

Al-Mg 系合金 (1)

Al-Mg Alloys (1)

吉田 英雄*・内田 秀俊*

Hideo YOSHIDA* and Hidetoshi UCHIDA*

1. はじめに

Al-Mg 系合金は加工硬化および固溶体硬化、析出硬化の性格を合せ持ち、適度の強度を有し、かつ、耐食性、成形加工性、溶接性などにも優れているため、実用の展伸アルミニウム合金では最も広い用途を持っている。

わが国における平成 22 年のアルミニウム製品需要は約 3,935 千トンと推定される。その内訳は圧延品 2,058 千トン、鋳造品 387 千トン、ダイカスト 949 千トン、その他 541 千トンであるが、圧延品 2,058 千トンの内、Al-Mg 系合金は 360 千トンで 17.5% を占め、Al-Mg-Si 系 (約 47%)、純アルミニウム系 (約 22%) に次いで多い¹⁾。

すでに、25 年前に Al-Mg 系合金についてレビューを行ったが²⁾、本報では、それ以降の研究の動向や、実用的な観点から最近の製品での適用例を紹介する。

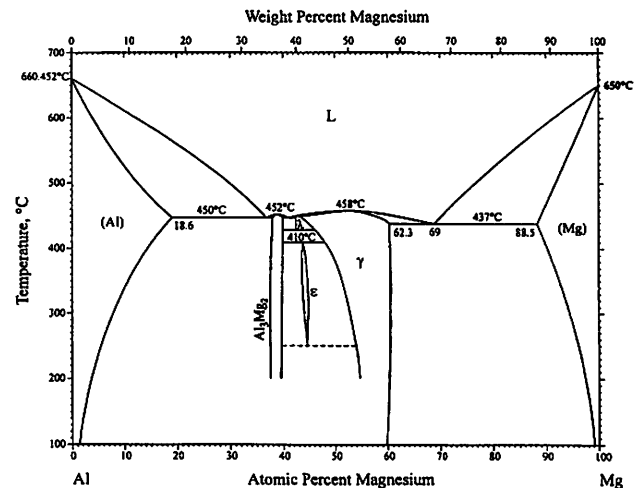
2. Al-Mg 系合金の組織と構成相

2.1 Al-Mg 系平衡状態図

Okamoto の Al-Mg 系平衡状態図を図 1 に示す^{3),4)}。Murray の状態図⁵⁾ 以降の中間相に関する研究成果が反映されている⁶⁾。Al 側の最大固溶度は共晶温度 450°C で 18.6at% である。一方、Mg 側の Al の最大固溶度は共晶温度 437°C で 11.5at% である。中間相として、表 1 に示すような金属間化合物が形成される^{3),4)}。 β 相は 37.5~40at% の Mg 量を含み、通常 Al_3Mg_2 と表記される。Mondolfo の Aluminum Alloys に採用されている状態図⁷⁾ では、 β 相の Mg 量が 37.2~39.6at% となっていて、 Al_3Mg_2 (40at%Mg) の組成比が上記の領域からはずれるために Al_3Mg_5 (38.5at%Mg) と表記されることもある。 γ

相は α -Mn 構造を持ち、450°C では Mg 量の組成範囲がほぼ 44~62at% となる。理想的な構造では $Al_{12}Mg_{17}$ (58.6at%Mg) の組成比を有する。

Al-Mg-Cr, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Mn-Cr 系の Al 側の状態図については大西らが X 線回折により詳細に調べている⁸⁾。Al-Mg-Cr の場合には、 α 固溶体、 θ (Al_7Cr)、 β (Al_3Mg_2) と E ($Al_{18}Mg_3Cr_2$, $Fd\bar{3}m$, $a=1.4545$ nm) が、Al-Mg-Mn 系では、 α 固溶体、 Al_6Mn 、 β (Al_3Mg_2)、T ($Al_{18}Mg_3Mn_2$, $Fd\bar{3}m$, $a=1.4529$ nm) が存在することを確認した。また、Al-Mg-Mn-Cr 系では α 固溶体、 Al_6Mn 、 θ 、G [(Mn,Cr)Al₁₂] 相、E 相の存在が確認されている。

図 1 Al-Mg 二元平衡状態図^{3),4)}表 1 Al-Mg 結晶構造データ^{3),4)}

Phase	Composition, at% Mg	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype	Reference
(Al)	0 to 18.6	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	A1	Cu	—
Al_3Mg_2 or β	37.5 to 40	<i>cF1832</i>	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	—	—	[82 Mur]
λ	42.5	—	—	—	—	[97 Su]
ϵ or R	43.5 to 44.8	<i>hR53</i>	<i>R$\bar{3}$</i>	—	—	[82 Mur]
γ	43.2 to 62.3	<i>cI58</i>	<i>I$\bar{4}3m$</i>	A12	α Mn	[82 Mur]
(Mg)	88.5 to 100	<i>hP2</i>	<i>P6$_3$/mmc</i>	A3	Mg	—

* 住友軽金属工業株式会社 研究開発センター (〒 455-8670 愛知県名古屋市中区千代 3-1-12)。R&D Center, Sumitomo Light Metal Industries, Ltd. (3-1-12 Chitose, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi 455-8670). E-mail: HIDEO_YOSHIDA@mail.Sumitomo-LM.co.jp

受付日: 平成 23 年 6 月 28 日 受理日: 平成 23 年 8 月 15 日

2.2 凝固過程とポロシティ形成

Al-Mg 系合金は磁気ディスク材、ホイール材、缶材、厚板などに使用されているが、ポロシティに起因する表面欠陥や切削時の点状欠陥およびふくれなどの問題がある。高品質の鋳塊を製造するには、鋳塊中のポロシティの生成量および分布を制御することがアルミニウムの DC 鋳造プロセスにおいて非常に重要である。Mg 量が増加するに伴って合金内に吸収されるガス量は増加する。長海らは水素ガス量と Mg 添加量 (mass%) を次の二次式で精度よく表現できることを示した⁹⁾。

$$H=0.0157Xc^2-0.0514Xc+0.32$$

H は初期水素ガス濃度 (cm³/100 g), Xc は Mg 添加量 (mass%) である。

図 2 は Mg 添加量を 2% から 6% まで変化させたとき、密度の測定によって得られたスラブ表層から中心までのポロシティの生成量の分布を示す⁹⁾。Mg 添加量が少ない場合 (2%), スラブ内のポロシティは微細であり、表層から中心まで均一に分布している。ポロシティの形状は球状に近い形を有している。Mg 添加量が 3% 以上になるとポロシティの数およびサイズともスラブの表層から中心に向かって増加する。ポロシティの形状については表層部では細かいポロシティが主流であり、中間部ではサイズが大きい細長いポロシティで、中心部ではポロシティが粗大化し、シュリンケージポロシティの形状を有している。このポロシティの形成機構を図 3 に模式的に示す¹⁰⁾。ポロシティの核は (a) に示すように樹枝間のルートに生成しやすい。圧力の減少および水素ガスの過飽和に伴ってポロシティが成長し (b1), (b2), (c) に示す 3 種類のポロシティとなる。(b1) はスラブ表層部のように凝固

過程で圧力損失が少ないため、ポロシティ核の成長が遅くなり、またデンドライトアームの成長に抑制されるために細長いポロシティとなる。(b2) はスラブ中間部のように樹枝間の圧力減少が大きくなると、ポロシティの成長が速くなり、浮力と樹枝間対流の影響でポロシティはルートから外側へ移動し、サイズも表層部より大きくなる。(c) はスラブ中心部のように凝固の最終段階において圧力減少が著しくなり、凝固進行速度が大きくなるため、デンドライトアーム同士が衝突しはじめる。そのために溶湯の補給が難しくなるため典型的なシュリンケージポロシティとなる。長海はポロシティの曲率半径 Rp (μm) と DAS (μm) の関係式は次式で与えられることを明らかにした¹¹⁾。Dp (μm) はポロシティの相当直径を示す。

$$Dp=2Rp=0.2762 \times DAS-4.2$$

図 4 は X 線トモグラフィを用いて Al-5%Mg 合金の鋳造後と均質化処理後の水素ポアの成長、合体、消滅挙動を示している¹²⁾。小径ポアが淘汰され、大径ポアが成長する Ostwald 成長の様子がわかる。戸田らは様々な水素トラップサイトへの水素分配挙動を解明し、さらに圧延中のポアの消滅、再発生挙動も明らかにした¹³⁾。

Ransley や Talbot によると、水素量は微量不純物のナトリウム量に依存することが報告されている^{14),15)}。図 5 は Na 量と吸収される水素量の関係を示す¹⁵⁾。Mg 量が 2% 以上では Na と水素の化学量論的比に近い線上に沿って増加する。けい素はナトリウムと結合して NaAlSix を形成するが Mg が増えてくると Mg₂Si を形成して、水素と結びつきやすいフリーな Na が粒界に生成するために水素が増加してくる。後述するように Na は Al-Mg 合金の熱間脆性を助長する。

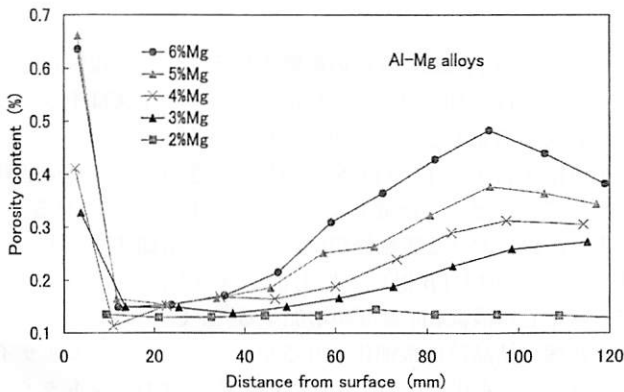


図 2 Al-Mg 系合金 DC スラブ中のポロシティに及ぼす Mg 量の影響⁹⁾

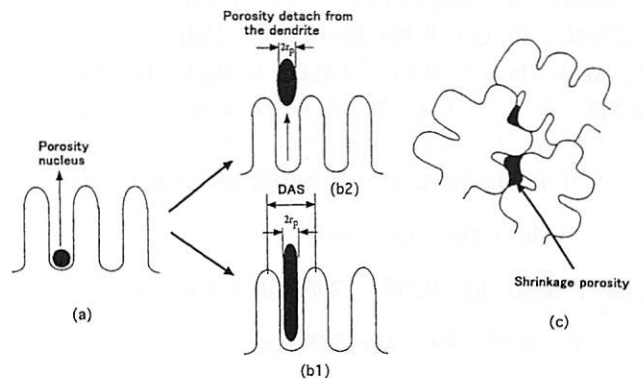


図 3 ポロシティの形成機構¹⁰⁾

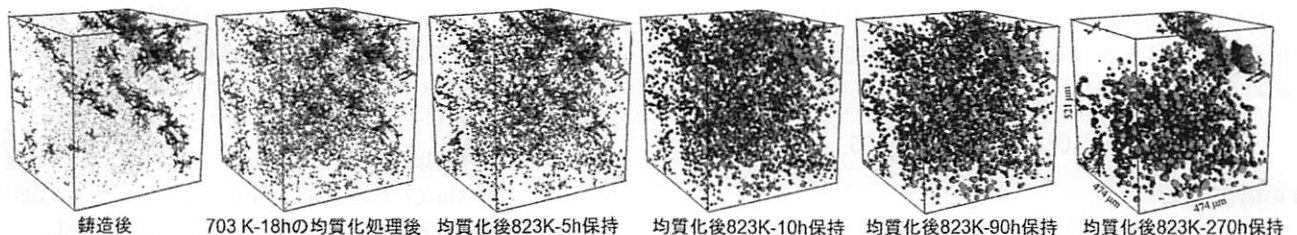


図 4 Al-5%Mg 合金鋳造材の熱処理過程におけるポアの成長、合体、消滅挙動¹²⁾

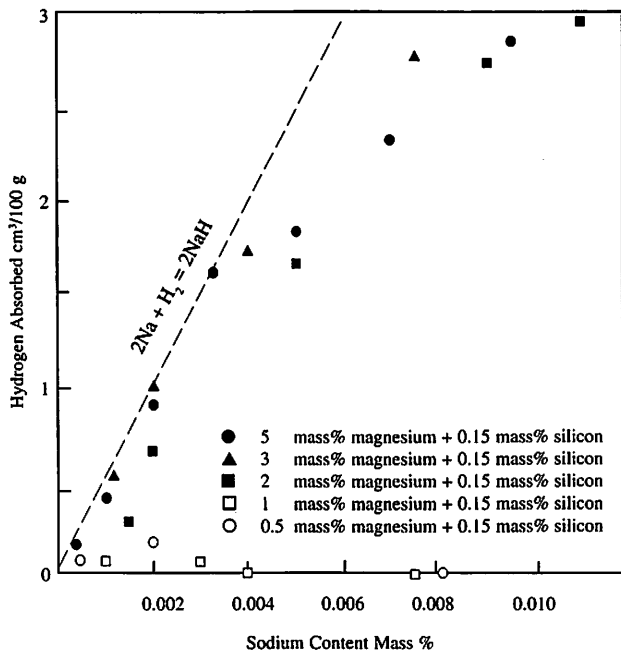


図5 0.15 mass% Si を含有する Al-Mg 合金におけるナトリウム水素化物形成に及ぼす Mg 量の影響。水素は 450°C, 101 kPa で吸収させた量から評価。破線は NaH の化学量論的比を示す¹⁵⁾

2.3 遷移金属の微量添加と金属間化合物の生成

実用 Al-Mg 系合金には、強度の向上や再結晶粒微細化のために、Mn, Cr, Zr などが添加されている。これらの元素は一定量以上添加されると、連続鋳造時に巨大な金属間化合物を発生させることがあり、その後の熱間加工性低下の原因や、加工材の疲労強度や靱性の低下を引起す一因となる。

吉川らは Al-4%Mg 合金について、鋳造時の巨大化合物発生に及ぼす Mn, Cr の影響を調べた^{16),17)}。晶出物には 2 種類あり、Al-Fe-Mn 系と Al-Cr 系 (Al₇Cr) に Mn, Fe, Ti が固溶した化合物があり、巨大化合物になるのは α-Al の晶出以前に初晶として晶出する Al₇Cr (θ 相) であることを明らかにした。また、Al-4%Mg-Mn-Cr 四元合金の初晶線は 635°C において、

$$[\%Mn] + 3.18[\%Cr] = 0.805$$

であり、また、初晶化合物の生成温度 T_θ (°C) は

$$T_{\theta} = 565.8 + 85.9(\%Mn + 3.18\%Cr)$$

で表せることを報告している。

さらに柴田らは、Al-4.5%Mg 合金中の巨大金属間化合物の生成に及ぼす Fe, Ti の影響を調べた¹⁸⁾。Fe, Ti はいずれも巨大金属間化合物の晶出する Mn, Cr の晶出限界曲線を Mn, Cr の低濃度側に移行させる。660°C (933 K) での直線の回帰式を求めると、Fe の場合には、

$$[\%Mn] + 3.20[\%Cr] + 0.21[\%Fe] = 1.25$$

Ti の場合には、

$$[\%Mn] + 3.20[\%Cr] + 5.6[\%Ti] = 1.25$$

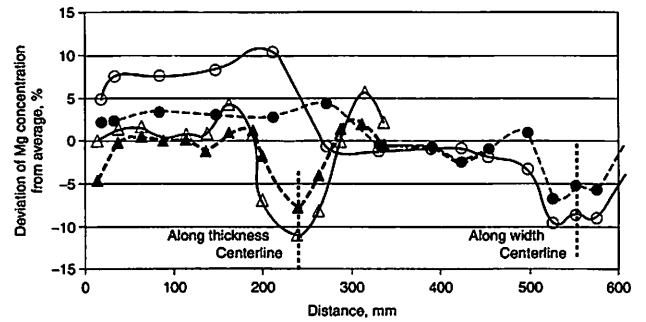


図6 工業的な 5182 合金 DC スラブのマクロ偏析²¹⁾。△, ▲印は 60 mm/min で鋳込んだ 1850×550 mm² スラブの厚み方向のデータ、○, ●は 1050×550 mm² スラブの幅方向のデータを示す。破線は微細化されていないスラブ (Ti: 0.003%), 実線は微細化されたスラブ (Ti: 0.015%)

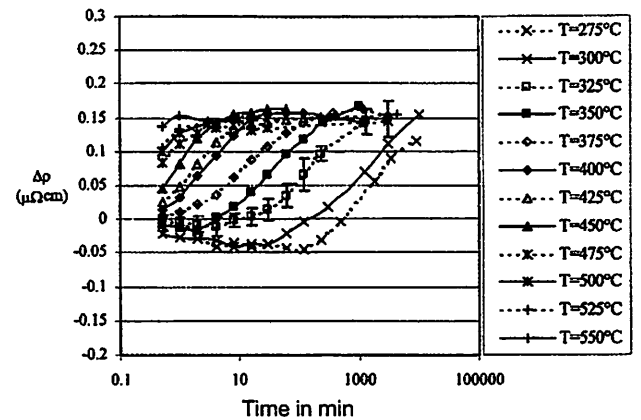


図7 Al-4.5%Mg 合金の β 相 (Al₃Mg₂) 再固溶の等温変換曲線²³⁾

となり、Ti は Fe の約 26 倍の影響を与えることを報告している。また、Ti 添加では巨大金属間化合物のサイズは小さくなり、個数の増加することが報告されている。

Al-Mg 系合金に Ti や Cr を添加したときのマイクロ偏析挙動については神尾らが研究している^{19),20)}。Ti が添加されると、一方向凝固における等軸晶組織では、平均冷却速度の上昇に伴い、非平衡相 (β 相) の晶出量が減少し、デンドライトアーム中心の最低 Mg 濃度が増加する¹⁹⁾。Cr が添加された場合、鋳塊の結晶粒は微細化されるが、デンドライトセルサイズはほとんど変化しない。さらに Cr 添加によりデンドライト一次アーム中心の最低 Mg 濃度は低下し、非平衡相は多く晶出する。また、450°C で均質化熱処理すると、430°C よりも均質化が遅滞する。これは 450°C での短時間の加熱で E 相 (Al₁₈Mg₃Cr₂) が析出し、一時的に Mg の拡散の停滞が生じたためと考えられている²⁰⁾。Al-Mg 合金のマクロ偏析については、DC 鋳造ではスラブやピレットの中心部では図 6 のように Mg 濃度が低下することがよく知られている²¹⁾。これは AlTiB の添加の効果は小さく、スラブ厚みが増すほど顕著となる。Al-Mg-Mn-Cr 系の 5083 合金について、鋳塊の均質化熱処理で E 相、θ 相以外に Al₄Mn も析出することを Lee らは報告している²²⁾。さらに、この析出物は 5083 合金の熱間加

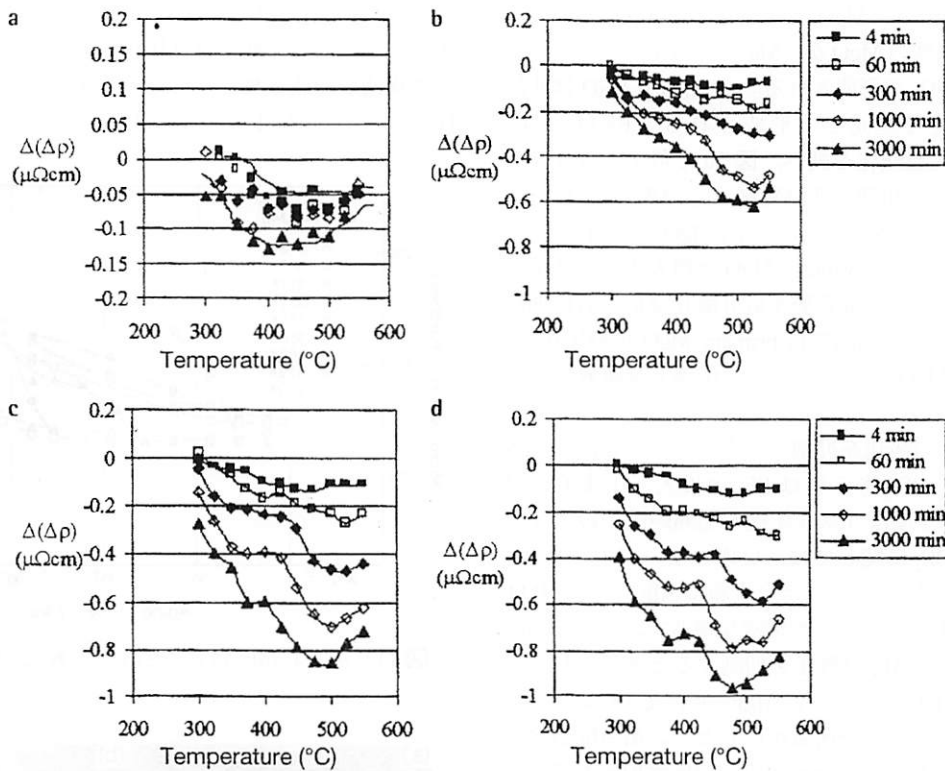


図8 Al-Mg-Zr (a), Al-Mg-Mn (b), Al-Mg-Mn-Zr (c), Al-Mg-Mn-Zr-Sc (d) 合金の等温焼なましによる電気抵抗変化を時間と温度の関数としてプロットした曲線²³⁾

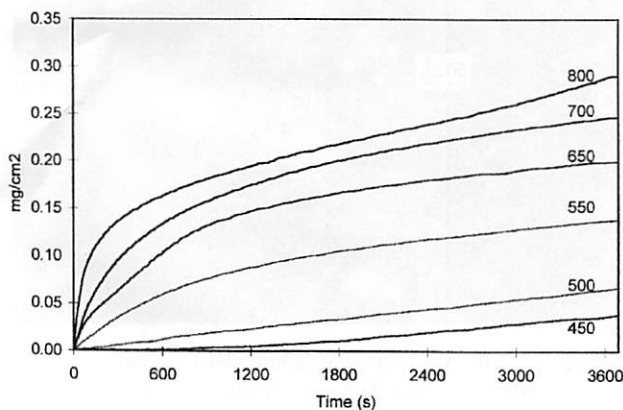


図9 大気中での5182合金(缶蓋材)の熱重量分析試験結果²⁴⁾, 曲線上の数値は温度(°C)を表す

工性にとって重要なことが指摘されている。なお、 Al_6Mn も粒界上には存在していることが確認されている。

最近では溶接部の熱影響部の幅を抑制し、熱影響部の強度向上のためにMn, ZrやScを複合添加することで再結晶温度を上げた合金も研究されている。これらの添加元素による第2相粒子の析出状態は再結晶温度に影響を与えるためにその析出量を予測することは重要である。図7はAl-4.5%Mg合金の高温での電気抵抗の等温変化を求めることでβ相の再固溶時間を示している²³⁾。この合金をベースにZr, Mn, Mn+Zr, Mn+Zr+Scを添加した合金の電気抵抗からAl-Mg二元合金の電気抵抗を差引いた電気抵抗変化を図8に示す²³⁾。それぞれの化合物の析出のノーズと電気抵抗への寄与がわかる。

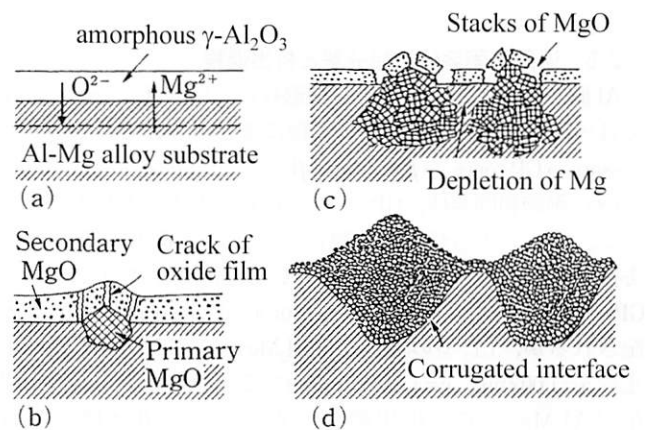


図10 Al-Mg系合金の高温酸化機構, (a) 酸化の初期段階, (b) MgOの形成と非晶質皮膜の破壊, (c) MgOの凝集化・堆積, (d) 波状の界面の形成²⁵⁾

