高濃度 Al-Mg 合金における超塑性的挙動

伊藤 勉^{*1} 駒 正幸^{*2} 柴崎 聡^{*3} 大塚正久

芝浦工業大学工学部材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 5 (2002), pp. 476-484
© 2002 The Japan Institute of Metals

Superplastic-Like Behavior for Al-Mg Alloys with High Concentration of Magnesium

Tsutomu Ito^{*1}, Masayuki Koma^{*2}, Satoshi Shibasaki^{*3} and Masahisa Otsuka

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology, Tokyo 108-8548

High temperature deformation behavior of coarse grained Al-Mg alloys, the Mg content of which is 7 mol%, 9 mol% and 11 mol%, has been investigated with a special reference to the effect of solute contents on the ductility in the temperature range between 613 K and 753 K, and strain rate range between $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. At low strain rate, and hence at low stresses, the stress exponent (n) is three for all alloys, showing that the deformation is rate controlled by the viscous glide of dislocations, or by the solute drag creep. Especially extended elongation of over 250% is obtained for both Al-7Mg and Al-9Mg alloys, which should be called *superplastic-like behavior*. The elongation of Al-11Mg alloy, however, is smaller than 200% in spite of Class I type deformation behavior. This should probably be ascribed to void-like defects caused during the rolling process, in addition to the partial melting of low T_m phase segregating at grain boundaries. At high strain rates (and hence high stresses), the exponent n is about five, meaning that the deformation is rate controlled by power law creep, and the ductility remains relatively low.

(Received December 10, 2001; Accepted March 19, 2002)

Keywords: aluminum-magnesium alloy, superplastic-like behavior, solute drag creep, solute content, dislocation mobility, ductility, coarse grain

1. 緒 言

最近、微細結晶粒アルミニウム合金で広く認められている超塑性とは別に、ある種の粗大結晶粒または単結晶アルミニウム固溶体で超塑性的挙動が発現することが報告された¹⁾。市販の微細結晶粒超塑性材料は通常の圧延板に比べ3~30倍²⁾も高価であることを考えると、特段の結晶粒微細化処理を必要としないこの種の固溶体における超塑性的挙動の調査は工学的に大きな意義をもつ。

非微細粒材料($d > 10 \mu\text{m}$)における超塑性的挙動に関しては、アルミニウム合金⁴⁻¹⁹⁾のみならず銅合金²⁰⁾、チタン合金²⁰⁾、亜鉛合金²¹⁾、鉄合金²²⁾、金属間化合物²³⁻³⁴⁾などで報告されている。大塚ら⁸⁾、Taleffら¹⁴⁻¹⁹⁾は非微細粒 Al-Mg 合金の超塑性的な変形機構を調査し、転位の溶質雰囲気引きずり運動(solute drag クリープ)に起因する比較的大きなひずみ速度感受性指数が高延性をもたらしていると指摘している。

solute drag クリープは溶質原子と刃状転位の弾性的相互作用に由来する転位の溶質雰囲気引きずり運動にもとづく変形機構で³⁵⁾、Weertman^{36,37)}によれば、その速度式は

$$\dot{\epsilon} = \frac{A}{e^2 c} \left(\frac{kT}{Gb^3} \right)^2 \left(\frac{D_{\text{sol}} G b}{kT} \right) \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $\dot{\epsilon}$ はひずみ速度、 A は無次元の材料定数(刃状転位の均一分布を仮定すると $0.35^{36,37)}$ 、転位の増殖と消滅を考慮すると $0.125^{38)}$ 、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 D_{sol} は相互拡散係数、 σ は変形応力、 G は剛性率、 n は応力指数で今の場合3、 b はバーガースベクトルの大きさ、 e はミスフィットパラメータ、 c は溶質濃度(mole fraction)である。

式(1)から分かるように、ひずみ速度は応力の3乗に比例し($n=3$)、粒径(d)の影響は受けない。Sherbyら³⁹⁾は $n=3$ となる合金をClass I型⁴⁰⁾合金、 $n=5$ となる合金をClass II型合金と分類し、Niehら⁴²⁾は前者で観測される巨大伸びをClass I超塑性と呼んでいる。Class I型合金では結晶を微細化しなくても巨大伸びが得やすくかつ比較的小びれの成長も遅い^{43,44)}ことから、通常の圧延板でも超塑性成形が期待される。

本研究の目的は高濃度(7~11 mol%)のMgを含むAl-Mg合金について超塑性的挙動の現象論的特徴を明らかにすることにある。

^{*1} 芝浦工業大学大学院生(Graduate Student, Shibaura Institute of Technology)

^{*2} 芝浦工業大学大学院生、現在：㈱オシキリ(Graduate Student, Shibaura Institute of Technology, Present address: Oshikiri Machinery Ltd.)

^{*3} 芝浦工業大学大学院生、現在：大日本印刷㈱(Graduate Student, Shibaura Institute of Technology, Present address: Dai Nippon Printing Co., Ltd.)

Fig. 1 Initial microstructure for Al-Mg alloys.

