

5083合金の電気化学的挙動と応力腐食割れ (第2報)

大 崎 修 平*

Electrochemical Behaviors and Stress Corrosion Cracking
of 5083 Aluminum Alloy (2nd Report)

Shuhei OSAKI

Abstract

Strained electrode reactions of 5083 aluminum alloy in 5.3% NaCl + 0.3% H₂O₂ aqueous solutions were studied as a function of tensile stress, strain, electrode potential, solution pH and grain boundary β precipitate by means of a constant strain rate method. An increase in rate of anodic dissolution was observed on application of plastic strain. The shape of the current / strain curves suggested that the anodic dissolution was controlled by the rate of oxide film rupture and by the subsequent rate of repassivation. The grain boundary with β precipitates was readily attacked at lower potential and by smaller strain than those when grain began to be attacked. Only at potentials higher than the breakdown potential, corresponding to oxide film rupture, of grain boundary stress corrosion cracking could occur. It was suggested that the susceptibility to stress corrosion cracking would depend on the difference in breakdown potential between grain boundary and grain.

1. 緒 言

5083合金のような Al-Mg 系合金においては、時効過程で粒界に優先的に析出する β 相 (Mg₂Al₃)^{1,2)}が粒界腐食や応力腐食割れの原因になることが知られている。すなわち、 β 相は Al-Mg固溶体マトリックスに対して一般に卑電位である³⁾ ためにこれが粒界に連続して析出した場合、粒界/粒内局部電池を形成し、粒界が選択的に腐食されることによると考えられている^{4,5)}。5083合金に関する著者らの^{6,7)} 研究においても酸性 NaCl 水溶液中での応力腐食割れ感受性は β の粒界析出形態によって鋭敏に依存し、かつ粒界腐食の感受性傾向と良く一致することを認めている。しかしながら中性 NaCl 水溶液中に自然浸漬された合金は β の粒界析出があってもかならずしも粒界腐食を起こさず孔食型の腐食を示すことから、単純にマトリックスと β 相との単極電位の差だけからでは実際の合金の腐食における析出相の役割や腐食形態を十分理解することはできない⁸⁾。応力腐食割れにおける粒界析出相自体の役割についてもなお不明確な点があり、割れ過程を単なる局部電池形成による粒界 β 相の優先溶出とする考えるには疑問がある。応力作用下での粒界の局部的アノード溶解がいかなる条件のもとでいかに制御律速

されるかを明らかにする必要がある。

最近、応力腐食割れのアノード溶解機構に関する知見を得る目的で応力下の電極反応つまりひずみ電極の性質について研究がなされてきた^{9)~13)}。ことに表面皮膜の存在する合金の応力腐食割れには、その皮膜の性質がきわめて重要な因子となることから、ひずみによる機械的な皮膜の破壊、新生金属面での溶解速度、その後の皮膜補修能力などに関する基本的な理解が求められている。応力腐食割れの皮膜破壊機構¹⁴⁾は、本来粒内割れを説明するために考えられたものであるが、Al合金の粒界割れに対しても表面酸化皮膜が重要な役割をはたすものとして検討されている。

このような観点から前報²⁰⁾に続き、5083合金について NaCl 水溶液中で定ひずみ速度の引張試験を行い、ひずみ電極の電位変化、分極曲線ならびに定電位下のアノード溶解電流密度を粒界析出の状態、応力およびひずみの状態、液pH、分極電位の関数として測定し、応力腐食割れの発生条件ならびにアノード溶解機構を検討した。

2. 実験方法

供試材は前報と同じ厚さ 100mm の5083合金熱間圧

* 工業短期大学部 機械工学科

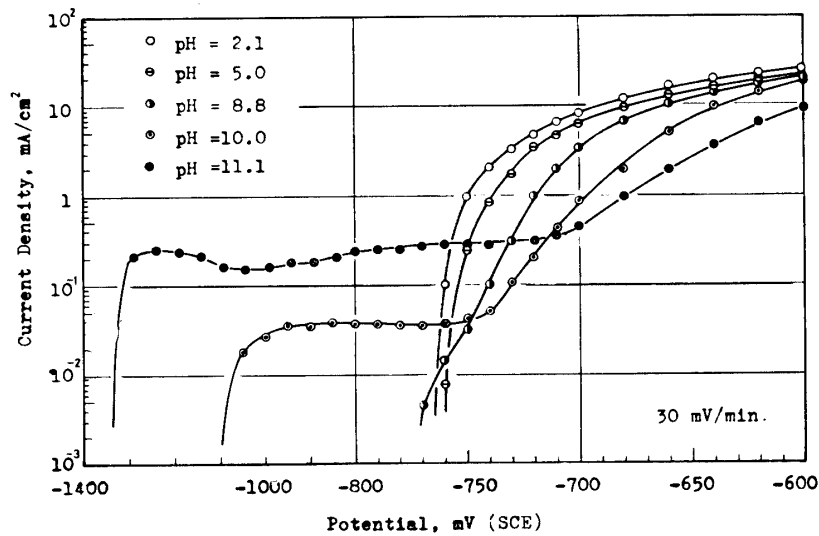


Fig. 1 Anodic polarization curves of 5083 alloy heated at 180°C for 1 week in 5.3% $\text{NaCl} + 0.3\% \text{H}_2\text{O}_2$ solutions with different pH.

