2017合金の応力腐食感受性に及ぼす 応力と時効の影響*

塩川 誠**・戸嶋 茂郎***・佐藤 栄一***

Effect of stress and aging on stress corrosion
susceptibility of 2017 alloy*

Makoto SHIOKAWA**, Shigero TOSHIMA***
and Eiichi SATO***

Stress corrosion behavior of the aged 2017 alloy was electrochemically measured in 1/3 M AlCl_3 and 1 M NaCl solution, corrosion potential is shifted by stress to being considerably noble, which may be attributed to the decrease of anode limiting current density. On the other hand, pitting potential is shifted a little to being less noble. These shifts decrease the potential difference between corrosion and pitting potentials, that is, stress increases the local corrosion susceptibility. Electrochemically the maximum susceptibility of stress corrosion is found in the aged specimen held for 10 h, at 180°C. This almost agrees with the evaluation of stress corrosion cracking susceptibility obtained by the constant strain corrosion test.

Keywords: stress, corrosion, aging, susceptibility, alloy

(Received September 8, 1985)

1. 緒 言

2000系合金の応力腐食割れについて、環境や材料の両面から多数の研究がなされており、特に粒界腐食との深いかわり合いが指摘されている¹⁾。著者らも電気化学的な測定法を用いてやはり同様な結果を報告している^{2),3)}。しかし、応力自身が腐食反応に対していかなる作用を及ぼすのか、また実際の応力腐食割れ感受性が、電気化学的測定法によつて得られた結果とはたして良く対応するのであるか不明である。そこで本研究では、腐食反応に及ぼす応力の影響に着目し、1/3M AlCl_3 中において種々の時効試料を応力下および無応力下でそれぞれ分極測定を行い、その結果について検討した。また、自然状態での種々の時効試料の応力腐食割れ感受性を調べ、電気化学的測定法によるものと比較検討した。

2. 実験方法

本研究に使用した試料は、Table 1 に示す組成をもつ1 mm 厚の2017合金である。この試料を電気化学的測定

Table 1 Chemical composition of material
(wt%)

Al	Cu	Mn	Si	Mg	Fe	Zn	Ti	Cr
Bal.	3.56	0.65	0.53	0.46	0.23	0.10	0.03	0.02

Fig. 1 Shape and size of specimen. (a) Tensile specimen, (b) Bent specimen (mm).

* 軽金属学会第68回春期大会 (60-5) において発表。

** 宇都宮大学大学院 (宇都宮市)。Graduate School, Utsunomiya University (Utsunomiya)。

*** 宇都宮大学工学部 (宇都宮市)。Faculty of Engineering, Utsunomiya University (Utsunomiya)。

Fig. 2 Apparatus for constant load and strain test.
(a) Constant load test, (b) Constant strain test.

用試料として Fig. 1 の(a)に示す形状に、また、定歪み腐食試験用として(b)の形状にそれぞれ加工した。この他に硬度測定用に 40 mm×20 mm の短冊形試料も製作した。

熱処理として 490°C に保持した電気炉中で 2 hr 溶体化処理した後、0°C 氷水中で焼き入れ、水分を拭き取った後すぐに (約 5 min) 180°C に保持したシリコンオイルバス中で 0.35 hr~300 hr 時効処理を施した。

時効処理による機械的性質の変化を調べるために硬度測定と引張り試験を行った。硬度測定はピッカース微小硬度計を用いて荷重 50 g、保持時間 15 sec で数カ所測定し、その平均値をとった。引張り試験は Fig. 1 の(a)の試料をそのまま用い、歪み速度 1 mm/min、室温で行った。なお Fig. 1(a)の試料は圧延方向に平行に切り出した。

各時効試料はエメリー紙で 6/0 まで研磨した後、アセトンで脱脂し、1 cm² の露出面積を残してポリエステルテープでマスキングした。この後 10% NaOH 中で 40 sec エッチングし、10% HNO₃ 中で 40 sec 中和処理を行い、洗浄後試験液に浸漬した。

