

## 特別講演

UDC 669.14.018.5-194 : 548.53 : 669.775/.777

珪素鋼の1次再結晶粒の正常粒成長速度  
におよぼす微量添加元素の影響\*

今 井 光 雄\*\*

Influence of Impurities on the Rate of Growth in the Primary  
Recrystallization of Si-Steel

Mitsuo IMAI

## 1. 緒 言

磁氣的にすぐれた1方向性珪素鋼を製造するには、高温焼鈍の過程に至るまで1次再結晶粒の成長を十分に抑制することによつて、引続いて起こる2次再結晶を完全に行なわせる必要がある。

1次再結晶粒の成長を抑制する目的で珪素鋼に特定の元素を添加する試みは MORRILL<sup>1)</sup>によつてはじめてなされた。その後窒素を添加する方法<sup>2)</sup>、溶鋼にSを添加する方法<sup>3)</sup>、焼結によりOを含有させる方法<sup>4)</sup>などがある。これら V<sub>B</sub> および W<sub>B</sub> 族元素は鋼材の品質上一般には好ましくない不純物であるが、これらを故意に添加して結晶粒の成長を制御する機構は興味深いものがある。従来、これらの添加元素は鋼中で窒化物、硫化物あるいは酸化物として分散析出して、1次再結晶粒の成長を阻害するものと考えられてきた。しかしながら、高純度金属中に少量の溶質元素を添加すれば、冷間加工されたマトリックス中への結晶粒界の移動速度がいちじるしく小さくなる事実<sup>5)6)</sup>も報告されており、上述の析出物によるものとする機構は必ずしも妥当なものとはいきれない。方向性珪素鋼を工業的に製造する手段として、特定元素を添加する方法が現在広く利用されていることを考えれば、これら添加元素の1次再結晶過程における役割を明らかにしておくことが望ましい。

ひるがえつて、溶質元素による粒界移動の抑制機構に関する理論的研究を顧みれば、まず LÜCKE と DETERT による報告<sup>7)</sup>がある。引きつづいて、より厳密な取り扱いが、CAHN および LÜCKE と STÜWE<sup>8)</sup>により、それぞれ独立になされている。しかし LÜCKE と DETERT の理論は、粒界が未再結晶のマトリックス中へ移動する場合を取り扱つており、珪素鋼の1次再結晶粒の成長過程に適用することはできない。同様の制限は CAHN あるいは LÜCKE と STÜWE の厳密解についても、以下に示すよう

に、当てはまる。彼らの理論の出発点はつぎの基礎式にある。

$$V = m(P + P_f) \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 $V$  は観測される粒界の移動速度、 $m$  は粒界の易動度、 $P$  は溶質元素が存在しない場合の粒界移動の駆動力 (driving force)、また  $P_f$  は溶質元素による駆動力である。

(1)式の $P$ は通常つぎの2項から成つている。すなわち、冷間加工により蓄積されたエネルギー  $P_V$  および粒界エネルギー  $P_r$  である。 $P_V$  および  $P_r$  の値は、それぞれ  $10^8 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$  および  $10^5 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$  程度と考えられる<sup>9)</sup>。したがつて、粒界が未再結晶領域に移動する場合には $P$ は $P_V$ で近似できる。このとき、(1)式の $P$ と $P_f$ は互いに独立であり、(1)式から出発するのは妥当である。一方、再結晶後の正常粒成長を取り扱う場合には、 $P$ は $P_r$ で近似される。結晶粒界のエネルギーを $\sigma$ とし、平均粒半径を $r$ とすれば、 $P_r$ は $2\sigma/r$ と書ける。もしも溶質元素が粒界移動を抑制するものとするれば、溶質元素は粒界に偏析するはずであり、結果的に粒界エネルギー $\sigma$ を低下させるであろう。このような場合には $P$ と $P_f$ は互いに独立ではなく、これらを互いに重ね合わせた(1)式の表示は許されない。結局、CAHN あるいは LÜCKE と STÜWE の理論は、結晶粒が未再結晶領域中に成長する場合にしか適用できないことが明らかである。

著者は、まず珪素鋼の1次再結晶粒の成長速度におよぼす各種添加元素の影響を実験により求め、これらの結果を溶質原子と結晶粒界との相互作用に立脚して説明することを試みた。しかし上述のように、このような場合に適用しうる理論式は提案されていない。そこで著者は固溶元素が関与する正常粒成長過程を表示しうる理論式

\* 昭和47年4月 本会講演大会にて発表

昭和47年6月2日受付

\*\* 川崎製鉄(株)工博

を組み立て、これを用いて著者の考え方を検討した。

## 2. 3%珪素鋼の正常粒成長速度におよぼす微量添加元素の影響

珪素鋼の中でも 3%珪素鋼は鉄損値が低く、低磁束密度における透磁率が高い磁性材料としてよく知られている。正常粒の成長を抑制する元素を明らかにするため、以下の実験を行なった<sup>10)</sup>。

### 2.1 実験方法

試料の溶製は 3.25 wt% Si, 0.08% Mn を基本組成として高周波真空溶解炉により行なった。母材には電解鉄と金属 Si とを使用し、微量添加元素としては、2, 3 の例外を除いて、市販純度 99.5~99.9 wt% のものを使用し、その添加量は約 0.01~0.10 wt% の範囲とした。このようにして作製した各 5 kg (75 mm 中) の鋼塊は、鍛造により厚み 10 mm の鋼片とし、熱間圧延により厚み 2 mm の板とした。これらは焼鈍ののち、中間焼鈍をはさむ 2 回の冷間圧延 (冷延率 70%+50%) により厚み 0.3 mm の板に加工した。

