

中性子回折による パーメンジュール合金の高温相変態解析

佐藤李行^a, 河原幸汰^b, 富田俊郎^c, 星川晃範^c, 鈴木 茂^d, 佐藤成男^{b*}

Phase Transformation Analysis at High Temperature of Permendur Alloys by Using Neutron Diffraction

Riyuki SATO^a, Kota KAWAHARA^b, Toshiro TOMIDA^c, Akinori HOSHIKAWA^c,
Shigeru SUZUKI^d and Shigeo SATO^{b*}

^a Faculty of Engineering, Ibaraki University

4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan

^b Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University

4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan

^c Frontier Research Center for Advanced Atomic Sciences, Ibaraki University

162-1 Shirakata, Tokai, Ibaraki 319-1106, Japan

^d Micro System Integration Center, Tohoku University

2-1-1 Katahira, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

(Received 6 January 2024, Revised 23 January 2024, Accepted 24 January 2024)

Time-of-flight (TOF) neutron diffraction measurements were performed to analyze the phase transformation temperatures and phase fractions in the intercritical region of a permendur alloy with a Co composition reduced to about 25%, and with solute Mn and C. By comparing neutron diffraction patterns during heating and cooling, it was confirmed that the phase transformation temperature during cooling shifted to lower temperature. When observing phase transformation at high temperatures by neutron diffraction measurements, it is necessary to consider the change in diffraction intensity due to the Debye-Waller factor with temperature change. In this study, the influence of the Debye-Waller factor was experimentally defined, and the phase fraction in the intercritical region was analyzed using the intensities of strongest reflection corrected with the influence of the Debye-Waller factor. As a result, the change in phase fraction was successfully analyzed with a time resolution of 10 seconds during heating. Moreover, the theoretical phase transformation temperatures of the equilibrium state were compared with those of the non-equilibrium state, and the differences between the two were verified. The theoretical phase transformation temperatures in equilibrium state were found to deviate significantly from the non-equilibrium phase transformation temperatures observed in the neutron diffraction measurements.

^a 茨城大学工学部 茨城県日立市中成沢町 4-12-1 〒 316-8511

^b 茨城大学大学院理工学研究科 茨城県日立市中成沢町 4-12-1 〒 316-8511 *連絡著者: shigeo.sato.ar@vc.ibaraki.ac.jp

^c 茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター 茨城県那珂郡東海村大字白方 162-1 〒 319-1106

^d 東北大学マイクロシステム融合研究開発センター 宮城県仙台市片平 2-1-1 〒 980-8577

[Key words] Permendur alloy, Neutron diffraction, Debye-Waller factor, Phase transformation temperature, Phase fraction

Fe : Co の組成比が 1 : 1 の一般的なパーメンジュール合金に対し、Co 組成を 25% 程度まで減らし、かつ Mn と C を含むパーメンジュール合金について、相変態温度と二相域における相分率を解析するため、飛行時間 (TOF : Time-Of-Flight) 型中性子回折測定を行った。昇温中と降温中の中性子回折パターンを比較すると、降温過程の相変態温度は低温側へのシフトが確認された。中性子回折測定を用いて相変態現象を観察する場合、温度変化に伴うデバイワラー因子による回折強度の変化を考慮する必要がある。本研究では、実験的にデバイワラー因子の影響を定義し、最強反射を利用した相分率解析を試みた。その結果、昇温過程にて、10 秒の時間分解能で相分率の変化を解析することに成功した。また、平衡状態の理論相変態温度と比較し、非平衡状態の相変態温度との違いを検証した。平衡状態における理論相変態温度は中性子回折測定で観察された非平衡状態の相変態温度と著しい乖離があることが確認された。

