

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4369536号
(P4369536)

(45) 発行日 平成21年11月25日(2009.11.25)

(24) 登録日 平成21年9月4日(2009.9.4)

(51) Int. Cl.	F 1		
C 2 1 D 9/46 (2006.01)	C 2 1 D 9/46	5 0 1 B	
C 2 1 D 8/12 (2006.01)	C 2 1 D 8/12	B	
C 2 1 D 1/76 (2006.01)	C 2 1 D 1/76	R	
H 0 1 F 1/18 (2006.01)	H 0 1 F 1/18		
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00	3 0 3 U	
請求項の数 3 (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-505565
 (86) (22) 出願日 平成9年7月3日(1997.7.3)
 (65) 公表番号 特表2000-514506(P2000-514506A)
 (43) 公表日 平成12年10月31日(2000.10.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1997/003510
 (87) 国際公開番号 W01998/002591
 (87) 国際公開日 平成10年1月22日(1998.1.22)
 審査請求日 平成16年4月15日(2004.4.15)
 (31) 優先権主張番号 19628136.9
 (32) 優先日 平成8年7月12日(1996.7.12)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者
 ティッセン シュタール アーゲー
 ドイツ、デー—4 7 1 6 6 カイザー—ピ
 ルヘルム—シュトラ—セ 1 0 0
 (74) 代理人
 弁理士 村井 卓雄
 (72) 発明者 エスペンハーン、マンフレッド
 ドイツ、デー—4 5 2 5 9 エッセン、オ
 ストプロイセンシュトラ—セ 6 5
 (72) 発明者 ベツチャー、アンドレアス
 ドイツ、デー—4 7 2 5 9 ドゥイスブル
 グ、ダウナーシュトラ—セ 5 3
 (72) 発明者 ギュンター、クラウス
 ドイツ、デー—4 6 5 6 2 フェルデ、リッ
 ターステグ 4
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一方向性電磁鋼板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(質量%で)

C 0.005から0.10%、

Si 2.5から4.5%、

Mn 0.03から0.15%、

S 0.01を超え0.05%、

Al 0.01を超え0.035%、

N 0.0045から0.012%、

Cu 0.02から0.3%を含有し、残部が不可避的不純物を含むFeである鋼から製造したスラ
 ブを、硫化マンガンの溶解度温度未満ではあるが、いずれにせよ1320 未満でかつ硫化銅
 の溶解度温度より高温の温度に加熱し；続いて開始温度を少なくとも960 とし、最終温
 度を880と1000 の間として、1.5mmと7.0mmの間の熱延板最終厚さに熱間圧延し；熱延帯
 を続いて880から1150 の温度範囲で100から600s焼鈍し、そしてその後直ちに15K/sを超
 える冷却速度で冷却し、そして1段もしくは多段の冷間圧延工程で冷延帯の最終厚さに冷
 間圧延し；続いて冷延帯を水素及び窒素を含有する湿潤雰囲気中で再結晶焼鈍を施し、同
 時に脱炭を行い；そして両側にMgOとその不可避的不純物からなる分離剤を塗布した後に
 冷延帯を二次再結晶焼鈍し、そして絶縁層を塗布した後に最終焼鈍を施す一方向性電磁鋼
 板の製造方法において、

二次再結晶焼鈍を施す冷延帯を25容量未満のH₂、残部が窒素及び/または希ガスを含有雰

囲気中で、1150から1200 の範囲の保持温度に少なくとも達するまで昇温することを特徴とする一方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項2】

保持温度に達した後焼鈍雰囲気中のH₂含有量を100%までに次第に増加することを特徴とする請求項1記載の一方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項3】

450から750 までの温度範囲に達するまでの焼鈍雰囲気が50容積%を超えるH₂を含有し；この温度を超えた後にH₂含有量を25容積%未満に減少し、そして保持温度到達後焼鈍雰囲気中のH₂含有量を100%まで増加することを特徴とする請求項1又は2記載の一方向性電磁鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

