

© 1991 ISIJ

論 文

一回冷間圧延法一方向性電磁鋼板の
二次再結晶に及ぼす Si 含有量の影響

中島正三郎*・高嶋 邦秀*・原勢 二郎*

Effect of Si Concentration on Secondary Recrystallization of Grain
Oriented Electrical Steel Produced by Single Stage Cold Rolling Process

Shozaburo NAKASHIMA, Kunihide TAKASHIMA and Jiro HARASE

Synopsis:

A study has been made on the effect of the Si concentration on the secondary recrystallization of the grain oriented electrical steel produced by the single stage cold rolling process by use of MnS and AlN as inhibitors.

(1) In case of the Si increase from 3.0 to 3.3 mass%, the secondary recrystallization temperature is shifted to higher under constant heating rate. In case of the Si increase to 3.7 mass%, no secondary recrystallization occurs.

(2) The phenomena mentioned above are supposed to owe to the less intensity of (110) oriented primary grains and the larger primary grain size and the less effective inhibitors in case of the increased Si concentration.

Key words: single stage cold rolling process; electrical steel; grain oriented Si steel; secondary recrystallization; Si content.

1. 緒 言

一方向性電磁鋼板は、主としてトランスの鉄芯材料として用いられ、磁化特性が優れていること、鉄損が低いことが重要である。鉄に Si を含有させると固有抵抗が増大し、鉄損が低下する¹⁾。また、鉄の単結晶では、[001]軸方向で最も磁化されやすい²⁾。通常、一方向性電磁鋼板は、Si 約 3 mass% を含有し³⁾、二次再結晶により、圧延面に (110) 面を、圧延方向に [001] 軸を揃えた、いわゆる Goss 組織⁴⁾⁵⁾ とすることにより製造される。

二次再結晶を損なうことなく一方向性電磁鋼板の Si 含有量を増加できれば、低鉄損化が期待できる。一方向性電磁鋼板において、Si 含有量を増加した場合の二次再結晶に及ぼす影響については、これまでに一、二報告されているが⁶⁾⁷⁾、必ずしも十分には明らかにされていない。

本研究の目的は、MnS 及び AlN を主インヒビターとして活用する一回冷延圧延一方向性電磁鋼板⁸⁾ に関し、Si 含有量を増加した場合の二次再結晶に及ぼす影響に

ついて、その現象とメカニズムを明らかにすることである。

2. 実 験 方 法

Mn:0.075, S:0.025, Sol. Al:0.026, N:0.009 mass% を共通に含有し、(a) Si:3.0, C:0.05 mass%, (b) Si:3.3, C:0.08 mass%, (c) Si:3.7, C:0.10 mass% を含有する三種類の鋼を真空溶解した。α/γ 比率が組織及び MnS, AlN 等析出物に及ぼす影響をできるだけ避けるため、1150°C における α/γ 比率が一定となるよう、SATO のデータ (Fig. 27, Fig. 28)⁹⁾ を用いて、Si 含有量に応じ C 含有量を調整した。Table 1 に示す実験条件で各工程を処理した。処理後、磁化力 800 A/m における磁束密度 (B_8 : T) を測定した。

脱炭焼鈍後、仕上焼鈍昇温過程及び仕上焼鈍後の試料について、適宜、組織、集合組織、析出物及び成分を調査した。

マクロ組織は、表面の酸化膜を酸洗で除去して観察した。

平成 2 年 9 月 17 日受付 (Received Sep. 17, 1990)

* 新日本製鉄(株)電磁鋼研究センター (Electrical Steel Research Lab., Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yahatahigashi-ku Kitakyushu 805)

Table 1. Experimental procedures.

