

# 粒界腐食感受性と水素脆性からみた アルミニウム合金の応力腐食割れ\*

箕田 正\*\*, 戸次 洋一郎\*\*\*

## Stress Corrosion Cracking of Aluminum Alloys from the Viewpoint of Intergranular Corrosion Sensitivity and Hydrogen Embrittlement\*

Tadashi Minoda\*\* and Yoichiro Bekki\*\*\*

### 1. 緒言

アルミニウム合金は比重が小さく比強度が高いことから、航空機や新幹線などの輸送機器に多用されている。特に2000系や7000系合金は、静的強度や疲労強度に優れることから構造材として用いた場合に大きな軽量化効果が得られるが、一方で応力腐食割れ(SCC; Stress Corrosion Cracking)感受性を有することからSCCを考慮した設計が行われる。7000系合金は日本で開発された超々ジュラルミン(ESD; Extra Super Duralumin)が世界初の実用化であるが、開発当初から応力腐食割れ(時期割れ)に注目し、その開発段階では様々なSCC評価方法が検討され、開発された<sup>1)</sup>。

ここではアルミニウム合金のSCCについて、粒界腐食感受性と水素脆性の両面から推定メカニズムを概説する。

### 2. SCCの特徴

SCCは高張力鋼や高力マグネシウム合金でも感受性を有する。Fig. 1に1960~1970年に西欧および北米で発生した航空機用材料の応力腐食割れ事故統計を示すが、高力アルミニウム合金による事故件数が最も多い<sup>2)</sup>。

アルミニウム合金のSCCについては、これまで多くのデータが採取され、本誌でも解説されている<sup>3-6)</sup>。SCCは2000系合金、5000系合金(マグネシウムを3.5%

以上含有)と7000系合金(Al-Zn-Mg系, Al-Zn-Mg-Cu系)で起こることが知られている。また一部の6000系合金も実験室レベルでSCC感受性が報告されている<sup>7)</sup>。各種アルミニウム合金の耐食性比較をTable 1

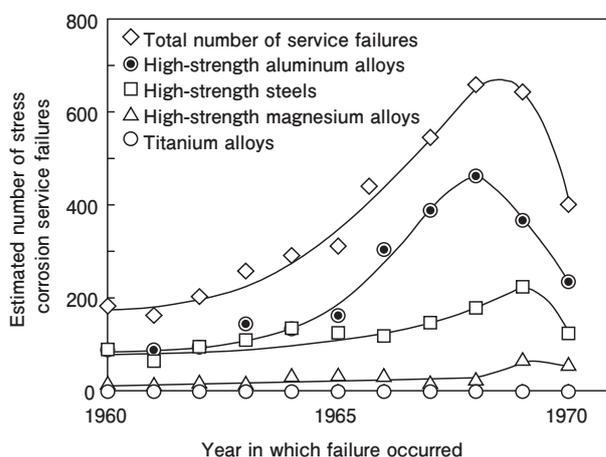


Fig. 1 Estimated number of stress corrosion service failures of aerospace products in western Europe and North America from 1960 to 1970<sup>2)</sup>.

Table 1 Comparison of corrosion resistance of various aluminum alloys<sup>8,9)</sup>.

Alloy	Temper	Ultimate tensile strength	Resistant to general corrosion	Resistant to SCC
2017	T4	427MPa	D	C
2024	T4	470MPa	D	C
5052	H38	290MPa	A	A
5056	H38	414MPa	A	C
6063	T5	186MPa	A	A
6061	T4	241MPa	B	B
6061	T6	310MPa	B	A
7075	T6	572MPa	C	C
7075	T73	503MPa	C	B

A: Excellent ↔ D: Poor

\* 本稿の主要部分は、軽金属, 72 (2022), 431-440に掲載。

The main parts of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 72 (2022), 431-440.

\*\* (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第一研究部 博士(工学)

Research Department I, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Ph. D.(Eng)

\*\*\* (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第一研究部

Research Department I, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

に示す<sup>8,9)</sup>。7075-T6材とT73材にみられるように、同じ合金でも質別によって耐SCC性は変化するが、2000系合金および7000系合金(T73材を除く)は一般耐食性も耐SCC性も悪い。一方で5000系合金は一般耐食性に優れるにもかかわらず、耐SCC性が悪い特徴をもつ。7204 (7N01)-T6材に発生したSCCの外観と断面をFig. 2に示す。SCCは粒界割れの形態を取ることが特徴であり、腐食環境下で引張応力が作用すると発生する。SCCの主な発生要因として、Fig. 3に示す3つの要因が考えられている<sup>10)</sup>。①腐食が優先的に粒界に沿って起こる陽極溶解説、②粒界に拡散した水素による脆化で起こる水素脆化説、③粒界に沿った不動態皮膜の破壊による不動態皮膜説であり、それぞれクラックが進展すると考えられている。破壊の本質が「電気化学的な溶解」と「機械的な亀裂進展」に分かれており、大別すると粒界腐食と水素脆化の2種類と考えられる。そこで、粒界腐食と水素脆化の観点で以下に整理する。

### 3. アルミニウム合金の粒界腐食感受性

粒界腐食はマトリックス、PFZ (Precipitate Free Zone; 無析出帯)、粒界析出物のそれぞれの電位差によって卑な部分が溶解することで生じる。25℃での

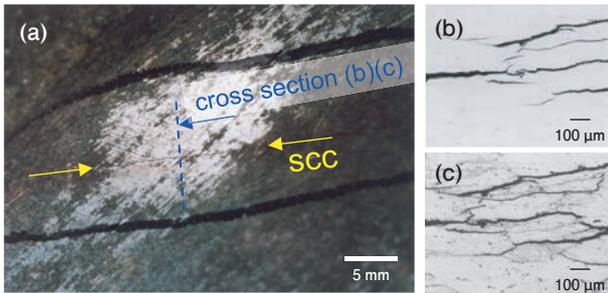


Fig. 2 Appearance and cross section of SCC occurred in a 7204-T6, (a) appearance, (b) cross section (before etching), (c) cross section (after etching).

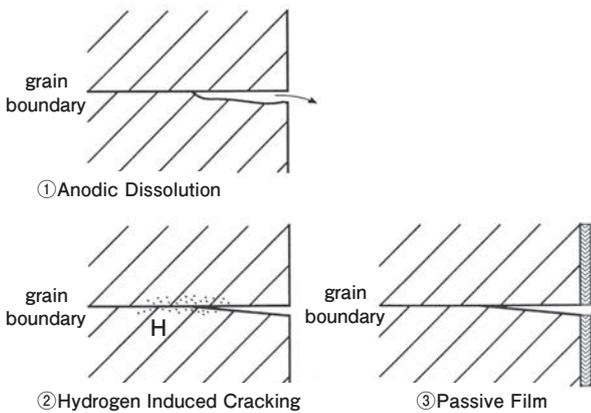


Fig. 3 Schematic representations of the postulated theories of SCC for aluminum alloys<sup>10)</sup>.

53g/L NaCl + 3g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液中において、マトリックス電位はFig. 4に示すように添加元素によって変化し、銅やマンガンは電位を貴、亜鉛は卑にし、マグネシウムはほとんど変化しない。Fig. 4と同様の水溶液中におけるアルミニウム合金固溶体および化合物の電極電位をTable 2に示す<sup>11)</sup>。2000系合金の場合、銅が固溶すると電位が貴になり、固溶量が多いほど純アルミニウムとの差が大きくなる。またθ相(CuAl<sub>2</sub>)とAl-Cu固溶体との電位差は小さい。Al-Cu合金の443K時効に伴う粒界近傍の組織変化をFig. 5に示す<sup>12)</sup>。図中のSDZはSolute Depleted Zone (溶質欠乏帯)を示す。Fig. 5にみられるように、結晶粒界にAl-Cu金属間化合物が析出すると、粒界に沿ったSDZが生成し、時効が進むにつれて成長する。SDZは銅の固溶量が少ないため、マトリックスよりも電位が卑になり連続的な粒界腐食の経路になる。2017合金に発生した粒界腐食の例をFig. 6に示す<sup>13)</sup>。

5000系合金の場合、Table 2にみられるようにマグネシウムが固溶しても電位の変化は小さいが、Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>

