

Table 2. Microstructure of MT magnet alloy.

| Heat treatment | Micro structure |
|------------------------------|--|
| Chill casting | Austenite + Marteneite (body center cubic) |
| Oil quenching | Austenite + Martensite (tetragonal body center cubic) |
| Aging at 300°C " at 500°C | Martensite (body center cubic) + Austenite (little) α -iron + Double carbide |
| 1200°C furnace cooling | α -iron + Double carbide + Graphite |

性はほとんど低下しない。しかし湯流れや焼割れを考慮すると、製品の肉厚は 5~15 mm 位が望ましい。

3. 焼成処理における最も良い加熱温度は 300°C であり、その保持時間は 1~1.5 時間である。この磁石は従来まで铸造磁石こととなり、焼鈍によつて軟化し、機

械加工が可能となる。

4. 磁性の最もすぐれた状態における組織は、焼入によつて生じた非磁性オーステナイトの地の中に、焼成によつて生じた強磁性マルテンサイトの適当量が分散して存在している場合である。(昭和 31 年 9 月 20 日寄稿)

耐酸高珪素鉄に関する研究 (II)*

(機械的性質、耐蝕性および凝固収縮率におよぼす添加元素の影響—その 1)

沢村 宏**・田島 治***・赤松経一†・村中啓人†

INVESTIGATION ON ACID-RESISTANT HIGH-SILICON IRON (II)

(Effects of Alloying Elements on Mechanical Properties,
Corrosion Resistance and Shrinkage. -Part 1.)

Hiroshi Sawamura, Dr. Eng., Osamu Tajima,
Kyoichi Akamatsu and Hirohito Muranaka

Synopsis:

The effects of Si and C, the main constituents of the alloy in question, on the mechanical properties, corrosion resistance, and shrinkage of acid-resistant high-silicon irons have already been reported by the authors¹⁾. Successively, in the present investigation, the effects of various alloying elements, i. e., P, S, V, Ti, Al, As, Sn, Mn, Ni, Cr, Mo, Co, Cu and W on these properties have been studied.

The results are summarized as follows:

(1) The elements that had favourable effects on the transverse strength of high-silicon iron were as follows: Ni (0.7%), Co (0.3%), Cr (0.6%), Mo (3%), W (0.8%), V (0.09~0.5%), Ti (0.3%), Al (0.06%), and Cu (0.3~3%). The percentage in parenthesis indicated the optimum content.

(2) The elements that promoted a growth of graphite, such as Cu and Al, decreased the Rockwell hardness, while the elements, the so-called carbide stabilizers, that diminished the size of graphite and gave favour to form hard carbide-phases, such as Mn, P, Cr and Mo increase the Rockwell hardness.

(3) The corrosion resistance to sulphuric acid was improved by additions of Mn, P, Ni, Co, Cr, V, Cu, and As. Among these elements, Cu was most effective. It was adversely affected by Sn and S. For hydrochloric acid Mo and Ni had good effects while Sn and P had deleterious effects.

(4) The shrinkage of high-silicon irons decreased by additions of all alloying elements in the present tests except As.

* 昭和 30 年 4 月および昭和 31 年 4 月本会講演大会にて講演 ** 京大教授、工博

*** 共同機械製作所 † 京大工学部冶金学教室

I. 緒 言

耐酸高珪素鉄の機械的性質、耐蝕性および凝固収縮率におよぼす主成分元素 Si および C の影響についてすでに報告を行つた¹⁾。引き続き本研究においてこれらの諸性質におよぼす P, S, V, Ti, Al, As, Sn, Mn, Ni, Cr, Mo, Co, Cu および W の各種添加元素の影響を研究した。

II. 実験方法

実験方法は前研究¹⁾と全く同様であつて、Si および C 含有量をそれぞれ 15% および 0.5~0.6% に一定にして、上記添加元素を種々の量で含有している試料について铸造の態の状態で抗折試験、硬度試験、凝固収縮率測定、腐蝕試験および顕微鏡試験を行つた。

