

## 方向性珪素鋼板における微量銅添加効果

論文

酒井 知彦\* · 島津 高英\*<sup>2</sup> · 筑摩顯太郎\*<sup>2</sup>  
 谷野 満\*<sup>3</sup> · 松尾 宗次\*<sup>3</sup>

## Improvement of Magnetic Properties by Cu Addition in Grain-oriented Silicon Steel

Tomohiko SAKAI, Takahide SHIMAZU, Kentarō CHIKUMA,  
 Mitsuru TANINO and Munetsugu MATSUO

## Synopsis :

There are a few reports that Cu sulfides precipitate with the addition of Cu in the grain-oriented silicon steel, but the precipitates of Cu sulfides have not yet been well observed. Thus, the observation of the precipitation of Cu sulfides is performed and the metallurgical effects of Cu addition on the grain-oriented silicon steel are studied.

(1) With the addition of small amount of Cu, fine particles of  $(\text{Cu}, \text{Mn})_{1.8}\text{S}$  (size 200~500Å) precipitate and inhibition effects of normal grain-growth are enhanced. The distribution of Cu sulfides in hot rolled sheets provides beneficial geometrical situation to grow sharp Goss grains selectively during the secondary recrystallization.

(2) In the texture at the subsurface of hot rolled sheets,  $\{110\}\langle 001\rangle$  grains are increased, and after decarburization,  $\{554\}\langle 225\rangle$  and  $\{110\}\langle 001\rangle$  grains are increased, on the other hand  $\{100\}\langle 001\rangle$  grains are decreased. These make secondary recrystallization easy.

(3) When small amount of Cu is added and cold rolling reduction is increased from 55% to 65%, there are improvements of magnetic properties of grain-oriented silicon steel.

## 1. 結 言

方向性珪素鋼板は主として変圧器の鉄芯材料として使用されている。最近のエネルギーコストの上昇を背景として、方向性珪素鋼板の鉄損減少に対するニーズが強い。珪素鋼の磁性に及ぼす Cu の影響については、1930 年の A. KUSSMANN<sup>1)</sup> の研究がある。それによれば Cu は約 0.7% まではわずかしか磁性を悪化しないから、この程度まで含有しても差支えないと報告されている。1954 年に小野<sup>2)</sup> は珪素鋼帯の磁性に及ぼす Cu の影響を調査して、Cu 量の増加と共に磁性は劣化すると報告している。1950 年代の方向性珪素鋼板に関する特許<sup>3)4)5)</sup>は Cu を 0.1~0.3% 含有するものが多いが、Cu の磁性に及ぼす影響を述べているものは少ない。1960 年に N. F. DUBROV<sup>6)</sup> は 4.6%Si を含有する珪素鋼で、 $\text{Cu}_2\text{S}$  が粒界に析出すると述べているが、Cu は磁性を劣化させるので 0.2% 以下に低くする方が良いとしている。1978 年に V. F. NOSACH<sup>7)</sup> は 3%Si、

0.04%Cu を含有する方向性珪素鋼板で、MnS、FeS および  $\text{Cu}_9\text{S}_8$  の複合析出物を観察し、200~1000 Å の微細析出粒が  $(1\sim 2) \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  存在する時に最も磁性が良くなると報告している。

方向性珪素鋼板における Cu の磁性に及ぼす影響は一般的に有害とみなされてきて、Cu の硫化物に関する研究は少なく、3%珪素鋼における硫化銅の溶体化および析出挙動はまだまだ明らかにされていない。

方向性珪素鋼板に微量 Cu を添加した場合、熱延板で、 $\text{Cu}_x\text{S}$  ( $x=1.8$  または 2) が微細に析出し、中間焼鈍および脱炭焼鈍後の再結晶集合組織を変化させ、二次再結晶が著しく安定し、二次圧下率の高圧下領域 (60~70%) で良好な磁気特性が得られることが判明した。本報では 3%Si 方向性珪素鋼板に Cu を添加した場合の、 $\text{Cu}_x\text{S}$  の溶体化および析出挙動と、硫化物析出分散相、冷延圧下率、再結晶集合組織と磁性の関係について調査した結果を報告する。

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 4 月 13 日受付 (Received Apr. 13, 1984)

\* 新日本製鉄(株)広畑技術研究所 工博 (Hirohata Technical Laboratories, Nippon Steel Corp., 1 Fuji-cho Hirohata-ku Himeji 671-11)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)広畑技術研究所 (Hirohata Technical Laboratories, Nippon Steel Corp.)

\*<sup>3</sup> 新日本製鉄(株)第一技術研究所 工博 (R & D Laboratories - I, Nippon Steel Corp.)

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

方向性珪素鋼板における Cu の効果を明らかにする目的で、硫化銅の溶体化および析出挙動と熱延板組織、硫化物析出分散相および再結晶集合組織の変化と二次再結晶挙動を調査する実験を行い、磁気特性との関係を究明した。供試材は方向性珪素鋼の熱延板を使用した。各種の実験に用いた代表成分を Table 1 に示す。

### 2.2 溶体化実験

Table 1 の A, B, C, D の熱延板サンプルを用いて 1 200, 1 250, 1 300, 1 350°C に 30 min 均熱して、0°C 氷塩水中に急冷した後化学分析を行った。加熱中の脱炭を防止するために、雰囲気は Ar ガスを用いて、均熱帯の前に設置した穴開きグラフィットを通して、Ar 中の微量酸素を CO にする方法を採用した。高温で長時間保持する熱処理では、脱炭が問題となるが、上述した方法で脱炭はほぼ押えることができた。

