

含すず一方向性電磁鋼板の二次再結晶に
及ぼす熱間圧延板焼鈍条件の影響

中島正三郎*・高嶋 邦秀*・原勢 二郎*

Effect of Condition of Hot-band Annealing on Secondary Recrystallization
of Sn Added Grain-oriented Electrical Steel

Shozaburo NAKASHIMA, Kunihide TAKASHIMA and Jirou HARASE

Synopsis:

A study was made on the effect of the cooling condition in hot-band annealing on the secondary recrystallization of the grain-oriented electrical steel produced by use of MnS and AlN as inhibitors with additional Sn. The following conclusions were obtained.

In the specimen without Sn, perfect secondary recrystallization was observed under the cases of air cooling and quenching in boiling water, and no secondary recrystallization under quenching in water. The failure of secondary recrystallization under quenching in water is attributed to the small amount of the product of $\{110\}$ pole density and $\{111\}$ pole density, that is, presumably, the small opportunity of meeting of Goss nuclei with easily consumable grains. In the specimen with Sn, perfect secondary recrystallization was observed in the all cases of cooling conditions mentioned above. The following factors are considered to be the reason why the secondary recrystallization occurs more easily in case of Sn addition; the small size of primary grains, the large amount of the product of $\{110\}$ pole density and $\{111\}$ pole density in the primary texture, the large amount of MnS and AlN, and, the fine and uniform dispersion of precipitates after decarburizing annealing.

Key words: single-stage cold rolling process; electrical steel; grain-oriented electrical steel; secondary recrystallization; hot-band annealing; cooling condition: tin addition.

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。一方向性電磁鋼板は、Si 約 3 mass% を含有し¹⁾、二次再結晶により、圧延面に $\{110\}$ 面を、圧延方向に $\langle 001 \rangle$ 軸を揃えた、いわゆる Goss 組織²⁾³⁾とすることにより製造される。

インヒビターとしての AlN の使用と高圧下率の冷間圧延(冷延)を特徴とする一方向性電磁鋼板(一回冷延法一方向性電磁鋼板)⁴⁾では熱間圧延(熱延)板焼鈍^{5)~7)}が行われる。熱延板の焼鈍・冷却においては、AlN の析出、MnS の固溶・析出、生成炭化物、焼入れられる固溶炭素、 γ 相からの変態組織等の変化が考えられる。これらのうち、インヒビターとしての微細な AlN を析出させることが熱延板焼鈍の主な目的とされてい

る。その他の点については、詳細には調べられていないのが実情である。

一方、一回冷延法一方向性電磁鋼板に Sn を添加すると二次再結晶の粒径が細分化されるという知見が示されている⁸⁾。また、Sn 等の添加により析出物⁹⁾¹⁰⁾および一次再結晶集合組織¹¹⁾¹²⁾が影響を受けることが報告されている。

本研究の目的は、一回冷延法一方向性電磁鋼板について、Sn の添加の有無と熱延板焼鈍の冷却条件が、AlN 量、MnS 量、析出分散相、硬度、冷延後の集合組織、脱炭焼鈍後の結晶粒径および集合組織をどのように変化させ、さらに、これらによって二次再結晶にどのような影響を及ぼすかについて明らかにすることである。

2. 実験方法

真空溶解により C:0.06, Si:3.0, Mn:0.08, S:

平成3年12月19日受付 平成4年5月15日受理 (Received on Dec. 19, 1991; Accepted on May 15, 1992)

* 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

0.024, sol. Al : 0.029, N : 0.008 mass% を含有する鋼を得, (A) Sn 無添加 (Sn : 0.001 mass% 以下; 試料 A), (B) Sn 添加 (Sn : 0.15 mass%; 試料 B) の二種類の成分のインゴットに分注し, Table 1 に示す実験条件で各工程を処理した. ただし, 熱延板焼鈍における均熱後の冷却については, (a) 大気中での自然冷却 (空冷), (b) 100°C の熱湯水への浸漬 (湯冷), (c) 23°C の水へ

の浸漬 (水冷) の三種類の条件で処理した. 試料の表面に熱電対を点溶接して测温した結果, (a), (b) および (c) の場合における平均冷却速度は, おおの, 600°C までが 9°C/s, 25°C/s および 290°C/s, 400°C までが 6°C/s, 19°C/s および 250°C/s であった.

3. 実験結果および考察

3.1 硬度

Fig. 1 に, 熱延後, 熱延板焼鈍後および冷延後の L 断面の板厚中心層における硬度を示す. 全般に, Sn 無添加材に比べ Sn 添加材で, 硬度が高い. 熱延後と熱延板焼鈍後湯冷した場合とでは, 硬度はほぼ同レベルである. 熱延板焼鈍後では, 空冷, 湯冷さらに水冷の順に硬度は増大する. 熱延板焼鈍後に比べ冷延後では, 硬度は著しく増大する. 冷延後の硬度も, 空冷, 湯冷さらに水冷の順に増大する. 原子半径の大きい Sn の固溶により, 格子歪が増大し 硬度が増大するものと考えられる. また, 冷却速度の増大により, マルテンサイトが増加し, 硬度が増大するものと考えられる.

