



Title	けい素鋼板の単結晶成長に関する実験的研究 : 単結晶作成装置を主体として
Author(s)	中江, 仁; Nakae, Hitoshi; 田頭, 孝介 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 45, 19-28
Issue Date	1967-12-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40842
Type	departmental bulletin paper
File Information	45_19-28.pdf



けい素鋼板の単結晶成長に関する実験的研究

— 単結晶作成装置を主体として —

中 江 仁*

田 頭 孝 介*

(昭和 42 年 9 月 7 日受理)

An Experimental Investigation to Produce Single Crystal of Fe-Si Alloy by Strain-Anneal Method

— On the Apparatus and some Results —

Hitoshi NAKAE

Kōsuke TAGASHIRA

(Received September 7, 1967)

Abstract

An apparatus to produce single crystals of Fe-Si alloy by strain-anneal method with a high temperature gradient furnace was designed. The process using this apparatus is as follows; the specimen which was primarily annealed after cold rolling was subjected to a strain of 3% in tension, then was lowered slowly into the high temperature gradient furnace which brought about a change from polycrystalline to single crystal. In this apparatus, 300°C/cm was attained as the maximum temperature gradient.

We successfully produced large single crystals for commercially pure Fe-Si alloys which contain an impurity acting as an inhibitor to prevent normal grain growth, lowering the specimens at the rate of 10 mm/hr into the furnace at 1100°C. The orientation of grown single crystals were (110)[001] or thereabouts in general.

These orientations are identical to the common secondary recrystallization texture, i. e. Goss texture. The present method, however, failed to produce from a material with high purity and to produce single crystals with any desired orientations which are the next scheme.

1. 緒 言

固体物理において、単結晶を用いて行う実験のうち例えば機械的あるいは磁氣的性質の結晶方位依存性を観察する方法は、材料の性質を理解する上で基本的手段である。

* 精密工学科物理工学講座

このような実験に用いる鉄又は鉄合金の単結晶を人工的に作成するためには、種々の方法^{1)~4)}があるが、著者らは固体金属又は合金に用いられる Strain-Anneal^{5)~8)}法をけい素鋼板の単結晶を作るために応用した。この方法についての研究は多い^{9)~14)}が、現在でもなおその原理が正しく理解されていない点があり、又その技術的方法も必ずしも確立されていないように思われる。著者らは単結晶作成装置を試作し、冷間圧延されたけい素鋼板を一次再結晶させたあと Strain-Anneal により結晶を粗大化させた。今回は、その Strain-Anneal の際試料を温度勾配炉中で移動させ、結晶成長の外部的条件及び化学組成の関係について研究した。

2. 単結晶作成装置

このような目的のために、著者らの設計した装置は Fig. 1 に示すようなもので、用いた温度勾配炉には堅形を採用し試料はこの中を垂直に降下するようになっている。これは Dunn と Nonken¹⁰⁾ がけい素鋼板の単結晶に、又武内¹¹⁾ が純鉄の単結晶作成に応用したのと同じ機構である。堅形装置の利点は、実験スペースの節約、試料の移動の容易さなどがあげられるが、数多くの小さな試料を同時に焼純できないという欠点はある。試料移動法による単結晶作成では、その移動速度が結晶成長の重要な要因と考えられるが、けい素鋼の場合は 6~12 mm/h の試料移動速度が適当であるとされている。本装置はその範囲内での変速を目標として設計された。

Fig. 1 で A は駆動モータを含み多段プーリにより磁石付円板が 6~12 r.p.m. という低速で回転する。そのため B 内にあるこれと couple した磁石付円板が回転し、これより下にあるピッチ 1 mm のスクリュー・ナット機構によりその回転運動は 6~12 mm/h の垂直運動に変換され、試料は B と接続した燃焼管 C の中を降下することができる。AB 間の動力伝達は coupling した磁石円板によるため完全に遮断することができ、運転中は A は大気中に、B 及び燃焼管 C 内のふんい気は真空又は水素ガスに保たれ、試料の酸化を防止している。又試料の挿入は、B とテーパによって接続された燃焼管 C をはずすことにより行なわれる。

