純銅および Cu-Al 合金の Hall-Petch 関係と双晶境界[†]

三 浦 精* 小 野 長 門** 西 村 禎 人***

Hall-Petch Relation and Twin Boundaries in Pure Copper and Cu-Al Alloys

by

Sei MIURA*, Nagato ONO** and Yoshito NISHIMURA***

The present work has investigated whether the twin boundaries to be accounted or not in the Hall-Petch equation for polycrystalline metals. Pure copper, Cu-3.5at%Al, Cu-6.8at%Al and Cu-14.8at%Al alloys, which have the average grain sizes from 8.4 μ m to 176.0 μ m and different ratio of annealing twins, were produced and pulled in tension at the temperatures from 77K to 973K under a strain rate of 1.2×10^{-4} s⁻¹. The distribution of dislocations in the surface grains was also observed by using the etch pit technique. The 0.1% proof stress including twins for each specimen at room temperature well obeys to the Hall-Petch relation. The halves of frictional stress σ_0 derived from the straight lines are approximately equal to the critical resolved shear stress of each single crystal, i. e. CRSS, so far reported. It is found that the proportional relation between the $\sigma_0/2$ value and the square root of aluminum concentration is in good agreement for the single crystal and polycrystalline specimens. Temperature dependence on the $\sigma_0/2$ values for Cu-14.8at%Al alloys is similar to the variations for CRSS of single crystal, especially at low and elevated temperature regions. The shear stress for unlocking of edge dislocations from solute atoms estimated from the Hall-Petch parameters at 293K is found to be 3.5 times larger than CRSS of single crystals, which is thought to be the unlocking stress of screw dislocations. It is considered that the role of twin boundaries is almost equivalent to the grain boundaries, because the multiplied dislocations pile up against the twin and grain boundaries in the small deformation.

Key words : Pure copper and Cu-Al alloys, Hall-Petch relation, Twin boundary, Crystal plasticity, Pile-up dislocations, Temperature dependence, Etch pit observation

1 緒 言

結晶粒微細化は、多結晶金属材料を強化するための最も重要な手法の一つである。Hall¹⁾と Petch²⁾は軟鋼の下降伏応力 σ_y と平均結晶粒径 d との関係、いわゆる次の Hall-Petch 関係式を提案した。

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (1)$$

ここで、 σ_0 および k_y は定数である。これまで Hall-Petch 式 (1) の適用に際して双晶を一つの結晶粒として数えるか否かについては、各研究者によりまちまちであった。一般に、双晶は結晶粒として数えない場合が多い。例えば Nakanishi と Suzuki³⁾ は、双晶境界は堆積転位に対して強固な障害とは思えないという理由から、双晶境界を無視している。一方、Armstrong ら⁴⁾ や Charnock⁵⁾ は双晶境界を活動転位に対する障害と考え、結晶粒界と同等に取り扱っている。また、Miura と Saeki⁶⁾ はひずみ焼なまし法で作製したただ一つの双晶帯をもつ擬似銅単結晶を用いて、塑性変形に及ぼす焼なまし双晶の影響を調べた。

この報告によると、(a) 各単結晶の主すべり面 {111} と平行な境界面を有する双晶帯をただ一本含む試片では、応力-ひずみ曲線のステージ I でその成分単結晶のものと同じステージ I を生ずる。一方、(b) 各結晶の 2 次すべり系である共役すべり面と平行な境界面を有する双晶

帯を含む試片のステージ I の加工硬化率は、成分単結晶のステージ I 硬化率よりもかなり大きい。成分単結晶の 2 次すべり (共役すべり) が起こるステージ II と III に相当するひずみ域では、双晶帯を含む後者 (b) の試片の変形応力は成分単結晶の変形応力よりかなり大きくなり、その増加量はアルミニウム双結晶の変形応力の粒界による増加量と比較してほぼ同程度とされた。

この結果はその後、Fang ら⁷⁾ によって人工的に $\Sigma 3$ 双晶境界を有する銅双結晶を作製し、それにより上述した (a) および (b) 型試片を切り出して行った実験との比較で確認された。つまり、Hall-Petch 関係式において双晶境界は結晶粒界と同等に評価されるべきであることを提案した。本研究は、純銅および Cu-Al 合金の Hall-Petch 関係式に双晶境界を算入すべきか否かについて多結晶試片を用いて詳しく検討したものである。

