

© 1984 ISIJ

3.3% 珪素鋼の一次再結晶集合組織におよぼす 極微細炭化物の影響

論文

飯田 嘉明*・岩本 勝生*・後藤 公道*・的場伊三夫*

The Influence of Very Finely Dispersed Carbides on Primary Recrystallization Texture in 3.3% Si Steel

Yoshiaki IDA, Katsuo IWAMOTO, Tomomichi GOTO and Isao MATOBA

Synopsis :

The primary recrystallization texture of 3.3% Si steel containing 0.040% carbon was studied with interest in the effect of the states of carbon prior to cold rolling. The following four states of carbon were obtained by changing cooling way after annealing, that is, carbon in solution, very finely dispersed carbides (10—50 nm), finely dispersed carbides (100—300 nm) and coarse carbides on grain boundaries. The specimens treated in the above conditions were cold rolled 60% and then annealed at 800°C.

The very finely dispersed carbides had the strongest effect on promoting dislocation tangling at cold rolling stage, recrystallization at heating stage, and thereby formation of (110)[001] recrystallization texture. The possible mechanisms for this result are as follows. (1) The very finely dispersed carbides are optimum with respect to size and distribution to yield dislocation pile-up, resulting in formation of deformation bands. (2) They are dissolved and disappear at later stage of cold rolling or heating stage of subsequent annealing. (3) They contribute to preferred nucleation by (1) and to growth of (110)[001] grains by (2).

1. 結 言

材料特性が集合組織の発達程度に大きく依存する鉄鋼製品の代表例として、深絞り用冷延鋼板と珪素鋼板がある。深絞り用鋼板は一次再結晶の段階で、{111}の強い集合組織が発達するのに有利な工程で製造される。他方、変圧器の鉄芯を主用途とする一方向性珪素鋼板は、約3%のSiを含有し、二次再結晶によつて{110}〈001〉の結晶粒を著しく成長させたもので、圧延方向に特に優れた磁化特性を示す。その製造方法のうち二回冷延法では二次再結晶のための高温焼鈍に先立ち、脱炭を兼ねた一次再結晶焼鈍において、{110}〈001〉集合組織が最も強く形成されるように、冷延および焼鈍などの前工程条件が選ばれている¹⁾。

再結晶およびその集合組織形成に関する研究における興味の対象は主として、(1)鋼中炭素の存在形態の相異、すなわち、固溶炭素とセメンタイトやTiC、NbC等の微細炭化物のいずれが、主要な役割りを果たすのかという点と、さらに(2)その影響が冷延と焼鈍のいずれの段階で作用するのかという点にあつた。これらに関する研究は、主に低炭素リムド鋼やAlキルド鋼を対象として発展してきた。上述(1)については、固溶炭素が

多いほど{110}が強くと{111}が弱い集合組織が形成されるとする説²⁾と、微細炭化物が{111}集合組織形成に有利とする説³⁾、(2)については、固溶炭素または炭化物が冷延時のミクロな方位分散や微細構造の変化をもたらすという説²⁾と、回復・再結晶初期の転位再配列や粒界移動を抑制するという説⁴⁾が、現在共存している。

他方、珪素鋼については、古くから単結晶を用いた研究が数多くなされているものの、炭素濃度や炭素の存在形態に関する議論は冷延鋼板に比べるとはるかに少ない。

著者は一方向性珪素鋼板の研究において、冷延前に数10 nmの極微細炭化物を密に析出分散させると、炭素を固溶させたままのものより、{110}〈001〉の強い一次再結晶集合組織が形成されるという、従来知られている現象とは異なる知見を得たので以下に報告する。

2. 実 験 方 法

供試材は Table 1 に示す成分を含有する 50 kg 鋼塊

Table 1. Chemical composition of material.

Chemical Composition (%)								
C	Si	Mn	P	S	Se	Sb	N	O
0.040	3.30	0.065	0.010	0.004	0.020	0.025	0.0030	0.0015

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 3 月 7 日受付 (Received Mar. 7, 1984)

* 川崎製鉄(株)技術研究所神戸研究室 (Kobe Laboratory, Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1-1 Kitahonmachidori Chuo-ku Kobe 651)

