

Mn-Al-C系合金のアトマイズ粉末の諸特性

柳谷彰彦*・大川 淳*

Characteristics of Mn-Al-C Alloy Gas Atomized Powders

Akihiko Yanagitani, Atsushi Okawa

Synopsis; Mn-Al-C alloy is known as the material for an anisotropic magnet produced by deformation. The new powder metallurgy process with gas atomization followed by warm extrusion has been developed. Atomized powders were characterized with DTA, SEM-EDX and XRD. In atomized powders, two different Mn content regions of ϵ phase are formed during solidification. They transform from original ϵ phase to τ phase at following processes.

Key words; gas atomization; magnet; powder metallurgy; extrusion; transformation.

1. 緒言

Mn-Al-C磁石はMnとAlが原子構成比で1 : 1からなる金属間化合物であり、高価なCoや希土類元素を含まず、耐候性および高い機械的強度を有することを特徴とする永久磁石材料である。構成相は面心正方晶の τ 相を主相とし、その[001]軸を磁化容易軸にもつ。この強磁性 τ 相は casting 後制御冷却するか、いったん冷却した後等温焼き戻しにより生成する準安定相である。この強磁性 τ 相は河野ら¹⁾によって見つけられ、その後小嶋ら²⁾によってC添加による安定化が図られ、まず等方性磁石として工業化された。その後温間塑性加工による異方性磁石が開発された³⁾。

この磁石は従来、Fig. 1に示すように casting 法により製造されてきたが、数年前よりガスアトマイズ-温間押出法のいわゆる粉末工法による製造法が開発され、工業化された⁴⁾。現在に至るまでのMn-Al-C磁石については、基礎的な研究から応用技術まで数多くの研究が行われてきた⁵⁾⁻¹²⁾。現在このMn-Al-C磁石はフェライト磁石や希土類磁石にはない特徴、つまり高い機械的強度および耐候性を活かした

新たな用途開発¹³⁾が進められており、各種センサなどで実用化されている。本報ではガスアトマイズ法により作製したMn-Al-C系合金粉末について、凝固およびその後の熱履歴による相変態挙動について述べる。

2. 実験方法

2.1 粉末の作製

Mn-Al-C磁石の代表組成をTable 1に示す。1チャージの溶解量が30kgのガスアトマイザーによりMn-Al-C系合金粉末を作製した。作製した粉末を所定の粒径に分級し、諸特性を測定した。

Table 1 Chemical composition of Mn-Al-C magnet. (mass%)

Mn	C	Ni	Al
68.8	0.44	0.80	bal.

2.2 アトマイズ粉末の特性評価

アトマイズ粉末の粒径分布および平均粒径をレーザー回折式粒径分布測定器により測定した。作製した粉末の外観形状、凝固組織および組成をSEM-EDXにより観察および測定した。また粉末の変態挙動を熱分析(DTA)装置によりArガス雰囲気中昇温速度 $3.3 \times 10^{-1} \text{K/s}$ の条件のもとで測定した。相の同定をX線回折($\text{CuK}\alpha$)により行った。さらにアトマイズ粉末を真空中923K 1.8ksの熱処理を行い強磁性相にし、VSMにより $1.19 \times 10^6 \text{ A/m}$ の印加磁場のもとで磁化を測定した。

3. 実験結果

3.1 アトマイズ粉末の形態

本研究で作製したアトマイズ粉末の外観形状をFig. 2に

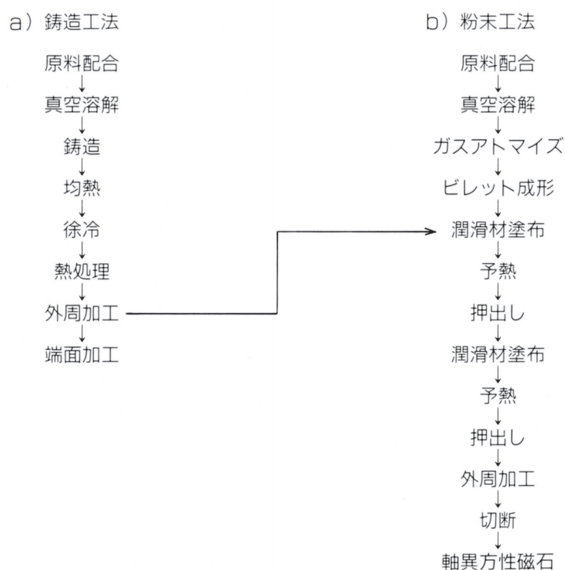


Fig.1 Process flow of Mn-Al-C anisotropic magnet.

