

研 究

規則格子 FeCo をもつ鐵-コバルト系合金の硬度について

横 山 亨*

Tōru Yokoyama: Measurement of the Hardness Change of Iron-Cobalt

Alloys Due to the Order-Disorder Transformation. The hardness of forged iron-cobalt alloys which were annealed and quenched, has been measured by Rockwell hardness tester in B-scale. The hardness value of the alloys in the FeCo superlattice range from 40 to 60% of cobalt changes due to the order-disorder transformation. The hardness value in B-scale of 51.5% cobalt alloy (FeCo) is 91 in the quenched state, while 76.5 in the slow-cooled state ; the change of hardness value being about 19%. The hardness changes remarkably between 650° and the transformation temperature (732°).

(Received December 20, 1949)

I. 緒 言

鐵-コバルト系合金の状態圖⁽¹⁾は Fig. 1 に示すごとくであり、Co 40~67%の範圍に FeCo なる規則格子が存在する⁽²⁾ことが知られてゐる。従つてその變態と諸性質との關係を調べることは甚だ興味あることである。ところが鐵-コバルト系合金は鍛鍊が非常に困難であるので、従來行はれてゐる研究は殆どが鑄造合金についてのもの⁽³⁾であり、著者の知る限りでは鍛鍊合金についての系統的研究は未だなされてゐない。よつて著者は鍛鍊せる鐵-コバルト系合金について、特に規則格子變態と諸性質との關係について研究を開始した。本論文においては硬度についての結果を述べよう。

合金の原料として用ひたものは電解鐵およびベルギー製粒状コバルトを更に電解精製したものである。その化學分析の結果は Table 1 に示してある。試料をつくるには先づこれ等の金屬を適當な割合に調合して、水素ガスを通じ乍らタンマン爐で熔解した。而して溶解物は磁製坩堝ごととり出して凝固させた。合金の組織は Table 2 に示すごとく 17 種類をとつた。凝固物は高温で充分に鍛鍊を施して一邊約 6 mm の角棒とし、これを更にグラインダーおよび O₄ 番迄のエメリーペーパーで磨いて試料とした。

硬度を測定するに當つては両面の平行度をハイトゲージにより検査した。測定はロックウェル硬度計で行つた。その押込鋼球は 1/16 inch のもので、主要荷重は 100 kg である。主要荷重の負荷時間は常に約 5 秒とした。ダイヤルの讀みは B-scale である。尙結晶粒の大きさがその結果に

II. 試料並びに測定法

Table 1 Results of Chemical Analysis of Metals Used.

Metals	Fe	Co	C	Ni	Mn	Al	Si	P	S
Electrolytic Iron	Bal.	—	0.032	—	Trace	—	None	None	None
Electrolytic Cobalt	0.066	Bal.	0.035	0.20	0.002	Trace	0.004	0.000	None

* 横濱國立大學

(1) 増本, 東北大學理科報告, 15 (1926), 449.
 (2) W. C. Ellis, E. S. Grainer, Trans. Amer. Soc. Met., 29 (1941), 415; 茅, 里, 日本數學物理學會記事, 25 (1943), 291.
 (3) 加瀬, 金屬の研究, 3 (1926), 539; A. Kussmann, B. Scharnow, A. Schulze, Z. Techn. Phys., 13 (1932), 449 ; 山本, 本誌, 6 (1942), 401.

影響を與えることが考へられるので、著者は全試料を通じて鍛鍊より測定に到る迄の條件を出来るだけ同様にすることに努めた。その結果押込球による凹みは何れも大體數晶粒にまたがる程度で、且全試料を通じて略々一定であつた。又硬度値としては同一試料につき 5ヶ所測定してその平均値をとつた。而してその最大値と最小値の差は最も大なる場合でも 5 に到らず平均は約 2.5 であつた。(但し 80% Co

Table 2 Composition of Specimens Used.

