

極低炭素2.2%Si-1.5%Mn鋼の 2次再結晶に及ぼすAl添加量の影響

屋鋪 裕義*・金子 輝雄*

Effect of Al Content on Secondary Recrystallization of Ultra-low Carbon 2.2%Si-1.5%Mn Steel

Hiroyoshi YASHIKI and Teruo KANEKO

Synopsis : The effect of Al contents ranging from 0.002% to 0.025% on secondary recrystallization behavior of ultra-low carbon 2.2%Si-1.5%Mn steels was investigated. The secondary recrystallization at relatively low annealing temperature of 1148K was achieved only in the steel with 0.007% sol.Al. The development of Goss texture was affected by annealing atmosphere, and the Goss texture as same as that of conventional grain oriented electrical steels was obtained by annealing in N₂ containing atmosphere. The Goss texture of 0.007% sol.Al steel would be developed due to the optimum inhibitor effect of fine (Al,Si,Mn) nitrides whose crystal structure was similar to AlN.

Key words : secondary recrystallization ; electrical steel ; Goss texture ; inhibitor ; precipitate.

1. 緒言

ミラー指数が{110}〈001〉で示される、いわゆるゴス方位に強く集積した結晶配向を持つ方向性電磁鋼板は、磁化容易軸である〈001〉軸が圧延方向と平行になるため、その方向に極めて優れた磁気特性を示す¹⁾。方向性電磁鋼板は、この特性を生かして変圧器や大型発電機の鉄心に大量に使用されており、工業的に重要な軟磁性材料であるため、従来多くの研究が行われてきた²⁾³⁾。方向性電磁鋼板の製造に当たっては、2次再結晶を利用してゴス方位粒を選択的に成長させるため、インヒビターと呼ばれる微細な硫化物や窒化物を適度に分散させることが重要とされる⁴⁾⁵⁾。

現在、工業的に量産されている方向性電磁鋼板では、3 mass% (以後、%はmass%を示す) 前後のSiを含有した低炭素鋼を素材として、インヒビターにはMnS²⁾⁶⁾やMnSとAlN⁷⁾⁸⁾あるいはMnSeとSb⁹⁾を利用するものが主流である。インヒビターの適正な分散状態を得るためには、製造工程で $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態を通過させることが重要とされており、このため高Si鋼でも変態点を持たせるよう適度のCを含有した低炭素鋼が素材として用いられる¹⁰⁾。しかし、磁気特性の観点から最終製品の炭素は低減する必要があり、1次再結晶焼鈍の段階で連続脱炭焼鈍が採用されている²⁾³⁾。また、スラブ加熱の段階ではインヒビターを完全に溶体化するため1573 K以上の超高温加熱が必要とされ、2次再結晶焼鈍ではインヒビターを除去するため1473K前後の高温長時間の純化焼鈍が行われている²⁾³⁾。

これに対して著者らは最近、3%Si鋼のSiの一部をMnで

置換して極低炭素鋼でも α/γ 変態が生じるようにした2.2%Si-1.5%Mn鋼に微量のAlを添加すると、スラブの超高温加熱や1次再結晶焼鈍段階での脱炭を行わなくても、ゴス方位を発達させ得ることを報告した¹¹⁾¹²⁾。本研究の目的は、この極低炭素2.2%Si-1.5%Mn鋼の2次再結晶に及ぼすAl添加量と2次再結晶焼鈍雰囲気の影響を調査し、方向性電磁鋼板の新製造方法の可能性を明らかにすることである。

2. 実験方法

2・1 供試材

供試鋼の組成をTable 1に示す。いずれも極低炭素の2.2%Si-1.5%Mn鋼で、高周波誘導加熱炉を用い真空中で溶製した。Al含有量は3水準で、Alをほとんど含有しない鋼A (0.002%sol. Al) と、微量のAlを含有する鋼B (0.007% sol. Al) 及び比較的高いAlを含有する鋼C (0.025%sol. Al) に調製した。

溶製した鋼塊は、1523Kで30min加熱後、1223K以上で熱間鍛造を行い30mm厚に仕上げ、表裏面を各々4mm研削して22mm厚とした。次に、Table 2に示す実験条件で熱間圧延以降の各工程を処理した。すなわち、表裏面研削板を1523

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

Steel	C	Si	Mn	P	S	sol.Al	N
A	0.0016	2.18	1.51	0.013	0.005	0.002	0.0039
B	0.0018	2.17	1.51	0.013	0.005	0.007	0.0050
C	0.0013	2.22	1.51	0.013	0.006	0.025	0.0054

Table 2. Processing conditions from hot rolling to secondary annealing.

