

極低温加工したfcc金属の再結晶による 結晶粒微細化

馬越 佑吉*・山口 正治*²

Grain Refinement by Low Temperature Rolling and Subsequent Annealing Process

Yukichi UMAKOSHI and Masaharu YAMAGUCHI

Synopsis: In the process of cold rolling and subsequent annealing of Fe-36wt%Mn, Cu, Cu-0.03wt%P and Cu-1.25wt%Sn-0.08wt%P alloys, the effect of rolling temperature on the recrystallized grain size and mechanical properties was investigated. Cold rolling at 77K suppressed the dynamic recovery during rolling providing high stored energy which gives a driving force for recrystallization. Fe-36wt%Mn and Cu alloys having the grain size of about 1 μ m were obtained by cold rolling at 77K and subsequent annealing. Additions of alloying elements which decrease the stacking fault energy are effective in the refining of grains. Higher strength without loss of ductility was accomplished by the grain refinement.

Key words: grain refinement; low temperature rolling; recrystallization; nonmagnetic steels; copper alloys; strengthening; ductility; stacking fault energy.

1. はじめに

金属材料の強化という問題は、転位の運動をいかに有効に阻止するかという問題に帰結し、従って転位運動の障害となり得る微細な析出物、格子欠陥の導入、異種元素による固溶体硬化等がその手段として思い浮かぶ。そのため相変態を利用した時効析出、様々な加工、熱処理が研究、開発されている。しかし、このような強化手法は結晶構造の改変、合金組成の変化、新たな相の出現等を伴うため、その材料に本来期待されている磁気的あるいは電気的性質などのいわゆる物理的特性を損ねる場合がある。例えば、低透磁率が要求される核融合炉用部材、磁気浮上列車用材料、モーター等の電磁回転部品周辺の非磁性材料、あるいは強度、加工性と共に優れた導電率が要求される半導体配線部品としてのリード・フレーム材料はこのような場合に対応する。このような物理的特性の変化を極力抑え、しかも高強度、高靱性という二律背反する特性を兼備する材料を得る有効な手段の一つが結晶粒微細化による強化である。

本研究では、相変態を利用し得ない材料について、極低温加工、急速加熱という加工熱処理プロセスによる結晶粒微細化の可能性とその条件について検討すると共に、具体的実験例としてFe-Mn系非磁性鋼、リード・フレーム材料の基本組成である銅および銅合金の結晶粒微細化について

報告する。

2. 結晶粒微細化の条件と適応金属の探索

結晶粒微細化を達成する基本理念は、再結晶核の発生頻度をできるだけ増加させ、かつ再結晶粒の成長速度、いわゆる二次再結晶をいかに抑制するかにかかっている。このような再結晶核の駆動力となり得るのは加工、相変態等の際に転位等として導入された大量の格子欠陥、すなわち結晶中に蓄えられた蓄積エネルギーであり、この蓄積エネルギーの増加が再結晶核の増加をもたらしと考えられる。そのため相変態に伴う析出物、変態相および異相界面近傍の高歪領域部分が多くの場合、再結晶核として作用し、例えば加工・熱処理によるマルテンサイトの逆変態を利用して、鋼の結晶粒微細化が達成されている^{1)~3)}。しかし、物理的特性の変化を抑えるためには、相変態を利用することはできず、このような合金系においては、加工による蓄積エネルギーの増加が、唯一結晶粒微細化にとって有効な手段である。

さて、一般に加工による仕事の大部分は熱エネルギーとして消失し、転位等の格子欠陥として結晶に蓄えられるのはその10%未満に過ぎない⁴⁾。また転位密度の上昇に伴い、変形中に動的回復が起こるため、通常の加工法ではその導

平成4年7月3日受付 平成5年1月8日受理 (Received on July 3, 1992; Accepted on Jan. 8, 1993)

* 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

* 2 京都大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyoto University)

入転位密度には自ずから限界値が存在する。このような変形中の動的回復を防ぎ、転位等の格子欠陥として有効にエネルギーを蓄積させることにより、再結晶核を均一かつ大量に発生させるためには、極低温における加工が有効である。また、蓄積エネルギーの緩和過程も重要であり、より有効に再結晶核を発生させるためには、急速な回復速度が必要であり、急速加熱により蓄積エネルギーを一気に解放することが望ましい。

