

論 文

UDC 669.15'295-192 : 538.24 : 620.18

一方向凝固した Fe-Fe₂Ti 系共晶合金の組織的
および磁気的特性*

所 一 典**・木 村 康 夫***

Structural and Magnetic Properties of Unidirectionally Solidified
Fe-Fe₂Ti Eutectic Alloys

Kazunori TOKORO and Yasuo KIMURA

Synopsis:

Structures and magnetic properties of Fe-Fe₂Ti eutectic alloys containing 11, 16 and 18 wt%Ti respectively and those of unidirectionally solidified Fe-16 wt%Ti alloy have been investigated.

As the result of magnetic analysis, Fe-Fe₂Ti eutectic alloys consists of two ferromagnetic α -Fe and Fe_{2+x}Ti_{1-x} phases ($x > 0$). The Curie temperature of the former is 780°C and that of the latter is around 100~135°C, depending on Ti content in alloys and heat treatment condition. It seems that the Ti content of Fe_{2+x}Ti_{1-x} in Fe-Fe_{2+x}Ti_{1-x} eutectic alloys, annealed at 1000°C for 1 hour, is around 29 at% by magnetic measurement.

The structure of unidirectionally solidified Fe-16 wt%Ti alloy has the lamellar or rod-like Fe_{2+x}Ti_{1-x} phase in matrix of α -Fe phase. The results of metallography, X-ray diffraction and powder patterns indicate that a great part of $\langle 0001 \rangle$ of Fe_{2+x}Ti_{1-x} phase and $\langle 100 \rangle$ of α -Fe phase are parallel to the crystal growth direction on the crystallographic orientations of both phases. Similarly, the magnetic properties of unidirectionally solidified alloy show anisotropy depending on solidification rates. The magnetic anisotropy for this unidirectionally solidified eutectic alloy may be mainly caused by crystal anisotropy of Fe_{2+x}Ti_{1-x} phase and shape anisotropy of α -Fe phase by magnetic torque measurement up to 285°C.

(Received July 31, 1973)

1. 緒 言

すぐれた性質を備えた新材料として、新しい複合材料が多く分野で広範に研究されている。複合材料の一つにあげられる共晶合金を一方凝固し、結晶の成長方向に組織を整列化すると、一部の共晶合金は結晶の成長方向に伸びた層状組織あるいは繊維化した針状組織を示し、従来えられていた共晶組織に比べて非常に異なる組織が得られる¹⁾²⁾。これらの組織の共晶合金は高強度を示す繊維状の金属間化合物を靱性のすぐれた金属で結合しており、マトリックスと繊維の結合が良く、強度、とくに高温強度が高く、従来の微細粒子分散に基づく強化法と異なり、繊維によつてマトリックスを強化した構造用複合材料として注目を集め、きわめて多くの研究が行なわれている³⁾。

1963年にLIEBMANNら⁴⁾がInSb-Sb共晶合金の熱電

性質に関する論文を発表してから、共晶の組織、物性などの特徴を生かした応用分野がひろげてきた。また、磁性共晶合金に関しては、初めて1967年にALBRIGHT⁵⁾らが一方凝固したFe-FeS共晶合金の磁性に関する論文を発表した。非磁性のFeSのマトリックスに直径約1.5 μ の針状のFeを分布させ、保磁力10.3 Oe、残留磁束密度292 Gをえた。

共晶合金を一方凝固して磁性材料に応用するには大別して二つが考えられる。

- (1) 繊維強化して機械的強度を強めた軟質磁性材料
- (2) 保磁力を高めた硬質磁性材料

前者は機械的強度の高い繊維でマトリックスを繊維強

* 昭和47年10月本会講演大会にて発表

昭和48年7月31日受付

** 三菱製鋼(株)技術研究所

*** 三菱製鋼(株)技術研究所 工博

化し、軟質磁性材料の高温における機械的強度を高めようとするものである⁸⁾⁷⁾。後者は一方向凝固によつて、共晶合金の非磁性のマトリックスに細い針状の強磁性相を一方に揃えて整列化し、高い保磁力を得ようとするものである。

硬質磁性材料に属する研究としては、前述の ALBRIGT ら⁵⁾の研究について GALASSO ら⁸⁾の Fe-Fe_xSb 共晶合金に関する研究がある。しかし、いずれも Fe の針状組織の大きさは単磁区に達しておらず、高い保磁力は得られていない。HEIMKE⁹⁾ 出願の特許によれば、Fe-Fe₂Ti 系、Fe-FeBe₂ 系、Fe-Fe₂Zr 系などの共晶合金を一方に凝固し、保磁力 490~680 Oe、残留磁束密度 3900~5600 G の磁性が得られている。その後、LIVINGSTON¹⁰⁾ は針状組織を微細にするため、高速凝固法¹¹⁾により Co-Au 共晶合金を一方に凝固したのち線引き加工し、残留磁束密度 2800 G で保磁力 925 Oe という高い値を得た。

これらのほかに結晶磁気異方性定数の大きい共晶合金^{12)~15)}、両相が強磁性である共晶合金¹⁶⁾に関する研究などがあるが、いずれの共晶合金も工業化するまでに達していない。

Fe-Fe₂Ti 系共晶合金で HEIMKE の示したように一方に凝固によりすぐれた永久磁石特性が得られるとすれば興味がある。しかし、金属間化合物 Fe_{2+x}Ti_{1-x} (x>0) は強磁性相であると最近報告されている¹⁷⁾ので、Fe-Fe₂Ti 系共晶合金の組織と磁性について研究することは意義があると思われる。

そこで、本報告では Fe-Fe₂Ti 系合金について共晶組成を挟んで3種類の組成を選び、組織、磁性に及ぼすTi量の影響を調べたのち、一方に凝固した Fe-Fe₂Ti 共晶合金の組織と磁性の関係を調べた。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

合金組成について予備実験した結果、Fe-Fe₂Ti系合金の共晶組成 (Fe-14Wt%Ti)¹⁸⁾ より高 Ti 側に共晶組織の得られる coupled zone が広がっていることがわかったので、試料の組成として、状態図に示された共晶組成よりわずかに高 Ti 側の Fe-16wt%Ti、初晶として α-Fe の得られる Fe-11wt%Ti および初晶として Fe₂Ti の得られる Fe-18wt%Ti の3種類を選んだ。溶解原料として、電解鉄、スポンジチタンまたは低炭素フェロチタン (71.6wt%Ti-0.08wt%C) を用い、マグネシアるつぼを使用して高周波誘導炉で約 7 kg 溶解し、直径約 20 mm の丸棒に砂型铸造した。Fe-11wt%Ti 合金および Fe-16

Table 1. Chemical composition of specimens (wt%).

