

珪素鋼帯の磁性に及ぼす Cu, C 及び N の影響

小野 健二* 佐々木 良一**

The Influence of Cu, C and N on the Magnetic Properties of Silicon Steel Band

By Kenji Ono, D.S.E. and Ryōichi Sasaki
Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

Abstract

The experiment herein introduced was conducted to make clear the effect of Cu, C and N, as impurities, on the magnetic property of Silicon Steel Band. Three types of specimens were prepared, i. e., (1) specimens containing 0 to 0.5% Cu and 3.4% Si, (2) specimens whose C-content is varied by carburizing, and (3) specimens whose N-content is varied by annealing in hydrogen or nitrogen at high temperature. As a result of the experimental study on the effect of cooling process after hydrogen annealing at 1,200°C, reheating at 400°C and repeated heating at from 100°C, to 750°C on the magnetism, and the change of microscopic structure, the following were ascertained.

- (1) Magnetism is harmed with the increase of Cu-content, for the higher magnetism, therefore, it is desirable to keep Cu-content as low as possible.
- (2) Specimens slowly cooled after annealing show a better magnetism than those air-cooled.
- (3) When specimens containing C or N are cooled in air after annealing, carbides and nitrides precipitate in crystal grains assuming the form of small needle, and on reheating at 400°C after that, precipitation intensifies resulting further decrease of magnetism. When specimens are slowly cooled, carbides and nitrides precipitate along crystal boundaries in net-like forms, and no change occurs on reheating. These phenomena indicate the fact that the magnetism is closely related to the condition of the precipitates in structure.
- (4) Small quantity of C or N in Silicon Steel Band shows very similar behaviour, but there are following differences between them:
Carbide may be etched by boiling solution of sodium-picrate and dissolves in α iron above 700°C, while nitride cannot be etched by this reagent, and almost dissolves in α iron at 550°C and perfectly at 600°C.

〔I〕 緒 言

巻鉄心型変圧器或は通信機用巻鉄心に用いられる磁気異方性珪素鋼帯は我国に於て各方面で取上げられ既に実

用の域に達したが、かゝる高性能鋼帯の磁性は含有される微量の不純物によつて影響され易いことはしばしば経験される。よつて普通一般に含まれる Cu, C 及び N に就いてその影響を明かにした。

国産の珪素鋼帯には Cu が 0.2~0.35% 程度含まれることは稀でなく、これに比べ米国製の珪素鋼帯は Cu が

* 日立製作所日立研究所 工博

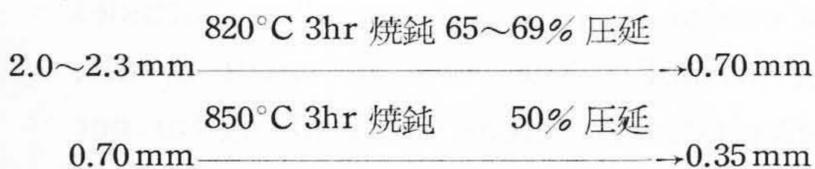
** 日立製作所日立研究所

著しく低い。又 Kussmann, Scharnow 及び Messkin 氏等⁽¹⁾⁽²⁾の研究によると珪素鋼では Cu 0.7% までは磁性に影響がないと報告されているが、これは板に圧延されたものでなく、鍛造品で従つて抗磁力の大きい材料に就いての場合である。次に Yensen⁽³⁾氏はCが珪素鋼の磁性に対し極めて有害であり、C含有量はできる限り低いことが望ましいと述べていることは一般に周知の事実であるが、実際に製造される珪素鋼帯には或程度のCが含まれており、その挙動が磁性に問題となつてくる。又珪素鋼帯の磁性が焼鈍後の冷却速度によつて左右されること及び焼鈍後の再加熱によつて著しく劣化することなどは含有される不純物の析出に関係があると考えられる。その不純物としてC以外に従来余り取り上げられていないNが挙げられる。Nの磁性に及ぼす影響に就いて著者等は既にその一部を発表⁽⁴⁾⁽⁵⁾したが、特にその析出と磁性との関係に就いて述べる。

[II] Cu の 影 響

(1) 試 料

Cu 以外の不純物をできるだけ少なくするため、原料として 950°C で水素処理された電解鉄と 80% Si のフェロシリコンとを用いた。Si を 3.4% 一定として Cu を 0~0.5% 含む 6 種の試料を真空熔解し、鍛造後熱圧延して厚さ 2.0~2.3 mm の鋼帯とし、これに強冷圧延を施した。冷圧延の工程は次の如くで 850°C 3hr 水素中の中間焼鈍を行う所謂 2 回圧延によつて厚さ 0.35mm とした。



第 1 表は試料の組成を示す。磁気測定用試験片として鋼帯の圧延方向に対し縦に 10 mm x 250 mm の寸法のもものが採取された。

磁気測定は弾動検流計法により、各処理毎に 3 枚の試験片が測定されその平均値が求められた。又反磁場係数は NS 導磁率計による測定値を基準にこれとの比較測定から決定された。

(2) 実 験

(A) 1,200°C 水素焼鈍

1,200°C 30 min, 3 hr 及び 6 hr 水素焼鈍後、空冷及び徐冷 (600°C まで 200°C/hr で冷却以下炉冷) されたもの及び 6 hr 焼鈍後空冷され更に 1,200°C 6 hr (合計 12 hr) 焼鈍後徐冷されたものに就き磁性を測定した。

(B) 繰返加熱

1,200°C 3hr 焼鈍された試験片の中から Cu-1, Cu-2, Cu-4 及び Cu-6 に就いて 100, 200, 300°C 及び以上

第 1 表 試 料 の 組 成 (%)

Table 1. Chemical Composition of Specimens (%)

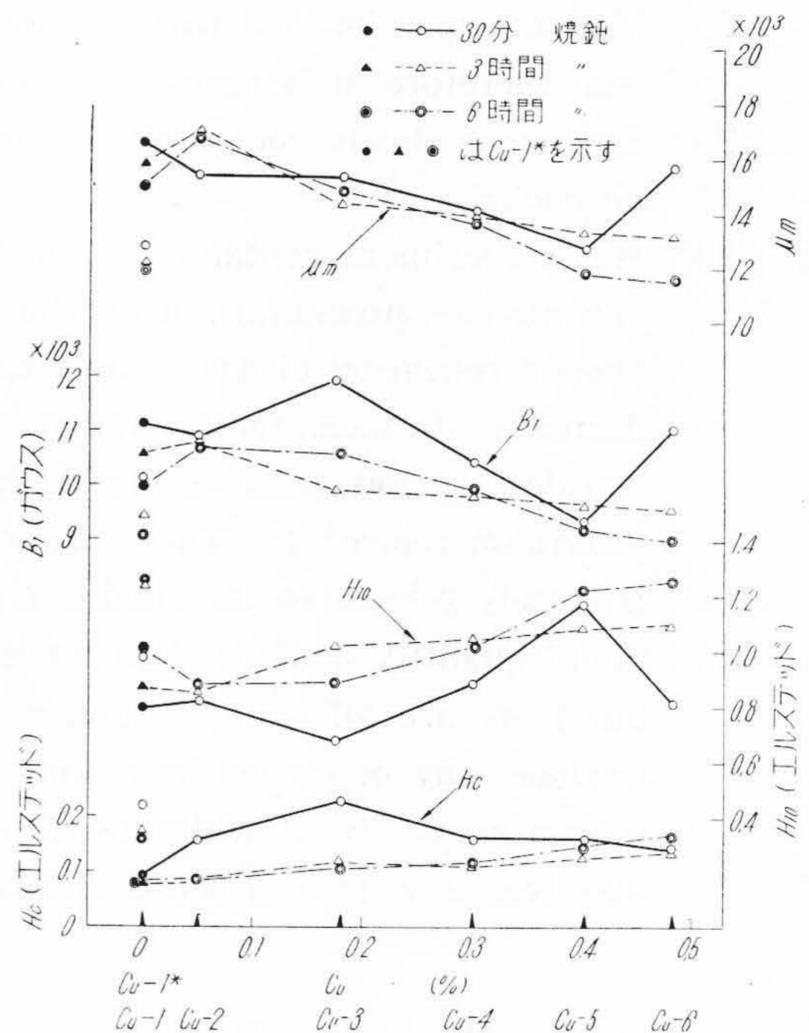
試 番	Si	Cu	Mn	P	S	C	N
Cu-1*	(3.50 配合)	Tr	0.02	0.006	0.005	—	—
Cu-1	3.40	Tr	0.02	0.006	0.008	0.011	0.0030
Cu-2	3.34	0.05	—	—	—	0.014	0.0014
Cu-3	3.49	0.18	—	—	—	0.016	0.0022
Cu-4	3.38	0.30	—	—	—	0.019	—
Cu-5	3.24	0.40	0.02	0.008	0.008	0.018	—
Cu-6	3.35	0.48	0.02	0.008	0.008	0.010	—

