

Fe-Niインバー合金のマルテンサイト変態に及ぼす 粒子サイズ効果

Size Effect on Martensitic Transformation Behavior in Fe-Ni Invar Alloys

相川芳和*

Yoshikazu Aikawa

Synopsis: I have investigated the size effect on martensitic transformation (Ms) temperature and its kinetics in Fe-30at.%Ni ribbon and powder specimens. From the results of temperature dependences on magnetic susceptibility of the powder and ribbon specimens, the Ms temperature of the ribbon specimen with its average grain size of 20 μ m was almost equal to those of the single crystal and bulk specimens obtained in previous study¹⁾. On the other hand, the powder specimen with its size of 5 μ m did not show an athermal Ms but showed an isothermal Ms after holding for about 10⁴ s at 205 K. The athermal Ms was considered to be suppressed by the decrease of grain size if the each grain did not have grain boundaries. In addition, the driving force and cluster size to start Ms by using previous model¹⁾ was estimated.

Key words: martensitic transformation , Fe-30at.%Ni , powder , isothermal transformation , cluster size

1. 緒言

マルテンサイト変態は、固相-固相間の1次相転移として、結晶学的、速度論的および熱力学的観点から種々の研究がなされ、基本的特徴が明らかにされてきた。同時にマルテンサイト変態が構造材料である鋼中で最初に見出されたことからわかるように、マルテンサイト変態を利用した組織制御の研究は工業的にも非常に重要な課題となっている。このため、インバー合金のマルテンサイト変態挙動に関する研究も様々にとり行われているとともに、静水圧、磁場、一軸応力などの外場(External Field)の影響についても明らかにされてきている。Kakeshitaらはインバー系合金のマルテンサイト変態温度に及ぼす磁場効果、静水圧の効果等について明らかにしており、外場を加えることにより、マルテンサイト変態開始温度さらには変態挙動(等温変態・非等温変態)そのものが大きく変化することを明らかにした²⁾。

しかしながら、このように実用上および学問的にも関心がもたれているマルテンサイト変態にはまだ数多くの未解決な問題がある。そのような問題の1つとしてマルテンサイト変態に及ぼす試料サイズ効果の問題がある³⁾⁴⁾。これまで、物質のサイズがナノサイズまで小さくなると、物質の自由エネルギーに対する表面エネルギーの割合が無視できなくなり、融点の低下や、自発的合金化などの非常に興味深い現象が起こりうるということが報告されている⁵⁾⁶⁾。例えば

Buffatらは、ナノ粒子サイズのAu,Agにおいて融点が低下することを見出しており、この現象を表面エネルギーの効果から考察している⁷⁾。また、HayakawaらはZrO₂のマルテンサイト変態開始温度が微細粒子において低下することを見出している⁸⁾。

本研究では、Fe-30at.%Niインバー合金について、ガスアトマイズ法により作製した数 μ mサイズの粉末粒子、バルク試料、およびメルトスパン法により作製した急冷薄帯試料を用いて、マルテンサイト変態挙動に及ぼすサイズ効果について調査した。さらに、マルテンサイト変態挙動に特異性が見られた粉末粒子においては、時間-温度-変態線図(TTT図)を作成し、得られたC曲線に対してKakeshitaらのモデルを用いて解析し、Fe-30at.%Niの5 μ m粉末試料のマルテンサイト変態を引き起こすための駆動力およびクラスターサイズを評価した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

本研究では、Fe-30at.%Niにおけるマルテンサイト変態に及ぼすサイズ効果を検討するために、粉末、バルクおよび薄帯の三種の試料を作製した。

粉末試料はガスアトマイズ法により作製し、20 μ m篩により分級したのち気流分級処理を施し、平均粒径5 μ mの微粉末試料を得た。

* 粉末事業部 粉末営業部 シンガポール事務所長、博士(工学)

また同時に、アトマイズ開始前に坩堝内の溶湯を採取することにより、バルク試料を得た。

薄帯試料は、メルトスパン法により作製した。メルトスパン法は、回転する金属ロール上に溶湯を落下させることにより急冷凝固薄帯を得る手法であり、アモルファス金属の作製等で広く使用されている。本実験におけるメルトスパン条件は、直径300mmのCu製単ロールを用い、周速15.7m/sとした。

2.2 X線回折

各試料の室温および熱履歴を与えた後の結晶構造をX線回折により確認した。回折装置は株式会社リガクのRINT-2000を用い、線源はCuK α とし、管電圧、管電流はそれぞれ40KV,200mAとした。スリット幅は発散スリットを0.5°、散乱スリットを0.5°、受光スリットを0.15mmとし、2 θ は40°から90°の範囲で測定を行った。

