パーマロイ-鉄酸化物複合体の水熱反応焼結

中川隆広・神野公行*・吉村昌弘・宗宮重行

(東京工業大学 工業材料研究所)
(*三菱製鋼 (株))

Hydrothermal Reaction Sintering of Permalloy-Iron Oxide Composite

Takahiro NAKAGAWA, Kimiyuki KAMINO*, Masahiro YOSHIMURA
and Shigeyuki SŌMIYA

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology)
(4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi 227)
(* Mitsubishi Steel Mfg. Co., Ltd.)

Hydrothermal reaction sintering is one of the methods to prepare oxides ceramics. Metals, intermetallic compounds or alloys are sealed in a Pt capsule with water. On heating they react with high pressure high temperature water, and produce metal oxides and hydrogen gas. At high temperatures, hydrogen gas diffuses out of the capsule, then the capsule containing oxide powders is compressed by outside gas pressure. The oxide powders, therefore, can be sintered in the capsule as in HIP (hot isostatic pressing). By this method, we can obtain a metal-oxide composite by the control of water to metal or alloy ratio in the capsule. The known quantities of alloy powders; water-atomized permalloy powder (Fe-47 wt% Ni < #100, and Fe-36 wt% Ni < #100) and redistilled water were hermetically sealed with an electric arc in a platinum capsule 2.7 mm inside diameter, 0.15 mm thick and 35 mm long. This capsule was treated at 100 MPa, 800°-1000°C, for 10-240 min in a high pressure high temperature apparatus using Ar gas as pressurizing medium. The produced sintered ceramics were examined by X-ray diffraction, optical and scanning electron microscopy, and energy dispersive spectroscopy (EDS). The products are composed of oxide matrix and disperse alloy phase. According to the X-ray diffraction and EDS, the oxide phase contained only iron as cations. Selective oxidation of iron, therefore, was occurred under the hydrothermal conditions as well as in air. Magnetite and wüstite were observed as iron oxide phase. The ratio of magnetite and wüstite is dependent on temperature, quantity of H₂O, and time. When a specimen is treated at high temperatures, for a long time, or with a little quantity of H₂O, wüstite phase is a main phase. When the opposite conditions, magnetite is a main phase. This tendency results from both the kinetics and the thermodynamics. The composites showed superposed magnetic properties of Fe-Ni alloy and iron oxides, magnetite and/or wüstite.

[Received February 1, 1986]

Key-words : Permalloy-iron oxide composite, Hydrothermal reaction sintering, Magnetite, Wüstite, Selective oxidation

1. はじめに

水熱反応焼結とは水熱反応を応用する酸化物の焼結方法である¹⁾。この方法では金属カプセルに水と金属あるいは合金粉末を封入し、高温高圧下で反応させることによって酸化物を作る。副生成物である水素は金属カプセル壁中を拡散して系外に排出されるので外圧はカプセル内の酸化物粉末に働き HIP と同様の条件となつてその焼結を促進させる。今までにこの水熱反応焼結でジルコニア²⁾、クロミア³⁾、ランタンクロマイト⁴⁾、マグネタイト⁵⁾などの研究がなされている。この方法において水の量をすべての金属が酸化する量よりも少なくすることによって金属と酸化物の複合焼結体を得ることが可能である。今回 Fe-Ni 合金粉末を水熱反応焼結させることによってパーマロイ-鉄酸化物複合焼結体を得たので報告する。

2. 実 験

出発試料には Fe-47 wt% Ni, 及び Fe-36 wt% Ni, 水

アトマイズ粉 (粒径 100 メッシュ以下) を用いた。この合金粉末と所定量の再蒸留水を内径 2.7 mmφ, 長さ 35 mm, 肉厚 0.15 mm の白金カプセル中に溶封した。このカプセルを温度 800°~1000°C, 圧力 100 MPa で 10~240 min 加熱加圧処理した。装置はアルゴンガス圧縮高圧高温炉を用いた。生成した焼結体は樹脂にうめ込んだ後研磨処理をした。この試料の光学顕微鏡観察, 画像解析, X 線回折を行い, カーボン蒸着後 EPMA 観察を行った。

3. 結 果

図 1 は得られた複合体の切断面顕微鏡写真である。灰色のマトリックスが酸化物相であり, 白い分散相が金属相である。加える H₂O の量を増やすと酸化物相が増えている。酸化物相中の黒い部分は気孔である。この気孔の面積率を画像解析で測定した結果が図 2 である。100 MPa, 1000°C, 60 min の処理で気孔率は 1% 以下になっている。800°C においては白金カプセル壁中の水素の拡

Fig. 1. Optical photomicrographs of the polished surface of the products; Fe-47 wt% Ni, 100 MPa, 1000°C, 1 h; (A) 5 wt% H₂O, (B) 10 wt% H₂O, (C) 15 wt% H₂O.

