

方向性電磁鋼板の二次再結晶過程に観察される 小角粒界移動

本間 穂高*・Bevis Hutchinson*²

Migration of Low Angle Grain Boundaries during Secondary Recrystallisation in Silicon Steel Sheet

Hotaka HOMMA and Bevis HUTCHINSON

Synopsis : The sluggish migration of low angle grain boundaries was examined with regard to the progress of secondary recrystallisation in silicon iron processed by the two stage cold rolling method. The Goss secondary grains are frequently surrounded by low angle grain boundaries during their growth. In the present work, the retarded migration was demonstrated by measuring the frequency of grains at the perimeter of the secondary grains that could stunt growth through 'orientation pinning'. The poor migration of Goss secondary grains is concluded to be caused by their reduced mobility. The orientations of the stunting grains were observed to deviate less than 7° from those of the growing secondary recrystallisation grains. Such low angle grain boundaries are expected to be comprised of dislocation arrays and be much less mobile than general boundaries having misorientations of more than about 15°.

Key words: grain boundary migration; low angle grain boundary; secondary recrystallisation.

1. 緒言

結晶粒界性格は、その移動特性やまた結晶粒成長の影響因子として、常に興味を持たれる課題である。例えば、すべての粒界は同一の性格であると仮定すると正常粒成長しか起こり得ない、との結論がHillert¹⁾やSrolovitz²⁾らの研究から得られている。しかしながら、様々な粒界性格が存在すると仮定したとしても、それが異常粒成長の発現にどのように関わってくるのか、といった知見は十分には得られていない。そこで本研究においては、最も特徴的な結晶粒界の一つである小角粒界に注目し、異常粒成長が明確に定義できる現象の中での移動挙動を観察し、結晶粒成長に及ぼす粒界性格の影響を検討する端緒をなす事を目的とする。

小角粒界は、低エネルギーもしくは低張力であると同時に、極めて移動しにくい粒界として広く認識されている^{3,4)}。その構造は転位が弾性場を介して引き合い、縦方向に整列したものとして説明される。完全転位の配列を仮定すると、小角粒界を挟む結晶粒間の方位差は約15°が最大値となる。このモデルによって粒界エネルギーが方位差の関数として計算されており³⁾、Dunnら⁴⁾による3%Si-Fe合金での実測値と良い一致を示している。そこで、この粒界の移動特性を、最も顕著な異常粒成長現象の一つである二次再結晶の中で観察しその特徴を解析する。方向性電磁鋼板の製造過程の中で得られる二次再結晶現象は様々な手法で発現

させ得る事が示されているが⁵⁻⁷⁾、その中でも、P. N. Goss⁵⁾が開発した方法は、冷延一次再結晶によって{110}<001>方位に比較的集積を持たせたマトリクス集合組織の中にMnS等を微細析出させ、高温焼鈍によって同じく{110}<001>方位を持った結晶粒のみを異常成長させる。従ってこの二次再結晶粒は、その成長過程の中で近傍方位粒に接する頻度が高い筈であり、多くの小角粒界を移動させながら他粒に優先して成長しなければならない。この様にとりわけ移動困難な粒界の移動が高頻度に生じる中で、明確な異常粒成長の発現といういささか逆説的な現象の解析を試みる。

2. 実験方法

二次再結晶粒が成長する際、各粒界によって移動特性が異なるとすれば、侵食される隣接粒はその結晶方位に依存して消滅速度が異なる筈である。移動しやすい粒界は隣接粒を速やかに横切るのに対し、移動しにくい粒界はいつまでもそこに留まろうとするからである。そこで、二次再結晶進行のある途上で隣接粒の方位を測定し、マトリクス(一次再結晶組織)粒方位と比較する事により、どの方位粒が優先的に侵食されたか、ひいてはどの粒界が優先的に移動したかが示される。この解析手法を、下記の実験方法を用いて行った。

二次再結晶法は、3% Si鋼におけるP. N. Goss⁵⁾の方法に

平成14年11月27日受付 平成15年6月4日受理 (Received on Nov. 27, 2002; Accepted on June 4, 2003)

