

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 30 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2007～2011

課題番号：19106013

研究課題名（和文） 材料磁気科学の新展開と実用材料技術への応用

研究課題名（英文） Innovation in Electromagnetic Science of Materials and Its Application to Practical Materials Processing

研究代表者

連川 貞弘 (TSUREKAWA SADAHIRO)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：40227484

研究成果の概要（和文）：

材料の微細組織形成に係る金属学的現象に対する磁場効果の起源を明らかにするために、それらの現象の素過程に及ぼす磁場作用の影響について検討した。特に、(1)固体内の拡散に及ぼす磁場の影響においては、磁場作用により鉄中の炭素の拡散速度の制御が可能であることを初めて明らかにし、理論的考察を与えた。また、(2)粒界磁性に関する研究においては、粒界近傍の局所領域において、磁気モーメントが増加することを実証したことをはじめ、(3)粒界エネルギーに及ぼす磁場の効果、(4)相変態に係る熱力学因子に及ぼす磁場の影響に関する成果など、材料磁気科学の確立に寄与する多くの成果が得られた。

研究成果の概要（英文）：

The motivation of this study was to reveal the origin of the magnetic field effect on the metallurgical phenomena related to development of microstructure in materials. Of particular importance were findings that the diffusivity of carbon in iron was retarded under a uniform magnetic field, whereas it was enhanced under a magnetic field gradient. In addition, we found the enhancement of local magnetic moment near the grain boundaries for the first time using the TEM/EELS technique. Furthermore, the results that will contribute to development of electromagnetic processing of materials (EPM) were obtained: the effect of magnetic field on grain boundary energy and on thermodynamics factors related to phase transformation, for example.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合 計
2007 年度	15,500,000	4,650,000	20,150,000
2008 年度	30,500,000	9,150,000	39,650,000
2009 年度	15,300,000	4,590,000	19,890,000
2010 年度	10,900,000	3,270,000	14,170,000
2011 年度	9,000,000	2,700,000	11,700,000
総 計	81,200,000	24,360,000	105,560,000

研究分野：材料科学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：極限環境場プロセス、磁場、粒界、組織制御、

1. 研究開始当初の背景

1980 年代初頭に日本が世界に先駆けて提案した『粒界設計・制御に基づく高性能多結晶

材料の開発』という概念は、現在は『粒界工学(Grain Boundary Engineering)』とよばれ、新しい材料設計開発の原理として世界に広

く受け入れられている。国際論文誌においても粒界工学の特集号が組まれ『粒界工学』に対する期待が高まっていた。多結晶材料に望みの特性を発現させるためには最適な粒界微細組織を導入することが不可欠であり、『粒界工学』に携わる多くの研究者は材料プロセスの工夫に心血を注いできた。粒界微細組織の制御方法として主に加工熱処理が用いられているが、さらに精密に微細組織を制御するためには、『磁場』などの外場作用の利用が有効であると期待される。本研究代表者らは、1990年代初頭より、粒界・界面現象に対する磁場の影響に関する研究を行い、“Magnetic Field Applied Grain Boundary Engineering”という新しい分野を開拓してきた。このような“磁場効果”の起源を理解し、物理的知見に基づいて材料微細組織を設計・制御するためには、さらに、拡散、界面・表面エネルギー、粒界磁気モーメント、相変態などの基礎的物理現象に対する磁場の影響についての検討が不可欠である。しかしながら、このような基礎的現象と磁場との関連に関する研究は非常に少なく、決定的に基礎データが不足しているのが現状であった。したがって、電磁場材料プロセス工学の基盤となる『材料磁気科学』の基礎を確立することが今後のこの分野の発展の重要な鍵となる。

