

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02483

研究課題名(和文) ひずみ・粒界・表面エネルギーに続く第四の結晶粒成長駆動力源の探求

研究課題名(英文) Study on fourth driving force following strain, grain boundary and surface energy

研究代表者

本塚 智 (Motozuka, Satoshi)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：30585089

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：金属の再結晶の駆動力はひずみ、粒界、表面エネルギーの三つがあると考えられている。本研究では、第四の駆動力として、金属表面に付着した物質と金属表面が形成する界面におけるエネルギーが存在しうるかを検証した。鉱物油中および黒鉛や窒化ホウ素などの層状化合物とともに偏平鉄粒子を粉碎した。次に熱処理を施し、その粒子表面を観察した。その結果、層状化合物とともに粉碎された鉄粒子表面の熱溝が浅くなることが明らかとなった。このことは、接触界面エネルギーが存在し、このエネルギーが表面エネルギーと粒界エネルギーの均衡を変化させて熱溝の深さを変えたことを示している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属の再結晶の駆動力はひずみ、粒界、表面エネルギーの三つがあると考えられてきた。このエネルギーを利用しながら熱処理することで、モーターなどに用いられる電磁鋼板の電磁気特性が改善され、省エネ化を実現できる。今回、四番目の界面エネルギーの存在が明らかとなったことで、金属表面の付着物によって再結晶の駆動力を制御し、より高度な再結晶組織制御ができる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：It is believed that there are three type of driving forces for metal recrystallization: strain, grain boundary, and surface energy. In this study, we examined whether the fourth driving force could exist as the interfacial energy between metal surface and the attached material. Flake iron particles were prepared in oil and with layered compounds such as graphite and boron nitride. The particles were then heat treated and their surfaces were observed. The results showed that the thermal grooves on the surface of the iron particles milled with layered compounds shallower. This indicates the existence of the interfacial energy, which changed the equilibrium between surface energy and grain boundary energy, thereby changing the depth of the thermal grooves.

研究分野：金属工学

キーワード：再結晶 集合組織 メカノケミカル 塑性変形 界面

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

鉄の磁化容易軸<001>と、モータ等の電磁気応用機器の巻き線が発生する磁場の方向を一致させることにより、機器の性能向上を図れるため、<001>の配向制御法が研究されてきた。例えば、Gossらは、インヒビターと呼ばれる析出物の粒界のピン止め力が、結晶の方位によって異なることを利用し、鋼板内の{110}<001>方位を持つ結晶粒(Goss方位粒)のみを二次再結晶過程で成長させた(N. P. Goss, Trans. Am. Soc. Metall., 23, 511, (1935))。

一方、申請者は、鉄粒子に黒鉛のような潤滑性を持つ層状化合物の粉末を1 wt%程度混合し、これをボールミルで粉砕すると、鉄粒子がその表面を潤滑されながら塑性変形して偏平化すると同時に、{001}<0vw>集合組織を形成できることを見出した(S. Motozuka, H. Sato et al., Powder Technol., 321, 9, (2017))。本鉄粒子を磁性材料として応用するためには、磁気特性を悪化させる内部ひずみを、再結晶によって除去する必要がある。この際、潤滑に用いる層状化合物の種類によって、鉄粒子の再結晶組織に大きな違いが生じることを見出した。具体的には、黒鉛で潤滑粉砕および焼鈍した鉄粒子の場合、粉砕後の鉄粒子では{001}<0vw>集合組織が形成するが、この鉄粒子を焼鈍すると、焼鈍温度600°C付近から一次再結晶粒が生成し、粉砕で形成された集合組織の配向性が低下する。しかし、六方晶窒化ホウ素で潤滑粉砕された鉄粒子の場合、800°Cで焼鈍しても{001}<0vw>集合組織が維持される。金属表面の層状化合物によって、鉄の一次再結晶過程が制御されるという報告はこれまでに無い。

