

7000系アルミニウム合金の機械的性質に及ぼす Sc, Zr 添加の影響*

高谷 舞**, 一谷 幸司***, 箕田 正***

Effects of Sc and Zr Addition on the Mechanical Properties of 7000 Series Aluminum Alloys*

Mai Takaya**, Koji Ichitani*** and Tadashi Minoda***

Scandium addition to aluminum alloys has been evaluated at various research institutions, and it is known that the Al_3Sc precipitates effectively increase their strengths. In this study, the effect of Sc addition on the strengths of Al-Zn-Mg and Al-Zn-Mg-Cu alloys was investigated. As a result, the strength increased by the Sc addition to both types of alloys, but the increased amounts were limited to 10-40 MPa. It was considered that because the strengthening effect by the η' phase was sufficiently high, the precipitation strengthening by the dispersion of $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ particles was relatively low in these alloys.

Keywords: Al-Zn-Mg-Cu alloy, Al-Zn-Mg alloy, scandium, core-shell structure

1. 緒言

7000系アルミニウム合金は、Al-Zn-Mg-Cu系合金とAl-Zn-Mg系合金の2種類に大別される。Al-Zn-Mg-Cu系合金は、Al-Zn-Mg系合金よりも高い強度を有しており、航空機やスポーツ用具などに用いられている。Al-Zn-Mg系はCuをほぼ無添加にし、溶接性、押出し加工性、耐食性を高めた合金で、新幹線や自動二輪車などの構造材に使用されている。

7000系アルミニウム合金には、結晶粒径の制御や再結晶抑制のため、Mn, Cr, Zrなどの遷移元素がよく添加される。特にZrは、MnまたはCrを添加した場合よりも焼入れ感受性が低いことが知られている。7000系アルミニウム合金にZrを添加することで、 Al_3Zr 分散粒子を形成し、熱間加工中の再結晶を抑制する効果がある¹⁾。

Scにも同様の再結晶抑制の効果があり、微細な Al_3Sc 粒子を析出させることで再結晶抑制効果が得られる²⁾。純アルミニウムにZrとScを複合添加すると、Al

中のZr拡散速度よりSc拡散速度のほうが大きいいため Al_3Sc 粒子が優先的に形成され、その後Zrが Al_3Sc 粒子の表面に析出してコアシェル構造($Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ 粒子)が形成されることが知られている³⁾。

$Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ 粒子は熱処理中に粗大化しにくく、ScとZrの複合添加はScおよびZr単独添加の場合より再結晶抑制効果が大きいと考えられる。さらに、ScとZrを複合添加することで、析出数密度が高くなり、分散強化によって合金の強度を高められる⁴⁾。純アルミニウムでは、Scを添加することで0.2%耐力が約200MPa向上した例がある⁵⁾。

航空機や自動二輪車などの輸送機器に用いるために、アルミニウム合金の高強度化が求められている。Scはアルミニウム合金において効果的な析出硬化元素の一つであることから、7000系アルミニウム合金の強度を向上させることが期待される。本研究では、7000系アルミニウム合金の強度に及ぼすScとZr添加の影響について調査した。

* 本稿の主要部分は、Materials Transactions, **64** (2023), 443-447 および 軽金属, **73** (2023), 328-331 に掲載。

The main part of this paper has been published in Materials Transactions, **64** (2023), 443-447 and Journal of The Japan Institute of Light Metals, **73** (2023), 328-331.

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

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

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

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

2. 実験方法

本研究で用いたベースの合金A (Al-10%Zn-2.6%Mg-1.5%Cu-0.12%Zr, mass%) および、合金B (Al-4.7%Zn-1.1%Mg-0.10%Cu-0.16%Zr, mass%) の化学成分を **Table 1** に示す。合金Aは、航空機用構造部材向けに開発された高強度合金⁶⁾であり、合金Bは自動二輪車用構造部材に広く用いられる合金である。0.1mass%のScを合金Aおよび合金Bに添加したものを、合金A+Scおよび合金B+Scとした。これらの合金について、DC鋳造により直径90 mmのビレットを準備した。ビレットについて各条件で均質化処理を施した後、これらを厚さ2 mm, 幅35 mmの形状に押し出した。製造工程を **Table 2** に示すとともに、詳細を後述する。