分極測定は、Fig. 2(a)に示す装置を用い大気解放下、25°C、1/3 M AlCl₃ (pH 2.7) および 1 M NaCl (pH 5.6) 中で測定した。また、負荷応力値は 0, 10, 25 kg/mm²

で行い、この応力値は前もってロードセル (KYOWA, LU-500 KE) により測定した。

定歪み腐食試験は Fig. 2(b)の装置に試料片をセットし、30°C、1 M NaCl 中に 1,000 hr 浸漬した後取り出して断面を金属顕微鏡により観察した。なお、セット状態における表面最大応力値は試料のたわみ量対荷重の検量線をあらかじめ求めておき、Fig. 2(b)の装置に試料をセットした状態でのたわみ量を測定し、

$$\sigma_{\max} = \frac{6px}{bh^2}$$

p : 荷重

x : 荷重位置から測定位置までの距離

b : 試料の幅

h : 試料の厚さ

の式に代入し、計算して求めたところ 16.5 kg/mm² となった。

この他に、試料の定電位溶解、TEM 観察等も行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 3 に時効硬化曲線を示す。時効の進行に伴い硬度

Fig. 3 Vickers hardness vs. aging time curves obtained by aging at 180°C.

Fig. 4 Example of anodic and cathodic polarization curves at various stress in aerated 1.3 M AlCl₃ solution at 25°C (aged 3.5 hr).

が増加し、10 hr で最高硬化状態となり、70 hr 付近でやや停滞した後、過時効によるものと思われる急激な軟化が見られた。

次に25°C, 1/3 M AlCl_3 中におけるアノード、カソード分極曲線の一例を Fig. 4 に示す。これは3.5 hr 時効試料のものであるが、腐食電位（以下 E_{corr} と省略）は-790 mV (vs. SCE) 付近となり、アノード側の50 μA 付近で限界電流が見られ、その後孔食の発生によると思われる電流密度の急激な上昇が観察された。一方、カソード側では E_{corr} からいきなり電流密度の立ち上がりが見られ、10~100 mA 付近まで限界電流を示さない。このことからこの溶液中での腐食はアノード支配型であると考えた。またこの他の時効試料においても上記と同様な分極曲線が得られた。

図中の点線は、応力を負荷した際のアノード分極曲線を示す。応力が負荷されると E_{corr} は貴に、孔食電位（以下 E_{pit} と省略）がやや卑に移行した。またアノード限界電流密度の減少も見られた。しかし、カソード分極曲線においては応力の負荷による差異は認められなかった。

以上のように、種々の時効試料における E_{corr} , E_{pit} , アノード限界電流密度, E_{pit} と E_{corr} 間の電位差等について以下のように考察した。

まず E_{corr} に及ぼす応力と時効時間の関係を Fig. 6 に示す。 E_{corr} は時効の進行に伴い、特徴的な M 字型の曲線を描き、10 hr と 70 hr 時効で最も貴な電位を示す。これに応力を負荷すると全体的に貴に移行するが、特に0.35 hr と 300 hr 時効付近で顕著な変化が見られる。この時効時間は時効硬化曲線より時効初期と過時効状態であると思われる、また、ここでは示さないが引張り試験の結果0.35 hr, 300 hr 時効試料では25 kg/mm²の応力値で降伏強度を超えた塑性変形域に入り、試料の変形量が著しく大きくなったためと考えられる。ちなみに1 hr~100 hr 時効試料では、25 kg/mm²の応力値は降伏強度の60~80%の範囲であった。

次に E_{pit} に及ぼす応力と時効時間の関係を Fig. 7 に示す。 E_{pit} は時効初期から10 hr 時効にかけて急激に卑に移行し、100 hr 時効付近で最も卑になった。

ところで孔食電位 (E_{pit}) は、局部溶解の開始電位とされ、下地金属の性質によって左右される。本合金の場合、時効の進行と共に第2相としてCuを含む金属間化合物が析出してくると考えられる。このため析出部分とその近傍や非析出部分にCuの固溶量の差異が生じ、すなわち各相間に電位差が発生し溶解しやすくなると推考した⁴⁾。

Fig. 5 に各時効試料のTEM像を示した。0.35 hr 時効試料ではまばらに析出相の発生が見られた。また10 hr 時効試料では、粗大化した析出物が粒界に、また粒内に

Fig. 5 TEM structures of specimens aged at 180°C.