本現象に対する仮説を次のように立てた。粉砕後の鉄粒子の厚みは数 μm 、幅方向の長さは数100 μm である。粉砕後も鉄の格子定数が変化しないことから、層状化合物は鉄には固溶せず、鉄粒子表面に存在すると考えられる。粒子内部には変形組織が形成されているので、焼鈍することによって変形組織のひずみエネルギーを駆動力源として再結晶核が形成・成長する。再結晶核が変形組織をすべて覆った時、バルクとは異なる、偏平粒子固有の状況が生じる。すなわち、鉄の結晶粒の界面は、鉄粒子の薄さのために、隣接する結晶粒同士の結晶粒界と、鉄の結晶粒/層状化合物の接触界面の2種類から構成される。従って、正常粒成長過程では、成長の駆動力源として、粒界エネルギーに加えて、この接触界面のエネルギー(以後、接触界面エネルギーと呼ぶ)を考える必要がある。もし接触界面エネルギーが粒界エネルギーと同等以上ならば、接触界面は粒成長に影響を及ぼす。このように考えれば、鉄粒子表面の層状化合物は、一次再結晶過程(核形成～正常粒成長までの過程)に作用しうる

正常粒成長に層状化合物が作用するという本仮説が正しければ、焼鈍温度が高くなり粒成長が進むほど、層状化合物の違いによる再結晶組織の違いが大きくなる。実際に焼鈍温度が高くなるほど潤滑剤の違いによる差が大きくなることは確認されている。

2. 研究の目的

既知の結晶成長の駆動力源は、大きさ順に、ひずみエネルギー > 粒界エネルギー > 表面エネルギーである。申請者が提案する接触界面エネルギーが実際に存在し、4つめの成長の駆動力源になりえるのか、またその大きさはこの順番のどこに位置するのかが、本研究課題の核心をなす学術的「問い」であった。本研究の目的は、金属表面に局在する層状化合物が、接触界面を介して、どのように金属の一次再結晶過程に作用するかを明らかにすることである。最も磁気特性に優れた{001}<0vw>集合組織の創出は、鉄系軟磁性材料に残された最後の重要課題である。さらに、本研究が提案する接触界面エネルギーを、結晶成長の駆動力源として応用できることが分かれば、新しい結晶方位制御技術の創出が期待できる。偏平粒子のみならず、薄膜分野での応用が期待できる。

3. 研究の方法

純鉄粒子(神戸製鋼所社製・ML35・平均粒径100 μm)と鉄粒子比で0.5 wt%の黒鉛粒子(日本黒鉛社製・UCP・平均粒径10 μm)、窒化ホウ素(ナカライテスク社製・05224-72)、二硫化モリブデン(Strem Chemicals社製・富士フィルム製品コード93-4247)、もしくは潤滑油(呉工業社製5-56)を添加して所定時間粉砕した。

粉砕によって鉄粒子は塑性変形して偏平形状になると共に偏平面に平行な{001}<0vw>集合組織を作る。この鉄粒子をAr雰囲気下で所定温度で1時間熱処理して再結晶を誘起した。その後、XRD、SEM-EBSD、XPSで評価した。

一部の試料は中性子線回折(J-PARC MLF, i-MATERIA)でその場観察を行った。雰囲気は同様にAr雰囲気とし、60°C/minで500°Cまで昇温後、15°Cおきに中性子線回折パターンを取得した。得られたパターンをMAUDプログラム(H.R. Wenk et. al., Powder Diff., 25 283, (2010))で解析し、集合組織を評価した。

