZ92A - T6 の処理条件は 680K、24 時間空冷による溶体化、478K、8 時間の人工時効である。

Table 1 Chemical composition (wt%)

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

Table 2 Mechanical properties

Proof stress 0.2 MPa	Tensile stress b MPa	Elongation (%)	Young Modulus E GPa
148	282	7.0	4.3

3-2 試験片

SCC き裂伝ば試験で使用した試験片の形状及び寸法を図 11 に示す。本実験には、ASTM 規格より SCC 試験で定められている破壊力学試験片の形状から、WOL 型 SCC 試験片を作製・使用した。本実験で使用した AZ92A T6 マグネシウム合金納入材は 100×30×20 の鋳塊であったため、帯のこ盤を使用し板状の形に切り出した。このとき材料にひずみが生じないようにできるだけ慎重に切断する。次にフライス盤で図 2-1 に示す寸法に機械加工する。これらの作業後、表面き裂長さ測定を容易に行うため、試験片の片側（き裂観察部分）をサンドペーパー 150・320・800 番の順に研磨し、研磨剤であるカーボランダム

を 800・2000 番の順に使用し、試験片の表面を鏡面仕上げとした。研磨剤（カーボランダムは水に混合）をガーゼにつけて研磨する。この時、試験片切り欠き方向、すなわちき裂進展方向に最終研磨仕上げを行うと、き裂と研磨痕との区別が困難となるため最終仕上げ方向はき裂進展方向に直角方向となるように、き裂進展面の腐食を防ぎき裂長さの計測が容易に行えるように、透明セロハンを貼付し試験片表面の防食コーティングを施した。

また、WOL 型 SCC 試験片は ASTM 規格より予き裂導入が条件として定められている。このことから、本実験で使用した試験片にも油圧サーボ疲労試験機を用いて、予き裂を導入した。予き裂は、 $P = N$ の片振り荷重下で導入して、予き裂導入における繰返し速度は $f = 20 \text{ Hz}$ とし、予き裂の長さは観察しやすくするため $a = 150$ から 170mm 程度とした。

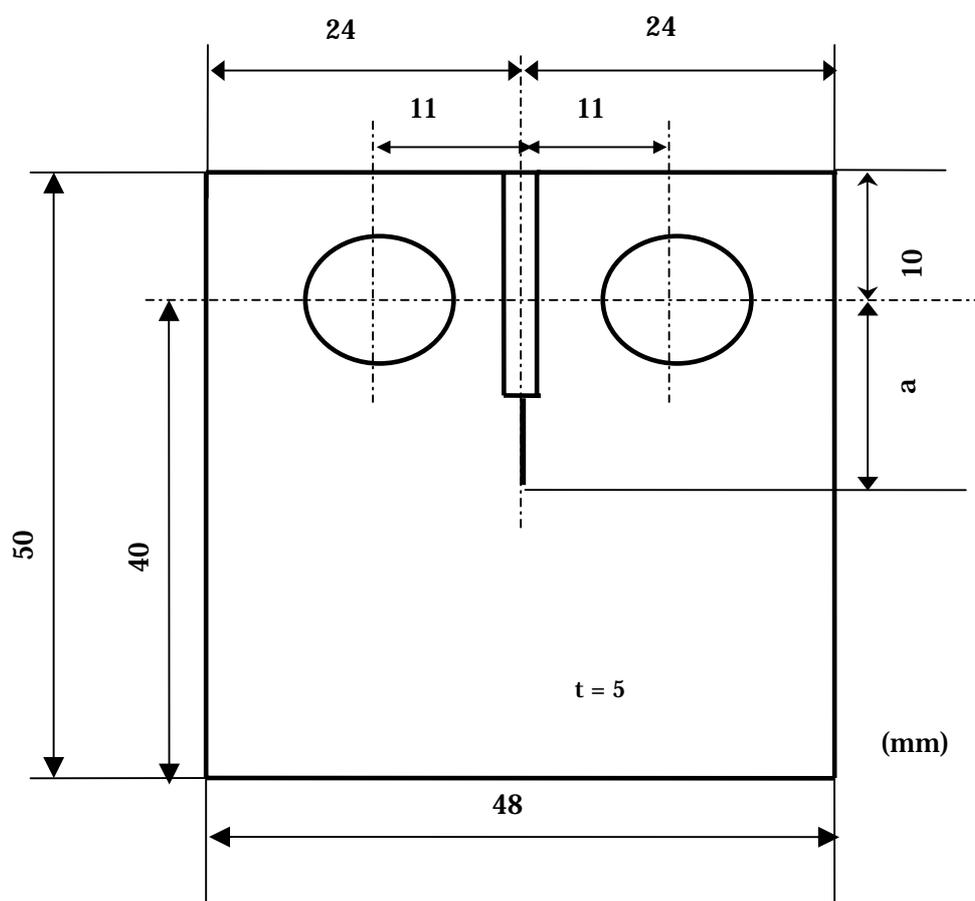


Fig. 11 試験片の形状及び寸法
(WOL 型試験片) a = き裂長さ

次に分極曲線測定で使用した試験片の形状及び寸法を図 12 に示す。仕上げにサンドペーパーの 800 を使用し、試験片表面を研磨し最後にアセトンで脱膜した。

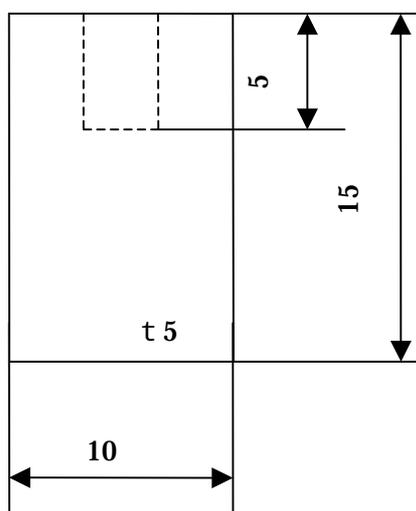


Fig. 12 試験片の形状及び寸法
(分極曲線)

3 - 3 実験方法

分極曲線測定

本実験で使用した定電位分極測定装置を図 13 に示す。 外部直流電源として使用するポテンシostatと各電極の結線を行い、試験を行った。 環境は 3%NaCl + 5%K₂CrO₄ を使用した。 試験片の電位を水素発生が活発に生じる電位に一定時間保持し、試験片表面の空気酸化皮膜を強制的に還元溶解した。 その後浸漬状態に戻し試験片の浸漬電位を測定した。 ポテンシostatの電位設定ダイヤルが 0mV にセットされていることを確認し、電位走査装置であるファンクションジェネレータの掃引開始電位、掃引終了電位は 1.5V、1.5V に設定した。 ポテンシostatを、浸漬電位測定状態から定電位制御状態に変え、X Y レコーダをゼロ点調整 (ZERO ADJ.) から測定状態 (MEASURE) にし、ファンクションジェネレータの掃引開始ボタンを押し、 1.5V ~ 1.5mV まで掃引し分極曲線を測定した。