2 実 験 方 法

供試材として純度 99.97% の銅および純度 99.99% のアルミニウムを用いて住友軽金属(株)で溶製されたインゴットより作製された圧延板から、まず厚さ 1mm、幅 7mm、長さ 100mm の純銅、Cu-3.5at%Al、Cu-6.8at%Al および Cu-14.8at%Al 合金試験片を切り出した。次にエメリー紙での機械研磨後、773K、873K、973K および 1073K でそれ

[†] 原稿受理 平成 19 年 12 月 4 日 Received Dec. 4, 2007 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 崇城大学工学部機械工学科 (現在 崇城大学・京都大学名誉教授) 〒860-0082 熊本市池田, Dept. of Mech. Eng., Sojo Univ. (Professor Emeritus of Sojo Univ. and Kyoto Univ.), Ikeda, Kumamoto, 860-0082

** 正 会 員 崇城大学工学部機械工学科 〒860-0082 熊本市池田, Dept. of Mech. Eng., Sojo Univ., Ikeda, Kumamoto, 860-0082

*** 学生会員 崇城大学大学院 〒860-0082 熊本市池田, Graduate Student, Sojo Univ., Ikeda, Kumamoto, 860-0082

ぞれ1.5hの焼なまし処理により、4種類の結晶粒度を有する各アルミニウム濃度の試料を全部で16種類作製した。

焼なまし試料は400mlの H_3PO_4 と100mlの $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の混合液で平滑に電解研磨した後、引張試験に供した。結晶粒径の測定には顕微鏡撮影した写真上に無作為に定規を落とし、5本の線上と重なる結晶粒界と双晶境界を数えるクロスカット法を用いた。引張試験は、島津オートグラフAGS-500Bを用いて773Kから973Kまで行った。このとき試片のゲージ長さは70mm、ひずみ速度は $1.2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ である。なおひずみ量0.1%、0.5%および1.0%における変形応力を取り、これを耐力 $\sigma_{0.1}$ 、 $\sigma_{0.5}$ 、 $\sigma_{1.0}$ とした。Portvin-LeChatelier効果(P-L効果)によってserrationがおこる領域では、上端の応力値を耐力として採用した。また、転位分布やすべり帯の形態を確認するためにエッチピット観察も行ったが、この腐食液にはHClを30ml、 CH_3COOH を10ml、 H_2O を50ml、Brを1mlの割合で混合したYoung修正液⁸⁾を使用した。

3 実験結果および考察

3・1 結晶粒度と焼なまし双晶の割合

最終冷間加工の後、純銅、Cu-3.5at%Al、Cu-6.8at%AlおよびCu-14.8at%Al合金を773K、873K、973K、1073Kでそれぞれ1.5hの定温焼なましした試料に関する平均結晶粒径の測定結果をFig. 1 (a) (b)に示す。Fig. 1 (a)は双晶を結晶粒として数えない場合、Fig. 1 (b)は双晶を数える場合の結果である。この熱処理により、Fig. 1 (a) (b)のように焼なまし温度の上昇に伴って、結晶粒度は大きくなるのが分かる。平均結晶粒径は純銅では $8.4\mu\text{m} \sim 38.6\mu\text{m}$ 、Cu-3.5at%Al合金では $11.2\mu\text{m} \sim 76.9\mu\text{m}$ 、Cu-6.8at%Al合金では $12.9\mu\text{m} \sim 99.9\mu\text{m}$ 、Cu-14.8at%Al合金では $17.3\mu\text{m} \sim 176.0\mu\text{m}$ の範囲で変化する。また、試料のアルミニウム濃度の増加に伴って、その変化量は大きくなる。双晶を結晶粒に算入すると、Fig. 1 (b)に示したように同様の傾向が見られるが、当然ながらその平均結晶粒径は全体的におよそ30%以上小さくなる。

1mm当たりの結晶粒界と双晶境界の数から焼なまし双晶の各温度における存在割合を算定し、試料のアルミニウム濃度との関係で表した結果をFig. 2に示す。焼なまし双晶の割合は、アルミニウム濃度および温度がともに高くなるほど増加することが分かる。これは試料のアルミニウム濃度の増加に伴って、双晶境界エネルギーが純銅の 33erg/cm^2 に対しCu-14.8at%Al合金では 2erg/cm^2 と約1/16も低く、双晶の発生が容易になるためである。⁹⁾