材料の固相反応に対する磁場作用の影響に関する研究は、特に1990年代前半にはHeフリー超電導マグネットが開発され、比較的容易に強磁場が得られるようになったことから、国内外において強磁場を用いた材料プロセス・組織制御に関する研究が精力的に行われている。(社)日本鉄鋼協会においては、2000年-2002年の間、材料の組織と特性部会において、フォーラム「強磁場中相変態を利用した組織制御・機能制御」が立ち上がり、その後、2002年-2006年において「強磁場を利用した鉄鋼材料の組織制御」研究会、さらに2006年からはフォーラム「組織形成過程に及ぼす磁場効果の解明」として本分野の研究が強力に推進されており、産学官を巻き込んだ研究が精力的に進められていた。一方、海外における強磁場材料科学に関する研究では、フランス・メッス大学のC.Esling教授のグループ、中国・東北大学の左教授のグループにおいて鉄鋼材料の微細組織制御に関する研究が、ドイツ・アーヘン工科大学のG.Gottstein教授のグループでは、反磁性材料のビスマスや亜鉛の粒界移動、集合組織制御に関する研究が精力的に進められており、日本の研究者グループとともにこの分野を国際的にリードしてきた。国際的に協力しながらこの分野を世界的に発展

させていくことが重要な課題であった。

2. 研究の目的

『材料磁気科学』の基礎を確立し学問体系を構築するとともに、“磁場効果・磁場機能”を実用材料技術へ応用展開するための先導的研究を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では下記の諸点について研究を行い、それぞれの結果を有機的に関連付けて学問としての体系を構築する。

(1) 材料磁気科学の基礎

- 微細組織制御に関する速度論的現象に対する磁場の影響（固体内の拡散、核生成・成長、粒界移動）
- 微細組織制御に関する平衡論的現象に対する磁場の影響（相変態、粒界エネルギー、粒界偏析、粒界構造変態）
- 磁場効果に対する直流磁場と交流磁場の相違
- 粒界磁性に関する実験研究

(2) 実用材料技術への応用展開

- 磁場作用を用いた鋼炭素鋼線の時効現象の制御

4. 研究成果

電磁材料プロセスに関する研究は国内外で精力的に行われているが、本課題研究において実施した固相反応、特に微細組織制御に関わる金属学的現象に対する磁場の影響に関する研究は、研究代表者が国際会議においてKeynote lectureや招待講演をしばしば依頼され、世界的にも注目度が高い。本研究の成果の学術的価値はいずれも非常に高いと評価されるが、特に、“磁場作用下における固体内の拡散”に関する研究は世界的な先導研究であると位置づけられる。研究代表者らが2005年に“ γ 鉄中の炭素の拡散に及ぼす磁場効果”について論文誌に公表した当時は磁場中の拡散に関する研究はほとんど行われていなかったが、上記論文の公表以来、拡散現象に対する磁場の影響に関する研究が国内外の多くの研究者によって行われるようになってきた。拡散現象は材料の微細組織形成の素過程であり、種々の金属学的現象に関連するとともに、特に高温における材料特性を左右する重要な現象であることから、本研究で得られた成果の学術的なインパクトは大きく、さまざまな関連分野への波及効果も大きい。さらに、粒界磁性に関する研究は、第一原理計算によって予測された結果を、TEM/EELS法を応用して実験的に証明し、粒

界性格に依存して磁気モーメントの大きさが異なることを世界で初めて示した研究として学術的な価値、磁気科学への貢献は非常に高いと評価できる。材料の磁性に関する研究は、特に日本においては本田光太郎博士以来の長い伝統があるが、“粒界磁性”はほとんど注目されていなかった。本研究の成果は、磁性研究に新しい展開をもたらすものと期待される。さらに、粒界磁性を考慮した新しい磁性材料（特に、ナノ磁性材料）の開発が期待される。

本研究によって得られた主な成果について以下にその概要を示す。

(1) 固体内の拡散（体拡散，表面拡散）

に及ぼす磁場の影響：

図1は6Tの均一磁場，45 T/mの磁場勾配下および無磁場中における α 鉄および γ 鉄中の炭素の拡散係数をアレニウスプロットしたものである。6Tの均一磁場下において α 鉄および γ 鉄いずれにおいても炭素の拡散が抑制されることがわかる。磁場による拡散の抑制効果は、強磁性の α 鉄の方が常磁性の γ 鉄より顕著である。炭素の拡散の活性化エネルギーは、磁場印加の有無にかかわらず、 α 鉄および γ 鉄いずれにおいても明瞭な相違は認められなかったことより、鉄中の炭素の拡散に対する磁場の効果は、拡散の活性化エネルギーではなく、主に振動数項に影響を及ぼすと考えられる。デュアルキューブシミュレーションに基づいて解析したところ、磁場印加によって生じる磁歪に起因して、炭素原子の八面体格子位置の占有確率が高くなることで拡散速度の低下の原因である可能性が高いことを明らかにした。