(1) Hot rolling : 22→2.3mm in thickness <Slab reheating> 1523K×1h <Finishing temp.>1093K <Coiling temp.>773K
(2) Pickling
(3) Hot-band annealing : 1148K×5min
(4) Pickling
(5) Cold rolling : 2.3→0.35mm in thickness
(6) Primary annealing : 1148K×1min
(7) Al ₂ O ₃ coating
(8) Secondary annealing : <Heating>40K/h <Soaking>1148K×48h <Cooling>Furnace cooling <Atmosphere>(a)Ar (b)75vol%N ₂ +25vol%H ₂

Kで1h再加熱後、5パスの熱間圧延を行って2.3mm厚に仕上げ、1093Kの仕上温度から773Kまで空冷し、773Kに保定した電気炉に投入した。電気炉に1h保持後は、20K/hで室温まで冷却する熱延巻取りのシミュレーションを行った。熱延板を酸洗した後、1148Kの電気炉に投入し5min保持後空冷する熱延板焼鈍を実施し、再度酸洗を行った。

次に冷間圧延を行って0.35mm厚に仕上げた後、圧延方向を長手方向として幅30mm、長さ300mmに切断し、1148Kの塩浴中に1min保持する1次焼鈍を行った。焼鈍板は280mm長さに切断後、アルミナ粉末を焼き付き防止剤として表面に塗布して積層し、電気炉にて2次焼鈍を実施した。焼鈍雰囲気は、Arと75vol%N₂+25vol%H₂(以後、窒素含有雰囲気と呼ぶ)の2条件を用い、それぞれ40K/hの昇温速度で加熱し、1148Kに到達した後及びその温度で48h均熱した後炉冷(室温までの平均冷却速度：400K/h)して以下の調査に供した。

2・2 調査項目

2次焼鈍で1148K×48h均熱後の試料について、ゴス方位集積度を比較するために、単板磁気測定器(横河電機製)を用いて磁束密度B_g(800A/mで磁化した場合の磁束密度)の測定を行った。試験片寸法は30mm幅×280mm長さで、比重は7.70、周波数は50Hzを用いた。圧延方向のB_gは、ゴス方位集積度が高くなるほど高くなることが知られている¹³⁾。一部の試料に関しては、背面反射ラウエ法による2次再結晶粒の方位測定も行った。

1次焼鈍後の試料と2次焼鈍で均熱温度到達後及び48h均熱後の試料について、圧延方向に平行な板厚断面でのミクロ組織観察、鋼中N量とブロムエステル法による窒化物中窒素量(N as nitride)の測定、薄膜と抽出レプリカを用いた電子顕微鏡による析出物分散状態の観察と析出物の同定を行った。

3. 実験結果

3・1 2次再結晶に及ぼすAl量と焼鈍雰囲気の影響

Fig. 1に、1148Kで48h均熱の2次焼鈍を行った後のマクロ組織を示す。2次再結晶挙動は、Al含有量に強く依存し

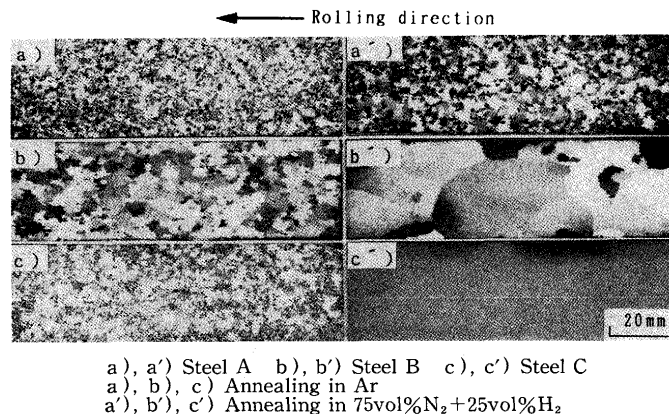


Fig. 1. Macrostructures after secondary annealing at 1148K for 48h.

