Mn-Ni-Mo 系非磁性エリンバー型合金について*

増本 量** 沢谷昭八** 菊地紀雄**

Hakaru Masumoto, Shôhachi Sawaya and Michio Kikuchi : Nonmagnetic Elinvar-Type Alloys in the Mn-Ni-Mo System. Measurements of Young's modulus at $-150\sim 400^{\circ}\text{C}$ and of rigidity modulus, thermal expansion and hardness at room temperature have been carried out for Mn-Ni-Mo alloys in the states of cold working and heat treating. In the ternary alloys of 60~95% Mn, 0~40% Ni and 0~25% Mo slow cooling after subjected to heating for 1 hr at 950°C , anomalous changes associated with antiferromagnetic $\rightleftharpoons$ paramagnetic transformation are observed on the Young's modulus vs temperature curves. Young's modulus at room temperature do not show any great difference by the cold-worked and heat-treated states. However, the value increases in general with increasing manganese or molybdenum content. The temperature coefficient of Young's modulus varies remarkably by the difference in the states of heat treatments and alloy composition. The temperature coefficient of Young's modulus exhibits a large positive maximum against composition, indicating that the ternary alloys possess the Elinvar property. The variations in rigidity modulus and its temperature coefficient by the heat treatment, cold reduction rate and composition are very similar to those in Young's modulus and its temperature coefficient. Over the range from about 100 to 650, in Vickers hardness of the alloys is varied in a complicated manner by the difference in heat treatment, cold reduction rate and alloy composition. The corrosion resistivity of Mn-Ni-Mo alloys is fairly good.

(Received November 4, 1972)

I. 緒 言

著者ら⁽¹⁾はさきに焼鈍した Mn-Ni 系合金について面心立方晶の γ 相が存在する領域の組成では、その反強磁性 $\rightleftharpoons$ 常磁性変態に伴ってエリンバー特性が現われ、その特性は冷間加工あるいは熱処理によって複雑に変ることを見出し報告しておいた。ついでこの 2 元合金の特性に対する Cr⁽²⁾, Fe⁽³⁾ および Co⁽⁴⁾ 添加の影響について研究を進め、エリンバー特性が幅広い組成範囲に現われることを確認した。また Mn-Ni 2 元合金では得られなかった耐食性もこれら第 3 元素の添加により改善されることがわかった。その後さらに Mn-Ni 系合金に種々な元素を添加してその特性の変化について研究を続けておるが、今回は Mo を加えた場合について報告する。

II. 試料ならびに実験方法

合金の原料は電解 Mn, 電解 Ni および電解 Mo であるが、前 2 者は前報⁽¹⁾の場合と同じで、後者は Mn-Cu-Mo 系合金⁽⁵⁾に用いたものと同様である。試料の製造方法、熱処理方法、加工方法および測定方法も焼鈍温度を除いて 2

元合金の場合と同様なのでここでは省略する。焼鈍温度についてはまだ Mn-Ni-Mo 系の 3 元状態図が確立されておらないので、固相線を基準にしてこれを決められず、一律に 950°C とした。試料数は 50 種でその組成は Mn 40.0~95.0%, Ni 0~40.0% および Mo 0~25.0% の範囲にわたっている。またヤング率の温度係数は測定した共振周波数 (500~800 Hz) と熱膨張係数とから計算によって求めた。

III. 実験結果ならびに考察

実験結果は Figs. 1~12 および Tables 1~3 にまとめている。Fig. 1 には焼鈍状態における数種の Mn-Ni-Mo 系合金について、ヤング率 E の温度変化が示してある。図にみるように E の温度に対する変化はいずれの合金の場合にも可逆的であり、明瞭な極小および極大が現われておる。この極小および極大付近では温度に対する E の変化が小さくエリンバー特性を示している。なお極小付近では反強磁性 $\rightleftharpoons$ 常磁性変態があるものと考えられる。Fig. 2 には焼鈍状態の 3 元合金について $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ におけるヤング率の温度係数 e が組成に対して等値曲線として表わしてある。 e は一般には負値であるが、Mn-約 15% Ni-約 5% Mo を中心とする小領域では正值が存在しそれに伴ってエリンバー特性が現われておる。

- (3) 増本 量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 金属学会誌, **36** (1972), 886.
- (4) 増本 量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 金属学会誌, **36** (1972), 1116.
- (5) 増本 量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 金属学会誌, **36** (1972), 492.

** 財団法人電気磁気材料研究所(The Foundation : The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, 107, Higashi 8-bancho, Sendai)

* 1970 年 10 月本会尼崎大会に発表: 財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 75 号

- (1) 増本 量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 金属学会誌, **35** (1971), 1143; Trans. JIM, **13** (1972), 315.
- (2) 増本 量, 沢谷昭八, 菊地紀雄: 金属学会誌, **36** (1972), 881.

