Cu-Fe 合金における Fe 析出粒子の粗大化成長

北 和久 門前 亮一

金沢大学工学部機能機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 4 (2001), pp. 223-228
© 2001 The Japan Institute of Metals

Coarsening of Iron Precipitate Particles in Copper-Iron Alloys

Kazuhisa Kita and Ryoichi Monzen

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

Transmission electron microscopy has been used to measure the average sizes during coarsening of spherical α -Fe and γ -Fe precipitates in Cu-1.0 mass%Fe and Cu-2.0 mass%Fe alloys aged at 873, 923 and 973 K, and electric resistivity has been used to measure the depletion of Fe concentration in the Cu matrix with aging time t . The growth kinetics of α -Fe and γ -Fe precipitates obeys $t^{1/3}$ kinetics, as predicted by the Lifshitz-Slyozov-Wagner theory. The kinetics of the reduction of Fe concentration for α -Fe and γ -Fe precipitates is consistent with the predicted $t^{-1/3}$ time law. The equilibrium solubilities of Fe in the matrix at the α -Fe/Cu interface are smaller than those at the γ -Fe/Cu interface. The former and latter values are in good agreement with those previously reported by Tammann and Oelsen, and Andersen and Kingsbury, respectively. The values of the Fe/Cu interface energy Γ and volume diffusion coefficient D have been independently derived from the data on coarsening. The value of Γ for the incoherent α -Fe/Cu interface is estimated to be 0.52 J/m², and two times as large as the coherent γ -Fe/Cu interface energy, 0.25 J/m², which is nearly consistent with values previously reported. The pre-exponential factor and activation energy for diffusion of Fe in Cu are determined to be 1.05×10^{-4} m²/s and 213 kJ/mol, respectively.

(Received November 27, 2000; Accepted February 8, 2001)

Keywords: copper-iron, α -iron precipitates, γ -iron precipitates, coarsening, solubility, interface energy, activation energy, diffusion coefficient

1. 緒 言

数 mass% の Fe を含む Cu-Fe 合金を適切な温度で時効すると、第 2 相として Cu 母相と整合な球状 γ -Fe 粒子が析出する^{1,2)}。この合金に外力を加え塑性変形させると、 γ -Fe 粒子は α -Fe 粒子へとマルテンサイト変態を起こす³⁻⁵⁾。変態した粒子は層状の内部双晶構造を持ち、各々の双晶バリエントは Cu 母相と Kurdjumov-Sachs (KS) の方位関係をとる。

Cu 中の球状 γ -Fe 粒子のオストワルド成長についてのサイズ測定による実験的検討はこれまでに数多くなされ、Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) の理論^{6,7)}を利用して、 γ -Fe 粒子と Cu 母相の間の界面エネルギー Γ として 0.14~0.40 J/m² が求められている⁸⁻¹²⁾。このように Γ の値が異なる理由の一つとして、Matsuura *et al.*⁸⁾によって指摘されているように、採用された固溶限 C_e の相違が挙げられる。これまで幾つか報告されている C_e 値はそれぞれ異なっているが、例えば、Tammann と Oelsen¹³⁾によって求められた固溶限は安定な α -Fe に対するものであり、Andersen と Kingsbury¹⁴⁾の固溶限は準安定な γ -Fe に対するものであると推定されている⁸⁾。

一方、Fujii *et al.*¹⁰⁾は時効した Cu-Fe 合金単結晶の引張変形後の焼鈍実験から、Cu 母相中の α -Fe マルテンサイト粒子の形態変化と成長を調査した。長時間焼鈍により粒子は KS の方位関係を満たす $\langle 110 \rangle_{\text{Cu}}$ に沿って優先的に成長し、

最大で15程度の軸比を持って棒状になることを見出した。また、粗大化過程において棒状 α -Fe 粒子の成長速度は厳密には一定でなく、粒子の成長曲線から α -Fe 粒子の界面エネルギー Γ_α として 3.3 J/m² を近似的に得た。

粒子の成長速度を調べ、LSW 理論を用いて界面エネルギー Γ を決定するこのような方法以外に、粗大化中の母相中の溶質濃度の変化を調査し、LSW 理論を適用することにより Γ を求める方法がある¹⁵⁾。後者の方法では C_e を求めることができ、さらに両方法を併用すれば、 Γ 並びに母相中の溶質の拡散係数 D を、それぞれの値がわからなくても別々に決定することができるという利点がある。この方法は Ni-Al¹⁵⁾、Ni-Ge¹⁶⁾、Al-Li 合金¹⁷⁻¹⁹⁾に適用されている。

