

# インバー合金の結晶成長におよぼす 冷延・焼鈍条件の影響

田代 裕二\*・本田 義孝\*・佐藤 台三\*・田辺 博一\*<sup>2</sup>

Influences of Cold Rolling and Annealing on Orientations of Recrystallization Nuclei and Grain Growth in Invar Alloy

Yuji TASHIRO, Yoshitaka HONDA, Daizo SATO and Hirokazu TANABE

**Synopsis :** Fe-36Ni(Invar) steel sheet is used for shadow masks in color cathode ray tubes. For using shadow masks, it is necessary to obtain a low yield strength, high  $r$ -value and excellent etching property after annealing. So, nuclei orientations of recrystallization, and grain growth of invar alloy were studied by transmission electron microscopy (TEM). The results are as follows :

- (1) In case of cold rolling with light cold rolling reduction and annealing, nuclei orientations of recrystallization are mainly (011) and (011) nuclei orientations have matrices of (011) orientation.
- (2) In case of cold rolling with heavy cold rolling reduction and annealing, nuclei orientations of recrystallization are mainly (011) and (011). Both orientations have matrices of (011) orientation.
- (3) The grains of (011) orientation in sample with heavy cold rolling reduction are increased with progressing annealing.

**Key words :** transmission electron microscopy ; invar ; shadow mask ; recrystallization ; annealing ; nuclei.

## 1. 緒言

これまでカラーテレビのブラウン管用シャドウマスク材として長い間、極低炭素Alキルド鋼が使用されてきた。近年においては、カラーブラウン管にはさらに大型化、フラット化、高精細化といった高機能化、高性能化が要求されており、この要求に対して、熱膨張率が低いFe-36Ni合金(Invar)のシャドウマスクへの使用が急増している。シャドウマスク用材料には良好なエッチング性、プレス成形性等の特性が要求され、これらの特性は鋼板表面に(001)、(111)、(011)方位等の適切な集積をさせることで改善できるとの報告がなされている<sup>1-4)</sup>。これまでの報告ではインバー合金においてもfcc金属特有の立方体方位集合組織が出現し、高圧延率による圧延では(001)強度比が高く集積することが確認されている<sup>5,6)</sup>。さらに著者らの研究では低冷延率の圧延・焼鈍を行った場合に(111)強度比が最大値をとることが見出されており、また(111)強度比は $r$ 値と良好な相関性を持つことを明らかにした<sup>7)</sup>。しかしながら、再結晶過程におけるこれら(001)、(111)および(011)等の結晶粒の核発生、粒成長に関する検討はほとんどされていない。そこで、本報ではインバー合金の再結晶核、結晶成長に関して、透過電子顕微鏡(TEM)を用いて観察を行った結果について報告する。

## 2. 実験方法

本実験では、商用規模により溶解、インゴット casting、鍛造、熱間圧延、そして冷間圧延により、板厚0.65mmとした材料を使用した。Table 1にその化学組成を示す。

この鋼材に対し、真空中800°C×60sで一次焼鈍を行った。一次焼鈍後においては(100)[001]方位、(221)[ $\bar{2}$ 12]方位への集積が見られ、JISオーステナイト粒度番号8に相当する組織であった。この一次焼鈍板に対し、圧延率5~80%で冷間圧延を行い、引き続き、二次焼鈍を行った。二次焼鈍条件は、

- ①加熱速度600°C/min, 焼鈍温度600~900°C, 均熱時間1s~53minとするモデルCAサイクル,
- ②塩浴により、焼鈍温度600~850°C, 均熱時間1s~53min, の熱処理後、ただちに水冷却する塩浴サイクル, の2サイクルを用いた。

これらの熱処理、冷間圧延を行った試料に対し、再結晶

Table 1. Chemical composition of the invar alloy.  
(mass%)

C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ni
0.0017	0.056	0.25	0.002	0.0017	0.001	0.003	35.90

平成8年2月1日受付 平成8年4月12日受理 (Received on Feb. 1, 1996; Accepted on Apr. 12, 1996)

\* 東洋鋼鋳(株)下松工場 (Kudamatsu Plant, Toyo Kohan Co., Ltd., 1302-1 Higashitoyoi Kudamatsu 744)

\* 2 東洋鋼鋳(株)本社 (Head office, Toyo Kohan Co., Ltd.)