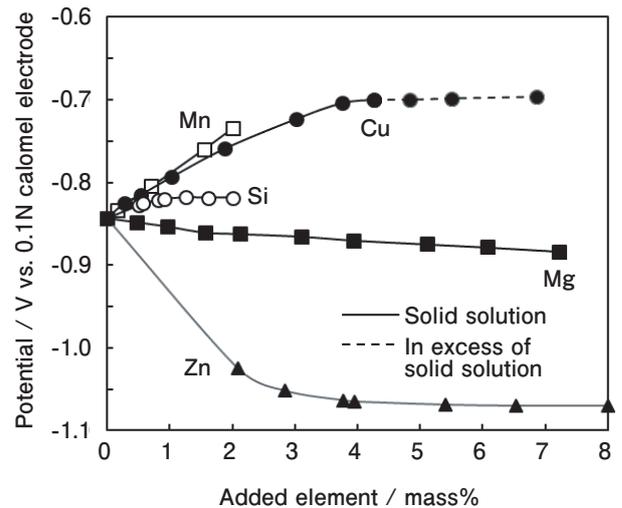
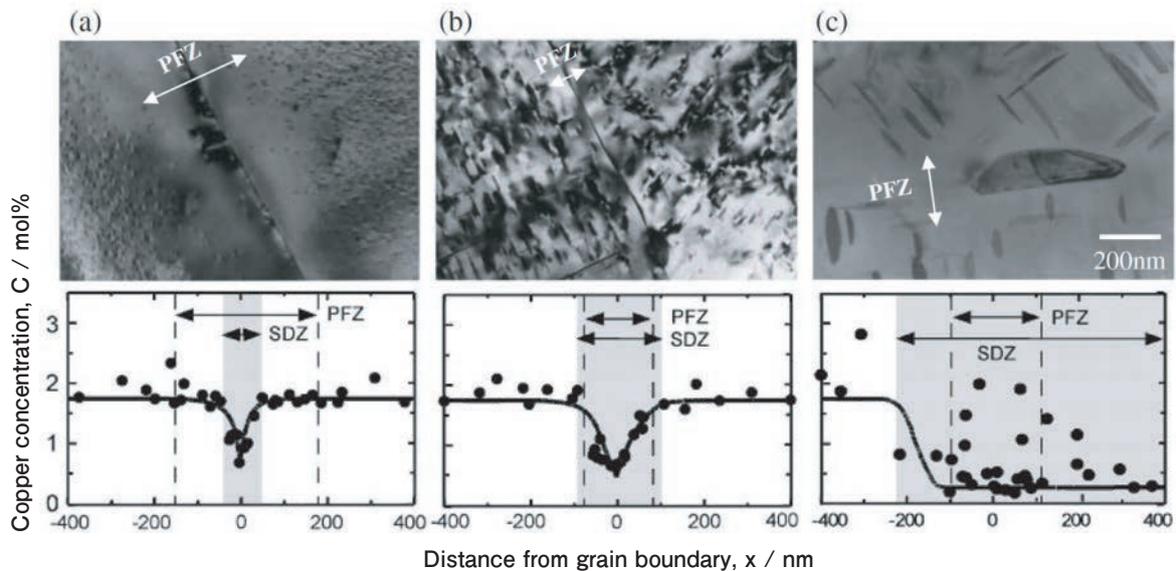


Fig. 4 Effects of principal alloying elements on the electrolytic-solution potential of aluminum. Potentials are for solution-treated and quenched high-purity binary alloys in a solution of 53 g/L NaCl plus 3 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 25°C<sup>9)</sup>.

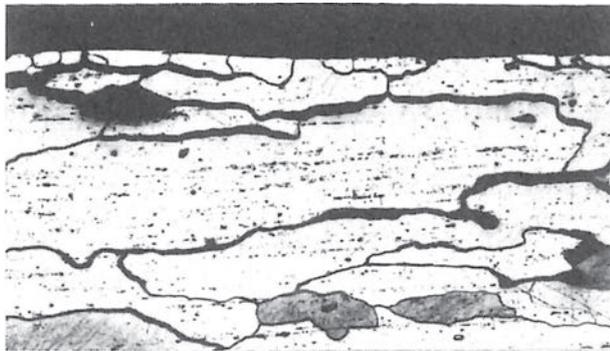
Table 2 Electrolytic potentials of aluminum solid solutions and micro-constituents<sup>11)</sup>.

solid solutions / micro-constituents	Potential, V	solid solutions / micro-constituents	Potential, V
Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	-1.24	99.95%Al	-0.85
Al+4%MgZn <sub>2</sub> (solid solution)	-1.07	Al+1%Mg <sub>2</sub> Si (solid solution)	-0.83
Al+4%Zn (solid solution)	-1.05	Al+1%Si (solid solution)	-0.81
MgZn <sub>2</sub>	-1.05	Al+2%Cu (solid solution)	-0.75
CuMgAl <sub>2</sub>	-1.00	CuAl <sub>2</sub>	-0.73
Al+1%Zn (solid solution)	-0.96	Al+4%Cu (solid solution)	-0.69
Al+7%Mg (solid solution)	-0.89	FeAl <sub>3</sub>	-0.56
Al+5%Mg (solid solution)	-0.88	NiAl <sub>3</sub>	-0.52
Al+3%Mg (solid solution)	-0.87	Si	-0.26
MnAl <sub>6</sub>	-0.85		

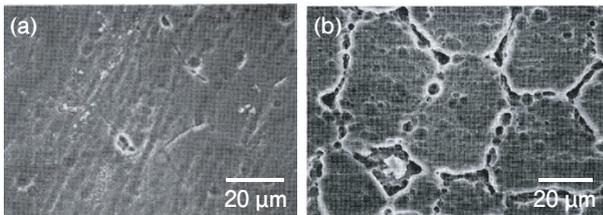
0.1N calomel scale, measured in an aqueous solution of 53 g per liter NaCl + 3 g per liter H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 25 °C.



**Fig. 5** TEM micrographs and EDX profiles around grain boundaries of the Al-Cu alloy aged at 160 °C for 7.2 ks (under-aged) (a), 90ks (peak-aged) (b) and 1728ks (over-aged) (c). The average widths of precipitate free zone (PFZ) and solute depletion zone (SDZ) are also indicated by arrows<sup>12)</sup>.

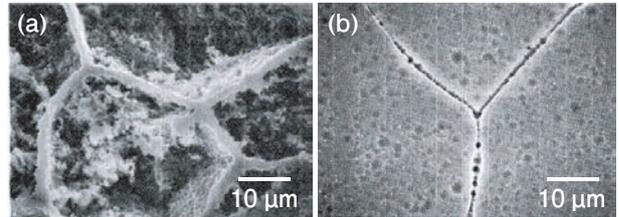


**Fig. 6** Example of intergranular corrosion which was occurred in 2017 alloy<sup>13)</sup>.



**Fig. 7** Scanning electron micrographs of Al-Mg alloy surface after anodic dissolution test in deaerated 1N AlCl<sub>3</sub> solution. (a) water quenched, 100 μA/cm<sup>2</sup> for 20 h, (b) furnace cooled, 100 μA/cm<sup>2</sup> for 20 h<sup>14)</sup>.

(β相)の電位は極めて卑である。このことから結晶粒界にβ相が析出すると、β相の優先腐食により粒界腐食が生じる。Al-7mass%Mg合金について、420°C・2hの溶体化処理後、水冷を行った場合と炉冷を行った場合の1N-AlCl<sub>3</sub>溶液中での陽極溶解試験結果をFig. 7に示す<sup>14)</sup>。水冷材ではβ相の粒界析出をほとんど生じないため粒界腐食は軽度であるが、炉冷材は冷却中に断続的にβ相の粒界析出が生じるため、断続的な粒界腐



**Fig. 8** Surface observation on an Al-Zn-Mg alloy after (a) anodic dissolution for 1 h in 1/3M AlCl<sub>3</sub> solution at 40 °C ( $i=1 \text{ mA/cm}^2$ ), and (b) potentiostatic dissolution for 20 h in 1/3M AlCl<sub>3</sub> solution at 40 °C ( $E=-1050 \text{ mV vs SCE}$ )<sup>15)</sup>.

