

低歪速度法による AZ31B マグネシウム合金の応力腐食割れ感受性[†]

内田 仁* 山下 正人*
花 木 聡* 野 崎 孝彦**

Susceptibility to Stress Corrosion Cracking of AZ31B Magnesium Alloy by Slow Strain-Rate Technique

by

Hitoshi UCHIDA*, Masato YAMASHITA*, Satoshi HANAKI* and Takahiko NOZAKI**

Due to advantages such as high strength-to-weight ratios, specific castability and recycling efficiency, magnesium alloys are used in a wide variety of industrial applications. Stress corrosion cracking (SCC) tests of AZ31B magnesium alloy in distilled water and 2 ~ 8wt% sodium chloride solutions at 298K were performed with slow strain-rate technique. In a distilled water, the SCC of the magnesium alloy occurs surely and its susceptibility increases with a decrease of strain-rate. This magnesium alloy in sodium chloride solutions is very susceptible to the SCC under open circuit condition, regardless of the strain-rate and solution concentration. The SCC in 4wt% sodium chloride solution under potential-controlled condition occurs near the corrosion potential, which lies to the potential range of hydrogen evolution. Furthermore, the fracture surface is characterized by transgranular quasi-cleavage appearance. The evidence introduced here supports a hydrogen embrittlement for the SCC of AZ31B magnesium alloy in sodium chloride solution, including an anodic dissolution mechanism by chloride ion.

Key words : Magnesium alloy, Stress corrosion cracking, Slow strain-rate technique, Hydrogen embrittlement

1 緒 言

近年、地球環境保護や省資源・省エネルギーの観点から各種製品の軽量化や機能化などが重視される中、マグネシウムは実用金属材料で最も軽量かつ比強度に優れ、軽量化部品や構造材として広く利用されている。¹⁾ マグネシウム合金による製品はダイカスト等の鑄造法による成形が一般的であるが、最近では熱間による圧延技術やプレス成形技術の著しい進歩により情報家電製品を中心としてその用途が大幅に広がっている。今後、自動車を始めとする輸送機器や福祉機器など種々の産業分野にマグネシウム合金の利用を拡大するためには、合金自体の利点を生かしながら、耐食性、加工性、強度特性、耐熱性や生産性等の欠点を克服する技術の開発が不可欠である。²⁾ このような状況の中、代表的なマグネシウム合金である Mg-Al-Zn 系合金 (AZ 系合金) において、鑄造用には高強度で耐食性の良い AZ91 合金が、プレス成形用には加工性の良い AZ31 合金がそれぞれ多用されているが、いずれも電気化学的に非常に活性な金属であるため耐食性に乏しく、使用環境によっては応力腐食割れ (SCC) を起こす問題が避けられない。³⁾ これまでも鑄造用マグネシウム合金を対象に、約 1.5% 以上の Al を含むと SCC 感受性が著しく増大することが指摘されている。^{3)~5)} 今後、需要の増加が期待される展伸用マグネシウム合金については SCC に関する研究が比較的少なく、^{6)~12)} いずれの割れ機構についても

多くが水素に関連づけて考察しており、^{5), 7), 8), 10), 11)} さらに一層の基礎データの蓄積が望まれる。

そこで本研究では、低歪速度法によりマグネシウム合金の NaCl 溶液中における SCC 現象に注目し、その割れ感受性に及ぼす溶液濃度、歪速度および電位条件の影響を調べると共に、本系の割れ機構についても考察する。

2 供試材および実験方法

供試材には市販の AZ31B マグネシウム合金押出材 (2.5~3.5% Al, 0.7 ~ 1.3% Zn, > 0.2% Mn, < 0.005% Fe, < 0.005% Ni, < 0.05% Cu, < 0.05% Si, Mg bal.) を用い、それを Fig. 1 に示す形状および寸法の平滑試験片に乾式で機械加工した。試験片の前処理として 24h 間アセトンによる脱脂を行い、平行部以外を絶縁塗料で被覆して試験に供した。

SCC 試験には、Fig. 2 に示すような低歪速度引張試験装置を用いた。まず、試験溶液としては蒸留水および 2 ~ 8wt% NaCl 溶液を、不活性環境としては植物油をそれぞれ

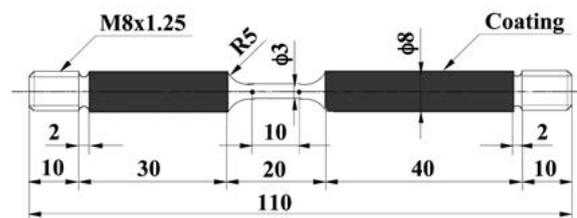


Fig. 1 Shape and dimensions of tensile specimen (mm).