### 2.3 析出挙動調査

Table 1 の H の熱延板サンプルを用いて、1 350°C × 20 min 均熱の熱処理後氷塩水中に急冷し溶体化処理を行

った後、800°C~1 250°C の温度で、10 s, 30 s, 1 min, 2 min, 4 min, 10 min, 20 min 均熱する析出処理を行った。析出処理後表面層 0.5 mm を研削し、化学分析を行い、Cu<sub>2</sub>S, MnS の析出曲線を作成した。S as Cu<sub>2</sub>S および S as MnS の分析値は Table 2 に示す方法で、電解抽出残渣をヨウ素溶解して硫化物を汚液に抽出して、この汚液の Cu と Mn を原子吸光法で測定して得られた Cu および Mn の値から、硫化銅は Cu<sub>2</sub>S, 硫化マンガンは MnS と仮定して、S as Cu<sub>2</sub>S, S as MnS を計算により求めたものである。

### 2.4 小試片工程実験

方向性珪素鋼板の Cu 添加効果を明らかにする目的で、硫化物析出分散相および再結晶集合組織の変化に着目して、Fig. 1 に示す小試片工程実験と各種調査を行った。

熱延板では、硫化物析出分散相の観察と熱延板集合組織を調査した。硫化物の観察は、蒸留水 1 l, クエン酸ソーダ 50 g, ブロムカリ 10 g, ヨウ化カリ 6 g の腐食液中で電解腐食を行い、そのまま光学顕微鏡で観察するかまたはカーボンレプリカ膜に抽出して電子顕微鏡で観察した。熱延板集合組織は、試料を 0.1 mm 単位で減厚し、X線反射法で (100), (110), (111), (211) 面の極密度を測定し、板厚方向の変化を調べた。

冷間圧延の一次・二次圧下率配分は、脱炭焼鈍後の再結晶集合組織を変化させ、二次再結晶の安定性を見るために二次圧下率を 45~80% の範囲で 5% ごとに設定した。

中間焼鈍は 850°C × 3 min 均熱、脱炭焼鈍は 840°C

Table 1. Chemical composition of the steels.

Specimen	(wt%)				
	C	Si	Mn	S	Cu
A	0.04	2.9	0.10	0.027	0.05
B	0.04	2.9	0.10	0.026	0.16
C	0.04	2.9	0.10	0.027	0.25
D	0.04	2.9	0.10	0.026	0.44
E	0.05	3.1	0.06	0.020	0.01
F	0.04	3.1	0.06	0.026	0.01
G	0.04	3.1	0.06	0.027	0.08
H	0.04	3.1	0.06	0.027	0.17

Table 2. Chemical analysis of S as Cu<sub>2</sub>S and S as MnS.

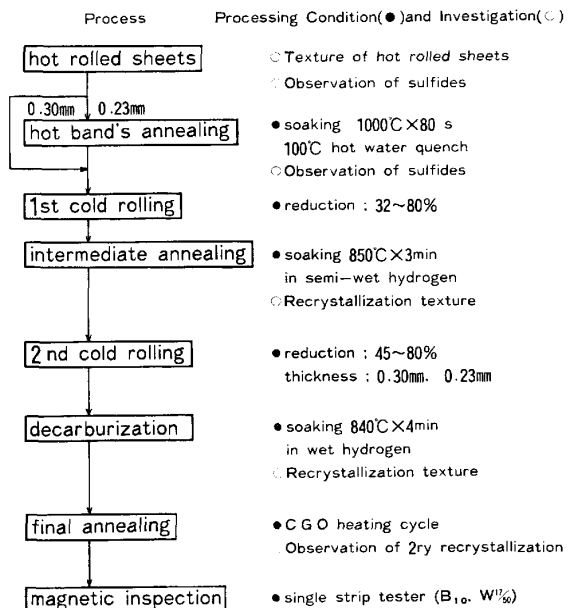
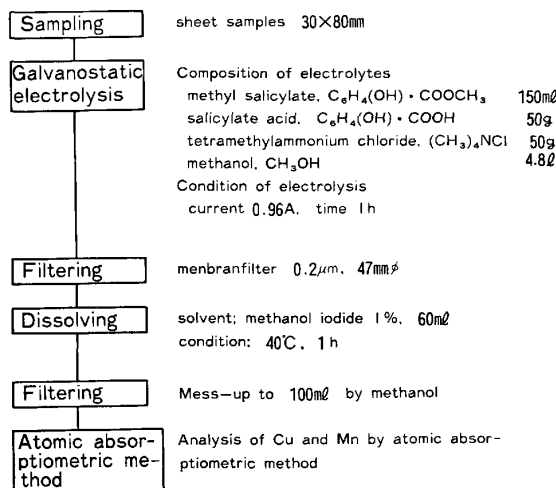


Fig. 1. Processing condition of labo. test.

×4 min 均熱の条件で行い、再結晶集合組織の変化を調べるために、焼鈍後の表面層 1/5 厚の極点図を測定し、三次元解析を行った。

仕上げ焼鈍は 650°C×10 h 保持後 25°C/h で 1200°C まで昇温して、1200°C×20 h の均熱を行うサイクルで磁気特性との関係を調べる実験を行うと共に、Cu 添加の有無による二次再結晶挙動の違いを調査するために、水素 75%、窒素 25% の雰囲気中で 850°C と 900°C の等温焼鈍、および 800°C から昇温速度 25°C/h で昇熱する実験を行った。

### 3. 実験結果

#### 3.1 硫化銅の溶体化挙動調査

現在製造されている方向性珪素鋼板は、基本的な析出分散相として MnS が使われている。従って、微量 Cu を添加する場合、Mn 存在下の Cu 挙動を調べる方が適切であると考えて、Cu, Mn 共存下の硫化銅の溶体化挙動を調査した。Table 1 の A, B, C, D の熱延板を用いた実験結果を Fig. 2 に示す。Cu 0.16%, S 0.026% の場合、硫化銅の溶体化温度は約 1250°C で、Mn 0.10%, S 0.026% の場合の MnS の溶体化温度約 1300°C より低い<sup>8)</sup>。従って、MnS が存在する従来の方向性珪素鋼板に Cu を約 0.20% 添加しても、溶体化温度を高めることがなく、熱延の加熱条件は変更する必要がない。