III. 試験片の製作

試験片は Table 1 の合金材料を配合し前実験と全く同様の方法で製作した。すなわち熔解温度および铸造温度をそれぞれ 1450°C および 1300°C に一定とし、熔湯をシエルモールドに铸造した。試験片の形状、寸法、仕上方法はすべて前実験と同様である。合金元素の添加方法はつきの通りである。電解ニッケルおよび低炭素フェロモリブデンは主原料と共に最初から坩埚中に装入して熔解し、それ以外の合金材料は最高加熱温度 1450°C に達した時に熔湯中に投入したが特に Ti, Al, As および Sn はフォスフライザーを使用して熔湯中に押し込んだ。その後熔湯を充分に混合、攪拌し約 15 分間炉中に保持してから铸造した。

Table 1. Chemical composition of alloying materials.

| Ferro-alloys | | | | | | | |
|--------------------------|-----------|--------------|-------|-------|-------|-------|----------|
| Materials | | C% | Si% | Mn% | P% | S% | Cu% |
| High silicon iron A | | 0.42 | 15.34 | 0.36 | 0.009 | 0.006 | 0.024 |
| High silicon iron B | | 0.52 | 14.20 | 0.43 | 0.011 | 0.014 | 0.024 |
| Ferrosilicon | | 0.03 | 75.8 | 0.12 | 0.008 | 0.001 | 0.005 |
| White cast iron | | 3.50 | 0.01 | 0.03 | 0.008 | 0.012 | 0.010 |
| Ferro-phosphorus | | 0.051 | 0.23 | 0.15 | 25.0 | 0.005 | 0.32 |
| Ferrosulphur | | — | 0.07 | 0.60 | 0.053 | 31.1 | 0.07 |
| Ferrochromium | Cr, 63.60 | 0.07 | 0.29 | tr. | 0.033 | 0.019 | 0.12 |
| Fermomolybdenum | Mo, 60.61 | 0.044 | 2.36 | 0.088 | 0.079 | 0.067 | 1.47 |
| Ferrotungsten | W, 80.02 | 0.08 | 0.04 | 0.02 | 0.026 | 0.006 | 0.046 |
| Ferrovanadium | V, 42.58 | 1.25 | 2.91 | 0.32 | 0.111 | 0.067 | 0.19 |
| Pure Metals | | | | | | | |
| Manganese (electrolytic) | | 99.9 % | | | | | 99.996 % |
| Nickel (electrolytic) | | 99.56 % | | | | | 99.9 % |
| Cobalt | | 98 % | | | | | 99.9 % |
| Titanium (kroll process) | | above 99.3 % | | | | | 99 % |
| Aluminium (electrolytic) | | | | | | | |
| Copper (electrolytic) | | | | | | | |
| Tin (electrolytic) | | | | | | | |
| Arsenic | | | | | | | |

0.7% では $H_{RC}=50$ に達する。 α 地の H_{MV} も H_{RC} 同様 P 約 0.4% までは変らずさらに P 量増加すると H_{MV} も増加し $P 0.7\%$ で $H_{MV}=700$ である。

$1:10 H_2SO_4$ に対する耐蝕性は Fig. 2 に示すごとく P の添加によって改善される。 $1:1 HCl$ に対しては Fig. 3 に示すごとく P の小量の添加によっても悪影響があり腐蝕減量は増大する。

凝固収縮率は P 量のいかんに係わらずほぼ -2 で P の添加により減少する。

P を添加せる高珪素鉄の顕微鏡組織を見ると、黒鉛は普通高珪素鉄に見られるごとく、概して共晶状およびバラ状で存在する。Hurst and Riley²⁾³⁾によれば、 P は炭化物安定剤として作用し高珪素鉄に 0.2% 以上添加すると砂型鉄物の試験片において、 α 相境界に炭化物鱗化物複合体を生成し、 α 地内に鱗化物の分散相を生成するとしている。本研究では上記と試験片の溶解、铸造条件が異なるけれども同様の結果を得ている。炭化物複合体は $P 0.055\%$ を含有する試験片に初めて微量に現われ、 P の増加につれてこの相が増加し、上記分散相が α 地内に析出し、黒鉛片が可成りの率で炭化物鱗化物複合体によって置換されているのを Photo. 1-a, b に示す。 $P 0.4\%$ 以上の試験片の抗折力、撓み量の減少および硬度の上昇は α 相の境界に可成りの量で存在する炭化物鱗化物複合体に帰因すると考えられる。

