Cu-Al 合金のポルトヴァン-ルシャトリエ効果とコットレル理論への疑問

小野寺龍太 許 智 泉* 荒 牧 正 俊

九州大学工学部材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 6 (2002), pp. 627-633
© 2002 The Japan Institute of Metals

The Portevin-LeChatelier Effect in Cu-Al Alloy and Failure of the Cottrell Theory

Ryuta Onodera, Xu Zhi Quan* and Masatoshi Aramaki

Department of Material Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812-8581

The Portevin-LeChatelier (P-L) effect in Cu-(4-10)at%Al alloys has been investigated in wide ranges of temperature and strain rate. It is shown that the occurrence of serrated flow was primarily determined by the solute concentration, that is, it did not occur in the 4.3 at%Al alloy and occurred strongly in the 10.1 at%Al alloy. It occurred weakly in the 7.4 at%Al alloy, which suggests that the Al concentration of 7 at% is the critical one for the P-L effect. It is also shown that the prediction by the Cottrell theory is inconsistent with the experimental result in the point of effects of solute concentration and strain rate on the occurrence of serrated flow. The formation of short range ordered region is proposed as a reasonable cause of the P-L effect in the alloy.

(Received August 29, 2001; Accepted April 11, 2002)

Keywords: Portevin-LeChatelier effect, serrated flow, copper-aluminum alloy, solute concentration, strain rate, solute atmosphere, short range ordered region

1. 緒 言

従来, fcc 合金のポルトヴァン-ルシャトリエ効果 (P-L 効果, セレーション変形, 繰返し降伏現象) の原因は転位の周りに形成される溶質原子雰囲気 (コットレル雰囲気)¹⁾ であるとされてきた. なお, 本論文では「コットレル雰囲気」という言葉を, 「固溶状態にあった溶質原子が転位の極く近傍に集まってきて, 高い濃度の状態になる」ことの総称として用いる. その集合状態が単に濃度が高い状態なのか, あるいは析出物のような別の格子を形成しているのかということには議論がある²⁾ が, 本論文では両者を区別せず, まとめて「コットレル雰囲気」と呼ぶ.

他方, 著者の一人はその原因がコットレル雰囲気ではなく, 小さい析出物 (以下, クラスターと呼ぶ) にあるという説を提出した³⁻⁵⁾. その理由は, (1) Cu-Al や Cu-Zn 合金 (以下で Cu-Al と書くときは前者 Cu が溶媒原子) のように固溶度が大きい系で P-L 効果を生じさせるためには 5 at% (以下本論文では全て原子% で表記する) 以上の溶質原子濃度が必要である³⁾ のに, 固溶度が小さい Al-Cu 合金などでは 0.1 at% でも発生すること, (2) 低濃度の Al-Ag 合金の P-L 効果は, 銀原子が固溶状態なら起こらないが, 時効して G-P ゾーンとして析出させると起こること^{4,6)}, などの実験結果があるからである. また近年 Al-Li 合金に関して, そのセレーショ

ンは転位が析出物を切る事によって起こる (クラスター原因説) という論文が幾つか発表された⁷⁻¹⁰⁾. ただしこれらの研究者のあるものは, 真の P-L 効果はコットレル雰囲気が原因で, その他に疑似 (pseudo-) P-L 効果というものがある^{9,10)}. Li は Al 合金の中では珍しく, かなり高い固溶度 (室温で 4 at% 強) をもつ合金元素で, 上の 1. で述べた範疇に入るから, 彼らの言う疑似 P-L 効果を示す合金系は沢山あるのかもしれない. 逆に言えば, 低濃度で P-L 効果が起こる合金も析出が原因ではないか, 即ち, 疑似 P-L 効果が真性のものではないかとも考えられる.

クラスター原因説では, P-L 効果は, 転位とは無関係に存在している小さい析出物が転位の迂り運動によって切れ, その後再形成される結果起こると仮定される. 従って, 通常の意味の析出 (転位直下という特殊な環境下ではなく, 母相全体に析出するという意味) が起こるような状況でのみ P-L 効果が起こると予測する. 即ちこの理論では, P-L 効果の発生の有無は析出可能な (過飽和な) 溶質原子濃度 C_0 - $C_{s,l}$ によって規定され, $C_0 < C_{s,l}$ の条件下では発生しないと予想する. ここで C_0 は合金の溶質原子濃度, $C_{s,l}$ は実験温度における固溶限界濃度 (solubility limit) である.

