

# 3% Si鋼のMnS析出挙動に及ぼす熱間変形温度とS量の影響

高宮 俊人\*・小原 隆史\*<sup>2</sup>・村木 峰男\*・小松原 道郎\*

Influence of Sulfur Content and Deformation Temperature on Precipitation Behavior of MnS in 3% Si Steel

Toshito TAKAMIYA, Takashi OBARA, Mineo MURAKI and Michiro KOMATSUBARA

**Synopsis :** The precipitation behavior of MnS in 3% Si steel was investigated for understanding the metallurgical sequence of precipitation during hot rolling process in 3% Si steel. Precipitation was strongly accelerated by supercooling prior to aging or deformation even at high temperatures. Relatively large and inhomogeneously dispersed MnS precipitates were observed on subgrain boundaries and dislocations at higher temperatures. Fine and dense dispersed MnS precipitates were observed in the specimen deformed at lower temperatures. These fine precipitates were not always observed on dislocations. The precipitation behavior was strongly affected by S content. An increase in S content promoted fine precipitation. The precipitation rate estimated from classical nucleation model agreed with results at region of fine and dense precipitation.

**Key words :** MnS precipitation; thermo-mechanical process; grain oriented silicon steel; 3% Si steel.

## 1. 緒言

方向性電磁鋼板は変圧器やその他の電気機器の鉄心材料として使用され、板面に(110)面、圧延方向に[001]軸が揃った二次再結晶粒によって構成される。このような方位(ゴス方位)の二次再結晶粒を発達させるためには、析出物を鋼中に均一かつ微細に分散させ、二次再結晶焼鈍中に他の方位の結晶粒の正常粒成長を効果的に抑制することが必要<sup>1-3)</sup>であり、またこのような抑制力を強化することにより、ゴス方位への集積度を高めることができる。これらの析出物は、インヒビターと呼ばれ、MnSe<sup>4)</sup>、MnS<sup>5)</sup>、Cu<sub>2-x</sub>S<sup>6)</sup>、AlN<sup>7)</sup>などが使用される。これらインヒビターの分散状態の制御は良好な二次再結晶を得るため極めて重要な技術である。近年、計算機シミュレーションと実験事実を併せて析出物によるピン止め効果が解析され、母相結晶粒と析出物の平均半径 $R$ 、 $r$ と析出物の体積分率 $f$ の相関式が次式であることが報告<sup>8)</sup>されている。

$$R=4/3 \cdot r/f^{2/3}$$

この式は体積分率が同じであれば析出物の平均粒半径を小さくすることにより粒成長抑制力が強化されることを示しており、抑制力の強化にはインヒビターを微細に析出させることが必要となる。

インヒビターは、熱間圧延に先立つスラブ加熱によって、いったん固溶するが、引き続き熱間圧延時に再析出する。

したがって、このインヒビターの析出制御をよりの確に行うためには、スラブ加熱中の析出物の固溶速度<sup>9)</sup>および仕上げ熱間圧延中の析出挙動を解明し、これを定量的に評価する必要がある。

一方、インヒビターの析出挙動に関する研究として、ひとつはMnSの溶解度積<sup>10,11)</sup>が知られている。またUeshima<sup>12)</sup>らによる $\delta/\gamma$ 変態中のMnSの析出に関する研究が知られている。しかしながらUeshimaの実験は、冷却速度が0.45°C/sと極めて遅く実際の熱間圧延中の析出を考察するのに相応しくない。またIwayamaとHaratani<sup>13)</sup>によるMnSのTTP曲線(time-temperature-precipitation curve)が知られているが、彼らの実験は高温でMnSを完全に固溶させたのち室温まで急冷し、再び加熱し時効温度で保持した場合の結果である。一度室温まで過冷却する場合には核生成密度が急増するので、連続冷却の場合の析出挙動とは、大きく異なることが知られている<sup>14)</sup>。またW. P. Sunら<sup>15,16)</sup>はFe-Si鋼の高温Creep時のMnS析出挙動について調査し、高温での変形時には粒界に、低温時には転位上にMnSが析出すると報告している。しかしこの実験では変形時の歪速度が極めて小さく、実用的でない。本研究では、従来の報告と異なり熱間圧延により近い条件下で、MnS析出挙動に及ぼすS量の影響とその析出機構を解明することを目的とした。

平成14年8月29日受付 平成14年11月22日受理 (Received on Aug. 29, 2002; Accepted on Nov. 22, 2002)

\* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasakidori Mizushima Kurashiki 712-8511)

\*2 川崎製鉄(株)技術総括部 (Technology Administration & Planning Dept., Kawasaki Steel Corp.)

