Ag-Al₂O₃ 合金の降伏応力と加工硬化*

宮崎 亨** 矢島 悦次郎**

Toru Miyazaki and Etsujiro Yajima : Yield Strength and Work Hardening of Ag-Al₂O₃ Alloys. The present work deals with the yield strength and work hardening of Ag-Al₂O₃ alloys prepared by internal oxidation. The results obtained are as follows :

(1) The measured values of yield strength of the alloys slowly cooled from the oxidation temperature support Orowan's by-passing mechanism. While the yield strength of the alloys water quenched is higher than of the alloys slowly cooled. This increment of the strength may be due to interaction between a by-passing dislocation and the strain field in the matrix around the particles caused by the difference between the thermal expansion coefficients of the two phases.

(2) Flow stresses of the alloys shear strained above 5% can be explained by the theory of secondary slip model, while below 2% shear strain the behaviors of the alloys tend to support the back stress theory of Fisher et al. This result supports Ashby's proposition; flow stresses of the alloys containing dispersed hard particles should be explained by a back stress model in a lower strain region and a secondary slip model in a higher strain region.

(Received December 8, 1969)

I. 緒 言

硬い金属酸化物を含む 2 相合金の変形機構に関しては以前よりかなり多くの研究報告⁽¹⁾がある。それらの結果この種の合金の降伏応力は Orowan の by-pass 機構⁽²⁾によって与えられるとする場合が多い。一方分散相と地相の熱膨張係数の差によって、合金を高温から冷却する際に分散粒子のまわりの地相に歪が発生することが知られている⁽³⁾。この歪が転位の by-pass 応力にどのような影響を与えるかについては Ashby⁽⁴⁾がすでに考察し、殆んど影響はないであろうとしている。しかしこれに対してはその取扱いに若干の疑問がある⁽⁵⁾。またこの点に関しての実験結果はまだ報告されていないように思われる。そこで歪場の降伏応力に与える影響について調べることを本研究の目的の一つとした。次に加工硬化については Ashby が 2 次じり機構⁽⁶⁾を提唱しているが、これに対する実験報告は多くない。したがって彼の与えた理論式が Ag-Al₂O₃ 合金で成立するかどうかを調べることを目的の第二とした。なお本研究で試料として Ag-Al₂O₃ 内部酸化合金を用いたのは、Ag の酸化物 Ag₂O が大気中約 200°C 以上で解離⁽⁷⁾するので大気中で内部酸化ができること、および Ag 中の酸素の拡散が Al のそれに比較してきわめて早い⁽⁷⁾ため Al₂O₃ 粒子が合金表面と中心部でほぼ均一に分散するためである。

II. 実験方法

99.99% Ag 粒に 99.99% Al を種々の量添加した Ag-Al 合金を真空高周波溶解炉で溶製した。これらを室温で鍛造後線引により、直径 0.8 mm の針金を作成した。次にこれらの針金を Al₂O₃ 粉末中にうづめて 700°C, 2 hr 真空焼鈍を行ない、引き続き 700°C, 20 hr 大気中で内部酸化を行なった。その後 Ag 地相中に余分に含まれている酸素を除去するため真空中 (10⁻⁴ mmHg) で 700°C, 5 hr 加熱した。Al を添加しない Ag についても同様な手順で線試料を作成した。これらの Ag-Al₂O₃ 合金のレプリカ電子顕微鏡写真の例を Photo.1 に示す。任意の平面[†]で合金を切った時にみられる Al₂O₃ 粒子の平均直径 d および平均粒子間距離 λ を Kocks⁽⁸⁾の方法によってレプリカ電顕写真より求めた。Table 1 は本研究に使用した Ag-Al₂O₃ 合金の内部酸化前および後の硬度、Al₂O₃ 粒子間距離、粒子直径および Al₂O₃ 粒子の体積比を示す。

次に Al₂O₃ 粒子のまわりの地相中の歪の大きさを変えるため内部酸化温度 700°C からの冷却を水焼入れ、炉冷 (約 400°C/hr) および徐冷 (5°C/hr) の 3 通り行なった。地相と分散相の熱収縮の差によって生じる粒子のまわりの応力場は空孔子の移動によって緩和されると考えられるので、冷却速度がことなれば低温で残存する応力場の大きさは異なると思われる。Photo.2 は水焼入れおよび徐冷した合金および純 Ag の X 線回折写真で、冷却速度が大きくなって

** 名古屋工業大学金属工学科 (Department of Metallurgy, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

* 1969 年 10 月本会広島大会に発表

(1) たとえば宮崎：金属学会会報, 8 (1969), 204.