他方, 前に述べたコットレル雰囲気説では P-L 効果は「溶けている」溶質濃度 C_{sol} によって規定されると思われる. 少なくとも現在の多くの研究者が「コットレル雰囲気が P-L 効果の原因である」と言う場合, その人は転位と溶質原子の相互作用, 例えば寸法効果を脳裏に浮かべ, その相互

* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University)

作用は固溶合金(单相)でも存在しているから、問題とすべき濃度は C_{sol} であると考えているであろう(実際、国際会議等では P-L 効果は固溶強化のセッションに入れられることが多い)。しかし、Jaoul の教科書²⁾では P-L 効果は過飽和固溶体で出現すると書かれており、この場合はコッレル雰囲気の強さが $C_0-C_{s,l}$ で決まるべきか、 C_{sol} で決まるべきかははっきりしない。Jaoul は溶質濃度が高い Al 合金のみを考えたから、上の二つの濃度を区別する必要がなかったのであろうが、厳密には両者を区別する必要があるのは明らかである。本論文では、多くの研究者が「問題とすべき濃度は C_{sol} である」と考えているとして議論を行う。

P-L 効果の原因が固溶原子であるか、小さい析出物であるかを明らかにするためには、固溶度の高い合金系で研究するしかない。なぜなら固溶度が低い系では、高温から焼入れても小さい析出物ができると思われるから、ほとんどいかなる場合にも固溶原子と小さい析出物が共存し、非常に繊細な実験手法を用いない限り両者の効果を分離できないからである。これに対し、広い单相領域をもつ系では、十分大きい溶質濃度でも析出が起こらない合金を作成することができる。Cu-Al 系は状態図上で広い(20 at% 近い)单相領域を持つので、このような研究には最適である。また、この合金では溶質と溶媒の原子直径が 7% 位異なる、即ち寸法効果が大きいので、転位と溶質原子の相互作用が強いと期待される(Al-Cu 合金では強いと考えられている)。以前の論文³⁾で我々は、Cu-Al 合金の P-L 効果について簡単に紹介したが、詳しい実験結果は示さなかった。そこで本論文では、新たに製作した合金を用いて、セレーションの特徴に及ぼす熱処理、試験温度および歪速度の影響について詳細な実験を行い、P-L 効果の原因について考察した。その際我々が最も注目したのは、P-L 効果は過飽和濃度 $C_0-C_{s,l}$ と固溶濃度 C_{sol} のどちらによって記述されるべきかと言うことである。

2. 実験方法

99.96% の電解銅と 99.99% の純アルミニウム地金を溶解し、4.3, 7.4 および 10.1 at% の Cu-Al 合金ビレットを作成した。この濃度は原子吸光分析によって決定されたものである。このビレットを熱延、冷延によって 1.5 mm 厚の板とし、機械加工で幅 8 mm、平行部長さ 25 mm の板状試験片に仕上げた。全ての試験片は 1023 K で 1 時間焼鈍し、一部はそのまま常温まで炉冷し、残りは 973 K まで炉冷した後水中に焼き入れた。炉冷速度は、673 K から 573 K に下がるのに 2 時間位かかる、十分遅いものであった。

引張試験温度は 373 K, 473 K および 573 K、平均歪速度は $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ および $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の三種類を用いた。引張試験中、試験片の場所による温度の不均一は最大で 10 K 以下であった。応力の歪速度依存性の正負を調べるため、試験の途中で歪速度を 5 倍にする引張速度急変を、歪 4 および 12% のところで行った。

Fig. 1 Effect of strain rate on flow stress at 8% strain at various temperature.

