

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420749

研究課題名(和文)鉄鋼材料の拡散型相変態に及ぼす磁場の影響

研究課題名(英文)Effects of a magnetic field on diffusional transformation in steels

研究代表者

大塚 秀幸(Ohtsuka, Hideyuki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・主席研究員

研究者番号：10343857

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：拡散変態における変態挙動や組織に及ぼす磁場効果について研究した。変態温度の磁場による変化を求める場合に重要な、フェライト相の磁化を第一原理計算により求めた。C、N、B、を添加するとbcc-Feの磁化は増加する。Fe53個にAl、Si、Ni、Cuをそれぞれ1個入れて計算すると磁気モーメントは純鉄の場合と比較して、AlとSiでは減少し、NiとCuでは増加した。18Niマルエージング鋼のMs点はほぼ印加磁場に比例して上昇する。パーライトの球状化に及ぼす磁場の影響は観察されなかった。

研究成果の概要(英文)：Effects of a high magnetic field on diffusional transformation behavior and structure are investigated. The magnetic moment of ferrite phase, which is necessary for the calculation of transformation temperature in a magnetic field, has been obtained by first-principles calculation. The magnetic moment of Fe increases with the addition of C,N and B. The magnetic moment of Fe with the addition of Al or Si decreases and that with Ni and Cu increases. The Ms temperature of 18 Ni maraging steel increases with the increase of applied magnetic field. The effects of a magnetic field on the spheroidization of pearlite was not observed.

研究分野：材料組織

キーワード：強磁場 拡散変態 フェライト 磁気モーメント 18Ni マルエージング鋼 Ms点 パーライトの球状化

1. 研究開始当初の背景

相変態に及ぼす磁場効果についての研究は古くはスピノーダル分解の例などがあり、マルテンサイト変態に関しては系統的な研究も行われてきた[1]が、温度や応力の効果に比べるとはるかに少ない。特に拡散変態に関する研究は少ない。これは磁場中で高温に加熱することが困難であることによる。しかしながら 1990 年代に液体ヘリウムを必要としない無冷媒型の超伝導マグネットが開発された。代表的なサイズは直径、高さともに 60cm 程度の円筒状のもので中央には直径 10cm の貫通した空間があり、10T の磁場を印加することができる。約 20 分前後で 10T に到達する。本マグネットを利用すると、高温環境で強磁場を印加することがとても容易になる。我々は本マグネット中に加熱炉を挿入して強磁場中熱処理を行った。またこのようなマグネットが開発されたため、日本国内はもとより、中国、アメリカ、フランス、韓国をはじめとする諸外国においても高温・強磁場環境で熱処理を施す試みが盛んに行われてきた。特に近年、拡散変態に及ぼす磁場効果に関する研究が急速に進展してきている。

磁場印加方法と磁場が持つ磁気的なエネルギーには種々のものがある。磁場の種類としては、一定の時間をかけて一定の磁場に励磁し、そのまま一定の磁場で保持してプロセッシングを行う定常磁場と、瞬時に励磁して短時間だけ保持する変動磁場がある。変動磁場では一般に定常磁場より高い磁場を発生することができる。また、磁場分布による違いにより分類することもできる。発生する磁場は場所により磁場強度が異なり磁場分布が存在するが、磁場の場所による変化が小さい一様磁場と、磁場が場所により変化する所を利用する勾配磁場とがある。勾配磁場を利用するものとしては、勾配磁場により発生する磁化力を利用したプロセッシング、磁気浮上、磁気分離などが挙げられる。本研究では定常磁場の磁場中心で熱処理を行うため一様磁場を利用している。磁気的なエネルギーとしては、静磁エネルギー、双極子相互作用、結晶磁気異方性エネルギー、形状磁気異方性エネルギー、磁気弾性エネルギー、磁壁エネルギーなどが挙げられる。例えば磁化力を考えると、磁化力は磁束密度と磁場勾配の積に比例し、そのエネルギーは磁束密度の 2 乗に比例する。従って、1T の磁場が 10T になると得られる磁気エネルギーは 100 倍にもなることが分かる。無冷媒型の超伝導マグネットは、10T の強磁場を容易に発生することができ、しかも広い室温空間を持つ、画期的なマグネットである。

本研究では、主として拡散変態に及ぼす磁場効果について調べた。対象とする拡散変態は多岐にわたり、これまで全く研究が行われていないものについても調べた。また拡散変態との比較のためにマルテンサイト変態

に及ぼす磁場効果についても研究した。

2. 研究の目的

変態温度、核生成速度、成長速度、変態挙動、変態組織、結晶方位、などに及ぼす磁場印加の影響を調べることにより、磁場による組織制御がどの程度可能か、また材料特性の改善、ひいては新材料の創製が可能かどうかを明らかにすることができる。また、変態に及ぼす磁場の影響を応力や歪みの影響と比較することにより外場に対する変態による応答を比較し、核生成や成長などのメカニズムを明らかにすることができる。

