

磁気特性による金属間化合物中の格子欠陥の観察と疲労挙動の解明

大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻 馬越佑吉

大阪大学超高压電子顕微鏡センター

安田弘行

1. はじめに

材料を繰り返し変形すると、転位はその往復運動の際に増殖され、疲労特有の変形微細組織を形成する。このような交番応力下で導入された大量の転位等の格子欠陥の種類、形態ならびに密度の観察は、疲労変形機構の解明ならびにその材料寿命を知るために不可欠である。しかし、従来の電子顕微鏡法による観察では限界がある。

さて、強磁性結晶中では、転位芯周りの応力場と磁気スピンとの相互作用により磁気特性が変化する。転位芯近傍の応力場による磁気スピンの乱れに起因して飽和磁化率等の磁気特性に異方性が生じ、この磁気特性変化を利用することにより転位の種類、形態、密度の観察が可能である。

本研究では、このような磁気特性変化を利用して疲労変形微細組織の観察を行うとともに、疲労変形挙動の解明、疲労寿命予測を行う。

2. 磁気異方性と転位および面欠陥

転位芯近傍の応力場と磁気スピンとの相互作用により、磁場負荷状況下での磁気スピンの配列は乱れ、図 1 のようになる。このように応力場に依存して磁気スピンの配列が乱れ、磁気エネルギーが変化するとともに、飽和磁化率も変化する。この特性を使えば、転位の種類および転位密度の測定が可能である。このような転位を含んだ結晶中の磁気エネルギー変化 (ΔE_{dislo}) 及び飽和磁化率 (χ_E) は次式のように求められる。

$$\Delta E_{dislo} = \frac{G^2 b^2 \rho}{4\pi^2 H I_s (1-\nu)^2} (0.5772 + \ln \frac{R_o}{2l_H}) F_{dislo}$$

$$\chi_E = \frac{G^2 b^2 \rho}{64\pi^2 I_s H^3 (1-\nu)^2} (\ln \frac{R_o}{2l_H} - 0.178) F_{dislo}$$

ここで、 G 、 b 、 ρ 、 R_o 、 I_s 、 H 、 ν はそれぞれ剛性率、転位のバーガースベクトル、転位密度、転位間の平均距離、飽和磁化、外部磁界、ポアソン比である。また、転位周辺の弾性応力場による異方性関数 (F_{dislo}) は次式で与えられる。

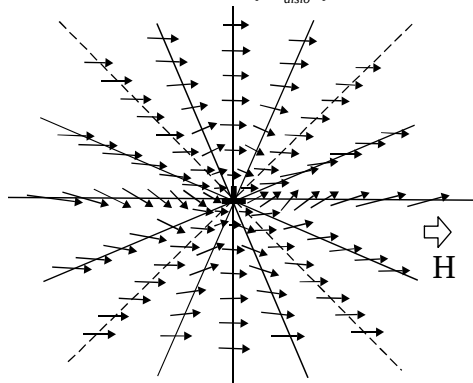


図 1 転位周辺の磁気スピンの乱れ

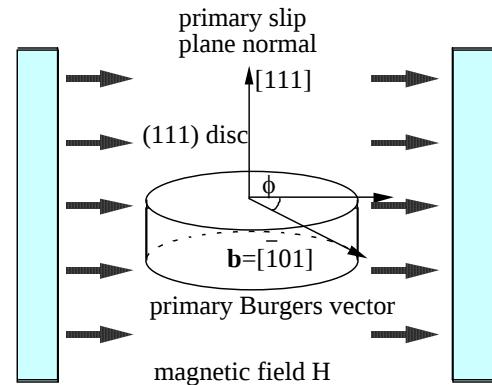


図 2 磁気異方性の測定法

$$F_{dislo} = \int_0^{2\pi} [l(B_{ij}^{(1)} \eta_{ij}'')^2 + (B_{ij}^{(3)} \eta_{ij}'')^2] d\phi''$$

