純 Al および Al-Cu 単結晶の応力腐食割れと (100) faceting 溶解*

昆 謙 造**, 久 松 敬 弘***

一関工業高等専門学校 *東京大学工学部金属材料学科

Stress Corrosion Cracking and (100) Faceting Dissolution of Pure Al and Al-Cu Single Crystals*

Kenzo Kon** and Yoshihiro Hisamatsu***

***Ichinoseki Technical College

***Department of Metallurgy and Materials Science, Faculty of Engineering, University of Tokyo

The characteristics of stress corrosion cracking (SCC) of pure Al and homogenized Al-Cu single crystals were investigated with reference to crack morphology and faceting dissolution at various potentials in 1 mol/kg-NaCl solution, and then an electrochemical role of $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ solution which has been used as a SCC testing solution was examined in connection with pitting potential. Fracture time in 1 mol/kg-NaCl solution decreased exponentially with an increase of potential above the pitting potential (V_{p}) determined without stressing. Cracks are classified into the following three types according to applied potentials: well-type cracks which appear near V_{p} , similar cracks which issue from bottoms of pits with increase of potential and only pits which develop above -0.40 V (vs. SCE). Cracks always grow due to (100) faceting dissolution. As growth rates of pits become larger than the rate of (100) faceting dissolution above -0.40 V , ductile fracture occurs by reduction of area due to pitting. When potentiostated, pure Al also suffers from SCC similar to Al-Cu alloys at potentials near V_{p} , but the susceptible potential range is narrow. The critical potential of SCC seems to correspond to the pitting potential under straining (V_{p}). Spontaneous corrosion potential in 1 mol/kg-NaCl+0.09 mol/kg- H_2O_2 solution is higher than V_{p} for several minutes, and decreases slowly with time to a constant value below V_{p} . This constant corrosion potential value is higher than the protection potential for Al-Cu alloys and lower than that for pure Al. Therefore, the cracks of Al-Cu alloys keep growing due to (100) faceting dissolution and those of pure Al stops growing due to pit repassivation.

1. ま え が き

ステンレス鋼や Al 合金では不働態電位域が存在するが、 Cl^- 存在下である電位を越えると、孔食を起こすようになる。これら合金の応力腐食割れ (SCC) 感受性域の 1 つが孔食電位近傍にある場合が多いので、両者の間には重要な関係があるものと考えられる。たとえば 304 鋼の高温・高濃度 NaCl 溶液および比較的低濃度の Cl^- を含む高温・高圧水中の割れが食孔を起点として発生することが報告されている¹⁻³⁾。Galvele ら⁴⁾によると、時

効した Al-4% Cu 合金では粒内と粒界の 2 つの孔食電位が観察され、粒内孔食電位を越えると、粒内に tunnel 状の腐食が認められると述べている。杉本ら⁵⁾ も同じ合金系について同様の結果を得、さらに SCC との関係を検討している。

Al 合金の粒内割れに関する研究は少ないが、Scully⁶⁾ は時効した Al-Zn-Mg 合金で一部に劈開による粒内破面を、小島ら⁷⁾ も同じ合金系の単結晶の定ひずみ速度 SCC 試験で粒内割れを観察している。

粒内割れの結晶面についても 2, 3 の報告がある⁸⁻¹⁰⁾。たとえば Stubbington¹¹⁾ は Al-Zn-Mg 合金の NaCl 溶液中における腐食疲労破面には応力成分によって 2 種類の striation をもつ {100} の劈開破壊を観察している。このような {100} での劈開は Al の液体金属脆化で広く

* 1977 年 5 月, 本会 '77 春期学術講演大会 (於東京) で発表

** 〒021 一関市萩荘字高梨 (Hagisho Takanashi, Ichinoseki 021, Japan)

*** 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1 (7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan)

認められている^{12,13)}。

Al 合金の NaCl 溶液中における食孔は全体として不規則な形状をとる場合が多いが、初期の成長過程では結晶粒によって異なった幾何学的形状をもつ小さな穴が特定の方向に faceting 溶解をしていることが見出されており、結晶面は多くの場合 {100} である^{14,15)}。また近年、このような faceting 溶解が SCC や腐食疲労などで重要な役割をしていることが明らかになりつつある^{16,17)}。