2.4 高温酸化

Al-Mg系合金は350°C以上に加熱されると、表面でマグネシウム酸化物が形成される。Al-Mg合金の酸化速度はMg濃度にも依存するが、高温になるに従って、直線則から対数則や放物線則に移行する。図9は5182缶蓋材の大気中での酸化物の重量変化を示す²⁴⁾。550°C以上では放物線則を示す。乾燥したCO₂雰囲気では酸化物生成が減少する。高温酸化時に水蒸気が存在すると、表面での膨れ(blister)が著しくなる²⁵⁾。

MgOの形成に関しては、“primary”と“secondary”のMgO

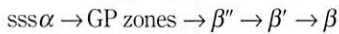
6

の2種類があり、primary MgOは非晶質の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と金属の界面で生成し、結晶性のMgOか、Mgの蒸気圧が低いときにはスピネルの MgAl_2O_4 が形成される。secondary MgOは非晶質の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ をMgで還元して形成される。Fieldらは、Al-4.2%Mg合金の高温酸化を調べ、図10で示すようなモデルを提案している²⁶⁾。初期に非晶質層と金属界面では、primary MgOが、非晶質層内ではsecondary MgOが形成される。温度が上昇するにつれて、primary MgOは粗大化し、サイズが大きくなるにつれて、非晶質層を破り酸化反応が直線則に従うようになる。さらに高温ではprimary MgOが凝集化し、最後は堆積されたMgOだけになり、酸化物・金属界面は波型になる。

合金表層でのMgの酸化を抑制する方法としては、加熱雰囲気中への H_3BO_3 、 BCl_3 あるいは BF_3 の投入、工業的には NH_4BF_4 、 NaBF_4 のようなほうふっ化物を加熱炉内に投入することが多い²⁷⁾。 NaBF_4 に関しては、反応によって生じた BF_3 がAlおよび Al_2O_3 と反応して、合金表層に AlF_3 および B_2O_3 からなる膜を形成する。この膜が緻密な構造で、合金と雰囲気中の酸素を遮断し、Mgの酸化を抑制すると考えられていたが、高砂らは、MgOの代わりに MgF_2 が形成されることで酸化が抑制されていることを明らかにした²⁸⁾。Al-Mg合金の高温酸化を抑制するには、10ppm程度のBe添加でも非常に有効である。その他、Caも効果的であることが確認されている。MgOの酸化物が表面に存在すると、塗膜の密着性を低下させるなどの問題があり、実用上はこの酸化物の制御が重要になっている。

2.5 過飽和固溶体の相分解と析出過程

Al側の過飽和固溶体の相分解過程については、最近の研究では一般的に次のような析出過程にまとめられている^{29)~32)}。



sss α は過飽和固溶体、GPゾーンは δ'' とも表記されることがある。なお、里らは電顕観察により、この δ'' 相は変調構造を持ち、GPゾーンの前駆段階として位置づけていて、 β'' をGPゾーンと考えている³³⁾。 β'' はordered GP zoneとか δ' と表記されるが、 L_{12} 型の規則相(Al_3Mg)である³⁴⁾。 β' は格子定数 $a=1.002\text{nm}$ 、 $c=1.636\text{nm}$ を有する半整合の六方晶の中間相(Al_3Mg_2)で、析出硬化に寄与する。 β は格子定数 $a=2.824\text{nm}$ のfcc構造を持つ平衡相(Al_3Mg_2)である³¹⁾。

以下には里らの実験結果を示すが、彼らの表記に従って記す。高濃度のAl-Mg合金を低温で時効すると、 $\langle 100 \rangle$ 方向にMg強度が周期的に変動する変調構造ならびに L_{12} 型の規則構造が形成される。里らはAl-10および14%Mg(以後、特に断わらない限りmass%を表す)合金を用い、低温で時効すると変調構造と規則構造が形成され、これらの構造変化に対応して硬さ変化が生じることを明らかにした。図11はAl-14%Mg合金の273~423Kでの硬さ変化を示す³⁵⁾。353K以下では初期に変調構造が形成されるために硬さは初期から徐々に増加するが、358Kでは変調構造が形成されないために初期に硬さが停滞し、次いで規則構造の形成に伴い硬さが増大する変化を示している。363K以上の温度での時効硬化は中間相 β' の析出による。低温では濃度ゆらぎから次第に変調構造が形成され、この変調構造のMg濃度の高い領域で

L_{12} 規則構造化が優先的に起こり、次第に規則構造領域が拡大し、さらにこの領域は球状化していくのに対し、高温では変調構造が形成されないために、はじめから β'' (規則構造のGPゾーン)が核生成・成長する。したがって、規則構造に

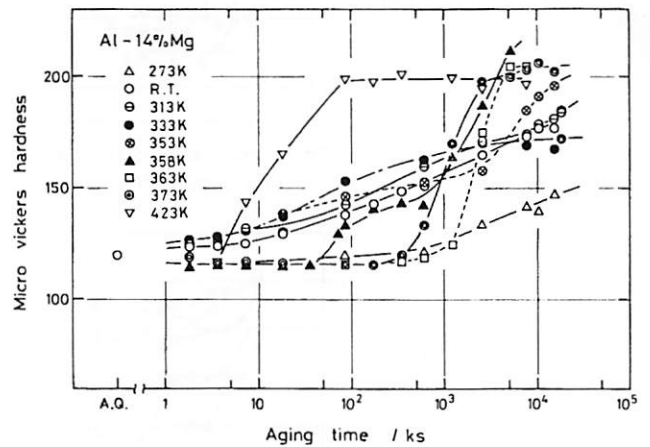


図11 Al-14%Mg合金の273~423Kでの時効中の硬さ変化³⁵⁾

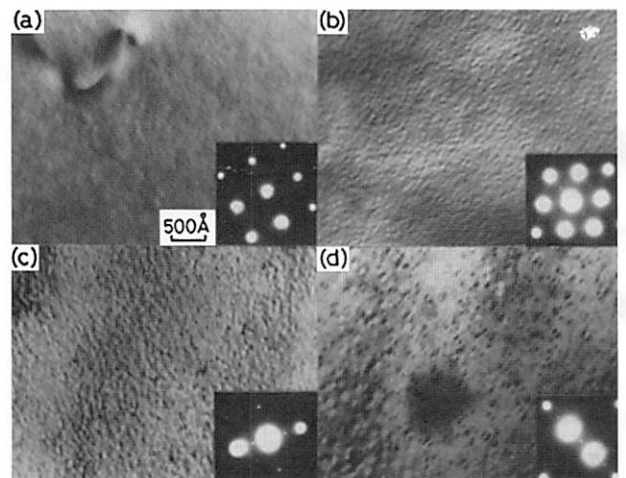


図12 Al-10%Mg合金の室温時効中の電顕組織と回折図形³⁶⁾、(a) 24 h、(b) 168 h、(c) 550 h、(d) 153 month

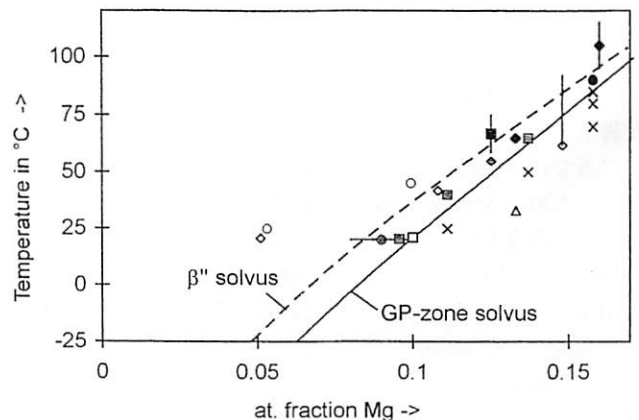


図13 GPゾーンと β'' 相の溶解度曲線³¹⁾(プロットの詳細は文献31)を参照)

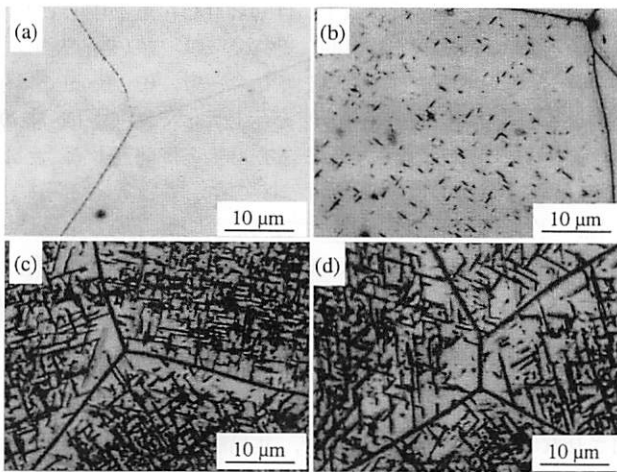


図 14 Al-9%Mg 合金の 450°C で溶体化処理後 150°C で時効処理したときの析出状態³⁷⁾, (a) 24 h, (b) 96 h, (c) 384 h, (d) 1440 h

は変調構造から連続的に形成される場合と、核生成・成長によって形成される2つのモードが存在すると、里らは考えている。〈100〉方向の濃度のゆらぎから変調構造、L1₂規則構造への過程を図12の電顕組織で示す³⁶⁾。図13にStarinkらがまとめたGPゾーン、β'の溶解度を示す³¹⁾。

150°C以上では、β', βが析出する^{32), 37)}。マトリックスとは次の方位関係を有する。(001)β'//(001)Al, [100]β'//[110]Al また、(100), (111), (210), (310)面に平板状に、あるいは[100], [110], [120], [111]方向に棒状に生成することが報告されている⁷⁾。150~200°Cではまず粒界にβがフィルム状に析出する。β'の析出はまず粒界で生じ、PFZを形成した後、粒内で析出が進行するといわれている。図14はAl-9%Mg合金の150°Cでの析出状態である³⁷⁾。準安定相の板状析出物のβ'はマトリックスと整合性を有し、Widmannstätten構造を持つ。β'は長時間時効するとその界面からβが析出し、βはβ'相を消費して成長する。粒内析出はMg添加量が少なくなると減少し、Al-6%Mg合金で粒内析出はわずかに観察されるだけである。粒内での析出のノーズはAl-6, 7%Mg合金では250°C付近で、Al-9%Mg合金で275°C近傍にある³⁷⁾。中山らはAl-5%Mg合金で180°C、Al-10%Mg合金で220°C付近にあるとしている³⁸⁾。

β'は古くは転位ループ上に不均一に析出するといわれたが、転位ループとは無関係との報告もある^{32), 39)}。伊藤らは、β'の析出が不均一になる理由について鋳造時の冷却速度の関係で調べ、凝固時の冷却速度が速い場合には四面体形状の微小ボイドが生じ、このボイドがβ'相の核生成サイトになるため、析出密度が高くなり、冷却速度が遅い場合には二次欠陥として転位ループが生じ、この転位ループ上には析出しないために析出密度が低下すると考えた。この微小ボイドの形成には強制固溶された水素が関与している⁴⁰⁾。

また、小宮らはすべり帯に沿ってβ'相の無析出帯と析出帯でつくる層状の組成を見出して、その原因をすべり面上の転位がすべり帯上の空孔を吸収し、空孔濃度が低下したため、無析出帯が形成されると考えている⁴¹⁾。

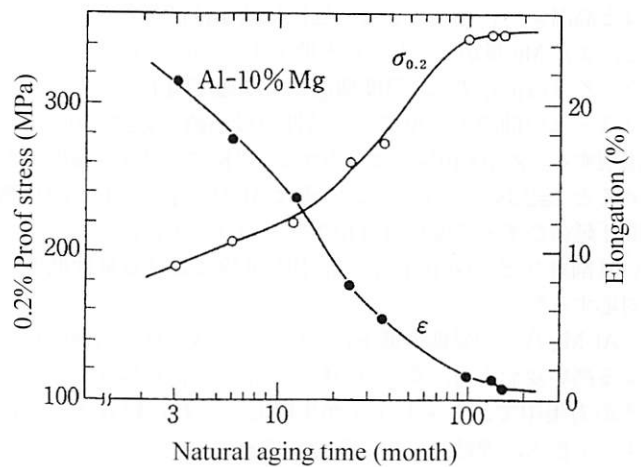


図 15 Al-10%Mg 鋳塊を 430°C-10h+490°C-8h の溶体化処理・沸騰水焼入れ後、約 13 年間室温時効したときの耐力と伸びの変化⁴⁹⁾

Al-Mg系合金の析出に及ぼす微量元素添加の効果に関しては、Agの添加が報告され、Al-10%Mgに0.5%Agを添加すると、中間相の析出が二元合金に比べ促進され組織は微細となり時効硬化量が著しく増大する⁴²⁾。最近では自動車用材料として、塗装焼付け時の強度向上や強度低下を抑制する目的で微量のZnやCuが添加された合金も開発されている^{43)~45)}。同様に粒界腐食感受性低減や応力腐食割れ性改善を目的としてβ相の粒界上への連続的な析出状態を変えるためにZn, Cuが添加されることもある⁴⁶⁾。また船舶等にCu, Zn, Zrが添加された高強度Al-Mg合金5383, 5059合金も開発されている^{47), 48)}。β', β相は優先的に粒界に析出することを先に述べたが、室温時効で粒内にL1₂規則構造が形成されると、延性が極端に低下する。図15はAl-10%Mg鋳塊を430°C-10h+490°C-8hの溶体化処理・沸騰水焼入れ後、約13年間室温時効したときの耐力と伸びの変化を示している⁴⁹⁾。焼入れ時に20%の伸びを示したのが、約13年で1~2%に低下する。なお、Mg濃度が低くなると脆化する時期が遅れる。

3. Al-Mg系合金の加工性と組織変化

3.1 熱間加工性

3.1.1 高温脆性

Al-Mg系合金の熱間加工性では、Mg量が増えると変形抵抗が高くなり、押出加工や圧延加工が困難になる。特に工業的な圧延では、Mg量が5%を超すと耳割れや表面割れあるいはクロコグイル割れ(鰐口割れ)を生じやすくなる。これらの割れは粒界割れであることが多い。大塚らは高純度Al-4~6%Mg合金の高温脆化に及ぼす温度、ひずみ速度、応力、結晶粒度、合金濃度などの影響を系統的に調べた⁵⁰⁾。図16はこの結果の一例で、断面減少率と温度・ひずみ速度との関係を示す。ひずみ速度が一定の場合、延性-温度曲線上に2つの谷が出現する。低温側の第1の谷は比較的浅いもので、動的ひずみ時効に起因した低下であると考えられている。高温側の第2の谷が高温脆性であり、谷の深さはひずみ速度によらずほぼ一定であるが、谷の出現温度はひずみ速度が高い

ほど高温側へ移行している。延性は結晶粒径が大きくなるほど、また Mg 量が多くなるほど低下する。図 16 は Z パラメータ ($Z = \dot{\epsilon} \exp(Q/T)$), 温度補償ひずみ速度因子) を用いるとほぼ一本の曲線上に重なり、延性の最小値は $Z \approx 3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ で出現する。 $Z = 3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ に相当する 773K でのひずみ速度を求めると $\dot{\epsilon} \approx 2.3 \text{ s}^{-1}$ となる。この値は Al-Mg 合金の工業的な熱間圧延のひずみ速度にほぼ相当しており、圧延における激しい耳割れなどは図 16 に示した引張試験における延性低下と対応する⁵⁰⁾。

Al-Mg 合金の延性の低下について、大塚らは固溶体強化による高い変形応力、変形時の粒界の液状化、粒界すべりによる応力集中で、キャビティが生成し、これが粒界すべりによって拡大、連結して起こる粒界破断に起因するものと考えた⁵⁰⁾。この高温脆化現象の解明に、菅野らの研究グループは精力的に取り組む⁵¹⁾、まず水素との関連を調べ、岡田らは、高温脆化は合金中の不純物である水素およびナトリウムの相乗効果によって生じる現象であることを明らかにした⁵²⁾。さらに堀川らは Al-Mg 合金の高温延性に及ぼす極微量 Na の影響を調べた^{53,54)}。図 17 は Al-5%Mg 合金の断面減少率と試験温

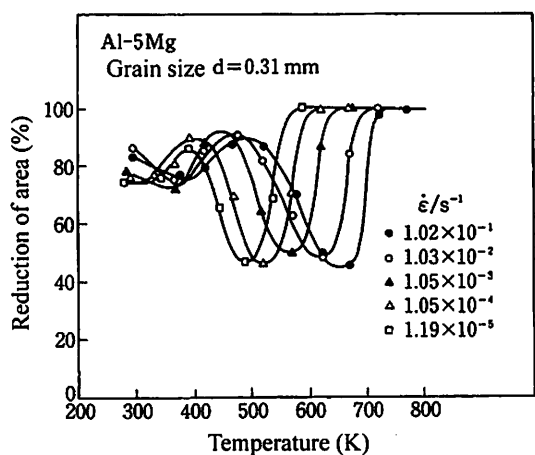


図 16 Al-5%Mg 合金 (結晶粒径 0.31 mm) の引張試験の断面減少率に及ぼす温度とひずみ速度の影響⁵⁰⁾

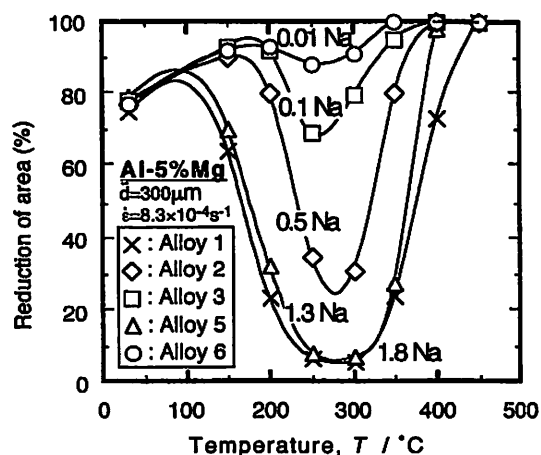


図 17 アルゴンガス中で溶解した高純度ベースの Al-5%Mg 合金の高温延性に及ぼす極微量 Na の影響 (Na: mass ppm)^{53,54)}

度の関係を示す。Na 量の減少に伴い 300°C 付近を中心とした脆化の谷が浅くなり、最終的にその谷そのものも消失する。1.8 ppm Na では典型的な粒界破壊で、一方、0.01 ppm では粒界割れは観察されず、粒内破壊を示した。この原因を Na が粒界偏析するためと考えている。Talbot らは前述したように Na は水素量を増加させる要因として考えている。さらにこの Na の作用を抑える方法として、Bi 添加が有効であることを報告している^{55,56)}。Al-Mg-Cu 合金の熱間圧延は Al-Mg 合金よりもさらに熱間割れ感受性が高い。これは、後述するが AlCuMg 系の T 相 ($\text{Al}_6\text{Mg}_4\text{Cu}$) が熱間加工中に粒界析出し⁵⁷⁾、447°C では $L \rightleftharpoons \text{Al} + \text{T} + \beta$ の共晶反応により共晶融解が生じて熱間圧延割れの原因となる。このため T 相を再固溶させて析出させないように圧延するか⁵⁸⁾、共晶融解温度以下で圧延することが必要になる。割れの原因として、加工中の β 相や T 相などの粒界偏析、粒界析出も大きな要因となっている。

3.1.2 熱間加工中の組織変化

純アルミニウムの動的復旧過程は、銅やニッケルに比べて積層欠陥エネルギーが高いために、動的回復が支配的とされている。しかしながら、Al-Mg 系合金では Mg 濃度が高くなるにつれて積層欠陥エネルギーが低下し、その動的復旧過程は動的再結晶になるといわれている⁵⁹⁾。

図 18 は Al-Mg 合金の高温圧縮試験での真応力-真ひずみ曲線に及ぼす Mg 量の影響を示す⁶⁰⁾。99.99% Al に Mg 量を 1~10% 添加した合金を $0.9T_m$ の温度で軸方向に 50% 圧縮した試料の応力-ひずみ曲線である。圧縮試験後直ちに急冷したマイクロ組織を図 19 に示す⁶⁰⁾。99.99% アルミニウムではほとんど再結晶せず、等軸状の亜結晶粒が観察される。Al-1%Mg 合金では加工を受けた結晶粒の近傍で新たな結晶粒の生成がみられる。Al-5%Mg 合金では、強加工された結

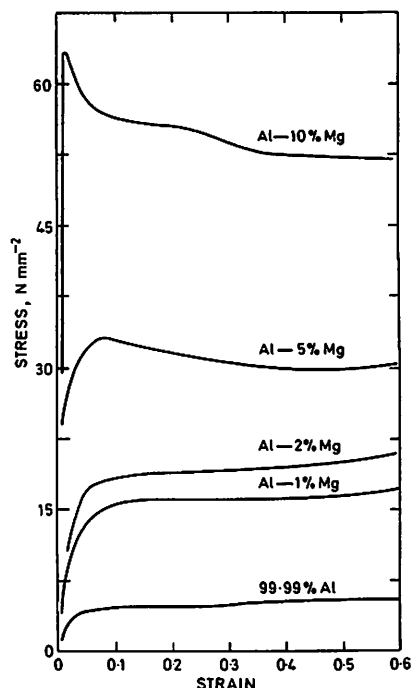


図 18 Al-Mg 合金の高温圧縮試験での真応力-真ひずみ曲線に及ぼす Mg 量の影響 (試験温度, $0.9T_m$)⁶⁰⁾

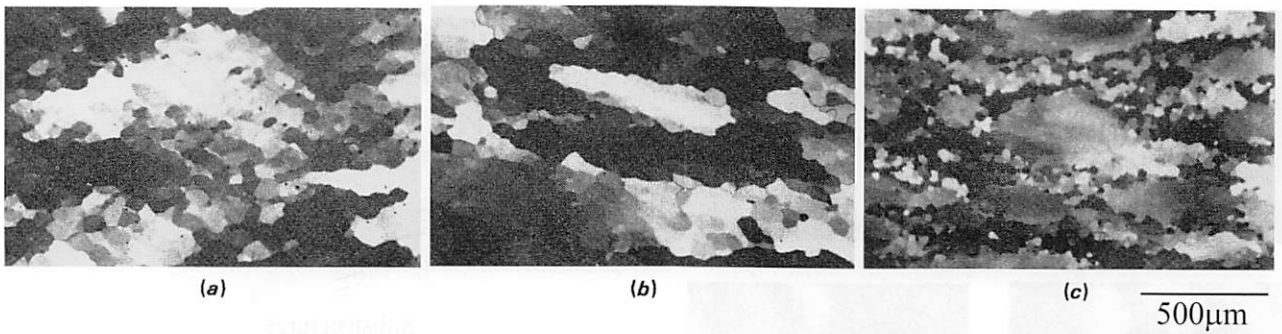


図 19 99.99%Al (a), Al-1%Mg (b), Al-5%Mg (c) 合金の圧縮試験後急冷した試料のマイクロ組織 (0.9 T_m , 50% 軸圧縮)⁶⁰⁾

