The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	電磁鋼板の磁気特性に及ぼす析出物と熱延板焼鈍の影響
Author(s)	屋鋪, 裕義
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3070509
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

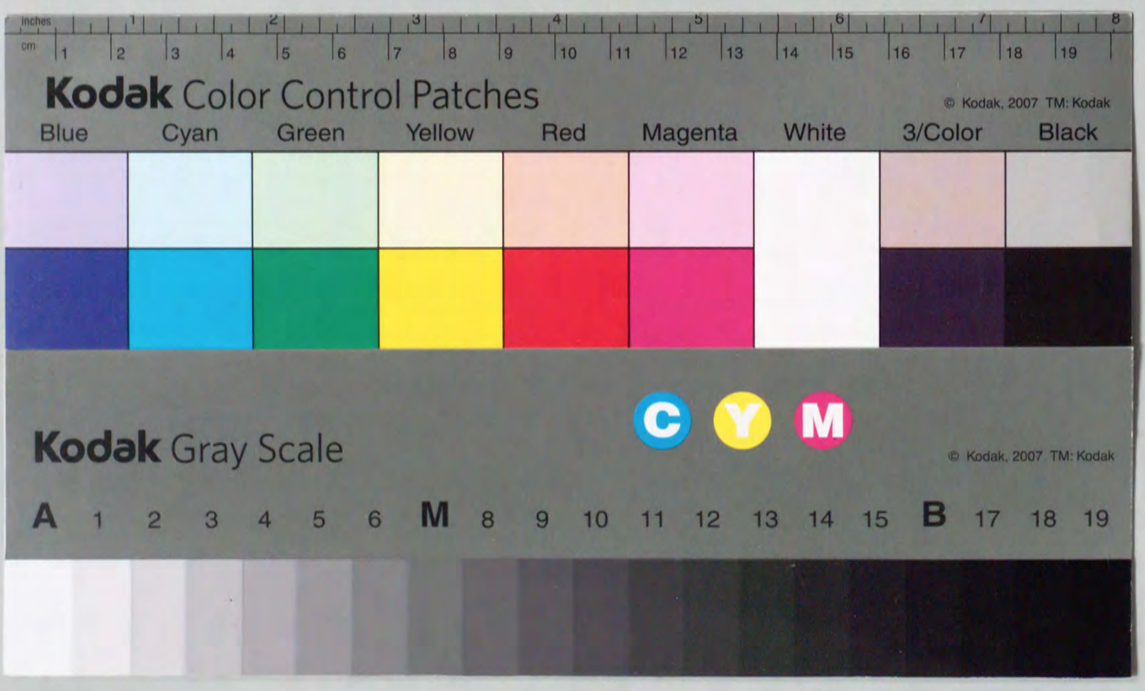
https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

電解銅板の酸気特性に及ぼす析出物と熱延板鋳造の影響

富谷 裕
鋪 厚

平成５年３月



①

電磁鋼板の磁気特性に及ぼす析出物と熱延板焼鈍の影響

平成5年3月

屋　鋪　裕　義

目　　次

第1章　序　　論 …… 1

1.1　緒　　言 …… 1

1.2　磁気特性改善の基本的な考え方 …… 3

1.3　従来の研究と課題 …… 7

1.3.1　無方向性電磁鋼板の析出物制御 …… 7

1.3.2　無方向性電磁鋼板の磁気特性に及ぼす熱延板焼鈍の影響 …… 8

1.3.3　方向性電磁鋼板の析出物制御 …… 8

1.4　本研究の目的と概要 …… 9

参考文献 …… 10

第2章　0.5% Si 無方向性電磁鋼板の磁気特性に及ぼす Mn と S の影響 …… 13

2.1　緒　　言 …… 13

2.2　実験方法 …… 13

2.2.1　供 試 材 …… 13

2.2.2　磁気測定 …… 16

2.2.3　金属組織の調査 …… 16

2.3　実験結果 …… 17

2.3.1　磁気特性 …… 17

2.3.2　等時焼鈍における結晶粒成長に及ぼす Mn と S の影響 …… 20

2.3.3　等時焼鈍における集合組織形成に及ぼす Mn と S の影響 …… 21

2.3.4　冷延前に存在する析出物の観察 …… 23

2.4　考　　察 …… 26

2.4.1　粒成長性に及ぼす MnS と $MnSiN_2$の影響 …… 26

2.4.2　集合組織形成に及ぼす $MnSiN_2$の効果 …… 27

2.5　結　　言 …… 28

参考文献 …… 29

第3章　無方向性電磁鋼板の磁気特性に及ぼす熱延板結晶粒径の影響 …… 30
3.1　緒　　言 …… 30
3.2　実験方法 …… 30
3.3　実験結果 …… 32
3.4　考　　察 …… 32
3.4.1　集合組織に及ぼす熱延板結晶粒径の影響 …… 32
3.4.2　磁束密度の異方性に及ぼす集合組織の影響 …… 35
3.4.3　鉄損に及ぼす熱延板結晶粒径の影響 …… 37
3.5　結　　言 …… 37
参考文献 …… 37

第4章　セミプロセス無方向性電磁鋼板の磁気特性の異方性に及ぼす熱延板焼鈍の影響 …… 39
4.1　緒　　言 …… 39
4.2　実験方法 …… 39
4.3　実験結果 …… 41
4.3.1　磁気特性に及ぼす熱延板焼鈍の影響 …… 41
4.3.2　SR時のミクロ組織と集合組織の変化 …… 44
4.4　考　　察 …… 49
4.4.1　磁気特性に及ぼす熱延板焼鈍の影響 …… 49
4.4.2　SR時の結晶粒成長性に及ぼす熱延板焼鈍の影響 …… 50
4.5　結　　言 …… 50
参考文献 …… 52

第5章　極低炭素2.2% Si－1.5% Mn鋼の2次再結晶に及ぼすAl添加量の影響 …… 53
5.1　緒　　言 …… 53
5.2　実験方法 …… 53
5.2.1　供 試 材 …… 53
5.2.2　調査項目 …… 54
5.3　実験結果 …… 55
5.3.1　2次再結晶に及ぼすAl量と焼鈍雰囲気の影響 …… 55
5.3.2　ミクロ組織の変化 …… 56
5.3.3　焼鈍時の鋼中N量，窒化物析出量の変化 …… 58
5.3.4　窒化物の分散状態と同定結果 …… 59
5.3.5　1次再結晶集合組織に及ぼすAl量の影響 …… 61
5.4　考　　察 …… 65
5.4.1　焼鈍雰囲気による窒化物量の変化 …… 65
5.4.2　2次再結晶に及ぼすAl量と焼鈍雰囲気の影響 …… 66
5.5　結　　言 …… 68
参考文献 …… 69

第6章　2.2% Si－1.5% Mn方向性電磁鋼板の2次再結晶挙動と磁気特性 …… 71
6.1　緒　　言 …… 71
6.2　実験方法 …… 71
6.2.1　供 試 材 …… 71
6.2.2　調査項目 …… 72
6.3　実験結果と考察 …… 73
6.3.1　2次焼鈍後の磁気特性と2次再結晶の発生傾向 …… 73
6.3.2　2次再結晶挙動に及ぼす焼鈍雰囲気の影響 …… 73
6.3.3　2次焼鈍時の窒化物析出挙動 …… 77
6.3.4　従来の方向性電磁鋼板の製造方法との比較 …… 79
6.4　結　　言 …… 82
参考文献 …… 82

第7章　総　　括 …… 83

発表論文 …… 87

謝　　辞 …… 89

第1章　序　　論

1.1　緒　　言

電磁鋼板はモータ，発電機，変圧器などの電気機器の鉄心材料として膨大な量で使用される，工業的に極めて重要な軟磁性材料である[1]．わが国の電磁鋼板の生産量は，Fig. 1-1に示されるように総需要電力量の推移に対応して増加しており[2]，今後とも電力使用量は伸びることが予想されることから電磁鋼板の生産量も益々増加するものと考えられる．電磁鋼板の製造は，英国の Hadfield ら[3]が Si を添加した鋼板が良好な鉄損値を示すことを報告して以来，急速に進歩し今日に至るまで数多くの改良がなされてきた[4),5]．電気機器のエネルギー変換の中枢部位を占める鉄心に使用される電磁鋼板の性能向上は，今日の電気文明発展の原動力の一つと言っても過言ではない．

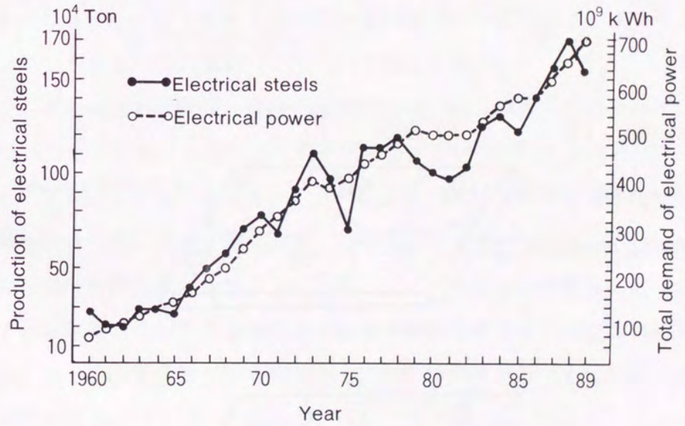


Fig. 1-1　Production of electrical steels and total demand of electrical power in Japan[2].

体心立方晶の鉄は，Fig. 1-2のような磁気異方性がある[6]．この異方性のため Fig. 1-3に示されるような結晶配向の差により[2]，電磁鋼板は鋼板板面の各方向の磁気特性が比較的均一な無方向性電磁鋼板と，異方性が強く圧延方向に極めて良好な磁気特性を示す方向性

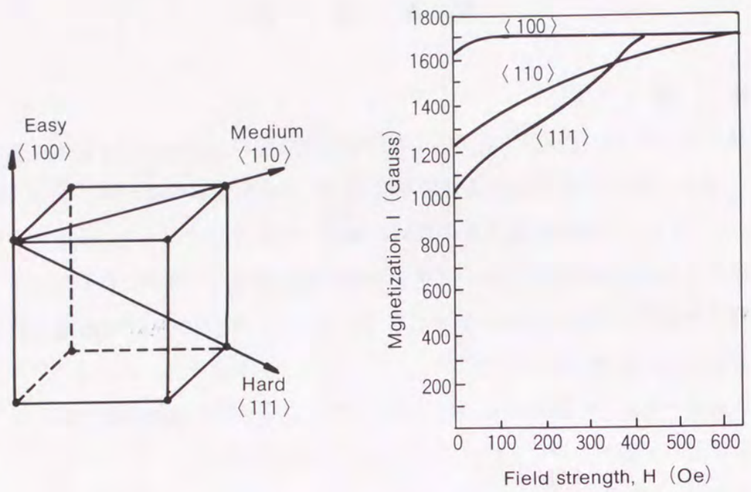


Fig. 1-2 Crystal structure and magnetization curves of iron[6].

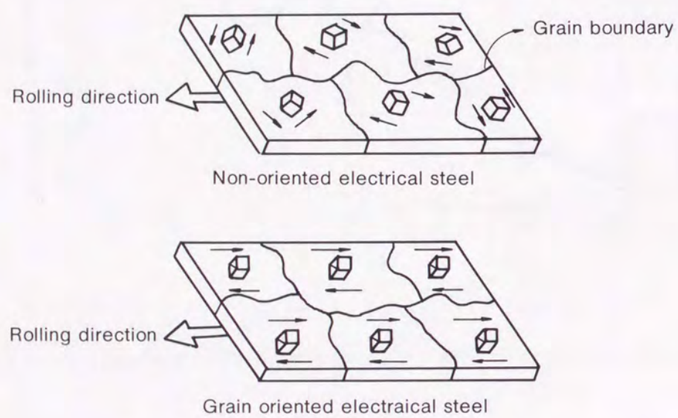


Fig. 1-3 Typical crystal orientations of electrical steels[2].

電磁鋼板に大別される[7]．つまり，方向性電磁鋼板はいわゆるゴス方位と呼ばれる磁化容易軸が圧延方向に平行となる結晶粒で構成されているのに対し，無方向性電磁鋼板は特定方向に磁化容易軸を持つ結晶粒が集中しておらず比較的ランダムな結晶配向となっている．従って，無方向性電磁鋼板は磁化の向きが種々の方向となるモータや発電機のような回転機が主要な用途で，小型の変圧器にも相当量使用されている．一方，方向性電磁鋼板は磁化の方向が一定である変圧器が主要な用途で，セグメントに分けて鉄心形状に加工する大型の発電機用鉄心にも使用されることがある．

電磁鋼板の特性で最も重要視されるのは，鉄損と磁束密度という二つの磁気特性である．変圧器において一次側の電気エネルギーを鉄心に誘起される磁束を介して二次側に電圧を変換して伝達したり，モータにおいてステータ側の電気エネルギーを鉄心の磁束を介してロータ側の機械エネルギーに変換する場合に，鉄心の発熱として失われる利用できないエネルギーのロスが鉄損である．従って，鉄心となる電磁鋼板の鉄損を小さくすることは電力損失の低減や電気機器の高効率化に極めて有効である．また，電気機器の出力は鉄心の磁束と巻き線に流れる電流の積に比例する．従って鉄心の単位面積当たりにより多くの磁束を通すことのできる，つまり磁束密度の高い電磁鋼板を使用することにより，鉄心をコンパクトに設計できるため電気機器の小型化が可能となる．

以上のように電磁鋼板の低鉄損・高磁束密度化は電力損失の低減のみならず，電気機器の性能改善や小型化を可能にするため，従来から多くの研究が行われてきた[8)-10)]．特に，1970年代のオイルショック以降省エネルギーの観点から電気機器の高効率化が強く叫ばれており，磁気特性の改善は益々重要な課題となっている[1)]．

電磁鋼板の代表的な製造プロセスをFig. 1-4に示すが，他の鉄鋼製品に比べると複雑で多くの工程を経る高度の技術を要する製品である．特に方向性電磁鋼板は極めて長い工程が必要であり，かつその製造条件が過酷なため磁気特性の改善とともに工程の簡略化も極めて重要な課題と言える．

本研究は上記の二つの課題，つまり磁気特性の改善と工程簡略化に対する基礎的な知見を得るために，磁気特性に及ぼす析出物と熱延板焼鈍の影響を明らかにしたものである．

1.2 磁気特性改善の基本的な考え方

鉄損は，基本的にはヒステリシス損と渦電流損の二つの損失成分から成り立っている[11)]．ヒステリシス損を低減するためには，鋼板面内に磁化容易軸である〈100〉軸を持

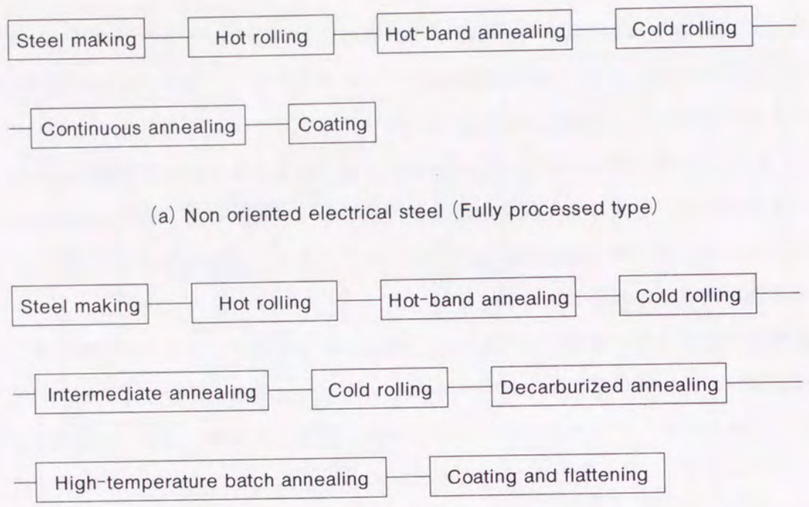


Fig. 1-4　Typical production processes of electrical steels.

つ結晶粒を多く含む集合組織を形成すること，結晶粒の粗大化及び微細析出物を減少させることが有効である．渦電流損は，鋼板内部で磁化が一様に変化すると仮定した場合，一般に古典的渦電流損といわれる次式で表わされる[12]．

$$W_e = \pi^2 d^2 B_m^2 f^2 / 6\rho \quad \cdots\cdots (1\text{-}1)$$

d : Thickness,　B_m : Induction,　f : Frequency,　ρ : Resistivity

しかし，磁区幅の広い粗大結晶粒の材料では，実測される渦電流損は式(1-1)の値を大きく上回ることになる．そこで180°磁壁移動による局部的な磁化変化を考慮し，かつ磁壁がみな同じ速度で動き，その磁壁間に相互作用がないと仮定して，粗大結晶粒の場合には次式が提案されている[13]．

$$W_e = (8.4\, d \cdot 2L/\pi\rho)(B_m f / C)^2 \quad \cdots\cdots (1\text{-}2)$$

2 L : Spacing of domain wall,　C : Velocity of light

従って，上記の二つの式からは渦電流損を低減するためには鋼板の電気抵抗を上昇すること，板厚を薄くすること及び磁区幅を狭くすることが有効である．電気抵抗の上昇に関しては，Fig. 1-5に示すようにSiを添加することが効果的である[14]．先に述べたHadfieldらの Si 添加による鉄損改善は，まさにこの電気抵抗の上昇による渦電流損の低減によりもたらされたものである．

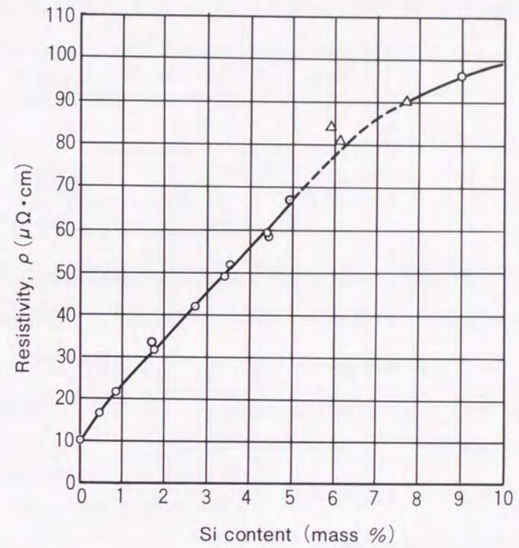


Fig. 1-5　Changes in electrical resistivity of iron containing Si[14].

一方，磁束密度を上昇させるためには，鋼板面内に磁化容易軸である〈100〉軸を持つ結晶粒を多く含む集合組織を形成すること，及び飽和磁束密度を上げるためにSi添加量を低減することが有効である．以上のような磁気特性改善のための基本的な考え方をまとめると，Fig. 1-6のように表わされる．

Fig. 1-6は，用途に応じて決定されたSi量と板厚の製品において磁気特性を改善するためには，集合組織と結晶粒径の適正化及び析出物の低減が基本的な対策となることを示している．そして，析出物はそれ自体が磁壁移動の障害となることによる悪影響以外に，集合組織や結晶粒成長にも大きな影響を与えるため，その影響を十分に把握することは極めて重要である．

無方向性電磁鋼板の磁気特性に対し析出物は基本的に有害な存在であることは良く知られている[15),16]．しかし，製鋼技術の進歩により高純度鋼が大量に利用される状況の中で高純度鋼における析出物の影響を見直すことは今後の磁気特性改善に有効と考えられる．

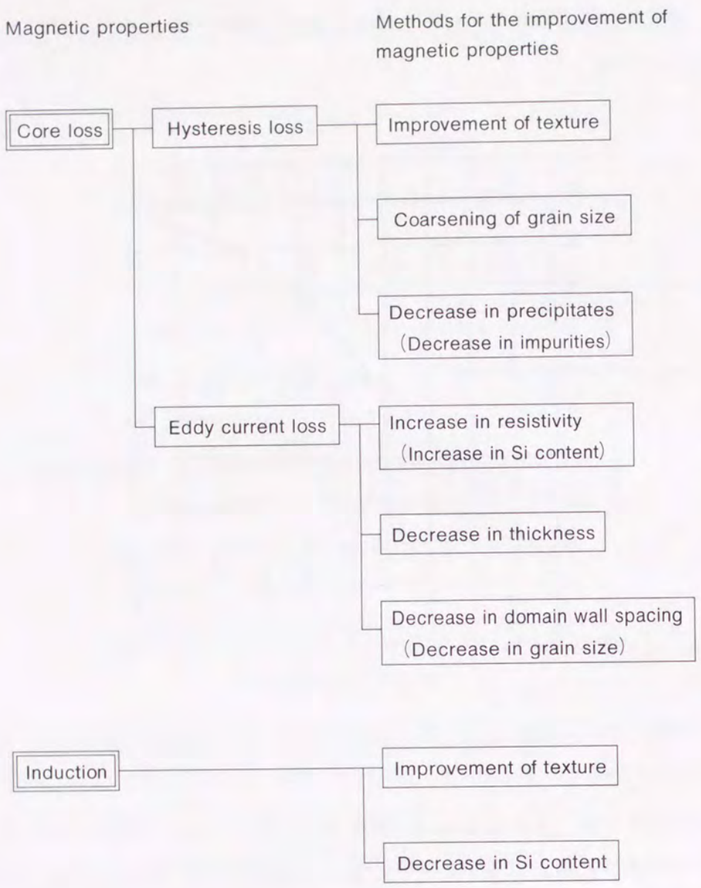


Fig. 1-6 Fundamental concept for the improvement of magnetic properties.

これに対して，方向性電磁鋼板の場合には，析出物はインヒビターとも称されゴス方位に高い集積を持つ2次再結晶集合組織を形成するために必須の存在である[17),18)]．インヒビターとして使用されるものとしては種々の炭化物，窒化物，硫化物のような析出物[17)-24)]やSbのような粒界偏析元素[25)]が報告されているが，実用化されている製造法においては他のインヒビターとの併用は有っても，基本的にはMnS，MnSe及びAlNが使用されている[1),26)]．本研究では，微量Al添加で形成される窒化物インヒビターを用いる

ことにより，従来とは全く異なる簡略化された製造方法で方向性電磁鋼板が製造できる可能性を検討した．

熱延板焼鈍に関しては，無方向性電磁鋼板の磁気特性改善に有効な手段であることは幾つか報告されているが[27),28)]，そのメカニズムや磁気特性の変化の詳細に関しては十分な知見が得られているとは言えない．本研究では冷間圧延前の結晶粒径の観点から，熱延板焼鈍の影響を詳細に検討する．

1.3 従来の研究と課題

1.3.1 無方向性電磁鋼板の析出物制御

無方向性電磁鋼板の磁気特性の中で特に鉄損に対して，硫化物，窒化物，酸化物等の析出物は悪影響を及ぼすことが知られている[29)]．その理由は2つに分けられる．第1の理由は，析出物が磁壁移動の障害となりヒステリシス損を増加させるためである．第2の理由は，析出物が粒界移動を拘束するため焼鈍時に結晶粒が粗大化せず，やはりヒステリシス損が増加するためである．析出物の中でもMnSのような硫化物の影響に関する研究は非常に多く，S量の低減による鉄損改善効果はよく知られている[15),16),30)]．また，同一S量の場合でもMn量を増加することによりMnSが粗大化し，結晶粒成長性が改善され鉄損が低下するといわれている[31)]．窒化物に関しても，ZrN，TiN，AlNが微細に析出すると結晶粒成長性を阻害して鉄損を劣化することが報告されている[32),33)]．また，酸化物に関しても硫化物，窒化物と同様に鉄損を劣化する[34)]．以上のように，無方向性電磁鋼板に関しては高純度化して析出物はできるだけ低減するとともに，存在する場合には粗大化して結晶粒成長を促進する方向で制御されてきた．

しかし，Alを含まないSi添加鋼では$MnSiN_2$が析出することが知られているが[35),36)]，この析出物に関する磁気特性への影響に関しては報告例がない．低Si系の電磁鋼板においては，微細なAlNの析出を抑制して粒成長性を確保するためAlを含まない鋼種が多用されており[33),37)]，この鋼種においてはMnSと$MnSiN_2$の2種類が析出し磁気特性に複雑な影響を与えていることが考えられる．また，近年の高純度鋼溶製技術の進歩により極低S鋼が量産ベースで製造できるようになってきており，極低S鋼におけるMnSの影響を見直してみることも必要である．従って，極低Sを含む広範囲のSレベルでMnを変化させてこれらの析出物の影響を把握することは，低Si系電磁鋼板の磁気特性向上に有効といえる．

1.3.2 無方向性電磁鋼板の磁気特性に及ぼす熱延板焼鈍の影響

Shimanaka らは700～900℃の熱延板焼鈍により集合組織が改善されて，無方向性電磁鋼板の磁気特性が著しく向上することを報告している[27]．この原因は，熱延板焼鈍により磁気特性に有害な｛111｝方位が減少したためと考えている．但し，彼らの研究では Sb を添加した材料が用いられ，Sb の集合組織への影響も大きいと考えているため熱延板焼鈍そのものの効果が明確とは言えない．金らは，Sb を含まない 3 % Si 鋼の磁気特性が950℃の熱延板焼鈍により改善され，この時｛111｝方位が減少し｛100｝方位が増加していることを報告している[28]．これらの研究から，熱延板焼鈍が磁気特性の改善に有効な手段であることは明かである．しかし，どのような機構で集合組織が改善されるのか，或いは集合組織と深くかかわっている磁気特性の異方性はどのように変化するのかなどの検討は十分に行われていない．