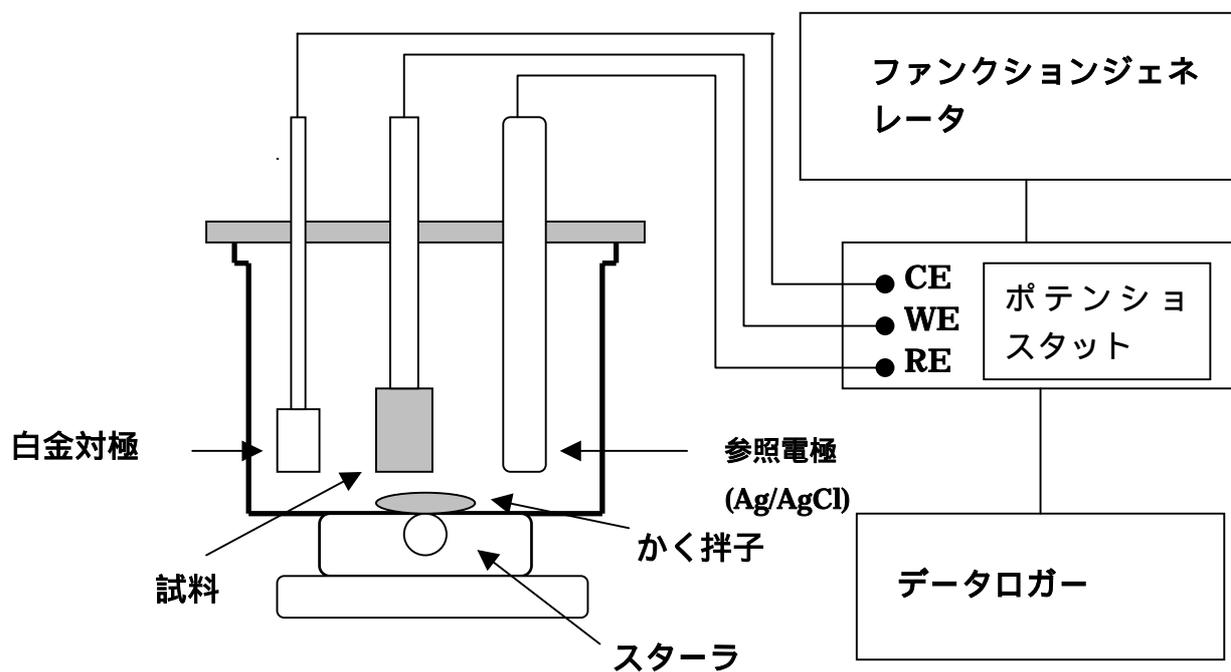


Fig. 13 定電位分極曲線測定用実験装置及び結線図

自然腐食電位における SCC 試験

前述で示した試験片を定変位型 SCC 試験機に取り付け、所定の K_I 値となるように荷重を負荷する。試験装置全体図を図 14 に示す。塩水はタンク ポンプ 流量調節弁 チャンバー 流量調節弁 タンクの順に循環している。ホースの連結には 12mm、8mm のテトロンブレードホースを使用した。またチャンバーの許容量とポンプの吐出量との最適な状態（試験片の余き裂が常に浸っており、かつチャンバー内で一定水量を保つ状態）を保つことは、流量調節弁を調節するだけでは困難であったため、フロート液面センサーを使用した。これによりチャンバー内の液面を、実験に最適な状態に保つことに成功した。またデジタル指示計は試験片にかかる荷重を計測するため、固定軸から得られた歪みを測定した。また、データ整理として本実験は緒言で述べた破壊力学を適用するものであり、大規模降伏現象が起きない程度の荷重を負荷した。 K_2CrO_4 が NaCl 水溶液に加わることで、より激しい SCC が起こることはすでに知られている。この効果を K_I を用いて定量的に評価するために、腐食環境としては 3%NaCl 水溶液、3%NaCl + 3% K_2CrO_4 水溶液、3%NaCl + 5% K_2CrO_4 水溶液を使用した。3%NaCl 水溶液は、流量 2.86ml/sec で循環させ 3%NaCl+3% K_2CrO_4 、3%NaCl+5% K_2CrO_4 溶液は毒性が強いため循環させることが困難であり、環境セル内で循環させずき裂の進展が止まるまで試験を行った。荷重を負荷した後、移動式顕微鏡を用いてき裂長さを測定するとともに、測定を行った時刻と荷重を記録した。き裂進展速度が速い場合は、約 0.1mm 程度おきにき裂長さを測定した。き裂進展速度が遅い場合には、さらに伝ば間隔を短くして測定を行った。

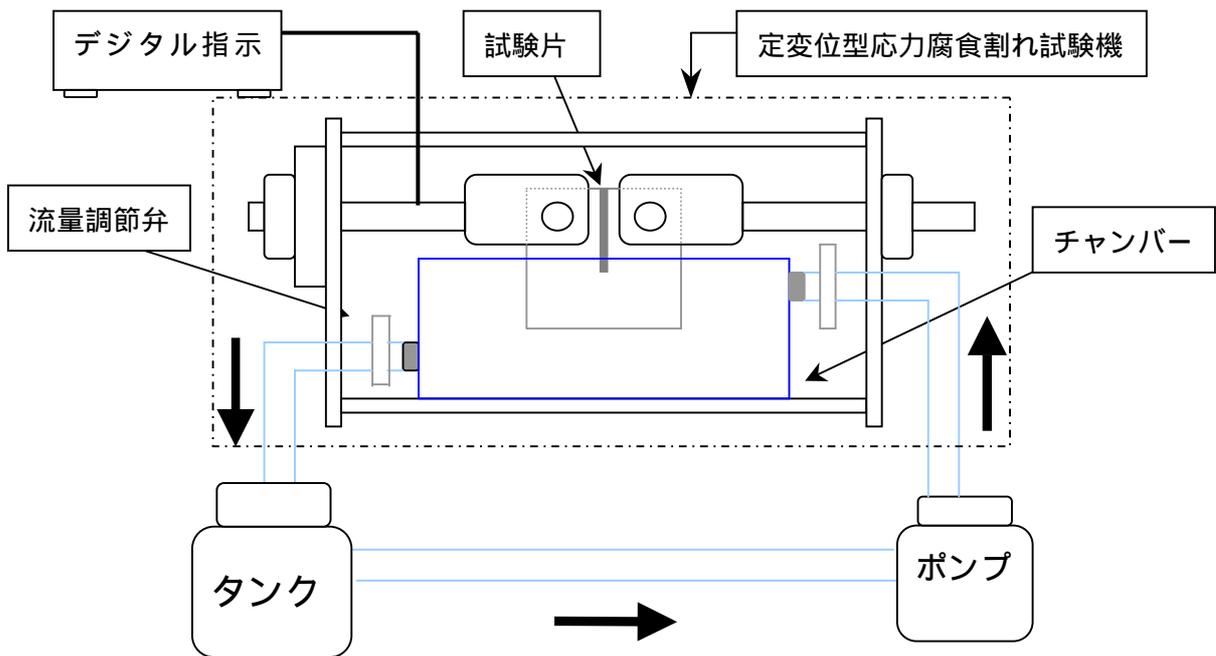


Fig. 14 SCC 試験装置概要図

$$da/dt = a/T/1000 \quad \dots \quad (\text{式 1})$$

$$K_I = PF_I(\)/t \quad W \quad = a/W$$

$$F_I(\) = (2 + \) (0.8072 + 8.858 \quad 30.23 \quad ^2 + 41.008 \quad ^3 - 24.15 \quad ^4 + 4.91 \quad ^5) / (1 \quad)^{3/2} \quad \dots \quad (\text{式 2})$$

