

## Fe-3wt%Si固溶体双結晶の粒界移動

上原, 雅人

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 : 九州大学大学院工学研究科 物質創造工学専攻

中島, 英治

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 : 九州大学大学院総合理工学研究院物質理工学専攻

阿部, 弘

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 : 九州大学大学院総合理工学研究院物質理工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17455>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 20 (1), pp. 1-5, 1998-06-01. 九州大学大学院総合理工学研究科

バージョン :

権利関係 :

# Fe-3wt%Si 固溶体双結晶の粒界移動

上原雅人\*・中島英治\*\*・阿部弘\*\*

(平成10年2月27日 受理)

## The Grain Boundary Migration of Fe-3wt%Si Solid Solution Bicrystals

Masato UEHARA\*, Hideharu NAKASHIMA\*\* and Hiroshi ABE\*\*

The migration kinetics of  $\Sigma 9$ ,  $\Sigma 51$  and low angle tilt boundaries in Fe-3wt%Si solid solution bicrystals was experimentally studied at temperatures between 1200 and 1625K by a capillarity technique. The driving force and the mobility of the grain boundary migration were calculated from the experimental results. On the basis of the calculations, the mechanism of grain boundary migration was discussed.

There are two different mechanisms of grain boundary migration. At low temperatures, the activation energy of the grain boundary migration coincides with that of the intrinsic diffusion of Si in  $\alpha$ -Fe. The rate controlling process of grain boundary migration seems to be the dragging of solute atmosphere formed along the migrating grain boundary. On the other hand, at high temperatures, the activation energy of the grain boundary migration is about 2/3 of that of the self diffusion in  $\alpha$ -Fe. Therefore, the grain boundary migration at these temperatures is considered to be controlled by the grain boundary diffusion.

### 1. 緒 言

近年、材料の力学的性質や機能を向上させるために、結晶が有する諸特性の異方性を利用した再結晶集合組織の組織制御が盛んに行われている。再結晶集合組織の形成は再結晶核の生成と生長によるが、二次再結晶においては粒生長、つまり粒界移動が重要な過程となる。例えば、移動速度の大きい粒界をもつ結晶粒は優先的に大きく生長するが、移動速度の小さい粒界をもつ粒は生長を抑制される。したがって、粒界の移動速度や移動機構を検討することは、再結晶集合組織の形成機構を理解する上で非常に重要である。

粒界移動の研究は、特に純金属について古くから盛んに行われており<sup>1)</sup>、一般に粒界拡散係数が大きいほど、粒界の易動度は大きくなると考えられている。したがって、対応粒界より一般粒界の易動度の方が大きいと考えられる。しかし、原勢と清水<sup>2)</sup>は、方向性珪素鋼板について二次再結晶後の組織観察を行い、再結晶集合組織には  $\Sigma 9$  や  $\Sigma 5$  などの対応粒界が多く存在することを報告している。このことから、彼らは一般粒界より対応粒界の方が速く移動すると指摘している。異種原子を多く含んだ固溶体合金における粒界移動においては、異種原子と粒界の相互作用を考慮する必要がある。そこで、本研究では Fe-3wt%Si 固溶体合金の方位制御した種々の粒界を含む双結晶を用いて粒界

移動挙動について研究した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 原理

粒界移動処理は、capillarity 法<sup>3)</sup>に基づいて行った。粒界の移動速度  $v$  は易動度  $M$  と駆動力  $P$  の積、

$$v = MP \quad (1)$$

で与えられる。粒界の張力を駆動力とする場合、駆動力  $P$  は粒界エネルギー  $\gamma_{g.b.}$  と粒界の曲率  $\kappa$  の積、

$$P = \gamma_{g.b.} \kappa \quad (2)$$

で与えられる。capillarity 法では、粒界と試料側面が角度  $\alpha$  で交わるように試料を加工する。このとき移動する粒界の試料側面における曲率  $\kappa$  と移動距離  $a$  の関係は、形状因子  $f(\alpha)$  を用いると、

$$\kappa = \frac{f(\alpha)}{a} \quad (3)$$

となる。式(3)が成り立つことは理論的にも実験的にも確認されている<sup>4)</sup>。Fig. 1 に  $f(\alpha)$  と  $\alpha$  の関係を示した。図の黒丸は、実際に様々な  $\alpha$  で粒界を移動させた後の曲率と移動距離から求めた  $f(\alpha)$  の値で、白丸は数値計算により求めた値である。図より、 $f(\alpha)$  は  $\alpha$  の増加とともに減少することがわかる。

