研 究

メカニカルアロイング法により作製した Mn-Al-C 合金粉末の磁気特性

齋藤 哲治

千葉工業大学工学部機械サイエンス工学科, 〒275-0016 習志野市津田沼 2-17-1.

Magnetic Properties of Mn-Al-C Alloy Powders Prepared by Mechanical Alloying

Tetsuji Saito

Department of Mechanical Science and Engineering, Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma, Chiba 275-0016.

Received March 11, 2004

SYNOPSIS

Mn, Al, and C powder mixtures were mechanically alloyed using a conventional ball mill and a high-energy ball mill in an argon atmosphere. Although the mechanically alloyed powders prepared by the conventional ball mill retained the original powders, the powders prepared by the high-energy ball mill did not retain the original powders and consisted of α -Mn solid solution. However, no intermetallic compounds such as the magnetic τ phase and high temperature ε phase were formed during the mechanical alloying. The magnetic τ phase was obtained by subsequent annealing of the mechanical alloyed powders as was the case for the gas atomized powders. It was found that annealing of the powder mixture, without mechanical alloying, resulted in the formation of the small amount of the magnetic τ phase. However, the mechanical alloying significantly increased the amount of the magnetic τ phase in the annealed powders. This was due to the thorough mixing of Mn, Al, and C powders by the mechanical alloying. The magnetic properties of the annealed powders were deeply dependant on the annealing temperature. The optimally annealed mechanical alloyed powders showed a large saturation magnetization with a high coercivity comparable to those gas atomized counterparts.

KEY WORDS

Mn-Al-C magnets, mechanical alloying, magnetic properties

1 緒 言

永久磁石材料の研究としては、高い飽和磁化と大きな磁気異方性を有するネオジウム鉄ボロン磁石やサマリウム鉄窒素磁石などの希土類磁石などの研究が盛んであるが^{1,2)}、これらの希土類金属を含まない永久磁石であるMn-Al-C系磁石においては実用化されているがあまり研究されていない³⁾。本研究ではこのMn-Al-C系磁石の作製をメカニカルアロイング法で試みた。このMn-Al-C系合金において高い飽和磁化と異方性磁界を有するハード磁性相は準安定相の τ 相であり、この τ 相は急冷により得られた高温相である ε 相に適当な熱処理を施すことにより、または高温相の ε 相を10³ K/min以上の速度で冷却することでも製造できることが知られている⁴⁾。このようにして製造されたMn-Al-C磁石は磁氣的に等方性であり、その最大エネルギー積は約1 MGOe程度である⁵⁾。このMn-Al-C磁石の最大エネルギー積は熱間押出加工を施すことにより磁

氣的に異方化され、その最大エネルギー積は約7 MGOeまで向上することが知られている⁶⁾。現在、この異方性Mn-Al-C磁石は、ガスアトマイズ法で製造したMn-Al-C合金粉末を熱間押出加工することにより製造されている⁷⁾。このガスアトマイズ法に代わる新しい合金粉末の製造法としてメカニカルアロイング法が知られており、メカニカルアロイング法によるMn-Al-C合金粉末の製造が試みられている^{8,9)}。このメカニカルアロイング法では得られた試料の構造や磁気特性が製造条件により大きく依存することが知られている。そこで、本研究ではメカニカルアロイング法により作製したMn-Al-C合金粉末の製造条件と熱処理条件の影響について調べた。

2 試料および実験方法

原料粉末としてはMn粉末(純度99.9%)とAl粉末(純度99.9%)とC粉末(純度99.9%)をMn:Al:C=70:29.5:0.5の組成に秤

量した後、アルゴンガスを充填したグローブボックス内でそれぞれの区別がつかなくなるまで乳鉢で十分に混合した粉末を用いた。これらの原料粉末20gをアルゴンガスを充填したグローブボックス内でステンレスボールと共にステンレス製のボールミル容器に封入した後、回転式ボールミルおよび遊星形ボールミルを用いてメカニカルアロイングを最高100時間まで行った。なお混合粉末とステンレスボールの重量比1:10とした。得られた試料はメカニカルアロイング終了後アルゴンガスを充填したグローブボックス内でボールミル容器から回収した。また、得られた試料の一部をタンタル箔に包んだ後、973 K~1273 Kの温度で0.01~10時間熱処理を施した。なお、比較のため、メカニカルアロイングに用いた原料粉末にも熱処理を施した。

原料粉末およびメカニカルアロイングを施した粉末の形状は走査型電子顕微鏡(SEM)で、構造は粉末X線回折装置(XRD)で、磁気特性は試料粉末を樹脂で固定した後最大磁界1.2 MA/mの振動試料型磁力計(VSM)を用いて測定した。なお、VSM測定用の試料には磁気特性の測定前に4.0 MA/mの磁界でパルス着磁を施した。