3. 実験結果

3.1 流動応力の値と応力の歪速度依存性

試験片強度に及ぼす Al 濃度および試験温度の影響を明らかにするために、8% 歪での公称流動応力 (nominal flow stress) を Fig. 1 に示した。炉冷材と焼き入れ材の応力歪曲線はどの合金でもほとんど同じであったので図には焼き入れ材の結果のみ示している。応力は Al 濃度の上昇とともに 30 MPa くらいずつ増加し、373 K から 573 K までの温度上昇で 10-20 MPa くらい減少している。

一般にセレーションが起こる温度領域では、応力の歪速度依存性 (strain rate sensitivity of flow stress) が負 (negative rate sensitivity, 以下略して NRS) になる、即ち歪速度が高い方が変形応力が低い状態になることが知られている。そしてそれ以上あるいはそれ以下の温度では歪速度依存性は正の値 (positive rate sensitivity, PRS) をとるとされている。

応力の歪速度依存性の決定には同一の試験片で引張速度急変試験を行う必要があるが、Fig. 1 の結果からでも大雑把にはその傾向を伺うことができる。即ち Cu-4.3 at% Al 合金では 373 K から 573 K まで歪速度の増加とともに流動応力が増加しており、NRS の領域がない事を示している。Cu-7.4 at% Al 合金の 373 K と 473 K では、歪速度 $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ と $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の間で流動応力は右下がりになっており、NRS 状態である。しかし、歪速度を $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ にまで上げると応力はやや増大しているから、この位の歪速度になると応力の歪速度依存性は正 (PRS 状態) になっているのであろう。Cu-7.4 at% Al 合金の試験温度 573 K では歪速度の増加と共に流動応力は増加しており、PRS 状態である。Cu-10.1 at% Al 合金では 373 から 573 K まで NRS 領域あるいは変形応力が歪速度にほとんど依存しない状態が広がっている。そして次節で示すように、ここで述べた NRS 状態とセレーションの発生とは密接に関連している。

Fig. 2 の応力歪曲線には歪速度急変点が矢印で示しており、この図から応力の歪速度依存性を調べることもできる。セレーションが起こっていない type A (Cu-4.3 at% Al 合金) などでは PRS (歪速度を 5 倍にすると応力は上昇する) 状態であるが、セレーションが起こっている場合には、歪速度が

Fig. 2 One example of stress-strain curve and illustrations of the six types of serration. The illustrations are copies of load-displacement curve on the x-y recorder.

上昇しても応力はほとんど変化しないか、やや下がっている。即ち NRS 状態にあることが判る。

3.2 セレーションの強さ

応力歪曲線上のセレーションの顕著さの指標として、Fig. 2 に六種類の型を示した。type A はセレーションが起こらず、PRS の状態にある、即ち普通の s-s 曲線である。type B_w では弱いセレーション(応力振幅が 1 MPa 以下)が 10% 歪以下で見られ、応力の歪速度依存性はほとんどゼロであるが、高歪領域ではセレーションは消えてしまい、PRS の状態になる(添字 w は「弱い」を意味する)。type C ではセレーションは強い(振幅は 1-3 MPa)がその形は不規則である。type C_w は B_w に似ているが、高歪までセレーションが続く型である。type D は振幅が 3 MPa 以上の強い規則的セレー

ションが起こる場合である。この場合も高歪領域ではセレーションは不規則になった。type DA は低歪領域では type D と同じ強いセレーションが見られるが、高歪では消滅する型である。

Table 1 に、各合金を種々の温度、歪速度で試験した場合のセレーションの型を一覧表にして示した。Cu-4.3 at% Al 合金では温度、歪速度によらず P-L 効果は全く現れなかった。Cu-7.4 at% Al 合金では一般に微弱ではあるがどの温度でも現れた。この合金の場合、同じ試験条件でも試験片毎に型が異なることがあった。例えば焼き入れ材で 473 K, $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の時、表は DA であるが、別の試験片では B_w に止まった。このことは 7.4% という濃度が P-L 効果出現の臨界濃度に近いことを意味しているのであろう。Cu-10.1 at% Al 合金ではどの温度でも強く現れた。

Table 1 Types of the serration in the specimens tested.

Al concentration	Heat treatment	Test temp.	373 K			473 K			573 K		
		Strain rate/s ⁻¹	3×10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻³	3×10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻³	3×10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻³
4.3 at%	Furnace-cooled Quenched		—	A	—	A	A	—	—	A	—
			—	A	—	A	A	—	A	A	A
7.4 at%	Furnace-cooled Quenched		B _w	A	A	A	B _w	B _w	C _w	C _w	B _w
			B _w	DA	A	B _w	DA	B _w	C _w	C _w	A
10.1 at%	Furnace-cooled Quenched		D	C	A	D	D	C	D	D	C
			D	C	C _w	D	D	C	—	D	C

Table 2 Critical strains in the specimens tested (%).