$$B_{ik}^{(r)} = \sum_{j,l} \beta_{il}^{(r)} \beta_{jm}^{(r)} D_{lm} (\beta_{lv} \beta_{m2} + \beta_{mv} \beta_{l2})$$

$$D_{ll} = \frac{3}{2} \lambda_{100}, \quad D_{lm} = \frac{3}{2} \lambda_{111}$$

λ_{100} 、 λ_{111} 、 η'' はそれぞれ 100、111 方向の磁歪定数、応力テンソルのフーリエ変換成分。

いま、 L_{12} 型単結晶 Ni_3Fe から図 2 のような円板状の試料を切り出し、 $[111]$ 軸を中心に回転して磁場負荷方向を変え、磁化曲線を測定し飽和磁化率の結晶方位依存性を求める。この場合、転位の種類に依存して得られる磁気異方性の計算結果を図 3 に示す。刃状転位、らせん転位、 60° 転位の磁気異方性は著しく異なる。この異方性は飽和磁化率等に現れ、この磁気特性変化により転位の種類を知ることができる。

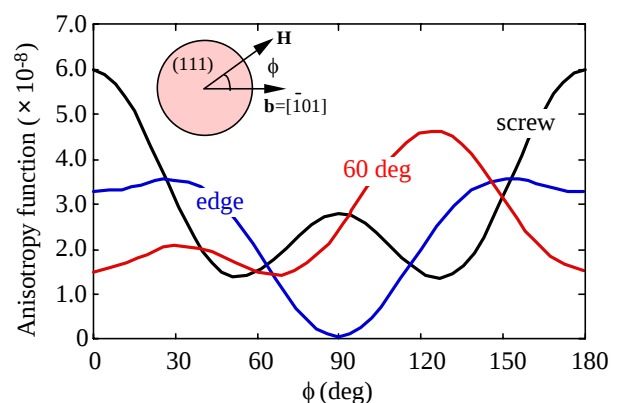


図 3 Ni_3Fe における転位周辺の弾性歪場による異方性関数

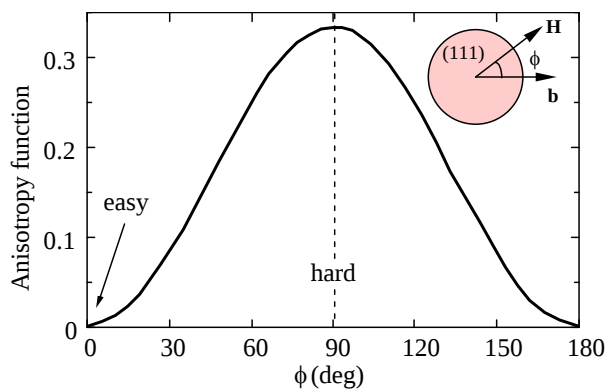


図4 Ni₃Fe の APB による異方性関数

一方、規則合金中に転位が導入されると、超格子部分転位対の間に逆位相境界(APB)が導入されることは良く知られている。部分転位単独で結晶中を運動する場合も、その背後に APB が形成される。Ni₃Fe の場合、APB 近傍では L1₂ 型規則構造中では存在しない第一近接における Fe-Fe 原子対が導入され、これを反映して磁気特性に新たな異方性が導入される。

図4に(111)面上に形成された APB に起因する磁気特性の異方性の計算結果を示す。この APB に起因する磁気異方性は、図3の転位のそれとは明らかに異なっており、従ってこれらの異方性の違いを考慮すれば、変形した結晶中に導入された転位と APB の識別が可能である。

3. Ni₃Fe 単結晶の疲労変形と変形微細組織観察

図5に規則状態および不規則状態における Ni₃Fe 単結晶の室温における 0.25% 塑性歪制御疲労試験の際の繰返し変形に伴う応力変化を示す。不規則状態では疲労変形の進行に伴って、応力が増加する疲労硬化現象を示す。一方、規則状態の単結晶では、疲労初期に応力が著しく上昇する疲労硬化現象を示す。しかし、10² サイクル近傍でピークを示した後、変形と共に応力は減少し、いわゆる疲労軟化現象を示す。さて、規則状態におけるこの Ni₃Fe 単結晶の特異な疲労挙動の原因を明らかにするため、10²、10³、10⁴ サイクルの各疲労段階での磁気特性を測定した。

