

珪素鋼帯の高温水素焼鈍に関する二三の 基礎実験

小野健二* 渡邊勇司** 佐々木良一***

Some Fundamental Experiments on Hydrogen Annealing of Silicon Steel Band

By Kenji Ono, Yūji Watanabe and Ryōichi Sasaki
Hitachi Laboratory, Hitachi, Ltd.

Abstract

The Object of the experiments is to make clear some problems accompanying with hydrogen annealing of oriented silicon steel band at above 1,000°C.

Experiments were made regarding the effect of moisture in hydrogen gas, annealing temperature, annealing time and the rate of cooling from annealing temperature on magnetic properties, and the change of structure and content of impurities by hydrogen annealing.

The results of experiments are as follows.

- (1) The dehydration in hydrogen gas atmosphere is very important.
- (2) The relation among annealing temperature, annealing time and magnetic properties was determined.
- (3) The rate of cooling from annealing temperature has a little influence on magnetic properties.
- (4) Precipitates in crystal or crystal boundary, being injurious to magnetic properties, disappeared on annealing the steel at high temperature in dehydrated hydrogen gas.
- (5) Content of nitrogen is decreased more remarkably by hydrogen annealing than other impurities.

[I] 緒 言

巻コア型変圧器に用いられる磁気異方性を有する珪素鋼帯は、我國に於て各方面で取上げられ既に低温水素焼鈍によるものは試作の域を脱し量産に進みつつあるが、高い磁気異方性を有するものは幾多の問題があつて今なお研究の域を脱していない現状である。こゝに問題の一つと考えられる冷圧延後の高温焼鈍について述べることにする。

異方性珪素鋼帯は通常所定の厚さに至る迄強冷圧延を

施して後 1,000°C 以上の高温焼鈍を行い、再結晶後の結晶配向をして磁化容易軸が壓延方向に出来る丈多く揃うようにして磁性の向上を圖つたものである。その磁気異方性は主として冷圧延の方法如何によつて決定せられるとも言われるが、冷圧延後の焼鈍方法によつてもかなり磁性が變化することは知られている。焼鈍方法について、温度、時間及び焼鈍後の冷却速度等の問題以外に、焼鈍雰囲気の水素を用いるときは、水素の乾燥程度の如何が磁性に著しい影響を與える問題や、水素焼鈍による不純物の減少等について究明しておくことは、珪素鋼帯の焼鈍を實施するに當つて極めて重要であるので本実験

* ** *** 日立製作所日立研究所

を行つた。

[II] 高温焼鈍について

磁気異方性を餘り問題としない熱延珪素鋼板の焼鈍は通常 1,000°C 以下で行われるに對し、冷延異方性鋼帯は 1,000°C 以上の高温で焼鈍せられるのが普通であるから、1,000°C 以下の温度の焼鈍と區別するため特に高温焼鈍と稱せられる。高温焼鈍に於てまず問題となるのは焼鈍雰囲気と加熱方式とである。雰囲気として水素を用いるか、又は真空とする方法が現在採られている。又加熱方式としては直接抵抗加熱及び高周波加熱の二通りがあるが、実験室的にはモリブデン抵抗爐を用いると 1,000°C 以上 1,500°C の高温も容易に得ることが出来るので小さい試片の加熱には便利である。よつて本実験にはモリブデン抵抗爐を用い、又水素雰囲気とし量産方式に適用出来るようにした。

[III] 試料

鹽基性電弧爐で熔製せられた鋼塊を熱延して厚さ 2 mm の鋼帯とし、これに冷延を施したものを試料とした。冷延の工程を示すと次の如くで、壓延の中間に於て 820°C 3 時間の焼鈍を行つた所謂 2 回壓延で、厚さ 2.0 mm より 0.35 mm とした。

2.0 mm $\xrightarrow{820^\circ\text{C 焼鈍、65\% 壓延}}$ 0.70 mm
 0.70 mm $\xrightarrow{820^\circ\text{C 焼鈍、50\% 壓延}}$ 0.35 mm

第 1 表は厚さ 0.35 mm に壓延した試料の化學分析結果で、鋼帯 9 カ所に於ける分析値の平均を示す。

第 1 表 試料の組成 (%)

Table 1 Relation of between Magnetic.

記號	C	Si	Mn	P	S	N ₂
C	0.013	3.98	0.09	0.016	0.009	0.0091

N₂ は蒸溜法により求めた。

第 1 表に見るように本試料は約 4% の Si を含有するため、冷延材料としては比較的高珪素であるから常温壓延が困難であるので 150~180°C に加熱して行つた。

磁気特性測定用試片は冷延板より壓延方向に對し縦に 10×250(mm) の寸法のものを選択した。又磁気異方性を求める磁気回轉力測定用試片も徑 20 mm のものを冷延板より採つた。焼鈍による諸成分の變化及び非金屬介在物の分析には磁性試験終了後の試片を供した。

[IV] 水素乾燥度—焼鈍温度—磁性の關係

水素焼鈍に於て水素の乾燥の如何が珪素鋼帯の焼鈍後の磁性に著しい影響を與えるので、乾燥方法を變えた水

素中で種々の温度に於て焼鈍して水素乾燥度、焼鈍温度と磁性との關係を究明した。

(1) 実験 キップの装置を用い硫酸と亜鉛とにより水素を發生せしめ、これを硫酸銅溶液、濃苛性曹達溶液及び過マンガン酸加里溶液を順次に通して洗滌してから (i) 乾燥剤を用いない、飽和水蒸氣を含む場合、(ii) 乾燥剤として CaCl₂ のみを用いた場合及び (iii) CaCl₂ と P₂O₅ との兩者を用いた場合の三通りの水素により焼鈍実験を行つた。焼鈍は 1,000~1,350°C 間の 50°C おきの各温度で各々 30 分間保持後試料を入れた石英管ごと水素を通じたまま、爐外に取出し急冷 (空冷) せしめた。1,200°C 以上の焼鈍に於ては試料の密着を防ぐため試片にアルミナの粉末を薄く撒布した。

磁性測定は小型 NS 導磁率計によつた。その場合 1 個の試料の重量は約 130 瓦である。これにより磁化曲線及びヒステリシス環線を描き、最大導磁率 (μ_m), $B=10,000$ ガウス、15,000 ガウスを生ずるに必要な磁場 (H_{10}) 及び (H_{15}), $B=10,000$ ガウスに於ける残留磁束 (B_r) 抗磁力 (H_c) 及びヒステリシス損 (W_h 10/50) 等を求めた。

又磁気回轉力計により角度と回轉力 (壓延方向を 0° とする) との關係即ち磁気トルク曲線を求め磁気異方性を比較した。

(2) 実験結果 第 2 表は特に乾燥剤を用いないで飽和水蒸氣を含む水素を用いた場合の焼鈍温度と磁性との關係を示す。

第 2 表 焼鈍温度と磁性との關係 (1)

(乾燥しない水素を用いた場合)

Table 2 Properties annealing Temperature.
(Used unhydrated Hydrogen)

焼鈍温度 °C	μ_m	H_{10} (エルステッド)	H_{15} (エルステッド)	H_c (エルステッド)	B_r (ガウス)	W_h 10/50 ワット/kg
1,000	4,400	2.64	16.2	0.88	7,600	1.68
1,050	5,100	2.10	16.5	0.82	8,000	1.66
1,100	5,100	2.18	15.0	0.82	7,800	1.63
1,150	5,700	2.10	15.5	0.58	8,000	1.34
1,200	4,800	2.60	15.6	0.75	7,400	1.57
1,250	8,500	1.88	13.1	0.38	7,000	0.87
1,300	8,900	2.10	11.2	0.28	5,700	0.68
1,350	4,200	2.87	16.1	0.82	7,360	1.75

1,350°C 焼鈍を除けば、焼鈍温度が上昇するに従い磁性は向上し、特に μ_m の増加並びに H_c 及びヒステリシス損の低下が目立つが、しかし最良の磁性値を示す 1,300°C 焼鈍の場合でもなお磁性は良好とはい難い。1,350°C 焼鈍により再び磁性が低下するのは、後述の水

素を乾燥した場合と相違するもので、これは水素中に含まれた水分の分解によつて生じた酸素による酸化が、高温のため激しく従つて磁性に悪影響を興えたものと考えられる。第3表は CaCl₂ のみで乾燥した水素を用いた場合の結果である。

第3表 焼鈍温度と磁性との関係(2)
(CaCl₂ で乾燥した水素を用いた場合)