3・2 常温におけるHall-Petch関係と双晶境界

焼なまし温度別に純銅、Cu-3.5at%Al、Cu-6.8at%AlおよびCu-14.8at%Al合金16本を用いてひずみ量0.1%、0.5%、1.0%における293Kのプラトー変形応力を求め、これを耐力 $\sigma_{0.1}$ 、 $\sigma_{0.5}$ 、 $\sigma_{1.0}$ として得た結果をTable 1に示す。これらすべての試料に対し降伏応力 σ_y と $d^{-1/2}$ の関係の求めた。例えば、Fig. 3 (a) (b)にCu-6.8at%Al合金の293Kでの双晶を含まない場合および含む場合の結果を示す。この測定値から最小二乗法により求めた各耐力のHall-Petch関係式を次に示す。

Fig. 1 Relation between the average grain size and the annealing temperature for pure copper and Cu-Al alloys : (a) Excluding twins ; (b) Including twins. Each specimen was annealed at four kinds of temperatures for 1.5hr.

Fig. 2 Aluminum concentration dependence on the ratio of annealing twin at each temperature.

$$\sigma_{0.1} = 25.3 + 216.9d^{-1/2}(\text{MPa}) \quad (2)$$

$$\sigma_{0.5} = 29.8 + 256.6d^{-1/2}(\text{MPa}) \quad (3)$$

$$\sigma_{1.0} = 37.4 + 263.9d^{-1/2}(\text{MPa}) \quad (4)$$

$$\sigma_{0.1} = 24.4 + 192.4d^{-1/2}(\text{MPa}) \quad (5)$$

Table 1 Relation between the average grain size and the flow stress for pure copper and Cu-Al alloys at 293K. $\sigma_{0.1}$, $\sigma_{0.5}$ and $\sigma_{1.0}$ stand for the proof stresses at the strain 0.1%, 0.5% and 1.0%, respectively.

Specimen	Annealing temperature (K)	Grain size * ¹		Grain size * ²		Flow stress		
		$d(\mu\text{m})$	$d^{-1/2}(\mu\text{m}^{-1/2})$	$d(\mu\text{m})$	$d^{-1/2}(\mu\text{m}^{-1/2})$	$\sigma_{0.1}(\text{MPa})$	$\sigma_{0.5}(\text{MPa})$	$\sigma_{1.0}(\text{MPa})$
Copper	773	8.4	0.345	6.3	0.398	49.6	58.5	66.9
	873	18.5	0.232	13.0	0.277	44.2	55.1	63.0
	973	22.4	0.211	14.8	0.260	36.2	49.3	58.6
	1073	38.6	0.161	25.6	0.198	24.4	35.6	45.4
Cu-3.5at%Al	773	11.2	0.299	8.5	0.343	52.5	63.8	72.6
	873	28.6	0.187	18.3	0.234	46.6	56.4	65.4
	973	32.6	0.175	23.4	0.207	39.7	48.5	57.4
	1073	76.9	0.114	56.8	0.133	35.9	44.1	52.5
Cu-6.8at%Al	773	12.9	0.289	8.9	0.335	86.0	102.7	111.9
	873	40.9	0.156	32.0	0.177	58.0	66.7	79.2
	973	58.6	0.131	45.3	0.149	50.0	62.2	71.2
	1073	99.9	0.100	70.0	0.120	45.6	52.0	59.7
Cu-14.8at%Al	773	17.3	0.240	12.2	0.286	142.7	181.9	185.5
	873	48.2	0.144	27.2	0.192	107.2	109.5	114.1
	973	122.0	0.090	62.8	0.126	88.2	94.7	99.4
	1073	176.0	0.075	75.9	0.115	73.7	78.3	85.9

*¹ Excluding twins *² Including twins

Fig. 3 Relation between the flow stress and the inverse square root of grain size for Cu-6.8at%Al alloys at 293K: (a) Excluding twins; (b) Including twins.