進行の程度を確認する目的で、板厚中心付近における硬度測定(ビッカース硬度: 荷重1.0N)を行い、透過電子顕微鏡観察用の試料作製の際の判断基準とした。前報<sup>5)</sup>においては、再結晶開始段階、終了段階、そしてフルアニール段階としたが、本実験では、再結晶開始後における軟化途中の段階として、再結晶核が発生している段階を再結晶初期段階、軟化が終了した直後の段階を再結晶終了段階、また再結晶終了段階後もさらに長時間の焼鈍を施したものをフルアニール段階とした。再結晶初期段階の観察用サンプル作製には塩浴サイクルを用い、再結晶終了段階、フルアニール段階の観察用サンプル作製にはモデルCAサイクルを用いて熱処理を行った。透過電子顕微鏡観察を行うにあたっては、化学研磨およびエメリー紙、ダイヤモンドペーストによる研磨によって板厚を約100 $\mu\text{m}$ とし、ツイングジェット電解研磨装置にかけ、薄膜試料を作成した。この薄膜試料に対し、透過電子顕微鏡観察(TEM)を行い、再結晶核、再結晶粒および圧延マトリックス組織の観察を行った。再結晶粒や圧延マトリックスの方位同定には電子線回折からの方位解析と暗視野像の確認を行い、方位を決定した。

なお、透過電子顕微鏡はJEM 200CXを使用した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 再結晶初期段階

Fig. 1 中に示しているように圧延マトリックス中から1個

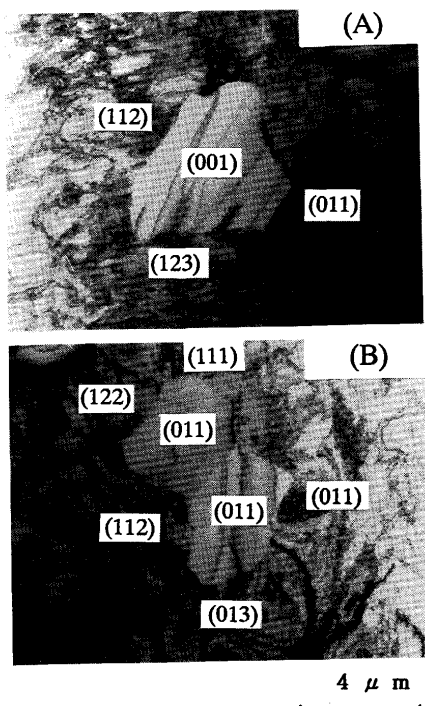


Fig. 1. TEM micrographs of the invar alloy at the early stage of recrystallization.  
(A) Red. 78% and annealed at 650°C×100s.  
(B) Red. 33% and annealed at 800°C×15s.

あるいは2個の再結晶粒が発生している場合を再結晶核とし、再結晶初期段階における再結晶核の透過電子顕微鏡観察を行った。この再結晶初期段階の再結晶率は光学顕微鏡観察結果および実験から得られた軟化曲線をもとに計量した結果、圧延率78%、33%のどちらの場合も約6%であった。Fig. 1 (A)に冷延率78%で圧延し、温度650°C、保持時間100sにて焼鈍を行った試料の透過電子顕微鏡写真の一例を示す。Fig. 1 (A)の場合、再結晶核として(001)方位を持つものが生成している。周辺の圧延マトリックスは(112)、(123)、(011)方位を示した。発生する再結晶核としてはこのほかに、(011)、(013)、(112)等の再結晶核が見られる。冷延率33%、温度800°C、保持時間15sにて焼鈍を行ったサンプル中に観察された再結晶核の透過電子顕微鏡写真を同Fig. 1 (B)に示す。写真中の再結晶核は2つの再結晶核からなっており、板面方位として(011)方位を有している。この(011)核の圧延マトリックス方位としては(122)、(011)、(013)、(112)そして、(111)方位が観察された。(112)核、(112)圧延マトリックスはFe-30%Ni合金を用いた結晶成長の過程において、主方位として観察されているが<sup>6)</sup>、本実験では主方位といえるまでには観察されていない。このほかの視野から得られた再結晶核の方位としては(011)方位が圧倒的に多く、そのほかの再結晶粒方位として(112)、(013)方位粒が観察されるものの、(111)方位粒はほとんど観察されなかった。