* 研究開発本部技術研究所新材料研究室

示す。粉末は不活性ガスを用いてアトマイズした粉末に特有の球状を呈している。また粒径約 $30\mu\text{m}$ のアトマイズ粉末の表面には数 μm 程度の大きさの凝固組織が観察された。

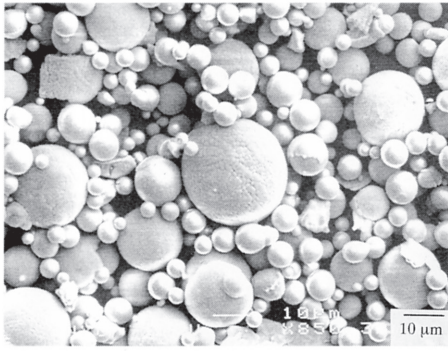


Fig.2 SEM micrograph of Mn-Al-C gas atomized powders.

3・2 アトマイズ粉末の粒径分布

ガスアトマイズ法においては、作製される粉末粒径は、ガス流量、溶湯の出湯量および溶湯ノズル径などガスアトマイズの諸条件に依存し、これについてはLubanskaの式⁴⁾がよく知られている。本研究において、ガスアトマイズ法により作製したMn-Al-C系合金粉末の粒径分布の一例をFig.3に示す。平均粒径は約 $92\mu\text{m}$ であった。

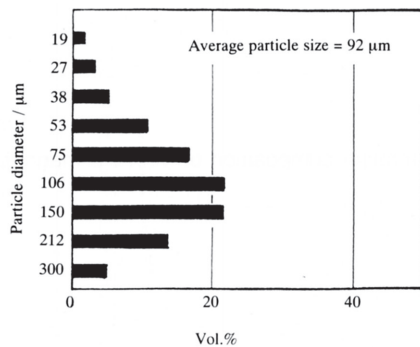


Fig.3 Particle size distribution of Mn-Al-C gas atomized powders.

3・3 アトマイズ粉末の凝固組織

Mn-Al-C系合金のガスアトマイズ粉末をそれぞれの粒径に分類し、その粉末断面をSEM観察した。そのSEM像をFig.4に示す。粉末の粒径が小さくなるに伴い、凝固組織は細かくなり、 $38\mu\text{m}$ の粉末の凝固セルの大きさは約 $1\sim 2\mu\text{m}$ であった。凝固セルの大きさより¹⁵⁾、本研究のガスアトマイズにおける冷却速度は約 $1 \times 10^3 \text{K/s}$ と考えられる。

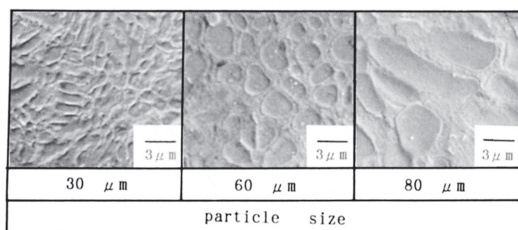


Fig.4 Cross-sectional microstructure of Mn-Al-C gas atomized powders.

