アルミニウムにおける焼鈍双晶について*

藤 田 広 志**

ANNEALING TWIN IN POLYCRYSTALLINE ALUMINIUM

HIROSHI FUJITA**

The kinds of annealing twins and their growth processes in aluminium polycrystals were examined by etching pits method and by optical microscopy.

They were obtained from the samples which are rolled to about 10 percent or tensioned to about 50 percent at room temperature respectively, and annealed from 5 minutes to 10 hours at more than 500°C.

These results suggest that there are three kinds in annealing twin and their growth proceeds chiefly by the growth of non-coherent twin boundary along (111) coherent twine boundary in the same way as mechanical twinning in body centered cubic crystals.

But their rates of growth are generally smaller than the normal grain boundary migration, since their growth are accompanied with the formation of coherent twin boundaries.

The results mentioned above are discussed theoretically.

(Received July 30, 1955)

1. 緒 言

面心立方体金属の焼鈍双晶 (annealing twin) の研究は、双晶機構の解析のみならず、工業的にも機械的諸性質の解明に重要なものである。従来、Cu 及び γ -Fe 等の焼鈍双晶に関しては、その機構の解析には未解決の点が多いとはいえ、その存在性は殆んど常識化している状態である。処が同じ面で立方体金属であるAlの焼鈍双晶については、その存在性すら未だ疑問の状態にある。勿論、最近Lacombe^{1) 2)} 等によつてその存在性は一応確められたが、その発生条件、及びそのものが果して焼鈍時に生成された双晶であるか否かを決定する要素に欠けて居り、目下論議されている状態である。

一方焼鈍双晶の機構を解析するには、最もこの出難い条件のものについてその発生条件を見出す事が最短の路である。この意味においては、上記Alの焼鈍双晶の発生条件を見出す事は、焼鈍双晶のみならず、双晶機構の研究にも不可欠のものであると言わねばならない。

このような見地から、本研究はAlの再結晶機構の研究の途中に見出された双晶状の組織を基礎として、その発生条件及び成長過程を検討したものである。その結果、これ等が焼鈍双晶である事はほぼ確定的であると思われる、その発生条件、及び成長過程も可成り鮮明となった。

2. 試料並びに実験方法

試料は第1表の如き成分比の平板試片を用いた。加工方法は圧延、及び引張の二種により、圧延では10~92%引張では5~50%まで種々に加工度を変化せしめた。以上の試料で焼鈍温度100°~620°Cにそれぞれ5分~10時間保持したものについて、次の腐蝕法を併用して焼鈍双晶の存在を確めた。

腐蝕法としては、双晶境界を出来る限り鮮明にする一方、それ等の方位関係、即ち双晶の決定を目的として次の3方法を用いた。

- ① Jacquet 液による電解腐蝕
- ② NaOH(10g)+H₂O(200cc) 但し60°Cで処理。
- ③ HCl(12)+HNO₃(7)+HBr(0.8)+methyl alcohol(20) 但し0°Cで処理。(腐蝕像用)

以上の腐蝕法は上の目的に良結果を得た。

Table. 1 Composition of Samples

Sample	Si(%)	Fe(%)	Cu(%)	Al(%)
A	0.12	0.21	0.03	99.64
B	0.003	0.006	0.001	99.99

3. 実験結果

3. 1 焼鈍双晶及びその種類

焼鈍双晶は結果的に見て、次の処理のものに見出された。

* 1955年金属学会春期東京大会に一部発表

**大阪大学工学部 * Osaka Univ.

Photo. 1 11.1% cold rolled and annealed at 600°C for 5 hrs. (Sample A) $\times 160$

Photo. 2 11.1% cold rolled and annealed at 600°C for 5 hrs. (Sample A) $\times 160$

(Photo. 3)

(a)

(Photo. 4)

Photo. 3 A growth of annealing twin and grain boundary migration in sample A. ($\times 50$) 11.1% cold rolled and annealed at 600°C for
(a) $\frac{1}{2}$ hr, (b) $2\frac{1}{2}$ hrs, (c) $4\frac{1}{2}$ hrs.

