Fe-In 合金における α Fe の再結晶と結晶粒成長におよぼす液相 In 粒子の影響*

萩澤 武仁¹ 大森 俊洋¹ 大沼 郁雄² 貝沼 亮介¹ 石田 清仁¹

¹東北大学大学院工学研究科

²国立研究開発法人 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 83, No. 5 (2019), pp. 166–175

© 2019 The Japan Institute of Metals and Materials

Effects of Liquid Indium Particles on Recrystallization and Grain Growth of α Fe in Fe-In Alloys

Takehito Hagisawa¹, Toshihiro Omori¹, Ikuo Ohnuma², Ryosuke Kainuma¹ and Kiyohito Ishida¹

¹Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980–8579

²Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba 305–0047

Recrystallization, grain growth, and particle ripening behaviors of pre-deformed Fe-In alloy specimens in liquid-particle dispersion microstructures were investigated by microstructural observation. Liquid In particles were trapped by grain boundaries of recrystallized grains, and the trapped particles were dragged by the grain boundaries during grain growth. The recrystallization and the grain growth of the α Fe matrix were extremely retarded by the addition of In. The controlling diffusion mechanism of the growth of matrix grains and the ripening of intergranular liquid In particles changed from interfacial diffusion between matrix and particles to impurity diffusion through liquid In particles with increasing volume fraction of liquid In particles. [doi:10.2320/jinstmet.J2019003]

(Received January 22, 2019; Accepted January 28, 2019; Published March 8, 2019)

Keywords: liquid particle, interfacial energy, recrystallization, grain growth, diffusion, coalescence, coupled growth

1. 緒 言

微量の液相 Bi 粒子が分散した Al-Bi 二相合金が 543 K 以上で 200% を越える超塑性を示すことが小池らにより報告された¹⁾。通常、濡れ性の高い液相が多結晶組織の結晶粒界上にフィルム状に存在する場合、液相による粒界脆化が生じるが、Al 中の Bi のように濡れ性の低い液相が粒状に分散した Al-Bi 合金では超塑性変形中に結晶粒界への応力集中を低減する効果をもたらす。著者らは Al-Bi²⁾と Fe-Bi³⁾合金における結晶粒成長の実験を行い、液相 Bi の分散粒子により母相結晶粒の成長が著しく抑制されることを明らかにした。Fig. 1 に予加工後 573 K で熱処理した Al-Bi 合金の典型的な組織を示す²⁾。複数の粒界の曲率の外側に無析出物帯 (precipitate-free zones: PFZs) が形成し、PFZ を形成した粒界上に粗大な液相粒子が形成している。これらの組織変化は、粒内に分散していた液相 Bi 粒子が移動する粒界にトラップされ、さらに引き摺られた結果、オストワルド成長に加えてトラップ・ドラッグされた液相粒子の合体により液相 Bi 粒子の粗大化が生じることを示唆している。このような PFZ の形成を引き起こす粒界移動の駆動力が母相と液相粒子との界面エネルギーであり、液相粒子の引き摺り速度が液相粒子中の溶質原子の不純物拡散に依存することが理論的な解析により示され

Fig. 1 Typical microstructure of pre-deformed Al-Bi alloy annealed at 573 K.

ている²⁾。さらに、粒内および粒界上の液相粒子の成長速度が従来のオストワルド成長理論により予測されることが報告されている³⁾。Fig. 2 に (a) 全組成領域と (b) Fe リッチ領域の Fe-In 二元系の状態図⁴⁾を示した。これらの状態図は、液相 In 粒子が偏晶反応により形成し分散することを示唆している。本研究では Fe-In 合金の液相粒子分散組織における α Fe 相の再結晶と粒成長、および液相粒子の成長挙動を調査した。

* Mater. Trans. **59**(2018) 188–197 に掲載

2. 実験方法

体積分率が 1, 3 および 7.5 vol% となるように組成を調整した Fe-In 合金をアルゴン雰囲気中で高周波誘導炉により溶解し、直径が 12 mm の円柱状鋳片を作製して、冷間圧延により厚さ 6 mm の板状試料を得た。板状試料から試験片を切り出し、透明石英管に封入後、In の融点 (429 K) 以上の 1173 K で再結晶と粒成長のための熱処理を施したのち、氷水中で急冷した。光学顕微鏡と SEM を用いて試料断面の組織を観察した。光顕観察のための腐食には、1 N の硝酸水溶液とエタノールを 1:1 の体積比で混合したナイトール溶液を用いた。 α Fe 母相結晶粒の平均半径を定量組織解析⁵⁾により導出し、1173 K の熱処理温度で液相状態であった In 粒子の体積分率と平均半径を画像解析 (Win Roof) により推算した。組織観察とマイクロビッカース硬さ測定により、再結晶の進行を評価した。 α Fe 母相と In 粒子の化学組成を EPMA により測

