ば十分に定量出来る。然し 13% Cr 鋼にては 900° にては全然定量出来なかつた。

Table 11 A few results of determination burned at 900° with 0.5 g B₂O₃ for each 1 g sample.

Sample	C %	Ni %	Cr %	W %	S(Grav.) %	result S
Ni-Cr Steel	0.41	3.21	0.84		0.038	0.037, 0.035
W Steel	0.58	0.06	0.12	2.03	0.011	0.012, 0.011
Cr-Steel	0.39	0.009	13.51		0.016	0.002

さらに多量の B₂O₃ を加へることも考へられるが、多くなればボートを破損し易くなると B₂O₃ 熔融物が試料を被覆する危険が多くなると考へて実験は行はなかつた。

V. 結 論

- (1) 従來の助酸化劑 (燃焼促進劑) に對する誤れる考へを指摘した。
- (2) 燃焼補助劑の助酸化の機構に對する新しい考へを述べた。
- (3) この新しい考へに基き新に B₂O₃ を燃焼補助劑と

して使用することに依り

(イ) 空實驗値が零なることより従來の助酸化劑を使用するより更に正確度が期待出来る。

(ロ) スケールの融點が著しく低下し流れ去るために試片面は絶えず酸素と接觸し燃焼は著しく圓滑に進み且つ 1100° にて殆んど凡ての鋼及び合金中の硫黄を燃焼定量することが出来た。更に低合金鋼では 900° の燃焼溫度にても定量出来ることを確めた。

(4) 試料を完全に燃焼せしめるための試料の採取量及び B₂O₃ の添加仕方に就て述べた。

(5) この燃焼溫度の低下に依り現場にて C, S の同時定量 (C 定量装置中に S 吸収瓶を裝入するのみにて) し得られること及び加熱材料、燃焼管の壽命を著しく高め、爐の溫度上昇までの時間を考慮すればその定量能率を倍加することが出来た。

(6) B₂O₃ が酸性が強いと云ふことが補助劑として必要な條件であることよりスラッグ鑛石中の S の定量も現在の方法よりはるかに低溫度にて定量出来るであらうことを豫想した。

最後にこの實驗を遂行するに當り多大の便宜を與へて下さつた門屋敏夫氏に對し厚く御禮を申上げる。

單相強磁性固溶體合金の鍛冶前後に於ける磁性の變化* (第 1 報)

三 原 金 吾** 倉 本 誠 之**

Mihara Kingo and Kuramoto Seisi: Differences in Magnetic Properties between cast and Forged single Phase Ferromagnetic Alloy. It was observed some years ago by the authors that some differences in magnetic properties exist between heat treated specimens cut from forged and from unforged ingot; the initial permeability of forged specimen was found to be 2~3 folds and coercive force $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$ as compared to unforged one. In this report the effects of forging on magnetic properties was studied experimentally on permalloy, and the following conclusions were drawn.

(1) Cast alloy has more or less impurity films on crystal surfaces which make the alloy non-uniform magnetic, accompanying self demagnetization.

By forging impurity films are destroyed and result following changes in magnetic properties.

(a) Increase of permeability.

(b) Increase of residual magnetism.

(2) Ordinary cast specimen having microscopic or sub-microscopically inhomogeneous parts here and there causes some internal stresses.

By forging the homogenization is progressed and reduces internal stresses, by which the following changes in magnetic properties take place.

(c) Increase of permeability.

(d) Decrease of coercive force.

(Received August 5, 1941)

** 財團法人古河理化学研究所

* この研究は昭和 16 年 4 月本學會第 9 回東京大會で講演した。

I. 緒 言

状態図上からは完全な単一固溶體と考へられる強磁性合金の磁氣的性能に鍛冶前後とで相當大きな違ひがあることに筆者等は氣付いた。この事柄に就ては文献にも見當らない様に思はれるので次の研究を行つた。

鑄物の儘では機械的性能が低く、これを鍛冶することによつて機械的性能を改良し得ることは金屬工業に従事する人々にとつては常識である。その場合、鍛冶とは樹枝狀結晶組織の破壊にあると一般に考へられて居るやうに思ふ。

多結晶合金の磁性は樹枝狀結晶であつても又鍛冶組織に變つても相互間に違ひは無くてもよさそうに思はれる。然るに何故鍛冶前後で磁性に大きな違ひが起つて來るであらうかを知りたいと思つて Ni 78.5%-Fe 合金を試料に採つて實驗的にその間の關係を研究して見た。ここに採りあげた合金は單一固溶體合金と見做しても差支へないと思ふ。

