

© 1988 ISIJ

 論 文
 液体急冷した6.6%珪素鉄薄帯の表面エネルギー
 による異常粒成長
富田 俊郎*・岡本 篤樹*²・高橋 政司*³
 Surface Energy Controlled Abnormal Grain Growth in
 Melt-quenched 6.6 % Silicon Iron Ribbons

Toshiro TOMIDA, Atsuki OKAMOTO and Masashi TAKAHASHI

Synopsis :

In order to understand the mechanism of abnormal grain growth in melt-quenched Fe-6.6%Si ribbons the recrystallization process during high temperature annealing has been investigated. Abnormal grain growth occurs at temperatures between 1 273 and 1 473 K in vacuum, dry hydrogen or dry argon atmosphere. The preferred orientation of the abnormal grain growth depends on annealing temperature and atmosphere sensitively. In the vacuum of total pressure from 6×10^{-3} to 10 Pa, highly oriented $\{110\} \langle u\bar{u}w \rangle$ and $\{100\} \langle 0vw \rangle$ textures form under the conditions of higher temperature-lower pressure and lower temperature-higher pressure respectively. In the hydrogen and the argon atmospheres with dew point of 228 K, strong $\{110\} \langle u\bar{u}w \rangle$ and $\{100\} \langle 0vw \rangle$ oriented textures are also observed respectively. Such an abnormal grain growth can be explained in terms of the surface energy differences between the crystallographic planes, and the surface energy itself is also affected by the oxidation.

Key words : abnormal grain growth ; surface energy ; melt-quenching ; iron-silicon alloy ; high temperature annealing ; texture ; oxidation.

1. 緒 言

鉄に 0.5 wt% の Si を添加すると磁歪が零になり高透磁率になるが¹⁾, 非常に脆く圧延によつて鋼板とすることが困難であるため, 変圧器, 回転機などの鉄心には 4% 以下の Si を含有する珪素鋼板が使用されている。しかし, 液体急冷法を用いると 6.5% 珪素鉄薄帯が製造し得ることが報告され²⁾, 再びこの組成が注目されている。

液体急冷した 6.5% 珪素鉄薄帯の組織は通常直径 5~10 μm の微細柱状粒からなり³⁾, 透磁率は低いため焼鈍により粗大粒に再結晶させる必要がある。また 6.5% の珪素を添加しても結晶磁気異方性は零にならないので¹⁾, 焼鈍による磁気特性の優れた集合組織の形成も重要な課題である。3% 珪素鉄においては圧延と焼鈍によ

つて集合組織を制御し $\{110\} \langle 001 \rangle$ 方位 (Goss 方位) に強く集積した一方向性珪素鋼板が製造されているが⁴⁾, 圧延困難な 6.5% 珪素鉄についての集合組織の研究は少ない。たとえば, 津屋, 荒井らは 6.5% 珪素鉄急冷薄帯に真空焼鈍を施すことにより面内無方向性電磁鋼板として理想的な $\{100\} \langle 0vw \rangle$ に強く集積した異常粒成長が生じることを報告している³⁾⁵⁾。しかし, その異常粒成長機構の詳細は明らかでない。また工業的には大気圧ガス雰囲気下での焼鈍を施すことが重要となるが, このような条件下での再結晶集合組織についてもほとんど報告されていない。

そこで本研究では液体急冷した 6.5% 珪素鉄薄帯の真空焼鈍下での異常粒成長機構および大気圧ガス雰囲気焼鈍下での再結晶挙動を, 特に表面エネルギーとの関連に注目して, 検討することにした。

昭和 61 年 4 月日本金属学会にて発表 昭和 62 年 4 月 17 日受付 (Received Apr.17, 1987)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagasuhondori Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)総合技術研究所 工博 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*³ 住友金属工業(株)総合技術研究所 (現:住友金属工業(株)鋼板技術部)工博 (Technical Research Laboratories, Now Steel Sheet and Plate Technology Department, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

2. 実験方法

2.1 素材作製

直径 100 mm の鋼製 (SUJ2) 双ロールを有する液体急冷装置を用い、幅約 10 mm、厚さ約 70 μm の薄帯を作製した。ロールの回転数は 600 rpm とし、約 20 g の母材を石英製ノズル内で高周波誘導加熱により溶解した後、3 mm 間隔で並んだ 3 個の 0.6 mm 径の噴出孔よりロール間隙に溶湯を噴出した。作製した薄帯の化学組成を Table 1 に示す。

2.2 焼鈍および組織調査

焼鈍には約 50 mm に切断した素材を用いた。まず真空焼鈍による再結晶挙動を調査するため、素材を赤外線反射炉中にそう入し、 6×10^{-3} Pa から 10 Pa の所定の圧力まで排気した後 1273 から 1473 K の所定の温度に加熱し、0 から 480 min の種々の時間等温保持した。昇温速度は $5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ とし、冷却は真空中での放冷とした。

次に大気圧雰囲気中焼鈍による再結晶挙動を調べるため、露点 255 K の水素、露点 228 K の水素、および露点 228 K のアルゴンガス雰囲気中でおおの 1 h ないし 2 h の焼鈍を行った。雰囲気ガスは $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ の流量で炉内を流通させ、その露点を炉のガス出口部で計測した。昇温は、試料を炉内の低温部から高温均熱部へ移動させ、急加熱とし、冷却は、その逆方向に試料を移動し、放冷とした。

