

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：52101

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15315

研究課題名(和文)磁性金属の原子拡散に対する強磁場効果の起源解明

研究課題名(英文) Investigation of atomic diffusion on magnetic materials

研究代表者

小野寺 礼尚 (ONODERA, Reisho)

茨城工業高等専門学校・国際創造工学科・准教授

研究者番号：80758540

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：Ti中におけるFe原子の拡散が強磁場印加によって大きく抑制されることを初めて見出した。Ti中のFe原子の拡散係数は19T印加することによって53%減少した。また、13T印加ではこの抑制効果は著しく小さいことを確認した。

磁気勾配中において、TiへのFe原子の拡散の方向と磁気勾配の方向を平行・反平行として、原子拡散に対する磁気力の寄与を調査した。磁場中熱処理を行った結果、拡散は磁気勾配の向きに依存しないことを見出した。従って、磁場は原子拡散に対して方向成分を持つ力学的効果による抑制をもたらしているのではなく、絶対値のみを議論する熱力学的パラメータとして、寄与していることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子拡散は材料の微細組織形成を支配する要因の一つである。微細組織の特徴によって材料自身の特性が大きく変化するため、微細組織の設計によって、材料特性の制御が容易に行える事になる。本研究の成果は、微細組織を設計するため、パラメータとして磁場が有用であることを示すことができた。

従来、熱以外での制御が難しい拡散現象を磁場印加によってコントロールできることを示したことで、金属材料の多彩な組織形成を実現し、材料特性向上に大きく資すると期待できる。

研究成果の概要(英文)： The diffusion coefficient of Fe atoms in Titanium was reduced by 53% by applying a high magnetic field of 19 T. This suppression effect was significantly smaller when a magnetic field of 13 T was applied.

The contribution of magnetic force for atomic diffusion was investigated in magnetic gradients, where the direction of diffusion of Fe atoms into Titanium was parallel and antiparallel to the direction of the magnetic gradient. After heat treatment in a magnetic field, it was found that diffusion was independent of the direction of the magnetic gradient. Therefore, the magnetic field does not suppress atomic diffusion due to a mechanical interaction which has a directional component, but rather contributes as a thermodynamic parameter whose absolute value is the only one to be discussed.

研究分野：応用物理

キーワード：磁性材料 組織制御 強磁場効果

### 1. 研究開始当初の背景

金属材料の強磁場で熱処理によって、選択的組織成長が可能であること、相変態温度の制御、組織形状や結晶の配向性の制御が可能であることが示されてきた。しかしながら、磁場効果の研究の発展とともに、従来と同様の理解では説明できない磁場効果も報告されている。これらの材料組織に対する磁場効果を統一的に理解するためには、組織形成の素過程の一つである、原子拡散に対する磁場効果についてその物理起源を解明する必要がある。原子拡散に対する強磁場効果はいくつかの報告があるが、議論されているその物理背景には一貫性がなく、さまざまな主張がなされている。そのため、磁場に対する応答という側面を考えたときには、材料の磁性の組み合わせにより生じる拡散現象を整理するなど系統的な研究が必要である。

報告者はこれまでに、磁場による拡散現象の抑制を反映しているとみられる磁性アモルファス合金の結晶化抑制を見出してきた。しかしながら、結晶構造の変化を伴う結晶化における拡散のみを議論するのは困難であるため、純金属同士の単純な拡散現象が生じる系を選択する必要がある。

### 2. 研究の目的

拡散を調査するにあたり、強磁性金属である鉄(Fe)と常磁性金属であるチタン(Ti)のペアを選択した。両者は高温状態では同じ結晶構造(体心立方構造)を取るため、相互拡散が起きやすい。この純金属のペアの間に生じる原子拡散に対する強磁場効果を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

研究に用いる拡散対は、タブレット状の純 Fe と純 Ti を研磨、鏡面仕上げを施し張り合わせた後に、熱処理を施すことで作製した。作製した拡散対は所定の温度、時間、磁場で熱処理を行い、磁場印加の有無による拡散度合いについて分析をおこなった。