Alloy	Ti	C	Si	Mn	Al	Fe
Fe-11 wt%Ti	11.2	0.013	0.02	0.03	0.19	bal.
Fe-16 wt%Ti	15.8	0.017	0.04	0.03	0.20	bal.
Fe-18 wt%Ti	17.6	0.011	0.04	tr.	0.09	bal.

wt%Ti 合金はアルゴン雰囲気中で溶解し大気中で铸造したが、Fe-18wt%Ti 合金は溶解、铸造ともに真空中 (10⁻⁴ mmHg) で行なつた。これらの化学分析結果は Table 1 に示すとおりである。

2.2 実験方法

(1) 一方向凝固方法

铸造組織を観察した結果、共晶組織を示した Fe-16 wt%Ti 合金について一方向凝固の実験を行なつた。一方に凝固は発熱体から管型炭化ケイ素を使った縦型のブリッジマンタイプの炉を用いて行なつた。この場合 PID 制御により温度変動を小さくし、また、アルミナるつぼの昇降速度を一定にするためにシンクロモーターで制御した。使用したアルミナるつぼの寸法は外径 30 mm、内径 20 mm、高さ 300 mm である。

一方に凝固の実験における最高温度帯を Fe-Fe₂Ti 系共晶温度 1289°C¹⁸⁾ より約 160°C 高い 1450°C とした。まず、表面の黒皮を除去した直径約 19 mm、長さ約 130 mm の試料を直径 2 mm のモリブデン線で吊るしたるつぼに挿入し、炉の上部に吊りさげる。炉内をアルゴン雰囲気にして昇温速度 300°C/hr で昇温し、共晶温度に達したのち、るつぼを炉の中心までおろし、引続き昇温して試料を完全に溶解し、1450°C に達したのち所定の一定速度でるつぼを静かに降下し、下方より上方に向つて一方に凝固した。るつぼの降下速度は 10, 20 あるいは 40 mm/hr にした。なお、共晶温度付近の炉の温度勾配は約 25°C/cm である。

(2) 組織観察

铸造のままの試料の長手方向および一方に凝固した試料の凝固方向を基準にして、縦断面および横断面の組織を光学顕微鏡で調べ、一方に凝固した試料を深く腐食し走査型電子顕微鏡で観察し、Fe₂Ti 相の立体的な形状を調べた。α-Fe 相および Fe₂Ti 相の硬さをマイクロピッカース硬度計 (荷重 5 g) で測定した。

(3) X線回折

一方に凝固した試料の縦断面および横断面を Co の K_α 線を用いて X線回折して α-Fe 相および Fe₂Ti 相の回折強度を測定し、それぞれの相の回折強度を両断面

について比較した。

(4) 保磁力および磁束密度

鑄造のままの試料および一方向凝固した試料から 12 mm 角, 16 mm 長さの寸法に削りだした試験片を電磁石にはさんで, 自記磁束計でヒステリシスループを測定し, 保磁力 (Hc), 残留磁束密度 (Br), 磁界の強さ 500 Oe のときの磁束密度 (B_{500}) および飽和磁束密度 (Bs) を求めた。なお, 飽和磁束密度は磁界の強さ 20 KOe のときの磁束密度から磁界の強さ 20 KOe を引いて求めた。一方向凝固した試料の場合, 凝固方向を基準にして平行方向および直角方向の 2 方向について測定した。凝固方向に平行に測定したときを平行方向 (//) と呼び, 直角に測定したときを直角方向 (⊥) と呼ぶ。

(5) σ -T の関係

1 g 当たりの磁気モーメント (σ) と温度 (T) の関係は鑄造のままの試料および 1000°C で 1 hr 加熱後炉冷の熱処理を施した試料から直径 2 mm, 長さ 4 mm の試験片を削りだし, 液体窒素温度から 900°C まで昇温速度および冷却速度を約 3°C/min とし, 外部磁界の強さ 10 KOe で試料振動型磁力計によつて測定した。このほかに磁界の電流を切り電磁石の残留磁気でキュリー温度付近の σ の変化を測定した。

(6) 磁気トルク

磁気トルクは一方向凝固した試料の凝固方向に平行方向および直角方向に直径 10 mm あるいは 14 mm, 厚さ 0.25~0.30 mm の円板状試験片を削りだして 8 KOe の磁界中に吊るし, 室温から 285°C まで 40~50°C 間隔に測定した。

(7) 粉末図形 (Powder pattern)

一方向凝固した試料の縦断面および横断面の磁区構造をマグネタイトのコロイドを使つた粉末図型法で観察した。なお, コロイドの作成方法は近角¹⁹⁾の紹介した EL-MORE²⁰⁾の製法によつた。

3. 実験結果および考察

3.1 組織および磁性におよぼす Ti 量の影響

3.1.1 鑄造組織

直径 20 mm の丸棒に鑄造した試料を光学顕微鏡で観察した組織は Photo. 1 に示すとおりである。層状, 棒状, 点状あるいは塊状に見えるのが共晶として晶出した $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相である。Ti 量の増加する順に $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相は増加しており, Ti 量の最も少ない Fe-11wt%Ti 合金においては網目状の組織とわずかな層状組織が認められるが, Fe-16wt%Ti 合金はほぼ全体が共晶組織となり, Fe-18wt%Ti 合金には共晶組織のほかに塊状の $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相が認められる。したがつて, Fe-16wt%Ti 合金は全体が共晶組織をとる組成域に含まれているが, Fe-11wt%Ti 合金は α -Fe 相と共晶, Fe-18wt%Ti 合金は共晶と $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相からなることがわかる。

3.1.2 磁性

(1) 保磁力および磁束密度

鑄造のままの Fe-11wt%Ti 合金, Fe-16wt%Ti 合金および Fe-18wt%Ti 合金の保磁力 (Hc), 残留磁束密度 (Br) および飽和磁束密度 (Bs) を Table 2 に示す。Hc の測定値は測定法に基因して真の値よりやや高いのではないと思われるが, 測定値の傾向は正しいと思わ



Photo. 1. As cast microstructures of Fe-11 wt% Ti (a), Fe-16 wt% Ti (b) and Fe-18 wt% Ti alloys (c). ($\times 100$)

Table 2. Magnetic properties of as cast samples.

Alloy	Coercive force Hc (Oe)	Residual induction Br (G)	Saturation induction Bs (G)
Fe-11 wt%Ti	22	4 450	14 200
Fe-16 wt%Ti	36	4 050	11 550
Fe-18 wt%Ti	37	3 700	10 180

れる。Ti 量の増加に伴つて、Hc は Fe-11wt%Ti 合金の 22 Oe から Fe-16wt%Ti 合金および Fe-18wt%Ti 合金の 36~37 Oe に高くなるが、Br および Bs はともに低くなる。飽和磁束密度は一般に強磁性相の飽和磁化の強さとそれぞれの相の相対的な量の積に比例するから、Ti 量の増加に伴つて飽和磁束密度が減少することは、Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相の量が増加し、α-Fe 相が減少することにより説明できる。

(2) σ-T の関係

Ti 量の異なる 3 種類の Fe-Fe₂Ti 系共晶合金の 1g 当たりの磁気モーメント (σ) と温度 (T) の関係を鑄造のままの試料の場合と 1000°C で 1hr 加熱後炉冷した試料の場合に分けて Fig. 1 および Fig. 2 に示す。