著者らは、変形した Cu-Fe 合金の焼鈍による再結晶後、 α -Fe 粒子は Cu 母相との間に特定の方位関係を持たず、その結果として長時間の時効後も α -Fe 粒子は球状を保持していることを見出した。本研究では、透過電子顕微鏡 (TEM) による α -Fe 粒子のサイズの測定と電気抵抗による Cu 母相中の Fe 濃度の測定から球状 α -Fe 粒子の粗大化過程を調査し、 C_e を求めるとともに Γ_α と D を独立に見積もった。 γ -Fe 粒子の成長についても同様な方法で検討した。

2. 実 験 方 法

1.0 mass% Fe と 2.0 mass% Fe を含む Cu 合金を溶解炉中でアルゴン雰囲気中で準備し、これら合金の鋳塊から板状試

Fig. 1 Schematic illustration of preparation processes of Cu-Fe alloys with (a) γ -Fe and (b) α -Fe precipitates.

験片 (30 mm × 10 mm × 2 mm) を切り出した。次に, Fig. 1 に模式的に示すような過程で γ -Fe または α -Fe 粒子を含む試料を作製し, これら粒子の成長を調査した。まず, 1253 K 真空中で 2 h 保持後, ただちに氷水中に焼入れして, 溶体化処理を行った。続いて 873 K, 923 K, 973 K で 96 h まで塩浴中にて時効し, γ -Fe 粒子を析出させた。 α -Fe 粒子の成長を調べる実験では, 厚さ 2 mm の板状試験片を溶体化処理後まず塩浴中にて 973 K で 6 h の時効処理を施した。次に 90% 冷間圧延を行い, γ -Fe 粒子を α -Fe へとマルテンサイト変態させた後, その板厚 0.2 mm の試料を 973 K で 15 min 塩浴中にて焼鈍し, 再結晶させた。このとき α -Fe 粒子の平均半径は 15 nm であった。再結晶後 873 K, 923 K, 973 K で 96 h まで塩浴中にて時効を継続した。

電気抵抗は長さ 230 mm, 幅 10 mm, 厚さ 0.2 mm の試料を用い, ダブルブリッジにより測定した。Linde²⁰⁾ による体積抵抗率と溶質濃度の関係から Cu 母相中の Fe の固溶濃度を決定した。

厚さ 0.2 mm の試料から, 20% リン酸水溶液を用い 280 K, 5 V で TEM 用薄膜を作製後, 日立製 H-800 型電子顕微鏡を用い, 加速電圧 200 kV にて観察した。それぞれの試料について 200 個以上の粒子のサイズを測定した。

3. 実験結果

3.1 Fe 粒子の成長

90% 冷間圧延後および再結晶完了時の α -Fe 粒子は完全に球状ではなく, 軸比が約 1.5 の棒状であった。この理由の 1 つとして, マルテンサイト変態前の整合 γ -Fe 粒子は転位によってせん断されるという事実が挙げられる。しかし, α -Fe 粒子は 873 K, 923 K, 973 K で 24 h までの時効の間にはほぼ球状となり, Fig. 2 に例示するように, 96 h 時効まで約 90% の再結晶粒中の α -Fe 粒子は球状を保持していた。これらの粒子は, Cu 母相との間に特定の方位関係を持っていなかった。約 10% の結晶粒内の α -Fe 粒子は棒状に成長したが, 最大軸比は 973 K で 96 h 時効後でも, Fujii *et al.*¹⁰⁾ によって観察されている最大軸比, 約 15 よりはかなり小さい 3 程度であった。この場合も特定の方位関係の存在は認められ

Fig. 2 Transmission electron micrograph of α -Fe precipitates in a Cu-1.0 mass% Fe alloy aged at 973 K for 96 h. The incident beam direction is $\langle 110 \rangle_{\text{Cu}}$.

Fig. 3 Growth curves of α -Fe and γ -Fe precipitates in Cu-1.0 mass% Fe and Cu-2.0 mass% Fe alloys aged at 973 K.