$$\sigma_{0.5} = 28.1 + 231.1d^{-1/2}(\text{MPa}) \quad (6)$$

$$\sigma_{1.0} = 35.2 + 239.6d^{-1/2}(\text{MPa}) \quad (7)$$

ここで、式 (2)～式 (4) は双晶を含まない場合、式 (5)～式 (7) は双晶を含む場合の関係である。純銅、Cu-3.5at%Al および Cu-14.8at%Al 合金についても同様な結果が得られる。この中で純銅および Cu-14.8at%Al 合金の耐力 $\sigma_{0.1}$ は Hall-Petch 式によく合致するが、 $\sigma_{0.5}$ と $\sigma_{1.0}$ では Hall-Petch 式から若干ずれる傾向を示す。これはひずみ量 0.5% を超える変形段階になると、各結晶粒で複雑なすべりがおこるためと思われる。純銅、Cu-3.5at%Al、Cu-6.8at%Al および Cu-14.8at%Al 合金について 293K での $\sigma_{0.1}$ と $d^{-1/2}$ との関係を図 4 (a) (b) に示す。Fig. 4 (a) は双晶を含まない場合、Fig. 4 (b) は双晶を含む場合の結果である。各アルミニウム濃度の試片における実測値は、双晶を算入した方が全体的に最小二乗法で求めた直線からのずれは小さいようである。

fcc 金属多結晶のせん断応力 τ に関する $\sigma = M\tau$ の式で表される Taylor 因子 $M^{10)}$ は、各方位単結晶 (Schmid 因子の逆数は 2 から 3.7 の範囲) の M を用いた計算の平均により $\bar{M} = 3.1$ と報告されている。すべての結晶粒で 5 つのすべり系が活動すると仮定し得られたこの Taylor 因子は多結晶全体では正しいが、 $\bar{M}$ と標準ステレオ三角形中央方位の単結晶の応力-ひずみ曲線から計算された純アルミニウム多結晶におけるその曲線は、実験曲線とあまり一致しない。¹¹⁾ 一般に、多結晶金属の降伏前後において 5 つのすべり系が各結晶粒で働くことはほとんどなく、1 つまたは 2 つのすべり系しか活動しないと考えられる (例えば、Ono *et al.*¹²⁾)。そこで以後、本研究の実験結果と比較する単結晶はすべて Schmid 因子 0.5 かそれに近い方位のものであり、また次節で述べるように Hall-Petch 式の導出に当たり引張応力 σ_y を加えるとき、すべり系が最

Fig. 4 Relation between 0.1% proof stress and the inverse square root of grain size for pure copper and Cu-Al alloys at 293K: (a) Excluding twins; (b) Including twins.

大せん断応力の成分をもつ結晶粒から降伏はおこると仮定し $\sigma_y = 2\tau_a$ を用いている。つまり、ここでは $M = 2$ (Schmid 因子 0.5) として考察する。

Koppelaar and Fine¹³⁾によると、Schmid 因子 0.5 に近い標準ステレオ三角形中央の Cu-14.8at%Al 合金単結晶の 293K での上降伏点の臨界せん断応力は 17.0MPa ~ 18.0 MPa, 下降伏点では 14.2MPa ~ 16.0MPa としている。著者らが双晶を算入して求めた Cu-14.8at%Al 合金の $\sigma_{0.1}$ に対する切片応力 σ_0 の 35.4MPa は、単結晶合金の臨界せん断応力の 2 倍と考えられる 34.0MPa ~ 36.0MPa とよく一致する。本研究で双晶を勘定しないときの σ_0 値は 48.4MPa であり、双晶を算入した σ_0 の方が単結晶合金の臨界せん断応力に近い値となる。Suzuki と Kuramoto¹⁴⁾ による 2.0at%, 5.0at%, 10.0at%, 15.0at% アルミニウム濃度の Cu-Al 合金単結晶 (Schmid 因子約 0.5) の 293K での臨界せん断応力と本研究の耐力 $\sigma_{0.1}$ に対する切片応力から求めた値をアルミニウム濃度との関係で比較したものが Fig. 5 (a) (b) である。Fig. 5 (a) は一次のアルミニウム濃度, Fig. 5 (b) は濃度の平方根でそれぞれ表した結果で

Fig. 5 Aluminum concentration dependence on the critical resolved shear stress (CRSS) of Cu-Al alloys at 293K: (a) Linear concentration; (b) Square root of concentration. Closed symbols are data for Cu-Al alloy single crystals according to two kinds of literature.^{13), 14)}