Table 3 Relation between Magnetic Properties and annealing Temperature.
(Used Hydrogen Hydrated by CaCl₂)

焼鈍温度 °C	μ_m	H_{10} (エルステッド)	H_{15} (エルステッド)	H_c (エルステッド)	B_r (ガウス)	$W_h^{10/50}$ ワット/kg
1,000	4,400	2.64	20.1	0.82	7,600	1.72
1,050	6,400	1.80	12.8	0.60	8,100	1.28
1,100	4,500	2.43	15.0	0.84	7,000	1.60
1,150	5,200	2.28	13.2	0.72	7,800	1.49
1,200	12,000	1.60	10.4	0.26	6,100	0.55
1,250	16,400	1.35	10.0	0.12	4,600	0.27
1,300	16,000	1.34	10.5	0.17	5,900	0.38
1,350	14,700	1.34	11.0	0.12	5,300	0.35

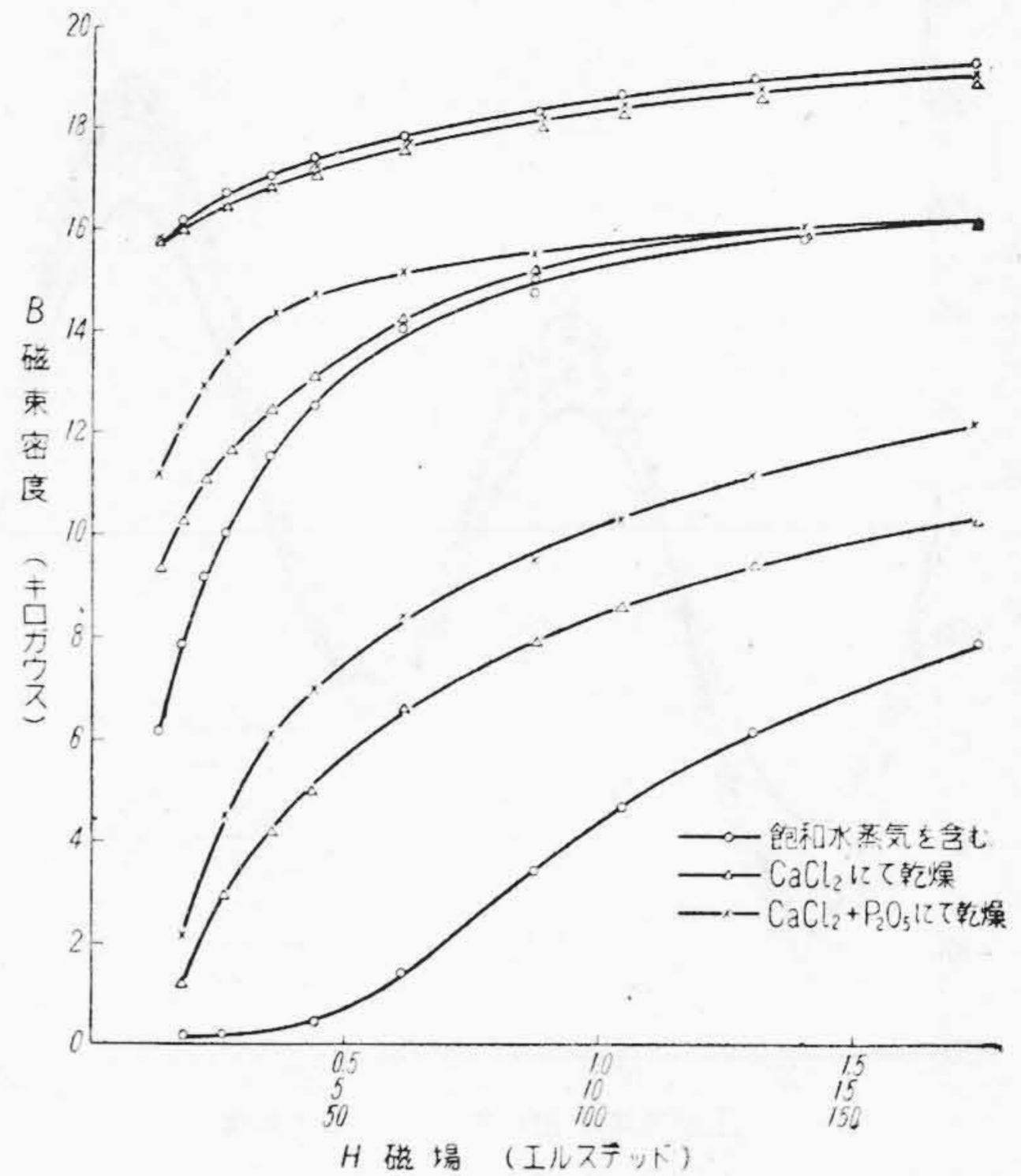
前述の場合と同様焼鈍温度が上昇するに従い磁性は良好となり、特に 1,200°C 以上になると磁性は著しく向上する。1,300°C 及び 1,350°C 焼鈍に於ける磁性が 1,250°C 焼鈍に比してやゝ劣るのは、焼鈍中に試片の一部が密着したため、これを剥離したとき生じた歪によるものと考えられる。次に第4表は CaCl₂ と P₂O₅ とにより乾燥した水素を用いた場合の結果を示す。

第4表 焼鈍温度と磁性との関係
(CaCl₂+P₂O₅ とで乾燥した水素を用いた場合)

Table 4 Relation between Magnetic Properties and annealing Temperature.
(Used Hydrogen Hydrated by CaCl₂ and P₂O₅)

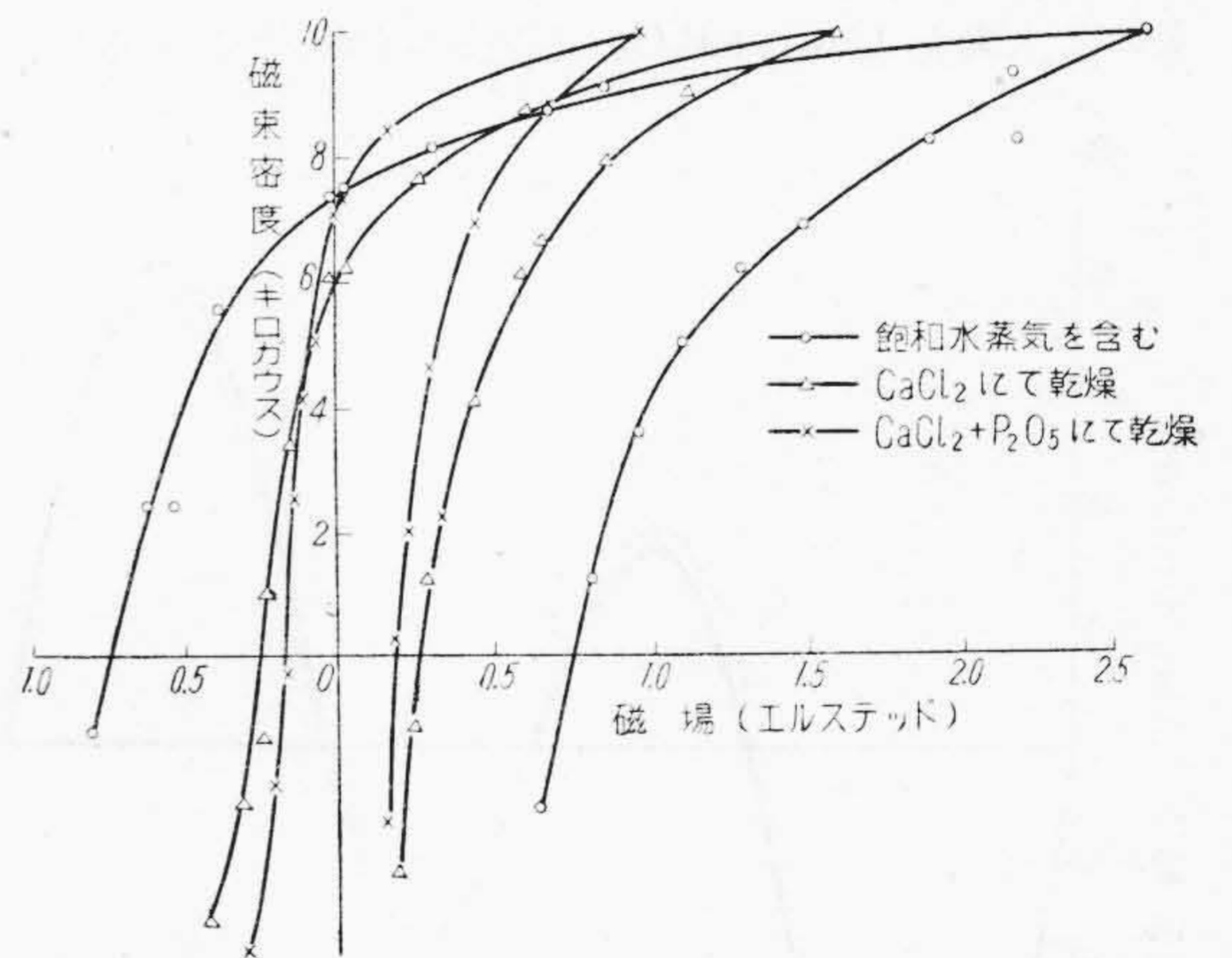
焼鈍温度 °C	μ_m	H_{10} (エルステッド)	H_{15} (エルステッド)	H_c (エルステッド)	B_r (ガウス)	$W_h^{10/50}$ ワット/kg
1,000	4,600	2.2	13.3	0.84	7,500	1.64
1,050	4,900	2.2	12.0	0.78	7,500	1.56
1,100	7,500	1.56	10.0	0.54	8,000	1.09
1,150	16,500	0.88	5.4	0.25	8,000	0.50
1,200	17,000	0.78	5.4	0.18	7,200	0.42
1,250	17,800	1.13	6.2	0.17	6,400	0.39
1,300	17,800	0.99	6.2	0.16	6,400	0.38
1,350	17,800	0.88	4.6	0.16	6,400	0.37