* 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所(Steel Research Labs., Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futsu 293-8511)

* 2 Swedish Institute for Metals Research

よった。Table 1に示した成分の鋼を真空溶解して50kgのインゴットとした後、窒素中1350°Cで1時間加熱し、厚さ2mmまで熱延した。酸洗によって表面酸化スケールを除去した後厚さ0.8mmまで冷延し、900°Cで再結晶焼鈍を行ってさらに60%の冷延で板厚0.35mmとした。湿潤水素-窒素混合雰囲気中800°Cの焼鈍を2分行って脱炭するとともに、一次再結晶組織を得た。その後二次再結晶を発現させるため乾水素雰囲気中850°Cで等温焼鈍を行った。約2時間で二次再結晶が開始し、7時間程度で完了した。

集合組織測定にはEBSP法(Electron Back Scattering Pattern)を用いた。2cm×2cm大の試料の板厚1/5面を電界研磨によって露出させ、ランダムに約1000点の位置で結晶方位を測定した。方位空間内で各測定方位に適当なガウス分布を与え、それらを総和して正極点図上あるいはODF上、方位集積度として対ランダム比を等高線表示した。

Fig. 1(a)には、脱炭焼鈍完了後の一次再結晶集合組織を(100)正極点図で示す。方位集積は{110}<001>位置で最も高い事がわかる。(b)には、発現した二次再結晶粒の方位をポイント表示した。ほぼ{110}<001>方位を向いた結晶粒が選択的に成長した事が明らかである。

Table 1. The chemical contents of the material for the two stage cold method. (mass%)

Si	C	Mn	S	P	N
3.01	0.053	0.75	0.025	0.001	0.002

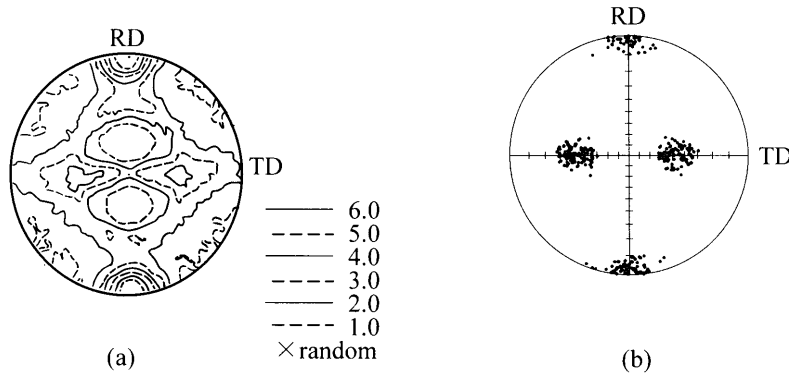


Fig. 1. (100) pole figures for (a) matrix texture, (b) secondary grain orientations.

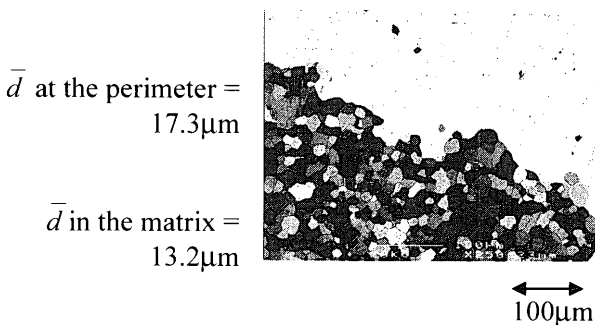


Fig. 2. The micrograph of the secondary recrystallisation front indicating the average diameters of the matrix and the perimeter grains.