この発明は、(質量%)でC 0.005から0.10%、Si 2.5から4.5%、Mn 0.03から0.15%、S 0.01を超え0.05%、Al 0.01から0.035%、N 0.0045から0.012%、Cu 0.02から0.3%を含有し、残部が不可避的不純物を含むFeである鋼から製造したスラブを、硫化マンガンの溶解度温度未満ではあるが、いずれにせよ1320 未満でかつ硫化銅の溶解度温度より高温の温度に加熱し、続いて開始温度を少なくとも960 とし、最終温度を880と1000 の間として、1.5mmと7.0mmの間の熱延板最終厚さに熱間圧延する一方向性電気鋼板を製造する方法に関する。熱延帯は続いて880から1150 の温度範囲で100から600s焼鈍され、その後直ちに15k/sを超える冷却速度で冷却され、そして1段もしくは多段の冷間圧延工程で冷延帯の最終厚さに冷間圧延する。続いて冷延帯を水素及び窒素を含有する湿潤雰囲気中で再結晶焼鈍を施し、同時に脱炭を行う。そして両側にMgOとその不可避的不純物からなる分離剤を塗布した後に冷延帯を高温で焼鈍し、そして絶縁層を塗布した後に最終焼鈍を施す。このような方法はDE 43 11 151 C1に開示されている。顕著な粒成長インヒビターとして硫化銅を使用すると、スラブ予熱温度をMnSの溶解度温度未満、但しいずれにせよ1320 未満に低くすることが可能になる。硫化銅の溶解度温度は非常に低いので、このような低予熱でもまた以降の焼鈍と熱間圧延の組み合わせでも、このインヒビター相は適切に生成できる。MnSは溶解度温度が非常に高いためにインヒビターの役割を果たさず、またAlN-その溶解度と除去特性はMn硫化物とCu硫化物の中間にある-のインヒビターの寄与はとるに足らない。

熱間圧延に先立つ温度を低下する目的は液状スラグがスラブに付着するのを防いで、焼鈍設備の摩耗及び亀裂を少なくしかつ生産性を高めることである。

EP-B-0219 611も、有利な方式でスラブの予熱温度を低くする方法を記述している。この場合、最終厚さまで冷間圧延されかつ脱炭された帯材に窒化法により導入した(Al,Si)N粒子を粒成長インヒビターとして使用し、この窒化法を実施する方法として、二次再結晶焼鈍工程の焼鈍雰囲気が窒化能力をもつように選択する技法、あるいは焼鈍分離剤に窒化性添加剤を使用する技法、あるいはこれらを組み合わせることが開示されている。

EP-B-0 321 695も同様な方法を記載している。専ら(Al,Si)N粒子を粒成長インヒビターとして使用している。さらなる開示として、化学組成の詳細や、また脱炭焼鈍と組合わせて窒化处理を行う可能性も示されている。さらにスラブ予熱温度は1200 未満に保つことが好ましいと示されている。

EP-B-0 339 474は、焼鈍ガス中にNH₃を適量存在させた状態で500から900 の温度範囲で連続焼鈍を行って窒化を行うことを詳述している。さらに脱炭焼鈍の直後に窒化焼鈍処理を行うにはどのようにしたらよいかにつき詳細に説明している。ここでも目標は、有効な粒成長インヒビターとして(Al,Si)N粒子を形成することである。この公報では、窒化处理には少なくとも100ppm、より好ましくは180ppmより多い窒素を導入する必要があると特に強調している。スラブの予熱温度は1200 未満である。

EP-B-0 390 140は、脱炭された冷延帯の粒径分布は特に重要であると強調しており、その決定法を種々提供している。どの場合にもスラブの予熱温度は1200 未満であると説明されているが、全ての実施例では1150 である。

これに対して、DE 43 11 151 C1で公知の方法は、予熱温度を上記のように1150から1200

10

20

30

40

50

と低く選択する必要がない点で重要な利点がある。現代の熱間圧延設備では、混成圧延操業がしばしば行われるから、動力工学及び熱間圧延技術の観点からスラブ予熱温度は1250と1300 の間にしばしば設定されるので上記の温度範囲は特に好都合である。さらに、インヒビターとして硫化銅を使用すると、補助技術としての窒化処理を実施し習熟する必要がなくなり、粒成長インヒビターを製造工程の初めから直接発生できるという決定的利点が生じる。したがって熱延帯から最終製品までの処理は著しく簡易化される。

