

5083合金の電気化学的挙動と応力腐食割れ

大 崎 修 平*

Electrochemical Behaviors and Stress Corrosion Cracking of
5083 Aluminum Alloy

Shuhei OSAKI

Abstract

Strained electrode reactions 5083 aluminum alloy exposed to chloride solutions were studied as a function of stress, strain, electrode potential, solution pH and microstructure by means of an Instron-type tensile test machine. The results obtained are as follows :

- 1) There is a good correlation between the stress-corrosion susceptibility and change of natural electrode potential followed over a long time.
- 2) An increase in rate of anodic reaction is observed on application of plastic strain.
- 3) The susceptibility to stress-corrosion cracking increases remarkably with anodic polarization and decreases with cathodic polarization at slightly negative potential from the natural electrode potential.
- 4) The stress-corrosion cracking may be caused by anodic dissolution at grain boundaries with β precipitate.

1. 緒 言

5083合金は良好な機械的性質、耐食性および溶接性をそなえ構造用合金として、広く使用されているが、熱処理や使用温度が不適切である場合には粒界腐食や応力腐食割れを起こす。これは、一般に Al-Mg 合金について認められているように化学的に活性な粒界析出物 β 相の存在と密接な関係にあることが知られているが^{1),2),3)}、応力腐食における比較的急速な割れの成長、伝播にいかに関与するものかなど割れ機構の解明はかならずしも十分でない。すでに報告したように⁴⁾、5083合金の酸性 NaCl 溶液中での応力腐食割れ感受性は粒界腐食速度ときわめて良い対応関係にあり、割れ過程が主として電気化学的な溶解反応によるものと推察された。

そこで、本報では応力腐食割れのアノード溶解機構を知る目的で、塩化物溶液中において5083合金の自然電極電位や分極曲線を測定するとともに、定ひずみ速度引張試験を行い、ひずみ電極反応におよぼす応力、ひずみ、電位、組織、液 pH などの影響を調べ割れ挙

動を考察した。

2. 実験方法

供試材は厚さ 100mm の5083合金熱間圧延板で、SKY アルミ (株) より提供されたものである。その化学組織を Table 1 に示す。試験片の寸法は Fig. 1 に示すとおりで、その採取方向は引張軸が母材の板厚方向 (short transverse direction ; ST) と平行になるようにした。このときの結晶粒組織との関係も同図に示した。圧延による著しい組織の異方性が見られ、応力腐食割れに対する感受性が最も高くなる⁵⁾ 採取方向とした。

熱処理としては、塩浴中で 450°C、24hrs. の溶体化を行い、水中急冷後室温~300°C までの各温度で 1

Table 1 Chemical composition of 5083 aluminum alloy (wt%)

Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
0.04	0.14	0.18	0.97	4.72	0.02	0.12	0.01	RE

* 工業短期大学部 機械工学科

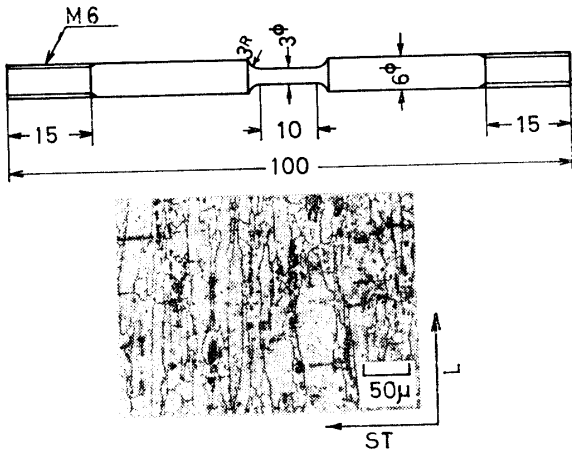


Fig. 1 Dimensions and microstructure of tensile specimen, machined out in short-transverse direction

