

高強度・耐熱性アルミニウム合金

High-Strength and Heat-Resistant Aluminum Alloys

小山 克己
Katsumi Koyama

概要 軽量素材としてアルミニウムが生まれて間もなく、優れた比強度を求める航空機の勃興と呼応して、高強度アルミニウム合金が開発され、急速な発展を遂げた。そこで、高強度・耐熱性アルミニウム合金の開発および航空機への適用の歴史を紹介する。また、アルミニウム合金の高強度化には時効硬化が不可欠であることから、全般的ならびに合金系固有の時効現象について金属組織学的な解説を加える。さらに、高強度アルミニウム合金材料において特に問題となる遅れ破壊ならびに急激な亀裂進展を抑制するためのこれまでの取り組みを紹介する。

Abstract: Soon after aluminum came into existence as a lightweight material, high-strength aluminum alloys were developed in concert with the rapid evolution of aircraft in which superior specific strength is always demanded. In this paper, the history of high-strength and heat-resistant aluminum alloys and their applications to aircraft will be presented. Metallographic comments on the general as well as specific aging phenomena of high-strength aluminum alloys will also be included, since age hardening is essential for strength enhancement in aluminum alloys. Moreover, efforts to prevent delayed fracture and rapid crack propagation, which constitute a problem especially in high-strength aluminum alloy materials, will be presented.

1. はじめに

アルミニウム産業は1886年に、ともに22歳の若きC.M.Hall (米)とP.Heroult (仏)がそれぞれアルミニウムの溶融塩電解法を発明¹⁾し、工業的精錬の基礎を米国と欧州にそれぞれ固めたことから始まった。比重が鋼材の約1/3の約2.7と軽量であるアルミニウムおよびアルミニウム合金は、差し当たり携帯用品へ適用された。そして、その頃生まれたばかりの飛行船の新素材として注目され、1897年に骨格と外板にアルミニウム材料を用いた、いわゆる硬式飛行船がオーストリアで試作された。一方、1903年にWright兄弟が初飛行に成功したライトフライヤー号は、ガソリンエンジンの一部にAl-8%Cu合金鋳物が使われていたものの骨格はまだ木製であった¹⁾。航空機の発達のためには、高い比強度(強度/比重)あるいは比剛性(剛性/比重)を持つ材料が強く求められた。この要請に応えるように、世界大戦を挟む約50年間で、引張強さが100 MPa程度の純アルミニウムか

ら400 MPaを超える“強力”あるいは“高力”アルミニウム合金と呼ばれた各種高強度アルミニウム合金が生まれた。そして、現在では、航空機産業はもとより、ロケットや高速車両、自動車あるいは製造装置部品などに広く利用されるようになっている。

本報では、特に機械的強度が高いことを特長とするAl-Cu-Mg系合金およびAl-Zn-Mg-(Cu)系合金群の高強度アルミニウム合金、ならびに高い温度域での使用においても優れた強度を維持する耐熱性アルミニウム合金について、合金開発の経緯を踏まえて解説する。

2. 合金開発の歴史

2.1 高強度アルミニウム合金

高強度アルミニウム合金の開発は、時効硬化現象が見出されたジュラルミンの発明から始まった。ジュラルミンは、もともと商品名であるが、生み出された当初から硬いアルミニウムの代名詞として用いられた。その後の

開発では、このジュラルミンを超えることが1つの目標となり、超ジュラルミンと超々ジュラルミンが続いて開発された。また、ここで得られた高強度アルミニウム合金の強度の秘密を探るために、多くの研究が行われた結果、アルミニウム分野における金属組織学が大きく進展した。

2.1.1 ジュラルミン

図1は戦前ドイツアルミニウム協会から石田四郎先生(当時東京大学航空技術研究所所長)に贈られ、現在軽金属学会事務室に飾られているジュラルミンの発明者 Alfred Wilm のレリーフである。Wilm はライト兄弟の初飛行に成功した年にドイツの理化学中央研究所において鉄砲の薬莖に用いる高強度アルミニウム合金の開発を行っていた。当時鑄造合金としては低組成の Al-4%Cu 合金に対して、鋼材のような焼入れ処理を施すことで、引張強さが一般的な鑄物では得られない 224 MPa に達し、特許(独170085号)を出願している²⁾。本合金においても、Wilm に気づかれずに時効硬化現象は静かに進んでいたものと思われる。世界的大発見である時効硬化現象を本人が認識するのは1906年の9月のある週明けとされている。微量の Mg を添加した Al-Cu 系合金について同様に焼入れを施すことで、明らかな室温時効硬化現象を確認し、ジュラルミンの特許(独244554号)として1909年に出願した。Wilm の論文³⁾にあるジュラルミンの時効硬化挙動を図2に示すが、高温の熱処理と焼入れ後室温で放置するだけで硬さが上昇することが分かる。焼入れ直後においても、鑄物よりは強度が上昇していたであろうが、週末を挟んで放置(少なくとも2日間)するだけで著しく硬さが増したことは、鋼材の変態をイメージしていた Wilm にとっては驚きであったと思われる。ここでの特許の必須要件は、Mg 添加、加工と 420°C 以上の加熱および焼入れと室温放置が挙げられており、標準組成の Al-4%Cu-0.5%Mg 合金の時効後の引張強さは 363 MPa とされている⁴⁾。この発明をもとに、関連会社のデュレーナー・メタルヴェルケ (DM: Durener Metallwerke) 社で製品化が行われ、社名とアルミニウムとを合成した“duralumin”を商品名とした。ジュラルミンの代表組成は、Al-4%Cu-0.5%Mg-0.5%Mn 合金と思われるが、表1⁴⁾に示すように比較的強度の高い DM 社の製品はすべて“duralumin”として当時紹介されていたようである。ジュラルミンは第1次世界大戦が始まる1914年にドイツ海軍のツェッペリン飛行船の骨組み材として認証された。そして、DM 社のジュラルミン生産量は1913年の 37 ton から1916年には 720 ton に増加し⁴⁾、量産材としてのジュラルミンが確立した。



図1 Alfred Wilm (1869~1937) のレリーフ
Fig.1 The relief of Alfred Wilm (1869 to 1937).

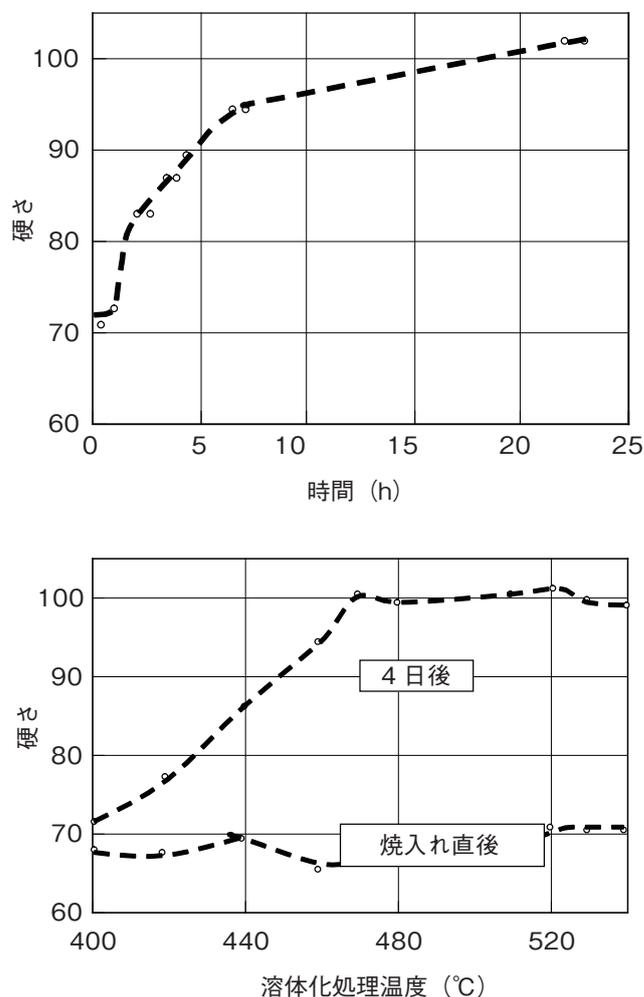


図2 ジュラルミンの室温時効硬化挙動 (Al-3.5%Cu-0.5%Mg)
Fig.2 Room-temperature age-hardening behavior of duralumin (Al-3.5%Cu-0.5%Mg).

表1 DM社のジュラルミンの製品一覧
Table 1 Catalog of duralumin products of DM company.
(mass%)

名称	Cu	Mg	Mn	Si	Ni	Fe
Duralumin	2.5 ~5.5 (4.0)	0.2 ~2.0 (0.5)	— ~1.2 (0.5)	0.2 ~1.0	—	—
Duralumin 681 A, B	4.5	0.5	0.6	—	—	—
Duralumin 681 ZB	4.5	0.5	0.8	0.6	—	—
Duralumin 681 H	2.5	0.5	—	—	—	—
Duralumin 681 K	—	0.2	—	—	—	—
Duralumin DM31	4.0	1.0	0.6	0.6	—	—
Duralumin K	— —	0.5 ~2.0	— ~1.5	0.3 ~1.5	—	—
Duralumin W	3.5 ~4.5	1.0 ~1.8	—	—	1.8 ~2.2	—

ジュラルミンを用いた戦闘機(J-4)が1917年に、旅客機(F13)が1919年にドイツのH. Junkersによって製作された。また、1920年には、飛行機の高速度にともない木製から鍛造用アルミニウム合金を用いたプロペラが開発された⁵⁾。このように、高強度アルミニウム合金を代表するジュラルミンは、開発が始まった飛行機の機体用材料としてますます重要視され、その需要も増えていった。

たまたま、1917年に英国留学中の早稲田大学旧鑄物研初代所長の石川は撃墜されたツェッペリン飛行船の残骸を入手し、帰国後、そのジュラルミンの成分などの調査が行われたと回顧録に記されている⁶⁾。日本におけるジュラルミンの板材の製造は、1919年に住友金属が最初に始めた。なお、当社(当時古河電気工業)は、1926年にジュラルミンの試作品を納入した後、神戸製鋼所とともに、1928年に板材の量産を開始した⁷⁾。

2.1.2 超ジュラルミン

軽金属飛行機の性能向上競争が進むなか、ジュラルミンを超える強度の高いアルミニウム合金の開発が始まった。当時、表2⁴⁾に示すようなジュラルミンを凌ぐ優れた強度を有する各国の合金は、いずれも超ジュラルミン(super duralumin)と呼ばれていた。まず、1925年に米国のArcherとJeffriesはジュラルミンのSi添加量を増した合金では、高温時効により高い強度が得られることを見出し、いわゆる含ケイ素超ジュラルミンを発明した⁸⁾。一方で、1930年頃にアルコアはSiを添加しなくてもMg添加量を1.5%に増すことにより室温時効のみでも優れた強度が得られることを見出し、合金名を24Sとした。DM社においても、Mg添加量を増したDM31を開発しているが、含ケイ素超ジュラルミンのようにSi添加