(註) Si の配合量はすべて 3.5%, 空欄は分析しなかつた。

50°C 毎に 750°C まで真空中で 1 hr 繰返加熱を行い、各温度から空冷して常温に於ける磁性を測定し、加熱温度による磁性の変化を求めた。

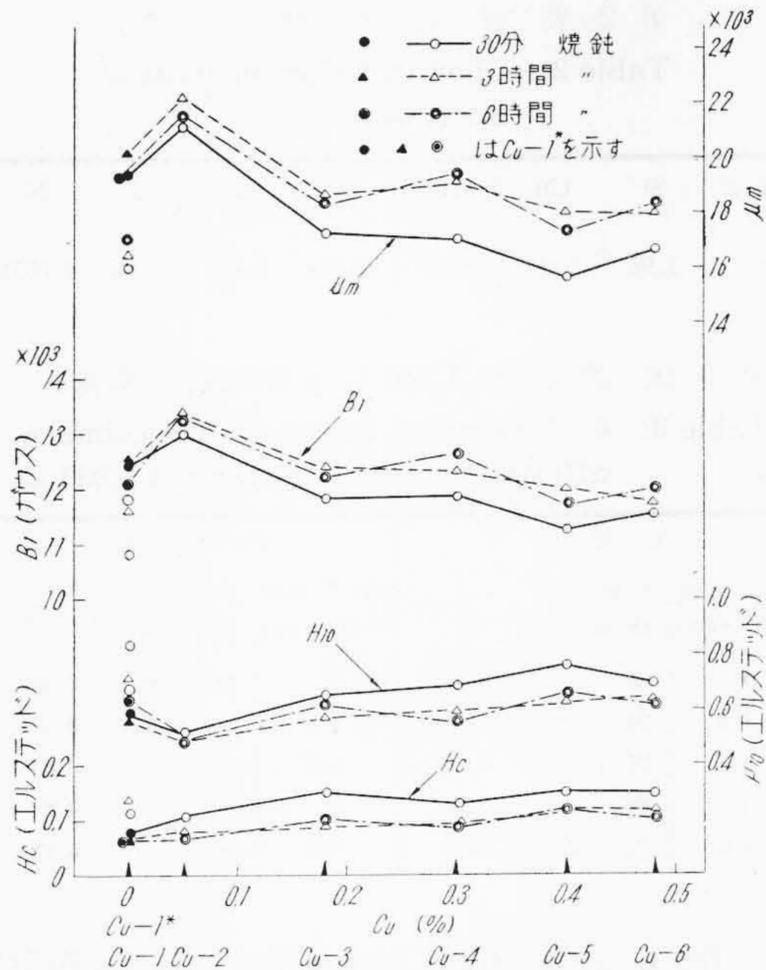
(3) 実 験 結 果

(A) 第 1 図~第 3 図は 1,200°C 水素焼鈍後の磁性を示す。焼鈍後の冷却方法の相違即ち急冷 (空冷) と徐冷とを比較すると第 1 図及び第 2 図で明かなように、Cu 量の如何に拘わらず徐冷された方が急冷されたものより磁性は良好である。これは徐冷されると不純物が粒界に析出し易く、従つて急冷され、過飽和に不純物を含む状態



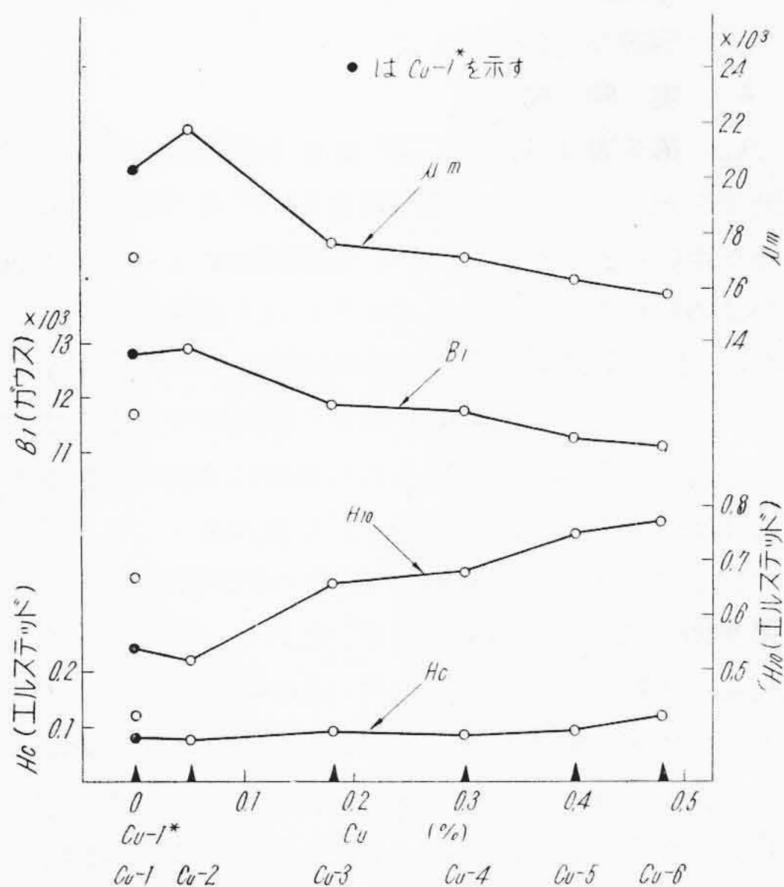
第 1 図 Cu 量と 1,200°C 水素焼鈍後の磁性との関係 (空 冷)

Fig. 1. Relation between Cu-content and Magnetic Properties after Hydrogen Annealing at 1,200°C (Cooled in Air)



第2図 Cu 量と 1,200°C 水素焼鈍後の磁性との関係 (徐冷)

Fig. 2. Relation between Cu-content and Magnetic Properties after Hydrogen Annealing at 1,200°C (Cooled Slowly)

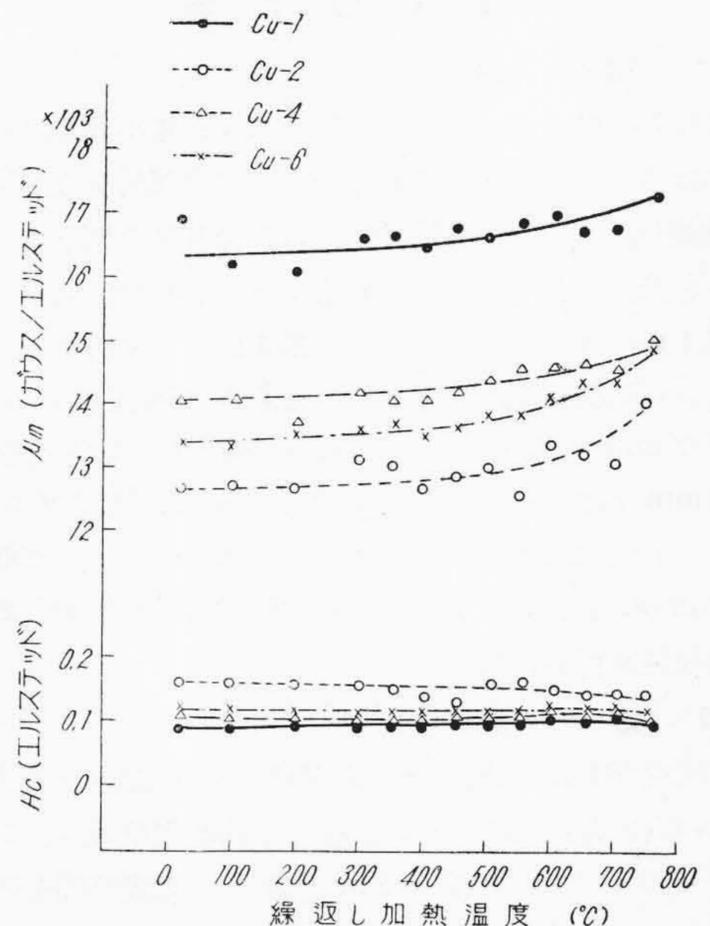


第3図 Cu 量と 1,200°C 水素焼鈍後の磁性との関係 (12 hr 焼鈍徐冷)

Fig. 3. Relation between Cu-content and Magnetic Properties after Hydrogen Annealing at 1,200°C (Cooled Slowly for 12 hours)

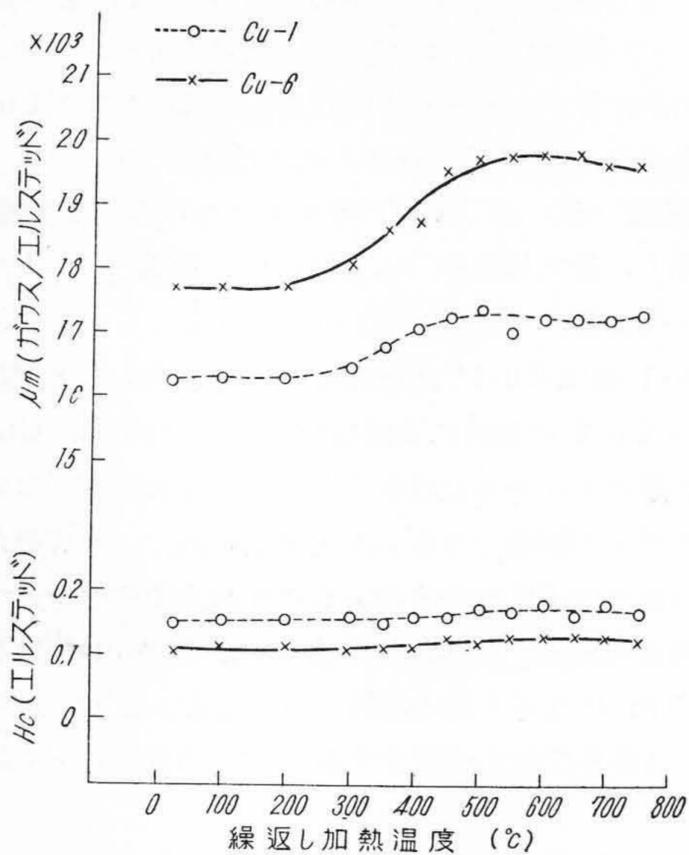
に比べると結晶の歪が少ないからであろう。顕微鏡組織では急冷(空冷)されたものが一般に粒界が細く、徐冷されたものが粒界がやゝ太く現われる。又 Cu-1 及び Cu-1* を除外すれば Cu 量の増加と共に抗磁力 Hc 及び H₁₀ (磁束密度 (B) が 10,000 ガウスとなるに必要な磁場) は増加し、最大導磁率 μ_m 及び B₁ (磁場 H が 1 エルステッドに於ける磁束密度) は減少する。Cu を含まない Cu-1 或は Cu-1* が最良の磁性を示すものと期待されたが Cu-2 の磁性に及ばない。これは試料が Cu 以外の不純物を出るだけ少くしたが、なお皆無とはいえないのでその影響ではないかと考えられ、より純粋な珪素鋼であれば Cu を含まないものが最良の磁性を示すものと考えられる。焼鈍時間に就いては 30 min では不十分で 3 hr になると相当磁性が良くなる。6 hr 及び 12 hr では幾分抗磁力が減少する程度で 3 hr と余り差がない。