このようにして作製した鋼帯を乾燥水素気流中で、10, 30, 60, 180, 240 および 300 min の各時間について 900°C の等温焼鈍を行なった。各条件の試料について、1 次再結晶粒の平均半径  $r$  を倍率 100 倍の顕微鏡写真から counting method (切断法) によって求めた。

### 2.2 実験結果と考察

実測された 1 次再結晶粒の平均半径  $r$  と等温加熱時間  $t$  との関係は、

$$r = K \cdot n \cdot t^{n-1} \dots \dots \dots (2)$$

と予想し<sup>11)</sup>、対数グラフ上にプロットして、試料および温度により変化する定数  $K$  と  $n$  の値を決定し、さらに 1 次再結晶粒の成長速度  $\dot{r}$  を、

$$\dot{r} = K \cdot t^n \dots \dots \dots (3)$$

として計算した。

一方、TURNBULL<sup>12)</sup> は絶対反応速度論を用いて、粒界の移動速度  $\dot{r}$  を次式で与えている。

$$\dot{r} = \lambda \left( \frac{kT \cdot \Delta F}{h \cdot RT} \right) \exp(-\Delta F_a/RT) \dots \dots \dots (4)$$

ここに、 $\lambda$  は結晶粒界層の原子間距離、 $h$  はプランク定数、 $k$  はボルツマン定数、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $\Delta F$  は粒界移動のための 1 モルあたりの駆動自由エネルギー、 $\Delta F_a$  は粒界移動のための 1 モルあたりの活性化自由エネルギーである。

(4) 式において、 $\Delta F$  が結晶の粒界エネルギーのみによるものとするれば、

$$\Delta F = 2 \Omega \sigma / r \dots \dots \dots (5)$$

となる。ここに  $\Omega$  は結晶を構成する金属の原子容である。(5) 式を (4) 式に代入して、

$$\dot{r} = \lambda \left( \frac{kT}{h} \right) \left( \frac{2 \Omega \sigma}{r \cdot RT} \right) \exp\left(-\frac{\Delta F_a}{RT}\right) \dots \dots \dots (6)$$

が得られる。

結晶粒界の移動速度  $\dot{r}$  は、添加された微量元素の種類、量および各時刻における平均粒半径などによって当然変化するはずであるが、上式の関係から明らかなように、 $\dot{r}$  と  $r$  の積をプロットすることによって、各試料の粒成長速度におよぼす微量添加元素の影響だけを取り出すことができる。このようにして加熱時間 60 min における  $\dot{r} \times r$  の値を求めて、微量元素の添加量に対して示せば図 1 となる。

図より 1 次再結晶粒の成長抑制効果のいちじるしい元素は、その強さの順に、Te>Pb>Nb>Ag>Au>Sb>Se>Ti>S>Ni で、これらの元素を 0.005~0.1 at% 添加することによって、成長速度を少なくとも、1/10 程度にまで低下しうることが明らかとなった。なお、Te, Ag, Sb, Se については、ある値を越えて添加量を増しても抑制効果をそれ以上強めることのない臨界添加量のあることが認められた。

これに対して、Mo, Cr, V, Al は、その添加量を増しても 1 次再結晶粒の成長を抑制する効果はなく、また Pt, Sn, Cu, P, B については、それらをかなり多量に

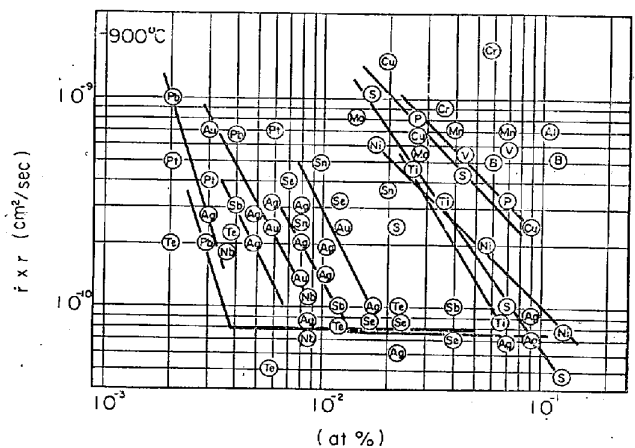


図 1 3.25%珪素鋼の正常粒成長速度におよぼす添加元素の影響

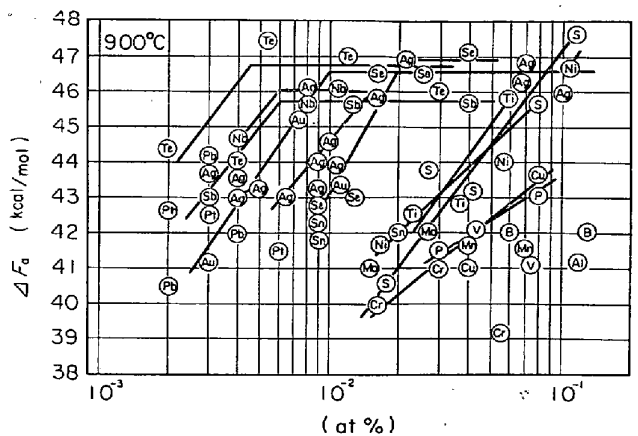


図 2 3.25%珪素鋼の正常粒成長速度の見掛の活性化自由エネルギーと微量添加元素との関係

添加した場合にのみその効果があらわれるようである。抑制効果のいちじるしい元素はそうでないものと比較して $\alpha$ 鉄に対する固溶度が相対的に小さい。したがって結晶構造の欠陥部すなわち結晶粒界周辺などに集積して粒成長を抑制すると考えて不自然ではない。

