含 Ti アルニコ合金融体の粘性と結晶構造の 関係について*

鎌 田 良 夫** 近 松 信 也**

Yoshio Kamata and Shinya Chikamatsu : On the Relation between the Grain Structures and the Viscosities of the Molten Alnico Alloy Containing Ti. The presence of Ti-compounds with N_2 and O_2 gases in the molten Alnico magnet alloy containing Ti was supposed to refine the alloy crystals. However, since densities of these Ti compounds are lower than those of the molten Alnico alloys, there seems to be the tendency to rise to the molten surface. In effect, however, these compounds are observed in large quantities in the molten Alnico alloy with Ti involves a probably due to the high viscosity of the molten alloy under the existence of Al. The viscosity of Alnico 8 with the variation of Ti and Al contents, or S addition effective for the columnization of the alloys are investigated in this paper. As a result, the viscosity of molten base alloys (Fe, Co, Ni, Cu) tended to increase in direct proportion to Al contents, and that at 7% and 8% Al corresponds to about 0.035 poise, about 2.3 times that of the Al free base alloy. With increase of the Ti addition, the maximum corresponding to 0.071 poise exists at 2% Ti and decreases with further Ti addition. The viscosity at 7% Al and 5% Ti corresponds to about 0.05 poise. The boundary between the equi-axial and the columnar regions, indicated by Wright et al., has a close bearing upon the alloy viscosities with Ti. Within the range of Al and Ti contents corresponding to less than 0.04 poise, the columnization is possible. S additions after Al and Al, Ti additions lower the viscosity almost in the same way as the Al free base alloy. Such complicated viscosity variations after Al, Ti and S additions are considered due to the transformation of alumina and Ti compounds changes in the volume ratio of these compounds.

(Received August 6, 1965)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾までに 硫黄添加により Ti を多量に含むアルニコ磁石合金の結晶柱状晶化が容易に可能となり、結晶方位規制にともない磁気特性上に飛躍的改善がみられたことを明

らかにした。さらにその柱状晶化が可能となつた機構として硫黄添加により合金中の O_2 および N_2 ガス含有量の減少が主因をなしていると考えられることを述べた。Luteijn ら⁽²⁾は含 Ti 本系合金の結晶微細化は溶鋼中に含まれる O_2 および N_2 ガスとの Ti 化合物が結晶核的作用をなすため

** 日本特殊鋼株式会社研究所 (Japan Special Steel Co. Ltd., Research Laboratory, Tokyo)

* 1965 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 鎌田, 近松: 本誌, 29(1965), 782.

(2) A.I. Luteijn and K.J. de Vos: Philips Res. Rep., 11 (1956), 489.

であろうと述べている。しかしこれら Ti 化合物の密度は **Table 1** に示すごとくアルニコ磁石合金融体の密度(約 7g/cm³)

Table 1 Densities of Ti compounds with N₂ and O₂ gases.

Ti compounds	Density (g/cm ³)
TiN	5.43
TiO	5.8
Ti ₂ O ₃	4.48
Ti ₃ O ₅	4.29
TiO ₂ (Rutile)	4.27

cm³) より小さく、湯の表面に浮上する傾向があると考えられるが、実際には溶鋼中に多量に存在する。一方、Al 量が少なければ Ti を多量に含んでも柱状晶が得られるという Wright ら⁽³⁾の実験事実があり、これら Ti 化合物が溶鋼中に残留する現象は Al を含むための本系合金融体の粘性が高いことに関係があるのではないと思われる。

本報では本系合金の粘性変化を Al と Ti の量的関係および硫黄添加前後について調べ、含 Ti アルニコ磁石合金の柱状晶化機構を究明する一環として、二、三明らかにしたところを報告する。

II. 実験装置および実験方法

Fig. 1 に示したとき堅型エレマ炉を用い、粘性測定に供した試料はすべて内径 20 mmφ、長さ 120 mm の焼結ア

Fig. 1 Erema furnace used.

ルミナタンマン管中でそれぞれ 150 g 溶製した。その配合成分を **Table 2** に示す。粘性測定法には従来知られているいくつかの方法があるが、本報では **Fig. 2** に示したとき定格電圧 3V のマイクロモーターを使用、その回転起動電流が負荷によって変化することを利用したものであ

る。モーターの回転軸には同図に示したごとく外径 6 mmφ、長さ 150 mm、重さ 6.0 g のアミナ耐熱管を連結してあ

Table 2 Composition of samples (wt%).

