Fe-Al-Ni 焼結磁石の焼結過程に伴う X 線回折像の変化*

信 太 邦 夫**

Kunio Shida: The Dependence of X-ray Diffraction Pattern Upon the Process of Sintering in Fe-Al-Ni Magnet Alloy. The process of sintering in FeAl₂-Ni-Fe system (Al 12 %, Ni 25 %, Fe 63 %) is discussed in this paper. The relation between the X-ray diffraction pattern and the sintering process of water-quenched specimens from their sintering temperature, and the particle size effect of starting powder on the sintering process and the magnetic properties of the sintered specimens has been investigated. The results were as follows: (1) At the sintering temperature of 700°C, the change in electrical resistivity and X ray diffraction pattern at the various stages of diffusion of component particles has been observed. (2) When sintering temperature reached 1250°C, rapid alloying of component particles has been observed and a new phase (α -phase) has been found in X ray diffraction pattern. (3) The effect of compacting pressure upon the sintering process with liquid phase has been found to be larger than that without liquid phase is in existence. (4) An intense effect of particle size of the powder used upon the rate of homogenization has been found. (5) The effect of sintering temperature upon the sintering process of the FeAl₂-Ni-Fe system has been found to be larger than that of sintering time. (6) Excellent magnetic properties could be obtained under favorable conditions.

(Received November 7, 1958)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾において種々の焼結温度から水焼入れした試料について密度、電気抵抗、および顕微鏡組織を調べて、これらの変化から焼結過程を推定した。本報においては同じ試料の X 線写真を撮影し、その回折線の変化から上記の焼結過程をさらに確認した結果を述べる。また上記の試料の調製は、組織を明瞭に解明するために粗い Fe 粉を用いたが不均一性をまぬがれなかつたし、予備の実験結果⁽²⁾から Fe 粉を細かくすると X 線的にも均質性が向上することを確かめたので細かい Fe 粉を用いた場合の組織の変化も調べた。最後に焼結体の磁性に関した行つた実験結果も述べる。

II. 実験方法および実験結果

1. 焼結過程と X 線回折線の変化との関係

Fe-Al-Ni 焼結体の焼結過程をしらべるために、これまでに密度、電気抵抗および組織の変化をみてきたが、焼結温度の影響の方が焼結時間よりも大きいことが認められた

ので、ここでは主として焼結温度による X 線回折線の変化を調べた。なお、1350°における焼結時間による変化も併せて調べた。

配合成分が Al 12 %, Ni 25 %, Fe 63 % になるように、-200 mesh の FeAl₂ 粉、-200 mesh の Ni 粉末および -100 mesh の Fe 粉を混合し、これを 20 t si の圧力で約 5×5×50 mm の大きさに加圧成形した加圧体、およびこれを 700°, 1100°, 1200°, 1250°, 1300°, 1350° の温度にそれぞれ 90 分間、第 1 報⁽¹⁾で説明した水素炉中で焼結してから水焼入れした試料をやすりで粉末にしたもの、および比較解析のために Fe, FeAl₂ および Ni 粉についてデバイ写真を撮った。使用 X 線として Co 線(フィルターなし)を用い 50 kV, 7 mA, 15 min の条件でカメラ直径 114.6 mmφ の X 線カメラで円筒状のフィルム上に背面反射法によつて撮影した(なお試料を周期振動させて露出時間の短縮をはかつた)。また、1350°で 15, 30 および 90 分間焼結して水焼入れした試料についても同様な写真を撮った。その結果をそれぞれ **Photo.1** および **Photo.2** に示す。

これらの写真から定性的ではあるが次のことが結論される。(1) 加圧のままの試料のデバイ写真には Fe, Ni, FeAl₂ の個々の回折線が現われている。(2) 700°で 90 分間焼結した試料の写真には個々の回折線の位置にはほとんど変化

** 東京タングステン株式会社

* 1957 年 4 月本会東京大会に発表; Fe-Al-Ni 系焼結磁石の研究 (第 2 報)。

(1) 信太: 本誌, **23**(1959), 199.

