

超塑性成形特性におよぼす微量添加物の影響

宇宙科学研究所

助教授 佐藤英一

(平成7年度外国人技術者養成援助助成：AF-95045)

1. 緒言

微細粒超塑性変形において、変形応力のひずみ速度依存性は一般にs字状の形状を示し、低ひずみ速度側から領域I、II、IIIと呼んでいる。超塑性の実用上、十分な伸びの得られる領域IIが大きく、領域Iが小さいことが大切である。これまで領域Iの出現メカニズムとして、しきい応力、別の変形機構、粒成長などが考えられてきたが、領域Iの挙動が試料の純度に強く依存することが見付き、この領域は不純物に起因したしきい応力ではないかと考えられるようになってきた。実験的にこのしきい応力は、温度、結晶粒径、不純物量に依存することが知られている。しかし、“温度に依存するしきい応力”というものは、非熱活性化過程である通常のしきい応力の概念に反するものであり、その生成メカニズムは合理的には説明されていない。

本研究代表者はすでにAl-Cu共晶合金にCrを添加したときの挙動を報告している。本研究では、他の不純物の影響を除去するために高純度Al-Cu共晶合金を使用し、微量添加したCrによる超塑性のしきい応力の挙動および粒界上のCrの存在状態を調べ、その生成メカニズムに関して議論を行った。

2. 実験方法

真空溶解によりCrを0.002~0.26mass%含むAl-33.3Cu共晶合金を作成した。主な不純物は0.02mass%のFeである。押出加工の後、粒径がほぼ6 μ mと9 μ mになるように焼鈍した。引張試験は、ゲージ部長さ11mm、直径3.5mmの試験片を用い、ネジ式材料試験機により大気中で行った。ひずみ速度が $1 \times 10^{-5} \text{s}^{-1} \sim 1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ の範囲はひずみ速度一定の条件で、 $8 \times 10^{-7} \text{s}^{-1} \sim 1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ は引張速度一定の条件で行った。TEM観察は、-60 $^{\circ}$ Cの硝酸メタノール電解液によるツイングジェットで作成した試料について、JEOL3010により行った。

3. 実験結果

超塑性変形中には、変形誘起粒成長により見かけの加工硬化を示す。そこで応力-ひずみ曲線をひずみ0に外挿して初期変形応力を求め、さらに粒径指数3により粒径を6 μ mと9 μ mに規格化した変形応力について、以下の解析を

行った。

応力とひずみ速度の関係の一例として、粒径6 μ m、温度723KのときのグラフをFig. 1に示す。測定した領域は超塑性の領域IからIIに渡っている。領域IIでは、応力はCr添加量に依存せず、ひずみ速度感受性指数mもCr添加量に依存せず0.7程度である。一方領域Iでは、応力はCr添加量の増加とともに増加し、m値はCr添加量の増加とともに減少している。

この変形応力とひずみ速度の0.7乗をリニアにプロットし、応力軸の切片からしきい応力を測定した。得られたしきい応力をCr添加量に対してプロットしたものをFig. 2に

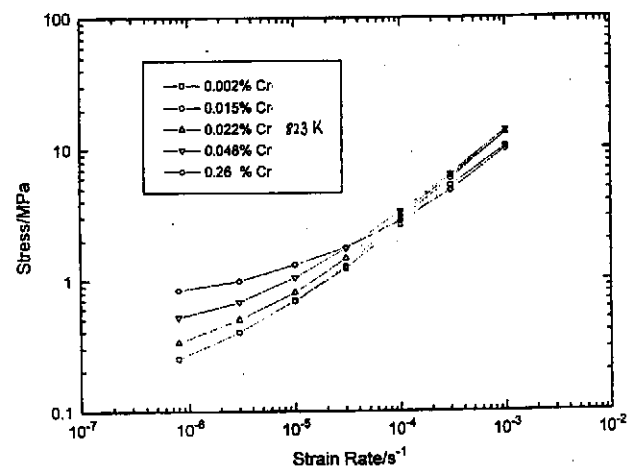


Fig. 1 Relation between stress and strain rate of samples with grain size of 6 μ m and at temperature of 723 K.

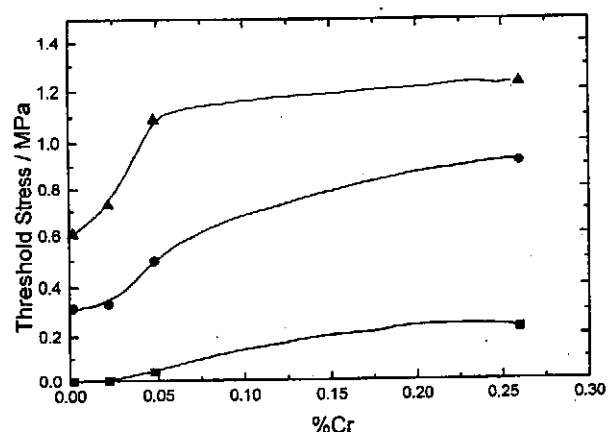


Fig. 2 Variation of threshold stress with Cr content at different temperatures.