3 実験結果および考察

Fig.1にメカニカルアロイングに用いた原料粉末とその原料粉末に回転式ボールミルおよび遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料のSEM写真を示す。メカニカルアロイングに用いた原料粉末のSEM写真に見られる比較的大きな角ばった粉末はMn粉末で、粒径10 μm 程度の粉末はAl粉末で、小さな粉末はC粉末である。このMn粉末とAl粉末とC粉末の混合粉末に回転式ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料のSEM写真には粒径10~20 μm 程度の少し表面が粗い粉末しか観察されない。一般に、メカニカルアロイングでは原料粉末の粉碎・混合・圧延が繰り返されて進行していくことが知られている。この回転式ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料も、比較的大きなMn粉末が粉碎されると同時に、小さなAl粉末とC粉末と混合・圧延され、このような粉末が得られたものと思われる。それに対して、Mn粉末とAl粉末とC粉末の混合粉末に遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料のSEM写真には粒径10~20 μm 程度の少し表面が粗い粉末は見られず、粒径5 μm 程度の球状の粉末が見られるだけである。これも回転式ボールミルの場合と同様に、原料粉末の混合・圧延が繰り返された結果として生じたものであると思われる。なお、回転式ボールミルを用いたメカニカルアロイングでも同様な粉末が得られるか調べるため、長時間メカニカルアロイングを施したところ、300時間以上になると、粒径10 μm 以下の球状の粉末となることがわかった。このことより、遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングの方が回転式ボールミルを用いてメカニカルアロイングを行った場合よりもより効率的に原料粉末の混合・圧延が繰り返されていることが確認できた。

そこで、回転式ボールミルおよび遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料の構造の違いについてX線回折で調べた。その結果をFig.2に示す。メカニカルアロイングに用いた原料粉末のX線回折図には、 α -Mn相とAl相の回折ピークが見られる。しかし、C相の回折ピークは原料粉末中に含まれる量が非常にすくないため観察されなかった。また、このMn粉末とAl粉末とC粉末の混合粉末に回転式ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料のX線回折図においても、原料粉末と同様に α -Mn

Fig.1 SEM micrographs of Mn-Al-C powders: (a) original powder mixture and those mechanical alloyed powders by using (b) a conventional ball and (c) a high energy ball mill.

Fig.2 XRD patterns of Mn-Al-C powders: (a) original powder mixture and those mechanical alloyed powders by using (b) a conventional ball and (c) a high energy ball mill.

相とAl相の回折ピークが見られるだけで、新しい回折ピークは見られない。このことより、Mn粉末とAl粉末とC粉末の混合粉末に回転式ボールミルを用いてメカニカルアロイングを施しただけでは新しい結晶相は生成しないことがわかった。それに対して、Mn粉末とAl粉末とC粉末の混合粉末に遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料のX線回折図には、幾分ブロードになった α -Mn相の回折ピークが見られるだけでAl相の回折ピークは見られない。このことより、メカニカルアロイングによりAlはMn中に固溶したものと思われる。また、同様にCもMn中の固溶しているものと推測される。しかし、この遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料のX線回折図にも新しい結晶相は観察されなかった。以上の結果より、Mn粉末とAl粉末とC粉末の混合粉末にメカニカルアロイングを施しただけでは強磁性相は得られないことがわかった。

Mn-Al-C合金粉末では急冷により得た高温相である ϵ 相に熱処理を施すと強磁性相である τ 相が得られることが報告されている⁹。そこでMn粉末とAl粉末とC粉末の混合粉末に遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを施した α -Mn固溶体も同様に熱処理を施すと強磁性相が得られるかどうかを調べた。Fig.3にMn粉末とAl粉末とC粉末の混合粉末に遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間

Fig.3 XRD patterns of Mn-Al-C powders produced by a high energy ball mill annealed at (a) 973 K (b) 1073 K, (c) 1173 K, and (d) 1273 K for 1 h.

