

薄珪素鋼板の含有不純物と三次再結晶挙動

石山和志 荒井賢一
本田 崇[†] 中野正基^{††}

東北大学電気通信研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 1 (1993), pp. 114-118

Effect of Impurities on Tertiary Recrystallization in Thin 3% Silicon Steel Sheets

Kazushi Ishiyama, Ken Ichi Arai,
Takashi Honda and Masaki Nakano

Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, Sendai

It is well known that very thin ($<100\ \mu\text{m}$) grain oriented silicon steel sheets having lower iron losses than iron-based amorphous materials can be made by using tertiary recrystallization. In this study, the relation between impurities and the tertiary recrystallization behavior was investigated.

The main findings are as follows:

- (1) The tertiary grain growth of the samples with less impurities is observed on annealing at a lower temperature and for a shorter time than that of the sample without purification. It was shown that Cu is the dominant element for the inhibition of tertiary recrystallization.
- (2) Using the sample having less Cu content, the tertiary recrystallization is observed by annealing in hydrogen atmosphere.
- (3) With decreasing content of impurities, the size of a tertiary grain becomes smaller. But the preferred grain orientation of (110)[001] is not changed with the amount of impurities.

(Received March 19, 1992)

Keywords: (110)[001] grain texture, surface energy, pre-annealing, copper, boundary energy

I. 緒 言

(110)[001]組織を有する珪素鋼板に対し、その[001]方向への冷間圧延と熱処理を行うことにより、圧延前と同じ(110)[001]組織が再結晶するという極めて特異な性質が知られており、従来よりこの(110)[001]再結晶組織の出現機構に関して様々の検討が行われてきた⁽¹⁾。また、高温での熱処理により二次再結晶が起こり、それとともに組織は(210), (111)等へ変化することが知られている⁽²⁾。

近年筆者らは、(110)[001]組織を有する市販の方向性珪素鋼板に冷間圧延と真空中の熱処理を加え、二次再結晶が完了した後に、表面エネルギーを駆動力とする(110)結晶粒の選択的成長が起こることを見いだした⁽³⁾⁽⁴⁾。これまでに、二次再結晶完了後に起こる組織変化を伴う結晶粒成長は、Walterら⁽⁵⁾やMee⁽⁶⁾により検討されている。それによれば二次再結晶の完了した試料を真空中で熱処理することで二次再結晶組織中におおむね存在する(110)方位結晶粒を表面エネルギーを駆動力として選択的に成長させ得るとしてあり、これを三次再結晶(tertiary recrystallization)と呼んでいる。我々の実験においても、二次再結晶組織中の微弱方位である(110)方位結晶粒を表面エ

ネルギーを駆動力として粒成長させることに関して一致していることから、我々の実験における(110)[001]方位結晶粒の選択的成長も、三次再結晶と呼ぶことにする。

一方、低鉄損化の要求される方向性珪素鋼板において、従来より板厚を減少させることによる鉄損低減化は予測されていた⁽⁷⁾⁽⁸⁾が、現在市販されている方向性珪素鋼板の(110)[001]組織形成に用いられるインヒビター含有下での二次再結晶を利用した方法では、板厚の減少により(110)[001]方位結晶粒の成長が不完全となり⁽⁹⁾、薄方向性珪素鋼板の実現は不可能であった。しかしながら、前述の三次再結晶を利用することで、板厚0.1 mm以下の薄珪素鋼板に極めて集積度の高い(110)[001]集合組織を持たせることができる、すなわち薄方向性珪素鋼板が実現できること、さらにその薄方向性珪素鋼板の鉄損値は鉄系アモルファス材料を凌ぐ低い値であること⁽⁴⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾が明らかになっている。そのため、この三次再結晶による薄方向性珪素鋼板の作製に関する検討は、新しい低損失磁性材料の開発の立場からも極めて興味深い。

三次再結晶粒成長の駆動力は表面エネルギーであり、試料が含有する不純物や焼鈍雰囲気によってその再結晶挙動は大きな影響を受けると考えられる。特に三次再結晶法において出発母材として使用している市販の高磁束密度方向性珪素鋼板には、作成時にインヒビターとして様々の元素が添加されており、それらが最終行程を経た後も残存していることが考えられること

