

湿潤環境下におけるアルミニウム合金の脆化特性に関する研究

勝又 信行・星野 昌子

Effect of Corrosion on Mechanical Properties of Aluminum Alloys

Nobuyuki KATSUMATA and Shoko HOSHINO

要 約

アルミニウム合金の腐食による機械的性質の変化を調査するために、模擬腐食環境下で腐食させたアルミニウム合金に対し、引張試験、衝撃試験を行い、腐食深さが機械的性質の変化に与える影響を調査した。アルミニウム合金には、A2017 と A5052 を用い、塩酸と過酸化水素を添加したイオン交換水中で局所的に腐食を生じさせた。腐食速度は、塩酸濃度の影響を受け、高濃度の方が腐食速度は大きく、また A2017 と A5052 を比較すると、A2017 の方が腐食速度は大きくなった。腐食後の機械的性質の変化を調査したところ、引張強さは、腐食が発生しても大きく低下しなかった。一方、シャルピー衝撃吸収エネルギーは、わずかな腐食でも大きく低下し、機械的に加工したノッチと比較した場合、A2017 ではより小さな値であり、A5052 は機械加工したノッチと同程度の値であった。以上のことから、表面に発生した腐食は、引張強さにはあまり影響しないが、衝撃吸収エネルギーの著しい低下を招くことが明らかになった。

1. 緒 言

アルミニウム合金は、軽量という特徴を生かし、輸送機器をはじめさまざまな分野で利用されている。アルミニウム合金は、ベースとなるアルミニウム自体のイオン化傾向は卑であるが、表面に緻密な酸化膜が形成されるため、中性雰囲気での耐食性は比較的良好である。そのため耐食性に優れた合金では表面処理を施さずとも使用でき、また耐食性が要求される場合には、陽極酸化や塗装の表面処理を行い、使用されている。

アルミニウム合金は、化学成分により非熱処理型と熱処理型に大別でき、機械的性質を幅広く調整できる。非熱処理型と熱処理型を比較した場合、非熱処理型は強度が低いものの耐食性に優れ、熱処理型は高強度であるものの耐食性に劣る、というようにそれぞれ長所短所を有している。

アルミニウム合金の耐食性については、古くから大気暴露試験やアルコールによる腐食¹⁾、応力腐食割れ²⁾、腐食雰囲気での疲労強度^{3, 4)}など、数多くの研究が行われてきた。これまでの多くの研究により、海岸や海中などでの腐食速度や孔食の発生機構、腐食環境下での疲労限などについて報告されているが、比較的単純なモデルである腐食深さと機械的性質の関係についてはほとんど調査されていない。前述したとおり、アルミニウム合金は、ほとんどの場合、表面処理により耐食性を向上させたのち使用されているが、何らかの原因により表面皮

膜が破壊され、素地があらわれた場合、そこを起点に孔食や粒界腐食、全面腐食が発生し、美観の低下を招くとともに構造物の破損につながる恐れがある。経験的にこれらの腐食が構造物の破損の起点になることは容易に想像できるが、破損の起点となるための腐食深さについてはほとんど知られていない。これまでに疲労強度を中心に腐食と材料強度の関係について数多くの研究が行われてきたが、腐食環境が自然環境であるため評価に長期間を要し、また腐食深さではなく腐食時間との関係でまとめられているため、腐食状況との関係については十分把握できていない。

そこで本研究では、模擬腐食環境下で腐食させたアルミニウム合金の腐食深さと機械的性質の関係について調査し、あわせて破面観察を行った。

2. 実験方法

供試材には、JIS H4000, A2017 と A5052 の板厚 3mm のアルミニウム板を用い、それぞれの合金について引張試験片と衝撃試験片を図 1 に示す形状に機械加工した。その後、A2017 は、623K-3Hr の焼なまし、773K-3Hr 加熱保持後の水冷による溶体化処理を行い、その後、室温-96Hr 以上の常温時効を行った。また A5052 は、あらかじめ H34 相当の調質圧延されているものを用いた。