- (1) Melting : 300 kg vacuum furnace $\rightarrow$ 50 kg ingots
- (2) Slab making : 1 250°C $\times$ 60 min $\rightarrow$ 40 mm t
- (3) Hot rolling : 1 350°C $\times$ 90 min $\rightarrow$ 2.3 mm t
- (4) Hot band annealing : 1 125°C $\times$ 120 s $\rightarrow$ Air cool to 900°C
 $\rightarrow$ 100°C water quench
- (5) Cold rolling : 2.3 $\rightarrow$ 0.285 mm t
Aging : 250°C $\times$ 10 min $\times$ 5 times (1.6, 1.2, 0.8, 0.6, 0.4) mm t
- (6) Decarburizing annealing : 75 vol% H₂ + 25 vol% N₂
Dew point 66°C, 850°C $\times$ 210 s
- (7) MgO coating : 95 mass% MgO + 5 mass% TiO₂
- (8) Final annealing : <Heating> 75 vol% H₂ + 25 vol% N₂, 15°C/h
<Soaking> H₂, 1 200°C $\times$ 20 h
- (9) Sizing for SST : $\rightarrow$ 60 mm w $\times$ 300 mm l
- (10) Stress relief annealing : 850°C $\times$ 4 h

ミクロ組織は、板面に垂直で圧延方向に平行な面 (L 断面) を光学顕微鏡で観察した。平均粒径は、 L 断面の板厚方向につき線分法で求めた。

集合組織は、板厚中心層の (200) 極点図及び板厚各層の板面平行面における主要面の極密度を測定して調べた。

MnS の含有量は、試料を定電位電解法により溶解し、濾過し、残さを HCl と NH_4OH の混合溶液で溶解し、濾過し、濾過液の Mn 含有量を ICP 法で定量して求めた。

AlN の含有量は、試料をヨウ素メタノール溶液で溶解し、濾過し、残さを NaOH 溶液で溶解し、濾過し、濾過液の Al 含有量を ICP 法で定量して求めた。

析出物の分散状況は、板厚中心層の板面平行面につき地金を Selective Potentiostatic Etching by Electrolytic Dissolution Method (SPEED 法) により電解し、析出物をレプリカにとり、透過電顕で観察した。

脱炭焼鈍後の表面層の成分は、グロー放電発光分析法 (GDS 法) により分析した。

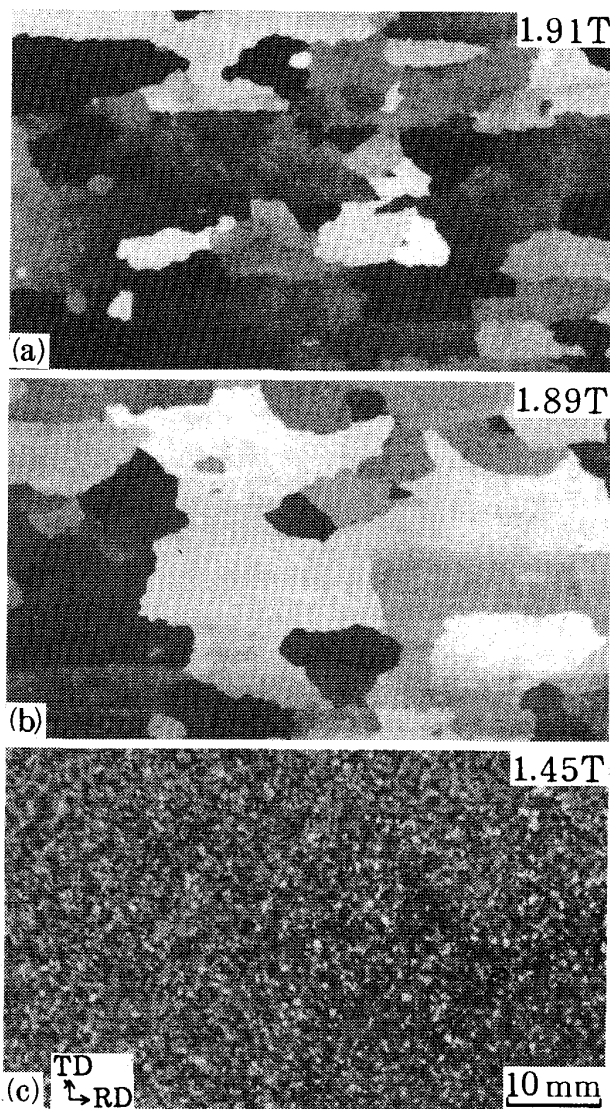
3. 実験結果

3.1 仕上焼鈍後のマクロ組織

Photo. 1 に仕上焼鈍後のマクロ組織を示し、 B_8 を付記する。Si 3.0 mass%, Si 3.3 mass% では完全に二次再結晶しているが、Si 3.7 mass% では全く二次再結晶していない。二次再結晶していない Si 3.7 mass% では、 B_8 が著しく低い。

