高炭素高クロム磁石鋼の研究

太刀川 恭 治*

Kyôji Tachikawa: Studies on the Magnetic Properties and the Microstructure of High-C High-Cr Permanent Magnet Steel.

The changes of the magnetic properties and the microstructure of high-C high-Cr magnet steel by various heat treatments were investigated, and the origin of the permanent magnetism of this steel was studied. The best magnetic properties ($B \sim 7000$ G, $H_c \sim 140$ Oe and $(BH)_{\max} \sim 0.4 \times 10^6$) are obtained after primary heating and subsequent air-cooling from 1060° . During air-cooling from 1060° many fine spherical carbides which are about $2000\text{\AA}$ in diameter precipitate in the martensite. By primary heating at $600 \sim 900^\circ$ followed by air-cooling from 1060° , the quantity of the retained austenite is decreased and the precipitation of the fine carbides promoted. In the case of oil- or water-quenched specimens, dispersion of the fine carbides is suppressed. Both H_c and B_r of the specimen are increased, whereas the hardness is decreased by the precipitation of the fine spherical carbides. The coercive force of this steel is due to the internal stress in the martensite and also to the magnetization fluctuation of the martensite caused by the precipitation of many fine carbides.

(Received August 8, 1957)

I. 緒 言

先に三島徳七博士ならびに著者は、高炭素高クロム鋼の組成による磁気特性の変化を調べた結果、C 1.0%, Cr 18

% 附近の組成で永久磁石として最も良い特性がえられることを明らかにした⁽¹⁾。この研究では前記の組成の試料について種々の熱処理による磁気特性ならびに組織の変化を明らかにし、この鋼の永久磁石としての特性を高めている原

* 東京大学理工学研究所

(1) 1955 年 4 月本会東京大会に発表。

因について考察を行つた。高炭素高クロム鋼はダイスその他の工具用鋼として使われているが、Cr 18% を含む高炭素高クロム鋼については従来詳しい研究発表がない。また、このような組成の磁石は焼入れによつて生ずるマルテンサイトの内部応力によつてその抗磁力が高められると考えられていたが、この研究では非常に微細な炭化物の析出に伴うマルテンサイト内の自発磁化の不均一さもその抗磁力を高める要素となることを明らかにした。

Table 1 Chemical compositions of the specimen (wt %).

C	Cr	Si	Mn	P	S
0.94	17.95	0.06	0.14	0.005	0.004

II. 実 験 方 法

試料は鉄鉄、電解鉄および金属クロムを配合して高周波誘導炉にて熔解し、金型で直径 10 mm、長さ 120 mm に鋳造した。その主な含有元素の分析結果は Table 1 に示した。減磁曲線を測定する際には直径を 6 mm に旋削したが、本磁石鋼は 700° 乃至 750° で焼鈍後は機械加工が可能である。

磁束密度は試料を電磁石で磁化して磁束計により測定し、減磁曲線および抗磁力は磁力計を用いて測定した。ビッカースの硬さは試料の端から約 1 cm 内側の断面で 10 ヶ所を測定した平均値である。次に試料の断面を機械的に研磨した後、 $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 2 : 3$ の混合酸で腐蝕してその組織を光学顕微鏡、電子顕微鏡ならびに X 線回折法によつて調べた。電子顕微鏡をみる時のレプリカは Triafol-Carbon 2 段レプリカ法によつて作成された (明石製作所の作成による)。また X 線回折写真は Fe 対陰極を用いて背面反射法によつて撮影した。

Table 2 Effect of quenching upon the magnetic properties of the specimen.

Heat treatment	B_r (G)	H_c (Oe)	VHN (10 kg load)
As cast	~200		330
1000° × 15 min A. C.	5600	122	
1060° × 15 min W. Q.	4800	111	700
1060° × 15 min O. Q.	4900	113	699
1060° × 15 min A. C.	5000	126	688
1060° × 15 min F. C.	6000	105	
1060° × 30 min A. C.	5600	120	
1100° × 15 min A. C.	3100	115	

A=air, W=water, O=oil, F=furnace, C=cooling, Q=quenching.

