

高強度アルミニウム合金の応力腐食割れに及ぼす環境 および分極電位の影響

大崎 修平*・高橋 恒夫**

Effects of Environments and Polarization Potential on the Stress Corrosion Cracking in High-Strength Aluminum Alloys

Shuhei OHSAKI* and Tsuneo TAKAHASHI**

Abstract

Constant extension rate tests were conducted to determine the effects of environment and polarization potential on the stress corrosion cracking (SCC) behaviors in the short-transverse direction of wrought high-strength aluminum alloys 7075 and 7475 in thick sections. The specimens in T6 condition of the alloys reveal a noticeable embrittlement due to SCC when tested in laboratory air, and thus it gives misleading results to employ laboratory air as a reference environment for evaluating SCC susceptibility. The susceptibility can be expressed well in terms of the ratio of the elongation to fracture in a corrosive environment to that in dry nitrogen gas. The SCC behaviors in a NaCl solution, greatly depending on the polarization potential, can be classified into the four potential ranges with the modes of corrosion attack. The high-purity alloy 7475 shows a more enhanced SCC resistance than 7075.

1. 緒 言

高強度アルミニウム合金を使用する航空機の機体構造は高度な強度信頼性と同時に極限的な軽量化が追求される結果、厚肉材料からの削り出しによる一体化製作が行われ、厚肉合金の性能として強靱性と耐環境誘起割れ性との優れた組み合わせが要求される。7075系アルミニウム合金展伸材は時効硬化 (T6処理) 状態で肉厚 (ST) 方向の応力腐食割れ (Stress corrosion cracking; 以下 SCC と略称する) 感受性がきわめて高いことが知られ、その防止法や機構に関して従来から多くの研究がなされてきた^{1),2)}。近年、SCC 試験法として定み速度引張試験法 (Constant extension rate technique, CERT) が材料選定あるいは機構解明の立

場から、多く採用されるようになってきた^{3),4)}。しかし、アルミニウム合金に対する適用例は比較的少なく、また SCC 感受性の評価も材料/環境系によって不統一な方法で行われている。通常感受性評価法では、SCC に不活性な環境として空気中における引張性質例えば最大応力値を基準にして腐食媒中の最大応力値の低下率を比較することが行われるが、SCC に鋭敏な合金に対しては空気中自体が腐食性を示すことが指摘されている⁵⁾。

そこで、本研究では、7075合金およびその高純度化合金である7475の厚肉展伸材の ST 方向について、種々の環境中すなわち、乾燥チッソガス中、実験室空気中、純水中および NaCl 水溶液中にて CERT 法による SCC 試験を行い、SCC 感受性の統一的な把握を行うとともに、NaCl 水溶液中の SCC に及ぼす分極電位の影響を調べ、SCC 過程についての検討を行った。

* 工業短期大学部機械工学科

** 千葉工業大学工学部金属工学科

2. 実験方法

供試材は、高強度 Al-Zn-Mg-Cu 系合金7075ならびにその合金中の不純物である Fe と Si の量を規制した高純度合金7475の厚さ60mmの熱間圧延板である。化学組成を Table 1 に示す。結晶粒組織は、圧延方向に伸長し ST 方向に扁平になったバンケーキ状の加工組織を呈する。試験片は Fig. 1 に示す形状・寸法の引張試験片で、軸方向が母材の ST 方向と平行になるように採取した。熱処理は、755K の塩浴にて3.6ks 溶体化の後、氷水中に急冷し、引き続き393K の油浴中で86.4ks の時効を行った。この時効処理は本系合金において最高硬さを得るための標準的な処理 T6 である。試験片の前処理として、平行部を#1000までのエメリー研磨仕上げの後、トリクレンの超音波洗浄を行い、次いで10%NaOH (303K) 水溶液に120s 浸漬し、さらに10%HNO₃液で中和処理して洗浄・乾燥した。試験片をステンレス鋼製のチャックにネジ込み、試験片平行部以外の表面は腐食液との接触を避けるためにチャック部も含めて絶縁塗装した。腐食槽はガラス製の円筒セルを用い、試験片の周囲環境を種々変えて、CERT 試験を行った。変形速度は0.01mm/min (ひずみ速度 $8.3 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$) とした。環境としては、乾燥チッソガス (五酸化リンを吸湿剤とする2基のガス乾燥塔を通過させた高純度チッソガス、流量約4ml/s)、実験室空気 (腐食セルは使用せず実験室に開放)、純水 (蒸留イオン交換水、N₂ガスで脱気、液温303K) および5.3%NaCl 水溶液 (N₂ガス

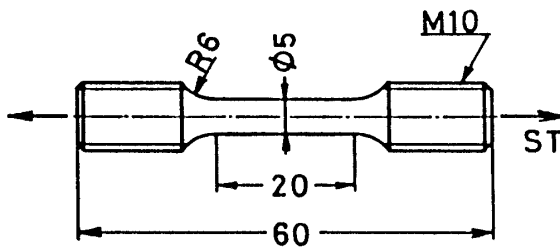


Fig.1 Dimensions and orientation of test specimen.