磁界の強さ 10 KOe で測定したσは Ti 量が増加すると低下する。鑄造のままの試料の場合、室温におけるσは Fe-11wt%Ti 合金のとき 155.6 emu/g, Fe-16wt%Ti 合金のとき 121.5 emu/g, Fe-18wt%Ti 合金のとき 106.4 emu/g となる。熱処理を施すと低下し、Fe-11wt%Ti 合金のとき 146.7 emu/g となり、とくに著しく、過飽和固溶体から Fe_{2+x}Ti_{1-x} が析出したためと思われる、Fe-16wt%Ti 合金のとき 118.6 emu/g, Fe-18 wt%Ti 合金のとき 106.0 emu/g である。Fe-11wt%Ti 合金、Fe-16wt%Ti 合金および Fe-18wt%Ti 合金の密度がそれぞれ 7.46 g/cm³, 7.29 g/cm³, 7.21g/cm³ であるから、σから磁化の強さ (4πI) を求めると、鑄造のままの試料の場合、14 680G, 11 130G, 9 640G となり、熱処理を施した試料の場合、13 750G, 10 860G, 9 600G となる。

磁界の強さ 10 KOe で測定した σ-T 曲線はいずれもキュリー温度の異なる 2 相からなることを示す。接線の交点で求めた低いほうのキュリー温度は鑄造のままの試料の場合、Fe-11wt%Ti 合金は 145°C, Fe-16wt%Ti 合金および Fe-18wt%Ti 合金は 175°C, 熱処理を施した試料の場合、それぞれ 120°C, 165°C となる。高いほうのキュリー温度はいずれも 800°C 付近である。低いほうのキュリー温度は Fe_{2+x}Ti_{1-x} (x>0) 相²¹⁾²²⁾,

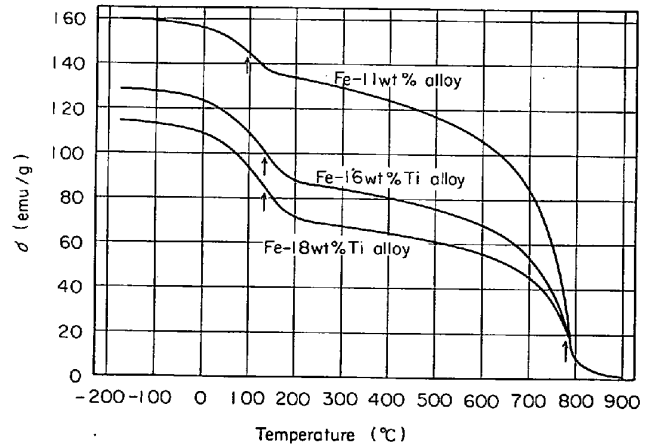


Fig. 1. Magnetic moment/g vs temperature for as cast samples of Fe-11 wt% Ti, Fe-16 wt% Ti and Fe-18 wt% Ti alloys in an applied field of 10KOe. The arrow shows the point of inflection in σ-T curve with the remanence of electromagnet.

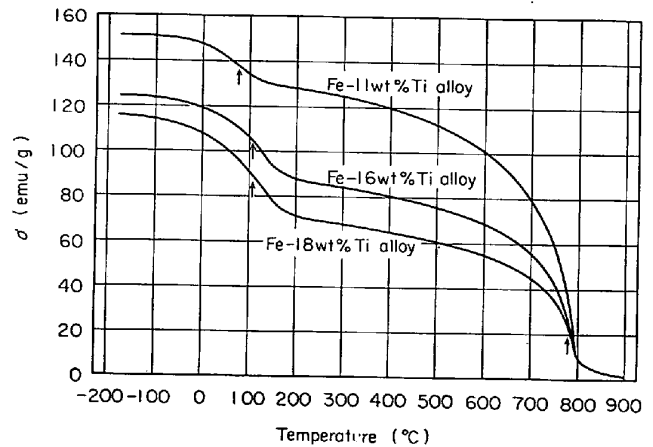


Fig. 2. Magnetic moment/g vs temperature for samples annealed at 1000°C for 1hr of Fe-11 wt% Ti, Fe-16 wt% Ti and Fe-18 wt% Ti alloys in an applied of 10KOe. The arrow shows the point of inflection in σ-T curve with the remanence of electromagnet.

高いほうのキュリー温度は α-Fe 相による。電磁石の残留磁気で測定した σ-T 曲線から求めると、低いほうのキュリー温度は鑄造のままの試料の場合、それぞれ 95°C, 135°C, 熱処理を施した試料の場合、それぞれ 80°C, 110°C になり、10 KOe の磁界中で求めた温度より低い。強磁界中で測定したキュリー温度は高温側にずれることが知られており、電磁石の残留磁気による測定法によれば低温側にずれると思われるから、真のキュリー温度は両者の中間にあると考えられる。必ずしも妥当な方法でないが、両者を平均すると、鑄造のままの試料の場合、それぞれ 120°C, 155°C, 熱処理を施した試料の

Table 3. Comparison between the calculated and observed values of σ at 100°K for Fe-11 wt%Ti, Fe-16 wt%Ti and Fe-18 wt%Ti alloys annealed at 1000°C for 1hr.

Alloy	Calculated values (emu/g)			Observed values (emu/g)		
	$\sigma_{\text{Fe}_{2+x}\text{Ti}_{1-x}}$	$\sigma_{\alpha\text{-Fe}}$	σ	$\sigma_{\text{Fe}_{2+x}\text{Ti}_{1-x}}$	$\sigma_{\alpha\text{-Fe}}$	σ
Fe-11 wt%Ti	22.1	130.6	152.7	18.6	132.0	152.6
Fe-16 wt%Ti	34.0	91.2	125.2	33.8	91.0	123.8
Fe-18 wt%Ti	38.9	74.8	113.7	39.3	76.0	115.3

