50% Ni-Fe 合金の真空溶解による特性の改善

小 倉 忠 利* 長 谷 川 邦 弘**

Tadatoshi Ogura and Kunihiro Hasegawa: Improvement of the Properties of 50% Nickel-Iron Alloy by Vacuum Melting. Generally speaking, the properties of magnetic alloys are mainly dependent on the purity. The properties of 50% nickel-iron magnetic alloy are also affected by the quantity of deoxidizers and contained gas. So, the author prepared the subject alloy by vacuum melting to make the impurity i.e., hydrogen, oxygen, manganese etc. decrease and investigated the resulting characteristic properties. As for a 50% nickel-iron magnetic alloy, heavily cold-rolled and having a rectangular hysteresis loop, the coercive force of the vacuum-melted specimen is much smaller than that melted in air. While we looked through the refining time in melting of this alloy, we have found out the fact that the longer was the time, the better were the properties. Collecting four samples of which the refining time were 20(A), 75(B), 180(C), 300(C) minutes respectively, the properties of B and C are not much different but considerably better than in A. But it is noted that the properties of D are superior to those of the other specimens.

(Received December 10, 1960)

I. ま え が き

一般に磁性合金の特性は純度に負うところが大きいから、50% Ni-Fe 磁性合金においても脱酸剤とか含有ガスによつて大きい影響をうける。合金中で脱酸剤の残存量は酸素と結合した状態にあるのか、あるいは固溶して酸素と無関係の状態にあるのか、などを分析的に区別することは困難であるので、真空中で溶解し、酸素その他のガスの不純物の少ない場合の特性について実験を行った。

まず、大気中の高周波誘導溶解炉を用いて溶解した鋳塊を熱間鍛造してのち、冷間圧延によつて薄板をつくつた。一方、真空タンク内の高周波誘導溶解炉を用いて溶解した。さらに真空中で鋳込んだ鋳塊を用いて大気中溶解品と同様な加工により薄板をつくり、両者の特性の比較を行ない次に報告する。

II. 実 験 の 方 法

1. 溶解および鍛造

原料として昭和電工製電解鉄および住友金属鉱山製電解ニッケルをそれぞれ約 50 kg づつ使用し、大気中溶解試料はマグネシヤでスタンプした炉を用い、110 KVA, 80 KW, 1000 サイクルの高周波誘導溶解炉により 100 kg を溶解し、脱酸剤として Ni-Si-Mn を 0.5% 添加して、50 kg の鋳塊 2 本をつくつた。

また、真空溶解試料としては同じ量の原料を真空タンク内の炉に挿入し、 5×10^{-3} mmHg 以上の高真空中で 150 KVA, 100 KW, 2500 サイクルの高周波誘導電気炉を用いて溶解した。この場合は溶浴後適当な真空精錬を行った後、脱酸剤として Ni-Si-Mn 0.5%, または 0.2% 添加して 100 kg の鋳塊 1 本を作成した。

2. 加工方法

大気中溶解した鋳塊は 50 kg のものを、真空中溶解したものは 100 kg のものを、それぞれ 900° 以上の熱間鍛造を行つた後両面面削を行ない、中間焼鈍と冷間加工とを繰返して行つた後、最終加工度として 98% 圧延または 99% 圧延で厚み 0.1 mm の薄板に仕上げた。

3. 試料の作成

磁気特性の試料としては厚み 0.1 mm の薄板を巾 10 mm に切断後、高さ 10 mm, 内径 60 mm, 外径 75 mm の巻鉄心にし、水素中の仕上焼鈍を行つて、パークライトのケースの中に入れて直流磁気特性を弾動検流計法によつて測定した。

III. 実験結果および考察

1. 溶解

真空溶解炉は米国ノルトン製のマグネシヤルツボをマグネシヤの粉末でコイル系に固定させた炉で、原料が溶浴後真空精錬を行なうと、すなわち真空中で溶湯のまま保持し溶湯中のガスを放出させ、また、不純物などを蒸発させていると、溶湯のままの保持時間が長くなるにつれタンク内の真空度および圧力上昇は時間と共に変化して、Fig. 1 に示す如く変化する。