## 2. 実験方法

Table 1に示す化学組成の3% Si鋼を50kgインゴットに真空溶製した。 $\alpha/\gamma$ 変態の影響を除去するためにCを低減し、 $\alpha$ 単相組成とした。S量の影響を調査するため、S量を0.008, 0.018, 0.026mass%に変化させた。インゴットを1473Kで1.8ksの均熱処理後、50mm厚に熱間圧延しシートバーを得た。この素材から、8mm $\phi$ ×12mmhの試片を切り出し供試材とした。加工熱処理装置（富士電波工機製THERMECMASTOR-Z）を用い、Fig. 1に示す条件で加工熱処理を施した。まず加工前の熱処理の影響を調査するため、供試材に1623K×600sの溶体化処理をおこない、室温に一度冷却したのち等温保持したパターン(heat cycle A)、そして室温に冷やすことなく等温保持を施したパターン(heat cycle B)をおこなった。さらに加工の影響を調査するために、溶体化処理をおこなった後、1073~1473Kの加工温度まで20K/sで冷却して、ただちに50%の圧縮歪を歪速度 $1.38\text{ s}^{-1}$ で加え、その温度で60s保持し、その後ヘリウムガスで室温まで急冷するパターン(heat cycle C)をおこなった。これら加工熱処理後の試料を二分割し、断面を湿式研磨、化学研磨したのち、10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール電解液を用い、定電位電圧(-100 mV vs. SCE)で電解腐食 (SPEED法)<sup>17)</sup>をおこなった。これらの試料調整後、SEMで析出物の観察をおこなった。さらにMnSの析出に及ぼす下部組織の影響を調査するために、薄膜試料を作製しTEMで観察をおこなった。

## 3. 実験結果

時効処理前の熱履歴がMnSの析出に及ぼす影響について、鋼B (S=0.018 mass%)をSEMで調査した結果をFig. 2に示す。溶体化処理後室温まで冷却し、その後再加熱し等温保持した場合(Fig. 2(a))において均一かつ微細なMnSの析出がおこっている。一方溶体化処理後、室温まで冷却することなく等温保持した場合(Fig. 2(b))は、析出がおこっていない。また溶体化処理後に加工歪を加えることなく等温保持した場合は本実験の時効条件(1073~1473K, 60s)では析出物が観察されなかった。熱延をシミュレートする場合は、溶体化処理後、室温まで冷却することなく歪を付加し等温保持しなければならない。以後の実験はすべて室温まで冷却することなく歪を付加して等温保持したものである。

まず加工熱処理温度の影響を示す。鋼A (S=0.026 mass%)において、各温度で歪を付加し、さらにその温度で60s等温保持した場合のMnS析出挙動をFig. 3に示す。高温側では析出物の分散状態は不均一になり、析出物の粒径も粗大であった。一方、低温側では分散状態は均一にな

Table 1. Chemical compositions of the steels for MnS precipitation test (mass%).

	C	Si	Mn	S	P	Al
Steel A	0.001	3.06	0.066	0.026	0.002	0.001
Steel B	0.002	3.06	0.068	0.018	0.001	0.002
Steel C	0.001	3.06	0.065	0.008	0.001	0.002

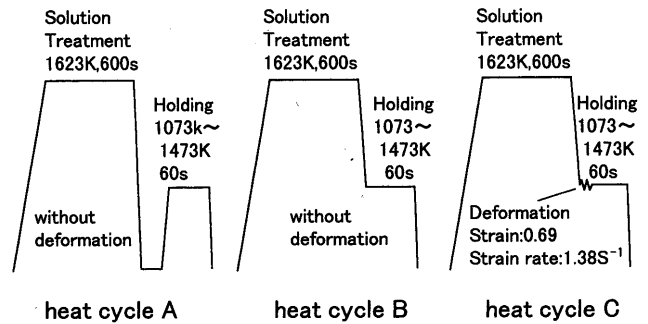


Fig. 1. Schematic diagrams of thermo-mechanical treatments.