(6)式の $\rho$ と $r$ に実測値を用いて算出した $\Delta F_a$ の値を微量元素の添加量に対して示せば図2のようである。計算にあたっては、(6)式の各定数の値として、 $\lambda=2.48 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ,  $\Omega=7.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\sigma=4.4 \times 10^2 \text{ erg cm}^{-2}$ をそれぞれ用いた。図より粒界を移動させるために、そこにある鉄原子が越えねばならないエネルギーの山の高さ $\Delta F_a$ が不純物元素の添加量の増加に伴って高くなっていることがわかる。

本節では、TURNBULLが導いた結晶粒の成長機構をそのまま受け入れ実験結果を検討した。このようにして求めた $\Delta F_a$ は見かけの活性化自由エネルギーではあるが、各微量元素による粒成長抑制効果の相対的強度について明らかにすることができた。

### 3. 0.8% 珪素鋼の正常粒成長速度におよぼす微量添加元素の影響

0.8% 珪素鋼は高磁束密度における透磁率が高いことで、3% 珪素鋼と対比されるべき磁性材料である。これについても1方向性珪素鋼が要求されており、1次再結晶粒の成長を十分に抑制することが必要である。

前章で明らかにした3% 珪素鋼の1次再結晶過程における微量添加元素の挙動は、0.8% 珪素鋼の場合にも当然あてはまるであろう。そこで本章では、粒成長抑制に効果のある元素のなかで工業的にも利用されている $V_B$ 族、すなわちS, Se およびTeを取り上げ、まあとほぼ同様の実験を0.8% 珪素鋼について行ない詳細なる理論的検討を加える。

#### 3.1 実験方法および結果

微量添加元素S, Se およびTeとしては純度99.5~99.7%の試薬を用い、3% 珪素鋼の場合と同様の溶製法により、表1の組成を有する10種類の鋼塊を得た。

すなわち、0.8% wt% Si, 0.08 wt% Mn, 0.04 wt% Cを主成分とし、これに水準の異なるS, SeあるいはTeを微量に含んでいる。このようにして製造した各4kgの鋼塊(75mm中)は、まず鍛造により厚み10mmの鋼片とし、熱間圧延により厚み2mmの板とした。これらの熱延板は焼鈍(1000°C×5min→A.C.)の後冷間圧延により厚さ1mmの板に加工し、引続いて脱炭焼鈍(750°C×1hr 湿水素中、露点66°C)および仕上焼鈍(900°C 乾燥水素中)を施した。

脱炭焼鈍により、すべての試料のC濃度は0.005%以下に低下した。仕上焼鈍における保持時間は、1, 2, ..., 128minの等比級数的8水準とした。1次再結晶粒の粒度測定は鋼帯の圧延方向と直角な断面について行ない、倍率100倍の顕微鏡写真について面積法と切断法を併用して、それぞれの試料ごとの平均粒径を求めた。さらにコンパレータおよび実断面2mm<sup>2</sup>に相当する顕微鏡写真を併用して粗大粒の最大粒径を求めた。

実験から得られた各試料の平均粒径と加熱時間の関係を図3および4にまとめて示した。一方、最大粒径の測定結果より、加熱時間が32minを越えれば、2次再結晶が開始することが明らかとなった。

#### 3.2 正常粒成長速度の理論式の導出

##### 3.2.1 溶質原子の拡散に律速される粒界移動

溶質原子により粒界移動が抑制されるものとすれば、

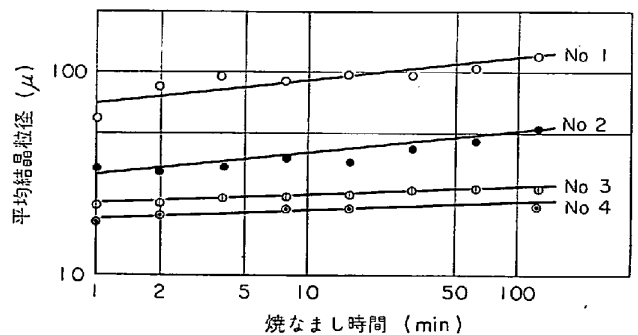


図3 900°C等温加熱における平均結晶粒径の変化(0.8%珪素鋼、各直線の番号は表1の鋼塊番号と対応する)

表1 0.8% 珪素鋼の鋼塊分析値

鋼塊番号	%							ppm	
	C	Si	Mn	P	S	Se	Te	O	N
1	0.031	0.79	0.08	0.002	0.005	nil		29	8
2	0.030	0.76	0.08	0.002	0.010	nil		23	13
3	0.037	0.79	0.08	0.002	0.022	nil		24	11
4	0.033	0.79	0.08	0.002	0.038	nil		33	18
5	0.033	0.79	0.08	0.004	0.003	0.007		28	11
6	0.032	0.79	0.08	0.004	0.003	0.011		39	5
7	0.057	0.77	0.08	0.002	0.008	0.023		29	10
8	0.047	0.79	0.08	0.002	0.007	0.024		25	13
9	0.056	0.79	0.08	0.002	0.006	nil	trace	27	16
10	0.058	0.79	0.08	0.002	0.007	nil	0.011	27	15