1.3.3 方向性電磁鋼板の析出物制御

電磁鋼板の発展過程で方向性電磁鋼板の発明は画期的なものであり，構成されている結晶粒の大半は磁化容易軸である〈100〉方向が圧延方向に対し10°以内に入るために，圧延方向の磁気特性は極めて優れたものである[5]．このため電力損失の低減が非常に重要な配電用の変圧器の鉄心に多用されている．磁気特性の改善に関する検討は今日まで数多くなされ，〈100〉軸の圧延方向からのズレが平均で 3°前後のものまで製造可能となっている[5]．このような良好な磁気特性を示す結晶組織は，インヒビターと呼ばれる微細な析出物の存在下の高温焼鈍で発生する 2 次再結晶を利用して得られる[17]．

方向性電磁鋼板の 2 次再結晶に及ぼす析出物の影響に関する研究は，Fast による N 添加の実験に始まる[38]．その後 May と Turnbull が，MnS，TiS，CrS のような析出分散相の存在により 1 次再結晶粒の粒成長を抑制する事が 2 次再結晶の発生に不可欠であることを示してから[17),39]，盛んに研究されるようになった．Fiedler は VN の有効性を明らかにし[19),20]，Flower[21]や Swift ら[22]は 2 次再結晶過程における MnS の成長挙動を詳細に検討した．更に田口と坂倉は AlN が 2 次再結晶発生に極めて有効であることを明らかにし[23),24]，松岡が TiC，VN，NbC，AlN の有効性を析出物の分散密度で統一的に説明することを試みた[18]．

以上のようにインヒビターとなる析出物の研究は多数に上る．しかし，量産レベルで製造されている方向性電磁鋼板は，他のインヒビターと併用する場合はあっても，基本的に

は MnS か MnSe が使われている[1),26]．そして，この鋼板の製造方法は米国の Armco 社で開発されたものが基本的に今日まで続いており，1 300℃以上の超高温スラブ加熱，連続脱炭焼鈍，1 200℃前後の超高温箱焼鈍といった過酷で多量のエネルギーを消費する高コストのプロセスが必要なため[5),9),26]，製造工程の簡略化が大きな課題として残っている．

1.4 本研究の目的と概要

1.3項に述べた従来の研究結果を総括すると，析出物の制御と熱延板焼鈍の利用は磁気特性の改善に有効な手段であるが，未だ十分な知見が得られていないのが現状である．本論文は以上のような現状認識のもとに，磁気特性に及ぼす析出物と熱延板焼鈍の影響を明確化することを目的に行われた．本論文は以下のような各章から成り立っている．

第 1 章では電磁鋼板の磁気特性に及ぼす析出物と熱延板焼鈍の影響に関する従来の研究を紹介し，本論文の目的と位置付けを明確にした．

第 2 章では，0.5% Si 無方向性電磁鋼板において MnS と $MnSiN_2$の 2 つの析出物が，最終製品の結晶粒径や集合組織を通して磁気特性にどのような影響を及ぼすかを明らかにした．通常レベルの S 含有鋼の場合には，MnS の分散状態が磁気特性の支配因子となる．しかし，近年では量産ベースで製造されるようになってきた極低 S 鋼の場合には，従来は磁気特性への影響が知られてなかった $MnSiN_2$の存在が大きな影響を与えることが判明した．

第 3 章では，0.5% Si 無方向性電磁鋼板の熱延板結晶粒径を変化させて，最終製品の磁気特性とその異方性の変化を調査した．熱延板結晶粒径が大きくなるほど，圧延方向に対し 0°と90°方向の磁気特性は向上し，45°方向の磁気特性はほとんど変化しないことが明かとなった．熱延板結晶粒径の粗大化による磁気特性の変化は，最終製品の｛110｝方位の増加と｛211｝，｛222｝方位の減少で定性的に説明できた．

第 4 章では，第 3 章で示された熱延板結晶粒径粗大化の磁気特性改善効果を実現する手段として高温熱延板焼鈍の効果を調査し，異方性は増加するものの低鉄損・高磁束密度化に極めて有効な手段であることを確認した．しかし，磁束密度の改善は第 5 章で明らかになった集合組織の変化で説明できるが，鉄損の改善は集合組織だけでは説明できず，熱延板焼鈍時の析出物粗大化が影響していると考えられた．

第 5 章では，2.2% Si －1.5% Mn 鋼の 2 次再結晶に及ぼす Al 添加量の影響を調査した．焼鈍雰囲気の影響はあるものの，0.007%の微量 Al 添加鋼は窒化物が微細に析出し，

875℃の低温焼鈍によりゴス方位への集積度の高い2次再結晶が生じることが明らかになった．また，インヒビターとなる微細窒化物は電子線回折像の解析とEDXによる組成分析により，AlNと類似の結晶構造を持ち，AlNのAlの一部がSiとMnで置換された(Al, Si, Mn) Nで表わされる形態であると考えられた．この結果は，3％Si鋼でMnSやMnSeを2次再結晶制御のインヒビターとして利用する従来の方向性電磁鋼板とは，全く異なる方向性電磁鋼板の製造方法の可能性を示唆している．

第6章では，0.008％の微量Alを添加した極低炭素の2.2％Si－1.5％Mn鋼を875℃で24h均熱後更に930℃で24h均熱する二段階均熱の焼鈍を実施し，2次再結晶挙動と磁気特性を調査した．875℃の焼鈍前半部を窒素含有雰囲気として2次再結晶させた後，純化を目的に焼鈍後半部を100％H_2雰囲気とすることにより，通常の方向性電磁鋼板と同等の良好な磁気特性が得られることが明かとなった．しかもこの場合，従来の方向性電磁鋼板のような超高温のスラブ加熱や純化焼鈍，或いは連続脱炭焼鈍は必要とせず，極めて簡略化された製造工程が実現できることが確認された．

第7章では，第2章から第6章で得られた本研究の知見を総括した．

参 考 文 献

1）中里嘉夫：金属，3月号（1984），p.32

2）田中正義：鉄鋼界，7月号（1991），p.26

3）W. F. Barrett, W. Brown and R. A. Hadfield : Sci. Trans. Roy. Dublin Soc., 1（1900），p.67

4）R. M. Bozorth : Ferromagnetism（1951）, p.67［D. Van Norstand］

5）田口　悟：鉄と鋼，62（1976），p.905

6）K. Honda and S. Kaya : Sci Repts. Tohoku Univ., 15（1926），p.721

7）高橋延幸：金属学会セミナー・テキスト「磁性材料入門－基礎から最近の動向まで」（日本金属学会編），（1986），p.27

8）五弓勇雄，阿部秀夫：珪素鋼板（1955），p.1［コロナ社］

9）M. F. Littman : J. Magn. Magn. Mat., 26（1982），p.1

10）H. Shimanaka, Y. Ito, K. Matsumura and B. Fukuda : J. Magn. Magn. Mat., 26（1982），p.57

11）R. M. Bozorth : Ferromagnetism（1951），p.782［D. Van Norstand］

12）R. M. Bozorth : Ferromagnetism（1951），p.778［D. Van Norstand］

13）R. H. Pry and C. P. Bean : J. Appl. Phys., 29（1958），p.532

14）R. M. Bozorth : Ferromagnetism（1951），p.76［D. Van Norstand］

15）入江敏夫，松村　合，中村広登，荘野保之：川崎製鉄技報，10（1978），p.15

16）K. Matsumura and B. Fukuda : IEEE Trans. Magn., MAG-20（1984），p.1533

17）J. E. May and D. Turnbull : Trans. Met. Soc. AIME, 212（1959），p.769

18）松岡　孝：鉄と鋼，52（1967），p.1007

19）H. C. Fiedler : Trans. Met. Soc. AIME, 221（1961），p.1201

20）H. C. Fiedler : Trans. Met. Soc. AIME, 227（1963），p.776

21）J. W. Flowers, Jr. and S. P. Karas : J. Appl. Phys., 38（1967），p.1085

22）W. M. Swift : Met. Trans., 4（1973），p.153

23）S. Taguchi and A. Sakakura : Acta Metall., 14（1965），p.405

24）A. Sakakura and S. Taguchi : Metall. Trans., 2（1971），p.205

25）斎藤達雄：日本金属学会誌，27（1963），p.191

26）M. Matsuo : ISIJ International, 29（1989），p.809

27）H. Shimanaka, T. Irie, K. Matsumura and H. Nakamura : J. Magn. Magn. Mat., 19（1980），p.63

28）金　在寛，金　正泰，申　定撤：鉄と鋼，72（1986），S1351

29）H. Shimanaka, Y. Ito, T. Irie, K. Matsumura, H. Nakamura and Y. Shono : Proc. on Energy Efficient Electrical Steels, TMS of AIME,（1980），p.193

30）K. Honma, T. Nozawa, H. Kobayashi, Y. Shimoyama, I. Tachino and K. Miyoshi : IEEE Trans. Magn., MAG-21（1985），p.1903

31）P. K. Rastogi : IEEE Trans. Magn., MAG-13（1977），p.1448

32）Y. Shimoyama, K. Miyoshi, M. Tanino and T. Wada : IEEE Trans. Magn., MAG-19（1983），p.2013

33）C. K. Hou, C. T. Hu and S. Lee : Mater. Sci. Engi., A125（1990），p.241

34）G. Lyudkovsky, P. K. Rastogi and M. Bala : J. Metals., January（1986），p.18

35）三好英次，岡田隆保，仲山　剛：鉄と鋼，53（1967），p.472

36）W. Roberts, P. Grieveson and K. H. Jack : J. Iron Steel Inst., 210（1972），p.931

37）木下繁雄，上杉浩之，寺嶋　正，岡本　昇，的場伊三夫，森田和巳：特許公報昭 85－55210号

38) J. D. Fast : Philips Res. Rep., 11 (1956), p.490
39) J. E. May and D. Turnbull : J. Appl. Phys., 30 (1959), p.210S

第2章　0.5% Si 無方向性電磁鋼板の磁気特性に及ぼす Mn と S の影響

2.1　緒　　言

Mn と S は鉄鋼材料の代表的な添加元素と不純物元素であり，製品特性への影響を明確化することは極めて重要である．無方向性電磁鋼板に関しては，鉄損と透磁率の改善に Mn 量の増加と S 量の低減が有効であるとの報告がある[1]．この報告では，供試鋼の S 量が最も低いものでも0.005%前後の一般的な低 S 鋼であり，S 量が更に低くなった場合の検討は行われていない．近年の製鋼技術の進歩により，商業ベースで S 量が0.001%前後の極低 S 鋼を量産することが可能となってきており，電磁鋼板の磁気特性に及ぼす極低 S 化の効果に関する研究もいくつか行われている[2),3)]．これらの研究では，極低 S 鋼は低 S 鋼と比べると優れた磁気特性を示すことが報告されている．この原因は，磁壁移動の障害物であり，また粒界移動を拘束して結晶粒成長を抑制する MnS の析出量が著しく低減されるためである．しかし，極低 S 鋼をふくむ広範囲の S レベルにおいて Mn の影響を検討したものはない．

一方，Al を含まない Si 添加鋼では，MnS 以外にマンガンシリコン窒化物(Manganese silicon nitride, $MnSiN_2$)が生成し，クリープ[4]や歪時効[5]に影響を与えることが報告されているものの，磁気特性への影響に関する知見は得られていない．低 Si 系の無方向性電磁鋼板では，微細な AlN の析出を抑制するために Al を含まない鋼種がかなり用いられており[6),7)]，MnS と $MnSiN_2$の 2 種類の析出物が磁気特性に複雑な影響を与えていることが考えられる．

本章では，種々の S レベルの Al を含まない0.5% Si 鋼において，磁気特性に及ぼす Mn 量の影響を，MnS と $MnSiN_2$の 2 種類の析出物に注目して調査した．

2.2　実験方法

2.2.1　供 試 材

供試鋼はいずれも実験室で真空溶解した極低炭素の0.5% Si 鋼で，Table 2-1に化学組成を示す．S 量は0.0003%(A-1 ～ 4)，0.004%(B-1 ～ 4)，0.017%(C-1 ～ 4)の 3 水準で，それぞれ Mn 量を0.05～0.97%の範囲で変化させた．鋼塊は30 mm 厚まで熱間鍛造した後，以下に示す熱延以降の実験に供した．

Table 2-1 Chemical composition of test materials (mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	sol.Al	N	O
A-1	0.0025	0.50	0.05	0.063	0.0003	< 0.001	0.0032	0.004
A-2	0.0013	0.50	0.10	0.065	0.0003	0.001	0.0033	0.004
A-3	0.0015	0.50	0.30	0.066	0.0003	0.001	0.0037	0.003
A-4	0.0014	0.50	0.94	0.068	0.0005	0.001	0.0039	0.003
B-1	0.0045	0.52	0.07	0.073	0.0044	0.001	0.0026	0.003
B-2	0.0043	0.49	0.11	0.059	0.0044	0.001	0.0025	0.003
B-3	0.0010	0.50	0.29	0.064	0.0044	< 0.001	0.0041	0.005
B-4	0.0044	0.50	0.86	0.068	0.0047	0.001	0.0029	0.003
C-1	0.0046	0.51	0.07	0.066	0.016	0.001	0.0028	0.003
C-2	0.0048	0.51	0.11	0.065	0.017	0.001	0.0027	0.003
C-3	0.0022	0.51	0.30	0.066	0.017	0.001	0.0027	0.004
C-4	0.0020	0.50	0.97	0.066	0.017	< 0.001	0.0030	0.004

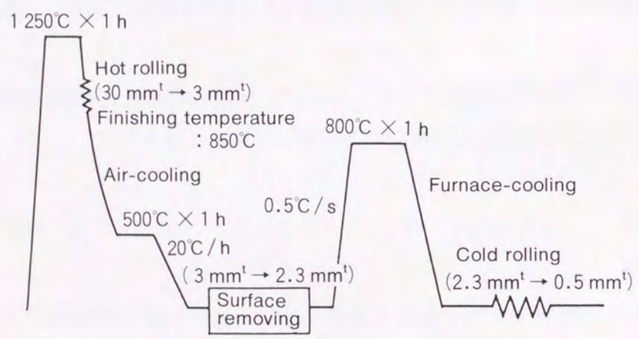


Fig. 2-1 Processing for test materials. (Hot rolling to cold rolling)

熱延から冷延までの工程をFig. 2-1に示す．熱延は1 250℃で1 h加熱し，4パスの圧延(4パス目入側温度：850℃)で3 mm厚に仕上げた．熱延の巻取りを模擬するため圧延後500℃まで空冷し，500℃の炉中に投入1 h保持した後，室温まで20℃ / hで冷却した．次に，脱スケールと板厚調整を兼ねて熱延板の表裏面を均等に研削して2.3 mm厚に仕上げた後，Ar雰囲気中で800℃で1 h均熱の熱延板焼鈍を行った．この焼鈍で熱延板は，50～70 μmの等軸フェライト結晶粒組織となった．熱延板の結晶粒径は，冷延・焼鈍後の再結晶集合組織に影響することが知られているが[8]，本実験の熱延板結晶粒径は比較的狭い範囲に入っており，大きな影響はないと考えられる．焼鈍後の熱延板は0.5 mmまで冷延後，以下の2条件で焼鈍を行った．

第一の条件の焼鈍は磁気特性の調査用で，赤外線加熱炉を用いAr雰囲気中で750℃で1 min均熱(加熱，冷却速度：20℃ / s)の焼鈍である．この焼鈍板から，圧延方向に沿って幅30 mm，長さ100 mmの単板磁気測定試験片を打ち抜きで採取し，N_2雰囲気中で750℃で2 hの歪取り焼鈍を施して磁気測定を行った．

第二の条件の焼鈍は結晶粒成長性と再結晶集合組織の調査用で，塩浴を用い600～900℃の範囲で50℃間隔各1 minの均熱の等時焼鈍である．等時焼鈍のヒートパターンは，Fig. 2-2に示す．各焼鈍温度での均熱が終わる度に，室温まで空冷して調査に供した．

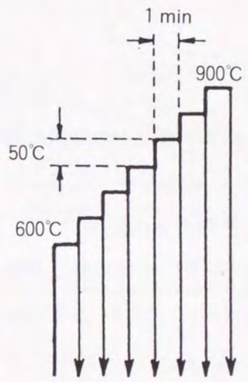


Fig. 2-2 Heat pattern of isochronal annealing.

2.2.2 磁気測定

磁気測定は，単板磁気測定器を用いて圧延方向の特性を測定した．一部の試料は，鉄損を以下に示す(2-1)，(2-2)式[9]を用いヒステリシス損，古典的渦電流損，異常渦電流損の3成分に分離して，鉄損変化の解析を行った．

$$W = af + bf^2 \quad \cdots\cdots (2\text{-}1)$$

W：鉄損(W/kg)　f：励磁周波数(Hz)　a，b：定数

af：ヒステリシス損(W/kg)

bf^2：渦電流損(古典的渦電流損＋異常渦電流損)

(2-1)式の定数aとbは，40，50，60，100 Hzの4周波数で測定した鉄損を用いて決定した．渦電流損は，古典的渦電流損(Wc)と異常渦電流損(Wa)に分けられるが，古典的渦電流損は次式で計算した．

$$Wc = \pi^2 f^2 t^2 B^2 / 6 D\rho \quad \cdots\cdots (2\text{-}2)$$

t：板厚(m)　B：磁束密度(T)

D：密度(kg/m^3)　ρ：電気抵抗(Ω・m)

2.2.3 金属組織の調査

第一の条件の焼鈍材では，歪取り焼鈍後のミクロ組織観察のみを行った．ミクロ組織は圧延方向に平行な板厚断面で観察し，結晶粒径を測定した．

第二の条件の焼鈍材では，等時焼鈍の各均熱毎にミクロ組織観察と集合組織の調査を行った．ミクロ組織観察では，第一の条件の焼鈍材と同様の方法で結晶粒径の測定を行った．集合組織は，板面に平行な｛110｝，｛200｝，｛211｝，｛222｝面のX線積分強度比を表面より1/4板厚で測定して評価した．

析出物の分散状態は，熱延板焼鈍前後のブロムエステル法による窒化物分析(N as Nitride)と，熱延板焼鈍後のブランクレプリカによる電子顕微鏡観察で調査した．

2.3 実験結果

2.3.1 磁気特性

Fig. 2-3に，磁気特性に及ぼすMnとSの影響を示す．鉄損W 15/50(50 Hzの周波数で1.5 Tに磁化した場合の鉄損)は，Sレベルに依存している．同一Mn量で比較すると，S量が減少するほど鉄損は低下する．一方，Mnの鉄損への影響はSレベルにより異なっている．一般の量産鋼レベルの0.004～0.017％のS量の場合の鉄損は，Mn量が増加するほ

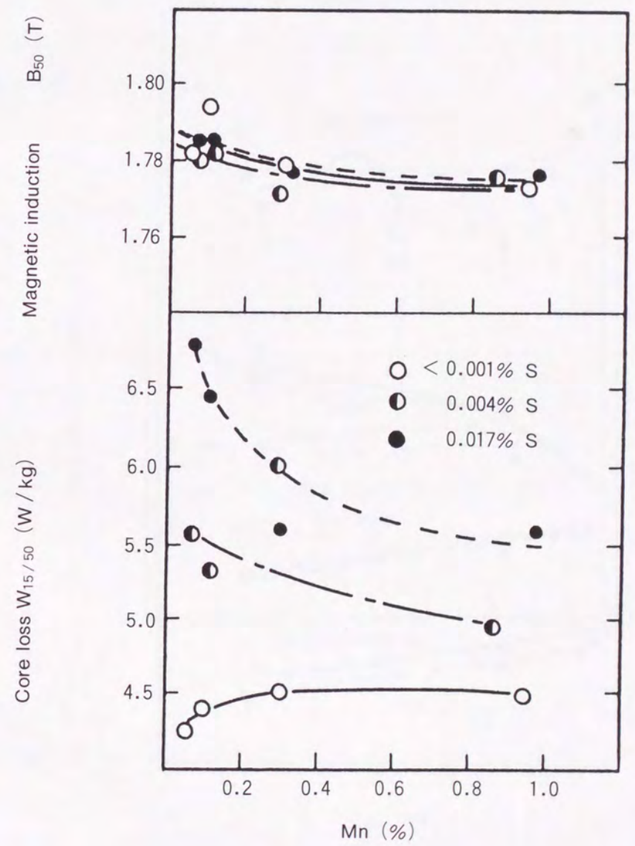


Fig. 2-3 Effects of Mn and S on magnetic properties.

ど低下する．これに対し，0.001％以下のＳ量の極低Ｓ鋼の場合の鉄損は，Mn 量が増加するとわずかではあるが高くなる．Ｓ量の低下や通常レベルのＳ含有鋼への Mn 添加が，鉄損を改善するのは従来の報告と一致する[1)-3)]．しかし，極低Ｓ鋼へのＭｎ添加が鉄損を劣化するのは従来知られていない現象である．磁束密度Ｂ50(5 000 A/m で磁化した場合の磁束密度)は，Ｓレベルに関わらず Mn 添加によりわずかに低下する傾向にある．これは Mn 添加による飽和磁束密度の低下で説明できる[10)]．

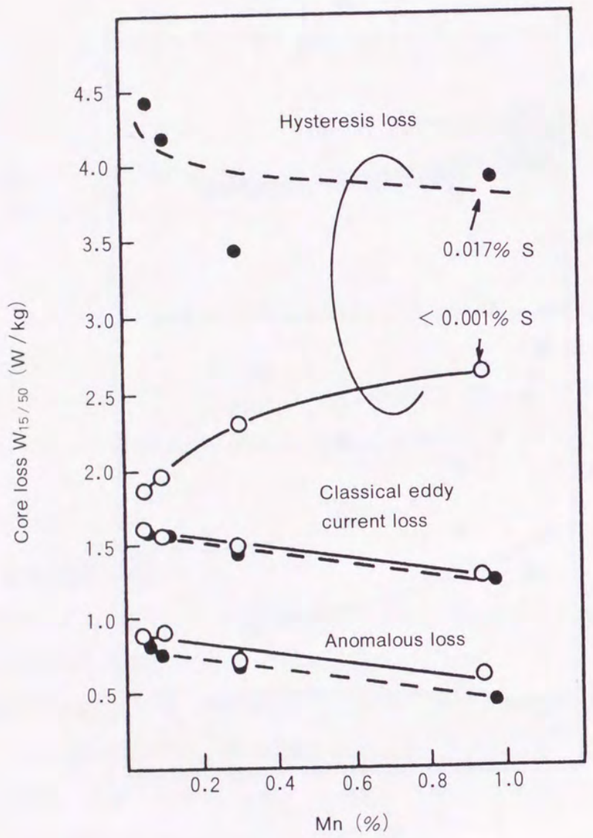


Fig. 2-4　Results of loss separation.

鉄損分離の結果を，Fig. 2-4に示す．古典的渦電流損と異常渦電流損は，Mn 添加により低下する．この原因は，電気抵抗が上昇したためである．ヒステリシス損に関しては，Mn 量とＳ量に大きく依存している．極低Ｓ鋼のヒステリシス損は通常レベルのＳ含有鋼に比べ著しく低く，Mn 量が増加すると増加する．これに対し，通常レベルのＳ含有鋼では，Mn 添加によりヒステリシス損が低下する．

Fig. 2-5に，磁気測定試験片の結晶粒径に及ぼす Mn とＳの影響を示す．結晶粒径は，Ｓ量が減少するほど大きくなる．結晶粒径に及ぼす Mn の影響は，Ｓ量により異なっている．Mn 添加は，極低Ｓ鋼の結晶粒を細粒化するのに対し，通常レベルのＳ含有鋼の結晶粒は粗大化する．結晶粒の粗大化は，鉄損成分の内のヒステリシス損を低下して鉄損低減に有効であることが知られている[2)]．本実験の鉄損変化は，基本的にはこの結晶粒径の変化に支配されたものと言える．

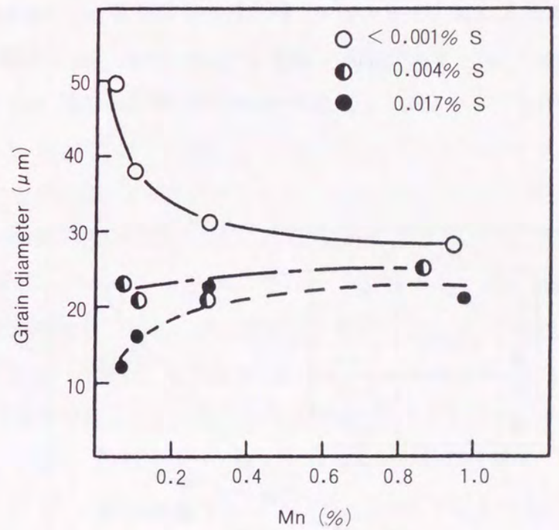


Fig. 2-5　Effects of Mn and S on ferrite grain size after stress-relief annealing.