なかった。このような棒状に成長した α -Fe 粒子は, 粒子サイズの測定には用いなかった。

Fig. 3 に Cu-1.0 mass% Fe 合金と Cu-2.0 mass% Fe 合金試料を 973 K で時効したときの球状 α -Fe 粒子の成長曲線を示す。 $\bar{r}$ は球状粒子の平均半径であり, $\bar{r}_0$ は時効開始時の平均半径 (15 nm) である。 γ -Fe のデータもあわせて示した。 γ -Fe の場合, 以前の研究⁸⁻¹²⁾ と似ており, $\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3$ と時効時間 t の間には良い直線性が観察される。これは LSW 理論と一致する。一方, α -Fe 粒子の成長の初期段階ではその直線性は存在しないが, 約 20 h 以降では直線的である。他の温度で時効したときもそのような直線関係が認められた。

LSW の理論によれば, $\bar{r}$ と t の間には次式が成立する。

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = Kt \quad (1)$$

$$K = \frac{8\Gamma D_c V_m^2}{9RT} \quad (2)$$

ここで, V_m は粒子のモル体積, R は気体定数, T は温度である。本研究の場合, $V_m = 7.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ である。母相が液体の場合には, 溶媒原子の拡散速度が溶質原子のそれに比べて著しく速いので, 溶媒原子の拡散は律速過程とはならないことを前提として式 (2) が導かれている。母相が固体

Table 1 Values of the coarsening rate constant K and coarsening parameter $k^{-1/3}$ for α -Fe and γ -Fe precipitates.

Particle	T (K)	K ($10^{-29} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)		$K(2.0\% \text{ Fe})/K(1.0\% \text{ Fe})$	$k^{-1/3} (\text{mol} \cdot \text{s}^{1/3} \cdot \text{m}^{-3})$		$k(2.0\% \text{ Fe})/k(1.0\% \text{ Fe})$
		1.0%Fe	2.0%Fe		1.0%Fe	2.0%Fe	
α -Fe	873	1.26	1.40	1.11	1020	994	1.08
	923	6.69	7.32	1.09	615	597	1.09
	973	49.8	54.8	1.10	561	547	1.08
γ -Fe	873	0.642	0.700	1.09	626	607	1.10
	923	5.96	6.50	1.09	576	558	1.10
	973	37.1	40.7	1.10	470	456	1.09

Fig. 4 Plots of $\ln(KT/C_e)$ against $1/T$ for α -Fe and γ -Fe precipitates. Fig. 5 Variation in the Fe concentration C in the matrix of a Cu-1.0 mass%Fe alloy aged at 973 K with $t^{-1/3}$.

のとき、式(2)の拡散係数 D は母相中の溶質原子の拡散係数とはならない。しかし、Russell²¹⁾に従えば、本研究のように Fe の濃度が低く、しかも Cu 中の Fe と Cu の拡散係数がほぼ同じ場合²²⁾、 D として Cu 中の Fe の拡散係数によって近似できる。

最小自乗法により引いた Fig. 3 のような直線の傾きから算出した速度定数 K を Table 1 にまとめて示す。いずれの時効温度においても、 γ -Fe 粒子に比べ α -Fe 粒子の方が成長し易いこと、Fe 含有量が多いとき K は大きいこと、すなわち $K(2.0 \text{ mass\% Fe})/K(1.0 \text{ mass\% Fe})$ が 1 より大きいことがわかる。後者の結果は、Al-Li 合金^{17,19)}などにおいても

Table 2 Values of the equilibrium solubility of Fe in the Cu matrix for α -Fe and γ -Fe, $C_e(\alpha)$ and $C_e(\gamma)$, obtained from analysis of data on coarsening. Also shown are values of $C_e(1)$, $C_e(2)$ and $C_e(3)$ obtained by Tammann and Oelsen¹³⁾, by Andersen and Kingsbury¹⁴⁾ and by Salje and Kniepmeier³¹⁾.