III. 実 験 結 果

この鋼は金型鋳造のままで主としてオーステナイトと共晶炭化物からなっているが、種々の熱処理を行つた場合の磁気特性ならびに組織の変化は次に示す如くである。

1. 鋳造後焼入れのみ行つた場合

試料を鋳造後焼入れした時の特性に対する焼入れ温度、加熱時間ならびに冷却速度の影響を Table 2 に示した。空中冷却の場合の冷却速度は 1000° 乃至 600° 間では平

均 240°/min, 600° 乃至 200° 間では平均 130°/min, 200° 乃至 100° 間では平均 60°/min であつた。1060° から焼入れた* 試料は X 線組織ならびに光学顕微鏡組織によるとマルテンサイトと相当多量の残留オーステナイトからなっている。1060° から空中冷却した試料の電子顕微鏡組織は Photo. 1 に示す通りで、細かい炭化物が少しく析出している。これに反して水中または油中焼入れ試料では細かい炭化物の析出は殆んど認められず、空中冷却試料に比べると H_c が低い。鋳造後単に焼入れのみを行つた時は、上のように種々焼入れ条件を変えても $B_r \sim 5700$ G, $H_c \sim 120$ Oe 程度の磁気特性しかえられない。

Fig. 1 Dependence of the magnetic properties upon primary heating temperature.

..... : primary heating for 30 min.

———— : primary heating and additional heating for 15 min at 1060° followed by air-cooling.

2. 焼入れ前の一次加熱の効果

この磁石鋼では鋳造後のオーステナイトを加熱によつて一部分解した後で焼入れると、 B_r , H_c ともにかなり増加して永久磁石材料としてとりあげられる程度の磁気特性になる。焼入れ前のこの予備的な加熱をこの論文では一次加熱とよぶことにする。

まず Fig. 1 には磁気特性に対する一次加熱温度の影響を示した。図の中で点線は一次加熱後の特性を示してあるが、オーステナイトの分解は 550° 以上で起り、700~750° で分解が最も速やかに進行する。一次加熱の後の焼入れ処理は 1060° で 15 min 加熱後空中冷却をしたが、焼入れ後の特性におよぼす一次加熱温度の影響 (実線) では 550° 以下で一次加熱しても効果がないが、600~900° での一次加熱によつて焼入れ後の B_r ならびに H_c が高められることが判る。一次加熱温度が 900° より高くなると一次加熱の効果が減少する。また、一次加熱の加熱時間ならびに室温までの冷却速度は、700° 附近では 10~20 min 間加熱し、その他の温度では 20~40 min 間加熱した後空中冷却すればよい。一次加熱を焼入れ処理と別に行わずに焼入れ温度まで上げる途中で一定温度に保つて予熱しても、予熱温度が適当ならば同様な効果がえられる。なお、一次加熱と焼入れの間にさらにもう 1 回加熱と冷却を行つてもこれ以上磁気特性は改善されない。

* この論文では空中冷却をも焼入れに含める。

また焼入れ後の組織に対する一次加熱の影響は次の如くである。第一に、一次加熱を行うと一次加熱をしないで焼入れた場合に比べて残留オーステナイト量がずっと少なくなる。すなわち、一次加熱で一旦オーステナイトを分解するとこれを再び 1060° に加熱して焼入れた後でも残留オーステナイト量が著しく減ずる。次に **Photo. 2** に 800° で一次加熱をした後 1060° から空中冷却した試料の電子顕微鏡組織を示したが、この組織と一次加熱をしないで焼入れた **Photo. 1** の組織と比較して明らかなように、一次加熱をしてあると 1060° から空中冷却する際、マルテンサイト内に析出する微細な炭化物が著しく多くなる。**Photo. 2** でみられる微細な球状炭化物の直径は、 $2\sim 300\text{Å}$ のものから $2\sim 3,000\text{Å}$ のものまでであるが、小さいものは切断面が球の中心からはずれているものもあろう。この組織で析出炭化物が地に対して占めている体積部分は 10% 程度である。 $600\sim 900^{\circ}$ の間では一次加熱の温度が異なっても焼入れ後に同様な組織がえられる。

Table 3 Effect of quenching upon the magnetic properties of the specimen after primary heating treatment ($800^{\circ}\times 30\text{ min}$, A. C.).

