

3mass%Si鋼の二次再結晶過程に及ぼすSn添加の影響

中島 正三郎*・高嶋 邦秀*²・原勢 二郎*²

Effect of Tin Addition on Process of Secondary Recrystallization of Fe-3%Si

Shozaburo NAKASHIMA, Kunihide TAKASHIMA and Jiro HARASE

Synopsis : In order to clarify the effect of tin addition on the secondary recrystallization of Fe-3%Si, the behavior of grain growth during secondary recrystallizing annealing was investigated by SEM-ECC-ECP method. Tin addition accelerates remarkably (110) [001]-oriented secondary recrystallization. Tin is confirmed to segregate on the grain boundary of the tin-added specimen. The (110) [001] grain is approximately in the $\Sigma 9$ coincidence orientation in relation to the {111} <112> grain, close to which the main orientation is located in primary matrix of the specimen. It is considered that the relative migration rate of $\Sigma 9$ coincidence boundaries comparing with other ones is increased through the tin segregation.

Key words : silicon steel ; secondary recrystallization ; tin addition ; coincidence orientation ; Goss texture.

1. 緒言

一方向性電磁鋼板は、主としてトランスの鉄芯材料として用いられ、磁化特性が優れていること、鉄損が低いことが重要である。鉄損低減の方策として、Si含有量の増加と製品板厚の薄手化が考えられるが、これらの方策は、一回冷延法一方向性電磁鋼板の場合、二次再結晶を困難にする。筆者らは、種々検討の結果、Sn添加によりSi増加材¹⁾および薄手材²⁾の二次再結晶を可能とし、鉄損の大幅な低減を成功させた。また、インヒビターを含まない場合およびインヒビターとしてMnSまたはAlNを含む場合について、一次再結晶³⁾および析出分散相⁴⁾に及ぼすSn添加の影響を明らかにした。今回は、MnSおよびAlNを共に含有するSn添加材と無添加材について、二次再結晶過程を詳細に観察し、Sn添加による二次再結晶安定化のメカニズムを解明すべく実験した。

2. 実験方法

真空溶解によりC : 0.08, Si : 3.2, Mn : 0.07, S : 0.028, sol. Al : 0.026, N : 0.009mass%を含有する鋼を得、(A) Sn無添加 (Sn : 0.001mass%以下 ; 試料A), (B) Sn添加 (Sn : 0.14mass% ; 試料B)の二種類の成分のインゴットに分注し、Table 1に示す実験条件で処理した。

一次再結晶焼鈍後の試料について、以下の調査を行った。板厚の1/6の板面に平行な面 (Z面) における結晶粒の粒径

Table 1. Experimental procedures.

(1) Melting	: 300kg vacuum furnace → 50kg ingots.
(2) Slab making	: 1250°C × 60min. → 40mm(t).
(3) Hot rolling	: <Heating> 1350°C × 90min. <Rolling> 40 → 2.3mm(t), by 6 passes, 1300 → 1100°C, in 20s. <Cooling> 1100 → 550°C in shower, in 5s. 550°C → RT in air.
(4) Hot-band annealing	: 1120°C × 120s, → air cool to 900°C, → 100°C water quenching.
(5) Cold rolling	: 2.3 → 0.30mm(t). Aging ; 250°C × 10min × 5times (after reduced equivalently in ratio).
(6) Primary recrystallization annealing	: 75vol% H ₂ + 25vol% N ₂ , dew point 63°C. 850°C × 210s.
(7) Separator coating	: 95mass% MgO + 5mass% TiO ₂ .
(8) Secondary recrystallization annealing	: Atmosphere ; Ar Heating ratio ; 30°C/h. Extraction Temperature ; 900, 925, 950, 975, 1000, 1025, 1050, 1100°C

分布を画像解析法により調査した。この場合、結晶粒の断面を等面積の円として粒径を求めた。真空中で破断させた試料のへき開面および粒界面の元素をAESで分析し、偏析状況を調査した。

一次再結晶焼鈍後および二次再結晶焼鈍昇温過程の試料について、次の調査を行った。板面に垂直で圧延方向に平行な面 (L断面) のマイクロ組織を光学顕微鏡で観察した。板厚の1/6のZ面を化学研磨し、軽度のナイタルエッチングを行い、まず肉眼で結晶粒を観察し、次いで走査電子顕微鏡 (SEM) で結晶粒のelectron channelling contrast (ECC)⁵⁾像を観察し、electron channelling pattern (ECP)⁶⁾から結

平成5年5月6日受付 平成5年11月12日受理 (Received on May 6, 1993 ; Accepted on Nov. 12, 1993)