延材で、分極曲線測定用試片 ($10 \times 15 \times 5 \text{ mm}$) および引張試験片 (平行部寸法 $3 \phi \times 10 \text{ mm}$, 全長 100 mm) をその長手方向が板厚方向に平行になるように採取し成形した。熱処理は 450°C , 24 hr. 溶体化を行い水中急冷後、室温 $\sim 250^{\circ}\text{C}$ の各温度で、種々の期間加熱処理した。すべての試験片は表面をエメリー紙で #1000 まで研磨した後 3 : 7 過塩素酸-エタノール液中で 14 V, 15 秒電解研磨を行い、さらに Keller 液で 15 秒エッチングし水洗乾燥後実験に供した。

アノード分極曲線の測定は、粒界の優先溶解電位を識別する目的で $\text{pH} = 11.1$ に調整した 5.3% $\text{NaCl} + 0.3\% \text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液を用いて $10 \text{ mV} / 5 \text{ min.}$ の段階的電位上昇法により行った。Fig. 1 に見られるように中性液を用いて自然電極電位からアノード分極するとただちに活性溶解が始まるため、粒界が最初に優先溶解する電位を知ることが困難であるが、溶液をアルカリ性にするると自然電極電位がかなり低い値まで下るので電位の識別がしやすくなる。応力およびひずみ作用下での分極曲線の測定は引張試験片を用いて行った。

ひずみ電極試験は、インストロン型引張試験機とポテンショスタットを組合せた装置により試料を腐食液中で定ひずみ速度変形した。変形中の電位変化、応力-ひずみ、電流密度-ひずみ曲線、さらに変形停止後の電流密度の経時変化などを測定した。

腐食液 (5.3% $\text{NaCl} + 0.3\% \text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液) の pH の調整は塩酸ないし苛性ソーダにより行った。対極には白金電極、照合電極としては飽和甘汞電極を使用した。

3. 結 果

3.1 アノード分極曲線

Fig. 2 に数種の熱処理試料について測定したアノード分極曲線および測定前後の試料の表面状態を示す。ただしこの分極曲線の $-800 \sim -700 \text{ mV}$ 間は 10 mV ごとの各電位に 5 分間保持し、その間の電流変化を示したものである。いずれの試料も自然電極電位よりわずかに貴側でいったん活性溶解状を示すが、その後は不動態類似の一定限界電流値を保つ。 180°C , 1 週間加熱および 100°C , 3 カ月加熱試料のように β の粒界析出が著しいものでは -750 mV 付近から電流密度が急激に増大するのに対して、粒界析出の無い急冷材および 250°C , 1 週間加熱試料においてはより貴電位域まで低い限界電流密度を示した。 180°C , 1 週間加熱試料の腐食状態は粒界がかなり深く侵食されているもの同時に粒内も相当腐食されている。 100°C , 3 カ月加熱試料では粒界の選択腐食性がさらに強く現われる。これらの分極曲線上において β 相のみが単独に溶解する特定の電位域を区別して認めることはできなかつたが、 β の粒界析出の有無あるいは析出量の多少によって分極曲線の立ちあがり方が明瞭に異なることから、電流密度が急速に増大しはじめる電位は析出粒界の優先的な溶解が起きるいわゆる *breakdown* 電位に相当するものと考えられる。この電位は約 -750 mV で、急冷材におけるように粒内が活性溶解を始める電位より数 10 mV 卑に位置することがわかる。

