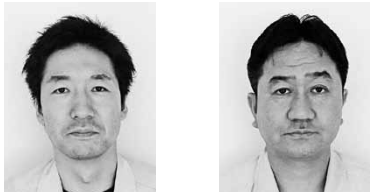


(論文)

耐SCC性に優れる高強度7000系アルミニウム合金押出材

High SCC resistant 7000 series aluminum alloy extrusion



志鎌隆広*¹ (博士(工学)) 吉原伸二*¹ (博士(工学))
Dr. Takahiro SHIKAMA Dr. Shinji YOSHIHARA

A study was conducted to develop extrusions of high-strength 7000 series aluminum alloy with excellent stress-corrosion-cracking (SCC) resistance. The target proof stress was 400MPa. Normally, the SCC resistance of 7000 series alloys decreases with increasing strength. This study focused on the mechanism of SCC; namely, the anodic dissolution of a boundary precipitate, MgZn₂. The electric potential of this precipitate was controlled to suppress its anodic dissolution and to improve the SCC resistance. Also, the addition of Zr was confirmed to suppress recrystallization, and the surface recrystallization, which deteriorates SCC resistance, has been suppressed. This paper introduces the elemental technologies regarding the development of this alloy for achieving both high strength at the level of 400MPa proof stress and SCC resistance.

まえがき = 近年の環境問題を背景に、国内を始め北米や欧州などで厳しい自動車の燃費基準が設けられている¹⁾。自動車メーカーでは、燃費向上のために自動車車体の軽量化が進められている。車体軽量化には、比強度の高いハイテン鋼やアルミニウム（以下、アルミという）合金を従来の低強度の鉄部品と置換する方法がある。自動車の衝突時に車内の乗員を保護するためのエネルギー吸収部材であるバンパは、アルミ化が進められる部品の一つである。日本国内におけるバンパのアルミ化は、1990年代の耐力230MPa級の6000系合金に端を発し、その後は耐力300MPaを超える7000系合金も一部で採用されてきた。近年では、さらなる軽量化ニーズと衝突安全基準の高まりも相まって、耐力400MPa級の7000系合金のニーズが広がりつつある。

Al-Zn-Mg系合金である7000系合金は、通常、高強度化に伴って応力腐食割れ（Stress Corrosion Cracking：以下SCCという）の感受性が鋭くなる²⁾。このたび開発した新合金は、強度と耐SCC性の相反する2つの特性をバランスさせる点に開発の主眼を置いた合金である。新合金押出材の機械的性質（代表値）を表1に示す。強度は耐力400MPa級であり、従来の代表的な溶接用7000系合金に比べて100MPa以上高強度である。本稿では、新合金の開発のポイントであった耐SCC性の向上方法に関して紹介する。

表1 新合金押出材の機械的性質（代表値）

Table 1 Mechanical properties of new alloy extrusion (Typical)

Alloy	Temper	Yield Stress (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)
New alloy	T7	400	450	14
7003	T5	255	315	15
7N01	T5	290	345	15

1. 応力腐食割れ発生メカニズム

1.1 粒界析出物の陽極溶解説

図1にSCC発生の模式図を示す。アルミ合金におけるSCCは、SCC感受性が鋭い合金が腐食環境にさらされ、かつ引張応力が臨界応力以上に存在する場合に、結晶粒界からき裂が発生し伝ばする現象である。その発生メカニズムには水素脆化説やメカノケミカル説など諸説³⁾がある。本合金の開発に関しては、結晶粒界上の析出物（7000系合金ではMgZn₂）が溶解することによって生じる、いわゆる陽極溶解説⁴⁾に注目した。陽極溶解説を説明するため、結晶粒界近傍の電位差を表す模式図を図2に示す。結晶粒内を基準とした場合、無析出領域（Precipitate Free Zone：PFZ、以下PFZという）はZn