(B) 第4図及び第5図(次頁参照)は繰返加熱による磁性の変化を示す。これらによると徐冷されたものでは μ_m が 350°C 以上でやゝ増加し、空冷されたものでは 600°C 附近から増加の傾向があるが、両者共 Hc には殆ど変化がない。これは後述する C 及び N の場合と異なる点である。



第4図 1,200°C 水素焼鈍空冷後の繰返加熱による磁性の変化

Fig. 4. Change of Magnetic Properties due to Repeated Heating after Hydrogen Annealing at 1,200°C and Cooling in Air



第 5 図 1,200°C 水素焼鈍徐冷後の繰返加熱による磁性の変化

Fig. 5. Change of Magnetic Properties due to Repeated Heating after Hydrogen Annealing at 1,200°C and Slow Cooling

[III] C の 影 響

(1) 試 料

C 以外の組成を一定として C 量のみが僅に異なる試料の熔製は甚だ困難が予想されるので、珪素鋼帯を高温で水素焼鈍し、或程度不純物（特に N）含有量を低下させた試料を滲炭によつて種々の C 量を含有させた。試料として第 1 表の Cu-1, Cu-6 及び第 2 表の C 試料が用いられた。C 試料は塩基性電弧炉で熔製され熱圧延により厚さ 2 mm の鋼帯とされた後、冷間圧延によつて厚さ 0.35 mm とされ、その圧延率は前段 65%、後段 50% である。不純物低下の予備焼鈍として C 試料は 1,400°C 30 min 水素焼鈍後、Cu-1, Cu-6 と共に 1,200°C 2 hr 水素焼鈍が行われた。

(2) 滲 炭

木炭粒 70%、炭酸バリウム 29% 及び炭酸ソーダ 1% 配合の固体滲炭剤により、前述の予備水素焼鈍された試料を 850°C 2 hr 及び 6.5 hr 滲炭し、滲炭時間を変えて C 量の異なる試料を作つた。

(3) 実 験

(A) 滲炭しないもの及び滲炭した試料を更に 1,200°C 30 min 水素焼鈍後、空冷及び徐冷して磁気測定を行い、測定後 C の分析に供した。

(B) (A) の磁気測定後、100, 200, 300°C 以上 50°C

第 2 表 試 料 の 組 成 (%)

Table 2. Chemical Composition of Specimen (%)

試 番	Si	Cu	Mn	P	S	C	N
C	3.98	0.20	0.09	0.016	0.009	0.013	0.0091

第 3 表 滲炭試料 1,200°C 水素焼鈍後の C 量

Table 3. C-Content of Carburized Specimens after Hydrogen Annealing at 1,200°C

C 試 料				Cu-1 試 料			
850°C 滲炭時間 (hr)	水素焼鈍後の冷却	C (%)		850°C 滲炭時間 (hr)	水素焼鈍後の冷却	C (%)	
0	空 冷	0.01		0	空 冷	0.01	
2.0	空 冷	0.04		2.0	空 冷	0.07	
6.5	空 冷	0.16		6.5	空 冷	0.25	
0	徐 冷	0.01		0	徐 冷	0.07	
6.5	徐 冷	0.11		6.5	徐 冷	0.15	

毎に 750°C まで真空中で 1 hr 繰返加熱を行い、各温度から空冷して常温に於ける磁性を測定し、加熱温度による磁性の変化を求めた。

(C) (A) の中から代表的な試料を選び真空中で 400°C 3 hr 加熱後空冷して磁性を測定した。

(D) 磁気測定後検鏡し組織と磁性との関連を求めた。その際腐蝕にはピクリン酸アルコールに少量の硝酸を加えた溶液が用いられた。

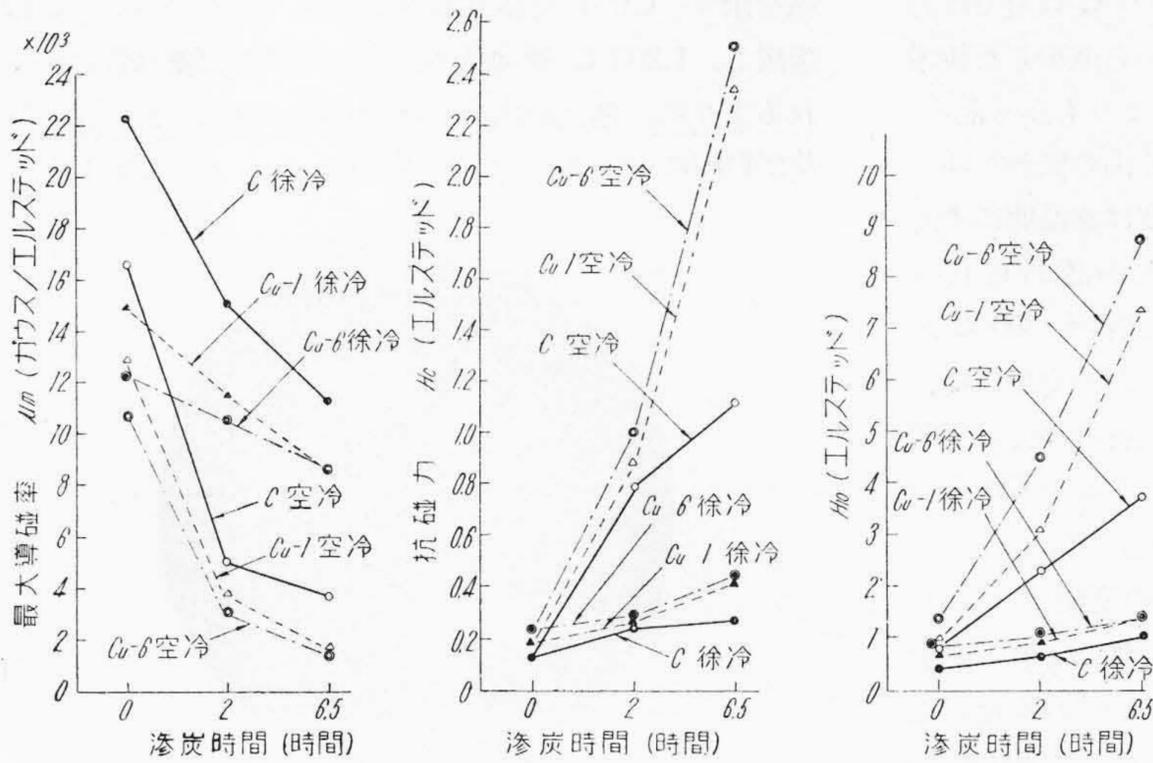
(4) 実 験 結 果

(A) 第 3 表は 1,200°C 30 min 水素焼鈍後の C の分析結果を示す。水素は 5 酸化磷を用いて相当乾燥されたものが用いられたが、1,200°C 水素焼鈍により相当の脱炭が認められた。C 試料は Cu-1 に比し滲炭量がやゝ少ないが、これは C 試料が予備水素焼鈍前に 1,400°C で水素焼鈍されているため、Cu-1 に比し結晶粒が著しく大であつたためであろう。徐冷された試料は高温に保持される時間が長いので脱炭量が多く、C 量が低下している。この低下は滲炭時間 6.5 hr の試料の方が著しい。

第 6 図は磁気測定結果を示す。これによるといずれの試料も滲炭時間が長く C 量の高い方が磁性は悪く、又空冷と徐冷とを比較すると、後者は Hc が小さく μ_m が大で、従つて磁性は良好である。滲炭しないものゝ磁性は C 試料が最も良く、Cu-1, Cu-6 の順でこれに続く。これは組成及び予備焼鈍の関係によるものである。又滲炭しないものでは Hc は空冷と徐冷とで差がない。

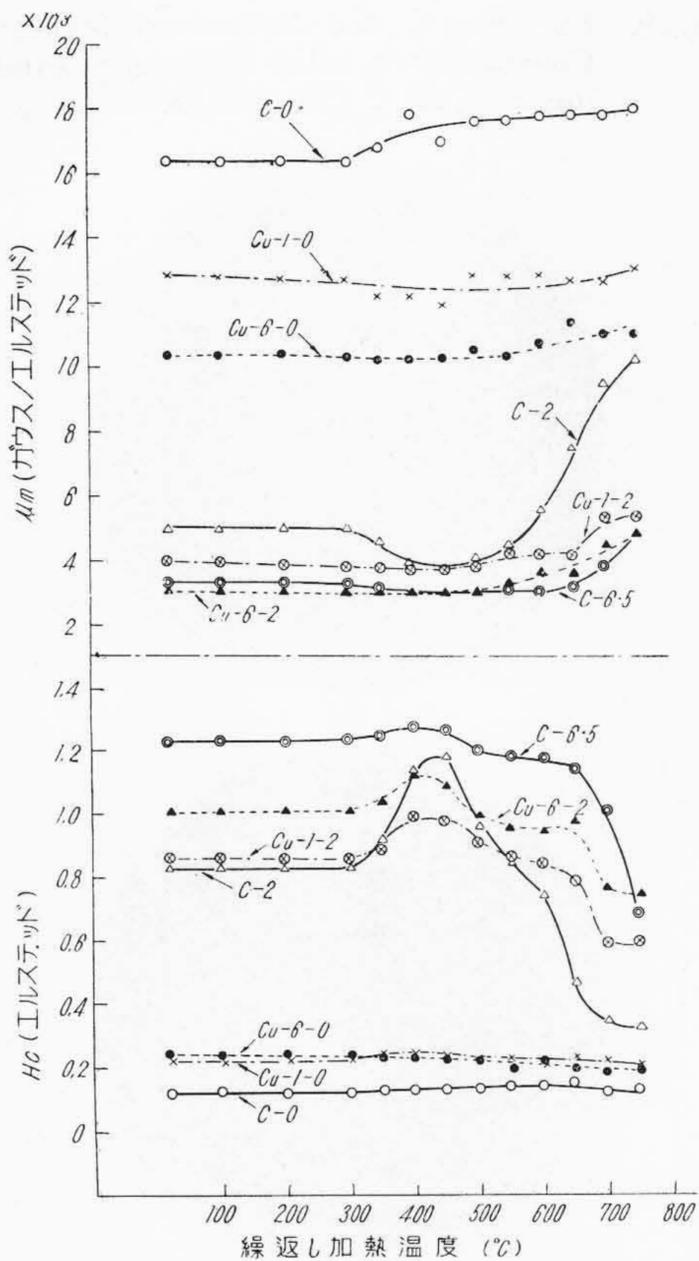
(B) 繰返加熱による磁性の変化

第 7 図及び第 8 図は繰返加熱による磁性の変化を示す。1,200°C から空冷された滲炭試料はいずれも著しい磁性の変化を示している。即ち 350°C 附近から Hc が



