

669.15782 -199: 548.53: 620.192.45  
珪素鋼の2次再結晶におよぼす不純物の影響\*

松岡 孝\*\*

## Effect of Impurities on the Secondary Recrystallization in Silicon Iron

Takashi MATSUOKA

## Synopsis:

An investigation has been made on the effects of impurities on the development of (110) [001] secondary recrystallization texture in silicon iron. While dispersed inclusions, TiC, VN, NbC, and AlN, were observed to have the ability to promote secondary recrystallization, BN and ZrC, have not. Necessary amounts of impurity elements were found to be 0.04% Ti, 0.07% V, and 0.02% Nb, respectively. The solubility products [%M][%C] or [%M][%N] (M: impurity element) of effective inclusions were estimated to be from  $10^{-3}$  to  $10^{-5}$  at the secondary recrystallization temperature. Inclusions of the order of 0.1 micron in size were observed to be dispersed more densely than  $10^{12}$  particles/cm<sup>3</sup> in final gauge strips in which secondary recrystallization occurred appreciably.

(Received 29, 1966 Nov.)

## 1. 緒 言

珪素鋼の(110)[001] 2次再結晶集合組織の形成には normal grain growth を抑制する分散した不純物が必要である。MAY, TURNBULL<sup>1)</sup>は高純度材料および MnS を含む材料を処理することにより、2次再結晶集合組織形成におよぼす不純物の役割を示した。MnS 以外に種々の不純物が2次再結晶集合組織の発達に有効であると報告されている。すなわち、MAY, TURNBULL<sup>2)</sup>は TiS, CrS を、FIEDLER<sup>3)4)</sup>は VN を、田口、坂倉<sup>5)6)7)8)</sup>は AlN を、西原ら<sup>9)10)11)</sup>は CrC, NbC, Cr-V-C を、菅野ら<sup>12)13)</sup>は WC, B-N-C を、さらに FIEDLER, PRY<sup>14)</sup>は TiC を有用な不純物であるとしている。この他に粉末冶金でつくった珪素鋼のシリカも効果があると WALKER, HOWARD<sup>15)</sup>は述べている。

これらの発表は特許公報が多いため、不純物に関する技術的説明が不十分であることはさげ難く、不純物の必要量は広範囲に示されており、真の必要量は不明確である。また不純物の2次再結晶に果す効果も、その大きさや分布の面からはほとんど述べられていない。また上記の多種類の不純物が有効だとしても、個々別々にいわれているだけで、全体を通じて具備しなければならない性質に対する統一の見解は存在しない。さらに2次再結晶には微細な不純物の分布が必要であるといわれているが具体的にその存在を示し、不純物の性質を明らかにし、2次再結晶との関連を検討した研究は見られない。

本研究は不純物として炭化物系、窒化物系を選び、(110)[001] 2次再結晶集合組織形成に有効な不純物の具備すべき性質を、またその量、分布、大きさが2次再結

晶におよぼす影響を明らかにする目的で行なった。

## 2. 供試材と実験方法

## 2.1 供試材

供試材は大気中高周波炉で 25 から 100 kg 溶製した。不純元素として、Ti: 0.02~0.15%, V: 0.03~0.15%, Nb: 0.006~0.09%, Al: 0.002~0.031%, Zr: 0.03~0.15% B: 0.005~0.011% をおのおの単独に添加した。最終製品は脱炭する点から C は低いほうが良いが、あまり低 C で溶製すると溶鋼中の酸素が高くなるので溶製 C は 0.06% を目標とした。普通高周波炉溶製の鋼中の窒素は 0.004% 程度であるが、V, Al, B 添加鋼では特に窒化 Mn で窒素を添加し、0.01% N を目標とした。Nb 添加鋼では窒素添加をしない場合と添加して 0.01% N とした場合の2種類の材料をつくった。これは Al, B が nitride former であり、V は VN として2次再結晶集合組織の発達に有効である<sup>8)</sup> という結果に基づくものである。また Nb は C にも N にも同程度の親和力があると考えられているので、N, C 両者の影響を明らかにするためである。Table 1 に溶解成分を示した。

## 2.2 実験方法

熱間鍛造圧延で鋼塊を約 18 mm 厚×100~70 mm 巾のスラブにした。これを再加熱せずに熱間圧延し 2.5 mm 厚とし、圧延後直ちに水冷した。水冷処理は冷却中に起こる板の中の不純物の変化をできる限り少なくし、次の

\* 昭和41年11月29日受付

本論文は本会編集委員会からの依頼論文であります。

\*\* 住友金属工業(株)中央技術研究所

Table 1. Chemical composition of heats (wt%).

Intentionally added impurity element	Heat	C	Si	Mn	P	S	N	Content of impurity element
Ti	T 2	0.06	3.28	0.23	0.003	0.003	0.0040	0.02
	T 3	0.05	3.31	0.26	0.002	0.003	0.0018	0.03
	T 4	0.05	3.23	0.24	0.002	0.001	0.0034	0.04
	T12	0.05	3.14	0.42	0.002	0.003	0.0028	0.12
	T15	0.05	3.32	0.24	0.002	0.003	0.0030	0.15
V	V 3	0.07	3.22	0.56	0.002	0.001	0.0104	0.03
	V 6	0.07	3.21	0.55	0.002	0.003	0.0090	0.06
	V 7	0.05	3.35	0.20	0.006	0.001	0.0060	0.07
	V 8	0.05	3.45	0.23	0.004	0.010	0.0084	0.08
	V10	0.06	3.33	0.53	0.002	0.003	0.0098	0.10
	V15	0.06	3.31	0.53	0.003	0.005	0.0100	0.15
Nb	NC06	0.05	3.34	0.27	0.001	0.002	0.0030	0.006
	NC 1	0.05	3.31	0.24	0.001	0.002	0.0030	0.015
	NC 3 a	0.05	3.28	0.23	0.005	0.003	0.0045	0.03
	NC 3 b	0.05	3.31	0.20	0.004	0.003	0.0064	0.03
	NC 4	0.06	3.23	0.22	0.001	0.003	0.0034	0.04
	NC 9	0.05	3.26	0.22	0.002	0.005	0.0038	0.09
	NN 3	0.07	3.24	0.57	0.002	0.002	0.0164	0.03
	NN 4	0.07	3.24	0.55	0.002	0.002	0.0108	0.04
	NN 9	0.06	3.24	0.57	0.002	0.001	0.0108	0.09
Al	A 2	0.05	3.35	0.31	0.004	0.006	0.0075	0.002
	A 3	0.05	3.24	0.32	0.008	0.001	0.0093	0.003
	A 6	0.05	3.43	0.30	0.004	0.006	0.0100	0.006
	A13	0.04	2.95	0.30	0.003	0.003	0.0068	0.013
	A31	0.06	3.36	0.57	0.005	0.005	0.0104	0.031
Zr	Z 3	0.05	3.37	0.23	0.002	0.003	0.0030	0.03
	Z 6	0.05	3.38	0.24	0.002	0.001	0.0046	0.06
	Z12	0.06	3.24	0.28	0.002	0.001	0.0034	0.12
	Z15	0.04	3.27	0.26	0.002	0.007	0.0034	0.15
B	B 5	0.06	3.26	0.53	0.003	0.003	0.0107	0.005
	B 7	0.07	3.28	0.53	0.003	0.001	0.0108	0.007
	B11	0.05	3.24	0.55	0.002	0.005	0.0104	0.011

熱処理の影響をより明らかにするためである。次に熱間圧延板を 650 から 1100°C までいろいろの熱処理をした後、酸洗し、ついで中間焼鈍をはさむ 2 回の冷間圧延を行なった。第 2 回冷間圧延板を最終焼鈍し (110)[001] 2 次再結晶集合組織を発達させた。この焼鈍雰囲気は H<sub>2</sub> または 1:1 の H<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> の混合気流で流量は約 1.5 Nl/min である。最終焼鈍の昇温速度は約 400°C/hr で保持時間は 6hr である。加工熱処理工程を Fig. 1 に示した。

2 次再結晶粒はマクロ組織で観察した。(110)[001] 方位集積度は磁気トルク測定から求めた。すなわち測定磁気トルク最大値と (110)[001] 方位の単結晶の磁気トルク最大値との比を (110)[001] 方位集積度とした。(110)[001] 方位の単結晶の磁気トルク最大値は Si 含有量で変化するので、Fig. 2 に示す SAGEL<sup>16)</sup> の結果を用いた。この結果は本研究の結果とほぼ一致した。磁気トルクはリオン製自動記録計を使用し、3000 Oe の磁場中で直径

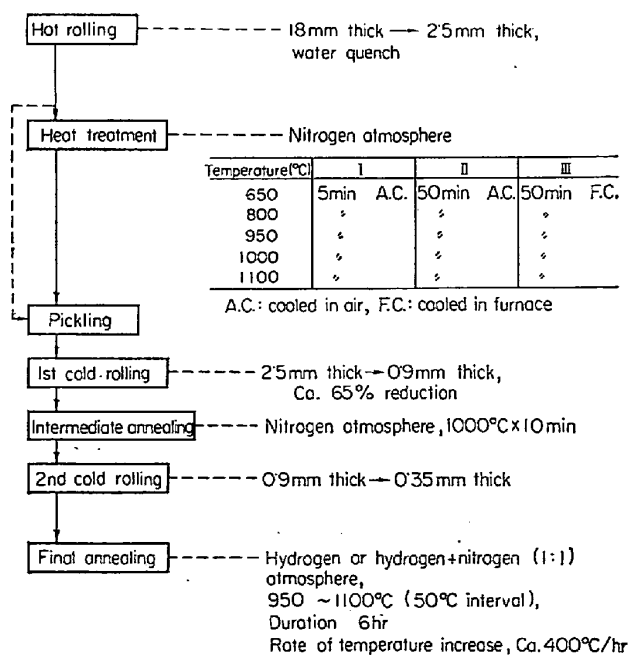


Fig. 1. Manufacturing process.