図6に疲労変形した Ni₃Fe 単結晶から切り出した円板状の試験片の(111)面内で測定した飽和磁化率の結晶方位依存性を示す。ここで、 ϕ はこの結晶の主すべり系である 1/2[101] バーガスベクトルに平行方向を基準とし、この方向と磁場負荷方向との角度を示している。10² サイクルの飽和磁化率の方

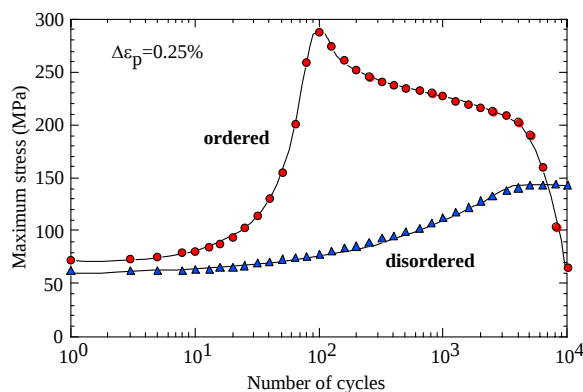


図5 塑性歪振幅 0.25% での Ni₃Fe 単結晶の疲労硬化曲線

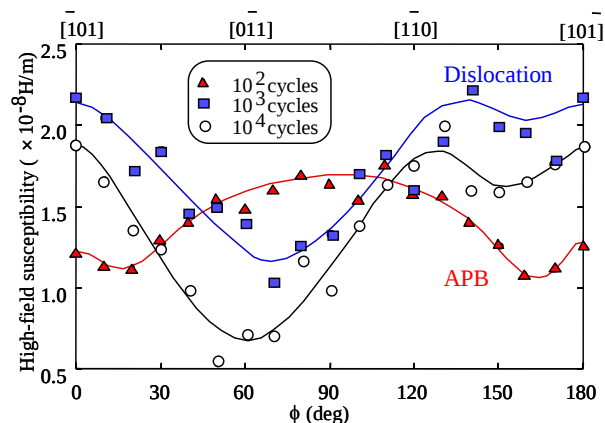


図6 疲労変形した Ni₃Fe 単結晶の飽和磁化率の異方性

位依存性曲線は、 $\phi = 90^\circ$ 近傍に最大値を示す。この異方性は、図4に示した APB に起因する異方性と良い一致を示す。L1₂ 型結晶中の $\bar{1}01$ 超格子転位は APB を挟む 2 本の $\bar{1}01$ 超格子部分転位対に分解する。この 1/2[101] 部分転位は更に 2 本のショックレーの部分転位に分解し、その間には複合面欠陥(CSF)が形成される。この CSF は APB に比べればその面積は狭く、磁気特性への寄与は APB のみの寄与を考えれば良い。従って 10² サイクルまでの疲労変形は、このような超格子転位の往復運動とその際に形成される高密度転位領域の形成に起因して硬化が起こっていることを示している。

一方、10³ および 10⁴ サイクルでの磁気特性の結晶方位依存性曲線は、10² サイクルとは大きく異なり、90° 近傍でのピークは消失し、60° 近傍で最小値を示す。この曲線は、図3に示す転位による磁気異方性に近いが、完全には一致しない。電子顕微鏡観察の結果によれば、疲労変形特有の転位組織が認められるが、らせん転位、刃状転位、60° 転位の比率はサイクル数の変化に依存して変化する。10²、10³ サイクルの場合の、(らせん転位) : (刃状転位) : (60° 転位) の比率はそれぞれ、1:1:1 と 3:2:5 であった。このような各種転位密度を考慮して求められた 10² および 10³ サイクルにおける飽和磁化率の結晶方位依存性を図7に示す。図6の 10² サイクルにおける飽和磁化率の実測値は $\phi = 90^\circ$ 近傍で最大値を示し、図3および図7に示した転位に起因する磁気特性の異方性を反映していない。これは、結晶中の磁歪の効果よりも、APB に起因する原子対の変化の磁気特性への寄与が大きいことを示している。電子顕微鏡による変形微細組織観察ならびにこの磁気特性の異方性を考慮すると、疲労初期段階における硬