量も増した合金であった⁴⁾。

1942年、田辺らは、上記24SとDM31の2種類の超ジュラルミンの性能を比較している。強度はほぼ同等であり、24Sが加工性や耐海水腐食性に若干優れると述べているが、大局的には大差ないとの評価をしている⁴⁾。第二次世界大戦中、国内においても24Sに耐食性に優れた皮材をクラッドした材料(Alclad)が最も多く製造されており、今日でも、超ジュラルミンと言えば、代表組成がAl-4%Cu-1.5%Mg合金のアルコアの24Sを示す。一方、戦時下の原料事情が悪化した際、Fe, Si, Znなどの不純物混入による24Sの耐力低下や割れ発生が問題となり、DM31を参考にして開発されたND(Nippon Duralumin)合金が1944年に超ジュラルミンの代替えとして軍需規格にも採用され、24Sとともに当社でも製造していた⁹⁾。

表2 超ジュラルミン系合金の一覧
Table 2 Super-duralumin and similar aluminum alloys.
(mass%)

名称	Cu	Mg	Si	Mn	Ni	Fe	Ti
24S (米、アルコア社)	3.6 ~4.7	1.25 ~1.75	— —	0.3 ~0.9	—	—	—
DM31 (独、DM社)	3.5 ~4.5	0.9 ~1.5	0.2 ~0.9	0.9 ~1.5	—	Fe+Ti ~0.5	—
RR56 (英、ロールスロイス社)	1.5 ~2.5	0.4 ~1.0	— ~1.0	—	0.5 ~1.5	0.8 ~1.3	~0.12

2.1.3 超々ジュラルミン

超ジュラルミンの強度をさらに超える、いわゆる超々ジュラルミンは、まずAl-Zn-Mg三元合金系で検討された。本系三元状態図はEgerによって1913年に作られた¹⁰⁾。また、超ジュラルミンの発明前の1920年に、FreankelらはAl-Zn-Mg系合金の室温時効硬化特性を確認している¹¹⁾。そして、Rosenhainは、これらのいわゆるzinc duraluminの開発を進め、1921年に強度の高いE合金(Al-20%Zn-0.5%Mg-2.5%Cu-0.5%Mn)を発明した⁴⁾。また、1923年頃、SanderとMeissnerは、室温時効とともに、人工時効によって引張強さが500 MPaを超える合金を生み出した。さらに1927年にSanderは上記をもとにいわゆるSander合金(Al-8%Zn-1.5%Mg)を発明した。Sander合金系の中でもConstructal-8(Al-8%Zn-2%Mg-0.5~1.0%Mn合金)と名付けた合金は超ジュラルミンを超える強度(60 kgf/mm²(588 MPa)級)を得ることができた²⁾。しかし、これら高強度が得られたzinc duraluminは放置するだけで割れが発生するいわゆる“遅れ破壊”が問題となって実用に至っていない⁴⁾。超々ジュラルミンの開発当時、“時期割れ”(season cracking)、あるいは現場では“置き割れ”などと呼ばれていたが、既に応力腐食割れ(SCC: stress corrosion cracking)として理解されていたようである。日本海軍

の強い要請を受けて住友金属の五十嵐らは、強度の高い24S, Sander合金およびE合金の3合金を基に開発を進め、1936年にCrを添加することによって応力腐食割れの問題は回避できることを見出し、特許(日本135036号)を出願した²⁾。ここで出願された特許の合金組成範囲は広いが、標準組成はAl-8%Zn-1.5%Mg-2%Cu-0.5%Mn-0.2%Cr合金であり、推奨条件の450℃の溶体化処理後、水焼入れおよび120℃の焼戻し(ここでは高温時効処理を表す)を施すことにより、引張強さは60 kgf/mm²(588 MPa)近い値が出た。当初は、上記3つの合金名の頭文字をとったようであるが、最終的に“ESD”(extra super-duralumin)を商品名として実用化した²⁾。

当時、同様なアルミニウム合金開発が国内外で進められている。表3⁴⁾に超ジュラルミンの強度を越えるアルミニウム合金として開発された、いわゆる超々ジュラルミンと呼ばれていた合金群を示す。当社(古河電工)も1938年には、ZrおよびSiを添加することによって時期割れ(応力腐食割れ)を回避した合金の特許(日本147525号)を出願している。後述するが、新しい高強度アルミニウム合金では、Crからむしろ焼入れ感受性を抑えられるZrが添加されるようになったが、当時は十分な組織制御ができなかったためか、実用化には至らなかった。また、超ジュラルミン代替のND合金と同様に戦時下の原料事情が悪化した際、Cuを添加しなくても超々ジュラルミン相当の強度が確保できる合金が求められて開発されたHD(Honda's duralumin)合金は、高い押出性を示す生産性に優れた合金¹²⁾で、現在の7N01に通じるものがある。なお、現在、超々ジュラルミンと呼ばれている7075合金規格は、1943年によく完成し、大規模生産に着手したアルコアの75S合金がもとになっているが、ESDの特許に包含されるものである。

2.2 耐熱性アルミニウム合金

従来の耐熱性アルミニウム合金の組成を表4⁴⁾に示す。1914年から1921年にわたり、耐熱性アルミニウム合金は主に航空機用発動機の部品への適用を想定して英国のRosenhainによって系統的に開発が進められた。ここで得られたY合金(Al-4%Cu-1.5%Mg-2%Ni)は、焼入れ後の人工時効により強度が増し、250℃ぐらいまでは強度低下が見られない耐熱性アルミニウム合金である。ジュラルミンの実用化が進むなかではあったが、もともとAl-Cu系鋳物合金に対して耐熱性を持たせるためにNiが添加された合金で、ここで現れるAl-Cu-Ni系化合物をY相と呼ぶところからこの名が付いた。

Y合金の数年後、英国のRolls-Royce社とHigh Duty Alloys社との共同研究によって耐熱性アルミニウム合金のR.R.系合金が生まれた。鋳物用、ダイカスト用あるいは鍛造用と用途によってCuおよびSi量は多少異なるが、基本的にY合金にTiおよびFeを添加することによって高温強度の向上を図った耐熱性アルミニウム合金である。Ti添加による組織の微細化とFeの微細析出物による耐クリープ性の向上効果と考えられている¹³⁾。本合金は後に2618-T6として、英仏が開発したマッハ2に達する超音速機コンコルドの空力加熱で127℃に耐える外板として用いられることになる¹³⁾。

表4 耐熱性アルミニウム合金の一覧
Table 4 List of heat-resistant aluminum alloys.
(mass%)

名称	Cu	Mg	Si	Ni	Fe	Ti	備考
Y合金	4	1.5	—	2	—	—	英 Rosenhain
RR50	1.30	0.10	2.20	1.30	1.00	0.18	砂型, ダイカスト用
RR53	2.25	1.60	1.25	1.30	1.40	0.10	ダイカスト用(ピストン)
RR56	2.00	0.80	0.70	1.30	1.40	0.10	鍛造用
RR59	2.25	1.60	0.50	1.30	1.40	0.10	鍛造用(ピストン)

表3 超々ジュラルミン系合金の一覧
Table 3 Extra-super-duralumin and the other high-strength aluminum alloys.
(mass%)

名称	Zn	Mg	Cu	Cr	Zr	Mn	Ti	Si	Fe	Sn	備考	発明年
ESD (住友)	3.0 ~20	1 ~10	1 ~3	0.1 ~2	— —	0.1 ~2	— —	— —	— —	— —	特許 135036号	1936
	(8.0)	(1.5)	(2.0)	(0.2)	—	(0.5)	—	—	—	—		
SSD (航空研究所)	6.0 ~10.0	1.0 ~3.0	1.5 ~4.5	— —	— —	0.5 ~1.5	— —	— ~0.8	— ~0.8	0.1 ~1.0	特許 137117号	1938
SSD (古河電工)	4 ~10.0	0.5 ~3.0	0.5 ~4	— —	0.05 ~1	0.1 ~1.5	— —	0.4 ~1.0	— ~0.7	— —	特許 147525号	1938
	(6.0)	(2.0)	(1.5)	—	(0.2)	(1.0)	—	—	—	—		
75S (アルコア)	5.1 ~6.1	2.1 ~2.9	1.2 ~2.0	0.15 ~0.40	— —	— ~0.3	— ~0.2	— ~0.5	— ~0.7	— —	—	1943
HD (学術振興会 第18特別委員会)	5.5 ~5.8	1.5 ~2.0	— ~0.8	0.1 ~0.4	— —	0.3 ~0.8	— —	— ~0.5	— ~0.6	— —	旧航格高力アルミ合金 第7種規格	—
	(5.4)	(2.0)	—	(0.25)	—	(0.6)	—	—	—	—		

いずれも多元系合金であるため金属組織学的な解明は遅れていた。1939年に本系合金の高い時効硬化性は超ジュラルミンと同様な析出現象によるものであることを西村が指摘した¹⁴⁾。NiおよびFe添加による超ジュラルミンの過時効抑制効果は認められないことから、安定なNi系あるいはNi, Fe系化合物の分散によって、高温強度が維持されるものと考えられている¹⁵⁾。図3¹⁶⁾にAl-Cu-Mg合金の時効挙動に及ぼすNi, Fe複合添加ならびにSi添加の影響を示す。Si添加は铸造性の観点だけでなく、含ケイ素超ジュラルミンと同様に特に人工時効の硬化性を上げるが、Ni, Fe複合添加はあまり影響しないことが分かる。また、近年、これら合金系におけるNiおよびFeの作用が再検討され、Al-Ni系化合物に対してAl-(Ni, Fe)系化合物はCuを取り込み難いことから、Y合金よりもNiとFeを複合添加されるRR, 2618合金のCu添加量を抑えることができると理解されている¹⁷⁾。

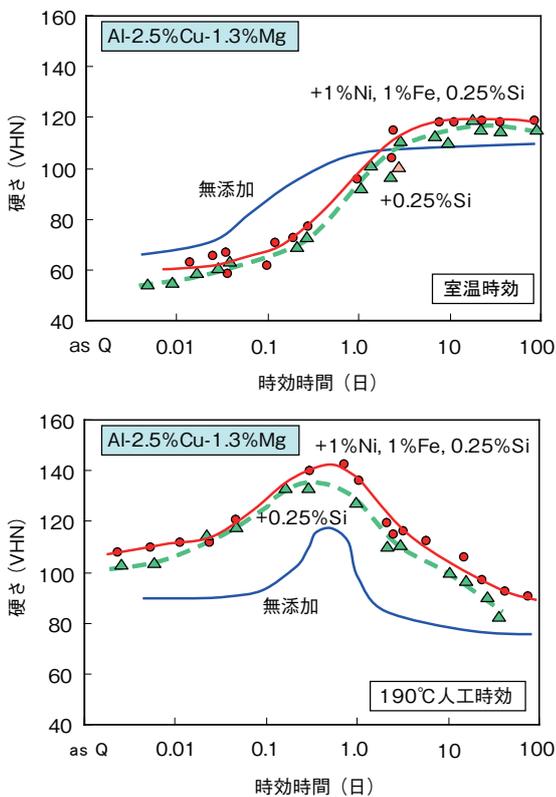


図3 Al-Cu-Mg合金の時効硬化に及ぼすSiおよび(Ni, Fe)添加の影響
Fig.3 Effect of Si and (Ni, Fe) addition on the age hardening behavior of Al-Cu-Mg alloys.

