

7NO1 合金の応力腐食割れと腐食挙動の関係

Al-Zn-Mg 系合金の応力腐食割れに関する研究 (第2報)

大 崎 修 平*

The Relationship between Stress Corrosion Cracking and
Corrosion Behaviors in 7NO1 Alloy

Studies on Stress Corrosion Cracking in Al-Zn-Mg Alloy (2nd Report)

Shuhei OHSAKI

Abstract

In the present paper the relationship between stress corrosion cracking (SCC) and corrosion behaviors of Al-Zn-Mg 7NO1 alloy in NaCl solutions was investigated metallurgically and electrochemically.

For lower temperature (below 60°C)- and shorter time-aged (ie. cold aged) alloys, the susceptibilities to SCC and intergranular corrosion were in a good correlation, and the values of the observed activation energy of SCC and dissolution were equal approximately. The SCC is essentially caused by active-path corrosion of pre-existed anodic zone along grain boundaries. For higher temperature - and longer time- aged (ie. warm aged) alloys, the contribution of corrosion actions to SCC process was relatively small. The crack growth involved a mechanical rupture process. For high temperature (above 85°C) - and shorter time- aged alloys, the SCC was assisted by easy crack initiation due to highly selective exfoliation corrosion.

1. 緒 言

Al-Zn-Mg 系合金の応力腐食割れ (SCC) について合金組成, 添加元素, 結晶組織, 試験条件などの影響について従来多くの研究がなされているが, 応力を加えない状態での本系合金の一般的な腐食挙動について詳細に検討した例はあまりみられないし, また熱処理や合金組成などによって粒界腐食や剝離腐食^{1,2,3)}の生ずることが知られているがこれらの腐食挙動とSCCを直接結びつけて考察した例はきわめて少ない^{4,5,6)}.

本研究は, 前報⁷⁾に続き実用 Al-Zn-Mg 系 7NO1 合金について広範な時効条件のもとで SCC 試験, 浸漬腐食試験, 分極測定を行ない, SCC と腐食挙動との関係を調べるとともに, SCC のみかけの活性化エネルギーの内容について検討し, 割れ機構に関する腐食作用の役割りについて考察した。

2. 実験方法

2・1 供試材と熱処理

供試材は前報と同じ 7NO1 (Al-4.42% Zn-1.62% Zn) 合金板である。熱処理は465°C・1hrの溶体化後水中(0°C)急冷し, ただちに室温, 60°, 85°, 100°, 120°および150°の油浴中で最高4ヵ月までの時効を行なった。

2・2 定ひずみ SCC 試験

Fig. 1 に示す音叉型試験片を用いて板厚 (ST) 方向の定ひずみ SCC 試験を行なった。時効処理した試験片の表面を#1200湿式エメリー研磨し, 脱脂洗浄後ボルトを締めつけて2mmのたわみ変形を与えた。このとき試験片最上縁に生ずる曲げ応力はほぼ0.2%耐力に相当することをあらかじめひずみゲージ法で検定した。試験片の上半部以外の表面はパラフィンを塗布

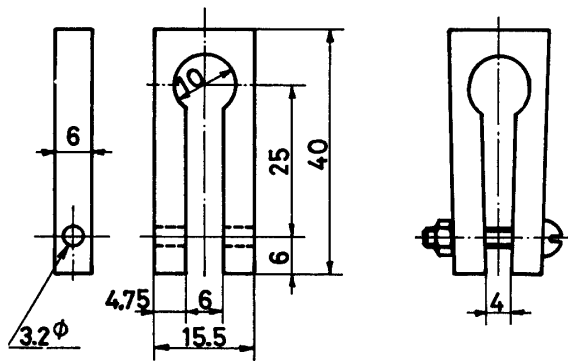


Fig. 1 Constant-strain type SCC specimen

して絶縁し、5.3% NaCl+0.3% H₂O₂, 30°C 溶液中に10日間浸漬した。腐食液は24hrごとに更新し肉眼で確認できる程度の割れが発生するまでの日数を調べた。

