

# 薄珪素鋼板の三次再結晶粒成長挙動に 影響を与える諸因子

石山和志 荒井賢一  
本田 崇<sup>†</sup> 中野正基<sup>††</sup>

東北大学電気通信研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 1 (1993), pp. 119-124

## Factors Affecting Tertiary Recrystallization of Thin Silicon Steel Sheets

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

Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, Sendai

By using tertiary grain growth, thin grain oriented silicon steels having very low iron losses can be obtained. In this work, the effects of thickness of the samples, annealing temperature and atmosphere upon tertiary grain growth were observed.

The main findings were as follows.

(1) Before the beginning of tertiary grain growth, the grain growth behavior showed no differences between the grains having the (110) face and other faces. From this result, it was found that the motive force for grain growth before the beginning of tertiary grain growth was the boundary energy.

(2) Tertiary grains begin to grow after some induction period and grow at a constant rate. The higher the annealing temperature, the shorter becomes the induction period and the larger the growth rate of tertiary grains.

(3) In the samples having thinner thicknesses, the growth rate of tertiary grains becomes larger. One reason for the increase in motive force of tertiary grain growth is the increase in surface energy by the increase in area ratio between the surface and the grain boundary. Another reason is the increase in grain boundary energy because of the decrease in size of matrix grains around the growing tertiary grains.

(4) The growth rate of tertiary grain becomes smaller in the annealing atmosphere of low vacuum or hydrogen. This is due to the change in surface energy by the contamination of the sample surface.

(Received April 8, 1992)

**Keywords:** (110)[001] texture, surface energy, grain boundary energy, grain growth rate, atmosphere, induction period

### I. 緒 言

(110)[001]組織を有する珪素鋼板を、その[001]方向に冷間圧延し焼鈍した後の再結晶組織に関する従来の検討結果<sup>(1)-(3)</sup>によれば、一次再結晶により(110)[001]集合組織が形成されること、焼鈍温度の上昇とともに二次再結晶が起こること、そして二次再結晶粒成長とともに一次再結晶で形成された(110)[001]組織が崩れ(111), (210)等を主方位とする組織が形成されることが明らかになっている。

著者らはこれまでに、(110)[001]集合組織を有する方向性珪素鋼板に冷間圧延および焼鈍を施し、それにより形成される組織に関する検討を行ってきた。その結果、上述した従来の結果と同様の組織変化の後、二次再結晶組織中にわずかに存在する(110)[001]方位結晶粒が、高温での焼鈍により選択的に成長し、その結果、厚さ100 μm以下の珪素鋼板に高い集積度の

(110)[001]集合組織を形成させ得ることを報告してきた<sup>(4)(5)</sup>。

二次再結晶が完了した後、真空中で高温の焼鈍を施すことにより、組織変化を伴う結晶粒成長が観測されることが報告されている<sup>(6)(7)</sup>。これらは二次再結晶組織中にわずかに存在する(110)方位結晶粒を核として、表面エネルギーを駆動力とする(110)方位結晶粒の選択的成長が起こるもので、この成長は三次再結晶(tertiary recrystallization)と呼ばれている。我々の観測した(110)[001]方位結晶粒の選択的成長も、二次再結晶後に起こる粒径の大幅な変化を伴う(110)方位粒の選択的成長であることから、これを三次再結晶と呼ぶことにする。

一方方向性珪素鋼板の低鉄損化を目的として、薄珪素鋼板に(110)[001]集合組織を付与する試みが行われているが、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<sup>(8)</sup>、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、前述のように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

<sup>†</sup> 東北大学大学院生、現在：(株)トーキン仙台研究所  
<sup>††</sup> 東北大学大学院生

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<sup>(9)-(12)</sup>が明らかになっている。そのため、薄珪素鋼板の三次再結晶に関する検討は、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。

表面エネルギーによる結晶成長に関するこれまでの研究結果によれば<sup>(13)-(16)</sup>、表面エネルギーの値は焼鈍雰囲気と焼鈍温度の変化によって大きく変化するとされている。