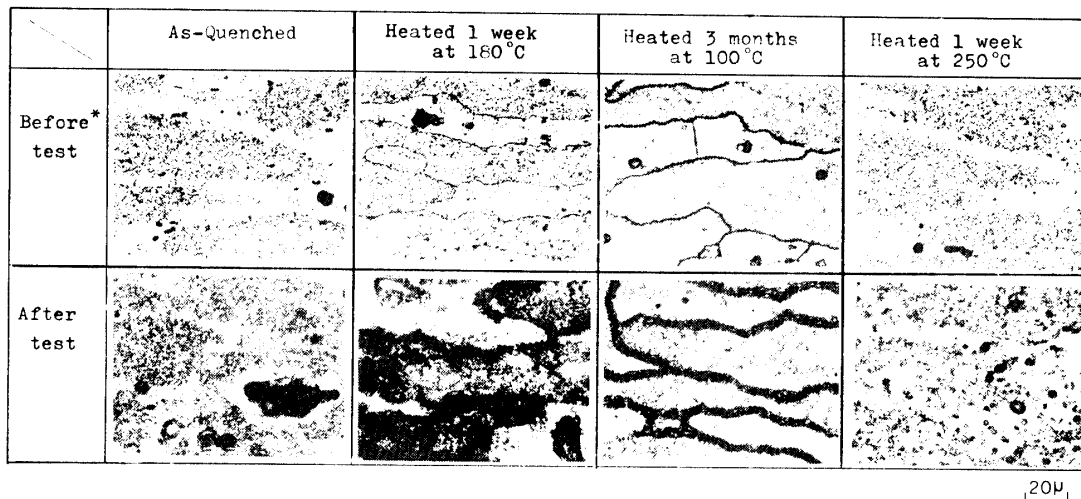
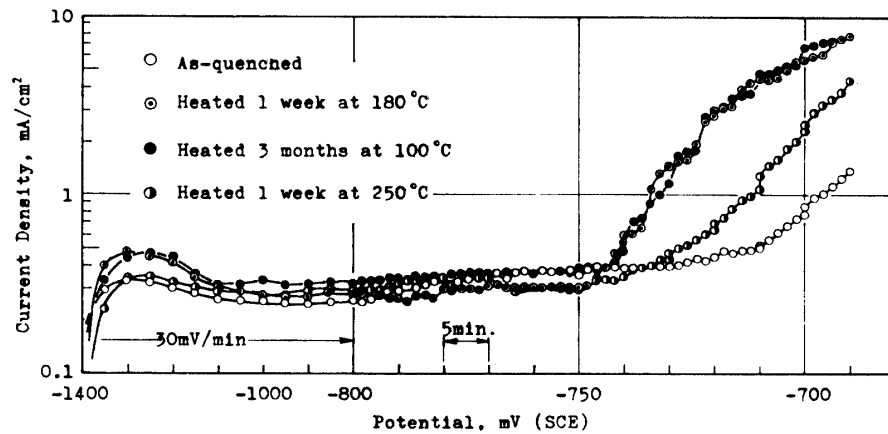


Fig. 2 Anodic polarization curves of various 5083 alloys and microstructures of surface before and after test. Solution ; 5.3% NaCl+0.3% H₂O₂, pH=11.1

Fig. 3は180°C, 1週間加熱試料について, 0.2%耐力に相当する一定応力を負荷した場合および連続的な引張ひずみ (ひずみ速度0.7%/min) を与えた場合の同様なアノード分極曲線である. 比較のために無負荷試料の分極曲線も併記した. このときの試料表面の侵食状態を写真に示す. 一定応力の作用によっても, -750mV までの分極特性は無負荷試料と大差なく, 高電位域でわずかに電流密度が大きくなる傾向にあり, 粒界の侵食の度合もやや増す程度である. ところが連続的なひずみの作用によれば, より卑電位(-760mV)

から電流密度が急増しはじめ——すなわち粒界はいち早く **breakdown** する——, アノード溶解が著しく活性化されることがわかる. しかもこのときの試料には粒界腐食というより, すでに顕著な粒界割れの発達がみられた. ただし, このとき観察される大きなアノード電流がただちに粒界部のみの活性溶解を意味するとは限らないが, 負荷条件の異なる三種類の試料において粒界侵食の程度とアノード溶解電流の活性化傾向とは一応の対応関係が認められた.