2.3 光学顕微鏡観察

各試料の結晶粒界の観察および結晶粒径の測定は光学顕微鏡観察により行った。バルク試料とリボン試料は化学研磨(研磨液:過酸化水素水0.1mol/L+フッ化水素酸0.03mol/L)により供試材とした。

粉末試料は、樹脂埋めにより固定しエメリー紙で研磨した後、バルクおよびリボン試料と同様の化学研磨を施した。

2.4 帯磁率測定

日本カンタムデザイン社製のSQUID(MPMS)を用いて80kA/mの磁場を印加し、帯磁率を400Kから4.2Kの冷却、加熱過程において測定した。降温及び昇温速度は1K/minとした。

2.5 磁化測定

粉末試料については、液体窒素冷却の低温ステージを用いて150Kから175Kの範囲において、1000sから10000sまで等温保持した。その後、等温保持をした粉末試料と、していない粉末試料をSQUID内に挿入して急冷し4.2Kに温度を保持し、磁場を0から5.57MA/mまで印加し磁化を測定した。

3. 実験結果

3.1 X線回折

作製した各試料の室温におけるX線回折パターンをFig.1に示す。いずれの試料も作製ままの状態での構成相はfcc単相であることが確認できた。

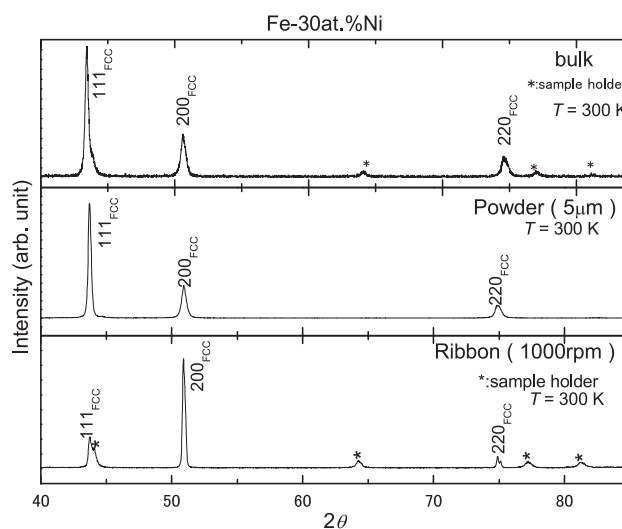


Fig.1 X-ray diffraction pattern of each specimen at room temperature.

3.2 光学顕微鏡観察

各試料の室温における断面組織を光学顕微鏡で観察した結果をFig.2(a)-(c)に示す。Fig.2(a)に示したバルク試料は等軸晶からなる多結晶構造であり、線分法により平均結晶粒径を算出したところ、66 μ mであった。Fig.2(b)に示した薄帯試料は写真上側がロール接触面であり、下側が非接触面である。ロール接触面は非接触面と比較して冷却速度が大きいと想定され、結晶粒径は若干小さかった。薄帯試料も大部分は等軸晶からなる多結晶構造であり、線分法により平均結晶粒径を算出したところ、10 μ mであった。一方、Fig.2(c)に示した粉末試料は粒界が存在せず単結晶になっていることがわかった。

次に、これらの試料のマルテンサイト変態を確認する目的で、低温ステージにより試料を冷却させながら光学顕微鏡にて観察した。Fig.3(a)およびFig.3(b)に、バルク試料についてマルテンサイト変態の発生する様子を示す。Fig.3(b)に示すように、丸印を付けた箇所には表面起伏を伴ったプレート状のマルテンサイトが生じていることがわかる。また、この時のマルテンサイト変態開始温度は219Kであった。Fe-30at.%Niについては、約223Kにおいて非熱弾性マルテンサイト変態を生じるとされており⁹⁾、本実験におけるバルク試料での変態開始温度は、その値とほぼ同等であることを確認した。

さらに、このバルク試料について、224Kで等温保持し、同様に光学顕微鏡にて観察した結果をFig.4(a)およびFig.4(b)に示す。丸印を付けた箇所については、1010s保持後に、表面起伏を伴ったプレート状のマルテンサイト変態が確認でき、 M_s 点以上の温度で等温変態することを示唆する結果となった。同様の調査をリボン試料についても行ったところ、219K付近でマルテンサイト変態を起こすことが確認された。一方、粉末試料の場合、バルクおよび

リボン試料で見られたマルテンサイト変態に伴う組織変化が確認できなかった。

3.3 冷却後のX線回折実験

前節の光学顕微鏡観察で確認されたマルテンサイトが確かにbcc構造をもつ α 相であるかを検証するため、3.2節で得られたマルテンサイト変態開始温度以下まで冷却した各試料の室温におけるX線回折パターンを確認した。その

