

## MT 磁石の工業化に関する実験 (II)

(熱処理の影響と組織について)

三島徳七\*・牧野昇\*\*

STUDIES ON INDUSTRIALIZATION OF MT  
PERMANENT MAGNET

(On the Heat Treatment and Structure)

*Tokushichi Mishima and Noboru Makino*

## Synopsis:

The optimum heat treatment and the structure of MT magnet was investigated on the specimens consisted of representative composition. This alloy is provided with poor magnetic properties when it was quenched from 1150°C or lower temperature. The critical temperature is therefore considered to be 1200°C, and those samples quenched from this temperature showed a uniform austenite solid solution. When holding time at quenching temperature was too long, magnetic properties, especially residual induction, was deteriorated by decarburisation. The most adequate period of holding time is from 20 to 30 minutes.

Cooling rate also strongly affects the magnetic properties in case of Fe-Al-C alloys. It is related to the formation of  $\beta$  martensite which is essential for retaining high coercive force. A favourable state for  $\beta$  martensite seems to be produced only by proper cooling rate.

Among several cooling methods, oil-quenching gave the best result and water-quenching at 20°C gave the most inferior result.

Since the quenched specimen is consisted of austenitic phase, a part of its structure needs to be converted to ferromagnetic martensite. According to aging curve, the maximum magnetic properties was obtained by tempering for 60 or 120 minutes at 300°C. It is noteworthy that the second hardening occurs at around 500°C in the course of tempering, accordingly, the peak of magnetic properties are recognized at about 300°C and 500°C,

MT magnet turns to machinable by means of annealing. If the annealing temperature reaches 1,000°C, deterioration of magnetic properties are unavoidable. The annealed specimen was consisted of  $\alpha$  phase and double carbide.

## I. 緒 言

MT磁石はCr鋼またはCo鋼などの焼入硬化型磁石鋼と比較して、その熱処理条件は難かしい。その理由としては、焼入温度の高いこと、脱炭を起すこと、冷却速度を適当にする必要のあることなどがあげられる。しかし製造条件の管理を適正に行えば、製品の磁性の均一性は優れており、市販されている磁石の磁性の偏差は、他の永久磁石に比して少ない。本論文においてはMT磁石の熱処理条件と熱処理における注意事項を明らかにした。まずMT磁石の磁性におよぼす熱処理の影響については、(1) 溶体化処理に必要な温度と時間、(2) 冷却速度の影響と質量効果、(3) 時効硬化のための最適焼戻温度および時間などの諸因子について検討した。続いてX線廻折および顕微鏡により、この合金の熱処理にともなう組織の変化を調べた。

## II. 実験方法

実験試料は7mm径の金型鑄造試料と10mm径または10×20mm角の砂型鑄造試料を使用した。熱処理における焼入炉はエレマ炉、焼戻炉はニクロム線マツフル炉を用い、とくに断りなき場合、焼入浴は油である。加熱には酸化防止処理を施すことがある。

熱処理条件をとくに記さない場合、1200°C 30分加熱後油焼入し、続いて300°Cに1時間焼戻しを行う方法を基準とした。また焼入処理を行わないで、金型鑄造後ただちに焼戻す場合の鑄造条件は、50mm角150mm高さの角型金型を約150°Cに予熱し、1530~1560°Cの溶湯を鑄込み、7mm径、70~100mm長さの試験片を

\* 東京大学名誉教授、工博

\*\* 株式会社東京計器製造所、磁鋼製造部、工博

作製した。この程度のチル効果によつて、ほぼ充分な硬化状態が得られる。磁氣的測定の方法は、第1報と同様である。

### III. 溶 体 化 処 理

1. 焼入加熱温度: この合金は鑄造後高温に加熱して焼入前の組織をオーステナイト相に一相化しなければならない。C 2.02%, Al 7.45%, Mn 0.06%, Si 0.16% の組成の試料について焼入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。この図に示した磁性は、各温度に 30 分加熱後油焼入し、300°C に焼戻した値である。この合金は 1150°C 以下の加熱温度では、焼入後の磁性は低く、臨界焼入温度は 1200°C であることがわかる。この温度は合金組成および不純物によつてこととなるが、前報に示した Fe-Al-C 状態図を参照すると C 1.95~2.0%, Al 7.5~8.0% の場合、合金がオーステナイト単相になるに必要な温度は約 1200°C であることがみとめられ、この実験結果と一致する。1250°C で磁性が下るのは、表面の酸化のためである。

