Fe-Ni-Al 合金の磁場中時効

大塚 秀幸* Gautam Ghosh**
間宮 広明*** 和田 仁*

*金属材料技術研究所強磁場ステーション

**Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University

***金属材料技術研究所第4研究グループ

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 12 (1997), pp. 1333-1336

Aging of an Fe-Ni-Al Alloy in Magnetic Field

Hideyuki Ohtsuka*, Gautam Ghosh**,
Hiroaki Mamiya*** and Hitoshi Wada*

*Tsukuba Magnet Laboratory, National Research Institute for Metals, Tsukuba 305

**Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University, Evanston, IL 60208-3108, USA

***4th Research Group, National Research Institute for Metals, Tsukuba 305

Aging of an Fe-23.3Ni-9.4Al(mass%) alloy was carried out both in the presence of a magnetic field (9 T) and without a magnetic field at 673, 773, 873 and 973 K for 5 h. The saturation magnetic moment of the samples were measured at 200, 100, 50 and 5 K and extrapolated to 0 K. A systematic difference in average magnetic moment is observed between the samples aged with and without magnetic field. Except for aging at 773 K, the average magnetic moment of the samples aged under magnetic field is smaller than those aged without a magnetic field. TEM observation showed the evidence of spinodal decomposition of disordered bcc (A2) and ordered bcc (B2) phases. The difference in magnetic moments is attributed to the difference in kinetics of ordering/decomposition due to the magnetic field.

(Received June 9, 1997)

Keywords: iron-23.3nickel-9.4aluminum(mass%) alloy, aging in magnetic field, spinodal decomposition, ordering, precipitation, magnetic moment

I. 緒 言

核生成・成長により変態する合金と、スピノーダル分解する合金を磁場中で時効した場合の組織変化はそれぞれ Kittel ら⁽¹⁾と Cahn⁽²⁾により理論的に取り扱われた。前者の場合、非磁性の母相から磁性を持つ相が析出するとき、磁場を印加すると形状磁気異方性のため、生成相は異方的に成長し、異方性エネルギーは $-\alpha\Delta M_T \cos^2 \theta$ で表される。ただし、 α は反磁場の項を含む定数、 ΔM_T は母相と生成相の磁化の差、 θ は析出物の長手方向と磁場の方向の間の角度を示す。スピノーダル分解では、キュリー温度直下で磁場中時効をする場合、形態は静磁エネルギーにより決まり⁽²⁾、静磁エネルギーの寄与は $(\partial M/\partial c)^2$ に比例する。ただし M は飽和磁化、 c は溶質原子分率である。弾性的に等方的な物質の場合、磁場の方向に平行に伸びた相が生成する。

磁場中時効により、磁氣的異方性を利用して望ましい特性を作ったり調整することが可能であり、また、新しい組織を

設計することもできる。本研究では磁場中での組織変化に対する知見を得るため、析出とスピノーダル分解の両方が起こる、Fe-23.3Ni-9.4Al(mass%)合金の磁場中時効について調べた。ただし、著者の一人による研究⁽³⁾からこの合金は1573 Kから急冷する際にbcc不規則相(A2)とbcc規則相(B2)の両相からなるスピノーダル分解が起こり、A2はFeの固溶体で強磁性相、B2はNi-Al型の相で両者の格子定数はほとんど一緒であることが分かっている。

II. 実験方法

本研究では液体を急冷凝固することにより試料を作成した。すなわち、まず石英管の中で1823 Kで溶解し、口径3.1 mm×0.5 mmの四角形の穴から直径20 cm、周速30 m/sの銅の単ロールに射出して急冷凝固した。溶解および急冷凝固はヘリウム(99.996%)雰囲気中で行った。この結果、幅2.0~2.5 mm、厚さ30~35 μ mのリボンが得られた。

磁場中時効は、金属材料技術研究所強磁場ステーションの

無冷媒型超伝導マグネット(神戸製鋼製, 最高 10 T, 室温ボア $\phi 100$ mm)中に挿入した加熱炉を用いて真空中で行った. 初めに磁場を 9 T まで励磁(7200 s)してから種々の温度まで加熱(約 130 s)した. 時効処理の後, 炉の温度を下げ, その後磁場を降磁した. 磁場中および磁場を印加せずに時効を行った試料の磁化はカンタムデザイン PPMS を用いて 200, 100, 50 および 5 K において 5 T までの磁場を印加することにより測定した. これらの温度における飽和磁化は磁化と $1/H$ (H は印加磁場の強さ)のプロットから求めた. 飽和磁化と温度のプロットを 0 K まで外挿することにより, 0 K での飽和磁化を求めた. 0 K における平均の磁気モーメント β_0 は, ボーア磁子で表示すると以下の式により求められる.

$$\beta_0 = (\mu_0 \kappa) / (N \mu_B)$$

ただし, μ_0 は 0 K における飽和磁化 ($\text{Wb} \cdot \text{m/kg}$), κ は合金の平均原子量, N はアボガドロ数, μ_B は電子 1 個のスピン磁気モーメント ($1.165 \times 10^{-29} \text{ Wb} \cdot \text{m}$) である. 透過電子顕微鏡(TEM)観察用の試料は酢酸:エタノール:過塩素酸 = 75:15:10 の電解液を 273 K で用いてツイインジェット法により作成し, 200 kV TEM により観察した.