熱間圧延帯には焼鈍を施して、インヒビター相をつくるべき硫化銅粒子を析出し、続いて冷間圧延を施して仕上帯の厚さとする。この代わりに、熱間圧延帯に第1回冷間圧延段階を施し、その後インヒビター析出焼鈍と最終の冷間圧延を施して仕上げ帯の厚さとしてもよい。この帯材に最後に水素と窒素を含有する湿潤焼鈍雰囲気中で連続脱炭焼鈍を施す。この焼鈍処理の初期に微細組織が再結晶され、そして帯材は脱炭される。続いて、MgOとその不可避的不純物からなる焼鈍分離剤を脱炭冷延帯材の表面に適用し、そして帯材をコイルに圧延する。

この方法で製造された、脱炭冷延帯コイルに次にフード型炉内で二次再結晶焼鈍を施すことによって、二次再結晶プロセスによりゴス方位の形成を開始する。通常コイルは水素と窒素を含有する焼鈍雰囲気内で約10から30K/hの加熱速度でゆっくりと加熱される。塗布された(MgOとその不可避的不純物からなる)焼鈍分離剤の結晶水が約400 の帯材温度で放出されるので、焼鈍ガスの露点が急速に上昇する。二次再結晶は約950から1020 で起こる。ゴス方位の形成はすでに完成していても少なくとも1150 、好ましくは少なくとも1180 に温度上昇を継続し、この温度で少なくとも2 から20時間保持して、もはや使用されないインヒビター粒子を帯材から純化する必要がある。これら粒子が材料に残存すると最終製品における磁化反転が妨げられるので純化の必要がある。純化工程を最適にするために、二次再結晶完了後、通常は保持段階の開始から、焼鈍雰囲気中の水素含有量を大幅に増大し、例えば100%とする。

二次再結晶焼鈍の昇温段階において、通常は水素と窒素の混合ガス、特に75%の水素と25%の窒素の混合ガスが焼鈍ガスとして使用される。この組成は化学量論的には窒化に必要なNH₃分子を十分な数含むので、このガス組成で帯材の窒素含有量をある程度増加させる方法によってAINに基づく公知のインヒビター効果もさらに増大する。

インヒビター効果がAIN粒子ではなく硫化銅に基づくDE 43 11 151 C1に開示された方法に粗粒化を行う焼鈍を施すと、二次再結晶の方位形成が二次再結晶焼鈍中に乱され、磁気的値に直接悪影響を受ける可能性がある。したがって、本発明の目的は二次再結晶焼鈍においてこれらの乱れを大幅に減少することによって、二次再結晶の発達を安定化しもって磁気的値を非常に良好なレベルとすることにある。

この目的を達成する本発明による一般的な方法は、冒頭に述べた方法において冷延帯を25容量%未満のH₂、残部が窒素及び/またはアルゴンなどの希ガスを含む雰囲気中で少なくとも保持温度に達するまで焼鈍する方法である。保持温度に達した後はH₂含有量を100%までに次第に増加する。

二次再結晶の発達を評価しかつ比較可能にするために、同じ脱炭を行った多数の冷延帯材試料に、フード型炉内で二次再結晶焼鈍の実験室シミュレーションを操業条件で、施した。昇温中に事前決定温度に到達するや否や、個別試料を積み重ねから取り出し、この二次再結晶焼鈍段階における材料の部分的状態を試料中で凍結した。二次再結晶が起こる900と1045 の温度範囲を選択した。全ての試料につき求めた保磁力を図1に取出し温度に対して図示した。保磁力は微細組織の平均粒径に逆比例する。したがって、保磁力が急激に低下する取出し温度で二次再結晶が開始すると認定することができる。二次再結晶の開始を示す保磁力の急激な低下は図1より明らかである。この種の試験は「再結晶試験」と言われている(M.Hasterath et al., Anales de Fisika B.Vol.86(1990)pp 229-231)。同時に、これらの再結晶試験片の窒素及び硫黄含有量を求めた。これらの試験結果から、DE 43 11 151により製造された脱炭冷延帯も、もし75%水素及び25%窒素を含有する通常の二次再結晶焼鈍法で焼鈍されるならば、高度に窒化され過ぎることがわかる。しかし、同時に硫黄含有量も二次再結晶焼鈍中に著しく減少している。これは硫化銅の作用によるイン