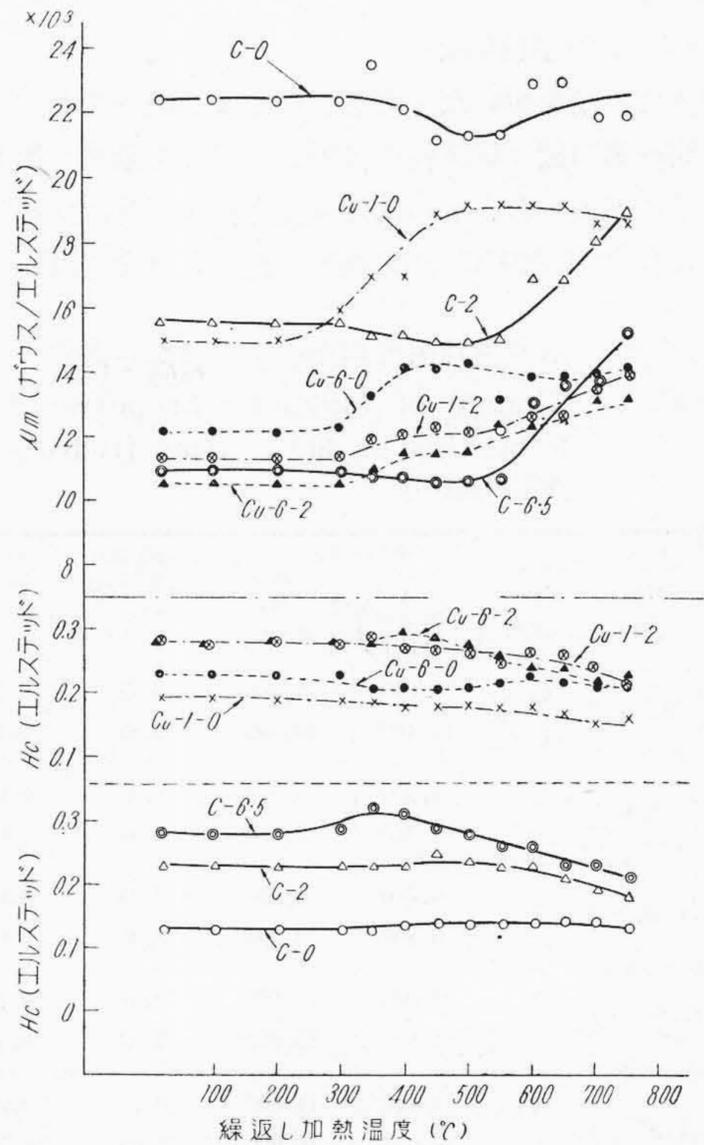
第6図 滲炭時間と 1,200°C 水素焼鈍後の磁性との関係

Fig. 6. Relation between Carburizing Time and Magnetic Properties after Hydrogen Annealing at 1,200°C



第7図 1,200°C 水素焼鈍空冷後の繰返加熱による磁性の変化 (符号の数字は滲炭時間を示す)

Fig. 7. Change of Magnetic Properties due to Repeated Heating, after Hydrogen Annealing at 1,200°C and Air Cooling (Numbers of Mark Mean Carburizing Time)



第8図 1,200°C 水素焼鈍徐冷後の繰返加熱による磁性の変化 (符号の数字は滲炭時間を示す)

Fig. 8. Change of Magnetic Properties due to Repeated Heating, after Hydrogen Annealing at 1,200°C and Slow Cooling (Numbers of Mark Mean Carburizing Time)

増加し、450°C 附近で最大値を示し、700°C 以上では急激に減少する。又 μ_m は 350°C 附近から減少した後増加し、700°C 以上では繰返加熱前の磁性よりも良くなる。C 量の多いもの程 450°C 以上に於ける山の傾斜がゆるやかであり、Hc が急激に減少する温度は高温側にずれている。滲炭しない試料ではかゝる変化が認められない。次に 1,200°C から徐冷された滲炭試料も 300°C から 600°C の間で僅かに Hc が増加するが、空冷の場合に比しその変化ははるかに小さい。C 試料の μ_m は 500°C 附近で若干減少し、600°C から増加するが Cu-1 及び Cu-6 試料の μ_m は 350°C から増加する。

(C) 400°C 3hr 再加熱による磁性の変化

第 4 表は測定結果を示す。400°C 再加熱により、滲炭しない試料は 1,200°C より空冷、徐冷のいずれも殆ど磁性の変化がない。しかし滲炭されたものは 1,200°C 空冷後 400°C 再加熱により著しく Hc が増加し、 μ_m が減少して磁性の劣化が認められるが、1,200°C 徐冷後 400°C 再加熱では若干 μ_m が減少するのみで Hc には変化がない。

(D) 顕微鏡組織

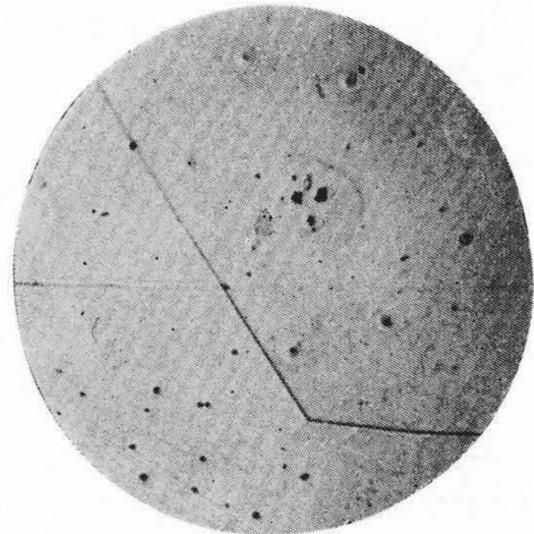
固体滲炭剤を用いたため滲炭がやや不均一であつたが第 9 図~第 14 図は C 試料の代表的な組織を示す。第 9 図のように滲炭しないものは非金属介在物以外に析出物は認められず 1,200°C から空冷と徐冷とは全く同一の組

第 4 表 水素焼鈍後再加熱による磁性の変化

Table 4. Change of Magnetic Properties by Reheating at 400°C after Hydrogen Annealing

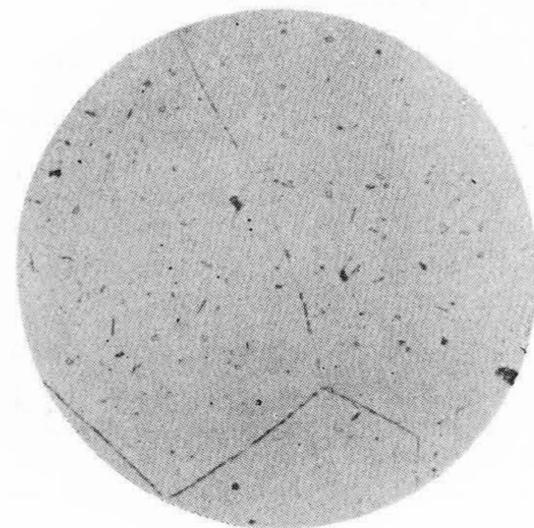
試 番	850°C 滲炭 (hr)	400°C 3hr 再加熱	最大導磁率 μ_m (ガウス/エルステッド)	H=1 における磁束密度 B ₁ (ガウス)	B=10,000 の磁場 H ₁₀ (エルステッド)	抗磁力 Hc (エルステッド)
C 空冷	せ ず	前	17,600	11,200	0.75	0.12
		後	17,400	10,900	0.80	0.12
C 空冷	2.0	前	4,900	4,560	2.35	0.83
		後	3,700	2,300	3.05	1.06
C 空冷	6.5	前	4,800	4,500	2.70	0.80
		後	3,800	3,200	3.35	1.00
C 徐冷	せ ず	前	22,000	13,100	0.51	0.16
		後	21,800	13,000	0.53	0.15
C 徐冷	2.0	前	14,200	11,800	0.74	0.26
		後	11,600	10,000	1.00	0.26
C 徐冷	6.5	前	11,000	9,400	1.12	0.26
		後	10,200	9,000	1.21	0.26
Cu-1 空冷	2.0	前	3,500	3,000	3.90	0.97
		後	3,100	2,000	4.30	1.13
Cu-1 徐冷	2.0	前	12,000	10,200	0.97	0.25
		後	12,200	10,100	0.97	0.24

織を示す。Cu-1 及び Cu-6 試料も又同様である。2 hr 滲炭し、1,200°C 焼鈍後空冷された試料は第 10 図に示されるように、結晶粒内に針状析出物が認められ、又粒界及び粒内に白い丸い析出物が認められる。Cu-1 及び