3. 研究の方法

10T の無冷媒型の超伝導マグネット中に加熱炉を挿入し、熱処理を行った。加熱炉内は真空に引き、試料を冷却するときはヘリウムガスを導入した。温度は W/WRe の熱電対を使用して測定した。熱電対は試料に直接接触させて温度を測定するとともに温度を制御した。試料は磁場中心に設置したので磁化力が及ぶことはない。試料サイズは種々あるが、主として 5mm 角で 2mm 厚さのものを使用した。磁場は 5mm 角の面に垂直に印加される。マルテンサイト変態の場合は、マグネット中に液体窒素を入れた容器を設置し、試料をその中に挿入することにより冷却した。また 10T 以上の磁場を印加する場合は NIMS のハイブリッドマグネットを使用して最高 30T までの磁場を印加した。

4. 研究成果

低温でのマルテンサイト変態については、Fe-31Ni-0.4C と Fe-27Ni-0.8C (以下、いずれも mass%) 合金を用いた。いずれの合金の場合も磁場を印加することにより生成するマルテンサイトの量は大きく増加した。また、元のオーステナイト粒径が 300 μm より大きい場合、数 10 μm 以上の大きなサイズのマルテンサイトが生成した。また生成するマルテンサイトの結晶方位を EBSD により測定したが、結晶方位の磁場による配向は見られなかった。

Fe-0.8C を 1200 に加熱後炉冷することによりパーライト変態させた試料を無磁場と 10T で熱処理を行った。熱処理は 700 での等温保持で最高 6 時間まで保持した。無磁場、10T、いずれの場合も同様にパーライトの球状化が進行したがほぼ同じような組織が得られ、磁場効果は観察されなかった。

変態温度の磁場による変化は、ワイスの分子場理論を用いてある程度予測することができる。例えばオーステナイトからのフェライト変態の場合、オーステナイト相は常磁性なので磁場の影響がないと仮定すると、フェライト相の絶対零度における磁化が分かればワイスの分子場理論により、高温・強磁場中におけるフェライトの磁化を計算することができる。これを元にとると高温・強磁場

中でフェライト相の自由エネルギーを求めることができるので、磁場印加による変態温度の上昇を計算することができる。また、オーステナイト相とフェライト相の磁化率の実測値を用いて変態温度の上昇分を計算することもできる。いずれの場合もフェライト相の磁化を求めることが重要になってくる。変態温度の上昇分は、10Tの印加磁場までは計算値と実測値はよく一致した。しかしそれ以上の磁場では計算値は実測値より大きくなる傾向が見られた。

変態温度の磁場による変化を求める場合に重要な、フェライト相の磁化を第一原理計算により求めた。Fe原子54個にC、N、Bをそれぞれ1原子含む場合について磁化を計算した。第一原理計算には平面波基底の擬ポテンシャル法 (Vienna Ab-initio Simulation Package) [2,3] を用いた。PAW法によって、スピン分極を考慮した一般化密度勾配近似 (GGA-PBE) に基づいて密度汎関数計算を行った。鉄原子54個に炭素原子1個または2個を侵入型に含む、 $3 \times 3 \times 3$ のスーパーセル (bcc立方晶の単位胞が $3 \times 3 \times 3 = 27$ 個から成る) と鉄128個に炭素原子1個を侵入型に含む、 $4 \times 4 \times 4$ のスーパーセル (bcc立方晶の単位胞が $4 \times 4 \times 4 = 64$ 個から成る) を用いた。kポイントメッシュはそれぞれ $6 \times 6 \times 6$ 、 $4 \times 4 \times 4$ でカットオフエネルギーは400 eVとした。なお、計算に用いるスーパーセルが十分大きくないと導入する炭素原子同士の相互作用の影響が大きくなり、大きすぎると計算時間が長くなるため適当な大きさのものが必要である。本研究で用いたセルは澤田ら [4] によって原子同士の相互作用の影響が十分小さく、また計算コストも適当であることが確かめられている。また炭素を挿入した場合の構造は、セルの形状と大きさを変化させることが可能で、原子間距離をわずかに変化させることにより応力を緩和してほぼゼロとなる構造緩和した状態を安定状態としている。C、N、B、いずれの場合もbcc-Feの磁化は増加することが分かった。