2. 実験方法

供試材は、Mg を 7 mol%, 9 mol% および、11 mol% 含む Al-Mg 合金である (以下それぞれ Al-7Mg 合金、Al-9Mg 合金、Al-11Mg 合金と呼ぶ)。純度 99.99% の Al 地金と 99.9% Mg 地金を秤量後、大気溶解→脱ガス処理 (C_2Cl_6)→鋳込みを経て厚さ 25 mm、幅 110 mm、高さ 200 mm の鋳塊を得た。均質化処理 (723 K, 1 h) 後、厚さ約 22 mm まで面削してから冷間圧延と 723 K, 1 h の中間焼鈍を繰返し、厚さ 11 mm の (最終圧下率 50%) 板を得た。これより引張軸が圧延方向と垂直な引張試験片 (ゲージ部 $\phi 4.5$ mm $\times$ 8 mm) を切出し 753 K で 30 min の最終焼鈍を施した。Fig. 1 に初期組織写真を示す。真の粒径⁴⁵⁾は各合金ともほぼ 350 μ m の等軸粒であった。Al-11Mg 合金に関しては、圧延時に割れが発生することがあり、初期欠陥が内在している。発光分光分析法 (ICP 法) による化学組成を Table 1 に示す。

通常の電解研磨法によりゲージ部を鏡面とした試験片を、インストロン型万能試験機に装着し、所定の試験温度に到達してから約 30 min 保持し試験を開始した。変形条件は大気

Table 1 Chemical compositions of alloys studied.

Alloys	(mol%)				
	Mg	Cu	Si	Fe	Al
Al-7mol%Mg	6.79	0.00	0.02	0.01	bal.
Al-9mol%Mg	9.39	0.00	0.03	0.01	bal.
Al-11mol%Mg	11.4	0.00	0.03	0.02	bal.

Fig. 2 True stress-true strain curves for Al-Mg alloys.

中、温度範囲 613~753 K、初期ひずみ速度範囲 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} s^{-1}$ である。この温度範囲で各合金は α 固溶体単相と考えてよい⁴⁶⁾。また、固相線温度を融点 T_m とみなしたときの相対温度 T/T_m の範囲は Al-7Mg 合金で 0.74~0.91, Al-9Mg 合金で 0.76~0.93, Al-11Mg 合金で 0.78~0.96 である。

なお、組織観察の方法は前報¹⁾と同様である。

3. 実験結果

3.1 応力-ひずみ曲線

Fig. 2 に代表的な真応力-真ひずみ曲線を示す。(a) は 713 K, $1 \times 10^{-2} s^{-1}$ での組成の影響、(b) は Al-7Mg 合金の $1 \times 10^{-2} s^{-1}$ での温度の影響、(c) は Al-7Mg 合金の 713 K でのひずみ速度の影響を示している。Fig. 2(a) より Mg 濃度が増加するにつれ伸びが低下する。また、Al-7Mg 合金と Al-9Mg 合金ではわずかながら高温降伏現象^{48,49)}を示すが、Al-11Mg 合金ではほとんど示さない。Fig. 2(b) より、高温降伏現象もしくは定常変形型の曲線を示す 713 K, 753 K では

真ひずみで 100% を越えるが、加工硬化型の曲線を示す 613 ~ 673 K では 100% に達しない。Fig. 2(c) から、高温降伏現象を示すひずみ速度 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 以下では 100% を越える伸びを示すが、加工硬化を示す $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ では 100% に達しない。いずれにしても、この系の合金では超塑性的な変形に先立って必ず高温降伏現象が生じていることが注目される。

3.2 伸びとひずみ速度の関係

Fig. 3 に 3 つの合金の伸びと初期ひずみ速度の関係を示す。Al-7Mg 合金の伸びは 613 K, 643 K, 673 K では低ひずみ速度ほど増加するが、高々 180% ほどでありである。他方、713 K と 753 K では $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で 200% 超の超塑性的伸びが現れる。伸びの最大値は 713 K で 270%, 753 K で 215% に達し、いずれもひずみ速度 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ で出現する。

Al-9Mg 合金では、613 K と 643 K では低ひずみ速度ほど伸びは増加するが、最大でも 150% に満たない。他方、673 K 以上では 200% を上回る超塑性的伸びが生じ、その出現範囲は 673 K で $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 713 K で $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 753 K で $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ と高温ほど高ひずみ速度側に移行する。なお、最大伸びは 673 K で 256%, 713 K で 255%, 753 K で 240% である。

他方、Al-11Mg 合金の伸びは低ひずみ速度側ほど増加する傾向がある。ただし、すべての温度で 200% を下回った。なお、753 K ではひずみ速度 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ および $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ において降伏前に脆性破壊が生じ伸び 0 となった。

したがって、超塑性的伸びが得られる限界 Mg 添加量は 9 ~ 11 mol% の間にあるものと考えられる。また、どの組成でも最高試験温度の 753 K ではなく、713 K もしくは 673 K で最大破断伸びを示している。これは、最高試験温度の 753 K はどの組成でも固相線温度の 9 割以上に相当するため、粒界偏析や粒界での部分融解により延性が低下したものと考えられる。事実、温度 753 K, ひずみ速度 $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ で変形した Al-11Mg 合金の破面には、部分融解の痕跡として平滑な粒界ファセットが観察されている。

