7090系アルミニウム合金急冷凝固材の組織と 機械的性質に及ぼす Sc と Zr 添加の影響

藤井 秀紀*・菅又 信**
金子 純一**・久保田正広**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 53, No. 5 (2003), pp. 212-217

Effect of Sc and Zr addition on structures and mechanical properties of rapidly solidified 7090 based alloys

Hidehori FUJII*, Makoto SUGAMATA**
Junichi KANEKO** and Masahiro KUBOTA**

Effect of minor addition of Sc + Zr has been studied on the structures and mechanical properties of rapidly solidified Al-9%Zn-2.5%Mg-1%Cu based alloys containing transition metals (Co, Fe, Fe + Ni, Mn). The amount of Sc and Zr addition was 0.2 mass% each. Rapid solidification was performed by gas atomizing and splat quenching onto a water cooled Cu single roll. Consolidation of the flakes was done by cold pressing, vacuum degassing and hot extrusion. Uniform distribution of $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ particles was observed by TEM in the as-extruded P/M materials with Sc + Zr addition. Hardness became higher for the as-extruded P/M materials with Sc + Zr addition than those without addition even after annealing at higher temperatures. Uniform distribution of $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ and η' particles were observed in the T6 treated P/M materials. The size of η' particle is smaller than $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ particle. The T6 treated P/M materials with Sc + Zr addition showed higher hardness than the as extruded materials. However, T6 treated alloys with Sc + Zr addition did not always show higher tensile strength and fatigue strength than those without addition.

(Received October 8, 2002)

Keywords: scandium, rapidly solidification, Al-Zn-Mg-Cu alloy, powder metallurgy

1. 緒 言

近年、アルミニウム合金に少量の Sc を添加して、結晶粒組織の微細化と機械的性質の向上を試みた報告が数多く見られるが、対象とされる合金系は7000系合金が多い。たとえば、7050合金板材における Sc 添加による結晶粒微細化¹⁾、無析出帯幅の減少²⁾、Al-8.6Zn-2.6Mg-2.4Cu への Sc 添加による応力腐食割れ性の向上³⁾、7010系合金への Sc 添加による引張強さの向上、溶接割れ抑制の効果⁴⁾、Al-Zn-Mg-Cu 系合金に対する Sc と Zr 同時添加による引張強さの向上⁵⁾などがある。また、急冷凝固した Al-Zn-Mg 系合金 P/M 材への Sc 添加により、硬さと引張強さの若干の向上が認められている⁶⁾。

急冷凝固法の特徴は、固溶限の拡大、結晶粒の微細化、晶出物の微細分散などの効果であり、優れた機械的性質を有する材料の創製に有効な手法である。Al-遷移金属系合金に Sc + Zr を微量添加して急冷凝固 P/M 材を作製したところ、 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ の析出による機械的性質の向上が達成された⁷⁾。

そこで本研究では、急冷凝固法による7090をベースとした

Al-Zn-Mg-Cu-Tr 系合金の組織と機械的性質に及ぼす Sc + Zr 添加の効果を調べた。比較として同一の急冷凝固法による Al-Zn-Mg-Cu-Tr 合金の既報のデータを用いた⁸⁾。

2. 実験方法

合金記号、P/M 材の化学分析値を Table 1 に示す。合金組成は7090とそれに含まれる Co の代わりに Fe, Fe + Ni, Mn を添加した合金を用いた⁸⁾。Sc と Zr の添加量はそれぞれ0.2% (以下すべて mass%) とした。

各合金は Al-1.89%Sc, Al-5%Zr, Al-50%Fe, Al-50%Cr の母合金と、Zn, Mg, Mn, Ni の純金属を用いて溶製した。大気中で Al に遷移金属を添加し溶解した後、Zn, Mg, Al-Sc 母合金を添加した溶湯を直径50 mm、高さ250 mm の金型に鑄込み合金鑄塊とした。直径0.7 mm のノズルを底部に設けた黒鉛のつぼ中で合金鑄塊を高周波加熱で再溶解し、噴霧ロール式の急冷凝固装置⁹⁾によって急冷凝固フレークを製造した。凝固冷却速度は約 10^5 K/s である。フレークの平均的形状は直径約7 mm、中心の厚さが30 μm 程度で周辺がやや厚い円板状である。P/M 材の作製工程およびその条件は既

* 日本大学大学院生産工学研究科 (〒275-8575 千葉県習志野市泉町 1-2-1)。Graduate School of Industrial Technology, Nihon University (1-2-1, Izumicho, Narashino-shi, Chiba, 275-8575).