3.2 冷延後の集合組織

Fig. 2 に, 冷延後の表面下板厚の 1/4 の位置における主要面の極密度を示す. 全般に, {100} が最も多く, {110} が最も少ない. Sn 無添加材に比べ Sn 添加材では, {110} がやや少なく, {111} がやや多い. 空冷, 湯冷さらに水冷の順に, {110} は増加し, {111} および {100}

Table 1. Experimental procedures.

- (1) Melting : 300 kg vacuum furnace, →50 kg ingots.
- (2) Slab making : 1 250°C × 60 min, → 40 mm(t).
- (3) Hot rolling : <Slab heating> 1 350°C × 90 min.
<Rolling> 40 mm(t) → 2.3 mm(t). <Cooling> 1 100°C → 550°C by showering in 5s, 550°C → RT by natural cooling in air.
- (4) Hot-band annealing : <Annealing> 1 120°C × 120s.
<Cooling> (a) Natural cooling in air, (b) Quenching in 100°C water, (c) Quenching in 23°C water.
- (5) Cold rolling : 2.3 mm (t) → 0.285 mm (t), inter-pass aging ; 250°C × 10 min × 5 times (After reduced equivalently in ratio).
- (6) Decarburizing annealing : 75 vol%H₂ + 25 vol%N₂, Dew point 63°C, 850°C × 210s.
- (7) MgO coating : 95 mass%MgO + 5 mass%TiO₂.
- (8) Final annealing : <Heating> 85 vol%H₂ + 15 vol%N₂, 15°C/h
<Soaking> H₂, 1 200°C × 20 h.
- (9) Sizing for SST : →60 mm(w) × 200 mm(l).
- (10) Stress-relief annealing : 850°C × 4 h.

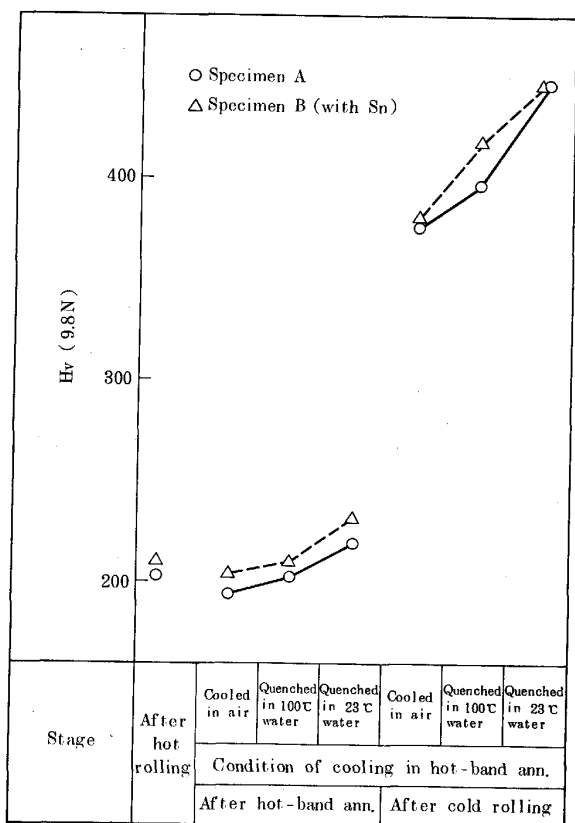


Fig. 1. Hardness of specimens in each stage (measured at 10 midthickness points on longitudinal section and averaged).

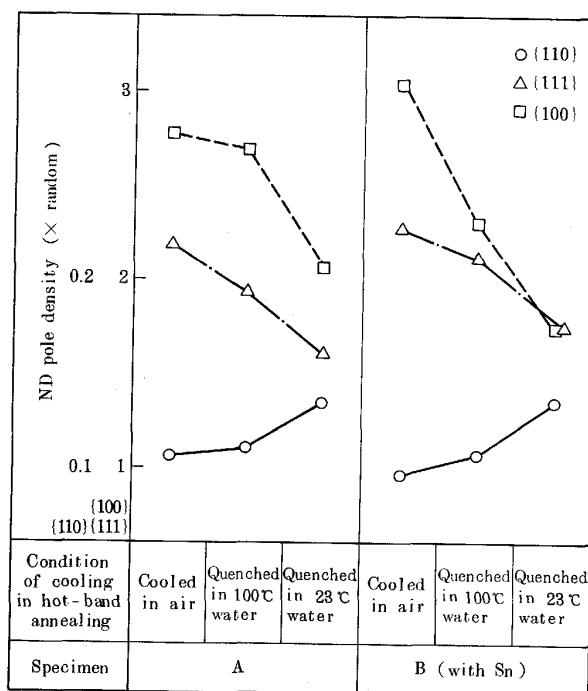


Fig. 2. Pole densities for specimens after cold rolling (1/4 × thickness).