これら試料の縦断面と表面の組織を光学顕微鏡を用いて観察するとともに、X線回折による板面法線方向の軸密度測定および ECP (Electron Channeling Pattern) 法による集合組織解析を行った。また一部の試料については AES (Auger Electron Spectroscopy) による表面分析、および 200 kV の TEM (Transmission Electron Microscope) による表面酸化物の観察を行った。AES は Perkin/Elmer 製の装置を用い、入射電子エネルギーは 10 keV とし、深さ方向分析には 5 keV、 $5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の Ar^+ イオンスパッターを併用した。TEM 観察に用いた薄膜は、焼鈍した試料を片面から Ar^+ イオンスパッターを用いて薄くする方法により、作製した。

2.3 粒界移動の観察

さらに表面エネルギーの効果を調べるため、真空焼鈍により異常成長して数 mm の粗大粒組織となった薄帯

から板面と 3° 以内の角度差で (100) もしくは (110) 面を持つ四つの結晶粒からなる幅約 3 mm、長さ約 8 mm の薄帯を切り出し、真空焼鈍による粒界移動を SEM (Scanning Electron Microscope) により観察した。粒界移動の観察は、まず先行して行った焼鈍による表面酸化の影響を除くため 0.3 μm のアルミナ粉を用いて表面を研磨し、次に真空焼鈍を施し、その後粒界位置を観察するという操作を繰り返し行った。粒界位置は、試料表面を腐食せず、結晶方位の違いでコントラストの異なる像を得る ECC⁶⁾ (Electron Channeling Contrast) を使い、判断した。

3. 実験結果

3.1 再結晶過程と異常粒成長

まず真空中焼鈍過程における再結晶挙動について述べる。 6×10^{-3} Pa の真空中にて 1473 K で焼鈍した試料の焼鈍時間に対する縦断面および表面組織の変化を Photo. 1 に示す。1473 K で数分間焼鈍すると、結晶粒は板厚方向に貫通するまで成長する (Photo. 1 b, c)。さらに焼鈍時間を延長すると異常粒成長が生じ (Photo.

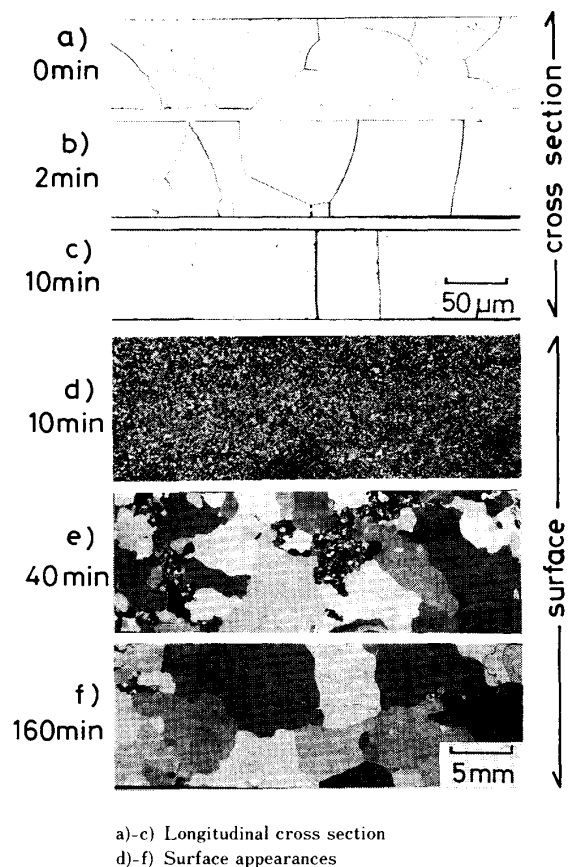


Photo. 1. Microstructural change of the specimens during isothermal annealing at 1473 K in a vacuum of 6×10^{-3} Pa.

Table 1. Chemical composition of the ribbons prepared (wt%).

Si	Mn	sol. Al	C	P	S	O	N
6.6	<0.01	0.001	0.001	0.001	0.001	0.014	0.002

1e), f)), 最終的には5 mm程度の結晶粒によつて全表面が覆われる. 1273 K および 1473 K で焼鈍した試料の焼鈍時間に対する平均結晶粒径の変化を Fig. 1 に示す. 結晶粒成長は初めゆるやかに起こり, 1473 K では10 min 程度で100 μm 程度まで成長した後一部の粒が急速に成長することがわかる. 1273 K ではその過程が遅延するものの1473 K と同じ過程をたどり, 数時間の焼鈍後異常粒成長が生じる. 8 h の焼鈍によつて表面の40% 程度が粗大粒によつて覆われた.

X線積分強度測定により調べたこれらの再結晶の進行に伴う集合組織の変化を Fig. 2 に示す. 異常粒成長が始まる以前の段階では, 1273 K および 1473 K 共に

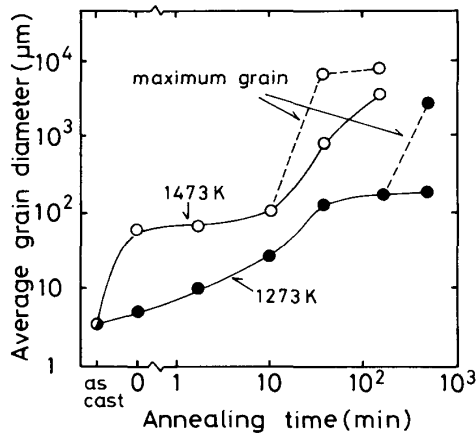


Fig. 1. Grain growth during isothermal annealing at 1273 and 1473 K in a vacuum of 6×10^{-3} Pa.