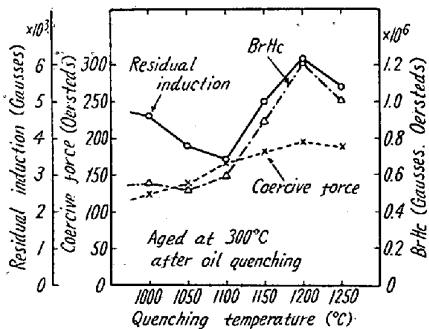


Fig. 1. Effect of quenching temperature on the magnetic properties.

2. 加熱保持時間: 焼入温度における加熱保持時間は工業的生産における能率を上げるため、適正な値を求めることが望ましい。この合金の磁性におよぼす保持時間の影響を調べた。実験結果の1例として C 1.98%, Al 8.4% の組成の試料に関する焼入温度加熱保持時間と磁性の関係を示すと、Fig. 2 のごとくなる。加熱温度は 1200

°C, 焼戻温度は 300°C である。これより焼入保持時間としては約 20 分が最も適当である。あまり長時間の加熱は、酸化脱炭を増すのでかえつて磁性を低下せしめ、またこの時間より短かいと、溶体化は不充分であり鑄造の際の樹枝状組織が残存し、磁性は低い。

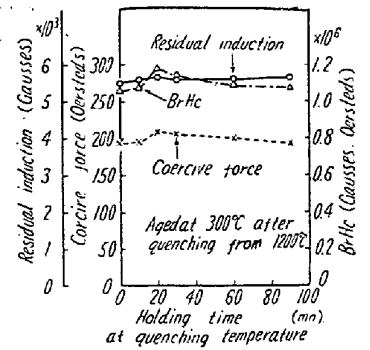


Fig. 2. Effect of holding time at quenching temperature on the magnetic properties.

3. 加熱による脱炭: 熱処理の際の高温加熱にともなつて合金の表面に酸化が生じ、そのため表面に近い層の合金成分が変化し、とくに炭素量が減少する。磁性に対する脱炭の影響を検討した。熱処理した試験片の破面をみると、肉眼的にも明らかに表面の部分に中心と異なつた組織をみとめることができる。表面は低炭素になつていたので、焼入のままで完全なマルテンサイト状態になつてることが顕微鏡組織で確かめられる。最も磁性のよい成分の場合、焼入のままではほぼオーステナイト状態になつていなければならない。試験片をグラインダー加工によりその表面層を研削しながら磁性を測定してみると Table 1 に示すように磁性は変化し、脱炭層の除去とともに良くなるのがみとめられる。

表面の脱炭層の存在は、保磁力にはほとんど影響を与えないが、残留磁束密度にはきわめて有害であることがわかる。表面層と中心部との成分を分析してみると、Al 量はほとんど差異がないが、C 量は前者においていちじるしく低くなつてい

### IV. 冷 却 条 件

1. 冷却速度の影響: この合金の焼入の際の冷却速度は、磁性に対して大きな影響を有している。この合金の高保磁力の原因は、オーステナイト中に細かく分散したβマルテンサイトの適当量の存在によるものであつて、

Table 1. Changes of magnetic properties due to grinding off the decarburised layer.