ており、0.007%のsol. Alを含有する鋼Bのみが鋼板全面において2次再結晶し、それ以外の鋼では十分な2次再結晶は生じなかった。また、鋼Bの2次再結晶粒径は焼鈍雰囲気の影響を受け、Ar雰囲気と比べ窒素含有雰囲気の方が粗大な2次再結晶粒が得られる。Alをほとんど含まない鋼Aでは、焼鈍雰囲気によらず1~2mm程度に成長した1次再結晶粒が主体であり、窒素含有雰囲気の場合に部分的に細かい2次再結晶粒が認められるのみである。Al含有量の比較的高い鋼Cも1次再結晶の段階にとどまっているが、その粒径は焼鈍雰囲気の影響を受け、Ar雰囲気では1~2mmまで成長しているのに対し、窒素含有雰囲気では肉眼で識別できない程度の微細粒となっている。2次再結晶が生じるか否かはAl含有量の影響を強く受けるが、結晶粒径に対しては焼鈍雰囲気が影響することから、最終焼鈍過程における析出物分散状態の変化も重要な役割を果たしていると考えられる。

Fig. 2は、Fig. 1に対応した試料についてB_gを測定した結果を示す。2次再結晶が生じた鋼Bでは、2次再結晶しなかった鋼Aや鋼Cに比べ高いB_gが得られており、ゴス方位集積度が高いと考えられる。特に鋼Bを窒素含有雰囲気焼鈍した場合には、B_gが1.82Tに達しており、通常の方角性電磁鋼板で得られる水準にある⁸⁾。Fig. 3に、鋼Bを窒素含有雰囲気中で焼鈍した場合の2次再結晶粒の結晶方位を示す。通

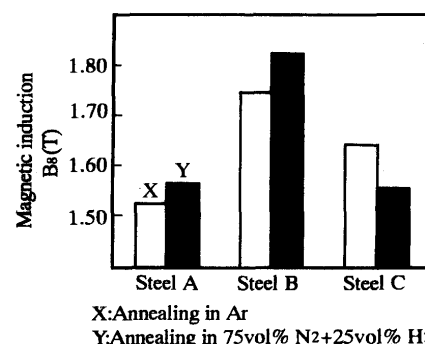


Fig. 2. Magnetic induction B_g after secondary annealing at 1148K for 48h.

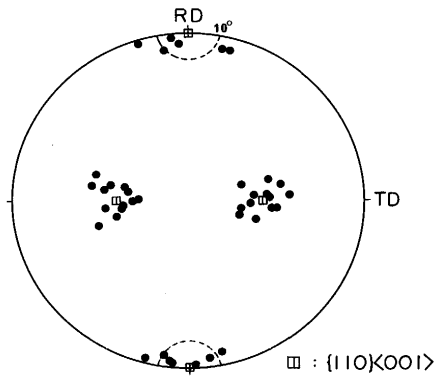


Fig. 3. {100} pole figure of Steel B after secondary annealing at 1148K for 48h in 75vol%N₂ + 25vol%H₂.

常の方向性電磁鋼板並の、ゴス方位集積度が得られている。

3・2 ミクロ組織の変化

Fig. 4に、1次焼鈍及び2次焼鈍過程での結晶粒径の変化を示す。Alをほとんど含まない鋼Aの1次焼鈍後の結晶粒径は、Alを含む鋼Bや鋼Cに比べ大きく、鋼Aは3鋼種の中で最も結晶粒成長性が良好である。鋼Bと鋼Cでは、わずかではあるが鋼Bの方が結晶粒径が小さい。鋼Aでは2次焼鈍の加熱過程で正常粒成長が急速に進行し、均熱温度の1148Kに到達した時点で既に粗大な1次再結晶組織となっている。鋼Bの場合には、2次焼鈍の加熱過程では結晶粒成長が抑制され、均熱過程で2次再結晶が生じる。この場合、焼鈍雰囲気の影響があり、Ar雰囲気に比べ窒素含有雰囲気の方が粗大な2次再結晶粒が得られる。鋼Cの場合にも、粒径の変化は2次焼鈍の雰囲気の影響を受ける。Ar雰囲気では、鋼Aの挙動に似ており加熱過程から正常粒成長が進行し、均熱終了時点では1~2mm程度の粗大な1次再結晶組織になるのに対して、窒素含有雰囲気では2次焼鈍の均熱終了時点まで粒成長がほぼ完全に抑制される。このような結晶粒成長挙動については、析出物のインヒビター効果の観点か

