特 集 号

研究論文

微細粒超塑性7475アルミニウム合金の 空洞問題に及ぼす予備加熱の影響

岩崎 源*・入江 佳洋**・速水 哲博*
東 健司***・伊藤太一郎***

Effect of prior high temperature annealing on superplastic
cavitation in fine grained 7475 aluminum alloy

Hajime IWASAKI*, Yoshihiro IRIE**, Satohiro HAYAMI*

Kenji HIGASHI*** and Taichiro ITO***

The effects of the conditions for high temperature annealing prior to deformation has been investigated for superplastic 7475 aluminum alloy on the microstructural features involved in the initiation stages of cavity formation. The superplastic elongation to failure, deformed at 793 K with a strain rate of $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, increases from 550% up to 800% with prior annealing time at high temperatures. This increment in elongation may be led by decrease in the volume of cavities forming with the superplastic strain. The microstructural observations made concerning the relation between superplastic cavitation and an initial formation of cavity suggest that numerous pre-existing spherical voids, probably formed during the thermomechanical processing, appear to be associated with hydrogen due to the peritectic reaction of an Al-Fe-Si phase $\rightarrow$ Al-Fe-Cu phase + liquid in Al-Zn-Mg-Cu type alloys. These voids seem to be obviously pre-existing nuclei of superplastic cavities. Hydrogen pore formation assisted superplastic cavity growth can be eliminated by high temperature diffusion prior to superplastic forming.

Keywords: superplastic 7475 aluminum alloy, cavitation, prior annealing, hydrogen, second phase

(Received June 9, 1989)

1. 緒 言

超塑性変形中には、空洞が形成される^{1)~3)}。この空洞形成はほとんどすべての超塑性合金において観察されている。超塑性変形における最終破断はこの空洞形成に起因して起こる。その破壊過程は空洞の核発生、空洞の成長、空洞の連結、き裂の伝播と破壊、に分類される。空洞形成は、超塑性伸び値を制限したり、あるいは超塑性を利用した成形品の機械的性質の劣化の一因となる。空洞形成の主な原因は、超塑性変形の主機構である粒界す

べりに付随した調整機構 (accommodation) の不十分さ、および製造工程中に導入された潜在的な内部欠陥、あるいはその両方であると指摘されている。したがって、超塑性変形における空洞の発生位置は、そのほとんどが粒界三重点近傍や粒界に存在する第二相粒子まわり、すなわち結晶粒界上である。

空洞形成の抑制法は、空洞の発生核を減少させるミクロ組織制御と発生した空洞の成長速度を小さくする超塑性加工技術の改良とに大別される⁴⁾。超塑性変形中の空洞体積率をできるだけ減少させるためには、空洞の発生

* 姫路工業大学金属材料工学科 (姫路市)。Department of Materials Science, Himeji Institute of Technology (Himeji-shi, Hyogo)。

** 姫路工業大学大学院 (姫路市) [現在：グローリー工業(株) (姫路市)]。Graduate School of Himeji Institute of Technology (Himeji-shi, Hyogo) [Present: Glory Ltd. (Himeji-shi, Hyogo)]。

*** 大阪府立大学工学部 (堺市)。Department of Metallurgical Engineering, University of Osaka Prefecture (Sakai-shi, Osaka)。

そのものを抑制することが最良策である。粒界すべりに起因した局部的な応力増加を緩和する付随調整機構にたいする大きな障害因子は局部的応力集中による空洞の発生を容易にし、空洞形成を促進すると考えられる、すなわち、結晶粒径の粗大化、粒界三重点や粒界のレッジ、粒界上の第二相粒子などの障害因子を取り除くことが、空洞の核発生を抑制する最良のミクロ組織制御法と考えられる。その具体的な方法として、付随調整機構における物質移動行路の短小化を目的とした初期結晶粒径の微細化（あるいは、動的再結晶による変形中の結晶粒微細化）、そして粒界上の第二相粒子の除去あるいは固溶による消滅を目的とした粒界偏析する不純物元素量の減少（合金組成の高純度化）、あるいは超塑性変形前の長時間加熱保持による粒界析出物の固溶消滅や、介在物などの微細球状化などが考えられる。

本研究では、静的再結晶型微細粒超塑性アルミニウム合金である7475合金⁵⁾を素材として用い、粒成長が生じない条件範囲内で粒界上の第二相粒子の除去あるいは固溶による消滅を目的とした超塑性変形前の予備加熱処理を施し、その超塑性特性に及ぼす予備加熱条件の効果を検討することを目的とした。また、予備加熱に伴うミクロ組織変化と空洞形成機構との関係についても検討したので報告する。