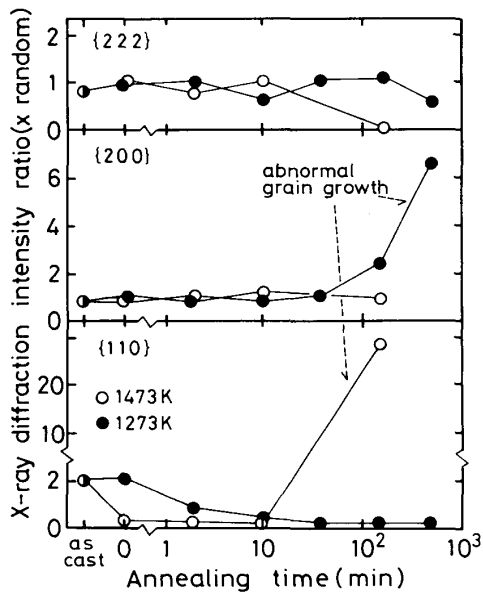
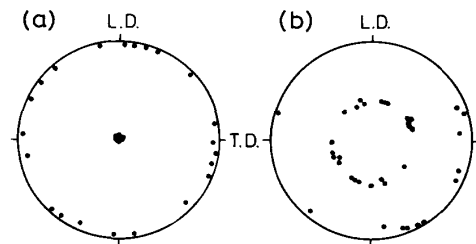


Fig. 2. Variations of $\{222\}$, $\{200\}$ and $\{110\}$ X-ray intensities of the specimens with annealing time in a vacuum of 6×10^{-3} Pa.

$\{110\}$ 強度は10 min 程度まで焼鈍時間の増加に伴い低下する傾向にあるが, $\{200\}$, $\{222\}$ 強度はランダム強度に近く一定となっている. さらに $\{211\}$, $\{321\}$ 強度も対ランダム強度比にして0.5~1.0の範囲にあり, この段階での集合組織は急冷後とあまり変わらずランダムに近いことがわかった. 一方, 異常粒成長が始まると同図に示すように1273 K では $\{200\}$, 1473 K では $\{110\}$ 強度がおおの7および30倍まで急上昇している. ECP法によりこれら粗大粒の結晶方位を解析し作成した(100)極点図を Fig. 3 に示す. 1273 K では $\langle 100 \rangle$ 軸は板面法線方向とそれから90°傾いた同心円上に, 1473 K では板面法線方向から45°および90°の同心円上に集積し, おおの $\{100\}\langle 0vw \rangle$, $\{110\}\langle u\bar{u}w \rangle$ 集合組織が形成されていることがわかる.

これら異常粒成長の優先方位は焼鈍温度のみならず, 真空度の影響も強く受ける. Fig. 4 に種々の温度, 真空度において成長した粗大粒の集合組織をまとめた. 6×10^{-3} Pa の真空中では1273 K を境としてそれ以上の温度で $\{110\}\langle u\bar{u}w \rangle$, それ以下の温度で $\{100\}\langle 0vw \rangle$ が



(a) 1273 K for 480 min (b) 1473 K for 160 min
Fig. 3. Plots of (100) poles of coarse grains in the specimens annealed in a vacuum of 6×10^{-3} Pa.

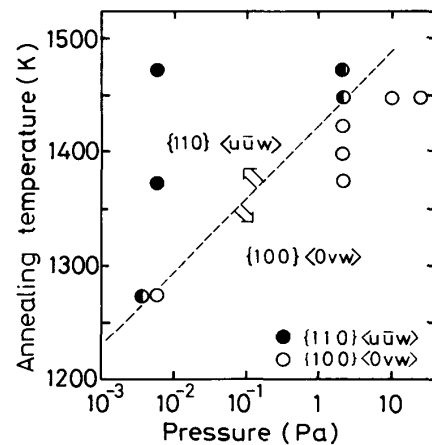


Fig. 4. Effects of annealing temperature and pressure on preferred orientations of coarse grains in the specimens annealed in vacua.

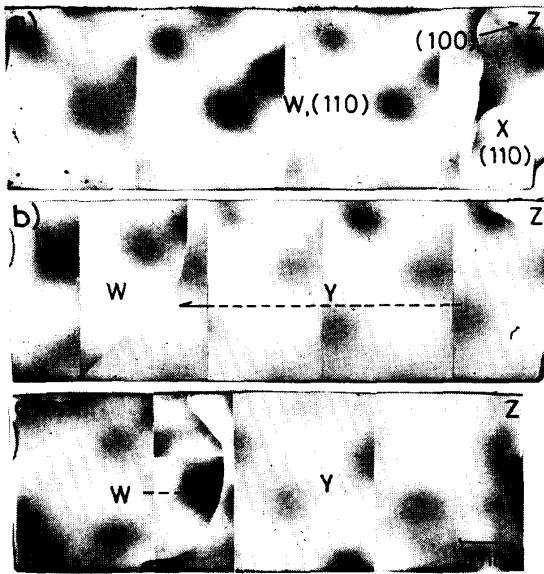


Photo. 2. Scanning electron micrographs showing grain boundary migrations due to surface energy change in the specimen. The specimen was annealed at 1445 K in 2 Pa a), reannealed at 1373 K for 60 min in 5 Pa b), and then reannealed at 1473 K for 4 min in 6×10^{-3} Pa c).

