

Cu-2.0 mass%Fe 合金の再結晶に及ぼす元素 (Sb, Sn, Ti, P, Be) 微量添加の効果

北 和久¹ 北 貴之^{1,*} 山名一男² 北川和夫¹ 門前亮一¹

¹金沢大学工学部機能機械工学科

²石川県工業試験場化学食品部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 1 (2001), pp. 64-69
© 2001 The Japan Institute of Metals

Influence of Small Amounts of Alloying Elements (Sb, Sn, Ti, P, Be) on Recrystallization Behavior of a Cu-2.0 mass%Fe Alloy

Kazuhiisa Kita¹, Takayuki Kita^{1,*}, Kazuo Yamana², Kazuo Kitagawa¹ and Ryoichi Monzen¹

¹Department of Mechanical Systems Engineering, Faculty of Engineering, Kanazawa University, Kanazawa 920-8667

²Ceramics Sect. of Chemistry and Food Dept., Industrial Research Institute of Ishikawa, Kanazawa 920-0223

The effects of alloying elements (Sb, Sn, Ti, P and Be) in the range of addition up to 0.1 mass% on the recrystallization behavior of a Cu-2.0 mass%Fe alloy have been investigated by means of micro-hardness measurement and metallographic observation. The incubation time for recrystallization and the grain growth rate during recrystallization depend strongly on the content of each element. The grain formation and growth are accelerated by the addition of P and are suppressed by the addition of Sb, Sn, Ti and Be. A 0.05 mass%Be-added alloy recrystallizes least easily. Most recrystallization nuclei in Ti- and P-added alloys form at Fe₂Ti and Fe₃P particles larger than about 1.0 μm. For the alloys with Sb, Sn and Be, the nucleation of recrystallization takes place predominantly at α-Fe particles, larger than 0.3 μm, on grain boundaries. A good correlation is found between the time for recrystallization and the size of the Fe₂Ti particles, Fe₃P particles and α-Fe boundary particles. The larger the particle size, the more easily the nucleation of recrystallization occurs. Adding the solute elements affects the dispersion of α-Fe in-grain particles which retards grain-boundary migration and thus may control the grain growth.

(Received August 11, 2000; Accepted December 11, 2000)

Keywords: copper-iron, alloying element addition, α-iron boundary particles, α-iron in-grain particles, Fe₂Ti particles, Fe₃P particles, recrystallization, nucleation and growth

1. 緒 言

Cu-Fe 合金の析出挙動および再結晶挙動については、従来から多くの研究がなされている¹⁻⁶⁾。時効により Cu 母相と整合な球状 γ-Fe 粒子が形成され、塑性変形により α-Fe 粒子にマルテンサイト変態する^{1,2)}。この α-Fe 粒子はその後の焼鈍による再結晶の過程において、粒界移動を抑制し軟化に対して遅延効果を持つことが知られている^{1,3)}。したがって、Cu-Fe 合金はこの特徴を生かして電子部品用材料として実用化されているが、近年電子部品の小型化等にもなつてさらなる耐軟化特性の向上が望まれている。

Cu-Fe 合金の耐軟化特性を向上させる方法の一つとして第3元素の添加が挙げられる。純 Cu の再結晶に及ぼす元素添加の影響は多くの研究者によって調査されており、一般に Sb, Sn, Ti, P 等の固溶が粒界移動を妨げ、再結晶を遅滞させるため軟化温度を高めると報告されている⁷⁻⁹⁾。しかし、Cu-Fe 合金に元素を添加したときの軟化特性について、系統的に調べた報告は今までに見当たらない。

最近著者らは、工業用実用 Cu-Fe 合金を用いて分散粒子

* 金沢大学大学院生 (Graduate Student, Kanazawa University)

の分布形態およびその再結晶への影響を焼鈍後の焼鈍による軟化実験から調査した。そして、少量含まれる P は Fe との間に粗大な Fe₃P 粒子を形成し、これが再結晶粒の主要な核形成位置となり、Fe₃P 粒子サイズが大きくなるほど核形成し易くなること、また α-Fe 粒子が細かく密に分散するほど再結晶粒の成長が抑制されることを示した¹⁰⁾。

本研究では、実用 Cu-Fe 合金の耐軟化特性の向上を目的とし、Sb, Sn, Ti, P, Be を添加元素として選び、0.1 mass% までの元素を Cu-2.0 mass%Fe 合金に添加した各種試料の軟化特性を硬さ測定と組織学的観察から調査した。

2. 実験方法

$x=0\sim 0.1$ を持つ Cu-2.0 mass%Fe- x mass% (Sb, Sn, Ti, P または Be) 合金を高純度黒鉛坩堝を用いてアルゴン雰囲気中で溶製した。各合金の铸塊から厚さ 2.5 mm の板状試験片を切り出し、1253 K で 2 h 真空中で溶体化処理後、ただちに氷水中に焼入れた。続いて 973 K で 5 h 真空中で時効処理を施し、90%の冷間圧延を行い板厚 0.25 mm の供試材を作製した。その後、Be は化学分析により、その他の添加元素は蛍光 X 線分析により実際の元素量を求めた。

