

る。而もその際塑性變形が起らない条件にあればその部分は局部分離破壊を起しその破壊面は略平面となる。特にその局部が内部切欠作用を呈するものとすれば第二、第三主應力の発生により局部分離破壊は極めて容易に起り得る。斯様に前者の應力が局部分離破壊を起し、後者の應力が滑り抵抗従つて降伏點を越えない状態にあればこの鋼は局部分離破壊が起るのみで塑性變形は起らず略平面の銀白點狀缺陷となると考えられる。

これに對し降伏點が低く局部分離破壊の進行中に全體に作用する外部應力がその鋼の降伏點を越えたとすると分離破壊面は引張方向即ち第一主應力の方向に對して凹狀に彎曲し Cup 狀となる。この際には一般に分離破壊の進行は前者に比較して小さいと考えられる故 Cup 狀缺陷は餘り大きなものは発生し難いであらう。併し至に對する滑り抵抗と分離抗力の變化の相對的關係から破壊が進行し可成り大きなもの迄擴大し得る可能性はある。但しこの場合には鋼全體の塑性變形による分離破壊面の彎曲は相當大きくなり彎曲面中央部に發生する切線應力は相當大きくなつてその結果分離破壊面の中央の脆弱部に割れを發生するに到る。本報の Fish-eye 狀缺陷は斯様にして發生したものと考える事が出来る。Benneck 及び Müller²⁾ の熔接に於る魚の目の研究に於て熔接の際に Fish-eye が發生する時外部應力が必要であるという證明として初め何等の割れも見られなかつた試験片を引張試験機にかけて flow line の見える所迄引張ると材料中に微細な割れが發生しそれが切斷した際には典型的な

Fish-eye であつたと述べている。而もその論文に見出される顯微鏡寫眞は普通の銀白點の場合の毛割れと異なり口を開いた割れである事が示されていることは筆者の見解を裏づけする實驗事實であると考えている。

IV. 結 語

本報は極軟鋼を酸洗した際に發生する Fish-eye 狀缺陷の發生について考察した結果である。その結果は前報の特殊鋼の酸洗の際に發生した銀白點狀缺陷と形態は著しく異なるものであるが、結局この形態の差は過飽和元素を有する鋼の分離抗力と滑り抵抗の關係に基くものであつて、同一鋼種でも熱處理によつてこの關係は或る程度變化させられると考えられるもので、決してリムド鋼に本質的なものでもなく、鋼中酸素量の差に基くものとも考えられないものである。この關係は次報の結果より更に明瞭になるであらう。(昭 24, 7 月寄稿)

文 献

- 1) 三井三郎: 日本金屬學會誌, 7 (1943), 67, 124, 152.
- 2) W. Kuntze: Z. Metallk. 22 (1930), 20.
- 3) W. Kuntze: Kohäsionfestigkeit. (1932).
- 4) D. J. McAdam, R. W. Clyne: Amer. Soc. Test. Mat. 38 (1938). Part II. 112.
- 5) H. Benneck, F. H. Müller: Tech. Mitt. Krupp. Forsch. 4 (1941), 99.

耐久磁石合金の研究 (IV)

—各種磁石鋼の時効硬化機構に就いて—

(昭和 24 年 4 月本會講演大會講演。註。本論文第 3 報は日本金屬學會分科會報告掲載)

三 島 德 七*・牧 野 昇*

STUDY ON PERMANENT MAGNET ALLOY (IV)

—On the Ageing Mechanism of Various Permanent Magnets—

T. Mishima & N. Makino

Synopsis :—

The ageing mechanism of various permanent magnets: namely, M.K. Steel, Cunifealloy, Kcs-teralloy, Fe-Al-C alloy and Fe-Mn alloy were investigated. From the changes of magnetic properties, hardness, X-ray and Micro-structures by tempering of quenched samples at proper