3.2 仕上焼鈍昇温過程のマクロ組織

Photo. 2 に仕上焼鈍昇温過程のマクロ組織を示す。三者とも 925°C では全く二次再結晶組織は認められない。Si 3.0 mass% では、950°C で約 90 vol%, 975°C でほぼ 100% 二次再結晶組織になっている。Si 3.3 mass% では、950°C で約 5 vol%, 975°C で約 50 vol% 二次再結晶組織になっている。Si 3.7 mass% では、975°C でも全く二次再結晶組織は認められない。



(a) Si 3.0 mass% (b) Si 3.3 mass% (c) Si 3.7 mass%

1.91 T etc. : Induction B₈

Photo. 1. Macro structure after final annealing.

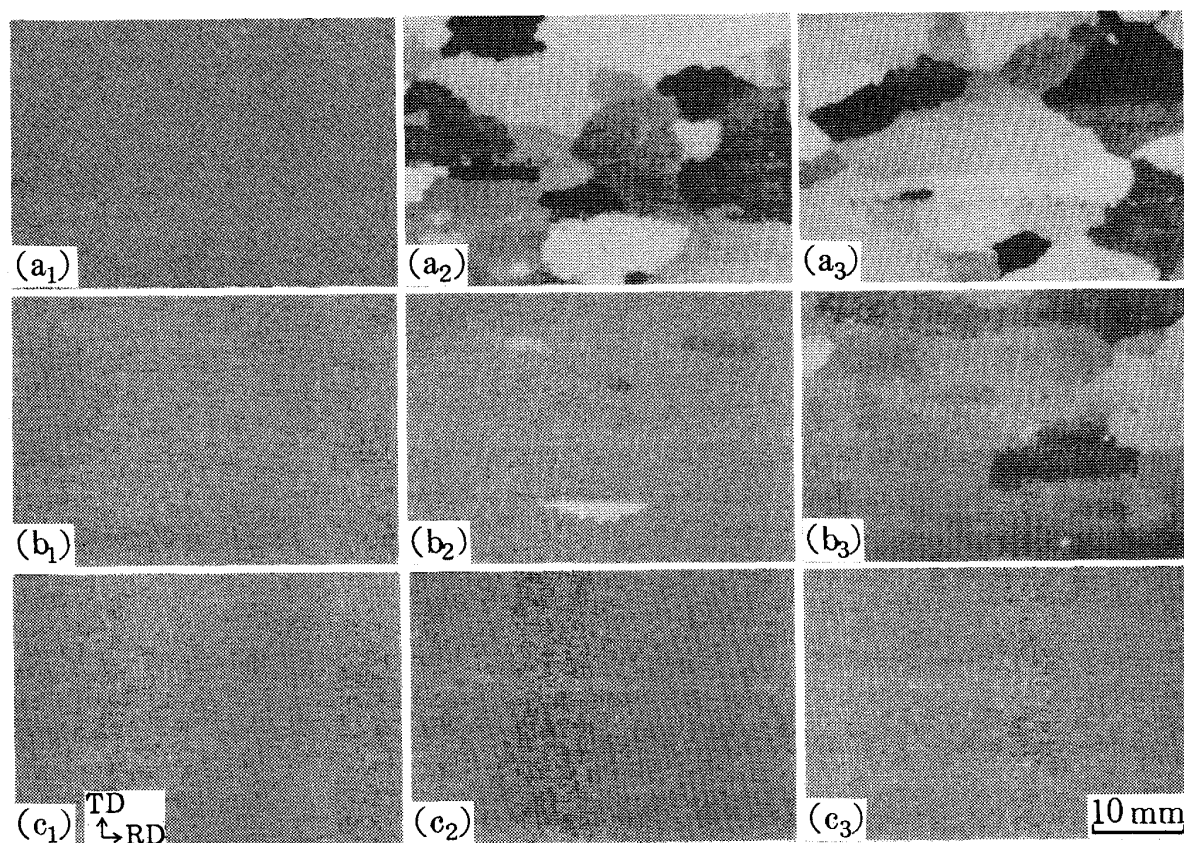
3.3 脱炭焼鈍後の集合組織

Fig. 1 に脱炭焼鈍後の板厚中心層における (200) 極点図を示す。主方位は $\{111\} \langle 112 \rangle$ の近傍及び $\{100\} \langle 012 \rangle$ の近傍にあり¹⁰⁾、Si 含有量による差異ははっきりしない。

