

# Al-Li-Cu 系合金の孔食挙動に及ぼす均質化処理の影響

大崎 修平\*・高橋 恒夫\*\*

## Effect of Homogenization on the Pitting Corrosion Behavior of Al-Li-Cu Alloys

Shuhei OHSAKI\* and Tsuneo TAKAHASHI\*\*

### Abstract

Effect of homogenization on the pitting corrosion of Al-Li-Cu and Al-Li-Cu-Zr casting alloys were investigated metallurgically and electrochemically. Three types of inclusions, Al-Cu, Al-Fe and Si-rich compounds, were observed among dendrite arms. The only Al-Cu compounds could be solutionized with homogenization at 793K, but remained even after the treatment for 86.4ks. An anodic Al-Cu compound which may be  $T_2(Al_6Li_3Cu)$  phase dissolved in the early stage of immersion. For the alloys as-cast or homogenized until 0.6ks, the pitting potential changed in the noble direction with the increase of homogenization time, and the pitting attack occurred preferentially inside of the cored structure with a lower Cu concentration than outside. On the other hand, the alloys homogenized for the longer time exhibited a nearly constant pitting potential -670mV, and the pitting took place at adjacent region to Al-Fe compound particles.

### 1. 緒 言

Al-Li 系合金は従来のアルミニウム合金に比べて低密度、高強度、高弾性率を有し、航空機構造用材料としての応用が期待されているが<sup>1)</sup>、合金の環境強度信頼性に関連してその耐局部腐食性を十分評価する必要がある。Al-Li 二元合金の耐食性については、時効析出相  $\delta'$  ( $Al_3Li$ ) は有害な影響を及ぼさないが<sup>2)</sup>、平衡相  $\delta$  ( $AlLi$ ) はきわめて陽極的であるためこの存在が耐食性を支配する<sup>3)</sup>ことが知られている。しかし、合金の強靱化を図った多元系合金においては、Cu, Mg, Zr などの添加元素を含み、そのマイクロ組織は複雑である<sup>4)</sup>。

Li を含む多元化合物相の電気化学的性質をはじめ、Fe, Si などの不純物元素による晶出化合物が孔食挙動で果たす役割は十分明確でない。

そこで本研究<sup>5)</sup>では、Al-Li-Cu および Al-Li-Cu-Zr 合金の鑄造試料について NaCl 水溶液中で電気化学的測定を行い、均質化処理過程における分極特性の変化を調べた。晶出化合物の分布形態、溶質 Cu 濃度との関係を検討し、孔食挙動を明らかにした。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試剤と均質化処理

供試材は、99.99%Al, 99.9%Cu の地金および Al-5%Li, Al-5%Zr 市販母合金を用いて溶製された Al-Li-Cu ならびに Al-Li-Cu-Zr 合金である<sup>6)</sup>。Table 1 にこれらの化学組成を示す。溶解温度1029K にて水冷

\*機械工学科

\*\*千葉工業大学工学部金属工学科

Table 1 Chemical composition of alloys (mass%)

Li	Cu	Zr	Si	Fe	Na	Al
2.33	2.08		0.067	0.21	0.0010	bal.
2.38	2.07	0.15	0.073	0.21	0.0009	bal.

銅鑄型に鑄造された140×130×17mmの板状鑄塊より、小片試料 (15×17×2 mm) を採取して分極測定に供した。均質化処理は793Kの塩浴炉中で86.4ksまでの種々の時間加熱した。

## 2.2 電気化学的測定

鑄放し状態および均質化処理試料について、3.5% NaCl水溶液 (pH6.5, N<sub>2</sub>ガスで脱気, 液温303K) 中で分極曲線の測定および定電位溶解試験を行った。試料の前処理は#1500エメリー研磨仕上げとし、水洗、乾燥後、電極面積1cm<sup>2</sup>を残して絶縁塗装した。分極測定は、試料を溶液中に3.6ks予浸漬してから自然電位 (E<sub>corr</sub>)より0.33mV/sの電位掃引速度でアノード分極し、電流密度が5A/m<sup>2</sup>に達したときに反転して引き続きカソード分極した。定電位溶解試験は、分極曲線から得られる孔食電位 (E<sub>pit</sub>) を基準に所定の電位で1.8ks