以上の結果から，低Ｓ化は結晶粒を粗大化させて鉄損成分の中でヒステリシス損を低下させることがわかる．一方，Mn 添加はＳレベルに関わらず渦電流損を低下するが，ヒステリシス損への影響はＳレベルにより変化する．通常レベルのＳ含有鋼では，Mn 添加

は結晶粒を粗大化して，ヒステリシス損を低下させる．しかし，極低S鋼の場合にはMn添加は結晶粒の粗大化を抑制して，ヒステリシス損を上昇させることになる．Mnのヒステリシス損への影響がSレベルにより逆転するのは従来報告されておらず，極低S化することにより初めて明かとなった現象である．

2.3.2 等時焼鈍における結晶粒成長に及ぼすMnとSの影響

磁気測定試験片のミクロ組織観察で示された結晶粒成長に及ぼすMnとSの影響を明確にするために，等時焼鈍で粒成長挙動を更に調査した．

等時焼鈍時の結晶粒径の変化を，Fig. 2-6に示す．再結晶がほぼ完了する650℃における結晶粒径は鋼組成によらずほぼ同一であるが，焼鈍温度を上げていった場合の粒成長性は，MnとS量により大きく変化する．Sの影響に関しては全般に低Sほど粒成長性は良好となり，同一焼鈍温度で比較しても低Sの方が粗大な結晶粒が得られる．この傾向はS量の低下によりMnSの析出量が減少するためで，析出物の体積分率が小さいほど結晶粒が粗大化するというZener理論[11),12)]で定性的に理解される．一方，Mnの影響はSレベルによって異なった挙動を示す．すなわち，比較的S量が高い場合には高Mnの方が粒成長

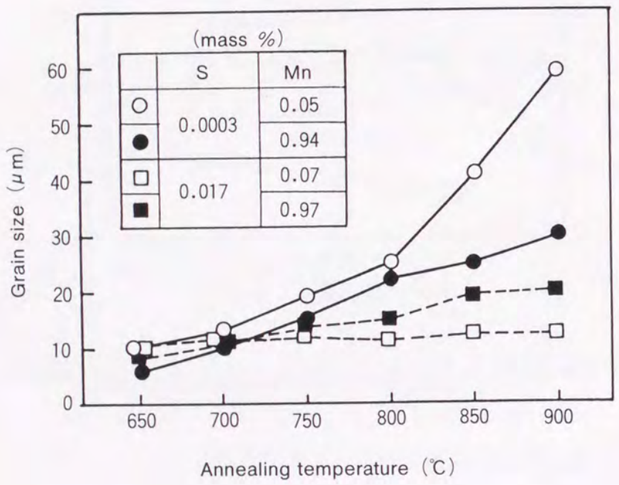


Fig. 2-6 Change in grain size during isochronal annealing.

性が良い．これはリムド鋼で従来認められている傾向[13)]で，後でも述べるが高Mn材ほど熱延中に析出する微細MnSの粒子数が減少するためで，析出物が粗大化するほど結晶粒が粗大化するというZener理論[11),12)]でやはり定性的に理解できる．ところがS量が極端に低くなると逆に低Mnの方が粒成長性が良くなる傾向にあり，MnSの析出だけを考えると理解し難い現象である．

2.3.3 等時焼鈍における集合組織形成に及ぼすMnとSの影響

等時焼鈍過程における主要方位のX線積分強度比の変化を，Fig. 2-7に示す．再結晶に伴う集合組織変化は，おおむねリムド鋼と同じである[14)]．すなわち｛222｝面強度は再結晶するといったん減少し，その後粒成長により増加に転ずる．｛110｝面強度は逆に再結晶により増加した後，粒成長にともなって減少する傾向にある．｛200｝と｛211｝面強度はいずれも再結晶によりランダム強度近くまで減少し，以後も粒成長によりわずかではあるが更に減少する．

集合組織に対する鋼組成の影響は，粒成長の段階で顕著に現れ，冷延後及び再結晶完了直後では大きな差は認められない．方位成分としては｛222｝と｛110｝の変化が特徴的である．基本的には結晶粒径との関係が強く，粒成長性の良い低S材の方が｛222｝が発達し，｛110｝方位が減少する傾向にある．ところが，Mnの影響に関しては必ずしも粒成長だけでは集合組織の変化を説明できない．比較的S量が高い場合には，高Mn化により粒成長性が向上し，従来のリムド鋼で得られているように結晶粒径の大きいものほど｛222｝面強度が増加し，｛110｝面強度は低下する[14),15)]．これに対し，S量が0.0003％の極低S鋼になると，前述のごとく高Mn材の方が粒成長性が悪いにもかかわらず，集合組織は｛222｝面強度が高く，｛110｝面強度が低いという逆の相関を示す．

Fig. 2-8は，｛222｝及び｛110｝面強度と結晶粒径の相関を示す．全般的には結晶粒が粗大化するほど｛222｝面強度が増加し，｛110｝面強度が減少する傾向にあるが，同一結晶粒径でも低S材，特に極低S鋼で高Mnの方が｛222｝面強度が高く，｛110｝面強度が低い傾向にある．圧延方向の磁束密度は，｛110｝方位が高いほど，｛222｝方位が低いほど高くなる[16)]．Fig. 2-3に示すように粒成長性の極めて良好な極低Sの低Mn材の磁束密度が劣化しないのは，結晶粒径の割に｛110｝方位が高く｛222｝方位が低い集合組織の形成傾向が有利に作用したことも考えられる．

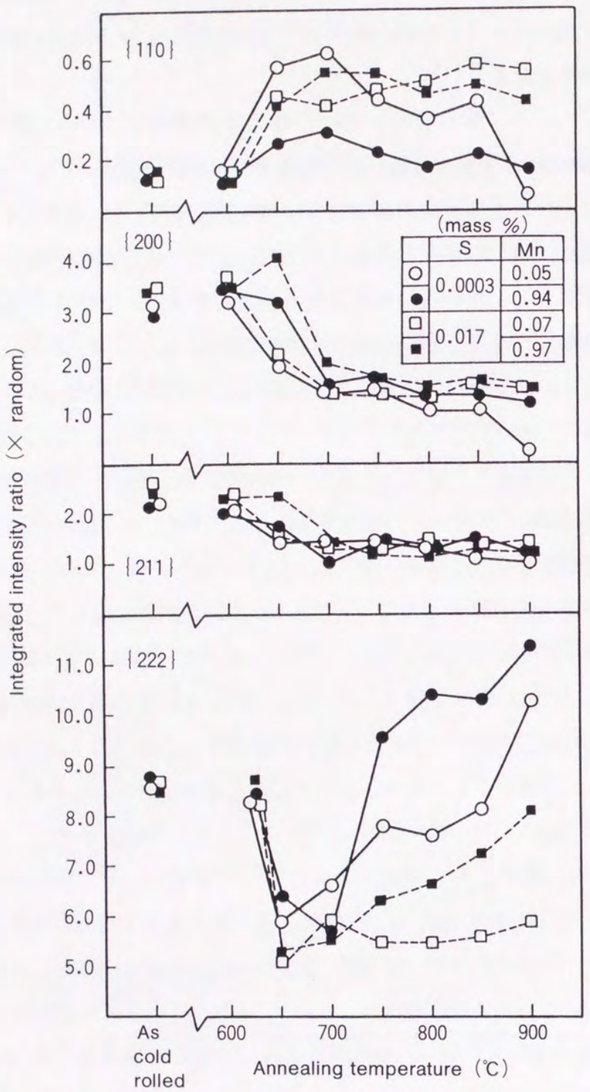


Fig. 2-7 Influence of Mn and S contents on texture development during isochronal annealing.

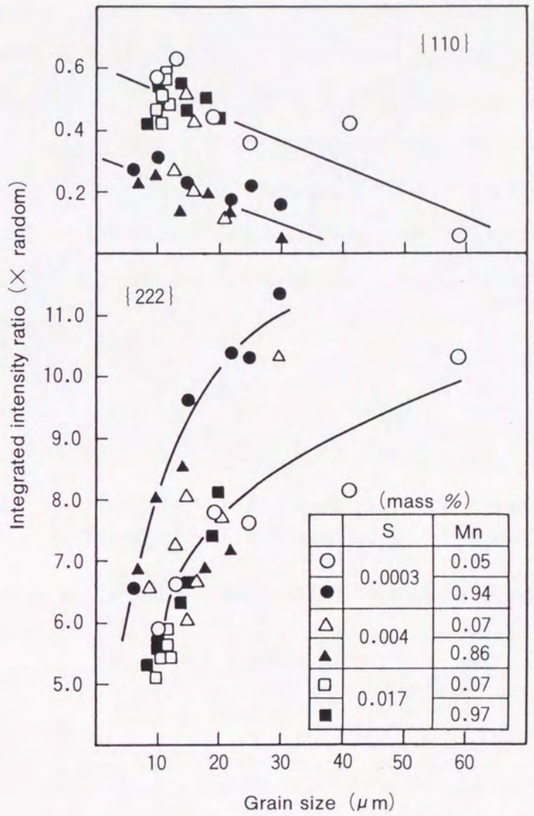
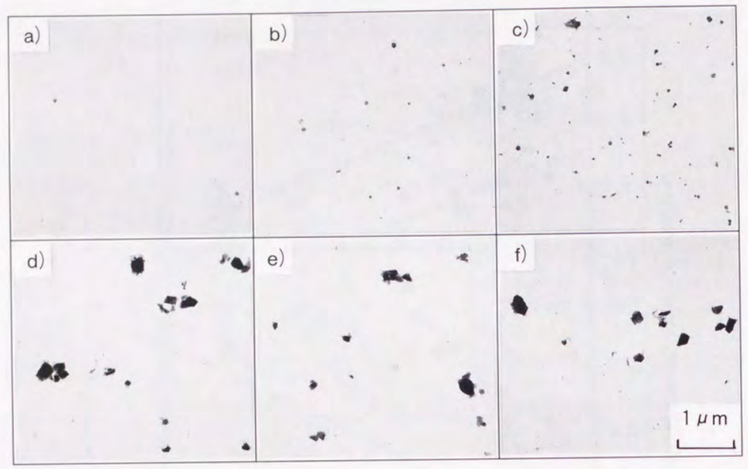


Fig. 2-8 Relationship between grain size and texture.

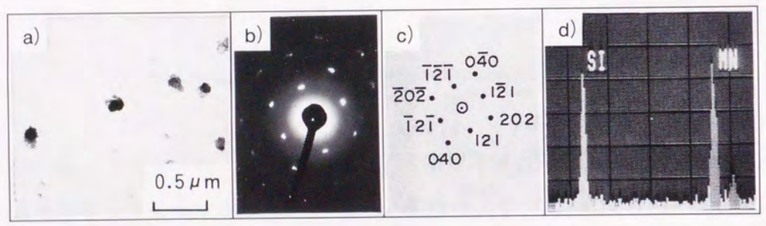
2.3.4 冷延前に存在する析出物の観察

Photo. 2-1は，熱延板を800℃で1 h焼鈍した後の析出物をブランクレプリカ法で観察した一例である．低Mn材(A-1，B-1，C-1)では0.05 μm以下の微細な析出物が観察され，S量の増加に従って増える傾向が認められる．この析出物は電子線回折によりMnSと同定できた．一方，高Mn材(A-4，B-4，C-4)では微細なMnSが減少し，0.1～0.3 μmと大型で角ばった不定形の析出物が観察され，その量はSレベルに依存しない．



a) Steel A-1　b) Steel B-1　c) Steel C-1
d) Steel A-4　e) Steel B-4　f) Steel C-4

Photo. 2-1 Observation of precipitates after hot-band annealing. (Blank replica method)



a) Bright field image　b) Diffraction pattern
c) Crystal index　d) Chemical analysis by EDX without N

Photo. 2-2 Identification of $MnSiN_2$ after hot-band annealing. (Steel A-4)

この析出物は Photo. 2-2に一例を示すが，電子線回折像と EDX による組成分析結果から，$MnSiN_2$と同定できた．なお，高 Mn 材では高 S 化しても微細な MnS の量は低 Mn 材ほど多くない．これは前にも述べたとおり，Mn 量が高いと熱延加熱時の固溶 S 量が減少するため，熱延過程での微細 MnS の析出が減少したためと考えられる[13]．

Fig. 2-9は，熱延板焼鈍前後の窒化物をブロムエステル法で定量分析した結果である．縦軸は窒化物として分析された N 量の，全 N 量に対する比で示した．先に述べた析出物同定結果及び組成からみて，窒化物は $MnSiN_2$と考えられる．焼鈍前には窒化物はほとんど認められておらず，窒化物の析出は熱延板焼鈍中に生じたものとみて差し支えない．焼鈍後の窒化物は，Mn 量が増加するほど増える傾向にあり，電子顕微鏡観察結果と良く対応している．

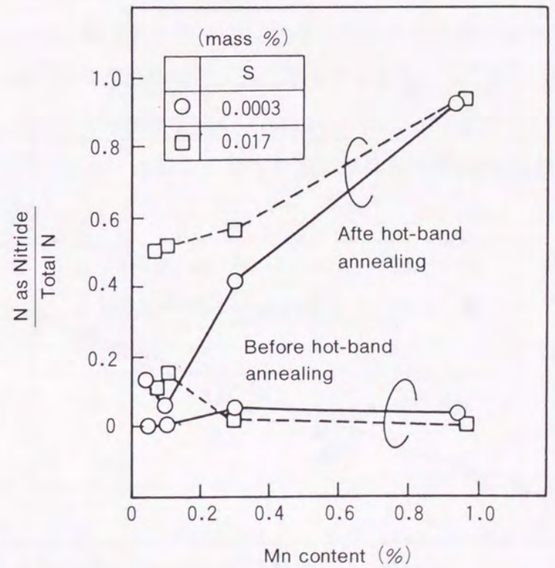


Fig. 2-9 Effect of Mn content on nitride precipitation in hot-band.

2.4 考　察

2.4.1 粒成長性に及ぼす MnS と $MnSiN_2$の影響

析出物と結晶粒成長性に関する Zener 理論によれば，結晶粒界移動の抑止力 F は，析出物の体積分率 f に比例し析出物の平均半径 r に反比例する[11),12)]．すなわち，$F \propto f/r$ の関係にある．本実験の場合，析出物として MnS と $MnSiN_2$の 2 種類の影響を考える必要がある．

$MnSiN_2$の影響は，S 量にかかわらず Mn 量が増えるほど大きくなる．これは $MnSiN_2$の析出が高 Mn 材ほど多く，特に高 Mn 領域では S 量に依存しないという観察結果，及び析出物の組成からみて妥当な仮定であろう．また，$MnSiN_2$粒子の粒成長抑止力は，本来 MnS に比べ弱いと考えられる．これは，$MnSiN_2$の粒子半径が MnS よりも大きいことによる．

一方，MnS の影響は Mn 量と S 量に依存する．S 量が多いと MnS の体積分率は増加し，粒成長を阻害する．Mn に関しては，比較的 S 量の高い通常鋼の場合には，高 Mn の方が MnS が粗大化し粒成長抑止力は弱まる．これは，先に述べたとおり Mn 量の増加が熱延加熱時の固溶 S 量を減少し，熱延中の微細な MnS の析出が減るため，結果的に MnS が粗大化したことによると考えられる[13)]．通常レベルの S 含有鋼に対する Mn 添加の粒成長改善効果は，Fig. 2-10に示す著者らが以前に行った研究結果にも反映されている[17)]．つまり，0.03%前後の高 S 含有材でも0.3～0.4%の Mn を添加することにより，0.01%前後の S 含有材と比較して焼鈍後の結晶粒径にあまり差が認められない．この現象も高 S 含

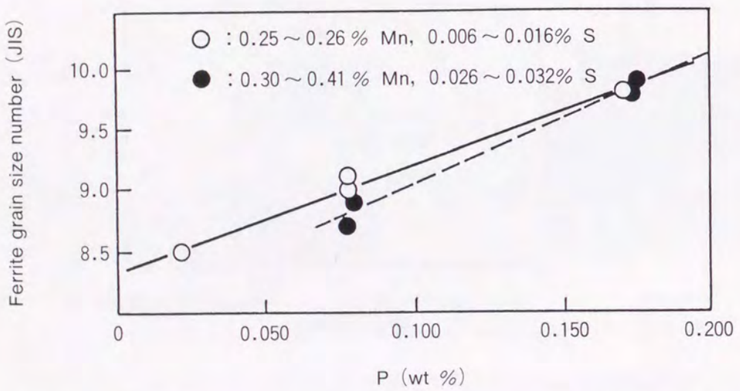


Fig. 2-10 Effect of S and P on ferrite grain size in 0.002% C-0.1% Si steels[17)].

有材では Mn 添加量が比較的高く，MnS が粗大化して粒成長劣化が少なかったためと考えられた．

ところが S 量が0.0010%以下の極低 S 鋼になると，Turkdogan らの溶解度積[18)]によれば，1 250℃の加熱では Mn 量によらずすべての S は固溶する．従って極低 S 鋼では，MnS の析出状態は Mn 量に依存しないことになり，その効果も当然高 S 鋼より小さいものとなる．

以上に述べた MnS と $MnSiN_2$の効果を考慮して，結晶粒成長に及ぼす Mn と S の影響を模式的に示したものが Fig. 2-11である．極低 S 鋼では MnS の効果は Mn 量に依存せず，しかもかなり小さい．このため $MnSiN_2$の影響が相対的に顕著に現れるようになり，Mn 量が増えるほどその効果が大きくなり，結晶粒成長が劣化すると考えられる．一方，通常レベルの S 含有鋼の場合には，$MnSiN_2$に比べ MnS の影響が圧倒的に大きく，粒成長性は MnS の挙動で一義的に決定される．このため極低 S 鋼とは逆に，高 Mn 化するほど MnS が粗大化し粒成長抑止力が弱まるため，結晶粒が粗大化しやすいと考えられる．

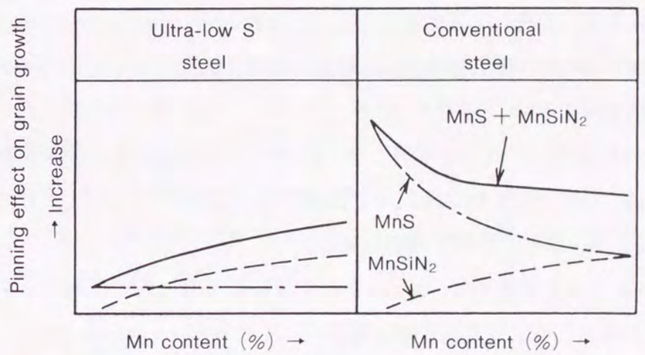


Fig. 2-11 Schematic representation of the pinning effects of MnS and $MnSiN_2$ on grain growth.

2.4.2 集合組織形成に及ぼす $MnSiN_2$の効果

集合組織に対する Mn と S の影響は粒成長過程で顕著にあらわれ，基本的には粒成長性の良い低 S 材ほど {222} 方位が高く，{110} 方位が低い集合組織が形成される．しかし

Mn の影響に関しては，S 量に関係なく高 Mn 材の方が {222} 方位が高く {110} 方位が低い傾向にあり，特に極低 S 鋼の場合には結晶粒成長とは必ずしも対応しない．

岡本[19]は固溶 N が増えると Mn と N の相互作用が大きくなり，再結晶時に {110} 方位が発達し，{222} 方位が抑制されることを報告している．また潮田ら[20]は，300～400℃の温間圧延の場合，固溶 N が多いと変形帯の形成が助長される結果，同様な集合組織が形成されるとしている．

これらの知見からみて，本実験における Mn の影響は，固溶 N の効果として考えることができる．すなわち，高 Mn 化すると S 量によらず $MnSiN_2$の析出量が増え，固溶 N 量は減少する．この結果，高 Mn 材の方が {222} 方位が発達し，{110} 方位が抑制されたと考えられる．従って，極低 S 鋼の場合には高 Mn 化すると粒成長性が低下するにもかかわらず，固溶 N の効果が減少しその影響が大きいため，{222} 方位が発達し {110} 方位が抑制される．また，通常レベルの S 含有鋼では，高 Mn 化は粒成長の改善と固溶 N の減少の両方の効果により集合組織の形成に影響を与えたといえる．

2.5 結　言

(1) 0.5% Si 鋼の磁気特性への Mn と S の影響は，主に MnS と $MnSiN_2$の析出挙動に関連した結晶粒成長性の変化による鉄損変化として現れる．

(2) S 量の低減は MnS の析出量を減少し結晶粒径を粗大化するため，ヒステリシス損が低下して鉄損を改善する．

(3) Mn 添加の影響は，S 量により異なる．0.004～0.017%の S を含有する通常レベルの S 含有鋼では，鉄損は Mn 量が増えると低減する．これに対して，0.001%以下の S 量の極低 S 鋼では，Mn 添加は鉄損を増加させる．

(4) 通常レベルの S 含有鋼では，Mn 添加は電気抵抗を増加して渦電流損を低減するとともに，MnS の粗大化により結晶粒径を粗大化してヒステリシス損を低減する．

(5) 極低 S 鋼では，Mn 添加はヒステリシス損を増加する．この原因は，$MnSiN_2$の析出量が増加して結晶粒成長性が劣化するためである．

(6) $MnSiN_2$は MnS と比べ粒子径が大きいため粒成長の抑制効果は小さく，基本的には粒成長性は MnS の析出挙動に支配される．しかし，極低 S 鋼のように MnS の極めて少ない材料では，$MnSiN_2$の析出挙動が粒成長性に影響を与える．

(7) 集合組織の形成は，粒成長性と固溶 N 量に支配される．基本的には粒成長性の良い

低 S 材ほど {222} 方位が発達し，{110} 方位が抑制される．しかし極低 S 鋼の中では，粒成長性の良い低 Mn 材の方が {222} 方位が低く {110} 方位が高くなる傾向がある．この原因は，低 Mn 材では $MnSiN_2$の析出が抑制され固溶 N が増加して集合組織形成に影響するためである．

(8) (7) で述べた極低 S の低 Mn 材の集合組織形成傾向は，磁束密度の改善に有利に作用するものである．

参 考 文 献

1) P. K. Rastogi : IEEE Trans. Magn., MAG-13 (1977), p.1448
2) K. Matsumura and B. Fukuda : IEEE Trans. Magn., MAG-20 (1984), p.1533
3) K. Honma, T. Nozawa, H. Kobayashi, Y. Shimoyama, I. Tachino and K. Miyoshi : IEEE Trans. Magn., MAG-21 (1985), p.1903
4) 三好英次，岡田隆保，仲山　剛：鉄と鋼，53 (1967)，p.472
5) W. Roberts, P. Grieveson and K. H. Jack : J. Iron Steel Inst., 210 (1972), p.931
6) 木下繁雄，上杉浩之，寺嶋　正，岡本　昇，的場伊三夫，森田和巳：特許公報昭 85 - 55210号
7) C. K. Hou, C. T. Hu and S. Lee : Mater. Sci. Engi., A125 (1990), p.241
8) 阿部光延，小甲康二，林　征夫，速水哲博：日本金属学会誌，44 (1980)，p.84
9) 電気学会技術報告(Ⅰ)，第88号，昭和44年2月，p.11
10) R. M. Bozorth : Ferromagnetism (1951), P96 [D. Van Norstand]
11) C. Zener : Private communication to C. S. Smith, Trans. AIME, 175 (1949), p.15
12) T. Gladman : Proc. Roy. Soc., A294 (1966), p.298
13) 高橋政司：鉄と鋼，60 (1974)，p.501
14) 寺崎富久長，高橋政司，金子輝雄：住友金属，24 (1972)，p.230
15) 須藤正俊，東　正則，上村常夫：鉄と鋼，63 (1977)，p.S865
16) H. Yashiki and A. Okamoto : IEEE Trans. Magn., MAG-23 (1987), p.3086
17) E. T. Turkdogan, S. Ignatowiz and J. Pearson : J. Iron Steel Inst., 180 (1955), p.349
18) H. Yashiki and T. Kaneko : J. Mater. Engi. Perf., 1 (1992), p.29
19) 岡本篤樹：低炭素鋼研究委員会報告書（日本鉄鋼協会編）(1987)，p.50
20) 潮田浩作，阿部光延：鉄と鋼，70 (1984)，p.96

第3章　無方向性電磁鋼板の磁気特性に及ぼす熱延板結晶粒径の影響

3.1　緒　　言

電磁鋼板の磁気特性の中でも鉄損は最終製品の結晶粒径に強く依存し，適正粒径が存在することが知られている[1]．従って，製品の結晶粒径と磁気特性の関係に関する研究は多数報告されている[2),3)]．ところが，製造工程の中間段階である熱延板の結晶粒径が，最終製品の磁気特性に与える影響に関しては，必ずしも十分な知見が得られていない．しかし，磁気特性の改善方法として熱延の高温巻取り[4)]や熱延板焼鈍[5)]が有効であり，これらの処理により当然冷間圧延前の結晶粒径が変化することから，熱延板の結晶粒径は磁気特性に大きな影響を与えているはずである．従って，電磁鋼板の磁気特性向上を検討する上で，熱延板結晶粒径の影響を明確にすることは重要である．

本章では，0.5% Si 鋼の熱延板結晶粒径を変化させて最終製品の磁気特性，ミクロ組織及び集合組織を調査し，熱延板結晶粒径が最終製品のどのような冶金的因子を変化させて磁気特性に影響を及ぼすのかを明らかにする．

3.2　実験方法

供試鋼は Table 3-1に示すようなC量の異なる3種類の0.5% Si 鋼で，真空中で溶製した．これらのインゴットは1 250℃で1 hの加熱後950℃以上で鍛造し，30 mm厚の鋼片とした．次に1 250℃で1 h加熱後，4パスの熱間圧延により3.5 mm厚に仕上げた．熱間圧延の仕上げ温度は Table 3-2に示す通りで，4パス目の圧延入側の温度で定義した．熱間圧延後は500℃まで空冷し，500℃の電気炉に投入して1 h保持後20℃/hで室温まで冷却する巻取りの模擬処理を行った．熱延板は脱スケールと板厚調整を兼ねて表裏面の研削を