これらの供試材を 673~1073 K で 1 h 等時焼鈍または 873 K で 27 h までの恒温焼鈍を塩浴中に行った後、マイクロピッカース硬度計を用い、2.0 N 荷重下にて圧延方向に平行な板厚断面の中央部の硬さを約 10 箇所測定した。また、ダブルブリッジを使用し、供試材の電気抵抗を測定した。

日立製 H-800 型ならびに H-9000 型透過電子顕微鏡 (TEM) を用い、それぞれ加速電圧 200 kV, 300 kV にて TEM 観察を行った。三酸化クロム：リン酸：水=6：74：20(重量比)の溶液を用いて 273 K, 2 V の条件で電解研磨を行い、TEM 用薄膜を作製した。この溶液を使うと、Cu 母相が優先的に溶解して母相から離れた Fe 粒子が薄膜試料に再び付着することが知られている¹¹⁾。H-9000 型電子顕微鏡に内蔵されているエネルギー分散型分析装置 (EDS) を用い、薄膜のエッジに付着した α -Fe 粒子ならびに Cu 母相に電子ビームを入射して添加元素の含有量を決定した。Be は軽元素であるため分析はできなかった。電子ビーム直径は 2 nm, 調査した膜厚は約 20 nm である。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) も用い、Fe₃P 等の粒子密度を点算法から求めた。

3. 実験結果

3.1 軟化特性

Fig. 1 は、Be を各量添加した試料に 1 h の等時焼鈍を行ったときのピッカース硬さと焼鈍温度との関係を示したものである。圧延後の硬度は Be 添加により高くなるが、その硬さは添加量にあまり影響を受けない。一方、軟化特性は添加量に依存する。温度の上昇にともなう硬さの低下に対応して、光学顕微鏡による組織観察から求めた再結晶率は増加し、973 K で再結晶は完了していた。973 K で 1 h 焼鈍後の α -Fe 粒子のサイズは焼鈍前のそれとほとんど変わらず、したがってその後の硬さの低下は主として α -Fe 粒子の粗大化によると言える。

1 h 等時軟化曲線の焼鈍前の硬度から、焼鈍前と 973 K 焼鈍後の硬度差の 1/3 低下したときの温度 $T_{1/3}$ を添加量の関数として Fig. 2 に示す。なお、温度 $T_{1/3}$ ではいずれの元素添加試料においても、成長して互いに衝突している再結晶粒はほとんど観察されなかった。したがって、 $T_{1/3}$ は他の再

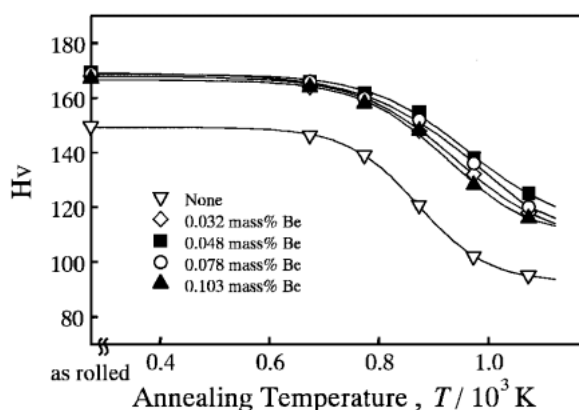


Fig. 1 Softening behavior of Be-added specimens in isochronal annealing for 1 h.

結晶粒の影響を受けない軟化温度を表すことになる。Fig. 2 を見ると、 $T_{1/3}$ は P 添加量の増加とともに低下しているのに対し、Ti 添加試料では単調に上昇している。Sb, Sn, Be 添加試料では約 0.05 mass% まで上昇し、その後低下するが、添加しない場合よりは高い。各試料の $T_{1/3}$ の最高値は大きい元素から順に Be, Sb, Sn, Ti, P となり、0.05 mass% Be 添加が最も耐軟化特性を向上させることがわかる。

Fig. 3 に、Be を各量添加した試料の 873 K 恒温焼鈍による硬さの変化を示す。硬度の低下に対応して組織から求めた再結晶率が増加し、いずれの添加量においても 3 h で再結晶が完了していた。この図からも軟化特性の添加量依存性が見られる。

Fig. 4 に各試料の恒温焼鈍曲線から求めた軟化開始時間 t_s を添加量 C の関数として示す。軟化開始時間は、TEM 観察より得られる再結晶核が形成されるまでの時間とほぼ一致していた。また、焼鈍前の硬さから、焼鈍前と 3 h 焼鈍後の硬度差の 1/3 低下したときの曲線の傾きを軟化速度とし、添加しない試料の軟化速度で規格化した値 v_n の変化を Fig. 5 に示す。 t_s-C 曲線と v_n-C 曲線を比較すると、いずれの試料においても t_s 値が大きいほど v_n 値は小さくなり、両曲線はほぼ対応している。これらの曲線と $T_{1/3}-C$ 曲線との間にも良い相関が存在し、 t_s 値が大きく v_n 値が小さいほど、 $T_{1/3}$ 値は大きい。