3. 実験結果

まず初めに前節で述べた、成長進行途上に二次再結晶粒の隣接に高頻度で観察される結晶粒が、本当に侵食されにくいものであるかを検証する。そのために、隣接粒の大きさを評価する。一般に粒成長に際しては大きな結晶粒が小さな結晶粒を侵食する事が示されており^{1,8,9)}、いずれの研究においても、粒界の幾何学的配置、すなわち粒界三重点での張力釣り合い¹⁰⁾や曲率起因の駆動力がその検討の前提となっている。従って二次再結晶粒を取り囲む個々の粒界の移動挙動を考察する事は、侵食されやすい結晶粒を評価するのに十分妥当な視点であると考えられる。

Fig. 2には、{110}<001>方位粒の二次再結晶の進行を中断した時の成長フロントの顕微鏡写真を示す。隣接粒界は、二次再結晶粒内部方向に曲率を持ってせり出しており、粒界三重点での張力釣り合いによって粒界配置が決められている事が理解できる。平均結晶粒径は、マトリクス部で13.2μmに対し、二次再結晶粒隣接部で17.3μmと大きかった。すなわち上述の仮定において優先的に侵食されやすいと考えられる小さな粒が、隣接部で少ない事が観察事実でも示された。

そこで、次に隣接粒の結晶方位を測定した。測定にはEBSPを用い、方位空間内で各測定点に半価幅10°のガウス分布を与えて積分し、集合組織表示した。測定点数はそ

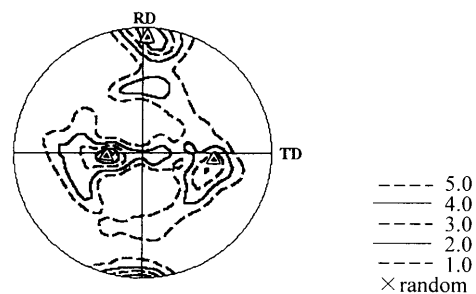


Fig. 3. The texture of the neighbouring grains to the deviated Goss secondary grain, whose orientation is indicated with the triangle.

それぞれ約600点である。Fig. 3には、 $\{110\}\langle 001\rangle$ から幾分か傾いた方位を持つ二次再結晶粒に隣接した結晶粒の方位を(100)極点図上で集合組織表示した。図中三角印で示した点が対象とした二次再結晶粒の方位である。Fig. 1(a)のマトリクス集合組織と比べて極点図上の強度分布に明らかな差異が認められ、蚕食に方位選択性がある事が示されているが、さらにはその集積強度は成長中の二次再結晶粒の方位位置にピークを持っている。この結果から、近傍方位粒同士の結晶粒界、すなわち小角粒界の移動が困難であったため、これらの粒が隣接部に残留する確率が高かったと結論付けられる。

さらに、より定量的な解析を進めるために幾つかの二次再結晶粒を選択し同様の隣接粒解析を行った。Fig. 4にはそれぞれ、(a)理想的 $\{110\}\langle 001\rangle$ 近傍方位粒： $(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) = (2.1^\circ, 44.3^\circ, 5.4^\circ)$ 、(b)RD軸回りに回転した方位粒： $(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) = (186.2^\circ, 32.9^\circ, 80.4^\circ)$ 、(c)ND軸回りに回転した方位粒： $(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) = (192.4^\circ, 44.5^\circ, 86.7^\circ)$ 、についての解析結果を示す。EBSP測定から求められた集合組織はオイラー空間の $\varphi_2=0^\circ$ 断面上でODF表示した。表示範囲は、 $\varphi_1=0^\circ\sim 90^\circ$ 、 $\Phi=0^\circ\sim 45^\circ$ 、 $\varphi_2=0^\circ$ である。理想的な $\{110\}\langle 001\rangle$ 方位は、 $\varphi_1=0^\circ$ 、 $\Phi=45^\circ$ に位置する。また対象とした二次再結晶粒のおおよその方位を三角印で示した。それぞれの結果から、いずれの場合も隣接粒の方位は二次再結晶粒の方位近傍に集積し、従ってその方位いかに拘わらず小角粒界の移動が困難である事を実証している。

またさらには、2つの偏位方位 (Fig. 4中(b), (c)) 隣接粒においては、元のマトリクス主方位であった $\{110\}\langle 001\rangle$ 位置に集積が見られなくなっている。(b)の方位粒は $\{110\}\langle 001\rangle$ からTD軸回りに約 13° 、(c)の方位粒はND軸回りに約 12° 回転しているが、これらはすでに二次再結晶粒方位から見た移動しにくい粒界の角度範囲を超えていると判断できる。これに対して(a)においては、裾広がりを中心は $\{110\}\langle 001\rangle$ 方位に位置しているの、理想方位からの