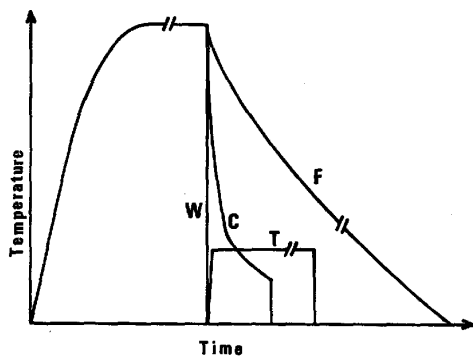
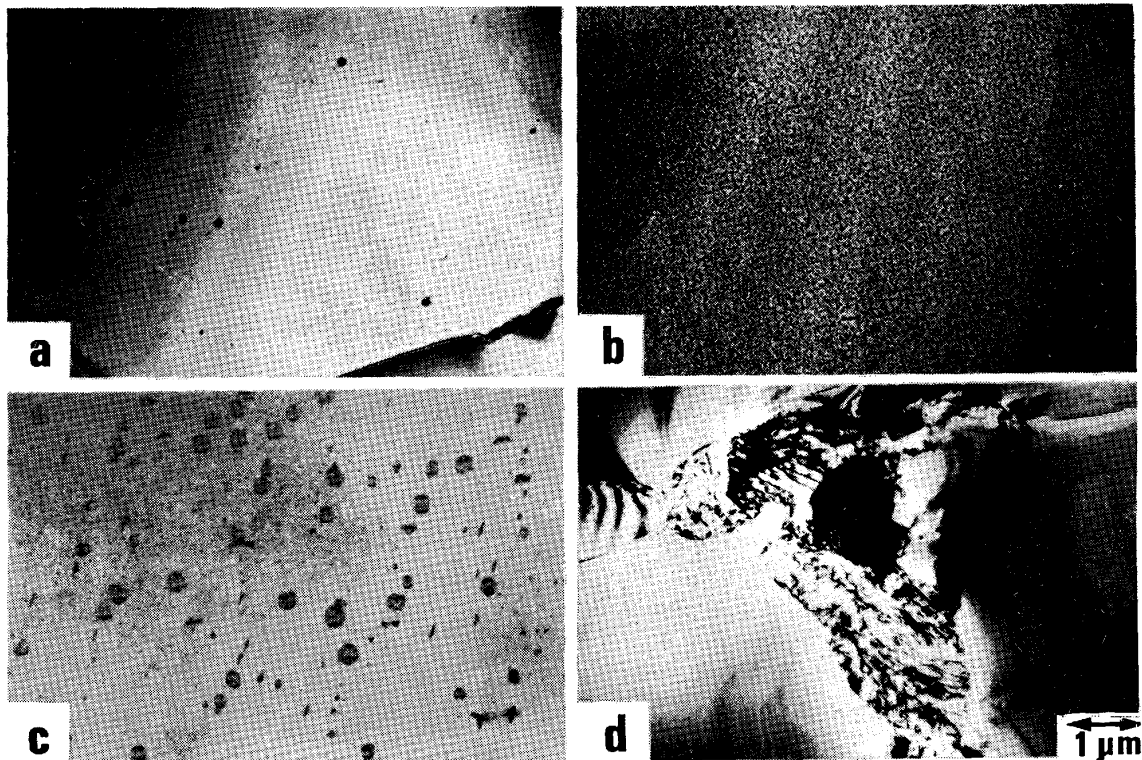


Fig. 1. Schematic diagram of heat treatment prior to cold rolling. The specimens shall be hereafter designated by the symbols W, C, T and F.

を 1350°C で 1 h 加熱後、2.7 mm 厚に熱延し、次いで 0.75 mm に一次冷延したものである。成分のうち Mn, Se, Sb は、最終高温焼鈍において二次再結晶組織を発達させるために一次再結晶粒成長を抑制する、いわゆるインヒビターとして添加されている。

冷延板を 950°C N_2 中で 5 min 焼鈍した後、鋼中炭素の存在形態を変化させるため、Fig. 1 に模式的に示す 4 種の条件で冷却した。すなわち、条件 W では氷水中への焼入れにより炭素の固溶状態が、条件 C では 950°C

から 300°C の間をミストスプレーにより $40^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で急冷し、 300°C から 150°C の間をガス噴射により $15^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で冷却後水焼入れする制御冷却で、極微細炭化物が、条件 T では氷水中焼入れ後 250°C 5 min の焼もどしにより、微細炭化物が、条件 F では、炉冷により粒界粗大炭化物が、それぞれ得られるようにした。以下試料をこれらの記号 W, C, T, F で呼ぶ。次いでこれらの焼鈍板を圧下率 60% で二次冷延し 0.30 mm 厚にしたのち、 800°C 湿水素中で 5 min 脱炭を兼ねた一次再結晶焼鈍を施した。熱延後ゴス方位が最も強い領域に対応する試料表面から 1/5 厚の位置の一次再結晶集合組織を (200) 極点図により比較し、さらに焼鈍の昇温過程における回復・再結晶状態の変化を、結晶組織観察、ウィッカース硬度測定および X 線回折強度測定により調べた。昇温速度はいずれも $8^{\circ}\text{C}/\text{s}$ である。また、二次冷延段階における加工状態の変化を、電顕による下部組織観察、X 線回折強度および回折 X 線の幅広がり測定により調べ、冷延前の鋼中炭素の存在形態の影響について考察した。なお、回折 X 線の幅広がり、回折線プロフィールを、 $\text{MoK}_{\alpha 1}$ と $\text{K}_{\alpha 2}$ に逐次近似法を適用して電算機処理により分離し、 $\text{K}_{\alpha 1}$ の積分強度をピーク強度で除した値 (deg) とした。



(a) W: water-quenching, (b) C: controlled cooling, (c) T: quenching and tempering, (d) F: furnace cooling
Photo. 1. Comparison of morphology of carbides with cooling conditions after intermediate annealing.