[†] 東北大学大学院生、現在：(株)トーキン仙台研究所
^{††} 東北大学大学院生

から、三次再結晶粒成長挙動と不純物含有量との関係を明らかにすることは極めて重要である。

先に筆者らは不純物含有量の異なる方向性珪素鋼板に冷間圧延と焼鈍を施し、その再結晶集合組織の変化を調べ、二次再結晶集合組織が不純物含有量によって大きく異なることを明らかにした⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

本研究では、不純物含有量を制御した方向性珪素鋼板を用い、三次再結晶粒成長に対する不純物の影響を明確にし、三次再結晶粒成長を妨げている不純物元素の種類を明らかにするとともに、今まで 1473 K 以上の温度で 10.8 ks 以上の時間が必要とされてきた三次再結晶粒成長の焼鈍条件を、母材の高純度化によって、より低温短時間で起こさせることの可能性を試みたのでその結果を報告する。

II. 実験方法

本研究で使用した母材は、新日本製鉄製の高磁束密度方向性珪素鋼板(Z-6H 相当)である。表面の絶縁兼張力付加被膜は酸洗によって除去した。酸洗後の板厚は、約 280 μm であった。

Table 1 に、この母材の組成および主な含有不純物元素とその含有量を示す。元素分析は、ICP 法、赤外吸収法、比色法等を元素に応じて用いた。この母材中に含まれる不純物は、抵抗加熱炉中で 1×10^{-3} Pa の真空中での高温焼鈍を母材に対して施すことにより除去した。以後この焼鈍を本論文では予備焼鈍(PRE-ANNEALING)と呼ぶことにする。後述するようにこの予備焼鈍の時間を変化させることにより不純物含有量の制御が可能である。続いてワークロール径 20 mm の 4 段圧延機で [001] 軸の集積している長手方向に所定の厚さまで冷間圧延した。圧延は 1 パスあたりの平均圧下率を 4~5% とし、圧延ロール面の潤滑は行わなかった。最後に三次再結晶を起こさせるための焼鈍を赤外線加熱炉を用いて行った。この焼鈍を先の予備焼鈍と区別するために、本論文では本焼鈍(MAIN ANNEALING)と呼ぶことにする。本焼鈍では雰囲気を 1×10^{-3} Pa の真空中または水素気流中とし、それぞれ昇温速度は 3 K/s, 1.5 K/s とした。この焼鈍での冷却速度は極めて速く、850 K 以上の温度領域では約 -10 K/s であった。

Table 1 Composition of specimen before pre-annealing.

10 ⁻⁴ mass%							mass%		
C	S	N	Al	Mn	Sn	Cu	P	Si	Fe
21	4	11	21	440	490	520	80	2.9	bal.

III. 実験結果

1. 不純物含有量と三次再結晶率の関係

Fig. 1 に 1473 K での予備焼鈍時間と、Mn, Sn, Cu の含有量との関係を示す。予備焼鈍前の不純物含有量は予備焼鈍時間が 0 s の位置に示されているが、18 ks の予備焼鈍によってその含有量は急減していることが了解される。72 ks の予備焼鈍を施した試料の 3 元素の含有量は 5×10^{-4} mass% 以下にまで

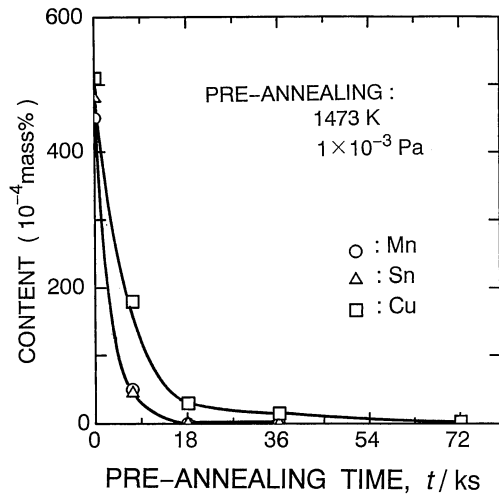


Fig. 1 Pre-annealing time dependence of Mn, Sn and Cu contents after pre-annealing. Samples were pre-annealed in a vacuum of 1×10^{-3} Pa at 1473 K.

Table 2 Composition of specimen after pre-annealing.

10 ⁻⁴ mass%							mass%		
C	S	N	Al	Mn	Sn	Cu	P	Si	Fe
13	1	4	7	<10	<10	<10	90	2.9	bal.

