日本金属学会誌 第49巻 第1号 (1985)9-14

珪素鋼表面近傍の MnS の生成挙動*

井口 征夫** 筋田 成子** 伊藤 庸**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 1 (1985), pp. 9-14

Formation of MnS in the Vicinity of Surface of Silicon Steel

Yukio Inokuti**, Shigeko Sujita** and Yo Ito**

Formation of MnS in the vicinity of the steel surface during annealing in N_2 gas after final annealing and subsequent coating treatments of grain oriented silicon steel containing MnS as an inhibitor was investigated. The morphology of MnS was observed by a transmission electron microscope with extraction replicas, and the composition of MnS was determined by means of energy dispersive X-ray analysis, electron probe microanalysis and Auger electron spectroscopy. The results are as follows.

(1) MnS is formed preferentially in the vicinity of the steel surface after the annealing in N_2 for duration more than 12 ks in the temperature range between 1073 and 1173 K. MnS has the plate-like or rod-like morphologies and is 0.1-5 μm in size.

(2) Formation of MnS decreases drastically in 20 μm depth from the steel surface, and no precipitates are observed in the central area.

(3) MnS does not contain impurity elements in precipitates themselves.

(4) The orientation relationship between MnS and silicon steel matrix is considered to satisfy relations of $(1\bar{1}1)_{MnS} // (110)_\alpha$ and $[1\bar{1}\bar{2}]_{MnS} // [001]_\alpha$ or $(012)_{MnS} // (110)_\alpha$ and $[100]_{MnS} // [001]_\alpha$.

(Received May 16, 1984)

Keywords : manganese sulfide, precipitates, secondary recrystallization, near-surface, inhibitor, grain oriented silicon steel

I. 緒 言

一方向性珪素鋼板は2次再結晶粒を(110)[001], すなわち Goss 方位に高度に集積させたもので, 主として変圧器そのほかの電気機器の鉄心として使用されている. このような Goss 方位の2次再結晶粒を優先的に発達させるために MnS⁽¹⁾, AlN⁽²⁾, MnSe⁽³⁾等の1次再結晶粒成長抑制剤(インヒビター)が使用されている. 一方2次再結晶後においてこれらのインヒビターは乾 H_2 中での高温純化焼鈍により絶縁被膜中あるいは被膜直下の鋼板表面近傍に濃縮させて製品の高純化を図っている⁽⁴⁾.

従来珪素鋼中のインヒビターの析出挙動は2次再結晶集合組織を制御するための重要因子であるためかなりの研究⁽¹⁾⁻⁽³⁾⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾が行なわれているが, 高温純化焼鈍以後の絶縁被膜と鋼板表面近傍におけるこれらインヒビターの挙動に関しては全く知られていない.

本報は MnS をインヒビターとする珪素鋼の2次再結晶焼鈍, 純化焼鈍およびコーティング被膜処理後 N_2 中で焼鈍を施したときの鋼板表面近傍の MnS の生成挙動の調査を行なったものである.

II. 実験方法

真空溶解により溶製した 100 kg 鋼塊を熱延して 2.4 mm 厚とした. Table 1 は珪素鋼熱延板の化学成分を示すが, インヒビターとして MnS を用いている. この熱延板は 1223 K, 180 s の中間焼鈍処理をはさんで2回の冷間圧延を施して 0.3 mm 厚の最終冷延板とした. 次に湿 H_2 中で 1073 K, 300 s の脱炭・1次再結晶焼鈍を行なった. その後鋼板表面に MgO を主成分とする焼鈍分離剤を塗布したのち N_2 中で 1093 K から 1323 K まで 1.4×10^{-3} K/s で昇温して2次再結晶焼鈍を施した後, 乾 H_2 中で 1473 K, 18 ks の純化焼鈍を行なうと同時に鋼板表面にフォーステライト系絶縁被膜を形成させた. この2次再結晶および純化焼鈍を以後仕上焼鈍と呼ぶ. さらにこの絶縁被膜上にコロイダ

Table 1 Chemical composition of the hot-rolled sheets of 100 kg ingot (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ti	N	O
0.039	3.00	0.070	0.008	0.018	0.002	0.0030	0.0015

