含 Ti 高保磁力アルニコ磁石の硫黄添加による 結晶異方化について*

渡辺誠一郎** 鎌田良夫** 近松信也**

Seiichiro Watanabe, Yoshio Kamata and Shinya Chikamatsu: Effects of S Addition on the Columnar Crystallization of Ti Containing Alnico Type Magnet Alloys with High Coercive Force.

For Alnico magnet alloys containing Ti, especially Alnico 7 and Alnico 8 containing 5% Ti, it has been extremely difficult to columnize or coarsen the crystals owing to the reciprocal action between Al and Ti. In view of the fact that Al and Ti are used as an excellent deoxidizer or denitrizer and their gases as fixers in steel making, the authors considered the necessity of investigating the effects of N_2 and O_2 gases which are presumably generated during the melting of Alnico magnet alloys containing a large quantity of these two elements. In effect, it was confirmed that the content of N_2 gas in other Alnico magnet alloys increased with an increase of the Ti content. It seems that these gases act on Al and Ti, and in the presence of Al, Ti can easily form compounds with these gases; the compounds induces a fine crystallization of Ti-containing Alnico magnet alloys. An attempt was made to eliminate the influence of these gases constitutively and succeeded in columnizing and coarsening the crystals of the abovementioned magnet alloys by a single or combined addition of one or more elements, not only S but also some elements coherent to S.

The amount of N_2 and O_2 gases decreased and the columnar crystals became longer as the S content increased.

(Received March 4, 1965)

I. 結 言

1000 Oe を越す高保磁力を有する 鋳造磁石として、アルニコ 7 および 8 を挙げることができる。しかしこれらの磁石材料は 5% Ti を含むため結晶が微細化し、工業的には飛躍的な磁性の向上がなされていないのが現状である。実験室的には Luteijn ら⁽¹⁾ がチョコレートスキ法によつて得たアルニコ 8 の単結晶から、残留磁束密度 B_r : 11500 G, 保磁力 H_c : 1350 Oe, 最大エネルギー積 $(BH)_{max}$: 11 M·G·Oe なる特性を報告している。しかしこれは非常に厳選された原料を使用し、アルゴン雰囲気中の注意深い溶製によりはじめて可能なものであり、通常の大気中溶解では多量に含まれる Ti が Ti 化合物をつくりやすく、これが結晶核の作用をして結晶が微細化するといわれている。これに対して Wright ら⁽²⁾ は Al と Ti の量的関係から Ti を多量に含有しても、相対的に Al が減少すれば結晶成長が可能であることから Ti 化合物説のみではこの現象を説明するのは困難であるとして、さらに結晶微細化現象を凝固過程における固液界面の熱の流動理論(current theory)⁽³⁾ で説明を試みている。

著者らは含 Ti アルニコ磁石合金の結晶成長について数

年来研究してきたが、硫黄をはじめとする一連の添加元素の単独あるいは複合添加することにより、従来工業的には非常に困難とされていた本合金の柱状晶化を極めて容易に行なうことが可能になった。

極く最近になつて Ti を含むアルニコ磁石合金に対し、硫黄の添加はその結晶粒の粗大化、柱状晶化、ならびに研削性を改良する効果のあることが発表されている^{(4)~(6)}。しかし、いずれもその得られた結果のみを論じており、その理由について詳しくは触れていない。

本報では著者らが独自に開発したこれら添加元素のうちとくに効果的作用を有する硫黄の添加量が、その合金中のガス含有量と、得られた柱状晶の長さにと密接な関係のあることを明らかにし、これらの関係について考察し、二三の知見を得たので報告する。

II. 供試料および溶解方法

8% Al, 14.5% Ni, 24% Co, 3% Cu, 0~5% Ti, 残部 Fe よりなるアルニコ 6 系, 8.5% Al, 18% Ni, 24% Co, 3.3% Cu, 5% Ti, 残部 Fe よりなるアルニコ 7 系, および 7% Al, 14.5% Ni, 34% Co, 4% Cu, 5% Ti, 残部 Fe よりなるアルニコ 8 系磁石合金のそれぞれに 0~5% S を添加して高周波誘導炉にて 3 kg を大気中溶解した。鋳型は端面から強制冷却を行なつた Table 1 のものを用い、

(3) J.W. Rutter and B. Chalmers: Canad. J. Phys., **31** (1953), 15.

(4) 三島, 牧野, 木村, 寺岡: 特公 39-24213 (1964).

(5) Malcolm McCaig: J. Appl. Phys., **35** (1964), 958.

(6) J.E. Gould: Cobalt, **23-June** (1964), 82.