一方、材料面から見れば、積層欠陥エネルギーの低下はラセン転位の上昇および交差すべりを困難にし、変形に伴う加工硬化がより顕著となり、転位密度の増加をより容易にする。また焼鈍過程において、積層欠陥エネルギーの低下は転位再配列の際の焼鈍双晶の発生、成長を容易にし、双晶による結晶粒分断による結晶粒微細化が期待できる。

上記の点を考慮し、相変態が利用し得ない場合において、極低温加工、急速加熱による結晶粒微細化が達成可能な合金系として次のような条件を満たす材料が考え得る。

(1) 低温での強度の温度依存性の少ない面心立方晶あるいはそれに類似の構造を有する金属および合金、(2) 積層欠陥エネルギーの低い合金、例えばIIb～Vb族元素(Zn, Cd, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb, Bi, Se, Te, …)を含む銅合金、オーステナイト系ステンレス鋼、高マンガン非磁性鋼などである。

3. 供試材および実験方法

高導電率配線材料として無酸素銅, Cu-0.03wt%PおよびCu-1.25wt%Sn-0.08wt%P合金を、またFe-Mn非磁性鋼として、水素ガス雰囲気中で溶製したFe-36wt%Mn(0.01wt%C, 0.01wt%Si, 0.01wt%S)合金を用いた。これら銅合金およびFe-Mn合金を熱間鍛造、熱間圧延および冷間圧延後それぞれ723K, 30minおよび1023K, 20min焼鈍し、完全に再結晶処理を行った。295K, 195K, および77Kの各温度で、これら銅合金およびFe-Mn合金を一定時間保持後、直ちに冷間圧延および冷却といった工程を繰り返しながら、それぞれ8mm厚から0.9mm厚、3mm厚から最終厚さ1.3mmまで圧延した。加工材中の蓄積エネルギーの測定は、走査型示差熱量計(DSC)で昇温速度20K/minで行った。冷間圧延材を銅合金の場合は323K～773K, 10min, Fe-Mn合金は373K～1123K, 20min各種熱処理温度で焼鈍後、マイクロビッカース測定、光学顕微鏡および透過電子顕微鏡による組織観察を行い、軟化および再結晶過程を調べた。

結晶粒観察は、試料を電解研磨後、化学腐食(銅合金はアンモニア水+5 vol%過酸化水素水溶液, Fe-Mn合金はメタノール+5 vol%硝酸溶液使用)した後、光学顕微鏡により行った。この際、双晶粒界も含めて結晶粒径を算出した。また、電顕用薄膜試料はtwin-jet法により作成し、観察は日立H-800型電子顕微鏡で加速電圧200kVで行った。引張試験

は室温(295K)において歪速度 3×10^{-5} /sで行い、降伏応力、引張強さおよび破断伸びを調べた。

4. 実験結果および考察

4.1 銅および銅合金

加工度の増加に伴い各試料共に加工硬化するが、その実効的な加工度は変形温度の低下に伴って急速に増加する。295Kの変形では、純銅の場合、その変形組織はFig. 1のように転位セルを形成し、セル内では明らかに回復が起こっている。このように転位密度の上昇に伴い蓄積エネルギーが増加し、変形の際に動的回復が起こり、そのため欠陥導入量には上限が存在する。一方、77Kで変形した場合には、295Kにおけるような明瞭なセル形成は認められず、高密度の転位や転位の交差、寸断によるループ等の微小な格子欠陥が均一に分散した高転位密度の組織が得られ、295Kでの変形の場合に比べ、明らかに動的回復が抑制されている。Cu-0.03wt%P合金およびCu-1.25wt%Sn-0.08wt%P合金では、積層欠陥エネルギーが低いため、加工によって導入される転位密度は全体的に増加する。このような変形温度の違いによる変形組織の特徴は、定性的には純銅の場合と同様の傾向を示す。

変形温度の違いに基づく降伏応力、引張強さの変化をTable 1に示す。いずれの金属および合金においても、変形温度の低下に伴って、動的回復の抑制による転位密度の増加を反映して、降伏応力、引張強さ共に増加する。特に軟化温度が低い純銅の場合、この変形温度の効果が顕著に現れている。いま、単純に降伏応力の変化が転位密度の1/2乗に比例するとすれば、純銅の場合77Kの圧延において、295