Sample No.	Base alloy				Additions		
	Fe	Co	Ni	Cu	Al	Ti	S
1	35	35	15	3	7	5	0.3
2	35	"	"	"	7	5	0.3
3	36	"	"	"	7	4	—
4	34	"	"	"	7	6	—
5	38	"	"	"	4	5	—
6	34	"	"	"	8	5	—
7	34	"	"	"	3	10	—
8	35	"	"	"	2	10	—
9*	33	"	"	"	4	(10)	—
10	41	"	"	"	4	2	—
11	39	"	"	"	6	2	—
12	37	"	"	"	5	5	—
13	34	"	"	"	7	2+2+2	—
14	35	35	15	3	7	0.3	5

* Oxidation after Ti addition was too remarkable to measure the viscosity.

Fig. 2 Micro-motor viscosity detector.

る。この先端部分を融体湯面に垂直に挿入し、マイクロモーター端子電圧を徐々に高めて回転起動せしめ、起動直前の電流を求める方法である。かかるマイクロモーターを粘性測定器として使用するには、まず、同モーターの回転起動電流増分が粘性係数とどのような関係にあるかを知る必要がある。**Fig. 3** は同図に併記した粘性の既知なる 4 物質:

Fig. 3 Relation between starting current increment of micro-motor and viscosity.

Al, Hg, Pb, Cu について測定したマイクロモーター起動電流増分と粘性係数との関係を示したもので、両者の間には(1)式に示されるごとく簡単な比例関係があることを確

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

認した。

$$\Delta i = 78.3 \times \eta \quad (1)$$

ただし, Δi : マイクロモーター起動電流増分 (mA)

η : 粘性係数 (poise)

この直線的 比例関係を利用して Table 2 に示した アルニコ合金融体の Al, Ti, S それぞれの添加過程における粘性測定を行なった。この際, 注意を要することはマイクロモーターの起動電流はその構造から負荷の変化に対して敏感であり, 測定に当っては被測定体の粘性以外の外部条件を可能な限り同じくする必要がある。この場合, 考えられる外部条件の相違は被測定体の密度の相違からくるモーター回転軸にかかる浮力の相違であり, 測定に当ってはこの点を考慮した。また添加物添加後の攪拌は十分行ない, 測定温度はすべて 1500°C で, 雰囲気は大気中で行なった。なお以下の図において粘性の単位は Fig. 3 にもとづき poise で表わした。

III. 実 験 結 果

1. Al 添加量に対する粘性の変化

Fig. 4 は Fe, Co, Ni, Cu の 4 元系に 0~8% まで Al を

Fig. 4 Variations of alloy viscosities against Al contents.

変化せしめて添加したときの粘性の変化を Table 2 に示した全試料について表わしたものである。Al 添加前の 33~41% Fe, 35% Co, 15% Ni, 3% Cu の成分比で溶解した 4 元系の 1500°C における粘性は約 0.015 poise に相当し, Fig. 3 に示した 800°C の Al, 20°C の Hg 単体の粘性とはほとんど同じであるが, これに Al を添加していくと Al 量の増加にしたがって粘性も比例的に増加しており, Σ 法により Al 量と粘性係数との関係を求めると (2) 式で示される実験式が得られる。

$$\eta = 0.275 \times (\text{Al wt \%}) + 1.5 \quad (\text{poise}) \quad (2)$$

アルニコ 5 および 8 の標準成分である 8% および 7% Al

のときの粘性は約 0.035 poise に相当しており, Al 無添加の約 2.3 倍に増加している。

Fig. 5 Variations of alloy viscosities against Ti contents after 7% Al addition.