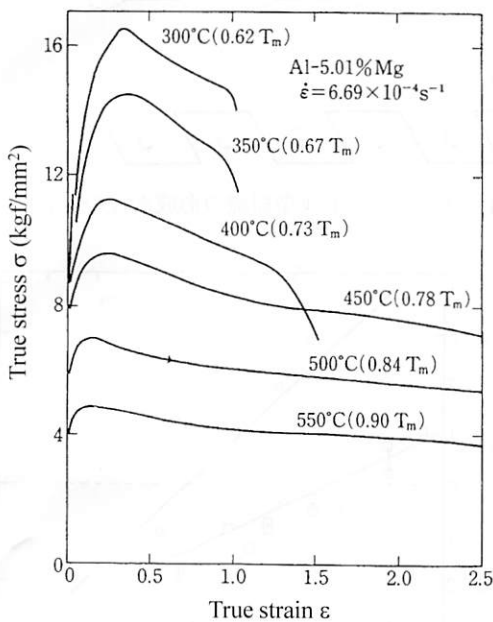


図 20 Al-5.01%Mg 合金ねじり試験による応力-ひずみ曲線に及ぼす変形温度の影響 (ひずみ速度一定: $6.69 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$)⁶³⁾

晶粒の近傍では再結晶粒が生成し、粒内では高密度の転位を含んだセル状の亜結晶粒が観察され、動的再結晶が生じている。最近の 99.999% の高純度アルミニウムで動的再結晶が見出された^{61),62)} ので、溶質原子や不純物原子と積層欠陥エネルギーの関係はさらに検討が必要であろう。

堀江、中村らは連続鍛造した Al-Mg 系鋳塊を用い、ねじり試験で熱間加工性と高温変形中の組織変化を調べた。図 20 は Al-5.01%Mg 合金のひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 6.69 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ における応力-ひずみ曲線の試験温度による変化を示す⁶³⁾。450°C (0.78 T_m) から 550°C (0.90 T_m) の試験条件で、応力-ひずみ曲線は最高応力に達した後、いったん応力は低下し、その後定常変形となり、動的再結晶の特徴を有している。この動的再結晶となる条件で加工すると延性は向上し、500°C 付近で最大となる。この応力低下について、Poschmann らは、TEM 観察から転位壁が亜結晶粒に変化するために生じたと考えている⁶⁴⁾。

Al-Mg 合金の動的復旧過程 (Dynamic Restoration Mechanism) については、動的回復 (DRV: Dynamic Recovery) と動

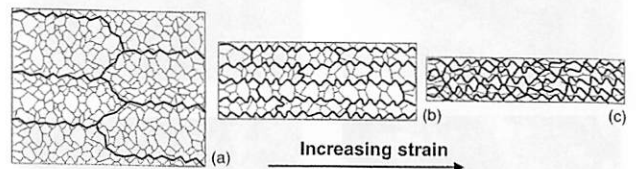


図 21 幾何学的動的再結晶の模式図⁶⁵⁾。変形が進行するにつれて、亜結晶粒径はほぼ同じままで、太線の大角粒界が波打って接近し、衝突して、最終的に、大角粒界のマイクロ組織が残る

的再結晶 (DRX: Dynamic recrystallization) に分類される^{65)~67)}。DRV は転位のダイポールの消滅と同符号の転位の再配列による亜結晶粒への移行の連続的なプロセスであり、DRX は一般的には大角を有する新粒の不連続的な核生成・成長プロセスであるが、最近この不連続 DRX と異なる動的再結晶機構が McQueen らによって提唱されている^{65)~68)}。元の等軸結晶粒が大変形により薄く伸ばされ、鋸歯状に波打ってくる。この鋸歯の波長は亜結晶粒と同じである。この波打った粒界は結晶粒が伸びてくると、平行になった結晶粒の反対側の粒界と接触する。反対側の粒界と相互に侵入し、その結果亜結晶粒と同等の大きさの等軸結晶粒となる⁶⁹⁾。この粒界の生成は幾何学的な波打ちに依存し、通常の意味での新粒の生成ではないので幾何学的動的再結晶 (Geometric DRX) と呼ばれている。この模式図を図 21 に示す⁶⁹⁾。また Al-5.8%Mg 合金のねじり試験後のマイクロ組織変化を図 22 に示す⁷⁰⁾。Humphrey らはこの再結晶を連続再結晶の一種と位置づけている⁶⁹⁾。

Humphrey と Drury は、高純度の Al-4.9% 合金押出材から切出した試験片を焼なましで結晶粒径を調整した後、圧縮試験により高温変形中の挙動を調べた^{71),72)}。低温や高ひずみ速度での高応力下では、不均一変形となり、変形帯が形成される。その後、変形帯は大角粒界となる。一方、低応力下での変形では、“コア・マントル”型組織となり、ダイヤモンド状の結晶粒を示す。この旧粒界では、微細な等軸の結晶粒が形成される。上記の組織形態を図 23 に示す。この後者の“コア・マントル組織”の形成過程を模式化したのが図 24 である。低応力下では変形帯は形成されず、粒界すべりが生じて、三重点で粒界転位が集積する (図 24(a))。この応力集中を緩和するために粒界の変形が生じる。局所的な粒界移動により粒界はふくらみ始める (図 24(b))。粒界すべりと粒界移動によりマントルが形成され (図 24(c))、この部分が剪断力を受

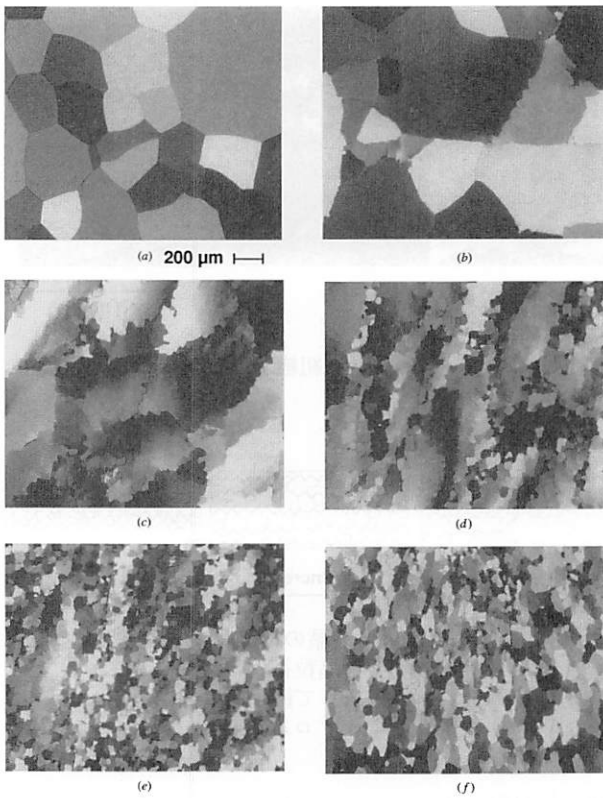


図 22 Al-5.8at%Mg 合金のねじり試験後の断面マイクロ組織 (半径方向 3/4 の位置の垂直断面, ねじり軸は写真の水平方向)⁷⁰⁾, 軸方向の相当ひずみ量: (a) 0.0, (b) 0.18, (c) 1.13, (d) 2.10, (e) 4.29, (f) 9.0

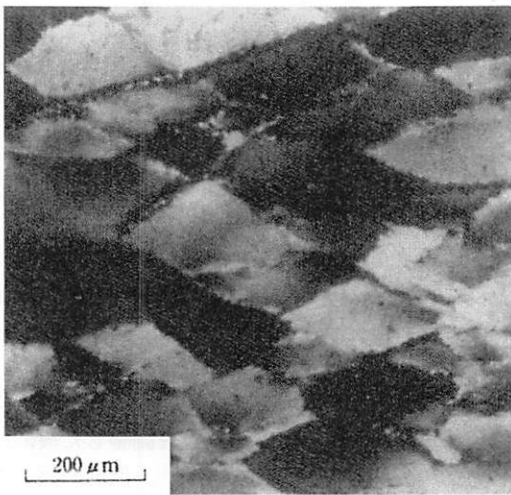


図 23 ダイヤモンド状結晶粒の形成 ($\epsilon=0.5, T=673\text{K}, \dot{\epsilon}=2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$)^{71),72)}

けることにより, 格子回転が生じる (図 24(d))。この過程で方位差が生じ, 粒界近傍で亜結晶粒が形成され粒内へ進行する。方位差が約 10° 以上になると新しい結晶粒として認められる。この過程は McQueen らのモデルと似ている。回転再結晶と呼ばれ動的再結晶の一種であるといえる。

Sheppard らは Al-Mg 系合金の押出や圧延を試み, その変形途中の加工組織を調べた⁷³⁾。Al-2~3%Mg 合金では動的回

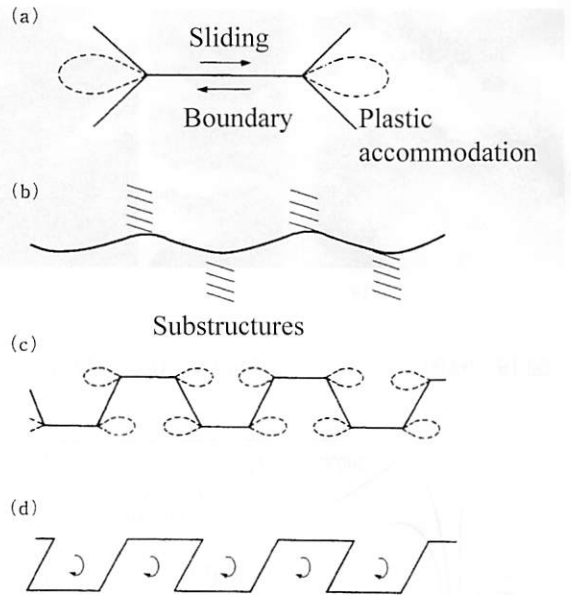


図 24 コア・マントル型組織の形成過程の模式図^{71),72)}

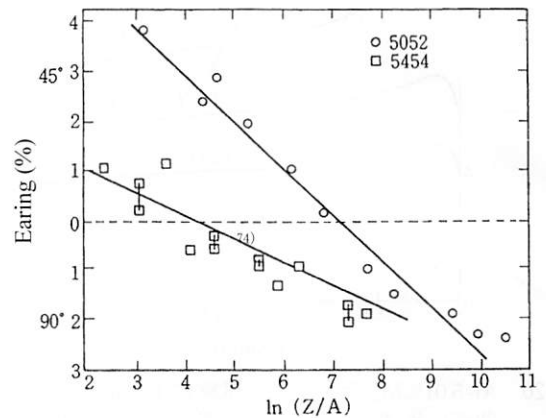


図 25 5052 と 5454 合金板 (熱間圧延後焼なまし) の耳率に及ぼす Zパラメータの影響 (ひずみ速度一定の場合)⁷⁵⁾

復だけであるが, Al-5%Mg-0.7%Mn 合金 (5456 合金) では動的回復した亜結晶粒と動的再結晶した小さな結晶粒を有する二重の加工組織になっていることを報告している。この小さな再結晶粒は, 元の結晶粒の粒界上に存在していて, 粒内には転位の network やピンニングされた転位が観察されている。このような転位組織は静的再結晶した粒内には通常観察されない。また, 上記の再結晶粒は $0.5 \mu\text{m}$ 程度の第 2 相粒子の近傍でも存在するが, これは第 2 相粒子近傍に高密度の転位が集積し, このひずみを緩和するために大角の方位差が形成されるためと考えられている。Al-7%Mg-0.7%Mn と Mg 量が増えると, 上記の動的再結晶による微細粒が全面に観察され, $5 \mu\text{m}$ 以下の結晶粒径となる。彼らは Mg の濃度が増すと転位の運動を妨げ, 転位の切合いによってできた障害物や, さらにタングルした転位を生成しやすいサブミクロンの第 2 相粒子で, 転位のクラスタができ, 大角の粒界を形成するといった動的再結晶の機構を考えている。彼らは, Mg が積層欠陥エネルギーを低下させるといった直接的な証拠はないと

述べている⁷⁴⁾。また、図 25 は 5052 と 5454 合金の板の耳率に及ぼす Z パラメータの影響を示す⁷⁵⁾。5454 合金の方が小さい耳率を示すのは、圧延温度が低いほど、立方体方位が生じやすいため、これは 5454 の方が Mn を含む化合物が多く分散し、再結晶粒が微細になることと関連している。

以上のように、Al-Mg 系合金の熱間加工組織は Mg 量、第 2 相粒子の存在状態、加工条件によって変化するが、熱間加工組織を組織制御することは、機械的性質や耳率の改善にとって重要である。Mg 量が低い場合には動的回復により亜結晶粒が形成されるが、この亜結晶粒径 d は Z パラメータを用い、次の式で表せる。

$$d^{-m} = a + b \ln Z$$

ここで、 a, b, m は定数であり、アルミニウム合金では $m=1$ の場合が多い。変形速度が大きい場合や変形温度が低い場合、すなわち Z が大きくなると亜結晶粒径は小さくなる。亜

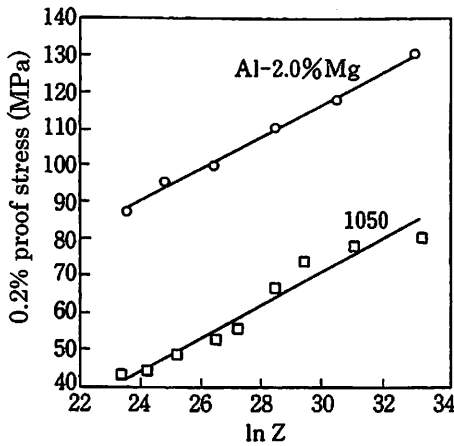


図 26 Al-2.0%Mg と 1050 熱間圧延材の耐力に及ぼす Z パラメータの影響⁷⁶⁾

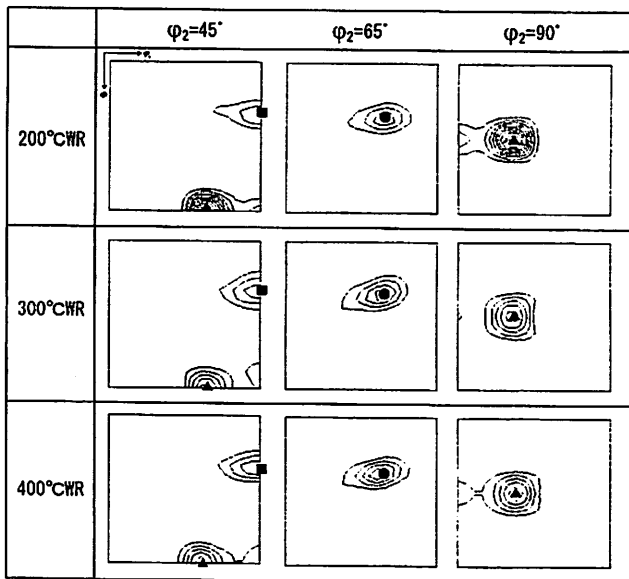


図 27 最終焼なまし前の温間圧延材 (圧延まま) の ODF⁷⁷⁾, $\phi_2=45^\circ, 65^\circ, 90^\circ$

結晶粒径が小さくなると、室温での耐力が増加する。いわゆる、Hall-Petch の式に似た関係式が得られる。図 26 は Al-2.0%Mg 合金と純アルミニウム (1050) の耐力と $\ln Z$ の関係を示したものである⁷⁶⁾。

田中らは、5083 合金に Zn, Cu, Zr を添加した合金を作成し、ロールを加熱した温間圧延機を用い、200~400°C で恒温圧延を行った⁷⁷⁾。図 27 に示すように、圧延ままでは、いずれの材料も {011} <211> Brass 方位が主方位で、その他 {123} <634> S 方位, {112} <111> C 方位への集積も見られる。図 28 はその恒温圧延した材料の軟化処理後の ODF 解析である。200°C 圧延材では、軟化処理で {001} <100> Cube 方位, {011} <100> Goss 方位, {011} <122> P 方位への集積が認められる。300°C 圧延材は Brass 方位をはじめとする β 方位群の方位密度は低下し、Goss 方位や {001} <310> 方位が若干認められる。400°C 圧延材は軟化処理後も圧延ままとほぼ同じ集合組織を示す。これは、温間圧延中の Al_3Zr の微細析出が熱的に安定な下部組織形成に寄与したため亜結晶粒が軟化処理後も存在できるためと考えている。この結果、温間圧延で高耐力の合金が開発できることと、45° 方向での r 値が高くなるため、平均 r 値も高い材料が得られ高深絞り用材料が開発できることを示した⁷⁸⁾。

3.2 冷間加工・回復・再結晶

3.2.1 加工硬化, 焼なましと調質

Al-Mg 系合金は、Mg 量が 7% 以下ではほとんど析出硬化を示さない。7% 以下の Al-Mg 系合金は加工硬化により高い強度を得ることができる⁷⁹⁾。図 29 は代表的な Al-Mg 系合金の加工硬化曲線⁷⁹⁾ で、約 75% の加工度の強度を硬質材と呼び、調質記号では H18 と表す。一方、焼なましにより完全に

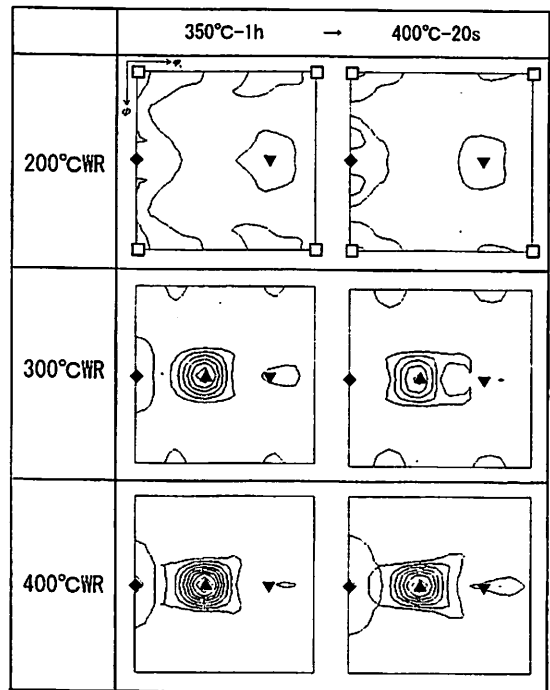


図 28 最終焼なまし後の温間圧延材の ODF⁷⁷⁾, $\phi_2=90^\circ$

6

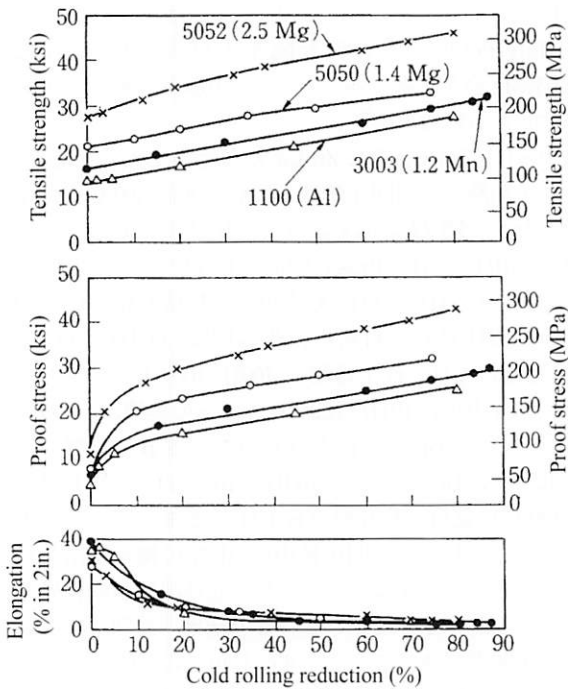


図 29 代表的な合金の加工硬化曲線⁷⁹⁾

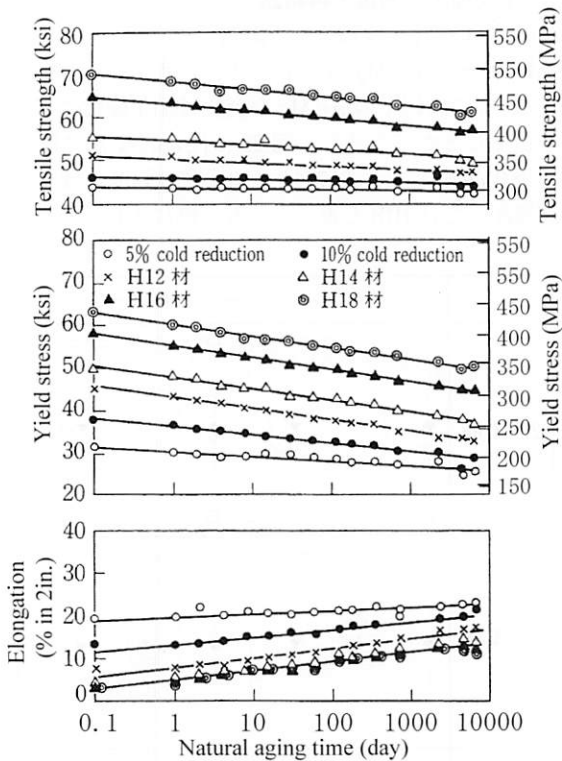


図 30 加工硬化させた Al-6%Mg 合金の室温での時効軟化⁷⁹⁾

再結晶させたものを軟質材と呼び、O と表す。O 材と H18 材の中間の強度を有する調質を H14、O 材と H14 材、H14 材と H18 材の中間をそれぞれ H12、H16 と表す。また、加工硬化後適度に軟化させたものを強度の高い順に H28、H26、H24、H22 と表す。

冷間加工では、加工によって多数の転位と点欠陥が導入さ

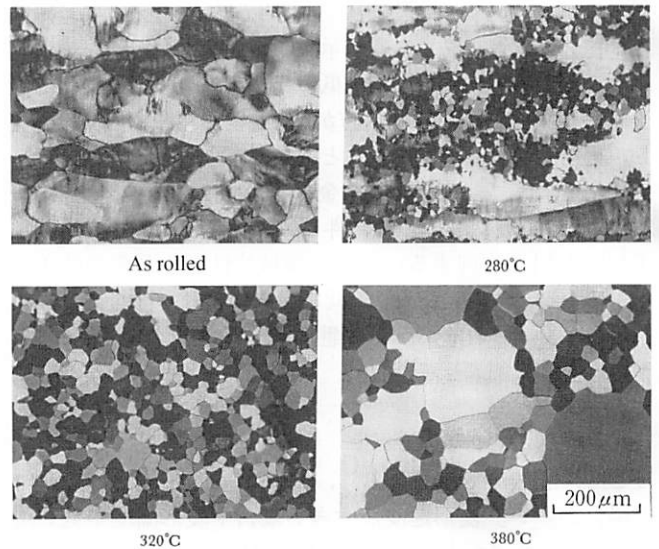


図 31 Al-4.5%Mg 合金板 (冷間加工度 65%) の焼なまし過程でのマイクロ組織の変化⁸⁰⁾

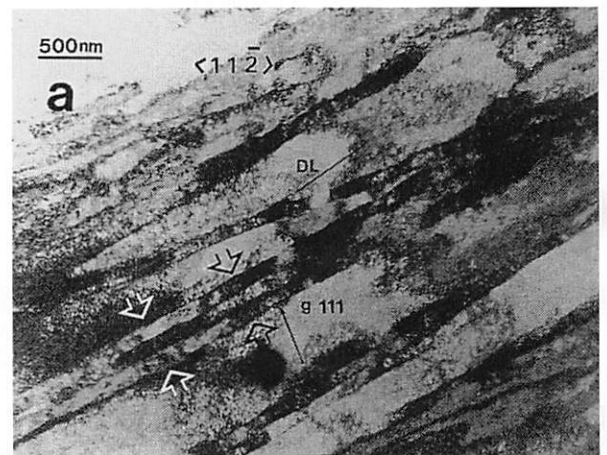


図 32 Al-5at%Mg 合金の 60% 冷間圧延後の TEM 組織⁸¹⁾。マイクロバンドの多くが圧延方向に沿って配列

れる。このことは冷間加工後の密度変化からもわかる。Al-4.4%Mg 合金に 80% の冷間加工度を与えると、0.076% 密度が小さくなる⁷⁹⁾。

加工硬化した Al-Mg 合金は室温で時効軟化する。図 30 は加工硬化させた Al-6%Mg 合金の室温での時効軟化を示す⁷⁹⁾。時効軟化は冷間加工度や Mg 量が増加すると、その傾向が増大する。この時効軟化はタングルした転位の緩和過程、あるいはすべり線上への β 相の優先析出として考えられている。工業的には時効軟化を防止することが必要で、あらかじめ 120~175°C で加熱して時効軟化を促進し、安定化させる。このような安定化処理を調質記号では H3n で表示する。