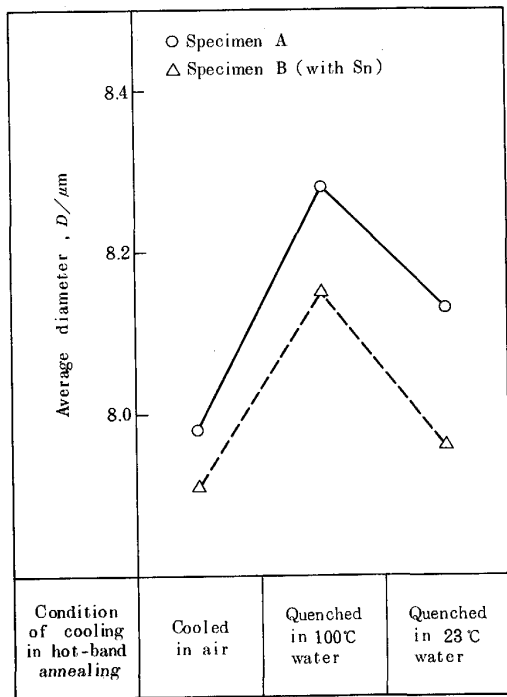


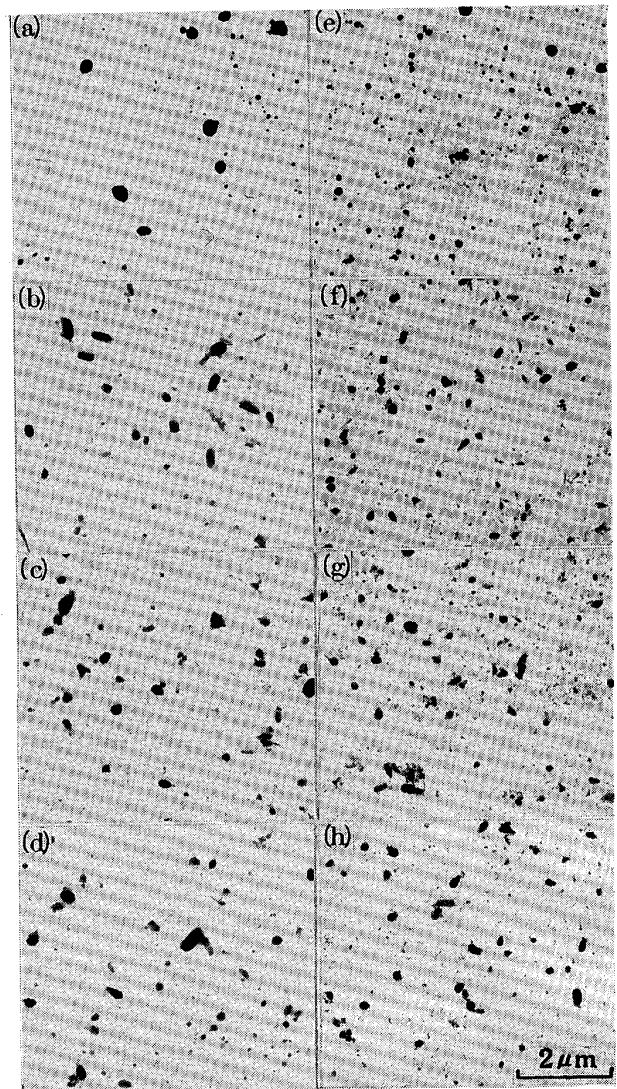
Fig. 3. Average sizes of recrystallized grains for specimens after decarburizing annealing (measured in longitudinal section by image analysis method).

は減少する。このような集合組織の変化には、熱延板焼鈍後の生成炭化物、焼入れによる固溶炭素量、マルテンサイト量等の変化が影響していると考えられるが、この点については今後の検討が必要である。

3.3 脱炭焼鈍後の結晶粒径

Fig. 3 に、脱炭焼鈍後の L 断面における結晶粒の平均粒径 (粒径) を示す。粒径は、画像解析法により求めた。粒径は Sn 無添加材より Sn 添加材の方が小さい。また、空冷の場合に最も小さく、湯冷の場合に最も大きい。

Sn 添加により粒径が減少する理由として次の点が考えられる。Sn 添加により、後述のごとく、脱炭焼鈍後における MnS 量 (Fig. 6) および AlN 量 (Fig. 7) が増加し、析出分散相が微細、均一化する (Photo. 1)。脱炭焼鈍後の析出分散相の大部分が、一次再結晶以前に形成されるとすれば、Sn 添加により一次再結晶粒の粒成長抑止力が增大することが考えられる。また、Sn の粒界偏析¹³⁾による粒成長抑止作用も考えられる。Sn 無添加材と Sn 添加材の粒径の差は水冷の場合に最も大きい。これは、両者における AlN 量の差がこの場合に最も大きい (Fig. 7) ことに対応していると考えられる。冷却条件の違いによる結晶粒径のちがいは、熱延板焼鈍後の生成炭化物、固溶炭素量等の影響を受けていると考えられるが、この点については今後の検討が必要である。