Al concentration	Heat treatment	Test temp.	373 K			473 K			573 K		
		Strain rate/s ⁻¹	3×10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻³	3×10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻³	3×10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻³
7.4 at%	Furnace-cooled Quenched		1.4	∞	∞	∞	1.4	2.0	0.7	0.9	1.8
			1.6	1.9	∞	0.1	0.3	3.3	0.1	0.2	1.2
10.1 at%	Furnace-cooled Quenched		0.1	2.3	∞	0.1	0.1	1.0	0	0	0.3
			0.4	1.5	7.1	0	0.1	0.2	—	0	0

セレーションの強さに及ぼす試験片熱処理、試験温度および歪速度の影響は強くはないがやや見られる。例えば、Cu-7.4 at% Al 合金では、焼き入れ材の方が炉冷材よりもセレーションがやや強かった (Table 1 の Cu-7.4 at% Al 合金の 473 K の欄では下段の焼き入れ材の方が上段の炉冷材よりアルファベットの後の文字が多い)。試験温度の影響は Cu-7.4 at% Al 合金では 473 K でやや強く (373 K に比べ A の数が少なく、573 K に比べ DA がある)、Cu-10.1 at% Al 合金では 373 K でやや弱く、473 K、573 K に区別はなかった。また、歪速度の影響は Cu-7.4 at% Al 合金では $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ でやや強かった (DA が存在する) が、Cu-10.1 at% Al 合金では歪速度の影響は 373 K の場合を除いて見られなかった。

以上要するに、この合金系での P-L 効果の強さは、実験した温度および歪速度範囲ではほとんど Al 濃度で決まる、即ち 10.1 at% Al 合金では強く、7.4 at% Al 合金では弱く、4.3 at% Al 合金では出現しないと言える。なぜなら、Fig. 2 に示したように B_w や C_w のセレーションは非常に微弱なので、Cu-7.4 at% Al 合金の P-L 効果は総合して「弱い」と判断できるからである。

3.3 開始歪

Table 2 にセレーション開始歪 (critical strain) を示した。従来の多くの研究はこの開始歪から、転位密度および空孔濃度の歪依存性や、活性化エネルギーを求めているが、本論文はそのような取り扱いを行わない。なぜなら我々は開始歪はそれとは全く異なる理論から予測できることをすでに示したからである^{11,12)}。そして開始歪から活性化エネルギーを求めるような従来のやり方に対する批判も幾つかの論文^{11,13,14)}で述べたからである。

Table 2 を掲げた理由は、この合金でも他の合金で普通見られるような開始歪の温度および歪速度依存性があること、即ちこの合金の P-L 効果が、緒言に述べた「擬似 P-L 効果」であったにしても、「真性」か「擬似」かを開始歪の測定によって区別することはできないことを示すためである。

4. 考 察

以下ではセレーション発生に及ぼす溶質原子濃度の影響について主に考察する。初めに従来の理論の予測について述べ、次いで、クラスター説の予測を述べる。

4.1 新旧のコットレル理論 (溶質原子雰囲気説)

不思議なことであるが、P-L 効果を起こすためにどの位の溶質濃度が必要かと言うことは、従来の理論ではほとんど問題にされなかった。古いコットレル理論は開始歪を次の式で表現する¹⁵⁻¹⁷⁾が、この中に溶質濃度は入ってこない。

$$\text{const.} \ln \epsilon_c = C + \ln \dot{\epsilon} + E/RT \quad \text{const.} = m + \beta \quad (1)$$

ここで、 ϵ_c は開始歪、 C は定数、 E は溶質原子移動のための活性化エネルギーである。式 (1) は、空孔濃度 C_v と転位密度 ρ とがそれぞれ $C_v = K\epsilon^m$ 、 $\rho = N\epsilon^\beta$ (K と N は定数) の形で歪とともに増加すると仮定して、転位速度と溶質原子移動速度とが等しくなる条件を求めたものである。