3.3 規格化応力と初期ひずみ速度の関係

Fig. 4 は Sutton の純 Al の剛性率の実験式⁵⁰⁾を前報¹⁾と同様にヤング率に変換した次式より求めた各温度でのヤング率 (E) で規格化した引張強さ (σ_{TS}/E) と初期ひずみ速度の関係を示す。

$$E = 8.039 \times 10^4 - 42.6 \times T [\text{MPa}] \quad (2)$$

なお、Al-11Mg 合金 (Fig. 4(c)) の温度 753 K, ひずみ速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ および $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ のデータは前述の理由により割愛した。

いずれの合金も高温ほどまたは低ひずみ速度ほど応力が小さくなるという高温変形に共通の傾向を示している。各曲線の傾きから応力指数 n を求めると、Al-7Mg 合金では 753 K の全ひずみ速度と 643 ~ 713 K の低ひずみ速度域では 3 である。643 ~ 713 K の高ひずみ速度域では $n \approx 5$ となるが、これは、転位の溶質雰囲気からの離脱 (いわゆる break-away³⁵⁾) に起因するものと考えられる。同様の傾向は Al-

Fig. 3 Elongation to fracture as a function of initial strain rate for (a) Al-7 mol%Mg, (b) Al-9 mol%Mg and (c) Al-11 mol%Mg.

9Mg 合金, Al-11Mg 合金でも認められる。

Fig. 3 と Fig. 4 から明らかなように、 $n=3$ となるひずみ速度領域と 200% を越える超塑性的伸びが観測されるひずみ速度域はほぼ対応する。

Fig. 4 Initial strain rate as a function of normalized tensile strength for (a) Al-7 mol%Mg, (b) Al-9 mol%Mg and (c) Al-11 mol%Mg.

3.4 変形の活性化エネルギー

Fig. 5 に変形の活性化エネルギーを決定するためのアーレニウスプロットを示す. 縦軸は, 超塑性的伸びが発現する規

Fig. 5 Arrhenius plots of strain rate vs. reciprocal absolute temperature for Al-Mg alloys.

格化応力 $\sigma_{TS}/E = 4 \times 10^{-4}$ で Fig. 4 をクロスカットした際のひずみ速度, 横軸は試験温度の逆数である. 図中の傾きから活性化エネルギーを算出すると, Al-7Mg 合金では 123 kJ/mol, Al-9Mg 合金では 131 kJ/mol, Al-11Mg 合金では 135 kJ/mol となる. これらの値は, Al 中の Mg の相互拡散の活性化エネルギーの報告値 (126 kJ/mol⁵¹⁾ あるいは 136 kJ/mol⁵²⁾ とほぼ一致する. よって, 本合金の超塑性的挙動は, 相互拡散支配の溶質雰囲気引きずり機構に律速されていると考えられる. ちなみに純 Al の格子拡散の活性化エネルギーは 142 kJ/mol⁵³⁾, 粒界拡散の活性化エネルギーは 84 kJ/mol⁵⁴⁾ である.

4. 考 察

4.1 変形機構と延性の関係

本合金の超塑性的挙動は, 溶質雰囲気引きずり機構による超塑性的伸びであると考えられる. 溶質雰囲気引きずり機構の速度式 (1) は次のように書き換えられる.

$$(e^2c) \left(\frac{Eb^3}{kT} \right)^2 \left(\frac{\epsilon kT}{D_{sol}Eb} \right) = A \left(\frac{\sigma}{E} \right)^n \quad (3)$$

式 (3) は温度補償したひずみ速度 $(e^2c) (Eb^3/kT)^2 (\epsilon kT/D_{sol}Eb)$ と規格化応力 σ/E の両対数プロットが, 試験条件や濃度によらず 1 本のマスター曲線上に乗ることを意味する. 本実験データに対しこのプロットを試みた結果を Fig. 6 に示す. 相互拡散係数は次式⁵¹⁾より求めた.

$$D_{sol} = (0.34 \times 10^{-4}) \times \exp(-126000/RT) [\text{m}^2 \text{s}^{-1}] \quad (4)$$

また, 応力は引張強さ (σ_{TS}) を用いた. 濃度の差によらずデータは 1 本のマスター曲線上に乗る. 曲線の傾きから n 値を求めると, $\sigma_{TS}/E \leq 8.6 \times 10^{-4}$ では Class I 型の $n=3$ を示すが, $\sigma_{TS}/E \geq 8.6 \times 10^{-4}$ では break-away が生じ Class II 型の $n=5$ に遷移する.

