

Fig. 5. Magnetic characteristics of an Fe-Al-Si doubly oriented sheet.

の冷間圧延—1次圧下率 80%, 2次圧下率 70%—で、0.35 mm 厚に加工し、仕上焼鈍を 1000°C で行なった。

文 献

- 1) F. ASSMUS, K. DETERT, and G. IBE: Z. Metal, 48 (1957), 341
- 2) Belgian Patents, 560, 938 (Sept. 1957), 560, 972, 560, 976
- 3) R. M. BOZORTH, H. J. WILLIAMS, and R. J. MORRIS.: Phys. Rev., 58 (1940), 203
- 4) J. E. MAY and D. TURNBULL.: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., (1958), p. 212
- 5) J. D. FAST: Philips Research Reports, 11 (1956), p. 490

(256) 珪素鋼板の 2 次再結晶におよぼす不純物の影響

(方向性珪素鋼板の研究—I)

住友金属工業, 中央技術研究所○松岡 孝
Effects of Impurities on the Secondary Recrystallization Texture in Silicon Iron.
(Studies on singly oriented silicon iron—I)

Takashi MATSUOKA.

1. 緒 言

珪素鋼板の (110) [001] 2 次再結晶集合組織の形成に

は微小な不純物を分散させ 1 次再結晶の成長を抑制する必要がある。この不純物として一般には MnS が使われているが、窒化物や炭化物も有効であるとの報告がある。すなわち FIEDLER¹⁾²⁾ は VN を、田口^{3)~6)} は AlN を、西原^{7)~9)} は Cr-C, Nb-C, Cr-V-C を、菅野¹⁰⁾¹¹⁾ は W-C, B-N-C を、さらに FIEDLER¹²⁾ は TiC を有用な不純物であると発表している。

このように多数の種類の不純物が効果を示すとはいえ、全体を通じて具備しなければならない統一の見解は存在しない。今回は (110) [001] 2 次再結晶集合組織の形成に影響する不純物の種類別、必要量を明らかにする目的で実験を行なった。

2. 供試材と実験方法

鋼塊は 25 ないし 100 kg 大気中高周波炉溶製を行なったもので、溶解成分は 0.06% C-3.25% Si-Fe に Ti 0.02~0.15%, V 0.03~0.15%, Nb 0.005~0.09%, Al 0.002~0.031%, B 0.005~0.011%, Zr 0.03~0.15% それぞれ単元系で含有するものである。鋼塊を鍛圧で約 18 mm 厚×100~70 mm 幅のスラブとした。スラブを熱間圧延で 2.5 mm 厚の熱間圧延板とした。この熱間圧延板に種々の熱処理を行ない、ついで 0.9 mm 厚までの第 1 回冷間圧延、1000°C×10 min の中間焼鈍、0.35 mm 厚までの第

2 回冷間圧延を行なった。最終焼鈍は 300~500°C/hr で昇温し 950 から 1200°C の所定の温度で一定時間保持して行なった。

2 次再結晶の発達にはマクロ組織および磁気トルクの測定で判定した。トルクは 20 mm 打抜円板について 3000 Oe の磁場中でリオン製自動記録装置を用いて測定した。トルクのピーク値を (110) [001] 単結晶のピーク値で割って 2 次再結晶集積度とした。

3. 実験結果

3.1 2 次再結晶集合組織形成におよぼす成分および圧延熱処理条件

トルク 3 コの測定の平均から求めた集積度を Table 1 に示した。これは多数の 2 次再結晶試験結果の一部である。Photo. 1 に Ti, V, Nb 添加材からえられた (110) [001] 2 次再結晶のマクロ組織を示した。

Table 1 に見られるように Ti, V, Nb, Al とも (110) [001] 集合組織形成に有用な元素である。しかし B, Zr 添加では効果が見られなかった。

各元素の添加量を検討すると、Ti 0.02% の T2 では 2 次再結晶部分と 1 次再結晶部分とが混在しており、1 方向性珪素鋼板として必要な全面が 2 次再結晶粒になるというようなことがない。T4 では 2 次再結晶粒が全面に拡がるようになり、T12, T15 で完全に安定した成長が起こる。添加元素 V の場合 V3 ではまだ 2 次再結晶集積度が低いが V8 で高くなり V15 で結晶成長はきわめてよくなる。Nb の場合 0.015% でかなり良好な 2 次再結晶が見られ、非常にわずかな添加量で有効なことがわか

Table 1. The percent (110) [001] recrystallization texture developed by heat-treating for 300 min in hydrogen atmosphere at 1000°C for Ti-, V-, B- and Zr-heats and 950°C for Nb- and Al-heats. Every hot band is annealed for 50 min at the shown temperatures and air cooled.