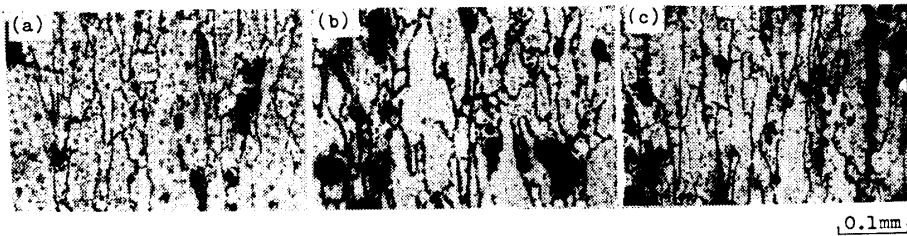
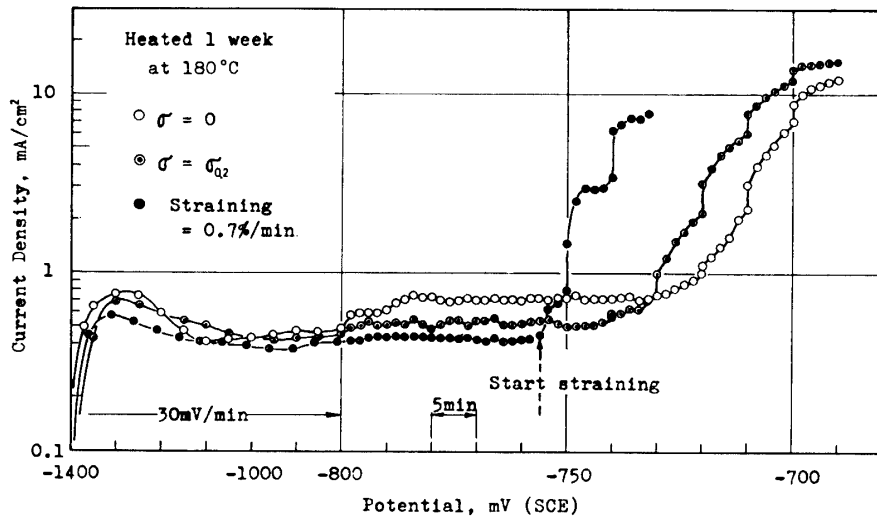


Fig. 3 Anodic polarization curves of 5083 alloys, heated 1 week at 180°C, under various stress conditions and microstructures of surface after test ; (a) stress $\sigma = 0$, (b) $\sigma = 0.2\%$ proof stress, (c) strain rate = 0.7%/min.

3・2 アノード溶解電流におよぼすひずみの影響

アノード溶解の活性化に対してより重要な機械的因子は応力そのものよりもひずみないしひずみ速度であることが知られた。Fig. 4は粒界析出の有無によって異なる二種類の試料について、一定の設定電位下で測定した応力(σ) - ひずみ(ε), アノード溶解電流密度(i) - ひずみ(ε) 曲線である。このときの試験条件は次の通りである。

腐食液：5.3% NaCl + 0.3% H₂O₂ 溶液,

pH = 11.1, 液温 25°C,

自然電極電位 (E_c) : -1400mV

設定電位 : -750mV, ひずみ速度 : 0.7%/min,

E_c よりアノード方向に30mV/min の速度で、電位を掃引し、設定電位で10分間保持した後に引張変形を開始した。応力が弾性限度を越えると i は微細な振動を示しながら急速に増大し、やがて定常値に近づく傾向を示す。σ > 20kg/mm² になるとセレーションが発生するが、これに対応して i の急増と減衰が破断まで繰返される。180°C, 1週間加熱試料の変形初期における i の増加割合は、急冷材にくらべてかなり大きく、また伸びの低下も著しい。このときの試料表面に

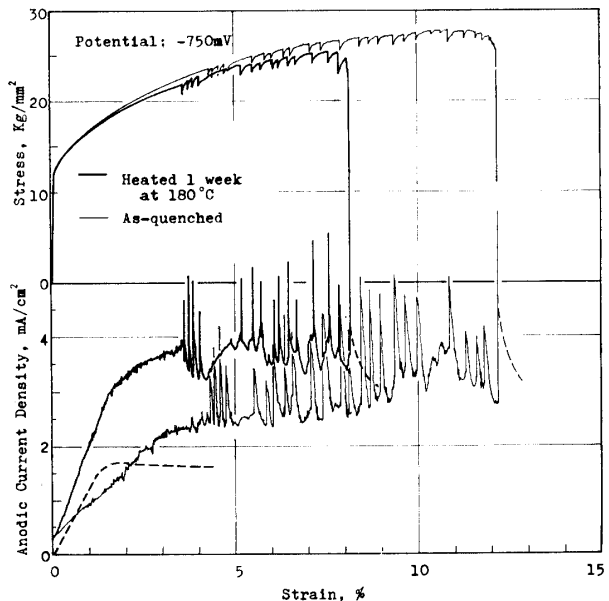


Fig. 4 Stress-strain and anodic current density - strain curves for 5083 alloys, heated 1 week at 180°C and as-quenched. Set potential ; -750mV(SCE). Strain rate ; 0.7%/min. Solution : 5.3% NaCl + 0.3% H₂O₂, pH = 11.1