2. 実験方法

素材は、実用超塑性7475アルミニウム合金板（1.6 mm 厚）で、その化学組成は Table 1 に示すとおりである。結晶粒径は、わずかに圧延方向に伸張した異方性を有するが、その平均結晶粒径は約10 μm である。予備加熱は、733 K～793 K の温度範囲、36 ks までの時間内で、大気中で行った。その後、密度測定を行うと共に、高温引張試験による超塑性変形を行い、任意の変形量での空洞体積率に及ぼす予備加熱条件の影響を調べた。引張試験片は、平行部長さ10 mm、幅5 mmの形状のものを用いた。引張試験は、所定の予備加熱処理材を、試験温度793 K一定、ひずみ速度 2×10^{-4} 、 5×10^{-4} および $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の条件で行い、必要に応じて破断までの種々のひずみ量まで変形した。また、試験はひずみ速度一定とした。密度測定は、液中秤量法を用いて行い、測定液に水およびよう化エチルを使用した。測定精度は、超

塑性変形前の測定では0.002%、変形後の試料での測定では0.008%である。超塑性変形後の空洞体積率は密度法より求めた⁶⁾。光学顕微鏡による組織観察およびEDAXによる析出物の元素分析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 予備加熱条件と超塑性伸び値の関係

まず、予備加熱時間に伴う超塑性伸び値の変化を Fig. 1 に示す。予備加熱温度は733 K、793 Kとした。図中の伸び値は、793 K、 $\dot{\epsilon} = 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の試験条件にて得られた各予備加熱時間での破断伸び値の最大値を表している。また、この引張試験条件が本7475合金のほぼ最適超塑性変形条件であることを予備実験にて確認してある。図より明らかなように、予備加熱をしない場合には550%程度の伸び値しか得られないが、予備加熱した場合の伸び値は、両予備加熱温度とも、その加熱時間と共に増大し、特に793 Kにおいては800%の最大伸び値が得られるようになる。

このように、超塑性変形前の高温予備加熱が超塑性伸び値の改善に効果的であることは明らかである。そこで、予備加熱条件を、793 K で、0 ks、7.2 ks、36 ks の三とおりとし、超塑性変形量に伴う空洞体積率の変化を検討した。超塑性試験は、試験温度793 K、ひずみ速度 2×10^{-4} 、 5×10^{-4} 、 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の三とおりについて行った。各条件での空洞体積率の変化を真ひずみにたいして示した結果が Fig. 2～Fig. 4 である。各試験条件において、空洞体積率はひずみの増加と共に増加するが、予備加熱時間が長いほど全ひずみ域にわたって小さな空洞体積率を示している。また、この空洞体積率の予備加熱時間に伴う減少は、各ひずみ速度においても同様な傾向を示す。このことより、予備加熱は超塑性変形中の空洞形成にたいして著しい抑制効果を有すると結論できる。

各試験条件で得られた空洞体積率と破断伸び値との相

Fig. 1 Changes in superplastic elongation deformed at 793 K with strain rate of $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ after high temperature annealing at 733 K and 793 K.

Table 1 Chemical composition of superplastic 7475 aluminum alloy

(wt%)

Si	Fe	Cu	Mn	Cr	Zn	Mg	Ti
0.02	0.10	1.56	<0.01	0.22	5.67	2.23	0.04

Fig. 2 Changes in volume of cavities of specimens deformed at 793 K with strain rate of $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ after high temperature annealing for 0 ks, 7.2 ks and 36 ks at 793 K with superplastic true strain.

Fig. 4 Changes in volume of cavities of specimens deformed at 793 K with strain rate of $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ after high temperature annealing for 0 ks, 7.2 ks and 36 ks at 793 K with superplastic true strain.

Fig. 3 Changes in volume of cavities of specimens deformed at 793 K with strain rate of $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ after high temperature annealing for 0 ks, 7.2 ks and 36 ks at 793 K with superplastic true strain.

Fig. 5 The relationship between superplastic elongation and volume of cavities at a true strain of 1 at various test conditions.