Specimen : (a)~(d) A, (e)~(h) B (with Sn)
 Stage : (a)(e) : After hot rolling
 Others ; After decarburizing annealing
 Condition of cooling in hot-band annealing :
 (b)(f) Cooled in air
 (c)(g) Quenched in 100°C water
 (d)(h) Quenched in 23°C water

Photo. 1. Dispersions of precipitates in specimens after hot rolling and after decarburizing annealing (1/4 × thickness).

3.4 脱炭焼鈍後の集合組織

Fig. 4 に、脱炭焼鈍後の表面下板厚の 1/4 の位置における主要面の極密度を示す。全般に、{111} が最も多く、{110} が最も少ない。

<Sn 無添加材>

冷却速度の増大に伴い {110} は増加し、{100} は減少する。{111} は湯冷の場合に最も多く、水冷の場合に最も少ない。

冷却速度の増大に伴い {110} が増加することは、

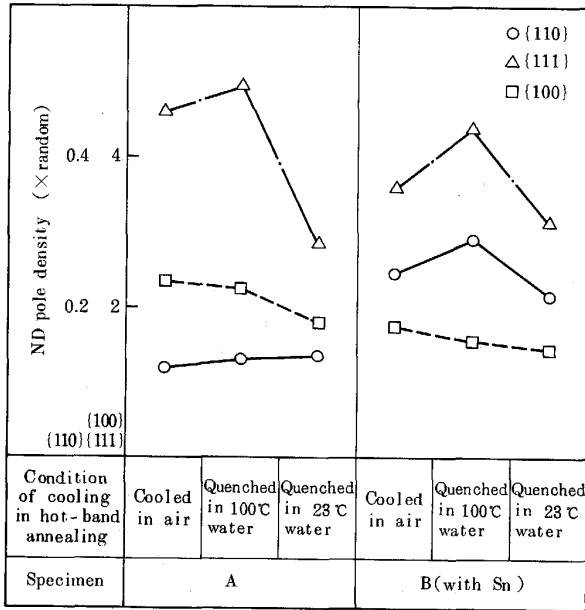


Fig. 4. Pole densities for specimens after decarburizing annealing (1/4 x thickness).

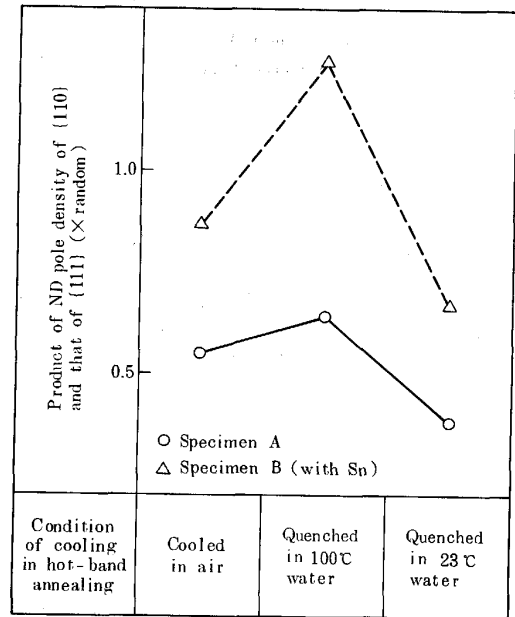


Fig. 5. Products of ND pole density of {110} and that of {111} for specimens after decarburizing annealing (1/4 x thickness).

Barisoni ら⁶⁾および原勢ら⁷⁾の報告と、急冷の場合に {111} が減少することは、酒井¹⁴⁾および原勢ら⁷⁾の報告と、それぞれ、類似の傾向である。酒井は、熱延板焼鈍後の急冷により AlN の析出量が減少し、このため {554} が減少すると考察しており、原勢らは、AlN の析出量の多少にかかわらず、急冷により {111} が減少すると報告している。

< Sn 添加材 >

Sn 無添加材に比べ、{110} が多く、{100} がやや少なく、{111} は、空冷および湯冷で少なく、水冷で多い。冷却速度との関係については、{110} が水冷の場合に最も少ない以外は Sn 無添加材とほぼ同様の傾向を示す。

Fig. 5 に、Fig. 4 における {110} 極密度と {111} 極密度の積の値を示す。積の値は Sn 無添加材に比べ Sn 添加材で全般に大きい。冷却条件に関しては、湯冷で最も大きく、水冷で最も小さい。なお、Fig. 4, Fig. 5 における製造条件ごとの集合組織の差異は、集合組織の測定上の誤差を考慮しても認められるものである。