前述の CaCl₂ のみで乾燥した水素を用いた場合と比較す P₂O₅ を CaCl₂ に併用すると全般に磁性は向上を示し、特に 1,100~1,200°C で顕著である。即ち水素の



第1圖 1,200°C 水素焼鈍に於ける水素の乾燥方法をかえたときの B-H 曲線の變化

Fig. 1 The Change of B-H Curve on Varying the Hydration Method of Hydrogen Gas in Annealing at 1,200°C.



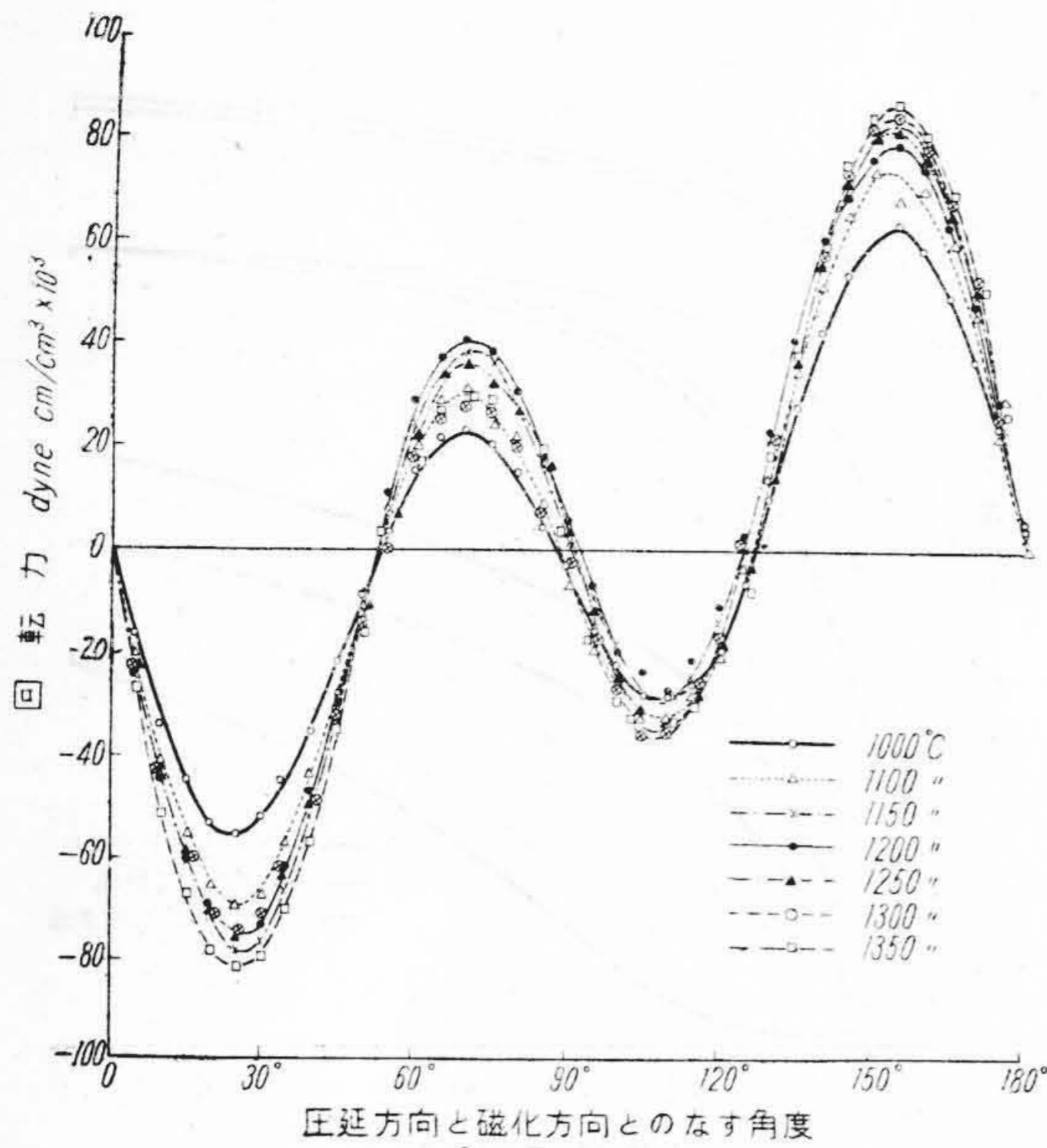
第2圖 1,200°C 水素焼鈍に於ける水素の乾燥方法をかえたときのヒステリシス環線の變化

Fig. 2 The Change of Hysteresis Curve on Varying the Hydration Method of Hydrogen Gas in Hydrogen Annealing at 1,200°C.