* 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 (現:九州共立大学工学部) (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., now Faculty of Engineering, Kyushu Kyoritsu University, 1-8 Ziyugaoka Yahatanishi-ku Kitakyushu 807)

* 2 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

晶方位を測定した。調査領域としては、板幅方向に10mm、圧延方向に10mmの領域を2mm間隔のけ書き線で区切り、肉眼で注意深く観察し、確認できた結晶粒（以下、本文中では“巨大粒”，図中では“visible grain to the naked eye”または“huge grain”と記す）の発生位置を記録した。巨大粒について、ECC像で再度観察し、ECPにより結晶方位を測定した。次いで、巨大粒を含まない領域に板幅方向4区画、圧延方向2区画の合計8区画を選び、各区画内の板幅方向900 μ m、圧延方向700 μ mの領域（後述の結晶粒径測定結果によれば、約6000個の結晶粒が存在する）1箇所を100倍のECC像で観察し、目視により上記領域内で最も大きい粒を3~4個（以下、本文中では“粗大粒”，図中では“invisible grain to the naked eye”または“large grain”と記す）を選び、これらの粗大粒の結晶方位をECPで測定した。また、結晶方位を測定した結晶粒についてはECC像より粒径を測定した。この場合、長径、短径の平均値を粒径とした。板厚の1/6のZ面における析出分散相をレプリカ法による透過電子顕微鏡で観察した。

二次再結晶焼鈍昇温過程の試料について、表面の酸化層を除去し、板面に平行な面のマクロ組織を観察した。

二次再結晶後の試料について、線分法による結晶粒径の測定およびラウエ法による結晶方位の測定を行った。

3. 実験結果

3.1 一次再結晶焼鈍後の試料の調査結果

3.1.1 結晶粒の粒径分布

Fig. 1に、粒径分布を示す。粒径が平均粒径の2倍以上の大きな粒の発生率は2~3%である。Snの添加により、平

均粒径は減少するが、粒径分布の形はほとんど変わらない。3.1.2 偏析

Fig. 2に、Sn添加材のへき開面および粒界面における元素分析結果を示す。粒界面にSnの偏析が認められる。

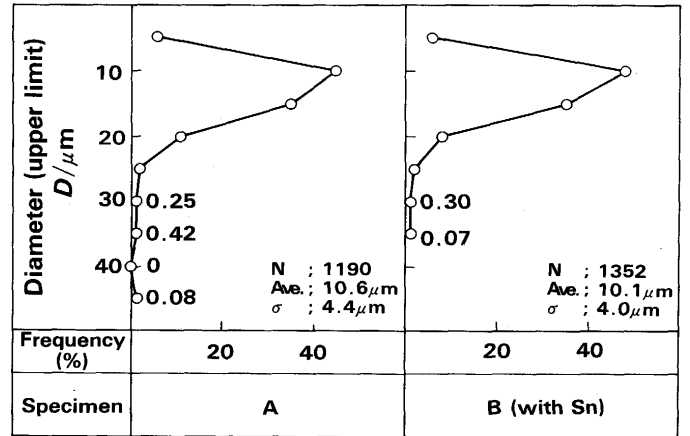


Fig. 1. Grain sizes after primary recrystallization annealing (1/6 \times t, image analysis).

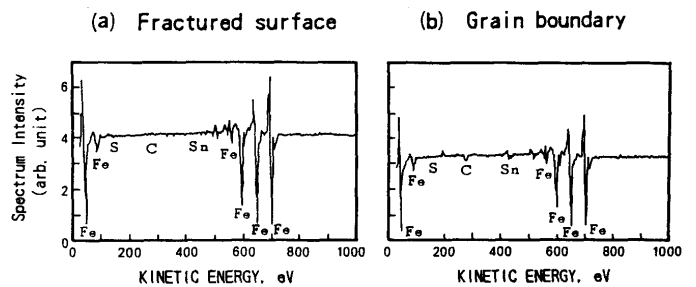


Fig. 2. Segregation of solute elements on grain boundary in specimen B before secondary recrystallization annealing.