Photo. 4 A growth of annealing twin in sample A. 11.1% cold rolled and annealed at 600°C for
(a) $\frac{1}{2}$ hr ($\times 270$), (b) $2\frac{1}{2}$ hrs ($\times 50$)

×100

Photo. 5 About 50% cold tensioned and annealed at 600°C for 2hrs. (Sample B)

×50

Photo. 6 About 50% cold tensioned and annealed at 600°C for 2hrs. (Sample B)

×270

Photo. 7 11.1% cold rolled and annealed at 600°C for ½ hr. (Sample A)

×50

Photo. 8 11.1% cold rolled and annealed at 600°C for ½ hr. (Sample A)

×35

Photo. 9 11.1% cold rolled and annealed at 610°C for 2hrs. (Sample A)

×70

Photo. 10 50% cold tensioned and annealed at 610°C for 2hrs. (Sample B)

×100

Photo. 11 11.1% cold rolled and annealed at 600°C for 2½ hrs. (Sample A)

×130

Photo. 12 About 50% cold tensioned and annealing at 600°C for 2hrs. (Sample B)

Fig. 1 The formation mechanism of mechanical twinning

OC: sweeping dislocation.

COE: sweeping plane

過程Ⅰ；試料A、及びBの約90%冷間圧延したものを通常の再結晶法により結晶粒度を1.5~2.5/cmに均一化して、次に冷間圧延によって約10%の加工を与えたものの。

過程Ⅱ；と同様にして結晶粒度を調整したものを、冷間引張りによって約50%の加工を与えたもの。（但しこの場合少しく振りが加わる）

これ等を500°~620°Cでそれぞれ5分~10時間焼鈍を行つた。

以上の処理を行つた試料において**Photo. 1~6**の如き板状の焼鈍双晶とみなされるものが見出された。これを腐蝕像法によつて検べた結果、その方位関係は地と双晶関係にあり、その双晶面は(111)面である事が判明した。

処が、この他にも焼鈍双晶とみなされるものがあり、Alの焼鈍双晶には、次の3種類に大別されるものがあると考えられる。

(i) **Photo. 1~7**の如く、2ヶの互に平行な双晶面境界(coherent twin boundary)を持つているもの。従つてその形状は板状である。又これには、**Photo. 11**の如く、境界とは独立に結晶粒内に形成されるものもある。

(ii) **Photo. 8, 9**の如く、1ヶの双晶面境界を持ち、他方は非双晶面境界(non-coherent twin boundary)によつて形成されているもの。これは(i)の変形と考えられる。

(iii) **Photo. 10**の如く、唯一の双晶面境界をもつて

いるもの。この場合は結晶粒はこの双晶面境界によつて二分される。

但しこれ等の形状の差異は、単に後述の如き形成過程の相違によるものと思われる。

一方、これ等焼鈍双晶は焼鈍温度の高い程、又同一温度では焼鈍時間の長い程その出現する数は多くなり、或種のものでは徐々ではあるが明かに成長している事が認められる。

従つて前述の方位関係と相待つて、これ等が焼鈍双晶である事はほぼ確定的であると考ええる。

3. 2 焼鈍双晶の成長過程

焼鈍双晶の中で、との(i), (ii)の型のものは焼鈍過程に明らかにその成長が認められた。**Photo. 3(a), (b), (c)**及び**Photo. 4(a), (b)**は何れもこの成長過程を示したものである。

処でこれ等の成長には、次の特性がある事が確認された。

(a) 焼鈍双晶の成長速度は最初非常に早いらしい。即ち**Photo. 3**の(a), (b)及び(c)を比較すると明かなように、600°Cで30分間焼鈍した時に形成された焼鈍双晶は、その後の焼鈍における成長の度合から推定されるものより遙かに大きい。