変位は粒界移動が困難となる角度の範囲内であるといえよう。そこで二次再結晶粒方位からのODF上の裾広がり幅を粒界が移動困難となる角度幅と判断すると、上記の結果から $5^\circ\sim 10^\circ$ 程度と考える事ができる。また、この裾広がり幅は、偏位方位がRD軸回りであってもND軸回りであっても顕著に異なるような事はなかった。

4. 結果の考察

方向性電磁鋼板の製造工程で観察される二次再結晶現象から、小角粒界の移動特性について比較的定量的な見解を与える観察結果が得られた。本稿冒頭で述べたように、転位の弾性場を介した配列として説明される小角粒界構造モデルからは、実験結果とよく一致する粒界エネルギーが計算され、また小角粒界範囲を 15° 以内と定義付けているが、しかしながら移動特性の観点からは、その特徴付けられる角度範囲が高々 $5^\circ\sim 10^\circ$ 程度という結果が今回得られており、相当に狭い範囲に限られてしまっている。さらに、対象とする二次再結晶粒の方位偏位方向が異なっても移動困難な角度範囲が余り変わらないという事実は、粒界面に対する明確なファセットティングの影響が現れていない事を示唆するものである。実際、Fig. 2で観察される二次再結晶フロントでの隣接粒界の形状は、粒界張力によって張られた滑らかな曲線を描き粒界特性の異方性を示唆する形状にはなっていない¹¹⁾。以上の検討結果を踏まえると、小角粒界の移動特性はその原子配列構造のみから決定付けられるものではなく、より巨視的な幾何学的配置の効果を考慮すべきであろう。

ここで、移動困難な小角粒界に囲まれる頻度の高い $\{110\}\langle 001\rangle$ 方位粒がむしろ逆に優先的に成長しているという、一見矛盾したように見える事実について考察する。粒界の移動速度は一般に次式で表される。

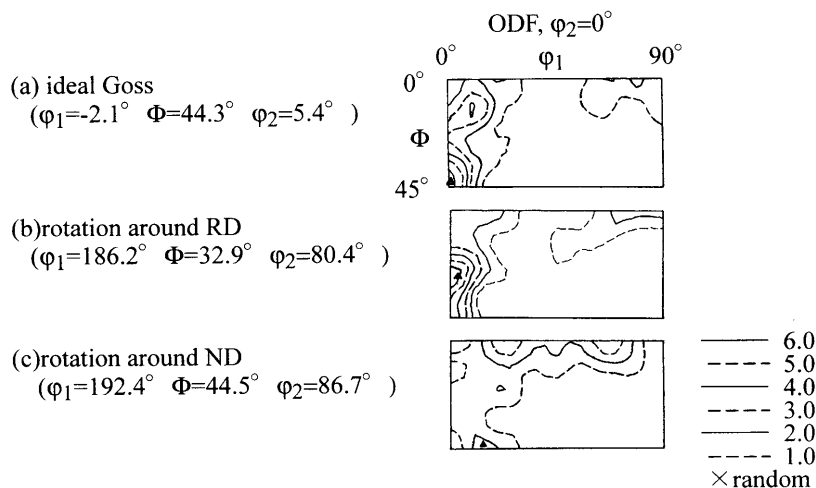


Fig. 4. The textures of the neighbouring grains to the Goss secondary grains, (a) almost ideal, (b) rotated around RD axis and (c) rotated around ND axis. The triangles indicate the orientation of the secondaries.

$$v = MF \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 v は移動速度、 M は易動度と定義され、 F は駆動力である。従って、Fig. 1等で示された小角粒界の小さな移動速度 v は、易動度 M あるいは駆動力 F のいずれかが小さい事に起因する筈である。そこで先ず、二次再結晶進行中における粒界の移動駆動力を検討する。