[†] 原稿受理 平成 20 年 3 月 10 日 Received Mar. 10, 2008 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 兵庫県立大学大学院工学研究科 〒671-2280 姫路市書写, Graduate School of Eng., Univ. of Hyogo, Shosha, Himeji, 671-2280

** 兵庫県立大学大学院 (現在 神戸製鋼所) 〒671-2280 姫路市書写, Graduate Student, Univ. of Hyogo, Shosha, Himeji, 671-2280

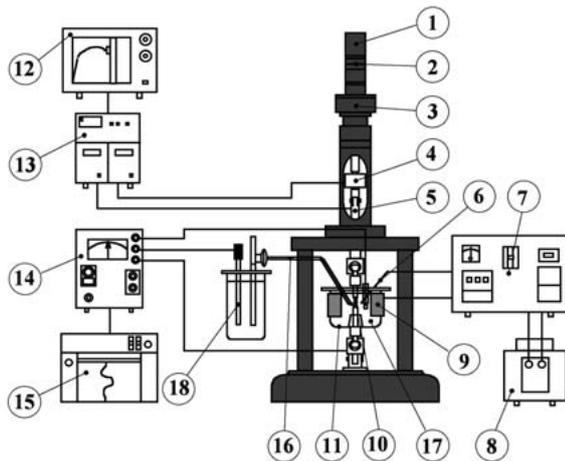


Fig. 2 Schematic illustration of Slow strain-rate machine used. 1: Motor, 2: Gear, 3: Gear box, 4: Load cell, 5: Differential transformer, 6: Thermo sensor, 7: Thermo regulator, 8: Volt-slider, 9: Heater, 10: Test specimen, 11: Glass cell, 12: X-Y recorder, 13: Amplifier, 14: Potentiostat, 15: X-t recorder, 16: Capillary, 17: Test solution, 18: Reference electrode.

れ用い、いずれも 298K に保持した。SCC 試験は浸漬電位下および定電位下で行い、公称応力-歪曲線を求めると共に、腐食電位や電流密度の経時変化を調べた。なお、腐食電位は全て飽和甘こう電極基準 (SCE) で示した。SCC 感受性指数は公称応力-歪曲線で囲まれた面積、すなわち破壊エネルギーを用いて式 (1) から算出した。

$$I_{SCC}(\%) = (E_{oil} - E_{SCC}) / E_{oil} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 E_{oil} および E_{SCC} はそれぞれ油中、SCC 溶液中における破壊エネルギーを示す。

SCC 試験後、破断した試験片をアセトン中で超音波洗浄を行い、走電子顕微鏡により SCC 試験片の腐食状況や破面形態について観察した。

3 実験結果

3.1 公称応力-歪曲線

種々の NaCl 溶液、歪速度および電位条件において AZ31B マグネシウム合金の公称応力-歪曲線を調べた。一例として歪速度 $8.33 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ 、蒸留水および 4wt% NaCl 溶液中で得られた浸漬電位下の公称応力-歪曲線を Fig. 3 に示す。油中と比べて 4wt% NaCl 溶液中では引張強さや破断歪が大きく低下し、この種の傾向は蒸留水中で引張強さや破断歪が幾分回復するものの同様に認められる。測定した腐食電位はいずれも塑性変形と共に変化し、SCC 試験片からは気泡の発生が観察された。

Fig. 4 に 2 ~ 8wt% NaCl 溶液中における AZ31B マグネシウム合金のアノード分極曲線を示す。この場合、分極曲線は -2.0V の電位を起点として貴方向へ 20mV/min の掃引速度で測定した。溶液濃度の増加と共にアノード溶解に対する電流密度は幾分増大し、その際の腐食電位は卑方向へ移行する傾向がそれぞれ認められるが、いずれの溶液中でも腐食電位はほぼ -1.4 ~ -1.5V の範囲に収まり、これが水素発生電位域¹³⁾に対応していることが分かる。