Fig. 2 に脱炭焼鈍後の板厚各層における主要面の極密度を示す。高 Si ほど板厚各層とも (110) が少なく、(111) が多い。

3.4 脱炭焼鈍後及び仕上焼鈍昇温過程の平均粒径

Fig. 3 に脱炭焼鈍後及び仕上焼鈍昇温過程における一次再結晶の平均粒径を示す。Fig. 3 より明らかなように、全般に平均粒径は脱炭焼鈍後から仕上焼鈍昇温過程にかけて大きくなっている。また、高 Si ほど平均粒径は大きい。



(a₁) Si 3.0 mass%, 925°C (a₂) Si 3.0 mass%, 950°C (a₃) Si 3.0 mass%, 975°C (b₁) Si 3.3 mass%, 925°C (b₂) Si 3.3 mass%, 950°C (b₃) Si 3.3 mass%, 975°C (c₁) Si 3.7 mass%, 925°C (c₂) Si 3.7 mass%, 950°C (c₃) Si 3.7 mass%, 975°C

Photo. 2. Progress of secondary recrystallization on heating of final annealing.

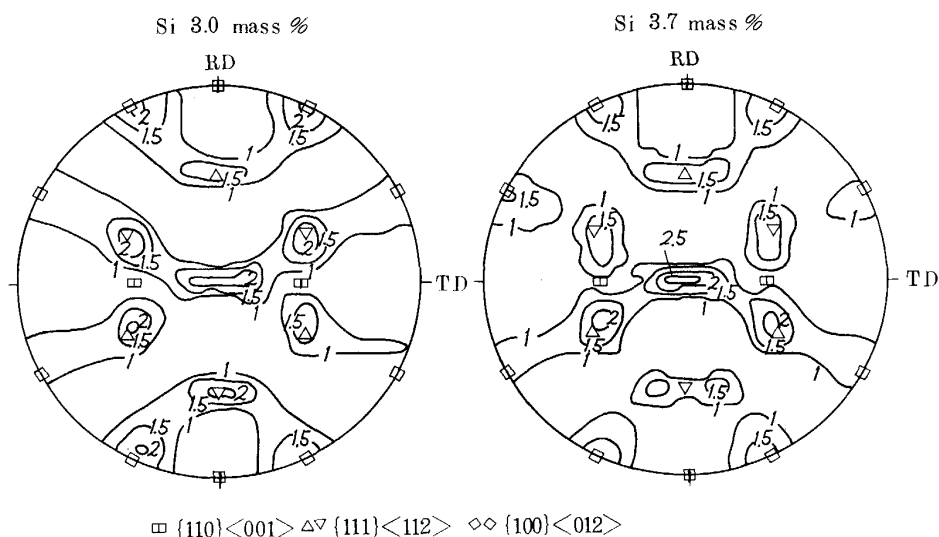


Fig. 1. (200) pole figure after decarburizing annealing (center layer).