3.5 析出物

Fig. 6 に、熱延後および脱炭焼鈍後における MnS 量を示す。Sn 無添加材に比べ Sn 添加材では、全般に、MnS 量が多い。Sn 無添加材では、熱延後と脱炭焼鈍後の MnS 量の差が小さいが、Sn 添加材では、熱延後に比べ脱炭焼鈍後の MnS 量が著しく増加している。熱延板焼鈍後の冷却条件と MnS 量との関係は明確でない。

Fig. 7 に、各工程における AlN 量を示す。Sn 無添

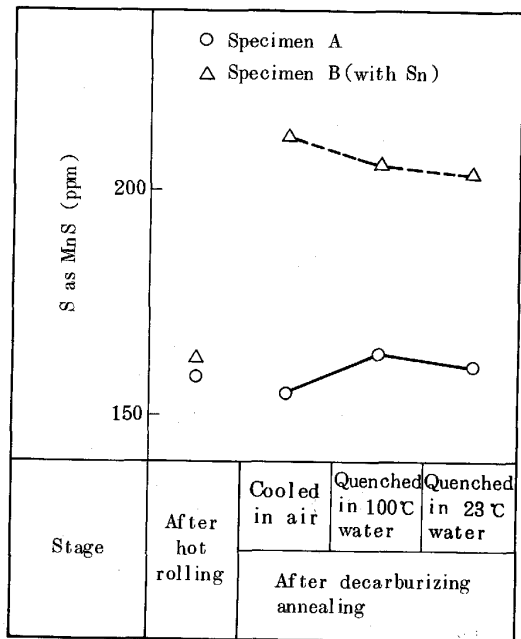


Fig. 6. Contents of MnS in specimens after hot rolling and after decarburizing annealing.

加材に比べ Sn 添加材では、各工程において AlN 量が増加する傾向が認められる。AlN 量は、熱延後に比べ熱延板焼鈍後で著しく増加し、さらに脱炭焼鈍後でやや増加する。空冷および湯冷に比べ水冷では、熱延板焼鈍後および脱炭焼鈍後の AlN 量が減少し、この場合の減少量は Sn 無添加材の方が大きい。

Photo. 1 に、熱延後および脱炭焼鈍後の表面下板厚

の 1/4 の位置における析出物の分散状況を示す。Sn 無添加材に比べ Sn 添加材では、析出物の分散が微細、均一である。熱延板焼鈍後の冷却条件による差異は明確でない。

3.6 仕上焼鈍後のマクロ組織

Photo. 2 に、仕上焼鈍後のマクロ組織を示す。

<Sn 無添加材>

空冷および湯冷では 100% 二次再結晶するが、水冷では二次再結晶せず全面細粒になる。

一次再結晶の粒径は湯冷より水冷の方が小さく (Fig. 3), この点からは湯冷より水冷の方がむしろ二次再結晶し易いはずである。水冷では、一次再結晶集合組織において、 $\{110\}$ 極密度と $\{111\}$ 極密度の積の値が最も小さい (Fig. 5)。 $\{110\}$ 極密度が大きい場合に Goss 核が多く、 $\{111\}$ 極密度が大きい場合に $\{111\} \langle 112 \rangle$ 方位粒も多いと考えられる。 $\{111\} \langle 112 \rangle$ は Goss 方位と TD 軸回りに約 35° の回転関係にあり、対応方位 $\Sigma 9^{15}$ の関係に近い、従って、 $\{110\}$ 極密度と $\{111\}$ 極密度の積の値が小さい場合、Goss 核と Goss 核に食われ易い方位粒の遭遇チャンスが最も小さいと推定される。この意味において、水冷の場合、二次再結晶が発現しないことが理解できる。原勢ら⁷⁾は、熱延板焼鈍後に急冷す

ると、一次再結晶集合組織において $\{110\}$ が若干増加し、 $\{111\}$ が減少し、二次再結晶しなかったと報告している。本実験結果は、湯冷と水冷との比較においてこの報告と符号している。また、湯冷に比べ水冷では、脱炭焼鈍後の AlN 量が少なく (Fig. 7), インヒビション効果が弱いと考えられる。この点からも水冷の場合に二次再結晶しないことが理解される。

<Sn 添加材>

いずれの冷却条件でも 100% 二次再結晶する。

水冷の場合について Sn 無添加材と比較すると、一次再結晶の粒径が小さく (Fig. 3), 一次再結晶集合組織において $\{110\}$ が多く (Fig. 4), $\{110\}$ 極密度と $\{111\}$ 極密度の積の値が大きく (Fig. 5), 脱炭焼鈍後において、MnS 量が多く (Fig. 6), AlN 量が多く (Fig. 7), 析出物の分散が微細、均一である (Photo. 1)。これらの傾向は、いずれも二次再結晶を容易化する方向と考えられる。これらの要因が複合的に作用して、水冷の場合、Sn 無添加材では二次再結晶しないにもかかわらず、Sn 添加材では 100% 二次再結晶するものと考えられる。また、Sn は粒界析出型元素であり、Sn 自体が二次再結晶に影響を及ぼすことも考えられる。

