

変態曲線はパーライト段階のみの“C”型を示し中間段階は認められない。

(3) 最高硬度は 1050°C 空冷で得られるが、Si および Ni が多くなると最高硬度の得られる焼入温度が低温側に移動する。また Si 3.3% および Cr 21% になると $\alpha + \gamma + \eta$ 区域が高温にまで存在するため、充分硬化しなくなる。

(4) 残留オーステナイトは Ni および C の多くなるにつれて急激に増加し、Si もまた 2.8% までは残留オーステナイトを増加する。この残留オーステナイトは焼戻によつては 500°C までは安定で、550°C で急激に分解する。

(5) 焼戻軟化抵抗は Si 添加によりいちじるしく大となりまた Ni, C もこの軟化抵抗を大にする。

(6) 常温および高温の機械的性質については、Ni が 2% 以上になると抗張力は増大するが衝撃値を低下し、また C の多くなるにつれて抗張力は大となるが伸、絞、衝撃値は低くなる傾向を有す。

終りに本研究の発表を許可された石原工場長に敬意を表すると共に実験の一部を担当された外岡耀係員に謝意を表します。(昭和 31 年 11 月寄稿)

文 献

- 1) Metals Handbook (1943) p. 563
- 2) J.H.G. Monypenny Stainless iron and Steel' p. 38
- 3) 武田, 永井, 日口: 日本金属学会講演概要 (1954) 4 月

MT 磁石の工業化に関する実験 (I)

合金成分および添加元素の影響

三 島 徳 七*・牧 野 昇**

STUDIES ON INDUSTRIALIZATION OF "MT" PERMANENT MAGNET (I)

(On the Chemical Composition and Additional Elements)

Tokushichi Mishima and Noboru Makino

Synopsis:

Today, applications of permanent magnet are increasing in various fields of industries. The magnet of excellent quality such as Alnico, contains a great quantity of rare materials such as Ni and Co. During the World War II, research of permanent magnet was concentrated on the discovery of substitutional alloy which possessed high coercive force without containing any rare metals. MT magnet was developed in the authors' laboratory. This magnet is Fe-Al-C ternary alloy and does not contain rare elements. It has magnetic properties nearly equal to a middle cobalt steel, and possesses comparatively high coercive force of about 200 Oersteds.

In this report, the result of basic experiments on optimum composition and effect of additional elements to MT magnet were described. First, the specimens of Fe-Al-C ternary alloys containing various different quantities of Al and C were prepared to detect their optimum composition. The experiment showed that these alloys presented the most superior magnetic properties in the region of $8.0 \pm 0.2\%$ Al, $2.0 \pm 0.1\%$ C, and its residual induction became more than 6,000 Gauss, coercive force more than 200 Oersteds and energy product more than 0.45×10^6 Gauss-Oersteds. Moreover 13 kinds of metals including Si, Mn, Ni, Co, Cr, Sn, etc. were added to the basic ternary alloy, and their effects on the magnetic properties were investigated. Addition of small amount (0.5~2%) of Cu, Sn and Ni gave a good effect on magnetic properties. These elements, however, if added more than 3%, would come to unfavourable effect on the magnetic properties. It was appreciated from Fe-Al-C phase diagram of 1200°C section that the range of optimum composition lay approximately along a "tie line" in the γ field closed by $\gamma + K$ or C field.

* 東京大学名誉教授, 工博 ** 株式会社東京計器製造所, 磁鋼製造部, 工博

I. 緒 言

現在使用されている永久磁石合金の中で、保磁力が 200 エルステッドを超えるものは、KS 鋼, Köster 合金, MK 磁石, NKS 磁石, Cunife 磁石のように、いずれも Ni, Co, Mo などの貴重元素を含んでいる。しかしこのような元素は、わが国では産出されないで、その製造は国際情勢の影響を受け、また価格も高い。これに反して Cr 鋼のごとく資源的な懸念のない低廉な磁石は磁氣的性質が低く、とくに永久磁石に最も重要な性質である保磁力が劣っている。このため磁性が優れ、しかも稀少元素を含まない永久磁石合金の研究が今次大戦中に盛んに行われ、著者等の研究室においてもこれに関する研究が行われ、Ni, Co を含まない高保磁力永久磁石—MT 磁石—が見出された。