本研究では固溶体化した Al-Cu 単結晶について NaCl 溶液中、定電位下で SCC 試験を行い、割れの形態と電位の関係、faceting 溶解の役割、さらに Al 合金の割れ試験液として使用されている NaCl+H₂O₂ 溶液の電気化学的意味などを孔食電位に注目しながら検討した。また純 Al の SCC についても若干の検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 単結晶の作成

純 Al と Al-30% Cu 合金を用いて高純度黒鉛るつぼ中で Al-1% Cu および Al-4% Cu 合金を大気溶解し、鍛造、圧延して厚さ 2.2 mm の板とした。これから幅 20 mm、全長 100 mm を切り出し、30 mmφ のタンマン管に入れて、アルミナ微粉で突き固めた後、融点直上に加熱した温度勾配を有する炉中を 3 cm/h の速度で降下させることにより単結晶を作成した。

2.2 結晶方位の測定

方位の測定は次のようにして行った。すなわち表面を電解研磨後、NaF-HNO₃-HCl 系溶液中で、ポテンシオスタットにより 0.1 V (vs. SCE) の定電位に設定して数分間エッチングを行い、(100) によって囲まれた 30~40 μm のマイクロピットを作り、傾角顕微鏡を用いて構成面の角度を測定した。いくつかの試料については X-線透過ラウエ法を同時に適用して、両者が数度以内で一致することを確認した。

2.3 試験片

上記の単結晶板を 540°C×2 h 溶体化処理後水焼入れし、表面で (100) trace と引張軸とのなす角が 60°~80° になるように幅 5 mm に超音波加工機で切断した。試験片はすべてエメリー紙で研磨後、50°C の NaOH 溶液中で表面層を除去し、次いで表面に付着した腐食生成物を除去するために硝酸-メタノール溶液中に浸漬した。また分極曲線を測定するための試験片としては、表面が (100) であるものを 1 cm×1 cm に切断し、同様の処理をしたものを用いた。

2.4 試験液

試験液としては 1 mol/kg-NaCl および 1 mol/kg-NaCl+0.09 mol/kg-H₂O₂ 溶液を脱気せずに用いた。

2.5 SCC 試験

試験片を軟鋼製チャックにはさみ、中心部 2 cm を露出し、他の部分はビニールで被覆した。試験容器は容量 300 ml のアクリル製のものを、対極はコイル状にした白金線を用いた。応力は 5:1 の槓桿式の引張試験機により付加し、付加応力 $\sigma_a = 1.5\sigma_y$ (σ_y : 降伏応力、純 Al で $\sigma_y \div 6.86$ MPa, Al-1% Cu で $\sigma_y \div 9.8$ MPa, Al-4% Cu で $\sigma_y \div 24.5$ MPa) とした。

3. 実験結果および考察

3.1 アノード分極曲線

1 mol/kg-NaCl 溶液中、0.125 V/min で最初アノード方向に、次いで電流密度が 60 A/m² からカソード方向に sweep したときの無応力下における分極曲線を Fig. 1 に示した。これから得られた孔食電位 (V_c') および保護電位 (E_R) を Table 1 にまとめて示した。 V_c' 、 E_R ともに Cu 濃度が増すにつれて貴方向に移行する。この傾向は従来の測定結果と一致する⁵⁾。

Fig. 1. Anodic polarization curves under no stress in naturally aerated 1 mol/kg-NaCl solution.

Table 1. Pitting potential (V_c') and protection potential (E_R) of pure Al and Al-Cu alloys obtained from Fig. 1 (V vs SCE).