(a: き裂長さ(m) F: 補正係数 W: 試験片幅 T: 時間(sec))

異なる電位における SCC 試験

腐食環境中での金属材料の電位を変化させた時の伝ば挙動に及ぼす影響を明らかにするため、自然腐食電位に対し貴、または卑な方向に試験片の電位を変化させ、SCC き裂伝ば試験を行った。

環境セル内を拡大し実験装置図を図 15 に示す。試験機、試験片は前述の応力腐食割れ実験で使用したものと同様とした。試験溶液は自然腐食電位下での試験の結果、Cr を含有させない環境に比べ最も変化が顕著であった 3%NaCl+5%K₂CrO₄ 溶液を腐食溶液として使用した。また試験片のまわりにある白金線、Ag/AgCl 参照電極、試験片をポテンシヨスタットに結線し電位を与えた。白金線はポテンシヨスタットを使用し直流電流を循環させて、カソードチャージ用に使用し、試験片に対し対極に位置するよう配置した。

Ag/AgCl 参照電極は、環境セル中の電位測定の基礎電極である。本実験における試験片の自然腐食電位は 1.4V であったので、ポテンシヨスタットから白金線を対極として、この自然腐食電位に対して貴な方向、卑な方向にそれぞれ 1.3V、1.5V の電位を与えつつ、応力腐食割れき裂伝ば試験を行った。

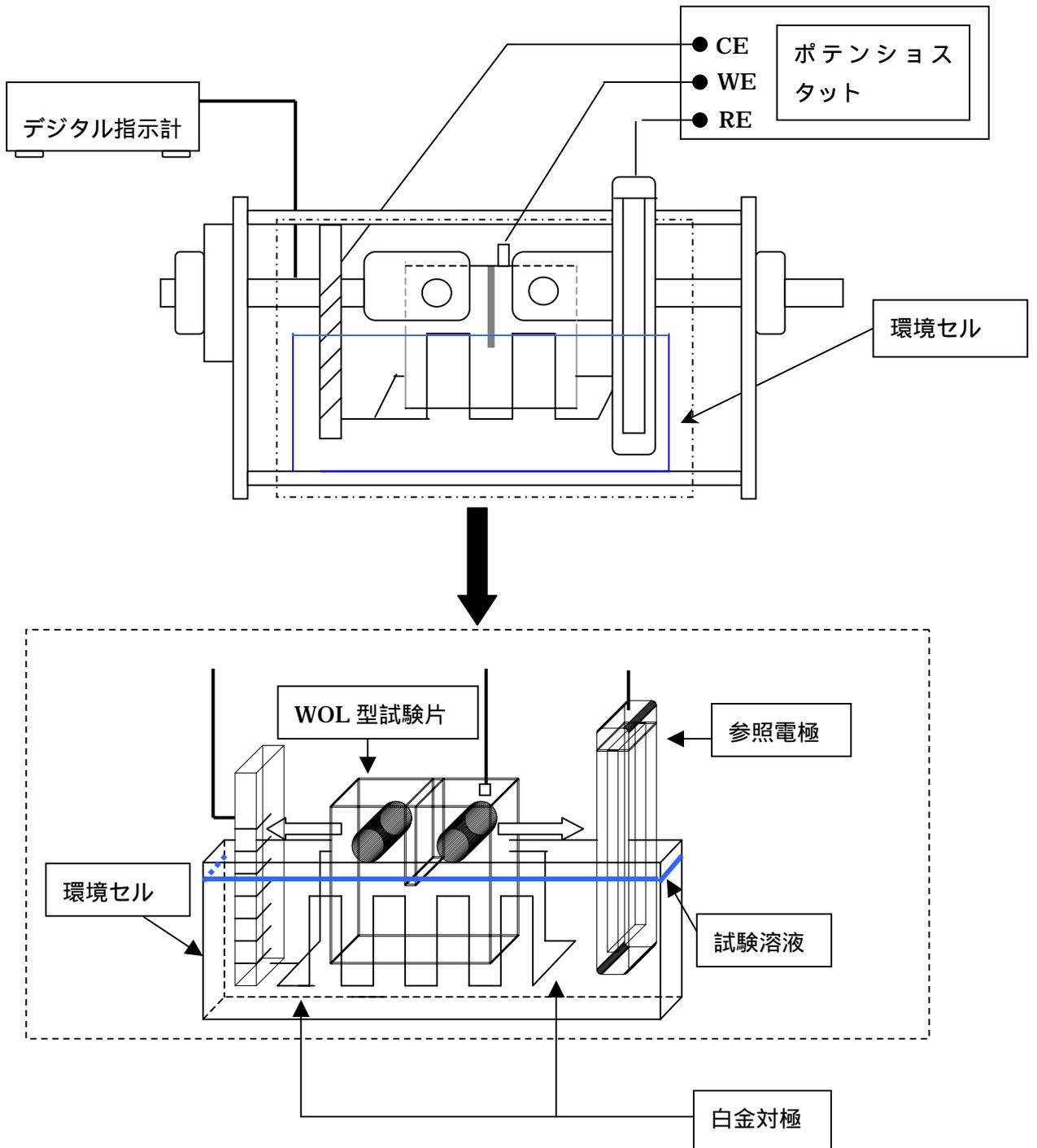


Fig . 15 実験装置概要図

4. 実験結果

4-1 分極曲線

マグネシウム合金 AZ92A T6 の 3%NaCl + 5%K₂CrO₄ 水溶液における分極曲線を図 16 に示す。全体の特徴として活性態 不働態遷移を表している。1.4V 付近から 0.4V 付近にかけて電位が貴な方向に向かうに従い、電流密度は 0 A/cm² から 0.04 A/cm² へと急激に高くなっていることが分かる。これは電位が 1.5V 付近から 0.4V 付近までが活性溶解領域を示している。また電位が 0.4V 付近から 1.4V 付近までの分極曲線を見てみると、電流密度はほぼ 0 A/cm² の値が続いている。この状態は、試験片表面に不働態皮膜が形成され腐食しない状況であり、不働態領域であることが言える。また電位が 1.4V から 1.5V にかけては電流密度が 0.9 から 0.12 A/cm² に急激に変化しており過不働態領域となっていることが分かる。これらのことから電位が 1.5V 付近から 0.4V 付近、1.4V から 1.5V 付近までの領域では、いずれも不働態化を示さず活性領域を示していることより、この領域では腐食現象が非常に起こりやすいといえる。一方、電位が 0.4V から 1.4V 付近までの領域では不働態化を示すことより不活性領域であるといえ、この領域では腐食現象が起こりにくい。また SCC についても同様のことが言え、-1.5V から -0.4V、1.4V から 1.5V 付近では SCC が起こりやすく、0.4 から 1.4 付近では SCC は起こりにくいといえる。