Fig. 2 にFig. 1 (B)と同一条件の冷延・焼鈍を行った試料の透過電子顕微鏡観察結果を示す。再結晶初期段階では、このFig. 2 に示しているように、圧延マトリックス中に単独で生成した1個の再結晶核のほかに、圧延マトリックス中に複数個の再結晶粒が塊となって生成している領域が観察された。この集団の再結晶粒中には(111)方位粒が観察されており、このFig. 2 中に観察された視野においても、一つの集団中に2、3個の(111)方位粒が観察される領域も存在する。Table 2 に再結晶初期段階、冷延率33%による圧延焼鈍

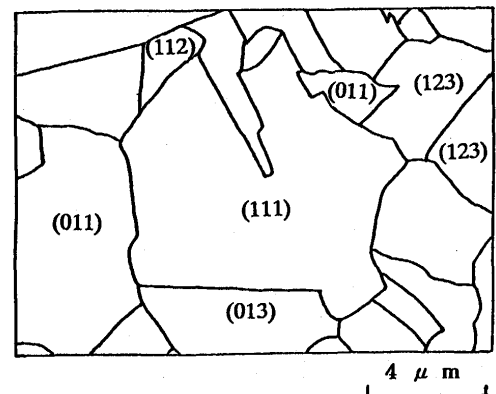


Fig. 2. Schematic diagram of some grains in rolled matrix of the invar alloy annealed at 800°C×15s (Red. 33%).

Table 2. Grain orientations and orientations of matrices.(Red. 33%)  
uvw means (uvw), for example, 011 means (011).  
G means orientation of recrystallization nuclei.

NO.	G	Rolled matrix orientation											
		011	012	013	001	112	113	114	123	125	122	116	133
1	(011)	●											
2	(011)		●	●									
3	(011)	●		●									
4	(011)	●				●							
5	(011)	●											
6	(011)	●											
7	(011)	●			●	●							
8	(011)	●	●										
9	(011)	●						●					
10	(011)				●					●			
11	(011)	●											
12	(011)	●				●							
13	(011)				●					●			●
14	(011)	●	●		●								
15	(011)	●			●								
16	(011)	●			●								
17	(011)	●								●			
18	(011)	●			●			●					
19	(011)	●											
20	(011)	●											
21	(011)	●	●					●				●	
22	(011)	●	●										
23	(011)	●											
24	(011)							●					
25	(011)	●	●					●					
26	(011)	●			●								
27	(011)	●											
28	(011)	●											
29	(012)	●											
30	(012)	●	●										
31	(013)	●						●					
32	(013)	●						●					
33	(013)	●			●								
34	(001)				●								
35	(111)	●			●								
36	(112)				●								
37	(112)		●										
38	(112)	●								●			
39	(112)	●			●								
40	(112)	●											
41	(112)							●					
42	(112)				●	●							
43	(112)				●	●							
44	(113)		●		●					●			
45	(114)				●					●			
46	(114)	●											
47	(123)	●				●							
48	(123)							●				●	

Table 3. Grain orientations and orientations of matrices.(Red. 78%)  
Rolled matrix orientation(%) means the ratio of the number of surround matrix orientations against the number of nuclei of recrystallization.  
uvw means (uvw), for example, 011 means (011).  
G means orientation of recrystallization nuclei.