脱気、pH 5、液温303K)である。NaCl 水溶液については、ポテンショスタットを用いて定電位分極(-1800 ~ -600mV vs. SCE) 下の CERT 試験を行い、変形中の電流密度、最大応力、破断伸びなどを測定した。破断試験片の平行部および破面について腐食状態と割れ形態を光学顕微鏡および SEM で観察した。

3. 実験結果

3.1 環境の影響

種々の環境中における7075および7475合金の荷重-伸び線図を Fig. 2 に示す。両合金とも、乾燥チッソガス中において最大の破断伸びを示した。それに比較して実験室空気中ではかなりの伸びの低下が認められた。純水中および5.3%NaCl 水溶液中では、さらに一層顕著な伸びの低下が見られた。高純度合金7475の伸びが7075に比べて全般に大きいが、各環境による脆化効果は両合金で同程度に現われている。7075合金の破断

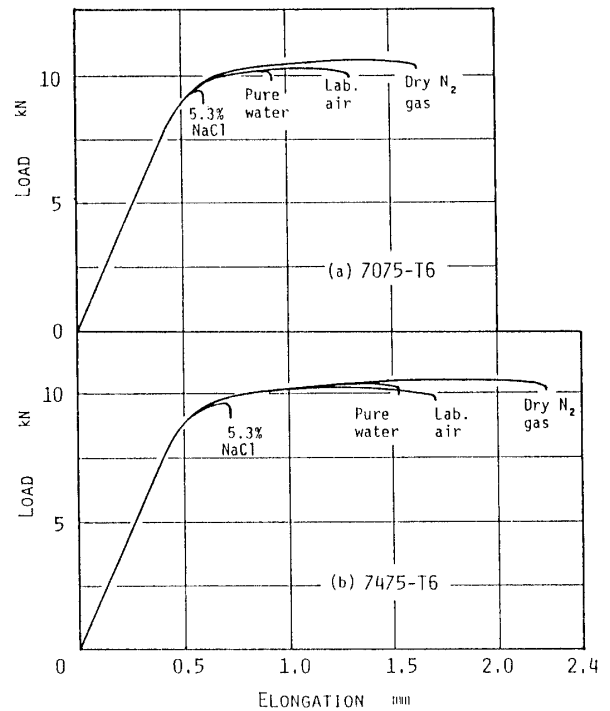


Fig. 2 Load-elongation curves of the alloys in various environments : (a) alloy 7075 and (b) alloy 7475.

Table 1 Chemical compositions of the alloys (mass%)

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
7075	0.08	0.17	1.55	0.03	2.49	0.21	5.53	0.04	bal
7475	0.052	0.092	1.40	0.009	2.34	0.20	5.45	0.039	bal

試験片の破面外観を Fig. 3 に示す。乾燥チッソガス中の破断試験片は Fig. 3(a) のように引張軸に対して傾斜した切断面を成し、破面全体が延性破壊面を呈するのに対して、実験室空気中の破面には Fig. 3(b) のように試料表面の外周に白く光る多数の点として微細な割れの発生が認められた。純水中の破面 (Fig. 3(c)) にはより大きな脆性割れが見られ、明瞭な SCC の発達を示した。さらに 5.3% NaCl 水溶液中の場合 (Fig. 3(d)) には数個の SCC き裂が表面からすでに 1 mm 以上の深さに成長していた。

このように、乾燥チッソガス中に比べて破断伸びの低下を生ずる環境下ではいずれも脆性的な SCC の発生が認められた。実験室空気が湿気を含むことによって本合金に対して腐食性を有し、脆化を引き起こす環境であることが知られた。CERT 法による SCC 試験にお

