



# 入門講座

鉄鋼材料における析出物の利用 - 6

## 析出物と粒成長

Effect of Second-phase Particles on Grain Growth

牛神義行

日本製鉄(株)  
鉄鋼研究所

Yoshiyuki Ushigami 電磁鋼板研究部

### 1 はじめに

金属材料を高温で焼鈍すると結晶粒が次第に成長していく。結晶粒径は材料のいろいろな特性に影響をおよぼすので、焼鈍中の粒成長を制御して所定の結晶粒径にすることが工業的に重要である。例えば、機械特性の観点から、低温域の強度と靱性を満足するためには、結晶粒を微細化することが望ましく、高温域のクリープ特性を向上させるためには、逆に、結晶粒を粗大化することが好ましい。また、磁気特性の観点から、保持力を小さくするためには、粒径を大きくすることが好ましい。

金属材料中に析出物を存在させると、粒成長を抑制して粒径を微細化させることができる。しかしながら、析出物を用いて粒成長を停止させて粒組織を微細化させた後、更に高温で焼鈍すると、少数の結晶粒のみが成長して大きな粗大粒となることがある。方向性電磁鋼板の製造においては、この現象を利用して、磁気特性に好ましい特定の結晶方位粒のみを初期粒径の数千倍ものサイズにまで選択的に成長させている。

本稿では、入門講座として、まず析出物が存在しない場合の粒成長の基本法則を、次に析出物が粒成長挙動に及ぼす影響と粒成長則の変化について解説する。最後に応用例として、析出物を活用して特定の結晶方位粒を成長させる方向性電磁鋼板の粒成長則について概説する。

### 2 析出物が存在しない場合の粒成長挙動<sup>1-3)</sup>

加工した金属材料を焼鈍すると、転位による歪エネルギーが消滅して、歪のない結晶粒となる(一次再結晶)。この再結晶組織は種々のサイズの粒径からなる結晶粒で構成され、一定の粒径分布をもつようになる。この材料を引き続いて焼鈍すると、Fig.1に示すように、粒径分布は変わらずに、その

粒径分布の中の小さな結晶粒が収縮・消滅していくのと引き替えに比較的大きな結晶粒が少しずつ成長して、全体の平均粒径が連続的に大きくなっていく<sup>4,5)</sup>。これを“正常粒成長(normal grain growth)”と呼ぶ。

これは、結晶粒界の総面積を減じることにより、粒界エネルギーの総量が低下するためである。粒界エネルギーを $E$ 、結晶粒の平均半径を $R_a$ とすると、結晶粒が比較的大きく球で近似できるような場合には、この結晶粒の収縮力(駆動力) $P$ は式(1)で見積もられる(Fig.2)。

$$P = \frac{2E}{R_a} \dots\dots\dots (1)$$

結晶粒の成長速度は、この駆動力と粒界を通しての原子の移動性(結晶粒界の易動度: $M$ )の積として記述される(式(2))。

$$\frac{dR_a}{dt} = MP \dots\dots\dots (2)$$

式(2)を積分すると、粒成長則は式(3a)または式(3b)で表され、平均粒径は時間の0.5乗に比例して成長する2乗則

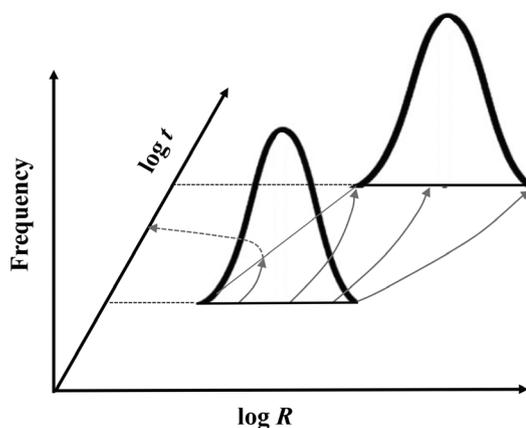


Fig.1 Schematic illustration of the change of grain size distribution during normal grain growth<sup>4,5)</sup>. ( $t$ : annealing time,  $R$ : grain radius)

