鐵鋼中の炭化物の電解分離による研究 (第5報)

セメンタイトのキューリー點におよぼす各種元素の影響*

佐藤 知雄** 西澤 泰二**

Tomo-o Satô and Taiji Nishizawa: Study on Carbides in Iron and Steel by Electrolytic Isolation (Report 5). Effect of Various Elements on Curie Point of Cementite It has long been recognized that Curie point of cementite (Fe_3C) changes due to containing special elements in solid-solution, but little work has been done on the quantitative investigation of this problem. In the present studies, thermo-magnetic experiments were carried out on cementites isolated from various alloyed steels, and the following results were obtained: (1) Curie pt. of cementite (A_0) and the concentration of the third elements ($<M>\%$) in it are related as $A_0(^{\circ}\text{C}) = 215 + p <M>$, where p is determined as follows: Co; 8.7, Ni; 3.7, Cr; -16, Mo; -16, W; -19, Mn; -24, V; -57. (2) The descent of A_0 pt. due to dissolving of Mo, W, V and Ti halts at 186° , 191° , 181° and 213° , respectively. From this results, it is concluded that the solvilities of these elements into cementite are restricted within 1.8% Mo, 1.3% W, 0.6% V and 0.1% Ti (at 700°). (3) Si, Al, S and P slightly lower the A_0 pt. This fact may be taken to prove the possibility of dissolution of these elements into cementite.

(Received May 4, 1956)

I. 緒 言

古くから行われて来た磁気分析法による鐵鋼中のセメンタイトの研究は、セメンタイトの存在量、ならびにそのキューリー點の鋼の組成による變化を、セメンタイトが鐵鋼中に介在したまゝの状態で簡単に測定し得る特長を有しておるので、鐵鋼組織の研究において極めて重要な役割を果して来た。しかしながら、セメンタイトに實際に固溶しておる特殊元素量とキューリー點の變化との間の量的關係は、鐵鋼中よりセメンタイトを分離し、この分離したセメンタイトについて化學分析ならびに磁気分析を行うことによりはじめて究明されるのであり、今日までこの測定は行われておらない。また、セメンタイトの特殊元素含有量とキューリー點との關係が確定されたならば、逆に、キューリー點の測定値から、セメンタイトに對する特殊元素の固溶量を推定し得るであろう。

本研究においては各種の特殊鋼から電解分離したセメンタイトの化學組成を決定し磁気分析を行つて、(1) セメンタイトのキューリー點におよぼす各種元素の影響を定量化し、さらにこの結果を應用して、(2) セメンタイトに對する W, Mo, V などの固溶限を明らかにした。

II. セメンタイトの磁気分析法

セメンタイトの磁気分析には、Fig. 1に示すときスプリング型磁気天秤を使用した。電解的に分離した粉末狀試料 (0.3 g) をバケツ G に填めて、電磁石による不均一磁場 H 内に懸垂すれば、試料はその帶磁率に比例した力で下方に引き下げられる。D は凹面鏡であつて、檢針 E の尖端と凹面鏡との距離をその焦點距離の 2 倍とすれば、檢針 E

の等大倒立の虚像を影ずるから、この虚像檢針の尖端と實物檢針の尖端とが接し合うごとくに、補償ソレノイド B に流れる電流を調整して軟鐵片 C を引き上げれば、試料は常に定位置、定磁力内にあり、この時補償ソレノイドを流れる電流は試料の帶磁率にほぼ比例した値を示すことになる。石英管 F 内を真空 (10^{-2} mmHg) とし、試料を加熱しながら以上の操作を行つて、試料の磁化の強さと温度との關係を測定した。

- A : helical spring
- B & C : Compensation solenoid and soft iron piece
- D : concave mirror.
- distance between C & E is 2-times of the focal distance
- E : zero point indicator
- F : silica tube
- G : silica bucket contained samples
- H : non-uniform magnetic field