* 東京大學第一工學部冶金學教室

temperatures, we obtained the following results. (1) In Fe-Mn alloy, the hardened state is caused by the dispersion of austenite in martensite, formed by cold-working. (2) In Köster alloy, the hardening proceeds with the precipitation of the compound and in the maximum hardened state, the precipitation is already completed. (3) In Cunié alloy, the maximum hardened state is obtained after the precipitated 2 phases coagulate. (4) In Fe-Al-C alloy, the primary hardening is caused by the austenite-martensite transformation and the secondary hardening by the precipitation of the double carbide. (5) In M.K. Steel, the precipitation of the 2 phases (α, α') do not occur, and it hardens as the preliminary process of the precipitation. Then the tempering curve of M.K. steel was drawn, and the activation energy of ageing was calculated.

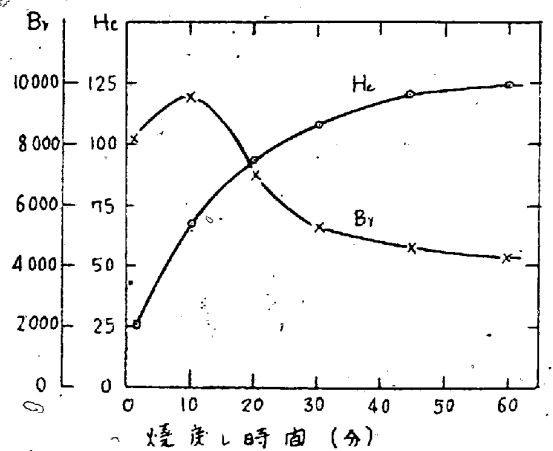
I. 緒 言

時効硬化型磁石合金は 1932 年MK鋼の發明を端緒として、其後幾つかの合金が見出された。その主なるものとしては、Fe-Ni-Al合金(MK鋼)、Fe-Ni-Ti-Co合金(NKS鋼)、Fe-Co-Mo又はW合金(Köster合金)、Fe-Ni-Cu合金(Neumann合金)、Co-Ni-Cr合金(Cu-nico合金)、Fe-W-Cr合金(T.K鋼)、Fe-Mn合金、Fe-Co-V合金(Vicalloy)、Fe-Al-C合金があげられる。何れも焼戻しで時効硬化させる點では同じであるが、其の硬化の機構は必ずしも同じでない。そこで著者等はそれらの中で代表的な合金として、MK鋼、Neumann合金、Köster合金と既に前報に於て發表したFe-Mn合金¹⁾、Fe-Al-C合金²⁾に就いて、その硬化機構を研究した。他の時効型磁石合金も大體上の5つの型の何れかにあてはまるものと考えられる。

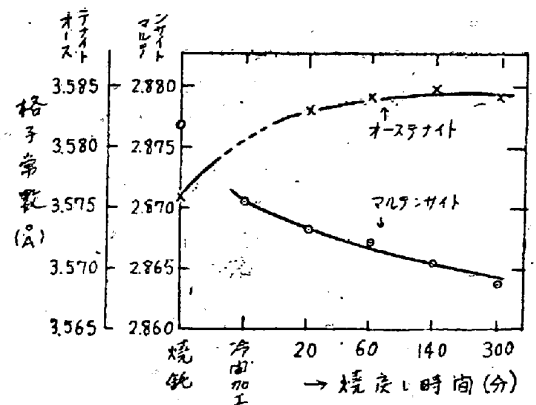
II. Fe-Mn合金

此の合金は戦時中ドイツで見出された無コバルトの高抗磁力合金である。これは Mn 13~15% を含む Mn 鋼で、空冷の状態では無磁性のオーステナイトであるが、これを冷間加工後焼戻しすると磁性が現はれ、しかも相當の抗磁力を持つ冷間加工可能な合金である。