乾燥度を高めると、焼鈍温度は低くすることが出来る。

第1圖及び第2圖は 1,200°C 焼鈍の一例で、これらにより磁化曲線並びにヒステリシス環線の比較により水素の乾燥の影響を知ることが出来る。

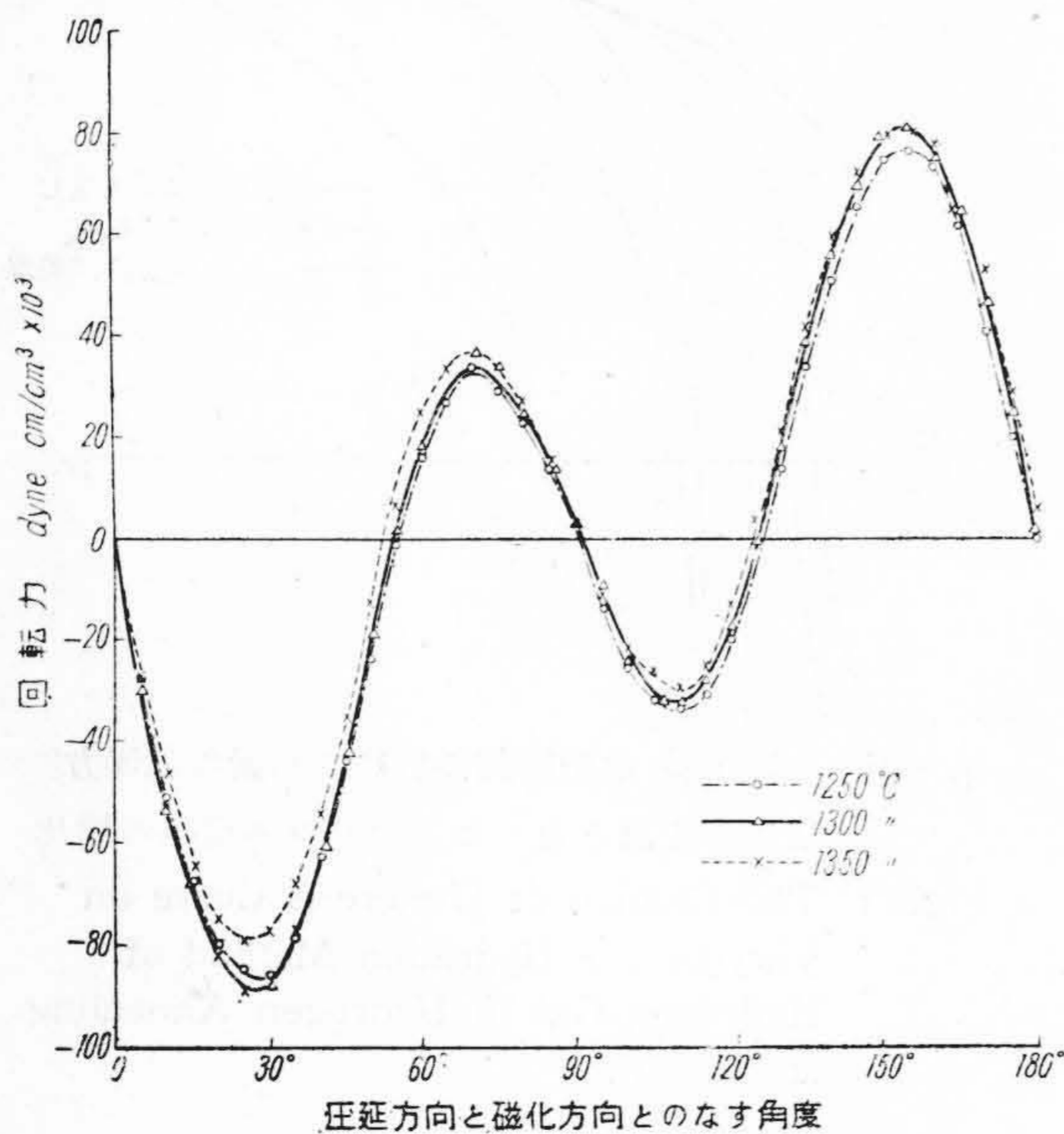
次に磁気回轉力測定結果について述べる。第3圖は各



第3圖 CaCl₂ と P₂O₅ とで乾燥した水素中で各温度に焼鈍後の磁気トルク曲線

Fig. 3 Magnetic Torque Curve after Annealing at each Temperature in Hydrogen Gas Dehydrated by CaCl₂ and P₂O₅.

焼鈍温度に於ける磁気トルク曲線を示す。第3圖に示すものは水素を CaCl₂+P₂O₅ で乾燥した場合であるが、



第4圖 飽和水蒸気を含む水素中で各温度に焼鈍後の磁気トルク曲線

Fig. 4 Magnetic Torque Curve after Annealing at each Temperature in Hydrogen Gas Saturated with Water Vapour.

第4圖に一例として乾燥しない水素を用い、1,250~1,350°C 焼鈍のトルク曲線を示したが、これと對比しても判るように磁気トルク曲線に對して、即ち磁気異方性に對して水素の乾燥の影響が少ない。焼鈍温度の影響は、温度上昇するに従い磁気異方性を増し、特に1,000~1,150°C で増加する割合が大であるが、それ以上の温度になると小となる。

以上の實驗によれば、珪素鋼帯の高温水素焼鈍に於て磁性を良好にするには水素の乾燥を充分行い、焼鈍温度を1,150°C 以上とすることが必要なことが知られる。又磁気回転力が水素乾燥の如何の影響を受けない處から磁気異方性鋼帯の磁性は、磁気異方性以外の因子によつて著しく影響されることが判る。焼鈍後の試片を見ると水素乾燥不十分なときは銀白色の鈍い光澤を呈し且耐蝕性に富むが、水素の乾燥が充分であると金屬光澤を呈し發錆し易い。高温焼鈍に於て水素中に濕氣を含む場合は水分の分解によつて生じた酸素が酸化皮膜生成の役割を果すものと考えられるが、表面の酸化皮膜が磁性に悪影響を與えるとは考えられない。この點を究明するため組織について實驗した。

[V] 水素乾燥と組織との關係

[IV] に水素の乾燥程度が磁性に對し著しい影響を及ぼすことを述べたが、これについて組織を調査し、水素焼鈍による磁性の變化との關係を明らかにした。

(1) 實驗 [IV] に用いた各種の試片の一部、即ち1,150~1,300°C 30分間焼鈍したものについて顯微鏡組織を調査し、又 [IV] の全試料について結晶粒の大きさを求めた。前者は倍率500倍、後者は100倍とし、腐蝕液として硝酸とピクリン酸アルコール溶液を用いた。結晶粒の大きさは横斷法により、一平方耗内に於ける結晶粒數を以てした。

(2) 結果 顯微鏡組織を觀察した結果を第5表に一括して示した。又一例として1,350°C 焼鈍の顯微鏡寫眞を第5圖~第7圖に示した。

これによると1,200°C 以下では粒内に見られる針狀析出物が、1,250°C 以上では消失し、又粒界に於ける介在物は十分乾燥した水素を用い温度を高くする程減少しこれと共に粒界は細くなることが知られる。水素の乾燥が充分でないとき温度が高い程粒界は太く介在物が多い。

次に結晶粒の大きさと焼鈍温度との關係に及ぼす水素乾燥度の影響を第6表に示す。

焼鈍温度が上昇するに従い結晶粒は粗大化するが、水素の乾燥をよくする程粗大化が著しいことが判る。

以上の組織に関する調査結果と [IV] の磁性との關係を見ると磁性と組織との間に密接な關係がある。結晶粒

第5表 水素焼鈍による組織の變化

Table 5 Change of Structure by Hydrogen annealing.

焼鈍温度 °C	乾燥しない水素を用いた場合	CaCl ₂ のみで乾燥した水素 を用いた場合	CaCl ₂ +P ₂ O ₅ で乾燥した水素を 用いた場合
1,150	粒内に針状析出物、粒界に白い 介在物が多い。	粒内に針状析出物と黒い斑點、 粒界に相當多くの介在物がある。	粒界に介在物、粒内に黒い斑點があ る。
1,200	粒内の析出物は 1,150°C より減 じ、粒界に介在物が多い。	粒内の析出物と黒い斑點は減少 し、粒界に介在物が多い。	1,150°C より粒界は細くなり、小 さい介在物がある。
1,250	粒内の析出物消失し、粒界の介 在物やゝ多い。	粒界は細く、介在物は減少した がなお處々に太い粒界が残る。	粒界に少しく介在物があるが、粒界 粒内共に相當きれいである。
1,300	粒内に細かい斑點多く、場所によ つては網状組織が見られ、粒 界太く介在物多い。	極僅か太い粒界と少量の介在物 がある。	粒界は非常に細くなり、處々に極少 量の介在物がある。

第6表 焼鈍温度と結晶粒數 (ヶ/mm²) との関係

Table 6 Relation between annealing Temperature Grain Size.

