

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560804

研究課題名(和文) 磁気科学的手法によるセメンタイトの磁性の解明およびその析出挙動の制御

研究課題名(英文) Magnetism of cementite and the precipitation under magnetic field

研究代表者

寺井 智之 (TERAI, TOMOYUKI)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：20346183

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：磁気化学的手法を用いてセメンタイトの詳細な磁性を調査し、斜方晶構造のc軸が磁気容易軸、b軸が第2磁化容易軸、a軸が磁化困難軸であることを初めて明らかにした。合わせて結晶磁気異方性エネルギーおよびその温度依存性についても明らかにした。さらに、得られた知見をもとに磁場中における純鉄からのセメンタイト析出過程の制御を試み、約200 Kにおいてセメンタイトが12のバリエーションのうち、磁気異方性エネルギーが低くなるバリエーションが優先的に析出することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We investigated magnetism of cementite and tried controlling the precipitation of cementite from pure iron under magnetic field. As a result, we found that the easy axis is c axis of orthorhombic structure, the 2nd easy axis is b axis and a axis is hard axis. We also estimated the magnetocrystalline anisotropy energy at the temperature between 5 K and 350 K. Using these results, we tried controlling the precipitation of cementite from pure iron under magnetic field and found that the more variants of cementite which has low magnetocrystalline anisotropy energy precipitate than the other of 12 variants in BCC iron single crystal.

研究分野：磁性材料学

キーワード：結晶磁気異方性 軟磁性体 セメンタイト 鉄鋼材料 永久磁石

1. 研究開始当初の背景

鉄中に析出する炭化物の種類およびその析出組織は鉄鋼材料の諸物性(特に機械的性質)に非常に大きな影響を与える。これらの炭化物のうち、セメントイトは実用上有用な組織(パーライト・ベイナイトなど)を構成する炭化物であるため、その結晶構造および析出組織に関してはこれまで多くの研究がなされ1970年代までにほぼ明らかにされている。一方、セメントイトの磁性に関しては1911年にSmithらが初めて報告して以来多くの研究がなされ、キュリー温度が約210~220の強磁性体であることが知られている。しかしながら、セメントイトは準安定相であり大型の単結晶を得ることが困難であるため、磁化容易軸および結晶磁気異方性エネルギーは未だに不明である。また、セメントイトが自発磁化を持つことからそのフェライト(α -Fe)からの析出挙動は磁場により影響を受けると予想されるがそのような研究はほとんどなされていない。それは、推定されているセメントイトのキュリー温度が従来の鉄鋼の熱処理温度600~1000よりずっと低いため電磁石で印加することが出来る磁場(~1T)ではほとんど析出に影響を与えないと考えられていたためである。

2. 研究の目的

上述のセメントイトの磁性および析出に及ぼす磁場効果を調査するために我々は磁気化学的な手法を適用することを着想した。そこで、磁気科学およびその特徴について簡単に示し、その後、研究目的について述べる。近年の超伝導マグネット作製技術の向上により、比較的容易に10T級の強磁場を得ることが出来るようになった。このため、従来の弱い

磁場では現れなかった新奇な現象(モーゼ効果など)の発見や新しい材料プロセスの開発(単結晶微粒子を磁場により特定の結晶方位へ配向させる・磁気浮上による擬無重力下におけるタンパク質単結晶の育成など)が可能になった。これらの新奇な現象および材料プロセスに関する学問・技術全般を磁気科学と呼び、専門の学会が設立(<http://www.magneto-science.jp/>)されるなど非常に盛んに研究が行われるようになっていく。しかしながら、これまでの磁気科学においては主に反磁性体、常磁性体ならびに反強磁性体など磁化率の低い材料に対して研究が行われてきた。我々はこの磁気科学において用いられる手法が、(i)強磁性体でありながら準安定相で微細な粉末しか得られない物質の結晶方位を揃えること、ならびに(ii)強磁性体中の別の強磁性体の析出挙動の調査などにも適用可能であることに気づいた。これは強磁性体の場合、ほぼ球状の微粒子であれば粒子のサイズが小さくとも配向を引き起こす静磁エネルギー $\int \Delta\chi_{e-h} V H dH$ (ここで χ_{e-h} はある磁場下における磁化容易(easy)軸と磁化困難(hard)軸の磁化率の差、 V は粒子の体積)が配向を妨げる熱エネルギー($k_B T$)より十分大きくなるためである。また、強磁性体から別の強磁性体が析出する過程においてもたとえ2相間の飽和磁化の差 $M_{A-B}=M_A - M_B$ (M_A と M_B は母相Aと析出相Bの磁化)が小さくとも、十分に強い磁場を印加すると2相のエネルギー差 $M_{A-B} \cdot H$ が大きくなり、熱力学的な相平衡(および析出過程のカイネティクス)に影響を与えると予想されるからである。我々は磁気科学の手法の特長(i)を用いてセメントイト単結晶粉末を樹脂・ゴム・液体などの粘性を持つ物体中に分散して磁場を印加