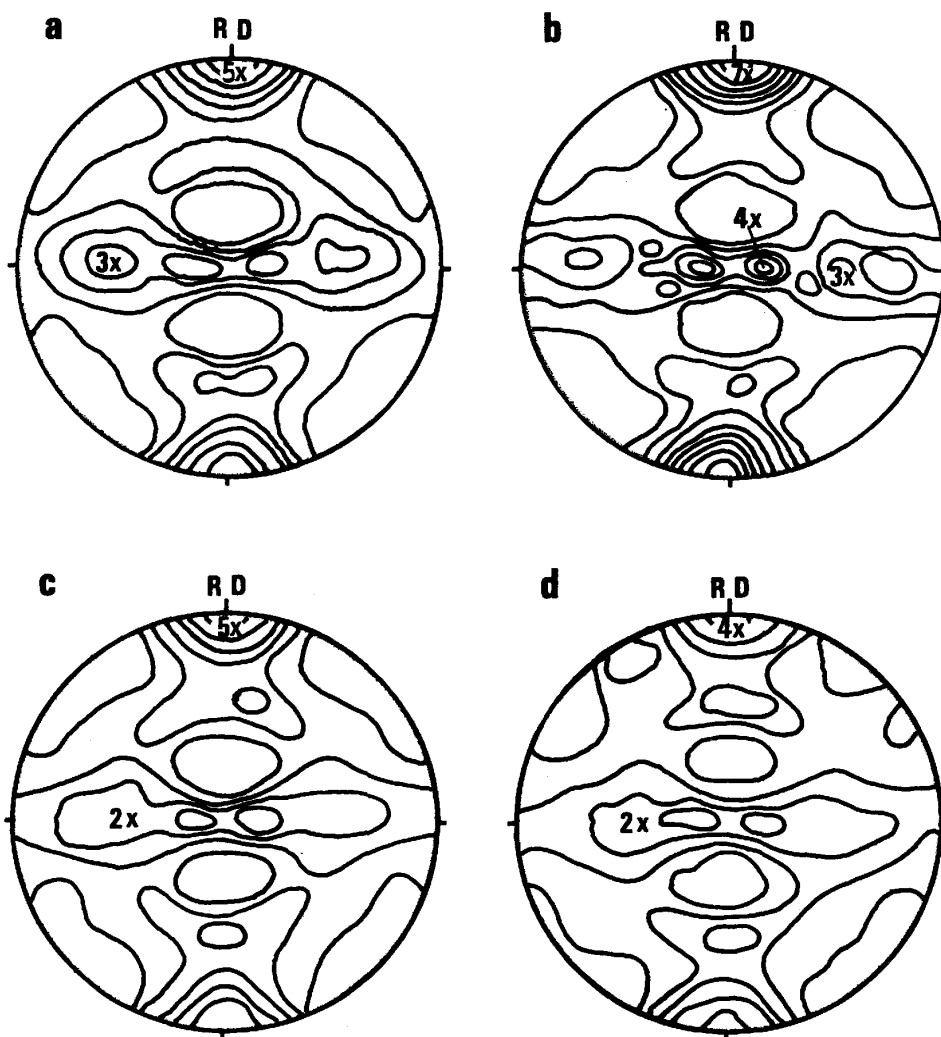
3. 実験結果

冷延前の鋼中炭素の存在形態を比較した電顕写真の一例を Photo. 1 に示す. 本研究で特に着目している試料 C では, 10~50 nm の極微細な析出物が著しく密に分散している. 電顕試料の厚さを 250 nm と見積もると, 析出密度は $3 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ になる. この析出物の寸法は, Ti⁵⁾ または Nb⁶⁾ 添加鋼における炭窒化物や Al キルド鋼⁷⁾ における Al や N あるいは Cu 添加鋼における ϵ -Cu などに関してこれまで報告されている分散相と同程度である. しかし析出密度においては, 例えば秋末の示した $4 \times 10^4/\text{cm}^3$ ⁶⁾ に比べるとはるかに大きい. 試料 T では, 試料 C より 1 桁大きい 100~300 nm の板状析出物が観察される. この寸法は, 冷延鋼板の研究において従来微細セメントイトとして取り扱われている析出物と同程度である. 試料 F には粒界に大きな数 μm の

析出物が観察される. なお, 炭素濃度が焼鈍温度における炭素固溶限 0.023% 程度⁹⁾ をはるかに超えているので, 試料 W, C, T のいずれにも, 粒界にパーライトの残存していることが, 光顕により, 観察された.

3%Si-Fe 中の炭化物に関して, LESLIE ら⁹⁾ の析出状態図が知られているが, それによると試料 T の炭化物は FINE PRECIPITATE に相当する. これは {100} を晶癖面とする ϵ 相である. 試料 C に観察される炭化物は, 300~150°C の温度領域を 10 s で通過する間に析出したもので, これも {100} を晶癖面とするので ϵ 相であろう. 低炭素鋼を 100°C 以下の低温で時効したときに析出する準安定相¹⁰⁾ と寸法は同程度であるが, 析出温度が大きく異なるのでそれとは別のものであろう.

試料 W にまばらに観察される数 10 nm の球状析出物は, インヒビターである MnSe (S) である. これは熱延中および 950°C の均熱中に析出したもので, 均熱後



(a) W, (b) C, (c) T, (d) F
Fig. 2. (200) Pole figures of specimens cold rolled by 60% and annealed at 800°C.