T (K)	Measured $C_e(\alpha)$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	Measured $C_e(\gamma)$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	$C_e(1)$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	$C_e(2)$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	$C_e(3)$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
873	240	240	240	240	210
923	270	450	270	450	330
973	460	800	460	800	510

認められている。すなわち、この結果は、本研究のように Fe 粒子の体積分率が 0.01, 0.02 程度と小さいにもかかわらず、 K 値に対する体積分率の効果の現れであると考えることができる。

式(2)に従って、Cu-1.0 mass%Fe 合金について KT/C_e の対数を $1/T$ に対してプロットしたものを Fig. 4 に示す。ここで、 C_e として Cu 母相中の Fe 濃度の測定から得られた値を用いた (Table 2)。どちらの粒子においても各実験点は直線上に良くのっており、直線の傾きより体積拡散の活性化エネルギー Q を求めた。 Q 値は Fe 粒子の種類、Fe の含有量によらずほぼ等しく、209~221 kJ/mol となった。これらの値は、これまでに報告されている Cu 中の Fe の体積拡散の活性化エネルギーの値 213²²⁾, 217 kJ/mol²³⁾ とほぼ一致する。

3.2 Fe 濃度の変化

Ardell²⁴⁾は LSW の理論を使って、粗大化過程における過飽和固溶体中の溶質濃度 C の時間変化は次式によって与えられることを示した。

$$C - C_e = (kt)^{-1/3} \quad (3)$$

$$k = \frac{D}{9V_m} \left(\frac{RT}{\Gamma C_e} \right)^2 \quad (4)$$

式(3)に従って Cu 中の Fe 濃度を $t^{-1/3}$ に対してプロットした。Fig. 5 に α -Fe 粒子または γ -Fe 粒子を含む Cu-1.0 mass%Fe 合金を 973 K で時効したときのそのプロットを示す。Fig. 3 の α -Fe 粒子の成長曲線と類似して、時効の初期段階では C が急激に変化し、約 20 h 以降では C と $t^{-1/3}$ の間には良い直線関係が成立している。 γ -Fe 粒子の場合、直線的に減少している。このような直線の傾きから得られた $k^{-1/3}$ を Table 1 に示す。 α -Fe 粒子における $k^{-1/3}$ 値は γ -

Fe 粒子の場合よりも大きく、 α -Fe 粒子に対する方が Cu 中の Fe 濃度が速く低下することがわかる。このことは、 α -Fe 粒子は γ -Fe 粒子よりも成長し易いという、粒子サイズの測定から得られた結果と対応する。また粒子の体積分率の影響が現れており、Fe 含有量が多いとき $k^{-1/3}$ 値は小さい。

C に対する $t^{-1/3}$ のプロットの直線が縦軸 ($t^{-1/3}=0$) と交わるときの Fe の濃度が平衡濃度(固溶限) C_e となる。このようにして得られた C_e を Table 2 に示す。Fe 含有量の違いによる C_e 値の差異は認められなかった。準安定な γ -Fe に対する C_e 値は安定な α -Fe に対するそれよりも大きく、Watanabe *et al.*¹¹⁾ によって磁気測定から報告されている結果と一致する。

式(4)に従えば、 $\ln(kC_e^2/T^2)$ を $1/T$ の関数としてプロットすれば実験点は直線上にのることが期待できる。期待どおりすべての試料について直線を引くことができ、その傾きから活性化エネルギー Q を見積もった。 Q 値として 203~215

kJ/mol が求められ、式(2)を使って得られた Q 値と同程度である。

3.3 粒子分布

LSW の理論によると粒子サイズの分布 $g(u)$ は $u < 3/2(u = r/\bar{r})$ の場合、次式のように表すことができる。

$$g(u) = \frac{4u}{9} \left(\frac{3}{3+u} \right)^{7/3} \left(\frac{3}{3-2u} \right)^{11/3} \exp \left(\frac{-2u}{3-2u} \right) \quad (5)$$

実測した粒子サイズの分布は時効温度と時間、Fe 含有量、Fe 粒子の種類によらず類似していた。1 例として、Fig. 6 に Cu-1.0 mass%Fe 合金を 973 K で 24 h, 48 h, 96 h 時効した場合の球状 α -Fe 粒子サイズの分布を示す。どの時効時間でも実測値の分布は式(5)の理論的な分布曲線と比べて、 $g(u)$ の最大値が小さく、また多少すそのが広がっている。このような差異は、Cu-Fe⁸⁾, Ni-Al²⁵⁾, Ni-Si²⁶⁾ 合金中の析出粒子の分布曲線にも認められている。LSW の理論では析出粒子の体積分率が無視できるほどに小さいことを前提としている。粒子の体積分率を考慮に入れてある Davies *et al.*²⁷⁾ による LSEM (Lifshitz-Slyozov encounter modified) 理論からの曲線も図中に示してあるが、実測した分布曲線と良く一致している。LSEM 理論の他に Brailsford と Wynblatt²⁸⁾, Glicksman と Voorhees²⁹⁾, Marsh と Glicksman³⁰⁾ などによる理論が提唱されており、いずれの理論から得られた分布曲線も類似していた。これは Fe 粒子の体積分率が比較的低いためである。