3.2.2 加工組織と回復・再結晶組織

図 31 は Al-4.5%Mg 合金板 (冷間加工度 65%) の焼なまし過程でのマイクロ組織の変化を示す⁸⁰⁾。280°C では元の結晶粒界で再結晶粒が生成しているのがわかる。320~340°C で再結晶が完了し、380°C で 2 次再結晶が生じている。図 32 は



図 33 Al-4.5%Mg 合金の冷間圧延による剪断帯⁸²⁾

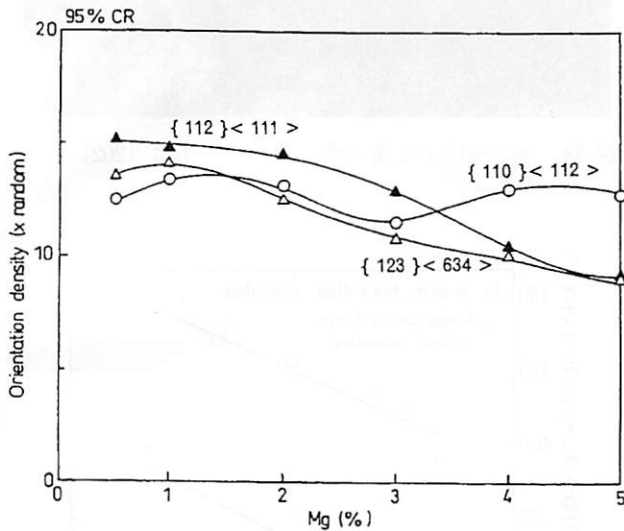


図 34 主要な圧延集合組織 {112}<111> C 方位, {123}<634> S 方位, {110}<112> Brass 方位の方位密度に及ぼす Mg 量の影響⁸⁴⁾

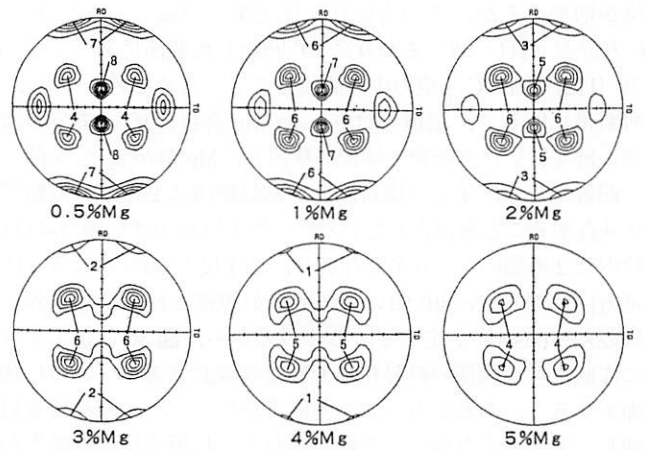


図 35 Al-0.5, 1, 2, 3, 4, 5%Mg 合金の 95% 冷間圧延後 300°C で完全に再結晶完了させたときの {111} 極点図⁸⁴⁾



図 36 Al-5%Mg 合金の 70% 冷間圧延材中の剪断帯。(a) 結晶粒界の片側だけに発生した剪断帯, (b) 結晶粒界の両側に発生した剪断帯⁸⁵⁾

Al-5at%Mg の 60% 冷間圧延後の TEM 組織である⁸¹⁾。多くの {111} すべり面に平行な薄い (0.10 μm) マイクロバンドがほぼ圧延方向に沿って生成しているのがわかる。Al-Mg 合金の冷間圧延の加工度を上げていくと、Mg 量が多いほど、また冷間加工度が高いほど、図 33 に示すような剪断帯 (shear band) を形成しやすい⁸²⁾。この剪断帯を 125~150°C で長時間加熱処理すると、β相が剪断帯上に析出するため、明瞭に観察できる。ミクロ組織で観察される剪断帯は、圧延方向に対して約 20~40° の角度をなして、板厚全体に生じることもある。Koken らは、85% の冷間加工を与えた Al-4.8%Mg 合金を塩浴炉中で 215~325°C に加熱してその再結晶過程を調べた⁸³⁾。215°C で 2min 後にはセル組織が形成され剪断帯の境界はマトリックスの方へ張出し始めていた。元の結晶粒界よりも先に剪断帯で再結晶が始まるが、さらに高温になると剪断帯からの再結晶は成長が遅く、元の結晶粒界からの再結晶が優先的になることを明らかにしている。

高純度 Al-Mg 合金を 95% 冷間圧延すると、Mg 量が 3% 以

上では図 34 に示すように β-fiber に沿った {112}<111> C 方位と {123}<634> S 方位の範囲の方位が減少し、{110}<112> Brass 方位が増加する⁸⁴⁾。小泉らは、これは Mg 量が増加すると剪断帯が β 繊維集合組織に沿った {112}<111> C 方位と {123}<634> S 方位の間に位置する結晶粒で形成され、{112}<111> C 方位が不安定となり圧延直角方向で回転しやすくなるため、結果的に Mg 量に依存しない {110}<112> Brass 方位が増加すると考えている。この冷間圧延材を 300°C で完全に再結晶が完了するまで焼なましさせたときの極点図を図 35 に示す⁸⁴⁾。{100}<001> Cube 方位, {123}<634> S 方位が主な再結晶集合組織であるが、Mg 量が増えるに従い、{123}<634> S 方位が減少し、Mg が 3% までは {100}<001> Cube 方位が増加するが、3% を超すと、Mg 量とともに減少する。小泉らは 3% を超すと {100}<001> Cube 方位が減少するのは、剪断帯が {100}<001> Cube 方位を有する再結晶粒の核生成を抑制するためと考えている。一方で、{100}<013> 方

6

位が増加するが、この方位は、圧延集合組織の {112} <111> C 方位と <111> 軸のまわりに 40° 回転した関係にあって、この {112} <111> C 方位の中に成長していくためと考えている。剪断帯に関して、稲垣らは 0.5~5%Mg 合金に 95% までの冷間圧延を行い、その発生状況を検討し、Mg 量が 2.5% を越すと顕著になり、多くの場合、同じ結晶粒内に 2 種類の剪断帯が共存することを報告している⁸⁵⁾。加工度が小さい場合には、粒内に 2 種類のすべり系が存在し、加工度が 50% になると圧延方向に対し 35~40° 傾いた剪断帯が観察され、結晶粒界には段差 (offset) が生じる。この段差から、図 36 に示すように片側または両側の結晶粒に剪断帯が成長する⁸⁵⁾。さらに強加工すると、あたかも一本の剪断帯がいくつかの結晶粒を貫通し、まっすぐな線として観察される。稲垣らは、剪断帯が結晶粒界から生じていることから、隣接する結晶粒の方位関係が結晶粒界での段差および剪断帯の形成に影響があると考えている。

剪断帯の形成機構に関しては多くの研究があり、単結晶と多結晶では異なる。中山らは Al-3%Mg 合金単結晶を用いて剪断帯の生成機構を調べた^{86),87)}。剪断帯は {111} すべり面から若干偏奇した波状のすべり線で形成され、これらが集合、近接することで発達する。電顕観察からは、加工度が小さい場合は、等軸で幅広い境界を有するセル組織が形成され、少し加工度が増すと整列したマイクロバンドとなり、50% 以上の加工度で剪断帯となって、マイクロバンドから剪断帯が形成されることを見出した。多結晶の場合には、Korbel らは Al-4.8%Mg 合金の研究から、結晶粒内のマイクロバンドが結晶粒界に衝突してマクロ的な剪断帯が生成すると述べている^{88),89)}。加工による下部組織の形成については、その用語の定義も含めて、Bay らがまとめている⁹⁰⁾。

Hurley らは、Al-0.1%Mg 合金を冷間圧延し、圧延後の結晶粒内部を EBSD と TEM により下部組織を調査して 2 種類のバンドが形成されることを明らかにした⁹¹⁾。一つは圧延方向とほぼ 35° の角度をなして平行に伸ばされたセル帯で、このセルの中はさらに小さなセルに分割されている。加工度を大きくすると伸長したセルを横切るバンドが形成される。これ

をマイクロシェアバンドと名付けている。マイクロシェアバンドは幅が 1 μm で間隔が 5~10 μm で圧延面に対し 20~30° 傾いている。これらの 2 つのバンドの関係を図 37 に示す⁹¹⁾。Humphreys らは同合金を 20~400°C で平面圧縮試験することで、高温でも 2 種類のタイプのバンド組織を確認している⁹²⁾。第 1 のバンドは小角を有するバンドでどの温度でも形成され、

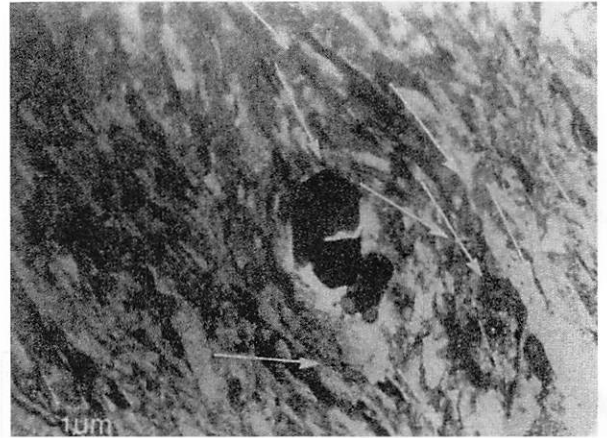


図 38 第 2 相粒子近傍の格子回転 (矢印は [202] 方向を示す)⁸²⁾

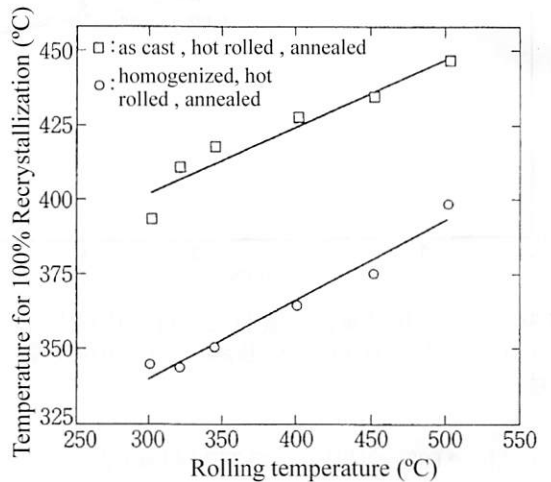


図 39 AA5252 熱間圧延材 (50% 圧延, 1 パス) の再結晶温度に及ぼす均質化処理と熱延温度の影響⁹⁶⁾

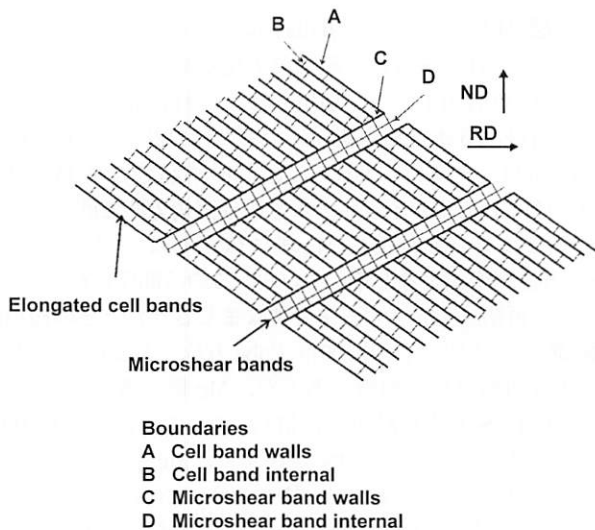


図 37 圧延初期での結晶粒細分化過程の模式図⁹¹⁾

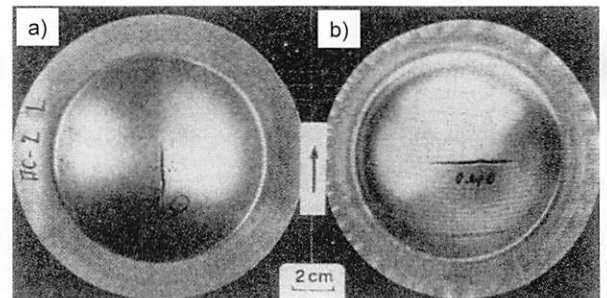


図 40 等二軸に張出した 5182 合金 O 板材の圧延方向の割れ (a) と圧延直角方向の割れ (b)。 (b) 中には圧延でできた剪断帯の軌跡が観察される。矢印は圧延方向を示す⁹⁷⁾

圧延方向に対する角度はひずみ量と温度に依存する。第2のバンドは、前述の冷間圧延でのマイクロシエアバンドと同じで、第1のバンドを横切り、TD軸周りで大きな方位差を持ち、高温ほど幅広くなって、結晶粒径に匹敵する剪断帯を形成する。剪断帯の形成については、マクロ的な観点で、板厚全体を貫く変形の局在化についてサンプルスケールの剪断帯形成の観点からも検討されている⁹³⁾。

剪断帯と再結晶の関係については、剪断帯は高密度に転位が局在化しており、再結晶の核生成に有利に働くと考えられている。Englerは粗大な結晶粒を持つ高純度のAl-3%Mg合金を用い、冷間圧延後ソルトバス中で350°Cに加熱して再結晶生成機構を調べた⁹⁴⁾。97.5%の冷間圧延材の集合組織は{112}<111> C方位、{123}<634> S方位、{110}<112> Brass方位と連なるβ繊維集合組織であった。350°Cで30秒加熱すると主として立方体方位であるが、{013}<231> Q方位や{011}<100> Goss方位も成長していた。その他、{124}<211> R方位も存在していた。再結晶粒は圧延方向に平行なバンド状組織に起因していて、第1に立方体方位あるいはRD軸周りに回転した立方体方位、いわゆるCubeバンドで生じている。第2に元の圧延集合組織に近いR方位で生成している。これはCubeバンドと結晶粒界で核生成することと関係している。第3は剪断帯での核生成でGoss方位やQ方位に近い。R方位もわずかながら存在する。第4に、剪断帯と結晶粒界の交わった個所で生成する。Goss方位やQ方位がなくR方位が優勢に存在する。さらに{011}<122> P方位も存在することを明らかにした。剪断帯の形成には温度とひずみ速度が関係していてZパラメータで整理できる。Duckhamらによると、Al-1%Mg合金では $Z=1.0 \times 10^{-4} s^{-1}$ で動的回復が生じ、Zがこれより小さくなると剪断帯生成は急激に低下する⁹⁵⁾。LloydはMn系粒子を有する5083合金の冷間圧延後の再結晶過程を調べ、1~2μmの第2相粒子を含む場合には、剪断帯よりも、第2相粒子が再結晶サイトになると報告している⁸²⁾。図38は第2相粒子近傍の変形状態を示すが、第2相粒子周辺で格子回転が生じ、加工組織が大きくねじれや曲がりて変形している様子がわかる⁸²⁾。

熱間圧延材の再結晶温度は、鋳塊の均質化処理温度と熱間圧延温度に影響される。図39は5252合金の再結晶温度に及ぼす熱延条件の影響を示す⁹⁶⁾。また、as-cast材と600°C-24h均質化処理の影響も合せて示す。熱間圧延温度が低いほど、また均質化温度が高いほど、再結晶温度は低くなる。均質化温度の影響はMn量が多いほど大きくなる。均質化温度が再結晶温度に影響するのは、Mn系の第2相粒子のサイズと分布に関係している。

金属組織の不均一性は破断形態にまで影響を及ぼす。図40は、5182-O板材の張出成形後の破断状況を示す⁹⁷⁾。(a)の破断は、圧延方向に対して平行に生じている。これは、圧延方向に沿った第2相粒子の分布や成分偏析により組織が圧延方向で繊維状になったためである。(b)は圧延方向に対して直角方向で破断している。これは、冷間圧延時にマクロ的な剪断帯が形成され、再結晶時に剪断帯の所に他の部分と異なった方位をもつ結晶粒が生成することに起因している。面内異方性を少なくし、成形性を向上させるためにも、金属組織の

不均一性を制御することが必要である。

参考文献

- 1) 日本アルミニウム協会統計資料, (2011).
- 2) 吉田英雄, 福井利安: 軽金属, **38** (1988), 496, アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会, (1991), 256.
- 3) Phase Diagrams for Binary Alloys, 2nd Ed., ed. by H. Okamoto, ASM, (2010), 36.
- 4) H. Okamoto: J. Phase Equilibria, **19** (1998), 598.
- 5) Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1, ed. by T. B. Massalski. A.S.M. (1986), 129.
- 6) H. L. Su, M. Harmelin, P. Donnadiou, C. Baetner, H. J. Seifert, H. L. Lukas, G. Effenberg and F. Aldinger: J. Alloys and Compounds, **247** (1997), 57.
- 7) L. F. Mondolfo: Aluminum Alloys, Structure and Properties, Butterworths, London, (1976), 311.
- 8) 大西忠一, 中谷義二, 清水恭治: 軽金属, **23** (1973), 202, 437.
- 9) 長海博文, 土屋清美: 軽金属, **52** (2002), 293.
- 10) 長海博文, 小松 健, 植松 勝, 萩沢巨保, 西川泰久: 軽金属, **48** (1998), 269.
- 11) 長海博文: 軽金属, **49** (1999), 471.
- 12) 戸田裕之, 小林正和, 鈴木芳生, 竹内晃久, 上杉健太郎: 非破壊検査, **58** (2009), 433.
- 13) H. Toda, K. Minami, K. Ichitani, M. Kobayashi, K. Uesugi and Y. Suzuki: Acta Mater., **57** (2009), 4391.
- 14) C. E. Ransley and D. E. J. Talbot: J. Inst. Metals, **88** (1959-60), 150.
- 15) D. E. J. Talbot: The Effects of Hydrogen in Aluminium Alloys, Maney, (2004), 31.
- 16) 吉川克之, 坂本敏正, 森 隆資, 高田 寿: 軽金属, **29** (1979), 144.
- 17) 軽金属学会 研究委員会 鋳造・凝固部会編: 研究部会報告書 No. 6 アルミニウムの連続鋳造技術とその鋳塊組織について, (1981), 31.
- 18) 柴田政勝, 西 成基: 日本金属学会誌, **51** (1987), 1069.
- 19) 神尾彰彦, 手塚裕康, 高橋恒夫: 軽金属, **32** (1982), 124.
- 20) 神尾彰彦, 手塚裕康, 崔 政結, 高橋恒夫: 軽金属, **35** (1985), 255.
- 21) D. G. Eskin: Physical Metallurgy of Direct Chill Casting of Aluminum Alloys, CRC Press, (2008), 125.
- 22) S. L. Lee and S. T. Wu: Met. Trans., **17A** (1986), 833, **18A** (1987), 1353.
- 23) A. Johansen, Ø. Bauger, J. D. Embury, N. Ryum: Aluminium, **82** (2006), 868, 980.
- 24) J. A. S. Tenório and D. C. R. Espinosa: Handbook of Aluminum, Vol. 2, eds. by G. E. Totten and D. S. MacKenzie, Marcel Dekker, (2003), 115.
- 25) D. J. Field: Aluminum Alloys—Contemporary Research and Applications, edited by A. K. Vasudevan and R. D. Doherty, Academic Press, (1989), 523.
- 26) D. J. Field, G. M. Scamans and E. P. Butler: Met. Trans., **18A** (1987), 463.
- 27) 吉田英雄, 内田秀俊: 軽金属, **45** (1995), 41.
- 28) 高砂志朗, 土田 信: 住友軽金属技報, **37** (1996), 120.
- 29) S. Nebti, D. Hamana and G. Cizeron: Acta Metall. Mater., **43** (1995), 3538.
- 30) M. Bouchert, D. Hamana and T. Laoui: Philos. Mag. A, **73** (1996), 1733.
- 31) M. J. Starink and A. M. Zahra: Philos. Mag. A, **76** (1997), 701.
- 32) M. J. Starink and A. M. Zahra: Acta Mater., **46** (1998), 3381.
- 33) T. Sato, Y. Kojima and T. Takahashi: Metall. Trans., **13A** (1982), 1373.
- 34) K. Osamura and T. Ogura: Met. Trans., **15A** (1984), 835.
- 35) 高橋恒夫, 里 達雄: 日本金属学会誌, **50** (1986), 133.
- 36) 里 達雄, 高橋恒夫, 飯泉 仁, 土井健治: 軽金属, **34** (1984), 110.
- 37) H. Inagaki: Z. Metallkd., **96** (2005), 45.
- 38) 中山栄浩, 鷹合徹也, 金 大洲, 山田雄司: 日本金属学会誌, **61** (1997), 34.