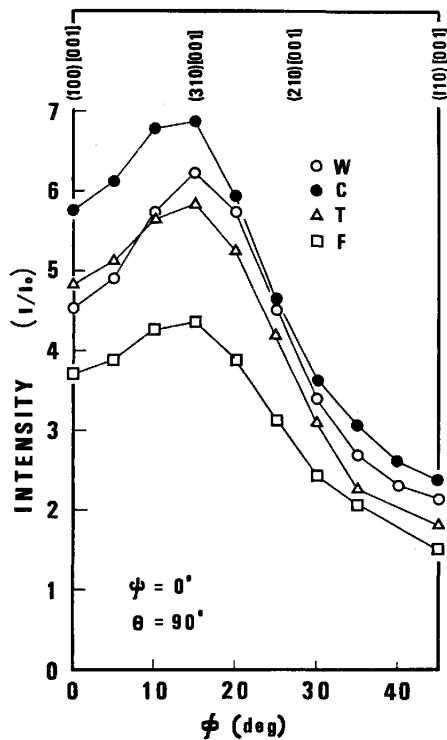


Fig. 3. Orientation distribution of crystallite, with [001] axis parallel to the rolling direction on a section ($\phi=0^\circ, \theta=90^\circ$) of Euler's space analysed on the basis of pole figures shown in Fig. 2 by Roe's procedure.

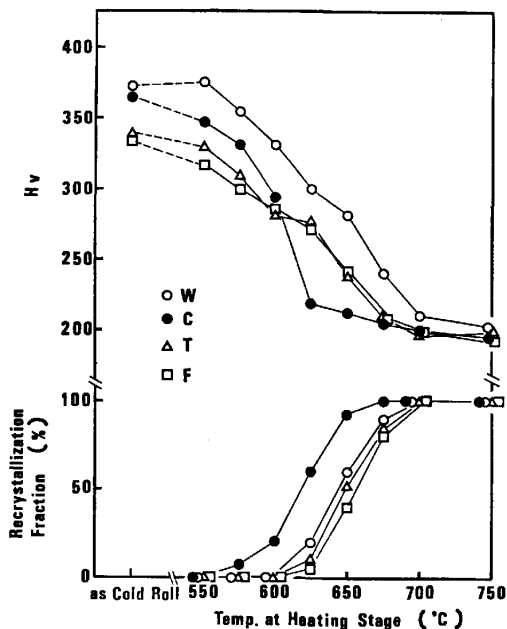


Fig. 4. Changes in Vickers Hardness and recrystallization fraction during heating after cold rolling.

の冷却条件によつて、その寸法や分布状態が変わることはない。この析出物は他試料にも試料Wと同程度に観察される。

Fig. 2 は 60% 冷延し次いで 800°C で一次再結晶さ

せた後の試料表面から 1/5 厚の位置の {200} 極点図である。Fig. 3 は、同じ位置の集合組織の三次元解析結果のうち、 $\langle 100 \rangle // RD$ 方位系列の強度分布を示している。両図から、冷延前に極微細炭化物を析出させた試料Cで、{110} $\langle 001 \rangle$ が最も強いことがわかる。冷延前に固溶炭素の多い試料Wでは、微細炭化物の試料Tや粒界粗大炭化物の試料Fに比べて {110} $\langle 001 \rangle$ の強い集合組織が形成されており、従来の定説に一致する結果が得られた。しかし、極微細炭化物の試料Cより {110} $\langle 001 \rangle$ が弱く、この点は、従來說²⁾¹⁰⁾とは異なっている。

Fig. 4 は一次再結晶焼鈍の昇温過程における再結晶進行の様子を、冷延前焼鈍の冷却条件により比較するため、8°C/s で昇温しながら、所定温度に到達した時点で試料を炉から抽出し、圧延方向に平行な試料断面を光学顕微鏡観察して再結晶率を求め、併せてヴィッカース硬度を測定して、それらの変化を示している。

再結晶率の変化でみると、試料Cの再結晶が最も早く 575°C で再結晶粒が観察されるのに対し、試料Wでは 25°C 程度再結晶開始温度が高い。試料 T, F ではさらに再結晶が遅れる。試料Cでは、60% 冷延後から 550