圧力上昇とは単位時間中の放出ガス量を示すもので、測定は排気操作を中止して行ない、測定時間によりその値は少し異なる。

いま、気体の特性式

$$Pv = nRT \quad (1)$$

P : 気体の圧力; v : 気体 n モルの体積; R : 気体恒数;

T : 絶対温度

を変形して

$$n = Pv/RT \quad (2)$$

とし、気体の量が一定温度、一定体積の容器の中で変化し

* 三菱電機株式会社世田谷製作所

** 三菱電機株式会社研究所

ているとすると、単位時間中に増加する気体は dn/dt モルである。

Fig. 1 Tank pressure and pressure rise in vacuum melting.

素が発生するためである。しかし、脱酸剤の添加によつて分解して湯中に入った酸素もとられると、放出ガスは減少するために急激に真空度はよくなる。

溶解して実験に供した試料の条件は Table 1 に示した

Table 1 Condition for melted specimen.

Specimen No.	Melting atmosphere	Refining time in vacuum	Deoxidizer (wt %)
2401	Air		0.5
1025 V	Vacuum	20 minutes	0.2
1045 V	"	1 hour and a quarter	0.5
1036 V	"	3 hours	0.2
1041 V	"	"	0.2
1050 V	"	5 hours	0.5

もので、大気中溶解のものと真空中で精錬時間を色々と変化させたものについて実験を行った。また、この試料の化学分析値およびガス分析値を Table 2 に示した。これよ

Table 2 Chemical and gas analysis.

Specimen No.	Chemical analysis (%)									Gas analysis (10 ⁻³ cc/5 g)		
	Fe	Ni	Mn	Si	Cu	Co	C	P	S	O ₂	N ₂	H ₂
2401	49.85	49.97	0.33	0.06						280	51	191
1025 V	49.70	50.06	0.06	0.02	<0.005	0.07						
1045 V	49.90	49.70	0.12	0.03	∕	0.18	0.004	<0.005	0.009	170 90	40 90	3 5
1036 V	49.96	49.82	0.05	<0.005	∕	0.07	0.012	∕	0.007			
1041 V	49.72	50.17	0.06	∕	∕	0.04	0.005	∕	∕			
1050 V	49.92	49.66	0.08	0.08	∕	0.14	∕	∕	0.009			

$$dn/dt \approx \Delta n / \Delta t \quad (3)$$

とすると、これは次のような関数として表わされる。

$$\Delta n / \Delta t = f(P, \Delta t) \quad (4)$$

すなわち、

$$f(P, \Delta t) = v / RT \cdot \Delta P / \Delta t \quad (5)$$

である。よつて

$$f(P, \Delta t) \propto v \cdot \Delta P / \Delta t \quad (6)$$

となる。故に単位時間中に増加する気体はある時間中に変化する気体の圧力を測定すれば求まる。実際の操作では圧力上昇値を次のように求めて放出ガス量を比較する。

圧力上昇を p μ l/sec とすると

$$p = (p_2 - p_1) \times V / t \quad (7)$$

ここに

t : 排気系を止めて圧力上昇を調べる時間(sec); p_1 : 測定を始める時の圧力 (μ Hg); p_2 : t 秒後に測定を止める時の圧力 (μ Hg); V : 真空タンク内の容積 (l)

すなわち、Fig. 1 に見られる如く溶浴後放出ガスは急激に増加するが、真空ポンプの排気により放出ガスは排気され、時間と共に真空度および圧力上昇は減少の途をたどる。しかし純鉄の溶解においてみられる如く⁽¹⁾、溶浴後 1~2 時間の間が最小の値を示しているが、それ以後は再び増加を示している。これはルツボの構成材料であるマグネシヤが高真空中で高温におかれているために解離し、酸

(1) J.H. Moore: Metal Progr., 64(1953), 105.