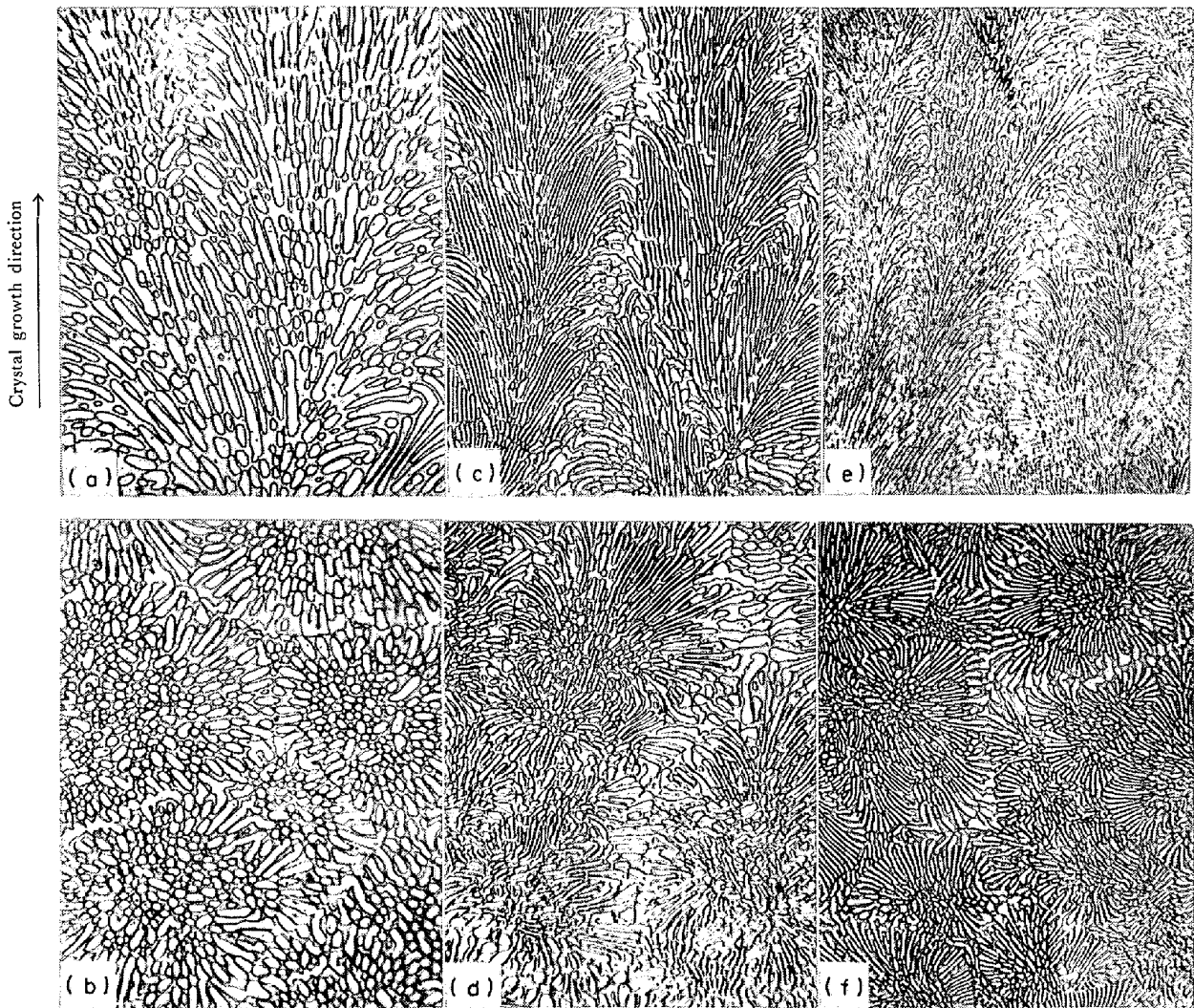


Photo. 2. Microstructures of unidirectionally solidified Fe-16 wt% Ti alloy at 10 mm/hr (a), (b), 20 mm/hr (c), (d), and 40 mm/hr (e), (f). (a), (c), (e) longitudinal section. (b), (d), (f) transverse section. ($\times 100$)

場合それぞれ 100°C, 135°C となる。なお、高いほうのキュリー温度は組成、熱処理にかかわらず 780°C 前後である。

本研究でえられた Fe-Fe₂Ti 系共晶合金の Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相は強磁性を示したが、Fe₂Ti 相はある程度 Fe または Ti を過剰に固溶しており、組成によつて強磁性体また

は反強磁性体になる。中道¹⁷⁾によれば、Fe_{2+x}Ti_{1-x} とあらわされ、化学量論組成 ($x=0$) を挟んで $-0.0051 < x < 0.129$ の間では結晶構造は MgZn₂ 型であるが、 $x > 0$ で強磁性を示し、 $x < 0$ で反強磁性を示す。Fe-Fe₂Ti 系共晶合金の Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相は Fe-Ti 系の平衡状態図によれば、化学量論組成より Ti 量の少ない側で晶出す

るから強磁性を示す。

つぎに、1000°C から炉冷した試料の σ -T 曲線の α -Fe 相による勾配を低温側に外挿し、Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相および α -Fe 相による σ をそれぞれ $\sigma_{\text{Fe}_{2+x}\text{Ti}_{1-x}}$ 、 $\sigma_{\alpha\text{-Fe}}$ とすると、 $\sigma = \sigma_{\text{Fe}_{2+x}\text{Ti}_{1-x}} + \sigma_{\alpha\text{-Fe}}$ で表わせる。100°K における $\sigma_{\text{Fe}_{2+x}\text{Ti}_{1-x}}$ および $\sigma_{\alpha\text{-Fe}}$ の実験値と計算値を Table 3 に示す。計算値はつぎのようにして求めた。純 Fe に Ti が固溶すると 1 at%Ti 当たり磁気モーメントが 1.336% 低下する²³⁾から、 α -Fe に対する Ti の固溶限を 3 at% とすれば、100°K における α -Fe の σ は 210 emu/g になる。また、本研究で得られた Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相のキュリー温度と NAKAMICHI²¹⁾ および BRÜCKNER ら²²⁾の求めたキュリー温度から、Fe-Fe₂Ti 系共晶合金の一つの成分である Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相は平均して約 29 at%Ti である。そのときの Fe_{2+x}Ti_{1-x} の σ は 100°K で 60 emu/g となる。これらの値にそれぞれの相の相対的な量に乗じて求めたものが Table 3 の計算値である。

3.2 一方向凝固した Fe-16wt%Ti 合金

3.2.1 一方向凝固組織

一方向凝固した Fe-16wt%Ti 合金の組織を Photo. 2 に示す。いずれの試料もセル構造を示し、多結晶体であり、棒状あるいは点状にみえる部分が共晶として晶出した Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相である。この部分のビッカース硬さは 500~600、マトリックスは 140~160 である。セルの大きさは凝固速度が速くなるのに伴って小さくなる。 α -Fe の Ti の固溶限は共晶温度 (1289°C) で 9.8at%、800°C 付近で 3.0 at% あるから、Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相は凝固時の晶出と冷却時の析出によつて形成されたと思われるが、共晶組織の形態はおもに凝固時の形態に支配される。

Photo. 2 の縦断面の組織で Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相は棒状あるいは点状をなしており、一つのセル内の中央付近は凝固方向に比較的整列しているが、境界付近は末広がり境界に向つて斜めの方向に伸びており、隣接したセルから同じように伸びてきた Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相と境界でぶつかり

