

アルニコ系磁石合金の状態図の熱力学的解析

著者	？ 士 明
号	628
発行年	1982
URL	http://hdl.handle.net/10097/11577

氏 名	Hao 郝	Shi 士	Ming 明
授 与 学 位	工 学 博 士		
学位授与年月日	昭和 57 年 10 月 13 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項		
最 終 学 歴	昭和 37 年 9 月 中国東北工学院金属材料系卒業		
学 位 論 文 題 目	アルニコ系磁石合金の状態図の熱力学的解析		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 西沢 泰二 東北大学教授 井垣 謙三 東北大学教授 本間 基文		

論 文 内 容 要 旨

アルニコ系磁石合金は1931年に三島博士によって発明され、爾来半世紀にわたって、磁石材料における重要な地位を保持してきた。発明の当初は、その高保磁力の発生因が不明確であったが、1933年に、この合金の基本系であるFe-Ni-Al 3元系状態図がKösterらによって概略的に調べられ、さらに1950年代に、木内やBradleyらによってかなり詳細に再調査されて、bccのFe-Ni-Al固溶体が時効処理によってFeを主体とするbccの α 相と、NiAlを主体とするbccの α' 相とに2相分離する結果、優れた磁石特性が生ずることが明らかにされた。

しかしながら、Fe-Ni-Al 3元系状態図はBradley以後、本格的な検討がなされないままで今日にいたっており、アルニコ系磁石合金の特性改善に必要な事項、すなわち、 $\alpha+\alpha'$ 2相分離面の組成域、および、これに対するCo, Ti, Cu等の合金元素の影響などが不明であって、特性改善はもっぱら試行錯誤的な方式によってなされてきたといっても過言ではない。

このような事情に鑑みて、本研究では、Fe-Ni-Al 3元系およびFe-Ni-Co-Al 4元系の $\alpha+\alpha'$ 2相分離面を、熱力学的解析と多元系拡散対実験とによって検討して、アルニコ系磁石合金に関する組織学的な基礎事項を究明した。また、TiやCu等の添加元素が $\alpha+\alpha'$ 2相分離面に対してどのような影響を与えるかについても追究した。

本論文はつぎの6章で構成されており、以下にその概要を示す。

第1章 緒 論

アルニコ系磁石合金に関する状態図の現状を示し、熱力学的解析と平衡実験との両面にわたる再検討の必要性を述べた。

第2章 規則—不規則変態に基づく2相分離

Fe—Ni—Al 3元系の bcc 相における各元素間の相互作用パラメータはいずれも負であるから、2相分離面はMeijeringが1950年代に提唱したMiscibility Gap Islandの考え方によって説明されねばならない。しかしながら、Meijeringの解析法では固溶体を不規則固溶体と仮定しているために、2相分離面はヘルメット状で、その頂点温度の計算値はFe—Ni—Al系の場合、約600 Kとなり、Bradleyの状態図における頂点温度(約1250 K)と著しく相違する。

本研究ではNiAl—FeAl擬2元系を中心組織とするCsCl型規則相が形成されると仮定して、bcc固溶体の自由エネルギーを計算した。この際、Bragg—Williams—Gorsky近似法を単純化した簡明な記述法を提案して、その妥当性を検証するために、Fe—Al 2元系における不規則相と規則相との平衡関係を計算し、従来の実験結果と良く符合することを示した。

Fe—Ni—Al 3元系についての計算結果によると、この系の $\alpha + \alpha'$ 2相分離面は、規則化によって著しく拡大されることが明らかとなり、Bradleyらによって構成された状態図における $\alpha + \alpha'$ 2相分離面と、Meijeringの解析との基本的な不一致が解消された。また、2相分離面は単純なヘルメット状ではなく、規則化の臨界点に沿って突出した異常な突起をもつことが明確となった(図1)。

第3章 Fe—Ni—Al 3元系における2相分離面の解析

3元系における相平衡は、従来は各種組成の合金試料を平衡化し、各試料について組織学的実験を行うことによって解析されてきた。このような方法によると実験量が膨大になるので、本研究で