2.3 量産化技術

ここまで、図4に示すような合金組成の変遷を概観した。合金組成が決まると材料開発が完了するものでもなかった。特に強度の高いアルミニウム合金の場合、実験室レベルの少量試作から、工業レベルの大型化、大量生

産への移行において、多くの問題が顕在化した。例えば、鋳造時や圧延、押出、鍛造などの加工時の割れの発生、焼入れによる残留応力や後述する焼入れ感受性に起因した材料性能のバラツキによる製品歩留まり低下が、工業化に際し生産能力やコストに大きく影響した。そのため、工業化において先を行く欧米からの技術や設備の導入が進められた。成分が既知となっていたジュラルミンにおいても、十分な性能や品質を安定的に得ることができなかったことから、実績のあるDM社にジュラルミンの作製を依頼し、1922年に石川らはその立ち会い調査をとおして、国内への技術導入を図った⁶⁾とされる。当社も第2次世界大戦の始まる1941年にドイツへ3名の現場技術者を派遣し、大量生産技術の導入に努めた¹⁸⁾。これらは、高強度アルミニウム合金材料の製造の難しさを示し、合金開発とともに製造技術者の苦勞によって、ようやく工業化が図られたことが窺われる。

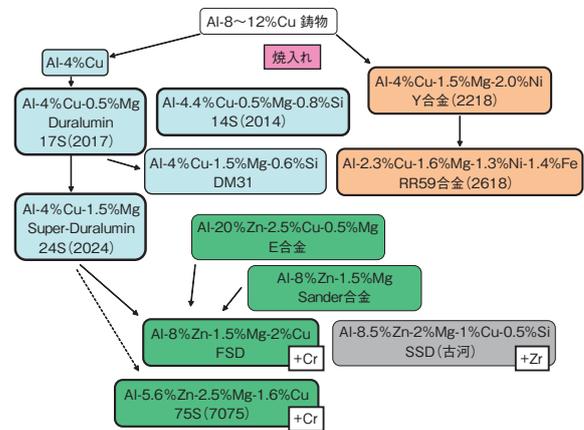


図4 高強度および耐熱性アルミニウム合金組成の歴史の変遷
Fig.4 Historic changes in the chemical composition of high-strength and heat-resistant aluminum alloys.

3. 現在の規格合金

第二次世界大戦後、アルミニウム産業および合金開発の中心は、欧州から米国に移る。日本のアルミニウム産業は、敗戦により1950年中頃まで休眠状態となり、その後は、米国の影響を強く受けることになる。現在、広く用いられているアルミニウム合金の成分規格は、米国のアルコア規格名を3, 4桁目の数字に反映させた4桁のAA番号(Aluminum Association Number)が用いられている。表5に現在のAA番号に登録された耐熱性および高強度2000系アルミニウム合金、ならびに表6に高強度7000系アルミニウム合金を示す。既に述べてきたように、ジュラルミン、超ジュラルミンおよび超々ジュラルミンは、広義に取り扱くと多くの種類の合金の総称

ではあるが、歴史的にはDuralumin (DM), 24S (アルコア)およびESD (住友)をそれぞれの代表合金と考えられている。1954年のAAによる規格の統一において、ジュラルミン、超ジュラルミンおよび超々ジュラルミンはアルコア社の17S, 24Sおよび75Sに当てはめられ、現在のAAおよびJIS規格における2017, 2024および7075合金に相当する。また、戦前、代表的な耐熱性アルミニウム合金であるY合金およびRR合金はAAおよびJIS規格の2218と2618合金に引き継がれたものと考えて良い。

終戦により、航空機産業の中心は軍用から民間機へシフトするなか、高強度アルミニウム合金および耐熱性アルミニウム合金に対する航空機用材料としての期待は変わらなかった。そして、その期待に応えるように合金の開発は続き、表5, 表6および図5に示すような新たなAA番号が登録されることになる。超ジュラルミンを代表とする2000系合金は、超々ジュラルミン(EDS)の発明により、静的強度の首位の座を譲ることになった。しかし、2000系合金は熱的安定性が良好なこととともに、比較的破壊や疲労特性に優れることから、7000系合金とは異なる部位に使われることを想定して、その後も開発が進められている。戦時中から特に2024-T3は、繰り返し引張荷重のかかる主翼下面の外板やその補強材あるいは

胴体部外板として多く用いられた。一方、7075-T6を代表とする7000系合金は、静的強度が高いことから、航空機の主に主翼上面の外板やその補強材、垂直尾翼や水平尾翼の外板および胴体の縦通材として多く使用される。

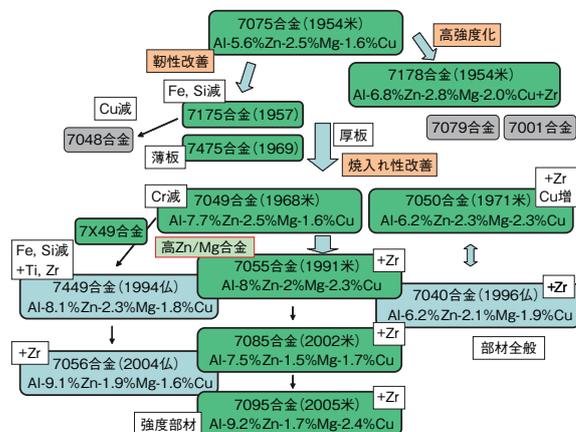


図5 高強度7000系アルミニウム合金の組成の見直し
Fig.5 Reexamination of the chemical composition of high-strength 7000-series aluminum alloys.

表5 耐熱性および高強度2000系アルミニウム合金の合金規格

Table 5 List of standard chemical compositions of heat-resistant and high-strength 2000-series aluminum alloys.

AA合金	Cu	Mg	Si	Mn	Ni	Fe	V	Zr	Cr	Zn	Ti	Cu/Mg	AA登録年
2218	3.5 ~4.5	1.2 ~1.8	— ~0.9	— ~0.20	1.7 ~2.3	— ~1.0	—	—	—	—	—	2.67	1954 (米) (Y合金)
2618	1.9 ~2.7	1.3 ~1.8	0.10 ~0.25	—	0.9 ~1.2	0.9 ~1.3	—	—	—	—	0.04 ~0.10	1.48	1954 (米) (RR合金)
2219	5.8 ~6.8	— ~0.02	— ~0.20	0.20 ~0.40	—	— ~0.30	0.05 ~0.15	0.10 ~0.25	—	— ~0.10	0.02 ~0.10	—	1954 (米)
2014	3.9 ~5.0	0.20 ~0.8	0.50 ~1.2	0.40 ~1.2	—	— ~0.7	—	—	— ~0.10	— ~0.25	— ~0.15	8.90	1954 (米) (14S)
2017	3.5 ~4.5	0.40 ~0.8	0.20 ~0.8	0.40 ~1.0	—	— ~0.7	—	—	— ~0.10	— ~0.25	— ~0.15	6.67	1954 (米) (17S)
2024	3.8 ~4.9	1.2 ~1.8	— ~0.50	0.30 ~0.9	—	— ~0.50	—	—	— ~0.10	— ~0.25	— ~0.15	2.90	1954 (米) (24S)
2124	3.8 ~4.9	1.2 ~1.8	— ~0.20	0.30 ~0.9	—	— ~0.30	—	—	—	— ~0.25	— ~0.15	2.90	1970 (米)
2224	3.8 ~4.4	1.2 ~1.8	— ~0.12	0.30 ~0.9	—	— ~0.15	—	—	— ~0.10	— ~0.25	— ~0.15	2.73	1978 (米)
2324	3.8 ~4.4	1.2 ~1.8	— ~0.10	0.30 ~0.9	—	— ~0.12	—	—	— ~0.10	— ~0.25	— ~0.15	2.73	1978 (米)
2424	3.8 ~4.4	1.2 ~1.6	— ~0.10	0.30 ~0.6	—	— ~0.12	—	—	—	— ~0.20	— ~0.10	2.93	1994 (米)
2524 (C188)	4.0 ~4.5	1.2 ~1.6	— ~0.06	0.45 ~0.7	—	— ~0.12	—	—	— ~0.05	— ~0.15	— ~0.10	3.04	1995 (米)
2024A	3.7 ~4.5	1.2 ~1.5	— ~0.15	0.15 ~0.8	—	— ~0.20	—	—	— ~0.10	— ~0.25	— ~0.15	3.04	1996 (仏)
2027	3.9 ~4.9	1.0 ~1.5	— ~0.12	0.50 ~1.2	—	— ~0.15	—	0.05 ~0.15	— ~0.05	— ~0.20	— ~0.08	3.52	2001 (仏)
2013	1.5 ~2.0	0.8 ~1.2	0.6 ~1.0	~0.25	—	— ~0.4	—	—	0.04 ~0.35	— ~0.25	— ~0.15	1.75	2003 (日) (住友)

表6 高強度7000系アルミニウム合金の合金規格
Table 6 List of standard chemical compositions of high-strength 7000-series aluminum alloys.