そこで、本実験では三次再結晶粒成長挙動に及ぼす焼鈍条件の影響を明らかにすることを目的として、(110)[001]方位をもつ結晶粒が三次再結晶粒成長を開始する様子を結晶粒径観測により調べ、その結果をもとに三次再結晶粒(以下三次粒と呼ぶ)の成長速度を算出した。さらに試料の板厚、焼鈍温度、焼鈍雰囲気を変化させ、それらが三次粒の成長速度に及ぼす影響を明らかにした。本稿はその結果について報告するものである。

## II. 実験方法

母材の高磁束密度方向性珪素鋼板(板厚 0.30 mm)は、酸洗により表面の絶縁皮膜を除去した後、 $1 \times 10^{-3}$  Pa 程度の真空中で温度 1523 K、保持時間 36 ks の予備焼鈍を施し鋼板中に残存する不純物を除去した<sup>(6)(17)</sup>。これらの処理により母材の板厚は 0.26 mm となった。この純化された母材を、ワークロール径 20 mm の 4 段圧延機で所定の厚さに圧延した後、幅 8 mm、長さ 100 mm に切断して試料とした。圧延条件としては、1 パス当たりの平均圧下率を 4~5% とし、ロール面の潤滑は行わなかった。再結晶のための焼鈍は赤外線集中加熱炉を用いて行った。この際の昇温速度は真空中では 3 K/s、水素気流中(露点: 223 K)では 1.5 K/s とした。その他の具体的な焼鈍条件については、実験結果のなかで述べる。

なお、結晶面の判別は、光学顕微鏡を用いてエッチピット法<sup>(18)</sup>で行った。また結晶粒径は、10%硝酸水溶液中に試料を 30 s 程度浸し、結晶粒界を鮮明にした後、光学顕微鏡で観察することにより求めた。

## III. 三次粒の成長過程

三次粒の成長挙動を調べるために、三次粒の成長開始前および進行中における結晶粒径分布を、(110)[001]方位を有する結晶粒とそれ以外の方位を有する結晶粒とを区別して調べた。試料の板厚は 100  $\mu$ m と 30  $\mu$ m の 2 種類を用意した。焼鈍雰囲気は、いずれの板厚でも  $2 \times 10^{-4}$  Pa の真空中とし、焼鈍温度は 1323 K とした。

はじめに、板厚 100  $\mu$ m の試料に対する結果を Fig. 1 に示す。焼鈍時間は、300 s(a) と 2160 s(b) とを選んだ。焼鈍時間 300 s の試料は三次再結晶粒成長開始直前の状態にあり、また焼鈍時間 2160 s の試料は、三次再結晶粒成長が進行中である。

図より焼鈍時間が 300 s の試料においては、(110)[001]以外の方位を有する結晶粒の粒径は 200~400  $\mu$ m の間を中心に分布しているのに対して、(110)[001]方位粒の粒径はその 70%以上が 200  $\mu$ m 以下であり、他の方位を有する結晶粒に比

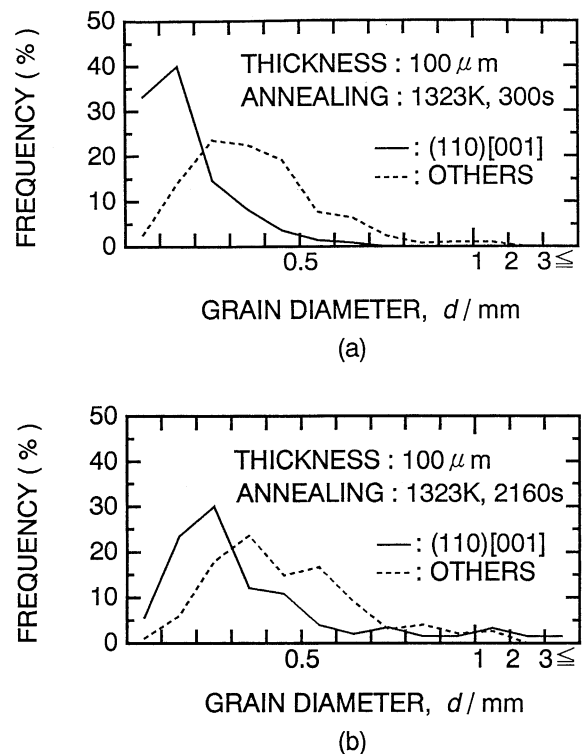


Fig. 1 Distribution of grain diameter. The samples of 100  $\mu$ m thickness were annealed at 1323 K in a vacuum of  $1 \times 10^{-4}$  Pa. The annealing time was 300 s(a) and 2160 s(b).