(2) 三島(徳), 三島(良), 信太: 東大総合試験所年報, No.13(1955), 83.

を生じていないが全般に少し弱くなっており、拡散がすでに生じているものと思われる。(3) 1100°で 90 分間焼結した試料の写真には個々の回折線はさらに弱くなっていて、そのかわりに新しい相 (α 相) の回折線が、ほんのかすかであるが現われ始めているようである。(4) 1200°の焼結温度になると Fe, Ni の回折線は非常に弱くなり, FeAl₂ の線はほとんど認められず 3 元固溶体 α 相の回折線が認められるがまだ十分には明瞭になっていない。(5) 1250°以上の焼結温度上昇に伴いこの α 相の回折線はますます明瞭になり, α 相の量が増加していることを示している。すなわち, 新しい回折線が明瞭に認められるのは 1250°の焼結温度からであるが, Fe の回折線はまだ少しながら認められる。(6) 1350°の焼結温度においては (Photo.2), 焼結時間による回折線の変化は非常に少ないが, 時間と共に α 相からの回折線の強さが強くなる傾向は認められる。

かくして 1200°以下の焼結温度においては成分粉末間の拡散合金化速度は遅く, 1250°以上になると急速に合金化反応が生じ, 平衡状態である新しい相, すなわち 3

元固溶体 α 相が出現し, 温度上昇に伴いこの α 相の量が急速に増加することが X 線的にも認められる。1350°で 90 分間焼結した試料の写真にまだ Fe の回折線が残っているのは, Fe 粉末粒子が粗いための結果と思われる。

2. 粉末粒度と組織の均質化について

これまでに行ってきた実験においては粗粒子の Fe 粉を用いたが, 1350°で 90 分間焼結した試料でも金属組織上, また結晶組織上の完全な均質化は行われておらず, このことは度々言及した通り Fe 粉の粗いのが原因と思われたので, すべて -200 mesh の同一組成の混合粉末を用いて 20 t si で加圧したものを 1300°に 30, 90 および 180 分間焼結した試料について, その顕微鏡組織および X 線写真を調べた。その結果をそれぞれ Photo.3, 4 に示す。Photo.3 からわかる通り 30 分の焼結時間で顕微鏡組織は一応均質化されていて, その後焼結時間と共に空孔が小さくなつてゆくことが認められる。しかしながら X 線写真 Photo.4 (Mn 線, 50 kV, 8 mA, 15 分間, カメラ直径 114.6 mm, デバイ法) から判

断すると, 合金化 (α 相化) は 30 分の焼結時間では完全といわず, 180 分の焼結時間では, 加圧のままの試料の各回折線が消えて, 新しい相 (α 相) の回折線のみとなり, α 相化が完了していると考えられる。前に報告した粗 Fe 粉を用いた試料の組織および X 線写真と比較するとわかるが, 一相化の速度は粉末粒度によって相当程度の影響を受け, 粒度の微細なるに従つて一相化は早くなる。

Photo.4 X-ray diffraction photographs of the specimens at the successive stages of sintering (Mn-ray).

3. Fe-Al-Ni 焼結磁石の磁性について

配合成分が Al 14 %, Ni 25 %, Fe 61 % のものと、Al 13 %, Ni 28 %, Fe 59 % のものについて、これを 20 t si の圧力で約 $5 \times 5 \times 50$ mm の大きさに成形し、1300° の温度に純水素中で焼結したものを試料とした。なお、配合粉末 (FeAl₂, Ni, Fe 粉) はいずれも -200 mesh の細粉を用いた。次に用いた磁性測定法を簡単に述べる。電磁石のポール間に試料をはさみ完全な閉磁路をつくり、試料の中央にサーチコイルを入れ約 3,000 Oe の磁場を試料に与えてから電流を切り、その時の磁束計の読みを起点として電流を切換え同様に切った時の磁束計のフレが θ マックスウェルターンであれば試料の断面積 a cm²、サーチコイルの巻数 n ($n=50$ ターン) から次式によつて残留磁気 Br ガウスを求めた。

$$Br = \theta / 2 \times 50 \times a \quad \text{ガウス}$$

次に試料と同じ断面積および長さの空心サーチコイルを用いて、励磁コイルに通じた電流とポール間隙に生ずる磁場の強さとの関係図を求め、 Br を測定した試料を完全に磁化 ($H=3,000$ Oe) してから逆磁場を与え、磁束計のフ

Fig.1 Relation between magnetic properties and sintering time, in 14 % Al, 25 % Ni, and 61 % Fe sintered magnet alloy.