が成立する (Fig.3 : 実線)。 $R_0$ は、粒成長が定常的に進行しはじめたときの平均半径である。

$$R_a^2 - R_0^2 \propto t \dots\dots\dots (3a)$$

$$R_a \propto t^n \quad (n=0.5) \dots\dots\dots (3b)$$

しかしながら、実際の粒成長挙動を観察すると、2乗則で成長するものは少ない。Fig.4は種々の材料を一定の温度で熱処理した場合の粒成長挙動の測定結果をまとめたものである<sup>5-7)</sup>。殆どの材料で、式 (3b) の  $n$  の値は0.5より小さくなっていることが分かる。不純物が少ない場合、また、焼鈍温度が高温となるほど0.5に近づいていく傾向である。このことから、実際の材料において、先の述べた理論的な考察のように  $n$  の値が0.5とならずに小さくなる影響因子の一つは不純物 (固溶元素または析出物) によるものと考えられる。

### 3 析出物が存在する場合の粒成長挙動<sup>8)</sup>

#### 3.1 析出物の粒成長に及ぼす影響 (析出物が安定な場合)

一般的に、材料中に析出物が存在すると結晶粒成長が抑制

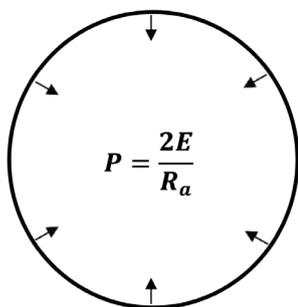


Fig.2 Schematic illustration of the driving force of grain growth. ( $P$ : driving force,  $E$ : grain boundary energy,  $R_a$ : average grain radius)

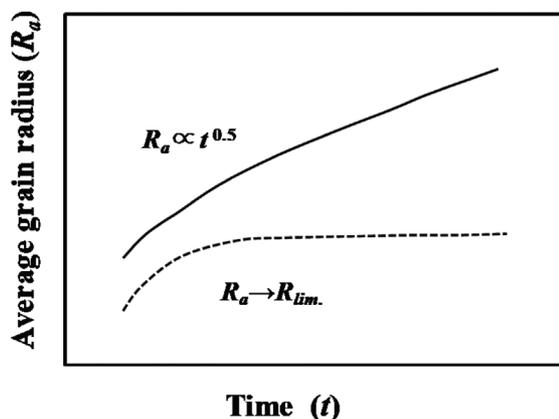


Fig.3 Schematic illustration of Grain growth. (solid line : without precipitates, dotted line : with stable precipitates)

される。これは、Fig.5の模式図に示すように、析出物が結晶粒の粒界に存在すると、粒界の一部が消失して全体の粒界エネルギーが低くなり、粒界が析出物から離脱し難くなるためである。いわば、結晶粒界は析出物によってピン止めされる。粒界エネルギーを  $E$ 、析出物によって消失した粒界の面積を  $\Delta S$  とすると、ピン止め力 ( $I_z$ ) は式 (4) で表される。

$$I_z = E\Delta S \dots\dots\dots (4)$$

材料に析出物を均一に分散させた場合、析出物の半径を  $r$ 、体積分率を  $f$  とすると、ピン止め力は式 (5) で見積もられる<sup>9)</sup>。

$$I_z = \frac{3Ef}{4r} \dots\dots\dots (5)$$

式 (5) の係数に関しては、多くの修正値が提案されている<sup>10-12)</sup>。

粒成長の駆動力は、加工により導入された転位の歪エネルギーによる再結晶の駆動力に比べて100~1000倍程度小さい。そのため、結晶粒成長は再結晶と比べると、きわめてデリケートな現象であり、析出物や結晶方位などの因子によって、その挙動が大きく変化してしまうことが理解できる。