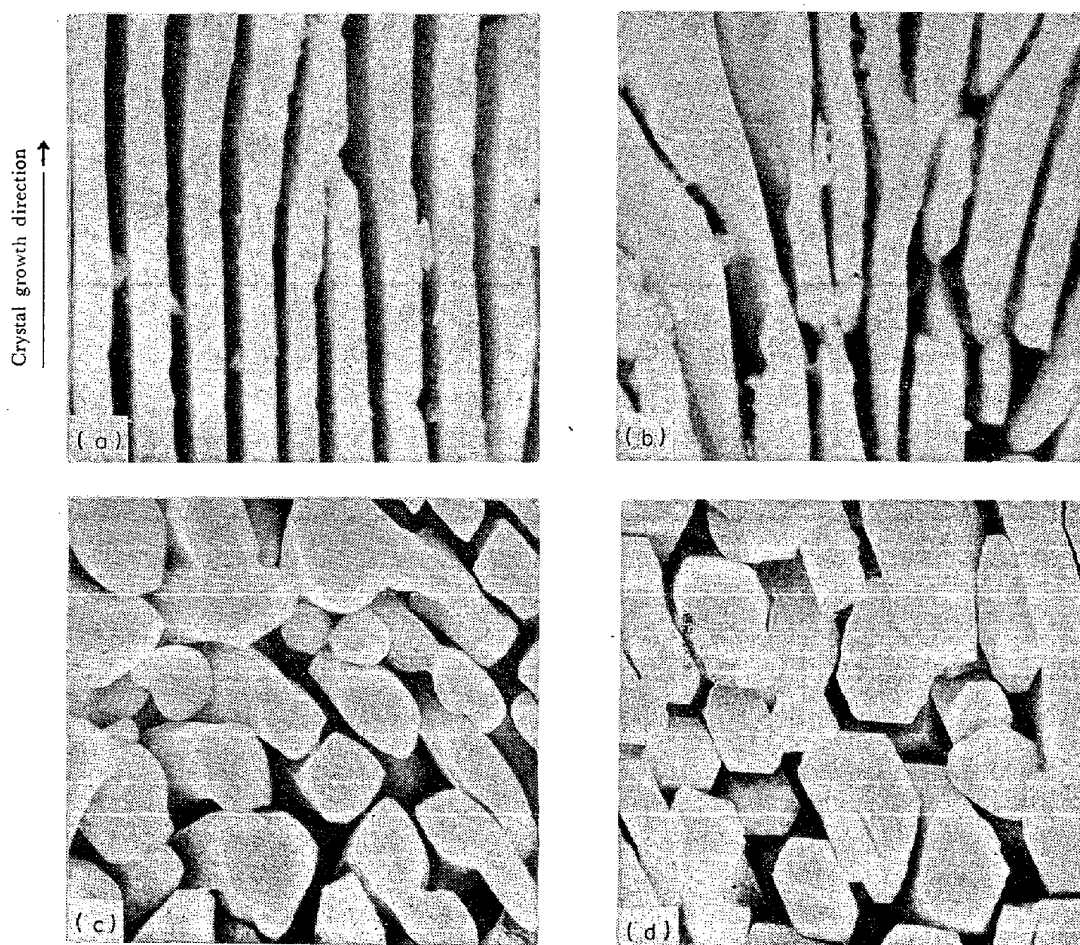


Photo. 3. Scanning electron micrographs of unidirectionally solidified Fe-16 wt% Ti alloy at 20 mm/hr. The matrix phases are removed by heavy etching. (a), (b) longitudinal section. (c), (d) transverse section. ($\times 900$)

あつている。凝固速度 10~40 mm/hr の範囲内で整列度にほとんど差は認められないが、 $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相の幅と間隔は凝固速度の速いほど狭くなり、微細になる。縦断面で求めた隣接している $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相の中心間の平均距離は凝固速度 10 mm/hr のとき 10.6μ 、20 mm/hr のとき 6.8μ 、40 mm/hr のとき 4.7μ である。横断面の組織について、 $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相は一つのセル内の中央付近は点状をなし、周辺は棒状を呈して花卉のように放射状に広がり、 $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相間の距離はセルの境界に近いほど広がる。この種の組織は固溶界面に垂直方向の凝固速度がセルの中央と周辺で異なるために生じる。 $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相の幅および間隔は凝固速度の速いほど狭くなり、凝固速度の遅いほど中央付近の点状を呈した $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相の部分の面積は広がる。

$Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相の立体的な形状について調べるため、深く腐食した試料の電子線走査像を Photo. 3 に示す。光学顕微鏡で観察したとき、横断面で点状にみえた $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相は立体的には長短の棒状であり、棒状にみえた $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相は板状をしており、層状である。横断面の一部に六角形の $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相が認められる。 $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ は $MgZn_2$ 型の六方晶であるから、 $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相の $\langle 0001 \rangle$ がかなりよく凝固方向に向いていることがわかる。つまり、 $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相は層状あるいは棒状組織をしており、凝固速度が遅いほど棒状組織の部分が多くなり、層状共晶組織にセル状組織を重ね合わせた層状共晶のコロニー組織と層状組織からかわつた棒状組織の中間組織を示していると考えられる。この種の組織は不純物によつて層状組織から生じるといわれている²⁾。

層状共晶の層間隔は凝固速度の平方根に逆比例し、液相中の温度勾配にほとんど影響をうけないことが知られている²⁴⁾。本研究で得られた共晶組織は層状組織だけではないが、 $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相の中心間の距離と凝固速度の平方根の逆数の関係をプロットし、凝固速度無限大の点に外挿すると、Fig. 3 に示すとおりである。凝固速度が遅く、棒状組織の増加する範囲では若干ずれるが直線性が得られる。

3.2.2 X線回折

定常状態で凝固した共晶合金の相は特別な結晶学的方位関係を示し、それぞれの相の優先成長方位と界面エネルギーの最も低い方位のバランスによつて凝固が進行すると考えられている。一方向凝固した Fe-16wt%Ti 合金の縦断面および横断面の X線回折強度を回折線の積分強度で比較した。体心立方晶の α -Fe 相の (200) の回折強度、六方晶の $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相の (0002) および (0004) の回折強度を同一凝固速度のとき、縦断面と横断面につ

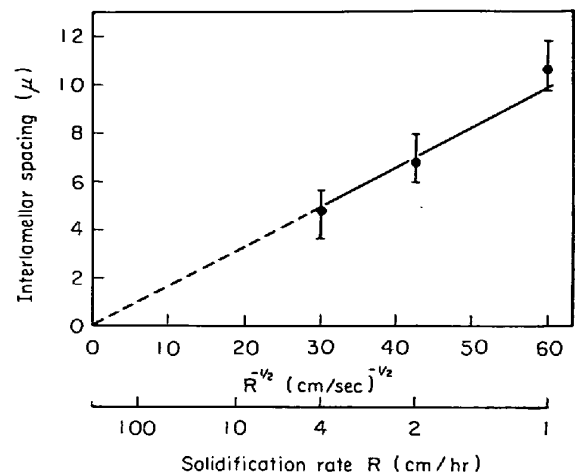


Fig. 3. Relationship between the interlamellar spacing and the solidification rate for unidirectionally solidified Fe-16 wt% Ti alloy.