一方、磁場勾配作用下においては、均一磁場とは異なり、逆に炭素の拡散が促進されることを見出した。

さらに本研究では60Hz, 0.3Tの交流磁場作用下における拡散挙動について調査を行なったところ、直流(均一)磁場よりも1桁以上拡散の抑制効果が高いことを見出した。

(2) 粒界エネルギーに対する磁場効果：

粒界エネルギーは粒界の力学的、物理的および化学的性質を決定する重要な因子である。したがって、粒界エネルギーに及ぼす磁場の影響を明らかにすることは、磁場を用いた微細組織制御ばかりでなく磁場環境下において用いられる材料の特性を理解するためにも重要である。本研究では、磁場作用下における

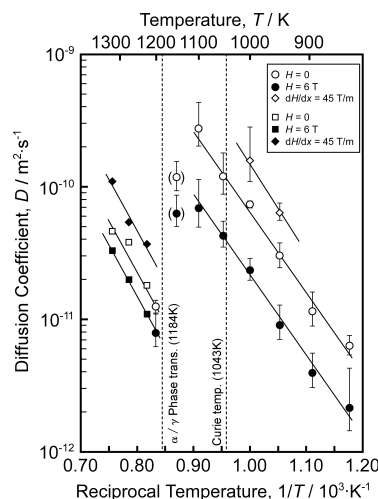


図1 磁場作用下における鉄中の炭素の拡散係数の温度依存性

鉄および鉄合金の粒界エネルギーに対する温度、粒界性格および磁気変態の影響に着目して研究を行ってきた。粒界溝発達法を利用して粒界エネルギーの温度依存性を調査した結果、無磁場環境下においては、温度の上昇とともに粒界エネルギーが高くなる正の温度依存性を示すのに対し、6Tの均一磁場下においては、逆に負の温度依存性を示すことを明らかにした。現在、熱力学的観点からその原因を検討している。また、磁場作用下においては、磁気変態点近傍において粒界エネルギーが不連続的に変化し、常磁性温度域からの外挿値よりも低下することを初めて明らかにした。

(3) 相変態に及ぼす磁場の影響：

本研究課題において設計・作製した磁場中示差走査熱分析装置を用いて、純鉄およびFe-Co合金について α/γ 相変態挙動に及ぼす磁場の影響を検討した。その結果、これまでに報告されている電気抵抗測定による結果と同様、磁場の印可により、変態開始温度が高温側にシフトすることを確認した。さらに、変態潜熱、変態エントロピーが磁場作用下では減少することを初めて明らかにした。また、変態エントロピーのCo濃度依存性が磁場作用下において小さくなることを見出した(図2)。これまで、変態エントロピーに及ぼす磁場の影響に関しては、実験的な困難さもあり、明らかにされていなかった。本研究の結果は、相変態に及ぼす磁場の影響をより正しく理解し、熱力学計算による相安定性に関する理論予測の精度を高めるための基礎データとして重要な知見を与える。

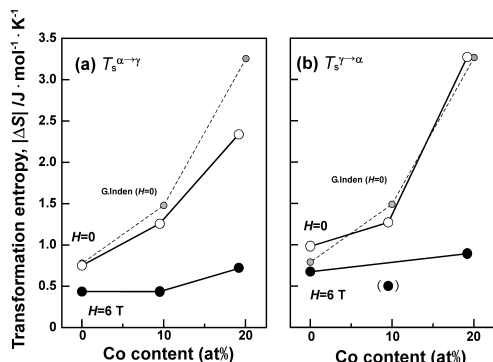


図2 Fe-Co合金の α/γ 相変態における変態エントロピーのコバルト濃度依存性:○ ($H=0$), ● ($H=6\text{T}$). (a) $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態, (b) $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態