4. 研究成果

(1) 粉砕によって得られる集合組織

本稿では潤滑油と窒化ホウ素で潤滑粉砕された鉄粒子から得られた結果を中心に報告する。図

1(a)は粉碎前後の鉄粒子の SEM 像、(b,c)は潤滑油および窒化ホウ素で潤滑粉碎された鉄粉断面の代表的な 3 か所の IPF マップを示す。IPF マップは偏平粒子の偏平面の垂直方向を基準に描画されている。図 1(a)の SEM 像から、粉碎前の鉄粒子の平均粒径は $97 \mu\text{m}$ で、粉碎後の偏平鉄粉の平均厚みは $4.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$ であった。粉碎前の粒径を基準にすると対数ひずみは -3.1 であった。図 1(b,c)の IPF マップに示すように、赤色で示される(001)//偏平面の集合組織が発達している。窒化ホウ素で潤滑粉碎された試料の方が(111)が多いように見えるが、XRD による極密度の比較では両者はほぼ同じで、これはバラツキの範囲と考えている。また、小傾角粒界の易動度を支配する方位差にも違いが無かった。すなわち、EBSD、XRD で評価する限り、形成される集合組織に潤滑材の影響は認められなかった。

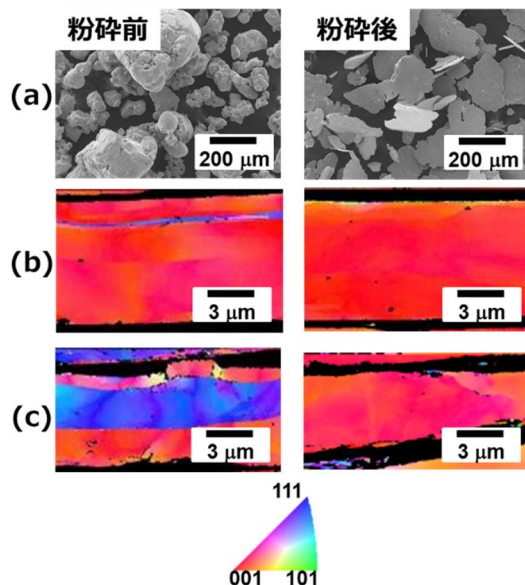


図 1:(a)粉碎前後の鉄粒子の SEM 像、(b)潤滑油および(c)窒化ホウ素で潤滑粉碎された鉄粒子の IPF マップ

(2) ex-situ 観察による再結晶挙動の解析

図 2(a)は潤滑油で、(b)は窒化ホウ素で潤滑粉碎後、所定温度で熱処理された偏平鉄粒子断面の IPF マップである。同様に偏平面の垂直方向を基準に描画している。カラーキーは省略した。粉碎によって偏平面と平行な大傾角粒界が形成されるが、潤滑材の種類に関わらず $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近から偏平面と直交方向に結晶粒界が現れており、再結晶が始まっていることがわかる。熱処理温度を上げていくと粒界間に方位傾斜は無くなっていることから、組織が完全に再結晶したことがわかる。また、偏平粉の厚みに対して結晶粒径が少なくとも 8 倍近くある。ごく薄い金属において、再結晶の粒径は厚みの 2~3 倍に留まる(P. A. Beck et. al., Trans. AIME, 180, 240, (1949))。これは結晶粒の曲率半径による粒界駆動エネルギーと、熱処理によって生じるサーマルグループのピンニング力のつり合いで粒界エネルギー駆動による結晶粒のサイズが決定されるためである。この考えに基づくと一次再結晶粒の限界サイズは次の式で表される。

$$D_L = Sc_l \gamma_{sur} / \gamma_b$$

ここで S は材料の厚み、 c_l は定数、 γ_{sur} は表面エネルギー、 γ_b は粒界エネルギーである。従って、厚みの 3 倍を超えて結晶粒が成長していることは、サーマルグループのピンニングを振り切って結晶粒が成長していることを示し、ひずみ、粒界エネルギーによる駆動は期待できないため、その駆動力としては表面エネルギーと推察された。鉄の場合、表面エネルギーによる三次再結晶は $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上で生じるが、表面エネルギー駆動による粒界移動速度は材料の厚みに反比例する。この偏平粒子の厚みは $10 \mu\text{m}$ 程度であり、研究例の多い板材の厚みと比較して極めて薄い。そのため低温であっても表面エネルギー駆動型の再結晶が生じたものと考えられる。