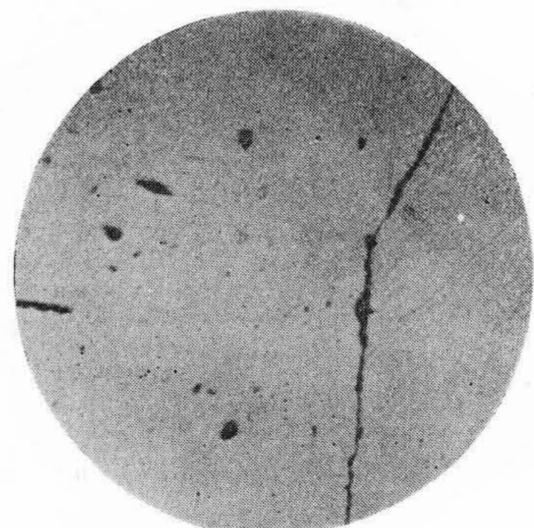


第 9 図 C 試料 (滲炭せず) 1,200°C 水素焼鈍後徐冷組織 (Hc 0.13 エルステッド) ×400

Fig. 9. Specimen C (Not Carburized) Structure Cooled Slowly after Hydrogen Annealing at 1,200°C (Hc 0.13 Oersted) ×400



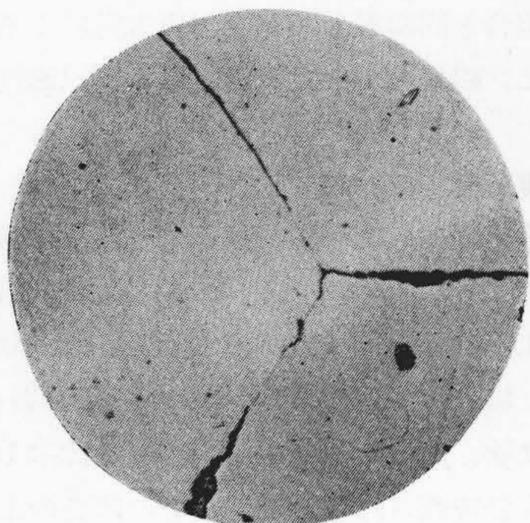
(a)



(b)

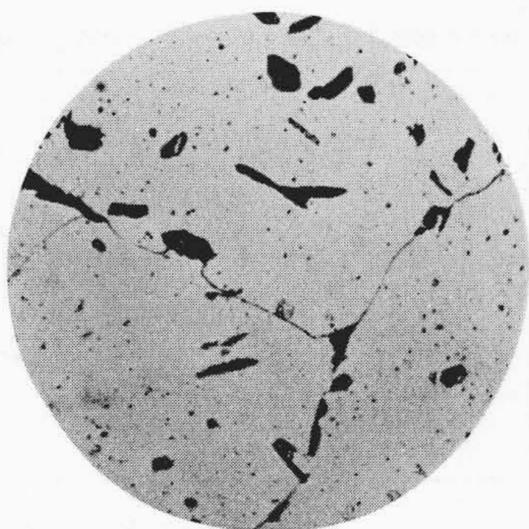
第 10 図 C 試料 (2 hr 滲炭) 1,200°C 水素焼鈍後空冷組織 (Hc 0.8 エルステッド) (a) ×100 (b) ×400

Fig. 10. Specimen C (Carburized for 2 hr) Structure Cooled in Air after Hydrogen Annealing at 1,200°C (Hc 0.8 Oersted) (a) ×100 (b) ×400



第11図 C試料 (2 hr 滲炭) 1,200°C 水素焼鈍後徐冷組織 (Hc 0.24 エルステッド) ×400

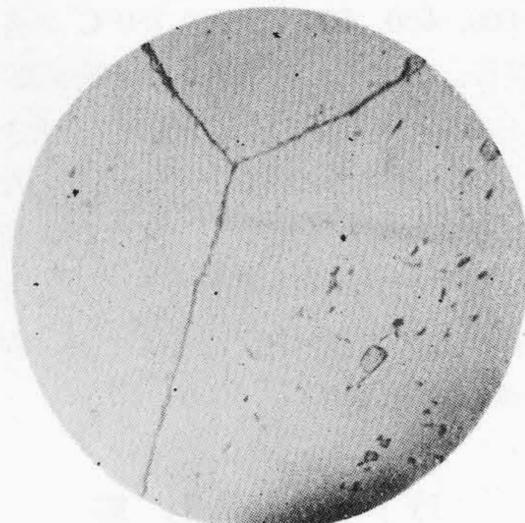
Fig. 11. Structure of Specimen C (Carburized for 2 hr) Cooled Slowly after Hydrogen Annealing at 1,200°C (Hc 0.24 Oersted) ×400



第12図 C試料 (6.5 hr 滲炭) 1,200°C 水素焼鈍後空冷組織 (Hc 1.1 エルステッド) ×100

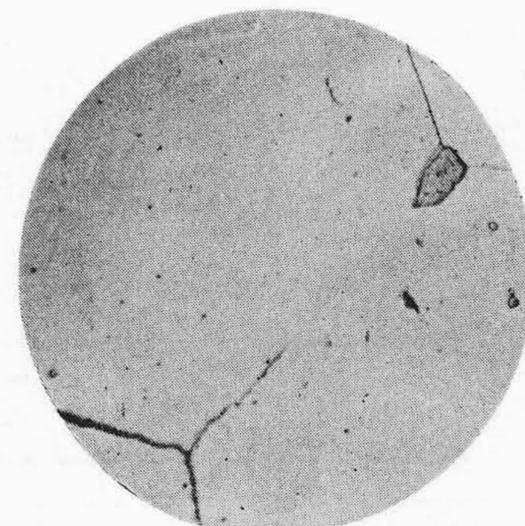
Fig. 12. Structure of Specimen C (Carburized for 6.5 hr) Cooled in Air after Hydrogen Annealing at 1,200°C (Hc 1.1 Oersted) ×100

Cu-6 試料では一部にパーライトが認められた。又粒内の針状析出物は粒界からやや離れたところに析出している。これに比べ徐冷された試料は第11図に示されるように、結晶粒内には析出物が全くなく、粒界に不完全な網目状に析出物が認められる。且つバフ研磨のままピクリン酸ソーダの煮沸液によつて腐蝕すると粒界が現われ、析出物も僅かに着色するのでこれらの析出物はセメンタイトであることが確認された。次に 6.5 hr 滲炭し、1,200°C 焼鈍後空冷された試料は第12図に示されるように、結晶粒内に極めて僅かな針状析出物が認められるが、第10図のような白い丸い析出物は認められず、粒内及び粒界にパーライトが散在している。これに比べ 1,200°C 焼鈍後徐冷されたものは粒界が整理され、パーライトは大きく凝集し粒内にはパーライトや析出物が認められない。2 hr 滲炭されたもので 1,200°C 焼鈍後空冷され



第13図 C試料 (2 hr 滲炭) 1,200°C 水素焼鈍空冷後 400°C 3 hr 再加熱組織 (Hc 0.83→1.06 エルステッド) ×400

Fig. 13. Structure of Specimen C (Carburized for 2 hr) Cooled in Air after Hydrogen Annealing at 1,200°C and Reheated at 400°C for 3 hr (Hc 0.83→1.06 Oersted) ×400



第14図 C試料 (2 hr 滲炭) 1,200°C 水素焼鈍徐冷後 400°C 3 hr 再加熱組織 (Hc 0.26→0.26 エルステッド) ×400

Fig. 14. Structure of Specimen C (Carburized for 2 hr) Cooled Slowly after Hydrogen Annealing at 1,200°C and Reheated at 400°C for 3 hr (Hc 0.26→0.26 Oersted) ×400

400°C 再加熱された組織は第13図に示されるように、第10図では余り認められない小さな針状析出物が多数認められ、粒界もやや太くなっている。これは 400°C 再加熱によつて析出したものと認められ磁性の変化と対応する。6.5 hr 滲炭されたものは 1,200°C から空冷後 400°C の再加熱で磁性が変わるが組織には特別な変化が認め難い。これはおそらく 2 hr 滲炭の場合と同じく再加熱中に析出が起るのであるが、この析出物が粒内及び粒界に散在するパーライトの一部になつてしまうのであろう。これに反し、第14図に示されるように 1,200°C から徐冷されたものは 400°C 再加熱によつて組織が全く変化しない。次に第13図に示されたものと同一の試料に就

いて 500, 600, 650, 700°C 及び 750°C の各温度で 1 hr 繰返加熱後、水冷して同一部分の組織を調べた。600°C まで殆ど組織の変化がなく、650°C で大きな針状析出物がやゝ減少し始めるが丸い析出物は変わらない。700°C で析出物全体が著しく減少し、特に針状析出物が減少し、750°C では粒内の析出物は全くなくなり、粒界に極く僅か残る程度で粒界は細くなる。これは繰返加熱による磁性の変化と対応する。