べて小さいことがわかる。これは、一次再結晶の主方位である(110)[001]方位を有する結晶粒が成長を抑制され、それ以外の面方位を有する結晶粒が二次再結晶粒成長により粗大化したためである。しかし(110)[001]方位粒のなかには二次再結晶粒と同程度まで大きく成長した結晶粒も少数ではあるが存在し、我々はこれを(110)[001]方位を有する二次再結晶粒であると考えている。

これに対し焼鈍時間を 2160 s とした試料では、三次再結晶粒成長が始まり、一部には粒径が 5 mm 以上の(110)[001]方位粒も存在する。ところが、(110)[001]方位を有する結晶粒の粒径分布の中心は、焼鈍時間 300 s の試料に比べて大きな方向にずれてはいるものの、依然として(110)[001]方位以外の結晶粒の粒径分布の中心よりも小さいところにあり、三次再結晶粒成長を起こしているのは、少数の(110)[001]方位粒だけであることがわかる。

続いて板厚が 30  $\mu$ m の場合の結果を Fig. 2 に示す。焼鈍時間は、三次再結晶粒成長が起こる直前の場合として 120 s(a) の場合を選んだ。(110)[001]方位とその他の方位を有する結晶粒との分布には大きな差異はみられない。

また、三次再結晶粒成長が進行中である焼鈍時間が 420 s(b) の試料の観測結果によれば、(110)[001]方位を有する結晶粒のおよそ 20% が、その他の面方位を有する結晶粒に比べ大きく成長しており、わずかの時間で急激に三次再結晶粒成長が進行したことがわかる。しかし、大半の三次再結晶粒成長を起こさない(110)[001]方位粒の粒径分布は、その他の方位を

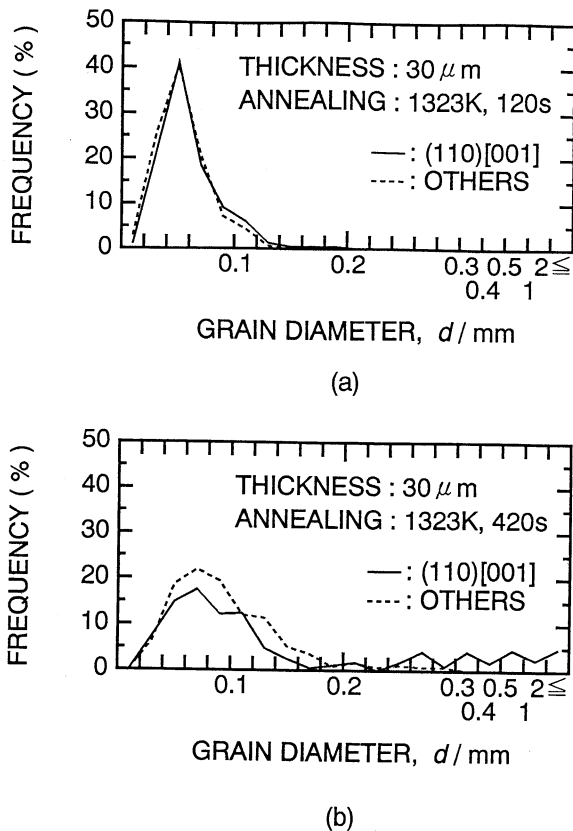


Fig. 2 Distribution of grain diameters. The samples of 30  $\mu\text{m}$  thickness were annealed at 1323 K in a vacuum of  $1 \times 10^{-4}$  Pa. The annealing time was 120 s(a) and 420 s(b).