低下する。これら 3 元素の蒸気圧は 1473 K において 1~60 Pa 程度と Fe や Si の 1473 K での蒸気圧 10^{-2} Pa 程度と比べて高く、また 1473 K 付近での蒸発速度も Fe, Si は $10^{-5} \sim 10^{-6}$ kg m⁻² s⁻¹ 程度であるのに対し、Mn, Sn, Cu は $10^{-1} \sim 10^{-3}$ kg m⁻² s⁻¹ と大きいので、試料中から真空中へ蒸発し、その結果純化の効果が得られたものと考えられる。

72 ks の予備焼鈍を施した後の試料中の不純物含有量を **Table 2** に示す。Fig. 1 に示した 3 元素以外の元素は予備焼鈍による含有量の変化は小さかった。また、予備焼鈍の前後で結晶粒径、結晶配向性、磁気特性、珪素と鉄の組成比率には変化はなかった。

予備焼鈍温度を 1473 K とし、様々な時間の予備焼鈍を施した母材を厚さ 40 μm まで冷間圧延し、直径 10 mm の炉心管を用いて露点 223 K の水素を 6.67×10^{-5} m³/s の速度で流しながら 3.6 ks の間本焼鈍を施した。**Fig. 2** に、予備焼鈍時間と試料表面に占める三次再結晶粒(以降、三次粒と呼ぶ)の面積割合(以降本論文ではこれを三次再結晶率と定義する)との関係を示した。ここで、本焼鈍は 1373, 1423, または 1473 K の温度で 3.6 ks の間施した。予備焼鈍の時間が 7.2 ks 以内では、本焼鈍の温度を変化させても全く三次再結晶は起こらないが、予備焼鈍の時間を 18 ks とすると本焼鈍条件を温度 1473 K, 時間 3.6 ks とすることで、試料表面のほぼ 100% が三次粒で覆われた。予備焼鈍時間を 36 ks とすると 1423 K 以上の温度での本焼鈍で三次粒が試料全面を覆い、72 ks の予備焼鈍を施した試料では、水素気流中で 1373 K, 3.6 ks という本焼鈍条件でも三次粒が試料全面を覆うようになった。

予備焼鈍の時間が長いほど三次再結晶粒成長が促進されると

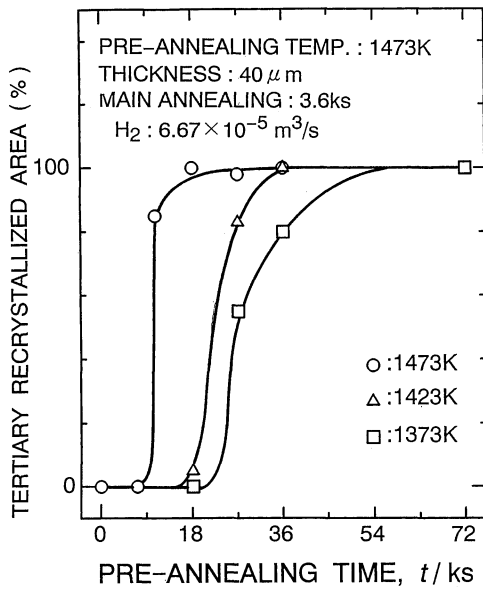


Fig. 2 Pre-annealing temperature dependence of tertiary recrystallized area after main annealing in hydrogen atmosphere. Pre-annealing atmosphere and temperature were a vacuum of 1×10^{-3} Pa and 1473 K. Main annealing temperatures were 1373, 1423 and 1473 K and main annealing time was 3.6 ks.

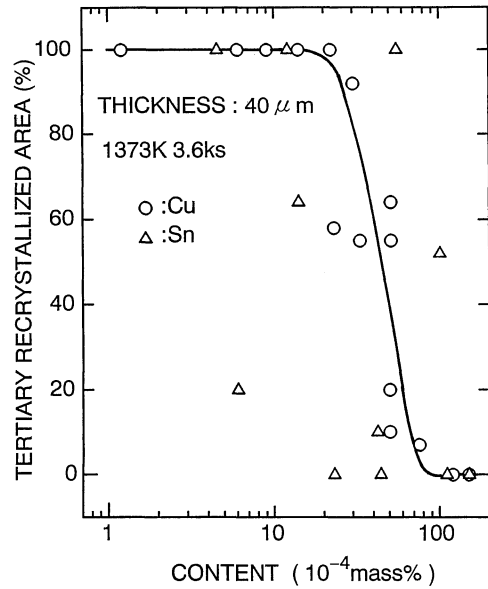


Fig. 3 Cu and Sn content dependence of tertiary recrystallized area after main annealing. Main annealing atmosphere was a vacuum of 1×10^{-3} Pa and main annealing temperature and time was 1373 K and 3.6 ks.