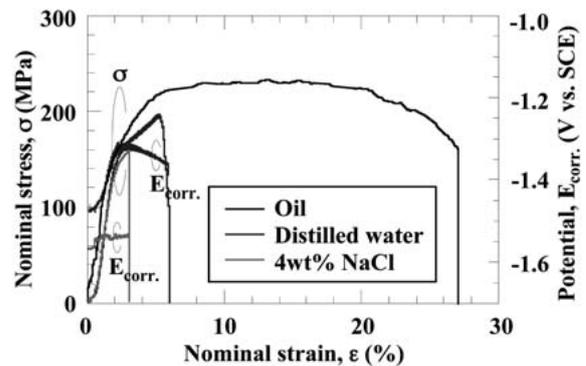


Fig. 3 Nominal stress-strain curves and corrosion potentials obtained in various environments at $8.33 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$.

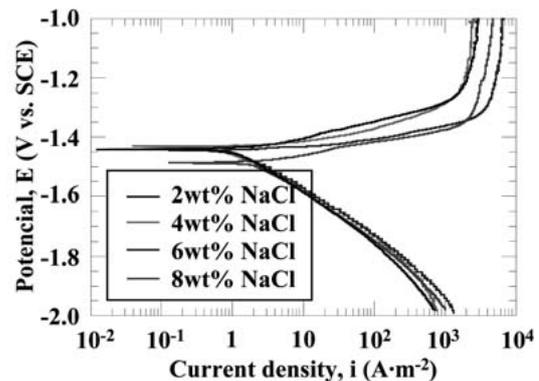


Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves obtained in various NaCl solutions.

次に、歪速度 $8.33 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ 、4wt% NaCl 溶液中における定電位 SCC 試験を実施した。一例としてカソード電位を付与した場合の公称応力-歪曲線を Fig. 5 に示す。公称応力-歪曲線を比較すれば明らかなように、-1.7V のカソード電位を付与した場合、ここには示していないが油中と比べて引張強さや破断歪の低下が少なく、SCC 試験片は延性破断の様相を呈した。これに対して -1.6V の場合、とりわけ破断歪が大きく減少して浸漬電位下の公称応力-歪曲線とほぼ同じ傾向を示し、SCC が優先的に起こる。また、試験片表面には孔食を起点とした割れが多数観察された。なお、カソード電位付与時において、

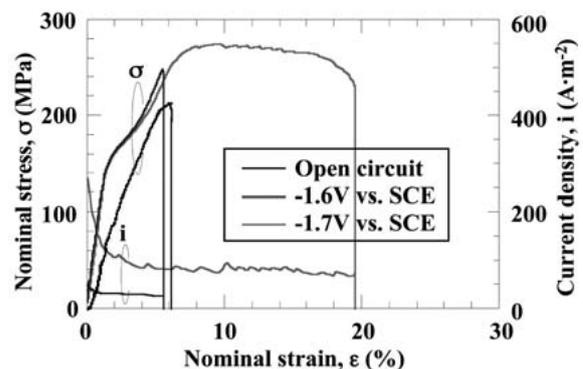


Fig. 5 Nominal stress-strain curves and current densities obtained in 4wt% NaCl solution at $8.33 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ and various potentials.

応力-歪曲線が下に凸になる傾向が確認された。油中ではこのような傾向は認められず、試験装置の特性に起因するものではないことから、本現象は塑性変形挙動と何らかの関連があるものと考えられる。一般にマグネシウム合金の塑性変形は、底面すべりとそれを補助する双晶形成の相互作用によることが報告されており^{14), 15)}本現象もこれらの変形機構に起因するものと考えられるが、詳細は今後検討する必要がある。

