

科学研究費補助金基盤研究(S)

「材料磁気科学の新展開と実用材料技術への応用」

粒界・界面設計制御(粒界工学)に基づく磁場中組織制御

熊本大学大学院自然科学研究科

連 川 貞 弘

1. はじめに

多結晶材料の諸性質は、Hall-Petch の関係^{1),2)}に代表されるように粒界の存在に著しく影響されることは 1950 年代より知られている。1960 年代初頭からの双結晶を用いた多くの基礎的研究より、粒界の諸特性は個々の粒界の性格・構造に依存することが実証されてきた³⁾⁻⁵⁾。1980 年代初頭に、それまでに得られた基礎的知見をもとに「粒界設計・制御にもとづく材料開発」という概念が提唱され⁶⁾⁷⁾、現在の「粒界工学」という分野へ発展してきており、粒界のもつ重要性、多様性が材料設計開発に応用されてきている。

バルクとしての多結晶材料の特性は、非常に多くの結晶粒ばかりでなく多様な性質をもつ粒界の集合的影響の結果として現れる。したがって、多結晶材料の材料設計においては粒界微細組織を定量的に評価することが不可欠である。結晶粒径（換言すれば、粒界密度）、粒方位分布（集合組織）という因子がしばしば評価されてきたが、個々の粒界の特性の相違までは考慮されていなかった。1980 年初頭に、今日では広く認められてきている「粒界性格分布」という組織因子が導入され⁸⁾、バルクの諸特性との関連が検討された結果、多結晶材料の特性が粒界性格分布に著しく依存することが明らかとなってきた⁹⁾。1990 年代後半には、特にカナダ、アメリカの研究者らを中心に、「粒界性格分布」の制御を通して、例えば、原子炉材料 Alloy 600 の耐応力腐食割れ^{10) 11)}および耐クリープ特性¹²⁾や鉛蓄電池用電極の耐応力腐食割れ¹³⁾、Fe-Pd 合金の磁歪特性^{14) 15)}が飛躍的に向上することが実証されるに至り、先端材料の設計・開発における「粒界工学」という新しい分野が注目されてきた。

ところで、粒界微細組織は材料の作製プロセスに著しく依存することが明らかにされてきており¹⁶⁾、多結晶材料に望みの特性を発現させるために粒界微細組織をいかに制御するか工学的に重要な問題である。従来、金属材料の微細組織制御には主に加工熱処理法が利用されてきた。微細組織をさらに精密に制御し、新機能を創生するための手法として、磁場、電場などの「外場」の材料プロセスへの積極的応用は高い可能性を秘めている。磁場に関しては、1913 年に Pender と Jones¹⁷⁾によって低炭素鋼のパークライト変態時に交流磁場を印加することによりパークライト組織が微細化し均質な組織が得られることが報告されて以来、再結晶^{18) - 22)}、析出^{23) 24)}、規則化²⁵⁾、相変態^{26) - 30)}、粒成長³¹⁾、粒界移動^{32) - 34)}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ており、磁場作用を利用した微細組織制御に関する研究が精力的に進められている。本報においては、我々の最近の研究を中心に、粒界に関わる諸現象に対する磁場の影響について紹介したい。

2. 磁場作用下における固体内の拡散

一般に、材料の微細組織形成に関連する多くの現象は「拡散」を素過程とする現象であり、磁場プロセスの確立のためには拡散に及ぼす磁場の影響を明らかにすることが不可欠である。残念ながら、拡散に対する磁場の影響に関する報告は極めて少なく、著者らが知る限り Youdelis ら（Al 中の Cu の拡散）³⁵⁾、Nakajima ら（Ti 中の Ni の拡散）³⁶⁾および Pokoev ら³⁷⁾、Mironov ら³⁸⁾（Fe, Co および Fe-Si 中の Ni の拡散）の研究が報告されているのみで、鉄鋼材料の組織形成に最も深く関与する鉄中の炭素の拡散に対しては全く研究例がなかった。そこで、最近、著者らのグループで行った磁場作用下における鉄中の炭素の拡散に関する研究³⁹⁾を紹介したい。

2.1 均一磁場下における γ 鉄中の炭素の拡散³⁹⁾

本研究では、亜共析鋼(0.09mass%C)を用いて脱炭処理を行うことにより鉄中の炭素の拡散係数を測定した。脱炭熱処理（拡散処理）には、炭化物形成自由エネルギーが非常に低い純 Ti 板を亜共析鋼に爆発接合をおこなったクラッド試料を用いた。Fig.1 は温度 1273K において 10 時間、無磁場(a)および磁場強度 6T の均一磁場作用下(b)において脱炭処理を行った試料の SEM 写真である。なお、磁場印加方向は炭素の拡散方向と平行とした。写真左側の矢印は Ti /鋼爆着界面を示している。SEM 写真において白く見える領域はパークライト相に相当し、パーライ

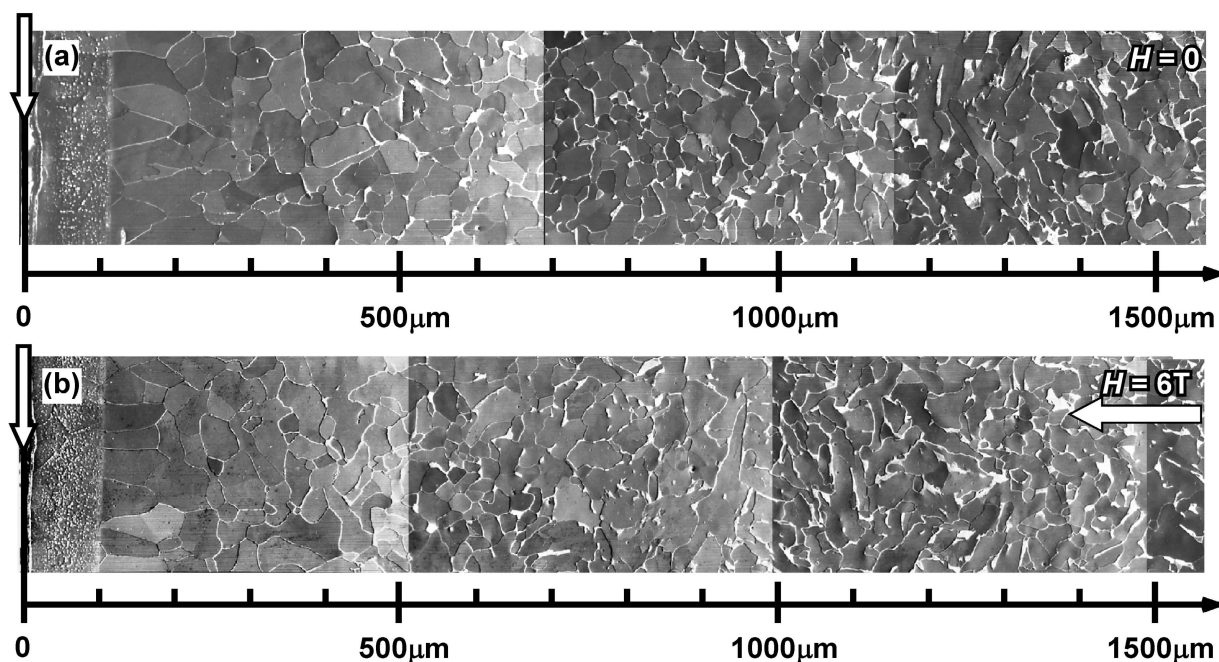


Fig.1 温度 1273K で 10 時間、脱炭処理を行った後の走査電子顕微鏡像. (a)無磁場, (b) 6 T の均一磁場下.

ト相の面積分率を測定することにより炭素濃度分布の評価を行った. また, Ti /鋼爆着界面近傍に多数の細かな TiC 粒子が観察される. そこで, TiC 粒子の鋼側への浸透深さより γ 鉄中のチタンの拡散係数の評価を行った.

Fig.2 は Fig.1 に示した SEM 写真よりパーライト相の面積分率を Ti/鋼界面からの距離に対してプロットしたものである. なお, 縦軸の面積分率は, 界面から十分離れた領域におけるパーライト相の面積分率で規格化してある. Fig.2 からわかるように, 磁場中で脱炭処理した試料の方が, 無磁場中で処理した試料よりもパーライトの面積分率が大きく, 磁場の作用により γ 鉄中の炭素の拡散が抑制されることを示唆している. Fick の第 2 法則より, 時間 t , 距離 x における炭素濃度 $C(x, t)$ は次式で与えられる.

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (1)$$

ここで, C_0 は初期炭素濃度, D は拡散係数である. $\operatorname{erf}(0.5) \approx 0.5$ であるので, Fig.2 においてパーライト相の面積分率が 0.5 となる距離から拡散係数 D を求めることができる.

Fig.3 は式(1)から求められた γ 鉄中の炭素の拡散係数を温度の逆数に対してプロットしたものである. 6T の均一磁場下において γ 鉄中の炭素の拡散が抑制され, 拡散係数が約 50%低下することが明らかとなった. 拡散の活性化エネルギーは, 磁場印加の有無にかかわらず, 約 130kJ/mol と明瞭な相違は認められなかった.