アノード分極して電流の経時変化を測定した。試料表面における孔食の発生・溶解の形態をSEMで観察した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 均質化処理に伴う組織の変化

Fig. 1に、Al-Li-CuおよびAl-Li-Cu-Zr合金の均質化処理時間に伴う組織の変化を示す。鑄放し(A.C.)試料では結晶粒界およびテンドライトアーム間隙に連続的に化合物が晶出しているが、均質化処理時間とともに化合物は減少した。EPMA分析により<sup>9)</sup>、これらの晶出物は、Al-Cu系、Al-Fe系およびSi系の3種類の化合物に大別された。Al-Cu系化合物は、Al<sub>2</sub>Cu相とは異なり、Siが同時に検出されたことから、Al<sub>6</sub>Li<sub>3</sub>Cu (T<sub>2</sub>) 相にSiが固溶したもの、あるいはAl<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Si相などと考えられる。白桃色を呈するAl-Fe系化合物はAl<sub>3</sub>Fe、またSi系粒子はごく少量しか存在しないがMg<sub>2</sub>Siがそれぞれ主体と考えられる。このうち、均質化処理によって固溶されるのはAl-Cu系化合物のみであることが認められた<sup>9)</sup>。処理時間3.6ksまでは固溶化が顕著に進行するが、86.4ksでもなお完全に固溶されず少量残存した。Zr添加合金は無添加合金に比べて、

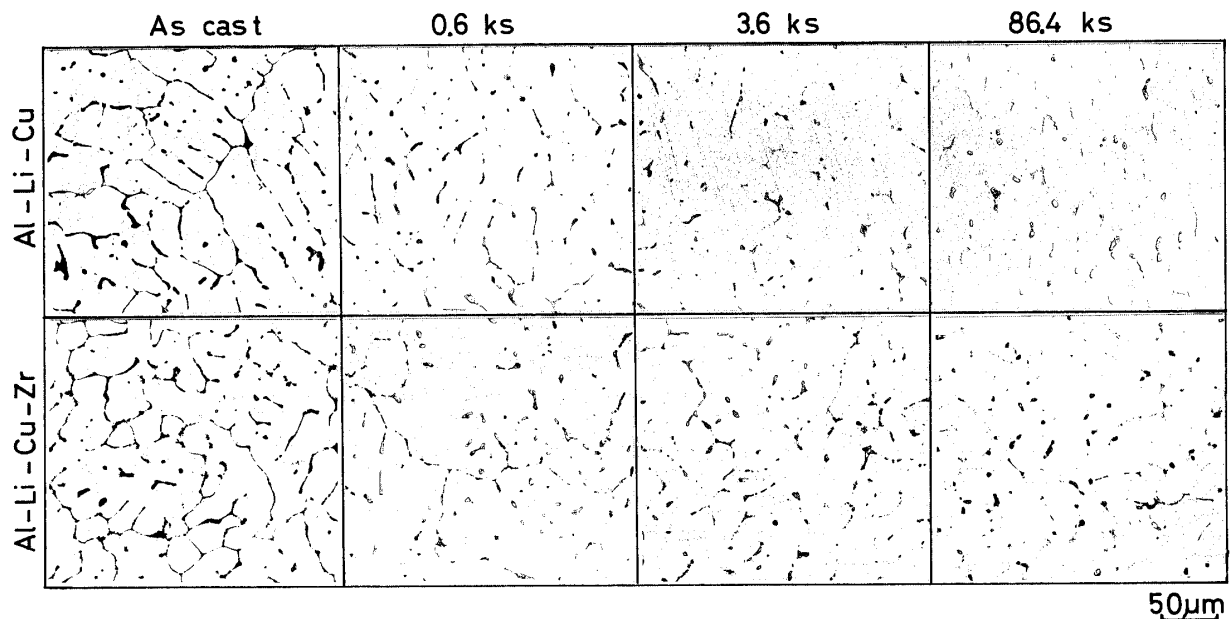


Fig. 1 Microstructures of Al-Li-Cu alloy and Al-Li-Cu-Zr alloy homogenized at 793K.