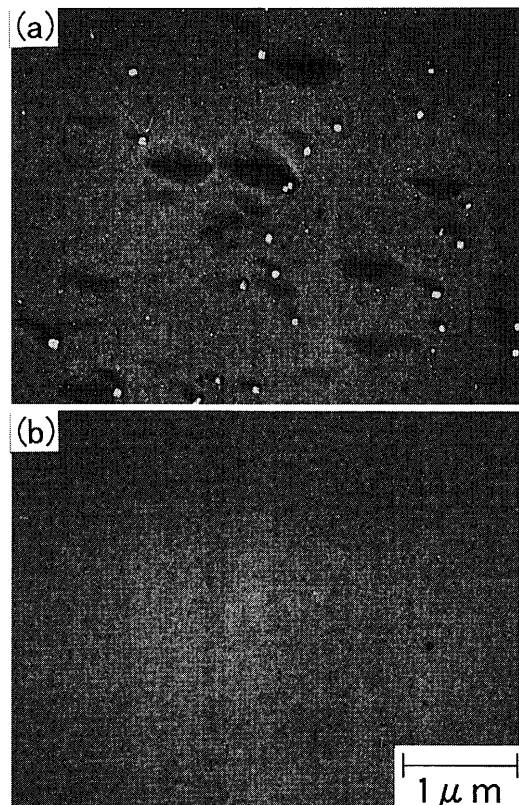


Fig. 2. SEM observations of MnS precipitates in the steel B showing the effect of quenching prior to aging at 1273K for 60 s. ((a) Heat cycle A, (b) heat cycle B.)

るとともに析出物の粒径も微細になった。Fig. 4に、鋼BをTEMで観察した例を示す。鋼Aと同様に高温側では不均一に低温側では均一に析出している。また高温で析出しているMnSは、主に転位上もしくは亜粒界上に析出している。一方、これとは異なり低温側で観察された微細なMnSの析出場所は転位上とは限らなかった。ついでFig.

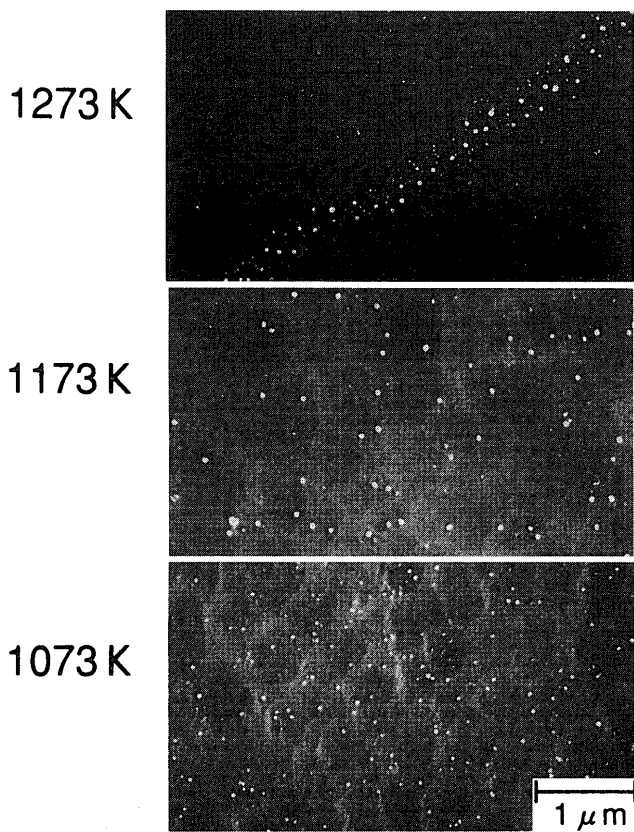


Fig. 3. SEM observations of MnS precipitates in the steel A deformed at various temperature and held at the temperature for 60 s.