して単結晶粉末の方位を揃えてセメンタイトの詳細な磁性を調べ、さらに得られた知見をもとに上述の特徴(ii)より強磁場を用いることにより Fe-C 合金のフェライト相(相)からのセメンタイトの直接析出の過程において析出を制御可能か否かについて調査することを目的とした。

3. 研究の方法

セメンタイトの磁性測定のための単結晶粉末は以下のように作成した。まず電解鉄および Met-C をアーク溶解し、熱間圧延および表面酸化膜の除去を行い、1273K にて均一化熱処理後、1053~873K の区間を徐冷してセメンタイトを析出させた Fe-0.8mass%C 合金を用いた。電解液には AA 系電解液を用いた。次に得られたセメンタイト粉末を粉砕して、ニチバン社製のエポキシ系樹脂アラルダイト®スタンダード中に 10wt.%混入し、 $H=10T$ の強磁場下において静置もしくは回転(60rpm, 磁場方向で 2s 停止)させながら 300K にて 24h かけて樹脂を硬化させた。静置した試料を試料 A、回転させた試料を試料 B として、それぞれの試料の各断面に対して X 線回折実験を行った。電解抽出したセメンタイト粉末 X 線回折プロファイルに対してリートベルト解析を行った結果、空間群は $Pnma$ (結晶格子は斜方晶)、格子定数は $a=5.081\text{\AA}$ 、 $b=6.734\text{\AA}$ 、 $c=4.517\text{\AA}$ であった。得られた試料を適当な形に切り出して 5K から 350K までの範囲内において SQUID および VSM を用いて最大 5T までの磁場下にて磁化測定を行った。

Fe-C 合金の相(フェライト)中からのセメンタイトの析出過程におよぼす磁場効果測定の試料は以下のように作製した。炭素が過飽

和固溶したフェライト (Fe-0.04at.%C)を歪焼鈍法により 1073K にて単結晶化した後、氷水焼き入れした。その後、フェライト中からセメンタイトが直接析出する温度(473K)に保持しながら 0T および 7T の磁場下にて 24 時間時効した。フェライトからセメンタイトが直接析出する場合、フェライトの 4 つの $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ (α はフェライトを示す)方向に平板状のセメンタイトが析出する。そこで磁場印加方向はこれらの 4 つの $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ 方向のうちの $[111]_{\alpha}$ 方向に磁場を印加した。この時効後 FIB を用いて単結晶表面を削り、試料の $(1\bar{1}0)_{\alpha}$ 面および (001) 面を SEM 観察した。

4. 研究の成果

セメンタイト粉末とアラルダイトを混練して磁場中にて固化した試料の X 線回折より、以下のことがわかった。

- (i) 静置した試料 A の回折プロファイルより、磁場印加方向と垂直な断面の回折プロファイルは (002) 面の回折ピークが強く現われておりセメンタイトの磁化容易軸が c 軸であることがわかった。配向度を表す Lotgering factor F は $F=0.69$ であり、完全配向 ($F=1$) をしていないことがわかった。
- (ii) 試料を回転させた試料 B の回折プロファイルより、試料 B の回転面に平行な Y 面の回折プロファイルは (200) 面の回折ピークが強く現われておりセメンタイトの磁化困難軸が a 軸であることを示している ($F=0.29$)。試料 A および B が完全配向しない原因は不明であるが、粉末中に多結晶粒子が一部残留していた可能性がある。以上の (i), (ii) より、セメンタイトの磁化容易軸および困難軸は空間群 $Pnma$ の c 軸およ

び a 軸であることが初めて明らかにされた。

次に上述の試料 A を用いて詳細な磁性を調査した。得られた結果を以下に示す。

- (i) 電解抽出ままのセメントイト粉末の磁化測定より、セメントイトのキュリー温度は 484K、自発磁化 M_s は 5K にて $1.81 \mu_B/\text{atom}$ であることがわかった。また、自発磁化の温度依存性は図 1 のように温度の増加とともに単調に減少し、その温度依存性は Stoner の遍歴電子モデルよりは Weiss の分磁場近似 ($J = 1$) によく一致した。これは純鉄やニッケルなど 3d 遷移金属など同様にセメントイト内部においても 3d 電子が比較的局在化していることを示唆している。

