

Fe-36Ni合金の再結晶に及ぼす第2相粒子の影響

田代 裕二*・丸橋 由和*²・佐藤 台三*³

Influence of Second Phase Particles on Recrystallization in Fe-36Ni Alloy

Yuji TASHIRO, Yoshikazu MARUHASHI and Taizo SATO

Synopsis : The influences of second phase particle in the size range 1 to 10 μm in Fe-36Ni alloys on recrystallization were investigated and the sample was cold-rolled with 50% and 80% cold rolling reductions, and annealed at 873K or 923K. Orientation measurements of grains have been made using electron backscattered diffraction in SEM (SEM-EBSD). The obtained results are as follows. (1) In case of the 50% cold rolling reduction, deformation zones with 5 μm width was formed near the second phase particle. (2) (110) orientation grain as the nuclei from the deformed structure was observed. (3) (123) orientation in the sample included second phase particles was formed around the second phase particle. And (115) orientation in the sample without second phase particles was formed around the second phase particle.

Key words: SEM-EBSD; color cathode ray tube; inver; recrystallization; nucleation; misorientation.

1. はじめに

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(Inver)のシャドウマスクへの適用が急増してきた。一般に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る。Fe-36Ni合金を用いた場合には鋼板表面に(001), (111), (011)方位等の適度な集積をさせることにより、エッチング性を改善できるとの報告がなされている¹⁻³⁾。一方Fe-36Ni合金の冷延・一次再結晶後の集合組織については80%以上の冷延率を用いた場合、FCC金属特有の立方体集合組織が出現し、(001)方位へ高く集積することが確認されている^{4,5)}。さらに著者らの研究では低冷延率での冷延・焼鈍を行った場合には(111)強度比が最大値をとることを見だし、また、引き続き行ったTEM(透過電子顕微鏡)観察によって再結晶の進行に関する観察を行ってきた^{6,7)}。

シャドウマスク用原板を製造するにあたっては、製鋼工程において鋼中に残存した非金属介在物が原因となって、製品化から数工程前のフォトエッチング工程でエッチングムラ等が発生してしまうことがある。これは、

- (1) マトリックスと介在物の界面が優先的に腐食しやすい状態にあり、均一なエッチングを阻害する場合、
- (2) 介在物の存在が極小領域における冷延後の加工組織

形成に変化をもたらし、さらにその後の再結晶焼鈍における集合組織形成にも影響してエッチングの進行を不均一にしてしまう場合、

が考えられる。

鋼中に第2相粒子が存在すると再結晶段階における優先方位形成に変化が生じることが報告されており、SiC粒子強化アルミニウム複合材料薄板においては、冷間圧延・再結晶焼鈍後においても10 vol%以上の強化分散粒子が存在する場合には(001)[110]の典型的な立方体集合組織は形成されず、圧延組織が残存していたことが報告されている^{8,9)}。

第2相粒子の存在するFe-36Ni合金の再結晶挙動について詳細に調査した報告はほとんど行われていない。そこで今回、Fe-36Ni合金の再結晶に及ぼす第2相粒子(非金属介在物)の影響について、走査型電子顕微鏡内反射電子菊池線回折(SEM-EBSD)法を用いて調査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、そして冷間圧延工程を経て得られた、厚さ0.65 mmのFe-36Ni合金を出発材料とした。熱延後の板厚は5.0 mmであり、0.65 mmの冷延鋼板までの冷延率は87%であった。サンプルは2種類あり、

サンプルNo. 1 第2相粒子含有サンプル(極微小な領域に第2相粒子が存在)

平成14年9月4日受付 平成15年2月27日受理 (Received on Sep. 4, 2002; Accepted on Feb. 27, 2003)

* 東洋鋼板(株) 下松工場(Kudamatsu Plant, Toyo Kohan Co., Ltd., 1302 Higashitoyoi Kudamatsu 744-8611)

*² 東洋鋼板(株) 技術研究所(Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd.)

*³ 東洋鋼板(株) 本社(Head Office, Toyo Kohan Co., Ltd.)