あり、多結晶合金の臨界せん断応力 τ_f は $\sigma_0/2$ とした。これらの結果より、双晶を算入したときの $\sigma_0/2$ 値はすべてのアルミニウム濃度で単結晶合金の臨界せん断応力にほぼ近くなる。さらに、Fig. 5 (b) に示したように臨界せん断応力をアルミニウム濃度の平方根との関係で表すと、各合金での τ_f の一致はよくなる。

3・3 高温変形と Hall-Petch 関係

前節 3・2 節で述べた常温での実験と同様に 77K から 973K までの範囲で引張試験を行い、双晶を含まない場合と算入する場合について各アルミニウム濃度の試片での Hall-Petch 関係を調べた。一例として、Cu-14.8at%Al 合金で双晶を算入した場合の $\sigma_{0.1}$ に対する結果を 3 つの変形温度範囲に分けて Fig. 6 (a) ~ (c) に示す。また、Table 2 は Cu-3.5at%Al および Cu-14.8at%Al 合金の $\sigma_{0.1}$ に対して求めた Hall-Petch 係数 σ_0 , k_y の各値を Nakanishi と Suzuki³⁾ の結果とともにまとめたものである。合金のアルミニウム濃度と試験時のひずみ速度の違いを考慮すれば、両者の 293K での σ_0 は近い値を示すといえるが、本研究の σ_0

Fig. 6 Relation between 0.1% proof stress and the inverse square root of grain size including twins for Cu-14.8at%Al alloys at each temperature : (a) 77K, 223K and 293K ; (b) 373K, 473K, 573K and 673K ; (c) 723K, 773K, 873K and 973K.

値は双晶を算入しているために低くなる。Suzuki と Kuramoto¹⁴⁾は標準ステレオ三角形中央の Cu-Al 合金単結晶の臨界せん断応力を 4K ~ 973K の範囲で求めている。その Cu-15.0at%Al 合金の値と本研究で求めた Cu-

Table 2 Values of the constants σ_0 and k_y for 0.1% proof stress of Cu-3.5at%Al and Cu-14.8at%Al alloys at each temperature. The asterisk is data for Cu-Al alloys by Nakanishi and Suzuki.³⁾

Specimen	T (K)	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	σ_0 (MPa)	k_y (MPa·μm ^{1/2})
Cu-3.5at%Al	77	1.2×10^{-4}	23.1	177.9
	223		9.6	175.9
	293		25.0	81.6
	373		4.2	167.9
	473		10.9	121.6
	573		13.2	95.5
	673		5.6	118.0
	723		6.4	108.1
	773		7.1	78.5
	873		11.3	46.8
Cu-14.8at%Al	973		9.3	22.7
	77	1.2×10^{-4}	74.2	441.3
	223		24.7	506.9
	293		35.4	375.9
	373		-18.8	603.8
	473		7.5	470.4
	573		-1.8	443.8
	673		28.2	329.6
	723		63.9	82.2
	773		81.0	-67.9
	873		22.0	12.6
Cu-0.5at%Al*	973	2.5×10^{-4}	10.0	4.2
Cu-0.5at%Al*		2.5×10^{-4}	4.2	162.0
Cu-1.0at%Al*			6.6	163.6
Cu-5.0at%Al*	293		25.5	274.4
Cu-10.0at%Al*			34.3	352.8
Cu-15.0at%Al*			39.9	479.2

3.5at%Al, Cu-6.8at%Al および Cu-14.8at%Al 合金の双晶を算入した場合の $\sigma_0/2$ 値を変形温度との関係で表したものが Fig. 7 である。両者の合金での臨界せん断応力の温度依存性は全体的におよそ同様に変化し、特に低温および高温側ではよく一致する。

次に、Hall-Petch 係数 k_y について考察する。Hall-Petch 関係式は Suzuki¹⁵⁾と Cottrell¹⁶⁾によって次のように導かれた。Fig. 8 は、ある結晶粒ですべりを生じたときの粒界での堆積転位による応力集中を示したものである。ここで、最初の結晶粒のすべり面をとなりの結晶粒内に延長した平面に沿った粒界からの距離を δ_l 、粒界の制限のないときの転位に対する抵抗力、すなわち単結晶の臨界せん断応力を τ_f とする。いま、 δ_l の位置に固着された転位が τ_l のせん断応力で動き始めたとなると、そのときの試料全体に働くせん断応力 τ_a は次式で得られる。

$$\tau_a = \tau_f + 2\delta_l^{1/2}(\tau_l - \tau_f)d^{-1/2} \quad (8)$$

引張応力 σ_y を加えたとき、すべり系が最も大きなせん断応力成分をもつ結晶では $\sigma_y = 2\tau_a$ であるから、式 (8) は次のように表される。