も微小な析出物の発生が観察された。

次に35 hr 時効試料では、粒界や粒内に粗大化した析出物が観察され、粒界析出物の周辺にはPFZも見られた。このため時効初期から10 hr 時効付近まで粒界析出に伴うCu固溶量の差異によつて耐局部溶解性が劣化し、急激に卑に移行したものと考えた。10 hr 時効以降では粒界、粒内をとわない析出のため、PFZ部を除いて局所的なCu固溶量の差異が発生しにくくなり、析出量が増加してもさほど耐局部溶解性を悪化させず、図に示したようなブロードな変化を示すと思われる。

また、応力を負荷することにより全体的にやや卑の電位に移動するが、変化量は10 mV以下であり、Fig. 6に示される E_{corr} の変化量と比較するとわずかである。0.35 hr や 300 hr 時効試料についても他の時効試料と同様な変化の傾向が見られ、 E_{pit} については試料の変化度による影響は少ない。

Fig. 6 Effect of applied stress and aging time on corrosion potential.

Fig. 7 Effect of applied stress and aging time on pitting potential.

Fig. 8 Effect of applied stress and aging time on $E_{pit} - E_{corr}$.

Fig. 9 Effect of applied stress and aging time on anodic limiting current density.

Fig. 10 Schematic polarization curve of local cell.

Fig. 8 には、Fig. 6 と Fig. 7 より求めた $E_{pit} - E_{corr}$ の差に及ぼす応力と時効時間の影響を示す。時効初期から 3.5 hr 時効まで E_{pit} の変化に依存した形が見られ、3.5 hr 時効以降では E_{corr} の変化に影響されている。

応力が無負荷の場合、10 hr と 70 hr 時効では Fig. 6 と同様な電位差減少のピークが現れた。次に応力が負荷されるとさらに電位差は減少し、10 hr 時効で最小となった。

$E_{pit} - E_{corr}$ 間の電位差は、局部溶解の目安となる。この電位差が減少するという事は、耐局部腐食性の低下を意味し、10 hr 時効試料が最も応力腐食感受性が高い状態であると考えられる。

次にアノード限界電流密度に及ぼす応力と時効時間の影響を Fig. 9 に示す。曲線は E_{corr} と同様な変化の傾向を示し、応力の負荷により全体的に電流密度の低下がみられる。300 hr 時効試料では異常な低下が示されるが、これは前述したように過時効による軟化に起因するものと思われる。この溶液中における腐食反応は Fig. 4 で述べたようにアノード支配であることから、このアノード限界電流密度の変化は、 E_{corr} に対して大きな影響を与えていると推察した。

Fig. 10 にアノードとカソード内部分極曲線の模式図を示す。応力の負荷によりアノード限界電流密度が1から2へ変化すると、 E_{corr} は $E_{\text{corr}1}$ から $E_{\text{corr}2}$ へと変化し、結果として $E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}$ 間の電位差の減少をもたらす。

応力によるアノード限界電流密度の変化の原因について、表面に形成される皮膜の性質、すなわち Al^{3+} の皮膜内透過性および拡散速度、または皮膜の溶解速度や皮膜厚さ等⁵⁾、あるいはアノード面積の減少等が考えられる。

Fig. 11 に種々の溶液中での分極曲線を示す。皮膜の厚さおよび性質の違いによる影響を調べるために pH を 2.5~3.0 まで変化させたが、 E_{corr} は変化してもアノード限界電流密度は変化しなかった。また OH^- の拡散の遅れを考慮して溶液を攪拌してみたが、アノード限界電流密度は変化しなかった。

次に、各時効試料をそれぞれの $E_{\text{pit}} + 10 \text{ mV}$ の電位に

セットして応力を負荷しながら定電位溶解(10クーロン)を行い、表面を走査型電子顕微鏡で観察した。**Fig. 12** にその結果を示す。応力を負荷しない場合、溶解による

Fig. 11 Effect of pH and stirring on anodic polarization characteristics in 1/3M AlCl_3 solution at 25°C (aged 3.5 hr).

