



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102216480 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 20

(21) 申请号 200980145779. 3

代理人 崔幼平 杨楷

(22) 申请日 2009. 11. 16

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G22C 30/00 (2006. 01)

2008-293713 2008. 11. 17 JP

G21D 8/12 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

G22C 38/00 (2006. 01)

2011. 05. 17

G22F 1/10 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

G04B 17/06 (2006. 01)

PCT/JP2009/069458 2009. 11. 16

G22F 1/00 (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

(56) 对比文件

W02010/055943 JA 2010. 05. 20

JP 特开 2004-308827 A, 2004. 11. 04, 全文.

CN 85100773 A, 1986. 08. 20, 全文.

(73) 专利权人 财团法人电气磁气材料研究所

郭为民等. FeNiCo 高温恒弹性合金特性研究.

地址 日本宫城县仙台市

《功能材料》. 2005, 第 36 卷 (第 8 期), 第 1210-1212 页.

专利权人 精工电子有限公司

审查员 杨冰

(72) 发明人 村上雄悦 重城幸一郎 高桥修

恒吉润 菅原量 高野健志

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公

司 72001

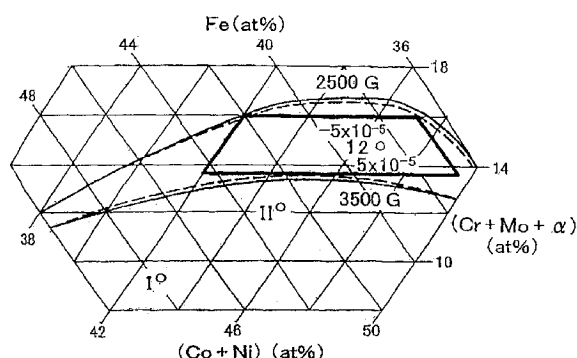
权利要求书1页 说明书15页 附图13页

(54) 发明名称

磁性不灵敏高硬度恒弹性合金及其制造方法、以及游丝、机械式驱动装置及钟表

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种具有{110}<111>集合组织、具有饱和磁通密度为 2500 ~ 3500G、0 ~ 40℃的拉伸弹性模量的温度系数为 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ 及维氏硬度为 350 ~ 550 的磁性不灵敏高硬度恒弹性合金、使用所述合金的游丝、机械式驱动装置及钟表。上述目的通过如下方式达到：对于由以原子量比计为 20 ~ 40% 的 Co 及 7 ~ 22% 的 Ni 合计 42.0 ~ 49.5%、5 ~ 13% 的 Cr 及 1 ~ 6% 的 Mo 合计 13.5 ~ 16.0%、及 37% 以上的剩余部分构成的合金，在 1100℃ 以上且小于熔点的温度下进行加热后冷却，接着一边反复进行拉丝加工和 800 ~ 950℃ 的中间热处理，一边实施加工率为 90% 以上的拉丝加工而制成具有<111>纤维轴的纤维组织的线材，然后对该线材实施压下率为 20% 以上的冷加工而制成薄板，然后对该薄板在 580 ~ 700℃ 的温度下进行加热。



1. 一种磁性不灵敏高硬度恒弹性合金,由以原子量比计为 20 ~ 40% 的 Co 及 7 ~ 22% 的 Ni 合计 42.0 ~ 49.5%、5 ~ 13% 的 Cr 及 1 ~ 6% 的 Mo 合计 13.5 ~ 16.0%、及 37% 以上的 Fe 和不可避免的杂质构成,其特征在于,集合组织是 $\{110\} <111>$, 并且具有饱和磁通密度为 2500 ~ 3500G, 0 ~ 40℃ 的拉伸弹性模量的温度系数为 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$, 以及维氏硬度为 350 ~ 550。

2. 根据权利要求 1 所述的磁性不灵敏高硬度恒弹性合金,其特征在于,作为副成分还含有 W、V、Cu、Mn、Al、Si、Ti、Be、B 各 5% 以下, Nb、Ta、Au、Ag、铂族元素、Zr、Hf 各 3% 以下的 1 种或 2 种以上合计 0.001 ~ 10.0%, 所述 Cr、Mo 的合计和该副成分的合计是 13.5 ~ 16.0%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的磁性不灵敏高硬度恒弹性合金,其特征在于,所述 $\{110\} <111>$ 集合组织通过如下方式形成,即,对具有无取向组织的原材料反复进行拉丝加工和 800 ~ 950℃ 的中间热处理,由此制成形成了 $<111>$ 纤维组织的线材,然后进一步对该线材实施规定压下率的轧制加工制成薄板,然后对该薄板在 580 ~ 700℃ 的温度下进行加热,从而形成所述 $\{110\} <111>$ 集合组织。

4. 根据权利要求 3 所述的磁性不灵敏高硬度恒弹性合金,其特征在于,含有以原子量比计为 24.0 ~ 38.5% 的 Co、7.5 ~ 21.0% 的 Ni、6.0 ~ 11.6% 的 Cr 及 1.5 ~ 5.5% 的 Mo。

5. 根据权利要求 4 所述的磁性不灵敏高硬度恒弹性合金,其特征在于,含有以原子量比计为 30.0 ~ 35.0% 的 Co、10.0 ~ 18.0% 的 Ni、8.0 ~ 11.0% 的 Cr 及 2.5 ~ 5.5% 的 Mo。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的磁性不灵敏高硬度恒弹性合金,其特征在于,拉丝的加工率是 92.8 ~ 99.9%, 轧制的压下率是 40 ~ 80%。

7. 一种游丝,其特征在于,由权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的磁性不灵敏高硬度恒弹性合金构成。

8. 一种机械式驱动装置,其特征在于,包含权利要求 7 所述的游丝。

9. 一种钟表,其特征在于,内置有权利要求 8 所述的机械式驱动装置。

10. 一种磁性不灵敏高硬度恒弹性合金的制造方法,其特征在于,通过锻造及热加工将具有权利要求 1 或权利要求 2 所述组成的合金加工成适当形状,在 1100℃ 以上且小于熔点的温度下加热,通过均质化处理得到具有无取向组织的原材料,然后冷却,接着,通过反复实施拉丝加工和 800 ~ 950℃ 的中间热处理的工序,制成最终实施了加工率为 90% 以上的拉丝加工的线材,然后对该线材实施压下率为 20% 以上的轧制加工而制成薄板,然后对该薄板在 580 ~ 700℃ 的温度下进行加热。

11. 根据权利要求 10 所述的磁性不灵敏高硬度恒弹性合金的制造方法,其特征在于,所述合金含有以原子量比计为 24.0 ~ 38.5% 的 Co、7.5 ~ 21.0% 的 Ni、6.0 ~ 11.6% 的 Cr 及 1.5 ~ 5.5% 的 Mo。

12. 根据权利要求 10 所述的磁性不灵敏高硬度恒弹性合金的制造方法,其特征在于,所述合金含有以原子量比计为 30.0 ~ 35.0% 的 Co、10.0 ~ 18.0% 的 Ni、8.0 ~ 11.0% 的 Cr 及 2.5 ~ 5.5% 的 Mo。

磁性不灵敏高硬度恒弹性合金及其制造方法、以及游丝、机械式驱动装置及钟表

技术领域

[0001] 本发明涉及恒弹性合金,进一步详细而言,涉及 Fe—Co—Ni—Cr—Mo 系恒弹性合金、以及由该合金构成的游丝、含有该游丝的机械式驱动装置、及内置有该机械式驱动装置的钟表。本发明尤其涉及具有磁性不灵敏性及耐冲击性的 Fe—Co—Ni—Cr—Mo 系恒弹性合金。

背景技术

[0002] 以往,Fe—Co—Ni—Cr—Mo—W 系合金作为恒弹性合金具有高拉伸弹性模量及其温度系数小的恒弹性特性,所以用于游丝,并且该游丝用于机械式驱动装置,进而将该机械式驱动装置用于钟表。

[0003] 专利文献 1:日本特公昭 31—10507 号公报,涉及 Fe—Co—Ni—Cr—Mo—W 系恒弹性合金,以重量比计,其组成以 8~68% 的 Fe、1~75% 的 Co、0.1~50% 的 Ni 及 0.01~20% 的 Cr 为主要成分,并且含有 2~20% 的 W 及 2~20% 的 Mo。

[0004] 但是,根据本发明者们研究可知,能得到拉伸弹性模量的温度系数 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、且饱和磁通密度为 2500~3500G 的特性的是其组成范围的一部分。此外,作为特性测定了线膨胀系数及弹性率的温度系数,但未测定磁特性。制造方法是实施熔融合金的铸造、铸锭的锻造、根据用途而在常温或高温下拉丝或轧制等加工形成了所希望的形状,然后以 500~1100 $^\circ\text{C}$ 进行退火后逐渐冷却这样的方法。或者,退火后在常温下进行加工、接着加热到 750 $^\circ\text{C}$ 以下后逐渐冷却,和 / 或能够以高温对铸锭进行淬火。因此,未记载拉丝加工后的中间热处理。

[0005] 非专利文献 1 “高弹性合金“Dia—flex”单晶的弹性系数的各向异性及其温度变化”(日本金属学会志第 31 卷第 3 号(1967), p263~268)中测定了具有专利文献 1 的组成范围内所包含的 22.4% 的 Fe、38.0% 的 Co、16.5% 的 Ni、12.0% 的 Cr、4.0% 的 Mo、4.0% 的 W、1.2% 的 Mn、1.0% 的 Ti 及 0.8% 的 Si 的组成(wt%)的单晶的拉伸弹性模量的各向异性。另外,Dia—flex 具有“高”弹性率,用于动力发条,但不是恒弹性合金。

[0006] 通常,在面心立方格子合金的单晶中, $\langle 100 \rangle$ 方位的拉伸弹性模量 $E_{\langle 100 \rangle}$, $\langle 110 \rangle$ 方位的拉伸弹性模量 $E_{\langle 110 \rangle}$ 及 $\langle 111 \rangle$ 方位的拉伸弹性模量 $E_{\langle 111 \rangle}$ 之间存在 $E_{\langle 100 \rangle} < E_{\langle 110 \rangle} < E_{\langle 111 \rangle}$ 的关系。如非专利文献 1 所示,Fe—Co—Ni—Cr—Mo—W 系合金的 $E_{\langle 111 \rangle}$ 约为 $E_{\langle 100 \rangle}$ 的 3 倍。

[0007] 如此,在面心立方格子合金的结晶方位中, $\langle 111 \rangle$ 方位的拉伸弹性模量 $E_{\langle 111 \rangle}$ 最大,但在单晶的多元系面心立方格子合金中,不能得到恒弹性特性。此外,非专利文献 1 中记载了现在用作市场上销售的动力发条的高弹性合金的方位主要是拉伸弹性模量较小的 $\{110\} \langle 112 \rangle$ 。

[0008] 另一方面,在多晶的多元系面心立方格子合金中,集合组织与恒弹性特性的关系并不明确。

[0009] 图 1 表示对合金编号 I (比较例)、合金编号 II (比较例)及合金编号 12,将对以拉丝加工率为 85.3%加工的线材实施了压下率为 50%的轧制加工而得的薄板以 650℃加热 2 小时后的情况下的拉伸弹性模量和测定温度的关系。其中,该情况是在拉丝加工的工序中不实施中间热处理。合金编号 I 具有 Fe — 27.7% Co — 15.0% Ni — 5.3% Cr — 4.0% Mo 的组成,是市场上销售的恒弹性合金(本申请人之一的注册商标:エルコロイ)。图 1 表示对于该合金的薄板状试样的拉伸弹性模量和测定温度的关系,在 0 ~ 40℃的常温附近的拉伸弹性模量—温度曲线的平坦范围得到恒弹性特性,将其做成游丝后,组装到机械式驱动装置,并将该机械式驱动装置用于钟表。该合金的磁相变点 T_c 是 200℃,位于拉伸弹性模量曲线的峰值附近,其饱和磁通密度也较大是 8100G,是强磁性合金。因此,如下所述,存在由于外部磁场而容易带磁的问题。

[0010] 专利文献 1:日本特公昭 31 — 10507 号公报

[0011] 专利文献 2:再公表专利公报 W001 / 053896 号公报

[0012] 非专利文献 1:“高弹性合金 “Dia — flex” 单晶的弹性系数的各向异性及其温度变化”日本金属学会志第 31 卷第 3 号(1967), p. 263 ~ 268

[0013] 近年来,电子设备多使用高性能的永磁体,其结果增加了钟表暴露于外部磁场的机会。该外部磁场的强度存在进一步增大的倾向,组装到钟表中的各种构件受到带磁的影响,对钟表的精度有很大影响。尤其是游丝、机械式驱动装置及钟表上所使用的恒弹性合金,是饱和磁通密度较大的强磁性合金,因此,其精度显著受制于外部磁场的大小,为了防止这样的外部磁场的影响,在钟表内置防磁构造,则钟表的构造复杂化。

[0014] 鉴于上述这样的状况,为了钟表的精度所必须的恒弹性合金的特性如下所示。(A) 饱和磁通密度低,是弱磁性,对外部磁场不灵敏。(B) 拉伸弹性模量高,(C) 拉伸弹性模量的温度系数小,(D) 具有可表现出也能充分承受来自外部的冲击的耐冲击性的硬度。

