

# 強磁場作用を利用した粒界工学にもとづく材料開発

## Materials Development by Magnetic Field-Applied Grain Boundary Engineering

東北大学 大学院工学研究科  
機械知能工学専攻 助教授

連川 貞弘

Sadahiro Tsurekawa

同左 教授

渡邊 忠雄

Tadao Watanabe

同上 助手

川原 浩一

Koichi Kawahara

### 1 はじめに

1949年にSmoluchowskiとTurner<sup>1)</sup>により、Fe-35%Co合金の[110](001)再結晶集合組織形成が磁場の印加によって促進されることが報告されて以来、相変態、析出、粒成長、粒界移動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た<sup>2)</sup>。特に、最近では、無冷媒型の超電導マグネットが開発され、強磁場を比較的容易に得ることができるようになってきたことから、強磁場を利用した材料プロセッシングが注目され、多くの研究者がこの分野の研究に関わり始めている。筆者らの研究室では、1980年代後半から、特に粒界に関わる現象に対する磁場の影響について基礎的研究を展開してきており<sup>2)</sup>、実用多結晶材料の高性能化へ向けた粒界微細組織制御への磁場プロセッシングの応用を図っている。本解説では、本研究室で得られたごく最近の結果から、磁場中焼鈍によるナノニッケル材料の異常粒成長の抑制、およびFe-Sn合金の粒界偏析制御に関する研究例を紹介したい。

### 2 ナノ結晶材料の異常粒成長の抑制

2001年に政府の科学技術基本計画により、材料分野を核とするナノテクノロジー分野が重点分野として位置づけられたこともあり、現在、ナノ結晶材料の研究・開発に多くの研究者が参画している。結晶粒をナノサイズ化することにより、

例えば、耐腐食性、耐摩耗性、破壊靱性が飛躍的に向上するなど、ナノ結晶材料は非常に魅力的な特性を示す<sup>3)</sup>。一方、ナノ結晶材料は、組織の熱的安定性に乏しく、しばしば異常粒成長による粒界微細組織の不均一化が原因で、特性劣化を生じてしまう問題がある<sup>4-6)</sup>。ナノ結晶材料の実用化に向けて、粒界微細組織の熱的不安定性の問題は不可避的な重要な課題である。本研究室では、Fe-50at%Co合金多結晶薄帯(平均粒径10 $\mu$ m)の磁場中焼鈍により、異常粒成長が抑制され均一な粒組織が得られることを見出しており<sup>7)</sup>、さらに磁場中焼鈍によるナノ結晶材料の異常粒成長の抑制と組織の熱的安定性の向上を目指した研究へと発展させている。

Fig.1は、電着法で作製したニッケルナノ結晶(平均粒径40nm)を573K(キュリー温度:630K)において、磁場強度1.5T(1.2MA/m)の磁場作用下および無磁場下において焼鈍した際の粒界微細組織の変化を示したものである<sup>8)</sup>。印加した磁場の方向は、写真中に矢印で示したように、試料表面に平行である。わずか120sの焼鈍により、平均粒径が、磁場中焼鈍材で470nm、無磁場焼鈍材で310nmと初期粒径に比べ約1桁も大きくなっている。磁場作用は焼鈍初期の粒成長を促進することがわかる。粒組織の均質性に注目すると、無磁場焼鈍材では、粒組織が不均質で、粒径100nm程度の微細結晶粒が約1 $\mu$ m程度まで大きく成長した結晶粒のまわりに粒クラスターを形成して分布しているのに対し、磁場中焼鈍材では、粒径の分散が小さく粒組織が非常に均質である。