引張試験片と衝撃試験片は、局所的に腐食を生じさせるために、腐食させない部分を被覆し、保護した。引張

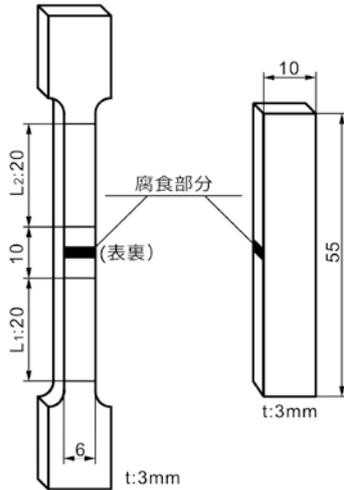


図1 試験片 概略図

試験片は、平行部の中央部分を約2mm幅で露出するようにビニルテープで被覆した。また衝撃試験片は、一般的なシャルピー衝撃試験片のノッチに相当する部分を腐食部とするために、この部分を約2mmの幅で露出するようにビニルテープで被覆した。腐食深さ測定用試験片は、幅10mm、長さ20mmの試験片の中央部が約2mm露出するように両端をビニルテープで被覆したものをを用いた。引張試験片、衝撃試験片は各3本を1組とし、これに腐食深さ測定用の試験片を加えて模擬腐食環境下に設置した。

試験片の腐食は、表1に示す2種類の腐食液中を用い、その腐食液中に試料を浸漬させて行った。この腐食液中に試験片を浸漬し、スターラーで攪拌しながら、液温 293 ± 2 (K)に保持した。この腐食液に前述の試験片を所定時間浸漬させることでアルミニウム合金表面に腐食を発生させた。所定時間の浸漬終了後、試験片を純水で洗浄し、乾燥させた。

腐食深さは、腐食した部分を切断、断面研磨した後、金属顕微鏡で観察して測定した。

引張試験は、万能材料試験機（楦オリエンテック、RTC-1310）を用い、試験速度2mm/minで行った。引張強さと耐力を算出する際の断面積は、腐食による寸法減少を含まない原断面積を用いた。また耐力は、引張試験片

表1 腐食条件

合金名	A2017		A5052		
	2A	2B	5A	5B	
腐食液	HCl (ml)	10	4	10	4
	H ₂ O ₂ (ml)	20			
	H ₂ O(ml)	1000			
液温(K)	293 ± 2				

の側面部分の中央部でひずみゲージを用い測定した。伸びは、試験片平行部に20mmの標点を2カ所けがき、試験後の標点長さとの差から求めた。

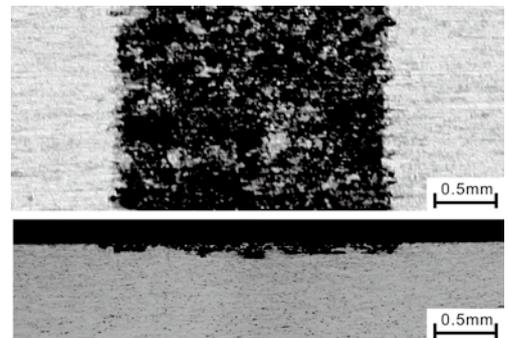
衝撃試験は、森試験機製作所 シャルピー衝撃試験機（秤量300J）を用い、試験温度は室温とした。なお衝撃試験結果は、一般的な衝撃試験片とは異なる試験片寸法であるため、吸収エネルギー（J）で求めた。

3. 実験結果

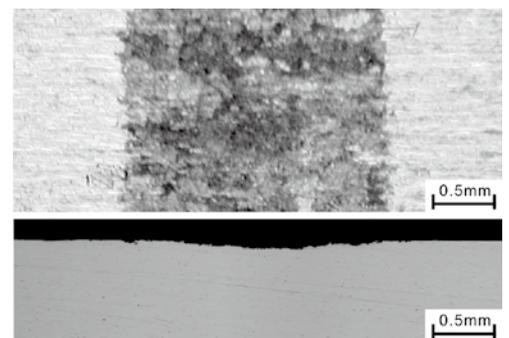
3-1 浸漬時間と腐食深さの関係

図2に、腐食後の試験片の金属顕微鏡観察結果を示す。図2に示すようにA5052では、腐食部全体が溶解した孔食になっており、A2017では、表面の溶解とともにやや粒界に沿うように腐食が進行していた。

図3にそれぞれの腐食液に浸漬したときの浸漬時間と腐食深さの関係を示す。ここで腐食深さは、一様ではなく観察位置により変化するため平均腐食深さでプロットした。また腐食液Aの腐食時間6, 9, 15Hについては範囲もあわせて示した。A2017, A5052のいずれの場合においても浸漬時間の増加とともに腐食深さは増加した。自然環境での暴露試験において、腐食深さは、腐食時間の1/3乗に比例する関係が知られているが、本実験の場合、浸漬時間とはほぼ直線関係であった。これは、自然環境への暴露試験では、年単位で評価しているのに対し、