发明内容

[0015] 因此,本发明的目的在于提供一种能够减小饱和磁通密度使之成为弱磁性、并通过控制集合组织来满足上述的各种特性(A) ~ (D) 的 Fe — Co — Ni — Cr — Mo 系恒弹性合金。

[0016] 本发明人鉴于上述现状,为了研发对外部磁场不灵敏的恒弹性合金而进行了深入研究。但是,由于恒弹性特性的表现依赖于磁性,因此要同时满足弱磁性化和恒弹性特性这两物性极其困难。而且,本发明人为了解决该课题,首先进行专利文献 1 的恒弹性合金的强磁性元素即 Fe、Co、Ni 和非磁性元素即 Cr、Mo 的微细配合调整,详细进行了研究,但仅是成分调整,不能同时实现弱磁性化和恒弹性特性。

[0017] 即,图 1 的合金编号 II 及合金编号 12 是为了减小饱和磁通密度而对合金编号 I 依次增加了非磁性元素(Cr、Mo)的量的合金,图 1 表示其拉伸弹性模量和测定温度的关系。如图所示,若增加非磁性元素的 Cr、Mo 的量,则拉伸弹性模量—温度曲线的峰值向低温侧移动成为弱磁性。即,若增加非磁性元素的量,则饱和磁通密度减小、磁相变点 T_c 向低温侧移动,但关于这点未图示。但是,常温下的拉伸弹性模量的温度变化与铁镍钴合金(曲线 I)相比比较大,不能得到在 0 ~ 40℃的常温附近的拉伸弹性模量的温度系数较小的恒弹性特性。另外,图 1 所示的合金编号 12 相当于后述的表 1 的比较例(实施加工率为 85.3%的拉丝加

工,在压下率为 50%的轧制加工后,以 650℃加热 2 小时,但是无中间热处理),如图 2 所示属于本发明的组成范围内,但未有意地形成 $\{110\} < 111 >$ 集合组织。

[0018] 为此,进一步进行研究,在 Fe—Co—Ni—Cr—Mo 系恒弹性合金中特定了组成范围的基础上,系统地研究具有多元系面心立方多晶结构的线材的纤维组织及相同结构的薄板材的集合组织与恒弹性特性及磁性的关系,结果得知:通过形成新的集合组织,得到弱磁性的对外部磁场不灵敏的恒弹性合金。

[0019] 本发明的特征之处如下所示。

[0020] (1) 第 1 技术方案涉及一种磁性不灵敏高硬度恒弹性合金,该恒弹性合金由以原子量比计为 20 ~ 40% 的 Co 及 7 ~ 22% 的 Ni 合计 42.0 ~ 49.5%、5 ~ 13% 的 Cr 及 1 ~ 6% 的 Mo 合计 13.5 ~ 16.0%、及剩余部分实质上为 Fe (其中,Fe 为 37% 以上) 和不可避免的杂质构成,其特征在于,集合组织是 $\{110\} < 111 >$,并且具有饱和磁通密度为 2500 ~ 3500G,0 ~ 40℃ 的拉伸弹性模量的温度系数为 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$,以及维氏硬度为 350 ~ 550。

[0021] (2) 第 2 技术方案涉及在上述(1)记载的磁性不灵敏高硬度恒弹性合金中,作为副成分还含有 W、V、Cu、Mn、Al、Si、Ti、Be、B、C 各 5% 以下,Nb、Ta、Au、Ag、铂族元素、Zr、Hf 各 3% 以下的 1 种或 2 种以上合计 0.001 ~ 10.0%,所述 Cr、Mo 的合计和该副成分的合计是 13.5 ~ 16.0%。

[0022] (3) 第 3 技术方案涉及在上述(1)或(2)记载的磁性不灵敏高硬度恒弹性合金中,所述 $\{110\} < 111 >$ 集合组织通过如下方式形成,即,对具有无取向组织的原材料反复进行拉丝加工和 800 ~ 950℃ 的中间热处理,由此制成形成了 $< 111 >$ 纤维组织的线材,然后进一步对该线材实施规定压下率的轧制加工制成薄板,然后对该薄板在 580 ~ 700℃ 的温度下进行加热,从而形成所述 $\{110\} < 111 >$ 集合组织。

[0023] (4) 第 4 技术方案涉及,在上述(3)记载的磁性不灵敏高硬度恒弹性合金中,含有以原子量比计 Co 24.0 ~ 38.5%、Ni 7.5 ~ 21.0%、Cr 6.0 ~ 11.6% 及 Mo 1.5 ~ 5.5%。

[0024] (5) 第 5 技术方案涉及在上述(4)记载的磁性不灵敏高硬度恒弹性合金中,含有以原子量比计为 30.0 ~ 35.0% 的 Co、10.0 ~ 18.0% 的 Ni、8.0 ~ 11.0% 的 Cr 及 2.5 ~ 5.5% 的 Mo。

[0025] (6) 第 6 技术方案涉及在上述(4)或(5)记载的磁性不灵敏高硬度恒弹性合金中,拉丝的加工率是 92.8 ~ 99.9%,轧制的压下率是 40 ~ 80%。

[0026] (7) 第 7 技术方案涉及一种游丝,由上述(1)~(6)中任一项所述的磁性不灵敏高硬度恒弹性合金构成。

[0027] (8) 第 8 技术方案涉及一种包含上述(7)的游丝的机械式驱动装置。

[0028] (9) 第 9 技术方案涉及一种内置有上述(8)的机械式驱动装置的钟表。

[0029] (10) 第 10 技术方案涉及一种磁性不灵敏高硬度恒弹性合金的制造方法,通过锻造及热加工将具有上述(1)或(2)所述组成的合金加工成适当形状,在 1100℃ 以上且小于熔点的温度下加热而进行均质化处理,然后冷却,接着一边反复进行拉丝加工和 800 ~ 950℃ 的中间热处理,一边实施加工率为 90% 以上的拉丝加工而制成线材,然后对该线材实施压下率为 20% 以上的轧制加工而制成薄板,然后对该薄板在 580 ~ 700℃ 的温度下进行加热。

[0030] (11) 第 11 技术方案涉及在上述(10)记载的磁性不灵敏高硬度恒弹性合金的制造方法中,所述合金含有以原子量比计为 24.0 ~ 38.5% 的 Co、7.5 ~ 21.0% 的 Ni、6.0 ~ 11.6% 的 Cr 及 1.5 ~ 5.5% 的 Mo。

[0031] (12) 第 12 技术方案涉及在上述(10)记载的磁性不灵敏高硬度恒弹性合金的制造方法中,所述合金含有以原子量比计为 30.0 ~ 35.0% 的 Co、10.0 ~ 18.0% 的 Ni、8.0 ~ 11.0% 的 Cr 及 2.5 ~ 5.5% 的 Mo。

[0032] 以下,以恒弹性合金的组成、集合组织及特性,以及游丝、机械式驱动装置、钟表及制造方法的顺序说明本发明。

[0033] 组成

[0034] 在本发明中,将合金的组成限定为 20 ~ 40% 的 Co 及 7 ~ 22% 的 Ni 合计 42.0 ~ 49.5%, 5 ~ 13% 的 Cr 及 1 ~ 6% 的 Mo 合计 13.5 ~ 16.0%, 以及剩余部分实质上为 Fe(其中, Fe 为 37% 以上)及不可避免杂质的理由是,如各实施例、各表及各附图所明示,该组成范围中的合金在将集合组织控制为 $\{110\} < 111 >$ 时,得到饱和磁通密度为 2500 ~ 3500G, 0 ~ 40℃ 的拉伸弹性模量的温度系数为 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$, 维氏硬度为 350 ~ 550, 从而可得到由于是弱磁性而对外部磁场不灵敏的、也能耐受来自外部的冲击的高硬度的恒弹性合金,而若超出该组成范围,则饱和磁通密度小于 2500G 或大于 3500G, 0 ~ 40℃ 的拉伸弹性模量的温度系数小于 $-5 \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ 或大于 $5 \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$, 维氏硬度也小于 350 或大于 550, 不能得到磁性不灵敏高硬度恒弹性合金。尤其是,若 Cr 和 Mo 的合计量小于 13.5% 或大于 16.0%, 则即使进行了集合组织控制也不能得到所希望的特性。进一步优选组成是含有 24.0 ~ 38.5% 的 Co、7.5 ~ 21.0% 的 Ni、6.0 ~ 11.6% 的 Cr、1.5 ~ 5.5% 的 Mo, 进一步特别优选的组成是含有 30.0 ~ 35.0% 的 Co、10.0 ~ 18.0% 的 Ni、8.0 ~ 11.0% 的 Cr 及 2.5 ~ 5.5% 的 Mo。

[0035] 并且,若作为副成分还分别添加 W、V、Cu、Mn、Al、Si、Ti、Be、B、C 各 5% 以下、分别添加 Nb、Ta、Au、Ag、铂族元素、Zr、Hf 各 3% 以下,合计添加 0.001 ~ 10%, 则由于这些元素都是非磁性元素,因此这些元素的添加尤其在弱磁性化上具有效果,对外部磁场更加不灵敏,而且,若在需要脱氧—脱硫时添加上述元素中的 Mn、Al、Si、Ti 中任一元素,则具有使锻造、加工良好的效果,若添加 W、V、Nb、Ta、铂族元素中任一元素,则有使具有 $< 111 >$ 的纤维轴的纤维组织及 $\{110\} < 111 >$ 的集合组织发达的效果,若添加 W、V、Nb、V、Ta、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Be、B、C 中任一元素,则提高拉伸弹性模量、并提高维氏硬度的效果显著,具有特别提高恒弹性特性及强度的效果。另外,铂族元素包括 Pt、Ir、Ru、Rh、Pd、Os,但其效果均等,可视为同等效力成分。另外,为了得到本发明的饱和磁通密度、拉伸弹性模量的温度系数及维氏硬度,副成分和 Cr、Mo 合计必须在 13.5 ~ 16.0% 的范围内。

[0036] 上述组成的剩余部分是因 Fe、Co、Ni、Cr、Mo 等引起而不可避免含有的杂质。

[0037] 图 2 是对具有 $\{110\} < 111 >$ 集合组织的 Fe — (Co+Ni) — (Cr+Mo+ α) 拟三元系合金(α :副成分),同时表示饱和磁通密度 Bs 的 2500G 及 3500G、0 ~ 40℃ 的拉伸弹性模量的温度系数 e 的 $-5 \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ 及 $5 \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ 的等高线(其中,图中省略了 ℃^{-1} 的单位)的图。Bs2500 ~ 3500G 的范围(实线表示)与 e $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ 的范围(沿着所述实线,但稍靠内侧的虚线)可在从图的左端延伸到右端的上下的曲线所夹着的范围内得到,但本发明是对在该范围内特定出 (Co+Ni) 的 42.0 ~ 49.5%、(Cr+Mo+ α) 的 13.5 ~ 16.0%

及剩余部分 Fe (其中 Fe 为 37% 以上) 的组成范围, 弱磁性对外部磁场不灵敏的高硬度恒弹性合金请求专利保护。此外, 图 1 所示的合金也分别用各自的附图标记在图 2 内表示组成位置。

[0038] 集合组织

[0039] 以往, Fe — Co — Ni — Cr — Mo — W 系面心立方晶多元系高弹性合金的集合组织是拉伸弹性模量较小的 $\{110\} < 112 >$ 集合组织, 但本发明的恒弹性合金的集合组织是拉伸弹性模量较大的 $\{110\} < 111 >$ 。该结果表现出如下的物性。

[0040] (A) 非专利文献 1 中, 能够在 Fe — Co — Ni — Cr — Mo 系面心立方晶多元系恒弹性合金的薄板上实现如下的集合组织: 表现关于单晶所预见的最大的拉伸弹性模量 $< 111 >$ 方向被取向为轧制方向、且拉伸弹性模量为最大的 $\{110\} < 111 >$ 。

[0041] (B) 通过形成拉伸弹性模量较大的 $\{110\} < 111 >$ 集合组织, 从而在更宽温度范围内拉伸弹性模量增大, 但特别是常温附近的拉伸弹性模量增大, 结果可得到 $0 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 的温度系数变小, $(-5 \sim +5) \times 10^{-5}^{\circ}\text{C}^{-1}$ 的恒弹性特性。与此相对, 由于拉丝加工率减小, 且不实施中间热处理, 因此在未形成 $\{110\} < 111 >$ 集合组织的 Fe — Co — Ni — Cr — Mo 合金中, 例如图 1 的合金编号 11 (比较例) 及合金编号 12 所示, 即使拉伸弹性模量整体变大, 40°C 以下的拉伸弹性模量相对较小。结果, 其温度系数也超过 $5 \times 10^{-5}^{\circ}\text{C}^{-1}$ 而变大, 不能得到恒弹性特性。

[0042] (C) 这些合金编号 11 及合金编号 12 是含有很多非磁性元素的组成, 但不能实现弱磁性的恒弹性合金。与此相对, 根据本发明, 饱和磁通密度如后所述, 通过提高非磁性元素的含有量而显著降低, 通过形成拉伸弹性模量较大的 $\{110\} < 111 >$ 集合组织, 从而 40°C 以下的常温附近的拉伸弹性模量增大, 且其温度系数变小, 结果实现弱磁性的恒弹性合金。