- 39) A. Eikum and G. Thomas: *Acta Met.*, **12** (1964), 537.
- 40) 伊藤吾朗, コテナ・ブルノ, 菅野幹宏: *軽金属*, **40** (1990), 36.
- 41) 小宮幸久, 渡辺勝也: *軽金属*, **30** (1980), 271.
- 42) 高橋恒夫, 小島 陽, 岡庭 茂: *日本金属学会誌*, **42** (1978), 396.
- 43) 吉田英雄, 平野清一: *住友軽金属技報*, **32** (1991), 21.
- 44) Z. Zhu and M. J. Starink: *Mater. Sci. Eng.*, A488 (2008), 125.
- 45) H. Yukawa, Y. Murata, M. Morinaga, Y. Takahashi and H. Yoshida: *Acta Metall. Mater.*, **3** (1995), 681.
- 46) S. Tsuchida and H. Tanaka: *Aluminum Alloys for Packaging*, eds. by J. W. Morris *et al.*, TMS, (1993), 309.
- 47) D. Sampath, S. Moldenhauer, H. R. Schipper, A. J. Schrijvers, A. Haszler, G. Weber, K. Mechsner and L. Tack: *Aluminum Alloys (ICAA-6)*, Vol. 3, eds. by T. Sato *et al.*, JILM, (1998), 2009.
- 48) S. Ferraris and L. M. Volpone: *5th International Forum on Aluminum Ships*, Tokyo, (2005), 19.
- 49) Y. Kojima, T. Takahashi, M. Kubo and T. Morinaga: *Met. Trans.*, **12A** (1981), 1113.
- 50) 大塚正久, 堀内 良: *日本金属学会誌*, **48** (1984), 688, 1143.
- 51) 菅野幹宏: *軽金属*, **56** (2006), 550.
- 52) H. Okada and M. Kanno: *Scripta Mater.*, **37** (1997), 781.
- 53) 堀川敬太郎, 倉本 繁, 菅野幹宏: *軽金属*, **48** (1998), 371.
- 54) K. Horikawa, S. Kuramoto and M. Kanno: *Acta Mater.*, **49** (2001), 3981.
- 55) D. E. J. Talbot and C. E. Ransley: *Met. Trans.*, **8A** (1977), 1149.
- 56) D. E. J. Talbot and D. A. Granger: *J. Metal*, Feb. (1995), 44.
- 57) H. Tanaka, H. Yoshida and S. Tsuchida: *Mater. Sci. Forum*, 204-206 (1996), 467.
- 58) S. M. Puente, B. Verlinden and L. Delaey: *J. Mater. Sci.*, **29** (1994), 6167.
- 59) W. Mao: *Handbook of Aluminum*, Vol. 1, eds. by G. E. Totten and D. S. MacKenzie, Marcel Dekker, (2003), 211.
- 60) K. J. Gardner and R. Grimes: *Met. Sci.*, **13** (1979), 216.
- 61) 山縣 裕: *軽金属*, **44** (1994), 373.
- 62) H. Yamagata: *Acta Metall. Mater.*, **43** (1995), 723.
- 63) 堀江史郎, 中村正久, 福沢 康: *軽金属*, **34** (1984), 78.
- 64) I. Poschmann and H. J. McQueen: *Scripta Mater.*, **35** (1996), 1123.
- 65) H. J. McQueen: *Hot Deformation of Aluminum Alloys*, eds. by T. G. Langdon *et al.*, TMS, (1991), 31.
- 66) H. J. McQueen, E. Evangelista and M. E. Kassner: *Z. Metallkd.*, **82** (1991), 336.
- 67) W. Blum, Q. Zhu, R. Merkel and H. J. McQueen: *Z. Metallkd.*, **87** (1996), 14.
- 68) J. K. Solberg, H. J. McQueen, N. Ryum and E. Nes: *Philos. Mag.*, **60** (1989), 447.
- 69) F. J. Humphreys and M. Hatherly: *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, 2ed, Elsevier, (2004), 451.
- 70) G. A. Henshall, M. E. Kassner and H. J. McQueen: *Met. Trans.*, **23A** (1992), 881.
- 71) F. J. Humphreys and M. R. Drury: *Aluminium Technology '86*, ed. by T. Sheppard, The Inst. of Metals, (1986), 191.
- 72) M. R. Drury and F. J. Humphreys: *Acta Met.*, **34** (1986), 2259.
- 73) T. Sheppard *et al.*: *Microstructural Control Aluminum Alloys, Deformation, Recovery and Recrystallization*, eds. by E. H. Chia and H. J. McQueen, TMS, (1986), 19, 123, 155.
- 74) T. Sheppard, N. C. Parson and M. A. Zaidi: *Met. Sci.*, **17** (1983), 481.
- 75) M. A. Zaidi and T. Sheppard: *Met. Sci. Technol.*, **1** (1985), 593.
- 76) M. A. Zaidi and T. Sheppard: *Met. Sci.*, **16** (1982), 729.
- 77) 田中宏樹, 長井康礼, 吉田英雄: *軽金属*, **53** (2003), 570.
- 78) H. Tanaka, Y. Nagai, Y. Oguri and H. Yoshida: *Mat. Trans.*, **48** (2007), 2008.
- 79) *Aluminum, Properties and Physical Metallurgy*, ed. by J. E. Hatch, ASM, (1984), 105.
- 80) 土田 信, 吉田英雄: *軽金属*, **39** (1989), 587.
- 81) G. F. Dirras, M. P. Biget and C. Rey: *Scripta Met.*, **33** (1995), 755.
- 82) D. J. Lloyd: *Microstructural Control in Aluminum Alloys*, eds. by E. H. Chia and H. J. McQueen, TMS, (1986), 45.
- 83) E. Koken *et al.*: *Scripta Met.*, **22** (1988), 99.
- 84) M. Koizumi, S. Kohara and H. Inagaki: *Z. Metallkd.*, **88** (1997), 576.
- 85) H. Inagaki and S. Kohara: *Z. Metallkd.*, **88** (1997), 570.
- 86) 中山 豊, 鬼丸貞弘, 森井賢二: *軽金属*, **30** (1980), 713.
- 87) Y. Nakayama and K. Morii: *Acta Metall.*, **35** (1987), 1747.
- 88) A. Korbel and P. Martin: *Acta Metall.*, **34** (1986), 1905.
- 89) A. Korbel, J. D. Embury, M. Hatherly, P. L. Martin and H. W. Erbsloh: *Acta Metall.*, **34** (1986), 1999.
- 90) B. Bay, N. Hansen, D. A. Hughes and D. Kuhlmann-Wilsdorf: *Acta Metall. Mater.*, **40** (1992), 205.
- 91) P. J. Hurley and F. J. Humphreys: *Acta Mater.*, **51** (2003), 1087.
- 92) F. J. Humphreys and P. S. Bate: *Acta Mater.*, **55** (2007), 5630.
- 93) J. E. Bird, K. E. Newman, K. Narasimhan and J. M. Carlson: *Acta Metall.*, **35** (1987), 2971.
- 94) O. Engler: *Scripta Mater.*, **44** (2001), 229.
- 95) A. Duckham, R. D. Knutsen and O. Engler: *Acta Mater.*, **49** (2001), 2739.
- 96) M. A. Zaidi and T. Sheppard: *Met. Tech.*, **11** (1984), 313.
- 97) D. V. Wilson and P. M. B. Rodrigues: *Met. Trans.*, **17A** (1986), 367.

Al-Mg 系合金 (2)

Al-Mg Alloys (2)

吉田 英雄*・内田 秀俊*

Hideo YOSHIDA* and Hidetoshi UCHIDA*

4. Al-Mg 系合金の諸特性

4.1 成形性

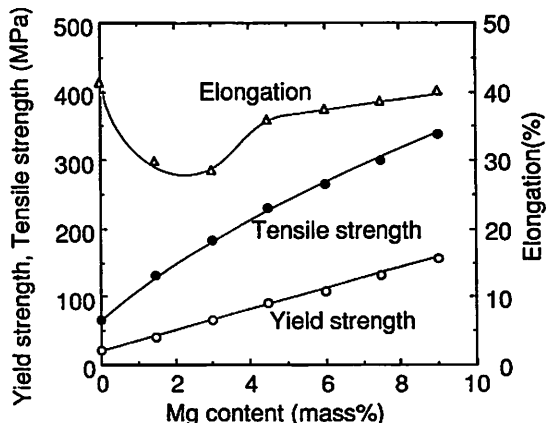
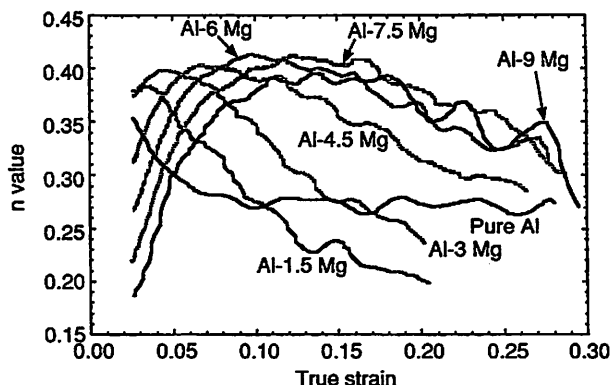
4.1.1 成分, 変形温度, 変形速度の影響

Al-Mg 系合金の延性に及ぼす Mg 量の影響は古くから知られており, 約 2% 付近で伸びが極小となり, その後 Mg 量が増大するにつれて伸びは増加する⁹⁸⁾。内田らは 99.9%Al に 9% までの Mg を添加し, 応力-ひずみ曲線で n 値を系統的に調べ, TEM による組織観察からこの理由を明らかにした⁹⁹⁾。図 41 は引張試験による引張強さ, 耐力, 伸びと Mg 量の関係であるが, Mg 量が 1.5~3% で伸びは極小を示す。均一伸びの変化も同じ傾向を示す。この試験による n 値とひずみ量の関係を図 42 に示す。n 値はひずみ量とともに変動し, あるひずみ量で極大を取る。この最大値を示すひずみ量は Mg 量とともに増大する。伸びが 15% (真ひずみ 0.14) での TEM 組織を図 43 に示す。純アルミニウムはほぼ初期から動的回復した一定のサイズのセル組織を示すが, 6% 以上含む高 Mg 合金では転位密度が増加し, セル組織はほとんど観察されない。1.5~3% Mg 合金ではひずみ量とともに明瞭なセル組織が観察され, 加工硬化能が減少し, 最終的にはマイクロバンドが生じてネッキングし破断する。均一伸びの増大は転位密度の増大と関連し, Mg 量が多いほど増大する。1.5~3% Mg での伸びの低下は動的回復によるセル組織形成とその後の不均一変形によるものと考えられる。柳川らは加工硬化能の低

下はらせん転位の交差すべりによる動的回復が原因としている¹⁰⁰⁾。

純 Al, Al-1~6% Mg, 5182-O 材の 25~250°C での伸びと変形速度 (初期ひずみ速度) の関係を図 44 に, 25, 150, 250°C での応力-ひずみ線図を図 45 に示す¹⁰¹⁾。室温付近では, Mg が添加されると伸びが大きく低下するが, 添加された場合の伸びは Mg 量にあまり影響されない。しかし, 高温になると, Mg 量の添加の多いほど伸びは大きくなる。また, 高温では変形速度の影響が大きい。Mg 添加材の室温での伸びの低下や Al-1% Mg 合金の 150°C での伸びの低下は, これらの応力-ひずみ線図からも明らかなように鋸刃状のセレーションが生じ, 動的ひずみ時効と関係しているものと考えられる。Ayres は高温での高い伸びは, 最大荷重を過ぎてからの伸びの増加によるもので, 動的回復により転位の消滅速度が増大したためと考えている。特に Mg 量が増加すると, 動的回復の傾向は増大する。図 46(a) は Al-4.5% Mg-0.3% Cu 合金の引張速度と強度, 伸びの関係⁴³⁾ を, (b) はそのときのセレーション発生状況を示す。ひずみ速度が大きくなるほど, 負のひずみ速度依存性を示し, 引張強さ, 耐力, 全伸びは低下し, セレーションも小さくなる。

また, Mn 添加材では Mn 量が増えてくると, 成形性は低下してくることが知られている。この理由について, Lloyd は Mn の少ない 5052 合金と Mn の多い 5083 合金の破断面の SEM 観察から, 5052 合金ではディンプルが多く存在し, 延性破面を示すが, 5083 合金では Mn は $(Fe, Mn)Al_6$ として存

図 41 引張強さ, 耐力, 伸びと Mg 量の関係 (L 方向)⁹⁹⁾図 42 n 値とひずみ量の関係に及ぼす Mg 量の影響⁹⁹⁾

Al-Mg 系合金 (1) は, 軽金属, 61 (2011), pp. 568-582 に掲載

*住友軽金属工業株式会社 研究開発センター (〒455-8670 愛知県名古屋港区千代 3-1-12)。R&D Center, Sumitomo Light Metal Industries, Ltd. (3-1-12 Chitose, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi 455-8670). E-mail: HIDEO_YOSHIDA@mail.Sumitomo-LM.co.jp

受付日: 平成 23 年 6 月 28 日 受理日: 平成 23 年 8 月 15 日

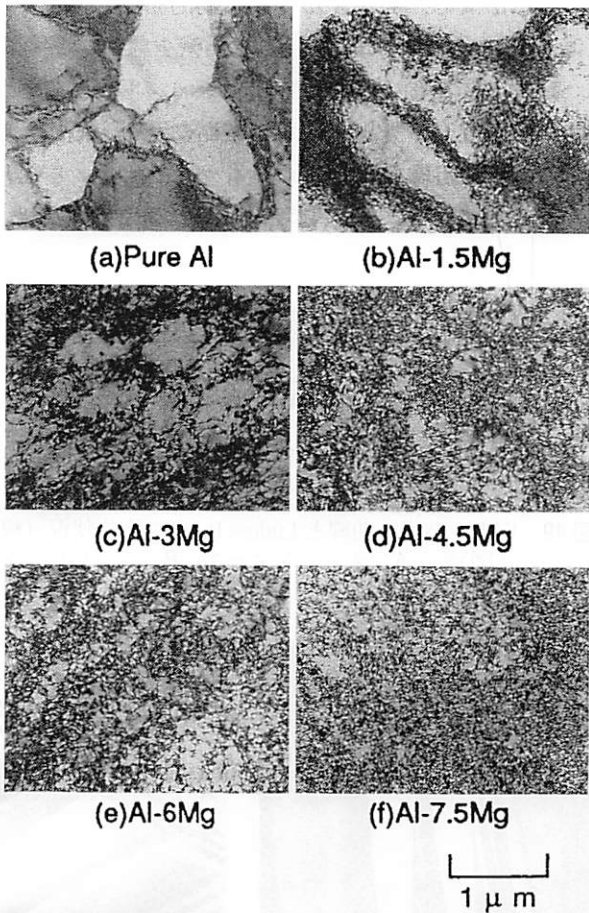


図 43 伸びが 15% での TEM 組織⁹⁹⁾

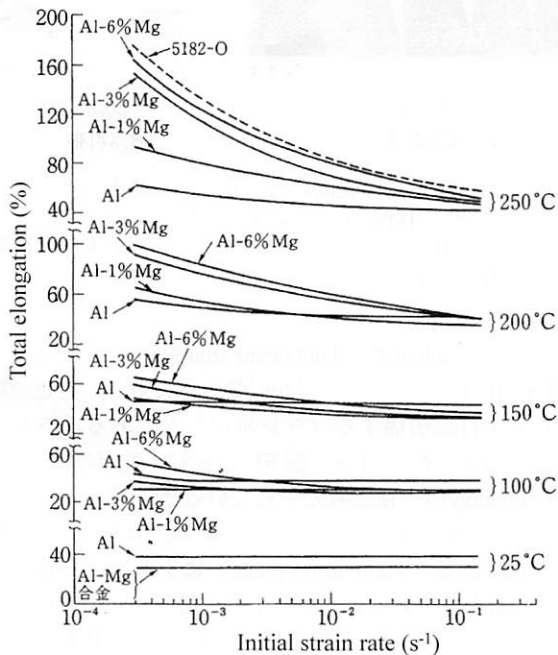


図 44 高純度地金を用いた純 Al, Al-Mg 合金の全伸びに及ぼす引張変形の初期ひずみ速度と温度の影響 (5182-O 材の 250°C での結果も合せて示す)¹⁰¹⁾

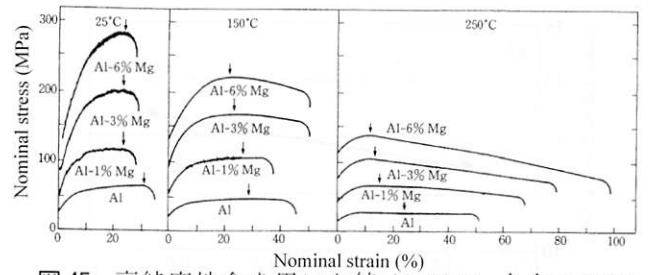


図 45 高純度地金を用いた純 Al, Al-Mg 合金の 25°C, 150°C, 250°C での公称応力-公称ひずみ曲線 (初期ひずみ速度 $2.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)。矢印は一樣伸びが最大になる位置を示す¹⁰¹⁾

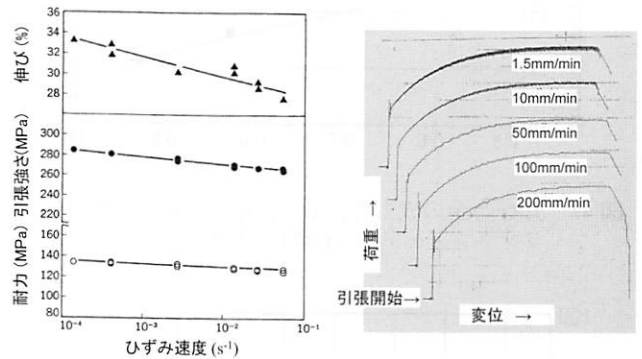


図 46 Al-4.5Mg-0.3Cu 合金のひずみ速度感受性 (a) と荷重変位曲線でのセレーションの発生状況 (b)⁴³⁾

在し、この粒子とマトリックスの界面でポイドが発生し、剪断によりこれらのポイドが連結して延性を低下させていると述べている¹⁰²⁾。

Hirano らは 5182 合金焼なまし材の異方性を検討するために、中間焼なまし (360°C-2h) 前後の冷間圧延率を変え、その後ソルトバスにて 550°C-20s の最終焼なましを行った。ランクフォード r 値と成形性の関係を図 47 に、 r 値と集合組織の関係を図 48 に示す¹⁰³⁾。 r 値が高いほど深絞り成形性は高くなるが、張出性は低くなるのがわかる。 r 値が 0.58 の材料は、中間焼なまし前の圧延は行わず焼なまし後は 79.2% の冷間圧延率で製造したもので、 $\{001\} \langle 120 \rangle$ CH 方位が高い。 r 値が 0.93 の材料は中間焼なまし前が 78.1% で焼なまし後は 4.8% の弱加工で製造したもので、Brass 方位が多く存在し r_{45} が高くなり、 $\Delta r (-0.63)$ も大きくなり異方性が最も高くなる。 r 値が 0.83 の材料は中間焼なまし前が 74%、焼なまし後は 20% の冷間圧延率で製造したもので、この場合が $\Delta r (-0.16)$ が最も小さくなり、等方的な材料となった。方位もほかの条件に比べてランダム化していた。

長谷川からも中間焼なまし後の冷間圧延率を変えて r 値および集合組織に及ぼす影響を調べた¹⁰⁴⁾。Al-高 Mg 合金の冷間圧延率 10% 以下では、 r 値は向上するが強い面内異方性を示し、 $\{145\} \langle 321 \rangle$ が主方位となり、冷間圧延率 20~40% では、比較的高い r 値を維持し面内異方性が小さく、強い方位依存性がない、冷間圧延率 40% 以上では全方位とも r 値が低下

7

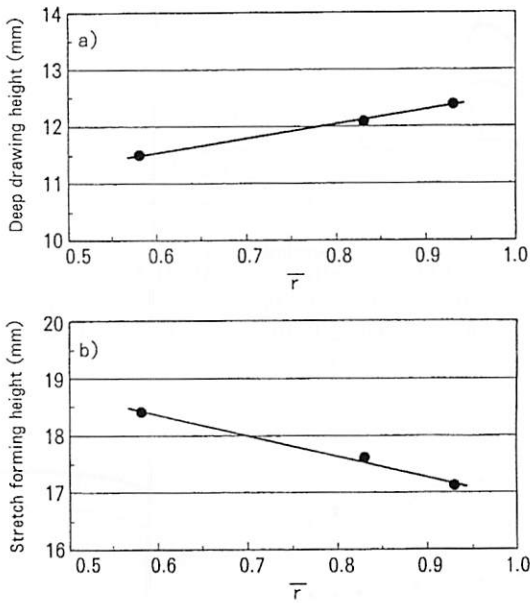


図 47 5182 合金の成形性, a) 張出性, b) 深絞り性とランクフォード値 (r 値) の関係¹⁰³⁾

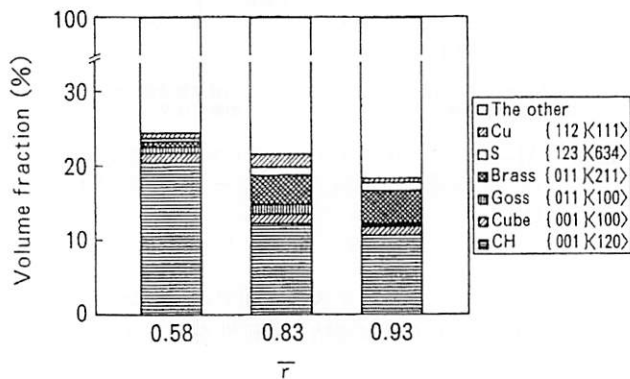


図 48 r 値と集合組織 (主方位の比率) の関係¹⁰³⁾

し, {310} <132>Q (あるいは QQ とも表示される) 方位が主方位になることを明らかにした。このような集合組織差異は再結晶機構の違いによるもので, 低加工度ではひずみ誘起粒界移動, 高加工度では核生成・成長機構によるもので, 中間加工度は両方の再結晶機構が働き, 集合組織がランダム化するものと考えている。{310} <132>Q 方位は剪断帯に発生した再結晶核の優先的成長によって生成するといわれている。

4.1.2 降伏現象とセレーション (Serration)

Al-Mg 合金は引張変形するとリュエダース帯 (線) (Lüders band (line)) が生じ, 図 49 のように降伏が起きると応力が一定あるいは低下して, 再び加工硬化を示し, その後鋸刃状のセレーションを生じる。最初の変形は降伏現象, 降伏点伸び, 後半はポルトバン・ルシャトリエ (Portevin-LeChatelier, 略して P-L) 効果と呼ばれている⁴³⁾。このような不均一な変形により, 板表面には図 50 に示すような 2 種類 (Type A, Type B) のリュエダース帯がストレッチャストレインマーク (Stretcher Strain Markings) と呼ばれるひずみ模様を生成し表面欠陥になる¹⁰⁵⁾。Type A は引張変形の初期に発生するラン

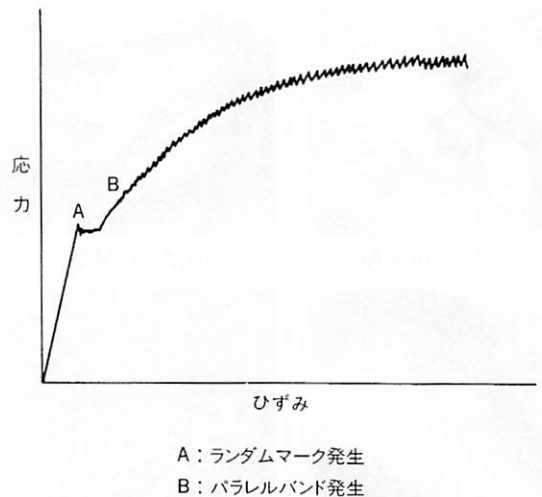


図 49 応力-ひずみ曲線と Lüders Band の発生状況 (模式図)⁴³⁾, A: ランダムマーク, B: パラレルバンド

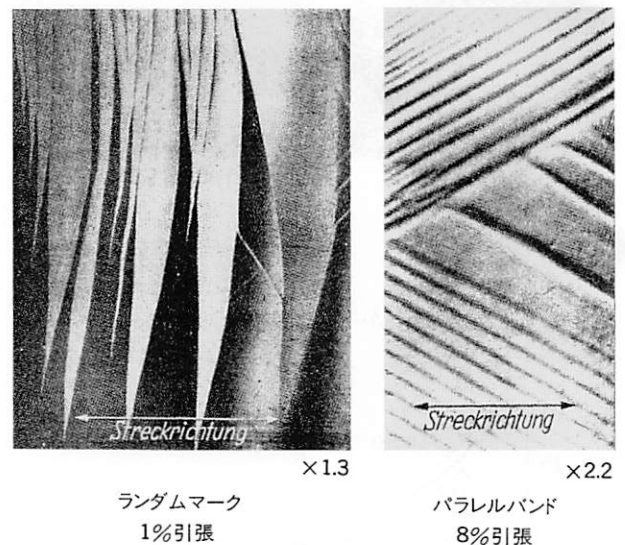


図 50 Al-Mg 合金の表面のストレッチャストレインマーク¹⁰⁵⁾, Type A: ランダムマーク (1% 引張), Type B: パラレルバンド (8% 引張), 矢印は引張方向を示す

ダムマーク (“foliated”, “flamboyant” markings と呼ばれる) で, Type B はリュエダース帯が引張方向に対して特定の角度をなして平行に伝播するパラレルバンドである。ランダムマークの断面の板厚分布を図 51 に示す。表面の凹凸から, これは kinking の一種と考えられている¹⁰⁶⁾。ランダム状になるのは応力分布が不均一なためである¹⁰⁷⁾。セレーションは転位の溶質雰囲気 (solute atmosphere) による固着と負荷応力による固着からの解放によって生じ, 降伏点現象が繰返し起こることから, 繰返し降伏現象とも呼ばれる。P-L 効果というのは, この発見者の名にちなんでつけられた名称である¹⁰⁸⁾。

ストレッチャストレインマークの防止法としては, ランダムマークの場合は, 焼なまし後スキンプラスあるいはローラ矯正がよく知られている。パラレルバンドについては, 前述の加工条件の選択以外に防止することは困難である。二軸の張