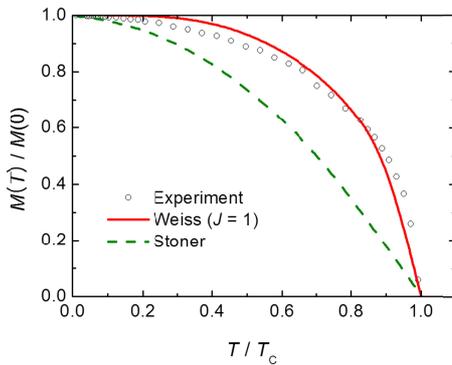


図 1 セメントイトの自発磁化の温度依存性

- (ii) アラルダイトと混錬して磁化容易軸を揃えた試料 A を用いて磁化容易軸とその垂直な方向の磁化曲線を測定した(図 2)。

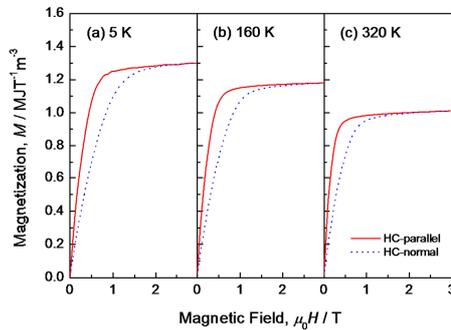


図 2 磁化容易軸とその垂直方向の磁化曲線

セメントイトの結晶磁気異方性を一軸異方性

として近似した場合の結晶磁気異方性エネルギー K_a は 5K において 405 kJ/m^3 であり、温度の上昇とともに減少する。また、 K_a は M_s の 2 乗に比例することがわかったがその原因については不明である。

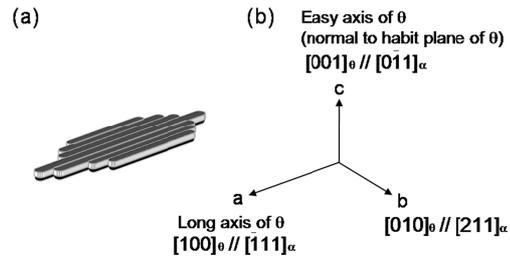


図 3 相から直接析出する場合のセメントイトの析出物形状(a)と 2 相の結晶方位関係(b)

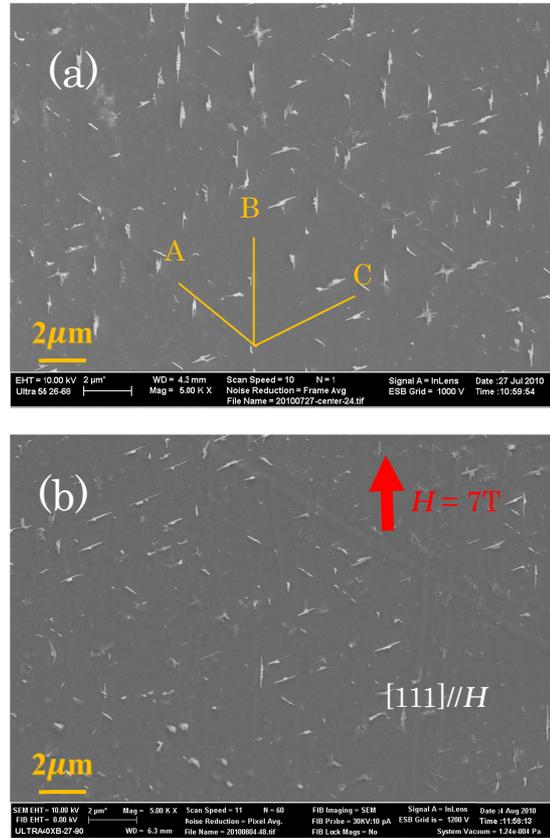


図 4 無磁場(a)および磁場中($H=7\text{T}$)(b)で熱処理した場合の Fe-0.04at.%C 合金単結晶の SEM 観察

次に Fe-C 合金の 相(フェライト)中からのセメントイト析出の磁場効果について述べる。先行研究より 相から直接セメントイトが析出する場合は図 3 の方位関係が成り立つこと