式(3)より、移動距離  $a$  が大きくなれば曲率  $\kappa$  は小さくなる。つまり、この capillarity 法は、粒界が移

\*材料開発工学専攻博士後期課程：現、工学研究科物質創造工学専攻

\*\*材料開発工学専攻：現、物質理工学専攻

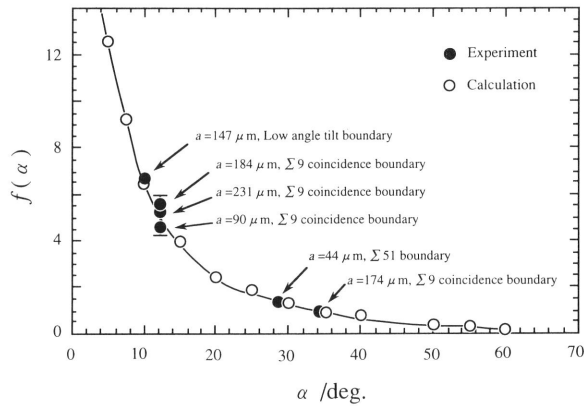


Fig. 1 Relationship between  $f(\alpha)$  and  $\alpha$ .

Table 1 Prepared boundaries in this work.

boundary	common axis	misorientation
(221)Σ9 coincidence tilt boundary	[110]	39°
(772)Σ51 tilt boundary	[110]	24°
Low angle tilt boundary	[110]	174°

動するほど駆動力  $P$  は低下するという特徴をもっている。

式(1)~(3)より, 試料側面での粒界の移動速度  $v$  は,

$$v = \frac{da}{dt} = M\gamma_{g.b.} \frac{f(\alpha)}{a} \quad (4)$$

となる. 式(4)を時間  $t$  で積分すると,

$$a^2 = 2M\gamma_{g.b.}f(\alpha)t \quad (5)$$

となり, 移動距離の二乗  $a^2$  は時間  $t$  に比例することになる. したがって, 各時間  $t$  における試料側面における移動距離  $a$  を測定すれば, 粒界の易動度  $M$  と粒界エネルギー  $\gamma_{g.b.}$  の積を求めることができる.

## 2.2 試料

高純度 Fe-3.25wt%Si 合金を用いて, 高周波浮遊帯域溶融回転法<sup>5)</sup>により, 粒界を挟む二つの結晶の[110]方向を共通回転軸とした[110]対称傾角粒界を有する双結晶を作製した. Table 1 に作製した粒界を示す. なお, 方位差は粒界を挟む二つの結晶の[001]方向のなす角度で定義している.

この双結晶から低速ダイヤモンドカッターを用いて, 板面が(110)面, 厚さが400~600 $\mu$ mの板状試料を切り出した. さらに, 粒界が試料側面に鋭角になるように端面を切断した. このとき生じた切断傷が粒界移動を拘束する可能性があるため, 試料側面を#800~#2000のSiC耐水ペーパーで研磨した後, HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:10(体積比)の研磨液を用いて化学研磨した.