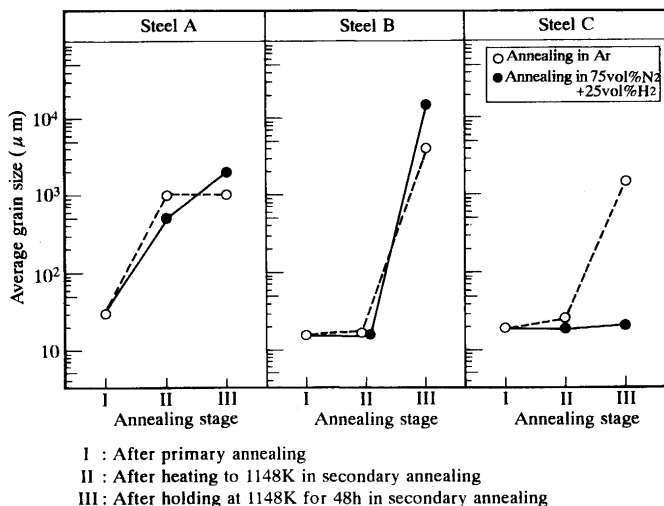


Fig. 4. Changes in average grain size at each annealing stage.

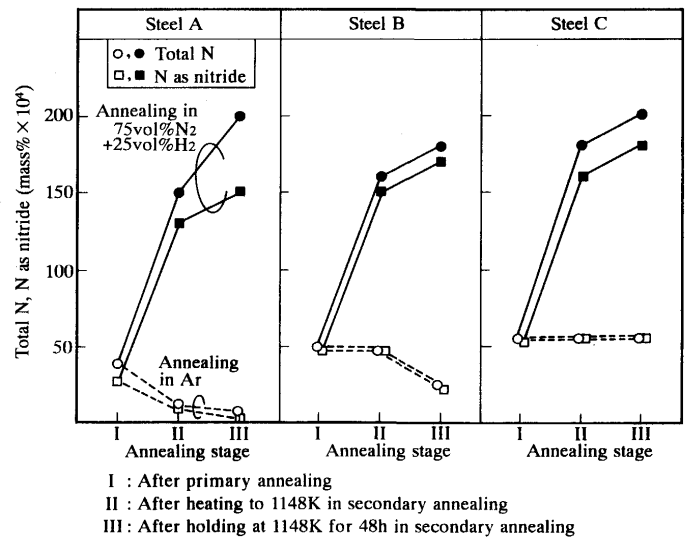


Fig. 5. Changes in total N and N as nitride at each annealing stage.

ら後節で考察を加える。

3・3 焼鈍時の鋼中N量、窒化物析出量の変化

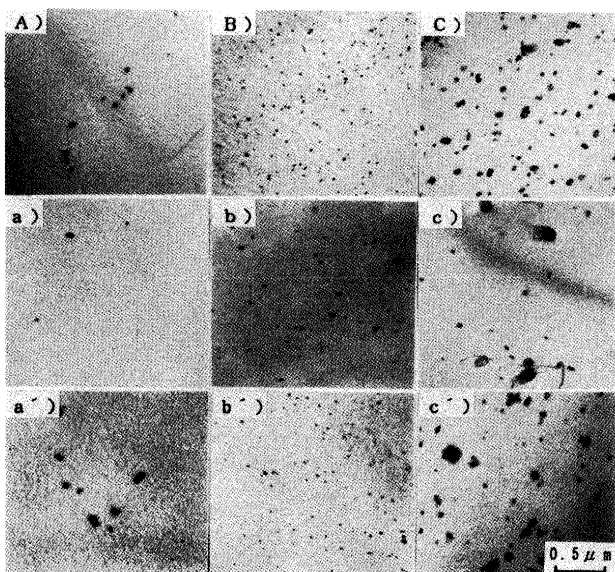
Fig. 5に、1次焼鈍及び2次焼鈍過程での鋼中N量と窒化物中窒素量の変化を示す。ガス分析で求めた鋼中N量とブロムエステル法で求めた窒化物中N量はほぼ似た変化を示すので、以後鋼中N量で論議を進める。鋼中N量は2次焼鈍雰囲気の影響を強く受け、窒素含有雰囲気の場合には、鋼種によらず2次焼鈍の加熱過程で鋼中N量が顕著に増加し、均熱過程でも緩慢ではあるが増加傾向が続く。これに対して、Ar雰囲気では鋼中N量の増加は全く認められず、鋼Aでは2次焼鈍の加熱過程で、また鋼Bでは均熱過程で鋼中N量の減少が生じている。