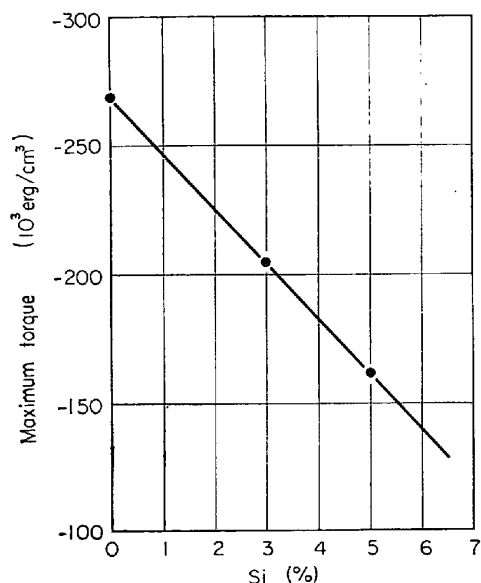


Fig. 2. Maximum torque of a (110) [001] single crystal of silicon iron. (after SAGEL<sup>16)</sup>)

20 mmの円板について測定した。

熱間圧延板および第2回冷間圧延板について電子顕微鏡観察を行なった。使用した電子顕微鏡は日本電子光学製 JEM-5Y である。不純物の観察は抽出レプリカ法で行なった。熱間圧延板については光学顕微鏡観察と同様に圧延方向に平行な縦断面について抽出レプリカを作成した。この方法は第2回冷間圧延板では薄すぎて不可能であるため圧延面からつくった。抽出レプリカ作成の際の1%プロムアルコール腐食は約10sec という短時間とし、5% nital での電解でレプリカを剝離し、不純物の分解を防いだ。

### 3. 実験結果

#### 3.1 2次再結晶集合組織形成におよぼす不純物含有量の影響

Table 2から Table 6 に (110)[001] 方位集積度を示した。それらの値は3個のトルク試料の測定値の平均

Table 2. Per cent (110) [001] texture developed in the final gauge strips by annealing for 6hr. Ti-containing heat.

Atmosphere	Heat	Content of Ti (%)	Final annealing temperature (°C)	Heat treatment of hot-rolled band															
				None	Air cooling										Furnace cooling				
					650°C		800°C		950°C		1000°C		1100°C		650°C	800°C	950°C	1000°C	1100°C
					5 min	50 min	5 min	50 min	5 min	50 min	5 min	50 min	5 min	50 min	50 min	50 min	50 min	50 min	
H <sub>2</sub>	T 2	0.02	1000	69	86	69	92	87	25	30	33	39	30	36	32	72	30	34	32
			1100	33	41	43	47	65	37	43	38	40	41	42	38	47	33	39	33
	T 3	0.03	1000	69	91	90	84	84	41	60	34	39	34	33	88	78	29	30	33
			1100	39	70	78	64	80	51	53	44	44	43	38	72	60	36	38	36
	T 4	0.04	1000	72	81	87	78	78	85	84	76	55	22	37	91	88	53	48	33
1100			79	84	81	79	81	72	75	59	64	38	38	83	81	65	48	36	
T12	0.12	1000	89	91	86	87	90	93	97	83	95	61	22	79	82	76	85	83	
		1100	88	88	89	83	80	87	85	81	60	68	24	78	79	77	87	72	
T15	0.15	1000	93	92	88	86	83	93	92	86	91	70	48	82	80	79	83	71	
		1100	88	87	86	90	88	89	89	85	89	69	46	85	78	75	84	69	
H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	T 2	0.02	1000	33	39	28	40	49	27	37	26	32	18	25	37	32	25	30	28
			1100	39	39	37	38	54	38	45	31	35	24	34	49	71	30	36	31
	T 3	0.03	1000	25	58	62	60	68	36	36	22	28	22	19	91	75	26	22	32
			1100	41	61	52	53	60	48	54	33	36	28	25	78	49	31	30	36
	T 4	0.04	1000	81	83	78	79	82	76	76	82	80	40	38	81	80	77	63	33
1100			82	70	79	74	73	77	75	80	72	38	34	90	87	75	63	42	
T12	0.12	1000	90	88	89	91	88	87	94	19	22	25	19	83	87	86	75	77	
		1100	80	83	90	90	75	80	88	82	77	53	24	83	83	80	84	82	
T15	0.15	1000	92	92	94	89	96	98	95	15	15	20	20	13	79	83	43	71	
		1100	81	83	80	77	83	86	81	59	91	58	26	89	85	89	83	71	

Table 3. Per cent (110)[001] texture developed in the final gauge strips by annealing for 6hr. V-containing heat.

Atmosphere	Heat	Content of V (%)	Final annealing temperature (°C)	Heat treatment of hot-rolled band										
				None	650°C		800°C		950°C		1000°C		1100°C	
					5 min	50 min	5 min	50 min	5 min	50 min	5 min	50 min	5 min	50 min
H <sub>2</sub>	V 3	0.03	1000	12	15	17	18	21	17	23	16	25	29	35
			1100	14	21	18	27	29	30	32	30	37	39	49
	V 6	0.06	1000	28	68	50	73	76	28	45	76	82	77	43
			1100	56	43	40	81	45	30	48	81	82	65	61
	V 7	0.07	1000	13	73	40	92	86	57	83	—	—	—	—
			1100	41	77	65	65	80	71	77	—	—	—	—
V 8	0.08	1000	76	82	82	74	79	83	77	88	84	39	68	
		1100	50	84	80	73	82	82	80	78	75	55	56	
V 10	0.10	1000	54	86	81	90	83	79	79	76	89	85	67	
		1100	72	79	70	82	77	72	67	75	82	78	69	
V 15	0.15	1000	76	88	81	88	79	76	88	72	65	66	34	
		1100	75	67	77	88	80	78	84	75	66	55	52	

Table 4. Per cent (110)[001] texture developed in the final gauge strips by annealing for 6hr. Nb-containing heat.

Atmosphere	Heat	Content of Nb (%)	Final annealing temperature (°C)	Heat treatment of hot-rolled band										
				None	650°C		800°C		950°C		1000°C		1100°C	
					5 min	50 min	5 min	50 min	5 min	50 min	5 min	50 min	5 min	50 min
H <sub>2</sub>	NC 60	0.006	950	27	44	28	33	40	34	32	33	30	37	40
			1050	28	35	37	42	49	34	44	41	40	43	36
	NC 1	0.015	950	79	92	89	84	89	79	92	43	34	31	30
			1050	32	67	63	89	84	59	75	43	41	36	38
	NC 3 a	0.03	950	89	85	89	85	92	88	81	89	39	35	30
			1050	84	88	78	86	84	87	55	79	52	40	34
	NC 3 b	0.03	950	86	89	84	89	86	83	86	86	68	26	30
			1050	70	87	73	75	77	69	87	79	55	45	46
	NC 4	0.04	950	97	53	14	15	18	77	86	98	90	85	27
1050			87	89	89	86	79	92	84	87	91	60	37	
NC 9	0.09	950	91	91	91	88	86	90	87	86	85	27	28	
		1050	79	63	67	49	60	74	72	77	61	40	34	
NN 3	0.03	950	23	30	22	29	32	28	28	39	37	28	27	
		1050	39	38	44	46	53	48	50	45	52	42	42	
NN 4	0.04	950	73	72	53	57	87	61	66	82	69	30	30	
		1050	60	65	51	54	50	63	60	75	64	55	47	
NN 9	0.09	950	54	79	77	91	65	75	45	68	72	73	26	
		1050	56	61	60	72	72	62	62	66	66	42	35	

Table 5. Percent (110)[001] texture developed in the final gauge strips by annealing for 6hr. Al-containing heat.

Atmosphere	Heat	Content of Al (%)	Final annealing temperature (°C)	Heat treatment of hot-rolled band										
				None	650°C		800°C		950°C		1000°C		1100°C	
					5 min	50 min	5 min	50 min	5 min	50 min	5 min	50 min	5 min	50 min
H <sub>2</sub>	A 2	0.002	950 1050	22 41	25 38	16 36	21 43	24 48	27 40	25 42	27 —	29 —	32 —	37 —
	A 3	0.003	950 1050	65 45	28 43	26 41	33 49	29 44	83 73	93 86	39 —	39 —	36 —	39 —
	A 6	0.006	950 1050	32 41	41 48	99 80	88 79	85 80	85 80	79 73	48 —	35 —	42 —	31 —
	A 13	0.013	950 1050	75 70	66 81	77 77	66 72	53 63	51 61	56 64	59 —	37 —	33 —	31 —
	A 31	0.031	950 1050	40 48	52 55	48 66	46 53	38 59	40 50	40 60	28 —	32 —	39 —	31 —

Table 6. Per cent (110)[001] texture developed in the final gauge by annealing for 6hr at 1000°C in hydrogen atmosphere. Zr- and B- containing heats.

Impurity element	Heat	Content (%)	Heat treatment of hot-rolled band										
			None	650°C		800°C		950°C		1000°C		1100°C	
				5 min	50 min	5 min	50 min	5 min	50 min	5 min	50 min	5 min	50 min
Zr	Z 3	0.03	35	42	34	38	47	49	50	42	44	35	42
	Z 6	0.06	46	39	38	38	39	44	45	41	41	39	34
	Z 12	0.12	31	31	30	32	34	37	35	32	37	26	28
	Z 15	0.15	32	34	33	37	36	35	32	33	32	28	23
B	B 6	0.005	33	39	33	38	39	36	39	35	37	37	40
	B 7	0.007	34	36	33	38	35	40	41	36	36	39	39
	B 11	0.011	25	26	29	33	35	38	45	39	32	40	37

である。2次再結晶粒の成長状況を示す写真がPhoto. 1である。

(110)[001] 方位集積度に高い値の得られた供試材はTi, V, Nb, Al 添加材である。またこれらについては大きな2次再結晶粒が観察された。つまり Ti, V, Nb, Al は2次再結晶に有効な不純元素であるが、しかしZr, Bは効果がないことがわかる。

Ti 添加材の場合、T2, T3 ですでに集積度が80%を越すものがあり、Ti 添加の効果は認められるが、しかしマクロ組織には1次再結晶粒の部分がまだ残っており、試料全面が2次再結晶粒になつてはいない。つまりまだ Ti 含有量が不足であつた。T4 では2次再結晶粒が安定して試料全面に拡がり、さらに T12, T15 では完全に安定して (110)[001] 2次再結晶集合組織が得られる。

V添加材の場合、V3 では集積度が低いV6ではかなり高い。V7, V8 では試料全面が良好に2次再結晶している。V10, V15 で (110)[001] 集合組織の発達がよいことはいふまでもない。

Nb 添加材ではNを添加した NN 材と添加しないNC材がある。NC 材の場合、NC06 ではまだ集積度が低い、NC1 でかなり高い集積度が得られる。もつとNb含有量の多い NC3, NC4, NC9 では2次再結晶粒の成長がよく、集積度も高い。これに反し NN 材はNN3でも集積度が低く、NN4 でも不十分な集積度である。マクロ組織的にも1次再結晶粒の残存が相当認められる。Nb 含有量を0.09% まで増した NN9 で、決して十分とはいえないが2次再結晶粒がかなり成長する。NN材はNC材よりも2次再結晶粒の成長が悪く、窒素添加は2次再結晶に悪影響をおよぼすことが明らかとなつた。