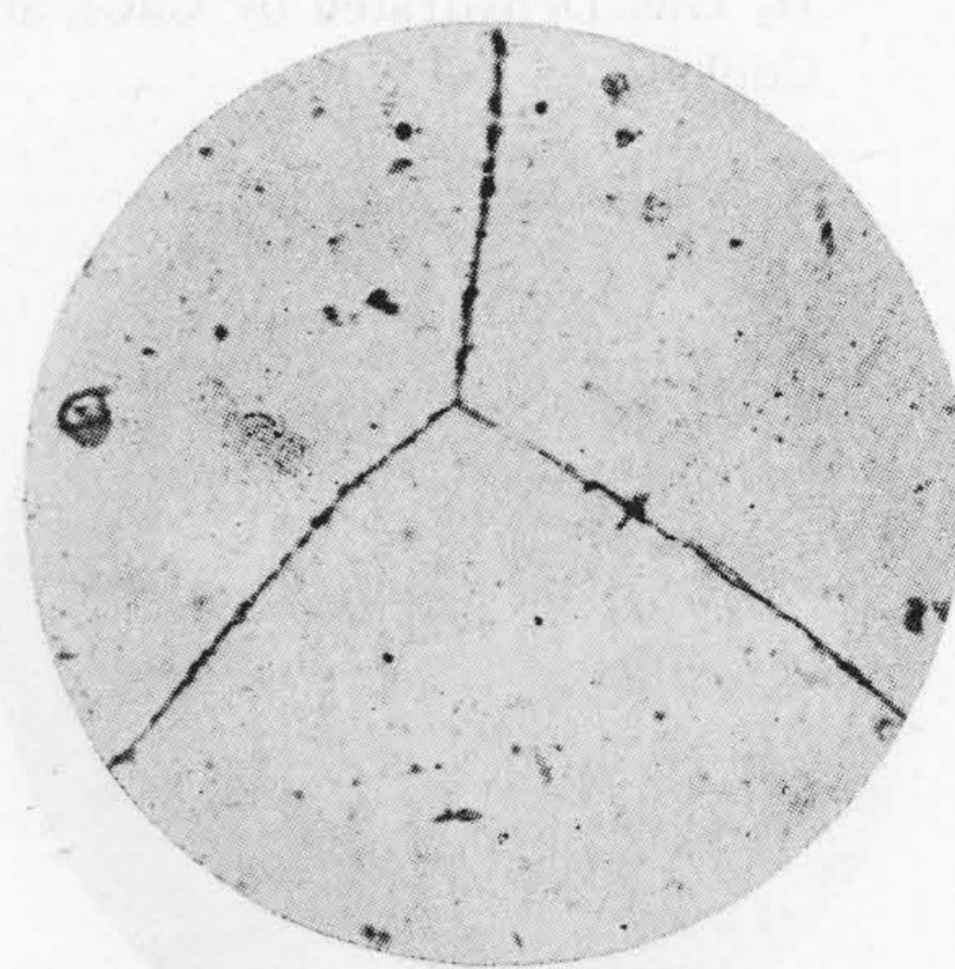
焼鈍温度 °C	水素を乾 燥しない 場合	CaCl ₂ のみで 水素を乾燥し た場合	CaCl ₂ +P ₂ O ₅ で 水素を乾燥した 場合
1,000	493	428	324
1,050	264	180	200
1,100	104	81	83
1,150	84	65	29
1,200	66	23	17
1,250	20	10	9
1,300	18	10.4	7.5
1,350	34	9.6	5.3

内に針状析出物、粒界に介在物の存在するような場合即ち焼鈍温度が低いか又は水素の乾燥の不十分なときに得られる組織では磁性はよくなる。又焼鈍温度が比較的高く充分よく乾燥した水素を用いるとこれらの析出物及び介在物が消失し初めるに従つて結晶粒は著しく粗大化する。かような組織になると磁性が急激に向上するのである。

[VI] 非金屬介在物の變化

水素焼鈍に際し水素の乾燥の如何が結晶粒界に於ける介在物生成と密接な関係を有することは [V] に述べ、特に粒界に介在物の生ずるような場合は磁性に悪影響を與えることを明らかにした。この介在物について更に究明するため水素焼鈍を行つたものについて非金屬介在物を求めた。

(1) 實驗 磁性試験片を飽和水蒸氣を含む水素及び CaCl₂ で乾燥した水素中でそれぞれ焼鈍し、焼鈍しない



第5圖 乾燥しない水素中で 1,350°C 30 分間焼鈍空冷後の粒界を示す ×300

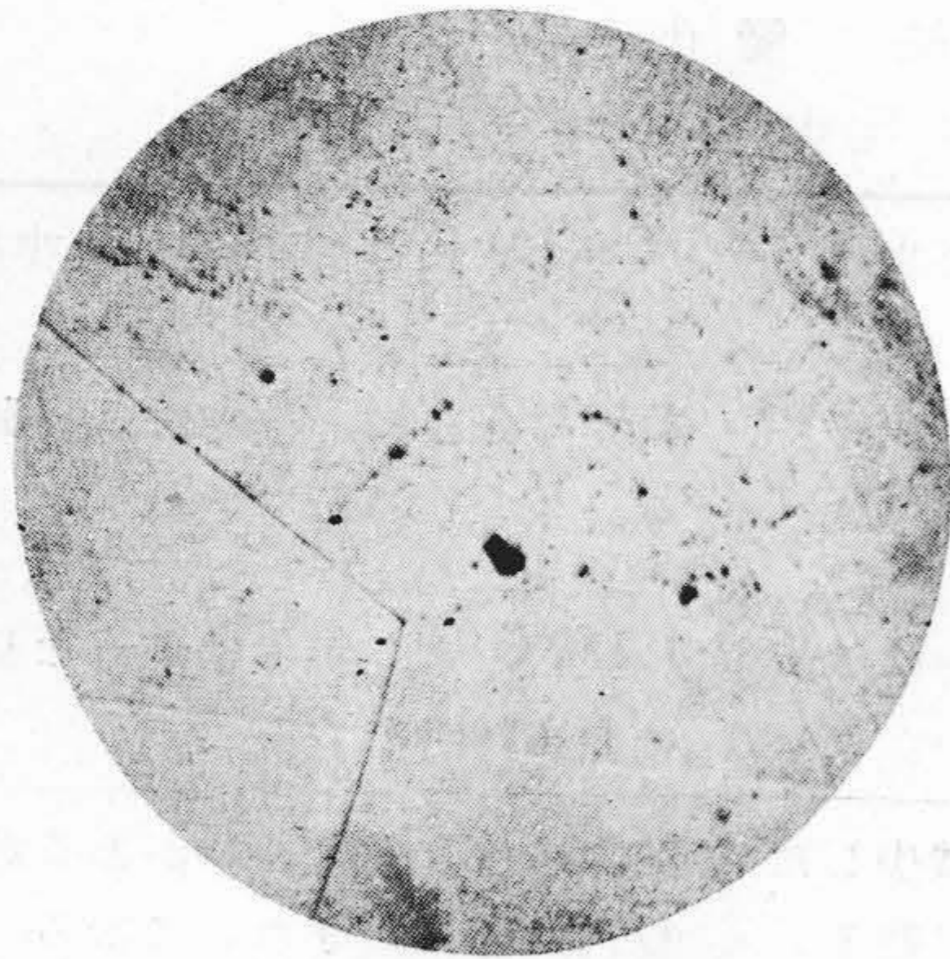
Fig. 5 Microstructure at Crystal Boundary Annealed at 1,350°C for 30 Minutes in H₂ Gas with Moisture and Air Cooled. CaCl₂ ×300

ものとしたものとの非金屬介在物を定量した。試料各々約 400 瓦をそれぞれ 1,300°C 3 時間焼鈍後空冷して分析に供した。この場合の試料の磁性を参考迄に示せば第 7 表の如くで、乾燥しない水素を用いたものには磁性値にかなりの不同が見られる。

磁性試験片 1 個當りの重量は約 130 瓦で 3 個をまぜ合せてこれを二分し、2 個の分析を行つた。分析試料は 1 枚ごとにエメリー紙で表面の酸化皮膜を除去してから電解法によつて SiO₂, Al₂O₃, FeO 及び MnO を定量した。電解液としては硫酸第一鐵、硫酸アンモン、鹽化第一鐵及びくえん酸アンモン溶液を用いた。

