

氏名	齋藤達雄
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第72号
学位授与の日付	昭和39年6月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	方向性珪素鋼帯の再結晶におよぼす微量添加元素の影響

論文調査委員 (主査) 教授 高木秀夫 教授 山本常信 教授 可知祐次

論文内容の要旨

金属の2次再結晶の研究は学問上きわめて興味ある問題である。珪素鋼については優れた磁性材料を得る要請もあって、かなりよく研究されている。珪素鋼について2次再結晶の過程を述べると、強圧延後の高温焼鈍の過程で、温度が約600°Cになると、まず1次再結晶によって多数の微細(直径0.01~0.02mm)な結晶粒があらわれ、その後の温度上昇に対しては、比較的安定な状態を保って、余り成長しない。この段階では弱い集合組織をもっている。さらに温度を上げ900°C前後の温度になると、1次再結晶粒中の特定の少数($1/10^5 \sim 1/10^6$)の結晶粒が突然非常に早い速度で成長をはじめ。これが2次再結晶とよばれる現象で、出現した粗大粒はいずれも(110)[111]かそれに近い方位をもっており、周囲の1次再結晶粒を蚕食し、遂には直径数mmから数cmに達する巨大粒に成長し、磁氣的に優れた方向性を示すようになる。

さて、2次再結晶を完全に行なわしめるためには、2次再結晶粒による1次再結晶粒の蚕食速度の大きいことが必要であり、さらにそのためには、1次再結晶粒の成長を高温に至るまで抑制することが必須の条件である。

金属固溶体中では、ある種の溶質原子が溶媒金属の結晶粒界に集積しやすいということはよく知られている。著者は、珪素鋼の場合にも、溶質原子と結晶粒界との相互作用によって、効果的に1次再結晶粒の成長が抑制され、2次再結晶粒の成長が助長されると考えて、溶質原子として0.005~0.1at%の微量の約20種の元素を採りあげ、その効果を試み、考察を加えたのである。溶媒金属の基準組織は3.25wt% Si, 0.08wt% Mnの珪素鋼で純度を高めており、不純物元素としてのC, N, O, Sは0.002ないし0.004wt%以下にしている。

主論文第1部では1次再結晶粒の成長速度に及ぼす微量添加元素の影響についての研究である。強圧延後乾燥水素気流中で、焼鈍の温度と時間を種々に変えて恒温加熱を行ない、1次再結晶粒の平均半径を測定し、Turnbullの絶対反応速度理論を応用して粒界移動の活性化の自由エネルギーを求めている。微量

添加元素の種類および量により、その活性化の自由エネルギーが変わり、鉄原子の結晶内自己拡散の活性化エネルギーにほぼ等しい場合に抑制効果があることを見出している。1次再結晶粒の成長抑制に顕著な効果を示す添加元素は、Te, Pb, Nb, Ag, Au, Se, Ti, S, Ni であり、これらを 0.005~0.1 at % 添加することにより、粒界の移動速度を少なくとも $1/10$ 程度に低下せしめ、これに対し Mo, Cr, V, Al は抑制効果なく、Pt, Sn, Cu, P, B はかなり多量に添加した場合にのみその効果があらわれると述べている。添加元素の原子半径、原子価、非金属性、結晶構造をもとにして系統的に分類、考察し、それらの間には、 α -鉄に固溶し難いか、もしくは固溶するとしてもなんらかの制約を受ける性質上の共通点を見出している。

第2部は、方向性珪素鋼帯の2次再結晶に及ぼす微量添加元素の影響についての研究である。方向性を確かめるためにX線による極点図および磁化回転力の測定により調べている。2次再結晶を完全に行ない、磁性の向上に著しい効果を示す添加元素は Pb, Sb, Nb, Ag, Te, Se, S であり、それほど顕著でないが、その兆の認められる添加元素は Au, Sn, Ti, B であって、第1部に述べた1次再結晶粒の抑制に効果のある添加元素と大体一致していることを認めている。X線の結果では、(110)面〔001〕軸とも Goss 方位からの偏寄角度は30%以内に全部入っており、 5° ~ 10° 範囲内にあるものが40%をしめていることを見出している。2次再結晶はその萌芽生成の頻度と成長速度が問題となるが、萌芽生成の潜伏期を測定し、1次再結晶粒の平均半径と関連のあることを見出し、萌芽生成の活性化エネルギーを求めている。2次再結晶の成長は1次再結晶粒を蚕食することによって行なわれており、絶対反応速度理論を用いて、2次再結晶成長の活性化の自由エネルギーを求め、 900°C において約 30 kcal/mol の値を得ている。鉄原子の自己拡散の活性化の自由エネルギーと比較し、かなり小さいことから、2次再結晶粒界では、鉄原子の配列が1次再結晶粒相互間の粒界ほどには稠密でないと推論し、また、特定の集合組織をもつ1次再結晶粒の中で偏寄角度がとくに大きい結晶を萌芽として発生することを推察している。

