

© 1991 ISIJ

//////////
論 文
 //////////

Fe-Cr-Co-Si 合金のスピンノーダル分解生成物の アトムプローブ電界イオン顕微鏡による解析

植森 龍治*・向井 俊夫*²・谷野 満*³

AP-FIM Analysis of Partitioning of Alloying Elements between Spinodally-decomposed Phases in Fe-Cr-Co-Si Alloys

Ryuji UEMORI, Toshio MUKAI and Mitsuru TANINO

Synopsis :

Partition of alloying elements between spinodally-decomposed phases in Fe-Cr-Co-Si alloys was examined by Atom-Probe Field-Ion Microscope (AP-FIM). The results showed that the ferromagnetic particle (α_1) is rich in Fe and Co, and the weak-ferromagnetic matrix (α_2) rich in Cr and Si. The enrichment of Si in the α_2 phase was explained through thermodynamical considerations. Si is more strongly bonded to Cr than to Fe. The improvement of hard magnetic properties by Si additions was found and discussed in terms of the changes in saturation magnetization of the α_1 and α_2 phases. The increase in coercive force may be mainly attributed to the reduction of saturation magnetization of the α_2 phase by the addition of Si.

Key words : AP-FIM; Fe-Cr-Co alloy; coercive force; spinodal decomposition; interaction parameter.

1. 緒 言

Fe-Cr-Co 基合金はスピノーダル分解組織を利用した永久磁石材料の一つであり、アルニコ磁石とはほぼ同程度の磁気特性を有し、しかも加工性に優れ比較的定価な原料で製造できるという特徴がある¹⁾。最近では、製造工程における改善も図られており、初期に開発された磁場中焼鈍による磁石化処理だけでなく、優れた加工性を利用した中間冷間圧延による形状異方性付与によって磁性を改善する方法が開発されている²⁾。また、合金設計においても磁気特性に有効な Mo, Si, Cu, Ti などの第 4 元素が見いだされており^{3)~5)}、永久磁石材料の重要特性の一つである保磁力において 600 Oe 以上のものが容易に製造可能となっている⁵⁾。

Fe-Cr-Co 基合金の磁気特性はスピノーダル分解生成物の組成、サイズ、分布状態、形状などの因子に支配されるため、ミクロ組織と磁気特性の関係を解明すべく電子顕微鏡などによって広範な研究が行われてきた^{5)~7)}。また本合金系は、スピノーダル分解機構の実験的検証や

相分離後期の粗大化過程のカイネティックス等の研究対象として、アトムプローブ電界イオン顕微鏡（以下では AP-FIM と略す）により調べられてきた^{8)~10)}。しかしながら、これまでの研究では第 4 元素を添加した場合の分配挙動や磁気特性向上のメカニズムについてはいまだ解明されていない点が多い。

本研究の目的は、微小領域の観察と組成分析を行うことができる AP-FIM を用い、Fe-Cr-Co 合金に Si を添加した 4 元合金中における各成分元素の分配挙動、ならびに磁気特性に及ぼす合金分配の影響を明らかにすることである。特に、Si の分配挙動についてはそのバルク濃度依存性を調べ、分配の駆動力を熱力学的なデータに基づいて検討した。さらに、Si 添加に伴う保磁力の増加メカニズムを単磁区粒子モデルにより考察した。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

Table 1 の化学組成を有する 20 kg インゴットを真空溶解炉を用いて溶製し、熱間圧延および冷間圧延によ

平成 3 年 3 月 11 日受付 (Received Mar. 11, 1991)

* 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

*² 新日本製鉄(株)先端技術研究所 工博 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)解析科学研究センター (現: 東北大学) 工博 (Materials Characterization Research Lab., Nippon Steel Corp., Now Tohoku University)

Table 1. Chemical compositions of the alloys used (at%).

	Cr	Co	Si	Fe
A	34.9	10.9	—	54.2
B	33.7	10.7	1.0	54.6
C	34.7	10.9	2.0	52.4
D	34.4	10.7	2.9	52.0
E	34.5	10.8	4.1	50.6

て板厚 2 mm まで圧延し供試材とした。試料の磁石化熱処理としては、JIN²⁾ の考案した圧延による異方性付与の方法を用いた。すなわち、試料を 1323 K で溶体化処理後水冷した後に、スピンノーダル分解 ($\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$) を生じさせるために 953 K まで再加熱し、40 K/h の冷却速度で 873 K まで冷却し水冷した。次に、試料を冷間圧延して α_1 相を引き伸ばし、形状磁気異方性を付与した。さらに、873 K まで再加熱した後、5 K/h の冷却速度で 773 K まで冷却し、それ以後は空冷処理を施した。以上の方法により、圧延方向に引き伸ばされた Fe リッチ強磁性粒子 (α_1 相: bcc 構造) が Cr リッチな非磁性ないしは弱い強磁性のマトリックス (α_2 相: bcc 構造) 中に分散した組織が得られる。保磁力におよぼす異方性化圧延の影響を検証するため、合金 A と C を用い、他の条件を同じに保って圧延率を 0~80% の範囲で変えたときの磁気特性の変化を調べた。また、Si 量と磁気特性の関係をj知るために、圧延率を 80% に固定したときの合金 A~E の磁気特性を比較した。

2.2 磁気特性の測定

試験片は圧延方向を長手方向とする長さ 8 mm、直径 0.3 mm の丸棒を作製し、試料振動型磁気測定装置 (VSM) を用いて測定した。測定時の最大印加磁界は 2.4 kOe であり、磁化 $[I]$ 対印加磁界 $[H]$ の測定曲線から保磁力 iH_c 、残留磁化 Br および最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ を求めた。