Added element	Content %	Mark	Annealing temperature of hot band °C						Remark
			no.	€50	800	950	1000	1100	
Ti	0.02	T 2	69	69	87	30	39	36	
	0.04	T 4	72	87	78	84	55	37	
	0.12	T12	89	86	90	97	95	22	
	0.15	T15	93	88	83	92	91	48	
V	0.03	V 3	12	17	21	23	25	35	
	0.08	V 8	76	82	79	77	84	68	
	0.15	V15	76	81	79	88	65	34	
Nb	0.015	NC1	79	89	89	92	34	30	
	0.03	NC3	89	89	92	81	39	30	
	0.03	NN3	23	22	32	28	37	27	N added 0.01%
	0.09	NN9	54	77	65	45	72	26	
Al	0.002	A 2	22	16	24	25	29	37	
	0.013	A13	75	77	53	56	37	31	
	0.031	A31	40	48	38	40	32	31	
B	0.011	B11	25	29	35	45	32	37	
Zr	0.15	Z15	32	33	36	32	32	23	

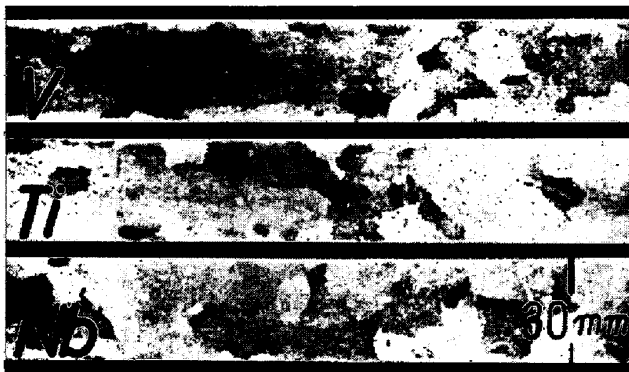


Photo. 1. Macrostructure of strips with (110) [001] texture. V-, Ti- and Nb-heats.

る。0.03%Nb添加でいうまでもなく2次再結晶するが、しかしとくにN添加した場合逆に悪くなり、Nb添加量を0.09%まで上げて漸くある程度の集積度に達する。Alは効果があるが単に添加量だけでは決められないようである。

熱間圧延板の熱処理の影響をTi添加材でみると、添加量の少ないT2, T4ではかなり敏感で、T2では950°C以上の処理で2次再結晶粒が見られなくなる。添加量が増すとこの限界温度も上昇しT12, T15では1100°Cとなる。添加元素V, Nb系でもこの傾向は同様である。(110)[001]2次再結晶集合組織形成に十分な程度

の不純物量を含むとき熱間圧延板熱処理は1000°Cまでほとんど影響がなく、1100°Cで悪影響が現われる。

添加元素の影響をまとめるとつぎのようになる。

(110)[001]2次再結晶集合組織形成にはTi \geq 0.04% (0.10%がよい), V \geq 0.07% (0.10%がよい), またはNb \geq 0.02% (0.03%がよい。ただしN添加は望ましくない。) Alは有効だが添加量だけでは決められない。B, Zrは効果がない。

3.2 電子顕微鏡観察

抽出レプリカ法によつて第2回冷間圧延板の不純物の抽出、制限視野電子回折による同定を行なつた。その写真をPhoto. 2に示した。その結果T15, V8, NC3, A2, B11, Z15からそれぞれTiC, VN, NbC, AlN, BN, ZrCが同定された。なおVNとVCの区別は回折点からは困難であつたが、後述する理由からVNと判定したものである。

4. 考 察

実験結果から明らかのように(110)[001]2次再結晶集合組織形成にはとくに不純物を添加する必要があつた。しかもこの不純物としてTi, V, Nb, Alは有効であつたが、Zr, Bは効果がなかつた。またNbのようにN添加をすると望ましからざる結果になる場合もあつた。電子顕微鏡観察によると、これら添加元素は単に合金元素

