

化し炭化物を完全に固溶させたものの連続冷却変態曲線を Liedholm の方法によつて求めこれを等温変態曲線と比較した。結果を要約すれば

1. 等温変態のパーライ変態開始線から Pumphry-Jones の方法で連続冷却の変態開始線を求めたところ、いずれも実験結果とよく一致した。

2. 初析炭化物は等温変態の場合パーライト範囲にだけ認められ、500°C では針状の炭化物を形成し、他の温度ではオーステナイト粒界に析出した。連続冷却の場合 C, Cr% が規格の上限に近い試料では初析炭化物は認められなかつたが規格の下限に近い試料ではベーナイトの現われた位置に針状炭化物が認められた。

3. 軸受鋼第2種の規格範囲内でも成分特にC%によつて変態開始時間が相当異りC%の多いものはベーナイトのノーズがパーライトのノーズに比べて著しく右方にあり、そのため連続冷却の場合ベーナイトが全く認められないが、C%の少ないものはパーライトのノーズが右にベーナイトのノーズが左に移動するので連続冷却の際少量のベーナイトが認められる。

終りに臨み試料の製作その他に関し御援助下さつた日本精工株式会社服部喬、喜熨斗政夫の両氏、実験上種

々の便宜をお与え下さつた東大の芥川武教授、熱電対の溶接に関して御教示下さつた運輸技術研究所鈴木春義氏、有益な御教示を与えられた機械試験所三橋鉄太郎氏、実験に協力して下さつた中島陽三君に感謝の意を表する。(昭31-4月寄稿)

文 献

- 1) U. S. Steel Co., Atlas of isothermal transformation diagrams.
- 2) T. Lyman, A. R. Troiano: Metals Technology A.I.M.E. Tech. Publ. No. 1801, Sept 1945
- 3) A. Hulthren: Rev. de Met., 1953 pp. 737~760, pp. 847~867
- 4) T. Ko and S. A. Cottrell. J.I.S.I. 1952, Vol. 172, pp. 307~313.
- 5) A. Hultgren, Transaction of A. S. M., 39 (1947), pp. 915~1004
- 6) W. Jeliinghaus, A. Rosse and H. Holetzko Arch. Eisenhttenw. (25) 1954, p. 251
- 7) W. I. Pumphry and F. W. Jones, J.I.S.I. 1948, Vol. 159, pp. 137~144

異方性 MK 磁石の研究 (II)*

(熱処理と組織について)

三 島 徳 七**・牧 野 昇***

STUDIES ON ANISOTOROPIC MK PERMANENT MAGNET (II)

(On the Heat Treatment and the Structure)

Tokushichi Mishima Dr. Eng. and Noboru Makino

Synopsis:

The magnetic properties in the anisotropic MK magnet alloy has been proved to be sensitive to the heat treatment. Effects of solution treatment, cooling conditions in magnetic field, and aging treatment on the magnetic properties were examined on the specimens of representative composition, and the optimum heat treatment was determined as follows:

The specimens are solution-treated by heating for 10 or 20 minutes at 1200 or 1250°C, and cooled in a magnetic field of 1500 oersteds or so. The optimum cooling rate for magnetic treatment is 1°C/sec when going from 900 to 800°C. The action of the field is effective from the Curie point to 150°C below. In age hardening, the alloy is held for 1 or 3 hours at 600 or 625°C. The magnetic properties can be improved by the growth of columnar crystals. On the specimens subjected to the optimum heat-treatment, any precipitation cannot be discerned. It is suggestive that the magnetic anisotropy and high coercive

* 第41回本会講演大会にて発表 ** 東京大学名誉教授 *** 株式会社東京計器製造所, 磁鋼製造所

force of this alloy associated with the subdivision of materials by needle-like pseudoprecipitations, directed by the magnetic cooling in the field and developed during aging.

