航空機体部品の応力腐蝕割れの抑制

Control of Stress-Corrosion Cracking in Airframe Components*

R. N. Hooker** & J. L. Waisman**

Corrosion, Vol. 10, No. 10, 325~334 (1954) October

緒 論

航空機の構造は能率の良いものにむかって常に進みつつあるので、材料の選択には強度と比重を第一とするようになっている。しかし構造的に最も能率的な材料のうちには耐蝕性が良いとはいえないようなものもある。そこで構造材料の耐蝕性を調整する役目の人は、予定された使用期間中はどの部材も強さが減ったりすることのないようにしなければならないが、それには設計者の材料の選択を制限したり、価格が高くなったりしないで腐蝕を抑制することが必要である。そしてそのためには、熟練工、化学者、冶金学者、現場の技術者および設計技術者などがうまく協力することが必要である。この論文は Al 合金航空機材料の応力腐蝕割れを抑制しようとしたそのような協力の結果の報告で、これによって航空機を扱う人にも防蝕を仕事とする人にも役立てたいと望んでいるのであって、応力腐蝕割れの影響因子、割れをなくそうとした試験の結果などについて述べた。

高力 Al 合金で Zn, Cu, Mg などを含むものは電気的活性の著しくちがう数相を含むので、電気的に陽極となる相が多少とも連続した網目状となり、腐蝕性の環境にあると応力腐蝕割れをおこし易くなる。Al 合金のうち 14S, 24S および 75S などがそうである。

使用 経 験

1) 24S-T4 の棒から円筒を削り出し、硫酸中で陽極酸化したものを水圧シリンダーに用いたところ 315~20,000 psi で応力腐蝕割れを生じたので、4130 鋼にとりかえた。

2) 14S-T6 の水圧鍛造管のボスの部分に応力腐蝕割れを生じた。これはテーパのついた取付部材を挿し込んだためで、この時の応力は約 20,000psi であった。取付部材のテーパを直線に変更した。

3) 75S-T6 の押出棒から削り出した取付金具が組立作業中の応力で割れた。これはクロム酸中で陽極酸化をし、ジクロロメートの下塗りをしてあった。割れたときにも塗料は剥がれていなかった。(訳者註、以上三つの場合の写真が原文にはあるが省略した。) 24S-T4 で作った同じ部品も割れた。その顕微鏡写真を第 1 図に示した。

この場合には 75S-T6 鍛造材を用いることに変更した。

生じた割れの判別

上述の実例およびその他の経験からもわかるように、これらの高力 Al 合金は腐蝕と応力とが共に働く時に割れを生じ、しかも大抵粒界割れである。しかし使用中生じた割れがこの型のものであることを判別することはなかなかむずかしい。むずかしいわけの一つは押出材では結晶組織が必ずひどく細分されていてはっきりした粒界が見られないことである。第二のわけは割れがたとえ粒界からはじまったとしても、割目の底の応力集中によって割れが進行し、腐蝕の影響は比較的少なくなることである。この場合には割目の大部分は粒界割れでなくなる。疲労破損の場合には第 2 図に示すように粒界には関係しない。第 3

第 1 図
24S-T4 の応力腐蝕割れ
(Keller の試験)

図は一部は粒界で、そして他の部分では粒界には関係なく割れている。以下この論文で応力腐蝕割れとよぶのは割れの少くとも大部分が粒界を通過しているものであり、応力腐蝕割れに関係する諸因子は、割れはじめるまでの時間に対する影響によって論ずることとする。

重要な影響因子

応力腐蝕割れという言葉は引張応力と腐蝕とが一緒に働いて生じた割れのことであるから、応力の大きさと腐蝕環境とが重大な影響をもつことは明らかである。しかし一定の応力と環境とのもとでは、材料の性質のうちのいくつかのものもまた割れの発生に強く影響する。このような性質としては、合金の成分と型、熱処理の種類、