Alloy	Al	Al-1%Cu	Al-4%Cu
Potential			
V_c'	-0.77	-0.67	-0.59
E_R	-0.85	-0.76	-0.69

3.2 定電位下での SCC

Al-1%Cu および Al-4%Cu 単結晶の 1 mol/kg-NaCl 溶液中での破壊時間 (t_r) と電位 (E) との関係を Fig. 2 に示した。いずれの合金でも V_c' 以上では t_r は E の上昇とともにほぼ指数関数的に減少した。また同じ E で比較すると、Al-1%Cu の方が Al-4%Cu より破壊しにくい。Fig. 3 はすでに報告した NaCl 溶液中における Al-Cu 単結晶の衝撃変形後の電流密度の減衰を図式的に示したものである¹⁸⁾。すなわち $E < V_c'$ のときには変形

Fig. 2. Effect of applied potential on the time to fracture of Al-Cu alloys in 1 mol/kg-NaCl solution.

Fig. 3. Schematic representation of current density-time curves after impact deformation in NaCl solution.

後、電流は急激に減少するが、 $E > V'_c$ になると電流の

Fig. 4. (100) faceting dissolution along slip steps in the surface of specimen deformed at -0.58 V in 1 mol/kg-NaCl solution.

減衰はゆるやかで、大きな電流が保持される。このことを SCC と関連させて考えると、前者では割れ先端で新生すべり面が露出しても活性点の数が少なく、すみやかに再不働態化してしまうが、後者では活性点の数も多く、それらが溶解し続けるためと考えられる。Fig. 4 は V'_c よりわずかに高い $E = -0.58$ V で衝撃変形したときの試料表面の様子を示したもので、すべりステップに沿って優先的な腐食が起こっており、しかもその形状から (100) faceting 溶解をしていることがわかる。しかしこのようなすべりステップに沿った方位性ピットの生成は程度の差こそあれ、 V'_c に近い不働態電位域でも観察される¹⁸⁾。

3.3 電位による割れ形態の変化

Al-4% Cu 単結晶について、 $E = -0.58$, -0.50 および -0.45 V の各電位で割れの試験を行い、試験片を途中で取り出して、断面を観察した結果を Fig. 5 に示し

Fig. 5. Change of crack morphology of Al-4% Cu alloy with applied potential in 1 mol/kg-NaCl solution. (a): -0.58 V, (b): -0.52 V, (c): -0.45 V.

た。 $E = -0.58 \text{ V}$ では (100) faceting 溶解によって進行した井戸型の割れのみしか認められないが、 $E = -0.52 \text{ V}$ では食孔底に同様の割れが、さらに電位が高い $E = -0.45 \text{ V}$ では食孔のみしか認められなくなる。図には示さなかったが、 V_e' に近い不働態電位域でも、Fig. 5 (a) と同じような井戸型の割れが観察された。Fig. 6 は 1 mol/kg-NaCl 溶液中、無応力下と $12\%/min$ の定ひずみ速度で変形させながら孔食電位を測定したものである。変形下における孔食電位 (V_{co}) は、いずれの合金でも V_e' に比べて卑な値を示す。この傾向は純 Al で大きく、Al-4% Cu では小さい。このことは電位がたとえ V_e' 以下でも、応力が付加されている場合には、 V_{co}' を越えている可能性があることを示している。

Staehele⁽⁸⁾ は SCC を生じる電位域が V_e' よりわずかに卑な電位にあることをオーステナイトステンレス鋼について示している。Fig. 7 は食孔の幅の広がり速度 (大よそ食孔の成長速度と考えられる) および割れの成長速度と電位との関係を V_e' 以上について調べたものである。割れの成長速度は V_e' 以上では指数関数的に増加す

Fig. 6. Anodic polarization curves under straining and no straining in 1 mol/kg-NaCl solution.

Fig. 7. Effect of applied potential on the growth rates of pit and crack in 1 mol/kg-NaCl solution.

