

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：82401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26889072

研究課題名(和文)鉄アルミニドにおける空孔導入型構造相転移の検証とそのメカニズムの解明

研究課題名(英文)Verification of the phase transformation induced by thermal vacancies in iron aluminides

研究代表者

新津 甲大(Niitsu, Kodai)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員

研究者番号：90733890

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：多量の熱空孔を内包するとされるFe-Al合金を主な研究対象とし、高温から焼き入れした試料のミクロ組織観察および電子線ホログラフィーによる空孔濃度偏析の可視化を試みた。その結果、ある組成域においては従来の相平衡では説明できないミクロ組織の存在が確認されたが、空孔量の変化に伴う内部ポテンシャルの変化は有意には認められなかった。これは空孔量そのものが非常にわずかであるために検出精度限界以下の内部電位差であった、もしくは観察中に電子線によるノックアウトや経時減衰により内在空孔量が減ってしまったためと考えられる。

研究成果の概要(英文)：For Fe-Al alloys quenched from high temperatures that contain high density of thermal vacancies, microstructural observation and visualization of the possible vacancy segregation were examined by using an electron holography microscope. As a result, a curious microstructure was observed for a certain concentration region, the nature of which cannot be explained within the understandings on the existing Fe-Al phase equilibrium. However, possible change of mean inner potential attributed to the microsegregation of vacancy was not detected. This is so far believed to be due to its too small signal (less than the signal-to-noise ratio) to be detected, a knockout effect due to high-voltage electron beam, or an over time decay of vacancy.

研究分野：材料科学

キーワード：金属材料 空孔 電子線ホログラフィー 電子顕微鏡 点欠陥

### 1. 研究開始当初の背景

鉄アルミナイド (Fe-Al B2 合金) は、Fe 由来の磁性や強度を保持しつつ、優れた耐熱性や環境耐性 (耐腐食性、耐酸化、耐硫化性) 高温強度等を兼備した低比重金属であり、従来の構造材料や耐熱材料に代わる省エネルギー・廉価材料としてその応用が期待されている。これらの特長に関連して、空孔濃度や磁性、格子定数が温度や組成の変化に対し複雑に変化するなど、通常の金属には見られない異常現象が複数報告されており、基礎学理上大きな関心を集めると同時に、応用上の合金設計を難しくする要因ともなっている。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、Fe-Al BCC 合金のミクロ組織に対し原子分解能電子顕微鏡 (HAADF-STEM)、ローレンツ顕微鏡、電子線ホログラフィー法などの先進的な TEM を用いたその場観察を駆使することにより、空孔濃度や磁性の異常をダイレクトに探知し、上述の異常現象の起源について理解の深化を図ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

Fe-Al 薄片試料に対し電子線ホログラフィー法により電磁場分布を解析することにより、

(i) これまで確認されていなかった B2 組織内での構造・組織変調を電磁気的な相互作用による電子線の位相変化として検出する。

(ii) 得られた電位ポテンシャルの組成変化から空孔濃度の不連続な組成変化を検出する。

(iii) 有意な変化の見られる組成の合金試料を用意し、HAADF-STEM とエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を駆使することで Fe 及び Al カラムにおける空孔濃度の温度変化・差異を検出する。

(iv) 得られた結果をもとに、空孔 (Va) 濃度・侵入サイトを考慮した、全く新しい Fe-Al-Va 状態図の提案、磁性や格子定数、硬さ、降伏応力の逆温度依存性等の異常な挙動への考察を行う。

### 4. 研究成果

多量の熱空孔を内包するとされる Fe-Al 合金を主な研究対象とし、高温から焼き入れした試料のミクロ組織観察および電子線ホログラフィーによる空孔濃度偏析の可視化を試みた。

その結果、ある組成域においては従来の相平衡では説明できないミクロ組織の存在が確認された (図 1)。この組織に対し電子線ホログラフィー観察を行い、空孔量の変化に伴う内部ポテンシャルの変化の検出を試みたが、有意には認められなかった。これは空孔量そのものが非常にわずかであるために検出精度限界以下の内部電位差であった、もしくは観察中に電子線によるノックアウト

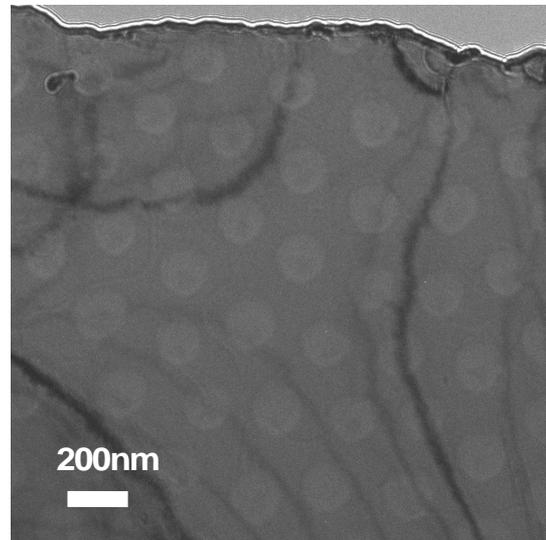


図 1. 焼き入れ後の Fe-Al 合金の透過型電子顕微鏡像

や経時減衰により内在空孔量が減ってしまったためと考えられる。一方、EDS により組成変調を詳細に調査したところ、マトリクスと第二相 (図 1 中のドット上の領域) との間で 1at.% 程度の組成差が認められた。しかしながらこの相分離は従来の相平衡では説明できないものであり、空孔を介することによって生じる何らかの相分離傾向があることが示唆される結果であった。

