

### 強磁場による鉄鋼中の粒界偏析と拡散制御

連川 貞弘

近年の研究により、磁場印加は材料の微細組織形成に関連するさまざまな金属学的現象に対して影響を及ぼすことが明らかとなってきている。本解説においては、微細組織形成の素過程である拡散現象に対する磁場の影響について述べるとともに、磁場を用いた粒界偏析および偏析脆化の抑制に関する研究成果を紹介したい。

#### はじめに

多結晶材料の諸性質は、Hall-Petchの關係に代表されるように、粒界の存在に著しく影響されることが1950年代より知られている<sup>1)2)</sup>。1960年代初頭からの双結晶を用いた多くの基礎的研究より、粒界の諸特性は個々の粒界の性格・構造に依存することが実証されてきた<sup>3)~5)</sup>。1980年代初頭に、基礎的知見をもとに「粒界設計・制御にもとづく材料開発」という概念が提唱され<sup>6)7)</sup>、現在の「粒界工学」という分野へ発展してきており、粒界のもつ重要性、多様性が材料設計開発に応用されてきている。

バルクとしての多結晶材料の特性は、多結晶を構成する結晶粒のイントリンシックな特性によるばかりでなく、多様な性質をもつ粒界の集成的影響の結果として現れる。したがって、多結晶材料の材料設計においては粒界微細組織を定量的に評価することが不可欠である。これまで、結晶粒径(すなわち、粒界密度)、粒方位分布(集合組織)という因子がしばしば評価されてきたが、個々の粒界の特性の相違までは考慮されていなかった。1980年初頭に、今日では広く認められてきている「粒界性格分布」という組織因子が導入され<sup>8)</sup>、バルクの諸特性との関連が検討された結果、多結晶材料の特性が粒界性格分布に著しく依存することが明らかとなってきた<sup>9)</sup>。1990年代後半には「粒界性格分布」の制御を通して、例えば、原子炉材料Alloy 600の耐応力腐食割れ<sup>10)11)</sup>および耐クリープ特性<sup>12)</sup>や鉛蓄電池用電極の耐応力腐食割れ<sup>13)</sup>、さらにはFe-

Pd合金の磁歪特性<sup>14)15)</sup>が飛躍的に向上することが実証された。その結果、先端材料の設計・開発における「粒界工学」という新しい分野が注目され、今日に至っている。

これまでに、粒界微細組織は材料の作製プロセスに著しく依存することが明らかにされてきた<sup>16)</sup>。多結晶材料に望みの特性を発現させるために粒界微細組織をいかに制御するかは工学的に重要な課題である。従来、金属材料の微細組織制御には主に加工熱処理法が利用されてきた。磁場、電場などの「外場」の材料プロセスへの積極的応用は微細組織をさらに精密に制御し、新機能を創生するための手法として、高い可能性を秘めている。

磁場に関しては、1913年にPenderとJones<sup>17)</sup>が、低炭素鋼のパーライト変態時に交流磁場を印加することによりパーライト組織が微細化し均質な組織が得られることを報告して以来、再結晶<sup>18)~22)</sup>、析出<sup>23)24)</sup>、規則化<sup>25)</sup>、相変態<sup>26)~30)</sup>、粒成長<sup>31)</sup>、粒界移動<sup>32)~35)</sup>などさまざまな金属学的現象に対して磁場が影響を与えることが明らかにされてきており、磁場作用を利用した微細組織制御に関する研究が精力的に進められている。本報においては、我々の最近の研究の中から、磁場作用による粒界偏析の抑制効果と微細組織形成の素過程である拡散に及ぼす磁場の影響について紹介したい。

#### Fe-0.8at%Sn合金の粒界偏析および偏析脆化の磁場による制御

資源の有効利用、環境保護の面から、使用済み材

料,特に鉄鋼材料のリサイクルは,国家のおよび世界的規模で重要な課題となっている.しかし,市場から回収される自動車などのスクラップには,鉄鋼材料の熱間加工性を劣化させる銅や焼戻し脆性の原因となる錫などの不純物が混入し,鉄鋼材料の特性劣化をももたらす.したがって,リサイクルに係わる有害元素の無害化技術の開発が緊急課題となってきている.