* 訳者：伊藤伍郎 科学研究所

** Douglas Aircraft Co.

原材の形、部品が原材のどの部分から作られたか、および加工材の加工方向と応力方向との関係などがある。

環境

応力腐蝕割れが生ずるまでの時間が雰囲気組成によってどう変わるかについては定量的にはわかっていない。しかし航空輸送機の平均した環境は前述したような破損を数年内に

第 2 図
75S-T6 の 5/8 吋厚の
板に生じた疲労割れ
(Keller の試薬, 100 倍)

第 3 図
24S-T 水圧管の粒界(左端)
と粒界(右)割れ
(Keller の試薬, 52 倍)

生ずるほどに苛酷なものである。陽極処理や下塗り塗料を用いると割れの発生を遅くすることはできるが完全にとめることはできない。応力腐蝕割れ試験の迅速法に用いる溶液が色々あるが、大気中での腐蝕の結果と著しくちがう結果を生ずるものもある。ダグラス航空機会社研究所では実験の溶液とその方法として

Aluminum Com-

pany of America によって採用された迅速法を用いている。この方法は使用中に生ずる割れと非常に近い結果を生ずる。その溶液は 3・5 % の食塩を水道水中にとしたもので、一週間毎に水と食塩を加えてその比重を 1・023 に保ち、室温で用いる。自動装置によって試片を 10 分間溶液中に漬け、次にそれを引上げて溶液のタンクの上の空中に 50 分おくサイクルを絶えず繰り返す。溶液の温度を普通の室温の変化以下の狭い範囲に調節したり、タンクの上部の空気の湿度や温度を調節したり、個々の試片を別々の容器に入れたりすることはすべてやらない。このようにこの試験では影響因子のコントロールが

決して十分ではないので、その結果は厳密に解釈することはできないが、種々の材料、防蝕法および応力などの比較を先ずするための試験法としては使用できる。例えば XA 78S-T6 を海から 3 哩はなれた Santa Monica の屋根の上に降伏応力をかけて 10~15 箇月さらした時に生じた割れは、上述の迅速法で 4 日後に生じた割れとほぼ同じものである。(訳者註、原文にある写真は略す。)

応力の大きさ

応力腐蝕割れは引張応力の場合だけに生ずるのであるが、割れが生じはじめるまでの時間はその応力の大きさと密接な関係がある。Mg 合金の二つのちがった環境に

第 4 図 応力の大きさと割れるまでの時間
(Ji-H Mg 板直接応力試片)

第 5 図 XA78S-T6 の交番浸漬試験

おける割れの発生に対する応力の大きさの影響について発表されたデータを第 4 図に示す。この図の横軸は対数目盛であるが、応力がほんのすこし低下すると割れまでの時間が非常に長くなることを示している。いま一つの興味あることは寿命が無限になる応力の大きさは二つの環境で異り、大気中の方が小さいということである。また合金の形、大きさおよび成分は同じでも別口の試片では寿命が無限になる応力の大きさは異なることがこの試験を行った人により報告されている。

第 5 図は、XA78S-T6 の小さな T 型の押出材の陽極処理したものおよびしないものに横方向の応力をかけた著者のデータで、応力のかけ方は以下に述べるような一定撓み型である。この交番浸漬試験での寿命が無限になる“限界応力”は陽極処理したものもしないものともに 40,000psi 以下であるらしい。またこの図には公称の降伏応力をかけた場合大気中での割れのデータを示し

である。これを頭の中で外挿して大気中での寿命無限の応力値を約 40,000psi 位と見る人もあるかもしれない。

応力の方向

そのほか材料の性質で割れるまでの時間に強い影響をもつものも二三ある。そのような因子の一つは圧延または押し出し方向に対する応力の向きである。第6図に力の方向に関して普通に使われる術語を示した。Al 合金(おそらくその他の市販金属はすべてそうであるが)の耐応

第6図 応力方向の術語

第7図 応力方向の影響

(大きな黒点は観察した時刻を表わす)

力腐蝕割れ性は縦方向の応力の場合には最も強く、短手の横方向のとき最も弱い。応力方向が一定のときには、断面の大きいものほど弱く、また表面よりは中心の方が弱い。

第7図に 75S-T6 材の薄肉押出材を長手の横方向に応力を加えた時と、大断面押出棒に長手と短手の横方向に応力を加えた時との交互浸漬試験の結果を示した。大断面押出棒では短手の横方向に応力を加えた時の平均寿命は1週間であるが、長手の横方向のときは2週間になり、薄肉押出材では割れが見つかるまでの平均寿命は10週間であった。