施した試料に973 Kから1273 Kの温度範囲で1時間熱処理を施した試料のX線回折図を示す。遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料に1173 Kおよび1273 Kで熱処理を施した試料のX線回折図には強磁性相である τ 相の回折ピークのみが見られるが、973 Kおよび1073 Kで熱処理を施した試料のX線回折図には強磁性相である τ 相の回折ピークの他に高温相である ϵ 相や γ_2 相などの回折ピークも観察される。このことより、遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを施した α -Mn固溶体に熱処理を施すと熱処理温度によらず強磁性相である τ 相が得られるが、1173 Kおよび1273 Kで熱処理を施すとほぼ強磁性相である τ 相からなる試料が得られることがわかった。

次に比較のため、メカニカルアロイングに用いた原料粉末およびその原料粉末に回転式ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料にも1173 Kの温度で1時間熱処理を施して、同様に強磁性相である τ 相が得られるかどうかについて調べた。その結果をFig.4に示す。Mn粉末とAl粉末とC粉末の混合粉末に1173 Kの温度で1時間熱処理を施しただけでも強磁性相である τ 相が少し得られることがわかった。おそらく、熱処理によりMn粉末とAl粉末とC粉末の界面で τ 相が一部生成したものと思われる。また同様に、Mn粉末とAl粉末とC粉末の混合粉末に回転式ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料に1173 Kの温

Fig.4 XRD patterns of annealed Mn-Al-C powders: (a) original powder mixture, (b) mechanical alloyed powders produced by a conventional ball mill, and (c) those produced by a high energy ball mill.

度で1時間熱処理を施した場合も強磁性相である τ 相が得られることもわかった。また、回転式ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料はメカニカルアロイングによりMn粉末とAl粉末とC粉末が非常に微細に混合されているため、熱処理により生成する τ 相の量が多いこともわかった。しかし、これらの試料では強磁性相である τ 相以外の結晶相も存在し、Mn粉末とAl粉末とC粉末の混合粉末に遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料に同様な熱処理を施した試料よりも τ 相の割合が少ないことがわかった。

Fig.5にメカニカルアロイングに用いた原料粉末とその原料粉末に回転式ボールミルおよび遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料に1173 Kの温度で1時間熱処理を施した試料のヒステリシスを示す。その試料熱処理前は強磁性相を含まないためヒステリシスを示さなかったが、熱処理を施した試料はヒステリシスを示すことがわかった。これは熱処理により強磁性相である τ 相が生成したためであると思われる。

しかし、得られた試料の飽和磁化や保磁力の値はMn粉末とAl粉末とC粉末の混合粉末に遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料に熱処理を施した試料が一番高いことがわかった。これは試料中に含まれる強磁性相の量の違いによるものと思われる。以上の結果より、

Fig.5 Hysteresis loops of annealed Mn-Al-C powders: (a) original powder mixture, (b) mechanical alloyed powders produced by a conventional ball mill, and (c) those produced by a high energy ball mill.

Fig.6 Dependence of saturation magnetization and coercivity of Mn-Al-C powders produced by a high energy ball mill on the annealing temperature.

熱処理前に原料粉末に遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを施して均質な α -Mn固溶体を得ることが重要であることが確認できた。

そこで、次に遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料に熱処理を施した試料の磁気特性と熱処理条件の関係について詳しく調べた。Fig.6に遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料に973 Kから1273 Kの温度範囲で1時間熱処理を施した試料の磁気特性を示す。メカニカルアロイングを100時間施した試料に973 Kから1073 Kの温度で熱処理を施した試料は

Fig. 7 Dependence of saturation magnetization and coercivity of Mn-Al-C powders produced by a high energy ball mill on the annealing time.

Fig. 8 Hysteresis loops of (a) mechanical alloyed Mn-Al-C powders produced by a high energy ball mill and (b) those annealed at 1173 K for 1 h.

低い飽和磁化しか示さないが、1173 K以上で熱処理を施した試料は80 emu/g以上の高い飽和磁化を有することもわかった。これはメカニカルアロイングを100時間施した試料に1173 K以上の温度で熱処理を施すとほぼ強磁性相単相が得られるためであると思われる。それに対して、メカニカルアロイングを100時間施した試料に973 Kから1023 Kの温度で熱処理を施した試料は0.2 kOe程度の低い保磁力しか示さないが、1073 Kで熱処理を施した試料は3.0 kOeと高い保磁力を示すことがわかった。しかし、熱処理温度は更に高くなると保磁力は徐々に低下していくことがわかった。これは試料の保磁力が強磁性相の量ではなく、強磁性相の大きさに依存するためであると思われる。熱処理温度が低いときは小さいため高い保磁力を示すが、熱処理温度の向上とともにその大きさも増加するため、逆に保磁力は減少するものであると思われる。なお、これらの試料中の強磁性相の大きさについては透過電子顕微鏡などで詳細に調べることが必要であると思われる。

