

## 珪素鋼の2次再結晶過程\*

松 岡 孝\*\*

## Kinetics of Secondary Recrystallization in Silicon Iron

Takashi MATSUOKA

## Synopsis:

An investigation has been made on the kinetics of secondary recrystallization in silicon iron containing Ti, Nb, or Al. While primary recrystallization grains were as large as 0.02 mm in size, secondary recrystallization grains started to grow at interior parts of thickness. The shape of secondary recrystallization grains changed from elongated to equiaxed with the increase of annealing temperature.

Activation energies of induction period for the secondary recrystallization were obtained to be 120, 120, and 110 kcal/mol for Ti-, Nb-, and Al- containing heats respectively. Precipitates of TiC were observed to be at the primary recrystallization grain boundaries by electron microscopy.

(Received 29 June 1967)

## 1. 緒 言

一方向性珪素鋼板において集積度の高い(110)[001]集合組織を得るには1958年 May, TURNBULL<sup>1)</sup>によつて明らかにされているように、MnSの分散不純物相が必要である。その後、MnSその他の不純物相に関する研究は多数発表されており、著者<sup>2)</sup>もいくつかの不純物に関する研究結果を報告した。この集合組織が2次再結晶で発達することは、よく知られているにもかかわらず、その2次再結晶における核の生成や粒の成長についての研究はわずかしかない。PHILIP, LENHART<sup>3)</sup>はMnSを含む珪素鋼板を用い、再結晶の実験を行ない、1次再結晶粒と2次再結晶粒との混在状態の観察をした。その結果、2次再結晶粒は板厚中心部に発生すると報告した。さらに2次再結晶の核生成の時間を測定し、核生成に必要な時間は、分散不純物相の小さなものが固溶し、大きなものに再析出する時間と関連したものであると述べている。しかし、再結晶過程において不純物の観察は行なっていない。

本研究は不純物として炭化物または窒化物を用いた珪素鋼について、再結晶の実験を行ない、2次再結晶粒の

成長やその過程での不純物の電子顕微鏡観察を行なつたものである。

## 2. 供試材と実験方法

供試材は前報<sup>2)</sup>において使用したもので、いずれも(110)[001]2次再結晶集合組織の発達が良いものである。その製法の概略を示すと次のようである。大気中高周波炉で溶製し100 kg鋼塊とした。原料には電解鉄と金属Siを用いた。供試材の化学成分をTable 1に示した。

鋼塊は熱間鍛圧で18×100×200 mm<sup>3</sup>のスラブとし、ついで1200°C, 15 min加熱後、再加熱せずに2.5 mm厚に圧延し、水冷した。熱間圧延板は酸洗後0.9 mm厚に冷間圧延し、1000°C, 10 minの中間焼鈍後第2回冷間圧延で0.35 mm厚とした。第2回冷間圧延板の試料の焼鈍はアルゴン気流中の炉へ挿入、また焼鈍後は水冷することによつて行なつた。炉の電流調節を適当にして温度変化を±2°C以下とするようにした。光学顕微鏡組織の観察を行なうとともに、抽出レプリカ法で不純物の電子顕微鏡観察も行なつた。

Table 1. Chemical composition. (wt%)

Heat	C	Si	Mn	P	S	N	Intentionally added element
T12	0.05	3.14	0.42	0.002	0.003	0.0028	0.12 Ti
T15	0.05	3.32	0.24	0.002	0.003	0.0030	0.15 Ti
NC3a	0.05	3.28	0.23	0.005	0.003	0.0045	0.03 Nb
A13	0.04	2.95	0.30	0.003	0.003	0.0068	0.013 Al

\* 昭和42年4月本会講演大会にて発表 昭和42年6月29日受付(依頼論文)  
Trans. ISIJ, 7 (1967) 5, p. 238に掲載された論文であります。