I. 結 言

異方性MK磁石は、熱処理に極めて敏感である。通常のMK磁石が割合に簡単な製造工程で行われるに對しての磁石は磁場冷却を必要とし、その条件によつて磁性および減磁曲線の形状が異なってくる。したがつて市販合金の(BH)_{max}の値は、等方性の合金のそれに比べ、かなり散らばりが大きいということが云われている。著者等は異方性MK磁石の熱処理と磁性の関係を調べ、また熱処理による組織の変化を検討した。熱処理条件としては、つぎのような因子の影響を調べた。

1. 溶体化処理に必要な加熱時間と保持時間
2. 磁場冷却の最適条件(冷却速度、磁場の強さおよび磁場を作用する温度範囲)
3. 時効硬化のための焼戻時間と保持時間

II. 実験方法

実験試料は35 KVA 芝浦静止型高周波炉で溶解し、10mm 径または10mm 角、30~70mm 長さの寸法に鋳造した。一回の溶解量は約5kg、溶解時間は約40mnである。溶解方法が異なるため、前報の試料に比べてやや不純物が多くなることは避けられなかつた。試料の予定成分は14.5% Ni, 24% Co, 8% Al, 3% Cu, Fe 残部であるが、それぞれの実験試料は同一チャージより得たもののみでない。分析値の1例はTable 1に示す通りである。

磁性測定は透磁率計と磁力計を併用した。熱処理は予備実験により求めた基準熱処理に對してその中の一つの因子を変化せしめて、磁性におよぼす影響を調べた。標準熱処理は、試料を1250°Cに15mn加熱し、1500 エルステッドの磁場の中で、1~2°C/s (800~900°C)の速度で冷却し続いて625°Cに1~2h時効処理を行う。

III. 溶 体 化 処 理

磁場冷却を行う前に、鋳造組織を消失させて完全な単

相の固溶体にしておく必要がある。溶体化の加熱温度と磁性の関係を調べた結果は、Fig. 1に示す通りである。加熱温度は900~1300°Cの範囲で、加熱時間は15mnである。溶体化のための加熱温度としては、1200°C以上を必要とし、1100°Cの加熱の場合が最も磁性が劣つている。900°C附近になると、再び磁性の上昇するのは注目に値する。試験片のように小さい寸法では、1300°Cという温度は、酸化スケールの発生が多いため、好ましくなかつた。この合金は普通のMK磁石合金に比し、高温耐酸化性は悪い。

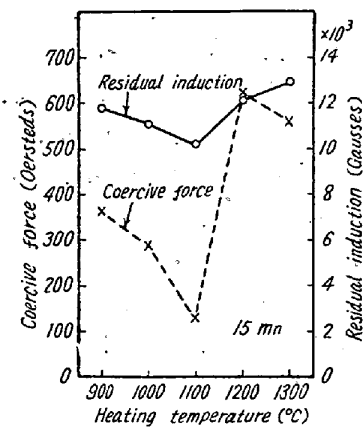


Fig. 1. Effect of heating temperature for solution treatment on magnetic properties.

つぎに溶体化温度に保持する時間と磁性との関係を求めた。保持時間は30mnまで変化せしめ、炉内雰囲気調節は行っていない。Fig. 2に示す通り、5mnより30mnまでは、殆ど変化していない。保持時間は製品の大きさにより、通常10~20mn位保持すれば、充分と考えられる。

IV. 磁 場 冷 却

この合金の磁場冷却は最も重要な処理である。磁場冷却の際の磁場の強さ、磁場冷却速度および磁場を加える温度範囲の限界を検討した。磁場冷却および時効処理によつて得られる最も優れた磁性の試料の組織は、擬析出

Table 1. Chemical composition of specimens.

	Co%	Ni%	Cu%	Al%	C%
Basic composition (%)	24	14.5	3	8	—
A representative example of chemical composition (%)	24.6	14.9	3.2	8.2	0.03

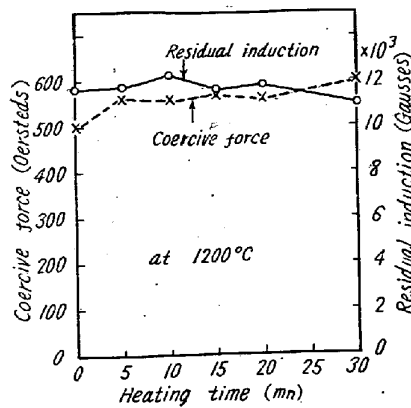


Fig. 2. Effect of heating time for solution treatment on magnetic properties.