この理論で溶質濃度が無視された理由は、拡散速度の方が転位速度より大きい場合には平均濃度がいくら小さくても溶質原子は少しずつ転位の周りに集まって来て、遂には P-L 効果を起こす濃度に達しようと考えられたのであろう。なお、Friedel¹⁸⁾によれば、平均濃度 C_0 の場合、転位周りの溶質濃度は $C_1 = C_0 \exp(W_M/kT)$ にまでなりうるとされている。 W_M (転位と溶質原子の相互作用エネルギー) の値を 0.35 eV (文献¹⁸⁾の Table 17、これは Al-Cu 系に対する値であるが、寸法効果のみを考える時はこの値で大体正しいだろう)、 C_0 を 0.01 とすれば、 $T = 373 \text{ K}$ と 573 K で $C_1 = 517$ および 11.7 が得られる。 C_1 は濃度であるから 1 を越えない値なので、転位周りの Al 濃度は $C_0 = 0.01$ でさえ、十分な時間が経過すれば、Friedel¹⁸⁾の言う飽和 (saturation) 状態に達することができるのは明らかである。

しかし、実際には P-L 効果を起こさせるためには、各合金系によって決まるある値以上の溶質濃度が必要である。最

も低い方の値は、Al-Cu 合金の 0.1 at% 位である (我々の未発表データ). 以前の論文³⁾で示したように他の合金でもこの最低溶質濃度は存在する. 特に本論文で示した Cu-Al 系ではその値は 5% 以上である. よって溶質原子濃度をが式(1)に入ってくる古いコッレル理論(式(1))は, 溶質原子濃度に関する限り, 実験事実を説明できないと言える.

新しいコッレル理論は応力の歪速度逆依存性(NRS)をキーワードとして, この NRS を溶質原子雰囲気中で説明することを試みたものである. 理論の簡単な紹介および批判は文献^{12,13)}を参照されたい(この理論の原論文もその文献に詳しい). 結果的には NRS の条件(セレーション発生条件と考えるとよい)は次式で与えられる.

$$\partial\sigma/\partial(\ln\dot{\epsilon}) = S_0 - f_0 X \exp(-X) \leq 0 \quad (2)$$

ここで, S_0 は有効応力の歪速度依存性を意味する定数で 1–3 MPa である. f_0 はコッレル雰囲気の転位引き留め力で,

$$f_0 = (2/3)\alpha C_{\text{sol}} \exp(W/kT) \quad (3)$$

で与えられる. ここで, α は引き留め力の強さの程度を意味する定数, C_{sol} は固溶溶質濃度 (本論文では合金の溶質濃度 C_0 に等しい), W は転位芯と溶質原子との相互作用エネルギーである. また式(2)中の X は,

$$X = (\beta\rho_d/\tau_0\dot{\epsilon})^{2/3} \quad (4)$$

なる式で与えられる. ここで, $\beta\rho_d/\dot{\epsilon}$ は転位の(平均)滞留時間 t_w を意味する. ここで β は定数, ρ_d は可動転位密度, $\dot{\epsilon}$ は歪速度である. τ_0 は溶質原子の拡散速度に関連した定数である.

今, ある与えられた温度, 歪において P-L 効果が起こるか否かを, 溶質濃度と歪速度を変数として考える. この場合, ρ_d や τ_0 などは定数と考えられるので, 式(2)は A, B を定数として,

$$A/C_{\text{sol}} \leq (B/\dot{\epsilon})^{2/3} \exp\{-(B/\dot{\epsilon})^{2/3}\} \quad (5)$$

のように簡単化される. ここで本研究のデータ (Table 2) を利用して, Cu-10.1 at% Al 合金で歪速度 10^{-5} s^{-1} から 10^{-1} s^{-1} の間で P-L 効果が起こったとする (本実験では上限と下限を決めておらず, 実際は 10^{-6} s^{-1} から 10^{-2} s^{-1} の間かもしれないが, 一つの例としてこのように仮定する) と, 式(5)中の定数 A と B とを決めることができ, $A = 0.0013$, $B = 1.53 \times 10^{-4}$ が得られる. この定数を用いて, Cu-5 at% Al 合金および Cu-1 at% Al 合金が NRS となるための歪速度範囲を求めると, 前者で $1.25 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ から $3.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 後者では $2.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ から $2.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ が得られる. 即ち, Al 濃度 10 at% において広い歪速度範囲でセレーションが起こるなら, Al 濃度 5% ではそれより僅かに狭い範囲でセレーションが起こるべきで, Al 濃度 1% でさえ, まだかなり広い範囲で起こるべきであるという予測がなされる. この予測が Table 1 に示した実験結果, 即ち Cu-10.1 at% Al 合金では広い歪速度範囲で強いセレーションが起こるが, Cu-7.4 at% Al 合金ではどんな歪速度でもセレーションが弱くなり, Cu-4.3 at% Al 合金では全ての歪速度範囲でセレーションが全く起こらないという結果と全然一致しないことは明らかである.