散速度が小さいこと、酸化速度が小さいこと、またそのために H₂O の残留が起こりカプセルの内圧が高いことなどにより、気孔率が減少するのに時間がかかっている。また Fe-47 wt% Ni 粉末を H₂O なしで 100 MPa, 1000°C, 60 min の HIP 処理を行った場合は気孔のほとんどない焼結体を得られた。

図 3 は Fe-36 wt% Ni, 20 wt% H₂O, 100 MPa, 1000°C, 60 min 処理試料の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像及び EPMA 元素分析の結果である。灰色の酸化物相には Ni がほとんど存在せず、Fe の選択的酸化がこの水熱条件

Fig. 2. Porosity by image analysis of magnetite-wüstite-(Fe-Ni) composites under 100 MPa at conditions indicated.

でも大気中の酸化と同じように起こっていることが分かる。X 線回折の結果でも酸化物は鉄の酸化物だけが確認され、ニッケルの酸化物は確認されなかった。

酸化物相中のマグネタイト (Fe₃O₄) とウスタイト (FeO) の量比を X 線回折線の積分強度比で表した結果が図 4 である。温度が低いほど、処理時間が短いほど、また加える H₂P の量が多いほどマグネタイトの量が増加している。故に温度、時間、H₂O の量の 3 因子を制御することにより、マグネタイトとウスタイトの量比を制御することが可能である。

図 5 はマグネタイトとウスタイトの 2 相が確認された試料の SEM 写真である。図中濃い灰色部 (M) がマグネタイトであり、薄い灰色部 (W) がウスタイトである。同定は EPMA で Fe L α 線と Fe L β 線を測定し、その強度比を比較することによって行った⁶⁾。鉄の空气中酸化では酸化物は金属に近い方からウスタイト、マグネタイト、ヘマタイトの順で生成することが知られているが、本実験の試料では図 5 (A) のようにウスタイトと合金相の間にマグネタイトがはさまれている例が多く、予測された結果とは逆になっている。粒界割れによる H₂O の進入が原因の一つと考えられるが、明確な原因は不明である。また図 5 (B) のようにウスタイト中に折出相の形でマグネタイトが存在している例もあった。これは冷却中に折出したものと考えられる。

振動試料型磁力計 (VSM) による本研究で得られた複合体の磁化曲線を図 6 に示す。飽和磁化 (σ_{10k}) は出発試料 (a) Fe-47 wt% Ni で 136 emu/g, パーマロイ-マグネタイト複合体 (b) で 122 emu/g, パーマロイ-ウスタイト複合体 (c) で 84 emu/g であった。すなわち非磁性のウスタイトとの複合体では飽和磁化の減少が著しい。また (b), (c) では磁化曲線がわずかにスネーク状になり、保持力 (H_c) の変化はほとんど認められなかった。以上より、複合体の磁気特性はバルクのパー

Fig. 3. EPMA analysis of a product; Fe-36 wt% Ni, 20 wt% H₂O, 100 MPa, 1000°C, 10 min.

Fig. 4. Magnetite/(magnetite + wüstite) ratio by X-ray diffraction in oxide phases by hydrothermal reaction sintering from Fe-47 wt% Ni under 100 MPa at conditions indicated.

マロイと鉄酸化物の特性の重ね合わせとして表れており、複合化による特別な相互作用は表れていないことが分かった。

4. 考 察

Fe と H₂O を反応させると次のような酸化反応が進行する⁷⁾。

温度 < 300°C

温度 300°~575°C

温度 > 575°C

ここで (), < > はそれぞれ気体, 固体である。いま 300°C 以上の反応を考える。なお (4) 式, (5) 式の FeO は不定比組成であり、一般には Fe_{1-x}O と表すが、ここでは JANAF⁸⁾ の熱力学データを使うので、そこに使われている Fe_{0.947}O を使用し、(4) 式, (5) 式をそれぞれ以下のように表す。

(3) 式, (4') 式, (5') 式, (6) 式に伴う自由エネルギー

Fig. 5. SEM photographs of the polished surface of the products; (A) Fe-47 wt% Ni, 15 wt% H₂O, 100 MPa, 1000°C, 1 h, (B) Fe-36 wt% Ni, 15 wt% H₂O, 100 MPa, 900°C, 1 h; M: magnetite, W: wüstite, F: Fe-Ni alloy.