物の分布, 大きさおよび方向性の3つが最も適当な状態になければならない。擬析出物の核は, 磁場冷却において生成する。その分布および方向性は, 冷却速度および磁場の強さによりきめられ, その後の時効処理によつては, 核の成長が起るのみである。従つて磁場冷却処理の条件が, この合金の磁性を左右する大きな因子となる。

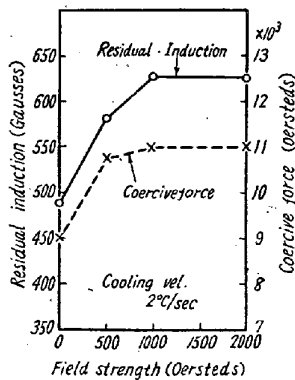


Fig. 3. Effect of field strength during magnetic cooling on magnetic properties.

磁場冷却における磁場の強さと磁性との関係を調べた結果は, Fig. 3 に示す通りである。残留磁束密度および保磁力は何れも磁場の強くなるに従つて増加し, 1,000 エルステッド附近で飽和する。磁場の強さは残留磁束密度に大きな効果をもつが, その他に減磁曲線の形状すなわち磁気的異方性に対しても極めて大きな影響を与える。減磁曲線の形状に対する磁場冷却の磁場の強さの影響について別の試料にて調べた結果は Fig. 4 に示す通りである。磁場の強さが増加するに従つて, 減磁曲線のふくらみは大きくなつて角形に近ずき, 1500エルステッドの磁場の場合, fullness factor (形状係数) すなわち $(BH)_{max}$ と $BrHc$ の比は .65% となる。また最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ は, 磁場のない場合の試

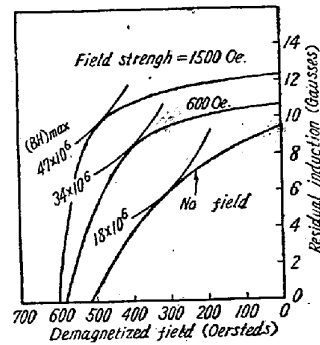


Fig. 4. Demagnetization curve of specimens treated in different magnetic field during cooling.

料に比較して, 約 2.5 倍の大きさになつている。

磁場処理は, 通常直流磁場で行うが, 交流磁場で行つても, 同じような効果を有することが確められた。

磁場冷却における冷却速度は, 異方性 MK 磁石合金の磁性特に保磁力に対し大きな影響を与える。磁場冷却速度を変化した場合の保磁力の焼戻曲線は, Fig. 5 に示す通りである。この範囲の冷却速度では, 冷却が遅くなる程, 保磁力は上昇するが, 残留磁束密度は逆に減少する。磁性が最も良い最適冷却速度は, 800~900°C の間で 1~2°C/s となつている。

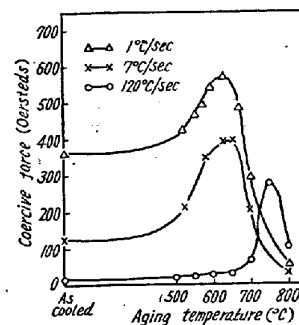


Fig. 5. Aging curves of coercive force of MK-V treated in different cooling velocity.

