

アルミニウム基超塑性合金に関する研究

大塚正久・三浦康弘・A. B. El-Sebai*・堀内良

Development of the Superplastic Aluminum Alloys

By

Masahisa OTSUKA, Yasuhiro MIURA,
Abdel B. EL-SEBAI and Ryo HORIUCHI

Abstract: In order to develop the superplastic aluminum alloys, tensile deformation behaviors of many kinds of fine-grained aluminum alloys were examined. As a result, excellent superplasticity was found in such eutectic alloys as Al-CuAl₂-S (CuMgAl₂), Al-S, Al-CuAl₂-Si, Al-NiAl₃-Ni₂Al₃, Al-Mg₂Si, Al-NiAl₃-Si and Al-Si, as well as in hypereutectic Al-Si. The mechanisms of superplastic deformation of these alloys are discussed on the basis of the acoustic emission behaviors observed during superplastic flow. Some aspects which must be taken into account in developing superplastic materials are also pointed out.

概 要

超塑性アルミニウム合金の開発を目的として、3元系共晶合金を中心に計14種類の材料の引張変形特性を調べた。その結果、Al-CuAl₂-S (CuMgAl₂)、Al-S、Al-CuAl₂-Si、Al-NiAl₃-Ni₂Al₃、Al-Mg₂Si、Al-NiAl₃-Si、Al-11.7%Si、Al-17%Siの各合金で超塑性が見出された。また超塑性変形の機構について考察し、超塑性合金開発に当たっての問題点をも指摘した。

1. 緒 言

超塑性とは、適当な変形条件の下で、適当な組織から成る材料が文字通り異常に高い延性を示す現象である。プラスチックやガラスの高温における粘性的塑性流動もまた広義の超塑性とみなし得るが、通常は金属・合金材料での異常に高い延性を超塑性と呼んでいる。

図1は、Zn-Al超塑性合金を著者らの研究室で簡単な装置によりガス圧による張出し成

* 東京大学大学院, 現在 Helwan Non-Ferrous Metals Co., Helwan, Egypt .

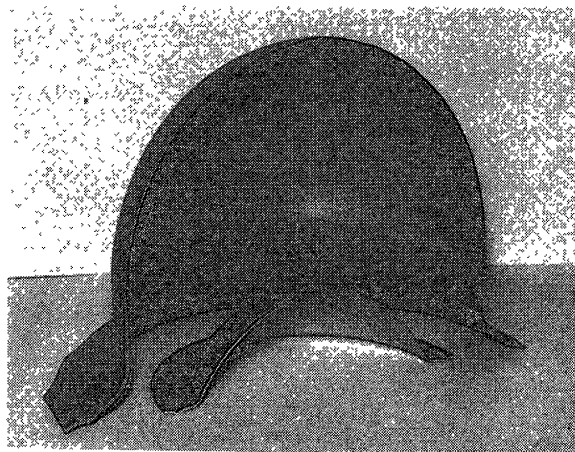


図1 N_2 ガスにより張出し成形された Zn-22%Al 超塑性合金 (小さい方は通常の張出し加工により成形された純アルミニウム板)

形を行なった結果を示す。この合金の場合250℃程度の温度にすると、ゴム風船をふくらますように容易に成形できる。したがって、このような超塑性合金は、複雑な形状に成形するロケットのタンク類に用いると、製作工程を大幅に簡易化することができる。

超塑性現象は、それが起こる条件により、微細結晶粒超塑性と変態超塑性の2つに大別される。前者では材料の組織因子とくに結晶粒度が重要であり、粒径が小さいものほど顕著な超塑性を示す傾向にある。一方、後者は相変態を示す材料に変態温度を狭んで熱サイクルを与えた場合に生ずるもので、純鉄、炭素鋼、Ti-6Al-4Vなどで広く観察されている。

さて、微細結晶粒超塑性(以下単に超塑性と呼ぶことにする)に限ってみれば、その発見(1920年代)以来多くの合金で見出されており、中でもZn-Al共析合金、Sn-Pb共晶合金では2000%以上の伸びが得られている。この種の超塑性は大抵の場合、融点の $\frac{1}{2}$ 以上の高温領域で観察されており、しかも変形応力は非常に低いことが特徴となっている。また、超塑性を示す合金には共晶もしくは共析組成を有するものが多いが、これはそれぞれ共晶凝固、共析変態を利用することにより、微細な2相混合組織が得やすいためである。

このような超塑性現象は基礎的研究対象として興味あるばかりでなく、低変形応力、高変形能という特性から、金属加工その他の分野でも広い応用性が期待される。しかしながら、これまでどちらかといえば現象そのものの追究に重きがおかれたことも手伝って、実用的超塑性材料の開発研究はあまりなされておらず、Zn-Al合金など一部実用化の段階に入りつつあるものの、その用途はきわめて限られているのが現状である。そこで本稿では、超塑性合金開発の基礎資料を得ることを目的として、一連のアルミニウム合金について調査した結果を報告する。ちなみに、アルミニウム合金に関してはPresnyakov [1]らのグループによってAl-Cu, Al-Si, Al-Ni, Al-Fe各共晶合金について調べられている他は、わ

ずかにAl-Si-Ni [2], Al-Zn-Mg [3], 7075および2024合金[4], Al-Cu-Zr [5]に関する報告があるのみで, このうち比較的優れた超塑性を示したものはAl-Cu共晶合金, Al-Cu-Zr 亜共晶合金, Al-Zn-Mg 固溶体だけである。

本研究ではアルミニウム基共晶合金のうち, 第2相(または第3相)の体積率が比較的大きく, したがって微細結晶粒組織が高温変形中に粗大化しにくいと思われる合金系を選択したが, 同時に追試験の意味もかねてAl-Si, Al-Ni 各共晶系についても調べた。

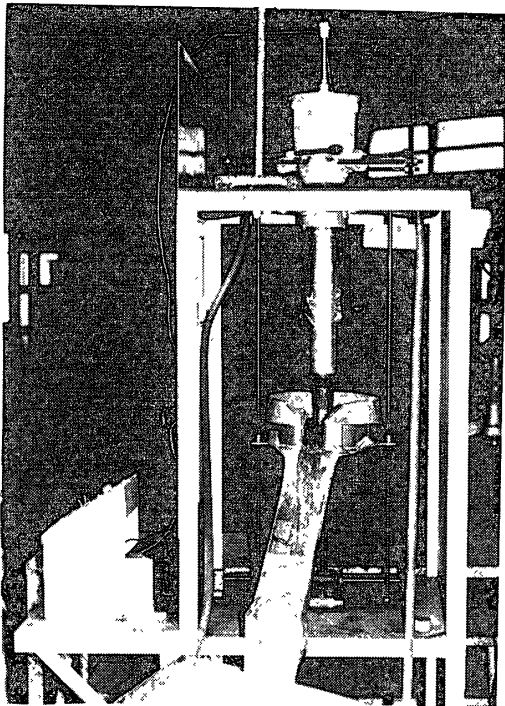
2. 実験方法

2.1 供試材

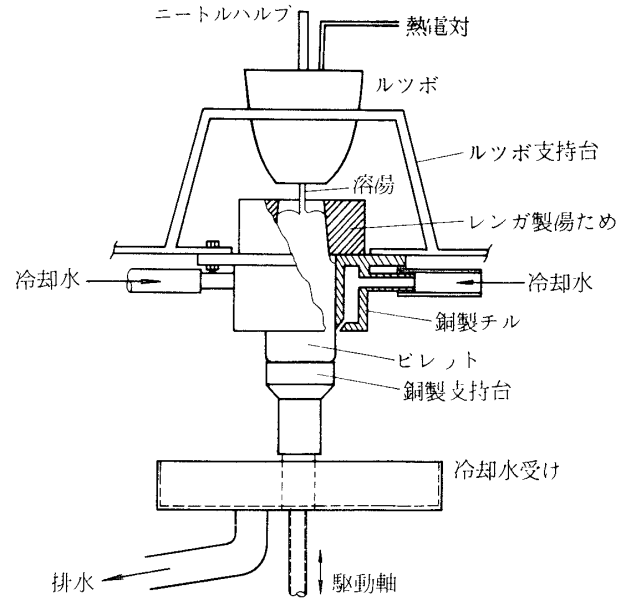
本実験で用いた試料の種類は, Al-Cu-Mg系2種, Al-Mg-Si系5種, Al-Cu-Si, Al-Cu-Ni, Al-Si-Ni, Al-Ni系各1種, Al-Si系3種の計14種である。各試料の化学組成と作成工程の概略を表1に示す。これらのうちAl-7%SiおよびAl-17%Si以外はすべて共晶組成を狙ったものである。Al-Cu-Mg系合金は通常の鉄製金型鑄込みにより溶製したが, 他はすべて凝固速度が高く, したがって微細組織の得やすい連続鑄造により溶製した。図2に試作した連続鑄造装置の外観および水冷チル部の構造を示す。連続鑄造条件としては, 鑄造開始溶湯温度は融点+30℃, 鑄造速度20~40 cm/min, 冷却水量90 ℓ/minとし, ピレット径は55mmである。

表1 供試材の化学組成と作成工程の概略

合金組成 [wt %]	鑄造方法	共晶温度 [℃]	鑄造速度 [cm/min]	加工方法および熱処理条件	平均粒径 [μm]
(a) Al-33Cu-7Mg	金型鑄造	507	-	熱間押出し(押出比19)のまま焼鈍	5
(b) Al-25Cu-11Mg	同上	518	-	同上	5
(c) Al-14.1Cu-4.7Ni	連続鑄造	600	30	熱間押出し後熱延(押出比23, 圧下率50%), 550℃×1/2 hr 焼鈍	3
(d) Al-27.2Cu-5.2Si	同上	525	20	熱間押出し後熱延(押出比19, 圧下率60%), 550℃×1/2 hr 焼鈍	2
(e) Al-8.2Mg-4.7Si (E)	同上	595	30-40	熱間押出し後熱延及び冷延(押出比23, 圧下率75%), 400℃×1 hr 焼鈍	2
(f) Al-9.5Mg-3.4Si (M)	同上	590	30-40		2
(g) Al-6.5Mg-7.2Si (S)	同上	593	30-40		2
(h) Al-11.0Si-4.9Ni	同上	567	30	熱間押出し後熱延(押出比23, 圧下率50%), 550℃×1 hr 焼鈍	4
(i) Al-6.4Ni	同上	640	30	(c)に同じ	3
(j) Al-7.0Si (亜共晶)	同上	577	30	熱間押出後冷延(押出比23, 圧下率50%), 500℃×1 hr 焼鈍	2
(k) Al-11.7Si	同上	577	30		2
(l) Al-17Si (過共晶)	同上	577	30		2



(a) 試作した連続鑄造装置の外観



(b) 水冷チル部の構造

図 2

Al-Cu-Si 以外の Si を含む合金では特に改良処理を施さなかったが、鑄造組織観察の結果、最も多量の Si を含有する Al-Si 過共晶合金においてすら図 3 にみられるように組

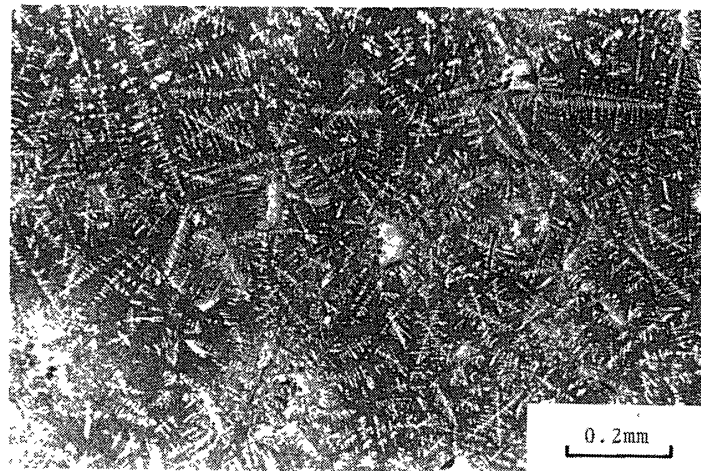


図 3 連続鑄造組織の一例, Al-17% Si 合金

織は比較的微細で均一であった。そして Si を含む他の合金については粗大な六角形の初晶 Si 相はほとんど晶出していないことが確認された。

得られたピレットを均質化处理したのち、450～550℃の温度で熱間押出を行ない、断面寸法3または4mm×30mmの板とし(押出比19～23)、さらに熱間圧延または冷間圧延により厚さ1～2mmの板を得た(ただし、Al-Cu-Mg系2種については押出したままのものを用いた)。圧延板より圧延方向に平行にゲージ部寸法が長さ10～40mm、幅4mm、厚さ1～2mmの引張試験片を切り出し、焼鈍後引張試験に供した。各供試材の光学顕微鏡写真を図4に示す。いずれも組織は等軸で、平均粒径は2～5μmの範囲に抑えられている。

2.2 引張試験

上記各合金の変形挙動は主としてインストロン型引張試験(容量500kg)により調べた(ただし、Al-Cu-Mg系合金については定応力型クリープ試験機を用いた)。試験はいずれも大気中で行ない、引張速度範囲は0.075～100mm/minである。データの解析に当たっては、特にことわらない限り変形応力は真応力を、また歪速度としては初期歪速度を用い、歪および破断伸びはいずれも弾性変形量込みの公称値を用いた。なお高温引張試験では、結晶粒粗大化を抑えるため試料が所定温度に到達してから10～15分間保持したのち試験を開始した。

2.3 組織観察

微細な2相あるいは3相混合組織から成るアルミニウム合金では、電解研磨はかえって表面の凹凸を助長する結果を招くため、本実験では主にバフ研磨仕上げののち10%HF水溶液にて腐食し光学顕微鏡観察した。破断後の観察も同様に行なった。

一部の試料については、破断後の破面および表面状況を観察するため、走査電子顕微鏡観察を行なった。同時にマトリックスおよび第2相のmicroanalysisも行なった。用いた走査電顕は日本電子社製JSM100Bである。

3. 実験結果

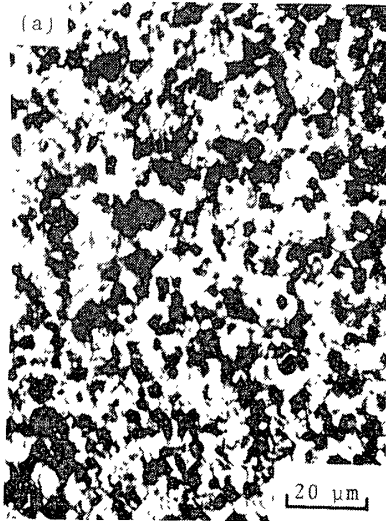
3.1 Al-Cu-Mg系合金 [32] [33]

図5の平衡状態図〔6〕中に黒丸印で示したように、この系ではnonvariantな共晶合金Al-CuAl₂-CuMgAl₂(S化合物)(33%Cu, 7%Mg)およびmonovariant共晶合金Al-CuMgAl₂(25%Cu, 11%Mg)について調べた。これらの合金に限り連続铸造はせず、かつ熱間押出したままのものを試験に供したためか、組織は比較的粗く平均粒径は5μm程度であった(図4(a), (b)参照)。しかし、高温での延性には富み、600%以上もの伸びを示した。ただし室温での伸びは小さかった。

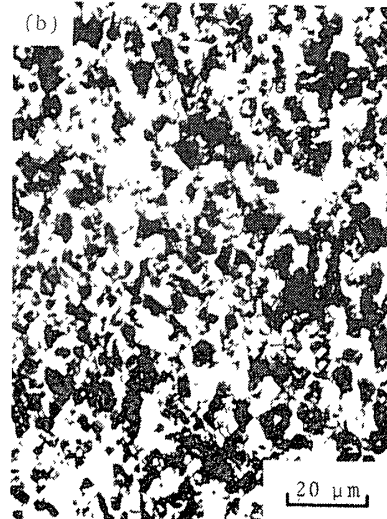
上記合金の420, 450, 480℃における定応力クリープ試験から求めた変形応力と歪速度の関係を図6(a), (b)に示す。これから、変形応力の歪速度感受性指数 m を

$$m = d \log \sigma / d \log \dot{\epsilon} \quad (1)$$

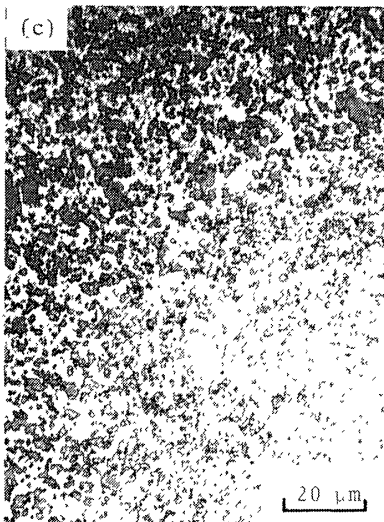
により求めた結果が図7である。 m 値は測定歪速度範囲で0.4から0.7まで単調に増加している。なお本系合金に関しては伸びの詳細な測定は行っていないので、 m 値と伸びの関係は明らかでない。