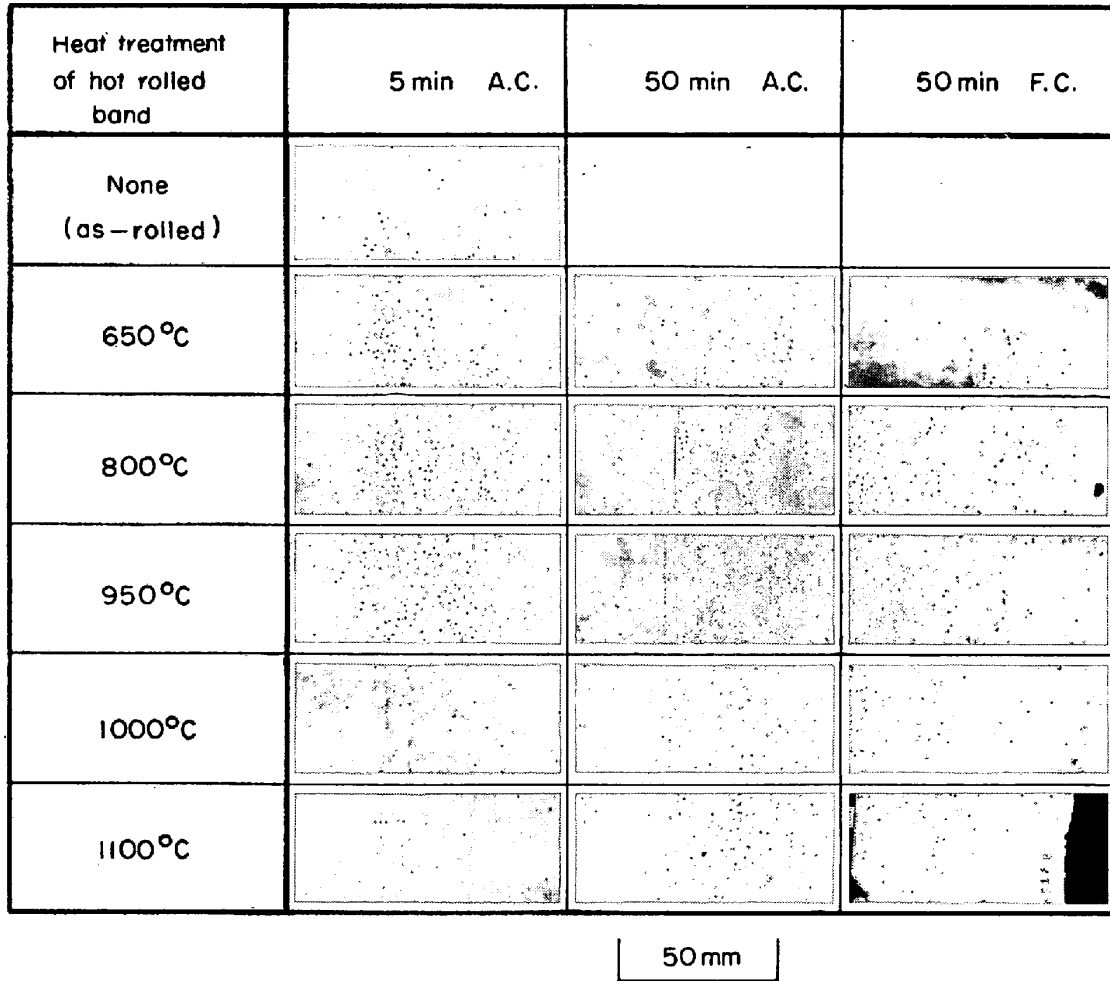


Photo. 1. Macrostructures of final gauge strips of heat T4 annealed for 6hr at 1000°C. Temperature and duration of heat-treatment of hot-rolled bands are indicated.

Al 添加材の場合、A13、A6 でかなり高い集積度を示しているが、A31 で必ずしも高い値が得られていない。熱間圧延板を 950°C で熱処理した A3 は集積度が高いが、他は低い値しか示さず、熱処理の影響もつかみ難い。したがって Al 添加材では溶解 Al 成分量だけで単純に 2 次再結晶の結果との関連を見出すことは困難であった。

(110)[001] 2 次再結晶集合組織形成におよぼす添加不純物の影響をまとめると次のようになる。2 次再結晶に有効な不純元素は Ti, V, Nb, Al であつて Zr, B は効果がない。Ti, V, Nb の必要量はそれぞれ 0.04, 0.07, 0.02% で、また十分な量はそれぞれ 0.10, 0.10, 0.03% である。Nb 添加の場合、N を添加すると悪影響がある。Al は溶解分析値だけでは単純に断定することができない。

### 3.2 熱間圧延板の熱処理の影響

熱間圧延板の熱処理の影響を Ti 添加材についてみる

と、含有量の少ない T2, T3 では極めて敏感で、最終焼鈍板の 2 次再結晶粒は、熱間圧延板を 800°C 以下で熱処理した場合なら現われるが、950°C 以上で熱処理するとほとんど見られなくなる。すなわち、最終焼鈍において 2 次再結晶が起こるためには、熱間圧延板の熱処理温度はある限界温度以下でなければならない。不純物含有量の増加にしたがいこの限界温度も上昇し、T12, T15 では 1100°C となる。V, Nb 添加材もこの傾向は同様である。共通していえることは、安定して 2 次再結晶するに十分な程度の量の不純物を含めば、熱間圧延板の熱処理温度が 1000°C 以下ならほとんど影響なく、1100°C で悪影響が現われる。特に 1100°C, 5 min の熱処理ではまだよくても 1100°C, 50 min の熱処理で完全に 2 次再結晶しなくなることが認められる。熱処理後の冷却条件は空冷でも炉冷でもほとんど変わらず、結局冷却条件は影響しない。つまり熱処理温度が決定的な影響を与えている。

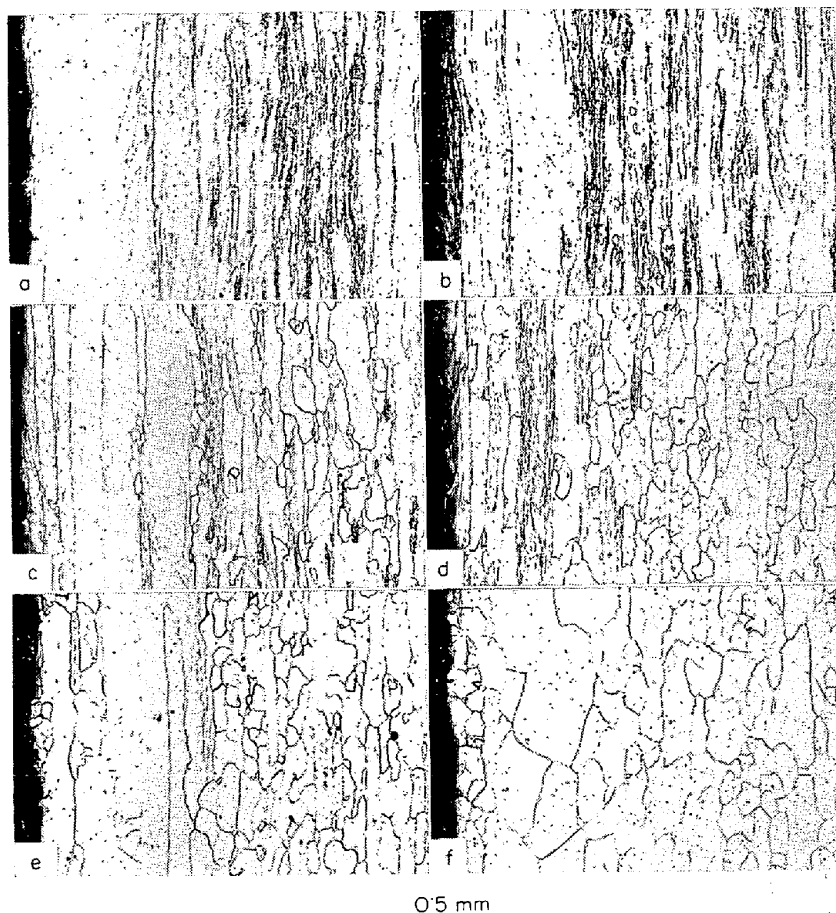


Photo. 2. Microstructures of hot-rolled bands of heat T15, (a) as-rolled, (b) heat-treated for 50 min at 650°C and cooled in air, (c) ditto 800°C, (d) ditto 950°C, (e) ditto 1000°C, and (f) ditto 1100°C.

熱処理しなくても高い (110)[001] 方位集積度が得られ、また熱処理が特によい結果をもたらすこともないので、実用上はこの処理は不必要であろう。

### 3.3 最終焼鈍条件の影響

最終焼鈍温度 950°C では試料によつて2次再結晶する場合としない場合がある。2次再結晶には 1000°C が必要である。焼鈍温度は低いほうが2次再結晶粒は大きく、温度上昇にともない小さくなる傾向があり、高温すぎると1次再結晶粒が残りやすい。雰囲気は水素だけでも水素と窒素の混合気でも大差が認められなかつた。したがつて雰囲気の2次再結晶に対する影響は小さいといえる。

### 3.4 光学顕微鏡組織

(110)[001]集合組織のよく発達した鋼種 T15 の熱間圧延板の顕微鏡組織を Photo. 2 に示した。圧延のままの状態では完全に加工組織で、また板厚中心部と表面とにかなりの相違が見られる。熱処理温度の上昇にともない再結晶し、圧延方向に伸びた伸長粒ができる。温度が高く、1100°C になると大分丸味を帯びた粒となる。このような結晶粒となる温度で熱処理した熱間圧延板から処理した第

2回冷間圧延板には2次再結晶粒が成長しないようである。しかし (110)[001] 集合組織のできない鋼種の熱間圧延板でも熱処理に対する様相は Photo. 2 のようで、この点だけで第2回冷間圧延板に (110)[001] 集合組織が発達するかどうかを知ることはできないようである。