10

20

30

40

50

ヒビター効果が弱まることも意味している。この脱硫も不均質に起こるので、観察された磁氣的値の分散は不均質脱硫により説明される。しかしながら、本発明により二次再結晶焼鈍を変更し、昇温中の水素含有量を最大で25容量%に制限すると、脱硫は非常に少なくなる。二次再結晶が既に完結した場合は、明らかな硫黄含有量低下はより高温のみで起こる。この事実を以下幾つかの実施例により明示する。

昇温段階で低水素含有量を適用すると、焼鈍雰囲気中の酸素ポテンシャルがかなり増加する。焼鈍雰囲気中で酸素ポテンシャルが増加すると、次に絶縁性りん酸塩皮膜の生成やその付着に悪影響がある。しかしこの問題は、焼鈍分離剤からの水蒸気が放出される結果焼鈍ガスの露点が明らかに増大する昇温段階の初めのみ認められる。とは言うものの、このような低温では、脱硫が原因となるインヒビター相の変化は未だ明らかではなく、この変化は高温でのみ起こる。表面状態への好ましくない影響を避けるために、昇温段階のガス組成を変展させるべきであるので、水素含有量が高い焼鈍雰囲気中で二次再結晶焼鈍を開始し、そしてこの条件で450から750の温度に昇温することが好ましい。次に、焼鈍雰囲気を変更して、例えば5から10容量%の低水素含有量を設定し、そして保持段階まで昇温を継続するのがよい。次に、保持段階の開始から水素を通常の方法で100%に増大する。

本発明の手段の効果を実施例より明らかにする。表1に示す化学組成の溶解チャージから得た熱延板をDE 43 11 151 C1に記述された方法によって再処理して脱炭冷延板とした。

この脱炭冷延板を分割して試行操業実験により三別法による高温焼鈍処理を行った。

「参照」別法：第1別法を「参照」と表記しているが、従来法によるものであり、昇温段階の雰囲気は75容量%の H_2 及び25容量%の N_2 を包含した。外囲温度から保持温度1200までの昇温は15K/hの速度で行い、この温度で20時間保持し、続いて除冷を開始した。保持の開始から雰囲気は100% H_2 に変更した。

「新」別法：第2別法の高温焼鈍を「新」と表記しているが、本発明によるものであり、「参照」別法とは異なって、昇温段階の雰囲気は10容量%の H_2 及び90容量%の N_2 を包含した。

「不活性」別法：第3別法の高温焼鈍を「不活性」と表記しているが、これも本発明法によるものであり、「新」別法の N_2 の代わりに不活性ガスアルゴンを昇温段階で使用した。これらの処理により、表2にまとめた磁気特性が達成された。これらの値は図2a及び2bに図示したとおりである。「参照」の高温焼鈍（従来法）と対比すると、本発明法による「新」及び「不活性」別法の焼鈍法は、磁束密度で示される磁氣的性質がより一定し、効果が安定していた。さらに、これらの値は高いレベルにある。本発明法による二別法「新」及び「不活性」を比較すると、焼鈍ガスの主成分が窒素の場合最も安定している。コスト上の理由からはアルゴンなどの不活性ガスの使用は意味がないが、「不活性」別法で改良が示されかつ磁气的特性が安定しているので、焼鈍雰囲気の主成分としては窒素ではなく少量の水素が決定的であることが証明される。

二次再結晶焼鈍を実施する前に上記した形式の脱炭再結晶の試験を行った。この場合も同様に、上記試験中の昇温段階におけるそれぞれのガス組成を使用して三別法を実施した。保磁力の急激な降下を示す図1から三別法全てで再結晶が起こっていることが分かる。個々の再結晶試験片を化学分析してその窒素含有量及び硫黄含有量を分析した。

二次再結晶焼鈍の昇温段階中の900から1045の温度区間における窒素含有量の変展を図3に示し、硫黄含有量の変展を図4に示す。両方の図面には、表に列挙した溶解チャージAからEの全帯材の平均値を示した。帯材は0.30mmの仕上げ厚さに圧延した。