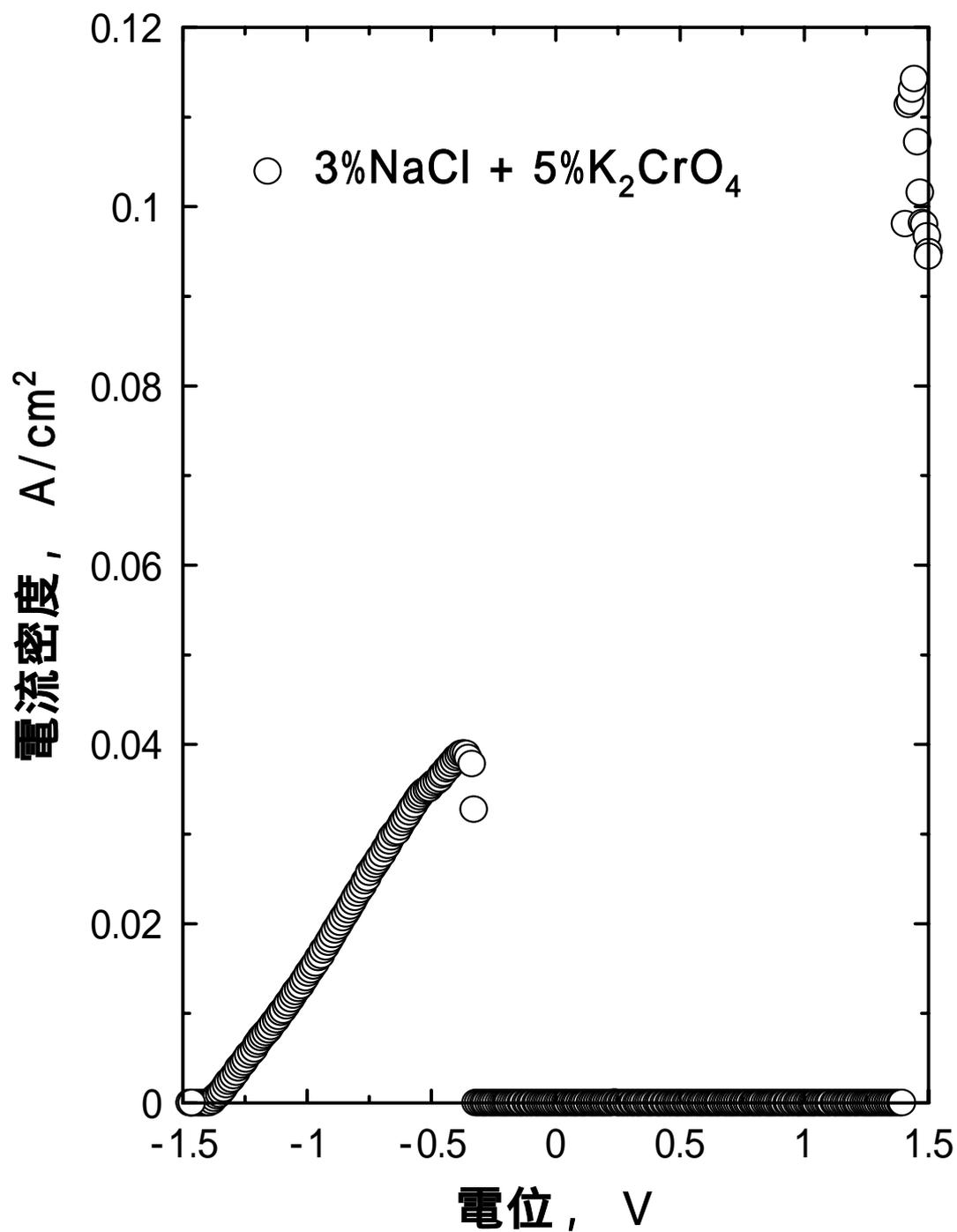


Fig. 16 3%NaCl+5%K₂CrO₄ 水溶液における分極曲線

4 - 2 SCC き裂伝ば挙動

AZ92A-T6 マグネシウム合金の各環境におけるき裂進展速度 da/dt と応力拡大係数 K_I の関係を図 17 にそれぞれ示す。本実験は腐食環境として、3%NaCl 水溶液、3%NaCl + 3%K₂CrO₄ 水溶液、3%NaCl + 5%K₂CrO₄ 水溶液でそれぞれのき裂伝ばに及ぼす K₂CrO₄ 影響を比較した。

いずれの腐食環境においても da/dt と K_I には相関があり、横軸に K_I を普通尺、縦軸に da/dt を対数尺としてとると、3 領域、または 2 領域で表される。図 17 から 3%NaCl 水溶液の da/dt - K_I の関係は 2 領域、3%NaCl + 3%K₂CrO₄ 水溶液では 3 領域に分かれることが分かる。3%NaCl 水溶液下では da/dt が K_I にあまり依存しないプラトーな領域が存在していないのに対し、3%NaCl + 3%K₂CrO₄ 水溶液ではプラトーな領域が存在している。また $K_I = 6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 付近での da/dt を腐食環境別に比較をしてみると、3%NaCl 水溶液中での da/dt に比べ、K₂CrO₄ を添加した 3%NaCl + 3%K₂CrO₄、3%NaCl + 5%K₂CrO₄ 水溶液中での da/dt はそれぞれ 10 倍、100 倍と非常に大きくなっていることが分かる。そのほか、全体的に見ても同一の K_I で、3%NaCl + 3%K₂CrO₄ 水溶液、3%NaCl + 5%K₂CrO₄ 水溶液中での da/dt が、3%NaCl 水溶液中より非常に高くなっていることが分かる。このことから、腐食環境中に K₂CrO₄ が含有することで、 da/dt を高めるといふ影響を与えており、Cr²⁺、K⁺ がき裂先端部分において腐食を促進させる効果があるものと思われる。