以上に述べた, 式(5)による歪速度範囲の予測は, 我々が簡単化したモデル^{12,13)}を基礎としており, 濃度 C_{sol} が式

Fig. 3 Effect of solute concentration and test temperature on the strength of serration, which is drawn on the Cu-Al phase diagram²¹⁾. The fields of SRO and LRO is drawn by the present author's supposition.

(5)の B の中に入ってくる式を導出した論文^{19,20)}もある. しかしその場合でも上に述べた批判は同様に通用する.

もし拡散の活性化エネルギーが与えられれば, セレーション発生に及ぼす温度と溶質濃度との関係も新コッレル理論によって予測できるが, 式(2)–(4)の中の拡散の項は式(4)中の τ_0 の中に入ってくるので数値的解析はかなり面倒である. 今, 簡単のために, 濃度と拡散速度の積 $C_{\text{sol}} D_0 \exp(-Q/RT)$ によってコッレル雰囲気の強さが決まると仮定して計算を行ってみる. このような濃度×拡散速度という形は単位時間内に転位の周りにできる溶質原子濃度に比例すると考えられ, 少し違った形ではあるが Friedel の著書¹⁸⁾中の式(16.15)にも見られる. Cu 中の Al の格子拡散の活性化エネルギー Q を 150 kJ/mol とし, Cu-10 at% Al 合金 ($C_{\text{sol}} = 0.1$) の 473 K の時と同じ位の強さの P-L 効果を Al 濃度 5 および 1 at% で起こさせる ($C_{\text{sol}} D_0 \exp(-Q/RT)$ の値を同じにする) 温度は, 前者で 481 K, 後者で 504 K である. しかし実際にはそのようにはなっておらず, Cu-4.3 at% Al 合金は 373 K から 573 K 間のいかなる温度でも P-L 効果を全く起こさなかった (Table 1). 以上要するに, 新コッレル理論では, Cu-Al 合金の P-L 効果発生に及ぼす溶質原子濃度の影響を説明することはできないと結論できる.

4.2 クラスター原因説

4.2.1 クラスター説の概要

Cu-Al 系の Cu 側状態図²¹⁾を Fig. 3 に示した. 図には Table 1 から得られるセレーションの強さの概略も書き込んでいる. 但し, 図示する時, Table 1 の A はセレーションなし, B_w から C_w までは弱いセレーション, C 以上は強いセレーションとした. Murray²¹⁾ の原図には 300°C 以上の線のみが描かれており, 注釈として, α_2 相は規則化した面心立方構造を有し, $\alpha + (\text{Cu})$ の二相領域は示された図よりもっと広い可能性があるとして述べられている. 図中の SRO 領域 ($\alpha + (\text{Cu})$ の二相領域, ハッチング領域) は我々が推測で書き込んだものであるが, この領域の存在に関する従来の研究結果は 4.2.2 節で述べる.

もし Fig. 3 の状態図が正しく, また SRO が P-L 効果の

原因と仮定すれば、Cu-Al 合金のセレーシヨンの実験結果は次のように簡単に理解できる。(1) Cu-4.3 at% Al 合金では SRO が形成されないのだからセレーシヨンは起こらない。(2) Cu-7.4 at% Al 合金は SRO 領域の境界に近いのでセレーシヨンは弱い。(3) Cu-10.1 at% Al 合金ではどの温度でも十分な SRO ができるのでセレーシヨンも強い。