ここで, 本合金の変形機構をいわゆる変形機構領域図に基づいて検討する. 作図にあたっては前報¹⁾と同様に 6 つの変

形機構(Coble クリープ⁵⁵⁾, Nabarro-Herring クリープ⁵⁵⁾, Harper-Dorn クリープ⁵⁶⁾, 粒界すべり⁵⁷⁾, solute drag クリープ³⁸⁾, 累乗則クリープ⁵⁸⁾)を仮定し Table 2 に示す速度式を用いた. 各機構は互いに独立であるとした. また, せん断ひずみ速度($\dot{\gamma}$), せん断応力(τ), 剛性率(G)の引張ひずみ速度($\dot{\epsilon}$), 引張応力(σ), ヤング率(E)への変換には, それぞれ $\dot{\gamma} = \sqrt{3}\dot{\epsilon}$, $\sigma = \sqrt{3}\tau$, $G = E/2.66$ を用いた. なお, 粒界すべりに関しては, 粒径(d)と拡散係数(D)を考慮した速度式に変換している.

Fig. 7 に Al-9 mol%Mg 合金の $0.85T_m$ における変形機構領域図を示す. 縦軸はバーガースペクトルの大きさを規格化した結晶粒径(d/b)の対数, 横軸は弾性率で規格化した応力(σ/E)の対数である. また, 細線は等ひずみ速度線を表す. 図のように 6 つの機構は互いに直線で分けられる. また, 溶質濃度(c)に依存するのは solute drag クリープのみであるから, solute drag クリープと Harper-Dorn クリープ, 累乗則クリープ, 粒界すべりとの境界は厳密に言えば濃度に依存して横軸方向に平行移動する. しかし, その移動量は例えば, solute drag クリープと累乗則クリープの境界についてみる

と本研究の濃度範囲($c = 0.07 \sim 0.11$)では $\pm 11\%$ に留まる⁵⁹⁾. 言い換えれば solute drag クリープと他の境界は溶質濃度が変わってもほとんど移動しない. また, Fig. 7 に本実験の応力範囲を太い水平の実線で示した. 本実験の応力範囲(ひずみ速度に換算すると $4.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 以下の範囲)では, ほぼ solute drag クリープが支配的であることが分かる. 他方, $0.85T_m$ における伸びは Fig. 3 より Al-7Mg 合金では 270% (713 K, $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$), Al-9Mg 合金では 256% (673 K, $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)と超塑性的であることから, 本実験で観測された巨大伸びは Class I 固溶体において報告される超塑性的伸びであると言える. なお, Al-11Mg 合金の $0.85T_m$ (673 K)における伸びが 150%以下に留まったのは, 例えば溶質原子の粒界偏析といった組織的要因によるもので, 変形機構の変化によるものではないと考えられるが詳細は定かではない. この点については今後の検討課題としたい.

Table 2 の各機構のうち Coble クリープ以外はほぼ同形の温度依存性をもつ. このため, 変形温度が変わっても Coble

Fig. 6 Compensated strain rate, $(e^2 c) (Eb^3/kT)^2 (\dot{\epsilon} kT/D_{\text{sol}} Eb)$, as a function of normalized tensile strength, σ_{TS}/E , for Al-Mg alloys.

Fig. 7 Deformation mechanism map for Al-Mg alloys at $0.85T_m$. Thick boundary lines between Coble creep and Nabarro-Herring creep, and between Coble creep and Grain Boundary Sliding, shift downward with increasing temperature as shown by broken lines for $0.9T_m$, while other six boundaries are independent of temperature. Solid and dotted horizontal bars in the solute drag creep region show, respectively, the flow stress range observed in this study at $0.85T_m$ and $0.9T_m$.

Table 2 Constitutive equations used for constructing Fig. 7.

Mechanism	Equation	Reference
Coble creep (grain boundary diffusion controlled)	$\dot{\epsilon} = 66.8 (D_{\text{gb}} Eb/kT) (b/d)^3 (\sigma/E)$	55)
Nabarro-Herring creep (lattice diffusion controlled)	$\dot{\epsilon} = 28 (D_{\text{L}} Eb/kT) (b/d)^3 (\sigma/E)$	55)
Harper-Dorn creep (lattice diffusion controlled)	$\dot{\epsilon} = 1.5 \times 10^{-10} (D_{\text{L}} Eb/kT) (\sigma/E)$	56)
Grain boundary sliding (lattice diffusion controlled)	$\dot{\epsilon} = 1.5 \times 10^7 (D_{\text{L}} Eb/kT) (b/d)^2 (\sigma/E)^2$	57)
Power law creep (solute drag creep) (interdiffusion controlled)	$\dot{\epsilon} = (6.26/e^2 c) (kT/Eb^3)^2 (D_{\text{sol}} Eb/kT) (\sigma/E)^3$	38)
Power law creep (lattice diffusion controlled)	$\dot{\epsilon} = 6 \times 10^5 (D_{\text{L}} Eb/kT) (\sigma/E)^5$	58)

$$E(\text{Pa}) = (8.04 \times 10^{10}) - (4.26 \times 10^7) T; D_{\text{L}}(\text{m}^2/\text{s}) = (1.7 \times 10^{-4}) \exp(-142000/RT);$$

$$D_{\text{sol}}(\text{m}^2/\text{s}) = (0.34 \times 10^{-4}) \exp(-126000/RT); D_{\text{gb}}(\text{m}^2/\text{s}) = (8.7 \times 10^{-5}) \exp(-86000/RT)$$

Fig. 8 Elongation to fracture as a function of normalized tensile strength, σ_{TS}/E , for Al-Mg alloys.