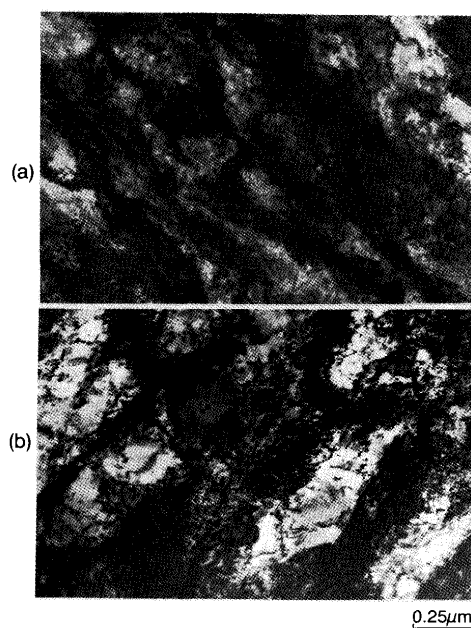


Fig. 1. Electron micrographs of Cu specimens rolled at 77K (a) and 295K (b).

Table 1. Effect of rolling temperature on mechanical properties of cold rolled Cu and Cu alloys at room temperature.

Specimen	Rolling Temperature (K)	Yield Stress (MPa)	Ultimate Tensile Stress (MPa)	Elongation (%)
Cu	295	379	385	2
	77	490	505	2
Cu-0.03wt%P	295	446	461	1.5
	195	489	492	1.5
	77	567	574	1.2
Cu-1.25wt% Sn-0.08wt%P	295	611	616	2
	195	666	673	1.7
	77	705	720	1.3

Kでの圧延に比べ、70%程度の転位密度の増加が期待される。またPおよびSnといった固溶元素の添加は降伏応力、引張強さの増加をもたらす。これは、これらの元素による固溶体硬化のみならず、積層欠陥エネルギーの低下が転位の交差すべりを抑制し、加工硬化をより顕著にするためである。これら合金元素の添加は、回復、再結晶温度の上昇をもたらす、室温変形であってもある程度動的回復が抑制される。そのため変形温度の違いによる強度変化の割合は、純銅の場合に比べれば少なくなる。

さて、このような加工材の加熱に伴う転位等の格子欠陥の消滅、および再配列による回復、ならびに再結晶過程を熱分析により調べた。Fig. 2は各種変形温度で加工したCu-0.03wt%P合金の再結晶温度近傍のDSC曲線を示す。昇温の際の発熱反応は、回復および再結晶に伴う格子欠陥の消滅および再配列に対応し、低温で変形した場合ほど、その再結晶温度は低く、再結晶の駆動力が増していることを示している。また、77Kで変形した試料は、その発熱反応が広い温度範囲におよび、強加工に伴って転位ループ、デブリ、ジョグ等の熱的安定性の異なる格子欠陥が多数導入されていることを示唆している。この発熱反応は、格子欠陥の消滅に伴う蓄積エネルギーの放出に対応し、Table 2に示すように低温加工ほど、その蓄積エネルギーが大きいことがわ

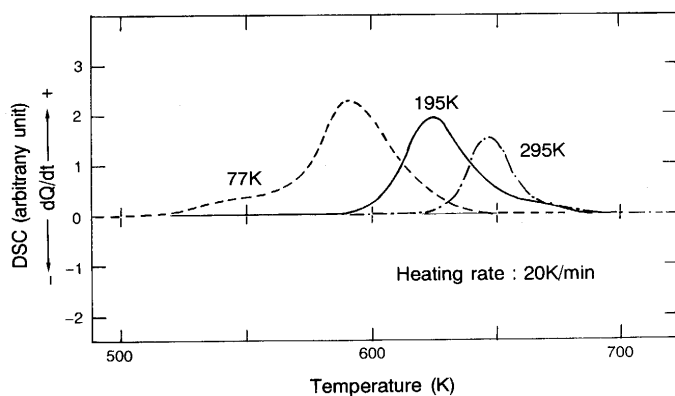


Fig. 2. Differential scanning calorimetric curves of Cu-0.03wt%P alloy rolled at 295K, 195K and 77K. The heating rate is 20K/min.

Table 2. Stored energy (ΔQ) in cold rolled Cu and Cu alloys measured by DSC method.