出変形の場合は、パラレルバンドは目立たなくなるといわれている。箕田らは二軸引張試験片を用いて、最大荷重方向は圧延方向として二軸の荷重比を8:0(単軸)~8:8(等二軸)まで変化させ、Al-5.5%Mg-0.3%Cu合金の急速加熱焼なまし材(結晶粒径 55 μm) パラレルバンドの発生を調べた¹⁰⁹⁾。その結果を表2に示す。等二軸でパラレルバンドの生成が抑制されたのは、図52に示すように、単軸では<110>方向に平行なマイクロバンドが一方に発達し不均一変形するが、二軸では活動すべり系の増加により直交するバンドが生成され、不均一変形が抑制されたためと考えられる。この活動すべり系には変形による集合組織の変化も重要であることが指摘さ

れている¹⁰⁹⁾。

いずれのストレッチャストレインマークの防止にも結晶粒を大きくすることが効果的であるが、50 μm 以上では“orange peel”が生じやすくなる。

セレーシヨンの形態からは、図53に示すような分類もなされている¹⁰⁷⁾。aは荷重制御の試験機か剛性の低い油圧試験機で引張試験をするときに発生する。剛性の高い引張試験機(ばね定数 $K > 10000 \text{ N/mm}$)では図53のb~fの応力ひずみ曲線となる。セレーシオンAとC_Aはリュードースバンドが試験片平行部の一方の端から他端まで伝播するときに生じる。セレーシオンBとC_Bはリュードースバンドが不連続的に伝

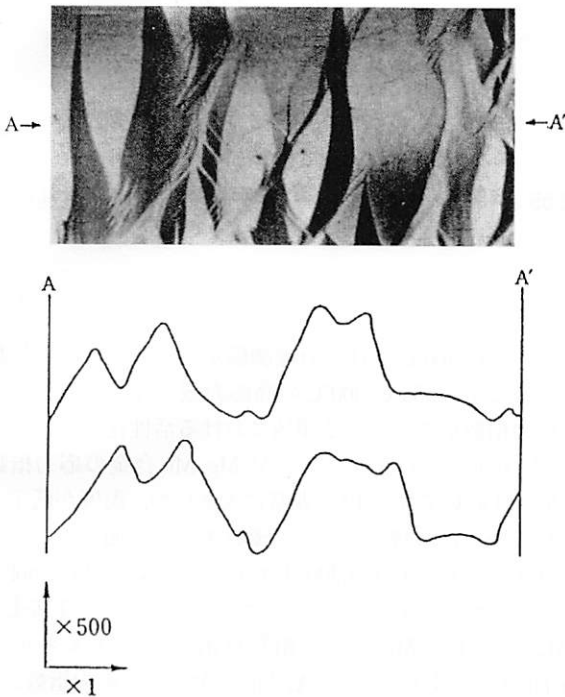


図51 Al-3.11%Mg合金(400°C-2h焼なまし材)の0.5%引張後のストレッチャストレインマーク¹⁰⁶⁾(下の曲線はA-A'線上での両面の凹凸状況を示す)

表2 Type Bのセレーシヨンの発生に及ぼす応力比($\sigma_{RD}:\sigma_{TD}$)、応力状態の影響¹⁰⁹⁾

Stress ratio	Major strain*	Minor strain*	Stress state	Lüders bands**
8:0	0.093	-0.046	Uniaxial	Observed, 57°
8:2	0.065	-0.014	Plane strain	Observed, 66°
8:4	0.053	-0.001		Observed, 90°
8:5	0.053	0.003		Observed, 90°
8:6	0.048	0.009		Observed, 90°
8:7	0.039	0.018		Not observed
8:8	0.033	0.033	Balanced biaxial	Not observed

*Tensile tests were stopped when the tensile load became 15.5kN in major strain direction.

**The angles show the direction of Lüders bands to the major strain.

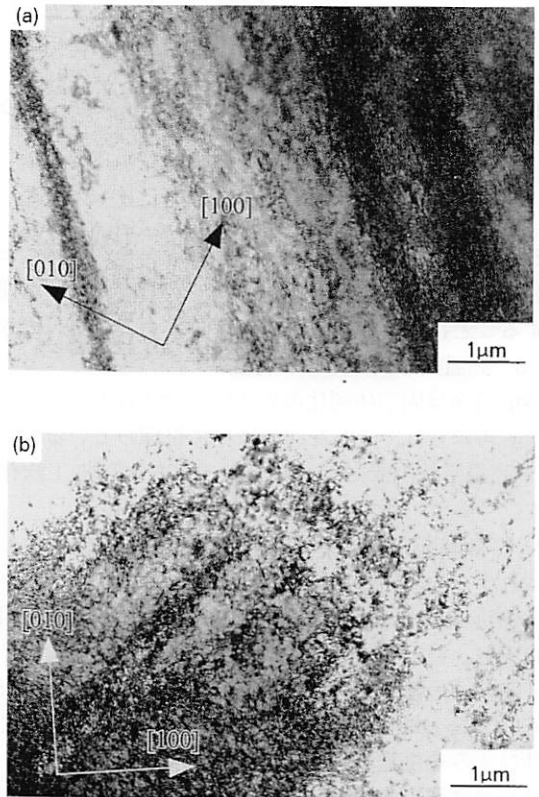


図52 二軸引張試験後のTEM組織¹⁰⁹⁾ 応力比($\sigma_{RD}:\sigma_{TD}$) (a) 8:0, (b) 8:8

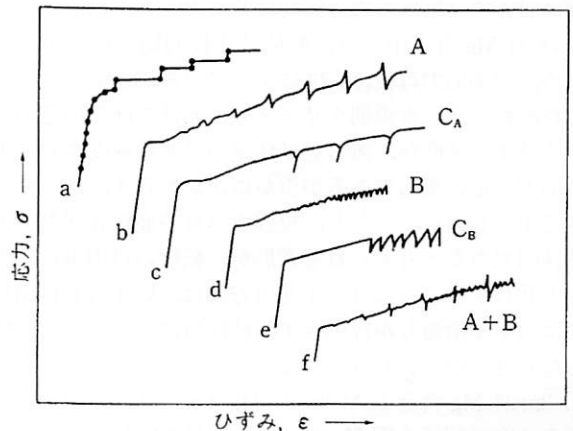


図53 セレーシヨンの発生形態による分類(模式図)¹⁰⁷⁾

7

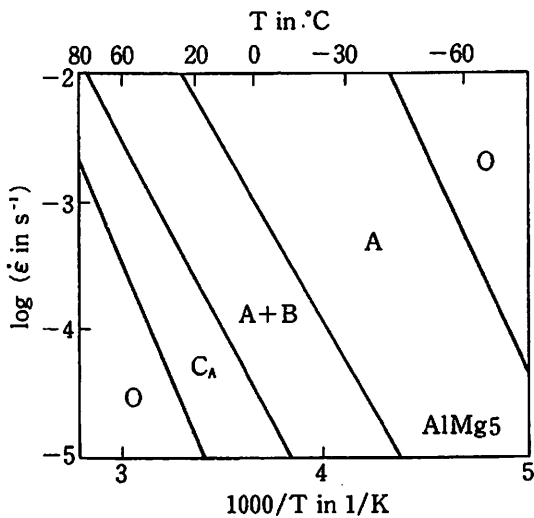


図 54 Al-5%Mg-0.2%Mn 合金の各種セレーションの発生条件^{107),110)} (O はセレーションが発生しない領域, A, A+B, CA は図 53 を参照)

播するときに生じる。Al-5%Mg-0.2%Mn 合金の各種のセレーションの発生条件を図 54 に示す^{107),110)}。温度とひずみ速度を制御することによりセレーションを防止することができる。

4.1.3 高温変形 (クリープ特性)

Al-Mg 合金は固溶体硬化の大きい合金特有の高温変形挙動を示す。吉永らは、これを次のように整理している¹¹¹⁾。

- (i) 高温降伏現象, 逆遷移クリープなどの加工軟化現象を示す。
- (ii) べき乗則クリープ域での応力指数が純金属や分散強化材より小さく, 約3である。
- (iii) 変形時の転位分布が比較的均一であり, セル組織ができにくい。
- (iv) 単一すべり方位の単結晶でも多重すべりを生じる。
- (v) クリープ変形の途上で, 負荷応力を急増させても瞬間塑性ひずみを生じない。

これらの諸現象は運動転位に対する溶質雰囲気抵抗が大きいため生じる。しかし, 変形応力には溶質雰囲気引きずり抵抗 (有効応力) ばかりでなく, 転位同士の長距離相互作用に基づく非熱活性化の内部応力の寄与もあり, しかも, この寄与は引きずり抵抗の寄与と同程度に大きい。固溶体硬化の大きい Al-Mg 合金中では, 転位は比較的均一に分布しているため, 内部応力は転位密度によってのみ決まる。転位密度さえわかれば, べき乗則クリープ域における任意の応力に対応するひずみ速度か, あるいは任意のひずみ速度に対応する変形応力が定常変形であるか否かにかかわらず, かなり高精度で予測し得る。しかし, 粒界すべりや亜粒界移動のような粘性的であると考えられる変形が, 転位の自由飛行による変形と共有するときには, 上述の方法は, いずれも自由飛行運動に対する情報しか提供せず, 粘性分については何の情報ももたらさないといわれている¹¹²⁾。

Al-3mol%Mg 合金と Al-3mol%Mg-1mol%Mn 合金の応力とひずみ速度の関係を図 55 に示す¹¹³⁾。弾性定数の温度による変化の影響を除くために剛性率 G で規格化している。Al-Mg

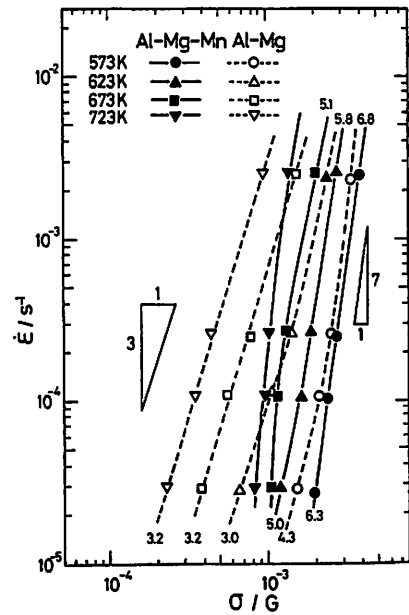


図 55 Al-Mg と Al-Mg-Mn 合金での定常ひずみ速度と応力の関係に及ぼす温度の影響¹¹³⁾

合金の 450°C, 400°C では, 直線関係が成り立ち, 応力指数は約3であるが, 350°C, 300°C の高応力域で3よりも大きくなる。応力指数が約3である領域における活性化エネルギーは約 131 kJ mol⁻¹ である。一方, Al-Mg-Mn 合金の応力指数は高温側の 450°C では約 10 と非常に大きい, 温度が低下するにつれていったん減少し, その後わずかに増加する。応力指数がほぼ5である領域の活性化エネルギーは約 133 kJ mol⁻¹ である。両合金の変形の活性化エネルギーはほぼ等しく, Al-Mg 合金中の Mg 原子の相互拡散の活性化エネルギー 126 kJ mol⁻¹ とほぼ等しい。Al-Mg 合金では, 応力指数が約3の領域では, 固溶した Mg 雰囲気による転位の粘性運動が支配的で, Mg 濃度が増加するにつれてひずみ速度が低下する。Al-Mg-Mn 合金では応力指数が一定となる領域は存在せず, ひずみ速度が応力の減少につれて急速に低下し, それ以下では変形が実際上進行しない臨界の応力, しきい値が存在する。Al-Mg-Mn 合金では平均粒子半径 0.067 μm の非整合界面を有する Al₆Mn 粒子が分散しているが, この粒子表面で転位は消滅し, さらに変形させるためには転位の再生成が必要となる。しきい値はこの再生成に必要な応力が生じるため発現すると考えられている^{113),114)}。

4.1.4 超塑性

田中らは Al-5.5%Mg 合金 (C-0) と Al-5.5%Mg-0.3%Cu 合金 (C-3) を押出, 引抜き加工, 熱処理で結晶粒径 350 μm と 100 μm の丸棒を製作し, 300~480°C で 10⁻²s⁻¹ の引張速度で試験した。このときの伸びを図 56 に示す⁵⁷⁾。結晶粒径 100 μm を有する Al-5.5%Mg-0.3%Cu 合金の試料は 400°C 以上で超塑性伸びの指標である 300% 以上の伸びを示した。Cu 添加で伸びの向上は顕著である。440°C での真応力-真ひずみ曲線を図 57 に示す⁵⁷⁾。初期に高温降伏現象がみられる。変形途中の SEM によるチャンネリングコントラスト (ECC) を図 58

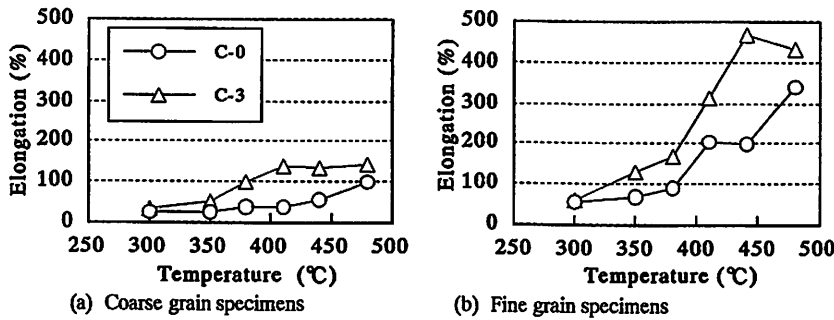


図 56 Al-5.5%Mg(C-0) と Al-5.5%Mg-0.3%Cu(C-3) 合金丸棒 (粗大粒: 350 μ m, 微細粒: 100 μ m) の高温伸び (引張条件: 300~480 $^{\circ}$ C, 10^{-2} s $^{-1}$)⁵⁷⁾

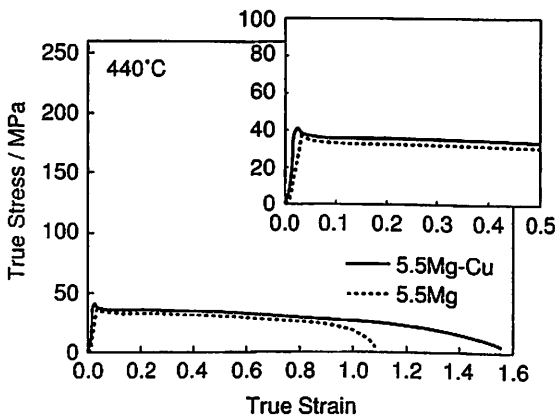


図 57 Al-5.5%Mg と Al-5.5%Mg-0.3%Cu 合金丸棒 (結晶粒径: 100 μ m) の 440 $^{\circ}$ C での真応力-真ひずみ曲線⁵⁷⁾

に示す⁵⁷⁾。元の結晶粒界でキャビティが生成し、ひずみ量が増すにつれて連結していく様子がわかる。また元の結晶粒界は波打ち、粒内に亜結晶粒が観察され、動的再結晶は生じていなかった。滝口らは Mg 量を 3~8% と変えて同様な試験を行い、電顕観察から Al-8%Mg 合金で粒界に Mg が偏析し β 相を形成していることを明らかにした¹¹⁵⁾。Cu 添加で伸びが向上した理由は、図 59 に示すように変形中に β 相は粒界に連続的に析出してポイドを形成し、粒界破壊しやすくするのに対し、Cu が添加されると Mg は Cu と結合して T 相 (Al_6Mg_3Cu) を形成し、 β 相の連続析出を抑制し、伸びを向上させていると考えられる^{57),115)}。内田らは Al-5.5%Mg-0.3%Cu 合金の結晶粒径約 50 μ m 板材を作製し、ひずみ速度を変えて高温引張試験を行った。図 60 に示すように本系合金は通常の超塑性 5083 合金に比べ、比較的低温でかつ 10^{-2} ~ 10^{-1} s $^{-1}$ の高ひずみ速度で高伸びが得られることが特徴である¹¹⁶⁾。比較のために 2×10^{-4} s $^{-1}$ で引張試験した 5083 合金の伸びも示す。この合金は図 61 に示すように 5083 合金に比べてキャビティの発生が極端に少ない¹¹⁶⁾。このような比較的低温で高速の超塑性挙動を示すことに関して、伊藤ら¹¹⁷⁾、Taleff ら¹¹⁸⁾ は Mg 量や結晶粒径の影響を調べ、溶質雰囲気引きずり運動 (solute drag クリープ) に律速された変形により超塑性伸びが発現し、結晶粒径が小さくなるにつれて付随的変形機構としての粒界すべりの寄与が増し、最大伸びを示すひずみ速度が高速側に移行する傾向があると述べている。こ

のような粗大な結晶粒径で超塑性挙動を示すことについて、“Enhanced ductility”, “Quasi-superplasticity”, “Coarse-grained superplasticity”, あるいは応力指数 $n=3$ で生じるために、“Class I 型超塑性” と呼ばれている¹¹⁹⁾。Class I 型合金の高温変形時のキャビティの生成には鉄系晶出物が影響し、晶出物が多くなればなるほどキャビティが増加する¹²⁰⁾。Bae らも Al-4.7%Mg-0.8%Mn-0.4%Cu-0.2%Cr-0.2%Zr 合金の超塑性材の高温変形中のキャビティの発生を調べた。キャビティは結晶粒界上にある粒子とマトリックスの界面で発生し、その発生に参与する弱い界面は強加工の圧延ででき、超塑性変形の初期段階で成長することを明らかにしている¹²¹⁾。

M.A. Kulas らは各社の 5083 超塑性材 (平均結晶粒径 7 μ m) の高温変形特性を調査した結果、高温でひずみ速度が遅い領域では結晶粒界すべりクリープ (Grain boundary sliding creep) が支配的であること、低温でひずみ速度が速い領域では溶質原子引きずりクリープ (Solute drag creep) が支配的であることを明らかにしている¹²²⁾。後述するように、HONDA や GM では 5083 超塑性材を用いて、成形速度を上げて生産性を高めるために、従来の成形温度より低温でかつ高速でブロー成形を行っている。

一方、微細粒超塑性に関しても、松木らは Al-6%Mg に 0.37%Zr, 0.16%Mn, 0.07%Cr を添加した合金を 450 $^{\circ}$ C-28h 熱処理し、200 $^{\circ}$ C で 50% の熱間圧延した後冷間圧延し、最終 520 $^{\circ}$ C-30min の焼なましを行い、7.6 μ m の微細粒にした。この板を 520 $^{\circ}$ C, 5×10^{-2} min $^{-1}$ で引張試験して約 800% の伸びを得ている¹²³⁾。

4.1.5 低温特性

低温材料、例えば、LNG タンク等に 5083-O 材が利用されているが、極低温域での構造材料としても有力な候補材である。70 以下での実験データは実験の困難さもあって少ない。

図 62 は 5083-O 材の 4.2~300 K での引張試験結果である¹²⁴⁾。約 25~130 K の温度域において、温度低下とともに引張強さ (σ_B)、真応力 (σ_u)、耐力、伸びの上昇は顕著である。しかし、真応力は 20 K と 25 K の間で、伸びは約 20 K と 30 K の間で不連続な減少を示す。これは約 30 K 以下の温度でセレーションが発生することと関係している。Al-Mg 系合金の極低温でのセレーションの発生の原因について、佐治らは、温度低下に伴う比熱の急激な低下に起因する転位の不連続なすべりに基づいて起こると考えている。

高橋らは 5083 合金 O 材の極低温から高温における引張特

7

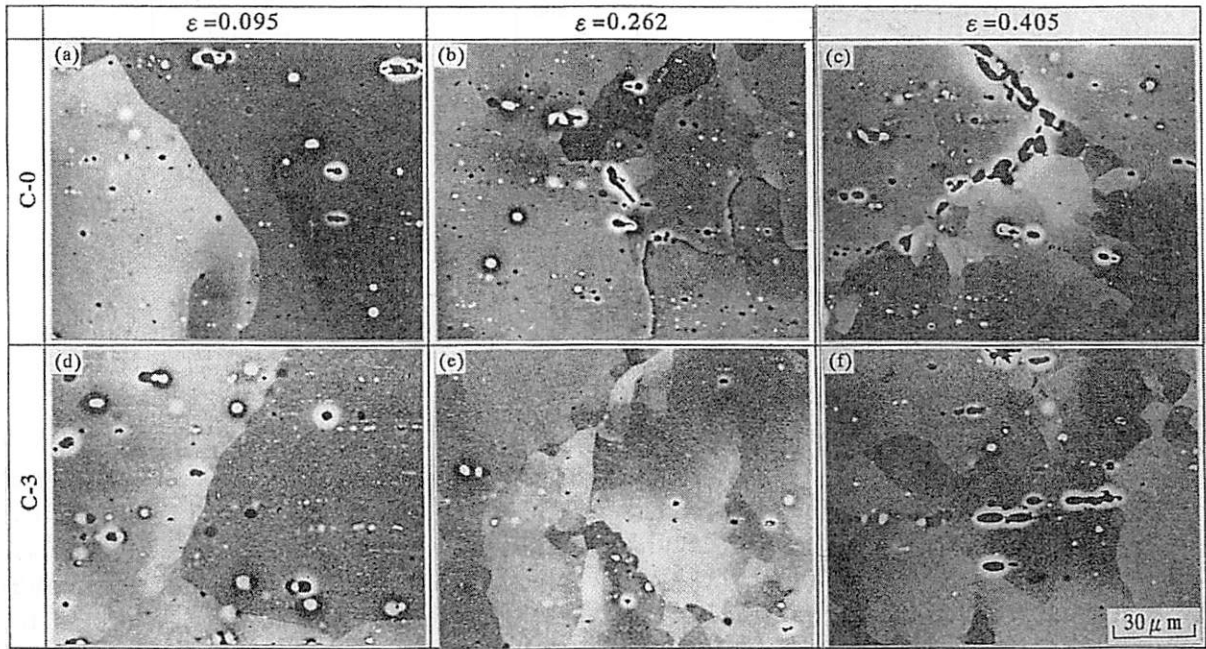


図 58 Al-Mg-Cu 合金の 440°C 高温変形後の SEM-ECC 像, (真ひずみ量: 0.095, 0.262, 0.405)⁵⁷⁾

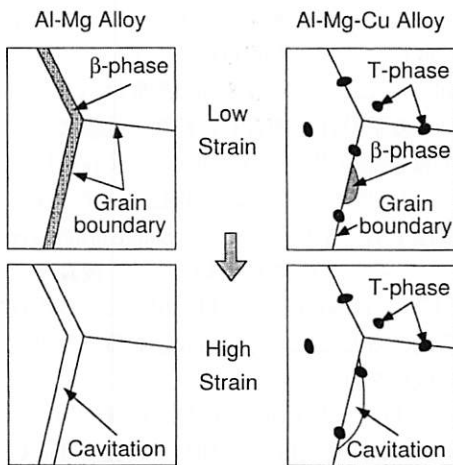


図 59 Al-Mg 合金の高温変形中のキャビティ生成に及ぼす Cu 添加の効果 (模式図)^{57),115)}

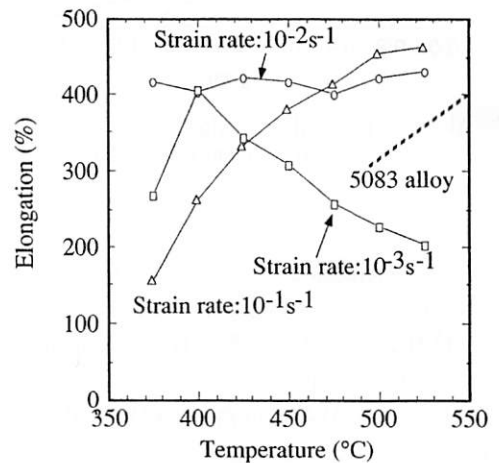


図 60 Al-Mg-Cu 合金板の高温伸びに及ぼす温度, ひずみ速度の影響。比較として 5083 超塑性材を示す¹¹⁶⁾

性と動的破壊靱性を評価し, 150K 以下では引張強さ, 耐力, 破断ひずみ, 絞りは向上したが, 破壊靱性値 J_d は 20K では 150K の約 57% に低下し, 亀裂伝播抵抗 T_{mat} は約 74% 低下することがわかった¹²⁵⁾。これは層状割れの出現によって破壊靱性の低下がもたらされ, 層状割れの発生個所には粗大な粒子が多数存在し, 粒子の損傷を起点として層状割れが発生していると考えている。柳川は Al-5%, 8%Mg 合金の結晶粒径を変え引張試験を行い, 77K における伸びを調べた¹²⁶⁾。その結果, Mg 量が多いほど, 結晶粒径が大きいほど伸びは低下し, 粒界破壊を示すことを明らかにした。