また、本実験では da/dt が 10^{-8} (m/s) 付近での K_I を下限界値 K_{ISCC} と定義した。下限界値 K_{ISCC} を比較してみると 3%NaCl 水溶液は $K_I = 6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、3%NaCl + 3%K₂CrO₄ 水溶液下では $K_I = 4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ となっているのに対し、3%NaCl + 5%K₂CrO₄ 水溶液下では K_{ISCC} の値が定まらない。これは 3%NaCl + 5%K₂CrO₄ 水溶液下での da/dt が 3%NaCl、3%NaCl + 3%K₂CrO₄ 水溶液下での da/dt より非常に高いため、 $K_I = 0$ 付近までき裂進展が進行しており、下限界値 K_{ISCC} が定まりにくいと思われる。

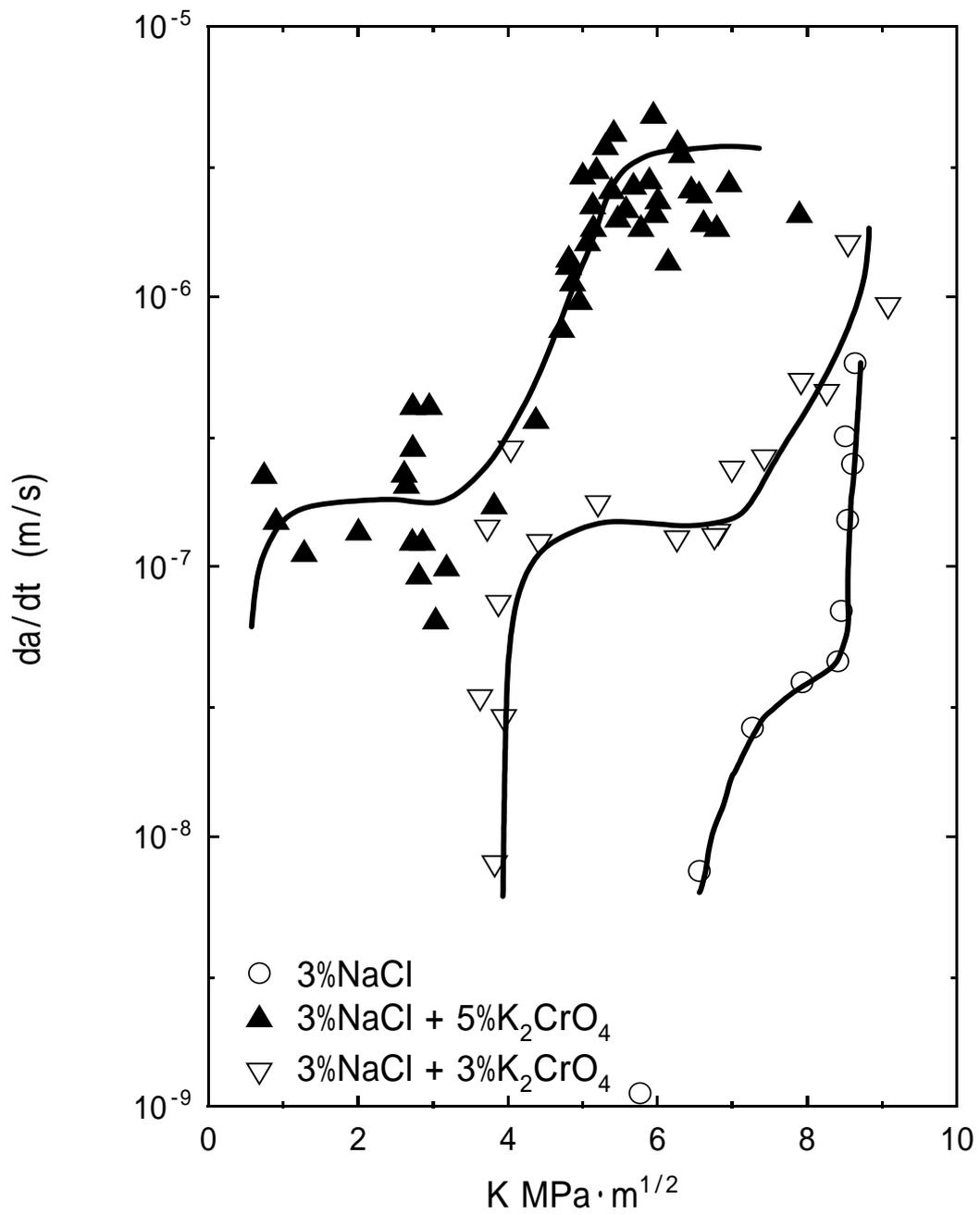


Fig. 17 各環境下でのき裂進展速度 da/dt と応力拡大係数 K_I

AZ92A-T6 マグネシウム合金の各電位における3%NaCl+5%K₂CrO₄水溶液中でのき裂進展速度 da/dt と応力拡大係数 K_Iの関係を図 18 にそれぞれ示す。自然腐食電位の(-1.4V)に対し、貴な方向である 1.3V、卑な方向である 1.5V の電位下におけるき裂伝ば速度に及ぼす電位の影響を比較した。

図 21 のグラフを図 18 と同様に示す。いずれの電位においてもき裂進展速度 da/dt と応力拡大係数 K_Iには相関がある事が分かる。また実験開始時の応力拡大係数 K_I = 8 MPa・m^{1/2}では、どの電位状態においても da/dt は 7×10⁻⁶ (m/s) 付近の値を示している。一方、K_I= 3 MPa・m^{1/2} 付近では、電位が 1.3V、1.5V での da/dt はそれぞれおよそ 1/10 倍、10 倍となっている。また、電位状態 -1.3V でのプラトーな領域は K_I = 4 ~ 6 MPa・m^{1/2} で見られ、自然腐食電位下での結果に比べ減少している傾向が見られる。また電位 -1.5V においてこのプラトーな領域はほとんど見られない。

通常、自然腐食電位に対し貴な方向に電位を移動させると、アノード反応の活性化に伴い、同じ K_Iでの da/dt は高くなり、逆に自然腐食電位に対し卑な方向に電位を移動させると、アノード反応は抑制され da/dt は低くなることが予想される。しかし実験結果を見ると、自然腐食電位に対し貴な方向に移動した電位(-1.5V)では、K_I = 1 ~ 5 MPa・m^{1/2} 付近にかけて自然腐食電位でのデータに対し da/dt は低くなり、卑な方向に移動した電位(1.3V)では、全体的に da/dt が高くなるという、通常とは逆の実験結果がでていいる。これは腐食環境に電位を与えることにより、Cr が電位の影響を受け、試験片のき裂先端近傍において通常とは逆の反応を示していることが考えられる。また電位状態 1.3V、1.5V におけるグラフは下限界値 K_ISCC 値が見られ、それぞれ K_I = 3 MPa・m^{1/2}、K_I = 0.2 ~ 0.1 MPa・m^{1/2} 付近となっている。