は多くの鋭い粒界割れが発生していた。このような塑性変形中に観察されるアノード溶解電流はあくまでも粒界、粒内を問わず試料の全表面についての溶解電流であるから、ひずみによる i の増大をただちに粒界での活性溶解に結びつけることはできない。粒内にひき続き発生する新生すべり面での活性溶解電流の寄与が当然考えられるが、急冷材のごとく粒界に β の析出がほとんど存在しない試料について同一条件で i を測定すれば、これが主として粒内変形にもとづく溶解電流分に大略相当するものと見なせる。そこで 180°C 、1週間加熱試料と急冷試料との i を比較すると、その差 (図中に破線で示した) にほぼ相当する電流分が析出粒界でのアノード溶解電流の寄与分に匹敵するものと推察される。すなわちこの図によれば、析出粒界自体でのアノード溶解もすべりの作用で著しく活性化されていることが考えられる。

$\text{pH}=5$ の中性溶液中で種々の1週間加熱試料につき、同様のひずみ電極試験を行い $i-e$ 曲線を測定した。ひずみを与えたときの試料の表面積増加 (ΔS) は、全ひずみ量が小さい範囲では次式で与えられる。

$$\Delta S = S_0 \epsilon / 2 \quad (1)$$

ここで S_0 は変形前の表面積である。ひずみの作用による i の増分をそのときの ΔS で割って得た電流密度 (Δi) と試料の加熱温度との関係を Fig. 5 に示す。

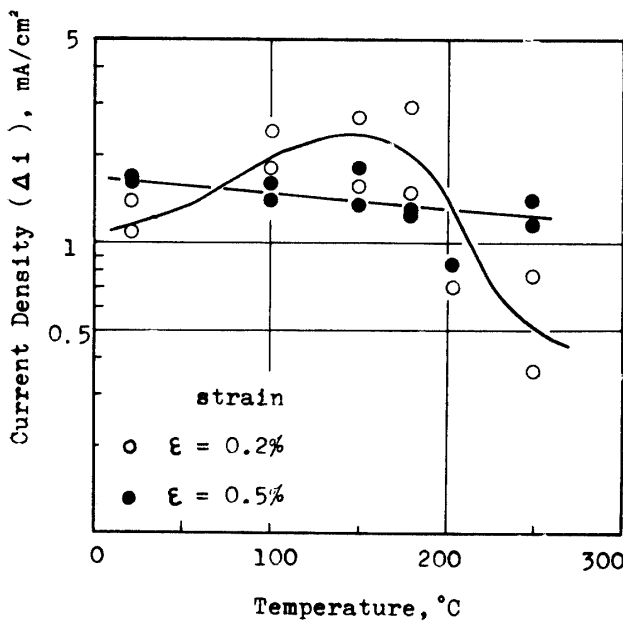


Fig. 5 Current density after straining of 5083 alloys heated 1 week at various temperatures. Set potential: -750mV (SCE). Strain rate: 0.7% / min. Solution: 5.3% NaCl + 0.3% H_2O_2 , $\text{pH}=5$

Δi は $\epsilon=0.2\%$ のとき $100^\circ\sim 180^\circ\text{C}$ 間でやや大きくなる傾向にあるが、変形量が増すと ($\epsilon \geq 0.5\%$) 加熱温度に無関係にはほぼ一定の値を示した。この変形初期における Δi の加熱温度依存性は β の粒界析出傾向⁷⁾ と類似の関係にあり、したがって粒界析出の著しいものほどひずみによるアノード溶解の活性化は激しく、しかも粒内降伏による溶解の活性化が起きる以前の低応力、低ひずみ域で十分粒界の活性溶解は進行しうることを示唆している。

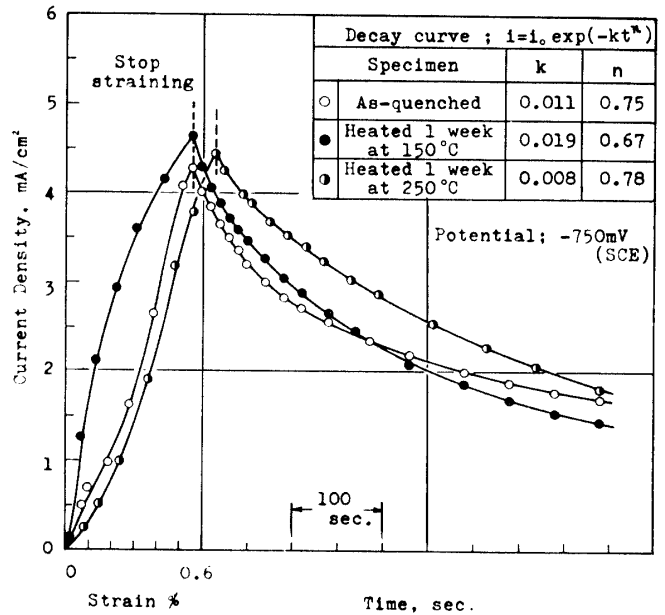


Fig. 6 Anodic current density-decay curves, when straining is stopped, for various 5083 alloys. Set potential: -750mV (SCE). Strain rate: 0.7% / min. Solution: 5.3% NaCl + 0.3% H_2O_2 , $\text{pH}=5$