る。一方、食孔の成長速度は V_e' 付近では小さいが、ある電位から急激に大きくなり、 -0.40 V 付近で両者の速度は等しくなる。Fig. 8 は井戸型の溶解をしているときの割れ先端を観察したもので、(100) faceting 溶解を示す方位性ピットと、一部にすべり線が観察される。Fig. 9 は破面 (井戸型) に作った方位性ピットと X-線ラウエ像を示した。それぞれ破面が (100) であることを

Fig. 8. (100) faceting dissolution at a crack tip of Al-4% Cu alloy at -0.58 V in 1 mol/kg-NaCl solution.

Fig. 9. Etch-pits (a) and X-ray Laue pattern (b) on a fracture surface, which show that the fracture surface is (100).

Fig. 10. Schematic representation of crack morphology with applied potential.

示す正方形の方位性ピットと典型的な (100) 回折パターンを示す。このことは割れが (100) を residual plane とする faceting 溶解によって進むことを示している。Fig. 7 で食孔の成長速度と割れの成長速度が等しくなる電位を V_c^* とすると、Fig. 5 から推察されるように、電位による割れ形態の変化を Fig. 10 のように分類することができる。すなわち、 V_c^* 近傍 (V_c^* に近い不動態電位域も含めて) では (100) faceting 溶解による井戸型の割れが、 $V_c^* \sim V_c^*$ では食孔底に同様の割れが認められる。しかし V_c^* 以上では食孔の成長速度が割れの成長速度より大きくなり、食孔の成長による延性破壊 (MF) が起こるようになる。最近、辻川^{10,17)}は H_2SO_4 + NaCl 溶液中での 304 鋼の SCC が食孔底にできた方位性ピットを起点として起こること、さらに (100) faceting 溶解の重要性を指摘している。小若²⁰⁾も $MgCl_2$ の温度と濃度を下げると、割れは食孔を経由して発生すると述べている。このようなことから食孔と割れ、またはき裂と faceting 溶解とはけっして独立に存在するものではなく、相互に密接な関係をもって SCC に関与しているものと考えられる。

3.4 純 Al の SCC

最近、純金属でも SCC を起こすという興味ある報告がみられるようになった²¹⁾。Al-Cu 単結晶の SCC がすべりステップの出現と、そこでの (100) faceting 溶解によって起こるとすれば (Cu の役割は必ずしも明瞭ではないが)、純 Al でも本質的な違いはないはずである。そこで純 Al 単結晶について 1 mol/kg-NaCl 溶液中、定電位下で SCC 試験を行った。その結果を Fig. 11 に示した。破壊時間は V_c^* を越えると、Al-Cu と同様に電位の増加とともに指数関数的に減少した。Fig. 12 は V_c^* よりわずかに高い $E = -0.75$ V の定電位下で SCC 試験を行い、 10^6 min 後に試験片を取りはずして表面を観察したものである。Al-Cu 単結晶の SCC の特徴である (100) trace に沿った (100) faceting 溶解がこの場合も認められ、試験をさらに継続すると、井戸型の割れへと成長する。このような割れは Al-Cu 合金と同様に、 V_c^* に近い不動態電位域でも観察される。しかし $E = -0.70$ V になると Fig. 13 に示すように、全面が (100) faceting 溶解を起こすようになる。もちろん、無応力下でこの電位に保持すると、ごく普通の孔食を起こすのみ

Fig. 11. Effect of applied potential on the time to fracture of pure Al in 1 mol/kg-NaCl solution.

Fig. 12. (100) faceting dissolution along (100) traces of pure Al at -0.75 V in 1 mol/kg-NaCl solution.

Fig. 13. (100) faceting dissolution of pure Al at -0.70 V in 1 mol/kg-NaCl solution.