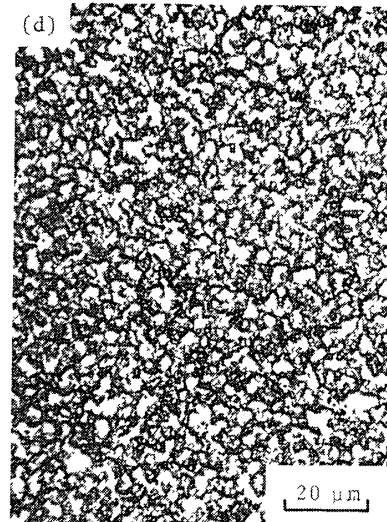
(a) Al -33% Cu -7% Mg



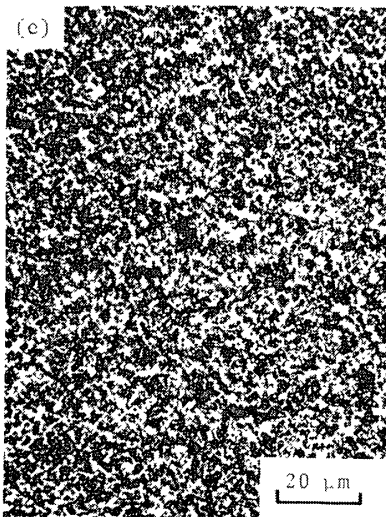
(b) Al -25% Cu -11% Mg



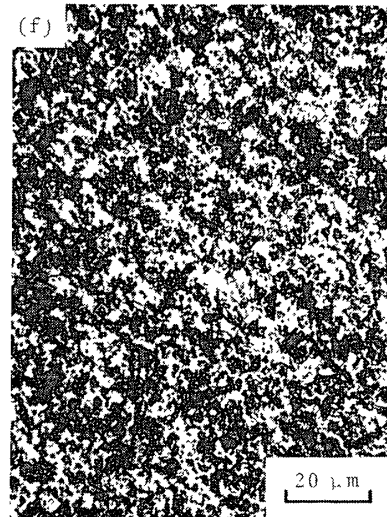
(c) Al -14.1% Cu -4.7% Ni



(d) Al -27.2% Cu -5.2% Si



(e) Al -8.2% Mg -4.7% Si (E)



(f) Al -9.5% Mg -3.4% Si (M1)

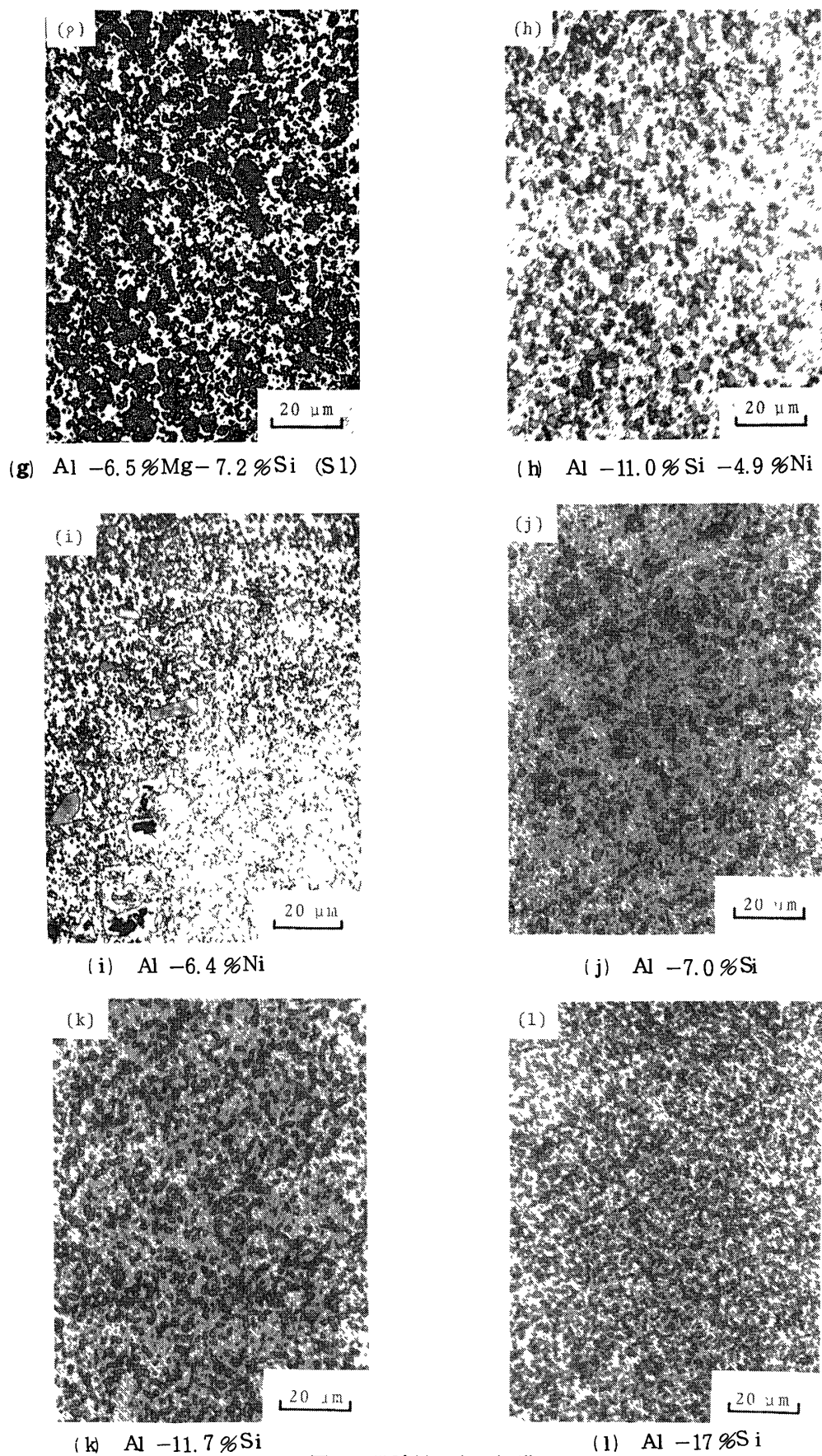


図4 供試材の金属組織

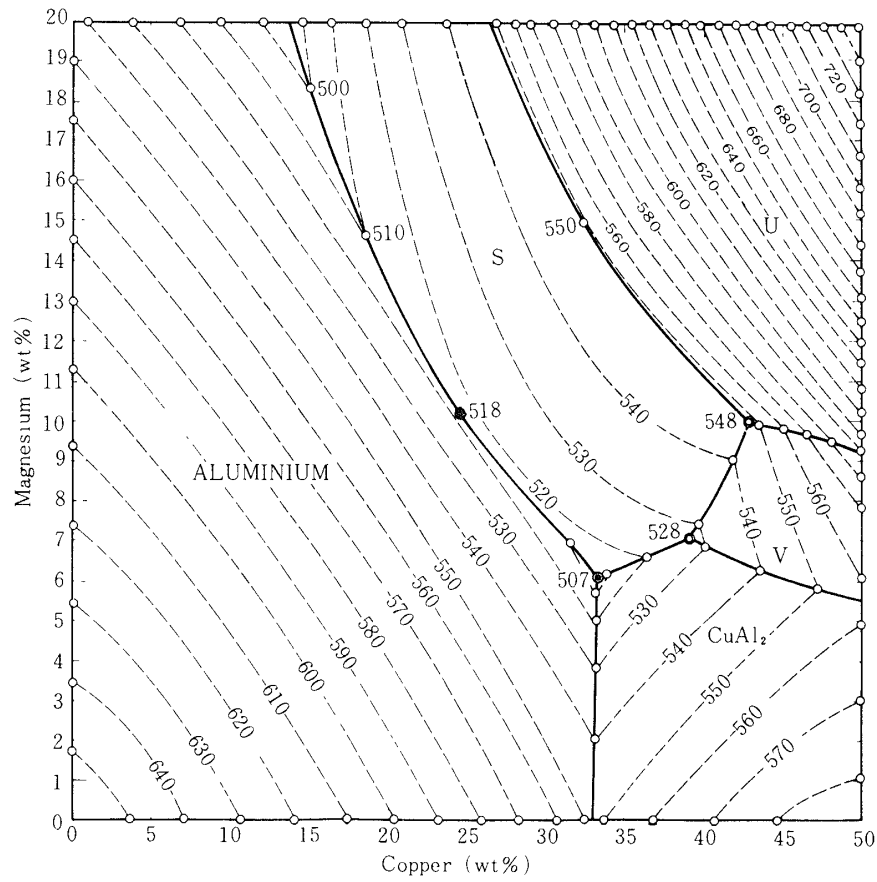
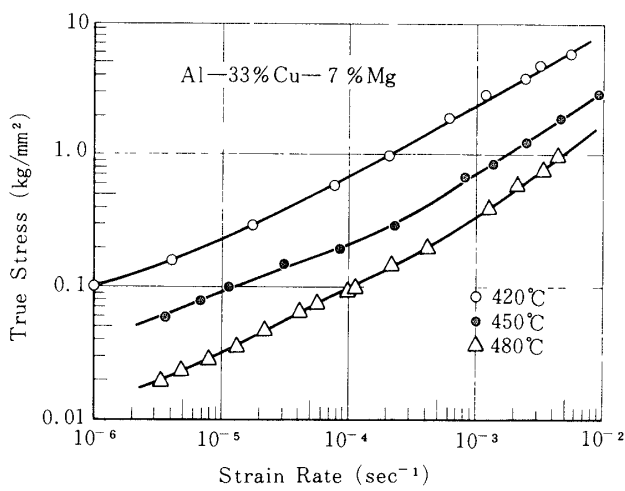
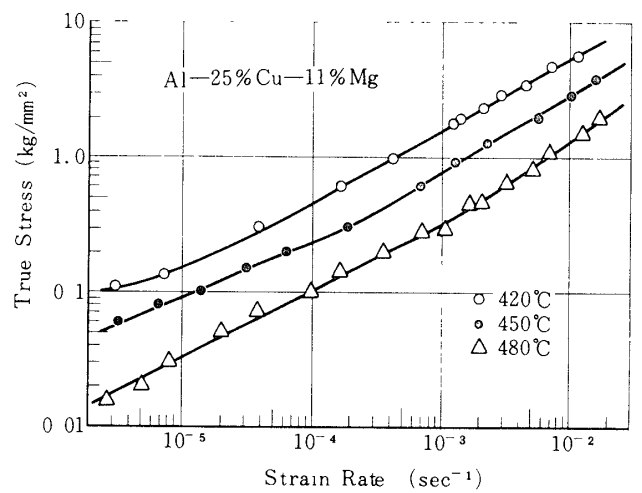


図5 Al-Cu-Mg系平衡状態図(液相面), 黒丸印は供試材の組成を示す

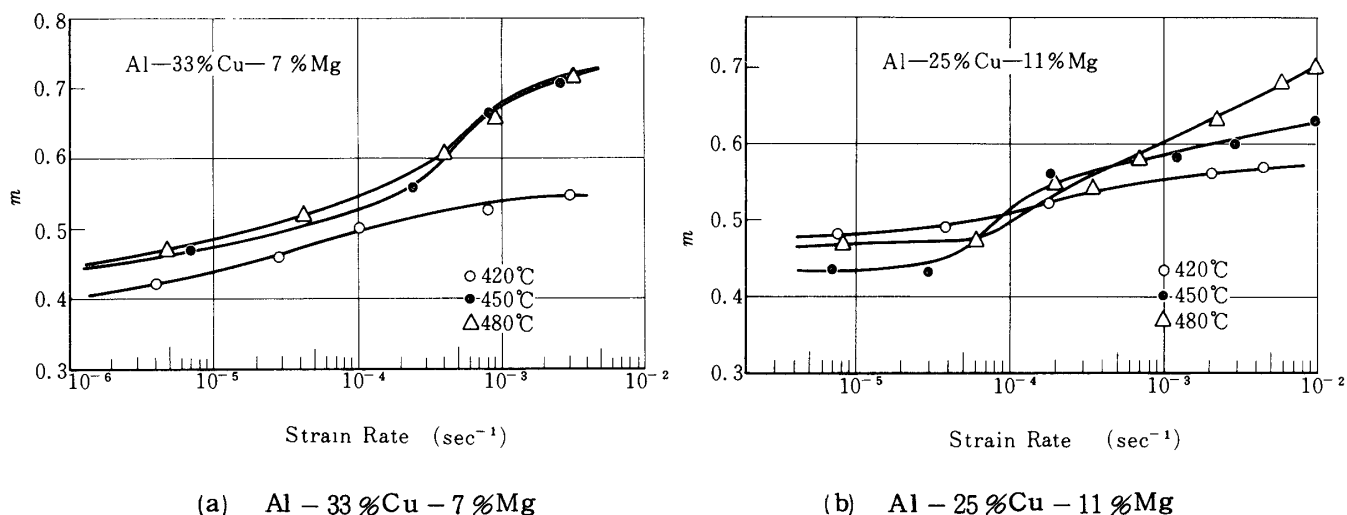


(a) Al-33%Cu-7%Mg



(b) Al-25%Cu-11%Mg

図6 変形応力と歪速度の関係

図7 歪速度感受性指数 m と歪速度の関係

3.2 Al-Cu-Ni 系合金 [33]

供試材の化学組成はAl-14%Cu-5%Niで、図8の状態図[6]からわかるようにこの合金は nonvariant な $\text{Al-NiAl}_3\text{-Ni}_2\text{Al}_3$ なる3相共晶系を成す。金属組織は全般に微細かつ等軸であった(図4(c)参照)が、一部に粗大な矩形の NiAl_3 相が散在しているのが認められた。この合金を初期歪速度 $3.3 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$ にて室温から 570°C までの各温度で引張試験して得られた応力-歪曲線および0.2%耐力 ($\sigma_{0.2}$)、引張強さ (σ_B)、破断伸び (δ) と温度の関係をそれぞれ図9(a), (b)に示す。450°C以上で伸びは急増し、550°Cでは500%以上に達している。

最大伸びが観測された550°Cにおいて種々の歪速度で求めた応力-歪曲線を図10に示す。これから変形応力および伸びと初期歪速度の関係を求めたものが図11である。 $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$ 曲線はS字形を示し、勾配すなわち m 値が最大となる歪速度の近傍で伸びは最大値520%に達している。また図12において $m - \dot{\epsilon}$ 曲線のピークの大きさは歪量の増大とともに若干減少する傾向にあり、5%歪で0.45、50%歪で0.39であった。なお、真応力の代わりに公称応力を用いても少なくとも50%歪までは m 値に大きな差異は生じなかった。

図13は破断部近傍の光学顕微鏡写真で、所々に存在する粗大な NiAl_3 相とマトリック

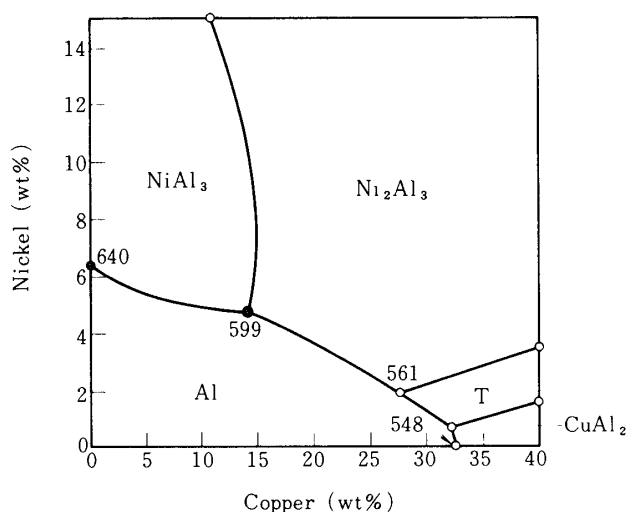
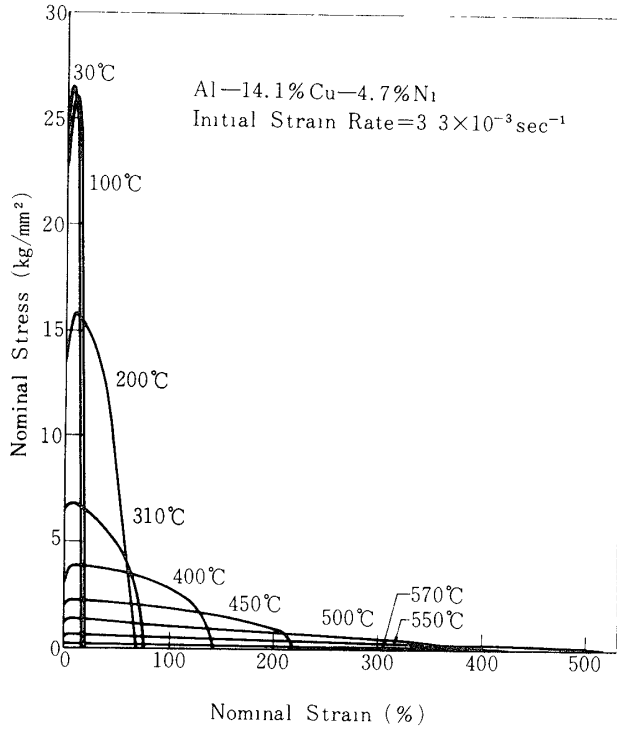
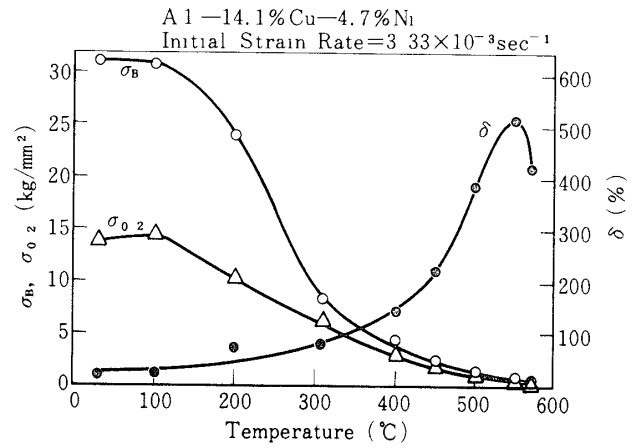


