

Fe-C 二元合金の磁場中状態図に関する研究

Study for Phase Diagram of Fe-C Binary Alloys in High Magnetic Fields

吉澤 清文¹, 高橋 弘紀¹, 渡辺 和雄¹, 宮本 吾郎¹, 古原 忠¹, 小山佳一²

¹東北大・金研, ²鹿児島大院・理工

K. Yoshizawa¹, K. Takahashi¹, K. Watanabe¹, G. Miyamoto¹, T. Furuhashi¹, K. Koyama²

¹Institute for Materials Research, Tohoku University

²Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University

1. はじめに

近年、Fe 基合金、また、Mn-Bi などの磁性材料の熱処理や合成プロセスに対する磁場効果が注目されている。とりわけ炭素鋼の磁場中熱処理においては γ - α 変態における核生成・拡散変態の促進[1-2]、常温における結晶組織の配向[1, 3]、ビッカース硬さの上昇[4]など顕著な磁場効果が報告されている。これらの機構はまだ分かっていないものも多いが、磁場中で γ - α 変態が促進される機構に関しては、磁場中で強磁性 α 相のギブスの自由エネルギーにゼーマン分裂による利得が加わり、その結果、より高温領域において α 相が安定化されることが分かっている[1-2, 4-6]。

一方、磁場中プロセス最適化や材料合成の指針を得るために必要な磁場中状態図の研究は、基本材料である Fe-C 二元合金が主な研究対象となっている[2, 4-6]。しかし、先行研究では高温強磁場中における α 相磁化の見積りに、局在電子系の理論である分子場理論を用いられており、相転移温度の計算結果が実験値と異なることが指摘されている[2, 4, 7]。従って本研究では磁化の実測に基づき、より正確に Fe-C 二元合金の磁場中状態図を計算する手法を確立することを目的として研究を行った。

2. 実験方法

磁化測定は無冷媒超伝導マグネットと電気炉を組み合わせた、試料振動型の高圧強磁場磁化測定装置 (VSM) を用いて行った[8]。試料の純 Fe は金研・古原研究室より御提供頂き、Mn、Si などの不純物含有量が市販品の 1/10 以下と高純度のものを用いて測定を行った。形状は $5 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ の板状、重量約 0.4 g であった。測定は昇温速度 10 K/min、Ar 雰囲気中で行った。

3. 実験結果

純 Fe の磁化の温度依存性 (M - T 曲線) の測定結果の代表的なものを Fig. 1 に示す。磁場は 0.5 T から 15 T まで印加して測定を行った。内挿図は 1200 K 付近の拡大図であるが、急激な磁化の変化は強磁性の α 相と常磁性の γ 相の構造相転移に伴う磁気相転移によるものである。今回は昇温速度 10 K/min で測定を行ったため、潜熱による温度ヒステリシスが観測されている。従って昇温速度の α - γ 転移温度と降温過程の γ - α 転移温度の平均値を平衡状態の α - γ 転移温度と

仮定し、磁場中状態図の計算結果と比較する。

Fig. 2 に Fig. 1 の結果を磁化の磁場依存性 (M - B 曲線) に焼き直した結果を示す。白抜き丸は Fig. 1

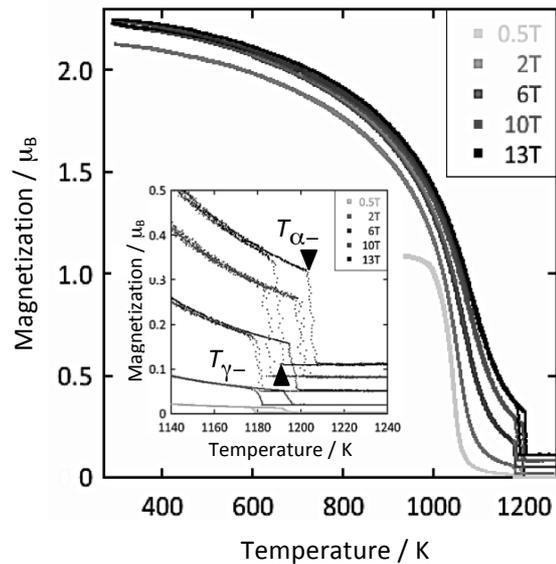


Fig. 1 Temperature dependence of magnetization of the pure iron under various magnetic fields.