2.3 組織観察および組成分析

200 kV 電子顕微鏡 (TEM) による薄膜観察を行い、冷間圧延による α_1 相の形状変化を調べた。次に、AP-FIM により、ミクロ組織の観察と組成分析を行った。FIM 像の観察およびアトムプローブ (AP) 分析の詳細は以前に報告した⁽¹¹⁾ が、本研究における実験条件は下記のとおりである。試料はバルク材より切り出し、これを電解研磨によって先端曲率半径 100 nm 以下にしたものを用いた。使用した電解研磨液はりん酸 (60%) と硫酸 (40%) の混合液、印加電圧は DC 10 V である。FIM 観察は装置内に試料を装着し、約 20 K まで冷却した後に直流高電圧 (V_{DC} : 数 kV~20 kV) を印加することによって行った。FIM 観察用の結像ガスとしてガス

圧 10^{-4} Pa の純度 99.99% Ne を用いた。FIM 観察後に、組成を決定するための AP 分析を行った。AP 分析の際には FIM 像観察に用いる直流電圧にパルス電圧 (V_P : 0~5 kV) を重畳して試料に印加することにより、針状試料先端の原子を順にイオンとして蒸発させ、これを飛行時間型質量分析器により同定した。本実験ではパルス分率 (V_P/V_{DC}) は 16% にした。

AP 分析は合金 A, C, E について行った。合金 A と C は Si 添加による α_1 相と α_2 相の組成変化を調べるために用いたものである。分析領域を限定するために設けたスクリーン中央部のプローブホール (Photo. 2 (d) の矢印参照) の位置に α_1 相と α_2 相を合わせることにより、両相の組成分析を行った。その際、1 回の検出数は 1000 個として実行し、それぞれ 5 回の測定値の平均値から両相の組成を求めた。また、 α_1 相と α_2 相への Si の分配挙動を明確にする目的で、合金 C と E については、Si 濃度の深さ方向への変動曲線、すなわち濃度プロファイルを求めた。

3. 実験結果

3.1 磁気特性

Fig. 1 は合金 A および C の保磁力 iH_c と異方性化圧延における圧延率の関係を示したものである。冷間圧延を施さない場合 (圧延率 0%) には 2 at% Si を含む合金 C の iH_c は Si 無添加の合金 A に比べて約 100 (Oe) 高い。いずれの合金も圧延率が増加するに従って iH_c は上昇し、圧延率は 80% において最大値に達している。Si 添加の有無によらず圧延率に対する iH_c の増加分は同程度になっている。すなわち、冷間圧延を施すことにより iH_c はおよそ 200 (Oe) 増加することがわかる。このような冷間圧延による iH_c の向上は後で考察するように α_1 相に形状異方性が付与されたことによると考えられる。Fig. 2 は圧延率を 80% とした場合の合金 A~E の磁気特性の測定結果である。 iH_c は Si の添

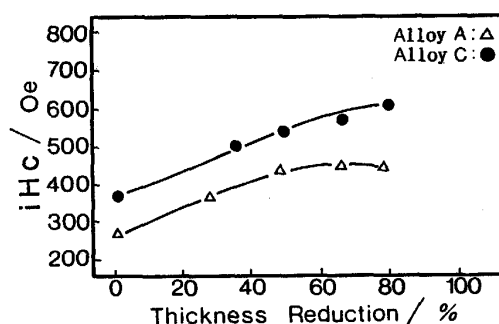


Fig. 1. Relation between coercive force (iH_c) and thickness reduction.

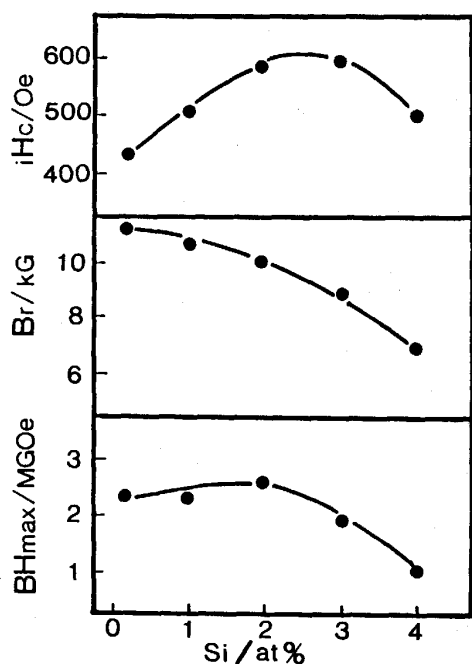
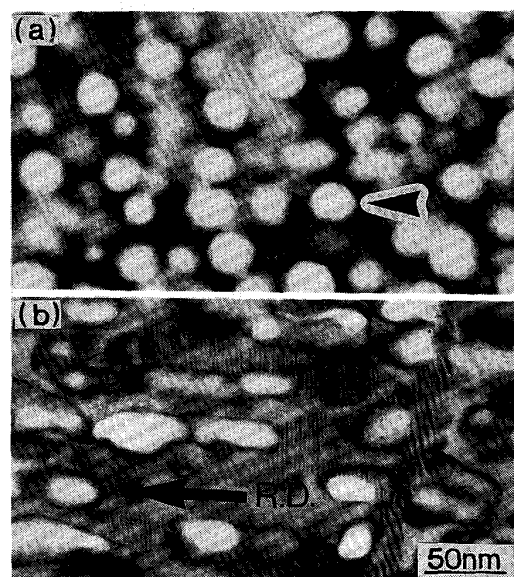


Fig. 2. Dependence of magnetic properties on Si content.

