銅 薄 膜 結 晶 に お け る 加 工 硬 化

角 野 浩 二* 山 本 美 喜 雄*

Koji Sumino and Mikio Yamamoto: Work-hardening of Copper Foil Crystals.

An investigation was made on the plastic properties of recrystallized copper foils of thickness down to 6.6 microns. It was found that the stress-strain curves of the single crystal and pseudo-single crystal (crystal having the cube texture) specimens thicker than 50 microns consisted of three deformation stages quite similar to those of bulk single crystals and that the value of the work-hardening rate in the stage II deformation decreased very sensitively with decreasing specimen thickness. The pseudo-single crystal specimens thinner than 10 microns reveal no stage II deformation, but the work-hardening rate took a very high value as the tensile axis approaches to the $[001]$ direction. The work-hardening rate of the well-developed stage II deformation in 50.8 microns thick specimens elongated in directions near $[011]$ was much smaller than that observed in the specimens elongated in directions near $[001]$. Most of the slip lines observed on the surfaces of foil crystals were normally clustered in the early stage of deformation. This

* 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku Uni-

versity, Sendai)

clustered distribution of slip lines became more marked with increasing strain when the tensile direction of the specimens was near [001]. On the other hand, when the specimens were elongated in the direction near [011], the distribution of slip lines tended to be uniform as the deformation became larger. The cross-slip lines of a zig-zag form was observed on 6.6 microns thick specimens elongated in the [001] direction. The work-hardening characteristics of copper foil crystals were discussed in terms of the possible types of interactions between dislocations operating during deformation. It is suggested that the work-hardening rate in the stage I deformation is closely related to the frequency of occurrence of the sessile reaction between dislocations and that the origin of the stage II deformation is the complicated configuration of dislocations induced by large stress field around dislocation groups piled up against the sessile dislocation.

(Received April 12, 1962)

I. ま え が き

充分焼鈍された薄膜結晶中における転位線はその弾性エネルギーを減ずるために膜面に対して垂直乃至はそれに近い配置をとる傾向を有し⁽¹⁾, その結果, 特別の場合を除いては変形のさいに働く主として面上に存在する転位素片の長さは短くなつていゝと考えられる. このことは焼鈍された巨視的大いさの結晶中に存在する転位網の構成網目の長さ (10^{-4} ~ 10^{-3} cm) と同程度, 乃至はそれ以下の膜厚を有する薄膜結晶において特に著しいと期待されるが, かかる薄膜結晶の塑性特性と巨視的大いさをもつ結晶のそれとの比較は特に転位増殖作用の本性の解明に対して有力な手掛りを与えてくれるものと思われる.

一方, 転位増殖作用の問題を離れても, 薄膜結晶の塑性変形の研究は一般の巨視的大いさをもつ結晶の加工硬化機構の解明に対して次のような利点を有する. すなわち, 薄膜結晶のひき面は一方方向のみ巨視的な大いさを有し, 変形歪に寄与する転位の運動方向が一義的に定められるので転位の運動を 2 次元の模型で記述することが可能である. したがって, 薄膜の結晶学的方位を決定すれば, 変形に主役を果す転位の型が確定され, その運動のさいに可能な転位間相互作用の種類も少数となり, かつそれらを知ること出来る. それで, それと実際に観測される加工硬化特性とを関係づけることが巨視的大いさの結晶の場合に比して遙かに容易である.

以上の観点から, われわれは銅薄膜結晶の変形特性に関する研究を行なつてゐるが, 今回はとくに後者の立場からその加工硬化に関して得られた結果を報告する.

II. 実 験 方 法

測定に用いた試料は 99.97% 純度の電解銅の真空熔解鋳造インゴットをセンジミア 20 段可逆冷間圧延機により, 6.6, 10.0, 50.8 および 96.7 μ の厚さに圧延し, それを 10^{-5} mmHg 程度の真空中で 900°C, 24 hrs 焼鈍して再結晶させたものである. かかる再結晶処理により一般に cube texture (圧延面//{100}, 圧延方向//[001]) をもつ試料が得られ, そしてその結晶粒度は 6.6 μ 膜厚試料で 50~100 μ , 10~100 μ 膜厚試料で 150~200 μ であつた. 焼鈍前に圧延膜より圧延方向に対して適当な角度で試料を切り出す

(1) E.H. Yoffe: Phil. Mag., 6 (1961), 1147.