合金AおよびA+Scについて、均質化処理条件は、事前の実験の結果から400°C-10 hを選定した。押出後に、溶体化処理を実施した。溶体化処理の温度が高いとAl₃(Sc_{1-x}Zr_x)粒子が粗大化し、強度向上の効果に影響を与える可能性がある。そこで、温度・時間を変化させた四水準 (**Table 2**) の溶体化処理を実施し、最適な条件を検討した。溶体化処理後、120°C-24 hの人工時効処理を施し、T6調質とした。

次に、合金BおよびB+Scでは、溶体化処理の代わりに、プレス焼入れを行った。溶体化処理を行わないため、均質化処理時点の析出粒子の状態がその後の押出材の強度に影響する。そこで、**Table 2** に示す三水準で

Table 1 Chemical composition of the specimens (mass%).

Alloys	Zn	Mg	Cu	Zr	Sc
A	10.0	2.6	1.5	0.12	-
A+Sc	10.1	2.6	1.5	0.11	0.10
B	4.7	1.1	0.10	0.16	-
B+Sc	4.6	1.1	0.10	0.15	0.10

Table 2 Manufacturing process.

	Alloy A, A+Sc	Alloy B, B+Sc	
Casting	φ 90mm	φ 90mm	
Homogenization treatment	400°C-10 h	350°C-8 h 400°C-8 h 450°C-8 h	
Extrusion	Shape	t2×w35 mm	t2×w35 mm
	Container temperature	400°C	400°C
	Die temperature	400°C	400°C
	Billet temperature	400°C	450°C
Solution heat treatment	450°C-3 min → WQ 450°C-1 h → WQ 470°C-3 min → WQ 470°C-1 h → WQ	press-quench (Air cooling)	
Artificial aging	120°C-24 h → AC	120°C-24 h → AC	

均質化処理を実施し、最適な条件を検討した。均質化処理後は、合金Aと同様の形状に押し出し、押出機の出口側で空冷した後、120°C-24 hの人工時効処理を施してT5調質とした。

人工時効後のサンプルについて、引張試験およびミクロ組織観察を実施した。引張試験の試験方向は、押出方向と平行とした。試験片形状は平行部幅が25 mmで、標点距離が50 mmのJIS 5号形状である。組織観察は、L-ST断面での光学顕微鏡による偏光ミクロ組織観察と、L-LT断面での透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を実施した。

3. 実験結果

3.1 光学顕微鏡組織

Fig. 1 に、合金AおよびA+Scの偏光光学顕微鏡組織を示す。合金AにはZrが添加されているため、その再結晶抑制効果で溶体化処理条件に関わらず繊維状組織を呈している。Scを添加した合金A+Scにおいても合金Aと同様の繊維状組織が観察された。