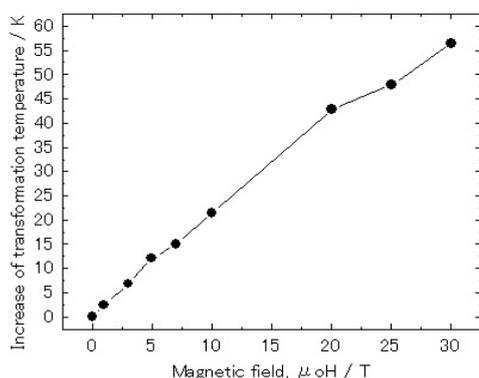


Fig.1 18Ni マルエージング鋼の Ms 点に及ぼす磁場の影響

Fig.1 は 18Ni マルエージング鋼の Ms 点に及ぼす磁場の影響を示す。組成は Fe-18.5Ni-5.8Mo-8.6Co-0.7Ti で、1150 で 15min オーステナイト化後冷却したときの Ms 点を測定した。変態温度はほぼ印加磁場に比例して上昇することが分かる。

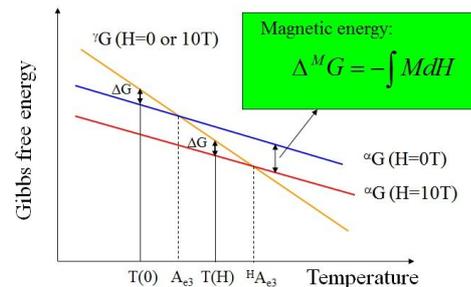


Fig.2 無磁場と磁場印加の場合のギブズ自由エネルギーの模式図。

磁場印加により変態温度が上昇するメカニズムを Fig.2 に示す。G はオーステナイト相の自由エネルギーを示し、磁場印加により変化しないものとする。G(H=0T) は無磁場の場合のフェライト相の自由エネルギーを示し、G(H=10T) は 10T を印加した場合のフェライト相の自由エネルギーを示す。生成相は強磁性であるため磁場中ではエネルギーが低下する。従ってオーステナイト相とフェライト相の自由エネルギーが等しくなる点は磁場印加により上昇する。その結果変態温度は磁場印加により上昇することになる。18Ni マルエージング鋼の場合、冷却によりマルテンサイト相単相組織になる。変態温度は変化した。生成する組織を光学顕微鏡観察する限りでは特に磁場の影響は観察されなかった。また、オーステナイト粒径の大きさに対する磁場効果も認められなかった。定量的な測定は行っていないが、ブロックやパッケージのサイズに対する磁場効果も小さいものと考えられる。冒頭に述べた Fe-Ni-C 合金の場合、生成するマルテンサイトは thin plate 型であり、18Ni マルエージング鋼の場合はラスマルテンサイトが生成する。Fe-Ni-C 合金の場合には生成するマルテンサイトのサイズに対して磁場効果が見られたが、18Ni マルエージング鋼の場合は光学顕微鏡で観察する限りでは顕著な磁場効果は見られない。変態温度が印加磁場にほぼ比例して上昇するのは、純鉄、Fe-C 合金、Fe-Co 合金におけるフェライト変態の場合、また Fe-C 合金におけるパーライト変態の場合と同様の傾向である。

拡散変態に対する磁場効果をまとめると変態温度の上昇、変態 kinetics の促進、変態組織の変化、となる。変態 kinetics の促進は主として核生成速度の増加が原因であ

と思われる。変態組織の変化としては磁場印加方向への組織の伸長がある。結晶方位の配向は今のところ観察されていない。我々は以前に磁場を印加することにより Fe-C 状態図が変化することを報告した[5]。A₁、A₂点の上昇、共析組成の増加、フェライト中炭素濃度の増加、が期待される。特に変態温度の上昇分を計算することができれば非常に有益である。ある程度磁場印加の効果を実測することが可能になるからである。フェライトの磁化率の実測値を用いて磁気エネルギーを計算すると、温度が高くなるほど磁気エネルギーの絶対値は小さくなった。また印加磁場を強くするほど磁気エネルギーの絶対値は大きくなる。

合金元素が添加された鋼を磁場中で熱処理し、オーステナイトからフェライト変態させる場合の変態温度が磁場によりどのように変化するかを調べるために、合金が添加されたフェライト相の磁化を第一原理計算により求めた。計算条件はすでに述べたものと同様であるが、Fe53 個に置換型元素である Al、Si、Ni、Cu をそれぞれ 1 個入れて計算した。各原子を置換型に入れた場合の全エネルギーを計算し、次にこの置換型原子を取り去り、1 個の空孔を含み歪みが残ったままの Fe 格子の全エネルギーを求め、その後これを応力緩和したときの全エネルギーとの差を求めたものをこの場合の mechanical energy とした。置換型原子が入ったことによる歪みエネルギーを表すものと考えられる。Mechanical energy は、Al、Cu、Ni、Si の順に小さくなった。また、それぞれの元素が添加されると磁気モーメントは純鉄の場合と比較して、Al と Si では減少し、Ni と Cu では増加した。特に Ni での増加が大きい。さらに、Fe-Al 合金について各原子の磁気モーメントと、各原子の大きさ(ここでは、第一原理計算により求められた原子間距離の半分を原子の大きさとした)を比較するとそれぞれの増減の様子は非常によく一致した。原子の大きさが大きくなる場合は磁気モーメントが大きくなり、原子の大きさが小さくなる場合は磁気モーメントは小さくなった。また原子間距離を第一原理計算により求めた。原子間距離は、純鉄と比較した場合、Al、Si では第一近接が増加、第二近接が減少する。Ni では、第一、第二、ともに増加し、Cu では第一が増加し、第二は変化なし、となった。置換型合金元素により、原子間距離は複雑に変化する。