[キーワード] パーメンジュール合金、中性子回折、デバイワラー因子、相変態温度、相分率

1. はじめに

パーメンジュール合金 (Fe-49Co-2V 合金) は、純鉄よりも高い飽和磁束密度を持つ軟磁性合金である。小型・高出力モーター、高磁力が必要な電磁弁、アクチュエーターに使用されている。一方、従来のパーメンジュール合金は Fe と Co の組成割合がおおよそ 1 : 1 であるため、Co を多量に含むことによる価格の高さ、B2 型規則構造を形成すると脆くなり加工性が悪いことが課題である¹⁾。このため Co の組成比を低減することが望まれている。ところでボーア磁子数と原子番号の関係を示す Slater-Pauling 曲線²⁾より、ボーア磁子数の最大が Fe : Co = 1 : 1 より Fe rich 側にある。つまり、パーメンジュール合金の飽和磁束密度はコバルト組成を 20 ~ 30% 程度まで減らしてもおおよそ保たれ、製造コスト削減と延性向上を同時に実現できる。ただし、Co 減量とともに結晶磁気異方性が大きくなり、飽和磁束密度に要する外部磁場が大きくなる懸念がある。

Fig.1 に Fe 単結晶の磁化曲線を示す³⁾。外部

から磁場をかけた際、 $\langle 100 \rangle$ 方向は他の結晶方位に比べ小さい外部磁場で飽和磁束密度に到達し、 $\langle 100 \rangle$ 方向が磁化容易軸であることを示している。結晶磁気異方性の影響を低減する方法として、磁化方向に対し磁化容易軸に結晶方位を揃える集合組織制御が挙げられる。集合組織は結晶粒の結晶方位がほぼ揃っている組織であり、圧延等の加工や焼鈍等の再結晶により形成される。エネルギー効率の観点から小さい外部磁場で飽和磁束密度に到達する材料が望ましく、磁化容易軸方向である $\langle 100 \rangle$ 方向に結晶方

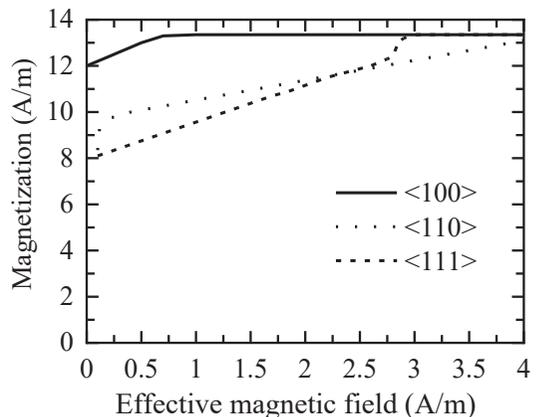


Fig.1 Magnetization curves of Fe single crystal³⁾.

位を制御した集合組織制御が望まれる。ただし、銅や Fe-Ni 合金等の FCC 金属の場合、圧延や再結晶により板面に〈100〉を持つ集合組織の制御は可能⁴⁾であるが、鉄鋼等の BCC 金属では困難である。ところで、Si を 3% 程度含む珪素鋼板に対する集合組織制御に関する研究では、BCC (α) 相と FCC (γ) 相の二相共存領域温度で真空中焼鈍を行うことにより $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態を生じさせ、その相変態に伴う再結晶駆動力を活用した〈100〉を持つ集合組織制御がなされている⁵⁻⁸⁾。Co を減量したパーメンジュール合金においても相変態を活用した集合組織制御が期待される。この場合、相変態温度、さらに二相域における相分率の温度依存性を正確に見積もる必要がある。

熱力学平衡計算より、相変態温度、および相分率を求める方法として CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) 法⁹⁾が利用されている。CALPHAD 法は実験データの熱力学的解析から相平衡を求め、多元系状態図を予測する。しかし、平衡状態の計算であるため、実プロセスにおける非平衡状態の相変態温度から乖離が生じ、さらに合金元素種が増えるにつれ精度が低下する。一方、実験的に相変態温度を求める方法として、熱膨張率測定が利用されている。相変態に伴う、膨張または収縮により相変態開始温度、終了温度を求めることができる。ただし、多相組織においては相分率を精度よく求めることは難しい。実験的に相変態と相分率解析を行うには、高温下の回折実験が望ましい。回折パターンの変化をもとに、非平衡状態における相変態温度、相分率を解析することができる。特に線源として中性子を利用することで、数 mm 厚さの金属材料を透過させ、昇温中に生じる表面酸化の影響を無視した回折測定が可能