この現象については、理論ベースからその可能性を検証するため、第一原理計算をはじめとした熱力学計算に基づき空孔量と相安定性について引き続き調査している。

他方、bcc 構造の Fe-Al 合金系の面白い点として、原子配列規則度が小さくなるほど磁性が強くなるという、一般的な磁性体とは逆の傾向を示す特徴がある。本研究課題におい

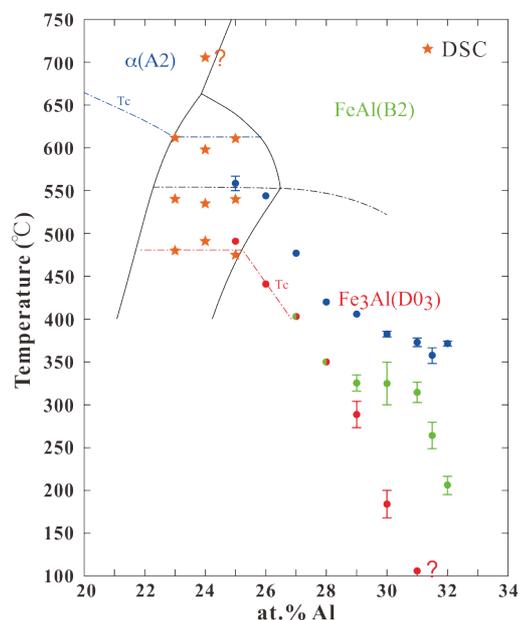


図 2. 異なる規則度におけるキュリー温度の組成依存性

ては、熱処理を工夫することにより原子配列規則度を变化させた種々の合金に対し磁性を測定した。その結果、規則度が変調をきたす内部欠陥（逆位相境界）を内包する試料においてはキュリー点とみられる磁化の落ち込みが複数観測された。この結果から、従来知り得ることのできなかつた、熱的に不安定な不規則状態での磁性を推測することができるようになった（図2）。この結果は、磁気項の相安定性への寄与が規則度に応じて違っていることを示唆しており、空孔導入時にも何らかの磁性の変化を惹起させることが推測された。

#### 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 4 件)

1. 村上恭和、新津甲大、谷垣俊明、朴賢洵、貝沼亮介、進藤大輔 「天然の界面が示す磁性 電子線ホログラフィーによる解析」 (査読有) *顕微鏡* **51** (2016) (URL: [http://www.microscopy.or.jp/magazine/51\\_1/51\\_1j08ym.html](http://www.microscopy.or.jp/magazine/51_1/51_1j08ym.html))

2. Toshiaki Tanigaki, Ken Harada, Yasukazu Murakami, Kodai Niitsu, Tetsuya Akashi, Yoshio Takahashi, Akira Sugawara, Daisuke Shindo. "New trend in electron holography" (査読有) *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** (2016) 244001. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/49/24/244001>)

3. Y. Kimura, X. Xu, K. Niitsu, T. Omori, R. Kainuma. "Martensitic Transformations and Superelastic Behavior at Low Temperatures in  $Ti_{50-x}Ni_{40+x}Cu_{10}$  Shape Memory Alloys" (査読有) *Materials Transactions*, **57** (2016) 269. (DOI: <http://doi.org/10.2320/matertrans.MB201504>)

4. K. Niitsu, Y. Kimura, X. Xu, R. Kainuma. "Composition Dependences of Entropy Change and Transformation Temperatures in Ni-rich Ti-Ni System" (査読有) *Shape Memory and Superelasticity* **1** (2015) 124. (DOI: 10.1007/s40830-015-0023-2)

〔学会発表〕(計 17 件)

1. 新津 甲大、谷垣 俊明、許 晶、村上 恭和、貝沼 亮介、進藤 大輔 「Ni50Mn20In30 ホイスラー合金における逆位相界面を介した磁区構造の幾何学的転移」日本金属学会第157回大会、九州大学（福岡県福岡市）(2015.9.16-2015.9.18)

2. 村上恭和、新津甲大、谷垣俊明、貝沼亮介、朴賢洵、進藤大輔 「規則合金に生じた逆位相境界からの磁束密度測定」 日本金属学会第157回大会、九州大学(福岡県福岡市) (2015.9.16-2015.9.18)

3. 貝沼亮介、新津甲大、許晶、梅津理恵、大森俊洋 「形状記憶合金の極低温域における超弾性」(基調講演)日本金属学会第157回大会、九州大学(福岡県福岡市) (2015.9.16-2015.9.18)

4. Y. Murakami, K. Niitsu, T. Tanigaki, R. Kainuma, H. S. Park, D. Shindo "TEM STUDIES OF STRUCTURE AND MAGNETISM IN THERMALLY-INDUCED ANTIPHASE BOUNDARY" International Conference on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials (PTM2015), Whistler, BC, Canada (2015.6.28-2015.7.3)

5. 村上恭和、新津甲大、谷垣俊明、貝沼亮介、朴賢洵、進藤大輔 「逆位相境界で増強される強磁性 (Ferromagnetism developed by antiphase boundaries)」日本顕微鏡学会第71回学術講演会、京都大学(京都府宇治市) (2015.5.13-2015.5.15)

他 12 件

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称：粒子線装置、観察法、および回折格子  
発明者：原田 研、鳶田恵子、新津甲大  
権利者：同上  
種類：特許権  
番号：特願 2016-083746  
出願年月日：2016年04月19日  
国内外の別：国内

名称：バイプリズム装置、および荷電粒子線装置  
発明者：原田 研、鳶田恵子、新津甲大  
権利者：同上  
種類：特許権  
番号：特願 2015-251027  
出願年月日：2015年12月24日  
国内外の別：国内

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

新津 甲大 (NIITSU KODAI)  
国立研究開発法人理化学研究所・創発物性  
科学研究センター・特別研究員  
研究者番号：90733890