

© 1989 ISIJ

/////////  
論文  
/////////

# 0.5% Si 鋼板の結晶粒成長および集合組織に およぼす Mn と S の影響

屋 鋪 裕 義\*・金子 輝 雄\*<sup>2</sup>

## Effects of Mn and S on the Grain Growth and Texture in Cold Rolled 0.5% Si Steel

Hiroyoshi YASHIKI and Teruo KANEKO

### Synopsis :

The effects of manganese and sulphur on the grain growth and texture development during isochronal annealing have been investigated for cold rolled 0.5% Si steel. Although both manganese and sulphur affect the grain growth, its dependency on Mn content is influenced by the S level. In steels containing 0.004% to 0.017% S, an increase in Mn content leads to marked grain growth through coarsening of manganese sulphide particles. In ultra-low S steels containing less than 0.001% S, however, the grain growth is inhibited by fine precipitates of manganese silicon nitride ( $\text{MnSiN}_2$ ). On the other hand, the texture development during grain growth depends only on Mn content, a higher Mn content results in an increase in  $\{222\}$  texture component and a decrease in  $\{110\}$  texture component. This fact is considered to be related to the change in solute N content being counter-balanced with  $\text{MnSiN}_2$  precipitation.

**Key words :** grain growth ; texture ; silicon steel ; recrystallization ; precipitation ; cold rolled product.

## 1. 緒 言

冷延鋼板の再結晶が微細な第二相粒子の影響を受けることはよく知られており、特に Al キルド鋼における AlN の効果は、特異なパンケーキ状再結晶粒の成因として古くから研究されている<sup>1)</sup>。焼鈍中の AlN の析出挙動は、深絞り性に適した集合組織の形成要因として実用的にも重要であり<sup>2)</sup>、最近では他の溶質原子間の相互作用も含めて詳細な検討がなされるようになってきた<sup>3)</sup>。

一方、リムド鋼においては冷延前に存在する MnS が結晶粒成長性を通じて集合組織に影響を与えることが知られている<sup>4)</sup>。連続鋳造法が主流を占めるようになったため、リムド鋼に関しては Al キルド鋼ほど調べられていないが、MnS が再結晶の重要因子であることには変わりない<sup>5,6)</sup>。近年、製鋼技術の進歩により極低 S 鋼が商業ベースで生産されるようになり、MnS の影響についても見直しが必要と考えられる。また Al を含まない Si 添加鋼では、マンガンシリコン窒化物 (Manganese silicon nitride,  $\text{MnSiN}_2$ ) が生成し、クリープ<sup>7)</sup>や歪み

時効<sup>8)</sup>に影響を与えるとの報告があるが、再結晶に対する効果や MnS との関連についての知見は得られていない。

本報では、AlN や酸素レベルの影響を避けるため 0.5% Si 添加鋼をベースとして、Mn と S 含有量を変え、再結晶挙動におよぼす Mn 系析出物の影響を調査した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試鋼はいずれも 50 kg の真空高周波炉で溶製したもので、化学組成を Table 1 に示す。基本組成は Si を 0.5% 添加した極低 C 鋼で、Al は添加せず O は極力低減した。S 量は 0.0003% (A-1~4)、0.004% (B-1~4)、0.017% (C-1~4) の 3 水準で、それぞれ Mn 量を 1% 未満の範囲で変化させた。なお、P は硬度の調節のため添加したものである。鋼塊は 30 mm 厚まで熱間鍛造した。

熱延以降の工程を Fig. 1 に示す。熱延は 1250°C で 1h 加熱し、4 パスの圧延で仕上げ温度 850°C にて 3

昭和 62 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 3 月 14 日受付 (Received Mar. 14, 1988)

\* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

\*<sup>2</sup> 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

mm 厚に仕上げた。タンデムミルの巻取りを模擬するため圧延後 500°C まで空冷し、500°C の炉中に投入 1h 保持した後、室温まで 20°C/h で徐冷した。熱延板の両面を機械研削して 2.3mm 厚に仕上げた後、乾燥 Ar 雰囲気中で 800°C で 1h の焼鈍を行った。この焼鈍は熱延板組織の均一化と Si 系窒化物の析出を目的としており、焼鈍後は平均結晶粒径が 50~70 $\mu\text{m}$  の等軸フェライト組織が得られた。熱延板の結晶粒径は、冷延-焼鈍後の再結晶集合組織に影響することが知られているが<sup>9)</sup>、本研究の熱延板結晶粒径は比較的狭い範囲に入っており大きな影響はないと考えられる。焼鈍後の熱延板は 78% の圧下率で 0.5mm 厚まで冷延した。