Specimen Number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Element																	
Fe	100	90	80	74	70	65.5	60	55	48.5	45	40	30	24	20	10	6	0
Co	0	10	20	26	30	34.5	40	45	51.5	55	60	70	76	80	90	94	100

合金のみは最大値と最小値が相當な開きを示したが、これは Fig. 1 に見るごとく α 相と γ 相との混合範囲に相當し

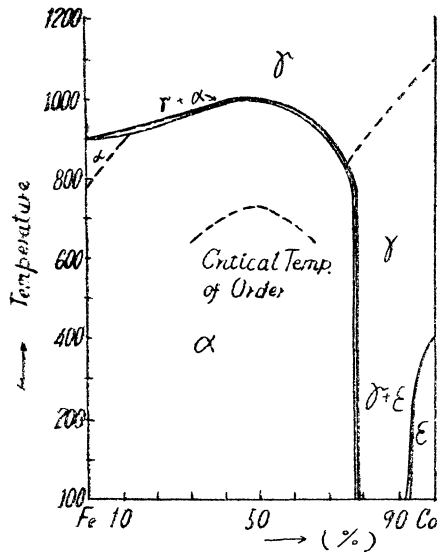


Fig. 1 Equilibrium Diagram of Iron-Cobalt System.

てゐるため、組織の部分的な不均一性によつて起るものと考へられる。

III. 測定結果

(1) 焼鈍試料の硬度

前述のごとく高温で充分に鍛錬を施した試料を真空電気炉中 1000° で 5 時間焼鈍し炉中冷却を行ひ測定した。結果は Fig. 2 に示してある。圖には比較のため、加瀬博士⁽³⁾ 並びに Kussmann, Scharnow および Schulze⁽³⁾ によつて行はれた鑄造合金についての結果も併せ示してある。圖に見るごとく Fe に Co を添加するに従つて硬度は急に増大するが、約 35% における極大値 (88.3) を経て後減少し、約 52% における極小値 (79.5) に達する。次で再び増加し約 76% において第二の極大 (91.3) を示す。その後は急に減少し γ 相範囲 (Co 80% ~ Co 94%, Fig. 1 参照) においては極めて小なる値 (約 23) を示すが、 ϵ 相範囲 (Co 94% 以上, Fig. 1 参照) に入ると急に大となり Co の値 (79.7) に達する。即ち FeCo 規則格子範囲においては硬度は通常の α 相合金の値よりも可成低いことが判る。

Kussmann, Scharnow および Schulze の結果は著者の結果と殆ど同様であるが、全體として硬度は著者の結果よりも大となつてゐる。又彼等は FeCo (51.5%Co) の濃度附近の極小を無視しその附近の合金の硬度が小であるの

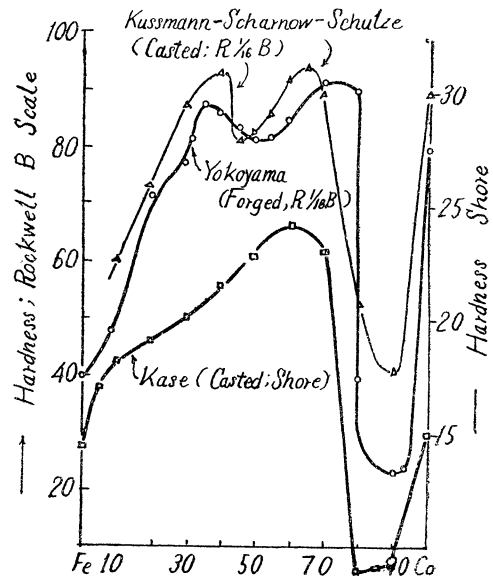


Fig. 2 Relation between the Hardness and the Composition in Annealed Iron-Cobalt Alloys.

は、これ等の合金の C および Mn の含有量がたまたま異常であつた爲であるとしたが、これは全般の測定結果から FeCo 規則格子の存在によるものと考えられる。尙この結果からいへば鍛造試料と鑄造試料とでは硬度は餘り差がないものと考えられる。次に加瀬博士の結果はその測定點が少なく、かつショア硬度計によつた爲、完全に比較することは出来ないが、同博士の測定では 50%Co 附近の極小が全く現はれてゐない。

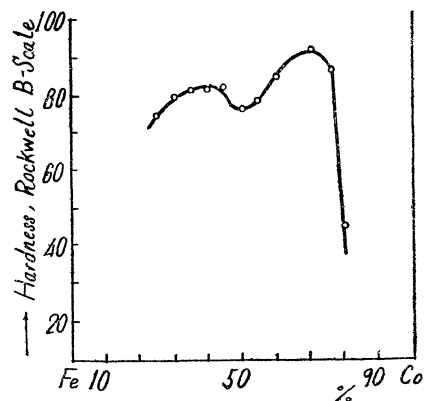


Fig. 3 Relation between the Hardness and the Composition in Iron-Cobalt Alloys Ordered by Slow Cooling.