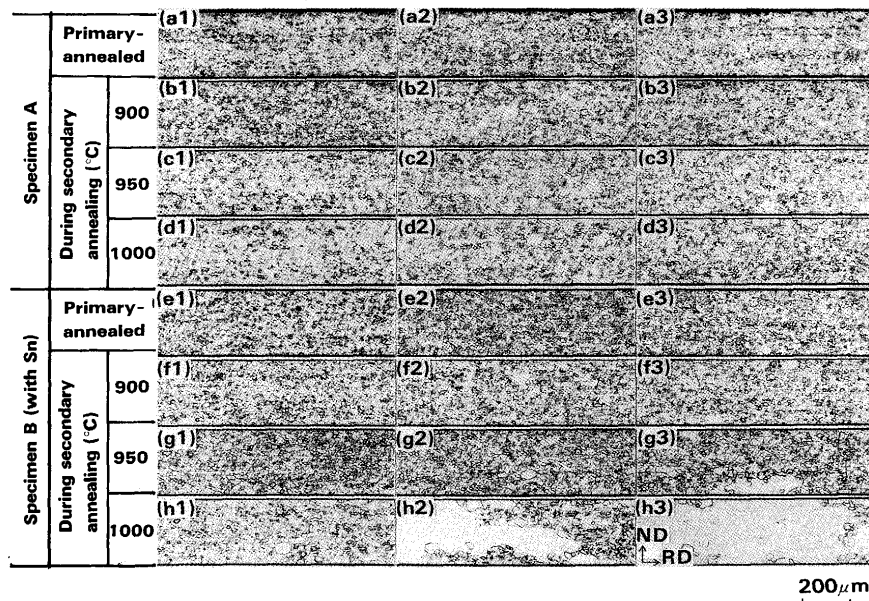


Fig. 3. Microstructures after primary recrystallization annealing and during secondary recrystallization annealing.

3・2 一次再結晶焼鈍後および二次再結晶焼鈍昇温過程の試料の調査結果

3・2・1 ミクロ組織

Fig. 3に、ミクロ組織の代表例を示す。写真の添字(1~3)は試料内の場所の違いを示す。一次再結晶焼鈍後において、一部に粒径20~30 μm の大きな粒が認められる。このような大きな粒は板厚の1/4までの領域に多く存在するようである。二次再結晶焼鈍の昇温過程において、マトリックスの粒径変化は比較的小さく、一部の大きな粒の粒成長が顕著にみられる。1000 $^{\circ}\text{C}$ では、表面層の結晶粒が全般的に粗大化している。Sn添加により、一部の粒の粗大化が著しく促進される。

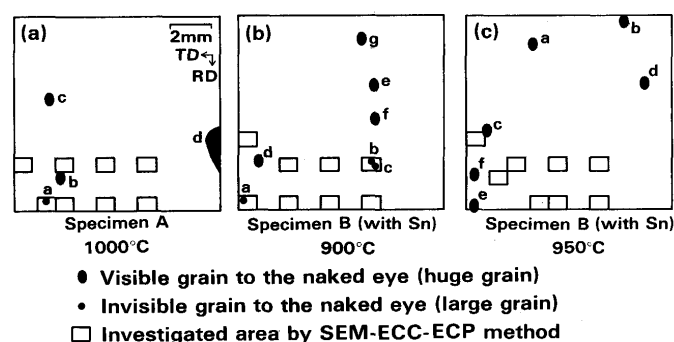


Fig. 4. Locations of visible grains and invisible near-Goss-oriented grains confirmed by SEM-ECC-ECP method (1/6 \times t).

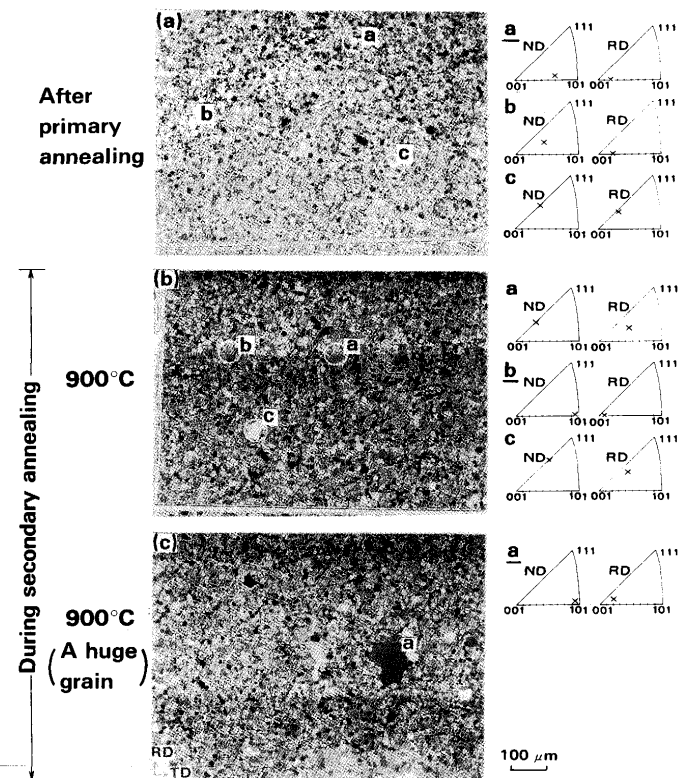


Fig. 5. Examples of large grains, a huge grain and their orientations in specimens B (with Sn) (1/6 \times t, SEM-ECC-ECP).