いう Fig. 2 の結果は、Fig. 1 の予備焼鈍による不純物の減少の様子と対応していることから、予備焼鈍によって急激に含有量が低下する Mn, Sn あるいは Cu のなかに三次再結晶の成長を妨げている要因があると考えられる。そこで三次再結晶の成長を妨げている元素の特定を試みた。

まず簡単な比較のため、Table 3 に示すように、本研究で用いた母材(ここでは A 試料と称する)と Mn の含有量が同一で Cu と Sn の含有量は極端に少なく、A 試料と同一の結晶配向性を有する方向性珪素鋼板(B 試料と称する)を用意した。これらを予備焼鈍せずに厚さ 40 μm まで冷間圧延し、 1×10^{-3} Pa の真空中で 1373 K で 3.6 ks の間本焼鈍した場合の三次再結晶率を測定した。その結果、A 試料では全く三次再結晶粒成長は起こらなかったが、B 試料では試料面の 68% が三次粒で覆われた。A 試料と B 試料の Mn の含有量が同じであることを考えると、この程度の含有量の Mn は三次粒の成長にほとんど影響しないと考えられる。さらに Cu 含有量は A 試料と同一であるが Mn 含有量が 7×10^{-4} mass% と極めて少ない試料(C 試料)に関しても同一の実験を行った結果、三次再結晶粒成長は観測されず、これからも Mn 含有量が三次再結晶粒成長

Table 3 Impurities content and tertiary recrystallized area of specimen A, B and C.

Sample (40 μm)	Content (10^{-4} mass%)			Area of tertiary recrystallization*
	Mn	Sn	Cu	
A	440	490	520	0%
B	440	15	50	68%
C	7	170	560	0%

* Annealed for 3.6 ks at 1373 K in a vacuum of 1×10^{-3} Pa.

に関与しないことが明らかとなった。

次に Cu と Sn の三次再結晶挙動への影響をより詳しく調べるために、予備焼鈍における真空度、温度等の条件を種々変化させることにより、様々な Cu と Sn の含有量をもつ方向性珪素鋼板を作成し、それを厚さ 40 μm まで冷間圧延し、 1×10^{-3} Pa の真空中で 1373 K, 3.6 ks の条件下で本焼鈍を施した。Fig. 3 に Cu と Sn のそれぞれの含有量に対する三次再結晶率を示す。この図より、Sn 量と三次再結晶率との間の相関は低いのに対して、Cu 量と三次再結晶率との間には明確な相関があることがわかる。 1×10^{-3} Pa の真空中で 1373 K, 3.6 ks という本焼鈍条件において三次再結晶粒成長、Cu 量が 1×10^{-2} mass% 以上では全く起こらないが、それ以下になると成長がはじまり、 2×10^{-3} mass% 以下ではすべての試料で全面を覆うようになる。以上のことから、今回用いた母材において三次再結晶の成長を妨げている主因は、母材に含有される Cu であると考えられる。

以上述べてきたように不純物の含有により三次粒成長が阻害されるが、その原因は不純物が粒界の易動度を低下させているか、または三次粒成長の駆動力を低下させているためであると考えられる。一般的に不純物が粒界に偏析するとその粒界の易動度が低下するといわれている。しかしながら本研究では、Cu の粒界偏析は認められず、それによる結晶粒成長の阻害効果は考えられない。これより、Cu は三次粒成長の駆動力である表面エネルギーに影響を与えているものと考えられる。

2. 不純物含有量による三次再結晶挙動の差異

Fig. 4 は、予備焼鈍を施さない高磁束密度方向性珪素鋼板を 60 μm まで冷間圧延し、1423 K および 1473 K で本焼鈍した試料の、三次再結晶粒成長過程における磁気特性の変化を本