2.2 磁場勾配中における γ 鉄中の炭素の拡散³⁹⁾

Fig.4 は 45T/m の磁場勾配下における γ 鉄中の炭素の拡散係数の温度依存性を示したものである. 均一磁場下における拡散とは逆に, 磁場勾配作用下 (この場合, 炭素原子の拡散方向を負方向とすると, 負の磁場勾配が作用している) では γ 鉄中の炭素の拡

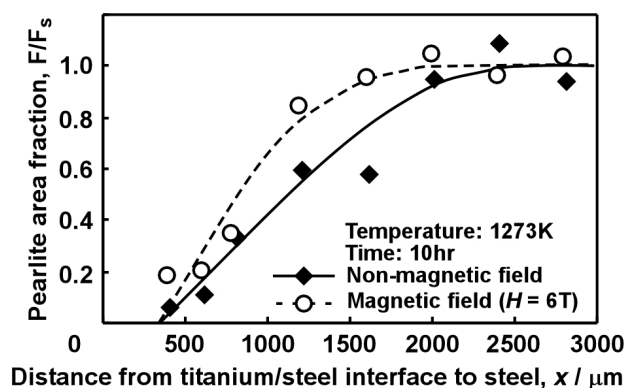


Fig.2 温度 1273K において 10 時間, 磁場中($H=6T$)および無磁場中において脱炭処理を行った後のパーライト相の面積分率の分布.

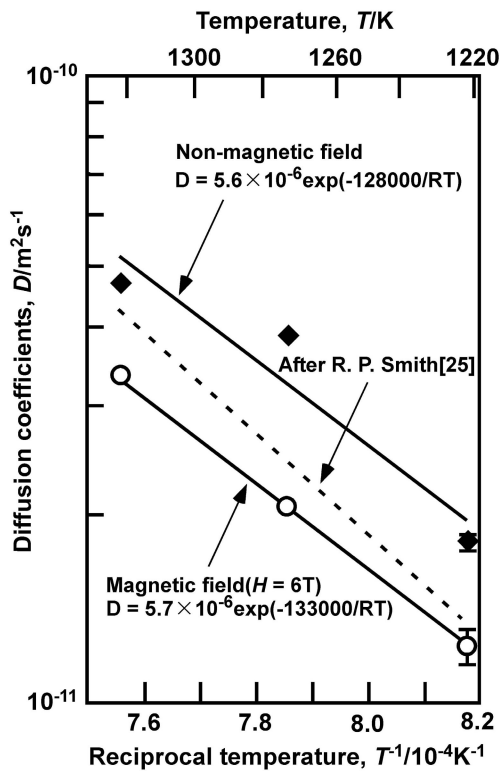


Fig.3 均一磁場および無磁場中における γ 鉄中の炭素の拡散係数の温度依存性.

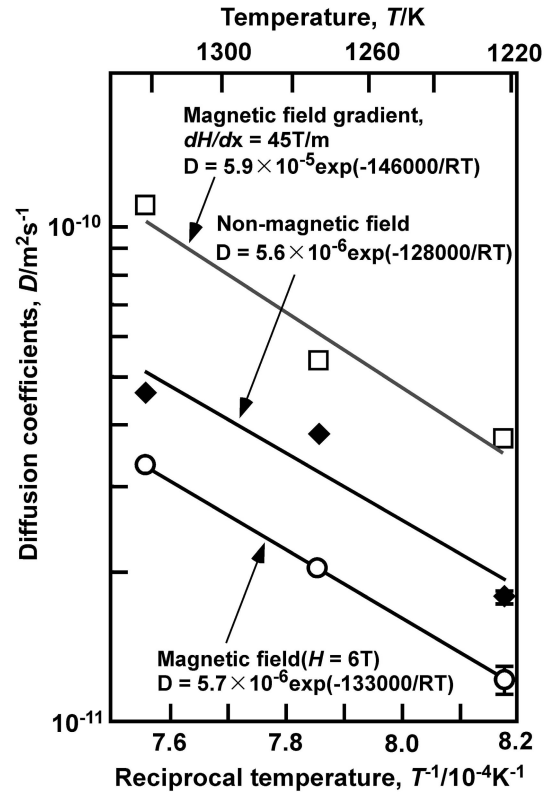


Fig.4 45T/m の磁場勾配下における γ 鉄中の炭素の拡散係数の温度依存性.

散は促進されることが見出された。また、Fig.5に示すように、磁場勾配強度が大きくなるにつれて拡散の促進の度合いが大きくなること、逆に、正の磁場勾配下では、無磁場中の拡散係数よりもわずかに小さくなることが明らかとなった。

2.3 均一磁場および磁場勾配下における γ 鉄中のチタンの拡散³⁹⁾

2.1節で述べたように、Ti/鋼爆着界面近傍に観察されるTiC粒子の鋼中への浸透深さより γ 鉄中のチタンの拡散係数の評価を行った。Fig.6は無磁場、6Tの均一磁場および45T/mの負の磁場勾配下における

γ 鉄中のチタンの拡散係数をアーレニウスプロットしたものである。上述の炭素の拡散（侵入型拡散機構）に対する磁場作用の影響と異なり、空孔拡散機構であるチタンの固有拡散に対しては、均一磁場および磁場勾配ともほとんど影響を及ぼさないことが明らかとなった。

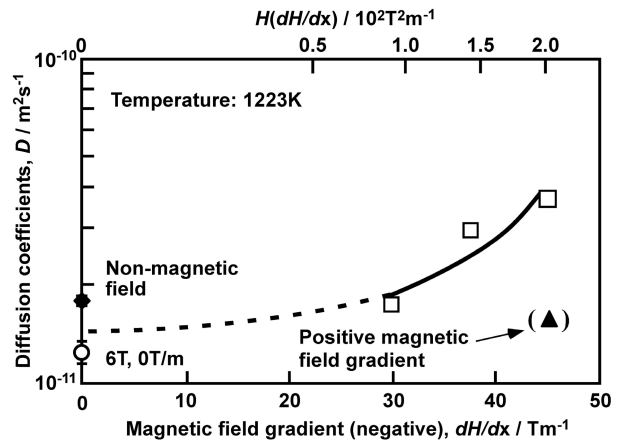


Fig.5 温度 1223K における γ 鉄中の炭素の拡散係数の磁場勾配強度依存性.

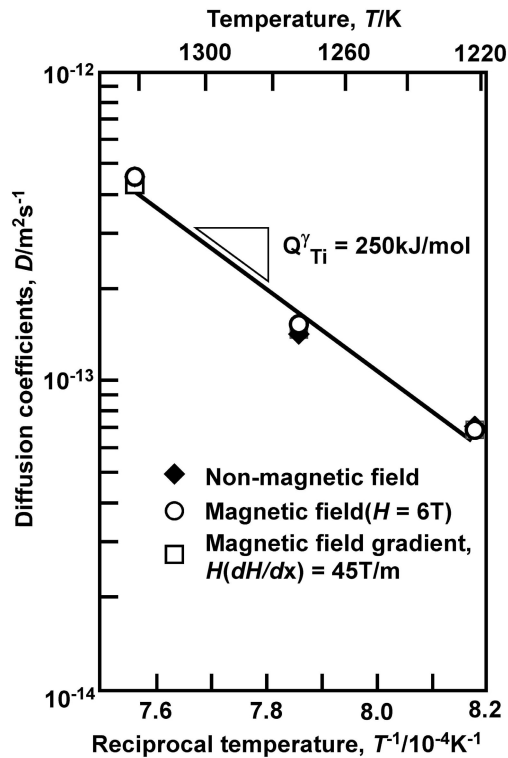


Fig. 6 無磁場, 6T の均一磁場および 45T/m の負の磁場勾配下における γ 鉄中のチタンの拡散係数の温度依存性.

3. 核生成—成長挙動に対する磁場の影響（鉄基アモルファス前駆体の磁場中結晶化）

核生成—成長過程は、結晶化、再結晶、析出など微細組織形成に関する重要な素過程である。「成長」現象に関する磁場の影響については、 α 鉄中の Fe_{16}N_2 の析出²³⁾、ナノニッケルの粒成長³¹⁾、Fe-C 系合金の相変態²⁹⁾³⁰⁾や Bi の粒界移動^{32)–34)}など多くの研究が行われている。これに対し、「核生成」に対する磁場の影響、特に速度論的観点から検討した研究は、著者の知る限りほとんど無い。そこで本研究では、アモルファス合金の結晶化に着目し、「核生成」現象に対する磁場の影響を検討した。アモルファス合金の結晶化は、ナノ結晶軟磁性材料の作製方法としても注目されており、磁場作用を利用したナノ結晶微細組織の制御による新機能の発現も期待される。

3.1 Fe-Si-B 系アモルファス合金の磁場中結晶化による集合組織形成⁴²⁾

Fig.7 は $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ アモルファス合金を温度 853K（アモルファス相のキュリー温度 T_c^{Am} : 680K, 結晶相のキュリー温度 T_c^{X} : 940K）で結晶化した試料について EBSD/OIM 解析した結果を逆極点図で示したもので、(a)は無磁場、(b)は 6T の磁場を試料表面に平行に印加、および(c)は 6T の磁場を試料表面に垂直に印加したものである⁴²⁾。6T のを試料表面に平行に印加することにより、試料垂直方向（z 軸方向）が $\langle 110 \rangle$ 方向へシャープに配向するのに対し、(a)に示した無磁場においては、結晶粒方位はほぼランダムに分布している。また、6T の磁場を試料表面に垂直に印加した場合には、わずかであるが z 軸方向が $\langle 110 \rangle$ 方向に配向する傾向が見られる。さらに、(b)の x 軸および y 軸方向の結晶粒方位分布に着目すると、 $\langle 001 \rangle$ から $\langle 111 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ から $\langle 110 \rangle$ 方向の間に分布しており、このことから、結晶化した $\alpha\text{Fe}(\text{Si})$ の容易磁化方向である $\langle 001 \rangle$ 方向が試料表面内においてランダムに分布していることがわかる。