結晶粒がやや微細で、A.C.状態での晶出化合物量および均質化86.4ks後の残存量がやや多かった。

### 3.2 均質化処理に伴う孔食電位の変化

Fig. 2に、Al-Li-Cu合金のA.C.試料および均質化処理試料の $E_{corr}$ の経時変化を示す。A.C.試料の $E_{corr}$ は、浸漬直後-1000mV程度の卑な値から約500sの間に貴方向に-735mVまで変化し、以後3.6ksまではほぼ一定値を示した。均質化試料も同様な経過を示したが、均質化時間が長いほど貴方向への変化は緩やかで、しかもより貴な一定値に達した。3.6ks浸漬後の $E_{corr}$ からアノード分曲線の測定を開始するとただちに電流が急増して孔食を発生した。分極曲線の測定例をFig. 3に示す。すなわち、このときの $E_{corr}$ は孔食電位 $E_{pit}$ にほぼ相当し、予浸漬中に $E_{pit}$ まで上昇したことが分る。その変化はA.C.試料が最も急速で、均質化の進行とともに緩やかになったことから、Al-Cu系化合物の晶出量に依存した挙動であると考えられる。つまり、Al-Cu系化合物のうち $T_2$ 相はLiを含み陽極相を成すと考えられる<sup>7)</sup>ことから浸漬中に容易に溶解し、その晶出量の多い試料ほど多量のCuイオンが溶け出すことになるであろう。Cuイオンが微量でも溶解中に存在すると $E_{corr}$ が容易に $E_{pit}$ 近傍まで引き上げられ、孔食が著しく促進されることは経験的に良く知られている<sup>8)</sup>。

アノード分極曲線において電流密度が $5A/m^2$ に達したときに電位の掃引を反転して得られる戻りの分極曲線はループを描き、再不働化電位( $E_{rep}$ )が明瞭に認められた。均質化処理時間の増加とともに $E_{pit}$ ならびに

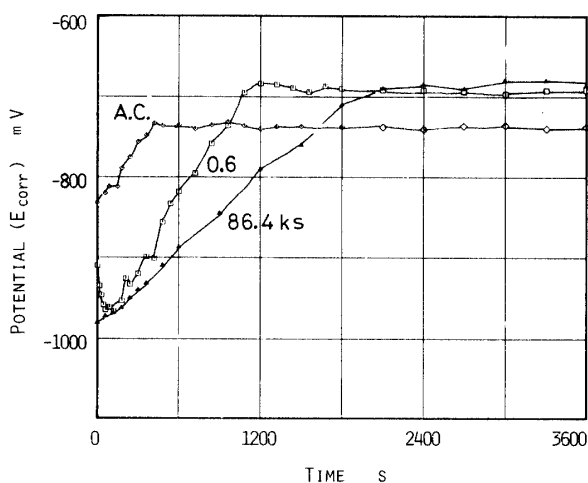


Fig. 2 Changes in corrosion potential with homogenization time for Al-Li-Cu alloy.