食がみられる。

7000系三元合金 (Al-Zn-Mg合金) の場合、Table 2にみられるように亜鉛が固溶すると電位は卑になるが、MgZn<sub>2</sub> (η相)の電位はAl-Zn (Mg) 固溶体と大差がない。そのため時効によって粒界上にη相が析出すると、粒界に沿って亜鉛の溶質欠乏層 (SDZ) が生成するが、SDZは亜鉛の固溶量が少ないためマトリクスよりも電位が貴になる。Al-4.2mass%Zn-1.4mass%Mg合金の腐食挙動をFig. 8に示すが、定電流電解では粒界 (SDZ) が腐食せずに残存する<sup>15)</sup>。また電位を調整しη相を優先腐食させると、粒界及び粒内で断続的に軽度な腐食が起こる。このことから、Al-Zn-Mg系合金では粒界腐食は生じにくいことが分かる。ただし銅を添加したAl-Zn-Mg-Cu合金の場合には、銅が固溶することで電位が貴になるため、銅のSDZにより粒界腐食を生じる可能性がある。

#### 4. アルミニウム合金の水素脆化感受性

アルミニウム合金の水素脆化感受性の評価には、湿度制御雰囲気での低ひずみ速度試験法 (SSRT : Slow Strain Rate Testing) による引張試験が広く用いられている。SSRTによる水素脆化感受性の評価はFig. 9に模式的に示すように、アルミニウム合金表面の自然酸化皮膜を連続的に破壊し、塑性変形で露出した新生面と水分の反応によって生じる水素原子の一部がアルミニウム合金内部に侵入することで行われる<sup>16)</sup>。7075-T6材について、湿度を4条件で変化させた大気中と、70MPa高圧水素ガス中で行われたSSRT試験結果をFig. 10に示す<sup>17)</sup>。湿度90%のSSRT引張試験は70MPa高圧水素ガス雰囲気中よりも延性低下が大きいことから、条件としてはより過酷であり、さらに70MPaの高圧水素ガス環境に相当するのは湿度25%にほぼ対応することが示されている<sup>17)</sup>。このことは水素脆化を示す材料は、通常の室内湿度でも影響を受ける可能性を示

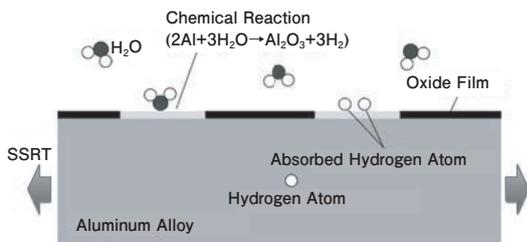


Fig. 9 Schematic illustration of aluminum surface situation during Slow Strain Rate Test (SSRT) in controlled humidity environment<sup>16)</sup>.

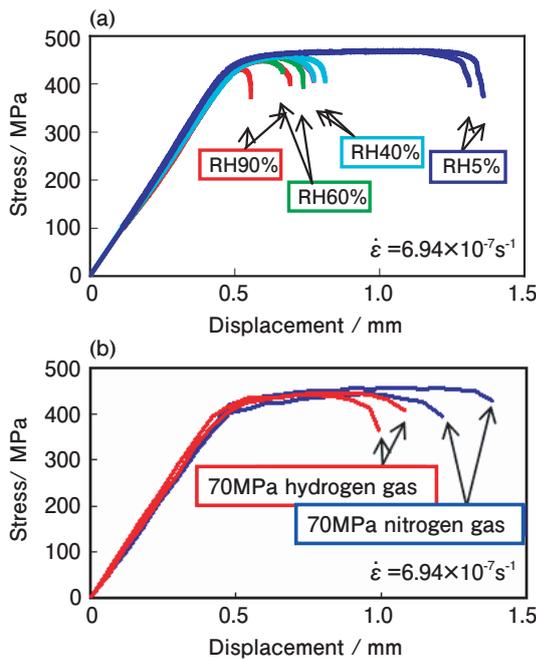


Fig. 10 SSRT properties of 7075-T6 material, (a) humid air environment, (b) 70MPa high-pressure hydrogen environment<sup>17)</sup>.

唆する。

2000系合金T6材の湿度制御雰囲気中のSSRT試験による応力変位曲線図をFig. 11に示す<sup>18)</sup>。銅およびマグネシウムの添加量にかかわらず、いずれもDNG (乾燥窒素雰囲気) に対してRH90%では延性の低下がみられないことから、水素脆性を示さないことが分かる。

5000系合金O材の湿度制御雰囲気中のSSRT試験による応力変位曲線図をFig. 12に示す<sup>19)</sup>。Al-5mass%Mg合金は、O材では0.4mass%Cuの有無に拘わらず水素脆性を示さない。一方、Fig. 13に示すように、20%冷延後に鋭敏化処理を行った場合は水素脆化感受性を示し、鋭敏化処理の前に安定化処理を行うと水素脆化感受性は軽度になる<sup>19)</sup>。粒界上に連続的に析出するβ相は水素脆化感受性を高めるが、安定化処理によりβ相を凝集・粗大化させて分断すると水素脆化感受性が下がることが示されている。東ら<sup>20)</sup>はAl-8mass%Mg合金において、陰極電解法で水素を導入してその脆化特性を検討した結果、熱処理によって時効硬化を示す領域で水素脆化を生じることを示し、粒界析出が最も進んだ段階において粒界に沿ったほぼ連続的な脆化径路ができると推測している。

7000系 (Al-Zn-Mg三元系) 合金T6材の湿度制御雰囲気中のSSRT試験による応力変位曲線図をFig. 14に示す<sup>18)</sup>。いずれも水素脆化を示すが、高濃度組成の方が顕著である。RH90%での引張試験片の破断面は、DNGでの破断面に比べて粒界破壊が顕著であった。またFig. 10に示したように、銅を含有する四元合金 (7075

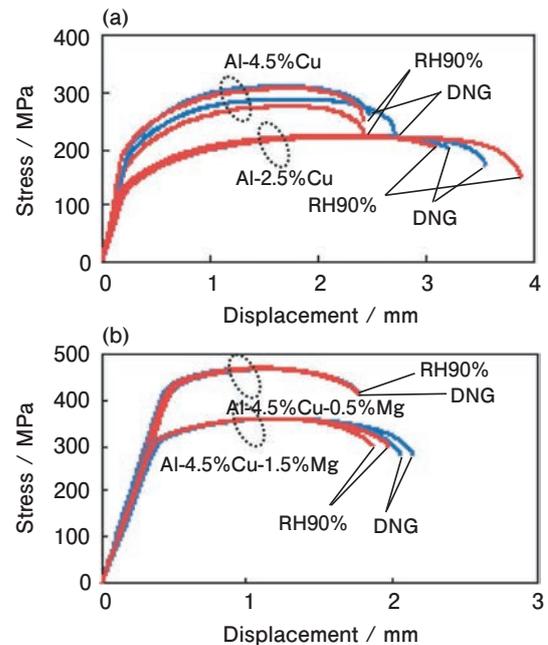
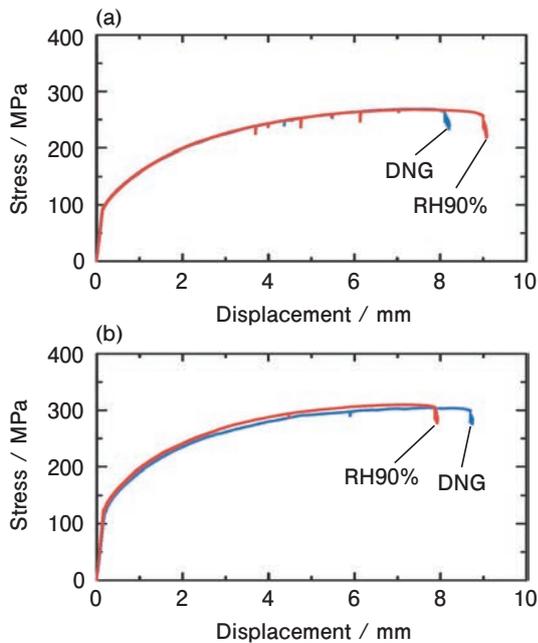


Fig. 11 Stress-displacement curves for SSRT tests of the 2xxx-T6 materials under controlled experimental humidity, (a) Al-Cu, (b) Al-Cu-Mg<sup>18)</sup>.