図3に昇温段階中の窒素含有量の変展を示す。「参照」別法の場合には、1020未満の温度で予期された急増が既に起こっている。これに対して、本発明による「新」別法では増加は、目立たず、二次再結晶が完結した高温で初めて顕著になっている。同様に本発明による「不活性」別法の場合は焼鈍ガスが窒素を含有しないので、窒素含有量の増加は全く起こってはず、目立った窒素含有量の減少は二次再結晶より高温で初めて起こっている。したがって、焼鈍中の窒素含有量の変展に及ぼす影響は本発明の二次再結晶焼鈍二別法で異なっている。しかし磁氣的性質への影響は凡そ同じである。したがってDE 43 11 151 C

10

20

30

40

50

1に開示された方法により製造された材料における窒素含有量の影響によっては、本発明の本質である改良の理由を説明することはできない。

昇温中の硫黄含有量の変展を検査し、かつ検査された三別法を比較すると、本発明法による作用機構を容易に認識することができる。「参照」別法の場合は、二次再結晶前にも硫黄含有量は極めて急速に低下するが、このような低下は「新」及び「不活性」別法の場合は目立たなくなっている。硫黄含有量の低下は、インヒビターとして作用する硫化銅の減少と対応しているとしか説明できない。「参照」別法の二次再結晶焼鈍の場合は、この変展は極めて急速に起こるので、インヒビター効果は早々と弱まり、そして二次再結晶の開始時の方位選択プロセスはある程度乱される。本発明の一別法を適用すると、インヒビター相の効果は時間的に長くなるので、二次再結晶中の方位選択プロセスに好ましい影響がある。

硫黄含有量の変展は従来法と本発明法による高温焼鈍によりかなり異なるのは900 を超える温度のみである。したがって、本発明法の別法による有利な効果は、低水素焼鈍雰囲気を昇温段階の後段にのみ適用した場合にも、得られる。例えば、昇温段階で水素が非常に少ない（例えば5容積%水素）の焼鈍雰囲気を適用すると、酸素ポテンシャルが非常に高いので、帯材の表面条件に問題があるために、本発明法の焼鈍を高水素焼鈍雰囲気で始めるように変更することができる。帯材温度が少なくとも450 で高くとも750 に達した後に、焼鈍ガスの組成を変更しそして低水素雰囲気中で焼鈍を継続する。原則として、一旦900 が達成された後に焼鈍雰囲気を変更することが好ましい。高温化焼鈍に使用したフード型炉では装入されたコイル材料の熱容量が大きくそのために温度勾配が大きいために、帯材の温度を適切な精度で規制することは困難であるかもしれない。保持温度が1150 に達した後再びガス組成を変更し、そして水素含有量を大幅に好ましくは100%まで増加させる。本発明法のようなこの変更は、この効果に関する限り、上記のものと同じである。

表1 試験材料の化学組織（質量%）

	C	Mn	S	Si	Cu	Al	N
熔融材 A:	0,061	0,080	0,023	3,08	0,068	0,020	0,0079
熔融材 B:	0,048	0,089	0,024	3,20	0,077	0,022	0,0086
熔融材 C:	0,058	0,097	0,022	3,21	0,070	0,021	0,0073
熔融材 D:	0,057	0,081	0,027	3,12	0,078	0,022	0,0074
熔融材 E:	0,085	0,081	0,023	3,20	0,071	0,023	0,0085