磁場冷却において磁場の存在を必要とする温度範囲は非磁性から強磁性相に変態する Curie 点の附近である。磁気エネルギーが析出過程を支配するには, 強磁性の温度範囲が高温であつて, その温度で原子のモビリティが大きいことが必要である。試料を 1250°C から取り出し, 磁場中に入れ, 冷却中に磁場を取り除く温度と磁性との関係を調べた結果は, Fig. 6 に示す通りである。磁場の中で冷却し, Curie 点を超すや否や磁場から取り出した場合の試料の磁性は, 常温まで磁場冷却したものに比較して, 保磁力が約 10% 低くなるに過ぎないが, エネルギー積はまだ低く, 磁性に対する磁場処理の効果は充

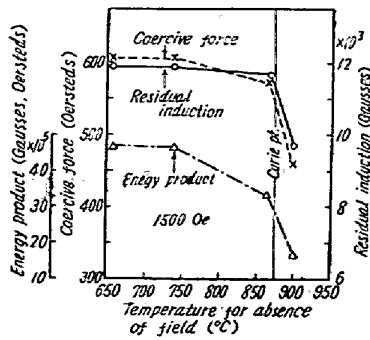


Fig. 6. Effect of temperature range for presence of field in magnetic field.

分とはいえない。このキュリー点の温度より 150°C 低温において磁場を切る場合、もはや磁性は、飽和値となっているので、それ以下まで磁場冷却を行う必要はない。

V. 焼戻時効

時効硬化せしめるために行う焼戻時効は、磁場冷却に際し生成した析出物の核を発達せしめ、磁氣的硬度を高めるもので、適当な温度と時間を組み合わせることが必要である。

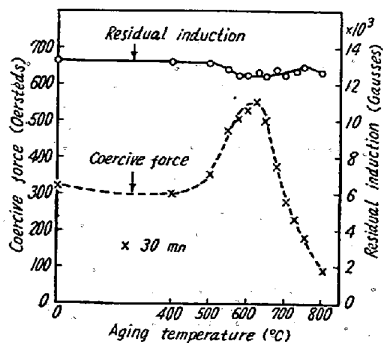


Fig. 7. Effect of aging temperature on magnetic properties of MK-V.

基準磁場冷却を行つて後、400~800°C に各 1h 焼戻して、磁性の変化を調べた結果は Fig. 7 に示す通りである。焼戻温度が上昇するに従い、析出過程が進行し、保磁力は増加するが、これに対して残留磁束密度は減少する。焼戻温度が高くなり過ぎて、650°C を超えると、再び保磁力は低下し、残留磁束密度は回復する。この焼戻時効に伴う最大磁気エネルギー積 (BH)_{max} および減磁曲線の形状と時効温度との関係は、Fig. 8 に示す通りである。磁氣的異方性は 700°C の時効処理で最高となるが、磁気エネルギーは、600~625°C が最高となるので、焼戻温度としては、後者の温度をとることが望ましい。

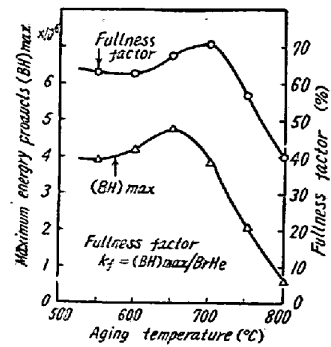


Fig. 8. Effect of aging temperature on the magnetic anisotropy of MK-V.

最適焼戻温度は成分によつて多少変化するが、冷却速度によつても、かなり変えることが必要である。例えば冷却速度を早くすると、Fig. 5 に示すように、焼戻しに伴う保磁力のピークは高温にずれてくる。

焼戻温度を一定にして、その保持時間に伴う磁性の変化を調べた結果の中で、代表的な一例として、600°C における焼戻時間曲線を示すと、Fig. 9 の通りになる。600°C では、1.5h で磁性の最大が得られる。575°C の場合は、160mn の焼戻しでも飽和にならず、また 650°C の場合は、約 30mn で磁性は上り切つてしまい、以後次第に低下してゆくことが認められた。

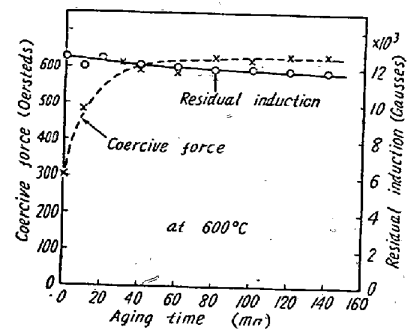


Fig. 9. Effect of aging time at 600°C on magnetic properties.