が知られている。一般的に強磁性体の磁場中析出には形状磁気異方性と結晶磁気異方性が影響を与えると考えられる。図3と上述のセメントイト粉末を用いた実験結果を考慮すると、もしも形状磁気異方性が析出過程により強く影響を与えているならば印加磁場とセメントイトの[100]方位が平行になるバリエーションが優先的に析出すると予想される。また、逆に結晶磁気異方性がより強く影響を与えているならば、印加磁場とセメントイトの[001]方向が平行になるバリエーションが優先的に析出すると考えられる。

これらのことを考慮して Fe-0.04at.%C 合金単結晶の[111] 方向および[110] 方向に 7T の磁場を印加しながら 473K にて 24 時間熱処理をして表面を SEM 観察した。その結果、磁場を印加した場合、ある特定方位のトレースを持つセメントイトの数が減少していた(図5参照)。図3の結晶方位関係を考慮する

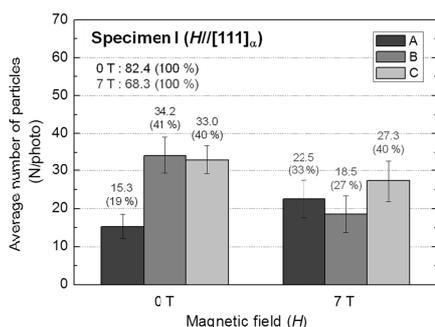


図5 トレース A,B,C に沿ったセメントイトの析出の割合の変化

と、磁場中析出では印加磁場方向と磁化容易軸が平行もしくは、それに近い方向のバリエーションの割合が増えていることがわかった。このことはセメントイトの析出において結晶磁気異方性が強く影響していることを示している。

以上より、我々はセメントイトの正確なキ

ュリー温度および自発磁化を測定し、磁化容易軸および磁化困難軸を決定することに成功した。さらに、フェライト(相)からのセメントイトの析出を磁場で制御できる可能性があることを示した。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 8 件)

寺井 智之, 崔 熙辰, 宮崎 伊弦, 掛下 知行, “磁気科学的手法を用いたセメントイトの磁気的性質の決定”, 日本応用物理学会 2012 年 9 月 11 日 ~ 2012 年 9 月 14 日愛媛大学

崔 熙辰, 宮崎 伊弦, 寺井 智之, 掛下 知行, 山本 祐義, 米村 光治, “Fe-C 合金におけるセメントイト析出の配向性に及ぼす磁場効果”, 日本金属学会, 2013 年 3 月 27 日 ~ 2013 年 3 月 29 日東京理科大学

寺井 智之, 崔 熙辰, 福田 隆, 堀井 滋, 山本 祐義, 米村 光治, 掛下 知行, “Fe₃C の磁化容易軸および磁化困難軸の決定”, 日本応用物理学会, 2014 年 3 月 17 日 ~ 2014 年 3 月 20 日, 青山学院大学相模原キャンパス

Hui-Jin Choe, Tomoyuki Terai, Izuru Miyazaki, Tomoyuki Kakeshita, Sukeyoshi Yamamoto, Mitsuharu Yonemura, “Effect of Magnetic Field on Preferential Precipitation of Cementite in Ferrite”, International Conference on Magneto-Science (ICMS2013)(招待講演), 2013 年 10 月 13 日 ~ 2013 年 10 月 17 日, フランス ボルドー

Hui-Jin Choe, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita, Sukeyoshi Yamamoto, “Preferential Precipitation of Cementite in Ferrite under high magnetic field”, 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing (PRICM-8), 2013 年 8

月4日～2013年8月7日, 米国 ハワイ島
寺井 智之, 崔 熙辰, 山本 祐義, 米村 光治, 掛下
知行

Fe-C合金におけるFe₃C析出に及ぼす磁場効果,
日本応用物理学会 2013年9月16日～
2013

年09月20日, 同志社大学京田辺キャンパス
寺井 智之, 崔 熙辰, 福田 隆, 掛下 知行, 堀
井 滋, 山本 祐義, 米村 光治

セメントタイトの磁化容易軸および磁化困難軸
の決定

日本金属学会, 2014年9月24日～2014年9
月26日, 名古屋大学東山キャンパス

寺井 智之, 山本 祐義, 福田 隆, 掛下 知行,
米村 光治, 堀井 滋

回転磁場を用いて3軸配向した擬単結晶
Fe₃Cの磁気異方性

日本鉄鋼協会, 2015年3月18日～2015年3
月20日, 東京大学駒場キャンパス

6. 研究組織

[研究代表者]

寺井 智之 (TERAI, Tomoyuki)

大阪大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号 20346183