である。中性子回折は角度分散型と波長分散型に大別されるが、波長分散型は角度走査の必要がないため、瞬間ごとの回折パターンを得ることができる。波長分散型の中性子回折法は飛行時間 (TOF : Time-Of-Flight) 型中性子回折測定である。TOF 型中性子回折はパルス状に発生した白色中性子に対し、波長分散型中性子回折を行う。波長分散は中性子のド・ブローイ波の関係を利用する。

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{ht}{mL} \quad (1)$$

ここで、 λ , m , v はそれぞれ中性子の波長、質量、速度であり、 h はプランク定数である。中性子の速度はパルス線源から検出器までの中性子の飛行距離 L に対する飛行時間 t より求められ、(1) 式のように飛行時間から波長が求められる。固定された検出器の散乱角を 2θ とすると、Bragg の式より、回折が生じる面間隔 d は次式で表される。

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{1}{2\sin\theta} \frac{ht}{mL} \quad (2)$$

J-PARC (Japan Proton Accelerator Research Complex) の MLF (Materials and Life Science Facility) ではパルス中性子が 25 Hz で飛来し、パルスごとの回折パターンが得られる。このため、温度変化に伴う動的な相変態現象を連続的に観察できる。

本研究では、Co を減量し、Mn, C を含むパーメンジュール合金の高温相変態現象を定量的に取り扱うため、TOF 型中性子回折により相分率の温度変化を解析する。中性子回折における金属材料の相分率解析を行う場合、集合組織の影響を考慮するため、一般に Rietveld-texture 解析が利用される¹⁰⁻¹⁴⁾。Rietveld-texture 解析は低強度の高次反射を解析に利用する必要があるた

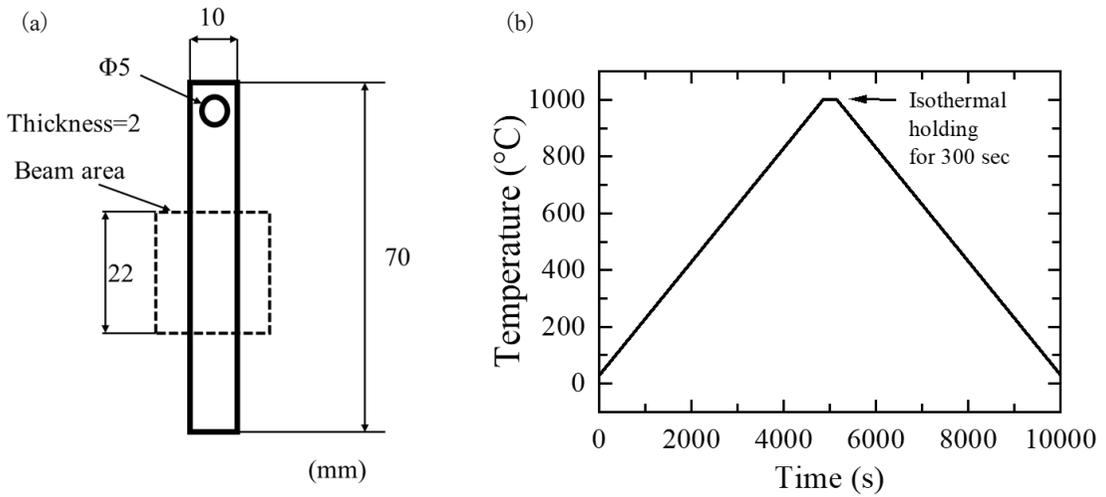


Fig.2 (a) Sample shape for neutron diffraction. Size and position of the neutron beam are indicated by the dashed line. (b) Annealing condition used in this study.