3.5 析出物

Fig. 4 に脱炭焼鈍後及び仕上焼鈍昇温過程における MnS 及び AlN の含有量を示す。

MnS 含有量：

全般に、脱炭焼鈍後にくらべ仕上焼鈍昇温過程にかけ

てやや増加する傾向が認められる。また、高 Si の方がやや少ない。

AlN 含有量：

全般に、脱炭焼鈍後にくらべ仕上焼鈍昇温過程初期に増加し、その後やや減少する傾向が認められる。また、

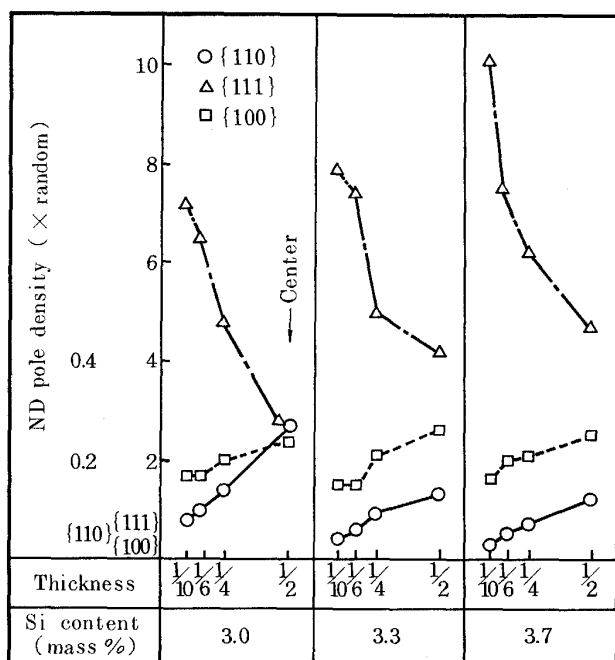


Fig. 2. Pole density after decarburizing annealing.

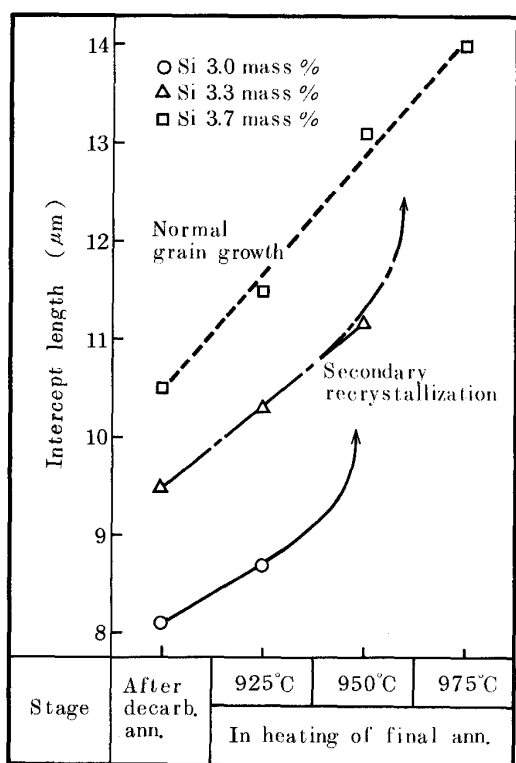


Fig. 3. Size of primary grains.

高 Si の方が全般に少なく、仕上焼鈍昇温過程でその差が大きい。

Photo. 3 に脱炭焼鈍後の析出物分散状況の観察例を示す。高 Si の方が析出物の分散が粗い傾向が認められ

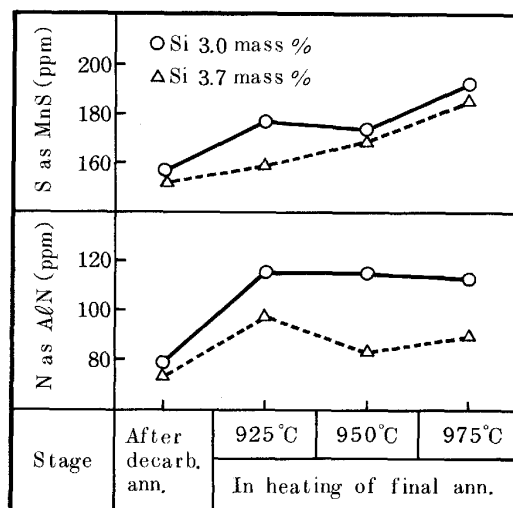


Fig. 4. MnS and AlN contents in each stage.