3・2・2 SEM-ECC-ECP法による調査結果

(1) 巨大粒の発生位置

Fig. 4に、肉眼で確認できた巨大粒の発生位置を示す。後述のSEM-ECC-ECP法により確認された粗大粒のなかで結晶方位がGoss方位に近い粒(以下、本文中では“Goss近傍方位の粗大粒”, 図中では“near-Goss large grain”と記す。Fig. 6-1000 $^{\circ}\text{C}$ -a, Fig. 7-900 $^{\circ}\text{C}$ -a~c)の存在位置も合わせて示した。Sn無添加材では、二次再結晶焼鈍昇温過程の1000 $^{\circ}\text{C}$ で初めて3個の巨大粒が確認される。Sn添加材では、二次再結晶焼鈍昇温過程の900 $^{\circ}\text{C}$ で既に4個の巨大粒が確認され、950 $^{\circ}\text{C}$ では6個に増加している。

(2) SEM-ECC-ECP法による調査例

Fig. 5に、Sn添加材についてのSEM-ECC-ECP法による調査例を示す。(a)と(b)は粗大粒を示しており、(c)は巨大粒を示している。粗大粒の中にGoss近傍方位の粒が認められる((a)-a, (b)-b等)。巨大粒はGoss近傍方位粒である。他の視野についてもほぼ同様であった。

(3) 粗大粒と巨大粒の結晶方位

Fig. 6とFig. 7に、それぞれ、Sn無添加材およびSn添加材についての各段階における粗大粒と巨大粒の結晶方位を示す。粗大粒については、ND軸に関するステレオ三角形において、{111}近傍にやや多く、{001}と{111}を結ぶ斜辺に近い位置にやや偏って分布する傾向が認められる。粗大粒の中にGoss近傍方位粒(図中にa, b, c等記入)が少数認められ、その発生率はSn無添加材で約3%, Sn添加材で

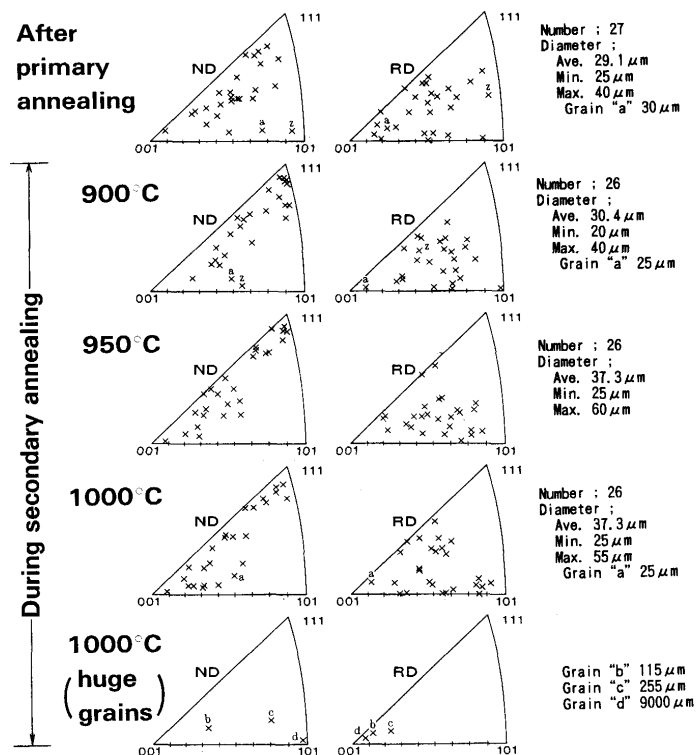


Fig. 6. Orientations and average diameters of large grains and huge grains in specimens A (1/6 \times t, SEM-ECC-ECP).