Fig. 6 は三種の試料について約 $\epsilon=0.6\%$ まで引張変形し、その後変形を停止したときの $i-t$ (時間, sec) 曲線である。変形停止後の i は指数関数的に減衰し溶解は急速に不活性化する。減衰曲線を次式で近似し、

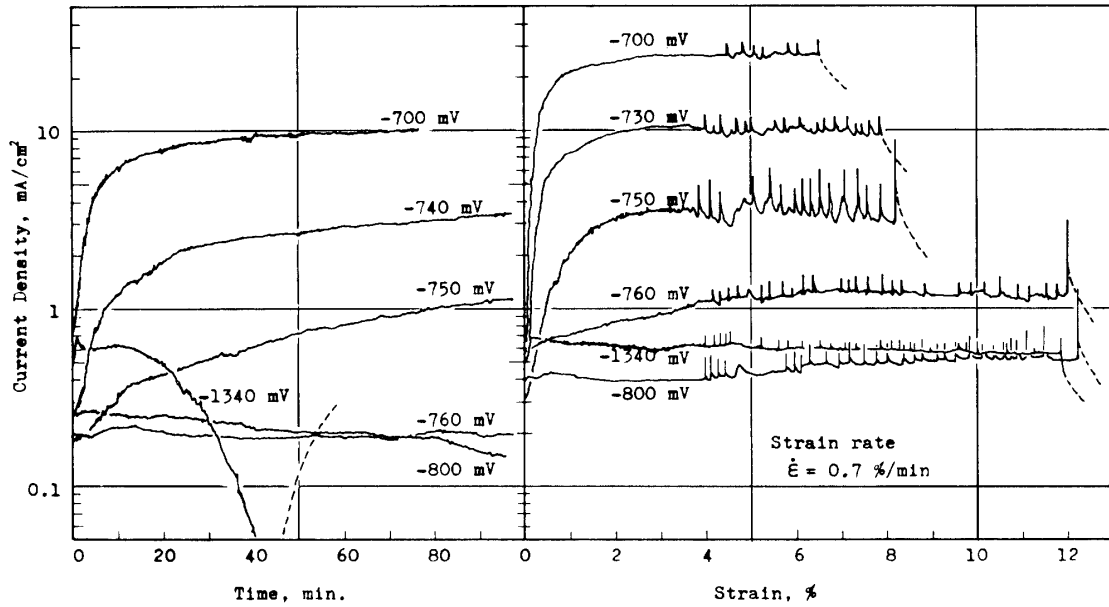
$$i = i_0 \exp(-kt^n) \quad (2)$$

求めた減衰パラメーター k と n の値を図中に示した。このような i の減衰過程も試料の全表面にある各相、各部分での個々の減衰特性をすべて加え合せたものとして現われるわけであるが、大別すると粒内マトリックスと粒界との両者の減衰特性ならびにそれらの占める面積割合によって決定されるであろう。しかし粒界が占める面積は粒内のそれにくらべて非常に小さいことからの変化は主に粒内の減衰特性に支配されるものと考えられる。粒界の析出状態が異なる三種の熱処理試料で n の値に顕著な差がないのはこのためで、しかも粒内の均一な β 析出はその減衰特性——すなわち

酸化皮膜の補修による溶解の不活性化性能——に大きな影響を与えないものと考えられる。ただ、150°C 1週間加熱試料では他の熱処理試料にくらべてkの値が大きいたことが認められたが、これは析出粒界にお

ける活性溶解電流分がすでにかなりあることの証拠を与えるものである。

3.3 ひずみ電極のアノード溶解におよぼす電位の影響



	Polarized for 100 min. without applied stress	Tensile-tested, strain rate 0.7%/min		
E = -1340 mV				
E = -800 mV				
E = -750 mV				
E = -700 mV				

Fig. 7 Current density–time curves when stress is not applied and anodic current density–strain curves for 5083 alloy, heated 1 week at 180°C, under various potentials and microstructures of surface after tests. Solution : 5.3% NaCl+0.3% H₂O₂, pH=11.1

pH=11.1液中における180°C, 1週間加熱試料のひずみアノード溶解特性におよぼす電位の影響を調べた。Fig. 7に*i*- ϵ 曲線および無ひずみ試料の*i*の経時変化を対比して示す。このときの試料表面の腐食状態を写真に示す。-760mVより貴電位で*i*はひずみによって増大し、溶解の活性化現象が認められる。高電位ほど大きな*i*を示し早期破断するが、粒界の選択的破損(粒界割れ)が強くと現われるのは、むしろ-750mV付近である。-760mVより卑電位ではひずみによる溶解の活性化も粒界の選択的侵食もほとんど認められなかった。