3・2 SCC 感受性

低歪速度法による AZ31B マグネシウム合金の SCC 感受性は、前述の式 (1) の感受性指数を用いて評価した。Fig. 6 は SCC 感受性指数の溶液濃度依存性をまとめたものであり、いずれの歪速度においても 2wt% 以上の溶液濃度では非常に高い SCC 感受性を示す。また、歪速度 $8.33 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ では蒸留水中においても高い SCC 感受性を示すことが分かる。Fig. 7 に SCC 感受性指数の歪速度依存性を示す。NaCl 溶液中では溶液濃度や歪速度にかかわらず非常に高い SCC 感受性を示すが、蒸留水中では歪速度 $8.33 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ 以下において SCC を生じることが分かる。なお、NaCl 溶液濃度が 0.004wt% の低濃度側になると、SCC 感受性指数が Fig. 6 に示した蒸留水中の場合と同じ傾向の歪速度依存性が認められる。¹²⁾

Fig. 8 は歪速度 $8.33 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ 、4wt%NaCl 溶液中における SCC 感受性指数の電位依存性をまとめたものである。-1.5V のアノード電位下では、浸漬電位下 (●印)

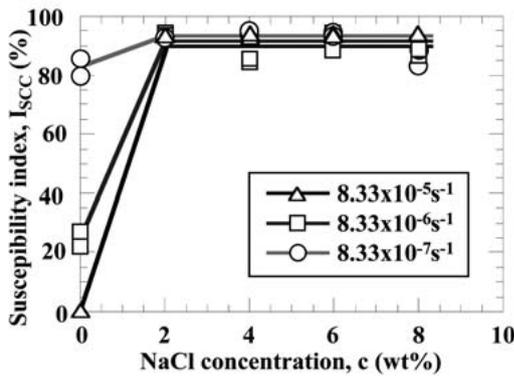


Fig. 6 Effect of NaCl concentration on SCC susceptibility index, as a function of strain-rate.

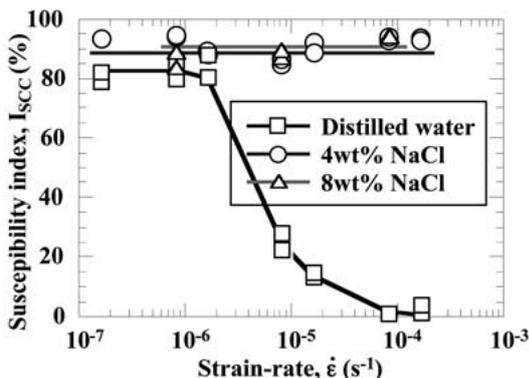


Fig. 7 Effect of strain-rate on SCC susceptibility index, as a function of NaCl concentration.

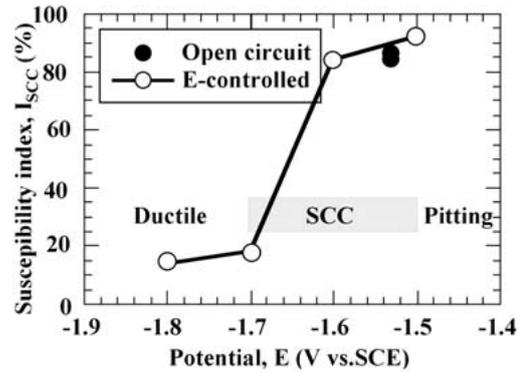


Fig. 8 Potential dependence of SCC susceptibility index obtained in 4wt% NaCl solution at $8.33 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$.

と同様に引張強さや破断歪が大きく低下し、微細な割れが観察されるものの孔食発生が支配的な電位域と言える。上述のように、カソード電位の -1.6V では孔食を起点とした SCC が生じるのに対して、-1.7V では油中と比べて引張強さや破断歪の低下が少なく、延性破断の様相を呈した (Fig. 5 参照)。

以上のことから、AZ31B マグネシウム合金の SCC 発生電位域は、NaCl 溶液濃度にも依存するがほぼ -1.7 ~ -1.5V の範囲であり、これよりも卑な電位域では延性破壊が、貴な電位域では孔食発生がそれぞれ優先的に起こるものと考えられる。

3・3 破面観察

SCC 試験後、試験片をアセトン中で超音波洗浄、乾燥してその走査電子顕微鏡観察を行った。

Fig. 9 に歪速度 $1.67 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ 、蒸留水および 4wt%NaCl 溶液中で得られた SCC 破面形態の一例を示す。蒸留水中では、低歪速度側において純マグネシウム⁶⁾やその合金^{5), 8), 10)}に認められる典型的な擬へき開状の粒内破面が観察される。一方、NaCl 溶液中では試験片表面に孔食の発生が認められ、それを起点とした SCC 破面にも腐食生成物 (主成分 $\text{Mg}(\text{OH})_2$) を伴った擬へき開状の粒内