Specimen's numbers	Measurement after heat treatment			Measurement after grinding off the burrs			Measurement after grinding off the surface by 1 mm		
	Br (Gausses)	Hc (Oersteds)	BrHc × 10 <sup>6</sup> (G.Oe)	Br (Gausses)	Hc (Oersteds)	BrHc × 10 <sup>6</sup> (G.Oe)	Br (Gausses)	Hc (Oersteds)	BrHc × 10 <sup>6</sup> (G.Oe)
No. 1	5,750	188	1.08	6,020	198	1.19	6,510	198	1.29
No. 2	5,630	176	0.99	6,310	165	1.04	7,050	178	1.25

適当な冷却速度をあたえないと、この状態を生成することができないためと考えられる。まず冷却速度の影響に関する実験として、20°C および 70°C 水焼入、油焼入、チル鑄物のままの4種の場合の試料につき、それぞれ100~600°C に各1時間逐次焼戻し、磁性の変化を調べた。試料の寸法は7mm 径、70mm 長さである。試料の成分は C 1.95%, Al 7.68%, Mn 0.27%, Si 0.10% であつて、20°C 水焼入のみ C 1.94%, Al 7.76% である。焼入加熱温度は1200°C、加熱時間は20分である。冷却条件の変化にともなう磁性の焼戻温度曲線を Fig. 3 および 4 に示す。油焼入の試料が最も磁性がすぐれており、水焼入の場合は、他の3者と異なり500°C 付近で時効硬化していることがみとめられる。

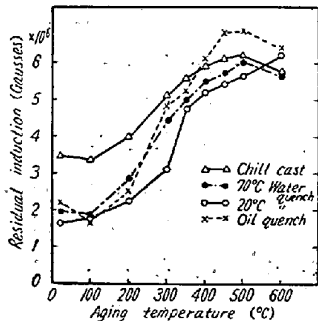


Fig. 3. Relations between the residual induction and aging temperature (for various cooling methods)

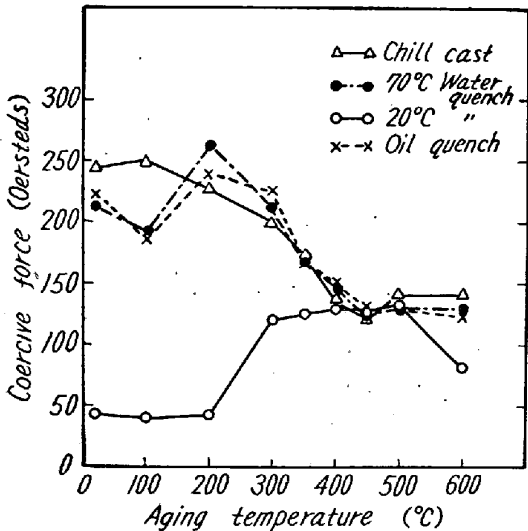


Fig. 4. Relations between the coercive force and aging temperature (for various cooling methods)

つきに焼入浴として水槽を用い、水温を種々変化せしめることにより、試料の冷却速度をかえて、磁性に対する影響を検討した。上記と同じ試料を用い、1200°C 20分加熱後 30~90°C に保つた水浴に焼入れた。300°C に

焼戻した場合の焼入浴の水温と磁性の関係は、Fig. 5 に示す通りである。その結果によると、焼入浴の水温は70°C またはそれよりやや高温がよく、冷却速度が速すぎると、磁性はきわめて低くなり、焼戻しても磁性は回復しないことがわかる。水焼入の場合は、油焼入にくらべて一般的に磁性は劣っている。

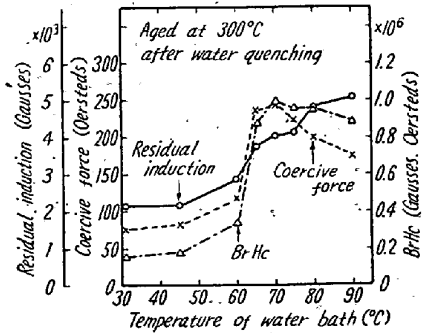


Fig. 5. Effect of temperature of water bath on the magnetic properties.