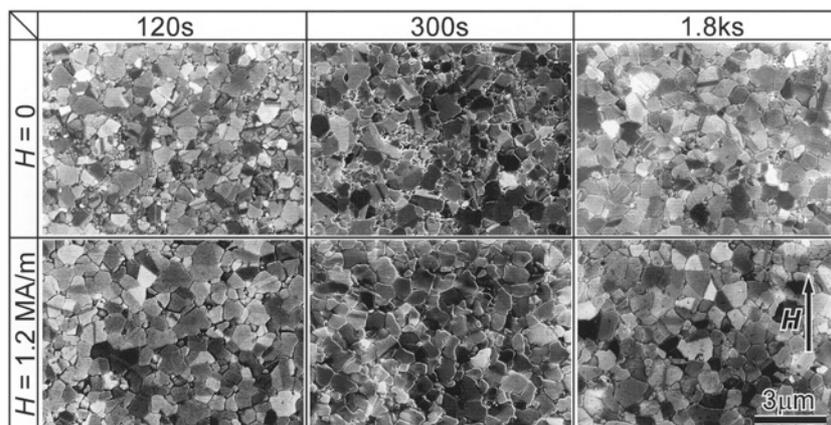


Fig. 1 SEM micrographs of nanocrystalline nickel annealed at 573K with a magnetic field of 1.2MA/m (1.5T) and without magnetic field<sup>8)</sup>

焼鈍時間が長くなっても、この傾向は変わらない。

さらに、次のような注目すべき磁場効果がFig.2<sup>8)</sup>に示した平均粒径の焼鈍時間依存性から理解される。すなわち、無磁場焼鈍では、焼鈍初期に顕著な異常粒成長が生じた後も、粒成長速度は低下するものの、焼鈍時間とともに粒成長が継続し、粒組織は連続的に変化するのに対し、磁場中焼鈍では、焼鈍初期にいったん均質な粒組織が形成されると、その後、粒成長はほとんど起こらず、粒組織は安定化される。今後、磁場中焼鈍により粒組織を均質化した試料を、さらに長時間の焼鈍を行い粒界微細組織の熱的安定性を確認しなければならないが、磁場中焼鈍がナノ結晶材料の異常粒成長を抑制し、粒界微細組織の熱的安定性の向上に有効であることが明らかとなりつつある。

ところで、最近、ニッケルナノ結晶の異常粒成長にイオウの粒界偏析-液相形成が関与しているとする興味ある研究が報告されている<sup>9)</sup>。粒界偏析ダイアグラム<sup>10,11)</sup>に示されているように、粒界偏析は粒界の性格・構造に著しく依存する。したがって、粒界偏析が顕著な高エネルギーの粒界に優先的に液相が形成された結果、粒界移動が促進され異常粒成長が生じたと推察される。次章で述べるが、磁場中焼鈍により粒界偏析を抑制しうることが最近の研究で見出されており<sup>12)</sup>、ニッケルナノ結晶で観察された磁場中焼鈍による粒組織の均質化は、磁場作用による粒界偏析の抑制効果が一因であると考えられることもできよう。

### 3 磁場中焼鈍によるFe-Sn合金の粒界偏析制御

Seah-Hondrosの平衡偏析図<sup>13)</sup>に示されているように、一般に、母相に対する固溶度が低い元素ほど粒界偏析を起こしやすい。鉄の場合、S, P, Cu, Snは粒界偏析脆化を引き起こす代表的な元素であり、特に、最近、鉄鋼のリサイクル

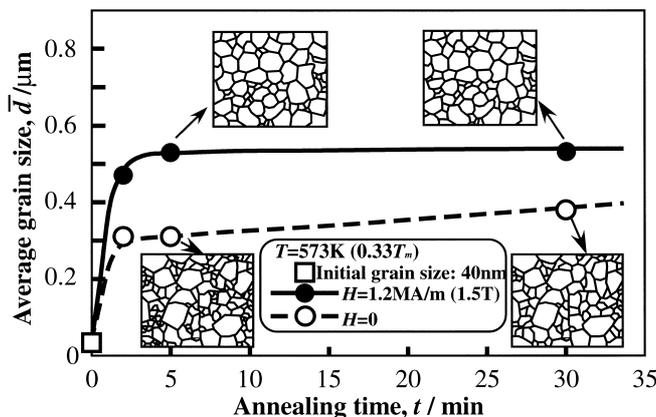


Fig. 2 Average grain size as a function of annealing time for nanocrystalline nickel at 573K with a magnetic field of 1.2MA/m (1.5T) and without magnetic field<sup>8)</sup>