** 川崎製鉄株式会社技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., Chiba)

* 1982 年 10 月日本金属学会札幌大会に一部発表

ルシリカとりん酸塩とを主成分とするコーティング被膜を施した後、 N_2 中で 873 K から 1373 K までの温度範囲で 600 s から 120 ks の焼鈍を行ない MnS の析出状態を変えた。

次に鋼板表面近傍の析出物の電顕観察は抽出レプリカにより次の手順で試料の作製を行なった。まず 353 K の 30% 可性ソーダ液中に浸漬してコーティング被膜を除去後、573 K の熔融可性ソーダ液中に浸漬してフォスファイト系絶縁被膜を除去した。次に 3% HF と H_2O_2 との混合液で表面から 5 μm , 10 μm , 20 μm および 150 μm (中心層) 化学研磨後 Speed 法⁽⁹⁾により電解エッチングを行ない抽出レプリカ試料を作製し透過電顕 (H-600 および H-700) 観察を行なった。また析出物の元素分析は STEM と組合せた EDX⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ (Energy Dispersive X-ray Analyzer, JEM-100C), EPMA (Electron Probe Micro Analysis, EMX-SM) および AES⁽¹²⁾ (Auger Electron Spectroscopy, PHI-595) を用いた。

III. 実験結果

1. 表面近傍の MnS の形態

Fig.1 は仕上焼鈍後、 N_2 中で 1073 K, 36 ks の焼鈍を施した後試料表面から約 10 μm 深さから抽出レプリカ法により得られた析出物の電顕写真およびその電子線回折像を示す。Fig.1 には幅約 0.4 μm , 長さ約 8 μm の板状の大きな析出物が観察される。電子線回折像からこの析出物は格子定数 $a=0.5224$ nm の岩塩型構造の α -MnS と同定された。またこの MnS は $[1\bar{1}1]$ が入射電子線に平行であり、

板状の析出物の長手方向 (おそらく成長方向) は $[1\bar{1}2]$ である。これら 10 例の MnS 電子線回折像中 6 例が Fig.1 と同様の回折像が得られた。しかし 4 例の MnS は $[012]$ が入射電子線に平行で、板状の析出物の成長方向は $[100]$ であった。

Fig.2 は 2 次再結晶焼鈍前の湿 H_2 中で 1073 K, 300 s

Fig.1 Electron micrograph and diffraction pattern of MnS formed in 10 μm depth from the steel surface.

Fig.2 MnS dispersion in the as-decarburized and primary recrystallized silicon steel, prior to the secondary recrystallization.

の脱炭・1次再結晶焼鈍を行なったときの鋼板表面近傍および中心層から抽出レプリカ法により得られた MnS の電顕写真である。Fig.2 において 30~100 nm 程度の微細な MnS が均一に分散している。この結果は通常珪素鋼中でインヒビターとして利用している MnS の大きさと同程度である⁽¹⁾。また Fig.2 の表面近傍の MnS は中心層よりも若干大きい。これに対して、本実験の Fig.1 の仕上焼鈍後の N₂ 中での焼鈍により表面近傍に析出した MnS は Fig.2 の MnS に比較して極端に大きいことが注目される。

2. 表面近傍の MnS の生成条件

Fig.3 は仕上焼鈍後、N₂ 中で 873 K から 1373 K までの温度範囲で 600 s から 120 ks の焼鈍を行なったときの電顕観察による表面近傍の MnS の析出状況を示す。Fig.3 から MnS は 1073 K から 1173 K の温度範囲で 1.8 ks 以上の焼鈍で析出するが、12 ks 以上の焼鈍では大量に析出する。

Fig.4 は N₂ 中で 1073 K, 36 ks の焼鈍を行なった後の表面から深さ方向の MnS の電顕写真を示す。表面から 5 μm 深さのごく表面近傍において 0.1~0.5 μm 程度の球状あるいは塊状と幅 4 μm, 長さ 2.5 μm 程度の板状の

Fig.3 Formation of MnS in the vicinity of the steel surface of silicon steel after the annealing in N₂ gas at 873-1373 K for 0.6-120 ks.