4. 考 察

以上の結果を総括し、本合金の応力腐食割れ機構を考察する。

ひずみが弾性域から塑性域へ移るときアノード溶解電流が急増すること、*i*- ϵ 曲線に微細な振動が認められ*i*はやがて定常値に落着く傾向にあること、*i*はひずみ速度に著しく依存すること、皮膜の存在を考えたい酸性液中では、ひずみによる*i*の増加量ならびに電位の変化量が小さいこと¹⁰⁾などの知見から本合金のひずみアノード溶解反応に表面皮膜が重要な役割をはたすことが推察される。*i*- ϵ 曲線の一般的解釈としては活性点での皮膜破壊による*i*の増大と皮膜補修による*i*の減少との相反する過程の繰返しとする考えが適合する。^{10)~12)}表面皮膜の破壊されやすい活性点としては、皮膜上のエネルギーの高い欠陥部であるから、合金中の介在物、応力およびひずみの集中部、すべり線などが考えられるが、5083合金では β 相の析出した粒界でとくに酸化皮膜が不安定であると予測される。粒界析出の著しい試料について求めたアノード分極曲線において、*i*が急激に増大しはじめる電位は、粒内よりも粒界で優先的に溶解が起きる粒界侵食電位であった。そして、この電位は、かならずしも一定でなく応力の有無あるいはひずみ速度などの機械的因子によって変化する傾向にあることから、粒界そのものの固有の電位というよりは粒界における酸化皮膜のbreakdown電位であると考えるのが妥当である。Fig. 4およびFig. 5に示されるように、粒界に β 析出をもち応力腐食割れに鋭敏な試料(180°C, 1週間加熱試料)では非鋭敏試料(急冷試料および250°C, 1週間加熱試料など)にくらべてより低応力、低ひずみの作用で*i*および Δi の増大が認められた。これは粒界析出の存在に直接起因して現われるものであることから、析出粒界において本来不安定な酸化皮膜がわずか

なひずみの寄与で、すみやかに破壊される結果と考えられる。一方、粒内においては、すべりが生じてもひずみ量が小さいうちは有効な皮膜破壊に至らないか、あるいはたとえ破壊したとしてもひずみ速度が十分低いならば皮膜の補修が追隨しうるので活性溶解は起きないであろう。180°C, 1週間加熱試料の無負荷状態における粒界breakdown電位($E_{G,B}$)はほぼ-750mV(SCE)に相当したが、このときの粒内breakdown電位は、粒界析出の無い急冷試料における分極曲線の立ちありの遅れから予測されるように、 $E_{G,B}$ より数10mV貴電位にある。塑性変形中の合金についても上述のように、皮膜補修速度に依存して速度論的に決まる粒内breakdown電位(E_M)を考えるならば、一定ひずみ速度の条件下において $E_{G,B}$ と E_M との間に電位差が存在することになる。両者間の電位差は粒界の析出状態によって異なり、粒界析出のない急冷試料などでは事実上零になると考えられる。180°C, 1週間加熱試料の0.7%/min.のひずみ速度下での $E_{G,B}$ はほぼ-760mVに相当した。この電位はFig. 7において粒界割れが起きるか否かの臨界電位であることが解る。すなわちこれより貴電位域でのみ応力腐食割れが発生した。しかも $E_{G,B}$ にごく接近した電位下で典型的な脆性割れとなり、より高電位下では粒内腐食を併発してむしろ粒界割れの様相は低減した。この結果は $E_{G,B}$ と E_M との間の電位において最も典型的な応力腐食割れが起きることを示したものにほかならない。

以上のように、粒界と粒内とのbreakdown電位に差があることが応力腐食割れ感受性を支配する決定的な原因であると考えられた。Galveleとde De Micheli¹⁶⁾および杉本等¹⁷⁾はAl-4%Cu合金の粒界腐食および応力腐食割れ機構をそれぞれ電気化学的に検討して、粒界のCu欠乏帯の孔食電位と粒内の孔食電位との間の電位差によって感受性が決定されると結論したが、本合金の応力腐食割れについても定性的に同じ説明ができる。割れ感受性におよぼすpHの影響³⁾も $E_{G,B}$ と自然電極電位(E_e)との関係から合理的に説明される。すなわちFig. 1に示されるように中性および酸性溶液においては $E_e \geq E_{G,B}$ となった時点で応力腐食割れを生ずる。これに対しアルカリ液では E_e が $E_{G,B}$ より十分低くなるので応力腐食割れは起きない。