(mass%)

AA 合金	Zn	Mg	Cu	Cr	Zr	Mn	Ti	Si	Fe	Zn/Mg	Cu/Mg	Cu+Mg	AA 登録年
7075	5.1 ~6.1	2.1 ~2.9	1.2 ~2.0	0.18 ~0.28	—	—	~0.20	~0.40	~0.50	2.24	0.64	4.10	1954 (米) (75S)
7178	6.3 ~7.3	2.4 ~3.1	1.6 ~2.4	—	0.18 ~0.28	—	~0.20	~0.40	~0.50	2.47	0.73	4.75	1954 (米)
7049	7.2 ~8.2	2.0 ~2.9	1.2 ~1.9	0.10 ~0.22	—	—	~0.10	~0.25	~0.35	3.14	0.63	4.00	1968 (米)
7475	5.2 ~6.2	1.9 ~2.6	1.2 ~1.9	0.18 ~0.25	—	~0.06	~0.06	~0.10	~0.12	2.76	0.69	3.80	1969 (米)
7050	5.7 ~6.7	1.9 ~2.6	2.0 ~2.6	—	0.08 ~0.15	—	~0.06	~0.12	~0.15	2.76	1.02	4.55	1971 (米)
7150	5.9 ~6.9	2.0 ~2.7	1.9 ~2.5	—	0.08 ~0.15	—	~0.06	~0.12	~0.15	2.72	0.94	4.55	1978 (米)
7055	7.6 ~8.4	1.8 ~2.3	2 ~2.6	—	0.08 ~0.25	~0.05	~0.06	~0.10	~0.15	3.90	1.12	4.35	1991 (米)
7449	7.5 ~8.7	1.8 ~2.7	1.4 ~2.1	—	Ti+Zr ~0.25	~0.20	Ti+Zr ~0.25	~0.12	~0.15	3.60	0.78	4.00	1994 (仏)
7040	5.7 ~6.7	1.7 ~2.4	1.5 ~2.3	—	0.05 ~0.12	~0.04	~0.06	~0.10	~0.13	3.02	0.93	3.95	1996 (仏)
7085	7.0 ~8.0	1.2 ~1.8	1.3 ~2.0	~0.04	0.08 ~0.15	~0.04	~0.06	~0.06	~0.08	5.00	1.10	3.15	2002 (米)
7056	8.5 ~9.7	1.5 ~2.3	1.2 ~1.9	—	0.05 ~0.15	~0.20	~0.06	~0.10	~0.12	4.79	0.82	3.45	2004 (仏)
7095	8.6 ~9.8	1.4 ~2.0	2.0 ~2.8	—	0.08 ~0.15	~0.05	~0.06	~0.10	~0.12	5.41	1.41	4.10	2005 (米)

図6¹⁹⁾に航空機の開発年と採用された主な高強度アルミニウム合金および調質を示す。1950年代までは、引き続き高比強度の向上に主眼を置いた開発が進み、静的強度の高い薄板では7178合金がボーイングB707などに実用化された。また、焼入れ感受性が問題となる4インチを超える厚板用として7079合金や7001合金がアルコアで開発されたが、ST方向の耐SCC性不足が指摘されており、現在のAA規格には見当たらない。2000系合金としては、Cu添加量の多い2219合金が1954年に登録されている。この合金は、溶接性を有する高強度合金であるが、図7²⁰⁾に示すように250~300℃の高温域における強度にも優れる耐熱性アルミニウム合金でもある。

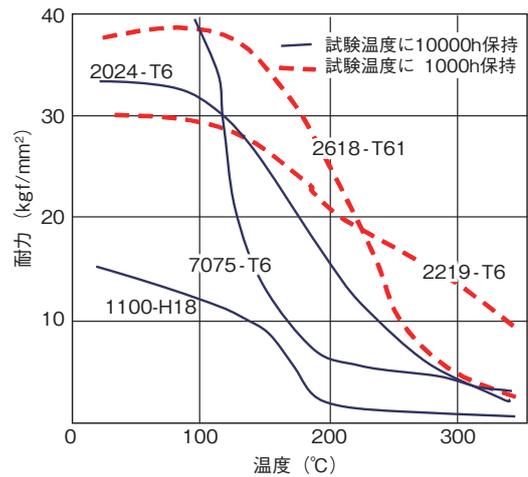


図7 各種アルミニウム合金の高温強度
Fig.7 High-temperature strength of various aluminum alloys.

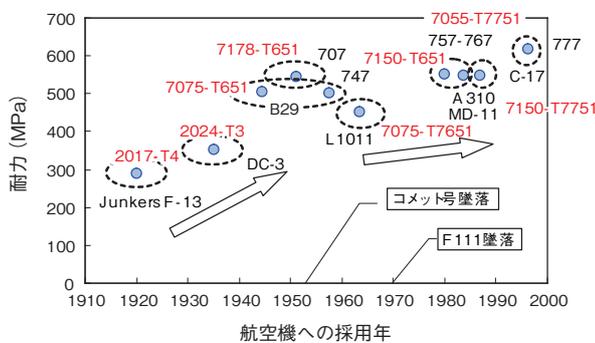


図6 開発された航空機に採用された高強度アルミニウム合金
Fig.6 High-strength aluminum alloys adopted in the developed airplanes.

一方、1954年に世界初のジェット旅客機のコメット号(英国)の度重なる空中分解事故が発生した。これは、高々度への昇降を繰り返すことによる胴体部の疲労破壊が原因であった。この事故を契機に、フェイルセーフの考え方が生まれ、十分な耐用時間を証明するための疲労試験の見直しがなされた。そして1960年代はじめの機体構造強度規格に活かされることになる²¹⁾。また、1969年に初めて可変翼を採用した戦闘爆撃機F-111の急降下爆撃訓練中に主翼が外れ、墜落する事故が起こった。これは、破壊部位はアルミニウム材料ではなく、特別に開発されたD6AC鋼の製造中に生じたクラックの伸長による破壊である。この事故からは、製造段階も含めた損傷の存

在を前提として安全を確保する損傷許容設計 (damage tolerance design) が求められるようになり、優れた靱性を持つ材料が必要になった²²⁾。そして靱性の向上を図るため、主に薄板用としてアルコアは不純物成分のFe、Siの含有量を抑えた7175合金や7475合金を1969年に、2124合金を1970年に開発した。一方、レイノルズでは、Cu添加量を下げた2048合金を1972年に開発した。また、焼入れ感受性が問題となる厚板用として、Cr添加量を抑えた7049合金、Cr添加からZr添加に替えた7050合金が開発されている。過時効処理による強度の低下を7049合金ではZn/Mg比を、また7050合金ではCu/Mg比を上げることによって補っている。1973年に後述する3段時効処理のRRA (retrogression and reaging)²³⁾がM. B. Cinaによって提案されたことから、さらに高Zn/Mg比の合金の強度と耐SCC性を高い水準で確保できるようになり、7055-T77がボーイングB777の胴体ストリングおよび主翼上面外板に採用された。

一方、欧州のエアバス社と組んだアルキャン (旧ベシネー) は、**図8**²⁴⁾に示すように7040合金からさらに高Zn比側の7449合金、7056合金を最新鋭のA380の主翼上面の構造材として、主翼下面にFe、Siの含有量を抑え、Zr添加にて結晶粒を微細化した2027合金を配し、フランス発の合金で米国のボーイング社に対抗している。また、後述するAl-Li合金 (2050、2196) も、ここでは一部採用されるようになった。

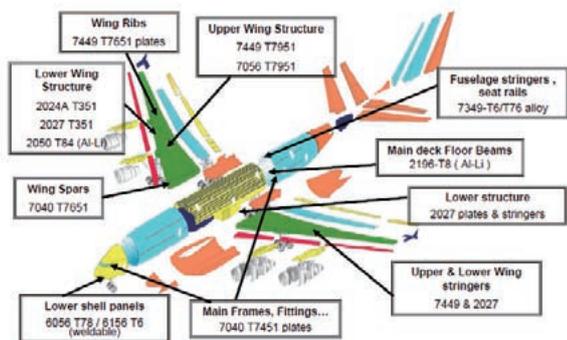


図8 エアバスA380に採用された高強度アルミニウム合金
Fig.8 High-strength aluminum alloys adopted in the Airbus A380.

4. 時効現象の金属学的研究の歴史

これまで記述してきたいずれの高強度アルミニウム合金および耐熱性アルミニウム合金においても、1906年にWilmによって発見された時効硬化現象を基礎としている。そこで、時効現象に関する研究の歴史について触れることにする。時効硬化現象を状態図から始めて考察したのは、1919年の米国のMerica²⁵⁾である。焼入れた

ジュラルミンは、熱分析における昇温途中の250~275℃付近で発熱反応が認められることから、Al-Cu二元系状態図の低温域で確認されている金属間化合物 θ (CuAl_2)の微細分散による析出硬化の可能性が示唆された。しかし、室温時効硬化は、電気抵抗の増加が見られること、X線回折による母相の格子定数に変化が見られないことから、150~250℃における高温時効硬化とは異なり、固溶量が減るような析出をともなった現象ではなく、過飽和固溶体内部の特別な構造変化と理解されるようになった。X線回折を用いた検討により、1935年に、Al-Cu合金の高温時効硬化では、安定相とは異なるX線回折斑点を持つ中間相の析出に起因していることが分かった。室温時効硬化の因子の解明は、Al-Cu合金の単結晶を用いたX線の小角散乱によって1938年によく解明された。フランスのA. Guinierと英国のG. D. Prestonがそれぞれ別々に、ラウエ斑点に見られる線状模様から母相の $\{001\}$ 面上に集積した置換型溶質原子があると理解し、同時にNatureへ論文²⁶⁾を投稿した。X線回折にて捕らえることができた一原子層に生じた溶質原子の濃化も、当初、析出の前駆段階の集合体を表すクラスター (cluster) などの言葉で括られていたが、発明者の名に因んで翌年にはGuinier-Preston zoneとして区別されるようになり、今日ではG.P.ゾーンと簡略化されて呼ばれている。また、室温よりも少し高い温度 (100~150℃) で長時間保持すると、2つの硬さのピークが現れる二段硬化 (double ageing peaks)が見られること、室温時効硬化させた後、200℃程度の高温域で短時間加熱すると焼入れ時に近い状態に戻る復元 (reversion) が確認されたことから、室温付近の低温域の現象と高温域の現象は、単に連続した現象ではなく、区別すべき現象と理解された。また当時は、非整合界面を持つ中間相や安定相とは異なり、**図9**²⁷⁾に示すようにG.P.ゾーンはCu原子が一部Al原子と置換した母相と同じ結晶構造なので、規則性を持った固溶体であって析出物ではないとの議論がなされた。透過電子顕微鏡は1931年にはドイツで発明されていたが、本格的にアルミニウム合金の観察に用いられたのは、米国のR. B. Nicholsonらが1950年後半から1960年前半にかけて行った一連の研究と思われる。ここでは、G.P.ゾーンの周囲にある格子のひずみ場を観察しているものであるが、形が確認されるようになって、現在ではG.P.ゾーンも析出現象として取り扱われることが多い。

いずれにしても、時効硬化を得るためには、まず共晶温度直下の最大固溶限の高温域に加熱、保持する溶体化処理と、そこでの固溶状態を極力維持したまま室温近傍まで急冷する焼き入れ処理とによって、室温域で本来金属間化合物を形成すべき溶質元素を過飽和に固溶させる必要がある。この過飽和固溶体は、過飽和度が高い低温

域で時間をかけて析出させると、強度上昇に寄与する微細で高密度の析出組織を得ることができる。安定な金属間化合物およびその前段階として形成される準安定な析出物の種類は、その合金系によって異なる。そこで、ここで取り上げた高強度アルミニウム合金に関連した基本的な合金系について順次、次に述べることにする。

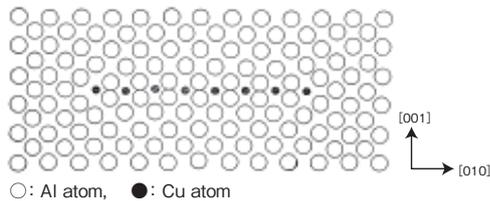


図9 Al-Cu合金のG.P.ゾーンの原子配置の模式図
Fig.9 Schematic atom placement of a G.P. zone in Al-Cu alloy.