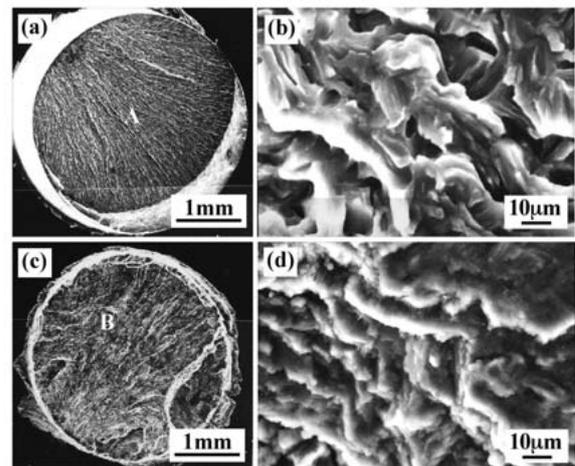


Fig. 9 Scanning electron micrographs showing fracture surfaces in (a, b) distilled water and (c, d) 4wt% NaCl solution at $1.67 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$. (a, c) Macroscopic view. (b) Magnified view of A. (d) Magnified view of B.

破面が観察される。なお、定電位下における SCC 形態についても基本的に擬へき開状の粒内破面の様相を呈し、粒界破面については観察できなかった。

4 考 察

AZ31B マグネシウム合金は蒸留水および NaCl 溶液中においていずれも SCC が発生し、その際に試験片からは気泡の発生が観察された。腐食電位はほぼ $-1.4 \sim -1.5\text{V}$ の範囲で水素発生電位域に対応していることから、この気泡が水素であることは容易に判断できる。また、SCC 破面形態はいずれの腐食環境においても擬へき開状の粒内破面の様相を呈していた。

そこで、マグネシウム合金の SCC 機構を考察するため、以下の検討を行った。

4・1 無負荷浸漬試験による検討

AZ31B マグネシウム合金の SCC 試験片を蒸留水および 4wt%NaCl 溶液中に種々の条件で無負荷浸漬後、油中において歪速度 $8.33 \times 10^{-7}\text{s}^{-1}$ で引張試験を行った。一部については、両環境中に無負荷浸漬後、種々の条件で焼なましして同様の引張試験を行い、得られた結果を Fig. 10 にまとめて示す。なお、事前に焼なましによる機械的性質の影響が少ないことを確認している。引張強さは浸漬時間や焼なまし時間にほとんど依存せず、いずれの腐食環境中でもほぼ一定値を示すが、破断歪についてはとりわけ NaCl 溶液中で浸漬時間の増加に伴い減少する傾向を示す。⁴⁾これには試験片内部に侵入した水素の影響が関与しているが、その程度は次に述べる引張応力下で塑性変形を伴う場合に比べて比較的小さいものと考えられる。

4・2 定電位 SCC 試験による検討

まず、浸漬電位下の 4wt%NaCl 溶液中で SCC 試験を開始して約 2% の歪を与えたのち、腐食電位から 200mV のカソード電位を付加して最終破断までの引張試験を行った。この場合の公称応力-歪曲線、腐食電位および電流密度の経時変化を Fig. 11 にまとめて示す。このような

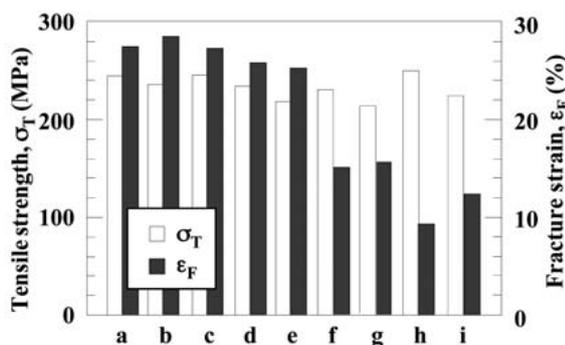


Fig. 10 Changes of tensile strength and fracture strain obtained in oil at $1.67 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ after exposed and then annealed under various conditions. (a) As-received; Exposed to distilled water for (b) 79.2ks, (c) 900ks, (d) 9Ms, (e) 79.2ks and then annealed at 623K for 14.4ks; Exposed to 4wt% NaCl solution for (f) 54ks, (g) 54ks and then annealed at 623K for 14.4ks, (h) 540ks, (i) 540ks and then annealed at 623K for 14.4ks.