ことにより, 再結晶処理によつて texture の (100) 面内の [001]~[011] 間の任意の方位を引張軸とする試料を得た. なお, 再結晶処理中焼鈍温度を $\pm 1^\circ\text{C}$ 程度の精度で保つことにより 50.8 および 96.7 μ 膜厚試料については単結晶を得ることが出来た. これに対し前記の cube texture を有する試料を以下においては擬単結晶試料と呼ぶことにする. なお, 巨視的大いさの試料との比較のために, 通常の圧延方法によつて得られた 510 および 1010 μ 厚さの銅薄板を上述と同様の方法で再結晶させた結晶粒度がそれぞれ 300~500 μ および 1000~2000 μ の多結晶試料についても測定を行なつた.

これらの試料をインストロン万能強度試験機 TT-CM-L 型により引張変形を行なわせて応力-歪特性などを測定し, またそのさい作られるひき線の発達状況を光学顕微鏡によつて連続的に観察した.

III. 実 験 結 果

1. 応力-歪特性の膜厚依存性

(1) 応力-歪曲線の形状

Fig. 1 に各膜厚の薄膜試料の応力-歪曲線の代表例を示

Fig. 1 Stress-strain curves of single crystals of copper foil with favourable orientations (lower two curves) and of pseudo-single crystals with the [011] orientation (upper four curves).

す. 上部 4 ケの曲線は擬単結晶試料に [011] 方向の引張変形を与えた場合のもの, 下部の 2 ケの曲線は容易変形結晶方位をもつ単結晶試料のものである. ここでとくに注意に値する結果は次の通りである. (i) 50~100 μ 膜厚の

単結晶試料の応力-歪曲線の形状は巨視的大いさの単結晶試料のそれと類似して明瞭に区別される3変形段階よりなる。ただしその臨界剪断応力値は巨視的大いさの結晶より2~3倍高い値を示す。(ii) [011] 方向に伸張した50~100 μ 膜厚の擬単結晶試料の応力-歪曲線も単結晶試料のそれとよく対応した3変形段階に分けられる。(iii) [011] 方向に伸張した10 μ 以下の膜厚の擬単結晶試料の応力-歪曲線はいわゆる第1段階の変形のみしか示さない。とくに50~100 μ 膜厚試料で第II段階の変形が開始される応力値より高い応力の下においても第II段階の変形が現われないことは注目に値する。50~100 μ 膜厚試料における擬単結晶試料と単結晶試料の応力-歪曲線の形状の類似から、このことは10 μ 以下膜厚の単結晶試料(残念ながらかかる試料の製作には成功していない)においても成立すると推定される*。

(2) 降伏応力値の膜厚依存性

Fig. 2 に各試料の降伏応力値の膜厚依存性を示す。白丸および白三角はそれぞれ [011] 方位の擬単結晶および多結晶試料各々10~20ヶについての平均値、縦線は測定値のバラツキ範囲を示す。また、黒丸は単結晶試料に関する測定値である。擬単結晶試料の降伏応力値は6.6~100 μ の

Fig. 2 Values of the yield stress plotted against the specimen thickness. Open circles and open triangles represent the measured values averaged for 10~20 pseudo-single crystal and polycrystalline specimens, respectively. Full circles are the measured values for single crystal specimens. Vertical lines show the scattering ranges of the measured values.

範囲で膜厚には依存しない。これはこの膜厚範囲の試料の変形初期段階における変形応力を決定する機構に差異がないことを示すものと考えられる。

(3) 加工硬化係数の膜厚依存性

Fig. 3 に変形の第I段階および第II段階における加工硬化係数 θ_I および θ_{II} の膜厚の依存性を示す。白丸および白三角形はそれぞれ [011] 方位の擬単結晶試料の θ_I および θ_{II} 、黒印のそれは単結晶試料のものを表わす。膜厚 $10^2 \sim 10^3 \mu$ 範囲の破線は [011] 近傍方位の銅細線単結晶につい

て鈴木(秀)ら⁽²⁾が得た θ_I および θ_{II} の値、図の右端のマークは同じく [011] 近傍方位の太さ4 mm 程度の銅単結晶

Fig. 3 Values of the work-hardening rates for the stages I and II, θ_I and θ_{II} , plotted against the specimen thickness. Open circles and open triangles are the measured values of θ_I and θ_{II} , respectively, for the [011] pseudo-single crystal specimens, and full circles and full triangles are those for the single crystal specimens. Values at 510 and 1010 microns thickness are those for the linear portions of the stress-strain curves of the polycrystalline specimens. The data for thin rod and bulk single crystal specimens are also shown.