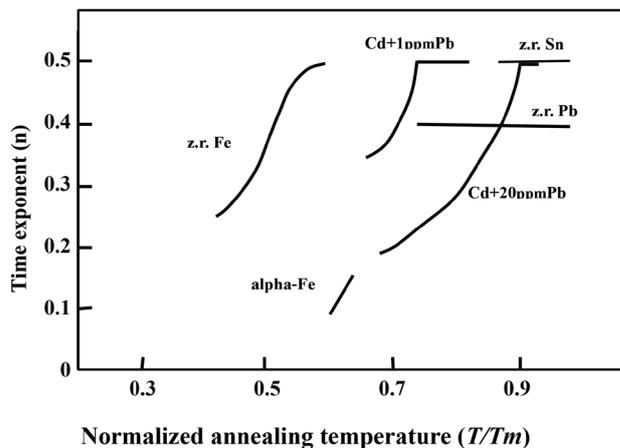


Fig.4 Temperature dependence of the grain growth time exponent ( $n$ ) for isothermal grain growth of various materials<sup>5-7)</sup>. ( $T$ : annealing temperature,  $T_m$ : melting point temperature, "z.r.": zone-refined)

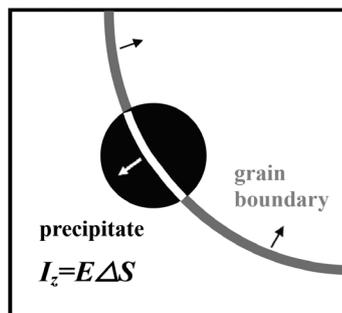


Fig.5 Schematic illustration of the inhibition effect of grain growth by precipitates. ( $I_z$ : pinning force,  $E$ : grain boundary energy,  $\Delta S$ : grain boundary area interrupted by precipitate)

例えば、結晶粒の半径が20 $\mu\text{m}$ の場合、析出物の体積分率を0.1%、析出物の半径を10nmに制御すると、粒成長の駆動力とピン止め力がほぼ同等の値となり、析出物により粒成長が抑制されてしまう。

材料中に析出物が存在すると、粒成長の駆動力はこのピン止め力により減じるので、結晶粒の成長速度は式(6)で表される。

$$\frac{dR_a}{dt} \propto M(P - I_2) \dots\dots\dots (6)$$

焼鈍温度が比較的低温で、焼鈍中に析出物が安定で大きく変化しない場合には、結晶粒は次第に粒成長して駆動力が小さくなっていき、最終的にピン止め力とバランスしていく。この場合、平均粒径はピン止め力に対応する一定の臨界値( $R_{lim}$ )に漸近していくと考えられる(式(7)、Fig.3:破線)。

$$R_a \rightarrow k \left( \frac{r}{f} \right) = R_{lim.} \quad (k: \text{定数}) \dots\dots\dots (7)$$

### 3.2 析出物の粒成長に及ぼす影響(析出物が粗大化する場合)

析出物が存在する材料を、比較的高い温度で焼鈍した場合には、析出物の一部が溶け、析出物自体もその界面エネルギーを低減しようとして成長するようになる(オストワルド成長)。析出物も結晶粒と同様に粒径分布をもっており、高温で焼鈍すると、小さな析出物は、界面から原子が次第に材料中に溶けて収縮・消滅していく一方で、大きな析出物は粗大化していく。析出物の成長速度は、一般にその成長機構に依存することが知られている。析出物は、その量が少なく析出物の成長が原子の体拡散で律速される場合には3乗則で、また析出物が多く粒界拡散で律速される場合には4乗則で成長する。

析出物が定常的に粗大化する場合には、結晶粒も析出物の成長則に応じて、式(6)の関係で成長すると考えられる。従って、定常的に粗大化する析出物の存在下での結晶粒成長式は下記式のようなになる。

$$R_a^3 - R_0^3 \propto t \dots\dots\dots (8a) \quad \text{体拡散支配}$$

$$R_a^4 - R_0^4 \propto t \dots\dots\dots (8b) \quad \text{粒界拡散支配}$$

一方、析出物の変化が速く、ピン止め効果が非定常的に低下する場合には、結晶粒の中で一部の比較的大きな結晶粒のみが粗大化し、混粒組織が出現する場合がある<sup>13)</sup>。