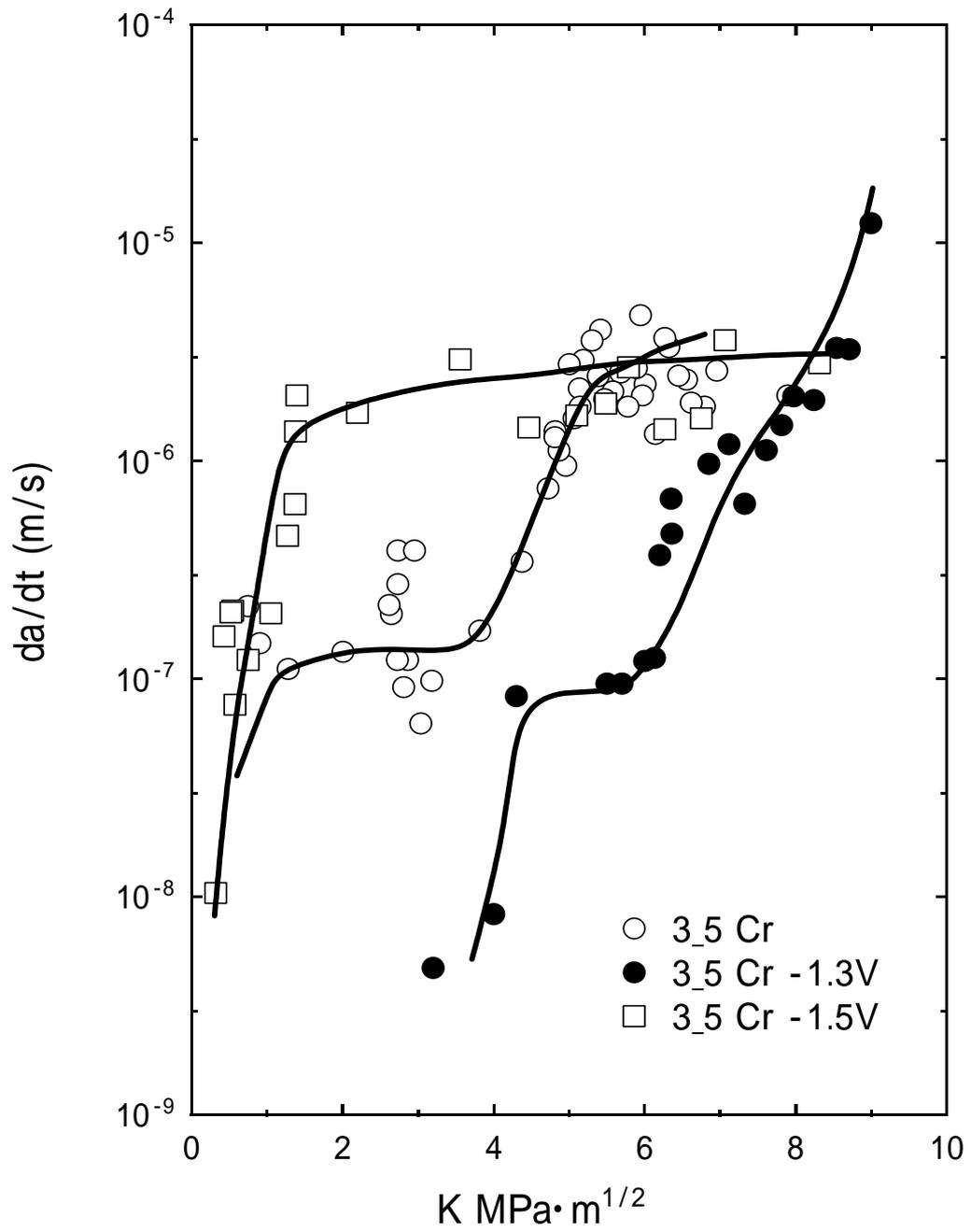


Fig. 18 3%NaCl+5%K₂CrO₄水溶液における各電位での応力拡大係数K_Iとき裂進展速度 da/dt の関係

4 - 3 破面観察

破断面を巨視的及び微視的に観察することにより、破壊機構を知る重要な手がかりを得ることが多い。本実験は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用し、腐食環境 3%NaCl + 5% K₂CrO₄ での自然腐食電位、電位 - 1.3V、- 1.5V で実験を行ったときの試験片破面を観察した結果をそれぞれ図 19、20、21 に示す。試験片破面をアセトンによる超音波洗浄による脱脂し、ブランクレプリカ法で腐食生成物をできるだけ除去した。ブランクレプリカ法とは、アセチルセルロースフィルムを溶剤で溶かして破面に貼り付け、フィルムを取り去る操作を何回か繰り返して腐食生成物を除去する方法である。

破面観察はき裂進展速度の違いが著しい $K_I = 3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 付近で比較を行った。図 20 の破面様相においては層と析出層が混在しており、層での粒内割れ部はへき開状破面の様相を呈している。これは結晶粒内のへき開面と呼ばれる特定の結晶面で、ほとんど塑性変形を伴わず破壊した時に現れる破面形態である。図 21、図 22 の破面様相においては多くの粒内脆性割れを表しており、自然腐食下と比較して SCC の影響がより大きいことが考えられる。また図 22 の破面様相において全体的に腐食溶解を受けた様子が見て取れる。これは電位の影響による結果であることが考えられる。その他全体の写真を通して、腐食生成物の付着も多く観察された。