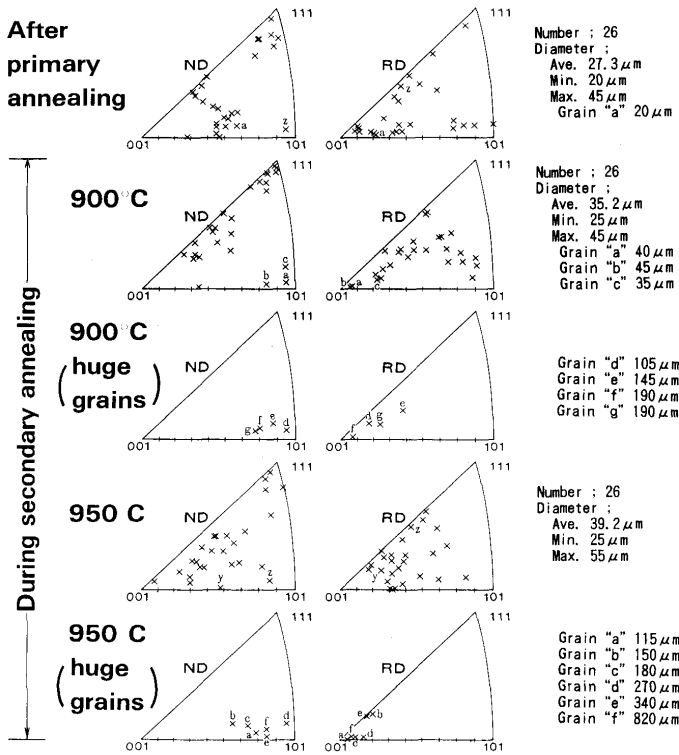


Fig. 7. Orientations and average diameters of large grains and huge grains in specimens B (with Sn) (1/6 x t, SEM-ECC-ECP).

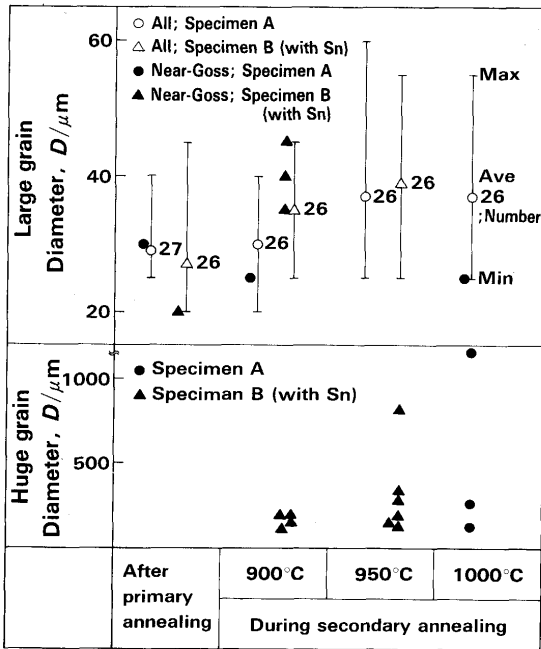


Fig. 8. Sizes of large grains and huge grains after primary recrystallization annealing and during secondary recrystallization annealing (1/6 x t, SEM-ECC-ECP).

約 5% である。巨大粒は大部分が Goss 近傍方位粒である。

(4) 粗大粒と巨大粒の粒径

Fig. 8 に、各段階における粗大粒、Goss 近傍方位の粗大粒および巨大粒の粒径を示す。

粗大粒の粒径はいずれも 20 μm 以上である。二次再結晶焼鈍昇温過程の温度の上昇に伴い粗大粒の平均粒径は増大する傾向を示す。Sn の添加により、粗大粒の平均粒径は一次再結晶焼鈍後で減少するが、二次再結晶焼鈍の昇温過程では逆に増大している。Goss 近傍方位の粗大粒とその他の方位の粗大粒とでは、粒径に差異は認められない。

巨大粒の粒径はいずれも 100 μm 以上である。二次再結晶焼鈍昇温過程の温度の上昇に伴い粒径の大きいものが増加する。

(5) Goss 近傍方位の粗大粒、巨大粒および二次再結晶粒の発生率

二次再結晶完了後の結晶粒（以下、本文では“二次再結晶粒”，図中では“secondary grain”と記す）の板幅方向と圧延方向の平均粒径は、それぞれ、Sn 無添加材で 7.5 mm と 10.0 mm であり、Sn 添加材で 4.0 mm と 4.6 mm であった。

二次再結晶過程を板厚の 1/6 の位置における Z 面上の二次元問題に単純化して考える。Sn 無添加材と Sn 添加材の一次再結晶粒を、それぞれ、一辺 10.6 μm と 10.1 μm の正方形とし、二次再結晶粒の形を長方形とし、表裏いずれか一方の表面下板厚の 1/6 の位置に存在する Goss 核が異常粒成長して二次再結晶粒になるものとする。

Fig. 9 に、一次再結晶のマトリックス粒に対する、Goss 近傍方位の粗大粒、巨大粒および二次再結晶粒の個数発生率を示す。平均個数発生率は Goss 近傍方位の粗大粒、巨大粒、二次再結晶粒の順に減少する。すなわち、Goss 近傍方位の粗大粒の 20% が巨大粒に成長し、巨大粒の 20~50% が