MnS が混在している。表面から 10 μm 深さにおいて幅 0.4 μm, 長さ 6 μm (最大長さで 10 μm) の板状の大きな MnS が観察される。表面から 20 μm 深さにおいて MnS は最大なもので幅 0.2 μm, 長さ 4 μm であるが、10 μm 深さの MnS に比べて小さく、数もきわめて少ない。また鋼板の中心付近では MnS が全く観察されない。

3. 表面近傍の MnS の組成

Fig.5 は仕上焼鈍後 N₂ 中で 1073 K, 36 ks 焼鈍後表面から 10 μm 深さの MnS の STEM および EDX による析出

Fig.5 STEM of MnS and its spectrum of EDX formed in 10 μm depth from the steel surface after the annealing in N₂ gas at 1073 K for 36 ks.

Fig.4 Variation of MnS formation through the thickness from the steel surface after the annealing in N₂ gas at 1073 K for 36 ks.

物の分析スペクトルを示す。分析スペクトルから $SK\alpha$ (2.31 keV), $MnK\alpha$ (5.90 keV) および $MnK\beta$ (6.49 keV) のピークが検出される。このほか $CuL\alpha$ (0.92 keV), $CuK\alpha$ (8.05 keV) および $CuK\beta$ (8.90 keV) のピークが検出されたが、これらのピークは観察試料の Cu メッシュによるものである。

Fig.6 は Fig.5 と同様の処理後の表面からの 5 μm 深さの MnS の EPMA による結果を示すが、板状と塊状の析出物からは共に Mn と S が検出される。

Fig.7 は Figs.5 および 6 と同様の処理後の表面から 5 μm 深さの MnS の反射電子 (Reflection Electron) 像とオーグメントスペクトルを示す。スペクトルから S, C, O, Mn, Cu が検出される。これらの検出元素のうちで C は C 蒸着抽出レプリカ試料, O は試料抽出中の酸化, Cu は Cu メッシュによるものである。

Kiessling と Westman⁽¹³⁾ は Mn と S 粉末を用いて 1423 K で 86-172 ks の焼鈍により生成した析出物は α -MnS 中に Ti, V, Cr 等の遷移金属 (Me) を含有した (Mn, Me)S の組成となることを報告している。これに対して本実験での表面近傍に優先析出した析出物の組成は Mn と S 元素しか検出されなく純粹の MnS であることが注目される。

Fig.6 EPMA of MnS formed in 5 μm depth from the steel surface after the annealing in N_2 gas at 1073 K for 36 ks.

Auger Spectrum

Fig.7 Reflection Electron image of MnS and its Auger spectrum formed in 5 μm depth from the steel surface after the annealing in N_2 gas at 1073 K for 36 ks.

IV. 考 察

1. 表面近傍の MnS の優先析出

一方向性珪素鋼板は磁気特性として磁束密度が高く、鉄損が低いことが要求されている。このためには珪素鋼中の 2 次再結晶粒を Goss 方位に高度に集積させ、かつ鋼中に残存する不純物や析出物をできる限り少なくする必要がある。**Fig.8** は一方向性珪素鋼板の脱炭・1 次再結晶処理 (a) から本実験の仕上焼鈍後の N_2 中焼鈍 (f) に至るまでの一連の実験工程における鋼板表面近傍の MnS の変化を模式図で示したものである。まず, Fig.8 の (a) は中間焼鈍をはさんで 2 回の冷間圧延⁽¹⁴⁾を施して最終冷延板とした後湿 H_2 中で脱炭・1 次再結晶焼鈍を施したときの状況を示す。Fig.2 に見られるように MnS がインヒビターとして鋼板中に微細に均一に分散している。この MnS のインヒビター分散は 2 次再結晶を起すために正常粒成長を抑制する分散不純物相の存在の必要性を指摘した May と Turnbull⁽¹⁾, Littmann と Heck⁽¹⁵⁾ との理念に基づくものである。またこの湿 H_2 中での脱炭・1 次再結晶焼鈍時には鋼板表面に SiO_2 を主成分とするサブスケールが形成され

Fig.8 Schematic illustration for variation of MnS dispersion in the manufacturing processes after the as-decarburized and primary recrystallized treatment.