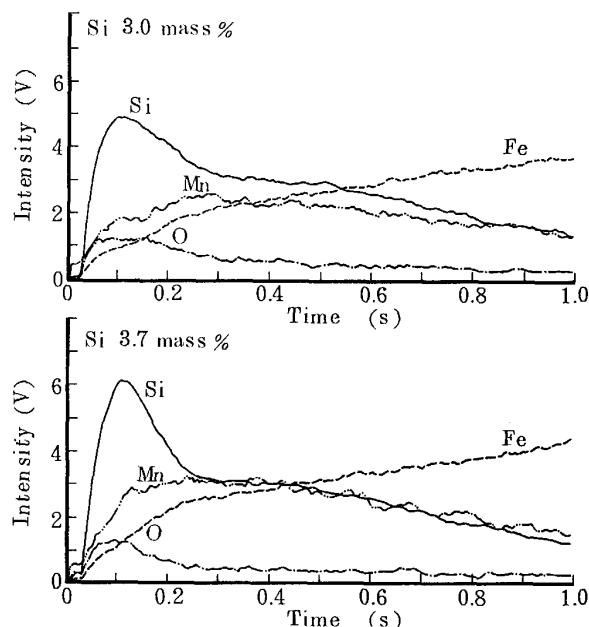


Fig. 5. GDS profile of surface layer after decarburizing annealing.

る。

3.6 脱炭焼鈍後の表面層の成分

Fig. 5 に脱炭焼鈍後の表面層の GDS 法による成分分析結果を示す。スパッタリング速度を約 300 Å/s とすると¹¹⁾、最表面から内部約 30 Å の位置に Si 及び O のピークが、約 100 Å の位置に Mn のピークが認められる。高 Si の方が Si 及び Mn のピーク値が高い。

4. 考 察

本実験では、Si 含有量を 3.0 mass% から 3.3 mass% まで増加すると二次再結晶の開始と進行が遅れ、更に

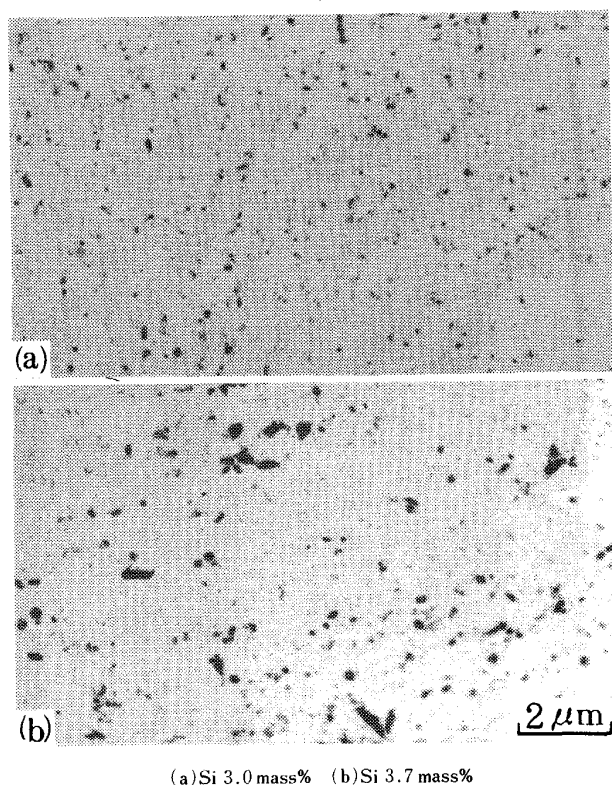


Photo. 3. Dispersion of precipitates after decarburizing annealing ($\frac{1}{2} \times$ thickness).

Si 3.7 mass% まで増加すると二次再結晶が起こらなかった。一方向性電磁鋼板の二次再結晶に影響を及ぼす要因として、一次再結晶の集合組織¹²⁾、粒径分布¹²⁾及びインヒビター¹³⁾が重要である。一次再結晶マトリックス中の Goss 方位粒のうち、周囲粒との方位関係と粒径関係及びインヒビターの点で粒成長に最も有利な粒 (Goss 核) が粒成長して粗大な Goss 方位二次再結晶粒となる。このような Goss 核の存在確率は極めて低く、本実験の場合、数百万～数千万個の一次再結晶粒に対し一個の割合である。以下に、これらの点について本実験結果に基づき考察する。

