日本金属学会誌

第 39 卷

論 文

(001) 鉄素地上に析出したニッケル・メッキ膜中の
ミスフィット双晶

渡 辺 徹* 田 辺 良 美*

Tohru Watanabe and Yoshimi Tanabe : Misfit Twin Crystals in Deposited Nickel Films on (001) Iron Substrate. The microstructure and the crystallographic coherence of plated nickel films on iron substrate have been investigated by transmission electron diffraction and microscopy.

The orientation relationships between a deposited nickel film and iron substrate are

$$(10\bar{1})\text{Ni} // (001)\text{Fe}, [\bar{1}11]\text{Ni} // [110]\text{Fe} \\ \text{or } [\bar{1}11]\text{Ni} // [\bar{1}\bar{1}0]\text{Fe}$$

In the orientation relationship of $[\bar{1}11]\text{Ni} // [110]\text{Fe}$, the misfit along the $[\bar{1}\bar{1}0]\text{Fe}$ direction is 6.075% and the misfit along the $[110]\text{Fe}$ direction is 33.634%. In the electron micrographs of the deposited nickel film on the (001)Fe plane, many micro-twin crystals have been observed, and the twinning plane of these crystals is (111)Ni perpendicular to the $[110]$ direction of the iron substrate. It has been found that these micro-twin crystals make a contribution to the relief of a large coherent strain along the $[110]\text{Fe}$ direction caused by the crystallographic misfit between an overgrowth and a substrate. The micro-twin crystals are to be called the misfit twin crystals.

(Received February 2, 1974)

I. 緒 言

II. 実験方法

一般にメッキ膜が結晶素地上に析出成長する際、素地との結晶系の相違および格子常数の違いにより整合歪を生ずる。整合歪に関してはこれまで応力計算が種々おこなわれ^{(1)~(4)}、またこの整合歪を調節させる機構として、ミスフィット転位の導入^{(5)~(11)}および pseudomorphism^{(12)~(16)}などが論じられてきた。純鉄多結晶素地上に析出成長するニッケル・メッキ膜の透過電顕像にはしばしば極めて微細な繊維状結晶が観察され、その電子線回折図形は層線を伴った異状回折図形を示す⁽¹⁷⁾。本研究はこの微細な繊維状結晶が双晶によるものであり、この微細双晶の存在が素地鉄との整合歪の緩和に対して大きな寄与をすることを明らかにした。そこでこの微細双晶をミスフィット双晶と名づけた。

メッキ方法としては主にホウ水素化ナトリウム (NaBH_4) による還元メッキ方法^{(17)~(24)}を用いたが、この方法では還元剤に含まれるホウ素がメッキ膜中に数%程度混入するといわれている⁽²⁴⁾。この混入ホウ素の影響を除くため還元剤無添加のメッキ液で電析して得たメッキ膜についても実験を行なった。これらの液組成を Table 1 に示す。3種類のメッキ液は還元剤の添加量が異なり、還元剤以外の他の添加物の種類と量は全く同一である。RO 液は還元剤無添加であるが、1.2 V 定電圧電析によってニッケル・メッキ膜を得た。 NaBH_4 による還元ニッケル・メッキの場合、self initiation 作用が弱いので、素地をメッキ液に浸漬するだけではメッキを開始することができない。したがって素地にアルミニウムの針を接触させる接触メッキ法を瞬間的に行ない開始させた。

* 東京都立大学工学部 (Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, Tokyo)

Table 1 Chemical composition of electroless and electro nickel plating bath.