3.7 二次再結晶の粒径

Fig. 8 に、圧延方向および板幅方向における二次再結晶の平均粒径 (粒径) を示す。粒径は線分法により求めた。粒径は、全般に、板幅方向より圧延方向の方が大きい。

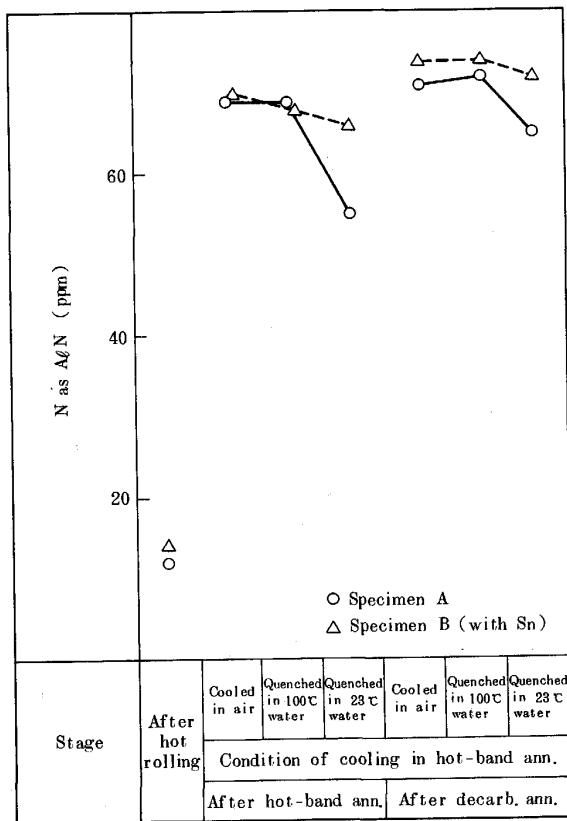


Fig. 7. Contents of AlN in specimens in each stage.

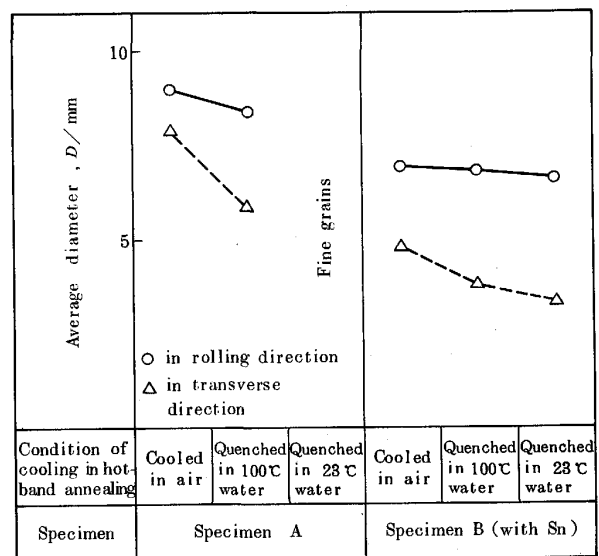
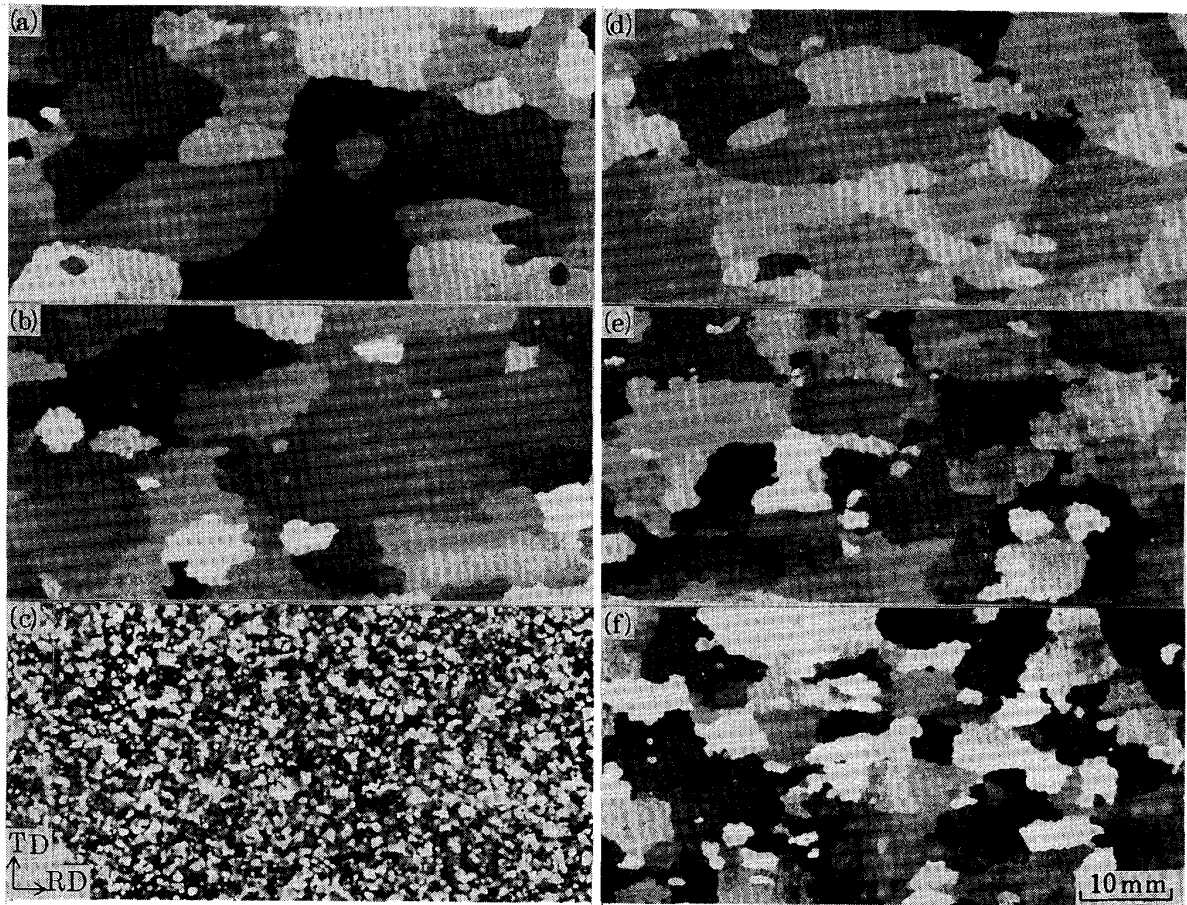