冷却速度があまり速いと、完全にオーステナイト組織となるため、焼戻してもマルテンサイトを経過しないで、地鉄と析出物に分離してしまう。したがって高い保磁力は得られない。最も磁性のすぐれている状態は、非磁性オーステナイトの地の中に、変態した強磁性のマルテンサイトが適量だけ分散して存在していることが必要でそれを支配する最も重要なものは冷却速度である。そのためこの磁石は他の焼入磁石鋼に比して、冷却速度に対し敏感である。

2. 質量効果: この合金の熱処理において、どの程度の深さまで焼入硬化が可能かを調べることは、製品の最大寸法をきめるために必要となるので、試料の板厚を変化せしめて熱処理における質量効果を検討した。試料の成分は C 1.85%, Al 8.51%, Si 0.16%, Cr 0.2% である。その寸法は長さ70mm、巾20mm である。その試料の板厚を5~30mm に変化せしめ、板厚と磁性と関係をもとめた結果は、Fig. 6 に示す通りである。この合金

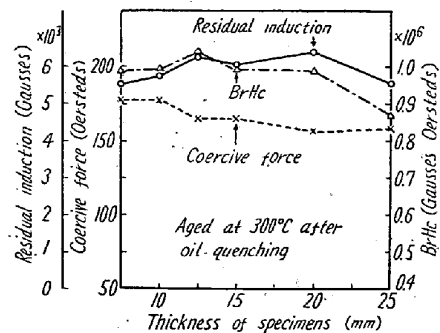


Fig. 6. Effect of thickness of specimens on the magnetic properties.

は、25mm までの板厚では、板厚の増加による磁性の低下はわずかである。しかし製品の厚さの決定には熱処理以外の因子も考慮しなければならない。すなわち板厚の厚い場合は焼割れが問題となり、薄い場合は鑄込みの際湯流れを考慮しなければならないので、この磁石の肉厚の安全許容範囲は、5~15mm と考えられる。

試料の厚さがある寸法に達するまでは、金型鑄造によるチル効果を利用して、焼入処理を省略してもよい。チル効果によつて得られる磁氣的硬化の状態を調べた結果によると、チル効果を向上せしめる元素は、Cr, Mn および Cu であり、たとえば Mn を約 1.5% 添加すると、15mm の厚さまで、200 エルステッドの保磁力が得られる。

## V. 焼 戻 処 理

1. 焼戻温度の影響: この合金は焼入状態では非磁性のオーステナイトがいちじるしく多いので、適当な温度に焼戻すことにより、これを強磁性のマルテンサイトの一部変化せしめて、磁束密度を増加せしめる。最も良い磁性を得るに必要な焼戻温度を求めるため、C 1.95%, Al 7.68% の試料について、1200°C 油焼入後の焼戻温度と磁性の関係を測定した。Fig. 7 に示す通り、焼戻温度の上昇とともに残留磁束密度は上り、保磁力は低下する。300°C の焼戻しが最も適当である。磁石の設計によつては、磁氣的性能をいくらか犠牲にしても、残留磁束密度または保磁力のいずれか一方を高めるように、焼戻温度を変化せしめることの必要な場合もある。

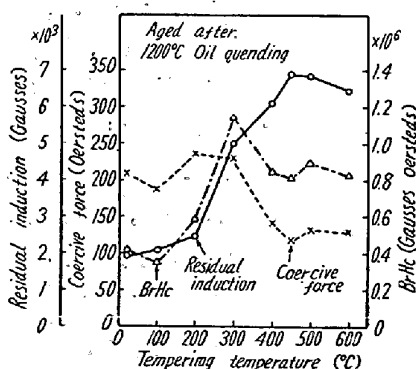


Fig. 7. Effect of tempering temperature on the magnetic properties (oil quenched specimen)

つぎに金型鑄造後各温度に1時間焼戻した場合の磁性一温度曲線の1例を Fig. 8 に示す。試料の分析値はC 2.02%, Al 7.26% である。この合金は 300°C と 500°C の2つの温度範囲において磁性のピークがあるが、金型鑄造の場合とはくに明瞭にみられる。