G	N	Rolled matrix orientation(%)											
		011	012	013	001	112	113	114	123	125	122		
(011)	19	79	0	11	5	47	16	0	26	.5	0		
(013)	8	50	0	13	3	63	0	13	0	13	0		
(001)	15	93	13	0	0	20	6	6	20	20	0		
(112)	5	40	0	0	20	80	20	0	20	0	20		
(113)	3	67	0	100	0	33	0	0	33	33	0		
(114)	2	0	0	50	50	0	0	0	0	0	0		
(123)	2	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0		
(125)	2	100	0	50	50	0	50	0	0	50	0		



Fig. 3. TEM micrograph of the invar alloy annealed at 650°C x 53min.(Red. 78%)

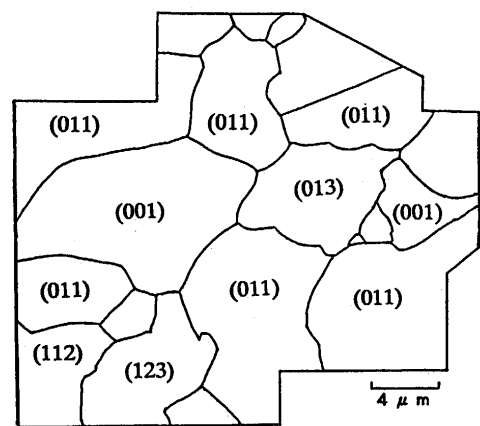


Fig. 4. Schematic diagram of the invar alloy annealed at 650°C x 53min.(Red. 78%)

を行った場合における再結晶核の観察結果を、Table 3 に冷延率78%における観察結果を要約したものを示す。冷延率33%の場合、観察された(011)方位粒の28%が(011)方位圧延マトリックスを周囲に持っており、圧延マトリックスからそのままの方位を持つ再結晶粒が発生していると考えられる。高圧延率の場合においても、(011)方位再結晶粒の79%が(011)圧延マトリックスを周囲に持っており、冷延率33%と同様にその場的な再結晶が進行していると推察できる。その一方で、(001)方位を持つ再結晶核が、観察粒数の27%に達しており、さらに、この(001)方位粒の93%が周囲に(011)方位の圧延マトリックスを持っていることがわかる。

3・2 再結晶終了段階

Fig. 3 に圧延率78%で冷間圧延を行い、温度650°C、保持時間53minにて焼鈍した試料の透過電子顕微鏡観察結果の一例を示す。Fig. 4 にFig. 3 の写真の模式図と板面に平行な

再結晶粒方位を示す。圧延率78%の高圧延率による圧延の場合、再結晶終了段階では、再結晶粒は(011), (001), (112), (123), (013)等の方位を持っていることがわかる。特に、(001), (011)方位粒が比較的多く観察され、この視野においても、(011)方位粒は11個の再結晶粒中5個が(011)方位を持つ再結晶粒である。これに対し、(111)方位粒は他の視野においても観察されず、高圧延率の影響が表れていると推察される。なお、粒方位が表示されていない再結晶粒は明確な回折パターンが得られなかった再結晶粒である。

圧延率33%で冷間圧延を行い、温度800°C、保持時間100sにて焼鈍を行った透過電子顕微鏡観察結果の模式図をFig. 5に示す。圧延率33%の低圧延率の場合、再結晶粒は(011), (111), (001), (112), (114), (123)等の方位を持っていた。ここでは圧延率78%の試料中には観察されなかった(111)方位粒が観察されており、また、(011)方位粒の割合が減少し、かわって(112)方位粒が増加している。低圧延率にすることで、X線回折における(111)強度比が高くなり、また、透過電子顕微鏡観察によってもそのことが確認されたことから、低圧延率を繰り返し用いることによって、(111)強度比は更に高い集積を示すことが推察される。そこで、X線回折における(111)強度比を高くする目的で、低圧延率による冷間圧延と焼鈍を行い、引き続き更に低圧延率による圧延と焼鈍を行った試料、つまり2回圧延・2回焼鈍を行った試料を作成した。その試料の透過電子顕微鏡観察結果をFig. 6に示す。図中に示しているように(111)方位粒が観察される。(111)方位粒はこの視野以外にも頻りに観察されており、結晶粒自体も大きい。