クリープ領域がやや狭まるのみで, solute drag クリープ領域は変化しない($0.9T_m$ の場合について Fig. 7 に破線で示した). このことは, 超塑性的伸びが広い温度範囲で発現し得ることを示唆する. しかも, 変形温度が高いほど等ひずみ速度線群は全体として左側(低応力側)にシフトする. 言い換えれば, 超塑性的挙動の現れるひずみ速度は高温ほど高くなり, 工学的に有利となる.

次に, solute drag クリープから累乗則クリープへ遷移する応力, すなわち break-away stress(σ_b)について検討する. Fig. 6 より σ_b を求めると $\sigma_b/E = 8.6 \times 10^{-4}$ である. また, Mitlin ら⁶⁰⁾ と同様に σ_b は, Garofalo⁶¹⁾ の双曲線関数

$$\dot{\epsilon} = A \left(\sinh \frac{\alpha \sigma}{E} \right)^n \quad (5)$$

を累乗則で近似できる応力範囲の上限に等しいとみなせば, $\alpha \sigma_b/E \approx 1^{60)}$ および $\alpha = 1170$ より $\sigma_b/E = 8.6 \times 10^{-4}$ と見積もられる.

他方, Friedel⁶²⁾ によれば α_b の理論値は次式で与えられる.

$$\sigma_b = \frac{W_m^2 c}{5b^3 kT} \quad (6)$$

$$W_m = -\frac{1}{2\pi} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) G |\Delta V_a| \quad (7)$$

ここで, W_m は転位と溶質原子との弾性的相互作用エネルギー, ΔV_a は溶媒原子と溶媒原子の体積差である. 式(6)より Al-(7~11)mol%Mg 合金の $0.85T_m$ における σ_b/E の平均を求めるとおよそ 1.5×10^{-3} となり実験値 8.6×10^{-4} と factor 2 以内で良く一致する. したがって, 本合金は $\sigma_{TS}/E \leq 8.6 \times 10^{-4}$ の応力域において solute drag クリープ支配の超塑性的伸びを示していると考えられる.

このことを確かめるため規格化応力と破断伸びの関係を示したものが Fig. 8 である. 破線は break-away 応力($\sigma_b/E = 8.6 \times 10^{-4}$)に対応し, 2 本の実曲線はデータの包絡線である. データにばらつきは大きいが予測通り σ_b/E の近傍で伸びが急減していることが分かる.

変形機構領域図で solute drag クリープが支配的となる応

Fig. 9 Elongation to fracture as a function of magnesium concentration for Al-xmol%Mg at $0.85T_m$; grain size ranging from 100 to 350 μm , strain rate ranging from 10^{-4} to 10^{-2} s^{-1} . Data of Al-2Mg and Al-4Mg are replotted from those by Nikiforov *et al.*⁷⁾. Data Al-6Mg are based on Ito *et al.*¹⁾.

力範囲(σ_b/E 以下)において, 伸びは変形応力によらず一定で, 隣接する Harper-Dorn クリープ($n=1$)に近づくにつれて増大するはずであるが, 実際には Fig. 8 のように応力の低下とともに漸減している. この原因として, 低応力域で変形中に結晶粒成長または粒界キャビティ生成などの組織変化が考えられるが確認はしていない. また, Harper-Dorn クリープについても, 本系合金で出現するかを確かめた訳ではなく, 作図上の仮定に過ぎない. これらの問題については今後の検討課題としたい.

4.2 溶質濃度と伸びの関係

次に Al-7Mg 合金と Al-9Mg 合金では 200% を越える超塑性的伸びを示すが, Al-11Mg 合金では超塑性的伸びを示さない原因について検討する. そこで, Fig. 9 に温度 $0.85T_m$ における最大破断伸びと Mg 濃度の関係を示す. 各合金の結晶粒径は異なるが, solute drag クリープのような累乗則クリープは粒径の影響を受けないため, この種の比較が可能となる. なお, Al-2 mol%Mg 合金と Al-4 mol%Mg 合金のデータは Nikiforov ら⁷⁾, Al-6 mol%Mg のデータは Ito ら¹⁾ による. かなりばらつきは大きい, 6 mol%Mg 合金付近で伸びは最大となることが分かる.

この原因に関し, 溶質濃度と組織の観点から検討する. Fig. 10 は 713 K での溶質濃度と 0.2% 耐力の関係を示している. いずれのひずみ速度においても 0.2% 耐力はほぼ一定の値を示している. Cottrell と Jaswon³⁴⁾ によれば転位の移動速度 v と溶質雰囲気引きずり抵抗 τ_d との関係は次式で与えられる.

$$v = B_d \tau_d \quad (8)$$

B_d は転位の易動度で次式のように示される.

$$B_d = \frac{1}{68} \frac{D_{sol} kT}{c N G^2 e^2 R_0^6 b} \quad (9)$$

Fig. 10 Proof stress as a function of magnesium concentration for Al-Mg alloys at 713 K.