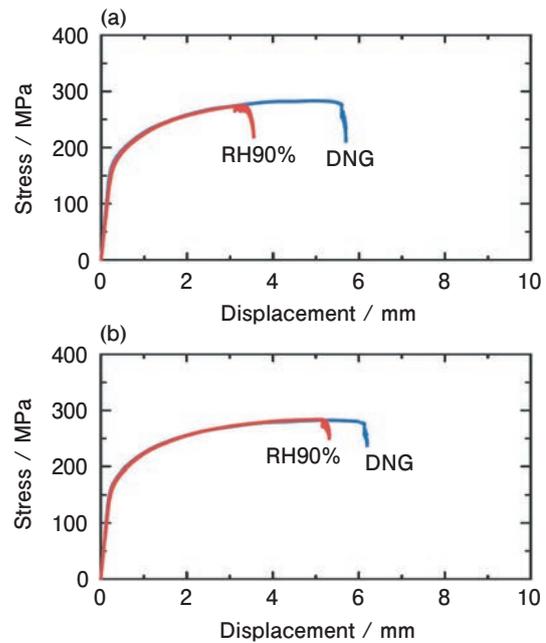


**Fig. 12** Stress-displacement curves of 5xxx alloys in O temper based on the SSRT tests under controlled experimental humidity. (a) Al-5.0mass%Mg, (b) Al-5.0mass%Mg-0.4mass%Cu<sup>19</sup>.

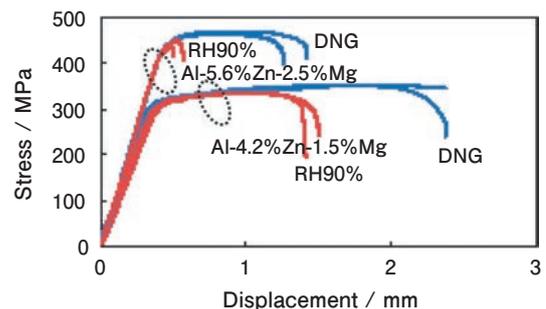
合金)でも明らかな水素脆化感受性を示している。7000系合金は2000系合金に比べて静的強度は高いが疲労特性に劣るため、航空機では引張疲労負荷のかかる部位には使用せず、圧縮疲労負荷を受ける主翼上面外反や胴体の桁材などの一部に用いられているが、最近の研究で7000系合金の疲労特性に水素脆化が関与していることが示唆されている<sup>21)</sup>。

## 5. SCCのメカニズム

以上のデータより、アルミニウム合金の粒界腐食感受性および水素脆性とSCCの推定メカニズムをTable 3にまとめる。2000系合金の場合、水素脆化感受性を示さないが、粒界近傍に生成したSDZの電位が卑なことから、引張応力で加速された粒界腐食がSCCの原因と考えられる。5000系合金の場合、粒界に析出した $\beta$ 相が卑なことから、 $\beta$ 相の優先溶解による粒界腐食が主因と考えられるが、 $\beta$ 相が粒界に連続的に析出すると水素脆化により亀裂進展が加速されると考えられる。7000系三元合金の場合には、粒界に析出した $\eta$ 相が貴なことから粒界腐食は生じないが、水素脆化感受性を有することから、腐食によってチャージされた水素によって粒界が脆性的に破壊すると考えられる。銅を添加した四元合金の場合も水素脆化が主因と考えられるが、粒界近傍の電位分布によっては、粒界腐食による加速も考えられる。



**Fig. 13** Changes of stress-displacement curves of 20% cold rolled Al-5.0mass%Mg alloy based on the SSRT tests under controlled experimental humidity, (a) with sensitization treatment at 150 °C for 64 h, (b) with stabilization treatment at 230 °C for 7 h and sensitization treatment at 150 °C for 64 h<sup>19</sup>.



**Fig. 14** Stress-displacement curves for SSRT tests of the Al-Zn-Mg alloys in T6 temper under controlled experimental humidity<sup>18)</sup>.

## 6. 合金系ごとのSCC挙動と対策

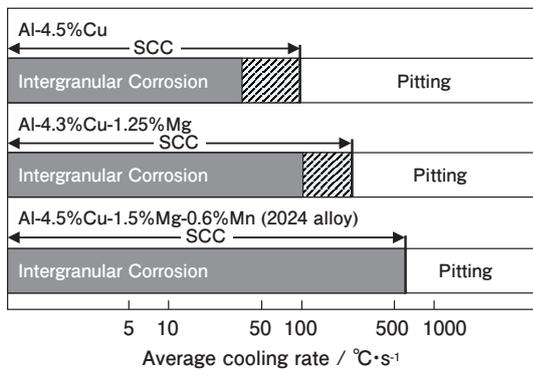
### 6.1 2000系

2000系合金の粒界腐食および応力腐食割れ性感感受性に及ぼす冷却速度の影響をFig. 15に示す<sup>22)</sup>。冷却速度が小さい場合、粒界腐食、SCCともに感受性を示すが、冷却速度が大きい場合は感受性を示さない。さらに銅およびマグネシウム添加量が多いほど、粒界腐食およびSCC感受性を示す範囲が広い。2017合金の180 °C時効時間に伴う粒界腐食挙動およびSCC破断寿命の変化を、それぞれFig. 16およびFig. 17に示す<sup>23)</sup>。粒界腐食は時効時間とともに顕著になり、4 hで最も高い感受性を示した後、10 h以上では感受性が低下する。一方、

**Table 3** Sensitivity to intergranular corrosion and hydrogen embrittlement, and estimated mechanisms of SCC occurrence.

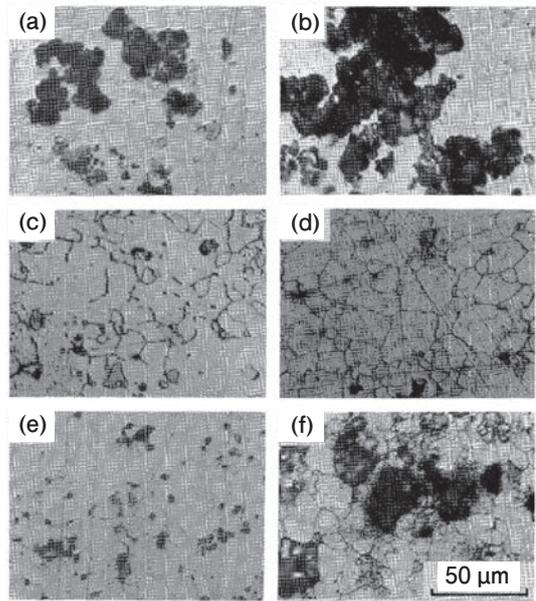
Alloy	Sensitivity to intergranular corrosion		Sensitivity to hydrogen embrittlement	Presumed SCC mechanism
	Exist or not	Cause		
2xxx	○	Copper precipitates on the grain boundaries and the copper depleted zone is formed. Preferential corrosion occurs at copper depleted zones because they are less noble.	×	Intergranular corrosion at copper depleted zones is accelerated by tensile stress.
5xxx	△	$\beta$ phases precipitate on the grain boundaries. $\beta$ phases are preferentially corroded because they are less noble, and it becomes into intergranular corrosion when the $\beta$ phases consecutively precipitate.	△	Intergranular corrosion by $\beta$ phases which consecutively precipitated on the grain boundaries is accelerated by tensile stress. Cracking is accelerated by hydrogen embrittlement depending on the $\beta$ phase condition.
7xxx	×	Zinc depleted zones along grain boundaries form by the precipitation of $\eta$ phases on the grain boundaries. Intergranular corrosion does not occur because the zinc depleted zones are noble.	○	Brittle fracture of grain boundaries by hydrogen which are introduced by corrosion.