Specimen	Rolling Temperature (K)	ΔQ (J/mol)	$\Delta Q/\Delta Q_{295K}$
Cu	295	71	1
	77	176	2.5
Cu-0.03wt%P	295	54	1
	195	96	1.7
	77	163	2.9
Cu-1.25wt% Sn-0.08wt%P	295	54	1
	195	75	1.5
	77	117	2.3

かる。この傾向は降伏応力、引張強さにも認められ、低温における変形ほどその加工硬化が著しい。

さて、焼鈍に際して回復を抑制し、蓄積エネルギーをより有効に利用して多数の再結晶核を発生させ、結晶粒微細化を図る必要がある。そのため急速加熱を行うと共に、その後の結晶粒の成長を極力抑えるための焼鈍適性温度と時間を知ることが要求される。再結晶粒径と焼鈍の際の加熱速度との間には密接な関係があり、例えばFe-Cr-Ni系ステンレスの場合、約50K/s以上の急速加熱を行えば、非常に微細な再結晶粒が得られることが報告されている⁵⁾。ここでは100K/s以上の加熱速度が期待され、かつ実用的にも利用可能な手段として、加工した試料を直接油浴または塩浴中に装入し、各所定の温度にて10minの等時焼鈍を行った試料について硬度変化を測定し、その軟化曲線より再結晶温度を決定した。加工温度の違いによる蓄積エネルギーの変化を反映して、純銅、Cu-0.03wt%P合金およびCu-1.25wt%Sn-0.08wt%P合金の急速軟化開始温度は、変形温度を295K～77Kと変化させた時、それぞれ470K～380K、580K～550Kおよび630K～620Kの温度領域で変化し、低温変形を行った

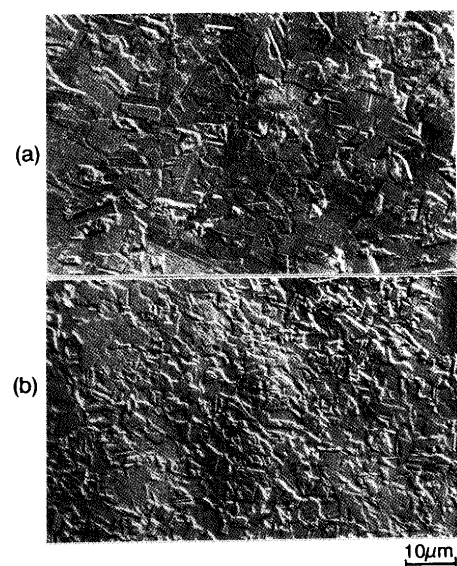


Fig. 3. Optical micrographs of Cu specimens annealed at 635K for 10 min after rolling. (a) cold rolled at 295K (b) cold rolled at 77K

場合ほど、より低温側へ遷移する。この軟化曲線より、各合金および加工条件に対する再結晶可能かつ粒成長が抑制される最適焼鈍条件を決定し、この条件による再結晶処理を行った。

Fig. 3 に295Kおよび77Kで圧延加工した純銅の再結晶後の光学顕微鏡組織を示す。これから明らかな如く、変形温度の低下は実効的な加工度を増し、蓄積エネルギーを増加させるため、焼鈍により結晶粒微細化が達成される。この傾向は積層欠陥エネルギーを低下させたPおよびSn添加の場合にも顕著に認められる。ラセン転位の交差すべりが抑制され、加工硬化が助長されることによる再結晶駆動力の増加のみならず、積層欠陥エネルギーの低下がもたらす焼鈍双晶形成の容易さとも相まって、このような銅合金ではFig. 4 に示すごとく極めて微細な結晶粒を得ることが出来る。

Table 3 に各合金の各種加工、熱処理による再結晶後の機械的性質および結晶粒径を示す。3種の金属および合金共に、加工温度の低下による蓄積エネルギーの増加によってもたらされる結晶粒微細化の効果、という点では定性的に

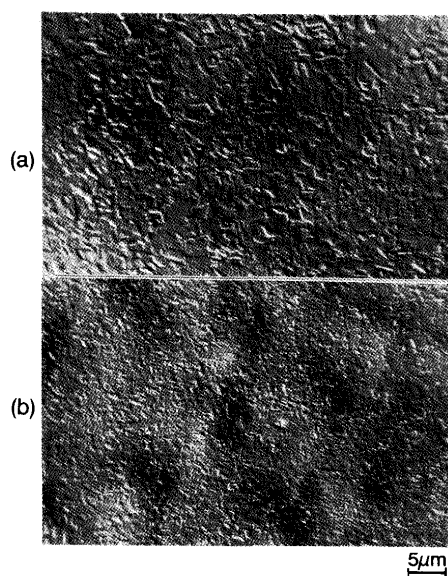


Fig. 4. Optical micrographs of Cu alloys annealed for 10 min after rolling at 77K.