鉄の磁気モーメントは炭素原子の添加により増加するが、Mitsuoka ら[6]はその原因として、磁気体積効果と軸比効果の 2 つがあると指摘した。これが正しいかどうか確認するため第一原理計算により、炭素原子の配置を変化させたときの磁気モーメントを計算した。実験で磁気モーメントを測定するだけでは磁気体積効果と軸比の効果の両方が観察されるだけで両者の効果を分離すること

は困難である。しかし、第一原理計算では炭素が添加されても軸比が増加しないという、現実には存在しない状態についても計算できることが特長である。鉄の平均磁気モーメントをスーパーセルの体積の関数としてプロットすると比例関係が見られた。また炭素がダンベル構造になる場合、軸比が非常に大きくなるが、このときのセルの体積も最大になった。また各原子のポロノイ体積を計算するとダンベル構造の場合に非常に大きな体積になることが分かった。一方、鉄の平均磁気モーメントを軸比の関数としてプロットすると相関関係は見られなかった。このように、磁気モーメントは体積に比例するが軸比とは単純な相関関係がなく、このことから炭素添加による鉄の平均磁気モーメントの増加の原因は磁気体積効果による体積膨張が主たるものであり、軸比の効果は小さいと考えられる。また磁気モーメントとポロノイ体積の間にも強い相関が見られた。

引用文献

- [1] 掛下知行、山岸昭雄、遠藤将位置、日本金属学会報、32(1993)、591.
- [2] G. Kresse and J. Furthmüller: Phys. Rev. B47(1993)、558.
- [3] G. Kresse and J. Furthmüller: Phys. Rev. B54(1996)、11169.
- [4] H. Sawada, K. Kawakami and M. Sugiyama: J. Jpn. Inst. Met., 68(2004)、977.
- [5] Jong-Kyo Choi, H. Ohtsuka, Ya Xu and Wung-Yong Choo, Scripta mater., 43(2000)、221.
- [6] K. Mitsuoka, H. Miyajima, H. Ino and S. Chikazumi: J. of the Phy. Soc. Japan, 53(1984)、2381.

5. 主な発表論文等

{学会発表}(計6件)

1. 大塚秀幸、Zhufeng Hou、津崎兼彰、Fe-C マルテンサイトにおける未解決問題、日本鉄鋼協会、2017年3月17日、首都大学東京南大沢キャンパス(東京都・八王子市)。
2. 大塚秀幸、Zhufeng Hou、津崎兼彰、第一原理計算による Fe-X(X=B,C,N,O)の物性と軸比の解明、日本鉄鋼協会、2016年9月23日、大阪大学豊中キャンパス(大阪府・豊中市)。
3. 大塚秀幸、Zhufeng Hou、津崎兼彰、BCC-Feの物性に及ぼす侵入型原子の影響の第一原理計算、日本鉄鋼協会、2016年9月22日、大阪大学豊中キャンパス(大阪府・豊中市)。
4. 大塚秀幸、鉄鋼材料の組織制御と第一原理計算による元素機能の解明、日本鉄鋼協会、2015年3月18日、東京大学駒場キャンパス

(東京都・目黒区駒場)。

5. 大塚秀幸、佐原亮二、津崎兼彰、土谷浩一、北澤英明、中村照美、BCC-Fe の軸比に及ぼす炭素の影響の第一原理計算、共用・計測合同シンポジウム 2015、2015 年 3 月 10 日、物質・材料研究機構 (茨城県・つくば市)。

6. 大塚秀幸、V.A.Dinh、佐原亮二、津崎兼彰、中村照美、土谷浩一、北澤英明、佐藤和則、掛下知行、鉄鋼材料の物性に及ぼす置換型元素の影響の第一原理計算、日本鉄鋼協会、2014 年 9 月 25 日、名古屋大学東山キャンパス (愛知県・名古屋市)。

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

大塚 秀幸 (OHTSUKA, Hideyuki)

物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・主席研究員

研究者番号 : 10343857