## 4 二次再結晶<sup>14-17)</sup>

3.1で記述したように、析出物によって粒成長が臨界値( $R_{lim.}$ )で停留した後に、更に高温で焼鈍すると、Fig.6に示す

ように、少数の結晶粒が初期の粒径分布から逸脱して大きく成長していく場合がある<sup>4,5)</sup>。これをFig.2の正常粒成長と対比して“異常粒成長(abnormal grain growth)”，または、一次再結晶と対比して“二次再結晶”と呼ぶ。

この二次再結晶を利用して結晶方位制御を行った工業製品として、変圧器の鉄心などに用いられる方向性電磁鋼板がある。方向性電磁鋼板は、1934年に米国で発明された<sup>18)</sup>。その後、多くの研究開発がなされ、現在では、日本の鉄鋼製品を代表する高機能材料となっている。鉄の容易磁化軸は<001>方向である<sup>19)</sup>ことから、結晶方位を{110}<001>に制御することにより、圧延方向の磁気特性を向上させることができる。現状の高級グレード製品の結晶配向度は、3°程度まで高められている。

方向性電磁鋼板の二次再結晶挙動の一例をFig.7に示す。低温域では析出物(MnS, AlNなど)のピン止め効果によって粒成長が抑制されるが、ピン止め効果が弱体化しはじめる温度域から{110}<001>方位粒のみが成長を開始して、数千倍のサイズの粗大粒にまで成長して材料全体を覆うようになる。

二次再結晶粒の成長挙動を議論する場合には、注目する二次再結晶粒の成長速度と母相のマトリックス粒の成長速度の二つの相対速度の比率を評価することが必要である。これらの粒成長を評価して二次再結晶の判別を行い、数千倍に粗大化するための必要条件を検討する。

そのための粒成長モデルをFig.8に示す。マトリックス粒からの駆動力を一定の平均場( $\alpha E/R_c$ )としてとらえる統計的粒成長モデル<sup>20)</sup>をベースに、析出物によるピン止め効果と二次再結晶粒の結晶方位(粒界エネルギー)の影響を組み込んでいる<sup>15)</sup>。

注目する二次再結晶粒の粒成長速度は式(9)で表わされる。

$$\frac{dR_s}{dt} = \alpha M \left( \frac{E}{R_c} - \frac{E_s}{R_s} - \frac{E_s I_z}{\alpha} \right) \dots\dots\dots (9)$$

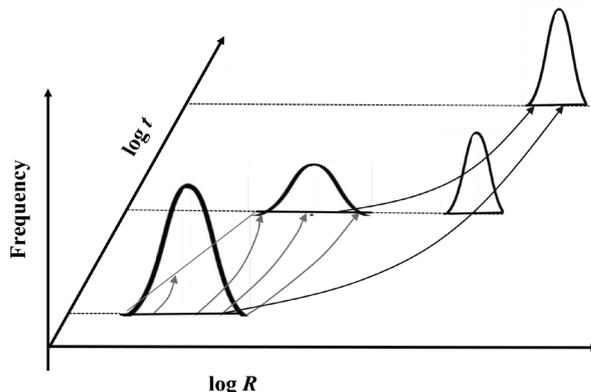


Fig.6 Schematic illustration of the change of grain size distribution during abnormal grain growth<sup>4,5)</sup>. ( $t$ : annealing time,  $R$ : grain radius)

ここで、 $\alpha$  は幾何学的影響を示す形状定数（二次元：0.5、三次元：1）、 $E$  はマトリックス粒間の平均界面エネルギー、 $E_s$  は注目する二次再結晶粒とマトリックス粒間の平均粒界エネルギー、 $R_c$  はマトリックス粒の成長・収縮の臨界半径であり、 $R_s$  は注目粒の半径である。