#### 3.2 硫化銅の析出挙動調査

Table 1 のサンプル H を用いて行った、溶体化後の析出処理実験の結果を Fig. 3 に示す。この結果は Mn, Cu 共存下の硫化物の析出曲線で、Cu<sub>2</sub>S, MnS の正確な析出曲線とはいえないが、両相共存下の析出挙動をよ

く表している。Mn 0.06%, Cu 0.17%, S 0.027% のサンプル H の溶体化後の析出は、Cu<sub>2</sub>S の析出量が多く、MnS の析出量は少ない。その一つの原因は溶体化後の析出処理の昇温中に Cu<sub>2</sub>S が先に析出するからであると推定される。MnS の析出ノーズは約 1100°C、Cu<sub>2</sub>S の析出ノーズは約 1000°C である。両者の析出ノーズは約 100°C の温度差があり、熱延及び熱延板焼鈍・中間焼鈍における MnS と Cu<sub>2</sub>S の析出挙動に微妙な変化を与えていると推定される。上記成分での熱延板の分析値の一例を示すと S as MnS 43 ppm, S as Cu<sub>2</sub>S 112 ppm であり、MnS の単独成分系 (E) の場合の S as MnS 83 ppm, S as Cu<sub>2</sub>S 18 ppm に比べて、微量 Cu の添加及び S の増量により、硫化物析出量は著しく増加している。

#### 3.3 硫化物の析出分布と熱延板組織の関係

微量 Cu を添加した、Table 1 のサンプル H の熱延板の硫化物を光学顕微鏡で観察した結果を Photo. 1 に示す。波状の点列状微小析出物が大量に観察される。こ

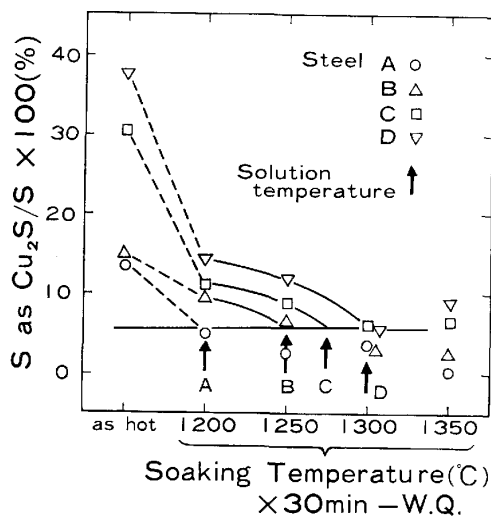


Fig. 2. Dissolution behavior of Cu<sub>2</sub>S.

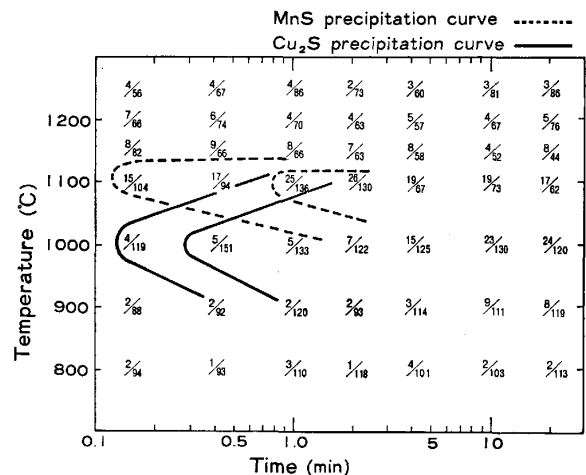


Fig. 3. Time-Temperature-Precipitation curves of Cu<sub>2</sub>S and MnS (a/b = S as MnS (ppm)/ S as Cu<sub>2</sub>S (ppm)).



Photo. 1. Optical micrograph showing sulfide precipitates at 1/5 depth under the surface of hot rolled sheet of 3%Si-Fe added 0.17%Cu.

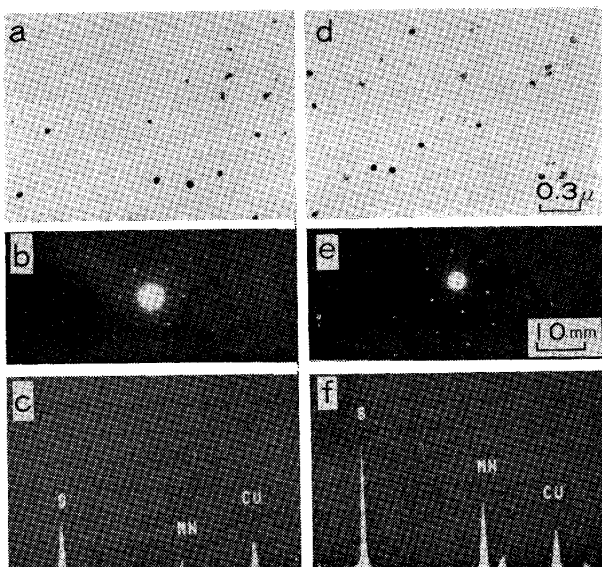
の点列状微小析出物は、下部の粒界に見られるパーライト状析出物の近傍ではその外周に沿って並んで観察される場合が多い。

上記サンプルを電子顕微鏡で観察した結果を Photo. 2 に示す。点列状微小析出物は、a, d, に示すようにサイズが 500 Å 程度で、c, f の EDX 分析結果に示すように、大部分は Mn と Cu を含有する硫化物であり、b, e に示す電子線回折の結果  $(\text{Mn, Cu})_{1.8}\text{S}$  と同定された。 $(\text{Mn, Cu})_{1.8}\text{S}$  の同定に関しては、後で詳細に考察する。