○; Exist, △; Slightly exist, ×; Do not exist

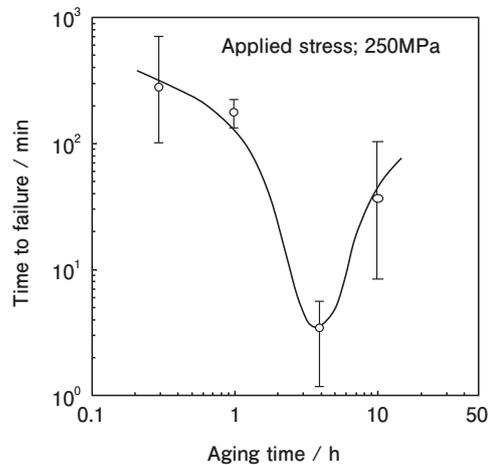


**Fig. 15** Effect of cooling rate during quenching between 400 to 315 °C on susceptibility to intergranular corrosion and stress corrosion cracking of 2xxx alloys. Darkened area is susceptible to intergranular corrosion in NaCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution. SCC tests in 3.5% NaCl alternative immersion (10/50 min cycle)<sup>23)</sup>.

SCC破断寿命についても粒界腐食と同様、4 hで最も短時間を示しており、粒界腐食感受性と同じ挙動であることから、どちらも銅のSDZに起因していることが分かる。2024合金の強度およびSCC感受性に及ぼす時効時間の影響をFig. 18に示す<sup>24)</sup>。時効時間とともにSCC感受性が高くなり、190 °C-2 hでピークとなり、その後は感受性が下がる。また長時間の時効で強度は向上するため、破壊靱性値は低下するが、強度と耐SCC性の両立は可能になる。2000系合金の人工時効に伴う粒界腐食挙動変化の模式図をFig. 19に示す。粒内析出よりも粒界析出の方が速いため、時効によりSDZが生成し粒内との電位差が大きくなるが、その後粒内の電位が下がることでSDZとの電位差が小さくなる。焼入れの冷却速度が遅い場合には、冷却過程で粒界析出が生じるため、焼入れ直後の段階でもSDZが生成し、粒界腐食感受性が高くなる。



**Fig. 16** Surfaces after galvanostatic anodic dissolution, (a) aged for 0 h, (b) aged for 0.3 h, (c) aged for 1 h, (d) aged for 4 h, (e) aged for 10 h, (f) aged for 30 h<sup>23)</sup>.



**Fig. 17** Effect of aging time at 180 °C on the time to failure in 1 M NaCl+0.3mass%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 °C)<sup>23)</sup>.

6.2 5000系

5000系合金の応力腐食割れ感受性に及ぼすマグネシウム量の影響を Fig. 20 に示す<sup>25)</sup>。マグネシウム添加量が多いほどSCC感受性が増し、さらにO材よりもH材の方がより少ないマグネシウム量で感受性が発現する。5000系合金の応力腐食割れ感受性に及ぼす温度の

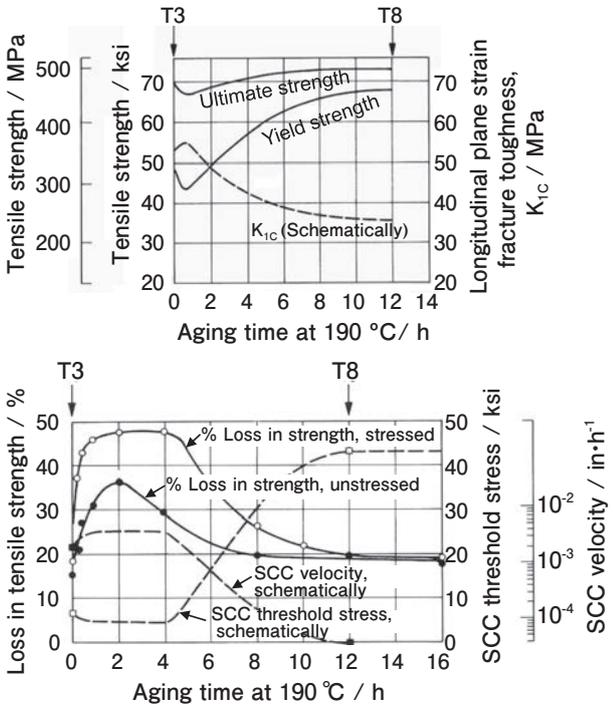


Fig. 18 Effects of artificial aging on the mechanical and fracture properties and the stress-corrosion properties of alloy 2024<sup>24)</sup>.

影響を Fig. 21 に示す<sup>26)</sup>。マグネシウム量が3.5mass%

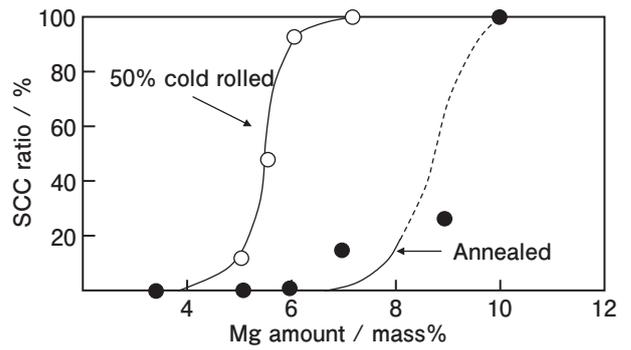


Fig. 20 Influence of Mg content on the susceptibility to stress corrosion cracking of 5xxx alloy<sup>25)</sup>.

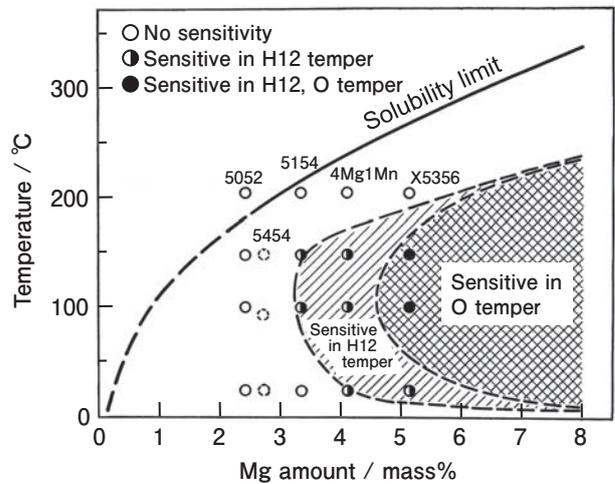


Fig. 21 Influence of temperature on the sensitivity to stress corrosion cracking of 5xxx alloy<sup>26)</sup>.

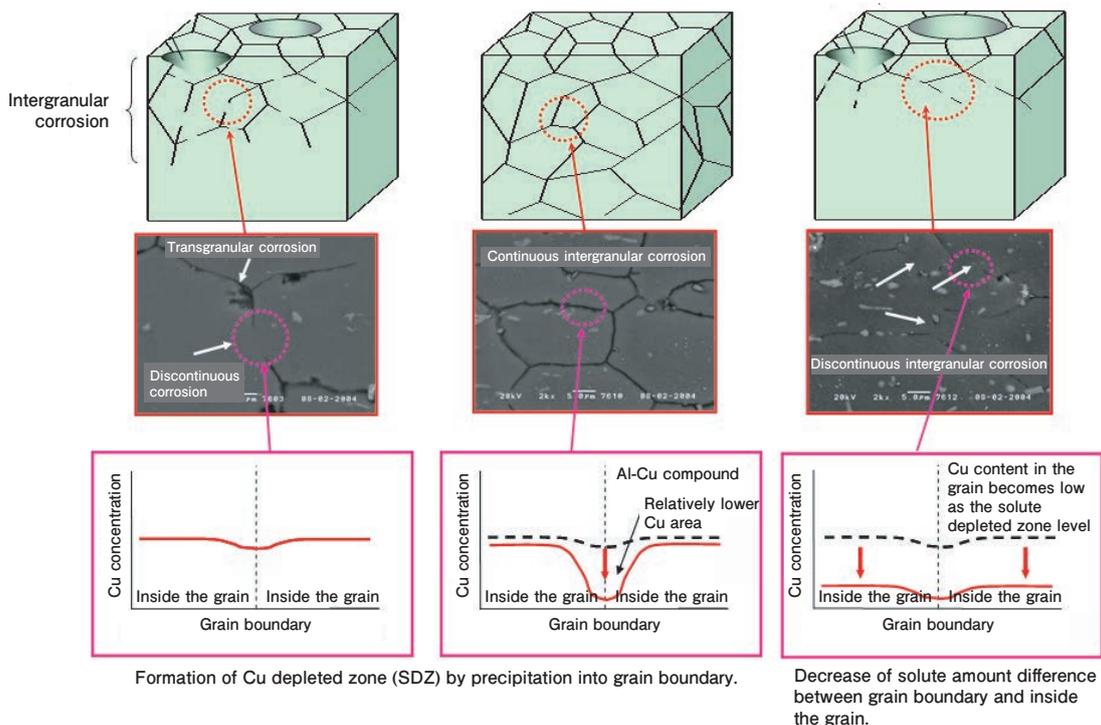


Fig. 19 Schematic model of the change in the intergranular corrosion properties by artificial aging in 2000 series alloy.