2・3 浸漬腐食試験

母材より ST×L 面を腐食面とする小片試料を切り出し、時効処理後 #1200エメリー研磨し、腐食面(1.5×1.5cm²) 以外をパラフィンで被覆したものを3%NaCl, pH=2, 30°C 水溶液中に24hr 浸漬した。試料表面の腐食状況を検鏡し、さらに樹脂中に埋込んで切断し粒界腐食と層状腐食の侵食深さを測定した。

2・4 分極測定

浸漬腐食試験と同様な小片試料(電極面1cm²) について3% NaCl, pH=2, 30°C 液(N₂ ガスで脱気) 中で分極曲線を測定した。電位掃引速度は30mV/min とした。対極は白金電極を、照合電極には飽和甘汞電極を用いた。カソード分極曲線のターフェル線を自然電位まで外挿することによって腐食電流密度を求めた。60°C, 24hr, 自然時効4ヵ月および120°C・5 day の時効試料について、腐食液の温度を20~60°C に変えて分極曲線を測定し腐食電流密度の温度依存性を調べた。また5.3% NaCl+0.3% H₂O₂ 溶液についても同様の測定を行ない溶解のみかけの活性化エネルギーを評価した。

2・5 定ひずみ速度 SCC 試験

Fig. 2 の引張試験片を用いて、5.3% NaCl+0.3% H₂O₂, 30°C 溶液中で定電位分極下の定ひずみ速度引張試験を行なった。試験機はテンシロン UTM-I-25000(東洋ボールドウィン製)を用い、ひずみ速度2.1×10⁻⁵ sec⁻¹とした。

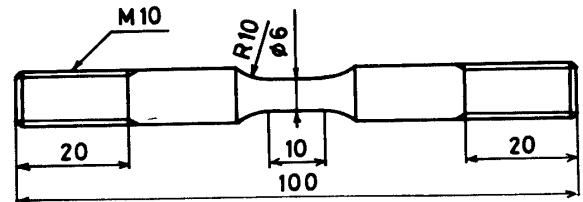


Fig. 2 Tensile specimen for constant strain rate SCC test.

3. 結果および考察

3・1 腐食挙動と時効の関係

7 NO 1 合金の腐食挙動が時効条件によってどのように変化するかを調べるために多数の時効試料について浸漬腐食試験および分極測定を行なった。Fig. 3 に種々の温度で24hr 時効した試料についてのカソード分極曲線の例を示す。過電圧100mV 以上ではほぼターフェルの関係を満たすことが知られ、この直線部を外挿して得られる腐食電流密度(icorr)より腐食速度を判定できる。Fig. 4 に各温度での時効時間ともなう icorr の変化をまとめて示す。Fig. 5 に浸漬試料の表面および断面における代表的な腐食形態を示す。Fig. 5 (a) は板の圧延方向に平行で粒界粒内に限らず起きる層状腐食(EC) の例、(b) は表面の耐食度は高いがわずかに粒界に没って孔食状の腐食がみられる。(c) は EC と同時にはげしい粒界腐食(IC) を生じたもの、また (d) は表面の均一腐食と EC を示す。各時効温度で IC に鋭敏な時効時間域が存在し、その時間帯は高温時効ほど短時間側に移行するとともに巾も次第に狭くなり、120°C 以上では IC はほとんど起きない。すなわち IC 深さが最大になる時効条件はそれぞれ 100°C-5 hr, 85°C-10hr, 60°C-24