有する結晶粒とはほぼ同じであり、100  $\mu\text{m}$  の場合と同様に一部の(110)[001]方位粒だけが三次再結晶粒成長を起こしていることがわかる。

以上の結果から、三次再結晶粒成長を開始する直前の(110)[001]方位粒の粒径は、その周辺に存在する(110)[001]以外の方位を有する結晶粒の粒径に比べて少々小さいかもしくはあまり大きな差異はないこと、そして三次粒として成長する結晶粒は(110)[001]方位を有する結晶粒のなかの一部であり、大半の(110)[001]方位粒は他の方位を有する結晶粒と同様に小さいままであることがわかった。このことは、(110)[001]方位粒が三次再結晶粒成長を開始する以前の結晶成長の主な駆動力は、他の結晶粒と同様に粒界エネルギーであり、表面エネルギーの影響は小さいために、粒径分布に結晶面依存性が現れないことを示唆している。また、三次再結晶粒成長を起こす(110)[001]方位粒は全体の(110)[001]方位粒の一部であることから、表面エネルギーによる成長の駆動力が働いたためには、(110)[001]方位粒がある条件(例えば、ある一定以上の粒径をもった(110)[001]方位粒だけが三次粒として成長できるなど)を満たす必要があるものと考えられる。

#### IV. 三次粒の成長速度

前章の結果より三次粒の成長挙動は個々の結晶粒によって大

きく異なり、(110)[001]方位粒に対する平均的な扱いが困難であることが明確となった。そこで本章では、三次粒の成長速度を求めるために、ある条件で焼鈍した際に試料中の結晶粒のなかで最も大きく成長した三次粒に着目し、その結晶粒径を測定した。ここで、三次粒が成長し、隣り合った三次粒同士が接したものは、測定試料から除外した。

Fig. 3は、板厚 30  $\mu\text{m}$  の試料を  $2 \times 10^{-4}$  Pa で焼鈍を施した場合の焼鈍時間と、最大三次粒径との関係を示したものである。三次粒はある焼鈍時間を経過した後から成長が始まり、そこから焼鈍時間に対しほぼ直線的に粒径が増大することが了解される。すなわち三次粒は、ある一定の速度で成長していることがわかる。本論文では以降、この速度を三次粒の成長速度、また三次再結晶粒成長が始まるまでの時間を潜伏期間と定義する。同図より、焼鈍温度が高いほど直線の傾きが大きい、すなわち三次粒の成長速度が増していることが了解される。一方、潜伏期間は焼鈍温度が高くなるに従って短くなっている。Fig. 4は、潜伏期間の焼鈍温度依存性を示したものである。後述するように三次再結晶粒成長が観測される最低の温度は 1223 K であったが、その温度での潜伏期間は約 1 ks にまで増加していることが了解される。

以上の方法を用いて板厚が 20, 60, 100  $\mu\text{m}$  の試料についても三次粒の成長速度を同様に求め、成長速度と焼鈍温度の関係を調べた結果を Fig. 5 に示す。いずれの板厚においても成長速度は焼鈍温度に対して直線的に増加していることが了解される。しかしながら 30  $\mu\text{m}$  の試料の結果に示されるように 1273 K 以下の焼鈍温度においても三次粒成長が観測され、直線関係から外れてくる。三次粒成長が観測された最低の焼鈍温度は 1223 K であった。

また同図から板厚が薄いほど成長速度が速く焼鈍温度の変化に対して敏感になり、焼鈍温度が高くなると、板厚の違いによる成長速度の差は非常に大きくなることがわかる。一般に表面エネルギーによる結晶成長において、その駆動力は板厚の逆数に比例するとされている<sup>(19)</sup>。ところが本実験では三次粒の成長速度は板厚の  $-1.35 \sim -1.56$  乗に比例して変化しており、三次再結晶粒成長において表面エネルギーによる駆動力の他に何らかの駆動力が働いているものと考えられる。