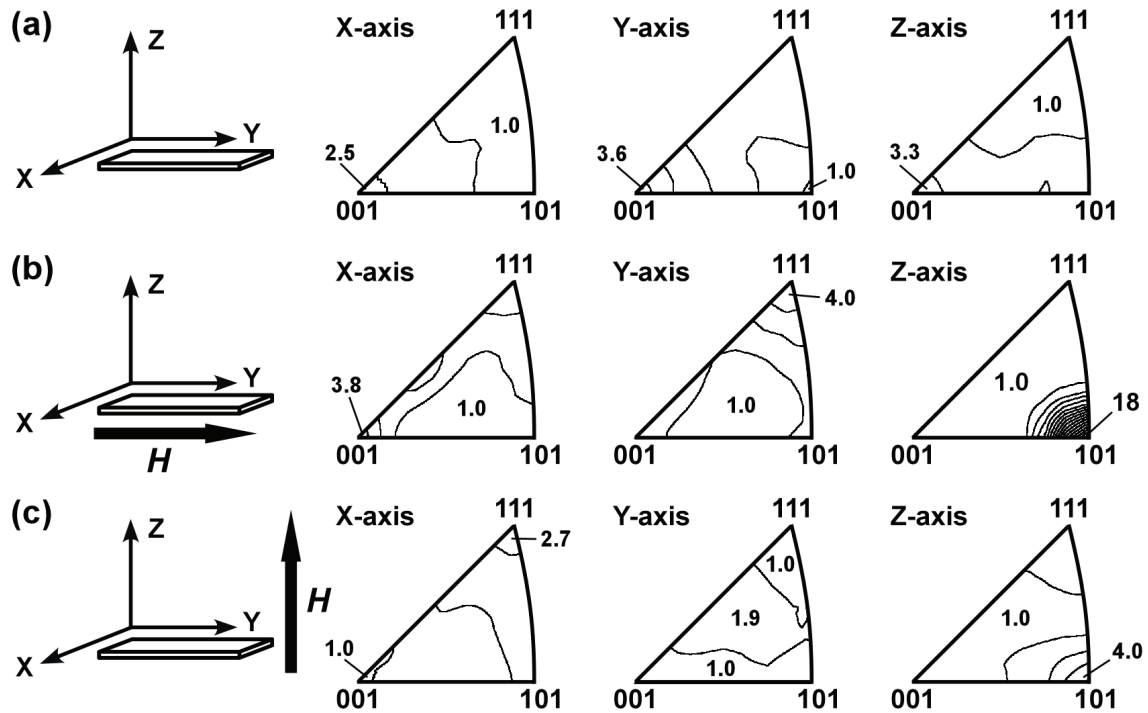


Fig.7 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ アモルファス合金を 853K で 1.8ks 焼鈍した後の逆極点図: (a)無磁場, (b) 6T の磁場を薄帯表面に平行に印加, (c) 6T の磁場を薄帯表面に垂直に印加.

Fig.8 は $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ アモルファス合金の結晶化初期段階 (723K, 1.8ks) において X 線シュルツ法を用いて集合組織の解析を行った結果で, $\{110\}$ 正極点図を示している. (a)は無磁場, (b)は 6T の磁場を試料表面に平行に印加したもの, (c)は測定時における X 線のバックグラウンド強度を示している. (a)に示した無磁場中において結晶化した場合, バックグラウンド強度を考慮すると, $\{110\}$ 極が特定の方に集中する傾向はほとんど見られない. これに対し, 6T の磁場を印加した場合, ステレオ投影図中心付近において $\{110\}$ の極密度が高くなっており, 磁場作用により $\{110\}$ の表面方位を有する核が優先配向して形成されることを示している. さらに, 磁化容易軸である $\langle 001 \rangle$ 方向が磁場印加方向へ配向することが期待されるが, (b)の正極点図において中心から 60° 付近に極密度が高い領域が観察されないことから, Fig.9 で示した結果と同様, $\langle 001 \rangle$ 方向は試料表面内においてランダムに分布していることがわかる.

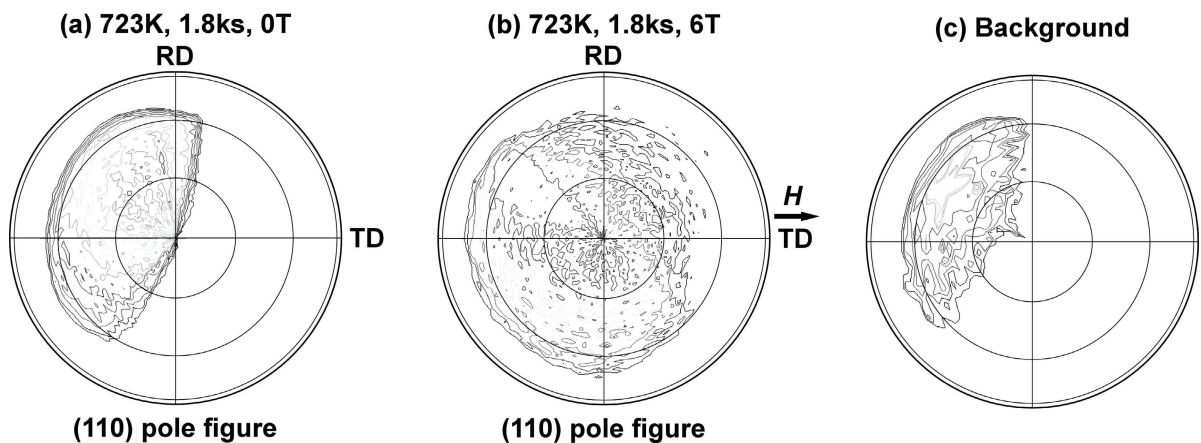


Fig.8 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ アモルファス合金試料を 723K で 1.8ks 間, 結晶化させた後の $\{110\}$ 正極点図: (a)無磁場, (b) 6T の磁場を薄帯表面に平行に印加, (c) バックグラウンド.

3.2 Fe-Si-B 系アモルファス合金の磁場中結晶化の速度論

核生成-成長挙動に対する磁場効果を明らかにするために、 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ アモルファス合金の結晶化初期、すなわち、結晶粒同士の接触が起こっていない段階における核生成および成長速度を評価した。Fig.9 は温度 723K において 10 分間、無磁場中(a)および 6T の磁場中(b)において結晶化焼鈍した試料の TEM 写真および制限視野電子回折パターンである。磁場の印加により結晶化が促進されているように見える。また、電子回折パターンを比較すると、無磁場中結晶化試料ではアモルファス特有のハローパターンが強く現れているのに対し、磁場中結晶化した試料では、ナノ結晶の存在を反映したよりシャープなリング状回折パターンへ変化している。

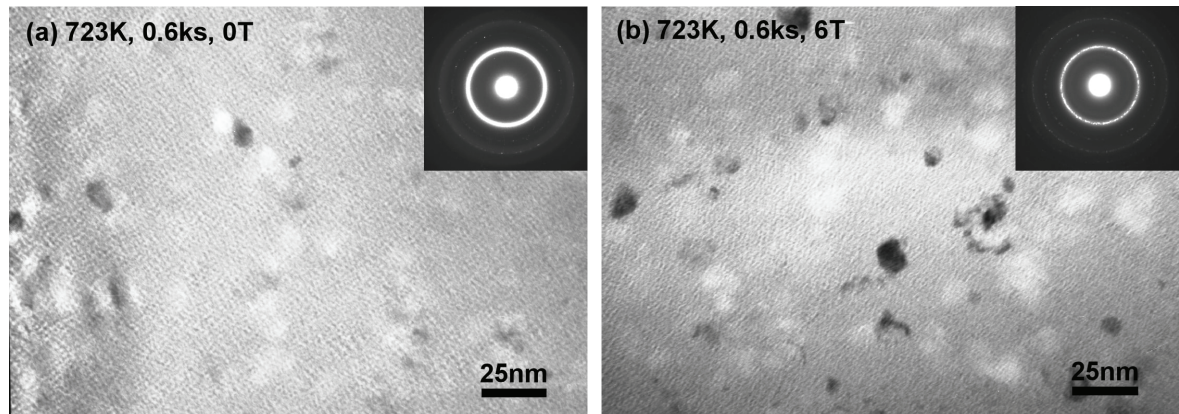


Fig. 9 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ アモルファス合金試料を 723K で 0.6ks 焼鈍した後の明視野像： (a) 無磁場，(b) 磁場中 ($H=6\text{T}$)。

3.2.1 核生成頻度に対する磁場の影響

Fig.10 は TEM 観察結果を基に評価した単位体積あたりの結晶核の数 N_n と結晶化焼鈍時間との関係を示したものである。発生する結晶核の数は時間に対して磁場印加の有無にかかわらず指数関数的に増加している。しかしながら、6T の磁場の印加により発生した核の数は無磁場の時に比べ 2～3 倍大きくなっており、磁場作用により核発生が促進されることを示している。Fig.11 は Fig.10 の結果を片対数プロットしなおしたものである。単位体積当たりの核の数の対数と結晶化焼鈍時間との間により直線関係が成り立つことから、核発生頻度 $\dot{N}_n$ は時間

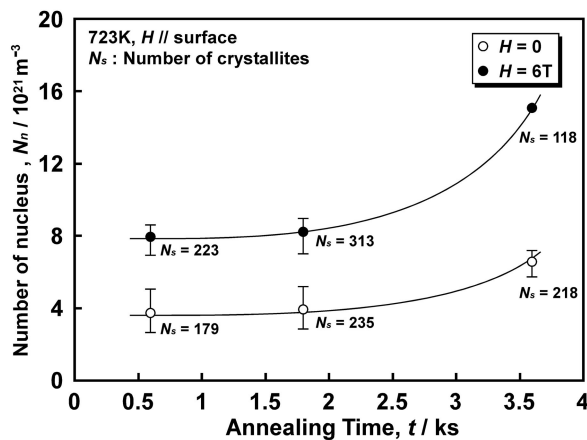


Fig.10 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ アモルファス合金試料を 723K において磁場中および無磁場中において結晶化した際に単位体積あたりに発生した核の数 N_n の時間変化。