である。上述したように定電位保持を行えば、純 Al でも SCC を起こすが、その電位域は Al-Cu 合金に比べて非常に狭く、 V_c^* のごく近傍に限られる。

3.5 NaCl+ H_2O_2 溶液中における SCC 試験の意味
Al 合金の SCC 試験液として NaCl+ H_2O_2 系溶液が

広く利用されている。そこでこの溶液中での Al-Cu 合金の SCC の電気化学的意味を知るために、まず 1 mol/kg-NaCl+0.09 mol/kg-H₂O₂ 溶液中、無応力下での自然電極電位 (E_{corr}) の経時変化を測定した。その結果を Fig. 14 に示した。図中の孔食電位 (V_e) と保護電位 (E_R) は Fig. 1 に示した 1 mol/kg-NaCl 溶液中における分極曲線から求めた値である。 E_{corr} は Al-1% Cu, Al-4% Cu とともに浸漬初期には V_e を越えているが、時間の経過とともに低くなり、やがて一定値になる。しかしこの定常値はおおの合金の E_R より高い電位にある。したがって Foroulis^{22,23)} が指摘しているように、この溶液中では一度 V_e を越えたことによって食孔が発生し、しかも定常値が E_R より高いので、食孔はある程度の活性を保って成長しうる条件にある。事実、数 h 浸漬した試料表面には多数の食孔が観察された。Fig. 15 は 1 mol/kg-NaCl+0.09 mol/kg-H₂O₂ 溶液中に試験片を浸漬して 10 min 間保持した後、12%/min の定ひずみ速度で 1% の変形を与えては中断し、その間の E_{corr} の変化を測定したものである。純 Al では変形により E_{corr} は 0.2 V 程度卑になるとともに、繰返し変形すると全体として卑な値に移行する。それに対して、Al-Cu 合金では変形による E_{corr} の変化も約 0.01 V と小さく、

Fig. 14. Change of corrosion potentials with time in 1 mol/kg-NaCl+0.09 mol/kg H₂O₂ solution.

Fig. 15. Change of corrosion potentials by intermittent 1%-straining in 1 mol/kg-NaCl+0.09 mol/kg H₂O₂ solution.

Fig. 16. Schematic representation of change of corrosion potentials with time for pure Al and Al-Cu alloy.

繰返し変形すると、全体として E_{corr} はわずかに貴方向に変化する。この理由は明らかではないが、純 Al と Al-Cu 合金の変形挙動²⁴⁾ (応力-ひずみ曲線の形、すべり線の分布およびすべりステップの高さなど) に関係するようにも考えられる。変形下における E_R の測定はとくに行っていないが、Fig. 6, Fig. 14 および Fig. 15 などの結果を考え合わせると、NaCl+H₂O₂ 溶液中における SCC を Fig. 16 のように考えることができる。Al-Cu 合金では初期には E_{corr} は $V_{e'}$ (SCC においては V_e よりも $V_{e'}$ の方が重要な意味をもつであろう) 以上にあるが、時間の経過とともに $V_{e'}$ と E_R の間の一定値になる。この電位では食孔自身の成長速度は遅く、割れは (100) faceting 溶解によって進行し、井戸型の割れとなる。しかし純 Al では E_{corr} が時間の経過とともに低くなり、Fig. 15 から予想されるように E_R 以下になる可能性がある。したがって、この場合には食孔は再不働態化し、割れの進行も停止するものと考えられる。

4. まとめ

純 Al および固溶体化した Al-Cu 単結晶について NaCl 溶液中、定電位下で応力腐食割れ試験を行い、割れの形態と電位の関係、faceting 溶解の役割、さらに Al 合金の割れ試験液として利用されている NaCl+H₂O₂ 溶液の電気化学的意味などを孔食電位に注目しながら検討した。その結果、次のような結論を得た。

(1) 1 mol/kg-NaCl 溶液中、定電位下の SCC 試験では、Al-1% Cu, Al-4% Cu いずれの合金でも孔食電位 (V_e) 以上では、破壊時間は電位の増加とともに指数関数的に減少した。

(2) 割れの形態は電位によって変化し、 V_e 近傍 (V_e に近い不働態電位域も含めて) では井戸型の割れが、電位が高くなると食孔底に同様の割れが、さらに電位が高くなると食孔のみとなる。したがって食孔のみが観察される電位 (約 -0.4 V 以上) で起こる破壊は SCC ではなく、食孔の成長による延性破壊である。