る⁽¹⁶⁾。Fig.8の(b)では次の2次再結晶焼鈍の際に起る鋼板同士の焼付を防止するためMgOを主成分とする焼鈍分離剤を鋼板表面に塗布する⁽¹⁶⁾。Fig.8の(c)は2次再結晶焼鈍によりGoss方位に集積した2次再結晶粒を成長させる⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。次のFig.8の(d)では乾H₂中での高温純化焼鈍を施してフォスフェイト(Mg₂SiO₄)系絶縁被膜中あるいは被膜直下の鋼板表面近傍に微細MnS, FeSあるいは固溶S等の状態で濃縮させる⁽⁴⁾。またこのフォスフェイト系絶縁被膜は脱炭・1次再結晶焼鈍後の鋼板表面に形成されるSiO₂を主成分とするサブスケールとMgOを主成分とする焼鈍分離剤を仕上焼鈍時に反応させることによって形成される⁽¹⁹⁾。Fig.8の(e)はフォスフェイト系絶縁被膜の上にガラス質の薄いコーティングを施し、珪素鋼板の確実な絶縁性の保証と鉄損あるいは磁歪特性の改善を図る⁽⁸⁾。Fig.8の(f)は本研究で解明した通り、N₂中で焼鈍を行なうと表面近傍に大きなMnSが1073 Kから1173 Kの温度範囲で12 ks以上の焼鈍において優先析出する。このMnSは表面から板厚方向20 μm程度にわたって生成する。MnSは深さ10 μm程度で最大長さ10 μm程度にまで成長するが、さらに深くなると析出物は小さく、数も少なくなる。そして中心付近ではMnSが全く存在しないのが特徴である。このMnSの表面への優先析出は十分解明されたわけではないが、鋼板表面上のフォスフェイト系絶縁被膜が存在しないと鋼板の純化が起りにくいことから⁽²⁰⁾、このフォスフェイト系絶縁被膜の存在が大きなMnSの優先析出に重要な役割を果たしていると考えられる。

2. MnS と珪素鋼との整合関係

珪素鋼中でインヒビターとして利用されるMnSは微細に析出させるためMnSと珪素鋼との整合性の測定が困難である。本実験から鋼板表面近傍に優先析出する大きな板

Fig.9 Schematic illustration of the orientation relationship of $(1\bar{1}1)_{\text{MnS}} // (110)_{\alpha}$ and $[\bar{1}\bar{1}2]_{\text{MnS}} // [001]_{\alpha}$ between MnS and silicon steel matrix.

状のMnSは格子定数 $a=0.5224$ nmの岩塩構造の α -MnSであることが解明された。また電子線回折からMnSは $[1\bar{1}1]$ あるいは $[012]$ が入射電子線に平行であり、しかも板状の析出物の成長方向は $[1\bar{1}2]$ と $[100]$ とが存在することが明らかとなった。Fig.9および10はMnSと珪素鋼マトリックスとの整合関係を示したものである。Fig.9においては珪素鋼の2次再結晶粒がGoss方位に集積した結晶粒であるから、MnSと珪素鋼との整合は $(1\bar{1}1)_{\text{MnS}} // (110)_{\alpha}$ 、 $[\bar{1}\bar{1}2]_{\text{MnS}} // [001]_{\alpha}$ の関係を満足すると考えられる。この整合関係があるとすればMnSと珪素鋼とのずれの程度は $[001]_{\alpha}$ 方向で11.77%、 $[1\bar{1}0]_{\alpha}$ 方向で8.74%である。一方Fig.10においては $(012)_{\text{MnS}} // (110)_{\alpha}$ 、 $[100]_{\text{MnS}} // [001]_{\alpha}$ の関係を満足すると考えられる。この整合関係においては

Fig.10 Schematic illustration of the orientation relationship of $(012)_{\text{MnS}} // (110)_{\alpha}$ and $[100]_{\text{MnS}} // [001]_{\alpha}$ between MnS and silicon steel matrix.