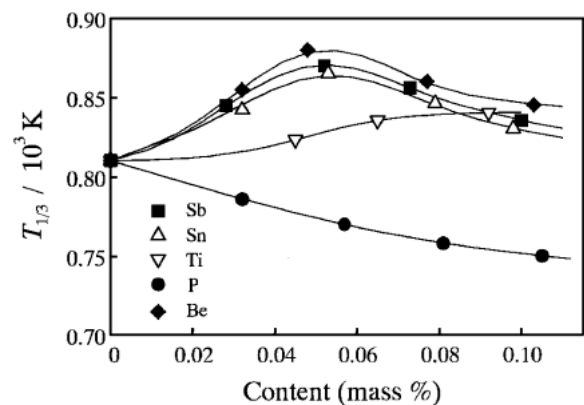


Fig. 2 Variation of $T_{1/3}$ due to small additions of elements.

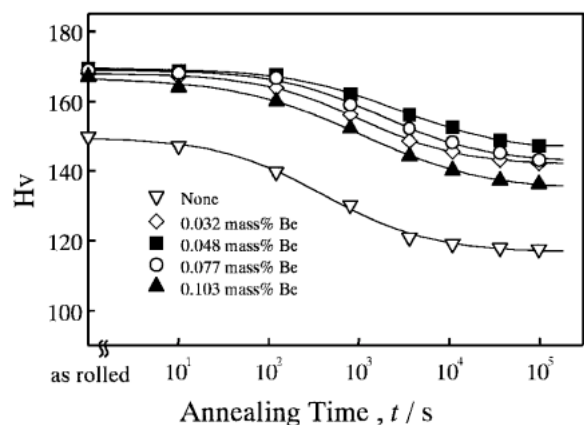
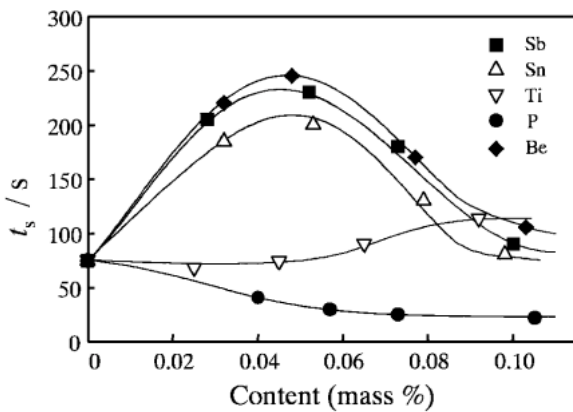
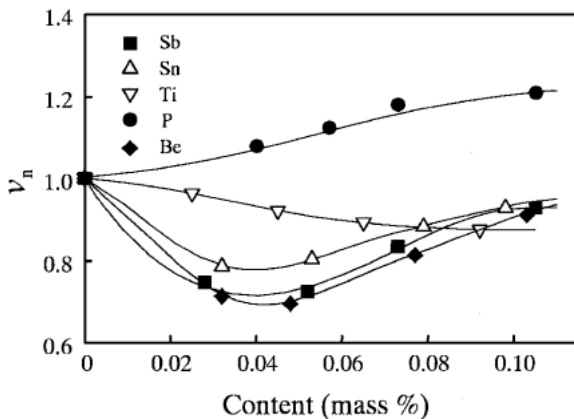


Fig. 3 Softening behavior of Be-added specimens in isothermal annealing at 873 K.

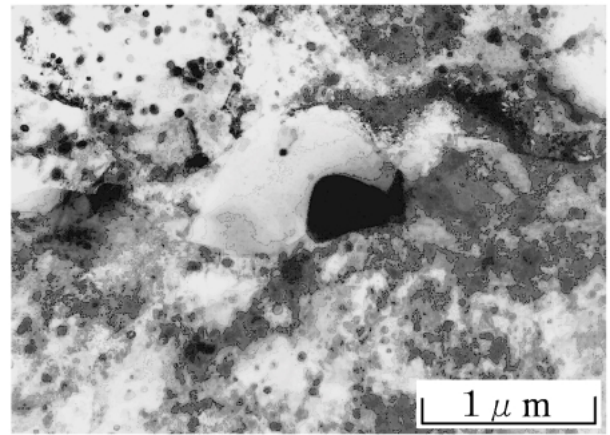
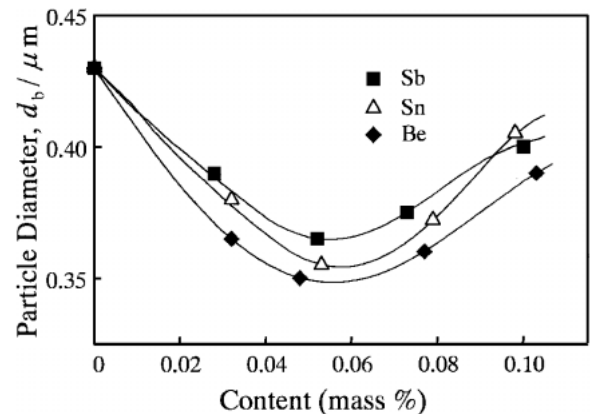
Fig. 4 Variation in t_s with the content of each element.Fig. 5 Variation in v_n with the content of each element.