### 3.5 電子顕微鏡観察

不純物の制限視野回折結果を Photo. 3 から Photo. 6 に示した。T15 の熱間圧延板でマトリクス一面にきわめて小さい不純物が分散していて、リング状の回折線が得られる場合がある。また不純物が立方晶であることを明示する場合もある。同定の結果 Table 7 のように TiC である。第2回冷間圧延板からも同じように TiC が抽出された。

V8 の熱間圧延板でも T15 と同様にその不純物の回折図はリングと回折点の場合とがある。同定の結果は Table 8 に示したが、ASTM card の VC(14% C) の格子間隔に最もよく合う。VC,

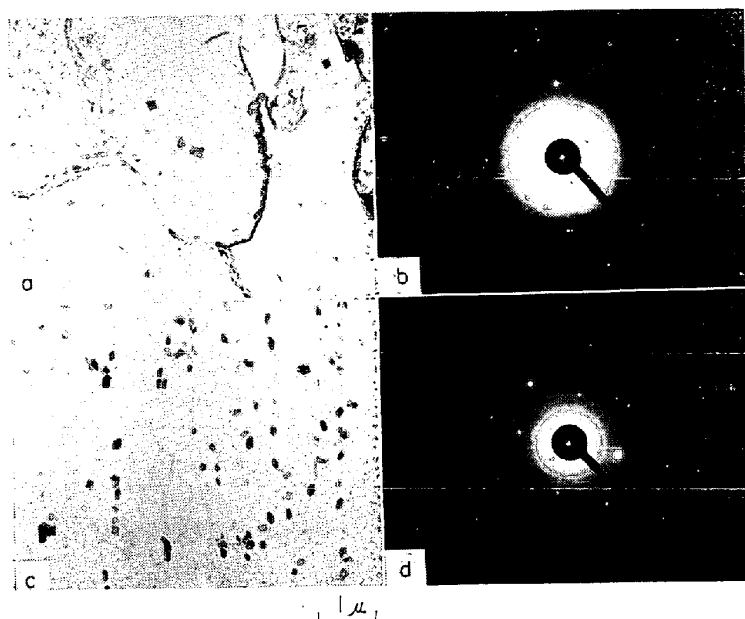


Photo. 3. Electron micrographs and diffraction patterns showing TiC. Hot-rolled band of heat T 15.

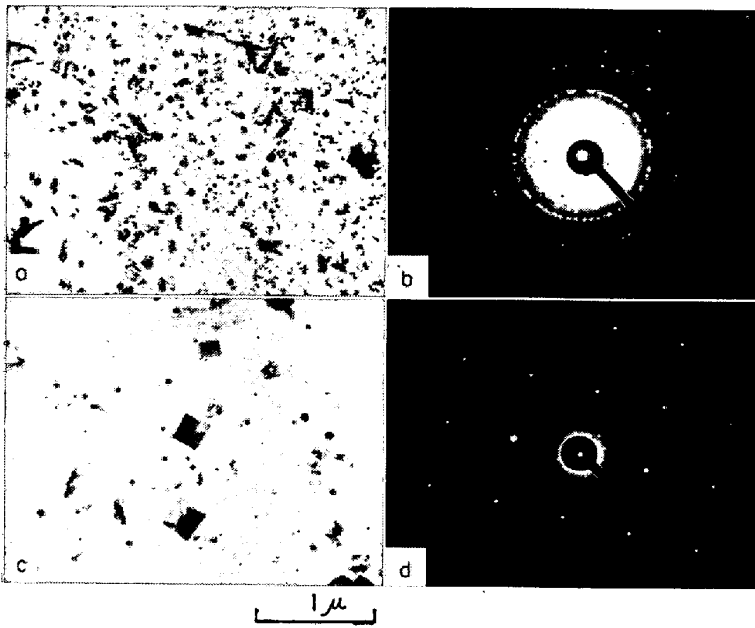


Photo. 4. Electron micrographs and diffraction patterns showing VN. Hot-rolled band of heat V 8.

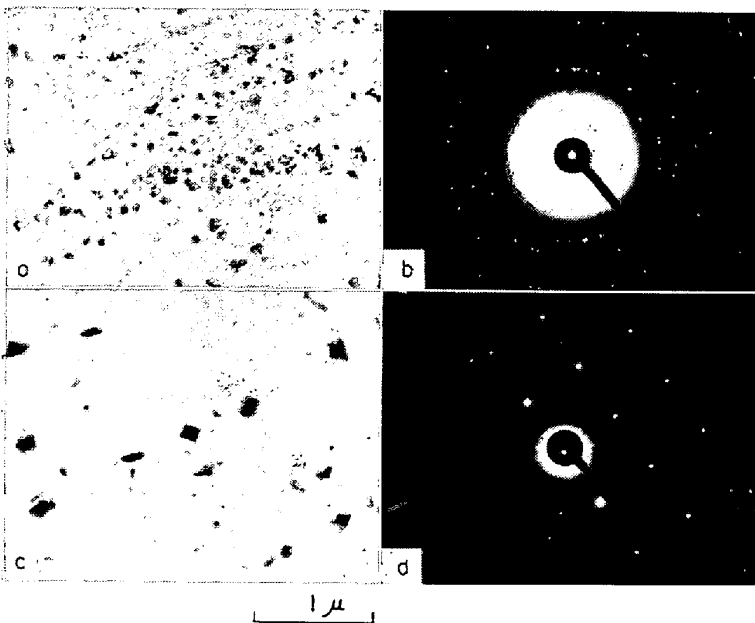


Photo. 5. Electron micrographs and diffraction patterns showing NbC. Hot-rolled band of heat NC 3a.

VN, VC (14% C) とも立方晶であり, それぞれ格子定数  $a$  は  $4.30, 4.28, 4.16 \text{ \AA}$  で, VC(14% C) はさらに  $a = 4.30 \text{ \AA}$  から  $4.14 \text{ \AA}$  まで変化すると記されている. このことから VC (14% C) は VC も VN も両方を含んだものと考えられる. また VC と VN の格子定数の差は大きいものではなく, 電子回折による区別はむずかしい. したがって回折図から VN か VC かを判別することは困難であつた. しかし後述する理由で VN としておく. 第 2 回冷間圧延板から立方晶状の抽出物が得られ Table 8 と同じ結果を示した.

Table 7. Interplanar spacings of TiC in hot-rolled band.

Photo. 3(b) Å	Photo. 3(d) Å	ASTM Card	
		Å	hkl
2.50	—	2.508	111
2.18	2.18	2.179	200
1.53	1.53	1.535	220
—	—	1.311	113
—	—	1.255	222
—	1.088	1.086	400
—	—	0.997	331
0.966	—	0.971	420

Photo. 8. Interplanar spacings of VN and VC in hot-rolled band.

Photo. 4 (b) Å	Photo. 4 (d) Å	ASTM card			
		VN Å	VC Å	VC (14% C) Å	hkl
2.41	—	2.47	2.48	2.40	111
2.06	2.06	2.14	2.15	1.07	200
1.46	1.46	1.516	1.52	2.47	220
1.21	—	1.294	1.30	1.25	311
—	—	1.237	1.24	1.20	222
—	1.03	1.07	1.08	1.04	400

Table 9. Interplanar spacings of NbC in hot-rolled band.

Photo. 5 (b) Å	Photo. 5 (d) Å	ASTM card	
		Å	hkl
2.58	—	2.58	111
2.23	2.23	2.23	200
1.58	1.58	1.58	220
1.35	—	1.35	311
1.29	—	1.29	222
—	1.11	1.12	400

Table 10. Interplanar spacings of AlN in final gauge strip.

Photo. 6 (b) Å	ASTM card	
	Å	hkl
(5.40)	—	—
2.70	2.70	100
(2.49)	2.49	002
2.37	2.372	101
1.82	1.829	102
—	1.557	110
—	1.414	103
1.36	—	—
—	1.348	200



Table 11. Interplanar spacings of ZrC in final gauge strip.

Photo. 6 (d) Å	ASTM card	
	Å	hkl
—	2.70	111
2.34	2.34	200
1.66	1.65	220
—	1.41	311
1.35	1.35	222
—	1.17	400

Table 12. Interplanar spacings of BN in final gauge strip.

Photo. 6 (f) Å	ASTM card	
	Å	hkl
3.32	3.33	002
2.15	2.17	100
—	2.06	101
—	1.817	102
1.65	1.662	004
—	1.552	103
—	1.322	104
1.24	1.253	110

Table 13. Dispersion density of inclusions in final gauge strips. The strips were processed from the hot-rolled bands which were annealed for 50 min at the indicated temperatures. (unit,  $10^{12}$  particles/cm<sup>3</sup>)

Heat H*	T 15	V 8	NC 3 a
	950°C	2	1
1000°C	1	0.5	0.5
1100°C	0.1	0.01	0.02

\* Heat treatment temperature of hot-rolled band

NC 3 a の熱間圧延板の不純物は T 15, V 8 と同様の分布を示し、同定の結果は NbC であつた。この結果は第 2 回冷間圧延板でも変わらなかつた。NN9 についても N 添加の影響はみられず、NbC の回折図を示す不純物が抽出された。

A6, Z12, B11 の第 2 回冷間圧延板の抽出物は Table 10 から Table 12 に示すようにそれぞれ AlN, ZrC, BN であつた。ただ Z12 の場合 ZrC と ZrN の格子定数が近いので厳密な区別は困難であつた。

熱処理による熱間圧延板内の不純物の分布状況の変化を T 15, V 8 および NC 3 a について調べた。その結果を Photo. 7 から Photo. 9 に示した。圧延のままの状態では圧延方向に不純物が並んでおり、またマトリク

ス一面にもごく小さいのが分散している。650° から 800° C で熱処理すると、マトリクス一面に拡がった小さな不純物は凝集を始める。したがって圧延のままの状態より 650° C 処理のほうが不純物が多いように見える場合もある。V 8 や NC 3 a のほうが T 15 より不純物の凝集は明瞭である。凝集した不純物の大きさはおよそ 0.1 μ 程度である。950° C から 1000° C 処理になると凝集はさらに進み、1100° C 処理では不純物は大きく成長し、その数も減少する。

第 2 回冷間圧延板における不純物の分布の様相を Photo 10 から Photo. 12 に示した。供試材は T 15, V 8, NC 3 a である。熱間圧延板に見出されたマトリクス一面に拡がった不純物はなく、全般に 0.1 μ ぐらいの不純物が主体をなしている。熱間圧延板の熱処理条件にしたがつてこの不純物の分布のようすもかなり変化する。圧延のままから 800° C 処理までは不純物の分布密度が高いが、950° C 以上で下る傾向がある。2 次再結晶の起こらない 1100° C 熱処理の場合分布はきわめて疎である。