炉 D は最高 1300°C まで使用できるように、カン

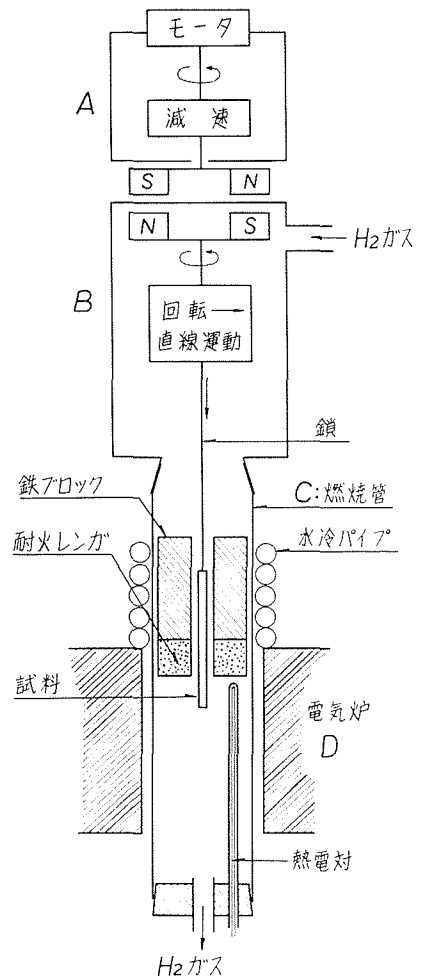


Fig. 1. 堅形単結晶作成装置本体の概略図

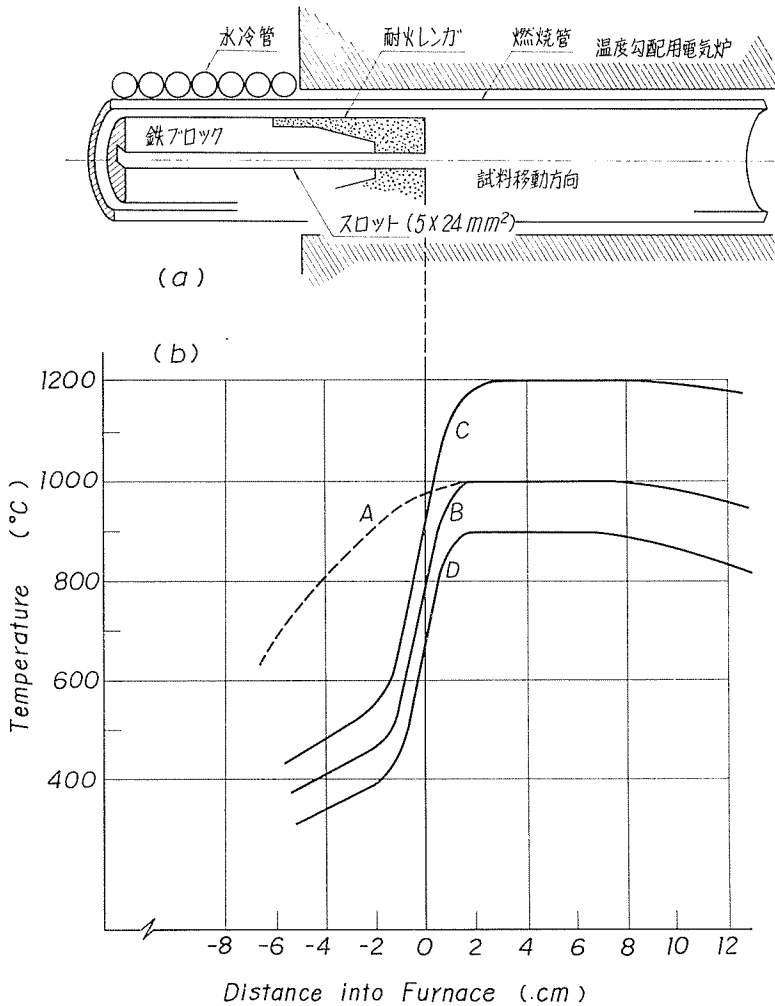


Fig. 2. 温度勾配炉の断面図 (a) と得られた温度勾配 (b)

A は鉄ブロックと耐火レンガのないときの温度分布 (炉内最高温度は 1000°C) B, C 及び D は (a) 図のような鉄ブロック及び耐火レンガの配置を有するときの温度分布 (炉内最高温度はそれぞれ 1000°C, 1200°C, 900°C) 温度勾配は最大 300°C/cm.

