Mn-Al および Mn-Al-Ti 系合金における ϵ 相の恒温変態*

金子 秀夫** 西沢 泰二** 本間 基文**

Hideo Kaneko, Taiji Nishizawa and Motofumi Homma: Isothermal Transformation of ϵ Phase in Mn-Al and Mn-Al-Ti Alloys. The π phase of Mn-Al and Mn-Al-Ti alloys, which appears in the process of the isothermal transformation of the quenched ϵ phase to the stable phases (i.e. ζ and β -Mn), has been experimentally investigated and the T.T.T. diagrams of the alloys with various compositions have been determined. Details of the isothermal transformation were found to depend on the alloy compositions as shown below:

- (I) $\epsilon \rightarrow \pi \rightarrow \zeta + \beta\text{-Mn}$,
- (II) $\epsilon \rightarrow \begin{cases} \pi \rightarrow \zeta + \beta\text{-Mn} , \\ + \\ \beta\text{-Mn} \end{cases}$
- (III) $\epsilon \rightarrow \beta\text{-Mn}$.

Thus, an alloy consisting of the π phase alone can be obtained by the isothermal transformation (I) when the Mn-content is less than 56 at% in Mn-Al alloys or 55 at% in Mn-Al-2.7 at% Ti alloys. In alloys with more than 3.5 at% Ti, the ferromagnetic phase is π' (*bcc*, $a=3.14 \text{ \AA}$).

(Received May 17, 1967)

** 東北大学 工学部 金属材料 工学科 (Department of Materials Science Faculty of Engineering, Tohoku

University, Sendai)

* 1964 年 4 月本会東京大会に発表

I. 緒 言

Mn-Al 系強磁性合金は高い保磁力を示し、磁石材料としての利用が期待される。しかしこの合金系に現われる強

Fig.1 Phase diagram of Mn-Al [H.Kono⁽¹⁾].

磁性相 (π) は安定相として存在するのでなく、Fig.1 の平衡状態図に示される高温相 (ϵ) から共析相 (β -Mn+ ζ) への変態過程に生ずる準安定相である⁽¹⁾。この π 相を得るには ϵ 相を制御冷却⁽²⁾するか、あるいは共析温度以下で所定の時間恒温変態⁽³⁾するか、いずれかの方法を用いなければならない。制御冷却による π 相の生成に関しては Kono⁽²⁾ によつて冷却速度および組成の影響について検討されている。しかるに冷却速度を種々変化させ、あるいは制御することは質量効果を考慮しなければならず操作上きわめて困難である。これに対して恒温変態は容易に種々の熱処理条件を選ぶことができるし、しかも実用化に際して均一な熱処理が期待できる。しかるに恒温変態過程における π 相の生成に関する組成および熱処理条件、さ

らには第3元素の影響については従来全く明らかにされていない。よつて、本報においては Mn-Al 2 元系合金における各種組成の ϵ 相について恒温変態図を構成し、 ϵ 相の変態機構を明らかにして π 相の生成条件を求め、つづいて第3元素として磁気特性の向上に有効な Ti を採り上げ、 π 相の生成条件におよぼす影響について言及した。

II. ϵ 相の恒温変態図の構成

供試合金はアルゴン零囲気中で溶解し、石英管に吸い上げて 4 mm ϕ $\times$ 17 mm の試料とした。これを 1100°C で溶体

Fig.2 Variation of magnetization of 56.2 at % Mn-Al alloys during isothermal transformation.

(c) 1100°C → 500°C $\times$ 1 hr (d) 1100°C → 600°C $\times$ 1 hr
Photo.1 Microstructures of 56.2 at % Mn-Al alloys.

- (1) H. Kono : J. Phys. Soc. Japan, **13** (1958), 1444.
- (2) H. Kono : Rev. Elect. Com. Lab., **11** (1963), 94.
- (3) W. Köster and E. Waehtel : Z. Metallk., **51** (1960), 272.

化処理後、塩浴中にて恒温変態を行なわせた。この際の変態を光学顕微鏡による組織観察および磁束密度の測定によつて追跡し、さらに変態相をX線回折によつて決定して恒温変態図を構成した。Fig.2 に一例として $400^{\circ}\sim 650^{\circ}\text{C}$ の温度に保持した試料の磁束密度 ($4\pi I_m$, $H_m=2.2\times 10^4$ Oe) を示すが、磁束密度はまず保持時間とともに上昇し、やがて最大値を経て再び低下している。これより、強磁性相が存在する範囲を知ることができる。さらに Photo.1 は顕微鏡によつて観察される組織の一例であつて、磁束密度の測定およびX線回折の結果を総合して、(a) は ϵ 相であり、(b), (c) および (d) の層状組織が π 相であり、(d) の微細な粒状組織が共析相であると判定することができた。かくして種々の熱処理条件による相変化を求めて、恒温変態図を構成した。

III. Mn-Al 2 元系強磁性相 (ϵ) の生成

1. ϵ 相の恒温変態図

前項で述べた方法により、Table 1 に示す各種組成の ϵ 相の恒温変態図を構成した結果を示せば Figs.3~7 のご

Table 1 Mn contents of specimens used.