週間の焼もどし加熱処理を行った。試験片平行部は、1200番エメリー研磨し、その他の表面部分はアラルダイトで絶縁をほどとした。

分極引張試験装置の概略を Fig. 2 に示す。インストロン型引張試験機 (TOM 200D) とポテンショスタットを組合せて試料の電位をアノードまたはカソードに規制しながら定ひずみ速度 ($1.3 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$) 引

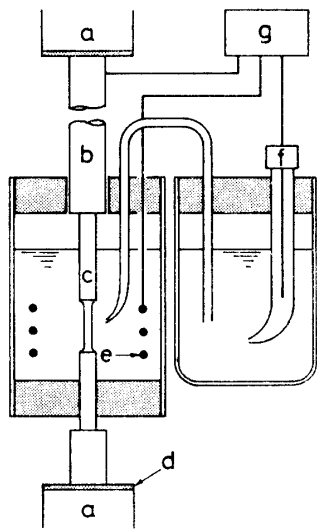


Fig. 2 Schematic sketch of apparatus for tensile test under potentiostatic polarization,
 a : Instron-type tensile test machine
 b : pull rod c : test piece
 d : insulating chuck e : Pt counter electrode
 f : saturated calomel electrode
 g : potentiostat

張を行い、電流を測定記録した。腐食液は $57\text{g NaCl/L} + 10\text{cc H}_2\text{O}_2(30\%)/\text{L}$, $\text{pH}=4.95$ および $57\text{g NaCl/L} + 10\text{cc H}_2\text{O}_2(30\%)/\text{L} + 10\text{g NaOH/L}$, $\text{pH}=12.8$ の二種類である。試料に発生した粒界割れの長さを破断後検鏡により求めた。また無負荷試料について分極曲線、自然電極電位の経時変化などの測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 自然電極位

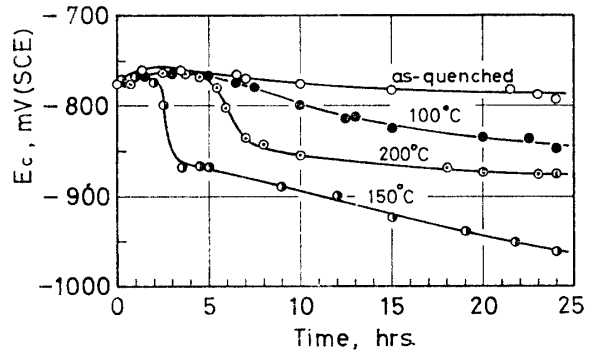


Fig. 3 Change of natural electrode potential (E_c) with time of 5083 alloy, heated 1 week at various temperatures, in a $57\text{g NaCl/L} + 10\text{cc H}_2\text{O}_2(30\%)/\text{L}$ solution

Fig. 3 は数種の加熱処理材について、 $57\text{g NaCl/L} + 10\text{cc H}_2\text{O}_2(30\%)/\text{L}$ 溶液 (25°C) 中で測定した自然電極電位 (E_c) の経時変化を示す。いずれの処理材も、浸漬直後は約 -760mV (vs SCE) の値を示した。as-quenched 材では 24hrs. 浸漬後も E_c の変化はほとんどないのに対して、 150°C , 1 week の加熱材は浸漬初期において、急速な卑方向への大きな変化 (約 100mV) を示し、その後は、時間とともに比較的ゆるやかに変化して 24hrs. 後には $E_c = -960\text{mV}$ に達した。 100°C および 200°C での 1 week 加熱材は、以上の両者の中間的な曲線形状を示した。これら $E_c \sim$ 時間曲線の形状は多くの電気化学的因子によって決定されるものであるが、特に熱処理に敏感な本合金の場合には、金属組織の変化によって、大きく異なることが考えられる。すなわち、as-quenched 材は Mg を過飽和に固溶した状態であるために加熱によって、余分の Mg は β 相となって粒界に優先析出する傾向にある。1 week 加熱の場合、 $150^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ の温度域で加熱したときに粒界析出は最も著しくなることを認めた。上記液中における電位測定の結果¹⁾によれば、 β 相は Al-Mg 固溶体に対して約 360mV 卑電位であるこ