實驗の試料は前報と同じく Mn 15%, Ti 1% を含む鐵合金を用いた。先ず鑄塊を熱間鍛造して 12mm 角とし、これを 6.6mm 角まで冷間壓延し 565°C に焼戻した。此の合金の 565°C に焼戻した場合の磁性の變化を示すと、第1圖の如くなる。即ち抗磁力 Hc は焼戻しと共に上り、残留磁氣 Br は稍や上昇し後に下降する。この過程をX線解析すると、冷間加工のままではβマルテンサイトで、その時は未だ Hc は低いが焼戻しと共にオーステナイトが析出して來ると共に硬くなり、その格子常數の變化を調べると、第2圖の如くなる。即ち鋼の平均成分に比べて濃度變化が起きて、マルテンサイト中の



第1圖 Fe-Mn合金の焼戻しによる磁性の變化



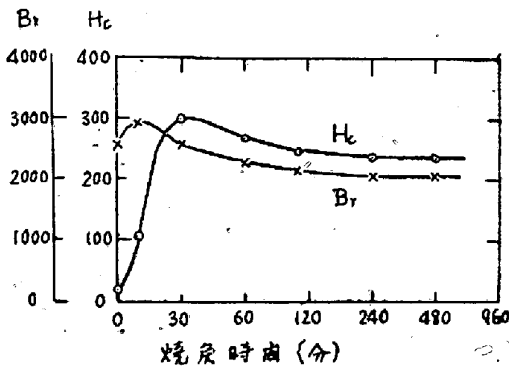
第2圖 Fe-Mn合金焼戻しによる格子常數變化

Mn が貧化して格子常數が減り、オーステナイトは逆に多くなり、W. Schmidt の測定した Mn% と格子常數の關係を参照すると、マルテンサイトの Mn の減少は 3~7%、オーステナイトの Mn の増加は 8~10% であることが判る。この現象は冷間加工したものは内部歪により、原子の移動に対するポテンシャルの山が低くなっているため、焼戻しにより眞の平衡に近づいたものと考えられる。結局この合金の硬化は、冷間加工により出來たマルテンサイトの中に、Mn の多いオーステナイトが分散析出することに依る。この合金と同じ硬化機構を持

つものとして、最近アメリカで出された新合金 Vicalloy があげられるが、Vicalloy については後報に述べる積りである。

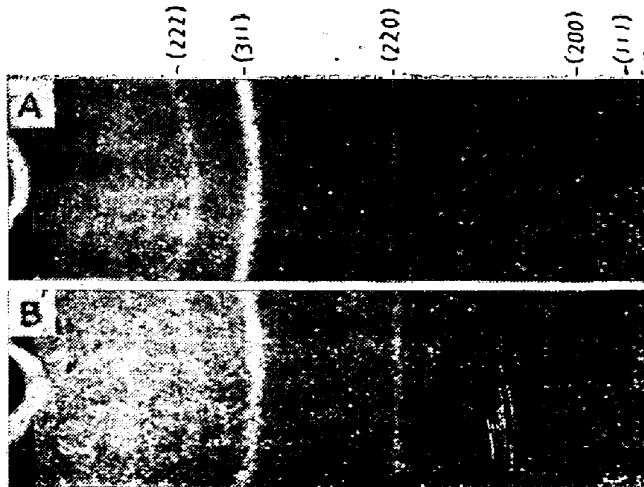
III. Fe-Ni-Cu 合金

Cu 50~70%, Ni 10~30% を含む鉄合金は 500°C~700°C で時効硬化する所の軟質の耐久磁石合金として知られている³⁾。実験試料は電解の Ni, Cu, Fe をクリプトル爐で熔解した。合金成分は Cu 60%, Ni 20%, Fe 20% である。(この試料は分析しなかつたが、ヤム Carbon が入つたらしい)。鑄造試料を 1150°C 30 分加



第3圖 Fe-Ni-Cu 合金の焼戻しによる磁性變化

熱して水焼入れし、これを 690°C に焼戻した。690°C に焼戻した磁性の變化は第3圖に示す如くなつた。即ち Hc は 30 分、Br は 10 分で最高となる。焼戻しに伴ふ X 線寫眞は、寫眞第1に示す通りである。(此の X 線寫眞はデバイシエラー背面反射 S-C 型カメラを用ひ、撮