図8 Al-Cu-Ni系平衡状態図、黒丸印は供試材の組成を示す

スとの境界でのボイド成長が破断の原因になっているものと思われる。



(a) Al-14.1%Cu-4.7%Ni合金の室温～570℃における応力-歪曲線



(b) 同上合金における0.2%耐力 ($\sigma_{0.2}$), 引張強さ (σ_B), 破断伸び (δ) と温度との関係

図9

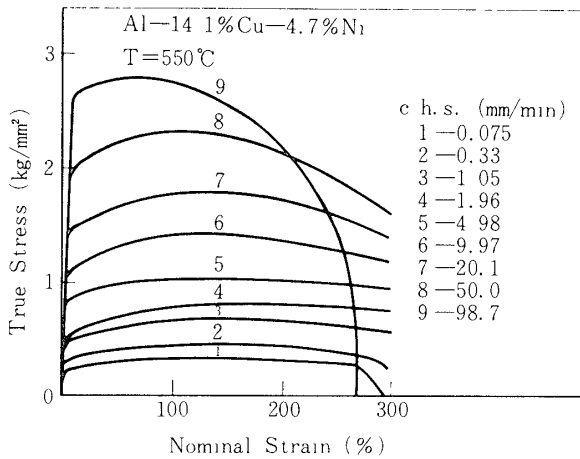


図10 Al-14.1%Cu-4.7%Ni合金の550℃での種々の歪速度における応力-歪曲線

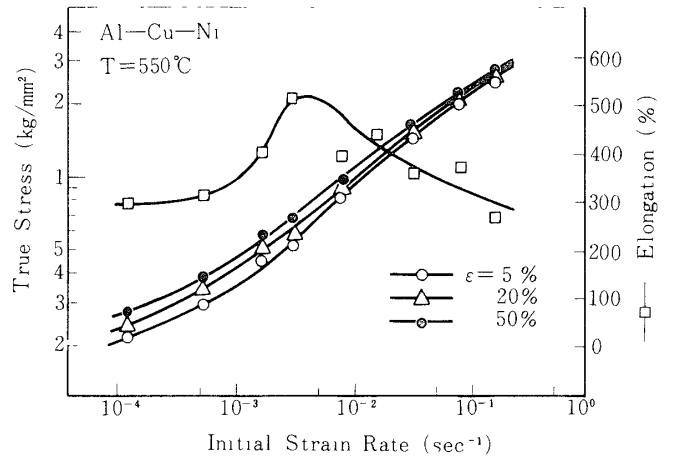


図11 Al-14.1%Cu-4.7%Ni合金における変形応力、伸びと初期歪速度の関係 (550℃)

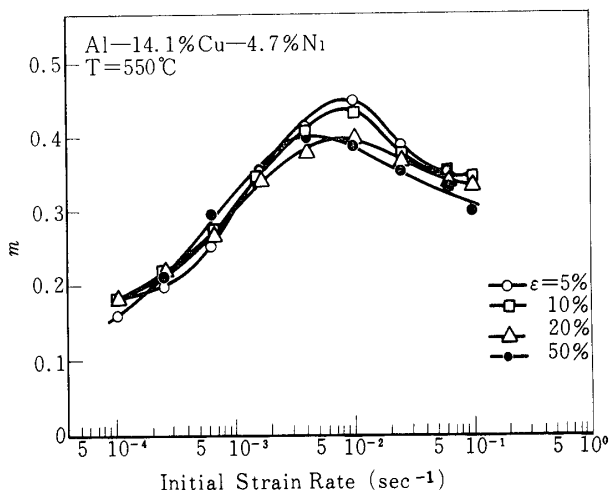


図12 Al-14.1%Cu-4.7%Ni合金における
 m 値と初期歪速度の関係 (550°C)

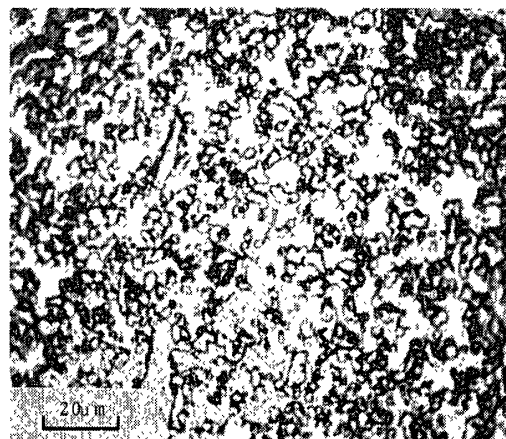


図13 Al-14.1%Cu-4.7%Ni合金の破断部近傍の光学顕微鏡写真
 $T = 550^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 3.33 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$,
 $\delta = 515\%$, 引張軸は上下方向

3.3 Al-Cu-Si系合金 [33]

本系合金は図14の状態図〔6〕にみられるようにAl-CuAl₂-Siの3相より成るnonvariant共晶系である。供試材の金属組織は図4(d)が示すように非常に微細かつ均一であり、平均粒径は1~2 μmである。

この合金は室温では比較的延性に乏しいが、高温で著るしい超塑性を示すようになる。図15は500°Cにおける応力-歪曲線の一例で、中間歪速度では数百%歪まで定常的な塑性流動が持続し変形の一様性を示している。破断後の試片外観(図16)からもこの材料のnecking resistanceの大きいことが知られる。

本合金は500°Cで最大伸び1310%に達し、 $1 \times 10^{-1} \text{sec}^{-1}$ という比較的高い歪速度でも $\approx 80\%$ の大きな伸びを示していることが特徴である。この最大伸びは、Al-33%Cu共晶合金で報告されている500%〔1〕およびAl-12%Si-4%Cu合金の最大伸び100%〔2〕に比べてはるかに優れている。

図17に変形応力と初期歪速度の関係を示す。接線勾配すなわち m 値は、図18からわかるように歪速度の増加とともに0.2から0.6まで単調に増大しており、最大伸びに対応する m の値は0.43であった。

この合金の超塑性変形後の金属組織観察結果によれば、粒径は若干増大していたが、引張軸方向への粒の伸長はほとんど認められなかった。

3.4 Al-Mg-Si系合金 [33][34]

本系については図19の状態図〔6〕に黒丸印で示される5種類の組成の合金を調べたが、このうち記号M2およびS2で示したものについては高温でも超塑性といえるほど高い延性

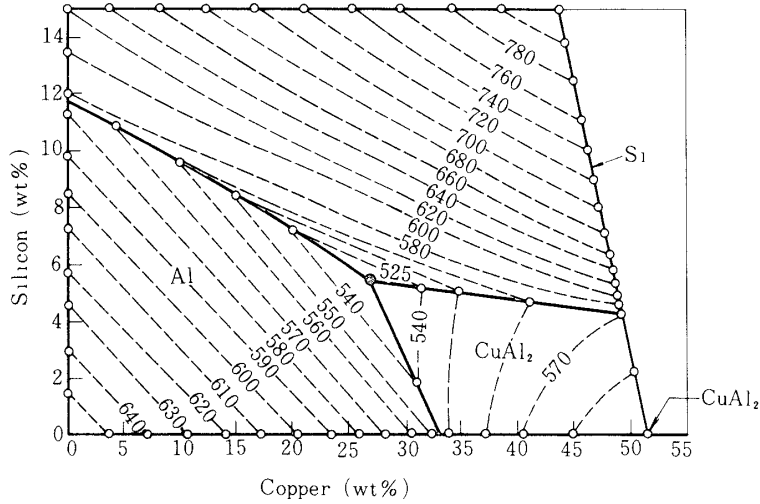


図14 Al-Cu-Si系平衡状態図(液相面),
黒丸印は供試材の組成を示す

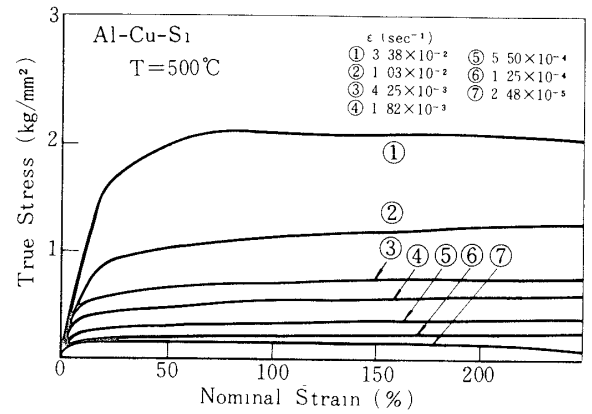


図15 Al-27.2%Cu-5.2%Si合金の
500℃における応力-歪曲線

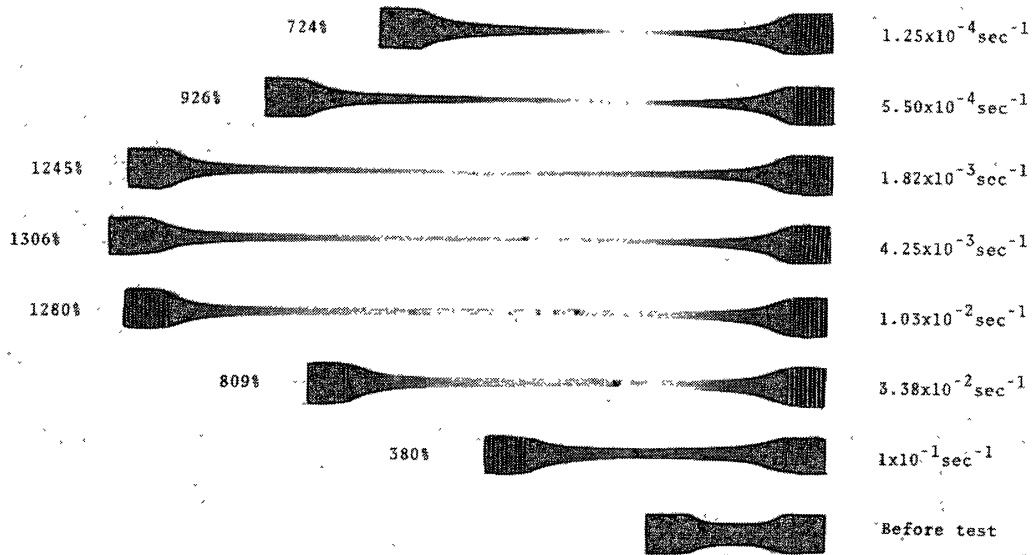


図16 破断まで変形されたAl-27.2%Cu-5.2%Si合金試験片の外観 (T=500℃)

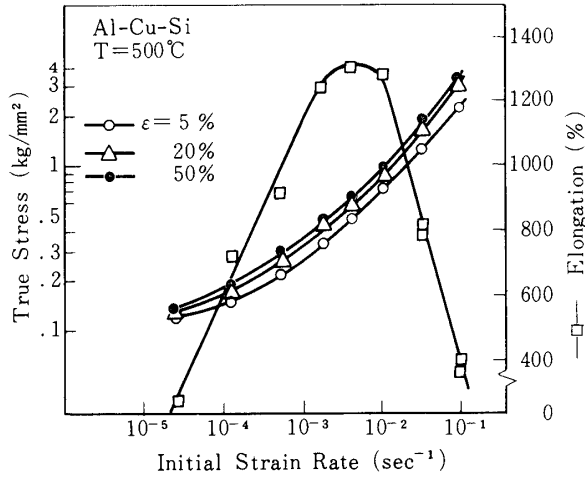


図 17 Al-27.2%Cu-5.2%Si 合金における変形応力と初期歪速度の関係

が認められなかったので、これら2合金の挙動については割愛し、以下では残り3種類すなわちM1, E, S1の各合金について調べた結果を述べる。これらはいずれも母相のAl相およびMg₂Si相の2相から成るmonovariant共晶系であり、このうちE合金はAl-Mg₂Si擬二元共晶を形成している。各合金供試材の金属組織は図4(e), (f), (g)に示した通りで、平均粒径はいずれも約2 μmであるが、合金Eに比べて合金M1およびS1の粒径分布はややバラツキが大きい。

3種のうち最も良好な超塑性を示した合金Eにおける室温～550℃での応力-歪曲線を図20に示した。同じ合金の0.2%耐力、引張強さ、破断伸びと温度の関係を図21に示す。これらより、合金Eは400℃以上で良好な超塑性を示し、550℃で最大伸び600%以上に達し、変形応力も500℃以上では1～2 kg/mm²と低い値をとることが知られる。

図22に各合金の500℃における応力-歪曲線を、図23には変形応力および破断伸びと初期歪速度の関係を示す。合金EおよびS1に比べてM1は超塑性材としては、変形応力、伸びいずれの点からもやや劣る。図からmの最大値を求めると、それぞれE: 0.36, S1: 0.34, M1: 0.23となり、これは最大伸びの大小関係とよく対応している。

合金Eの450～550℃における変形応力、伸びと初期歪速度の関係を示したものが図24である。応力-歪速度関係はS字形曲線となり、その最大勾配近傍の歪速度において伸びの最大値が出現している。各温度での最大伸びとm値は表2のようになり、高温ほど良好な超塑

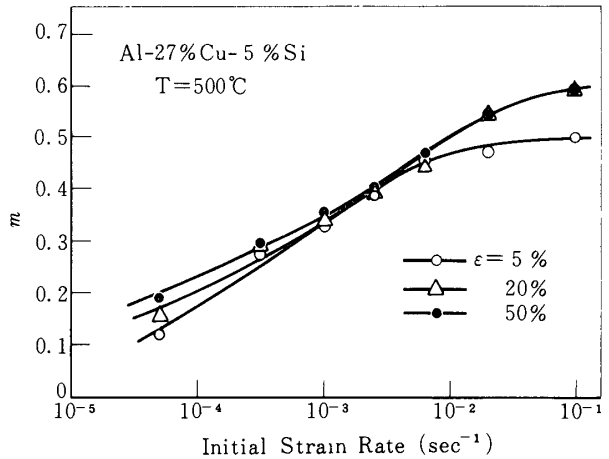


図 18 Al-27.2%Cu-5.2%Si 合金の m 値と初期歪速度の関係

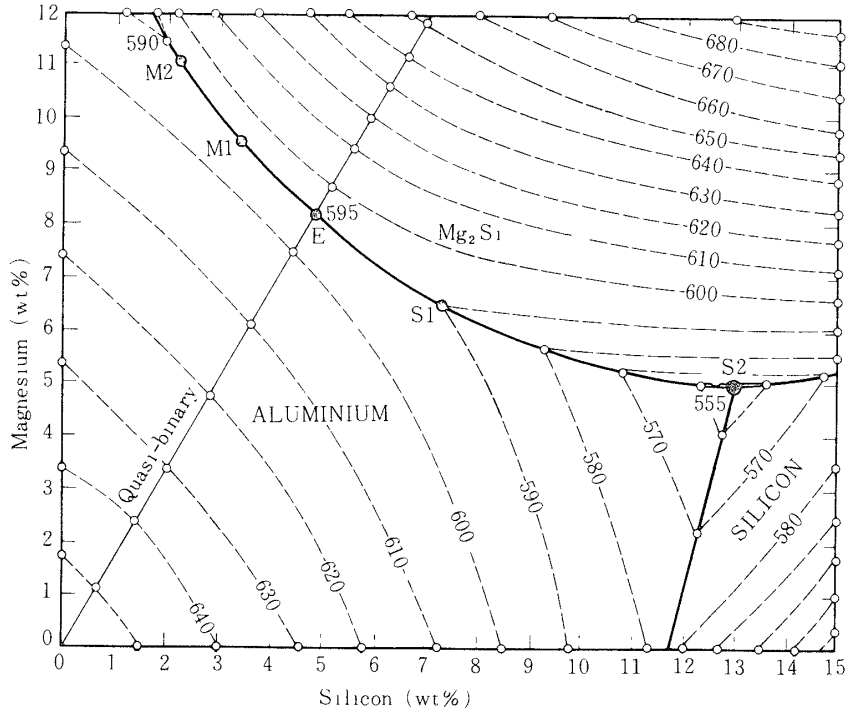
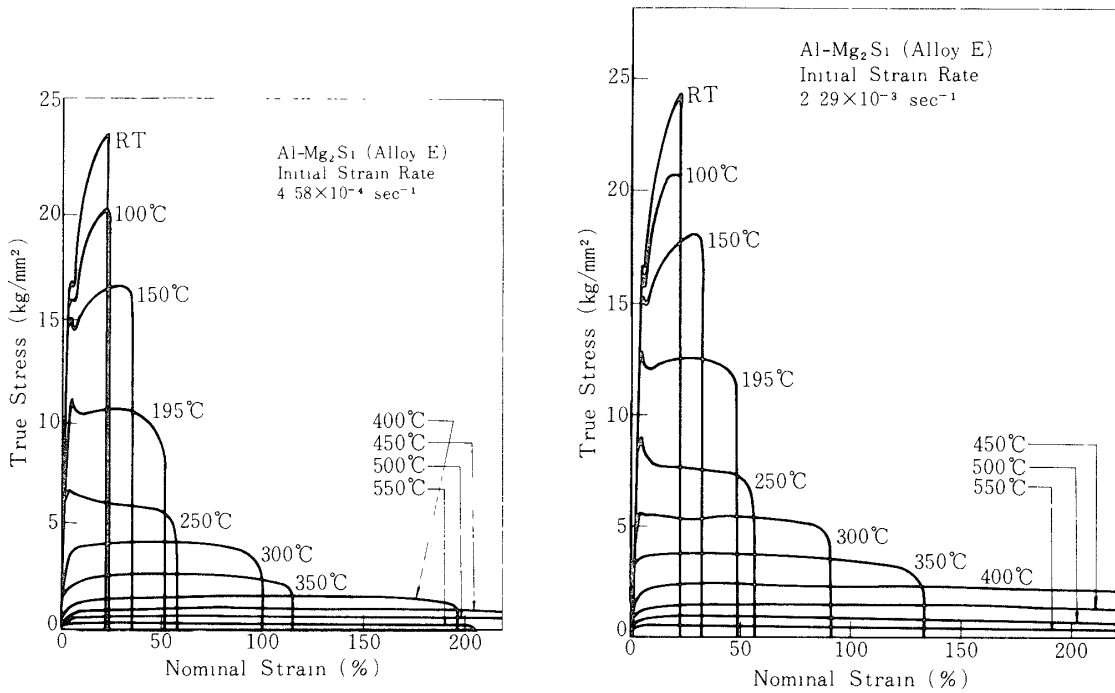