3・4 窒化物の分散状態と同定結果

Fig. 6に、1次焼鈍後と2次焼鈍で1148Kの均熱温度到達時の析出物の分散状態を示す。1次焼鈍終了時点における析出物の分散状態は、鋼種により差があり、Alをほとんど含まない鋼Aでは0.10μm前後の析出物がまばらに見られるだけである。これに対し、Al含有量の多い鋼Bと鋼Cでは析出物の分散は密で、鋼Bでは0.05μm以下の微細な析出物が、鋼Cでは0.05~0.10μm程度のやや大型の析出物が観察される。Fig. 4で示した1次再結晶粒径の差は、このような析出物分散状態の差に起因すると解釈できる。

一方、2次焼鈍の均熱温度到達時点の析出物分散状態には、焼鈍雰囲気の影響も認められる。Ar雰囲気の場合には、3鋼種とも1次焼鈍後と比べて析出物の粒子数が減少しており、鋼Bと鋼Cでは粒径も若干大きくなっている。これに対して、窒素含有雰囲気の場合には、1次焼鈍後と比べ粒子数の減少はほとんどない。鋼Bと鋼Cに関しては、析出物の若干の粗大化は認められるものの、微細な析出物も多数存在する。

次にTable 3に、2次焼鈍の均熱温度到達時における析出物の同定結果をまとめる。Alをほとんど含まない鋼Aの析出



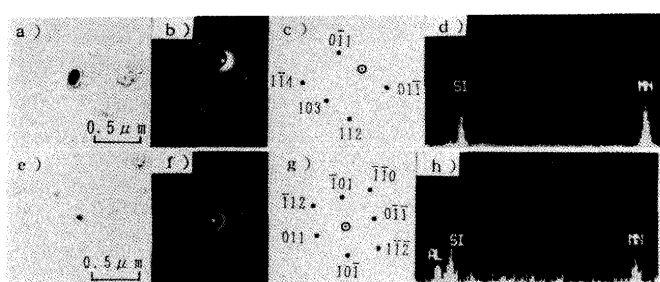
A), a), a') Steel A B), b), b') Steel B C), c), c') Steel C
 A), B), C) After primary annealing
 a), b), c) After secondary annealing in Ar
 a'), b'), c') After secondary annealing in 75vol%N₂+25vol%H₂

Fig. 6. Dispersion of precipitates after primary annealing and heating to 1148K in secondary annealing.

Table 3. Identification of precipitates after heating to 1148K in secondary annealing.

Steel	A		B		C	
Atmosphere	X	Y	X	Y	X	Y
Crystal structure	MnSiN ₂		Similar to AlN			
Chemical composition	(Si,Mn)		(Al,Si,Mn)	Al or (Al,Si)	(Al,Si,Mn)	

X: Annealing in Ar Y: Annealing in 75vol%N₂+25vol%H₂



a), b), c), d) Steel A e), f), g), h) Steel B
 a), e) Bright field image
 b), f) Electron diffraction pattern
 c), g) Crystal index
 d), h) Chemical composition by EDX

Fig. 7. Typical precipitates after heating to 1148K in secondary annealing in 75vol%N₂+25vol%H₂.

物は、MnSiN₂と考えられた。この析出物の一例を、Fig. 7のa)~d)に示す。これに対して、鋼Bと鋼Cの析出物は結晶構造が稠密六方晶でAlNに近い格子常数を持ち、Alに加えてSiとMnが検出される場合が多い。この析出物の一例をFig. 7のe)~h)に示す。

4. 考察

4.1 焼鈍雰囲気による窒化物量の変化

Fig. 8に、2次再結晶焼鈍の均熱温度到達時の窒化物析出量(N as nitride)と鋼中Al量の関係を示す。図中には、Alが全てAlNとして析出した場合の、Al量と窒化物量の関係の基準線を示す。Ar雰囲気焼鈍した場合には、この基準線にほぼ沿うかそれ以下であるのに対して、窒素含有雰囲気の場合にはこの基準線よりはるかに多い窒化物が析出していることが判る。窒素含有雰囲気焼鈍で窒化物量が増加するのは、焼鈍中の加窒によるもので、鋼Aの場合には大部分はMnSiN₂として析出したものと考えられる。一方、鋼Bと鋼Cにおける窒化物量の増加は、T. Okadaらが報告した現象¹⁴⁾と似ている。彼らはAlNを形成するよりも過剰のN量を含むSi-Mn-Al鋼を1173Kから炉冷した場合、AlNとして固定される以上のNが窒化物として析出することを見出し、その理由としてAlNの存在がMnSiN₂の析出を促進するためと考えた。