4.1 Al-Cu系合金

時効硬化現象が始めて見出されたジュラルミンの析出挙動を理解するため、単純なAl-Cu二元系合金を用いて多くの研究が進められた。準安定相の溶解曲線を併記した状態図を図10²⁸⁾に示す。共晶温度(548℃)では最大5.7 mass%までのCuが固溶状態となり、 α 単相となることが分かる。低温域では急激にその固溶限が狭まり、 $\alpha + \theta$ (CuAl₂)の2相を形成する。高温域において固溶したCuは水冷などの焼入れにより、冷却途中でほとんど析出することなく、その過飽和固溶体が形成される。過飽和固溶体は、最終的に低温域で安定な θ 相との2相に分かれるが、この過程で下記のような中間相が生じることが知られている。

過飽和固溶体 → G.P.ゾーン → G.P. (II)ゾーン(θ'')
→ θ' 相 → θ 相

時効現象は、このような過程のなかで時間とともに変化する物理的または機械的特性の変化と理解することができる。Cuの原子半径はAlの原子半径に対して11.8%も小さいことから、図9に示すような板状のG.P.ゾーンを形成すると考えられている²⁹⁾。周囲の母相に大きな格子ひずみが生じるため、室温時効により得られる5 nm程度の大きさでも、母相の回折斑点にストリークが生じ、透過型電子顕微鏡での観察も可能となる。G.P.ゾーンは、時効温度を上げる、あるいは時効時間を長くするとその直径を増す。さらに時効時間を長く、あるいは時効温度が若干高くするとG.P.ゾーンは、母相の{100}面上の1層のCuの配列が、2層あるいは多層のCu集積面を有する構造に成長する。積層方向の規則的配列が確認される段階からG.P. (II)ゾーン(あるいは θ'')として区

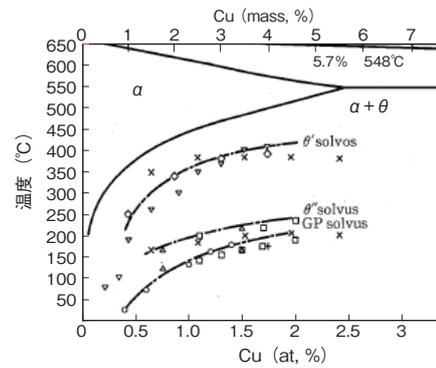


図10 Al-Cu系合金の状態図の一部
Fig.10 Aluminum corner of the aluminum-copper diagram.

別している。室温よりも高い温度にて保持することで、ここでは安定相 θ の前段階として、母相の{100}面に対して整合界面を持つ中間相 θ' が生じる。図11に中間相 θ' の原子配列を示す。CaF₂型構造を有し、その格子定数cは0.58 nmであるが、格子定数aは母相とほぼ同じ0.404 nmで、板状析出物の板面が{100}面に位置する³⁰⁾。さらに高温あるいは長時間人工時効処理を施すと、格子定数a=0.607 nm、c=0.487 nmの正方晶系で、 α 相に対する整合性が失われた安定相 θ が主に中間相 θ' 上に不均一核生成する³¹⁾。また、水焼き入れ後の時効では、ヘリカル転位とともに過剰空孔の二次元集合体である積層欠陥の一種の転位ループが形成される。中間相 θ' は、この転位ループ上にも不均一核生成することが確認されている。時効温度に直接焼き入れると、転位ループが生じないため、中間相 θ' はG.P. (II)ゾーンに析出する。一般的にG.P. (II)ゾーンは、G.P.ゾーンから連続変化により生じるが、例外的に転位ループ上に不均一核生成したG.P. (II)ゾーンの例が報告されている。

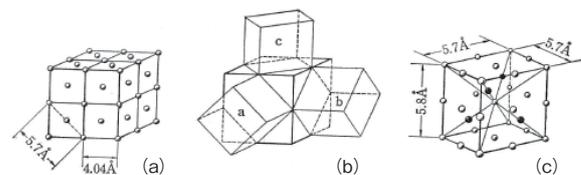


図11 Al-Cu合金における(a):母相, (c):中間相 θ' , (b):母相と中間相との関係
Fig.11 An atom arrangement of metastability phase θ' in aluminum-copper series alloy.

図12に各温度におけるAl-4%Cu二元合金の等温時効曲線³²⁾を示す。最大硬さに達する時間は低温程長くなるが、硬さは増加する傾向にある。時効処理温度が100℃の場合でも、最高硬さを得るためには500日間もかかることから、Mg添加によっていかにジュラルミンの室温時効が促進されたかが窺える。また、G.P.ゾーンが生成可能な低温域では、既述のように2段階硬化現象が認

められる。一段目のピークはG.P.ゾーンの生成によるものであり、二段目のピークはG.P.(II)ゾーン(θ'')または θ' の析出に対応する。

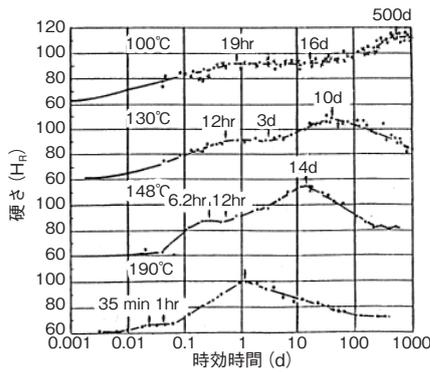


図12 Al-4%Cu合金の時効硬化挙動
Fig.12 Age hardening behavior of Al-4%Cu alloy.

4.2 Al-Cu-Mg系合金

図13にAl-Cu-Mg系状態図³³⁾を示す。Al-Cu合金にMgを添加することによってS相(CuMgAl₂)が生じる。この状態図から判断するとジュラルミンも、超ジュラルミンも、ともに室温および人工時効温度域では α - θ -S相の3相域に位置することになる。しかし、0.5%Mg添加のジュラルミンでは θ 相の割合が高いことから、一般にAl-Cu系合金として、また、1.5%Mg添加の超ジュラルミンでは、 θ 相の生成が少ないことからS相のみが生成する三元合金系として扱われることが多い。

ジュラルミンで見られる安定相 θ もAl-Cu二元系合金の場合と同様な中間過程をとるものと想定されるが、微量のMg添加においても室温時効の著しい促進が認められることから、析出の前駆段階のクラスターがMgを含む特殊なものか、次に示す3元系安定相S'の中間過程にみられるG.P.B. (Guinier-Preston-Bagaryatsky) ゾーンの形成が窺われる。

過飽和固溶体 → G.P.B.ゾーン → S'相 → S相

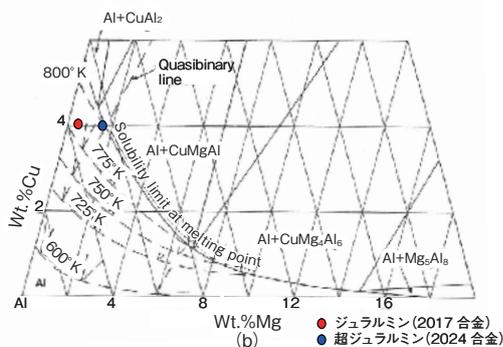


図13 Al-Cu-Mg系合金の状態図の一部
Fig.13 Aluminum corner of the aluminum-copper-magnesium diagram at various temperatures.

G.P.B.ゾーンは、母相の $\langle 100 \rangle$ 方向に伸びた針状とされている²⁸⁾。図14に200°Cの人工時効初期の超ジュラルミンの析出組織³⁴⁾を示す。短時間の時効処理により、明視野像では確認が難しいG.P.B.ゾーンの形成を電子線回折像の筋状の回折斑点で確認することができる。また、時効を進めるとG.P.B.ゾーンと比較すると粗大で疎らな析出相が生じることが分かる。これは、安定相S'の前段階として現れる中間相S'で、母相の $\{210\}$ 面上で $\langle 001 \rangle$ 方向に伸びたラス状の半整合界面を持つ化合物とされ、格子定数 $a=0.40$ nm, $b=0.92$ nm, $c=0.71$ nmの斜方晶である³⁵⁾。安定相Sは、中間相S'とほぼ同じ格子定数を持つ斜方晶と報告されている³⁶⁾。G.P.B.ゾーンは、室温における生成速度が高く、室温時効においても十分に硬化を確認できる。高温時効にて生成する中間相S'は、常に転位ループなどから不均一析出により生じ、 θ' のようなG.P.ゾーンからの生成は観察されない。このことは、本系合金に対して2段時効処理が選択されないことと関連するものと思われる。一方、安定相Sは、中間相S'から連続的に生じる。

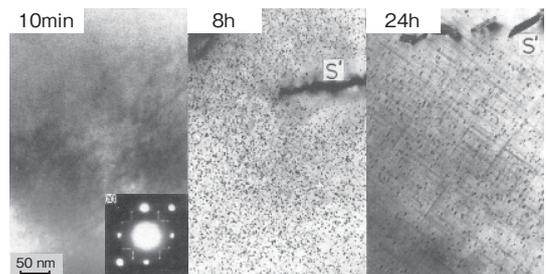


図14 Al-Cu-Mg合金の200°Cで各時間高温時効した時の析出組織
Fig.14 Precipitates of Al-Cu-Mg alloy artificially aged at 200°C for each of the time.

図15³⁷⁾に2024合金の溶体化処理後および室温時効後の引張特性、ならびに高温時効時の引張特性の変化を示す。T4調質に相当する室温時効では、G.P.B.ゾーンの形成による強度増加と考えられる。また、190°Cの人工時効処理におけるピーク強度においても、図14などの析出組織観察の結果から、G.P.B.ゾーンの寄与が大きいものと考えられる。一方、室温時効が進んだ場合、人工時効処理の初期に一旦強度が低下することから、微細なG.P.B.ゾーンの復元と、その後残存したG.P.B.ゾーンの成長や新たに中間相S'の析出が生じるものと思われる。一般に2024合金では、平坦度矯正と耐力値の向上のため、焼入れ後に冷間加工を施すT3調質も多く適用される。さらに、人工時効と組み合わせられたT8調質では、冷間加工を施さないT6調質よりも強度が高くなる。T8調

質にともなう強度増加は、高温時効硬化に寄与する中間相S'が、G.P.B.ゾーンとの関係が薄く、転位ループや転位線上に不均一析出し易いことと関連しているものと思われる。

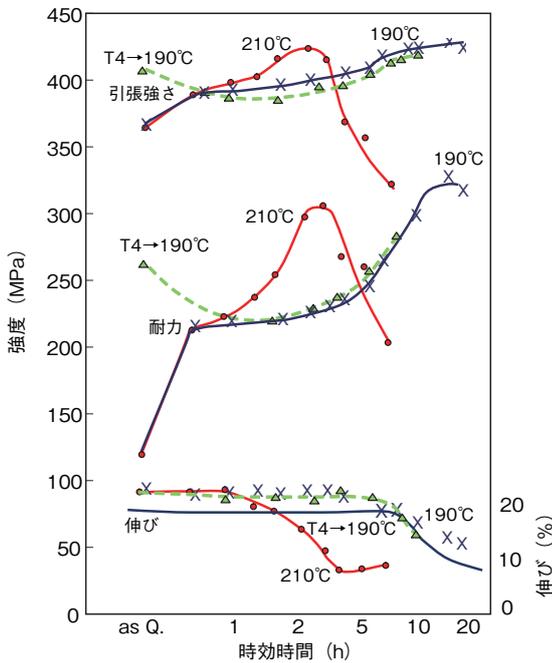


図15 2024合金のT4調質ならびに高温時効挙動
Fig.15 T4 temper and high-temperature age hardening behavior of 2024 aluminum alloy.