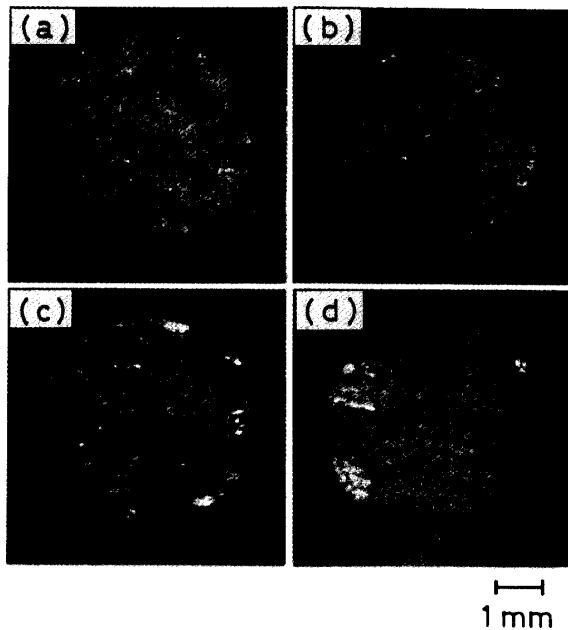


Fig. 3 Fracture surface of alloy 7075 specimens tested in various environments : (a) dry nitrogen gas. (b) laboratory air, (c) pure water and (d) 5.3% NaCl solution.

いてしばしば、実験室雰囲気 SCC に不活性な環境と見なされ、そのときの機械的性質を基準にして SCC 感受性の評価が行われるが、本合金の場合にはそれが不適當であることが明白である。一方、乾燥チッソガス中において SCC は完全に不活性化すると判断され、よってその機械的性質を基準値として SCC 感受性の評価がなされるべきである。Table 2 に乾燥チッソガス中における降伏点、引張強さ、破断伸びおよび真引張強さを示す。

3.2 分極電位の影響

5.3% NaCl 水溶液中における SCC 挙動に及ぼす分極電位の影響を調べるために、まず無負荷試料について電気化学的な分極特性を測定した。Fig. 4 に 7075 および 7475 合金のアノード・カソード分極曲線を示す。孔食電位 (E_p) および再不動態化電位 (E_{rep}) は -750mV 付近にあり、これより貴側では孔食を発生して活発な

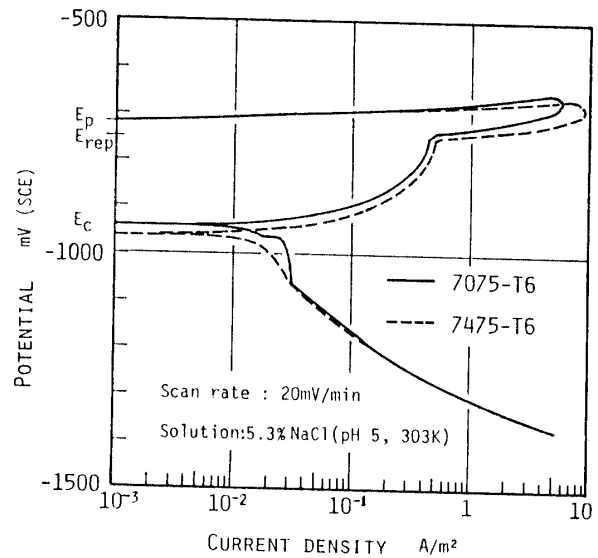


Fig. 4 Polarization curves of alloys in 5.3% NaCl (pH5,303K) solution.

Table 2 Tensile properties in the short-transverse direction of the alloys in dry nitrogen gas.

Alloy	Yield strength	Tensile strength	Elongation	True tensile strength
	MPa	MPa	%	MPa
7075-T6	486	560	4.9	585
7475-T6	461	548	8.5	587

アノード溶解を起こす。-750mV から自然電位 ($E_c \approx -950\text{mV}$) 間は不動態を示し、溶解は不活性化する。7075 合金は7475よりカソード電流がやや大きく腐食速度の高い傾向を示すが、その他の分極特性に大きな差異は認められない。

-1800~-600mV の範囲で、試験片を一定電位に分極しながら CERT 試験を行った。このときの応力-伸び線図の例を Fig. 5 に示す。-600mV のアノード分極では最大応力および破断伸びが共に著しく低下するのに対して、-1400mV のカソード分極の場合は純水中におけるよりもむしろ大きな破断伸びを示し、脆化に及ばず分極電位の影響がきわめて大きいことが分かる。各電位における破断試験片の破面外観および試験片表面の腐食形態を7075合金を例に Fig. 6 に示す。同一電位のもとで7475合金も7075と類似の形態を示した。最大応力および破断伸びを電位に対して図示すると Fig. 7 を得る。両合金の本来の機械的性質 (Table 2) を反映して最大応力および破断伸びに全般的な差異はあるものの、分極電位依存性はほぼ一致した傾向を示した。すなわち、-750mV より貴なアノード電位域では最大応力が大幅に低下し、破断伸びもきわめて小さな値となり著しい脆化を示す。ただし、この場合は Fig. 6 (a) の-600mV の例のように試験片表面は激しい孔食溶解をうけるとともに破面の外周部には粒界腐食状を呈する黒色の腐食領域が存在し、その内側で脆性的な SCC (白色の領域) の発達認められた。最大応力の極端な低下は、このような腐食が試験片断面の減少をもたらすと同時に SCC き裂の核形成を促進する効果をはたすためと考えられる。一方、-750mV より卑電位では孔食溶解の発生は全く認められず、例えば-800mV