** 日本大学生産工学部 (習志野市)。College of Industrial Technology, Nihon University (Narashino-shi, Chiba).
E-mail: sugamata@cit.nihon-u.ac.jp

Table 1 Designation and chemical composition tested alloys

Designation	Analyzed composition (mass%)									
	Zn	Mg	Cu	Co	Mn	Fe	Ni	Sc	Zr	Al
7090-SZ	8.9	2.6	1.04	1.46	—	—	—	0.20	0.24	Bal.
79F6-SZ	9.3	2.3	0.97	—	—	5.16	—	0.22	0.22	Bal.
79FN3-SZ	9.0	2.6	1.02	—	—	2.97	2.97	0.22	0.21	Bal.
79M6-SZ	8.9	2.5	0.97	—	5.90	—	—	0.24	0.22	Bal.

報⁸⁾と同様である。

急冷凝固フレークとP/M材について、373 Kから773 Kの範囲で7.2 ks等時加熱処理による硬さの変化を調べた。急冷凝固フレークのCuドラムに接した面の硬さをマイクロビッカース硬さ計（荷重98 mN, 保持時間20 s）で10箇所測定した。P/M材は押出方向に対して垂直断面の硬さをビッカース硬さ計（荷重9.8 N, 保持時間20 s）で測定した。硬さは10箇所の平均値とした。

Sc+Zr添加によるP/M材の時効硬化特性の変化を明らかにするため、ソルトバスにて733 Kで3.6 ks溶体化加熱後、氷水中に焼入れし、室温で86.4 ks予備時効し、さらに393 Kのオイルバスで加熱して時効硬化曲線を求めた。

P/M材の引張試験を室温、373 Kから673 Kの範囲において初期ひずみ速度 $2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で行った。引張試験片形状は平行部 $\phi 4 \times 30 \text{ mm}$ の丸棒試験片である。P/M材の0.2%耐力($\sigma_{0.2}$), 引張強さ(σ), 伸び(δ)および絞り(ϕ)を試験片3本の平均値で求めた。高温引張試験の試験温度における保持時間は300 sとした。

ねじり疲労試験はシェンク式疲労試験機を用いた。いずれの応力振幅においても25 Hzの片振り負荷サイクルで試験を行い、破断もしくは 10^7 回サイクルを上限として試験を行った。疲労試験片の寸法形状は既報¹⁰⁾と同様に平行部 $\phi 4 \times 12 \text{ mm}$ である。

急冷凝固フレークおよびP/M材の組織を透過電顕(JEM-2010)によって観察した。P/M材の横断面を厚さ約0.3 mmに低速切断機を用いて切出し、約100 μm までエメリー紙により機械的に研磨した後、ツイングジェット式の電解研磨装置(テヌポール)で薄膜試料とした。急冷凝固フレークの薄膜試料はフレーク中心部をツイングジェット電解研磨して作製した。電解研磨液は253 Kに冷却した33 vol%硝酸-67 vol%メタノール溶液である。さらに、フレークおよびP/M材の構成相の同定を管電流60 mA, 管電圧40 kVのCuK α 線を用いたX線回折により行った。

3. 実験結果および考察

3.1 急冷凝固フレークの組織と硬さ

Fig. 1に急冷凝固したままの7090-SZの透過電顕組織を示す。粒径が100 nm以下の微細な粒子の分散が認められる。X線回折によりこの粒子は Al_3Co_2 と同定された。他の合金系でも同様に微細な粒子が均一に分散している状態が観察された。各合金の急冷凝固フレークとP/M材のX線回折によって同定した構成相をTable 2に示す。それぞれの合金系の安定相である Al_3Co_2 , $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, FeNiAl_9 , Al_6Mn の存在が確認された。7090-SZ以外で MgZn_2 , $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ が存在している。

Table 2 Constituent phases of rapidly solidified flakes and their P/M materials of 7090 based alloys containing Sc and Zr

Designation	R.S. Flake As quenched	P/M As extruded
7090-SZ	Al, Al_3Co_2	Al, Al_3Co_2 , MgZn_2 , $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$
79F6-SZ	Al, $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, MgZn_2 , $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	Al, $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, MgZn_2 , $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$
79FN3-SZ	Al, FeNiAl_9 , MgZn_2 , $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	Al, FeNiAl_9 , MgZn_2 , $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$
79M6-SZ	Al, Al_6Mn , MgZn_2 , $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	Al, Al_6Mn , MgZn_2 , $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$

Fig. 1 TEM micrographs of as rapidly solidified flakes of 7090-SZ alloy.