冷延板は 600~900°C の範囲で 50°C 間隔各 1min の等時焼鈍を行い、室温まで空冷した後、以下の各種試験に供した。焼鈍は BaCl<sub>2</sub>, KCl, NaCl を混合した塩浴中で行った。なお高 Mn 材では A<sub>c1</sub> 変態点が 900°C 前後になるため、焼鈍温度は 900°C 以下にした。

## 2.2 試験項目

最終焼鈍材について、フェライト結晶粒径と X 線積分強度の測定を行った。結晶粒径は試験片の圧延方向に平行な断面について、倍率 100 倍の光学顕微鏡観察により、比較法で求めた。X 線積分強度は、Mo-K $\alpha$  線を使用し表面より 0.125mm (1/4 板厚) の位置で {110},

Table 1. Chemical composition of test materials (mass %).

Steel	C	Si	Mn	P	S	sol. Al	N	O
A-1	0.0025	0.50	0.05	0.063	0.0003	<0.001	0.0032	0.004
A-2	0.0013	0.50	0.10	0.065	0.0003	0.001	0.0033	0.004
A-3	0.0015	0.50	0.30	0.066	0.0003	0.001	0.0037	0.003
A-4	0.0014	0.50	0.94	0.068	0.0005	0.001	0.0039	0.003
B-1	0.0045	0.52	0.07	0.073	0.0044	0.001	0.0026	0.003
B-2	0.0043	0.49	0.11	0.059	0.0044	0.001	0.0025	0.003
B-3	0.0010	0.50	0.29	0.064	0.0044	<0.001	0.0041	0.005
B-4	0.0044	0.50	0.86	0.068	0.0047	0.001	0.0029	0.003
C-1	0.0046	0.51	0.07	0.066	0.016	0.001	0.0028	0.003
C-2	0.0048	0.51	0.11	0.065	0.017	0.001	0.0027	0.003
C-3	0.0022	0.51	0.30	0.066	0.017	0.001	0.0027	0.004
C-4	0.0020	0.50	0.97	0.066	0.017	<0.001	0.0030	0.004

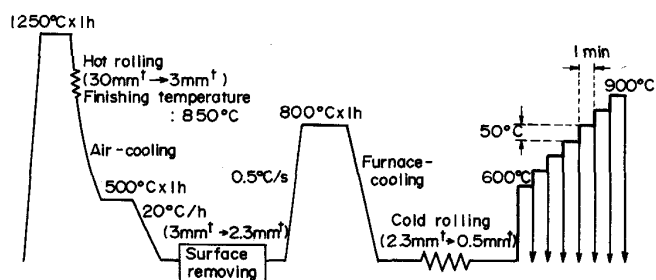


Fig. 1. Processing for test materials.

{200}, {211}, {222} の 4 面について測定し、ランダム試料強度との比を求めた。最終焼鈍材および熱延板焼鈍材の一部については、電子顕微鏡でブランクレプリカ法により析出物の観察を行った。また、熱延板焼鈍の前後における窒化物量の変化を、ブロムエステル法で定量分析した。

## 3. 実験結果

### 3.1 結晶粒成長におよぼす Mn と S の影響

Fig. 2 に光学顕微鏡組織観察から求めた再結晶率の等時焼鈍過程における変化の一例を示す。再結晶の進行は Mn 含有量が高いと若干遅くなる傾向にあるが、S 量の影響は認められないことから Mn の固溶効果によるものと考えられる<sup>10)</sup>。いずれにしても再結晶の進行に対する Mn と S の影響は本実験の範囲では小さく、650~700°C の焼鈍温度範囲ですべての試験片は再結晶が完了する。

再結晶後のフェライト粒径と焼鈍温度の関係を Fig. 3 に示す。再結晶がほぼ完了する 650°C における結晶粒

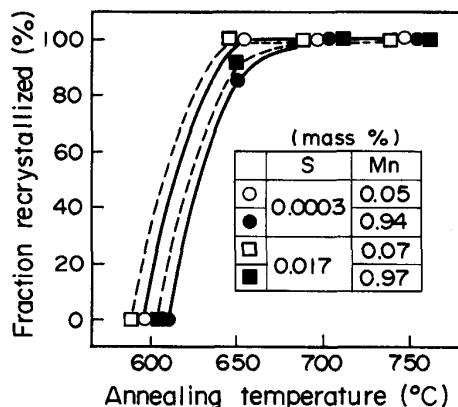


Fig. 2. Influence of Mn and S on recrystallization process during isochronal annealing.