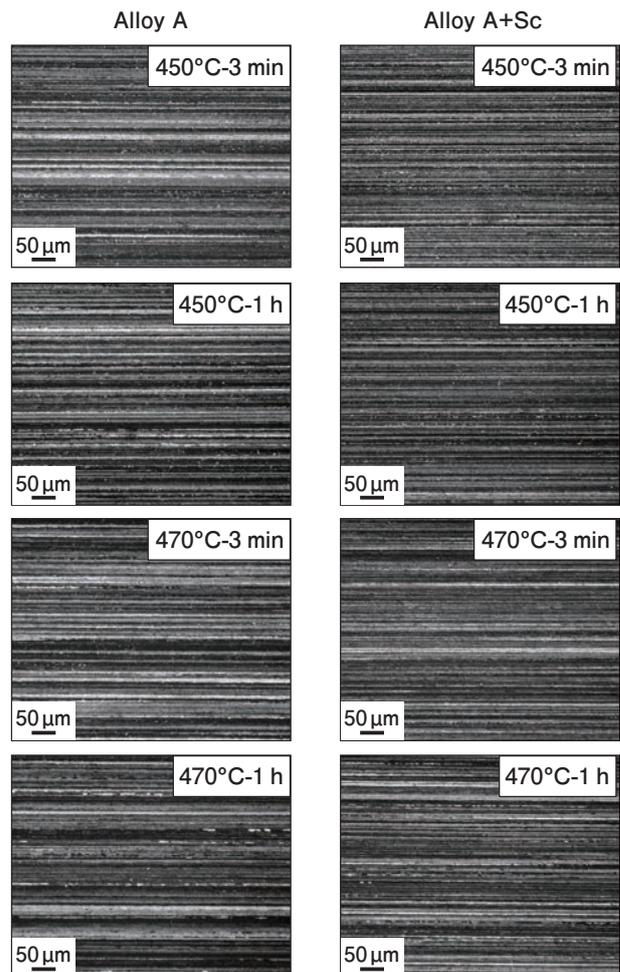


Fig. 1 Optical microstructures of alloy A and A+Sc samples which were solution heat treated under the each condition designated.

Fig. 2に、合金BおよびB+Scの偏光マイクロ組織を示す。通常、繊維状組織の偏光マイクロ組織では、結晶粒同士の色のコントラストが強く、境界が明瞭に見られる。しかし、回復が起きると、色のコントラストが弱く、境界が不明瞭になる。合金BではZrを添加しており繊維状組織が観察されるが、一部に回復・再結晶の兆候が見られた。一方、ScとZrを複合添加した合金B+Scでは、回復・再結晶の兆候は見られず、いずれも繊維状組織が維持されていた。特に均質化処理を400°C-8hで行った材料は安定した繊維状組織が観察された。

3.2 TEM組織

人工時効処理後のTEM組織をFig. 3に示す。次節で述べるとおり、引張強さが最も高かったことから、合金A+Scは溶体化処理を470°C-1hで実施したサンプルについて、合金B+Scは均質化処理を450°C-8hで実施したサンプルについて観察した。いずれの合金においても、矢印で示したように $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ が観察されており、その粒子サイズはA+Sc合金では15~30nm、合金B+Scでは5~20nmであった。これらの粒子がScとZrを含むことは、EDSによって確認した。EDSの分析画像をFig. 4に示した。矢印で示す粒子に、ScおよびZrが検出されていた。またFig. 3で観察された2nm以下の非常に微細な黒い粒子は η' 相と推測され⁷⁾、

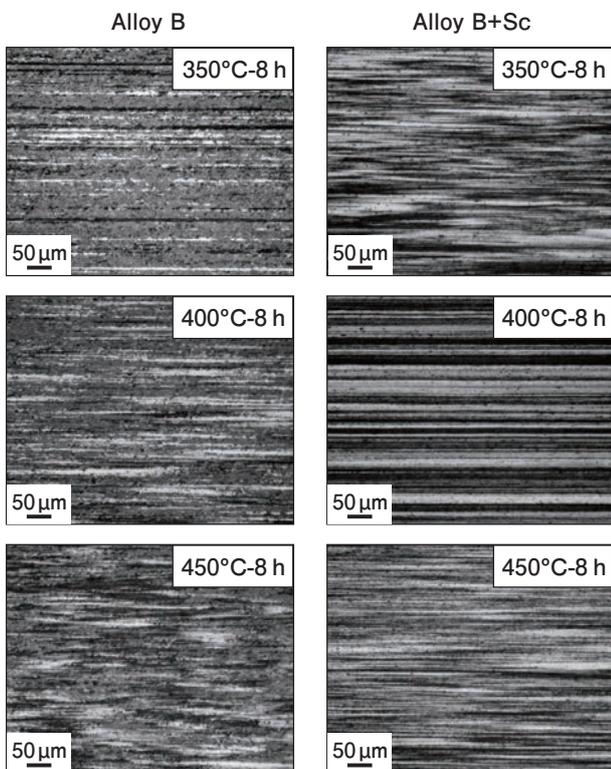


Fig. 2 Optical microstructures of alloy B and B+Sc samples which were homogenization heat treated under the each condition designated.

$Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ よりも微細かつ高密度に分散していた。

3.3 機械的性質

Fig. 5に、合金Aおよび合金A+Scの機械的性質を示す。溶体化処理(SHT)の温度が高く、また溶体化処理の時間が長いほど、引張強さと0.2%耐力は高くなり、470°C-1hの場合において最高の強度を示した。Sc添

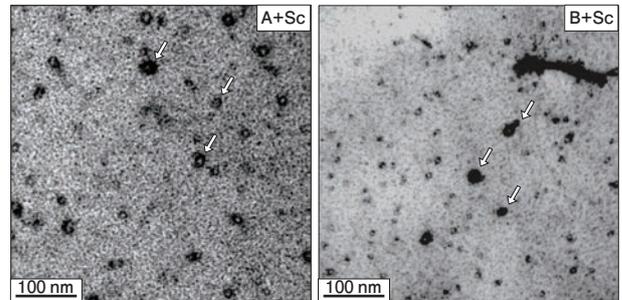


Fig. 3 Bright field TEM images of alloy A+Sc and B+Sc samples. Arrows show $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ particles. The solution heat treatment condition of alloy A+Sc was 470°C for 1 h. The homogenization treatment condition of alloy B+Sc was 450°C for 8 h.

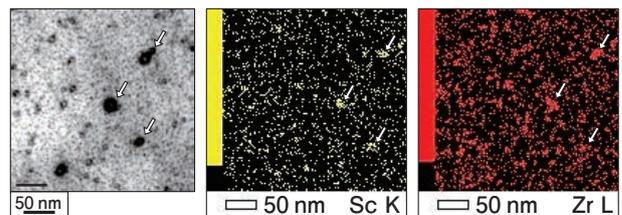


Fig. 4 EDS images of alloy B+Sc samples. Arrows show $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ particles.

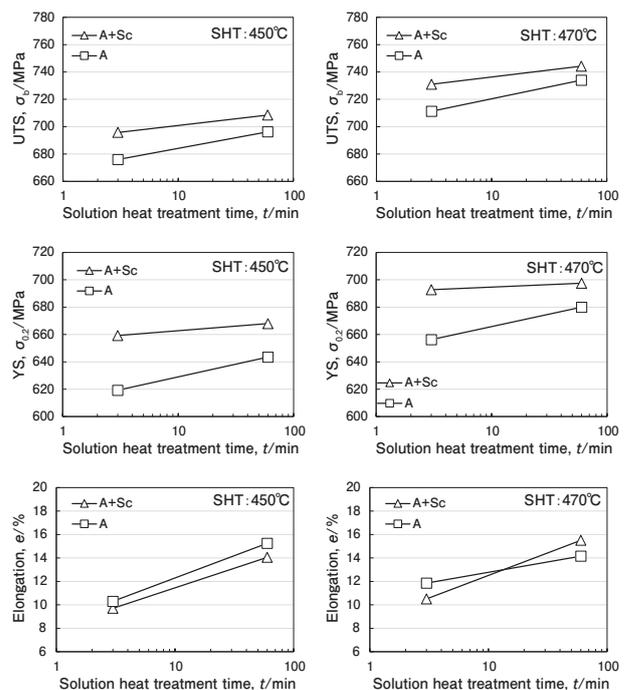


Fig. 5 Relationship between solution heat treatment time and mechanical properties of alloy A and alloy A+Sc.

加により、引張強さが10～20 MPa、0.2%耐力が18～40 MPa向上した。

Fig. 3の合金A+ScのTEM組織に見られるように、 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子は溶体化処理および人工時効処理後も15～30 nm程であった。 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子が十分に微細であったため、470℃の溶体化処理をしたサンプルにおいても、Sc添加により引張強さおよび0.2%耐力が向上したと考えられる。

Scを添加したサンプルにおいて、溶体化処理時間を長くした場合でも0.2%耐力の増加量が低かった。Scは η' 相の析出挙動に影響を及ぼす可能性があるが、その機構の解明は今後の課題である。