不純物の分布密度を写真上から概算すると Table 13 の結果が得られた。ここには 2 次再結晶集合組織発達と特に関係する部分だけを示した。不純物の種類に関係なく不純物の分布密度は熱間圧延板熱処理 1000° C と 1100° C とで明瞭な差異があり  $10^{12}$  particles/cm<sup>3</sup> 程度から  $10^{11}$  particles/cm<sup>3</sup> 以下に下る。

## 4. 考 察

### 4.1 2 次再結晶に影響を与える不純物の状態

本実験によつて Ti, V, Nb, Al 添加が (110)[001] 2 次再結晶集合組織形成に有効であることが明らかになった。これらの元素は炭化物あるいは窒化物になりやすい元素であり、また電子顕微鏡観察でそれぞれ TiC, NbC, VN, AlN が見出された。この点からだけでは 2 次再結晶に影響しているのが析出物の状態においてであるか、あるいは固溶状態においてであるかは断定しえない。しかし熱間圧延板および第 2 回冷間圧延板内の不純物 TiC, NbC, VN の分布の変化を 2 次再結晶粒の成長いかんと結びつけると、析出物の状態においてであると推定される。すなわち第 2 回冷間圧延板内の不純物の分布が密の時は 2 次再結晶し、疎になると 2 次再結晶が起こらなくなつていくからである。

Al 添加材の場合 2 次再結晶と溶解 Al 量との関係は明らかでなく、また AlN との関係は得られていない。AlN が電子顕微鏡観察で第 2 回冷間圧延板内に認められただけである。通常 AlN は酸可溶性 Al (Sol. Al) と

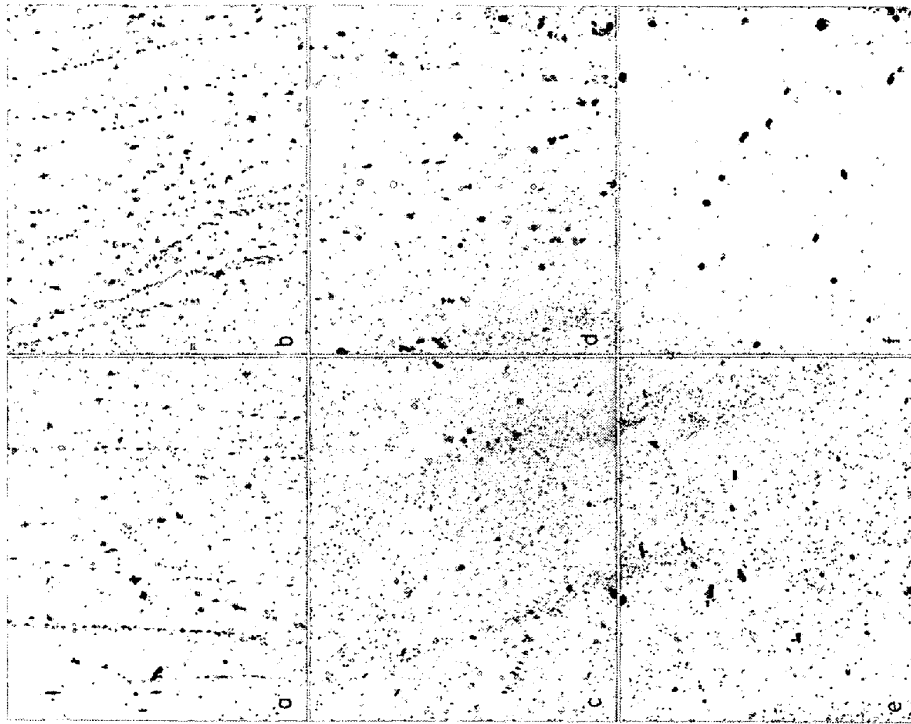


Photo. 7. Variation in dispersion of TiC in hot-rolled bands of heat T 15, (a) as-rolled, (b) heat-treated for 50 min at 650°C and cooled in air, (c) ditto 800°C, (d) ditto 950°C, (e) ditto 1000°C, and (f) ditto 1100°C.

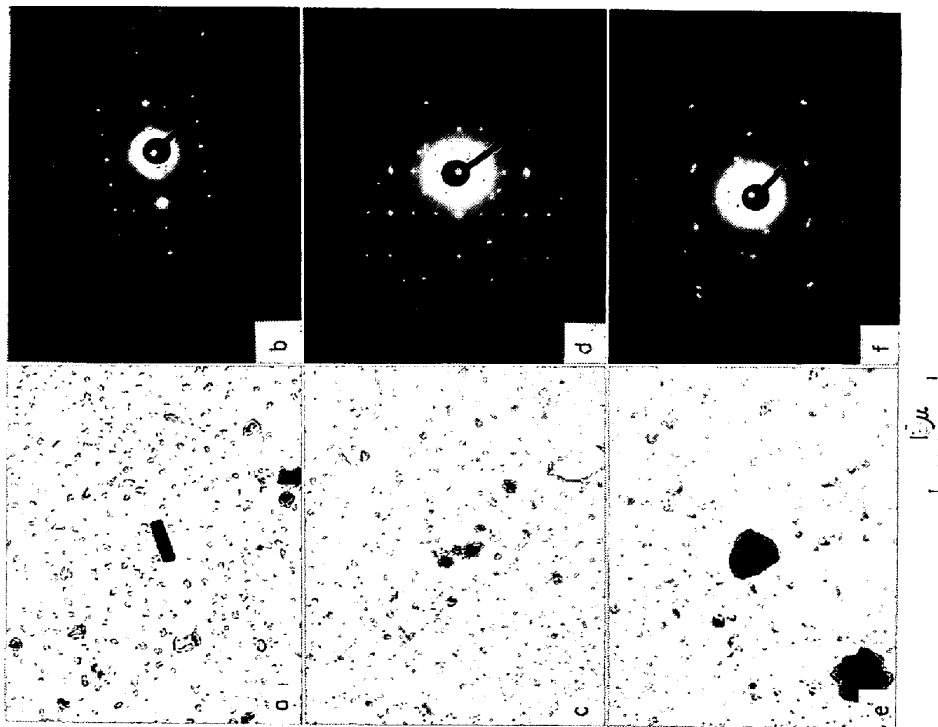


Photo. 6. Electron micrographs and diffraction patterns in final gauge strips showing (a) AlN in heat A6, (b) ZrC in heat Z 12, and (c) BN in heat B.11.

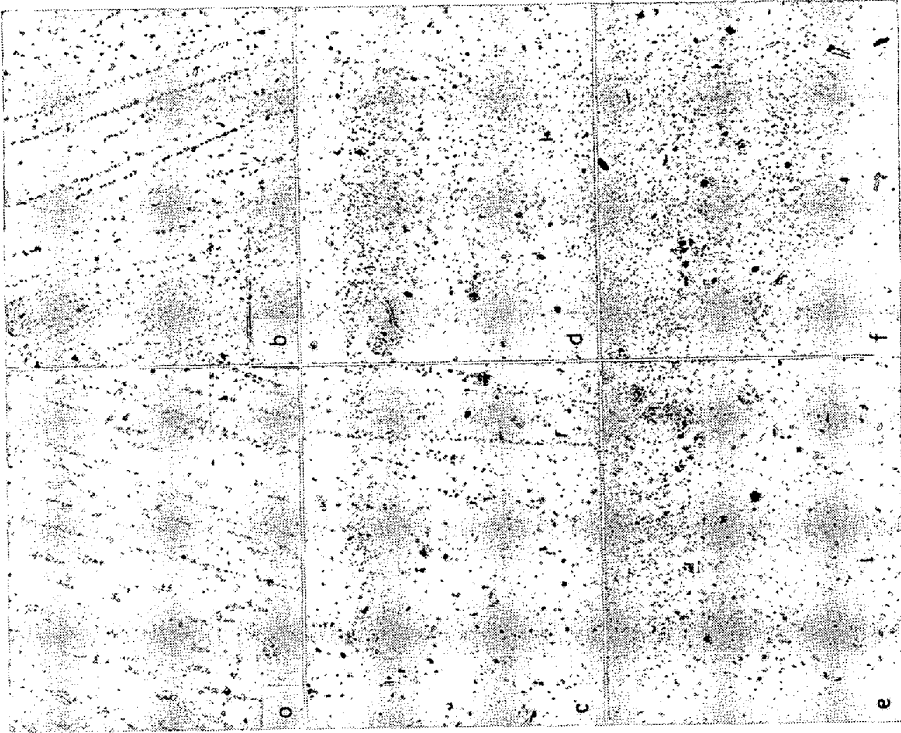


Photo. 9. Variation in dispersion of NbC in hot-rolled bands of heat NC3a, (a) as rolled, (b) heat treated for 50 min at 650°C and cooled in air, (c) ditto but 800°C, (d) ditto 950°C, (e) ditto 1000°C, and (f) ditto 1100°C.

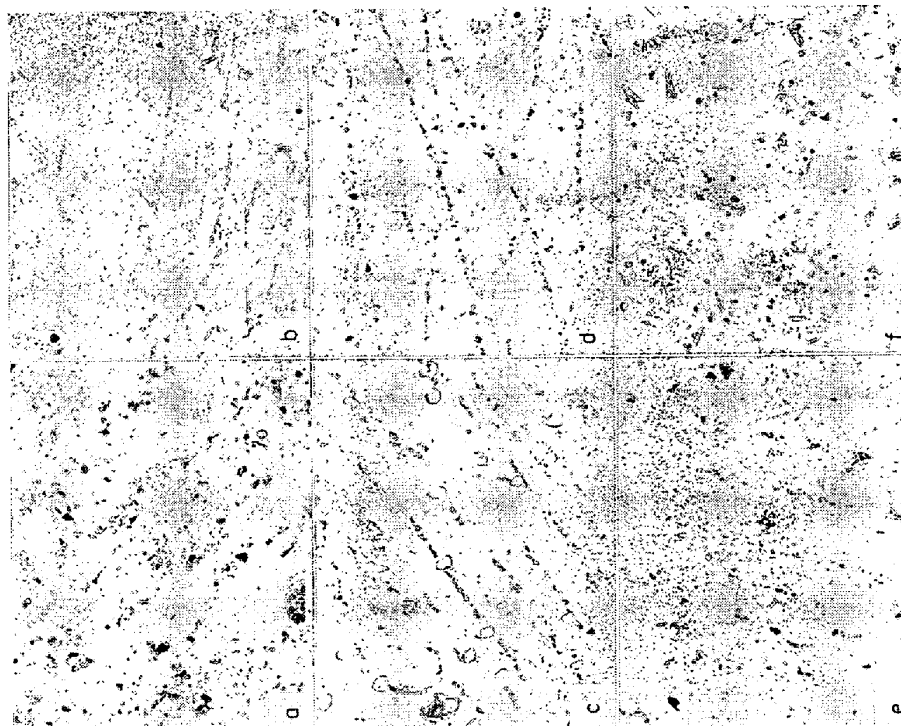


Photo. 8. Variation in dispersion of VN in hot-rolled bands of heat V8, (a) as-rolled, (b) heat-treated for 50 min at 650°C and cooled in air, (c) ditto 800°C, (d) ditto 950°C, (e) ditto 1000°C, and (f) ditto 1100°C.