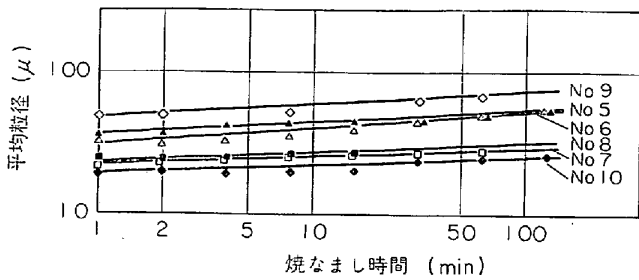


図4 900°C等温加熱における平均結晶粒径の変化 (0.8%珪素鋼, 各直線の番号は表1の鋼塊番号と対応する)

溶質原子の粒界偏析を認めなければならない。

粒界と粒内の溶質濃度をそれぞれ  $C$  および  $C_0$  と定義する。いま結晶粒界に偏析している溶質原子を置き去りにして、結晶粒界が1原子間距離  $\lambda$  だけ移動したとする。この場合、系のエネルギー増加  $\delta E$  は粒界原子1モルあたりに換算して(7)式で与えられる。

$$\delta E = \Omega(\sigma(C_0) - \sigma(C)) / d \dots \dots \dots (7)$$

ここに、 $\sigma(C_0)$  および  $\sigma(C)$  は、溶質濃度がそれぞれ  $C_0$  および  $C$  における単位面積あたりの粒界エネルギー、また  $d$  は粒界の厚みである。

エネルギー増分  $\delta E$  は、粒内に取り残された溶質原子が  $\lambda$  だけ移動して再び粒界に落ち込めば消滅する。すなわち、粒内に取り残された溶質原子1モルに働く力を  $f$  とすれば、粒界に落ち込むまでになされる仕事  $C\lambda f$  と  $\delta E$  が等しいことになり、(8)式が成立する。

$$f = \Omega[\sigma(C_0) - \sigma(C)] / \lambda d C \dots \dots \dots (8)$$

したがって、粒内に取り残された溶質原子は、EINSTEINの関係式により、つぎの(9)式で与えられる速度  $v$  で粒界へ向かって移動する。

$$v = \frac{D}{RT} f = \frac{D\Omega}{RTdC\lambda} [\sigma(C_0) - \sigma(C)] \dots \dots (9)$$

ここに、 $D$  は溶質原子の粒内拡散係数である。

さて、粒界の溶質濃度  $C$  が定常状態にあるときの粒界の移動速度を  $g$  とすれば、単位面積の粒界が単位時間あたりに放出する溶質濃度は  $g \times (C - C_0)$  であり、一方、粒界に流入する溶質濃度は  $v \times C$  で与えられる。これらの値が互いに等しいときに粒界の溶質濃度  $C$  に定常状態が実現する。すなわち(10)式が成り立つ。

$$g(C - C_0) = \frac{D\Omega}{RTd\lambda} [\sigma(C_0) - \sigma(C)] \dots \dots \dots (10)$$

ここに、 $g$  は粒界近傍の溶質原子の拡散が律速段階となつて決められる粒界の移動速度である。

ここで注意すべきことは、粒界における溶質濃度  $C$  は必ずしも粒内の溶質濃度  $C_0$  と熱力学的平衡関係にはないことである。

### 3.2.2 溶媒原子の拡散に律速される粒界移動

本節では溶媒原子の拡散過程に粒界移動の律速段階があるものとして、絶対反応速度論の立場から、粒界移動

速度  $\dot{r}$  の理論式を導く。したがって、形式的には(6)式と類似の速度式を得ることになる。しかし溶質元素が粒界に偏析する場合には、たとえ粒界移動の律速段階が溶媒原子の拡散過程にあつても、直ちに(6)式を用いることはできない。今問題としている溶質元素は S, Se, Te であり、粒界への偏析傾向は大きいと考えられる。したがってそれを十分に考慮して(6)式を修正しなければならない。

さて、ある厚みを有する粒界層を考える。粒界層内で無秩序分布をとる1個の溶媒原子が、粒界層内に位置する成長粒の仮想格子点にジャンプする素過程を律速段階として、粒界移動が進むものと仮定する。すなわち、この素過程により、成長粒は局所的に1原子間距離だけ移動する。

溶質元素が粒界にいちじるしく偏析する場合を考える。粒界層の溶質濃度を  $C$  とすれば、粒界層の溶媒濃度は  $(1 - C)$  に低下する。したがって粒成長に寄与する溶媒原子の拡散ジャンプの頻度数は  $(1 - C)$  だけ小さくなる。これに加えて、溶媒原子のジャンプの中で、溶質原子を粒内に閉じ込めるような仮想格子点へのジャンプも許されないであろう。この結果、溶媒原子の accommodation site の数も  $(1 - C)$  だけ小さくなる。これらの相乗効果により(6)式の頻度因子は  $(1 - C)^2$  だけ修正されねばならない。さらに、溶質元素の粒界偏析により、粒界エネルギー  $\sigma$  は(6)式のごとく一定ではなくなり、粒界溶質濃度  $C$  に依存した粒界エネルギー  $\sigma(C)$  で置き換えねばならない。結局(6)式はつぎの(11)式のように修正される。

$$\dot{r} = \frac{dr}{dt} = \lambda \frac{kT}{h} \frac{1}{RT} \frac{2\Omega}{r} (1 - C)^2 \sigma(C) \exp\left(-\frac{\Delta F_a}{RT}\right) \dots \dots \dots (11)$$