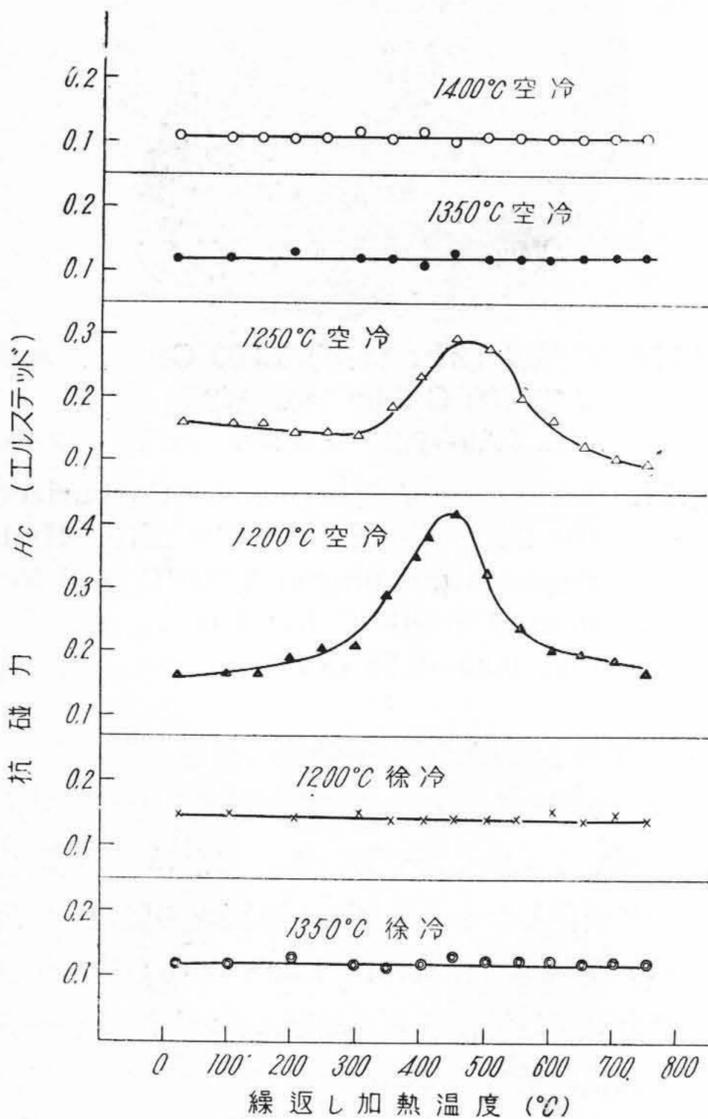
[IV] N の 影 響

(1) 試 料

第 5 表が示すように高温水素焼鈍により N 含有量は著しく減少する⁽⁵⁾ので、C 試料に就き焼鈍温度を変えて高温水素焼鈍することにより N の含有量を変えたもの及び窒素中焼鈍により特に N を添加したものを試料とした。窒素の添加は冷圧延のままの鋼帯及び 1,400°C 30 min 水素焼鈍されたものを石英管中で 1,200°C 1.5 hr 窒素を通じて行われた。

(2) 実 験

水素焼鈍及び窒素焼鈍後空冷及び徐冷して磁性を測定



第 15 図 水素焼鈍後の繰返加熱による抗磁力の变化

Fig. 15. Change of Coercive Force due to Repeated Heating after Hydrogen Annealing

し、C の場合と同様繰返加熱及び再加熱による磁性の変化を求めた。磁気測定後顕微鏡組織を調べ磁性との関連を求めた。

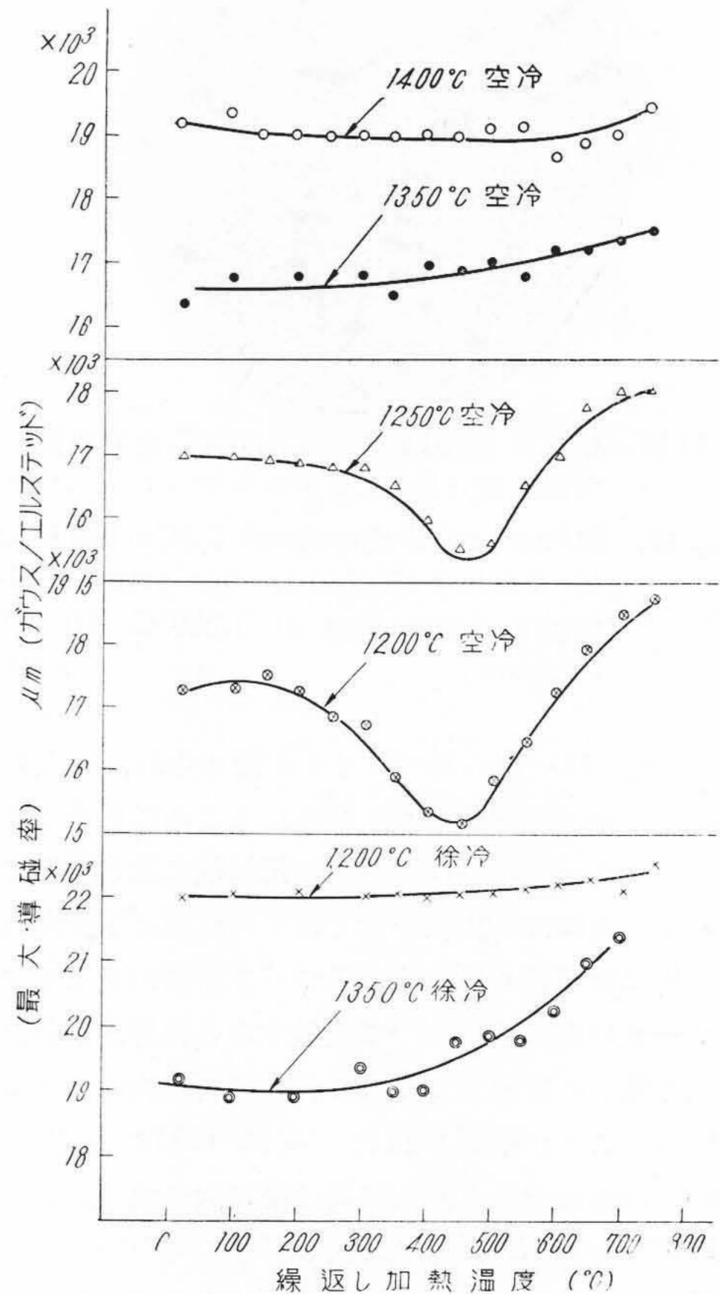
(3) 実 験 結 果

(A) 第 15 図及び第 16 図は繰返加熱による磁性の変化を示す。焼鈍後空冷された試料に於て、焼鈍温度 1,200°C 及び 1,250°C のものは 350°C から Hc が増加し、C 量を変えた場合と類似の変化を示すが、C の場合より Hc の山の幅は狭く変化が急である。これに比べ 1,350°C 及び 1,400°C で焼鈍され N 量の少ないものはこのような変化を示さないし、又焼鈍後徐冷されたものは 1,200°C 焼鈍

第 5 表 C 試料水素焼鈍後の N 量

Table 5. N-Content of Specimen after C. Hydrogen Annealing

焼鈍温度 (°C)	未焼鈍	1,000	1,100	1,200	1,300	1,350
N (%)	0.0091	0.0064	0.0046	0.0039	0.0021	0.0021



第 16 図 水素焼鈍後の繰返加熱による最大導磁率の変化

Fig. 16. Change of Maximum Permeability due of Repeated Heating after Hydrogen Annealing

第6表 400°C再加熱による磁性の変化と水素焼鈍後の冷却方法との関係

Table 6. Relation between Change of Magnetic Properties by Reheating at 400°C and Cooling Process after Hydrogen Annealing

符号	水素焼鈍温度 (°C)	冷却	再加熱時間 (hr)	最大導磁率 μ_m (ガウス/エルステッド)	H=1における磁束密度 B_1 (ガウス)	B=10,000の磁場H10 (エルステッド)	抗磁力 Hc (エルステッド)	N ₂ (%)
C11.5	1,150	徐冷	—	10,600	9,900	1.01	0.33	—
			3	10,400	9,800	1.02	0.34	
		空冷	—	12,600	9,700	1.06	0.24	
			3	4,650	3,700	2.41	0.97	
C12	1,200	徐冷	—	24,800	13,500	0.51	0.14	0.0039
			7	24,800	13,500	0.51	0.14	
		空冷	—	17,400	10,650	0.84	0.16	
			7	7,100	6,850	1.51	0.71	
C12.5	1,250	徐冷	—	20,200	11,800	0.66	0.15	—
			7	20,000	11,700	0.68	0.15	
		空冷	—	17,000	10,700	0.85	0.13	
			7	10,800	9,300	1.76	0.28	
C13	1,300	徐冷	—	20,200	11,700	0.66	0.13	0.0021
			7	20,200	11,700	0.66	0.13	
		空冷	—	17,000	10,100	0.99	0.12	
			7	16,800	10,000	1.00	0.12	
C13.5	1,350	徐冷	—	19,000	12,100	0.61	0.14	0.0021
			7	18,800	12,100	0.63	0.14	
		空冷	—	16,800	10,200	0.95	0.13	
			7	16,800	10,200	0.95	0.13	
C14	1,400	空冷	—	18,900	9,500	1.02	0.11	—
			7	18,900	9,500	1.03	0.11	

(註) 焼鈍前 N₂ 量 0.0092%

第7表 400°C再加熱による磁性の変化と窒素焼鈍後の冷却方法との関係

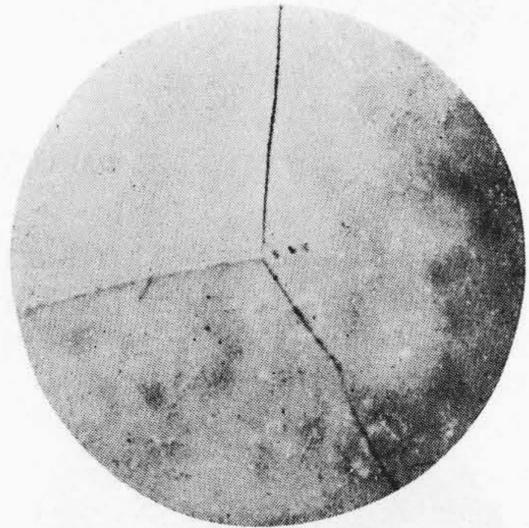
Table 7. Relation between Change of Magnetic Properties by Reheating at 400°C and Cooling Process after Nitrogen Annealing