[0043] (D) 在 $\{110\} < 111 >$ 集合组织中, 轧制板表面的结晶优先朝向与 $\{110\}$ 面平行的方向, 在与轧制方向垂直的方向上切断轧制板后的轧制板的截面上所显示出的结晶优先地朝向 $< 111 >$ 方向。与公知的 Fe — Co — Ni — Cr — Mo — W 系面心立方晶多元系高弹性合金的集合组织即 $\{110\} < 112 >$ 相比, 本发明的集合组织的轧制方向的优先方位比公知的偏移了 19.47° 。

[0044] 该 $\{110\} < 111 >$ 集合组织可通过如下处理而形成: 重复实施对具有无取向组织的原材料实施拉丝加工和 $800 \sim 950^{\circ}\text{C}$ 的中间热处理, 从而做成使具有 $< 111 >$ 的纤维组织发达的线材, 其后对该线材实施规定压下率的轧制加工。

[0045] 特性

[0046] (A) 饱和磁通密度

[0047] 图 1 的合金编号 1 (比较例) 的饱和磁通密度是 8100G , 非常高, 而本发明合金的饱和磁通密度是 $2500 \sim 3500\text{G}$, 与此对应地具有透磁率也低的弱磁性。因此, 本发明合金对外部磁场不灵敏, 含有游丝等的设备不易因所暴露的程度的环境中的外部磁场而带磁。若饱和磁通密度大于 3500G 则有损弱磁性。另一方面若饱和磁通密度低于 2500G , 则非磁性金属含有量变多, 因此磁相变点 T_c 也变低, 为 40°C 以下, 在 T_c 以下的温度拉伸弹性模量迅速变小, 因此其温度系数超过 $5 \times 10^{-5}^{\circ}\text{C}^{-1}$ 而变大。即, T_c 为 40°C 以下时, 不能得到具有 $0 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 的拉伸弹性模量的温度系数 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5}^{\circ}\text{C}^{-1}$ 的值的恒弹性特性。

[0048] (B) 拉伸弹性模量的温度系数

[0049] 本发明的拉伸弹性模量的温度系数在 $0 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 的范围内, 为 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5}^{\circ}\text{C}^{-1}$, 比较小, 具有优良的恒弹性特性。拉伸弹性模量在线材的情况下用自由共振法测定, 在薄板的情况下用动态粘弹性法测定。

[0050] (C) 硬度

[0051] 本发明的恒弹性合金的维氏硬度较大, 为 $350 \sim 550$, 因此要作为游丝而用于钟表部件等, 具有足够的机械强度。但是, 维氏硬度若超过 550 , 则过硬, 游丝难以折弯, 不适合作为钟表的游丝。

[0052] 部件

[0053] 图 3 表示代表性的公知的游丝, 其尺寸通常是截面的宽度约为 0.1mm , 厚度约为 0.03mm 。能够将本发明的恒弹性合金优选用于该游丝。

[0054] 装置

[0055] 图 4 表示机械式钟表的公知的部件。图中, 摆轮 340 及游丝 342 是机械式驱动装置的构成要素。图 5 是摆轮及游丝的放大图。图 6 中表示钟表, 其表盘内侧配置有图 4 的各部件。对于这些部件, 在本申请人中的一名申请的专利文献 2: 再公表专利公报 W001 / 053896 号公报中尤其是图 1、2、10 和其说明(从第 9 页下数第 11 行起到第 13 页第 2 行结束的(1)项, 从第 4 页第 9 行到第 5 页下数第 7 行)中有详细记载。

[0056] 制造方法

[0057] 本发明者们发现, 关于游丝的材料的制作工序, 在均质化处理中形成无取向的组织, 在伴随中间热处理的拉丝工序中提高 $\langle 111 \rangle$ 纤维组织的取向, 通过其后的轧制加工制作游丝薄板, 此时, 进行特定压下率的轧制加工, 进而在轧制加工后以规定温度进行加热, 由此能够形成 $\{110\} < 111 >$ 集合组织。以下, 按本发明方法的工序顺序进行说明。

[0058] (A) 熔解

[0059] 要制造本发明的合金, 在空气中、优选是非氧化性气氛(氢气、氩气、氮气等气体)或真空中, 使用适当的熔解炉例如高频熔解炉等, 将适当量的由以原子量比计为 $20 \sim 40\%$ 的 Co 及 $7 \sim 22\%$ 的 Ni 合计 $42.0 \sim 49.5\%$ 、 $5 \sim 13\%$ 的 Cr 及 $1 \sim 6\%$ 的 Mo 合计 $13.5 \sim 16.0\%$ 及剩余部分为 Fe 构成的配合原料熔解后, 直接地充分搅拌或者作为副成分元素进一步添加 W、V、Cu、Mn、Al、Si、Ti、Be、B、C 各 5% 以下、添加 Nb、Ta、Au、Ag、铂族元素、Zr、Hf 各 3% 以下的 1 种或 2 种以上合计 $0.001 \sim 10\%$ 的规定量后充分搅拌, 从而制造出组成均匀的熔融合金。

[0060] (B) 锻造或热加工

[0061] 接着, 将熔融合金注入适当形状及大小的铸模而得到完整的铸锭, 进一步对该铸锭实施锻造或热加工等而加工成适于拉丝加工的适当形状, 优选加工成圆棒。

[0062] (C) 均质化处理

[0063] 在 1100°C 以上且小于熔点的温度、优选是 $1150 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热适当时间, 优选加热 $0.5 \sim 5$ 小时进行均质化处理, 然后冷却。若均质化处理温度小于 1100°C , 则残留凝固组织, 难以得到高度取向的纤维组织, 另一方面, 若引起局部熔融, 则表现出其后的凝固的影响。

[0064] (D) 拉丝加工

[0065] 接着, 反复进行如下这样的工序: 通过拉丝加工对均质化后的原材料实施冷加工,

加工中出现了加工硬化时,以 800 ~ 950℃ 的温度、优选是 850℃ ~ 950℃ 的温度实施适当时间、优选是 0.5 ~ 10 小时的中间热处理,然后再进行拉丝加工,最终实施拉丝加工率为 90% 以上的强冷拉丝加工。另外,加工率以加工前后的线材的截面积比表示。

[0066] 图 7 表示以各种加工率对与合金编号 12 (图 1) 相同组成的合金拉丝加工后,以 650℃ 加热 2 小时后的线材的纤维组织的取向性、饱和磁通密度 B_s 、拉伸弹性模量 E 及维氏硬度 H_v 和拉丝加工率的关系。如图所示,若提高加工率则 $\langle 100 \rangle$ 纤维轴的取向性减少,但 $\langle 111 \rangle$ 纤维轴的取向性在加工率为 90% 以上时特别显著增大,并且饱和磁通密度 B_s 、拉伸弹性模量 E 及维氏硬度 H_v 也增大。

[0067] (E) 拉丝加工后的加热

[0068] 图 8 表示对上述与合金编号 12 相同组成的合金实施了加工率为 99.9% 的拉丝加工,对上述加工后的线材以各种温度加热时的纤维组织的取向和加热温度的关系。在小于 800℃ 的中间热处理中也能得到 $\langle 111 \rangle$ 纤维轴的高取向性,但由于拉丝加工的加工应变导致的加工硬化尚未充分软化组织,难以进行接下来要进行的拉丝加工。在 800 ~ 950℃ 的温度范围中, $\langle 111 \rangle$ 纤维轴达到高取向性,并且除去加工硬化,组织软化,容易进行接下来要进行的拉丝加工。但是,在随着超过 950℃ 而成为高温, $\langle 111 \rangle$ 纤维轴急剧减少。另外,在上述 (C) 项的均质化处理中,若以 1100℃ 以上的温度加热,成为组织均质,且无优先方位的无秩序组织,即无取向的组织。因此,以 1100℃ 以上且熔点以下的温度加热,一度消除了所有凝固组织,成为均质且无取向的组织后,实施拉丝加工而形成线材,接着在 800 ~ 950℃ 的温度范围对该线材实施中间热处理,从而得到具有取向性更高的 $\langle 111 \rangle$ 纤维轴线材。即,通过进一步对该具有高 $\langle 111 \rangle$ 纤维轴的线材实施拉丝加工,可得到具有更高取向性的 $\langle 111 \rangle$ 纤维轴的纤维组织,反复进行拉丝加工和 800 ~ 950℃ 的温度范围下的中间热处理对于提高 $\langle 111 \rangle$ 纤维轴的取向性极其有效。因此,本发明的拉丝加工率相当于将这些总计而成的合计加工率。

[0069] (F) 轧制加工

[0070] 图 9 是表示对合金编号 12 (在图 1,加工率为 85.3%,无中间热处理)反复多次进行拉丝加工和以约 900℃ 加热 2 小时的中间热处理工序,将加工率提高到 99.9% 实施拉丝加工,然后进一步作为中间热处理在 900℃ 的真空中加热 2 小时,由此得到的线材的纤维组织的逆极点图,可理解为是具有 $\langle 111 \rangle$ 轴方向高度取向的 $\langle 111 \rangle$ 纤维轴的纤维组织。此外,图 10 表示将加工率提高到 99.9% 实施拉丝加工后,沿线轴方向对该线材实施压下率为 50% 的轧制加工而形成薄板,接着以 650℃ 加热 2 小时的、薄板轧制面的 $\{111\}$ 极点图。逆极点图及极点图的取向性由电子背散射图样分析 (EBSP:Electron Back Scattering Pattern Analysis) 解析法测定。

[0071] 由该图可明确形成了高取向性的 $\{110\} \langle 111 \rangle$ 集合组织。若沿线轴方向对该线材的高取向性的 $\langle 111 \rangle$ 纤维组织实施轧制加工,则在压下率小于 20% 的轧制加工中,仅保持还具有 $\langle 111 \rangle$ 纤维轴的纤维组织,但若实施压下率为 20% 以上的轧制加工,则出现拉伸弹性模量较大的 $\{110\} \langle 111 \rangle$ 集合组织,可得到具有恒弹性特性的薄板。即,通过反复实施强度的拉丝加工和中间热处理而得到的具有高取向性的 $\langle 111 \rangle$ 纤维轴的纤维组织的形成,成为促进由接下来要进行的轧制加工引起的拉伸弹性模量较大的 $\{110\} \langle 111 \rangle$ 集合组织的形成的原动力。因此,实施轧制加工而形成了 $\{110\} \langle 111 \rangle$ 集合组织的薄

板的拉伸弹性模量通常大于 $\langle 111 \rangle$ 纤维轴的线材的拉伸弹性模量。

[0072] (G) 轧制加工后加热

[0073] 图 11 表示对合金编号 12 以各种加工率实施了拉丝加工后,接着沿线轴方向实施压下率为恒定的 50% 的轧制加工,并进一步在 650℃ 这一恒定的温度下加热 2 小时时、薄板的拉伸弹性模量 E 和测定温度的关系。拉丝加工的加工率变高,并且有效地形成拉伸弹性模量高的 $\{110\} \langle 111 \rangle$ 集合组织,拉伸弹性模量—温度曲线的峰值 (T_c 的温度)也向 40℃ 以上的高温侧移动,并且尤其是 400℃ 以下的拉伸弹性模量 E 也变大,结果,加工率为 90% 以上、0 ~ 40℃ 的拉伸弹性模量的温度系数变小,可得到 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ 的恒弹性特性。即,如图 7 的相同合金编号 12 所示,可推测拉丝加工率增大,并且饱和磁通密度 B_s 变大,其 T_c 也上升,但在本图中也同样认为拉伸弹性模量—温度曲线的峰值向高温侧移动。

[0074] 图 12 表示进行与图 11 同样的处理的情况,在加工率增加的同时,有效地形成 $\{110\} \langle 111 \rangle$ 集合组织,拉伸弹性模量 E 也变高,加工率为 90% 以上,0 ~ 40℃ 的拉伸弹性模量的温度系数 e 变小,为 $5 \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ 以下,其结果可得到 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ 的恒弹性特性。

[0075] 图 13 表示同样对合金编号 12 实施加工率为 99.9% 的拉丝加工、接着沿线轴方向实施压下率为 50% 的轧制加工,然后在各种温度下加热时的、饱和磁通密度 B_s 、0 ~ 40℃ 的拉伸弹性模量的温度系数 e 及维氏硬度 H_v 和加热温度的关系。若以加热温度 580 ~ 700℃ 实施热处理,则由于 $\{110\} \langle 111 \rangle$ 集合组织的形成,拉伸弹性模量变大,结果,0 ~ 40℃ 的温度系数变小,可得到 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ 的恒弹性特性,并且饱和磁通密度为 2500 ~ 3500G,可得到维氏硬度 350 ~ 550 的值。但是,加热温度小于 580℃ 时,由于 B_s 大于 3500G,因此失去了磁性不灵敏性, e 也小于 $-5 \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$,失去恒弹性特性,而且硬度 H_v 也大于 550 而变得过高。另一方面,若加热温度过高到高于 700℃ 的温度,则饱和磁通密度小于 2500G 而是磁性不灵敏性的,但加工应变被过度除去,再结晶组织软化,硬度 H_v 小于 350,失去耐冲击性,不适于作为游丝。因此,加热温度优选是 580 ~ 700℃。