Table 3-1　Chemical composition of test materials (mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	sol.Al	N
A	0.0010	0.49	0.21	0.069	0.005	0.19	0.0034
B	0.03	0.50	0.21	0.069	0.005	0.20	0.0030
C	0.09	0.50	0.21	0.063	0.005	0.21	0.0037

Table 3-2　Processing condition and grain size of hot-bands

Steel	Finishing temperature of hot rolling (℃)	Hot-band annealing (℃)×(h)	Hot-band annealing Atomosphere	Grain size after hot-band annealing (μm)
A	950	700 × 1	Dry Ar	52
		800 × 1		64
	850	700 × 1		87
		800 × 1		93
B	900	700 × 16	20% H_2 + 80% N_2 Dew point = + 30℃	64
		800 × 16		52
	800	700 × 16		115
		800 × 16		107
C	850	700 × 16		42
	750	700 × 16		59
		800 × 16		61

行い2.3 mm厚に減厚後，Table 3-2に示す条件の焼鈍を施して熱延板の結晶粒径を変化させた．熱延板の結晶粒径も，Table 3-2に示す．C量の高い鋼種B，Cは高露点雰囲気中での焼鈍で脱炭され，焼鈍後のC量は全ての試料で20 ppm以下となっている．従って，熱延板焼鈍後の試料はほぼ同一組成で，結晶粒径のみが異なった状態に調整されている．次に熱延板は0.5 mm厚に冷間圧延し，750℃の塩浴に1 min浸漬の仕上げ焼鈍を行い再結晶させた．

仕上げ焼鈍後に磁気特性，ミクロ組織及び集合組織を調査した．磁気特性は，0°，45°及び90°の3方向の鉄損W 15/50(50 Hzの周波数で1.5 Tに磁化した場合の鉄損)と磁束密度B 50(5 000 A/mで磁化した場合の磁束密度)を，小型エプスタイン枠を使用して測定した．磁気測定試験片は，幅10 mm，長さ100 mmの短冊状で仕上げ焼鈍材より打ち抜きにより採取した．磁気測定に使用した比重は7.80である．ミクロ組織は圧延方向に平行な断面で観察した．集合組織は，鋼板表面より1/4板厚において，鋼板表面に平行な{110}，{200}，{211}及び{222}面のX線積分強度比を測定して評価した．

3.3 実験結果

Fig. 3-1に，圧延方向に対し0°，45°及び90°方向の磁気特性に及ぼす熱延板結晶粒径の影響を示す．磁束密度B50は0°方向で最も高く，この方向では熱延板結晶粒径が大きくなるほど高くなる傾向にある．90°方向のB50も0°方向と同様に熱延板結晶粒径が大きくなるほど高くなる傾向にあるが，その変化は0°方向に比べると緩やかである．45°方向のB50は，熱延板結晶粒径によりほとんど変化しない．一方，鉄損W15/50は方向に関わりなく熱延板結晶粒径が大きくなるほど低くなる．

Fig. 3-2に，集合組織に及ぼす熱延板結晶粒径の影響を示す．熱延板結晶粒径が大きくなるほど，{110}方位が増加し{211}，{222}方位が減少する．しかし，{200}方位は粒径依存性を示さない．このような集合組織の形成と磁気特性の関係については，後で考察する．

Fig. 3-3は，仕上げ焼鈍後の結晶粒径と熱延板結晶粒径の関係である．熱延板結晶粒径が大きくなるほど仕上げ焼鈍後の結晶粒径が大きくなる傾向が認められるが，仕上げ焼鈍後の結晶粒径の差はわずかである．

3.4 考　察

3.4.1 集合組織に及ぼす熱延板結晶粒径の影響

熱延板の結晶粒径は，最終成品の集合組織に影響を及ぼす重要な因子の一つである．純鉄を用いた研究において，熱延板結晶粒径が粗大化するほど{110}方位が増加し{222}方位が減少することが報告されている[6]．この原因は，{110}方位の再結晶粒は冷間圧延時の熱延板結晶粒内に形成される変形帯に発生し，{222}方位の再結晶粒は冷間圧延時に結晶粒界近傍での多重滑りにより形成された高転位密度領域に発生するためと言われている[6]．つまり，結晶粒界の少ない粗大粒組織の熱延板を冷間圧延するほど，{222}方位が減少し{110}方位が増加することになる．

本実験の0.5% Si鋼においても，純鉄で得られたと同様な集合組織の変化が認められることから，同様の集合組織の形成機構が作用したと考えられる．

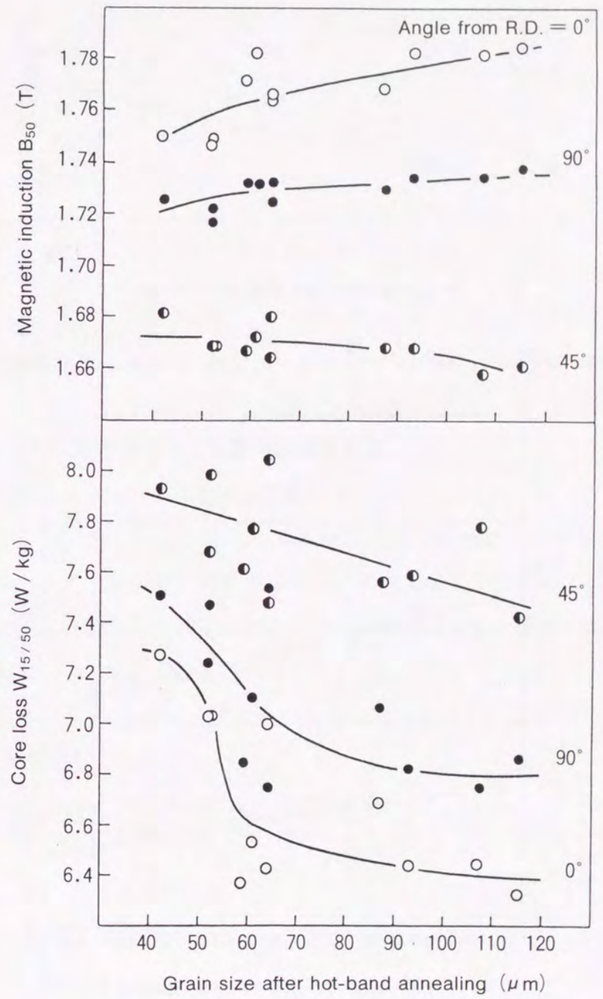


Fig. 3-1 Effect of hot-band grain size on magnetic properties.

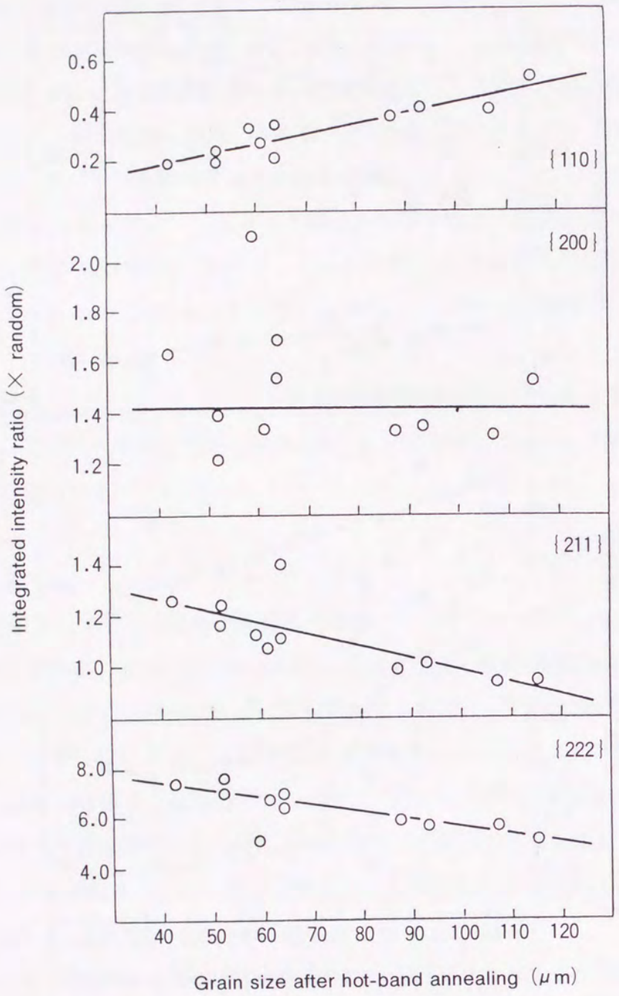


Fig. 3-2 Effect of hot-band grain size on texture development after final annealing.

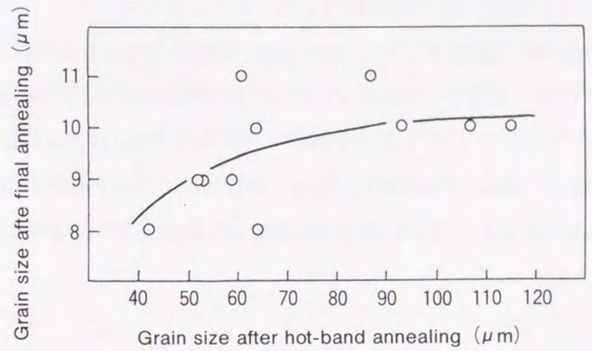


Fig. 3-3 Relationship between grain size after final annealing and hot-band grain size.

3.4.2 磁束密度の異方性に及ぼす集合組織の影響

実験結果で述べたように，熱延板結晶粒径が粗大化するほど0°，90°方向の磁束密度B50は高くなり，45°方向のB50はほとんど変化せず，結果として磁気特性の異方性は増加する．B50のような高磁場での磁束密度は，集合組織の影響を強く受ける[7),8)]．本実験の場合には，熱延板結晶粒径の変化により仕上げ焼鈍後の集合組織が変化しており，磁気特性の異方性について集合組織で説明できると考えられる．

磁気異方性エネルギーE_kは，次式で与えられることが知られている[9)]．

$$E_k = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \cdots\cdots\cdots \quad (3\text{-}1)$$

K_0，K_1，K_2：磁気異方性定数

α_1，α_2，α_3：3主要結晶軸に対する磁化ベクトルの方向余弦

Fig. 3-4は，(3-1)式を用いて純鉄の｛100｝，｛110｝，｛111｝及び｛211｝面の磁気異方性エネルギーの変化を計算した結果である．この計算では，$K_1 = 4.1 \times 10^4$ J/m^3，$K_2 = 1.4 \times 10^4$ J/m^{3}を用いた[10)]．集合組織の制御により磁気特性を改善するためには，磁気異方性エネルギーが小さい結晶方向を鋼板板面内に持つ結晶粒が多く存在することが望ましい．この観点から，本実験で測定した｛110｝方位を｛110｝〈001〉方位，｛200｝

方位を｛100｝〈011〉方位，｛211｝方位を｛211｝〈011〉，｛222｝方位を｛111｝〈011〉方位と仮定して，磁気特性の異方性を検討してみる．

熱延板結晶粒径が粗大化すると0°，90°方向のB50が高くなるのは，0°方向の磁化特性が良好な｛110｝方位が増加し，全方向で平均的に磁化特性が悪い｛222｝方位や90°方向の磁化特性が悪い｛211｝方位が減少するためである．また，45°方向のB50が熱延板結晶粒径により変化しないのは，｛110｝方位増加と｛211｝方位減少による磁化特性劣化と，｛222｝方位減少による磁化特性改善効果が重複するためと考えられる．

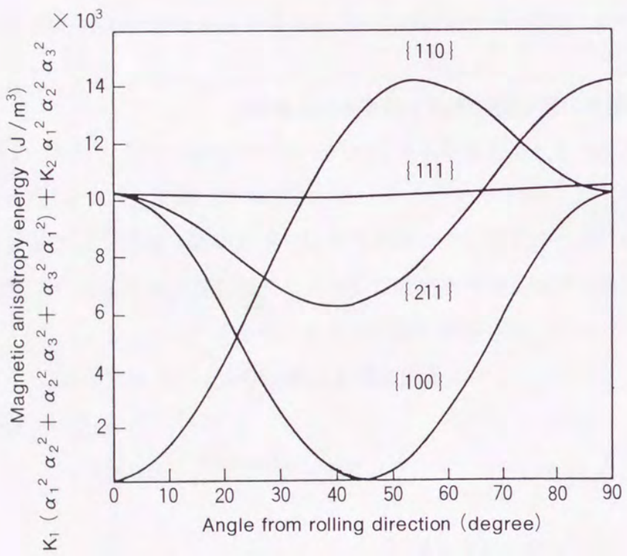


Fig. 3-4 Variation of magnetic anisotropy energy in ｛100｝, ｛110｝, ｛111｝ and ｛211｝ planes.
The abscissa is the angle from an axis $\langle h_0 k_0 l_0 \rangle$ on each ｛h k l｝ plane ;

｛h k l｝	$\langle h_0 k_0 l_0 \rangle$
｛100｝	〈011〉
｛110｝	〈001〉
｛111｝	〈110〉
｛211｝	〈011〉

3.4.3 鉄損に及ぼす熱延板結晶粒径の影響

鉄損W 15 / 50は，磁化方向によらず熱延板結晶粒径が粗大化するほど低減する．磁束密度と同様に，鉄損も基本的には集合組織の影響を受けていると考えられる．しかし，0°，90°方向ほどではないが45°方向の鉄損も改善されており，集合組織だけでは説明がつかず他の要因も考慮に入れる必要がある．

集合組織以外の鉄損を低下させる要因としては，わずかではあるが熱延板結晶粒径が大きいほど仕上げ焼鈍後の結晶粒径が大きいことも挙げられるが，更に検討が必要である．

3.5 結　言

(1) 熱延板結晶粒径が大きくなるほど，0°方向と90°方向の磁束密度B 50は上昇する．一方，45°方向のB 50はほとんど熱延板結晶粒径に依存しない．

(2) 鉄損W 15 / 50は，方向によらず熱延板結晶粒径が粗大化するほど低下する傾向が認められた．

(3) 熱延板結晶粒径の粗大化にともなう磁束密度の変化は，再結晶集合組織の｛110｝方位の増加と｛211｝，｛222｝方位の減少により定性的に説明できる．

(4) 熱延板結晶粒径の粗大化にともなう鉄損の変化も集合組織の影響が強いが，それ以外に仕上げ焼鈍後の結晶粒径等の別の要因も考慮する必要がある．

参 考 文 献

1) H. Shimanaka, Y. Ito, K. Matsumura and B. Fukuda : J. Magn. Magn. Mat., 26 (1982), p.57

2) E. T. Stephenson and A. R. Marder : IEEE Trans. Magn., MAG-22 (1986), p.101

3) M. Shiozaki and Y. Kurosaki : J. Mater. Eng., 11 (1989) p.37

4) G. Lyudkovsky and P. D. Southwick : Metall. Trans., 17A (1986), p.1267

5) H. Shimanaka, T. Irie, K. Matsumura and H. Nakamura : J. Magn. Magn. Mat., 19 (1980), p.63

6) 阿部光延，小甲康二，林　征夫，速水哲博：日本金属学会誌，44 (1980), p.84

7) P. Klemm, D. Schlafer, M. Betzl and K. Henning : Proc. 6 th ICOTOM (Tokyo), (1981), p.910

8）立野一郎：鉄と鋼，76（1990），p.81
9）R. M. Bozorth : Ferromagnetism (1951), p.563 [D. Van Norstand]
10）R. J. Piety : Ferromagnetic Anisotropy of Fe Crystals at Various Temperature, 50 (1936), p.1173

第4章　セミプロセス無方向性電磁鋼板の磁気特性の異方性に及ぼす熱延板焼鈍の影響

4.1 緒　　言

無方向性電磁鋼板は，方向性電磁鋼板と比べると磁気特性の異方性は著しく小さいが，ある程度の異方性をもっている[1),2)]．従って，無方向性電磁鋼板といえども異方性を考慮することが，変圧器や回転器の鉄心を設計する上で重要である．例えば，小型変圧器でしばしば採用されているEI鉄心の場合，鋼板の圧延方向と圧延直角方向の磁気特性が鉄心の性能に主要な影響を与えることになる．一方，回転器の鉄心では，鋼板の全方向平均の磁気特性が鉄心の性能に影響することが考えられる．磁気特性の異方性は冷延圧下率[1),3)]や，第3章でも述べたように熱延板の結晶粒径[4)]により変化することが知られているが，鋼板の製造条件との関係は十分に解明されているとはいえない．

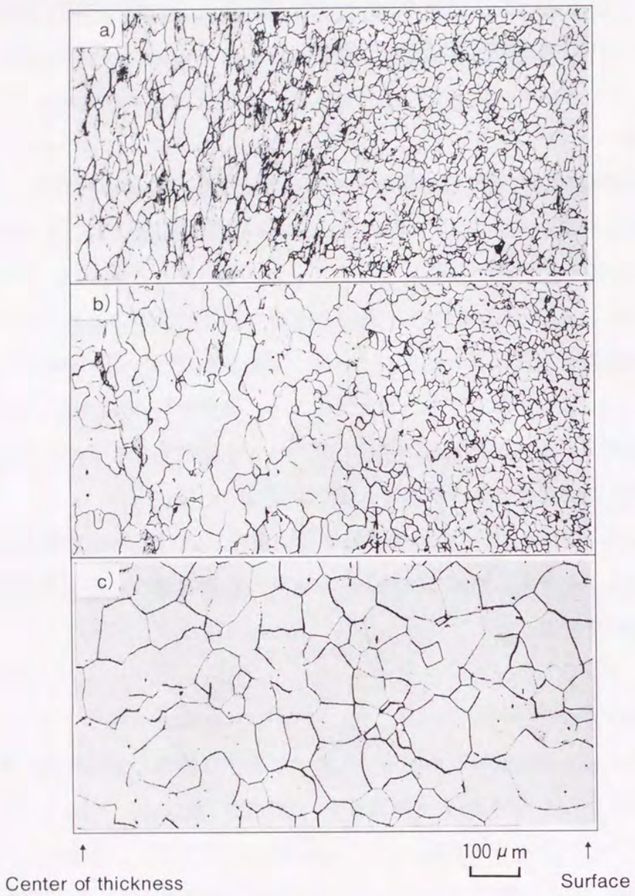
本章では，低Si系のセミプロセス無方向性電磁鋼板において，熱延板結晶粒径を粗大化するのに有効な手段である熱延板焼鈍が磁束密度，鉄損及びこれらの異方性にどのような影響を与えるかを調査した．

4.2 実験方法

供試鋼は板厚30 mmの極低炭素の0.3% Si鋼で，転炉で溶製しRH脱ガス処理した連続鋳造スラブの表面から1/4板厚より採取した．供試鋼の組成は，Table 4-1に示す．この30 mm厚スラブを1 250℃で1 h加熱後，5パスの熱延（5パス目入側温度：850℃）により板厚2.8 mmに仕上げて，室温まで空冷した．熱延板は脱スケールと板厚調整を兼ねて表裏面より均等に研削加工して2.3 mm厚に仕上げた後，Ar雰囲気中で650℃と850℃でそれぞれ1 h均熱の焼鈍（加熱速度：約500℃/h）を施し，室温まで炉冷した．Photo. 4-1に熱延後と熱延板焼鈍後の圧延方向に平行な板厚断面のミクロ組織を示す．熱延後は細粒組織であるが，熱延板焼鈍により結晶粒成長し粗粒組織となっている．この熱延板を，比較の

Table 4-1　Chemical composition of the test material (mass%)

C	Si	Mn	P	S	sol.Al	N
0.0036	0.34	0.27	0.084	0.006	0.0002	0.0019



a）After hot rolling

b）After hot-band annealing at 650℃

c）After hot-band annealing at 850℃

Photo. 4-1　Change in microstructure by hot-band annealing.

ために焼鈍を施していない熱延板とともに0.5 mm厚まで冷延し，Ar雰囲気中にて750℃で30 sの焼鈍（加熱速度，冷却速度とも10℃/h）で再結晶させた．焼鈍板からは圧延方向に対し0°，45°及び90°の3方向の単板磁気測定試験片（幅：30 mm，長さ：100 mm）を打ち抜きで採取した．

これらの磁気測定試験片は，N_2雰囲気中にてFig. 4-1に示すヒートパターンで720℃，750℃，780℃，810℃，840℃でそれぞれ2 hの歪取り焼鈍（以後SRと呼ぶ）を順次行い，各温度のSRが終わる毎に単板磁気測定器により磁気測定を行った．SRをこのような等時焼鈍的な熱処理としたのは，SR時の結晶粒成長にともなう鉄損，磁束密度及びこれらの異方性を調査するためである．

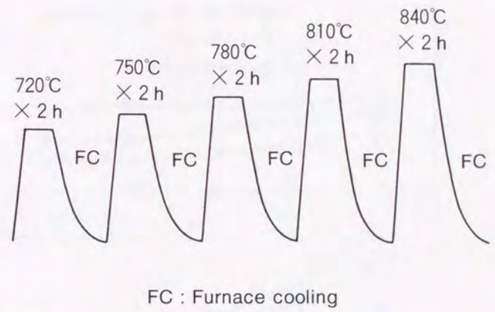


Fig. 4-1　Heat pattern of stress-relief annealing.

SR時の結晶粒径と集合組織の変化を把握するために，調査用試片を磁気測定試験片と一緒にSRし，各温度でのSR後に圧延方向に平行な板厚断面のミクロ組織観察と，表面から1/4板厚における鋼板板面に平行な｛110｝，｛200｝，｛211｝及び｛222｝面のX線積分強度比の測定を実施した．また，SR前の析出物の分散状態を透過電子顕微鏡により観察した．

4.3　実験結果

4.3.1　磁気特性に及ぼす熱延板焼鈍の影響

Fig. 4-2に，3方向の平均の磁気特性に及ぼす熱延板焼鈍とSRの影響を示す．3方向

平均の磁気特性は，(4-1)式で表した．

$$\frac{[0^\circ\ 方向の磁気特性] + 2 \times [45^\circ\ 方向の磁気特性] + [90^\circ\ 方向の磁気特性]}{4} \quad \cdots\cdots (4\text{-}1)$$

熱延板焼鈍の効果は顕著で，850℃の焼鈍により最も良好な磁束密度B50と鉄損W15/50が得られる．しかし，650℃の熱延板焼鈍では磁束密度は改善されるものの，鉄損の改善効果は認められない．一方，SR温度の上昇は鉄損の改善に効果を示すが，磁束密度への影響はほとんどない．

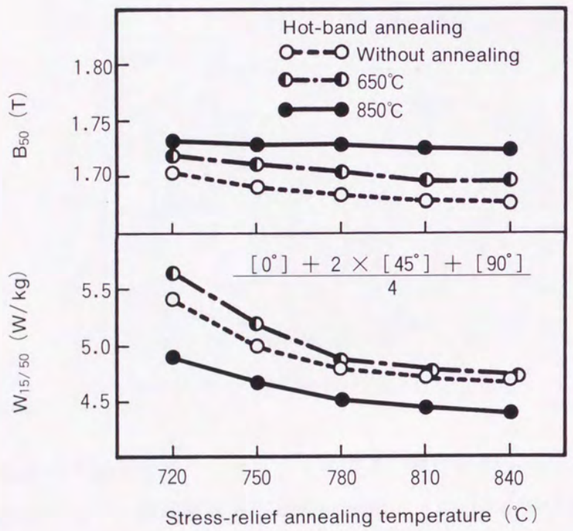
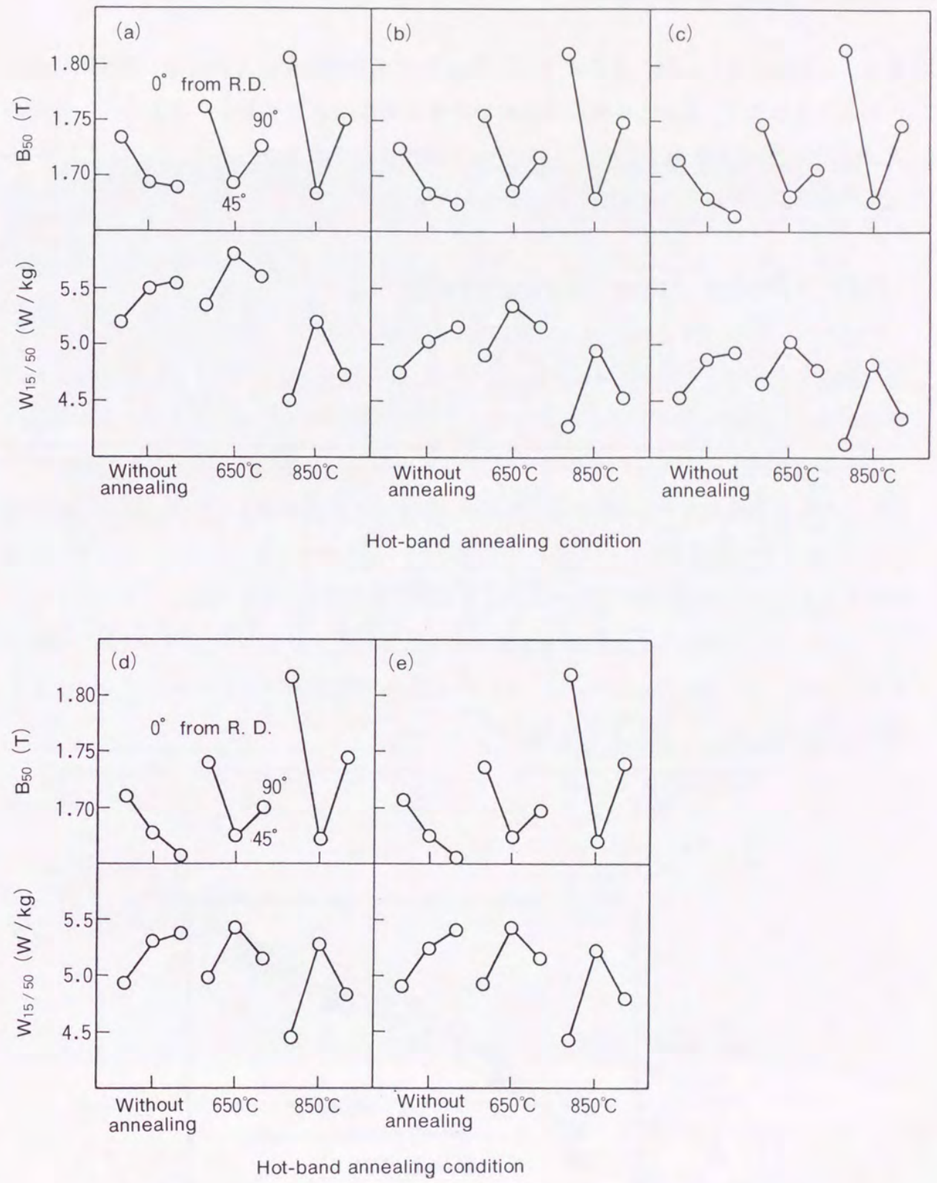


Fig. 4-2 Effect of hot-band annealing and stress-relief annealing on the average magnetic properties of three directions.