熱処理後の拡散対は、拡散対の接合面に対して垂直な面で切断、研磨、鏡面仕上げを行い、走査型電子顕微鏡(SEM)による組織観察および、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX)による元素分析を行うことで拡散の程度を評価した。また、磁場印加による磁気エネルギーの寄与を評価するために、純 Fe の強磁場・高温中の磁化測定を行い、熱処理している環境においてどの程度の磁気エネルギーを得たのか評価を行った。

### 4. 研究成果

図1は、作製した Fe-Ti 拡散対を 883 で 36 時間熱処理した際の接合界面近傍の SEM 像である。図 1(a)は観察試料の実体顕微鏡像、(b)は SEM の反射電子像、(c)は (b)と同じ視野における Fe 原子マッピングである。Ti 側の接合界面近傍では、目視できるほど原子の拡散が進んだ領域が認め

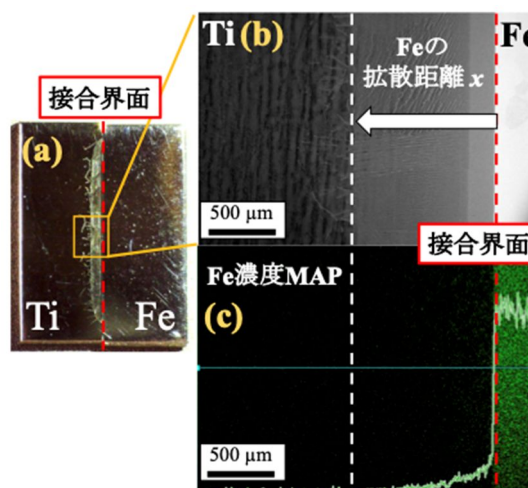


図1 883 , 36 時間熱処理した Fe-Ti 拡散対の接合界面近傍の(a) 実体顕微鏡像、(b) SEM 反射電子像、(c) EDX による Fe 原子マッピング

られる．その領域を SEM により観察した結果，Ti に Fe 原子が固溶したことによる組織形成が行われたことが見られ，その領域において Fe 原子が Ti 中に拡散していることを元素分析でもあわせて確認した．このことから，この系の拡散については，元素分析よりもむしろ組織的特徴の境界が拡散領域の境界を示していることを見出した．このことから，Fe 原子が Ti へと拡散した距離はこの図 1(a)にみられる組織的特徴の境界から接合界面までの距離として扱うことができることが明らかとなった．

図 2 は Fe-Ti 拡散対を 883 で 36 時間熱処理した際の，印加磁場の有無による拡散距離の差を示している．図 2(a)は無磁場，(b)は 19T の強磁場下でそれぞれ熱処理を行った試料の反射電子像である．図から分かる通り，19T で熱処理した試料では Ti 中の Fe 原子の拡散距離が明確に減少したことから拡散が抑制されたことを見出した．