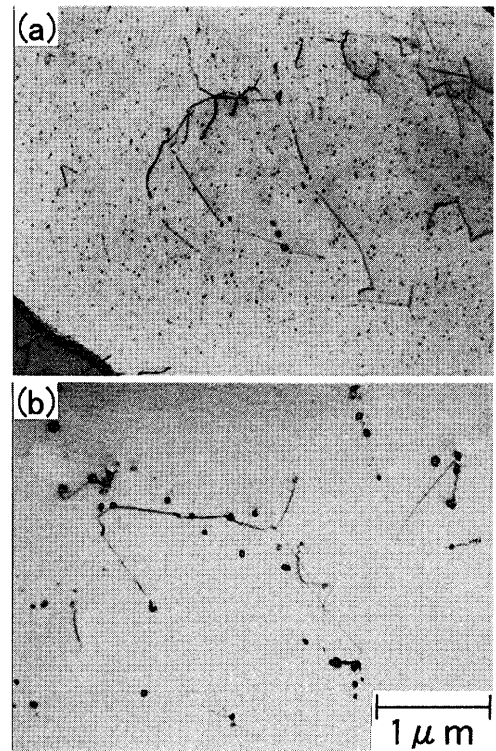


Fig. 5. Effect of S content on MnS precipitation in (a) the steel B and (b) the steel C deformed 1073K and held at 1073K for 60 s.

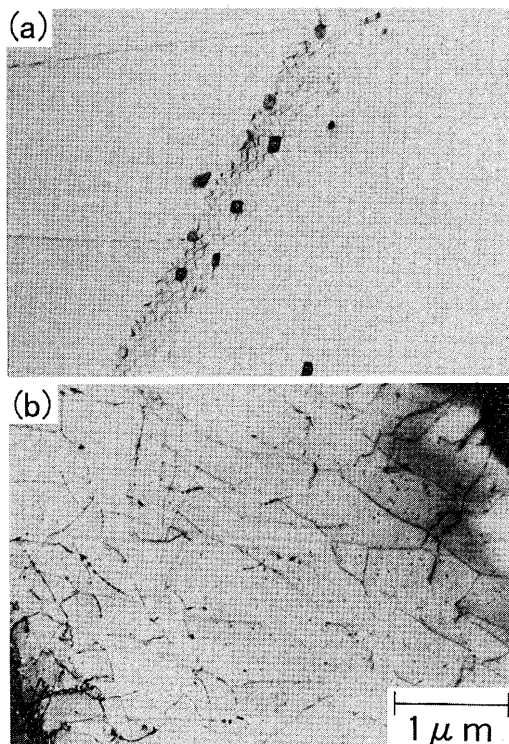


Fig. 4. TEM observations of MnS precipitates in the steel B deformed at (a) 1173K and (b) 1073K and held at the temperature for 60 s.

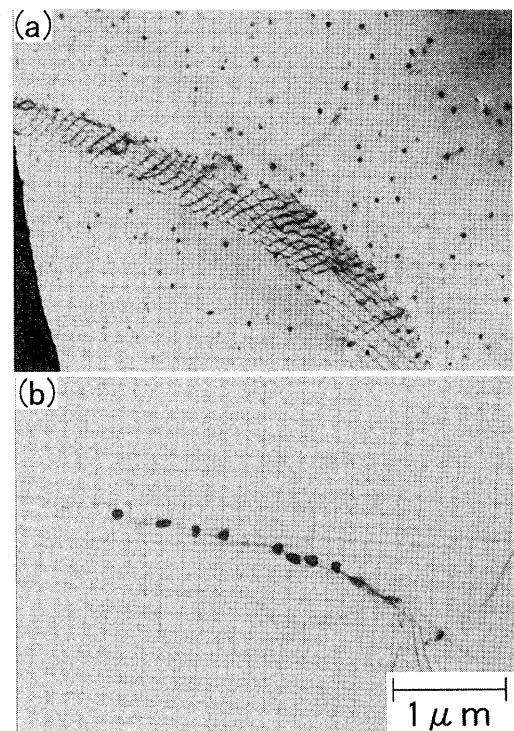


Fig. 6. Effect of S content on MnS precipitation in (a) the steel A and (b) the steel B deformed at 1173K and held at 1173K for 60 s.

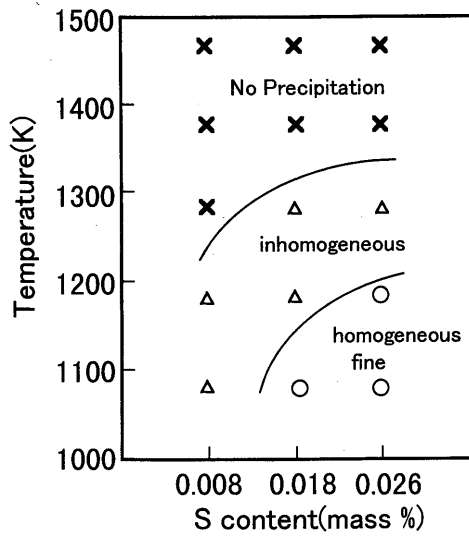


Fig. 7. Schematic illustration showing the effect of S content and deformation temperature on the dispersion of MnS.