Fig. 4-3は，各SR温度毎に磁気特性の異方性に及ぼす熱延板焼鈍の影響を示す．熱延板焼鈍温度が高くなるほど0°，90°方向のB50は上昇するが，45°方向のB50はほとんど変化しない．この結果，熱延板焼鈍によりB50の異方性は大きくなる．鉄損に関しては，異方性の形(0°，45°，90°各方向の鉄損の良好な順序)は磁束密度と同じ傾向に



Stress-relief annealing temperature : (a) 720℃, (b) 750℃, (c) 780℃, (d) 810℃, (e) 840℃

Fig. 4-3 Effects of hot-band annealing and stress-relief annealing on the anisotropy of magnetic properties.

ある．しかし，0°，90°方向のW 15 / 50が熱延板焼鈍温度の上昇により連続的に改善されることはなく，850℃の熱延板焼鈍が鉄損改善には必要である．また，45°方向のW 15 / 50は720℃の低温SR時には850℃の熱延板焼鈍で改善されるが，750℃以上のSR温度では熱延板焼鈍条件による差は認められない．

4.3.2 SR時のミクロ組織と集合組織の変化

Photo. 4-2,3,4にSR前後のミクロ組織を，Fig.4-4にSR時の結晶粒径の変化を示す．熱延板焼鈍省略材と650℃焼鈍材は同じような粒成長挙動を示し，SR前の結晶粒径は非常に微細で，720℃SRではあまり粒成長せずごく少数の粗大化した異常成長粒を含むのみである．しかし，これらの材料では750℃SRにおいて急速に異常粒成長的な粗粒化が進行した混粒組織となり，780℃以上の高温SRで更に粗粒化が進行する．これに対して850℃の熱延板焼鈍材では，他の条件の材料に比べ結晶粒成長性が良好で，SR前の結晶粒径が大きくSR時にも焼鈍温度の上昇とともに正常粒成長的に結晶粒径が粗大化していく．このため，他の条件の材料が異常粒成長的に粗粒化が進む750℃以上のSRでは他の条件と比べ結晶粒径に差はないが，720℃の低温SR時には他の条件の材料に比べ結晶粒径はかなり大きい．

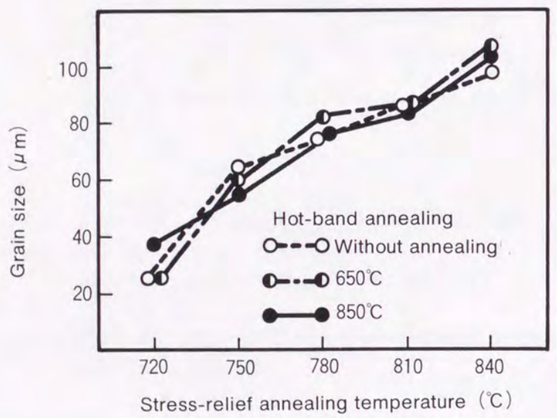
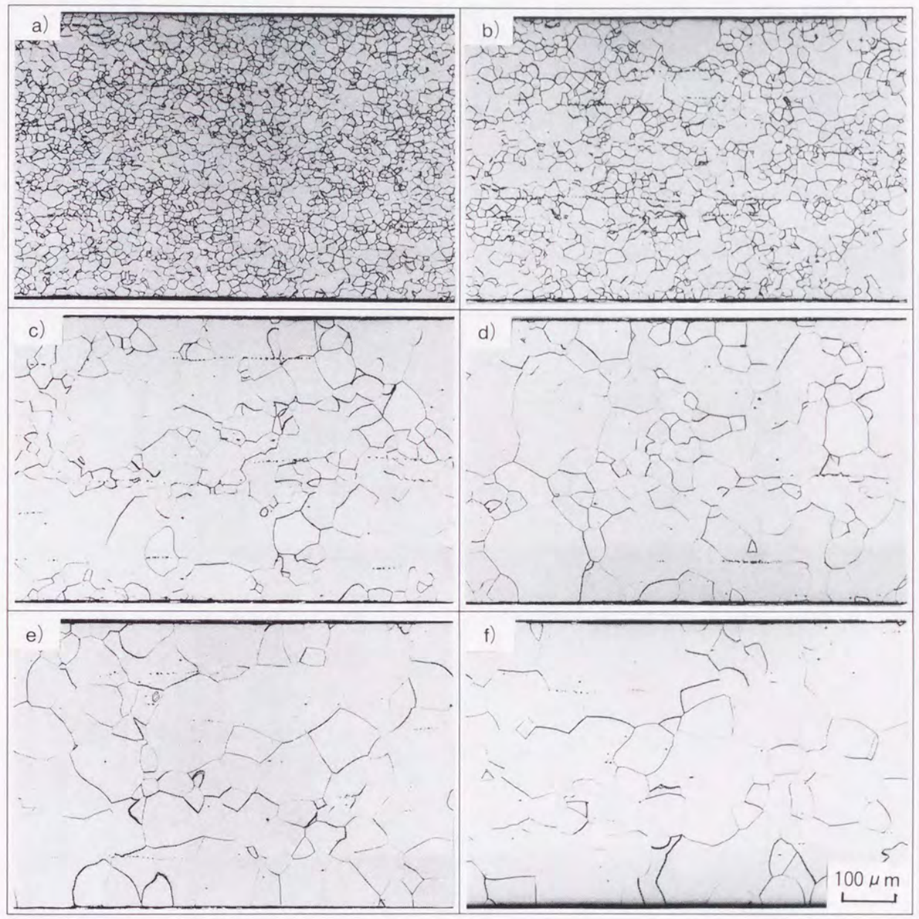
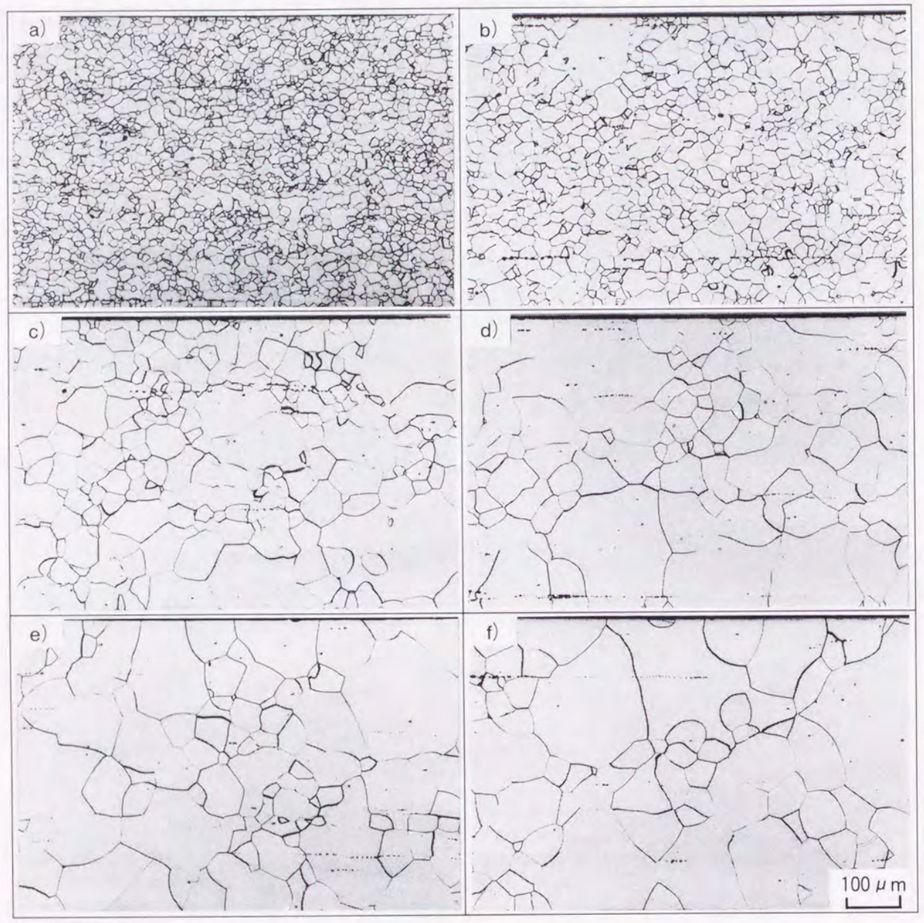


Fig. 4-4 Changes in ferrite grain size during isochronal stress-relief annealing.



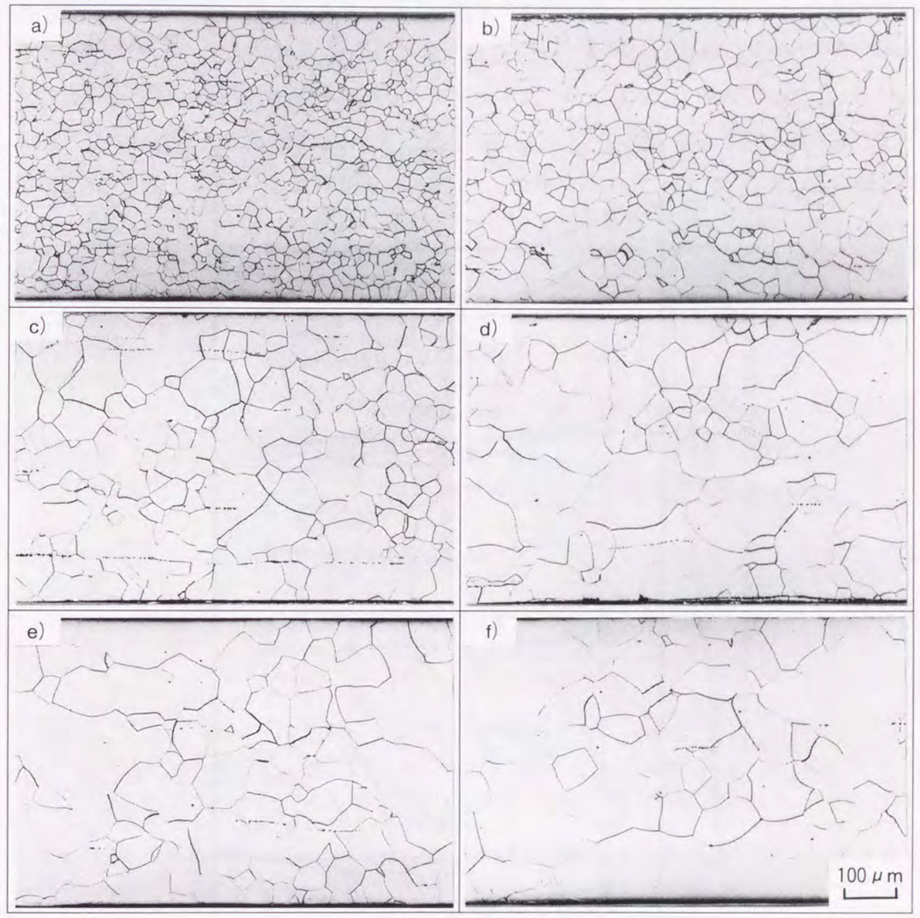
Stress-relief annealing temperature : a) Before stress-relief annealing, b) 720℃, c) 750℃, d) 780℃, e) 810℃, f) 840℃

Photo. 4-2 Changes in microstructure during stress-relief annealing. (Specimen without hot-band annealing)



Stress-relief annealing temperature : a) Before stress-relief annealing, b) 720℃, c) 750℃, d) 780℃, e) 810℃, f) 840℃

Photo. 4-3 Changes in microstructure during stress-relief annealing. (Specimen hot-band annealed at 650℃)



Stress-relief annealing temperature : a) Before stress-relief annealing, b) 720℃, c) 750℃, d) 780℃, e) 810℃, f) 840℃

Photo. 4-4 Changes in microstructure during stress-relief annealing. (Specimen hot-band annealed at 850℃)

Fig. 4-5に SR 時の集合組織の変化を示す．熱延板焼鈍温度が高くなるほど，{110} 方位は増加し {211}，{222} 方位は減少する．このような集合組織の変化は，第 3 章で述べた熱延板結晶粒径の効果で説明できる．SR 温度の上昇により，熱延板焼鈍省略材と650℃焼鈍材の {222} 方位は増加する傾向にある．

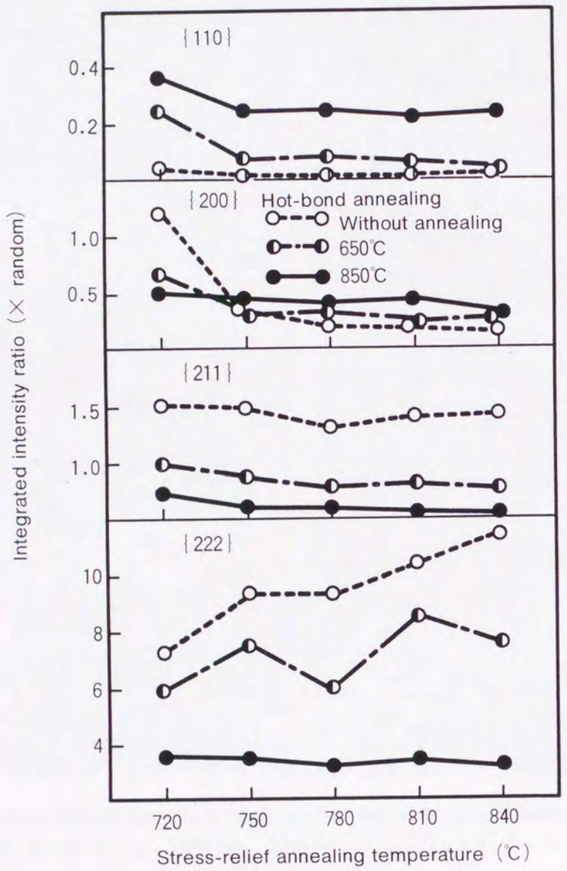


Fig. 4-5 Influence of hot-band annealing and stress-relief annealing on the texture development.

4.4 考　　察

4.4.1 磁気特性に及ぼす熱延板焼鈍の影響

850℃の熱延板焼鈍による 3 方向平均の磁気特性の改善は，主に {222} 方位の減少に起因すると考えられる．Klemm らは計算により，Fig. 4-6に示すように {222} 方位は完全に等方性の材料に比べ全方向平均の磁束密度はかなり低くなることを報告しており[3]，磁気特性に対し最も不利な方位といえる．一方，磁気特性の異方性が高温熱延板焼鈍により増加するのは，{110} 方位が増加し {211}，{222} 方位が減少したためである．以上のような熱延板焼鈍による集合組織の変化は，第 3 章で述べた熱延板結晶粒径の影響で説明できる．

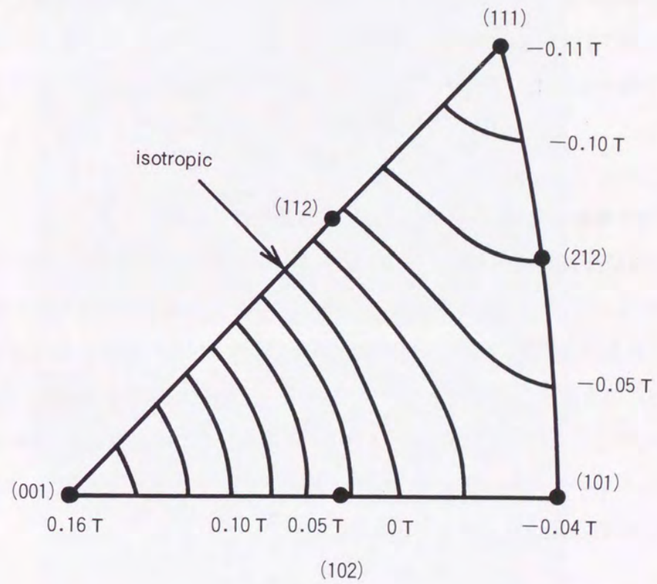


Fig. 4-6 Changes in B_{25} values compared to the isotropic state for ideal plane texture in the orientation triangle of normal idrection after Klemm et al.[3].

鉄損は磁束密度と異なり熱延板焼鈍温度の上昇により連続的に改善されず，集合組織のみで熱延板焼鈍の効果を説明することは出来ない．720℃ SR 後の850℃熱延板焼鈍材の鉄損が他の条件の材料の鉄損に比べ低いのは結晶粒径が大きいことで説明できる．しかし，750℃以上の SR では結晶粒径の差はほとんどなく，別の要因を考える必要がある．考えられる他の要因としては，析出物の粗大化が挙げられる．Photo. 4-5に，透過電子顕微鏡で観察した SR 前の析出物の分散状態を示す．いずれの材料も析出物は MnS であるが，850℃の熱延板焼鈍材の MnS 粒子は他の条件材の MnS に比べ粒子径が明らかに大きくなっている．850℃の熱延板焼鈍ではオストワルド成長[5]により MnS が粗大化出来るが，650℃の低温熱延板焼鈍では Mn の拡散速度が遅く MnS の溶解度積も小さいため，粒子の成長速度は著しく遅く，熱延板焼鈍省略材と MnS の粒子径に差が生じなかったものと考えられる．Kersten の理論によれば[6]，析出物の粒子径が大きくなるほど磁壁移動の拘束力が弱くなり，保磁力が低下することになる．保磁力が低下すれば鉄損は低下するはずであり，析出物の粗大化を850℃の熱延板焼鈍で鉄損が低下する要因の１つとして考えることが出来る．

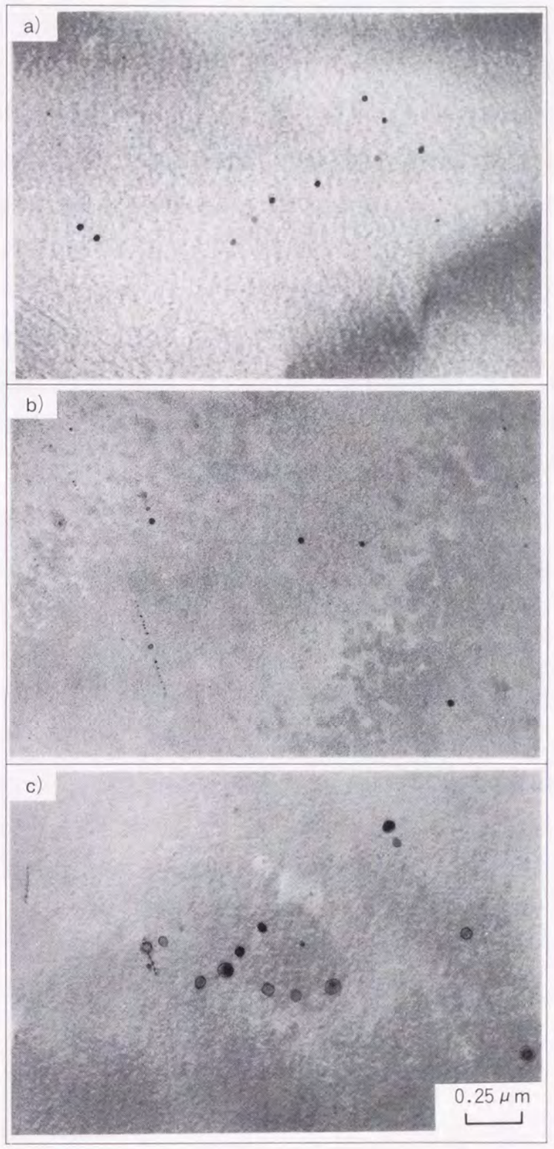
4.4.2 SR 時の結晶粒成長性に及ぼす熱延板焼鈍の影響

850℃の熱延板焼鈍材と他の材料では，SR 時の結晶粒成長挙動が異なる．この原因は，SR 前の MnS の粒子径の差に起因すると考えられる．Zener の粒界移動の拘束力に関する理論から[7]，他の条件材に比べ MnS 粒子の大きい850℃の熱延板焼鈍材は良好な粒成長性を示し，SR 温度の上昇にともない正常粒成長により結晶粒径が粗大化する．一方，熱延板焼鈍省略材と650℃の熱延板焼鈍材は SR 前の MnS は微細で720℃の低温 SR では結晶粒成長しにくいが，750℃の SR 中に MnS が粗大化し粒界拘束力が急激に低下したため異常粒成長的に結晶粒成長したものと考えられる．

4.5 結　言

(1) 高温の熱延板焼鈍は，磁気特性の異方性を増加させるが，低鉄損・高磁束密度化に極めて有効である．

(2) 熱延板焼鈍温度が高くなるほど，磁束密度 B 50は 0°，90° 方向で上昇して，45° 方向ではほとんど変化せず異方性は増加するが，3 方向平均の磁束密度は上昇することになる．



Hot-band annealing condition : a) Without hot-band annealing,
b) 650℃ , c) 850℃

Photo. 4-5 Dispersion of precipitates before stress-relief annealing.