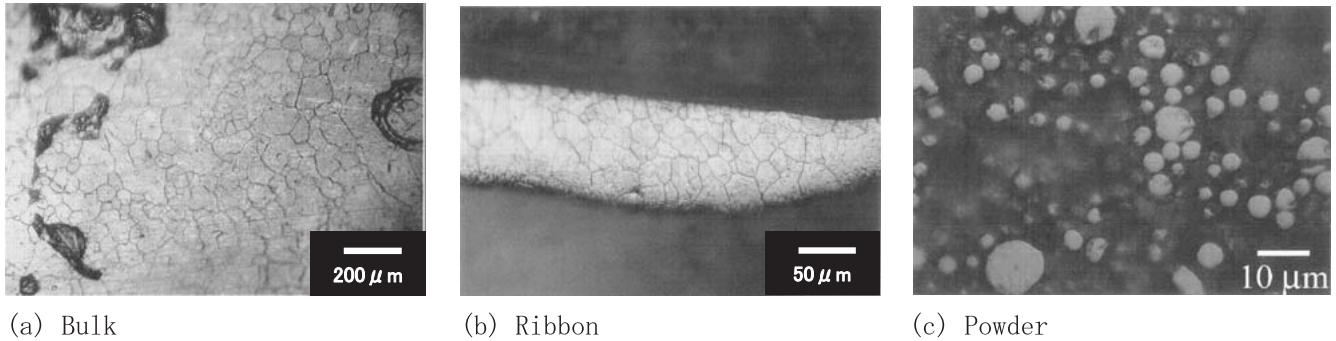


Fig.2 Cross section microstructure of each specimen.

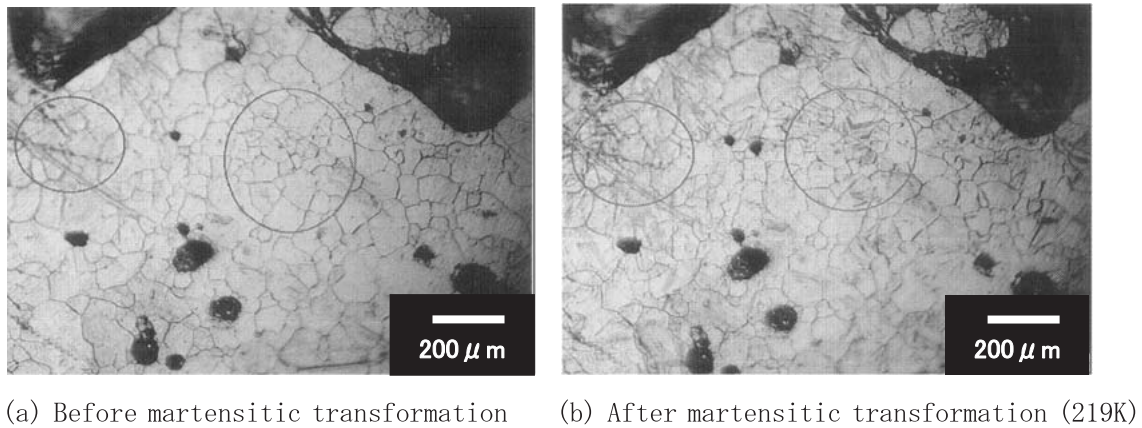


Fig.3 Cross section microstructures of a bulk specimen before and after cooling treatment.

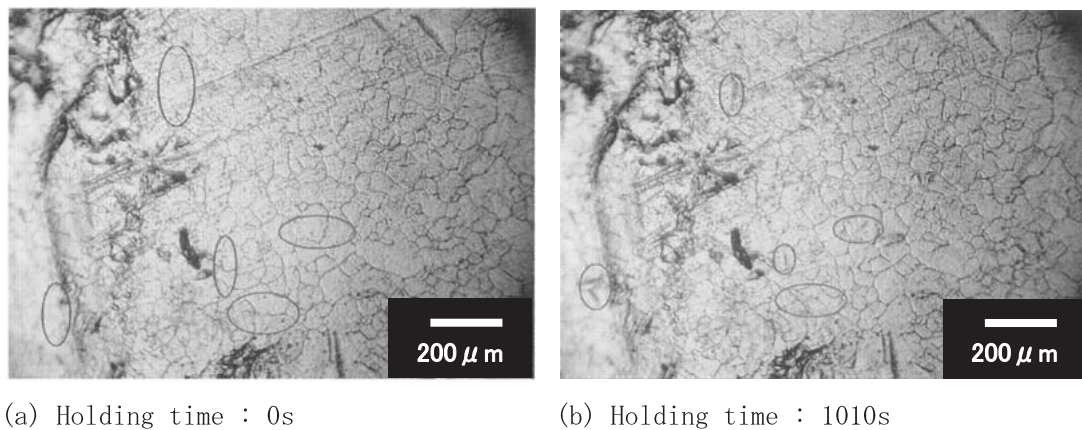


Fig.4 Cross section microstructures of a bulk specimen held for 0s and 1010s at 224K.