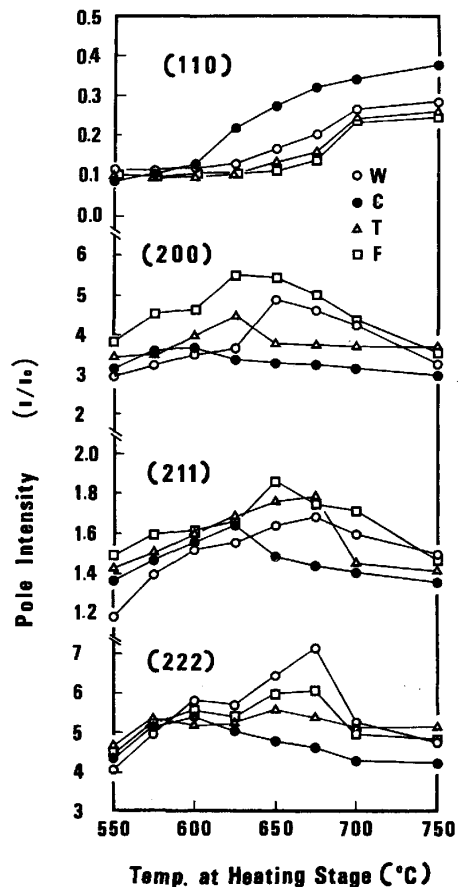
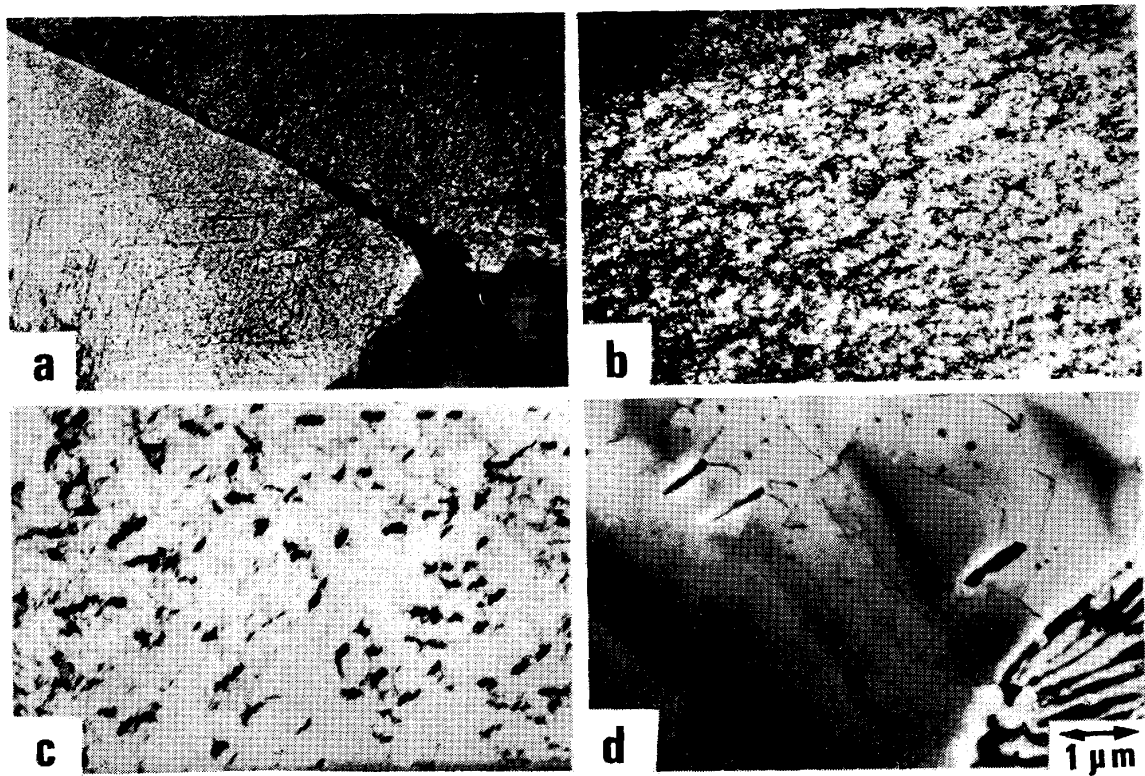
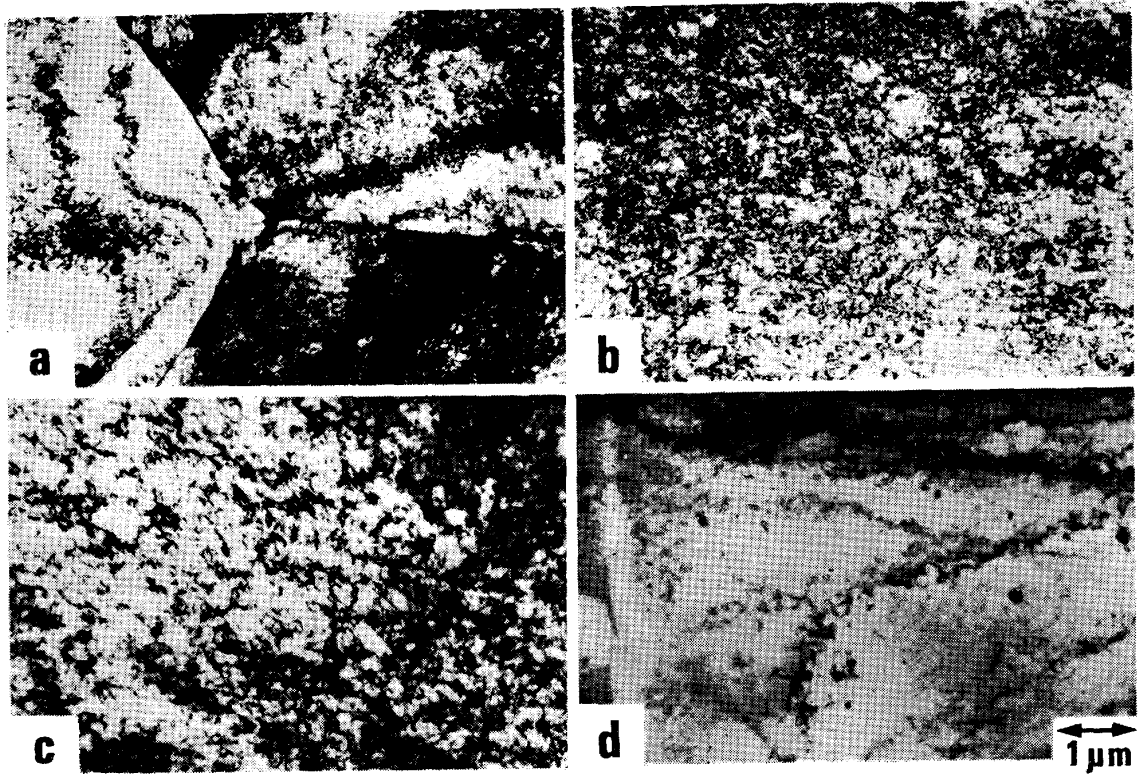