Fig. 7に再結晶終了段階において観察した全ての再結晶粒の方位関係を示す。図中の三桁の数字が方位を表し、括弧内の数字が結晶粒の観察総数に対する割合を示している。圧延率78%では、(011), (001)方位粒がそれぞれ、45%, 25%を占めているのに対し、圧延率33%では(011)方位粒が

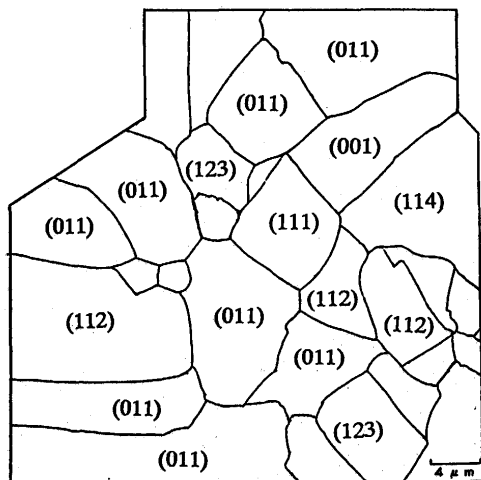


Fig. 5. Schematic diagram of the invar alloy annealed at 800°C x 100s. (Red. 33%)

29%, (112)方位粒が24%と高くなっているものの全体としては10種類の方位が存在しており、圧延率78%の場合と比較して、よりランダム化の傾向を示していることがわかる。(111)方位粒もわずかではあるが観察されている。また、低冷延率による圧延と焼鈍を2回繰り返すことにより作製した高(111)強度比材は、やはり(111)方位粒の観察割合が22%へと増加しており、1回の低冷延率圧延と焼鈍を施した試料よりも、(111)の高い集積を示している。

3.3 フルアニール段階

Fig. 8に高圧延率78%で圧延を行い、温度900°C、保持時

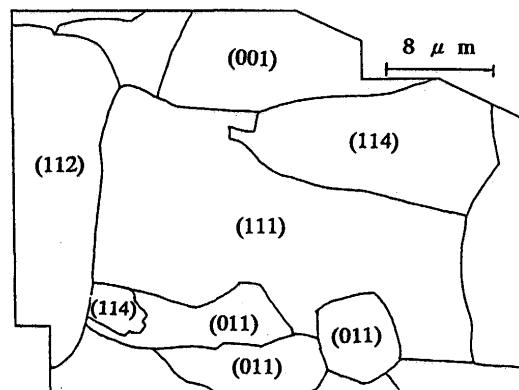


Fig. 6. Schematic diagram of the invar alloy with intensified (111) intensity.

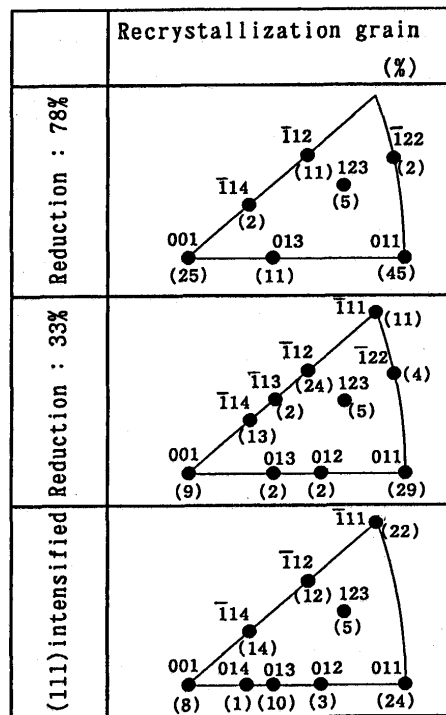


Fig. 7. Stereographic unit triangles showing the orientation distribution at the finishing stage of recrystallization. uvw means (uvw), for example, 011 means (011).