Specimen	A	B	C	D	E
at % Mn	55.1	56.2	57.5	58.8	60.2

Fig.3 T.T.T. diagram of 55.1 at % Mn-Al. (A)

Fig.4 T.T.T. diagram of 56.2 at % Mn-Al. (B)

とくである。これから知られるごとく、母相が同一の ϵ であつても、組成によつて変態の様相に著しい差異が生じ

Fig.5 T.T.T. diagram of 57.5 at % Mn-Al. (C)

Fig.6 T.T.T. diagram of 58.8 at % Mn-Al. (D)

Fig.7 T.T.T. diagram of 60.2 at % Mn-Al. (E)

ている。すなわち低 Mn 組成の試料 A および B では全温度区間において、 $\epsilon \rightarrow \pi$ 共析相なる過程で変態が進行しており、 π 相は π 変態終了線 (π_f) から共析開始線 (E_s) の範囲内で単独で存在している。これに対して、高 Mn 組成の試料 C および D では共析相への変態前に ϵ 相から直接、 β -Mn への変態が認められ、しかも β -Mn 変態開始 (β -Mn_s) は $\epsilon \rightarrow \pi$ の変態開始 (π_s) と一致している。したがつて π 相は常に ϵ , β -Mn あるいは共析相と共存し、単一領域を持たない。

2. π 相の生成挙動

ϵ 相の恒温変態において、組成がわずか 2~3% 変化することによって、 π 相単一の領域が著しく変化し、Mn の多い組成では π 相単一の領域はほとんど存在していない。この傾向は制御冷却における変態においても認められている。これについて Kono⁽¹⁾ は Fig. 8 のごとく ϵ 相の冷却過

Fig. 8 Phase diagram among ϵ , π and β Mn.

程における π および β -Mn 相の核発生スピノダル線を求め、これより π と β -Mn 相の共析相図を仮定して説明を試みている。すなわち、二つのスピノダル線 P および Q は 55 at%Mn 近傍の R 点で交差している。したがって 55 at%Mn 以上の組成をもつ ϵ 相は冷却に際して、 β -Mn 相の核は π 相よりも高温で発生し $\epsilon \rightleftharpoons \pi$ のスピノダル線 P に到達する以前に変態が完了するために、 ϵ 相からは π 相は生成し得ないと論じている。しかしその詳細を見れば、本研究の結果と Fig. 8 に示された制御冷却での結果には相違点がある。たとえば、55 at%Mn 近傍の組成合金の恒温変態では Fig. 3 に示すごとく、 $\epsilon \rightarrow \pi \rightarrow \beta$ -Mn + ζ 共析相なる過程で変態が進行しているが、Fig. 8 の相図では $\epsilon \rightarrow \pi + \beta$ -Mn 相なる変態過程を示している。よって著者らは Figs. 3~7 の恒温変態図に基づいて、中間機構を新しく想定し、変態の説明を試みた。

Figs. 3~4 に示すごとく低 Mn 組成の合金 A および B における ϵ 相の変態では、まず π 相の生成が先行し、やがて π 相は β -Mn + ζ 相に移行している。Mn 量が増加すると、合金 C および D に認められるごとく、 ϵ 相から π 相と β -Mn 相が同時に生成し、しかるのち π 相は合金 A および B と同じく β -Mn + ζ 共析相となる。さらに Mn 側組成の合金 E では ϵ 相は π を経由することなく直接、 β -Mn 相に変態している。ここで安定相 β -Mn および ζ 相を個々に追跡すると、まず β -Mn 相は $\epsilon \rightarrow \pi + \beta$ -Mn, $\epsilon \rightarrow \beta$ -Mn および $\pi \rightarrow \beta$ -Mn + ζ の 3 通りの変態によって生成する。これに対し、 ζ 相の生成には中間過程として π 相が常に存在してい

て、 ϵ 相より直接には得られない。すなわち π 相が中間相として存在する $\epsilon \rightarrow \pi \rightarrow \zeta + \beta$ -Mn 過程によつてのみ ζ 相が

Table 2 Types of transformation.

Type	Mn contents (at %)	First stage	Second stage
I	< 56	$\epsilon \rightarrow \pi$	$\pi \rightarrow \zeta + \beta$ -Mn
II	56~60	$\epsilon \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \pi \\ + \\ \beta\text{-Mn} \end{array} \right.$	$\pi \rightarrow \zeta + \beta$ -Mn
III	> 60	$\epsilon \rightarrow \beta$ -Mn	$\beta\text{-Mn} \rightarrow \zeta + \beta$ -Mn

生成し得るのである。以上の諸結果を整理すれば、 ϵ 相の変態過程は Table 2 のごとく示される。すなわち変態の第 1 過程において 56 at%Mn 以下の組成では ϵ 相よりまず π 相が生成し、56~60 at%Mn では ϵ 相より π と β -Mn の共析相が認められ、60 at%Mn 以上では ϵ 相より直接に β -Mn 相が生成する。つづく第 2 過程で、これらの π 相は $\zeta + \beta$ -Mn 相への共析変態を開始している。