合金Bおよび合金B+Scの機械的性質をFig. 6に示す。均質化処理条件によらず、Scを添加することで引

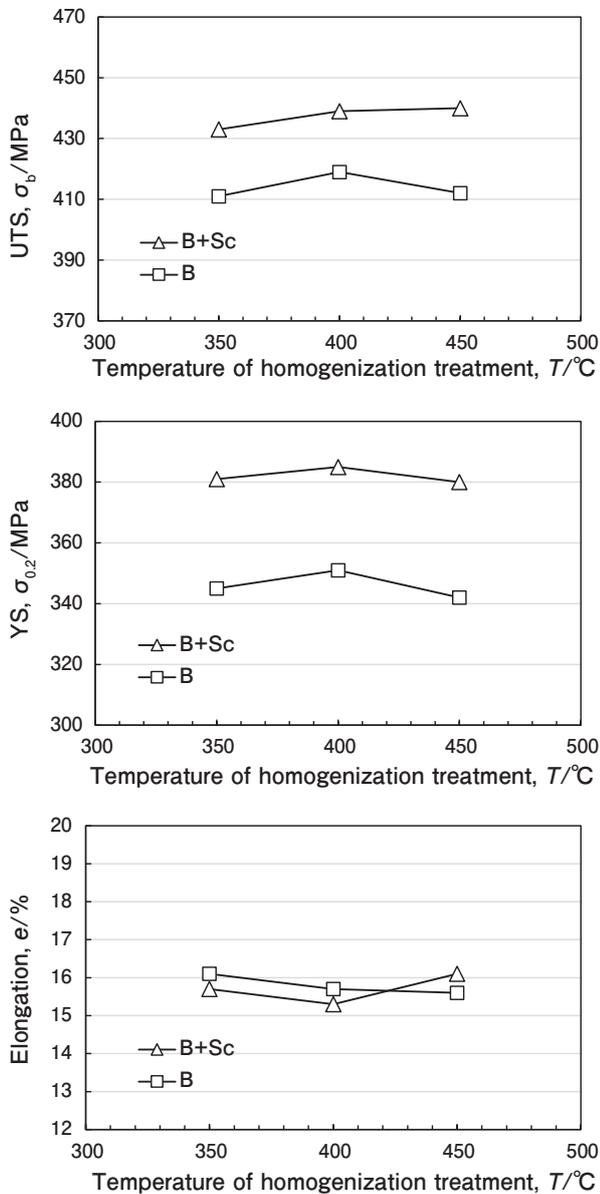


Fig. 6 Relationship between homogenization treatment temperature and mechanical properties of alloy B and alloy B+Sc.

張強さは20～28 MPa、0.2%耐力は34～38 MPa向上した。

合金BのSc添加による強度向上の度合いは、合金Aよりも大きかった。合金Bは合金AよりもZn, Mg, Cu量が少なく、人工時効後に η' 相などの析出物が少ないと考えられる。そのため、 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子による析出強化の効果がより大きかったと考えられる。

4. 考察

押出および最終調質後に最も高強度が得られた条件での、Sc添加による強度上昇量は、合金Aでは引張強さが10 MPa、0.2%耐力が18 MPa、合金Bでは引張強さが20 MPa、0.2%耐力が34 MPaであった。この結果から、これらの7000系アルミニウム合金では、Sc添加による強度上昇効果は大きくないと言える。緒言で述べたとおり、純アルミニウムにScを添加した場合は約200 MPaの強度向上が報告されていることから、今回の7000系アルミニウム合金の結果は純アルミニウムの場合と比べて大きく異なっていた。

Fig. 7に、析出数密度と0.2%耐力増加量の関係を模式的に示す。単純化のため、強化機構はオロワン機構であり、 η' 析出物の寄与がSc析出物と同じと仮定する。厳密には、それぞれの粒子のサイズや数密度を考慮しなくてはならないが、今回のTEMでの観察結果からこれらの値を解析することは難しい。そのため、本論文では η' 相と $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子の数のみで非常に簡易的に見積もっている。