次に試料の両側表面を#240~#2000のSiC耐水

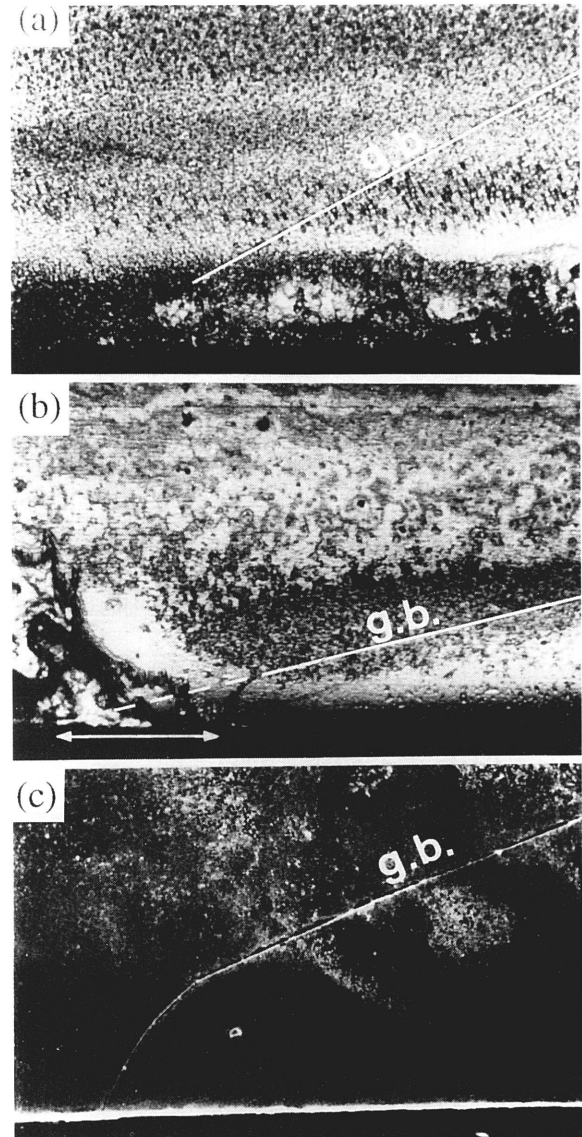


Fig. 2 Photomicrographs of Fe-3wt% Si bicrystals with low angle tilt boundary of (a)  $\alpha = 30^\circ$  and (b)  $\alpha = 10^\circ$  annealed at 1223K for 4.5ks, and SEM image of that with  $\Sigma 9$  coincidence boundary<sup>3)</sup> of (c)  $\alpha = 23^\circ$  annealed at 1223K for 2.7ks.

ペーパーで研磨した後, 0.3 $\mu$ mのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を用いて鏡面に仕上げた. また, これらの加工により導入されたひずみを除去するために, 約8.0 $\times 10^{-4}$ Paの真空中において1073Kで21.6ksの焼鈍を行った. その後, 背面反射ラウエ観察し, 加工ひずみに起因する回折スポットのストリークが生じないことを確認した. なお, この焼鈍の際, 粒界が移動しないことも確認している.

## 2.3 分割焼鈍法

試料を目的温度に加熱し粒界を移動させた後, HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=1:8:10(体積比)の腐食液を用いて腐食し, 光学顕微鏡観察により移動距離を測定した. 観察後, 再び機械研磨を施し鏡面に仕上げた. そして, 前述と同様の加工ひずみ除去のための焼鈍を施した後,

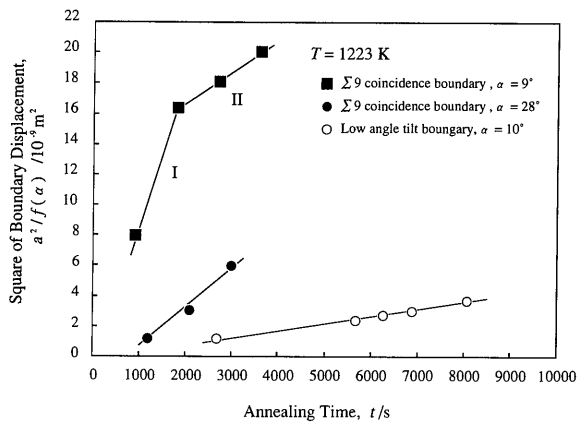


Fig. 3 Relationship between the annealing time,  $t$ , and the square of displacement,  $a^2$ , at 1223K for  $\Sigma 9$  coincidence boundary and low angle tilt boundary.