とから、粒界に沿う連続的な β の析出量が多ければ多いほど電位は卑方向に急速に変化するであろう。

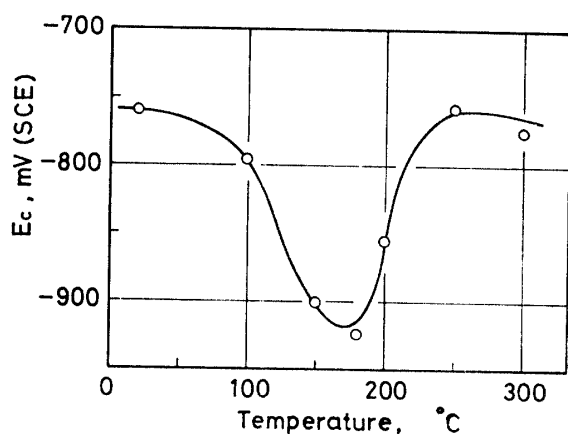


Fig. 4 Natural electrode potential (E_c) of 5083 alloy, heated 1 week at various temperatures, after 18hrs immersion in a 57g NaCl/L+10cc H_2O_2 (30%)/L solution

Fig. 4は18hrs. 浸漬後の E_c と加熱温度の関係を示すが、 180°C 付近で E_c は最も卑となることが知られた。1 week 加熱材の酸性NaCl液中における応力腐食割れの結果によれば⁴⁾、 $100^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ の加熱温度域で、かなりの割れ感受性がみられ、ことに約 180°C で最大となるが、これより低温域でも高温域でも割れは発生しがたい。すなわちFig. 4の結果は、この応力腐食割れの感受性傾向ときわめて良好な相関関係にあり、したがって E_c をかなり長時間にわたって追尾測定することによって、その変化から、本合金の耐応力腐食割れ性を定性的に予知することができる。

3・2 アノード分極曲線

Fig. 5は、無負荷の各処理材について、57gNaCl/L+10cc H_2O_2 (30%)/L溶液中で測定したアノード分極曲線である。 β が粒界にほぼ連続的に析出した組織をもつ 180°C 、1 week 加熱材のアノード電流密度は、as-quenched材に比べてかなり高く、アノード溶解反応が活発になることがわかる。 250°C 、1 week 加熱材では、さらに溶解が活性であるが、これは粒内に生ずる β の均一析出によるものと考えられる。このような粒内析出が生ずると、陰極的な固溶体マトリックスの面積に比べて陽極相の占める面積比が増大するために、むしろ粒界の選択腐食性は低減し、したがって応力腐食割れに対する抵抗も高まることが期待される。上記液に10gNaOH/Lを加えたアルカリ液(pH=12.8)における 180°C 、1 week 加熱材の分極曲線も

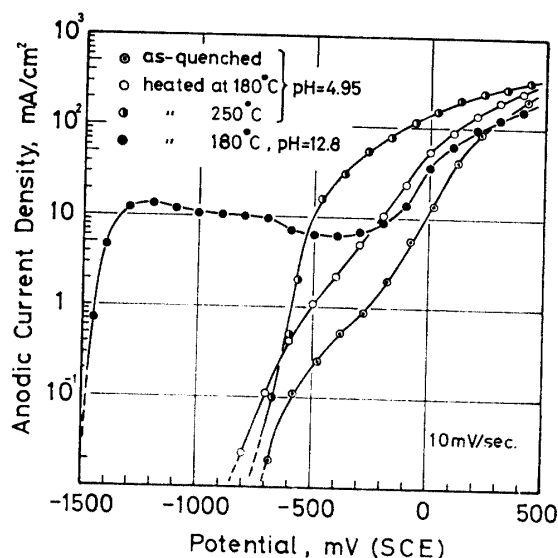


Fig. 5 Anodic polarization curves

併記したが、その自然電位はかなり卑電位となり、約 $E_c = -1500\text{mV}$ において全面活性溶解状を示す。Dixら⁶⁾の研究によれば、この液中では β 相と固溶体マトリックスとの電位関係が逆転し、 β 相が陰極的となるために応力腐食割れも起きないことが示された。自然電位より陽分極すると、電流密度は減少し、不動化の傾向が見られた。