(2) E.Orowan: *Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*, Inst. Metals, (1948), 451.

(3) M.F.Ashby and G. C. Smith: *J. Inst. Metals*, 91 (1963), 182.

(4) M.F.Ashby: *Z. Metallk.*, 55 (1964), 5.

(5) Y. Imai and T. Miyazaki: *Proc. of the International Conference on the Strength of Metals and Alloys*, Supplement to Trans. JIM, 9 (1968), 568.

(6) M.F.Ashby: *Phil. Mag.*, 14 (1966), 1157.

(7) C.E.Price: *Acta Met.*, 14 (1966), 1787.

† 本来はじり面上の Al₂O₃ 粒子の分布を測定するのが正しいが、析出型合金の場合と異なり、本合金の場合は面による Al₂O₃ 粒子の分布の違いは認められなかったため、任意の面の Al₂O₃ 粒子の分布をじり面上の分布とした。

(8) U.F.Kocks: *Acta Met.*, 14 (1966), 1629.

純 Ag では回折線の巾拡がりは認められないのに対し, Ag-Al₂O₃ 合金では明らかに冷却速度による巾拡がりの差が認められる. 巾拡がりがあるまま格子歪の量を正確に示していると考えすることはできないが, 大小関係の粗略は推察できる. 著者の一人はすでに本研究と同じ Ag-Al₂O₃ 合金の X線回折線より Hall らの方法⁽⁹⁾を用い地相中の格子歪を求めており, その結果この合金には地相中に歪が存在することを報告⁽⁵⁾している.

引張り試験はインストロン型試験機で行ない, その時の歪速度は 10^{-4}sec^{-1} とした. 降伏応力として 0.01% 歪耐力を用いた.

III. 実験結果および考察

1. 降伏応力

Fig.1 は純 Ag および Ag-Al₂O₃ 合金の降伏応力 σ_y と Al₂O₃ 粒子間距離の関係を示す. この種の硬い分散相を含

Photo.1 Electron micrograph of shadowed carbon replica from Ag-Al₂O₃ alloys internally oxidized at 700°C for 20 hr in air

Table 1 Particle spacing, particle diameter, oxide volume fraction and Vicker's hardness before and after internal oxidation for Ag-Al₂O₃ alloys

No.	Heat treatment	Hv		Oxide volume fract.	Particle spacing (μ)	Particle dia. (μ)
		Before Ox.	After Ox.			
1	700°C × 20 hr in Air and × 5 hr in Vacuum	23.0	23.1	—	—	—
2		23.1	33.4	0.00078	2.75	0.11
3		23.6	41.2	0.00231	2.36	0.16
4		24.0	55.0	0.00497	1.10	0.11
5		24.3	62.0	0.0102	0.84	0.12
6		26.6	90.1	0.0254	0.40	0.09
7		27.0	110	0.0335	0.39	0.10
8		28.0	122	0.0362	0.25	0.06

む合金の降伏応力は分散粒子間を転位が by-pass するに要する応力と対応することが多くの研究⁽⁴⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾によって認められている. この時の合金の降伏応力 σ_y は地相金属の降伏応力を σ_0 , 転位のバーガースベクトルを b , 地相の剛性率を G , ボアソン比を ν および粒子間距離 (粒子と地相の界面から他の粒子の界面までの距離) を $(\lambda-d)$ とすれば

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{mGb}{2\pi(\lambda-d)} \cdot \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{1-\nu} \right) \ln \left(\frac{\lambda-d}{2b} \right) \quad (1)$$

と与えられる⁽¹²⁾. ここで m は試料が多結晶体であることによる方位係数で 2 とした. Fig.1 のよこ軸は $(1/\lambda-d) \ln(\lambda-d/2b)$, たて軸は σ_y であるから直線の勾配は $\frac{mGb}{2\pi}$.

Photo.2 X-ray Debye-Scherrer patterns for Ag-Al₂O₃ alloy and Ag water quenched and slowly cooled from 700°C

(9) G. K. Williamson and W. H. Hall : Acta Met., 1 (1953), 22.
(10) M. von Heimendahl : Acta Met., 15 (1967), 1441.

(11) A. Urakami, H. L. Marcus, M. Meshii and M. E. Fine : Trans. ASM, 60 (1967), 344.