再び目的温度に加熱して粒界を移動させた。この操作を5～6回繰り返し、1200～1625Kの温度における移動距離と時間の関係を求めた。

なお、移動の際の加熱は赤外線イメージ炉で行った。試料を炉内の熱電対にスポット溶接し、酸化防止のためのZr薄膜とともに約 $2.0 \times 10^{-3}$ Paの真空下で加熱した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 粒界移動の形態

Fig. 2 (a) 及び (b) は、 $\alpha = 30^\circ$  と  $\alpha = 12^\circ$  の小傾角粒界に、温度1223Kで約4.5ksの粒界移動加熱処理を施した後の光学顕微鏡写真である。また、(c)は $\alpha = 23^\circ$ の $\Sigma 9$ 対応粒界に同じ温度1223Kで約2.7ksの粒界移動加熱処理を施した後のSEM像である。(a)において、 $\alpha = 30^\circ$ の小傾角粒界では粒界移動はほとんど確認できない。しかし、(b)の $\alpha = 12^\circ$ の小傾角粒界では約 $100\mu\text{m}$ 程度粒界移動していることが確認される。これは、(a)に比べて(b)の $f(\alpha)$ が大きいため、すなわち、駆動力が大きいためである。(c)において $\Sigma 9$ 対応粒界は $\alpha = 23^\circ$ でも約 $150\mu\text{m}$ 程度の粒界移動は確認されることから、小傾角粒界は $\Sigma 9$ 対応粒界に比べて動きにくいことがわかる。

また、Fig. 3は、温度1223Kにおける粒界移動の移動距離の二乗を $f(\alpha)$ で規格化した $a^2/f(\alpha)$ と時間 $t$ の関係を示すものである。測定点を直線で近似すると、式(5)よりこの勾配は $2M\gamma_{g.b.}$ となる。 $\Sigma 9$ 対応粒界の $\alpha = 9^\circ$ では勾配の変化が見られる。温度一定ならば、粒界エネルギー $\gamma_{g.b.}$ は変わらないので、勾配の変化は易動度 $M$ の変化を意味する。式(3)より、capillarity法では移動距離 $a$ が大きくなるにつれて曲率、すなわち駆動力が低下する。したがって、易動度 $M$ の変化、つまり粒界移動機構の変化は駆動力の低下によるものである。以下、この移動初期の領域

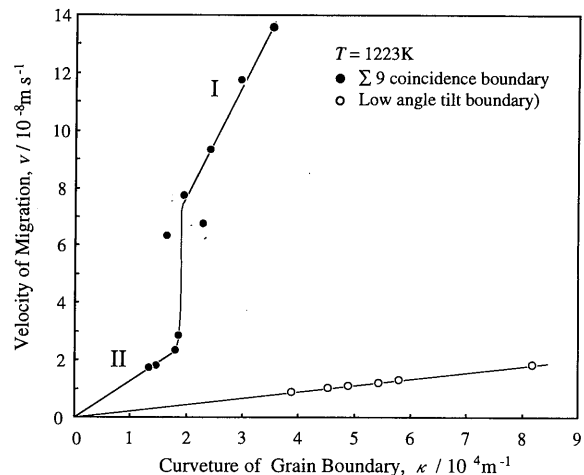


Fig. 4 Relationship between the curvature,  $\kappa$ , and the migration velocity,  $v$ , of  $\Sigma 9$  coincidence boundary and low angle tilt boundary at 1223K.

を第I段階とし、その後を第II段階とする。

これに対して、小傾角粒界では勾配の変化は見られず、粒界移動機構の変化は確認されない。また、小傾角粒界の方が $\Sigma 9$ 対応粒界よりも勾配が小さく、 $\Sigma 9$ 対応粒界に比べて動きにくいことがわかる。