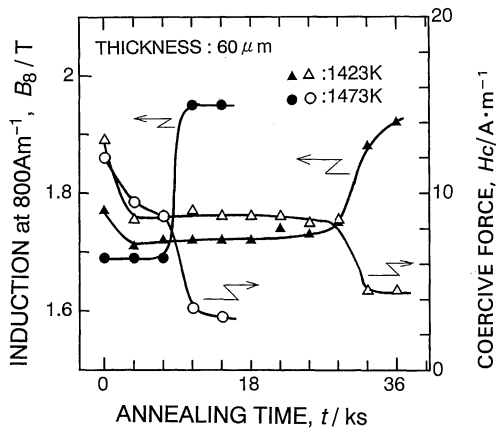


Fig. 4 Main annealing time dependence of B_8 and H_c after main annealing. Samples were cold-rolled to $60 \mu\text{m}$ without pre-annealing and were main-annealed at temperatures of 1423 and 1473 K.

焼鈍時間に対して示したものである。ここで、 B_8 は 800 A/m 印加時の磁束密度、 H_c は抗磁力を示し、焼鈍時間 0 s とは昇温完了後に保持時間を設けずに冷却したことを意味する。三次粒は (110)[001] 方位を有するため、その成長が始まると、 B_8 の向上および H_c の低下として磁気特性に表れる。この図から明らかなように試料の磁気特性は、1473 K では 7.2 ks、1423 K では 25.2 ks 程度の焼鈍時間内ではほとんど変化しないが、その後急激に特性が変化する。これは三次再結晶が、ある一定の潜伏期間の後に起こることを示している。この実験の結果から、この潜伏期間は、焼鈍温度が高いほど、また板厚が薄いほど短くなる傾向が明らかとなった。しかし、焼鈍温度を 1473 K 以下とした場合や水素雰囲気中での焼鈍では三次再結晶は極めて起こりにくくなる。

これに対して、不純物を除去した試料では、三次再結晶粒成長は極めて短時間で起こる。Fig. 5 に 1473 K、72 ks の予備焼鈍を施した高磁束密度方向性珪素鋼板を厚さ $60 \mu\text{m}$ まで冷間圧延した後、真空中で本焼鈍した試料の B_8 の本焼鈍時間依存性を示す。1423 K 以上では、600 s 以内に磁気特性はすでに

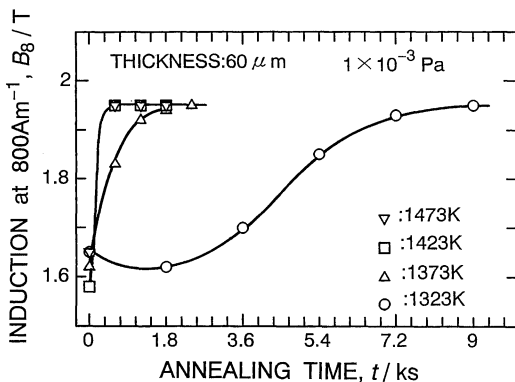


Fig. 5 Main annealing time dependence of B_8 . Samples were pre-annealed, cold-rolled to $60 \mu\text{m}$ and main-annealed at various temperatures.

一定値に達しており、Fig. 4 の場合に比べ極めて短時間で三次再結晶粒成長が完了することがわかる。しかも焼鈍温度を 1323 K まで低下させても三次再結晶粒成長が起こり、9 ks の本焼鈍時間ではほぼ試料全面が三次粒に覆われた。このことから、予備焼鈍により不純物を除去することで、より低温・短時間で三次粒成長が起こることが明らかとなった。

以上のような予備焼鈍の有無で三次粒の成長過程が大きく異なるという結果は、不純物が三次粒の成長を妨げているという前節の結果から説明できる。つまり、不純物を多く含有する試料において三次再結晶粒成長開始以前に存在した潜伏期間は、不純物が試料から十分除去されるための時間であり、三次再結晶粒成長は試料中に含有される不純物が除去された後に開始するものと考えられる。これまで 1423 K 以下の焼鈍温度や水素雰囲気中焼鈍で三次再結晶が起こりにくかった原因は、三次粒の成長を阻害する不純物を十分除去できなかったためと考えることができる。