3・4 SEM-EDX分析

粉末断面の凝固組織のSEM-EDXによる組成分析の結果をFig.5に示す。Mn-Al-C系合金のガスアトマイズ粉末はMn濃度の高い領域およびMn濃度の低い領域の二つの領域から構成されていることが明らかになった。

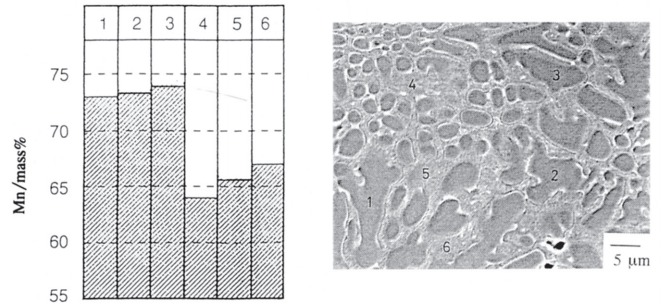


Fig.5 SEM-EDX analysis results of the particle.

3・5 X線回折

Mn-Al二元系合金平衡状態図をFig.6に示す¹⁶⁾。Mn-Al二元系合金においてはMnとAlが原子構成比でおおよそ1:1の組成でかつ高温領域では六方晶の ϵ 相が安定相として存在し、常温領域では γ 相および β 相が安定に存在し、これらはいずれも非磁性相であることが知られている。

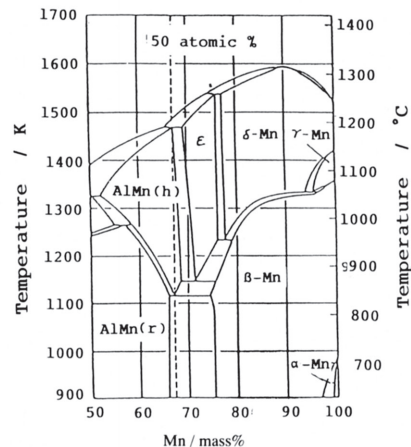


Fig.6 Phase diagram of Mn-Al binary alloy.

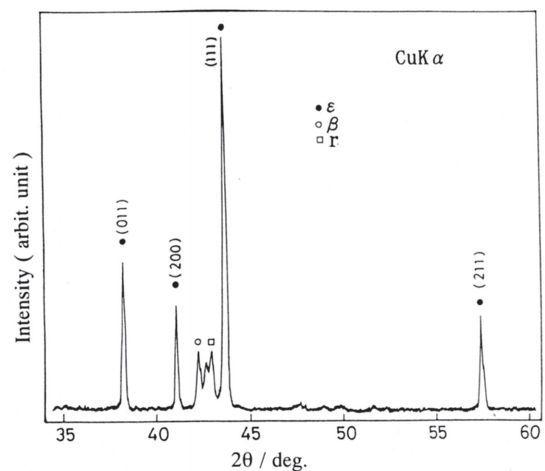


Fig.7 X-ray diffraction pattern of Mn-Al-C gas atomized powders.

本研究で作製したMn-Al-C系合金のアトマイズ粉末の粒径別のX線回折パターンをFig. 7に示す。アトマイズ粉末は非磁性の ϵ 相の回折ピークが主相として確認され、 r 相および β 相の回折ピークも同時に確認された。

3・6 強磁性 τ 相の生成

前述のようにMn-Al-C系合金のアトマイズ粉末の主たる構成相は非磁性の ϵ 相であることが確認された。この ϵ 相は熱処理により強磁性の τ 相へ変態する。種々の温度で1.8 ks熱処理した粉末のVSMによる磁化を測定した結果をFig. 8に示す。973Kで磁化が最大値を示した。

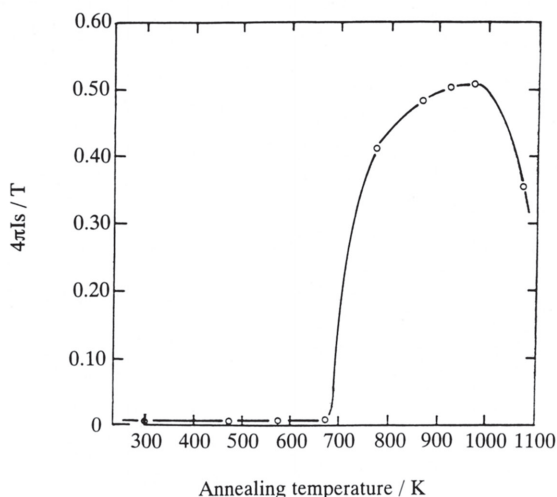


Fig.8 Effect of annealing temperature on $4\pi I_s$ of Mn-Al-C powders.