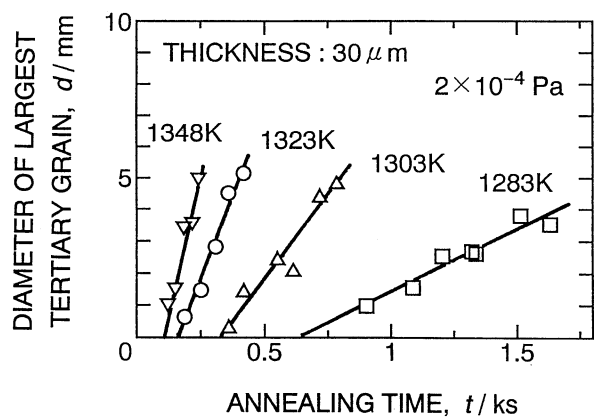


Fig. 3 Relation between the largest tertiary grain diameter and annealing time. The samples of 30  $\mu\text{m}$  thickness were annealed in a vacuum of  $1 \times 10^{-4}$  Pa.

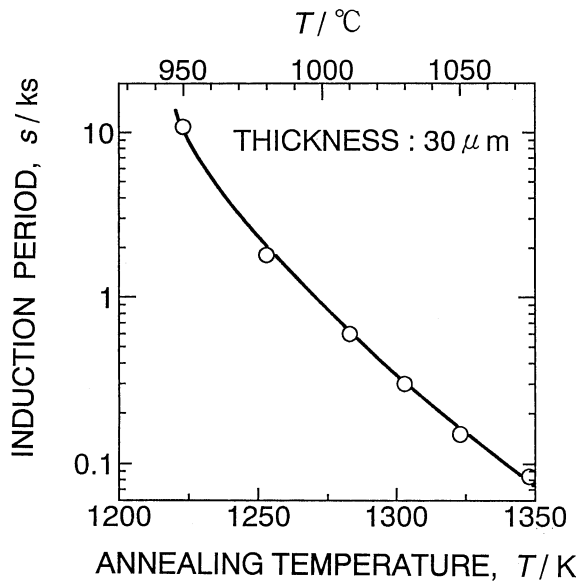


Fig. 4 Annealing temperature dependence of induction period for tertiary grain growth in the sample of 30  $\mu\text{m}$  thickness.

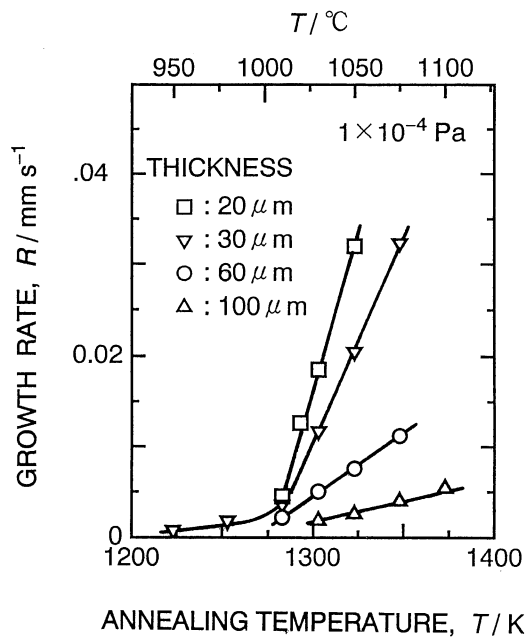


Fig. 5 Annealing temperature dependence of growth rate of tertiary grains. Thickness of the samples were 20, 30, 60 and 100  $\mu\text{m}$ .