以下であれば質別や使用温度によらずSCC感受性は示さないが、4.5mass%以上になるとO材でも80℃程度以上の高温環境でSCC感受性を示す。さらに7mass%以上になるとO材かつ室温環境でもSCC感受性を示す。5356-H材のSCC発生に必要な時効温度と時効時間の関係をFig. 22に示す<sup>26)</sup>。室温では4年、65℃では6ヶ月、100℃では1週間、150℃では1日の時効で割れが発生するようになり、205℃時効材は割れを示さない。SCC感受性を示す時効条件範囲では、粒界析出物によってケラーエッチングで粒界が鮮明に顕れることが示されている。このように5000系合金では、冷間加工を加えて100-150℃の熱処理を行うことでSCC感受性が鮮明になることから、増感処理(鋭敏化処理)として30%の冷間加工後、120℃-7日の時効を行う条件がよく用いられている。Fig. 22のデータで計算すると、120℃-7日の熱処理は室温(20℃)の20年程度の時効に相当する。また5000系合金のSCCは結晶粒界のβ相の連続性に依存する。Al-8Mg合金のSCC寿命に対する軟

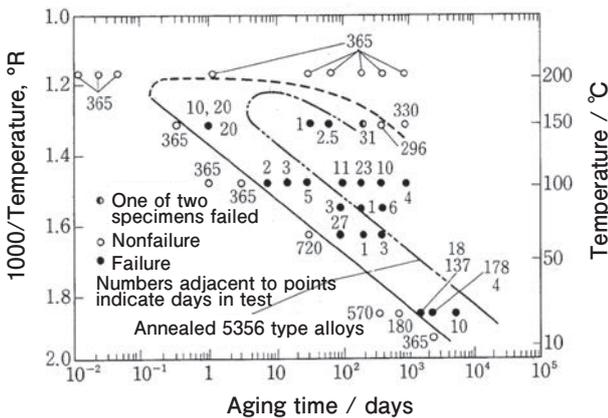


Fig. 22 Approximate time required to sensitize strain hardened X5356-type alloys to stress corrosion cracking (75% to yield stress, 3.5%NaCl alternative immersion)<sup>26)</sup>.

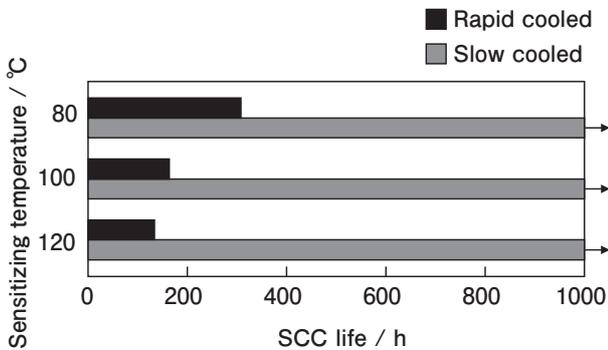


Fig. 23 Effect of cooling conditions after annealing and the sensitizing temperature on the SCC life of the Al-8Mg alloy. The sensitizing treatment was 30% cold rolling and heating at 80-120℃ for 200 h. SCC test was performed at the stress of 147 MPa by 3-point bending and 5%NaCl spraying.

化処理後の冷却条件と増感処理温度の影響をFig. 23, Al-8Mg合金H12材の120℃-7日増感処理後の断面光学顕微鏡組織をFig. 24に示す。水冷材では粒界のβ相が連続しているが、徐冷材では断続的であり、SCC試験でも割れが発生していない。徐冷によって粒界析出物が成長して断続的になることで、β相のアノード溶解によるSCC進展が遅くなったと考えられる。以上のように5000系合金では、結晶粒界のβ相を不連続にすることが耐SCC性向上に有効であり、熱処理での制御とともに、溶接等を行う際には入熱によるβ相の固溶と再析出の制御がポイントとなる。

### 6.3 7000系

7075-T6材について、引張応力側を腐食環境から絶縁した両ノッチ付き曲げ試験片の応力亀裂の進展状況をFig. 25に示す<sup>27)</sup>。腐食環境面(圧縮側)では割れが発生せず、腐食環境と絶縁した引張応力側のみ割れが発生していることから、浸透した水素の引張応力場への拡散が脆性を引き起こしたことを示している。水素脆性を含む応力腐食割れの機構をFig. 26に示す<sup>28)</sup>。電気化

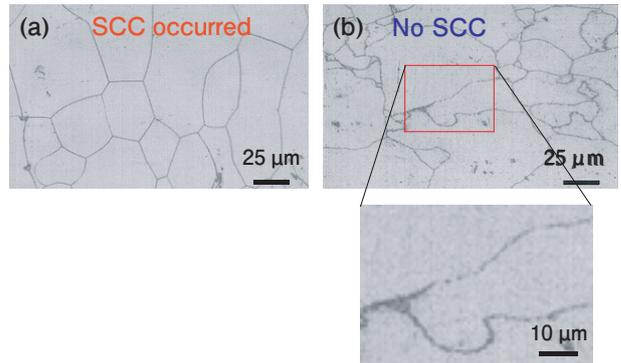


Fig. 24 Microstructures after sensitizing treatment at 120℃ for 7 days of Al-8Mg alloy in H12 temper, (a) rapid cooled and (b) slow cooled.

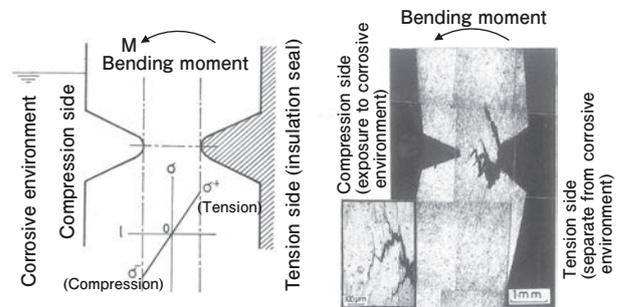


Fig. 25 Stress distribution in double notched bending test specimen of 7075-T6 material, and the propagation of stress corrosion crack when only the compressive side of the specimen was exposed to corrosive environment. The specimen was immersed in 3.5%NaCl for 30 days, and the loaded stress was almost the same as the yield strength<sup>27)</sup>.

学的腐食によって水素が発生・浸透し、粒界に拡散する。このとき結晶粒界の表面エネルギーは水素により低下し、脆化域が生成する<sup>3)</sup>。そして粒界で亀裂を形成し、連結する。また粒界上の析出物は水素のトラップサイトとして働き、亀裂先端の水素を減らす効果があるとされる<sup>29)</sup>。7204合金厚板の耐SCC性に及ぼす焼入れ条件と質別の影響をFig. 27に示す<sup>30)</sup>。耐SCC性は冷却速度が遅いほど優れ、さらに時効時間が長いほど(過時効ほど)優れる。銅含有量が0.3mass%程度以下の7000系合金は三元合金と呼ばれ、焼入れ感受性が低いことから炉冷でもある程度の強度を得ることができ、焼入れ時の冷却速度を小さくすることが耐SCC性

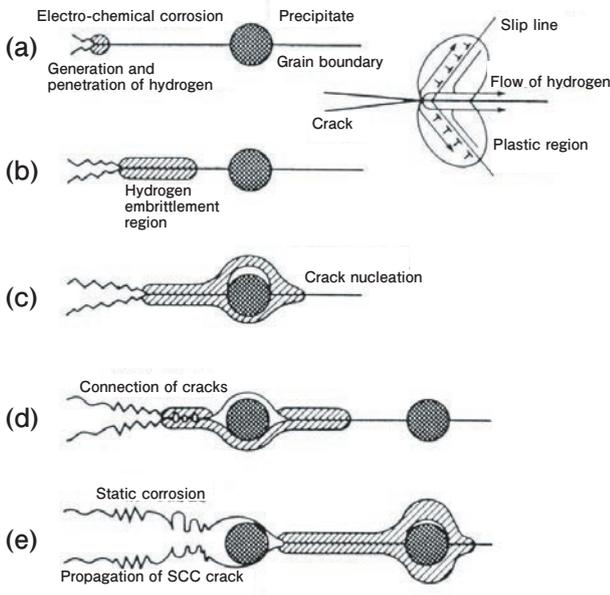


Fig. 26 Mechanism of stress corrosion cracking which contains hydrogen embrittlement<sup>28)</sup>.