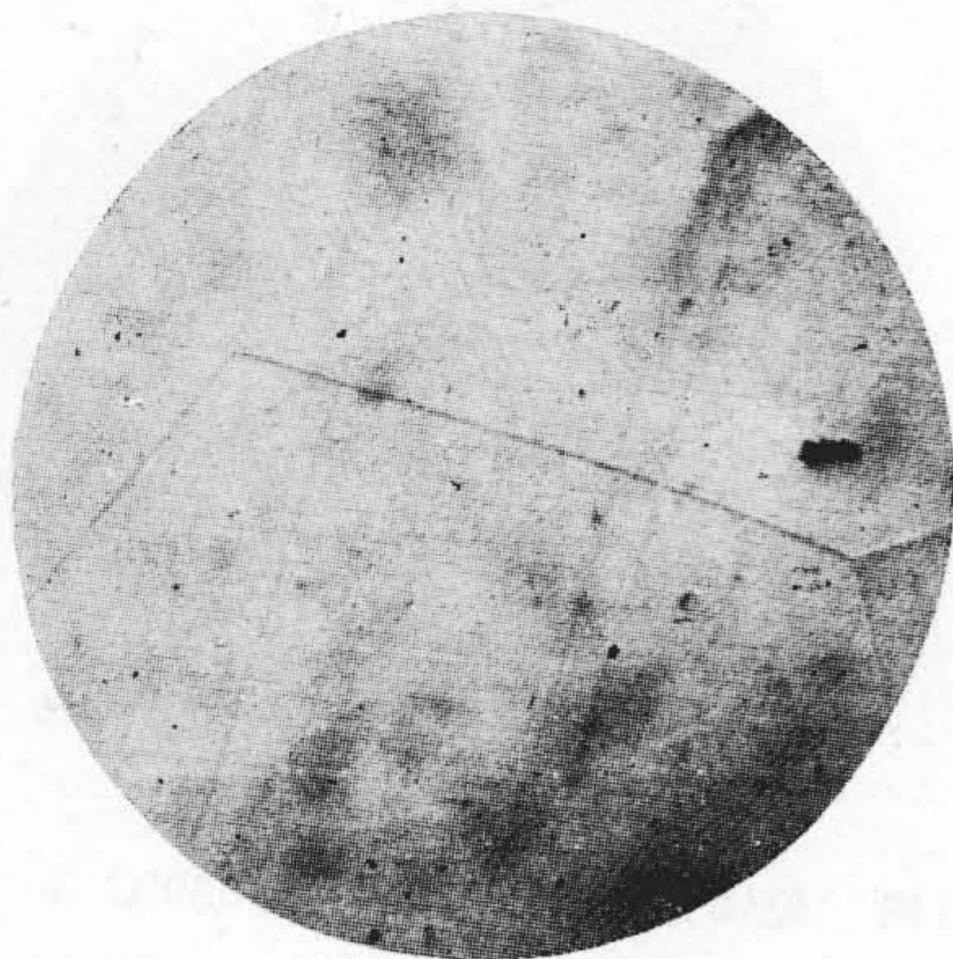
(2) 結果 第 8 表は非金屬介在物の分析結果を示す。介在物中 MnO は極微量で定量出来なかつた。

非金屬介在物は一般に一様に分布しないため、同一處



第 6 圖 CaCl₂ で乾燥した水素中で 1,350°C 30 分間焼鈍空冷後の粒界を示す ×300

Fig. 6 Microstructure at Crystal Boundary Annealed at 1,350°C for 30 Minutes H₂ Gas Dehydrated by CaCl₂ and Air Cooled. ×300



第 7 圖 CaCl₂+P₂O₅ で乾燥した水素中で 1,350°C 30 分間焼鈍空冷後の粒界を示す ×300

Fig. 7 Microstructure at Crystal Boundary Annealed at 1,350°C for 30 Minutes in H₂ Gas Dehydrated by CaCl₂ and P₂O₅ and Air Cooled. ×300

第 7 表 介在物定量用試料の磁性 (1,300°C 3 時間水素焼鈍)

Table 7 Magnetic Properties of Sample used for Chemical Analysis of non-metallic inclusion. (annealed at 1300°C for 3 hrs)

水 素	μ_m	H_{10} (エルステッド)	H_{15} (エルステッド)	H_c (エルステッド)	B_r (ガウス)
CaCl ₂ により乾燥	18,700	0.92	9.8	0.16	6,200
	15,500	1.19	9.7	0.12	5,200
	15,600	1.37	9.8	0.13	4,800
飽和水蒸気を含む	10,500	1.45	11.9	0.30	7,200
	5,600	1.65	13.2	0.60	7,300
	7,500	2.27	9.8	0.42	6,500

第 8 表 非金属介在物分析結果

Table 8 Result of Chemical analysis for non-metallic inclusion.

處 理	介在物 (%)	介在物中の %		
		SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃
処理しない	0.071	11.2	49.3	39.5
	0.031	19.3	25.8	54.8
飽和水蒸気を含む水素中で焼鈍	0.052	46.2	17.3	36.5
	0.062	62.9	11.3	25.2
CaCl ₂ で乾燥した水素中で焼鈍	0.038	15.8	29.0	55.2
	0.098	16.4	58.2	25.5

理の試料に於ても著しくその量が異なるし、又介在物の割合も異なっている。しかし乾燥した水素中で焼鈍した場合は、処理前に比較して SiO₂, FeO 及び Al₂O₃ の割合に餘り変化はないが、乾燥しない水素の場合は SiO₂ がまし、又 FeO の割合が減るのが目立つ。SiO₂ の量が焼鈍により増したため FeO がその割合を減じたものと考えられる。即ち乾燥不十分な水素を用いて焼鈍を行うと、水素中に含まれた水分の分解によって生じた酸素が Fe 中に固溶した Si を撰擇酸化してそのため SiO₂ が生成せられて SiO₂ の量を増すものと考えられる。従つてこの場合組織的に見ると結晶粒界に介在物の増加として認められるから、この介在物の主なものはかような条件下で生じたと考えられ、結晶粒の粗大化を妨げ且又それ自體が歪を與えて磁性に悪影響を及ぼすものと考えられる。顯微鏡組織は省略したがピクリン酸曹達溶液中で煮沸すると、充分乾燥した水素を用いた場合は粒界が現われないのに反し、水素の乾燥不十分なときは粒界が明瞭に現われる。セメントタイトの腐蝕によつて粒界が現われるとすると、完全な非酸化性の乾燥水素を用いたときの方が脱炭が起らないために粒界が現われ易いが、事實はこれに反するから、粒界の腐蝕は主として SiO₂ の生成に歸し得ることを裏書きしている。

[VII] 焼鈍時間及び冷却速度の磁性に及ぼす影響

[IV] に於て焼鈍温度と磁性との關係を述べたが、その際焼鈍時間は 30 分間に一定した。しかし良好な磁性を得る焼鈍温度は時間によつて變化するであろうし、又直接抵抗加熱方式の連続爐によると爐の構造から焼鈍時間はなるべく短かくする方が特に好都合である。従つて各焼鈍温度に於て時間と磁性との關係を知る必要がある。次に前述の諸實驗に於ては、焼鈍後の冷却方法は總て空冷を行つたが、冷却速度は磁性に影響を及ぼすこと

があるので、冷却速度と磁性との関係についても実験した。

(1) 実験 焼鈍時間の影響を求める場合は、豫め所定の温度に保たれた爐内に、試片を入れ水素を通じた石英管を挿入し、その温度に到達後所定の時間保持してから石英管ごと取出し空冷した。焼鈍温度は水素を CaCl_2 のみで乾燥した場合は $1,050\sim 1,350^\circ\text{C}$ 間の 50°C おきの各温度、 $\text{CaCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ で乾燥した場合は $1,300^\circ\text{C}$ のみとした。保持時間は $1,050\sim 1,150^\circ\text{C}$ では 30 分間及

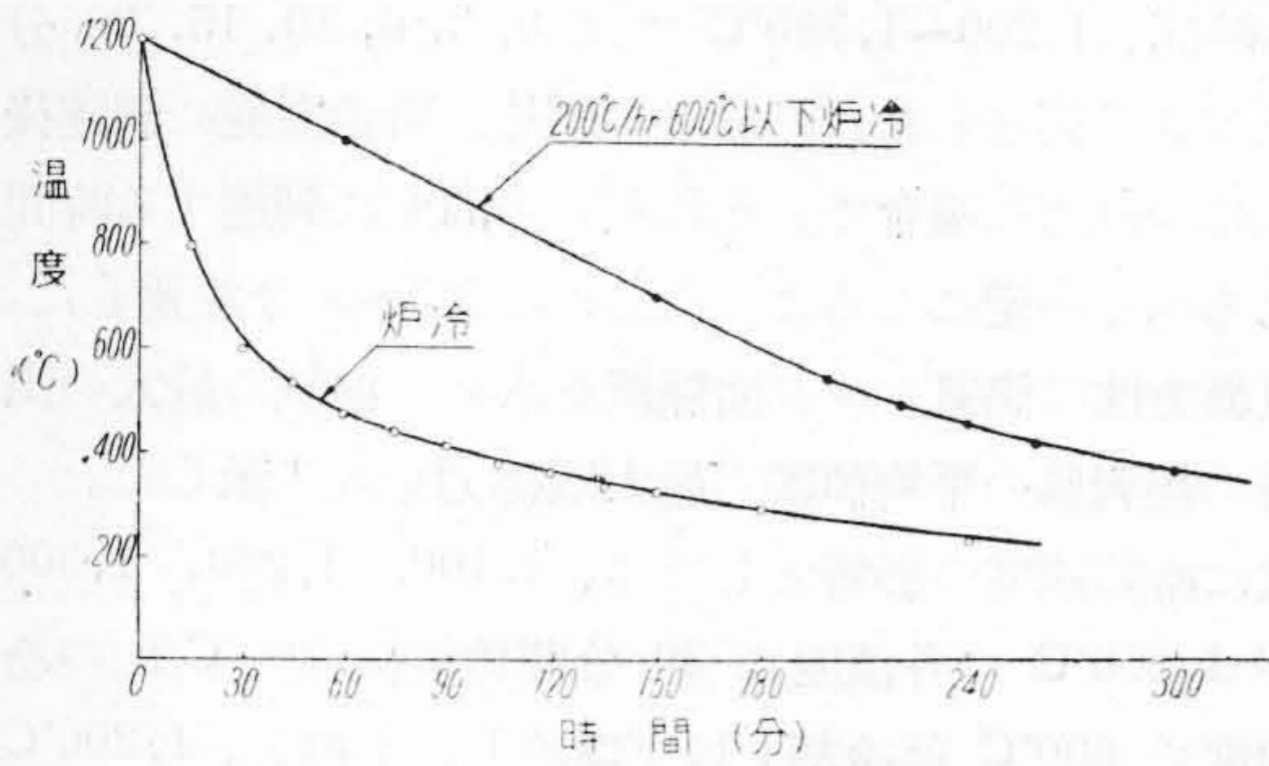
び 3 時間、 $1,200\sim 1,350^\circ\text{C}$ では 0, 3, 6, 10, 15, 30 分間及び 3 時間とした。0 分とは試片が所定温度に到達後直ちに冷却した場合で、それぞれの温度に到達する時間はなるべく一定になるようにしたが、3~5 分を要した。磁気異方性は磁気トルク曲線圖を求め、曲線の最大の山と谷の絶対値の平均値即ち最大回轉力を以て示した。