$E_{rep}$ は貴に変化し、孔食発生が抑制された。Fig. 4は、Zr添加合金のA.C.試料および均質化793ks試料の分極曲線である。Zr無添加合金と同様に、均質化により $E_{pit}$ は約50mV貴に変化し、またカソード電流密度も減少することが認められた。Fig. 5に両合金の均質化処理に伴う $E_{pit}$ 及び $E_{rep}$ の変化を示す。これによると、 $E_{pit}$ の貴化は均質化時間0.6ksまでの初期において顕著であったが、それ以後は-670~-660mVの範囲でわずかな貴化を示すにすぎなかった。Zr添加の有無による差異はほとんど認められなかった。アルミニウムの孔食電

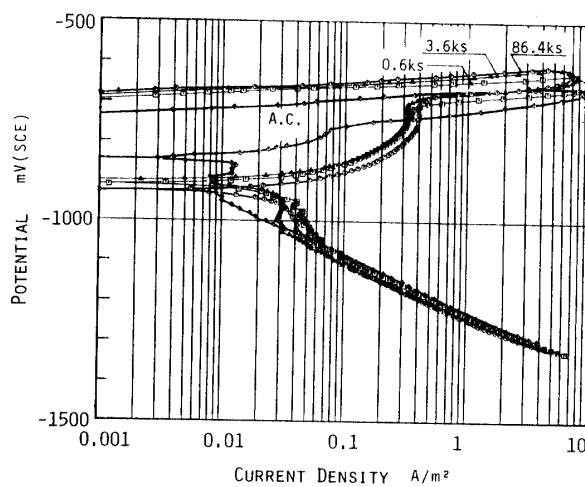


Fig. 3 Changes in polarization curves with homogenization time at 793K for Al-Li-Cu alloy.

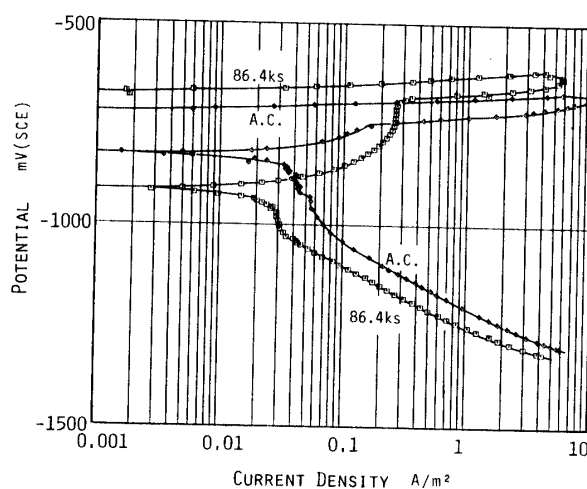


Fig. 4 Changes in polarization curves with homogenization for 86.4ks at 793K for Al-Li-Cu-Zr alloy.

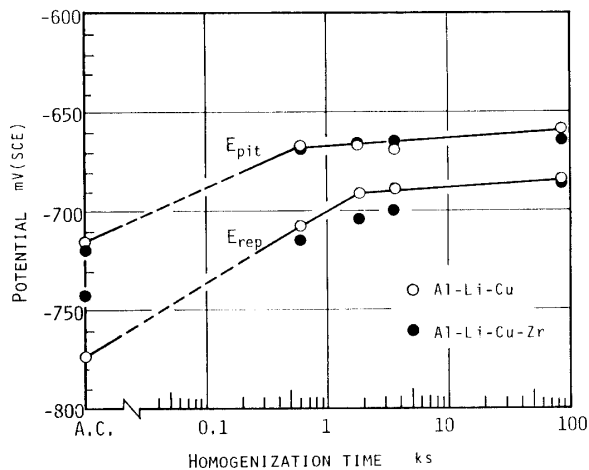


Fig. 5 Changes in pitting potential ( $E_{pit}$ ) and re-passivation potential ( $E_{rep}$ ) with homogenization time at 793K.