** 日本特殊鋼株式会社 (Japan Special Steel Co. Ltd., Tokyo)

* 1964 年 10 月 本会富山大会に発表; 高保磁力アルニコ磁石の研究 (第 1 報)

(1) A.I. Luteijn and K.J. De Vos: Philips Res. Rep's, **11** (1956), 489.

(2) W. Wright and A. Thomas: Cobalt **13-Dec.** (1961), 24.

注湯し、供試料とした。

表的なもののマクロ組織を **Photo. 1** に示す。

使用した原料は普通市販の電解鉄、金属コバルト、電解

このようにアルニコ 7 および 8 は通常の方法では柱状晶

Table 1 Classification of mold used.

Mold type	Construction of mold		Mold temp. (°C)	Remarks
	Sample size (mm)	Number of mold cavities v.s samples/mold		
A (Hive type)	14 ϕ $\times$ 25 h	16	1200	Shaw's mold, used iron chill plate cooled by water.
B (Hive type)	14 ϕ $\times$ 80 h	16	1200	
C	21 ϕ $\times$ 16 h	18	room temp.	Shell mold, used 5 mm thick iron chill plate.

ニッケル、電解銅、金属アルミ、ブリケットチタンおよび Fe-S で、Fe-S 中の S 量は 29.6% のものである。注湯温度はすべて 1500°C 以上で行なった。

III. 実験結果

1. 結晶状態におよぼす S の添加効果

Wright ら⁽²⁾ の報告によれば、Al および Ti の量的関係が結晶構造に影響をおよぼすといわれており、5% Ti を含むアルニコ 7 または 8 はその Al の含有量から多結晶領域に入るものでこれら材料が柱状晶化するには Al 量を多くとも 4% 以下にしなければならない。Fig. 1 は Wright らの結果を引用し、Ti/Al% と Ti% との関係で示したものである。結晶が柱状晶になるか、多結晶になるかは図中破線の下で別けられる。

Fig. 1 Relation between Ti content and Ti/Al %.

Table 2 Chemical composition of samples used for confirmation of Wright's results and the grain structure (wt%).

Sample	Co	Ni	Cu	Al	Ti	Fe	Grain structure	Remarks
a	22.80	14.43	3.23	7.61	0.10	bal.	columnar	Casting temp. 1550°~1600°C
b	23.50	14.73	3.23	5.47	tr.	〃	columnar	
c	24.40	15.03	3.35	3.86	tr.	〃	columnar	
d	21.80	14.03	3.15	7.56	0.99	〃	semi-columnar	
e	22.90	14.43	3.29	5.81	0.93	〃	columnar	
f	22.90	14.73	3.08	4.14	0.93	〃	columnar	
g	21.10	13.73	3.03	7.16	2.93	〃	equi-axed	Mold type : C
h	21.40	13.93	2.92	5.54	4.86	〃	equi-axed	
i	22.30	14.13	3.10	3.96	3.50	〃	columnar	
k	20.90	13.93	2.84	8.30	4.50	〃	equi-axed	
l	21.50	14.30	3.00	5.49	4.70	〃	equi-axed	
m	22.50	14.41	3.28	3.90	4.86	〃	columnar

Photo. 1 Typical macro-structures of samples used for the confirmation of Wright's results.

著者らも Table 2 の成分によつて確認実験を行ない同様の結果を得た。Fig. 1 にその結果を併記したが、その代

化しがたいが、さらに同図上に著者らの実験から得られた結晶状態を同様の関係において記載した。すなわちアルニ

コ 6, 7 および 8 系の組成のものに 0~5% S を添加し, 柱状晶と多結晶とに分類したものである。なおこの分類は試料を縦割し, その破面の状態をもとにしたものである。

S 無添加のものは 1200°C 高温焼成鋳型に注湯した場合でも柱状晶は認められないが, S 添加のものは添加量の多少にかかわらずほとんどすべて柱状晶が認められ, Wright らの示した境界線(図中破線)が大巾に下方にずれてくる。

アルニコ 8 系磁石に S を添加したものと無添加のものとの代表的な結晶状態を Photo. 2 に示す。

(a) with 0.223% S (b) without S

Photo. 2 Typical macro-structures of samples used for comparison of grain structure in the case (a) with S, (b) without S.

2. S 量と結晶の長さとの関係

Table 3 の中, B 鋳型を使用した S 添加試料を縦割し, 冷却端面を基準にしてそれぞれの柱状晶部分の長さを測った。またこの際, 柱状晶の長さは鋳型の温度と注湯温度の相互影響を受けると考えられるので, 鋳型を一定温度 1200

はほぼ一定であるので S 量の多いほど得られる柱状晶の長さは長く, また注湯温度の高い方が結晶成長性もよい傾向がみられる。

Fig. 2 Effects of S and casting temp. for growth of columnar crystals.