3.2 組織観察

TEM 観察から溶体化後の試料では粒子の存在が認められなかったが、時効によりいずれの元素添加試料でも粒内に γ -Fe 粒子が、粒界上に α -Fe 粒子^{12,13)}が析出した。Ti および P 添加試料ではこれら Fe 粒子の他に、粗大粒子も形成された。このような粗大粒子の電子回折像を解析した結果、六方晶構造を持つ Fe_2Ti ¹⁴⁾、正方晶構造を持つ Fe_3P ⁴⁾であることがわかった。時効に続く冷間圧延後の試料では、塑性変形により γ -Fe からマルテンサイト変態した α -Fe 粒子が観察された。

Fig. 6 に例示するように、いずれの元素添加試料においても焼鈍の初期に、粒界近傍の無析出帯(PFZ)とともに形成された大きな α -Fe 粒界粒子回りで再結晶核が観察された。Sb, Sn, Be 添加試料においては、多くの薄膜試料を観察した結果、直径約 $0.3 \mu\text{m}$ 以上の α -Fe 粒界粒子が主要な核形成位置となり、サイズが大きいほど核形成が容易であることがわかった。 $0.3 \mu\text{m}$ 以上の α -Fe 粒子の平均直径を添加量に対して Fig. 7 に示す。 Fig. 4 との比較から、一般に α -Fe 粒界粒子の直径が大きいほど軟化開始時間が短くなっている。

一方、Ti 添加試料では約 $0.3 \mu\text{m}$ 以上の α -Fe 粒界粒子だけでなく、約 $1 \mu\text{m}$ 以上の Fe_2Ti 粒子にも再結晶核が形成し、2 種類の粒子回りの核形成はほぼ同時に生じた。SEM 観察

Fig. 6 Nucleation of recrystallization at an α -Fe particle at a grain boundary in a 0.05 mass% Be-doped specimen annealed at 873 K for 1 min.Fig. 7 Dependence of the average diameter d_b of α -Fe particles larger than $0.3 \mu\text{m}$ at boundaries on the content of Sb, Sn and Be.

から、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上の α -Fe 粒界粒子の密度は添加量とともに約 1.2×10^{-3} から $4.0 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-3}$ へと小さくなった。他方、 $1 \mu\text{m}$ 以上の Fe_2Ti 粒子の密度は添加量の増加とともにわずかに減少し、約 4.0×10^{-3} から $3.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-3}$ へ変化した。このように、 Fe_2Ti 粒子の密度は約 3~8 倍高く、 Fe_2Ti 粒内粒子が主要な核形成位置であることがわかった。P 添加試料の場合も、約 $0.3 \mu\text{m}$ 以上の α -Fe 粒界粒子と約 $1 \mu\text{m}$ 以上の Fe_3P 粒内粒子回りでほぼ同時に核形成しており、主な再結晶核の形成位置は Fe_3P 粒内粒子回りであった。すなわち、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上の α -Fe 粒子の密度は約 4.0×10^{-3} から $5.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-3}$ の間で添加量に対してわずかに増加し、 $1 \mu\text{m}$ 以上の Fe_3P 粒子の密度は添加量の増加とともに約 6.0×10^{-2} から $1.0 \times 10^{-1} \mu\text{m}^{-3}$ へと大きくなり、 α -Fe 粒界粒子に比べ約 15~20 倍高い。さらに、両添加試料とも一般に粒子サイズが大きいほど核形成し易い傾向があった。 $1 \mu\text{m}$ 以上の Fe_2Ti 粒子と Fe_3P 粒子の平均直径の添加量依存性を Fig. 8 に示す。 Fig. 4 と比較すれば明らかなように、大きい Fe_2Ti 粒子または Fe_3P 粒子を含む試料ほど、軟化開始時間が短い。

再結晶粒の成長の間、移動中の粒界が α -Fe 分散粒子によ

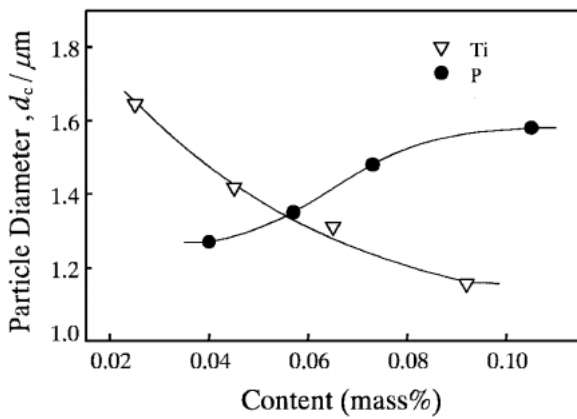


Fig. 8 Dependence of the average diameter d_c of Fe_2Ti and Fe_3P particles larger than $1.0 \mu\text{m}$ in grain interiors on the content of Ti and P.