ギー変化 ΔG_T はそれぞれ以下のように表せる。

$$\Delta G_{T1} = \Delta G_{T1}^{\circ} + RT \ln \{ (a_{Fe_3O_4} \cdot p_{H_2}) / (a_{Fe} \cdot p_{H_2O}) \} \quad (7)$$

$$\Delta G_{T2} = \Delta G_{T2}^{\circ} + RT \ln \{ (a_{Fe_{0.947}O} \cdot p_{H_2}) / (a_{Fe}^{0.947} \cdot p_{H_2O}) \} \quad (8)$$

$$\Delta G_{T3} = \Delta G_{T3}^{\circ} + RT \ln \{ (a_{Fe_2O_3}^{1.202} \cdot p_{H_2}) / (a_{Fe_{0.947}O}^{3.807} \cdot p_{H_2O}) \} \quad (9)$$

$$\Delta G_{T4} = \Delta G_{T4}^{\circ} + RT \ln \{ (a_{Fe_2O_3}^3 \cdot p_{H_2}) / (a_{Fe_2O_3}^3 \cdot p_{H_2O}) \} \quad (10)$$

反応が平衡のとき $\Delta G_T = 0$ であるので、それぞれ

$$\Delta G_{T1}^{\circ} = RT \ln \{ (a_{Fe} \cdot p_{H_2O} / a_{Fe_3O_4} \cdot p_{H_2}) \} \quad (11)$$

$$\Delta G_{T2}^{\circ} = RT \ln \{ (a_{Fe}^{0.947} \cdot p_{H_2O} / a_{Fe_{0.947}O} \cdot p_{H_2}) \} \quad (12)$$

$$\Delta G_{T3}^{\circ} = RT \ln \{ (a_{Fe_{0.947}O}^{3.807} \cdot p_{H_2O} / a_{Fe_2O_3}^{1.202} \cdot p_{H_2}) \} \quad (13)$$

$$\Delta G_{T4}^{\circ} = RT \ln \{ (a_{Fe_2O_3}^3 \cdot p_{H_2O} / a_{Fe_2O_3}^3 \cdot p_{H_2}) \} \quad (14)$$

純粋な固体物質を基準状態にとると $a_{Fe} = 1$, $a_{Fe_{0.947}O} = 1$, $a_{Fe_3O_4} = 1$, $a_{Fe_2O_3} = 1$ となり, (11)~(14) 式は次式になる。

$$\Delta G_{Ti}^{\circ} = RT \ln (p_{H_2O} / p_{H_2})_i, \quad (i=1, 2, 3, 4) \quad (15)$$

各反応の ΔG_T° を JANAF のデータから求め、温度 T に対する $\log(p_{H_2O} / p_{H_2})_i$ をプロットしたのが図7である。ここで Fe-Fe_{0.947}O-Fe₃O₄ の三重点の温度は約 615°C であるが、山崎、池田によれば⁷⁾、Mrowec らの実験⁹⁾ に

Fig. 6. Magnetization curve of hydrothermal reaction sintered permalloy-oxide composites.
(a) Fe-47 wt% Ni permalloy: starting material
(b) Permalloy-magnetite: 800°C, 100 MPa, 60 min, 10 wt% H₂O
(c) Permalloy-wüstite: 1000°C, 100 MPa, 60 min, 10 wt% H₂O

基づいて三重点は 575°C であるとしている。また平野らの実験⁵⁾ では 1000 kg/cm² の水熱条件では 650°C までマグネタイトのみが得られたとしている。これらの差は圧力の違いによるものかもしれない。

次に H₂O の平衡解離圧を求めた。

において、自由エネルギーは

$$\Delta G_T^{\circ} = -RT \ln K_f \quad (17)$$

$$K_f = K_V \cdot K_P \quad (18)$$

で与えられる。ここで

$$K_f = f_{H_2} \cdot f_{O_2}^{1/2} / f_{H_2O} \quad (19)$$

$$K_V = \nu_{H_2} \cdot \nu_{O_2}^{1/2} / \nu_{H_2O} \quad (20)$$

$$K_P = p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2} / p_{H_2O} \quad (21)$$