7090-SZの遷移金属添加量は1.5%Coであり、他の合金の6%より少ない。そのため、急冷凝固によってMgとZnがマトリックス中に固溶しやすくなっているものと思われる。

Fig. 2にフレークの等時焼なましによる硬さ変化へのSc+Zr添加の影響を示す。急冷凝固したままの状態ではScとZrは固溶しているため、無添加合金に比べて硬さに大きな差はみられない。しかし、573 K以上の加熱によりSc+Zrを添加した合金の硬さが無添加合金よりも高くなる傾向にある。これは $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ の析出硬化によるものと考えられる。

3.2 P/M材の組織と硬さ

Fig. 3にP/M押出しま材の透過電顕組織を示す。既報⁸⁾と同様に遷移金属化合物が微細に分散しているが、79M6-SZで最も多く生成しており、79FN3-SZ, 79F6-SZ, 7090-SZの順に少なくなる。遷移金属添加量が1.5%Coと最も少ない7090-SZでは化合物の分散量が少ないことがわかる。Fig. 4にアルミニウムマトリックスとそこから撮影した電子回折図形を示す。すべての合金系で大きさ数nmの微細な球状粒子が分散しており、これらの粒子は電子回折図から、 L_{12} 構造をもつ母相と整合な $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ と思われる。

Fig. 5は79FN3-SZと79FN3の押出しま材の透過電顕組織である。他の合金系においても、Sc+Zr添加の有無にかかわらず、第2相粒子の生成量や大きさに差がみられなかった。X線回折(Table 2)により各合金の押出しま材には、

Fig. 2 Hardness of rapidly solidified flakes after annealing at various temperatures for 7.2 ks.

Fig. 3 TEM micrographs of as extruded P/M materials. (a) 7090-SZ, (b) 79F6-SZ, (c) 79FN3-SZ, (d) 79M6-SZ

Al_9Co_2 , $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, FeNiAl_9 , Al_6Mn などの平衡化合物相と MgZn_2 , $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ の存在が確認された。アルミニウムの回折線ピークと重なるため、X線回折では Al_3Sc の存在を確認することができなかった。Sc+Zrの添加によるP/M材のマトリックス結晶粒径への影響を調べた結果をFig. 6に示す。79FN3-SZの平均結晶粒径は270 nm, 79FN3は376 nmとなり、Sc+Zrを添加した合金が若干小さい結晶粒径となったが、両者とも微細な遷移金属化合物粒子によるピン止め効果

Fig. 4 TEM micrographs of as extruded P/M materials. [B.F. image and SADP] (a) 7090-SZ, (b) 79F6-SZ, (c) 79FN3-SZ, (d) 79M6-SZ

Fig. 5 TEM micrographs of as extruded P/M materials. (a) 79FN3-SZ, (b) 79FN3

のため、熱間押出後の結晶粒が小さくなっている。

P/M材の硬さに対するSc+Zr添加の影響を調べるため、各温度で7.2 ks焼なましした際の硬さ変化をFig. 7に示す。押しのまま材の7090-SZ, 79F6-SZと79FN3-SZでは、Sc+Zrの添加により約20 HV硬さが向上したが、79M6-SZはSc+Zr添加による硬さの向上が見られない。これはMn化合物が微細に分散して硬さを増加させているため、 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ の析出による硬さ増加への影響が小さくなったためと思われる。また、すべての合金で673 K以上の焼なましにより硬さが増加しているが、673 Kで7.2 ks加熱し、氷水中に焼入れた直後の硬さは、673 Kで焼なまししたP/M材の硬さより約20 HV小さくなった。このことから、673 Kは溶体化処理温度に近く、熱処理空冷後大気中に放置したとき自然時効するため硬さが増加していると思われる。

3.3 時効硬化

Fig. 8に各合金P/M材の393 Kにおける時効硬化曲線を示す。7090-SZと79FN3-SZの時効硬化曲線は無添加合金よりも約25 HV高い硬さを示した。79F6-SZと79M6-SZは無添加合金と同じような時効硬化曲線となり、Sc+Zr添加による硬さの向上が認められなかった。Fig. 9に最高硬さにおける組織の一例として79F6-SZの透過電顕写真を示す。明視野像のアルミニウムマトリックス電子回折図形より Al_3

Fig. 6 Histograms of sub-grain size of as extruded P/M materials. (a) 79FN3-SZ, (b) 79FN3

Fig. 8 Age hardening curves of as-extruded P/M materials. (Solution treated at 753 K for 3.6 ks. Natural aging for 86.4 ks. Artificial aging at 393 K)

Fig. 7 Hardness of as extruded P/M materials after annealing at various temperatures for 7.2 ks.