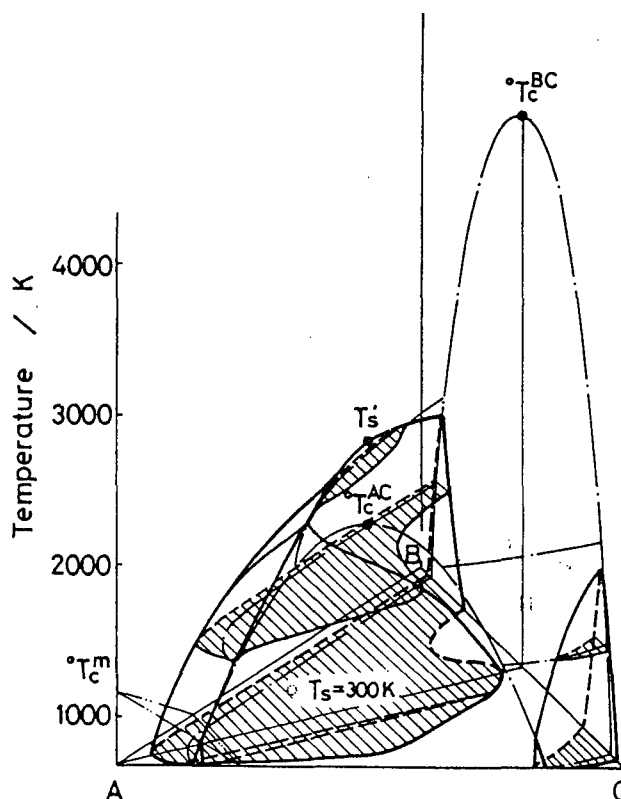


図1 規則—不規則変態に基づく3元系2相分離面

は、Fe-AlまたはFe-Ni合金とNiAl化合物との3元系拡散対、およびFe-Ni合金と溶融Alとの3元拡散対を作製して、拡散経路がFe側のすべての組成域を網羅するようにし、850~1150℃において長時間（たとえば850℃では600時間）加熱した後、マイクロアナライザーによって各元素の濃度プロファイルを求め、各相の平衡組成を定めた。この方法によって得られた $\alpha+\alpha'$ 2相分離面の等温断面図は、従来のBradleyらによるものと概略的に一致した。しかし、Bradleyらは $\alpha+\alpha'$ 2相分離面が通常のヘルメット状であると考えていたために、2相分離面の頂点付近に見出された異常な突起の解釈を誤っていたので、本研究では前章の熱力学的解釈の結果と総合し、規則化の臨界点に沿って突出したヒダ状の突起をもつように修正した(図2)。このような2相分離面の特異な形状は、アルニコ系磁石の合金設計においては極めて重要な意味をもつと考えられる。

第4章 Fe-Ni-Co-Al 4元系における2相分離面の解析

Fe-Ni-Co-Al 4元系を検討するための予備的研究として、まず、Fe-Co-Al 3元系を第2章の解析法によって検討したところ、この系のbcc相も約1000 K以下でFeを主体とする α 相とCoAlを主体とする α' 相とに2相分離することが推定さ