である。なお、 f はフガシティー、 ν はフガシティー係数である。 $p_{H_2} = 2 p_{O_2}$ と仮定するならば、系の圧力が 0.1 MPa のとき $K_V = 1$ であることを用いて $\log(p_{H_2O} / p_{H_2})$ が求められる。結果は図7の破線 (a) である。系の圧力が 100 MPa のときは、換算温度 T_R と換算圧力 P_R から K_V を求め¹⁰⁾ この値を用いて $\log(p_{H_2O} / p_{H_2})$ が求められる。結果は破線 (b) である。熱力学的にはこの破線上の組成が試料最表面に生成することになるが、本実験において、Fe₂O₃ は X 線回折線では確認できなかった。これは、本実験では、反応が進むと H₂ ガスがカプセル内で発生するが、系外へ出る速度が小さいために p_{H_2} が上昇し、 $\log(p_{H_2O} / p_{H_2})$ が小さくなり、安定相が Fe₃O₄

Fig. 7. Equilibrium diagram of Fe-O-H system.

Fig. 8. Triple point of Fe-Ni alloy-wüstite-magnetite as a function of the activity of iron (a_{Fe}) in the Fe-Ni alloy.

になったと考えられる。一方、処理時間が長くなるとウスタイトの量が増えるのは、カプセル内の H_2O がすべて反応し、焼結したのちも合金相から酸化物相への Fe の供給が続き Fe_3O_4 が FeO に還元されるためと考えられる。

本実験で用いている Fe-Ni 合金中では Fe の活動度は $a_{Fe} \approx 1$ であり、Fe の選択的酸化による Fe の濃度減

少に伴い a_{Fe} も減少する。そこで (11) 式, (12) 式で $a_{Fe} \approx 1$ として $\log(p_{H_2O}/p_{H_2})$ を求めたものが図 8 である。 a_{Fe} の減少に伴い $\log(p_{H_2O}/p_{H_2})$ が増加し、酸化されにくくなっていることが分かる。また、それに伴いウスタイトの安定領域が高温側へ移動している。これは既報¹¹⁾の「Fe-Ni 合金では Ni 量が増加すると FeO の厚さが減少し、ある程度以上では全く消失する。」現象と一致している。本実験において、800°C、及び 900°C で酸化物がマグネタイトのみであった試料では合金-酸化物界面における合金組成に関する三重点が各々の温度よりも高い温度に位置していたと考えられる。

5. 総 括

(i) Fe-Ni 合金と H_2O を白金カプセル中で加熱加圧処理する水熱反応焼結法で (Fe-Ni)-鉄酸化物複合焼結体を得ることができる。

(ii) H_2O の量を制御することによって合金と酸化物の量比を制御することができる。

(iii) H_2O の量、処理温度、処理時間により酸化物相中の構成比 FeO/Fe_3O_4 比を制御することが可能である。

(iv) 生成する鉄酸化物相は、 p_{H_2O}/p_{H_2} 比と合金中の鉄の活動度で決定される。

文 献

- 1) S. Sōmiya, M. Yoshimura, H. Toraya, E. Tani, M. Suzuki, S. Kikugawa and T. Hattori, Proc. First Int. Symp. Ceramic Components for Engine, Ed. by S. Sōmiya, E. Kanai and K. Ando, KTK Sci. Pub. Co., Tokyo, and D. Reidel Pub. Co., Dordrecht (1984).
- 2) M. Yoshimura and S. Sōmiya, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**, 246 (1980).
- 3) S. Hirano and S. Sōmiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 534 (1976).
- 4) M. Yoshimura, S.-T. Song and S. Sōmiya, 3rd Int. Conf. on Ferrites, Kyoto, Sept. 1980, 429-32, Ed. by H. Watanabe, S. Iida and M. Sugimoto, Center For Academic Publications Japan (1981).
- 5) 平野眞一, 宗宮重行, 第 12 回窯業基礎討論会講演要旨集, p. 34, 1974, Jan. 30.
- 6) 本間, 木村, 川崎, 副島, 分析化学, **23**, 591 (1974).
- 7) 山崎恒友, 池田雄二, “金属材料の高温酸化と高温腐食”, 腐食防食協会編, 丸善 (1982) p. 136-37.
- 8) D.R. Stull and H. Prophet, JANAF Thermochemical Tables Second Edition, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1971).
- 9) S. Mrowec and T. Werber, Gas Corrosion of Metals, National Bureau of Standards and the National Science Foundation, Washington, D.C., The Foreign Scientific Publications, Department of the National Center for Scientific Technical and Economical Information, Warsaw, Poland (1979) p. 417.
- 10) ムーア, “物理化学 (上)”, 東京化学同人 (1974) p. 309.
- 11) 新居和嘉, “金属材料の高温酸化と高温腐食”, 腐食防食協会編, 丸善 (1982) p. 29.