発達するが、圧力が 2 Pa になるとその臨界温度は 1445 K に上昇している。このように高温低圧力側で $\{110\}\langle u\bar{u}w \rangle$ 、低温高圧力側で $\{100\}\langle 0vw \rangle$ 集合組織が形成されることがわかった。

次に、このような 2 種類の集合組織形成が何に由来するのかについてさらに詳細に検討した。Photo. 2 は、2 Pa の真空中、1445 K で焼鈍して得た $\{110\}\langle u\bar{u}w \rangle$ と $\{100\}\langle 0vw \rangle$ の両方位を持つ粗大粒が混在する試料を用いて、結晶粒成長挙動におよぼす焼鈍条件の影響を調べた例である。Photo. 2 a) に W~Z で示す結晶粒の界面は、5 Pa の真空中 1373 K で 1 h 焼鈍することにより、Photo. 2 b) のように変化した。これは $\{100\}\langle 0vw \rangle$ 方位の結晶粒 Y が W 及び X の方向へ成長したため生じた変化であり、その結果、結晶粒 X は消滅し、W と Y の間の粒界は W の方向へ 5 mm 程度移動している。さらに 6×10^{-3} Pa の真空中 1473 K で 4 min 焼鈍すると、Photo. 2 c) のように結晶粒 W と Y の間の粒界は前述の動きとは逆方向へ約 1 mm 動くことがわかる。また、これらの焼鈍の間 Y と Z の間の粒界はほとんど移動していない。

上述の二つの焼鈍条件はおおの $\{100\}\langle 0vw \rangle$ 、 $\{110\}\langle u\bar{u}w \rangle$ 集合組織が形成される条件であるが (Fig. 4)、このような粗大粒組織となつた薄板であつても、条件に応じて同様な結晶粒が優先成長し、しかもその粒界移動

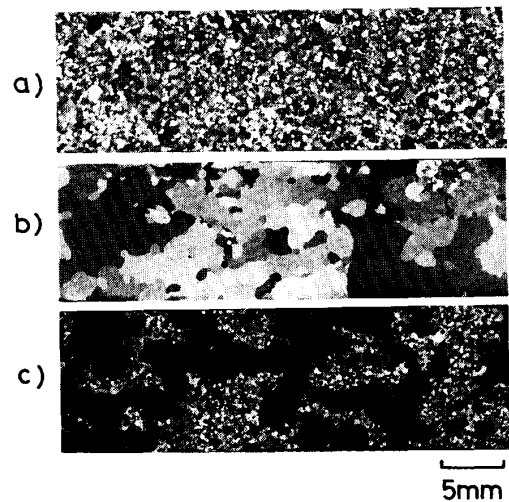
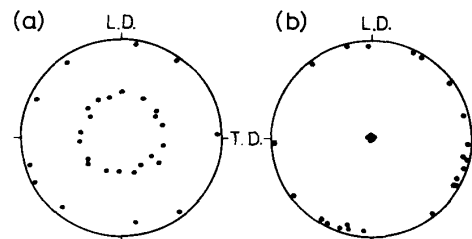


Photo. 3. Effect of annealing atmospheres on the abnormal grain growth behavior of the specimens annealed at 1473 K for 60 min. The kind of gas and the dew point are a) hydrogen, 255 K, b) hydrogen, 228 K, c) argon, 228 K.



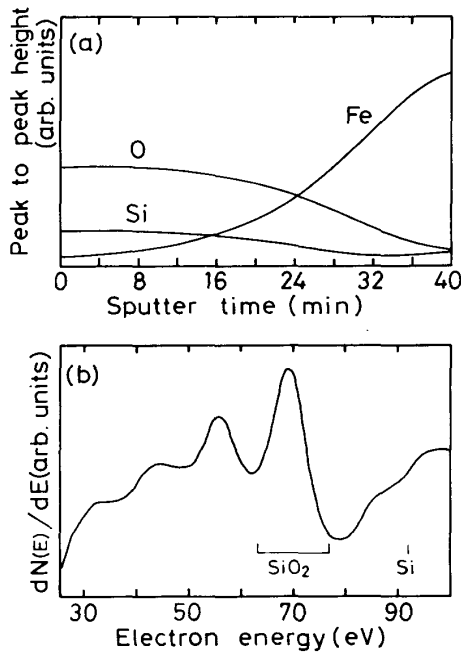
(a) For 60 min in a hydrogen atmosphere of 228 K dew point
(b) For 120 min in a argon atmosphere of 228 K dew point

Fig. 5. Plots of (100) poles of coarse grains in the specimens annealed at 1473 K. The annealing conditions are described above.