ここに、 $r$  は時刻  $t$  における試料の平均粒半径、 $\Delta F_a$  は粒界層での溶媒原子の拡散の活性化自由エネルギーである。図5は以上のモデルを図式的に示している。

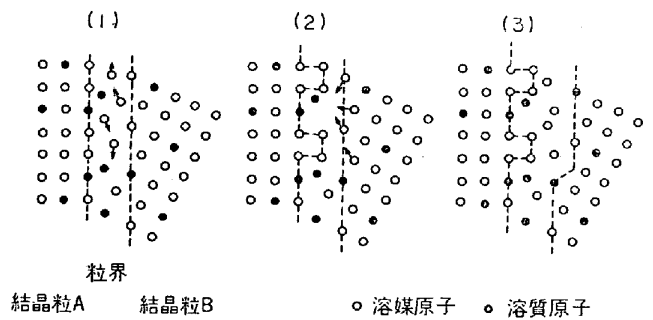


図5 粒界移動モデルの模式図

粒界層の溶媒原子は成長粒Aの仮想格子点の中で、その直下に溶質原子が存在しないサイトへ、拡散により移動する(1)、その結果局所的な粒界移動が起きる(2)、引きつづいて消滅粒Bの粒界層に最近接する格子面がくずれて粒界層となる(3)。

つぎに溶質元素は粒界に偏析するけれども、その傾向が比較的弱い場合を考える。先と同様の考察の後に(11)式の代りに(12)式が得られる。

$$\dot{r} = \frac{dr}{dt} = \lambda \frac{kT}{h} \frac{1}{RT} \frac{2\Omega}{r} (1-C)\sigma(C) \exp\left(-\frac{\Delta F_a}{RT}\right) \dots\dots\dots(12)$$

3.2.3 粒成長速度の理論式

粒界移動速度の理論式(10)、(11)および(12)式の中で最も妥当な表示式を選ぶには、これらと実測される粒界移動速度との大小関係を比較しなければならない。すなわち、実測される平均粒半径の成長速度を  $\dot{r}^*$  とすれば理論速度式はつぎのようになる。

(1)  $\dot{r}^* \cong g$

理論速度式は(10)と(11)式を  $\dot{r} = g$  なる条件で解くことにより与えられる。この場合移動速度  $\dot{r}$  と粒界溶質濃度  $C$  とが未知数である。

(2)  $\dot{r}^* \ll g$

粒界の溶質濃度  $C$  は粒内のそれと平衡する濃度  $C^*$  と等しくなる。そして速度式は(11)で与えられる。すなわち、

$$\dot{r} = \lambda \frac{kT}{h} \frac{1}{RT} \frac{2\Omega}{r} (1-C^*)^2 \sigma(C^*) \exp\left(-\frac{\Delta F_a}{RT}\right) \dots\dots\dots(13)$$

$C^*$  は正則固溶体近似の粒内と粒界間で溶質の化学ポテンシャルを等置して得られる(14)式から計算される。

$$C^* = \frac{C_0}{C_0 + (1-C_0) \exp(W^s/kT)} \dots\dots\dots(14)$$

ここに、 $W^s$  は粒内溶質原子を基準としたときの、粒界溶質原子1個当たりのエネルギーである。

GIBBS の吸着式<sup>14)</sup>より  $W^s$  は粒界エネルギー  $\sigma$  と次式の関係にある。

$$\sigma(C^*) - \sigma(C_0) = -\frac{RT\lambda}{\Omega} \ln \left[ \frac{C_0 - (1-C_0)\alpha}{\alpha} \right] \dots\dots\dots(15)$$

ここに、

$$\alpha = \exp(W^s/kT) \dots\dots\dots(16)$$

(3)  $\dot{r}^* \gg g$

この場合、溶質原子は移動粒界に追従できず、粒界溶質濃度は粒内濃度と等しくなる。このとき速度式は(17)式で与えられ、TURNBULL の式(6)式と一致する。

$$\dot{r} = \lambda \frac{kT}{h} \frac{1}{RT} \frac{2\Omega}{r} \sigma(C_0) \exp\left(-\frac{\Delta F_a}{RT}\right) \dots\dots(17)$$

3.3 実験と理論の比較

本章の実験結果を用いて検討を行ない<sup>15)</sup>、 $\dot{r}^* \ll g$  なる条件が十分に成り立つことが明らかとなった。したがって、本実験結果は(13)式~(16)式を用いて整理することができる。(13)式を積分して(18)式を得る。

$$(2r)^2 - (2r_0)^2 = ABZt \dots\dots\dots(18)$$

ここに、

$$A = 16\lambda kT\Omega/hRT \dots\dots\dots(19)$$

$$B = \exp(-\Delta F_a/RT) \dots\dots\dots(20)$$

$$Z = (1-C^*)^2 \sigma(C^*) \dots\dots\dots(21)$$

$t = 0$  における平均粒径  $2r_0$  としては脱炭焼鈍後の値を用いる。また実験結果で述べたように、加熱時間が 32 min を越える試料では 2 次再結晶が起こっていた。したがって粒成長の実測値としては、加熱時間が 0 から 16 min までの値を用いた。この間の平均粒径と加熱時間との間には、実験誤差の範囲内で(18)式の関係が成り