定し、ZAF 補正により濃度を決定した。5 点以上の測定結果の平均値を両相の濃度として採用した。

3. 実験結果

3.1 Fe-In 合金における再結晶

Fig. 3 に冷間圧延後、1173 K で熱処理した Fe-7.5 vol%In 試料の硬さと熱処理時間の関係を、純 Fe 試料の測定結果と比較して示した。純 Fe 試料では冷間圧延後の硬さ 185 HV が 1173 K で 60 s 熱処理した試料では 76 HV まで急激に低下し、60 s 以降ほぼ一定値に定常化した。この結果は純 Fe 試料では 1173 K で 60 s の熱処理により再結晶がほぼ完了していることを示唆している。一方、Fe-7.5 vol%In 冷間圧延試料では、圧延後の硬さ 156 HV が 1173 K での熱処理時間の増加に伴い徐々に低下し、600 s の熱処理後に 105 HV まで低下し、900 s において 100 HV とほぼ一定値に定常化した。Fig. 4 に Fe-7.5 vol%In 試料の (a) 冷間圧延後、(b) 1173 K · 60 s の熱処理後、および (c), (d) 1173 K · 900 s の熱処理後の試料断面の光顕組織写真を示した。冷間圧延後の圧延方向に伸長した初期組織 (Fig. 4(a)) が、1173 K · 900 s の熱処理による再結晶を経て、等軸な α Fe + In の二相組織 (Fig. 4(c)) に変化している。Fig. 4(d) に示した再結晶組織において、明るく見える相が In 粒子であり、黒く見える部分は試料表面の研磨中に In 粒子が一部剥離して形成したボイドである。大部分の In 粒子は α Fe 結晶粒界の三重点上に存在している。Fig. 3 と Fig. 4 に示した結果は In 添加により α Fe の再結晶が抑制されることを示唆している。

3.2 Fe-In 合金における α Fe の結晶粒成長

Fig. 5 に冷間圧延した Fe-7.5 vol%In 試料を 1173 K で (a) 1 d および (b) 2 d 熱処理した試料の断面組織を示した。大部分の In 粒子は α Fe の結晶粒界上、特に粒界の三重点上に存在しており、 α Fe の結晶粒内には少量しか存在しない。この結

Fig. 2 Fe-In binary phase diagrams⁴⁾ of (a) whole system and (b) Fe-rich side.

Fig. 3 Vickers hardness of pre-deformed Fe-7.5 vol%In alloy annealed at 1173 K.

Fig. 4 Optical micrograph of (a) as-rolled Fe-7.5 vol%In specimen, Fe-7.5 vol%In specimens (b) annealed at 1173 K for 60 s, (c) annealed at 1173 K for 900 s, and (d) enlarged micrograph of (c).

Fig. 5 Typical optical micrograph of pre-deformed Fe-7.5 vol%In alloy annealed at 1173 K for 1 day and 2 days.

果は 1173 K における熱処理の初期段階に液相の In 粒子が α Fe の再結晶粒の界面にトラップされ、再結晶完了後、粒界が In 粒子を引き摺りながら移動して粒成長が進行すること

を示唆している。Fig. 6 に (a) 熱処理時間 t と液相 In 粒子の平均半径 $\bar{r}$ の関係と (b) t と α Fe 結晶粒の平均半径 $\bar{R}$ の関係を純鉄の実験結果と比較して示した。 t が大きくなるほど $\bar{r}$ が大きくなり、特に Fe-7.5 vol%In 試料において、液相 In 粒子の成長速度が大きいことが分かった。 $\bar{R}$ も t の増加とともに大きくなるが、いずれの試料においても、純鉄の結晶粒径と比較すると成長が停滞しており、液相 In 粒子が母相結晶粒成長の抑制に大きな影響を及ぼすことが分かった。

4. 考 察

4.1 α Fe の再結晶におよぼす In 添加の影響

Fe-In 合金の α Fe の静的再結晶を抑制する因子として、(i) 液相 In 粒子による再結晶粒界面のピン止め効果、(ii) In による再結晶粒界面へのソリュート・ドラッグ効果、(iii) 再結晶粒界面が液相 In 粒子を引き摺る効果が考えられる。ここでは、再結晶中の再結晶粒と未再結晶粒の界面移動速度から再結晶抑制効果を検討する。

物質移動の速度論の観点から、結晶粒の平均半径が $\bar{R}$ の多結晶組織における界面の移動速度 v は界面の易動度 M と駆動力 P の積として次式により表される。

$$v = \frac{d\bar{R}}{dt} = M \cdot P \quad (1)$$

以下、 M と P に及ぼす In 添加の影響を考察する。

4.1.1 再結晶に及ぼす液相 In 粒子によるピン止め効果

多結晶組織の母相中に体積分率 f 、平均半径 $\bar{r}$ の異相粒子がランダムに分散している場合、単位面積の界面に及ぼす粒子によるピン止め力の最大値 ΔG_p は次式により表される⁶⁾。

$$\Delta G_p = \frac{3 \cdot f \cdot \sigma_m}{2 \cdot \bar{r}} \quad (2)$$

ここで、 σ_m ($\cong 0.8 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$) は α Fe 母相の粒界エネルギーを表

Fig. 6 Mean radius evolutions of (a) intergranular liquid In particles and (b) matrix grains in Fe-In alloys annealed at 1173 K.