(3) 熱延板焼鈍によるB50の変化は，{110} 方位の増加と {211}，{222} 方位の減少で定性的に説明できる．このような集合組織の変化は，第3章で述べた熱延板結晶粒径の粗大化が原因と考えられる．

(4) 鉄損W15/50の異方性は，熱延板焼鈍によりB50の異方性と同様の傾向で変化する．しかし，B50と異なりW15/50は熱延板焼鈍温度の上昇により連続的に改善されることはない．W15/50の改善のためには，850℃の高温熱延板焼鈍が必要である．

(5) 850℃の熱延板焼鈍で鉄損が改善されるのは，集合組織の改善効果以外に析出物の粗大化が起因していると考えられる．

参 考 文 献

1) J. H. R. Page : IEEE Trans. Magn., MAG-20 (1984), p.1542

2) B. Hribernik and D. Ambroz : IEEE Trans. Magn., 26 (1990), p.266

3) P. Klemm, D. Schlafer, M. Betzl and K. Henning : Proc. 6 th ICOTOM (Tokyo), (1981), p.910

4) H. Yashiki and A. Okamoto : IEEE Trans. Magn., MAG-23 (1987), p.3086

5) 西沢泰二：鉄と鋼，70 (1984)，p.1984

6) M. Kersten : Z. Physik, 124 (1948), p.714

7) C. Zener : Private communication to C. S. Smith, Trans. AIME, 175 (1949), p.15

第5章　極低炭素2.2% Si－1.5% Mn鋼の2次再結晶に及ぼすAl添加量の影響

5.1 緒　　言

ミラー指数が {110}〈001〉で示される，いわゆるゴス方位に強く集積した結晶配向を持つ方向性電磁鋼板は，磁化容易軸である〈001〉軸が圧延方向と平行になるため，その方向に極めて優れた磁気特性を示す[1]．方向性電磁鋼板は，この特性を生かして変圧器や大型発電機の鉄心に大量に使用されており，工業的に重要な軟磁性材料であるため，従来から多くの研究が行われてきた[2)-4)]．方向性電磁鋼板の製造に当たっては，2次再結晶を利用してゴス方位粒を選択的に成長させるため，インヒビターと呼ばれる微細な硫化物や窒化物を適度に分散させることが重要とされる[5),6)]．

現在，工業的に量産されている方向性電磁鋼板では，3％前後のSiを含有した低炭素鋼を素材として，インヒビターにはMnS[2),7)]やMnSとAlN[8),9)]あるいはMnSeとSb[10)]を利用するものが主流である．インヒビターの適正な分散状態を得るためには，製造工程で$\gamma \rightarrow \alpha$変態を通過させることが重要とされており，このため高Siを含有しても変態点がある低炭素鋼が素材として用いられる[11)]．しかし，磁気特性の観点から最終製品の炭素は低減する必要があり，1次再結晶焼鈍の段階で連続脱炭焼鈍が採用されている[2),4)]．また，スラブ加熱の段階ではインヒビターを完全に溶体化するため1300℃以上の超高温加熱が必要とされ，2次再結晶焼鈍ではインヒビターを除去するため1200℃前後の高温長時間焼鈍が行われている[2),4)]．

これに対して，著者らはSiをMnで置換して極低炭素鋼でもα/γ変態のある組成の鋼を素材とすることにより，スラブの超高温加熱や1次再結晶焼鈍における連続脱炭焼鈍を行わなくても方向性電磁鋼板を製造できる可能性を示した[12)]．本章では，3％Si鋼相当の比抵抗と飽和磁束密度を有する極低炭素2.2% Si－1.5% Mn鋼の2次再結晶挙動に及ぼすAl添加量と2次再結晶焼鈍雰囲気の影響を調査した．

5.2 実験方法

5.2.1 供 試 材

供試鋼の組成をTable 5-1に示す．いずれも極低炭素の2.2% Si－1.5% Mn鋼で，高周波誘導加熱炉を用い真空中で溶製した．Al含有量は3水準で，Alをほとんど含有しない

Table 5-1 Chemical composition of test materials (mass%)

Steel	N	Si	Mn	P	S	sol.Al	N
A	0.0016	2.18	1.51	0.013	0.005	0.002	0.0039
B	0.0018	2.17	1.51	0.013	0.005	0.007	0.0050
C	0.0013	2.22	1.51	0.013	0.006	0.025	0.0054

鋼Aと，微量のAlを含有する鋼B及び比較的高いAlを含有する鋼Cに調製した．溶製したインゴットは，1 250℃で30 min加熱後，950℃以上で熱間鍛造を行い30 mm厚に仕上げた後，表裏面を研削して22 mm厚とした．次に，1 250℃で1 h再加熱後，5パスの熱延で2.3 mm厚に仕上げ，820℃の仕上温度から500℃まで空冷し，500℃に保定した電気炉に投入した．電気炉に1 h保持後は，20℃/hで室温まで冷却する熱延巻取りのシミュレーションを行った．熱延板を酸洗した後，875℃の電気炉に投入し5 min保持後空冷する熱延板焼鈍を実施し，再度酸洗を行った．次に冷延で0.35 mm厚に仕上げた後，30 mm幅×300 mm長さに切断し，1次再結晶を目的として875℃の塩浴中に1 min保持する1次焼鈍を行った．焼鈍板は280 mm長さに切断後，アルミナ粉末を焼き付き防止剤として表面に塗布して積層し，2次再結晶を目的として電気炉にて2次焼鈍を実施した．焼鈍雰囲気は，100% Arと75% N_2+25% H_2(以後，窒素含有雰囲気と呼ぶ)の2条件を用い，それぞれ40℃/hの加熱速度で昇温し，875℃に到達した後及びその温度で48 h均熱した後に炉冷(室温までの平均冷却速度：400℃/h)して以下の調査に供した．

5.2.2 調査項目

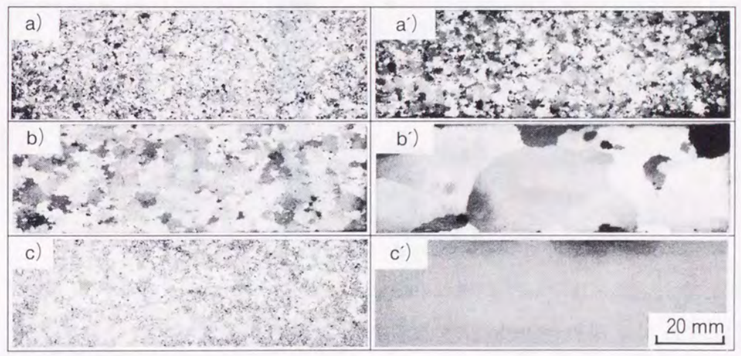
2次焼鈍で875℃×48 h均熱後の試料について，単板磁気測定器(横河電機製)を用いて磁束密度B 8 (800 A/mで磁化した場合の磁束密度)の測定を行った(試験片寸法：30 mm幅×280 mm長さ，比重：7.70，周波数50 Hz)．B 8はゴス方位集積度が高くなるほど高くなることが知られており[13]，ゴス方位集積度の指標となる磁気特性である．

1次焼鈍後の試料と2次焼鈍で均熱温度到達後及び48 h均熱後の試料について，圧延方向に平行な板厚断面でのミクロ組織観察，鋼中N量とブロムエステル法による窒化物中窒素量(N as nitride)の測定，薄膜と抽出レプリカを用いた電子顕微鏡による析出物分散状態の観察と析出物の同定を行った．また，1次焼鈍後に表面から1/8板厚と1/2板厚において，板面に平行な{110}，{200}，{211}，{222}面のX線積分強度比の測定も行った．

5.3 実験結果

5.3.1 2次再結晶に及ぼすAl量と焼鈍雰囲気の影響

Photo. 5-1に，875℃で48 h均熱の2次焼鈍を行った後のマクロ組織を示す．2次再結晶の発生は，Al含有量に強く依存しており，0.007%のsol.Alを含有する鋼Bのみが鋼板全面において2次再結晶し，それ以外の鋼では十分な2次再結晶は生じなかった．また，鋼Bの2次再結晶粒径は焼鈍雰囲気の影響を受け，Ar雰囲気に比べ窒素含有雰囲気の方が粗大な2次再結晶粒が得られる．Alをほとんど含まない鋼Aでは，焼鈍雰囲気によらず1～2 mm程度に成長した1次再結晶粒が主体であり，窒素含有雰囲気の場合に部分的に細かい2次再結晶粒が認められるのみである．Al含有量の比較的高い鋼Cも1次再

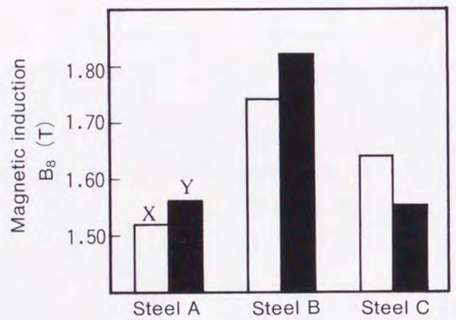


a), a') Steel A　b), b') Steel B　c), c') Steel C
a), b), c) Annealing in Ar
a'), b'), c') Annealing in 75% N_2 + 25% H_2

Photo. 5-1 Macrostructures after secondary annealing at 875℃ for 48 h.

結晶の段階にとどまっているが，その粒径は焼鈍雰囲気の影響を受け，Ar 雰囲気では1～2 mm まで成長しているのに対し，窒素含有雰囲気では肉眼で識別できない程度の微細粒となっている．2次再結晶の発生に関しては Al 含有量の影響が顕著であるが，結晶粒径には焼鈍雰囲気の影響も認められることから，最終焼鈍過程での析出物の分散状態の変化も重要な役割を果たしていると推測できる．

Fig. 5-1は，Photo. 5-1に対応した試料について B 8 を測定した結果を示す．2次再結晶が生じた鋼 B では，2次再結晶しなかった鋼 A や鋼 C に比べ高い B 8 が得られており，ゴス方位集積度の高い集合組織が形成されたと考えられる．特に鋼 B を窒素含有雰囲気で焼鈍した場合には，B 8 が1.82 T に達しており，通常の方向性電磁鋼板で得られる水準にある[9]．また，本研究に用いた鋼の飽和磁束密度(Bs)は通常の方向性電磁鋼板と同じく2.03 T であることから，B 8 / Bs で比較しても通常の方向性電磁鋼板と同等である．これは，鋼 B を窒素含有雰囲気中で2次再結晶させると通常の方向性電磁鋼板並みのゴス方位集積度が得られることを示すものである[14]

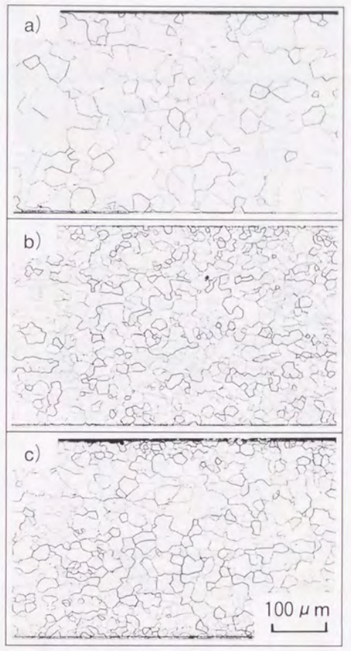


X：Annealing in Ar
Y：Annealing in 75%N_2 ＋ 25%H_2

Fig. 5-1 Magnetic induction B 8 after secondary annealing at 875℃ for 48 h.

5.3.2 ミクロ組織の変化

Photo. 5-2に1次焼鈍後のミクロ組織を，Fig. 5-2に1次焼鈍及び2次焼鈍過程での結晶粒径の変化を示す．Al をほとんど含まない鋼 A の1次再結晶粒径は，Al を含む鋼 B や鋼 C に比べ大きく，鋼 A は3鋼種の中で最も結晶粒成長性が良好である．鋼 B と鋼 C では，

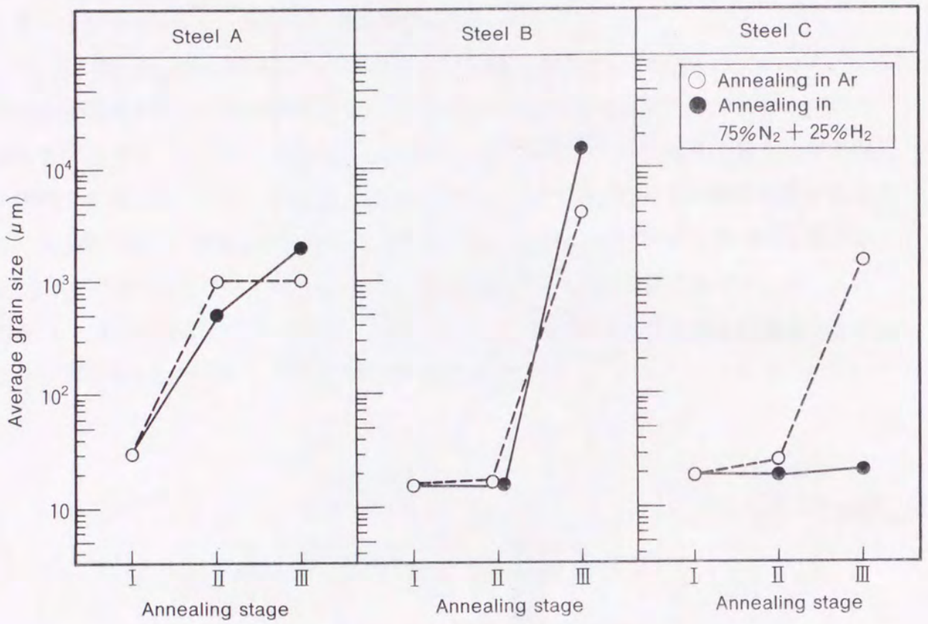


a) Steel A　b) Steel B　c) Steel C

Photo. 5-2 Microstructures after primary annealing.

わずかではあるが鋼 B のほうが結晶粒径が小さい．鋼 A では2次焼鈍の加熱過程で正常粒成長が急速に進行し，均熱温度の875℃に到達した時点で既に粗大な1次再結晶組織となっている．鋼 B の場合には，2次焼鈍の加熱過程では結晶粒成長が抑制され，均熱過程で2次再結晶が発生する．この場合，焼鈍雰囲気の影響があり，Ar 雰囲気に比べ窒素含有雰囲気の方が粗大な2次再結晶粒が得られる．鋼 C の場合には，粒径の変化は2次焼鈍の雰囲気の影響をうける．Ar 雰囲気では，鋼 A の挙動に似ており加熱過程から正常粒成長が進行し，均熱終了時点では1～2 mm 程度の粗大な1次再結晶組織になるのに対して，窒素含有雰囲気では2次焼鈍の均熱終了時点まで粒成長がほぼ完全に抑制される．

このような結晶粒成長挙動については，析出物のインヒビター効果の観点から後節で考察を加える．



Ⅰ：After primary annealing

Ⅱ：After heating to 875℃ in secondary annealing

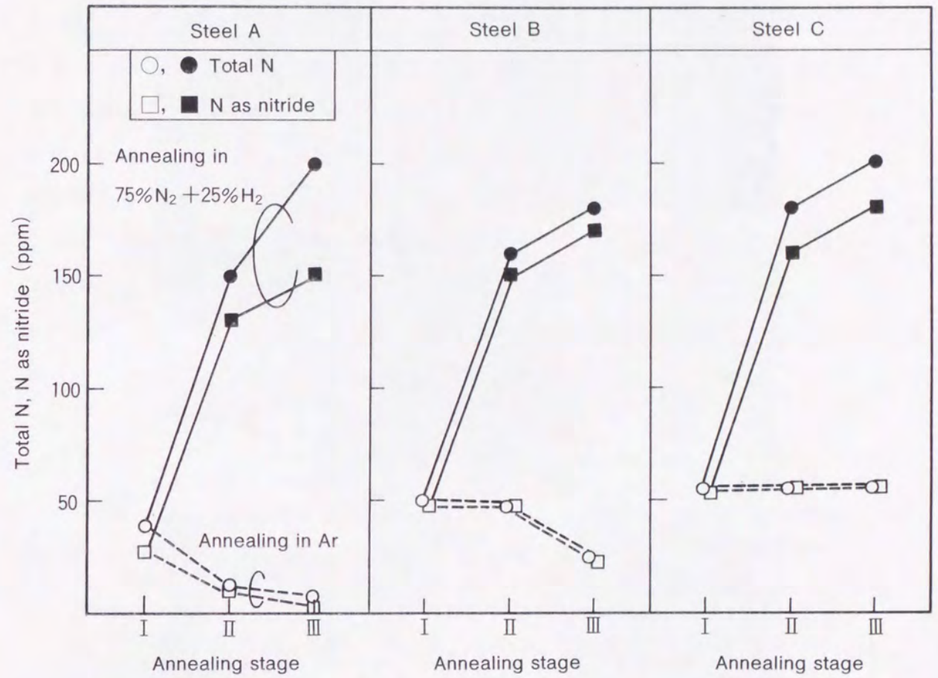
Ⅲ：After holding at 875℃ for 48 h in secondary annealing

Fig. 5-2 Changes in average grain size at each annealing stage.

5.3.3 焼鈍時の鋼中N量，窒化物析出量の変化

Fig. 5-3に，1次焼鈍及び2次焼鈍過程での鋼中N量と窒化物中窒素量の変化を示す．ガス分析で求めた鋼中N量とブロムエステル法で求めた窒化物中N量はほぼ似た変化を示すので，以後鋼中N量で論議を進める．鋼中N量は2次焼鈍雰囲気の影響を強く受け，窒素含有雰囲気の場合には，鋼種によらず2次焼鈍の加熱過程で鋼中N量が顕著に増加

し，均熱過程でも緩慢ではあるが増加傾向が続く．これに対して，Ar雰囲気では鋼中N量の増加は全く認められず，鋼Aでは2次焼鈍の加熱過程で，また鋼Bでは均熱過程で鋼中N量の減少が生じている．



Ⅰ：After primary annealing

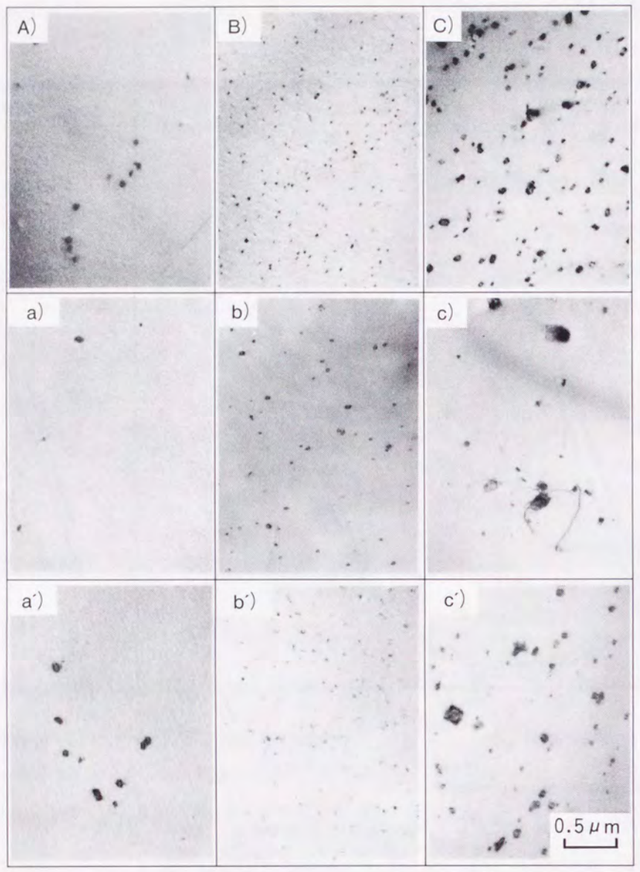
Ⅱ：After heating to 875℃ in secondary annealing

Ⅲ：After holding at 875℃ for 48 h in secondary annealing

Fig. 5-3 Changes in total N and N as nitride at each annealing stage.

5.3.4 窒化物の分散状態と同定結果

Photo. 5-3に，1次焼鈍後と2次焼鈍で875℃の均熱温度到達時の析出物の分散状態を示す．1次焼鈍終了時点における析出物の分散状態は，鋼種により差があり，Alをほとんど含まない鋼Aでは0.01 μm前後の析出物がまばらに見られるだけである．これに対し，



A), a), a′) Steel A　B), b), b′) Steel B　C), c), c′) Steel C
A), B), C) After primary annealing
a), b), c) After secondary annealing in Ar
a′), b′), c′) After secondary annealing in 75% N_2 + 25% H_2

Photo. 5-3 Dispersion of precipitates after primary annealing and after heating to 875℃ in secondary annealing.

Al 含有量の多い鋼 B と鋼 C では析出物の分散は密で，鋼 B では0.05 μm 以下の微細な析出物が，鋼 C では0.05～0.10 μm 程度のやや大型の析出物が観察される．Photo. 5-2や Fig. 5-2で示した 1 次再結晶粒径の差は，このような析出物分散状態の差に起因すると解釈できる．

一方，2 次焼鈍の均熱温度到達時点の析出物分散状態には，焼鈍雰囲気の影響も認められる．Ar 雰囲気の場合には，3 鋼種とも 1 次焼鈍後と比べて析出物の粒子数が減少しており，鋼 B と鋼 C では粒子径も若干大きくなっている．これに対して，窒素含有雰囲気の場合には，1 次焼鈍後と比べ粒子数の減少はほとんどない．鋼 B と鋼 C に関しては，析出物の若干の粗大化は認められるものの，微細な析出物も多数存在する．

次に Table 5-2に，2 次焼鈍の均熱温度到達時における析出物の同定結果をまとめる．Al をほとんど含まない鋼 A の析出物は，一例を Photo. 5-4に示すように $MnSiN_2$と考えられた．これに対して，鋼 B と鋼 C の析出物は結晶構造が稠密六方晶で AlN に近い格子常数を持ち，Al に加えて Si と Mn が検出される場合が多い．一例を Photo. 5-5と5-6に示す．

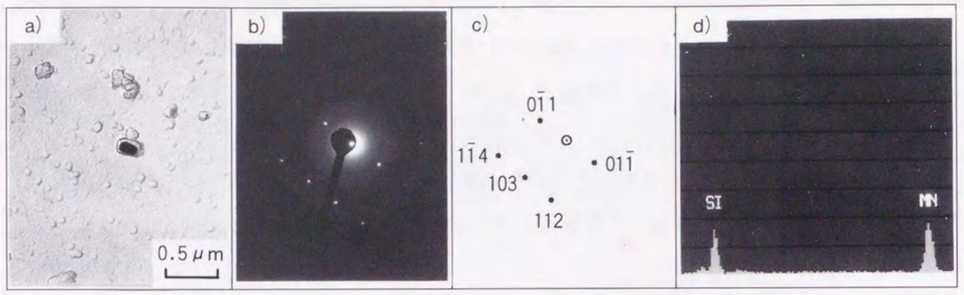
Table 5-2 Identification of precipitates after heating to 875℃ in secondary annealing

Steel	A		B		C	
Atmosphere	X	Y	X	Y	X	Y
Crystal structure	$MnSiN_2$		Similar to AlN			
Chemical composition	Si, Mn		Al, Si, Mn		Al or Al, Si	Al, Si, Mn

X : Annealing in Ar　Y : Annealing in 75% N_2+ 25% H_2

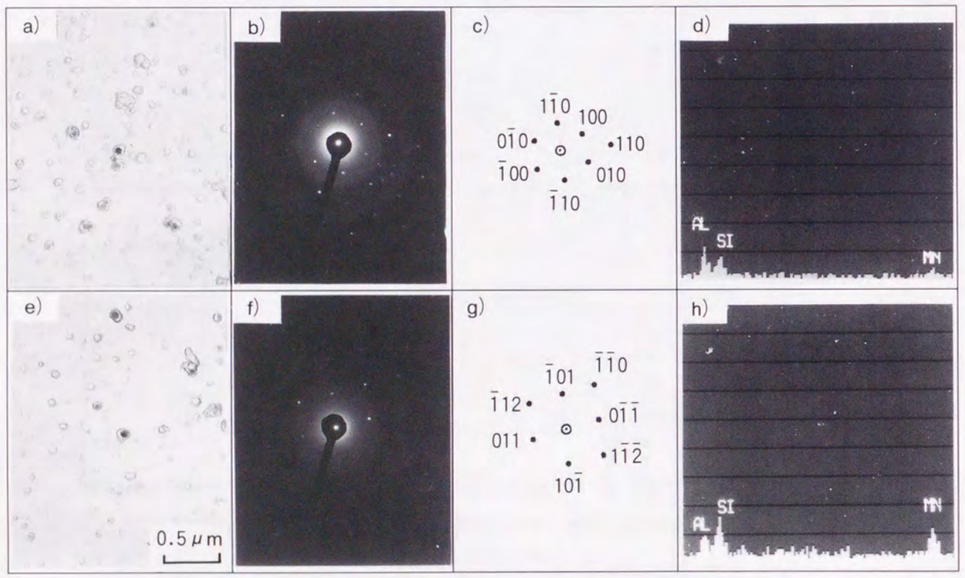
5.3.5 1 次再結晶集合組織に及ぼす Al 量の影響

2 次再結晶の発生には，インヒビターの存在とともに 1 次再結晶集合組織も重要な影響を与えることが知られている[15)-17)]．Fig. 5-4に 1 次再結晶焼鈍後の｛110｝，｛200｝，｛211｝，｛222｝方位の X 線積分強度比を示すが，鋼 A は鋼 B と鋼 C に比べ｛110｝，



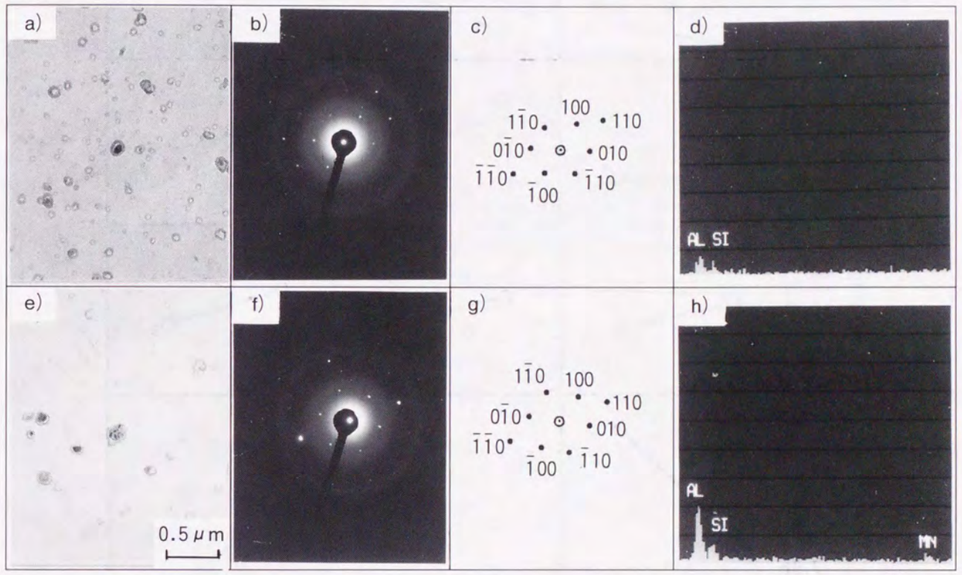
a) Bright field image　　b) Electron diffraction pattern
c) Crystal index　　d) Chemical composition by EDX

Photo. 5-4　Typical precipitate in Steel A after heating to 875℃ in secondary annealing in 75% N_2 + 25% H_2.



a), e) Bright field image　　b), f) Electron diffraction pattern
c), g) Crystal index　　e), h) Chemical composition by EDX
a), b), c), d) Annealing in Ar
e), f), g), h) Annealing in 75% H_2 + 25% H_2

Photo. 5-5　Typical precipitates in Steel B after heating to 875℃ in secondary annealing.



a), e) Bright field image　　b), f) Electron diffraction pattern
c), g) Crystal index　　e), h) Chemical composition by EDX
a), b), c), d) Annealing in Ar
e), f), g), h) Annealing in 75% H_2 + 25% H_2

Photo. 5-6　Typical precipitates in Steel C after heating to 875℃ in secondary annealing.