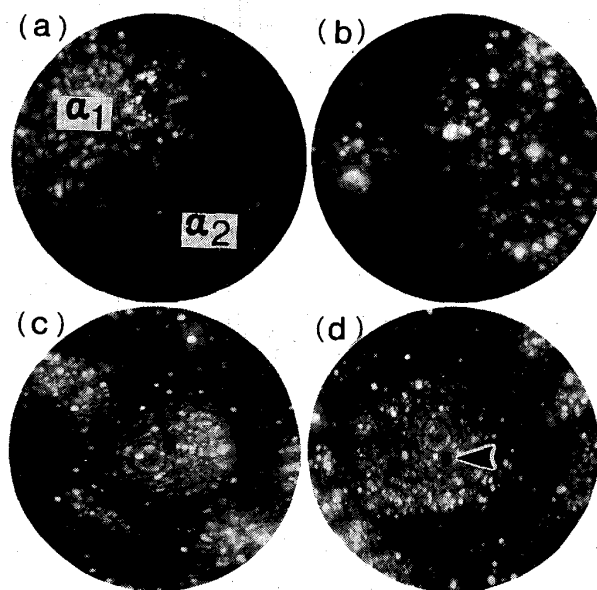
加量とともに増加し、2~3at% の時に最大になる。Si 量がこれ以上になると iH_c は逆に低下する。Si 量が 4 at% の場合に iH_c が低下する原因は磁気特性に悪影響を及ぼす σ 相の生成が顕著になるためであろう⁵⁾。これに対して、残留磁束密度 B_r は Si 量の増加に従って減少する。これは Si 量の増加によって非磁性元素の量が増えることおよび非磁性 σ 相の生成が促進されることによる。最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ は iH_c , B_r に応じて変化するため、2 at% Si を含有した合金 C においてピーク値になる。以上から明らかなように、Si 量としては 2 at% が最適である。とくに、永久磁石材料の基本特性である保磁力に関しては、Si 添加によって約 100 (Oe) 上昇するだけでなく、高い圧下率の冷間加工が可能のため十分な形状磁気異方性を付与できるという点で、Si はきわめて有用な元素であることがわかる。

3.2 組織観察結果

Photo. 1 (a) と (b) にそれぞれ圧延率 0% および 80% の合金 C の TEM 像を示した。(a) では冷間圧延をしていないために α_1 相 (矢印の粒子) の形状は球に近く、平均直径は 30 nm 程度である。一方、(b) では α_1 相が圧延方向に伸びていることがわかる。冷間圧延による粒子の伸長度は圧延率が高くなるほど大きくなり、形状磁気異方性は増加する。合金 A, B, D, E のミクロ組織も Photo. 1 と同様であり、粒子の伸長度に対する Si 添加の影響については TEM 観察では明瞭な結論は得られなかった。この観察結果は、 iH_c の圧延率



(a) As-aged (b) Deformed
Photo. 1. TEM images of alloy C.



(a) Alloy A, as-aged (b) Alloy C, as-aged (c) Alloy A, deformed [80%] (d) Alloy C, deformed [80%]

Photo. 2. FIM images of alloys A and C.

依存性が Si 添加の有無にかかわらず同じ傾向を示したことに対応しているであろう。一方、Photo. 2 (a), (b) は冷間圧延を施していない合金 A および C の典型的な FIM 像の例であり、いずれにおいてもリング構造を呈している明るい領域が α_1 相に対応し、暗い領域が α_2 相に対応する。このような α_1 相と α_2 相のコントラストの違いの原因は針状試料先端表面部における 2 相の曲率半径の違いを反映したものと考えられる¹⁰⁾。FIM 観察において α_1 相はつねにはほぼ円形の明るい領域とし

て観察され、その最大直径は約 150 原子層 (約 30 nm) である。また、 α_1 相が出現消滅するには 50~200 原子層の電界蒸発が必要なことから、 α_1 相が平均直径 30 nm の球状粒子であることがわかり、これは TEM 観察の結果とよく対応している。次に、Photo. 2(c) と (d) は 80% の冷間圧延を施した合金 A および C の FIM 像であり、本質的には (a) および (b) と同様である。ただし、深さ方向の観察を行った場合に α_1 相が数百原子層以上の電界蒸発法によってはじめて消滅することから、 α_1 相の形状が球状ではなく、独立した粒子のまま圧延方向に引き伸ばされていることがわかる。この結果も TEM 観察結果とよい一致を示している。したがって、本合金のミクロ組織は BRENNER ら⁹⁾、ZHU ら¹⁰⁾ が観察したスピンノードル分解初期の 3 次元網目構造 (Interconnected network) とは異なり、粗大化過程に対応する組織になっているものと考えられる。

3.3 AP 分析結果

3.3.1 合金 A と C の α_1 相と α_2 相の組成

Fig. 3 に圧延率 80% の合金 C の α_1 相と α_2 相より得られたマスペクトルの例を示す。各スペクトルの縦軸は検出イオン数 (対数表示) を表しており、横軸が質量-電荷比に対応している。ここでは 2 相の構成元素の (Fe, Cr, Co, Si) の各同位体イオンが検出されていることがわかる。ただし、 $^{54}\text{Fe}^{2+}$ と $^{54}\text{Cr}^{2+}$ のピークは完全に重なるために分離は不可能である。Fig. 4 の (a) と (b) は Fig. 3 のマスペクトルを各イオンの検出順