AlNとMnSiN₂はともに稠密六方晶で、AlNのAlの格子位置をMnとSiで全部置き換えたものがMnSiN₂の結晶構造である¹⁵⁾。格子常数はAlNがa軸=0.314nm, c軸=0.4986nm, MnSiN₂がa軸=0.3175nm, c軸=0.506nmと極めて近い値を持っている。しかし本実験の鋼Bと鋼Cでは、MnSiN₂の析出は認められず、ほとんどの析出物はAlNに近い結晶構造で、AlとともにSiやMnが検出されている。これらの知見からみて鋼Bと鋼Cの窒化物の大部分は、AlNのAlの一部がSiとMnで置換された(Al, Si, Mn)Nの組成で表される形態となり、AlNのみで析出とした場合以上の窒化物が析出したものと解釈できる。

4.2 2次再結晶に及ぼすAl量と焼鈍雰囲気の影響

本実験の結果、焼鈍雰囲気によりガス方位への集積度に若干の差はあるものの、微量のAlを含有する鋼Bにおいてのみ2次再結晶が生じることが明らかとなった。以下、この現象をインヒビター効果の観点から考察する。

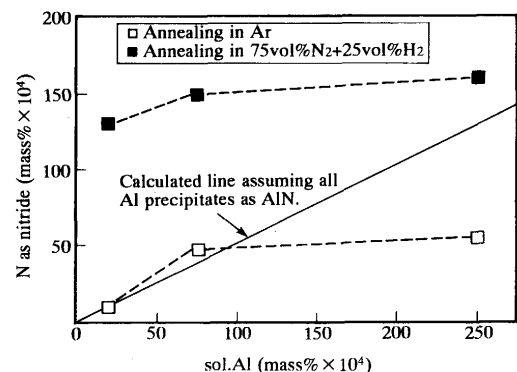


Fig. 8. Effects of Al content and secondary annealing atmosphere on nitride precipitation after heating to 1148K in secondary annealing.

Hillertの欠陥模型による解析によれば、結晶粒の成長挙動は結晶粒の平均半径 R とZener項 Z を用いて、下記のように分類できる¹⁶⁾。なお、 Z は析出物の体積分率に比例し、析出物の平均粒子半径に反比例する¹⁷⁾。

- (A) 結晶粒成長が生じない領域： $R \cdot Z > 1/2$
 (B) 2次再結晶が生じる領域： $1/2 > R \cdot Z > 1/3$
 (C) 正常粒成長が生じる領域： $R \cdot Z < 1/3$

すなわち、結晶粒径 R と析出物の粒界拘束力 Z の積が特定の範囲にある場合のみ、2次再結晶が生じることになる。この関係を用いて本実験の粒成長挙動を解釈すると、定性的にはFig. 9のようになる。

Alをほとんど含まない鋼Aでは、1次再結晶粒径 R は大きい、析出物は粗大でしかも数も少ないためZener項 Z が非常に小さくなり、結果的にそれらの積 $R \cdot Z$ は正常粒成長の領域になったと考えられる。Ar雰囲気中で2次焼鈍すると、加熱過程で脱窒が進行するため、析出物の体積分率が減少し、更にZener項 Z が小さくなる。窒素含有雰囲気中では、吸窒により析出物の体積分率は増加するが、析出物が粗大化するためZener項 Z はあまり大きくなり、やはり正常粒成長を抑制できなかったためであろう。

これに対し微量Alを含む鋼Bでは、1次再結晶粒径 R は小さいが1次焼鈍時に非常に微細な(Al, Si, Mn)窒化物が多数析出しており、Zener項 Z は鋼Aに比べ非常に大きい。従って、それらの積 $R \cdot Z$ は鋼Aの場合より大きくなり、2次再結晶が生じる条件を満たしたものと解釈できる。窒素含有雰囲気中で2次焼鈍した場合は、微細窒化物が析出してインヒビター強度を補強するため、Ar雰囲気中に比べ集積度の高い2次再結晶が生じたためであろう。