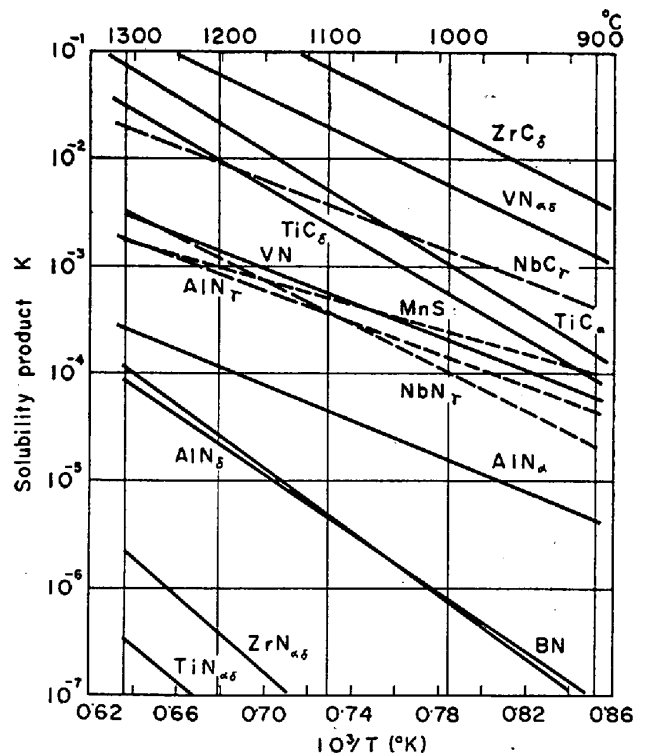


Fig. 1. The solubility products of inclusions in iron extrapolated from α - and δ -phase, and in γ -phase, which are denoted suffix α , δ and γ respectively.

- ZrC, $VN_{\alpha\delta}$, NbC_{γ} , TiC_{α} , TiC_{δ} , AlN_{α} , AlN_{δ} , ZrN , TiNSAWAMURA et al.¹³⁾¹⁴⁾
- VN, BN.....FOUNTAIN et al.¹⁵⁾¹⁶⁾
- NbN_{γ}SMITH¹⁷⁾
- AlN_{γ}DARKEN et al.¹⁸⁾
- MnS.....AINSLIE et al.²⁰⁾

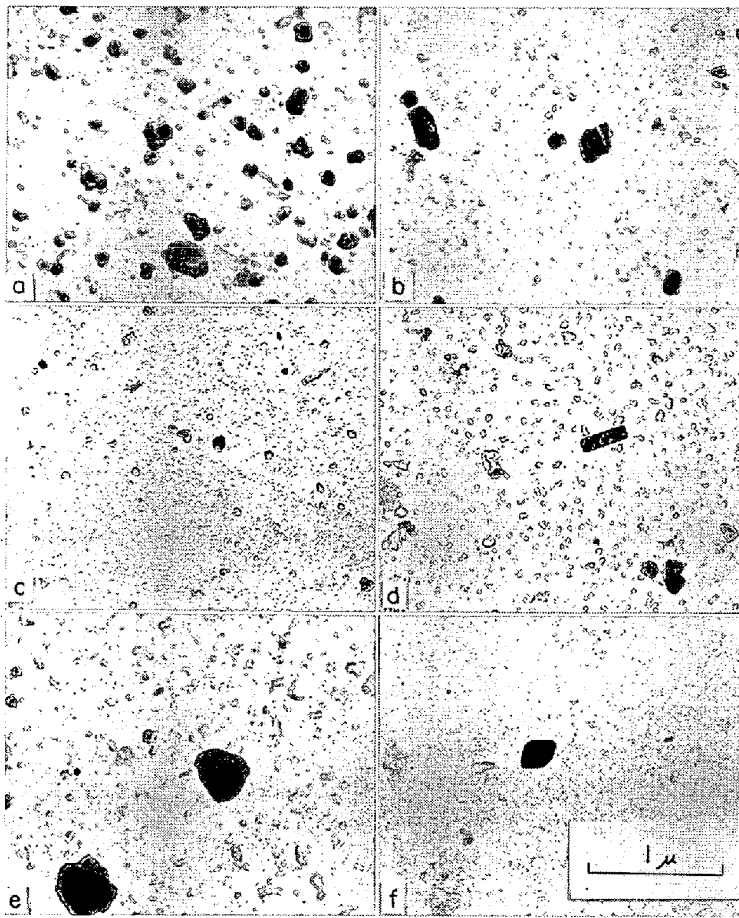


Photo. 2. Electron micrographs showing. (a) TiC (b) VN (c) NbC (d) AlN (e) BN and (f) ZrC

としてでなく TiC や VN のような炭化物あるいは窒化物となつている。このことから不純物は析出物の形で 2 次再結晶に影響しているものと考えられる。そして不純物により 2 次再結晶に与える影響に相違があるのは、2 次再結晶温度域における不純物の熱力学的挙動に差異があるためと推定される。したがって不純物の熱力学的挙動を検討する。