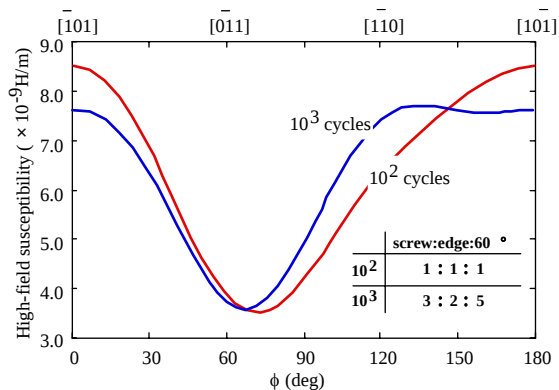


図7 理論計算した Ni₃Fe 中の転位による異方性

化は、転位が APB を挟んで超格子部分転位対として運動し、この転位の堆積ならびに交叉によって形成される APB チューブが原因と考えられる。

一方、 10^3 および 10^4 サイクルで見られる疲労軟化段階の飽和磁化率の結晶方位依存性は、APB では説明できない。また、 $\phi = 60 \sim 90^\circ$ 近傍における飽和磁化率の最小値と、 $\phi = 160^\circ$ 近傍に認められるなだらかな谷の部分は、単独のらせん転位、刃状転位ならびに 60° 転位に由来する結晶磁気異方性では説明できないが、図 7 に示す(らせん転位):(刃状転位):(60° 転位密度) 比が 3:2:5 の場合の磁気異方性と非常に良い一致を示す。磁気異方性への寄与は、転位に比べれば APB の場合の方が、遥かに大きい。従って、疲労軟化領域で示す飽和磁化率の変化は、APB は殆ど存在しないことを意味している。 10^2 サイクルまでの急激な疲労硬化は、超格子転位の堆積ならびに交叉が頻繁に起こり、APB チューブが形成されるためと考えられる。このような、APB の形成とそれを切断する転位運動のため、 $L1_2$ 型規則構造は局部的に乱れ、不規則化する。このような不規則化された領域では、転位は超格子転位として運動する必要はなく、部分転位として運動する。この際、転位運動の背後に APB は形成されず、規則構造中に比べれば低い変形応力で運動可能であり、これが疲労軟化の主因と思われる。このように、磁気特性変化を利用すれば、従来の電子顕微鏡観察では困難であった、高密度転位ならびに面欠陥の観察が可能であり、これを利用しての疲労変形挙動の解明が可能となる。

4. 変形誘起磁気遷移と疲労寿命、材料信頼性評価

異種元素が規則的配列を有する規則合金の磁気特性は変形によって著しく変化することが知られている。たとえば、 Pt_3Fe は反強磁性から強磁性へ、 Ni_3Mn は強磁性から強磁性 + 反強磁性へと変形によって変化するし、 Pt_3Co は強磁性であるがその飽和磁化が増加し、 Ni_3Fe は逆に変形によって飽和磁化が減少する。このような、変形による磁気特性の変化は、転位近傍の応力場と磁気スピンとの相互作用では説明できない。

さて、規則合金中で大きい磁気モーメントを有する元素と磁気モーメントを殆ど示さない元素が存在する場合、その元素の配列が合金の磁気特性に強く影響を及ぼす。強い磁気モーメントを有し強磁性を示す元素であっても、その近接原子対を形成する他方の元素の磁気モーメントが小さく常磁性を示す場合には合金としては常磁性となる。このように合金を構成する元素が大きい磁気モーメントを含む場合であっても、その配列によって磁気特性は大きく変化する。例えば同一組成の合金であっても、その結晶構造が不規則構造をとる場合と、規則構造を形成する場合ではその磁気特性は著しく異なる。