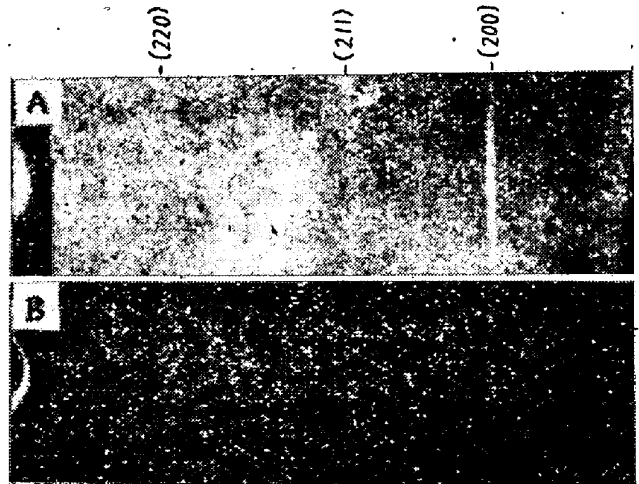
A 焼入のまゝ B 30分焼戻し
寫眞第1 Fe-Ni-Cu 合金のX線寫眞

影條件は、對陰極 Fe, 50 KV, 5 M.A. 1 時間半露出。尙ほ以下の X 線寫眞も之と同じである。)焼入れた儘の試料は 1 相であり、焼戻してゆくと Cu に富んだ相と Fe,

Ni に富んだ相の 2 相に別れ、30 分焼戻すとデバイリングは完全に分離する。焼戻しの進行と共に次第に分離が廣くなつて來る。結局この合金は 2 相析出し、その結晶粒が Coagulate して、最高硬化状態になる。この合金系に屬するものとして Cunico 合金がある。

IV. Fe-Co-Mo 合金

Co 10~20%, Mo 10~20% を含む鉄合金は 600~700°C で時効硬化する残留磁氣の大きい磁石合金として知られている⁴⁾。実験試料は電解鐵、ショットコバルト、フェロモリブデンを、Mo 15%, Co 12% の組成に熔製した。炭素が 0.15% 位入つた。之を 1300°C, 30 分加熱し常溫の水に焼入れ、次にこれを 680°C に焼戻した。之に依ると、Hc, Br 共に 1 時間焼戻しで飽和し、後は稍や下り氣味である。其の X 線寫眞を示すと、寫眞第2の如くなる。格子常數を計算すると、略飽和に達した時は既に化合物は殆んど完全に析出し、格子常數は地鐵の



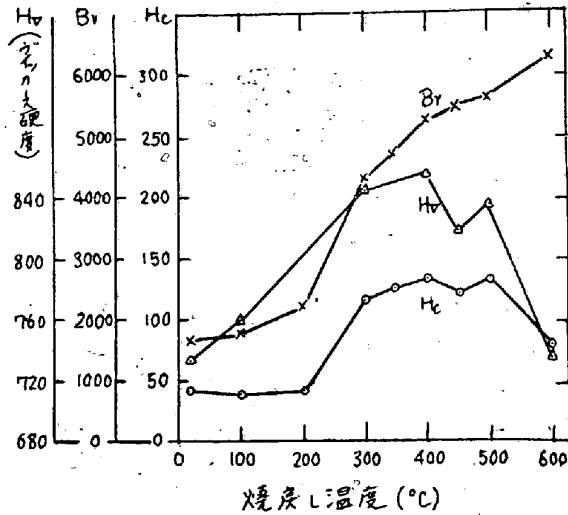
A 焼入れのまゝ B 1時間焼戻し
寫眞第2 Fe-Co-Mo 合金のX線寫眞

それは等しくなる。結局この合金は化合物の析出と共に硬化が起り、最高硬化に達した時はほぼ化合物が析出し終つてゐる、所謂析出硬化型である。この合金は米國で電話受話器に用ひられている。この合金系に屬するものに、Fe-W-Cr 合金(T.K 鋼), Fe-W-Co 合金があげられる。

