

氏 名	猪 飼 靖 い かい やすし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 289 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科・専 攻	工 学 研 究 科 冶 金 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	合金の応力腐食割れに関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 村 上 陽 太 郎 教 授 高 村 仁 一 教 授 足 立 正 雄

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は金属材料が腐食環境下で応力の作用をうけた場合に著しい脆性破壊を示す応力腐食割れ（以下 SCC と略称）の機構を究明し、その防止の対策を確立するため、主として黄銅およびアルミニウム合金について合金の組織および腐食環境の作用に注目して研究した結果をまとめたもので、9章よりなっている。

第1章は緒論で、SCC 現象の機構を説明するために従来から提案されている主な説の要点と問題点を指摘して、本研究の動機と研究の方針を述べている。

第2章では耐海水性の材料として実用されている高力黄銅について、死荷重を楕杆式 SCC 試験機によって負荷し、 NH_3 濃度を異にした3% NaCl 水溶液中における耐 SCC 性を調べ、高力黄銅の SCC の寿命は NH_3 濃度に極めて敏感に左右され、 NH_3 濃度が高い程寿命が短いこと、 β 単相またはそれに近い組織では SCC の寿命は短い、 α 相領域が大きく、かつその量が多い ($\alpha+\beta$) 2 相組織の試料の耐 SCC 性はよいこと、試料表面に生成する腐食生成物が緻密な場合には寿命が著しく長くなり、 α 相の多い試料に生じる Cu_2O を主成分とする腐食生成物がこの役割をはたすことなどを明らかにしている。

第3章では α 黄銅の NH_3 性雰囲気中の SCC を塑性変形、焼鈍および微量元素の効果に関して研究した結果を述べている。割れ発生あるいは破断までの時間 t と負荷応力 σ との間には $\sigma = Ct^m$ の関係があること、焼鈍試料に引張変形を加えると歪の傾少な間は急激に SCC 感受性を増すこと、低温焼鈍の効果は少ないが再結晶進行中で不完全再結晶組織で最大の寿命を示し、高温の焼鈍ではかえって短くなること、加工組織および不完全再結晶組織の試料では粒内割れを示すが完全再結晶組織の試料は粒界割れを示し、合金成分あるいは添加元素によって積層欠陥エネルギーが低くなる場合には粒内割れの傾向が強くなること、割れ伝播の経路が組織的に複雑化する場合に寿命が長くなること、本実験の範囲では積層欠陥エネルギーと関係あると考えられるミツシュメタル 0.1 原子%および Si 1.0 原子%のそれぞれを単独に添加した場合にきわめて有効であることなどを見出している。

第4章では α 黄銅の単結晶および双結晶試料を用い、割れの開始とすべり変形によって試料表面に現われるステップ（以下スリップ・ステップと呼称）との関係を光学顕微鏡観察、電気抵抗および長さの時間的变化から追求し、割れ発生には塑性変形が不可欠であること、塑性変形によってスリップ・ステップまたは粒界などに高い応力集中の場所を生じ、スリップ・ステップの最大の場所に最初に割れが発生し、続いて応力軸とほぼ直角方向にスリップ・ステップを起点として割れが認められ、さらに粒界の割れは少し遅れて発生すること、割れの発生は潜伏期間をへた後に急速に起こるが、一般に割れの伝播は連続的でなく、中断と進行を繰り返すことなどを見出し、とくに SCC に対する塑性変形のもつ意味を明らかにしていることは注目すべきことと思われる。

第5章は亜鉛当量を40にした($\alpha+\beta$)二相ならびに β 単相黄銅の SCC におよぼす添加元素の挙動を研究したもので EPMA によって添加元素の α 、 β 相への配分を定性的に調べ、また両相の硬さ変化を微小硬さ計で測定している。Sn, Al, Mn および Si は β 相に多く Ni は α 相に多く固溶するが、Fe, Pb, および As では差異が明確でないこと、Sn, Al および Si は β 相の硬さを高め β 相の強化に大きく寄与するが、Fe, Mn, Ni および As は両相の強化に対する寄与は同程度で Pb は僅かに α 相をより強化すると考えられること、添加元素を含まない 60:40 黄銅では割れは β 相のみに発生するが Sn, Al および Si のように β 相をより強化する元素を添加した場合には、割れは α 相に主として発生することなどを見出し、SCC に対して塑性変形が重要な意味をもつという著者の考えを基礎にすれば、添加元素の効果は β 相の強化をとおして説明できることなどを述べている。

第6章は、前章までの結果で($\alpha+\beta$)黄銅に対して最も有効な Si に着目し、かつ Si の固溶範囲を広げる目的で Mn をとり上げ、Si を 2.5%、Mn を 1.75 または 2.5% として試料の亜鉛当量を 45, 50, および 55 となるように Zn および Cu を配合した6種類の試料を溶製し、1.5% NH_3 —3.5% NaCl 水溶液中で SCC 試験を行ない、Si 2.5%、Mn 1.75 または 2.5% で亜鉛当量 45 の試料は最も優秀で、従来の高力黄銅の数倍～数十倍の寿命を示すことを明らかにし、著者の考え方を実証している。