リサイクルにともなう材料特性劣化は,リサイクルに際して外部から入り蓄積される有害微量元素の粒界偏析(表面偏析を含む)あるいはこれらの元素を含んだ第二相の粒界析出に起因する.特に鉄鋼材料では,Sn, P, S, Cu等が微量に存在すると顕著な脆性を示す.これらの元素は鉄に対する固溶度が非常に低いため,粒界に偏在し,母相における固溶度の100倍から1万倍も粒界に富化されることによる. SeahとHondrosのオージェ電子分光法を用いた系統的な研究から,粒界富化率が固溶度と逆比例の関係にあることが見出され,固溶度の小さい元素ほど粒界偏析が顕著に起こることが明らかにされている<sup>36)</sup>.したがって,固溶度の低いSn, P, Cu等の有害元素ほど粒界に顕著に富化され,多結晶材料のバルク特性に大きな影響を及ぼすことになる.

### 粒界偏析の制御

最近,筆者らは直流磁場作用により鉄中のSnの粒界偏析が抑制されることを見出した<sup>37)38)</sup>.このことは,磁場中焼鈍が,鉄鋼リサイクル材料の粒界偏析脆化の制御方法として有効な方法となりうることを期待させる.図1は,Fe-0.8at%Sn合金の粒界エネルギーと磁場強度との関係を示したものである.個々の粒界の性格の相違に起因してデータのばらつきはあるが,磁場強度の増加とともに,粒界エネルギーが大きくなる傾向があることがわかる. SeahとHondros<sup>36)</sup>は, Gibbsの表面吸着理論にもとづき,希薄二元系合金における粒界エネルギー $\gamma$ と溶質原子濃度 $X_c$ および粒界における溶質原子の単位面積あたりのモル量 $\Gamma$ との間に次の関係があることを明らかにしており,

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln X_c} \right)_{T,V} \quad (1)$$

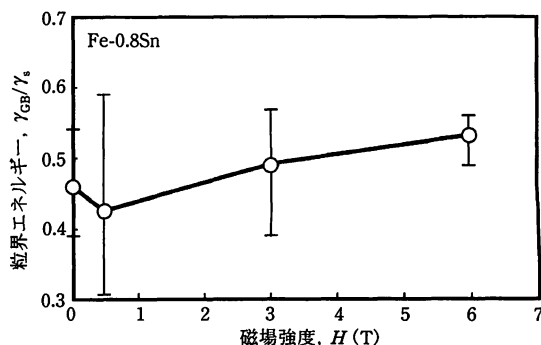


図1 磁場中焼鈍(H=6T)されたFe-0.8at%Sn合金の粒界エネルギーの磁場強度依存性<sup>38)</sup>.粒界エネルギーは表面エネルギーで規格化されてある.

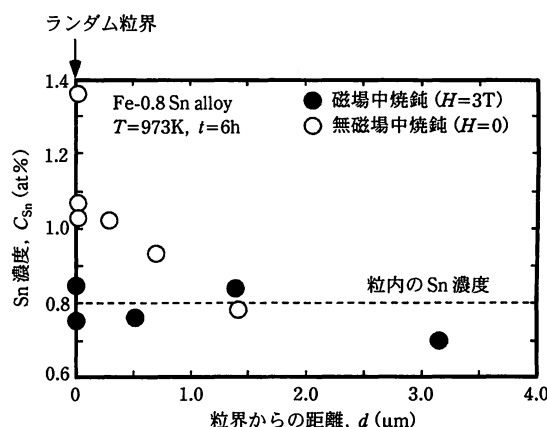


図2 Fe-0.8at%Sn合金中のランダム粒界について粒界に垂直な方向に沿って測定されたSn濃度分布.

Fe-Sn合金の粒界エネルギーはSnの粒界偏析量の減少と共に高くなることを報告している.したがって,図1の結果は,直流磁場の印加によりSnの粒界偏析が抑制されることを示唆している.