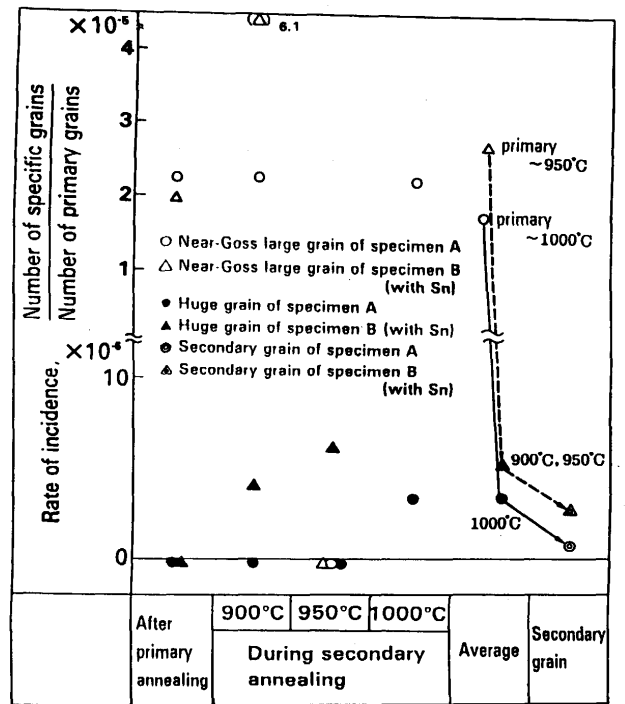


Fig. 9. Rates of incidence of near-Goss large grains, huge grains and secondary grains in each stage (1/6 x t, SEM-ECC-ECP).

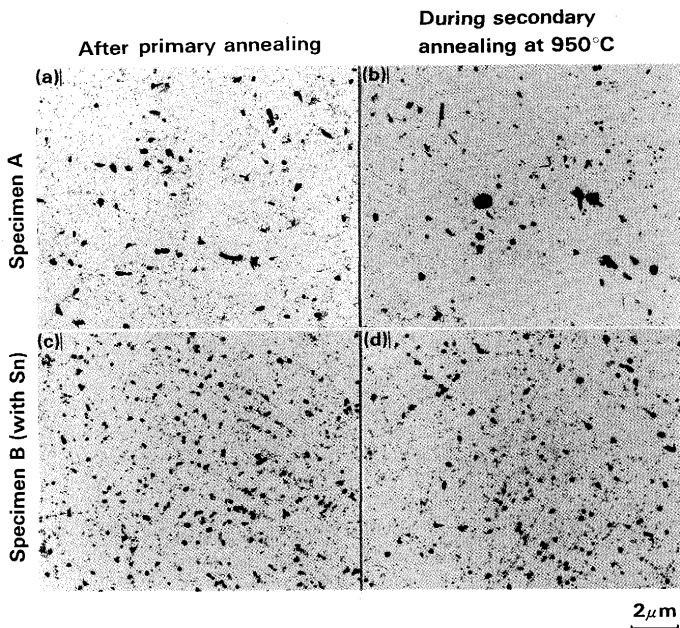


Fig. 10. Dispersions of precipitates after primary recrystallization annealing and during secondary recrystallization annealing ($1/6\times$).

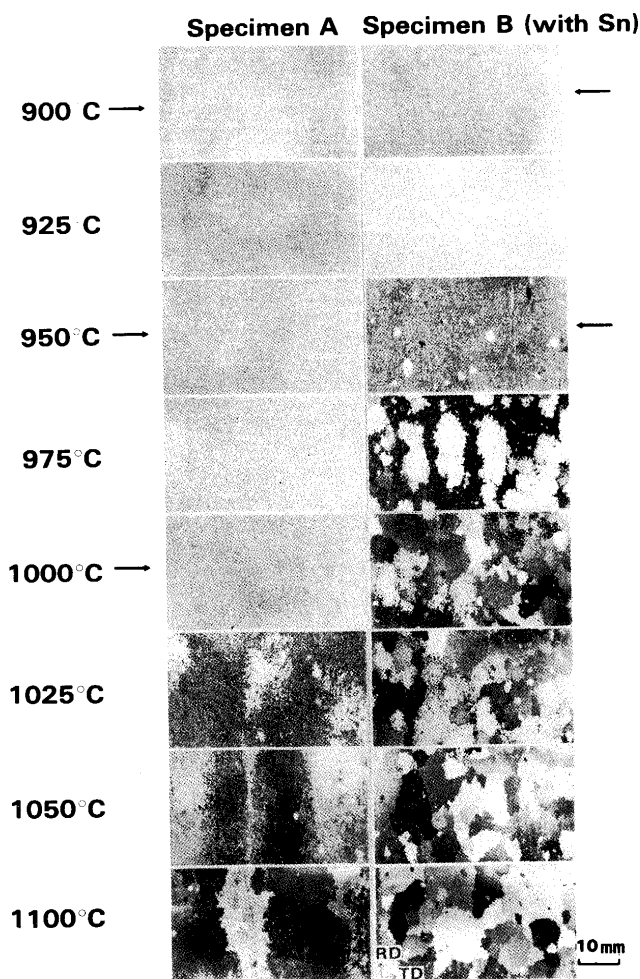


Fig. 11. Progress of secondary recrystallization observed on sheet plane.
→; SEM-ECC-ECP