序にもとづいて整理し、横軸に全検出イオン数、縦軸に各元素の検出数をとって表した結果である。この表示法は Ladder 処理と言われるもので、得られた各元素の Ladder の勾配から検出領域の平均濃度を知ることができる。本実験における Ladder 処理および後述の濃度プロファイルでは $M/n=27$ のイオンはすべて $^{54}\text{Fe}^{2+}$ として取り扱った。したがって、各相では Cr 濃度における ^{54}Cr の自然存在比 (2.3 at%) に相当する分が Fe に上積みされている。後述する組成から見積もるとこの誤差は α_1 相においては無視することができ、 α_2 相においてもたかだか 1.5 at% 程度である。それゆえ、この誤差を考慮に入れたとしても α_1 相には Fe と Co が濃縮しており、 α_2 相には Cr と Si が濃縮しているのは明白である。他方、Fig. 4(c) は α_1 相から α_2 相の領域を横切って分析した場合の Ladder であり、明らかに図中に示した破線の領域で各元素の Ladder の勾配が変化している。しかも、両相における Fe, Cr, Co, Si の勾配はそれぞれ (a) と (b) の勾配に一致している。このように、二つの相からの組成情報を含むマスペクトルについても Ladder 処理を行うことにより、二つの相が存在することの確認とそれぞれの相の組成を分離して決定することが可能である。

Table 2 の結果は、Fig. 3 と同様なスペクトルを α_1 相と α_2 相に対してそれぞれ 5 回 (Ladder によりそれぞれ単相からの分析結果であることを確認済み) 測定した後に、各元素の検出割合を計算して決定した組成である。本合金系を (Fe, Co)-Cr あるいは (Fe, Co)-(Cr,

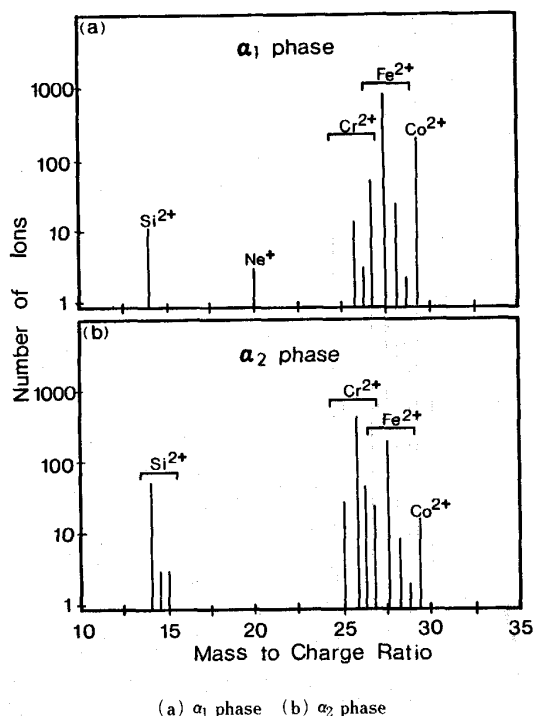
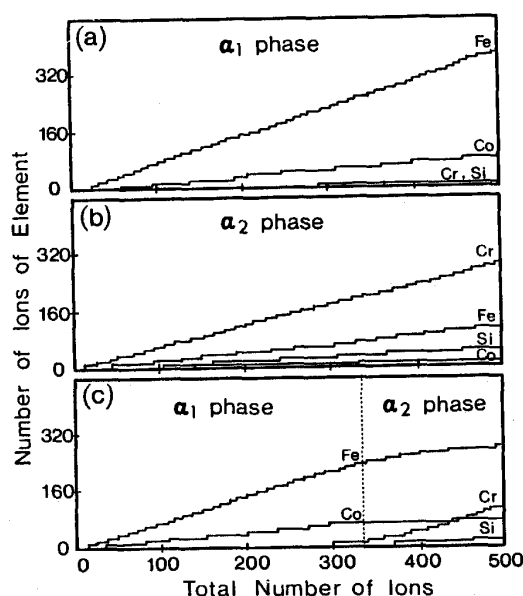


Fig. 3. Results of AP analyses of alloy C.



(a) α_1 phase (b) α_2 phase (c) α_1/α_2 interface

Fig. 4. Ladder diagrams obtained from AP analyses of alloy C.

Si) の擬 2 元素と仮定して求めた体積分率も併せて示した. Table 2 では Fe および Cr の同位体の自然存在比を利用して $^{54}\text{Fe}^{2+}$ と $^{54}\text{Cr}^{2+}$ のピークを分離しており, Ladder 処理のような誤差は含まれていない. まず, 合金 A の α_1 相では強磁性の担い手である Fe と Co が 98.7 at% を占めており, 残りが微量の Cr である. また, α_2 相では反対に Cr が 73.2 at% で, 残りが Fe と Co になっている. 合金 C の α_1 相の組成では添加元素の Si が 0.8 at% 含まれる他は合金 A とほぼ同様である. しかしながら, α_2 相の組成は Cr 濃度が 62.3 at% に低下しており, Si 濃度が 7.5 at% の高濃度になっていることから, 合金 A の α_2 相とは著しく組成が異なることがわかる. また, Si の添加によって合金 C の α_2 相の体積分率は 4% 増加している.

3.3.2 濃度プロファイル

Fig. 5(a)-1 と (a)-2 はそれぞれ合金 C の溶体化処理材より得た Ladder 処理の結果と濃度プロファイルである. 前者は AP 分析時にプローブホールおよび試料を固定した状態で連続的に約 4000 個のイオンを検出することにより得たものであり, 後者は同じデータを検出順序にしたがって 30 個ごとに分割したときの各元素の

検出比から, それぞれの元素の濃度を算出したものである. まず, (a)-1 の Ladder 処理では各元素の Ladder の傾きが一定であり, しかも得られた濃度が化学分析値に近い値を示していることがわかる. さらに, (a)-2 の濃度プロファイルにおいては各元素の濃度に多少の変動がみられるものの後述するスピノーダル分解処理後のような急激な濃度変化は起きていない. ここで, Fe, Cr, Co に見られる小さい凹凸が冷却時に避けることができなかったスピノーダル分解初期の濃度変動に起因するものか,あるいは AP 分析の測定誤差によるものかは本実験では明らかではない.