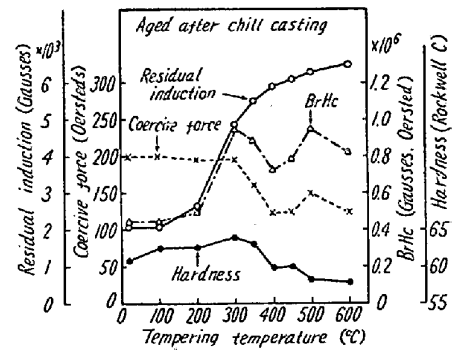


Fig. 8. Effect of tempering temperature on the magnetic properties and hardness (chill casted specimen)

最適焼戻温度は合金成分によりやや異なるが、Al %の低いものおよび Mn, Cr などを添加したものは、焼戻温度を高くすることが必要である。

2. 焼戻保持時間の影響: 一定の焼戻温度に保持した場合の磁性の変化を調べることは、最適の焼戻条件を知るとともに変態または時効の機構を明らかにするに役立つ。焼戻温度を 100~350°C に変化せしめて、その焼戻曲線を検討した。その1例としてC 1.98%, Al 8.15% の試料について油焼入後 300°C に焼戻した場合の保持時間と磁性の関係を示すと、Fig. 9 の通りである。300°C では約 60~90 分で磁性が最大となり、それより長時間焼戻してもほとんど磁性は低下しないことが認められる。

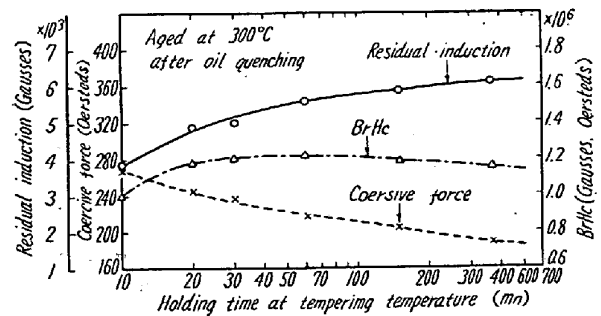


Fig. 9. Effect of holding time at tempering temperature on the magnetic properties.

同様にして焼戻温度を 100°C より 350°C までかえて各温度に 600 分まで保持し、磁性の焼戻時間曲線を求めた。磁性の飽和値に対し、その半分まで変化した時間が反応速度に比例すると考え、その時間の対数と絶対温度の逆数の関係をグラフにとると、直線関係が得られる。これよりこの温度範囲においては、一変態の変化がおきていると考えられ、その直線の傾斜より、この合金の相変化の活性化エネルギーを求めると、油焼入またはチル

硬化の場合のいずれもが 5・000~6・000cal/mol の範囲にあつた。

3. 焼鈍: MT磁石はMK磁石などのような他の铸造磁石と異なり, 適当な焼鈍を行えば, 孔明けなどの機械加工を行うことができる。铸造した製品の硬度は, ロックウェルC 35~41 であるが, これを 800°C に1時間焼鈍すると, 25~30 になり, 1000°C に1時間焼鈍すると, 20~24 になり, 切削加工が可能となる。しかしあまり高温にすることは磁氣的性質の観点から好ましくない。

VI. 組 織

MT磁石の熱処理にともなう組織の変化を顕微鏡組織およびX線廻折により調べた。顕微鏡組織はピクリン酸硝酸混合液または塩化第2鉄塩溶液にて腐蝕し, 150乃至200倍にて検鏡した。またX線組織はX線背面反射デバイシユラー法(対陰極 Fe)により調べた。その1例を Fig. 10 に示す。

まず標準組成の試料を 1200°C に加熱した後, 油焼入した場合の顕微鏡組織は, 写真 (a) に示すようになり, これをX線廻折写真 (g) と対照すると, オーステナイトの地の中に少量のマルテンサイトの存在していることがわかる。これを 300°C に焼戻す, 顕微鏡組織では (b) に示すごとく粉内が腐蝕され易くなり, 部分的に変態のおこっているのが認められる。X線廻折写真によると, オーステナイトは減少し, 歪のいちじるしい体心