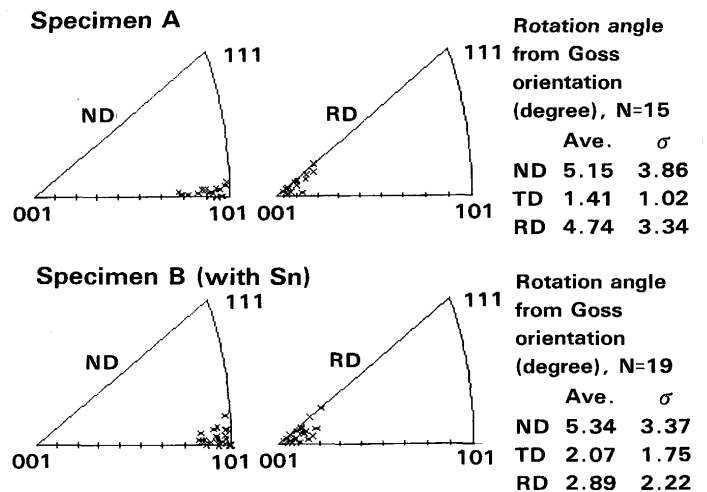


Fig. 12. Orientations of secondary grains (Laue method).

二次再結晶粒に成長するとみなせる。また、Sn添加により、Goss近傍方位の粗大粒、巨大粒および二次再結晶粒の発生率はいずれも増大する。

3・2・3 析出分散相

Fig.10に、析出分散相を示す。Sn添加により、析出物の分散が微細、均一化する。一次再結晶焼鈍後に比べ二次再結晶焼鈍昇温過程の950°Cでは、析出物が粗大化する傾向が認められるが、Snの添加により粗大化が顕著に抑制される。なお、析出物は、これまでの調査結果⁷⁾から、主としてMnS、AlNおよびMnSとAlNの複合析出物と考えられる。

3・3 二次再結晶焼鈍昇温過程の試料のマクロ組織

Fig.11に、マクロ組織を示す。二次再結晶組織が最初に認められる温度は、Sn無添加材では1025°Cであり、Sn添加材では950°Cである。二次再結晶組織が試料のほぼ全体に及ぶ温度は、Sn無添加材では1100°Cであり、Sn添加材では1000°Cである。すなわち、Sn添加は二次再結晶の開始と完了の温度をそれぞれ約75°Cと約100°C低下させる。

3・4 二次再結晶粒の結晶方位

Fig.12に、二次再結晶粒の結晶方位を示す。いずれもGoss方位かまたはGoss近傍方位である。Goss方位への集積度は、Sn添加材、無添加材とも、巨大粒より二次再結晶粒の方が大きい。Sn添加有無による集合組織の差異は小さい。

4. 考察

4・1 一次再結晶

Sn添加により、一次再結晶粒径の減少がみられたが、これは、筆者らのこれまでの調査結果^{3,4)}と符合する結果であった。

Dunn⁸⁾によれば、二次再結晶が起こるためには、粒径がマトリックスの平均粒径の2倍以上である大きい粒の存在が必要である。本実験材においては、このようなサイズの結

晶粒はマトリックス中に2~3%存在していると理解される。

一次再結晶焼鈍後および二次再結晶焼鈍昇温過程の試料につき、観察した粗大粒(約6000個の中から選んだサイズの大きな3~4個の粒)の粒径はすべて20 μ m以上であり、マトリックス粒の平均粒径の約2倍以上であった。すなわち、サイズの点からはこれらの粗大粒はいずれも二次再結晶の核となり得る⁸⁾。一方、Goss近傍方位の粗大粒の粒径は、他の粗大粒に比べ必ずしも大きくなかった。Goss近傍方位の粗大粒のみが、以後の焼鈍において、巨大粒を経てさらに巨大な二次再結晶粒へと成長するのは、Goss近傍方位の粗大粒はサイズ条件に加え方位関係においても粒成長に有利であるためと考えられる⁸⁾。すなわち、Goss方位はマトリックスの主方位である{111}<112>近傍方位⁹⁾と対応方位 $\Sigma 9$ ¹⁰⁾に近い関係にあるためであろう。