Quenching treatment	B_r (G)	H_c (Oe)	VHN (10kg load)
$1060^{\circ}\times 10\text{ min}$ A. C.	6950	142	659
$1060^{\circ}\times 15\text{ min}$ W. Q.	6400	114	736
$1060^{\circ}\times 15\text{ min}$ O. Q.	6500	120	739
$1060^{\circ}\times 15\text{ min}$ A. C.	7000	142	660
$1060^{\circ}\times 15\text{ min}$ F. C.	8500	53	435
$1060^{\circ}\times 20\text{ min}$ A. C.	6900	141	662
$1060^{\circ}\times 30\text{ min}$ A. C.	6850	134	668

3. 一次加熱後の焼入れ条件の影響

一次加熱として 800° で 30 min 加熱後室温まで空冷した試料を 1060° から種々の条件で焼入れた時の特性を **Table 3** に示した。冷却速度の磁気特性ならびに組織に対する影響は次の如くである。空中冷却した試料は水中または油中焼入れ試料に比べると硬さはかなり低いが、逆に H_c はかなり大きい。 B_r も空中冷却試料の方が水中または油中焼入れ試料よりも少しく大きい。一次加熱後 1000° から空中冷却した試料の電子顕微鏡組織は **Photo. 2** に示したが、**Photo. 3** には水中焼入れ試料の組織を示した。**Photo. 2** と **Photo. 3** を比較して明らかなように空中冷却試料では微細な炭化物が多く析出しているが、水中焼入れ試料ではこの析出が殆んどみられない。この両者は X 線組織から推定される残留オーステナイト量は同程度であつて、焼入れの前に一次加熱がしてあるから、ともにその量は少ない。従つて両者の磁気特性の相違に主に細かい炭化物の析出の有無によるものであろう。すなわち、炭化物が析出した状態では、急冷によつて析出が抑制された状態に比べるとマルテンサイトの内部応力が減ずるから硬さが低下する。しかし、微細な炭化物の析出でマルテンサイトの自発磁化が不均一になるために H_c は増大する。また、マルテンサイトの C の含有量が減れば飽和磁束密度 B_s がおそらく増加するから、マルテンサイトから炭化物が析出す

ると B_r も増すであろう。なお、焼入れ温度から極めて徐々に冷却する場合（炉中冷却）は地がトールスタイト化して軟化しすぎるために、硬さと H_c はともに著しく減少し、一方 B_r は増加する。

Fig. 2 Dependence of the magnetic properties upon heating temperature. After primary heating, samples were heated for 15 min and then air-cooled.

次に焼入れの加熱時間は $10\sim 15\text{ min}$ 間が適当で、長く加熱すると B_r , H_c ともに低下する。一次加熱を行った試料では焼入れの加熱時間が長くなると微細な炭化物の析出が減少するが、これが H_c が低下する原因となろう。さらに、**Fig. 2** には焼入れ加熱温度による磁気特性の変化を示した。各試料は一次加熱後 $900\sim 1200^{\circ}$ で 15 min 間加熱後空中冷却した。 B_r は 1020° から、 H_c は 1080° から空中冷却した時最も高い値が得られる。 $(BH)_{\max}$ の変化をとると、 1060° に加熱した時最高となるから焼入れの加熱温度はこの温度が最も適当である。焼入れ温度が高くなると残留オーステナイト量が増加するため B_r が減少する。**Photo. 5** には 1140° から空中冷却した試料の組織を示した。光学顕微鏡によるとオーステナイトの内にマルテンサイトの葉が散在する組織であるが、電子顕微鏡ではマルテンサイトの内に細かい炭化物が析出しているのが認められる。この組織では 1060° から空中冷却した場合に比べて B_r はずっと小さいが H_c には余り差がない。