め、積算時間を短くすることができない。そこで、短時間測定を可能とするため最強反射を利用した相分率解析を試みる。なお、温度変化に伴うデバイーワラー因子による回折強度の変化に対して、実験的にその影響を除外して回折強度を見積もった。また、CALPHAD 法から求められる平衡状態の相変態温度と比較し、非平衡状態の相変態温度との違いを検証する。

2. 実験・解析

Co を減量したパーメンジュール合金の組成は Fe-25Co-1Mn-0.1C (mass%) 合金とした。TOF 型中性子回折測定は J-PARC MLF の BL20 (iMATERIA 回折計) にて実施した。実験時の J-PARC の陽子ビーム出力は 800 kW であった。Fig.2 (a) に示す試料形状に対し、22 mm×22 mm の中性子を照射した。試料のビーム照射領域内にスポット溶接した R 型熱電対にて温度制御を行い、室温から 1000°C まで 0.2°C /s で昇温し、1000°C にて 300 s 保持後、0.2°C /s で降温した (Fig.2 (b))。試料は Ar 雰囲気とした透明石

英ガラス製のチャンバー内に固定され、チャンパー外部から赤外線加熱を行った (Fig.3)。なお、赤外線加熱炉は入射中性子と検出器への回折中性子を塞がないようにレイアウトしている¹⁵⁾。中性子回折パターンは 10 秒ごとに積算し、解析に供した。

CALPHAD 法による熱力学計算には、熱力学平衡計算ソフトウェアである Thermo-Calc (Database : TCFE11) を利用し、温度-相分率の平衡状態図を求めた。

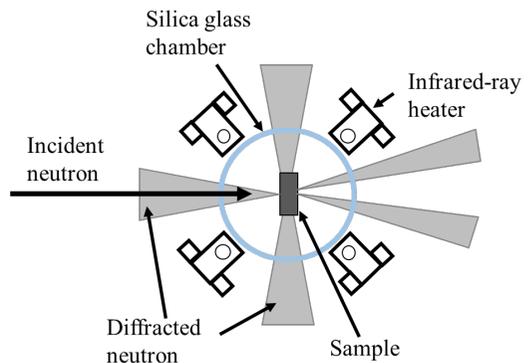


Fig.3 Top view of heating system for neutron diffraction at iMATERIA.

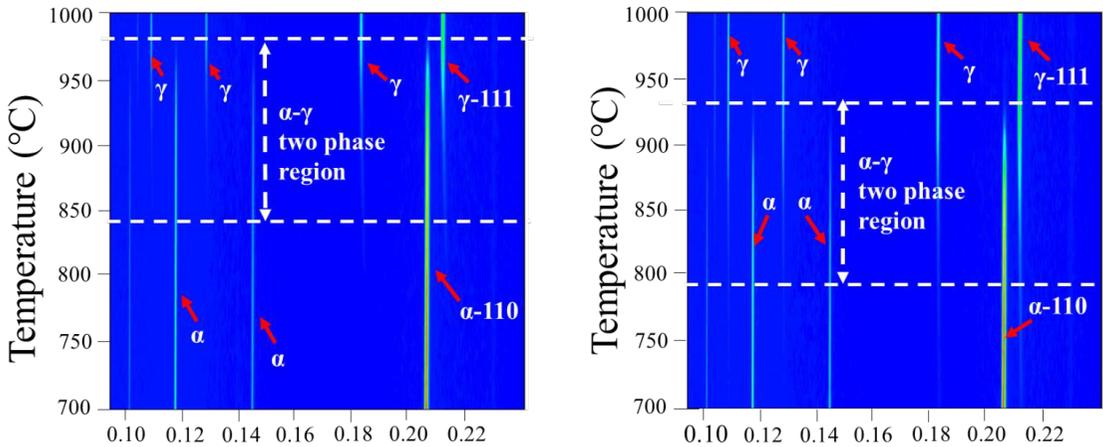


Fig.4 Phase transformation observed by neutron diffraction (a) with increasing and (b) decreasing temperature.