5~7にS量の影響を示す。S量が最も低い鋼C (S=0.008 mass%)では、鋼A, Bが均一微細な析出を示す1073Kにおいても不均一な析出となっている。逆にS量が高い鋼Aでは、1173Kでも均一な析出となるがS量の低い鋼Bでは不均一な析出となる。Fig. 7はS量および析出温度によるMnS析出状態の変化をまとめたものである。

4. 考察

本実験の結果、MnSの析出は時効処理前の加工により促進されることがわかった。また加工温度により析出挙動は大きく変化し、高温域では粗大かつ不均一に析出したのに対し、低温域では均一かつ微細に析出した。

歪付加により析出が促進される理由としては、歪付加により空孔密度や転位密度が増え析出サイトが増加することが考えられる。また空孔や転位による溶質原子の拡散速度の増加も考えられる。少なくとも高温側での析出が主に転位上で起こっていることから析出サイトとして転位が関係していることは明らかである。一方、低温側ではMnSの析出は転位上のみを観察されたわけではない。この理由は以下のように推定される。すなわち、低温側では溶質の過飽和度が高いため析出物の核生成速度が大きく、加工直後に導入された高密度な転位を析出サイトとして急速に核生成がおきる。このため見かけ上析出物は均一に分散し、その後等温保持中に回復過程で転位が消失し、析出物と下部組織(転位)との位置関係が不明確になったものと推定する。以前筆者らが、MnSeの析出に関しこの推定を確認するため高速熱間圧延機を用いて、より低温域(1073K)で高速(500 mpm)の加工を行い、析出物と下部組織との関係を調べる実験をおこなっている<sup>18)</sup>。高速熱間圧延機を用いる利点は、圧延中の温度を一定にできること、圧延後の試片

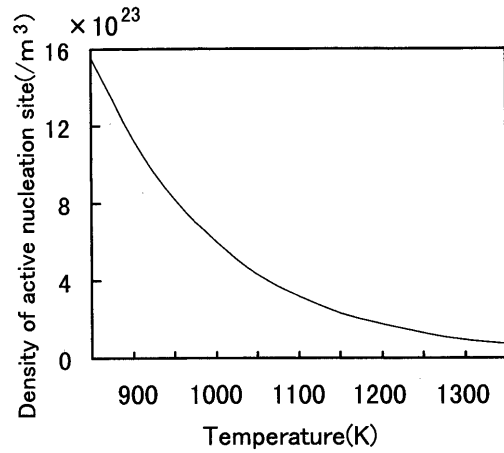


Fig. 8. Density of active nucleation sites per unit volume calculated from deformation stresses at various temperatures.

が薄い(3.5 mm)ために圧延後水焼入れによって急速冷却ができることである。ここで、高速熱延時の歪は50%とし、圧延後2秒間等温保持し水焼入れした。このとき微細な析出物が高密度の転位上へ析出しているのが観察された。このため、低温域でも析出初期は転位上へ析出していたと考えられる。すなわち、回復のための時間が十分でない低温短時間の実験条件下では、析出物と転位の位置関係が明瞭に現れる結果を得た。ちなみに、高温域では溶質の過飽和度が小さいため、析出開始の時期が遅れ、転位の回復が析出核の生成に先行し回復後に残ったわずかな転位上や亜粒界上に核生成し不均一な析出分布となったものと考えられる。

以上、析出物の分布を決定する重要な因子は核生成速度であることが明らかになったので、以下本実験の核生成速度を計算により見積もる。一般的に核生成速度は次の式で表されることが知られている<sup>19)</sup>。

$$J = Z\beta^* N_{exp}(-\Delta G^*/kT) \dots\dots\dots (1)$$

ここでNは、核生成サイトの数であり、β\*は溶質原子が核に到達する頻度、ZはZeldovich因子と呼ばれる補正係数である。今回はW. P. SunらがMnSの析出解析で用いたのと同様の手法<sup>16)</sup>を用いて加工中におけるMnS核生成速度の計算を試みた。核生成サイトNはすべて転位上にあると仮定し、転位密度ρと格子定数αよりN=ρ/αとして求めた。ここで転位密度は変形中の応力σ<sub>a</sub>より以下のように求めた。