結果をFig.5(a)-(c)に示す。Fig.5(a),(b)に示したバルク試料とリボン試料では、冷却後にbcc構造をもつ α 相(マルテンサイト相)が存在しているのに対して、Fig.5(c)に示す粉末試料ではfcc構造をもつ γ 相のみが存在しており、マルテンサイト変態に伴うbcc構造は確認されなかった。

3.4 帯磁率測定

各試料のマルテンサイト変態に伴う帯磁率変化を調べるため、帯磁率測定を行った。Fig.6(a)-(c)に、各試料の帯磁率の温度依存性($\chi-T$ 曲線)を示す。いずれの試料も350Kから4.2Kまで降温した後、再び昇温し帯磁率の変化を測定した。Fig.6(a)に示すバルク試料の $\chi-T$ 曲線は、冷却に伴って帯磁率は単調に増加し、冷却過程の219Kにて帯磁率曲線に折れ曲がりが見られ、その後100K以下で帯磁率はほぼ一定になった。一方、昇温過程では、帯磁率はわずかに単調減少した。219Kにおける冷却過程の帯磁率の増加はマルテンサイト変態の開始による磁化の増加によるものと考えられ、このことは3.2節と3.3節に示した光学顕微鏡観察とX線回折パターンの結果と一致する。また、降温過程と昇温過程における帯磁率の変化の違いは、 γ 相よりキュリー温度の高い α 相がマルテンサイト変態により生じたためであると考えられる。

リボン試料についても、Fig.6(b)に示すとおり、 $\chi-T$ 曲線の挙動はバルク試料と同様であり、マルテンサイト変態に伴う磁化の変化は218Kにて観察された。

一方、Fig.6(c)に示す粉末試料における $\chi-T$ 曲線はバルクおよびリボン試料の挙動とは異なっており、冷却過程における折れ曲がりが見られず、極低温までマルテンサイト変態しないことを示唆する結果となった。しかしながら、冷却過程および昇温過程の $\chi-T$ 曲線にはごくわずかなヒステリシスが認められる。これは粉末試料においては、バルク試料やリボン試料で見られた非等温マルテンサイト変態を生じず、等温マルテンサイト変態が生じているために、帯磁率の測定過程で時間経過に伴って磁化量が変化しただものと考えられる。そこで、この粉末試料に対して、各温度で一定時間等温保持することにより生成するマルテンサイト量を磁化測定により調査することにした。

3.5 磁化測定

150-175Kの温度範囲にて等温保持した粉末試料の4.2Kにおける磁化曲線の一例として175Kにおける結果をFig.7に示す。他の温度についてもFig.7と同様に、保持時間の増加に伴い磁化が増加していた。ここで、磁化曲線の高磁場側を外挿して印加磁場が0 MA/mのときの磁化の値を自発磁化とする。このようにして求めた各等温保持条件における自発磁化をTable 1に示す。さらに、自発磁化の保持時間依存性をFig.8に示す。図からわかるようにいずれの温度においても時間とともに自発磁化が増加していることがわかる。今回、この結果を用いてマルテンサイト変態量を決定することにした。このためにはマルテンサイト