が可逆的であることがわかった。これらの現象は $\{110\}$ と $\{100\}$ 面の表面エネルギーがいずれの条件で安定になるかによつて説明されるべきものと考えられるが、その点については後で述べる。

3・2 大気圧雰囲気中焼鈍による再結晶

大気圧雰囲気中焼鈍によつても条件によつては特定の方位を有する粒の異常粒成長が認められた。Photo. 3 に 1473 K で 1 h 焼鈍した試料の表面組織と焼鈍雰囲気の関係を示す。露点 255 K の水素中で焼鈍した試料は 100 μm 程度の均一な結晶粒からなつていますが、露点 228 K の水素およびアルゴンガス中で焼鈍した試料には数 mm の粒が発生している。これら粗大粒の ECP 法による集合組織解析結果を Fig. 5 に示す。露点 228 K の水素およびアルゴン中で焼鈍した試料ではおおの



(a) Peak to peak height profiles of $\text{Fe}^{703\text{eV}}$, $\text{O}^{503\text{eV}}$ and $\text{Si}^{1619\text{eV}}$ with Ar^+ bombardment
 (b) Auger spectrum, $dN(E)/dE$, after 2 min sputtering

Fig. 6. AES surface analyses of the specimen annealed at 1473 K for 60 min in a hydrogen atmosphere of 255 K dew point.

$\{110\}\langle u\bar{u}w\rangle$, $\{100\}\langle 0vw\rangle$ 方位への強い集積が認められ、真空中と同様な優先成長が生じていることがわかる。

次に、異常粒成長と密接に関連していると思われる鋼板表面酸化について述べる。Fig. 6~8 に 1473 K で 1 h ないし 2 h 焼鈍した試料表面の AES 分析結果を示す。露点 255 K の水素中で焼鈍した試料表面には、約 40 min スパッターするまで O と Si 濃度の高い領域が続く (Fig. 6(a))、また O や Si 濃度の高いスパッター時間 2 min の時点でオージェスペクトルをとると、Fig. 6 (b) に示すように、Si の LVV オージェピークは SiO_2 に対応する 76 および 63 eV に現われる⁷⁾。これより表面には SiO_2 の層が形成されていると判断され、スパッター時間から計算するとこの層の厚さは数百 nm のオーダーとなる。しかし、露点 228 K の水素中での焼鈍になると、表面の酸素量は Fig. 7 に示すように極めてわずかになり、30 s もスパッターすると完全に消滅する。

一方、露点 228 K のアルゴン中で焼鈍した試料の表面には極めて薄い層ではあるが Fe に富んだ酸化層が認められる (Fig. 8)。この条件では、90 s 程度スパッターするまでの間 O と Fe の濃度が高く (Fig. 8(a))、30 s スパッター後のオージェスペクトルには、46 および 52 eV 付近に、二つのピークが認められる。これらのピー

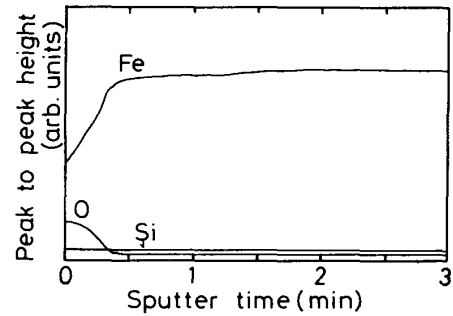
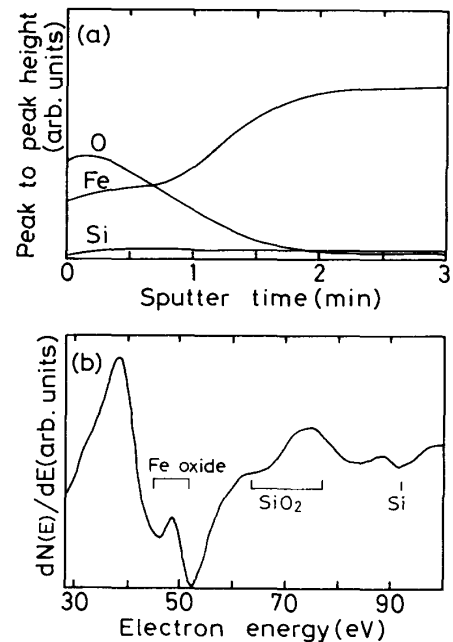


Fig. 7. AES peak to peak height profiles of $\text{Fe}^{703\text{eV}}$, $\text{O}^{503\text{eV}}$ and $\text{Si}^{1619\text{eV}}$ of the specimen annealed at 1473 K for 60 min in a hydrogen atmosphere of 228 K dew point.



(a) Peak to peak height profiles of $\text{Fe}^{703\text{eV}}$, $\text{O}^{503\text{eV}}$ and $\text{Si}^{1619\text{eV}}$ with Ar^+ bombardment
 (b) Auger spectrum, $dN(E)/dE$, after 30 s sputtering

Fig. 8. AES surface analyses of the specimen annealed at 1473 K for 120 min in an argon atmosphere of 228 K dew point.

クは Fe 酸化物の $\text{FeM}_{2.3}\text{V}$ オージェピーク⁸⁾に対応しており、表面に Fe に富んだ酸化層が形成されていることがわかる。同図の 65 から 95 eV の領域には、弱いながら三つのピークが存在している。92 eV 付近のピークは純 Si の LVV オージェピーク⁷⁾に対応し、他の二つは SiO_2 の SiLVV オージェピーク⁷⁾よりも 5 eV 程度高エネルギー側にある。すなわち、酸化層中の Si の一部は酸素と結合しているが、 SiO_2 として存在しているのではない。酸化層の厚さはスパッター時間から 5 nm 程度と見積もられる。

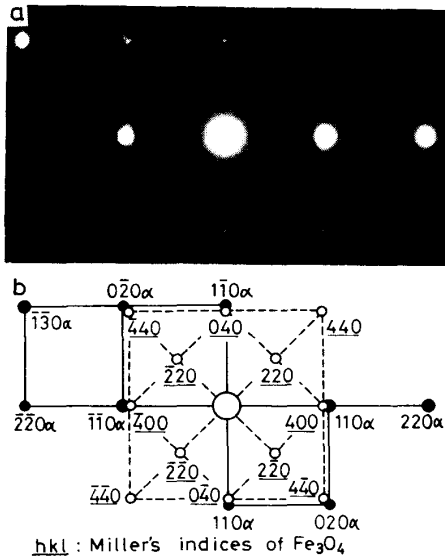


Photo. 4. Selected area diffraction pattern of thin Fe_3O_4 film formed epitaxially on (001) plane of the specimen and its schematic representation.