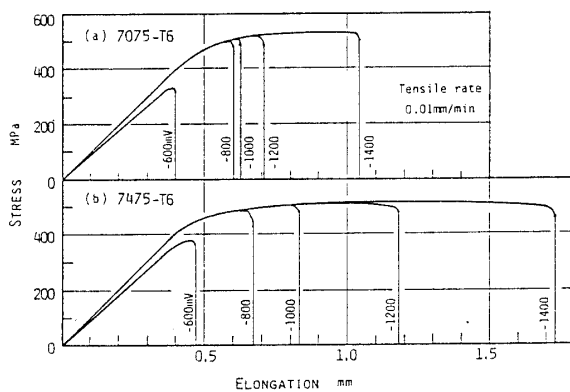


Fig. 5 Stress-elongation curves of alloy 7075 (a) and alloy 7475 (b) tested at various potentials.

の場合は Fig. 6 (b) のように試験片表面が不動態を保ちながら、破面には典型的な SCC の進展が見られた。-750~-1300mV 間においては、最大応力は卑電位ほど順増するのに対して、破断伸びは-1100mV まで比較的低い値のまま SCC の進展を示すが、-1200~-1300mV になると急増して延性の大幅な回復が見られた。-1200mV の破断試験片には Fig. 6 (c) のように多数の孔食と微細な割れの発生が認められたが、その進展深さは比較的僅少である。さらに、-1400mV より卑な電位域では最大応力と破断伸びが再び低下する傾向となった。-1400mV の場合は Fig. 6 (d) のように試験片表面が激しい全面溶解を起こし厚い黒色の腐食生成物皮膜が付着していた。黒色皮膜が粒界に沿って破壊された個所に腐食溝が形成され、その底部に粒界割れの発生

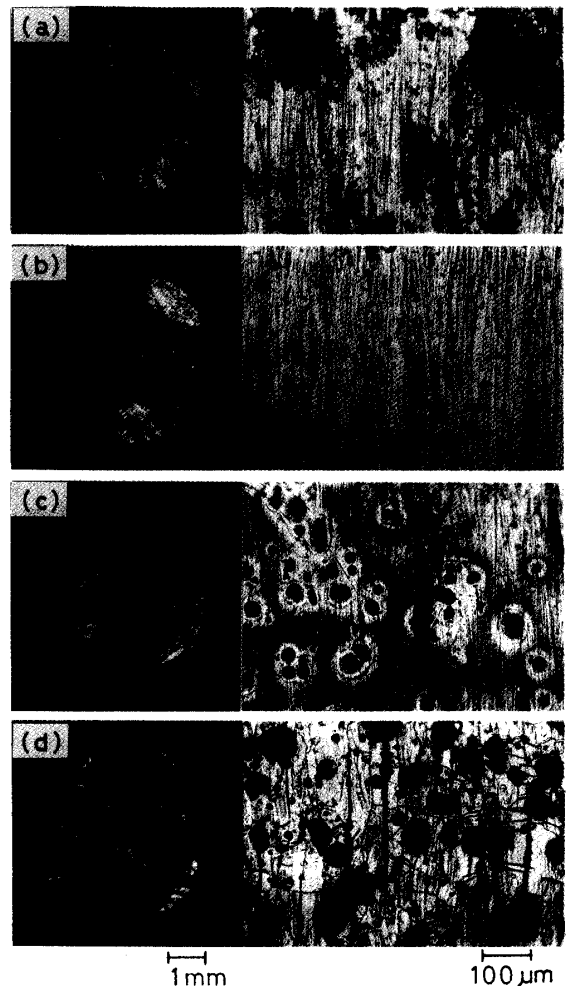


Fig. 6 Fracture surface and side surface of alloy 7075 specimens tested at various potentials: (a)-600mV, (b)-800mV, (c)-1200mV and (d)-1400mV.