3. 結果と考察

3.1 昇温, 降温中の中性子回折パターンの変化

Fig.4 (a), (b) にそれぞれ昇温中と降温中の中性子回折パターンの変化を示す. 0.2°C/s の昇温速度に対し, 10 秒ごとの積算データであるため, 2°Cステップにて表示している. 横軸を面間隔, 縦軸を温度とし, 相変態が生じる温度域の回折パターンを表示している. パーメンジュール合金は室温でα相が安定であり, 1000°C程度の高温ではγ相が安定であるような, α→γの相変態過程が観測された. Fig.4の破線間はα-γ二相領域を示す. 昇温過程ではα→γ変態となるが, α相の回折強度は850°C付近から徐々に低下し, γ相の回折が現れた. α相の回折は980°C付近で消失した. 一方, 降温過程ではγ→α変態となるが, α-γ二相領域は低温側にシフトしている.

本研究で用いた合金試料はFe-Coを主成分とする多元系であるが, Coはγ→α変態温度への影響が小さいため, 変態温度への影響が大きいMnとの二元系状態図を用いて考察す

る. Fe-Mn系状態図¹⁶⁾をFig.5に示す. Fig.5に示す実線ABは本研究に使用した合金組成1 at%Mn(C₀)を示している. AからBに向け昇温すると, 840°C付近からα-γ二相領域に到達する. この領域において, α→γ変態が生じるためには, γ相のMn組成が拡散によりC₀からC₁となる必要がある. しかし, Mnの拡散速度は昇温速度に対し高くはないため平衡状態に至らない. その結果, γ相への変態は840°Cより高温で生じる. 逆にBからAに向け降温すると870°C付近にてα-γ二相領域に到達する. 870°C付近にてγ→α変態が生じるためには, α相のMn組成がC₀からC₂となる必要がある. しかし, 同様の理由から平衡状態に至らないため, より低温側で相変態が開始する. 以上の理由からα-γ二相領域相変態の開始と終了は昇温と降温で異なり, かつ, 拡散が必ずしも十分に進んでいない状態における相変態となるため平衡状態図が示す相変態温度とは異なる.

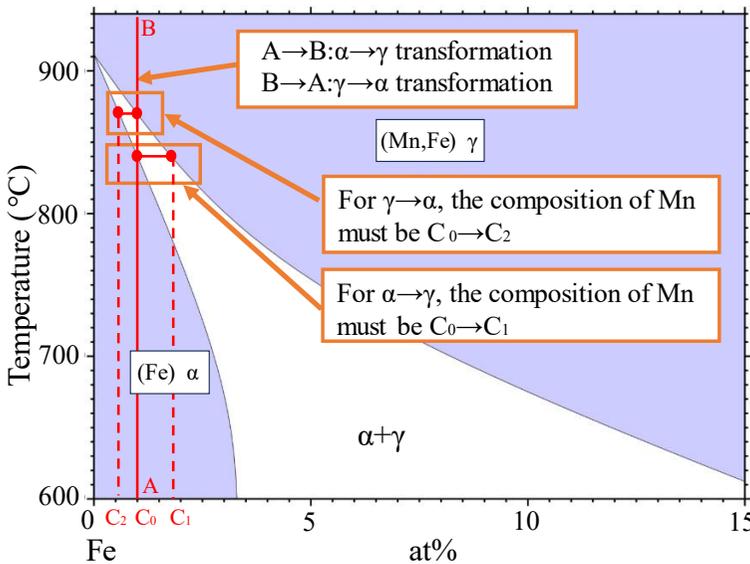


Fig.5 Fe-Mn phase diagram¹⁶⁾.

3.2 α - γ 二相領域における相分率変化の温度依存性

Fig.6 に α 相, γ 相それぞれの最強反射である 110 反射, 111 反射の積分強度について, 昇温時の温度変化を示す. 300 から 800°C の範囲では, 温度上昇とともに α 相の 110 反射強度は直線的に低下する. 800°C より高温側では γ 相の 111 反射強度が現れ, 110 反射の強度低下は著しくなる.