に際してこれらの元素の存在が問題となることがある。

ところで、本研究グループの磁場プロセッシングに関する一連の研究において、Fe-Sn, Cu-Bi合金を磁場中焼鈍することにより粒界溝が明瞭に観察されることを見出した。そこで、Fe-0.8at% (1.7 mass%) Sn合金を、温度973K (強磁性温度域)、磁場強度3および6Tにて6時間、磁場中焼鈍を行い、形成された粒界溝の形状をAFM (原子間力顕微鏡)を用いて測定することにより、粒界エネルギーを式 (1)を用いて評価した。

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_s \cos(\theta/2) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $\gamma_{gb}$ は粒界エネルギー、 $\gamma_s$ は表面エネルギー、 $\theta$ は粒界溝の二面角である。

Fig.3は表面エネルギーに対する粒界エネルギーの相対値  $\gamma_{gb}/\gamma_s$ を焼鈍の際に印加した磁場の強度に対してプロットしたものである<sup>12)</sup>。データのばらつきは大きい(粒界性格、粒界面方位による相違、あるいは、多結晶体での測定であるので、観察を行った粒界が表面に垂直になっておらず、粒界溝の形状が鏡対象とはならない場合があることなどに起因するものと考えられる)、磁場強度の増加とともに粒界エネルギーの平均値が高くなることがわかる。KozakevitchとUrbanがFe-Sn合金を用いて示したように、Sn濃度が低くなる(すなわち粒界偏析量が小さくなる)につれて粒界エネルギーは高くなる<sup>14)</sup>。したがって、磁場中焼鈍による粒界エネルギーの増加は、磁場作用によりSnの粒界偏析が抑制されたことを示唆しているものと思われる。そこで、FEG-TEM/EDS法\*1を用いて粒界近傍の組成分析を行った。粒界偏析量は粒界性格・構造に依存するので、予めFEG-SEM/EBSP/OIM法\*2を用いて粒界性格を決定した試料を用いてEDS分析を行っている。Fig.4は無磁場焼鈍および磁

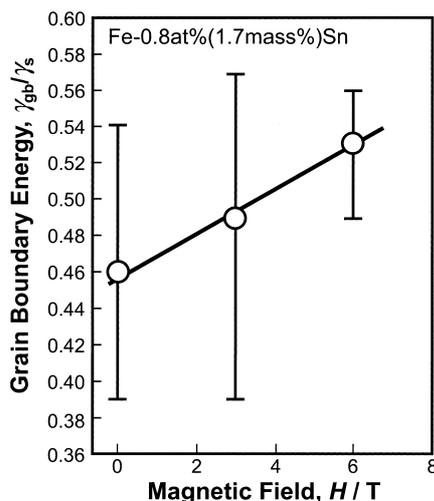


Fig. 3 Effect of applied magnetic field on grain boundary energy in Fe-0.8at% (1.7 mass%) Sn alloy<sup>12)</sup>

\* 1 電界放出型透過電子顕微鏡/エネルギー分散型分光法  
 \* 2 電界放出型走査電子顕微鏡/後方散乱電子回折/結晶方位像顕微鏡法 (OIM法の詳細は、著者らの解説<sup>15)</sup>を参考にされたい)