す⁷⁾. 1173 K で 900 s 熱処理した Fe-7.5 vol.%In 試料 ($f = 0.075$) の実験では $\bar{r} = 1.3 \mu\text{m}$ の結果が得られ、式(2)より $\Delta G_p = 0.07 \text{ MPa}$ のピン止め力が算出された。通常、再結晶の駆動力 ΔG_{rex} は 1~10 MPa 程度の値を有するので⁸⁾、駆動力とピン止め力の和を 1 mol の合金当たりの値に換算すると、次式が得られる。

$$P = (\Delta G_{\text{rex}} - \Delta G_p) \cdot V_m \quad (3)$$

ここで V_m は α Fe 母相のモル体積を表す。粒界拡散係数を D_{gb} 、粒界の幅を δ 、気体定数を R 、絶対温度を T とすると、純鉄の結晶粒界の易動度は次式により表される⁹⁾。

$$M_{\text{gb}} = \frac{D_{\text{gb}}}{\delta RT} \quad (4)$$

但し、ここではピン止め効果のみを考慮し、ソリュート・ドラッグ効果は無視する。

式(3)と式(4)を式(1)に代入すると、分散粒子にピン止めされた粒界の移動速度は次式のように求められる。

$$v_{\text{pin}}^{\text{cal}} = M_{\text{gb}} \cdot (\Delta G_{\text{rex}} - \Delta G_p) \cdot V_m \quad (5)$$

4.1.2 再結晶に及ぼす In 原子による再結晶のソリュート・ドラッグ効果

粒界の易動度は溶質原子のソリュート・ドラッグ効果により低減し、溶質原子の固溶度を x 、偏析係数を $K_{\text{seg}}^{\text{gb}}$ とすると、その易動度は次式により表される⁹⁾。

$$M_{\text{sol.drag}} = \frac{D_{\text{gb}}}{\delta RT} \cdot \frac{1}{1 + (K_{\text{seg}}^{\text{gb}})^2 \cdot x} \quad (6)$$

このとき、ソリュート・ドラッグ効果の影響を受けた再結晶粒の界面の移動速度は、

$$v_{\text{sol.drag}}^{\text{cal}} = M_{\text{sol.drag}} \cdot \Delta G_{\text{rex}} \cdot V_m \quad (7)$$

と表される。

4.1.3 再結晶に及ぼす液相 In 分散粒子による引き摺り効果

Geguzin と Krivoglaз は界面上の半径 r の粒子が界面の移動により引き摺られるときの界面の易動度を拡散過程の相違により以下に示す三種類の律速過程に分類している¹⁰⁾。

Case 1. 球状粒子の周囲の母相中の体拡散により律速される場合、体拡散係数を D_v とすると、界面の易動度は次式で表される。

$$M_{\text{particle-drag}}^{\text{volume}} = \frac{D_v}{RT} \cdot \frac{V_m}{r^3} \quad (8)$$

Case 2. 母相/球状粒子の界面拡散により律速される場合、界面拡散係数を D_s 、界面の幅を w とすると、界面の易動度は次式で表される。

$$M_{\text{particle-drag}}^{\text{interface}} = \frac{w \cdot D_s}{10RT} \cdot \frac{V_m}{r^4} \quad (9)$$

Case 3. 粒子中の溶質原子の不純物拡散により律速される場合、不純物拡散係数を D_L 、粒子中の溶質原子の固溶度を n_p 、粒子のモル体積を V_p とすると、界面の易動度は次式で表される。

$$M_{\text{particle-drag}}^{\text{impurity}} = \frac{D_L}{10RT} \cdot \frac{n_p \cdot V_m^2}{V_p \cdot r^3} \quad (10)$$

式(8)-(10)と単位面積の界面上に存在する粒子の数 N_s を用いると、界面上の粒子を引き摺りながら移動する界面の速度は次式のように記述できる。

$$v_{\text{particle-drag}}^{\text{case-cal}} = \frac{M_{\text{particle-drag}}^{\text{case}}}{N_s} \cdot \Delta G_{\text{rex}} \cdot V_m \quad (11)$$

式(11)において、“case”は式(8)-(10)の場合分けのいずれかに対応する。

4.1.4 再結晶粒の界面移動速度の実験値と計算値との比較

Table 1 に Fe-In 合金の α Fe の再結晶における界面移動速度の計算値を実測値と比較して示した。ただし、再結晶の駆動力を $\Delta G_{\text{rex}} = 1 \text{ MPa}$ あるいは 10 MPa と想定し、計算に用いたその他の物性値を文末の Appendix A-1 にまとめて示した。1173 K で再結晶が完了する 900 s 熱処理した試料の α Fe 結晶粒の平均半径が、 $\bar{R} \approx 5.5 \mu\text{m}$ となったことから、界面の移動速度の実測値はおおよそ次式のように見積もることができる。

$$v_{\text{rex}}^{\text{exp}} = \frac{5.5 \times 10^{-6}}{900} = 6.1 \times 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (12)$$

界面移動を抑制するピン止め効果、ソリュート・ドラッグ効果および粒子引き摺り効果の三つの律速過程から推算される界面の移動速度は、それぞれ $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 、 $10^{-9} \sim 10^{-8}$ および

Table 1 Comparison between experimental and calculated migration rates of interface boundary during recrystallization.