ここで、 N は単位体積当たりの原子数、 R_0 は溶媒原子半径、 G は剛性率で本稿では $G(\text{Pa}) = 3.02 \times 10^{10} - 16 \times 10^6 \times T$ を用いた⁵⁰⁾。

この関係式から 673 K における各濃度における転位の易動度の逆数 ($1/B_d$) をプロットした結果を Fig. 11 に示す。図は $1/B_d$ が大きいほど転位は運動しにくいことを示している。式(9)の Cottrell と Jaswon の理論では $1/B_d$ は溶質濃度 (c) に比例し、溶質濃度が増すにつれ転位が移動しにくい、溶質濃度が少なくても極めて転位が移動しにくいことを示している。しかし、Nakashima ら⁶³⁾は、Cottrell らの理論では考慮されていなかった溶質原子濃度の上昇に伴う転位と溶質原子の相互作用エネルギーの緩和を考慮し、刃状転位の易動度を評価し直した。解析結果を Fig. 11 に併記してある。これによると易動度は溶質濃度の増加とともに漸増するが、9 mol%Mg 付近ではほぼ飽和し、 $1/B_d \cong 5 \times 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s/m}$ となることが分かる。つまり、solute drag クリープのように転位のすべり運動律速の変形では 9 mol% 以上の Mg を添加することで転位の移動は困難となり、本実験で Mg 元素を最大添加した Al-11Mg 合金では転位の移動が困難なために超塑性的伸びが得られなかったことが 1 つの原因として考えられる。

次に、組織の観点から伸びと溶質濃度との関係を考察する。Fig. 12 は $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ における断面減少率と試験温度の関係および各断面減少率に対応する破面写真を示している。Al-7Mg 合金と Al-9Mg 合金は 613~643 K では断面減少率 20~40% 程度で粒界破壊を示す。643~713 K では断面減少率 40~80% 程度で粒界破壊と延性破壊の混在した破壊形態を示す。713~753 K では断面減少率 80~100% で針状にとがった延性破壊を示す。つまり、Al-7Mg 合金と Al-9Mg 合金では温度の上昇とともに破壊形態が粒界破壊から延性破壊へと遷移し、延性破壊を示す温度で超塑性的伸びを示している。

他方、Al-11Mg 合金は 613~643 K では断面減少率 20% で粒界破壊を示す。643~713 K では断面減少率は 20~40%

Fig. 11 Theoretical relation between reciprocal dislocation mobility and magnesium concentration. The upper curve is due to Cottrell and Jaswon³⁵⁾, who have neglected the relaxation of dislocation-solute interaction by the solute atmosphere, while the lower one is due to Nakashima *et al.*⁶³⁾, who have taken account of the relaxation.

程度で粒界破壊と延性破壊の混在した破壊である。713 K では延性破壊を示すものの断面減少率は 40% に留まっている。さらに、753 K では断面減少率 0% の脆性破壊を示し、破面には部分融解の痕跡と思われる平滑で光沢のある粒界ファセットが観察された。

この部分融解に関して検討を加えた。まず、各合金を試験条件と同じ時間炉中で保持し直ちに水冷し SEM で反射電子像観察したところ Al-11Mg 合金において体積率はわずかだが粒内に板状の化合物、粒界にも化合物相が形成されていた。また、CMA (Computer aided Micro-Analysis) を用い Mg 濃度を評価したところ、Al-7Mg 合金と Al-9Mg 合金では Mg の濃度分布は均一であったが、Al-11Mg 合金では結晶粒界において Mg 濃度の偏り (富化) が認められた。化合物相の同定はしていないが、状態図から Al_3Mg_2 の粒界偏析が考えられる。さらに、示差走査熱量計 (DSC) により熱分析を行ったところ、Al-11Mg 合金では固相線温度より低い 749 K に化合物相の融解に起因すると思われるピークが出現した。この温度は最高試験温度 (753 K) とほぼ一致することから、前述の脆性破壊の原因は粒界偏析した化合物相の融解にあると考えられる。

以上から、高濃度 Al-Mg 合金において超塑性的挙動が発現可能な Mg 添加量は 7~9 mol% であり、Mg を 10 mol% 以上添加すると圧延時の欠陥形成や粒界での部分融解さらには転位の易動度の低下が重なって超塑性的挙動の発現は困難となる。

5. 結 言

Al-7, -9, -11 mol%Mg 合金の高温延性に及ぼす溶質濃度の影響を調査し以下の結論を得た。

(1) Al-7Mg 合金と Al-9Mg 合金は、solute drag クリープ変形領域で 200~280% の超塑性的挙動を示す。

Fig. 12 Reduction of area as a function of temperature for Al-Mg alloys at $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. SEM micrographs showing typical fracture surface morphology under various conditions are also inserted.