について Diehl⁽³⁾ の得た結果である。図において50 μ および100 μ 膜厚試料では擬単結晶試料と単結晶試料とで θ_{II} の値がほとんど等しいことに注目したい。一方、擬単結晶試料の θ_I 値は単結晶試料のそれ程単純ではないが、これは当然予期されるところである。図から結論されることは θ_{II} の値は膜厚乃至は試料の大いさに非常に敏感でその減少とともに減少し、10 μ 程度の膜厚値で θ_I のそれに一致することである。

以上から、第II段階における急速な硬化の原因が膜厚の減少と共に除去されることが知られる。しかし、急速硬化のすべての原因がこの膜厚減少により除去されるものかどうかを調べるために、われわれは以下の実験を行なった。

2. 薄膜試料の応力-歪特性の結晶方位依存性

(1) 10.0 μ 膜厚試料の応力-歪特性の結晶方位依存性

Fig. 4 に [001]~[011] 間の種々の方向に伸張変形を行なった10.0 μ 膜厚の擬単結晶試料の応力-歪曲線の代表例を示す主な特徴は次のようである。(i) 降伏応力値および破断応力値に方位依存性がない。(ii) いずれの方位の試料も変形の第I段階と第II段階とが分離出来るような曲線を示さない。(iii) 硬化係数の値は [011]→[001] の結晶方位廻転によつて増大し、そしてその増大度は [001] 近傍方位においてとくに著しい。

(2) 鈴木(秀), 池田, 竹内: J. Phys. Soc. Japan, 11 (1956), 382.

(3) J. Diehl: Z. Metallk., 47 (1956), 331.

* 仮に第II段階の変形が存在しているとしても、その硬化係数の値は第I段階の変形のそれに非常に近い低い値であると考えられる。

Fig. 4 Stress-strain curves of the pseudo-single crystal specimens 10.0 microns thick elongated various directions between $[011]$ and $[001]$.

Fig. 5 Stress-strain curves of the pseudo-single crystal specimens 50.8 microns thick elongated in various directions between $[011]$ and $[001]$.

Photo. 1 Distributions of slip bands observed at various values of shear strain at the same portions on the (100) surfaces of pseudo-single crystals 10.0 microns thick elongated in the directions A ((a) (b) (c)) and E ((d) (e) (f)) in Fig. 4. Magnification: $\times 560$ for (a) (b) (c), $\times 112$ for (d) (e) (f).

(2) 50.8 μ 膜厚試料の応力-歪特性の方位依存性

Fig.5 に 50.8 μ 膜厚の擬単結晶試料について同様な実験を行なった結果を示す。結果を要約するとつぎのようである。(i) 降伏応力値および破断応力値に方位依存性がない。(ii) [001] と引張方向とのなす角を α とする時、 $\alpha \geq 25^\circ$ の場合には各応力-歪曲線は第 I 段階と第 II 段階とに分離されるが $\alpha \leq 15^\circ$ の場合には分離されない。(iii) θ_I および θ_{II} の値は共に [011] $\rightarrow$ [001] の方位廻転によって増大するが、とくに θ_I においてその変化が著しく $\alpha = 15^\circ \sim 25^\circ$ でその値が θ_{II} のそれと一致する。

Photo.2 Zig-zag cross-slip bands formed on the (100) surface of a [001] pseudo-single crystal specimen 6.6 microns thick. $\times 560$

3. じり線の観察結果

各結晶方位の 10.0 μ および 50.8 μ 膜厚の擬単結晶試料の表面に作られるじり線の特徴を、種々の変形段階において光学顕微鏡により連続的に観察した。なお、その微細構造についてはレプリカ法によって電子顕微鏡的观察を行なった⁽⁴⁾。観察結果の主なものを列挙すると次のようである。(i) いずれの膜厚の試料においても、変形の初期段階において観察されるじり線模様は、引張方位に関係なく束状じりである。しかしじり線の局在度は [001] 方位に近い試料ほど著しい。(ii) 変形量の増大に伴い [011] 近傍方位の試料においては Photo.1(a) (b) (c) に示すように束状じり線群にはさまれた領域に新しいじり線が作られて行き、遂にはじり線が表面全体に一樣に分布する傾向がある。一方、[001] 近傍方位の試料においては Photo.1(d) (e) (f) に示すようにじり線の束状分布は変形量の増大と共に益々強化されて、束状じり線群にはさまれた領域には少くとも光学顕微鏡的には主じり線が全く作られないか、または交叉じりが観察される。(iii) [001] 近傍方位の試料で作られる各じり線の長さは 50 μ 膜厚試料のものの方が 10 μ 膜厚試料のそれよりも長い。(iv) [001] 近