結果を総括すると、 0.4% 以下の少量の P は H_2SO_4 に対する耐蝕性の改善、撓み量の増加という好影響もあるが、 HCl に対する耐蝕性の減少、抗折力の減少ということより実際的には 0.05% 以下に制限すべきである。

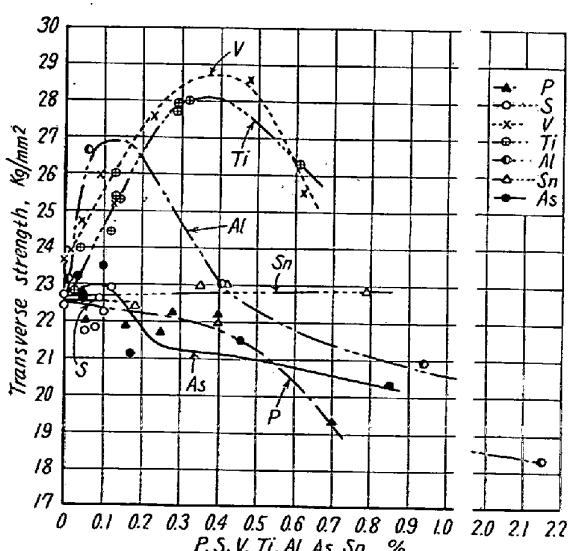


Fig. 1. Effects of alloying elements on the transverse strength of high-silicon irons, (1)

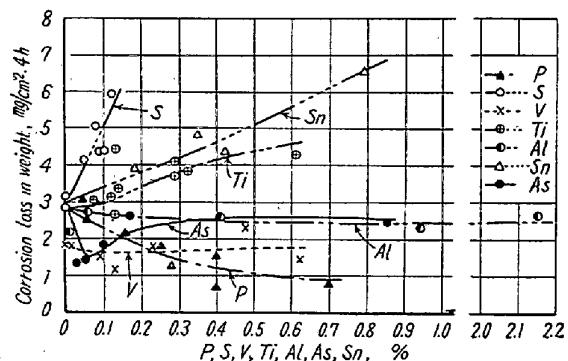


Fig. 2. Effects of alloying elements on the corrosion of high-silicon irons in sulphuric acid (1:10) at 80°C, (1).

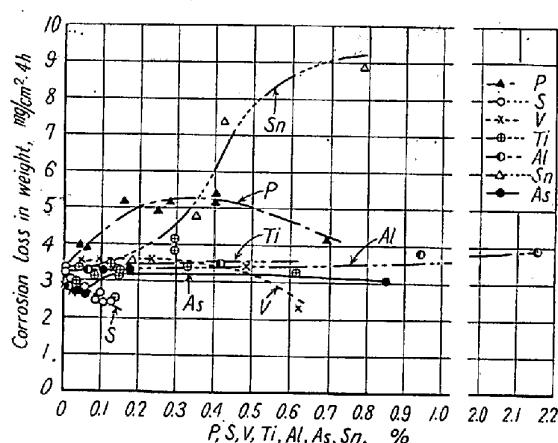


Fig. 3. Effects of alloying elements on the corrosion of high-silicon irons in hydrochloric acid (1:1) at 80°C, (1).

(B) S の影響

Fig. 1 より抗折力によよばず S の影響は $S 0.05\sim0.12\%$ の範囲で余り認められない。撓み量は $0.50\sim0.55\text{ mm}$ で普通高珪素鉄より大である。

H_{RC} および H_{MV} はそれぞれ $40\sim45$, $600\sim620$ で普通高珪素鉄と余り変わらない。

$1:10 H_2SO_4$ に対する耐蝕性は Fig. 2 に示すごとく S 量の増加に伴つて腐蝕減量が直線的に増加するので悪化する。

$1:1 HCl$ に対する耐蝕性は Fig. 3 に示すごとく普通高珪素鉄より幾分改善されておるようであるが、ほとんど変わらない。

凝固収縮率は $S 0.052\%$ まで普通高珪素鉄と変らず、 $S 0.081\%$ の -1 から $S 0.12\%$ の -3 まで S 添加量にしたがつて減ずる。