	R 200	R 70	R 0
NiCl ₂ ·6H ₂ O	30 g/l	30 g/l	30 g/l
C ₂ H ₄ (NH ₂) ₂	60 g/l	60 g/l	60 g/l
NaOH	40 g/l	40 g/l	40 g/l
H ₃ AsO ₄	200 mg/l	200 mg/l	200 mg/l
Nibodur Stabilizer	30 mg/l	30 mg/l	30 mg/l
NaBH ₄	200 mg/l	70 mg/l	—

素地としては純鉄の多結晶および単結晶を用い、単結晶の素地表面として {001} を用いた。またメッキは素地表面の加工変質層を電解研磨で除去し、鏡面とした上に行なった。

メッキ膜の電子顕微鏡用試料は初期メッキ膜についてはカーボン蒸着によって補強し、比較的長時間メッキでメッキ膜が厚い場合は補強せずに直接素地から剥離した。メッキ膜の素地鉄からの剥離は酢酸によって PH 4 に調節した酢酸ニッケル飽和溶液中での電解剥離法によった⁽²⁵⁾。電解電圧は 0.25 V である。この剥離方法によれば、ニッケル・メッキ膜は全く溶解することなく、素地鉄のみが溶解することが確認されている。剥離したメッキ膜は十分な洗浄を行なった後マイクログリッドをはったシートメッシュ上に支持し、透過電顕用試料とした。さらに素地鉄とメッキ膜との整合関係を明らかにするため、{001} 面を表面に持つ純鉄単結晶板を電顕で透過観察可能な薄片とし、その上にメッキを施し、素地金属とメッキ膜とを同時観察した。メッキ条件は PH 13.6 に定め、メッキ温度を 60~91°C の範囲で実験したが、メッキ膜を構成する微細結晶粒子の大きさおよびその方位配列性について顕著な変化は認められなかった⁽²⁰⁾。観察に供したメッキ膜の厚さは透過電顕で観察可能な厚さのものまでである。最も厚いものでメッキ温度が 91°C のときは R 70 液で 240 sec, R 200 液で 120 sec メッキである。用いた電子顕微鏡は JEM 100 U で、加速電圧は 100 kV である。

III. 実験結果および考察

1. ニッケル・メッキ膜中の微細双晶

Photo.1 は純鉄多結晶上に R 200 液で 67°C, 240 sec メッキして得たメッキ膜の透過電顕像である。明視野像にはこれまで報告してきた^{(17)~(20)} ように極めて微細な結晶の集合から成る星雲状晶が観察される。写真中で上から右下にかけて斜めに横切るコントラストは素地の結晶粒界を受けついでもので、右上の結晶面上に生成した星雲状晶(a)の形態と左下の結晶面上に生成した星雲状晶(b)の形態とでは異なって観察されている。明視野像の(a)および(b)に対応した回折図形において、(a)では一部に強度の強い斑

点状部分も存在するが、全体として環状の回折図形を与え、(b)では層線を伴う異状回折図形を与えている。この異状回折図形を与える明視野像(b)の星雲状晶は極めて微細な繊維状の結晶が互いに直角に配列して観察されている。この層線を伴う異状回折像は純鉄の {001} 面上に析出したニッケル・メッキ膜において主に観察され、極くまれに {011} 面上でも観察されることがわかっている⁽¹⁷⁾。Photo. 2 は {001} 面上に得られた還元ニッケル・メッキ膜で、Photo.1 (b) で観察されたものと同様の繊維状結晶が見られ

Photo.1 Transmission electron micrograph and electron diffraction patterns of electroless deposited nickel film on Fe-polycrystal substrate from the bath R 200 at 67°C for 240 sec.

る。メッキ条件は R 70 液で 91°C, 60 sec である。なお Photo.2 の回折図形は明視野像の回転角を補正して掲載してある。**Fig.1** は Photo.2 における回折図形の Key-diagram である。Photo.2 の回折図形中の層線は回折理論に従えば極めて微細な繊維状結晶から現われるもので繊維軸に対し層線は直角方向に伸びる。したがって Photo.2 の明視野像の中で一方向の繊維状結晶はそれに対して直角方向の層線を持つ回折斑点として現われる。いま一方向だけの層線を伴う回折斑点のみを取り出して Key-diagram を示すと **Fig.2** のごとくなる。**Fig.2** は黒丸で示す晶帯軸 [101] のマトリックス斑点とそれに対して双晶関係にある双晶斑点(白丸)および層線とから成っている。ここで **Fig.2** の Key-diagram を 90° 回転させて互いに重ね合わせると **Fig.1** と全く一致し、これはまた Photo.2 の回折図形に一致する。したがって Photo.1 (b) および Photo.2 の明視野像で見られる繊維状の結晶は微細双晶によるもので、この繊維状の微細双晶が互いに直角方向に現われたものであることが明らかとなる。