4.3 Al-Zn-Mg系合金

図16³³⁾に超々ジュラルミンの基本合金系であるAl-Zn-Mg系の等温断面状態図を示す。実用合金の基本組成は、 α 相と η 相(MgZn₂)の2相あるいはT相(Mg₃Zn₃Al₂)を加えた3相域に入ることが分かる。ここでの析出の過程は以下のように進むと考えられている³⁸⁾。

過飽和固溶体 → G.P.ゾーン (or X相) → η' 相 → η 相 (T相)

ZnとMgの組成比、あるいはその他添加元素の有無の影響かは分からないが、本系合金の相の構造に関して異なる報告が見られる。本系合金のG.P.ゾーンは、Al-Zn二元系合金と同様に{100}面に平行にZn濃度の高い面と低い面の積層との報告と、Mg濃度の高い面も積層されるとする報告が見られる³⁹⁾。中間相 η' は母相の{111}面に平行に生じる六方晶構造の板状相とされ、母相との方位関係は下記ようになる。

$$(0001) \eta' \parallel (111) \text{Al} \quad [1010] \eta' \parallel [110] \text{Al}$$

格子定数 $a=0.496$ nmとされるが、もう1つの格子定数 c については0.868, 1.403, 0.554 nmなどの報告がある。

T相の中間相として確認されたT'相は、体心立方

構造($a=1.45$ nm)とする報告と六方構造($a=1.388$ nm, $c=2.752$ nm)とする報告とがある。

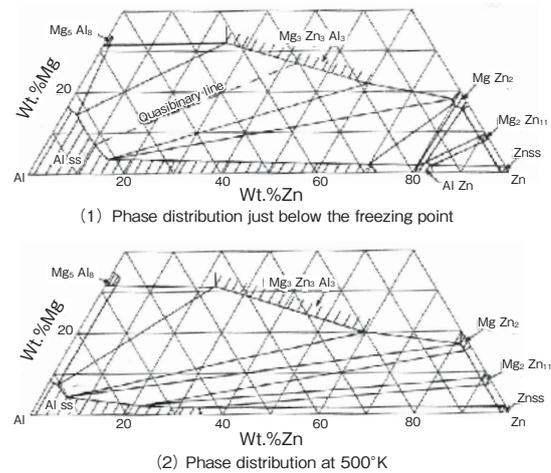


図16 Al-Zn-Mg系合金の状態図の一部
Fig.16 Aluminum corner of the aluminum-zinc-magnesium diagram at various temperatures.

安定相 η は、六方Laves相($a=0.516\sim 0.522$ nm, $c=0.849\sim 0.856$ nm)とされ、T相は立方晶($a=1.429\sim 1.471$ nm)と報告されている³³⁾。

G.P.ゾーンが生成する低温域では、中間相 η' はG.P.ゾーンから核生成し、安定相 η はその中間相 η' から不均一析出する。一方、G.P.ゾーンが溶解する高温域では、溶質と過剰空孔との集合体(S+V)クラスターに中間相Xを介して、安定相 η が不均一析出すると考えると合理的とされている⁴⁰⁾。

超々ジュラルミンのような実用7000系合金の多くは、Cuが添加されている。少量のCuは、前記3元合金の η 相やT相中に全率固溶し、その結晶構造は変えないが、時効硬化性を増し、過時効を遅滞させるとともに、耐食性や応力腐食割れに影響すると考えられている。図17⁴¹⁾にAl-Zn-Mg-Cu系合金の460°C等温状態図を示す。さらにCu添加量を増すとAl-Cu-Mg合金に生じるS相(CuMgAl₂)が生じる。溶体化処理温度域において、S相が残存しない合金組成に納めることが、靱性低下を防ぐことになる。

Al-Zn-Mg合金では、Al-Cu-Mg合金の中間相S'と異なり、中間相 η' はG.P.ゾーンから不均一析出をすることから、G.P.ゾーンが復元しない温度域のなるべく高めの時効温度で、長時間保持することが最も高い強度が得られると考えられている。ちなみに7075-T6の標準的な時効処理条件は、115~125°Cで1段ないし2段の時効処理を24時間以上施すとされており、G.P.ゾーンと η' 相の混在した金属組織が得られているものと考えられる。

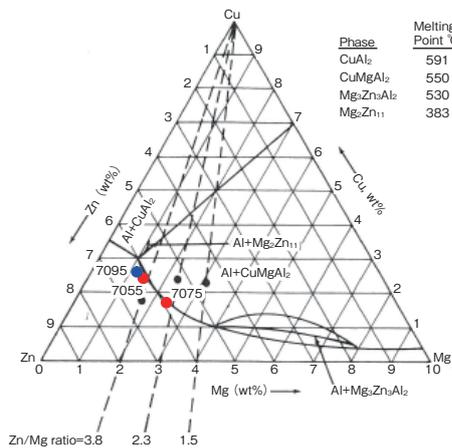


図17 90%Al-Zn-Mg-Cu系合金の460°C等温状態図
Fig.17 Phase diagram at 460°C of 90% Al-Zn-Mg-Cu series alloy.

5. その他の高強度材料

上記のジュラルミン系統の開発とは異なるAl-Li合金と粉末合金の高強度アルミニウム合金の開発について若干触れておく。アルミニウムよりも軽いリチウムは、1%添加すると比重が約3%低下し、ヤング率が約6%増加することから、比剛性が約9%向上する。また、アルミニウムに対する固溶限が比較的大きいことから、低密度、高剛性を特長とする高強度アルミニウム合金の主要添加元素として期待されている。表7に主なAl-Li合金の代表組成を示す。Al-Li合金に関する研究の歴史は古く、ドイツでは1920年代にLi添加の試みがなされている。実用化に向けた取り組みは、現在、第三世代のAl-Li合金開発に入っている。1950年代から始まった第一世代では、高い比強度を求めて超ジュラルミンや超タジュラルミンの強度を目標として、アルコアが2020合金を開発し、実際に上下主翼外板(RA-5C機)に適用された⁴²⁾。Liを約2~2.5%程度含むことにより、密

度の低下と弾性率の向上が図れることから特に比剛性に優れる。溶解鑄造の難しさと切欠感受性が高く、靱性が低いことから実用化がなかなか進まなかった。第二世代のAl-Li合金として、1980年代にアルコア、アルキャン、パシネー各社が2090、2091、8090、8091などを開発し、民間機や戦闘機への適用を積極的に試みた。しかし、異方性やコストメリットなどの問題から一次構造物としてではなく、低密度、高剛性を活かした音響吸収材として8090-T3がボーイングB777に少量採用されるに留まった⁴³⁾。国内においても軽圧各社が参画した(株)アリシウムを1989年に立ち上げ、2090、8090などのAl-Li合金の板材の供給体制を確立したが、大幅な適用には至らず、最終的に解散した⁴²⁾。そして2000年代では、Li添加量を抑えて第二世代の弱点の克服を目指した第三世代のAl-Li合金の開発が進められている。図8に示すように、エアバス社のA380航空機では、主翼下面構造物材に2050-T84を、および押出材として開発された2196-T8を床面の梁として適用する。さらに、複合材の主翼を持つ次期旅客機A350では、機体構造物材の20%を超えるAl-Li合金を主に胴体部に使用する計画が進んでいる⁴⁴⁾。

一方、粉末合金の原料は、溶湯をジェット(Ar, N₂などのガス、または水などの液体)と衝突させることで、凝固速度が10⁶°C/secに達する急冷で凝固させた粉末で、過飽和固溶体および微細晶出物を有する。これらの粉末を固めて造る粉末冶金法(P/M)は、通常の溶解・鑄造(I/M)では巨大晶出物となる高濃度組成の合金の製造の可能にする。そのため、高強度、高耐熱性および高耐SCC性が得られるとされている。アルコアのAL-Zn-Mg系のX7090、X7091合金では、鑄造型合金(I/M)では添加が困難なCoを用いて結晶粒を制御している⁴⁵⁾。これらは既に押出材あるいは鍛造材として一部使われているが、製造コストが高いことや大型部品への対応が困難なため、適用は限定的である。

表7 高強度Al-Li系合金の成分規格の一覧

Table 7 List of standard chemical compositions of high-strength Al-Li series alloys.

(mass%)

AA合金	Cu	Mg	Li	Ag	Zr	Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Ti	V	AA登録年
2090	2.4 ~3.0	— ~0.25	1.9 ~2.6	— —	0.08 ~0.15	— ~0.10	— ~0.12	— ~0.05	— ~0.05	— ~0.10	— ~0.15	—	1984(米)
8090	1.0 ~1.6	0.6 ~1.3	2.2 ~2.7	— —	0.04 ~0.16	— ~0.20	— ~0.30	— ~0.10	— ~0.10	— ~0.25	— ~0.10	—	1984(欧)
2091	1.8 ~2.5	1.1 ~1.9	1.0 ~1.6	0.25 ~0.6	0.04 ~0.16	— ~0.20	— ~0.30	— ~0.10	— ~0.10	— ~0.25	— ~0.15	—	1985(仏)
8091	1.6 ~2.2	0.5 ~1.2	2.4 ~2.8	— —	0.08 ~0.16	— ~0.30	— ~0.50	— ~0.10	— ~0.10	— ~0.25	— ~0.10	—	1985(英)
2196	2.5 ~3.3	0.25 ~0.8	1.4 ~2.1	0.25 ~0.6	0.04 ~0.18	— ~0.12	— ~0.15	— ~0.35	—	— ~0.35	— ~0.10	—	2000(米)
2098	3.2 ~3.8	0.25 ~0.8	0.8 ~1.3	0.25 ~0.6	0.04 ~0.18	— ~0.12	— ~0.15	— ~0.35	—	— ~0.35	— ~0.10	—	2000(米)
2050	3.2 ~3.9	0.20 ~0.6	0.7 ~1.3	0.20 ~0.7	0.06 ~0.14	— ~0.08	— ~0.10	0.20 ~0.50	— ~0.05	— ~0.25	— ~0.10	— ~0.05	2004(米)

6. 高強度アルミニウム合金の課題と対策

高強度アルミニウム合金では、その性格上、荷重を支える構造用部材として使われることが多く、その寿命の予測と検査による破壊の予防が可能であることが求められる。損傷許容設計を可能とするために、多様な環境中で、定応力および繰り返し応力を負荷する試験における亀裂生成とその亀裂の進展速度について検討が進められた。ここでは亀裂進展速度の速い応力腐食割れと材料の破壊靱性について解説する。