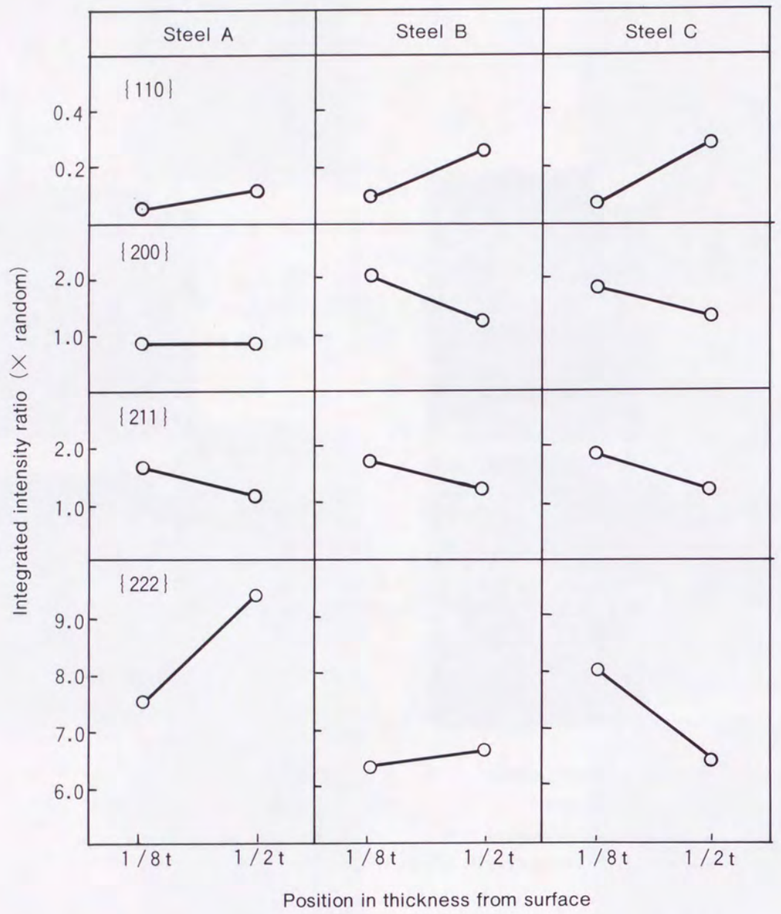


Fig. 5-4 Texture development after primary annealing.

{200} 方位が低く {222} 方位が高い傾向にある．ゴス方位の2次再結晶のためには2次再結晶核となる {110}〈001〉方位と，ゴス方位粒に蚕食され易いといわれる {111}〈112〉方位の存在が重要と考えられる[18]．そこでX積分強度比の {110} 強度と {222} 強度が高いほどそれぞれ {110}〈001〉方位と {111}〈112〉方位の集積が高いと仮定して，三つの鋼種で板厚方向平均の {110} 強度と {111} 強度の積で集合組織の観点から2次再結晶の起こり易さを評価してみると[19]，Table 5-3のようになる．この積からは鋼Aは他の鋼種に比べ2次再結晶しにくいことになるが，鋼Bと鋼Cでは積に大きな差はなく本実験の2次再結晶挙動を集合組織で説明するの難しい．

Table 5-3 Product of {110} and {222} texture components after primary annealing.
(Average values measured at 1/8 thickness and 1/2 thickness)

Steel A	Steel B	Steel C
0.59	1.10	1.14

5.4 考　察

5.4.1 焼鈍雰囲気による窒化物量の変化

Fig. 5-5に，2次再結晶焼鈍の均熱温度到達時の窒化物析出量(N as nitride)と鋼中Al量の関係を示す．図中には，Alが全てAlNとして析出した場合の，Al量と窒化物量の関係の基準線を示す．Ar雰囲気で焼鈍した場合には，この基準線にほぼ沿うかそれ以下であるのに対して，窒素含有雰囲気の場合にはこの基準線よりはるかに多い窒化物が析出していることが判る．窒素含有雰囲気で窒化物量が増加するのは，焼鈍中の吸窒によるもので，鋼Aの場合には大部分は$MnSiN_2$として析出したものと考えられる．一方，鋼Bと鋼Cにおける窒化物量の増加は，岡田らが報告した現象と似ている．彼らはAlNを形成するよりも過剰のN量を含有するSi-Mn-Al含有鋼を900℃から炉冷した場合，AlNとして固定される以上のNが窒化物として析出することを見出し，その理由としてAlNの存在が$MnSiN_2$の析出を促進するためと考えた[20]．

AlNと$MnSiN_2$はともに稠密六方晶で，AlNのAlの格子位置をMnとSiで全部置き換

えたものが $MnSiN_2$ の結晶構造である[21]．格子常数は AlN が a 軸＝0.314 nm，c 軸＝0.4986 nm，$MnSiN_2$ が a 軸＝0.3175 nm，c 軸＝0.506 nm と極めて近い値を持っている．しかし本実験の鋼 B と鋼 C では，$MnSiN_2$ の析出は認められず，ほとんどの析出物は AlN に近い結晶構造で，Al とともに Si や Mn が検出されている．これらの知見からみて鋼 B と鋼 C の窒化物の大部分は，AlN の Al の一部が Si と Mn で置換された(Al，Si，Mn) N の組成で表わされる形態となり，純粋な AlN で析出する以上の窒化物が析出したものと解釈できる．

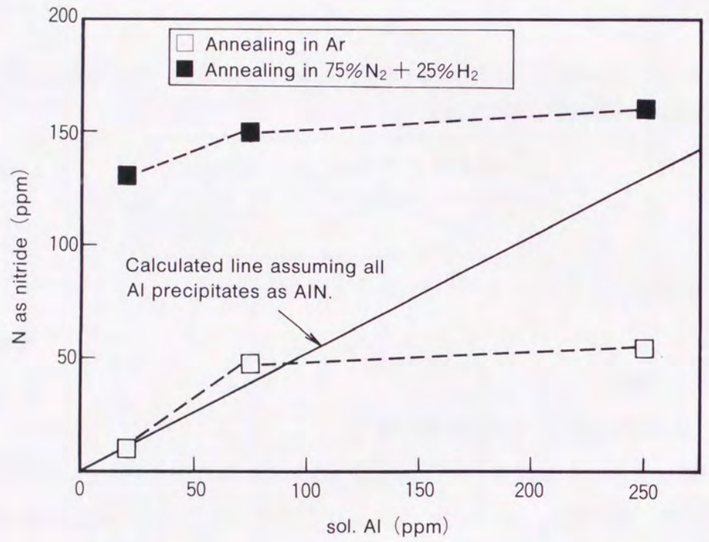


Fig. 5-5 Effects of Al content and secondary annealing atmospher on nitride precipitation after heating to 875℃ in secondary annealing.

5.4.2 2次再結晶に及ぼす Al 量と焼鈍雰囲気の影響

本実験の結果，焼鈍雰囲気によりゴス方位への集積度に若干の差はあるものの，微量の Al を含有する鋼 B においてのみ 2 次再結晶が発生することが明かとなった．以下，この現象をインヒビター効果の観点から考察する．

Hillert の欠陥模型による解析によれば，結晶粒の成長挙動は結晶粒の平均半径 R と

Zener 項 Z を用いて，下記のように分類できる[22]．なお，Z は析出物の体積分率に比例し，析出物の平均粒子半径に反比例する[23),24]．

(A) 結晶粒成長が生じない領域：$R \cdot Z > 1/2$
(B) 2 次再結晶が生じる領域：$1/2 > R \cdot Z > 1/3$
(C) 正常粒成長が生じる領域：$R \cdot Z < 1/3$

すなわち，結晶粒径 R と析出物の粒界拘束力 Z の積が特定の範囲にある場合のみ，2 次再結晶が発生することになる．この関係を用いて本実験の粒成長挙動を解釈すると，定性的には Fig. 5-6のように表わせる．

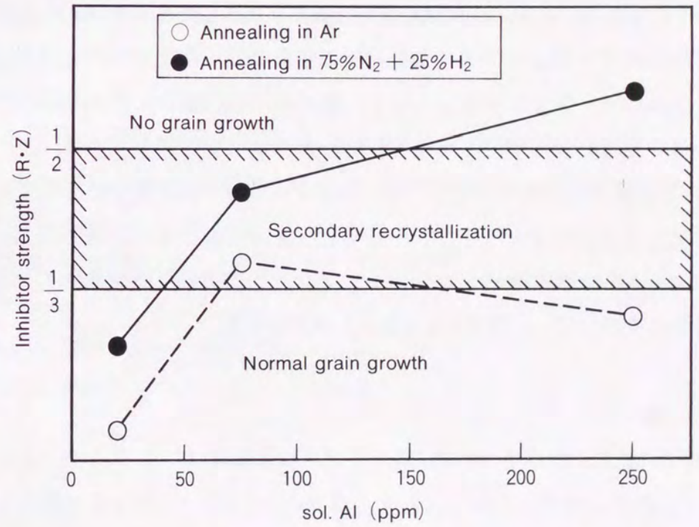


Fig. 5-6 Qualitative relation between inhibitor strength and grain growth behavior.

Al をほとんど含まない鋼 A では，1 次再結晶粒径 R は大きいが，析出物は粗大でしかも数も少ないため Zener 項 Z が非常に小さくなり，結果的にそれらの積 R・Z は正常粒成

長の領域になったと考えられる．Ar 雰囲気中で 2 次焼鈍すると，加熱過程で脱窒が進行するため，析出物の体積分率が減少し，更に Zener 項 Z が小さくなる．窒素含有雰囲気中では，吸窒により析出物の体積分率は増加するが，析出物が粗大化するため Zener 項 Z はあまり大きくならず，やはり正常粒成長を抑制できなかったのであろう．

これに対し微量 Al を含む鋼 B では，1 次再結晶粒径 R は小さいが 1 次焼鈍時に非常に微細な (Al, Si, Mn) 窒化物が多数析出しており，Zener 項 Z は鋼 A に比べ非常に大きい．従って，それらの積 R・Z は鋼 A の場合より大きくなり，2 次再結晶を生じる条件を満足したものと解釈できる．窒素含有雰囲気で 2 次焼鈍した場合は，微細窒化物が析出してインヒビター強度を補強するため，Ar 雰囲気中に比べ集積度の高い 2 次再結晶が発生したのであろう．

一方，最も Al 含有量の多い鋼 C の場合には，窒化物の体積分率は，Fig. 5-5の結果からみて鋼 B とあまり変わらない．しかし，窒化物の平均粒子径は Photo. 5-2に示したように鋼 B に比べかなり大きい．このため，Ar 雰囲気中で 2 次焼鈍した場合は，鋼 B ほど大きな Zener 項 Z は期待できず，正常粒成長を抑制できなかったものと考えられる．窒素含有雰囲気では，鋼 B の場合と同じく加熱過程で吸窒による窒化物の生成が Zener 項 Z を大きくしインヒビター強度を補強している．鋼 C の Zener 項 Z は析出物粒子径からみて鋼 B より小さいと思われるが，1 次再結晶粒径 R は鋼 B より若干大きい．このため，それらの積 R・Z は鋼 B より大きくなり，インヒビター強度が強すぎて結晶粒成長をほぼ完全に抑制してしまったのであろう．これに対し，鋼 B は析出物が微細で Zener 項はかなり大きいが，1 次再結晶粒径が小さく，875℃という比較的低温の焼鈍で 2 次再結晶発生が可能な適度のインヒビター強度をもち得たと解釈できる．

5.5 結　言

(1) 極低炭素の2.2% Si − 1.5% Mn 鋼の 2 次再結晶挙動は，Al 含有量の影響を強く受ける．0.007%程度の微量 sol. Al を含有する鋼では，875℃の比較的低温焼鈍でも 2 次再結晶が発生する．Al をほとんど含まない場合や Al 含有量が多い鋼の場合には，本実験の条件では 2 次再結晶しなかった．

(2) 微量 Al 添加鋼の 2 次再結晶におけるゴス方位集積度は，焼鈍雰囲気の影響を受ける．Ar 雰囲気中の焼鈍に比べ，窒素含有雰囲気の方がゴス方位集積度が高い．この理由は，窒素含有雰囲気中では加熱過程の吸窒により新たな微細窒化物が析出しインヒビター

効果を適度に強化するためと考えられた．

(3) 微量 Al 添加鋼のインヒビターは，AlN の Al の一部が Si と Mn で置換された (Al, Si, Mn) N で表わされる AlN に類似の結晶構造を持った窒化物と考えられた．

参　考　文　献

1) R. M. Bozorth : Ferromagnetism (1951), p.88 [D. Van Nortstand]
2) M. F. Littmann : J. Magn. Magn. Mat., 26 (1982), p.1
3) 井口征夫：鉄と鋼，70 (1984)，p.2033
4) M. Matsuo : ISIJ International, 29 (1989), p.809
5) J. E. May and D. Turnbull : Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1959), p.769
6) 松岡　孝：鉄と鋼，52 (1967)，p.1007
7) 小泉真人，菊池　勁，坂東誠志郎：鉄と鋼，66 (1980)，p1113
8) S. Taguchi, T. Yamamoto and A. Sakakura : IEEE Trans. Magn., MAG-10 (1974), p.123
9) 田口　悟：鉄と鋼，62 (1976)，p.905
10) 今中拓一，菅　孝宏，小畑良夫，佐藤　徹：特許公報 昭51 - 13469号
11) Y. Kawamo, T. Wada and S. Hayami : Proc. International Coference on Recrystallization in Metallic Materials, (1990), p.801
12) 屋鋪裕義，金子輝雄：特許公開公報 平 1 - 119644号
13) W. M. Swift, W. T. Reynolds and J. W. Shilling : AIP Conf. Proc., 10 (1972), p.976
14) H. Honma, Y. Ushigami and Y. Suga : J. Appl. Phys., 70 (1991), p.6259
15) 五弓勇雄，阿部秀夫，高橋　久：日本金属学会誌，13 (1949)，p.9
16) 五弓勇雄，阿部秀夫：日本金属学会誌，14 (1950)，p.68
17) C. G. Dunn : Acta Metall., 2 (1954), p.173
18) M. Shinozaki, I. Matoba, T. Kan and T. Gotoh : Trans. Jpn. Inst. Met., 19 (1978), p.85
19) 中島正三郎，高嶋邦秀，原勢次郎：鉄と鋼，77 (1991)，p.552
20) T. Okada, T. Nakayama, Y. Sakamoto and E. Miyoshi : Trans. Iron Steel Inst.Jpn., 11 (1971), p.1144
21) W. Roberts, P. Grieveson and K. H. Jack : J. Iron Steel Inst., 210 (1972), p.931
22) M. Hillert : Acta Metall., 13 (1965), p.227

23) C. Zener : Private communication to C. S. Smith, Trans. AIME, 175 (1949), p.15
24) T. Gladman : Proc. Roy. Soc., A294 (1966), p.298

第6章　2.2% Si − 1.5% Mn 方向性電磁鋼板の2次再結晶挙動と磁気特性

6.1 緒　言

第5章において，微量の Al を添加した極低炭素の2.2% Si − 1.5% Mn 鋼を窒素含有雰囲気中で焼鈍することにより，従来の3% Si の方向性電磁鋼板に匹敵するゴス方位に集積した2次再結晶が発生することが明らかになった．しかし，前章では2次再結晶の発生過程に関する知見は十分とはいえない．また，一般の方向性電磁鋼板では2次焼鈍は，2次再結晶完了後に更に1 200℃前後の超高温に加熱してインヒビターとなった析出物を除去する純化焼鈍工程が付与されている[1),2)]．この理由は，析出物は2次再結晶の発生に必須の存在であるが，最終製品においては磁壁移動の障害となり鉄損成分の一つであるヒステリシス損を増加させるためである．従って，新開発鋼の磁気特性を評価するためには，2次焼鈍を純化焼鈍工程も含めて実施する必要がある．

本章では，2次焼鈍を930℃という低温の純化焼鈍工程も含めて実施して一般方向性電磁鋼板との磁気特性の比較をするとともに，焼鈍雰囲気中の窒素含有の有無による2次焼鈍中の結晶粒成長の違いを詳細に調査した．

6.2 実験方法

6.2.1 供 試 材

供試鋼は，Table 6-1に示す0.008%の Al を含有した極低炭素の2.2% Si − 1.5% Mn 鋼で，実験室で真空溶製した．供試鋼の固有抵抗は46 μΩ・cm，飽和磁束密度は2.03 T で，一般の3% Si 方向性電磁鋼板とほぼ同等のレベルにある．従って，ゴス方位への集積度の高い2次再結晶が発生し純化焼鈍により析出物が除去されれば，一般の方向性電磁鋼板並みの良好な磁気特性が得られるはずである．

Table 6-1　Chemical composition of test material (mass%)

C	Si	Mn	P	S	sol.Al	N
0.0016	2.25	1.53	0.013	0.005	0.008	0.0049

溶製したインゴットは，1 250℃で30 min 加熱後，950℃以上で熱間鍛造を行い30 mm 厚に仕上げた後，表裏面を研削して22 mm 厚のスラブとした．スラブは1 250℃で 1 h 再加熱後，4 パスの熱延で2.3 mm 厚に仕上げ，820℃の仕上温度から500℃まで空冷し，500℃に保定した電気炉に投入した．電気炉に 1 h 保持後は，20℃/h で室温まで冷却する熱延巻取りのシミュレーションを行った．熱延板は酸洗した後，40℃/h の加熱速度で800℃に昇温し，1 h 保持後に40℃/h で冷却する熱延板焼鈍を実施した．つぎに冷延で0.35 mm 厚に仕上げた後，30 mm 幅×280 mm 長さに切断し，1 次再結晶を目的に875℃の塩浴中に 1 min 保持する 1 次焼鈍を行った．1 次焼鈍材は，Fig. 6-1に示すような 2 段階の均熱温度をもつ 2 次焼鈍を実施した．2 次再結晶の発生を目的とした875℃で24 h 均熱の前半部は，焼鈍雰囲気中への窒素含有の効果を調査するため，100% H_2と15% N_2＋85% H_2(以後，窒素含有雰囲気と呼ぶ)の 2 条件とした．純化焼鈍を目的とした930℃で24 h 均熱の後半部は，前半部の雰囲気条件にかかわらず100% H_2である．

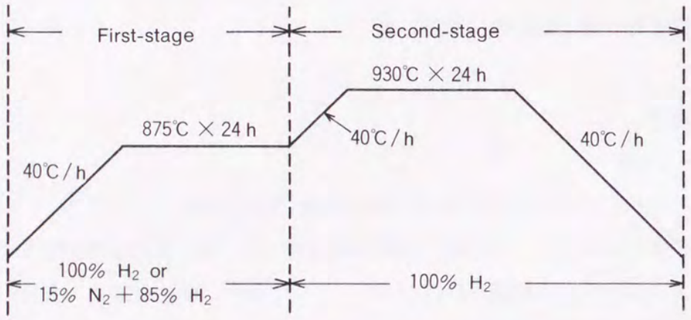


Fig. 6-1 Heat cycle and atmosphere of secondary annealing.

6.2.2 調査項目

2 次焼鈍後に，単板磁気測定器(横河電機製)を用いた圧延方向の磁気測定(試験片寸法：30 mm 幅×280 mm 長さ，比重：7.70)と，マクロ組織の観察を行った．また，2 次再結晶過程を詳細に検討するため，1 次焼鈍後と 2 次焼鈍の前半部の875℃均熱中の磁気特性・マクロ組織・ミクロ組織及び窒化物分散状態の変化も調査した．窒化物の分散状態は，

ブロムエステル法による窒化物中窒素量(N as nitride)の測定と薄膜と抽出レプリカによる電子顕微鏡観察により確認した．

6.3 実験結果と考察

6.3.1 2 次焼鈍後の磁気特性と 2 次再結晶の発生傾向

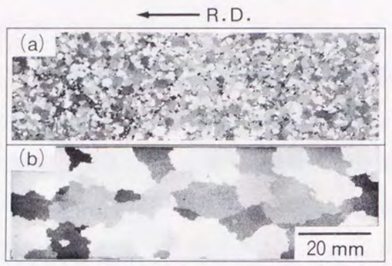
Table 6-2に 2 次焼鈍後の磁気特性を，本実験材と同じ0.35 mm 厚における JIS 規格の G 級方向性電磁鋼板の磁気特性の保証値[3]とともに示す．本実験材の磁気特性は，2 次焼鈍前半部の雰囲気の影響を強く受ける．焼鈍雰囲気が100% H_2の場合は良好な磁気特性は得られていないが，窒素含有雰囲気の場合には G 級方向性電磁鋼板として十分に通用する良好な磁気特性が得られている．Photo. 6-1に 2 次焼鈍後のマクロ組織を示す．2 次焼鈍前半部の雰囲気によらず鋼板全面で 2 次再結晶が発生しているが，良好な磁気特性が得られた窒素含有雰囲気中で均熱した試料の方が大きな 2 次再結晶粒に成長している．

Table 6-2 Effect of annealing atmosphere during first-stage in secondary annealing on magnetic properties.

	Annealing atmosphere	Induction B_8 (T)	Core loss $W_{17/50}$ (W/kg)
Present study	100% H_2	1.70	1.77
	15% N_2 + 85% H_2	1.84	1.43
Guaranteed values of JIS grade	35G145	≧1.78	≦1.45
	35G155	≧1.78	≦1.55
	35G165	≧1.75	≦1.65

6.3.2 2 次再結晶挙動に及ぼす焼鈍雰囲気の影響

Photo. 6-2は，875℃で保持する 2 次焼鈍の前半部における 2 次再結晶過程をマクロ組織の変化により示したものである．焼鈍雰囲気により 2 次再結晶の開始時間や成長過程は大きく異なる．100% H_2の場合には均熱開始時点で既に 2 次再結晶が部分的に生じており，均熱時間の増加とともに 2 次再結晶粒で覆われる面積が徐々に広がっている．一方，窒素



(a) Annealing in 100% H_2 at first-stage.
(b) Annealing in 15% N_2 + 85% H_2 at first-stage.

Photo. 6-1 Macrostructures after secondary annealing.

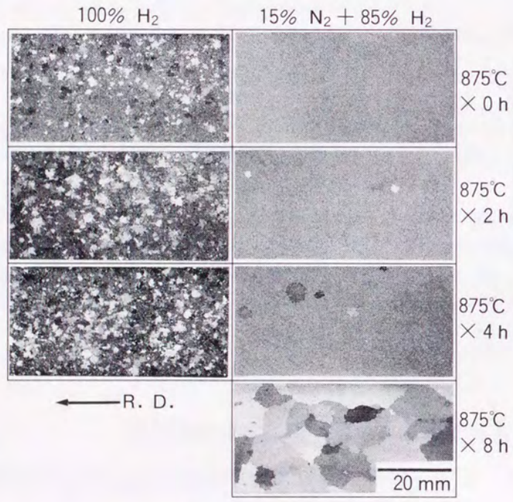


Photo. 6-2 Changes in macrostructures during first-stage in secondary annealing.

含有雰囲気では875℃の均熱開始時点では２次再結晶は発生しておらず，２～４ｈの均熱でわずかに２次再結晶した部分が認められるのみで，４～８ｈの均熱中に急激に２次再結晶が進展する．このような２次再結晶発生の遅滞は，窒素含有雰囲気中の焼鈍の方が強いインヒビター効果を持つことを示唆している．

Photo. 6-3に２次焼鈍前半部でのミクロ組織の変化を示す．100% H_2雰囲気中では，１次再結晶粒は均熱時間が長くなるに従って粗大化している．これに対して，窒素含有雰囲気では結晶粒成長が強く抑制され，１次再結晶粒径に関しては２次再結晶粒が鋼板全面をほぼ覆ってしまうまで１次焼鈍後の粒径を維持している．Fig. 6-2に，Photo. 6-2と6-3で得られた結果をもとにした１次再結晶粒と２次再結晶粒の両方を含めた平均粒径による結晶粒成長挙動を示すが，雰囲気中の窒素含有の有無による差は明確である．

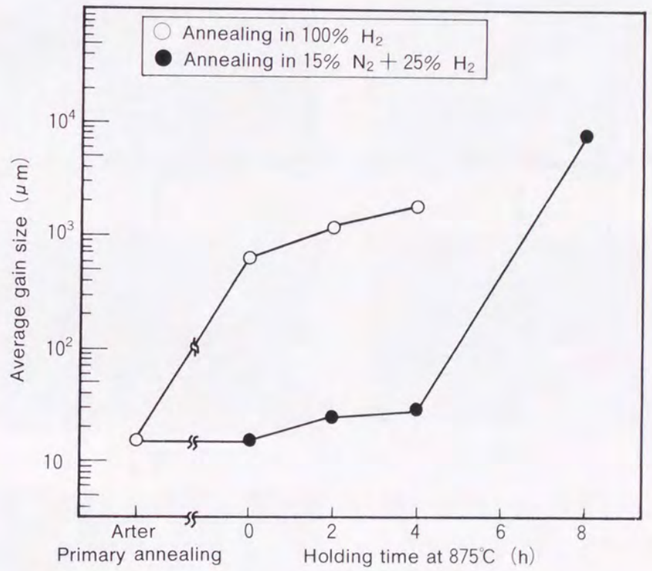


Fig. 6-2 Grain growth behavior during first-stage in secondary annealing.