図2は,973Kで6時間,3T(テスラ)の磁場中および無磁場焼鈍されたFe-0.8at%Sn合金試料中のランダム粒界について,粒界に垂直な方向に沿って測定されたSn濃度の分布を示している.無磁場焼鈍試料においては,ランダム粒界におけるSnの濃度は粒内よりも1.5倍程度高く,明らかにSnの粒界偏析が生じていることがわかる.これに対し,3Tの磁場作用下で焼鈍された試料においては,ランダム粒界上と粒内におけるSn濃度はほぼ等しく,磁場作用によりFe-Sn合金におけるSnの粒界

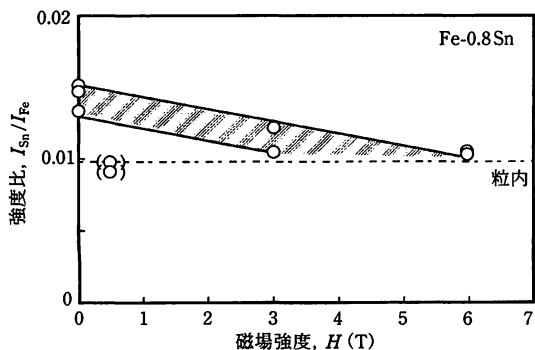


図3 磁場中焼鈍 ( $H=6T$ ) された Fe-0.8at%Sn 合金のランダム粒界における Sn 濃度と焼鈍中に印加した磁場強度との関係<sup>38)</sup>。

偏析が抑制されていることを示している。

図3は、磁場印加方向に対して垂直なランダム粒界についてエネルギー分散型X線分光 (EDS) 測定を行った結果から、Feに対するSnの特性X線の強度比を、印加磁場強度の関数として示したものである。磁場強度の増加とともに Sn/Fe 強度比が低下し、3T以上の磁場の印加により、粒内部と同レベルまで Sn/Fe 強度比が低下することがわかる。

### 偏析脆化の制御

次に、Fe-Sn合金の粒界偏析脆性が磁場中焼鈍により抑制されるか否か調査を行った。図4は磁場中焼鈍された Fe-Sn 合金の温度 77K における破壊靱性値を焼鈍中に印加した磁場強度に対してプロットしたものである。比較のために、図4には異なる粒径をもつ純鉄の破壊靱性をグラフの右側縦軸に矢印で示した。いずれの Fe-Sn 合金においても、破壊靱性値が直流磁場強度の増加とともに大きくなるのがわかる。一般に、破壊靱性は結晶粒径および粒界性格分布に依存するものであるが、本実験では磁場中および無磁場焼鈍された Fe-Sn 合金試料の粒径および粒界性格分布には大きな相違はなかった。そのことから、磁場中焼鈍による破壊靱性値の増加は、磁場印加によって粒界偏析が抑制された結果であると結論される。

図5は、磁場中および無磁場中焼鈍された Fe-0.8at%Sn 合金を室温において3点曲げ試験を行った際の応力-ひずみ曲線である。無磁場焼鈍され

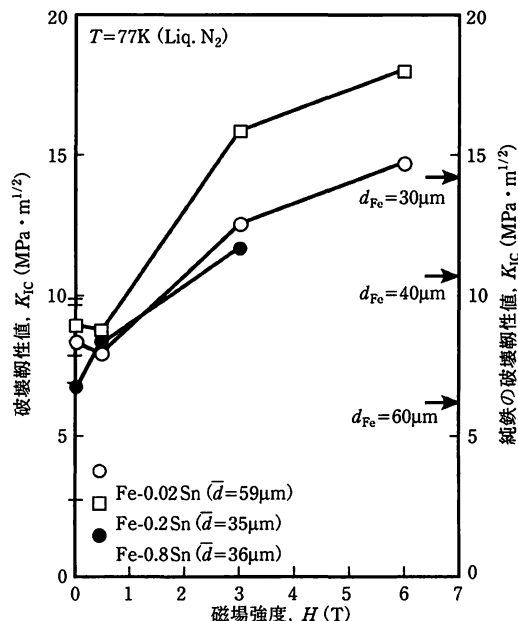


図4 磁場中焼鈍 ( $T=973K, 6h$ ) された Fe-Sn 合金の 77K (液体窒素温度) における破壊靱性値と焼鈍中に印加した磁場強度との関係<sup>38)</sup>。