関関係を示したものが、**Fig. 5**である。ここでは、空洞体積率の代表値として、真ひずみ1での値を採用しているが、試験条件にかかわらず、破断伸び値は空洞体積率の減少と共にほぼ直線的に増加している。それゆえ、**Fig. 1**で観察された予備加熱による破断伸び値の増大は、変形中の空洞形成の抑制に起因すると推測される。

超塑性変形中の空洞形成の核となるものは、大きく分類して二とおりが考えられる^{4),7)}。ひとつは、超塑性変形の主機構である粒界すべりの調整機構の不十分さから生じるポイドで、おもに応力が集中し易い大きな結晶粒

の粒界三重点にて発生する。もうひとつは、超塑性変形前にすでに潜在的欠陥として存在する第二相粒子と母相との界面や製造工程中に導入されるポイドなどがある。予備加熱による空洞形成の抑制効果が上述のどちらのポイド発生抑制に効果的であったかは現時点では決められない。**Fig. 2**~**Fig. 4**に示した予備加熱材の空洞体積率は、各ひずみ速度においてひずみの増加に伴い無予備加熱材と同様に直線的に増加し、またその空洞体積率の増加速度(図中の直線勾配)はほとんど同程度である。このことより、少なくとも変形がある程度進んだ後は、粒界すべりに起因して変形中に発生する空洞は、ある一定の成長速度を有していると推測される^{8)~13)}。

別の表現をすれば、以上のことは素材に内在する欠陥が、空洞成長にたいする臨界空洞寸法以下のきわめて小

さなものは空洞発生の核として、またより大きなものはそのまま成長し得る微小空洞として振舞うことを意味している。それゆえ、変形中に粒界三重点のような核発生位置に空洞が形成されるまでのひずみ範囲においては、潜在的な内部欠陥が空洞形成の主たる発生位置となると考えられる。こうした予備加熱条件と空洞体積率との相関性と、今回の予備加熱条件範囲内では結晶粒の大きな変動が認められなかったことより、予備加熱が後者の潜在的欠陥としてのボイドの形成抑制あるいは消滅に効果的であったものと推測される。以下では、本超塑性7475合金に潜在的に存在する内部欠陥に注目して考察を進める。

3.2 組織観察結果

予備加熱前のマイクロ組織の観察結果を Fig. 6 に示す。ここでは、潜在的欠陥としての特に第二相粒子に注目した。本合金では、ミクロンオーダーの不純物元素を含有する Fe 系および Si 系の晶出物 (A, B) と、固溶元素 (Zn, Cu, Mg) を含有するサブミクロンオーダーの析出

Fig. 6 Microstructure of the as-received superplastic 7475 alloy; (A) Fe rich phase, (B) Si rich phase, (C) small spherical pores.

物 (小さすぎて図中では見えない) の第二相粒子が観察された。しかし、図中の C のような一見第二相粒子のようなものも観察された。EDAX 分析の結果、C からはいかなる合金元素も検出されなかった。C の拡大写真を Fig. 7(a) に示すが、この写真より C が球面状のボイドであることがわかる。こうしたボイドはかなりの頻度で素材中に存在していたが、これが結晶粒内あるいは粒界上に存在しているかは判定できなかった。また、Fig. 7(b), (c) に示すように、粗大な第二相粒子と母相との界面においてボイド (黒い部分) が明らかに観察された。この第二相粒子は、EDAX 分析より、不純物元素の Fe を含有していたので、このボイドが後述するような局所的な溶解により形成された可能性は高い。また加工熱処理中に導入された内部き裂が、高温加熱時に球状に変化した可能性も考えられる。

793 K での予備加熱時間に伴うマイクロ組織の変化を Fig. 8 に示す。予備加熱時間と共に不純物元素を含有する第二相粒子は残留するが、全体的に第二相粒子は減少している。また、Fig. 7 で観察されたボイドは、加熱前に比べその数は減少するが、逆にその寸法はやや増大する。793 K で 18 ks まで予備加熱した場合には、ボイドはほぼ消滅しているが、より低い 733 K の場合には、36 ks 後でもわずかながらボイドの存在が観察された。

このように、予備加熱により第二相粒子は減少する傾向を示す。さらに、明確な内部欠陥としてのボイドが観察された。この他にき裂の入った大きな第二相粒子や第二相粒子近傍ではなく離き裂などが局所的にわずかではあるが観察された。このような内部き裂は当然超塑性変形中空洞の形成核として働くものと推測されるが、ボイドの存在量と比較してわずかであるので、本合金での空洞形成の核はほとんどがこの球状の内部欠陥であると考えられる。

Fig. 7 Scanning electron micrograph of micro pores (a), shown in Fig. 6(C), and photographs of voids observed around the large second phase particles (b, c).

Fig. 8 Changes in distribution in second phase particles and micro pores with prior annealing time at a high temperature of 793 K.