タル線電気抵抗炉とした。又温度勾配をつけるために、Fig. 2(a) に示すように燃焼管 C の内部に、スロット (5×24 mm²) を切られた鉄ブロックの先端に同じスロットをもつ耐火レンガを組合わせたものを挿入し、このスロット内部を試料は移動する。又燃焼管外部に水冷管を用いた。その結果 Fig. 2(b) に示すように炉内の最高温度 1200°C の場合は、最高部分で 300°C/cm の温度勾配が得られた。試料は巾 23 mm, 長さ 250 mm 程度の大きさまで降下できるように設計されている。装置本体は高さ 1500 mm, 床面積 500×600 mm² で Fig. 3 に示すように、可変変圧器 E, 熱電対温度計及び制御器 F, 水素ポンペ G 及び水素ガス乾燥器 H を附属している。

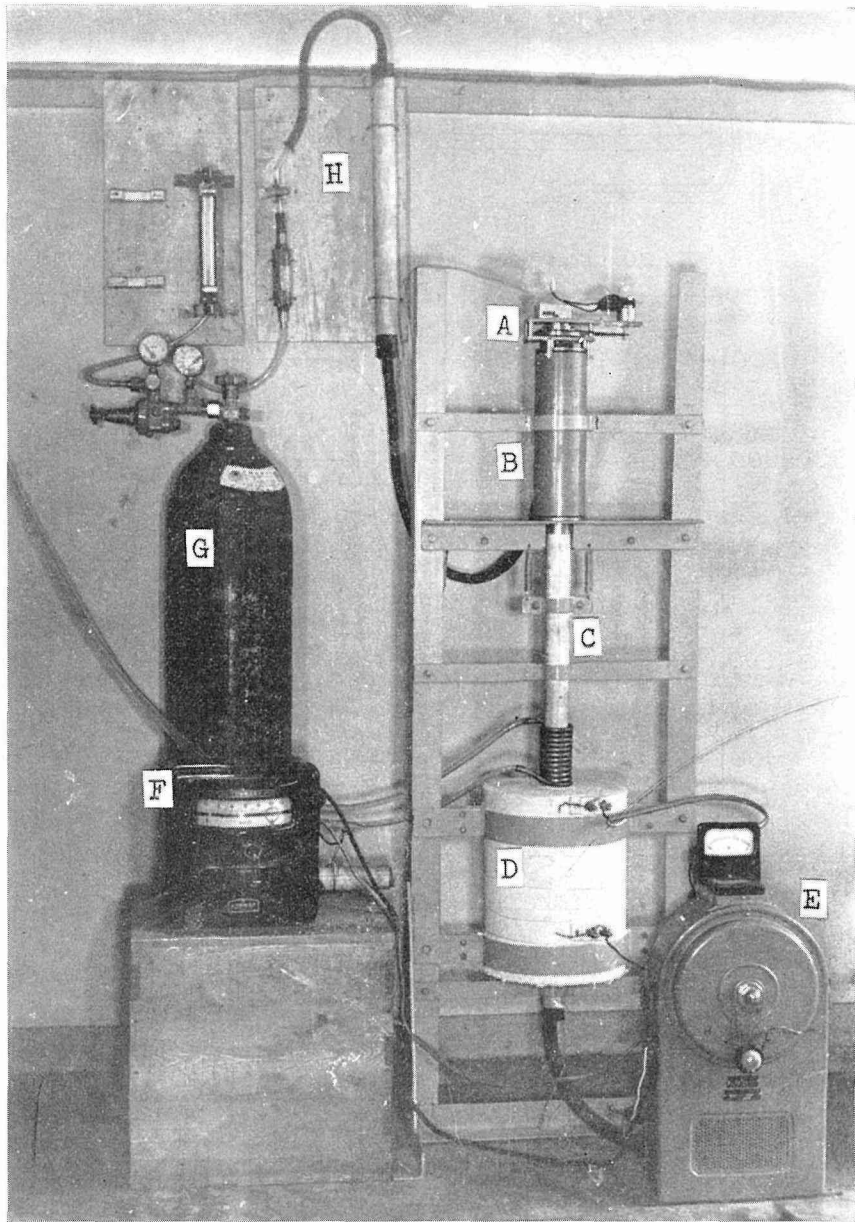


Fig. 3. 堅形単結晶作成装置

A: 駆動部, B: 回転→直線運動変換部, C: 燃焼管, D: 電気炉,
 E: 可変変圧器, F: 熱電対温度計及び制御器, G: 水素ポンペ, H:
 水素ガス乾燥器