(4) 磁場作用による粒界偏析および偏析脆化の抑制：

研究代表者らは、Fe-Sn合金におけるSnの粒界偏析および偏析脆化が磁場印可により抑制されることを見出していた。本研究においては、粒界偏析に及ぼす磁場効果の起源を明らかにするために、Fe-P合金を用いて同様の実験を行った。その結果、Fe-Sn合金の場合とは逆に、磁場の印可により、Pの粒界偏析が促進されることを見出した。偏析現象に対する磁場効果の相違は、偏析元素と鉄原子との原子サイズおよび磁歪の観点から説明できる。すなわち、鉄より原子半径の大きなSn原子は、置換型に固溶されることにより、周囲に圧縮歪を生じる。磁場中焼鈍温度においては、鉄は正の磁歪を生じ、格子が膨張することから、Sn原子周りの圧縮歪みが緩和される。その結果、粒界偏析エネルギーが低下するために、磁場印可によりSnの粒界偏析が抑制される。これに対し、鉄よりも原子半径の小さなP原子は、周囲に引張り歪みを生じ、磁場印可による鉄の格子膨張によって歪みが増加し、逆に粒界偏析が促進される（図3）。

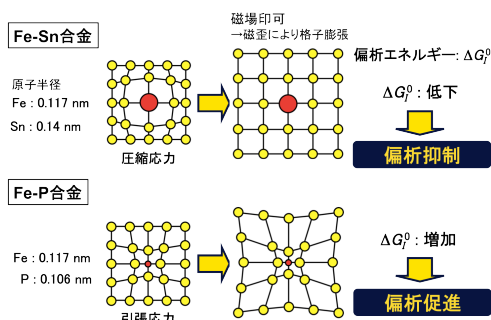


図3 粒界偏析に及ぼす磁場の影響についての説明図

さらに、粒界偏析脆化が起こることが知られているFe-P合金を磁場中焼鈍した結果、77KにおけるJ積分値が純鉄よりも高く、さらに印加磁場強度が高くなるとともに、J積分値も大きくなることを見出した。

(4) 粒界磁性に関する研究：

連携研究者のM.Šobらによって鉄やニッケルの粒界近傍において磁気モーメントが粒内よりも高くなることが第一原理計算から予測されている。しかしながら、実験的な検証は行なわれていなかった。本研究では、最近報告された電子線エネルギー損失分光法(TEM/EELS)を用いた磁気モーメントの測定方法に応用し、TEMナノビームを併用して粒界磁気モーメントの評価を行なった。その結果、純鉄およびニッケルの粒界において、磁気モーメントが粒内よりも高くなることを初めて実証した。また、図4に示すように、粒界磁気モーメントが、粒界の相対方位差に著しく依存することを見出した。第一原理計算手法による理論的検討から、粒界における磁気モーメントの増加は、粒界における自由体積と密接に関連することを明らかにした。

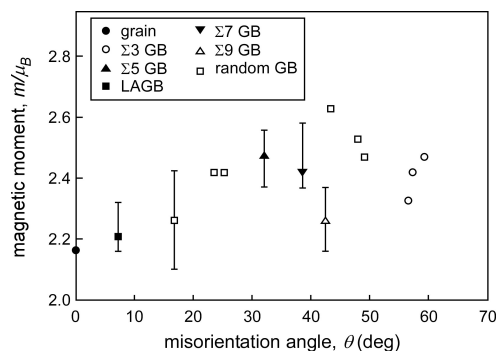


図4 純鉄における粒界磁気モーメントの相対方位差依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 61 件)

- ① P. Lejček, P. Seda, Y. Kinoshita, V. Yardley, A. Jager, S. Tsurekawa, Grain boundary plane reorientation: model experiments on bi- and tricrystals J. Mater. Sci. 47, 5106-5113, (2012), 査読有。
- ② K.Hirayama, K.Matsunaga, S.Ii, Y.Morizono, S.Tsurekawa, EELS measurement of local magnetic moments at grain boundaries in nickel and iron - effect of grain boundary character-, Conference