この磁石は Al, C および Fe よりなる合金で、なんらの稀少元素も含まず、その磁性は Fe-Ni-Al 系合金 (MK 磁石) より劣るが、Cr 鋼または W 鋼より遙かに優れ、中 Co 鋼または高 Co 鋼に匹敵し、保磁力は 200 エルステッドを有している。現在工業的に使用されている磁石の中の代表的な中級磁石であり、JIS 第 2 種甲 1 号磁石 (MCAI) として、積算電力計その他に広い用途をもっている。この新しい永久磁石合金に関する工業化は、一応の完成をみたので、ここにそれについての基礎的事項を報告する。

この第 1 報においては、MT 磁石の基礎的実験として磁性におよぼす合金成分および添加元素の影響を調べた。熱処理、組織および工業的応用については、引続き次報に述べる予定である。

II. 実験方法

実験の順序としては、まず Fe-Al-C 3 元系合金の主成分である Al および C 量の磁性におよぼす影響を調べるため、含有量を種々変化せしめた試料を溶解し、金型鑄造試料を鑄造後ただちに焼戻すかまたは砂型鑄造試料を焼入後種々の温度に焼戻して磁性を測定し、それぞれに対して最も優れた磁性を有する成分範囲を決定した。続いて添加元素の影響をみるため、Si, Mn, Co, Sn,

Ni, Cu, Cr, Ti など 13 種類の金属元素を添加して、磁性に対する影響を調べた。

実験試料はクリプトル炉または 35KVA 高周波電気炉を用いて溶解した。溶解に使用した原料は、電解鉄、アルミニウム (地金 1 種) および特殊白銑 (炭素添加用) であり、電解鉄のかわりに炭素鋼を使用した場合もある。使用原料の 1 例を示すと、Table 1 の通りである。

試料の調製は、最初クリプトル炉で、200~300g 溶解し組成のおおよその傾向を調べた。続いて 35KVA 高周波炉で、5~6kg 溶製した。鑄型は金型または生砂型である。金型に鑄造した場合の試料の寸法は、7mm 径の細長い丸棒である。砂型鑄造の試料の寸法は 20×10×70mm であつて、油焼入処理を行つた。

熱処理は 1200°C に 30 分加熱後油焼入し、100~600°C に焼戻しを行い、焼戻し温度の上昇に伴う磁性の変化を測定し、その成分に対する最高の磁性を求めた。焼戻し温度としては 300~350°C をとつた場合が多い。

磁氣的性質の測定は、本多式磁力計と継鉄法のパーミアメーターを使用した。磁氣的性質は、JIS に規定されている性質すなわち残留磁束密度と保磁力を測定した。磁石の磁氣的性能は、(BH)max に比例するが MT 磁石の場合は異方性がないので、(BH)max と Br×Hc 積の比は、ほぼ一定で 36~40% である。

III. 合金組成の影響

この合金は炭素 1.0~3.0%, アルミニウム 4.0~12.0%, 残部鉄および不純物よりなる永久磁石合金である。不純物の主なるものは、素材および炉壁より混入してくる珪素、マンガンおよび磷である。まずその基本成分であるアルミニウムおよび炭素の量を種々変化せしめて、その成分量と磁性との関係を検討し、それぞれ金型チル鑄造および油焼入の場合における最適合金組成を求めた。

1. チル鑄造の場合: この磁石は製品の形状が小さい場合、焼入処理を省略しても金型のチル効果のため、焼入を施したものに比べ、それに近い値の磁性が得られる。試料をクリプトル炉で溶解後、金型に丸棒試片を鑄込み、そのまま焼戻して最適成分を決定した。金型鑄造

Table 1 Chemical analyses of raw materials.

