

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820286

研究課題名(和文) 不規則-規則変態における結晶学的ドメインの磁場配向とその機構解明

研究課題名(英文) Effect of magnetic field on orientation of crystallographic domains during disorder-order transformation

研究代表者

Farjami Sahar (Farjami, Sahar)

九州大学・総合理工学研究科(研究院)・助教

研究者番号：20588173

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：A1-L10不規則-規則変態を起こす合金系に対し、磁場中熱処理を施すと本来等価な3つの方位バリエーションのうち1つのみを優先的に核生成させ、単一バリエーション化が可能であることを報告した。しかし、従来の電子顕微鏡法では動力学的効果により、核生成量を定量的に評価することは困難であった。核生成量を明確するため、磁場中熱処理を施したFe-40at.%Pt合金について、動力学的効果が十分に低減されたプリセッション電子回折(PED)図形を取得し、かつ画像解析に基づき方位のずれおよび規則反射強度比を定量的に評価することにより、優先核生成の評価を行った。

研究成果の概要(英文)：Selected formation of an ordered variant during disorder-order transformation in A1-L10 alloys has been found by ordering heat treatment under magnetic field. However, quantitative evaluation of nucleation ratio of ordered variants is complicated because of dynamical electron diffraction. In this study, Precession Electron Diffraction (PED) technique, which reduces effect of dynamical electron diffraction, has been applied in Fe-40at.%Pt alloy ordered under magnetic field and ratio of superlattice reflections have been evaluated quantitatively.

研究分野：材料組織学

キーワード：磁場 不規則 規則変態 電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

(1)材料のほぼ全ての特性は、その組織に大きく依存するため、組織制御が構造・機能性材料のいずれにおいても極めて重要である。組織制御の有力な方法として固相変態の利用が知られており、鉄鋼材料・磁性材料をはじめとして多くの材料でその有効性が証明されてきた。これまで、固相変態を利用する際には温度・応力が制御変数として従来用いられてきたが、磁場もまた組織制御に有効であると考えられ、磁場を用いた材料の組織制御が全く新しい材料工学領域を拓くと期待できる。事実、多くの研究によりその有効性が示されてきた。しかしながら、磁場が何故、どのようにして組織に影響を与えるかについては未だ十分に解明されていない。これらの問題点を明確にすることが本研究の目的である。

(2)Fe-Pt 合金は等原子比付近で A1-L1₀ 型の不規則-規則変態を起こし、c 軸方向に高い一軸磁気異方性を発現する。特に Fe-Pt 合金は同様の変態を起こす Co-Pt 合金や Fe-Pd 合金と比べても高い磁気異方性定数を有しているため、高密度磁気記録媒体としての応用が期待されており、活発に研究がなされている。しかしながら、規則化の際に <001>_{A1} 方向に c 軸を持った 3 種類のバリエーション (X、Y、Z バリエーション) が形成されるため、全体として磁気異方性が平均化され高い磁気特性が得られない。

2. 研究の目的

(1)この問題を解決するために単一バリエーション化の手法が研究されており、その 1 つとして磁場を用いる磁場中 2 段階熱処理という手法がある。この手法では、まず磁場中の低温熱処理を施すことにより、磁場印加方向に c 軸を有する規則相バリエーションを優先的に核生成させる。その後、無磁場化で高温熱処理を行うと、1 段階目で優先核生成したバリエーションが成長し、単一バリエーション化が得られる。これまで Co-Pt 合金や Fe-Pd 合金で単一バリエーション化が報告されているが、Fe-Pt 合金では単一バリエーション化の報告はない。その理由の 1 つとして、等原子比付近の Fe-50at.%Pt 合金 (以下 "at.% " および " 合金 " を省略) は変態温度が約 1300 °C と非常に高く、焼入れによる不規則相の凍結が困難であることが挙げられる。

(2)そこで本研究では、Fe-50Pt よりも変態温度が低い Fe-40Pt と、縦型焼入れ炉を用いてより速い冷却速度で焼入れを行った Fe-50Pt の 2 種類の試料に対して、磁場中 2 段階熱処理による単一バリエーション化を試みることを目的とした。

3. 研究の方法

(1)Ar 雰囲気中のアーク溶解にて Fe-40Pt お

よび Fe-50Pt のインゴットを作製した。次に、得られたインゴットから浮遊帯溶融法を用いて育成した単結晶および、アーク溶解後の多結晶試料に対し、溶体化処理と氷水中への焼入れを行った。

(2)Fe-40Pt については、放電加工にて {100}_{A1} 面に沿って立方体の試料を切り出し、電気抵抗測定結果から得られた規則-不規則変態点 $T^{(o-d)}$ 、不規則-規則変態点 $T^{(d-o)}$ および、規則相キュリー点 $T_c^{(o)}$ をもとに決定した図 1 の条件で磁場中 2 段階熱処理を行った。1 段階目熱処理では不規則相における [001] 方向 (規則化後の [001]_Z に相当) に 2 T の磁場を印加した。

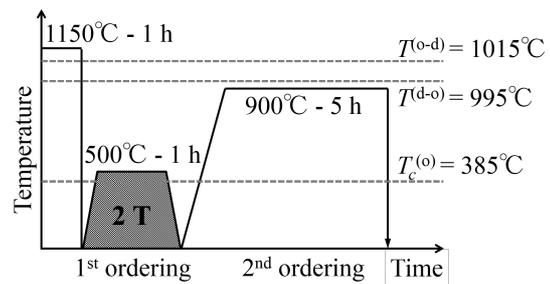


図 1 2 段階熱処理条件.