一方, 圧延率 80% の合金 C に関して得られた Ladder 処理と濃度プロファイルの例が Fig. 5(b)-1 と (b)-2 である. この場合には矢印で示した領域において著しい濃度変化が生じている. しかも Fe リッチな領域と Cr リッチな領域が交互に出現し, 個々の平均組成が Table 2 に示した α_1 相と α_2 相の組成にはほぼ一致していることから, これが α_1 相と α_2 相に対応していることは明らかである. とくに, 添加した Si が α_2 相に濃縮していることが明瞭に認められ, ピーク濃度は 15 at% にも達している. 各元素のプロファイルは Zhu¹⁰⁾ らのデータと比較すると界面近傍でブロードな形を呈しており, Si の広がりが最も顕著である. Fig. 6 は圧延率 80% の合金 E の濃度プロファイルであり, 図中において矢印は α_1/α_2 界面を示す. Fig. 5 と比較して, Si の α_2 相における濃度はさらに高くなっており, かつプロファイルの広がりも大きくなっていることが確認できる. なお, Si の分配比 ($=\alpha_2$ 相中の Si 濃度/ α_1 相中の Si 濃度)

Table 2. Chemical compositions (at%) obtained from AP analyses of α_1 and α_2 in alloys A and C.

Alloy	Phase	Cr	Co	Si	Fe	v. f.
A	α_1	1.3	17.6	—	81.1	0.53
	α_2	73.2	2.6	—	24.2	0.47
C	α_1	1.8	17.8	0.8	79.6	0.49
	α_2	62.3	2.6	7.5	27.6	0.51

v. f.: volume fraction

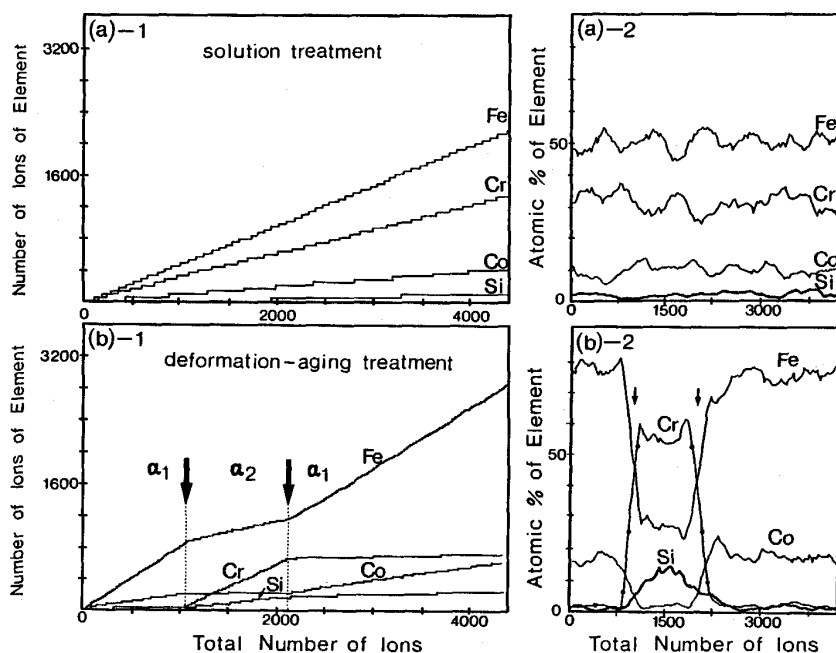


Fig. 5. Ladder diagrams ((a)-1, (b)-1) and depth profiles ((a)-2, (b)-2) obtained from AP analyses of alloy C.

は合金 C と E に対してそれぞれ 9.4 および 5.5 であり, Si 量の多い合金 E の方が小さい. この理由は合金 E の場合には α_2 相だけでなく α_1 相においても Si 濃度が高くなっていることによる.

4. 考 察

4.1 AP 分析値の定量性

Table 2 に示した AP 分析値に対する測定誤差は, 検出個数 (5000 個) から考えて数 % 以下の範囲である. この評価は, 合金 C の溶体化材の場合に Fig. 5(a)-1 の Ladder の勾配が化学分析値と差がないことから妥当なものと考えられる. 合金材料の AP 分析を行う場合, 測定条件によっては特定元素の選択的電界蒸発が生じ, 定量評価が困難になる場合がある. 本合金系においても ZHU ら¹⁰⁾ はパルス分率が小さいと DC 電圧印加時に Cr が優先的に蒸発するので, パルス分率が高い方が望ましいと報告している. また, MILLER ら¹²⁾ は Fe-Si 合金を用いて定量性を調べ, パルス分率が小さい場合には Fe の選択的電界蒸発が生じることを明らかにしている. しかしながら, 本実験条件では前述したように溶体化処理材の AP 分析値が化学分析値にほぼ一致しており, また Table 2 で示した α_1 相および α_2 相の組成と体積分率から算出した平均組成と化学分析値との対応もよい (Fig. 7) ことから, 特定原子の大幅な選択的電界蒸発は起こっていないものと思われる. しかしながら, Fig. 7 において合金 C の Si 量および Cr 量が化学分析値に比較して微量の増減 (Si 増加, Cr 減少) が認められることから, α_2 相の Si 濃度が過大評価, Cr 濃度が過小評価されている可能性を無視し得ない. すなわち, α_2 相の分析時に Cr の選択的電界蒸発が起こっている可能性があり, この点についてはさらに検討を要する. ただし, この程度の誤差が仮に含まれていたとしても以下の議論にはまったく影響しない.