3. N₂, O₂, H₂ ガス含有量におよぼす S の影響

Ti を含むアルニコ系磁石材料について上記ガス量を測定した報告はまだなされていないように思われる。

著者らはまず Table 4 に示した 0~5.35% Ti を含むアルニコ系磁石合金について N₂ ガスの化学分析を行ない T

Table 3 Chemical composition of samples used for the relationship between Ti/S and the length of columnar crystals, and for gaschromatoanalysis.

Sample No.	Co	Ni	Cu	Al	Ti	S	Fe	Length of crystal (mm)	Remarks
4*	32.60	14.40	4.70	7.20	5.65	0.720	bal.	—	Mold type: A
10*	31.40	13.53	4.50	6.95	5.25	0.485	"	—	
20*	31.80	14.23	4.50	8.33	4.94	0	"	0	Mold type: B
21	31.80	14.33	4.52	6.03	4.86	1.57	"	61	Casting temp.: 1600°C Mold type: B
27	31.20	14.14	4.56	7.02	4.94	0.26	"	44	
28	31.60	14.30	4.50	7.20	4.90	0.185	"	52	
36*	30.00	14.09	4.90	7.37	4.90	0.148	"	49	
39	30.60	14.23	4.60	7.01	4.94	0.152	"	52	
40	30.60	14.34	4.34	6.62	4.94	0.118	"	50	
41	31.20	14.23	4.34	6.52	4.86	0.106	"	47	
67	30.60	14.23	4.42	7.16	4.86	0.152	"	47	
70	31.20	14.38	4.00	6.21	4.94	0.170	"	41	
72	36.80	14.08	4.94	6.48	4.94	0.167	"	45	
75	30.60	13.94	4.10	7.20	5.00	0.323	"	57	
26*	30.60	14.04	4.56	7.42	4.80	0.194	"	43	Casting temp.: 1550°C Mold type: B
37	29.60	13.90	4.64	7.02	4.86	0.327	"	49	
38*	30.00	13.90	4.56	7.32	4.86	0.338	"	53	
156	34.00	13.00	3.92	6.62	4.68	0.102	"	40	
29*	31.20	14.23	4.64	7.74	4.86	0.084	"	15	Casting temp.: 1500°C Mold type: B
31	31.20	14.23	4.56	7.70	4.86	0.190	"	39	
32	30.60	14.14	4.50	7.42	4.86	0.181	"	46	
33	30.60	14.62	4.56	7.47	4.35	0.260	"	48	

* : Samples used for gas analysis.

°C とし, 注湯温度のみを変化させて Ti/S と結晶長との関係を調べた。Fig. 2 にその関係を示す。Ti 量および Al 量

量に対する N₂ ガス量との関係を求め, その結果を同表にあわせ記載した。大気中にて溶製する際, 溶鋼中に添加さ

れる Ti が大気中の窒素と化合して Ti 窒化物を形成するならば溶鋼中に含まれる N_2 ガス量は Ti 量および、Ti 添

のアルニコ 5 については、酸素 0.026 wt%，窒素 0 wt% が得られ、酸素量はアルニコ 8 とそれほどの差はないが、

Table 4 Chemical composition of samples used for chemical analysis of N_2 gas.

Sample No.	Co	Ni	Cu	Al	Ti	N	Fe	t^* (mm)	Remarks
8028	14.40	24.42	4.15	13.76	0	0.014	bal.	—	
8029	14.60	24.30	4.08	11.93	0.53	0.019	"	3	
8030	14.40	24.09	4.00	11.47	1.02	0.021	"	5	
8031	14.20	24.17	4.00	11.94	1.52	0.018	"	4	
8032	14.40	23.58	4.00	11.66	2.03	0.018	"	4	
8033	14.10	23.63	3.85	11.24	2.67	0.017	"	4	
8034	14.10	23.44	3.85	11.65	5.35	0.066	"	6	

t^* (mm): Lost time from Ti addition to pouring out.