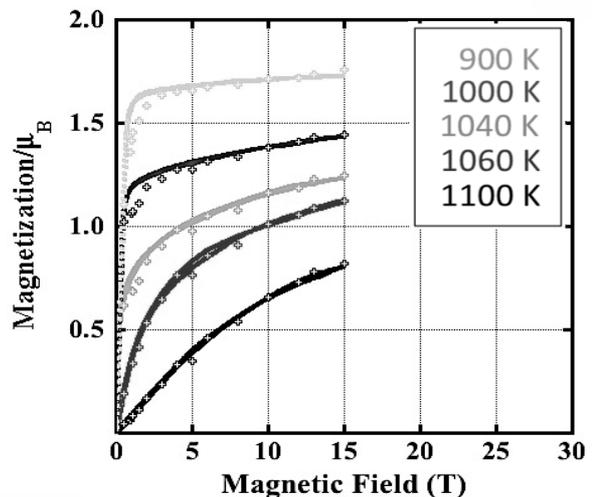


Fig. 2 Magnetic field dependence of magnetization of the pure iron under various temperatures.

から読み取った値であり、実線は温度を一定に保持して測定した恒温磁化測定の結果である。両者はよく一致しており、 M - T 曲線を M - B 曲線に焼き直した結果は磁気エネルギーの計算に問題無く用いることができる。

磁場によるゼーマン分裂による利得（磁気エネルギー： E_{mag} ）は次式で表わされる[9]。

$$E_{mag} = \int \mu_0 M dB \quad (1)$$

ここで、 μ_0 ：真空透磁率、 M ：磁化、 B ：磁束密度である。Fig. 3 に M - B 曲線 (Fig. 2) を積分することで求めた磁気エネルギーの磁場依存性を示す。15 T 以上の磁場に関しては Brillouin 関数を用いて外挿した値を用いて計算した（以下、“実験計算値”と呼ぶ。図中実線）。図中破線は分子場理論の磁化を積分して計算した値である（以下、“分子場計算値”と呼ぶ）。Fig. 3 の実験・分子場計算値ともに磁気エネルギーは 1 原子について、ボーア磁子で割った値で示した。

Fig. 3 を見ると、実験・分子場計算値ともに低温領域では磁気エネルギーは磁場に対し線形に増加し、高温領域では磁場に対し非線形に増加していることが分かる。この起源は積分前の磁化が低温側では磁場に対しほぼ一定、高温側では磁場対しほぼ比例していることに関係している。また、高温・強磁場中になるにつれ分子場計算値の方が実験計算値よりも小さくなっていることが分かる。従って状態図の計算に磁場の効果（磁気エネルギー）を加える際、分子場理論を用いた先行研究は計算結果において相転移温度の移動を実際より小さく見積もっている可能性がある。

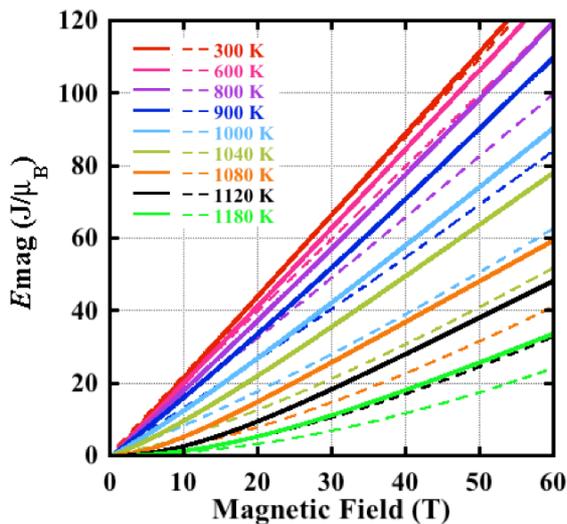


Fig. 3 Magnetic field dependence of magnetic energy of the pure iron under various temperatures.

4. Fe-C 二元合金の磁場中状態図の計算

状態図の計算は CALPHAD 法に則って行った。CALPHAD 法では元素 X 、 i 相のギブスの自由エネルギーは次式で表わされる。

$${}^X G_{tot}^i = {}^X G_{pure}^i + {}^X G_{mix}^i + {}^X G_{mag}^i \quad (2)$$

ここで、 ${}^X G_{tot}^i$ ：全ギブスの自由エネルギー、 ${}^X G_{pure}^i$ ：純物質のギブスの自由エネルギー、 ${}^X G_{mix}^i$ ：元素を混合したことによるギブスの自由エネルギーの変化、 ${}^X G_{mag}^i$ ：磁気エネルギーである。一方、相転移点では次の平衡条件が成り立つ。