表 1 焼入れ条件.

試料A	1400°Cから焼入れ
試料B	1500°Cから焼入れ
試料C	1400°Cから1200°Cまで徐冷後焼入れ

(3)Fe-50Pt については、後で述べるように規則化が進行しており、緻密な双晶組織を形成していた。この挙動を調べるために 3 つの多結晶試料に対して、表 1 に示す異なる温度からの焼入れを行った。以上の試料に関して、走査型電子顕微鏡 (SEM) および、透過型電子顕微鏡 (TEM) による組織観察を行った。また、磁場中熱処理を施した Fe-40Pt 合金について、動力学的効果が十分に低減されたプリセッション電子回折 (PED) 図形取得し、かつ画像解析に基づき方位のずれおよび規則反射強度比を定量的に評価することにより、優先核生成の評価を行った。

4. 研究成果

(1)図 2 に 1 段階目熱処理後徐冷した Fe-40Pt 試料の TEM 電子回折図形および、Y、Z バリエーションの規則反射 001_Y、001_Z を用いて結像した暗視野像を示す。3 つのバリエーションがそれぞれ生成しており、Y、Z バリエーションの暗視野像を見比べても同程度の量が分布していることがわかる。

(2)次に、図 3 に 2 段階目熱処理後焼入れた試料表面の SEM 反射電子像を示す。反射電子像では結晶方位に依存したコントラストが

得られ、図3から3種類のバリエントがそれぞれ大きく成長しており、単一バリエント化していないことが分かる。なお、図中のバリエントはTEM観察結果をもとに同定した。単一バリエント化しなかった理由として、1段階熱処理の磁場印加において2Tでは優先核生成が不十分であったことが考えられる。

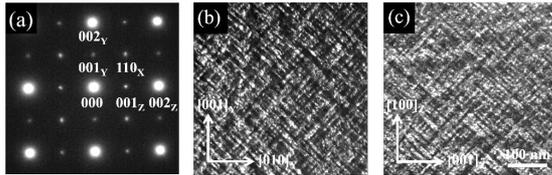


図2 1段階熱処理後Fe-40Ptの(a)電子回折図形および(b) 001_y 、(c) 001_z を用いて結像した暗視野像。

(3)次に、Fe-50Ptの3種類の焼入れ試料のSEM観察を行った。試料A、Bでは1 μm 以下の細かい双晶が秩序的に配列しており、無拡散型のマルテンサイト変態で見られる組織に類似した組織が観察された。一方、試料Cでは双晶は数十 μm 程度と比較的粗大であり、Co-Pt合金などで見られた規則相ドメインの成長に伴い形成される典型的組織と類似していた。最後に、試料A、Bの双晶構造をより詳細に調べるためにTEM観察を行った。図4に試料Aの電子回折図形とYおよびZバリエントの暗視野像を示す。電子回折図形および暗視野像から、視野内の双晶はすべて規則相の $\{101\}_{L10}$ 双晶であることが分かった。これは通常の規則化過程で導入されるものと結晶学的には同一である。したがって、焼入れによっても阻止できず、規則化に伴う変態ひずみを緩和するために微細な双晶構造が発達したと考えられる。以上より、Fe-50Ptでは、変態点以上から焼入れると急速に規則化が進行し、Au-Cu合金などで報告されているような無拡散的な変態挙動を示すことが明らかとなった。

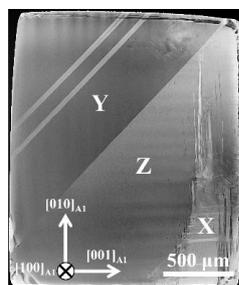


図3 2段階熱処理後のFe-40Pt表面の反射電子像。

(4)さらに、磁場中熱処理を施したFe-Pt合金について、動力学的効果が十分に低減されたプリセッション電子回折(PED)図形取得し、かつ画像解析に基づき方位のずれおよび回折強度比を定量的に評価することにより、優先核生成の評価を行った。まず、収束プロ

ーブを走査しながら約80枚のPED図形を取得した。次に、各PED図形において方位のずれと回折強度比を測定した。方位のずれは、基本反射強度分布の偏りに現れることから、PED図形の逆格子点の幾何学中心と強度を考慮した重心の間のずれを指標として評価した。図5を見ると、方位のずれが小さい領域において回折強度比が1より大きくなる傾向が見られるが、その差は小さく、実験的にも単一バリエントは得られなかった。一方、ずれの大きい領域では逆の傾向を示しており、ずれを考慮することが重要であることを示している。本研究では、磁場中2段階熱処理による単一バリエント化を試みたFe-40Pt合金、および変態温度以上から焼入れたFe-50Pt合金について、走査型電子顕微鏡(SEM)と透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察を行った。その結果を以下にまとめる。