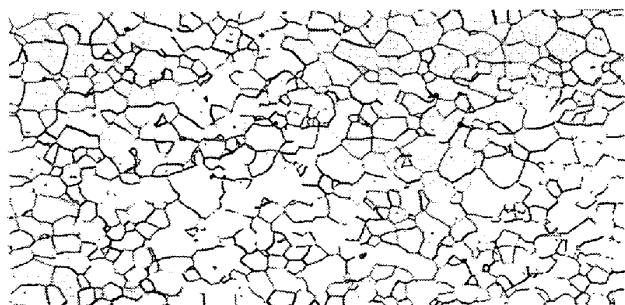
\*\* 住友金属工業(株)中央技術研究所

### 3. 実験結果

#### 3-1 2次再結晶核の生成と粒の成長

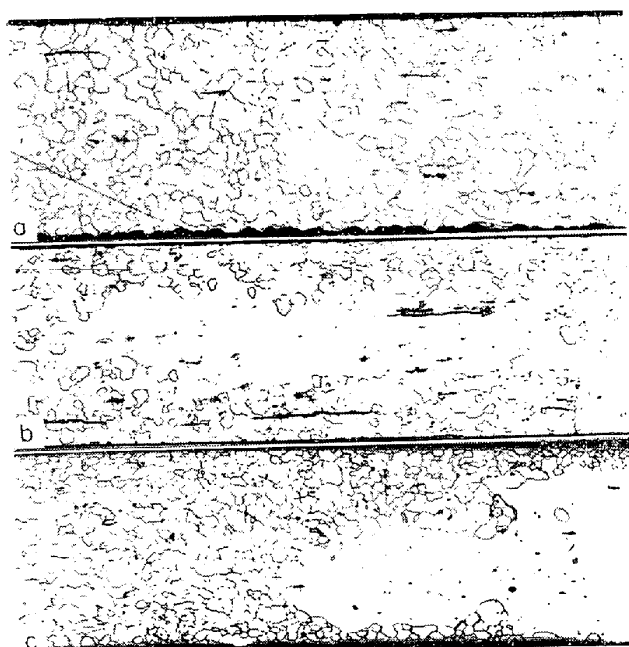
第2回冷間圧延板をある温度以下すなわち2次再結晶温度以下で焼鈍すると、1次再結晶は起るが、しかし焼鈍時間を長くしても1次再結晶粒は成長せず、Photo. 1のように平均0.02mm ぐらいの大きさで変らない。

2次再結晶粒の発生位置は Photo. 2 に示されているように板厚の中心部で、それが成長して板厚表面に達する。したがって表面からの観察では1次再結晶粒しか認



0.1mm

Photo. 1. Primary recrystallization grains in the final gauge strip of heat T12 after annealing for 6hr. at 950°C. Longitudinal section.



0.2mm

Photo. 2. Partially secondary recrystallized samples of heat T12  
(a), (b) longitudinal section  
(c) transverse section

められない場合でも、表面から深く研磨すると2次再結晶粒が観察される場合がある。2次再結晶の終段階でも1次再結晶粒の成長は見られず、0.02mm程度の大きさでとどまり、2次再結晶粒に食われる傾向がある。この傾向は表面層の1次再結晶粒でとくに顕著で板厚内部ではほとんど2次再結晶が終了しているにもかかわらず、表面には小さな結晶粒が残っていることが多い。

第2回冷間圧延板を2次再結晶温度直上で焼鈍すると焼鈍時間がある時間に達した時急激に2次再結晶粒が成長する。Photo. 3に NC3a での例を示したが、ここに見られるように2次再結晶の開始後約10min 程度の間に試料全面が完全に2次再結晶粒で覆われる。2次再結晶粒の急速成長が開始するまでの時間、つまり潜伏期間と焼鈍温度との関係を測定した結果を Fig. 1 に図示した。これから活性化エネルギーを求めると NC3a; 120 kcal/mol, A13; 110kcal/mol, T15; 120kcal/mol であつた。Fig. 1 には 0.1%Mn-0.055%S-珪素鋼の第2回冷間圧延板について同様の実験を行なつた結果を併記したが、その活性化エネルギーは 130kcal/mol であつた。

2次再結晶粒の成長速度ははやすぎて測定不可能であつた。2次再結晶の完了後の結晶粒の大きさは Fig. 2 のようで、焼鈍温度が高くなるほど小さくなる。この傾向は圧延方向においてとくにはなはだしく、焼鈍温度が低いときは伸長粒であつたものが、温度が高くなると等軸粒になることを示している。この再結晶粒が丸くなる温度よりもさらに高温で焼鈍すると、2次再結晶が起りにくくなり、normal grain growth が進むようになる。

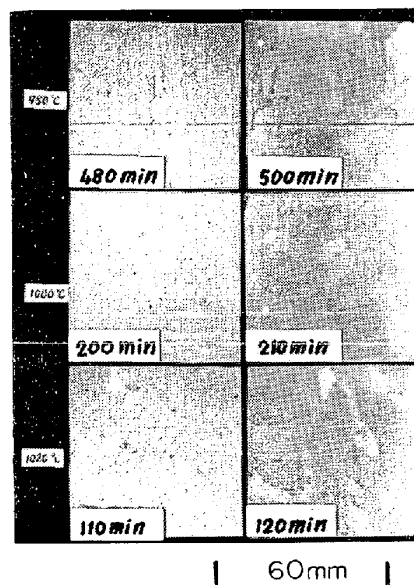


Photo. 3. Induction period for secondary recrystallization of heat NC3a. Final annealing temperature and duration were indicated.