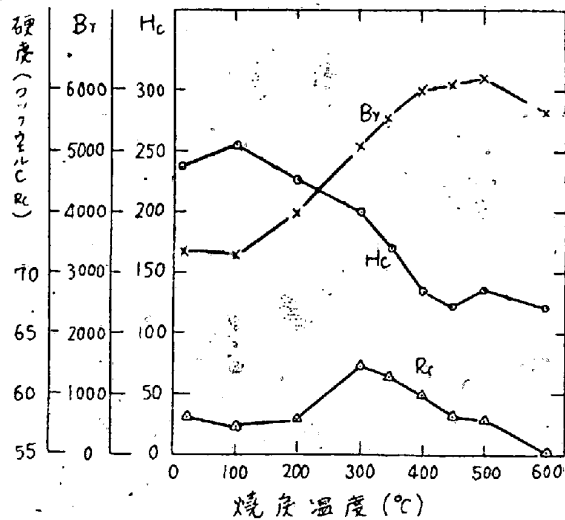
V. Fe-Al-C 合金

C 1.5~3.0%, Al 6~9% を含む Fe-Al-C 系合金は、Hc=200 Oe 前後を持つ磁石合金であり、300°C と 500°C で 2 段硬化することは既に述べた⁵⁾。実験試料は前報と同じく、C=1.95%, Al=7.68% の合金で、これを 1200°C より水焼入れ又は金型鑄造後各溫度に 1 時間焼

戻した。焼戻しに伴ふ磁性及び硬度の變化を調べると、第4圖(水焼入)、第5圖(金型鑄造)に示す如くなる。何れも、300°Cと500°Cで2段硬化する。特に水焼入で明瞭である。その各々の過程に就いて、X線及び顯微鏡