4.2 耐食性および耐力力腐食割れ性

4.2.1 耐食性

一般的に, Al-Mg 系合金は優れた耐食性を有している。Mg は耐孔食性を向上させる効果と酸化皮膜の成長を促進する効

果を持つ。

弱酸性環境での Al-Mg 系合金の耐食性は純アルミニウムより若干劣るが, 塩素イオンの多い環境での耐食性は非常に優れている。アルミニウム合金の中で, 耐海水性の最もよいのは Al-Mg 系合金である。天然海水は弱アルカリ性であるため, 孔食発生と皮膜成長の両方がおこる。ただし, バイヤライトの皮膜は成長せず, ベーマイト皮膜の段階でとまる¹²⁷⁾。

Al-Cu 系合金や Al-Zn-Mg 系合金では, 結晶粒界部分が選択的に腐食する, いわゆる, 粒界腐食が起こる。Al-Mg 系合金でも, Mg が 5% を超えると粒界腐食が起こることが知られている。粒界に連続的に析出した β 相 (Al_3Mg_2) が優先的に溶解して粒界腐食となる。200°C 以上に加熱すると, β 相の析出が不連続化して, 粒界腐食がしにくくなる¹²⁷⁾。

缶の蓋材には, 以前は 5182 合金の強加工の冷間圧延後,

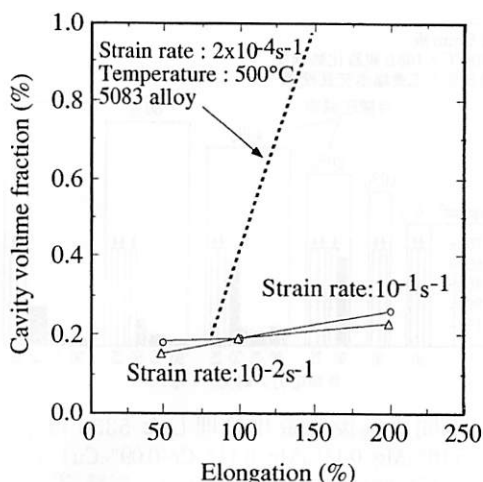


図 61 Al-Mg-Cu と 5083 合金超塑性材の伸びとキャビティ生成量¹¹⁶⁾

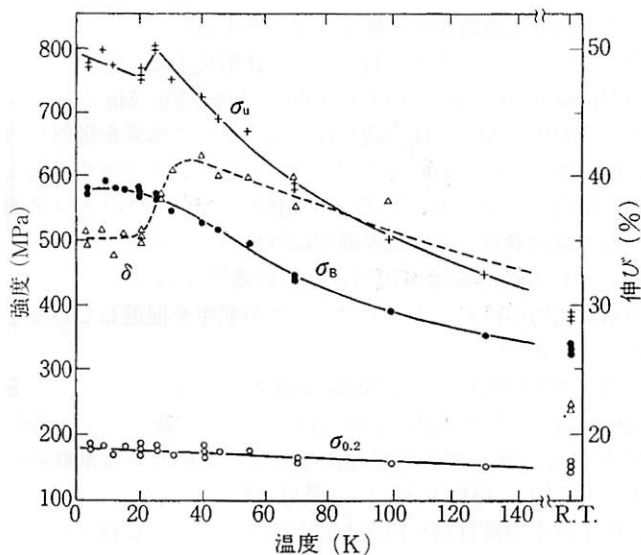


図 62 5083-O 材の 4.2~300K での引張特性 (σ_u : σ_B に対応する真応力)¹²⁴⁾

最終的に安定化処理を入れた材料が使用されていた。しかしながら、安定化処理が 150~200°C で行われるため、 β 相の粒界析出が生じやすい。図 63 は、土田らが最終の安定化処理条件と腐食減量の関係を調べた結果である⁴⁶⁾。図 64 は安定化処理が 398, 448, 523K で腐食試験後の断面組織である⁴⁶⁾。448K (175°C) で長時間保持すればするほど最も粒界腐食感受性が高いことがわかる。図 65 は 60% 冷間圧延後 423K で 5h 熱処理した 5182 合金の粒界上に析出した β 相である⁴⁶⁾。これを低減させる方法として、高加工度の圧延の前の中間焼なましでバッチ焼なまし方式にして加工組織上に β 相を十分析出させ、Mg の固溶度を減らすか、冷間圧延の加工度を高くする、あるいは微量の Cu を添加して、 β 相の粒界析出を抑制することをあげている。なお、現在では、缶蓋材は冷間圧延後、塗装工程が入り、焼付け工程で 250°C 以上で短時間加熱されるので、 β 相の粒界析出の問題はない。

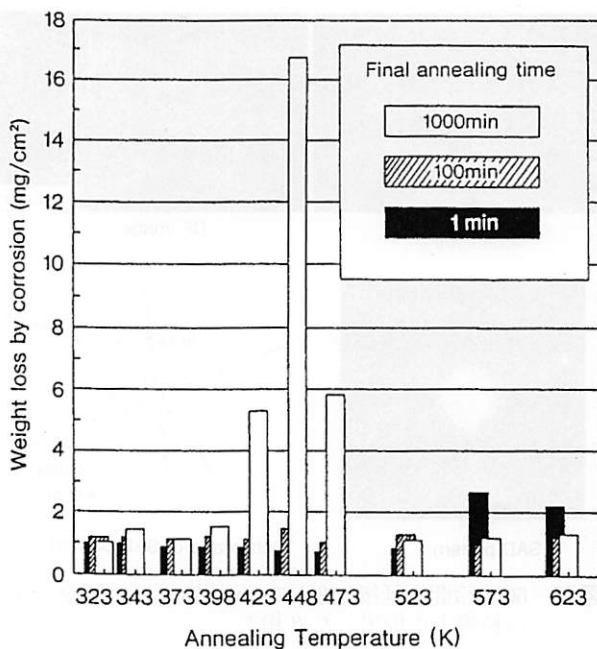


図 63 5182 合金冷間圧延板 (60% 圧延) を 323~623K で熱処理した材料の浸漬試験による重量減⁴⁶⁾

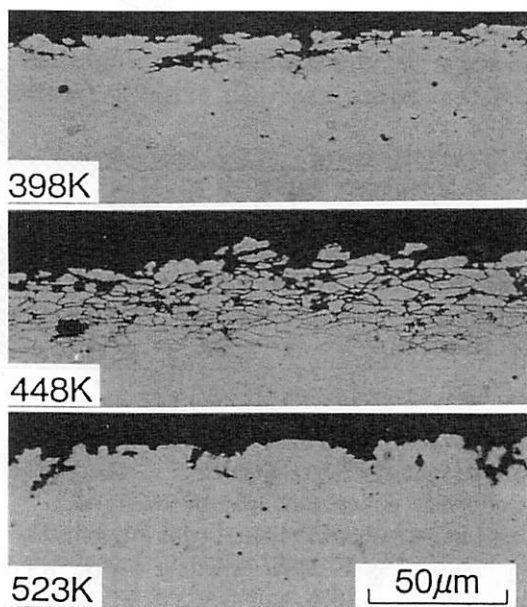


図 64 5182 合金冷間圧延板の 398~523K で 1000 分保持した材料の浸漬試験後の断面ミクロ組織 (LT-ST 面)⁴⁶⁾

4.2.2 耐応力腐食割れ性

3% 以上の Mg を含む Al-Mg 系合金では、考慮すべき性質の一つである。一般に、3% 未満では O 材でも H 材でも応力腐食割れは問題ない。3~5% では O 材は問題ないが、H 材では応力腐食割れの懸念が生じる。5% 以上では、O 材も H 材も応力腐食割れを生じやすくなるといわれている⁷⁹⁾。図 66 は応力腐食割れ感受性に及ぼす Mg 量と時効処理の影響を示している¹²⁸⁾。特に冷間加工した後、 β 相の析出しやすい 66~180°C に長時間放置すると、応力腐食割れに敏感となる⁷⁹⁾。

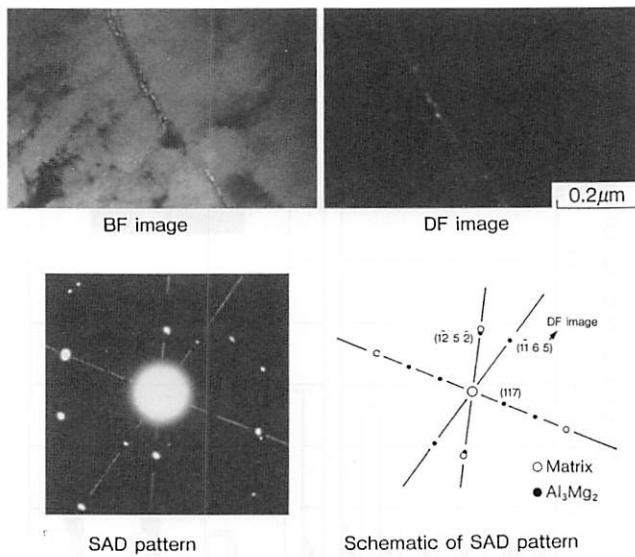


図 65 60% 冷間圧延後 423K で 5h 熱処理した 5182 合金の粒界上に析出した β 相⁴⁶⁾

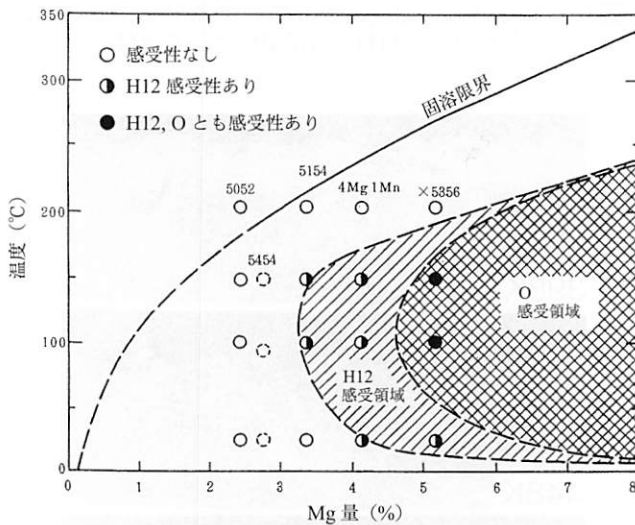


図 66 応力腐食割れ感受性に及ぼす Mg 量と時効処理の影響¹²⁸⁾

図 67 は、5356 合金 (Al-5.16%Mg-0.11%Mn-0.11%Cr-0.09%Cu) を冷間加工後、鋭敏化処理して、冷間加工度の応力腐食割れ性に及ぼす影響を示している¹²⁹⁾。冷間加工度 20% 以上では応力腐食割れを生じる可能性がある。このため、船舶用 5083 合金では、粒界腐食感受性が高くなり剥離腐食が生じやすい H32, H34 調質が規格ではなくなり、代わりに弱加工の H116 や H32 より冷間加工度の小さい H321 調質が用いられている¹²⁹⁾。しかしながら H116 といえど高温に長時間さらされると、粒界腐食感受性や応力腐食割れ性が増すことが指摘されている。

5000 系合金の応力腐食割れのメカニズムに関しては以下のように考えられている¹³⁰⁾⁻¹³²⁾。応力が負荷されると結晶粒界近傍の酸化皮膜が破壊され、β 相粒子あるいはその周囲、あるいは粒子間の Mg や Cu の濃化した結晶粒界に沿ってアノード溶解が生じやすくなり、溶解とともに β 相粒子界面で水素

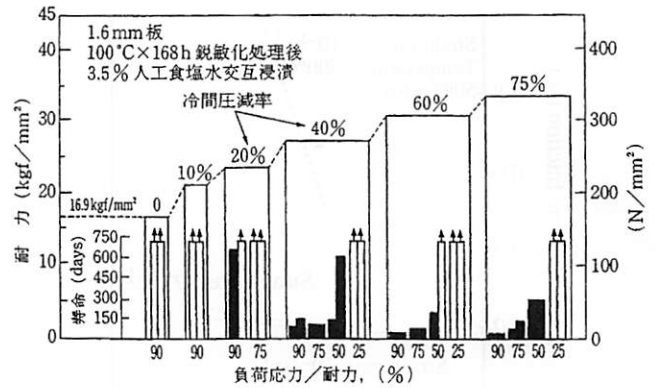


図 67 冷間圧延後鋭敏化処理した 5356 合金 (Al-5.16%Mg-0.11%Mn-0.11%Cr-0.09%Cu) の応力腐食割れ性に及ぼす冷間加工度の影響¹²⁹⁾

イオンが水素ガスとなって亀裂先端で水素濃度が高まり、亀裂が粒界を進展する粒界破壊を示す。亀裂進展は水素誘起によるもので水素脆化の一種で、アノード溶解と水素脆化が同時に生じていると考えられている。β 相粒子間の結晶粒界での Mg 偏析の役割については不明な点が多い。Mg の結晶粒界への偏析は Mg と H の親和性が高いために水素を吸収し溶解度を増して、金属結合を弱くし、脆い Mg-H 錯体や水素化物を形成するとされている¹³²⁾。5182 合金缶蓋材のスコア部の応力腐食割れでは、粒界破壊以外にも、水素脆化によると考えられる粒内破壊も観察されている¹³²⁾。Scaman らは Mg の水素化物が粒界に生じてクラックの発生を促進していると考えている¹³³⁾。

加工熱処理法による組織の改善も効果があることを Conserva ら¹³⁴⁾ や大西らは報告している。表 3 は大西らの Al-8%Mg 合金の加工熱処理後の強度と、応力腐食割れの結果である¹³⁵⁾。TMT 処理は、2 段目の時効時間を長くすれば、強度も耐応力腐食割れ特性も向上する。なお、これらの熱処理を施した後、水素を添加した場合、T および SA 処理では時効硬化域において水素の浸透が多く、それに伴って粒界での脆性破壊を起こしやすくなり、応力腐食割れ寿命も短くなる。一方、TMT 処理では水素が浸透するにもかかわらず、脆性も応力腐食割れもまったく起こらない。これは粒界析出の抑制と転位存在に起因するものと、大西らは考えている。応力腐食割れを抑制する方法としては、微量 Cu と Zr の同時添加や Bi 添加が有効である¹³⁶⁾。最近では微量の Cu や Zn, Zr を添加して、5083 合金よりも溶接後の強度、耐粒界腐食感受性を向上させた 5383 合金やさらに 5383 合金よりも Mg, Zn 量を増やした 5059 (商品名 Alustar) 合金が開発されている^{35),36)}。

4.3 溶解性

アルミニウム合金の溶解性は、溶接作業性、溶接部の性能も含まれるが、一般的には溶接割れ感受性で評価される。アルミニウム合金の溶接割れは高温割れであり、溶接金属が凝固する際に生じる凝固収縮割れである。純アルミニウムは溶接割れを生じにくいですが、Cu, Mg, Si, Mg₂Si, MgZn₂ などが存在すると溶接割れが生じやすくなり、ある点でピークを示し、それ以上の添加量では再び溶接割れは減少する。Al-Mg 系では、1~2%Mg で溶接割れ感受性は最大となる。しかし、

表3 Al-8%Mg合金の応力腐食割れ寿命に及ぼす加工熱処理の影響¹³⁵⁾

Heat treatment process	First step aging (K)-(ks)	Deformation (%)	Second step aging (K)-(ks)	Tensile strength (MPa)	Proof stress (MPa)	Elongation (%)	SCC life (s)
T	—	—	473- 36.0	312	132	19.9	3.3×10^2
	—	—	473- 57.6	329	146	15.0	2.9×10^2
	—	—	473- 86.4	343	162	7.0	3.1×10^2
	—	—	473-172.8	334	159	7.4	4.6×10^2
SA	423-86.4	—	473- 36.0	323	132	23.0	1.0×10^2
	423-86.4	—	473- 57.6	337	150	13.5	8.0×10^1
	423-86.4	—	473- 72.0	344	163	7.3	—
	423-86.4	—	473- 86.4	340	154	6.2	8.7×10^1
TMT	423-86.4	50	473- 3.6	359	214	15.7	3.8×10^2
	423-86.4	50	473- 8.6	368	202	13.1	6.0×10^2
	423-86.4	50	473- 36.0	414	202	14.1	1.1×10^4
	423-86.4	50	473- 57.6	421	216	14.2	1.9×10^5
	423-86.4	50	473- 86.4	403	190	14.2	2.7×10^5

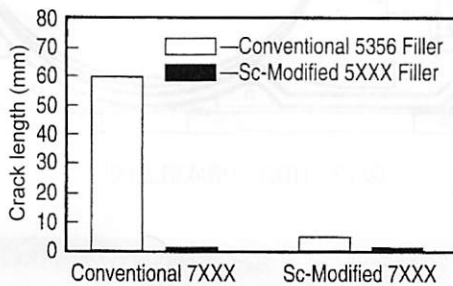


図68 Houldcroft Test (フィッシュボーン試験) による溶接割れ感受性に及ぼす 7000 系合金母材と 5000 系溶加材への Sc 添加の影響^{137),138)}

Al-Mg 系は Al-Cu 系, Al-Mg-Si 系, Al-Zn-Mg 系などに比べ, 相対的に溶接割れ感受性は小さく, 溶接構造用に用いられる実用合金では溶接割れはあまり問題にならない。一方, 溶接部の継手強さは, 溶接熱影響部が軟化(再結晶)するので O 材の強度となるが, 基本的に, これ以下になることはない。

最近では, 溶接部での割れを防止するために, Sc が添加された溶加材が開発されている^{137),138)}。その一例が Mg を 4.5~6.0%, Zr を 0.10~0.20%, Sc を 0.05~0.55% で, 若干の Be を含んだ 5025 合金である。図 68 は通常の 7000 系合金と Sc が添加された 7000 系合金に対して, 溶加材を通常の 5356 合金と Sc を添加した合金を用いて Houldcroft Test (フィッシュボーン試験) を行って溶接割れ感受性を比較した結果である。Sc 添加した溶加材が, 7000 系合金の Sc 添加の有無にかかわらず, 割れの長さが大きく減少している。Sc は Zr とともに 鑄造組織の微細化や再結晶の抑制に大きく寄与している。

5. 用途

5.1 鑄物

ダイカスト用 Al-Mg 合金として JIS には, ADC5, ADC6 が

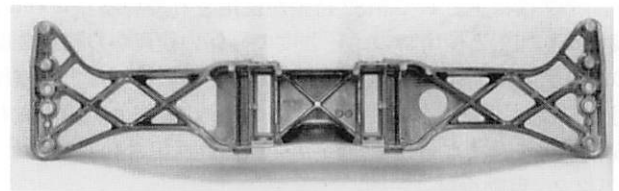


図 69 Alfa Romeo 156 のリアクロスメンバ (Magsimal 59)¹⁴¹⁾

登録されているがダイカスト全体の使用比率¹³⁹⁾では 0.1%, 0.3% と用途は限定されている。

ダイカスト用合金としては Al-Mg-Si 系ではあるが非熱処理で高強度, 高靱性が得られる Magsimal-59 (Al-5.5Mg-2.2Si-0.65Mn) が Rheinfelden 社(独)により開発され^{140),141)}自動車用部品を始めとして多く利用されている。この合金は, 靱性低下防止のため, 不純物の鉄量の抑制や製品の肉厚を薄くする設計(4mm 以下)などの注意が必要であるが, 鑄造後の熱処理が不要であることから適用例が増加している。適用例の Alfa Romeo 156 のリアクロスメンバ¹⁴¹⁾を図 69 に示す。

5.2 展伸材

5000 系合金は, 非熱処理型アルミニウム合金の中で最も高強度であり, 耐食性, 成形性, 表面処理性, 溶接性を兼ね備えているために多くの用途がある。マグネシウムの添加量により強度調整も容易であることから, 低強度の 5N01 合金は台所用品, 装飾品に, 5005 合金は建築や車両, 船舶用内装材として用いられる。中強度の 5052 合金は先に示した缶エンドや建築, 車両, IT 関連用材料として多く使用されている。高強度の 5083, 5182 合金は圧力容器や通信機器部品等に用いられている。

5.2.1 缶材

飲料用に使用されるオールアルミニウム缶は, その加工方法から DI 缶 (Drawing and Ironing Can) と称される。アルミニウム DI 缶は, Kaiser 社(米)によって 1958 年に開発され



図70 国産初のアルミニウムのDI缶¹⁴²⁾

たもので、ボディ、エンド、タブから構成される。日本では1971年に昭和アルミニウム缶が初めて図70のようなDI缶を量産化した¹⁴²⁾。ボディは3000系合金が使用されるが、エンド、タブには主として5182合金が使用されている。これは、浅い絞り加工と使用時の耐圧強度の確保の観点から材料強度の高いAl-Mg系合金が採用されている。3ピースなどの陰圧用缶では耐圧強度を必要としないため5052合金が使用されるが、Crを含まない5021合金が開発され採用されている¹⁴³⁾。

5.2.2 自動車材

自動車ボディパネルのアルミニウム使用の歴史は古く、1930年代にBritish Leyland社のRover P3フードなどに5154合金が使用され、1955年にはオールアルミニウムボディとしてDaimler Benz SLに5182合金が使用された。1970年代には、Al-高Mg合金であるX5085合金(Mg量6%強)がGM Oldsmobile Toronadoのフードインナ(アウトは鋼板)に使用された。その後、海外では2000系、6000系合金の採用が主となるが、現在でも成形性の優れる5000系合金は、インナ材に使用される例は多い¹⁴⁴⁾。

日本では、1984年にマツダRX-7のフードにアルミニウム合金が初めて量産化された。このときに採用された合金は、Al-Mg-Zn-Cu系合金のGZ45合金^{145),146)}で(別名“30-30合金”：引張強さ300MPa(≒30kgf/mm²)以上、伸び30%以上)である。この材料は、基礎研究5年、実用化研究3年が費やされて開発されたものであり、成形性(プレス成形性、ヘム加工性)を重視して開発された合金である。日本ではその後も成形性を重視したAl-Mg系合金を主体に採用されてきた。1990年代の日本では、Al-Mg-Zn-Cu系合金の室温時効硬化によるプレス成形でスプリングバックや成形性が問題になったことから亜鉛を添加しないAl-Mg-Cu系合金として5022,5023合金が開発され¹⁴⁷⁾、以降5000系合金としては日本の標準的な自動車ボディパネル材として広く実用化されている。2000年以降、Al-Mg-Si系合金の高ベークハード性材料が開発されたこともありアウトパネルにはAl-Mg-Si系合金の適用が進んでいる。しかし欧米同様に高成形性が要求される部位には5000系合金が採用されている。