MnS と珪素鋼とのずれの程度は $[001]_{\alpha}$ 方向で 8.74%, $[1\bar{1}0]_{\alpha}$ 方向で 3.80% でまた整合結晶面の面積のずれは 12% である. これらの MnS が鋼板表面近傍に析出したときの模式図を Fig.8 の (e) に示すが, MnS は珪素鋼との整合関係から判断すると鋼板表面に平行ばかりでなく, 斜め方向にも析出している. また MnS の珪素鋼との整合性も次報で示す MnSe⁽²¹⁾ ほど良好ではない.

V. 結 論

MnS をインヒビターとする珪素鋼の仕上焼鈍およびコーティング被膜処理後 N_2 中で焼鈍処理したときの鋼板表面近傍の MnS の析出挙動は次のように要約できる.

- (1) 約 0.1~5 μm 程度 (最大 10 μm 長さ) の岩塩型構造の α -MnS が鋼板表面近傍に優先析出する.
- (2) MnS は 1073 K-1173 K の温度範囲で 12 ks 以上の焼鈍により優先析出する.
- (3) 5 μm 程度の深さにおいて球状と塊状と板状の MnS が混在する. 10 μm 程度の深さでは板状の大きな析出物で

あり, 20 μm 深さでは MnS が小さくなり, 数も少なくなる. 板厚中心層には MnS は全く存在しない.

(4) 析出物の組成は Mn と S であり, (Mn, Me)S は検出されない.

(5) MnS と珪素鋼との整合関係は $(1\bar{1}1)_{\text{MnS}} // (110)_{\alpha}$, $[1\bar{1}2]_{\text{MnS}} // [001]_{\alpha}$ あるいは $(012)_{\text{MnS}} // (110)_{\alpha}$, $[100]_{\text{MnS}} // [001]_{\alpha}$ のいずれかの関係を満足すると考えられる.

文 献

- (1) J.E.May and D.Turnbull : Trans. AIME, **212** (1958), 769.
- (2) S.Taguchi, A.Sakakura, F.Matsumoto, K.Takashima and K.Kuroki : J.Magn. Magn. Mater., **2** (1976), 121.
- (3) 清水 洋, 西池氏裕, 佐藤 徹 : 日本金属学会講演概要, (1977・10月), p.338.
- (4) たとえば, 井口征夫, 池田成子, 伊藤 庸 : 特許出願昭 58-109176 号および 58-57916 号.
- (5) J.E.Fitz : 特許公告昭 33-9255 号.
- (6) W.M.Swift : Metall. Trans., **4** (1973), 841.
- (7) K.Takashima, T.Sato and F.Matsumoto : AIP Conf., Proc. No.29, (1975), p.566.
- (8) 嶋中 浩, 市田敏郎, 小林 繁 : 特許公告昭 56-52117 号.
- (9) 田口 勇 : 日本金属学会会報, **20** (1981), 58.
- (10) 谷野 満 : 日本金属学会会報, **22** (1983), 653.
- (11) 山本厚之, 綿引純雄, 清水真人, 小西元幸 : 日本金属学会会報, **22** (1983), 658.
- (12) 角山浩三 : 金属「材料試験および解析と分析」, 5月臨時増刊号, (1984), p.109.
- (13) R.Kiessling and C.Westman : J.Iron Steel Inst., **204** (1966), 377.
- (14) N.P.Goss : US Patent, 1965559, (1934).
- (15) M.F.Littman and J.E.Heck : US Patent, 2599340, (1952).
- (16) V.W.Carpenter, S.A.Bell and J.E.Heck : 特許公告昭 27-2409.
- (17) 最初の 2 次再結晶の解説として, 例えば五弓勇雄, 阿部秀夫 : 珪素鋼板, コロナ社, (1955), p.116.
- (18) 最近の 2 次再結晶機構の解説として, 例えば, 井口征夫 : 鉄と鋼, **70** (1984), No.15, p.33.
- (19) 根本 宏, 島田一男, 吉田 成 : 特許公開昭 55-110732 号.
- (20) 森戸延行, 杉山甫明, 小畑良夫 : 特許公開昭 55-89423 号.
- (21) 井口征夫, 筋田成子, 伊藤 庸 : 日本金属学会誌, **49** (1985), 15.