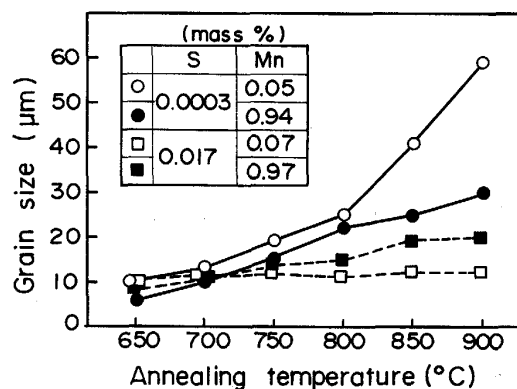


Fig. 3. Change in grain size during isochronal annealing.

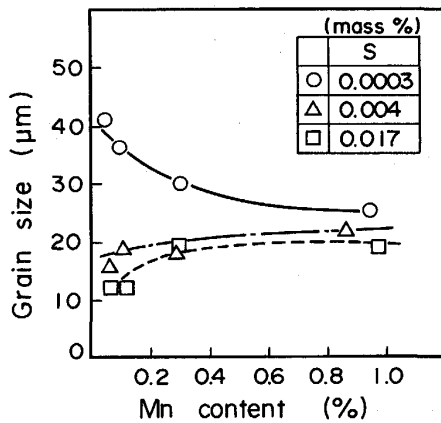


Fig. 4. Effect of Mn and S contents on the grain size after 850°C annealing.

径は鋼組成によらずほぼ同一であるが、焼鈍温度を上げていった場合の粒成長性は、MnとS量により大きく変化する。Sの影響に関しては全般に低Sほど粒成長性は良好となり、同一焼鈍温度で比較しても低Sの方が粗大な結晶粒が得られる。この傾向はS量の低下によりMnSの析出量が減少するため、析出物の体積分率が小さいほど結晶粒径が粗大化するというZENER理論<sup>11)12)</sup>で定性的に理解される。一方、Mnの影響はSレベルによつて異なつた挙動を示す。すなわち、比較的S量が高い場合には高Mnの方が粒成長性が良い。これはリムド鋼でも従来認められている傾向で<sup>13)</sup>、後でも述べるが高Mn材ほど熱延中に析出する微細MnSの粒子数が減少するため、析出物が粗大化するほど結晶粒径が粗大化するというZENER理論<sup>11)12)</sup>でやはり定性的に理解できる。ところがS量が極端に低くなると逆に低Mnの方が粒成長性が良くなる傾向にあり、MnSの析出だけを考えると理解しがたい現象である。

Fig. 4は、鋼組成による差が顕著となる850°Cにおける結晶粒径をMn量との関係で整理したものである。SレベルによつてMnの影響が逆転する様子が明らかである。このような現象は極低S化するとき初めて明らかになつたもので、逆転の起こる限界S量については、本実験だけでは確定できないが約0.0010%前後と考えられる。

### 3.2 集合組織におよぼすMnとSの影響

等時焼鈍過程における主要方位のX線積分強度比の変化を、Fig. 5に示す。再結晶に伴う集合組織変化は、おおむねリムド鋼と同じである<sup>14)</sup>。すなわち{222}面強度は再結晶するといつたん減少し、その後粒成長により増加に転ずる。{110}面強度は逆に再結晶により増加した後、粒成長に伴つて減少する傾向にある。{200}と