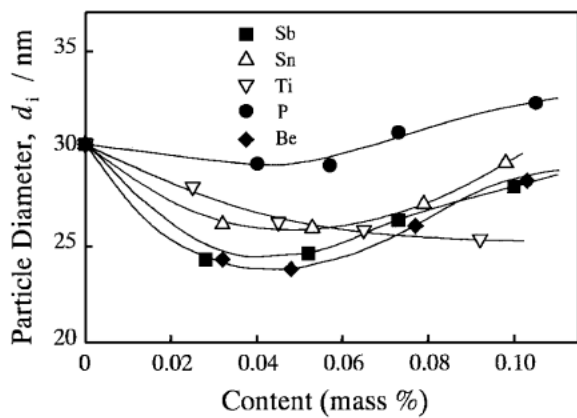


Fig. 9 Dependence of the average diameter d_i of $\alpha\text{-Fe}$ particles in grain interiors on the content of each element.

ってピン止めされているのが観察された。Fig. 9に、 $\alpha\text{-Fe}$ 粒内粒子の直径を添加量に対して示す。Fe 粒子サイズは添加量に依存しているが、一般に添加により小さくなっている。Fig. 5 との比較から、 $\alpha\text{-Fe}$ 粒子の直径が小さいほど、軟化速度は遅くなるのがわかる。 $\alpha\text{-Fe}$ 粒子の密度も添加元素の種類と添加量によって異なり、約 5.8×10^2 から $2.4 \times 10^3 \mu\text{m}^{-3}$ の間であった。

3.3 EDS 分析

Cu 母相および $\alpha\text{-Fe}$ 粒子中の添加元素の濃度を調べるために、EDS による点分析を行った。約 0.1 mass% の各元素を含む試料の Cu 母相および母相から離れて薄膜のエッジに付着した $\alpha\text{-Fe}$ 粒子に電子線を入射した。Sb または Sn 添加試料ではともに Cu 母相中および Fe 粒子中の添加元素の濃度は、それぞれ約 0.1 mass%、0.3 mass% であった。前者の値は、蛍光 X 線分析から求めた濃度と一致しており、添加元素のほとんどが Cu 母相中に固溶していると言える。一方、Ti および P 添加試料の元素濃度は Cu 母相中では約 0.05 mass% であり、Fe 粒子中では約 0.1 mass% 程度であり、Sb および Sn 添加試料と比べて Cu 母相中の固溶量は少ないことがわかる。これは、 Fe_2Ti 粒子および Fe_3P 粒子として析

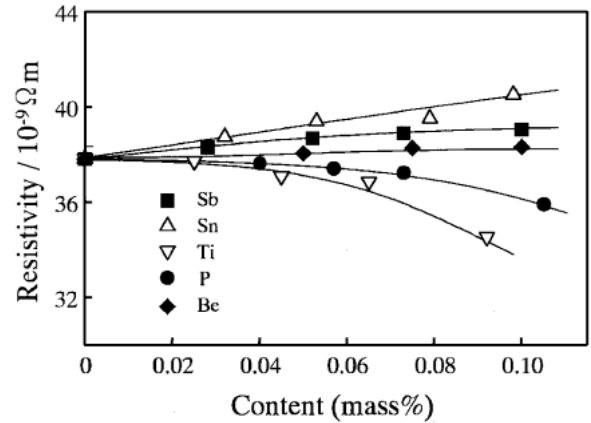


Fig. 10 Resistivity of Cu-Fe specimens rolled to 90% reduction as a function of the content of each element.