3・3 分極引張試験

応力腐食割れに対して敏感な 180°C 、1 week 加熱材について57gNaCl/L+10cc H_2O_2 /L溶液中で定むずみ速度($1.3 \times 10^{-4}\text{sec}^{-1}$)の分極引張試験を行ったときの応力～時間曲線ならびに電流密度の変化をFig. 6に示す。 -760mV (vs SCE)より貴電位で、電流密度は変形開始後ある潜伏時間の後にアノード方向に急速に増大し、その後は破断まで定常値を保つかあるいはゆるやかな減少過程をたどる。この場合、アノード電流の大きなるほど早期に破断する。 -800mV より卑電位では、カソード分極であるにもかかわらず潜伏期の後にアノード電流が流れ、次いでゆっくりと再びカソード値へもどる。しかし -1100mV より卑電位ではもはやアノード方向への立ち上がりは見られず常にカソード電流のままである。潜伏期は応力が0.2%耐力に達するまでの時間にほぼ相当することが認められた。電流密度の急速な立ち上がり現象は、材料の降伏によって表面に多数のすべりステップが発生し、酸化皮膜が破壊されて活性な裸の金属面が露出することに起因するものと考えられる。新生面が著しい活性溶解を生ずることは破断の瞬間に電流がアノード方向

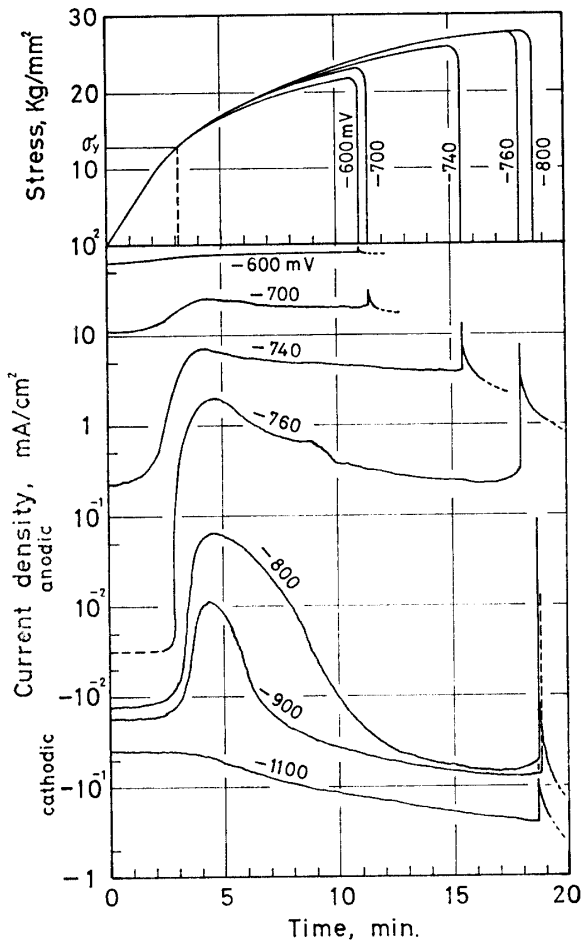


Fig. 6 Stress vs time and current density vs time curves of 5083 alloy, heated 1 week heated at 180°C, at different potentials in a 57g NaCl/L+10cc H₂O₂(30%)/L solution

に急増することからも明らかである。村田⁷⁾によると皮膜を形成する溶液中で試料を变形するときに観察される電流変化は、新生すべりステップでの皮膜の破壊とその後の再不働態化にそれぞれ関係して現われる一連の電流増加と減衰を総計したのとして解析できることを示したが、本合金の定ひずみ速度変形中の平均電流密度が潜伏期の後に急激に増大しその後定常値を保ちないしは、ゆるやかに減衰することからこの理論が定性的にあてはまるものと考えられる。