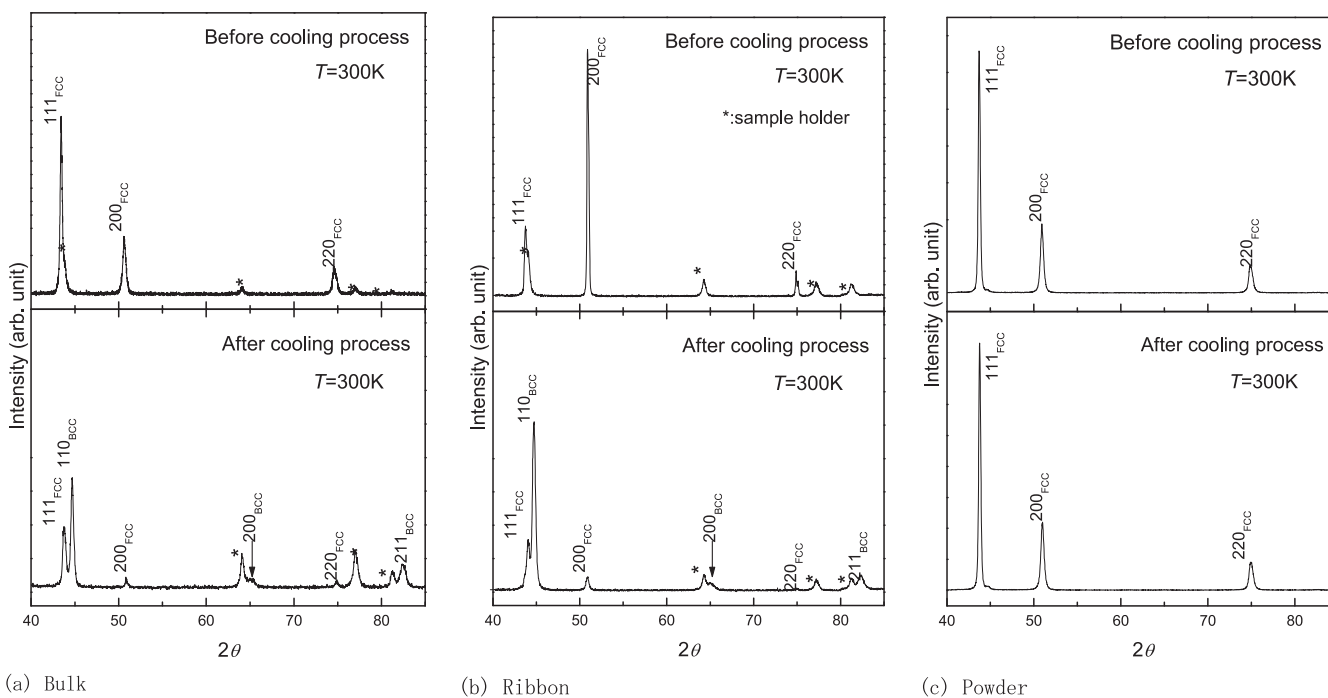


Fig.5 X-ray diffraction pattern of each specimen at room temperature and after cooling process.

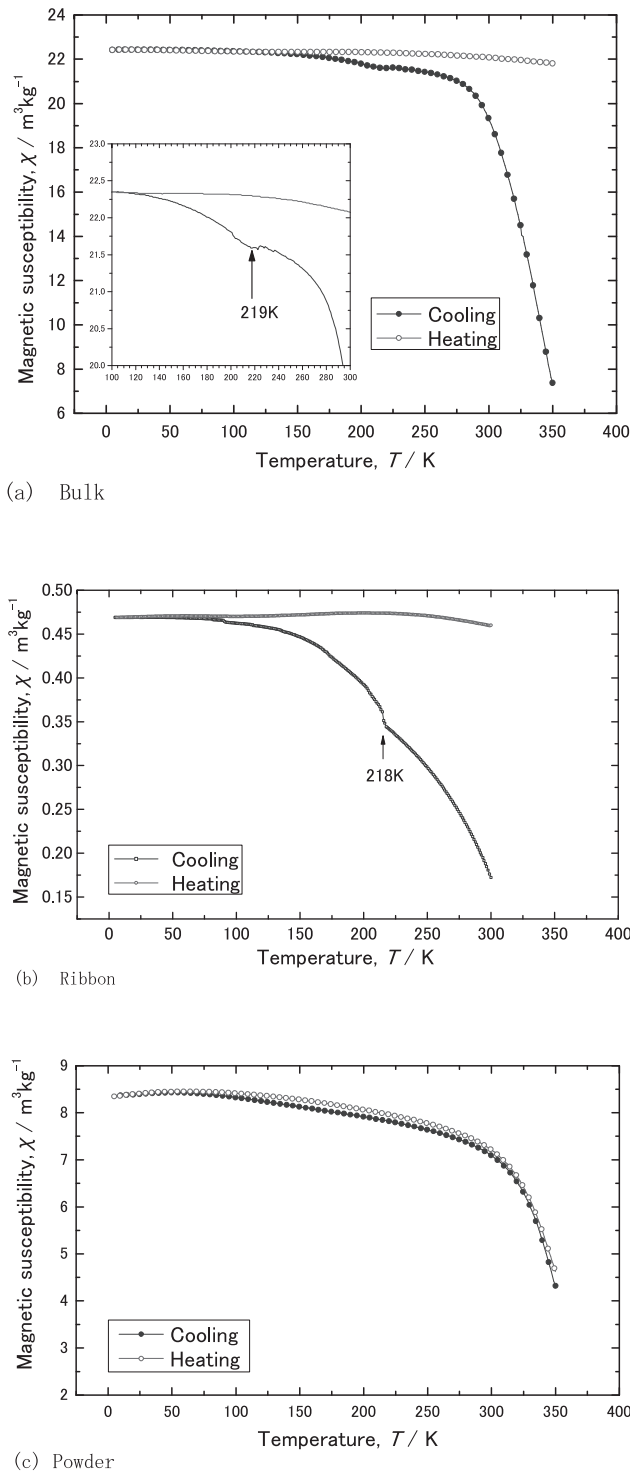


Fig.6 χ-T diagram of each specimen.