Calculated rate of grain boundary migration / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$		
Driving force of Recrystallization	$\Delta G_{\text{rex.}} = 1 \text{ MPa}$	$\Delta G_{\text{rex.}} = 10 \text{ MPa}$
Pinning effect, $v_{\text{pin}}^{\text{cal}}$	1.5×10^{-4}	1.6×10^{-3}
Solute drag effect, $v_{\text{sol.drag}}^{\text{cal}}$	8.3×10^{-9}	8.3×10^{-8}
Particle drag effect, $v_{\text{particle-drag}}^{\text{cal}}$	Controlled by volume diffusion in matrix	
	3.2×10^{-16}	3.2×10^{-15}
	Controlled by interfacial diffusion between matrix and particle	
	2.5×10^{-14}	2.5×10^{-13}
	Controlled by impurity diffusion through liquid particle	
	3.5×10^{-13}	3.5×10^{-12}
Experimental rate of grain boundary migration / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$		
$v_{\text{rex.}}^{\text{exp}} = 6.1 \times 10^{-9}$		

$10^{-16} \sim 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ のオーダーであることから、式(12)で求めた実験データを最も良く再現するソリュート・ドラッグ効果が Fe-In 合金の再結晶速度を律速すると考えられる。

4.2 母相結晶粒と分散粒子の平均粒径の関係

粒子分散組織における母相結晶粒の平均半径 $\bar{R}$ と分散粒子の平均半径 $\bar{r}$ の間には、定常状態において、分散粒子の体積分率 f と定数 β , m を介して次の関係式が成り立つ^{6,11,12}。

$$\bar{R} = \beta \cdot \frac{\bar{r}}{f^m} \quad (13)$$

式(13)は、Zener により粒子がランダムに分散した組織形態について $\beta = 4/3$, $m = 1$ として提案された⁶。全ての粒子が母相の結晶粒界上に存在するような組織では、式(13)は

$$\bar{R} = 2 \cdot \frac{\bar{r}}{f^{1/2}} \quad (14)$$

と導出される¹³。この場合、粒子の体積分率 f は粒界上に存在する粒子の体積分率 f_{gb} に一致する。Fig. 5 に示した熱処理後の試料の組織観察の結果から、Fe-In 合金では大部分の液相 In 粒子が αFe 母相結晶粒の粒界上に存在していることから、式(14)に従って実験データを整理した結果を Fig. 7 に示した。図中の破線は実験データを線形回帰した直線であり、次式に示す回帰式が得られた。

$$\bar{R} = 1.95 \cdot \frac{\bar{r}}{f_{\text{gb}}^{1/2}} \quad (15)$$

この結果は式(14)に示した理論式にほぼ一致する。

4.3 αFe 母相結晶粒と液相 In 粒子の成長速度

粒子分散組織における分散粒子の成長は、熱処理時間 t における平均半径を $\bar{r}$, $t = 0$ における初期平均半径を $\bar{r}_0$ とすると、次式により表される。

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = k_3 \cdot t \quad (16)$$

二元系合金における分散粒子の成長が体拡散により律速される場合、式(16)の成長速度定数 k_3^{vol} は、 D_x を溶質原子の不純物拡散係数、 σ_{mp} を母相/分散粒子の界面エネルギー、 x を母相中の溶質原子の固溶度(原子分率)、 V_p を粒子のモル体

Fig. 7 Relationship between $\bar{R}$ and $\bar{r}/f_{\text{gb}}^{1/2}$ in Fe-In alloys.

積とすると、次式により表される^{14,15}。

$$k_3^{\text{vol}} = \frac{8D_x \cdot \sigma_{\text{mp}} \cdot x \cdot V_p}{9RT} \quad (17)$$

分散粒子の成長が溶質原子の粒界拡散により律速される場合には、成長速度式および成長速度定数は次式により表される¹⁶。

$$\bar{r}^4 - \bar{r}_0^4 = k_4^{\text{gb}} \cdot t \quad (18)$$

$$k_4^{\text{gb}} = \frac{9\delta \cdot D_{\text{gb}}^{\text{impurity}} \cdot \sigma_{\text{mp}} \cdot N_x(\text{gb}) \cdot V_p}{32A \cdot B \cdot RT} \quad (19)$$

ここで δ は粒界の厚さ、 $D_{\text{gb}}^{\text{impurity}}$ は溶質原子の粒界拡散係数、 $N_x(\text{gb})$ は粒界内の溶質原子濃度を表し、分母の定数 A と B は f_0 を分散粒子に覆われた粒界の分率としたとき、次式により算出される。

$$A = \frac{2}{3} + \frac{\sigma_{\text{m}}}{2\sigma_{\text{mp}}} + \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_{\text{m}}}{2\sigma_{\text{mp}}} \right)^3 \quad (20)$$

$$B = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1}{f_b} \right) \quad (21)$$

拡散のデータベースでは、粒界偏析係数を $K_{\text{seg}}^{\text{gb}} = N_x(\text{gb})/x$ として、粒界拡散係数について $K_{\text{seg}}^{\text{gb}} \cdot \delta \cdot D_{\text{gb}}^{\text{impurity}}$ の値が集録されているので、式(19)は

$$k_4^{\text{gb}} = \frac{9K_{\text{seg}}^{\text{gb}} \cdot \delta \cdot D_{\text{gb}}^{\text{impurity}} \cdot \sigma_{\text{mp}} \cdot x \cdot V_p}{32A \cdot B \cdot RT} \quad (22)$$