Fig. 7 は破断伸びの減少率（大気中の値に対する減少割合）と電位の関係を、また Fig. 8 にこのときの平均粒界割れ速度を示す。自然電位（約-760mV）よりごく僅か貴電位に分極することによって、伸びは著しく減少し容易に応力腐食割れが生じた。-700mVにおける割れの平均伝播速度は～2 mm/hr. 程度で

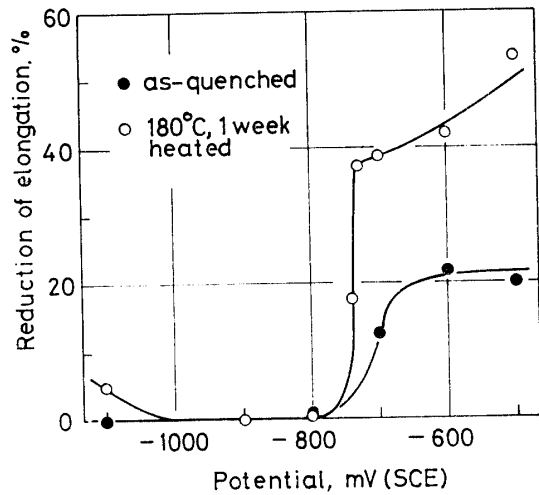


Fig. 7 Effect of potential on reduction of elongation, 57g NaCl/L+10cc H₂O₂(30%)/L solution

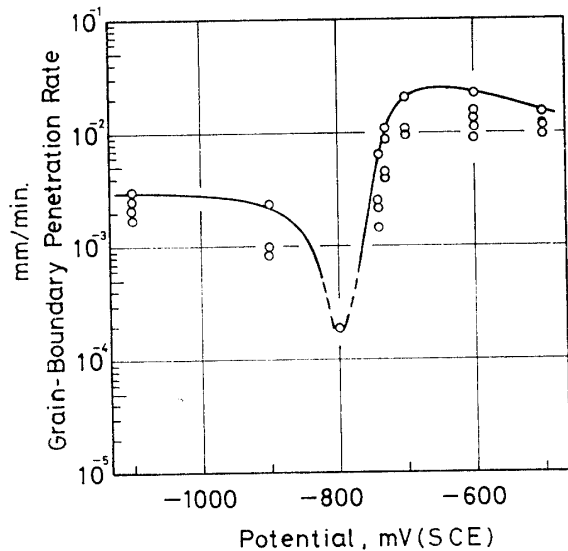


Fig. 8 Variation of the average grain-boundary penetration rate of 5083 alloy, heated 1 week at 180°C with potential in a 57g NaCl/L+10cc H₂O₂(30%)/L solution. Strain rate is 1.3×10^{-4} sec⁻¹

あった。この電位以上のアノード分極は、表面の均一溶解をもたらし、割れの伝播速度そのものは、ほとんど変わらない。カソード分極では伸びの減少もほとんど無く、-800mVにおいては応力腐食割れは起きがたく、むしろ陰極防食効果が認められた。Fig. 7に as-quenched 材についての結果も示したが、有効なβの粒界析出が無い場合にはアノード分極の効果も僅かであった。粒界に連続的なβ相が存在するとそれが活

性な径路として、選択的に溶解するが、アノード分極すれば、さらに加速溶解されるであろう。そして粒界に沿って形成される欠切きの底部は応力の作用で、局部降伏をきたし活性溶解するが、割れの側壁および外表面の固溶体マトリックス上には酸化皮膜が形成されて再不働態化する。したがって β の析出粒界にいわゆるメカノケミカル効果によるアノード溶解反応が集中することになり応力腐食割れをきたすものと考えられる。