4. サブゼロ冷却による特性の変化

種々の熱処理を行った試料を -196° に冷却し、さらに常温に戻した時の冷却前後の特性の変化を調べた。試料は冷却前常温で約 70 hrs 経過しているが、その結果は次の如くである。まず、 800° で一次加熱を行った後 1060° から空中冷却または水中焼入れした試料（これらの特性は **Table 3** に示した）では冷却を行つても特性に変化を生じない。サブゼロ冷却で残留オーステナイトがマルテンサイトに変態すると B_r ならびに硬さが増すと考えられるが、残留オーステナイトの少ない上記の試料では、この場合かかると変態が殆んど起らないのであろう。

これに対して一次加熱なしで 1060° から空中冷却した試料或いは一次加熱後 1100° 以上の高温から焼入れた試料では、**Table 4** に示したようにサブゼロ冷却で B_r ならびに硬さが増し H_c がやゝ低下する。また 1150° から徐冷した試料ではサブゼロ冷却によつて B_r と硬さは勿論、

H_c もまた増加する. この試料の場合は徐冷のため軟化した既存の α 相の H_c よりも, サブゼロ冷却で新たに生じたマルテンサイトの H_c の方が大きいために H_c が増したものである. これに対してサブゼロ冷却で生じたマルテンサイトの H_c が, 既存のマルテンサイトの H_c よりも小さい場合には H_c が低下するのであろう. すなわち, サブゼロ冷却における H_c の変化は, 既存のマルテンサイトの特性とサブゼロ冷却で生じたマルテンサイトの特性ならびにその変態量から決まるものと思われる.

5. 焼戻しにおける変化

一次加熱後 1060° から水中焼入れおよび空中冷却した試料の焼戻温度による特性の変化を Fig. 3 に示した. 空中冷却試料の場合は, 500° までの焼戻しで硬さならびに H_c が徐々に低下し B_r が徐々に増すだけであるが, 水中焼入れ試料の場合は 200° 乃至 300° の間で硬さが急に減少し, B_r ならびに H_c が少しく増加する顕著な変化が認め

Fig. 3 Dependence of the magnetic properties and Vickers hardness number (10kg load) upon tempering temperature during 1 hr.

AC: primary heating and additional heating for 15 min at 1060° followed by air-cooling.

WQ: primary heating and additional heating for 15 min at 1060° followed by water-quenching.

Photo. 1 $\times 7000$

Photo. 2 $\times 7000$

Photo. 3 $\times 7000$

Photo. 4 $\times 7000$

Photo. 5 $\times 5000$

Electron microstructure of the specimen after various heat treatments.

Photo. No.	Heat treatment
1	$1060^\circ \times 15$ min, A.C.
2	$800^\circ \times 30$ min, A.C. - $1060^\circ \times 15$ min, A.C.
3	" - $1060^\circ \times 15$ min, W.Q.
4	" - " - $300^\circ \times 1$ hr, A.C.
5	" - $1140^\circ \times 15$ min, A.C.

Table 4 Influence of subzero-cooling to -196° upon the properties of the specimen after various heat treatments.

Heat treatment before subzero-cooling	Before subzero-cooling			After subzero-cooling		
	B_r (G)	H_c (Oe)	VHN*	B_r (G)	H_c (Oe)	VHN*
$1060^\circ \times 15$ min A.C.	5000	126	691	6000	124	723
$800^\circ \times 30$ min A.C. - $1100^\circ \times 15$ min O.Q.	2800	140	553	6100	125	737
$800^\circ \times 30$ min A.C. - $1150^\circ \times 15$ min S.C.	1950	73	424	5950	100	725

* (10kg load) S.C.: slow cooling.