Table 1 Young's modulus E and its temperature coefficient e , rigidity modulus G and its temperature coefficient g , thermal expansion α , and Vickers hardness Hv for Mn-Ni-Mo alloys in the annealed state at 950°C for 1 hr

Composition (%)			E ($\times 10^5$ kg/ cm ² , 20°C)	e ($\times 10^{-5}$, 0~40°C)	G ($\times 10^5$ kg/ cm ² , 20°C)	g ($\times 10^{-5}$, 0~40°C)	α ($\times 10^{-6}$, 0~40°C)	Hv (20°C)
Mn	Ni	Mo						
74.69	20.16	5.15	10.85	-1.25	4.73	-2.32	21.50	130
74.80	15.10	10.10	12.72	-1.55	5.33	-2.26	20.85	189
80.00	8.97	11.03	12.05	+0.05	5.10	+1.10	20.25	380

Table 2 Young's modulus E and its temperature coefficient e , rigidity modulus G and its temperature coefficient g , thermal expansion α , and Vickers hardness Hv for Mn-Ni-Mo alloys in the cold worked and reheated states

Composition (%)			E ($\times 10^5$ kg/ cm ² , 20°C)	e ($\times 10^{-5}$, 0~40°C)	G ($\times 10^5$ kg/ cm ² , 20°C)	g ($\times 10^{-5}$, 0~40°C)	α ($\times 10^{-6}$, 0~40°C)	Hv (20°C)
Mn	Ni	Mo						
96% cold worked after annealing								
66.39	15.11	18.50	11.68	-1.21	4.99	-2.23	20.36	290
79.90	7.50	12.60	12.88	-0.60	5.35	-1.55	19.80	365
Reheated at 400°C for 1hr after cold working								
69.10	20.36	10.54	11.90	-1.35	5.05	-1.96	20.73	292
83.42	11.33	5.25	13.63	-1.67	5.60	-1.88	21.45	380
Reheated at 600°C for 1hr after cold working								
74.80	15.10	10.10	16.25	-2.25	6.41	-3.96	20.22	365
80.50	15.70	3.80	16.21	+0.53	6.37	+0.98	21.46	303
Reheated at 800°C for 1hr after cold working								
72.49	12.50	15.01	14.16	+0.79	5.75	+1.35	18.86	258
80.19	15.11	4.70	13.36	-1.22	5.52	-2.47	21.44	226

Table 3 Young's modulus E and its temperature coefficient e , rigidity modulus G and its temperature coefficient g , thermal expansion α , and Vickers hardness Hv for Mn-Ni-Mo alloys in water the quenched and reheated states

Composition (%)			E ($\times 10^5$ kg/ cm ² , 20°C)	e ($\times 10^{-5}$, 0~40°C)	G ($\times 10^5$ kg/ cm ² , 20°C)	g ($\times 10^{-5}$, 0~40°C)	α ($\times 10^{-6}$, 0~40°C)	Hv (20°C)
Mn	Ni	Mo						
Water quenched from 950°C after annealing								
74.80	15.10	10.10	13.00	-1.25	5.40	-4.05	20.01	190
80.07	9.38	10.55	14.55	+0.18	5.90	+0.65	20.33	260
Reheated at 400°C for 1 hr after water quenching								
75.29	20.16	4.55	12.25	-0.27	5.17	-0.89	21.38	150
87.38	5.10	7.52	16.65	+0.66	6.67	+1.34	21.27	627
Reheated at 600°C for 1hr after water quenching								
75.79	19.11	5.10	14.60	-0.76	5.91	-1.00	21.76	406
77.40	16.10	6.50	12.90	+1.23	5.37	+0.66	21.10	170
Reheated at 800°C for 1hr after water quenching								
74.80	15.10	10.10	13.32	+1.15	5.51	+1.60	20.70	206
81.43	12.46	6.11	15.65	-0.77	6.18	-1.90	21.40	522

Fig.1 Temperature dependence of Young's modulus of several Mn-Ni-Mo alloys in the state of annealing

Fig.2 Temperature coefficients of Young's modulus at 0~40°C for Mn-Ni-Mo alloys in the state of annealing

Fig.4 Temperature coefficients of Young's modulus at 0~40°C for Mn-Ni-Mo alloys in the state of reheating at 400°C after cold working

Fig.5 Temperature coefficients of Young's modulus at 0~40°C for Mn-Ni-Mo alloys in the state of reheating at 600°C after cold working

Fig.6 Temperature coefficients of Young's modulus at 0~40°C for Mn-Ni-Mo alloys in the state of reheating at 800°C after cold working

Fig.3は96%冷間加工した試料の e と組成との関係が等値曲線で示してある。図にみるように正值の組成範囲は焼鈍状態に比しかなり増加している。またFig.4は96%冷間加工後400°Cで1hr再加熱し徐冷した状態の e を示すが、その値は組成に対し加工状態の場合とほぼ類似の変化を示してある。しかし96%冷間加工後600°Cあるいは800°Cで1hr再加熱し徐冷した状態では、 e の組成に対する変化はそれぞれFig.5およびFig.6に示すように正の値を示す領域は非常に狭くなってくる。これは、いずれの場合にも再加熱温度が高くなったために冷間加工による効果が弱まったことに起因していると考えられる。