(b) 成長は主として非双晶面境界で行われる。従つて板状双晶の場合は、丁度体心立方金属の機械的雙晶の形成機構と同様に、双晶面境界間(例えば**Photo. 4**のAの部分)の非双晶面境界によつて成長が行われる。**Photo. 8**等のものでは、この事から推測される如く、板状のものより一般にその成長の度合は多い。

(c) ただし上の非双晶面境界の成長には(111)双晶面境界の形成が伴う事から、その成長の度合は一般に通常の結晶粒界の移動より小さくなる。**Photo. 3(a)**の如き結晶粒界を横切つている板状双晶が、焼鈍によつて**[(b)]**の如くに図の左上の粒界と離れて来るのはこの点からよ

く説明できる。

(d) (111) 双晶面境界の成長の度合は、非双晶面境界のそれに較べて非常に小さい。又その成長は一般に **Photo. 3(c)** 又は **Photo. 7** の如き階段状の (111) 双晶面境界を形成する。

(e) 上記 (iii) の型の双晶はその形成エネルギーは少く、(i)(ii) のものに較べて比較的に出易い。又(d)の理由によつて、その後の成長は比較的行われ難く、成長段階では **Photo. 12** の如くに矢張り階段状双晶面境界を形成する。

4. 考 察

前述の実験結果からAlの焼鈍双晶形成の条件を求めて見ると次の如くなる。

- i) 加工法が圧延の場合は加工度の比較的小なる事。
(約10%程度)
- ii) 加工法が引張りの場合は加工度が大い事。
しかも振りが必要であるらしい。
- iii) 焼鈍温度が比較的高い事 (500°C 以上)

今、一般的に結晶境界の自由エネルギーと、その方位差 θ の関係³⁾ を検べて見ると、容易に θ が双晶関係の処に境界エネルギーの顕著な減少のある事が判る。この事は理論的には過程が如何なるものであろうと、即ち加工によるものであろうと、焼鈍によるものであろうと、相接する2つの結晶粒が互に双晶関係にある場合は安定である事を意味する。処がAlにおいては機械的的双晶は勿論の事、焼鈍双晶も見出し難いのは何か理由がなくてはならない。

ここで焼鈍結晶を検討するに当つて注意を要する事は、上記実験結果によつて見出された焼鈍双晶は加工材において得られた事である。

焼鈍双晶は解明するためには、機械的的双晶から検討する必要がある。

機械的的双晶に関しては、近年 Cottrell^{4) 4)} によつて提案された優れた転位論的模型がある。

彼は **Fig. 1** のO点で合した転位線OA, OB及びOCを考えている。今転位OC(掃転位)及びそのバーガース・ベクトルが、共々 Σ 面又は双晶面となるCDE面(掃転位面)にある時は、この転位は面CDE上に点Oの周りに回転する事ができる。このような機構が双晶が形成される条件は、転位OCが完全転位である場合は通常の Σ 面となるから、まず第一に、OCが面CDE上に双晶に対応した剪断歪を生ぜしめるバーガース・ベクトルをもつた不完全転位でなければならない。第2に、通常の双晶となるためには、上の不完全 Σ 面がCDE面に垂直方向に連続的に伝播する事、即ち連続な掃転位面が“らせん表面”を形成するように結合されている事が必

要である。この条件は転位OA及びOBのバーガースベクトルが、方向が掃転位面に垂直で、その大きさが上の連続面の間隔に等しい時に満足される。

以上の条件のもとでは、掃転位は一回転毎に一原子厚さの双晶面を形成しつつ、同時に次の層に一原子厚さだけ上昇する運動をくりかえして双晶結晶を形成する事ができる。

処で上の2つの条件は、 α -Feの如き、体心立方体金属の場合には次の如く充分満足される。即ち $\frac{1}{2}a[111]$ のバーガース・ベクトルをもつ完全転位線の一部で

$$\frac{1}{2}a[111] \rightarrow \frac{1}{3}a[112] + \frac{1}{6}a[1\bar{1}\bar{1}] \dots\dots\dots (1)$$