材料の種類、形、表面の防蝕法および応力方向などがあたえられると普通の大気中における無限寿命の“限界

応力”がわかるのであれば大変ありがたい。使用中に割れが生じないようにするためには、残留応力と一樣な使用応力との和を限界値以下にする必要がある。このやり方はやや費用がかかりまた厄介でもあるが、応力の大きさを制御することは疲労の点からも重要であるから、著者は定性的にはあるがこの方法で追究しようとしている。

残留応力

大きな残留応力を最も生じ易い作業は組立の時に無理に嵌合させることで、これを避けるには組立にあたって適当な嵌合が得られるような設計公差を用いなければならない。公差が累加されて組立てのとき喰違を生ずるのを調整できるような設計とすべきである。加工の検査は公差をはずれた部品が喰違を生ずるのを監視しなければならない。組立工、組立検査工および連絡技術者は悪い嵌

第8図 75S-T6 の残留応力勾配

合部品をさがし出し、それを直すことを絶えず怠ってはならない。残留応力は変形加工および熱処理作業によっても生ずる。

第8図は 75S-T6 板をその厚さの8倍の半

第9図 曲げの程度と残留応力

(これは各表面および内部の一つの極大値のみを示してある。実際には他の極大値も存在する。(第8図参照))

径で室温で曲げたとき断面に生じた残留応力勾配の代表的な値を示す。一つの表面には引張応力がそして他の面には圧縮応力が残留している。板の内部に応力の極大値があつて、それがその後の切削で表面に出てくるかもし

れないことは注意を要する。第9図には板や型材を色々の程度に曲げたり圧延成形加工をしたりした時に生ずる表面および内部の応力の極大値を示す。板では 50,000psi まで、またこの型材では 60,000 psi までの応力が生じる。この値は計算で求めたものであるが、実験によって正しいことがたしかめられている。

熱処理によって生ずる応力については定量的データを示すほどに十分な実験的研究が行われていない。しかし Al 合金の簡単な形のものでは表面に圧縮応力を生じ、従ってむしろ有益であることがわかっている。鍛造品は熱水中に焼入れされるが、これは他の理由もあるが主として内部を削ることによって大きな残留引張応力が露出するのをさけるためである。

成形により生ずる大きな残留応力をなるべく小さくするためには、作業をできる限り焼鈍軟化状態で行い、その後の熱処理により応力が除去されるようにする。軟化状態以外での成形が必要になったときには、できれば残留応力が非常に少なくてすむ引張成形を行うことが推奨される。他の加工法で残留応力を少くしておくには加工度をへらしたり、熱間で加工したりしなくてはならなくなる。

この問題の他の解決法としては応力腐蝕割れをおこしにくいような材料の加工法や形をできる限り選ぶことである。これにはたとえば部品を塊から削り出さずに型鍛造によるとか、原材にできるだけ小断面のものをを用いるとか、機械加工によって相当量の材料が削りとられてから後に再熱処理するとかすればよい。

より良いコントロールが必要である

ここで論じてきたことはすでに多くの人々により注意されたことであり、またこれを実行するには費用のかかる加工操作や調整が必要となる。これらの改良をする場合に、それらのうち一つだけをやったのでは有効でないし、すべての改良をうまく連絡させてやるためには常に注意を怠ってはならない。応力腐蝕割れをとめる技術がもっと確かなになれば、信頼性のあるしかも経済的な調整ができるようになるであろう。この章の残りの部分で防蝕塗装によってそのような技術を発達させようとした試験について述べる。

塗装は二つの防蝕作用をする。そのうちの一つは塗膜が障壁となり、金属と電解質とが直接触れるのを防ぐことである。この方法を完遂するためには沢山の試験が必要になる。すべての表面を完全に連続的に被覆し、水分を通さないようにすることはむずかしいので、第二の作用をする塗装の有効性を試験することに努力を集中した。これは下地金属に対して陽極的となり、従ってそのすぐそばの裸の部分をも保護する作用のあるものである。このような塗膜は使用中に生ずるかもしれない水分