S を添加した高珪素鉄の顕微鏡組織を見ると、 S 量の高い試料では黒鉛はバラ状の可成り粗大な片状で存在

し、Photo. 2 に示すとく α 結晶粒の所々に一部分黒鉛片と結合して硫化マンガン粒子が存在している。灰色のこれら的小結晶⁴⁾は S 含有量とともに数および大きいを増す。本実験において高珪素鉄浴への S の添加が非常に困難で S の歩留りが非常に小さいことが観察された。これは Si の S の活量におよぼす影響に帰することができる。例えば Si 15%，C 0.6%，Mn 0.3% および S 0.01% を含有する高珪素鉄を考えてみよう。Sherman and Chipman⁵⁾によればこの高珪素鉄浴の S の活量係数 f_S は次式で与えられる。

$$f_S = f'_S \times f_S^{(Si)} \times f_S^{(C)} \times f_S^{(Mn)} \text{ or}$$

$$\log f_S = \log f'_S + \log f_S^{(Si)} + \log f_S^{(C)} + \log f_S^{(Mn)}$$

記号 f'_S は与えられた S % における Fe-S 二元合金中の S の活量係数を表わし、記号 $f_S^{(Si)}$ は三元 Fe-S-Si 合金の S の活量係数と f'_S との比を表わす。記号 $f_S^{(C)}$ ， $f_S^{(Mn)}$ は $f_S^{(Si)}$ と同様のことを意味する。1600°C におけるこれらのデータ⁵⁾によれば

$$S 0.01\% \text{ に対して} \dots \log f'_S = 0.00$$

$$Si 15 \% \text{ に対して} \dots \log f_S^{(Si)} = 1.7$$

$$C 0.6\% \text{ に対して} \dots \log f_S^{(C)} = 0.10$$

$$Mn 0.3\% \text{ に対して} \dots \log f_S^{(Mn)} = -0.01$$

ゆえに $\log f_S = +1.8$ ， $f_S = 63$ ただし Si 15% に対する $\log f_S^{(Si)}$ の値は文献⁵⁾における Si 9% 以下に対する曲線を外挿して求めたものである。この結果この合金における S は同%同温度において Fe と S のみを含有する浴における場合の 63 倍の逃散圧を有することを意味する。

高珪素鉄の S 含有量は硫酸に対する耐蝕性に悪影響をおよぼすから 0.05% 以下に制限しなければならない。

(C) V の影響

V の影響を検討した試料の Si 量は 15.3~15.5% であつたので、各性質の比較の基準となる元素を添加せぬ Si 15.3~15.5%，C 0.5~0.6% の高珪素鉄に関する値をとくに示す。抗折力 = 23~24 kg/mm²，撓み量 = 0.50~0.53 mm，H_{RC} = 43~45，H_{MV} = 620~630，1:10 H₂SO₄ に対する腐蝕減量 = 2 mg/cm²·4 h，1:1 HCl に対する腐蝕減量 = 3.0 mg/cm²·4 h

抗折力におよぼす V の影響は、Fig. 1 に示すとく V 約 0.4% までは V の添加に応じて抗折力を高め、V 約 0.4% で極大値 29 kg/mm² を示し、さらに V 量増加すると抗折力はその極大値より減少し始める。撓み量は V 0.09% までは 0.50~0.53 mm で普通高珪素鉄と変らぬが V 0.1~0.5% では、抗折力の増加と平

行して撓み量を増し約 0.60 mm を示す。

H_{RC} は V の添加によって少し低下し V 0.04~0.62% の範囲で H_{RC} = 39~42 である。V 約 0.4% まで H_{MV} = 620~640 で普通高珪素鉄と変らず一定であるが、さらに V 量増加すると減少し V 0.5~0.6% では H_{MV} = 570 である。

1:10 H₂SO₄ に対する耐蝕性は Fig. 2 に示すとく V の添加でごく僅か改善されるようであり、1:1 HCl に対しても V 約 0.5% までは普通高珪素鉄と変らず V 0.5% 以上では耐蝕性は改善されるようである。(Fig. 3 参照)