(3) in-situ 観察による再結晶挙動の解析

図 3(a)は潤滑油で、(b)は窒化ホウ素で潤滑粉碎後、i-MATERIA で in-situ で評価した(001)極密度とウィリアムソンホールプロット(G.K. Williamson et. al., Acta. Metal. 1, 22, (1953))で得たひずみの熱処理温度依存性である。潤滑油で粉碎された鉄粉の場合、ひずみが一樣に減少する過程で一次再結晶開始に由来すると推測される極密度の低下が $590 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近で始まる。その後 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近でひずみの低下が頭打ちとなり、一次再結晶が完了したと考えられる。この時点でも(001)極密度は初期の 60 % 程度を維持するが、 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ で大きく低下し、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ で低下が頭打ちとなった。なお、潤滑油で粉碎された鉄粒子の中性子回折パターンから、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近でオーステナイトのピークが現れた。純鉄の場合 A3 変態点は $910 \text{ }^\circ\text{C}$ であるため、この温度ではオーステナイト変態は生じない。 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近のオーステナイト変態は潤滑油が分解し、油中の炭素分が粒子内部に拡散したことを示唆している。しかし、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ の時点で極密度、ひずみともに低下が頭打ちになっていたため、炭素分の固溶は $800 \text{ }^\circ\text{C}$ までの再結晶過程には影響していないと考えられる。

窒化ホウ素の場合、一次再結晶開始御温度はやや低く $570 \text{ }^\circ\text{C}$ で開始し、 $610 \text{ }^\circ\text{C}$ でひずみの低下が頭打ちとなった。つまり、より低温で再結晶が完了した。また、ひずみの減少が頭打ちとなる、すなわち加工組織が再結晶組織に全て置換された時点で(001)極密度は初期の 30 % 程度まで低下してしまっている。一方で ex-situ で評価した極密度は窒化ホウ素で潤滑された粉末の方が高く、ex-situ と in-situ で熱処理後の組織が異なる結果となった。