一方結晶成長の駆動力は結晶境界エネルギーによっても生じるが、それによる駆動力は板厚に無関係で、浸食されるマトリックス粒径の逆数に比例するとされている<sup>(19)</sup>。三次粒に浸食されるマトリックス粒の粒径と板厚との関係を Fig. 6 に示す。マトリックス粒の粒径は板厚が小さいほど小さくなっており、その結果、板厚の減少に伴って結晶境界エネルギーによる三次再結晶粒成長の駆動力は大きくなると考えられる。そのため、板厚が薄いほど三次粒の成長速度が速いという結果は、板厚の

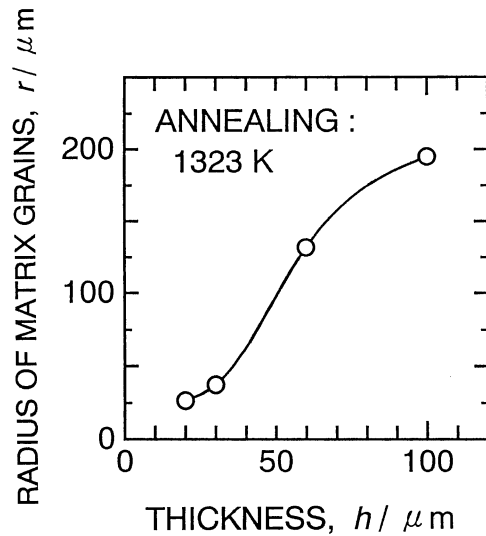


Fig. 6 Thickness dependence of matrix grain size. Annealing temperature was 1323 K.

減少に伴って表面エネルギーと粒界エネルギーの両方の駆動力が高まるためと説明することができる。

以上のように、三次再結晶粒成長はある潜伏期間の後に起こること、そして三次再結晶粒成長速度は、焼鈍温度と板厚とで一義的に決まることが明らかとなった。

## V. 焼鈍雰囲気の影響

表面エネルギーを駆動力とする三次再結晶粒成長において、焼鈍雰囲気はきわめて重要な要素となる。ここでは、焼鈍の際の真空度を変化させた場合の三次粒の成長速度について検討した。また、焼鈍雰囲気を水素気流中とした場合についても同様に検討した。

まず焼鈍雰囲気の真空度を変化させ、三次粒の成長速度を求めた。真空度は、真空ポンプのメインバルブの開度の調整により制御した。試料の板厚は 30  $\mu\text{m}$  とし、焼鈍温度は 1323 K とした。Fig. 7 は、焼鈍時間とその焼鈍条件下で最も大きく成長した三次粒の粒径との関係を、真空度をパラメータにして示したものである。真空度が  $1 \times 10^{-1}$  Pa よりも悪化すると、成長速度が低下してくることがわかる。さらに真空度が 2 Pa になると、明らかに酸化していると思われる表面光沢の変化が見られ、三次再結晶粒成長は起こらなくなった。Fig. 8 に焼鈍温度が 1323 K の場合の成長速度と真空度の関係をまとめて示した。これにより表面エネルギーを利用した結晶成長において、真空度の低下により結晶成長が阻害されること、そして  $1 \times 10^{-1}$  Pa よりも高真空の雰囲気中であれば、結晶成長速度は一定となることが明らかとなった。b.c.c. 構造を有する結晶において(110)面の表面エネルギーが最低になるためには、表面が清浄である必要がある。ここで得られた結果は、真空度が低下することにより試料表面が酸化などで汚染され、(110)面と他の面の表面エネルギー値の差が縮まったことを表すものである。

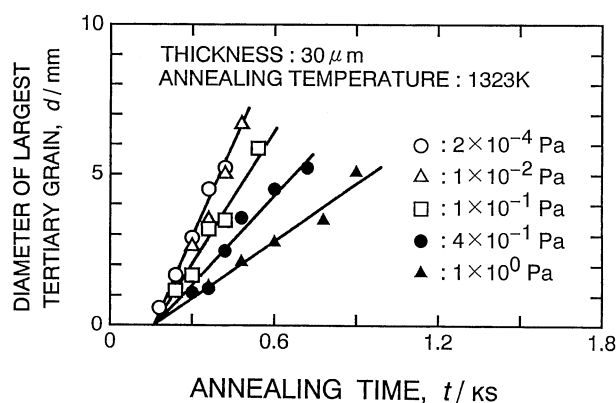


Fig. 7 Annealing temperature dependence of growth rate of tertiary grains. The samples having thickness 30  $\mu\text{m}$  were annealed at 1323 K in various degrees of vacuum.