応力腐食割れを生ずる電位条件では、かならず塑性変形によってアノード溶解電流——ことに粒界部分に対応するアノード溶解電流——の増大が認められるこ

と (Fig. 4), 粒界割れ深さとアノード電流とは密接な関係がある¹⁹⁾ことから, 割れの伝播過程にメカノケミカル効果の作用があることが推察される. Beck等¹⁸⁾は最近, 特殊な方法による電子顕微鏡観察によって Al-Mg 合金の粒界に Mg 欠乏層の存在することを確かめ, この強度軟化層の塑性変形が割れ拡大に寄与することを示したが, メカケミカル反応機構説に立てば, このような粒界の局部的な塑性変形層がきわめ重要な意味をもつ. この点に関しては, 今後さらに検討しなければならない.

5. 結 言

前報に続き, 5083合金の5.3% NaCl+0.3% H₂O₂水溶液中における応力腐食割れに関連して, ひずみ電極反応を応力およびひずみの状態, 液pH, 分極電位, 粒界析出の関数として調べた結果を得た.

1) pH=11.1液中で求めたアノード分極曲線から粒界が優先的に溶解しはじめる電位——粒界 **break-down** 電位 (E_{G,B}) ——が識別された. この電位は粒内侵食がはげしく起きはじめる電位 (E_M) より卑である.

2) E_{G,B} は応力腐食割れ発生の臨界電位で, これより卑電位のととき割れは起きない. E_{G,B} より貴電位でかつ粒内侵食の生じない電位域で典型的な応力腐食割れが起きる. 応力腐食割れ感受性におよぼす pHの影響は, E_{G,B} と自然電極電位との関係から合理的に説明される.

3) E_{G,B} より貴な電位のとときひずみの使用でアノード溶解電流 (i) は急増する. 応力腐食割れに鋭敏な試料はより低応力, 低ひずみの作用で i が増大する. このとき粒界部に対応する溶解電流の寄与がかなりあり, したがって粒界での活性溶解電流密度は非常に高いと考えられる.

4) アノード溶解の活性化に対しより重要な機械的因子は応力そのものより, ひずみないしひずみ速度である.

5) i-ε 曲線は, 酸化皮膜破壊による i の増大と皮膜の補修による i の減少との相反する過程の繰返しで

ある.

参 考 文 献

- 1) E.C.W. Perryman and G.B. Brook: *J. Inst. of Metals*, **79**, Part I (1951), 19
- 2) A. Eikum and G. Thomas: *Acta Metallurgica*, **12** (1964), 537
- 3) D.O. Sprowls and R.H. Brown: *Proc. of Conference on Fundamental Aspects of S.C.C., Ohio State Univ.*, (1967), 466
- 4) E.C.W. Perryman and S.E. Hadden: *J. Inst. of Metals*, **77** (1950), 207
- 5) E. H. Dix, Jr., W. A. Anderson and M. B. Shumaker: *Corrosion*, **15** (1959), 55t
- 6) 大崎修平, 小島陽, 高橋恒夫: *軽金属*, **25**, (1975), 173
- 7) S. Osaki: *Tech. Reports of Yamaguchi Univ.* **1** (1974), 347
- 8) 杉本克久, 沢田可信: *金属学会誌*, **37** (1973), 148
- 9) T.P. Hoar and J.G. Hines: *J. Iron Steel Inst.*, **182** (1956), 124
- 10) 村田朋美: *防食技術*, **21** (1972), 157
- 11) 大谷南海男, 藤嶋芳雄, 佐藤秀樹, 伊藤一好: *金属学会誌*, **37** (1973), 295
- 12) T.P. Hoar and F.P. Ford: *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973), 1013
- 13) H. Leidheiser, Jr. and E. Kellerman: *Corrosion*, **26** (1970), 99
- 14) H. L. Logan: *The Stress Corrosion of Metals*, Wiley, New York (1966)
- 15) F.H. Haynie and W.K. Boyd: *Proc. of Conference on Fundamental Aspects of S.C.C., Ohio State Univ.* (1967) 580
- 16) S.M. de DeMicheli and J. R. Galvele: *Proc. of the Fourth International Congress on Metallic Corrosion, NACE*, (1969), 439
- 17) 星野克三, 影山政夫, 影山秀一, 杉本克久, 沢田可信: *金属学会誌*, **39** (1975), 520
- 18) A.F. Beck and P.R. Sperry: *Proc. of Conference on Fundamental Aspects of S.C.C., Ohio State Univ.*, (1967), 513
- 19) 大崎修平: 未発表
- 20) 大崎修平: 山口大学工学部研究報告, **25** (1975), 125

(昭和50年10月20日受理)