4.2 溶質原子の分配挙動

最初に, Si 量の最も多い合金 E の濃度プロファイル (Fig. 6) をもとにして各原子間での結合の強さを評価する. AP 分析では濃度プロファイルより得られる相関係数 R (Correlation factor) から 2 原子間の結合状態を評価することが可能である. 一般に, 原子 A と原子 B の R_{A-B} は次式のより求められる.

$$R_{A-B} = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{Ai} - C_A)(C_{Bi} - C_B)}{\left\{ \sum_{i=1}^n (C_{Ai} - C_A)^2 \sum_{i=1}^n (C_{Bi} - C_B)^2 \right\}^{1/2}} \dots (1)$$

ここで, C_A , C_B はそれぞれ A, B の平均濃度, C_{Ai} ,

C_{Bi} は全検出イオン数を検出した順序に従って n 分割したときの第 i 番目における A, B 原子の濃度である.

(1) 式により計算される R_{A-B} は多元系における A と B の原子間の見かけの相互作用の強さを示すパラメーターであり, R_{A-B} の取り得る範囲は $-1 < R_{A-B} < 1$ である. 統計的には R_{A-B} が -1 に近づくほど A と B には負の相互作用 (斥力) が働き, 1 に近いときは正の相互作用 (引力) が働いていることを示唆している. Table 3 に Fig 6 の結果より算出した各 R_{A-B} の値を示した. この計算値から Si と Cr と, Co は Fe と強い正の相関があること, これに対して Fe-Cr, Fe-Si, Cr-Co, Co-Si の各系では負の相関があることがわかる.

一方, 熱力学における単純正則溶体モデルによれば, 2 元系 (A-B) の相互作用パラメーター Ω_{A-B} (J/mol) は $EXG = \Omega_{A-B} X_A X_B \dots (2)$ で定義される, 上式中の EXG は過剰自由エネルギー, X_A と X_B は原子 A と原子 B のモル分率であり, Ω_{A-B} の値は定数である. しかし, 実際の固溶体における

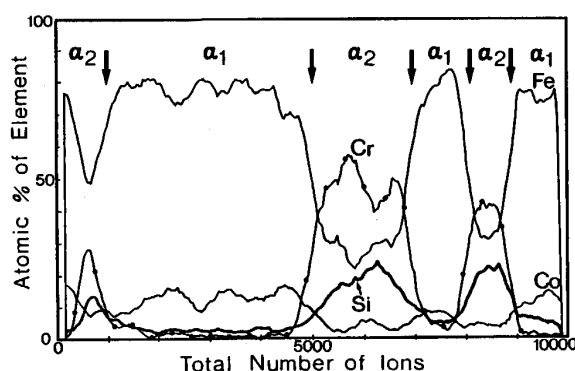


Fig. 6. Depth profile of alloy E (deformed 80%).

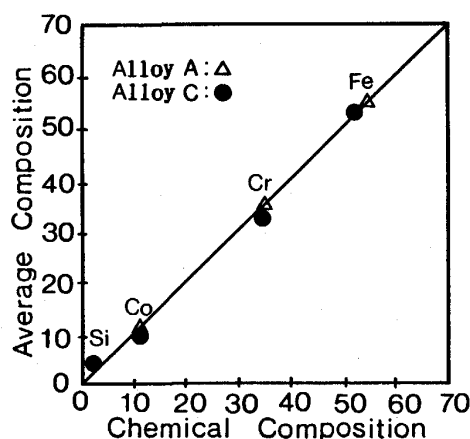


Fig. 7. Average composition vs. chemical composition: the average composition was evaluated from the AP analyses; the chemical composition represents the chemically-analyzed values shown in Table. 1.

Ω_{A-B} では温度 T により大きく左右され、かつ溶質原子 X_B の濃度にも依存する。以下では、そのような点を考慮した準正則溶体近似によって得られている ^{EX}G を用いて、本実験条件における Ω_{A-B} を評価する。なお、 Ω_{A-B} の値は負でその絶対値が大きいほど 2 原子間の結合力が大きいことを示しており、 R_{A-B} とは符号的には反対となる。 ^{EX}G については種々の実験式が得られており、Fe-Cr の 2 元系に対しては、

$$^{EX}G_{Fe,Cr} = X_{Fe} \cdot X_{Cr} \{ 25\,104 - 11.4273\,T \\ + 1.20416\,T(X_{Fe} - X_{Cr}) \} \dots\dots\dots (3)$$

であることが ALLIBERT ら¹³⁾ により示されている。したがって、 Ω_{Fe-Cr} は次式により求めることができる。

$$\Omega_{Fe-Cr} = 25\,104 - 11.4273\,T + 1.20416\,T(X_{Fe} - X_{Cr}) \\ \dots\dots\dots (4)$$