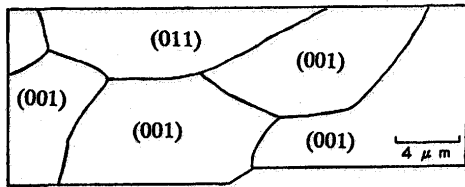


Fig. 8. Schematic diagram of the invar alloy annealed at 900°C x 53min. (Red. 78%)

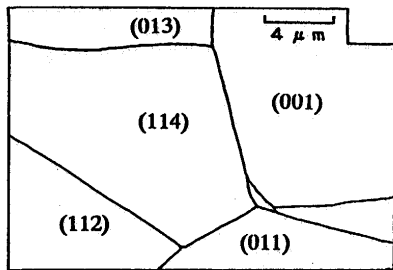


Fig. 9. Schematic diagram of the invar alloy annealed at 900°C x 53min. (Red. 33%)

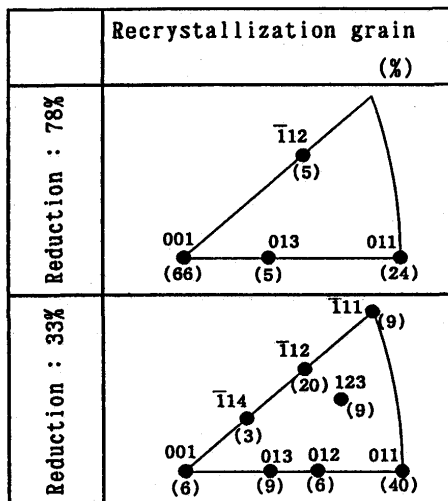


Fig. 10. Stereographic unit triangles showing the orientation distribution at the full-annealing stage of recrystallization. uvw means (uvw), for example, 011 means (011).

間53minにて焼鈍した試料の透過電子顕微鏡観察結果の一例を示す。再結晶粒は(001), (011)方位によってそのほとんどの粒が占められており、特にFig. 8からもわかるように、(001)方位粒が多く観察されている。Fig. 9に圧延率33%で圧延を行い、温度900°C、保持時間53minにて焼鈍した試料の透過電子顕微鏡観察結果の一例を示す。再結晶粒は、(001), (011), (112), (114), (013)等の方位を持っている。再結晶粒は大きく成長しており、観察した視野全体としては、(001)方位粒が多く見られる。Fig.10にフルアニール段

階にて観察された方位をステレオ三角形図上に示す。冷延率78%では、(111)方位粒は観察されていないが、(001)方位粒の観察割合は66%であり、(011)方位粒は24%の割合で観察されている。X線回析の結果からも、68%以上の高冷延率においては、焼鈍にともなう(001)強度比の急激な増加が見られることから、インバー合金においては高冷延率の圧延により(001)方位粒が増加することがわかる。これに対し、低冷延率による圧延を行った場合には観察される(011)方位粒は40%の割合となっているが、高冷延率側と比較して、低冷延率の粒の方位はランダムに分散している傾向を持つ。さらに低冷延率の場合、高冷延率の観察において観察されていない(111)方位核が観察され、その観察割合は9%である。

低冷延率による圧延に引き続き焼鈍を行った結果をまとめると、まず再結晶初期段階においては、圧延マトリックス中に1個の単独な再結晶核が出現している場合と複数個の粒がクラスター状に生成している領域がある。1個の単独な再結晶粒の観察においては、(011)の圧延マトリックス中に主再結晶核として(011)核が観察され、(011)圧延マトリックスの方位からそのままの方位を維持した(011)再結晶核が生成している。次に、(111)方位の再結晶核に着目すると、1個の単独な再結晶核としては(111)方位を持つ再結晶核は観察されないが、複数個の再結晶粒が生成している領域中には(111)再結晶粒が観察される。また、再結晶終了段階、フルアニール段階においても、(111)方位粒が観察されていることから、低圧延率における(111)方位粒は再結晶核として形成し、成長するのではなく再結晶核発生後の粒成長過程において生成し、成長していくものと推察され、いわゆる、Oriented growthに近い機構により、結晶成長が起こっていると考えられる。

