論 文

Cl⁻を含む H₂SO₄ 溶液中における Al-Zn-Mg 合金の応力腐食割れ

小 野 宣 明,* 佐 藤 昭 規,* 昆 謙 造*

Stress Corrosion Cracking of Al-Zn-Mg Alloy in H₂SO₄ Solution Containing Chloride Ion

by

Nobuaki ONO†, Akinori SATO† and Kenzo KON†

Stress corrosion cracking (SCC) of solution-treated Al-Zn-Mg alloy was mainly examined in 0.2N-H₂SO₄ + 7.2×10⁻³M-NaCl (Solution-A) and 0.4N-H₂SO₄ + 2.4×10⁻³M-NaCl (Solution-B) solutions in relation to pitting potential, crack initiation sites and crack morphology. Pitting potentials (V_c) obtained from current-time curves under various potentials were at -0.78V in solution-A, and at -0.68V in solution-B. The time to fracture decreased with an increase of applied potential in both solutions. It seems that the critical potential for SCC corresponds to the pitting potential under stress (V'_cσ). Transgranular SCC was observed in both solutions. The crack directly initiates on the surface in the range of V'_cσ ~ V_c, and initiates at the bottom of pits in the range of V_c ~ V_c* (potential which crack growth rate equals to pit growth rate). Mechanical fracture occurred in the potential above V_c*. Cracks initiating from the bottom of pit stops growing below the protective potential (E_R). Therefore, it is necessary for SCC that dissolving pits be present. The crack path is at the grain boundary at pH=3.3 depending on the pH, however, crack and pitting potential does not exist at pH=5.8.

Key Words : Stress Corrosion Cracking, Polarization Curve, Pitting Potential, Crack Morphology, Dissolving Site.

1. はじめに

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 (V_c) 近傍にあることから、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・高圧水の SCC 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⁾は時効処理を施した Al-Cu 合金について、粒界と粒内の2つの孔食電位を観察し、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ことを述べている。杉本ら⁵⁾も Al-Cu 合金で同様の結果を得、さらに SCC との関係を検討し、両者の電位が

平成10年5月28日受付

* 一関工業高等専門学校

〒021-8511 岩手県一関市萩荘字高梨

† Ichinoseki National College of Technology

Takanashi, Hagisho, Ichinoseki,

021-8511 IWATE

接近しているとき（過時効の状態）には一部で粒内割れを起こすことを報告している。孔食電位近傍で SCC は V_c よりも僅かに卑な電位一応力下における孔食電位に相当するものと思われる一で起こり始めるといわれており⁶⁾、このことは Al-Cu 単結晶について確かめられている⁷⁾。一方、Foroulis^{8), 9)}によると、一度 V_c を越えたものは、たとえその後 V_c 以下にしても食孔はある程度の活性を保って溶解し続ける。事実、自然浸漬においても食孔の成長は観察される。この問題は Fe-Cr 合金について Wide¹⁰⁾ が、Al 合金について Foroulis⁸⁾ が浸漬初期に自然電位が V_c を越え、以後食孔の成長とともに V_c 以下になることで解決した。このことはステンレス鋼の単一食孔の研究でも確かめられている¹¹⁾。

Al 合金の SCC 試験液として NaCl 溶液が広く利用されており、割れの経路も一般には粒界である。一方、巨視的に観察される V_c は粒内のそれであり、このため両者を直接結びつけて議論することは適当ではない。

著者らは Al-Zn-Mg 合金が Cl^- 含む H_2SO_4 溶液で、食孔を起点とする完全な粒内割れを起こすことを見出した。本報では割れの寿命および形態の電位依存性を孔食電位および保護電位に注目しながら、その挙動を調べた。

2. 実験方法

2.1 試験片の作成

用いた合金は Table 1 に示す組成の Al-Zn-Mg 合金である。この合金の鍛伸材をさらに鍛造、圧延して厚さ 1.4mm の板とした。これから長さ 100mm、幅 9mm を切り出し、中央部を長さ 20mm、幅 4mm の引張試験片に切削した。これを $520^\circ C \times 1h$ 溶体化処理後水焼入れした。

試験片は常温時効による組織変化をさけるため冷凍庫に保管した。なお $5 \times 10^3 min$ までの常温時効では硬さの変化はほとんど認められなかった。

2.2 試験液

試験液としては、 $0.2N-H_2SO_4 + 7.2 \times 10^{-3} M-NaCl$

Table 1 Chemical Composition of Specimen (mass%).