VI. 組織

この合金の肉眼組織は、その結晶粒の粗大化しやすいことが特徴である。その鑄造組織は、凝固する際の温度勾配に従つて、熱流の方向に沿つて柱状晶が発達し、この柱状晶の縦方向は、容易に磁化方向に平行となるので、この方向に測定した場合、その試料の磁性は可成り改善される。この合金の柱状晶の肉眼組織の 1例を示すと、Photo. 1 (a) に見られる通りである。また柱状晶を有する試料の磁性の測定値は Table 2 の如く、通常の鑄造組織の磁性の測定値に比べて、約 15% 優つている。

Table 2. Magnetic properties of columnar crystal.

Magnetic properties Structure of specimens	Residual induction (Gausses)	Coercive force (Oersteds)	Energy products (BH) _{max}
Columnar crystal	12,500	640	5.2×10^6
Normal crystal	12,000	600	4.5×10^6

この合金は5元系合金であるので、その平衡状態図は明確にされていない。しかしこの合金の析出硬化機構は単純な Fe-NiAl 擬2元系合金のそれと殆んど差異はなく、高温で安定な α 相は、常温に近づくとき α_1 相と α_2 相の2相に分離する。 α_1 相は NiAl rich な相、 α_2 相は Fe rich な相であるが、両相の格子常数の差は、約 0.1% であつて、極めて僅かである。この合金の磁場冷却のままの顕微鏡組織は、Photo. 1 (b) に示すように α 単相である。これを 600~650°C に焼戻し、最高の磁性の得られた状態における顕微鏡組織も、殆んど変化はなく、粒内が僅かに腐蝕されやすくなるのが認められる程度である。引続き焼戻しを行い、800°C 位の高温で過時効を行うと Photo. 1 (c) に示すように、粒界に析出物があらわれると共に、粒内に僅かな変化が生じて来る。電子顕微鏡によると、600°C 焼戻の場合、析出物の存在は識別出ないが、800°C の過時効の場合、Photo. 1 (d)

に示すように方向性をもった細長い形状の析出物を認めることができる。その析出物の大きさは、 0.1μ の程度である。

この磁気異方性 MK 磁石合金の硬化機構は、多くの研究者²⁾³⁾⁴⁾による解釈が提出されているが、まだ確定した結論は得られていない。それは 600°C に時効した最も磁性の高い状態における析出物の形態が実験的に確められていないからである。この合金の保磁力が高く磁気異方性の大きい原因としては、方向性を持った擬析出物(析出物が格子から分離し新しい相を形成する前の状態)が、単磁区程度の大きさに母相を細かく分割しているためと考えるのが、最も無理のない説明と思われる。しかしフェライトの磁場冷却を説明するような方向性規則格子その他の考え方を否定する確実な根拠は得られていない。

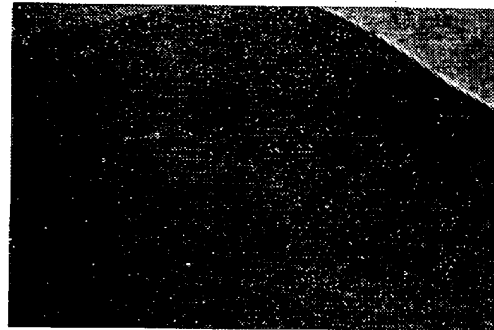
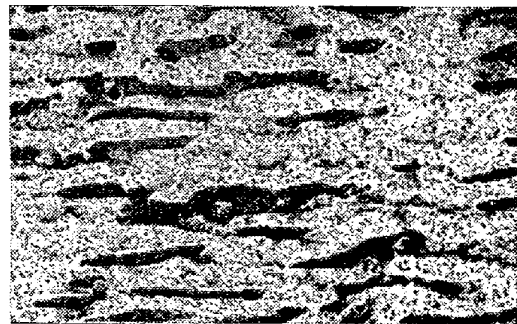
(a) Macroscopic structure
(height of specimen 30mm)(b) Microscopic structure
as cooling in field. $\times 300$ (c) Microscopic structure
Over aging at 750°C $\times 300$ (d) Electron microscopic structure
Over aging at 800°C $\times 12,000$

Photo. 1. Structure of anisotropic MK magnets.