高圧延率78%による圧延と焼鈍を施した場合、再結晶初期段階においては、(011)圧延マトリックスから主方位として(011), (001)方位の結晶核が生成している。(011)方位再結晶核は低圧延率による圧延・焼鈍を行った場合と同様に、(011)圧延マトリックスからそのままの方位を維持した再結晶が進行していると考えられるが、(001)方位の再結晶粒は(011)再結晶粒からの方位回転をともなって生成しており、再結晶終了段階、フルアニール段階と再結晶が進行するのにともない、(001)結晶粒の観察割合は増加する傾向を示す。フルアニール段階になると、再結晶終了段階で観察されていた(114), (122), (123)の方位粒は観察されなくなり、また、(112), (013)の方位粒が減少している。次に、(111)方位の再結晶粒は、再結晶初期段階から、フルアニール段階までの全ての段階において観察されていない。高冷延率による圧延と焼鈍では、主方位として(011)方位と(001)方位の集合組織が発達し、最終的にはいわゆる(001)の立方体方位集合組織を形成するものと考えられる。

#### 4. 結言

(1) 低冷延率による圧延・焼鈍の場合、(011)方位を持つ圧延マトリックスからそのままの方位を維持した(011)方位の再結晶粒核が発生する。

(2) 低冷延率による圧延・焼鈍では、再結晶初期段階における再結晶核として(111)方位核は観察されない。しかし、再結晶完了段階および、フルアニール段階では(111)方位粒が観察される。再結晶初期段階において圧延マトリックス中に複数個の再結晶核が存在している粒の中には、(111)方位粒が観察される。従って、(111)方位粒は再結晶における粒成長の過程において出現してくるものと推察される。

(3) 高冷延率による圧延・焼鈍では、(011)方位圧延マトリックスからそのままの方位を維持した(011)方位の再結晶核とfcc金属特有の(001)方位の再結晶核が発生している。

(4) 再結晶初期段階からフルアニール段階の各段階における粒成長に関して、(011)および(001)方位粒に注目した場合、低冷延率と高冷延率を用いた場合では以下のような結果が得られる。

(011)方位粒観察結果 (%)

	Stage of recrystallization		
	Early	Finishing	Full-annealing
Red. 33%	58	29	40
Red. 78%	34	45	24

(001)方位粒観察結果 (%)

	Stage of recrystallization		
	Early	Finishing	Full-annealing
Red. 33%	2	9	6
Red. 78%	26	25	66

最後に、本実験を遂行するにあたり、熊本大学工学部材料開発工学科・千葉昂教授の御助言を得ました。また、熊本大学工学部材料開発工学科・西田稔助教授から透過電子顕微鏡観察の御指導、御助言を得ました。ここで深甚なる謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 手島光一, 藤森良経, 中村新一: 公開特許公報 特開平6-67382.
- 2) 東中川恵美子, 稲葉道彦, 大竹康久, 開東正治, 佐藤金光, 伊藤昌行: 公開特許公報 昭60-234921.
- 3) 東中川恵美子, 稲葉道彦: 公開特許公報 昭62-103943.
- 4) M.Inaba, K.Teshima and E.Higashinakagawa: IEEE Trans Electron Devices, **35** (1988), 1721.
- 5) 西山茂嘉, 本田義孝, 佐藤台三, 田辺博一: 鉄と鋼, **81** (1995), 1097.
- 6) 住友秀彦, 吉村博文: 鉄と鋼, **71** (1985), S1371.
- 7) 井上 正, 吉沢秀和, 木下正行, 大北智良, 日朝道人: 材料とプロセス, **4** (1991), 834.
- 8) G.Sachs and J.Spretnak: American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York Meeting, (1940) February.