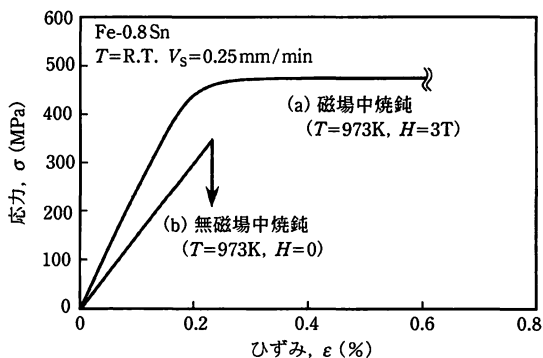


図5 磁場中および無磁場焼鈍された Fe-0.8at%Sn 合金の室温における応力-ひずみ曲線<sup>38)</sup>。

た試料は室温においてもほとんど塑性変形をすることなく破壊している。これに対して、磁場中焼鈍された試料は明らかに塑性変形することがわかる。装置の関係上、磁場中焼鈍された試料に対する3点曲げ試験は、0.6%ひずみまでしか行わなかったが、これらの結果からも、磁場中焼鈍が Fe-Sn 合金の粒界偏析脆化の抑制に有効であることがわかる。

以上述べてきたように、Fe-Sn 合金中の Sn の粒界偏析が磁場作用により抑制され、偏析脆化を制

御できることを明らかにしてきた。このような磁場作用による粒界偏析の抑制効果がSn以外の元素についても有効であるのか否か、現在さらに研究を進めているところである。

## 磁場中における固体内の拡散

### 均一磁場中における拡散

材料の微細組織形成に関連する多くの現象は「拡散」を素過程とする現象であり、磁場プロセスの確立のためには拡散に及ぼす磁場の影響を明らかにすることが不可欠である。残念ながら、拡散に対する磁場の影響に関する報告は少ない。例えば、Youdelisらは、3Tの磁場作用下において、Al中のCuの拡散が抑制されることを報告している<sup>39)</sup>。これに対し、Nakajimaらは、4Tの磁場中においてTi中のNiの拡散はほとんど磁場の影響を受けないと報告している<sup>40)</sup>。さらに、Pokoevら<sup>41)</sup>、Mironovら<sup>42)</sup>は、0~0.7Tの比較的弱い磁場中においてFe、CoおよびFe-Si合金におけるニッケルの拡散について測定を行い、Niの拡散は磁場強度に依存して促進あるいは抑制されることを報告している。このように、これまでに報告されている磁場中の拡散に関する実験結果は、整合しているとはいえない。

### 鉄中の炭素の拡散

磁場プロセスにおいて最も興味ある対象材料である鉄鋼材料の組織形成に最も深く関与する鉄中の炭素の拡散に対してはこれまで全く研究例がなかった。

図6は6Tの均一磁場作用下および無磁場中における $\gamma$ 鉄<sup>43)</sup>および $\alpha$ 鉄<sup>44)</sup>中の炭素の拡散係数を温度の逆数に対してプロットしたものである。なお、図6には45T/mの磁場勾配下における拡散挙動も併記されているが、磁場勾配の結果については後述する。図6より、6Tの均一磁場下において $\alpha$ 鉄および $\gamma$ 鉄いずれにおいても炭素の拡散が抑制されることがわかる。磁場による拡散の抑制効果は、キュリー温度以下の $\alpha$ 鉄の方が常磁性の $\gamma$ 鉄より顕著である。すなわち、6Tの均一磁場中にお