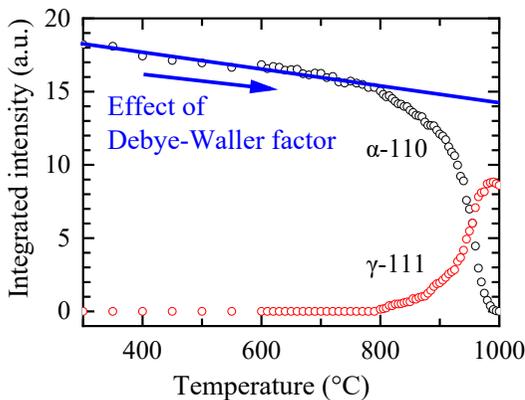


Fig.6 Variations in the integrated intensities of α -110 and γ -111 reflections with increasing temperature.

300 から 800°C の温度領域では $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態は生じていない. したがって, 温度上昇に伴う 110 反射強度の低下はデバイーワラー因子の影響による. 回折強度から相分率を求めるにはデバイーワラー因子の影響を考慮する必要がある. 300 から 800°C の温度域の 110 反射強度の減衰は直線的であるが, γ 相の回折が現れる 800°C 以上の温度域においても, デバイーワラー因子の影響による強度減衰の直線性は維持されると考えられる. つまり, 300 から 800°C の 110 反射の直線変化を 800°C 以上に外挿した場合, その外挿直線の回折強度が α 単相の回折強度の温度依存性とみなすことができる. Fig.6 には 300 から 800°C の 110 反射を直線フィットし, その直線を外挿した結果を示している. 外挿した回折強度の値を I_0^α とすると, 直線と中性子回折測定で得られた曲線との偏差が α 相から γ 相への相変態量と考えられる. 中性子回折から求められた回折強度を I^α とすると, α 相と γ 相の相分率は次式で表される.

$$\alpha \text{ 相の相分率} = \frac{I^\alpha}{I_0^\alpha} \quad (3)$$

$$\gamma \text{ 相の相分率} = 1 - \frac{I^\alpha}{I_0^\alpha} \quad (4)$$

(3), (4) 式より算出された α 相と γ 相の相分率を Fig.7 に示す. α - γ 二相領域の正確な温度を知るとともに, 任意の温度の相分率も知ることができる.

また, Fig.7 には CALPHAD 法で計算した α 相と γ 相の $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態に伴う相分率の温度変化も示している. CALPHAD 法から求められた $\alpha \rightarrow \gamma$ の相変態温度は中性子回折から観察された相変態温度より低温側にあり, 特に相変態終了温度は約 75°C 低く, 理論値と実験値に著しい乖離がある. CALPHAD 法と中性子回折から求められた相変態温度の違いは, 3.1 節にて示した平衡状態と非平衡状態の相変態プロセスの違いに起因する. CALPHAD 法は平衡状態を仮定しているが, 拡散の遅い元素を含む実条件下では平衡状態に至らずに相変態が進む. CALPHAD 法による相変態の理論計算は平衡状態を仮定した参考値として, 非平衡状態の相

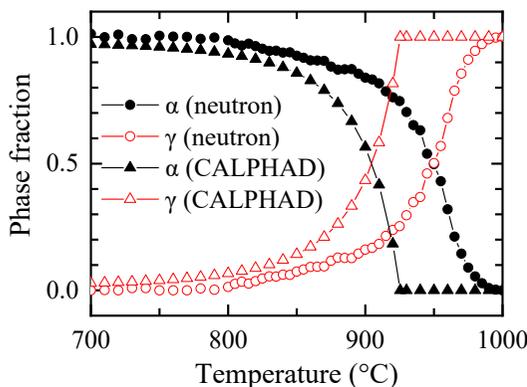


Fig.7 Variations in phase fractions of α and γ phases with increasing temperature. Circles and triangles denote the phase fraction obtained by the neutron diffraction and CALPHAD, respectively.