なるベクトルの分解が適当反応のもとで行われたとする。この時、 $\frac{1}{6}a[1\bar{1}\bar{1}]$ 転位は双晶面 $\{112\}$ で可動な掃転位であり、 $\frac{1}{3}a[112]$ 転位は双晶面に垂直で、この面間距離に等しいベクトルをもつ不動転位である。従つてこの場合は双晶結晶の形式は可能である。

しかし、面心立方体金属の場合は少しく条件が變つて来る。勿論この場合も、完全転位のベクトルは次の如く分解されて、双晶面(111)上の掃転位 $\frac{1}{6}a[11\bar{2}]$ は得る事ができる。

$$\frac{1}{2}a[110] \rightarrow \frac{1}{3}a[111] + \frac{1}{6}a[11\bar{2}] \dots\dots\dots (2)$$

しかし、 $\frac{1}{3}a[111]$ 転位は双晶面(111)の上にあるから、掃転位は単に回転するだけでこの転位と出会わなければならない。従つて転位は最早これ以上回転する事が出来ず、単に原子層の双晶面、或は積層欠陥を形成し得るに止まる。これが面心立方体金属に機械的的双晶の出ない理由と考えられている。

しかし面心立方体金属に、上記機械的的双晶と同一の性質をもつ焼鈍双晶が現われるのは何か原因がなくてはならない。この原因解明の手掛りとなるのは、第1に焼鈍双晶が前者に較べて高温において現われる事であり、第2に時間的に徐々に進行する事、の2点であると考えられる。この事から焼鈍双晶は一応熱振動の助けによつて、再結晶同様に“核発生につぐ成長”の過程で進行すると推測される。

しかし、焼鈍双晶の再結晶に対応する核に関しては、従来定説がないのみか、これを否定する人さえある。

Carpenter, Tamura⁵⁾ 等によれば、通常の面心立方体金属の積層配列ABC ABCが、何等かの原因でABC BAとなつた時は、Cを境界として互に双晶の関係にある結晶を形成する事ができる。従つてこの場合は特に核を必要としない。しかしこの機構は、積層配列の変換の理由には何等ふれておらず、根拠が薄弱である。又成長過程にしても、凝固双晶の場合とはちがく、焼鈍双晶の場合には考え難い。

一方 Fullman⁶⁾ は、双晶境界の自由エネルギーと平均の結晶境界エネルギーの比を Cu 及び Al について測定して、各々 0.036 ± 0.006 及び 0.21 ± 0.05 である事を報告している。彼はこれ等の測定値を用いて、境界エネルギーの立場から、Cu の場合に Al に較べて著しく焼鈍双晶が形成され易い事を説明している。しかし彼の理論からはその過程は知り得ない。この点に関しては、次の Burgers の理論⁷⁾の方が優れていると思われる。

彼は成長して来た結晶粒に対して、結晶の一部が丁度双晶関係を満足する条件にある場合を考えている。この結晶の一部は著しく歪んでおり、内部に多くの転位をもっている。成長して来た結晶の境界がこの部分に出会った時、この部分の転位は成長して来た結晶粒の (111) 面に沿って放散され、歪力のない状態になる事ができる。従つてこの双晶関係にある部分は、周囲の変形された地を喰つて相当速く成長する事ができ、双晶が形成される。

別の機会に報告する予定の著者の研究*によると、通常多結晶体を加工する場合は、隣接結晶粒の作用による屈曲面 (bend plane) を境界とした、地と相当異なつた方位をもつ結晶が形成される。この中で或る物は、地と双晶関係をとり得る可能性がある。従つて彼の理論による双晶形成の過程は有力となる。

Photo. 10 の如き双晶の第(iii)の型のものは、その形状が加工時の結晶の屈曲面によつて分割された部分とよく類似している事から、Burgers の機構によるものと考えられる。