られる。水中焼入試料 (Photo. 3) ではマルテンサイト内の細かい炭化物の析出が殆んどみられないが、これを 300° で焼戻すと Photo. 4 のように細かな球状炭化物が多く析出する。従つて水中焼入試料でみられる $200 \sim 300^{\circ}$ 間の変化はマルテンサイトからの微細な炭化物の析出に基づくものであろう。空中冷却試料では焼戻前にすでに炭化物が多く析出しているから、このような変化がみられないものと思われる。なお、Photo. 4 を空中冷却後の組織 Photo. 2 と比較すると前者における析出炭化物は後者におけるものよりも直径が大きく数が少ない。

300° 以上の焼戻しにおける水中焼入試料と空中冷却試料の変化は同様であつて、 500° 以上の焼戻しでマルテンサイトが分解してトルースタイトになるため、硬さならびに H_c が著しく低下し、一方 B_r は増加する。なお、その前に $450 \sim 500^{\circ}$ の焼戻しで両試料とも同様に硬さのわずかな増加が認められるが、これは残留オーステナイトのマルテンサイト化によると解釈されている⁽²⁾。ただしこの変化は磁気特性には特に影響を与えていない。

IV. 考 察

Néel は強磁性体の中に自発磁化が母相と異なる球状粒子が分布している時、これらの粒子の量が多いほどその強磁性体の H_c が高くなることを理論的に考察している⁽³⁾。また Dijkstra と Wert はこれらの粒子の大きさの H_c に対する影響について考察し、粒子の直径が磁壁の厚みと同程度の時に H_c に対する影響が最も著しいと述べている⁽⁴⁾。この磁石鋼でみられる球状炭化物の直径は $2000 \text{ \AA}$ またはそれ以下であるが (Photo. 2 参照)、これらの炭化物の析出によつてマルテンサイト内の自発磁化が不均一となるこ

とがこの磁石の H_c を高める原因になると思われる。事実、微細な炭化物が多数析出している状態は、炭化物の析出がない状態に比べて H_c がかなり大きい。

なお、この磁石鋼ではマルテンサイトがトルースタイトに変つて軟化する際 H_c も急激に減少するから、従来考えられていたように焼入れで生じるマルテンサイトの内部応力もやはり H_c を高める一つの原因になっていると思われる。即ち、この磁石鋼は焼入硬化型磁石と析出型磁石の要素をとともにもつている。次に、 H_c に対する残留オーステナイトの影響を検討すると、光学顕微鏡によりマルテンサイトの外に存在が認められる残留オーステナイトはこの磁石鋼の H_c に対して明瞭な影響は与えていない。

V. 結 語

磁石鋼としてのこの鋼の最も適当な熱処理は、 $600 \sim 900^{\circ}$ で一次加熱後、 1060° で 15min 加熱した後空中冷却する方法である。一次加熱を行うとこれを焼入れた後でも残留オーステナイト量は減じ、かつ微細な炭化物の析出を促進するので B_r と H_c を共に増すことが出来る。また 1060° から焼入れる場合は、やゝ徐々に冷却した方が急に冷却した時と比較して内部応力は減少するが、微細な炭化物が多数分散した組織となるために H_c が増大する。またその方が焼戻しにおける変化が少なく加熱に対して安定になる。このような熱処理後にえられる磁気特性は、 $B_r \sim 7000 \text{ G}$, $H_c \sim 140 \text{ Oe}$, $(BH)_{\max} \sim 0.4 \times 10^6 \text{ G} \cdot \text{Oe}$ で現在多く用いられている、3.5% Cr 磁石鋼の 2 倍以上の H_c となる。

終りに電子顕微鏡写真の撮影について御便宜を計つて下さつた明石製作所の明石和彦社長ならびに撮影に当つて下さつた山内 勲氏に対して深甚なる謝意を表する。またこの研究について種々御指導を賜つた当研究所の村川 梨教授、ならびに旧師三島徳七博士に対し深甚なる謝意を表する。なお、この研究の費用は村川実験室の校費から支弁されたことを附記する。

(2) 根本：本誌，20 (1956)，669.

(3) L. Néel：Phys.ca, 15 (1949)，225.

(4) L. Dijkstra, C. Wert：Phys. Rev., 79 (1950)，979.