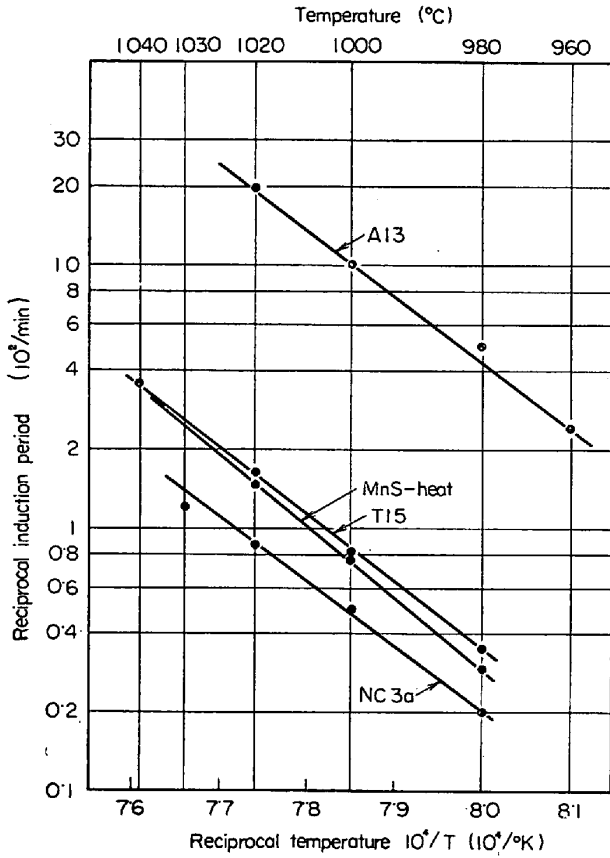


Fig. 1. Relationship between induction period for secondary recrystallization and annealing temperature.

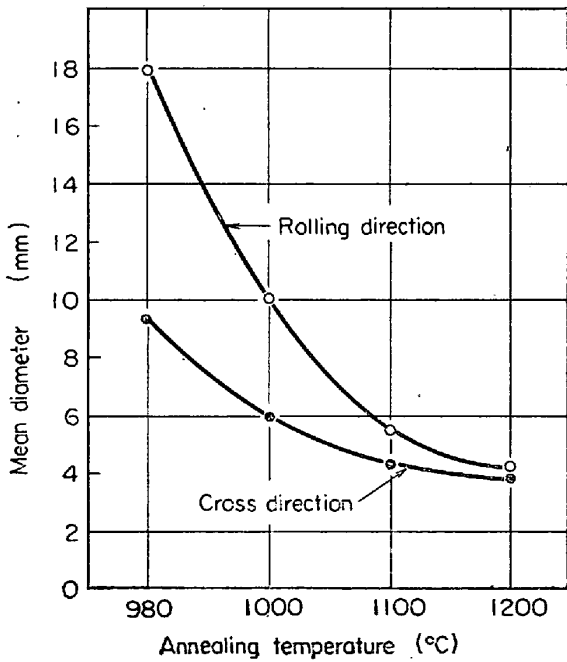


Fig. 2. Effect of annealing temperature on the size of secondary recrystallization grain. Heat T15

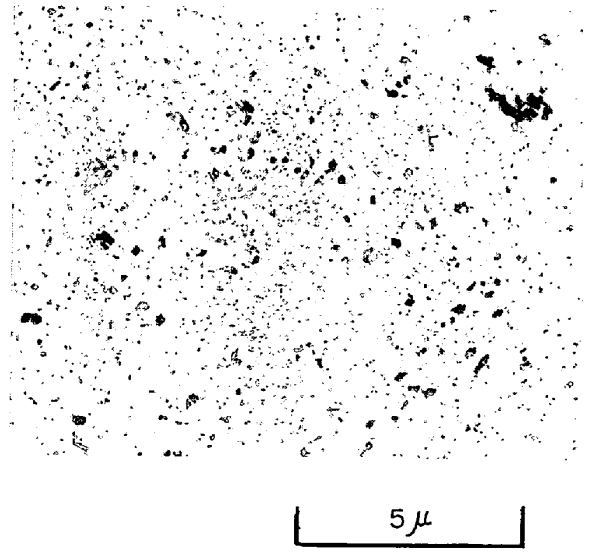


Photo. 4. Final gauge strip of heat T15 annealed for 5 min at 650°C.