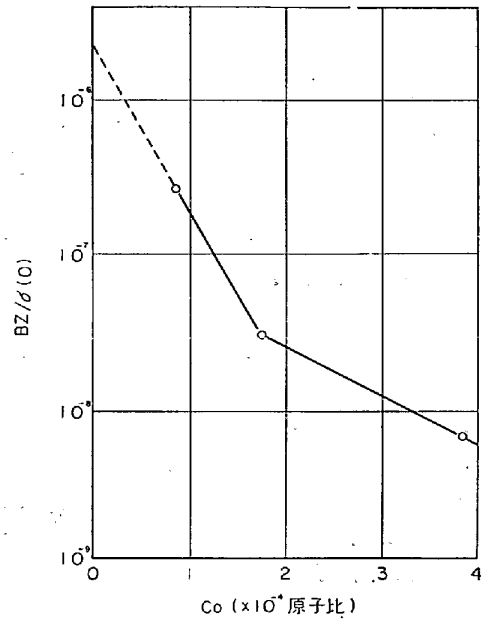


図 6 実験から決められる  $BZ/\sigma(0)$  の値とマトリックス中の S 濃度の関係

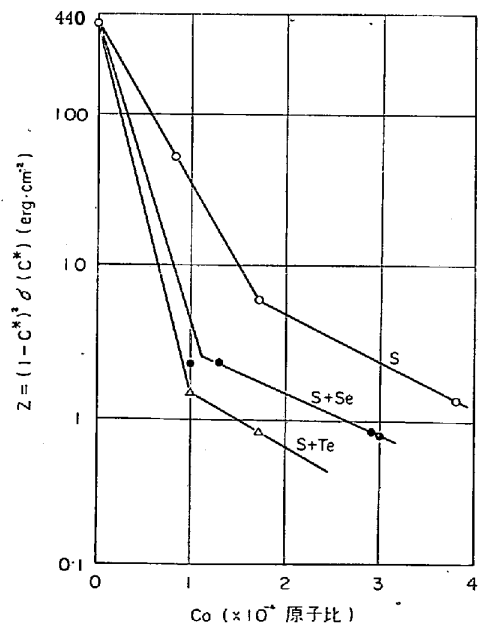


図 7 実験から決められる  $Z = (1-C^*)^2 \sigma(C^*)$  の値とマトリックス中の S, Se および Te の合計濃度との関係

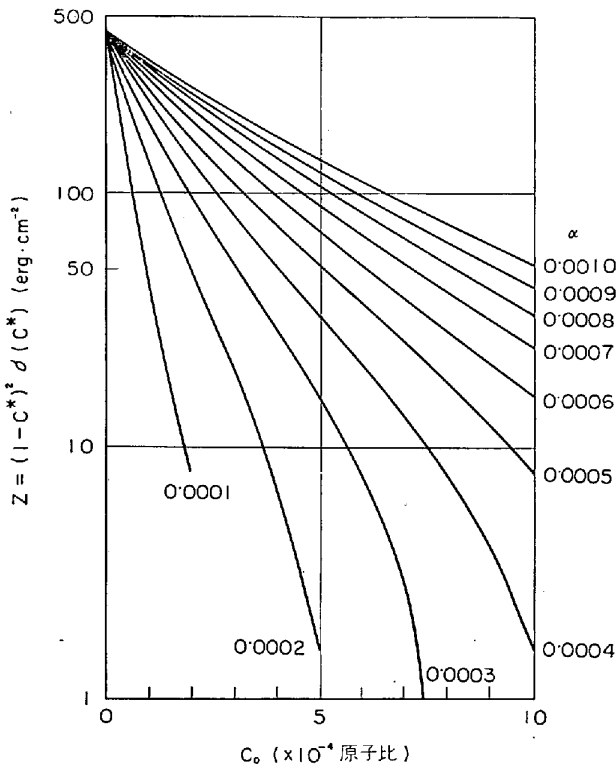


図 8  $\alpha = \exp(W^s/kT)$  をパラメータとして理論的に決められる Z 値とマトリックス中の溶質濃度の関係

立つ。

さて、添加元素が S 単独の場合について考えよう。(19)式の A は  $\lambda = 2.48 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ,  $\Omega = 7.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  などを用いて、 $4.29 \times 10^6 \mu^2 \text{ min}^{-1} (\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$  と計算される。加熱時間 16 min における平均粒径および  $\sigma(0)$  として  $440 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ <sup>13)</sup> を用いれば、 $BZ/\sigma(0)$  の値は実験から決まり図 6 のようになる。ここで、 $BZ/\sigma(0)$  の値を  $C_0=0$  にまで外挿すれば  $B=1.15 \times 10^{-6}$  が求まる。したがって、(20)式より  $\Delta F_a = 31.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  となり、これが粒界層での鉄原子の拡散の活性化自由エネルギー値となる。