Fig. 8. Average sizes of secondarily recrystallized grains (measured in rolling direction and in transverse direction by intercept method).



Specimen : (a)~(c) A, (d)~(f) B (with Sn)
 Condition of cooling in hot-band annealing :
 (a)(d) Cooled in air
 (b)(e) Quenched in 100°C water
 (c)(f) Quenched in 23°C water

Photo. 2. Macrostructures of specimens after final annealing.

<Sn 無添加材>

空冷に比べ湯冷では、圧延方向、板幅方向とも粒径が小さい。この場合の粒径の減少幅は、圧延方向より板幅方向で大きい。

<Sn 添加材>

Sn 無添加材に比べ、全般に、粒径が小さい⁸⁾。これは、一次再結晶集合組織において $\{110\}$ が多い (Fig. 4) こと、すなわち Goss 核が多いことに対応していると考えられる。

粒径は、空冷、湯冷さらに水冷の順に減少する。この場合の粒径の減少幅は、Sn 無添加材の場合と同様に、圧延方向より板幅方向で大きい。一次再結晶集合組織における $\{110\}$ は、湯冷より水冷の方が少ない (Fig. 4) にもかかわらず、二次再結晶の粒径が湯冷より水冷で小さい理由については今後の検討が必要である。

3.8 磁気特性

Fig. 9 に、歪取焼鈍後の磁束密度 B_8 および鉄損 $W_{17/50}$ を示す。

<Sn 無添加材>

空冷に比べ湯冷では、磁束密度が向上し、鉄損が低減する。水冷では、磁束密度が著しく低下し、鉄損が著しく増大する。この場合の鉄損は、通常の方法では測定不能であった。

空冷に比べ湯冷の場合に磁束密度が向上する理由については明確でない。水冷の場合の著しい磁束密度の低下は、Goss 方位とは異なる方位の細粒の発生 (Photo. 2) によるものである。空冷に比べ湯冷で鉄損が低減するのは、この場合に磁束密度が向上し、二次再結晶の粒径が減少する (Fig. 8) ため¹⁶⁾と考えられる。水冷での著しい鉄損の増大は Goss 方位とは異なる方位の細粒の発生 (Photo. 2) によるものである。

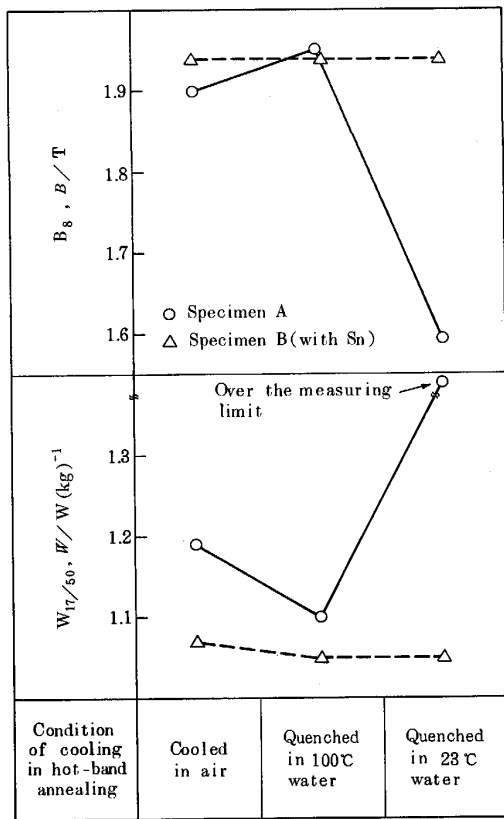


Fig. 9. Magnetic properties for specimens after stress-relief annealing.