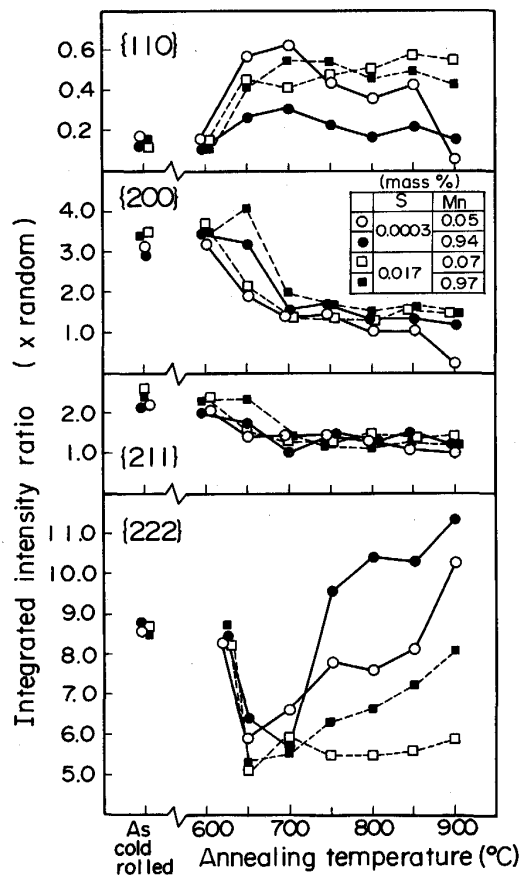


Fig. 5. Influence of Mn and S contents on texture development during isochronal annealing.

{211}はいずれも再結晶によりランダム強度近くまで減少し、以後も粒成長によりわずかではあるが更に減少する。

集合組織に対する鋼組成の影響は、粒成長の段階で顕著に現れ、冷延後および再結晶完了直後では大きな差は認められない。方位成分としては{222}と{110}の変化が特徴的である。基本的には結晶粒径との関係が強く、粒成長性の良い低S材の方が{222}方位が発達し、{110}方位が減少する傾向がある。ところが、Mnの影響に関しては必ずしも粒成長性だけでは集合組織の変化を説明できない。比較的S量が高い場合には、高Mn化により粒成長性が向上し、従来のリムド鋼で得られているように結晶粒径の大きなものほど{222}面強度が増加し、{110}面強度は低下する<sup>4)14)</sup>。これに対し、S量が0.0003%の極低S鋼になると、前述のごとく高Mn材の方が粒成長性が悪いにもかかわらず、集合組織は{222}面強度が高く、{110}面強度が低いという逆の相関を示す。

Fig. 6は{222}および{110}面強度と結晶粒径の相関を示す。全般的には結晶粒が粗大化するほど{222}

面強度が増加し、{110} 面強度が減少する傾向にあるが、同一結晶粒径でも低 S 材、特に極低 S 鋼で、高 Mn の方が {222} 面強度が高く、{110} 面強度が低い傾向にあ

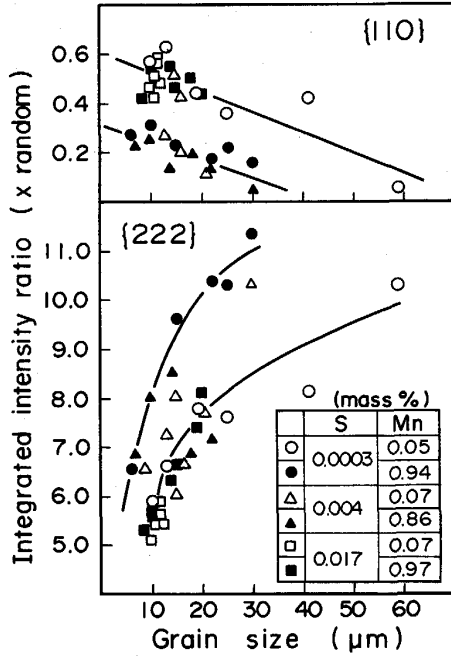


Fig. 6. Relationship between grain size and texture.