2. 7% Al 添加後 Ti 添加量に対する粘性の変化

Fig. 5 は Al をアルニコ 8 の標準成分である 7% Al と一定にし, 0~6% の範囲で Ti 量を変化せしめた 5 試料について測定した結果である。同図中●印は Ti を 2, 4, 5, 6% とそれぞれ単独添加したもので, ×印は 2% ずつ Ti を分割添加し, それぞれの添加過程で粘性の測定を行なったものである。Ti 添加の場合, 粘性は Al のような単純増加を示さず, 2% Ti に 0.071 poise 相当の最大値が存在し, この値は 7% Al 添加後の約 2 倍, 4 元合金融体の約 4.7 倍に当るものであるが, 4, 6% とさらに Ti 量を増すと逆に減少する。アルニコ 8 の標準成分である 5% Ti での粘性は約 0.05 poise に相当している。また, 2% ずつ分割添加した場合は単独添加したものの値よりさらに低いが, これは粘性測定中 Ti および Al が酸化し, それを除去して測定したので Al, Ti の成分的ずれが生じたためと考えられる。

3. S の粘性におよぼす影響

Fig. 6 および Fig. 7 はアルニコ 8 の標準成分である 7% Al, 5% Ti を含む場合に 0.3% S を添加したときの粘性の変化を示す。Fig. 6 は 7% Al, 5% Ti 添加後に 0.3% S を添加した場合, Fig. 7 は S の添加順序を変え Al と Ti 添加の中間で加えた場合である。いずれも S を添加すると粘性は急激に低下する。また S 添加により湯の表面の色調は Al および Ti を添加する前の澄んだ状態に戻っており, これは湯面の Al および Ti の酸化物または窒化物の形態に何らかの変化が生じたためではないかと考えられる。

4. 粘性上に現われる Al および Ti の量的関係

Fig. 8 はいままでに述べた粘性の結果を Al と Ti の量的関係について一括, 表わしたものである。測定点が 5% Ti

のところに集中しているが、全体的にはつぎのことがいえるのではないと思われる。

Fig. 6 Effect of S addition on alloy viscosities after Al and Ti additions.

Fig. 7 Variations of alloy viscosities against Al, S and Ti additions, respectively.

Fig. 8 Variations of alloy viscosities containing certain Al against Ti contents.

(1) Al と Ti の量的関係に対してはある組成のところに粘性の最大点が存在する。

(2) その粘性の最大点は Al 量の増加に伴って低 Ti 側に移動し、かつ最大値は大きくなる傾向がみられる。

(3) Al 量が 2~4% の比較的低い範囲では粘性に極小点が存在し、そのときの Ti 組成は約 2~3% の範囲にあるようである。

以上のことから大気中溶解の際には Al と Ti およびこれらと結合しやすい O_2 , N_2 ガスとの間にはかなり複雑な反応が行なわれていることが考えられる。

5. W. Wright らの結果と粘性との関係

Fig. 8 から等粘性を示す Al, Ti 量を求めて画くと Fig. 9 になる。図の破線は Wright らが等軸晶柱状晶に関

Fig. 9 Iso-viscosity curves overlapped on Wright's result which showed equi-axed and columnar regions by the relationship between Ti and Al contents. The upper region of dotted line is equiaxial and the lower columnar.

して Al と Ti の量的関係を示したもので、破線を境界として下側は柱状晶、上側は等軸晶の範囲となつている。この境界線は図からわかるように丁度 0.04 poise 相当の等粘性曲線にほとんど一致している。すなわち Al および Ti を含む合金の場合、0.04 poise 相当の粘性状態以下における Al と Ti の量的関係では柱状晶が得られ、それ以上の粘性状態では擬柱状晶、または等軸晶となつていることが知れる。

IV. 考 察

Al, Ti は本系合金に対し粘性上興味ある変化を示すが、Fig. 4 にみられるごとく Al のみの添加では一次的単純増加を示しており、これは一般には粘度の高い Al_2O_3 が Al 添加量に比例して増すため⁽⁴⁾⁽⁵⁾と考えられる。一方 Fig. 5 においては 2% Ti に粘性の最大が現われるが、この理由

(4) 斎藤, 川合: 鉄と鋼, **38**(1952), 2, p.12.

(5) 児玉, 重見, 堀尾, 高橋: 鉄と鋼, **49**(1963), 1869.