立方のβマルテンサイトに大部分変化しており, 廻折線は拡散して明瞭でない。標準成分より偏ると, (c) に示すごとく焼入のままマルテンサイトの組織があらわれ始め, 300°C に焼戻すと, (d) のように明瞭なマルテンサイトの組織がみとめられる。C量が低く Al量が増加すると (e) に示すように焼入のまま, 顕著なマルテンサイトの麻の葉膜様の組織がみられる。これらを何れも 500°C に焼戻すと, 粒内は明らかに分解を起してα相と析出物となつていことがみとめられる。(h) に示すX線廻折写真によつても, 廻折線は鮮鋭となり, フェライトの存在が確認される。1200°C より炉冷した場合は, 写真 (f) に示すごとく, 複炭化物の析出の他に黒鉛が存在している。これらの組織の変化を総括すると Table 2 に示す通りである。

VI. 総 括

MT磁石合金の熱処理および組織を調べ, つぎのような結果を得た。

1. 焼入前の溶体化の臨界温度は 1200°C であり, 保持時間は約 20 分が適当である。この温度は状態図のオーステナイト領域の下限に相当している。高温加熱による脱炭は, 磁性にいちじるしく悪影響を与える。
2. 冷却条件は焼入剤として油を使用する場合が最も好ましい。試料の薄い場合は, 金型によるチル硬化のみでかなり油焼入の磁性に近い値を得ることができる。焼入の場合の板厚は, 25 mmまでは焼入効果はかわらず, 磁