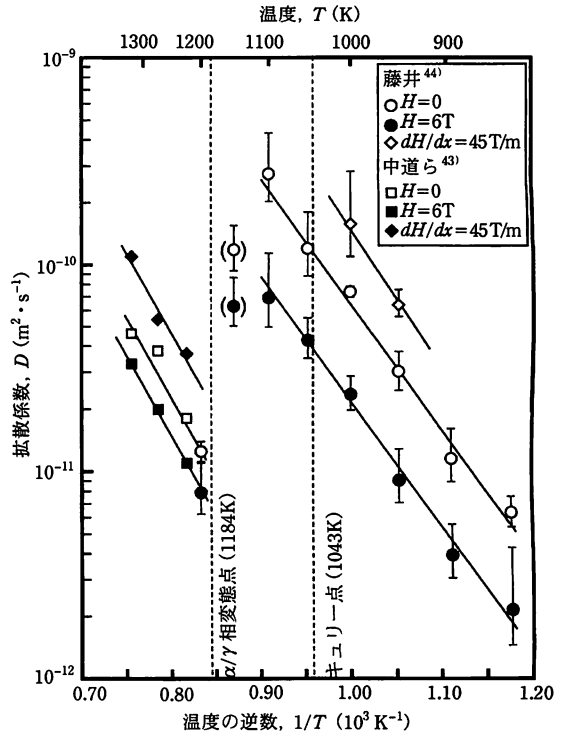


図6 無磁場および均一磁場( $H=6T$ )、磁場勾配(45T/m)作用下における鉄中の炭素の拡散係数の温度依存性。

ける拡散係数の減少率は、 $\alpha$ 鉄で68%、 $\gamma$ 鉄で38%である。一方、炭素の拡散の活性化エネルギーは、磁場印加の有無にかかわらず、 $\alpha$ 鉄中において約115kJ/mol、 $\gamma$ 鉄中において約150kJ/molと明瞭な相違は認められなかった。これらのことより、鉄中の炭素の拡散に対する磁場の効果は、拡散の活性化エネルギーではなく、振動数項(前指数項)に影響を及ぼすことがわかる。そこで炭素の拡散の物理モデルを構築し、数値解析を行った結果、均一磁場作用下においては炭素の配置エントロピーが拡散抑制に重要な役割を果たしていることが示唆されている<sup>44)</sup>。一方、図7は鉄中のチタンの拡散におよぼす磁場の影響について調べた結果であるが、炭素の拡散とは異なり、チタンの拡散に対しては磁場の影響はほとんど認められない<sup>43)</sup>。鉄中の炭素およびチタンの拡散はそれぞれ、侵入型拡散機構および空孔型拡散機構であることを考えると、以上の結果は、鉄中の原子の拡散に対する磁場の影響は拡散機構に依存することを示唆している。

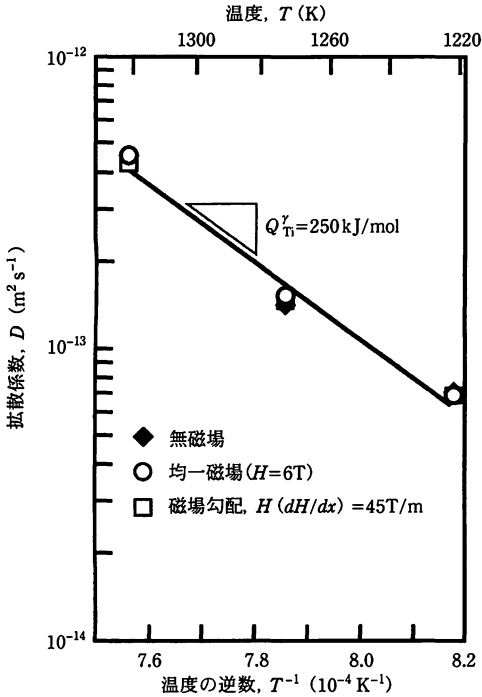


図7 無磁場および均一磁場(H=6T)、磁場勾配(45T/m)作用下における $\gamma$ 鉄中のチタンの拡散係数の温度依存性<sup>43)</sup>。

### 磁場勾配中における拡散

前節では均一磁場中における拡散現象について述べてきた。以下では、磁場の強度が連続的に変化している、すなわち、磁場勾配下における拡散挙動について述べる。

図6に示したように、均一磁場下における拡散とは逆に、45T/mの磁場勾配下(この場合、炭素原子の拡散方向を負方向とすると、負の磁場勾配が作用している。すなわち、磁場強度が高くなる方向に炭素が拡散する)においては、 $\alpha$ 鉄および $\gamma$ 鉄いずれにおいても炭素の拡散が促進される。また、図8に示すように、磁場勾配強度が大きくなるにつれて拡散の促進の度合いが大きくなること、逆に、正の磁場勾配下(磁場強度が低くなる方向に炭素が拡散する)では、無磁場中の拡散係数よりもわずかに小さくなる。