は現在のところ本系合金の Ti 化合物形態分析が困難なため明らかでない。しかし、他の報告^{(6)~(8)}によれば Ti を含む場合の粘性変化はそれに含まれる Ti 化合物の形態に関係するようである。すなわち、TiO, Ti₂O₃ などの低級酸化物、あるいは TiN などの量が増すと粘性は高くなり、TiO₂ が増加すると逆に低くなる傾向があるといわれている。以上はほとんど鋼滓に関する報告であるが、本系合金について得られた結果に対してもこれと同様な考えを導入出来るのではないと思われる。すなわち、2% Ti までは高粘度の低級 Ti 酸化物、あるいは TiN などが多く、さらに Ti が増すと低粘度の TiO₂ の量が増加する傾向になるためではないかと考えられ、この粘性の変化は一に Ti 添加量に応じて生ずる Ti 化合物の形態、あるいはその形態別の量の比率が変わるためではないかと考えられる。

さらに Fig. 9 にみられるごとく Wright らの示した等軸晶、柱状晶領域の境界は粘性と密接な関係がある。これについても Fig. 5 と同様に説明されるのではないかとと思われる。すなわち、Al が比較的少ない場合、Ti 添加により生ずるガスとの化合物は低粘度の TiO₂ が量的に多く、これら密度の小さい Ti 化合物が湯面に浮上しやすい状態となっているのではないかと考えられ、これに対し、Al が多量の場合には低粘度の Ti 化合物よりも高粘度の低級化合物がしやすい条件にあるのではないかとと思われる。したがって溶鋼の粘度も高くなり、これら化合物は密度が小さいにもかかわらず、合金中に多量に残留する結果、結晶成長可能な Ti 量の限界は低く抑えられるのではないかと推察される。これから Ti とガスの化合物が高級になるか、あるいは、低級になるかは Al の量が大きく関係しているものと考えられる。また Fig. 8 の結果についてもほとんど同様なことが考えられる。

本系合金の粘性におよぼす S の影響については Fig. 6 および Fig. 7 に示したごとく S 添加を Al または Al, Ti 添加後のいずれで行なってもはじめの 4 元系のみの粘性状態にまで低下するが、これは Al および Ti のガスとの化合

物の形態に何らかの変化が起ることを意味すると考えられる。この形態変化については S 添加後の湯面の変化および X 線回折⁽⁹⁾ 結果などから S 添加前に生ずる Al₂O₃ あるいは低級、高級 Ti 化合物のほとんどが S 添加により分解されるようである。またこのことは S の結晶柱状効果が、その添加順序に無関係である事実を説明すると思われる。

以上述べたごとく含 Ti アルニコ合金の Al および Ti 添加の際の粘性変化は複雑であり、これはガスとの反応が複雑であることを示唆するものと思われる。さらに S の挙動はいまだ不明な点が多く、今後の研究に期待するところが大きい。

V. 総 括

前報⁽¹⁾までに含 Ti アルニコ合金の結晶柱状化に効果的な S の挙動について種々の検討を加えたが、本報においては引き続きその柱状晶化機構を究明する一環として、粘性上から検討を加えた。

得られた結果を括めるとつぎのごとくなる。

(1) アルニコ 8 標準組成比である Fe, Co, Ni, Cu 4 元系の 1500°C における粘性は約 0.015 poise に相当する。

(2) 上記 4 元系に Al を添加すると添加量の増加に伴なつて粘性も直線的増加を示し、7%, 8% Al のときの粘性は約 0.035 poise に相当し、Al 無添加の約 2.3 倍に増加する。

(3) Al 添加後に Ti を加えるとその粘性は複雑な変化を示す。

(4) S 無添加の場合、柱状晶化が可能な Al, Ti の量的関係は粘性と密接な関係があり、0.04 poise 相当以下ではすべて柱状晶化が可能である。

(5) S 無添加アルニコ 8 の 7% Al, 5% Ti のときの 1500°C における粘性は約 0.05 poise に相当し、粘性上からも等軸晶領域に含まれる。

(6) S 添加により合金融体の粘性は Al, Ti の添加順序に無関係に減少し、柱状晶化に対する効果は変らない。

終りに、本研究を行なうにあたり終始御助言、御教導を賜わ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ます。

(6) 児玉, 重見, 緒方, 堀尾: 鉄と鋼, **48**(1962), 347.

(7) 城本, 恵藤, 奥野: 鉄と鋼, **49**(1963), 1289.

(8) 城本, 恵藤, 奥野: 鉄と鋼, **50**(1964), 359.

(9) 鎌田, 近松, 岡田: 1964 年 10 月本会 富山大会に講演.