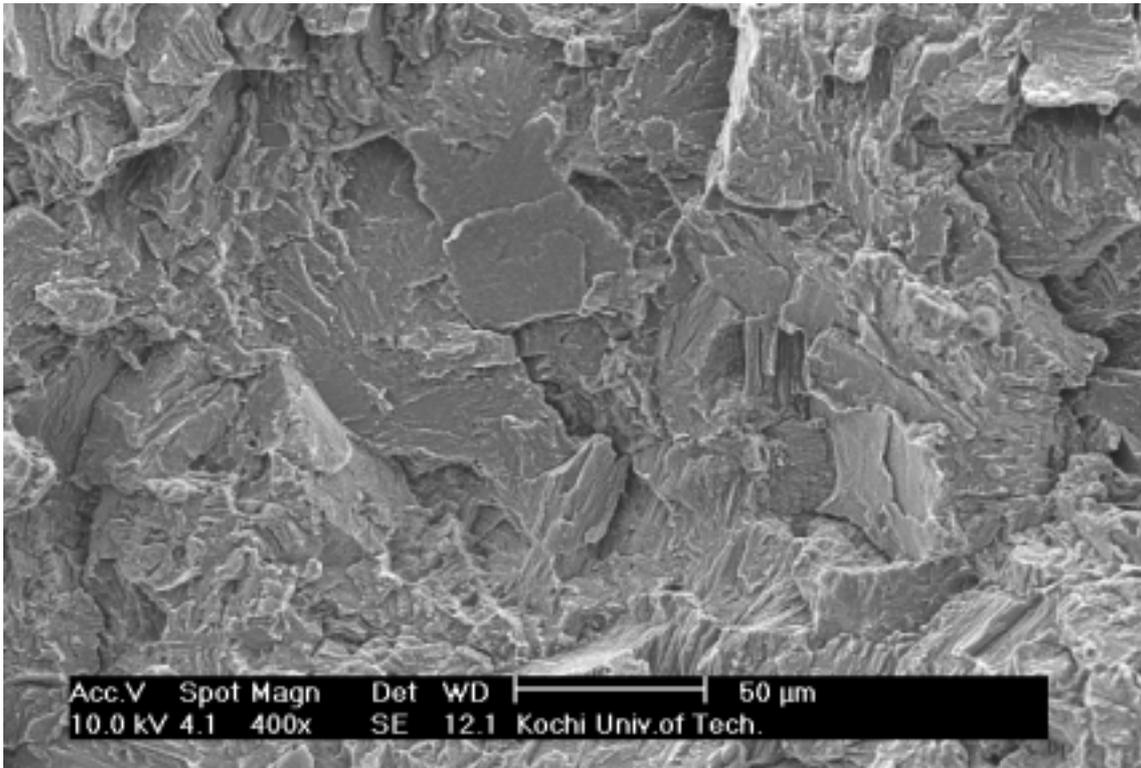


Fig. 19 3%NaCl + 5%K₂CrO₄水溶液下 $K_I = 3.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 自然腐食電位

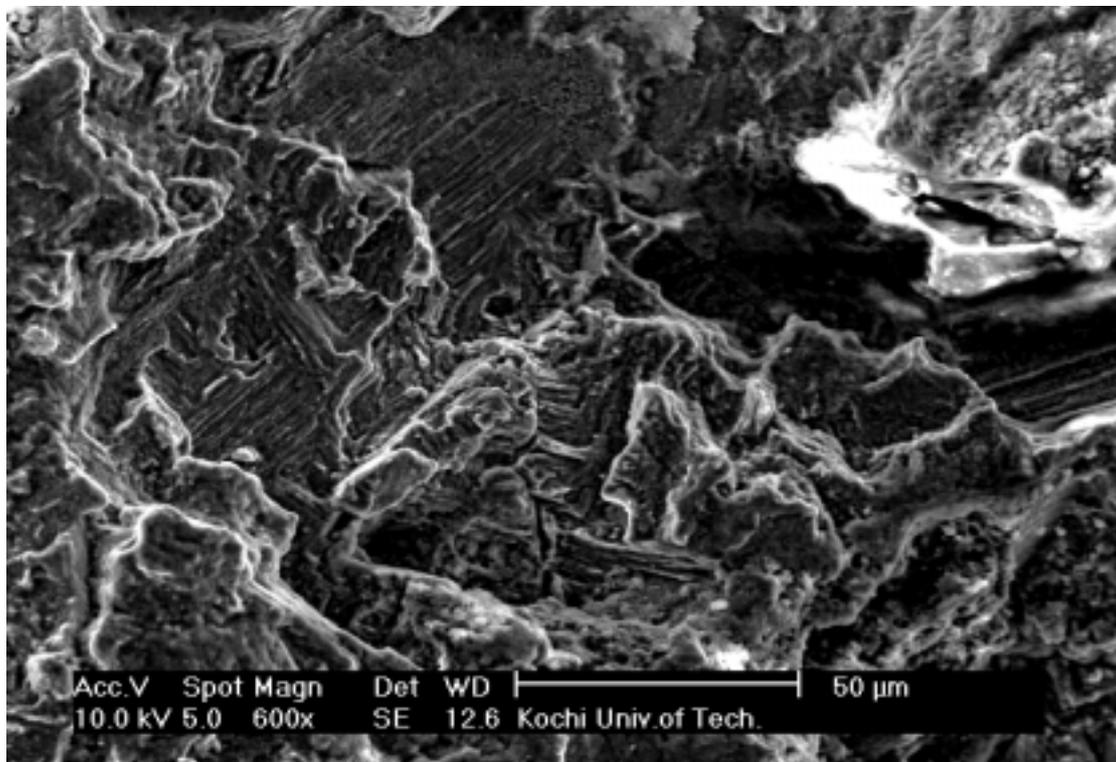


Fig. 20 3%NaCl + 5%K₂CrO₄水溶液 $K_I = 3.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ $V = -1.3\text{V}$

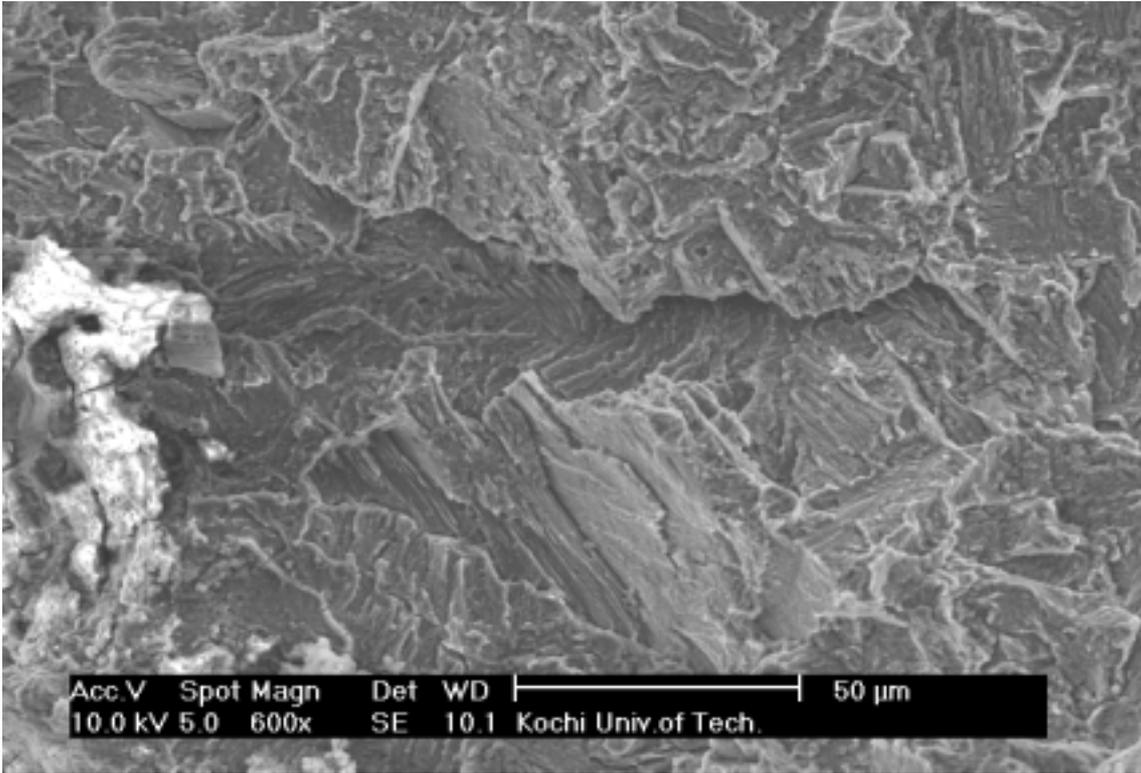


Fig. 21 3%NaCl + 5%K₂CrO₄ 水溶液 $K_I = 2.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ $V = -1.5\text{V}$