凝固収縮率は V 0.4% までは -1~-3，V 0.4% 以上では -4 で、V の添加によって減少する。

V 0.1% 以下を含む試料の顕微鏡組織では少量の共晶状黒鉛を伴つたバラ状黒鉛組織を示すが、抗折力の高い V 0.2~0.5% を含む試料では黒鉛組織は Photo. 3-a に示すとく微細な共晶状である。V 0.1% 以上を含む試料では Photo. 3-b に示すとく今一つ別の相が現われ V 含有量に伴つてその量を増す。この相は恐らく一種の炭化物であろう。この相は非常に安定で真空中 900°C，5 h の焼鈍でもなんらの変化をも越さなかつた。

V 0.3~0.4% ではほとんど耐蝕性の低下を起さず機械的性質を改善しつつ凝固収縮率を減少するから V 0.3~0.4% の添加は有用であると考えられる。

(D) Ti の影響

抗折力におよぼす Ti の影響は Fig. 1 に示すとく V の影響とほとんど同様である。撓み量は Ti 0.03% で 0.52 mm，Ti 0.3% で約 0.60 mm に達し Ti 量とともに増加し Ti 0.3~0.6% ではほぼ一定で約 0.60 mm を示す。

H_{RC} は Ti 0.04~0.10% では H_{RC} = 36~40 で普通高珪素鉄より低いが Ti 0.1% 以上では H_{RC} = 47~50 で幾分高い。H_{MV} は Ti 量に余り関係せず H_{MV} = 560~600 で普通高珪素鉄より α 地の硬度は低い。

1:10 H₂SO₄ に対する耐蝕性は Fig. 2 に示すとく Ti の添加により徐々に悪化する。1:1 HCl に対する耐蝕性は Fig. 3 のごとくで 0.6% までの Ti の添加によりほとんど影響を受けない。