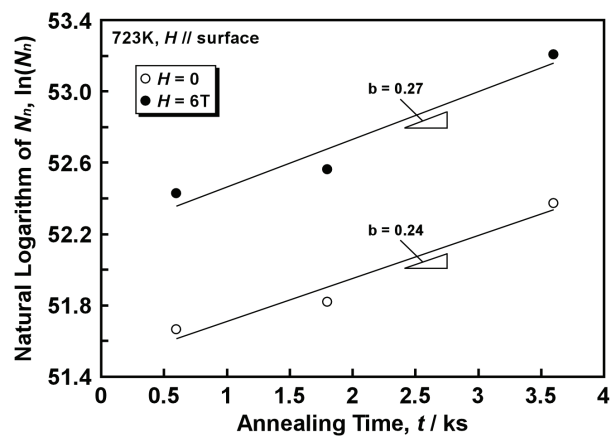


Fig.11 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ アモルファス合金試料を 723K において磁場中および無磁場中において結晶化した際に単位体積あたりに発生した核の数 N_n の焼鈍時間に対する片対数プロット。

の関数として次式で表すことができる．

$$\dot{N}_n = a \exp(bt), \quad (2)$$

ここで、 a および b は定数であり、Fig.11 の結果より、6T の磁場中においては、 $a = 1.3 \times 10^{22}$, $b = 0.27$ 、無磁場中結晶化の場合には、 $a = 0.54 \times 10^{22}$, $b = 0.24$ が得られる．磁場作用の効果は、前指数項 a に対して顕著な影響を及ぼすようである．さらに得られた結果を基に、核生成頻度を算出すると、6T の磁場の印加により、無磁場の場合に比べ、核生成頻度が約 2～3 倍大きくなることが明らかとなった．

3.2.2 核生成の活性化エネルギーに対する磁場の影響

一般に、核生成頻度の温度依存性は次式で与えられる．

$$\dot{N}_n = A \exp\left(-\frac{Q_n}{RT}\right), \quad (3)$$

ここで、 A は定数、 Q_n は核生成の活性化エネルギーである．そこで、10 分間の焼鈍時間内に発生した単位体積当たりの核の数を温度の逆数に対してプロットしたものを Fig.12 に示す．6T の磁場中において結晶化した試料においては、両者の間により直線関係が成り立っており、直線の傾きから求められる核生成の活性化エネルギーは 96kJ/mol となった．この値は、 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ アモルファス合金中の Fe 拡散の活性化エネルギー 212 kJ/mol⁴³⁾ に比べ約 1/2 となっている．一方、無磁場中結晶化試料についてはデータのばらつきが大きいことから信頼ある活性化エネルギーの値を求めることができないので、核生成の活性化エネルギーに対する磁場の影響は現段階ではあまり結論付けることはできない．

3.2.3 結晶化率に対する磁場の影響

Fig.13 は 723K における $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ アモルファス合金の結晶化率の時間依存性を示したものである．核生成速度と同様、再結晶率も 6T の磁場の印加により高くなることがわかる．次に、Johnson-Mehl-Avrami-Klomagorov (JMAK) の式に基づき結晶化率 f_x の時間依存性を検討した．

$$f_x = 1 - \exp(-Kt^n), \quad (4)$$

ここで、 K は核生成頻度と成長速度に依存する定数、 n は Avrami 指数である．式 (4) に基づき、

$\ln(-\ln(1-f_x))$ を $\ln t$ に対してプロットしたものを

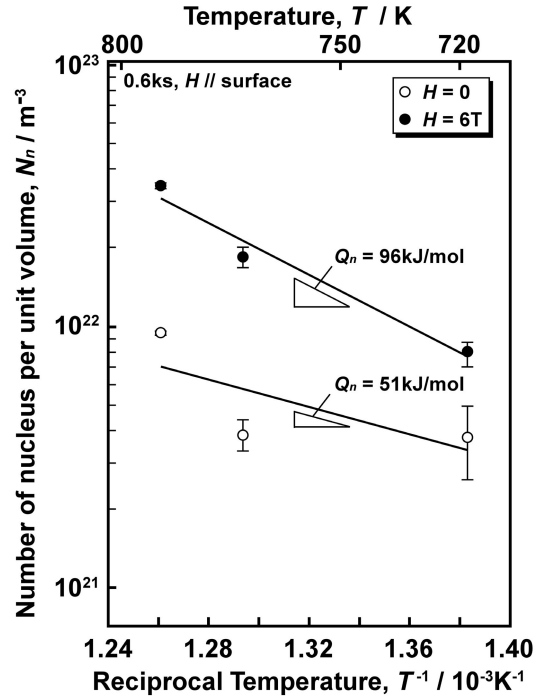


Fig.12 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ アモルファス合金試料を 0.6ks、磁場中 ($H=6\text{T}$) および無磁場中において結晶化した際に単位体積あたりに発生した核の数の温度依存性．

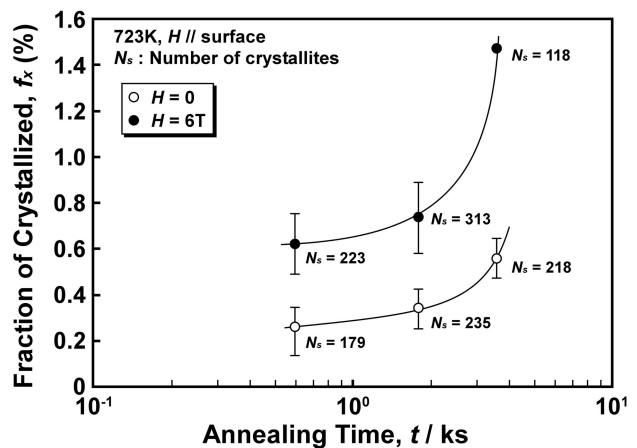


Fig.13 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ アモルファス合金試料を温度 723K、磁場中 ($H=6\text{T}$) および無磁場中において結晶化した際の結晶化相の体積分率の時間変化．

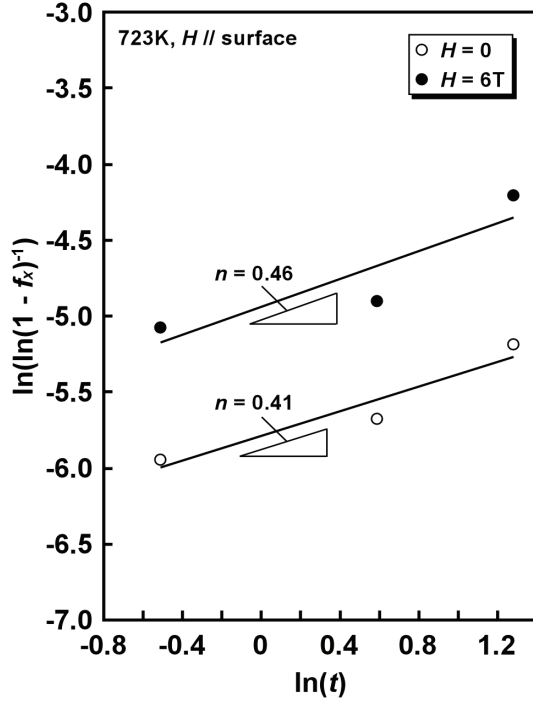


Fig. 14 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ アモルファス合金試料を温度 723K, 磁場中 ($H=6\text{T}$) および無磁場中において結晶化した際の結晶化相の体積分率の JMAK プロット.

Fig.14 に示す. 両者には良い直線関係があり, アモルファス相からの結晶化に対しても JMAK の関係が成り立つことがわかる. 直線の傾きより求められる Avrami 指数は, 無磁場試料でのデータのばらつきを考慮すると磁場作用の有無による相違は認められない. これに対して, K の値は 6T の磁場の印加により無磁場中結晶化に比べ約 2 倍大きくなることを見出された. 上述したように, K 値の大きさは核生成頻度と成長速度に依存する項であるが, 3.2.1 節で述べたように, 核生成頻度も 6T の磁場の印加により約 2~3 倍増加することから, 磁場作用による結晶化率の増加は主に核生成頻度の増加が主因であると考えられる.

3.2.4 磁場作用による核生成の促進機構

核生成-成長に関する古典的理論に基づけば, 核生成にともなう単位体積当たりの自由エネルギーの変化 ΔG は次の式で与えられる.

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma, \quad (5)$$

ここで, ΔG_v は体積自由エネルギーの変化, γ は界面エネルギー, r は核の半径である. 界面エネルギーに対する磁場の影響は無視できると仮定し, 単位体積あたりの磁気自由エネルギー変化を ΔG_M とすると, 式(7)は次式で書き換えることができる.