$\frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{1-\nu} \right)$ となるはずで、Ag-Al₂O₃ 合金における $G_{Ag} = 0.294 \times 10^4 \text{ kg/mm}^2$, $b = 2.89 \text{ \AA}$ および $\nu = 1/3$ を代入して計算した直線の勾配を図中に実線で示した。図中の黒丸は徐冷した合金の降伏応力でこれらは計算値とよく一致しており、by-pass 機構によって降伏応力が説明される。一方水冷した合金では同じ粒子間距離でも徐冷合金より降伏応力が高く、しかも粒子間距離が小さくなるほどその差は大きい。この両者の差を $\lambda - d$ に対して記入すると Fig. 2

Fig. 1 Plot of yield stresses against $[1/(\lambda-d)] \ln [(\lambda-d)/2b]$ for Ag-Al₂O₃ alloys water quenched and slowly cooled from 700°C

Fig. 2 Difference of yield strength between water quenched and slowly cooled ($\sigma_{y, w.Q.} - \sigma_{y, s.c.}$) against interparticle spacing, $(\lambda - d)$

の白丸ようになる。水冷すると凍結空孔に原因する転位ループによって強度が上昇することも考えられるが、急冷および徐冷した純 Ag に差がほとんど認められないから、これらの Ag-Al₂O₃ 合金の強度上昇は Al₂O₃ 粒子のまわりの歪によると考えた。著者の一人はすでにこのような歪場と by-pass 転位の相互作用を考察している⁽⁵⁾ので、本論文ではその大略のみを記す。Fig. 3 は $Z = \sqrt{\frac{1}{3}} a^{\dagger}$ の面を

Fig. 3 A schematic illustration of the influence of the stress field surrounding particle on a by-passed dislocation

通り面とする転位が分散粒子によってその運動を妨害され彎曲しているところを示したものである。粒子のまわりの弾性応力場が転位の by-pass 応力にどのように影響するかは、転位がその応力場からどれほどの反発力を受けるかによって決まると考えられる。今 Y 点での応力場による転位への作用力は $f = (\mathbf{b} \cdot \mathbf{P}) \times d\sigma/d\sigma$ と示され⁽¹⁴⁾、Y 点の転位を刃状転位とすれば

$$f = (0, b, 0) \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} (1, 0, 0) \\ = b (\sigma_{yx} \sigma_{yy} \sigma_{yz}) \times (1, 0, 0) = b (\sigma_{yz} j - \sigma_{yy} k)$$

したがって Y 点における刃状転位が Y 方向に受けるせん断応力は $b \sigma_{yz}$ となる。らせん転位の場合には $b \sigma_{xz}$ となる。この σ_{yz} は、Z 軸から角度 θ で距離 r の場所の半径方向の応力を σ_r 、切線方向の応力を σ_θ とすれば $\sigma_{yz} = (\sigma_\theta - \sigma_r) \sin 2\theta/2$ で示される。合金を高温から低温まで冷却する時地相と分散粒子の熱膨張係数の差、 $\Delta\alpha$ によって両相の熱収縮がことなり粒子まわりの地相に応力場が発生するとすれば

$\sigma_r = -4G \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta t \cdot \bar{a}^3 / r^3$, $\sigma_\theta = 4G \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta t \cdot \bar{a}^3 / 2r^3$ と与えられる⁽⁵⁾。ここで Δt は高温と低温の温度差である。以上の結果から

$$\sigma_{yz} = 2\sqrt{3} \cdot G \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta t \cdot \bar{a}^4 \frac{Y}{(Y^2 + \frac{1}{3}\bar{a}^2)^{5/2}}$$

となる。この σ_{yz} は粒子のまわりの弾性応力場による反発力を示すが、一方彎曲転位を直径 $(\lambda - 2Y)$ の半円に曲げるように外力 $G \cdot b / (\lambda - 2Y)$ が働いている。Y 点はこの両者のつり合いの位置で決まる。したがって Y は $G \cdot b / (\lambda - 2Y) = \sigma_{yz}$ で与えられその時の合金の降伏応力は近似的に次のように与えられる。

$$\tau_y \doteq Gb/(\lambda - 2Y) + \tau_0 \quad (2)$$

すなわち応力場の存在により転位の彎曲直径が小さくなり

† 無数の平面が半径 a の球を切る場合、その平均断面面積は $S = 2\pi a^2/3$ 、球の中心からその切断面までの距離は $\sqrt{\frac{1}{3}} a$ となる⁽¹³⁾。

(12) A. Kelly and R. B. Nicholson: *Precipitation Hardening, Progress in Materials Science*, **10** (1963), No. 3, 151.