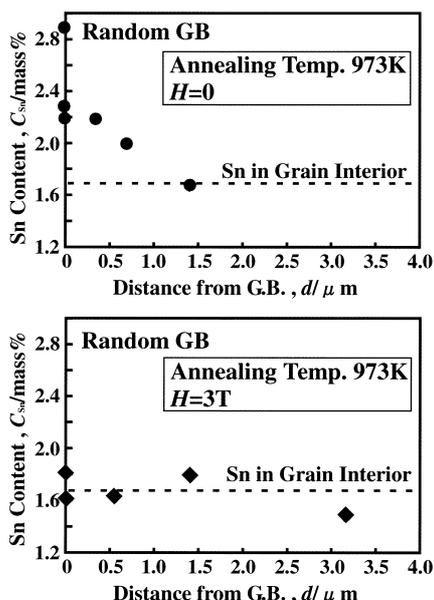


Fig.4 FEG-TEM/EDS analyses for solute segregation to a random grain boundary in an Fe-0.8at (1.7mas%) Sn alloy after annealing at 973K for 6h with a magnetic field ( $H=3T$ ) and without magnetic field

場中焼鈍 (磁場強度：3T) 後に、粒界偏析に敏感な高エネルギーランダム粒界近傍を分析した例である。無磁場焼鈍試料では、粒界およびその近傍において明らかにSnの濃度が高くなり、粒界偏析が生じていることを示している。これに対し、磁場中焼鈍試料では、粒界直上であってもSnの濃度は粒内と大差がない。今後さらに系統的な検討が必要であるが、磁場作用によりFe粒界へのSnの偏析が抑制されるのは間違いのないところであろう。強磁場作用を利用することにより、粒界偏析脆化の制御が可能となれば、例えば、リサイクル材料の特性劣化の問題を解決する新しいプロセスとして期待される。

#### 4 おわりに

本報では、粒界が関る現象に対する磁場の影響について、筆者らの研究グループにおいて得られた最新の研究成果を紹介した。最近では、強磁性材料以外においても磁場効果の発現が報告されており、磁場作用を利用した微細組織制御に対する期待がますます高まりつつある。一方、磁場効果の起源については議論の余地が多く残されており、信頼ある実験データを積み重ね、これらをもとに理論を構築し、磁場プロセ

スに対する物理的基盤を確立していかなければならない。最後に、これまで本研究に関わった共同研究者に心から感謝する次第である。

#### 参考文献

- 1) R. Smoluchowski and R. W. Turner : J. Appl. Phys., 20 (1949), 745.
- 2) 連川貞弘, 川原浩一, 松崎 隆, 渡邊忠雄 : まてりあ, 40 (2001), 573.
- 3) H. Gleiter : Acta mater., 48 (2000), 1.
- 4) U. Klement, U. Erb, A. M. El-Sherik and K. T. Aust : Mater. Sci. Eng. A203 (1995), 177.
- 5) N. Wang, Z. Wang, K.T. Aust and U.Erb : Acta mater., 45 (1997), 1655.
- 6) Y. B. Park, J. Park, S. S. Kim and T. H. Yim : Proc. of the First Joint International Conference on Recrystallization and Grain Growth, Springer, (2001), 531.
- 7) T. Watanabe : Proc. of The Fourth Intern. Conf. on Recrystallization and Related Phenomena, The Japan Institute of Metals, (1999), 99.
- 8) K. Harada, S. Tsurekawa, T. Watanabe and G. Palumbo : Submitted to Scripta mater.
- 9) G. D. Hibbard, J. L. McCrea, G. Palumbo, K. T. Aust and U.Erb : Scripta mater., 47 (2002), 83.
- 10) T. Watanabe, S. Kitamura and S. Karashima : Acta metal., 28 (1980), 455.
- 11) P. Lejček and S. Hofmann : Acta metal. mater., 39 (1991), 2469.
- 12) 岡本浩輔, 連川貞弘, 渡邊忠雄, D. Grandy, R. Faulkner : 日本金属学会秋期大会講演概要, (2002), 346.
- 13) M. P. Seah : J. Vac. Sci. Tech., 17 (1980), 16.
- 14) P. Kozakevitch and G. Urbain : Mem. Sci. Rev. Metallurg. 6 (1961), 401.
- 15) 連川貞弘, 渡邊忠雄 : 電子顕微鏡, 36 (2001), 169.

(2002年12月20日受付)