サンプルNo. 2 第2相粒子が観察できないサンプルである。本実験での観察目的としている第2相粒子は、製鋼工程段階で発生し、その後除去されなかった粒子が鋼中に残存した酸化物（非金属介在物）である。この第2相粒子は製鋼条件や化学成分等のデータでは鋼中への含有および分散の状態が判定できず、従ってサンプルとして適するかどうかの判断は非常に困難である。そのため、第2相粒子が含有されているかどうかは、0.65 mm板厚から出発して連続焼鈍工程やDR (Double Reduced) 工程といったシャドウマスク用原板製造のための全工程作業を完了した板に対して、10% HCl液による表面溶解を行い、第2相粒子の存在状態を確認し、さらに断面組織観察による確認を行うことで確認した。Table 1に出発材料の化学組成を示す。No. 1, No. 2はそれぞれサンプルNo. 1第2相粒子含有サンプル、サンプルNo. 2第2相粒子が観察できないサンプル、に相当している。化学組成に第2相粒子の存在による差は認められなかった。

供試材に対して、まず1073K×300 secでの初期焼鈍を行った。Fig. 1にサンプルNo. 1（第2相粒子含有サンプル）における初期焼鈍前後でのX線強度の変化を示す。初期焼鈍前では、(110)方位に55%、(001)方位に32%の集積がみられる。前記しているように第2相粒子はサンプルの極微小な領域にのみ存在していたため、比較的巨視的な観察結果となるX線回折の強度比に変化をもたらすには至っておらず、サンプルNo. 1とサンプルNo. 2の測定結果に差はみられなかった。FCC金属の合金型の場合、高冷延率を用いた圧延で生じる加工集合組織の最終安定方位は{110}<112>方位⁹⁾であり、今回の供試材は、FCC金属の合金型と同様

Table 1. The chemical composition of the specimen used in this study (mass %).

	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ni	Fe
No.1	0.0068	0.038	0.28	0.002	<0.001	0.004	0.0023	36.1	bal.
No.2	0.0040	0.027	0.27	0.003	<0.001	0.003	0.0030	36.0	bal.

Sample No.1 included the second phase particles and sample No.2 did not.

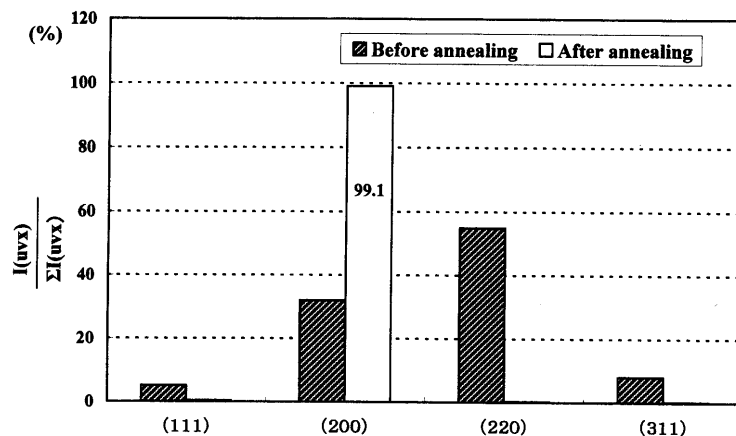


Fig. 1. The effect of initial annealing on X-ray diffraction intensities with cold rolled 87% reduction and annealed at 1073K (period: 300 sec).

の傾向が得られた。初期焼鈍後においては、(100)[001]方位への高い集積が観察され、典型的なFCC金属の再結晶集合組織である(100)[001]立方体集合組織が形成した。この初期焼鈍後のサンプルに対して実験室レベルでの冷間圧延を行った。前報⁷⁾において、低冷延率を用いた場合には(111)方位をもった再結晶粒の形成が観察されており、第2相粒子の存在による(111)方位形成への影響も比較可能にすることを視野に入れ、冷延率を50%、80%として、実験室レベルの冷間圧延を行った。焼鈍中においては再結晶が進行すれば他の再結晶粒からの粒成長によって結晶粒の食い合いが起こり、本来の第2相粒子近傍での再結晶の観察が困難になる場合も考えられる。そこでFig. 2に示すように再結晶の開始した直後の金属組織状態を観察する目的のため、あらかじめ各冷延率ごとに焼鈍時間、温度を変更した試験を行った。試験は塩浴炉を用い、所定時間の焼鈍後直ちに水冷却した。試験後のサンプルに対してマイクロビッカースによる硬度測定（荷重：0.98 N, 時間10 sec）、光学顕微鏡による組織観察を行うことにより再結晶初期観察用の焼鈍条件を決定した。Fig. 3中にサンプルNo. 1を用い、焼鈍保持時間を600 secとした場合の焼鈍温度と硬度の関係を示す。この結果から焼鈍条件は板厚0.13 mm材（冷延率80%）に対して873K×600 secとし0.325 mm材（冷延率50%）については923K×600 secとした。サンプルNo. 2（第2相粒子の観察されないサンプル）についてもサンプルNo. 1（第2相粒子含有サンプル）と大差のない軟化曲線（硬度-温度関係曲線）が得られており、同じ冷延率においては同一の焼鈍条件を用いて実験を進めた。サンプルに対して、板厚中心付近の結晶方位を観察するため、エメリー紙による機械的研磨と電解研磨を施した後、板面方向（ND面）から電子線を入射させSEM-EBSDによって結晶方位分布の測定を行った。特に第2相粒子近傍で形成した再結晶粒の方位について調査を行った。SEM-EBSDの測定にあたっては、加速電圧25 V, working distance 15 mmで測定を行った。また、SEM-EBSDの測定頻度は0.1-1.0