珪素鋼中の Ti, V などの炭窒化物の熱力学データは存在しないし、また 2 次再結晶温度域で純鉄は γ 相であるため、純鉄 α , δ 相のデータから Si の影響を無視し 2 次再結晶温度域まで外挿して推定する。Si は C や N の活量に影響の大きな元素であるから、この仮定は粗いが目安は与えてくれよう。TiN, TiC, VN, VC, AlN, ZrN, ZrC については沢村¹³⁾¹⁴⁾の結果を用いた。また VN, BN については FOUNTAIN¹⁵⁾¹⁶⁾の値も使った。Nb の場合 γ 相の結果しかないので SMITH¹⁷⁾と盛¹⁸⁾の値を目安として用いた。これが Fig.1 である。

2 次再結晶温度域 900~1100°C で TiC の溶解度積 K は 10^{-4} ~ 5×10^{-3} で供試材の Ti 量は約 0.1% であるから固溶 C は 0.001~0.05% で、かなりの量の TiC の固溶化あるいは凝集が起こりうることになる。沢村によると VC の K は 900°C ですでに 10^2 ぐらいであるから VC は完全に固溶し析出物がないことになる。VN も同様ほとんど溶けてしまう。しかし FOUNTAIN のデータでは

TiC の K よりやや小さい程度なので、この値で検討する。V 量も Ti 同様約 0.1% であるから TiC と同じようであると考えられる。Al の場合も δ 相からの外挿でなく α 相の外挿である AlN_α の K で考えると TiC の K より 1 桁低い Al 量も Ti 量より 1 桁下であることを考慮しておくとも TiC と同じように考えてさしつかえなくなる。Nb の場合 γ 相の結果しかないので推定が困難であるが、NbN_γ の K は AlN_γ のに似ているので α 相では AlN_α と同様であると考えてみる。NbC_γ でも同じであるとする。このようにすると NbC の K は TiC のに近く NbN ではそれより小さいことになる。Nb 量は 0.01% ぐらいであるから N と C との両方を結びつけて考えて VN の K ぐらいになろう。つぎは 2 次再結晶に効果のなかつた Zr と B について調べる。ZrC は K が大きすぎるし、ZrN は小さすぎる。BN の K もやや小さすぎる。こう考えると、この集合組織をうるのに有効な不純物の K は 2 次再結晶温度域で 10^{-5} ~ 10^{-3} であることになる。1 方向性珪素鋼板製造に最も代表的な MnS でも AINSIE²⁰⁾によればこの範囲の K の値を持つている。結局 (110) [001] 2 次再結晶集合組織形成に働く不純物は 2 次再結晶温度域で 10^{-5} ~ 10^{-3} の溶解度積を持つものであるという統一した記述が可能である。

Nb 添加材に N 添加は悪影響があつたが、これは NbN の K がやや小さいためであろう。0.09% Nb まで高めると N を NbN として固定し NbC の効果が現われるから良くなつたのであろう。BN は有効であるという報告¹¹⁾²¹⁾もあるが、BN の K は AlN_β に近いからあるいは効果があるのかも知れない。

Al 添加では添加量だけで単純に 2 次再結晶に対する影響を決められなかつたが、第 2 回冷間圧延板の Sol. Al と対比すると Sol. Al $\geq 0.015\%$ で良好な結果がえられた。これは田口³⁾の結果と一致する。

V 添加材の析出物を VN としたのは熱力学データから VC の析出物が考えにくいからである。また FIEDLER¹⁾の結果からみても VN とすべきであろう。Nb 添加材で析出物 NbC に N の影響を確認できなかったが溶解度積から当然影響するであろう。

2 次再結晶の起こる原材である熱間圧延板でも 1100°C のような高温で熱処理すると 2 次再結晶しなくなつたが、この高温の熱間圧延板熱処理で不純物の固溶化凝集などが起こり、不純物の存在状態が 2 次再結晶集合組織の発達に適切な状態でなくなつたためであろう。この不純物の分布状態を甚しく変えない程度の温度つまり 1000°C 以下なら問題ないのであろう。このように不純物の大きさ分布が大きな問題であり、今後この点を研究する必要がある。

5. 結 言

珪素鋼板の (110) [001] 2 次再結晶集合組織形成にいかなる不純物が有効であるかを調べた結果がえられた。

(1) 2 次再結晶集合組織形成に有用な元素は Ti, V, Nb, Al であり、それぞれ TiC, VN, NbC, AlN の形

で働く。Zr と B は効果が認められなかった。

(2) 必要添加量は $Ti \geq 0.04\%$, $V \geq 0.07\%$, $Nb \geq 0.02\%$ で Ti , V は 0.1% , Nb は 0.03% 添加が望ましい。Al は Sol. $Al \geq 0.015\%$ が必要である。