5 考察

5 - 1 K₂CrO₄の影響

これまでの実験結果から K₂CrO₄ がき裂進展に対しどのように影響しているかを考察した。通常、NaCl 水溶液において K₂CrO₄ が加わると、SCC が顕著となることが知られている。本実験で、同じ K_I において K₂CrO₄ をより多く含む環境下ほどき裂伝ば速度が大きくなっていることがわかった。

図 17 の結果を基に考察すると、K_ISCC において 3%NaCl 水溶液では 23.7mm、3%NaCl + 3%K₂CrO₄ 水溶液では 66.7mm、3%NaCl + 5%K₂CrO₄ 水溶液では 133.0mm のき裂進展が確認され、3%NaCl + 5%K₂CrO₄ 水溶液中で最も長いき裂進展となっている。

一方、各環境でのプラトリーな領域幅を K_I の幅で見ると、図 17 より 3%NaCl 水溶液でのプラトリーな領域はほとんどなく、3%NaCl + 3%K₂CrO₄ 水溶液では K_I = 6.5 ~ 4.5 MPa · m^{1/2}、3%NaCl + 5%K₂CrO₄ 水溶液では K_I = 4 ~ 1 MPa · m^{1/2} の幅をとることが分かる。このことより K₂CrO₄ を多く含む腐食環境ほど、プラトリー領域幅は広い値を取ることが言える。

さらに、き裂先端開口変位の視点から考察する。き裂先端開口変位 δ は K_I を用いて

$$\delta = 4K_I^2 / E \sigma_y \quad (\sigma_y = \text{き裂先端における弾性応力分布})$$

で表されることが知られている。このことよりき裂開口変位 δ を考えると、 δ は K_I に比例するので、K_ISCC における δ は、3%NaCl 水溶液時に比べ、3%NaCl + 3%K₂CrO₄ 水溶液、3%NaCl + 5%K₂CrO₄ 水溶液ではそれぞれ約 1/3 倍、1/40 倍となっていることが分かった。このことから 3%NaCl 水溶液では δ が大きく、き裂先端表面が腐食環境に広い範囲でさらされており、3%NaCl + 3%K₂CrO₄ 水溶液、3%NaCl + 5%K₂CrO₄ 水溶液において K₂CrO₄ の含有が高いほどき裂先端開口変位 δ が小さく、腐食環境にさらされている範囲が狭いことが言える。以上のことより考察すると、SCC が進展した時のき裂先端におけるすべり面に対し、K₂CrO₄ を含む腐食環境では、Cr²⁺、K⁺が吸着して表面張力が低下し、き裂先端において「割れ」「鈍化」を繰り返すことによりき裂が進展することが考えられる。またき裂進展速度は、腐食環境における K₂CrO₄ の含有率に依存する傾向があることが考えられる。

5 - 2 電位の影響

また、 da/dt に及ぼす電位の影響について実験結果と破面解析に基づき考察する。異なる電位での SCC 試験結果では、 $K_I = 3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 付近でのき裂進展速度は -1.5V、自然腐食電位 (-1.4V)、-1.3V の順に高くなった。また電位 -1.3V でのプラトーな領域は自然腐食電位下での SCC 試験に比べ減少している傾向が見られ、-1.5V においてはほとんど見られない。このことから、通常ではつりあっているアノード領域、カソード領域での反応が電位によって崩れていることが考えられる。また破面解析においては図 19 の自然腐食電位、図 20 の電位 -1.3V に比べ、図 21 の電位 -1.5V (c) の破面様相は電位の影響と思われる腐食溶解を受けた様子が見て取れた。これらの結果から考察すると以下のような原因が考えられる。

- ・ 電位 -1.3V での SCC 試験では、自然腐食電位より貴な方向で SCC 試験を行っているため、 da/dt が自然腐食電位時より高くなっていることにより、き裂先端部分の広範囲で全面腐食が起こることが予想され、通常自然腐食電位時での SCC 試験における局部腐食よりき裂進展が鈍化していることが考えられる。
- ・ 電位 -1.5V での SCC 試験では、自然腐食電位より卑な方向で SCC 試験を行っているため、電流密度は自然腐食電位時とさほど変わらない。このことにより、き裂先端部分では局部腐食が起こることが予想できる。また、電位が卑な電位であるため、自然腐食電位時よりアノード反応が活性化され、き裂進展速度が高くなる傾向がでていくことが考えられる。
- ・ 電位 -1.3V でのプラトーな領域は自然腐食電位下での SCC 試験に比べ減少している傾向が見られ、-1.5V においてはほとんど見られない。これは電位の影響により、アノード、カソードのバランスが崩れたため、電位 -1.3V では電位を自然腐食電位に対し貴な方向に移動したためアノード部の酸化反応が抑制され、SCC が抑制されたことが考えられる。一方、電位 -1.5V では電位を自然腐食電位に対し卑な方向に移動したため、アノード部の酸化反応が活性化され、SCC が活性化されたことが予想される。

6. 結言

本研究では、鋳造用マグネシウム合金 AZ92A - T6 について、3%NaCl、3%NaCl + 3% K₂CrO₄、3%NaCl + 5%K₂CrO₄ 溶液中の腐食環境下において、SCC 試験を行い以下の結論を得た。

1. 応力拡大係数 K_I とき裂進展速度 da/dt において da/dt を K_I で表すことが可能であった。
2. 自然腐食電位における SCC 試験から、3%NaCl 水溶液中での da/dt に比べ、K₂CrO₄ を添加した 3%NaCl + 3%K₂CrO₄、3%NaCl + 5%K₂CrO₄ 水溶液での da/dt はそれぞれ 10、100 倍と非常に大きくなっており、 K^+ と Cr^{2+} の増加がき裂先端におけるき裂伝ばの助長において重要な役割を果たしていることが分かった。
3. 異なる電位における SCC 試験から、 $K_I = 3MPa \cdot m^{1/2}$ 付近での da/dt は、自然腐食電位下に比べ電位が 1.3V、1.5V でそれぞれおよそ 1/10 倍、10 倍となった。卑な方向の電位はき裂伝ばを加速させる効果があることがわかり、電位を負荷することによりき裂先端におけるアノード・カソードのバランスが崩れ、き裂進展速度に影響を及ぼしていることが分かった。

謝辞 本研究を行うにあたりご指導くださいました、楠川量啓助教授、門馬義男教授に深く感謝いたします。

参考文献

- (1) 日本材料学会：実験で学ぶ腐食防食の理論と応用、1999
- (2) 駒井謙治郎：構造材料の環境設計強度、1993
- (3) 小林 正倫：金属の腐食損傷と防食技術、1995
- (4) 日本マグネシウム協会：マグネシウム技術便覧、2000
- (5) 化学工学槐：基礎化学工学、1999