Fig. 7 Temperature dependence on the critical resolved shear stress (CRSS) for Cu-Al alloys, where the grain size includes twins. Closed symbol is data for Cu-15.0at%Al alloy single crystals by Suzuki and Kuramoto.¹⁴⁾

Fig. 8 A group of piled-up dislocations against grain boundaries, where τ_l is the shear stress and δ_l denotes the distance from the boundary of a grain having the diameter d .

$$\sigma_y = 2\tau_f + 4\delta_l^{1/2}(\tau_l - \tau_f)d^{-1/2} \quad (9)$$

式 (1) に基づいて式 (9) を整理すると, k_y は次式で求められる.

$$k_y = 4\delta_l^{1/2}(\tau_l - \tau_f) \quad (10)$$

もし $\tau_l \leq \tau_f$ であれば, 堆積転位の応力集中がなくても転位は固着点から外れることができる. $\tau_l > \tau_f$ のとき, 双晶を算入しない方が結晶粒度は大きくなるので, 粒界への堆積転位の数 n は多くなる. この堆積転位に作用する応力を σ とすると, 先端転位は $n\sigma$ の応力集中を受けることになり, τ_l および τ_f がその温度で一定であれば k_y は $\delta_l^{1/2}$ に比例する. したがって, 双晶を算入しない場合の方が大きな応力集中を受けて粒界より遠くの転位源を動かすことができるため, k_y 値は大きくなると考えられる.

純銅および Cu-14.8at%Al 合金の k_y 値の変形温度依存性を Fig. 9 に示す. Cu-14.8at%Al 合金の k_y 値は serration のおこる温度範囲で増大した後, 温度の上昇とともに次第に減少して 773K 以上では 0 に近づく. これは熱エネルギーの増加によってアルミニウム原子の熱振動が

Fig. 9 Temperature dependence on Hall-Petch slope k_y for pure copper and Cu-14.8at%Al alloys.

激しくなり, 容易にコトレル雰囲気から離脱してその固着効果が消えるためである. 一方, 純銅においては双晶を算入した方がむしろ k_y は大きな値を示す. これは, 積層欠陥エネルギーが Cu-14.8at%Al 合金の $2\text{erg}/\text{cm}^2$ に比べて純銅は $33\text{erg}/\text{cm}^2$ と約 16 倍も高く, 転位が平面構造をとりにくいために応力集中が有効に働かないことなどが考えられる. ここで, δ_l の位置における固着転位の離脱応力 τ_l は本研究の実験値より求めることができる. 例えば, Cu-14.8at%Al 合金の 293K の場合について考える. Table 2 に示した $\sigma_{0.1}$ に対する σ_0 および k_y 値はそれぞれ 35.4MPa と $375.9\text{MPa}\cdot\mu\text{m}^{1/2}$ であり, $\sigma_0 = 2\tau_f$ から τ_f 値は 17.7MPa になる. さらに, 式 (10) での δ_l 値を $4\mu\text{m}^{17)}$ として τ_l 値を算出すると, 64.7MPa が得られる. 同様に, すべての試片で双晶を算入して求めた各変形温度での τ_l 値を Table 3 および Fig. 10 に示す. 著者らの Cu-14.8at%Al 合金の τ_l 値は, Koppelaar と Fine¹³⁾ による単結晶合金の 293K での臨界せん断応力のおよそ 3.5 倍になる. この単結晶の臨界せん断応力は結晶表面に突きぬけているらせん転位を固着位置より外すのに必要な応力であり, 固着力の強い刃状転位のときの $1/2 \sim 1/3$ と考えられる. 本研究の Cu-14.8at%Al 合金での結果から, τ_l の約 $1/3.5$ の値をとれば Fig. 7 の Suzuki と Kuramoto¹⁴⁾ による値と比較しても, その傾向と数値は妥当なものといえる.