図19 Al-Mg-Si系平衡状態図(液相面), 黒丸印は供試材の組成を示す



(a) $\dot{\epsilon} = 4.58 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$

(b) $\dot{\epsilon} = 2.29 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$

図20 合金Eの室温~550℃における応力-歪曲線

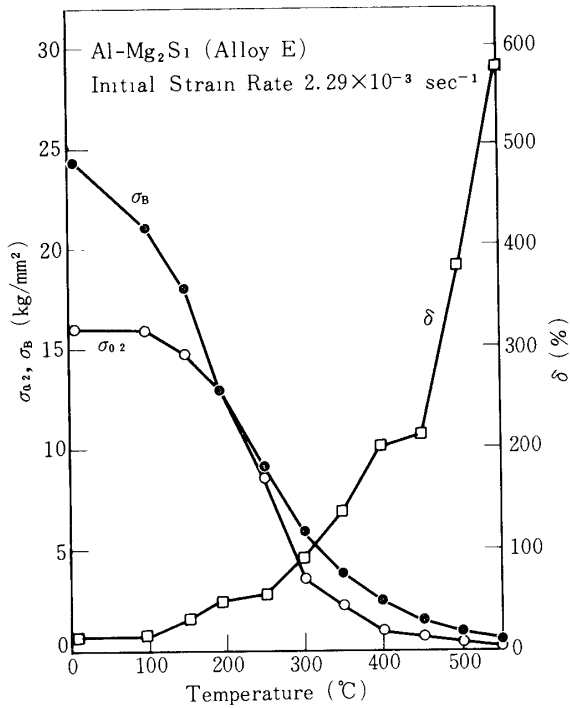


図 21 合金Eにおける0.2%耐力, 引張強さ, 伸びと温度の関係

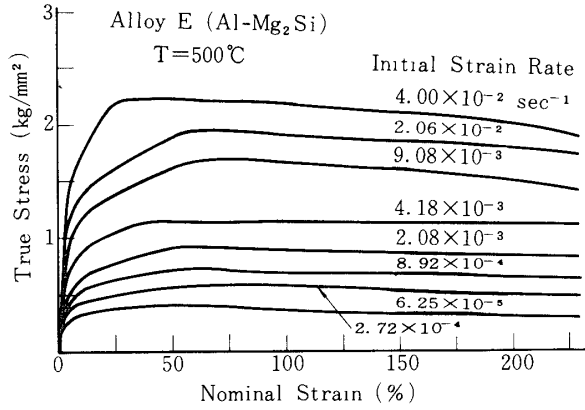


図 22 合金Eの500°Cにおける応力-歪曲線

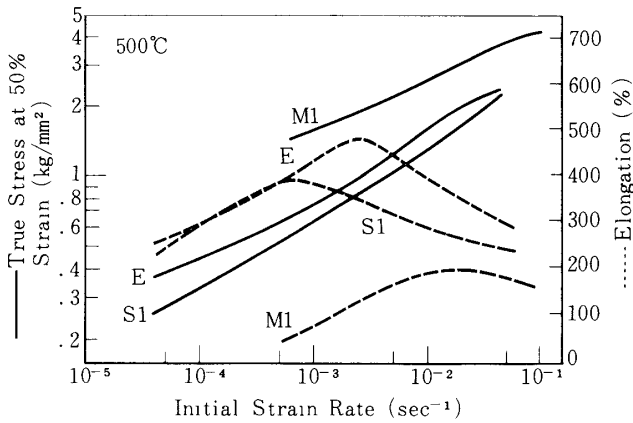


図 23 合金E, M1, S1の変形応力, 伸びと初期歪速度の関係

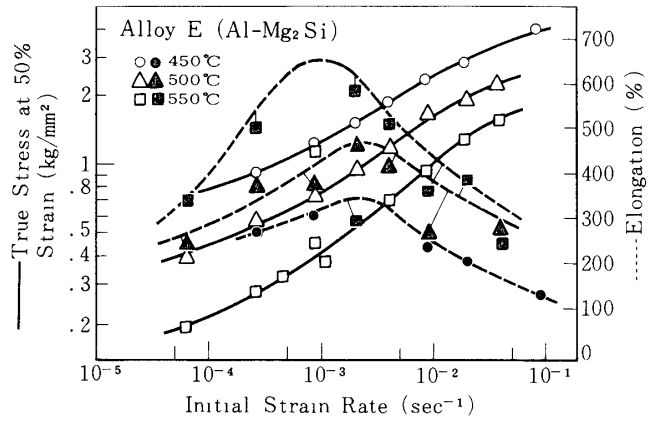


図 24 合金Eの450°C~550°Cにおける変形応力, 伸びと初期歪速度の関係

表 2 合金Eの450~550°Cにおけるm値と最大伸び

Temperature (°C)	m	Maximum elongation (%)
450	0.30	330
500	0.36	460
550	0.40	650

性を示すことが知られる。

図25に580%まで変形された合金Eの試験片外観を示す。この段階でもゲージ部はほとんどくびれを生じることなく一様に変形していることがわかる。図26は破断まで変形された合金Eの金属組織を変形前のそれと比較したもので、若干粒径の増大は認められるものの、変形後も等軸な結晶粒組織は維持されている。

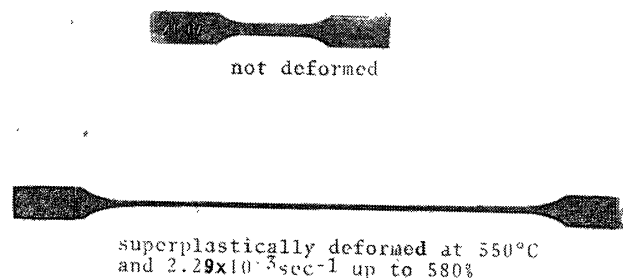


図25 580%まで変形された合金E試験片の外観

合金Eについて超塑性変形後に表面のボイド近傍を走査電子顕微鏡観察したところ、Zn-Al〔7〕で認められたものとよく似たヒゲ結晶状に伸びた細長い結晶粒が随所に見出された。図27はその一例で、このようなヒゲ状結晶は試験雰囲気が大気中、真空中の如何にかかわらず認められたことから、材料と雰囲気の相互作用により生じたものではなく、変形機構そのものに由来していると考えられる。Zn-Al共析合金の電顕内高温引張変形時に認められたヒゲ結晶は亜鉛相から成り、その成長は粒界拡散によって律速されるものと報告されている〔7〕。本実験で認められたヒゲ状結晶がこれと同類のものか否か定かではないが、ヒゲ結晶の成長に必要であるとされている母相と第2相の間の拡散速度の大きな差はAl-Mg₂Si合金でも期待できるので、この合金の場合もZn-Al合金と同じ機構が作用した可能性はある。一方、超塑性変形された試料の表面を観察すると、図28に示したように、応力軸にほぼ平行に細かい縞模様が認められる。この縞模様は真空中での変形においても観察されたことから、上述のヒゲ状結晶と同様に酸化雰囲気の影響によるものではないことがわかる。なお、この縞模様は、これまで粒界すべりの形跡としてMg-Al共晶合金〔8〕、Mg-6%Zn-0.5%Zr合金〔9〕、Zn-Al共析合金〔10〕、Al-Zn-Mg固溶体〔11〕で観察されているstriated bandとは異なり、結晶粒内を含めて試料表面全体にわたって認め

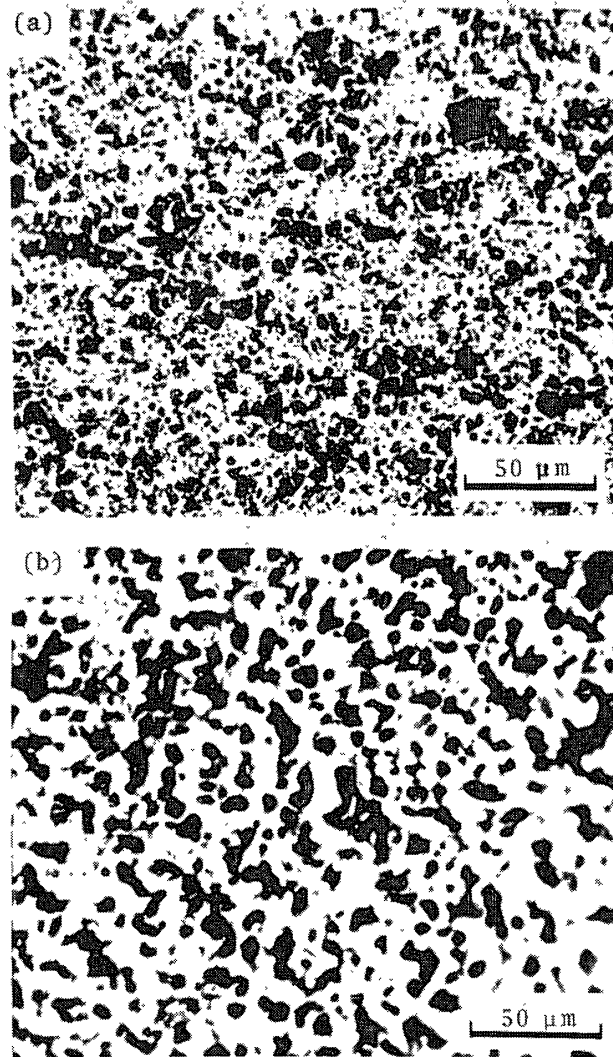


図26 合金Eの変形前(a)および超塑性変形後(b)の金属組織の比較

られるのが特徴である。

3.5 Al-Si-Ni 系合金

本系共晶合金は図29より知られるように、Al-Ni₃Al₃-Siの3相から成り、融点は567℃である。供試材の金属組織はSi相(灰色)がNiAl₃相に比して若干大きいものの、一般に微細でかつ等軸である(図4(h))。室温~550℃における初期歪速度 $1.78 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ での応力-歪曲線は図30の如くなり、またこれより求めた0.2%耐力、引張強さ、全伸びと温度の関係が図31である。これらの図から、この変形速度では約450℃以上で超塑

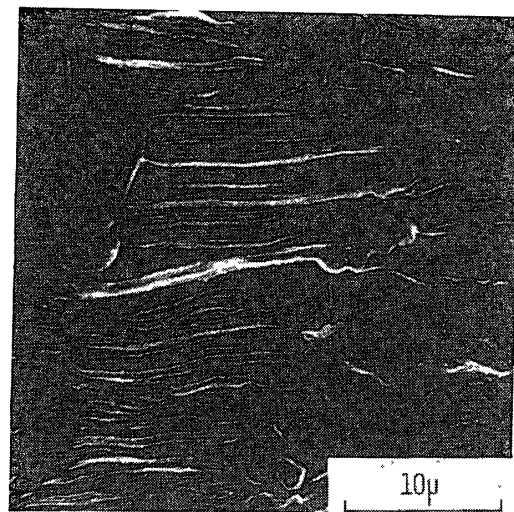
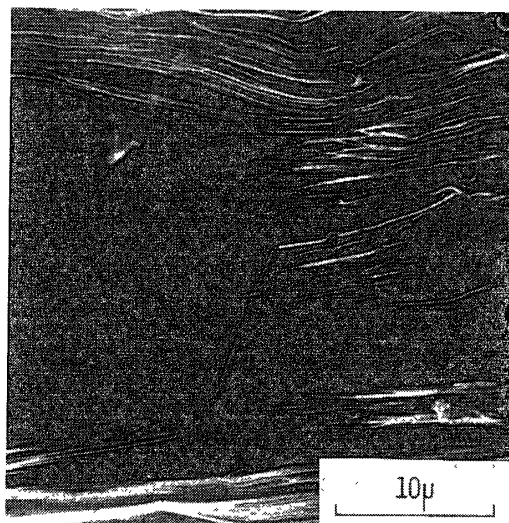


図27 合金Eのボイド近傍に形成されたヒゲ状結晶 (走査電子顕微鏡写真)
 $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 1.04 \times 10^{-3}\text{ sec}^{-1}$, $\dot{\epsilon} = 300\%$

図28 超塑性変形された合金E試料表面の縞模様
 $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 1.04 \times 10^{-3}\text{ sec}^{-1}$, $\dot{\epsilon} = 100\%$

性的傾向が現われることが知られる。そこで $450, 500, 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ の各温度で種々の歪速度での応力-歪曲線, 変形応力および伸び対歪速度の関係を求めるとそれぞれ図32, 図33のようになり, また m 値と歪速度の関係は図34の如くなる。温度が上昇するとともに m の最大値は 0.3 から 0.5 へ増大し, これに伴って最大伸びも 150% から 310% へ上昇している。図35は変形後の金属組織をみたもので, 結晶粒の応力軸方向への伸長は認められず, 粒成長も少ないように思われる。