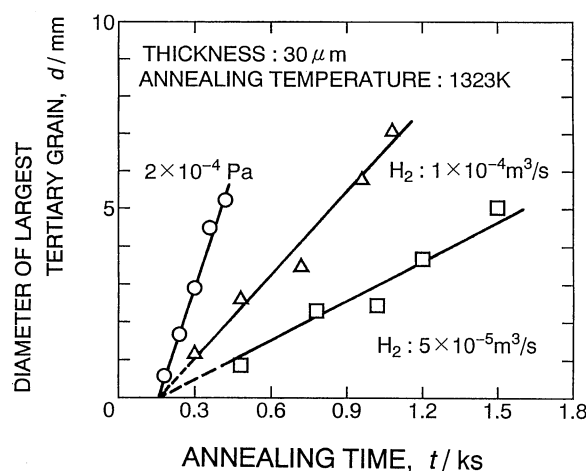


Fig. 9 Relation between largest tertiary grain diameter and annealing time. The samples of 30  $\mu\text{m}$  thickness were annealed at 1323 K in a vacuum or hydrogen atmosphere.

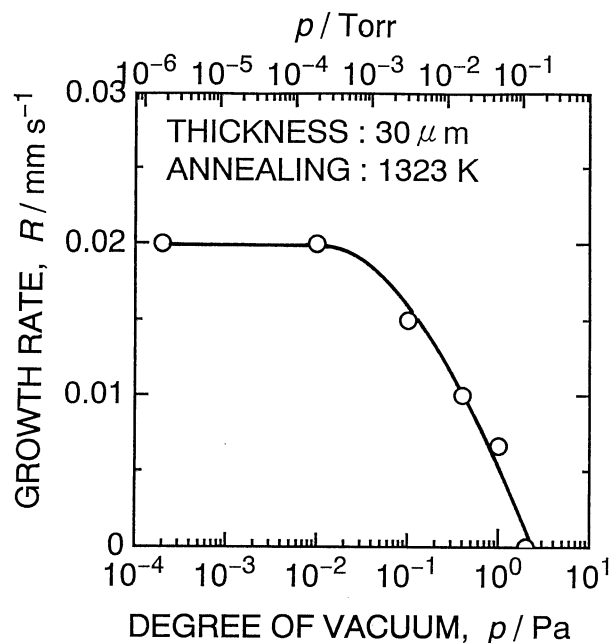


Fig. 8 Degree of vacuum dependence of growth rate of tertiary grains. The samples of 30  $\mu\text{m}$  thickness were annealed at 1323 K.

表面エネルギーによる結晶成長の雰囲気依存性に関する従来の報告によれば、雰囲気中の酸素含有量により表面エネルギーの値が変化し、その結果成長する結晶面が変化するとされている<sup>(20)(21)</sup>。しかしながら本実験では雰囲気を変化させても(110)以外の結晶面を有する結晶粒の成長は観測されなかった。

乾燥水素流中等の還元性雰囲気中の焼鈍では、真空中に近い表面エネルギー状態が得られることが考えられる。そこで水素雰囲気中における三次粒の成長速度を調べた。ここでの板厚と焼鈍温度は真空中での焼鈍と同じく 30  $\mu\text{m}$ , 1323 K である。ここで用いた炉心管は内径 10 mm であり、水素流量は  $5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$  と  $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  とした。Fig. 9 に、その条件で最

も大きく成長した三次粒の粒径と焼鈍時間との関係を示す。高真空中 ( $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ) での成長速度と比べると、水素中における成長速度が遅くなっていることがわかる。従来より水素雰囲気中においても、水素中に含有される微量の水蒸気によって表面が汚染されることが知られており<sup>(15)(22)</sup>、本実験においても水素流中での焼鈍時には高真空中と同一の表面エネルギー状態にはなっていないものと思われる。また、水素流量  $5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$  に比べて  $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  で焼鈍した試料は成長速度が速く、水素流量も三次再結晶粒成長にとって重要なパラメーターとなっていることがわかる。