磁場のような外場の勾配が作用している環境下においては、原子の拡散に対するFickの第一法則は次式で与えられる。

$$J = -D \left( \frac{dC}{dx} + \frac{C}{kT} \frac{dU}{dx} \right) \quad (2)$$

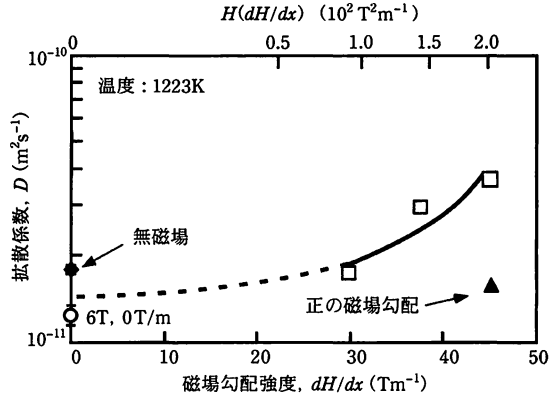


図8 温度1223Kにおける $\gamma$ 鉄中の炭素の拡散係数に及ぼす磁場勾配の効果。□は負の磁場勾配強度依存性。▲は逆の(正)の磁場勾配作用下における結果。なお、炭素原子の拡散方向を負の方向としてある。<sup>43)</sup>

ここで、 $dC/dx$ は濃度勾配、 $C$ は濃度、 $dU/dx$ はポテンシャル勾配、 $J, D, k, T$ は通常の意味である。また、単位体積あたりの強磁性材料の磁気自由エネルギーは、

$$U_f = -\mu_0 \left( H - \frac{NM_s}{2} \right) M_s \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 $\mu_0$ は真空の透磁率、 $M_s$ は飽和磁化、 $H$ は磁場強度、 $N$ は反磁場係数である。いま、反磁場の影響を無視すると、式(2),(3)より、

$$J = -D \left( \frac{dC}{dx} - \mu_0 M_s \frac{C}{kT} \frac{dH}{dx} \right) \quad (4)$$

$\mu_0, M_s$ は正の値であるので、したがって、負の磁場勾配下においては拡散が促進されることになる。なお、式(4)では、拡散係数は磁場勾配強度に依存しないが、本研究における解析においては、式(4)の右辺第2項に示された、拡散の駆動力として作用するポテンシャル勾配(磁場勾配)の効果が、見かけ上、拡散係数の変化として測定されていることを付記しておきたい。

### おわりに

本報では、最近の筆者らの研究から、粒界偏析と拡散現象に対する磁場作用の効果について紹介してきたが、これらの効果の起源について十分理解されているわけではない。今後さらに実験・理論両

面より研究を進め、磁場効果の物理的起源を明らかにしていかなければならない。紙面の都合上、説明が十分でないところも多いが、参考文献等を参照して補足していただければ幸甚である。読者の皆様に少しでも磁場作用を利用した微細組織制御、粒界工学について興味を持っていただけたらと願いながら筆をおきたい。なお、本研究は科学研究費補助金基盤研究(S)(19106013)により行われたものであることを付記し、感謝の意を表したい。