Fig. 9 TEM micrographs of T6 treated P/M 79F6-SZ. (a) B.F. image, (b) SADP, (c) D.F. image of $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$, (d) D.F. image of η'

(Sc, Zr) と η' 相¹¹⁾ からの回折スポットが見られる。Sc + Zr を添加したすべての合金で同じ電子回折図形が得られた。暗視野像より、大きさ 5~10 nm の $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ がマトリックス中に微細均一に分散しており、押出しま材 (F 材) に存

在した $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ より大きくなっている。すべての合金において $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ より微細な η' 相の生成による析出強化がおこる。7090-SZ と 79FN3-SZ では、 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ による分散硬化が加算的に寄与しているため、無添加合金よりも高い時効硬化曲線が得られた。

3.4 引張特性

各合金の P/M 押出しま材 (F 材) の室温、473 K および 573 K での引張試験の結果をまとめたのが **Table 3** である。7090 の押出しま材は Sc+Zr 添加により、いずれの試験温度においても高い耐力と引張強さとなるが、室温の伸びは無添加合金より低く、試験温度が高温になると延性の向上がみられる。遷移金属化合物の分散量が一番多い 79M6-SZ は、室温で引張強さと耐力が向上し、伸びも増加したが、高温では強さと耐力の改善が図れず、伸びも低下した。79F6-SZ, 79FN3-SZ では Sc+Zr 添加による引張強さと耐力の増加はあまり見られず、伸びと絞りにも改善がみられなかった。これはアルミニウムマトリックス中に遷移金属化合物が微細に分散するため、強度レベルが全体的に向上し、Sc+Zr 添加の効果が現れにくくなるためと思われる。

Table 4 は 393 K で最高硬さまで時効処理した T6 材の室温、473 K および 573 K での引張試験結果である。7090-SZ

はすべての試験温度で Sc+Zr の添加により高い引張強さとなる。79F6-SZ, 79FN3-SZ, 79M6-SZ は室温での延性が乏しいため、Sc+Zr 添加による引張強さの向上がみられない。とくに、室温で極めて高い引張強さを示した 79M6 は Sc+Zr 添加により強度はむしろ低下した。しかし、473 K および 573 K における引張強さ、耐力は Sc+Zr 添加により T6 材では向上している。すべての合金は高温になると延性が向上し局部収縮を伴い破断するが、押出しま材に比べると伸びも絞りも減少している。

3.5 疲労強度

ねじり疲労試験によって得られた 7090-T6 材の S-N 曲線を **Fig. 10** に示す。7090 では Sc+Zr 添加による疲労強度の増加が認められる。これは、Sc+Zr を添加したことで引張強さが増加することに対応している。T6 処理した各合金の 100, 130 MPa の最大ねじり応力における破断時のねじり回数を **Table 5** に示す。最大ねじり応力 100 MPa の場合、7090 の Co を Fe, Fe+Ni, Mn に置換することで疲労寿命の向上が認められるが、Sc+Zr の添加による顕著な疲労寿命の増加は認められない。多量に遷移金属を添加し T6 処理した合金は脆性的な材料となるため、最大ねじり応力が 130 MPa と大きくなると、Sc+Zr 添加による疲労寿命の延長は認めら

Table 3 Tensile properties of as extruded P/M materials at RT, 473 K and 573 K

Alloy	σ_B (MPa)			$\sigma_{0.2}$ (MPa)			δ (%)			ψ (%)		
	Test temp. (K)			Test temp. (K)			Test temp. (K)			Test temp. (K)		
	R.T.	473	573	R.T.	473	573	R.T.	473	573	R.T.	473	573
7090-SZ	465	263	90	377	229	85	6.7	30.3	43.0	5.6	69.5	85.2
7090	395	171	75	280	165	70	19.9	26.4	34.6	19.9	74.5	86.2
79F6-SZ	535	291	122	460	287	111	4.3	17.7	29.1	9.8	54.4	71.0
79F6	522	289	154	405	263	135	3.5	11.9	20.8	8.9	25.7	63.3
79FN3-SZ	536	286	126	405	263	110	1.5	24.9	32.6	6.5	68.8	85.4
79FN3	545	267	113	399	230	93	4.9	23.4	37.3	9.9	68.9	80.1
79M6-SZ	597	307	149	491	271	140	3.5	16.6	20.3	8.6	54.2	73.2
79M6	543	315	143	386	275	140	1.2	21.0	30.3	4.5	63.5	77.6