と書き改めると都合が良い。今回の実験結果が、式(16)と(17)の三乗則成長あるいは式(18)と(22)の四乗則成長のどちらの式に従っているのかを検証するために、 $\bar{r}^3$ 、 $\bar{r}^4$ と t および $\bar{R}^3$ 、 $\bar{R}^4$ と t の関係を Fig. 8 と Fig. 9 にそれぞれ図示した。いずれの実験データも概ね直線関係にあるため、直線性から成長速度式の妥当性を検証することができないので、成長速度定数の $k_3^{\text{vol.}}$ と k_4^{gb} の実験値と計算による推算値を比較することにより、式の妥当性を検証する。Fig. 8 と Fig. 9 の直線の傾きから求めた成長速度係数を Table 2 に示した。また、

計算値の導出に用いた物性値を Appendix A-2 に示した。Fig. 8 に示したように三乗則と四乗則の両方で直線関係が確認されるが、Table 2 に示したように成長速度定数の $k_3^{\text{vol.}}$ と k_4^{gb} はいずれの条件でも実測値が計算値を 2 桁以上上回っており、そのままではどちらが妥当か判断できない。従って上述した律速過程とは異なる新たな成長モデルを検討する必要がある。Yang らは Ni 母相中の Ag 粒子の成長について、Ni 母相結晶粒と液相 Ag 粒子が協調して成長する“coupled growth mechanism”を報告し¹⁷⁾、Ag 粒子の四乗則の成長速度定数を Ni 母相(α)と Ag 粒子(β)の界面エネルギー $\sigma_{\alpha\beta}$ を用いて次式のように呈示している。

$$k_4^{\text{Yang}} = \frac{4}{3} \cdot \frac{D_s \cdot \delta \cdot \sigma_{\alpha\beta} \cdot V_m}{RT} \quad (23)$$

式(23)の右辺の係数 $4/3$ は実験データへのフィッティングにより定めた値なので、今回の Fe-In 合金にそのまま適用することはできない。上述した速度式においては、第二相粒子の体積分率 f の影響が考慮されていないが、実際には母相結晶

Fig. 8 (a) cube and (b) fourth power of mean radius of intergranular liquid In particles versus annealing time of Fe-In alloys annealed at 1173 K.

Fig. 9 (a) cube and (b) fourth power of mean grain radius versus annealing time of Fe-In alloys annealed at 1173 K.

Table 2 Comparison between experimental and calculated rate constants of intergranular liquid In particles (eq.(17), (22), (29) and (26)) and those of matrix grains (eq. (28) and (25)) in Fe-In alloys.

Rate controlling diffusion	Eq.	Calculated rate const.			Experimental rate const.		
		1 vol.% In	3	7.5	1 vol.% In	3	7.5
Volume diffusion in matrix	k_3^{vol} (17)	1.0×10^{-25}			1.6×10^{-23}	1.8×10^{-23}	1.8×10^{-22}
Grain boundary diffusion	k_4^{gb} (22)	1.2×10^{-31}	1.5×10^{-31}	2.1×10^{-31}	4.8×10^{-29}	5.8×10^{-29}	9.0×10^{-28}
Impurity diffusion in liquid	K_3^{matrix} (28)	9.7×10^{-18}	3.2×10^{-18}	1.3×10^{-18}	1.1×10^{-19}	6.0×10^{-20}	7.2×10^{-20}
Interfacial diffusion	K_4^{matrix} (25)	4.6×10^{-24}	8.9×10^{-25}	2.3×10^{-25}	5.9×10^{-24}	2.8×10^{-24}	3.8×10^{-24}
Impurity diffusion in liquid	$k_3^{\text{particle-modify}}$ (29)	1.3×10^{-21}	2.3×10^{-21}	3.6×10^{-21}	1.6×10^{-23}	1.8×10^{-23}	1.8×10^{-22}
Interfacial diffusion	$k_4^{\text{particle-modify}}$ (26)	3.2×10^{-29}	5.5×10^{-29}	8.8×10^{-29}	4.8×10^{-29}	5.8×10^{-29}	9.0×10^{-28}

粒と液相粒子の成長に f が影響を及ぼすものと考えられるので、Yang らによる式(23)の解析手法¹⁷⁾に第二相粒子の体積分率の影響を導入した修正式を検討した。式の導出の詳細は Appendix B に示した。

液相 In 粒子の αFe 母相の粒界移動に伴う引き摺りが母相/液相粒子の界面拡散に律速される場合、成長速度式は次式により表される。

$$\bar{R}^4 - \bar{R}_0^4 = K_4^{\text{matrix}} \cdot t \quad (24)$$

$$K_4^{\text{matrix}} = \frac{4\pi \cdot D_s \cdot w \cdot \sigma_m \cdot V_m \cdot C}{5RT \cdot f} \quad (25)$$

$$\bar{r}^4 - \bar{r}_0^4 = k_4^{\text{particle-modify}} \cdot t \quad (18')$$

$$k_4^{\text{particle-modify}} = \frac{K_4^{\text{matrix}}}{C^4} = \frac{4\pi \cdot D_s \cdot w \cdot \sigma_m \cdot V_m}{5RT \cdot f \cdot C^3} \quad (26)$$