II. 研究の経過

A. Ni 78.5%-Fe 合金の鍛冶前後に於ける磁性の測定並に結果

(a) 試 料

原料としては電解鐵とニッケルとの算定量を爐内に於て熔融し 0.5% の満淹を脱酸劑として添加後圓柱形の金型に鑄造した。これから同心圓的に還狀試料を切り出して 1000~1050° に於て 1.5 時間焼鈍後急冷或は緩冷して鍛冶前の磁性を測る試料とす。

同一素材から高さ h_1 の圓板を切り出し h_2 まで鍛冶して還狀試料を切り出し前者と同一條件の下に熱處理して h_1-h_2/h_1 % の鍛冶率の磁性を測る試料とする。

試料の大きさは外徑 53mm 内徑 50mm、高さ 4mm とした。鑄物の結晶は鑄型の週邊から發達して居るから試料の結晶方向は放射的に配列して居る。

(b) 磁氣測定法

還狀試料に 0.1mm の二重絹捲線を 500~1000 回捲きつけて二次捲線とし、これを上下二つに割れる還狀の容器に納めその上に一次捲線をした。二次線は標準コイルを経て高感度彈動檢流計に結び、一次線は適當な調節な電氣回路を経て電池と結んだ。

一次と二次とは靜電遮蔽して接地した。筆者の使用した檢流計では遮蔽せなければ明かに誤差を導入するのであつた。

(c) 測定結果

鍛冶前後の兩試料を同一條件の下に焼鈍し爐内に於て緩冷して夫々のヒステリシス曲線を比較すると Fig. 1

の如く鍛冶後のものゝ方がヒステリシスの面積及び抗磁力 (H_c) は低い。

本研究合金は焼鈍後 650° から急冷することによつて

Fig. 1 Two Specimens are Slowly Cooled in Furnace after annealing. (Ni 78.5%-Fe)

著しく磁性を改良することが出来るので鍛冶前のものと鍛冶率を變へた試料の初導磁率 (μ_0) と H_c とを圖示すれば Fig. 2 (a) 及び (b) となる。Fig. 2 (a) に於ては鍛冶率零、即ち鍛冶前の合金の μ_0 は急冷しても低い値を示すので

あるが、鍛冶率 40~50% を與へることによつて 2~3 倍に上昇して居る。鍛冶率が 50% 以上では μ_0 は却つて下降の傾向を示して居る。何故に下降するのか筆者にはよく判つて居ない。斯くの如く鍛冶加工は弱磁界の磁化現象の上にも著しい効果がある。鍛冶率と H_c との關係は Fig. 2 (b) の如く 10~20% の鍛冶率で 2~4 分の一に下降し、それ以上の鍛冶は殆んど影響が見られない。10~20% の鍛冶率でも H_c には大きな効果があるけれども μ_0 には左程の上昇を示さないのはそれぞれの磁化機構が違つて居るからであらうか。低 % の鍛冶率でも H_c を半分以下に下降せしめる作用があることは鍛冶加工の本質を考へる上に重要な事實であらう。

Fig. 2 Magnetic properties of quickly Cooled Alloy from 650° after annealing.

本試料は磁場内に於てそのキューリー點以下を緩冷することによつて μ を増大し H_c を下降する性質を有つて居る⁽¹⁾。斯かる熱處理法は鍛冶前後の試料に如何様な違

(1) Bozorth, Dillinger, Kelsall; Phys. Rev., 45 (1934), 742.

ひを與へるのであらうか。一は鍛冶前、他は 40% の鍛冶率を加へたものを同一條件の下に磁場冷却を行つた。

Fig. 3 Cooled with magnetic Field after annealing.