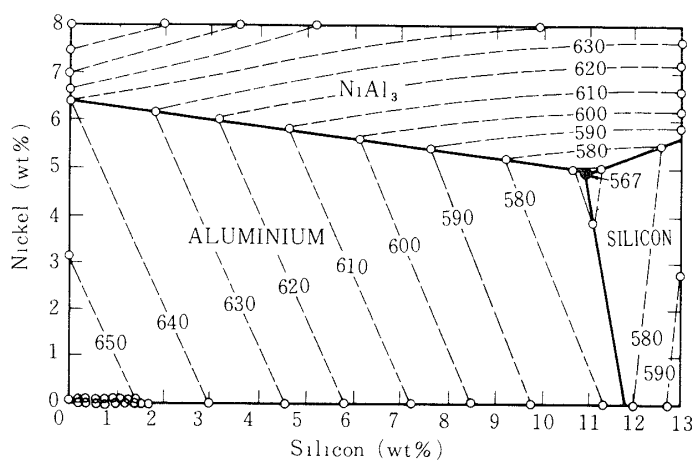


図29 Al-Si-Ni系平衡状態図(液相面), 黒丸印は供試材の組成を示す

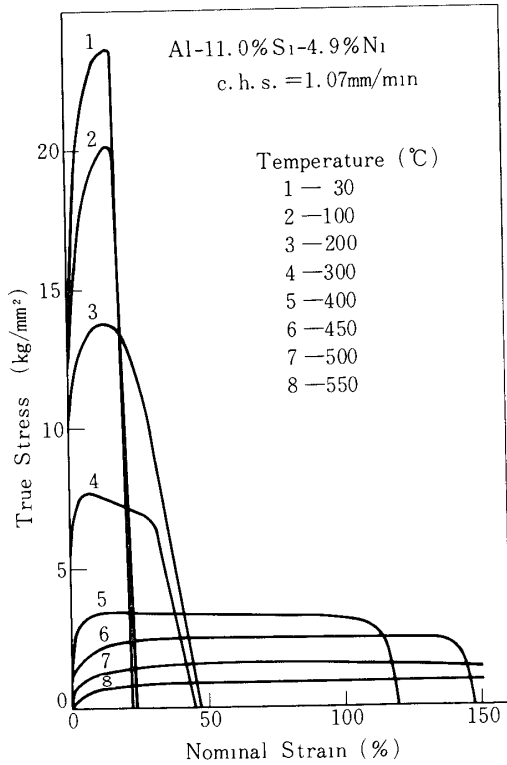


図30 Al-11.0%Si-4.9%Ni合金の室温～550℃における応力-歪曲線

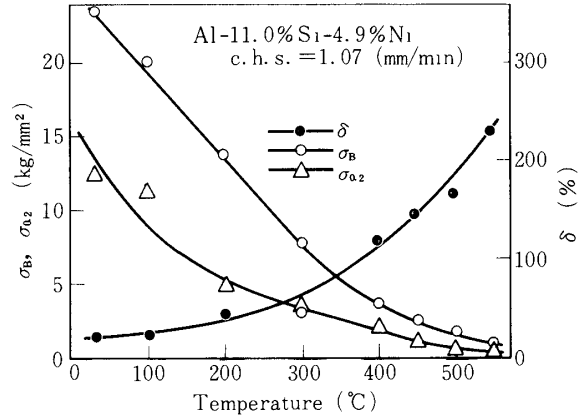
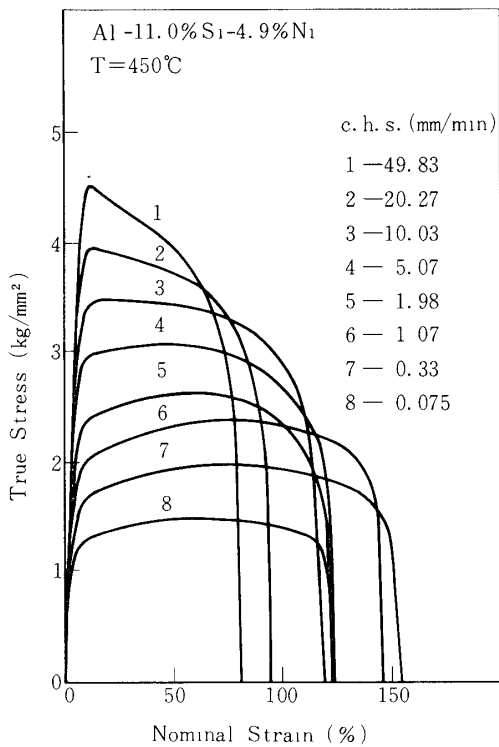
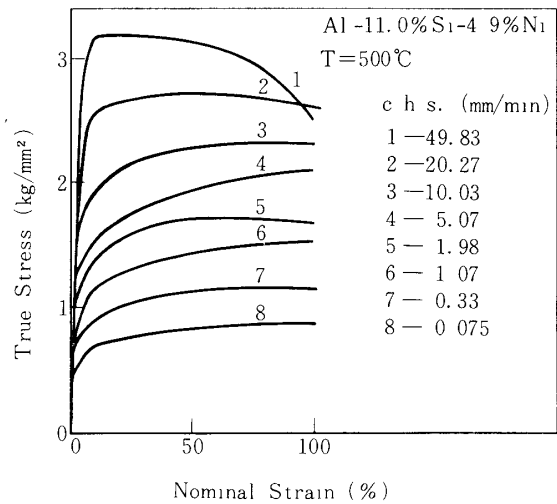


図31 Al-11.0%Si-4.9%Ni合金における0.2%耐力、引張強さおよび伸びと温度の関係



(a)



(b)

図32 Al-11.0%Si-4.9%Ni合金の450℃(a), 500℃(b), 550℃(c)における応力-歪曲線

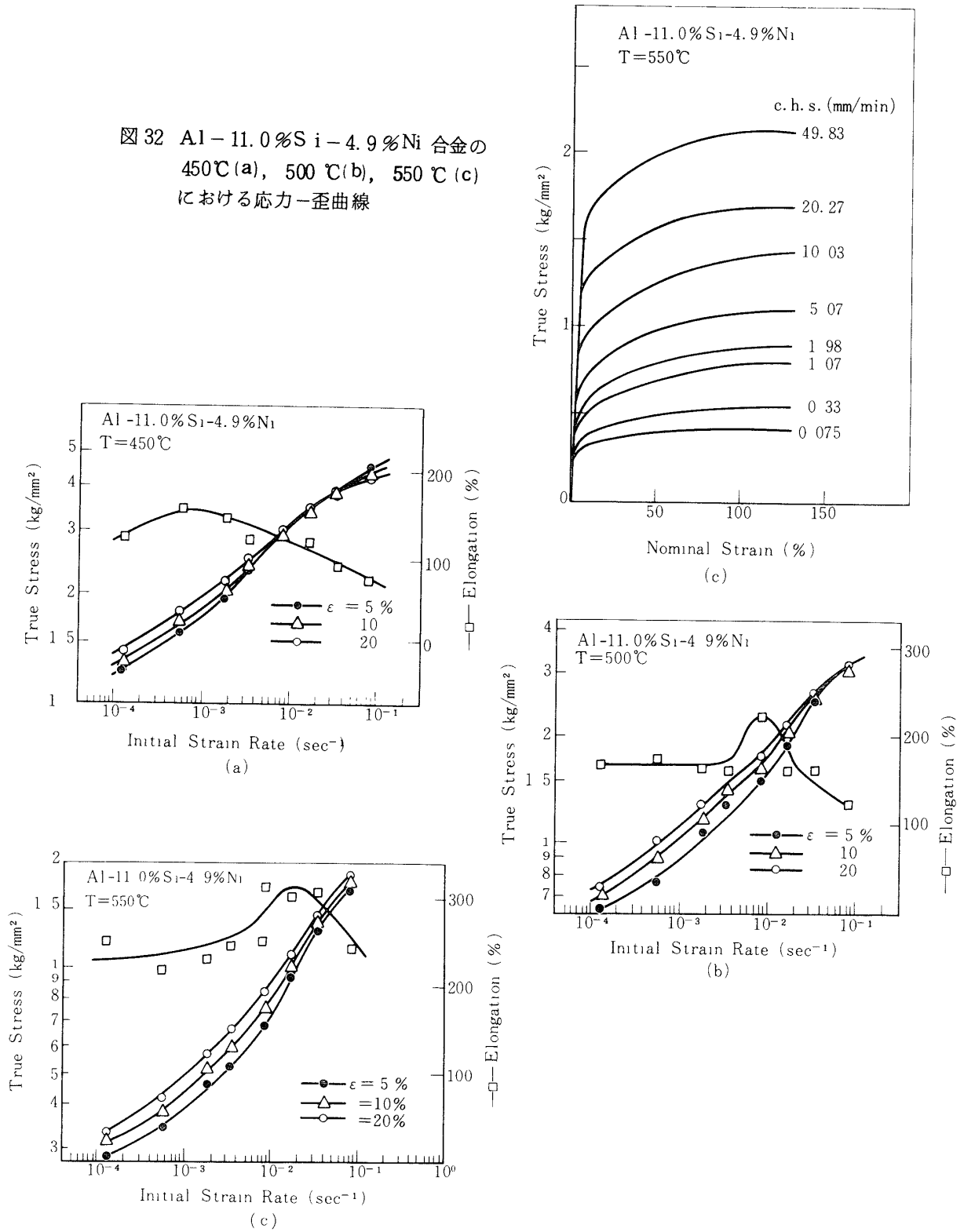


図33 Al-11.0%Si-4.9%Ni合金の450℃(a), 500℃(b), 550℃(c)における変形応力, 伸びと初期歪速度の関係

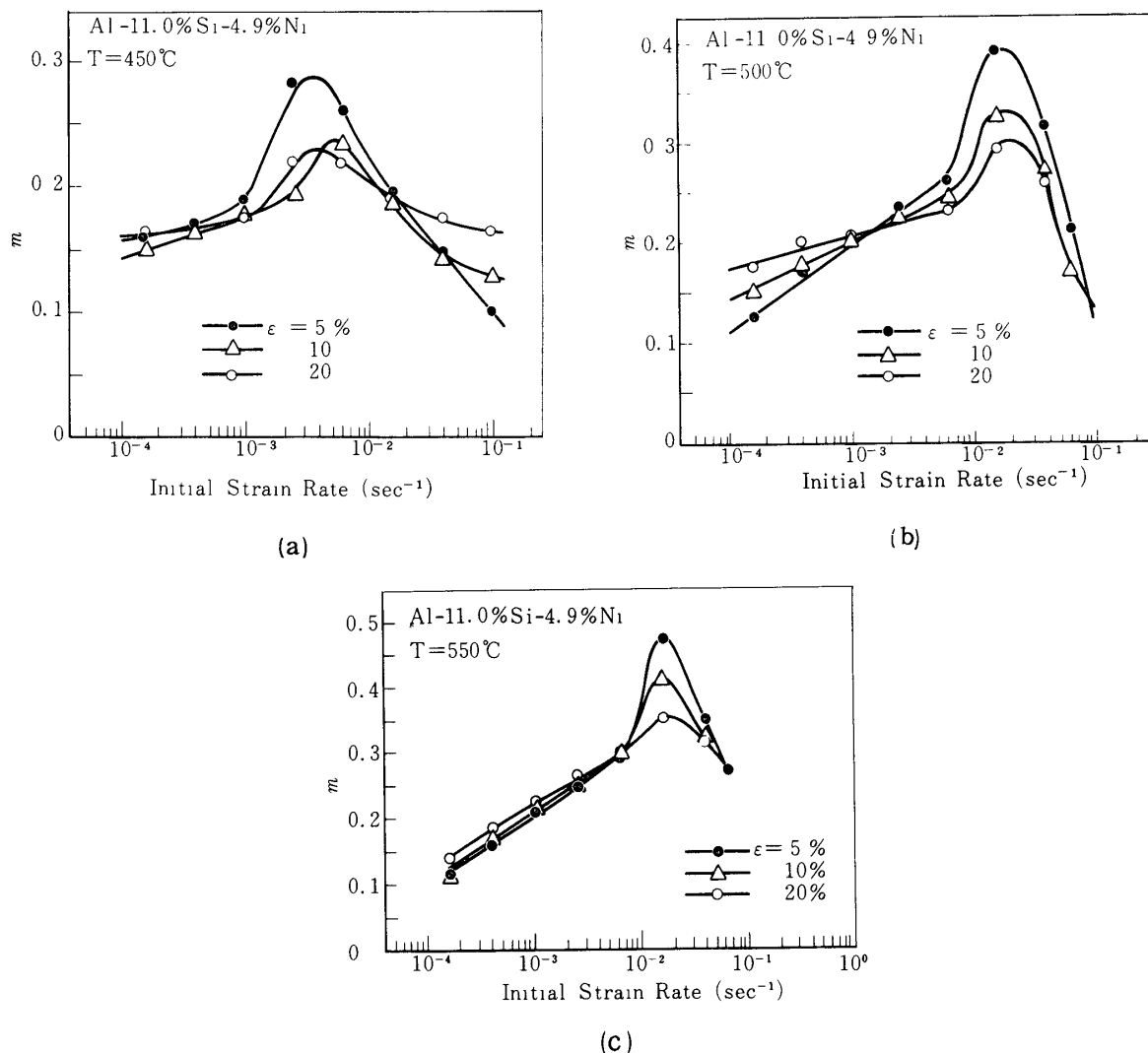


図34 Al-11.0%Si-4.9%Ni合金の450℃(a), 500℃(b), 550℃(c)における m 値と初期歪速度の関係

3.6 Al-Ni系合金 [33]

Al-6.4%Ni共晶合金は母相アルミニウムと体積分率10%〔35〕の第2相Ni₃Al₂より成り共晶温度は640℃である。本系合金の超塑性に関しては、これまでPresnyakovら〔1〕により最高伸びは66%で超塑性は示さないものとされてきた。しかし、本実験の結果では、図36の応力-歪曲線および図37の0.2%耐力、引張強さ、伸び対温度の関係から知られるように、550℃で200%強、570℃で250%の伸びを示しており、十分とはいえないまでもかなりの超塑性的傾向が認められた。Presnyakovらの求めた伸びが小さかったのは、おそらく結晶粒組織が図4(i)に示した本実験の試料のそれに比べて相当粗かったことによるものと推測される。

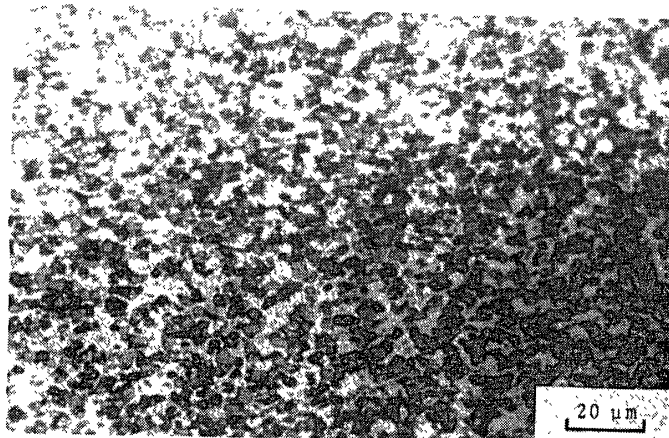


図35 Al - 11.0% Si - 4.9% Ni 合金の超塑性変形後の金属組織
 $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 8.45 \times 10^{-3}\text{ sec}^{-1}$, $\delta = 313\%$

550℃において種々の歪速度で求めた応力 - 歪曲線を図38に示す。また同図より求めた変形応力および伸びと初期歪速度の関係、 m 値と初期歪速度の関係をそれぞれ図39、図40に示す。 m の最大値は5%歪で0.37であった。

超塑性変形された試料の金属組織は、図41にみられるように粒径はわずかに増大しているようであるが、等軸組織は維持されている。また破断部近傍の組織写真(図42)より、この合金の場合も所々に存在する大きな NiAl_3 相のまわりで発生・成長したボイド同士の連結が破断につながっているものと考えられる。