(1) A2017



(2) A5052

図2 腐食部分の観察結果

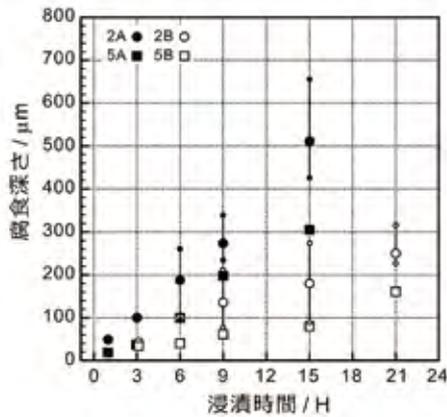


図3 親戚時間と腐食深さの関係

本研究では、腐食速度が速く、数時間単位で腐食が進行したためと考えられる。腐食速度は、塩酸濃度が高いほうが大きく、また全般的に A5052 の方が腐食速度は小さい。A5052 の場合、天然海水中に浸漬したときの孔食深さは約 10 年で 0.1~0.3mm⁵⁾ であることから、腐食深さから推定すると本研究における腐食条件 5A15 は、自然環境で 10 年前後と推定できる。

3-2 腐食による機械的性質の変化

図 4, 5 に腐食後のそれぞれの合金の材料試験結果を示す。ここで横軸はそれぞれの条件における平均腐食深さで示した。

A2017 の場合、引張強さは腐食深さが約 150 μm 付近から徐々に低下し、腐食条件 2A15 では 390MPa まで低下した。これに対し、耐力は腐食深さに関係なく、初期値と同程度であった。

腐食後の引張試験において、腐食条件 2A1, 2B3 では、破断は腐食部以外で発生し、それ以外の腐食条件では腐食部で破断した。このことから、腐食深さが 100 μm 以上になると応力集中を起し、破壊の起点になると考えられる。一方、伸びは、腐食により大きく低下し、2A6 (腐食深さ 188 μm) で腐食前の約 55%まで低下し、腐食深さの増加に伴い、さらに低下した。

吸収エネルギーは、腐食の初期段階から大きく低下し、腐食深さが 100 μm で約 50%, 250 μm 以上になると 30% 程度まで低下した。ここで衝撃試験において、局所的な腐食がノッチとして作用したことを確認するために、先端半径 5mm のボールエンドミルでノッチを加工した試験片に対し同様に衝撃試験を行い、腐食させた試験片と機械加工による試験片を比較した。ここでノッチ深さは、切削加工の切込み深さで表記した。試験片にノッチ加工を施すことで吸収エネルギーは減少するが、その傾向は腐食させた試験片よりも緩やかであった。また切削加工

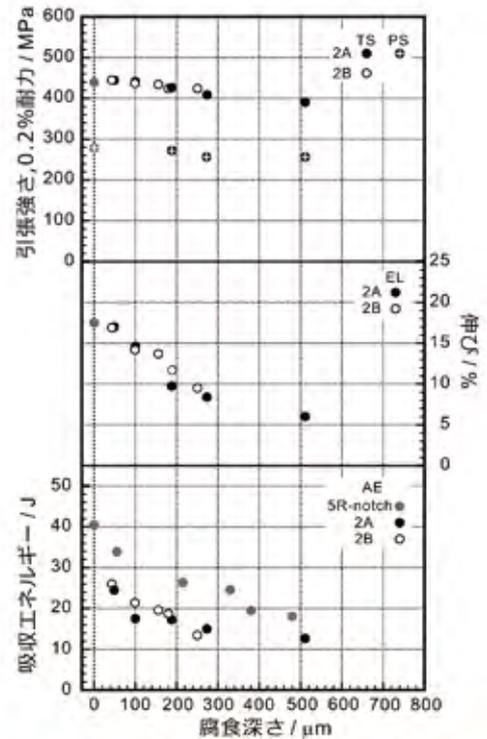


図4 腐食後の機械的性質の変化(A2017)