		C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cu (%)	Al or Fe
Pig iron	A	4.00	0.04	0.110	0.051	0.042	0.010	Balance
	B	4.52	0.08	0.135	0.054	trace	trace	
Electrolytic iron		0.015	0.009	trace	0.004	—	—	//
Aluminum	Fe	0.07	0.13	trace	—	—	—	//

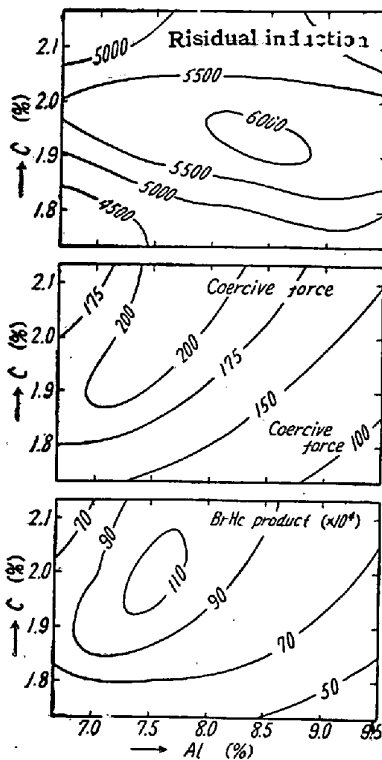


Fig. 1. Relations between magnetic properties and composition (specimens subjected to aging after chill casting)

後300°Cに焼戻した場合磁性と主成分 Al および C の含有量との関係を示すと、Fig. 1 の通りである。これより残留磁束密度は、C 1.9~2.0%, Al 8.0~8.8%の間が大きく、保磁力は Al 7.0~8.0%, C > 1.9% の範囲が高いことが判る。これらを総合してこの合金の金型鑄造後ただちに焼戻した場合の磁性は C 2.0±0.06%, Al 7.6±0.3% の成分範囲が最も優れている。

2. 焼入処理の場合：この合金は高温に溶体化処理して、 γ 単相とした後油焼入することにより最も良い磁性が得られる。砂型鑄込により得られた角型試験片について、最適熱処理を行い、その磁性と Al および C の含有量との関係を調べた。高温加熱の際は、酸化防止を考慮した。実験結果は Fig. 2 に示す通りである。この合金の最も磁氣的性質の優れている範囲は、Al 8.0±0.2%, C 2.0±0.1% であり、残留磁束密度 6,000 ガウス、保磁力 200 エルステッド、BrHc 102×10⁴ ガウス・エルステッド、(BH)_{max} 45×10⁴ ガウスエルステッドであることが認められる。最良の磁性を示す成分範囲はこの図において高炭素低アルミニウムと低炭素高アルミニウムとを結ぶ斜の線上に存在する。すなわち C% と Al% は逆比例関係にあり、C% が低いと Al% をやや高目にする必要がある。この最適成分範囲は、状態図と

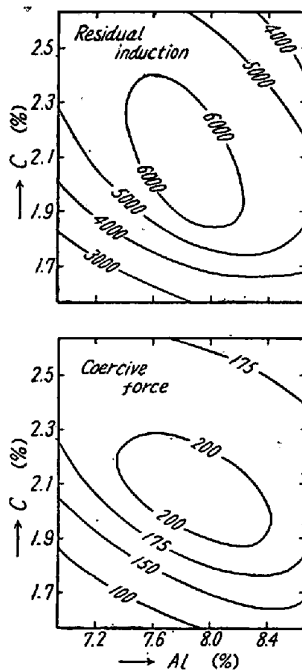


Fig. 2. Relations between magnetic properties and composition (specimens subjected to aging after oil quenching)