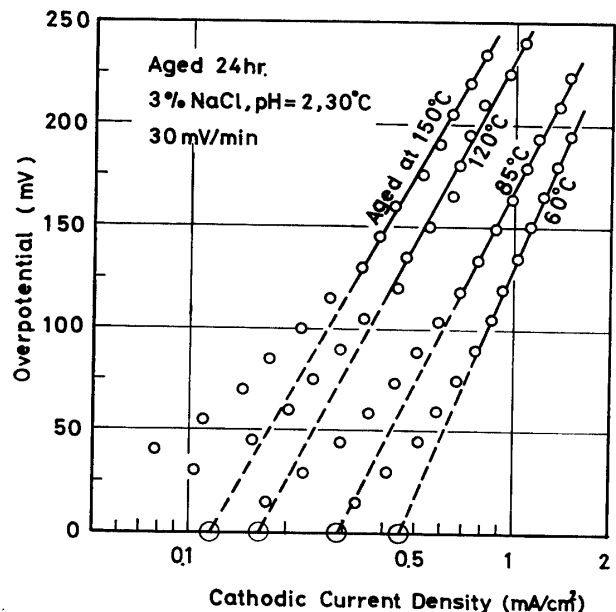


Fig. 3 Cathodic polarization curves of 7 NO 1 alloys aged 24hrs at various temperatures.

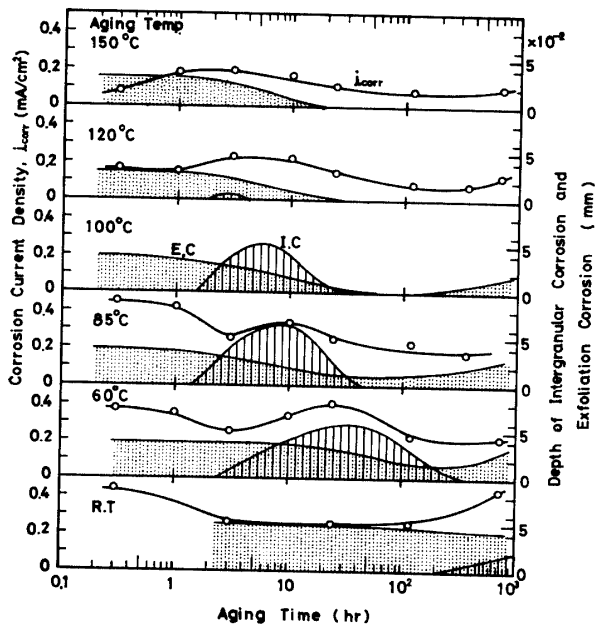


Fig. 4 Changes of corrosion current density and depth of intergranular corrosion and exfoliation corrosion with aging in 7 NO 1 alloy, immersed 24hrs in 3%NaCl, pH= 2, 30°C solution.

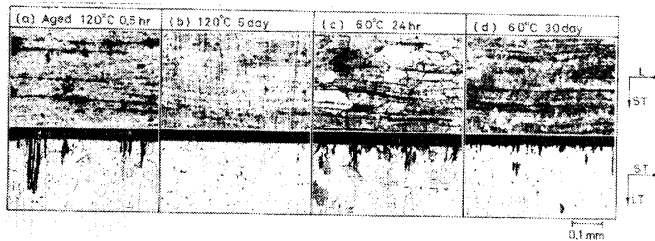


Fig. 5 Corrosion morphologies of aged 7 NO 1 alloys, immersed 24hrs in 3%NaCl, pH= 2, 30°C solution.

~48hrであった自然時効の場合は4カ月でICにきわめて鋭敏になる。

ECは時効温度の低いものほど、時効時間の短いものほど起きやすい。120°C以上の時効では、10hr後ほとんど起きないのに対し、100°C以下では時効が進むといったん起きにくくなるが、さらに長時間時効域で再び起きやすくなる。

icorrは試料表面におけるあらゆる電極反応の総和としての電流であるので、その変化はやや複雑であるが、ICに鋭敏になる時効時間にほぼ一致して極大になる傾向がみられる。またECが顕著な低温、短時間の時効のときよりは大きく、icorrは大略ICとECの和として腐食速度を示すように思われる。

