Al-4% Cu 合金の H_2SO_4 - NaNO_3 - NaCl 溶液中における faceting 溶解と応力腐食割れ

昆 謙 造*, 辻 川 茂 男**, 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

*** 日新製鋼株式会社

Stress Corrosion Cracking and Faceting Dissolution of Al-4% Cu Alloy in H_2SO_4 - NaNO_3 - NaCl Solution

Kenzo Kon*, Sigeo Tsujikawa** and Yoshihiro Hisamatsu***

**Ichinoseki Technical College*

***Department of Materials Science, Faculty of Engineering,
The University of Tokyo*

****Nisshin Steel Co., Ltd.*

The characteristics of stress corrosion cracking (SCC) of Al-4%Cu alloy were investigated in 0.1 mol/kg- H_2SO_4 +1 mol/kg- NaNO_3 +0.05 mol/kg- NaCl solution with reference to faceting dissolution and crystallographic planes of the fracture surfaces. Fracture time decreased exponentially with increasing potential above the stationary pitting potential, $V_p=1.66$ (vs. SCE), determined under no stressing. The kinds of facet were {100} and/or {110}, regardless of electrode potentials tested. There were many {100} steps and {110} facet pits formed by {100} and {110} faceting dissolution on the fracture surface. Cracks issued directly from the specimen surface at potentials near V_p , and issued from bottoms of pits at the increased potentials. Ductile fracture occurred by reduction of area due to fast pitting at noble potentials than 1.80 V. These results imply an important relationship between SCC and {hkl} faceting dissolution.

1. はじめに

著者らは先に Al 合金単結晶の NaCl 溶液中、定電位下における応力腐食割れ (SCC) と特定の結晶面を残存面とする faceting 溶解との関係を調べ、割れはいずれの場合にも先端での {100} faceting 溶解によって進行し、側壁は常に {100} から成ることを¹⁾、さらに SUS 304 鋼及び SUS 310S 鋼単結晶の H_2SO_4 -NaCl 溶液中、領域 I (腐食電位近傍) と領域 II (活性態—不動態遷移域) の諸電位における SCC 挙動を調べ、割れの結晶学的優先面が同じ条件下での溶け残り facet である

{100} または {110} に一致する事実^{2),3)} を報告した。ところで Al 合金の溶け残り facet の種類及び割れの結晶学的優先面については {100} 以外の報告は見当たらない^{4)~7)}。

本研究では Al 合金の孔食電位を著しく貴にするとされている NaNO_3 ⁸⁾ を添加した NaCl を含む酸性溶液中、孔食電位以上での溶解挙動を調べた結果、溶け残り facet として {100} 以外に {110} が現れること、及び同条件下での SCC 試験でも割れの結晶学的優先面がこれらの結晶面に一致する事実を見出したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

純度99.99% Al と Al-30% Cu 合金を用いて、高純

* 〒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)

*** 〒100 東京都千代田区丸の内 3-4-1 (3-4-1 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo, 100 Japan)

度黒鉛るつぼ中で 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。

2.2 試験片

上記板材より、平行部の幅 5 mm、長さ 30 mm、全長 100 mm に切り出し、793 K×3.6 ks 水焼入れの溶体化処理をした。これをエメリー紙で 6/0 まで研磨後、硝酸-メタノール溶液中で電解研磨し SCC 試片とした。試片の最終的な厚さは 1.5 mm である。

2.3 試験液

試験液としては、先に Al-Zn-Mg 合金の SCC 試験で腐食ピット経路型の割れが認められた少量の Cl^- を含む酸性溶液をもとに⁹⁾、これに NaNO_3 を添加した 298 K の 0.1 mol/kg- H_2SO_4 +1 mol/kg- NaNO_3 +0.05 mol/kg- NaCl 溶液を用いた。

2.4 SCC 試験

試験片を軟鋼製チャックにはさみ、中央部長さ 20 mm を露出し、他の部分はシリコンシーラントで被覆した。試験容器は容量 200 ml のアクリル製のものを、対極にはコイル状にした白金線を、また基準電極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。応力は 5:1 のてこ式引張試験機により負荷し、負荷応力 $\sigma=1.5 \sigma_y$ (σ_y : 降伏応力, $\sigma_y=33 \text{ MPa}$) とした。試験はすべて 298 K で行った。

3. 実験結果と考察

3.1 アノード分極曲線

50 mV/60 s の速度で段階的に最初アノード方向に、ついで電流密度が 30 mA/cm^2 になったところでカソード方向に折り返したときの無応力下における分極曲線を

Fig. 1 Anodic polarization curve under no stressing in naturally aerated solution of 0.1 mol/kg- H_2SO_4 +1.0 mol/kg- NaNO_3 +0.05 mol/kg- NaCl . V_c is the potentiostatically determined pitting potential.

Fig. 2 {100}, {100}+{110} and {110} facet pits observed on the specimen surface under no stressing at 1.68 V (SCE).

Fig. 3 Effect of applied potential on the time to failure.

Fig. 4 Fractograph of the specimen fractured at 1.68 V under a tensile stress of $1.5 \times 33 \text{ MPa}$, where 33 MPa is the yield stress of the specimen.

Fig. 1 に示した。不働態域と孔食域での電位-電流曲線を直線で近似して、その交点から求めた見掛けの孔食電位 $V_c'=1.80 \text{ V}$ 、再不働態化電位 $E_R=1.55 \text{ V}$ であった。これらの値は著者らが先に Al-4% Cu 単結晶の 1 mol/kg- NaCl 溶液中で求めた $V_c'=-0.59 \text{ V}$, $E_R=-0.69 \text{ V}$ に比べて著しく高い。つぎに V_c' より低い幾

Fig. 5 Fractographs showing {100} (a) and {110} (b) observed in the same specimen as that of Fig. 4.