Fig. 12 Scanning electron micrograph of the surfaces after potentiostatic dissolution test for 10 C in 1.3M AlCl_3 solution at 25°C.

孔食が見られるが、応力が負荷されると粒界部に限定した溶解が発生していた。35 hr 時効試料では応力下においても粒内および粒界の一部の溶解が見られるが、Fig. 5 よりこの時効状態では粒界にかぎらず、粒内にも粗大化した析出物の存在が観察されることから、粒界部と粒内間の電気化学的性質の差が生じづらくなり、局部溶解性が小さくなると思われる。

以上のことより、応力の負荷による粒界部に限定された溶解、すなわちアノード面積の減少が起こり、これによってアノード限界電流密度の減少が引き起こされるものと考えた。

Fig. 13 に 1 M NaCl 中におけるカソード分極曲線を示す。応力の負荷によりカソード限界電流密度 (O_2 還元拡散限界) の上昇が見られ、カソード面積増加の可能性が示される。これは前述したアノード面積減少とよく対応する。

次に定歪み腐食試験の結果を Fig. 14 に示す。これは、30°C、1 M NaCl 中に 1,000 hr 浸漬後、断面を研磨し金

属顕微鏡で観察したものである。0.35 hr ~ 1 hr 時効試料では粒界に沿った細い割れが発生している。3.5 hr ~ 10 hr 時効試料になると割れが大きくなり、10 hr 時効試料で最も深く、大きくなる。この結果は、電気化学的測定法によるものと一致しており、この測定法が応力腐食割

Fig. 13 Effect of stress on cathodic polarization characteristics in aerated 1M NaCl solution at 25°C (aged 3.5 hr).

0.35hr

1hr

3.5hr

10hr

35hr

100hr 0.2mm

Fig. 14 Observation of the section after immersion stress corrosion test for 1000 hr in 1M NaCl solution at 30°C.

れ感受性評価に活用可能であることが示された。なお、35 hr～100 hr 時効試料では孔食と粒界腐食が混在した形の腐食形態を示しており、PFZの溶解に加えて孔食も発生するため、応力腐食割れ感受性は低くなるものと思われる。

4. 結 論

2017合金の応力腐食感受性に対する時効および応力の影響を電気化学的測定法によつて調べ、次のような結論を得ることができた。

(1) 1/3 M AlCl_3 中 (pH 2.7) における分極測定の結果この溶液中における腐食反応はアノード支配型である。

(2) 腐食系に応力が負荷されることにより、腐食電位は貴な電位に移行し、孔食電位は卑な電位に移行する。このため $E_{\text{pit}}-E_{\text{corr}}$ 間の電位差が減少し、局部溶解が発生しやすくなる。

(3) 応力負荷による腐食電位の変化量は、孔食電位の変化量に比較して著しく大きく、この変化は応力による

アノード限界電流密度の変化に依存する。この電流密度減少は、応力によるアノード面積減少に起因する。

(4) $E_{\text{pit}}-E_{\text{corr}}$ 間の電位差は10 hr 時効試料で最小となり、この時効試料が最も応力腐食感受性が高いと考えられる。

(5) 定歪み腐食試験の結果、10 hr 時効試料が最も高い応力腐食割れ感受性を示し、電気化学的測定法による結果と一致することから、この測定法により応力腐食割れ感受性の評価が可能であると思われる。

参 考 文 献

- 1) K. Sugimoto, K. Hoshino, M. Kageyama, S. Kageyama and, Y. Sawada: *Corrosion Sci.*, **15** (1975), 709.
- 2) 塩川, 伊豆, 渡辺, 佐藤: 軽金属, **35** (1985), 85.
- 3) 伊豆, 塩川, 佐藤: 軽金属, **34** (1984), 643.
- 4) J. R. Galvele and S. M. De Michel: *Corrosion Sci.*, **17** (1977), 179.
- 5) 皆川, 中島, 佐藤: 軽金属, **34** (1984), 702.