Al-Zn-Mg系合金のECについてはすでにいくつ

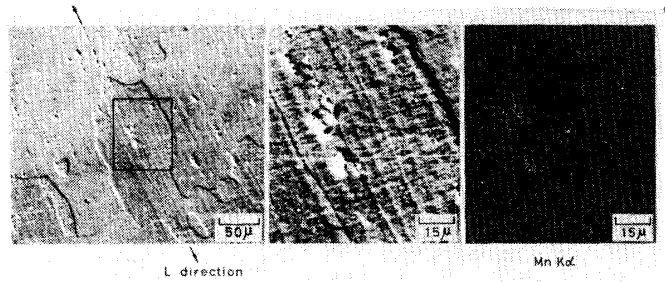


Fig. 6 Scanning electron micrographs and X-ray image of compounds in 7 NO 1 alloy.

か報告があるが、圧延加工によって層状に分布する化合物の存在が原因になると考えられる。Fig. 6は本合金にみられる層状化合物の走査電子顕微鏡写真とEPMA像である。この化合物組成中にMnが含まれることが知られた。Mattsonら²⁾によるとこの化合物は α (Fe, Me)Si相、またBassiら¹⁾は(Al-Fe-Mn)相と考えたが、後者に相当する組成物と考えられる。ECはこの化合物自体よりその周辺のマトリックスが腐食されて層状につながって生ずるもので結晶粒界に限定されるものでない。すなわち化合物がマトリックスに対してカソードとして作用するときにECが起き、その感受性は両者間の電位差の大小に支配されるであろう。前報で報告したように本合金の自然電位は時効が進むと次第に貴となるが、マトリックスの電位が卑な時効初期段階でECが起きやすい事実はこのことをうらづけるものである。

3・2 SCC感受性と時効の関係

Fig. 7に定ひずみSCC試験結果を、Fig. 8に代表的な割れ形態の例を示す。時効条件によってSCCに敏感な領域が存在する。たとえば120°C時

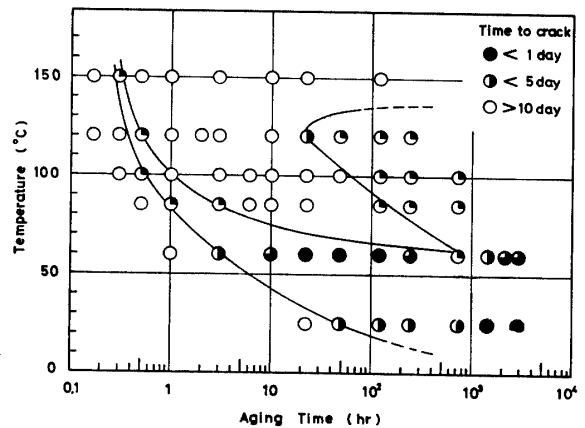


Fig. 7 Relation between the resistance to SCC and aging conditions in 7 NO 1 alloy, in 5.3%NaCl+0.3% H_2O_2 solution.

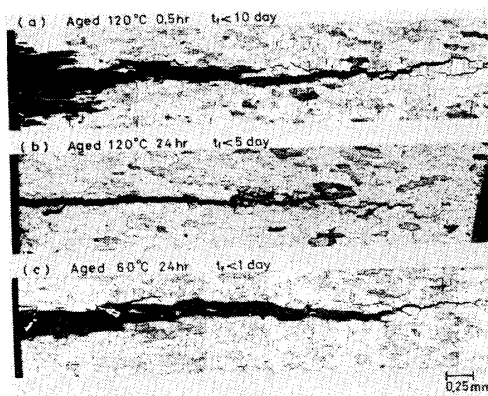


Fig. 8 Morphologies of SCC under constant strain test in aged 7NO1 alloys, showing (a) crack with exfoliation corrosion, (b) typical crack of warm-aged alloy, (c) typical crack of cold-aged alloy sensitive to intergranular corrosion.