Fig. 1 Scheme of spring balance for magnetic analysis

III. セメンタイトのキューリー點におよぼす各種元素の影響

實驗素材として Table 1 に

示すとき特殊元素 (Ni, Co, Mn, Cr, Mo, W, V, Ti, Si, Al, S, P) をそれぞれ單獨に含有する 0.6~0.8% C 鋼を熔製した。これを Mn, Cr, Mo, W, V, Ti 鋼においては 700° に 50 hr, Ni, Co, Si, Al, S, P 鋼においては 700° に 1 hr の焼鈍を行つて平衡組織とし

た後、炭化物を電解分離⁽¹⁾、さらに、これらの炭化物について化學分析⁽²⁾ならびに前記の裝置による磁気分析を行

** 東北大學工學部金屬工學科

* 1956 年 4 月本會東京大會に發表

(1) 佐藤, 金子, 西澤, 本誌, 19 (1955), 366.

(2) 佐藤, 西澤, 本誌, 19 (1955), 386.

つて、セメンタイトのキューリー点 (A_0 点) におよぼす各種元素の影響を明らかにした。

Table 1 Specimens for the determination of effect of alloying elements on Curie pt. of cementite

No.	C (%)	Element (%)	No.	C (%)	Element (%)
1	0.68	(Si 0.13)	21	0.72	W 0.29
2	0.65	Ni 2.06	22	0.69	W 0.61
3	0.71	Ni 4.17	23	0.69	W 1.03
4	0.67	Ni 5.83	24	0.67	W 1.52
5	0.64	Co 4.06	25	0.64	V 0.03
6	0.70	Co 8.16	26	0.68	V 0.09
7	0.75	Mn 0.19	27	0.75	V 0.21
8	0.63	Mn 0.63	28	0.66	V 0.33
9	0.67	Mn 1.01	29	0.69	V 0.78
10	0.70	Mn 1.40	30	0.69	Ti 0.07
11	0.66	Cr 0.22	31	0.63	Ti 0.48
12	0.73	Cr 0.65	32	0.80	Ti 0.62
13	0.69	Cr 1.23	33	0.69	Si 0.69
14	0.64	Cr 1.60	34	0.63	Si 1.83
15	0.63	Mo 0.11	35	0.60	Al 0.31
16	0.66	Mo 0.20	36	0.66	Al 0.98
17	0.71	Mo 0.32	37	0.73	S 0.49
18	0.69	Mo 0.41	38	0.67	S 0.97
19	0.68	Mo 0.72	39	0.77	P 0.33
20	0.71	Mo 1.17	40	0.71	P 1.01

1. Cr, Mn の影響^{(3)~(7)}

Fig. 2 は Cr 鋼中より分離したセメンタイト (θ 相) の磁気分析曲線であつて、圖中の各曲線に附記した數直は、それぞれのセメンタイトの含有する Cr 量ならびにキューリー点の測定直である。Cr はセメンタイトに多量に固溶する元素であるが⁽²⁾、Cr 固溶量の増加に伴つて、セメンタイトの飽和磁氣の強さは減少し、同時に A_0 點は著しく降下して終には室温以下に達する。Mn の影響も Cr の場合と同様の傾向にあることは、Fig. 3 に示した Mn 鋼中より分離したセメンタイトの磁気分析曲線に明かである。こ

Fig. 2 Magnetic analysis curves for cementites containing Cr

れらの結果から、セメンタイトに固溶しておる Cr ならびに Mn 量 (一般に $<M>$ %) を以て示す。たゞし M は金屬

Fig. 3 Magnetic analysis curves for cementites containing Mn.

Fig. 4 Effect of Mn and Cr on Curie pt. of cementite.

元素を表わす) と A_0 點の降下とを圖示すれば、Fig. 4 に見るごとくほぼ比例の關係にあり、次式のごとくに表わし得る。
 $A_0(^{\circ}\text{C}) = 215 + p <M>$
 こゝに 215° は純セメンタイトの A_0 點、 p はセメンタイトに固溶する各種元素 1% に対する溫度變化である。

なお、Fig. 4 より Cr に對する p の値は -16, Mn は -24 であることが知られる。

2. Co, Ni の影響⁽⁵⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾

Co ならびに Ni がセメンタイトに固溶すれば、Figs. 5, 6 に示した磁気分析曲線に明らかなごとく A_0 點は上昇する。

Fig. 5 Magnetic analysis curves for cementites containing Co.