$$\rho = (2\pi\sigma_a / Mb\mu_{\alpha-Fe})^2 \dots\dots\dots (2)$$

この結果をFig. 8に示す。またΔG\*は、核生成の活性化エネルギーであり、下式のように表される。

$$\Delta G^* = 16\pi\xi^3\gamma^3 / 3\Delta G_{chem} \dots\dots\dots (3)$$

ΔG<sub>chem</sub>は、H. A. Wriedtによる溶解度積<sup>10)</sup>から求めた。本

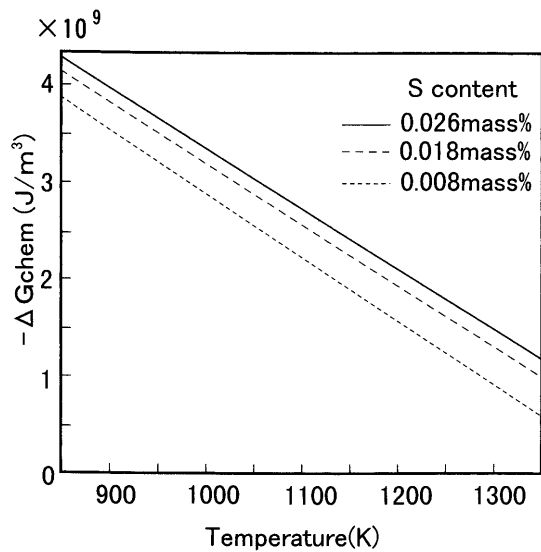


Fig. 9. Chemical free energy change for MnS precipitation in 3% Si steel studied at various temperatures.

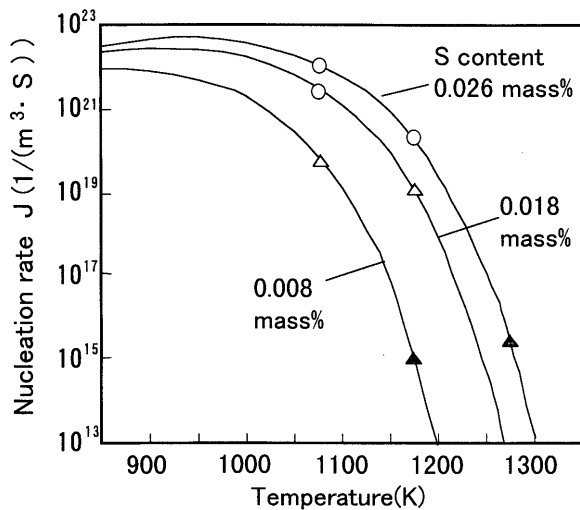


Fig. 10. Nucleation rate of MnS in 3% Si steel at various temperatures.

供試鋼成分の各温度における化学自由エネルギー変化 ( $\Delta G_{chem}$ )を Fig. 9 に示す。  $\gamma$  は界面エネルギー、  $\xi$  は転位上への析出を考慮するための補正係数である。  $\gamma$  と  $\xi$  は、MnS の析出を高温クリープで求めた値<sup>16)</sup>、  $0.65 \text{ J/m}^2$  と  $0.675$  を使用した。以上の値から (1) 式より変形中の核生成速度  $J$  を求めた。 Fig. 10 に各温度に対する核生成速度  $J$  を示す、温度によって核生成速度  $J$  が大きく変化することがわかる。また S 量の増加により高温側まで核生成速度が高く維持されることがわかる。また図中の示した記号は、おおよそ実際に観察された MnS の析出密度であり、○で示したものは均一微細に析出し、析出密度が  $10^{20}$  個/ $\text{m}^3$  であり、△は不均一な析出で  $10^{19}$  個/ $\text{m}^3$  程度であったもの、▲は  $10^{18}$  個/ $\text{m}^3$  程度であったものである。○で示した析出密度が高い場合は、観察結果と核生成速度が比較的一致する。歪を付加している時間が  $0.5 \text{ s}$  であることから、変形中

Table 2. Chemical compositions of the steel (mass%).

C	Si	Mn	S	P	Al	N	O
0.033	3.08	0.069	0.018	0.001	0.002	0.0015	0.0020

Table 3. Experimental procedures.