示す。全体的に、温度が高いとききい応力は小さくなっている。またどの温度においても、しきい応力は、Cr添加量が0.02%以下では非常に小さく、0.02%から0.05%の間に急上昇し、0.05%以上0.25%までは緩やかに増加している。773K、低Cr添加量の2点は、しきい応力が小さくて意味のある値が測定できなかったため、以後の解析では使用していない。

それぞれのCr添加量における、剛性率で規格化したしきい応力の温度の逆数に対する依存性をFig. 3に示す。これは熱活性化過程のアーレニウスプロットとは異なっていること、このプロットの傾きは、活性化エネルギーではなくしきい応力を生むバリアーのエネルギーの深さの意味を持つことに注意が必要である。この挙動は、

$$\sigma_0/G = A \exp(Q/RT) \dots\dots\dots (1)$$

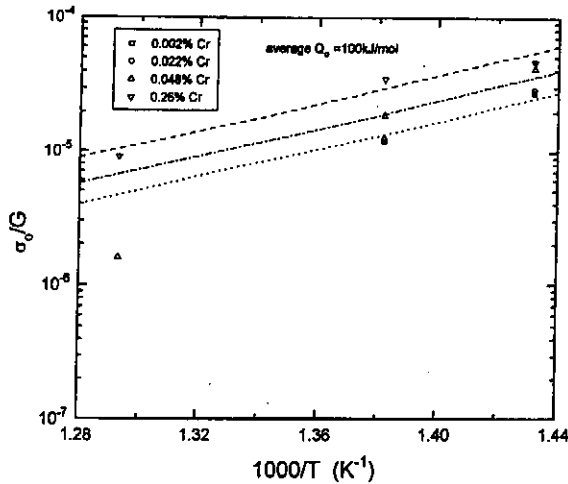


Fig. 3 Dependence of threshold stress on inverse of temperature.

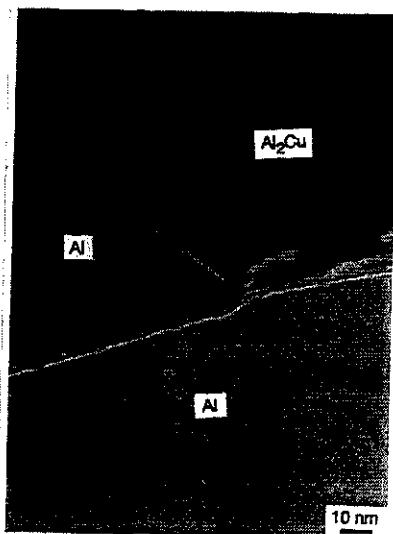


Fig. 4 TEM micrograph of Al-33.3%Cu alloy with 0.26%Cr.

という式で表され、 $Q \approx 100 \text{ kJ/mol}$ である。また、このしきい応力は、粒径が $6 \mu\text{m}$ から $9 \mu\text{m}$ に増加してもあまり変化はみられなかった。

Fig.4に示すように、0.26%のCr添加試料のTEM観察結果を示す。Al-Al粒界上、Al-Al₃Cu界面上ともに、微細な析出物は観察されない。

4. 考 察

明瞭なしきい応力を示した0.26%Cr添加合金にて粒界上に微細な析出物がみられなかったことから、しきい応力の原因は原子状のCrの粒界偏析であろうと考えられる。不純物原子の粒界偏析挙動は、式(1)と似た形の式で表される。

$$C = C_0 \exp(\Delta G/RT) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、Cは粒界上の不純物濃度、 C_0 は粒内の不純物濃度、 ΔG は粒界と不純物原子の結合エネルギーで、たとえばFe中のCは 76 kJ/mol 、Pは 53 kJ/mol である。式(1)と(2)の相似性より、しきい応力は粒界不純物原子濃度によって決められると考えることができる。

超塑性変形の主要な変形機構は粒界すべりであるが、常に粒成長が生じることから、粒界移動も常に粒界すべりと並行して生じている。粒界が変形中に移動するには、粒界偏析不純物原子を置き去りにする必要があり、これに必要な応力が超塑性のしきい応力であると考えられる。

一般に超塑性材料は微細粒組織を保つためにもともと多量の析出物を含んでいることが多い。このため、しきい応力の起源はこれら析出物であるという論文も発表されているが、析出物によるしきい応力に温度依存性を考えることは非常に難しい。これに対し本研究では、析出物なしで微細組織を保つことのできる微細二相合金を用いることにより、原子状態での粒界偏析不純物がしきい応力の起源であることを明らかにし、しきい応力の温度依存性を簡単に説明することができた。

5. 結 論

- 1) 高純度Al-Cu共晶合金にCrを微量添加した材料における、超塑性のしきい応力の挙動は、Cr添加量とともに増加し、温度とともに減少し、粒径にはあまり依存しなかった。この温度依存性は、粒界偏析の温度依存性とよく似ている。また、粒界上には微細な析出物は観察されなかった。
- 2) 粒界に偏析している原子状Crが超塑性の粒界すべりに伴われる粒界移動をピン止めしており、粒界がこのピン止めから外れるのに必要な応力が超塑性のしきい応力であるというモデルが考えられた。

6. 謝辞

本研究は、天田金属加工機械技術振興財団の外国人技術者養成援助助成によってなされたことを付記し、謝意を表する。

7. 発表論文

[1] M. Valsan, E. Sato and K. Kuribayashi : Materials Science Forum 243 - 245 (1997), 475.