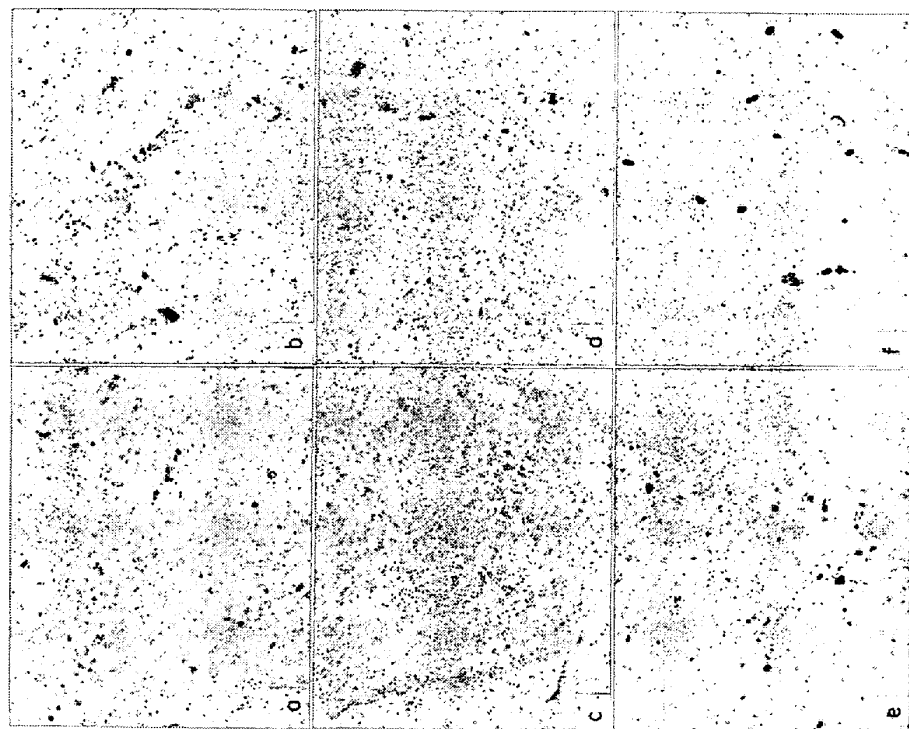


Photo. 11. Variation in dispersion of VN in final gauge strips of heat V8. The treatments given to the hot-rolled bands were as follows : (a) none (as-rolled), (b) heat-treated for 50 min at 650°C, (c) ditto 800°C, (d) ditto 950°C, (e) ditto 1000°C, and (f) ditto 1100°C.

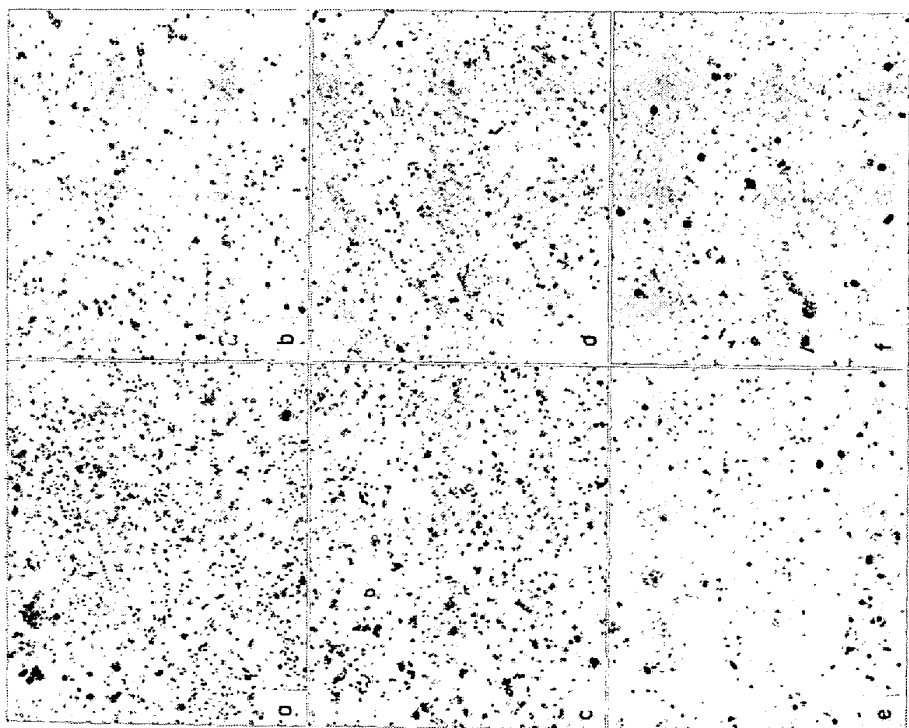


Photo. 10. Variation in dispersion of TiC in final gauge strips of heat T15. The treatments given to the hot-rolled bands were as follows : (a) none (as-rolled), (b) heat-treated for 50 min at 650°C, (c) ditto 800°C, (d) ditto 950°C, (e) ditto 1000°C, and (f) ditto 1100°C.

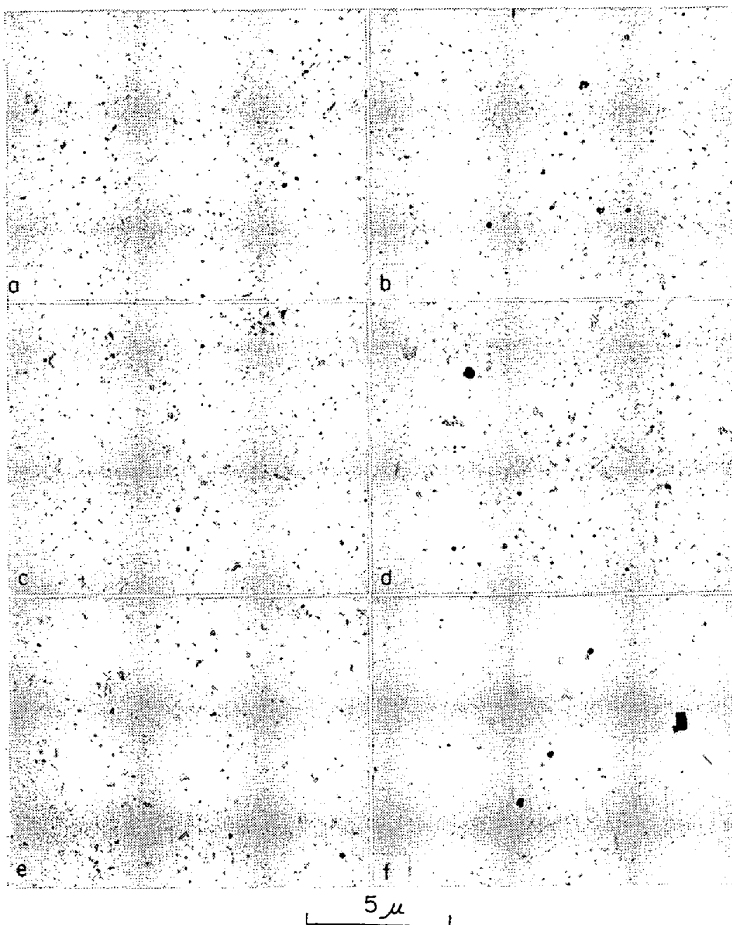


Photo. 12. Variation in dispersion of NbC in final gauge strips of heat NC 3a. The treatments given to the hot-rolled bands were as follows: (a) none (as-rolled), (b) heat-treated for 50 min at 650°C, (c) ditto 800°C, (d) ditto 950°C, (e) ditto 1000°C, and (f) ditto 1100°C.

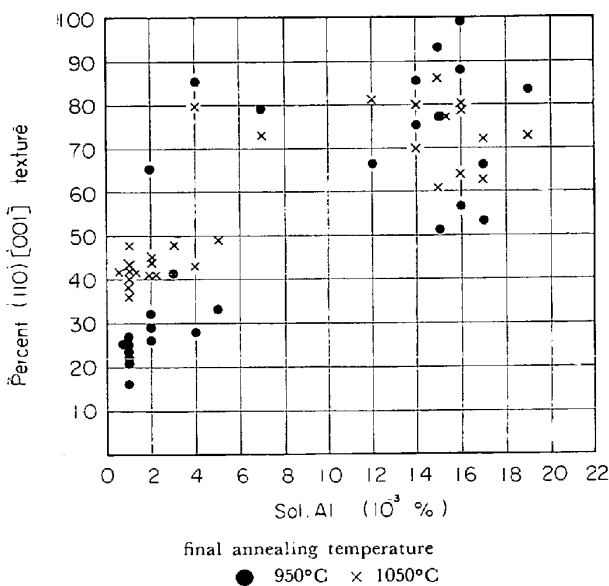


Fig. 3. Relationship between per cent (110)[001] texture and content of acid-soluble Al in final gauge strips.