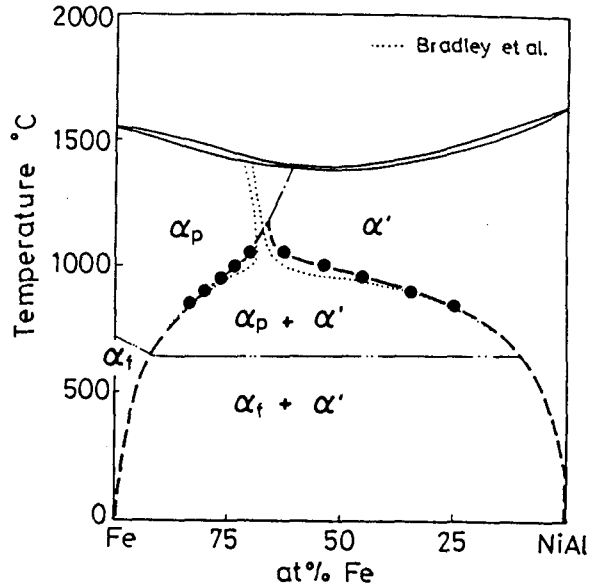


図2 Fe-Ni-Al 3元系の $\alpha+\alpha'$ 2相分離面の擬2元系状態図

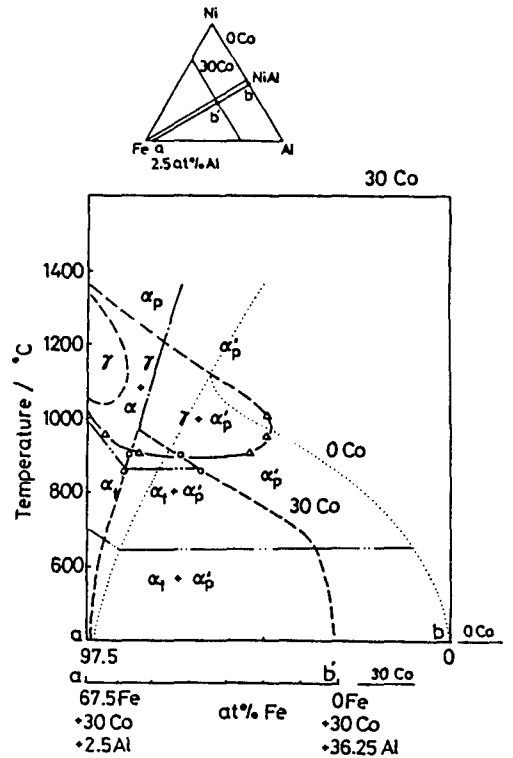


図3 30 at% CoにおけるFe-Ni-Co-Al 4元系の縦断面図

れ、実験的にも確認することができた。したがって、Fe-Co-Al 3元系 bcc相は2相分離しないという従来のEdwardの状態図は誤りであることがわかった。

つぎにFe-Ni-Co-Al 4元系における相平衡を拡散対法によって実験した。実験の手法は第3章におけるとはほぼ同様であって、Fe-Co-Al系合金とNiAl化合物とを接合して4元系拡散対を作り、850~1000°Cにおける相平衡を追究した。その結果、この4元系においても $\alpha + \alpha'$ 2相分離がおり、その2相域は規則化によって著しく拡大され、また、規則化の臨界点に沿って特有の突起を持つこと、さらにこの突起は、Co濃度の増加に伴ってFe側に移行することが明らかとなった。一方、Co濃度の増加とともに γ 相の存在域が拡大され、また、 α 相のキュリー温度が上昇することも確かめられた。これらの実験結果と熱力学的解析とを総合して、アルニコ系磁石合金の改良に必要な10~40 at%Coにおける垂直断面図を構成することができた(図3)。

第5章 添加元素の役割に関する状態図的検討

本章ではFe-Ni-Al 3元系に、Ti, Cu, Mn, Si, Cr, Mo, V, Nbを数at%添加した場合の、 $\alpha + \alpha'$ 2相分離に対する影響について検討した結果を記した。まず、各元素が α 相と α' 相との間にどのように分配されるかを実験し、Ti, Cu, Co, Mnは α' 相へ、V, Si, Nb, Cr, Moは α 相へ多く分配されることを明らかにした。また、Tiは $\alpha + \alpha'$ 2相域をFe側に著しく移行させる効果があること、Cuは2相域をやや低温側に下げることを明確にした。

これらの結果に基づいて、アルニコ系磁石に添加される合金元素の役割について考察し、たとえばTiは、 $\alpha + \alpha'$ 2相域および規則化の臨界点をFe側に移動させるので、磁石の組成をFe側を選ぶことを可能とする。また、常磁性規則相の α' 相をMatrixとして、強磁性不規則相の α 相を核発生させ、多段時効によってこの α 相を成長させることにより、微細な α 相を互いに遊離した状態で分散させた組織とすることができるなど、アルニコ系磁石合金の組織制御に関する基本的な知見が得られた(図4)。

第6章 総括

以上の各章に記した成果を要約し、さらに、アルニコ系磁石合金の組織の特徴を、ほかの2相分離現象を利用する磁石合金；Cunico(あるいはCunife)およびFe-Cr-Co合金の組織と対比して考察した。すなわち、Cunico合金ではCu原子とCo原子との間の反発的な相互作用にもとづく2相分離を利用するために、2相分離面は典型的なヘルメット状となり、 α 相を析出相とす