[0076] 本发明合金由于是饱和磁通密度为 2500 ~ 3500G 的弱磁性,因此对外部磁场不灵敏,还通过形成 $\{110\} \langle 111 \rangle$ 的集合组织,拉伸弹性模量变大,其温度系数较小,为 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$,具有优良的恒弹性特性,而且维氏硬度较大,为 350 ~ 550,耐冲击性也优良,因此不仅适于作为用于游丝、机械式驱动装置及钟表中的磁性不灵敏高硬度恒弹性合金,也适于作为用于需要具有弱磁性、高弹性及恒弹性特性以及强度的通常的精密仪器中的弹性材料。

附图说明

[0077] 图 1 是表示关于合金编号 I (比较例)、合金编号 II (比较例)及合金编号 12 的拉伸弹性模量和温度的关系的特性图;

[0078] 图 2 是表示 $\text{Fe} - (\text{Co} + \text{Ni}) - (\text{Cr} + \text{Mo} + \alpha)$ 拟三元系合金的饱和磁通密度及拉伸弹性模量的温度系数和组成的关系的特性图;

[0079] 图 3 是游丝的图;

[0080] 图 4 是机械式驱动装置的图;

[0081] 图 5 是图 4 的放大图;

- [0082] 图 6 是表示钟表的图；
- [0083] 图 7 是表示关于合金编号 12 的线材的纤维组织的取向性、饱和磁通密度、拉伸弹性模量及维氏硬度和加工率的关系的特性图；
- [0084] 图 8 是表示关于合金编号 12 的线材的纤维组织的取向性和加热温度的关系的特性图；
- [0085] 图 9 是表示关于合金编号 12 的线材的纤维组织的逆极点图；
- [0086] 图 10 是表示关于合金编号 12 的薄板轧制面的 {111} 极点图；
- [0087] 图 11 是表示关于合金编号 12 的薄板的拉伸弹性模量和温度的关系的特性图；
- [0088] 图 12 是表示关于合金编号 12 的薄板的拉伸弹性模量、其温度系数及维氏硬度和加工率的关系的特性图；
- [0089] 图 13 是表示关于合金编号 12 的薄板的饱和磁通密度、拉伸弹性模量的温度系数及维氏硬度和加热温度的关系的特性图。

具体实施方式

[0090] 接着说明本发明的实施例。

[0091] 实施例 1

[0092] 合金编号 12 (组成 Co = 32.0%, Ni = 15.0%, Cr = 11.6%, Mo = 3.0%, Fe = 剩余部分) 的合金的制造。

[0093] 作为原料使用纯度为 99.9% 的电解铁、电解镍、电解钴及电解铬及钼。要制造试样, 将全部重量为 1.5kg 的原料放入铝坩埚, 在真空中由高频感应电炉将其熔化, 然后充分搅拌而制成均质的熔融合金。将该熔融合金注入具有直径为 30mm、高度为 200mm 的模腔的铸模中, 以约 1200℃ 对所得到的铸锭进行锻造而制成直径为 20mm 的圆棒。接着以 1200℃ 对该圆棒加热 1.5 小时, 进行了均质化处理后急速冷却。在常温下对该圆棒实施冷拉丝加工而制成 10mm 的线材后, 在 930℃ 的真空中对该线材加热 2 小时实施中间热处理。接着, 在常温下实施冷拉丝加工而制成 5mm 的线材后, 在 900℃ 的真空中对该线材加热 3 小时实施中间热处理。进一步在常温下实施冷拉丝加工而制成 2mm 的线材后, 在 880℃ 的真空中对该线材加热 3 小时实施中间热处理。此外, 进一步在常温实施冷拉丝加工而制成 0.9mm 的线材后, 在 920℃ 的真空中对该线材加热 3 小时实施中间热处理。其后, 如表 1 所示那样, 对该线材实施加工率为 85.3 ~ 99.9% 范围内的冷拉丝加工制成 0.5 ~ 0.01mm 范围的适当直径的线材后, 进一步如表 1 所示, 以 50 ~ 80% 范围内的压下率实施冷轧加工制成适当厚度的薄板, 以表 1 所示的适当温度及时间对该薄板实施热处理, 进行各种特性的测定, 得到如表 1 那样的特性值。

[0094] [表 1]

[0095]

加工及热处理	饱和磁通 密度 (G)	拉伸弹性 模量 (GPa)	拉伸弹性模量的温 度系数 ($\times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	拉伸强度 (MPa)	维氏硬度 (HV)
实施加工率为92.8%的拉丝加工, 进行压下率为80%的冷轧加工, 然后以630℃加热3小时	3180	230.1	0.15	2110	480
实施加工率为90.9%的拉丝加工, 进行压下率为80%的冷轧加工, 然后以680℃加热2小时	3500	245.0	-5.00	2200	550
实施加工率为99.9%的拉丝加工, 进行压下率为50%的冷轧加工, 然后以650℃加热2小时	2950	227.5	0.26	2050	450
实施加工率为99.9%的拉丝加工, 进行压下率为50%的冷轧加工, 然后以700℃加热2小时	2500	220.3	-0.05	1980	350
实施加工率为99.9%的拉丝加工, 进行压下率为70%的冷轧加工, 然后以680℃加热1小时	2760	218.5	-0.10	2010	390
实施加工率为95.2%的拉丝加工, 进行压下率为65%的冷轧加工, 然后以700℃加热1小时	2680	211.1	-0.55	1960	360
(比较例) 实施加工率为95.2%的拉丝加工, 进行压下率为50%的冷轧加工, 然后以550℃加热5小时	3650	229.0	-12.10	2130	595
(比较例) 实施加工率为85.3%的拉丝加工, 进行压下率为50%的冷轧加工, 然后以650℃加热2小时	2430	223.5	11.10	2010	310
(比较例) 实施加工率为96.2%的拉丝加工, 进行压下率为50%的冷轧加工, 然后以750℃加热2小时	2350	195.5	-5.30	1850	248

[0096] 实施例 2

[0097] 合金编号 24(组成 $\text{Co} = 30.0\%$, $\text{Ni} = 15.0\%$, $\text{Cr} = 9.8\%$, $\text{Mo} = 3.0\%$, $\text{W} = 1.5\%$, $\text{Fe} = \text{剩余部分}$) 的合金的制造。

[0098] 作为原料使用与实施例 1 相同纯度的电解铁、电解镍、电解钴、电解铬、钼及纯度为 99.9% 的钨。

[0099] 要制造试样, 将全部重量为 1.5kg 的原料放入铝坩埚, 在压力 10^{-1}MPa 的氩气气氛中由高频感应电炉将其熔化, 然后充分搅拌而制成均质的熔融合金。接着, 将该熔融合金注入具有边长为 28mm 的正方形、高度为 200mm 的模腔的铸模中, 以约 1250°C 对所得到的铸锭进行锻造而制成边长为 18mm 的正方形的方棒。接着在 $1100^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 之间对该方棒进行热辊压直至制成直径为 10mm 的圆棒, 然后以 1250°C 的温度进行 1.5 小时的均质化处理急速冷却。在常温对该圆棒实施冷拉丝加工而制成 5mm 的线材后, 在 930°C 的真空中对该线材加热 2 小时实施中间热处理。接着, 在常温对该线材实施冷拉丝加工而制成 2.0mm 的线材后, 在 920°C 的真空中对该线材加热 3 小时实施中间热处理。进一步在常温下实施冷拉丝加工而制成 0.8mm 的线材后, 在 900°C 的真空中对该线材加热 4 小时实施中间热处理, 其后, 如表 2 所示, 以 80.0 ~ 99.3% 的加工率制成适当直径的线材后, 如表 2 所示, 以 40 ~ 70% 的压下率实施冷轧加工制成适当厚度的薄板, 以表 2 所示的适当温度及时间对该薄板实施热处理, 进行各种特性的测定, 得到如表 2 那样的特性值。

[0100] [表 2]

[0101]

加工及热处理	饱和磁通密度 (G)	拉伸弹性模量 (GPa)	拉伸弹性模量的温度系数 ($\times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	拉伸强度 (MPa)	维氏硬度 (HV)
实施加工率为99.3%的拉丝加工, 进行压下率为60%的轧制加工, 然后以620℃加热2小时	3250	232.7	1.08	2290	519
实施加工率为99.3%的拉丝加工, 进行压下率为60%的轧制加工, 然后以660℃加热1小时	3030	220.5	0.01	2220	480
实施加工率为99.3%的拉丝加工, 进行压下率为60%的轧制加工, 然后以700℃加热1小时	2680	205.5	-2.06	2150	410
实施加工率为98.8%的拉丝加工, 进行压下率为65%的轧制加工, 然后以660℃加热2小时	3050	230.3	0.82	2270	480
实施加工率为95.2%的拉丝加工, 进行压下率为40%的轧制加工, 然后以660℃加热1小时	2760	215.3	1.75	2230	450
实施加工率为92.3%的拉丝加工, 进行压下率为70%的轧制加工, 然后以660℃加热1小时	2580	200.5	-1.06	2180	430
《比较例》 实施加工率为99.3%的拉丝加工, 进行压下率为50%的轧制加工, 然后以550℃加热3小时	3630	239.1	-9.20	2310	605
《比较例》 实施加工率为90.0%的拉丝加工, 进行压下率为65%的轧制加工, 然后以660℃加热2小时	2410	218.7	10.19	2130	380
《比较例》 实施加工率为92.8%的拉丝加工, 进行压下率为40%的轧制加工, 然后以750℃加热2小时	2370	199.1	-6.80	1880	255

[0102] 进一步,由实施例 1 (合金编号 12) 及实施例 2 (合金编号 24) 以及表 7 的合金编号 I (比较例)构成的薄板制作图 3 所示游丝,以 650℃对其进行 2 小时的热处理,然后将该游丝组装到图 4、5 所示的机械式驱动装置中,进而将该机械式驱动装置装入如图 6 所示的钟表 中。对该钟表进行各种特性的测定。

[0103] 关于对外部磁场的评价方法,使用对所测定的钟表施加均匀磁场的装置,从外部施加各种大小的直流磁场。将钟表以表盘朝上的姿势放置在直流磁场中,从与钟表的表盘水平的方向施加直流磁场。此外,对钟表进行以安装有指针的轴为中心每次旋转 30°、合计 12 个方向的测定。并且,在所施加的磁场中,进行钟表的指针运转状态的确认,总结 12 个方向中的指针停止的发生率,表示于表 3。

[0104] [表 3]

[0105] 在直流磁场中的指针停止发生率

[0106]

外部磁场强度		合金编号 12	合金编号 24	I (比较例)
A/m	Oe			
4,800	60	0%	0%	0%
9,600	120	0%	0%	8%
12,000	150	0%	0%	15%
16,000	200	0%	0%	100%

[0107] 此外,与上述实验同样地一度对钟表施加了磁场后,在没有磁场影响的部位针对

钟表的差率(快慢),测定其相对于施加磁场前的变化,表示于表 4。

[0108] 根据这些对外部磁场的评价结果可知,关于外部磁场中的指针停止及从其磁场取出后的外部磁场的影响,与合金编号 I (比较例)相比,大幅度改善了特性及精度。因此,通过使用本发明的游丝,不会由以往那样的磁性软铁覆盖整个机构,能够显著提高充分满足了 JIS 规定的耐磁钟表的 2 种标准的、钟表的耐磁性能。

[0109] [表 4]

[0110] 在残留磁场的差率变化量(单位 秒 / 日)

[0111]

外部磁场强度		合金编号 12	合金编号 24	I (比较例)
A/m	Oe			
4,800	60	0	0	8
9,600	120	2	1	34
12,000	150	3	3	47
16,000	200	5	4	72

[0112] 调查作为钟表的温度影响的方法是,使周围的温度变化,根据其差率变化算出温度系数。具体的试验方法是,将动力发条以全部卷起的状态,表盘朝上地放置在某温度环境下。经过 24 小时后,测量每一天钟表的快慢,再次全部卷起后,反复进行放置在与上述同样的温度环境这样的作业。作为试验的温度环境,在 8℃、38℃这 2 种温度环境下实施调查。接着,作为比较基准,以每日每℃的差率变化量作为温度系数 C,由下式算出。

[0113] $C = (R1 - R2) / (\theta 1 - \theta 2)$

[0114] R1、R2 是各温度环境即下述 $\theta 1$ 、 $\theta 2$ 的每一天的快慢(日差), $\theta 1$ 、 $\theta 2$ 是测定日差的温度, $\theta 1 = 38^\circ\text{C}$, $\theta 2 = 8^\circ\text{C}$ 。其结果表示于表 5。

[0115] [表 5]

[0116] 钟表的温度系数(单位 秒 / 日 / °C)

[0117]

	合金编号 24	合金编号 12	I (比较例)
试样 1	0.07	0.07	0.13
试样 2	0.04	0.07	0.17
试样 3	-0.01	0.00	0.15

[0118] 关于对耐冲击性的评价方法,对于使钟表从一定的高度以各种姿势反复落下前后的差率变化、振角变化,是在 DU (表盘朝上的姿势)、6U (6 点方向朝上的姿势)、9U (9 点方向朝上的姿势)这三个姿势下进行测定。其结果表示于表 6。