Fig. 4は、1223Kにおける移動速度 $v$ と曲率 $\kappa$ の関係を示したものである。ここで、曲率 $\kappa$ は粒界移動加熱処理を施した後の粒界の形状を円近似して求めた。図より、小傾角粒界では勾配の変化は見られないのに対して、 $\Sigma 9$ 対応粒界では曲率が約 $2.0 \times 10^4 \text{m}^{-1}$  (曲率半径 $50\mu\text{m}$ )で勾配の変化と移動速度の急激な変化が見られる。この変化は、Fig. 3と同様に駆動力が変化したことにより粒界移動機構が変化したことを意味する。曲率が約 $2.0 \times 10^4 \text{m}^{-1}$ よりも大きい領域はFig. 3の第I段階に対応し、曲率の小さい領域は第II段階に対応する。この $\Sigma 9$ 対応粒界の移動機構の変化により、小傾角粒界と $\Sigma 9$ 対応粒界の移動速度の差も大きく変化する。曲率が約 $2.0 \times 10^4 \text{m}^{-1}$ よりも小さい領域では、 $\Sigma 9$ 対応粒界の移動速度は小傾角粒界の移動速度の4～5倍程度である。一方、曲率が約 $2.0 \times 10^4 \text{m}^{-1}$ 以上では小傾角粒界の移動速度の約15倍にもなっており、このような曲率の範囲では、 $\Sigma 9$ 対応粒界等の特定の粒界の優先生長が促進されることになる。

#### 3.2 粒界易動度の温度依存性

粒界移動の律速機構を明らかにするために様々な温度で移動速度を測定し、粒界エネルギーの報告値<sup>6)7)</sup>を用いて易動度を求めた。得られた易動度 $M$ を $\Sigma 51$ 粒界の結果を含めて、アレニウスプロットでFig. 5に示す。図から明らかなようにどの粒界においても易動度の温度依存性は中間温度域を挟んで勾配の異なる2つの領域に分けることができる。また、図中の添字のIとIIは前項で述べた第I段階と第II段階を意味する。

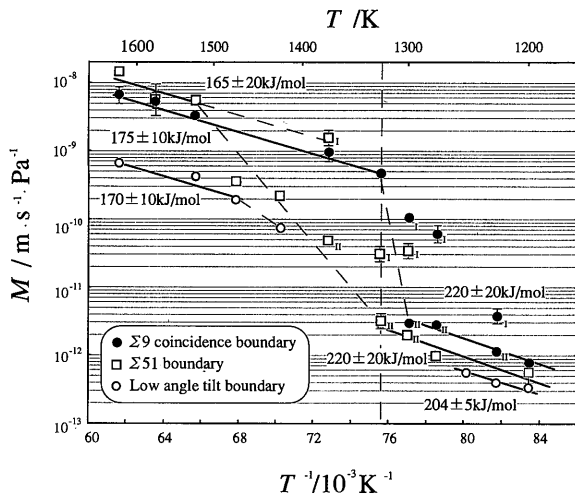


Fig. 5 Arrhenius plot of the mobility,  $M$ .

添字のIIが付いたものは低温域の直線上に、Iが付いたものは高温域の直線上、もしくは遷移域に分布しており、それぞれ低温域と高温域または遷移域に分類できる。

1473K から1623K の高温域では、 $\Sigma 51$  粒界の易動度が最も大きく、ついで  $\Sigma 9$  対応粒界、小傾角粒界の順であった。また、図の勾配から活性化エネルギーを求めた結果、どの粒界でも約170kJ/mol 程度であった。これは  $\alpha$ -Fe 中の Si の固有拡散の活性化エネルギー(約220kJ/mol<sup>8)</sup>)や  $\alpha$ -Fe の自己格子拡散の活性化エネルギー(約240kJ/mol<sup>9)</sup>)よりも小さい。一般に粒界拡散のような高速拡散の活性化エネルギーは自己格子拡散の1/2から2/3程度であることが知られている。したがって、本研究で得られた高温域における活性化エネルギーは粒界拡散のものに近いと考えることができる。すなわち、この温度域における粒界移動は粒界拡散に律速されるのである。粒界での原子の密度は  $\Sigma 51$  粒界、 $\Sigma 9$  対応粒界、小傾角粒界の順で大きくなり、粒界拡散係数は同様の順で小さくなると考えられる。したがって、高温域での易動度は  $\Sigma 51$  粒界、 $\Sigma 9$  対応粒界、小傾角粒界の順に小さくなると推察される。