#### 参考文献

- 1) E. O. Hall: Proc. Phys. Soc., Lond., **B64** (1951), 747.
- 2) N. J. Petch: J. Iron Steel Inst., **174** (1953), 25.
- 3) G. Gleiter and B. Chalmers: High Angle Grain Boundaries, Pergamon Press, (1972).
- 4) G. A. Chadwick and D. A. Smith (ed.): Grain Boundary Structure and Properties, Academic Press, (1976).
- 5) Y. Ishida (ed.): Grain Boundary Structure and Related Phenomena, Suppl. Trans., JIM, **27** (1986).
- 6) 渡辺忠雄: 日本金属学会会報, **22** (1983), 95.
- 7) T. Watanabe: Res Mechanica, **11** (1984), 47.
- 8) T. Watanabe, N. Yoshikawa and S. Karashima: Proc. 6th Intern. Conf. on Textures of Materials (ICOTOM-6), Japan Iron Steel Inst., (1981), 609.
- 9) U. Erb and G. Palumbo: Grain Boundary Engineering, Canadian Inst. Mining, Metallurgy and Petroleum, (1993)
- 10) G. Palumbo et al.: MRS Conf. Proc. (Interfacial Engineering for Optimized Properties), **458** (1997), 573.
- 11) G. Palumbo, E. M. Lehockey, P. Lin: JOM, **50** No.2 (1998), 40.
- 12) V. Thaveepungsriporn and G. S. Was: Metall. Trans. A, **28A** (1997), 2101.
- 13) E. M. Lehockey, G. Palumbo, P. Lin and A. Brennenstuhl: Metall. Trans. A, **29A** (1998), 387.
- 14) Y. Furuya, N. W. Hagood, H. Kimura and T. Watanabe, Mater. Trans., JIM, **39** (1998), 1248.
- 15) T. Watanabe and S. Tsurekawa: Acta Mater., **47** (1999), 4171.
- 16) T. Watanabe: Texture and Microstructures, **20** (1993), 195.
- 17) H. Pender and R. L. Jones: Phys. Rev., **1** (1913), 259.
- 18) R. Smoluchowski and R. Turner: J. Appl. Phys., **20** (1949), 745.
- 19) H. O. Martikainen and V. K. Lindroos: Scandinavian J. Metallurgy, **10** (1981), 3.
- 20) T. Watanabe, Y. Suzuki, S. Tanii and H. Oikawa: Phil. Mag. Lett., **62** (1990), 9.
- 21) N. Masahashi, M. Matsuo and K. Watanabe: J. Mater. Res., **13** (1998), 457.
- 22) T. Watanabe: Proc. 4th Inter. Conf. on Recrystallization and Related Phenomena (JIMIS-10), The Japan Institute of Metals, (1999), 99.
- 23) G. Sauthoff and W. Pitsch: Phil. Mag. B, **56** (1987), 471.
- 24) 藤居俊之, 小野亨, 加藤雅治: 日本金属学会誌, **61** (1997), 267.
- 25) 大嶋隆一郎, 所久人: 日本金属学会誌, **62** (1998), 317.
- 26) J. W. Cahn: J. Appl. Phys, **34** (1963), 3681.
- 27) T. Kakeshita, H. Shirai, K. Shimizu, K. Sugiyama, K. Hazumi and M. Date: Trans. JIM, **28** (1987), 89.
- 28) T. Kakeshita, T. Saburi, K. Kindo and S. Endo: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997), 7083.
- 29) H. Ohtsuka, Y. Xu and H. Wada: Mater. Trans., JIM, **41** (2000), 907.
- 30) M. Shimotomai and K. Maruta: Scripta Mater., **42** (2000), 499.
- 31) K. Harada, S. Tsurekawa, T. Watanabe and G. Palumbo: Scripta Mater., **49** (2003), 367.
- 32) D. A. Molodov, G. Gottstein, F. Heringhaus and L. S. Shvindlerman: Scripta Mater., **37** (1997), 1207.
- 33) D. A. Molodov, G. Gottstein, F. Heringhaus and L. S. Shvindlerman: Acta Mater., **46** (1998), 5627.
- 34) A. D. Sheikh-AI, D. A. Molodov and H. Garmestani: Scripta Mater., **48** (2003), 483.
- 35) S. Tsurekawa, K. Inoue and P. Lejcek: ISIJ International, **50** (2010), 591.
- 36) M. P. Seah and E. D. Hondros, Proc. Roy. Soc., **A335** (1973) 191.
- 37) S. Tsurekawa, K. Kawahara, K. Okamoto, T. Watanabe and R. Faulkner: Mater. Sci. Eng. A, **387-389** (2004), 442.
- 38) S. Tsurekawa, K. Okamoto, K. Kawahara and T. Watanabe: J. Mater. Sci., **40** (2005), 895.
- 39) W. V. Youdelis, D.R. Colton and J. Cahoon.: Can. J. Phys., **42** (1964), 2217.
- 40) H. Nakajima, S. Maekawa, Y. Aoki and M. Koiwa: Trans. Jpn. Inst. Met., **26** (1985), 1.
- 41) A. V. Pokoev, D. I. Stepanov, I. S. Trofimov and V. F. Mazanko: Phys. Stat. Sol.(a), **137** (1993), K1.
- 42) A. V. Mironov, A. V. Pokoev, D. I. Stepanov and I. S. Trofimov: Defect, Diffusion Forum, **194-199** (2001), 67.
- 43) S. Nakamichi, S. Tsurekawa, Y. Morizono, T. Watanabe, M. Nishida and A. Chiba: J. Mater. Sci., **40** (2005), 3191.
- 44) 藤井啓道: 東北大学博士論文, (2009).

つれかわ・さだひろ TSUREKAWA Sadahiro

1990 九州大学大学院総合理工学研究科博士後期課程修了。同年九州大学大学院総合理工学研究科助手, 1997 東北大学大学院工学研究科助教授, 現在 熊本大学大学院自然科学研究科教授。専門: 材料界面物性学, 粒界工学。