[0119] [表 6]

[0120] 落下冲击的振角及差率变化量的比较

[0121]

	姿势	合金编号12		合金编号24		I (比较例)	
		差率变化量	振角变化量	差率变化量	振角变化量	差率变化量	振角变化量
		秒/日	度	秒/日	度	秒/日	度
试样1	DU	7	5	6	4	-28	14
	9U	8	4	7	3	-20	16
	6U	7	6	8	6	-17	-15
试样2	DU	8	5	4	4	-30	27
	3U	8	5	3	5	-25	25
	6U	5	6	5	5	-30	22

[0122]

姿势是指在测定钟表的精度时向哪一朝向放置钟表

(依照 ISO3158)

DU: 表盘板朝上的状态

9U: 9点侧朝上的状态

6U: 6点侧朝上的状态

[0123] 如上述的各试验结果所示可明确,在机械式驱动装置中含有由本发明合金构成的游丝,并且还内置有该机械式驱动装置的钟表的各性能得以飞跃性地提高。

[0124] 另外,代表性的合金的薄板的特性值如表7及表8所示。表中,比较例I及II是非磁性元素即Cr及Mo的合计量较少的组成,饱和磁通密度高,且拉伸弹性模量低。

[0125] [表7]

[0126]

合金编号	组成 (at%) (剩余部分Fe)					均质化温 度 (°C) · 时间 (小时)	加工率 (%)	压下率 (%)
	Co	Ni	Cr	Mo	副成分			
8	32.6	15.2	11.4	2.5	—	1100 · 3.0	92.8	75.3
12	32.0	15.0	11.6	3.0	—	1200 · 1.5	99.9	50.0
15	30.0	15.1	11.5	3.5	—	1250 · 1.0	98.5	55.3
18	28.4	14.8	9.5	5.5	—	1200 · 2.0	95.2	60.5
24	30.0	15.0	9.8	3.0	W1.5	1250 · 1.5	98.5	65.0
28	32.0	16.0	10.2	1.5	W2.5	1200 · 1.5	97.0	60.5
32	27.0	19.0	9.5	3.5	V 2.0	1250 · 1.0	95.2	60.5
36	30.6	16.4	9.7	1.5	V 4.2	1100 · 5.0	98.5	55.3
40	33.0	14.0	10.5	2.0	Cu2.0	1300 · 0.5	97.0	65.0
43	33.0	12.0	6.0	4.0	Cu3.7	1200 · 1.0	92.8	60.5
46	31.5	16.5	9.6	2.8	Mn1.8	1250 · 1.0	98.5	60.5
48	27.0	16.0	9.3	2.0	Mn4.2	1200 · 1.5	98.5	45.8
50	29.0	16.2	10.8	2.5	Al1.8	1150 · 2.0	95.2	75.3
53	34.7	10.3	8.2	2.5	Al4.3	1100 · 3.0	92.8	75.3
56	36.0	8.5	10.2	3.5	Si2.0	1200 · 1.0	98.5	50.0
58	28.0	18.0	8.0	2.5	Si4.5	1150 · 1.0	95.2	65.0
61	31.0	13.0	10.2	2.0	Ti1.8	1300 · 1.0	95.2	70.0
64	37.0	8.2	8.5	2.8	Ti4.0	1150 · 2.0	95.2	72.5
67	38.5	7.5	10.5	2.0	Be2.7	1200 · 1.5	98.5	55.3
69	31.5	12.5	7.0	2.5	Be4.3	1150 · 1.5	97.0	65.0
72	28.8	16.0	10.5	2.5	B 2.0	1100 · 6.0	98.5	60.5
75	27.0	20.0	9.0	2.8	B 3.7	1250 · 1.0	95.2	65.0
78	26.0	17.0	9.5	2.7	C 1.7	1100 · 2.0	99.3	55.3
80	31.5	15.0	9.3	2.0	C 3.5	1250 · 1.0	95.2	75.3
82	24.0	20.0	10.7	3.0	Nb1.5	1150 · 1.5	95.2	75.3
88	32.5	13.2	8.0	3.2	Nb2.5	1200 · 2.0	99.3	40.0
96	27.0	18.0	10.0	2.0	Ta2.0	1300 · 1.0	95.2	65.0
103	34.5	8.0	10.5	2.3	Hf1.0, Pd1.5	1150 · 2.0	92.8	75.3
110	38.0	8.3	10.0	2.5	Au1.0, Cu2.0	1100 · 2.5	97.0	55.3
115	35.1	10.0	8.5	2.5	Ta1.5, V2.4	1250 · 1.0	99.3	60.5
125	25.0	21.0	9.0	3.0	Zr1.5, Ti1.3	1150 · 1.5	92.8	75.3
132	35.0	9.0	10.2	2.0	Ag1.5, Rh1.5	1200 · 1.0	95.2	75.3
143	32.0	15.0	9.3	3.1	Ir1.2, Mn1.7	1150 · 1.0	97.0	60.5
148	30.5	14.8	8.5	1.5	Al1.5Nb1.2, Be2.0	1200 · 1.5	99.3	45.8
154	32.0	15.8	9.0	2.0	Cl.0, Si1.5, W1.0	1150 · 2.5	95.2	65.0
165	28.5	16.5	8.5	2.0	Bi.5, Pt2.0, Os1.0	1100 · 5.0	98.5	50.0
167	30.5	12.5	9.3	2.8	Nb1.0, Ru1.0, Mn1.3	1250 · 1.0	98.5	60.5
I (比较例)	27.7	15.0	5.3	4.0	—	1150 · 2.0	85.3	50.0
II (比较率)	29.0	16.0	7.5	4.5	—	1200 · 1.0	85.3	50.0

[0127] [表 8]

[0128]

合金编号	加热温度(℃) ·时间(小时)	饱和磁通密 度(G)	拉伸弹性 模量(GPa)	拉伸弹性模量的温度 系数($\times 10^{-5}^{\circ}\text{C}^{-1}$)	拉伸强度 (MPa)	维氏硬度 (Hv)
8	630·5.0	3150	208.8	1.15	1980	430
12	650·2.0	2950	227.5	0.25	2050	450
15	660·1.5	2840	228.3	-0.25	2100	470
18	670·1.0	3170	229.5	1.89	2180	480
24	660·2.0	3050	230.3	0.82	2270	480
28	640·3.0	3340	227.0	1.37	2290	500
46	650·2.5	3250	229.0	1.50	2250	470
48	600·5.0	2980	229.5	-1.35	2300	490
50	640·3.0	3050	228.5	0.73	2240	480
53	620·6.0	3120	233.1	-0.85	2350	520
56	650·2.0	2880	228.9	-2.15	2310	480
58	660·2.0	2790	231.7	-1.03	2320	500
61	630·3.0	3130	229.8	0.45	2290	480
64	660·2.0	2980	230.5	0.30	2250	485
67	650·2.5	2910	230.0	-0.58	2280	485
69	630·1.5	3320	233.7	2.05	2300	510
72	650·3.0	3130	229.1	0.72	2270	480
75	600·5.0	2850	233.2	-1.32	2340	500
78	620·2.5	3170	228.6	2.08	2290	510
80	660·2.0	3290	232.6	-0.50	2250	475
82	630·5.0	2870	231.2	-0.15	2300	480
88	650·3.0	3110	235.1	1.77	2350	500
96	620·3.0	3280	231.3	-1.53	2280	490
103	600·5.0	3310	228.6	-3.50	2320	510
110	640·2.0	2960	229.4	-1.55	2280	480
115	650·2.0	3050	238.7	0.88	2320	500
125	660·1.0	3130	230.6	1.88	2300	490
132	670·2.0	2880	221.5	-1.42	2280	460
143	660·1.0	3150	228.7	1.37	2220	450
148	630·2.5	2820	241.0	1.25	2370	510
154	650·3.0	3200	238.2	1.35	2350	510
165	640·2.0	2980	240.5	0.56	2390	515
167	650·1.5	2870	228.8	-1.15	2340	500
I (比较例)	650·2.0	3100	192.4	0.32	1880	310
II (比较例)	650·2.0	5450	197.2	5.57	1920	340

[0129] 本发明合金是饱和磁通密度为 2500 ~ 3500G 的弱磁性, 对外部磁场不灵敏, 0 ~ 40℃ 的拉伸弹性模量的温度系数较小为 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5}^{\circ}\text{C}^{-1}$, 具有优良的恒弹性特性, 且维氏硬度较高为 350 ~ 550, 具有优良的耐冲击性的合金, 因此不仅优选作为游丝用、机械式驱动装置用及钟表用恒弹性合金, 也优选作为需要弱磁性、高弹性、高硬度及恒弹性特性的通常的精密仪器的恒弹性及弹性材料, 因此在工业上有很大贡献。