Fig. 5. Change in pole intensity in the sheet normal of sub-surface layer during heating after cold rolling.



(a) W, (b) C, (c) T, (d) F

Photo. 2. Comparison of transmission electron microstructure after 5% cold-rolled.



(a) W, (b) C, (c) T, (d) F

Photo. 3. Comparison of transmission electron microstructure after 7.5% cold-rolled.

°C までの間の硬度減少量が他試料より大きく、回復も早いことがわかる。

Fig. 5 は Fig. 4 と同じ試料の表面から 1/5 厚の位置の X 線回折強度変化を示している。再結晶開始の最も早い試料 C では、それに対応して {110} 強度の増加も最も低温で始まり、再結晶完了後の 750°C における強度も他試料より大きい。{110} の強さは、試料 C に次いで、試料 W, T, F の順であり、Fig. 3 に示した 800°C 5 min 後における {110}〈001〉強度の序列と一致している。冷延集合組織の主成分 {100}, {211}, {111} の強度は、どの試料でも再結晶の進行に伴って減少するが、試料 C では、再結晶完了後の強度が最も小さい。

これらのデータから、冷延前に極微細炭化物が密に析出している試料 C では、{110} 粒の核発生が優先して再結晶開始が早まり、その後の粒成長段階で {110} 粒が、他方位の再結晶粒を食って優先成長すると考えられる。

Photo. 2 は 5% 冷延後の透過電顕写真である。試料 C では、すでに転位のタングリング (tangling) がかなり生じているのに対し、試料 T ではわずかに見られる程度であり、試料 W, F では、転位はまだ直線状である。Photo. 3 は 7.5% まで冷延した後の透過電顕写真である。試料 C では、タングリングがいつそう進行している。試料 W, T でもタングリングが始まり比較的均一に分布しているが、粒内に固溶炭素や炭化物のほとんどない試料 F ではタングリングは局所的である。

Fig. 6 は冷延中の X 線回折強度変化を示している。{110} については、冷延率全体にわたって試料間の強度差はない。他の、冷延方位成分については、冷延率 20% までの初期段階における強度増加が、試料 C で特に大きい。試料 C では転位のタングリングが顕著であることと併せて、極微細炭化物が、転位堆積、それに伴う結晶

回転、さらには変形帯形成に有利に働くことが示唆される。

Fig. 7 は、冷延初期段階の回折 X 線の幅広がりの変化を示している。極微細炭化物の試料 C では、どの面方位についても他試料より幅広がりが大きく、冷延による加工歪みの蓄積量が大きいことをうかがわせる。

4. 考 察

{110} 〈001〉 結晶粒は {111} 〈112〉 冷延マトリックス

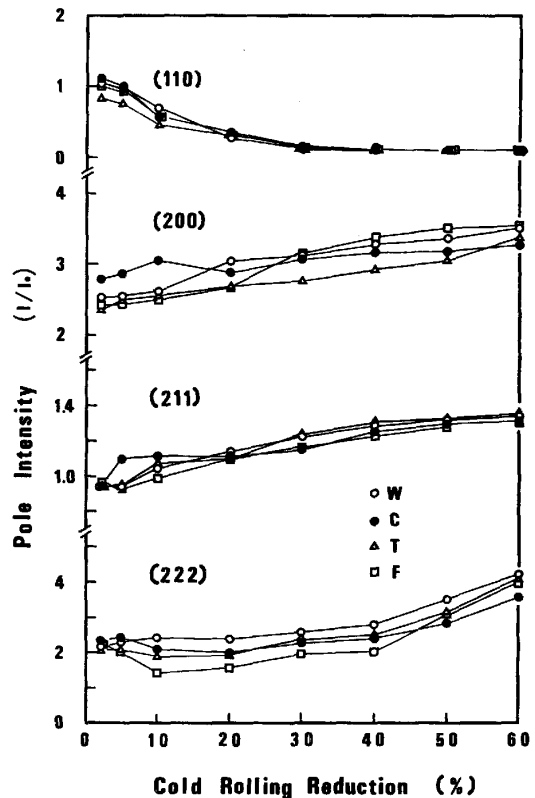


Fig. 6. Change in pole intensity in the sheet normal of sub-surface layer during cold rolling.