3.3 予備加熱による密度変化

超塑性変形前の素材において種々の内部欠陥の存在が明らかになった。ここでは予備加熱に伴うすべての内部欠陥の定量的な変動を試料の密度変化で評価した。しかし、組織観察結果より、本合金での内部空洞はほとんどが Fig. 7 で示したような球状のボイドであると思われる。内部欠陥の変動に起因した密度の変化を測定するための試料は、所定の時間保持後水冷することで得た。図中に示す各温度で予備加熱したときの密度変化を加熱時間にたいして整理した結果が、Fig. 9 である。また、内部欠陥の変動以外に密度が変化の原因となるものに析出物の存在状態の変化がある。この影響を調べるために 793 K にて予備加熱後、空冷および炉冷を、また予備加熱後の水冷材に時効処理 (393 K, 86 ks) を行い、それらの試料の密度を測定した。その測定結果が、Table 2 である。

まず、予備加熱した水冷材の密度は、予備加熱温度に無関係に予備加熱前の 2.781 から飽和値 2.803 まで増大し、予備加熱前後において密度は 0.8% も変化している。この飽和値に達するまでの時間は、予備加熱温度の上昇と共に短くなっている。また、加熱後の冷却方法による相違では、水冷より空冷、空冷より炉冷と冷却速度が遅くなるほど、すなわち析出を促進する処理を施した方がより大きな密度が得られている。つまり、析出物が増すほど密度が増加するという結果が得られている。予備加熱後水冷したものでは、析出物が分解固溶されるので、Table 2 の結果とは逆に密度が減少するはずである。それゆえ、予備加熱に起因した大きな密度の増加を析出物の状態変化で説明することは困難である。

さらにこの密度増加は、Fig. 8 で示した予備加熱に伴う球状のボイド数の明らかな減少ともよく対応してい

Fig. 9 Changes in density with prior annealing time at various high temperatures of 733 K, 753 K, 773 K and 793 K.

Table 2 Comparison in density of specimens with various route of prior high temperature annealing

	Various routes after annealing at 793 K for 36 ks			
	W.Q.	A.C.	F.C.	W.Q. + aging at 393 K for 86.4 ks
ρ (10^3 kg/m ³)	2.804	2.806	2.812	2.807

W.Q.: water quenching, A.C.: air cooling, F.C.: furnace cooling

る。

以上の結果より、Fig. 9 で観察された予備加熱による水冷材の 0.8% にも及ぶ密度増加は受け入れ素材に既存していた内部欠陥 (主に球状のボイド) の消滅によるものと考えられる。

3.4 内部ボイドの形成と消滅

Fig. 7 で観察されたくぼみは、その表面から Al 以外の元素が検出されなかったことと、表面が非常に滑らか

であることなどから、析出物の脱落した跡ではなく研磨面に現れた素材内の球状のポイドであると推察される。こうしたポアの発生としては、その形状からガスの関与がまず考えられる。ガス分析結果を Fig. 10 に示すが、本超塑性7475合金受け入れ材には、約0.14 cc/100 g の平衡水素量が元々含まれており、また予備加熱後もほとんどその含有量は変化しない。したがって、こうした内部の球状のポイドが水素により形成されるためには、水素が局部的に集積しなければならない。水素の集積機構としては転位による輸送機構が一般的である。しかし本合金では、807 K で生じる相変化 (Al-Fe-Si 相→Al-Cu-Fe 相+Liquid) で形成される局部溶解部での水素濃度の増加によるガスの球状ポイドの形成¹⁴⁾が考えられる。

一般に、安定に存在し得るポイドの臨界半径を r^* とすると、

$$r^* > 2\gamma/(\sigma + p) \quad (1)$$

(p ; ガス圧, γ ; ポイドの表面エネルギー, σ ; 張力) の関係が成り立つ。ここで、臨界半径以下のポイドは不安定で消滅するが、それ以上ではポイドは成長するので、ポイドの臨界半径は大きい方が望ましい。水素ガスによる p の増加と局部溶解による γ の減少は、ポイドの臨界半径を著しく小さなものにする。実際に観察された内部ポイドの寸法は数ミクロン以下であった。

次に、予備加熱に伴う内部ポイドの消滅について考える。内部ポイドが水素ガスに起因して形成されたならば、予備加熱前のポイドには水素がはいっているわけである。したがって、予備加熱時にこの水素が母相に溶け込み、ポイド内の圧力が減少すれば、(1)式から明らかなように安定に存在し得る臨界寸法は予備加熱前のポイドの寸法より大きくなる。それゆえ、すでに存在するポイドは不安定になり、やがてポイドは消滅すると考えられる。すなわち、水素の Al 中への拡散がポイド消滅の律束過程になると推測される。そこで、Fig. 9 よりポイドが消滅するときの活性化エネルギーを算出した。

Fig. 10 Change in hydrogen content with prior annealing time at a high temperature of 793 K.