Fig.3 Temperature coefficients of Young's modulus at 0~40°C for Mn-Ni-Mo alloys in the state of 96% cold working

つぎにFig.7には合金を950°Cで1hr加熱後水焼入れした状態の測定結果が示してある。 e の正值の組成範囲は加工状態のそれよりもかなり狭い。焼入れ後400, 600および800°Cで1hr再加熱し徐冷した場合の e はそれぞれFig.8, Fig.9およびFig.10に示してある。図にみるようにいずれの状態においても e は組成に対しほぼ類似の変化を示し、加工後再加熱した場合とかなり異なっていることがわかる。

Fig. 7 Temperature coefficients of Young's modulus at 0~40°C for Mn-Ni-Mo alloys in the state of water quenching

Fig. 8 Temperature coefficients of Young's modulus at 0~40°C for Mn-Ni-Mo alloys in the state of reheating at 400°C after water quenching

つぎに Mn-Ni-Mo 系合金の耐食性について検討するために、試料を海水と同じ濃度の塩水に 81 週間浸漬し、全面腐食を行ないその割合を定性的に調べてみた。その結果は Fig.13 および Table 4 に示してあるが、本系合金では表にみる如く Ni 約 15~40% および Mo 約 20% で囲まれる A 領域 (Fig.13 参照) では割合腐食抵抗が高く、40 週あるいは 81 週間後の腐食量もあまり変りない。一方それ以外の領域では Mn および Mo 量あるいは時間の増加とともにその抵抗は急速に小さくなる傾向を示す。

Fig.13 Corrosion resistivity in Mn-Ni-Mo alloy : the hatched region is the range of large corrosion resistivity

Table 4 Corrosion variations in Mn-Ni-Mo alloys in the A and B areas of Fig.13 (mg/cm²/day)

Alloys	After 40 weeks	After 81 weeks
Mn-25 Ni-10 Mo (A)	0.04	0.05
Mn-10 Ni-10 Mo (B)	0.10	0.18

最後に Mn-Ni-Mo 系合金のうちエリンバー特性を有する代表的な合金の常温における測定結果をまとめると、Table 1~3 のようになる。すなわちエリンバー特性は焼鈍状態、加工状態あるいは再加熱の状態のいずれの場合においても、広い組成範囲に現われることがわかる。

なお焼鈍状態の G および g に対する熱処理および冷間加工の効果も、それぞれ E および e の場合と非常によく類似しておる。硬度は組成、熱処理および冷間加工によってビッカース硬度 130 から 627 までの複雑な変化を示している。

要するに Ni が 40% 以下、Mo が 0~25%、Mn が 60~95% からなる Mn-Ni-Mo 系 3 元合金は幅広い範囲にわたってエリンバー特性を示すばかりでなく、非磁性であるから、音叉、時計のひげぜんまい等の精密計測材料として好適であると考えられる。

IV. 総 括

Mn 60~95%、Ni 0~40% および Mo 0~25% からなる Mn-Ni-Mo 系合金に種々な熱処理および冷間加工を施して、低温から高温にわたるヤング率、常温における熱膨張、ずれ弾性率、密度および硬度を測定してつぎの結果を得た。

(1) 950°C で 1 hr 加熱後 100°C/hr の速度で冷却した Mn-Ni-Mo 系合金の -150~400°C におけるヤング率-温度曲線には、一つの極小および一つの極大が現われ、その極小の温度は反強磁性⇄常磁性変態に関連しているものと思われる。常温におけるヤング率は一般に冷間加工あるいは熱処理状態によって大きな差はないが合金中の Mn あるいは Mo の量が多くなるほどその値は高くなる傾向にある。

(2) 常温付近におけるヤング率の温度係数は焼鈍、冷間加工、水焼入れならびに冷間加工後あるいは水焼入れ後の再加熱の処理によって非常に異なり、また組成によっても大きく変化する。そして一般に正の温度係数を示す組成範囲はかなり広く、エリンバー特性の存在を示す。

(3) 常温におけるずれ弾性率およびその温度係数は、合金の熱処理、加工および組成に対してヤング率の場合と非常に類似した変化を示す。

(4) 硬度は組成、冷間加工および熱処理によってビッカース硬度 100 から 650 程度の複雑な変化を示す。

(5) Ni 40% 以下、Mo 25% 以下、Mn 60~95% からなる非磁性 Mn-Ni-Mo 系合金は、明りょうなエリンバー特性を示すと同時に耐腐食性が比較的大きいので特殊な精密計測材料に適している。

終りに合金の分析の労をとられた東北特殊鋼株式会社分析課の各位に対し深く感謝する。