

強磁場中のフェライト変態

Ferrite Transformation in Strong Magnetic Fields

大塚秀幸
Hideyuki Ohtsuka
榎本正人
Masato Enomoto

物質・材料研究機構 強磁場研究センター
主幹研究員

茨城大学 工学部物質工学科 教授

1 緒言

フェライト変態を磁場で制御する可能性は早くから考えられていたが、その頃利用できる磁場の強さから期待されるエネルギー変化が、 $\gamma \leftrightarrow \alpha$ 変態の潜熱 $\Delta H \sim 0.9 \text{ kJ/mol}$ に比べて小さいことから、あまり見込みが無いと考えられていたようである¹⁾。最近、鉄鋼の組織制御に磁場利用が考えられるようになったのは、10 テスラというような強い磁場が少なくとも実験室レベルでは容易に使えるようになったことによる。その結果、磁場による変態促進やフェライト粒の配向といった興味ある現象が報告されている。

2 鉄の磁性

Fig.1 に単体の鉄の状態図 (相図) を示す²⁾。鉄は常温、常圧では体心立方構造 (bcc) の αFe 、高温では面心立方構造 (fcc) の γFe (オーステナイト)、さらに高温の融点直下では再び bcc の δFe となる。また、低温の高圧下 (10 GPa $\sim$ 10⁵ 気圧) では最密六方構造 (cph) の ϵFe となる。これらのうち強磁性を示すのは αFe (フェライト) のみである。 αFe もキュリー点 ($T_c = 770^\circ\text{C}$) を越えると、磁気転移が起こり、

常磁性となる。この磁気転移は潜熱の発生を伴わない2次の相転移である*。

強磁性の鉄が磁石に吸い寄せられるのは磁石の発する磁場が鉄のポテンシャルエネルギーを下げるためである (磁石に近づくほど自由エネルギーは低くなる)。状態図の相境界は隣り合う相と自由エネルギーが等しくなるところであるから、一方の相が強磁性体であれば、磁場中では相境界はシフトし、強磁性相の領域が拡大する。その結果、強磁性の αFe と常磁性の γFe との相境界は1 テスラにつき $\sim 2^\circ\text{C}$ 上方にシフトする。

鉄はいろいろな合金元素を添加して用いる。炭素は鉄に固溶すると磁気モーメント (原子1個が持つ磁石の大きさ) を小さくするが、固溶量が小さいので影響は小さい。Mn、Cu、あるいはSiといった合金元素は磁気モーメントやキュリー点を変化させるが、添加量があり大きくない範囲では変化の度合は添加量に比例しており、磁気的性質はあまり大きくは変化しない。鉄鋼の組織は冷却中の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態によって大きく左右されるので、磁場をかけながら $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態を起こさせることにより、新たな組織制御の道が開かれる可能性がある。

3 磁場による $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の促進

磁場が $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態にどのような影響を及ぼすかに関しては、マルテンサイトについてはかなり研究されている。マルテンサイト変態は高温のオーステナイトから低温に急冷するとき起こる変態で、原子の拡散が抑制され、無拡散変態とも呼ばれる。無拡散変態であるから母相と生成相の間で組成の変化は起こらない。これに対して、高温で起こる $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態では、炭素や合金元素の拡散が起こり、変態速度はマルテンサイトより桁違いに小さい。このような変態は、拡散に律速された核生成、成長という過程をへて進行する。

核生成の速度 J は、

$$J \sim D \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right), \quad \Delta G^* \sim \frac{\sigma^3}{\Delta G_v} \quad \dots\dots\dots (1)$$

のように、活性化エネルギー ΔG^* の大きさに支配される。ここに、 D は溶質原子 (鉄合金では通常、炭素) の拡散係数、

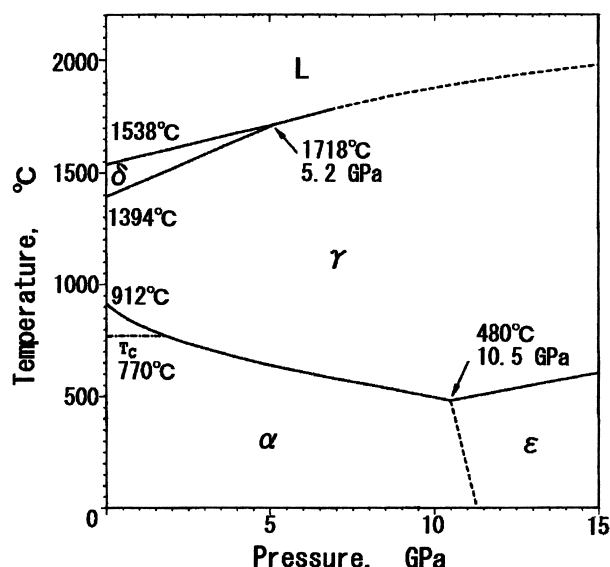


Fig.1 Temperature-pressure equilibrium phase diagram of Fe²⁾

* 融解、凝固あるいは $\gamma \leftrightarrow \alpha$ 変態では潜熱が発生する (もしくは吸収される) が、これらは1次の相変化である。