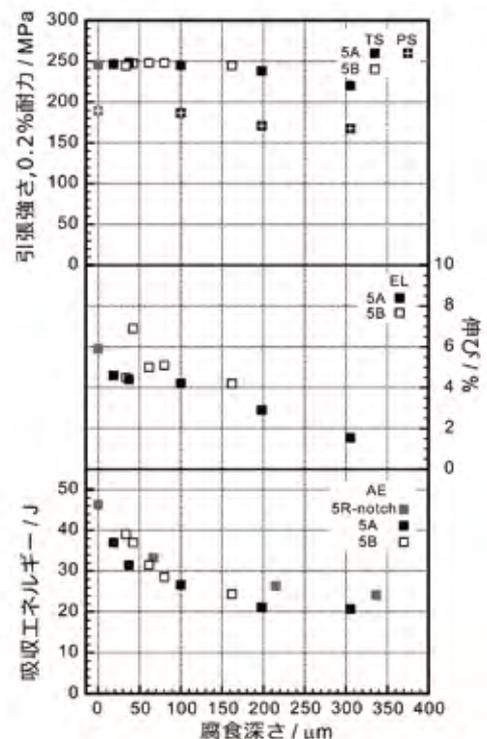


図5 腐食後の機械的性質の変化(A5052)

による場合、ノッチ深さが 200 μm で初期値の約 60%まで低下し、それ以降はほぼ一定の値になった。このことから、局所的な腐食は切欠きとして作用し、その影響は、機械加工による切欠きよりも大きくなることが確認でき

た。これは、A2017 の腐食形態が粒界腐食によるもので、腐食が局所的に材料内部の深くまで進展していたためと考えられる。

A5052 の場合、引張強さは浸食深さ 160 μm 程度までは腐食前と同程度であり、それ以上になると低下した。また腐食条件 5A1, 5A3, 5B1 では、腐食部以外で破断したが、それ以外の腐食条件では腐食部で破断した。このことから、腐食深さが 40 μm 以上になると応力集中を起し、破壊の起点になると考えられる。

衝撃試験における腐食深さの影響について検証するため、A2017 合金と同様に先端半径 5mm のボールエンドミルでノッチを加工した試験片を作製し、同様に吸収エネルギーを測定し、腐食試験片との比較を行った。ノッチを加工したことで吸収エネルギーは低下し、ノッチ深さが 200 μm 以上になるとほぼ一定の値になった。このときの吸収エネルギーは、腐食させた試験片の吸収エネルギーと同程度であった。これは、A5052 の腐食形態が孔食であり、機械加工によるノッチ形状と類似していたためと考えられる。

A2017, A5052 のいずれも塩酸濃度の低い腐食液 B の方が腐食速度は小さい。それぞれの腐食液で腐食させたときの腐食深さと機械的性質の関係をみてみると、いずれも腐食速度に関係なく、単純に腐食深さが増加するにつれ減少した。このことから、腐食環境により腐食速度が異なる場合でも腐食深さを測定することで、機械的性質の劣化を予測できると考えられる。

ここで、腐食による断面減少率と引張強さ減少率の関係を図 6 に示す。横軸は、それぞれの腐食条件の平均腐食深さで試験片の板厚が表面、裏面から減少したと仮定したときの初期板厚との割合であり、縦軸は腐食前の引張強さと腐食後の引張強さの割合である。図 6 から、腐食により断面積が減少したとしても初期の板厚の 90%程度までであれば引張強さはほとんど変化していない。これは、切欠きを有する試験片に対して引張試験を行った

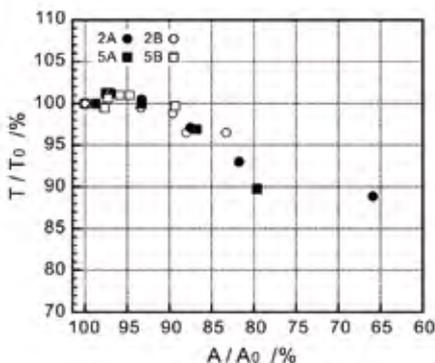


図 6 腐食による断面減少率と引張強さ減少率の関係

場合、切り欠き近傍のひずみ分布が変化することで引張強さ自体は低下しないことが知られており、この現象によるものと考えられる。それ以上の腐食量になると引張強さは低下したが、その値は断面積の減少で予測される割合よりも大きな値であった。この傾向を A2017 と A5052 で比較した場合、同様の傾向を示しており、局所的な腐食による切欠き効果が合金系により変化しないことを示唆している。