Goss近傍方位の粗大粒の大部分は、より粒径が大きく、よりGoss方位に近い粗大粒に食われるか、または互いの合体により、さらにGoss方位に近い巨大粒に成長して行き、巨大粒も同様にしてさらにGoss方位への先鋭度を高めつつ、二次再結晶粒に成長して行くものと考えられる。

一次再結晶焼鈍後と二次再結晶焼鈍の昇温過程におけるGoss近傍方位の粗大粒、巨大粒および二次再結晶粒の三者の方位を比較すると、Goss近傍方位の粗大粒→巨大粒→二次再結晶粒の順にGoss方位への集積度が高くなっている。これは、前述の粒成長に関する考え方に符合する現象と考えられる。

4・2 二次再結晶

Snの添加により、一部の結晶粒の粗大化開始温度と二次再結晶の開始温度および完了温度が低下する。これは、Sn添加により、二次再結晶焼鈍の初期の段階で一部の粒の成長を促進するという著者ら⁴⁾の報告に符合する現象である。また、Sn添加材の方が二次再結晶の核が多く^{1)~3)}、二次再結晶完了後の粒径が小さい。

AustとRutter¹¹⁾は、面心立方晶である高純度PbへのSn添加により、一般粒界に対する特殊粒界の相対的粒成長速度が増大すると報告している。この場合の特殊粒界は、Kronbergら¹²⁾の提案したコインシデンス境界の関係にある。このような粒界には、不純物元素が入りにくく、粒界の移動に対する不純物元素の引き留め効果が小さいためと考えられている¹³⁾。本実験結果は、体心立方晶に関するものであるが、

Snの粒界偏析により主方位と対応方位関係にある(110)[001]方位粒の相対的粒成長速度が著しく増大する点において、AustとRutterの実験結果に符合するものと考えられる。

酒井¹⁴⁾は、一回冷延法一方向性電磁鋼板について、析出分散相の粒成長抑止力が大きい場合に二次再結晶の開始温度が上昇すると報告している。本実験結果では、Snの添加により、析出分散相が微細化して抑止力が強化される⁴⁾⁷⁾にもかかわらず、二次再結晶の開始温度が低下した。これは、Snの添加自体に二次再結晶を促進する強い作用が存在することを示唆している。

5. 結言

一回冷延法一方向性電磁鋼板について、Sn添加による二次再結晶安定化のメカニズムを明らかにすべく二次再結晶過程を詳細に調査した結果、次のことが明らかになった。

Sn添加により、初期段階でのGoss方位近傍の粗大粒の発生、および、これらの巨大粒、二次再結晶粒への成長が促進される。これは、Snのマトリックス粒界への偏析により、主方位と $\Sigma 9$ の対応方位関係にある(110)[001]方位粒の相対的粒成長速度が著しく増大するためと考えられる。

文 献

- 1) 中島正三郎, 高嶋邦秀, 原勢二郎, 黒木克郎: 日本金属学会誌, **55** (1991), p.1274
- 2) 中島正三郎, 高嶋邦秀, 原勢二郎, 黒木克郎: 日本金属学会誌, **55** (1991), p.1392
- 3) 中島正三郎, 高嶋邦秀, 原勢二郎, 武政昭雄, 滝本憲一: 日本金属学会誌, **55** (1991), p.1400
- 4) 中島正三郎, 高嶋邦秀, 原勢二郎: 日本金属学会誌, **56** (1992), p.592
- 5) P. Duncumb: Phil. Mag., **7** (1962), p.2101
- 6) D. G. Coates: Phil. Mag., **16** (1967), p.1179
- 7) 中島正三郎, 高嶋邦秀, 原勢二郎: 鉄と鋼, **77** (1991), p.1717
- 8) C. G. Dunn: Acta Metall., **1** (1953), p.163
- 9) J. W. Flowers and A. J. Heckler: IEEE Trans. Magn., **MAG-12** (1976), p.846
- 10) D. G. Brndon, B. Ralph, S. Ranganathan and M. S. Wald: Acta Metall., **12** (1964), p.813
- 11) K. T. Aust and J. W. Rutter: Trans. Met. Soc. AIME, **215** (1959), p.119, p.820
- 12) M. L. Kronberg and F. H. Wilson: Trans. AIME, **185** (1949), p.501
- 13) 長嶋晋一: 集合組織, (1984), p.156 [丸善]
- 14) 酒井知彦: 東京大学工学部学位論文, (1981)