第7章は実用アルミニウム合金として重要な Al-Zn-Mg 系合金の SCC の研究の結果である。ブリッジマン法で作成し、予め結晶方位を解析した単結晶および双結晶を用い、時効処理を変化させて同一強度にした G. P. ゾーンを含む低温時効材と中間相が主な析出相となる高温時効材について、3.5% NaCl + 0.2% H_2O_2 水溶液中で SCC 試験を行ない、また別に各種水溶液中における箔状試料の引張試験を行なって大気中での強度と比較している。低温時効材と高温時効材で割れはいずれも粒界割れであるが、SCC 感受性は前者が著しく大きいこと、各種水溶液中における箔状試料はいずれもその破断強度は大気中のそれよりも低く、その低下は SCC 感受性とよい対応を示すこと、この試験によってえられる応力—歪曲線は試験液の種類によって大きく変化するが、その変化に対する腐食作用の寄与は小さく、むしろ液との接触作用による部分が大きいと考えるべきであること、この合金では結晶粒界に無析出帯を生じ粒界割れを起こすが、低温時効材と高温時効材との SCC 感受性の差異は無析出帯の幅の大小によって変形と破壊に対する抵抗に差が生じ、接触液の作用が重畳して起こるものと考えられることなどを明らかにしている。

第8章は腐食環境の作用を知るために金属の機械的性質におよぼす試験雰囲気の影響をしらべた結果を述べたもので、表面の影響を大きくするため厚さ50ミクロンの箔状の純銅、70:30黄銅および Ti-15% Mo

合金試料を用い、純水ならびに各種の酸、塩基および塩の水溶液、中性洗剤、種々の濃度の銅アンモニア錯イオンを含むマットソン液中で50ミクロン/分の歪速度で引張試験を行ない、また黄銅についてはヤング率の変化の測定をも試みている。上記の各種の試験液中ではすべての試料の破断応力は大気中に比較して低下することと、この破断応力の低下は試験液による腐食作用に起因する部分が僅少であることを明らかにしている。破断応力、伸び、およびヤング率の低下は、各種の溶液の接触による原子間凝集力の低下に起因するものと推論し、SCC に対する環境の寄与に関して重要な示唆を与えている。

第9章は本論文の総括である。

論文審査の結果の要旨

この論文は合金の応力腐食割れ（以下 SCC と略称）の機構を究明し、その防止対策を確立するために、主として黄銅およびアルミニウム合金について金属組織学的に研究した結果をまとめたもので、とくに重要な結果の要旨はつぎのとおりである。

1) 高力黄銅における NH_3 を含む 3% NaCl 水溶液中での SCC の寿命は NH_3 濃度に極めて敏感に左右される。 β 単相またはそれに近い組織に較べて α 相の領域が大きくかくその量が多い ($\alpha + \beta$) 2 相組織をもつ材料の SCC の寿命が長く、これは後者の場合に表面に生成する腐食生成物と関係がある。

2) α 黄銅の NH_3 性雰囲気中における割れ発生あるいは破断までの時間 t と負荷応力 σ との間には、いずれも $\sigma = Ct^n$ の関係がある。少量の塑性変形によって著しく SCC 感受性が増大するが、不完全再結晶試料で SCC 寿命は最大となり、高温焼鈍で十分再結晶させた場合はかえって寿命は短くなる。熱処理方法によって割れの伝播経路は粒内または粒界に変化するが、また積層欠陥エネルギーを低下させる添加元素あるいは第2相の存在状態によってもその経路は変化し、SCC 寿命に影響する。

3) α 黄銅単結晶および粗大結晶試料の表面にすべり変形によって現われるスリップ・ステップと SCC との関連を明らかにし、この合金系の SCC には塑性変形が不可欠であること、粗大すべり帯の形成を阻止するような方途がその防止対策として重要であることなどを示している。

4) 各種添加元素の ($\alpha + \beta$) 黄銅の α および β 両相への配分と強化の度合を明らかにし、Sn, Al および Si は α 相よりも β 相中により多く配分され、 β 相を強化することから、耐 SCC 性向上には β 相の強化が有効であることを確かめ、耐 SCC 用の高力黄銅の最適添加元素量として、Si 2.5%, Mn 1.75 または 2.5% を決定し、その場合の亜鉛当量は 45 がよいとしている。

5) Al-Zn-Mg 合金の単結晶および双結晶試料を用いて熱処理によって析出相と粒界近傍の無析出帯の幅を変化させ、食塩水中の SCC 試験と、別途に食塩水および各種の水溶液中での引張試験を行ない、SCC 寿命と食塩水中の破断強さおよび伸びとがよい対応を示すことなどを見出し、SCC に対する組織と接触溶液の寄与を明らかにしている。

6) 純銅、 α 黄銅およびチタン合金の箔状試料の引張試験における破断応力および伸びは、純水、各種の酸、塩基および塩の水溶液、中性洗剤、種々の濃度の銅アンモニア錯イオンを含むマットソン液中では、大気中での値に比較していずれも低下することを見出し、これは各種溶液との接触による原子間凝集力の低下に起因するものと推論し、SCC に対する環境の寄与に重要な示唆を与えている。

これを要するにこの論文は合金の応力腐食割れの機構として，とくに塑性変形と接触環境の寄与を明らかにし，黄銅の耐応力腐食割れ性向上のための金属組織学的対策を示し，従来不明な点の少なかったこの現象に多くの有益な知見を与えたもので，学術上にも工業上にも寄与するところは少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。