するに、鍛冶前の合金の μ は低く、 H_c は大である。この事實は磁氣特性を目標とする合金の製造に當つては極めて重要なことであると同時に他方は又磁氣的性能の變化を利用することによつて單相固溶體合金に及ぼす鍛冶加工の効果の本質を研究するにも便利であらう。

次に鍛冶加工の本質の一般を研究して見た。

(B) 鍛冶前後に於ける磁性變化の原因の研究經過

(a) 結晶粒の大きさと磁性との關係

鑄造の儘では樹枝狀に生長した結晶より成り、鍛冶すれば細い再結晶となる。磁氣的性能は前述した如く結晶

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

の温度との調節によつて毎 cm^2 の中の結晶數を 1~2,

100~200 及び 500~1000 個の三種類に作つて鍛冶せずして焼鈍後 650° より急冷したものゝヒステレシスを求めて Fig. 4, 5 及び 6 中の (a) を得た。結晶が細くてもヒステレシスの面積は小さくはなく結晶の大きい方が却つて H_c が低い傾向さへある。それぞれの合金を鍛冶後同一熱處理を施したものは各圖中の (b) 曲線で示す如く H_c はいづれも $1/2$ 程度に下降して居る。鑄物の儘では結晶を細くしても鍛冶後の合金の如き性質は現さないことが判つた。鍛冶とは結晶を細粉する作用のみではない様である。

(b) 結晶境界に於ける不純分膜と磁性との關係

熔體が凝固するに際し、熔體の隨所に結晶の核を構成し核を中心として漸次に生長する。熔體內の不純分は結晶の生長と共に漸次結晶面に移しやられて結晶境界は磁氣的に不連續な不純分膜を以て包まれることとなる。磁氣不連續膜の存在する合金を磁化する時は各結晶を單位とする磁化が行はれるから自己減磁磁場が反對に作用することゝなつて外觀的に磁化曲線は傾斜し μ は下降して来る。不純分膜が鍛冶によつて破砕せられたものを焼鈍すれば結晶は磁氣的に連續したものとなるから μ は増大するであらう。鍛冶によつて μ が増大するのは不純分膜の破砕に歸因するのではあるまいか。

不純分膜の介在によつて自己減磁々場が作用するならば鍛冶前の合金の残留磁氣は鍛冶後のものに比して低くなければならない。

強磁性體の多結晶合金の残留磁氣はその磁區が完全に不規則分布をなして居ると考へれば $B_r \cos \theta$ となる。 $\cos \theta = \frac{1}{2}$ であるから残留磁氣は飽和値の半分となるであらう。鍛冶前後の試料に就て B_r/B_s の % を求めて見ると Table 1 の如くで四つの試料の平均では鍛冶前の試料の比は 34.5% となり鍛冶後では 52.8% となる。即ち鍛冶すれば $B_r/B_s \rightarrow \frac{1}{2}$ であるが鑄鍛冶前では $1/3$ に近い。

Table 1 Ratio of residual magnetism to Saturation Value with Specimens subjected to Same heat-treatments.

Specimen No.	% Ratio of B_r/B_s	
	Non-hammered	Hammered
1	32%	49%
2	43%	46%
3	28%	60%
4	35%	56%
Mean	34.5%	52.8%

就ては鍛冶前の試料では結晶の間に不純分の膜が介在して磁氣的不連續性を與へて μ を劣化せしめて居るものと考へられる。鍛冶の効果の一つは結晶間の不純分膜

の破壊にあると言ひ得る。この不純分膜の量を計算することは出来ないけれども B_s に及ぼす影響から観て決して多いものではない。

自己減磁々場の作用はヒステリシス曲線の H_c を下降せしめるが H_c とは関係は無い。鍛冶後にして H_c が下降することは不純分膜の有無によつて説明することは出来ない。

(c) 鍛冶前後に於ける組成の不均質性と磁性との関係

単相固溶体合金と雖も鑄物の儘では各部分が均質であらうとは考へられない。熔體の各原子は熱振動等の爲に互に入り混つて外觀的には均質組成であると思はれても顯微鏡的に或る一小部分を觀察して居ればその部分に在る各原子の比が常に全體の平均を示して居るとは考へられない。或る時間ではその部分に Fe 又は Ni がより多く存在して居るかも知れない。