3・7 熱分析(DTA)結果

アトマイズ粉末の熱分析(DTA)結果をFig. 9に示す。763Kおよび820Kの二つの温度で発熱ピークが測定された。図中それぞれの矢印の温度(773Kおよび850K)まで試料粉末を加熱し、それらの試料についてX線回折により相の同定を行った。その結果をFig. 10に示す。これらの試料のX線回折パターンにはいずれも強磁性 τ 相の回折ピークが確認され、熱分析に見られる二つの発熱ピークはas-atomizedの ϵ 相から強磁性 τ 相への変態に伴うものであることがわかった。

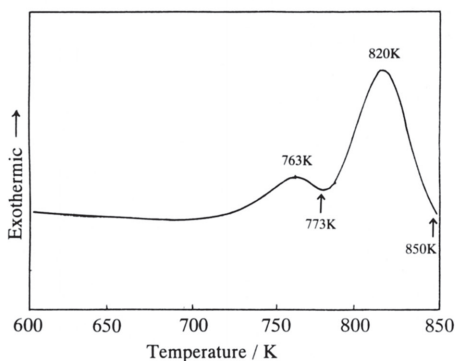


Fig.9 DTA curve of Mn-Al-C atomized powders.

4. 考察

Mn-Al-C系合金のガスアトマイズ粉末の凝固組織を

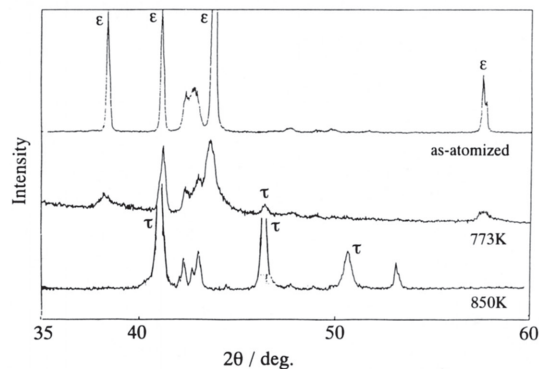


Fig.10 X-ray diffraction pattern of heat treated powders indicated in Fig.9.

SEM-EDXにより測定した結果、粉末はMn濃度の高い領域およびMn濃度の低い領域の二つの部分から構成されていることを明らかにした。またas-atomized粉末の昇温過程における相変態挙動において、 ϵ 相から強磁性 τ 相への変態には二つの発熱ピークがあることを熱分析(DTA)結果から明らかにした。

このようにアトマイズ粉末の凝固組織がMn濃度の異なる二つの領域から構成されていることについて次のように考察した。

Mn-Al二元系合金平衡状態図の高温部分をFig. 11に示す。アトマイズの際に高温の溶湯は図中矢印のように急速凝固する。まずMn濃度の高い初晶が析出し、つぎにMn濃度の低い残液凝固部が析出する。これらはアトマイズガスにより急速に冷却されるため、Mn-Al二元系合金平衡状態図における1465Kの包晶反応を経ないで高温相である ϵ 相が室温までもたらされ、その結果Mn濃度の異なる二つの ϵ 相が生成すると考えられる。

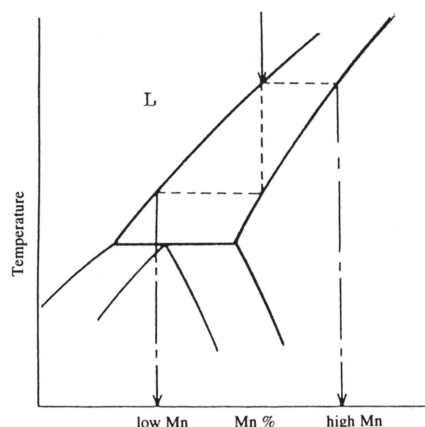


Fig.11 High temperature part of phase diagram for Mn-Al binary alloy.