密接な関係のあることが認められる。

IV. 状態図との関係

この合金は炭素を含んでいる鉄合金系永久磁石の中では、最も保磁力の高いものの一つである。Fe-Al-C 3 元系平衡状態図に関しては、K. Löhberg および W. Schmidt¹⁾ の研究がある。その状態図について M T 磁石に適するように修正した温度切断図を Fig. 3 に示す。この図に記されている符号のうち α はフェライト、 γ はオーステナイト、K は複炭化物、C はグラファイトである。この状態図より判るように、Fe-C 2 元素合金状態図において、Al が添加されると、Fe 中に固溶する C 量が著しく増加し、たとえば 7% Al では、C は Fe の中に 2.1% まで固溶するようになる。これを適当な冷却速度で焼入れると、著しく過飽和な C を含むマルテンサイトが得られることが予想される。このような状態となれば、当然大きな内部歪を有するため、保磁力が上昇すると考えられる。磁性の最も優れた成分範囲を状態図の中に示すと Fig. 3 斜線部の通りとなり、溶体化加熱温度 1200°C におけるオーステナイト領域の中にあつて γ と $\gamma + K$ または $\gamma + C$ の境界附近、換言すれば γ 相の最も C および Al の固溶される範囲にあることが判る。

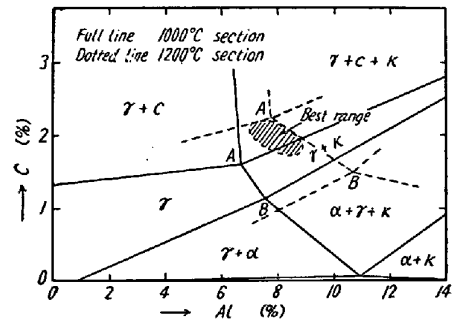


Fig. 3. Equilibrium diagram of Fe-Al-C ternary alloy.

V. 添加元素の影響

この合金の主成分は Fe, Al および C の 3 元素であるが、これに他の元素を添加せしめて、磁性に対する影響を調べることは、この合金の磁性を改良しうるか否か検討するのみでなく、他元素が不純物として混入した場合の挙動も知ることができる。C 2.0%, Al 8.0% の成分の試料に添加元素として、Si, Mn, Co, Ni, Ti, Cr, V, Mo, W, Sn, Be, Cu および B の 13 元素を添加して、その磁性に対する影響を調べた。金型に鑄込んで 7 mm

径の試料をつくり、焼入を行わずにただちに焼戻して磁性を測定した。グラフに図示した磁性は、金型鑄造後300°Cに加熱した場合を示す。焼入処理を行った場合は磁性は相対的にこれより優れているが、傾向としては同様である。

1. 不純物として混入する元素の影響：溶湯の中に混入されてくる不純物は、主として Mn と Si である。Mn は原料の軟鋼材などから入り、Si は原料および炉壁または鑄物砂の還元

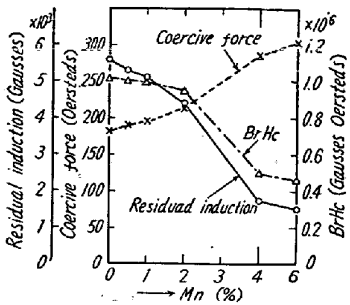


Fig. 4. Effect of manganese on the magnetic properties.

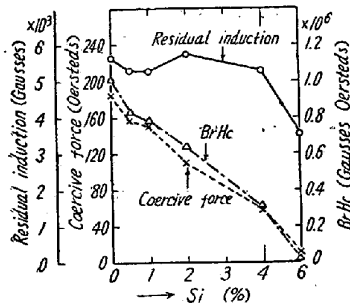


Fig. 5. Effect of silicon on the magnetic properties.

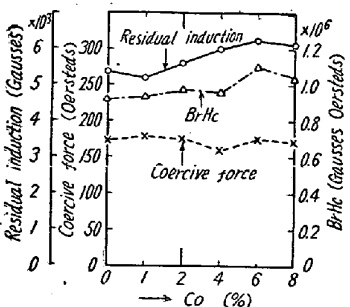


Fig. 6. Effect of cobalt on the magnetic properties.