また Photo.2 で観察される多くの微細双晶を含む一つの結晶粒を模式的に示すと **Fig.3** のごとくなる。この結晶粒の形は長さ方向に 100~700 Å で、微細双晶の幅は 100 Å 以下である。回折図形を解析した結果から双晶境界は

{111} 面であるが、晶帯軸が $[10\bar{1}]$ であることから紙面に平行な結晶面は $(10\bar{1})$ となり繊維軸方向として $[\bar{1}2\bar{1}]$ が与えられる。したがってこれらの双晶は $\{111\}$, $[\bar{1}2\bar{1}]$ 双晶で

Photo.2 Transmission electron micrograph and electron diffraction pattern of electroless deposited nickel film on the (001)Fe substrate from the bath R70 at 91°C for 60 sec.

Fig.1 Key-diagram of electron diffraction pattern in Photo.2.

Fig.2 Key-diagram of electron diffraction pattern of fine fiber crystals with only one orientation in Photo.2.

Fig.3 Schema of a fine crystal with many twin crystals.

ある。Fig.3 でハッチングの部分および白ぬきの部分は Photo.2 の白黒のコントラストを模して互いに双晶関係にある結晶を示した。双晶境界が電子ビームに対して平行である場合は両方の結晶のブラッグ条件は同一となり、白および黒のコントラストとしては現われなければならない。Photo.1(b)および Photo.2 で観察される繊維状コントラストはメッキ膜を電顕で観察する際メッキ膜がわずかに傾斜しているか曲っているために双晶境界が傾斜し、双晶境界の部分だけ他と異なった回折条件となり⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾、白または黒のコントラストを与えたものである。電顕内での試料傾斜実験はこのことを支持した。また明視野像でこのような白黒の繊維状コントラストが観察されない場合においても Fig.1 に示した異状回折を与えることも多く、さらにベンドコンターライン部分に特に著しく微細双晶が観察される事実もこのことを支持している。またここで観察される双晶境界はすべてメッキ面に対して垂直のものだけである。即ち晶帯軸(メッキ面に対して垂直)が $[10\bar{1}]$ の場合、双晶境界となる $\{111\}$ 面は $(10\bar{1})$ 面に対して 53.27° と 90° の二つの場合が計算される。もし $(10\bar{1})$ 面に対して 35.27° の角度にある $\{111\}$ 面(例えば $(\bar{1}11)$ 面)が双晶境界となるならば、双晶関係にある他方の結晶は異なった晶帯軸の結晶として現われなければならない。しかし回折図形にはそのような回折斑点は見られず、メッキ面に対して垂直に入

Fig.5 Arrangement of Ni atoms (○) in the $(10\bar{1})$ net plane, along with that of Fe atoms (+) in the (001) surface of the substrate. $[11\bar{1}]$ Ni is parallel to $[110]$ Fe. Origin atom is shown by $\diamond$.