さらに熱分析結果における二つの発熱ピークを考察するため、種々のMn濃度のMn-Al-C系合金の急冷リボンを作製し、アトマイズ粉末と同様に熱分析を行った。その結果をFig. 12に示す。Mn濃度が高くなるにつれて、発熱ピークは高温側にシフトした。この結果と先に示した凝固過程とを考えあわせると、アトマイズ粉末に見られた二つの発熱ピークはMn濃度の異なる、つまり初晶部であるMn濃度

の高い ϵ 相および残液凝固部であるMn濃度の低い ϵ 相からそれぞれ τ 相への変態点であると考えられる。

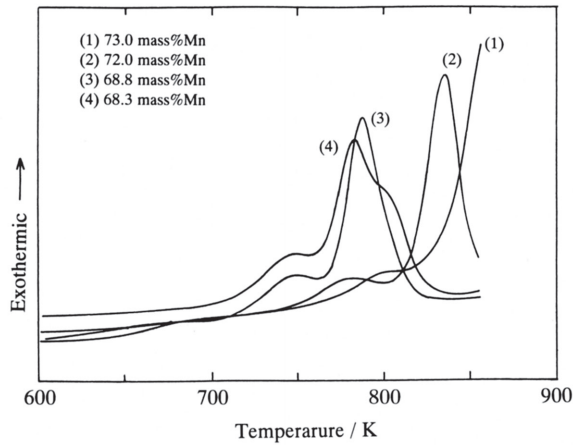


Fig.12 DTA results of Mn-Al-C alloys with various Mn contents.

5. 結言

Mn-Al-C系合金のガスアトマイズ粉末の諸特性を明らかにした。Mn-Al-C系合金のガスアトマイズ粉末においてはアトマイズ時の急速凝固によって、Mn濃度の異なる二つの ϵ 相が生成し、それぞれが強磁性の τ 相へ変態する。

文 献

- 1) H.Kono: J. Phy. Soc. JPN., 13 (1958), p.1444
- 2) S.Kojima, T.Ohtani, N.Kato, K.Kojima, T.Sakamoto, I.Konno, M.Tsukahara and T.Kubo: Digests of the MMM Conf. (1974), 6E-7
- 3) 小嶋 滋, 大谷凡夫, 加藤信行, 小嶋清司, 坂本洋一, 今野五十五, 塚原政晴, 久保崇夫: National Technical Report, 25 (1979), p.871
- 4) 加藤信行: バウンダリー, 9 (1993) 10, p.42
- 5) S.Kojima, T.Ohtani, N.Kato, K.Kojima, Y.Sakamoto, I.Konno, M.Tsukahara, T.Kubo: AIP Conf. Proc. 24 (1975), p.768
- 6) 長崎誠三, 河野広志, 広根徳太郎: 日本物理学会第9回年会予稿集, (1954), p.39
- 7) 牧野 昇, 木村康夫, 鈴木正樹: 日本金属学会誌, 27 (1963), p.216
- 8) 金子秀夫, 西沢泰二, 本間基文: 日本金属学会誌, 31 (1967), p.1326
- 9) 金子秀夫, 西沢泰二, 本間基文: 日本金属学会誌, 31 (1967), p.1331
- 10) 加藤信行, 大谷凡夫, 小嶋 滋, 久保崇夫: 日本金属学会秋期講演大会概要集, (1977), p.347
- 11) 小嶋清司, 小嶋 滋: 日本金属学会会報, 20 (1981), p.183
- 12) 柳本 勝, 田中義和, 加藤信行, 石川広高: CAMP-ISIJ .1 (1988), p.397
- 13) 大川 淳, 柳谷彰彦, 田中義和: 日本金属学会秋期講演大会概要集, (1993), p.181
- 14) H.Lubanska: J. Met., 22 (1970), p.45
- 15) H.Matyja, B. C. Giessen and N. J. Grant: J. Inst. Metal., 96 (1968), p.30
- 16) T. Gödecke and W. Köster. Z.Metallkd.: 62 (1971), p.871