セメンタイトの Co, Ni 含有量と A_0 點との關係は Fig. 7 のごとくであつて、前式 p の値は Co は +8.7, Ni は +3.7 である。

(8) A. Michel, J. Drain, Rev. Métal., 49 (1952), 114.

(9) R. Bernier, Ann. Chim., 12 (1951), 104.

(3) P. Chevenard, A. Portevin, Rev. Métal., 22 (1925), 357.

(4) 村上, 初田, 鐵と鋼, 18 (1932), 399.

(5) A. Portevin, P. Bastien, L. Guillet, Compt rend, 208 (1932), 346.

(6) A. Rose, W. Fisher, MKWIE, 21 (1939), 133.

(7) F. Wever, K. Mathieu, MKWIE, 22 (1940), 9.

3. V, Ti の影響

V がセメンタイトに固溶すれば、 A_0 点は急激に降下す

Fig. 6 Magnetic analysis curves for cementites containing Ni.

Fig. 7 Effect of Ni and Co on Curie pt. of cementite

る。しかし前式 p の値は -57 となる。

しかしながら、Fig. 8 ならびに Fig. 9 に見るごとく、ある一定量以上の V を鋼に添加しても、 A_0 点は一定温度 (181°) を保つて、これ以下には

Fig. 8 Magnetic analysis curves for carbides isolated from V-steels.

降下しない。これはセメンタイトに対する V の固溶限が存在し、これ以上添加された V は非強磁性炭化物 V_4C_3 を形成することによるのである。

以上の結果を應用すれば、セメンタイトに対する V の固溶限 (700° 焼鈍状態における) を推定することが可能である。すなわち、 A_0 点の降下が停留する臨界の V 固溶量は、700° における V の固溶限と考えられるから、上式の左邊に 181° を代入すれば、0.6% V と推算される。

Ti の場合にはセメンタイトに対する固溶限がさらに少いから (推定 0.1% Ti)、微量の添加によつて直ちに飽和して TiC を形成するために、 A_0 点は一定温度 (213°) 以下には降下しない。Fig. 10 は Ti 鋼より分離した炭化物の磁

気分析曲線を示したものである。

4. W, Mo の影響

W ならびに Mo がセメンタイトに固溶すれば、 A_0 点は

Fig. 9 Effect of Mo, W, V and Ti on Curie pt. of cementite.

降下する。それらの p の値は、W に対して -19, Mo に対しては -16 となる。しかし、前述の V, Ti と同様にセメンタイトに対する固溶限が少く (1.3% W, 1.8% Mo と推算される)、これ以上添加された W, Mo は特殊炭化物を形成するから、 A_0 点は一定温度 (191° ならびに 186°) 以下には降下しない (Fig. 9 参照)。なお、この場合形成される特殊炭化物は、 $M_{23}C_6$ 型の強磁性

Fig. 10 Magnetic analysis curves for carbides isolated from Ti-steels.

Fig. 11 Magnetic analysis curves for carbides isolated from W-steels.

炭化物であるために、⁽¹⁰⁾ Fig. 11 ならびに Fig. 12 に見るごとく、W 鋼より分離した炭化物の磁気分析曲線には A_0 点の他に $(Fe, W)_{23}C_6$ のキューリー点 (305°) が現れ、また Mo を含有する場合は、 $(Fe, Mo)_{23}C_6$ のキューリー点 (316°) が現れる。

Fig. 12 Magnetic analysis curves for carbides isolated from Mo-steels.

5. Si, Al の影響

従来、Si はセメンタイトに全く固溶せず⁽¹²⁾⁽¹³⁾、 A_0 点に影響を与えない⁽¹¹⁾⁽¹⁴⁾とされて来たのであるが、Fig. 13 に

Fig. 13 Effect of Si on Curie pt. of cementite.