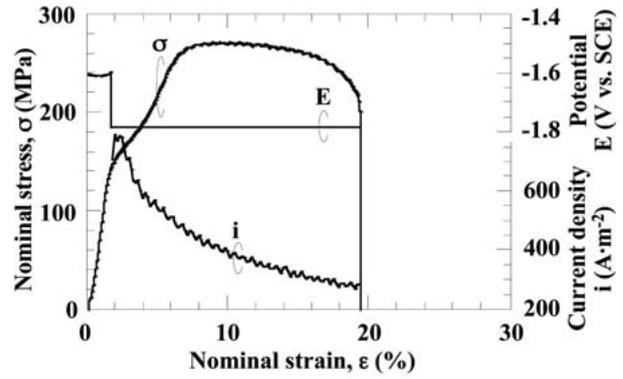


Fig. 11 Nominal stress-strain curve obtained in 4wt% NaCl solution at $8.33 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ when cathodically polarized to -200mV from corrosion potential until fractured after strained by about 2%.

カソード電位下では、孔食の発生が抑制されて延性破断に近い形態をとり、不動態皮膜の破壊を促すほど水素は発生しないものと考えられる。⁷⁾

Fig. 12 は浸漬電位下で約 2% の歪を与えたのち、腐食電位から 200mV のカソード電位を 10, 50, 100min 間付与し、再び浸漬電位下に戻す要領で引張試験を実施した場合である。いずれも一定に保持したカソード電位から浸漬電位下に戻すと、極めて短時間（数分以内）に試験片が SCC 破断することが分かる。Fig. 13 は SCC 試験片の概観を示したものであり、その表面には二次割れや孔食の痕跡が多数観察される。このような事実から、単なるカソード電位下ではアノード溶解はもとより例えば水素が吸蔵されても水素ぜい化は生じない。一方、浸漬電位下では孔食が発生しながら不動態皮膜を有しない非常に活性な箇所（新生面）が現われ、塑性変形下で多量の水素が吸蔵して容易に SCC を起こすものと考えられる。

4・3 SCC 機構についての検討

本研究において、AZ31B マグネシウム合金は 2 ~ 8wt%NaCl 溶液中において容易に SCC が発生・進展し、その割れ形態は多くが孔食を起点として擬へき開状の粒内破面の様相を呈した。また、SCC 電位域はほぼ $-1.7 \sim$

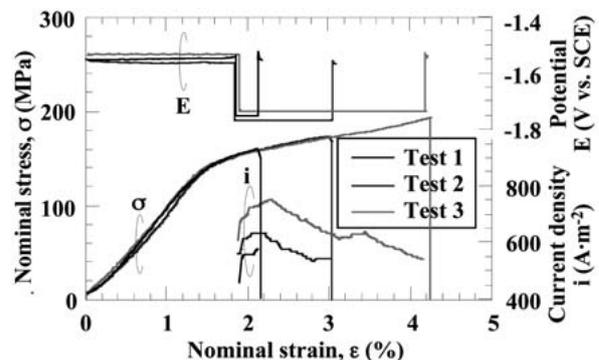


Fig. 12 Nominal stress-strain curves obtained in 4wt% NaCl solution at $8.33 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ when cathodically polarized to -200mV from corrosion potential for 600s, 3ks and 6ks (Test 1, 2 and 3, respectively) after strained by about 2%.