Zn	Mg	Si	Fe	Al
4.58	0.68	0.11	0.10	bal.

Fig. 1 Experiment apparatus for SCC test.

および $0.4N-H_2SO_4 + 2.4 \times 10^{-3} M-NaCl$ 、さらにクエン酸とリン酸水素 2 ナトリウムにより $pH=3.3$ および $pH=5.8$ に調整した $7.2 \times 10^{-3} M-NaCl$ 溶液を用いた。

2.3 孔食電位の測定

各溶液について空気開放下、 $0.050V/3min$ の step 法で、アノード方向に移動させたときの無応力下における分極曲線より見かけの孔食電位 (V'_c) を求めた。ついで正確な孔食電位 (V_c) を求めるために V'_c 近傍の各電位に数時間保持して、電流-時間曲線を求め、電流の立ち上がる電位を V_c とした。

2.4 SCC 試験

試験片を軟鋼製チャックにはさみ、中央部の長さ 20mm 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 100ml のアクリル製のものを、対極にはコイル状に巻いた白金を用いた。SCC 試験装置の略図を Fig. 1 に示す。試験中の割れの進行状況を知るために、差動トランス、増幅器を介して伸びを記録した。電位は飽和カロメル電極 (SCE) を基準としてポテンシオスタットにより規制した。試験片の降伏応力 $\sigma_y = 98MPa$ で、引張強さ $\sigma_B = 200MPa$ であった。本実験では、応力は 5 : 1 のテコ式の引張試験機により、降伏応力の 98MPa を付加した。

2.5 割れの観察

試験途中や破断後の表面および破面は光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて 30~200 倍の範囲で観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 孔食電位

Fig. 2 は $0.2N-H_2SO_4 + 7.2 \times 10^{-3} M-NaCl$ (以下 A

Fig. 2 Anodic polarization curves for determination of apparent pitting potential (V'_c).

Fig. 3 Time-current density curves for determination of true pitting potential.

液と呼ぶ)と0.4N-H₂SO₄ + 2.4 × 10⁻³ M-NaCl (以下B液と呼ぶ)の2つの溶液中での分極曲線を測定した結果である。電流の立ち上がりを示す見かけの孔食電位 (V'_c) はA液では-0.75V, B液では-0.65Vである。しかしこれらの V'_c は電位移動速度に依存するので、定常状態の孔食電位を得るために、 V'_c 近傍の幾つかの電位に保持して、時間-電流曲線を測定した。その結果をA液について Fig. 3 に示す。図より電流

Fig. 4 Anodic polarization curves for determination of protective potential (E_R), (a) : 0.050V/min, (b) : 0.050V/3min.

の立ち上がる限界の電位-0.78V がA液の V'_c である。また、図には示していないがB液では V'_c = -0.68V となった。

次に V'_c 以上の電位である -0.55V に30min保持し食孔を成長させた後、電位を逆方向に掃引して食孔が再不動態化する電位(保護電位: E_R)を求めたのが Fig. 4 である。その結果 E_R = -0.85 ~ -0.90V を得た。この電位は保持電位、掃引方法や速度などによって異なる。例えば、a は0.050V/min の sweep 法で、b は0.050V/3min の step 法で掃引したもので、両者の間には差があることがわかった。

3. 2 定電位下での SCC 試験

Fig. 5 はA液中での電位と破断時間との関係を示

Fig. 5 Effect of applied potential on the time to fracture.