さらに TEM 観察によれば、露点 228 K のアルゴン中で 2 h 焼鈍した試料の (100) 表面には、Photo. 4 に示すように $(100)_{\text{Fe-Si}} // (100)_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, $[001]_{\text{Fe-Si}} // [011]_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ の結晶方位関係を持った Fe_3O_4 (マグネタイト) が認められた。

4. 考 察

4.1 再結晶過程とその駆動力

6×10^{-3} Pa の真空中で 1273 K 以上の温度にて等温保持すると、Fig. 1 から明らかなようにゆるやかな粒成長の後異常粒成長が生ずる。また露点 228 K の大気圧雰囲気下でも同様に異常粒成長が生ずる (Photo. 3)。異常粒成長が発生する以前ではランダムな結晶方位分布のまま結晶粒は板厚方向に貫通し、板厚の 2 倍程度の直径に成長した後、粒成長は停滞する (Photo. 1, Fig. 2)。この段階の再結晶は粒界のエネルギーを駆動力とした正常粒成長であり、粒成長停滞は板厚効果⁹⁾(Thickness effect) のためと考えられる。よつて、この段階では特定方位の優先成長もないはずであり、実験事実とも一致している。

一方、異常粒成長は焼鈍温度、雰囲気の影響を強く受け、条件に応じて $\{110\} \langle u\bar{u}w \rangle$, もしくは $\{100\} \langle 0vw \rangle$ 方位の結晶粒が優先成長する (Fig. 3, 5)。この段階の再結晶は粒界エネルギーに加えて表面エネルギーも駆動力として考えられる。なぜなら、Photo. 2 に示した結晶粒 W と Y の間の可逆的粒界移動は粒界エネルギー

を減少させるものではありえず、表面エネルギーの減少を駆動力としたものと判断され、かつ、これらの粒界移動の方向と焼鈍条件は Fig. 4 に示した 2 種類の異常粒成長の優先方位とその条件に対応しているからである。

この表面エネルギーによる駆動力が、正常粒成長後の停滞期間に板面と $\{110\}$ もしくは $\{100\}$ 面を平行に持つ結晶粒を成長させ、これらの粒が周囲の結晶粒よりも十分大きくなった後は、粒界エネルギーを駆動力として粒界移動が生じ得る状態となり、急速に異常粒成長が進行すると考えられる。さらに、この再結晶では結晶粒の板面内での方位は選択されないため、正常粒成長後ランダムな集合組織である本系では面内無方向な集合組織が形成されるのであろう。

4.2 表面エネルギーと表面酸化

次に、異常粒成長の駆動力である表面エネルギーは焼鈍中に形成される表面酸化と関連していると考えられるので、その点について考察する。

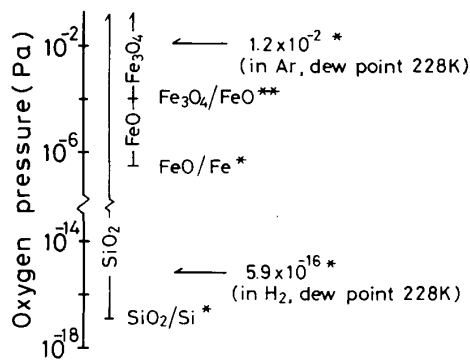
4.2.1 水素雰囲気中焼鈍

Fig. 6, 7 に示した AES の結果からわかるように、露点 255 K の水素中にて 1473 K の温度で焼鈍した試料の表面には、数百 nm の厚さの SiO_2 層が形成されているが、しかし露点 228 K の水素中で焼鈍したものでは、極めてわずかの酸素しか検出されていない。前者の条件では、Photo. 3 に示したように、異常粒成長は生じておらず、これは Si の酸化層が粒界をピン止めするためと考えられる。これと対称的に、後者の条件では表面酸化による粒界移動阻止の効果がないので、異常粒成長が生じたのであろう。

上述の後者の条件下 ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} = 6 \times 10^{-5}$, 1473 K) における焼鈍雰囲気中の酸素分圧および $\text{Si} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SiO}_2$ なる反応の平衡酸素分圧は、おおよそ 5.9×10^{-16} Pa および 1×10^{-17} Pa と見積もられ、Fig. 9 に示すように、この条件はわずかに Si の酸化領域に入っている。しかし 6.6% Si 鉄中の Si の活量は 1 よりもかなり小さい¹¹⁾ と推定されるので、実際には鋼中の Si はほとんど酸化されないと考えられる。表面酸化のない清浄表面を持つ bcc 金属では、良く知られているように $\{110\}$ 面の表面エネルギーが最も低く⁹⁾, $\{110\} \langle u\bar{u}w \rangle$ 方位の優先成長が生じた実験結果と一致する。

4.2.2 アルゴン雰囲気中焼鈍

露点 228 K のアルゴン中にて 1473 K の温度で焼鈍した試料表面には、Fig. 8 に示したように 5 nm 程度の厚さの Si ではなく Fe に富んだ酸化層が形成されている。この条件 ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{Ar}} = 6 \times 10^{-5}$, 1473 K) における、



* Using the data in Ref. 10
 ** Using the data in Ref. 18

Fig. 9. Stable oxides at 1473 K as a function of oxygen pressure. The equilibrium oxygen pressure and the oxygen pressure in the present conditions were calculated using the previous data.