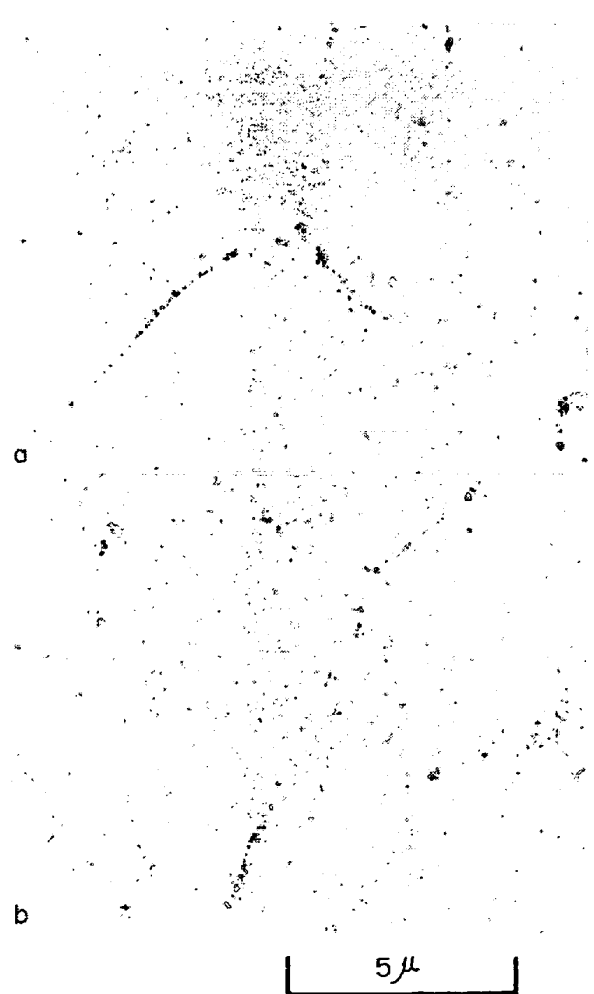


Photo. 5. Final gauge strip of heat T15 annealed for 5 min at 700°C.

### 3.2 不純物の観察

再結晶過程での不純物の電子顕微鏡観察には Ti 添加鋼 T15 を使用した。すなわち T15 の第2回冷間圧延板を 600, 650, 700, 800, 900°C でそれぞれ 5 min 焼鈍したもの、および 1000°C で焼鈍し1次再結晶あるいは2次再結晶過程にあるものとである。

600°C 焼鈍では1次再結晶がまだ起らず、不純物 TiC の分布状態の変化はほとんどないようである。650°C 焼鈍では Photo. 4 のように再結晶粒界が現われた。だが不純物が粒界に存在して粒界移動を妨げていることを明瞭に示す。写真はえられなかつた。しかし粒界は直線的でなく、小さく曲つていることは不純物が粒界の移動を何らかの形で妨害していることを示しているのである。

700°C 焼鈍では Photo. 5 a に示されるように不純物が粒界に存在していることもあるが、また Photo. 5 b のように粒界の存在が不明瞭な場所に並んでいる場合もある。時には不純物の存在しない粒界 (Photo. 5 a) も観察される。

Photo. 6 a, b で明瞭に観察されるように 800°C 焼鈍で TiC の分布状態が変化し、層状に並ぶ。粒界はこの不純物を掃き寄せているような様子で、一方の結晶粒には不純物が少なく、他方の粒には残っており、粒界に不純物が集められたような状態である。900°C 焼鈍の場合 (Photo. 6 c) でも同様の傾向を示すが、800°C 焼鈍の場合ほど顕著ではない。

焼鈍温度を 1000°C としたときの1次再結晶粒界には Photo. 7 のように不純物が存在しており、またある粒には密に、他の粒には疎に分布している。2次再結晶粒内 (Photo. 8) にはやや大きな不純物が残されていた。

## 4. 考 察

電子顕微鏡観察による不純物 TiC の存在状態は長谷部<sup>4)</sup>あるいは BORCHERS, KIM<sup>5)</sup>により観察された低炭素 Al キルド鋼の冷間圧延後再結晶のさいの AlN の析出状況とよく似ている。BORCHERS, KIM は粒界の AlN は粒界の移動を阻止するように働くと報告している。TiC の場合でも AlN と同様に粒界の移動を阻止し、1次再結晶粒の成長を抑制しているものと考えられる。Photo. 5 b で粒界の存在が不明瞭なところに TiC がならんでいるのが観察されたが、これは粒界に凝集した TiC を残して、たまたま粒界が移動し去つた後の状態であろう。