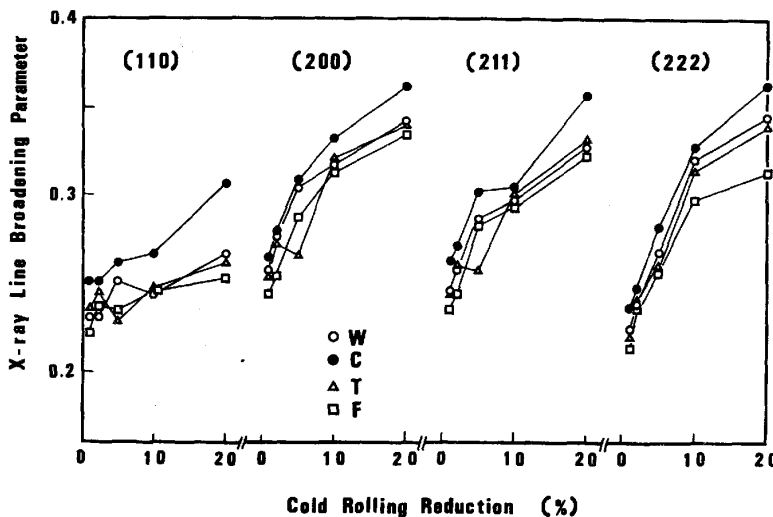


Fig. 7. Change in X-ray line broadening parameter during cold rolling.

中の変形帯から核発生するといわれている¹¹⁾。したがって、再結晶集合組織中の $\{110\}\langle 001\rangle$ 成分を強めるには、まず冷延段階で変形帯形成頻度を高めること、次いでそこからの核発生を容易にすること、さらにそれを優先成長させることが重要である。固溶炭素が $\{110\}\langle 001\rangle$ 再結晶集合組織形成に果たす役割として、冷延段階で局所変形を助長する²⁾¹²⁾¹³⁾ との考え方と、焼鈍段階で転位や粒界に偏析して、 $\{111\}$ 粒の回復や再結晶を抑制する⁴⁾¹⁴⁾ との考え方がある。AIN をインヒビターとする強圧下冷延一回法による高磁束密度珪素鋼の製造においては、冷延のパスごとに時効を行うと、転位が C, N で固着され、すべり系が限定されるので、変形帯が増加する¹⁵⁾¹⁶⁾ とされている。これは、変形帯形成に対して、固溶状態より有利な C, N の存在状態のあることを示唆する。古林はむしろマトリックス中に微小な障害物があると、そこに転位が堆積して、局所的に格子の撓曲が生じ変形帯が形成される¹¹⁾ と説明している。また BARTERI ら¹⁷⁾ は、やはり強圧下冷延一回法による高磁束密度方向性珪素鋼の製造において、冷延前にマルテンサイトを生成させておくこと一次再結晶集合組織中の $\{110\}$ 粒を増加させようと述べている。これとは逆に、マトリックス中の析出物は変形帯における局所的方位分布や微細構造に変化を生じ、 $\{110\}$ を減らし $\{111\}$ を増す³⁾¹⁸⁾ ともいわれているが、これは析出物が比較的大きい場合にマトリックスとの界面が、粒界と同様、変形に対して拘束作用をもつ¹⁹⁾ からだと考えられる。

冷延前に微細析出物の存在する方が溶体化のままの場合より $\{110\}$ の強い一次再結晶集合組織が形成されることを報告した例は本報の他にもみられる。清水ら¹⁸⁾ は、低炭素鋼について冷延前に焼入れ時効して再結晶集合組織におよぼす影響について研究し、 100°C 時効により準安定炭化物の析出が進行すると、 $\{110\}$ が減り $\{111\}$ が増すと述べたが、彼らのデータを詳細に見ると時効時間の短い場合には、溶体化のままよりわずかではあるが $\{110\}$ が強く $\{111\}$ が弱い。また須藤ら⁸⁾ は、Cu 添加鋼について冷延前に Cu を微細に析出(写真から 30 nm 程度と推量される)させると溶体化のままより再結晶後の $\{110\}$ が強まると述べている。熱延板焼鈍後の冷却を水冷、湯冷、空冷とし、AIN の存在状態を調整して強圧下冷延した 2.9% 珪素鋼の一次再結晶集合組織について調査した松尾ら²⁰⁾ の結果によると、湯冷材において $\{554\}\langle 225\rangle$ が最もよく発達するとともに Gos 方位成分も強まっている。そこでは冷延前の炭素の存在状態について言及されていないが、湯冷材においては、水冷材より固溶炭素量が少なく、微細炭化物が多いことは間

違いないと思われる。

これらの事実や考え方を考慮すると、微細炭化物の寸法と密度が適正な状態にあるとき、冷延での変形帯形成頻度を増す効果を発揮すると考えるのが妥当と思われる。そして、本研究で着目している 10~50 nm の極微細炭化物が適正状態に近いと考えられる。

