Co-Fe-V 系合金の熱膨脹, 剛性率及びその温度係数ならびに新合金ベリンバーについて*

増 本 量** 齋 藤 英 夫** 小 林 猛 郎***

Hakaru Masumoto, Hideo Saitō and Takeo Kobayashi: On the Thermal Expansion, Rigidity Modulus and Its Temperature Coefficient of the Alloys of Cobalt, Iron and Vanadium and a New Alloy "Velinvar".

According to the rule on the small expansibility of invar, previously proposed by one of the present investigators, they expected that there would be invar and einvlar-type alloys in the system of cobalt, iron and vanadium. So, they measured the thermal expansion of the alloys containing 50 to 80 percent of cobalt and less than 13 percent of vanadium and found that an addition of vanadium to cobalt-iron alloys considerably reduced their expansibility. The smallest coefficient of linear expansion in the temperature range of 10° to 50° was 3.94×10^{-6} in the alloy containing 56 percent of cobalt and 9 percent of vanadium. They also measured the mean temperature coefficient of rigidity modulus of the alloys in the temperature range of 20° to 50° by a torsion pendulum method and found that the coefficients of most alloys were negative, while as the concentration approached the composition, at which the thermal expansion coefficient was minimum, the coefficient diminished first gradually and then rapidly, became zero at a certain composition and afterwards changed its sign. Then the coefficient reached a positive maximum ($+31.5 \times 10^{-5}$) in the alloy showing a smallest expansion coefficient. Thus, it will be seen that there are many elinvar type alloys in this ternary system. Further, the rigidity modulus at 20° of the alloys was also determined with the result that the modulus showed a maximum value ($8.46 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$) at the composition containing 55 percent of cobalt and 13 percent of vanadium and a minimum ($5.40 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$) at that containing 63 percent of cobalt and 7 percent of vanadium.

(Received April 21, 1952)

I. 緒 言

著者等の一人は、先に彼の發表せる Invar (Fe=64 %, Ni=36 %) に関する法則⁽¹⁾に基き、Co-Fe-Cr 系にはインバー型合金が存在することを豫想し、實驗の結果不銹不銲鋼 (Co=54 %, Fe=37 %, Cr=9 %) を發見した⁽²⁾。また増本および齋藤は同じ法則を敷衍し、同じ合金系にエリンバー型合金が存在することを豫想し實驗を行つた。その結果この合金系にはヤング弾性率⁽³⁾および剛性率⁽⁴⁾の温度係数の正なる組成範圍と負なる範圍が存在することを發見し、そしてこれらの合金の中その温度係数の極めて小さいものをコエリンバー (Co-elinvar) と名づけた。

著者等は上述の法則により Co-Fe-V 系にも Co-Fe-Cr 系と同様にインバー型およびエリンバー型合金の存在することを豫想するに到つたので、Co50~80%, V13% 以下を含む合金につき、熱膨脹、剛性率およびその温度係数を測定した。その結果 Co-Fe-Cr 系の場合と極めて類似

する結果を得、上述の法則の正しいことを再び實證することが出來た。以下にその結果について述べよう。

II. 試料並びに測定方法

合金の材料としては電解 Co, 電解 Fe および V 含有量 35 % のフェロバナジウムを用いた。その化學分析の結果は Table 1 の通りである。

Table 1 Results of Chemical Analysis of Metals Used.

Metal	Fe (%)	Ni (%)	C %	Si (%)	Mn (%)	Al (%)	V (%)	P (%)	S (%)
Electro-lytic Co	0.16	0.31	0.031	0.006	0.003	trace	—	0.001	trace
Electro-lytic Fe	—	—	0.14	0.021	0.005	0.02	—	0.002	none
Ferro V	—	—	0.37	5.77	0.18	1.42	35.19	—	—

合金を造るには、まづ上記の材料を適當な割合に割合して誘導電氣爐を用いて熔かした。その際、脱酸劑として 0.1 % の Al を添加した。溶解物は直径 1 cm の鐵型に鑄込み圓壱狀鑄物を作り、さらにこれを高温で充分に鍛造したのち冷間引き抜きによつて直径 3 mm および 0.5 mm の線にした。これらの線からそれぞれ適當な長さの試料を切り取り、3 mm の線は熱膨脹の測定に、また 0.5 mm の線は剛性率およびその温度係数の測定に供した。

合金の配合量は Table 2 に示す通りで、括弧内の數字は分析値を示す。

** 東北大學金屬材料研究所*** 電氣磁氣材料研究所

* 1951 年 10 月本會神戸大會に發表

(1) 増本, 東北大理科報告, 20(1931), 101; 金屬の研究 8(1931), 237.