VII. 結 言

異方性MK磁石合金の磁性におよぼす熱処理の影響および組織の変化を調べ、つぎのような結果を得た。

1. この合金の熱処理において、3つの重要な温度範囲がある。すなわち溶体化処理温度、磁場冷却の有効温度範囲および焼戻時効温度である。
2. 溶体化処理には、1200~1250°Cの温度で、10~20mnの保持時間が適当である。
3. 磁場冷却の有効温度範囲は、Curie点の附近であり、この温度より150°C以下では、磁場を附加する必要はない。直流磁場の強さは、1000エルステッド以上が必要である。磁場は直流磁場の代りに交流磁場でもよい。最適冷却速度は、900~800°Cの間で、1~2°C/sである。
4. 時効硬化の温度は600~625°C、保持時間は1~

3hが適当である。

5. 柱状晶の組織をもつ磁石は、通常の結晶粒の鑄造組織のものに比べ、(BH)_{max}は約15%大きい。
6. 最も磁氣的に優れた状態における組織において、析出物の存在は、電子顕微鏡またはX線解析によつても識別することはできない。(昭31—5月寄稿)

文 献

- 1) A. H. Geisler: Trans. A. S. M. **43** (1951) 70~104
- 2) L. Néel: Compt. rend. **225** (1947) 109~11, 1550
- 3) C. Kittel, E. A. Nesbitt, W. Schockley: Phys. Rev. **77** (1950) 839~40
- 4) K. J. Kronenberg: Zeit f. Metallkunde **45** (1954) 441~47

耐熱合金 Timken 16-25-6 に関する研究 (III)[†]

(焼戻における諸変化および析出物について)

今井 勇之進*・田野崎 和 夫**

STUDY ON TIMKEN 16-25-6 TYPE HEAT-RESISTING ALLOY (III)

(Change of the Properties during Tempering and Precipitates)

Yunoshin Imai and Kazuo Tanosaki

Synopsis:

Change of the properties during tempering (0°~1000°C) of the solution-treated (1250°C×1h. W. C.) Timken 16-25-6 alloy were studied by measurement of hardness, differential dilatation, specific heat, electric resistance and microstructure.

By electron microstructural studies, X ray diffraction analysis and chemical analysis of electrolytically separated residues, the microconstituents of the aged (550°~900°C) Timken 16-25-6 alloy were studied.

The results were summarized as follows:

(1) Two stages of contraction, heat evolution and decrease of electric resistance at 500°~550°C and 750°~1000°C by the precipitation were observed during tempering of the solution-treated Timken alloy. The temperature range and the amount of changes of the latter was greater than that of the former. It seemed that at least there were two kinds of precipitates at 700°~1000°C and the transition temperature of these was at about 825°C.

(2) From the dilatation change, it seemed that the precipitate below 600°C dissolved once, and at above 700°C another precipitation occurred, but the precipitate above 800°C existed with the precipitate below 800°C.

(3) The microconstituents of Timken 16-25-6 alloy were composed of double carbide M₄C; {(Cr, Fe, Ni)₃Mo₁}C below 800°C and double nitride CrMoN_x; {(Cr, Fe, Ni)₁Mo₁}N₁ as well as double carbide M₆C; {(Cr, Fe, Ni)₅Mo₁}C above 800°C.

No evidence was found of the formation of sigma phase in this alloy.

† 昭和 29 年 10 月本会講演大会にて講演 * 東北大学教授, 金属材料研究所 ** 日立製作所, 日立研究所