規則合金を変形すると当然転位が導入される。この転位は、一般には超格子部分転位対として存在し、その超格子部分転位の間には APB 等の面欠陥が形成される。また、部分転位が単独で運動する場合においてもその背後には面欠陥が形成される。この APB 近傍では、原子対を構成する原子の種類が変化し、これが磁気特性の遷移をもたらす。B2 型規則構造を形成する FeAl の場合、その変形は $\langle 111 \rangle$ 超格子転位の運動によって起こる。 $\langle 111 \rangle$ 超格子転位は図 8 に示すように 2 本の $1/2\langle 111 \rangle$ 超格子部分転位に分解し、その部分転位の間には APB が形成される。この転位は APB エネルギーが最も低い $\{110\}$

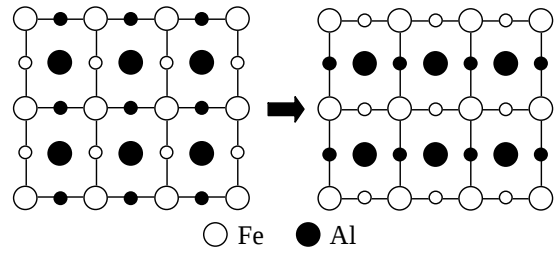


図 8 FeAl のすべりに伴う原子配列変化

面上を運動することを考慮すれば、転位の導入によって APB 面に沿って大きい磁気モーメントを有する元素である Fe-Fe 原子対の列が導入され自発磁化が発生する。このように APB の導入によって FeAl 規則合金の自発磁化が増加する。

いま、B2 型規則構造を有する Fe-40at%Al 合金単結晶を用い、室温にて $\Delta\sigma = \pm 300\text{Ma}$ の応力制御疲労試験を行った。この疲労の各段階における転位密度を測定すると共に、磁化曲線を測定し、自発磁化を求めた。この転位密度と自発磁化との関係を、図 9 に示す。疲労初期には転位密度の増加に伴って自発磁化が直線的に増加するが、疲労後期には転位密度に比例せず、自発磁化は急激に増加する。さて、Fe-40at.%Al 規則合金の変形に伴う自発磁化の変化は、次のように表される。

$$M_s = M_{\text{tube}} + M_{\text{ribbon}} + M_0$$

$$M_{\text{tube}} = D_{\text{tube}} \rho_{\text{tube}}$$

$$M_{\text{ribbon}} = D_{\text{ribbon}} \rho_{\text{dislo}}$$

ここで、 M_s 、 M_0 はそれぞれ変形後および変形前の Fe-40at.%Al 合金の自発磁化、 M_{tube} 、 M_{dislo} は APB チューブおよび超格子部分転位間の APB による自発磁化、 D_{tube} 、 D_{ribbon} 、 ρ_{tube} 、 ρ_{ribbon} はそれぞれ APB チューブおよび超格子部分転位間の APB によってもたらされる自発磁化と APB チューブの密度および転位密度を表す。

疲労変形によって結晶内には APB チューブと超格子転位による APB の 2 種類の APB が導入されている。この疲労変形した結晶を 573K で 2 時間焼鈍すると、APB チューブは消失した。