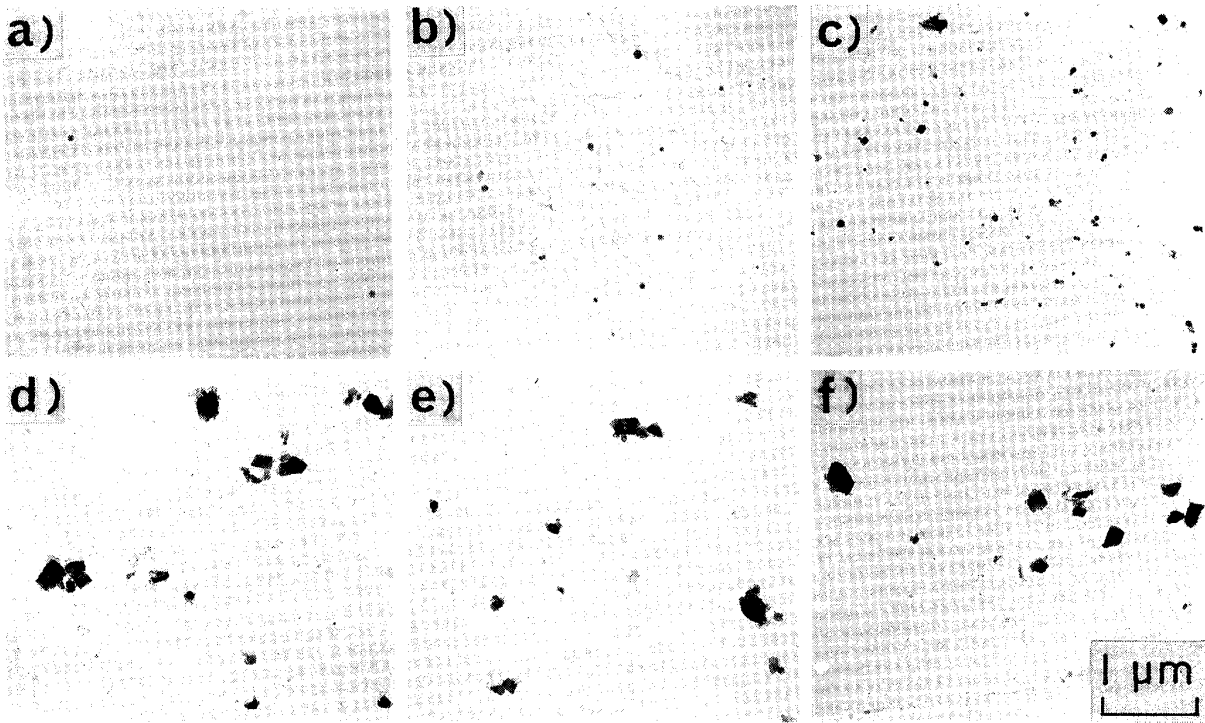
る。

3.3 冷延前に存在する析出物の観察

粒成長性に対する Mn と S の効果は、Mn 系析出物の種類と分布状態に支配される可能性が強く、また再結晶の進行が鋼組成の影響をあまり受けないことから、析出物としては冷延前に存在するものが重要と考えられる。

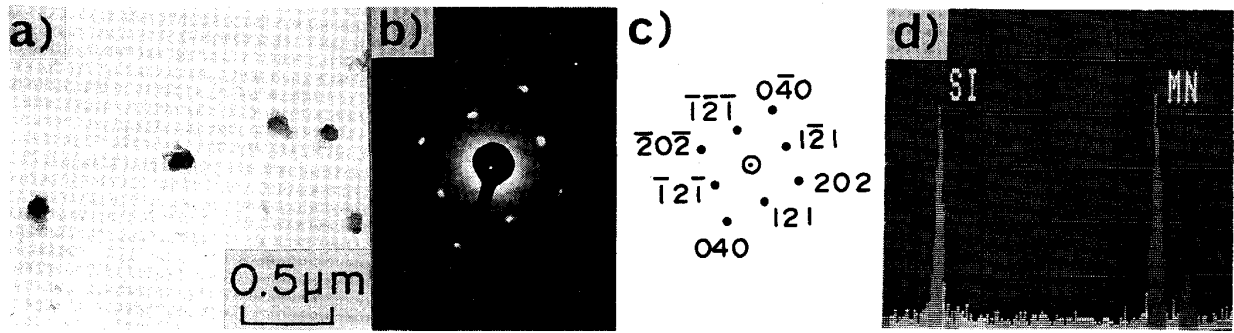
Photo. 1 は、熱延板を 800°C で焼鈍した後の析出物をブランクレプリカ法で観察した一例である。低 Mn 材の場合には、500 Å 以下の微細な析出物が観察され、S 量の増加に従って析出物の量が増える傾向が認められる。この析出物は電子線回折より α-MnS と同定できた。一方、高 Mn 材では微細な MnS が減少し、1000~3000 Å と大型で角ばつた不定形の析出物が観察され、その量は S レベルには依存しない。この析出物は Photo. 2 に示すように、斜方晶系結晶構造の MnSiN<sub>2</sub> と同定できた。なお、高 Mn 材では高 S 化しても微細な MnS の量は低 Mn 材ほど多くない。これは前にも述べたとおり、Mn 量が高いと熱延加熱時の固溶 S が減少するため、熱延過程での微細 MnS の析出が減少したためと考えられる<sup>13)</sup>。