1198K から1248K の低温域での易動度は、 $\Sigma 9$  対応粒界が最も大きく、ついで  $\Sigma 51$  粒界、小傾角粒界であった。さらに、図の勾配から得た活性化エネルギーは、小傾角粒界で204 ± 5kJ/mol、他の粒界も220 ± 20kJ/mol であり、どの粒界も  $\alpha$ -Fe 中の Si の固有拡散の活性化エネルギー(約220kJ/mol<sup>8)</sup>)にほぼ一致した。粒界の周りには弾性的ひずみ場があり、異種原子はそのひずみ場と相互作用して、粒界の周りに溶質雰囲気形成を形成する。すなわち、低温域での粒界移動は、粒界の周りに溶質雰囲気形成する Si 原子の拡散に律速され、易動度の大きさは粒界の周りの弾性的ひずみ場と Si の相互作用力に決定されると考えられる。

ところで、約1320K では、 $\Sigma 9$  対応粒界が粒界拡散機構で移動するのに対して、 $\Sigma 51$  粒界や小傾角粒界は遷移領域、もしくは Si の拡散に律速されて移動する。このため、 $\Sigma 9$  対応粒界の易動度は他の粒界の約200倍程度と非常に大きくなっている。すなわち、粒界移動機構の遷移温度が粒界の種類によって異なるため、この温度における易動度の差が著しく大きくなるのである。このような遷移温度の相違は、特定の粒界の優先的な移動を促進させ、再結晶集合組織形成に大きな影響を与える。この粒界移動の律速機構の遷移は Fe-3wt%Si 合金のような固溶体合金に特有のものである。したがって、純金属に比べて、異種原子を含む固溶体合金の方が、特定の結晶粒の優先生長が生じやすく、特徴的な集合組織を形成しやすいと考えられる。しかし、異種原子と粒界の相互作用を決定する粒界の周りのひずみ場等の定量的評価は未だ行われておらず、固溶体合金の再結晶集合組織の形成機構の詳細な解明には、今後の検討が必要である。

#### 4. 結 言

Fe-3wt%Si 固溶体双結晶の種々の粒界を用いて、capillarity 法により粒界の易動度を測定して以下の結果を得た。

- (1) 粒界移動機構は駆動力の変化に伴い、遷移する。
- (2) 粒界移動速度の大きい高温側 (1473~1623K) における粒界移動の活性化エネルギーは約170kJ/mol である。これは  $\alpha$ -Fe の自己格子拡散の活性化エネルギー (240.9kJ/mol) の約2/3であり、この温度域での粒界移動は粒界拡散に律速される。
- (3) 粒界移動速度の小さい低温側 (1198~1248K) における粒界移動の活性化エネルギーは約220kJ/mol である。これは  $\alpha$ -Fe 中の Si の固有拡散の活性化エネルギーにほぼ一致する。したがって、この温度域での粒界移動は Si の拡散によって律速される。
- (4) 粒界移動機構の遷移温度は粒界によって異なり、それが再結晶集合組織に大きな影響を与えると考えられる。

終わりに、本研究は平成6年度文部省科学研究助成一般(B)によって行ったものである。ここに特記して感謝の意を表す次第である。

#### 参 考 文 献

- 1) 例えば, K. T. Aust and J. W. Rutter : *Trans, AIME*, **215** (1959) 820.
- 2) 原勢二郎, 清水亮 : 日本金属学会誌, **54** (1990) 1.
- 3) R. C. Sun and C. L. Bauer : *Acta Met.*, **18** (1970) 635.
- 4) 中島英治, 上田利行, 連川貞弘, 市川活之, 吉永日出男 : 鉄と鋼, **82** (1996) 238.

- 
- 5) H. Kurishita, A. Oishi, H. Kubo and H. Yoshinaga :  
*Jrans JIM.*, **47** (1983) 546. R. Bunshah, Vol.6 (A),  
Chapter 8A, John Wiley & Sons, New York (1970).
- 6) D. Wolf : *Phil. Mag.*, **62** (1990) 447. 8) H. Oikawa : *Technology Reports*, **47** No.2 (1982) 215.
- 7) E. D. Hondors : *Technique of Metals Reserch*, Ed. by 9) H. Oikawa : *Technology Reports*, **47** No.1 (1982) 67.