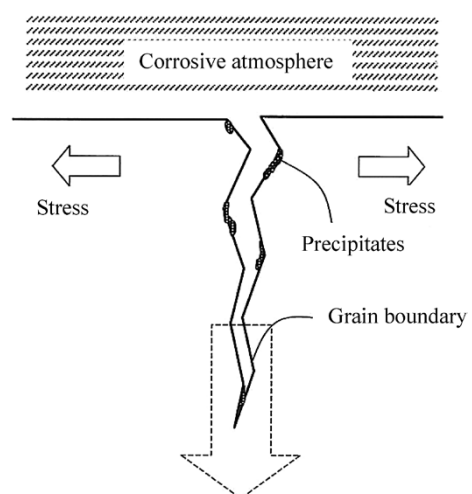


図1 応力腐食割れ発生の模式図
Fig.1 Schematic of SCC mechanism

*¹ アルミ・銅事業部門 長府製造所 アルミ押出工場

およびMgの固溶元素が減少しているため、粒内より電位が高いものと考えられる。いっぽう、結晶粒界上には粒内析出物に比べサイズの大きい析出物 (MgZn₂) が点在している。粒界析出物の電位が最も低いためPFZ部との大きな電位差が生じる。このような材料が腐食環境に置かれた場合、生じた電位差により粒界析出物が優先的に溶解する。本合金の開発においては、PFZ部と粒界析出物の電位差を小さくすることで粒界析出物の陽極溶解を抑制し、耐SCC性を向上させた。PFZ部と粒界析出物の電位差を小さくする方法については後述する。

1.2 SCCき裂先端の観察

7000系合金に発生したSCCのき裂先端の詳細なSEM観察を行い、陽極溶解によるMgZn₂の溶解を観察した。図3にSCCき裂先端のSEM観察写真を示す。供試材は従来のパンパ用7000系合金押出材のT5調質を用いた。押出材の押出方向に垂直方向から板厚2mm×板幅10mm×長さ50mmの試験片を切出し、三点曲げ治具で応力を負荷した。SCC試験はクロム酸を用いた溶液 (0.3%NaCl-3.0%K₂Cr₂O₇-3.6%CrO₃) を95~100℃に加熱し、試験片を浸漬した。2時間おきに試験片表面を目視観察してSCCが発生した時点で試験を中断し、SEM観察に用いた。

図3(c)に示すように、結晶粒界には100~200nm程度のMgZn₂が見られる。き裂先端近傍にはそのMgZn₂が溶解したと推定される空洞が見られた。これら粒界上のMgZn₂の陽極溶解によって生じた空洞が、き裂先端の引張応力によって連結することでき裂が伝ばしていくもの

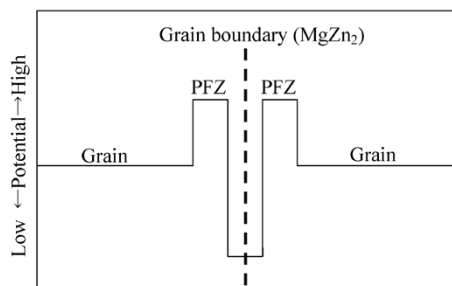


図2 結晶粒界近傍の電位差模式図

Fig. 2 Schematic of potential difference of grain boundary

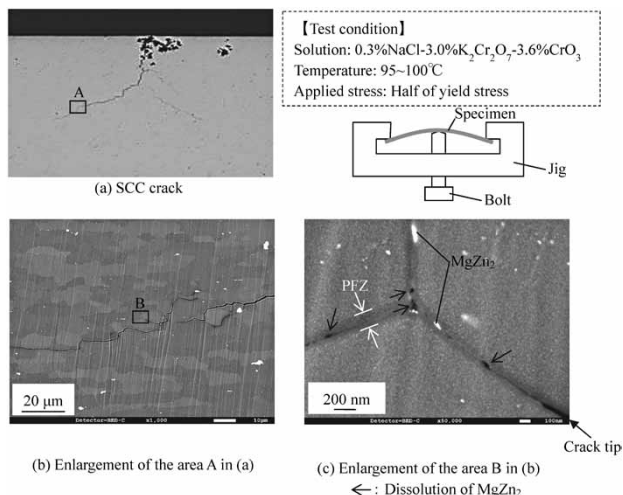


図3 SCCき裂先端のSEM観察写真 (従来7000系合金)

Fig. 3 SEM images of SCC crack tip (Conventional 7000 series alloy)

と考えられた。

2. 開発合金の耐SCC性の向上

2.1 Cu添加による粒界の電位差コントロール

7000系合金に電位的に貴な元素であるAgやCuを添加することで耐SCC性が向上することが知られている⁵⁾。これは、AgやCuが粒界のMgZn₂とともに存在することでPFZとの電位差を小さくし、MgZn₂の陽極溶解を抑制するためである。本合金ではアルミ合金に多く使用され、コスト的にもAgに比べて比較的安価なCuを選定した。図4に新合金のSCC寿命に及ぼすCu添加量の影響を示す。供試材は開発中の7000系合金をベースにCuの添加量を無添加, 0.2wt% (以下, %と表記する) および0.35%の3水準とした押出ピレットを作製した。板厚2mmの中空角パイプに熱間押ししたのち人工時効処理した。押し方向に対して垂直方向より試験片を切出した。三点曲げ治具を用いて応力を負荷し、クロム酸を用いた浸漬試験にてSCC発生寿命を比較した。Cu添加量の増加に伴い、SCC発生寿命も長時間化した。負荷応力が耐力値の50%で比較すると、Cu無添加材が12hでSCCが発生しているのに対し、0.35%添加材ではSCCが生じなかった。0.35%のCu添加により、無添加材に比べ少なくともSCC寿命が30%以上改善された。