凝固収縮率は Ti 量にかかわらずほぼ -1~-2 で普通高珪素鉄より僅かに減少する。

Ti 含有高珪素鉄の顕微鏡組織では黒鉛は概して非常に微細な共晶状であるが、時としてこれにバラ状あるいは長い片状を伴つている。0.05% 以上の Ti を含有

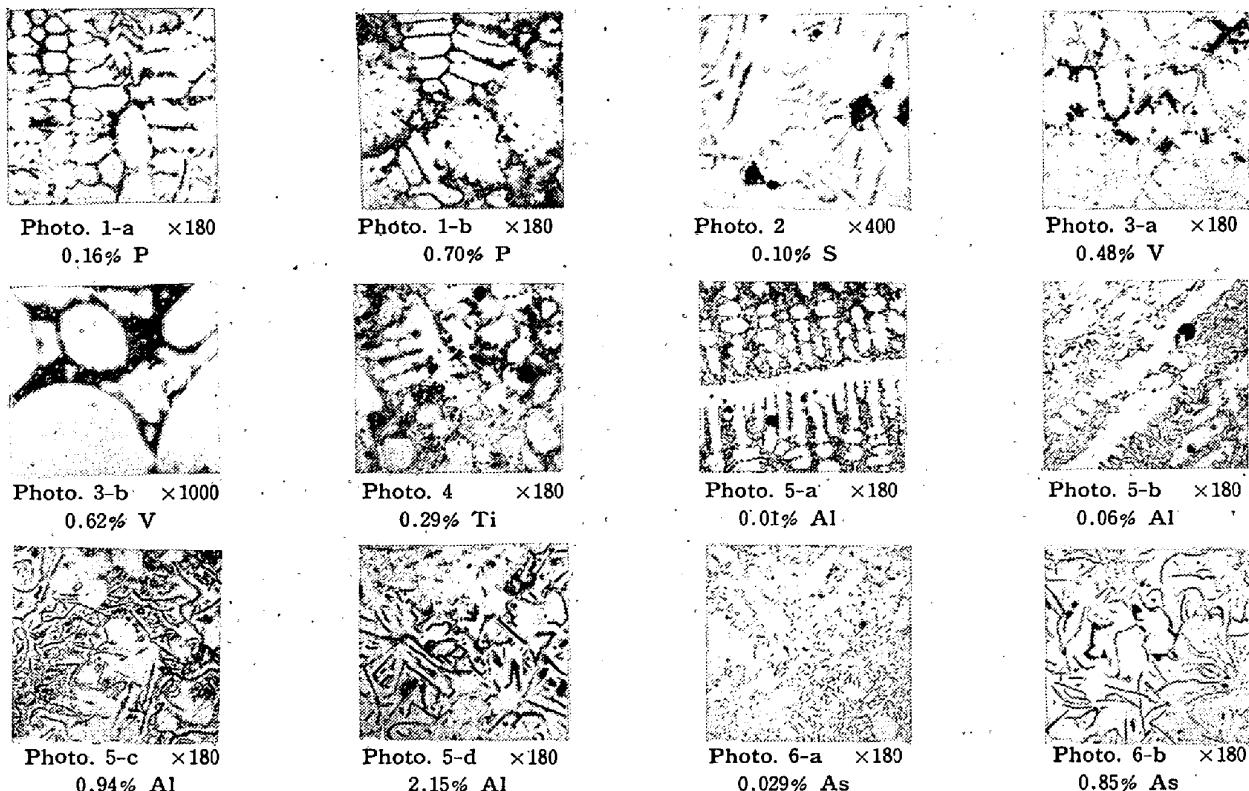


Photo. 1-6. The microstructures of high-silicon iron containing various alloying elements. Etchant: sodium picrate at 85°C.
(Micrographs reduced to 1/2 linear in reproduction)

する合金には Photo. 4 に示すとく非金属介在物と考えられる二、三の相恐らく Ti の炭化物、窒化物あるいは酸化物であろうと思われるものが現われる。これらの相は Ti 含有量に伴い増加する。

高珪素鉄に添加された 0.1~0.3% という少量の Ti は耐蝕性を悪化せずに抗折力を上昇する点で効果的である。

(E) Al の影響

抵抗力におよぼす Al の影響は Fig. 1 に示す通りで Al 約 0.1% までは Al 量とともに上昇しきらに添加すると急激に抗折力が降下する。撓み量は Al 0.06% で 0.64 mm まで増加し Al 0.06~0.94% では 0.64~0.61 mm であるが Al 2.15% では 0.52 mm に低下する。Al 添加高珪素鉄の撓み量は普通高珪素鉄の撓み量より一般に大である。

H_{RC} は Al 含有量增加につれて低下し Al 1~2% では $H_{RC}=34\sim35$ になる。 α 地の H_MV は Al 添加によつて影響を受けず $H_MV=600\sim630$ である。

Fig. 2 より Fig. 3 より 1:10 H_2SO_4 より 1:1 HCl の耐蝕性におよぼす Al の影響はほとんど認められない。

凝固収縮率も Al 添加の影響はなく、普通高珪素鉄

と等しい値を持つ。

試験片の黒鉛の形状および大きさは Al 量と一定の関係があると思われる。Al 量 0.06% 以下では Photo. 5 a,b に示すとく微細な共晶状を示し、Al 量増加とともに黒鉛は大となり片状となる。すなわち Al 0.4% では共晶状および片状黒鉛、Al 0.9% 以上では Photo. 5-c に示すとく片状黒鉛のみ、Al 約 2% では Photo. 5-d に示すとく大きい片状と星状黒鉛が見られる。Al 約 2% を含む合金では新しい相が黒鉛に接して現われている。Al 0.1% 以上における抗折力および H_{RC} の低下は黒鉛の大きさの成長によると考えられ、星状黒鉛と新しい相を含む Al 2.15% の試料では抗折力はとくに低い。少量の Al の高珪素鉄への添加は抗折力を増加する好影響がある。

(F) As の影響

Fig. 1 に示すとく As 0.1% までは抗折力に影響をおよぼさぬが、さらに添加すると抗折力は急激に低下する。撓み量は As 量に無関係に 0.53~0.57 mm を示し、As の添加は撓み量を大にする。

As 0.029~0.10% で $H_{RC}=40\sim41$, As 0.17~0.85% で $H_{RC}=36\sim39$ で H_{RC} は As 量とともに減少する。As 0.029% で α 地の $H_MV=585$, As 0.1~0.46