- Proceedings APMC 10 / ICONN 2012 / ACMM 22, 380-1 - 380-2, (2011), 査読無
- ③ H. Fujii, S. Tsurekawa, Diffusion of carbon in iron under magnetic fields, *Phys. Rev. B* 83, 054412 (12 pages), (2011), 査読有.
(ア) <http://hdl.handle.net/2298/20318>
 - ④ M. Matsuda, K. Kuramoto, Y. Morizono, S. Tsurekawa, E. Okunishi, T. Hara, M. Nishida, Transmission electron microscopy of antiphase boundary-like structure of B19' martensite in Ti-Ni shape memory alloy, *Acta Mater.*, 59, 133-140, (2011), 査読有.
 - ⑤ T. Fukino, S. Tsurekawa, Y. Morizono, In-Situ Scanning Electron Microscopy / Electron Backscattered Diffraction Observation of Microstructural Evolution during $\alpha \rightarrow \gamma$ Phase Transformation in Deformed Fe-Ni Alloy, *Metall. Mater. Trans. A*, 42, 587-593, (2010), 査読有.
 - ⑥ 連川貞弘, 強磁場による鉄鋼中の粒界偏析と拡散制御, *金属*, 80, 361-366, (2010), 査読有.
(ア) <http://hdl.handle.net/2298/20429>
 - ⑦ S. Tsurekawa, K. Inoue, P. Lejček, Grain boundary migration in Fe-3mass%Si alloy bicrystals under a magnetic field, *ISIJ Intern.*, 50, 591-595 (2010), 査読有.
(ア) <http://hdl.handle.net/2298/19258>
 - ⑧ W.Z. Jin, H. Kokawa, Z.J. Wang, Y.S. Sato, N. Hara, Improvement of transpassive intergranular corrosion resistance of 304 austenitic stainless steel by thermomechanical processing for twin-induced grain boundary engineering, *ISIJ Intern.*, 50, 476-481, (2010) 査読有.
 - ⑨ C. He, S. Tsurekawa, H. Kokawa, X. Zhao, L. Zuo, Microstructures and Texture Evolution in Cold Rolled Interstitial Free (IF) Steel Sheet during Annealing under AC Magnetic Field, *Mater. Sci. Forum*, 638-642, 2781-2786, (2010), 査読無.
 - ⑩ R. Sumi, N. Toda, H. Fujii, S. Tsurekawa, Impact of a Magnetic Field on Grain Boundary Energy in 99.9% Iron and Iron-Tin Alloy, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 21, 35-43, (2009), 査読有.
 - ⑪ N. Watanabe, H. Umemoto, M. Itakura, M. Nishida, K. Machida, Microstructure Analysis of Nd-Fe-B Sintered Magnets Improved by Tb-metal Vapor Sorption, *J. Microscopy*, 236, 104-108 (2009), 査読有.
 - ⑫ N. Watanabe, H. Umemoto, M. Itakura, M. Nishida, K. Machida, Grain Boundary Structure of High-Coercivity Nd-Fe-B Sintered Magnets with Tb-Metal Vapor Sorption, *J. Phys.*, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 1, 012033 (6 pages) (2009), 査読有.
 - ⑬ H. Fujii, V. A. Yardley, T. Matsuzaki, S. Tsurekawa, Nanocrystallization of $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ soft-magnetic alloy from amorphous precursor in a magnetic field, *J. Mater. Sci.*, 43, 3837-3847 (2008), 査読有.
 - ⑭ M. Čák, M. Šob, J. Hafner, First-principles study of magnetism at grain boundaries in iron and nickel, *Phys. Rev.*, B, 78, 054418 (10 pages), (2008), 査読有.
 - ⑮ M. Nishida, T. Hara, M. Matsuda, S. Ii, Crystallography and morphology of various interfaces in Ti-Ni, Ti-Pd and Ni-Mn-Ga shape memory alloys, *Mater. Sci. and Eng. A*, 481-482, 18-27, (2008), 査読有.
 - ⑯ V. A. Yardley, S. Tsurekawa, H. Fujii, T. Matsuzaki, Thermodynamic Study of Magnetic Field-Enhanced Nanocrystallization in Amorphous Fe-Si-B(-Nb-Cu), *Mater. Trans.*, 48, 2826-2832, (2007), 査読有.
- [学会発表] (計 88 件)
- ① K. Hirayama, K. Matsunaga, S. Ii, Y. Morizono, S. Tsurekawa, EELS measurement of local magnetic moments at grain boundaries in nickel and iron - effect of grain boundary character, APMC12/ICONN2012/ACMM22, 2012.2.7, Perth, Australia.
 - ② M. Nishida, Crystallography and Morphology of Self-accommodation in B19' Ti-Ni Martensite, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, 2011.9.15, LE CORUM, Montpellier, France.
 - ③ S. Tsurekawa, K. Hirayama, S. Ii, Application of TEM / EELS Technique to Measurements of Local Magnetic Moments at Grain Boundaries in Metals, Intern. Conf. on processing and manufacturing of advanced materials (THERMEC' 2011), 2011.8.3, Quebec Convention Center, Quebec city, Canada.
 - ④ S. Tsurekawa, T. Watanabe, Toward development of grain boundary engineering by magnetic field application, The 13th Intern. Conf. on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (iib2010), 2010.6.29, Shima, Mie, Japan.
 - ⑤ S. Tsurekawa, S. Nakamichi, H. Fujii, T. Watanabe, Magnetic Field Effect on