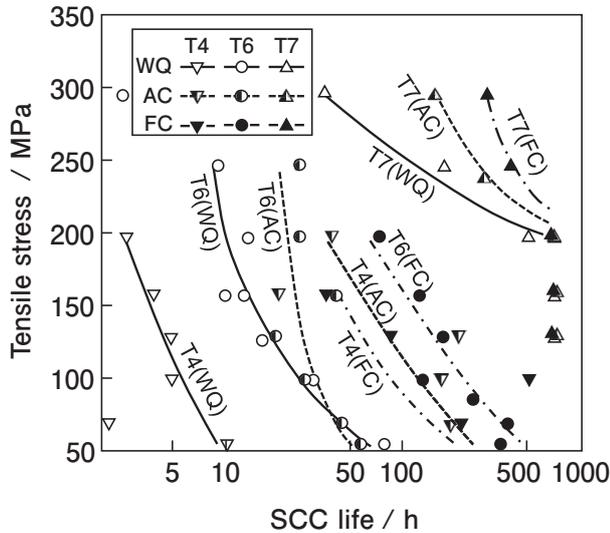


Fig. 27 SCC life of Al-4.0%Zn-1.7%Mg-0.30%Mn-0.20%Zr alloy thick plate in thickness direction (3.5%NaCl alternative immersion)<sup>30)</sup>.

に有効である。一方、銅含有量の多い四元合金は焼入れ感受性が高いため、焼入れ時は水冷が必要である。粒界上析出物の大きさとSCC寿命の関係をFig. 28に示すが、粒界上析出物が大きいほどSCC寿命は長い<sup>31)</sup>。7000系合金は過時効による粒界析出物の粗大化が耐SCC性向上に有効であり、粒内析出物およびPFZの幅はSCCの主因子でないことが示されている。ただし過時効処理は強度低下が避けられないことから、7000系合金の強度と耐SCC性を両立する熱処理として、RRA (Retrosgression and Re-aging) 処理がT77調質として実用化されている<sup>32)</sup>。RRA処理の模式図をFig. 29<sup>33)</sup>、組織変化の模式図をFig. 30、7150合金の粒界組織をFig. 31にそれぞれ示す。RRA処理はT6調質後に高温で処理することで、粒界の析出物を分断・粗大化するとともに、粒内の微細な相が再固溶(復元)する。その後再時効することで、粒内に新たに高密度で析出する。一方、粒界析出物は更に粗大化することで、強度と耐

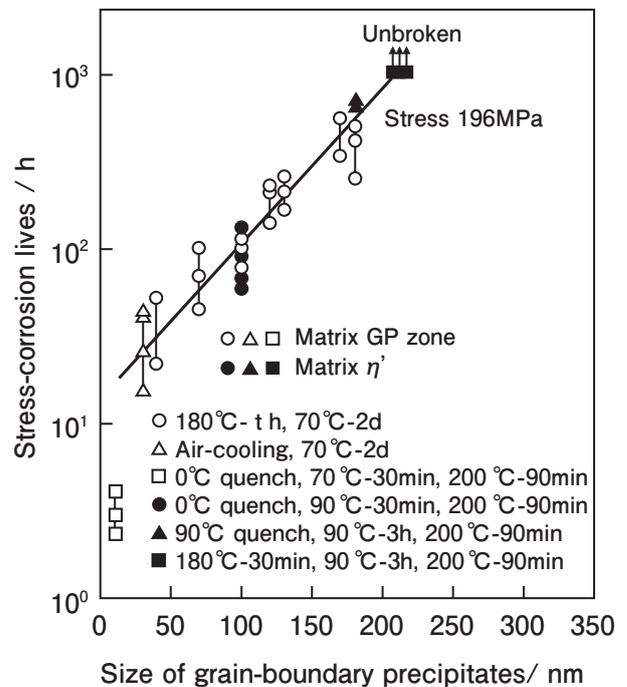


Fig. 28 Variation in fracture time with the size of grain-boundary precipitates (each heat-treatments were performed after solution heat treatment at 450 °C using Al-4.3%Zn-1.7%Mg alloy)<sup>31)</sup>.

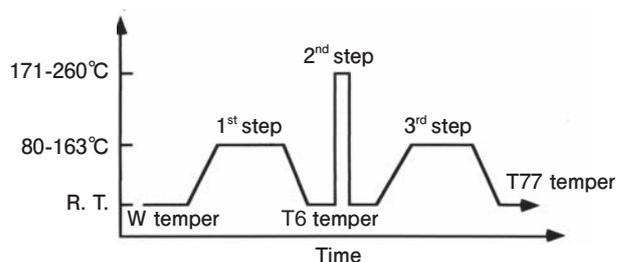


Fig. 29 Schematic diagram of RRA treatment<sup>33)</sup>.

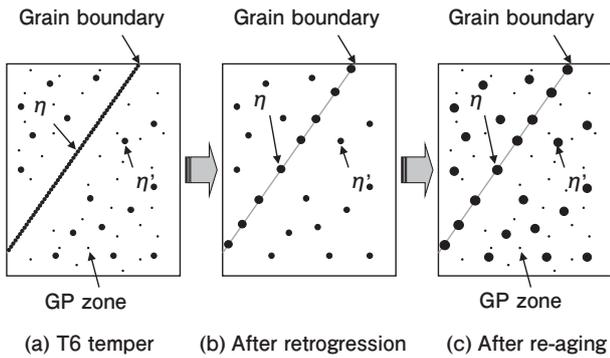


Fig. 30 Schematic model of microstructure change by RRA treatment.

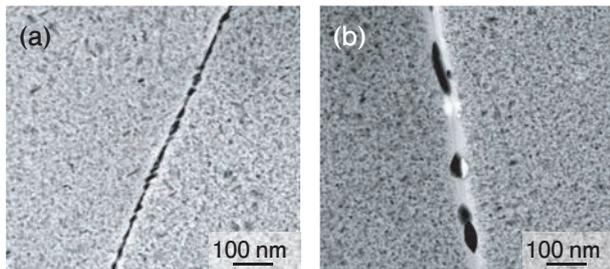


Fig. 31 Grain boundary structures of 7150 alloy, (a) T6 temper and (b) T77 temper.