### 3.4 再結晶集合組織の調査結果

#### 3.4.1 熱延板集合組織の変化

微量 Cu を添加した場合と、添加しない場合の熱延板集合組織の違いを Fig. 4 に示す。方向性珪素鋼熱延板の集合組織は板厚方向で不均一分布をしており、表面層 1/4 厚までは  $\{110\}$  面方位粒が多く、内部は圧延方向に著しく伸長した結晶粒より成り、顕著な  $\{112\} \langle 110 \rangle + \{100\} \langle 011 \rangle$  型の圧延集合組織を示す<sup>9)10)11)12)</sup>。表面層 1/5 厚にピークのある  $\{110\}$  極密度が Cu を添加すると高くなっている。方向性珪素鋼板において、熱延板表面層 1/5 厚近傍に形成される  $(110) [001]$  方位粒が、圧延・焼鈍再結晶集合組織を経て、Goss 方位粒コロニー (colony) を形成し、二次再結晶核に成長すると考えられており<sup>10)11)17)</sup>、表面層 1/5 厚の  $\{110\}$  極密度が高くなることは、二回圧延法の Goss 方位の集積度を高めるために有利に作用すると考えられる。Cu を 0.17% 添加すると表面層 1/5 厚の  $\{110\}$  極密度が高まる理由は



(a)(d) Distribution of  $(\text{Cu, Mn})_x\text{S}$   
 (b)(e) Electron diffraction pattern of  $(\text{Cu, Mn})_x\text{S}$   
 (c)(f) Chemical composition by EDX

Photo. 2. 1000 kV electron micrograph and identification of  $(\text{Cu, Mn})_x\text{S}$ .

不明である。

#### 3.4.2 再結晶集合組織の変化

Table 1 の H と E の微量 Cu 添加有無のサンプルで、一次圧下率 67%、二次圧下率 65% の工程で処理した場合の中間焼鈍後および脱炭焼鈍後の表面層 1/5 厚の集合組織の変化を Fig. 5 に示す。Cu 0.17% を添加することにより、 $\{554\} \langle 22\bar{5} \rangle$  及び  $\{110\} \langle 001 \rangle$  方位粒が増加し、 $\{100\} \langle 001 \rangle$  方位粒が減少する効果が認められる。

試料 H (Cu 0.17%) で冷間圧延の二次圧下率を 50~75% にした場合の、脱炭焼鈍後の表面層 1/5 厚の再結晶集合組織の変化を Fig. 6 に示す。 $\{110\} \langle 001 \rangle$  方位の集積度は 65% が最も高く、75% の高圧下にした場合、 $\{110\} \langle 001 \rangle$  方位が減少し、 $\{554\} \langle 22\bar{5} \rangle$  方位が増加してくる。この傾向は Cu を添加しない場合も同じで<sup>15)16)</sup>、脱炭焼鈍後の表面層 1/5 厚の再結晶集合組織を支配する最大の要因は、最終圧延の圧下率であると結論される。

#### 3.5 Cu 添加の有無による二次再結晶挙動の変化

Table 1 のサンプル E, H で二次圧下率 65% の同一工程で行った脱炭焼鈍後の試料を用いて、800°C から 25°C/h で昇温し、850°C、900°C、912.5°C、925°C、937.5°C、950°C で取り出した試料の成品マクロ組織を Photo. 3 に示す。Cu 0.01% と添加しない場合は、二次再結晶異常粒成長が 900°C ですでに開始しており、Cu 0.17% 添加した場合は二次再結晶開始温度が約 25°C 遅れている。Cu 0.17% 添加すると硫化物微細析

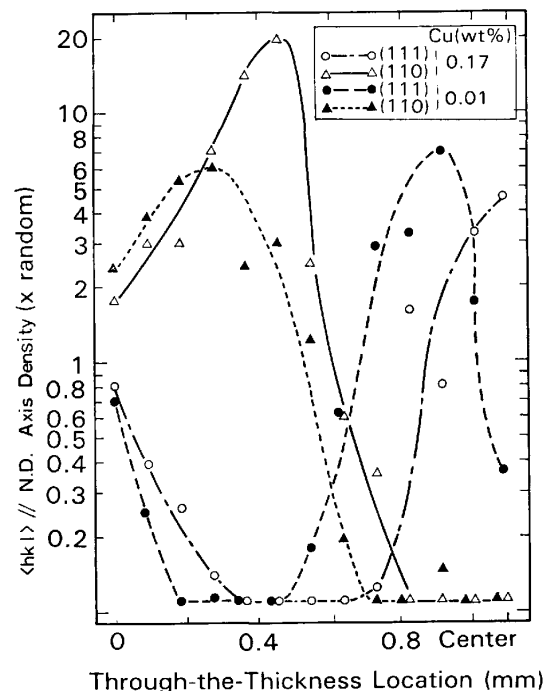
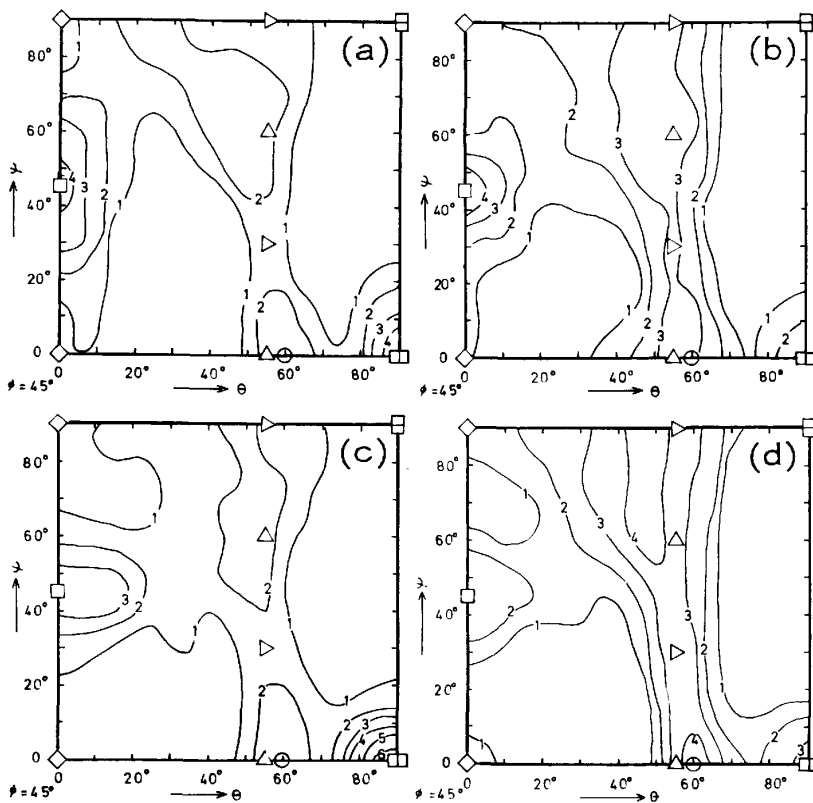
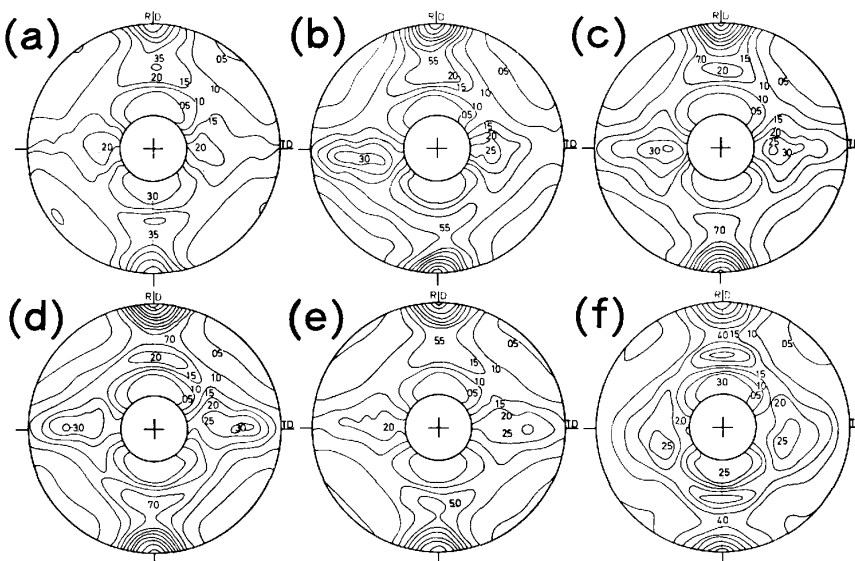