(2) Al-11 mol%Mg 合金では Class I 型挙動を示す変形条件でも 200%未満の伸びしか得られない。その理由は、圧延時に導入される空洞欠陥，粒界での部分融解，転位の易動度の低下などにあると考えられる。

(3) 高濃度 Al-Mg 合金において超塑性的挙動が発現する Mg 濃度範囲は 7~9 mol%である。

本研究費の一部は日本学術振興会・科学研究費補助金(基盤研究(B))と、財団法人軽金属奨学会・教育研究資金によって賄われた。付記して感謝する。

文 献

- 1) T. Ito, S. Shibasaki, M. Koma and M. Otsuka: J. Japan Inst. Metals. **66**(2002) 409-417. (in Japanese)
- 2) 5052 アルミニウム合金冷間圧延板の単位面積当たりの単価を 1 とすると、現在市販されている超塑性材料の単価比は SP5083 で 3.1 倍，SP2024 で 4.6 倍，SP7475 で 10 倍，SP8090 で 13.6 倍，SP MMC2024 では 26.4 倍である³⁾。
- 3) A. J. Barnes: Mater. Sci. Forum **170-172**(1994) 701-714.
- 4) L. Ivanchev and D. Chavdarova: *Proc. Int. Symp. on Plasticity and Resistance to Metal Deformation*, ed. by S. Bleicic, (Titograd, Yugoslavia, 1986) pp. 348-361.
- 5) A. A. Tavassoli, S. E. Razavi and N. M. Fallah: Metall. Trans. **17A**(1975) 365-366.
- 6) F. A. Shehata: Sheet Metal Ind. **63**(1986) 79-81.
- 7) A. O. Nikiforov, V. S. Levchenko, I. I. Novikov and V. K. Portnoy: Mater. Sci. Forum **170-172**(1994) 71-76.
- 8) M. Otsuka, S. Shibasaki and M. Kikuchi: Mater. Sci. Forum **233-234**(1997) 193-198.
- 9) M. A. Korhonen, H. Wilson, R.-C. Kuo and C.-Y. Li: Mater. Sci. Eng. **A137**(1991) 27-33.
- 10) R. I. Kuznetsova and N. N. Zhurkov: Fiz. Metal. Metalloved. **47**(1979) 1281-1287.
- 11) S. N. Patankar and T. M. Jen: Scr. Mater. **38**(1998) 145-148.
- 12) F. Li: Scr. Metall. Mater. **32**(1995) 463-468.
- 13) S. S. Woo, Y. R. Kim, D. H. Shin and W. J. Kim: Scr. Mater.