効の場合、0.5hrのごく短時間時効したものおよび24hr以上の時効をしたものがSCCに敏感であった。その他の温度についても短時間側と長時間側にそれぞれSCCに敏感な時効帯がある。60°C以下の低温度時効においては、SCC感受性がきわめて高いためにこれら2つの時効帯は連続し明瞭に識別しがたくなるが、60°Cの場合24~48hrでSCC感受性は最大となり、1000hr付近を境いに再び起きやすくなるのが認められる。これらの結果は、前報の85°C等温時効にともなうSCC破断寿命曲線に2つの極小点が認められた事実に対応するものである。

時効条件によるSCC性と前項の腐食挙動を対比してみる。高温(85°C以上)一短時間のSCC時効条件下ではECが起き、しかもicorrが比較的小さいことが特徴的である。すなわち表面の耐食度はかなり高いためECの局部腐食性がむしろ強張されるような条件下にあるよりに考えられる。したがって応力作用下でECが有効なstress raiserの役割りを果たし、すくなくともSCCの発生が促進されると考えられる。このような場合の割れ形態例がFig. 7(a)である。低温-短時間側のSCC時効域はICが鋭敏になる時効条件とよく合致する。Grafら⁴⁾はAlZnMg1(4.48% Zn-1.18% Mg)およびAlZnMg3(4.55% Zn-2.82% Mg)合金について75°Cにおける時効時間とSCC寿命および腐食による強度損失との関係を0.1N HClおよび3% NaCl+0.1% H₂O₂溶液中で調べ、75°C-12~35hr時効のときSCCとICの感受性がともに最大になることを報告している。本合金については、60°C-24~48hr時効のときこれ

と全く同様の事実が認められた。Fig. 7(c)のように割れ径路中には著しいICのために脱落したと思われる結晶粒が多数観察される。自然時効4ヵ月試料も類似の割れ形態を示し、これらのいわゆる「低温時効」試料ではICがSCCの直接的原因になっているように思われる。他方、高温-長時間側のSCC時効域(いわゆる「高温時効」域)ではICもECも起きず、軽微な粒界の孔食状腐食のみが認められるがSCCとの明瞭な相関性は見出しがたい。高温時効試料の割れの例をFig. 7(b)に示すが、前二者にくらべて鋭い割れ様相を呈する。