変態温度, および相分率を精度良く求めるには, 中性子回折測定がより適切であることが示された.

本研究で利用したパーメンジュール合金の熱処理温度は α 相と γ 相の二相域にてそれぞれの相がおおよそ 1:1 になることが望ましい. 一方, 従来の熱処理温度は CALPHAD 法により推定された相変態温度をもとに実施していたため, 理想より低温側で熱処理していたことが確認された. 今後, 本実験で求められた相変態温度をもとに熱処理温度を変更することにより, 結晶方位制御がより適切に行えると期待される.

4. 結 論

Co を減量し, Mn, C を添加したパーメンジュール合金の非平衡に進む相変態を解析するため, TOF 型中性子回折測定を利用したその場観察を行った. BCC (α) 相と FCC (γ) 相の二相域における相分率をそれぞれの相の最強反射をもとに解析するスキームを提案し, 以下の知見が得られた.

- (1) 昇温過程と降温過程を比較した場合, 降温過程では相変態温度が低温側にシフトした. 相変態に必要な Mn の拡散が遅いため非平衡状態での相変態となることに起因する.
- (2) 温度変化に伴う回折強度変化はデバイワー因子による影響により直線的に生じる. 回折強度の直線的な温度依存性を利用し, 最強線をもとに相変態中の相分率が求められることが示された.
- (3) CALPHAD 法による平衡状態を仮定した理論相変態温度は非平衡状態の相変態と著しい乖離があることが確認された. 非平衡状態に進む相変態に対し, 相変態温度, また, 二相域の相分率を精度よく求めるには中性子回折

測定が有効であることが示された。

謝 辞

本研究は、JSPS 科研費 20H02474 の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) 澤田俊之：特殊鋼， **63**, 15-17 (2014).
- 2) 近角聡信：応用物理， **53**, 291-295 (1984).
- 3) 佐藤勝昭：“応用物性”， pp.209-214 (1991), (オーム社).
- 4) G. Gottstein, K. Lhcke, ed.: “Proc 5th Int. Conf. on Textures of Materials”, (1978), (Springer-Verlag).
- 5) T. Tomida, T. Tanaka: *ISIJ Int.*, **35**, 548-556 (1995).
- 6) T. Tomida: *J. Mater. Eng. Perform.*, **5**, 316-322 (1996).
- 7) T. Tomida: *Mater. Trans.*, **44**, 1096-1105 (2002).
- 8) T. Tomida, S. Uenoya, N. Sano: *Mater. Trans.*, **77**, 1106-1115 (2003).
- 9) 大谷博司, 長谷部光弘：まてりあ， **44**, 395-402 (2005).
- 10) H. Wenk, L. Lutterotti, S. C. Vogel: *Powder Diffr.*, **25**, 283-296 (2010).
- 11) Y. Onuki, A. Hoshikawa, S. Sato, P. Xu, T. Ishigaki, T. Saito, H. Todoroki, M. Hayashi: *J. Appl. Cryst.*, **49**, 1579-1584 (2016).
- 12) Y. Onuki, S. Sato, M. Nakagawa, K. Yamanaka, M. Mori, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, A. Chiba: *Quantum Beam Sci.*, **2**, 11 (2018).
- 13) 平野孝史, 小貫祐介, 星川晃範, 富田俊郎, 佐藤成男：X線分析の進歩， **51**, 147-156 (2020).
- 14) 河原幸汰, 梅村和希, 平野孝史, 小貫祐介, 星川晃範, 富田俊郎, 佐藤成男：X線分析の進歩， **54**, 233-241 (2023) .
- 15) Y. Onuki, T. Hirano, A. Hoshikawa, S. Sato, T. Tomida: *Metall. Mater. Trans. A*, **50**, 4977-4986 (2019).
- 16) K. K. Srivastava, J. S. Kirkaldy: *Metall. Trans. A*, **13**, 2113-2119 (1982).