(2) 増本, 東北大理科報告, 23(1934), 265; 本誌, 2(1938), 141.

(3) 増本, 齋藤, 本誌, 6(1942), 122; 8(1944), 513; 東北大理科報告, A1(1949), 17.

(4) 増本, 齋藤, 本誌, 16(1952), 125.

試料は何れも真空電気爐により 1000° で 1 時間焼鈍の後常温まで爐中で冷却した。

熱膨張の測定は, 著者等の中増本および小林⁽⁵⁾が先に Fe-Pt 系合金の研究を行つた際使用した装置によつて行い, また剛性率およびその温度係数の測定は増本および齋藤⁽⁴⁾が以前 Co-Fe-Cr 系合金の研究に使用した振り振子法の装置によつて行つた。従つてそれらの装置および方法の詳細は記述を省略する。

III. 測定結果並びに考察

測定結果は Table 2 に纏めてある。表中 G は 20° における剛性率, α は 10~50° における線膨張係数, また g は 20~50° における剛性率の温度係数である。次にそれぞれの測定結果を濃度三角面に表わすと Figs. 1, 2 および

Table 2 Composition of the Alloys Used and the Results of Measurements.

Composition (%)		G (kg/cm ²) (20°)	α (10~50°)	g (20~50°)	Composition (%)		G (kg/cm ²) (20°)	α (10~50°)	g (20~50°)
Co	V				Co	V			
63	0	7.60×10^{-5}	9.57×10^{-6}	-18.9×10^{-6}	65	8 (7.9)	6.81×10^{-5}	9.95×10^{-6}	-12.3×10^{-6}
65	0	7.66	9.72	-23.0	70	8 (7.7)	7.05	11.36	-24.8
75	0	7.19	10.70	-34.3	54	9 (9.2)	6.53	9.98	-11.4
80	0	6.71	11.75	-37.0	56	9 (8.7)	6.32	3.94	+31.5
55	5(5.0)	8.08	9.81	-27.1	58	9 (8.7)	6.22	3.96	+26.9
60	5(5.1)	7.63	10.18	-28.6	60	9 (8.8)	6.14	6.12	+11.5
65	5(4.7)	7.03	10.48	-38.2	62	9 (8.7)	6.46	8.74	-4.3
70	5(5.1)	5.76	10.64	-24.4	50	10 (9.9)	6.96	11.86	-37.4
75	5(5.0)	6.71	11.02	-32.3	55	10(10.0)	7.06	13.06	-27.1
55	7(6.8)	7.18	10.06	-34.1	56	10(10.1)	7.27	14.29	-35.9
58	7(6.9)	6.94	10.30	-36.5	58	10(10.0)	6.42	5.34	+15.8
60	7(7.0)	6.77	10.10	-38.8	60	10(10.2)	6.66	8.07	-0.0 ₈
62	7(6.4)	5.94	9.39	-9.1	65	10 (9.9)	6.72	9.84	-14.9
63	7(7.0)	5.40	8.52	-6.7	70	10(10.1)	7.70	11.63	-25.8
65	7(7.0)	6.06	9.24	-13.8	56	11(11.3)	6.64	15.60	-45.4
68	7(7.1)	6.09	9.96	-20.4	58	11(11.3)	7.26	12.55	-21.0
52	8(8.1)	7.51	9.98	-34.2	60	11(11.1)	7.77	10.70	-15.8
55	8(7.9)	6.94	9.82	-33.1	65	12(12.2)	7.99	11.20	-28.9
57	8(7.8)	5.93	9.11	-32.7	55	13(13.1)	8.46	14.62	-43.4
59	8(8.0)	5.94	6.06	+15.1	60	13(13.2)	7.68	12.80	-30.0
61	8(7.9)	5.78	7.77	+0.5					
63	8(7.9)	6.77	8.56	-1.6

Fig. 1 Coefficient of Thermal Expansion of the Alloys of Cobalt, Iron and Vanadium.

3 の如くなる。V の配合量と分析値とは Table 2 に見る如くほとんど變らないので、圖は配合量に基づいて描い

(5) 増本, 小林, 本誌, 12 (1948), No. 6, p. 1; 東北大研究所報告, 42 (1950), 856

である。以下各測定結果につき簡単に説明しよう。

1. 線膨張係数 Table 2 および Fig. 1 に見る如く, 一般に Co-Fe 系合金の熱膨張係数は V を加えると始め徐々に後急に減少し, Co 56 %, V 9 % の組成において極小に達し, その値は 3.94×10^{-6} である。さらに V 含有量が増すとその値は急に増加する。この結果より Co-Fe-V 系にも Co-Fe-Cr 系と同様に膨張係数の非常に小なる合金の存在することがわかる。