相および母相単相の自発磁化の値を求める必要があるが、Fe-30at.%Ni合金のマルテンサイト相単相は得ることができない。しかしながら、これまでの研究によりFe-Ni系合金のマルテンサイト相(α相)の自発磁化のNi置換量依存性が報告されており¹⁰⁾、その値を外挿することでα相の自発磁化の値を求めることができる。一方、母相(γ相)の自発磁化は粉末試料を急冷し、母相を凍結したまま磁化測定を行うことにより求めることができる。これらのα相および

γ相の自発磁化の値と等温保持後における試料の自発磁化の値を求め、(1)式に当てはめて試料中のマルテンサイト生成量m(%)を求めた。

$$M_0 = M_0^m \times \left(\frac{m}{100}\right) + M_0^p \times \left(1 - \frac{m}{100}\right) \quad (1)$$

$$m(\%) = \left(\frac{M_0 - M_0^p}{M_0^m - M_0^p}\right) \times 100$$

ここで M_0 、 M_0^p および M_0^m はそれぞれ等温保持後(母相であるγ相およびマルテンサイト相であるα相の混合状態)の試料、γ相およびα相の自発磁化である。 M_0^p の値は、Fe-30at.%Niの粉末試料を4.2Kまで急冷して磁化曲線を測定して求めた(Fig.9)。

この結果から高磁場側の磁化の値を外挿して求めた自発磁化は、 $1.16 \mu_B/\text{atom}$ であった。なお、この値はFig.10に示したスレーターポーリング曲線上の値(図中のFe-NiおよびFe-Ni(粉末))と矛盾していないことがわかる。また、 M_0^m の値は、純FeにNiを置換した場合のα相の自発磁化の変化を外挿して $1.94 \mu_B/\text{atom}$ を得た。これらの結果より、マルテンサイト生成量3%($1.315 \mu_B/\text{atom}$)の保持時間を求め、それにより得られたTTT(time-temperature-transformation)曲線をFig.11に示す。図からわかるように、約160K付近がノーズとなっており、これは典型的な等温マルテンサイト変態における挙動と同じである。そこで次章ではこの等温マルテンサイト変態のカイネティクスについてKakeshitaらのモデルを用いて定量的な解析を試みることにする。

4. 考察

前節で得られたFe-30at.%Niの5μmの粉末試料のマルテンサイトの核生成と時間の関係をKakeshitaらの理論¹¹⁾に基づいて解析を試みる。

Kakeshitaらはマルテンサイト変態は一次相転移でよく知られているポテンシャルバリアーを粒子(原子・電子)が熱活性化により超えると仮定し、マルテンサイト変態が起きる確率を計算した。またその確率の逆数(P^{-1})で潜伏時間が評価できると考え(2)式を提唱した。

$$P^{-1} = A^{-1} \cdot \exp\left(\frac{m^* \Delta}{k_B T}\right) \cdot \exp\left\{B \cdot \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)\right\} \quad (2)$$

ここでAならびにBは $f(N, m, n, n^*)$ ならびに $N - m^*$ を表す。 N と n^* はそれぞれ全粒子数およびマルテンサイト変態を開始させることのできるクラスターを構成する最小の粒子数である。 $f(N, m, n, n^*)$ は、m個の励起粒子中で、n個の粒子により構成されるクラスターができる「場合の数」を表

Table 1 Spontaneous magnetization at each temperature (μ_B/atom)

	150K	160K	165K	170K	175K
1000s	1.297	1.314	1.316	1.312	1.295
3000s	1.306	1.326	1.322	1.323	1.316
10000s	1.322	1.381	1.369	1.353	1.330

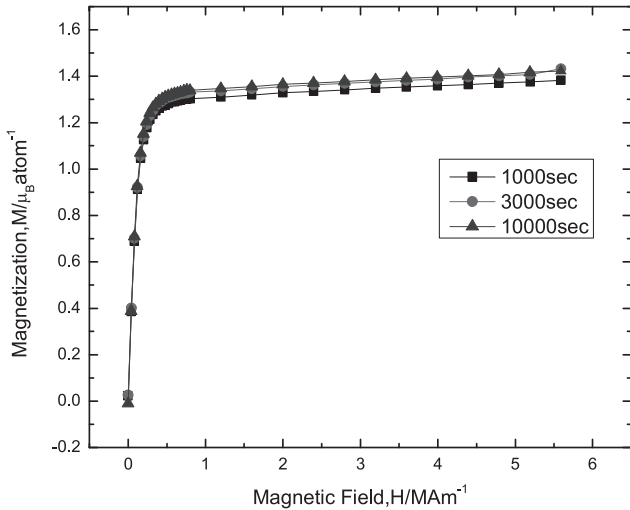


Fig.7 Magnetization curve at 4.2K after isothermal holding at 175K.