位は合金元素としてのCu固溶濃度が高い合金ほど貴であることが知られている。本系合金においても、均質化に伴うこのような $E_{pit}$ の貴化はAl-Cu系晶出化合物の固溶化が進行することによって母相のCu濃度が増大することに対応した挙動であると予想される。

本試料合金のデンドライト状凝固における晶出化合物の分布挙動とともに均質化過程における溶質元素の分布状態が定量的に調べられた<sup>5)</sup>。それによると、デンドライトアームの内側はいわゆるコアード組織を呈し、その溶質Cu濃度はコアード組織の外側に比べて明らかに低く、中心部において最小であることが見出された。Fig. 6 (a)に、均質化時間に伴うその最小固溶Cu濃度の変化を示す。3.6ksまでCu濃度は急増し、均質化が急速に進行するが、その後は緩やかであった。86.4ksにおけるCu濃度はZr無添加および添加合金の組成濃度 (Table 1) に対してそれぞれ89および84%で、完全な固溶化はなお達成されない。一方、Al-Cu系合金において本溶液中の $E_{pit}$ と溶質Cu濃度との間には近似的に次式の関係<sup>9)</sup>が成立することから、

$$E_{pit} = -744 + 92(\text{mass}\%Cu)^{1/2} \text{ mV vs. SCE} \quad (1)$$

Fig. 6 (a)の結果をもとに $E_{pit}$ を推定した。Fig. 6 (b)に推定値を実測値とともに示す。均質化時間0.6ksまでは両者が比較的良く一致したが、以後はずれが大きくなった。すなわち、推定値は時間とともに貴に変化するのに対して、実測値はかなり卑な-670~-660mVのほぼ一定値を示していた。

### 3.3 均質化処理に伴う孔食溶解形態の変化

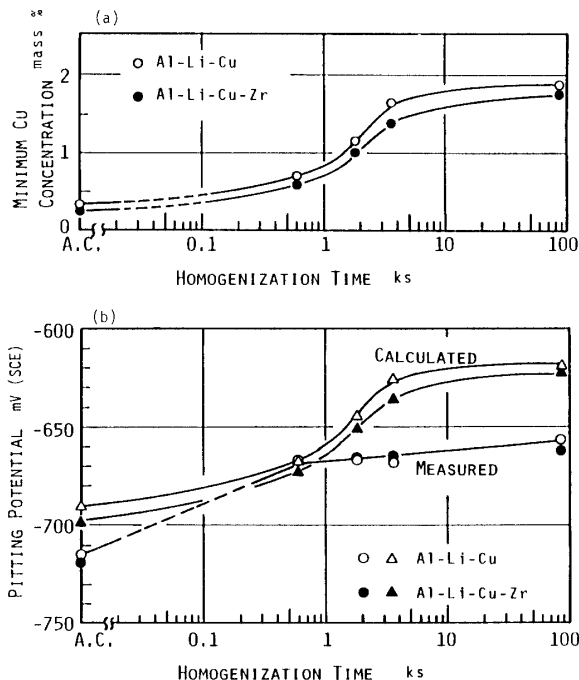


Fig. 6 (a) Changes in minimum copper concentration with homogenization at 793K. (b) Comparison of the pitting potential measured with that calculated from the equation  $E_{pit} = -744 + 92[\text{mass}\%Cu]^{1/2}$  (mV vs. SCE).

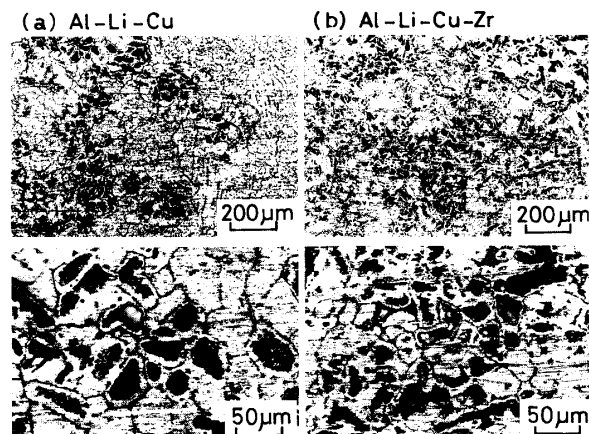


Fig. 7 Micrographs of pitting for as-cast alloys polarized at  $-680\text{mV}$  ( $E_{pit} + 35\text{mV}$ ) for 1.8 ks.