3.3 溶解の活性化エネルギー

低温時効型および高温時効型のSCCを起こす数種の時効試料について腐食電流の温度依存性を調べた。

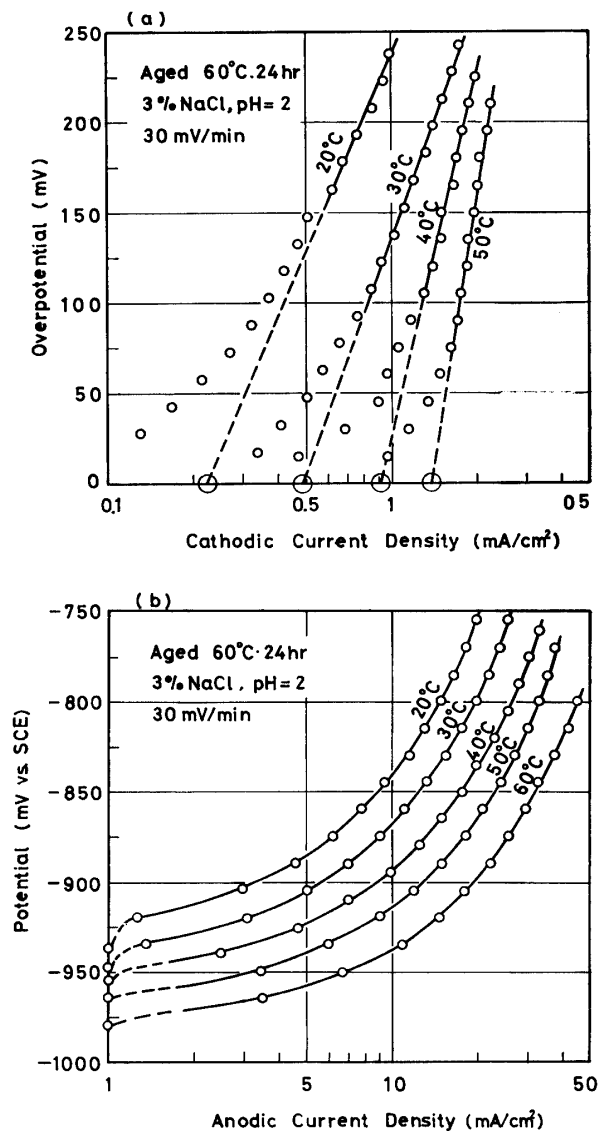


Fig. 9 Cathodic and anodic polarization curves of 7NO1 alloy aged 24hrs at 60°C in 3% NaCl, pH=2 solution of various temperature.

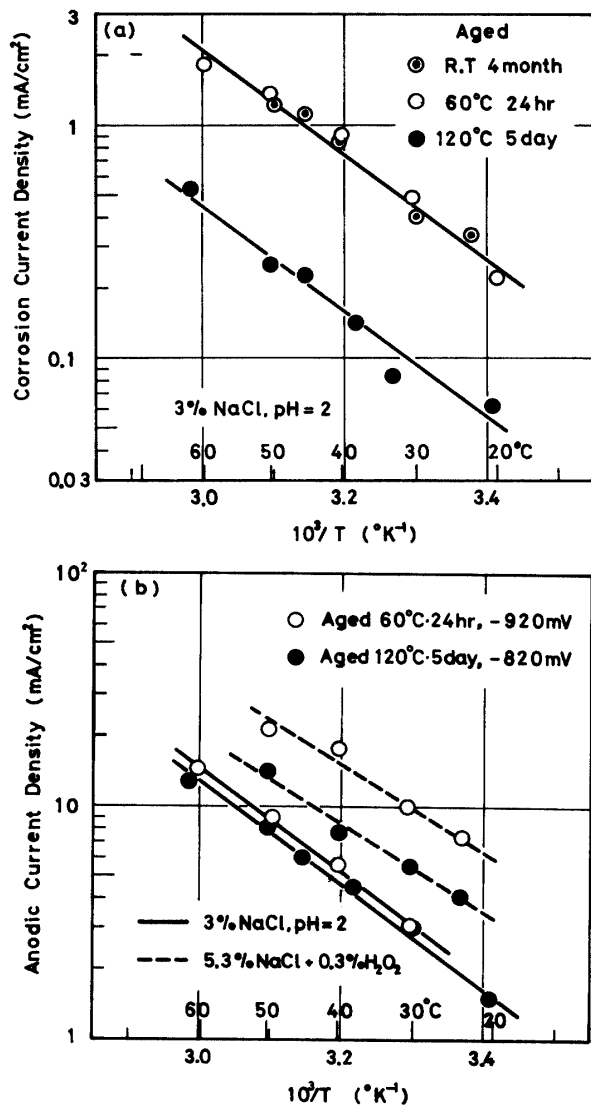


Fig. 10 Arrhenius plots of the corrosion current density (a) and the anodic current density at given potentials (b) of aged 7NO1 alloys.

Table 1 Observed activation energy (Q_{dis}) for dissolution of 7NO1 alloy

Aging treatment		Q_{dis} (kcal/mole)*		
		(1)	(2)	(3)
Cold aging	R. T 4month	10.2	11.0	—
	60°C 24 hr	10.3	10.2	8.1
Warm aging	120°C 5 day	10.3	10.0	8.6

* Calculated from the temperature dependence of

- (1) corrosion current density in 3% NaCl, pH=2 solution
- (2) anodic current density in 3% NaCl, pH=2 solution
- (3) anodic current density in 5.3% NaCl + 0.3% H₂O₂ solution