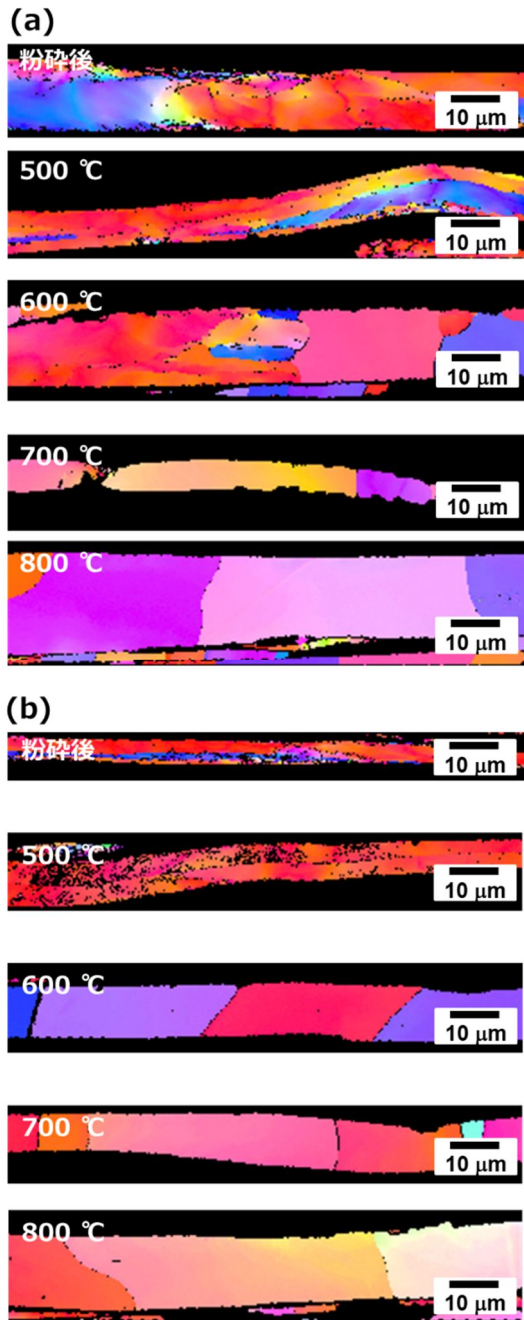


図 2:(a)潤滑油および(b)窒化ホウ素で潤滑粉砕後、所定温度で熱処理された鉄粒子断面の IPF マップ

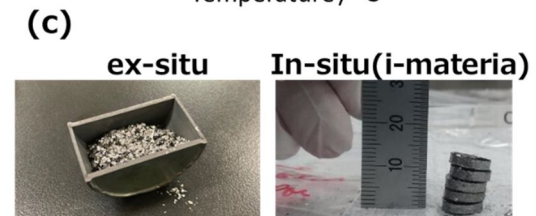
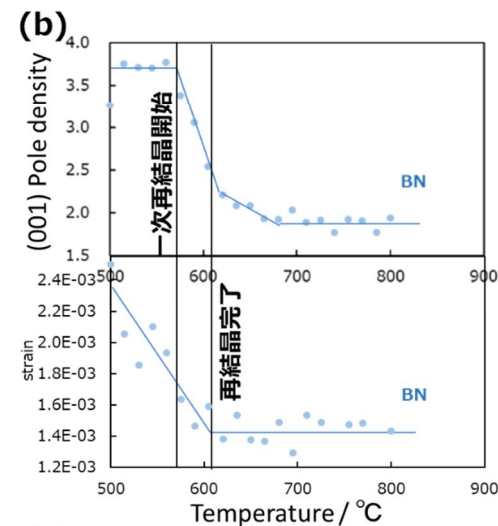
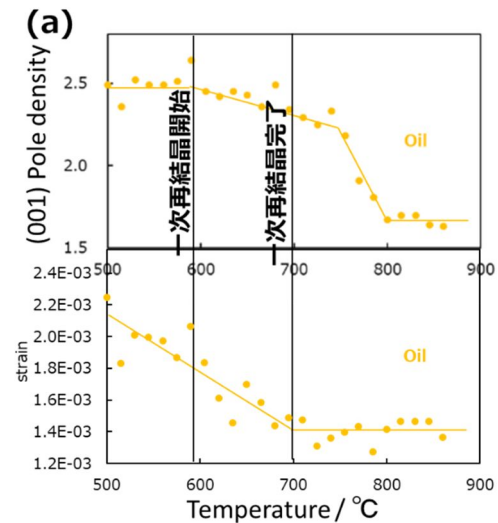


図 3:(a)潤滑油および(b)窒化ホウ素で潤滑粉砕された鉄粒子の(001)極密度およびウィリアムソンホールプロットで得たマイクロひずみ温度依存性、(c)熱処理炉(ex-situ)および i-MATERIA 内での試料の状態

図 3(c)は熱処理で用いているステンレス容器、(d)は i-MATERIA で用いた粉末成形体の写真である。図からわかるように、熱処理はステンレス容器に粉末を入れて行われ、粉末同士は部分的に接触しているが、多くは外気に触れていることがわかる。一方、i-MATERIA ではバナジウム容器に粉末を入れる必要がある関係上、圧粉する必要があり、粉末同士の接触点が多い。つまり、表面状態が ex-situ 評価に用いられた熱処理炉と in-situ 評価に用いられた i-MATERIA 内で異なる。前述の通り、扁平鉄粉の再結晶過程には表面エネルギーの関与が強いものと考えられたが、表面状態の異なる熱処理で集合組織の変化の課程が変化したことは、表面エネルギーが扁平鉄粒子の再結晶過程に影響したことを支持する。