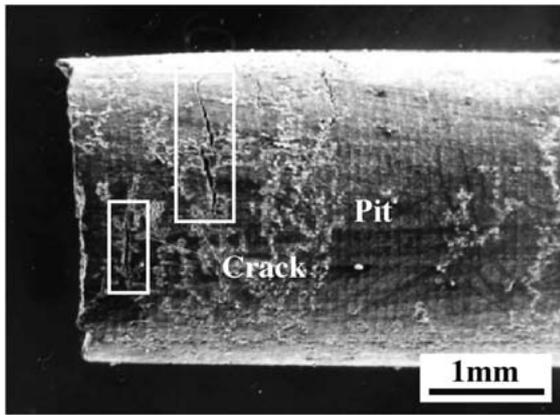


Fig. 13 Specimen surface obtained in 4wt% NaCl solution at $8.33 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ when cathodically polarized -200mV from corrosion potential for 10min after strained by about 2% (Test 1).

-1.5V であり、水素発生電位域に対応しており、特に無負荷浸漬試験や定電位 SCC 試験より、塑性変形（引張応力）下で孔食等のアノード溶解を伴う場合に SCC 感受性が大きいことを示した。

マグネシウム合金の SCC 挙動に対する水素の影響については、上述の無負荷浸漬試験後の引張試験結果よりその影響は比較的小さく、特に無応力状態での水素の挙動は実際に変形・破壊に関与する水素と異なる挙動を示すことも考えられる。とりわけ浸漬電位下では、孔食発生を伴いながら不動態皮膜を有しない非常に活性な箇所において容易に SCC を起こすことから、その機構を模式的に示すと Fig. 14 のようになる。塑性変形は主に底面すべりでまかなわれ、そのすべり面上の転位の運動により水素がき裂先端へ輸送され、結果として SCC を起こすものと考えられる。当然のことながら、マグネシウムは実用金属中で最も卑な電位の金属であり、水溶液中において式 (2) のような腐食反応が起こる。



この場合、カソード反応は水素発生型反応であるため溶存酸素やかく拌の影響は少なく、酸性や中性域では腐食溶解し、アルカリ域では $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を主とする不動態皮膜が形成されて腐食電位は貴へ移行する。¹⁴⁾

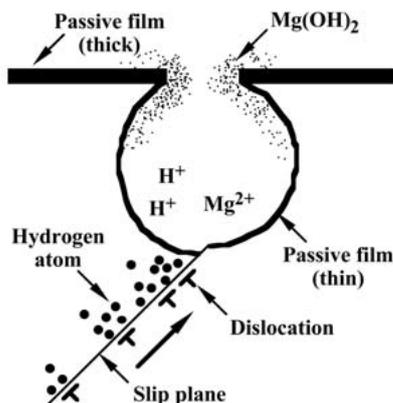


Fig. 14 Schematic illustration showing the mechanism of hydrogen embrittlement in magnesium alloy.

一般に、マグネシウム合金は外部環境から多量の水素が侵入した場合、擬へき開状の粒内破壊による SCC 現象が発現し、へき開面への水素が集積するものと考えられている。^{5), 7)} また、マグネシウム合金の SCC 現象には孔食の発生が重要な役割を果たす。孔食が発生すると活性で保護皮膜を有しない新生面が露出し、その部位へ水素原子が吸着して内部へ侵入しながら SCC を起こすものと考えられている。^{7), 10)} 最近、この種の SCC 現象は金属表面に放出される水素の位置を可視化する水素マイクロプリント法を用いて検討されており、塑性変形時の転位の移動により水素の拡散が促進されることが明らかにされている。⁸⁾ さらに、き裂先端における腐食反応で生じた水素化物 (MgH_2) が結晶格子のへき開破壊を誘起し、き裂が進展すると言う考えもある。^{7), 11)} いずれにせよ、マグネシウム合金の NaCl 溶液中における SCC 機構としては、アノード溶解反応を伴った水素ぜい化説が有力であり、塑性変形に伴い輸送される水素がぜい性的な粒内き裂の進展を助長するものと考えられる。しかしながら、マグネシウム合金の SCC 発生・進展に及ぼす水素の影響に関しては従来から指摘されているもののその詳細についてはまだ不明点が多く、さらなる検討が必要であるのと言うまでもない。

5 結 言

低歪速度法によりマグネシウム合金の NaCl 溶液中における SCC 現象に注目し、その割れ感受性に及ぼす溶液濃度、歪速度および電位条件の影響を調べると共に、本系の割れ機構について考察した。得られた結果を要約すると、以下のようにまとめられる。