6.1 応力腐食割れ

既に述べたが、著しく強度の高いアルミニウム合金では、時期割れ(置き割れ)と呼ばれる放置するだけで割れが生じる現象が知られている。図18に一例として応力腐食割れの破面を示す。応力腐食割れは、一般に脆性的な粒界破壊であることから構造部材としては致命的と考えられていた⁴⁾。静的な引張応力とその割れを助長する腐食環境との組み合わせによってもたらされる時間依存破壊である⁴⁶⁾。応力腐食割れには多くの関連因子があるが、孔食を生じさせる塩化物イオンが存在するような厳しい条件に置かれても割れない材料を耐SCC性が高い、あるいはSCC感受性が低いと評価される。強度に寄与するZn, Mg, Cu, Liの添加量を増すとSCC感受性が高まることから、一般に強度が高い合金ほど問題となる⁴⁶⁾。溶体化処理後、急冷する焼入れにおいて、素材形状にもよるが、一般的な冷却速度の遅い材料内部に引張の残留応力が生じる。また大きな材料の場合、単に自重によっても引張応力が発生する。材料が置かれた環境にもよるが、SCC感受性の高い合金の場合、このような残留応力や自重による引張応力でも割れが生じる。

このようなAl-Zn-Mg合金のSCCに対して、Crを添加することにより改善し、超々ジュラルミンの開発に至った

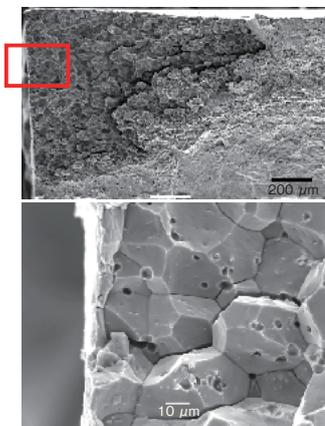


図18 Al-Zn-Mg-Cu合金の応力腐食割れ破面 (RH90%、SSRT)
Fig.18 Fracture surface of stress corrosion cracking in Al-Zn-Mg-Cu alloy.

とされている。一方、アルコアは1960年に、若干強度を犠牲にはなるが、過時効処理 (T7)によって耐SCC性を著しく向上させた。図19⁴⁷⁾にT6調質の7000系合金のSCC感受性に及ぼす過時効処理時間の影響を示す。ピーク強度では高いSCC感受性も、過時効処理によって若干強度低下したT76調質や、さらに強度を犠牲にしたT73調質と、過時効が進むと大きく改善されることが分かる。図20⁴⁸⁾に粒界部および近傍の透過型電子顕微鏡写真を示す。粒内の微細析出物が材料強度に、粒界上に粗大析出物が耐SCC性に、それぞれ関連する。図21⁴⁹⁾に結晶粒界上析出物サイズとSCC寿命との関係を示す。粒内の析出物がG.P.ゾーン、 η' のいずれの析出物が支配的となる時効条件においても、SCC寿命は粒界上の析出物のサイズで整理できる。したがって、結晶粒内の微細析出物の粗大化による強度低下を最小限に抑えつつ、粒界における析出物の粗大化を図ることが、高強度アルミニウム合金における耐SCC向上にとって肝要と考えられている。さらに、1974年には、図22に示すような中間に還元処理が入る3段時効処理の新しい熱処理方法RRA (retrogression and reaging)が発明²³⁾され、T77調質として確立した。T77調質では、T6相当の1段目の時効処理により生じた結晶粒内の微細なG.P.ゾーンあるいは中間相 η' を、200℃を超える分単位の短時間加熱で一旦還元し、3段目の再時効処理にて再度、結晶粒内に高密微細に再生されることよりT6同等の強度を確保しながら、時効の進行の速い粒界部ではT73同等の過時効状態とし、高い耐SCC性を得るものである⁵⁰⁾。図23に耐SCC性を向上するための材料の金属組織と、その金属組織を得るための製造条件⁵¹⁾を列挙した。

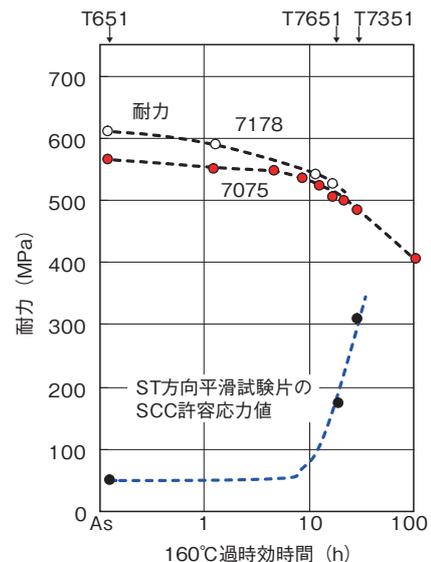


図19 7000系アルミニウム合金の耐力と耐SCC性に及ぼす160℃過時効条件の影響
Fig.19 Effect of over-aging time at 160°C on the yield strength and smooth-specimen SCC threshold of 7075-T651 and 7178-T651.

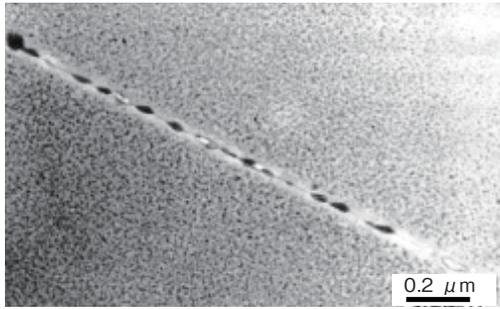


図20 Al-Zn-Mg-Cu合金の粒内および粒界析出物
Fig.20 Precipitates around the grain boundary of T7 treated Al-Zn-Mg-Cu alloy.

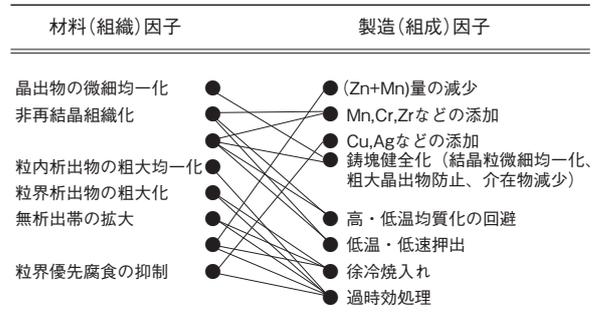


図23 高強度アルミニウム合金の耐SCC性向上のための因子
Fig.22 Factors for improvement of the SCC of high-strength aluminum alloys.

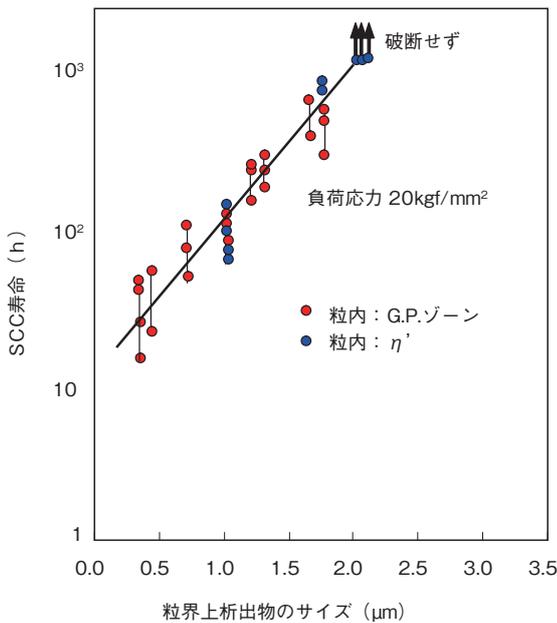


図21 粒界上析出物のサイズとSCC寿命との関係
(Al-4.3%Zn-1.7%Mg合金)
Fig.21 Relationship between the size of precipitates in grain boundary and the SCC life of Al-4.3%Zn-1.7%Mg alloy.

これらのSCC対策法の開発とともに、SCC自体についての研究も勢力的に進められた。負荷される高い引張応力とともに、評価材を腐食環境下に置くと著しくSCCが促進することから、1980年代までは、粒界腐食性を有する材料の単なるアノード溶解⁵²⁾が主因と考えられていた⁵⁰⁾。しかし、SCC感受性が高い合金では、湿度30%少量の水蒸気を含む大気中でも割れが生じること⁵³⁾、腐食部から離れた切欠部においてSCCが生じること⁵⁴⁾などから、現在では、結晶粒界部における水素脆化現象の一種と考えられている⁵⁰⁾。腐食あるいは、水蒸気による酸化で生じる水素が、応力集中部の引張応力部に集積することで亀裂発生および進展を促進するのであろうことは共通の認識となっているが、脆化のメカニズムについては諸説ある⁵⁰⁾。ESDにおけるCr添加の役割、過時効処理(T7)やRRA処理による耐SCC性の改善のメカニズムについても、アノード溶解説を基礎として、粒界腐食に影響する粒界析出物や粒界近傍の溶質原子の欠乏層などの要因について議論されており、水素の供給という観点では正しいが、亀裂進展速度に及ぼす水素の影響との観点からは見直しが必要と思われる。

6.2 破壊靱性

損傷許容設計では、内部欠陥や損傷を受けた場合にも、急激な破壊に至らないように余裕を持たせた設計が要求されている。そのため、材料には高い破壊靱性値および遅い亀裂進展速度が求められる。図24に破壊靱性を向上するための材料の金属組織と、その金属組織を得るための製造条件を列挙した⁵¹⁾。まず、図25に2000系および7000系合金の破壊靱性値K_{Ic}に及ぼすFe+Si含有量の影響を示す⁵⁵⁾。一般に強度の増加とともに破壊靱性値が低下する傾向にある。一方、Fe+Si含有量を抑えることにより、強度低下を伴うことなく高靱性化が図れることが分かる。FeやSiを含む不溶性化合物が破壊時に亀裂の進展の優先経路となるためと考えられている。従来の2024合金や7075合金に対して、主に靱性の改良

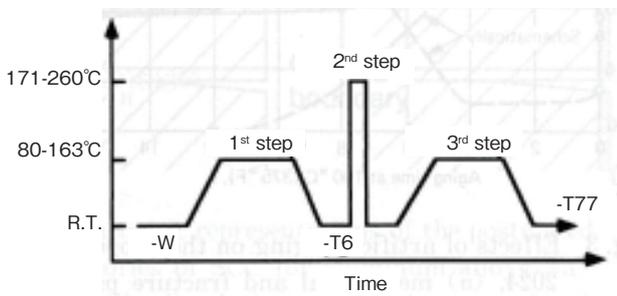


図22 RRA処理の模式図
Fig.22 Schematic model of RRA treatment.