いて比較すると、いずれの場合も横断面のほうが強い。とくに、 $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相の (0002) および (0004) の回折線は凝固速度を変えても縦断面からほとんど得られず、 $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相の $\langle 0001 \rangle$ は凝固方向に平行な方向に揃つていると考えられる。この点に関し、Photo. 3 に示した電子線走査像で $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相が六角形の faceted rod を形成しており、 $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相の $\langle 0001 \rangle$ が凝固方向に向いていることからわかる。つぎに、 α -Fe 相の (200) の積分強度を同一方向の 4 面で測定し、縦断面と横断面の強度比を求めると、凝固速度 10 mm/hr のとき $1/3 \sim 1/2$ 、20 mm/hr のとき $1/7 \sim 1/2$ 、40 mm/hr のとき $1/11 \sim 1/7$ となり、 α -Fe 相の $\langle 100 \rangle$ はある程度凝固方向に向いていると思われる。奈賀および増本²⁵⁾ は一方向凝固した層状組織の Fe-Fe₂Ti 系共晶合金の結晶学的方位関係を調べ、 $(11\bar{2}0)_{Fe_2Ti} // (110)_{Fe}$ 、 $[0001]_{Fe_2Ti} // [1\bar{1}0]_{Fe}$ 、 $[\bar{1}100]_{Fe_2Ti} // [001]_{Fe}$ の関係を得た。前述した X線回折結果および後述の粉末図形のわれわれの観察によると、 $Fe_{2+x}Ti_{1-x}$ 相の C 軸が凝固方向に良く揃つている。 $(11\bar{2}0)_{Fe_2Ti} // (110)_{Fe}$ 、 $[0001]_{Fe_2Ti} // [1\bar{1}0]_{Fe}$ の関係のみが成立し、 $[0001]_{Fe_2Ti}$ が凝固方向に一致しているとすれば、 α -Fe 相の $\langle 100 \rangle$ は凝固方向に向かないはずである。しかし、横断面における α -Fe 相の (200) が縦断面よりも多いことは凝固方向に α -Fe 相の $\langle 100 \rangle$ が向き、 $[\bar{1}100]_{Fe_2Ti} // [001]_{Fe}$ の関係もある程度存在することを示すものと思われる。

3.2.3 磁性

(1) 保磁力および磁束密度

一方向凝固した Fe-16wt%Ti 合金の保磁力 (Hc)、残留磁束密度 (Br) および磁界の強さ 500 Oe における磁束密度 (B_{500}) を Table 4 に示す。Hc, Br および B_{500}

Table 4. Magnetic properties of unidirectionally solidified Fe-16 wt%Ti alloy.

Solidification rate (mm/hr)	Measured* direction	Coercive force Hc (Oe)	Residual induction Br (G)	Induction in field 500 Oe, B ₅₀₀ (G)
10	∥ ⊥	20 28	6 400 4 250	10 000 7 750
20	∥ ⊥	22 27	5 500 3 000	10 500 5 900
40	∥ ⊥	22 28	5 860 3 250	10 300 6 850

* ∥ : direction 0° to the crystal growth direction
 ⊥ : direction 90° to the crystal growth direction

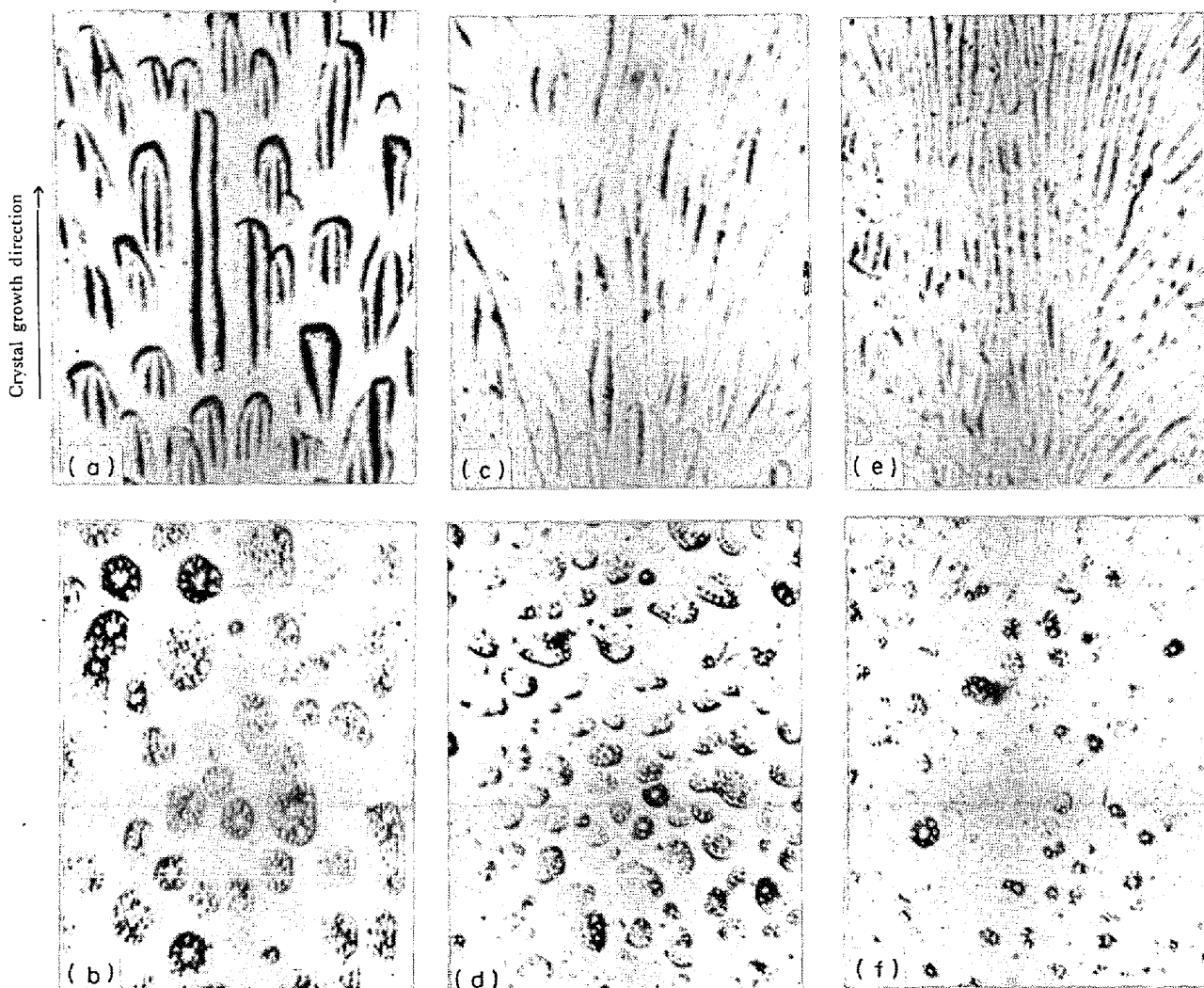


Photo. 4. Powder patterns of unidirectionally solidified Fe-16 wt% Ti alloy at 10 mm/hr (a), (b), 20 mm/hr (c), (d), and 40 mm/hr (e), (f). (a), (c), (e) longitudinal section. (b), (d), (f) transverse section. (×250)