注目する二次再結晶粒には、三つの力が働く。式 (9) の第1項はマトリックス粒の粒界の張力からの駆動力、第2項は注目粒の粒界の自己収縮力である。第3項は注目粒に対する析出物によるピン止め力である。今回は、注目する二次再結晶粒はピン止め力を離脱して成長していくので、第3項は負の符号をとる。Fig.8から分かるように第2項、第3項の粒界エネルギー ( $E_s$ ) と第1項の粒界エネルギー ( $E$ ) が異なることが重要な点である。

一方、二次再結晶は析出物によるピン止め効果が徐々に弱体化する過程で発現するので、マトリックス粒は析出物の変化に応じて、定常状態 ( $R_c I_z = \text{一定}$ ) で発現すると考えられる。定常状態におけるマトリックス粒の粒成長速度は、式 (10) で記述される<sup>20)</sup>。

$$\frac{dR_c}{dt} = \frac{\alpha ME}{4R_c} \left( 1 - \frac{R_c I_z}{\alpha} \right)^2 \dots\dots\dots (10)$$

二次再結晶はFig.6に示すように、注目する粒の粒径がマトリックス粒の粒径よりも相対的に大きくなる現象である。従って、二次再結晶の判定は、注目する粒の相対成長速度 ( $dR_s/R_s$ ) とマトリックス粒の相対成長速度 ( $dR_c/R_c$ ) の比率 ( $C$ ) で判別することができる。注目粒の相対成長速度 ( $dR_s/R_s$ ) がマトリックス粒の相対成長速度 ( $dR_c/R_c$ ) よりも大きくなる  $C > 1$  という条件を満たすと、注目粒はマトリックス粒に比べて、相対的なサイズが大きくなり、二次再結晶が発現すると判定される。

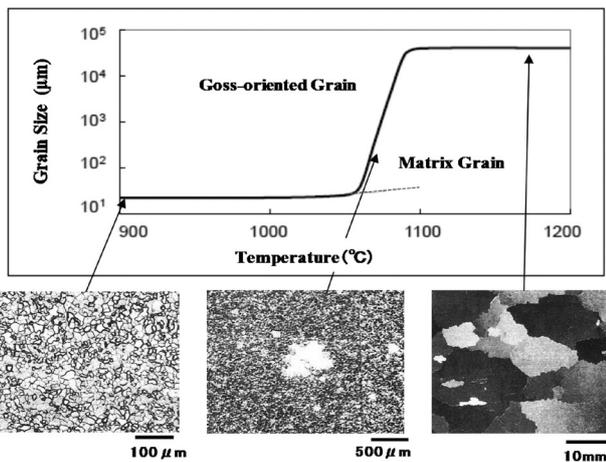


Fig.7 Secondary recrystallization behavior in grain-oriented silicon steel (grain size and structure)<sup>17)</sup>.

$$C = \left( \frac{dR_s}{R_s} \right) / \left( \frac{dR_c}{R_c} \right) \dots\dots\dots (11)$$

Fig.9に二次再結晶の判定基準 ( $C$ ) に及ぼす析出物によるピン止め力と結晶方位による粒界エネルギーの影響を示す。注目粒の結晶粒半径は臨界半径で規格化した値 ( $u = R_s/R_c$ )、ピン止め力は臨界半径で規格化した値 ( $z = I_z R_c$ )、また、粒界エネルギーはマトリックス粒間の粒界エネルギーにより規格化した値の差 ( $\Delta k_e = 1 - E_s/E$ ) により示している。

注目した粒に結晶方位の特異性が無く、析出物のみを導入した場合 (破線： $z = 0.5, \Delta k_e = 0$ ) では、いずれの粒径においても  $C \leq 1$  となり二次再結晶が発現しないことが分かる。一方、析出物とともに結晶方位による粒界エネルギーの特異性を導入した場合 (実線： $z = 0.5, \Delta k_e = 0.2$ ) には、判定基準  $C > 1$  となる結晶粒の領域が存在する。この領域内において、注目粒の相対粒径は、次第に大きくなっていく。しかしながら、相対成長速度比率 ( $C$ ) は極大値をとった後、次第に減少していき、 $C = 1$  となる相対粒径 ( $u_{max}$ ) に到達すると、それ以上は大きくなることができない。