得られた B の値と加熱時間 16 min における平均粒径から各試料について Z の値を算出できる。こうして求めた Z の値を溶質濃度に対して図 7 に示した。一方 Z の理論値は(14), (15), (16)および(21)式より、 $\alpha$  をパラメータとして計算される。結果を図 8 に示した。結局、図 7 と 8 を比較して Z の理論値を実験値と一致させるように  $\alpha$  の値をきめてやれば、溶質原子と粒界との相互作用エネルギー  $W^s$  が求まる。これを実行すれば S, Se および Te 1 原子について、それぞれ  $-0.946$ ,  $-1.00$  および  $-1.14 \text{ eV}$  なる値が得られる。

### 3.4 考察

前節では溶質原子が粒成長を抑制するという考えに立つて実験結果を定量的に整理した。その結果鉄原子の粒界拡散の活性化自由エネルギーおよび溶質元素 S, Se あ

るいは Te と粒界との相互作用エネルギーなどが求まった。本節ではこれらの値の妥当性について考察する。

鉄原子の格子内自己拡散の活性化自由エネルギー  $\Delta F_d$  は  $900^\circ\text{C}$  において  $40.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  と推定される<sup>15)</sup>。この値を基準にすれば、さきに求めた  $\Delta F_a$  の値は粒界層鉄原子の拡散の活性化エネルギーとしてほぼ妥当な値である。

さて、溶質原子と粒界の相互作用エネルギーは、主として両者間の弾性的相互作用と化学的相互作用により決められている。しかし現在のところ、これらを厳密に計算することは、とくに化学的相互作用に関しては、はなはだ困難である。そこで以下では、取り扱いが容易で、かつ従来比較的信頼されている弾性的相互作用エネルギーの計算式を用いて、溶質原子と粒界との相互作用エネルギーの大きさを求めてみる。

粒界がいくつかの転位列から構成されているものとする。この場合、COTTRELL の相互作用式として(22)式を用いることができる<sup>6)</sup>。

$$W_i = -\frac{4(1+\nu)\mu\epsilon r_0^3}{3(1-\nu)} \dots\dots\dots (22)$$

ここに、 $\nu$  はポアソン比、 $\mu$  は剛性率、 $\epsilon = (r_i - r_0)/r_0$  は misfit factor、 $r_0$ ,  $r_i$  はそれぞれ鉄および溶質元素の原子半径である。

FRIEDEL<sup>16)</sup> にしたがって、 $r_0 = 1.40 \text{ \AA}$ ,  $r_s = 1.83 \text{ \AA}$ ,  $r_{se} = 1.87 \text{ \AA}$  および  $r_{Te} = 2.01 \text{ \AA}$  などとおき、 $\nu$  および  $\mu$  はそれぞれ、 $0.29$  および  $8.3 \times 10^{11} \text{ dyn cm}^{-2}$ <sup>16)</sup> を用いれば、相互作用エネルギー  $W_i$  は S, Se および Te について、それぞれ、 $W_s = -0.921 \text{ eV}$ ,  $W_{se} = -1.01 \text{ eV}$  および  $W_{Te} = -1.31 \text{ eV}$  などと求まる。これらの値はさきの実測値とかなりよく一致している。

つぎに、弾性体の中の半径  $r_0$  の空孔中に、半径  $r_i$  の剛球を押し込む際に必要な仕事、 $W_i(r_0)$  を求めれば(23)式が得られる。

$$W_i(r_0) = \frac{2\mu}{3} \int_{r_0}^{r_i} \left( \frac{r^3 - r_0^3}{r_0^3} \right) 4\pi r^2 dr$$

$$= \frac{8\pi}{9} \mu r_0^3 [(1+\epsilon)^3 - 1]^2 \dots\dots\dots (23)$$

一例として、1 個の S 原子が  $\delta$  鉄から溶鉄に移動したときに解放されるエネルギーを(23)式から求めてみよう。 $\delta$  鉄が溶鉄に相変態する際に約 3% の体積膨張のあることが知られている。したがって、 $\delta$  鉄と溶鉄間の S 原子のエネルギー差  $W_s'$  は、(23)式からつぎの(24)式のように書ける。

$$W_s' \cong W_s(r_0) - W_s(1.01r_0) \dots\dots\dots (24)$$

(23), (24) 式において、 $\nu$ ,  $\mu$ ,  $r_0$ ,  $r_s$  などに先と同じ値を代入すれば、 $W_s' = 0.462 \text{ eV}$  が得られる。一方、より信頼できる  $W_s'$  の値は状態図から求まる。溶鉄と  $\delta$  鉄間の S 濃度の分配は、Boltzmann 分布(25)式にしたがう

$$C_i/C_s = \exp(W_s'/kT_m) \dots\dots\dots (25)$$

ここに、 $T_m$  は鉄の融点(=1810°K)、 $C_i$ 、 $C_s$  はそれぞれ溶鉄および  $\delta$  鉄中の平衡 S 濃度であり、状態図から  $C_i/C_s$  の値は約 20 とさる。結局 (25) 式より  $W_s' = 0.467 \text{ eV}$  と与えられ、(24)式から得られた  $W_s'$  とよく一致する。

以上の考察から S, Se, Te に関しては(24)式の剛体球近似がよく成り立つものと考えられるので、これを用いて溶質と粒界との相互作用エネルギーを評価してみよう。結晶粒界の構造が溶鉄を凍結したものであると仮定すれば、粒内と粒界にある溶質原子のエネルギー差は(26)式で示される<sup>15)</sup>。

$$-W_i \cong W_i(r_0) - W_i(1.02 r_0) \dots\dots\dots (26)$$

まえと同じ  $r_0$ 、 $r_i$ 、 $\mu$  の値を用いれば、(26) 式より  $W_s = -0.920 \text{ eV}$ 、 $W_{se} = -1.09 \text{ eV}$  および  $W_{Te} = -1.24 \text{ eV}$  などの値が得られる。これらも実測値とかなりよく一致している。