3. 実験結果

用いた試料の化学組成を Table 1 に示すが、冷間圧延された 0.35 mm 厚さの商用純度のけい素鋼板 (No. 1) 及び真空溶解により作られたもの (No. 2) である。No. 1 のけい素鋼板には意図的にいおうがやや多く加えられ、二次再結晶の際の Inhibitor 効果^{15),16)} をもつものである。No. 2 のけい素鋼板は比較的純度が高くなっている。この冷間圧延板を圧延方向に 15×150 mm² に細長く切断し、次のような過程で単結晶の作成を試みた。

- (1) 一次再結晶 温度 800~900°C, 1 時間。温度均熱炉; 乾燥水素中
- (2) 加工 引張 3%
- (3) 結晶成長 温度 900~1200°C, 6~12 mm/h
で降下。温度勾配炉; 乾燥水素中

No. 1 の試料では、過程 (1) における一次再結晶温度は 850°C が最適であり、この時の一次再結晶粒は

Table 1. 単結晶作成に用いられた Fe-Si の組成 (wt.%)

Specimen	Si	C	P	S	Mn	Fe
No. 1	3.17	0.002	0.06	0.12	0.06	Bal
No. 2	3.26	0.005	0.02	0.002	<0.01	Bal

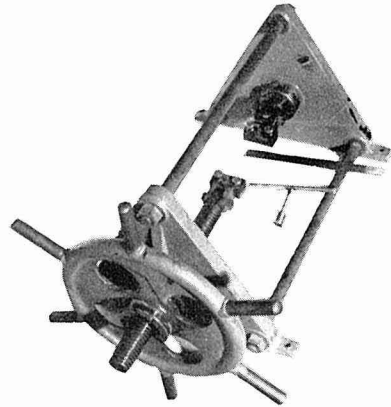


Fig. 4. 卓上型試料引張変形装置本体

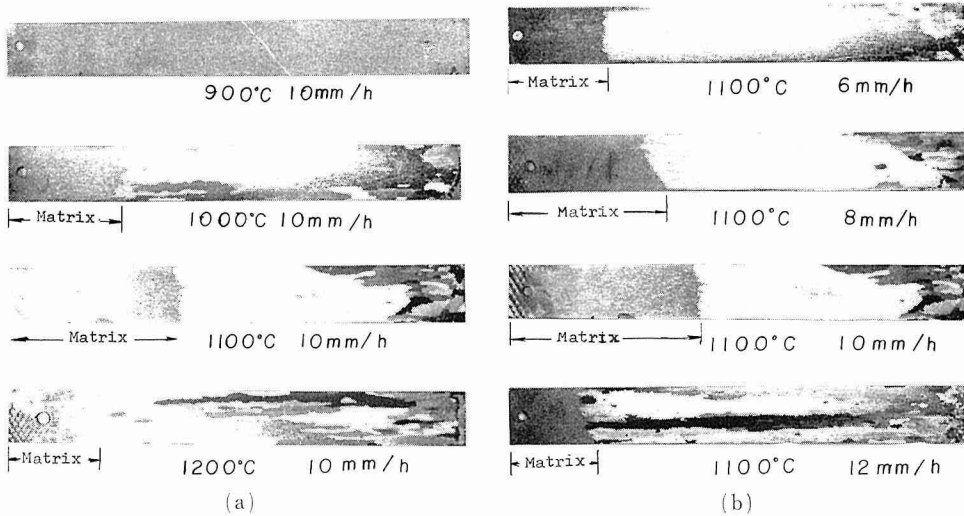


Fig. 5. 外部的条件による単結晶成長のちがいを示す顕微鏡写真

- (a) 試料降下速度を 10 mm/h に保ち、炉内最高温度を変化させた。上より 900°C, 1000°C, 1100°C 及び 1200°C. (約 1/2)
- (b) 炉内最高温度を 1100°C に保ち、試料降下速度を変化させた。上より 6, 8, 10 及び 12 mm/h. (約 1/2)