粒界の不純物は2次再結晶温度近傍で成長し (Photo. 7) 粒界移動抑制の効果が低下し、2次再結晶が開始するのである。2次再結晶粒内に見られた比較的大きな不

純物 (Photo. 8) は1次再結晶粒界に凝集した不純物で粒界移動のため後に残されたものと考えられる。

粒界の不純物 (Photo. 7) は 0.1 μ 程度の大きさで、2次再結晶粒内のはそれよりやや大きい程度か、あるいは同じくらいである。このことは、この程度の大きさのものが2次再結晶を起すのに有効であることを示してい

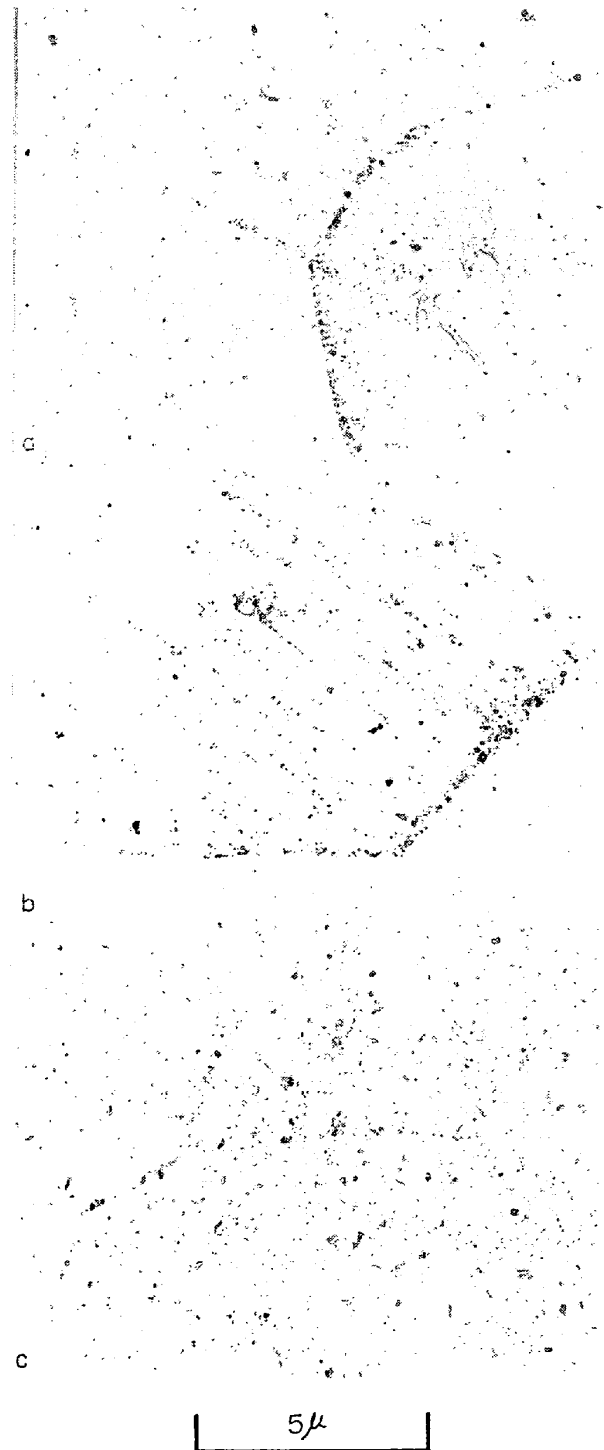


Photo. 6. Final gauge strips of heat T15 after annealing for 5 min (a), (b) at 800°C, and (c) at 900°C.