Fig. 7 は、熱延板焼鈍前後の窒化物をブロムエステル法で定量分析した結果である。縦軸は窒化物として分析された N 量の、全 N 量に対する比で示した。先に述べた



a) Steel A-1    b) Steel B-1    c) Steel C-1  
d) Steel A-4    e) Steel B-4    f) Steel C-4

Photo. 1. Observation of precipitates after hot-band annealing (Blank replica method).



a) Bright field image b) Diffraction pattern c) Crystal index d) Chemical analysis by EDX without N  
Photo. 2. Identification of  $\text{MnSiN}_2$  after hot-band annealing (Steel A-4).

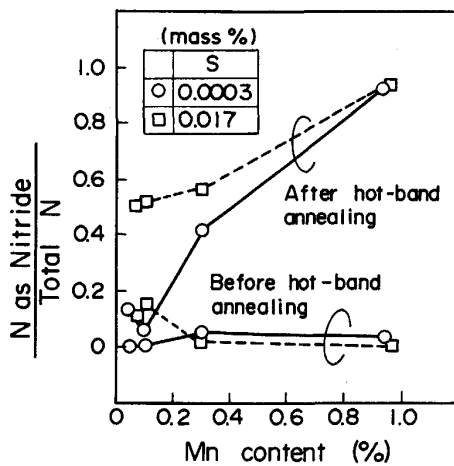


Fig. 7. Effect of Mn content on nitride precipitation in hot-band.

析出物同定結果および組成からみて、窒化物は  $\text{MnSiN}_2$  と考えられる。焼鈍前には窒化物はほとんど認められず、窒化物の析出は熱延板焼鈍中に生じたものとみて差し支えない。焼鈍後の窒化物は、Mn 量が増加するほど増える傾向にあり、電子顕微鏡観察結果と良く対応している。

#### 4. 考 察

##### 4.1 粒成長性におよぼす MnS と $\text{MnSiN}_2$ の影響

析出物と結晶粒成長性に関する ZENER 理論によれば、結晶粒界移動の抑止力  $F$  は、析出物の体積分率  $f$  に比例し析出粒子の平均半径  $r$  に反比例する<sup>11)12)</sup>。すなわち、 $F \propto f/r$  の関係にある。本実験の場合、析出物として MnS と  $\text{MnSiN}_2$  の 2 種類の影響を考える必要がある。

$\text{MnSiN}_2$  の影響は、S 量にかかわらず Mn 量が増えるほど大きくなる。これは  $\text{MnSiN}_2$  の析出が高 Mn 材ほど多く、特に高 Mn 領域では S 量には依存しないとい

う観察結果、および析出物の組成からみて妥当な仮定であろう。また  $\text{MnSiN}_2$  粒子の粒成長抑止力は、本来 MnS に比べ弱いと考えられる。これは、 $\text{MnSiN}_2$  の粒子半径が MnS よりも大きいこと、高温焼鈍時に溶解しやすいことによる。 $\text{MnSiN}_2$  の溶解度については後で述べる。

一方、MnS の影響は Mn 量と S 量に依存する。S 量が多いと MnS の体積分率は増加し、粒成長を阻害する。Mn に関しては、比較的 S 量の高い通常鋼の場合には、高 Mn の方が MnS が粗大化し粒成長抑止力は弱まる。これは、先に述べたとおり Mn 量の増加が熱延加熱時の固溶 S 量を減少し、熱延中の微細な MnS の析出が減るため、結果的に MnS が粗大化したことによると考えられる<sup>13)</sup>。ところが S 量が 0.0010% 以下の極低 S 鋼になると、TURKDOGAN ら<sup>14)</sup> の溶解度積によれば、1250°C の加熱では Mn 量によらずすべての S は固溶する。従って極低 S 鋼では、MnS の析出状態は Mn 量に依存しないことになり、その効果も当然高 S 鋼より小さいものとなる。