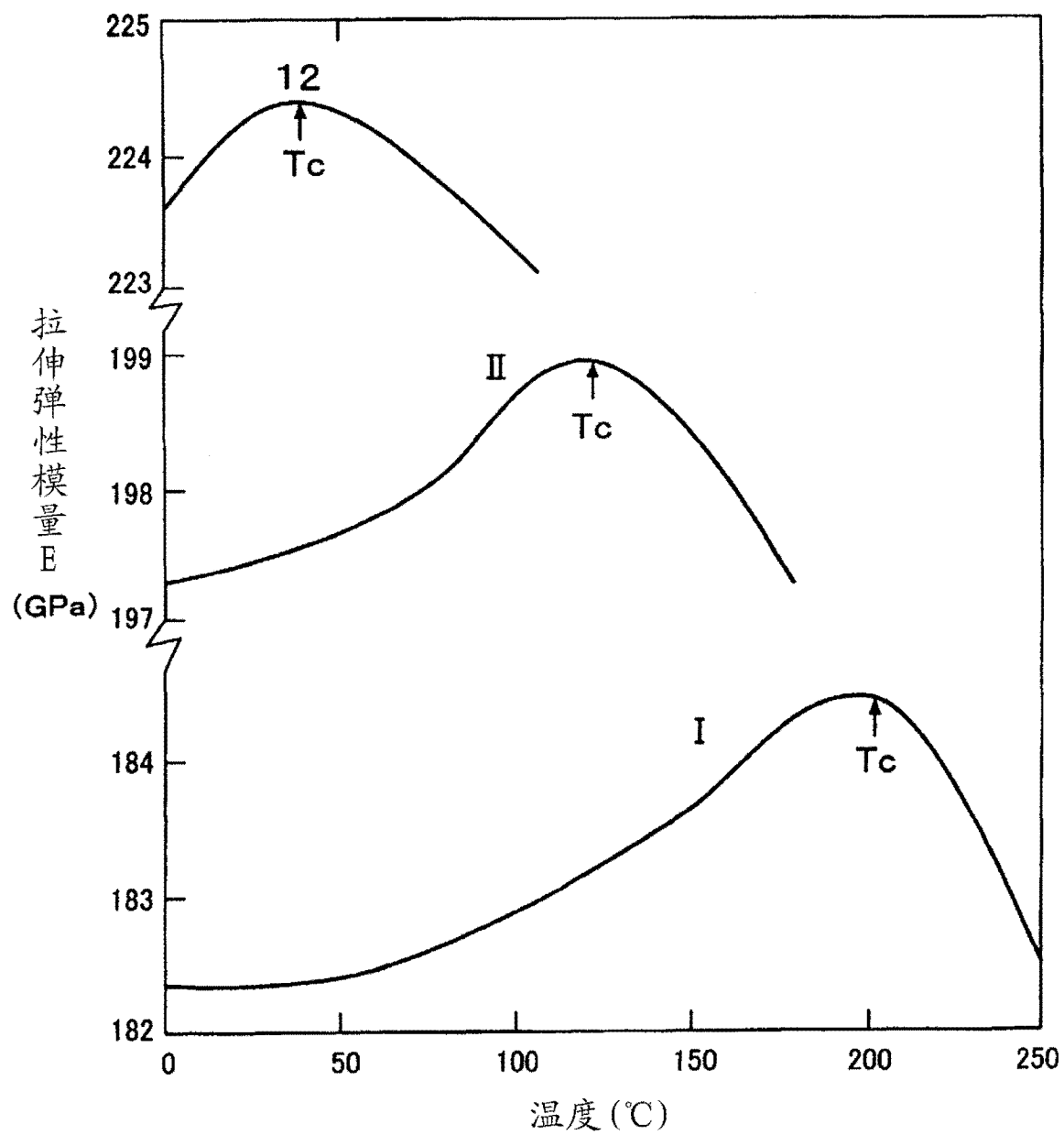


图 1

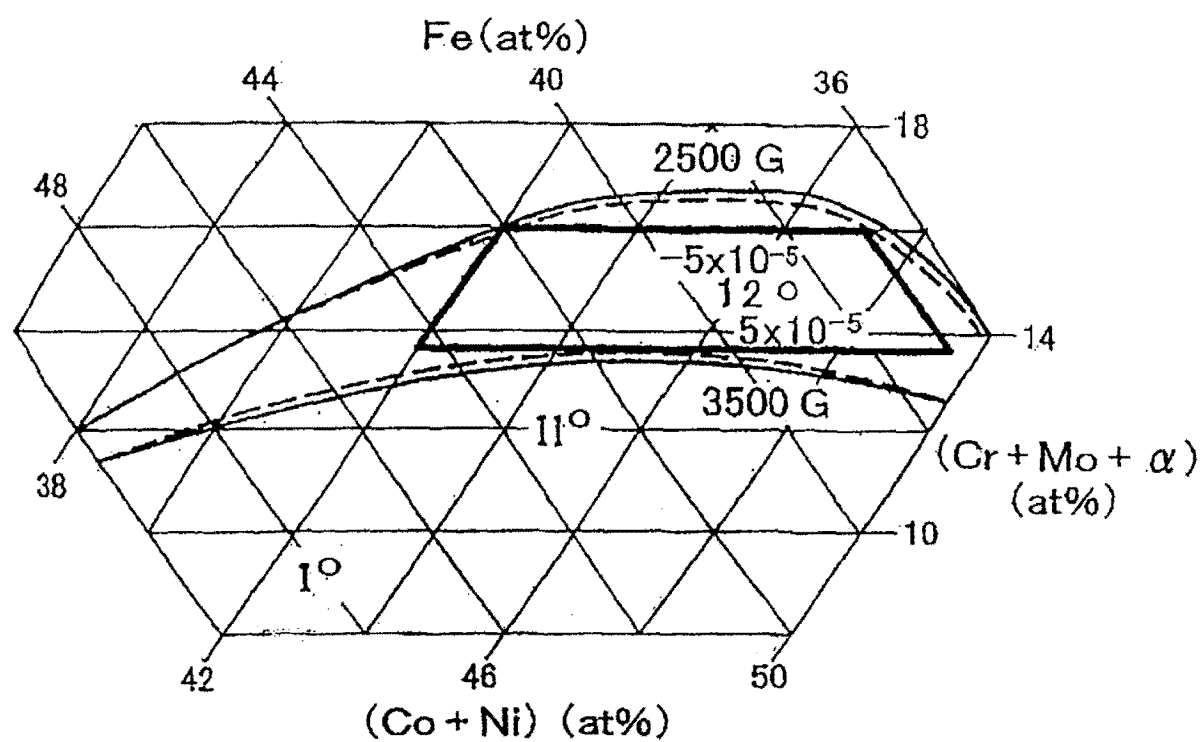


图 2

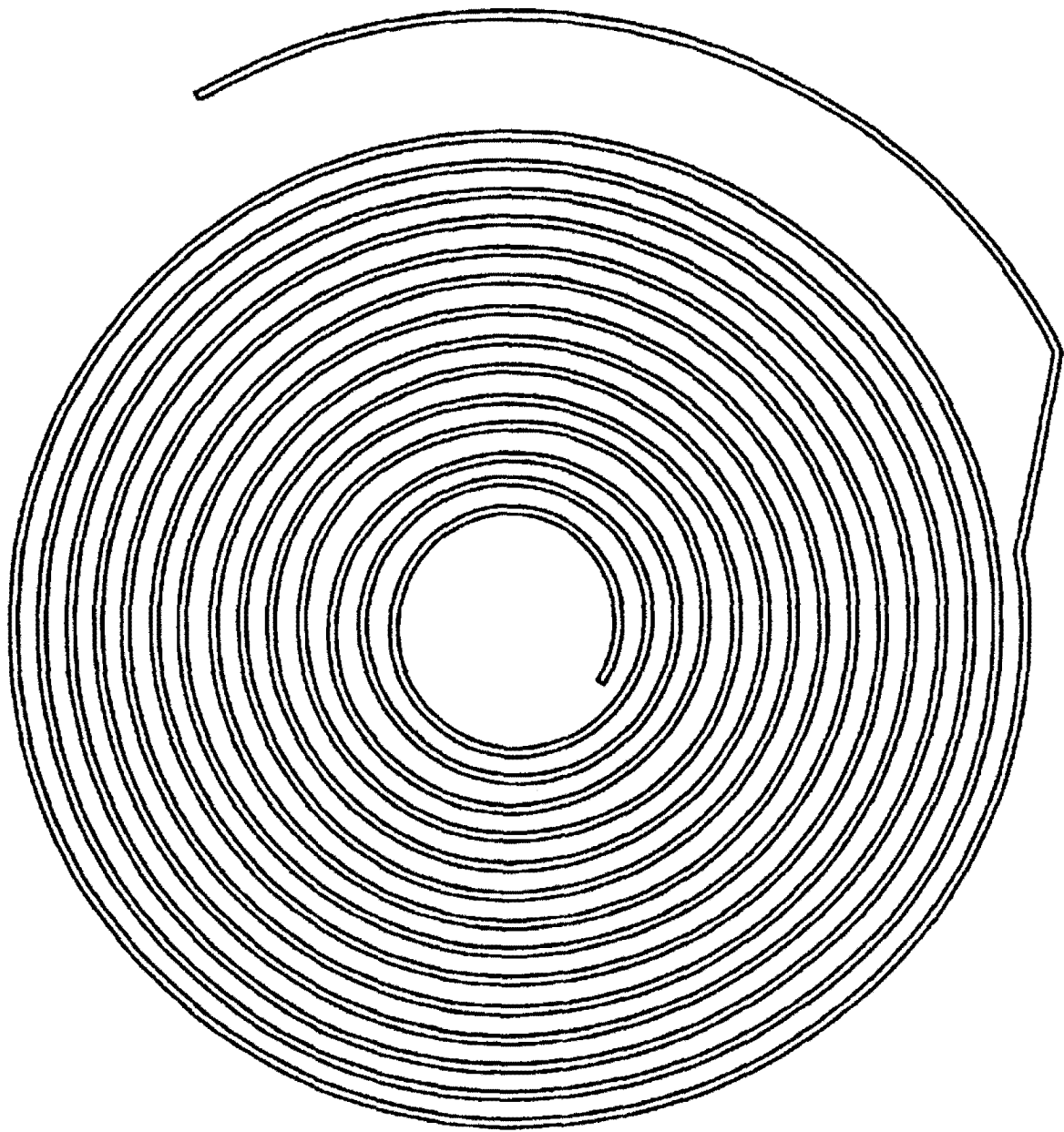


图 3

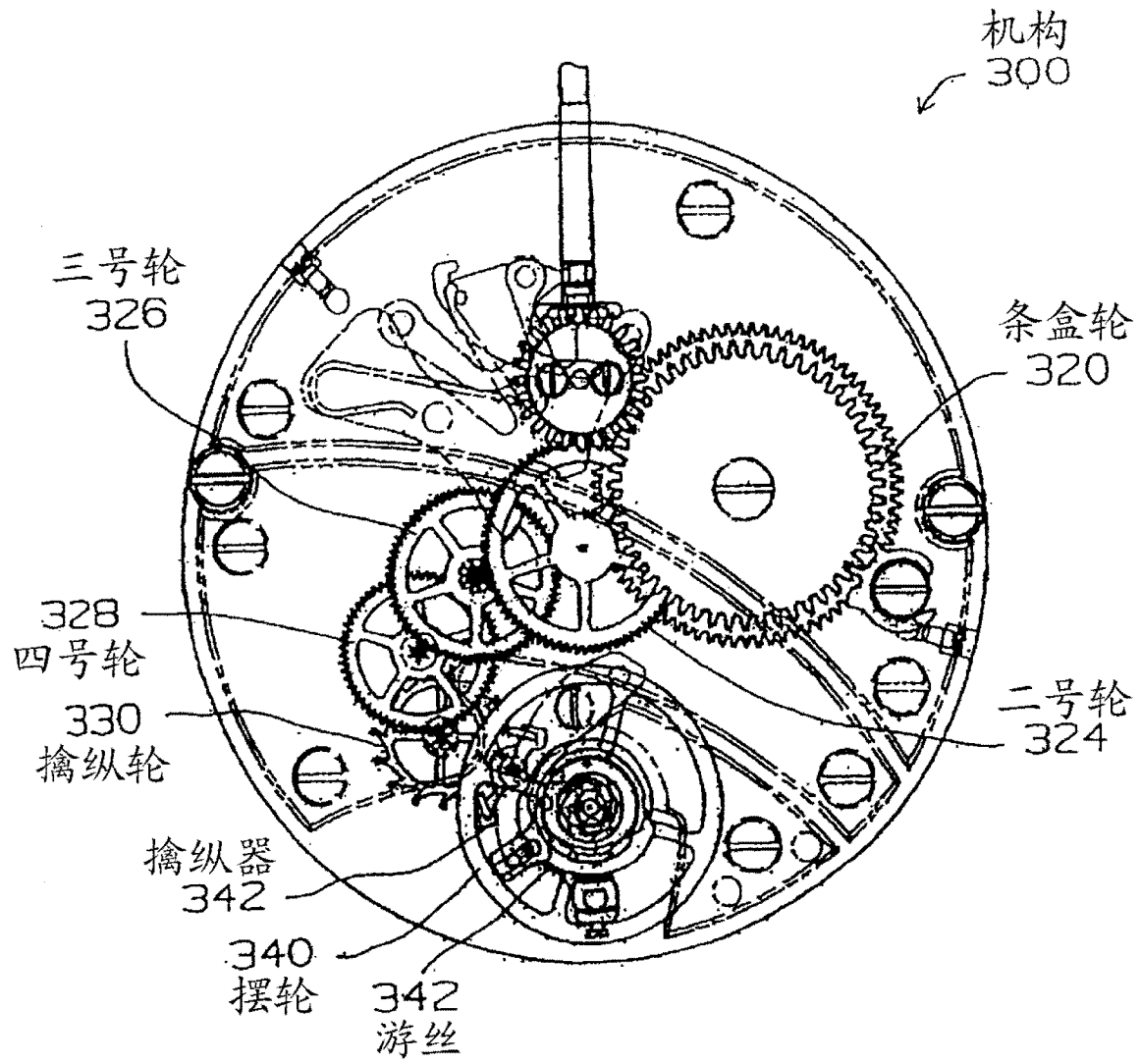


图 4