して関連づけられているので、第2回冷間圧延板の Sol. Al とその (110)[001] 方位集積度との関係を調べた。その結果が Fig. 3 である。Sol. Al が 0.002% と 0.016% の2つのブロックに分かれており傾向はわからないが、少なくとも Sol. Al 0.015% のブロックのほうでは集積度が高く、2次再結晶粒の成長する第2回冷間圧延板の Sol. Al は高いことが明らかである。Al 添加材については、熱間圧延板の熱処理条件と第2回冷間圧延板の2次再結晶との関連が得られなかつたが、第2回冷間圧延板の Sol. Al からなら2次再結晶いかに単純に分類しえた。このことは Sol. Al したがつて AlN が2次再結晶に重要な役割を果たしていることを示すものと考えられる。

化学分析上 Sol. Al は必ずしも AlN だけでなく、固溶状態の Al も含むはずであるから、Sol. Al を AlN とし、また2次再結晶を AlN に結びつけるのはいささか問題かも知れないが、TiC, NbC, VN とも考え合わせ、Sol. Al を AlN としておく。以上のことから、2次再結晶に影響する不純物は析出物の形態においてであると考えられる。

第2回冷間圧延板の Sol. Al にしても、製造処理工程を厳密に管理すれば管理できようから、本実験ではいささか管理が悪かつたものと考えられる。

#### 4.2 不純物の大きさと分布

熱処理温度の上昇にともない熱間圧延板内の不純物の分布は疎になる。この傾向と同じく第2回冷間圧延板の不純物の分布も疎になる。この両者の相似性は途中の冷間圧延、中間焼鈍工程がなかつたかのようである。

熱間圧延板の熱処理によつて生じた第2回冷間圧延板の不純物の分布密度の変化が第2回冷間圧延板の2次再結晶粒の成長に大きな影響をおよぼしている。T 15, V 8, NC 3a と熱間圧延板の熱処理温度が 1000°C 以下なら集積度は高かつたが、1100°C 処理で急激に低下する。この時の不純物の分布密度は Table 13 に示されるように  $10^{12}$  particles/cm<sup>3</sup> から  $10^{11}$  particles/cm<sup>3</sup> 以下に下る。このことは 0.1 μ ぐらいの大きさの不純物が  $10^{12}$  particles/cm<sup>3</sup> 以上の分布密度で存在すれば2次再結晶は起こるが、 $10^{11}$  particles/cm<sup>3</sup> 以下に下ると起こらなくなると考えられる。したがつて2次再結晶に影響する不純物の大きさは 0.1 μ 程度のもので推定される。ただし不純物の2次再結晶への影響のしかたについてはさらに検討すべきであろう。

Table 14. Estimated content of inclusions necessary for the development of (110)[001]secondary recrystallization texture.

Inclusion	Vol %	wt %	wt %	Chemical analysis: wt %
TiC	0.1	0.055 TiC	0.044 Ti	0.04 Ti
VN	0.1	0.070 VN	0.055 V	0.07 V
NbC	0.1	0.10 NbC	0.089 Nb	0.02 Nb

不純物の分布密度と大きさから不純物の量を概算してみる。0.1 $\mu$ の大きさが $10^{12}$  particles/cm<sup>3</sup>であるから0.1 vol.%である。TiC, NbCの密度をそれぞれ4.27, 7.82 g/cm<sup>3</sup>, VNの代わりにVCの5.36 g/cm<sup>3</sup>を用い<sup>17)</sup>0.1 vol.%を換算するとTable 14のようになる。実験から求めた必要量と比べるとTi, Vはきわめて良好な一致を示している。Nbでもかなりよく合うといえる。

MAY, TURNBULL<sup>1)</sup>は2次再結晶に有効な不純物の大きさを0.1から1 $\mu$ ぐらいとして理論的な検討を行なっている。この大きさは本研究で考えた大きさに一致する。また一方向性珪素鋼板の普通の素材成分を0.052% Mn, 0.015% Sと報告している。このSが全部MnSになつたとするとMnSは0.04 wt.%, また密度を4g/cm<sup>3</sup>として0.08 vol%となり、本研究で電子顕微鏡観察から推定したvol.%にほぼ同じ値が得られる。

#### 4.3 不純物の種別

2次再結晶に有効あるいは無効な不純物があり、本研究ではTiC, VN, NbC, AlNが有効で、ZrC, BNは無効であつた。この原因は珪素鋼中のこれら炭化物や窒化物の2次再結晶温度範囲における挙動の相違に基づくものと考えられる。したがって珪素鋼中における炭、窒化物の熱力学的平衡を検討し、2次再結晶に対する影響のおよぼしかたを統一的に考える。

珪素鋼中でのTi, V, Nb, Al, Zr, Bの炭、窒化物の熱力学的平衡の結果は現在まで得られていない。近似として純鉄での結果を使おう。純鉄中での平衡値をそのまま代用すると2次再結晶温度範囲では珪素鋼の場合は $\alpha$ 相であるが、純鉄では $\gamma$ 相となるので、 $\gamma$ 相の値を代用することになるが、これは不適當である。むしろ純鉄の $\alpha$ 相あるいは $\delta$ 相の値を2次再結晶温度範囲へ外挿した結果を使用すべきであろう。純鉄に比べ珪素鋼はSiやMnを含み、特にSiはCやNの活量に大きな影響を与える元素である。したがってこの近似はいささかあいとは考えられるが、しかし不純物の平衡を知る一つの手段とはなろう。

沢村, 盛<sup>18)19)</sup>は純鉄中のTiN, TiC, VN, VC, AlN,

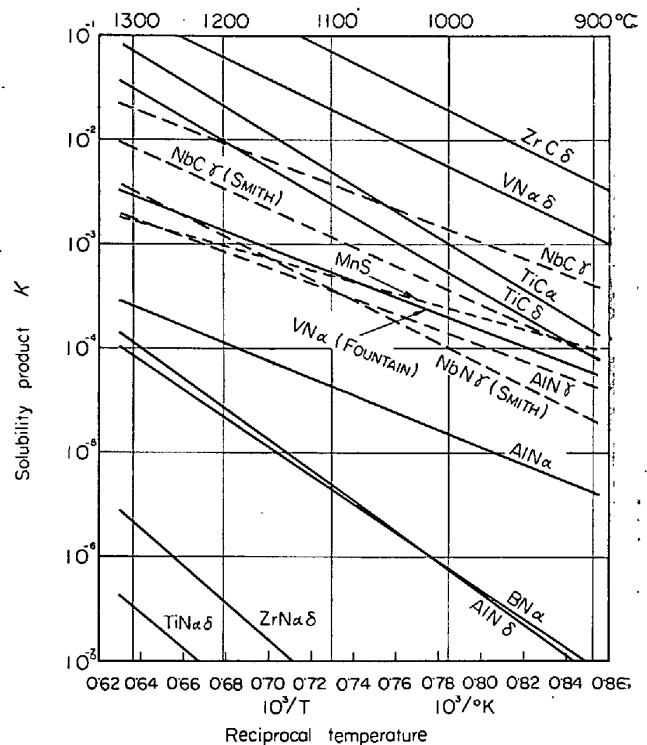


Fig. 4. Solubility products estimated for various inclusions in iron. Solid lines (subscripted with  $\alpha$  or  $\delta$ ) are extrapolation of data for either  $\alpha$ - or  $\delta$ - phase, while broken lines are based on  $\gamma$ - phase data. Data for  $TiC\alpha$ ,  $TiC\delta$ ,  $VN\alpha$ ,  $\delta$ ,  $AlN\alpha$ ,  $AN\delta$ ,  $ZrC\delta$ ,  $ZrNa$ ,  $\delta$ , and  $TiNa$ ,  $\delta$  are due to SAWAMURA and MORI<sup>18)19)</sup>; for  $VN\alpha$  to FOUNTAIN and CHIPMAN<sup>20)21)</sup>;  $NbC\gamma$  and  $NbN\gamma$  to SMITH<sup>22)23)</sup>;  $NbC\gamma$  to MORI et al<sup>24)</sup>;  $AlN\gamma$  to DARKEN et al<sup>25)</sup>, and  $MnS$  to AINSLIE and SEYBOLL<sup>27)</sup>.

ZrN, ZrCの生成自由エネルギー $\Delta F$ を理論的に求めた。 $\alpha$ 相および $\delta$ 相の値から $\Delta F=(1/RT)\ln K$ の関係で平衡溶解度積 $K$ を求めた。このほかにVN, BNについてはFOUNTAIN, CHIPMAN<sup>20)21)</sup>が $\delta$ ,  $NbN$ ( $\gamma$ 相)ではSMITH<sup>22)</sup>が $\delta$ ,  $NbC$ ではSMITH<sup>23)</sup>と盛ら<sup>24)</sup>が測定している結果を利用した。これをまとめたのがFig. 4である。図中のサフィックス $\alpha$ ,  $\delta$ はそれぞれ $\alpha$ 相,  $\delta$ 相からの外挿値であることを, また $\gamma$ は $\gamma$ 相の値であることを指示している。

2次再結晶のはじまる900°Cから1000°Cの温度におけるTiCの溶解度積 $K$ は $10^{-4}$ から $5 \times 10^{-3}$ でTi添加材のTi含有量は約0.1%であるから平衡固溶Cは0.001~0.05%ぐらいになる。この値はこの温度において相当量のTiCの固溶化や凝集が起こりうることを示している。V添加材の場合沢村, 盛<sup>18)</sup>の結果によるとVCの $K$ は900°Cで10以上で完全に固溶し

てしまうし、VN もほとんど全部溶ける。FOUNTAIN, CHIPMAN<sup>20)</sup>によれば  $K$  は TiC の  $K$  よりやや小さい程度である。しかも珪素鋼中のV含有量は0.1%ぐらいでTiの場合と同じであるからNもTiCのCと同程度固溶することになる。AlN<sub>α</sub>をみると $K$ はTiC, VNより1けた小さいがAl含有量も0.01%とTi, Vより1けた下るので固溶N量にしてみれば変わらないことになる。Nb添加材の場合 $\gamma$ 相の結果しかないので推測がむづかしいが、NbN<sub>γ</sub>の $K$ はAlN<sub>γ</sub>の $K$ とよく似ているので、 $\alpha$ 相ではAlN<sub>α</sub>のそれと同じと考える。NbC<sub>γ</sub>でも同様に考えてNbC<sub>α</sub>を推定すると $K$ が1けた下の程度になろう。ここでNbC<sub>α</sub>, NbN<sub>α</sub>の $K$ の大きさの順序は $\gamma$ 相でのとおりとしておく。このように考えればNbCの $K$ はTiCのそれに近く、NbNではそれより小さいこととなる。Nbの含有量は0.05%程度であるからNとC両方の効果も考えると固溶CまたはNはVNの場合に似たものとなることが推定される。

つぎに2次再結晶に効果のなかつたBとZrについて検討する。ZrCの $K$ は大きすぎるしZrNのは小さすぎる。またBNの $K$ も小さすぎる。そのためZrCは完全に固溶してしまいZrは単なる合金元素としてしか働かないし、またZrN, BNは2次再結晶温度範囲で固溶化せず介在物にしかすぎない。したがって2次再結晶になんの効果もおよぼさなかつたのである。この他TiNも効果のないことが推定され、またTi添加鋼にNを添加した場合2次再結晶しないことが認められた<sup>26)</sup>。