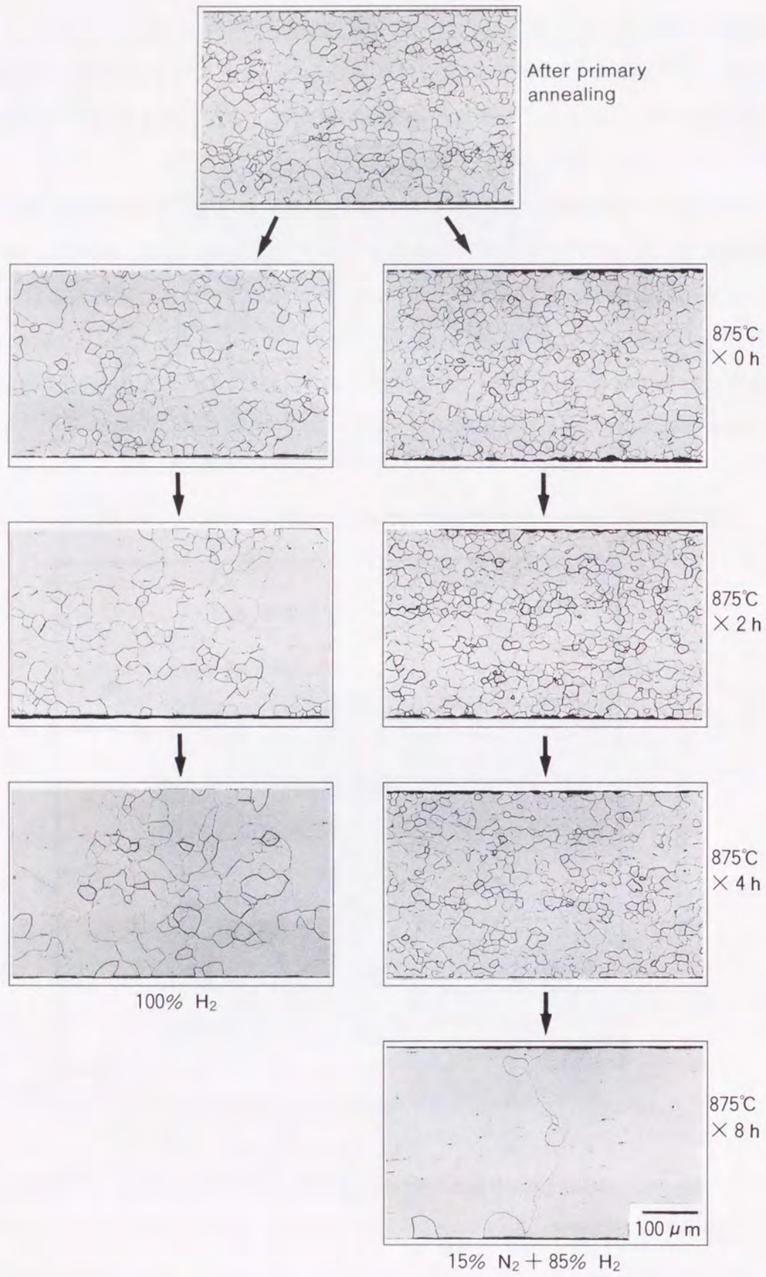


Photo. 6-3　Changes in microstructures during first-stage in secondary annealing.

Fig. 6-3は，２次焼鈍の前半部における磁束密度Ｂ８の変化を示す．Ｂ８はゴス方位への集積度を示す指標となるが[4]，窒素含有雰囲気中での焼鈍では２次再結晶がほぼ完了する８ｈの均熱でＢ８は急激に上昇し，ゴス方位への集積度の高い２次再結晶が発生していることが判る．一方，100% H_2雰囲気中ではＢ８は均熱時間の経過とともに徐々に上昇するがその絶対値のレベルは低く，ゴス方位への高度の集積は得られていないことを示している．

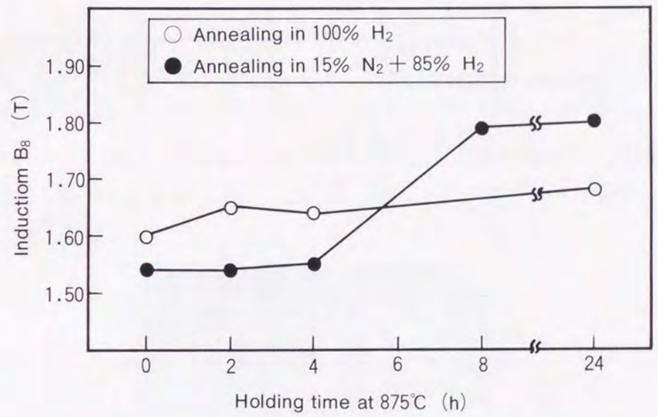


Fig. 6-3　Changes in B 8 during first-stage in secondary annealing.

6.3.3　２次焼鈍時の窒化物析出挙動

Fig.6-4に，２次焼鈍の前半部における窒化物析出量の変化を，窒化物中窒素量の変化を指標として示す．窒化物の析出量は，雰囲気中の窒素含有の有無により大きな差が生じる．100% H_2雰囲気の場合には２次焼鈍の加熱及び均熱過程で脱窒が生じ，窒化物量は徐々に減少して行く．これに対して，窒素含有雰囲気の場合には２次焼鈍の加熱過程で吸窒により窒化物量が増加し，均熱中はその量がほとんど変化しない．Photo. 6-4に，薄膜を透過電子顕微鏡で観察した２次焼鈍前半部の均熱開始時の析出物の分散状態を示す．100% H_2雰囲気に比べ窒素含有雰囲気の方が明らかに析出物は多数存在し，Fig. 6-4の窒化物中窒素量の測定結果と良い対応を示している．これらの析出物は，抽出レプリカによる電子顕微鏡観察により第５章で報告したものと同様の AlN と類似の結晶構造を有する

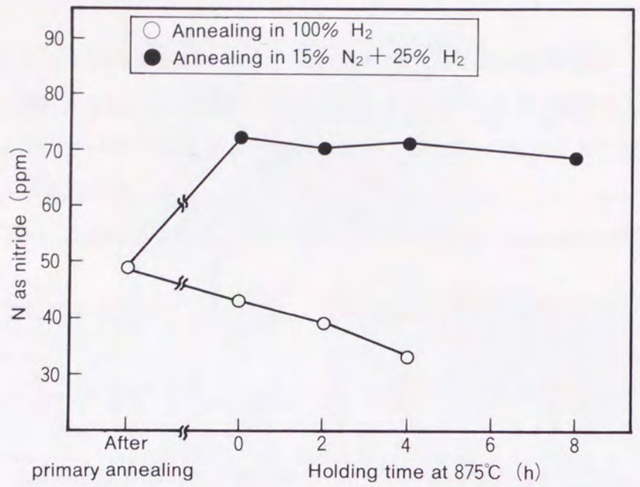
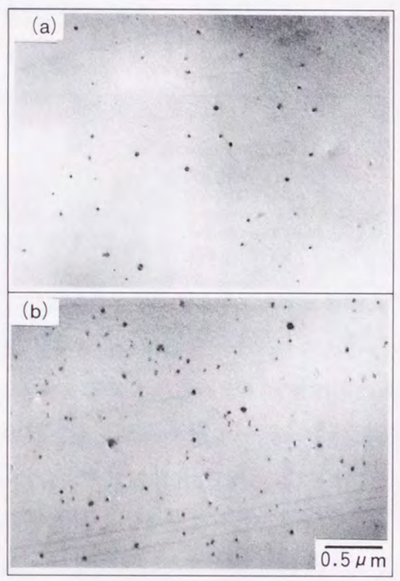


Fig. 6-4 Changes in N as nitride during first-stage in secondary annealing.



(a) Annealing in 100% H_2
(b) Annealing in 15% N_2 + 85% H_2

Photo. 6-4 Dispersion of precipitates at the beginning of 875℃ soaking in secondary annealing.

窒化物である．その代表例を Photo. 6-5に示すが，EDX による組成分析から(Al, Si)窒化物や(Al, Si, Mn)窒化物で，窒素含有雰囲気の場合には(Al, Si, Mn)窒化物が主体である．窒素含有雰囲気中での焼鈍で示される強いインヒビター効果は，このような窒化物の析出量増加に起因すると考えられる．

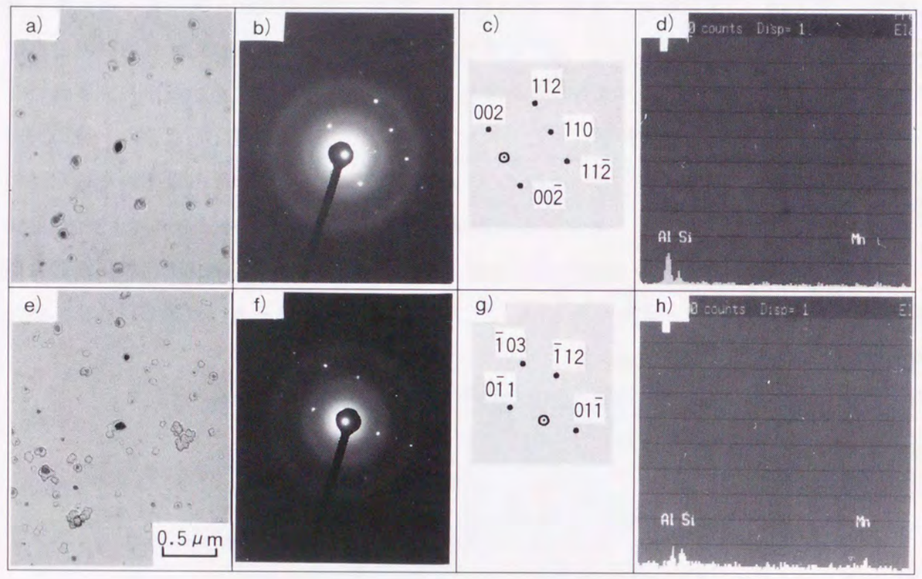
Table 6-3に，2次焼鈍完了後のN量と窒化物中窒素量の測定結果を示す．2次焼鈍前半部の雰囲気への窒素含有の有無にかかわらず，930℃の低温純化焼鈍により窒化物は極めて低いレベルまで低減されている．2次焼鈍前半部を窒素含有雰囲気とした試料で良好な鉄損値が得られたのは，ゴス方位への集積度の高い2次再結晶集合組織が形成されたこととともに，純化が十分に行われたことが大きく寄与していると考えられる．一般の方向性電磁鋼板では，本実験材に比べ多量の Al や S がインヒビターとなる窒化物や硫化物の形成のため添加されており，析出物が高温まで安定に存在するため純化には1 200℃前後の超高温加熱が必要である．微量 Al 添加で生成した(Al, Si, Mn)窒化物の析出挙動に関しては更に詳細な検討が必要であるが，この析出物は2次再結晶集合組織の形成にも低温の純化焼鈍に適したものであるといえる．

Table 6-3 Total N contents and N as nitride after secondary annealing.

Atmosphere in first-stage	Total N content (ppm)	N as nitride (ppm)
100% H_2	3	2
15% N_2 + 85% H_2	3	3

6.3.4 従来の方向性電磁鋼板の製造方法との比較

Table 6-4は，本研究の実験条件と従来の方向性電磁鋼板[1),2),5),6)]の製造方法を比較したものである．本研究の新開発鋼を使用することにより，極めて簡略化された製造方法で方向性電磁鋼板が製造できることになる．



a), e) Bright field image b), f) Electron diffraction pattern
c), g) Crystal index d), h) Chemical composition by EDX
a), b), c), d) Annealing in 100% H_2
e), f), g), h) Annealing in 15% N_2 + 85% H_2

Photo. 6-5 Identification of inhibitor precipitates after heating to 875℃ in secondary annealing.

Table 6-4 Comparison of processing conditions between present study and conventional grain oriented electrical steel

Processing stage	Metallurgical meaning	Processing conditions	
		Present study	Conventional process
Steel making	Formation of $\alpha - \gamma$ transformation and inhibitor	C = 0.002% Si = 2.2% Mn = 1.5% S = 0.005% sol.Al = 0.008%	C = 0.04% Si = 3.10% Mn = 0.06% S = 0.02%
Slab reheating	Solution treatment of inhibitor	1 250℃	≧ 1 300℃
Hot rolling	Hot rolling texture and inhibitor precipitation	820℃	900 ~ 1 000℃
Hot-band annealing	Regulation of inhibitor	800℃	800 ~ 1 000℃
Cold rolling	Cold rolling texture	One-stage rolling	Tow-stage rolling with intermediate annealing
Primary annealing	Primary recrystallization	Non-decarburized annealing	Decarburized annealing
Secondary annealing	Secondary recrystallization and purification	930℃	1 200℃

: Simple conditions compared with conventional process

6.4 結　言

(1) 0.008%のAlを添加した2.2% Si－1.5% Mn鋼の磁気特性と2次再結晶挙動は焼鈍雰囲気の影響を強く受ける．

(2) 15% N_2＋85% H_2雰囲気中で875℃×24 h均熱後，純化のために100% H_2雰囲気中で930℃×24 h均熱を行った場合，1 200℃前後で純化が行われる通常の3% Si方向性電磁鋼板と同等の良好な磁気特性が得られた．しかし，焼鈍の全工程を100% H_2で行った場合は，良好な磁気特性は得られない．

(3) 焼鈍雰囲気によらず875℃の均熱中に2次再結晶が発生するが，窒素含有雰囲気の方が2次再結晶の発生が遅く，強いインヒビター効果を示した．この強いインヒビター効果は，875℃への加熱途中での吸窒による微細な(Al, Si, Mn)窒化物の増加に起因すると考えられた．

(4) (Al, Si, Mn)窒化物はゴス方位集積度の高い2次再結晶を発生させるインヒビターとして適しており，しかも930℃という極めて低い純化温度においても十分に除去できる有効な析出物である．

参　考　文　献

1）酒井知彦：東京大学工学部学位論文（1981）

2）Matsuo : ISIJ International, 29 (1989), p.809

3）JIS-C-2553 (1986)

4）W. M. Swift, W. T. Reynolds and J. W. Shilling : AIP Cof. Proc., 10 (1972), p.976

5）M. F. Littmann : J. Magn. Magn. Mat., 26 (1982), p.1

6）G. C. Eadie : J. Magn. Magn. Mat., 41 (1984), p.1

第7章　総　括

本研究は，電磁鋼板の磁気特性と製造工程の簡略化を目的に，磁気特性に及ぼす析出物と熱延板焼鈍の影響を調査したものである．得られた結果を要約すると以下の通りである．

7.1 「0.5% Si無方向性電磁鋼板の磁気特性に及ぼすMnとSの影響」

種々のMn-Sバランスを持つ0.5% Si無方向性電磁鋼板において，MnSと$MnSiN_2$の2つの析出物が最終製品の結晶粒径や集合組織を通して磁気特性にどのような影響を及ぼすか調査した．得られた知見は以下の通りである．

(1) 0.5% Si鋼の磁気特性に及ぼすMnとSの影響は，主にMnSと$MnSiN_2$の析出挙動に対応した結晶粒成長性の変化による鉄損変化として現れる．

(2) S量が減少するとMnSの析出量が減少して結晶粒径が粗大化するため，ヒステリシス損が低下して鉄損は改善される．

(3) 鉄損に対するMnの影響はS量により異なる．0.004～0.017%のSを含有する通常レベルのS含有鋼では，Mn量が増加するほど鉄損が低下する．一方，0.001%以下のS量の極低S鋼ではMnが増加するほど鉄損が増加する．

(4) 通常S含有鋼でMn添加により鉄損が改善されるのは，電気抵抗が増加して渦電流損が低減することと，MnSが粗大化して結晶粒成長性が改善されてヒステリシス損が低減することによる．これに対して極低S鋼の場合には，Mn添加は$MnSiN_2$の析出量を増加させて結晶粒成長性を劣化するため，ヒステリシス損が増加して鉄損劣化を生じる．

(5) $MnSiN_2$はMnSと比べ粒子径が大きいため結晶粒成長の抑制効果は小さく，基本的には粒成長性はMnSの析出挙動に支配される．しかし，極低S鋼のようにMnSの極めて少ない材料では，$MnSiN_2$の析出挙動が粒成長性に影響を与える．

(6) 集合組織の形成は，粒成長性と固溶N量に支配される．基本的には粒成長性の良好な低S材ほど｛222｝方位が発達し，｛110｝方位が抑制される．しかし極低S鋼においては，粒成長性の良い低Mn材の方が｛222｝方位が低く｛110｝方位が高くなる．この原因は低Mn材では$MnSiN_2$の析出が抑制され固溶Nが増加して集合組織形成に影響するためである．極低S鋼の低Mn化は，磁束密度の改善に有利な集合組織を形成するものといえる．

(7) 以上の結果から，近年では量産ベースで製造されるようになった極低S鋼の場合には，従来は磁気特性への影響が知られていなかった$MnSiN_2$の存在が大きな影響を与え，その析出を抑制する低Mn材で良好な磁気特性が得られることが明かとなった．

7.2 「無方向性電磁鋼板の磁気特性に及ぼす熱延板結晶粒径の影響」

熱延板焼鈍の基礎的検討の一つとして，0.5% Si鋼の熱延板結晶粒径を変化させて最終製品の磁気特性，ミクロ組織及び集合組織を調査し，熱延板結晶粒径が最終製品のどのような冶金的因子を変化させて磁気特性に影響を及ぼすのかを検討した．得られた知見は以下の通りである．

(1) 熱延板結晶粒径が大きくなるほど，0°方向と90°方向の磁束密度B50は高くなる．しかし，45°方向のB50はほとんど熱延板結晶粒径に依存しない．一方，鉄損W15/50は，方向によらず熱延板結晶粒径が粗大化するほど低下する傾向が認められた．

(2) 熱延板結晶粒径の粗大化にともなう磁束密度の変化は，再結晶集合組織の｛110｝方位の増加と｛211｝，｛222｝方位の減少により定性的に説明できる．

(3) 熱延板結晶粒径の粗大化にともなう鉄損の変化も集合組織の影響が強いが，それ以外に仕上げ焼鈍後の結晶粒径等の別の要因も考慮する必要がある．

7.3 「セミプロセス無方向性電磁鋼板の磁気特性の異方性に及ぼす熱延板焼鈍の影響」

0.5% Siのセミプロセス無方向性電磁鋼板を用いて，熱延板結晶粒径を粗大化するのに有効な熱延板焼鈍が磁束密度，鉄損及びこれらの異方性にどのような影響を与えるか調査した．得られた知見は以下の通りである．

(1) 高温の熱延板焼鈍は磁気特性の異方性を増加させるが，低鉄損・高磁束密度化に極めて有効である．

(2) 熱延板焼鈍温度が高くなるほど，磁束密度B50は0°，90°方向で上昇して45°方向では変化せず異方性は増加するが，3方向平均の磁束密度は上昇する．

(3) 熱延板焼鈍による磁束密度の変化は，｛110｝方位の増加と｛211｝，｛222｝方位の減少で定性的に説明できる．このような集合組織の変化は，熱延板結晶粒径の粗大化が原因と考えられる．

(4) 鉄損W15/50の異方性は，熱延板焼鈍により磁束密度の異方性と同様の傾向で変化する．しかし，磁束密度と異なり鉄損は熱延板焼鈍温度の上昇により連続的に改善されることはなく，850℃の高温熱延板焼鈍が必要である．

(5) 850℃の熱延板焼鈍で鉄損が改善されるのは，集合組織の改善効果以外に析出物の粗大化が起因していると考えられる．

7.4 「極低炭素2.2% Si－1.5% Mn鋼の2次再結晶に及ぼすAl添加量の影響」

方向性電磁鋼板の新製造方法の可能性を探るため，極低炭素の2.2% Si－1.5% Mn鋼の875℃焼鈍における2次再結晶を，インヒビターとなる窒化物の析出挙動との関連で調査した．得られた知見は以下の通りである．

(1) 極低炭素の2.2% Si－1.5% Mn鋼の2次再結晶挙動は，Al含有量の影響を強く受ける．0.007%程度の微量sol.Alを含有する鋼では，875℃の比較的低温焼鈍でも2次再結晶が発生する．Alをほとんど含まない場合やAl含有量が多い鋼の場合には，本実験の条件では2次再結晶しなかった．

(2) 微量Al添加鋼の2次再結晶におけるゴス方位集積度は，焼鈍雰囲気の影響を受ける．Ar雰囲気の焼鈍に比べ，窒素含有雰囲気の方がゴス方位集積度が高い．この理由は，窒素含有雰囲気中では加熱過程の吸窒により新たな微細窒化物が析出しインヒビター効果を適度に補強するためと考えられた．

(3) 微量Al添加鋼のインヒビターは，AlNのAlの一部がSiとMnで置換された(Al, Si, Mn)Nで表わされるAlNに類似の結晶構造を持った窒化物と考えられた．

7.5 「2.2% Si－1.5% Mn方向性電磁鋼板の2次再結晶挙動と磁気特性」

第6章で製造可能性を明らかにした微量Al添加で極低炭素の2.2% Si－1.5% Mn鋼を用いた方向性電磁鋼板の，磁気特性と2次再結晶過程を調査した．得られた知見は以下の通りである．

(1) 0.008%のAlを添加した2.2% Si－1.5% Mn鋼の磁気特性と2次再結晶挙動

は焼鈍雰囲気の影響を強く受ける.

(2) 15% N_2+85% H_2雰囲気中で875℃×24 h 均熱後，純化のために100% H_2雰囲気中で930℃×24 h 均熱を行った場合，1 200℃前後で純化が行われる通常の3% Si 方向性電磁鋼板と同等の良好な磁気特性が得られた．しかし，焼鈍の全工程を100% H_2で行った場合は，良好な磁気特性は得られない.

(3) 焼鈍雰囲気によらず875℃の均熱中に2次再結晶が発生するが，窒素含有雰囲気の方が2次再結晶の発生が遅く，強いインヒビター効果を示した．この強いインヒビター効果は，875℃への加熱途中での吸窒による微細な(Al, Si, Mn)窒化物の増加に起因すると考えられた.

(4) (Al, Si, Mn)窒化物はゴス方位集積度の高い2次再結晶を発生させるインヒビターとして適しており，しかも930℃という極めて低い純化温度においても十分に除去できる有効な析出物である.

発 表 論 文

本論文は，住友金属工業株式会社 研究開発センタ 鉄鋼技術研究所において過去7年間にわたる研究成果に基づくもので，以下に挙げる8編の著者及び他の研究者との共同研究によるものであり，参考のために掲げておく.

1) H. Yashiki and A. Okamoto
「Effect of Hot-Band Grain Size on Magnetic Properties of Non-Oriented Electrical Steels」: IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, MAG-23, No. 5, (1987), p.3086
第3章に関連

2) 屋鋪裕義，金子輝雄
「0.5% Si 鋼板の結晶粒成長および集合組織におよぼす Mn と S の影響」: 鉄と鋼, 75 (1989), p.136
第2章に関連

3) H. Yashiki and T. Kaneko
「Effect of Mn and S on the Grain Growth and Texture in Cold Rolled 0.5% Si Steel」: ISIJ International, 30 (1990), p.325
第2章に関連

4) H. Yashiki and T. Kaneko
「EFFECT OF MANGANESE AND SULPHUR ON MAGNETIC PROPERTIES IN NON-ORIENTED ELECTRICAL STEELS」: ANALES DE FISICA SERIE B, 86 (1990), p.244
第2章に関連

5) H. Yashiki and T. Kaneko
「Effect of Alloying Elements on Response of Non-oriented Electrical Steels to Stamping Operations」: Journal of Materials Engineering and Performance, 1 (1992), p.29
第2章に関連

6) H. Yashiki and T. Kaneko
「Effect of hot-Band annealing on anisotropy of magnetic properties in low Si semi-processed electrical steels」: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 112

(1992), p.200
第4章に関連
7) H. Yashiki and T. Kaneko
「Secondary recrystallization behavior and magnetic properties of grain oriented 2.2% Si − 1.5% Mn steel」: Journal Applied Physics, (May 1993)に掲載予定
第6章に関連
8) 屋鋪裕義，金子輝雄
「極低炭素2.2% Si − 1.5% Mn鋼の2次再結晶に及ぼすAl添加量の影響」：鉄と鋼，(投稿予定)
第5章に関連

謝　　辞

本論文作成にあたり懇切なる御指導を賜りました大阪大学工学部教授 山根壽己博士，同工学部教授 佐分利敏雄博士，同工学部教授 馬越佑吉博士，同工学部教授 斎藤好弘博士に厚く御礼申し上げます．

本研究は，住友金属工業株式会社 研究開発センタ 鉄鋼技術研究所において行ったもので，研究の機会を与えられ御指導および御鞭撻をいただいた取締役センタ長 林豊博士，鉄鋼技術研究所長 大谷泰夫博士，同研究所副所長 杉澤精一氏，同研究所薄板研究部長 益居健博士に深く感謝致します．

また，本研究の実施にあたり，懇切なる御指導および御鞭撻をいただいた住友金属工業株式会社顧問，東京大学名誉教授 阿部秀夫博士，同社専門部長 高橋政司博士，同社鉄鋼技術研究所次長 金子輝雄博士に深甚なる感謝の意を表するとともに，本研究の遂行にあたり多大なる御協力をいただいた同社薄板技術部，同社和歌山製鉄所の関係各位に深く感謝致します．さらに，実験を熱心に遂行していただいた岡村諭氏をはじめ，関係各位に心から感謝致します．