式(26)において、 C は式(13)の定数 $C = \beta/f^m$ を表す。

一方、液相 In 粒子の引き摺りが液相中の溶質原子の拡散により律速される場合、成長速度式は次式により表される。

$$\bar{R}^3 - \bar{R}_0^3 = K_3^{\text{matrix}} \cdot t \quad (27)$$

$$K_3^{\text{matrix}} = \frac{6\pi \cdot D_L \cdot n_p \cdot \sigma_m \cdot V_m^2}{5RT \cdot V_p \cdot f} \quad (28)$$

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = k_3^{\text{particle-modify}} \cdot t \quad (16')$$

$$k_3^{\text{particle-modify}} = \frac{K_3^{\text{matrix}}}{C^3} = \frac{6\pi \cdot D_L \cdot n_p \cdot \sigma_m \cdot V_m^2}{5RT \cdot V_p \cdot f \cdot C^3} \quad (29)$$

式(28), (25), (29)および(26)により計算した成長速度定数の値を Table 2 に表し、実験により算出した値との比較を Fig. 10(αFe 母相)と Fig. 11(液相 In 粒子)に図示した。計算に用いた物性値を Appendix A-2 に示した。今回の実験において、液相 In 粒子の体積分率が 1 vol% と 3 vol% の少ない条件では、Fig. 10(a) と Fig. 11(a) に示した通り、式(25)と式(26)の四乗則に従い整理した計算値と実験結果がほぼ一致している。一方、体積分率が 7.5 vol% の大きい条件では、式(28)と式(29)の三乗則の計算値が実験結果に幾分近づく傾向が見られる。これらの相違は、液相 In 粒子の体積分率が粒子の引き摺りを律速する拡散過程に影響を及ぼすことを示唆している。また、Fig. 6(a) に示したように、液相 In 粒子の体積分率の相違は、粒子の平均粒径にも大きく影響を及ぼしている。式(B2)と式(B8)に示したように、液相粒子が引き摺られる際の易動度は、粒子の半径 r に依存する。Fig. 12 に式(B2)と式(B8)により計算した易動度 M と半径 r の関係を図示した。粒子の半径が小さい領域では、 $M_{\text{particle-drag}}^{\text{interface}} > M_{\text{particle-drag}}^{\text{impurity}}$ の関係から、液相粒子の引き摺りは母相/液相の

Fig. 10 Comparison between experimental and calculated rate constants of matrix grains in Fe-In alloys.

界面拡散が優勢であるが、粒子の成長に伴い r が大きくなると、易動度 M は単調に減少し、大小関係が $M_{\text{particle-drag}}^{\text{interface}} < M_{\text{particle-drag}}^{\text{impurity}}$ に逆転した後、その差が次第に大きくなる。式(B1)によれば、母相粒界に引き摺られる液相粒子の移動速度は、式(B2)と式(B8)の液相粒子の易動度(M)と母相結晶

Fig. 11 Comparison between experimental and calculated rate constants of intergranular liquid In particles in Fe-In alloys.

粒界移動の駆動力(P)に比例して変化することが予測される。Fig. 6(b)に示した 1173 K で 604800 s (1 w) 熱処理した各試料の母相結晶粒の平均半径 $\bar{R}$ のデータから、式(B3)の Gibbs-Thomson の関係より P の値を見積もると、1, 3 および 7.5 vol%In 合金の P の値はそれぞれ 0.036, 0.040 および 0.043 MPa と算出され、 P の値に大きな相違は見られず、Fig. 6(a)に示したような液相 In 粒子の平均半径 $\bar{r}$ の相違が P の値からは説明できない。従って、実験で確認された $\bar{R}$ と $\bar{r}$ の体積分率による相違は、液相粒子の半径 r による粒子の易動度を律速する拡散過程に大きく影響を受けることが推察される。

5. 結 言

Fe-In 合金の α Fe 母相の再結晶と結晶粒成長に及ぼす液相 In 分散粒子の影響を調査した結果、以下に示す結果が得られた。

Fig. 12 Mobility of a spherical particle calculated by eqs. (9) and (10).

(1) 約 50% 冷間圧延した Fe-7.5 vol%In 合金を 1173 K で熱処理した結果、900 s までに α Fe 母相の再結晶が完了する。再結晶が完了した組織では、大部分の液相 In 粒子が母相の結晶粒界上に存在する。

(2) α Fe の再結晶における界面移動を抑制する液相粒子によるピン止め効果、ソリュート・ドラッグ効果および界面による液相粒子引き摺り効果のうち、ソリュート・ドラッグ効果を律速過程と仮定した界面移動速度の計算値が実験値にほぼ一致した。この結果は Fe-In 合金の α Fe の再結晶が In によるソリュート・ドラッグ効果により抑制されることを示唆している。

(3) 再結晶完了後、 α Fe の結晶粒界にトラップされた液相 In 粒子は、1173 K の熱処理中に結晶粒界に引き摺られながら移動する。その結果、液相 In 粒子により Fe-In 合金の α Fe の結晶粒成長は著しく抑制される。

(4) Fe-In 合金において、 α Fe 結晶粒の平均半径($\bar{R}$)と液相 In 分散粒子の平均半径($\bar{r}$)の間には、全ての分散粒子が粒界上に存在している場合に理論的に導出される関係式 $\bar{R} = 2\bar{r}/f_{\text{gb}}^{1/2}$ が成立する。