ところで極微細炭化物と同程度の寸法の析出物として $\text{TiC}^{5)}$, $\text{NbC}^{6)}$, $\text{AlN}^{7)}$, $\epsilon\text{-Cu}^{8)}$ の影響について研究されており、これらの析出物はいずれも $\{111\}$ 再結晶集合組織をよく発達させることが知られている。これらの析出物は、焼鈍中に安定に存在するかあるいは新しく析出分散することによつて転位の再配列や粒界移動を抑制する作用をもつ。そのため $\{110\}$ 粒の核発生、粒成長が抑えられ、冷延集合組織の主成分である $\{111\}$ 粒の再結晶が優先するとの考え方が支配的である。本研究の極微細炭化物が、回復・再結晶過程でも存在するならば、上記の考え方を適用しなければならない。Photo. 2, 3 に示す冷延初期段階の透過電顕写真では、転位のタングリングが著しいため、極微細炭化物の有無が不明であるが、再結晶初期の電顕観察では極微細炭化物は全く認められない。冷延によつて格子欠陥が導入されると、炭化物と平衡する炭素の溶解度が増しセメントイトの解離固溶の生じる²¹⁾ことが知られているように、極微細炭化物が冷延の後段で再固溶したか、あるいは次の加熱過程で再結晶に先立つて固溶した可能性が大きい。したがって再結晶段階では炭素はほとんど固溶状態にあり、析出物による再結晶抑制作用がないので冷延中に高い頻度で形成された変形帯からの $\{110\}\langle 001\rangle$ 粒の優先核発生を可能にすると考えられる。試料 T の微細炭化物や従来の研究対象であった微細セメントイトは、寸法が大きいため冷延での変形帯形成への寄与が小さいだけでなく、冷延中または加熱中に解離するとしても一部にすぎないため焼鈍段階でも析出物が残存して $\{110\}$ 粒の核発生抑制効果を生ずる。

5. 結 言

3.3% 珪素鋼の一次再結晶集合組織におよぼす冷延前鋼中炭素の存在形態すなわち、固溶炭素、10~50 nm の極微細炭化物、100~300 nm の微細炭化物、粒界粗大炭化物の影響について研究した。その結果、極微細炭化物は、他の形態のものより (1) 冷延段階で転位のタングリングを早期に生じさせ、(2) 焼鈍段階で再結晶開始を早め、(3) $\{110\}\langle 001\rangle$ の強い再結晶集合組織を形成する、ことを見出した。

これらの現象をもたらした極微細炭化物の役割りは、

(1) 冷延段階での転位堆積を生ずる障害物として適当な寸法であり、密に分散することによつて、転位堆積—格子回転—変形帯形成の頻度を高めること、(2) 格子欠陥導入による平衡炭素溶解度増加に伴い冷延後段で、または、加熱中再結晶に先立つて解離固溶すること、(3) それにより、焼鈍段階で $\{110\}\langle 001\rangle$ 粒の優先核発生と優先成長を抑制しないこと、にあると考察した。

文 献

- 1) 的場伊三夫, 今中拓一, 松村 治, 後藤公道, 市田敏郎, 菅 孝宏, 小林 繁, 福田文二郎, 平田二郎: 川崎製鉄技報, 7 (1975), p. 175
- 2) 野村伸吾, 柚島登明, 福塚淑郎: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 3092
- 3) 阿部秀夫, 高木甲子雄: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1123
- 4) 松藤和雄, 下村隆良, 小林英男: 日本金属学会講演概要 (1971・10月), p. 105
- 5) R. H. GOODENOW and F. J. HELD: Metall. Trans., 1 (1970), p. 507
- 6) 秋末 治, 高階喜久男: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 1124
- 7) 寺崎富久長, 高橋政司, 金子輝雄: 住友金属, 24 (1972), p. 230
- 8) 日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会: 第6回再結晶部会 (1972年12月) (株)神戸製鋼所 (私信)
- 9) W. C. LESLIE, R. L. RICKETT, C. P. STROBLE and G. KONOVAL: Trans. ASM, 53 (1961), p. 715
- 10) 阿部秀夫, 高木甲子雄: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1219
- 11) 古林英一: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 734
- 12) 小久保一郎, 須藤正俊, 亀野克己, 橋本俊一, 塚谷一郎, 岩井隆房: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 469
- 13) J. J. LAVIGNE, T. SUZUKI and H. ABE: Proc. 6th Intern. Conf. Textures of Materials (1981), p. 749 [ISIJ]
- 14) 荒木健治, 渡辺 馨, 中岡一秀: 日本金属学会講演概要 (1971・10月), p. 107
- 15) 松本文夫, 黒木克郎, 高嶋邦秀: 日本金属学会講演概要 (1977・10月), p. 339
- 16) 谷野 満, 松尾宗次, 進藤卓嗣, 酒井知彦, 松本文夫: 鉄と鋼, 67 (1981), S 579
- 17) M. BARTEI, A. B. PONTI and R. R. BITTI: Scripta Met., 14 (1980), p. 479
- 18) 清水 洋, 小林邦彦, 小野 寛, 鶴岡一夫: 鉄と鋼, 54 (1968), S 587
- 19) 日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会: 第1回再結晶部会 (1970年7月) 新日本製鉄(株) (私信)
- 20) 松尾宗次, 谷野 満, 進藤卓嗣, 酒井和彦, 速水哲博: 鉄と鋼, 67 (1981), S 578
- 21) H. ABE, T. SUZUKI and J. J. LAVIGNE: Trans. ISIJ, 21 (1981), p. 332