出したためであろう。

3.4 比抵抗

Fig. 10 は、各元素添加試料の比抵抗の測定結果をまとめたものである。Ti および P 添加試料では添加量の増加とともに比抵抗が低下しているのに対し、Sb, Sn および Be 添加試料では、比抵抗が単調に増加している。 $\alpha\text{-Fe}$ 粒子の比抵抗への影響は無視できるほど小さく⁵⁾、Cu 中の Sb, Sn, Ti, P, Be の固溶は比抵抗を増加させることがわかっている^{15,16)}。上記の EDS 分析の結果から約 0.1 mass% の Sb, Sn, Ti, P を含む試料ではそれぞれ約 6.0×10^{-9} 、 7.0×10^{-9} 、 53×10^{-9} 、 $40 \times 10^{-9} \Omega\text{m}$ の比抵抗の増加が、Be が約 0.1 mass% 固溶していると仮定すると $18 \times 10^{-9} \Omega\text{m}$ の増加が期待される。実際の比抵抗は Sb, Sn, Be を含む試料ではそれぞれ 1.2×10^{-9} 、 2.7×10^{-9} 、 $0.5 \times 10^{-9} \Omega\text{m}$ 増加し、期待値より小さい。Ti, P を含む試料では逆に 3.0×10^{-9} 、 $1.8 \times 10^{-9} \Omega\text{m}$ 減少している。このように期待値と異なるのは、Cu 母相中への Fe 固溶量の減少によるものと考えられる。

4. 考 察

以上、再結晶粒の核形成開始時間と成長速度は添加元素の種類と量に強く影響を受けることが明らかとなった。特に核形成開始時間と Fe_2Ti 粒内粒子、 Fe_3P 粒内粒子、 $\alpha\text{-Fe}$ 粒界粒子のサイズとの間に相関関係があることを見出した。以下、これらの点について検討を加える。

4.1 再結晶粒の核形成

Ti および P 添加試料ではそれぞれ Fe_2Ti 粒子と Fe_3P 粒子の回りで再結晶核が形成し、これらの粒子が主要な核形成位置となっていた。加工によって導入されたひずみの蓄積は再結晶の基本的駆動エネルギーとなるため、圧延後の組織の部分的な局所不均一性の中で格子湾曲の最も大きい位置が最初に核形成できると考えるのが一般的である。分散粒子を含む合金の再結晶核の形成をその場 TEM 観察した研究では、粗大粒子の周辺に格子回転の大きい不均一変形領域が形成されるため粒子周辺と母相の間に方位差が生じ、この変形ゾー

ンまたは粒子-母相界面が核形成位置となることが明らかになっている^{17,18)}。本研究の場合も Fe_2Ti 粒子と Fe_3P 粒子を起点として変形ゾーンが形成され、どちらかの位置で再結晶核の形成が起こった可能性が高い。実際、 Fe_2Ti 粒子と Fe_3P 粒子回りの Cu 母相の方位と粒子から離れた部分の方位を回折像から調べた結果、いずれの場合でも約 7° の方位差があり、これらの粒子回りで大きくひずんでいることがわかった。但し、90% 圧延では、試料全体にわたって転位密度が高く、2つの領域の方位差を検出するのが困難であったため、50% 圧延試料を用いて観察を行った。また、核形成が可能な粒子直径には臨界値が存在し、90% 程度の圧延率では約 $1\ \mu\text{m}$ であることが実験的に明らかにされている¹⁹⁾。さらに臨界値を越える粒子では粒子サイズが大きいほど核形成する確率が高くなることもわかっている²⁰⁾。これらの結果は、大体 $1\ \mu\text{m}$ 以上の Fe_2Ti 粒子と Fe_3P 粒子回りで再結晶核が形成し、これら粒子のサイズと核形成開始時間 t_s との間に相関が見られ、粒子サイズが大きいほど核形成し易いという本研究結果と一致する。

一方 $\alpha\text{-Fe}$ 粒界粒子の場合、 t_s と粒子サイズには良い対応が存在するが、再結晶核の形成が可能な臨界サイズは約 $0.3\ \mu\text{m}$ であり、 Fe_2Ti 粒子および Fe_3P 粒子における臨界サイズよりも小さい。臨界粒子サイズはひずみの増加にともなって、減少するということが報告されており¹⁹⁾、もしこの事実が本研究においても成立するならば、 $\alpha\text{-Fe}$ 粒子を含む Cu 母相内に比べ、PFZ 内ではより大きなひずみが蓄積されているはずである。本研究の場合、Fig. 11 で見られるように、粒界近傍の PFZ 内ではその周辺と比較して転位密度が高く、それらの間に約 4° の方位差が生じていた。この場合も、50% 冷間圧延した試料を用いて観察を行った。なお、PFZ 内で転位密度が高くなる事実は、PFZ 内で優先変形する証拠として挙げられている^{21,22)}。もちろん粒界粒子回りでさらに転位密度の高い領域が形成されるはずである。50% 圧延を行った場合、粒子回りと PFZ 内では転位密度の明瞭な差を認めることはできなかったが、両者の間には約 4° の方位差があり、 $\alpha\text{-Fe}$ 粒界粒子回りで変形量が多いことが