$${}^X G_{tot}^\alpha = {}^X G_{tot}^\gamma \quad (3)$$

Fe と C について上二式を整理すると次の二式が得られる。

$$\begin{cases} {}^{Fe} G_{pure}^{\gamma-\alpha} = {}^{Fe} G_{mix}^\alpha - {}^{Fe} G_{mix}^\gamma + {}^{Fe} G_{mag}^\alpha - {}^{Fe} G_{mag}^\gamma \\ {}^C G_{pure}^{\gamma-\alpha} = {}^C G_{mix}^\alpha - {}^C G_{mix}^\gamma \end{cases} \quad (4)$$

ここで、両式左辺は文献値[10, 11]を引用し、右辺第一項と第二項は文献[12]を参考に配置エントロピーと相互作用エネルギーの変化分を独自に計算した。また、Fe の γ 相の磁気エネルギーは磁化率の文献値[13]を用い、C の磁気エネルギーは無視した。30 T までの範囲で計算した Fe-C 二元合金の磁場中状態図を Fig. 4 に示す。 A_{cm} 温度はゼロ磁場のものを用い、 A_3 温度との交点を A_1 温度と決定した。図中実線は実験計算値、破線は分子場計算値である。Fig. 4 を見ると分子場計算値の方が実験計算値より相転移温度の移動が小さく、その差は高温・強磁場になる程大きくなっている。この結果は Fig. 3 の磁気エネルギー

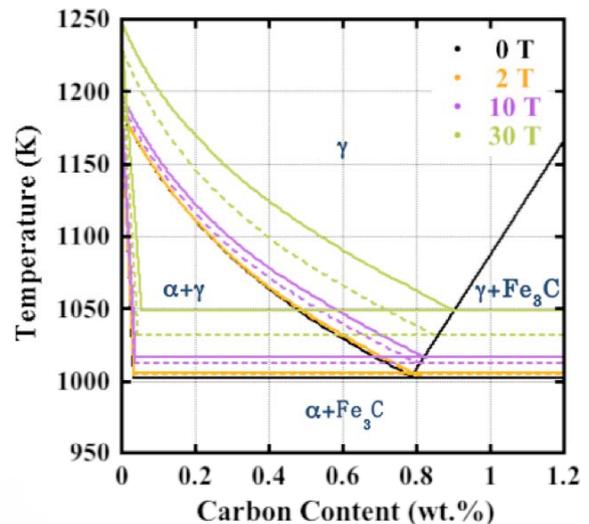


Fig. 4 Phase diagram of Fe-C up to 30 T.

ギーの温度・磁場に対する振る舞いと一致している。

5. まとめ

純 Fe の磁化を 1273 K、15 T までの高温・強磁場領域まで実際に測定し、その結果を用いて磁気エネルギーを計算することで Fe-C 二元合金の磁場中状態図を作成した。分子場理論による磁化から求めた計算と比較すると、分子場計算による磁気エネルギーは実測値から求めた値より小さく、その結果、相転移温度の磁場依存を過小に見積もっていることが分かった。以上から、磁場中での状態図をより正確に求めるには、材料の高温での磁化を正確に見積もる必要があることが分かった。

参考文献

- [1] M. Shimotomai, *et al.*, Acta Mater. **51** (2003) 2921-2932
- [2] M. Enomoto, *et al.*, Metall. and Mater. Trans. **32A** (2001) 445-453
- [3] Y. D. Chang, *et al.*, ISIJ International **45** (2005) 913- 917
- [4] T. Garcin, *et al.*, Acta Mater. **58** (2010) 2026-2032
- [5] J-K. Choi, *et al.*, Scripta Mater. **43** (2000) 221-226
- [6] H. D. Joo, *et al.*, Mater. Lett. **43** (2000) 225-229
- [7] 池原, 平成 22 年度修士論文 (2011)
- [8] 吉澤, 平成 24 年度年次報告 (2012)
- [9] 北澤宏一監他編, 磁気科学, IPC (2002)
- [10] Y. Y. Chuang, *at. al.*, Metallurgical Trans. **16A** (1985) 153-165
- [11] J. S. Kirkardy, *at.al.*, Metallurgical Trans. **9A** (1978) 495-501
- [12] J. S. Kirkardy, *at. al.*, Canad. J. Phys. **40** (1961) 202-207
- [13] S. Arajis, *et. al.*, J. Appl. Phys. **31** (1960) 986-991