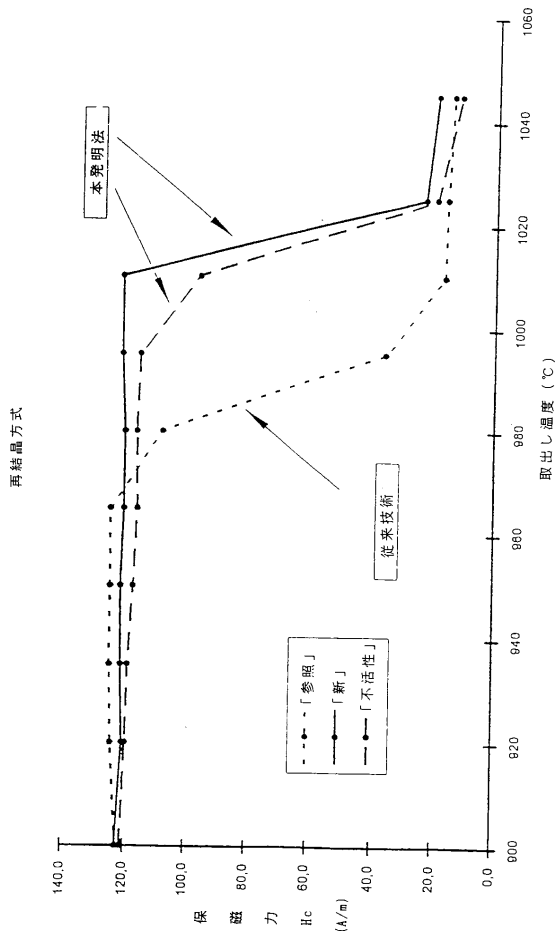
表 2 実施例で行った種々の高温焼鈍の磁気的性質

高温焼鈍の形式						
溶融材	「参照」		「新」		「不活性」	
	J_{800} in T	$P_{1.7}$ in W/kg	J_{800} in T	$P_{1.7}$ in W/kg	J_{800} in T	$P_{1.7}$ in W/kg
A	1,91	1,11	1,94	0,91	1,93	1,00
B	1,94	1,03	1,93	0,95	1,92	1,04
C	1,92	1,06	1,94	0,91	1,93	1,01
D	1,89	1,15	1,93	0,95	1,93	0,99
E	1,91	1,09	1,94	0,92	1,93	1,03
平均値	1,912	1,09	1,936	0,93	1,925	1,01

10

20

【図 1】



【図 2 a】

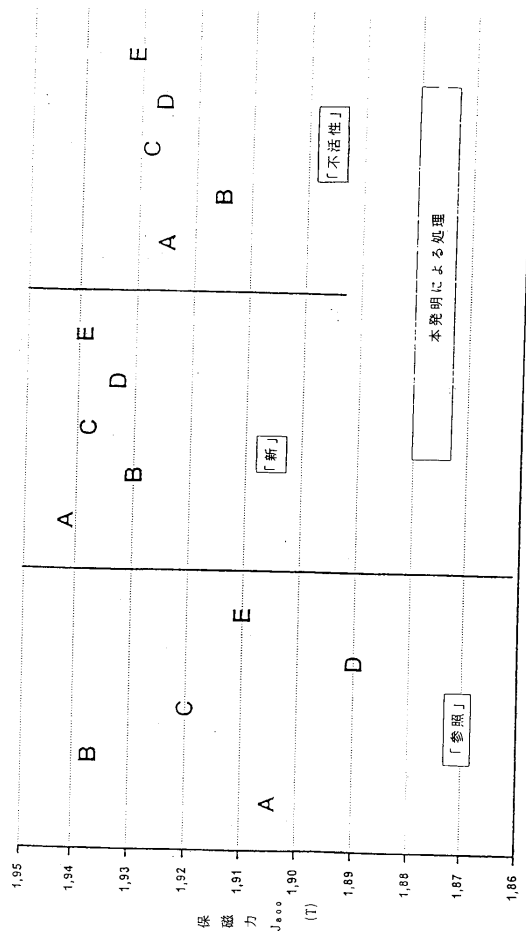
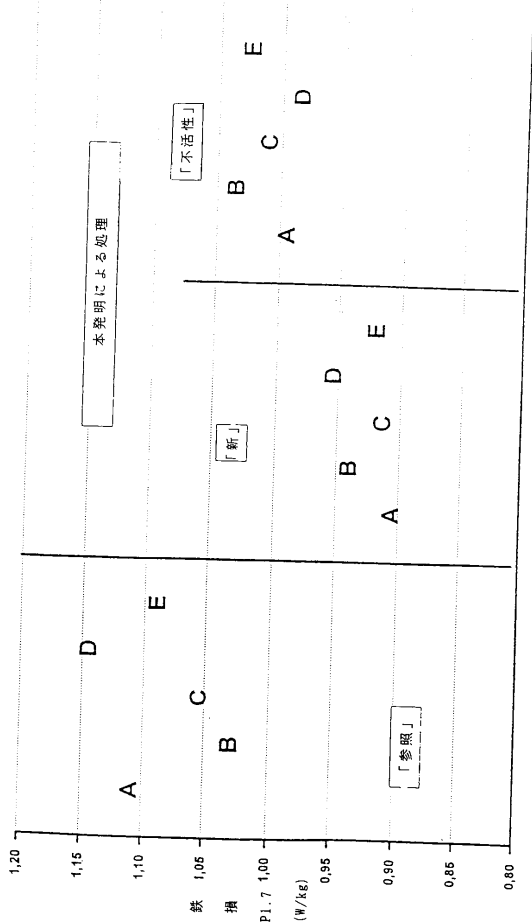