(a) Cu-0.03wt%P annealed at 598K

(b) Cu-1.25wt%Sn-0.08wt%P annealed at 648K

同様の傾向を示す。また積層欠陥エネルギーの変化が、蓄積エネルギーならびにその後の結晶粒微細化に寄与し、Cu-1.25wt%Sn-0.08wt%P合金の77Kでの加工後再結晶処理を施した試料では、サブミクロン粒径の超微細粒化が達成されている。結晶粒微細化の効果は、降伏強さの変化にも顕著に現れ、細粒化により同一合金で70%以上の降伏強度上昇が認められると共に、伸びはほとんど変わらず、いわゆる強靱化が達成されている。特に固溶体硬化と積層欠陥エネルギーの減少による複合効果が期待できるCu-1.25wt%Sn-0.08wt%P合金の場合、高強度が得られている。

4・2 Fe-Mn非磁性鋼

Fig. 5 に295Kおよび77Kで圧延したFe-Mn合金の変形組織を示す。295Kで変形した場合、元の結晶粒の伸長と共に変形帯の形成が認められる。一方77Kで変形すると、結晶粒界の識別が困難なほど複雑な変形を受け、明らかに実効的な加工度が增加していることがわかる。このような変形組織の透過電子顕微鏡観察の結果をFig. 6 に示す。両変形温度共に写真からは算出し得ないほどの高転位密度を有している。295K変形の場合、 $\langle 110 \rangle$ 変形帯が主に発達している。一方77Kで変形した場合には、 $\langle 110 \rangle$ および $\langle 112 \rangle$ 変形帯の発達が特に著しく、またその変形帯の間隔も密であり、変形中の回復が抑制されていることを裏付けている。このFe-Mn合金は36wt%と大量のMnを含有するため、加工による α' マルテンサイトの生成およびオーステナイトの分解による強磁性フェライトの生成が抑制されている。また、加工による変形双晶の形成も認められなかった。しかし、部分的に少量ではあるが六方晶の ϵ 相が認められ、この ϵ 相は母相の面心立方晶の $\{111\}$ 面と六方晶の底面とが整合する形で形成される。この ϵ 相は電気抵抗測定および組織観察の結果等から470K近傍の焼鈍で消失し、再結晶核形成の駆動力として作用し得ないので、加工による蓄積エネルギーの有効利用という面では必ずしも有利とは言えない。

さて、このようにして変形したFe-Mn合金の軟化、再結晶挙動をFig. 7 に示す。加工時の硬度の値から明らかなように、77Kにて圧延した場合の実効的な加工度は、295Kでの圧延の場合に比べればはるかに大きい。いま、この硬度の値から推定すれば、77Kにて変形した場合の転位密度は295

Table 3. Mechanical properties and grain size of Cu and Cu alloys annealed for 10min after cold rolling at various temperatures.

Specimen	Annealing Temperature (K)	Rolling Temperature (K)	Grain Size (μm)	Yield Stress (MPa)	Ultimate Tensile Stress (MPa)	Elongation (%)
Cu	583	295	5.6	95	243	50
	583	77	2.0	145	249	45
Cu-0.03wt%P	598	295	3.2	124	261	45
	598	195	1.9	150	273	38
	598	77	1.2	221	302	37
Cu-1.25wt%Sn-0.08wt%P	648	295	1.9	302	370	25
	648	195	1.0	378	419	20
	648	77	0.8	377	406	22