合金を凝固せしめる場合に Fe と Ni との如きは比重、熔解點等の相互差が小さいから偏析の率は僅少であらう、けれども凝固するに十分の時間を與へない限り前述の理由から顯微鏡的組成は決して均質ではあるまい。然らば斯かる状態の儘凝固した合金の各部分の組成の違いによる熱歪、磁歪等にも相互差があるから均質の場合よりも内部歪力 (σ_i) は大きくなる。鍛冶によつて部分的組成の差が自由エネルギー最少たる完全均質に促進せられるならば σ_i は減少して来る。磁歪は $10^{-8} \sim 10^{-13} \text{cm}^3$ 程度の顯微鏡的大さであるから前述の理由による内部歪力は磁歪の異方性を決定するに十分であらう。その内部歪力に抗して磁歪をこれと直角ならしめるには $\frac{3}{2}\lambda\sigma_i$ (λ = 磁歪) のエネルギーを要し Becker⁽²⁾ 一派の研究によれば $\mu_0 \propto B_s^2/\lambda\sigma_i$ であるから σ_i が大きければ μ_0 を下降す。同時に磁歪を一方向から他の方向へ磁化するには大なる磁場を必要とする、即ち H_c は大きくなる。鍛冶によつて均質となるならば σ_i を下降するから μ_0 の増大と H_c の下降とを伴つて来るであらう。

鍛冶前後の組成の上に斯かる違いがあるか否かに就て次の研究を行つて見る。

i. 鍛冶前後のキュリー點に於ける電氣抵抗

鍛冶前の組成が均質でないとするれば合金のキュリー點は各微細不均質組成のキュリー點の和となる。キュリー點に於ては電氣抵抗に異常折點が現れるから温度を上昇せしめつゝ電氣抵抗値を測定すれば不均質の合金の温度-抵抗曲線の折點は不鮮明であつて鍛冶すれば明瞭にならなければならない。

熔體を内徑 2mm の石英管に吸ひ上げて鍛冶前の試料とした。金型注入のものとは凝固の様子が違ふかも知れ

ないが他に適當な方法が無かつた。

試料の中央 10cm 間の電壓降下法によつて抵抗を測定するに當り使用した加熱爐には特別の注意を拂つた。試料は 10^{-3}mm の真空中でよく焼鈍後抵抗の測定をなし、これを取り出して鍛冶 (約 30% の鍛冶率) 後再び同一條件の下に抵抗測定をした。

結果は Fig. 7 A 中の (a) (b) 兩曲線で示す如く鍛冶前

Fig. 7

のものは曲線の折點が不鮮明であるが 30% の鍛冶したもの、折點は極めて鮮明に現れて居る。豫想した如く鍛冶前の不均質組成は鍛冶によつて均一化せられるものゝ様である。

ii 鍛冶前後のキュリー點附近の磁氣飽和値 (B_s)

キュリー點附近の B_s を測定して直接磁氣の温度變化を觀れば合金が不均質組成のものでは B_s の減少する割合が均質のものに比して緩かであらうから、その間の關係を窺ひ知り得るかも知れない。

環狀試料に耐熱二次捲線をなし、一次線としては試料の中央を直角に貫く銅線に強電流を通して同心圓磁場を作つた。 B_s は彈動檢流計法で測定したところ鍛冶前後の試料の温度と B_s との關係は Fig. 7 B の (a) (b) 曲線となつた。鍛冶前のものは後のものに比して B_s の下降が緩かであるから内部がより不均質組成と見做される。

iii 鍛冶前後に於ける強磁性電氣抵抗 (ρ_m)

強磁性體の磁歪の中では原子の 3d 電子スピンが平行して居ることの爲に電氣抵抗は非磁性金屬と趣を異にする處があつて非磁性抵抗の上に強磁性電氣抵抗 (ρ_m) なる量を含んで居る。 ρ_m と B_s との間には次の關係がある⁽³⁾。

$$\rho_m = C (B_\infty^2 - B_s^2)$$

茲に B_∞ : $^\circ\text{K}$ に於ける飽和値。

C : 恒數。

ρ_m は B_s^2 に比例して下降する。前項の温度と B_s との關係からキュリー點附近に於ける温度と $1/(B_\infty^2 - B_s^2)$ を作つて見ると Fig. 7 C の (a) (b) 兩曲線となる。鍛冶前の (a) 曲線は鍛冶後の (b) 曲線に比してキュリー點近くでは彎曲が緩かである。この兩曲線の相互關係は非

(2) Becker, Doring; Ferromagnetismus, (1939), S 155. Julius Springer,

(3) Svenson; Ann. d. phys., 22 (1935), H 2.