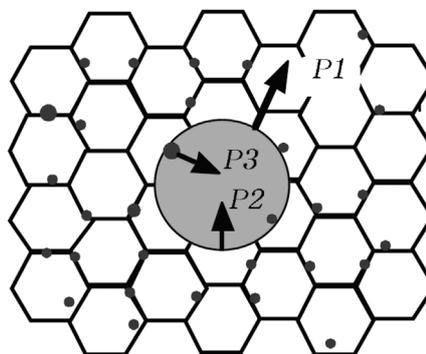


Fig.8 Schematic illustration of the statistical model of grain growth ; microstructure and three forces (P1-P3) that affect the specific grain.

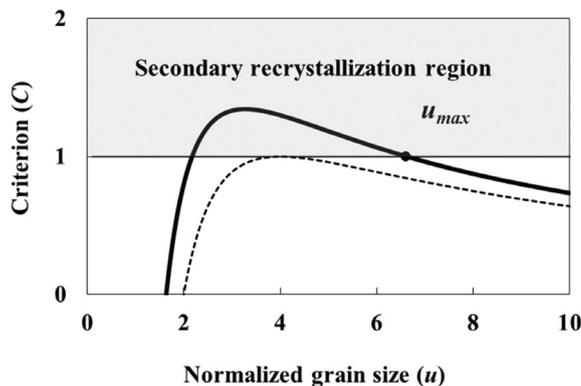


Fig.9 Effect of grain boundary energy difference ( $\Delta k_e$ ) and inhibitor intensity ( $z$ ) on the criterion parameter of secondary recrystallization ( $C$ )<sup>17)</sup>. (dotted line :  $z = 0.5, \Delta k_e = 0$ , solid line :  $z = 0.5, \Delta k_e = 0.2$ )

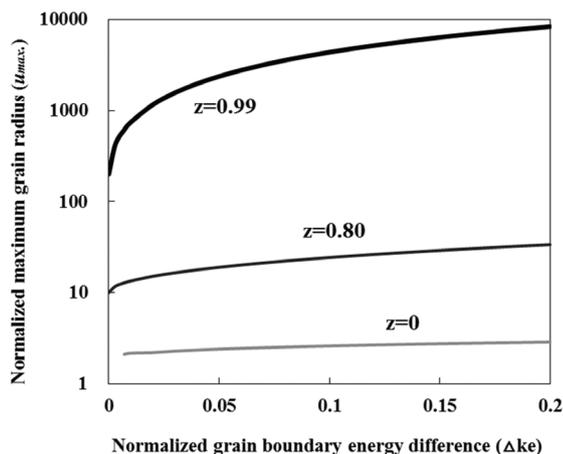


Fig.10 Effect of grain boundary energy difference ( $\Delta k_e$ ) and inhibitor intensity ( $z$ ) on the maximum grain size ( $u_{max}$ )<sup>21)</sup>.

従って、この相対粒径 ( $u_{max}$ ) が、二次再結晶粒の到達可能な最大粒径と解釈される。Fig.10に、この到達可能な最大粒径 ( $u_{max}$ ) に及ぼす析出物 (ピン止め力) と結晶方位 (粒界エネルギー) の影響を示す<sup>21)</sup>。二次再結晶を発現させるためには、粒界エネルギーに特異性が存在する ( $\Delta k_e > 0$ ) ことが必要であること、また、数千倍もの巨大粒に成長させるためには、それとともに析出物によるピン止め力 ( $z$ ) を高めることが必須の条件であることが分かる。これらは式 (9) の第3項 ( $E_s I_z$ ) に起因するものである。注目粒の粒界エネルギーが低いと、析出物からのピン止め力が小さくなる。従って、マトリックス粒よりも早く、また、大きな相対速度で成長することが可能となり、二次再結晶粒として成長していくものと解釈できる。