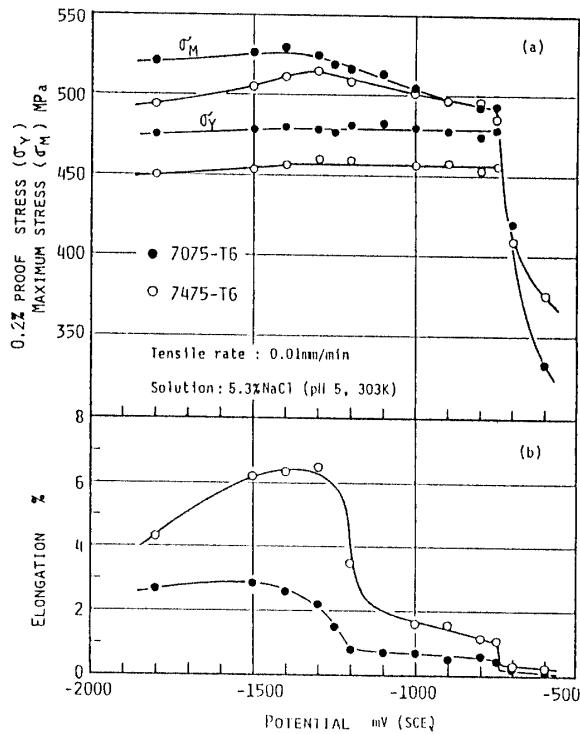


Fig. 7 Effects of potential on maximum stress (a) and elongation (b) of alloys 7075 and 7475 specimens.

が見られた。

3.3 SCC 感受性と SCC 発生過程の分類

以上のように、最大応力が SCC 自体の発生と対応した変化をかならずしも示さない (Fig. 2 および Fig. 7 参照) のに対して、破断伸びは SCC による試験片の脆化をよりの確に表わすことが分かった。そこで、各腐食性環境中における破断伸び δ_{SCC} が乾燥チソガス中の破断伸び δ_N (Table 2) に対していかに低下したかを表わすことによって、すなわち次式の破断伸びの低下率 I_{SCC} を指数として SCC 感受性を判定することができる⁶⁾。

$$I_{SCC} = 1 - \delta_{SCC} / \delta_N \quad (1)$$

Fig. 8 に実験室空気、純水および 5.3%NaCl 水溶液における I_{SCC} を示す。湿式環境と Cl⁻ イオンが SCC を促進するが、実験室空気自体がかなりの腐食性をもつことが分かる。高純度化合金 7475 が 7075 より全般にやや低い I_{SCC} を示し、SCC 抵抗性に優ると言える。

Fig. 9 に I_{SCC} の分極電位依存性を示す。この図には前記 Fig. 4 の分極曲線を定性的に重ねて表示した。両合金の I_{SCC} の電位依存性はほぼ類似しており、-1200mV 付近を境にして SCC 感受性が大きく異なり、貴側の電位

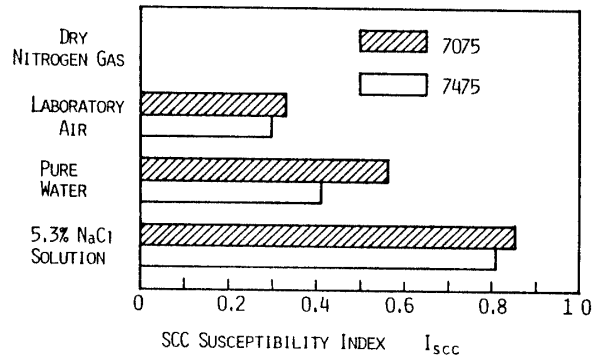


Fig. 8 SCC susceptibility index of alloys 7075 and 7475 in various environments.

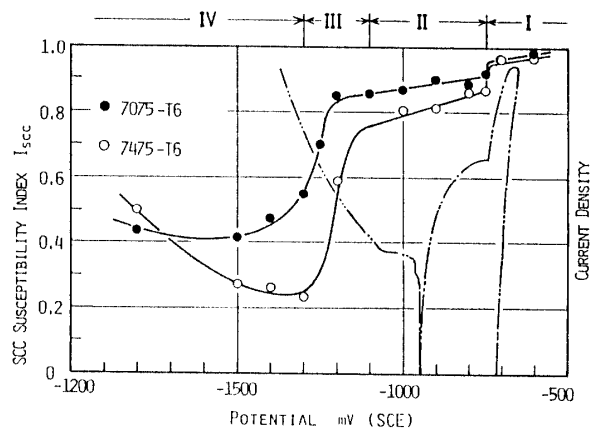


Fig. 9 Effects of potential on SCC susceptibility index of alloys 7075 and 7475, and a polarization curve schematically shown.