傍方位の 6.6 μ 膜厚試料では束状じりは余り作られずに、Photo.2 に示すような稲妻状に発達した交叉じりの形状をとるじり線が多く観察される。(v) [011] 近傍方位の 10 μ 膜厚試料において作られるじり線の高さは変形量と共に増大する。

なお、われわれは現在上記実験に用いた試料を変形後電解研磨により、薄片化して透過電顕像により、その中の転位分布の観察を行なっている。詳細は近く別に発表の予定であるが⁽⁵⁾、[001] 近傍方位の試料においては非常に高密度のからまり合った転位線が認められた。それらの転位はセル境界の如きものを構成している場合が多い。[011] 近傍方位の試料においては変形後その中に残留している転位の密度は [001] 近傍方位のそれに比してはるかに低く、からまり合った状態で存在するものもあるが、そのからまりの程度は [001] 近傍方位の試料のそれに比してはるかに単純である。[011] 近傍方位の 50 μ 膜厚試料においては第 II 段階における方が第 I 段階におけるよりも複雑かつ高密度の残留転位分布を示す。

IV. 考 察

上述した薄膜結晶の加工硬化に関する実験結果について、本実験に用いた如き薄膜試料中において期待される転位間相互作用を基にして若干考察を行なつてみたい。

[011] および [001] 方位の薄膜結晶試料における変形の

Fig.6 Sets of slip planes and slip directions in the pseudo-single crystal specimen operating when it is elongated in the [011] direction (a) and in the [001] direction (b).

(4) 山本, 角野, 川崎, 角野: 近く発表.

(5) 山本, 角野, 川崎, 角野: 近く発表.

さいに主役を果たす転位の迂り面およびバーガース・ベクトルは Fig. 6 (a) および (b) に示す通りである。ここで $[011] \rightarrow [001]$ の方位廻転のさいに常に主迂り転位として働くものは図の d 面上のバーガース・ベクトルが $\bar{A}B$ および $\bar{B}\bar{A}$, ならびに a 面上の $\bar{C}\bar{D}$ および $\bar{D}\bar{C}$ 転位である。しかし、結晶を $[100]$ 軸のまわりに 180° 廻転すれば前 2 者は後 2 者になるので以下においては前 2 者一以後一括して $AB(d)$ で表わす一に注目することにする。図からも明らかなように、これらの転位においてはラセン成分が優越する。 $\bar{B}\bar{A}(d)$ 転位について可能な他の転位との相互作用は Hirth⁽⁶⁾ によって論じられた。

1. θ_I の結晶方位依存性

$[011] \rightarrow [001]$ の結晶方位廻転によつて現われ、しかも薄膜状態においても消失しない $AB(d)$ 転位と相互作用する転位は $AB(c)$, $AD(c)$, $AD(b)$ および $CD(b)$ 転位である。Hirth の考察によれば、後 2 者は $AB(d)$ 転位と反応して強固な不動転位を作り得る。ことに $[001]$ 方位の薄膜結晶において $AB(d) \rightarrow AB(c)$ の交叉迂りが非常に頻繁に観察されることを考えると、 d 面と b 面 (これは d 面に対して少くとも幾何学的には c 面と同等である) との交線上において迂り転位同士が不動反応を行なう確率は十分に大きいと考えてよい。 θ_I の著しい結晶方位依存性を単純に新しく働き出す c および b 面上の転位によつて $AB(d)$ 転位に作られるジョグの密度の増大に帰するのは困難である。何故ならば、本実験に用いた試料においては b および c 面上の転位が働き出す以前から、 a 面上の転位が活動して $AB(d)$ 転位にかなりのジョグを作っていることが期待されるからである。したがつて、 $[011] \rightarrow [001]$ の方位廻転によつて現われて来る第 I 段階変形における大きな加工硬化に対して転位反応による不動転位の形成が、すべてでないにしても、大きな役割を果たしていると考えるのが妥当であろう。しかし、このことは必ずしも $[001]$ 近傍方位試料の変形機構が完全な転位堆積模型によつて記述されることを意味するものではない。というのは、 b または c 面上の転位が充分数多く働き出す以前と考えられる変形段階において、すでに硬化係数の方位依存性が現われているからである。 θ_I の結晶方位依存性は θ_I の値が第 1 次的には不動転位の作られる頻度に依存するとすれば説明される。とくに $[001]$ ならびにその直ぐ近くの方位の試料においてはかかる不動転位間の間隔は極めて小さいと考えられるが、変形後この方位の試料中に電顕的に観察される多くのからみ合った転位の存在⁽⁵⁾を重視するならば、これらの高密度の不動転位に堆積した転位群が試料内部に複雑な応力場を誘起して他の迂り系の転位を動かし、その結果複雑な転位配置を齎らしてさらに試料を硬化させると考えるのが妥当なように思われる。