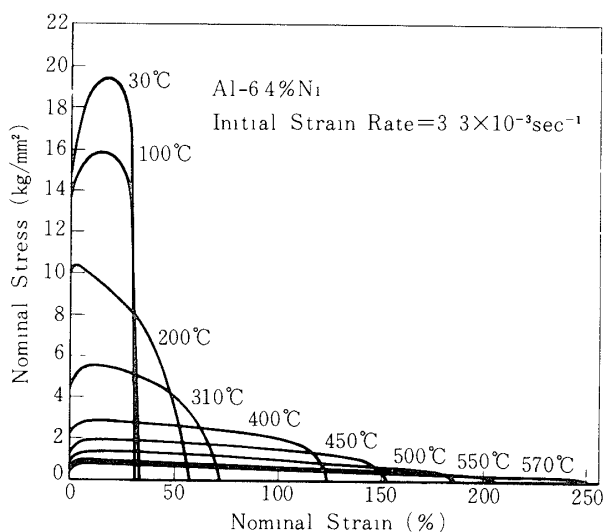


図36 Al - 6.4%Ni 合金の室温～570℃における応力 - 歪曲線

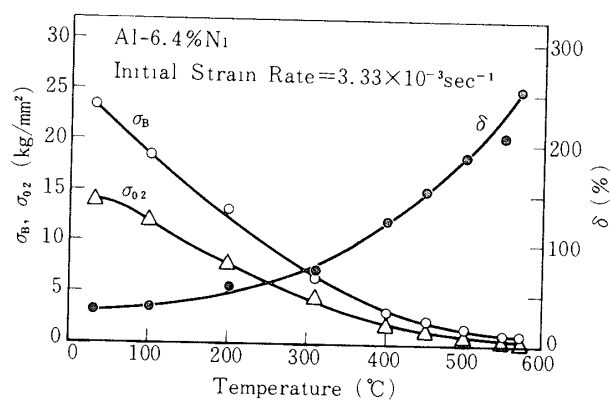


図37 Al - 6.4%Ni 合金の0.2%耐力、引張強さ、伸びと温度の関係

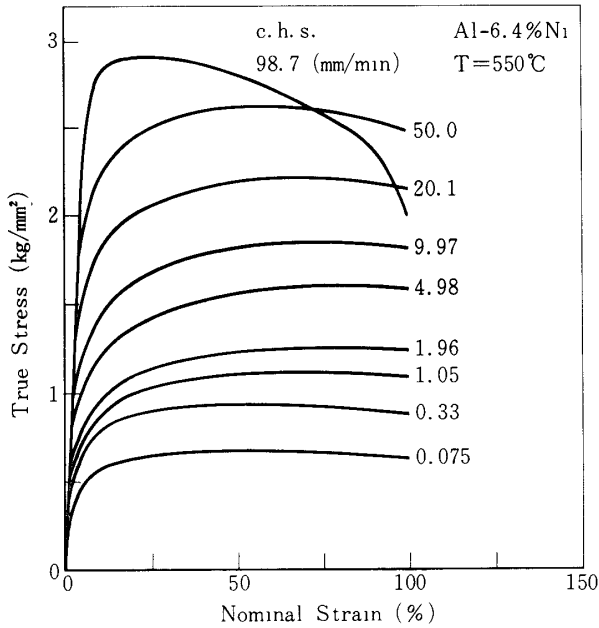


図 38 Al-6.4%Ni 合金の 550°C における種々の歪速度での応力-歪曲線

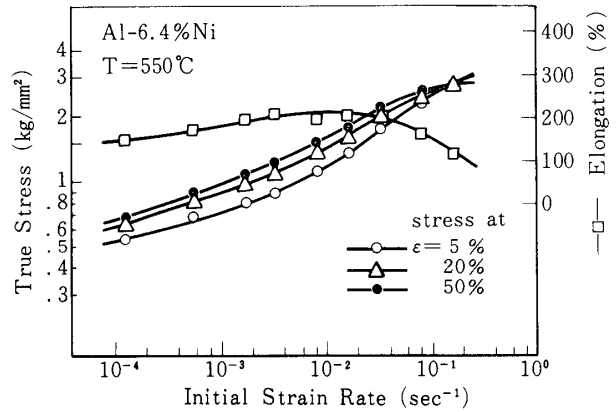


図 39 Al-6.4%Ni 合金の 550°C における変形応力、伸びと初期歪速度の関係

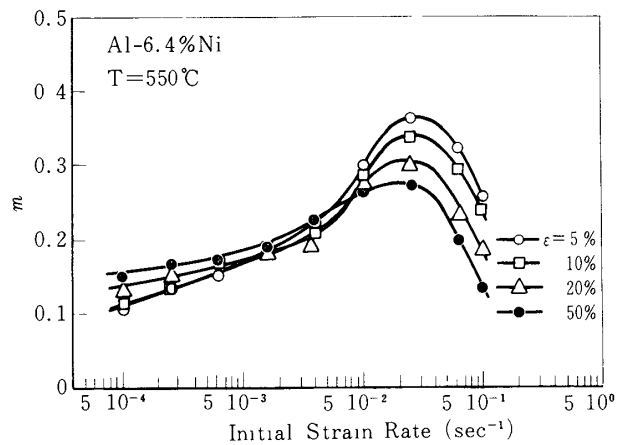


図 40 Al-6.4%Ni 合金の 550°C における m 値と初期歪速度の関係

3.7 Al-Si 系合金

この系では Al-11.7%Si 共晶組成のほか、Al-7%Si 亜共晶、Al-17%Si 過共晶組成の合金試料についても調べた。Al-17%

Si では粗大な初晶 Si が散見されたものの、

3 合金とも概して連铸組織は良好であった。また、铸造後強加工と熱処理を施した供試材の組織も図 4 (j), (k), (l) にみられる如く微細、等軸であった。

Al-Si 共晶合金については、やはり Presnyakov ら [1] が 120% の最大伸びしか得られず超塑性は示さないと報告しているが、本実験の結果では共晶、過共晶のいずれにおいても 300% 以上の伸びを示すことが明らかにされた。

図 43~図 46 に各合金の引張試験結果がまとめられている。本系合金の特徴は、 $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$ 関係がほぼ直線となり、 m 値が歪速度にほとんど依存しないことである。550°C での最大伸びと m 値はそれぞれ、Al-7%Si : 220%, 0.17, Al-11.7%Si : 470

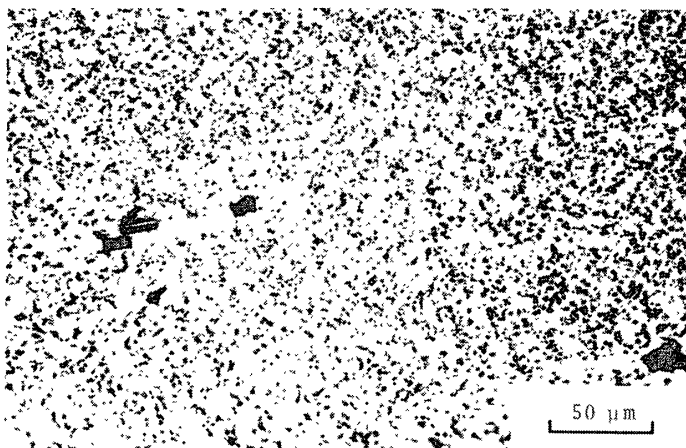


図41 Al-6.4%Ni合金の超塑性変形後の金属組織。 $T = 570^{\circ}\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 3.33 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$, $\delta = 252\%$, 引張軸は水平方向

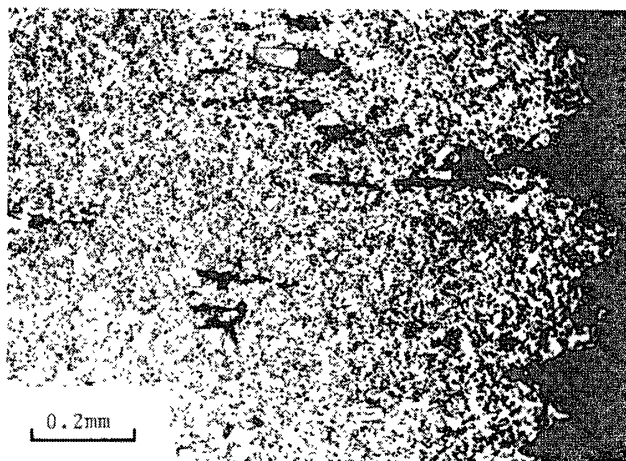


図42 Al-6.4%Ni合金の破断部近傍組織。 $T = 570^{\circ}\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 3.33 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$, $\delta = 252\%$

%, 0.28, Al-17%Si : 320%, 0.29であった。

変形後の金属組織を示す図47にみられるように, 3合金とも等軸性は保たれているが粒径はかなり増大していることから, この種の組織変化がこの合金の延性向上を妨げる一因になっ

ているものと考えられる。

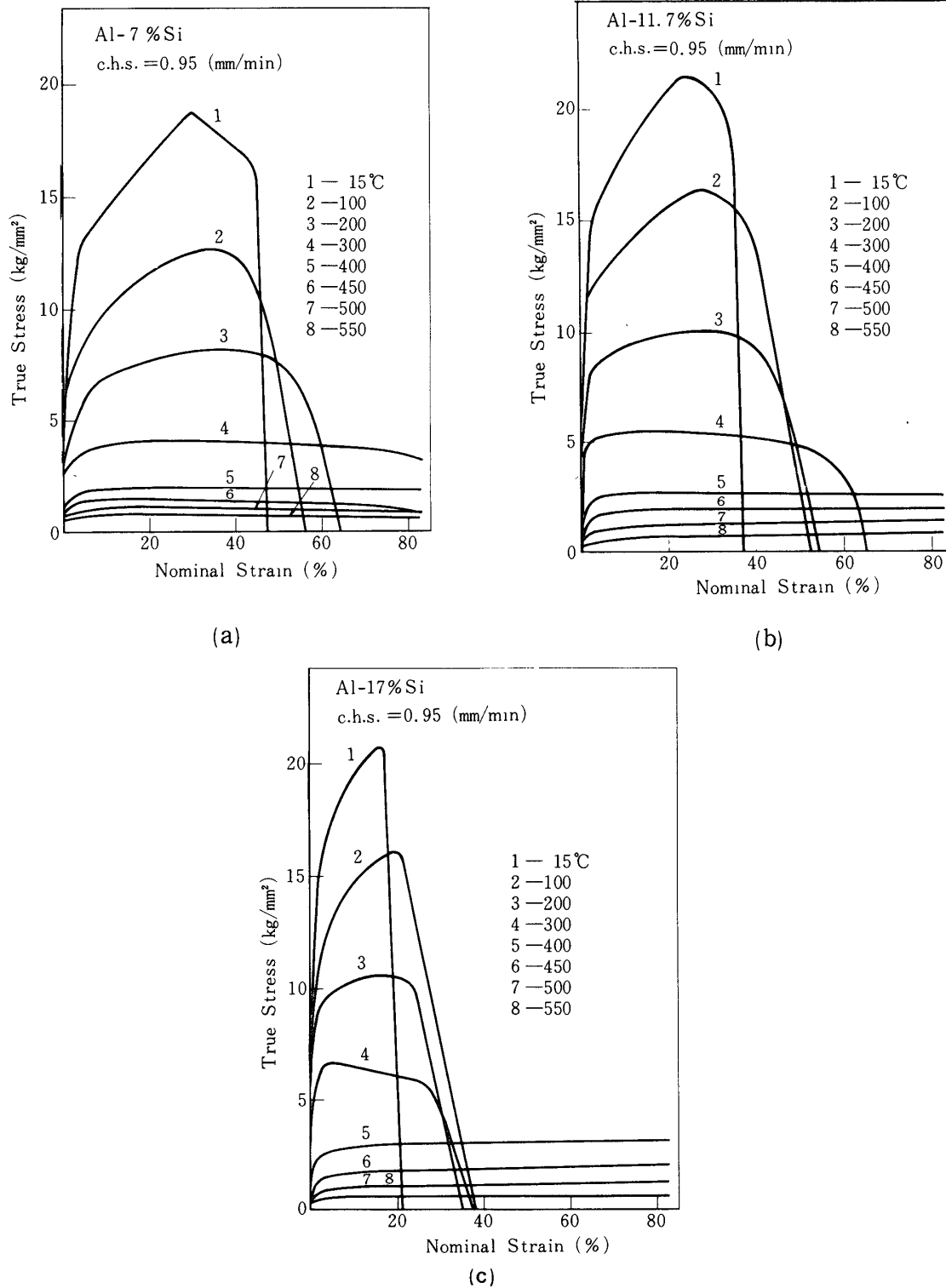
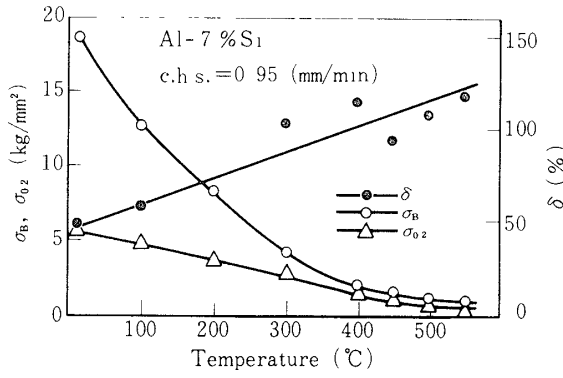
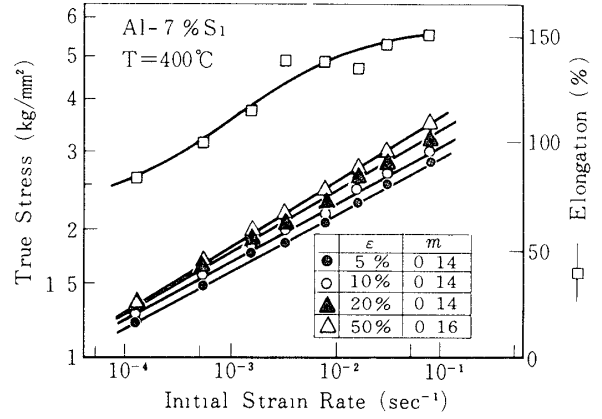


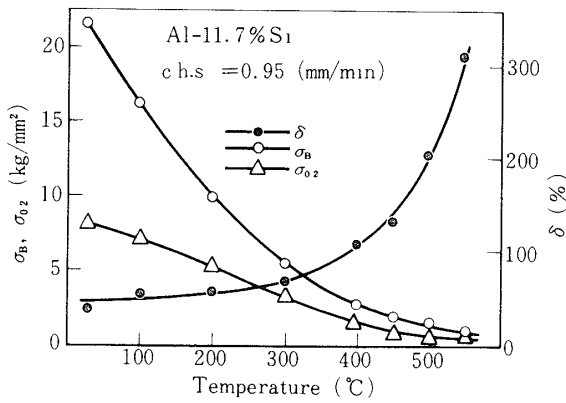
図43 Al-7%Si (a), Al-11.7%Si (b), Al-17%Si (c)の室温~550°Cにおける
応力-歪曲線



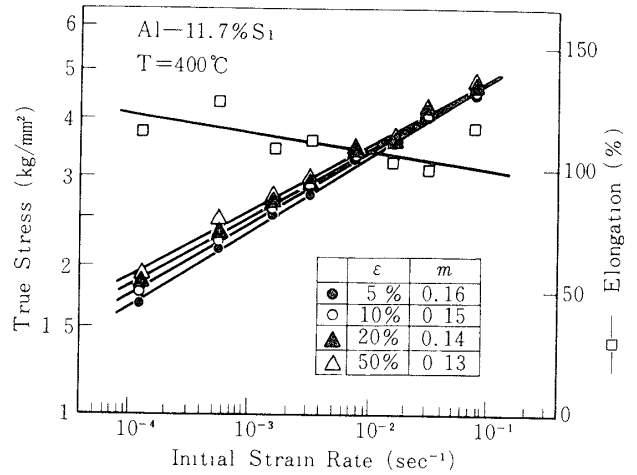
(a)



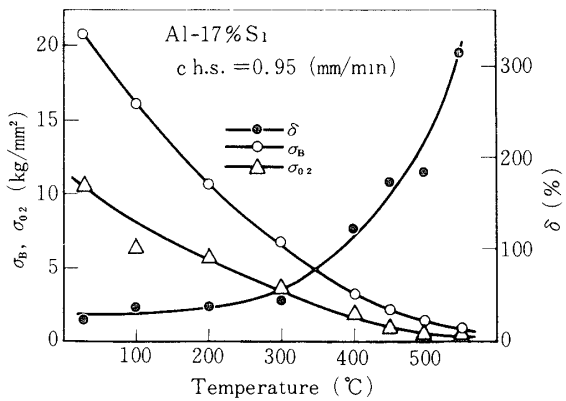
(a)



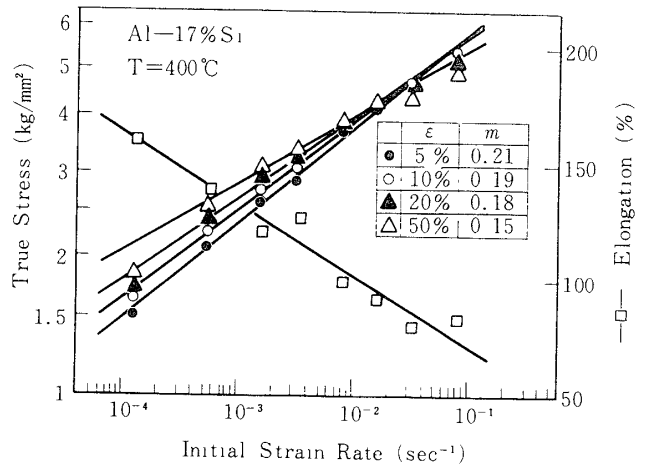
(b)



(b)



(c)



(c)