平均 0.035 mm で試料の厚さの 1/10 の大きさである。又過程 (2) で、変形速度が十分低速でしかも変形中の速度変化が少なければ結果には影響を与えないことが分ったので、Fig. 4 に示す著者らの試作した卓上形引張変形装置を用いた。著者らは、以上の過程によりいおうを多く含む No. 1 の試料について容易に単結晶を作成することができた。Fig. 5 (a) 及び (b) に、過程 (3) での試料を降下させたときの勾配炉中の最高温度及び降下速度を変えたときの結果を示す。Fig. 5 (a) は全て 10 mm で降下させた場合で、炉内最高温度 900°C では結晶粒の成長は全く起っていない。これは 950~1000°C で効果を表わす Inhibitor 効果によるものである。1000°C 以上では降下方向への結晶成長がみられる。しかし 1000°C では島結晶が多く、1200°C では多数の細長く成長した結晶粒が発生する。結局炉内最高温度が 1100°C のときが、巾 15 mm に広がった島結晶のない単結晶成長を期待できる。又、Fig. 5 (b) のように炉内最高温度を 1100°C に保ち降下速度を変えた場合は、低速の方が巾の広い単結晶作成に成功する可能性が大きい。12 mm/h で降下させた場合は数条の細長い粗大結晶粒になってしまう。この装置で作られた比較的大きな単結晶の例を Fig. 6 (a) に示すが、純度の高い No. 2 の試料では No. 1 と同じ過程では単結晶を作ることができなかつた。この No. 2 試料では、過程 (1), (2) 及び (3) の外部的条件を種々変えてみたが、単一核の結晶成長は十分行なわれず、Fig. 6 (b) に示すように比較的大きな結晶粒成長に留まった。これは単結晶成長にはある程度の不純物が必要である¹⁷⁾ という従来の結果を示している。

No. 1 の試料でできた単結晶の方位を光学的方法*) により測定すると、Fig. 7 の unit triangle に示すように、試料面は殆んど (110) 面に近く、試料のたて方向 (冷間圧延方向) は

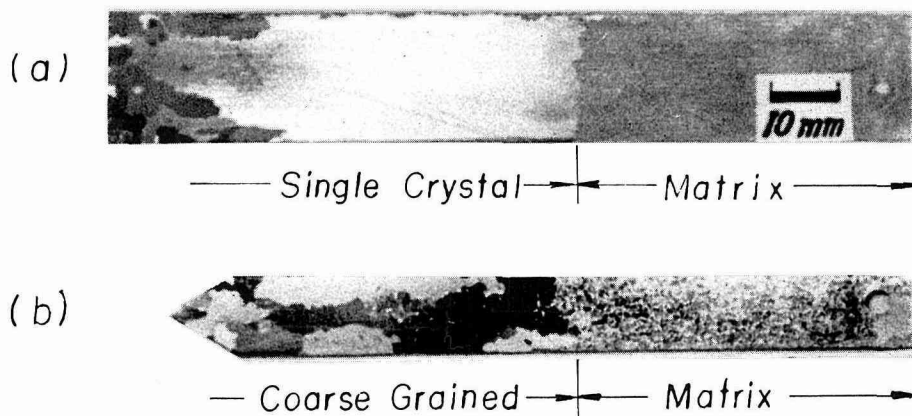


Fig. 6. Matrix の純度による結晶成長のちがい

(a) 比数的低純度の試料 (No. 1), 冷間圧延後 850°C 1 時間で焼鈍→3% 引張歪→10 mm/h で勾配炉中 1100°C に降下.

(b) 真空溶解による高純度の試料 (No. 2), 冷間圧延後 870°C 40 分焼鈍→3% 引張歪→8 mm/h で勾配炉中 1100°C に降下.

* 腐蝕液は 2 cc H₂O₂+8 cc 10% HCl+90 cc H₂O で 25°C にて約 3 分間、腐蝕像は (100) 面及び (110) 面より成り、これを光学的ゴニオ顕微鏡¹⁸⁾ により単結晶の方位を決定した。