3・4 双晶境界と堆積転位のエッチピット観察

一般に, 低い積層欠陥エネルギーをもつ銀や銅およびその合金では焼なまし双晶が存在するが, この双晶境界を Hall-Petch 式に算入するか否かは研究者によってまちまちであった.^{3)~6)} 本研究では, 3・3 節の Fig. 8 に示した粒界への堆積転位を議論の前提としている. 双晶境界について Vellaikal¹⁸⁾ はよく焼なましされた純銅, Evans¹⁹⁾ は α 黄銅の粗大結晶を用いて初期変形での双晶境界近傍の転位挙動をエッチピット法により調べた. この中で, 転位は双晶境界に堆積した後これを通過し, とりの結晶粒に伝ばすることを確認している.

Table 3 Values of the shear stress τ_l for pure copper and Cu-Al alloys at each temperature.

Temperature (K)	τ_l (MPa)			
	Copper	Cu-3.5at%Al	Cu-6.8at%Al	Cu-14.8at%Al
77	24.7	33.8	48.9	92.3
223	20.0	26.8	39.2	75.7
293	17.3	22.7	36.0	64.7
373	18.8	23.1	34.2	66.1
473	16.7	20.6	31.4	62.6
573	16.9	18.6	29.5	54.6
673	15.6	17.5	27.5	55.3
723	-	16.7	25.9	42.2
773	-	13.4	22.4	32.0
873	-	11.5	14.0	12.5
973	-	7.5	8.3	5.5

Fig. 10 Temperature dependence on the shear stress τ_l for pure copper and Cu-Al alloys, where the grain size includes twins.

著者らも本研究で用いた試料の微小変形時に双晶境界に堆積する転位を顕微鏡観察して確かめた。Fig. 11 は Cu-6.8at%Al 合金を 1273K で 120h の真空焼なまし後、55MPa 負荷して 0.2% 変形したときにエッチピット観察したものである。およそ 100 μ m 幅の双晶帯中に発生した 1 次および 2 次すべり帯上の転位が双晶境界に堆積しているのが明確に観察される。堆積した転位群は反対方向の双晶境界にもそれに対応した堆積転位群を生じていることから、この転位源 (F-R 源) は双晶の内部に存在し、双晶境界から発生したものではないと考えられる。²⁰⁾これらの結果から、双晶境界は運動転位の障害になるため、粒界と同等に評価し Hall-Petch 式に算入すべきであると考えられる。

4 結 言

平均結晶粒径 8.4 μ m ~ 176.0 μ m で焼なまし双晶の存在割合が異なる純銅と 3.5at%, 6.8at% および 14.8at% アルミニウム濃度の Cu-Al 合金多結晶を作製して 77K ~ 973K の引張試験を行い、さらに表面結晶粒での転位分布のエッチピット観察により Hall-Petch 関係式に双晶境界を算入すべきか否かについて検討し、以下の結論を得た。

(1) 各試料の結晶粒度は焼なまし温度の上昇に伴って

Fig. 11 Etch pits distribution of dislocations within the annealing twins of Cu-6.8at%Al alloys subjected to a tensile stress of 55 MPa, whose value was measured at a true strain of 0.2% (Nishimura *et al.*²⁰⁾).

増大するが、双晶を結晶粒として算入するとおよそ 30% 以上小さくなる。焼なまし双晶の発生は、試料のアルミニウム濃度および温度がともに高くなるほど容易になる。これはアルミニウム濃度の増加で双晶境界エネルギーが低下するためである。

(2) 各試料の常温での 0.1% 耐力は Hall-Petch 関係をほぼ満足するが、結晶粒径の算出に双晶を含めた方が全体的にその直線からの実測値のずれは小さい。このとき、双晶を算入した直線の切片応力から求めた $\sigma_0/2$ は、それぞれの単結晶の臨界せん断応力 τ_f に近い値となる。この τ_f 値をアルミニウム濃度の平方根との関係で表すと、単結晶および多結晶試料での両者の比例関係はおよそ一致する。

(3) Cu-14.8at%Al 合金の前項 (2) で述べた $\sigma_0/2$ 値の 77K ~ 973K での変形温度依存性は、その単結晶合金の臨界せん断応力 τ_f の結果とほぼ同様に変化し、特に低温および高温側ではよく一致する。この 293K における Hall-Petch 係数 k_y と σ_0 値から固着した刃状転位の離脱応力 τ_l を求めると、結晶表面に突きぬけたらせん転位を固着位置より外すのに必要な応力と考えられる単結晶合金の臨界せん断応力に比べて 3.5 倍程度大きい。