したもので、 V_c よりも僅かに低い電位で破断するが、 $-0.80V$ ではもはや破断しない。B液についても電位は異なるがやはり同様の結果が得られた。この V_c より僅かに低い電位は特に測定はしていないが、応力下における孔食電位($V'_{c\sigma}$)に相当するものと考えられる。著者の一人はAl-Cu単結晶のひずみ電極を用いた分極曲線の測定においてこの電位の存在を確かめている⁷⁾。

3.3 電位による割れ形態の変化

諸言で述べたように、この溶液でのSCCは完全な粒内型を示す。そこで割れ形態の電位依存性を調べるために、各電位で試験した試験片の表面を顕微鏡で観察した。Fig. 6はB液中の $V'_{c\sigma}$ 付近の電位 $-0.69V$ で破断した試料の表面を示している。割れは見かけ上、表面から直接内部に入っており(直接貫入型の割れ)、しかも粒界を通らず、粒内を貫通していることがわかる。Fig. 7はB液中の V_c 以上の電位 $-0.64V$ で破断した試料のSEM写真を示しており、割れは食孔(写

Fig. 6 Transgranular crack issuing directly from surface after SCC test at $-0.69V$ in $0.4N-H_2SO_4 + 2.4 \times 10^{-3} M-NaCl$ solution.

Fig. 7 Cracks running across pits after SCC test at $-0.64V$ in $0.4N-H_2SO_4 + 2.4 \times 10^{-3} M-NaCl$ solution.

真中央部に見られる丸い凹み)を横切る形が入っている。Fig. 8に破面のSEM写真を示す。図中の矢印部の食孔底よりSCCが進行し(図のA部)、やがて機械的破壊(MF)(図のB部)となる。

さらに電位の高い V_{c^*} 以上の $-0.60V$ では(写真には示さないが)SCCは認められず、有効断面積減少による、食孔底からの直接機械的な延性破面であった。

以上の結果から、割れの形態をFig. 9のように分類することができる。すなわち $V'_{c\sigma} \sim V_c$ の範囲では、食孔の成長速度に比べて割れの成長速度が大きく、見かけ上直接貫入型の割れしか認められない。次に $V_c \sim V_{c^*}$ (食孔の成長速度と割れの成長速度が等しくなる電位)の電位では食孔底より割れが発生する。以上はいずれもSCCである。それに対し、 V_{c^*} 以上の電位では割れの進行速度に比べて食孔の成長速度の方が

Fig. 8 Fractured surface in the same specimen as that of Fig. 7. ①: SCC, ②: MF.

Fig. 9 Schematic representation of crack morphology with applied potential.

大きくなり、MF（機械的破壊）となる。Fig. 7で食孔を横切っていた割れが食孔底から発生するのか、あるいは食孔以外の場所で発生した割れが食孔を通過するのかを知るために次のようなことを調べた。Fig. 10はB液中のV_c以上の電位でのSCC試験中におけるひずみの変化を調べたものであり、ひずみ速度の小さい領域から大きい領域に入り、×印で破壊する。このひずみ速度の小さい期間が割れに有効な食孔ができるまでの時間と考えられる。ひずみ速度の大きな領域に入ったところで試験を中断して表面を観察したのがFig. 11である。これを見ると食孔底に割れが発生しているのが認められる。さらに、試験時間を長くして表面を観察したのがFig. 12であり、食孔底より発生した割れ同士が連なってゆく。すなわち、本合金の

Fig. 10 Strain-time curves at various potentials.

Fig. 11 Crack issuing at the bottom of pit under SCC test at -0.64V in $0.4\text{N-H}_2\text{SO}_4 + 2.4 \times 10^{-3}\text{M-NaCl}$ solution.

Fig. 12 SCC propagation due to the connection of cracks issuing from pits under SCC test at -0.69V in $0.4\text{N-H}_2\text{SO}_4 + 2.4 \times 10^{-3}\text{M-NaCl}$ solution.

Fig. 13 Change of strain and current density during SCC test.

SCCは食孔底より発生した割れが伝播して破壊に至ることがわかる。

次に食孔底に発生した割れがどのような条件下で成長を停止するかを知るために、SCC試験中における電流密度とひずみを同時に測定した。その結果をFig. 13に示す。すなわち、V_c以上の -0.55V の電位で割れ（ひずみ）がある程度進行したところで、V_c以下の電位 -0.79V にすると、電流密度は不動態電流まで下がり（従ってこの電位はE_R以下にあると考えられる）、食孔は再不動態化し、その結果ひずみは図に示すように一定となる。このことから、割れが成長するためには現に溶解している食孔が必要であると考えられる。

3.4 pHによる割れ経路の変化

Table 2 Change of crack path in various solutions and potentials.