4.1 一次再結晶の集合組織

(200) 極点図によれば脱炭焼鈍後の主方位は $\{111\} \langle 112 \rangle$ の近傍にあり、Goss 方位はマイナーである。Si 含有量による差異ははっきりしない (Fig. 1)。しかし、極密度では、脱炭焼鈍後の板厚各層において高 Si ほど (110) が少なく、(111) が多い傾向が認められる (Fig. 2)。(110) が少ない場合 Goss 方位粒も少ないと仮定すれば、高 Si 化により上記のような Goss 核の存在確率が低くなり、Goss 方位粒の成長による二次再結晶は起こりにくくなると考えられる。 $\{111\} \langle 112 \rangle$ は Goss 方位と TD 軸まわりに約 35° の回転関係にあり、BRANDON の対応方位 $\Sigma 9^{14)}$ に近く、Goss 方位粒に食われやすい

と考えられる。(111) が多い場合 $\{111\} \langle 112 \rangle$ も多いと仮定すれば、高 Si 化により Goss 方位粒に食われやすい粒が増し二次再結晶が起こりやすくなるはずであるが、実際には、高 Si 化により二次再結晶は起こりにくくなった。従って、 $\{111\} \langle 112 \rangle$ の増加は二次再結晶容易化の支配的役割を果たさなかったと考えられる。Goss 方位の二次再結晶には、 $\{110\} \langle 001 \rangle$ 及び $\{111\} \langle 112 \rangle$ の両方が重要と考え¹⁵⁾、(110) 面極密度と (111) 面極密度の積の板厚方向平均値を計算すると、Si 3.0 mass% で 0.66, Si 3.3 mass% で 0.44, Si 3.7 mass% で 0.40 となるが、この値からは 3.3 mass% Si と 3.7 mass% Si の間の急激な変化は説明しにくい。なお、高 Si 化による一次再結晶集合組織の変化は、Si, C 含有量及びインヒビション効果等の違いによるものと考えられるが、そのメカニズムについては、今後の詳細な検討が必要である。

4.2 一次再結晶の粒径

高 Si 化により一次再結晶の粒径が大きくなる (Fig. 3)。

結晶粒の粒成長速度は

$$dR/dt = \alpha M \sigma (1/R_{cr} - 1/R \pm g/z \alpha)$$

R : 注目粒の半径, t : 時間, α : 定数, M : 易動度, σ : 粒界エネルギー, R_{cr} : 成長または消滅の臨界半径, g : 形状因子, z : Zener 因子

で表される¹⁶⁾。二次再結晶の核を注目粒とする。一次再結晶マトリックス粒の臨界半径は平均半径に近いと考えられる。本実験における一次再結晶マトリックス中の最大粒の半径は平均半径の 2.6 倍であった。二次再結晶の核は上記最大粒かそれに近い大径粒と考えられる。二次再結晶の進行過程においては二次再結晶粒は一次再結晶マトリックス粒にくらべ格段に大きくなる。上式から、一次再結晶の平均粒径が大きい場合、二次再結晶核の成長速度は遅くなることが示唆される。しかし、このことから二次再結晶が起こりにくくなることは簡単には説明できない。ただし、本実験においては、高 Si 化により二次再結晶が遅れたり、起こらなくなることと高 Si 化により一次再結晶の平均粒径が大きくなることが対応している。高 Si 化により一次再結晶の粒径が大きくなるのは、脱炭焼鈍後で MnS 及び AlN の含有量が少なく (Fig. 4) かつ析出物の分散が粗い (Photo. 3) ことから、一次再結晶粒成長時のインヒビション効果が弱かったためと推定される。