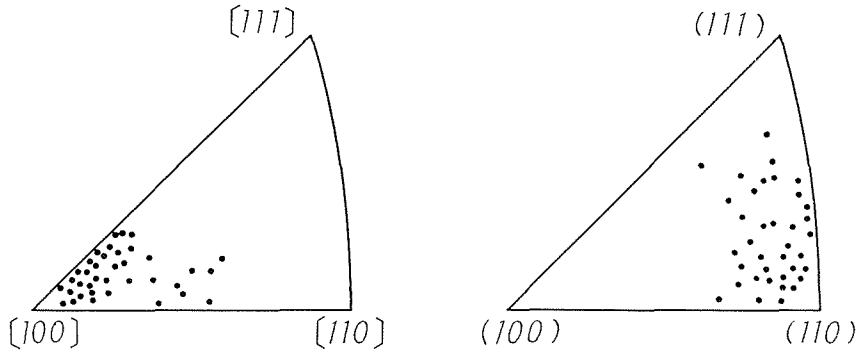


Fig. 7. 試料 No. 1 で成長した単結晶の軸方向と面方位

[001] 軸に近いものが多い。これは、一次再結晶後 1~2% の圧延又は 2~3% の引張を行ない二次再結晶させた時の再結晶集合組織^{19),20)}と同じ方位である。

4. 結論と検討

今回、単結晶作成装置の試作と、それによるけい素鋼板の単結晶成長について述べたが、その結果を要約すると次のようになる。

- (1) 純度の高いけい素鋼板では、単結晶成長が難かしく、比較的低純度のものでのみ単結晶成長に成功した。
- (2) その過程は冷間圧延されたけい素鋼板試料を 850°C にて 1 時間、乾燥水素中で一次再結晶させ、次に引張で 3% の歪を与えた後、温度勾配炉中に試料を降下させる。その場合、炉内の最高温度は 1100°C 程度が成功率が高く、降下速度は 6~10 mm/h で大きな変化はない。
- (3) このようにして得られた単結晶は、(110) [001] 方位に近いものが多く、任意の主方位、例えば (100) 面や (111) 面の単結晶を作成することはできなかった。

以上の過程で作られた単結晶は、Fig. 7 から分かるように、Goss 型方位には近いが、完全に (110) [001] 方位を有するものは得られない。これは Dunn²⁰⁾ が固定炉で行なった Strain-Anneal による二次再結晶集合組織は (110) [001] から数度傾いたところに集積したことと一致し、彼はこれを Strain-Induced Grain Boundary Migration の現象と解釈している。

これらの結果を検討すると、得られた単結晶の方位は、Strain-Anneal によって従来冷間圧延板で得られた二次再結晶集合組織と一致する。またある程度以上の不純物量を含んだ試料で (110) [001] に近い方位の単結晶を得やすいということは、けい素鋼板の二次再結晶における Inhibitor 効果、即ち S 又は MnS^{15),16)} の添加が (110) [001] 型のいわゆる Goss 型結晶の成長に有利であることと同一の根拠であると考えられる。従って、Strain-Anneal 法による単結晶成長は本質的には Goss 型の二次再結晶現象であることが結論される。このことから当然、任意の方法をもった板状の単結晶を作ることは難かしくなるのである。又この場合の単結晶成長機構は、従来考えられている純粋な歪の解放による単結晶成長とは異なることは明らかで

ある。

不純物効果について考察すると、比較的純度の低い試料で単結晶が成長しやすいとき、成長しつつある結晶粒内の不純物濃度は低く又粒界の濃度は高い状態にある。そのように考えると結晶成長の速度は、粒界にある不純物原子が純化される速度即ち拡散する速度によって支配されることになる。これを模型図で考えると、単結晶と多結晶の境界における温度勾配と不純物濃度は Fig. 8 のようになる。今結晶粒界の不純物原子の濃度がちょうどその温度 T_s で飽和であるなら、不純物原子の拡散方向はより飽和度の低い方向、即ち図の矢印方向で温度の高い方向であろう。このとき結晶粒界が不純物原子の粒内への固溶により粒界の易動度が増加するために移動するものと考え、粒界は温度の高い方、即ち左側へ移動するであろう。しかし