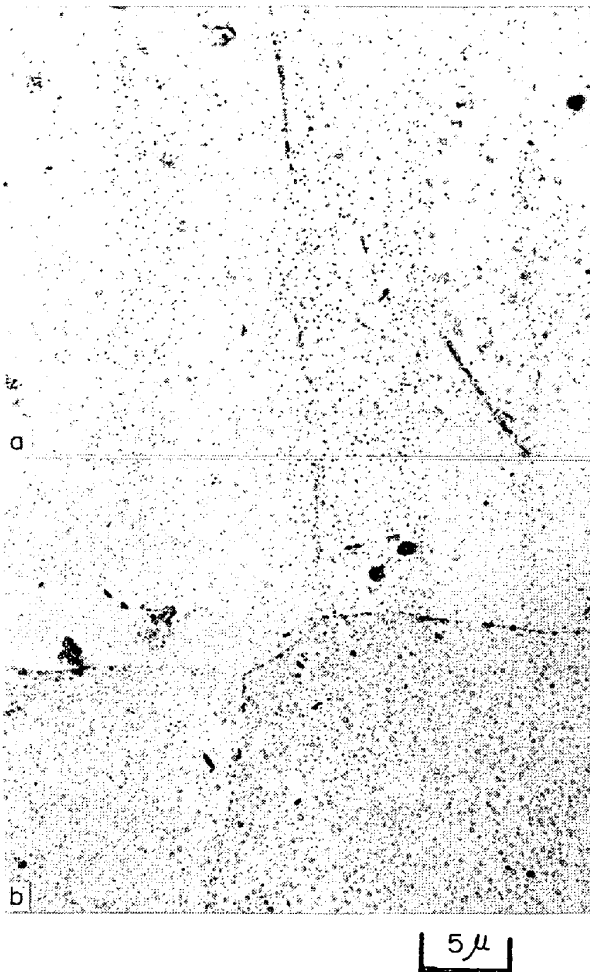


Photo. 7. Final gauge strip of heat T15 after annealing at 1000°C. Primary recrystallization grains.

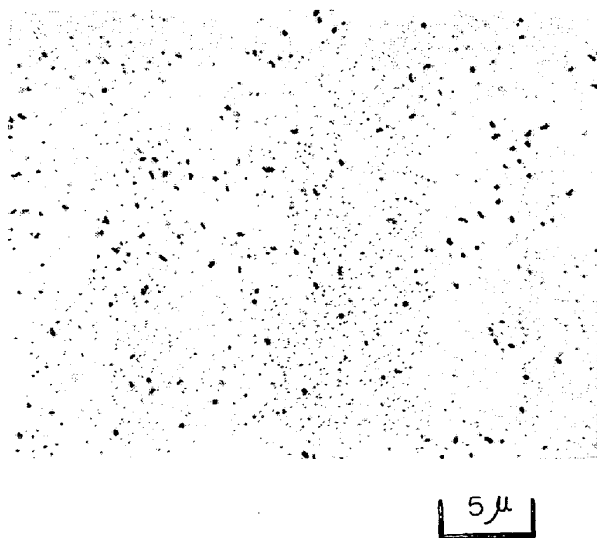


Photo. 8. Final gauge strip of heat T15 annealed at 1000°C. precipitates observed in a secondary recrystallization grain.

る。GLADMAN<sup>6)</sup>は軟鋼のオーステナイト粒の成長阻止に有効な不純物の大きさが  $0.1 \mu$  ぐらいであることを示したが、これは本研究の結果と同様である。ただし、粒界移動を阻止している不純物は焼鈍前からその形が存在したのではなく、焼鈍中に析出あるいは凝集したものである。

2次再結晶の潜伏期間は2次再結晶核の生成期間であると考えられる。DUNN, KOH<sup>7)</sup>は2次再結晶核はマトリックス粒より大きな1次再結晶粒であると述べている。このためにはある粒がマトリックス粒より大きく成長しなければならない。マトリックス粒は分散不純物でその成長が抑制されているから、ある粒が大きくなるためには1部の不純物が固溶するか凝集するかして、その抑制力が低下する必要がある。

本研究では2次再結晶のための焼鈍はアルゴン雰囲気中で、脱炭や脱窒は起りにくい条件であるから、脱炭、脱窒が2次再結晶に影響しているとは考えられない。さらに2次再結晶温度での不純物の溶解度からみて、不純物が完全に固溶して粒界移動の抑制能力が低下したとも考えにくく、凝集が主な原因であろう。

PHILIP, LENHART<sup>8)</sup>は2次再結晶の潜伏期間は小さな介在物が固溶し、大きな介在物に再析出する時間に関連したものであるとして、次のような関係を導いた。

$$\tau \propto \exp(H + Q_{\text{diffusion}})/kT$$

$\tau$  : 介在物の凝集の時間

$H$  : 介在物の溶解熱

$Q_{\text{diffusion}}$  : 不純物原子の拡散の活性化エネルギー

$k$  : ボルツマン定数

$T$  : 絶対温度 (°K)

その結果分散介在物が MnS である場合、2次再結晶の潜伏期間の活性化エネルギーの1部がSの拡散の活性化エネルギーと MnS の溶解熱の和であると報告した。実験的には PHILIP, LENHART は 103 kcal/mol をえた。

AINSLIE, SEYBOLT<sup>9)</sup>によれば珪素鉄中の MnS の溶解熱は 25 kcal/mol でSの拡散の活性化エネルギーは 50 kcal/mol であり、その和は 75 kcal/mol にしかすぎず、PHILIP, LENHART の求めた 103 kcal/mol の大きさを説明しえない。