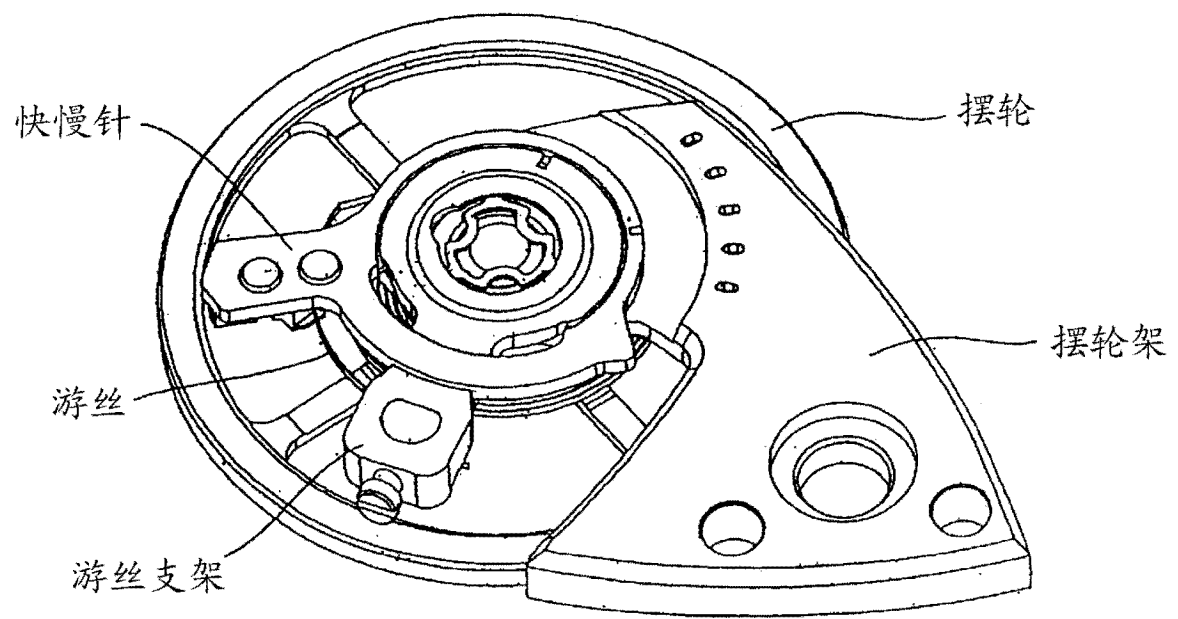


图 5

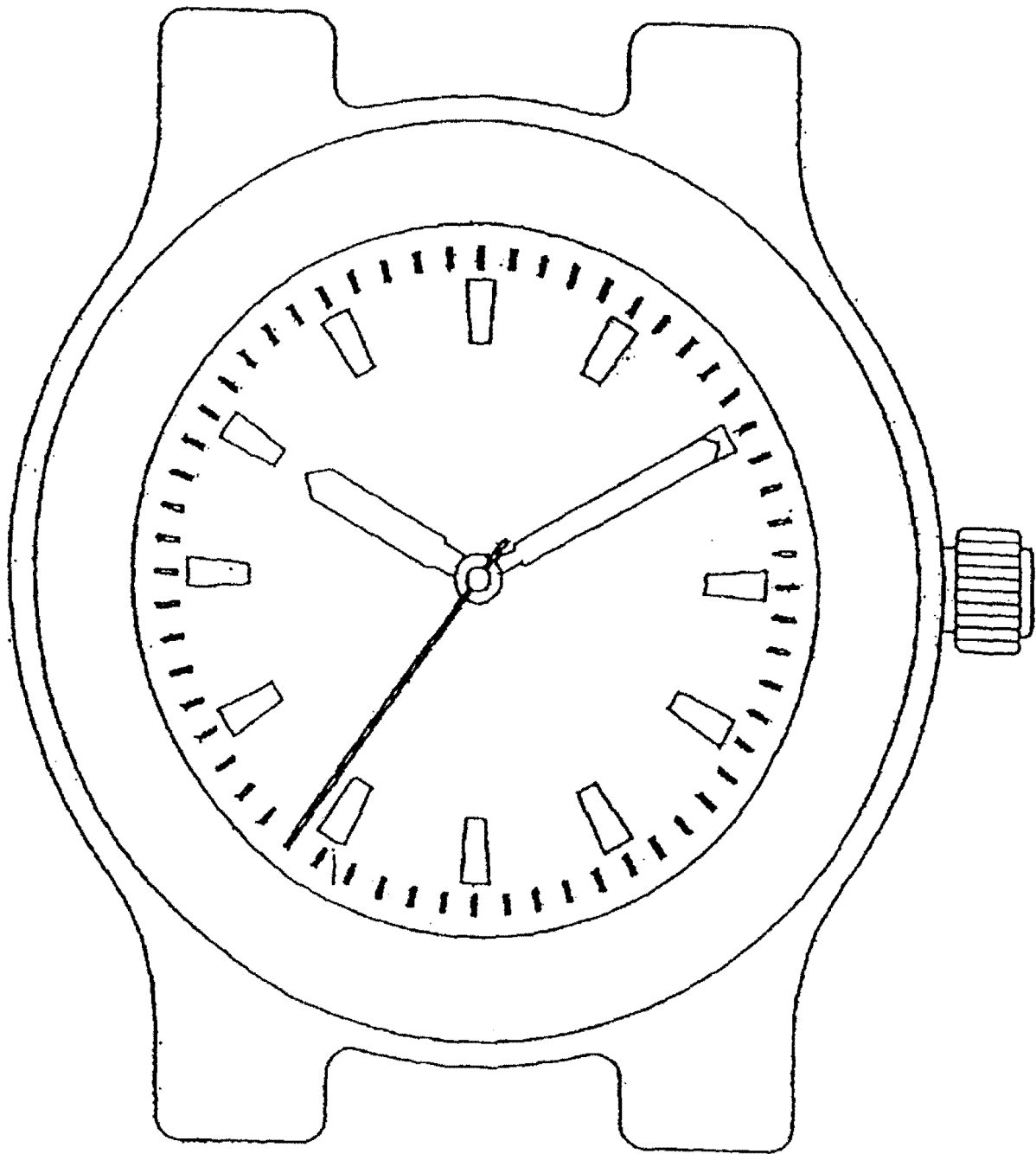


图 6

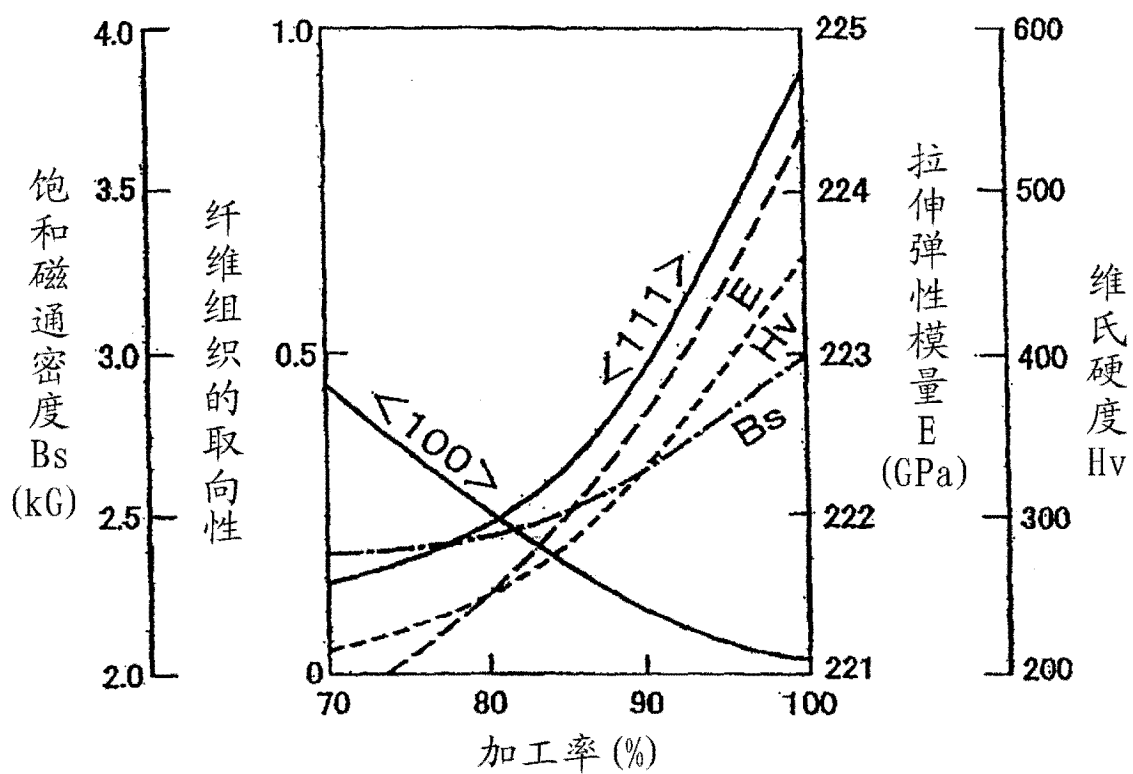


图 7

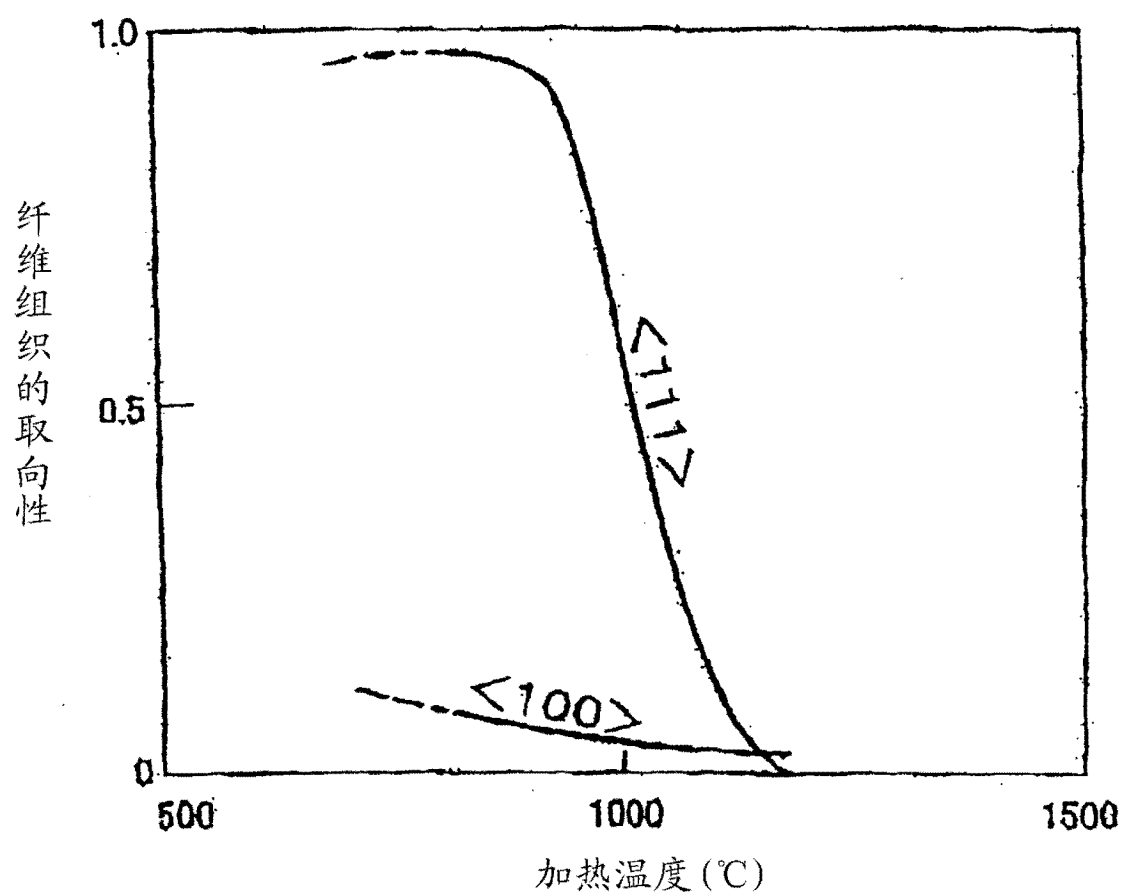


图 8

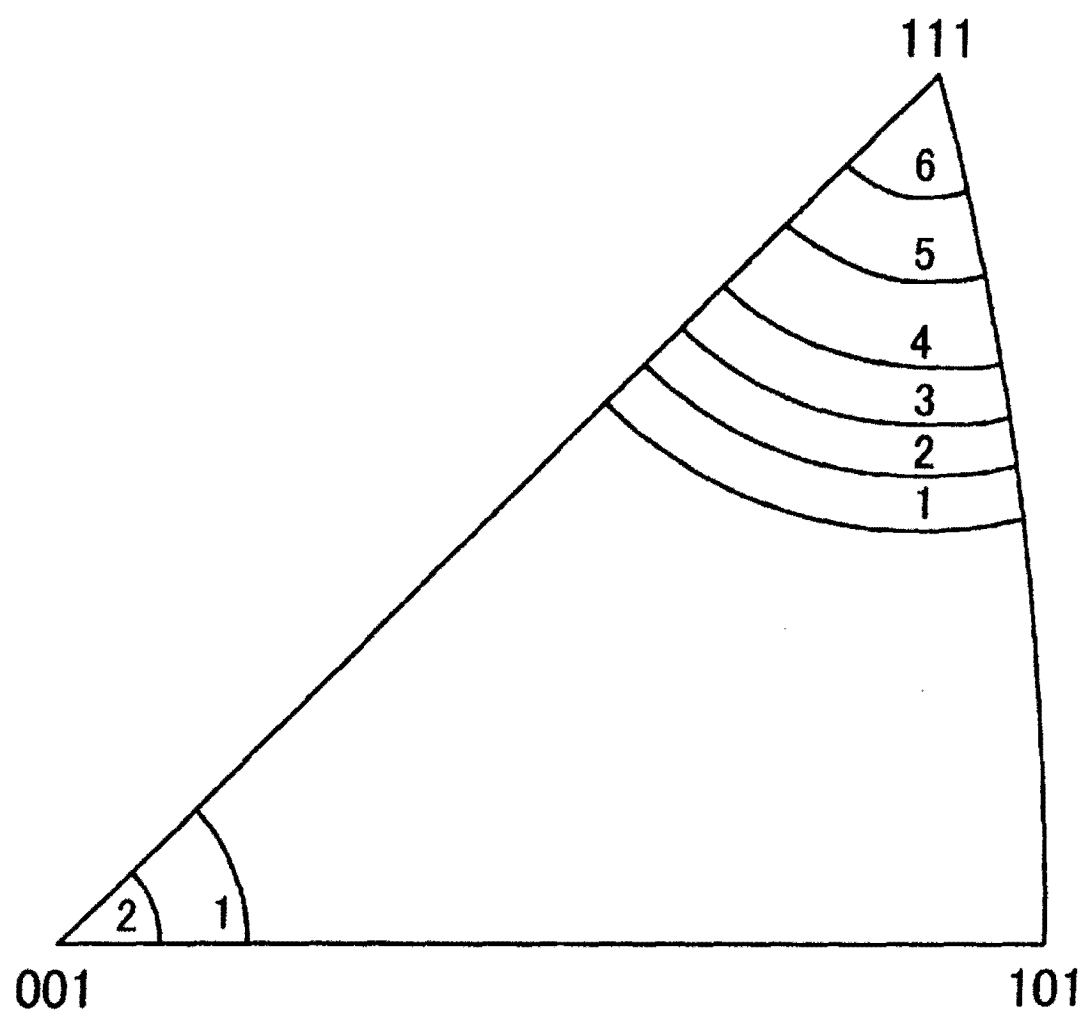