Fig. 6 は、三次粒の平均粒径と板厚の関係を予備焼鈍の有無をパラメーターとして示したものである。板厚 $40 \sim 60 \mu\text{m}$ 付近で粒径が最小となる、すなわち三次粒の単位面積当たりの結晶粒数が最大となる傾向は同じであるが、いずれの板厚においても予備焼鈍を施した試料の三次粒径は予備焼鈍を施さない試料の三次粒径に比べて小さい。これは、予備焼鈍により不純物を除去した試料の二次再結晶粒中には (110)[001] 方位を有する結晶粒の頻度が多い⁽¹³⁾ ため、それを成長の核として成長する三次粒の総数が増加するためである。一般的に方向性珪素鋼板において、粒径が小さくなると方向性集積度が劣化することが知られているが、この試料においては、Fig. 5 における B_8 の値からも推測できるようにいずれの板厚でも集積度は極めて高い。

IV. 結 論

母材の高磁束密度方向性珪素鋼板の不純物含有量を種々変化

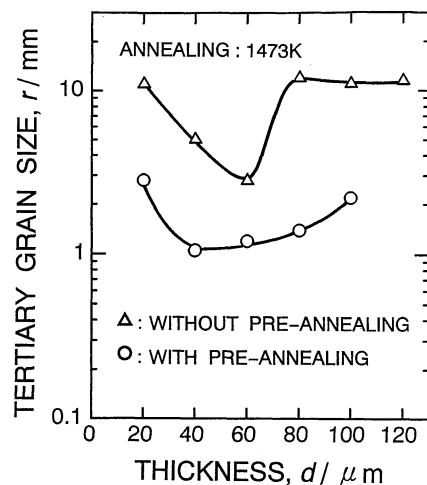


Fig. 6 Tertiary grain size of samples with and without pre-annealing having various thickness. Main annealing was carried out in a vacuum of $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ at 1473 K for 3.6 ks.

させ、三次再結晶粒成長との関連を調べることにより、以下に示すような結果が得られた。

(1) 母材中の不純物によって三次再結晶の成長が妨げられている。不純物の中でもそれぞれの含有量と三次再結晶率を比較することにより、特に Cu の影響が大きいと考えられる。

(2) 不純物(特に Cu)が極めて少ない母材を使用することで、三次再結晶粒を成長させるための焼鈍条件が大幅に改善できることがわかった。具体的には、真空中だけでなく水素中でも、低温かつ短時間での焼鈍で三次再結晶を成長させることができたことがわかった。

(3) 不純物除去処理を施した母材を用いることにより短時間で成長させた三次粒は、粒径が細くなるが、集積度は変化しなかった。

本研究を進めるにあたり、元素分析に御協力いただいた東北大学選鉱精練研究所、天満元昭氏に感謝します。また、様々な母材を御提供いただいた、新日本製鉄(株)技術開発本部鉄鋼研究所電磁材料研究部、野沢忠夫氏に感謝します。

文 献

- (1) 和田敏哉, 黒木克郎, 原勢二郎: 日本金属学会誌, **40** (1976), 1158.
- (2) C. G. Dunn: Acta Met., **1**(1953), 163.
- (3) K. I. Arai and K. Ishiyama: J. Appl. Phys., **64**(1988), 5352.
- (4) K. I. Arai, K. Ishiyama and H. Mogi: IEEE Trans. Magnetics., **25**(1989), 3439.
- (5) J. L. Walter and C. G. Dunn: Trans. Met. Soc. AIME, **215**(1959), 465.
- (6) P. B. Mee: Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968), 2155.
- (7) 西池氏裕, 松村 治, 伊藤 庸: 日本応用磁気学会誌, **12**(1988), 19.
- (8) 山口俊尚, 武田 薫: 日本応用磁気学会誌, **12**(1988), 14.
- (9) 原勢二郎, 清水 亮, 高橋延幸: 日本金属学会誌, **54**(1990), 381.
- (10) K. I. Arai, H. Mogi and K. Ishiyama: IEEE Trans. Magnetics., **26**(1990), 1966.
- (11) K. I. Arai, H. Satoh, S. Agatsuma and K. Ishiyama: IEEE Trans. Magnetics, **26**(1990), 1969.
- (12) K. Ishiyama, K. I. Arai and T. Honda: J. Appl. Phys., **70**(1991), 6262.
- (13) 石山和志, 荒井賢一, 本田 崇, 中野正基, 原勢二郎, 高橋延幸: 日本金属学会誌, **57**(1993), 108.