今回の実験において、粒界移動は結晶粒成長の形で実行され、そこでは移動の駆動力は粒界形状つまり曲率によって正弦成分の発生した粒界張力によってもたらされる。粒界曲率は二次元断面的に言えばその終始端となる三重点での他粒界との張力釣り合いで決定されるベクトルによって決定される¹⁰⁾。これらの仮定は、二次再結晶過程に対してMayとTurnbullが二次元モデル化しており¹²⁾、粒成長が十分進行してその大きさがマトリクス粒径より十分大きいと見なせる程になった場合には駆動力は下式のような簡単な形で表されるようになる事が示されている。

$$F = 2V(\sigma_m/c - \sigma_s l) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 F は粒界移動駆動力、 V は単位体積、 c は隣接粒の二次再結晶粒に対する接触弧長、 l は析出物によるピン止め力因子、 σ_m はマトリクス組織における粒界エネルギー(もしくは張力)、 σ_s は隣接粒と二次再結晶粒の粒界エネルギーである。この式からは、粒界配置から決まる粒界駆動力は粒界エネルギーにはよらず、むしろ低エネルギー粒界である事から帰結される小さなピン止め力のみが粒界性格に依存する事が理解できる。すなわち小角粒界の存在自体は、二次再結晶の駆動力を低下する要因にはならないと結論できる。

この考察は、隣接粒径を測る事によって確認できる。(2)式において c の値が σ_s に依存しない事を示すために、二次再結晶進行途中の隣接粒径とマトリクス粒径の比を表した。特に今回の研究対象としている小角粒界と一般粒界の違いを検討するために、一回冷延法でプロセスされた二次再結晶材の挙動と比較した。一回冷延法は、MnSと併せてAlNも鋼中に微細分散させる事によって、冷延率を高めた時に{110}<001>方位粒二次再結晶が安定して得られる技術である⁶⁾が、フェライト鋼に一般的に認められる現象として一次再結晶集合組織が高冷延材特有のもの¹³⁾に顕著に変化する。詳細な工程条件はここでは述べないが、結果として得られた一次再結晶集合組織を(100)正極点図でFig. 5に示す。{110}<001>方位位置には集積が見られないので、二次再結晶粒は成長中にほとんど小角粒界に接しない事が容易に推察でき、比較検討材として適切と考えられる。さらにこの材料は、筆者ら¹⁴⁾によって、二次再結晶粒とマトリクス集合組織との適切な方位関係が失われると異常粒成長が停止する事が示されており、その際の二次再結晶フロントでの結晶粒径解析も併せて行った。なおこの研究の中

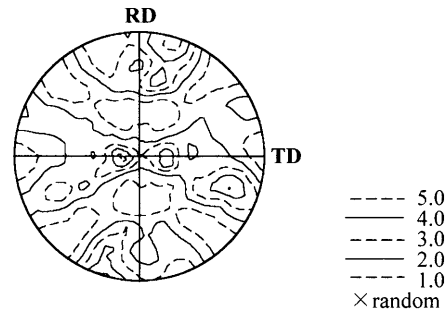


Fig. 5. (100) pole figure for matrix texture of one stage cold rolling method.

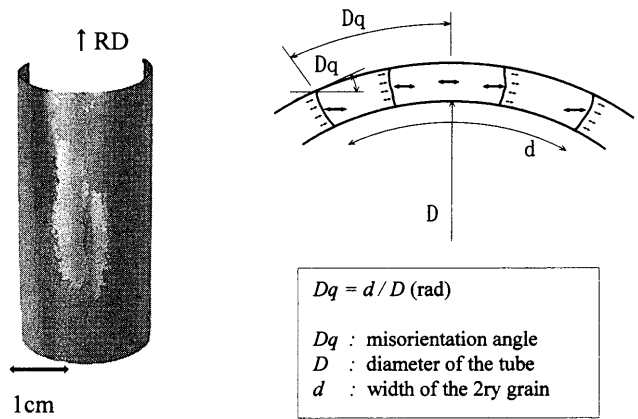


Fig. 6. The illustration of the way of changing the orientation relationship between the secondary grain orientation and the matrix texture.