Fig. 9 は低温型に属する 60°C-24hr 時効試料の 3% NaCl, pH=2 溶液におけるカソードおよびアノード分極曲線である。各液温度での i_{corr} および -920 mV におけるアノード電流密度をそれぞれ Arrhenius プロットしたのが Fig. 10 である。自然時効 4 カ月および 120°C-5 day 時効試料についての結果をあわせて示す。さらに 5.3% NaCl+0.3% H₂O₂ 溶液における結果を破線で示す。いずれも直線的な関係が得られ、各直線の勾配より活性化エネルギーを求めた (Table 1)。低温時効試料の腐食速度は高温時効試料にくらべて数倍大きいにもかかわらず、溶解のみかけの活性化エネルギーは両者でほとんど差異がなく、3% NaCl, pH=2 液の場合 10~11 Kcal/mole であった。一方、前報で得た SCC のみかけの活性化エネルギーは自然時効 4 カ月および 120°C-5 day 時効試料についてそれぞれ 11.2 Kcal/mole および 22.6 Kcal/mole で大巾な差があった。SCC と溶解の活性化エネルギーを比較すると、低温時効試料についてはかなり近い値にある。このことは、低温時効試料の SCC が IC と深い関係にあることや破面観察結果など考えあわせると、割れの主要律速過程は電気化学的な溶解過程であるとの結論を導く。これに対し高温時効試料の SCC には腐食作用の関与が少ないといえる。SCC 破面上にはかなりの割合で機械的延性破断を示す dimple 状領域が認められたことから、割れ過程は機械的作用と腐食作用の組合せ作用によると考えられる。

3.4 SCC と電位の関係

60°C-24 hr および 120°C-5 day 時効試料について定みずみ速度の SCC 試験を行ない、SCC と電位の関係を調べた。Fig. 11 はそれぞれの試料についての応力~時間曲線である。空気中と各電位下での破断試料の絞りの比を「延性比」とし、その値の低下度をもって SCC 性を判定することができる。Fig. 12 に延性比と電位の関係を示す。また割れの状態を图中的写真に示す。60°C-24hr 時効試料において、アノード分極すると延性比は急減し、アノード電流の増加に対応して SCC は著しく加速される。このことは低温時効試料の SCC が本質的に活性経路腐食であることをうらみづけるものである。120°C-5 day 時効試料についてもアノード電流の作用で延性比は低下するが、SCC 速度におよぼすその効果は僅少である。-830 mV より貴電位に分極し高電流が作用しても全面腐食がはげしくなるだけで、SCC はかえって起きがなくなる。すなわち高温時効試料の SCC においては腐食

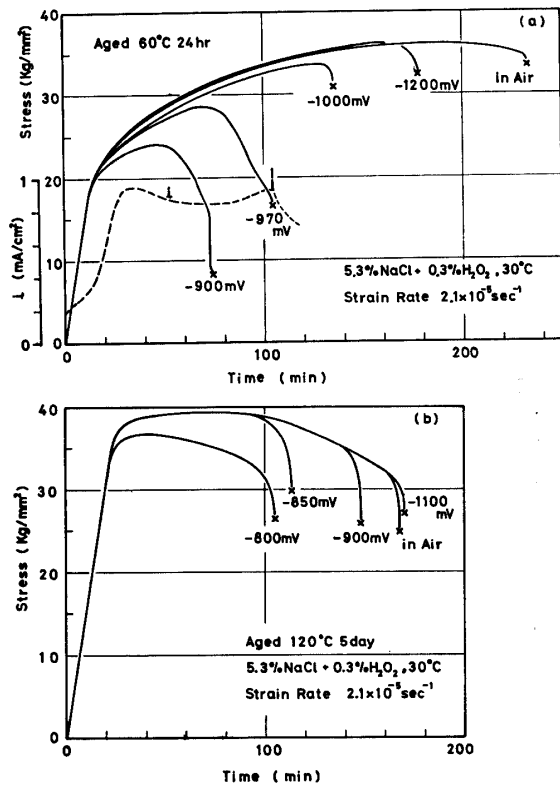


Fig. 11 Stress vs time curves of aged 7 NO 1 alloys at various potentials.