图 9

111极点图

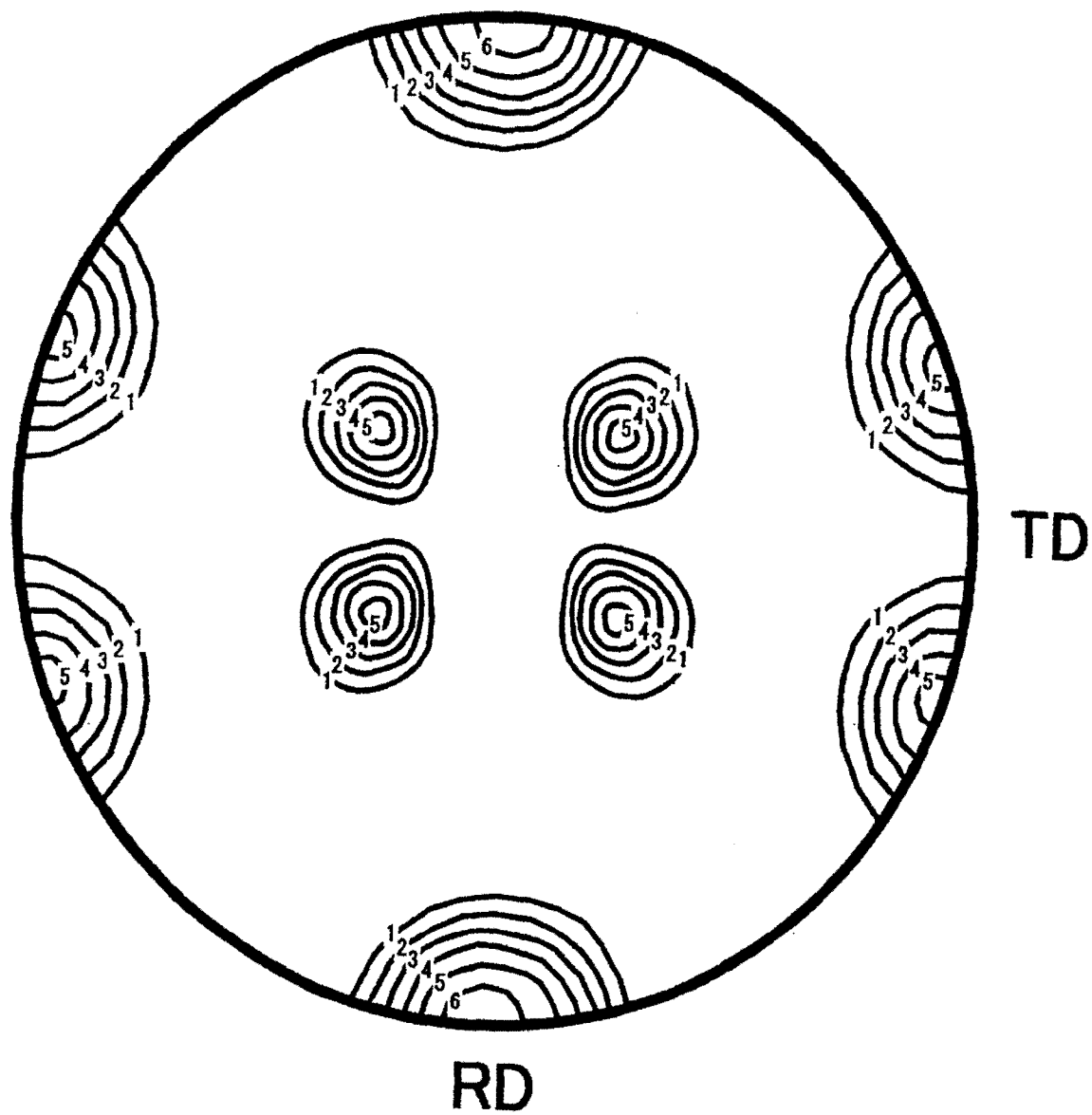


图 10

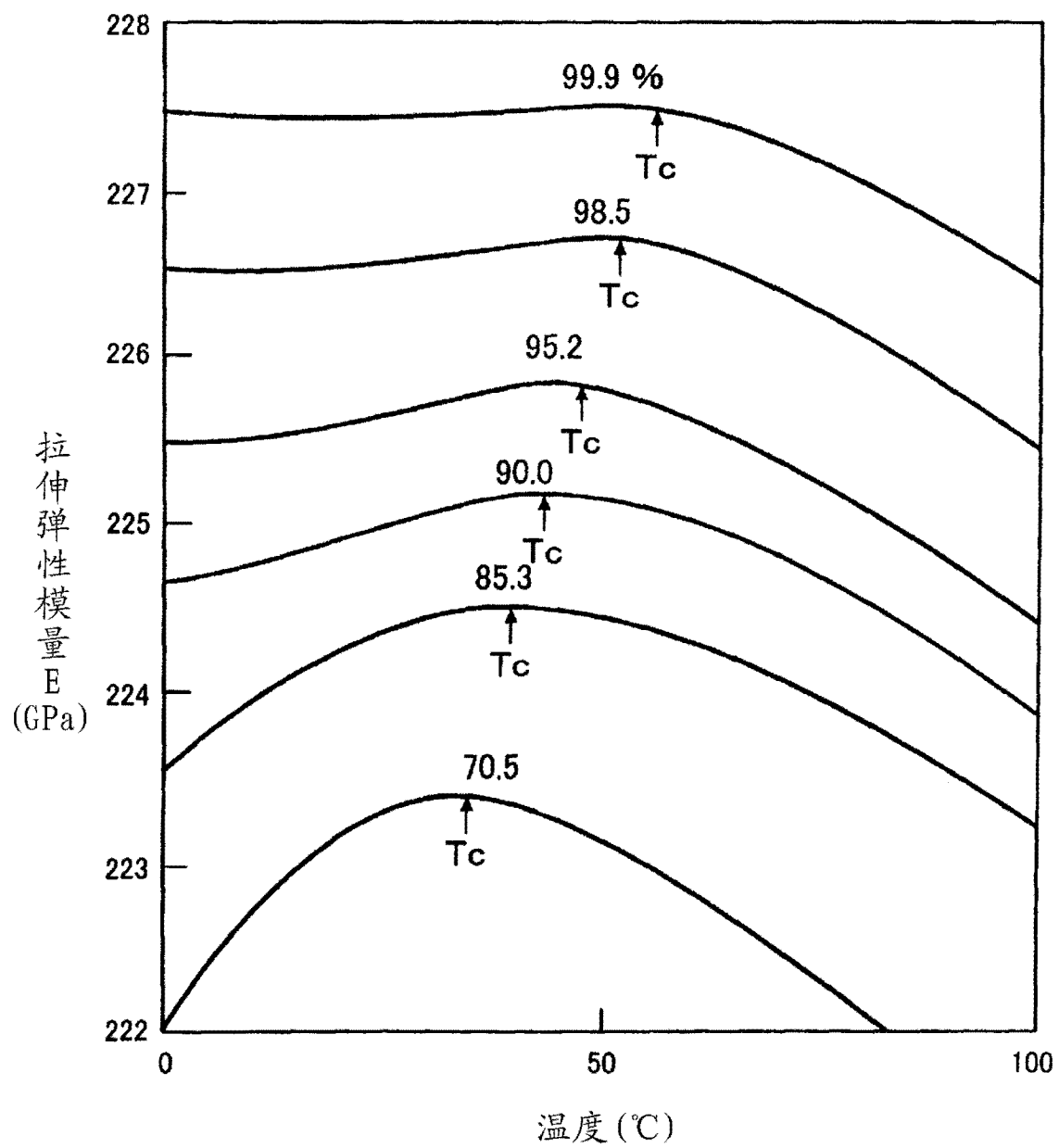


图 11

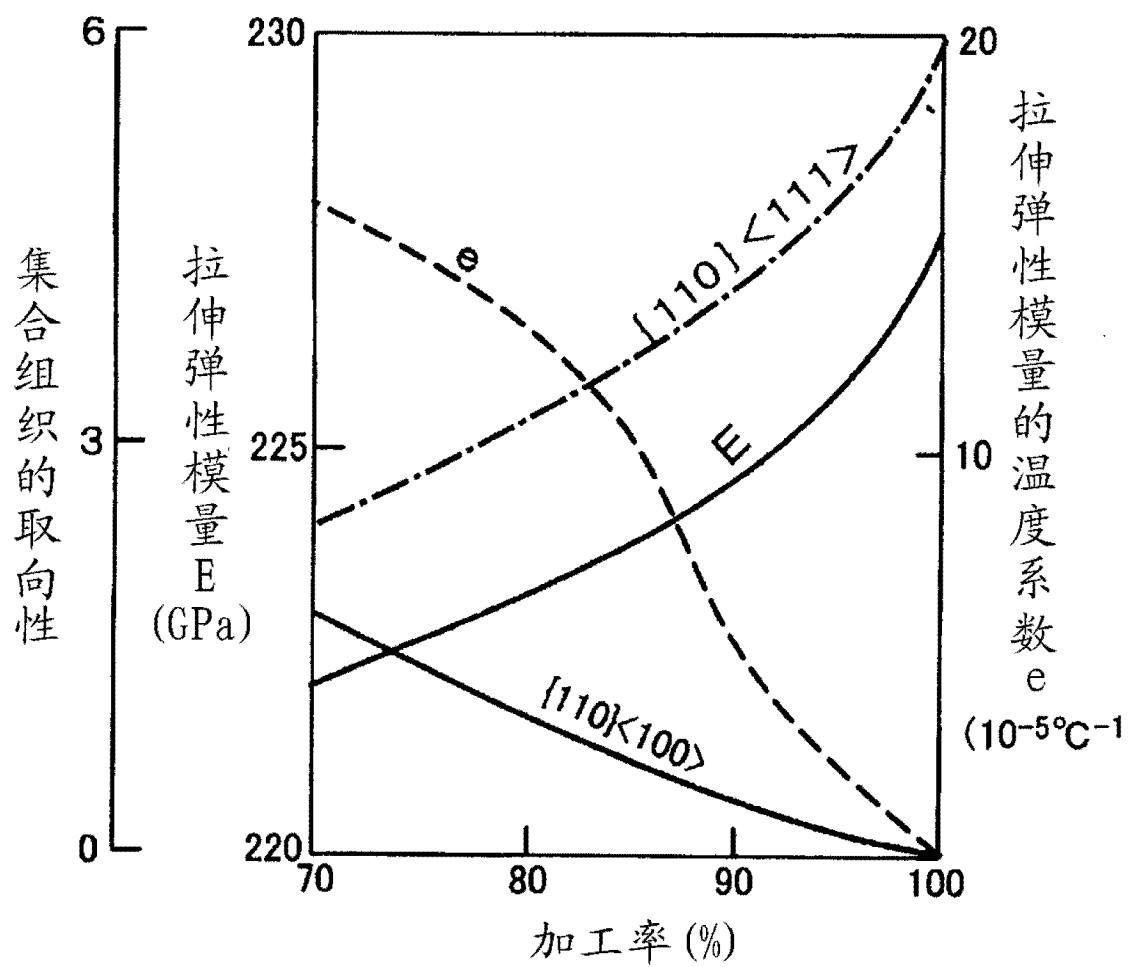


图 12

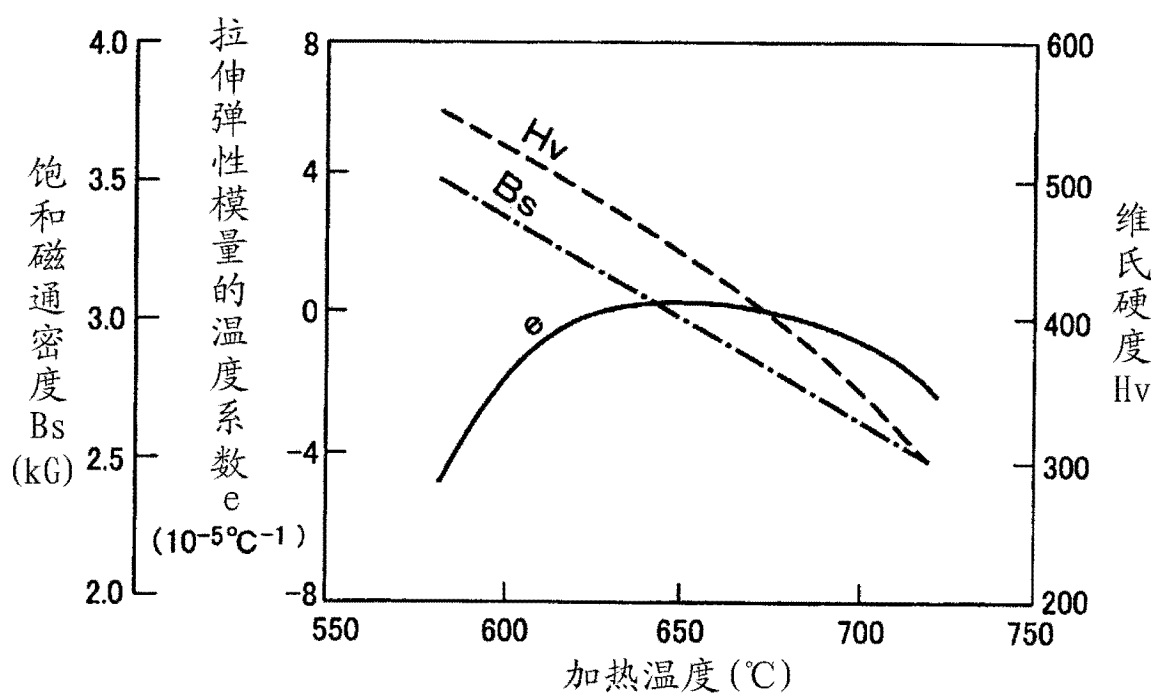


图 13