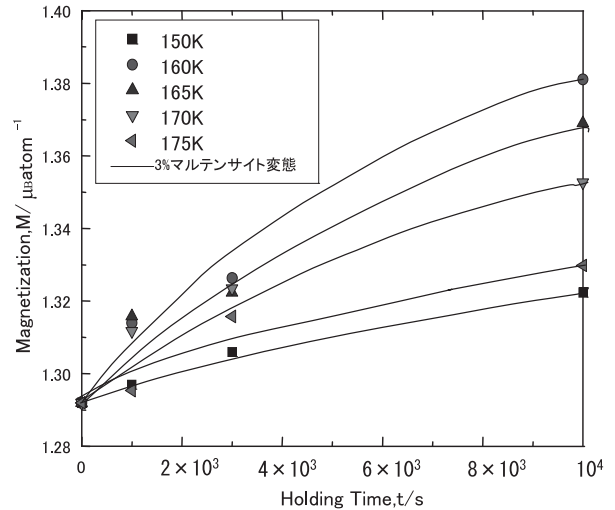


Fig.8 Effect of magnetization of isothermal treatment holding time at each temperature.

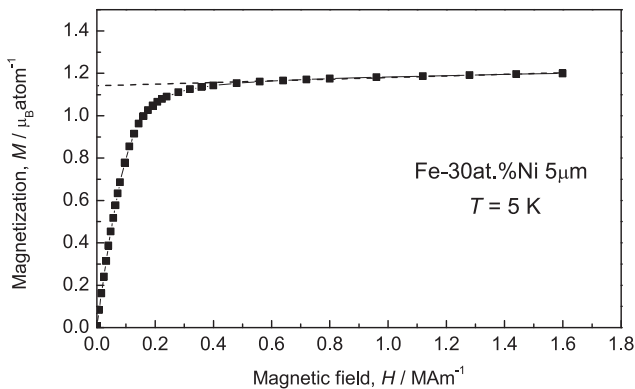


Fig.9 Magnetization curve of a Fe-30at.%Ni powder(5 μm).

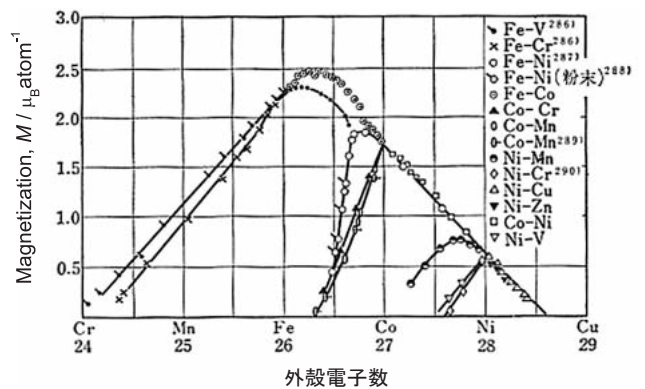


Fig.10 Slater-Pauling curves of binary alloys.

す。この式を用いてFig.11のTTT図にフィッティングすることにより(2)式中のパラメーター (A, m, B) およびマルテンサイト変態を起こすための駆動力(δ)を評価した。その結果、

$A^{-1} = 8.39 \times 10^{86}$, $m^* = 57$, $B = 793$, $\delta = 5.6 \text{ kJ/mol}$ の値を得た。ただし δ を求める際の $\Delta G(T)$ はL.Kaufmanらによって導かれた式¹²⁾を利用した。

求めた m^* と室温でのFe-30at.%Niの格子定数 $3.575 \times 10^{-10} \text{ m}$ を用いて計算すると、マルテンサイト変態を引き起こさせるクラスターのサイズは一辺0.9nmの立方体であると推測される。

次に、本研究において、粉末試料では、マルテンサイト

変態が等温変態により進行しており、バルク試料やリボン試料で見られる非等温変態と異なる挙動を示した要因について考察する。

一般的に、試料サイズが異なることにより、相変態温度が変化する原因としては表面エネルギーの効果が考えられる。そこで今回用いた試料の表面エネルギーと変態駆動力を見積った。典型的なFe基合金のマルテンサイト変態の変態駆動力 ΔG は $\sim 1 \text{ kJ/mol}$ ($\sim 10^9 \text{ J/m}^3$)であり、表面自由エネルギー S は $\sim 1 \text{ J/m}^2$ である。これらの値より $\Phi 1 \mu\text{m}$ の球状粒子の ΔG と S を見積もると ΔG , S はそれぞれ $\sim 10^{-8} \text{ J}$ 、 $\sim 10^{-12} \text{ J}$ であり $\Delta G \gg S$ である。