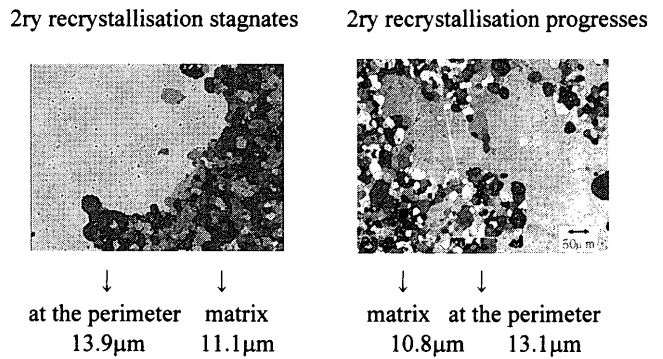


Fig. 7. The micrograph of the secondary recrystallisation front in two stage cold rolling method.

で行われた、成長中に二次再結晶粒とマトリクス集合組織の方位関係を変える手法を、Fig. 6に模式的に示した。円筒状に加工した鋼板内で二次再結晶を進行させると、マトリクス集合組織は円周方向に従って傾いていくが、二次再結晶粒は元方位を変えないので、両者の方位関係は粒成長に従って徐々に外れていく。この実験により方位の外れがある量に達した時粒成長が停止する結果が得られている。Fig. 7には、この一回冷延法材において二次再結晶進行中および停止した時の二次再結晶フロント位置での結晶組織写真を示す。Table 2に以上の結果をまとめ、二回冷延法材、一回冷延法材の二次再結晶隣接粒の粒径とマトリクス粒径

Table 2. The grain diameters of the matrixes and the neighbours to the secondary grains.

Secondary recrystallisation	Neighbours (A)	Matrix (B)	$c = A/B$
2 stage cold rolling, secondary recrystallisation progresses	17.3 μm	13.2 μm	1.31
1 stage cold rolling, secondary recrystallisation progresses	13.1 μm	10.8 μm	1.21
1 stage cold rolling, secondary recrystallisation stagnates	13.9 μm	11.1 μm	1.25

およびその比である c 値を示す。いずれの場合においてもその値は1.2~1.3程度で大きく変わらず、小角粒界と一般粒界のようにその物性値が大きく変わる粒界同士であっても、粒成長プロセスの中で受ける移動のための駆動力はほとんど変わらない事が実証された。さらに特筆すべきは一回冷延法で二次再結晶が進行している場合でもしていない場合でも c 値がほぼ同じ、すなわち粒界張力による三重点釣り合いと曲率形成による粒界移動駆動力が変わらない、という結果であり、すなわち異常粒成長の発現は(2)式第二項である、微細析出分散相によるピン止め力の差異によって駆動される事を強く示唆している。

ここにおいて、小角粒界の移動駆動力は二次再結晶の進行時において決して小さくないという結論が得られた。従って小角粒界が移動困難である、すなわち移動速度が小さいのは、式(1)から易動度が小さいためと推察できる。 $\{110\}\langle 001\rangle$ 二次再結晶粒がその進行過程で移動速度の遅い粒界に遭遇して“orientation pinning”を蒙る事はあると思われるが、小角粒界の場合その発生原因が易動度であって、この量は必ず正値を取る。従って粒成長が遅くなる事はあってもそれが原因で停止するとは必ずしもいえない。一方駆動力が原因になる場合、これにピン止め力を含めればゼロ値になる事があり得るので、粒成長を停止させる可能性がある。易動度は熱的活性過程によって粒界を横切って移動する原子の頻度と説明され、転位の配列という小角粒界の構造からその頻度は大きくないと考えるのが自然である。今回の実験からはまた、小角粒界の易動度が粒界面方位によって大きくは変わらない、という結果も得られているが、粒界内原子拡散にさほどの方位依存性がないと推察するのも妥当であろう。