σ は核/母相の界面エネルギー、 $\Delta G_v = (G^\alpha - G^\gamma)/V_m$ は核生成の駆動力 (V_m は1モル当たりの体積)、 k はボルツマン定数、 T は温度である。磁場をかけると、 α Feの自由エネルギー G^α は低くなり、駆動力が大きくなるので、核生成が起こり易くなる。

一方、成長速度は、

$$v \sim \frac{c^\gamma - c^0}{c^\gamma - c^\alpha} \sqrt{\frac{D}{t}} \dots\dots\dots (2)$$

のように $\gamma/(\alpha + \gamma)$ 境界の炭素濃度 c^γ と、合金中の炭素の平均濃度 c^0 の差に比例する (Fig.2)。 t は保持時間である。磁場をかけると $\gamma/(\alpha + \gamma)$ 境界は上にシフトするから $c^\gamma \rightarrow c^{\gamma'}$ となり、成長速度は磁場中では大きくなることが期待される。

Fig.3aは超伝導マグネットの中に炉を入れ、Fe-0.4% C合金をオーステナイト化後、750℃で90秒間保持したあとの組織写真である³⁾。磁場の強さは7.5テスラである。Fig.3bは磁場をかけないで保持したものであるが、磁場によりフェライト変態が促進されていることがわかる。また、

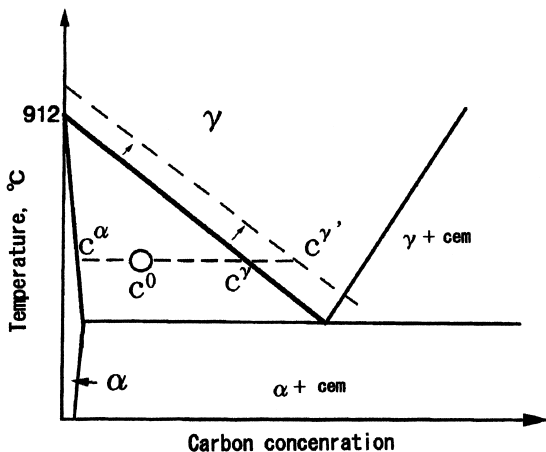


Fig.2 Influence of external magnetic field on the $\gamma/(\alpha + \gamma)$ equilibrium phase boundary

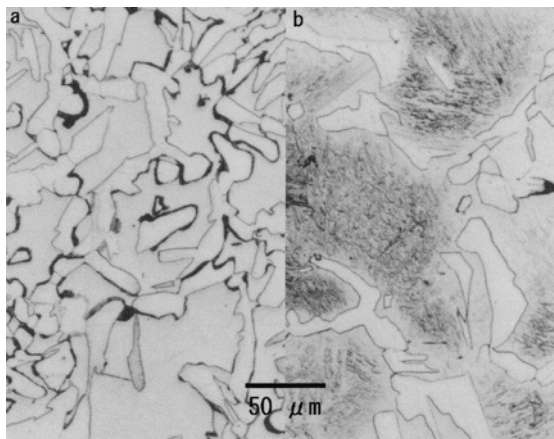


Fig.3 Optical micrographs of an Fe-0.4% C alloy isothermally reacted at 750℃ for 90s
a) with a magnetic field of 7.5 Tesla
b) with magnetic field off³⁾

Fe-1.5% Mn-0.1% C-0.05% Nb合金をオーステナイト化後、650～720℃の温度で等温保持した場合のフェライトの核生成 (フェライト粒子数) と成長速度 (粒子サイズ) を測定したところ、核生成速度は10テスラの磁場印加により数倍に増加していた。一方、成長速度はあまり変化がない⁴⁾。フェライトとセメンタイトの層状構造を有するパーライトでもノジュールの成長速度はあまり磁場の影響を受けないことがFe-13% Mn-1% C合金で観察された⁵⁾。拡散係数自身は外部磁場によってどのような影響を受けるか不明であり、拡散対などによる測定が必要である。