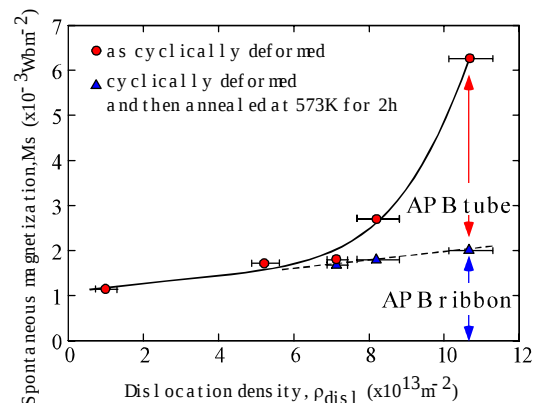


図 9 Fe-40at%Al 単結晶における転位密度と自発磁化の関係

この焼鈍後の自発磁化の値を同じく図 9 に示している。疲労変形した Fe-40at.%Al 合金の自発磁化は、疲労初期には焼鈍によって変化しないが、疲労後期には急速に低下し、焼鈍後の試料では、自発磁化は転位密度に比例して変化する。従って、この自発磁化の変化は、超格子部分転位間に形成される APB の寄与によるとおもわれる。また、疲労後期における急速な自発磁化の増加は、転位の交叉によって形成された APB チューブによるものである。このように自発磁化の変化を通して、疲労変形した合金の中の転位ならびに APB の観察が可能である。

さて、このような変形誘起磁気遷移を利用した疲労寿命予測、材料信頼性評価の可能性について調べる。図 10 は B2 型 Fe-40at.%Al 規則合金単結晶の室温における応力制御疲労試験における、繰り返し変形に伴う自発磁化の変化を示している。疲労初期に転位密度は増加し、疲労特有の高密度転位領域を形成する。しかし、転位自体は磁気遷移には寄与しないためそれ程大きい変化をもたらさない。10⁵ サイクル付近から急激に自発磁化が増加し、最終的には材料の破壊に至る。この急激な自発磁化の増加は、往復運動の際の転位の交叉によって形成された APB チューブと密接に関係しており、このような APB チューブの形成は局所的な規則構造の破壊、変形の集中ならびにクラック発生をもたらし破壊を誘発する。この結果は、自発磁化の測定を通じて非破壊的に疲労寿命を予測でき、疲労破壊以前に部品交換等を行うことが可能であることを示し、新たな材料信頼性評価法として注目される。

により APB の存在を明らかにしている。このような、従来の方法では困難であった、高密度の転位ならびに面欠陥を、磁気特性変化といった新たな手段で観察することに成功すると共に、加工軟化、加工硬化機構を明らかにした。また、単に変形微細組織の観察、疲労挙動の解明といった基礎的分野のみならず、自発磁化の変化を利用すれば、疲労寿命の予測、材料信頼性評価が可能であり、新たな信頼性評価法としての実用化が期待される。

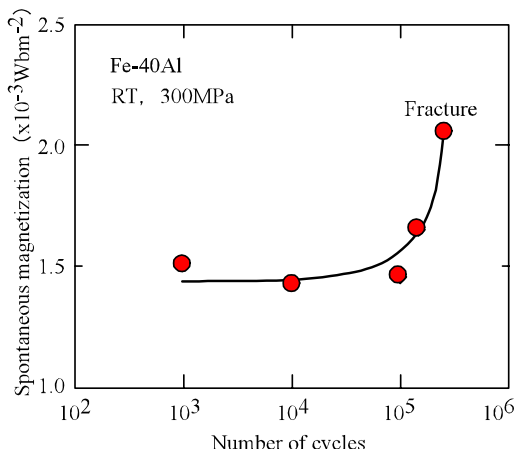


図 10 疲労変形に伴う自発磁化の変化

5. 結言

材料強度、疲労寿命等の材料信頼性評価にとって、その変形を担う転位運動、転位の形態と共に、変形に伴って導入される変形微細組織の観察は重要である。転位の詳細な観察とその解析に果たす電子顕微鏡の役割は極めて大きい。しかし、疲労変形、とりわけ変形が進行した段階においては高密度の転位が存在し、それぞれの転位の応力場の相互作用により、電子顕微鏡観察のみでその転位の種類、形態等の詳細を明らかにすることは困難である。

本研究では、転位の応力場と磁気スピンの相互作用に注目し、磁気特性の異方性を利用して転位を観察することに成功すると共に、APB 近傍の原子配列の乱れと磁気特性との関係