この場合は、双晶形成のエネルギーは再結晶と同程度と考えられるから、比較的形成され易い事となり、実験結果とよく対応する。

この場合の核は、上記の歪力をうけた結晶の一部である。

次に核を既述の式(2)で形成された双晶面 (111) 上の積層欠陥であると考えて、理論を進めたものに Mathewson⁸⁾ のものがある。彼は又、Heidenreich-Shockly の拡張転位間に形成される (111) 面上の六方稠密の積層欠陥⁹⁾ も同様の取扱いをしている。しかし、従来 Hall¹⁰⁾ によつて面心立方体金属では、(111)面が迂り面として優先的に作用する場合は、焼鈍双晶に発生しない事が報告されている。従つて(2)式的作用によつて形成された (111) 面上の積層欠陥、即ち一原子厚さの双晶面のみが、目下の処、核の対象となる。しかし、彼の理論で問題となるのは、双晶境界は上述の如く安定であるから、果して顕微鏡の大きさにまで成長し得るかどうか疑し

い事である。

ここで著者は **Fig. 1** の OA, OB に相当する転位の代りに、この双晶面 (111) に垂直で、この方向の面間隔と等しいバーガース・ベクトルを持つラセン成分が在る場合、例えば他系の迂り面上にあるラセン転位が一原子厚さの双晶面に垂直に交わつていている場合を考えて見た。この時は(2)式の不動転位 $\frac{1}{3}a[111]$ の障害ポテンシヤルに打勝つ熱振動を与える事によつて、Frank¹¹⁾ が自由表面上の結晶のラセン状成長を考えたのと同様に、双晶は地の格子の中で成長する事ができる。この場合には成長面は (111) 面に垂直な、原子の比較的拡散し易い面であるから、Mathewson の考えより遙かに少いエネルギーで成長できる。この場合の成長を振興する力は、加工によつて与えられた蓄積エネルギーであると考えられる。

この機構によると、焼鈍双晶は試料が上記ポテンシヤル障壁に打勝つ温度に加熱されると同時に、比較的速い速度で、その近傍の蓄積エネルギーの消費によつて形成され、その後は双晶境界の安定性から成長が行われる。この場合、(111) 双晶面境界は比較的安定であるから、その成長は非双晶面境界によつて主として行われる。

処がここで問題となるのは、双晶境界は安定である事から、たとえそれが非双晶面境界によつて成長するとしても、それ自体 (111) 双晶面境界の形成を伴う事から、通常の再結晶は較べて成長し難い事である。従つて、再結晶が先行するような場合には、蓄積エネルギーは再結晶によつて放散され、焼鈍双晶の形成される可能性は著しく減少する。又結晶境界の移動が同時に起る場合も、**Photo. 3** (b) の如く、双晶境界は通常の境界移動よりその成長速度は遅い。

このような理由から、焼鈍双晶が形成されるためには、加工材を再結晶が行われない状態で高温に加熱する必要がある。

Sperry 及び Beck¹²⁾ が確めた処によると、通常低加工度 (40%以下) の高純度 Al の多結晶体を焼鈍した場合は、新しく形成される核は比較的少く、既存の結晶境界の移動に**よつて、その蓄積エネルギーは放散される事が報告されている。この傾向は加工度の減少と共に一層著しくなる。

従つて上のような低加工度 (99.64%純度の Al では恐らく圧延で20%以下) の時には、双晶は再結晶に妨げられる事が少く、従つて形成される可能性は大となる。

Photo. 1~6 の如き板状双晶は、このような機構によつて形成されたものであろう。又これ等の事から、双晶成長の特性もよく説明できる。

* 1955年金属学会春期東京大会に講演

この既存境界の移動には **Fig. 9 に著しく類似したものがある。

一方、上述の双晶形成の条件を満足するためには、双晶の核とみなされるものは、かかる低加工度では結晶粒界近辺に大部分限定されるであろう。引張り加工の場合は、体心立方体金属の場合に、圧延による加工の方が双晶が出易い事からも、核形成の条件を満足するためには、恐らく50%近辺の加工が必要なのであろう。又機械的雙晶の形成には捩り応力が相当有力な因子である事から推定しても、引張りの場合も或程度の捩りが加えられる事が要求されるであろう。これも引張り加工の場合に上の如き高加工度の必要な原因の一つであろう。