りみると真空溶解においては水素ガスが非常によく脱ガスされることが示されている。

2. 機械的特性

Fig. 2 Softening curve of 50% nickel-iron alloy, hardness vs annealing temperature.

Fig. 3 Change in tensile strength of 50% nickel-iron alloy as a function of annealing temperature.

大気中溶解した板と真空中で溶解した板との機械的特性を調べるために、厚み 0.35 mm の板について比較した。

すなわち、硬度は Fig. 2 に示したように真空溶解のものが軟くなることにはなっていない。引張り強さでは Fig. 3 に示したように真空溶解のものは大気中

溶解のものに比べ、温度が上つても低下しないで幾分持ちこたえるようである。伸びにおいては Fig. 4 に示した如く

Fig. 4 Softening curve of 50% nickel-iron alloy, elongation vs annealing temperature.

Fig. 5 Variation of Erichsen value with annealing temperature for 50% nickel-iron alloy.

Fig. 6 Effect of annealing on resistivity of 50% nickel-iron alloy.

品に比べ、強度や硬度がより高温まで低下しないという事柄の他は、圧延のままにおいても、真空中溶解品のものが軟らかいということもなく、また、再結晶温度が低いという事実も認められなかつた。

一般に一旦大きくなった伸びは温度が高くなると再び低下するが、真空溶解品の方が大気中溶解のものより高温まで下らず、後者では 900° でかなり低下しているのに対し、前者では 1000° になって初めて低下している。エリクセン値および電気抵抗は Fig. 5 および Fig. 6 に示したように、真空溶解試料においても大気中溶解試料においても全く差は認められなかつた。結局、真空溶解品は大気中溶解

残留磁束密度および保磁力は磁束密度を 15,000 gauss にしたところより磁場を反転して求めたもので、この表に使用した記号は次の如くである。

μ_m : 最大透磁率

$B_{0.2}$: 磁場 0.2 Oe における磁束密度 (gauss)

$B_{0.3}$: 磁場 0.3 Oe における磁束密度 (gauss)

H_{10} : 磁束密度を 10,000 gauss にした時の磁化力 (Oe)

H_{15} : 磁束密度を 15,000 gauss にした時の磁化力 (Oe)

すなわち最大磁場

H_{c15} : 磁束密度 15,000 gauss より反転して求めた保磁力 (Oe)

Br_{15} : 磁束密度 15,000 gauss より反転して求めた残留磁束密度 (gauss)

Br/B_m : Br_{15} を測定時における最大磁束密度 15,000 gauss で割った値 (%) で磁気履歴曲線の角形度を示す。

大気中溶解のものは保磁力が真空溶解のものと比較し相当大きい値を示している。強冷間圧延した板を適当な温度で熱処理を行なうと、圧延面が (100) 面となり、圧延方向に [100] 軸を持つ立方体組織となるので磁気履歴曲線は角形を呈し Br/B_m は大きくなる。しかし、保磁力を小さくするように考えると、仕上焼鈍温度を上げたり、時間を増加させねばならぬので、2 次再結晶が発生する可能性が多くなり、もし、2 次再結晶が汎山発生すると方向性はなくなり、磁気履歴曲線の角形性は悪くなる。

次に、真空精錬時間より磁気特性をみると、真空精錬 20 分のものは 1090° × 1 時間で Br/B_m が 96.5% に落ちており、保磁力はなお 0.112 Oe もある。しかし、真空精錬 1 時間 15 分行ったものでは Br/B_m が 98% 以上あり、保

Table 3 D.C. magnetic properties.