アルミニウム合金の成形性を改善する成形方法として超塑

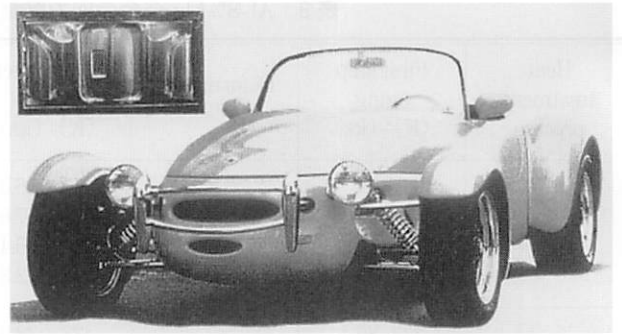


図71 Panoz Roadstar への超塑性成形適用例¹⁵²⁾

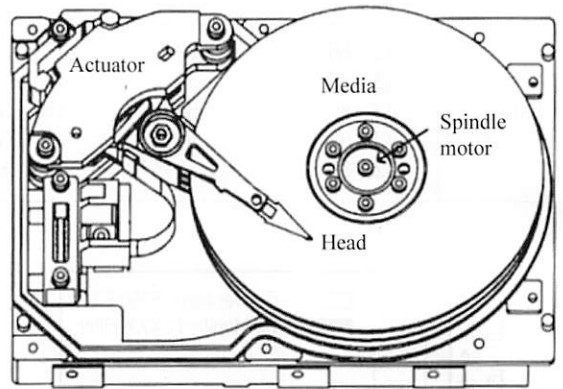


図72 HDDの構成概念図¹⁵⁴⁾



図73 大型客船ビアンカ

性成形が研究されてきた。超塑性用アルミニウム合金の中でも5000系合金は非熱処理型で成形後の熱処理も必要なく、耐食性、溶接性にも優れ、素材もほかの熱処理型合金より比較的安価であることから実用化が進んでいる。とくに中強度構造用合金である5083合金に超塑性現象が報告されて以来、その利用は民生用途に広がっており、自動車用にも使用されている。

日本では、本田技研工業が輸送機器用として二輪車の燃料タンクに超塑性成形を実用化¹⁴⁸⁾し、さらに自動車のS2000のハードトップ¹⁴⁹⁾、レジェンドのフェンダやトランクにも量産化¹⁵⁰⁾されている。レジェンドへの採用にはサイクルタイムの短縮が必要で急速予備加熱を外段取りで行い、金型に投入後、従来の3倍の成形圧力で成形することにより従来の12倍の生産性を達成¹⁵⁰⁾している。このように自動車車体への適用にはサイクルタイムの短縮化が必要不可欠で生産

技術による改善だけでなく、高速超塑性材料への期待が高まっている。

海外でも 5083 合金を超塑性成形して自動車外板への適用例は多い¹⁵¹⁾。ただし必ずしも超塑性成形による高延性を期待するものでない。Panoz Roadstar への適用事例¹⁵²⁾を図 71 に示す。超塑性成形(熱間ブロー成形)は通常、片側の金型にガス圧で押付けるめす型成形が行われることが多く、多数個取りが可能であることも含めて、金型点数が削減でき、コスト低減を目的にしていることも多い。ただし大量生産の自動車への適用は、サイクルタイムの短縮は必要で General Motors では高速超塑性の手法として“Quick Plastic Forming (QPF)”を従来の SPF (Superplastic Forming) と区別して、そのメリットを提案し、実用化している¹⁵³⁾。

5.2.3 磁気ディスク

アルミニウム合金は非磁性であることから磁気ディスクドライブ(以下“HDD”)の部品に使用されることが多い。HDD は図 72 に示すようにディスク基板やスピンドル、アクチュエータなどにアルミニウム合金が使用されている¹⁵⁴⁾が特にディスク基板用材料には要求される品質が多い。HDD 開発当初は軟質材強度と切削性の観点から 5086 合金が選定された。当時は記録密度も低くヘッド浮上量も大きかったため一般の 5086 合金で問題なかったが、高密度化により基板素材中の金属間化合物が問題となるようになった。このため Al-Fe 系晶析出物サイズを抑制するために高純度地金の使用や Mg-Si 系析出物の成長を抑制するために均質化処理、熱延条件の制御が必要となっている。Mg-Si 系析出物の最大サイズは 1 μ m 以下に抑制されている。さらにジンケート(亜鉛置換めっき)処理の均一性向上のため Cu や Zn を微量添加した合金が使用されている。

5.2.4 船舶

船舶用アルミニウム合金としては、船級協会規格で材料が規定されている。日本の NK (日本海事協会) 規格があるが、さらに上位基準として国土交通省の高速船構造基準がある。これらの規格、基準には 5000 系および 6000 系合金が登録されているが、5000 系合金は主に構造用材料として適用される。5083, 5086, 5754 合金が代表的な船舶用アルミニウム合金である。高い Mg を含む合金では、応力腐食割れや剥離腐食に注意が必要であり材料の調質にはこれらの耐食性基準が盛り込まれたものもある。

日本でのアルミニウム合金船は 1954 年完成の海上保安庁巡視船「あらかぜ」が最初である。その後、LNG 船舶、一般船舶に多くのアルミニウム合金が使用され、大型客船ピアンカ(図 73)も製造されている。

6. むすび

Al-Mg 系合金の金属学的諸特性について、できるだけ新しい研究成果も含めてまとめた。実用合金の種類と用途については、アルミニウム・ハンドブックなどを参照して頂きたい⁷²⁾。Al-Mg 系合金は、その用途が広範囲にまたがるので、要求される諸特性も多岐にわたっている。本系合金の特性を活かして、今後さらに新しい用途の開拓が望まれる。

参考文献

- 1) 日本アルミニウム協会統計資料, (2011).
- 2) 吉田英雄, 福井利安: 軽金属, **38** (1988), 496, アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会, (1991), 256.
- 3) Phase Diagrams for Binary Alloys, 2nd Ed., ed. by H. Okamoto, ASM, (2010), 36.
- 4) H. Okamoto: J. Phase Equilibria, **19** (1998), 598.
- 5) Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1, ed. by T. B. Massalski, A.S.M. (1986), 129.
- 6) H. L. Su, M. Harmelin, P. Donnadieu, C. Baetner, H. J. Seifert, H. L. Lukas, G. Effenberg and F. Aldinger: J. Alloys and Compounds, **247** (1997), 57.
- 7) L. F. Mondolfo: Aluminum Alloys, Structure and Properties, Butterworths, London, (1976), 311.
- 8) 大西忠一, 中谷義二, 清水恭治: 軽金属, **23** (1973), 202, 437.
- 9) 長海博文, 土屋清美: 軽金属, **52** (2002), 293.
- 10) 長海博文, 小松 健, 植松 勝, 萩沢亘保, 西川泰久: 軽金属, **48** (1998), 269.
- 11) 長海博文: 軽金属, **49** (1999), 471.
- 12) 戸田裕之, 小林正和, 鈴木芳生, 竹内晃久, 上杉健太郎: 非破壊検査, **58** (2009), 433.
- 13) H. Toda, K. Minami, K. Ichitani, M. Kobayashi, K. Uesugi and Y. Suzuki: Acta Mater., **57** (2009), 4391.
- 14) C. E. Ransley and D. E. J. Talbot: J. Inst. Metals, **88** (1959-60), 150.
- 15) D. E. J. Talbot: The Effects of Hydrogen in Aluminium Alloys, Maney, (2004), 31.
- 16) 吉川克之, 坂本敏正, 森 隆資, 高田 寿: 軽金属, **29** (1979), 144.
- 17) 軽金属学会 研究委員会 鑄造・凝固部会編: 研究部会報告書 No. 6 アルミニウムの連続鑄造技術とその鑄塊組織について, (1981), 31.
- 18) 柴田政勝, 西 成基: 日本金属学会誌, **51** (1987), 1069.
- 19) 神尾彰彦, 手塚裕康, 高橋恒夫: 軽金属, **32** (1982), 124.
- 20) 神尾彰彦, 手塚裕康, 崔 政喆, 高橋恒夫: 軽金属, **35** (1985), 255.
- 21) D. G. Eskin: Physical Metallurgy of Direct Chill Casting of Aluminum Alloys, CRC Press, (2008), 125.
- 22) S. L. Lee and S. T. Wu: Met. Trans., **17A** (1986), 833, **18A** (1987), 1353.
- 23) A. Johansen, Ø. Bauger, J. D. Embury, N. Ryum: Aluminium, **82** (2006), 868, 980.
- 24) J. A. S. Tenório and D. C. R. Espinosa: Handbook of Aluminum, Vol. 2, eds. by G. E. Totten and D. S. MacKenzie, Marcel Dekker, (2003), 115.
- 25) D. J. Field: Aluminum Alloys—Contemporary Research and Applications, eds. by A. K. Vasudevan and R. D. Doherty, Academic Press, (1989), 523.
- 26) D. J. Field, G. M. Scamans and E. P. Butler: Met. Trans., **18A** (1987), 463.
- 27) 吉田英雄, 内田秀俊: 軽金属, **45** (1995), 41.
- 28) 高砂志朗, 土田 信: 住友軽金属技報, **37** (1996), 120.
- 29) S. Nebti, D. Hamana and G. Cizeron: Acta Metall. Mater., **43** (1995), 3538.
- 30) M. Bouchert, D. Hamana and T. Laoui: Philos. Mag. A, **73** (1996), 1733.
- 31) M. J. Starink and A. M. Zahra: Philos. Mag. A, **76** (1997), 701.
- 32) M. J. Starink and A. M. Zahra: Acta Mater. **46** (1998), 3381.
- 33) T. Sato, Y. Kojima and T. Takahashi: Metall. Trans., **13A** (1982), 1373.
- 34) K. Osamura and T. Ogura: Met. Trans., **15A** (1984), 835.
- 35) 高橋恒夫, 里 達雄: 日本金属学会誌, **50** (1986), 133.
- 36) 里 達雄, 高橋恒夫, 飯泉 仁, 土井健治: 軽金属, **34** (1984), 110.
- 37) H. Inagaki: Z. Metallkd., **96** (2005), 45.

- 7
- 38) 中山栄浩, 鷹合徹也, 金 大洲, 山田雄司: 日本金属学会誌, **61** (1997), 34.
- 39) A. Eikum and G. Thomas: *Acta Met.*, **12** (1964), 537.
- 40) 伊藤吾朗, コテノ・ブルノ, 菅野幹宏: 軽金属, **40** (1990), 36.
- 41) 小宮幸久, 渡辺勝也: 軽金属, **30** (1980), 271.
- 42) 高橋恒夫, 小島 陽, 岡庭 茂: 日本金属学会誌, **42** (1978), 396.
- 43) 吉田英雄, 平野清一: 住友軽金属技報, **32** (1991), 21.
- 44) Z. Zhu and M. J. Starink: *Mater. Sci. Eng.*, **A488** (2008), 125.
- 45) H. Yukawa, Y. Murata, M. Morinaga, Y. Takahashi and H. Yoshida: *Acta Metall. Mater.*, **3** (1995), 681.
- 46) S. Tsuchida and H. Tanaka: *Aluminum Alloys for Packaging*, eds. by J.W. Morris *et al.*, TMS, (1993), 309.
- 47) D. Sampath, S. Moldenhauer, H. R. Schipper, A. J. Schrijvers, A. Haszler, G. Weber, K. Mechsner and L. Tack: *Aluminum Alloys (ICAA-6)*, Vol. 3, eds. by T. Sato *et al.*, JILM, (1998), 2009.
- 48) S. Ferraris and L.M. Volpone: *5th International Forum on Aluminum Ships*, Tokyo, (2005), 19.
- 49) Y. Kojima, T. Yakahashi, M. Kubo and T. Morinaga: *Met. Trans.*, **12A** (1981), 1113.
- 50) 大塚正久, 堀内 良: 日本金属学会誌, **48** (1984), 688, 1143.
- 51) 菅野幹宏: 軽金属, **56** (2006), 550.
- 52) H. Okada and M. Kanno: *Scripta Mater.*, **37** (1997), 781.
- 53) 堀川敬太郎, 倉本 繁, 菅野幹宏: 軽金属, **48** (1998), 371.
- 54) K. Horikawa, S. Kuramoto and M. Kanno: *Acta Mater.*, **49** (2001), 3981.
- 55) D. E. J. Talbot and C. E. Ransley: *Met. Trans.*, **8A** (1977), 1149.
- 56) D. E. J. Talbot and D. A. Granger: *J. Metal*, Feb. (1995), 44.
- 57) H. Tanaka, H. Yoshida and S. Tsuchida: *Mater. Sci. Forum*, **204-206** (1996), 467.
- 58) S. M. Puente B. Verlinden and L. Delaey: *J. Mater. Sci.*, **29** (1994), 6167.
- 59) W. Mao: *Handbook of Aluminum*, Vol. 1, eds. by G. E. Totten and D. S. MacKenzie, Marcel Dekker, (2003), 211.
- 60) K. J. Gardner and R. Grimes: *Met. Sci.*, **13** (1979), 216.
- 61) 山縣 裕: 軽金属, **44** (1994), 373.
- 62) H. Yamagata: *Acta Metall. Mater.*, **43** (1995), 723.
- 63) 堀江史郎, 中村正久, 福沢 康: 軽金属, **34** (1984), 78.
- 64) I. Poschmann and H. J. McQueen: *Scripta Mater.*, **35** (1996), 1123.
- 65) H. J. McQueen: *Hot Deformation of Aluminum Alloys*, eds. by T. G. Langdon *et al.*, TMS, (1991), 31.
- 66) H. J. McQueen, E. Evangelista and M. E. Kassner: *Z. Metallkd.*, **82** (1991), 336.
- 67) W. Blum, Q. Zhu, R. Merkel and H. J. McQueen: *Z. Metallkd.*, **87** (1996), 14.
- 68) J. K. Solberg, H. J. McQueen, N. Ryum and E. Nes: *Philos. Mag.*, **60** (1989), 447.
- 69) F. J. Humphreys and M. Hatherly: *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, 2ed, Elsevier, (2004), 451.
- 70) G. A. Henshall, M. E. Kassner and H. J. McQueen: *Met. Trans.*, **23A** (1992), 881.
- 71) F. J. Humphreys and M. R. Drury: *Aluminium Technology '86*, ed. by T. Sheppard, The Inst. of Metals, (1986), 191.
- 72) M. R. Drury and F. J. Humphreys: *Acta Met.*, **34** (1986), 2259.
- 73) T. Sheppard *et al.*: *Microstructural Control Aluminum Alloys, Deformation, Recovery and Recrystallization*, eds. by E. H. Chia and H. J. McQueen, TMS, (1986), 19, 123, 155.
- 74) T. Sheppard, N. C. Parson and M. A. Zaidi: *Met. Sci.*, **17** (1983), 481.
- 75) M. A. Zaidi and T. Sheppard: *Met. Sci. Technol.*, **1** (1985), 593.
- 76) M. A. Zaidi and T. Sheppard: *Met. Sci.*, **16** (1982), 729.
- 77) 田中宏樹, 長井康礼, 吉田英雄: 軽金属, **53** (2003), 570.
- 78) H. Tanaka, Y. Nagai, Y. Oguri and H. Yoshida: *Mat. Trans.*, **48** (2007), 2008.
- 79) *Aluminum, Properties and Physical Metallurgy*, ed. by J. E. Hatch, ASM, (1984), 105.
- 80) 土田 信, 吉田英雄: 軽金属, **39** (1989), 587.
- 81) G. F. Dirras, M. P. Biget and C. Rey: *Scripta Met.*, **33** (1995), 755.
- 82) D. J. Lloyd: *Microstructural Control in Aluminum Alloys*, eds. by E. H. Chia and H. J. McQueen, TMS, (1986), 45.
- 83) E. Koken *et al.*: *Scripta. Met.*, **22** (1988), 99.
- 84) M. Koizumi, S. Kohara and H. Inagaki: *Z. Metallkd.*, **88** (1997), 576.
- 85) H. Inagaki and S. Kohara: *Z. Metallkd.*, **88** (1997), 570.
- 86) 中山 豊, 鬼丸貞弘, 森井賢二: 軽金属, **30** (1980), 713.
- 87) Y. Nakayama and K. Morii: *Acta Metall.*, **35** (1987), 1747.
- 88) A. Korbel and P. Martin: *Acta Metall.*, **34** (1986), 1905.
- 89) A. Korbel, J. D. Embury, M. Hatherly, P. L. Martin and H. W. Erbsloh: *Acta Metall.*, **34** (1986), 1999.
- 90) B. Bay, N. Hansen, D. A. Hughes and D. Kuhlmann-Wilsdorf: *Acta Metall. Mater.*, **40** (1992), 205.
- 91) P. J. Hurley and F. J. Humphreys: *Acta Mater.*, **51** (2003), 1087.
- 92) F. J. Humphreys and P. S. Bate: *Acta Mater.*, **55** (2007), 5630.
- 93) J. E. Bird, K. E. Newman, K. Narasimhan and J. M. Carlson: *Acta Metall.*, **35** (1987), 2971.
- 94) O. Engler: *Scripta Mater.*, **44** (2001), 229.
- 95) A. Duckham, R. D. Knutsen and O. Engler: *Acta Mater.*, **49** (2001), 2739.
- 96) M. A. Zaidi and T. Sheppard: *Met. Tech.*, **11** (1984), 313.
- 97) D. V. Wilson and P. M. B. Rodrigues: *Met. Trans.*, **17A** (1986), 367.
- 98) W. A. Dean: *Aluminum*, Vol. 1, *Properties, Physical Metallurgy and Phase Diagrams*, ed. by K. R. Van Horn, ASM, 163.
- 99) 内田秀俊, 吉田英雄: 軽金属, **45** (1995), 193, **58** (2008), 290.
- 100) 柳川政洋, 大家正二郎: 軽金属, **41** (1991), 119.
- 101) R. A. Ayres: *Met. Trans.*, **10A** (1979), 849.
- 102) D. J. Lloyd: *Met. Trans.*, **11A** (1980), 1287.
- 103) S. Hirano, H. Uchida and H. Yoshida: *Aluminum Alloys, Their Physical and Mechanical Properties*, (ICAA4), vol. 1, eds. by T. H. Sanders, Jr. and E. A. Starke, Jr., Georgia Institute of Technology, (1994), 362, 住友軽金属技報, **36** (1995), 79.
- 104) 長谷川浩平, 藤田 毅, 三田尾真司, 大沢絃一, 荒木健治, 大堀絃一, 新倉正和: 軽金属, **48** (1998), 323.
- 105) D. Altenpohl: *Aluminium und Aluminium Legierungen*, Springer-Verlag, (1965), 286.
- 106) W. H. L. Hooper: *JIM*, **81** (1952-53), 563.
- 107) E. Pink and A. Grinberg: *Aluminium*, **60** (1984), E601, E646.
- 108) 吉永日出男, 栗下裕明: 軽金属, **31** (1981), 359.
- 109) 箕田 正, 渋谷和久, 吉田英雄: 軽金属, **54** (2004), 110.
- 110) E. Pink and A. Grinberg: *Acta Met.*, **30** (1982), 2160.
- 111) 吉永日出男, 松尾 悟, 栗下裕明: 日本金属学会誌, **48** (1984), 35.
- 112) 吉永日出男: 日本金属学会会報, **20** (1981), 684.
- 113) 中島英治, 岩崎浩司, 後藤正治, 吉永日出男: 日本金属学会誌, **52** (1988), 180.
- 114) 中島英治: *高温強度の材料科学 (改訂版)*, 丸山公一編著, 内田老鶴圃, (2002), 71.
- 115) K. Takiguchi, H. Uchida and H. Yoshida: 住友軽金属技報, **39** (1998), 7.
- 116) H. Uchida, M. Asano and H. Yoshida: *Mat. Sci. Forum*, (Towards Innovation in Superplasticity II, eds. by T. Sakuma, T. Aizawa and K. Higashi), 304-306 (1999), 309.
- 117) 伊藤 勉, 駒 正幸, 柴崎 聡, 大塚正久: 日本金属学会誌, **66** (2002), 409, 476.
- 118) E. M. Taleff, D. R. Lesure and J. Wadsworth: *Met. Mater. Trans.*, **27A** (1996), 343.
- 119) W. A. Soer, A. R. Chezan and J. Th. M. De Hosson: *Acta Mater.*, **54** (2006), 3827.
- 120) 細川裕之, 岩崎 源, 森 隆資, 田形 勉, 馬淵 守, 東健司: 軽金属, **49** (1999), 57.
- 121) D. H. Bae and A. K. Ghosh: *Acta Mater.*, **50** (2002), 511.
- 122) M.-A. Kulas, W. P. Green, E. M. Taleff, P. E. Krajewski and T. R. McNelley: *Met. Mater. Trans.*, **36A** (2005), 1249.
- 123) K. Matsuki, Y. Uetani, M. Yamada and Y. Murakami: *Met. Sci.*,

- (1976), 235.
- 124) 佐治重興, 仙田 繁, 堀 茂徳: 軽金属, **37** (1987), 291.
- 125) 高橋明宏, 小林俊郎, 戸田裕之, 水谷 道: 軽金属, **50** (2000), 386.
- 126) 柳川政洋: 軽金属, **44** (1994), 492.
- 127) アルミハンドブック (改訂7版), 日本アルミニウム協会, (2007), 88.
- 128) E. H. Dix, Jr., W. A. Anderson and M. B. Shumaker: Corrosion, 15-2, (1959), 19.
- 129) 竹内勝治: 軽金属, **41** (1991), 787.
- 130) R. H. Jones: JOM, Feb., (2003), 42.
- 131) R. H. Jones, D. R. Baer, M. J. Danielson and J. S. Vetrano: Met. Mater. Trans, **32A** (2001), 1699.
- 132) S. K. DeWeese, S. T. Ningileri, S. K. Das and J. A. S. Green: JOM, May, (2008), 50.
- 133) G. M. Scaman, N. J. H. Holroyd and C. D. S. Tuck: Corrosion Sci, **27** (1987), 329.
- 134) M. Conserva and M. Leoni: Met. Trans, **6A** (1975), 189.
- 135) 大西忠一, 東 健司, 中谷義三: 日本金属学会誌, **45** (1981), 373.
- 136) 馬場義雄ら: 日本金属学会誌, **36** (1972), 341, 1075.
- 137) B. Irving: Welding J., July (1997), 53.
- 138) Z. Ahmad: JOM, Feb., (2003), 35.
- 139) 日本ダイカスト協会 HP (2001年統計資料) より.
- 140) 佐々木英人: 電気製鋼, **74-2** (2003), 101.
- 141) H. Koch and A. J. Franke: Automotive Alloys III, ed. by S. K. Das, TMS, (1998), 185.
- 142) 軽金属学会編: アルミニウムの製品と製造技術, (2001), 59.
- 143) 横井 洋, 竹田委千央, 岡田峰光: 住友軽金属技報, **51** (2010), 121.
- 144) 細見彌重: 住友軽金属技報, **32** (1991), 1.
- 145) 宗藤修義, 西村嘉彦: 住友軽金属技報, **27** (1986), 191.
- 146) 網谷俊男, 西村嘉彦: 塑性と加工, **21** (1980), 134.
- 147) 宇野照生: 住友軽金属技報, **42** (2001), 100.
- 148) 奥中啓之, 横山 鎮, 木村静雄: 軽金属, **49** (1999), 349.
- 149) 中尾敬一郎, 横山 鎮, 渡辺二郎: アルミニウム, No. 53, (2003), 103.
- 150) 柴田勝弘: アルトピア, (2005.4), 9.
- 151) A. J. Barns: Materials Science Forum, Vols. 304-306 (1999), 785.
- 152) 内田秀俊: 住友軽金属技報, **51** (2010), 137.
- 153) J. G. Schroth: Advances in Superplasticity and Superplastic Forming, ed. by E. M. Taleff, *et al.*, TMS, (2004), 9.
- 154) 軽金属学会編: アルミニウムの製品と製造技術, (2001), 146.