4. 考 察

973 K 時効の初期段階では球状 α -Fe 粒子のサイズと Fe 濃度が急激に変化した (Fig. 3 と 5)。 γ -Fe に対する Cu 中の Fe の固溶限は α -Fe に対するそれよりも大きい (Table 2)。したがって、再結晶後の時効の初期では過飽和 Fe 原子が α -Fe 粒子に向かって拡散し易い傾向があり、その結果 Fe 濃度が急激に低下し、 α -Fe 粒子のサイズが顕著に大きくなったと考えられる。

Cu 中の Fe の固溶限 C_e の値はこれまでに Andersen と Kingsbury¹⁴⁾, Tammann と Oelsen¹³⁾, Salje と Kniepmeier³¹⁾ によって求められており、それらの値を Table 2 に示す。Matsuura *et al.*⁸⁾ は、Tammann と Oelsen, Andersen と Kingsbury の固溶限の値について検討し、両者の固溶限決定法の相違から Tammann と Oelsen の固溶限は安定な α -Fe に対するものであり、Andersen と Kingsbury の固溶限は準安定な γ -Fe に対するものであると推測した。この推測どおり、Table 2 に見られるように、本研究で得られた γ -Fe と α -Fe に対する固溶限はそれぞれ Andersen と Kingsbury, Tammann と Oelsen の固溶限と良く一致している。他方、Salje と Kniepmeier は溶体化処理後急冷した合金を適切な温度で長時間加熱処理してから、X 線マイクロアナライザーによる測定から固溶限を求めているため、この固溶限は γ -Fe に対応するものと考えられるが、本研究で得られた固溶限とは似ていない。

式(2)と(4)を併用すれば、界面エネルギーとは関係な

Fig. 6 Size distributions of α -Fe precipitates in a Cu-1.0 mass%Fe alloy aged at 973 K for (a) 24 h, (b) 48 h and (c) 96 h.

く拡散係数 D を計算することができる. Table 2 の固溶限 C_e を使って得られた D 値を Table 3 に示す. これまで Cu 中の Fe の体積拡散係数として 2 例報告されており, 873 K, 923 K, 973 K での D 値は $(1.43 \sim 1.79) \times 10^{-17}$, $(7.23 \sim 8.79) \times 10^{-17}$, $(30.9 \sim 36.6) \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}^{22,23)}$ であり, 本研究の値に近い. 本研究の場合, 活性化エネルギー Q と振動数因子 D_0 の値は, Fe 粒子の種類, Fe の含有量に実質的に依存せず, 次のように表すことができる.

$$D = 1.05 \times 10^{-4} \exp(-213 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (6)$$

式 (6) の Q と D_0 の値は, Cu 母相中の Fe の体積拡散の Q 値, 213²²⁾ と 217 kJ/mol²³⁾, D_0 値, 1.01×10^{-4} 22) と $1.4 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}^{23)}$ と一致している.

式 (2) と (4) は粒子の体積分率がほとんど 0 である場合に成立する. ところが実際は, 前節でも述べたように, 速度定数 K と k 値は Fe の含有量が多いとき大きい値となり (Table 1), これは体積分率の影響と考えることができる. 理論的にもこの問題が取り扱われ, 体積分率の増加とともに K と k 値が増加することが示されている. 増加の程度は解析に使われた理論の取り扱いに依存する. 本研究では代表的な Brailsford と Wynblatt²⁸⁾, Glicksman と Voorhees²⁹⁾, Marsh と Glicksman³⁰⁾ の理論による補正係数を使って体積分率が 0 での速度定数 K_0 と k_0 を求めた. Table 1 の結果と比べて $K_0 (2.0 \text{ mass \% Fe}) / K_0 (1.0 \text{ mass \% Fe})$ と $k_0 (2.0 \text{ mass \% Fe}) / k_0 (1.0 \text{ mass \% Fe})$ はより 1 に近づき, ほとんど 1 であった. K_0 と k_0 を使って得られた拡散係数 D は式 (6) の D とほぼ同じであった.