(4) 鉄粒子表面の観察

図 4 は潤滑油および窒化ホウ素で潤滑粉砕後、700 °Cで熱処理した鉄粉の表面 SEM 像である。表面に溝が現れていることがわかる。またコントラストもその溝に囲まれた領域中では一定で、別の領域で異なっていることから、溝は結晶粒界であることがわかる。すなわちこの溝は再結晶過程で現れたサーマルグループである。そしてサーマルグループの深さは明らかに潤滑油中で粉砕された鉄粒子の方が深い。

サーマルグループは、表面張力(表面エネルギー)と粒界に働く張力(粒界エネルギー)の

つり合いに起因するとされている。すなわち、サーマルグループは粒界に働く張力が表面を内部に引っ張るように働くことで生じる。サーマルグループの移動機構の定式化は Mullins らによってなされている(W. W. Mullins, J. Appl. Phys. 28, 333, (1956))。粒界が一定速度で移動している定常状態の微分方程式は、二次元座標系では、

$$B(\partial^4 y / \partial x^4) - G_0(\partial y / \partial x) = 0$$

で表される。ここで x は表面に平行な軸、 y は表面に垂直な軸である。また、 $B: (vD_s\gamma_s\Omega)/kT$ 、 G_0 =一定の粒界移動速度、 v : 単位面積当たりの原子数、 D_s : 表面拡散係数、 γ_s : 表面エネルギー、 Ω : 原子容積、 k : Boltzmann 定数、 T : 温度である。ここに連続条件や張力のつり合いの関係などを導入していくと、最終的にサーマルグループの深さは

$$y = -\beta\sigma/\gamma_s^{4/3}$$

となる。ここで

$$\beta = (G_0kT/vD_s\Omega)^{1/3}$$

である。すなわち、表面エネルギー γ_s が小さいほど、粒界エネルギー σ が大きいほどサーマルグループは深くなる。前述の通り、加工前の組織に違いはなく、また潤滑油で潤滑粉碎された鉄粒子においては 800 °C までは炭素分の固溶は無かった。また、窒化ホウ素も非常に安定であるため、鉄粒子内部に固溶することは無いと考えられる。実際に中性子線回折から格子定数を調べても変化は認められなかった。以上より、潤滑材の違いは、固溶元素による偏析に由来する粒界エネルギーの違いに影響を与えていないと推察される。その前提に立てば、サーマルグループの深さの違いは表面エネルギー γ_s に由来する。熱処理雰囲気は Ar で同じであるため、表面に付着している潤滑物質が何らかの形で γ_s に作用したと考えられる。すなわち、雰囲気だけでなく、表面に付着する物質によっても再結晶挙動を支配するエネルギーを制御できることが示された。