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta G_v + \Delta G_M) + 4\pi r^2 \gamma \quad (6)$$

したがって, 核生成のためのエネルギー障壁 (核生成のための活性化エネルギー) ΔG^* は,

$$\Delta G^* = \frac{16\pi^3}{3(\Delta G_v + \Delta G_M)^2}, \quad (7)$$

で与えられる. 本研究の場合, 常磁性状態であるアモルファス相から強磁性 $\alpha\text{Fe}(\text{Si})$ が結晶化することから, 磁場作用下における常磁性アモルファス相の磁気自由エネルギーの絶対値は強磁性結晶相の磁気自由エネルギーに比べて無視しうるほど小さいと考えられるので, 印加磁場強度が磁化が飽和する磁場強度より十分大きい場合には, ΔG_M は次のように与えられる.

$$\Delta G_M = -\mu_0 \left(H - \frac{NM_s}{2} \right) M_s, \quad (8)$$

ここで、 μ_0 は真空の透磁率、 H は磁場強度、 N は反磁場係数、 M_s は飽和磁化である。 $\Delta G_v < 0$ であるので、したがって、磁場の印加により核発生のためのエネルギー障壁が小さくなり、核発生頻度が高くなったものと考えられる。逆に、結晶化する相が母相よりも弱い磁化をもつ場合には、磁場の印加により核発生頻度が低下すると予想される。実際、Wang らは、 $Zr_{62}Al_8Ni_{13}Cu_{17}$ バルクアモルファス合金の結晶化において、アモルファス母相よりも磁化率の小さい相が結晶化する場合、結晶化が抑制されることを報告している⁴⁴⁾。

4. 磁場作用による粒成長の制御

4.1 ナノ結晶材料の粒成長と磁場作用による粒組織の均質化³¹⁾

結晶粒をナノサイズ化することにより、例えば、軟磁気特性、耐摩耗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ことが知られている⁴⁵⁾。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^{46) - 48)}。ナノ結晶の実用化に向けて、粒界微細組織の熱的不安定性の問題は不可避免的な重要な課題である。

Fig.15 は、電着法で作製した Ni 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³¹⁾。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 桁も大きくなっており、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、粒径組織が不均質で、粒径 100nm 程度の微細結晶粒が約 1 μ 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。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.16³¹⁾ 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

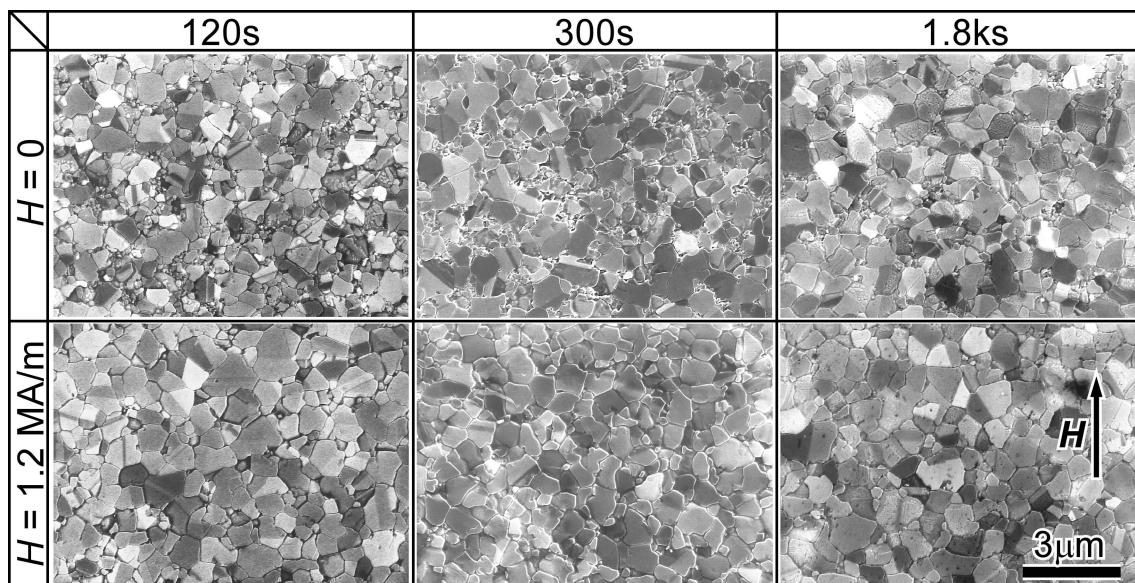


Fig.15 電着法で作製した Ni ナノ結晶（平均粒径 40nm）を 573K（キュリー温度: 630K）において、磁場強度 1.5T (1.2MA/m) の磁場作用下および無磁場下において焼鈍した際の微細組織の変化。

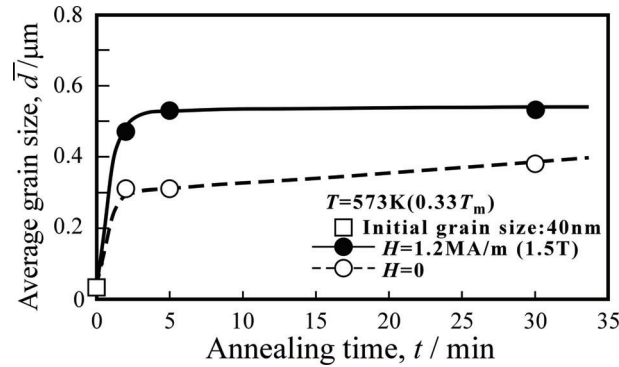


Fig. 16 ナノニッケルを 573K (強磁性温度域) において磁場中 ($H=1.5\text{T}$) および無磁場中で焼鈍した際の平均粒径の時間変化.

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. このような磁場中焼鈍による粒組織の均質化は急冷凝固 Fe-50at%Co 合金薄帯においても報告されており²²⁾, 磁場中焼鈍が微細組織の均質化に有効であることがわかる.

4.2 Fe-Si 双結晶の粒界移動に対する磁場作用の影響⁵⁰⁾

粒成長の素過程である粒界移動に対する磁場作用の影響を明らかにするために, $\Sigma 9/\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界を有する Fe-0.25mass%Si 合金双結晶試料を用いて Sun と Bauer の方法⁴⁹⁾により粒界移動の実験を行った. Fig.17 は用いた試料の形状と磁場印加方向を示している. 磁場印加方向は, 粒界をはさむ左側の結晶粒の容易磁化方向である $[001]$ 方向と平行とした. Sun-Bauer の方法では, 粒界移動距離 a と時間 t との関係は次のように表される.

$$a^2 = kt, \quad (9)$$

$$k = 2M\gamma_b f(\alpha), \quad (10)$$

ここで, M は易動度, γ_b は粒界エネルギー, $f(\alpha)$ はキャピラリー力に關係する角度 α に依存する項である.

Fig.18 は強磁性温度域の 973K で 5 時間, (a)無磁場および(b)1.5T の磁場中において焼鈍した後の SEM 写真である⁵⁰⁾. 粒界と試料端面が交差した位置において粒界移動距離を測定すると, (a)の無磁場中で 76 μm , (b)の磁場中において 126 μm であった. しかしながら, 両者のサンプルにおいて角度 α が異なっており, 式(2)の $f(\alpha)$ の値に相違がある ($f(\alpha)=1.9$ ($\alpha=25^\circ$), $f(\alpha)=1.9$ ($\alpha=21^\circ$)⁵¹⁾) ため直接的な比較はできない. そこで, 無磁場中において焼鈍した試料の粒界移動距離を式(1)(2)に基づいて $\alpha=21^\circ$ の場合に換算しなおすと, 粒界移動距離は 81 μm となる. したがって, Fig.17 に示した方位関係においては, 磁場作用が粒界移動を促進することを示している. 磁場による粒界移動の促進効果の起源として, 拡散挙動と密接に関連する易動度が大きくなったのか, あるいは駆動力として作用したのかいずれかが考えられるが, 2.4 節で述べたように, 磁場作用下においては鉄の表面拡散係数が小さくなることが見出されており⁴⁰⁾, 粒界拡散および自己格子拡散係数も同様な磁場の影響を受けると仮定すれば, 磁場は粒界移動の駆動力として主に作用していると考えられよう. ここで, どのような物理因子が粒界移動の駆動力の起源となっているか興味あるところであるが, もし磁気異方性エネルギーが粒界移動の駆動力として作用するならば, Fig.17 に示した双結晶において右の結晶の容易磁化方向に磁場を印加すれば, キャピラリー力による駆動力と逆方向に磁氣的駆動力が作用することとなり, この場合には, 磁場印加による粒界移動の促進効果は現れないと予想される. 磁気

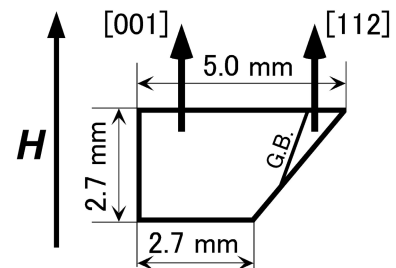


Fig.17 粒界移動実験に用いた双結晶試料の結晶学的配置と印加磁場方向

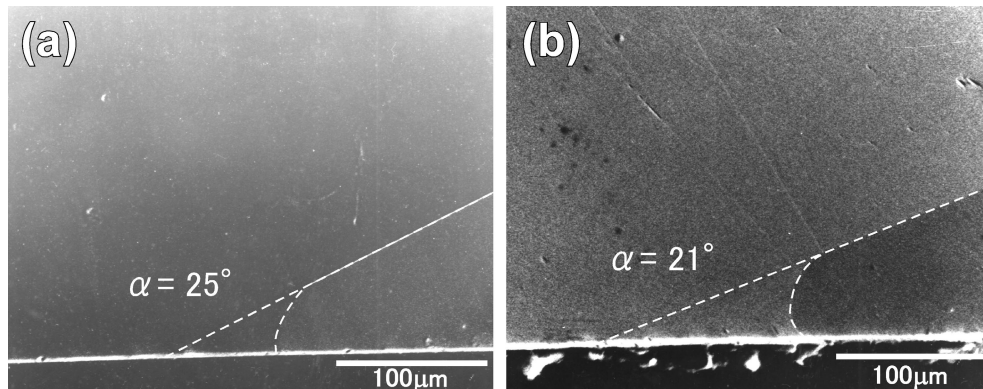


Fig.18 $\Sigma 9/\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界を有する Fe-2.5mass%Si 合金双結晶の粒界移動 ($T=973\text{K}$, $t=5$ 時間): (a) 無磁場, (b) 磁場中 ($H=1.5\text{T}$).