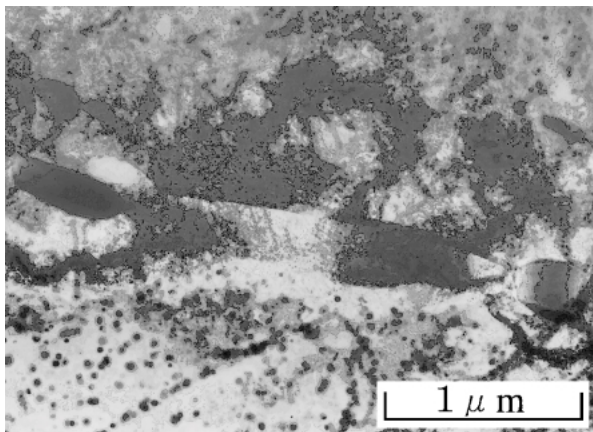


Fig. 11 TEM image of PFZs on both sides of a boundary in a 0.05 mass% Be-doped specimen rolled to 50% reduction. Note that the dislocation density within the PFZs is higher than that in the matrix.

わかった。以上のことから、 Fe_2Ti 粒子や Fe_3P 粒子よりも臨界サイズが小さい $\alpha\text{-Fe}$ 粒界粒子の回りでも再結晶粒が優先的に核形成する理由が理解できる。

4.2 再結晶粒の成長

再結晶の過程において、 $\alpha\text{-Fe}$ 粒内粒子が粒界移動を阻止することが知られているが、今回の実験でも確認された。このような場合、粒界移動の拘束力 F は、次に示す Zener drag の式で近似できる^{3,23)}。

$$F = \frac{3f\gamma}{2r} \quad (1)$$

ここで、 r と f はそれぞれ粒子の平均半径と体積率であり、 γ は粒界エネルギーである。 γ 値は粒界偏析によって変化することが知られているが²⁴⁾、本研究のような再結晶途中の粒界では添加元素の偏析は実質的に起こらないので²⁵⁾、 γ 値は試料によって差異はないと考えられる。このため、各試料の拘束力の大小関係は便宜上 F/γ 値で比較できる。式(1)より算出した F/γ 値を添加量の関数として Fig. 12 に示す。Fig. 5 の各元素添加試料の $v_n - C$ 曲線と比べ、 F/γ 値が大きいほど v_n 値は小さくなっており、良い相関が見られる。なお、 $\alpha\text{-Fe}$ 粒内粒子に比べ、 Fe_2Ti 粒子、 Fe_3P 粒子、 $\alpha\text{-Fe}$ 粒界粒子の密度は極めて低いいため、粒界移動の拘束力にほとんど影響を及ぼさない。

以上のように、いずれの試料においても再結晶粒の成長の添加量依存性は、 $\alpha\text{-Fe}$ 粒子の分散状態の違いによって良く説明できる。しかし当然のことながら、その成長には固溶効果も含まれているが、今回得られた Fig. 2 または Fig. 5 の結果は固溶効果からは説明できない部分が存在する。純 Cu に最大固溶限を越えない範囲で Sb, Sn, Ti, P を添加したときの再結晶温度を調査した研究では、添加量の増加とともに再結晶温度が単調に上昇することが報告されている^{7,8)}。Fig. 2 と 5 の Ti 添加材における結果はこの報告と対応するのに対し、Sb, Sn 添加材では約 0.05 mass% までは再結晶粒の成長が困難になるがその後容易となり、P 添加材では添加量にともなって容易となり一致しない。すなわち、添加元素の固溶による粒界移動抑制効果と $\alpha\text{-Fe}$ 粒子の粒界移動抑制効果を分離して考えることはできないが、 $\alpha\text{-Fe}$ 粒子による抑制効果が大きいいため、固溶効果が覆い隠されたと考えられ

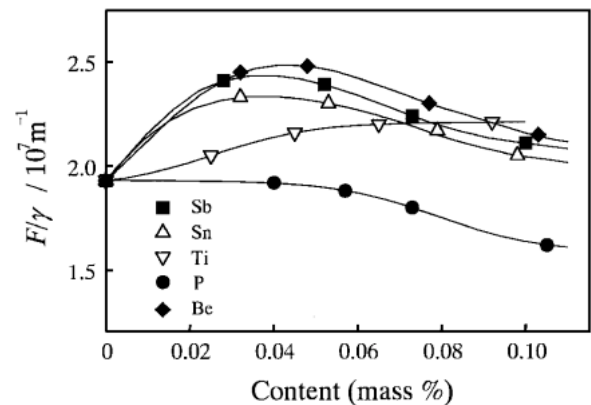


Fig. 12 F/γ as a function of the content of each element.

る。

5. 結 言

0.1 mass%までの Sb, Sn, Ti, P, Be を Cu-2.0 mass%Fe 合金に添加し, これらの合金の再結晶挙動を硬さ測定により調査し, 組織学的に検討を行った. 得られた結果は次のように要約される.

(1) 再結晶の潜伏期と再結晶粒の成長速度は, 各々の元素の添加量に強く依存した. 再結晶粒の核形成と成長は P 添加により促進され, Sb, Sn, Ti, Be 添加により抑制された. 0.05 mass%Be 添加が, 耐軟化特性の向上に最も効果的である.