オロワン応力は $\sqrt{F_V}$ (F_V : 析出数密度) に比例する。このことから、 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 析出物の密度が同じように増えた場合、強度に寄与する他の析出相が存在しなければ $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 析出物による強度上昇量は大きくなる。しかし、 η' 相が存在すると $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 析出物による強度上昇量は相対的に小さくなる。前述のFig. 3にみられたように、合金A+ScとB+Scのいずれにお

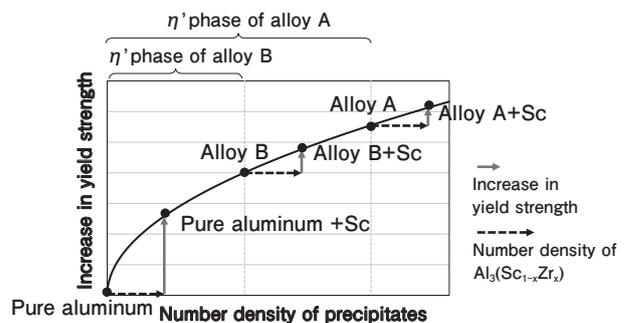


Fig. 7 Schematic diagram of relationship between number density of the precipitates and increase in the yield strength.

いても $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 析出物に比べて η' 相は微細かつ高密度に分散していた。そのため強度に対する η' 相の寄与は $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 相に比べてはるかに大きく、Sc 添加による強度上昇量が小さかったと考えられる。また合金 A に比べて合金 B の方が η' 相の数密度が小さいため、Sc 添加による強度上昇量は合金 B の方が大きくなったと推測される。

Sc 添加による強度向上の効果は、時効硬化型合金では小さい。一方で、固溶強化型合金では析出強化相が存在しないことから、Sc 添加による強度向上の効果も期待できる。

5. 結 言

2種類の7000系アルミニウム合金の機械的性質に及ぼすScとZr添加の影響について検討し、以下の結果が得られた。

- (1) 合金 A (Al-10%Zn-2.6%Mg-1.5%Cu-0.12%Zr) では、溶体化処理温度が高温 (470 °C) の場合に最も強度が高くなり、Sc 添加により引張強さは 10 MPa、耐力は 18 MPa 向上した。
- (2) 合金 B (Al-4.7%Zn-1.1%Mg-0.10%Cu-0.16%Zr) では、Sc 添加に及ぼす均質化処理条件の影響は小さく、Sc 添加により引張強さは 20 ~ 30 MPa 程度、耐力は 30 ~ 40 MPa 程度向上した。
- (3) これらの7000系合金の場合、 η' 相が $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 相よりも微細かつ高密度に分散しているため、Sc 添加による強度上昇が小さかったと考えられる。

参考文献

- 1) 伊藤吾朗, 江藤武比古, 宮木美光, 菅野幹宏: 軽金属, **38** (1988), 818-839, 10.2464/jilm.38.818
- 2) Y.W. Riddle, H.G. Paris and T.H. Sanders, Jr.: Proc. of Inter. Conf. on Aluminum Alloys, ICAA-6 (1998), 1179-1184.
- 3) C. B-Morrison, D.C. Dunand, and D.N. Seidman: Acta Materialia, **59** (2011), 7029-7042, 10.1016/j.actamat.2011.07.057
- 4) K.E. Knipling, R.A. Karnesky, C.P. Lee, D.C. Dunand, and D.N. Seidman: Acta Materialia, **58** (2010), 5184-5195, 10.1016/j.actamat.2010.05.054
- 5) J. Røyset and N. Ryum: International Materials Reviews, **50** (2005), 19-44, 10.1179/174328005X14311
- 6) 森 久史, 箕田 正, 尾村直紀, 戸次洋一郎, 兒島洋一, 渡辺良夫, 田中宏樹: 軽金属, **69** (2019), 9-14, 10.2464/jilm.69.9
- 7) 箕田 正, 吉田英雄: 軽金属, **61** (2011), 718-723, 10.2464/jilm.61.718



高谷 舞 (Mai Takaya)

(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 基盤研究部



一谷 幸司 (Koji Ichitani)

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



箕田 正 (Tadashi Minoda)

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