Table 3 の Ω_{A-B} の値は (4) 式と他の各 2 元系に対して公表されている実験式^{13)~17)} を用いて算出した値である。ここで、固溶体はすべて bcc 構造とし、温度は 2 次時効の最終温度の 773 K にした。また、 Ω_{A-B} は一般的には濃度依存性があるが、 Ω_{A-B} の代表値として B 原子が希薄な状態、つまり $X_B \approx 0$ の場合の Ω_{A-B} を採用した。なお、Co-Si 系については bcc 構造における熱力学的データがないために Ω_{A-B} の値は不明である。Table 3 の結果は同一の系で比較した場合に必ずしも一致した値は得られていないが、1) $\Omega_{Fe-Cr} > 0$, $\Omega_{Cr-Co} > 0$, 2) $\Omega_{Fe-Co} < 0$, $\Omega_{Fe-Si} < 0$, $\Omega_{Cr-Si} < 0$, 3) $\Omega_{Fe-Si} > \Omega_{Cr-Si}$ のように要約できる。この結果は Fe と Cr, Cr と Co が反発し、Fe と Co, Fe と Si, さらに Cr と Si が引き合う傾向が強いことを示している。したがって、 Ω_{A-B} による各原子間の相互作用の様子は先に示した R_{A-B} の評価とほぼ一致している。ただし、Fe-Si の場合にのみ $R_{Fe-Si} < 0$, $\Omega_{Fe-Si} < 0$ であり、両者は反対の傾向を示している。この原因は、 R_{Fe-Si} が他の元素 (Cr

や Co) が存在した時の Fe と Si との相互作用を反映した値であり、単純 2 元系の相互作用を直接に表していないことによる。

次に、単純 2 元系の Ω_{A-B} をもとにして、Fe-Cr-Co-Si 合金中の Co と Si の分配挙動を考察する。ここで、AP 分析により明らかにしたように、本合金系は Fe-Cr 2 元合金あるいは Fe-Cr-Co 3 元合金と同様に Fe リッチな α_1 相と Cr リッチな α_2 相の 2 相に分離している。まず、Co の場合には Cr とは反発し、Fe とは引力が働いたため、Co は α_1 相中に存在する方が安定であることがわかる。これに対して、Fe-Si の場合は Ω_{Fe-Si} と Ω_{Cr-Si} はいずれも負であり、お互いに引力が作用する。それゆえ、Si の分配は Ω の大小関係に依存することになり、 $\Omega_{Cr-Si} < \Omega_{Fe-Si}$ の関係から Si は α_2 相に濃縮したものと考えることができる。換言すると、Si が α_2 相へ濃縮するための駆動力は、Si と Cr の結合力が Si と Fe の結合力よりも大きいことにあると結論される。この結論は $R_{Fe-Si} < 0$ となった結果とも矛盾しない。

4.3 Si の分配率とそのバルク濃度依存性

Fig. 8 は Ω_{A-B} の溶質原子に対する濃度依存性¹³⁾¹⁴⁾ を考慮に入れ、かつ $\Omega_{Co-Si} = 0$ として、Fe-35Cr-11Co-0~5Si 合金 (at%) における 2 相分離の平衡状態 (773 K) を計算し、Si 量と Si の分配比の関係を求めたものである。この結果は Si 量が 1~2 at% の範囲では α_2 相中の Si 濃度が α_1 相中のそれよりも 5~10 倍になることが熱力学的に可能であることを示している。AP 分析により得られた知見はこの計算結果とよく対応しており、Si の α_2 相への濃縮は Si と Cr の結合力が Si と Fe の結合力よりも大きいことによる。また、Si 量の増加にしたがって α_2 相への Si 濃縮割合はしだいに低下するが、これは Si 量が増加した場合に Si-Cr 及び Si-Fe の結合力の差が小さくなるためと考えられる。この点は Fig. 8 より得られる重要な知見であり、Fig. 6 と Fig. 7 において Si の分配比が Si 量が多い場合に小さくなっていることともよく符合している。さらに、Si のプロファイルが他の元素に比べてブロードであることや Si 量が多いほどその傾向が大きくなるという結果もこのような Si の Fe 及び Cr との相互作用の大きさとその濃度依存性に起因しているものと解釈される。

4.4 Si 添加による iH_c 向上のメカニズム

本節では Table 2 をもとにして Si 添加による保磁力向上の原因を考察する。合金 A および C の α_2 相中の強磁性元素 (Fe および Co) の含有率は ZHU ら⁸⁾ の分析結果と同様に大きく、Co のキューリー点上昇の効

Table 3. Correlation factors (R_{A-B}) obtained from AP analyses of alloy E and interaction parameters (Ω_{A-B} [J/mol]) calculated by using thermodynamical data.

	R_{A-B}	Ω_{A-B}	References
Fe-Cr	-0.98	17 202 13 615 17 018	C. ALLIBERT <i>et al.</i> ¹³⁾ T. CHART <i>et al.</i> ¹⁴⁾ M. HASEBE <i>et al.</i> ¹⁵⁾ L. KAUFMAN <i>et al.</i> ¹⁶⁾
Fe-Si	-0.64	-113 045 -90 723	T. CHART <i>et al.</i> ¹⁴⁾ R. SCHMID <i>et al.</i> ¹⁷⁾
Fe-Co	0.69	-15 962	C. ALLIBERT <i>et al.</i> ¹³⁾
Cr-Si	0.57	-126 714	T. CHART <i>et al.</i> ¹⁴⁾
Cr-Co	-0.79	11 500	C. ALLIBERT <i>et al.</i> ¹³⁾
Co-Si	-0.61	—	

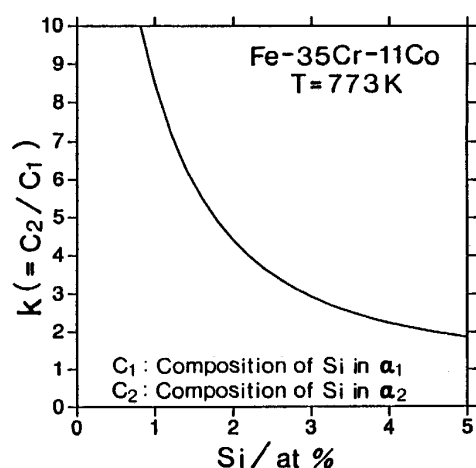


Fig. 8. Dependence of the Si partition between α_1 and α_2 on Si content.