(13) R. L. Fullman: *J. Metals*, **5** (1953), 447.

(14) M. Peach and J. S. Koehler: *Phys. Rev.*, **80** (1950), 436.

それだけ by-pass 応力は上昇する。Fig.2 の黒丸は $\Delta\alpha = 10.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\Delta t = 700^\circ\text{C}$, $b = 2.89 \text{ \AA}$, $G_{\text{Ag}} = 0.294 \times 10^4 \text{ kg/mm}^2$, $a = 0.06 \mu$ を代入して降伏応力が応力場によってどれだけ増加するかを計算した値である。Al₂O₃ 粒子間距離が小さくなるほど降伏応力の増加量は増し、その値は測定値と大体一致している。Fig.4 は Ag-Al₂O₃ 合金

Fig.4 The ratio of decrease in yield stress with testing temperature for Ag-Al₂O₃ alloys slowly cooled and water quenched. Full line shows temperature dependence of rigidity of matrix, Ag

(No.8) の降伏応力の温度依存性を示すもので縦軸は 0°C の時の値を 1 とした時の各温度における値を比でとったものである。図中の実線は Ag の剛性率の温度に対する変化を示す。Orowan の by-pass 機構によって降伏応力がきまるとすれば (1) 式から明らかなように温度によって変化するものは剛性率 G であり、他の値の温度依存性は無視できる⁽¹⁵⁾。したがって徐冷合金の降伏応力の温度依存性が Ag の剛性率のそれに近いことは、温度依存性の点からも、徐冷合金の降伏応力が (1) 式を支持すると言える。一方急冷合金の温度依存性は Fig.4 より明らかなように剛性率のそれより大きくなっている。もちろん Fig.1 に示したように降伏応力の絶対値は急冷合金の方が大きい。この大きな温度依存性の原因として今までのべてきた粒子のまわりの応力場が考えられる。前述のように応力場による by-pass 転位への反発力は応力場の発生しはじめる温度とそれより低温の試験温度との差 Δt に比例している。したがって試験温度が高いほどすなわち Δt が小さいほど反発力は小さくなり、応力場による by-pass 応力への影響は少なくなる。すなわち (2) 式における $2Y$ が高温では小さく低温では大きい。したがって降伏応力の温度依存性には剛性率 G のそれの他に $2Y$ による変化が影響し、結果として降伏応力の温度依存性は大きくなる。その他の原因として急冷合金では凍結空孔が大量にあるから引張試験時に回復が生じるためではないかとも考えられる。事実 Cu-BeO 合金では 200°C で回復が生じる⁽¹⁶⁾とされている。しかしこれは加工硬化域での現象であって降伏応力については明らかでない。

(15) E.Orowan: *Dislocation in Metals*, (1954), 131.

2. 加工硬化

Fig.5 は種々の Al₂O₃ 体積比をもつ Ag-Al₂O₃ 合金の応力-歪曲線からせん断歪 α , 0.2, 1, 2, 5, 10 および 15% の時の加工硬化量 (変形応力と降伏応力の差 $\sigma - \sigma_Y$) を求め、Al₂O₃ 体積比 f と $\sigma - \sigma_Y$ の関係を両対数で記入したものである。すでによく知られているように、Fisher⁽¹⁷⁾ は硬い

Fig.5 Relation between volume fraction of Al₂O₃ particles and increment of flow stress ($\sigma - \sigma_y$) at various shear strain, α , for Ag-Al₂O₃ alloys

析出物が分散している合金の加工硬化量は転位の by-pass によって分散析出物のまわりに堆積した転位ループからの F-R 源への逆応力によって示されるとしている。彼らによれば、直径 d の粒子に N_T の転位ループが堆積すると、逆応力すなわち flow stress の増加量 τ_h は

$$\tau_h = 6 G \cdot N \cdot b \cdot f^{3/2} / d \quad (3)$$

と示される。直径 d の分散粒子に N_T の転位ループが堆積していることは d の厚みの地相を N_T の転位が通過したことを意味するから、せん断歪 α は Nb/d に等しい⁽¹⁸⁾。よって (3) 式は次のように示される。