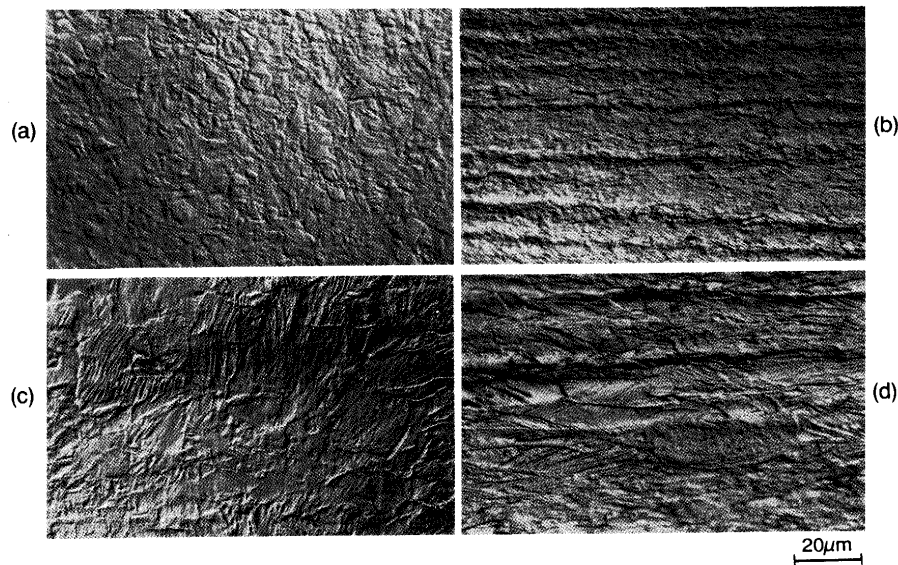


Fig. 5. Optical micrographs of cold rolled Fe-36wt%Mn alloy.

(a) on the rolled surface for a specimen cold rolled at 77K (b) on the surface perpendicular to the rolling direction of a specimen cold rolled at 77K (c) on the rolled surface of a specimen cold rolled at 295K (d) on the surface perpendicular to the rolling direction of a specimen cold rolled at 295K

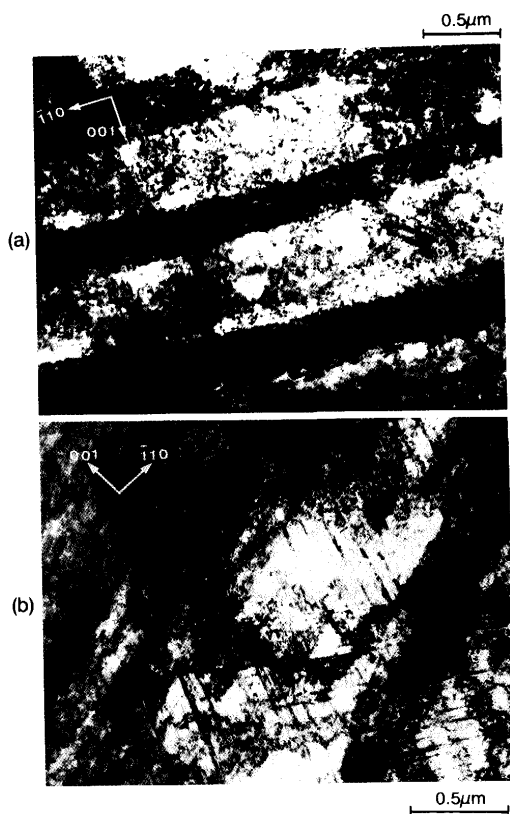


Fig. 6. Electron micrographs of Fe-36wt%Mn alloy rolled at 295K (a) and 77K (b).

Kでの変形の場合の約2倍となる。また、DSC測定から求めた回復および再結晶に伴う発熱量は2.5倍となり、いずれも変形中の動的回復が抑制され、高転位密度が得られたことを示している。焼鈍に伴う硬度変化を見ると295Kで加工した場合、890K近傍から再結晶が始まり、それに伴って急速

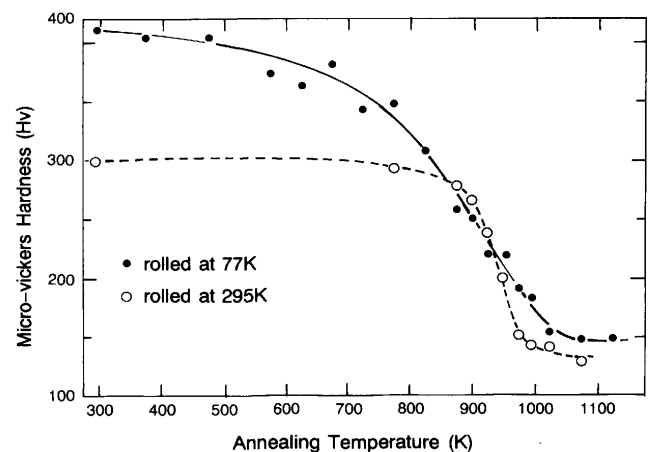


Fig. 7. Variation of micro Vickers hardness of Fe-36wt%Mn alloy rolled at 295K and 77K with annealing temperature. The alloy was annealed for 20min at each temperature.