加後の溶鋼と大気との接触状態、または出鋼までの時間に関係してくると思われる。しかし同表の結果では N_2 ガス含有量は Ti 量に対し比例的には増加していない。

1% Ti¹までは徐々に増加するが、1% を越えると逆に若干減少の傾向をみせ 5% Ti 付近ではまた急激に増加してくる。この変化は Ti 添加後出鋼までの時間を考慮しても変わらない。しかし、いずれにしても 5% Ti 量の付近では多量の N_2 ガスを含有することはこれからも認められる。

つぎに Table 3 に * 印で示した数種のアルニコ 8 系試料について、S 量とガス量の関係を求め Fig. 3 に示した。

Fig. 3 Relation between S content and 3 kinds of gas: O_2 , N_2 and H_2 , analyzed by gas-chromatograph.

これらのガス分析はガスクロマトグラフによつて行なつた。アルニコ磁石合金のような高合金材料をガスクロマトグラフで分析することには若干の問題があるかも知れない。それは Al または Ti などが分析装置内部に蒸着し、一度抽出されたガスがそれら蒸着物に吸着または吸収される懸念があるからであるが、相対的な比較値としてはかなり信頼できるものと思われる。

Fig. 3 に示すようにアルニコ 8 の場合、S 量が增大すると酸素、窒素の量は減少するが水素は微量のためかほとんど変化しない。また同様の方法によつて分析した S 無添加

窒素は非常に少ない。

Fig. 3 の結果と Table 4 の化学分析値で窒素の値が 1 桁異なっているが、これは分析法、試料の成分などの相異に帰因するものと考えられ、このことについての詳細は後日報告する予定である。

4. 窒素、酸素ガス含有量と結晶長との関係

Fig. 4 は Table 3 に示した * 印試料の中、B 鋳型の高さ 80 mm のものについて N_2 , O_2 ガス量と結晶長との関係を示したものである。鋼中に含まれる N_2 ガス量の減少に伴ない結晶の長さは伸長する。また O_2 ガス量についても同様の結果が得られた。

Fig. 4 Effects of N_2 and O_2 gases for length of columnar crystals.

IV. 考 察

アルニコ 7 および 8 のように Ti を多量に含む磁石合金は通常の溶製方法では微細な結晶となり、結晶を成長させて磁気特性を向上させるには非常な困難を伴うと考えられていたが、著者らは S を添加することにより通常の大気中溶解でも結晶の成長が容易になることを見出した。

S の添加によつてアルニコ 8 の結晶が成長するということは非常に興味ある事実であり、結晶成長の要因について考察してみた。

製鋼の分野では鋼中に含まれるガスの影響が重要視さ

れ、それについて多くの報告がなされているが、その中で Al および Ti は製鋼反応においてともに優れた脱酸、脱窒剤、あるいは O_2 , N_2 ガスの固定剤とされている。アルニコ 7 および 8 には多量の Al, Ti が含まれているので当然このガスとの関係を無視することはできない。

ガス分析の結果から S を含まない場合、若干の変動はあるが、窒素の量は 5% Ti になると Ti 無添加に比べ約 4 倍も増加している。これは溶解中に大気中の窒素が Ti とともに溶鋼中に入り込むためであろうと考えられる。他方、S を含む場合には S 量の増加にしたがつて検出されるガスの量は減少し、またこれにともなつて結晶の伸びが大きくなってくる。これは S の添加が多量の Ti, Al を含む合金に対しても鋼中の N_2 , O_2 ガスを減少させる効果があり、この両ガス量減少の溶解中における直接、または間接作用により結晶核となるべき Ti 化合物の生成量が減少するためと考えられる。これは Luteijn ら⁽¹⁾ の説を裏付けるものと思うが、著者らはこの他にも種々の実験を行ない、二、三の知見を得ている。確かに Luteijn ら⁽¹⁾ の説は含 Ti アルニコ磁石合金の結晶成長に関して一面をとらえてはいると思うが、これのみにて本合金の結晶成長を論ずることはできないと考える。その他の要因については後に報告するつもりである。

さて S 無添加の試料は柱状晶が得がたく、他方 S 添加のものは容易に柱状晶になるということは前述の結果から明らかであり、また S 量が多くなるとそれに伴つて酸素、窒素のガス含有量が減少し、得られる柱状晶も長くなるが、ここでこれらがガス含有量の減少がこの種合金の結晶柱状晶化に寄与するものとして、自由晶化から柱状晶化に変わり得るガス含有量の限界はどの程度か、いいかえると、どの程度の S を添加すると柱状晶化に必要な脱ガス効果を見出すかについて考察する。

Fig. 5 は Table 3 の B 鋳型に注湯した試料について $\log (Al \times Ti/S)$ と結晶長との関係について示したものである。

Fig. 5 Relation between length of columnar crystals and $\log (Al \times Ti/S)$.