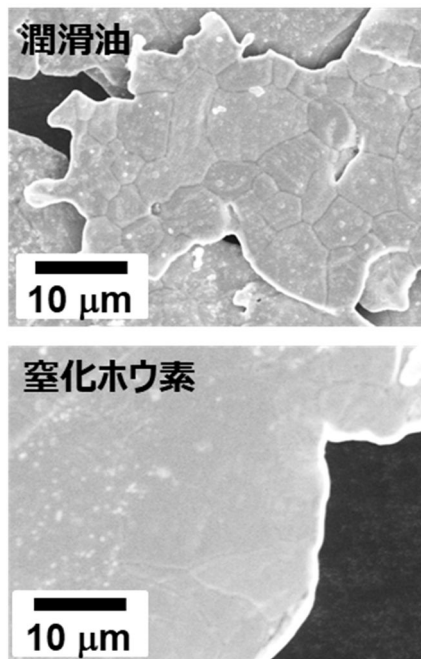


図 4: 潤滑油および窒化ホウ素で潤滑粉碎後、700 °Cで熱処理した鉄粉の表面 SEM 像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ohba Koki, Tanaka Mizuki, Motozuka Satoshi, Noda Daichi, Shibahara Mai, Kawauchi Takehiro	4. 巻 0
2. 論文標題 Fundamental study on the mechanical strength of soft magnetic composite prepared by ultra-high aspect ratio flake iron powder using ball-milling process	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 1~6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/00325899.2021.2013622	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Motozuka Satoshi, Sato Hisashi, Kuwata Hidenori, Bito Mitsuo, Okazaki Yasuo	4. 巻 101
2. 論文標題 Preparation of flake-shaped Fe-based nanocrystalline soft magnetic alloy particles subjected to plastic deformation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Philosophical Magazine Letters	6. 最初と最後の頁 399~407
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/09500839.2021.1953713	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Motozuka Satoshi, Mako Yuki, Sato Hisashi, Hojo Hirofumi, Okazaki Yasuo	4. 巻 521
2. 論文標題 Effect of lubricant milling aids on the recrystallization behavior and magnetic properties of ball-milled iron powders having (0 0 1) fiber texture for soft magnetic composite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 167548~167548
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jmmm.2020.167548	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Motozuka Satoshi, Sato Hisashi, Muramatsu Yasuji, Morinaga Masahiko	4. 巻 151
2. 論文標題 Interfacial effect between graphite and iron substrate on basal plane orientation and lubricity of graphite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tribology International	6. 最初と最後の頁 106455~106455
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.triboint.2020.106455	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Motozuka Satoshi、Mako Yuki、Sato Hisashi、Hojo Hirofumi、Okazaki Yasuo	4. 巻 521
2. 論文標題 Effect of lubricant milling aids on the recrystallization behavior and magnetic properties of ball-milled iron powders having (0 0 1) fiber texture for soft magnetic composite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 167548 ~ 167548
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmmm.2020.167548	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujita Syunsuke、Sato Hisashi、Motozuka Satoshi	4. 巻 426
2. 論文標題 Deformation type during the ball milling process: A comparative study of the microstructures formed by ball milling, uniaxial compression, and rolling	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Powder Technology	6. 最初と最後の頁 118598 ~ 118598
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.powtec.2023.118598	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Motozuka Satoshi、Sato Hisashi、Kuwata Hidenori、Bito Mitsuo、Okazaki Yasuo	4. 巻 8
2. 論文標題 Effects of interfacial interactions between metal and process control agents during ball milling on the microstructure of the milled Fe-based nanocrystalline alloy powder	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Heliyon	6. 最初と最後の頁 e10325 ~ e10325
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.heliyon.2022.e10325	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 本塚智、長谷颯登、佐藤尚、小貫祐介
2. 発表標題 ボールミルで薄く偏平化した鉄粒子の再結晶挙動の解明
3. 学会等名 第4回金属・無機・有機材料の結晶方位解析と応用技術研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 本塚智、佐藤尚
2. 発表標題 集合組織を有する鉄粉の再結晶過程の解明
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第180回秋季講演大会シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Satoshi Motozuka
2. 発表標題 Effect of surface substance on recrystallization and grain-growth behavior of {001} deformation texture in platelet iron particles
3. 学会等名 7th International Conference on Recrystallization and Grain Growth (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 本塚 智
2. 発表標題 磁化容易軸を制御した純鉄系磁性粉末の創出とその評価
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会・第76回若手材料研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 本塚 智
2. 発表標題 粉碎による純鉄粒子の高機能化とそれを支えるメカノケミカル反応
3. 学会等名 粉体工学会・第54回技術討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 本塚智、佐藤尚、加藤克司、牧野秀樹、小森雅晴、山本真義、平山悠介、大橋健、広沢哲、山口勉功、田中康寛、本郷武延、森本茂雄、藤崎敬介、高下拓也、太田元基、尾藤三津男、村川鉄州、柳井武志、高橋有紀子	4. 発行年 2022年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 673
3. 書名 次世代EV/HEV用モータの高出力化と関連材料の開発	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 扁平金属粒子およびその製造方法、ならびに圧粉鉄心およびその製造方法	発明者 本塚智、佐藤尚	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-46881	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐藤 尚 (Sato Hisashi) (50402649)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授 (13903)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------