Specimen No.	Melting atmosphere	Refining time in vacuum	Final reduction (%)	Condition for temperature in H_2	μ_m	$B_{0.2}$ (G)	$B_{0.3}$ (G)	H_{10} (Oe)	H_{15} (Oe)	Br_{15} (G)	H_{c15} (Oe)	Br/B_m (%)
2401	Air	—	98	1100° × 1 hr	72500	14030	14960	0.166	0.330	14810	0.163	98.7
1025 V	Vacuum	2 minutes	99	1090° × 1 hr	90300	14230	14580	0.125	0.654	14460	0.112	96.5
〃	〃	〃	〃	1100° × 1 hr	84700	13400	13890	0.120	1.935	13640	0.096	90.9
1045 V	〃	1 hour and a quarter	98	〃	111100	14960	15140	0.107	0.217	14800	0.101	98.7
〃	〃	〃	〃	〃	111600	15140	15270	0.115	0.159	14910	0.107	99.4
1036 V	〃	3 hours	〃	〃	107400	14790	15000	0.114	0.300	14720	0.108	98.1
1041 V	〃	〃	〃	〃	113800	15140	15210	0.114	0.151	14940	0.109	99.6
1050 V	〃	5 hours	〃	〃	113600	14930	15210	0.099	0.210	14800	0.091	98.7
〃	〃	〃	〃	1075° × 1 hr	118000	15140	15340	0.102	0.170	14930	0.095	99.5

3. 磁気特性

大気中溶解品と真空中溶解品との直流磁気特性の比較を行ない、さらに、真空溶解品の中で真空精錬時間を変化させた場合の磁気特性の変化する状態を調べた。強圧延した薄板を前記の如く、高さ 10 mm 内径 60 mm 外径 75 mm の巻鉄心に作成し、乾燥水素中で 1075°, 1090°, または 1100° で各 1 時間仕上焼鈍を行ない直流磁気特性を調べると Table 3 に示した結果となる。ここに Table 3 の値の

磁力も 0.11 Oe 以下になっている。真空精錬 3 時間のものは 1 時間 15 分のものと殆んど差は認められないが、5 時間行なうと 1100° × 1 時間の仕上水素焼鈍で Br/B_m は 98.7% もあるのに、保磁力は 0.091 Oe と低くなっており、 Br/B_m をさらに上げるために仕上焼鈍温度を下げ 1075° × 1 時間にしても Br/B_m が 99.5% あるに対し、保磁力は 0.095 Oe で、保磁力は左程大きくはならない。 Br/B_m が非常に大きい上に保磁力を 0.1 Oe 以下にするのは

かなりむづかしく、Table 3 の 1025 V よりも明らかな如く、保磁力を 0.1 Oe に下げるよう努力すると、 B_r/B_m は悪くなり実用にならない。これより真空精錬を 5 時間行つたものは、磁気特性の非常にすぐれたものが得られることを示している。

IV. 総 括

大気中で高周波誘導電気炉により溶解した場合と、真空中の高周波誘導電気炉により溶解した場合とで、機械的特性、磁気的特性に対する影響をみたが、この結果を次に総括すると

(1) 真空中で溶解を行うことにより、含有水素ガスが非常に減少する。

(2) 真空精錬を長時間行なうと、真空度および圧力上昇値は溶落後 2 時間を経過すると、炉の構成材料であるマグ

ネシヤの分解による酸素ガスによつて上つてくる。

(3) 大気中溶解したものに比し、真空中溶解を行つたものは強度や硬度がより高温まで、やや低下しないことその他は、圧延のままでも特に軟らかいということもなく、また再結晶温度が低いという結果も認められなかった。

(4) 真空溶解したものの保磁力は大気中溶解したものの保磁力よりかなり小さい値が得られた。

(5) 真空精錬時間が多いほど磁気特性は向上し、1 時間 15 分と 3 時間では大差ないが、20 分のものよりかなりよくなっている。しかし、5 時間行つたものは非常にすぐれた特性を示している。

おわりに本実験を御指導いただきました東京大学教授梶山正孝博士、東京大学講師牧野 昇博士を初め三菱電機株式会社世田谷製作所尾島学二所長、研究所材料研究室 室長山森末男博士、野口英男主任研究員に深く感謝いたします。