次に充分に長範圍に規則化した状態における硬度を測定する爲に緩冷した試料について測定を行つた。緩冷を行うには焼鈍試料を再び 730° 迄加熱し 4 時間 30 分保持の後、毎時 100° および 50° の速さで冷却した。その結果は冷却速度に關係なく兩者共に全く一致した。而して Table 3 お

Table 3 Hardness of Heat-treated Iron-Cobalt Alloys.

Co (%)	Hardness (Rockwell, B-scale)	
	Slowly Cooled	Quenched from 830°
20	72.9	70.3
26	75.4	72.8
30	80.0	77.0
34.5	81.8	79.0
40	81.8	85.9
45	82.6	89.6
51.5	76.5	90.9
55	78.9	90.3
60	86.1	89.6
70	90.8	86.1
76	86.5	83.3
80	46.1	34.2

よび Fig. 3 に見るごとく上述の焼鈍試料の場合是一般に

値が小さい。即ち規則度の 大なる程硬度が低いことが判る。

(2) 焼入試料の硬度

常温において不規則状態にある試料の硬度を測定する爲に、試料を 830° 迄加熱して水中に投入した。結果は Table 3 および Fig. 4 のごとくであつて、不規則状態においては Co 50% 附近の濃度において硬度は最大であり、それより遠ざかるにつれて漸次低くなつてゐる。この結果は均一固溶體として當然豫想される處である。

又焼入による硬度への影響も考へて 735° に 4 時間 30 分加熱し毎時 100° の速さで冷却したものを再び變態點以下の 650° 迄加熱し 3 時間保持後水中に焼入れた。結果は Fig. 4 のごとくであつて、FeCo 附近の濃度を有する合金の硬度は不規則状態における場合よりも小である。即ち規則化によつて硬度値が低くなる。尙 650° における保持時間は 0 分より 3 時間迄種々變へて焼入を行つたが、硬度は殆ど變化しなかつた。

次に Fig. 4 の兩曲線の差異、即ち規則格子の生成、崩壞に伴ふ硬度變化を焼入温度を細かく變へて調べた。即ち

Table 4 Changes of the Hardness Due to the Order-Disorder Transformation of FeCo Superlattice.

Quenching Temperature (Holding Time in Hours)	Hardness (Rockwell B-scale)										
	26%Co		30%Co		34.5%Co		40%Co		45%Co		51.5%
	Disord ↓ Order	Order ↑ Disord	Disord ↓ Ord	Ord ↑ Disord	Disord ↓ Ord	Ord ↑ Disord	Disord ↓ Ord	Ord ↑ Disord	Disord ↓ Ord	Ord ↑ Disord	Disord ↓ Ord
800° (1.5)	72.0	71.0	76.9	71.0	77.7	73.2	85.4	81.9	88.2	88.1	91.1
760° (0.5)	—	66.1	—	73.0	—	74.3	—	84.0	—	88.7	—
750° (0.5)	72.7	—	76.6	—	76.7	—	85.0	—	88.5	—	90.5
740° (0.5)	—	66.6	—	71.4	—	75.0	—	80.0	—	85.4	—
730° (0.5)	70.1	68.0	74.5	71.6	76.8	70.3	82.6	81.0	88.3	86.6	90.9
720° (0.5)	70.1	66.1	74.3	67.8	75.0	70.3	83.0	82.2	87.8	86.6	87.4
710° (0.5)	70.0	68.4	77.5	73.6	77.9	73.3	84.4	83.8	87.3	86.6	85.4
700° (0.5)	72.5	—	77.4	—	74.8	—	86.0	—	85.1	—	84.5
680° (0.5)	69.3	70.2	75.2	75.5	74.3	74.2	86.4	84.3	84.9	80.9	84.0
650° (1.5)	70.5	—	75.7	—	74.0	—	83.3	—	82.2	—	80.4
650° (6.5)	72.6	—	76.8	—	74.6	—	81.3	—	82.3	—	81.1
650° (0.5)	—	71.3	—	75.1	—	78.2	—	84.9	—	81.8	—
600° (0.5)	—	67.5	—	80.0	—	80.7	—	81.8	—	81.4	—
500° (0.5)	—	74.5	—	79.9	—	78.1	—	82.3	—	82.4	—
—	—	77.8	—	79.6	—	78.6	—	82.3	—	81.5	—