層数0の $(111)\text{Ni}$ 面から積層数6(以降6層目と呼ぶ)の $(111)\text{Ni}$ 面と6層目の $(110)\text{Fe}$ 面とが再び良い整合状態になるが、その間に存在する1~5層目の $(111)\text{Ni}$ 面は素地鉄と整合が悪いことがわかる。

以上のように式(1)の関係で $(001)\text{Fe}$ 面上にニッケルの結晶が成長すると結晶の方位によって整合歪が異なってくる。その結果としてFig.3に模式的に示したように $[\bar{1}2\bar{1}]\text{Ni}$ 方向の成長は容易であるが、 $[111]\text{Ni}$ 方向では成長がおそくなり、このような成長では大きな整合歪が存在することになる。先に述べた繊維状の微細双晶はこの大きな整合歪を緩和させるために形成されたものと考えられる。

この微細双晶の形成機構についてさらに詳しく考察すると、Fig.5で明らかなように $[110]\text{Fe}$ 方向では $(111)\text{Ni}$ 面は素地鉄の $(110)\text{Fe}$ 面との整合に大きな歪を持っており、さらに $\{111\}\text{Ni}$ 面は一般に面心立方晶系における双晶境界となりやすい面であることから、この $(111)\text{Ni}$ 面は双晶境界となり得る要素を十分に持っている。Fig.5において、 $(111)\text{Ni}$ 面は6層ごとでなければ素地鉄の $(110)\text{Fe}$ 面と良い整合状態は得られない。そこで、歪緩和のために双晶を作るには6層以内において良い整合を与えるように双晶境界を挿入すればよいことになる。ここで基準面から数えて1層目の $(111)\text{Ni}$ の原子面を双晶境界とした場合には、2層目の $(111)\text{Ni}$ 面の積層は1層目の面を鏡面として基準面を鏡映した関係になる。すなわちニッケルの基準面と同様な原子列が2層目の $(110)\text{Fe}$ の原子列上に並ぶことになる。この方法をとれば2層目に素地鉄と整合の良い状態が得られることになる。このときのミスフィットは約0.39%となり、極めて小さい。さらに2層目の $(111)\text{Ni}$ 面もまた双晶境界になると1層目と同様な原子列が3層目に得られ

る。この場合はあまり整合性は良くないが、さらに3層目が双晶境界になると、4層目に良い整合が得られる。このようにして $(111)\text{Ni}$ 面の各層がすべて双晶境界となるならば、この $(111)\text{Ni}$ の積み重ねはABABAB……となり、最密六方晶の積層状態となる。即ちニッケル・メッキ膜が素地鉄の $[110]$ 方向で六方晶をとりながら2次的に成長すると極めて良い整合状態となり、整合歪の少ないメッキ膜になる。Wrightらの研究ではニッケルが薄膜状態のときに六方晶をとり得ることを報告している⁽³⁶⁾が、本研究の場合、電子線回折図形を解析すると強い面心立方晶の回折パターンの中に六方晶の強度の弱い回折環が観察できる。しかし酸化ニッケル(NiO)としても計算できる位置のものもあり、明確な判断はできない。次に双晶境界を $(111)\text{Ni}$ 面の1層目おきに入れた場合を考えると、その原子配置図はFig.6のようになる。Fig.6において1層目、3層目、5層目は双晶境界となっている。このようにすれば先に述べたようにすべての $(111)\text{Ni}$ 面が双晶境界となる(即ち最密六方晶をとる)場合に比して素地との整合性は劣るが、双晶境界を導入しない場合(Fig.5)よりは歪緩和に対して良い状態となる。このときの積層状態はABACABAC……になる。また2層目おきに双晶境界を入れる方法も考えられるが、この場合は基準面(0層目)から数えて次に素地鉄と整合の良い原子面が現われるのは6層目となり、整合性に関してはFig.5の場合と全く同じで歪緩和に対しては寄与することができない。

以上に述べたごとく素地鉄とニッケルとの整合関係を示すFig.5の原子配置に対し、双晶境界を導入し、整合歪を緩和させる方法として2通り考えられた。電顕観察では双

Fig.6 Arrangement of Ni atom (○) in the $(10\bar{1})$ net plane with five twin boundaries, along with that of Fe atoms (+) in the (001) surface of the substrate. $[11\bar{1}]$ Ni is parallel to $[110]\text{Fe}$. Origin atom is shown by $\diamond$.