次に冷却速度の影響としては、 $1,100, 1,200, 1,300$ 及び $1,350^\circ\text{C}$ の各温度に 30 分間焼鈍後 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ の冷却速度で 600°C 迄冷却し以下爐冷したものと、 $1,200^\circ\text{C}$

第 9 表 焼鈍時間と磁性との関係 (CaCl_2 で乾燥した水素を用いた場合)

Table 9 Relation between annealing time and Magnetic properties. (Used Hydrogen dehydrated by CaCl_2)

焼鈍温度 $^\circ\text{C}$	時 間 (分)	μ_m	H_{10} (エルステッド)	H_{15} (エルステッド)	H_c (エルステッド)	B_r (ガウス)	最大回轉力 ($\times 10^3 \text{dyne cm/cm}^2$)
1,050	30	6,400	1.80	12.8	0.60	8,100	72
	180	6,100	2.00	12.4	0.57	7,500	—
1,100	30	4,500	2.43	15.0	0.84	7,000	80
	180	17,600	1.04	8.6	0.17	7,100	—
1,150	30	5,200	2.28	13.2	0.72	7,800	78
	180	17,300	1.20	9.7	0.17	6,600	—
1,200	0	4,600	2.35	13	0.90	7,300	72
	3	5,500	2.05	11	0.68	7,800	70
	6	6,300	2.05	13.5	0.61	7,700	74
	10	10,600	1.34	9.2	0.30	7,400	78
	15	8,900	1.51	9.2	0.40	7,800	76
	30	12,000	1.60	10.4	0.26	6,100	78
	180	14,700	0.96	3.7	0.26	8,000	—
1,250	0	4,600	2.47	12.9	0.82	7,800	81
	3	5,100	2.30	13.1	0.72	7,700	80
	6	12,000	1.33	8.5	0.28	7,300	81
	10	12,600	1.33	8.5	0.15	7,300	81
	15	16,200	1.11	9.5	0.15	7,100	84
	30	16,400	1.35	10.0	0.12	4,600	79
1,300	0	3,900	3.10	13.3	0.88	7,600	76
	3	7,500	1.97	9.9	0.39	7,200	78
	6	13,900	1.49	9.9	0.19	6,300	81
	10	12,900	1.43	8.5	0.16	6,000	83
	15	16,500	1.18	7.9	0.12	5,700	80
	30	16,000	1.34	10.5	0.17	5,900	80
	180	15,500	1.19	9.7	0.16	5,200	—
1,350	0	9,300	2.1	12.5	0.25	6,900	77
	3	8,700	1.9	11.8	0.30	6,300	80
	6	12,900	1.63	8.6	0.15	5,500	79
	10	15,800	1.46	10.6	0.13	4,700	77
	15	16,300	1.40	10.1	0.16	5,900	78
	30	14,700	1.34	11.0	0.12	5,300	84



第 8 圖 徐冷及び爐冷の冷却曲線

Fig. 8 The Cooling Curve of Slow and Furnace Cooling.

30 分間焼鈍後 540°C 迄爐冷以下空冷及び同様焼鈍後常溫迄爐冷したものとして [IV] に述べた空冷の場合と比較した。この場合は水素は $\text{CaCl}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ で乾燥したものをを用いた。第 8 圖に爐冷の冷却曲線を示し、比較のため 200°C/h 冷却の場合をも記入した。磁性の測定は [IV] で述べたと全く同様である。

(2) 結果

(i) 焼鈍時間の影響 第 9 表及び第 10 表は実験結果を示す。第 9 表は CaCl_2 で乾燥した水素、第 10 表は $\text{CaCl}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ で乾燥した水素を用いた場合である。

第 10 表 焼鈍時間と磁性との関係 (2) ($\text{CaCl}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ で乾燥した水素を用いた場合)

Table 10 Relation between annealing Time and Magnetic Properties. (Used Hydrogen hydrated by $\text{CaCl}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$)

焼鈍温度 °C	時間 分	μ_m	H_{10} (エルステッド)	H_{15} (エルステッド)	H_c (エルステッド)	B_r (ガウス)
1,300	0	11,000	1.22	7.6	0.31	7,900
	3	13,000	1.05	6.1	0.21	7,600
	6	12,500	1.25	7.6	0.22	7,400
	10	12,900	1.14	5.5	0.19	7,100
	15	12,500	1.30	7.6	0.20	7,000
	30	15,500	1.05	6.1	0.17	7,100

以上によると焼鈍温度が高くなるに従って短時間で磁性は良好となる。例えば 1,200°C 30 分間焼鈍によつて得られる磁性には、1,250°C では 15 分間、1,300°C では 10 分間、1,350°C では 6 分間で達せられる。又 1,100 及び 1,150°C では 30 分間焼鈍では不十分であるが、3 時間では著しく向上して良好な磁性を示す。1,200°C 以上では 30 分間焼鈍と 3 時間とでは磁性に餘り相違がない。最大回轉力は焼鈍時間による變化が少ないが 30 分間以内に於ては時間と共にやゝ増加する傾向がある。

次に 1,300°C 焼鈍について第 9 表と第 10 表とを比較すると、水素の乾燥をよくすれば焼鈍時間は短くともよいことが判る。

なお磁性に及ぼす焼鈍時間の影響は、鋼帯の表面覆う酸化皮膜の生成状況によつても相違し、皮膜が剥離し易いものは密着する場合と比較すると短時間で磁性は良好となる。本実験に供した試片にはかなり緻密な酸化皮膜が密着していたので、皮膜生成状況より見て最低所要時間は普通の皮膜を生じたものより多少長いと考えられる。

(ii) 冷却速度の影響 第 11 表及び第 12 表に結果を示す。

第 11 表 焼鈍後徐冷 (200°C/h) 及び急冷 (空冷) 試料の磁性

Table 11 Magnetic Properties of the Specimen slowly cooled (200°C/h) and rapidly cooled (air cooling).

焼鈍温度 °C	冷却	μ_m	H_{10} (エルステッド)	H_{15} (エルステッド)	H_c (エルステッド)	B_r (ガウス)
1,100	徐冷	8,900	1.32	8.3	0.41	6,900
	急冷	7,500	1.56	10.3	0.54	8,000
1,200	徐冷	26,500	0.45	4.6	0.15	7,400
	急冷	17,000	0.78	5.4	0.25	8,000
1,300	徐冷	20,200	0.66	4.7	0.17	6,500
	急冷	17,800	0.99	6.2	0.16	6,400
1,350	徐冷	20,200	0.66	4.7	0.18	6,500
	急冷	17,800	0.88	4.6	0.16	6,400

第 12 表 焼鈍後の冷却方法と磁性との関係 (1,200°C 30 分間焼鈍後冷却)

Table 12 Relation between Magnetic Properties and Cooling Process after Annealing.