処 理	冷却	再加熱時間 (hr)	最大導磁率 μ_m (ガウス/エルステッド)	H=1における磁束密度 B_1 (ガウス)	B=10,000の磁場H10 (エルステッド)	抗磁力 Hc (エルステッド)	N ₂ (%)
1,400°C 30 min水素焼鈍後 1,200°C 1.5hr 窒素焼鈍	徐冷	—	25,200	13,350	0.53	0.13	0.018
		7	26,500	13,350	0.42	0.14	
	空冷	—	3,950	3,100	2.77	1.01	
		7	3,250	2,200	3.30	1.14	
冷圧延のまま 1,200°C 1.5 hr 窒素焼鈍	徐冷	—	7,600	7,050	1.95	0.43	—
		7	7,600	7,200	1.83	0.46	
	空冷	—	3,950	3,400	2.90	0.93	
		7	3,050	1,800	3.52	1.24	

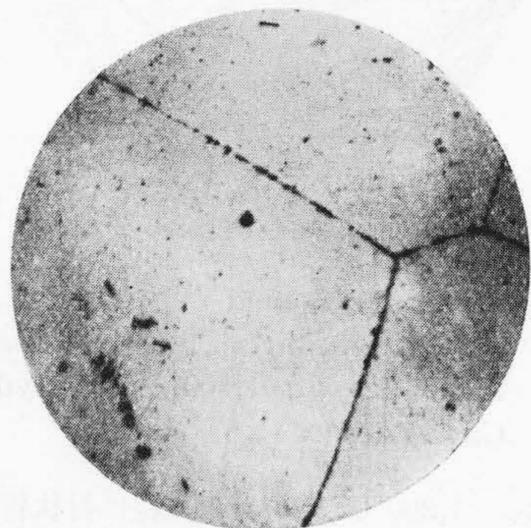
のものも同様変化を示さない。第6表と第7表とは再加熱による磁性の変化と焼鈍後の冷却方法との関係を示す。いずれも徐冷された方が空冷されたものより磁性が良好で、特にNを添加した試料は両者の差が大きい。焼鈍後徐冷されたものゝ磁性は再加熱されても劣化しないが、空冷された試料のうちN量の高いものゝ磁性は劣化する。この点C量を変えた場合と極めて類似している。

(B) 顕微鏡組織

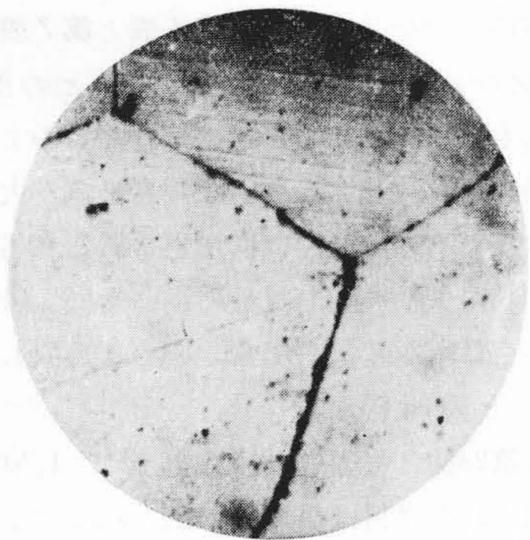
第17図～第24図は代表的な組織を示す。1,300°C以上で水素焼鈍された試料は第17図に示されるように徐冷、空冷共に析出物が認められず、粒界が細く又再加熱によつても組織の変化がない。1,200°Cで水素焼鈍されたものは第18図と第19図(次頁参照)に示されるように、空冷されたものは粒内に針状析出物が認められ、徐冷されたものは粒界に析出物が集る。400°C再加熱によつて、空冷されたものは第20図(次頁参照)に示されるように針状析出物は増加するが、徐冷されたものは変化がない。これは再加熱によつて前者の磁性は劣化し、後者は劣化しないことに対応している。1,250°Cで水素焼鈍後空冷されたものは第18図より針状析出は少く、針も細いが、再



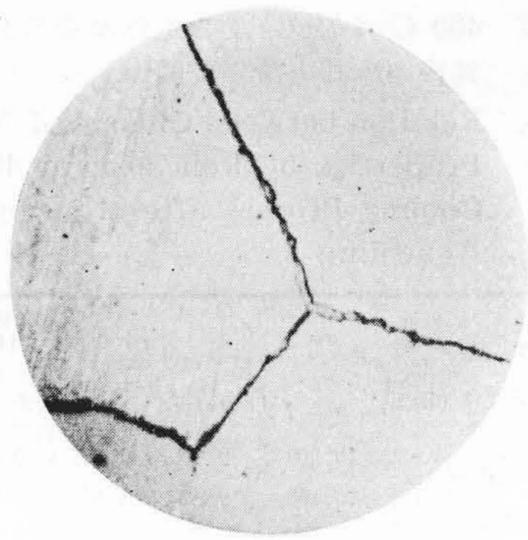
第17図 1,350°C水素焼鈍後空冷組織 ×300
Fig.17. Structure Cooled in Air after Hydrogen Annealing at 1,350°C ×300



第18図 1,200°C水素焼鈍後空冷組織 ×300
Fig.18. Structure Cooled in Air after Hydrogen Annealing at 1,200°C ×300

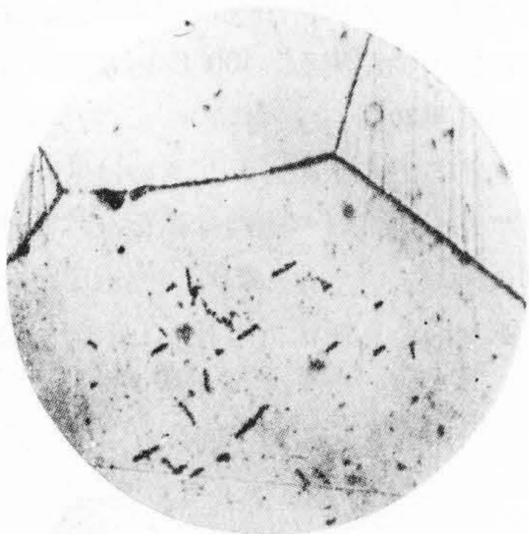


第 19 図 1,200°C 水素焼鈍後徐冷組織 ×300
 Fig. 19. Structure Cooled Slowly after Hydrogen Annealing at 1,200°C ×300



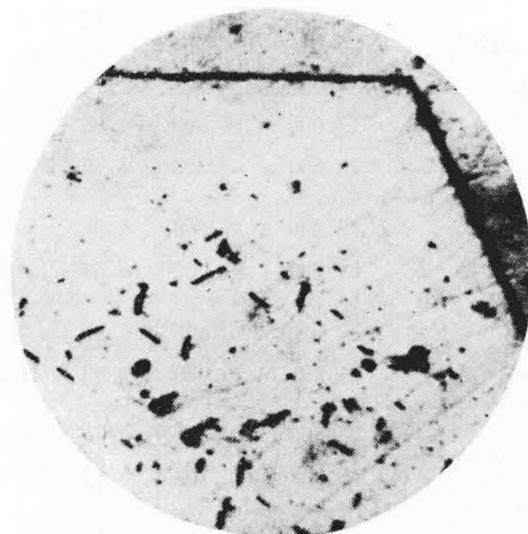
第 22 図 1,400°C 水素焼鈍後更に 1,200°C 窒素焼鈍徐冷組織 ×300

Fig. 22. Structure Cooled Slowly after Nitrogen Annealing at 1,200°C, Previously Annealed at 1,400°C in Hydrogen Gas ×300



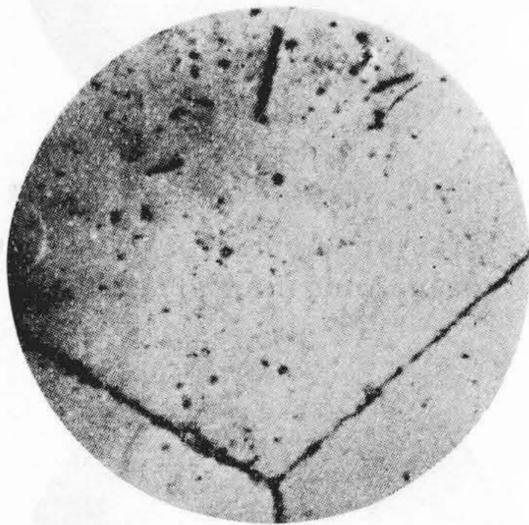
第 20 図 1,200°C 水素焼鈍空冷後 400°C 7 hr 再加熱組織 ×300

Fig. 20. Structure Cooled in Air from 1,200°C and Reheated at 400°C for 7 hr ×300



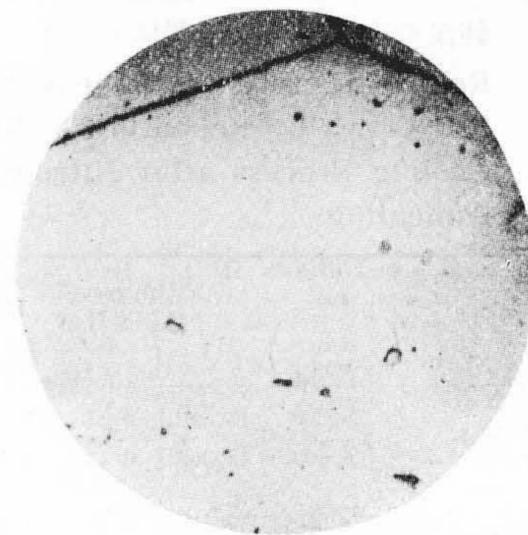
第 23 図 1,400°C 水素焼鈍後 1,200°C 窒素焼鈍空冷し更に 400°C 7 hr 再加熱組織 ×300

Fig. 23. Structure Cooled in Air after Nitrogen Annealing at 1,200°C and Reheated at 400°C for 7hr, Previously Annealed at 1,400°C in Hydrogen Gas ×300



第 21 図 1,400°C 水素焼鈍後更に 1,200°C 窒素焼鈍後空冷組織 ×300

Fig. 21. Structure Cooled in Air after Nitrogen Annealing at 1,200°C, Previously Annealed at 1,400°C in Hydrogen Gas ×300