に添加した場合の磁性におよぼす影響は、Fig. 7 に示す通りである。Ni の添加により 1% までは保磁力を増すが、それ以上の添加は、磁性に対して有効でなく、保磁力に対してのみ好影響を有するが、残留磁束密度は低下する。

壁または鑄物砂の還元によつて入る。磁性におよぼす Mn の影響は、Fig. 4 に示す通りである。Mn の添加は保磁力を上昇せしめ残留磁束密度を低下せしめるが、1% 以上の添加は磁性に良い影響を与えない。次に磁性におよぼす Si の影響は、Fig. 5 に示す通りである。Si が溶湯に混入すると、保磁力をいちじるしく劣化せしめ、磁性に悪影響を与えて好ましくない。

2. 強磁性元素の添加の影響：磁性材料に対し最も関係の深い Ni および Co の添加の影響を調べた。Co を 8% まで添加した場合の磁性におよぼす影響は、Fig. 6 に示す通りである。Co の添加により保磁力はほとんど変化しないが、残留磁束密度はかなり増加し、磁性に好影響を与える。Ni を同様

3. 炭化物生成元素の影響：鉄鋼に添加され炭化物の生成する元素として、Ti, Cr, V, Mo および W などが挙げられる。MT 磁石の磁性に対するこれら元素の添加の影響を調べた結果、いずれも MT 磁石の磁性に好影響を与えないことが認められた。Cr の影響は Fig. 8 に示す通り、保磁力はいちじるしく上昇するが、残留磁束密度は低くなり、磁気的性能は悪くなる。W 4%, Mo 1%, V および Ti 0.5% までの添加は、磁性に余り悪影響を与えないがそれ以上添加されると保磁力および残留磁束密度はいずれも低下する。

4. その他の元素の影響：上記以外の元素として Sn, Be, Cu および B の添加が MT 磁石の磁性におよぼす影響を調べた。Cu の影響は、Fig. 9 に示す通りである。Cu の 2% までの添加は、磁性に好影響があるが、それ以上の添加は Ni と同様に、残留磁束密度が低下する。Sn の添加は 1% までは残留磁束密度と保磁力はともに向上するが、それ以上の添加は良い効果を与えない。Be および B の添加は、いずれも磁性に悪い影響をおよぼす。

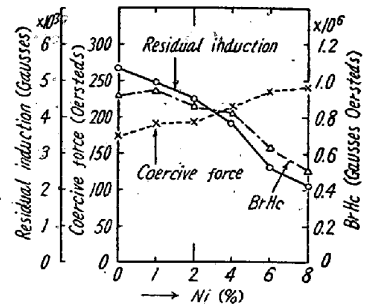


Fig. 7. Effect of nickel on the magnetic properties.

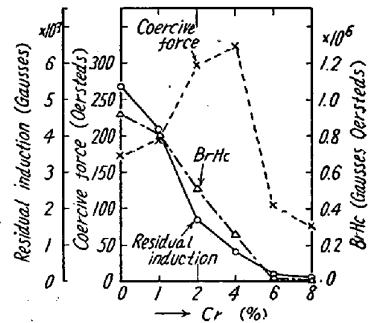


Fig. 8. Effect of chromium on the magnetic properties.

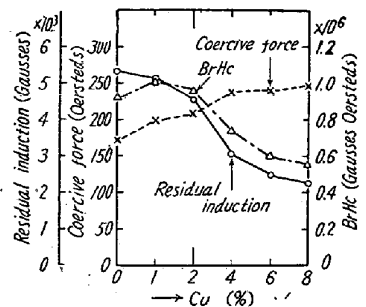


Fig. 9. Effect of copper on the magnetic properties.