K と k 値を併用すると, D に関係なく界面エネルギーを求めることができる. 任意の係数は打消しあうので, この計算には, Fe の体積分率の補正は不必要である. K と k から得られた結果を Table 3 に示す. Andersen と Kingsbury¹⁴⁾ の C_e 値と等しい C_e 値から得られた γ -Fe 粒子の界面エネルギー Γ_γ は $0.24 \sim 0.27 \text{ J/m}^2$ の範囲であり, 平均で 0.25 J/m^2 である. これまでに式 (2) を用いて Γ_γ が求められている. Matsuura *et al.*⁸⁾, Fujii *et al.*¹⁰⁾, Watanabe *et al.*¹¹⁾ は, Andersen と Kingsbury¹⁴⁾, Tammann と Oelsen¹³⁾ の C_e を用い, 文献²²⁾ の D を使い Γ_γ 値を決定しており, Andersen と Kingsbury の C_e を採用した場合, $0.25, 0.22, 0.24 \text{ J/m}^2$ となる. これらの値は式 (6) の D を使ってもあまり変わらず, 本研究の値と一致する. Ezawa⁹⁾, Hirata と Hirano¹²⁾ は

文献²³⁾ の D を使い, Salje と Knipmeier³¹⁾ の固溶限から $0.3, 0.14 \text{ J/m}^2$ と求めている. Andersen と Kingsbury の C_e と本研究で得られた D を用いると, Ezawa の Γ_γ 値は本研究の値と等しい 0.23 J/m^2 となるが, Hirata と Hirano の Γ_γ 値は 0.10 J/m^2 となり, 本研究の値よりさらに小さくなる.

一方, Tammann と Oelsen の C_e 値と等しい C_e 値から得られた α -Fe 粒子の界面エネルギー Γ_α は $0.50 \sim 0.55 \text{ J/m}^2$ の範囲であり, 平均で 0.52 J/m^2 である. この値は Γ_γ 値と比べ約 2 倍大きく, 式 (2) および Tammann と Oelsen の C_e 値を使い Fujii *et al.*¹⁰⁾ によって得られた $\Gamma_\alpha = 3.3 \text{ J/m}^2$ よりもずっと小さい. しかし, 興味深いことに, この Γ_α 値は粒界上析出粒子の 2 面角よりわかる結晶粒界エネルギーと粒子と母相の間の界面エネルギーの比, および粒界エネルギーから Speich と Oriani³²⁾ によって推定された値, 0.5 J/m^2 と良く一致する.

5. 結 言

本研究では, Cu-Fe 合金中の Cu 母相と非整合な球状 α -Fe 粒子および整合な γ -Fe 粒子の 873 K, 923 K, 973 K での粗大化過程を, Fe 粒子のサイズと Cu 母相中の Fe 濃度の測定を併用して調査した結果, 以下のことが明らかとなった.

(1) 球状 α -Fe と γ -Fe 粒子のいずれの場合も, 平均粒子半径 $\bar{r}$ と時間 t の間には, Lifshitz-Slyozov-Wagner の理論と一致して, $\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = Kt$ (K : 定数) の関係が成立する. Cu 中の Fe 濃度 C の t 依存性は $C - C_e = (kt)^{-1/3}$ (C_e : 固溶限, k : 定数) と表せる.

(2) 準安定相 γ -Fe と安定相 α -Fe に対する Cu 中の Fe の固溶限 C_e は異なり, γ -Fe に対する C_e の方が大きい. γ -Fe に対する C_e は Andersen と Kingsbury¹⁴⁾ によって得られた C_e と, また α -Fe の場合 Tammann と Oelsen¹³⁾ による C_e と良く一致する.

(3) 定数 K と k を使って, 体積拡散係数とは関係なく独自に決定した非整合 α -Fe 粒子と Cu 母相の界面エネルギーは 0.52 J/m^2 である. 一方, 整合 γ -Fe 粒子の界面エネルギーは α -Fe 粒子のその約半分の 0.25 J/m^2 であり, これまでに報告されている値とほぼ一致する.

(4) K と k を用い, 界面エネルギーとは独立して求めた拡散係数の振動数因子 D_0 として $1.05 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, 活性化エネルギー Q として 213 kJ/mol が得られる. これらの Q と D_0 の値は, Cu 中の Fe の体積拡散の実験データと良く対応する.

本研究は石川県工業試験場の電子顕微鏡を用いて行ったことを付記し, 深謝する. また, 実験に協力いただいた本学学生の大橋友雄君に感謝する.