2. 剛性率 Table 2 および Fig. 2 に見る如く測定範圍の剛性率の値は Co-Fe 系の Co 約 80 % の濃度から始まり, Co 約 70 % および V 約 5 % ならびに Co 約 60 % および V 約 8 % の濃度を経て Co 50 % および V 約 11 % の方向に向う一つの谷を示し, この谷を境として Co 含有量の多い側と少ない側とにそれぞれ一つの山を示す。しか

して測定値のうち最小のものは 63 % Co および 7 % V 合金における 5.40×10^5 kg/cm² であり, また最大の値は 55 % Co および 13 % V 合金における 8.46×10^5 kg/cm² である。

3. 剛性率の温度係数 Co-Fe-V 系の剛性率の温度係数は, Table 2 および Fig. 3 に示す如く, 一般に負で大体通常の程度の大きさを示すが, 合金の組成が膨張係数の極小を示す組成に近付く

に従い, その絶対値は始め徐々に後急に減少して遂に 0 となり, 次で正值に轉ずる。その後は急激に増大して 56 % Co および 9 % V の合金において $+31.5 \times 10^{-6}$ という大なる正の極大値を示す。

Fig. 2 Rigidity Modulus of the Alloys of Cobalt, Iron and Vanadium.

Fig. 3 Temperature Coefficient of Rigidity Modulus of the Alloys of Cobalt, Iron and Vanadium.

Fig. 4 Relations between the Thermal Expansion Coefficient, the Rigidity Modulus and Its Temperature Coefficient and Concentration in the Section of 9 Percent of Vanadium.

Table 3 Some Examples of "Velinvar".

Specimen No.	Co (%)	V (%)	G (kg/cm ²) (20°)	α (10 ⁻⁵) (20~50°)	α (20~50°) (g)
14	63	7(7.0)	5.40 × 10 ⁵	8.52 × 10 ⁻⁶	-6.7 × 10 ⁻⁵
21	61	8(7.9)	5.78	7.77	+0.5
22	63	8(7.9)	6.77	8.56	-1.6
29	62	9(8.7)	6.46	8.74	-4.3
34	60	10(10.2)	6.66	8.07	-0.0 ₃
26	56	9(8.7)	6.32	3.94	+31.5

次に Fig. 4 には V 9% の断面における熱膨張係数、剛性率およびその温度係数と合金の組成との関係を示す。すなわち著者等の豫想せる如く、Co-Fe-V 系合金の剛性率の温度係数は熱膨張係数の極小を示す組成において正の極大値を示すことがわかる。

さて上述の如く Co-Fe-V 系には剛性率の正、負の温度係数を有する合金が存在するので、當然その間においてはその係数が 0 である合金が存在する理である。今測定せる合金の中比較的熱膨張係数の小なるものを纏めて見ると Table 3 の如くなる。これらの合金は V を含むエリンバー型合金であるという意味からして著者等はこれをベリンバー (Velinvar) と名づけた。ベリンバーはコエリンバーと同様に時計、その他の精密計器のヒゲゼンマイ、地震計、發條秤等の各種發條用材料として極めて好適である。

なお著者等は Ni 添加の影響についても測定を行つてゐるが、その結果については近く本誌に發表する豫定である。

IV. 總 括

上述の研究結果を總括すると次のようになる。

(1) 50~80% Co, 0~13% V を含む Co-Fe-V 系合金の熱膨張係数は 56% Co および 9% V の組成において 3.94×10^{-5} という最小値を示し、この組成を過ぎるに従つては始め急に、後緩かに増加する。

(2) 剛性率は上述の組成範囲において Co-Fe 系の Co 約 80% の濃度から Co 50%, V 約 11% の方向に向ふ一つの谷を示し、その谷の兩側に各一つ宛の山を示す。その最小値は 63% Co および 7% V 合金における $5.40 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$ であり、最大値は 55% Co および 13% V 合金における $8.46 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$ である。

(3) 剛性率の温度係数は上述の組成範囲の大部分において負値を示すが、合金の組成が上述の熱膨張係数の極小を示す組成に近づくに従い、始め徐々に後急に減少し、遂に正值に轉じて上述の組成において $+31.5 \times 10^{-5}$ という正の最大値を示す。

(4) 剛性率の温度係数の正、負兩値の境界においては値が全く 0 となる。著者等はこれらの組成を有する合金をベリンバー (Velinvar) と名づけた。

終りに臨み實驗中多大の御援助をいただいた手塚貞至氏、菅井富氏および篠崎方郎氏に對し深く感謝する。また本研究の費用の一部は文部省科學研究費よりの支辨によるものである。