晶による 1 個の繊維状結晶の幅は測定不可能な微細なものから、約 $100 \text{ \AA}$ 程度のもので各種観察されているので、双晶境界の入り方は必ずしも前者の機構または後者の機構のみに限定されるといったものではなく、両機構とも存在し、さらに Fig.5 のように微細双晶を作らずに大きな整合歪を持ったまま成長する場合も存在すると考えられる。このような双晶境界を含まない結晶の整合歪はメッキ膜を素地金属から剥離した際に解放されてしまい、電顕では観察されない。また双晶境界は $(111)\text{Ni}$ の基準面から 6 層目までのいずれの $(111)\text{Ni}$ 面についても双晶境界になる可能性がある。いずれの $(111)\text{Ni}$ 面が双晶境界になるかはメッキ膜中に固溶された不純物原子 (例えばホウ素等) や素地金属表面に現われている格子欠陥による格子歪または残留応力および酸化物などのよごれが大きく寄与するものと考えられる。整合歪を調節する機構としてこれまで pseudomorphism やミスフィット転位 (misfit dislocation) について多く論じられてきたが、本実験で見られる微細双晶は歪緩和に対して寄与することがわかった。またその成因から考えてこの微細双晶をミスフィット双晶 (misfit twin crystal) と呼ぶべきであろう。素地鉄の (001) 面の $[110]$ 方向と $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向とは等価であり互いに 90° の関係にあるために Photo.1 および Photo.2 で観察されるように互いに直角方向にもミスフィット双晶は存在する。

さらに $[\bar{1}2\bar{1}]\text{Ni}$ 方向での整合関係については前述したごとくミスフィットが小さいとはいえ約 6.075% の整合歪が存在するので $[\bar{1}2\bar{1}]\text{Ni}$ 方向または $[121]\text{Ni}$ 方向にニッケルの結晶が成長すれば原点原子位置からの変位は次第に大きくなる。ミスフィットから計算すると素地鉄の原子で 16 個目、ニッケルの原子で 15 個目 (約 $65 \text{ \AA}$ の位置) において再び変位の小さい整合状態となることができ (このときのミスフィットは約 0.21%)、この約 $65 \text{ \AA}$ の範囲の整合歪に關係した格子欠陥として前述のような双晶境界や積層欠陥、ミスフィット転位および空孔を想定し得るが、この場合のように、前三者を導入することができない結晶面については空孔の存在を考えねばならない。しかし整合歪の緩和に対しては空孔の存在は寄与したことにはならない。そこでニッケル以外の侵入型原子 (本研究の場合にはホウ素や水素原子) または原子半径の小さな置換型原子をそこへ導入して緩和させることも可能である。これらはミスフィットに關係した点欠陥であるからミスフィット空孔 (misfit vacancy) またはミスフィット原子 (misfit atom) と呼ぶべきであろう。

本実験のメッキ膜で $(001)\text{Fe}$ 面上に析出したニッケル・メッキ膜では整合歪を緩和するために微細双晶を生成することがわかったが、このような双晶を作るか否かは素地結晶とその上に析出する結晶とのミスフィットの大きさに依存することはこれまで述べてきたとおりである。しかしメッキ膜自身の積層欠陥エネルギーにも当然関係しており

積層欠陥エネルギーが高ければミスフィットの状態が同じでもこのような微細双晶を作ることはできない。

ホウ水素化ナトリウムを用いた還元メッキ方法および、 R0 液による電析においてもミスフィット双晶が観察されていることから、ミスフィット双晶はメッキ方法の如何にかかわらずニッケル・メッキ膜の整合歪の緩和のためにあらわれるものと考えられる。