文 献

- 1) F. Bitter and A. R. Kaufmann: Phys. Rev. **56** (1939) 1044-1051.
- 2) K. Kita, K. Kobayashi and R. Monzen: J. Soc. Mater. Sci. Japan **49** (2000) 482-487.
- 3) K. E. Easterling and P. R. Swann: Acta Metall. **19** (1971) 117-

Table 3 Diffusion coefficients D and interface energies Γ between the Cu matrix and Fe precipitates, calculated by combining eqs. (2) and (4).

Particle	T(K)	$D(10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$		$\Gamma(\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$	
		1.0%Fe	2.0%Fe	1.0%Fe	2.0%Fe
α -Fe	873	1.68	1.85	0.51	0.51
	923	8.49	9.29	0.50	0.50
	973	35.5	38.8	0.55	0.55
γ -Fe	873	1.75	1.91	0.25	0.25
	923	8.39	9.18	0.27	0.27
	973	34.8	38.2	0.24	0.24

- 121.
- 4) M. Kato, R. Monzen and T. Mori: *Acta Metall.* **26**(1978) 605–613.
- 5) R. Monzen, A. Sato and T. Mori: *Trans. Japan Inst. Metals* **22**(1981) 65–73.
- 6) I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: *J. Phys. Chem. Solids* **19**(1961) 35–50.
- 7) C. Wagner: *Z. Elektrochem.* **65**(1961) 581–591.
- 8) K. Matsuura, M. Kitamura and K. Watanabe: *J. Japan Inst. Metals* **41**(1977) 1285–1289.
- 9) T. Ezawa: *Z. Metallk.* **79**(1988) 572–578.
- 10) T. Fujii, M. Kato and T. Mori: *Mater. Trans. Japan Inst. Metals* **32**(1991) 229–236.
- 11) Y. Watanabe, M. Kato and A. Sato: *J. Mater. Sci.* **26**(1991) 4307–4312.
- 12) V. M. L. Hirata and K. Hirano: *Scripta Metall. Mater.* **31**(1994) 117–120.
- 13) G. Tammann and W. Oelsen: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **186**(1930) 257–288.
- 14) A. G. H. Andersen and A. W. Kingsbury: *Trans. AIME* **52**(1943) 38–47.
- 15) A. J. Ardell: *Acta Metall.* **16**(1968) 511–516.
- 16) J. Wimmel and A. J. Ardell: *Mater. Sci. Eng. A* **183**(1994) 169–179.
- 17) F. Livet and D. Bloch: *Scripta Metall.* **19**(1985) 1147–1151.
- 18) S. Fujikawa, Y. Izeki and K. Hirano: *Scripta Metall.* **20**(1986) 1275–1280.
- 19) B. Noble and S. E. Bray: *Philos. Mag.* **79**(1999) 859–872.
- 20) J. O. Linde: *Ann. d. Phys.* **15**(1932) 219–248.
- 21) K. C. Russell: *Acta Metall.* **17**(1969) 1123–1131.
- 22) Japan Inst. Metals: *Kinzoku Data Book*, (Maruzen, 1993) p. 21.
- 23) C. A. Mackliet: *Phys. Rev.* **109**(1958) 1964–1970.
- 24) A. J. Ardell: *Acta Metall.* **15**(1967) 1772–1775.
- 25) A. J. Ardell and R. B. Nicholson: *J. Phys. Chem. Solids* **27**(1966) 1793–1804.
- 26) J.-H. Cho and A. J. Ardell: *Acta Mater.* **45**(1997) 1393–1400.
- 27) C. K. L. Davies, P. Nash and R. N. Stevens: *Acta Metall.* **28**(1980) 179–189.
- 28) A. D. Brailsford and P. Wynblatt: *Acta Metall.* **27**(1979) 489–497.
- 29) M. E. Glicksman and P. W. Voorhees (ed. by T. Tsakalakos): *Phase Transformations in Solids*, (North-Holland, Amsterdam, 1984) pp. 451–460.
- 30) S. P. Marsh and M. E. Glicksman: *Acta Mater.* **44**(1996) 3761–3771.
- 31) G. Salje and M. Feller-Kniepmeier: *Z. Metallk.* **69**(1978) 167–169.
- 32) G. R. Speich and R. A. Oriani: *Trans. Metall. Soc. AIME* **233**(1965) 623–631.