水が解離した ($P_{H_2}/P_{O_2}=2$) と仮定したときの酸素分圧および $2Fe+O_2 \leftrightarrow 2FeO$ なる反応の平衡酸素分圧はおのおの 1×10^{-2} Pa, 3×10^{-7} Pa と見積もられ, Fig. 9 に示すようにこの条件は Fe, Si 共に酸化する領域にある。したがって, 焼鈍時の鋼板表面の酸素は吸着状態にあるのではなく, 酸化の段階にあり, しかも実験結果から, 酸素の多くは Fe 原子と結合し規則配列した酸化層を形成していると推論される。この条件下で Fe よりも酸化されやすい Si の酸化層が形成されていないことに疑問が残るが, これは Fe 酸化層形成によつて酸化層-鋼界面における酸素分圧が低下すること, および $SiO_2 \rightarrow SiO + O$ なる反応によつて SiO_2 が蒸気圧の高い SiO ($P_{vapour}=48$ Pa, at 1473 K)¹²⁾ となつて昇華するためであろう。

次に, このような極めて薄い Fe に富んだ酸化層の形成と表面エネルギーの関連について考察する。従来 3% の Si を含有する圧延珪素鋼板の $\{100\}\langle 001 \rangle$ 集合組織形成の研究において, 表面エネルギーを駆動力とした二次再結晶についていくつかの報告がある¹³⁾⁻¹⁵⁾。その中で WIENER¹³⁾ は鋼中の S もしくは焼鈍雰囲気中の H_2S の影響によつて $\{100\}$ 面の表面エネルギーが低下するとし, また WALTER¹⁴⁾ および HONDROS¹⁵⁾ らは鋼表面に吸着した酸素の影響により同様な表面エネルギー低下が生ずると考えている。しかし, 本実験ではアルゴン中で焼鈍した試料表面に特に S の強い濃化は認められておらず, 表面エネルギーに影響しているのは鋼表面の酸素であり, かつ, これらの酸素は前述のように酸化物として存在していると考えられる。

一方, アルゴン中で焼鈍した試料表面の TEM 観察によれば, $\{100\}$ 表面に Fe-Si 結晶格子と整合して成長

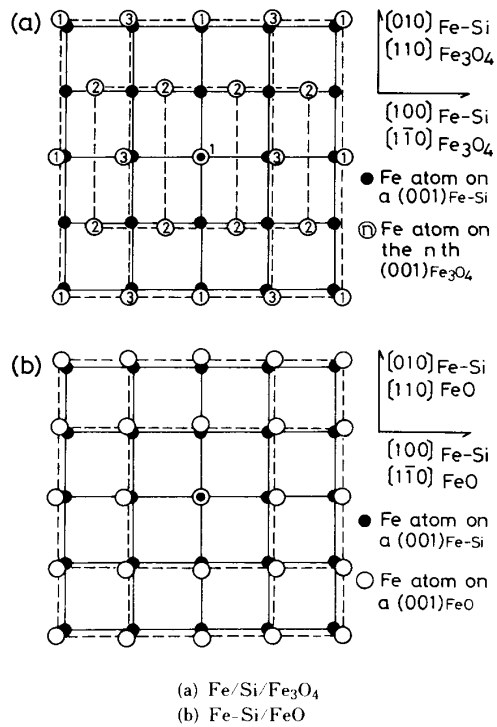


Fig. 10. Configurations of iron atoms on $(001)_{Fe-Si} // (001)_{Fe\ oxide}$ plane.

した Fe_3O_4 が認められた (Photo. 4)。この観察には, 電解研磨などの湿式製膜では試料表面に Fe_3O_4 などの酸化物が形成されるので, それを避けるため, 片面からの Ar^+ イオンパターにより作製した薄膜を用いた。したがって, この Fe_3O_4 は焼鈍中に形成されたか, もしくは焼鈍中に形成された FeO が, 焼鈍後の冷却時に Fe_3O_4 へと変態¹⁶⁾ ($4FeO \rightarrow Fe_3O_4 + Fe$) したものと考えられる。高温で安定な鉄酸化物である Fe_3O_4 もしくは FeO が, 母材の $(100)_{Fe-Si}$ 表面に整合して, 成長した場合について, これらの酸化物の Fe 原子の配列および Fe-Si の原子の配列を重ねて描くと Fig. 10 に示す位置関係となる。この図は, Fe_3O_4 については Photo. 4 に示した方位関係, FeO については $\alpha-Fe$ の $\{100\}$ 表面に形成した場合に知られている $(001)_{Fe} // (001)_{FeO}$, $[100]_{Fe} // [110]_{FeO}$ の方位関係¹⁷⁾ を基に描いたものであるが, これら酸化物と Fe-Si の結晶格子は良く整合する。