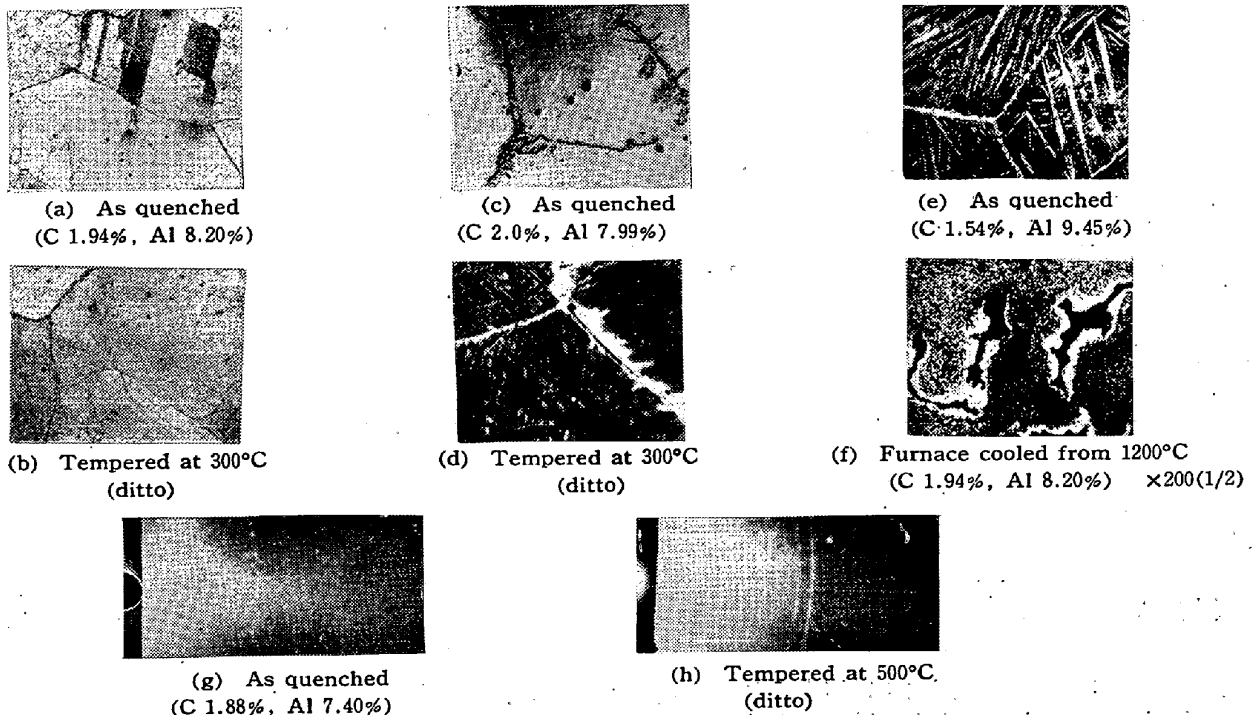


Fig. 10. Microstructures and Xray structures of MT magnet.

Table 2. Microstructure of MT magnet alloy.

Heat treatment	Micro structure
Chill casting	Austenite + Martensite (body center cubic)
Oil quenching	Austenite + Martensite (tetragonal body center cubic)
Aging at 300°C	Martensite (body center cubic) + Austenite (little)
" at 500°C	$\alpha$ -iron + Double carbide
1200°C furnace cooling	$\alpha$ -iron + Double carbide + Graphite

性はほとんど低下しない。しかし湯流れや焼割れを考慮すると、製品の肉厚は 5~15 mm 位が望ましい。

3. 焼戻処理における最も良い加熱温度は 300°C であり、その保持時間は 1~1.5 時間である。この磁石は従来まで铸造磁石とことなり、焼鈍によつて軟化し、機

械加工が可能となる。

4. 磁性の最もすぐれた状態における組織は、焼入によつて生じた非磁性オーステナイトの地の中に、焼戻しによつて生じた強磁性マルテンサイトの適当量が分散して存在している場合である。(昭和 31 年 9 月 20 日寄稿)

## 耐酸高珪素鑄鉄に関する研究 (II)\*

(機械的性質, 耐蝕性および凝固収縮率におよぼす添加元素の影響—その 1)

沢村 宏\*\*・田島 治\*\*\*・赤松経一†・村中啓人†

### INVESTIGATION ON ACID-RESISTANT HIGH-SILICON IRON (II)

(Effects of Alloying Elements on Mechanical Properties, Corrosion Resistance and Shrinkage. -Part 1.)

*Hiroshi Sawamura, Dr. Eng., Osamu Tajima, Kyoichi Akamatsu and Hirohito Muranaka*

#### Synopsis:

The effects of Si and C, the main constituents of the alloy in question, on the mechanical properties, corrosion resistance, and shrinkage of acid-resistant high-silicon irons have already been reported by the authors<sup>1)</sup>. Successively, in the present investigation, the effects of various alloying elements, i. e., P, S, V, Ti, Al, As, Sn, Mn, Ni, Cr, Mo, Co, Cu and W on these properties have been studied.

The results are summarized as follows:

(1) The elements that had favourable effects on the transverse strength of high-silicon iron were as follows: Ni (0.7%), Co (0.3%), Cr (0.6%), Mo (3%), W (0.8%), V (0.09~0.5%) Ti (0.3%), Al (0.06%), and Cu (0.3~3%). The percentage in parenthesis indicated the optimum content.

(2) The elements that promoted a growth of graphite, such as Cu and Al, decreased the Rockwell hardness, while the elements, the so-called carbide stabilizers, that diminished the size of graphite and gave favour to form hard carbide-phases, such as Mn, P, Cr and Mo increase the Rockwell hardness.

(3) The corrosion resistance to sulphuric acid was improved by additions of Mn, P, Ni, Co, Cr, V, Cu, and As. Among these elements, Cu was most effective. It was adversely affected by Sn and S. For hydrochloric acid Mo and Ni had good effects while Sn and P had deleterious effects.

(4) The shrinkage of high-silicon irons decreased by additions of all alloying elements in the present tests except As.

\* 昭和 30 年 4 月および昭和 31 年 4 月本会講演大会にて講演 \*\* 京大教授, 工博

\*\*\* 共同機械製作所 † 京大工学部冶金学教室