III. 結果および考察

Fig. 1(a)は急冷ままの試料を TEM で観察した場合の明

Fig. 1 (a) Bright field TEM micrograph of as-solidified Fe-23.3Ni-9.4Al(mass%) alloy, and (b) [100] SAD pattern.

視野像で, Fig. 1(b)はこれに対応する[100]回折パターンである. {100}超格子反射が観察されることから, 急冷中に B2 規則相が生成したことが分かる. 明視野像にはきわめて細かいスケールで粒状の黒いコントラストが観察され, スピノーダル分解の初期であることが分かる. Fig. 2 と 3 はそれぞれ 673 K と 773 K で磁場を印加せずに 5 h 時効したもののも明視野像である. 逆位相境界が数多く観察される. 逆位相境界の形から, 特定の優先境界面方位はない, すなわち, 逆位相境界のエネルギーは等方的であるといえる. この等方性は磁場中時効した場合でも同じである.

673~873 K での時効により, 粒界に析出が起こる. 最近の Fe-Ni-Al 系の状態図の解説⁽⁴⁾には第三相が見られないことから, この析出相は未知の第三相であると考えられる. 粒

Fig. 2 Bright field TEM micrograph of Fe-23.3Ni-9.4Al(mass%) alloy ribbons aged at 673 K for 5 h (without magnetic field).

Fig. 3 Bright field TEM micrograph of as-solidified Fe-23.3Ni-9.4Al(mass%) alloy ribbons aged at 773 K for 5 h (without magnetic field).

Fig. 4 Dark field (with (100) spot) TEM micrograph of Fe-23.3Ni-9.4Al (mass%) alloy ribbons aged at 673 K and 9 T for 5 h.

Fig. 5 Dark field (with (100) spot) TEM micrograph of Fe-23.3Ni-9.4Al (mass%) alloy ribbons aged at 873 K and 9 T for 5 h.

界に沿った析出は特に Fig. 3 に明瞭に見られる。この粒界析出の量は、磁場を印加せずに 773 K で時効したときに最大になり、同じ温度で磁場を印加して時効するとその量は少なくなる。

Fig. 4 と 5 は、それぞれ 673 K と 873 K で磁場中で時効した試料を TEM で観察した場合の暗視野像(超格子反射を用いた)である。ただし、磁場印加方向と垂直な面を観察した。きわめて細かいスケールの変調構造が見られ、その大きさは時効温度が高くなるほど大きくなる。Fig. 5 ではいくつかの棒状の組織が観察される。このような組織は理論的予測⁽²⁾と一致するが、その空間的分布や時間的変化についてはまだ分かっていない。

Fig. 6 は時効中に磁場を印加した場合としない場合の 0 K

Fig. 6 Average magnetic moment at absolute zero temperature as a function of aging temperature of an Fe-23.3Ni-9.4Al (mass%) alloy.

における平均磁気モーメントと時効温度の関係を示す。773 K での時効を除き、磁場中時効後の磁気モーメントは磁場を印加せずに時効した場合より小さい。また、873 K で磁場中で時効する場合、5 h 時効と 20 h 時効ではほとんど差が認められない。これは、磁場中時効では変態の初期に特に磁場の影響が大きいという予測⁽²⁾と一致する。このように、磁気モーメントに差がある原因としては、(1)磁場によるスピノーダル分解の kinetics の変化、(2)規則度の差または原子の種類による局所的な雰囲気の違い⁽⁵⁾、の二つが挙げられる。(1)については本研究の場合、スピノーダル分解により強磁性相と非磁性相(規則相)が生成するため、磁場によりその kinetics が促進されるか或いは抑制されるのかは単純な問題ではなく、現時点では分からないが、いずれにせよその kinetics の変化により磁気モーメントに影響があると考えられる。(2)については、BCC 構造中では Fe, Ni, Al の平均磁気モーメントはそれぞれ 2.22, 0.575, 0 (ボーア磁子)と、かなり異なっていることから、交換相互作用は局所的な雰囲気により大きく影響され、結果として磁気モーメントが変化することが考えられる。また、773 K での時効では、磁場中で時効した場合の方が磁場を印加せずに時効した場合より磁気モーメントが高いが、これは粒界析出の程度に依存し、おそらく磁場印加により析出 kinetics が遅くなったためであろうと考えられる。

IV. 結 論

析出、規則化およびスピノーダル分解が起こる Fe-23.3Ni-9.4Al (mass%) 合金を用いて 9 T の磁場中で 673 K から 973 K の間の種々の温度で 5 h 時効を行い、組織観察するとともに磁気モーメントを測定した。その結果、773 K での時効を除いて、磁場中で時効した場合の磁気モーメントは磁場をかけずに時効した場合の磁気モーメントより小さいことが分か

った。これは析出，規則化およびスピノーダル分解の kinetics が磁場印加により変化するためであると考えられる。

文 献

- (1) C. Kittel, E. A. Nesbitt and W. Shockley: Phys. Rev., **77**(1960), 839.
- (2) J. W. Cahn: J. Appl. Phys., **34**(1963), 3581.
- (3) G. Ghosh, G. B. Olson, T. J. Kinkus and M. E. Fine: Proc. Solid-Solid Phase Transformations, Ed. by W. C. Johnson, J. M. Howe, D. E. Laughlin and W. A. Soffa, Eds., TMS, Warrendale, PA, (1994), p. 359.
- (4) G. V. Raynor and V. G. Rivlin: *Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys*, The Institute of Metals, London, (1988), p. 107.
- (5) P. A. Beck: Metall. Trans., **2**(1971), 2015.