露点 228 K のアルゴン中で 1473 K なる条件は, Fig. 9 に示すように, Fe_3O_4 の生成領域にある。しかし鋼-酸化層界面ではさらに酸素分圧が低下していると考えられること, および酸素と結合しやすい Si が Fe 酸化物から酸素をうばう反応を考慮すれば FeO が安定であるとも考えられる。いずれにしても, 表面に生成したこれらの Fe 酸化物と鋼表面原子配列の幾何学的整合性が

{100} 面の表面エネルギーを低下させる原因ではないかと推論される。

4.2.3 真空中焼鈍

Fig. 4 に示したように {110} もしくは {100} 面のいずれで表面が安定になるかは、真空度と温度に強く依存しており、2 Pa 近傍でのこれらの挙動は大森らの報告⁵⁾と一致する。この現象も前述した鉄の酸化という観点から理解し得る。すなわち高温側で {110} 面が安定になるのは、同じ酸素分圧下で高温になれば酸化物の解離が進行し酸化が起こりにくくなることで、また高圧力側で {100} から {110} へと安定面が移り変わる温度が高くなる傾向にあるのは、雰囲気中の酸素分圧が高くなると鉄の酸化が進行しやすくなることで定性的に理解できる。言い換えれば、鋼表面に Fe 酸化層が形成されやすい低温高圧力側ではこの表面酸化により {100} 面が安定化され、酸化の生じにくい高温低圧力側では清浄表面と同じく {110} 面が最安定になると考えられる。

5. 結 論

液体急冷した 6.6% 珪素鉄薄帯の真空中および大気圧ガス雰囲気中 1273~1473 K での再結晶挙動を、表面エネルギーに着目して検討した結果、次の結論を得た。

(1) 結晶粒はまずランダムな集合組織のまま板厚方向に貫通するまで正常粒成長し、その後焼鈍条件によつては特定の結晶配向を持つた異常粒成長が生じる。

(2) この異常粒成長は真空中のみならず大気圧雰囲気中でも生じ、真空中では高温低圧力側で {110}〈uūw〉、低温高圧力側で {100}〈0vw〉、大気圧雰囲気中では露点 228 K の水素中で前者、同じ露点のアルゴン中では後者に強く集積した異常粒成長となる。

(3) 異常粒成長は表面エネルギーの影響を強く受け、表面エネルギーは鋼板表面の酸化に強く影響されている。

(4) 鋼板表面がほぼ無酸化の状態では {110} 面の表面エネルギーが最も低くなり、一方 5 nm 程度の薄い

Fe に富んだ酸化層が形成された状態では {100} 面が最も安定となると考えると今回の結果を良く説明できる。

(5) {100} 面が安定となる原因は表面の酸化物 (Fe₃O₄ or FeO) と鋼との結晶格子の整合性にあると推論される。

おわりに、本研究を遂行するにあたり御指導いただきました前総合技術研究所松岡孝博士 (現イゲタ鋼板取締役) ならびに御討議をいただきました総合技術研究所大森靖也、前原泰裕両博士に深く感謝いたします。

文 献

- 1) R. M. BOZORTH: *Ferromagnetism* (1951), p. 100 [D. Van Nostrand Company, Inc.]
- 2) 津屋 昇, 荒井賢一, 大森賢次: *固体物理*, **13** (1978), p. 237
- 3) 津屋 昇, 荒井賢一, 大森賢次: *電気学会論文誌 A*, **102** (1982) 1, p. 30
- 4) 五弓勇雄, 阿部秀夫, 中川恭弘: *東京大学工学部附属総合試験所年報*, **20** (1962) 2, p. 42
- 5) 大森賢次, 津屋 昇, 荒井賢一, 青池達行: *電気学会論文誌 A*, **102** (1982) 3, p. 37
- 6) P. DUNCUMB: *Phil. Mag.*, **7** (1962), p. 2101
- 7) L. E. DAVIS, N. C. MACDONALD, P. W. PALMBERG, G. E. RIACH and R. E. WEBER: *Hand Book of Auger Electron Spectroscopy*, 2nd edition (1978) [Physical Electronics Division Perkin-Elmer Co.]
- 8) M. SEO, J. B. LUMSDEN and R. W. STAEHLE: *Surf. Sci.*, **50** (1975), p. 541
- 9) 阿部秀夫: *再結晶* (1969), p. 165 [共立出版]
- 10) G. V. SAMSONOV: *The Oxide Handbook* (1973), p. 88 [IFI/Plenum]
- 11) A. U. SEYBOLT: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **212** (1958), p. 161
- 12) R. J. ACKERMANN and R. THORN: *J. Progr. Ceramic Sci.*, **1** (1961), p. 39
- 13) G. W. WIENER: *J. Appl. Phys.*, **35** (1964), p. 856
- 14) C. G. DUNN and J. L. WALTER: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **224** (1962), p. 518
- 15) E. D. HONDROS and L. E. H. STUART: *Phil. Mag.*, **17** (1968), p. 711
- 16) E. A. GULBRANSEN and R. RUKA: *Trans. AIME*, **188** (1950), p. 1500
- 17) J. BARDOLLE and J. BENALD: *Rev. Métall.*, **49** (1952), p. 613
- 18) A. MUAN: *High Temperature Oxides*, ed. by A. M. ALPER (1970), p. 317 [Academic Press]