果¹⁸⁾を考慮すると α_2 相が弱い磁化をもつ強磁性であると考えられる。以下では弱い強磁性マトリックスに強磁性粒子が分散している場合の保磁力に対して提出されている次式により検討する。IWAMA によればマトリックスが弱い強磁性の場合の iH_c は、

$$iH_c = (Na - Nb)(I_1 - I_2)(V_1I_1 - V_2I_2)/I \quad \dots\dots\dots (5)$$

で与えられる¹⁹⁾。Na と Nb は α_1 相粒子の長軸方向と短軸方向の反磁場係数、 I_1 と I_2 は α_1 相と α_2 相の飽和磁化であり、 $I = V_1I_1 + V_2I_2$ である。また、 V_1 と V_2 は α_1 相と α_2 相の体積分率をそれぞれ表している。すなわち、 $(Na - Nb)$ 項は α_1 相の伸長度の度合、 $(I_1 - I_2)$ 項は 2 相間の濃度差に関係している。

まず、TEM と FIM 観察の結果によれば Si の有無にかかわらず、 α_1 相の形状に差が認められないことから、形状因子の $(Na - Nb)$ 項は Si 添加によっても変化しない。また、Table 2 に示したように $(Fe + Co)$ と $(Cr + Si)$ の擬 2 元系を仮定して計算した α_1 体積分率は、合金 A と C に対してそれぞれ 0.53 と 0.49 である。つまり、 α_1 相の体積分率は Si 添加によって小さくなるため、Si の添加は (5) 式の第 3 項において保磁力を小さくする作用を有する。

2 at% Si の添加は Fig. 1 に示したように無添加材に比べて iH_c を約 100 (Oe) 増加させる [圧延率 0% を参照]。この iH_c の増加率は 36% にも達する。圧延率 0% においても Si 添加により保磁力が向上することは (5) 式中の $(I_1 - I_2)(V_1I_1 - V_2I_2)$ の値が増加したものと解釈される。一方、Table 2 から明らかなように、合金 C においては Cr は Si によって置換されている。よく知られているように、Si による Fe の置換に伴う飽和磁化の減少は Cr による Fe の置換に比べて大き

い²⁰⁾。従って、Si の添加は α_2 相の I_2 を減少させるものと考えられる。一方、 α_1 相における Fe と Co の濃度は Si 添加によって大きな変化は認められない。このことは Si 添加により α_1 相の I_1 が変化していないことを示している。以上の考察から、Si 添加による iH_c の増加は $(I_1 - I_2)(V_1I_1 - V_2I_2)$ の増加によるものであり、これは I_2 の減少によりもたらされたものと考えられる。

5. 結 言

本研究では Fe-Cr-Co-Si 合金のスピンノーダル分解生成物における合金元素の分配挙動を AP-FIM により調べた。その結果、 α_1 相には Fe と Co が濃縮し、 α_2 相には Cr と Si が濃縮していることが明らかになった。Si の α_2 相への濃縮は Cr と Si の結合力が Fe と Si のそれよりも大きいことに起因していることを示した。また、Si 添加による保磁力の増加は単磁区粒子モデルによる考察から α_2 相の飽和磁化の減少によって生じていることを推定した。

文 献

- 1) H. KANEKO, M. HOMMA and K. NAKAMURA: AIP Conf. Proc., **5** (1971), p. 1088
- 2) S. JIN: IEEE Trans. Mag., **15** (1979), p. 1748
- 3) H. KANEKO, M. HOMMA and K. NAKAMURA: IEEE Trans. Mag., **8** (1972), p. 347
- 4) N. IKUTA, M. OKADA, M. HOMMA and T. MINOWA: J. Appl. Phys., **54** (1983), p. 5400
- 5) T. MUKAI and T. FURUKAWA: J. Appl. Phys., **61** (1987), p. 3777
- 6) M. OKADA, G. THOMAS, M. HOMMA and H. KANEKO: IEEE Trans. Mag., **14** (1978), p. 245
- 7) T. -S. CHIN, T. S. WU, C. Y. CHANG, T. K. HSU and Y. H. CHANG: J. Mater. Sci., **18** (1983), p. 1682
- 8) F. ZHU, H. WENDT and P. HAASEN: Scr. Metall., **16** (1982), p. 1175
- 9) S. S. BRENNER, P. P. CAMUS, M. K. MILLER and W. A. SOFFA: Acta Metall., **32** (1984), p. 1217
- 10) F. ZHU, P. HAASEN and R. WAGNER: Acta Metall., **34** (1986), p. 457
- 11) 植森龍治, 谷野 満: 日本金属学会誌, **55** (1991), p. 141
- 12) M. K. MILLER and G. D. W. SMITH: J. Vac. Sci. Technol., **19** (1981), p. 57
- 13) C. ALLIBERT, C. BERARD, G. EFFENBERG, H. D. NUSSLER and P. J. SPENCER: CALPHAD, **5** (1981), p. 227
- 14) T. CHART, F. PUTLAND and A. DINSDAIE: CALPHAD, **4** (1980), p. 27
- 15) M. HASEBE and T. NISHIZAWA: Application of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics, ed. by G. C. CARTER (1978), p. 911 [NBS]
- 16) L. KAUFMAN: CALPHAD, **1** (1977), p. 7
- 17) R. SCHMID: CALPHAD, **4** (1980), p. 101
- 18) G. INDEN and W. O. MEYER: Z. Metallkd., **66** (1975), p. 725
- 19) Y. IWAMA: Trans. Jpn. Inst. Met., **8** (1967), p. 18
- 20) F. STABLEIN: Krupsche Monatschafte, **9** (1928), p. 181