異方性エネルギーの他にも、磁歪に起因する磁気弾性エネルギーなど考慮されなければならないいくつかの因子があり、現在、実験的な検証を進めているところである。

5. 磁場作用による粒界偏析および偏析脆化の制御

資源の有効利用、環境保護の面から、使用済み材料、特に鉄鋼材料のリサイクルは、国家および世界的規模で重要な課題となってきた。しかし、市場から回収される自動車などのスクラップには、鉄鋼材料の熱間加工性を劣化させる銅や焼戻し脆性の原因となる錫などの不純物が混入し、鉄鋼材料の特性劣化をももたらす。鉄鋼スクラップ中のこれらの有害元素の濃度は、今後 10 年間の間に現在よりも 1.2 倍から 1.5 倍になると予測されている⁵²⁾。したがって、リサイクルに係わる有害元素の無害化技術の開発が緊急課題となってきた。リサイクルにともなう材料特性劣化の問題は、1970 年代後半から議論され、日本鉄鋼協会・鉄鋼基礎共同研究会の微量元素偏析部会(1976-1979 年)でも議論されたが、基本的解決策は見出されておらず状況は現在も変わっていない。

リサイクルにともなう材料特性劣化の原因は、リサイクルに際して外部から入り蓄積される有害微量元素の粒界偏析(表面偏析を含む)あるいはこれらの元素を含んだ第二相の粒界析出にある。特に鉄鋼材料では、Sn, P, S, Cu 等が微量に存在すると顕著な脆性を示す。その理由は、鉄鋼材料におけるこれらの固溶度が非常に低いために粒界に偏析し、母相における固溶度の 100 倍から 1 万倍も粒界に富化されることによる。Seah と Hondros のオージェ電子分光法を用いた系統的な研究から、粒界富化率が固溶度と逆比例の関係にあることが見出され、固溶度の小さい元素ほど粒界偏析が顕著に起こることが明らかにされている⁵³⁾。したがって、固溶度の低い Sn, P, Cu 等の有害元素ほど粒界に顕著に富化され、多結晶材料のバルク特性に粒界偏析を介して大きな影響を及ぼすことになる。このような理由から、鉄鋼のリサイクルにおけるこのような特性劣化の課題に対する解決策を構築する必要性が強く社会から要請されている。最近、著者らは直流磁場作用により鉄中の Sn の粒界偏析が抑制されることを見出した⁵⁴⁾⁵⁵⁾。このことは、磁場中焼鈍が、鉄鋼リサイクル材料の粒界偏析脆化の制御方法として有効な方法となりうることを期待させる。

5.1 粒界エネルギーに及ぼす磁場中焼鈍の影響⁵⁴⁾⁵⁵⁾

Fig.19 は、Fe-0.8at%Sn 合金の粒界エネルギーと磁場強度との関係を示したものである。AFM 測定を行った個々の粒界の性格を決定することはできなかったことに起因してデータのばらつきは大きい。磁場強度の増加とともに、粒界エネルギーが大きくなる傾向があることがわかる。Seah と Hondros⁵³⁾は、Gibbs の表面吸着理論にもと

づき，希薄二元系合金における粒界エネルギー γ と溶質原子濃度 X_c および粒界における溶質原子濃度（すなわち粒界偏析量） Γ との間に次の関係があることを明らかにしており，

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln X_c} \right)_T \quad (11)$$

Fe-Sn 合金の粒界エネルギーは Sn の粒界偏析量の減少と共に高くなることを報告している．したがって，Fig. 21 の結果は，直流磁場の印加により Sn の粒界偏析が抑制されることを示唆しているもの推察される．

5.2 FEG-TEM/EDS による粒界における局所分析

Fig.20 は，973K で 6 時間，3T の磁場中および無磁場焼鈍された Fe-0.8at%Sn 合金試料中のランダム粒界について，粒界に垂直な方向に沿って測定された Sn 濃度の分布を示している．無磁場焼鈍試料においては，ランダム粒界における Sn の濃度は粒内よりも 1.5 程度高く，明らかに Sn の粒界偏析が生じていることがわかる．これに対し，3T の磁場作用下で焼鈍された試料においては，ランダム粒界上と粒内における Sn 濃度はほぼ等しく，磁場作用により Fe-Sn 合金における Sn の粒界偏析が抑制されていることを示している．

Fig.21 は，磁場印加方向に対して垂直なランダム粒界について EDS 測定を行った結果から，Fe に対する Sn の特性 X 線の強度比を，印加磁場強度の関数として示したものである．磁場強度の増加とともに Sn/Fe 強度比が低下し，3T の以上の磁場の印加により，結晶粒の内部と同レベルまで Sn/Fe 強度比が低下することがわかる．

5.3 直流磁場印加による粒界偏析脆性の制御⁵⁵⁾

前節で述べたように，直流磁場作用下の焼鈍により，鉄に対して有害な元素である Sn の粒界偏析を抑制することができることを初めて明らかにした．そこで，さらに Fe-Sn 合金の粒界偏析脆性が磁場中焼鈍により抑制されるか否か調査を行った．磁場中焼鈍された Fe-Sn 合金の温度 77K における破壊靱性値を焼鈍中に印加した磁場の強度に対してプロットしたものを

Fig.22 に示す．比較のために，Fig.24 には異なる粒径をもつ純鉄の破壊靱性をグラフの右側縦軸に矢印で示した．なお，これらの純鉄の値は，破壊靱性値に対して Hall-Petch の関係が成り立つと仮定して求められたものである．また，Fig.22 に示された各々の合金の結晶粒径は，異なる条件で焼鈍された試料の平均値である．いずれの Fe-Sn

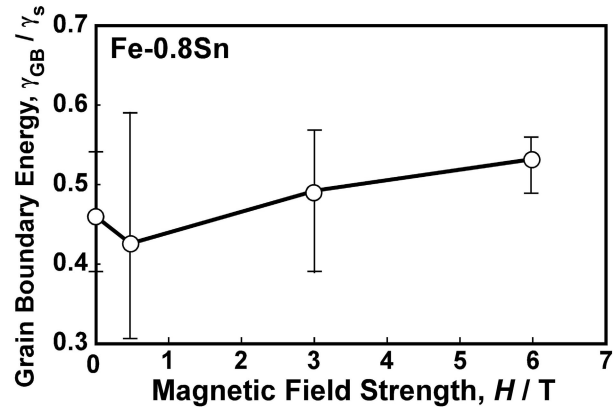


Fig.19 磁場中焼鈍された Fe-0.8at%Sn 合金の粒界エネルギーの磁場強度依存性．

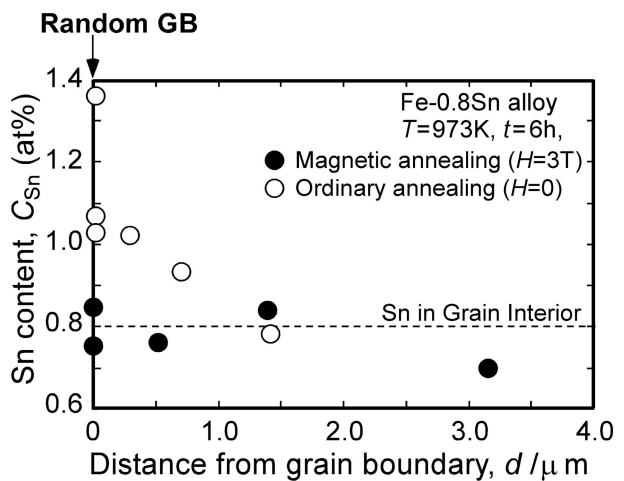


Fig.20 Fe-0.8at%Sn 合金試料中のランダム粒界について，粒界に垂直な方向に沿って測定された Sn 濃度の分布．

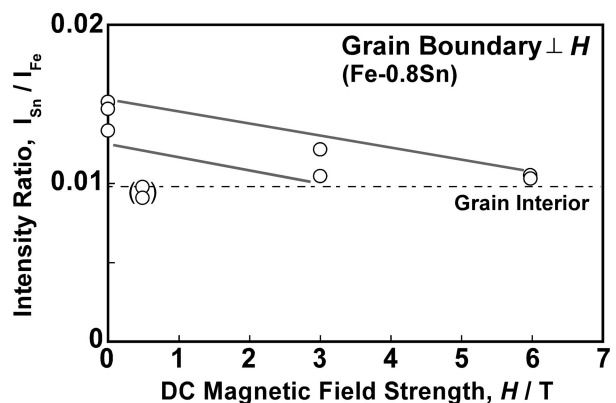


Fig.21 磁場中焼鈍された Fe-0.8at%Sn 合金のランダム粒界における Sn 濃度と焼鈍中に印加した磁場強度との関係．

合金においても、破壊靱性値が直流磁場強度の増加とともに大きくなることわかる。特に、3T以上の磁場中において焼鈍された Fe-Sn 合金は、純鉄の破壊靱性値よりも大きくなることを見出された。磁場中焼鈍による脆性の制御は、Fe-0.2at%Sn 合金においてより顕著であった。bcc 合金においては、溶質原子のまわりのひずみ場が転位のキンク対形成に対して有効に作用するために、低温において固溶軟化が起こる場合がある。固溶軟化効果は、磁場中焼鈍された Fe-Sn 合金のへき開破壊を抑制すると考えられる。これらのことから、Fe-Sn 合金の磁場中焼鈍において、純鉄の破壊靱性値よりも高い値を示した理由は、磁場中焼鈍による粒界偏析の抑制と固溶軟化効果の重畳効果によるものと推察される。

ところで、破壊靱性は結晶粒径および粒界性格分布に依存すると考えられる。しかしながら、磁場中および無磁場焼鈍された Fe-Sn 合金試料の粒径および粒界性格分布には大きな相違はなかったことから、磁場中焼鈍による破壊靱性値の増加は、磁場印加によって粒界偏析が抑制された結果であると結論される。