Fig.2 Same relation as shown in Fig.1, in 13 % Al, 28 % Ni and 59 % Fe alloy.

レが上記の θ の 1/2 までになる電流と、前に求めた関係図とから抗磁力 Hc Oe を求めた。

焼結温度が 1300° の場合について焼結時間と磁性との関係求めた。その結果を Fig.1 および Fig.2 に示す。

図からわかるように磁性は焼結時間と共に最初は急速に向上するが、時間が 180 分程度をこえるとこれ以上いたずらに長時間加熱しても目立つた効果はなくなってくる。かくて、3~6 時間が適当な焼結時間と思われる。

以上の実験のほか、加圧圧力と磁性、Fe-Al 合金の粉碎時間と粉末粒度分布並びにその磁性との関係を調べたのであるが、これらの関係の間にはなお非常に多くの因子が介在する余地があり、従つて、技術的な観点から見てこれらを互に関係づけることは普遍性がないように思われるので、ここに結果を発表することはさしひかえる。

これまでに行つてきた実験結果を総合して考えると次のようになる。Fe-Al 合金 (約 50 % Al) は密閉したボールミルで 24 時間粉碎して -200 mesh の粉末にしてこれを配合成分が Al 13 %, Ni 28 %, Fe 59 % になるように -200 mesh の Ni 粉および Fe 粉と混合し、20 t si の圧力で加圧成形してから 1300° 以上の温度で 3~6 時間純水素中で焼結すると Hc 530~570 Oe, Br 5,600~5,800 gauss の磁性をもつ焼結磁石が得られる。いたずらに長時間の Fe-Al 合金の粉碎並びに焼結をしても目立つた効果がない。

III. 総 括

第 1 報と本報において主として 63-12-25 Fe-Al-Ni 焼結磁石の焼結過程に関する基礎研究を行い、両報の結果を総合しておよそ以下の諸結果が得られた。

(1) Fe 粉, FeAl₂ 粉および Ni 粉の混合粉末の加圧体を焼結してゆくと、約 700° の温度で密度、顕微鏡組織が急変する。電気抵抗の大きさおよび X 線回折像の強さは 700° より低い温度でも減少し、粉末粒子同志間に拡散がすでに始まつていることを示している。

(2) 粉末同志の合金化すなわち $FeAl_2 + Ni + Fe \rightarrow \alpha$ 相、反応は約 1250° の焼結温度から急速に進行し、X 線写真に新しい回折線が現われ、一相化に向つて変化する。この新しい相は Fe-Ni-Al 三元固溶体である α 相と考えられる。

(3) 20 t si と 30 t si 程度の加圧圧力の差は、焼結温度が 1200° 以下であると、焼結過程 (主として密度および電気抵抗) に相当程度の差異を与えるが、1250° 以上になるとその相違による差異は殆んどなくなる。

(4) 粉末粒度は均質および α 相化速度に影響を与え、配合粉末がすべて -200 mesh の粒度であると、1300° に 30 分焼結すれば、顕微鏡組織の均質化は殆んど完了しているが、X 線回折写真からみた α 相化は 1300°, 180 分で完了する。

(6) 焼結温度の方が、焼結時間および加圧圧力よりも、焼結過程に対する影響が大きい。

(7) 組成が 13 % Al, 28 % Ni, 59 % Fe である加圧体を 1300° 以上の温度で 3~6 時間純水素中で焼結すれば、 Hc 530~570 Oe, Br 5,600~5,800 gauss の磁性をもつ焼結磁石が得られる。

最後に当り御指導を戴いた東京大学名誉教授三島徳七博士、同教授岡山正孝博士に厚く謝意を表する次第である。