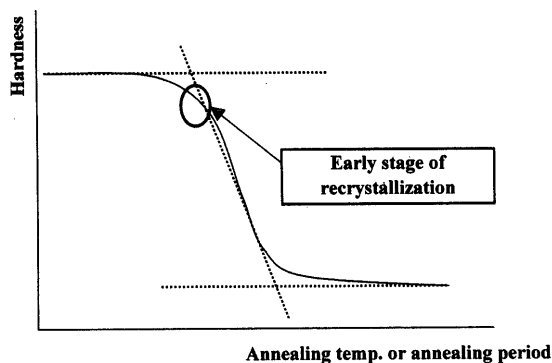


Fig. 2. Schematic drawing of the change of hardness with various annealing condition.

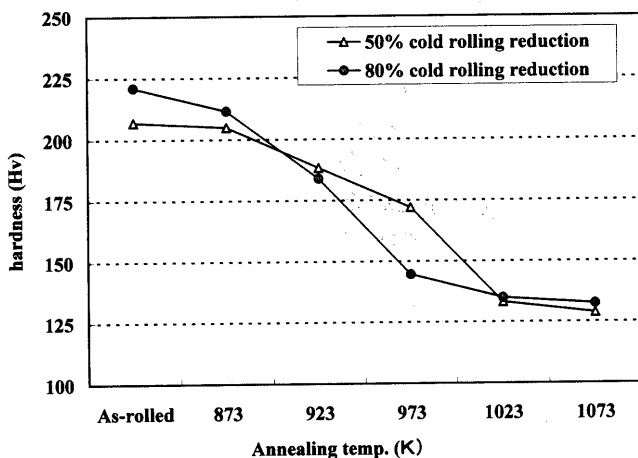


Fig. 3. The relationship between hardness and annealing temperature with changing cold rolling reduction for sample No. 1 (included second phase particle) annealed with 600 sec. Condition for hardness measurement: 0.98 N, 10 sec by micro-Vickers hardness.

μm 間隔, 1 点あたりの測定時間は 0.05 sec とした。

3. 実験結果および考察

3.1 第2相粒子

Fig. 4にサンプルNo.1 (第2相粒子含有サンプル) における, 実機生産工程による作業により, 冷間圧延後, 1073Kにて実機連続焼鈍工程作業を行い, 引き続いて2次圧延を行った板において, ND面表面近傍で観察された第2相粒子のSEM像を示す。サンプルNo.1 (第2相粒子サンプル) には, 1 μmから 10 μm程度の大きさの第2相粒子が存在していた。また第2相粒子はサンプル全体には分散しておらず局所的に存在していた。特に 10 μm前後の比較的大き第2相粒子は, 2, 3本の直線上並んで点在しており, 直線の間隔はおおよそ 3 mmであった。

通常シャドウマスク用材料には, 第2相粒子 (炭化物も含まれる) がエッチング性を障害するため, 不純物元素を排除した純成分に近い材料が原板として適しているが, 製

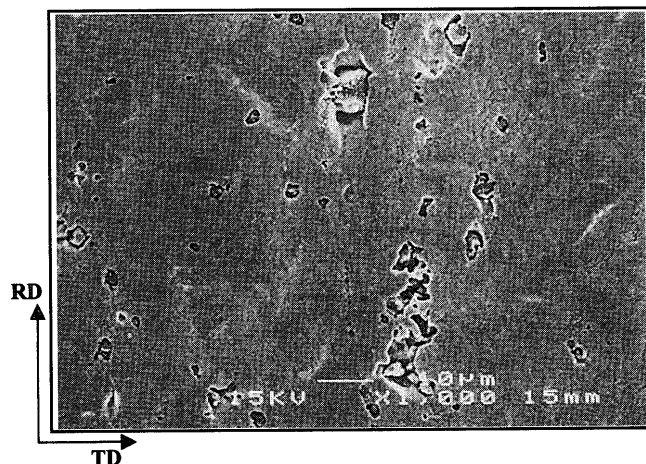


Fig. 4. SEM image of the second phase particles in sample No. 1 annealed with 1073K.