開発合金のCu添加量を0.15%および0.30%とした押出材の粒界析出物MgZn₂のEDX分析結果を図5に示す。粒界のMgZn₂から微量ではあるがCuが検出された。Cu添加量0.30%材のほうが0.15%材よりもCuのピークが2倍程度高い。これはCu添加量の増加に伴って、粒界MgZn₂へのCuの含有量も増加する傾向を示したものである。この効果により耐SCC性が向上したものと考えられた。

2.2 表面再結晶抑制

SCCは結晶粒サイズにも影響を受ける。7000系合金はMn, Cr, Zrなどの遷移元素を添加し、その析出物が結晶粒界をピン止めすることで結晶粒の微細化を図っている。押出材では結晶粒が押し方向に伸長した繊維状組織 (一部亜結晶) を呈する特徴がある。いっぽう、押出材表面は押しダイスを通過する際に、デッドメタルおよびダイスとの摩擦により強いせん断変形を受ける。そのひずみおよび加工発熱やダイスとの摩擦熱が駆動力となり

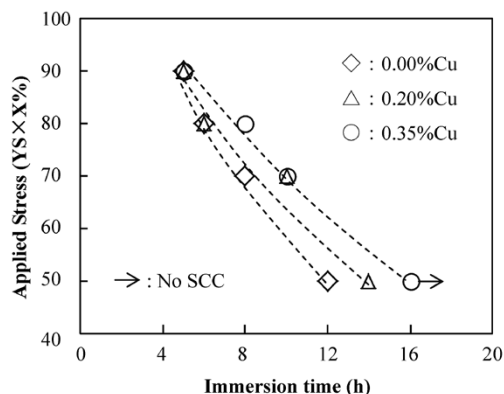


図4 SCC寿命に及ぼすCu添加量の影響

Fig. 4 The effect of Cu adding on SCC life

表面再結晶が進行する。押出材表面に生じた再結晶粒が粗大な場合は耐SCC性を低下させる。そこで、開発合金ではZr添加による表面再結晶の抑制も同時に行った。図6は開発合金をベースとして、Zrの添加量と押出材の再結晶抑制効果の関係を観察したものである。Zr添加量が0.08%では部分的に再結晶粒が見られ、再結晶抑制効果が不十分である。0.14%では再結晶粒のない繊維状組織が見られた。添加量が最大の0.22%ではさらに粒界の幅が狭くなり、より微細となった。いっぽうで、Zr添加量が0.2%を超えると粗大な初晶 $ZrAl_3$ ⁶⁾の発生が

懸念されることから、添加量は最大でも0.2%までが良いと考えられる。組織制御は押出比の影響を受けるため、最適化検討は実機バンパ押出で確認を行った。

図7に新合金を用いたバンパ表面再結晶の光学顕微鏡写真を示す。図7では、従来の7000系合金を同一断面で押出した際の表面再結晶層と新合金とを比較した。開発合金はZr添加量を下限値の0.14%とした。従来合金には厚さが約300 μm の表面再結晶層が見られる。一方、Zr添加量を0.14%とした場合ではほとんど表面再結晶は見られなかった。Zr添加量を0.14%以上添加することに