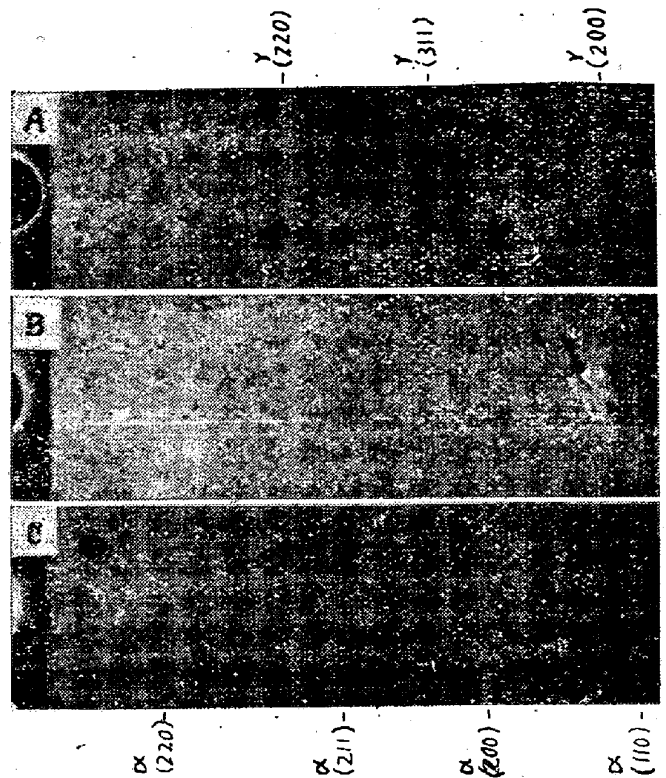


第4圖 Fe-Al-C 合金の水焼入後の焼戻し



第5圖 Fe-Al-C 合金の金型鑄造後の焼戻し

で組織變化を調べた。X線寫眞の1例を、寫眞第3に示す。寫眞は炭素が高いと不明瞭になるので、C1.7%の場合について示した。この合金は水焼入のままでは殆んどオーステナイトのみであるが、200°Cに焼戻すとαマルテンサイトが稍や強くなり、300°Cでこれがβマルテンサイトに變り、400°Cではオーステナイトが殆んどなくなつてβマルテンサイトが強くなり、500°Cに焼戻すとフェライトと復炭化物になる。尙ほこの組織の格子常數を示すと、第1表の如くなる。結局この合金の硬化は、300~400°Cの硬化はオーステナイトのマルテンサイトに變化することにより、500°Cの硬化は地獄中の復炭化物の析出によつて起ることが判つた。



A 焼入れのまま、B 300°C 焼戻し C 500°C 焼戻し

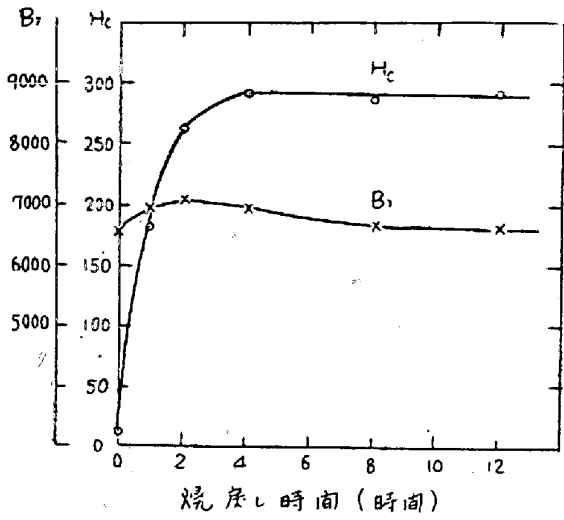
寫眞第3 Fe-Al-C 合金のX線寫眞

第1表 Fe-Al-C 合金(C1.7%)の格子常數

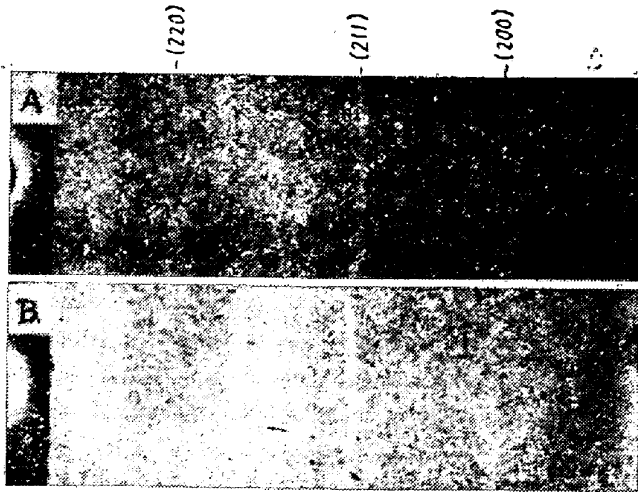
組	織	格子常數
オーステナイト(焼入)		3.633Å
αマルテンサイト(200°C)		a=2.821, c=3.047Å
βマルテンサイト(300°C)		2.876Å
フェライト(500°C)		2.868Å

VI. Fe-Ni-Al 合金

最後にMK鋼について時効に伴ふ硬化の機構を調べた。實驗試料は、Ni 25.81%, Al 13.3%, C 0.17%, Si 0.96%の組成でフェロチタンを少量添加した。1200°Cから常溫の水に焼入れ次に675°Cで焼戻した。焼戻しに伴ふ磁性の變化を、第6圖に示す。Hcは4~6時間で最高となる。このX線寫眞は、寫眞第4に示す如くで、焼入れの儘のデバイリングは焼戻しと共に稍やリングがぼけるのみで格子常數は、第2表に示す如く殆んど變化せず、又新しい相も現はれない。即ちAl-Cu合金、Fe-C合金の常溫時効と同じく擬析出硬化型である。結局この合金は焼入れのままのα相が(α+α')2相析出を起さずに、其の準備過程に於て硬化し、最高硬化状態に於てデバイリングがぼけるだけである。この合金系に屬するものとしてFe-Co-Ni-Ti-Al合金(N.KS鋼)が