(1) マグネシウム合金は 2 ~ 8wt% NaCl 溶液中において非常に高い SCC 感受性を示し、蒸留水中でも同様な割れが発生する。

(2) SCC は水素発生を伴いながら発生し、擬へき開状の粒内破面の様相を呈する。

(3) SCC 発生の電位域は $-1.7 \sim -1.5 \text{V}$ 付近にあり、それよりも卑な電位域では延性破壊が、貴な電位域では孔食がそれぞれ支配的である。

(4) 無負荷浸漬試験および定電位 SCC 試験より、塑性変形（引張応力）下で孔食等のアノード溶解を伴う場合に SCC 感受性が大きいと言える。

(5) この系のぜい化機構としては、アノード溶解反応を伴った水素ぜい化説が有力である。

最後に、本研究の遂行に際して本学卒研生の加藤謙治君、亀本耕司君の協力を得たことを記して謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) I. Nakatsugawa, "Handbook of Advanced Magnesium Technology", Japan Magnesium Association, pp.55-70, pp.411-428 (2000) Kallos Publishing.
- 2) T. Murai, "Extrusion of Magnesium Alloys", Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol.54, pp.472-477 (2004).
- 3) M. M. Avedesian and H. Baker (Eds.), "ASM Specialty Handbook", pp.211-215 (1999) ASM Int.

- 4) W. K. Miller, "Stress Corrosion Cracking of Magnesium Die Casting Alloys", Proceedings of Materials Research Society Symposium, Vol.125, pp.253-259 (1988).
- 5) D. G. Chakrapani and E. N. Pugh, "Hydrogen Embrittlement in a Mg-Al Alloy", Metallurgical Transactions A, Vol.7A, pp.173-178 (1976).
- 6) E. I. Meletis and R. F. Hochman, "Crystallography of Stress Corrosion Cracking in Pure Magnesium", Corrosion, Vol.40, pp.39-45 (1984).
- 7) R. S. Stampella, R. P. M. Procter and V. Ashworth, "Environmentally-Induced Cracking of Magnesium", Corrosion Science, Vol.24, pp.325-341 (1984).
- 8) S. Kuramoto, I. Araki and M. Kanno, "Hydrogen Behavior during Stress-Corrosion Cracking of an AZ31 Magnesium Alloy", Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol.51, pp.397-402 (2001).
- 9) Z. L. Wei, Q. R. Chen, X. C. Guo, N. X. Xiu and Y. W. Huang, "Study on Effects of RE, Ca Addition on Stress Corrosion Cracking Behaviour of Magnesium Alloys", Proceedings of the 6th International Conference on Magnesium Alloy and Their Applications, Ed. K. U. Kainer, pp.649-654 (2003) VILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- 10) R. G. Song, C. Blawert, W. Dietzel and A. Atrens, "A Study on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of AZ31 Magnesium Alloy", Materials Science of Engineering A, Vol.A399, pp.308-317 (2005).
- 11) N. Winzer, A. Atrens, W. Dietzel, G. Song and K. U. Kainer, "Evaluation of the Delayed Hydride Cracking Mechanism for Transgranular Stress Corrosion Cracking of Magnesium Alloys", Materials Science of Engineering A, Vol.A466, pp.18-31 (2007).
- 12) S. Haga, S. Hanaki, M. Yamashita, H. Uchida, K. Itakura and T. Murai, "Evaluation of Stress Corrosion Cracking of Magnesium Alloys with Slow Strain-Rate Techniques (1st & 2nd Report)", Proceedings of 54th Japan Conference on Materials and Environments, pp.253-256, 257-260 (2007).
- 13) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 2nd ed., pp.139-145 (1974) NACE.
- 14) J. Koike and T. Miyamura, "Microscopic Mechanisms of Plastic Deformation in Polycrystalline Magnesium Alloys", Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol.54, pp.460-464 (2004).
- 15) J. T. Wang, D. L. Yin, J. Q. Liu, J. Tao, Y. L. Su and X. Zhao, "Effect of grain size on mechanical property of Mg-3Al-1Zn alloy", Scripta Materialia, Vol.59, pp.63-66 (2008).