参考論文その1は、CO-CO₂ 混合ガスによる炭素鋼の脱炭焼鈍に関するもので、混合ガスと鋼中炭素の平衡反応に速度論的取り扱いを試みたものである。その2は、アルミ鋼の2次再結晶に及ぼす微量の銀の影響を、その3は、ゲルマニウム鋼の2次再結晶に及ぼす微量の S, Se, Ag の影響を調べたもので、ともに主論文の結論を支持するものである。

論文審査の結果の要旨

強圧延、高温焼鈍による金属の2次再結晶の問題は近年詳細に研究されているが、まだ十分解明されていない。2次再結晶によって得られる集合組織の主方位の生成機構は興味ある問題であるが、2次再結晶を完全に行なわしめ、かつ主方位からの偏寄角度をできるだけ小さくすることも重要な問題である。著者は珪素鋼について後者の問題をとりあげ、微量添加元素の影響を研究したものである。この方面の研究はこれまでいくつか研究されている。意識的に微量添加されたものとして、窒素・硫黄・酸素などが良い結果を示すことが発表されている。これらの元素はそれぞれ窒化物・硫化物・酸化物として鋼中に析出し、分散相を形成し、1次再結晶粒の成長抑制と2次再結晶粒の成長促進の効果を生ずるといのである。著者はこれに対し、金属固溶体中では、ある種の溶質原子が溶媒金属の結晶粒界に集積しやすいという事実

に着目し、珪素鋼にもある特定の元素を適量添加すれば、その2次再結晶の過程でこれら溶質原子と結晶粒界との相互作用によって、効果的に1次再結晶粒の成長が抑制され、2次再結晶粒の成長が助長されると考えて研究を行なったのである。珪素鋼は一定の基準組成のものを用い、精錬により純度を上げている。添加元素としては0.005~0.1 at %の微量の約20種である。

主論文第1部では1次再結晶粒の成長速度に及ぼす微量添加元素の影響を取り扱い、その成長抑制に顕著な効果を示すもの、0.1 at %より量をいくらか増加すれば抑制効果があらわれるもの、その効果のみられないものを区別し、1次再結晶粒の成長速度を測定し、Turnbullの絶対反応速度理論を適用して粒界移動の活性化の自由エネルギーを求めている。その結果その活性化の自由エネルギーが鉄原子の結晶自己拡散の活性化エネルギーより小さい場合は抑制効果なく、ほぼ等しい場合に抑制効果があることを見出し、添加元素の原子半径、原子価、非金属性、結晶構造等を考察し、抑制効果のある場合は添加元素原子が粒界欠陥に嵌入して粒界のエネルギー状態を結晶内部のそれに近づかしていると結論している。

第2部は、2次再結晶に及ぼす微量添加元素の影響を取り扱い、2次再結晶の主方位が(110)[001]であり、その偏角が小さい場合に、微量添加元素が1次再結晶粒の成長抑制効果の顕著であったものと大体一致していることを認めている。このことは1次再結晶粒が微細な粒のまま抑制されており、2次再結晶粒に蚕食され易いことを意味する。絶対反応速度理論を適用して2次再結晶粒成長の活性化自由エネルギーを求め、この値が、鉄原子の自己拡散の活性化エネルギーや1次再結晶粒成長のそれと比較し、かなり小さいことから、2次再結晶粒が、特定の集合組織をもつ1次再結晶粒の中で偏角がとくに大きい結晶を萌芽として発生することを推察している。

参考論文その1は、CO-CO₂混合ガスによる炭素鋼の脱炭焼鈍に関するもので、混合ガスと鋼中炭素の平衡反応を速度論的取り扱いを試みたものであり、その2およびその3は、アルミ鋼やゲルマニウム鋼の2次再結晶に及ぼす微量の銀等の添加の影響を調べたものであり、いずれも優れた労作である。

要するに、著者斎藤達雄は方向性珪素鋼の再結晶に及ぼす微量添加元素の影響を詳しく研究し、1次および2次再結晶粒成長の機構を解明し、この研究分野に種々の新知見を加えたのであって、寄与貢献するところが少なくない。主論文および参考論文を通じ、著者が金属物理学、物理化学について豊富な知識と優れた研究能力とをもっていることが認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。