第6図 Fe-Ni-Al 合金の焼戻しによる磁性変化



A 焼入れのまゝ B 17時間焼戻し
写真第4 Fe-Ni-Al 合金のX線写真

あげられる。

第2表 Fe-Ni-Al 合金の格子常数

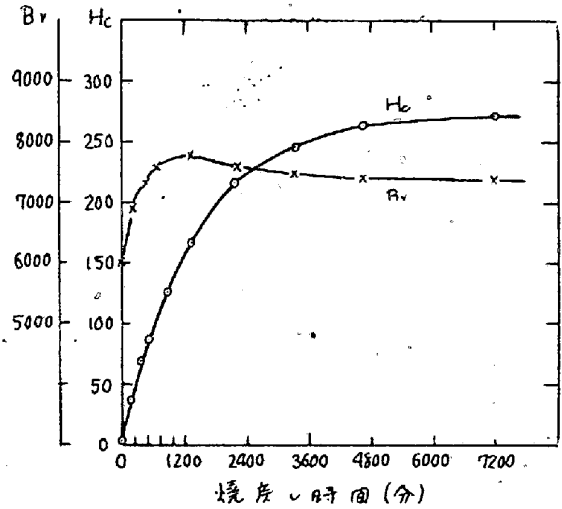
熱 處 理	格 子 常 数
焼入れのまゝ	2.876 Å
675°C, 1時間焼戻し	2.875 Å
" , 17時間焼戻し	2.875 Å

VII. M. K 鋼の時効硬化曲線の形について

Fe-Ni-Al 擬二元系の時効硬化に伴ふ抗磁力 H_c と時間 t との関係を表はす実験式を求め、これが直角双曲線を表はすことを示し、これより時効の活性化エネルギーを求めた。

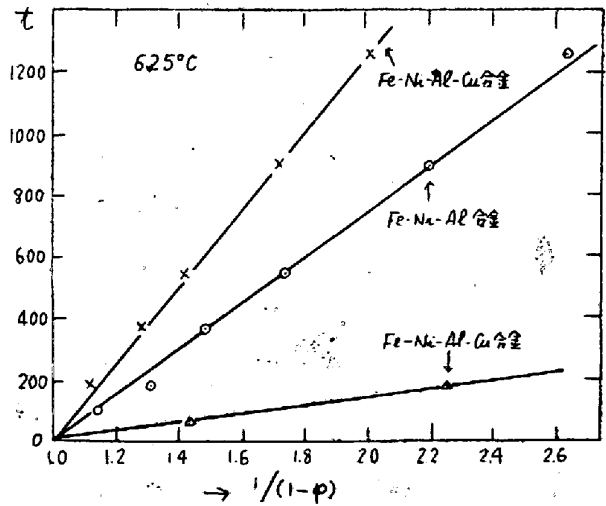
実験試料は前と同じ Fe-Ni-Al 合金及び M. K 鋼の重要な添加元素である Co と Cu を夫々 5% 添加した3

種の試料について 605~725°C に 25°C 置きに焼戻し、磁性の変化と焼戻時間との関係を各温度について書いた。その1例として 625°C に焼戻した Fe-Ni-Al-Co 合金の焼戻し曲線を、第7圖に示す。



第7図 Fe-Ni-Al-Co 合金の硬化曲線

こゝに今硬化の進行度を $p = (H - H_0) / (H_\infty - H_0)$ と定める。但し、 H_0 : 焼入直後, H_∞ : 時効飽和時, H : 時効開始後 t の時刻に於ける夫々の抗磁力を表はす。その場合各温度について $1/(1-p)$ と時間 t との関係は直線となる。例へば 625°C の場合は、第8圖に示す通りである。