上記の考え方を本研究の結果に適用してみる。不純物は炭化物か窒化物であるから、MnS のSに対応して拡散する元素はCかNである。珪素鋼中のCやNの拡散の活性化エネルギーには LEAK, LEAK<sup>9)</sup>および LEAK, THOMAS, LEAK<sup>10)</sup>の値を用いた。珪素鋼中の不純物の溶解熱はえられていないので、純鉄中の値で代用する。AlN と TiC の溶解熱は沢村, 盛<sup>11)12)</sup>の結果で TiC は

$\delta$ 鉄中の AlN は $\alpha$ 鉄中のものである。NbC はSMITH<sup>13)</sup>の $\gamma$ 鉄中の値である。これらをまとめたのがTable 2である。おのおのの不純物についての実験値は溶解と拡散の活性化エネルギーの和より約 50 kcal/mol 大きい。この値は $\alpha$ 鉄中の自己拡散の活性化エネルギーに近い。すなわち GRAHAM, TOMLIN<sup>14)</sup> や BUFFINGTON, HIRANO, COHEN<sup>15)</sup>によれば 57 kcal/mol である。このことは2次再結晶核生成に鉄の拡散で関連していることを示すものと推察される。

電子顕微鏡により不純物の存在した粒界と、しない粒界とが観察されたが、不純物のない粒界は移動しやすくマトリックス中の大きな結晶粒を形成するように働らく可能性があるから、核の生成に何らかの役割を果しているであろう。層状に並んだ不純物は冷間圧延方向と関連したもので、2次再結晶粒が伸長粒となることに影響を与えているものと考えられる。すなわち、これは2次再結晶粒が層状の不純物のため層と平行方向つまり圧延方向にはかなり自由に成長しやすいが、層を横切つては成長しにくいためである。

2次再結晶粒の大きさが焼鈍温度の上昇にしたがつて減少したのは、2次再結晶の核生成頻度と粒成長速度との相対的關係によるものである<sup>1)</sup>。つまり比較的低温で核生成頻度が小さいと、2次再結晶粒は大きくなる。これに反し、比較的高温で核生成頻度が高くなると粒成長より新しい粒生成が勝つて再結晶が進むためである。この傾向が板の幅方向より圧延方向で明瞭なのは、粒の伸長性と同じく層状の不純物が関与しているためであろう。

焼鈍温度が高すぎると2次再結晶が起りにくくなり、normal grain growthが進むのは、核の生成以前に1次再結晶粒の成長を抑制していた不純物の抑制効果がなくなるためである。

## 5. 結 言

珪素鋼の(110)[001] 2次再結晶核の生成および2次再結晶粒の成長におよぼす不純物の影響について調べ、つぎのような結果がえられた。

(1) 2次再結晶核は板厚内部から発生する。そのとき、周囲の1次再結晶粒の大きさは約 0.02 mm ぐらいである。

(2) 2次再結晶粒は一般に圧延方向に伸びた伸長粒であるが、焼鈍温度の上昇に伴い小さく、丸味を帯びるようになる。さらに高温にすると2次再結晶が起らなくなる。

(3) 2次再結晶の潜伏期間の活性化エネルギーは不

Table 2. Activation energy of induction period for secondary recrystallization.

Heat	T15	NC3a	A13	MnS-heat	MnS-heat
Precipitate	TiC	NbC	AlN	MnS	MnS
Activation energy observed	120	120	110	130	103 <sup>(1)</sup>
Heat of solution	54 <sup>(2)</sup>	42 <sup>(3)</sup>	38 <sup>(4)</sup>	25 <sup>(5)</sup>	25 <sup>(5)</sup>
Activation energy of diffusion	21 <sup>(6)</sup>	21 <sup>(6)</sup>	18 <sup>(7)</sup>	50 <sup>(5)</sup>	50 <sup>(5)</sup>
Sum	75	63	56	75	75

- (1) PHILIP, LENHART<sup>3)</sup> (2) SAWAMURA, MORI<sup>11)</sup>  
 (3) SMITH<sup>13)</sup> (4) SAWAMURA, MORI<sup>12)</sup>  
 (5) AINSLIE, SEYBOLT<sup>8)</sup> (6) LEAK, LEAK<sup>9)</sup>  
 (7) LEAK, THOMAS, LEAK<sup>10)</sup>

純物 TiC で 120 kcal/mol, NbC で 120 kcal/mol, AlN で 110 kcal/mol であつた。MnS では 130 kcal/mol がえられた。この値は不純物の溶解熱と拡散の活性化エネルギーの和より大きい。

(4) 1次再結晶粒界に不純物 TiC が存在している状況が観察された。2次再結晶粒内にはやや大きな不純物が点在していた。

本研究の遂行にあたり御指導を賜つた住友元夫所長、三好栄次、猪熊武之助両主任研究員に、また作業を担当した東勝也君に感謝する。いろいろと御教示下さつた阿部秀夫東京大学教授に御礼申し上げる。