域で高いことが分かる。各電位域の SCC 過程をさらに、分極曲線、引張変形中の電流密度の変化、ひずみ電極としての自然電位の変化、試験片表面の腐食様相および破面形態の諸点から検討すると、Fig. 9 に I ~ IV で示した 4 つの電位領域に分類することができる。-750 mV より貴な電位領域 I は、 E_p ないし E_{rep} よりアノード側の孔食溶解の活性化域に相当する。孔食溶解は、前記 Fig. 6 (a) の例に見られるように本合金に特徴的なコアード組織*⁷⁾の部分に集中して起こり、そのコアード組織は圧延によって扁平化しているために引張軸に垂直な面ではあたかも粒界腐食状の局部腐食溝を形成する。このような腐食溝が応力集中をもたらし、SCC

*微量添加元素の Ti および Cr が、 α -テンドライト中央部に高濃度に偏析してコアード組織を形成する。均質化処理および時効処理によっても解消されず、コアード組織の内側と外側で析出組織に差異を生ずる。

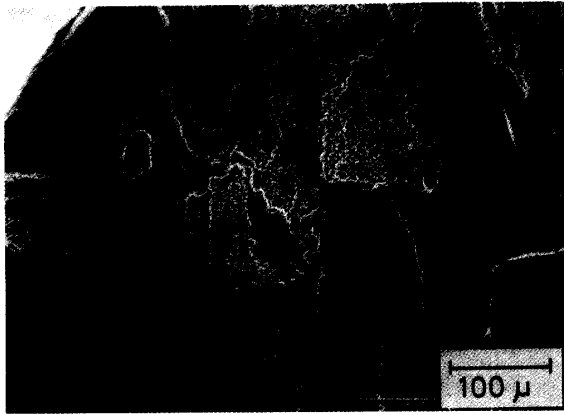


Fig.10 SEM fractograph of alloy 7075 specimen tested at -600mV.

の発生を著しく促進することは明らかである。Fig. 6 (a)の破面外周近傍の一部を拡大したSEM像をFig.10に示す。外周の腐食溶解部(白く見える部分)から脆性的な粒界 SCC 破面への遷移が明瞭に識別できる。このことは、SCCが作用応力下での単なる孔食溶解の延長ではないことを示している。無負荷の7075合金試験片について-600mVの定電位溶解試験を行ない、局部腐食溝の深さ方向の進展速度 $(da/dt)_{corr}$ を測定したところ、試験開始初期には約 $2 \times 10^{-7} m/s$ の値を示すが、試験時間とともにすなわち腐食溝が深くなるほど低下し、3.6ks後では約 $5 \times 10^{-8} m/s$ になることが認められた。他方、同一合金について著者ら⁸⁾がすでに測定したSCC成長速度 $(da/dt)_{SCC}$ は K_I に依存するが $2 \times 10^{-8} \sim 10^{-7} m/s$ であり、この $(da/dt)_{corr}$ とほぼ同一レベルにあることが分かる。したがって、CERT試験においても作用応力の低い初期段階では応力にはほぼ無関係に腐食溝が形成され、しかもその速度 $(da/dt)_{corr}$ は時間とともに低下するが、一方で次第に応力が増加して腐食溝底部の K_I が十分大きくなると $(da/dt)_{corr}$ を上まわる速度のSCCが起きるようになる。つまり、 $(da/dt)_{SCC} > (da/dt)_{corr}$ となる臨界条件において局部腐食溝からSCCへの遷移が起きるものと考えられる。

-750~-1100mV間の電位領域IIでは、孔食溶解が不活性化して試験片表面は不動態を呈するが、SCC感受性は依然かなり高い。 I_{SCC} は卑電位ほど低くなるが、その変化率は領域Iとほぼ等しいことから領域I~IIにおけるSCC過程の本質は同一であるように思われる。Fig. 11に7075合金のCERT試験中における電流密度変化を荷重-伸び線図と対応して示す。アノード電流は実線で、またカソード電流は破線で示した。-900mVの例のように応力が弾性限度内では低いアノード電流を