IV. 総 括

ニッケル・メッキ膜を透過電顕によって観察し、素地鉄とメッキ膜との整合性とメッキ膜中に存在する微細双晶の成因について検討した。

純鉄単結晶 (001) 面上に成長するニッケル・メッキ膜は $(001)\text{Fe} // (10\bar{1})\text{Ni}$, $[110]\text{Fe} // [111]\text{Ni}$ または $[\bar{1}\bar{1}0]\text{Fe} // [111]\text{Ni}$ なる整合関係を持っている。 $[110]\text{Fe} // [111]\text{Ni}$ の整合関係が成り立っている場合には $[\bar{1}\bar{1}0]\text{Fe}$ 方向における $(\bar{1}2\bar{1})\text{Ni}$ 面と $(\bar{1}\bar{1}0)\text{Fe}$ 面との原子位置の対応に関するミスフィットは 6.075% で、 $[110]\text{Fe}$ 方向における $(111)\text{Ni}$ 面と $(110)\text{Fe}$ 面とではミスフィットは 33.634% である。電顕像中で見られる $[110]\text{Fe}$ 方向、すなわち $[111]\text{Ni}$ 方向の (111) , $[\bar{1}2\bar{1}]\text{Ni}$ 双晶の存在はミスフィットを大きく低下させ整合歪の緩和に対して寄与していることがわかった。 $(001)\text{Fe}$ 素地面において $[110]\text{Fe}$ 方向と $[\bar{1}\bar{1}0]\text{Fe}$ 方向とは直角をなし等価であるため微細双晶は互いに直角方向に現われる。この微細双晶はミスフィットに起因して生ずるため、ミスフィット双晶と呼ぶべきである。

文 献

- (1) J.H.van Der Merve : J.Appl. Phys., **34**(1963), 123.
- (2) J.H.van Der Merve : J.Appl. Phys., **41**(1970), 4725.
- (3) B.Borie, C.J.Sparks and J.V.Cathcart : Acta Met., **10**(1962), 691.
- (4) B.C.Bartlett, L.Cann and J.L.Hayward : Plating, February (1969), 168.
- (5) J.W.Matthews : Phil. Mag., **6**(1961), 1347.
- (6) J.W.Matthews : Phil. Mag., **8**(1963), 711.
- (7) J.W.Matthews : Phil. Mag., **13**(1966), 1207.
- (8) J.W.Matthews and W.A.Jasser : Acta Met., **15**(1967), 595.
- (9) W.A.Jasser and J.W.Matthews : Phil. Mag., **17**(1968), 461, 475.
- (10) W.A.Jasser and J.W.Matthews : Acta Met., **16**(1968), 1307.
- (11) K.Yagi, K.Takayanagi, K.Kobayashi and G.Honjo : J.Crystal Growth, **9**(1971), 84.
- (12) W.A.Jasser and J.W.Matthews : Phil. Mag., **15**(1967), 1087.
- (13) W.A.Jasser and J.W.Matthews : Phil. Mag., **17**(1968), 595.
- (14) R.Kuntze, A.Chambers and M.Prutton : Thin Solid Films, **4**(1969), 47.
- (15) O.Haase : Z.Naturforsch., **14 a**(1959), 920.

- (16) W.A.Jasser and J.W.Mathews : Acta Met., 16 (1968), 1307.
- (17) 田辺良美, 渡辺 徹 : 金属表面技術, 23(1972), 39.
- (18) 田辺良美, 渡辺 徹 : 金属表面技術, 21(1970), 665.
- (19) 田辺良美, 渡辺 徹 : 金属表面技術, 25(1974), 36.
- (20) 田辺良美, 渡辺 徹 : 金属表面技術, 25(1974), 87.
- (21) 石橋 知, 高野 修, 青木公二 : 金属表面技術, 25(1974), 56.
- (22) K.Lang : Ele.Plating and Metal Finish., 3(1966), 86.
- (23) E.A.Sullivan : U.S.Patent, 2, 942, 990(1960).
- (24) 無電解メッキ, 金属表面技術講座 9, 金属表面技術協会編, 朝倉書店, (1968), 34.
- (25) Y.Tanabe and T.Watanabe : J.Electron Microscopy, 20(1971), 131.
- (26) D.W.Pashley and M.J.Stowell : Phil. Mag., 8 (1963), 1605.
- (27) 田辺良美, 松林 宏 : 金属表面技術, 21(1970), 436.
- (28) A.S.T.M.X-ray powder data card, No.6-0696.
- (29) A.S.T.M.X-ray powder data card, No.4-0850.
- (30) D.W.Pashley : Advan.Phys., 5(1956), 173.
- (31) D.W.Pashley and M.J.Stowell : Phil. Mag., 8 (1963), 1605.
- (32) E.Grünbaum and R.Schwarz : J.Appl. Phys., 40 (1969), 3364.
- (33) W.H.Cleghorn and J.M.West : Trans.Inst.Metal Finis., 45(1967), 43.
- (34) A.K.N.Raddy and H.Wilman : Trans.Inst.Metal Finis., 36(1958-59), 97.
- (35) A.S.T.M.X-ray powder data card, No.6-0694.
- (36) J.G.Wright and J.Goddard : Pylosop. Mag., 11 (1965), 485.