焼鈍後の冷却方法	μ_m	H_{10} (エルステッド)	H_{15} (エルステッド)	H_c (エルステッド)	B_r (ガウス)
540°C 迄爐冷以下空冷	20,000	0.63	4.6	0.18	7,200
常溫迄爐冷	16,800	0.55	6.9	0.19	8,200
600°C 迄 200°C/h で冷却以下爐冷	26,500	0.45	4.6	0.15	7,400
空冷	17,000	0.78	5.4	0.25	8,000

第 11 表によると焼鈍後徐冷すると急冷の場合に比して μ_m 及び H_{10} のような弱磁場に於ける磁気特性が改善せられ、又第 12 表によると 600°C 附近迄徐冷することは効果のあることが判る。

以上の冷却速度の相違による磁性の變化について組織

的に究明し、不純物の析出状態が冷却条件によつて異なり、これが磁性に影響を及ぼすことを明らかにした。

その不純物として N_2 を挙げたがこれに関しては別に発表する豫定である⁽²⁾⁽³⁾。

[VIII] 水素焼鈍による純化

珪素鋼帯に含有せられる諸種の不純物中、C, Mn, P, S 及び N_2 は磁性に對し有害であることは知られている。もしこれらの不純物が高温水素焼鈍によつてその量を減じ、純化が行われるとすれば磁性の向上が期待出来る。よつて各温度で水素焼鈍を行つた場合、どの程度不純物が低下するかについて実験した。

(イ) 実験 $CaCl_2$ で乾燥した水素中で 1,000, 1,100, 1,200, 1,300 及び 1,350°C 30 分間焼鈍空冷した試料について、C, Si, Mn, P, S 及び N_2 の分析を行つた。Si は不純物ではないが参考のため分析した。分析試料は鋼帯の3ヶ所より採取し、これらの平均値をとつた。C の分析は JES の方法をやゝ改良した微量分析装置により、又 N_2 は蒸溜法によつた。

(2) 結果 第13表は分析結果を示す。参考のため焼鈍を行わないものも掲げた。

第13表 分析結果 (%)

Table 13 Result of Chemical Analysis after annealing at Various Temperatures.

焼鈍温度 °C	C	Si	Mn	P	S	N_2
焼鈍せず	0.013	3.98	0.09	0.016	0.009	0.0091
1,000	0.012	3.98	0.09	0.014	0.009	0.0064
1,100	0.012	3.97	0.09	0.013	0.008	0.0046
1,200	0.011	3.95	0.09	0.011	0.009	0.0039
1,300	0.010	3.95	0.09	0.010	0.006	0.0021
1,350	0.010	3.94	0.09	0.011	0.007	0.0021

焼鈍温度が高くなるに従い、Mn 以外の諸元素は何れも減少し、特に N_2 の減少は著しい。 $CaCl_2$ では水素の乾燥がなお不十分なため脱炭及び脱珪が僅かに認められる。又 P 及び S は高温加熱により揮散し、 N_2 は脱炭、

脱珪と同じく酸化によつて減ずる以外に、水素の溶解による N_2 の溶解度の低下によつて放出されて減少するものと考えられる。以上のように Mn 以外の諸不純物は高温水素焼鈍によりその量を低下し、従つて純化が行われるので、この點に於ても水素焼鈍は磁性に好影響を與えるものと考えられる。 N_2 に関し前章に於てその影響を述べたが、1,300°C 30 分間焼鈍により 1,200°C に於けるより約半減し、この程度の減少が磁性にかなり影響を及ぼす場合があるので、これに関して別に述べることにした⁽²⁾⁽³⁾。

[XI] 總括

異方性珪素鋼帯の高温水素焼鈍について二三の実験を行つたが、これらを要約すると次の如くである。

焼鈍に於て水素の乾燥は極めて重要である。乾燥を充分よく行う程結晶粒は粗大化し易く、粒界に於ける介在物を少なくし、又焼鈍温度を低め且焼鈍時間を短縮しても良好な磁性を得ることが出来る。

焼鈍温度が高い程磁性は良好となる。1,200°C 以上になると焼鈍時間は短縮出来るが、磁性は 1,200°C 焼鈍の場合と餘り變らない。1,200°C 以下 (1,100~1,200°C) でも焼鈍時間を長くすればよい。焼鈍後の冷却速度は磁性に影響し、徐冷すると著しく磁性は向上する。

高温水素焼鈍により磁性に有害な不純物の量は減少し特に N_2 の減少は著しい。

終りに臨み実験遂行に當り御指導、御鞭撻を賜つた日立研究所兼先所長、及び三浦部長、種々御教示に預つた村上武次郎博士に對し感謝の意を表すると共に、試料を提供せられた高砂鐵工板垣正作氏、化學分析並びに顯微鏡試験に協力せられた佐藤信次、小林豊治の諸氏に深謝する次第である。

参考文献

- (1) 小野、渡邊、佐々木：日本金屬學會講演概要 (昭和 25 年春期講演大會)
- (2) 同上
- (3) 日本金屬學會誌に発表豫定



冶金工學に関する日立評論、既刊の論文集(その二)

- 669.131.8 可鍛鑄鐵
- 669.131.8:621.746.4
可鍛鑄鐵のシュリンカ及び湯口の效果
宇佐美道生、吉當直文；
日立評論 25.11 (昭 17.11) 715
- 669.131.8-153
可鍛鑄鐵の燒鈍法と黒鉛粒數
檜垣 達、清水三男；日立評論 27.1 (昭 19.1) 53
- 669.131.82
白銑の偏析現象に及ぼすシュリンカの影響
山根可雄；日立評論 25.10 (昭 17.10) 636
- 669.131.84
黒心可鍛鑄鐵に関する理論と實際
野上熊二；日立評論
その一 11.4 (昭 3.4) 257
その二 11.5 (昭 3.5) 341
- 669.131.84
代用材としての黒心可鍛鑄鐵
横田 稔；日立評論 25.10 (昭 17.10) 641
- 669.131.84
黒心可鍛鑄鐵の研究
菊田多利男；日立評論 26.7 (昭 18.7) 421
- 669.131.84
黒心可鍛鑄鐵の亜鉛鍍金による脆弱性の防止
有賀 實；日立評論 26.10 (昭 18.10) 571
- 669.131.84
黒心可鍛鑄鐵の二三の性質に及ぼすアルミニウムの影響
小山代三郎；日立評論 27.2 (昭 19.2) 130
- 669.131.84-155
黒心可鍛鑄鐵の表面硬化の一實驗
片山武司；日立評論 25.7 (昭 17.7) 372
- 669.131.84-156
黒心可鍛鑄鐵の燒入組織
南波榮吉；日立評論 25.10 (昭 17.10) 632
- 669.131.84-157
黒心可鍛鑄鐵の燒鈍時に於ける組織變化
杉 正道、鹽谷勝嘉；
日立評論 27.5 (昭 19.5) 305
- 669.131.84-157
黒心可鍛鑄鐵の迅速燒鈍破面分類による本燒鈍サイクルの決定について
日立評論 32.6 (昭 25.7) 604
- 669.131.84.017
黒心可鍛鑄鐵の物理冶金的的研究
野上熊二；日立評論 12.2 (昭 4.2) 131
- 669.131.89
特殊可鍛鑄鐵
木村庶幾；日立評論 21.9 (昭 13.9) 665
- 669.131.89
球狀パーライト可鍛鑄鐵
木村庶幾；日立評論 25.8 (昭 17.8) 495
- 669.131.89
高力可鍛鑄鐵の研究
鹽谷勝嘉；日立評論 25.10 (昭 17.10) 627
- 669.131.89
球狀パーライト可鍛鑄鐵に及ぼす不純物の影響
木村庶幾；日立評論 26.12 (昭 18.12) 732
- 669.14. 鋼 一 般
- 669.14.-131
鋼材の鍛鍊と纖維狀組織並びに機械的性質の關係
菊田多利男、森 靖；
日立評論
その一 21.10 (昭 13.10) 723
その二 22.4 (昭 14.4) 281
その三 22.5 (昭 14.5) 345
- 669.14-155.454.5
高周波表面燒入せる炭素鋼の機械的性質について
寺前 博、牧野亙作；
日立評論 32.12 (昭 25.12) 967
- 669.14-156
鋼の燒入法に就て
武田愛之助；日立評論 4.4 (大 10.4) 128
- 669.14-41:620.17
鋼鐵の機械的性質に及ぼす温度の影響
佐々木寛造；日立評論 8.5 (大 14.5) 273