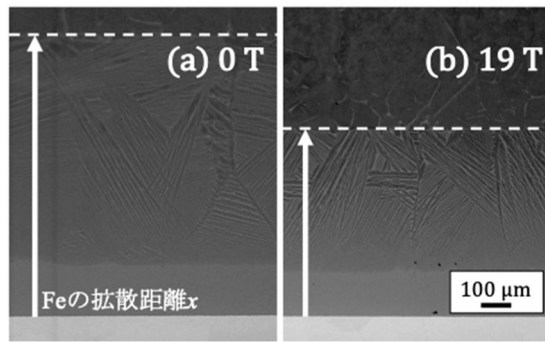


図 2 883 ，36 時間熱処理した Fe-Ti 拡散対の接合界面近傍の反射電子像．(a) 無磁場，(b) 強磁場下(19T)での熱処理．

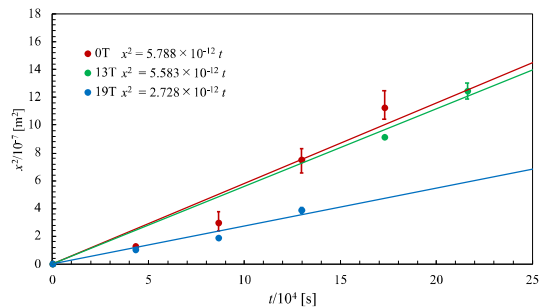


図 3 883 ，0, 13, 19T で熱処理した試料における拡散距離の熱処理時間依存性

図 3 は熱処理時間，磁場印加による拡散距離の変化である．拡散距離  $x$  [m]は拡散係数  $D$  [ $m^2/s$ ]および熱処理時間  $t$  [s]と  $x = \sqrt{2Dt}$ の関係にあるため，縦軸を  $x^2$  にとり熱処理時間  $t$  に対してプロットした．

このプロットの傾きは拡散係数を表しており，19T の磁場印加によって拡散係数が 53% 減少したことを見出した．

図 4 は，900 T<sup>2</sup>/m の磁気勾配中で拡散対を熱処理した際の，反射電子像，Fe 原子マッピングを示している．Fe のタブレットを Ti のタブレットでサンドイッチした形状の試料を用いて磁場中熱処理を施した．従って，Fe 原子の拡散は図中上向きと下向きの 2 方向存在し，そのうち，下向きの拡散は磁気勾配による磁気力に対して平行方向，上向きの拡散は磁気力に逆らう方向の拡散となる．従って，原子に対して磁気力が有意に作用