そこで、次に熱処理時間の影響について調べた。その結果をFig. 7に示す。メカニカルアロイングを100時間施した試料に1173 Kで熱処理を施した試料の保磁力は熱処理時間の減少とともに少しずつ増加するが、その飽和磁化は少しずつ減少することがわかった。またメカニカルアロイングを100時間施した試料に1073 Kで熱処理を施した試料の飽和磁化は熱処理時間の増加とともに増加するが、その保磁力は少しずつ減少することがわかった。

以上の結果より、メカニカルアロイングを100時間施した試料の熱処理時間としては1時間が最適であることがわかった。

Fig. 8に遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料およびその試料に1173 Kで1時間熱処理を施した試料のヒステリシス曲線を示す。遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料は α -Mn

固溶体でほとんど磁化を示さないが、その試料に1173 Kで1時間熱処理を施した試料は飽和磁化が85 emu/g、保磁力が2.0 kOeという高い磁気特性を示すことがわかった。しかし、得られた試料は磁氣的に等方性であり、その最大エネルギー積はMn-Al-C磁石と同等の約1.0 MGOe程度であることがわかった。以上の結果より、遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料およびその試料に1173 Kで1時間熱処理を施すことにより、ガスアトマイズ法で作製した粉末と同様に強磁性相からなるMn-Al-C合金粉末が作製できることがわかった。このメカニカルアロイング法で作製した粉末もガスアトマイズ法で製造したMn-Al-C合金粉末と同様に熱間押出加工を行うと異方性のMn-Al-C磁石になると考えられる。

4 ま と め

Mn粉末とAl粉末とC粉末の混合粉末に回転式ボールミルおよび遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを施したところ、メカニカルアロイングを施しただけでは強磁性相は得られず、微細に原料粉末が混合された試料や α -Mn固溶体からなる試料しか得られないことがわかった。しかし、Mn粉末とAl粉末とC粉末の混合粉末およびMn粉末とAl粉末とC粉末の混合粉末に回転式ボールミルおよび遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを施した試料に高温で熱処理を施すとも強磁性相が生成することがわかった。特に、Mn粉末とAl粉末とC粉末の混合粉末に遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した試料に熱処理をした場合に強磁性相のみからなる試料が得られることがわかった。また、その熱処理温度と熱処理時間が磁気特性に与

える影響について検討したところ、Mn粉末とAl粉末とC粉末の混合粉末に遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイングを100時間施した α -Mn固体溶体からなる試料に1173Kで1時間熱処理を行うと高い飽和磁化を適当な保磁力を有するMn-Al-C磁石粉末が得られることがわかった。

謝 辞

本研究の成果をまとめるに当たり、有用な資料やデータの提供を頂いた山陽特殊金属株式会社柳谷彰彦博士に謝意を表する。

文 献

- 1) M.Sagawa, S.Fujimura, N.Togawa, H.Yamamoto and Y.Matsuura: "New materials for permanent magnets on a base of Nd and Fe", J. Appl. Phys., 55(1984)2083-2087.
- 2) J.M.D.Coey and H.Sun: "Improvement magnetic properties by treatment of iron-based rare earth intermetallic compounds in ammonia", J. Magn. Magn. Mater., 87(1990)L251-L254.
- 3) H.Kono: "On the ferromagnetic phase in manganese-aluminum system", J. Phys. Soc. Japan, 13(1958)1444-1451.
- 4) Ch.Muller, H.H.Stadelmaier, B.Reinsh and G.Petzow: "Constitution of Mn-Al-(Cu, Fe, Ni or C) alloys near the magnetic τ phase", Z. Metallukd., 88(1997)620-624.
- 5) J.H.Huang, P.C.Kuo and S.C.Shen: "Magnetic properties and microstructure of lanthanum-doped Mn-Al and Mn-Al-C permanent magnets", J. Mater. Sci., 29(1994)4819-4823.
- 6) T.Ohtani, N.Kato, S.Kojima, K.Kojima, Y.Sakamoto, I.Konno, M.Tsukahara and T.Kudo: "Magnetic properties of Mn-Al-C permanent magnet alloys", IEEE Trans. Mag., MAG-13(1977) 1328-1330.
- 7) A.Yamaguchi, Y.Tanaka, K.Yanagimoto, J.Sakaguchi and N.Kato: "Development of P/M Mn-Al-C alloy permanent magnets", J. Japan. Inst. Metals, 28(1989)422-424.
- 8) A.Yanagitani, A.Ohkawa and Y.Tanaka: "Properties of Mn-Al-C alloy produced by mechanical alloying", Abstracts of the 112th meeting of the Japan Institute of Metals, (1993)No.462.
- 9) T.Saito: "Magnetic properties of Mn-Al system alloys produced by mechanical alloying", J. Appl. Phys., 93(2003)8686-8688.