(5) α Fe の結晶粒界に引き摺られながら成長する液相 In 粒子の成長速度定数は、 α Fe 中の In の体拡散、 α Fe/液相 In 粒子の界面拡散、液相 In 粒子中の Fe の体拡散を考慮した粗大化モデルの成長速度定数よりも 2-3 桁大きくなる結果が得られた。物質移動の式に基づき修正した Yang のモデルにより算出した液相 In 粒子の成長速度定数が実験値にほぼ一致した。

(6) α Fe の結晶粒成長は、 $\bar{R} = 2\bar{r}/f_{\text{gb}}^{1/2}$ 式に従い、液相 In 分散粒子の粗大化過程に律速される。液相 In 粒子の体積分率と平均粒径が大きくなると、粒子の粗大化を律速する拡散過程が α Fe/液相 In 粒子の界面拡散から液相 In 粒子中の Fe の不純物拡散に遷移する。

Appendix A 本文中の計算に用いた各種数値データを以下にまとめて示す.

Appendix A-1 再結晶中の界面移動速度の数値計算データ

αFe の Fe の粒界拡散係数 δD_{gb} として, $\delta D_{\text{gb,Fe in } \alpha\text{Fe}} = 1.3 \times 10^{-19} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の文献値¹⁸⁾を, αFe の Fe の体拡散係数 D_v として, $D_{\text{Fe in } \alpha\text{Fe}} = 4.1 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ の文献値¹⁹⁾を用いた. 粒界の厚さ δ を三原子幅の $\delta = 0.75 \text{ nm}$ と近似すると, $D_{\text{gb}} = 1.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ と算出される. $\alpha\text{Fe}/\text{液相 In}$ 粒子の Fe の界面拡散係数 D_s と液相 In 粒子中の Fe の不純物拡散係数 D_L の報告値は存在しないため, D_s と D_L として液相 Pb 中の Fe の不純物拡散係数 $D_{\text{Fe in Pb(L)}}^* = 5.4 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ²⁰⁾を代替値とした. αFe のモル体積 V_m と In 液相のモル体積 V_p として文献値²¹⁾ $V_m = 7.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ と $V_p = 1.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ を用いた. αFe の結晶粒界への In の偏析係数 $K_{\text{seg}}^{\text{gb}}$ は, αFe への各種元素の固溶度と偏析係数の関係⁹⁾に基づき, In の固溶度 x から $K_{\text{seg}}^{\text{gb}} = 2 \times 10^3$ と見積もった. 1173 K における αFe 中の In の固溶度 x と In 液相中への Fe の溶解度 n_p には, 本研究で EPMA により測定した実測値の $x = 5.0 \times 10^{-3}$ と $n_p = 1.5 \times 10^{-2}$ を適用した. $\alpha\text{Fe}/\text{液相 In}$ 粒子の界面幅 w の値には αFe の格子定数 $a_{\alpha\text{Fe}} = 0.3 \text{ nm}$ を適用した.

Appendix A-2 液相 In 分散粒子の粗大化速度の数値計算データ

$\alpha\text{Fe}/\text{液相 In}$ 粒子の界面エネルギー σ_{mp} の値は, 本研究における組織観察において αFe の結晶粒界上で液相 In 粒子が形成する二面角 θ を測定し, Young の式 $\sigma_{\alpha\text{Fe}/\alpha\text{Fe}} = 2\sigma_{\alpha\text{Fe}/\text{In}} \cdot \cos\theta$ から $\sigma_{\text{mp}} = \sigma_{\alpha\text{Fe}/\text{In}} = 0.55 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ と見積もった. これより式(20)の A の値は $A = 3.1$ と算出できる. 式(21)の B の値は SEM による組織観察の結果から f_b の値を見積もった結果, $B = 1.12 (1 \text{ vol}\% \text{In}), 0.85 (3 \text{ vol}\% \text{In})$ および $0.62 (7.5 \text{ vol}\% \text{In})$ と算出した. αFe 中およびその結晶粒界中の In の不純物拡散係数の報告例が無い場合, In の代わりに Sn に関する拡散データを代用し, $D_x = D_{\text{Sn in } \alpha\text{Fe}} = 3.2 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ²²⁾ と $K_{\text{seg}}^{\text{gb}}$ の $\delta \cdot D_{\text{gb}}^{\text{impurity}} = 3.9 \times 10^{-19} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ²³⁾ を適用した.

Appendix B 液相粒子粗大化の修正モデル

易動度 M と駆動力 P により構成される物質移動の式から, 母相粒界にトラップされた液相粒子の移動速度(すなわち, 母相粒界の移動速度)は次式により表される.

$$\frac{d\bar{R}}{dt} = M \cdot \frac{P}{N_s} \quad (\text{B1})$$

ここで N_s は単位面積の結晶粒界上に存在する粒子の個数である. 球状粒子の移動が母相/液相粒子の界面拡散に律速される場合, 母相粒界の易動度は次式により表される(本文式(9)).

$$M_{\text{particle-drag}}^{\text{interface}} = \frac{w \cdot D_s}{10RT} \cdot \frac{V_m}{\bar{r}^4} \quad (\text{B2})$$