図44 Al-7%Si (a), Al-11.7%Si (b), Al-17%Si (c)の0.2耐力, 引張強さおよび伸びと温度の関係

図45 Al-7%Si (a), Al-11.7%Si (b), Al-17%Si (c)の400°Cにおける変形応力および伸びと初期歪速度の関係

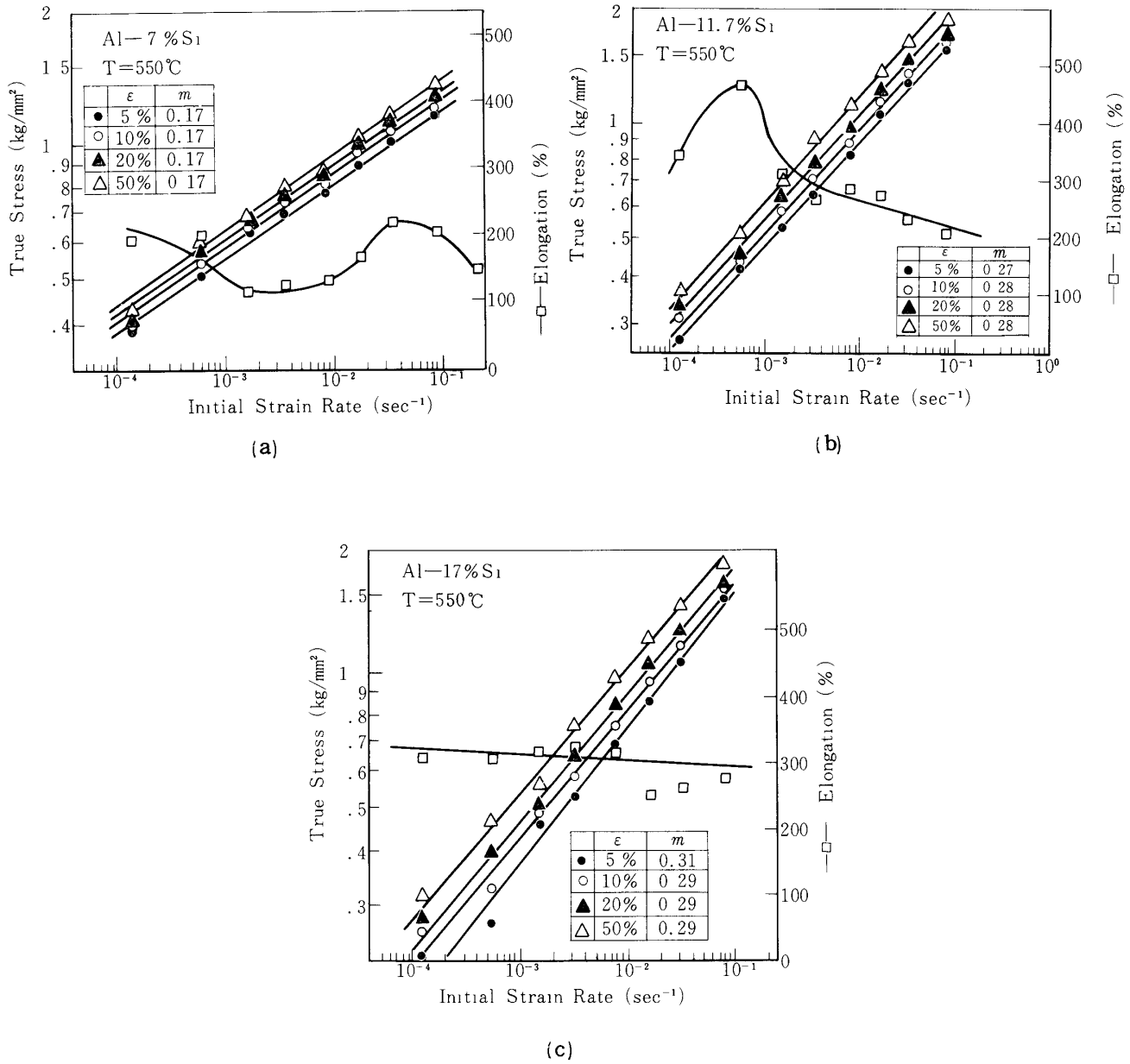


図 46 Al-7%Si(a), Al-11.7%Si(b), Al-17%Si(c)の550°Cにおける変形応力および伸びと初期歪速度の関係

4. 検 討

4.1 実用材料としての超塑性合金

以上述べた如く、本実験では主として共晶組成のアルミニウム合金の超塑性挙動を調べたが、実用的観点に立つならば超塑性材料は高温での高変形態・低変形抵抗という特性に加えて、室温を中心とした使用温度での高い強度が要求される。微細結晶粒組織より成る2相または3相共晶合金の場合、いわゆるHall-Petch効果に加えて第2相粒子による分散硬化作

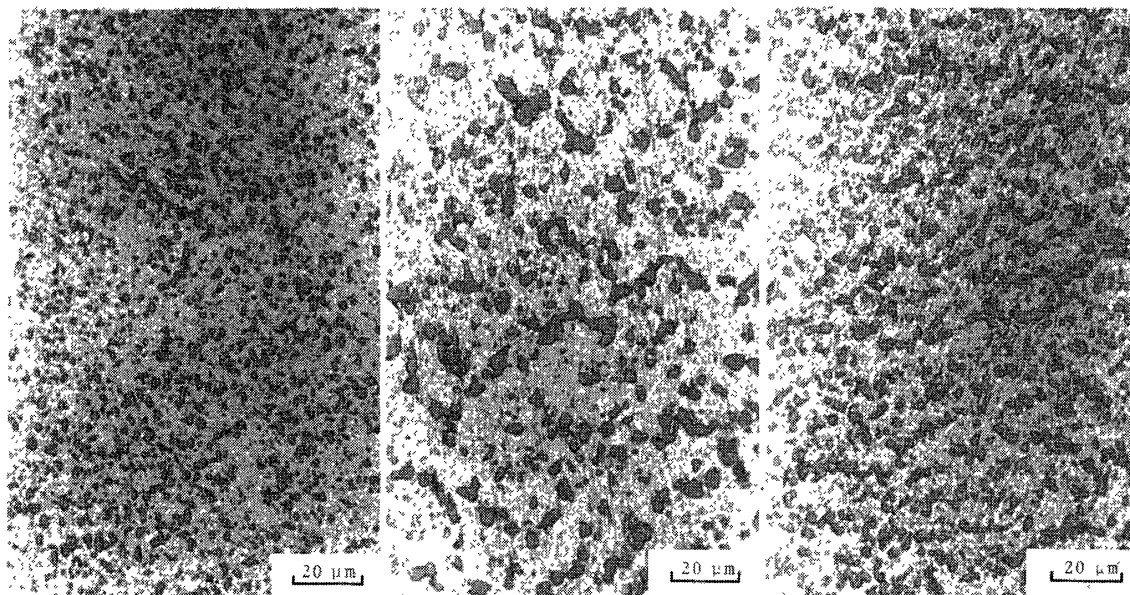


図 47 Al-7%Si (a), Al-11.7%Si (b), Al-17%Si (c) の破断後の金属組織。
 $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\delta = 223\%$ (a), 313% (b), 250% (c), 引張軸は上下方向

用により強度向上を図ることが期待できる。さらに、母相アルミニウムがある程度の合金元素あるいは第2相を固溶し得る場合には、固溶体硬化や時効硬化をも期待することができる。本実験に即していえば、3.4で述べた合金E (Al-Mg₂Si 擬2元共晶合金) では分散硬化と時効硬化が、また合金Mでは分散硬化とMgによる固溶体硬化がそれぞれ常温強度に大きく寄与していることが示されている〔12〕。そして、合金MではMg₂Si粒子の存在により、実用耐熱合金のひとつであるSAPに匹敵する引張強度の温度依存性を示すことも知られている〔12〕。母相の時効硬化はCuを含むAl-Cu-Mg系、Al-Cu-Si系、Al-Cu-Ni系のほか、Al-Si系合金においても期待できよう。

ところで、共晶合金は一方向凝固法により第2相を整列化させることによって繊維強化金属 (Fiber Reinforced Metals) として高い強度を発揮し得ることが知られている。本研究で用いた試料のうち、Al-Si-Ni, Al-Cu-Si, Al-NiおよびAl-Si系共晶合金については、すでに一方向凝固材の機械的性質が調べられている〔13~16〕。そこで、本実験で得た連铸圧延材の室温~300℃における引張強さをこれら一方向凝固材のそれと比較したものが図48である (Al-Cu-Si合金については連铸圧延材のデータを得ていないので比較できなかった)。図から明らかのように、Al-Ni合金では一方向凝固材の方がかなり高い強度を示すが、Al-Si合金では逆に連铸圧延材の方が大きな引張強さを有し、またAl-Si-Ni合金では室温~100℃において連铸圧延材と

一方向凝固材はほぼ同程度の引張強さを示している。さらに図中に併記した伸びのデータを比較してみても、3合金とも連铸圧延材の方が一方向凝固材よりはるかに優れた延性をそなえていることがわかる。このように、微細な結晶粒組織から成る連铸圧延材は、繊維強化を利用した一方向凝固材と比べて遜色のない強度特性を示し、熱間加工性がきわめて優れていることをも考えあわせるならば、将来有望な実用材料となり得ることが期待される。

4.2 超塑性変形の機構について

超塑性材料の開発に当たっては、超塑性の現象論的特徴を整理するのみならず、変形機構に関する理解もまた不可欠であることはいうまでもない。超塑性変形の機構としては、当初Nabarro〔17〕やCoble〔18〕の提唱した拡散クリープが有力視されたが、歪速度の理論値が実測値に比べて数桁小さいこと、変形応力の歪速度感受性指数 (m) の実測値が多くの場合理論値1より小さくなること、超塑性変形後も等軸結晶粒組織が維持され、引張軸方向に長く伸びたような結晶粒は観察されないこと、などの理由からこれらのモデルは超塑性変形の主たる機構とはなり得ないものと考えられる。また、超塑性変形によって結晶粒が細長く伸ばされることがないことから、結晶粒内のすべりの寄与は重要でないと考えられる。その後、多くの実験事実から結晶粒界すべり過程が超塑性の主要な機構であるとする見解が大勢を占めるに至った〔19〕。

さらに最近では、電顕内直接観察結果から、原子拡散により支配された結晶粒同士の位置交換 (switching) に基づくモデル〔20, 21〕も提案されている。いずれにせよ、実際の超塑性変形はこれらの機構が単独ではなく、いくつか同時に活動することによって進行し、変形条件に応じてそれぞれの寄与率も変化するものと考えられる。

ところで、超塑性変形が単純に2つの過程すなわち粒界すべりと粒内すべり (結晶学的すべり) のみによって起こるものとして、これら2過程の全体への寄与について考えてみる。粒界すべりは、これを粒界転位の粒界面に沿ったすべり+上昇運動として考えてみればわかるように、転位の "viscous motion" により生じているものとみなすことができる。一方、粒内すべりは、溶質原子による atmosphere dragging などを無視できる場合*は、転位

*後述するSn-Pb共晶合金は常温でSn-0.2 at %Pb および Pb-3 at %Sn 各固溶体の2相より成っている。これらは単相としてはいずれも転位の atmosphere dragging を無視できる合金であると考えられる。ちなみに、Weertman〔26〕によれば、Pb-4.4 at %Sn 合金多結晶は150~300℃において $\dot{\epsilon}_s \propto \sigma^{4.5}$ なる純金属型の関係に従う。ただし、 $\dot{\epsilon}_s$ は定常クリープ速度、 σ はクリープ応力である。

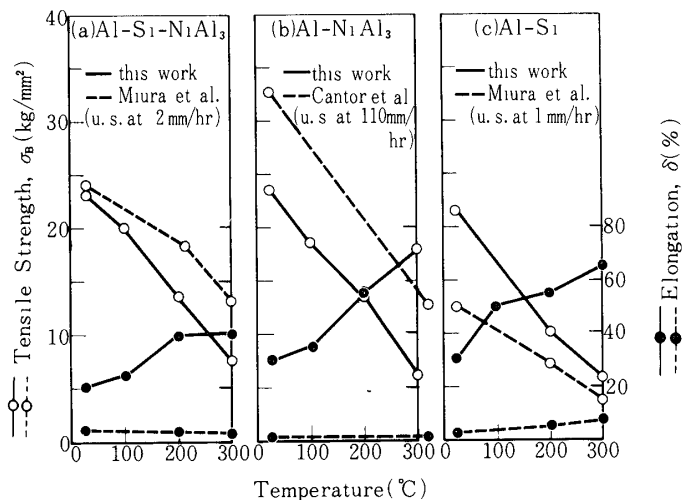


図48 連铸圧延材と一方向凝固材の室温~300℃における変形特性の比較
(a) Al-Si-Ni 共晶合金
(b) Al-Ni 共晶合金
(c) Al-Si 共晶合金

の“free flight motion”により生じているものと考えられる。viscous motion と free flight motion ではその弾性エネルギーの解放の仕方に差があり、前者に比較して後者の方がより多くのエネルギーを放出するものと考えられる。そこでわれわれは、上述の如き転位の運動形態の差異を敏感に反映する Acoustic Emission (AE) を測定することにより、超塑性変形において粒界すべりのような viscous motion と粒内すべりのような free flight motion のいずれが主要な役割を果たしているかを検討した。

AEの測定方法および装置は著者の1人がすでに報告したものと同一である〔22〕ので詳細は省略し、測定方法のブロック図のみを図49に示しておく。音波検出には共振周波数140 kHzのセンサーを使用した。実験に用いた試料は、AE測定に好都合な室温にて1000%以上の伸びを示すSn-38.1%Pb共晶合金である。純度99.9%の素材を大気溶解、押出、圧延後図50に示したような形状の引張試験片を切り出し、適当な熱処理によって5種類の結晶粒径に調整したものを室温引張試験に供した。粒径は1~12 μm の範囲である。なお、試験時以外は室温における組織変化を防ぐため試料は液体窒素中に保存された。

図51はSn-Pb合金の m 値と歪速度の関係に及ぼす粒径の影響をみたもので、 m 値は同一試料について引張速度を段階的に急変する方法〔23〕により決定した。* 図から明らかのように、粒径の増大に伴って m 値のピークは低歪速度側に移行しているが、 m の最大値は約0.55でほぼ一定である。

粒径1.2 μm の試料の m 値が最大となる歪速度 $1.25 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$ にて各試料を引張った時のAEおよび変形応力に及ぼす粒径（あるいは m 値）の影響をみたものが図52である。図より、AEピーク電圧、 m 値、全伸びおよび0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ の粒径に対する関係を求めると図53のようになる。この図から明らかのように、ある臨界粒径 d_c （今の場合 $d_c \simeq 7 \mu\text{m}$ ）

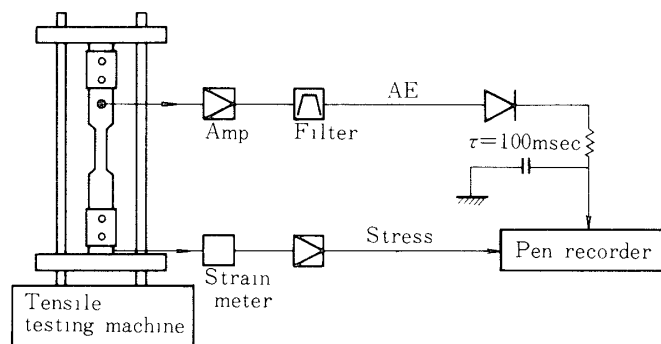


図49 Acoustic Emission 測定システム

* この場合、歪速度としては引張速度急変直前のゲージ部長さで急変後の引張速度を除いた値を用いた。

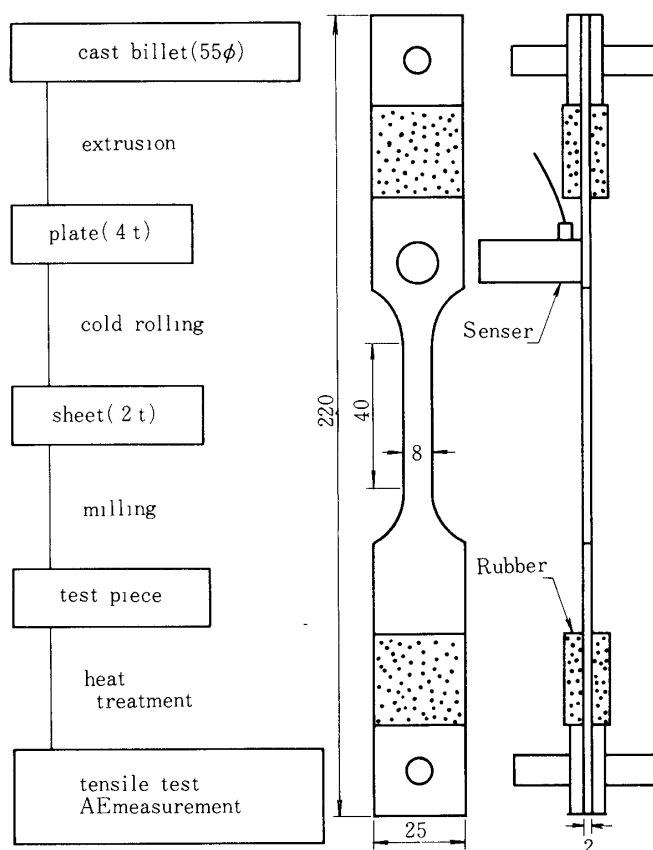


図 50 AE測定用Sn-Pb共晶合金引張試験片の作成工程、形状および寸法

以下ではAEレベルはほとんど0で、粒径の増加とともに微増する傾向がみられるが、 d_c 以下の範囲ではAE出力はかなり大きくかつ粒径の増加とともに次第に減少している。また d_c 以下では伸び、 m 値とも大きな値を示しつつ粒径の増加とともに減少し、 $\sigma_{0.2}$ は逆に増大するという超塑性特有の挙動が認められる。したがって、 d_c 以下の超塑性変形領域においてAEの発生はほとんどないことがわかる。

一方、 d_c 以下の粒径範囲では伸び、 m 値とも小さく、 $\sigma_{0.2}$ は粒径の増大とともに減少し通常材料型の変形挙動が認められた。この領域でAEは粒径の増大とともに減少したが、これは多結晶アルミニウムで観測されたAEの粒径依存〔24〕と同じ傾向である。

このような、超塑性変形下でのAEがきわめて小さいという事実は、最近Zn-0.4%Al合金においても見出されており〔25〕、超塑性が粒界すべりのような粘性的流動の支配的寄与により生じていることのひとつの有力な証左を与えるものと思われる。また、通常型（非超塑性的）塑性変形では、結晶粒単位あるいはセル単位での転位のfree flight motionがAE発生 of の主要因であると考えられる。