4.3 インヒビター

一方向性電磁鋼板の二次再結晶は、インヒビターがマトリックスの粒成長を抑えるなかで Goss 核が優先的に

粒成長することにより達成される。微小析出物の粒成長抑止力は

$$(3/4)\sigma\rho/r$$

σ : 界面張力, ρ : 析出物の体積分率, r : 析出物の平均半径¹⁷⁾

で表される。すなわち、析出物の体積分率が小さく、平均半径が大きい場合、粒成長抑止力は小さい。

高 Si 化により、脱炭焼鈍後及び仕上焼鈍昇温過程で MnS 及び AlN の含有量が減少している (Fig. 4)。含有量の減少により体積分率が減少すると仮定すれば、高 Si 化によりインヒビション効果が弱まると考えられる。高 Si 化による MnS 含有量及び脱炭焼鈍後の AlN 含有量の減少については、今後の詳細な検討が必要である。高 Si 化により仕上焼鈍昇温過程初期における AlN 含有量の増加量が減少する理由は、高 Si 化により脱炭焼鈍後の表面層の Si 濃縮層の Si 濃度が増し (Fig. 5)、これにより外部雰囲気に対するシール性が増し、仕上焼鈍昇温過程における含 N₂ 雰囲気からの N の侵入が抑えられ、新たな AlN の形成が少なかったためと考えられる。

高 Si 化により脱炭焼鈍後の析出物の分散が粗くなる (Photo. 3)。これは、高 Si 化によりインヒビション効果が弱くなることを意味する。高 Si 化により析出物の分散が粗くなる理由については、今後の詳細な検討が必要である。

インヒビション効果が弱い場合、マトリックス粒に対する Goss 核の成長優先性が減退し、二次再結晶が起こりにくくなると考えられる。すなわち、高 Si 化により二次再結晶が遅れたり、起こらなくなることは、MnS, AlN の含有量及び析出物の分散状況から ZENER¹⁷⁾ の考えに従えば理解できる。

以上、高 Si 化に伴い二次再結晶が起こりにくくなる原因について考察した。しかし、各要因の影響度や二次再結晶発現の臨界条件については今後の詳細な検討が必要である。

5. 結 言

MnS と AlN をインヒビターとして活用する一回冷間圧延法一方向性電磁鋼板について、Si 含有量の二次再結晶挙動に及ぼす影響について調査し、次の結論を得た。

(1) Si 含有量を 3.0 mass% から 3.3 mass% まで増加すると二次再結晶の開始と進行が遅れ、更に 3.7 mass% まで増加すると二次再結晶が起こらなくなる。

(2) この原因として、高 Si 化にともなう一次再結晶の (110) 面極密度の減少、一次再結晶の平均粒径の増大及びインヒビション効果の減退が考えられる。

(3) これらの要因のおおのの影響度及び二次再結晶発現の臨界条件については今後の詳細な検討が必要である。

文 献

- 1) E. GÜMLICH: Wiss. Abhandl. Physik-tech. Reinsanstadt., **4** (1918), p. 267
- 2) K. HONDA and S. KAYA: Sci. Rept. Tohoku Univ., **15** (1926), p. 721
- 3) 成田賢仁: 日本金属学会会報, **18** (1979), p. 8
- 4) N. P. Goss: U. S. Patent, 1, 965, 559 (1934)
- 5) R. M. BOZORTH: ASM, **23** (1935), p. 1107
- 6) S. NAKASHIMA, K. TAKASHIMA, K. KUROKI and M. HARADA: IEEE Trans. Mag., **18** (1982), p. 1511
- 7) 中島正三郎, 和田敏哉, 黒木克郎, 岩山健三: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 285
- 8) 田口 悟, 坂倉 昭, 高島弘教: 特公昭 40-15644
- 9) T. SATO: Tech. Rept. Tohoku Univ., **9** (1930), p. 515
- 10) J. W. FLOWERS and A. J. HECKLER: IEEE Trans. Mag., **12** (1976), p. 846
- 11) 滝本憲一, 山崎修一, 大坪孝至: 日本金属学会講演概要 (1986 年 4 月), p. 398
- 12) C. G. DUNN: Acta Metall., **1** (1953), p. 163
- 13) J. E. MAY and D. TURNBULL: Trans. Metall. Soc. AIME, **212** (1958), p. 769
- 14) D. G. BRANDON, B. RALPH, S. RANGANATHAN and M. S. WALD: Acta Metall., **12** (1964), p. 813
- 15) M. SHINOZAKI, I. MATOBA, T. KAN and T. GOTOH: Trans. Jpn. Inst. Met., **19** (1978), p. 85
- 16) M. HILLERT: Acta Metall., **13** (1965), p. 227
- 17) C. ZENER QUOTED by C. S. SMITH: Trans. Metall. Soc. AIME, **175** (1948), p. 15