(1) Melting: melting in vacuum furnace, $\rightarrow 50 \text{ kg}$ ingots.
(2) Slab making: $1473\text{K}-30\text{min}$ , $\rightarrow 50\text{mm}(t)$
(3) Machining: $7\text{mm}(t)$
(4) Solution treatment: $1693\text{K}-10\text{min}$
(5) Hot rolling: $7\text{mm} \rightarrow 3.5\text{mm}$ at $1373\text{K}, 1323\text{K}$ and $1273\text{K}$ , respectively
(6) Cold rolling: $3.5\text{mm} \rightarrow 0.35\text{mm}$
(7) Recrystallization annealing : in atmosphere of $50 \text{ vol}\% \text{H}_2 + 50 \text{ vol}\% \text{N}_2$ Dew point $333\text{K}, 1103\text{K}-150\text{s}$

もしくは変形直後に核生成が起こったため、観察結果と一致したものと考えられる。これに対し、高温側や低 S では、核生成速度が非常に低く、加工中もしくは加工直後の高密度状態の転位上への析出が起こらないと考えられる。このため転位の回復が先行し、回復後のわずかな転位もしくは亜粒界上への析出が起こったと考えられる。

MnS をインヒビターとして均一かつ微細に分散させるためには、次の条件が必要である。すなわち高い過飽和度を与えかつ熱間加工で大きな歪を加えることにより加工直後の高密度の転位上へ短時間に析出させることである。

実機をイメージし、ラボの熱間圧延で MnS の析出制御をおこない、一次再結晶粒径を変化させるか調査をおこなった。 Table 2 に供試鋼成分を、 Table 3 に実験条件を示す。1パスの熱間圧延温度のみを変更し、冷間の強冷延 (90%) 後、一次再結晶焼鈍をおこなった。 Fig. 11 に、一次再結晶焼鈍板における MnS の析出挙動を示す。一次再結晶焼鈍を経ても、MnS は熱間圧延温度の低下に伴い微細に析出している。この時の一次再結晶粒の光顕組織と平均粒径を Fig. 12 に示す。熱延温度の低下に伴い MnS の析出物粒径の微細化と一次再結晶粒径の微細化が確認された。以上、熱間圧延条件を変化させることで、MnS の析出状態を制御し、一次再結晶粒径を変化させることが示された。

## 5. 結言

方向性電磁鋼板の熱延工程におけるインヒビター析出挙動を明らかにし、熱延工程の最適化を達成するために MnS 析出について基礎的な実験をおこなった結果、以下の知見を得た。

- (1) 熱間加工歪の付加によって MnS の析出は、促進される。
- (2) 高温時や低 S 時、MnS の析出は不均一かつ粗大になる。この時の析出サイトは、亜粒界もしくは回復した転位上である。
- (3) 低温時や高 S 時での MnS 析出は、均一かつ微細で

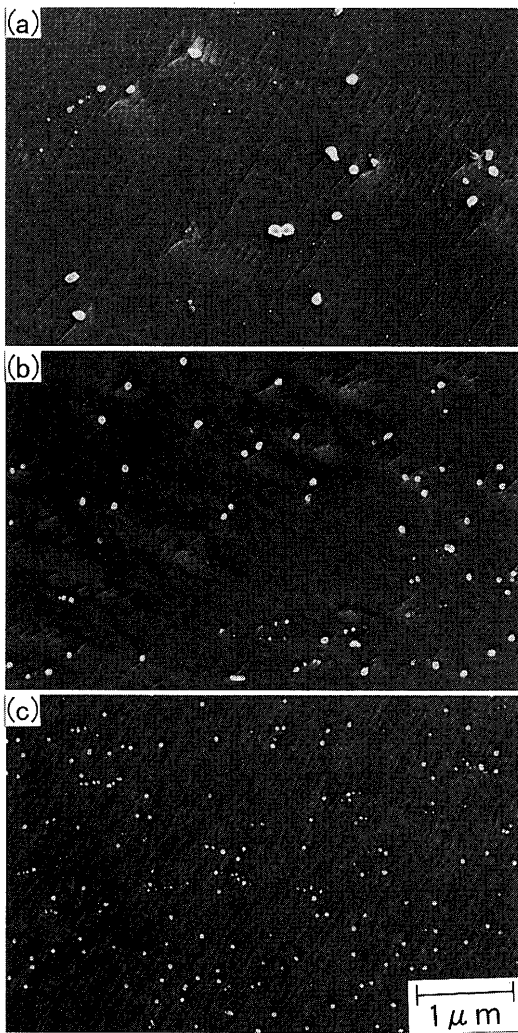


Fig. 11. Effect of hot rolling temperature on MnS precipitation in the primary recrystallized sheet. (Hot rolled at (a) 1373K, (b) 1323K and (c) 1273K.)