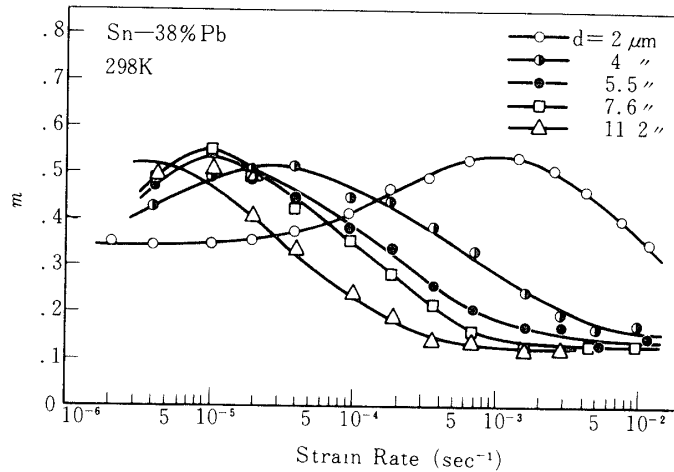


図 51 Sn-Pb 共晶合金の m 値と歪速度の関係に及ぼす粒径の影響

4.3 超塑性材料開発のための指針

4.2 で述べたように、超塑性変形を支配している具体的な機構については現在までのところ十分解明されているとはいえないが、本実験結果ならびに従来の報告を吟味することにより、超塑性材料の開発に当たって考慮すべき諸点を指摘することは可能である。

第1点はいうまでもなく材料の結晶粒組織をできるだけ細かくし ($1 \mu\text{m}$ のオーダーまたはそれ以下)、かつその熱的安定化を図ることが肝要である。粒度の微細化自体は純金属でも急速凝固、強加工+熱処理、あるいは微細化作用のある合金元素の微量添加 (例えば Al に対する Ti や Zr) により実現可能ではあるが、高温での熱的安定性に欠けるため超塑性は期待し難い。この意味から、凝固組織そのものが細かく、第2相の存在によって粒成長が抑制される共晶合金は本来的に超塑性を示し易いことになる。しかし、共晶組成でなくとも、上述の条件をほぼ満たす合金であればやはり超塑性は期待されるはずで、実際、本実験で示された Al-Si 過共晶合金をはじめ、Al-Cu 亜共晶合金 [26]、Al-Zn-Mg 固溶体 [3]、Al-Mg 固溶体 [27] で大きな伸びが得られている。なお、bcc 構造を有する β スズおよび β 黄銅では、数百 μm という大きな結晶粒径にもかかわらず超塑性が見出されている [28]。

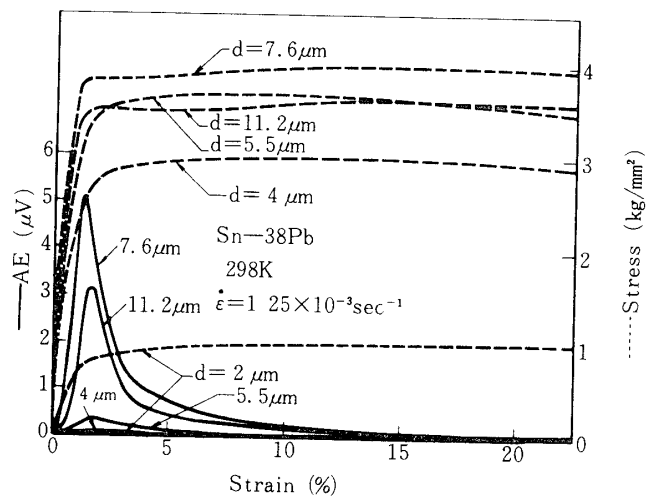


図 52 種々の粒径の Sn-Pb 共晶合金における応力-歪曲線と AE 挙動

この種の材料では、数%の変形で微小なsub-grain が形成され、これらsubgrain の境界すなわち subboundary が空孔の発生・消滅場所となるため、Nabarro-Herringの拡散クリープ機構が十分に活動した結果超塑性が生じたものと解釈されている。しかし、この機構が作用するためには十分高い拡散速度が必要であり、同じbcc金属でも拡散の遅い β Cu-Al合金では超塑性は認められていない[28]。またfccやhcpなど稠密充填構造の材料においては、拡散が十分でないことから、上述の如き機構は働き得ないものと思われる。

第2点は、第2相の占める体積率の問題である。この体積率は組織の熱的安定化および第2相による分散硬化作用という2面の効果をもち得る。同一共晶系でも、第2相体積率が大きい場合の方が一般に良好な超塑性を示すことが知られている。例えば、 $\alpha + \beta$ の2相から成るCu-10%Al合金およびCu-40%Zn合金では、 α 相と β 相の体積比が1となるような温度で伸びは最大となり[29][30]、単純共晶系のCd-Pb合金においても、伸びの最大値は共晶組成(72 wt% Pb)ではなくCd相とPb相の体積比が1に近い組成で認められている[31]。ただし、体積比が1に近いほど常に良好な結果が得られる訳ではなく、

先に示したAl-Si合金の場合でも共晶組成と過共晶組成の超塑性挙動に大きな差異は認められない。これらの合金は図47にみられるように、高温変形中にかなりの粒成長を示していることから、上述の結果はこの種の組織変化に起因していることも考えられる。

第2相の体積率と分散硬化の関係は、超塑性材料の常温強度の向上を図る場合に重要となる。ただし、後述のように、第2相自体の強度が高すぎると高温での超塑性はかえって損なわれるおそれがあり、両者の兼ね合いを見極める必要がある。

第3点は、第2相自体の性質の問題である。通常の金型鑄造はもちろん、本実験で用いた連続鑄造のように凝固速度が比較的高い鑄造法においても、特殊形状をもった第2相の晶出を避けられない場合がある。この傾向は例えば先に述べた、Al-Ni, Al-Cu-Ni, Al-Si-NiなどNiAl₃が含まれる場合に特に顕著で、この相はしばしば平行六面体形状の粗大粒子として晶出し、鑄造後の加工熱処理によってもこの角ばった形状を壊すことは困難である。このように鋭い境界を有しか

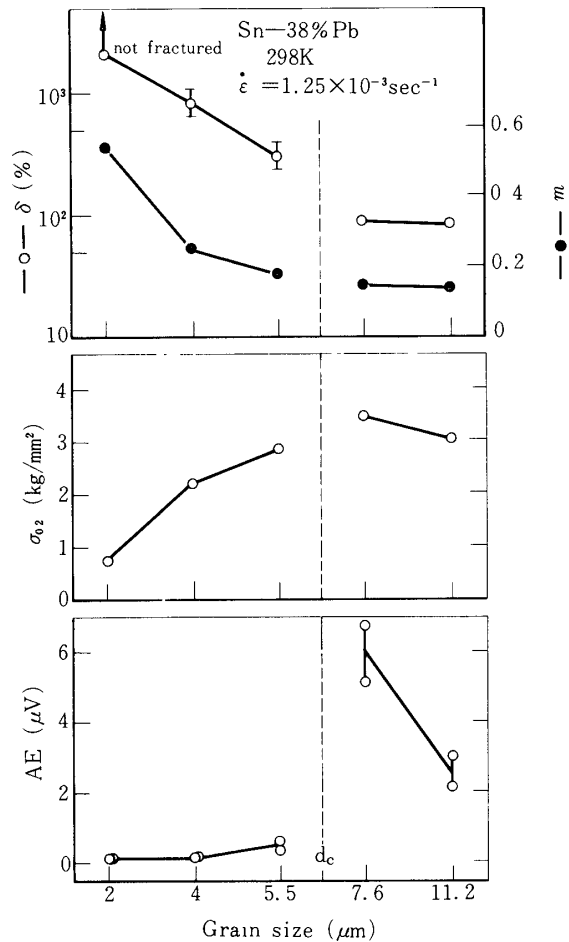


図53 Sn-Pb共晶合金におけるAEピーク出力値、 m 値、伸びおよび0.2%耐力と粒径の関係

つ硬い第2相の近傍は、変形中に応力集中を生じ易く、その結果形成されたボイドの成長がしばしば材料の延性を低下させることが考えられる。Al-Ni 共晶合金で200%程度の伸びしか得られなかったのは、ひとつにはこのような理由によっているものと思われる。形状に加えて、第2相の機械的および物理的性質も超塑性を考える場合重要な因子である。かりに、大きな体積率を占める第2相が母相中に微細かつ均一に分散していても、第2相自体が塑性流動を起こしにくければ、異相境界が粒界すべりを阻止するため大きな伸びを期待することはできない。それゆえ、第2相としては母相に比して強度が高すぎないことが必要であろう。逆に第2相の強度が低すぎても、常温強度の低下というデメリットを招来するので、実用的には両者の妥協点を見出すことが必要となる。

以上述べた事柄は主に2相（あるいは3相）混合組織から成る合金を念頭に置いているが、単相合金でも超塑性現象が生じることはすでに触れたとおりである。しかし、微細結晶粒組織を有すること、粒成長を起こしにくいこと、粒内あるいは粒界拡散が速やかに行なわれることなどはいずれにも共通の条件であると思われる。さらに、材料「開発」という観点に立つならば、ここで述べた引張性質の他に、例えば疲労強度、耐応力腐食性、溶接性、耐食性といった実用上の要請に応え得るものでなければならぬことはいうまでもない。一方、本実験で用いた連続鋳造法は、粉末焼結法や予冷金型鋳造法などこの方面の研究でしばしば採用されてきた製造方法に比べ迅速、簡便であり、かつ均質な素材を得易いという利点もそなえているので、今後新たに注目されてよいであろう。

5. 総 括

超塑性材料開発の基礎データを得ることを目的として、共晶組成を中心とする14種類のアルミニウム基合金の引張変形挙動を調べた。得られた結果を一括表示すれば表3の如くなる。擬二元共晶組成から大きく外れた2種類のAl-Mg-Si合金(M2, S2)以外は、これまで超塑性が出ないとされていたAl-Ni およびAl-Si 各共晶合金を含めて、いずれも良好な超塑性を示した。また、超塑性変形の機構について考察し、粒界すべりのような粘性的塑性流動が超塑性変形を支配していることが示された。さらに、超塑性材料の開発に当たって考慮すべき問題点を指摘した。

特に、ここで諸特性を明らかにしたAl-Mg-Si 3元共晶型超塑性合金は、成形加工後200℃程度に加熱することによって時効硬化を示し、室温引張強さは30 kg/mm²に及ぶこと、[12]比重が純アルミニウムよりさらに小さいこと(2.56)、共晶合金であるため溶接性に優れること、銅や亜鉛を含まないので耐食性も良好と考えられることから、液体推進剤ロケットなどにも利用できる可能性が高いものと思われる。

最後に、有益な討論をいただいた科学技術庁金属材料技術研究所金子純一博士、Acoustic Emission 測定に当たり助言いただいた岸 輝雄助教授ならびに田中 博氏、走査電子顕微鏡観察に協力された斎藤 敏氏に深甚なる謝意を表す。また本実験の遂行に助力を惜しまれなかった森本三郎氏および元学生大塚正二、大久保研一郎、笠原良浩の諸氏に厚くお礼申上げる。

1976年9月4日 材 料 部

表3 各合金の室温および高温変形特性のまとめ

合 金 (wt %)	室温変形特性		高温変形特性			
	σ_B (kg/mm ²)	δ (%)	温 度 * (℃)	** σ_{50} (kg/mm ²)	δ_{max} + (%)	m ++
(a) Al-33Cu-7Mg	34	2	480	-	>600	0.46-0.72§
(b) Al-25Cu-11Mg	32 §§	2	480	-	>600	0.47-0.70 §
(c) Al-14.1Cu-4.7Ni	31	18	550	0.7	520	0.35
(d) Al-25.2Cu-5.2Si	37 §§	3	500	0.6	1310	0.43
(e) Al-8.2Mg-4.7Si (E)	24	20	550	0.5	>580	0.40
(f) Al-9.5Mg-3.4Si (M1)	47 §§	17	500	3	200	0.23
(g) Al-6.5Mg-7.2Si (S1)	22	17	500	0.5	400	0.34
(h) Al-11.0Si-4.9Ni	24	22	550	1.8	320	0.5
(i) Al-6.4Ni	24	32	550	1.2	210	0.37
(j) Al-7.0Si	19	49	550	1.2	200	0.17
(k) Al-11.7Si	21	37	550	1.7	480	0.28
(l) Al-17.0Si	21	21	550	1.4	320	0.29

* 最大伸びが観測された温度

** 最大伸びが得られた温度, 歪速度での歪50%における変形応力

+ 観測された最大伸び

++ 最大伸びが得られた温度, 歪速度でのm値

§ δ_{max} に対応するm値が不詳

§§ 応力-歪曲線上にserrated flowが観測されたもの

参 考 文 献

- [1] Presnyakov, A. A. and Starikova, G. V. : Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Tekh. Nauk, No 1 (1959), 75.
- [2] Holt, D. L. : Trans. ASM, 60 (1967), 564.
- [3] 松木賢司, 山田正夫: 日本金属学会誌, 37 (1973), 448.
- [4] Wilcox, B. A. and Clauer, A. H. : Proc. 3rd Int. Conf. Strength of Metals and Alloys, Inst. Metals and Iron and Steel Inst., (1974).
- [5] Grimes, R., Baker, C., Stowell, M. J. and Watts, B. M. : Aluminium 51 (1975), 720.
- [6] *Equilibrium Diagrams of Aluminum Alloy Systems*, (1961), The Aluminium Development Association.
- [7] 鈴木邦夫, 石田洋一, 市原正樹: 日本金属学会誌, 38 (1974), 920.
- [8] Lee, D. : Acta Met., 17 (1969), 1057.
- [9] Backofen, W. A., Murty, G. S. and Zehr, S. W. : Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), 329.
- [10] Ball, A. and Hutchison, M. M. : Met. Sci. J., 3 (1969), 1.
- [11] 松木賢司, 上埜安英, 山田正夫: 日本金属学会誌, 38 (1974), 219.
- [12] 金子純一: 軽金属, 25 (1975), 303.
- [13] 三浦維四, 浜中人士: 日本金属学会誌, 33 (1969), 1244.
- [14] 三浦維四, 浜中人士: 日本金属学会誌, 36 (1972), 1224.

- [15] Cantor, B. and Chadwick, G. A. : *J. Mater. Sci.*, **10** (1975), 578.
- [16] 三浦維四, 浜中人士 : 日本金属学会誌, **32** (1968), 898.
- [17] Nabarro, F. R. N. : *Proc. Conf. Strength of Solids, Bristol*, (1948), 75.
- [18] Coble, R. L. : *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), 1679.
- [19] 例えば, Raj, A. and Ashby, M. F. : *Met. Trans.*, **2** (1971), 1113.
- [20] Morral, J. E. and Ashby, M. F. : *Acta Met.*, **22** (1974), 567.
- [21] 小林保夫, 安島辰郎, 石田洋一, 加藤正夫 : 日本金属学会講演概要, (1976-4), 57.
- [22] 田中 博, 堀内 良 : 東京大学宇宙航空研究所報告, **11** (1975), 427.
- [23] Backofen, W. A. Turner, I. R. and Avery, D. H. : *Trans. ASM*, **57** (1964), 980.
- [24] 田中 博, 堀内 良 : 日本金属学会講演概要, (1975-10), 189.
- [25] Frydman, R., Pascual, R. and Volpi, R. M. : *Scripta Met.*, **9** (1975), 1267.
- [26] Beghi, G., Matera, R. and Piatti, R. : *J. Mater. Sci.*, **5** (1970), 820.
- [27] 山田正夫, 松木賢司, 吉田保裕, 森田 一 : 軽金属学会講演概要, (1975-5), No. 41.
- [28] Griffiths, P. and Hammond, C. : *Acta Met.*, **20** (1972), 935.
- [29] Taplin, D. M. R. and Sagat, S. : *Mater. Sci. Eng.*, **9** (1972), 53.
- [30] Sagat, S., Blenkinsop, P. and Taplin, D. M. R. : *J. Inst. Metals*, **100** (1972), 268.
- [31] Srinisava Rao, S., Sivakesavam, O. Gbude, S. H. and Tamhanker, R. V. : *Trans. Indian Inst. Metals*, **23** (1970), 44.
- [32] Horiuchi, R., El-Sebai, A. B. and Otsuka, M. : *Scripta Met.*, **7** (1973), 1101.
- [33] 大塚正久, 堀内 良 : 塑性と加工, **16** (1975), 1004.
- [34] Otsuka, M., Miura, Y. and Horiuchi, R. : *Scripta Met.*, **8** (1974), 1405.
- [35] Hertzberg, R. W., Lemkey, F. D. and Ford, J. A. : *Trans. Met. Soc. AIME*, **233** (1965), 342.
- [36] Weertman, J. : *Trans. Met. Soc. AIME*, **218** (1960), 207.
- 補遺 : 本稿の脱稿後, Al-7.6%Ca [37], Al-6%Mg-0.4%Zr [38], Al-10%Zn-0.5%Zr [39], Al-5%Zn-1%Mg-0.5%Zr [39], Al-8%Zn-1%Mg-0.5%Zr [39] の超塑性に関する報文が発表された。これらをも含めた最近の超塑性アルミニウム合金に関する研究動向については文献 [40] を参照されたい。
- [37] Piatti, G., Pellegrini, G. and Trippodo, R. : *J. Mater. Sci.*, **11** (1976), 186.
- [38] Matuki, K. et al. : *Met. Sci.*, July (1976), 235.
- [39] Grims, R., Stowell, M. J. and Watts, B. M. : *Metals Tech.*, March (1976), 154.
- [40] 大塚正久, 堀内 良 : 軽金属, **27** (1977), 85.