Solution	V_c	Test potential (V)	Path of crack
0.2N-H ₂ SO ₄ + 7.2×10^{-3} M-NaCl	-0.75	$> V_c$	Transgranular
0.4N-H ₂ SO ₄ + 2.4×10^{-3} M-NaCl	-0.65	$> V_c$	Transgranular
7.2×10^{-3} M-NaCl pH=3.3	-0.55	-0.50	Intergranular
7.2×10^{-3} M-NaCl pH=5.8	—	-0.40	Did not Crack

Fig. 14 Intergranular crack in NaCl solution at pH=3.3.

Table 2 は各溶液中における割れの経路をまとめて示したものである。前述したように、A 液および B 液の割れは V_c 以上では食孔を経由した粒内割れである。次に 7.2×10^{-3} M-NaCl を含む pH=3.3 溶液中で試験片を V_c (-0.55 V) 以上の電位 -0.50 V に保持すると、粒界割れが生じた。その一例を Fig. 14 に示した。さらに同量の NaCl を含む pH=5.8 の溶液について調べると、もはや V_c は存在せず -0.40 V に保持しても SCC は起こらない。このように、 V_c の存在のためには NaCl 濃度の他に pH も重要で、同じ濃度であれば pH が高くなると孔食は起こらなくなる。また、SCC には孔食電位の存在が必要である。

4. 結 論

溶体化処理した Al-Zn-Mg 合金の 0.2N-H₂SO₄ + 7.2

$\times 10^{-3}$ M-NaCl (A 液) および 0.4N-H₂SO₄ + 2.4×10^{-3} M-NaCl (B 液) 中での応力腐食割れ (SCC) を孔食電位に注目しながら、さらに割れ経路の pH 依存性について検討した結果、次の結論を得た。

1) 0.050 V/3min の step 法で得られた見かけの孔食電位 (V'_c) は A 液では -0.75 V (vs SCE), B 液では -0.65 V であった。それに対して、 V'_c 近傍の電位に保持して得られた定常状態での孔食電位 (V_c) は A 液では -0.78 V, B 液では -0.68 V であった。

2) A, B いずれの溶液でも SCC の破断時間は電位の増加とともに減少した。破壊を起こす臨界電位は応力下における孔食電位 ($V'_c\sigma$) に相当するものと考えられる。

3) A, B いずれの溶液でも、割れは粒内で生じ、 $V'_c\sigma \sim V_c$ では見かけ上直接貫入型の割れが、 $V_c \sim V_c^*$ (孔食と割れの成長速度が等しくなる電位) では割れは食孔底から発生し伝播する。 V_c^* を越えると機械的破壊となる。

4) V_c 以上で食孔底に生じた割れでも、電位が保護電位 (E_R) 以下にすると、割れの成長も停止する。すなわち、割れが成長するためには現に溶解している食孔の存在が必要である。

5) 割れの経路は pH に依存し、pH=3.3 では粒界割れとなり、pH=5.8 では孔食電位も認められず、割れも生成しない。

文 献

- 1) W. W. Kirk, F. H. Beck and M. G. Fontana : Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, p.227, AIME (1959).
- 2) G. Ito, T. Ishihara and Y. Shimizu : J. Japan Inst. Metals, 30, 888 (1966)
- 3) S. Morita : J. Japan Inst. Metals, 25, 667 (1961).
- 4) J. R. Galvele and S. M. de DeMicheli : Corrosion Sci., 10, 795 (1970).
- 5) K. Hoshino, M. Kageyama, K. Sugimoto, S. Kageyama and K. Sawada : J. Japan Inst. Metals, 39, 520 (1975).
- 6) R. W. Staehle : Int. Conf. on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, Unieux-Firminy (1973).

- 7) K. Kon and Y. Hisamatsu : Boshoku Gijutsu, 26, 565 (1977).
- 8) Z. A. Foroulis : Proc. 5th Intern. Cong. on Metallic Corrosion, p.326 (1975).
- 9) Z. A. Foroulis and M. T. Thubrikar : Electrochim. Acta, 21, 225 (1976).
- 10) B. E. Wilde and E. Williams : J. Electrochem. Soc., 117, 775 (1970).
- 11) T. Yoshii and Y. Hisamatsu : J. Japan Inst. Metals, 36, 750 (1972).