まず、A.C. 試料について $E_{pit}$ より35mV 貴な-680mVの一定電位下で溶解試験を行い、孔食の発生・溶解の形態を観察した。Fig. 7はZr無添加および添加合金の

試料表面の孔食形態を示す顕微鏡写真である。テンドライトアームの内側すなわちコアード組織の内部が選択的に溶解しコアード組織の外側および晶出化合物は大半が溶け残っていた。固溶 Cu 濃度が低く、 $E_{pit}$ の最も卑なコアード組織の内部が優先溶解したことは明らかで、固溶 Cu のマイクロ偏析と孔食発生場所は良く対応していた。Zr 添加合金は無添加合金に比べて組織がやや微細であるが、孔食の発生形態は全く同様であった。

均質化処理試料についても同様に、各  $E_{pit}$  より 35mV 貴な電位で溶解試験を行った。Fig. 8 に Zr 無添加合金試料の孔食形態の SEM 像を示す。均質化時間 0.6ks までは A.C. と同様にコアード組織の内部で孔食が優先的に発生した。また、晶出化合物の一部はすでに溶け出して、その部分に溝が形成されていた。Al-Fe 系および Al-Cu-Si 系化合物自体はかなり貴な孔食電位を有するものと思われ、これらの晶出粒子は溶け残り、Al-Cu-Li 系の  $T_2$  相が溶け出したものと考えられる。均質化時間 3.6ks になると、孔食発生場所はそれまでと明らかに異なった。すなわち、未固定の Al-Fe 系化合物粒子に隣接したむしろコアード組織の外側領域において孔食は優先的に発生した。さらに、均質化 86.4ks では Al-Fe 系粒子を取り囲む比較的狭い領域のみで発生した。

Fig. 6 (b) のように、均質化時間 0.6ks では最終固溶 Cu 濃度をもとに推定した  $E_{pit}$  と実測値は比較的良く一致し、事実孔食は固溶濃度最小で  $E_{pit}$  の最も卑なコアード組織内部で発生した。しかし、それ以後は均質化が進んでも  $E_{pit}$  は約 -670mV 一定のまま、推定値との間に大きなずれを生じた。このことは、孔食発生がもはや固溶 Cu 濃度のみには依存しないことを意味し、孔食発生場所も前者と異なる形態に移行した。すなわち、たとえコアード組織内外での Cu 濃度の不均一が残存した

としても、その最小 Cu 濃度部の固溶体の  $E_{pit}$  が -670 mV より貴になれば、Al-Fe 系粒子の隣接領域で優先的に孔食が誘起された。これは、Al-Fe 系粒子自体が有効なカソードとして働き、孔食の発生を促進するだけでなく、孔食内ではこれが溶解し、生じた Fe イオンが表面へ再析出することでカソード部の拡大作用を果し<sup>10)</sup>、一層孔食溶解を加速させたことによると考えられる。

#### 4. 結 言

Al-2.3%Li-2.1%Cu および Al-2.3%Li-2.1%Cu-0.15%Zr 合金の鑄造試料について、NaCl 水溶液中で電気化学的測定を行った。均質化処理過程における分極特性の変化を調べ、晶出化合物の分布形態および溶質 Cu 濃度との関係を検討し、孔食挙動を明らかにした。得られた結果を要約すると以下の通りである。

- (1) 晶出物は、Al-Cu 系、Al-Fe 系および Si 系の三種類の化合物に大別された。Al-Cu 系化合物は、 $Al_3Li_3Cu(T_2)$  相に Si が固溶したもの、あるいは  $Al_7Cu_2Si$  相などと考えられる。Al-Fe 系化合物は  $Al_3Fe$ 、また Si 系粒子は  $Mg_2Si$  がそれぞれ主体と考えられる。このうち、均質化処理によって固溶されるのは Al-Cu 系化合物のみであった。処理時間 3.6ks までは固溶化が顕著に進行するが、86.4ks でもなお完全に固溶されず少量残存した。
- (2) Zr 添加合金は無添加合金に比べて、結晶粒がやや微細で、A.C. 状態での晶出化合物量および均質化 86.4ks 後の残存量がやや多かった。
- (3)  $T_2$  相と考えられる Al-Cu 系陽極相は浸漬初期に溶出した。
- (4) 鑄放し状態および均質化時間 0.6ks までの合金