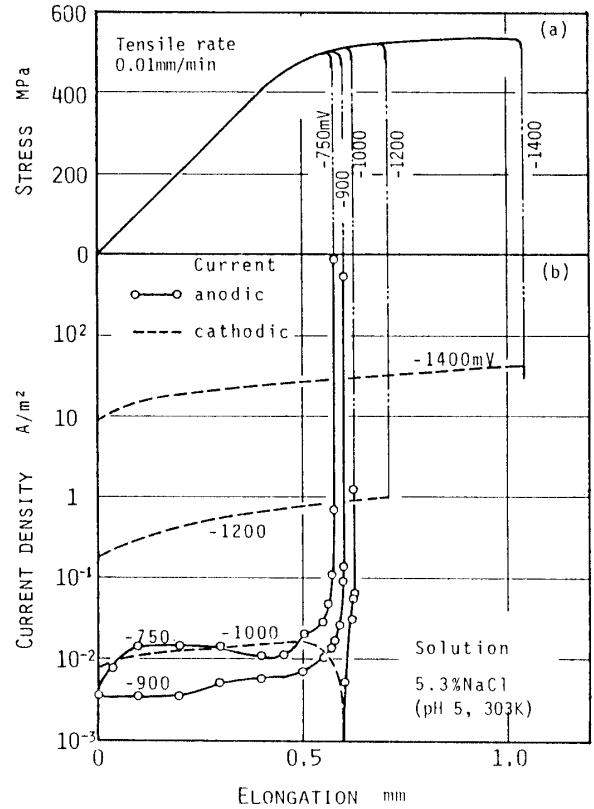


Fig.11 Current density-elongation curves in CERT test of alloy 7075.

保ったままであるが降伏点以降急増し、最終破断の間には新生金属面の露出に対応してきわめて大きな電流値を示した。-1100mVでは最初カソード電流を示すが、やはり降伏点以降減少しはじめ、ついには反転してアノード電流を示しながら破断に至った。しかもこれらの場合、降伏点はいずれも乾燥チッソガス中における値と同一レベルであることから(Fig.7(a))、降伏点以降の引張変形中においてSCCを引き起こしたことが分かる。すなわち、これらのことは、塑性変形によって不動態が破壊されてアノード溶解が著しく活性化されるとともに、それと同期してSCCが発生・成長したことを示している。また、Fig.12は7075合金を自然浸漬状態で種々の変形速度にて引張試験したときの自然電位 E_c と伸びの関係を応力-伸び線図と対応して示す。 E_c は変形速度にはほとんど依存せず、伸び量の増加とともに卑方向に大きく変化した。変形速度10mm/minの場合は破断直前で-1300mVまで低下し、破断の瞬間はさらに-1500mVを示した。この結果もまた、アノード反応が塑性変形によって著しく復極することを意味しており、SCCのき裂先端のひずみ集中部などでは、自然浸漬あるいはカソード分極下であっても、きわめて高速度のアノード溶解が起きる可能性を示すも

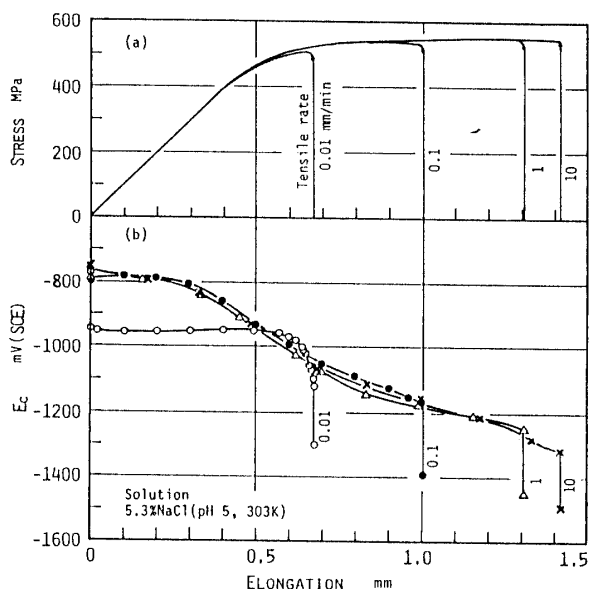


Fig. 12 Changes of natural electrode potential of alloy 7075 during tensile tests at various rates in 5.3% NaCl solution.

のである。

-1100 ~ -1300mV 間の領域IIIは、領域IIから領域IVへの遷移域に相当し、不動態の不安定化域と考えられる。大形の孔食が発生し、これらを起点とする微細な割れがしばしば認められたが、 I_{SCC} は大幅な低下を示した。このときの孔食は、本合金中の主として粒界に偏在する AlFeCu 系の第二相化合物粒子⁸⁾が原因で発生するもので、化合物粒子に接するマトリクスが選択的に腐食されて粒子自体は食孔中に溶け残っていた。電流密度は Fig. 11の -1200mV の場合のように大きなカソード値のまま塑性変形開始後もなんら変動しない。このことは、塑性変形による不動態の破壊を待つまでもなく、多数の化合物粒子の周辺ではすでに不動態が失われ、孔食溶解が分散進行することを示しており、その結果 SCC の局在化が防止され、 I_{SCC} の低下になると考えられる。

-1300mV より卑な高カソード領域IVでは、溶液のアルカリ化によって全面溶解が起きるために、SCC 感受性は低い。しかしながら、表面には厚い腐食生成物皮膜 (turnish) が付着し溶解速度は次第に低下するが、粒界部において最も脆弱と思われるこの皮膜は引張変形によって破壊され、その破壊部分に溶解が集中するために粒界腐食溝が形成される。こうして皮膜破壊と溶解の繰り返しによる、いわゆる turnish 破壊機構⁹⁾に従って粒界 SCC の発生することが認められた。このときの破面形態例を Fig. 13の SEM 像に示す。これは、



Fig. 13 SEM fractograph of alloy 7075 specimen tested at -1400mV.