Fig.3の保持温度 (750℃) はキュリー点より20℃低く、飽和磁化 (2.18 Wb/m²) には達していないものの、磁場による変態促進作用は期待通りと言える。しかし、同時に行った実験ではキュリー点以上でもキュリー点以下と同じくらいの磁場による促進作用が見られた。常磁性体が磁場中に置かれたとき、 $1/2 \chi H^2$ (χ は磁化率、 H は磁場の強さ) だけ自由エネルギーが低下する。常磁性の α Feの磁化率は、 γ Feに比べるとかなり大きい。磁場中の自由エネルギーの低下は H^2 に比例するので強磁場では α Feが γ Feに比べ、急速に安定性が増すことになる。また、高温における γ Feと α Feの自由エネルギー差は比較的小さいので、キュリー点以上でも磁場による促進作用が表れたと考えられる。また、これにより、強磁場中では δ/γ 境界は下方にシフトすると期待される⁶⁾。

4 磁場による組織配向

鉄系合金における相変態中に磁場を印加することにより印加方向に組織が伸長したり方位がそろうことが期待できる。なぜならば結晶磁気異方性や形状磁気異方性が存在するからである。結晶磁気異方性は磁化のされやすさが結晶方位によって異なることを言う。例えば α 鉄の磁化しやすい結晶方向 (磁化容易軸) は $\langle 100 \rangle$ 、磁化しにくい方向 (磁化困難軸) は $\langle 111 \rangle$ である。従って磁場を印加した場合、磁化容易軸の自由エネルギーの方が低くなり、優先的に生成することが期待される。また形状磁気異方性のため磁場中では磁場印加方向に伸長した方が磁気エネルギーは低下する。このような磁場印加による組織配向の例としてスピノーダル分解が挙げられる⁷⁾。

しかしながら固相/固相変態において磁場を利用して配向組織を得ることはそれほど容易ではない。例えばFig.3に示すように磁場の有無に関わらず生成するフェライト粒の形態に差は見られない。ところが条件によってはフェライト粒の形態が大きく変化する。Fig.4はFe-0.4% C合金を950℃で15分間オーステナイト化後0.5℃/minの冷却速度で徐冷した場合の組織で、フェライト粒が磁場印加方向に伸長するとともに連結して生成している⁸⁾。このような組織的な配向はこれまで合金組成がFe-C二元系である場合にのみ観察され、オーステナイト粒径が小さく、磁場強度が強く、冷却速度が遅いほど配向の度合いは強くなることがわかった。この

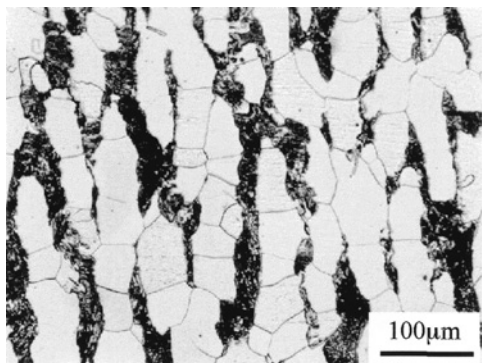


Fig.4 Optical micrograph of an Fe-0.4% C alloy slowly cooled at 0.5 °C/min with a magnetic field of 10 Tesla⁸⁾

ような組織的な配向により材料の機械的性質や磁気特性の改善が期待できる。

5 おわりに

フェライト変態に及ぼす磁場の影響に関する研究はこれまでほとんどなかったが、液体ヘリウムを必要とせず、強磁場を極めて容易に得られる装置が開発されて以来、急速に発展してきた。しかしながら磁場による配向一つ取り上げてもその原因は不明なことが多い。今後変態に及ぼす磁場の影響を

研究することを通じて核生成・成長機構といった基礎的な面や組織制御といった応用面が新たに展開していくことが期待できる。

参考文献

- 1) H.Paxton : 私信1999.
- 2) L.J.Swartzendruber : Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, ed. by H.Okamoto, ASM International, (1993), 3.
- 3) M.Enomoto, H.Guo, Y.Tazuke, Y.R.Abe and M.Shimotomai : Metall.Mater.Trans.A, 32A (2001), 445.
- 4) 許垂, 大塚秀幸, 和田仁 : 日本応用磁気学会誌, 24 (2000), 655.
- 5) Y.Xu, H.Ohtsuka and H.Wada : Trans. of the Materials Research Society of Japan, 25 (2000), 505.
- 6) H.Guo and M.Enomoto : Mater. Trans., JIM, 41 (2000), 911.
- 7) J.W.Cahn : J.of Applied Physics, 34 (1963), 3581.
- 8) H.Ohtsuka, Y. Xu and H.Wada : Mater.Trans., JIM, 41 (2000), 907.

(2002年12月11日受付)