平均半径が $\bar{R}$ の多結晶組織における結晶粒成長の駆動力 P は, Gibbs-Thomson の式より

$$P = \frac{2\sigma_m}{\bar{R}} \quad (\text{B3})$$

であり, また,

$$N_s = \frac{\bar{R} \cdot f}{2\pi \cdot \bar{r}^3} \quad (\text{B4})$$

なので, 式(B1)は $C = \beta/f^m$ として次式のように整理できる.

$$\frac{d\bar{R}}{dt} = \frac{\pi \cdot w \cdot D_s \cdot V_m \cdot \sigma_m}{5RT \cdot \bar{R}^2 \cdot f \cdot \bar{r}} = \frac{\pi \cdot w \cdot D_s \cdot V_m \cdot \sigma_m \cdot C}{5RT \cdot \bar{R}^3 \cdot f} \quad (\text{B5})$$

この式から, 母相結晶粒の平均半径 $\bar{R}$ と熱処理時間 t の間に次の関係式が導かれる.

$$\bar{R}^4 - \bar{R}_0^4 = \frac{4\pi \cdot w \cdot D_s \cdot \sigma_m \cdot V_m \cdot C}{5RT \cdot f} \cdot t \quad (\text{B6})$$

さらに, $\bar{R} = C \cdot \bar{r}$ の関係を利用すると, 粒子の平均半径 $\bar{r}$ と熱処理時間 t の間に次の関係式が導かれる.

$$\bar{r}^4 - \bar{r}_0^4 = \frac{4\pi \cdot w \cdot D_s \cdot \sigma_m \cdot V_m}{5RT \cdot f \cdot C^3} \cdot t \quad (\text{B7})$$

球状の粒子の移動が液相粒子中の不純物拡散に律速される場合, 粒子の易動度は次式により表される(本文式(10)).

$$M_{\text{particle-drag}}^{\text{impurity}} = \frac{D_L}{10RT} \cdot \frac{n_p \cdot V_m^2}{V_p \cdot \bar{r}^3} \quad (\text{B8})$$

式(B6)と式(B7)の導出法と同様に, 式(B1)から次式が導かれる.

$$\bar{R}^3 - \bar{R}_0^3 = \frac{6\pi \cdot D_L \cdot n_p \cdot \sigma_m \cdot V_m^2}{5RT \cdot V_p \cdot f} \cdot t \quad (\text{B9})$$

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{6\pi \cdot D_L \cdot n_p \cdot \sigma_m \cdot V_m^2}{5RT \cdot V_p \cdot f \cdot C^3} \cdot t \quad (\text{B10})$$

文 献

- 1) J.Koike, K.Miki, H.Takahashi and K.Maruyama: Mater. Sci. Eng. A **285** (2000) 158–164.
- 2) R.Kainuma, I.Ohnuma and K.Ishida: Mater. Trans. **44** (2003) 1768–1773.
- 3) T.Hagisawa, H.Mitsui, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida: ISIJ Int. **48** (2008) 1001–1007.
- 4) T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak (eds.): *Binary Phase Diagrams 2nd Edition*, (ASM International, Materials Park, OH, 1990) p. 1712.
- 5) T. Sakuma and T. Nishizawa: Bulletin of the JIM **10** (1971) 279 (in Japanese).
- 6) C. Zener, quoted by C. S. Smith: Trans. Metall. AIME **175** (1948) 15–51.
- 7) E. D. Hondros: Interfaces Conference, ed. by R. C. Gifkins, (Butterworth, London, 1969) p. 77.
- 8) F. J. Humphreys and M. Hatherly: *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, (Pergamon, Oxford, 1996) p. 271.
- 9) T. Nishizawa: *Thermodynamics of Microstructures*, (ASM International, Materials Park, OH, 2008) pp. 123–166.
- 10) Y. E. Geguzin and M. A. Krivoglaz: *Migration of Macroscopic Inclusions in Solids*, (Springer, 1973).
- 11) T. Nishizawa, I. Ohnuma and K. Ishida: Mater. Trans., JIM **38** (1997) 950–956.
- 12) P. A. Manohar, M. Ferry and T. Chandra: ISIJ Int. **38** (1998) 913–924.
- 13) I. Ohnuma: Doctoral thesis, Tohoku University (2000).
- 14) I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: J. Phys. Chem. Solids **19** (1961) 35–50.
- 15) C. Wagner: Elektrochem **65** (1961) 581–591.
- 16) H. O. K. Kirchner: Met. Trans. **2** (1971) 2861–2864.
- 17) S. C. Yang, G. T. Higgins and P. Nash: Mater. Sci. Technol. **8** (1992) 10–15.
- 18) H. Mehrer (ed.): *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol. 26, (Springer-Verlag, Berlin, 1990) p. 642.
- 19) H. Mehrer (ed.): *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, Landolt-Börn-

- stein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol.26, (Springer-Verlag, Berlin, 1990) p. 49.
- 20) "DIFFUSION DATA", DIFFUSION INFORMATION CENTER, OH, Vol.3, No.1 (1969), p. 45.
- 21) E. A.Brandes and G. B.Brook (eds.): *Smithells Metals Reference Book 7th ed.*, (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997) Chapter 14 p. 7.
- 22) H. Mehrer (ed.): *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol.26, (Springer-Verlag, Berlin, 1990) p. 128.
- 23) H. Mehrer (ed.): *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol.26, (Springer-Verlag, Berlin, 1990) p. 651.