$$\tau_h = 6 G \cdot f^{3/2} \cdot \alpha \quad (4)$$

したがって Fisher らの理論が成立すれば、ある定まった歪における τ_h と $f^{3/2}$ の間には比例関係があることになる。一方 Ashby⁽⁶⁾ はこの種の合金の加工硬化を次のように考えている。転位の by-pass により分散粒子に堆積した転位ループの応力集中によって地相の 2 次すべり系が働き 2 次転位が発生する。加工硬化はこの 2 次転位と 1 次転位の相互作用の結果であるとして flow stress の増加量 τ_h を次のように与えた。

$$\tau_h = 0.24 G \sqrt{\frac{b \cdot f \cdot \alpha}{d}} \quad (5)$$

したがって分散相の体積比 f が種々ことなる合金において、これらの合金の分散粒子の直径が等しいとすればある

(16) R.L.Jones: *Acta Met.*, 17 (1969), 229.

(17) J.C.Fisher, E.W.Hart and R.H.Pry: *Acta Met.*, 1 (1953), 336.

(18) M.F.Ashby: *Preprint of the 2nd Bolton Landing Conference on Oxide Dispersion Strengthening*, (1966).

定まった α に対する τ_h と $f^{1/2}$ は比例関係にあることになる。したがって加工硬化量($\sigma - \sigma_Y$)と歪 α を両対数にとれば Fisher らの逆応力理論でも Ashby の 2 次すべり理論でも ($\sigma - \sigma_Y$) と f の間に直線関係があり, その勾配は前者で $3/2$, 後者で $1/2$ となるはずである。

Fig.5 から明らかなように Ag-Al₂O₃ 合金の加工硬化量と Al₂O₃ の体積比の関係は歪量がことなっても直線関係にある。そしてその勾配は歪量 5% 以上ではほぼ $1/2$ となり, 2 次すべり理論から与えられる勾配と等しい。一方歪が小さい場合にはその勾配は大きく $\alpha = 0.2$ で約 1 となる。この値は Fisher らの逆応力理論から与えられる勾配 $3/2$ よりかなり小さいが, α が小さくなれば勾配は大きくなり, 低歪域で Fisher らの機構に近い挙動を示す傾向にあることはうかがわれる。Ashby によれば⁽⁶⁾ 合金が Fisher らの逆応力機構によって変形するのは理論的には最高 8% 歪までであるが, 実際にはもっと低い歪域 1~2% 歪まででそれ以上では 2 次すべり機構に従うとしている。Fig.5 に示した

Fig.6 Correlation of the increment of flow stress due to strain hardening with the predictions of the theory of Ashby for Ag-Al₂O₃ alloy

ように本研究の結果では勾配 $1/2$ からはずれるのは α が 2% 以下であるから, 前述の Ashby の主張は正当のように思われる。Fig.6 は Ag-Al₂O₃ 合金にせん断歪 5, 10, 15% 与えた時の加工硬化量($\sigma - \sigma_Y$)と $\sqrt{b \cdot f \cdot \alpha / d}$ の関係を示す。この結果はほぼ直線関係にあり, その勾配は約 $1.4 \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$ となった。この場合試片は多結晶体であるから, (5) 式で示されるようにせん断変形量になおすと, 勾配は半分の $0.7 \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$ となる。(5) 式から明らかなように理論的にはこの勾配は $0.24 G_{\text{Ag}}$ で, $G_{\text{Ag}} = 2.94 \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$ とすれば勾配は $0.71 \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$ となる。この値は実測値ときわめてよい一致をみせている。

IV. 結 論

内部酸化して作成した Ag-Al₂O₃ 合金の降伏応力と加工硬化について調べた結果次のようになった。

(1) 降伏応力は Orowan の by-pass 機構で説明される。しかし高温からの合金の冷却速度が大きくなれば降伏応力は増加する。この増加量は地相と分散相の熱収縮の差に原因して, 分散粒子のまわりの地相に発生する歪と転位の相互作用から説明できる。

(2) 加工硬化はせん断歪 5% 以上では 2 次すべり理論で説明される。一方これより低歪域においては Fisher らの逆応力理論にしたがう傾向が見られる。このことは低歪域で逆応力機構が, そして高歪域で 2 次すべり機構が変形を支配しているとする Ashby らの提唱をうらづけるもののように考えられる。

最後に本研究の遂行に協力された現阪大工学部大学院生の森 博太郎君に感謝する。