Diffusion in Iron, The 6th Japan-France EPM Seminar 2010 on Electromagnetic Processing of Materials - Development of New Fields and Applications, 2010.5.20, Hakone, Kanagawa, Japan.

- ⑥ H. Kokawa, M. Michiuchi, M. Shimada, Y.S. Sato, Z.J. Wang, Twin-induced grain boundary engineering of austenitic stainless steels, Materials Science & Technology 2009 Conference & Exhibition (MS&T09), 2009.10.26, Pittsburg, USA.

- ⑦ S. Tsurekawa, Grain boundary energy in iron under a magnetic field, Intern. Conf. on processing and manufacturing of advanced materials (THERMEC'2009), 2009.8.27, Berlin, Germany.

[図書] (計 2 件)

- ① T. Watanabe, S. Tsurekawa, X. Zhao, L. Zuo, The Coming of Grain Boundary Engineering in the 21th Century, Microstructure and Texture in Steels and Other Materials, Ed. A. Haldar, S. Suwas, D. Bhattacharjee, Springer, pp43-82, (2009).

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

- ① 名称: 強磁場による鋼材の材質制御方法
(ア) 発明者: 連川 貞弘
(イ) 権利者: 新日本製鐵株式会社
(ウ) 種類: 特許
(エ) 番号: 特願 2010-127044
(オ) 出願年月日: 2010 年 6 月 2 日
(カ) 国内外の別: 国内
- ② 名称: 鋼材の材質制御方法
(ア) 発明者: 連川 貞弘
(イ) 権利者: 新日本製鐵株式会社
(ウ) 種類: 特許
(エ) 番号: 特願 2008-78836
(オ) (特開 2009-228122(P2009-228122A))
(カ) 出願年月日: 2007 年 3 月 25 日
(キ) 国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.msre.kumamoto-u.ac.jp/~mice/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

連川 貞弘 (TSUREKAWA SADAHIRO)
熊本大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号: 40227484

(2) 研究分担者

粉川 博之 (KOKAWA HIROYUKI)
東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 10133050

西田 稔 (NISHIDA MINORU)

九州大学・大学院総合理工学研究院・教授
研究者番号: 90183540

井 誠一郎 (II SEIICHIRO)

物質・材料研究機構・ハイブリッド材料セン
ター・主任研究員
研究者番号: 60435146

森園 靖浩 (MORIZONO YASUHIRO)

熊本大学・大学院自然科学研究科・
准教授

研究者番号: 70274694
(H21→H23: 研究分担者)

松崎 隆 (MASTUZAKI TAKASHI)

東北大学・工学部・技術職員
研究者番号: 30422091
(H20→H22: 連携研究者)

V.A. YARDLEY

ルール大学ボーフム・工学部・
ジュニアプロフェッサー
研究者番号: 60431532
(H20→H22: 連携研究者)

(3) 連携研究者

PAVEL LEJČEK
チェコ科学アカデミー・物理研究所・教授
研究者番号: なし

MOJMIR ŠOB

マサリク大学・理学部・教授
研究者番号: なし

CHANGSHU HE

東北大学 (中国)・教育部・准教授
研究者番号: なし

西田 世紀 (NISHIDA SEIKI)

新日本製鐵株式会社・技術開発本部 君津技
術研究部・主管研究員
研究者番号: なし

(4) 研究協力者

山室 賢輝 (YAMAMURO TAKATERU)
熊本大学・工学部・技術専門職員
研究者番号: なし