(3) 不純物の 2 次再結晶温度域における溶解度積を推定し、 $10^{-5} \sim 10^{-8}$ 程度の不純物が (110)[001] 集合組織をつくるのに有用なものであることがわかった。

(4) 熱間圧延板の熱処理は不純物の分布をはなはだしく変えない程度の温度ならさしつかえない。

文 献

- 1) FIEDLER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 221 (1961), p. 1201
- 2) FIEDLER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 776
- 3) 田口, 坂倉: 特許公報, 昭 33-4710
- 4) 田口, 坂倉, 安成: 特許公報, 昭 35-17207
- 5) 田口, 坂倉, 高島: 特許公報, 昭 40-15644
- 6) 田口, 坂倉: 特許公報, 昭 40-16769
- 7) 西原, 平野, 吉田, 高橋, 楠岡: 特許公報, 昭 39-23082
- 8) 西原, 平野, 吉田, 高橋, 楠岡: 特許公報, 昭 39-23083
- 9) 西原, 平野, 吉田, 高橋, 楠岡: 特許公報, 昭 39-23084
- 10) 菅野, 平野, 八木, 吉田, 楠岡: 特許公報, 昭 40-7662
- 11) 菅野, 平野, 八木, 吉田, 楠岡: 特許公報, 昭 40-7663
- 12) FIEDLER and PRY: U. S. P. 2,939,810, 特許公報 昭 40-26162
- 13) 沢村, 盛: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 1082
- 14) 沢村, 盛: 鉄と鋼, 43 (1957), p. 31
- 15) FOUNTAIN and CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958), p. 738
- 16) FOUNTAIN and CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962), p. 599
- 17) Smith: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962), p. 190
- 18) 盛, 時実, 中島, 佐伯: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 2031
- 19) DARKEN, SMITH and FILER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 119 (1951), p. 1174
- 20) ANSLIE and SEYBOLT: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 194 (1960), p. 341
- 21) 斎藤: 金属学会誌, 27 (1963), p. 191

(257) 珪素鋼板の 2 次再結晶に影響する不純物の電子顕微鏡観察

(方向性珪素鋼板の研究—II)

住友金属工業, 中央技術研究所○松岡孝
Electron-Microscopic Observation of Impurities in Promoting the Secondary Recrystallization of Silicon Iron.

(Studies on single oriented silicon iron—II)

Takashi MATSUOKA.

1. 緒 言

珪素鋼板の (110) [001] 2 次再結晶粒の成長に有効に働く不純物には TiC, VN, NbC, AlN などがあり, それらは 2 次再結晶温度域において $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 程度の溶解度積を有するものであることを報告¹⁾した。しかしこれらの不純物を必要量含んだとしても, その大きさ, 分布が適当でなければ 2 次再結晶は起こらないと考えられる。すなわち前報¹⁾のように 2 次再結晶のよく起こる原板である熱間圧延板を高温で熱処理すると, 2 次再結晶が起こらなかつた。

このように 2 次再結晶の起こる条件としては不純物の種類や量のみならず, 大きさと分布が大きな影響を持っているようである。したがって今回は熱間圧延板および第 2 回冷間圧延板の不純物を観察し, 2 次再結晶との関係を調べた。

2. 供試材と実験方法

供試材は前報¹⁾の T15 (0.06% C-3% Si-0.15% Ti), V8 (0.06% C-3% Si-Fe-0.08% V) および NC3 (0.06% C-3% Si-Fe-0.03% Nb) である。圧延熱処理工程は前報と同じである。

不純物の電子顕微鏡観察は抽出レプリカ法を用いて行なつた。抽出レプリカ作成の試料の面は熱間圧延板では圧延縦断面, 第 2 回冷間圧延板では圧延面である。抽出レプリカ作成中の 1% プロムアルコール腐食時間は約 10 sec というきわめて短時間とし, 5% nitral 中での電解研磨で膜を剝離し, 抽出物の分解を避けた。

3. 実験結果

添加不純物に関係なく熱間圧延板は圧延状態において加工組織を示している。また表面層と中心部とは異なり 2 相に分けられる。熱処理温度を 800 から 950°C に上げると再結晶して圧延方向に伸びた伸長粒となる。さらに 1100°C まで高めると丸味をおびた再結晶粒となる。

Table 1. The variation of distribution density of impurities in final gage strips. The strips were processed from the hot-rolled bands which were annealed for 50 min at indicated temperatures. (No./ μ^3)

Annealing temperature of hot-rolled band (°C)	Heat		
	T15	V8	NC3
800	14	2	8
950	2	0.5	1
1000	1	0.5	0.4
1100	0.1	0.01	0.02