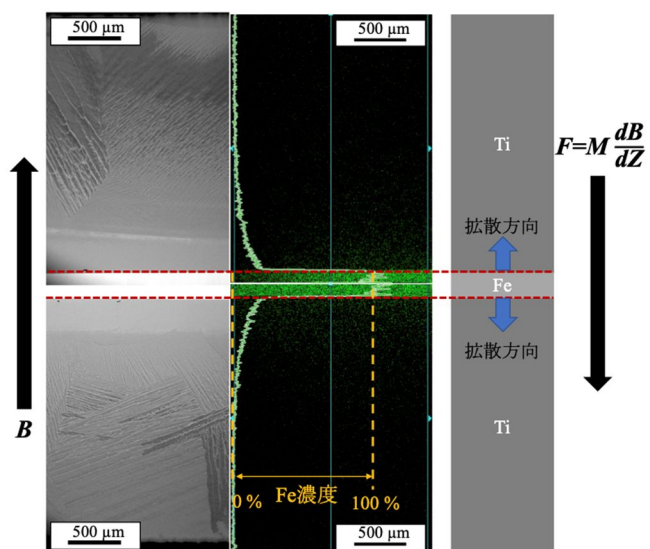


図 4 883 ，磁気勾配(900 T<sup>2</sup>/m)中で 48 時間熱処理した Fe-Ti 拡散対の接合界面近傍の反射電子像お

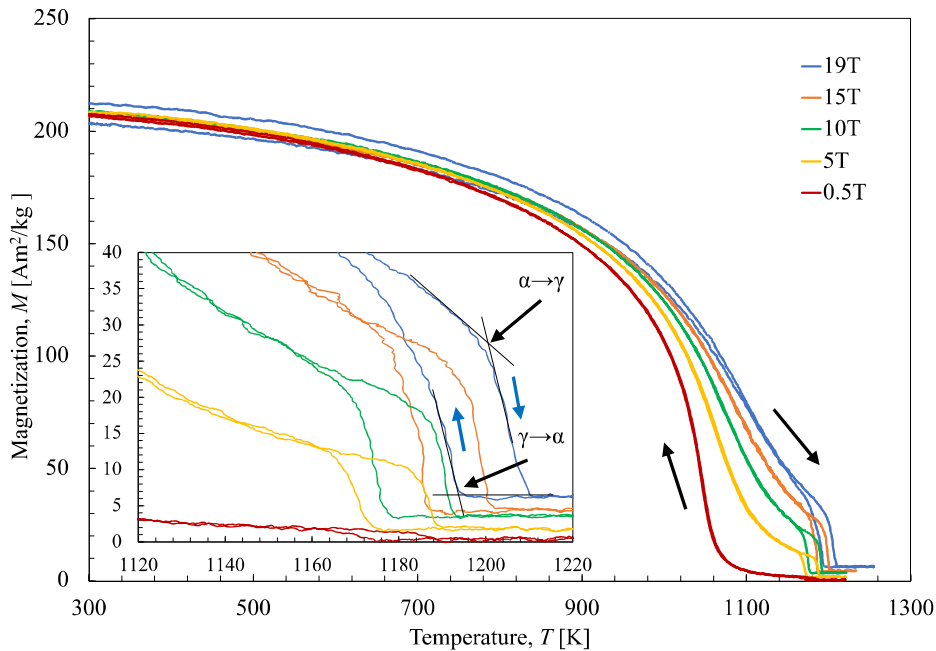


図5 純 Fe の強磁場中熱磁化曲線．挿入図は - 転移近傍の拡大図．

する場合，上向き/下向きの拡散による Fe 原子マッピングに偏りが生じるが，そのような差は生じなかった．

このことから，磁場中の原子拡散において磁場による磁気力は原子の移動に影響しないことが明らかとなった．従って，原子拡散に対する強磁場効果の起源は，磁気エネルギーによる活性化エネルギーの変化，あるいは磁場印加による磁気エントロピー変化による拡散係数の減少にあると考えられる．

拡散係数  $D$  は一般に， $D = gfv_0a^2 \exp(\Delta S/R) \exp(\Delta H/RT)$  で表される． $g$  は結晶構造などに起因する幾何学的因子， $f$  は相関因子， $v_0$  は試行頻度， $a$  は格子定数， $S$  は拡散のエントロピー， $H$  は拡散の活性化エネルギー， $R$  は気体定数， $T$  は絶対温度である．この式において，磁場の効果を大きく受けると考えられるエントロピー項およびエネルギー項に

$$\text{それぞれ磁場効果を考えると, } D_{mag} = gfv_0a^2 \exp\left(\frac{\Delta S + \Delta S_{mag}}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H + \Delta H_{mag}}{RT}\right)$$

とかける．それぞれの項における磁場効果を見積もるために，拡散対を構成する Fe および Ti の強磁場中磁化測定を行った．その結果，Ti の磁化は Fe に比べて著しく小さい値となったため，以下の見積では無視した．

Fe の磁化の測定結果を用いて，Ruch の式  $D = D_0 \exp\left(\frac{\Delta H(1 + as^2)}{RT}\right)$  を参考に磁場印加による磁気エネルギーを  $H_{mag} = HaS^2$  とおき，見積もった結果， $H_{mag} = 2.88 \text{ kJ/mol}$  が得られた．また，得られた - 転移の磁場依存性からクラウジウス-クラペイロンの式を用いて磁気的なエントロピー変化  $S_{mag}$  を見積もった結果  $S_{mag} = -0.107 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$  が得られた．

無磁場，強磁場中の拡散係数の比を求めて磁場効果を見積もると，

$$D_{mag}/D = \exp\left(\frac{\Delta S_{mag}}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_{mag}}{RT}\right) \text{ と表すことができる, この式を磁化測定から見}$$

積もった磁気エントロピーおよび磁気エネルギーを用いて計算すると，0.73 が得られた．

すなわち、磁場印加によって拡散係数が 27%減少することを意味している。しかしながら、実験で得られた拡散係数の減少は 53%であり、磁気エントロピーおよび磁気エネルギーの寄与のみでは説明できないことも明らかとなった。これまでの実験で検討できていない要因として、ローレンツ力などの磁氣的な力があるが、一方で、熱力学的要因のみで、拡散係数が 25%以上変化するという結果は、磁場により拡散および金属の微細組織形成を十分制御しうる可能性を示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小野寺礼尚、戸崎烈、飯村奨太、長谷川勇治、高橋弘紀
2. 発表標題 Fe-Ti 拡散対に生じる合金組織の形成に対する強磁場効果
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野寺礼尚、戸崎烈、飯村奨太、長谷川勇治、高橋弘紀
2. 発表標題 Ti中のFe原子の拡散係数の磁場依存性
3. 学会等名 日本磁気科学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------