以上に述べた MnS と  $\text{MnSiN}_2$  の効果を考慮して、結晶粒成長性におよぼす Mn と S の影響を模式的に示したものが Fig. 8 である。極低 S 鋼では MnS の効果は Mn 量に依存せず、しかもかなり小さい。このため  $\text{MnSiN}_2$  の影響が相対的に顕著に表れるようになり、Mn 量が増えるほどその効果が大きくなり、結晶粒成長性が劣化すると考えられる。一方 S の高い通常鋼の場合には、 $\text{MnSiN}_2$  に比べ MnS の影響が圧倒的に大きく、粒成長性は MnS の挙動で一義的に決定される。このため極低 S 鋼とは逆に、高 Mn 化するほど MnS が粗大化し粒成長抑止力が弱まるため、結晶粒が粗大化しやすいと考えられる。

Fig. 9 は、MORTIMER ら<sup>16)</sup> が求めたフェライト中での

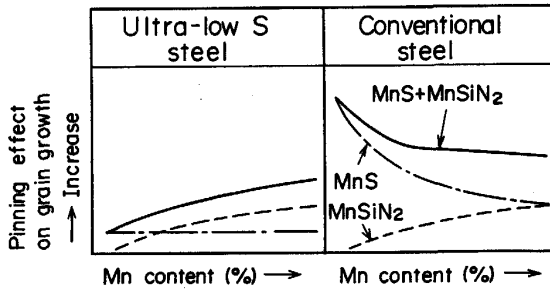


Fig. 8. Schematic representation of the pinning effects of MnS and MnSiN<sub>2</sub> on grain growth.

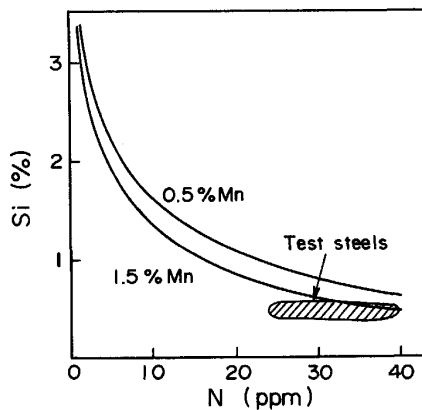


Fig. 9. Solubility of MnSiN<sub>2</sub> at 800°C after MORTIMER *et al.*<sup>16)</sup>.

MnSiN<sub>2</sub> の溶解度積による、Mn が 0.5% と 1.5% の場合の 800°C における溶解度曲線である。MnSiN<sub>2</sub> は MnS に比べ固溶しやすく、本供試鋼の場合では 800°C 以上で平衡状態では完全に固溶することになる。しかし等時焼鈍過程では積分拡散距離が十分でないこともあつて、800°C でも未固溶の MnSiN<sub>2</sub> が残っている。これには P が溶解度積を低めている可能性もあり、今後の検討課題である。

#### 4.2 集合組織形成におよぼす MnSiN<sub>2</sub> の効果

集合組織に対する Mn と S の影響は粒成長過程で顕著にあらわれ、基本的には粒成長性の良い低 S 材ほど {222} 方位が高く、{110} 方位が低い集合組織が形成される。しかし Mn の影響に関しては、S 量に関係なく高 Mn 材の方が {222} 方位が高く {110} 方位が低い傾向にあり、特に極低 S 鋼の場合には結晶粒成長とは必ずしも対応しない。

岡本<sup>17)</sup> は固溶 N が増えると Mn と N の相互作用が大きくなり、再結晶時に {110} 方位が発達し、{222} 方位が抑制されることを報告している。また潮田ら<sup>18)</sup> は、300~400°C の温間圧延の場合、固溶 N が多いと変形帯

の形成が助長される結果、同様な再結晶集合組織が形成されるとしている。

これらの知見からみて、本実験における Mn の影響は、固溶 N の効果として考えることができる。すなわち、高 Mn 化すると S 量によらず MnSiN<sub>2</sub> の析出量が増え、固溶 N 量は減少する。この結果、高 Mn 材の方が {222} 方位が発達し、{110} 方位が抑制されたと考えられる。従つて、極低 S 鋼の場合には高 Mn 化すると粒成長性が低下するにもかかわらず、固溶 N の効果が減少しその影響が大きいため、{222} 方位が発達し {110} 方位が抑制される。また比較的 S 量の高い通常鋼では、高 Mn 化は粒成長性の改善と固溶 N の減少の両方の効果により集合組織の形成に影響を与えたといえる。