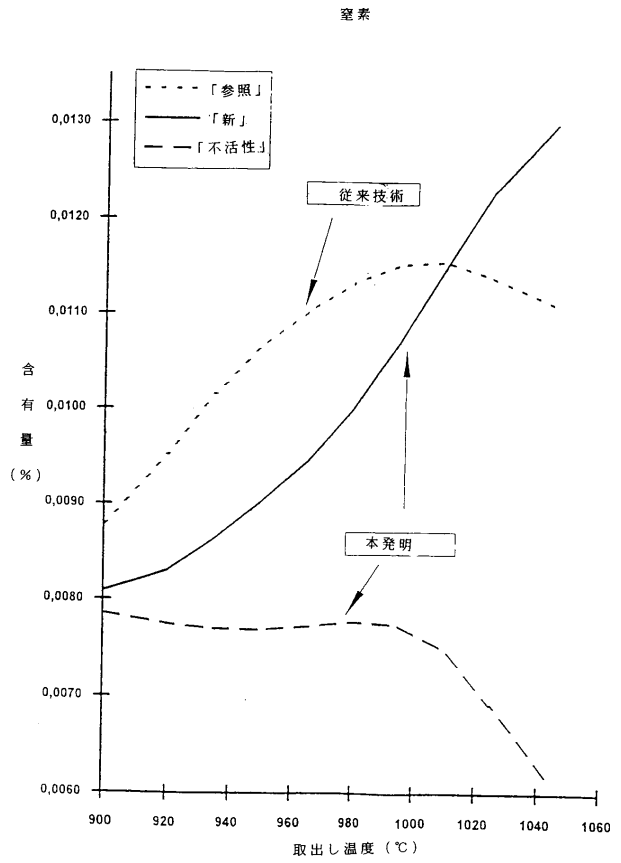
表 1 の溶融材 A から E より得た素材の磁気的性質

【図2b】



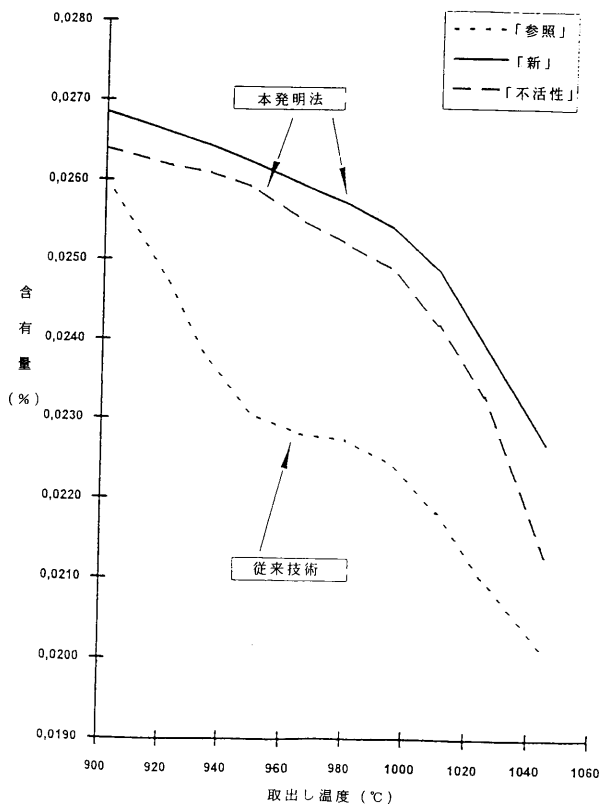
【図3】

表1の溶融材AからEより得た帯材の磁気的結果



【図4】

硫黄



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 2 C 38/16 (2006.01) C 2 2 C 38/16

審査官 佐藤 陽一

(56)参考文献 特開平06-322443(JP,A)
特開平07-026328(JP,A)
特開平07-258735(JP,A)
特開平07-197127(JP,A)
特開平08-143964(JP,A)
特開平07-062440(JP,A)
特公昭63-003008(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C21D 8/12,9/46,501
C22C 38/00 - 38/60