Fig. 4. Texture of hot rolled sheets.



(a) free from Cu after intermediate ann  
 (b) free from Cu after decarburization  
 (c) addition of 0.17%Cu after intermediate ann  
 (d) addition of 0.17%Cu after decarburization  
 Fig. 5. Variation of primary recrystallization textures with addition of Cu after intermediate annealing and decarburization. (1st cold rolling reduction: 67%, 2nd cold rolling reduction: 65%)



(a) 50% (b) 55% (c) 60%  
 (d) 65% (e) 70% (f) 75%  
 Fig. 6. (200) Pole figures of 3% Si-Fe added 0.17%Cu at  $\frac{1}{5}$  depth under the surface after decarburization 2nd cold rolling reduction.

出分散相が増加して、一次再結晶粒の粒成長抑制力が強くなり、二次再結晶異常粒成長開始温度が遅れたものと推定される。

### 3.6 微量 Cu 添加の磁気特性に及ぼす影響

Table 1 の E, F, G, H の熱延板を用いて、0.30 mm の最終成品板厚の Fig. 1 のプロセッシング条件で小試片試験を行つた磁気特性の結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 より、サンプル E (Cu 0.01%, S 0.020%) の場合、磁気特性を最良とする二次圧下率は 50~55% で、二次圧下率を 65% に高めると二次再結晶が不安定にな

り、細粒の発生を招く。70% を越えると全面細粒が生じ、磁気特性が著しく劣化する。S を富化したサンプル F (Cu 0.01%, S 0.026%) では、高圧下率側の二次再結晶が安定し、最適二次圧下率が 60% と高まるが、65% から磁気特性の劣化が始まり、70% で細粒の発生を招く。S を富化した上に Cu を添加したサンプル G (Cu 0.08%, S 0.027%) およびサンプル H (Cu 0.17%, S 0.027%) では、高圧下率側の二次再結晶が一段と安定する。Cu 0.17% 添加した H サンプルでは、二次圧下率 65% で磁気特性が最良値を示し、70% でも細

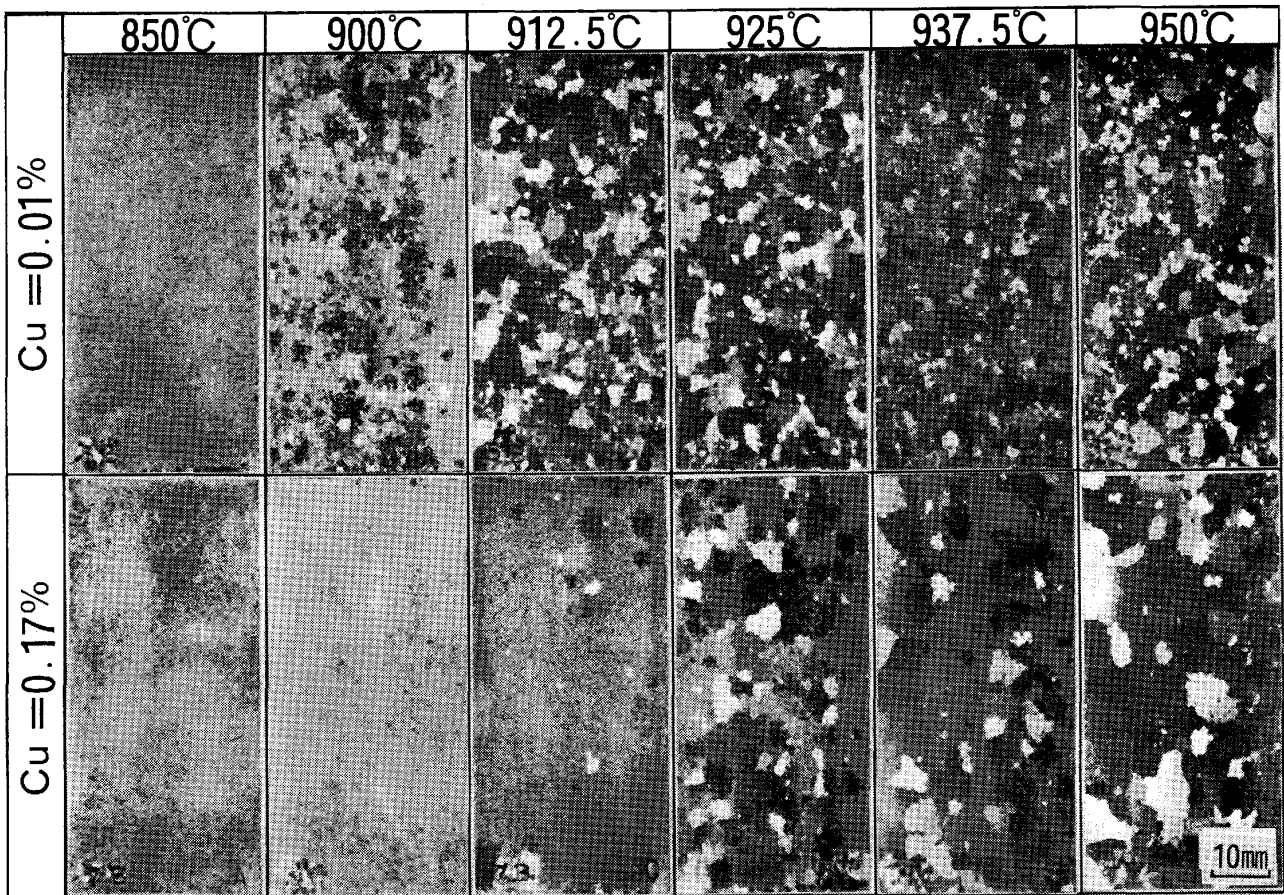


Photo. 3. Macro structure of the specimens free from Cu and added Cu during final annealing. (Heating rate : 25°C/h from 800°C, Thickness : 0.30 mm)

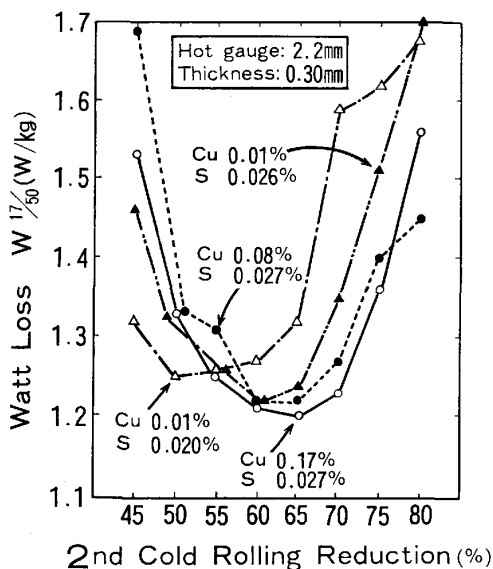


Fig. 7. Effects of 2nd cold rolling reduction and addition of Cu on the magnetic property. (0.30 mm)

粒の発生は皆無であつた。

以上の結果から、Cu を 0.17% 添加し、S を富化すると、二次圧下率の高圧下側で二次再結晶が安定し、二

次圧下率を従来の 50~55% から 65% へと高められ、磁束密度  $B_{10}$  を高めることができ、鉄損が著しく向上することが判明した。

#### 4. 考 察

##### 4.1 硫化銅の析出機構について

###### 4.1.1 硫化物析出粒の同定

方向性珪素鋼板の Cu, Mn 共存下の硫化銅の析出に関しては、N. F. DUBROV ら (1960)<sup>6)</sup> および V. F. NOSACH ら (1978)<sup>7)</sup> の報告がある。DUBROV<sup>6)</sup> らは硫化銅を  $Cu_2S$  としているが、電子線回折パターンの解析による同定は行っていない。NOSACH<sup>7)</sup> らは Cu 0.05%, Mn 0.07% の 3% 珪素鋼の熱延板で硫化物の観察を行い、硫化物は複合析出物となつており、核部分に MnS, FeS, 外殻に  $Cu_9S_8$  が形成されているとしている。

Cu 0.17%, Mn 0.06% の 3% 珪素鋼熱延板で観察される硫化物は、大部分が Photo. 1, 2 に示すような 1000 Å 以下の微小な析出物となつていて、Mn または Cu 単独の析出粒は、MnS および  $Cu_{1.8}S$  または  $Cu_2S$  の析出物である。しかし多くの析出粒は  $(Cu, Mn)_x S$

となっており、 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  の立方晶に近い回折パターンを示す。その格子定数  $a_0$  が  $5.39\sim 5.52 \text{ \AA}$  の範囲で変動し、Mn に対する Cu の比率が高くなる程大きくなつて  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  の  $5.575 \text{ \AA}$  に近づくことから、 $(\text{Cu}, \text{Mn})_{1.8}\text{S}$  の析出粒であると推定される。MnS の格子定数は  $a_0 = 5.224 \text{ \AA}$  であり、 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  に Mn が混入することによつて、格子定数  $a_0$  が  $5.575 \text{ \AA}$  から  $5.39\sim 5.52 \text{ \AA}$  に小さくなると解釈することは妥当である。 $(\text{Cu}, \text{Mn})_{1.8}\text{S}$  の格子定数は混入する Mn の量に比例して小さくなり、 $a_0$  が  $5.39\sim 5.52 \text{ \AA}$  に連続分布したものと推定される。

#### 4.1.2 硫化物の析出分布と熱延板組織の関係

Cu 0.17% 添加した 3% 珪素鋼熱延板で、 $(\text{Cu}, \text{Mn})_{1.8}\text{S}$  を主体とする硫化物の析出分布は、Photo. 1 に示すように網目状カーバイトと平行に、波状の点列状析出粒として観察されることが多い。Cu はオーステナイト生成元素であり、 $\gamma$ - $\alpha$  変態により  $\gamma$  粒が収縮する場合はその先端に濃縮する現象が観察される。この二つの観察結果から、熱延の圧延過程で  $1150^\circ\text{C}$  以下の温度に下がってくると、 $\gamma$ - $\alpha$  変態が進行し  $\gamma$  粒が収縮するにつれて、Cu 濃度の高まつた  $\gamma$  粒先端に硫化銅の微細析出粒を残してゆくものと推定される。