第 24 図 1,400°C 水素焼鈍後 1,200°C 窒素焼鈍空冷し更に 1 hr 再加熱組織 ×300

Fig. 24. Structure Cooled in Air after Nitrogen Annealing at 1,200°C and Reheated at 550°C for 1hr, Previously Annealed at 1,400°C in Hydrogen Gas ×300

加熱によつて 1,200°C の場合と同様に針状析出物は増加する。1,400°C で水素焼鈍された試料は析出物が全くなく粒界も極めて細いきれいな組織を示すが、これが窒素中で焼鈍された後の組織は第 21 図及び第 22 図に示され

るように、空冷された場合には粒内に針状析出物が認められ、第18図(前頁参照)に比べると析出物の形も大きく、量も多い。徐冷されたものは析出物が粒界に網目状に集り、極めて脆くなる。再加熱によつて、空冷されたものは更に針状析出物が増加するが、徐冷されたものは変化がなく、これもよく磁性の変化と対応する。次に第21図に示すものと同一の試料を用い、450, 500, 550°C 及び 600°C の各温度で 1 hr 加熱後水冷して組織をみるに、450°C では殆ど第21図と変わりなく、500°C では若干析出物が減少し、550°C では第24図に示されるように針状析出物が全く消失し、極めて僅かに球状化した析出物が認められ、600°C では完全に析出物が消失する。

[V] 結果の検討

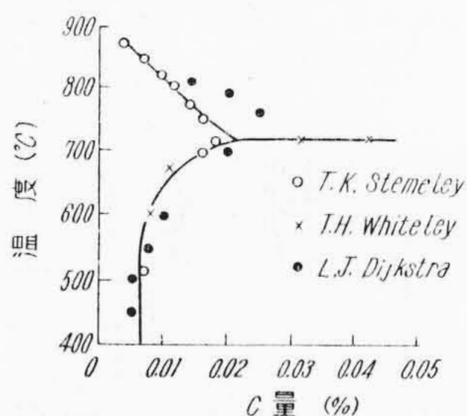
第1図～第3図に示されたように Cu 量の増加と共に珪素鋼帯の磁性は低下し、Cu 0.7% までは影響しないという Kussmann 氏等の結果と異なるが、同氏等の実験では加工法及び他の不純物含有量が本実験と異なるので、Cu の影響がかくされたものと考えられる。従つて磁氣的に高級な珪素鋼帯に対しては Cu は磁性に有害であると考えべきであり、Cu の含有量は低いことが望ましい。

鋼帯が C 及び N を含有した場合に、焼鈍後空冷されるか徐冷されるかによつて著しく磁性が変化し、その後の再加熱による影響も異なるが、これは顕微鏡組織の上から明かなように炭化物、或は窒化物の析出状態に関係している。即ち空冷された場合は炭化物或は窒化物が α 相に対する溶解度曲線以下で過飽和の状態から析出するため、C 或は N は粒界に移動するいとまなく、粒内の劈開面に炭化物或は窒化物として一部が析出し、残部は過飽和の状態で常温に達する。そのため生ずる歪によつて Hc が増し、又再加熱によつて残部が更に粒内に析出するため、磁性は一層劣化するのであろう。徐冷された場合

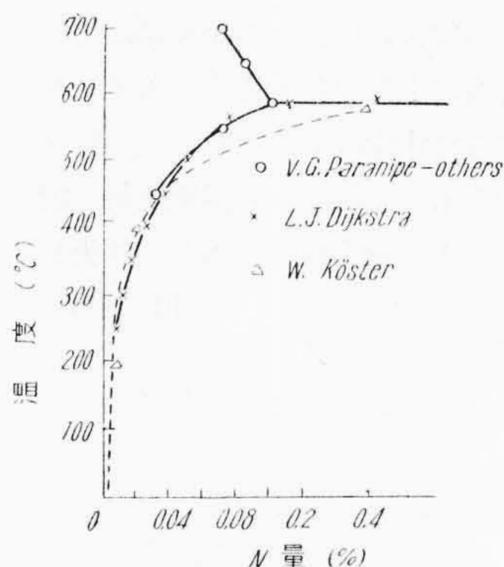
は溶解度曲線に沿つて析出し、且つ C 或は N が粒界に移動する余裕があるため、析出物は殆ど粒界に集り、粒内には析出しないので結晶の歪は小さく、従つて磁性は析出物によつて害されない。結局 C 及び N は低い方が望ましく、焼鈍後の冷却速度は小さい方が良好な磁性が得られ、時効による磁性の変化が減ずる。滲炭しないもの、或は高温水素焼鈍され脱窒されたものでは焼鈍後空冷されても、またその後再加熱されても、結晶粒内に針状析出物は生じないのであるから、磁性を害するこの析出物は炭化物及び窒化物と考えられる。しかし両者の形及び再加熱、繰返加熱による磁性の変化に対する影響は極めて類似し、特に炭化物が針状に析出することは余り経験されていなかったし、析出物の形が細いため、ピクリン酸ソーダ煮沸液を用いても針状の炭化物は腐蝕され難く、窒化物との違いを確めるのに困難を感じたが、両者には次のような相違がある。焼鈍後徐冷されたものは、いずれの析出物も粒界に集るが、これはばふ研磨のままピクリン酸ソーダ煮沸液で腐蝕されると、析出物が炭化物である場合は腐蝕されて粒界が鮮明に現われ且つ析出物は僅に着色され、これに対し窒化物の場合には全然腐蝕されず、従つて粒界は現われない。又焼鈍後空冷され析出物が針状に出ている試料を加熱水冷した組織を調べると、析出物が窒化物である場合は 550°C で消失するが、炭化物の場合は 700°C 以上に至つて始めて消失する。これは α 鉄に対する炭化物と窒化物の溶解度曲線(第25図(b))を見ると十分理解され、又焼鈍後空冷された試料が繰返加熱されるとき Hc の変化からも説明される(勿論 Si が入れれば溶解度曲線は変るがその大体の傾向は大差ないと考えられる)。

[VI] 結 言

珪素鋼帯に不純物として含まれる Cu, C 及び N の磁性に及ぼす影響に就いて実験を行つたが、これを要約



(a)



(b)

第25図 α 鉄に対するC及びNの溶解度Fig.25. Solubility of C and N in α Iron

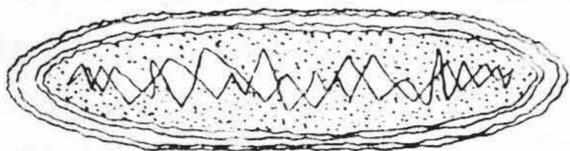
すると次の如くである。

- (1) いずれの試料も徐冷された方が空冷されたものより磁性は良好で、特にC或はNを多く含むものは両者の差が著しい。
- (2) Cu 量の増加と共に磁性は低下するから、Cu 量は少いことが望ましい。
- (3) 焼鈍後、繰返加熱或は 400°C 再加熱を行うと、焼鈍後徐冷されたものは磁性の劣化を生じないが、C或はNが多く含まれるもので焼鈍後空冷されたものは磁性の劣化が著しい。
- (4) Cがパーライトを生ずる程含まれていない試料の炭化物及び窒化物は焼鈍後空冷された場合に、一部は結晶粒内に針状に析出し、再加熱されると針状析出物は更に増加する。又焼鈍後徐冷された場合は粒界に網目状に析出し、再加熱による変化はない。かように炭化物及び窒化物の析出状態と磁性の変化とは密接な関係のあることが知られた。
- (5) CとNは極めて類似した挙動を示すが、次のような相違がある。炭化物はピクリン酸ソーダ煮沸液で腐蝕され 700°C 以上でα相に固溶するが、窒化物はピクリン酸ソーダで腐蝕されず 550°C で大部分 600°C で完全にα相に固溶される。

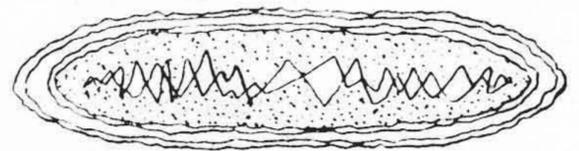
終りに臨み実験遂行に当り、御指導御鞭撻を賜わつた日立製作所日立研究所兼先所長及び三浦副所長を始め種々御教示に預つた村上武次郎先生に対し厚く感謝申し上げると共に、試料の作製に御援助を与えられた高砂鉄工所板垣正作氏、赤津誠道氏、化学分析並びに検鏡試験に御協力頂いた日立研究所佐藤信次氏、小林豊治氏、その他御協力頂いた渡辺勇司氏、早取初蔵氏、安藤克男氏、又組織の検討に当つて有益な御討論を寄せられた東京大学工学部高木甲子雄氏の諸氏に深く感謝する次第である。

参 考 文 献

- (1) Kussman, Scharnow, Meskin: Stahl u. Eisen, 50 1194 (1930)
- (2) Greiner, Marsh, Stoughton: Alloys of Iron and Silicon 384 (1933)
- (3) Greiner, Marsh, Stoughton: Alloys of Iron and Silicon 361 (1933)
- (4) 小野, 佐々木: 日本鉄鋼協会 (昭和26年春季講演大会)
- (5) 小野, 渡辺, 佐々木: 日立評論 33 705 (昭 26-9)
- (6) 今井, 石崎: 日本金属学会 15-A, 277 (1951-8)



新 案 の 紹 介



実 用 新 案 第 403513 号

横 内 直 中

耐 熱 型 ホ イ ス ト

本案は巻上電動機 2、制御器 3 及び走行電動機 4 等のホイスト要部を遮熱板 1 を以て被つたものである。製鉄所及び伸銅所等に於ては赤熱状態の材料をホイストで吊上げる場合が多いが、この場合材料よりの輻射熱によつてホイスト要部は著しく温度上昇をなし従来のホイストでは使用に耐えない。然るに本案は上記の如く遮熱板を以てホイスト要部を被つたものであるから温度上昇を制限することができてホイストの利用範囲を著しく拡張せしめたものである。 (田 中)