前記 Fig. 6(d)の -1400mV における破面外周近傍の一部を拡大したものである。粒界 SCC 破面に比較的厚い皮膜の存在することが、そのひび割れ模様 (mud-crack pattern)⁹⁾から識別できる。

本合金の SCC 過程が「局部アノード溶解」そのものであるか、「水素脆性」であるかはなお断定しがたい。実験室空气中での SCC は水素脆性を強く示唆するが、一方で、電位領域 I・IIの結果は溶解反応の可能性を示した。どちらか一方だけの機構というより、両者の相関的な複合過程¹⁰⁾によると考えられる。しかしいずれにしても、SCC が発生するためには局部腐食の成立することが必須条件であることが知られた。したがって、SCC の防止と機構の解明にとって、合金の孔食や粒界腐食などの局部腐食挙動自体はもとより、不動態や表面皮膜の安定性に関する知見を深めることが重要である。

4. 結 論

高強度アルミニウム合金7075およびその高純度合金7475の厚肉展伸材について、T6処理材の肉厚方向の SCC 挙動に及ぼす環境および分極電位の影響を CERT 法によって調べた。得られた結果を要約すると次の通りである。

(1) 実験室空気は本合金に SCC を引き起こす腐食性環境と言える。したがって、SCC 感受性評価の際の基準環境として採用することは不適当である。一方、乾燥チッソガス中においては SCC の発生は認められなかった。

(2) SCC 感受性は、乾燥チッソガス中の破断伸びを基準にして腐食性環境中の破断伸びの低下率を指数

として評価できる。

(3) NaCl 水溶液中における SCC 感受性は分極電位に著しく依存し, SCC の発生形態によって 4 つの電位領域に分類された。すなわち, 領域 I は, 孔食電位 (-750mV vs SCE) より貴な電位域で, 活性な孔食溶解によって局部腐食溝が形成され SCC の発生を著しく促進する。領域 II ($-750\sim-1100\text{mV}$) は, 不働態化域に相当し, SCC 感受性は依然高い。SCC の成長過程では, 塑性変形による不働態の破壊によって活性アノード溶解が誘起されることが認められた。領域 III ($-1100\sim-1300\text{mV}$) は, 不働態の不安定化域に相当し, 第 2 相化合物粒子の周囲に孔食が発生する。SCC は孔食を起点に発生しやすいが, 感受性自体は大幅に低下する。領域 IV (-1300mV より卑) では, 全面溶解が起き SCC 感受性は低い。しかし, 黒色皮膜 (turnish) 破壊による粒界 SCC が起きる。

(5) 7075 合金に比べて, 高純度化合物 7475 は耐 SCC 性にやや優れている。

参 考 文 献

- 1) R.H.Brown, D.O.Sprolws and M.B.Shumaker : *Stress Corrosion Cracking of Metals - A State of the Art*, ASTM STP518 (1972) p.87
- 2) M.O.Speidel : *Metall. Trans.*, **6A**, 631(1975)
- 3) G.M.Ugiansky and J.H.Payer : *Stress Corrosion Cracking - The Slow Strain-Rate Technique*, ASTM STP665(1979)
- 4) 高野道典 : 日本金属学会会報, **18**, 566(1979)
- 5) N.J.H.Holroyd and D.Hardie : *Corr. Sci.*, **21**(1981) 129
- 6) 大崎修平, 高橋恒夫 : 軽金属, **35**, 261(1985)
- 7) 神尾彰彦, 手塚裕康, 崔 政喆, 大崎修平, 高橋 恒夫 : 軽金属学会第67回秋期大会講演概要 (1984) p.70
- 8) 大崎修平, 高橋恒夫 : 日本機械学会論文集 A **51**, 1958(1985)
- 9) A.J.Bursle and E.N.Pugh : *Environment-Sensitive Fracture of Engineering Materials*, Metall. Soc. of AIME(1979)p.18
- 10) A.W.Thompson : *ibid.*, p.379

(平成元年 4 月 15 日受理)