一方、低真空中や水素中での焼鈍において、成長速度が変化しているにもかかわらず、三次再結晶粒成長が開始するまでの潜伏期間がほとんど変化しないことが、Fig. 7 および Fig. 9 からわかる。このことは、潜伏期間中の粒成長には雰囲気の影響が少ないことを示し、三次再結晶粒成長開始以前の(110)[001]方位粒の成長の駆動力は粒界エネルギーであり、表面エネルギーによる駆動力は小さいとしたⅢ節の推察を支持するものである。

## Ⅵ. 結 論

本研究では三次再結晶粒成長において、板厚や焼鈍条件の変化によってその成長挙動がどのように変化するかを詳細に調べた。その結果、以下に示すような結果が得られた。

(1) 三次再結晶粒成長開始までは、結晶粒の面方位の違いによる成長挙動の差はない。このことから、三次再結晶粒成長開始以前の粒成長の駆動力は、結晶粒界エネルギーであることが明らかである。

(2) 三次再結晶粒は、ある潜伏期間を経た後に成長を開始し、ある一定の速度で成長する。焼鈍温度が高いほど潜伏期間は短くなり、三次粒の成長速度は速くなる。

(3) 三次粒の成長速度は板厚の薄いものほど速く、焼鈍温度に対する変化が大きい。これは、体積に対する表面の割合が高くなり表面エネルギーによる駆動力が大きくなることと、三次

粒に侵食されるマトリックス粒の粒径が小さくなり、粒界エネルギーによる駆動力が大きくなることによるものである。

(4) 低真空中および水素雰囲気中では三次粒の成長速度が遅くなる。これは、表面が汚染され(110)面と他の結晶面との表面エネルギーが差が小さくなり、表面エネルギーによる駆動力が低下したためと考えられる。

#### 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) C. G. Dunn: Acta Met., **2**(1954), 173.
- (4) K. I. Arai and K. Ishiyama: J. Appl. Phys., **64**(1988), 5352.
- (5) K. Ishiyama, K. I. Arai and T. Honda: J. Appl. Phys., **70**(1991), 6262.
- (6) J. L. Walter and C. G. Dunn: Trans. Met. Soc. AIME, **215**(1959), 465.
- (7) P. B. Mee: Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968), 2155.
- (8) 原勢二郎, 清水 亮, 高橋延幸: 日本金属学会誌, **54**(1990), 381.
- (9) K. I. Arai, K. Ishiyama and H. Mogi: IEEE Trans. Magnetics, **25**(1989), 3439.
- (10) K. I. Arai, H. Mogi and K. Ishiyama: Anales de Fisica B, **86**(1990), 220.
- (11) K. I. Arai, H. Mogi and K. Ishiyama: IEEE Trans. Magnetics, **26**(1990), 1966.
- (12) K. I. Arai, H. Satoh, S. Agatsuma and K. Ishiyama: IEEE Trans. Magnetics, **26**(1990), 1969.
- (13) J. L. Walter: J. Appl. Phys., **36**(1965), 1213.
- (14) J. L. Walter and C. G. Dunn: Trans. Met. Soc. AIME, **215**(1959), 465.
- (15) E. D. Hondros and L. E. H. Stuart: Phil. Mag., **17**(1968), 711.
- (16) W. L. Elban, M. A. Hebbard and J. J. Kramer: Met. Trans., **6A**(1975), 1929.
- (17) 石山和志, 荒井賢一, 本田 崇, 中野正基: 日本金属学会誌, **57**(1993), 114.
- (18) 早川 浩, 今村 淳: 日本金属学会会報, **18**(1979), 282.
- (19) K. Foster, J. J. Kramer and G. W. Wiener: Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968), 53.
- (20) J. L. Walter and C. G. Dunn: Trans. Met. Soc. AIME, **218**(1960), 1033.
- (21) C. G. Dunn and J. L. Walter: Trans. Met. Soc. AIME, **224**(1962), 518.
- (22) Yu. S. Avraamov, A. G. Gvozdev and V. M. Kutsaki: Fiz. Met., **39**(1975), 100.