SCC性の両立が可能になる。航空機では7150合金と7055合金でT77調質が実用化されている。

SCCは粒界組織状態の影響を強く受けることから、粒界性格との関係が調査されている。Al-Zn-Mg合金のSCC寿命に及ぼす双結晶ねじり粒界の回転角と熱処理の影響をFig. 32に示す<sup>34)</sup>。いずれの熱処理条件においても、粒界の方位差が小さいほどSCC寿命が長い。また粒界間の方位差が小さい繊維状組織が耐SCC性に有利であることが、Dayら<sup>35)</sup>やSendrorekら<sup>36)</sup>によって示されている。さらに温間圧延によって亜結晶組織にすることで、耐SCC性が向上することを田中ら<sup>37)</sup>が示している。

### 7. まとめ

各合金系のSCC推定原因と対策を以下にまとめる。

(1) 2000系合金では、銅が粒界に析出することで生じる銅欠乏層 (SDZ) の優先溶解が主因と考えられる。そのため過時効処理によってSDZと粒内の電位差を小さくすること、遷移元素 (Mn, Cr等) の添加による結晶粒微細化や亜結晶化、耐食性の良い純アルミニウムを表面に貼ること (アルクラッド) がSCC対策として挙げられる。

(2) 5000系合金では、粒界上に連続析出したβ相の優先溶解がSCCの主要因であり、水素脆化も亀裂進展に関与すると考えられる。熱延や熱処理による粒界へ

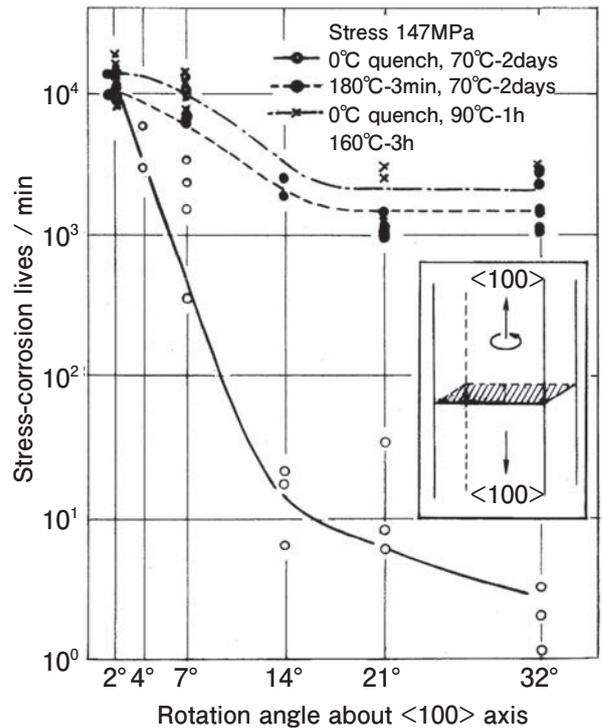


Fig. 32 Effect of a rotation angle of the twist type grain boundary on SCC lives of an Al-6.08%Zn-2.05%Mg alloy bi-crystal<sup>34)</sup>.

のβ相の断続的な析出 (連続析出の防止)、再結晶粒微細化や亜結晶粒化などがプロセス制御での対策として挙げられ、高温領域で使用される部材のマグネシウム量を3.5%以下とする (粒界析出の抑制) ことも組成面での対策として挙げられる。

(3) 7000系合金では、粒界の水素脆化が主要因であり、腐食は水素をチャージする役割をもつと考えられる。そのため過時効処理等による粒界析出物の粗大化 (水素トラップ)、遷移元素 (Mn, Cr, Zr等) の添加による結晶粒微細化や亜結晶化、Al-Zn合金を表面に貼ること (アルクラッド) がSCC対策として挙げられる。

### 参考文献

- 1) 吉田英雄：軽金属, **66** (2016), 26-38, 10.2464/jilm.66.26
- 2) M. O. Speidel: Met. Trans., **6A** (1975), 631-651, 10.1007/BF02672284
- 3) W. Gruhl：軽金属, **21** (1971), 46-54, 10.2464/jilm.21.46
- 4) 馬場義雄：軽金属, **24** (1974), 227-238, 10.2464/jilm.24.227
- 5) 村上陽太郎：軽金属, **31** (1981), 748-757, 10.2464/jilm.31.748
- 6) 大崎修平：軽金属, **46** (1996), 456-466, 10.2464/jilm.46.456
- 7) 例えば大崎修平, 木下勝之, 長沼大介：軽金属, **53** (2003), 157-162, 10.2464/jilm.53.157
- 8) Metals Handbook -Tenth Edition-, Vol.2, ASM International, (1990), 62-122.
- 9) ASM Handbook 13B, ASM (2005), 95-124, 10.31399/asm.hb.v13b.9781627081832
- 10) T. D. Burleigh: Corrosion, **47** (1991), 89-98, 10.5006/1.3585235
- 11) W. W. Binger, E. H. Hollingsworth and D. O. Sprowls:

- Aluminum, Vol. I, Properties, Physical Metallurgy and Phase Diagrams, ed. by K. R. Van Horn, ASM, (1967), 209-276.
- 12) S. Hirose, Y. Oguri and T. Sato: Materials Transactions, **46** (2005), 1230-1234, 10.2320/matertrans.46.1230
  - 13) 海部昌治: アルミニウム材料の基礎と工業技術 (村上陽太郎ほか編), 軽金属協会, (1985), 196-212.
  - 14) 当摩 建, 菅井義裕, 竹内 庸: 軽金属, **31** (1981), 157-163, 10.2464/jilm.31.157
  - 15) 当摩 建: 軽金属, **34** (1984), 351-360, 10.2464/jilm.34.351
  - 16) 堀川敬太郎: 軽金属, **60** (2010), 542-547, 10.2464/jilm.60.542
  - 17) NEDO 成果報告「水素社会構築共通基盤整備事業－水素インフラ等に係る規制再点検および標準化のための研究開発－水素用アルミ材料の基礎研究」平成17～平成21年度, 最終報告書(2010).
  - 18) 一谷幸司, 小山克己: Furukawa-Sky Review, **5** (2009), 20-28.
  - 19) 鹿川隆廣, 一谷幸司, 小山克己: UACJ Technical Reports, **1** (2014), 76-81.
  - 20) 東 健司, 大西忠一, 中谷義三, 岡林邦夫: 軽金属, **30** (1980), 551-559, 10.2464/jilm.30.551
  - 21) 山田隆一, 伊藤吾朗, 車田 亮, 中井 学: 日本金属学会誌, **80** (2016), 745-752, 10.2320/jinstmet.JD201606
  - 22) D. O. Sprowls and R. H. Brown: Fundamental Aspects of Stress-Corrosion Cracking, NACE, (1969), 466-506.
  - 23) 伊豆正弥, 皆川一泰, 佐藤栄一: 軽金属, **33** (1983), 386-391, 10.2464/jilm.33.386
  - 24) J. E. Hatch: Aluminum, Properties and physical metallurgy, ASM, (1984), 242-319.
  - 25) E. H. Dix, Jr., W. A. Anderson and M. B. Shumaker: ALCOA Research Lab. Technical Paper, No.14, (1958).
  - 26) E. H. Dix, Jr., W. A. Anderson and M. B. Shumaker: Corrosion, **15** (1959), 55t-62t, 10.5006/0010-9312-15.2.19
  - 27) 大西忠一: 軽金属, **42** (1992), 21-26, 10.2464/jilm.42.21
  - 28) 大西忠一, 東 健司: 軽金属, **34** (1984), 650-656, 10.2464/jilm.34.650
  - 29) L. Christodoulou and H. M. Flower: Acta Met., **28** (1980), 481-487, 10.1016/0001-6160(80)90138-8
  - 30) 馬場義雄, 高島 章: 住友軽金属技報, **11** (1970), 15-25.
  - 31) 宮本 学, 村上陽太郎: 日本金属学会誌, **37** (1973), 394-399, 10.2320/jinstmet1952.37.4\_394
  - 32) B. M. Cina: US Patent 3, 856, 584, (1974).
  - 33) 内田秀俊, 吉田英雄: 軽金属, **45** (1995), 41-55, 10.2464/jilm.45.41
  - 34) T. Asahi, F. Yabusaki, K. Osamura and Y. Murakami: Proc. 6th Inter. Conf. on Light Metals, Leoben/Vienna, (1975), 64-67.
  - 35) M. K. B. Day, A. J. Cornish and T. P. Dent: Met. Sci. J., **3** (1969), 175-182, 10.1179/msc.1969.3.1.175
  - 36) A. Sendorek and A.W. Pearson: J. Inst. Met., **99** (1971), 33-40.
  - 37) 田中宏樹, 箕田 正, 江崎宏樹, 渋江和久, 吉田英雄: 軽金属, **52** (2002), 29-33, 10.2464/jilm.52.29



箕田 正 (Tadashi Minoda)

(株)UACJ マーケティング・技術本部  
R&D センター 第一研究部,  
博士 (工学)



戸次 洋一郎 (Yoichiro Bekki)

(株)UACJ マーケティング・技術本部  
R&D センター 第一研究部