(2) Ti と P 添加試料ではそれぞれ 1 μm 以上の Fe_2Ti 粒子と Fe_3P 粒子回りが主要な核形成位置となり, Sb, Sn, Be 添加試料では主として 0.3 μm 以上の $\alpha\text{-Fe}$ 粒界粒子回りで再結晶核が形成された. Fe_2Ti 粒子, Fe_3P 粒子, $\alpha\text{-Fe}$ 粒界粒子のサイズは再結晶の潜伏期と密接な相関関係があり, 粒子サイズが大きいかほど潜伏期が短く, 再結晶が容易に起こる.

(3) 再結晶粒の成長への元素添加の効果は, Cu 中への固溶による粒界移動の抑制効果のみでは説明できず, 粒界移動の抑制効果を持つ $\alpha\text{-Fe}$ 粒子の析出形態への影響を通して理解できる. 再結晶粒の成長は $\alpha\text{-Fe}$ 粒子の分散状態によって支配されると考えられる.

本学理学部の田崎和江教授には蛍光 X 線分析を行う際に, また, 北陸先端科学技術大学院大学の太塚信雄教授には電子顕微鏡の使用に便宜を計っていただいたことを付記し, 深謝する.

文 献

- 1) G. Mima, S. Hori, S. Saji and Y. Tominaga: J. Japan Inst. Metals **33**(1969) 521-526.
- 2) M. Kato, R. Monzen and T. Mori: Acta Metall. **26**(1978) 605-613.
- 3) T. Ohsako, K. Yokozawa, K. Kazama and H. Suzuki: J. Japan Copper and Brass Res. Assoc. **28**(1989) 133-139.
- 4) H. Fujiwara, T. Sato and A. Kamio: J. Japan Inst. Metals **59**(1995) 502-511.
- 5) A. Boltax: Trans. Metall. Soc. AIME **218**(1960) 812-821.
- 6) K. Kita and R. Monzen: Scr. Mater. **43**(2000) In press.
- 7) S. Hori, H. Tai and H. Katayama: J. Japan Inst. Metals **45**(1981) 1223-1228.
- 8) H. Suzuki, M. Kanno and T. Maeda: J. Japan Inst. Metals **47**(1983) 794-801.
- 9) H. Suzuki, M. Kanno and T. Maeda: J. Japan Inst. Metals **48**(1984) 209-213.
- 10) K. Kita, K. Kobayashi and R. Monzen: J. Soc. Mater. Sci., Japan **49**(2000) 482-487.
- 11) G. R. Woolhouse: Phil. Mag. **28**(1973) 65-83.
- 12) N. Sigenaka, R. Monzen and T. Mori: Acta Metall. **31**(1983) 2087-2093.
- 13) R. Monzen and K. Kitagawa: Scr. Metall. **22**(1988) 173-177.
- 14) H. Wang, R. Lück and B. Predel: Z. Metallk. **84**(1993) 230-236.
- 15) F. Pawlek and K. Reichel: Z. Metallk. **47**(1956) 347-356.
- 16) H. Sasaki, H. Abe, S. Nishiyama, Y. Ohuchi, A. Sugino and I. Endo: J. Japan Copper and Brass Res. Assoc. **26**(1987) 187-192.
- 17) F. J. Humphreys: Acta Metall. **25**(1977) 1323-1344.
- 18) J. R. Porter and F. J. Humphreys: Metal Sci. **13**(1979) 83-88.
- 19) F. J. Humphreys: Metal Sci. **13**(1979) 136-145.
- 20) R. Sandström: Z. Metallk. **71**(1980) 681-688.
- 21) G. Thomas and J. Nutting: J. Inst. Metals **88**(1959-60) 81-90.
- 22) M. Abe, K. Asano and A. Fujiwara: Metall. Trans. **4**(1973) 1499-1505.
- 23) C. S. Smith: Trans. Metall. Soc. AIME **175**(1948) 15-51.
- 24) E. D. Hondros and M. P. Seah: Int. Metals Rev., review 222 (1977) 262-301.
- 25) Cu-2.0 mass % Fe 合金に Cu 粒界に偏析し易い Sb^{26} を 0.5 mass% 添加した試料を用い, 再結晶終了後の粒界と再結晶途中の粒界の Sb 濃度を EDS により分析した. 再結晶終了後の粒界では約 1.5 mass%, その近傍の粒内では約 0.5 mass% となり, 明らかに偏析していることがわかった. 一方, 移動中の粒界とその近傍ではともに約 0.5 mass% となり, 移動粒界には Sb が偏析しないと判断された. 他の元素についても再結晶途中の粒界では偏析が起こらないことがわかった.
- 26) E. D. Hondros: Proc. of a Conf. on Interfaces, ed. by R. C. Gifkins, (butterworths London, 1969) pp. 77-100.