に軟化する。一方77Kにて変形した試料では、より低温から軟化が始まる。しかも、かなりの低温から緩やかな軟化挙動を示している。これは変形に伴って導入された点欠陥、ジヨグなどの長い転位に比べれば熱的に不安定な欠陥が、昇温中に次々と消滅するためと考えられ、再結晶核発生の駆動力をより高めるという意味では、これら欠陥をより有効に利用し得る何らかの方策の検討が必要である。Fig. 8に圧延後再結晶処理を行った試料の組織を示す。77Kの圧延加工が結晶粒微細化と共に組織の均一性をもたらし、また多数の焼鈍双晶が認められ、この双晶形成が結晶粒微細化に寄与している。このような変形温度の違いは、再結晶過程の組織変化にも影響を及ぼす。Fig. 9に示すように、295Kで加工した試料では、多くの場合導入された転位が焼鈍に

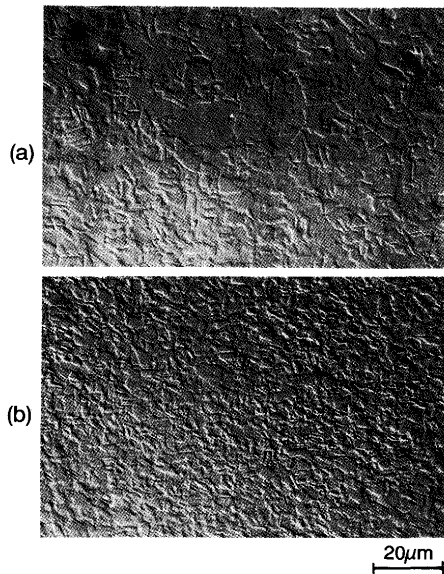


Fig. 8. Optical micrographs of Fe-36wt%Mn alloy.
(a) rolled at 295K and annealed at 1023K for 20min
(b) rolled at 77K and annealed at 1023K for 20 min

際して部分的に消滅する。また、転位密度の少ない部分を囲む形でセルを形成する回復過程を経て、転位の再配列による再結晶核発生、成長へと進展する。一方、77Kで変形した試料では、高転位密度にある部分が核となり、積層欠陥エネルギーが低いため、{111} 面上に転位が再配列、吸収され、焼鈍双晶発生が先導する形で再結晶が進行する。そのため室温変形の場合に比べれば焼鈍双晶が含まれる割合が大きくなる。このような再結晶過程は極端に転位密度、すなわち大きな再結晶の駆動力と急速加熱により、再結晶前段階の回復が抑制される状況下であって現れるものと思われる。

Table 4 に295Kならびに77Kで圧延加工後、再結晶処理を

Table 4. Mechanical properties and grain size of Fe-36wt%Mn alloy annealed at 1023K for 20 min after cold rolling.

Specimen	Yield Stress (MPa)	Ultimate Tensile Stress (MPa)	Elongation (%)	Grain Size (μm)
A	162	351	~25	7
B	316	514	~30	1

A : rolled at 295K and annealed at 1023K for 20 min.
B : rolled at 77K and annealed at 1023K for 20 min.

行った試料の結晶粒径ならびに機械的性質を示す。低温加工により、銅合金の場合と同様、著しい結晶粒微細化が達成されている。結晶粒微細化により、降伏強度は2倍近くに強化され、しかも伸びの劣化は認められず、著しい強靱化が図られている。結晶粒微細化による降伏応力の変化は、一般にHall-Petchの関係⁶⁾⁷⁾で表される。さて、結晶粒微細化による強化をより有効に利用するためには、Hall-Petch係数 (k_y) の値を高める必要がある。 k_y 値に対する本質的理解は必ずしも充分ではないが、活動し得るすべり系の数、積層欠陥エネルギー、粒界構造、粒界への不純物元素の偏析等が関係する。 k_y は、一般に積層欠陥エネルギー (γ) の低下と共に大きくなり、 $\gamma^{-1/2}$ に比例することが知られている⁸⁾。このように積層欠陥エネルギーの低下は、 k_y の増加をもたらす。結晶粒微細化による強化効果をより有効に機能させる意味からも有用である。一般に、電子濃度 (e/a) の増加は積層欠陥エネルギーを低下させ、 k_y の値を増すと考えられるから、第2章で検討した合金系がその対象となる。また不純物元素の粒界偏析は粒界でのledgeを増加させ、 k_y 値を増加させる場合がある。このような観点からも微量添加元素の選択を検討すべきであろう。