化学的相互作用を無視して得られた計算値と実験値がかなりよい一致をみたからといって、無批判で満足すべきではないにせよ、著者の組み立てた粒成長のモデルは、以上の考察から、ほぼ妥当なものであると結論づけられる。

#### 4. 総括と結語

(1) 3%珪素鋼の1次再結晶粒の成長抑制に顕著な効果を示した添加元素は、 $\text{Te} > \text{Pb} > \text{Nb} > \text{Ag} > \text{Au} > \text{Sb} > \text{Se} > \text{Ti} > \text{S} > \text{Ni}$  の順で、これらの元素をわずかに 0.005~0.10 at% 添加することによつて、1次再結晶粒の成長速度を少なくとも 1/10 程度にまで低下せしめうることがわかつた。

(2) これらの元素間には、 $\alpha$  鉄に対する固溶度が小さいという性質上の共通点が見い出された。固溶度が低いということは、溶質原子として  $\alpha$  鉄中の結晶格子中に存在しがたいことを意味し、結晶構造の欠陥部すなわち粒界周辺などに集積しやすい傾向があることを示唆する。

(3) 0.8%珪素鋼の1次再結晶粒の成長も添加元素 S, Se, Te により抑制され、その順序は 3% 珪素鋼の場合と同じである。

(4) 1次再結晶粒の正常粒成長速度式を、その律速段階が溶媒原子の拡散にある場合および溶質原子の拡散にある場合の2つに分けて、理論的に導出した。前者については、絶対反応速度論にもとづいて TURNBULL が導いた理論式と形式的に一致するが、それらの頻度因子と駆動自由エネルギーの項に粒界溶質濃度の影響が取り入れられた。

(5) 0.8%珪素鋼の実験結果とこれらの理論式を比較して、粒界移動の律速段階は粒界鉄原子の拡散過程にあると結論した。粒界層における鉄原子の拡散の活性化自由エネルギーとして  $31.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  (900°C) を、また

粒界と固溶不純物 S, Se あるいは Te との相互作用エネルギーとして、それぞれ  $-0.946$ ,  $-1.00$ ,  $-1.14 \text{ eV/atom}$  を得た。これらの値は、粒界拡散の活性化自由エネルギーについては粒内拡散との比較から、また相互作用エネルギーについては弾性論的計算値との比較から、それぞれ妥当な値であると推論された。

(6) 結局、 $\text{V}_B$  族元素 S, Se, Te は珪素鋼の結晶粒界に著しく偏析して、1次粒の成長を抑制すると結論される。

$\text{V}_B$  族元素の影響は鉄鋼材料の分野だけでなく、精錬の分野においてもきわめて重大であり、興味深いものである。筆者の研究および考えについては講演で披露する機会を得たが、まだ不完全な点も多く今後の研究によつて明確化が望まれる。

本報は内容を限定して1次再結晶粒の成長抑制機構について述べたが、本報についてもさらに2次再結晶における優先方位発達機構の解明にまで発展することを切望する次第である。

#### 文 献

- 1) W. MORRILL: Metal Prog., 54 (1948), p. 675
- 2) J. D. FAST: Phillips Research Repts., 11 (1956), p. 490
- 3) J. E. MAY and D. TURNBULL: Trans. Met. Soc. AIME, 213 (1958), p. 769
- 4) E. V. WALKER and J. HOWARD: JISI, 194 (1960), p. 96
- 5) K. T. AUST and J. W. RUTTER: Recovery and Recrystallization of Metals, p. 131, Proceedings of a Symposium held in New York (1962), Interscience Publ., New York (1963).
- 6) P. GORDON and R. A. VANDEMEER: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 917
- 7) K. LÜCKE and K. DETERT: Acta Met., 5 (1957), p. 628.
- 8) J. W. CAHN: Acta Met., 10 (1962), p. 789
- 9) K. LÜCKE and H. P. STÜWE: Recovery and Recrystallization of Metals, p. 171. Proceedings of a Symposium held in New York (1962). Interscience Publ., New York (1963).
- 10) M. IMAI, T. SAITO, K. TSURUOKA, and M. NISHIDA: Micro-Metallurgy, p. 89. Proceedings of a Symposium held in India (1965). Indian Construction News Press, Calcutta.
- 11) F. E. BURKE and D. TURNBULL: Progress in Metal Physics, 3 (1952), p. 220
- 12) D. TURNBULL: Trans. Met. Soc. AIME, 191 (1951), p. 3
- 13) C. G. DUNN and E. F. KOCH: Acta Met., 5 (1957), p. 548
- 14) V. K. SEMENCHENKO: Surface Phenomena in Metals and Alloys, p. 7. Pergamon Press LTD., London (1962)

- 
- 15) K. NAKANISHI, Y. SAKAMOTO, K. TSURUOKA, and  
M. IMAI: Acta Met., 20 (1972), p. 669  
16) J. FRIEDFL: Dislocations, p. 454, International

Series of Monographs on Solid State Physics,  
Vol. 3 (1964).