Fig. 11 A semi-logarithmic plot of $(\Delta\rho/t)$ vs the reverse of the absolute annealing temperature, the slope of the straight line gives an activation energy, Q , of about 164 kJ/mol. $\Delta\rho$; the fraction of increment in density, $(\Delta\rho/t)$; the increasing rate of density.

Fig. 11は、Fig. 9において密度が2.795と2.800、すなわち密度の増加量が予備加熱前の密度に対して0.49%と0.67%に達するまでの時間の逆数を温度の逆数にたいして示したものである。この直線の勾配より求めたポイド消滅の活性化エネルギーは約165 kJ/molとなる。この値は、水素の Al 中の拡散の活性化エネルギー (41 kJ/mol¹⁵⁾) よりはるかに大きく、どちらかといえば、Al の自己拡散あるいは Zn, Cu などの添加元素の Al 中での拡散の活性化エネルギーの値に近い。すなわち、高温での水素の拡散はこれら元素の拡散速度よりはるかに大きいので、ポイドはこれら遅い拡散速度を持つ元素の拡散によって律束される物質移動により消滅するものと結論される。

超塑性7475合金は、水素ガスにより生成した球状ポイドの内部欠陥を有しており、これが超塑性変形時に空洞の発生核として振舞い、ひずみと共に成長、合体して最終破断を導くと考えられる。高温予備加熱により、このポイドが添加元素の拡散により消滅することで空洞の発生核が減少し、その結果、変形中の空洞形成および成長が低減され、大きな超塑性伸び値が得られると結論できる。

4. 結 言

本研究では、以下のような知見を得た。

- (1) 超塑性変形前の高温予備加熱により、超塑性伸び値は550%から800%へと著しく増加した。
- (2) この超塑性伸び値の改善は、超塑性変形中の空洞

体積率の顕著な低下により得られた。

(3) この空洞体積率の低下は、予備加熱により素材に既存していたボイドの消滅による空洞の発生核の減少によるものである。

(4) 素材に既存しているボイドは、水素ガスに起因したものと考えられるが、素材全体の平衡水素量は予備加熱前後で変化していないことより、なんらかの水素集積機構の必要性を示唆した。

(5) 結晶粒微細化のための加工熱処理工程中にこうした予備加熱のような高温長時間焼鈍による水素拡散のための熱処理導入を考慮すべきである。

(6) さらに本質的な改良として、素材の平衡水素含有量の軽減と、水素集積の要因となる不純物元素の制御を考慮すべきである。

参 考 文 献

- 1) たとえば, Superplasticity, Ed. by B. Baudelet and M. Suery: Editions Du Centre National De La Recherche Scientifique, Grenoble 4.1 (1985).
- 2) たとえば, Superplasticity in Aerospace-Aluminium, Ed. by R. Pearce and L. Kelly: Ashford Press,

Cranfield, England, 194 (1985).

- 3) たとえば, 松木: 日本金属学会会報, **26** (1987), 263.
吉田, 田中, 土田: 住友軽金属技報, **29** (1988), 58.
- 4) 東: 粉体工学会誌, **25** (1988), 528.
- 5) 東: 材料, **38** (1989), 373.
- 6) 超塑性材料の特性標準化に関する調査報告書: 次世代金属・複合材料研究開発協会, 日本塑性加工学会, 超塑性材料の特性評価法調査委員会, (1988).
- 7) B. P. Kashyap and A. K. Mukherjee: *Res Mechanica*, **17** (1988), 293.
- 8) J. W. Hancock: *Met. Sci.*, **10** (1976), 319.
- 9) J. Pilling: *Mat. Sci. and Tech.*, **1** (1985), 461.
- 10) G. H. Edward and M. F. Ashby: *Acta. Met.*, **27** (1979), 1505.
- 11) M. J. Stowell: *Met. Sci.*, **14** (1980), 267.
- 12) M. J. Stowell: *ibid.*, **17** (1983), 1.
- 13) M. J. Stowell: *ibid.*, **17** (1983), 92.
- 14) C. C. Bampton and J. W. Edington: *Met. Trans.*, **13A** (1982), 1721.
- 15) L. A. ジルファルコ著, 北田正弘訳: 入門結晶中の原子の拡散, 共立全書 (1980), 165.