紙面の都合から、ここでは二次再結晶についての基本的な成長則について概説した。二次再結晶の実際の成長挙動の観察や計算機シミュレーションについて興味がある読者は、他の報告を参照していただきたい<sup>17,22-24)</sup>。

## 5 おわりに

以上、析出物の有無による金属材料の結晶粒成長の基本的な成長則について概説した。粒成長は、それ自体は簡単な現象のように思えるが、多くの疑問が解決されていない。それは、粒成長が変態や一次再結晶などの現象に比べて、その駆動力が小さいために、析出物などの不純物、また結晶方位に依存する結晶粒界のエネルギーや易動度の特異性などの影響を受けやすいデリケートな現象であることによるものと考えられる。本稿では、定常状態における粒成長則を中心に述べた。近年、結晶粒界に関する研究も進んできており、また、計算機による粒成長シミュレーション技術も発達してきている。これらを含めた総合的な研究が進み、更に、粒成長現象の本質に迫っていくようになることを期待する。また、本稿

が粒成長を制御した材料開発の一助となれば幸いである。

## 参考文献

- 1) C.S.Smith : Trans. Metall. Soc. AIME, 175 (1948), 15.
- 2) J.E.Burke : Trans. Metall. Soc. AIME, 180 (1949), 73.
- 3) J.E.Burke and D.Turnbull : Prog. Metal Phys., 3 (1952), 220.
- 4) K.Detert : Recrystallization of Metallic Materials, ed. by F.Haessner, Dr. Riederer Verlag GmbH, (1978), 97.
- 5) Recrystallization and Related Annealing Phenomena, ed. by F.J.Humphreys and M.Hatherly, (2004), 333.
- 6) G.T.Higgins : Metal Science, 8 (1974), 143.
- 7) F.Haessner and S.Hofmann : Recrystallization of Metallic Materials ed.by F.Haessner, Dr. Riederer Verlag GmbH, (1978), 63.
- 8) 西沢泰二 : 鉄と鋼, 70 (1984), 1984.
- 9) C.Zener, quoted by C.Smith : Trans. AIME, 175 (1948), 47.
- 10) T.Gladman : Proc. Roy. Soc. A, 294 (1966), 298.
- 11) P.Hellman and M.Hillert : Scand. J. Metall., 4 (1975), 211.
- 12) M.Hillert : Acta Metall., 36 (1988), 3177.
- 13) 落合征雄, 大羽浩, 飛田洋史, 南雲道彦 : 鉄と鋼, 70 (1984), 2001.
- 14) 牛神義行 : 再結晶・集合組織とその組織制御への応用, 日本鉄鋼協会, (1999), 245.
- 15) T.Nakayama and Y.Ushigami : Proc. 7th RISO Int. Symp. Met. Mat. Sci., (1986), 463.
- 16) Y.Ushigami and S.Nakamura : Materials Science Forum, 715-716 (2012), 122.
- 17) 牛神義行 : 新日鉄技報, 392 (2012), 26.
- 18) N.P.Goss : U.S.Patent 1965559, (1934)
- 19) K.Honda and S.Kaya : Sci. Repts. Tokoku Univ., 15 (1926), 721.
- 20) M.Hillert : Acta Metall., 13 (1965), 227.
- 21) 牛神義行 : 材料とプロセス, 21 (2008), 548, CD-ROM.
- 22) Y.Ushigami, Y.Suga, N.Takahashi, K.Kawasaki, Y.Chikaura and H.Kii : J. Mater. Eng., 13 (1991), 113.
- 23) Y.Ushigami, T.Kubota and N.Takahashi : ISIJ Int., 38 (1998), 553.
- 24) Y.Ushigami, T.Kumano, T.Haratani, S.Nakamura, S.Takebayashi and T.Kubota : Materials Science Forum, 467-470 (2004), 853.

(2019年8月28日受付)