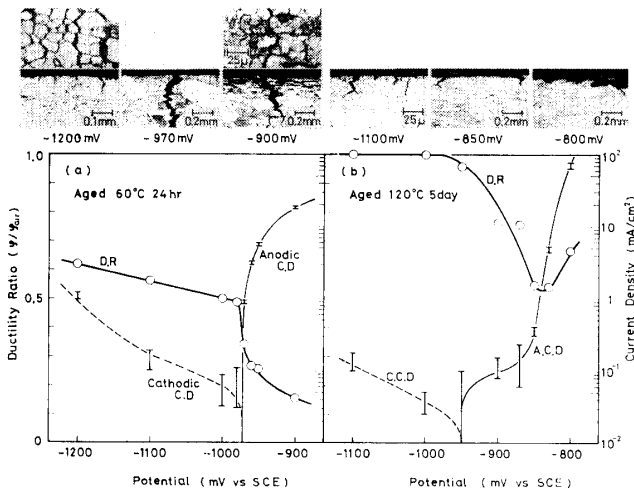


Fig. 12 SCC behaviors of aged 7 NO 1 alloys at different potentials in 5.3% NaCl + 0.3% H₂O₂, 30°C solution.

作用の寄与は小さく前項の考察をうらずける。

SCC におよぼすカソード分極の効果については、D. Eurof Davies ら⁸⁾の報告に一致し、高温時効試料ではカソード防食がほぼ可能であるが、低温時効試

料では0.5mA/cm²程度のカソード電流によっても試料表面層に多数の微細割れが起きており防止不可能である。

4. 結 言

前報に続き 7 NO 1 合金について SCC と腐食挙動との関係を調べ、次の結論を得た。

1) 時効条件によって、SCC に敏感な二つの時効領域——短時間側および長時間側の時効域——が存在した。

2) 高温 (85°C 以上) —短時間時効域の SCC は選択性の高い層状腐食によって割れ発生が促進されることによる。低温 (60°C 以下) —短時間時効 (いわゆる「低温時効」) 域の SCC は粒界腐食の感受性傾向と一致して起きる。高温—長時間時効 (いわゆる「高温時効」) 域の SCC と腐食挙動との明確な関係は見い出せない。

3) 60°C-24hr および 120°C-5 day 時効試料における溶解のみかけの活性化エネルギーは同等で、3% NaCl, pH = 2 液中での値は 10~11 Kcal/mole である。前者の SCC はアノード電流の作用で著しく加速されるのに対し、後者はその効果が僅少である。

4) 低温時効試料の SCC は粒界アノードゾーンの活性径路腐食で粒界腐食が直接的原因になる。他方、高温時効試料の SCC においては腐食作用の役割は小さく機械的破断作用との組合せによって起きる。

参 考 文 献

- 1) G. Bassi and J. J. Theler: Z. Metallkde., 60, 179 (1969)
- 2) 馬場, 高島: 軽金属, 24, 216 (1974)
- 3) 斎藤, 田中: 軽金属, 24, 452 (1974)
- 4) L. Graf and W. Neth: Z. Metallkde., 60, 789 (1969)
- 5) 萩原: 軽金属学会シンポジウム, 「Al-Zn-Mg 系合金の応力腐食割れ」, 23 (1273)
- 6) H. P. Van Leeuwen, J. A. M. Boogers and C. J. Stentler: Corrosion, 31, 23 (1975)
- 7) 大崎: 山口大学工学部研究報告, 27, 269 (1977)
- 8) D. Eurof Davies, J. P. Dennison and M. L. Mehta: Corrosion, 27, 371 (1971)

(昭和52年10月15日受理)