<Sn 添加材>

磁束密度は、Sn 無添加材に比べ全般的に高目に推移しており、いずれの冷却条件においても同じ値である。

Sn 無添加材に比べ、いずれの冷却条件においても鉄損が低い。これは、Sn 添加材の磁束密度が安定して高く、二次再結晶の粒径が小さい (Fig. 8) ためと考えられる。また、空冷に比べ湯冷または水冷で鉄損が低減する。これは、これらの場合に二次再結晶の粒径が減少する (Fig. 8) ためと考えられる。

4. 結 言

Sn 添加有無の材料を用いた一回冷延法一方向性電磁鋼板について、熱延板焼鈍後の冷却条件の二次再結晶に及ぼす影響を調査し、次の結論を得た。

(1) Sn 無添加材の場合、空冷および湯冷では、100% 二次再結晶したが、水冷では、二次再結晶せず全面細粒となった。空冷および湯冷にくらべ水冷では、一次再結晶集合組織において、 $\{111\}$ が減少し、 $\{110\}$ 極密度と

$\{111\}$ 極密度の積が減少することから、Goss 核に食われ易い方位粒が減少し、Goss 核と Goss 核に食われ易い方位粒との遭遇チャンスが減少すると推定される。このため、水冷では二次再結晶しなかったと推定される。

Sn 添加材の場合、空冷、湯冷および水冷のいずれの場合も 100% 二次再結晶した。Sn 添加により、一次再結晶粒の平均粒径が減少し、一次再結晶集合組織において、 $\{110\}$ が増加し、 $\{110\}$ 極密度と $\{111\}$ 極密度の積が増大することから、Goss 核が増加し Goss 核と Goss 核に食われ易い方位粒の遭遇チャンスが増大すると推定され、脱炭焼鈍後において MnS および AlN 析出量が増加し、析出分散相が微細均一化した。これらの要因が重なって、水冷の場合、Sn 無添加材では二次再結晶しなかったにもかかわらず、Sn 添加材では 100% 二次再結晶したものと考えられる。

(2) Sn 無添加材にくらべ Sn 添加材では、熱延板焼鈍後の冷却条件に関して、広い範囲にわたって、磁束密度が安定して高く、鉄損が低かった。これは、Sn 添加により、二次再結晶の発現が容易化し、Goss 方位への集積度の高い二次再結晶集合組織が得られ、二次再結晶粒径が細分化したためと考えられる。

文 献

- 1) 田口 悟: 日本金属学会会報, **13** (1974), p. 49
- 2) N. P. Goss: U. S. Patent 1, 965, 559 (1934)
- 3) R. M. Bozorth: Trans. Am. Soc. Met., **23** (1935), p. 1107
- 4) 田口 悟, 坂倉 昭, 高島弘教: 日本特許, 特公昭 40-15644
- 5) 漆山信夫, 田口 悟, 坂倉 昭, 和田敏哉, 植野 清, 山本孝明: 日本特許, 特公昭 46-23820
- 6) M. Barisoni, M. Barteri and R. R. Bitti: IEEE Trans. Instrum. Meas., **11** (1975), p. 1361
- 7) 原勢二郎, 黒木克郎, 清水 亮, 和田敏哉: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 416
- 8) 高嶋邦秀, 松本文夫, 田中 収, 黒木克郎: 特開昭 53-134722
- 9) S. Nakashima, K. Takashima, K. Kuroki and M. Harada: IEEE Trans. Instrum. Meas., **18** (1982), p. 1511
- 10) 中島正三郎, 和田敏哉, 黒木克郎, 岩山健三: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 285
- 11) K. Iwayama, K. Kuroki, Y. Yoshitomi and K. Honma: J. Appl. Phys., **55** (6), **15** (1984), p. 2136
- 12) 小松 肇, 進藤卓嗣, 松本文夫, 谷野 滴: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 417
- 13) M. P. Seah: Surf. Sci., **53** (1975), p. 168
- 14) 酒井知彦: 東京大学工学部学位論文 (1981)
- 15) D. G. Brandon, B. Ralph, S. Ranganathan and M. S. Wald: Acta Metall., **12** (1964), p. 813
- 16) M. F. Littmann: J. Appl. Phys., **38** (1967), p. 1104