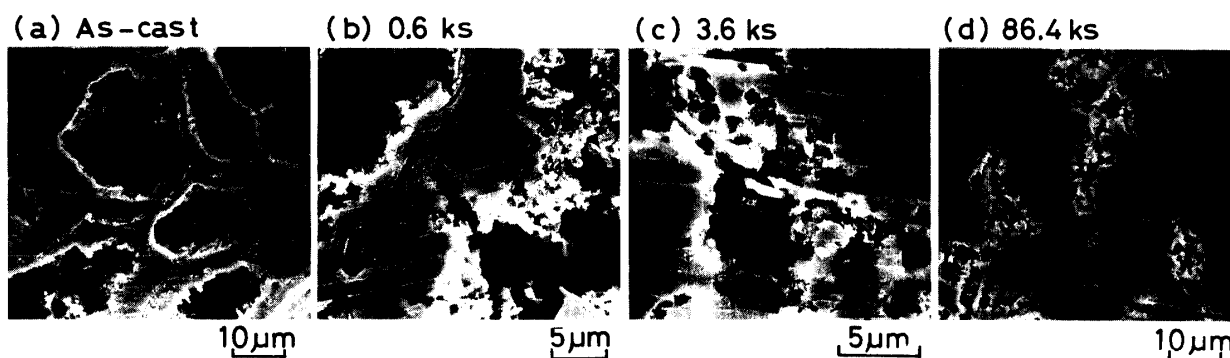


Fig. 8 Morphologies of pitting for Al-Li-Cu alloy homogenized at 793K, when polarized at the each potential ( $E_{pit} + 35mV$ ) for 1.8ks.

の孔食電位 ( $E_{pit}$ ) は、均質化の進行とともに貴に変化し、最小固溶 Cu 濃度をもとに推定した値とかなり良く一致した。このとき、孔食は固溶 Cu 濃度最小で  $E_{pit}$  の最も卑なコアード組織内部で発生した。

- (5) しかし、それ以後は均質化が進んでも  $E_{pit}$  は約 -670mV 一定のまま、推定値との間に大きなずれを生じた。この場合、全く固溶しない Al-Fe 系粒子の隣接領域で優先的に孔食が発生した。これは、Al-Fe 系粒子自体あるいはいったん溶解した Fe イオンが表面へ再析出することでカソード部の拡大作用を果し、孔食溶解を誘起させたことによると考えられる。

#### 文 献

- 1) 小島 陽：軽金属, **39**(1989), 67.
  - 2) 大崎修平, 里 達雄, 高橋恒夫：軽金属, **38**(1988), 264.
  - 3) P.Niskanen, T.H.Sanders, Jr., J.G.Rinker and M.Marek: Corr. Sci., **22**(1982), 283.
  - 4) 根本 実, 美浦康宏, 古川 稔：軽金属, **36**(1986), 685.
  - 5) 大崎修平, 高橋恒夫：軽金属学会第77回秋期大会講演概要(1989), 185.
  - 6) 神尾彰彦, 手塚裕康, 高橋恒夫：軽金属学会第69回春期大会講演概要(1985), 5.
  - 7) R.G.Buchheit Jr., J.P.Moran and G.E.Stoner: Corr., **46**(1990), 610.
  - 8) 当摩 建, 竹内 庸：軽金属, **31**(1981), 422.
  - 9) 大崎修平, 高橋恒夫：軽金属, **39**(1989), 431.
  - 10) 世利修美, 増子 昇：軽金属, **32**(1982), 303.
- (平成4年4月10日受理)