$Al \times Ti/S$ で表わした理由は Wright ら⁽²⁾ の実験結果から S 無添加の含 Ti アルニコ磁石合金の柱状晶化は Al と Ti の量的関係に左右されるので、S を添加した場合も両者の

関係を考慮するのが妥当であると考えられたからである。

図中各点は注湯温度が $1500^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、またアルニコ 8 の標準組成である 7% Al, および 5% Ti から Al, Ti がはずれている試料もあるのでそれらによると思われるバラツキはあるが、これについて回帰直線を求めると (1) 式が得られる。

$$y = -0.0199x + 3.153 \quad (1)$$

ただしここで x は結晶の長さ (mm), y は $\log (Al \times Ti/S)$ をそれぞれ表わす。

(1) 式で $x=0$ のとき 7% Al, 5% Ti に対する S の値を求めればこの S の値は従来結晶柱状晶化がみられなかつた 7% Al, 5% Ti を含むアルニコ磁石合金中のガス含有量を柱状晶化可能ならしめるまで減少させる S の臨界量の概略を示すものと考えられる。(1) 式からこの S の値を求めると約 0.025 wt% が得られ、この種合金の柱状晶化に対して効果的脱ガス効果を発揮させる S の臨界量がこのあたりにあるのではないと思われる。

他方 Fig. 6 は縦断した試料の冷却端面から 25 mm 部分、半径方向の 1 mm 当りの結晶の数を調べ、 $\log (Al \times Ti/S)$

Fig. 6 Relation between $\log (Al \times Ti/S)$ and number of grain per mm at the part 25 mm from the chilled end. (*- samples: B mold, the others: A mold used, respectively).

に対して表わしたものである。使用した試料の Al, Ti および S の化学分析値を同図に併記した。これから結晶粒の粗大化に効果を見出す S の臨界量をつぎのようにして求めた。

図中各点は Fig. 5 と同様バラツキはあるが、これについて回帰直線を求めると (2) 式が得られる。

$$y = 1.850x - 1.265 \quad (2)$$

ただしここで x は $\log (Al \times Ti/S)$, y は 1 mm 当りの結晶粒の数をそれぞれ示す。(2) 式は実験的に得られた結果であるのでこの場合図中各点の近傍において成立すると考えられる。同図において $Al \times Ti$ を一定とした場合、S 量が少なくなるにしたがつて結晶は細くなるが、 1200°C の B 鋳型を使用し、注湯温度 1600°C の条件で溶製した S 無添加アルニコ 8 の結晶の数、4.43 個/mm が実測から得られている。この値に対応する $\log Al \times Ti/S$ の値を (2) 式

から求め、7% Al, 5% Ti として S の値を計算すると約 0.029 wt% が得られる。このことは約 0.029 wt% 以下では結晶粒上にほとんど効果が現われないということを意味すると考えられる。以上柱状晶の長さから推定した S 臨界量をあわせ考えると、7% Al, 5% Ti を含むアルニコ磁石合金に対して結晶柱状化ならびに結晶粒上に効果を現わす S 量は約 0.025~0.029 wt% 以上ではないかと考えられる。

完全柱状化による磁気特性の向上および S 量と磁気特性との関係については後報する。

V. 結 言

Ti を含むアルニコ系磁石合金の結晶微細化現象に注目し、本合金の結晶微細化は N_2 , O_2 ガスと化合物を作りやすい Al, Ti を多量に含んでいるところから、これらガスの影響ではないかと考え、成分的にこれらガスを減少させることを試みた結果、硫黄添加がより効果的であることが

明らかになった。以上を括めるとつぎのようになる。

(1) S 無添加の場合、Ti 量を増すと鋼中に含まれる窒素量は増加するが 5% Ti 付近での増加は著しい。

(2) S 添加により含 Ti アルニコ磁石合金中の N_2 , O_2 ガス含有量は S 添加量にともなつて減少する。

(3) 含 Ti アルニコ磁石合金の結晶長および結晶粒の大きさは S の増加とともに長く、また大きくなる。これは N_2 , O_2 ガスの減少と密接な関係があり、溶鋼中の Ti 化合物の数が少なくなり、結晶核が減つたためと考えられる。

(4) 鑄型温度を一定にした場合、得られる柱状晶は注湯温度が高いほど長くなる傾向がある。

(5) 7% Al, 5% Ti を含むアルニコ磁石合金の場合、その結晶柱状化ならびに結晶粗大化に効果を現わす S 量は約 0.025~0.029 wt% 以上ではないかと考えられる。

終りに本研究の遂行にあたり多大の御教導を賜つた東北大学名誉教授、村上武次郎先生に厚く御礼申し上げる次第である。