Quenching Temperature (Holding Time in Hours)	Hardness (Rockwell B-scale)										
	Co	55%Co		60%Co		70%Co		76%Co		80%Co	
	Ord ↓ Disord	Disord ↓ Ord	Ord ↓ Disord	Disord ↓ Ord	Ord ↓ Disord	Disord ↓ Ord	Ord ↓ Disord	Disord ↓ Ord	Ord ↓ Disord	Disord ↓ Ord	Ord ↓ Disord
800° (1.5)	91.5	90.3	91.4	90.6	90.8	84.6	79.0	77.7	75.6	44.0	45.5
760° (0.5)	91.7	—	91.1	—	90.3	—	79.6	—	76.6	—	50.0
750° (0.5)	—	90.8	—	89.5	—	77.2	—	71.5	—	41.5	—
740° (0.5)	89.8	—	91.0	—	88.5	—	81.4	—	75.4	—	45.7
730° (0.5)	89.0	89.6	90.5	88.1	88.5	80.9	79.4	77.4	74.6	44.5	40.5
720° (0.5)	88.5	90.4	87.7	89.9	88.3	81.0	79.3	77.7	74.1	51.0	40.0
710° (0.5)	87.0	87.8	90.0	88.5	88.3	79.8	78.0	78.3	79.1	43.3	51.0
700° (0.5)	—	86.0	—	91.2	—	81.3	—	77.8	—	42.2	—
680° (0.5)	84.5	88.1	90.2	89.7	88.1	80.2	82.7	76.8	77.3	43.3	46.0
650° (1.5)	—	85.6	—	90.9	—	81.6	—	76.3	—	42.2	—
650° (6.5)	—	86.2	—	91.0	—	84.6	—	79.4	—	49.2	—
650° (0.5)	81.4	—	90.1	—	90.2	—	79.8	—	73.9	—	41.3
600° (0.5)	80.8	—	83.4	—	89.6	—	83.4	—	76.8	—	42.0
500° (0.5)	79.3	—	81.5	—	87.1	—	92.1	—	80.4	—	49.2
—	80.3	—	80.3	—	86.1	—	94.2	—	86.4	—	50.0

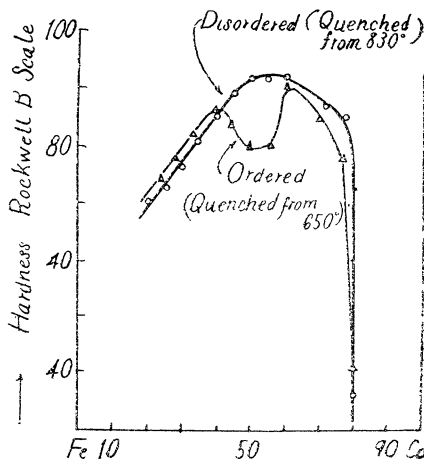


Fig. 4 Relation between the Hardness and the Composition in Ordered and Disordered Iron-Cobalt Alloys.

規則格子の崩壊に伴ふ硬度変化を調べる爲に試料を 750° に 4 時間 30 分加熱、毎時 50° の割合で常温迄緩冷、規則化した後、500° 以上 Table 4 に示すごとく順次高い各温度に加熱、30 分間保持後水中に投入、測定を行った。結果は Table 4 に示してあり、その中 51.5%Co 合金 (Fe Co) の場合には Fig. 5 に見るごとく、硬度は 650~680°

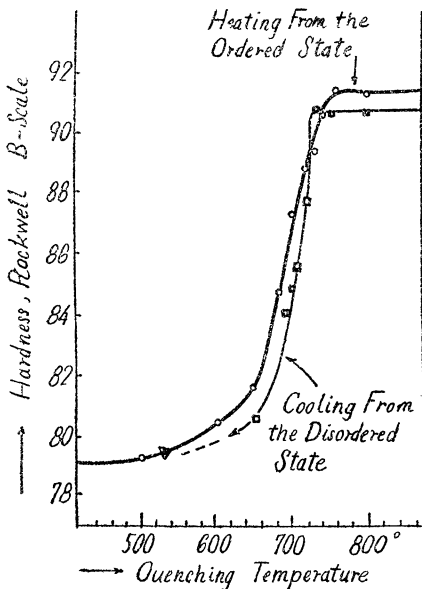


Fig. 5 Change of the Hardness Due to the Order-Disorder Transformation of FeCo (51.5% Co alloy).