クラスター説に限らず一般に P-L 効果を説明するには幾つかの基本的仮定が必要がある。我々は巨視的な応力やパラメータを仮定するという方法でこの問題を取り扱い^{11,12,14)}、計算機シミュレーションを用いて、セレーシヨンに関するほとんど全ての問題、例えば開始歪、リユードス歪および歪速度、応力歪曲線上のセレーシヨンの形などに解決を与えた。その考え方は有力であると思うので、ここではその考えに基づいて、クラスター原因説に関連づけて簡単に説明する。我々は二つの内部応力 Y_{int} と Y_{ir} を仮定した。前者 Y_{int} は加工硬化する普通の内部応力であるが、後者 Y_{ir} は時効硬化し加工軟化する応力である。即ち、 Y_{ir} は時効時間とともに増大し、溶質原子の拡散が速ければその増加速度が大きくなる。他方 Y_{ir} は、転位のじり運動によって小さくなるので変形が進むと軟化する。この巨視的理論に関する限り、 Y_{ir} の起源はクラスターでもコットレル雰囲気でも構わない。なぜなら、クラスターにしろコットレル雰囲気にしろ溶質原子が集まってでき、変形によってなくなるものだからである。ただクラスター説なら歪の進行(転位のじり運動)とともにクラスターが小さくなり転位に対する抵抗力も減ると考えることは自然であるが、コットレル雰囲気の場合もそう考えられるか否かは疑問である。なぜならコットレル雰囲気は転位が一旦そこから逃れたら「蒸発」してしまうと考えられているように見えるからである。しかしこのような微視的機構はどのようにでも考えられるから、我々の提出した開始歪の理論¹²⁾から P-L 硬化の微視的原因を決定することはできない。

しかし Y_{ir} に及ぼす溶質原子濃度の影響は、コットレル雰囲気とクラスターとは明らかな違いがあると考えられ、これが本論文の主題である。コットレル雰囲気説では、溶けている溶質原子が雰囲気の原因と考えたので、前節で述べたように式(3)中の濃度には C_{sol} (あるいは全溶質濃度 C_0) が用いられた。しかし、もし小さなクラスター(Cu-Al 系では SRO 領域)が P-L 効果の原因と考えるなら、 f を温度、歪、時間、濃度のある関数として、 Y_{ir} は、

$$Y_{ir}=0 \quad C_0 < C_{s,l} \quad (6-1)$$

$$Y_{ir}=f(T, \varepsilon, t, C_0 - C_{s,l}) \quad C_0 > C_{s,l} \quad (6-2)$$

の形に書かれなければならない。ここで $C_{s,l}$ は Cu-Al 系の場合、SRO 形成に対する Al の固溶限で約 0.05 である。 Y_{ir} が式(6)の形に書かれた時のみ、本研究で得られた結果、即ち Cu-Al 合金では Al 濃度が 5 at% 以下ならセレーシヨンが見られず、10% 以上で強いという結果が矛盾なく説明できるであろう。

4.2.2 Cu-Al 合金の SRO に関する従来の研究の概要

Cu-Al 合金の SRO は多くの研究者によって報告されている²²⁻²⁵⁾が、この合金の降伏点現象は Koppenaal と Fine²⁶⁾ によって詳細に研究された。彼らはこの合金の降伏点現象と歪

時効およびセレーシヨンの原因を SRO に帰している。また Tomokiyo ら²⁵⁾は、この合金の焼鈍硬化現象について研究し、これが電子顕微鏡で観察される SRO の形成と密接な関係があることを示した。焼鈍硬化とは、変形によって加工硬化した材料の硬度が、焼鈍温度の上昇とともに増加するという現象である。Koppenaal らと Tomokiyo らが研究した二つの現象は、5%以下の Cu-Al 合金では非常に微弱で、10%以上では極めて顕著である点で一致している。また焼鈍硬化現象はほぼ 300°C (573 K) までは明らかに観察されている。我々はこれらの研究を踏まえて、Fig. 3 のハッチング領域を推定した。以上の二つの研究結果は、P-L 効果が Cu-4.3 at% Al 合金では全く見られず、7.4 at% では弱く、10.1 at% 合金では強いという本実験結果とよく合致している。