の滲透に対しても前記の障壁となる型の塗膜にまさっているし、また下地金属が穿孔部、沈頭紙頭および汚点などで露出しても安全である。また応力腐蝕割れの現象は電解的作用の一種であって、それと反対方向の電流を加えることにより防止できるという結論が公にされたことによってもこの種の塗膜は広く用いられようとしている。

第10図 用いた試片の形

(応力をかけたもの(右)
応力をかけないもの(左))

COATING	MATERIAL	STRESS psi	TIME TO CRACKING, WEEKS									
			1	5	9	13	17	21	25	29	33	
NONE	XA78S-T6	80,000										●●●●●●●●●●
72S Al SPRAYED .005"	"	"										●●●●●●●●●●
Zn SPRAYED .003	"	"										●●●●●●●●●●
Zn ELECTRO PLATE + CRONAK .0005"	"	"										●●●●●●●●●●
NONE	75S-T6	68,000										●●●●●●●●●●
72S Al SPRAYED .005"	"	"										●●●●●●●●●●
Zn SPRAYED .003	"	"										●●●●●●●●●●
Zn ELECTRO PLATE + CRONAK .0005"	"	"										●●●●●●●●●●

第11図 完全塗装したものの交番浸漬試験

(降伏応力をかけたもの)

実験方法

著者は第10図に示すような試片を用い、鋼製ボルトを図示のように筋違に取付けることにより応力をかけた。試験に先立って、ボルト、ナットおよびワッシャーは蜜蝋と松脂とを混じたもので被覆し、電解的影響が外から加わるのを避けた。各試片の応力分布は応力塗料(脆性ラッカー)を表面に塗って、割れ模様が出るまでナットをしめて試片を彎曲させることにより求めた。A-18型(長さ $1\frac{1}{8}$ in)の歪計を試片にとりつけ、ナットを次第に締め試片の対角線の長さの変化をマイクロメーターで測ると、歪計の読みと一致した。

連続的塗装の試験

75S-T6 および XA78S-T6 に連続的の塗装をし、長手の横方向に応力をかけたものの第1回の交番浸漬試験の結果を第11図に示す。試験した塗装は 72S Al 合金の

吹付け, Zn の吹付けおよび薄い Zn 鍍金を Cronak 処理 (重クロム酸ソーダ+硫酸) したものとである。

塗装しない XA78S-T6 は 2~4 週間で, 75S-T6 は 8~10 週間で割れた。割れ目は押出材の表面の再結晶した粗粒を貫いて, その下の細粒の部分で分岐している。粗粒の部分でも割れ目が稲妻形をしているのはそれが特定の結晶面があるいはサブグレーンの境界に沿って進むためである。細粒の部分で割れは粒界を通っている。第 11 図に示すように吹付け塗装したものはいずれも 33 週間たっても割れなかったが, Zn 鍍金を Cronak 処理したものは割れを防止できなかった。

これらの促進試験の結果から, 部品を Zn または Al の吹付けで完全に塗装できるときには応力腐蝕割れを防止できるだろうということが結論できよう。しかし薄い (0.0005) Zn 鍍金を Cronak 処理したものでは, 割れの発生を遅らすことはできてもあまり有効ではない。これは Cronak 層の絶縁性のために薄い鍍金層が電解的保護作用を失ったためであろう。

COATING	TIME TO CRACKING, WEEKS
NONE	1 5 9 13 17 21 25 29 33 37 41 45
Zn ELECTROPLATE .004-.006	●
Zn ELECTROPLATE+CRONAK	●
Zn ELECTROPLATE + CHROMATE PRIMER	●
Zn ELECTROPLATE + CHROMATE PRIMER + WHITE LACQUER	●
Zn SPRAY .005-.010	●
Zn SPRAY+CHROMATE PRIMER	●
Zn SPRAY+CHROMATE PRIMER + WHITE LACQUER	●
CHROMIC ACID ANODIZE	●