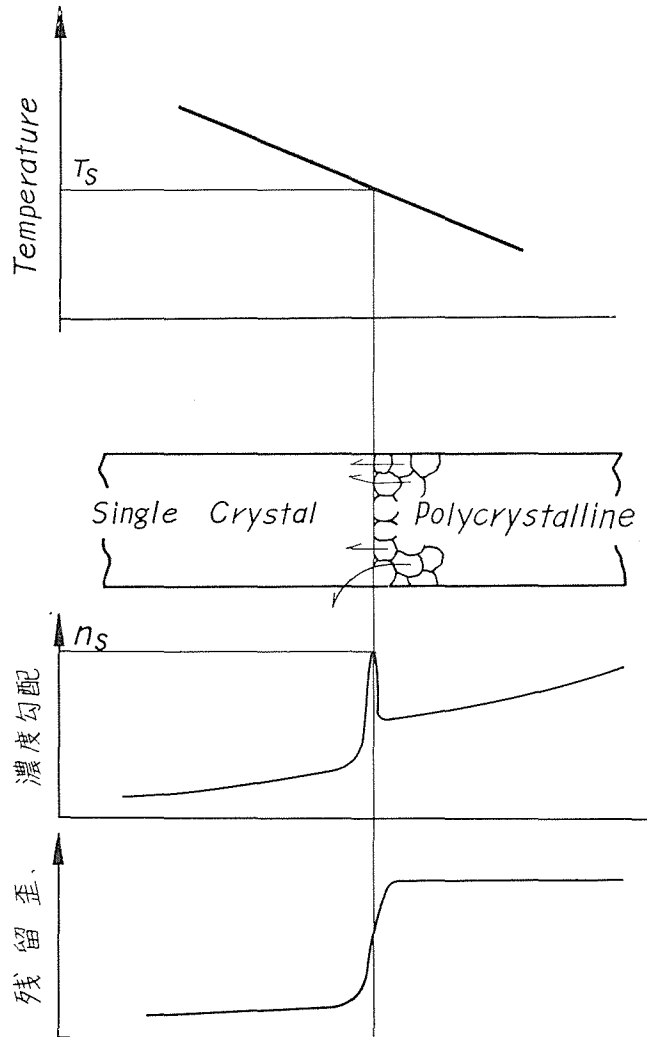


Fig. 8. 単結晶と多結晶の境界における不純物の濃度勾配と残留歪量分布の模型図

単結晶作成用の炉中での状態を考えると、粒界は温度の低い方即ち右側へ動かなければならない。この時は、結晶粒界の不純物濃度は飽和を越えるような状態になるので粒界の低温側への移動は非常に難しい。しかし、もし引張等の加工による残留歪エネルギーが存在するなら、より残留歪密度の高い低温側へ結晶粒界は移動することも可能となる。従って結晶粒界は、不純物濃度と歪密度の分布のかね合いによって決まるのであろう。以上のように、不純物を比較的多く含む試料では、このような条件に適した拡散を満足させる温度勾配と炉内のふん囲気で充分結晶は成長すると考えられ、温度勾配の高い炉ほど結晶成長の際の結晶粒界移動に有利であるとは必ずしも云えない。Fig. 9は No. 1 試料と全く同じ純度を有する厚さ 1.25 mm の試料

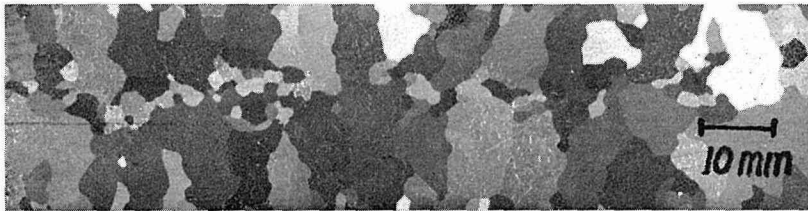


Fig. 9. Edge 効果による試料端面からの結晶成長

を一次再結晶させた後 3% の引張歪を与え、1100°C 2 時間水素気中で温度均熱炉を用いて二次再結晶させた後の試料表面に現われた結晶粒のようすを示すものである。これより、エッジからの多結晶の発達を観察され、中央部の結晶粒は十分成長していない。従来エッジよりの多結晶の発達は、単結晶の成長を阻害する現象としてしばしば認められ、これは切断の際の残留歪がその主要因であると考えられていた。しかし切断後残留歪を化学腐蝕等で除去したり無歪切断を行ってもなおエッジからの多結晶を避けることができない。これは不純物元素のエッジ部での表面拡散現象によるもので、自由度の大きなエッジ部で焼鈍ふん囲気により不純物の純化が行なわれ、結晶粒界のエッジ部より中央部への移動が促進されたものと考えられる。