- 37(1997) 1351-1358.
- 14) E. M. Taleff, D. R. Lesuer and J. Wadsworth: Metall. Mater. Trans. A **27A**(1996) 343-352.
- 15) E. M. Taleff, G. A. Henshall, T. G. Nieh, D. R. Lesuer and J. Wadsworth: Metall. Mater. Trans. A **29A**(1998) 1081-1091.
- 16) E. M. Taleff, G. A. Henshall, D. R. Lesuer, T. G. Nieh and J. Wadsworth: *Superplasticity and Superplastic Forming*, eds. by A. K. Ghosh and T. R. Bieler, (TMS, Warrendale, PA, 1995) pp. 3-10.
- 17) E. M. Taleff, G. A. Henshall, D. R. Lesuer, T. G. Nieh and J. Wadsworth: *Aluminum and Magnesium for Automotive Applications*, ed. by D. Bryant, (TMS, Warrendale, PA, 1996) pp. 125-134.
- 18) E. M. Taleff, D. R. Lesuer, C. K. Syn and G. A. Henshall: *Recent Advances in Fracture*, eds. by R. K. Mahidhara, A. B. Geltmacher, P. Matic and K. Sadananda, (TMS, Warrendale, PA, 1997) pp. 295-306.
- 19) E. M. Taleff, P. J. Nevland and P. E. Krajewski: *Creep Behavior of Advanced Materials for the 21st Century*, eds. by R. S. Mishra, A. K. Mukherjee and K. L. Murty, (TMS, Warrendale, PA, 1999) pp. 349-358.
- 20) P. Griffiths and C. Hammond: Acta Metall. **20**(1972) 935-945.
- 21) P. Malek: Scr. Mater. **19**(1985) 405-410.
- 22) H. Fukuyo, H. C. Tsai, T. Oyama and O. D. Sherby: ISIJ Inter. **31**(1991) 76-85.
- 23) J. Mukhopadhyay, G. C. Kaschner and A. K. Mukherjee: *Superplasticity in Aerospace II*, eds. by T. R. McNelly and C. Heikkinen, (TMS, Warrendale, PA, 1990) 33-46.
- 24) T. G. Nieh and W. C. Oliver: Scr. Metall. **23**(1989) 851-854.
- 25) S. L. Stoner and A. K. Mukherjee: *International Conference on Superplasticity in Advanced Materials(ICSAM-91)*, eds. by S. Hori, M. Tokizane and N. Furushiro, (The Japan Society for Reserch on Superplasticity, Osaka, Japan, 1991) 323-328.
- 26) T. Takasugi, S. Rikukawa and S. Hanada: Acta Metall. Mater. **40**(1992) 1895-1906.
- 27) T. Takasugi, J. Kishino and S. Hanada: Acta Metall. Mater. **41**(1993) 1009-1020.
- 28) W.-Y. Kim, S. Hanada and T. Takasugi: Acta Mater. **46**(1998) 5701-5713.
- 29) H. S. Yang, P. Jin, E. Dalder and A. K. Mukherjee: Scr. Metall. Mater. **25**(1991) 1223-1228.
- 30) A. Dutta and D. Banerjee: Scr. Metall. Mater. **24**(1990) 1319-1322.
- 31) D. L. Lin, A. Shan and D. Li: Scr. Metall. Mater. **31**(1994) 1455-1460.
- 32) D. Li, A. Shan, Y. Liu and D. Lin: Scr. Metall. Mater. **33**(1995) 681-685.
- 33) J. P. Chu, I. M. Liu, J. H. Wu, W. Kai, J. Y. Wang and K. Inoue: Mater. Sci. Eng. **A258**(1998) 236-242.
- 34) D. Lin, D. Li and Y. Liu: Intermetallics **6**(1998) 243-256.
- 35) A. H. Cottrell and M. A. Jaswon: Proc. R. Soc. A **199A** (1949) 104-114.
- 36) J. Weertman: J. Appl. Phys. **28**(1957) 1185-1189.
- 37) J. Weertman: Trans. TMS-AIME **218**(1960) 207-218.
- 38) S. S. Vagarali and T. G. Langdon: Acta Metall. **30**(1982) 1157-1170.
- 39) O. D. Sherby and P. M. Burke: Prog. Mater. Sci. **13**(1969), 325-390.
- 40) その後, Langdon⁴¹⁾ は Class I, Class II をそれぞれ合金型, 純金属型の意味で Class A, Class M と呼称することを提案したが, 本稿では Sherby らに従うこととする.
- 41) P. Yavari and T. G. Langdon: Acta Metall. **30**(1982) 2181-2196.
- 42) T. G. Nieh, J. Wadsworth and O. D. Sherby: *Superplasticity in Metals and Ceramics*, (Cambridge University Press, 1997) 219-223.
- 43) M. A. Burke and W. D. Nix: Acta Metall. **23**(1975) 793-798.
- 44) J. W. Hutchinson and H. Obrecht: Fracture 1977 **1**(1977) pp. 101-116.
- 45) A. Ball and M. M. Hutchison: Meter. Sci. J. **3**(1969) 291-293.
- 46) Al-11Mg 合金の 613 K においてのみ平衡状態で第 2 相 (Al₃Mg₂) が共存する⁴⁷⁾が, その体積分率は 4% に留まる.
- 47) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams vol. 1* (A.S.M., 1986) 129-293.
- 48) R. Horiuchi, H. Yoshinaga and S. Hama: J. Japan Inst. Metals **29**(1965) 85-92. (in Japanese)
- 49) R. Horiuchi and H. Yoshinaga: J. Japan Inst. Metals **29**(1965) 351-358. (in Japanese)
- 50) P. M. Sutton: Phys. Rev. **91**(1953) 816-821.
- 51) H. Oikawa, N. Matsuno and S. Karashima: Metal Sci. **9**(1975) 209-212.
- 52) T. R. McNelley, D. J. Michel and A. Salama: Scr. Metall. **23**(1989) 1657-1662.
- 53) T. S. Lundy and J. F. Murdock: J. Appl. Phys. **33**(1962) 1671-1673.
- 54) H. J. Frost and M. F. Ashby: *Deformation-Mechanism Maps*, (Pergamon Press, 1982) pp. 20-29.
- 55) F. A. Mohamed and T. G. Langdon: Scr. Metall. **9**(1975) 137-140.
- 56) O. A. Ruano, J. Wadsworth and O. D. Sherby: Acta Metall. **36**(1988) 1117-1128.
- 57) O. D. Sherby and J. Wadsworth: Prog. Mater. Sci. **33**(1989) 169-221.
- 58) K. L. Murty, F. A. Mohamed and J. E. Dorn: Acta Metall. **20**(1972) 1009-1018.
- 59) Solute drag クリープと Power law クリープの速度式を等置すると $(\sigma/E)^2 = B/c$ (B は定数). 対数を積分すれば, $d(\sigma/E)/(\sigma/E) = -dc/2c$. c の中間値 = $(0.07 + 0.11)/2 = 0.09$. 変動幅 $(dc) = \pm 0.02$. $\therefore d(\sigma/E)/(\sigma/E) = \pm 0.02/0.18 = \pm 0.11$.
- 60) D. Mitlin, C. H. Raeder and R. W. Messler, Jr.: Metall. Mater. Trans. A **30A**(1999) 115-122.
- 61) F. Garofalo: Trans. TMS-AIME **227**(1963) 351-356.
- 62) J. Friedel: *Dislocations*, (Pergamon Press, Oxford, United Kingdom, 1964) pp. 385-414.
- 63) H. Nakashima and H. Yoshinaga: J. Japan Inst. Metals **56**(1992) 254-261. (in Japanese)