なお、Fig. 7 に示すように低 Mn 領域において、極低 S 材は高 S 材より固溶 N が多い。しかし、Fig. 5 に示すように低 Mn 領域では、650~700°C の再結晶完了時点で、極低 S 材の方が高 S 材よりも {222} 方位が高くなっている。この原因は、極低 S 材の C 量が高 S 材に比べ少ないためと考えられる。つまり、固溶 C は Mn との相互作用により、再結晶時の {222} 方位形成を抑制するといわれている<sup>19)</sup>。低 Mn 領域の極低 S 材は、再結晶時の固溶 C 量が高 S 材よりも少ないはずであり、固溶 N の効果にもかかわらず {222} 方位が高くなったと思われる。

本研究材には、硬度調整のために P が添加されている。Si を含まない冷延鋼板に関しては、再結晶集合組織におよぼす P の影響について、いくつかの研究が行われている<sup>20)21)</sup>。松藤ら<sup>20)</sup> は、C 量が 0.01% 以下の極低炭素鋼の場合、P 量が多くなると {200} 方位が発達し、{222} 方位は抑制されることを報告している。しかし、Si が添加された本研究材における P 添加の影響に関しては、今後の検討課題である。

## 5. 結 論

AIN や炭化物、酸化物の影響を避けるため、0.5% Si 添加の極低 C 鋼を用いて、再結晶時の粒成長性と集合組織形成におよぼす Mn と S の影響を調査した結果、次の知見を得た。

(1) 結晶粒成長性は、MnS と MnSiN<sub>2</sub> の析出挙動で支配される。比較的 S の高い場合には、MnS の影響が圧倒的に大きく、高 Mn 化すると MnS が粗大化して粒成長性は改善される。これに対して、S が 0.001% 以下の極低 S 鋼になると、MnSiN<sub>2</sub> の影響が相対的に大きくなるため高 Mn 化すると、MnSiN<sub>2</sub> の析出量が増加して、逆に粒成長性は阻害される。

(2) 集合組織の形成は、粒成長性と固溶N量に支配される。基本的には粒成長性の良い低S材の方が {222} 方位が発達し、{110} 方位は抑制されるが、Mn は  $MnSiN_2$  を形成して固溶Nを減少させ集合組織形成に影響を与える。

終わりに、本研究の遂行に際し有益なご意見を賜った東京大学名誉教授阿部秀夫博士に厚くお礼申し上げます。

### 文 献

- 1) R. L. RICKETT, S. H. KALIN and J. T. MACKENZIE: Trans. Metall. Soc. AIME, **185** (1949), p. 242
- 2) R. S. BURNS and R. H. HEYER: Sheet Met. Industries, **35** (1958), p. 261
- 3) 大沢紘一, 鈴木輝雄, 松藤和雄, 栗原 極: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1728
- 4) 須藤正俊, 東 正則, 上村常夫: 鉄と鋼, **63** (1977), S 865
- 5) 戸田健三, 権藤 永, 武智 弘, 阿部光延, 上原規正, 小宮邦彦: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 2363
- 6) 小林英男, 下村隆良, 松藤和雄: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 1930
- 7) 三好栄次, 岡田隆保, 仲山 剛: 鉄と鋼, **53** (1967), p. 472
- 8) W. ROBERTS, P. GRIEVESON and K. H. JACK: J. Iron Steel Inst., **210** (1972), p. 931
- 9) 阿部光延, 小甲康二, 林 征夫, 速水哲博: 日本金属学会誌, **44** (1980), p. 84
- 10) H. HU and S. R. GOODMAN: Metall. Trans., **1** (1970), p. 3057
- 11) C. ZENER: Private communication to C. S. SMITH, Trans. AIME, **175** (1949), p. 15
- 12) T. GLADMAN: Proc. Roy. Soc., **A 294** (1966), p. 298
- 13) 高橋政司: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 501
- 14) 寺崎富久長, 高橋政司, 金子輝雄: 住友金属, **24** (1972), p. 230
- 15) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWIZ and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., **180** (1955), p. 349
- 16) B. MORTIMER and D. SVEDUNG: Scand. J. Metall., **4** (1975), p. 113
- 17) 岡本篤樹: 低炭素鋼研究委員会報告書 (日本鉄鋼協会編) (1987), p. 50
- 18) 潮田浩作, 阿部光延: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 96
- 19) 大沢紘一, 鈴木輝雄, 松藤和雄, 栗原 極: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1728
- 20) 松藤和雄, 下村隆良, 大沢紘一, 小野 賢, 酒匂雅隆: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1303
- 21) 稲垣裕輔, J. J. LAVIGNE: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 1938