## 文 献

- 1) J. E. MAY and D. TURNBULL: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958), p. 769~781
- 2) 松岡: Trans. Iron and Steel Inst. Japan, 7 (1967), p. 19~28
- 3) T. V. PHILIP and R. E. LENHART: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 221 (1961), p. 439~445
- 4) 長谷部: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 809~816
- 5) H. BORCHERS and Z. KIM: Arch. Eisenh., 36 (1965), p. 311~316
- 6) T. GLADMAN: Proc. Roy. Soc. Series A, 294 (1966), p. 298~309
- 7) C. G. DUNN and P. K. KOH: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958), p. 80~84
- 8) N. G. AINSLIE and A. U. SEYBOLT: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 194 (1960), 341~350
- 9) D. A. LEAK and G. M. LEAK: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 189 (1958), p. 256~262
- 10) D. A. LEAK, W. R. THOMS and G. M. LEAK: Acta Met., 3 (1955), p. 501~507

- 11) 沢村, 盛: 鉄と鋼, 43 (1957), p. 31~38  
 12) 沢村, 盛: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 1082~1090  
 13) R. P. SMITH: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 236 (1966), p. 220~221  
 14) D. GRAHAM and D. H. TOMLIN: Phil. Mag. 8 (1963), p. 1581~1585  
 15) F. S. BUFFINGTON, K. HIRANO and M. COHEN: Acta Met. 9 (1961), p. 434~439

## 原子吸光分析法による鉄鋼中のマグネシウム

### および亜鉛の定量\*

神森大彦\*\*・田口 勇\*\*\*・吉川建二\*\*\*

## Determination of Magnesium and Zinc in Iron and Steel by Atomic Absorption Spectrophotometry

Ohiko KAMMORI, Isamu TAGUCHI and Kenzi YOSHIKAWA

### Synopsis:

Trace amounts of magnesium and zinc in iron and steel were separated by an extraction with 2-thenyltrifluoroacetone (TTA) in methylisobutylketone (MIBK) under the existence of ammonium tartrate and determined by atomic absorption spectrophotometry. The recommended procedure is as follows.

Take 0.1g of sample and decompose it with 10 ml of 6N hydrochloric acid by heating. Oxidize the iron with several drops of nitric acid and evaporate the resulting solution to about 2 ml. After cooling, dilute the whole to about 10 ml with water and add 10 ml of 10% ammonium tartrate. Adjust the pH with 7N ammonia water to 8.5 when magnesium is determined or to 8 when zinc is determined. Transfer the solution to a separatory funnel and shake for about 2 min. with 10 ml of 0.01M TTA-MIBK solution when magnesium is determined or with 10 ml of 0.1M TTA-MIBK solution when zinc is determined. Discard the aqueous layer and transfer a part of the organic layer through a dry filter paper to a sample cell. Spray it into acetylene-air flame and measure the absorbance against the blank solution at 285.2 m $\mu$  when magnesium is determined or at 213.8m $\mu$  when zinc is determined.

By this procedure, from 0.0001 to 0.0050% of magnesium and from 0.0001 to 0.0100% of zinc in iron and steel were determined within 30 min. The interference of the co-existing impurities in iron and steel was negligible.

(Received 7 July 1967)

### 1. 緒 言

原子吸光分析法は従来の分析法に比較して共存元素の影響が少なく、かつ高感度の定量も可能なので、最近分析対象が複雑化し、極微量までの定量が要求されるようになった鉄鋼分析においてもつとも有力な分析方法の一つと考えられている。しかし原子吸光分析法に関するこれまでの報告中、直接、鉄鋼を分析対象とした検討はアルミニウム、カドミニウム、コバルト、マグネシウム、マンガ、ン、モリブデン、ニッケル、鉛および亜鉛について行なわれているにすぎない。著者らは鉄鋼分析において

現状の有機呈色試薬などを用いる吸光光度法では分析操作が繁雑で作業性に乏しい場合があつたので原子吸光分析法を適用する検討を行なつた。その第1報として鉄鋼中の極微量のマグネシウムおよび亜鉛の定量法を検討した。鉄鋼中のマグネシウムを対象とした原子吸光分析法のほとんどが鑄鉄<sup>2)</sup>またはステンレス鋼<sup>3)</sup>中の微量のマグネシウムを検討している。すなわち試料 0.5~1 g

\* 昭和42年4月本会講演大会にて発表  
昭和42年7月7日受付(依頼論文)

\*\* 八幡製鉄(株)東京研究所 工博

\*\*\* 八幡製鉄(株)東京研究所