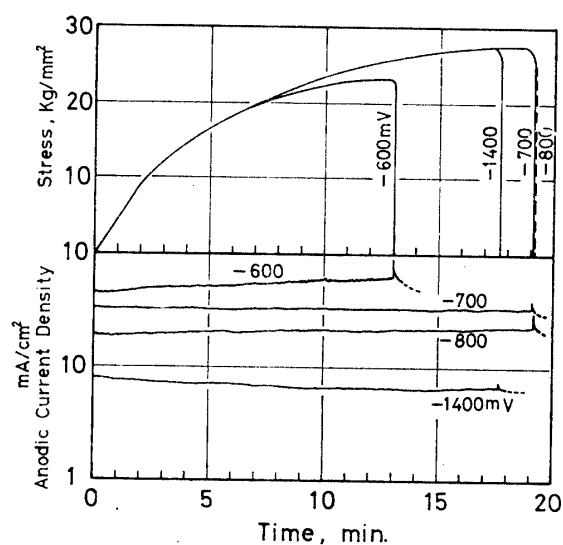


Fig. 9 Stress vs time and anodic current density vs time curves of 5083 alloy, heated 1 week at 180°C , at different potentials in a $57\text{g NaCl/L} + 10\text{cc H}_2\text{O}_2(30\%)/\text{L} + 10\text{g NaOH/L}$ solution

Fig. 10は 10g NaOH/L を添加した溶液中での電流密度の変化を示す。いずれの電位でも、塑性変形に伴う電流密度の増加は全く認められなかった。 -700mV より卑電位で、かなり大きなアノード電流が流れているにもかかわらず、応力腐食割れの発生は見られず、試料表面は安定に不働態化している。この液中では β 相が固溶体マトリックスに対して陰極的であるため、 β の析出粒界のカソード部分が占める面積はアノード面積にくらべて、きわめて僅かであるから、 β の粒界析出の有無はアノード溶解にほとんど無関係で、アノード反応は主として、固溶体マトリックスの不働態化特性に支配される。したがって、このような場合の応

力腐食割れは粒界組織よりはむしろ表面皮膜の性質そのものに関係すると考えられる。

4. 結 言

塩化物溶液中における5083合金の応力腐食割れに関連して種々の電気化学的挙動を調べた結果が明らかになった。

- 1) $57\text{g NaCl/L} + 10\text{cc H}_2\text{O}_2(30\%)/\text{L}$ 溶液中に長時間浸漬して得られる自然電極電位の変化と各種熱処理材の応力腐食割れ感受性傾向とは良好な相関関係にある。
- 2) 塑性ひずみの作用によってアノード反応の速度は著しく増大する。
- 3) 応力腐食割れ感受性はアノード分極によって著しく高くなり、自然電位より僅か卑なカソード分極によって低くなる。
- 4) 応力腐食割れは β の析出粒界におけるメカノケミカル効果による溶解反応と考えられる。
- 5) $57\text{g NaCl/L} + 10\text{cc H}_2\text{O}_2(30\%)/\text{L} + 10\text{g NaOH/L}$ 溶液中では -700mV(SCE) までのアノード分極によっても応力腐食割れは生じない。

参 考 文 献

- 1) D. O. Sprowls and R. H. Brown: Proceedings of Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio State University (1967) 469
- 2) E. C. W. Perryman and S. E. Hadden: J. Inst. of Metals, 77, 207 (1950)
- 3) E. H. Dix, Jr., W. A. Anderson and M. B. Shumaker: Corrosion, 15, 2, 55t (1959)
- 4) S. Osaki: Technology Reports of Yamaguchi University, 1, 3, 347 (1974)
- 5) H. L. Logan: The Stress Corrosion of Metals, Wiley, New York (1966) 193
- 6) R. B. Mears, R. H. Brown and E. H. Dix, Jr.: Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals, ASTM-AIME (1944) 329
- 7) 村田朋美: 防食技術, 21, 4, 157 (1972)

(昭和49年10月15日受理)