より増加を示す様になり 730~740° になると略々不規則状態の硬度値に達する。

又規則格子の生成に伴ふ硬度変化を見る爲に試料を毎回 830° に加熱 30 分保持し毎時 100° の割合で緩冷し、Table 4 に示すごとく 800° 以下順次低い各温度に 30 分保持した後、水中に投入した。結果は Table 4 に示して

あり、その中 51.5%Co 合金の結果を Fig. 5 によつてみると硬度変化 730~720° は附近より認められる様になり、焼入温度の降下につれて次第に硬度が低くなり 650° 以下では殆ど変化しない。即ち規則格子の生成、崩壊共に規則格子変態点と約 650° との間において著しい硬度変化が判る。これは Fig. 4 の結果を如實に示したものであつて、FeCo 規則格子が生成されると硬度が減少することが結論される。

最後に高温より焼入れて不規則状態にした試料の 500° における保持時間と硬度との関係を調べた。その結果は Table 5 に示すごとくで、9 時間後には略々規則状態の硬

Table 5 Relation between the Hardness and the Holding Time at Quenching Temperature in Disordered Iron-Cobalt Alloys.

Co%	Hardness (Rockwell B-scal)					
	Quenching Temperature (Holding Time in Hours)					
	0° (0)	270° (0.5)	400° (2)	500° (2)	500° (7)	500° (9)
20	72.3	73.4	75.3	75.9	72.3	73.8
26	72.8	74.7	75.9	79.2	78.1	78.7
30	74.6	75.4	75.8	85.2	79.7	81.4
34.5	80.5	80.0	81.8	85.6	80.2	86.0
40	85.0	84.7	86.0	89.7	89.9	86.0
45	89.6	89.6	90.3	89.7	87.8	84.8
51.5	90.8	91.8	91.2	85.0	85.5	81.6
55	91.2	90.2	91.0	85.3	87.7	80.9
60	90.8	90.8	92.0	90.5	92.6	86.3
70	83.8	83.5	93.3	90.8	85.3	87.7
76	81.9	82.3	89.2	82.1	78.3	78.6
80	40.3	38.5	45.0	40.0	48.5	39.0

度値に接近してゐる。こゝで 70~76%Co 合金の硬度は、温度が 400~500° の範囲に至つて急激に高まり略々緩冷試料の硬度値に達しており、500° に長時間保つた場合または Table 4 に示すごとく 500~600° に到ると硬度が急激に減少してゐることは注意を要する点である。

さて規則格子変態に伴ふ硬度変化は今迄に Ni₃Fe および Ni₃Mn⁽⁴⁾ 並びに Mg₃Cd, MgCd および MgCd₃⁽⁵⁾ の各規則格子について測定されてゐる。この中 Ni₃Fe および Ni₃Mn 規則格子においては、規則格子が生成されると硬度は増加するが、Mg-Cd 系規則格子の場合には FeCo の場合と同様に減少する。斯様に硬度は規則格子変態に伴ひ、増加する場合と減少する場合とがあるが、その原因については今の處説明することが出来ない。

IV. 總括

上述の結果を總括すると次のごとくなる。

(1) Fe-Co 系合金の焼鈍試料および緩冷試料について得られた硬度対濃度曲線は 51.5%Co の濃度において極小値を示す。而して緩冷した試料の硬度は爐中冷却のそれよりも更に小である。(2) α 相内の合金を高温より焼入して

(4) 茅, 里, 本誌, 6 (1942), 188.

(5) 長崎, 平林, 本誌, 13 (1949)No.6 p. 1.

得られた硬度對濃度曲線は一般の固溶體合金のそれと同様で約 50%Co の濃度において極大値を示す。(3) FeCo 規則格子附近の合金の硬度は、これをその規則格子變態點以上の高温から焼入れると 緩冷試料の約 19%増加する。又これ等の合金を規則化した後、その變態點以下の温度から焼入れた試料の硬度は不規則状態よりも明らかに低い。(4) 規則格子の生成、崩壊に伴ふ硬度變化は、何れも規則格子變態點と約 650° との間において著しく起り、規則度

の大なる程硬度は低くなる。

終りに臨み本研究にあたり終始御懇篤な御指導を賜つた増本博士、並びに測定法その他に有益な御教示を頂いた齋藤助教授に衷心深謝し、熱心に研究に協力した關原英治君および實驗に助力した神長倉利久君に對し感謝の意を表す。尙本研究費の一部は文部省料科學研究費よりの支辨によるものである。