に磁気異方性と凝固速度依存性が認められる。Hc は直角方向が高く、Br および B₅₀₀ は平行方向が高い。

針状組織の共晶合金の保磁力は針状組織の直径と相関関係があり、直径を小さくして単磁区の大きさに近づけると、保磁力が高くなることがわかっている。Fe_{2+x}

Ti_{1-x} 相の中心間の距離と凝固速度の関係を求めた Fig. 3 によれば、層間隔を 0.5 μ 以下にするためには凝固速度 400 cm/hr 以上になる。単磁区の大きさに近づけるためにはさらに速い凝固速度が必要であるが、通常の凝固法では組成的過冷却領域の拡大、側面からの冷却など

が生じ、望ましい組織は得られない。LIVINGSTON¹⁰⁾は高速凝固法¹¹⁾により Au-Co 共晶合金の針状組織を微細にし、保磁力を高めた。凝固速度 $5 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1}$ cm/sec (180~360 cm/hr) の範囲で 100~200 Oe の保磁力が得られ、1000 Oe に高めるためには、10m/hr 以上の凝固速度が必要なことを示唆している。このような速い凝固速度は実際上得にくいから、共晶合金を一方方向凝固のみで組織を微細にして整列化し、保磁力を数100 Oe 以上に高めることは非常に困難であると考えられる。

そこで、Fe-Fe₂Ti 系共晶合金の保磁力をさらに高めるためには、一方方向凝固後線引き加工などにより繊維組織を微細化し、さらに第3元素を加えて Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相 ($x > 0$) のキュリー温度を室温以下に下げるなどの方法をとればよいと思われる。

(2) 粉末図形

一方方向凝固した Fe-16wt%Ti 合金の H_c, Br および B₅₀₀ に認められた磁気異方性の原因を調べるため、粉末図形によつて磁区構造を観察した。縦断面および横断面の粉末図形を Photo. 4 に示す。マグネタイトの微粉末は Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相に凝集している。

凝固速度 10 mm/hr のとき、縦断面の Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相に凝集したマグネタイトの微粉末は凝固方向に平行な線状のパターンを示し、斜め上方に伸びた Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相でも Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相の C 軸はほぼ凝固方向に向いている。横断面については、Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相に凝集したマグネタイトの微粉末は星状のパターンを示し、六方晶の Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相の C 軸が横断面に垂直方向に向いていることがわかる。六方晶金属 Co の C 軸を直角に切つた面のパターン²⁶⁾によく類似している。これらのことから、Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相は凝固方向に平行方向あるいは傾斜した方向に伸びているが、いずれの Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相も C 軸は凝固方向におおよそ揃っている。

凝固速度 20 mm/hr および 40 mm/hr のときも 10 mm/hr のときとほぼ同様のパターンが得られる。Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相の C 軸の方向性に一部乱れがみられるが、比較的凝固方向に揃っているから、Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相の磁気異方性は主として結晶磁気異方性によると考えられる。

(3) 磁気トルク

磁気トルク曲線の代表例として、凝固速度 10 mm/hr で一方方向凝固した Fe-16wt%Ti 合金の室温から 285°C までの各温度における磁気トルク曲線を Fig. 4 に示す。平行方向の試験片について測定した磁気トルク曲線は単純な曲線を示し、測定温度にかかわらず 360° 回転すると 2 回対象になり、単軸異方性を示し、凝固方向を磁化容易軸としている。磁気トルクの最高値は温度上昇に

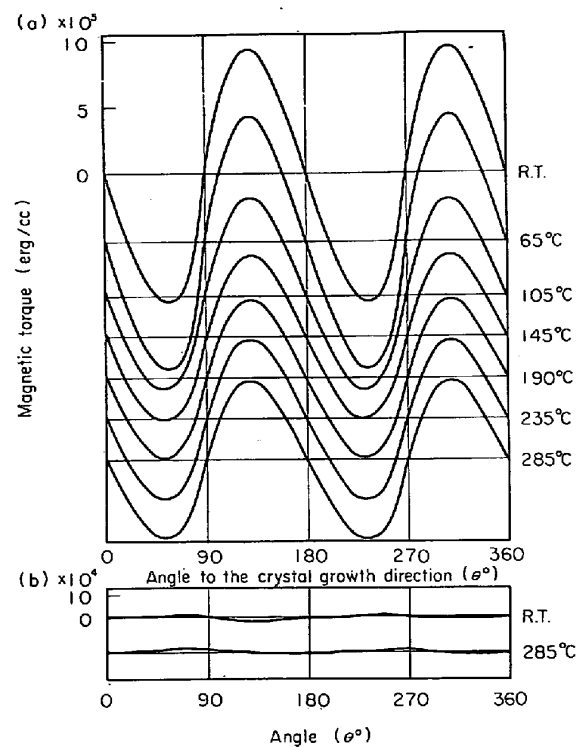


Fig. 4. Magnetic torque curves measured at temperature from room temperature to 285°C of unidirectionally solidified Fe-16 wt% Ti alloy at 10 mm/hr in the planes parallel (a) and perpendicular (b) to the crystal growth direction in an applied field of 8KOe.

伴つて減少する。直角方向の試験片の磁気トルクによれば、磁気異方性はほとんど認められなかつた。凝固速度 20 mm/hr および 40 mm/hr の場合も 10 mm/hr の場合と同様である。平行方向の試験片の室温における磁気トルクの最高値は凝固速度 10 mm/hr のとき 9.58×10^5 erg/cc, 20 mm/hr のとき 11.50×10^5 erg/cc, 40 mm/hr のとき 9.27×10^5 erg/cc である。凝固速度 20 mm/hr のとき磁気トルクによる最大の磁気異方性が認められ、先に求めた B₅₀₀ の磁気異方性の結果とよく一致している。

平行方向に測定した磁気トルク曲線には高次の成分はほとんど認められない。磁気トルクの最高値と温度の関係をとると Fig. 5 に示すような関係が得られる。磁気トルクの最高値は温度上昇に伴つて 150°C 付近まで急激に減少し、それより高温側ではゆるやかに減少する。勾配が急変する 150°C 付近には Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相のキュリー温度がある。室温から 300°C 付近までの α -Fe の結晶磁気異方性定数 (K_1) の温度変化は 100°C につき 8×10^4 erg/cc の割合でほぼ直線的に減少する²⁷⁾から、150°C 付近の勾配の急変は α -Fe の K_1 の温度変化では説明できない。したがつて、150°C 付近を境界にし、低温

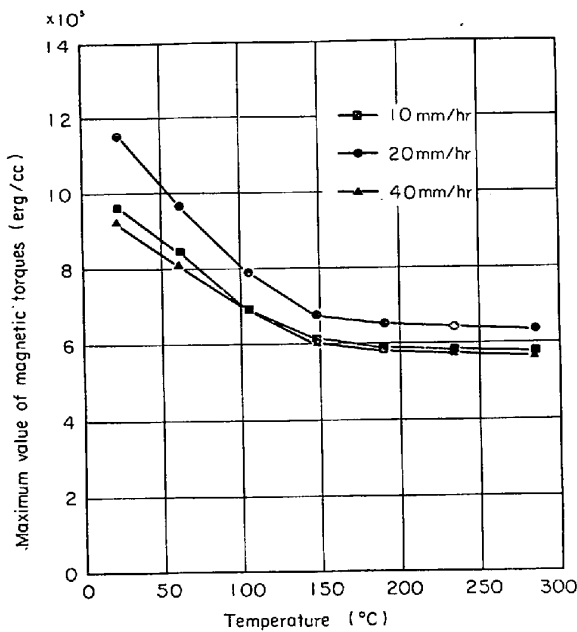


Fig. 5. Maximum value of magnetic torques vs temperature for unidirectionally solidified Fe-16 wt% Ti alloy at 10, 20 and 40 mm/hr in the plane parallel to the crystal growth direction in an applied field of 8KOe.