V. 結 語

MT 磁石の最適組成および添加元素の影響について検討を行い、次の結果を得た。

1. 最も適当な成分は次の通りである。
 - a. 金型鑄造後焼戻の場合
Al 7.6±0.3% C 2.0±0.06%

- b. 油焼入後焼戻しの場合
Al $8.0 \pm 0.2\%$ C $2.0 \pm 0.1\%$
2. 最も優れた磁性の得られる合金組成の範囲は、Fe-Al-C 状態図の γ 相領域において、 $(\gamma + K)$ または $(\gamma + C)$ 相とのそれぞれの境界線に近い部分に存在している。
3. 添加元素の影響については、少量 ($0.5 \sim 2\%$) 添加して、磁性に好影響を与えるものとして、Ni, Cu, Sn などが挙げられるが、 3% 以上添加すると、Co を除い

ては、磁性に好影響を与えない。

4. MT 磁石の磁性に特に悪い影響をおよぼす添加元素は、Si, Ti, V, Be および B である。保磁力のみを上昇せしめる元素は、Cr および Mn である。

(昭和 31 年 9 月日寄稿)

文 献

- 1) K. Löhberg, W. Schmidt: Arch. f. Eisenhüttenwes. 12 (1937/38) 607

TiO₂ を含有する鉍滓による微細化黒鉛鑄鉄に関する研究 (VII)[†]

(S-H 鑄鉄中の Ti に関する熱力学的考察)

沢 村 宏*・盛 利 貞**・津 田 昌 利***

INVESTIGATION ON CAST IRON HAVING REFINED GRAPHITE PRODUCED BY MELTING CAST IRON COVERED WITH SLAG CONTAINING TiO₂ (VII)

(Thermodynamic Study on the Ti Contained in S-H Cast Iron)

Hiroshi Sawamura Dr. Eng., Toshisada Mori Dr. Eng. and Masatoshi Tsuda

Synopsis:

A thermodynamic study was carried out on the equilibrium of the reactions $C + Ti = TiC(s)$ and $Ti + N = TiN(s)$ in a cast iron melt containing 4% C, 0.25% Ti, 0.03% S, 0.008% N, and 0.002% O under some assumptions. The formation temperatures of TiO₂(s), TiO(s) and TiS(s) in the same melt were also determined by calculation. Ti in the form of TiC(s) was found to be about 80% of the total Ti content at 1400~1450°C. Though the result was not accurate, the behaviour of Ti in the melt during its slow cooling from about 1800°C could be approximately estimated.

I. 結 言

S-H 鑄鉄は多少にかかわらずつねに Ti を含有していることはすでに報告したとおりである¹⁾。この Ti は S-H 鑄鉄製造の際、普通成分の鑄鉄浴に含 TiO₂ 熔滓処理を施した場合に熔滓から鉄鑄浴中に移行してくるものである²⁾。著者等³⁾ はかようにして移行してきた Ti が S-H 鑄鉄中において主として純粋に近い TiC 単体の形態で存在することを分析によつて確めた。本報では S-H 鑄鉄浴中の Ti の挙動を推定する一手段として浴中に生成する TiC, TiN 等の平衡関係を熱力学的に計算した結果について述べる。計算を行うに当つては予め S-H 鑄鉄の成分を決めておかなければならない。S-H

鑄鉄は特に高炭素である点に特徴があり、今までの実験結果によると Ti は C 含有量が $3.5 \sim 4.0\%$ の場合、普通約 $0.2 \sim 0.3\%$ である場合が多く、また N は従来の分析例によると平均 0.008% 程度である。なお S-H 鑄鉄には Si, Mn[†] および P が若干含有されているが、従来室温より 1800°C のような高温にわたる温度範囲において炭化 Ti の安定度がこれらの元素の炭化物のそれより遙かに大であり、窒化 Ti の安定度についても同様であることが知られているから、これらの元素の存在を無視してこれらの元素以外の S-H 鑄鉄浴の成分を Table 1

† 昭和 31 年 4 月本会講演大会にて発表
* 京都大学教授工博
** 京都大学助教授工博
*** 京都大学化学研究所