以上の結果をまとめると、次のようになる。A2017 合金の場合、引張強さ、伸び、吸収エネルギーは、腐食前ともっとも腐食深さの大きい 2A15 (平均腐食深さ 511 μm) と比較すると、引張強さは初期値の 89%、伸びは 34%、吸収エネルギーは 31%まで低下した。また A5052 合金では、引張強さ、伸び、吸収エネルギーは、腐食前と 5A21 (平均腐食深さ 305 μm) を比較すると、引張強さは 89%、伸びは 26%、吸収エネルギーは 45%まで低下した。このことから、引張強さは腐食深さに鈍感なのに対し、伸びと吸収エネルギーは、腐食深さに敏感であり、特に衝撃試験での吸収エネルギーは、腐食の初期で大きく低下し、ある程度まで腐食が進行すると一定の値になった。これは、アルミニウム合金の腐食環境下での疲労試験において、疲労限は腐食の初期段階では減少するものの一定期間をすぎると疲労限はほぼ一定の値になることと同様であり、腐食発生のきっかけを防ぐことの重要性を示している。

3-3 破面観察結果

実際の構造物の破損において、破損の原因を調査する上で破面の観察は重要であり、観察結果から原因を推定できる場合が多い。そこで破損部の観察を行い、腐食による破面への影響を調査した。図 7 に 2A と 5A の衝撃試験後の破面観察結果を示す。図 7 より、2017 合金の試験後の破面は、腐食部と中央部のいずれもディンプルが認められ、延性破壊の様相を呈していた。また A5052 合金でも同様にディンプルが認められた。腐食環境に起因

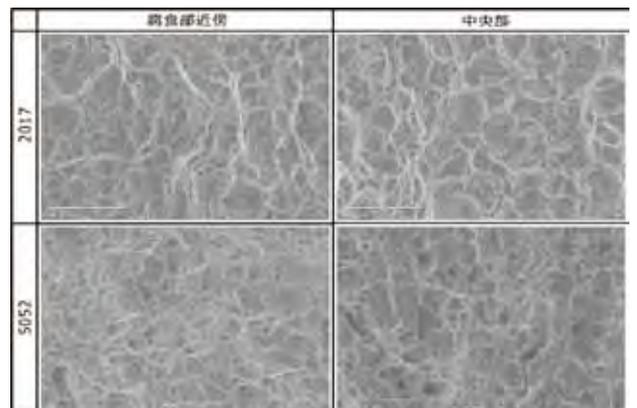


図 7 衝撃試験片の破面観察結果

する破壊，例えば粒界腐食や応力腐食割れでは起点に粒界破壊が認められることがあるが，本研究において，A2017，A5052 のいずれにおいても粒界破壊は認められなかった。

以上のことから表面に腐食が発生した A2017，A5052 が破損した場合，破面の観察結果から原因を特定することは難しく，使用環境の確認と破損部全体の観察，変形の有無などを確認し，使用環境の確認が重要であると考えられる。

4. 結言

A2017 合金と A5052 合金について，模擬環境下で局所させたときの腐食深さと機械的性質の関係について調査した結果，次のことが明らかになった。

- (1) 腐食時間の増加とともに腐食深さは増加した。このときの腐食形態は，A2017 は孔食と粒界腐食であり，A5052 は孔食であった。
- (2) 腐食による引張強さの変化を調査したところ，A2017，A5052 のいずれにおいても腐食深さの増加とともに低下し，A2017 では腐食深さ $511\mu\text{m}$ で初期値の 89%に，A5052 合金では腐食深さ $305\mu\text{m}$ で初期値の 89%になった。また腐食深さが A2017 では約 $100\mu\text{m}$ ，A5052 では約 $40\mu\text{m}$ になると腐食した箇所が最終破断位置になった。
- (3) 吸収エネルギーは，腐食により大きく低下し，A2017 では，腐食深さ約 $100\mu\text{m}$ で初期値の 50%程度まで低下し，切削加工で切欠きを加工した場合よりも小さな値であった。A5052 の場合，腐食深さ約 $100\mu\text{m}$ で初期値の約 50%まで低下したが，切削加工で切欠きを加工した場合と同程度の値であった。
- (4) 引張試験，衝撃試験後の破損部の観察したところ，いずれの合金においても腐食を特徴づける様相は認められなかった。

参考文献

- 1) 土田 敬之：Zairyo-to-Kankyo, Vol.53, No.1, p.44 (2004)
- 2) 伊豆 正弥，皆川 一泰，佐藤 栄一：軽金属，Vol.33, No.7, p.386 (1983)
- 3) 竹内 勝治：軽金属，Vol.1955, No.16, p.110 (1955)
- 4) Haftirman, 服部 修次，岡田 庸敬：日本機械学会論文集(A編)，Vol.62, No.597, p.1140 (1996)
- 5) アルミニウムハンドブック：日本アルミニウム協会，p.59 (2006)