5. 結 言

溶質(Al)原子濃度 4.3, 7.4 および 10.1% をもつ Cu-Al 合金の P-L 効果を 373 K から 573 K の間の温度範囲および $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ - $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の歪速度範囲で調査した。その結果、セレーシヨンの発生は溶質濃度によってほとんど一義的に決定され、温度や歪速度は、実験された範囲内では小さな影響しか与えないことが明らかになった。

溶質原子と転位との相互作用に基礎を置く従来のコットレル理論は以上の結果を説明できないと思われる。そしてこのことはコットレル理論に重大な疑問を投げかけるものである。なぜならコットレル理論は、寸法効果が大きい合金系では 0.1-0.5 at% の溶質濃度で P-L 効果が生じる事(例えば、Al-Mg, Al-Cu, Cu-Sn 系等)を基礎にして作り上げられたが、同じく寸法効果が大きい Cu-Al 系で 5 at% まで P-L 効果が出現しなかったということはその理論に根本的な欠点があるのではないかと疑わせるからである。

他方、この合金の P-L 効果の原因が短範囲規則度領域の発生にあると仮定すれば、Al 濃度が 5 at% 以下の Cu-Al 合金で P-L 効果が起こらず、10 at% 以上なら強いセレーシヨンが見られるという本研究の実験結果は簡単に理解できる。

文 献

- 1) A. H. Cottrell: *Philos. Mag.* **44**(1953) 829-832.
- 2) B. Jaoul: *Etude de la Plasticite et Application aux Metaux* (Japanese translation), (Maruzen, 1969) pp. 416-421.
- 3) R. Onodera, T. Ishibashi, M. Koga and M. Shimizu: *Acta Metall.* **31**(1983) 535-540.
- 4) R. Onodera, H. Era, T. Ishibashi and M. Shimizu: *Acta Metall.* **31**(1983) 1589-1593.
- 5) R. Onodera, T. Ishibashi, H. Era and M. Shimizu: *Acta Metall.* **32**(1984) 817-822.
- 6) T. Kanadani and A. Umada: *Phys. Status. Solidi. (a)* **148**(1995) K23.
- 7) N. Behnood and J. T. Evans: *Acta Metall.* **37**(1989) 687-695.
- 8) S. J. Zambo and J. A. Wert: *Acta Metall. Mater.* **29**(1993) 1532-1528.
- 9) Y. Brechet and Y. Estrin: *Scr. Metall. Mater.* **31**(1994) 185-190.
- 10) S. Kumar and E. Pink: *Acta Mater.* **45**(1997) 5295-5301.
- 11) R. Onodera and T. Morikawa: *J. Japan Inst. Metals* **64**(2000) 1172-1180.
- 12) R. Onodera and T. Morikawa: *J. Japan Inst. Metals* **65**(2001) 236-243.

- 13) R. Onodera, M. Nonomura and M. Aramaki: J. Japan Inst. Metals **64**(2000) 1162-1171.
- 14) R. Onodera and T. Morikawa: J. Japan Inst. Metals **65**(2001) 244-252.
- 15) R. K. Ham and D. Jaffrey: Philos. Mag. **15**(1967) 247-256.
- 16) W. Charnock: Philos. Mag. **18**(1968) 209-211.
- 17) P. G. McCormick: Acta Metall. **19**(1971) 463-471.
- 18) J. Friedel: *Dislocations*, (Pergamon Press, 1964) pp. 351-414.
- 19) N. Louat: Scr. Metall. **15**(1981) 1167-1170.
- 20) Y. Brechet and Y. Estrin: Acta Metall. Mater. **43**(1995) 955-963.
- 21) J. L. Murray: Al-Cu diagram in *Binary Alloy Phase Diagrams*, ed. by Massalski, (ASM, Metals Park, Ohio, 1986) pp. 103.
- 22) C. R. Houska and B. L. Averbach: J. Appl. Phys. **30**(1959) 1525.
- 23) S. Matsuo and L. M. Clarebrough: Acta Metall. **11**(1963) 1195.
- 24) B. Borie and C. J. Sparks: Acta Metall. **12**(1964) 827.
- 25) Y. Tomokiyo, N. Kuwano and T. Eguchi: Trans. JIM **16**(1975) 489.
- 26) T. J. Koppelaar and M. E. Fine: Trans. Metall. Soc. AIME **221**(1961) 1178.