合金である2124～2524合金や7175～7475合金の開発に対応する。不可避不純物であるFe, Siの含有量を抑えるためには、価格の高い高純度地金を必要とする。この問題を回避するため、1972年にレイノルズ社では、加工熱処理(TMT: thermomechanical treatment)を考案した。韌性を下げるCu添加量を抑えた2048合金における強度低下をTMTにて補う方法である。既述したように、2000系合金に施される最終加工熱処理法(Final-TMT)は、溶体化処理、焼入れ後、冷間加工によって転位を導入することによって、その後の時効処理における析出相の高密微細化およびPFZ幅の減少が確認されている。特に韌性を向上させる目的では、最終時効処理として自然時効あるいは低温時効を行い、耐SCC性向上が主目的の場合には、比較的高い温度の時効処理が選択される。

また、図26には破壊靭性値に及ぼす結晶組織の影響⁵⁶⁾を示す。高強度アルミニウム合金では粒界破壊が支配的であることから、粗大等軸の再結晶組織では靭性値が最も低くなる。逆に、圧延方向に繊維状に引き延ばされた加工組織では高い靭性値が得られることが分かる。CrやZrは不溶性化合物を形成するが、結晶粒界の移動を阻止することによって、再結晶組織の微細化あるいは加工組織を維持する⁵⁷⁾ため、破壊靭性ならびに耐SCCの改善に大きく寄与しているものと思われる。

一方、7000系合金では、温間圧延と再結晶処理を組み合わせた中間加工熱処理(intermediate-TMT)が施される。特に厚板材では、特に板厚方向(ST方向)の靭性が低いことから、I-TMTにより再結晶を促進させることにより、組織の異方性の低減や結晶粒の微細化が図られている。

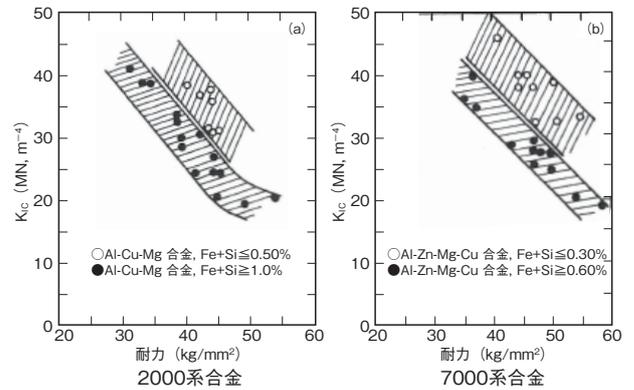


図25 高強度アルミニウム合金の破壊靭性に及ぼす不純物元素(Fe, Si)の影響
Fig.25 Effect of impurities on the fracture toughness of high-strength aluminum alloys.

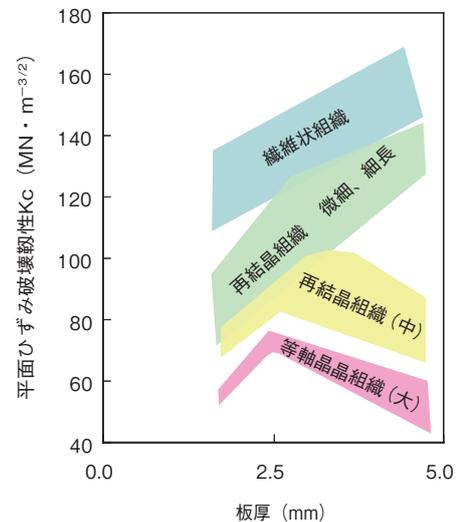


図26 破壊靭性に及ぼす結晶粒組織の影響
Fig.26 Effect of grain structure on the fracture toughness of high-strength aluminum alloys.

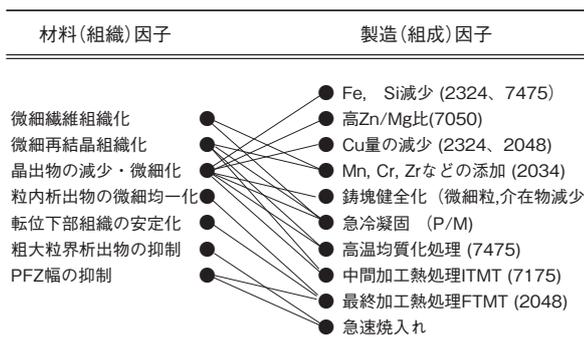


図24 高強度アルミニウム合金の破壊靭性向上のための因子
Fig.24 Factors for improvement of the fracture toughness of high-strength aluminum alloys.

7. おわりに

ジュラルミンが発明されてから100年あまりの間に、さらなる強度の向上や種々の問題点の克服が進められた。そして、高強度アルミニウム合金および耐熱性アルミニウム合金は、多くの民間旅客機の機体構造材のなかで70%以上を占めるようになった⁵⁸⁾。さらに、優れた比強度を求める高速車輛やスポーツ用品あるいは機械装置などの別の用途にも広がりを見せている。

一方、1980年代から航空機にも競合素材であるCFRP(炭素繊維複合材)が使われ始めた。当初、信頼性やコストの制約により限定的範囲に留まっていたCFRPであるが、ボーイングB777の主要構造部材の一部に使われるようになり、エアバスA380では全体の20%を超え、

これから運用されるエアバス A350で40%、ボーイング B787ではついに50%に達してアルミニウム材料との逆転が生じる厳しい状況にある。またその反面、航空機の製造に用いられる高強度アルミニウム合金材の多くは、輸入材という国内状況もある。

これら現状を受けて、競合素材を超えた性能と高い信頼性を有する高強度アルミニウム合金材の開発とともに、国際的なコスト競争力を確保できる優れた生産性と安定した製造を可能とする技術の確立が、今後さらに求められている。

参考文献

- 1) 幸田成康監修：“合金の析出”，丸善，(1972)。
- 2) 寺井士郎：住友軽金属技法，29 (1988)，93。
- 3) A.Wilm：Metallurgie，8 (1911)，225。
- 4) 幸田成康：金属学への招待，アグネ技術センター
- 5) アンドリュウ・ナハム：ビジュアル博物館 - 航空機，同朋舎出版。
- 6) 石川登喜治：“ジュラルミン秘話”，日本経済新聞記事1958年3月16日付
- 7) 日光事業所百年史“和楽”，古河電気工業日光事業所，(2007)。
- 8) R. S. Archer and Z. Jeffries：Trans. AIME，**71** (1925)，828。
- 9) 川村 司：軽金属，**30** (1980)，299。
- 10) G.Eger：Intern Z.Metallg.，**4** (1913)，29。
- 11) W. Fraenkel und R. Seng：Z. Metallk.，**12** (1920)，225。
- 12) 小久保定次郎：軽金属，**00-16** (1955)，9。
- 13) 新構造用アルミニウム合金の適用に関する動向調査など航空宇宙技術動向No.23。
- 14) 西村秀雄：日本金属学会誌，**3** (1939)，108。
- 15) R. N. Wilson and J. E. Forsyth：J. Inst. Met.，**94** (1966)，8。
- 16) R. N. Wilson D. M. Moore and P. J. E. Forsyth：J. Inst. Metals，**95** (1967)，177。
- 17) 鈴木寿，菅野幹宏：軽金属，**31** (1882)，277。
- 18) 北島正和：ベルリンからの手紙，中央公論事業出版。
- 19) J. T. Staley：Encyclopedia of Advanced Materials，Pergamon Press，1994。
- 20) 日本金属学会編，金属データベース改訂3版，丸善(1993)。
- 21) 小林英男，寺田博之：“ジェット旅客機コメットの空中分解”，失敗知識データベース失敗百選 (<http://shippai.jst.go.jp/>)
- 22) 葭田雄二郎・笹嶋幹雄：軽金属，**33** (1983)，748。
- 23) M. B. Cina：米国特許3856584 (1974)。
- 24) Ph.Lequeu, T. Warner, P.S. Harrison and G. Platts：Aeromat Conf.，(2007)。
- 25) P. D. Merica：Trans. AIME Inst.Metals，**99** (1932)，13。
- 26) A. Guinier and G. D. Preston：Nature，**142** (1938)，569，570。
- 27) V.Gerold：Z. Metallk.，**45** (1954)，599。
- 28) J. M. Silcock：J. Inst. Met.，**89** (1960-61)，203。
- 29) A. Kelly and R. B. Nicholson：Prog. Matter. Sci.，**10** (1963)，151。
- 30) G. C. Weatherly and R. B. Nicholson：Phil. Mag.，**17** (1968)，801。
- 31) 根本，幸田：日本金属学会誌，**28** (1964)，378。
- 32) 幸田成康：軽金属，**36** (1986)，594。
- 33) L. F. Mondolfo：Aluminum Alloys，Butterworth (1976)。
- 34) 高橋，里：軽金属，**35** (1985)，41。
- 35) R. N. Wilson and P. G. Partridge：Acta. Met.，**13** (1965)，1321。
- 36) Y. A. Bagaryatsky：Doklady Akad. Nauk SSSR，**87** (1952)，559。
- 37) J. T. Staley：Encyclopedia of Advanced Materials，Pergamon Press，(1994)。
- 38) L. F. Mondolfo, N. A. Gjostein and D.W.Levinson：Trans. AIME，**206** (1956)，1378。
- 39) H. Schmalzried and V.Gerold：Z. Metallk.，**49** (1958)，29。
- 40) 鈴木 寿，菅野幹宏，伊藤吾朗，斉藤洋：軽金属，**32** (1982)，143。
- 41) M. V. Hyatt：Proceedings of “Aluminium Alloys in the aircraft industries”，(1978)，31。
- 42) 航空機などの機械工業動向調査事業のH17年度調査概要“航空機に於けるアルミニウム合金の開発動向”，財団法人航空機国際共同開発促進基金
- 43) 今村次男：軽金属，**49** (1999)，302。
- 44) Airbus 社ホームページ：The all-new A350-Advanced Materials <http://www.airbus.com/en/aircraftfamilies/a350/advancedmaterials.html>。
- 45) 例えば，葭田雄二郎，笹嶋幹雄：軽金属，**33** (1983)，749。
- 46) 大崎修平：軽金属，**46** (1996)，456。
- 47) J. E. Hatch：Aluminum Properties and physical metallurgy，ASM，(1984)，243。
- 48) アルミニウムの組織と性質：軽金属学会。
- 49) 宮本学，村上陽太郎：日本金属学会誌，**37** (1973)，394。
- 50) 大西忠一，塩田秀昭：軽金属，**36** (1986)，647。
- 51) 宮本美光：アルミニウム材料の基礎と工業技術，(1985)，軽金属協会。
- 52) E. M. Dix：Trans AIME，**137** (1940)，11. 16
- 53) M. O. Speidel：Metall. Trans.，**6A** (1975)，631。
- 54) L. Ratke and W. Gruhl：Werkstoffe und Korrosion，**31** (1980)，768。
- 55) M. O. Speidel：Proc. Int. Conf. on Light Metals，(1975)，67。
- 56) D. S. Thompson：Met. Trans.，**6A** (1975)，671。
- 57) 例えば，鈴木 寿，菅野幹宏，斉藤洋：軽金属，**33** (1983)，29。
- 58) 平 博仁：軽金属，**56** (2006)，588。



小山 克己 (Katsumi Koyama)

技術研究所