このことは、本実験で用いた粉末試料においてマルテン

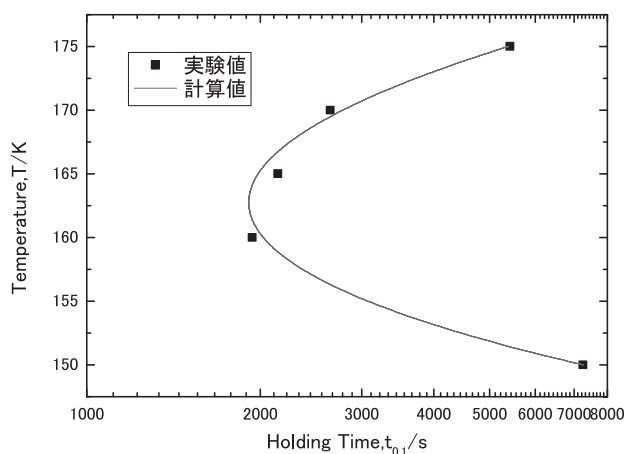


Fig.11 TTT curve on martensitic transformation of Fe-30at.%Ni powder(5 μ m).

サイト変態が抑制されたことは表面自由エネルギーの増加では説明できないことを示唆している。

ところで今回測定したFe-Ni合金バルク試料の非等温マルテンサイト変態が不均一核生成によるものであれば、その核生成サイトは結晶粒界、転位が考えられる。本実験で用いた粉末試料は、ガスアトマイズで作製された非常に微細均一な粉末でかつ単結晶粒子であることから、不均一核生成サイトになりうる結晶粒界および転位がほとんど存在しないと推定できる。

以上のことから、本実験で用いた微粉末試料は不均一核生成に必要な核生成サイトが他の試料と比較して極端に少なく、そのことによりマルテンサイト変態挙動が等温変態に変わったと推定される。この仮説の検証のためには、Fe-30at.%Niにおける非等温変態時の核生成サイトの同定、単結晶粉末における粒子サイズの影響、単結晶微粒子における内部歪の影響等、種々の研究が必要であると考えられる。

5. 結言

本研究において行った実験および解析から以下のことがわかった。

(1)ガスアトマイズ法により作製した平均粒径5 μ m程度の単結晶の粉末粒子は、多結晶バルク試料やリボン試料で見られたマルテンサイト変態が確認されず、極低温までfcc相が凍結されることがわかった。また、等温保持実験の結果から、前記粉末試料は等温変態によりマルテンサイト変態が進行することを明らかにした。試料サイズの減少がマルテンサイト変態過程に及ぼす要因は現時点で十分に明らかではないが、本実験で用いた微粉末試料は不均一核生成に必要な核生成サイトが極端に少ないことに起因していることが推察された。

(2)本研究で用いたFe-30at.%Niの粉末試料で得られたTTT図をもとにKakeshitaらのモデルを用いて、Fe-30at.%Niの5 μ m粉末試料のマルテンサイト変態を引き起こすための駆動力およびクラスターサイズを見積もると、変態駆動力は約5.6kJ/molで、核生成するクラスターのサイズは一辺約0.9nmの立方体であると推測された。

参考文献

- 1) T. Kakeshita *et al.* : Materials Transactions, JIM 34 (1993), 423-428.
- 2) T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Funada and M. Date : Acta Metall., 33(1985), 1381.
- 3) J.G. Lee, H.Mori and H.Yasuda : Journal of Materials Research, 20 (2005), 1708-1721.
- 4) 高橋峻 : 大阪大学工学部卒業論文 (2007) .
- 5) 保田英洋 : 日本物理学会誌, 63(2008), 837.
- 6) M. Takagi: J.Phys.Soc.Jpn.,9 (1954), 359.
- 7) Ph. Buffat and J.P. Borel : Physical Review A, vol13(1976), 2287-2298.
- 8) J.H. Pee and M. Hayakawa: J.Phys.IV France (2003), 112.
- 9) Kati *et al.*: J.Phys.Soc.Japan, 27(1962).
- 10) R.A.Reck and D.L.Fry: Phys.Rev., 184(1969), 492-495.
- 11) T.Kakeshita *et al.*: Mater.Trans.JIM, 34(1993), 415.
- 12) L.Kaufman and M.Cohen: Trans.AIME, 206(1956), 1393.

■ 著者



相川 芳和