鉄の再結晶および結晶粒成長に及ぼす Ti 添加の影響

岡崎 謙二* 香川 学** 鹿子木公春**
 中山 正*** 高橋 延幸***

Kenji Okazaki, Manabu Kagawa, Kimiharu Kanakogi, Tadashi Nakayama and Nobuyuki Takahashi : The Effect of Dilute Titanium Additions on the Recrystallization and Grain Growth in Iron. The effect of dilute titanium additions upon the recrystallization temperature and grain growth rate of iron has been investigated. Recrystallization temperature decreased rapidly with increasing Ti contents up to 0.1 at%, and increased with further increasing Ti content thereafter, while the rate of grain growth increased rapidly for increasing Ti contents up to 0.1 at%, beyond which it decreased gradually. Accordingly the apparent activation energy for grain growth exhibited a minimum value of 74 kcal/g-atom, with addition of 0.1 at% Ti, which approximately corresponds to the reported value of self-diffusion in iron. It is therefore proposed that the growth of recrystallized grains is promoted by scavenging interstitial solutes such as O, C, N and S with Ti.

(Received March 22, 1974)

I. 緒 言

低温加工された金属の再結晶速度やその結晶粒成長の速度は、固溶状態にある微量の不純物原子の存在によって大きく抑制されることが早くから指摘されている⁽¹⁾。この抑制効果は合金元素が非常に微量なとき顕著であって、さらにその量が増すと結晶粒成長の抑制は微量のときほど顕著ではなくなる。微量の不純物原子によるこれらの抑制効果については Cahn⁽²⁾, Lücke and Stüwe⁽³⁾ あるいは Lücke and Detert⁽⁴⁾ によって理論的取扱いがなされているが、理論は結晶粒界とそこに濃度を増すように集まる不純物原子との間に弾性的な相互作用を仮定して、粒界の移動が不純

物原子の影響下における母金属原子の拡散によって制御されるとしている。

純鉄やその合金の焼鈍過程をより基礎的に理解するために、種々の稀薄な鉄合金の再結晶や結晶粒成長に及ぼす合金元素の影響の研究が必要であり、今までにも例えば、Leslie ら⁽⁵⁾, Abrahamson and Blankeney⁽⁶⁾, Tammann⁽⁷⁾, Abrahamson and Grant⁽⁸⁾ らの報告がある。しかし、いずれも母材として使われた鉄の純度は、99.95+程度であって、その鉄にはすでにかなりの量の侵入型不純物原子が含まれているので、これらの侵入型不純物原子が鉄の再結晶や結晶粒成長に対して少なからぬ影響を及ぼしているものと考えられる。したがって、鉄における結晶粒成長を正し

* 九州工業大学金属加工学教室 (Department of Metallurgy, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

** 九州工業大学大学院 (Graduate School, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

*** 新日本製鉄株式会社技術研究所 (Technical Research Institute, Yawata Works, Nippon Steel Corp., Kitakyushu)