3% 珪素鋼の熱延板組織は、網目状カーバイト領域、網目状カーバイト間にはさまれた延伸フェライト領域、及び粗大フェライト領域に分類され、延伸フェライト領域に存在する  $(110) [001]$  方位粒の  $[001]$  方向は圧延方向によく揃つたものが多い<sup>10)</sup>。上記した硫化銅の点列状の微細析出粒は、 $\gamma$ - $\alpha$  変態が進行した領域に密に析出していると考えられ、高磁束密度方向性珪素鋼板における AlN と同様に、 $[001]$  方位の集積度の高い鮮鋭な Goss 方位二次再結晶核が周辺の他の方位粒に侵食されるのを保護していると推定される<sup>17)</sup>。従つて、 $(\text{Cu}, \text{Mn})_{1.8}\text{S}$  の微細析出粒は、熱延板組織とその析出分布から、鮮鋭な Goss 方位二次再結晶核を選択的に成長させる幾何学的な配置をしていると結論される。

#### 4.2 Cu の集合組織に及ぼす影響

方向性珪素鋼板に Cu 0.17% を添加すると、Fig. 4 に示すごとく、熱延板集合組織において、表面層の  $\{110\}$  極密度を増大させるが、その理由は不明である。しかし、方向性珪素鋼板の熱延板において表面層の  $\{110\}$  面粒を増加させることは、その後の圧延・再結晶集合組織で  $\{110\} \langle 001 \rangle$  方位成分を高め、二次再結晶核を増大させ、成品の Goss 方位集積度を高めると考えられ、Cu 添加による磁性向上効果の一つの要因である。

銅を少量添加した炭素鋼において、約  $0.5\sim 0.6\%$  の Cu と約  $0.05\sim 0.06\%$  の C が存在する時に  $\{111\}$

$\langle 110 \rangle$  方位型再結晶集合組織が発達すると報告されている<sup>13)</sup>。この場合、徐加熱の時に  $\epsilon$ -Cu が析出し、転位再配列に対する抑制効果が働いて  $\{111\} \langle 110 \rangle$  方位再結晶粒の優先的形成を促したと考えられている。一方 Nb 添加低炭素鋼板の研究において、秋末と高階<sup>14)</sup>は Nb 添加によつて、急速加熱した焼鈍板には  $\{554\} \langle 225 \rangle$  型の再結晶集合組織が顕著に発達すると報告している。

方向性珪素鋼板の場合は、Fig. 5 に示すように、Cu を添加すると  $\{554\} \langle 225 \rangle$  および  $\{110\} \langle 001 \rangle$  方位再結晶集合組織が増加している。方向性珪素鋼板では  $\epsilon$ -Cu は観察されず、 $(\text{Cu}, \text{Mn})_{1.8}\text{S}$  の微細析出粒が多数観察されていることと、急速加熱であることを考慮すると、 $(\text{Cu}, \text{Mn})_{1.8}\text{S}$  が Nb 添加鋼の Nb(C, N) と同様な作用を有し、 $\{554\} \langle 225 \rangle$  方位再結晶集合組織を発達させたと推定される。 $\{110\} \langle 001 \rangle$  方位粒の増加については、Cu 添加により熱延板表面層の  $\{110\}$  極密度が高くなつた効果が、脱炭焼鈍後の再結晶集合組織に影響を及ぼしたと考えられる。 $\{110\} \langle 001 \rangle$  方位粒と  $\{554\} \langle 225 \rangle$  方位粒とは TD// $\langle 110 \rangle$  軸を回転軸として約  $30^\circ$  の方位関係にあり、 $\{110\} \langle 001 \rangle$  方位二次再結晶核は  $\{554\} \langle 225 \rangle$  方位粒を蚕食して成長しやすい。従つて微量 Cu を添加することによつて、 $\{110\} \langle 001 \rangle$  方位二次再結晶核数が増加し、かつ成長しやすい条件が与えられると推定される。

二回圧延法の方向性珪素鋼板において、脱炭焼鈍後の再結晶集合組織は、Fig. 6 に示すごとく二次圧下率が支配的な要因で、二次圧下率を  $50\sim 55\%$  から  $65\%$  へ高めることにより  $\{100\} \langle 001 \rangle$  方位型再結晶集合組織が増加し、Goss 方位二次再結晶核の発生数を増加させる。従つて微量 Cu 添加材で二次圧下率を  $65\%$  とすることにより、一段と Goss 方位二次再結晶の核発生数を増加させ、かつ成長しやすい条件が付与されることになる。

#### 4.3 微量 Cu 添加による磁性向上機構の考察

二回圧延法の方向性珪素鋼板は、Fig. 7 に示すように磁気特性と二次圧下率は相関性がある。一般的に二次圧下率を高めると、 $70\%$  までは脱炭焼鈍後の集合組織において Goss 方位の強度が高くなり、その結果として二次再結晶粒の  $[001]$  方位の集積度が高まり、磁束密度が高くなり、鉄損が向上する。しかし、二次圧下率が高まることにより二次再結晶が不安定になり、細粒の発生を招き磁気特性の劣化が生ずる。二次圧下率が高くなると、一次再結晶粒の正常粒成長の駆動力が高まるので、正常粒成長を抑制するために、微細析出分散相によるインヒビター効果をより強くする必要があると考えられる。方向性珪素鋼板に微量 Cu 添加すると、MnS 単独

成分系よりも、熱延板において全硫化物析出量が増加すると共に、300~500 Å の微細な硫化物析出粒が増加する。従つて、硫化物析出分散相による一次再結晶粒の粒成長抑制力は著しく強くなる。その結果、Photo. 3 に示すように、二次再結晶開始温度が高くなる。