Fig.23 は、磁場中および無磁場中焼鈍された Fe-0.8at%Sn 合金を室温において 3 点曲げ試験を行った際の応力-ひずみ曲線である。無磁場焼鈍された試料は室温においてもほとんど塑性変形をすることなく破壊している。これに対して、磁場中焼鈍された試料は明らかに塑性変形することがわかる。装置の関係上、磁場中焼鈍された試料に対する 3 点曲げ試験はひずみ 0.6%までしか行わなかったが、これらの結果からも、磁場中焼鈍が Fe-Sn 合金の粒界偏析脆化の抑制に有効であることがわかる。

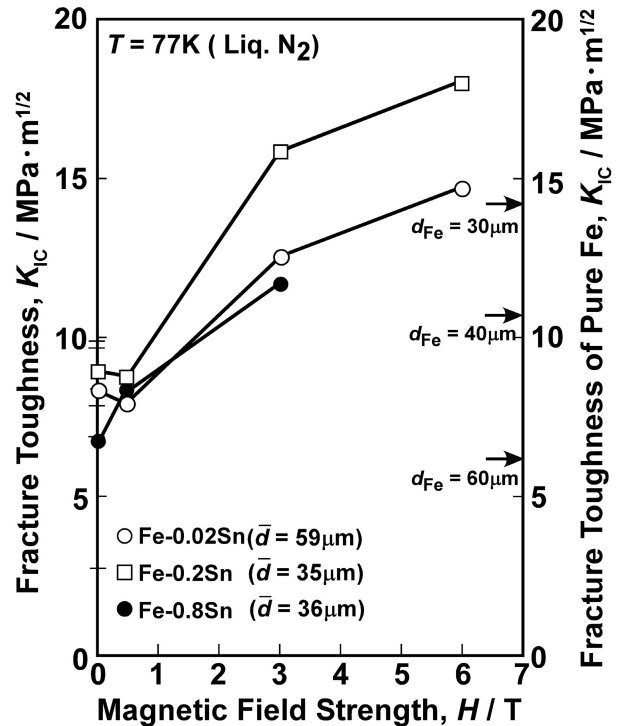


Fig.22 磁場中焼鈍された Fe-Sn 合金の 77K における破壊靱性値と焼鈍中に印加した磁場強度との関係。

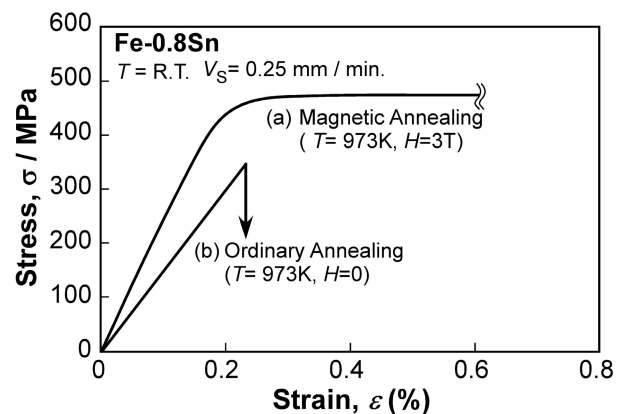


Fig.23 磁場中および無磁場焼鈍された Fe-0.8at%Sn 合金の室温における応力-ひずみ曲線。

5.4 粒界偏析の抑制に対する直流磁場効果の起源⁵⁵⁾

本章節では、粒界偏析に対する磁場効果の起源について、(1)磁気自由エネルギーおよび(2)粒界の磁性の観点から議論する。

5.4.1 磁気自由エネルギーにもとづいた検討

強磁性材料に磁化が飽和する磁場強度よりも十分大きな磁場を印加した場合、単位体積あたりの磁気自由エネルギーは次式で与えられる。

$$U_f = -\mu_0 \left(H - \frac{NM_s}{2} \right) M_s, \quad (12)$$

ここで、 μ_0 は真空の透磁率、 M_s は飽和磁化、 H は磁場強度、 N は反磁場係数である。一方、常磁性体および反磁性体の単位体積あたりの磁気自由エネルギー U_p 、 U_d は式(13)で与えられる。

$$U_p = U_d = -\frac{1}{2}\mu_0\chi(1-\chi N)H^2, \quad (13)$$

χ は磁化率である。Sn 原子が粒界に偏析し、偏在するとすれば、局所的に形成された Sn の偏在領域は、常磁性としての性質を発現することになり、外部磁場作用下において系全体の自由エネルギーに影響を及ぼす可能性がある。そのような局所領域の存在は、結晶粒内部よりも高い磁気自由エネルギーをもつと予想されるので、その結果、系全体の自由エネルギーを増加させると考えられる。式(14)および式(15)より、Sn が偏析した局所領域と粒内との磁気自由エネルギーの相違は、簡単化するために反磁場係数を 0 と仮定すると、 $-6 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ と評価される。しかしながら、Seah と Lea が報告している Fe-Sn 合金における Sn の粒界偏析の自由エネルギーの温度依存性⁵⁶⁾によれば、焼鈍温度の 973K での偏析自由エネルギーは、約 $-7 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ であり、磁気エネルギーの相違は、粒界偏析エネルギーより約 2 桁低い。

ところで、上述の解析においては反磁場係数を無視したが、磁場印加方向と粒界の向きとの関係により式(15)における反磁場係数 N の値が大きく異なることが予想される。一般に、反磁場係数は、例えば非常に細くて長い棒を長さ方向に磁化する場合に N はほとんど 0 であり、逆に太くて短い試料の場合には N は大きくなる⁵⁷⁾。したがって、2次元欠陥である粒界に垂直に磁場を印加すると、粒界に平行に磁場を印加した場合に比べ N の値は非常に大きくなるはずである。したがって、常磁性の Sn の場合、 $\chi > 0$ であるので、反磁場係数 N が大きいほど磁気エネルギー U_p は大きくなる ($|U_p|$ は小さくなる)。したがって、母相との磁気エネルギーの差が大きくなり、粒界偏析の抑制効果が顕著になると推察される。実際、磁場印加方向に平行な粒界と垂直な粒界について Sn の粒界偏析に対する磁場効果を比較すると、磁場印加方向に垂直な粒界ほど磁場効果が顕著に現れているようである⁵⁵⁾。逆に炭素や Bi のような反磁性元素の場合には、 $\chi < 0$ であるので、磁場印加方向に平行な粒界ほど粒界偏析の抑制効果は顕著に現れると予想される。

Ohtsuka ら²⁹⁾、Shimotomai ら³⁰⁾ は、Fe-C 系合金をオーステナイト領域から連続冷却する過程において磁場を印加すると磁場方向にフェライト粒が伸長することを見出している。この原因については十分明らかとなっていないが、磁場印加により、磁場方向に平行なオーステナイト粒界の炭素の偏析量が減少したとすれば、磁場方向に平行な粒界においてフェライト変態が優先的に起こり、結果として磁場方向に伸長したフェライト粒が形成されたとも考えることができる。

5.4.2 粒界の磁気特性にもとづいた検討

粒界偏析に対する磁場の効果の起源について粒界固有の磁気特性の観点からの検討も必要である。粒界の磁性に関する研究例は少なく、これから明らかにされなければならない重要な問題であるが、Sob ら⁵⁸⁾は、第一原理計算により、鉄の $\Sigma 5$ 粒界における磁気モーメントが粒内よりも高く、また原子密度の減少とともに高くなることを明らかにしている。この結果は、ニッケルの粒界について実験的に測定された結果^{59), 60)}と一致する。しかしながら、Sn のような不純物元素が粒界に存在する場合、粒界の磁気モーメントは粒内よりも小さくなる可能性もある。Ishida ら⁶¹⁾は α 鉄中における不純物元素の粒界偏析の温度依存性に特異性があり、キュリー温度以下では常磁性温度域からの外挿値よりも高くなる、すなわち粒界偏析が強磁性に起因して促進されることを報告している。そこで、不純物が粒界偏析したランダム粒界の磁化およびキュリー温度が粒内のそれらより低く、キュリー温度近傍の焼鈍温度における結晶粒と粒界の磁化の相違が Sn の粒界偏析の駆動力となる（より磁化の低い領域に不純物元素が移動する）と仮定する。Fig. 24 は分子場理論に基づいて粒内および粒界の磁化の温度依存性を計算したものである。計算のために、粒内および粒界の磁気モーメントとして、 $H=0$ （無磁場）においてそれぞれ

2.20 M_B , 1.55 M_B , $H=6T$ の磁場作用下で 2.27 M_B , 1.62 M_B と仮定した. 外部磁場作用下においては, Fig.26 に示されているように磁場誘起磁化が生じる. この場合, 粒界のキュリー温度が粒内に比べ 50K 程度小さい場合には, 粒界と粒内の磁化の差が磁場作用下の方が無磁場の場合に比べ小さくなり, その結果, Sn の粒界偏析に対する駆動力が低下することになる. したがって, 磁場中焼鈍された試料における粒界の Sn 原子濃度は, 無磁場焼鈍された試料と比較して減少すると説明することができる. この推論を証明するためには, 粒界の磁性に関する基礎的知見が必要であるが, この方面の研究はほとんど行われていない.

6. おわりに

はじめに述べたように, 多くの研究者によってさまざまな物理的, 金属学的現象に対する「磁場効果」が明らかにされてきたことにより, 新しい微細組織の制御方法として材料磁場プロセスへの期待が高まってきている. ここでは, 特に「粒界工学」という切り口から微細組織形成に関わる現象に対する磁場効果について我々の最近の研究を中心に紹介した. 多くの読者の方がお気づきのことかと思うが, 観察されている磁場効果は現象論としては大変興味深く, 面白いが, その起源はまだまだ十分明らかになっていない. さらに, 見出されている磁場効果の起源を統一的に解釈・理解するための, 実験および理論的基礎データが決定的に不足しているのが現状である. この分野の一つの学問領域としてさらに発展させ, 体系化するとともに, 物理的基盤に立った材料磁場プロセスを確立していくためには, 信頼ある実験をさらに積み重ね, これらをもとに理論基盤を構築していかなければならない.