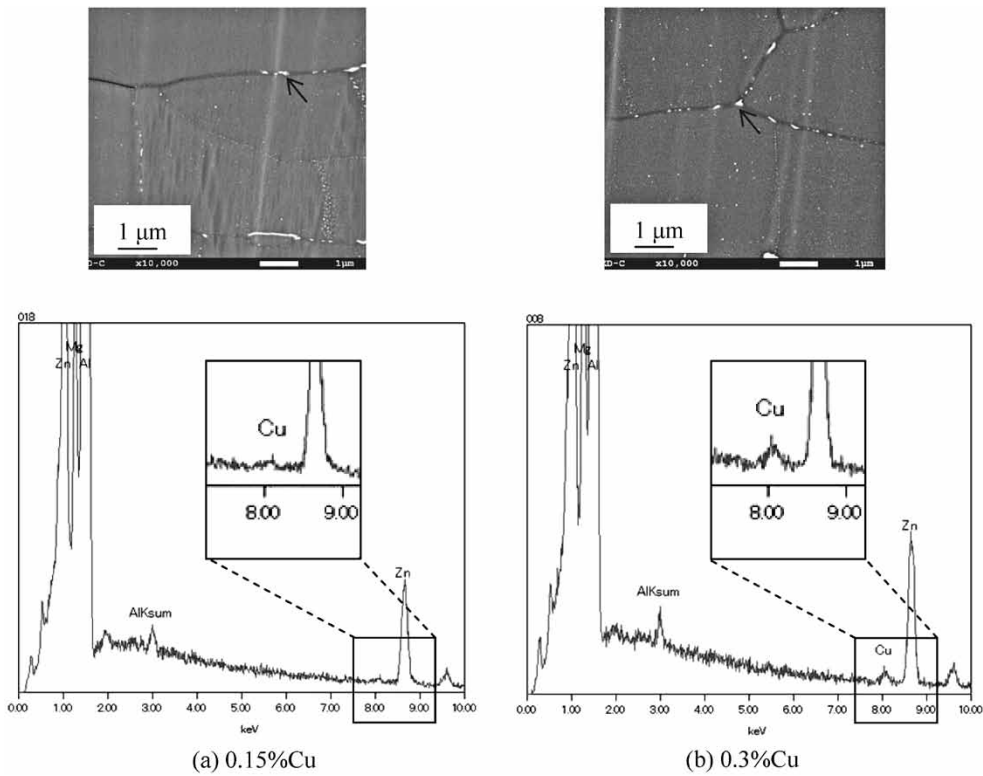


図5 Cu添加した新合金の粒界析出物 $MgZn_2$ のEDX分析
Fig. 5 EDX analysis of $MgZn_2$ on grain boundary of Cu added new alloys

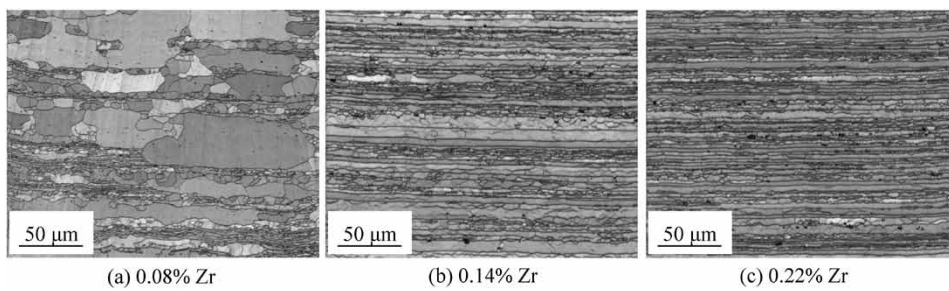


図6 新合金押出材の再結晶抑制に及ぼすZr添加量の影響
Fig. 6 Effect of amount of Zr addition on refinement of grain size of new alloy extrusion

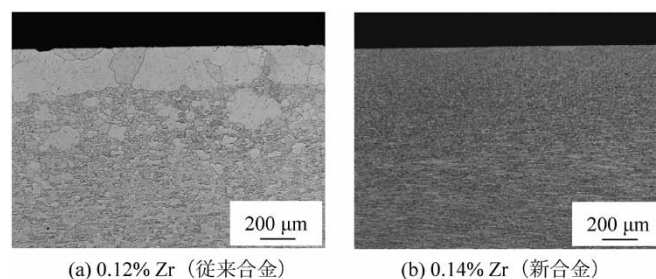


図7 新合金バンパ表面の光学顕微鏡写真
Fig. 7 Micro structure of bumper surface made of new alloy

より、実際のバンパ断面への押出でも粗大な表面再結晶を抑制できることを確認した。これらの要素技術を入れ込み、バンパ用新合金（耐力400MPa）として実用化開発を行った。

むすび = 本稿では耐SCC性に優れる高強度7000系開発合金の耐SCC性向上の要素技術に関して紹介した。現在、耐力400MPa級新合金7K55の技術は完成しており、バンパへの量産適用を予定している。今後はより一層の高強度化が求められ、耐SCC性の両立の技術開発ハードル

がますます高くなるものと予想される。したがって、これらに主眼を置き、優れた合金の開発を今後も行っていく。

参 考 文 献

- 1) 日経Automotive. 2015, Vol.47, 2月号, p.56.
- 2) 平野正和. 軽金属学会誌. 1991, Vol.41, No.7, p.482.
- 3) 大崎修平ほか. 軽金属学会誌. 1980, Vol.30, No.12, p.694.
- 4) 大崎修平ほか. 軽金属学会誌. 1975, Vol.25, No.5, p.173.
- 5) 平野正和ほか. 材料学会誌. 2000, Vol.49, No.1, p.89-90.
- 6) 日本アルミニウム協会. アルミニウム材料の基礎と工業技術. 1985. p.44-45.