焼鈍前の微細結晶粒は、再結晶処理後の結晶粒微細化を

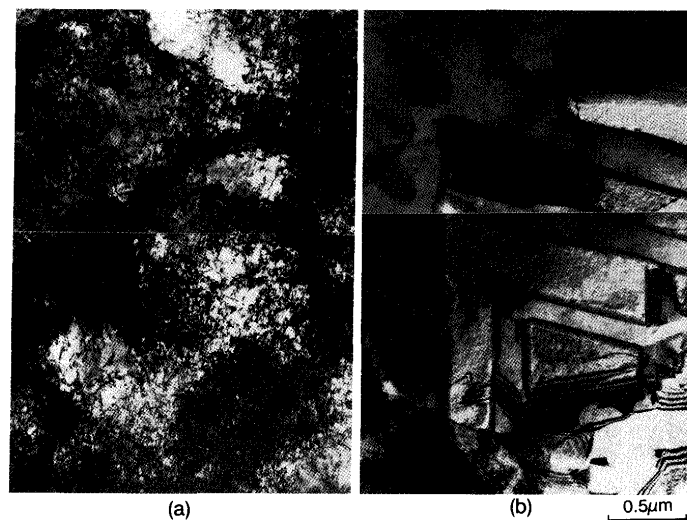


Fig. 9. Electron micrographs of Fe-36wt%Mn alloy annealed at 898K for 20min after cold rolling.
(a) rolled at 295K (b) rolled at 77K

もたらす。また低温圧延材の降伏応力が³、室温圧延材のそれと比べ1080MPaと極めて高い値を示す点などを考えれば、極低温圧延加工、急速再結晶処理を繰り返すことにより、高強度のFe-Mn非磁性鋼を得ることが可能である。

5. 結言

相変態を利用し得ない合金系で、しかも低温変形が可能な面心立方結晶として純銅、銅合金およびFe-Mn非磁性鋼を取り上げ、これらの合金について、極低温加工、急速加熱による再結晶処理を行い、結晶粒微細化による強靱化を試み、以下のような結果と結論を得た。

(1) 銅および銅合金を室温にて圧延した場合、加工度の増加に伴って蓄積エネルギーは増すが、その反面変形中の動的回復に対する駆動力も増加するため、達成できる実効的加工度には限界がある。

(2) 77Kにおける極低温圧延を行うと、変形中の動的回復が抑制されるため、転位等の格子欠陥として蓄積されるエネルギーは295Kで変形した場合に比べ増加し、例えば純銅の場合、約2.5倍の転位密度に達する。

(3) 極低温加工後の急速加熱再結晶処理により、295Kで変形した場合に比べ、著しい結晶粒微細化が達成される。

(4) 銅に積層欠陥エネルギーを低下させることが期待されるPおよびSnを添加すると、転位の交差すべりが抑制され、

圧延加工による堆積転位密度が増加する。また積層欠陥エネルギーの低下は、焼鈍双晶の発生、成長を促進し、そのためこれらの元素を添加することによりサブミクロン径の微細結晶粒が得られ、強靱化が達成される。

(5) Fe-36wt%Mn合金に77K圧延加工を施すと、295Kで加工した際に認められる〈110〉変形帯のみならず〈112〉変形帯も生じ、均一かつ高転位密度の変形組織が得られる。

(6) 高濃度のMn添加は、透磁率の低下と共に、積層欠陥エネルギーの減少をもたらし、そのため交差すべりの抑制による転位密度の上昇と共に、再結晶過程において双晶の発生を助長し、結晶粒微細化に効果的である。

(7) Fe-36wt%Mn合金を77Kで圧延後、急速加熱再結晶処理を行うと、1μm径の均一微細結晶粒が得られると共に、降伏応力が³295Kで変形後、再結晶処理を行った場合に比べ、約2倍(316MPa)に増加する。

文 献

- 1) 牧 正志, 森本啓之, 田村今男: 鉄と銅, **65** (1979), p.1598
- 2) 中沢興三, 阿部義邦, 宗本征一: 鉄と銅, **67** (1981), p.1795
- 3) 田村今男: 日本金属学会会報, **20** (1981), p.987
- 4) A. L. Titchner and M. B. Bever: Progress in Metal Physics, **7**, ed. by B. Chalmers and R. King, (1958), p.247 [New York, Pergamon Press]
- 5) 長谷川正義, 石塚昌泰: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1985), p.294
- 6) E. O. Hall: Proc. Phys. Soc. London, **64** (1951), p.747
- 7) N. J. Petch: J. Iron Steel Inst., **174** (1953), p. 25
- 8) W. Koster and M. O. Screidel: Z. Metallk., **56** (1965), p.585