Table 4 Tensile properties of T6 treated P/M materials at RT, 473 K and 573 K

Alloy	σ_B (MPa)			$\sigma_{0.2}$ (MPa)			δ (%)			ψ (%)		
	Test temp. (K)			Test temp. (K)			Test temp. (K)			Test temp. (K)		
	R.T.	473	573	R.T.	473	573	R.T.	473	573	R.T.	473	573
7090-SZ	735	415	137	731	388	135	1.9	10.6	13.1	5.5	47.6	74.8
7090	664	375	103	600	347	100	11.8	12.3	18.9	24.3	43.8	76.9
79F6-SZ	785	436	143	681	335	126	0.9	7.2	14.9	3.3	29.0	61.8
79F6	676	424	160	665	388	144	0.3	7.5	11.8	4.6	33.0	58.5
79FN3-SZ	705	402	146	690	369	136	1.3	14.3	20.3	4.6	47.2	72.4
79FN3	770	365	112	770	358	104	0.8	14.2	23.9	6.2	54.7	82.9
79M6-SZ	735	442	133	712	405	120	0.5	8.1	21.8	4.7	32.3	68.8
79M6	817	378	105	794	340	95	1.0	19.5	33.5	2.9	49.2	81.6

Fig. 10 S-N curves of T6 treated P/M materials of 7090 and 7090-SZ alloys.

Table 5 Cycle to failure of T6 treated P/M materials at shear stress 100 and 130 MPa

Alloy	Cycle to failure (N)	
	100 MPa	130 MPa
7090-SZ	10^7	9.5×10^5
7090	4.0×10^5	3.0×10^4
79F6-SZ	8.9×10^6	2.9×10^6
79F6	2.0×10^6	3.7×10^5
79FN3-SZ	10^7	1.4×10^6
79FN3	10^7	7.5×10^6
79M6-SZ	10^7	6.0×10^5
79M6	10^7	2.0×10^5

れなかった。

4. 結 言

7090アルミニウム合金とCoの代わりにFe, Fe+Ni, Mnを添加した急冷凝固P/M材に0.2Sc+0.2Zrを添加した合金

について、急冷凝固フレークとP/M材の組織と機械的性質への効果を調べ以下の結論を得た。

(1) Sc+Zrを添加した合金の急冷凝固P/M材は、遷移金属化合物と $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ が微細に分散している状態が確認された。79M6-SZ以外の合金は、押出したままの状態でSc+Zrの添加により高い硬さとなる。また各温度で焼なまし後もSc+Zrを添加した合金が高い硬さを示した。

(2) T6処理を行うと、7090-SZと79FN3-SZはSc+Zr無添加合金より高い硬さを示した。T6処理後のSc+Zrを添加したすべての合金で、粒径が5~10 nmの $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ および、 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ に比べて非常に細かい η' 相が観察された。

(3) 7090-SZのF材およびT6材は、7090のF材、T6材よりもすべての試験温度で高い耐力と引張強さが得られた。

(4) T6処理した7090ではSc+Zrの添加による疲労寿命の向上が認められた。

おわりに、この研究の一部は日本大学生産工学部ハイテクリサーチセンターの研究資金により実施されました。また、卒業研究生として本実験の遂行に協力された垂水章太郎、堤洋典の両氏に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) Yancy W Riddle and T. H. Sanders, Jr.: Proc. ICAA7, (2000), 799.
- 2) F. A. Costello, J. D. Robson and P. B. Prangnell: Proc. ICAA8, (2002), 757.
- 3) Yi-Lei Wu, F. H. Froes, Chenggong Li and Alex Alvarez: Metall. Mater. Trans. A, (1999), 1017.
- 4) A. K. Mukhopadhyay, G. M. Reddy, K. S. Prasad, S. V. Kamat, A. Dutta and C. Mondal: Proc. Materials Solutions Conference, (2001), 63.
- 5) Y. V. Milman, A. I. Sirko, D. V. Lotsko, O. N. Senkov and D. B. Miracle: Proc. ICAA8, (2002), 1217.
- 6) O. D. Neikov, D. V. Lotsko, A. I. Sirko, A. V. Sameljuk, G. E. Thompson, N. P. Zakharova and N. A. Yefimov: Proc. ICAA8, (2002), 1223.
- 7) H. Fujii, M. Sugamata, J. Kaneko and M. Kubota: Proc. ICAA8, (2002), 245.
- 8) 林 水根, 菅又 信, 金子純一: 軽金属, **41** (1991), 440.
- 9) 菅又 信, 磯村裕臣, 金子純一, 堀内 良: 軽金属, **37** (1987), 366.
- 10) 林 水根, 菅又 信, 金子純一: 軽金属, **37** (1987), 690.
- 11) X. Z. Li, V. Hansen, J. Gjønnes and L. R. Wallenberg: Acta Mater., **47** (1999), 2651.