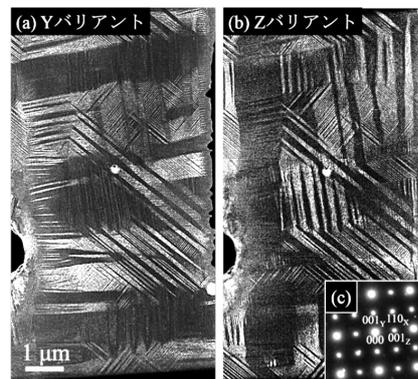


図4 Fe-50Pt試料Aの(a) 001_y 、(b) 001_z を用いて結像したTEM暗視野像および(c)電子回折図形。

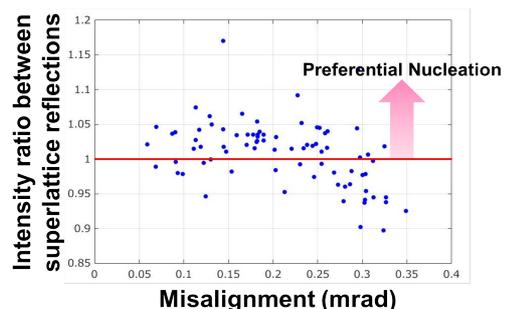


図5 重心の晶帯軸からのずれ。

(5)Fe-40Pt合金の磁場中2段階熱処理による単一バリエント化

1段階熱処理後のFe-40Ptについて、優先バリエントであるZバリエントとYバリエントの規則度の比をプリセッション電子回折法により半定量的に評価した。その結果、Zバリエントがわずかに優先核生成していることが示唆されたものの、顕著な規則度の差は認められなかった。次に、2段階熱処理後の試料についてSEM観察を行った結果、各バリエントが大きく成長し、マルチバリエント構造となっていることが分かった。以上の結果

は、単一バリエーション化に至らなかった原因は1段階目の磁場中熱処理における優先核生成が不十分であったためであることを示している。十分な優先核生成が起こらなかった理由として以下が考えられる:L1₀型構造の化学量論比であるFe-50Ptからのずれによる規則度の低下とそれに伴う結晶磁気異方性の低下、正方晶化に伴う変態ひずみが過去の合金系よりも大きいため、核生成過程のひずみエネルギー依存性が高くなり、磁気エネルギー安定化に伴う効果が相対的に小さくなった。両者とも磁場効果を弱める方向に作用するため、単一バリエーション化を実現するためには今回用いた2 Tよりもより強い磁場を用いて熱処理を行う必要があると考えられる。

(6) Fe-50Pt 合金の焼入れによる双晶組織の形成

等原子比に近いFe-Pt合金を変態温度以上から焼入れると、無拡散型のマルテンサイト変態で形成される双晶構造に類似した組織が形成されることがわかった。TEM観察の結果、この組織はL1₀型規則相で構成されており、規則化によって形成される通常の双晶と結晶学的には同一の{101}_{L10}双晶であることが分かった。これは、Fe-50Ptの変態温度が非常に高く規則化への駆動力が極めて大きいため、焼入れによっても不規則相を凍結できないほど急速に規則化が進行し、急激に生じた変態ひずみを緩和するために変位型相変態に類似した変態経路をたどったものと考えられる。しかしながら、そのような規則化のカイネティクスと形成される組織形態の関連について詳しいことは未だ不明な点が多く、今後さらなる調査が必要である。

(7) Fe-40Pt合金に関しては、磁場中2段階熱処理の条件、主に印加磁場の強度を変えることで単一バリエーション化を試みる。また、Fe-50Pt合金については種々の焼入れ条件による変態挙動の調査や組成勾配を設けた試料の観察などを通して、双晶構造が形成されるメカニズム、および組成依存性の解明について研究を行っていく。加えて、本研究で用いたプリセッション電子回折法による規則度の定量評価手法などの新規手法の開発も行う。

<引用文献>

S. Farjami, M. Yasui, T. Fukuda. T. Kakeshita: Scr. Mater., 58 (2008), 811.
B.C. Muddle, J.F. Nie, G.R. Hugo: Metall. Mater. Trans. A, 25A (1994), 1841.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 2 件)

片ノ坂 聡人, 赤嶺 大志, S. Farjami, 西田 稔, 磁場中熱処理を施したL1₀強磁性合金における優先核生成の定量評価, 九州支部合同学術講演会, 九州大学筑紫キャンパス, 福岡, 2016年6月.

奥村 聡, 赤嶺 大志, S. Farjami, 西田 稔, 村上 恭和, インレンズ型環状検出器を用いたSEM磁気イメージング, 日本顕微鏡学会, 第72回学術講演会, 仙台国際センター, 仙台, 2016年6月.

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

Farjami Sahar

九州大学・大学院総合理工学研究院・助教
研究者番号: 20588173

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: