

Fe-C 二元合金の強磁場中示差熱分析

Thermal Analysis for Fe-C Binary Alloys in High Magnetic Fields

鹿児島大・理 小山佳一
 東北大・金研 池原佑基, 高橋弘紀, 木村尚次郎, 渡辺和雄
 K. Koyama¹, Y. Ikehara², K. Takahashi², S. Kimura and K. Watanabe²
¹ Faculty of Science, Kagoshima University
² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

炭素鋼 Fe-C 二元状態図を Fig.1 に示す。この合金は炭素量が 0.022~0.77 mass% の領域 (亜共析領域) において, A₁ 点(1000K)までの温度範囲では $\alpha + C_m$ (フェライト+セメンタイト) 相, A₃ 点までの温度範囲では $\alpha + \gamma$ (フェライト + オーステナイト) 相, それ以上の温度範囲では γ (オーステナイト) 相をとる。炭素量が 0.77~2.14 mass% の領域 (過共析領域) においては, A₁ 点までの温度範囲では $\alpha + C_m$ 相, A_{Cm} 点までの温度範囲では $\gamma + C_m$ 相, それ以上の温度範囲においては γ 相をとる。 α 相は体心立方構造をとる強磁性体であり, 炭素原子は体心立方格子の面心の位置にある八面体間隙サイトに侵入する。キュリー温度は 1043K, 原子一個あたりの飽和磁気モーメントは $2.2 \mu_B$ であることが知られている。この温度領域の γ 相は面心立方構造をとる常磁性体 (磁気モーメント $2.2 \mu_B$, ネール温度 50K の反強磁性) であり, 炭素原子は面心立方格子の体心の位置にある八面体間隙サイトに侵入する。セメンタイトは Fe₃C の化学式で表される物質であり, 斜方晶 Fe₃C 型構造をとる強磁性体である。キュリー温度は 483K, 原子一個あたりの飽和磁気モーメントは $1.44 \mu_B$ [1] である。

この合金の磁場中熱処理の研究が 1960 年代より行われており, 近年, 磁場を印加することで,

$\gamma \rightarrow \alpha$ 変態過程で α 相の結晶粒が磁場方向に向かって析出する磁場配向効果が見られるということが報告されている [2]。また, 磁場中熱処理によって $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が促進されることが報告されている [2~6]。これまでに, この磁場中における $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の促進効果を説明するため幾つかの研究グループで分子場近似による磁気エネルギーを考慮した Fe-C 二元状態図計算され, 磁場による $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の促進効果の原因の一つが A₁, A₃ 点の上昇によるものであると予想された [3,4,6,7]。

しかし, 現在のところ, 実験によって Fe-C 二元状態図を作成したという報告はない。磁場中熱処理表プロセスを用いた鉄鋼材料高機能化の研究・開発を効率的に行うためには, 「磁場中平衡状態図」を明らかにする必要がある。我々は, 強磁場センターで温度 1370K, 最高磁場 25T まで測定できる示差熱分析装置を開発, 市販炭素鋼を用いて実験を行った。

2. 実験方法

試料は市販炭素鋼 (JFE スチール社製) Fe-0.1wt%C, Fe-0.23wt%C, Fe-0.47wt%C を用いた。試料に含まれる Mn と Si の量 (wt%) を Table 1 に示す。

Table1. 試料中に含まれる Si, Mn の量 (wt%)

| sample | Si (wt%) | Mn (wt%) |
|-------------|----------|----------|
| Fe-0.1wt%C | 0.205 | 0.415 |
| Fe-0.23wt%C | 0.211 | 0.542 |
| Fe-0.47wt%C | 0.197 | 0.796 |

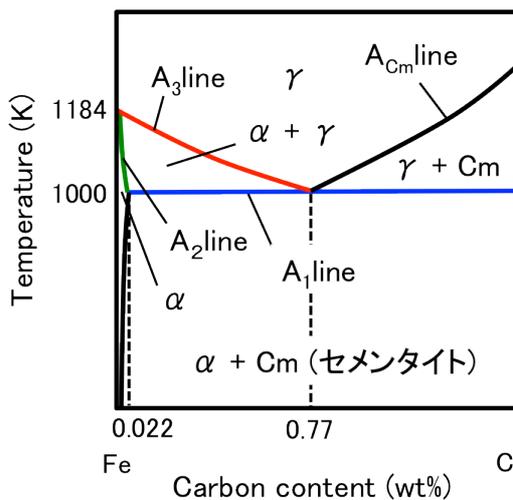


Fig. 1 Binary phase diagram of Fe-C alloy.

これまで, 東北大金研強磁場センターにおいて, 室温から 800K まで使用可能な強磁場中 DTA 測定装置がされており, 32 mm 室温ボアのハイブリッドマグネットを用いた DTA 測定が行われてきた [8]。しかし, 純鉄の $\alpha \rightarrow \gamma$ 転移温度 (0 T で 1184K) を確認するには, 室温から 1250K 程度までの高温域まで測定を行う必要がある。そこで本研究では, 従来のヒーターよりも試料を高温に加

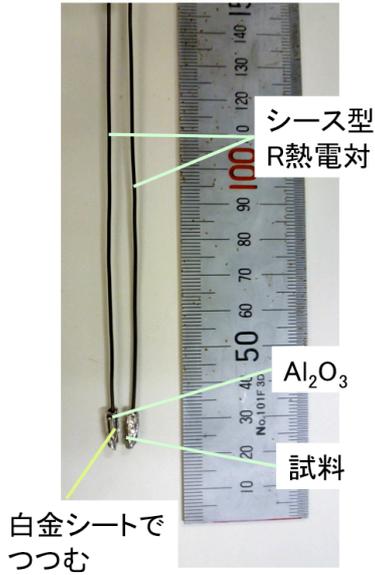


Fig. 2. Photo of the high-field DTA probe.

熱することができる外径 50 mm の電気炉を用いて、室温から 1450K の温度範囲で、52 mm 室温ボアのマグネットで使用可能な強磁場中 DTA 装置を作製した。Fig. 2 に使用した強磁場中 DTA 測定装置のプローブ先端部分の写真を示す。この装置は冷却ジャケットとヒーターが一体となった外径 50 mm の電気炉と合わせて使用する。この電気炉で使用できるように、外径 14 mm の石英管に二本のシース型 R 熱電対を挿入し、その先端部に白金シートで包んだ試料を取り付け、石英ウールで固定して測定する方式とした。参照物質にはアルミナ(Al_2O_3)を用いた。熱電対の先端部分がマグネットの磁場中心位置にくるようにセットし、電気炉を PID 制御することによって一定の昇温速度で試料と参照物質を加熱し、二つの物質の温度差をナノボルトメーターで読み込む。マグネットに熱が伝わらないように電気炉の周りに冷却水を流す。石英管の内部はロータリーポンプによって排気し、真空状態にして測定を行う。

3. 実験結果と考察

Fe-0.1wt%C, Fe-0.23wt%C, Fe-0.47wt%C の磁場中 DTA 測定結果をそれぞれ Fig.3, Fig.4, および Fig.5 に示す。この実験で、ハイブリッドマグネットを使った強磁場下で 1000K を超える高温までの熱分析に成功した。A₁ 点はそれぞれの DTA 曲線の吸熱ピークのオンセットから見積もった。オンセットは、DTA 曲線のベースラインと、吸熱反応開始後の DTA 曲線の傾きの交点とした。

Fig.6 に磁場中 DTA 測定結果より得られた

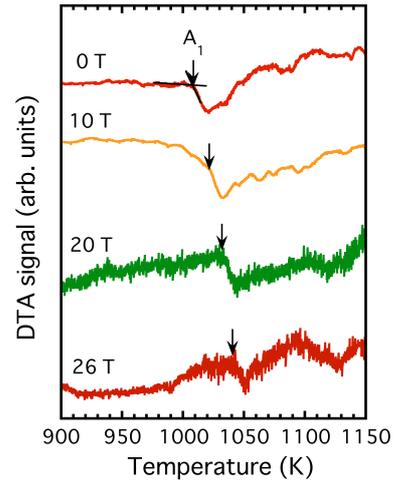


Fig.3. DTA curves for Fe-0.1wt%C in various magnetic fields up to 26 T.

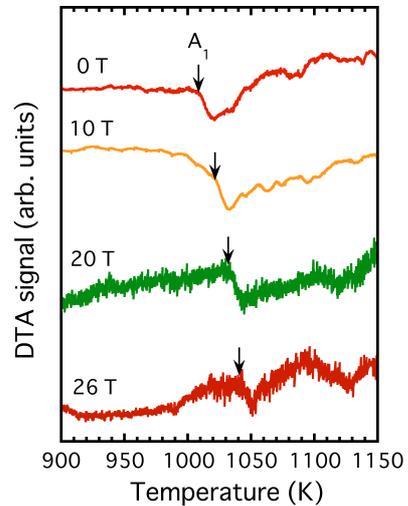


Fig.4. DTA curves for Fe-0.23wt%C in various magnetic fields up to 26 T.

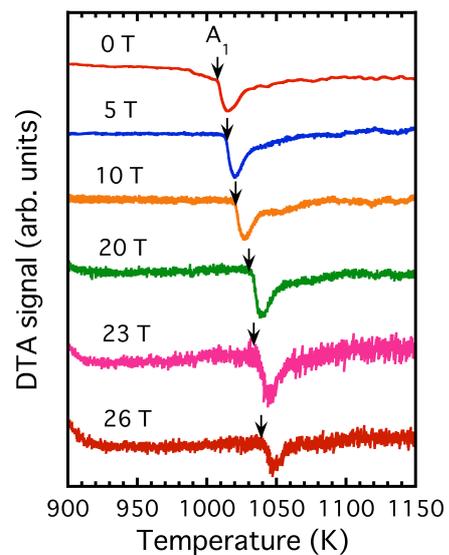


Fig.5. DTA curves for Fe-0.47wt%C in various magnetic fields up to 26 T.

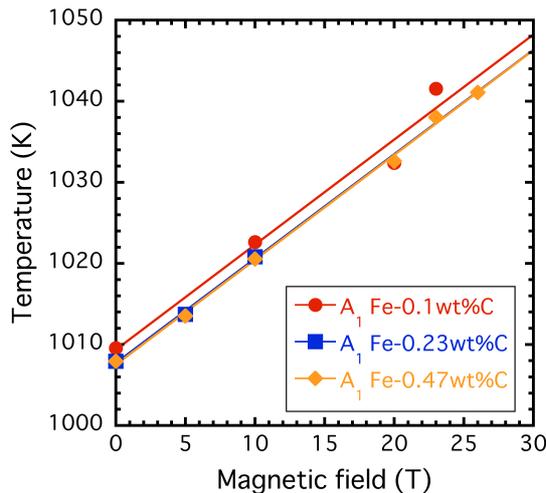


Fig. 6. Magnetic field dependence of T_1 .

Fe-C 二元合金の A_1 点の磁場依存性の図を示す。この結果より、市販品 Fe-C 合金の A_1 点は磁場に対して直線的に上昇し、その割合が三つの合金全てにおいて 1.3 K/T であることが明らかとなった。

今回実験した亜共析領域における α 相のキュリー温度 1043K と知られている。そのため、 A_1 の磁場による上昇は、強磁性 α 相と常磁性 γ 相とのゼーマンエネルギーの差に起因していると考えられる。 α 相の方が γ 相より磁化が大きく、磁気エネルギーの利得も大きいため、磁場中で α 相がより安定になったことが転移温度上昇の原因であると考えられる。特に、 α 相のキュリー温度より低い転移温度での相転移であるため、その転移温度付近での α 相の磁化の磁場による変化が大きい。このため、磁気エネルギーは、磁化と磁場の積で表され、ほぼ磁場に比例して増加する形になり、転移温度も磁場に比例して増加するものと考えられる。

4. まとめ

市販品 Fe-C 二元合金の強磁場中 DTA 測定を行い、 A_1 点は磁場に比例して 1.29K/T の割合で増加することが分かった。

謝辞

本研究の一部は日本学術振興会科学研究補助金基盤研究 B 及び日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成を受けて行いました。本研究で用いた試料は(株)ケーヒンから提供を頂きました。

参考文献

- [1] Z.Q. Lv, W.T. Fu, S.H. Sun, Z.H. Wang, W. Fan and M.G. Qv, *Solid State Sciences* **12** (2010) 404-408.
- [2] M. Shimotomai and K. Maruta, *Scripta Mater.* **42** (2000) 499-503
- [3] J-K. Choi, H. Ohtsuka, Y. Xu and W-Y. Choo,

Scripta Mater. **43** (2000) 221-226

- [4] M. Enomoto, H. Guo, Y. Tazuke, Y.R. Abe and M. Shimotomai, *Metall. Mater. Trans. A.* **32A** (2001) 453
- [5] T. Garcin, S. Rivoirard, C. Elgoyhen and E. Beaunon, *Acta mater.* **58** (2010) 2026-2032
- [6] Y.D. Zhang, C. Esling, M. Calcagnotto, M.L. Gong, X. Zhao and L. Zuo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (2007) 6501-6506
- [7] Y.D. Zhang, C. S. He, X. Zhao, Y.D. Wang, L. Zuo and C. Esling, *Solid State Phenomena* **105** (2005) 187-194
- [8] K. Koyama, Y. Mitsui, E.S. Choi, Y. Ikehara, E.C. Palm, K. Watanabe, *J. Alloys. Comp.* **509** (2011) L78-L80.