つかの電位で電流-時間曲線を測定し、 1.08×10^4 s 後においても電流の増加が認められなくなる最も貴な電位を求め、孔食電位 $V_c = 1.66$ V を得た。

3.2 溶け残り facet の種類

無応力下、孔食電位以上の $E = 1.66 \sim 1.90$ V の範囲で種々の時間保持した後試片をとり出し、表面を走査電顕で観察した。その結果、Fig. 2 に示すように、1つの試片表面に {100} のみを facet とする pits, {100} + {110} 混合 facet pits 及び {110} 単独 facet から成る pits が一緒に観察された。また電位が高くなるにつれてこれらの pits は急速に成長し、全体としてはほぼ半球形となるが、底部では上記の面を溶け残り面とする facet-ing 溶解をしていた。

3.3 定電位下での SCC

3.2 で述べたと同じ電位範囲で SCC 試験を行い、試片が破断するまでの時間 (t_f) と電位 (E) との関係調べた結果を Fig. 3 に示した。 t_f は E の貴化とともにほぼ指数関数的に減少した。

3.4 電位による割れ形態の変化

$E = 1.68$ V で試験したときの破面のマクロ写真を Fig. 4 に示した。孔食電位 (1.66 V) 直上のこの電位

Fig. 6 Crack issuing from the bottom of a pit at 1.75 V.

では、割れは見掛け上腐食ピットを経由することなく表面から直接内部に貫入しており、また破面上には割れが特定の結晶面に沿って進行したと思われる幾何学的模様が観察される。それらの一部を拡大したものを Fig. 5 に示した。同図 (a) では割れが {100} faceting 溶解によって進行したことを示す明瞭な {100} の階段が認められる。このような階段状のステップはその高さや幅が場所によって異なるので、マクロな破面の結晶学的面は明らかではないが、ほぼ平行な段から成るので、{hk0} であるものと思われる。また同図 (b) では破面が {110}

Fig. 7 Fractured surface of SCC cracks which issued at the bottom of pit in the same specimen as that of Fig. 6.

から成ることを示す {110} facet から成る pit が認められる。{110} は 6 つの面から構成されているので、この面から成る破面は {100} 破面に比べて一般に凹凸のはげしい面となる。Fig. 6 は $E=1.75$ V で試験し、途中で試片を取りはずし、表面を観察したもので、腐食ピット底に割れが発生している。Fig. 7 は Fig. 6 と同じ条件下での腐食ピット経路型割れ破面を示したもので、破面上には Fig. 5 と同様の {100} の階段や {110} の facet pit が認められる。さらに高電位の 1.80 V 以上では腐食ピットの成長による機械的破断となる。

以上のことから、割れはその先端での {100} または {110} faceting 溶解によって進行し、その上限界電位は割れの成長速度と腐食ピットの成長速度が等しくなる電位に対応するものと考えられる。

4. 結 論

Al-4% Cu 合金の H_2SO_4 - $NaNO_3$ -NaCl 系溶液中、定電位下での faceting 溶解における溶け残り facet-溶解速度の最も遅い面-と応力腐食割れにおける破面の結晶学的優先面及び割れの形態などとの関係を調べた結果、次の結論を得た。

(1) いずれの電位でも溶け残り facet の種類は {100} 及び {110} である。

(2) 破面には割れが {100} faceting 溶解により進行したことを示す明瞭な {100} の階段や破面が {110} であることを示す {110} facet から成る pit が認められる。

(3) 割れは孔食電位近傍では見掛け上表面から直接内部に貫入するが、電位が高くなると腐食ピット底からの割れが、さらに電位が高くなると腐食ピットの成長による機械的破断となる。

以上のように Al-4% Cu 合金多結晶の SCC が前報^{1)~3)}の単結晶の場合と同様、特定の結晶面を溶け残り面とする faceting 溶解機構によって起こり、しかも Al 合金の割れでは従来報告されていない {110} の溶解が関与している事実は、今後の Al 合金の割れ機構を解明してゆく上で注目すべき重要な知見であると考えられる。

(Received July 10, 1986)

文 献

- 1) 昆 謙造, 久松敬弘: 防食技術, **26**, 565 (1977).
- 2) 昆 謙造, 辻川茂男, 久松敬弘: 金属学会誌, **43**, 770 (1979).
- 3) 昆 謙造, 辻川茂男, 久松敬弘: 金属学会誌, **45**, 1044 (1981).
- 4) 久松敬弘: 電気化学, **38**, 691 (1970).
- 5) C. A. Stubbington: *Metallurgia*, **68**, 109 (1963).
- 6) A. R. C. Westwood and M. H. Kamder: *Trans-ASM*, **60**, 723 (1967).
- 7) R. J. H. Wanhill: *Corrosion*, **30**, 371 (1974).
- 8) J. R. Galvale, S. M. de DeMicheli, L. L. Muller, S. B. de Wexler and I. L. Alanis: U. R. Evans Intern. Conf. on Localized Corrosion, p. 580 (1971).
- 9) 小野宣明, 小野寺清一, 昆 謙造, 辻川茂男, 久松敬弘: 日本金属学会第 84 回大会講演概要集, p. 140 (1979. 4 月).