側の磁気トルクは α -Fe 相および Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相に、高温側の磁気トルクは α -Fe 相のみに基づくと考えられる。他方、直径 0.35 mm の Fe-0.05wt% C の針金を 20本間隔をあけて平行に並べて固定し、直径 14 mm の円板状の試験片にして磁気トルクを測定したところ、大きな単軸異方性を示した。Fe-Fe₂Ti 系共晶合金の磁気異方性が大きな単軸異方性を示すことから、Fe-Fe₂Ti系共晶合金の磁気異方性は主として Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相の結晶異方性と α -Fe 相の形状異方性に基づくと考えられる。

4. 総 括

Fe-Fe₂Ti 系合金について、共晶組成を挟んだ Fe-11 wt%Ti 合金、Fe-16wt%Ti 合金およびFe-18wt%Ti 合金の鑄造組織と磁性を調べ、ついで、共晶組織の Fe-16 wt%Ti 合金を縦型のブリッジマンタイプの炉で一方向凝固し、組織、磁性および磁気異方性を調べた。それらの結果を総括すると次のとおりである。

1. Fe-Fe₂Ti 系共晶合金の組織は強磁性 α -Fe 相のマトリックスと強磁性 Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相 ($x > 0$) からなる。
2. 鑄造のままの試料の磁性に及ぼす Ti 量の影響として、Ti 量が増加すると Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相が増加し、保磁力は高くなるが、飽和磁束密度は低下する。
3. 鑄造のままの試料を 1000°C で 1 hr 保持後炉冷

した試料の Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相の組成は磁性の測定値から約 29at%Ti であると思われる。

4. Ti 量の異なる Fe-Fe₂Ti 系共晶合金の Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相のキュリー温度は組成、熱処理によって異なり 100~155°C であるが、Ti を固溶した α -Fe 相のキュリー温度は組成、熱処理の影響をほとんど受けず 780°C 前後である。

5. 一方向凝固した Fe-16wt%Ti 合金の Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相は層状あるいは棒状である。組織観察、X線回折、粉末図形などから、 α -Fe 相の $\langle 100 \rangle$ および Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相の $\langle 0001 \rangle$ の集積度は凝固方向に高い。

6. 一方向凝固した Fe-16wt%Ti 合金の磁性に磁気異方性および凝固速度依存性が認められる。保磁力は凝固方向に直角方向が高く、残留磁束密度、磁界の強さ 500 Oe のときの磁束密度はともに平行方向が高い。

7. Fe-Fe₂Ti 系共晶の磁気異方性は Fe_{2+x}Ti_{1-x} 相の結晶磁気異方性と α -Fe 相の形状異方性が主因になって生じたものと思われる。

文 献

- 1) G. A. CHADWICK: Progress in Materials Science 12, (1964), p. 97 [Pergamon Press]
- 2) B. CHALMERS: Principles of Solidification, (1964), p. 194 [John Wiley & Sons]
- 3) たとえば, R. W. HERTZBERG: Fiber Composite Materials, (1965), p. 77 [ASM]
湯川夏夫: 日本金属学会会報, 11 (1972), p. 707
- 4) W. K. LIEBMAN and E. A. MILLER: J. Appl. Phys., 34 (1963), p. 2653
- 5) D. L. ALBRIGHT, G. P. CONARD II and R. W. KRAFT: J. Appl. Phys., 38 (1967), p. 2919
- 6) D. A. COLLING and R. KOSSOWSKY: Met. Trans., 2 (1971), p. 1523
- 7) J. A. BATT and E. R. Thompson: J. Appl. Phys., 43 (1972), p. 1295
- 8) F. S. GALASSO, F. C. DOUGLAS, W. DARBY and J. A. BATT: J. Appl. Phys., 38 (1967), p. 3241
- 9) G. HEIMKE: U.S. Patent 3434892
- 10) J. D. LIVINGSTON: J. Appl. Phys., 41 (1970), p. 197
- 11) H. E. CLINE and J. D. LIVINGSTON: G. E. Technical Information Series No 69-C-083, (1969)
- 12) F. S. GALASSO, W. DARBY, F. C. DOUGLAS and J. A. BATT: J. Amer. Ceram. Soc., 50 (1967), p. 333
- 13) M. R. JACKSON, R. N. TAUBER, and R. W. KRAFT: J. Appl. Phys., 39 (1968), p. 4452
- 14) W. M. YIM and E. J. STOFKO: J. Appl. Phys., 38 (1967), p. 5211
- 15) J. M. NOOTHOVEN VAN GOOR and H. ZIJLSTRA: J. Appl. Phys., 39 (1968), p. 5471

- 16) *P. R. SAHM* and *F. HOFER*: *Z. angew. Physik*, 30 (1970), p. 95
- 17) 中道琢郎: 日本会属学会会報, 7 (1968), p. 63
- 18) *R. P. ELLIOT*: *Constitution of Binary Alloys*, (1965), p. 438 [McGrow-Hill]
- 19) 近角聡信: 強磁性体の物理, (1970), p. 156 [裳華房]
- 20) *W. C. ELMORE*: *Phys. Rev.*, 54 (1938), p. 1092, 62 (1942), p. 486
- 21) *T. NAKAMICHI*: *J. Phys. Soc. Japan*, 25 (1968), p. 1189
- 22) *W. BRÜCKNER*, *R. PERTHEL*, *K. KLEINSTÜCK*, and *G.E.R. SHULZE*: *Phys. Stat. Solid.*, 29 (1968), p. 211
- 23) *A. ARROTT* and *J. E. NOAKES*: *Iron and Its Dilute Solid Solutions*, ed, by *C. W. Spencer* and *F. E. Werner*, (1963), p. 81 [John Wiley & Sons]
- 24) *G. A. CHADWICK*: *J. Inst. Met.*, 91 (1963), p. 169, 92 (1964), p. 18
- 25) 奈賀正明, 増本健: 日本金属学会春期講演大会概要, (1973), p. 142
- 26) *R. M. BOZORTH*: *Ferromagnetism*, (1951), p. 538 [D. Van Nostrand]
- 27) *R. M. BOZORTH*: *ibid.*, p. 568