2. 第 II 段階における硬化

第 I 段階変形の結晶方位依存性および第 II 段階変形の起

源に関する Seeger の理論⁽⁷⁾の基本的考え方は次のようである。すなわち、変形が進行して主迂り系以外の迂り系上での分剪断応力値が増大すると、その系の転位が活性化され、主迂り転位との間に不動反応を起して第 II 段階が始まる。第 II 段階が充分発達した状態においては主迂り転位のあらゆる運動方向において不動転位が作られて運動の完全阻害が実現する。 $[001]$ 近傍方位の如き非容易変形方位の結晶の第 I 段階における高い硬化係数の値は、主迂り転位の特定の運動方向にのみ不動反応が起きることに帰因する。

本実験に用いたような薄膜結晶においては、厚さに直角な方向に不動転位が作られることは転位の運動に対する完全阻害に対応する。したがつて、Seeger の考えをそのまま適用するならば、 $[011]$ 近傍方位の試料においても変形の進行につれて非主迂り系の分剪断応力の値が大きくなれば $[001]$ 近傍方位試料にみられるような大きな硬化係数の値が当然期待される。しかるに、 10μ 膜厚試料においては、同じ結晶方位の $50 \sim 100 \mu$ 膜厚試料で第 II 段階が開始する応力値になつても第 II 段階が現われない。そしてまた、 50 および 100μ 膜厚試料で充分発達した第 II 段階における硬化係数 θ_{II} の値は結晶方位が $[011]$ 寄りの場合に $[001]$ 近傍方位試料の硬化係数の値よりもはるかに低い。したがつて、Seeger の理論のように第 I 段階の硬化の原因と第 II 段階のそれを共に単純に不動転位による主迂り転位の運動の阻害と、それに伴う主迂り転位の堆積に帰せしめるのは正しくない。

θ_{II} の値の膜厚依存性を説明するためには膜厚減少に伴い、消失する硬化の原因を考えねばならない。一つの可能な原因は変形中試料内部に誘起される長範囲伝達の内部応力に帰因するものである。薄膜結晶において表面に垂直に配置したラセン転位の応力場の伝達範囲が表面における応力緩和の結果、膜厚程度の距離に止まる⁽⁸⁾ことを考えると、変形中試料内に累積した転位の応力場、しかも本実験に用いた試料の膜厚以上の距離に亘つて、他の転位の運動に影響を与えるような状態にあるそれが、第 II 段階の硬化に対して大きな寄与をしているとすれば、一応 θ_{II} の膜厚依存性は説明される。かかる巨大な応力中心となり得るものの第一候補は不動転位に堆積する転位群であろう。ここで θ_{II} の値が、薄膜および巨視的大いさ⁽³⁾のいずれの試料においても、 θ_I のそれ程敏感ではないが、しかしそれと同傾向の結晶方位依存性を示す事実注目したい。もし 1. において述べた模型が正しいとすれば、この事実は第 II 段階においても不動転位の形成が何らかの役割を演じていることを示唆するように思われる。いわゆる容易変形方位 (favourable orientation) の試料において非主迂り系の転位が作動する場合、それがすでに主迂り転位の運動によつて多大の影響を受けているとすれば、この方位の試料にお

(7) A. Seeger: Handbuch der Physik, VII/2 (1958).

(8) J.D. Eshelby and A.N. Stroh: Phil. Mag., 42 (1951), 1401.

(6) J.P. Hirth: J. Appl. Phys., 32 (1961), 700.

いて作られる不動転位の密度は〔001〕近傍方位の充分大きな硬化係数を示す試料において作られるそれよりずっと低いと期待される。さらに、第Ⅱ段階の開始時期において主方向系上の剪断応力の値が比較的高いことを考えれば、かかる低密度の不動転位には充分多数の転位が堆積して結晶内部における大きな応力中心を形成する可能性は充分あるであろう。この巨大な応力場が外部応力との共同作用の下

に、その応力緩和のために非主方向系上の転位を活動させて複雑な転位配置を惹起し、結局第Ⅱ段階の硬化の原因になっていると考えれば、 θ_{II} の値の膜厚減少に伴う低下はかかる障害を齎らす転位に対する駆動能力の減少から説明することが出来る。

本研究に用いた銅圧延膜は本研究所田中教授の御厚意により提供された。ここに深甚な謝意を表する次第である。