磁性抵抗 (原子振動による) と強磁性抵抗との和である Fig. 7 A の (a) (b) 兩曲線の相互關係と一致すべきであつて事實よく一致するを見る。

以上 i, ii, iii の實驗證明によつて鍛冶前の合金の組成は顯微鏡的不均質であるが鍛冶によつて均質化せられると言ひ得られるやうである。Fig. 2 に於て鍛冶率 10~20% で H_c は 1/2~1/3 に下降するのであるから不均質組成の相互距離は決して大きくないと考へられるから不均質部分は顯微鏡的の近距離のものと見るべきであらう。

これ等の結果から鍛冶前のものは部分的不均質であつて内部歪力が大きく鍛冶すれば均質化が速進せられると言ひ得られる様である。鍛冶前の試料の如く内部歪力が大きければ急冷又は磁場冷却効果が低いことは丁度壓延等の機械的加工を施した材質は十分に焼鈍して内部歪力を取去らなければ急冷乃至磁場冷却の効果が少いのと同様であらう。Kleis⁽⁴⁾ がパーマロイの單結晶に就て行つた結果によれば急冷すれば結晶異方性が減少する。結晶異方性の減少はいづれの方角へも磁化容易となることを意味して μ_0 の増大とヒステリシスの減少とを來たらしめんとを筆者は別の方面から研究した⁽⁵⁾。磁場冷却をすれば磁區の粘性變形によつて磁區をその方角へ安定ならしめるにある⁽⁶⁾。斯かる効果は部分的組成の不均質による内部歪力が $\frac{2}{3}\lambda E$ (E : 弾性率) より大なる場合には急冷、磁場冷却は共に効果を十分現さないこととなるのではある

まいか。

本研究の結果を綜合すれば

(イ) 鍛冶前の合金の結晶境界に介在する不純分膜を鍛冶によつて破壊して磁氣的連續性を與へる。これが爲に鍛冶することによつて次の如き磁性の變化が起る。

(i) 初導磁率が增大する。

(ii) 残留磁氣が増大する。

(ロ) 熔體から凝固する場合に、充分長時間かけて凝固せざる限り、顯微鏡的不均質な合金が出来て内部歪力を増大して居る。これを鍛冶すれば均質化が速進せられて内部歪力が輕減し次の如き磁氣的變化が起る。

(iii) 初導磁率が增大する。

(iv) 抗磁力が低下する。

以上の結果から鍛冶加工が合金の組織に及ぼす効果も窺ひ知ることが出来やう。

III. 結 言

パーマロイは鍛冶しなければ急冷しても、磁場冷却しても導磁率が低く、 H_c は大である。鍛冶によつて磁性は著しく改良せられる。その理由を實驗的研究によつて次の如き結論に到達した。

1. 鍛冶は結晶境界の不純分膜を破つて磁氣的連續性を與へる。

2. 鍛冶は材質の不均質度を均質化する速進作用がある。

尙他の單相固溶體合金に就ても目下研究を續行して居る。

(4) Kleis; Phys. Rev., 50 (1936), 1176.

(5) 三原; 古河電工金屬特許號, 4 (1940), 51~63.

(6) 三原; 古河電工金屬 77 (1940), 1~22.

★ 日本金屬學會誌の寄稿要項 ★

本誌への御執筆には別面の投稿規定を御参照、特に研究原稿は次記の要點を御留意下さい

記載内容の表現 は簡潔な様式を旨とし、全原稿は明確な楷書で認め、表又は曲線のいづれか一方で明示することの出来るものは重複を避ける

圖表寫眞 圖面はケント紙又はこれと同質の白紙に丁寧に墨書し (張込みの都合上オイルペーパーを避け) 附圖、寫眞、表中の説明文は歐文字とする

附圖・寫眞の巾 は本誌の 1 欄 (巾 8cm) を標準とし、原圖の大いさはこの標準の 3 倍以内のこと
寫眞製版は時局的影響から材料節減の状態にあります故成るべく當分最小限度を添附のこと

脚 註 の記載は文献を通し番號とし、次の例に準じて著者名、雑誌名の略字、卷 (年)、頁; の順に記載し、卷數の下部には 2 本の横線を附すること

(1) 赤地, 造兵彙報, 15 (1938), 45; 石川, 吉井, 本誌, 1 (1937), 30.

(2) A. Jede, Z. Metallk., 30 (1937), 158.

前出の脚註を再度同一の論文に引用の際はその番號だけを本文に肩書し脚註はなるべく再掲しない

國語ローマ字の綴方 は昭和 12 年 9 月内閣訓令第 3 號に準據する