以上の推定から次のことがいえる。2次再結晶に有効なM·CまたはM·N(M:不純物金属元素)不純物は2次再結晶温度範囲において $10^{-3}$ から $10^{-5}$ の溶解度積を有するものである。いかえると、この温度範囲でこれらの不純物は分解してCまたはNを0.001から0.01%程度固溶する。このことは2次再結晶に有効な不純物は2次再結晶温度で完全に溶けてしまつても、全く溶けなくても不可であり、ある適当な程度固溶しなければならないことを示している。

1方向性珪素鋼板を製造する時の代表的な不純物であるMnSについてみると、その $K$ は $10^{-4}$ ぐらい<sup>27)</sup>でMn含有量が0.1%ぐらいとすると固溶Sは0.001%ぐらいとなり、上記の考え方ときわめてよく一致する。

FAST<sup>28)</sup>は珪素鋼を窒化して2次再結晶が起る点を指摘し、その原因はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>であるとしている。FRYXELLら<sup>29)</sup>によれば珪素鋼中のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の固溶限はTable 15のとおりで、上記の考えにしたがって2次再結晶に有効である。

Nb添加材にN添加をすると2次再結晶し難かつたが

Table 15. Solubility of nitrogen in silicon iron in equilibrium with Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. (after FRYXELL et al<sup>29)</sup>)

Temperature (°C)	N (%)
900	$1.1 \times 10^{-3}$
1000	$1.9 \times 10^{-3}$
1100	$2.9 \times 10^{-3}$

これはNbNの $K$ がやや小さすぎるためと考えられる。Nb含有量を0.09%まで高めNbNとしてNを固定化してNbCの効果が現われ2次再結晶するようになったと考えられる。

本研究ではBNは効果がなく、その理由は $K$ が小さいからであるとした。しかしAlN<sub>α</sub>の $K$ と近く、AlNは有効なのであるからBの使用法をさらに検討すれば効果が現われることが期待される。管野ら<sup>13)</sup>はBNが有効であると報告している。

MARKUSZEWICZら<sup>30)</sup>は2次再結晶におよぼす不純物の影響に関する研究を粉末冶金でつくつた不純物Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeS, MnSを含む珪素鋼で行ない、2次再結晶粒の形成に安定な介在物Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は無効であるが、不安定なFeS-MnSは有効であることを示した。そしてこの不純物の効果は2次再結晶温度範囲での熱的な安定性によるもので、自由エネルギーの解析が重要であることを指摘している。しかし具体的にその値を示すにはいたっていない。

#### 4.4 析出物の同定

V添加材の析出物の電子回折図からはVCかVNか判定が困難であつたがVNとして考えてきた。この点を再び考えてみる。溶解度積 $K$ をみるとVCは900°C以上で10以上で完全に固溶するはずであり、析出物は見えなくなるはずである。また別途V8の第2回冷間圧延板を900°CのCaCl<sub>2</sub>浴中で0.003%Cまで脱炭した後、抽出レプリカを作成し電子回折で析出物の同定を行なつたところ、格子定数 $a=4.16\text{\AA}$ のVC(14%C)がかなり多く見出された。これをVCとすることは含有C量や $K$ の値から考えにくい。したがってVNとするのが妥当であろう。

Nb添加材から検出される析出物はNbCでN添加をしても析出物にNの影響は見られなかつたが、 $K$ の値からNの影響があることは推定される。本研究で2次再結晶粒の形成により有効なのがNbCらしいのでNbCとしたのである。

この他Ti, Zrとも炭化物より窒化物をつくりやすいから、析出物にその影響はあるが、その窒化物のほう

は 2 次再結晶に無効なので考えなかつた。

#### 4.5 2 次再結晶におよぼす熱間圧延板熱処理の影響

2 次再結晶集合組織形成に十分な程度の不純物を含む場合熱処理限界温度は約 1000°C であつた。この温度では溶解度積からみて不純物は固溶凝集しその存在状態を変化し、2 次再結晶に効果のない状態になることは容易に理解できる。また限界温度が不純物含有量の減少とともに下るのは、不純物含有量の少ないほど低温度から熱処理の影響を受けやすいことから当然である。

DETERT<sup>31)</sup> は熱間圧延板について次のように述べた。すなわち圧延後では加工組織であるが、1000°C で熱処理すると再結晶して丸味を帯びた結晶粒となる。熱処理しない熱間圧延板からなら (110)[001] 集合組織が得られたが、熱処理した板からは得られなかつた。この組織は本研究の熱間圧延板の組織と同様でまた熱処理温度に限界温度があるらしい点もよく似ている。ただ限界温度は本研究結果の中では低いほうに対応している。

#### 4.6 2 次再結晶粒の成長

最終焼鈍温度は低いほうが 2 次再結晶粒が大きく、高くなると小さくなる傾向がみられた。これは 2 次再結晶核発生頻度が結晶粒成長速度より高くなるためと考えられる。さらに焼鈍温度を高めると normal grain growth がみられる。これは不純物が高温のため不安定となり 2 次再結晶核発生に必須な 1 次再結晶粒の成長を抑制する条件を満たしえなくなるためである。

### 5. 結 言

珪素鋼の (110)[001] 2 次再結晶集合組織の形成にいかなる不純物が有効か、また有効な不純物の大きさ、分布はどんなものかを明らかにするため、不純元素として Ti, V, Nb, Al, B, Zr を単独に添加した珪素鋼から 1 方向性珪素鋼板をつくつた。不純物の存在状態を変えるために熱間圧延板をいろいろと熱処理した結果は次のとおりである。

(1) (110)[001] 2 次再結晶集合組織の形成に有効な不純元素は Ti, V, Nb, Al であり、合金元素としてでなく、それぞれ析出物 TiC, VN, NbC, AlN の形で影響をおよぼしている。B と Zr は効果は認められなかつた。

(2) 必要最低含有量は Ti 0.04%, V 0.07%, Nb 0.02% で Ti, V それぞれ 0.1%, Nb は 0.03% 含有するのが最も望ましい。Al は Sol. Al として 0.015% 以上が必要である。

(3) 2 次再結晶に有効な M·C あるいは M·N 型不純物は 2 次再結晶温度範囲において平衡溶解度積  $10^{-3}$

から  $10^{-5}$  の値を有することが推定された。つまりその不純物はその温度範囲において 0.001 から 0.01% 程度の C か N を固溶することである。この考え方から MnS も  $\text{Si}_3\text{N}_4$  も 2 次再結晶に有効なことが説明できる。

(4) 2 次再結晶粒の成長に役立つ不純物の大きさは  $0.1\mu$  の程度であると考えられその分布密度は  $10^{12}$  particles/cm<sup>3</sup> 以上が必要であると推定された。

(5) 1 方向性珪素鋼板製造工程中の熱間圧延板の熱処理は不純物の存在状態をはなはだしく変えない程度の処理なら差支えない。實際上この限界温度は 1000°C である。最終焼鈍雰囲気は 2 次再結晶に大きな影響は与えなかつた。2 次再結晶粒は焼鈍温度が低目ほど大きい傾向がある。高すぎると normal grain growth が起こる。

本研究の遂行に当たり御指導を賜わり、研究発表をお許し下さつた住友金属中央技術研究所、住友元夫所長、三好栄次主任研究員、猪熊武之助主任研究員に、また作業を担当された東勝也、増池保両君に厚く感謝する。

最後にいろいろとご教示下さつた東京大学工学部阿部秀夫教授に御礼申し上げる。

### 文 献

- 1) John E. MAY and David TURNBULL: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958), p. 769~781
- 2) John E. MAY and David TURNBULL: J. Appl. Phys., 30 (1959), 210S~212S
- 3) H. C. FIEDLER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 221 (1961), p. 1201~1205
- 4) H. C. FIEDLER: *ibid*, 227 (1963), p. 776~778
- 5) 田口, 坂倉: 特許公報, 昭33-4710
- 6) 田口, 坂倉, 安成: 特許公報, 昭35-17207
- 7) 田口, 坂倉, 高島: 特許公報, 昭40-15644
- 8) 田口, 坂倉: 特許公報, 昭40-16769
- 9) 西原, 平野, 吉田, 高橋, 楠岡: 特許公報, 昭39-23082
- 10) 西原, 平野, 吉田, 高橋, 楠岡: 特許公報, 昭39-23083
- 11) 西原, 平野, 吉田, 高橋, 楠岡: 特許公報, 昭39-23084
- 12) 菅野, 平野, 八木, 吉田, 楠岡: 特許公報, 昭40-7662
- 13) 菅野, 平野, 八木, 吉田, 楠岡: 特許公報, 昭40-7663
- 14) H. C. FIEDLER and R. H. PRY: U. S. Patent 2,939,810
- 15) E. V. WALKER and J. HOWARD: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 194 (1960), p. 96~100
- 16) Konrad SAGEL: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 153~164
- 17) H. J. GOLDSCHMIDT: J. Iron and Steel Inst.



- (U.K.), 160 (1948), p. 345~362
- 18) 沢村, 盛: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 1082~1090
- 19) 沢村, 盛: *ibid*, 43 (1957), p. 31~38
- 20) R. W. FOUNTAIN and John CHIPMAN: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 212 (1958), p. 737~748
- 21) R. W. FOUNTAIN and John CHIPMAN: *ibid* 224 (1962), p. 599~606
- 22) Rodney P. SMITH: *ibid*, 224 (1962), p. 190~191
- 23) Rodney P. SMITH: *ibid*, 236 (1966), p. 220~221
- 24) 盛, 時実, 中島, 佐伯: 鉄と鋼: 51 (1965) p. 2031~2033
- 25) L. S. DARKEN, R. P. SMITH and E. W. FILER: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 191 (1951), p. 1174
- 26) 松岡: 未発表
- 27) Norman G. AINSLIE and Alan U. SEYBOLT: *J. Iron and Steel Inst. (U.K.)*, 194 (1960), p. 341~350
- 28) J. D. FAST: *Philips Res. Rep.*, 11 (1956), p. 490~491
- 29) R. E. FRYXELL, N. GALITZINE and F. S. GARDNER: *J. Iron and Steel Inst. (U.K.)*, 189 (1958), p. 327~332
- 30) M. MARKUSZEWICZ, J. GROYECKI, J. LASSOTA and ZAWADA: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 236 (1966), p. 196~200
- 31) K. DETERT: *Metall*, 12 (1958), p. 817~821