第 12 図 XA78S-T6 の塗装試験

(80,000psi の降伏応力をかけ, 完全塗装) したものの交番浸漬試験

Zn の電気鍍金をもっと厚くすれば効力がますますどうか, さらに Zn の電気鍍金や吹付けの上の塗料仕上げが効果を示すかどうか確かめるために XA78S-T6 の試片について一連の試験をした。試片に塗ったプライマーは溶液中にとけ出して, これらの試片の割れるまでの時間におそらく影響するだろう。そこでプライマーを用いた時には溶液は 1 箇月毎にとりかえた。塗料を用いた試片の結果はそれ以外のものと比較できない。

これらの試験の結果は第 12 図に要約してある。厚い Zn 鍍金はこの場合には割れるまでの時間を数倍に増したが結局は割れを防止できなかった。この時も Zn 鍍金は残っていて, 割れはそれを貫いて生じていた。Cronak 処理をしても割れまでの時間に大した変化はなかった。鍍金の上にジंकロメートプライマーを塗るかまたはさらにその上に白ラッカーを塗ったものは 45 週間後も割れを生じなかった。Zn 吹付けしたもの, またそれに有機塗装したものは 45 週後も割れなかった。しかし有機

塗装したものはいずれも試験中にふくれを生じた。クロム酸陽極処理は第 11 図に示した先の試験の薄い Zn 鍍金と Cronak 処理の場合と同じ程度に割れの発生を遅らせたことは面白い。

この試験の結果から, 完全に被覆することができる場合には, Zn の吹付け, 72S の吹付けまたは厚い Zn 電気鍍金に有機塗装仕上げをしたものは応力腐蝕割れの発生を無限に遅らせると結論できる。

第 13 図 塗装試片のタイプ

断続的塗装試験

前にも述べたように, 塗料は塗装した部分を保護するばかりでなく, そのすぐ近くの裸の下地金属をも防蝕する作用のあることが望ましい。塗料がこのような効力をもつかどうかを知るために, 第 13 図に示すように下地金属の一部を露出した試片で交番浸漬試験をした。すなわち試片には種々の面積の縦長および横長の矩形の部分塗り残し, 同種の試片を 3 枚宛試験した。その結果は第 14 図に示すように XA78S-T6 についても 75S-T6 についても, 塗り残しの部分の形や大きさの影響はほとんどなかった。72S と Zn の吹付けは共に下地金属の寿命を 3 倍にする効果があり, 薄い Zn 鍍金に Cronak 処理したものは 2 倍にする効果があった。

COATING	MATERIAL	STRESS p.s.i.	TIME TO CRACKING, WEEKS
NONE	XA78S-T6	80,000	1 5 9 13 17 21 25 29 33
72S Al SPRAY .003	XA78S-T6	80,000	●
Zn SPRAY .003	XA78S-T6	80,000	●
Zn ELECTROPLATE+CRONAK .0005	XA78S-T6	80,000	●
NONE	75S-T6	66,000	●
72S Al SPRAY .003	75S-T6	66,000	●
Zn SPRAY .003	75S-T6	66,000	●
Zn ELECTROPLATE+CRONAK .0005	75S-T6	66,000	●

第 14 図 部分塗装試験

降伏応力で交番浸漬試験

COATING	TIME TO CRACKING, WEEKS												
	1	5	9	13	17	21	25	29	33	37	41	45	
NONE	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	
Zn ELECTROPLATE 004-006									●	●	●	●	
Zn ELECTROPLATE + CRONAK									●	●	●	●	
Zn ELECTROPLATE + CHROMATE PRIMER								●	●	●	●	●	
Zn ELECTROPLATE + CHROMATE PRIMER + WHITE LACQUER									●	●	●	●	
Zn SPRAY 005-010											●	●	
Zn SPRAY + CHROMATE PRIMER											●	●	
Zn SPRAY + CHROMATE PRIMER + WHITE LACQUER											●	●	

第 15 図 C 型の部分塗装試験

(降伏応力 (78,000psi) で交番浸漬試験)

XA78S-T6 の試片に $\frac{1}{4}$ in の巾の塗り残しをつけたもの (第13図の C に相当する) についての別の試験結果を第15図に示す。厚い Zn 電気鍍金および Zn 吹付けに有機質塗料を施したものは全く裸の場合の 20~30 倍も寿命がのびることがわかった。