以上の考察から、二次再結晶過程で観察される小角粒界の移動挙動を、一般粒界と比較してFig. 8に模式的にまとめた。小角粒界は二次再結晶フロントに存在すると、移動量が小さいために取り残される。しかし、他粒界との相互作用が小さいので二次再結晶の進行を妨げず、また移動低下が低易動度によっているので、経時的にはむしろ他粒界がピン止めされても移動可能である。これに対して一般粒界の場合の移動は、二次再結晶進行によるマトリクス粒界面積の減少によるエネルギー利得が、ピン止め力を外すためのエネルギー障壁を超えない限り、発生する事はない。

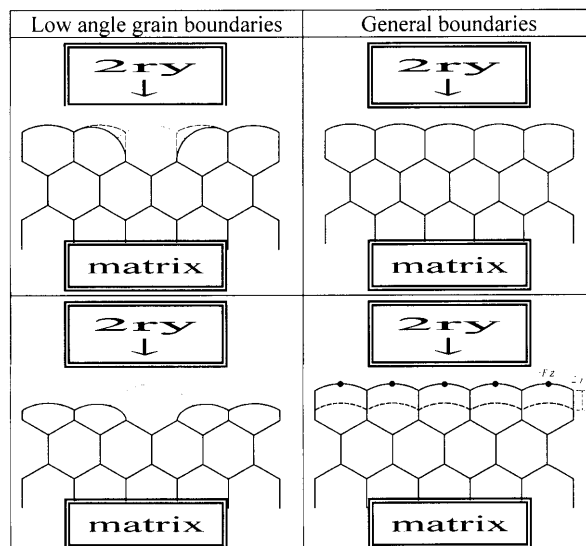


Fig. 8. The schematic illustration of the secondary recrystallisation set off with the low angle grain boundaries and the general boundaries.

5. 結言

方向性電磁鋼板の製造工程で発現する $\{110\}\langle 001\rangle$ 方位粒の二次再結晶過程において、小角粒界の移動特性を解析した。

移動の困難が観察された小角粒界は角度差の上限が $5^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 程度のものであり、転位構造から定義される 15° よりかなり小さい。また粒界移動の駆動力は、MayとTurnbullのモデルから予測されるよう通常の粒界と変わらない、もしくは大きい可能性が高い。従って移動の困難さは、結晶組織中の粒界エネルギーバランスで決定される粒界配置に起因するのではなく、易動度が小さい事に起因すると考えられる。二次再結晶プロセスに対しては粒界張力を考慮したメカニズムを想定し、自身の移動が遅滞する事はあっても、連動して他の粒界の移動を妨げる効果は小さい事を提案した。

文 献

- 1) M.Hillert: *Acta Metall.*, **13** (1965), 227.
- 2) D.J.Srolovitz, G.S.Grest and M.P.Anderson: *Acta Metall.*, **33** (1985), 2233.
- 3) W.T. Read and W.Shockley: *Phys. Rev.*, **78** (1950), 275.
- 4) C.G.Dunn, F.W.Daniels and M.J.Bolton: *AIME Trans.*, **188** (1950), 1245.
- 5) N.P.Goss: U.S. Pat. 1965559, (1934).
- 6) S.Taguchi, A.Sakakura and H.Takashima: U.S. Pat. 3287183, (1966).

- 7) J.E.May and D.Turnbull: *J. Appl. Phys.*, **30** (1959) 4, 210S.
- 8) J.von Neumann: in *Metal Interfaces*, ASM, Cleveland, (1952), 108.
- 9) W.W.Mullins: *J. Appl. Phys.*, **27** (1956), 900.
- 10) C.Herring: *Structure and Properties of Solid Surface*, Univ. Chicago Press, Chicago, IL, (1953), 31.
- 11) S.Suzuki and H.Kimura: *Scr. Metall.*, **20** (1986), 1535.
- 12) J.E.May and D.Turnbull: *Trans. Met. Soc. AIME*, **212** (1958), 769.
- 13) W.B.Hutchinson: *Int. Met. Rev.*, **29** (1984), 25.
- 14) W.B.Hutchinson and H.Homma: *Grain Growth in Polycrystalline Materials III*, Proc. ICGG-3, ed. by H.Weiland, B.L.Adams and A.D.Rollett, TMS, Warrendale, PA, (1998), 387.