第8図 $1/(1-p)$ と t の関係

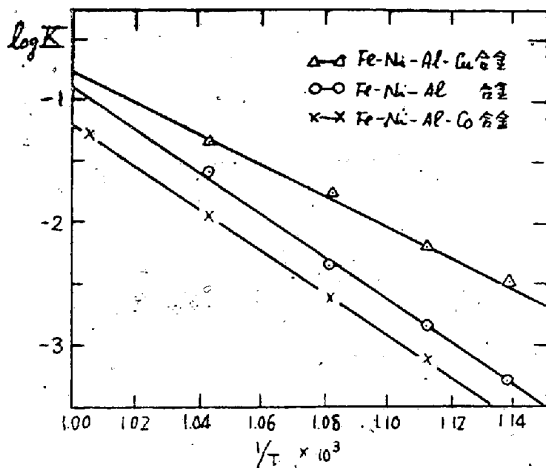
これより

$$1/(1-p) = Kt + 1$$

といふ硬化曲線を表示する実験式を得る。この式は Austen-Rickett の式の指数 $n=1$ の場合に相当する⁶⁾。然るに種々の時効合金に對して當研究室で計算の結果、この式の $n=1$ の場合の時効硬化は Guinier Preston aggregate の如きものの形成による硬化で、析出による

ものではないと大體に於て結論してよい。この形式の硬化を一般に歪硬化型と稱せられているが、當研究室ではこれを擬析出硬化型と呼ぶことにした。

又第8圖の直線の傾斜から、反應速度恒數 K を求めると、 $\log K$ と $1/T$ (T : 絶對温度) の關係は、第9圖



第9圖 $\log K$ と $1/T$ の關係

の如く直線關係を得る。これより時効の活性化エネルギーを計算すると、Fe-Ni-Al 合金の場合 79000cal/mole, Fe-Ni-Al-Co 合金は略これに等しく、Fe-Ni-Al-Cu 合金は之より 18000cal/mole 低い値を得た。又 Cu の添加は焼戻し温度も大分低下する。

VIII. 結 語

著者等は現在まで發表せられた時効硬化型耐久磁石合金について、これを5つの型に分け各々の合金の時効硬化の機構を明らかにした。(昭和24, 5月寄稿)

文 献

- 1) 三島, 牧野: 鐵と鋼, 34(昭23), 1~3, p. 21.
- 2) 三島, 牧野: 鐵と鋼, 35(昭24), 3, p. 19.
- 3) Neuman, Bucher. u. Reinboth: Zs. f. Metallkunde, 29 (1937), 173.
- 4) Köster: Eisenhüttenwes, 6 (1932), 17.
- 5) 三島, 牧野: 日本金屬學會分科會報告, 第1輯.
- 6) 三島, 橋口, 大日方: 日本金屬學會誌, 12(昭23), 7~12, p. 16.

熱間工具用クロム・タングステン鋼に於けるクロム 及びタングステンの相互關係に就て

(昭和23年10月本會講演大會講演於大阪)

小 柴 定 雄*

ON THE MUTUAL RELATION BETWEEN CHROMIUM AND TUNGSTEN IN THE Cr-W TOOL STEEL FOR HOT WORKING

Sadao Koshiba

Synopsis :

The writer carried out the experiment of mutual relation between Cr 2~6% and W2~8% in the Cr-W tool steel for hot work containing C 0.25, Mn 0.7, V 0.45%. As the results of this investigation, tempering hardness becomes higher as tungsten content increases for constant content of chromium. When it is quenched from 1100°C, and the hardness in high temperature will become higher, and then the resistance for softening of tempering increase as tungsten content increases for constant content of chromium, and decrease nearly as chromium content increases for constant content of tungsten. The resistance for softening of tempering are not direct proportional to hardness in high temperature.

* 日立製作所安來工場