5. 総 括

本研究で得られた結果を総括すると次のようになる。

- i) Alの焼鈍双晶には大別して3つの型がある。
 - ii) その形成には、再結晶が優先しない状態で行われる必要がある。これと同時に核形成には捩り応力が重要な因子となるであろうから、圧延加工の場合には10%近辺、引張り加工の場合は50%近辺の加工度の時に焼鈍双晶は形成され易い。
 - iii) 双晶形成のエネルギーは、再結晶のそれに較べて高い事から、その形成に必要な焼鈍温度は約500°C以上高温が必要である。
 - iv) 板状焼鈍双晶の場合は、その成長は機械的雙晶の時と同様に、板の長さの方向に非双晶面境界によつて比較的容易に行われる。
 - v) 非双晶面境界の移動も(111)双晶面境界の形成を伴うから、一般に通常の結晶境界の移動よりその度合は少ない。
- 以上を理論的に取扱う事により、Alの焼鈍双晶の形成条件、及びその理由の一部が一応求められた。しかし、核及び成長に関しては未解決の点が多く、詳細はなお今後の研究に待たねばならない。

最後に試料を心よく提供下さった大阪アルミニウム製作所に対し衷心より謝意を表します。

文 献

- 1) C.F. Elam, Proc. Roy. Soc., A **121** (1928), 237.
- 2) P. Lacombe, "Report of Conference on Strength of Solids, Bristol, 1947. Rhys. Soc., (1948), 91.
- 3) See J.C. Fisher and C. G. Dunn, "Imperfections in Nearly Perfect Crystals, 1950" (1952) 317.
- 4) A.H. Cottrell and B.A. Bilby, Phil. Mag., **42**(1951), 573
- 5) H.C.H. Carpenter and S. Tamura, Proc. Roy. Soc., A **113**(1926) 161.
- 6) R.L. Fullman, J. Appl. Phys., **21**(1950), 1069.
- 7) W.G. Burges, Nature, London **157**(1946), 76
- 8) C.H. Mathewson, Trans. A.S.M., **32**(1944) 38
- 9) R.D. Heidenreich and W. Shockley, "Report of Conference on Strength of Solids". P. 57.
- 10) E. O. Hall, "Twinning and Diffusionless Transformations in Metals, Butterworths, London". (1954), 99.
- 11) F.C. Frank, Discussions of the Faraday Society, **5**(1949) 67.
- 13) P.A. Beck, P.R. Sperry and Hu. Hsun, J. Appl. Phys., **21**(1950), 420.

(P 94より)

文 献

- 1) N.F. Mott and F.R.N. Nabarro, Proc. Phys. Soc., **52** (1940), 86.
- 2) F.R.N. Nabarro, Proc. Phys. Soc., **52**(1940), 90.
- 3) F. Seitz and T. A. Read, J. Appl. Phys., **12** (1941), 103, 170
- 4) A. H. Cottrell, "Report of a Conference on Strength of Solid, Bristol, 1947" Phys. Soc., (1948), 30.

- 5) A. H. Cottrell and A. T. Churshman, J. Iron and Steel Inst., **162** (1949), 271.
- 6) J. S. Kochler, Phys. Rev., **60** (1941), 397.
- 7) F. Seitz, Phys. Rev., **80** (1950), 239.
- 8) F. Seitz, Phys. Rev., **79** (1950), 890.
- 9) H. B. Huntington, Phys. Rev., **61** (1942), 315.
- 10) J. S. Koehler, 前出 (6)
- 11) A. H. Cottrell, Progress in Metal Physics, **1**
- 12) N. F. Mott, Proc. Phys. Soc., **B6** (1951), 729.
- 13) 西山善次、X線、第四卷第二、三号(1945), 48.