示したごとく、鋼の Si 含有量の増加とともに、電解残渣中の Si 量が増加し、 A_0 点は僅かに降下することが認められた。残渣中の Si 量は、塩酸法によつて分離した電解残渣を 10% の NaOH によつて充分洗浄したものの Si 分析値であるが、鋼中の

非金属介在物の一部はセメンタイトとともに、この中になお残存しておるものと推察されるから、セメンタイトに實際固溶しておる Si 量とは確言し難い。しかしながら、鋼の Si 含有量の増加とともに A_0 点が降下するという事実は、Si がセメンタイトに微量ながら固溶すること⁽²⁾を實證するものであり、また、Si が白鑄鐵中のセメンタイトに固溶して黒酸化を促進するとする見解⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾を支持するもの

と考えられる。Al の影響も Si の場合と同様に A_0 点を僅かに降下させることが認められた。

6. S, P の影響

S あるいは P を添加した鋼中より分離した電解残渣 (セメンタイト + FeS あるいは Fe_3P) の磁気分析結果によれば、 A_0 点は僅かに降下することが認められた⁽¹⁸⁾。従つて Si, Al の場合と同様に、これら元素も微量ながらセメンタイトに固溶するものと考えられる。なお、P を添加した試料においては、 A_0 点の他に Fe_3P のキューリー点 (418°) が現れた。Fig. 14 はこの場合の磁気分析曲線である。

Fig. 14 Magnetic analysis curves for residues isolated from P-steels.

V. 総 括

セメンタイトのキューリー点 (A_0 点) が特殊元素の固溶によつて昇降する現象は古くから知られておるが、實際固溶量とキューリー点の變化を定量的に決定した研究は従来行われていない。本研究においては、各種の特殊鋼中より電解的に分離したセメンタイトについて、磁気分析ならびに化学分析を行い、以上の関係を明らかにした。

(1) A_0 点におよぼす各種元素の影響は次のごとくである。

- (i) Mn, Cr はセメンタイトに固溶して A_0 点を下げ、終には室温以下にまで降下させる (Fig. 4).
- (ii) Co, Ni は A_0 点を上昇させる (Fig. 7).
- (iii) Mo, W, V, Ti は A_0 点を下げるが、ある固溶量で飽和し、特殊炭化物を形成するために、 A_0 点は一定温度以下には降下しない (Fig. 9).
- (iv) Si, Al, S, P はいずれも微量ながらセメンタイトに固溶して A_0 点を下げる (Fig. 13).

(2) セメンタイトに固溶しておる特殊元素量 ($<M>$ %) と A_0 点との関係は、次式によつて表わし得る。

$$A_0(^{\circ}C) = 215 + p <M>$$

p は各元素について次の値である。

Co: 8.7, Ni: 3.7, Cr: -16, Mo: -16, W: -19,
Mn: -24, V: -57

(18) J. Drain, A. Michel, Rev. Métal, **49** (1952), 585.

(10) 佐藤, 西澤, 大橋, 1956 年 4 月本會 東京大會に発表

(11) 本多, 村上, 東北理科報告, **12** (1923), 257.

(12) W. S. Owen, JISI, **167** (1951), 117.

(13) W. S. Owen, B. G. Street, JISI, **172** (1952), 15.

(14) 茨木, 奥村, 本誌, **19** (1955), 226).

(15) 澤村, 鐵と鋼, **11** (1925), 891.

(16) 五十嵐, 大平, 堀籠, 本誌, **B-14** (1950), No. 3, 23.

(17) 佐藤, 金子, 西澤, 本誌, **19** (1955), 445.

(3) Mo, W, V, Ti 鋼において, A_0 點が一定温度となる
臨界の Mo, W, V, Ti 含有量より, セメントタイトに對する固
溶限 (700° における) を推定すれば, 次のごとくである.

$(\text{Fe, Mo})_3\text{C} < 1.8\% \text{Mo}$, $(\text{Fe, W})_3\text{C} < 1.3\% \text{W}$

$(\text{Fe, V})_3\text{C} < 0.6\% \text{V}$, $(\text{Fe, Ti})_3\text{C} < 0.1\% \text{Ti}$

終りに臨み, 實驗上助力された工學士相原精一君に感謝
の意を表する.