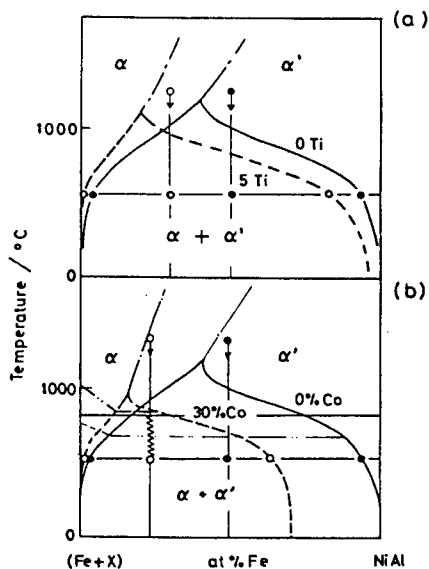


図4 2相分離面におよぼすTiとCoの影響

るにはCu側の組成を選ばねばならないのに対して、Fe-Cr-Co合金では、磁気変態にもとづく2相分離を利用するために、2相分離面はFe-Co側に突出した特異な形状となり、この結果、Fe-Co側の組成においても α 相が析出相となり得て、強い残留磁化を賦与することが可能である。アルニコ系磁石合金の2相分離は、規則化が主因となっているのでFe-Cr-Co系合金と本質的に異なるが、しかし2相分離面の形状は見掛上、類似しているので、Fe側の組成においても α 相が析出し、強い磁石特性が得られる素地を有していることがわかった。

審査結果の要旨

アルニコ磁石は1931年に発明されて以来、半世紀にわたって使用されてきた優秀な磁石材料である。発明の当初はFe-Ni-Al 3元系合金であったが、Co, Ti, Cu等の添加によって性能が著しく改善され、また、その保磁力の発生は、bcc固溶体の時効処理による2相分離に起因することが明らかにされた。しかし、アルニコ磁石に関する状態図は極めて複雑であり、Fe-Ni-Al 3元系状態図が概略的に構成されるに止まっていた。

本論文は、Fe-Ni-Al 3元系と、これに各種元素を添加した4元系における相平衡について、多元系拡散対法による実験と、熱力学に基づくコンピュータ解析を行ない、2相分離の起こる組成域、ならびに分離現象の要因を究明した結果をまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、本系合金のbcc固溶体における2相分離を熱力学的に解析し、通常の合金における2相分離が、合金元素間の化学的反発作用に起因するのに対して、本系合金ではNiとAlとの親和力に基づくbcc規則相(NiAl相)の形成が2相分離の主因であることを明確にしている。また、規則変態を考慮した簡明な解析法を創案して相平衡を計算し、通常の合金に見られるヘルメット状のものとは異なる特有の形状の2相分離域が出現することを推定している。

第3章では、Fe-Ni-Al 3元系の850~1150°Cにおける相平衡を、3元系拡散対を用いた独自の手法によって測定した結果を示し、bcc固溶体の2相分離域が規則変態面に沿って突出した特異な形状をもつことを確認して、前章の熱力学的解析による予測を実証している。

第4章では、Fe-Ni-Co-Al 4元系における相平衡を解析し、アルニコ磁石におけるCoの機能について考察している。すなわち、Coの添加によってキュリー温度が上昇すると同時に、2相分離域がFe側に移行することを確認し、このことが磁場中時効処理による異方性アルニコ磁石の製造において本質的な役割を果たすことを明らかにしている。

第5章では、Fe-Ni-Al系にTi, Cu等を数%添加した4元系における相平衡を解析し、TiはNiAl相を安定化して規則変態面をFe側に移すこと、CuはNiAl相へのCoの固溶を抑制することなど、各元素の効果を状態図的に検討した結果を示している。

第6章は総括である。

以上要するに、本論文は熱力学的解析と組織学的実験によって、アルニコ系磁石合金における複雑な相平衡を解明し、この合金の設計と熱処理に関する基礎事項を明確にしたもので、金属工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。