(4) エッチピット観察の結果、微小変形によってすべり帯上の転位は双晶境界に堆積し、またその反対方向の双晶境界にもそれに対応した堆積転位群を生じる。これは転位源が双晶の内部に存在することを意味する。つまり、双晶境界は運動転位の障害になるため、粒界と同等に評価し Hall-Petch 式に算入すべきと考えられる。

最後に、試料の作製につき協力を頂いた住友軽金属(株)

永田公二博士, (株)神戸製鋼所アルミ・銅カンパニ (故) 江藤武比古博士に感謝する。本研究は長年にわたるものであり, この間に協力頂いた荒尾博之および設楽博幸君 (崇城大学学生) に謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) E. O. Hall, "The deformation and ageing of mild steel", *Proceedings of the Physical Society of London*, Vol.64B, pp.747-753 (1951).
- 2) N. J. Petch, "The cleavage strength of polycrystals", *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol.174, pp.25-28 (1953).
- 3) K. Nakanishi and H. Suzuki, "Analysis of the grain size dependence of the yield stress in copper-aluminum and copper-nickel alloys", *Transactions of the Japan Institute of Metals*, Vol.15, pp.435-440 (1974).
- 4) R. Armstrong, I. Codd, R. M. Douthwaite and N. J. Petch, "The plastic deformation of polycrystalline aggregates", *Philosophical Magazine*, Vol.12, pp.45-58 (1962).
- 5) W. Charnock, "The influence of grain size on the nature of Portevin-LeChatelier yielding", *Philosophical Magazine*, Vol.18, pp.89-99 (1968).
- 6) S. Miura and Y. Saeki, "Plastic deformation of copper crystals containing a twin band", *Transactions of the Japan Institute of Metals*, Vol.17, pp.253-260 (1976).
- 7) S. Fang, K. Imai, S. Onaka and S. Miura, "Deformation behavior of copper bicrystals with <110> symmetrical tilt boundaries", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.40, No.449, pp.151-157 (1991).
- 8) S. Yoshioka, Y. Nakayama and T. Ito, "The observation of dislocations in the Cu-Al α solid solution by etch pits", *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol.29, No.11, pp.1071-1075 (1965).
- 9) P. R. Thornton, T. E. Mitchell and P. B. Hirsch, "The dependence of cross-slip on stacking-fault energy in face-centered cubic metals and alloys", *Philosophical Magazine*, Vol.7, pp.1349-1369 (1962).
- 10) G. I. Taylor, "Plastic strain of metals", *Journal of Institute of Metals*, Vol.62, pp.307-324 (1938).
- 11) U. F. Kocks, "Polyslip in polycrystals", *Acta Metallurgica*, Vol.6, pp.85-94 (1958).
- 12) N. Ono, S. Hayakawa and S. Miura, "Formation of slip bands and Hall-Petch rule in quenched polycrystalline pure aluminum", *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers*, Vol.68A, pp.1129-1135 (2002).
- 13) T. J. Koppelaar and M. E. Fine, "Solid solution strengthening in alpha Cu-Al single crystals", *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Vol.224, pp.347-353 (1962).
- 14) H. Suzuki and E. Kuramoto, "Thermally activated glide in face-centered cubic alloys", *Proceedings of International Conference on the Strength of Metals and Alloys, Supplement to Transactions of the Japan Institute of Metals*, Vol.9, pp.697-702 (1968).
- 15) H. Suzuki, "Relation between structure and strength in metals and alloys", Her Majesty's Stationery Office, London, p.517 (1963).
- 16) A. H. Cottrell, "Relation between structure and strength in metals and alloys", Her Majesty's Stationery Office, London, p.455 (1963).
- 17) H. Suzuki, "Ten-i-ron", ed Japan Institute of Metals, p.124 (1971) Maruzen.
- 18) G. V. Vellaikal, "Some observations on microyielding in copper polycrystals", *Acta Metallurgica*, Vol.17, pp.1145-1154 (1969).
- 19) J. T. Evans, "Heterogeneous shear of a twin boundary in α -brass", *Scripta Metallurgica*, Vol.8, No.9, pp.1099-1104 (1974).
- 20) Y. Nishimura, N. Ono and S. Miura, "Etch pit observation of dislocations in early deformation of Cu-Al alloy and pure Mg polycrystals", *Key Engineering Materials*, Vols.345-346, pp.25-28 (2007).