(3) 純 Al でも V_{oc}' 近傍では Al-Cu 合金と同様に井戸型の SCC を起こすが、その電位幅はきわめて狭い。

(4) 純 Al および Al-Cu 合金のいずれにおいても、SCC を起こす電位の下限は応力下における孔食電位 (V_{oc}') と考えられる。

(5) SCC はいずれの合金でも割れ先端での (100) faceting 溶解によって進行し、側壁は常に (100) からなる。

(6) 1 mol/kg-NaCl+0.09 mol/kg-H₂O₂ 溶液中での自然電極電位 (E_{corr}) は浸漬初期には V_{oc}' を越えているが、時間の経過とともに一定値となる。この定常値はおおのこの合金の保護電位 (E_R) より高いため、食孔はある程度の活性を保って成長し、SCC を起こす。しかし純 Al では変形が進むにつれて E_{corr} は E_R 以下になるので、食孔は再不働態化し、割れの進行も停止する。

本研究の一部は昭和 51 年度文部省科学研究費 (一般研究 (D)) の援助によって行われた。ここに深く感謝の意を表する次第である。

(Received June 6, 1977)

文 献

- 1) W. W. Kirk, F. H. Beck and M. G. Fontana: *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, p.227, AIME (1959).
- 2) 伊藤伍郎, 石原只雄, 清水義彦: 金属学会誌, **30**, 888 (1966).
- 3) 森田 茂: 金属学会誌, **25**, 667 (1961).
- 4) J. R. Galvele and S. M. de DeMicheli: *Corrosion Sci.* **10**, 795 (1970).
- 5) 星野晃三, 影山政夫, 杉本克久, 影山秀一, 沢田可信: 金属学会誌, **39**, 520 (1975).
- 6) J. C. Scully: *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*, p. 223, NATO Sci. Affairs Div. (1971).
- 7) 小島 陽, 高橋恒夫: 軽金属, **25**, 64 (1975).
- 8) P. J. E. Forsyth: *Acta. Met.*, **11**, 703 (1963).
- 9) R. M. N. Pelloux: *Trans. AIME*, **62**, 282 (1969).
- 10) 小島 陽, 高橋恒夫: 軽金属, **25**, 64 (1975).
- 11) C. A. Stubbington: *Metallurgia*, **68**, 109 (1963).
- 12) A. R. C. Westwood and M. H. Kamder: *Trans. ASM*, **60**, 723 (1967).
- 13) R. J. H. Wanhill: *Corrosion*, **30**, 371 (1974).
- 14) C. Edeleanu: *J. Inst. Metals*, **89**, 90 (1960).
- 15) J. R. Galvele, S. M. de DeMicheli, I. L. Muller, S. B. de Wexler and I. L. Alanis: U. R. Evans Intern. Conf. on Localized Corrosion, p. 580 (1971).
- 16) 辻川茂男, 久松敬弘: 第 23 回腐食防食討論会予稿集, p. 17, (1976).
- 17) 辻川茂男, 久松敬弘: 腐食防食協会 春期学術講演大会予稿集, p. 118, (1977).
- 18) 昆 謙造, 佐藤昭規, 大谷南海男: 防食技術, **25**, 589 (1976).
- 19) R. W. Staehle: Intern. Conf. on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, Unieux-Firminy (1973).
- 20) 小若正倫, 工藤赳夫: 鉄と鋼, **62**, 390 (1976).
- 21) 鈴木揚之助, 久松敬弘: 防食技術, **23**, 29, 477 (1974).
- 22) Z. A. Foroulis: Proc. 5th Intern. Cong. on Metallic Corrosion, p. 326 (1975).
- 23) Z. A. Foroulis and M. J. Thubrikar: *Electrochim. Acta*, **21**, 225 (1976).
- 24) 昆 謙造, 大谷南海男: 金属学会誌, **37**, 289 (1973).