一方、最もAl含有量の多い鋼Cの場合には、窒化物の体積分率は、Fig. 8の結果からみて鋼Bとあまり変わらない。しかし、窒化物の平均粒子径はFig. 6に示したように鋼Bに比べかなり大きい。このため、Ar雰囲気中で2次焼鈍した場合は、鋼Bほど大きなZener項 Z は期待できず、正常粒成長を抑制できなかったものと考えられる。窒素含有雰囲気では、鋼Bの場合と同じく加熱過程で吸窒による窒化物の生成

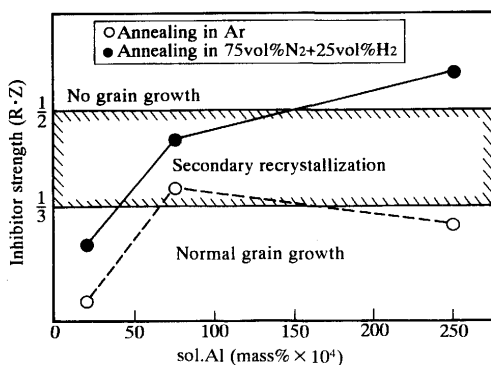


Fig. 9. Qualitative relation between inhibitor strength and grain growth behavior.

がZener項 Z を大きくしインヒビター強度を補強している。鋼CのZener項 Z は析出物粒子径からみて鋼Bより小さいと思われるが、1次再結晶粒径 R は鋼Bより若干大きい。このため、それらの積 $R \cdot Z$ は鋼Bより大きくなり、インヒビター強度が強すぎて結晶粒成長をほぼ完全に抑制してしまったのであろう。これに対し、鋼Bは析出物が微細でZener項はかなり大きい、1次再結晶粒径が小さく、1148Kという比較的低温の焼鈍で2次再結晶が可能な適度のインヒビター強度を持ち得たと解釈できる。

5. 結言

(1) 極低炭素2.2%Si-1.5%Mn鋼の2次再結晶挙動は、Al含有量の影響を強く受ける。0.007%程度の微量sol. Alを含有する鋼では、1148Kの比較的低温焼鈍でも2次再結晶が生じる。Alをほとんど含まない場合やAl含有量が多い鋼の場合には、本実験の条件では2次再結晶は生じなかった。

(2) 微量Al添加鋼の2次再結晶におけるゴス方位集積度は、焼鈍雰囲気の影響を受ける。Ar雰囲気中の焼鈍に比べ、窒素含有雰囲気の方がゴス方位集積度が高い。この理由は、窒素含有雰囲気中では加熱過程の吸窒により新たな微細窒化物が析出しインヒビター効果を適度に強化するためと考えられた。

(3) 微量Al添加鋼のインヒビターは、AINのAlの一部がSiとMnで置換された(Al, Si, Mn)Nで表されるAINに類似の結晶構造を持った窒化物と考えられた。

文 献

- 1) R. M. Bozorth: Ferromagnetism, (1951), p.88[D. Van Nortstand]
- 2) M. F. Littmann: J. Magn. Magn. Mat., **26** (1982), p.1
- 3) M. Matsuo: ISIJ International, **29** (1989), p.809
- 4) J. E. May and D. Turnbull: Trans. Met. Soc. AIME, **212** (1959), p.769
- 5) 松岡 孝: 鉄と鋼, **52** (1967), p.1007
- 6) 小泉真人, 菊池 勤, 坂東誠志郎: 鉄と鋼, **66** (1980), p.1113
- 7) S. Taguchi, T. Yamamoto and A. Sakakura: IEEE Trans. Magn., **MAG-10** (1974), p.123
- 8) 田口 悟: 鉄と鋼, **62** (1976), p.905
- 9) 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
- 10) Y. Kawano, T. Wada and S. Hayami: Proc. International Conference on Recrystallization in Metallic Materials, (1990), p.801
- 11) H. Yashiki and T. Kaneko: J. Appl. Phys., **73** (1993), p.6606
- 12) 屋鋪裕義, 金子輝雄: 特許公報平5-64701
- 13) W. M. Swift, W. T. Reynolds and J. W. Shilling: AIP Conf. Proc., **10** (1972), p.976
- 14) T. Okada, T. Nakayama, Y. Sakamoto and E. Miyoshi: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **11** (1971), p.1144
- 15) W. Roberts, P. Grieveson and K. H. Jack: J. Iron Steel Inst., **210** (1972), p.931
- 16) M. Hillert: Acta Metall., **13** (1965), p.227
- 17) C. Zener: Private communication to C. S. Smith, Trans. AIME, **175** (1949), p.15