任意の方位の単結晶を得る方法について考察すると、まず結晶成長の際の駆動力について検討する必要がある。今駆動力として、粒界エネルギー、表面エネルギー差、歪量及び不純物量に注目しよう。Goss 型結晶粒の成長は、何らかの結晶粒界エネルギーの優位さに基くものと考えられるが、引張加工前の試料の結晶粒直径が、板厚程度又はそれ以上になると、結晶粒界エネルギーは減少し、駆動力としてはむしろ表面エネルギー差の方が効いてくる。このような現象による結晶成長が行なわれるとき、表面エネルギーの最も低い面即ち試料面に (100) 面を有する Cube 結晶が優先的に成長²¹⁾ する可能性が出てくる。一方、加工前の結晶粒が板厚より小さな三次元的な場合であっても、鉄原子よりも小さな原子半径をもつ不純物元素を添加することにより、結晶粒界エネルギーは減少し、その効き方は少なくなる。この場合にも Cube 型単結晶の優先的成長を期得できよう。この不純物元素は母体元素の鉄原子と化合物を形成しないとき、単結晶成長の際の駆動力以外にも、単結晶と多結晶の境界における結晶粒界の易動度にも影響を与えるものと考えられる。このとき粒界間の傾角により易動度は変化するが、従

来の考え方と逆に、大傾角粒界の方がその易動度が小さくなる場合もあるだろう。さらに不純物元素は単に結晶粒界に侵入して、その弾性的歪エネルギーを低めるのみの場合と、粒界近傍で母体元素と何らかの結合をする場合が考えられるが、後者の場合には、その解離温度が重要な問題となるであろう。

さて不純物効果をもたない純度の高い試料を用いて単結晶の作成を試みる場合は、歪量の差が駆動力となり、種結晶を適当に選ぶと任意の方位の単結晶を得られることが予測される。しかし転位の動きを止める不純物がないので、転位は比較的低い温度でも動きやすく、回復を起しやすい^{17),22)}ことや、正常結晶成長 (Normal Grain Growth) を起し²³⁾やすいことを考えると、極度に高い温度勾配炉を必要とするであろう。また、一次再結晶集合組織に優位方位を作らないような処理、例えば Cross Roll による冷間圧延板を用いるのも一つの方法である。

参 考 文 献

- 1) 藤原：日本物理学会誌，**10** (1955)，355.
- 2) 山本：「金属単結晶の製作と方位決定」(1957)，日本金属学会.
- 3) 山本：日本物理学会誌，**18** (1963)，438.
- 4) 田岡，武内，竹内：鉄と鋼，**52** (1966)，187.
- 5) Donat, E., Slierstadt, O.: Ann. Phys., **17** (1933), 897.
- 6) Hasler, M. F.: Rev. Sc. Instr., **3** (1933), 656.
- 7) Taylor, H. S.: Phy. Rev., **23** (1924), 655.
- 8) Nakae, H.: Trans. JIM, **2** (1961), 213.
- 9) Fujwara, T., Hudita, T.: J. Sci. Hiroshima Univ., **A8** (1938), 293.
- 10) Dohi, S., Yamashita, T.: Memoirs of Defence Academy, **1** (1957), 13.
- 11) Dunn, C. G., Nonken, G. C.: Metal Progress, **64** (1953), 71.
- 12) Takeuchi, T.: Trans. JIM, **7** (1966), 1.
- 13) Lewis, J., Huang, S.: Rev. Sci. Instrument, **34** (1963), 271.
- 14) Stain, D. F., Low, J. R.: Trans. AIME, **221** (1961), 744.
- 15) May, J. M., Turnbull, D.: Trans. AIME, **212** (1958), 769.
- 16) Philip, T. V., Lenhart, R. E.: Trans. AIME, **221** (1961), 439.
- 17) Hu, H., Podgursky, H. H.: Trans. AIME, **233** (1965), 1113.
- 18) Taoka, T., Furubayashi, E., Takeuchi, S.: Jap. J. Appl. Phys., **4** (1965), 120.
- 19) Aust, K. T., Dunn, C. G.: Trans. AIME, **215** (1959), 90.
- 20) Dunn, C. G.: J. Appl. Phys. **30** (1959), 850.
- 21) Sundquist, B. E.: Acta Met., **12** (1964), 67.
- 22) Taoka, T., Suzuki, K., Yoshikawa, A., Okamoto, M.: Acta Met., **13** (1965), 1311.
- 23) 中江，山村：日本金属学会誌投稿中.