IV. Mn-Al-Ti 3 元系強磁性相 (π) の生成

前項において Mn-Al 2 元系の ϵ 相から恒温変態における π 相の生成条件を求めることができた。よつてつぎに Mn-Al-Ti 3 元系合金における π 相の生成について述べよう。

この 3 元系合金においても、2 元系合金において見られたと同様に π 相の生成は熱処理条件によつて大きく影響されるものと考えられる。そこで本研究においてはまず Mn-Al-Ti 系合金における ϵ 相の組成範囲を求め、しかるのち恒温変態図を構成し、 π 相が安定して得られる組成ならびに熱処理条件を求めた。

1. Mn-Al-Ti 系における ϵ 相の存在領域

試料の調整には 2 元系と同一方法を用い、Al および Mn を溶解後スポンジチタン (99.7%) を用いて Ti を添加した。Ti 量について過酸化水素法による比色分析を試みたところ、Ti の含有量は配合量に対して 0.1 at% 以下の減量にすぎず、合金の調製は容易である。Fig. 9 の丸印は実験に

Fig. 9 Composition range of ϵ phase in Mn-Al-Ti.

供した試料の配合組成を示す。これらの合金を 1100°C で溶体化処理したのち水冷し、光学顕微鏡による組織観察および X 線回折によつて ϵ 相の領域を決定した。Fig. 9 はか

くして得られた 1100°C における恒温断面相図であつて、図中の ●印の部分が ϵ 相単一の領域である。これから知られるごとく、 ϵ 相領域に接して新しい π' 相[†]領域が現われている。しかし ($\pi' + \epsilon$) 相の共存領域は冷却速度によつて変化し、空冷の場合には π' 相は ϵ 相側に移行する。図中の点線は空冷における境界線である。かくして ϵ の単相領域が明確にされたので、この範囲内の各組成の ϵ 相について、恒温変態図を構成した。

2. ϵ 相の恒温変態図および π 相の生成領域

実験に供した試料は Table 3 に示す 5 種の合金で、得られた恒温変態図を Figs.10~14 に示す。これらを総合

Table 3 Chemical composition of specimens used.

Specimen	1	2	3	4	5
at % Mn	52.2	53.6	57.3	50.7	52.9
at % Ti	2.7	2.6	2.8	4.3	4.4

Fig. 10 T.T.T. diagram of 52.2 at % Mn-45.2 at % Al-2.7 at % Ti.

Fig. 11 T.T.T. diagram of 53.6 at % Mn-43.8 at % Al-2.6 at % Ti.

すれば、Mn-Al-Ti 系 π 相の生成挙動も Mn-Al 系と同じく組成によつて著しく変化することが知られる。すなわち 2.7 at % Ti 合金系において、Al 側組成合金の変態曲線図

Fig. 12 T.T.T. diagram of 57.3 at % Mn-39.9 at % Al-2.8 at % Ti.

Fig. 13 T.T.T. diagram of 50.7 at % Mn-45.0 at % Al-4.3 at % Ti.

Fig. 14 T.T.T. diagram of 52.9 at % Mn-42.7 at % Al-4.4 at % Ti.

Fig. 15 Composition range of π phase formation in Mn-Al-Ti.

[†] π' 相は bcc ($a=3.14 \text{ \AA}$) で、磁束密度 ($4\pi Is$) = 3500 G、保磁力 (iH_c) = 50 Oe なる磁気特性を示す。

を Fig.10 に示すごとく π 相の単一領域が認められるのに対して, Mn 量の増加により Fig.11 および Fig.12 に示すごとく, π 相の領域は減少し, ϵ , β -Mn あるいは α 相との共存状態でなければ π 相は得られない. なお 4.4 at%Ti 合金系で得られる強磁性相は π' であるが, π 相の場合と同じく生成領域は Mn 量によつて影響を受ける. しかし π 相の場合に比較して生成領域は安定している. π' 相出現のための Ti 臨界量は磁気特性の測定および X 線回折の結果から, 3.5 at% で, 共存領域はきわめて狭いことがわかつた. 以上の実験結果から, 恒温変態において第 1 過程で生成する中間相の領域区分を示せば Fig.15 になる. この図において π 相の単一領域は斜線の部分である.

V. 総 括

Mn-Al および Mn-Al-Ti 系合金における π 相の生成条件を求めるために高温相 (ϵ) の恒温変態図を構成した. その結果を要約すればつぎのとおりである.

(1) Mn-Al 2 元系 ϵ 相から β -Mn+ ζ 共析相 への恒温変態機構は Mn 組成によつて三つの型に分類され, 単一の π 相は 56 at%Mn 以下の組成の合金において得られる.

(2) Mn-Al-Ti 3 元系強磁性相 (π) の生成領域も 2 元合金の場合と同じく Mn 組成によつて左右される. しかし 3.5 at%Ti 以上の合金では得られる強磁性相は π' である.

終りに, 実験に協力された松本 忠氏 (現在, 東京芝浦電気勤務) に深く感謝いたします.