更に、 $(\text{Cu, Mn})_{1.8}\text{S}$  の析出分布が  $\gamma$ - $\alpha$  変態との関連において、熱延板の鮮鋭な Goss 方位粒が存在する延伸フェライト粒の周辺に密になり、二次再結晶核生成過程で、この鮮鋭な Goss 方位核を他の方位粒に侵食されるのを防止する役割を果たしている<sup>17)</sup>。

その上、4.2 で述べたように微量 Cu 添加により、脱炭焼鈍後の集合組織において、 $\{554\} \langle 225 \rangle$  および  $\{110\} \langle 001 \rangle$  方位粒を増加させる。

従つて、方向性珪素鋼板における微量 Cu 添加は、硫化物析出分散相による正常粒成長抑制力を強化し、脱炭焼鈍後の  $\{110\} \langle 001 \rangle$  および  $\{554\} \langle 225 \rangle$  方位粒を増加させ、二次圧下率を 65% に高めても二次再結晶を安定させ、更に二次再結晶核生成段階で、鮮鋭な Goss 方位粒を選択的に成長させる効果があり、その結果として最終成品の磁束密度が向上し、鉄損が著しく向上する効果が得られると結論される。

## 5. 結 言

従来、方向性珪素鋼板において、銅は磁気特性に対する有害元素として、あまり重要視されていなかったが、本研究の結果、微量 Cu を添加すると、微細な硫化銅析出粒が形成され、それを有効に活用することにより、磁気特性を著しく向上させる効果があることが判明した。

方向性珪素鋼板に微量 Cu を添加すると、硫化物析出分散相、再結晶集合組織および二次再結晶挙動に下記の現象を生ずることが確認された。

(1) 硫化銅の溶体化温度は MnS より低く、微量 Cu を添加しても溶体化温度は MnS 単独の場合より高くない。

(2) 硫化銅の析出ノーズは約 1000°C で、MnS の 1100°C に比べて約 100°C 低い。

(3) 熱延板で波状の点列状微細硫化物が観察され、全硫化物析出量も増加し、析出分散相による正常粒成長抑制力が著しく強化される。

(4) これらの点列状微細析出粒のサイズは 300~500 Å で、電子線回折パターンの解析により、 $(\text{Cu, Mn})_{1.8}\text{S}$  が多いことが確認された。

(5) これらの点列状析出粒は、網目状カーバイトと平行に析出していることが多く、 $\gamma$ - $\alpha$  変態により  $\gamma$  粒が収縮する時にその  $\gamma$  粒界に  $(\text{Cu, Mn})_{1.8}\text{S}$  の析出粒

を残したものと推定される。

(6) その析出分布は、鮮鋭な Goss 方位粒を選択成長させる幾何学的な配置をしている。

(7) 微量 Cu 添加は、熱延板の表面層 1/5 厚の  $\{110\}$  極密度を高くする効果がある。

(8) 微量 Cu 添加により、脱炭焼鈍後の再結晶集合組織において、 $\{554\} \langle 225 \rangle$  および  $\{110\} \langle 001 \rangle$  方位粒が増加し、 $\{100\} \langle 001 \rangle$  方位粒が減少する効果が認められた。脱炭焼鈍後の再結晶集合組織は、二次冷延圧下率に支配されており、圧下率が 60~70% の領域で、表面層 1/5 厚の  $\{110\} \langle 001 \rangle$  方位の強度が最も強くなる傾向を示す。

(9) 微量 Cu 添加により、正常粒成長の抑制力は著しく強化され、二次再結晶開始温度が高くなる。

以上の現象の相乗効果として、方向性珪素鋼板に微量 Cu を添加して、二次冷延圧下率を 65% に高く設定することにより、著しい磁気特性の向上効果が得られることが判明した。

## 文 献

- 1) A. KUSSMANN, B. SCHARROW and W. S. MESSKIN: *Stahl Eisen*, 50 (1930), p. 1194
- 2) 小野健二, 佐々木良一: *日立評論*, 36 (1954), p. 933
- 3) M. F. LITTMANN and J. H. HECK: U. S. Patents, 2559340 (1952)
- 4) 田口 悟, 坂倉 昭: *日本特許特公昭* 33-4710 (1958)
- 5) J. H. CREDE, R. H. HEAKE, E. L. PULASKI and C. P. STROBLE: U. S. Patents, 2867557 (1959)
- 6) N. F. DUBROV, I. A. GORLACH and M. V. LYASKO: *Stal in Eng.* (1960), p. 517
- 7) V. F. NOSACH and V. YA. GOL'DSHTEYN: *Phys. Met. Metall.*, 44 (1978), p. 50
- 8) H. C. FIEDLER: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 239 (1967), p. 260
- 9) 阿部秀夫: *日本金属学会誌*, 29 (1965), p. 1221
- 10) 酒井知彦, 塩崎守雄, 高階喜久男: *鉄と鋼*, 66 (1980), S 427
- 11) 清水 洋, 伊藤 庸: *鉄と鋼*, 66 (1980), S 426
- 12) 松尾宗次, 進藤卓嗣, 松本文夫, 谷野 満, 酒井知彦: *鉄と鋼*, 67 (1981), S 1202
- 13) 鉄鋼薄板の再結晶及び集合組織 (鉄鋼基礎共同研究会再結晶部会編) (1974), p. 135 [日本鉄鋼協会]
- 14) 秋末 治, 高階喜久男: *日本金属学会誌*, 36 (1972), p. 1124
- 15) I. GOTO, I. MATOBA, T. IMANAKA, T. GOTOH and T. KAN: *Proc. Soft Magnetic Materials*, 2 (1975), p. 262
- 16) 酒井知彦, 高階喜久男, 島津高英, 筑摩顯太郎: *鉄と鋼*, 68 (1982), S 1289
- 17) T. SAKAI, M. SHIOZAKI and K. TAKASHINA: *J. Appl. Phys.*, 50 (1979), p. 2369