ある。これは過飽和度が高いため、加工中もしくは加工直後の高密度の転位を析出サイトとするためである。

(4) 熱間圧延温度の低下に伴い、一次再結晶板中のMnS析出粒径と一次再結晶粒径が微細化される。

## 文 献

- 1) M.P.Anderson, G.S.Grest, R.D.Doherty, Kang.Li and D.J.Srolovitz: *Scr Metall.*, **23** (1989), 753.
- 2) G.Abbuzzese, I.Ciancaglioni and A.Campopiano: *Textures Microstruct.*, **8** (1988), 401.

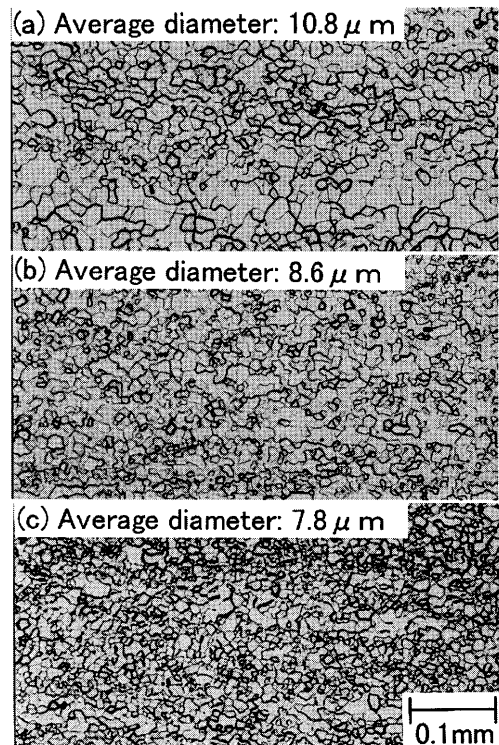


Fig. 12. Optical microstructures of the primary recrystallized sheet. (Hot rolled at (a) 1373K, (b) 1323K and (c) 1273K.)

- 3) M.Hillert: *Acta Metall.*, **36** (1988), 3177.
- 4) T.Sadayori, K.Iida, B.Fukuda, K.Iwamoto, K.Sato and Y.Shimizu: *Kawasaki Steel Giho*, **21** (1989) No. 3, 239.
- 5) J.E.May and D.Turnbull: *Trans. AIME*, **212** (1958), 769.
- 6) T.H.Shen: *J. Mater. Eng.*, **11** (1989), 71.
- 7) S.Taguchi and A.Sakakura: *Acta Metall.*, **14** (1966), 405.
- 8) 大沼郁雄, 石田清仁: 再結晶・集合組織とその組織制御への応用, 日本鉄鋼協会, 東京, (1999), 138.
- 9) M.Muraki, Y.Ozaki, T.Obara and T.Kan: *J. Mater. Eng. Perform.*, **5** (1996) No. 3, 323.
- 10) H.A.Wriedt and H.Hu: *Metall. Trans. A*, **7A** (1976), 711.
- 11) H.C.Fiedler: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239** (1967), 260.
- 12) Y.Ueshima, Y.Sawada, S.Mizoguchi, and H.Kajioka: *Metall. Trans. A*, **20A** (1989), 1375.
- 13) K.Iwayama and T.Haratani: *J. Magn. Magn. Mater.*, **19** (1980), 15.
- 14) T.Obara, H.Takeuti, T.Takamiya and T.Kan: *JMEPEG*, **2** (1993), 205.
- 15) W.P.Sun, W.J.Liu and J.J.Jonas: *Metall. Trans. A*, **20** (1989), 821.
- 16) W.P.Sun, M.Militzer and J.J.Jonas: *Metall. Trans. A*, **23** (1992), 2707.
- 17) F.Kurosawa, I.Taguchi and R.Matsumoto: *J. Jpn. Inst. Met.*, **43** (1979), 1068.
- 18) T.Takamiya, M.Muraki and Y.Ozaki: *Kawasaki Steel Giho*, **29** (1997) No. 3, 142.
- 19) 榎本正人: 金属の相変態, 内田老鶴圃, 東京, (2000), 47.