電位の測定

種々の塗装のお互の間の有効度は電位の測定からは予想できないことは面白い。このような測定の際に普通用いられるように、食塩水に過酸化水素を加えた液中で甘汞半電池と組合わせて、これらの塗装の電位を求めると次のようである。

塗装しない XA78S-T6	-0.81 ボルト
塗装しない 75S-T6	-0.83 ボルト
72S Al の吹付け	-0.88 ボルト
Zn の吹付け	-1.05 ボルト
薄い Zn 電気鍍金を Cronak 処理したもの	-1.05 ボルト

この数値から見ると 2 種の Zn 塗装はいずれも有効であり、72S の吹付けはそれらより劣ると考えられる。ところが実際には Zn の電気鍍金はその他の 2 種の塗装より劣っている。これは周知のように標準電位ではこのような効果を予想できない一例である。電位は陰極と陽極との間に認められるほどの電流が流れてない場合の特定の液中での反応の駆動力を示すにすぎない。液が異り、また露出面積やその他の因子により変化する分極のため電流が影響される場合には話はまた別である。

塗装のその他の性質

ここまでの試験の結果、応力腐蝕割れを防ぎ得ると思われる数種の塗装がみつかった。しかしそれらの塗装を大規模に使用し始める前に、その価格、変質しないことおよび疲労強さを含む機械的性質におよぼす影響などをしらべる必要がある。さらに燃料タンク中に完全に密閉されるような部品にそれらの塗装を用いた時の影響を求める要があり、ボルト頭またはナットの下にあたる部分においてボルトによる高荷重にどの位耐え得るかも決め

ねばならぬ。またこれらの塗装が割れや欠陥の検出の邪魔になるかどうかにも明らかにせねばならぬ。

このような補助的試験の結果はあまり有望でなかった。厚い Zn 電気鍍金は小さなしかも簡単な形のもの以外には強固につけることが難しい。また吹付け塗装も Zn 電気鍍金も燃料タンクの密閉された部分では困難を惹起する。Zn 塗装に長期間荷重がかかっていると弛むことがあり、そのため予めボルトにあたえられた荷重が減少するおそれがある。吹付けたままの塗装は最終仕上面としては粗すぎる。また公差の小さいところに用いるのは困難であり、穿孔したり沈頭鋸孔を穿つときにかけおちることがある。吹付け塗膜は下地金属の小さな割れの上に“橋渡し”となり、そのため割れが見難くなる傾向を生ずる。浸透性の割れ検出法は浸透物が多孔性の吹付け金属に着くために用いられない。

現在進行中のその他の研究

これらの理由によって、どの塗装も輸送機に一般的に用いることはできなくて、特別な場合に限られる。そこで上述したような欠点をもたない他の型の塗装について試験中である。またショットピーニングによって圧縮応力を表面にあたえて応力腐蝕割れを軽減する方法も研究中である。

さらに必要な研究

応力腐蝕割れ現象とその防止法についての知識はまだ初歩の程度であるが、多くの影響因子が今やわかってきたし、それを制御することもできるようになったことはたしかである。しかし経済的でしかも完全に信頼できる防止法が完成するまでにはさらに非常に多くの研究を続けなければならない。すなわち強い材料の機械的性質を損えずに応力腐蝕割れに対する性質が改良されるように、割れに影響する材料の性質をもっと明らかに知らねばならない。

また応力腐蝕割れをさけるための、残留および使用時の応力の大きさの限界についてももっと知ることが望ましいし、加工や組立によって生ずる残留応力を測定した制御するよりよい方法もまたすこぶる有用である。さらにこの報告で述べたよりすぐれた諸特性をもつ塗装法もたしかに必要なである。

文 献

- 1) Symposium on Stress-Corrosion-Cracking of Metals. Amer. Soc. Testing Mat. and Amer. Inst. Mining and Metallurgical Eng., Nov. 29-Dec. 1, 1944.
- 2) R. H. Brown. Solution Potential Measurements of 17S and 24S and Their Alclad Forms. Aluminum Research Laboratories, New Kensington, Pa., July 30, 1942.