参考文献

- 1) E. O. Hall: Proc. Phys. Soc., Lond., B64 (1951), 747.
- 2) N. J. Petch: J. Iron Steel Inst., 174 (1953), 25.
- 3) G. Gleiter and B. Chalmers: *High Angle Grain Boundaries*, Pergamon Press, (1972).
- 4) G. A. Chadwick and D. A. Smith (ed.): *Grain Boundary Structure and Properties*, Academic Press, (1976).
- 5) Y. Ishida (ed.): *Grain Boundary Structure and Related Phenomena*, Suppl. Trans., JIM, 27 (1986).
- 6) 渡邊忠雄: 日本金属学会会報, 22 (1983), 95.
- 7) T. Watanabe: Res Mechanica, 11 (1984), 47.
- 8) T. Watanabe, N. Yoshikawa and S. Karashima: Proc. 6th Intern. Conf. on Textures of Materials (ICOTOM-6), Japan Iron Steel Inst., (1981), 609.
- 9) U. Erb and G. Palumbo: *Grain Boundary Engineering*, Canadian Inst. Mining, Metallurgy and Petroleum, (1993)
- 10) G. Palumbo et al.: MRS Conf. Proc. (Interfacial Engineering for Optimized Properties), 458 (1997), 573.
- 11) G. Palumbo, E. M. Lehigh, P. Lin: JOM, 50(2)(1998), 40.
- 12) V. Thaveerungsriporn and G. S. Was: Metall. Trans. A, 28A (1997), 2101.
- 13) E. M. Lehigh, G. Palumbo, P. Lin and A. Brennenstuhl: Metall. Trans. A, 29A (1998), 387.
- 14) Y. Furuya, N. W. Hagood, H. Kimura and T. Watanabe, Mater. Trans., JIM, 39 (1998), 1248.

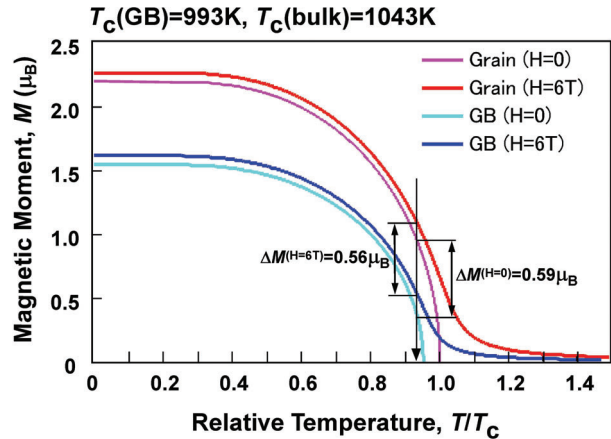


Fig.24 分子場理論に基づいて計算された粒内および粒界の磁化の温度依存性. 粒内および粒界の磁気モーメントとして, $H=0$ (無磁場) においてそれぞれ 2.20 M_B , 1.55 M_B , $H=6T$ の磁場作用下で 2.27 M_B , 1.62 M_B と仮定した.

- 15) T. Watanabe and S. Tsurekawa: *Acta Mater.*, 47 (1999), 4171.
- 16) T. Watanabe: *Texture and Microstructures*, 20 (1993), 195.
- 17) H. Pender and R. L. Jones: *Phys. Rev.*, 1 (1913), 259.
- 18) R. Smoluchowski and R. Turner: *J. Appl. Phys.*, 20 (1949), 745.
- 19) H. O. Martikainen and V. K. Lindroos: *Scandinavian J. Metallurgy*, 10 (1981), 3.
- 20) T. Watanabe, Y. Suzuki, S. Tanii and H. Oikawa: *Phil. Mag. Lett.*, 62 (1990), 9.
- 21) N. Masahashi, M. Matsuo and K. Watanabe: *J. Mater. Res.*, 13 (1998), 457.
- 22) T. Watanabe: *Proc. 4th Inter. Conf. on Recrystallization and Related Phenomena (JIMIS-10)*, The Japan Institute of Metals, (1999), 99.
- 23) G. Sauthoff and W. Pitsch: *Phil. Mag. B*, 56 (1987), 471.
- 24) 藤居俊之, 小野 亨, 加藤雅治: *日本金属学会誌.*, 61 (1997), 267.
- 25) 大嶋隆一郎, 所 久人: *日本金属学会誌.*, 62 (1998), 317.
- 26) J. W. Cahn: *J. Appl. Phys.*, 34 (1963), 3681.
- 27) T. Kakeshita, H. Shirai, K. Shimizu, K. Sugiyama, K. Hazumi and M. Date: *Trans. JIM*, 28 (1987), 89.
- 28) T. Kakeshita, T. Saburi, K. Kindo and S. Endo: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 (1997), 7083.
- 29) H. Ohtsuka, Y. Xu and H. Wada: *Mater. Trans.*, JIM, 41 (2000), 907.
- 30) M. Shimotomai and K. Maruta: *Scripta Mater.*, 42 (2000), 499.
- 31) K. Harada, S. Tsurekawa, T. Watanabe and G. Palumbo: *Scripta Mater.*, 49 (2003), 367.
- 32) D. A. Molodov, G. Gottstein, F. Heringhaus and L. S. Shvindlerman: *Scripta Mater.*, 37 (1997), 1207.
- 33) D. A. Molodov, G. Gottstein, F. Heringhaus and L. S. Shvindlerman: *Acta Mater.*, 46 (1998), 5627.
- 34) A. D. Sheikh-Al, D. A. Molodov and H. Garmestani: *Scripta Mater.*, 48 (2003), 483.
- 35) W. V. Youdelis, D.R. Colton and J. Cahoon.: *Can. J. Phys.*, 42 (1964), 2217.
- 36) H. Nakajima, S. Maekawa, Y. Aoki and M. Koiwa: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 26 (1985), 1.
- 37) A. V. Pokoev, D. I. Stepanov, I. S. Trofimov and V. F. Mazanko: *Phys. Stat. Sol.(a)*, 137 (1993), K1.
- 38) A. V. Mironov, A. V. Pokoev, D. I. Stepanov and I. S. Trofimov: *Defect, Diffusion Forum*, 194 -199 (2001), 67.
- 39) S. Nakamichi, S. Tsurekawa, Y. Morizono, T. Watanabe, M. Nishida and A. Chiba: *J. Mater. Sci.*, 40 (2005), 3191.
- 40) E. Rabkin, A. Gavelev, T. Matsuzaki and T. Watanabe: *Defect, Diffusion Forum*, 237 -240 (2005), 560.
- 41) W. W. Mullins: *J. Appl. Phys.*, 28 (1957), 333.
- 42) H. Fujii, S. Tsurekawa, T. Matsuzaki and T. Watanabe: *Phil. Mag. Lett.*, 86 (2006), 113.
- 43) J. Horvath, J. Ott, K. Pfathler and W. Ulfert: *Mater. Sci. Eng.*, 97 (1988), 409.
- 44) X. Wang, M. Qi and S. Yi: *Scripta Mater.*, 51 (2004), 1047.
- 45) H. Gleiter: *Acta Mater.*, 48 (2000), 1.
- 46) U. Klement, U. Erb, A. M. El-Sherik and K. T. Aust: *Mater. Sci. Eng. A203* (1995), 177.
- 47) N. Wang, Z. Wang, K.T. Aust and U.Erb: *Acta mater.*, 45 (1997), 1655.
- 48) 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.
- 49) R. C. Sun and C. L. Bauer: *Acta Metall.*, 18 (1970), 635.
- 50) T. Matsuzaki, T. Sasaki, S. Tsurekawa and T. Watanabe: *Proc. 4th Intern. Conf. on Recrystallization and Related Phenomena*, The Japan Inst. Met., (1999), 529.
- 51) 中島英治, 上田利行, 連川貞弘, 市川活之, 吉永日出男: *鉄と鋼*, 82 (1996), 238.
- 52) K. Noro, M. Takeuchi and Y. Mizukami, *ISIJ Intern.*, 37 (1997), 198.

- 53) M. P. Seah and E. D. Hondros, Proc. Roy. Soc., A335 (1973) 191.
- 54) S. Tsurekawa, K. Kawahara, K. Okamoto, T. Watanabe and R. Faulkner: Mater. Sci. Eng. A, 387-389 (2004), 442.
- 55) S. Tsurekawa, K. Okamoto, K. Kawahara and T. Watanabe: J. Mater. Sci., 40 (2005), 895.
- 56) M. P. Seah and C. Lea: Phil. Mag., 31 (1975), 627.
- 57) 近角聰信: 強磁性体の物理－物質の磁性, 裳華房, (1978).
- 58) M. Sob, I. Turek, L. Wang and V. Vitek: Proc. 10th Intern. Metallurgical and Materials Conference, METAL 2001, TANGER, Ostraba, 2001, p.1 (CD-ROM).
- 59) M. R. Fitzsimmons, A. Röhl, E. Burkel, K. E. Sickafus, M. A. Nastasi, G. S. Smith and R. Pynn: J. Appl. Phys., 76 (1994) 6295.
- 60) M. R. Fitzsimmons, A. Röhl, E. Burkel, K. E. Sickafus, M. A. Nastasi, G. S. Smith and R. Pynn: NanoStructured Mater., 6 (1995) 539.
- 61) K. Ishida, S. Yokoyama and T. Nishizawa: Acta Metall., 33 (1985), 255.