% で $H_M V = 530 \sim 550$, As 0.85% で $H_M V = 506$ となり α 地の硬度も As 量とともに低下する。

Fig. 2 および 3 より腐蝕減量は 1:10 H_2SO_4 , 1:1 HCl ともに As 0.03~0.05% の含有で最小値を示し、耐蝕性は少量の As の添加によって改善される。

凝固収縮率は As の添加によって影響を受けない。

As 0.1% 以下の顕微鏡組織では黒鉛は微細な片状あるいはバラ状であり As 量とともに大きさを増し Photo. 6-a に示すとく大きいバラ状となる。As 約 0.2% 以上では新しい相が現われ Photo. 6-b に示されている。As 0.1% 以上の合金に起る抗折力の減少は恐らく黒鉛の大きさの成長と第 3 相の出現に起因すると思われる。Fe-C-As 系⁶⁾ では As の α 固溶限は大きく As 0.85% でも固溶しているから、この相は Si 約 15% で Fe-C-As 系に添加されたため As の溶解度を減じ As を含む相として析出したものと考えられる。

少量の As は耐蝕性の点では高珪素鉄に好影響を有するが、0.1% 以上の As は強度を減ずるから許容さ

れるべきでない。

(G) Sn の影響

Fig. 1 より抗折力におよぼす Sn の影響は認められない。撓み量は 0.4% 以上の Sn の添加により 0.50 mm を示し、普通高珪素鉄より僅かに大である。

Sn 0.1~0.8% 添加せるとき $H_{RC} = 46 \sim 50$ で普通高珪素鉄より少し高く、 α 地の硬度は Sn 0.1~0.4% では $H_M V = 610 \sim 620$ で普通高珪素鉄と変らず Sn 0.8% では $H_M V = 690$ と高くなる。

Fig. 2 および 3 に示すとく 1:10 H_2SO_4 , 1:1 HCl に対する耐蝕性は Sn の添加量とともに悪くなる。

Sn 0.1~0.8% を含む高珪素鉄の顕微鏡組織では微細な共晶黒鉛組織が見られる。

Sn を含有する高珪素鉄を鋳造すると凝固の際湯の表面に酸化錫と思われる膜を形成し、この膜は Sn 量の増加につれて厚くなる。このため凝固収縮率は測定できなかつた。Sn は高珪素鉄の耐蝕性および鋳造性に有害である。(昭和 31 年 11 月寄稿)

黒鉛るつぼ内の鉄鋼試料の測温*

米 田 登**

TEMPERATURE MEASUREMENT OF IRON AND STEEL SAMPLES IN A GRAPHITE CRUCIBLE FOR GAS ANALYSIS

Noboru Yoneda

Synopsis:

For the purpose of measuring of the accurate temperature of gas extraction in the gas analysis in iron and steel, the effective emissivity of samples was determined. It was found that the emissivity should be calculated approximately by the size of the graphite crucible used in the analysis.

I. 緒 言

鉄鋼における化学変化、特に高温における化学平衡の測定とか、鉄鋼のガス成分の測定などにおいて温度は非常に重要な因子の一つであり、とくに同試料内の酸素または窒素成分の形とか、型とかは、たとえば Table 1 に挙げたような抽出分解温度の僅かな差によって決定しているのでなおさらである。この測定に熱電対温度計、光高温計、輻射高温計、光電管式高温計、色高温計等、種々考案研究されているが、これらのうち熱電対を使用するものを除いては、すべて完全黒体に対する補正、す

なわち測温物質の輻射率なるものが必要である。

従来鉄および鉄合金の輻射率は多くの研究者によつて測定されており、古くは Bidwell¹⁾ (1913) が H_2 中で $1520 \sim 1800^\circ C$ の範囲で測定し鉄の輻射率は 0.36~0.48 なる結果を出している。Bürgress²⁾ (1917) はやはり H_2 中で $1530 \sim 1571^\circ C$ の範囲で測定し 0.37 なる結果を出しつつこの際 C, Ni, Mn などを加えてゆきその 1% 程度までは鉄の輻射率に影響のないことを報

* 昭和 31 年 10 月日本会講演大会にて発表

** 日立製作所中央研究所