鋼上における何らかの条件が適切ではない場合に第2相粒子が残存することとなる。一般に 1 μm以上の大きさの第2相粒子が存在すると, 第2相粒子周りでの再結晶の核生成 (Particle Stimulated Nucleation) が起こるとされており¹¹⁾, この観点から今回の第2相粒子はPSN (Particle Stimulated Nucleation) が起こる第2相粒子サイズであると考えられる。

SEMのEDXによる定性分析からは, Ca-Mn-O系の酸化物であることが確認され, 第2相粒子は製鋼工程での脱酸生成物が鋼中に残った非金属介在物であると考えられる。

3.2 冷延率80%におけるSEM-EBSD測定結果

Fig. 5に冷延率80%での冷間圧延に引き続き, 873K×600 secでの焼鈍を行ったサンプルのSEM-EBSD測定結果を示す。サンプルNo. 1 (第2相粒子含有サンプル) 中にはRD方向にやや伸長した(011)方位粒が観察された。(011)方位はFCC金属の加工集合組織における最終安定方位であるが, SEM-EBSDの測定が可能であることから, ここで観察された結晶粒は再結晶粒であると考えられる。ND断面における方位マッピングから得られた逆極点図 (Fig. 7)では(110)方位よりも(112)方位への集積が高くなっていた。伸長した結晶粒の存在は冷延率80%の圧延によって形成されたShear Band¹²⁾が873Kという比較的低温での焼鈍によって, その場の再結晶を起こしたものではないかと考えられる。しかしながら, SEM-EBSDでの高加工組織観察が困難であるため, 今後, TEM観察による加工組織観察が望まれる。一方, サンプルNo. 2の結果 (Fig. 5, Fig. 7)からは, 優先方位である(001)が形成していることが観察され, 微弱ながらも(112)から(123)方位付近に集積が確認された。

Fig. 6にサンプルNo. 1中, 第2相粒子近傍のND断面におけるSEM-EBSD測定結果を示す。第2相粒子は約 10 μmの直径をもち, その粒子周りでは, 通常の加工組織中にみられる(001)方位とは異なる(110)方位が再結晶粒として形

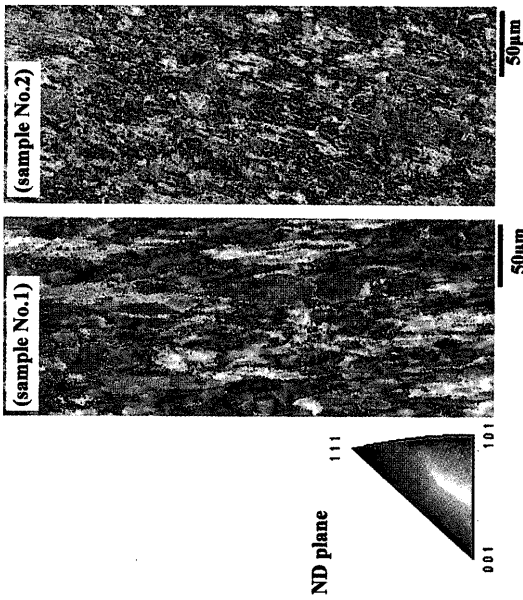


Fig. 5. EBSD maps of ND plane after 80% cold rolling reduction. Sample No. 1: with second phase particle. Sample No. 2: without second phase particle.

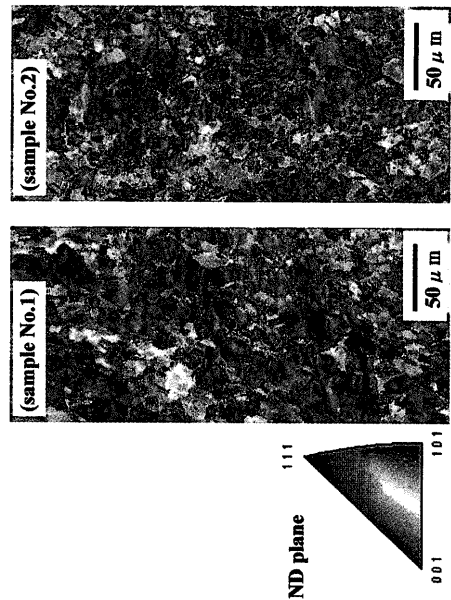


Fig. 8. EBSD maps of ND plane after cold rolled with 50% cold rolling reduction and annealed at 923K for 600 sec. (Sample No. 1) with second phase particle and (Sample No. 2) without second phase particle.

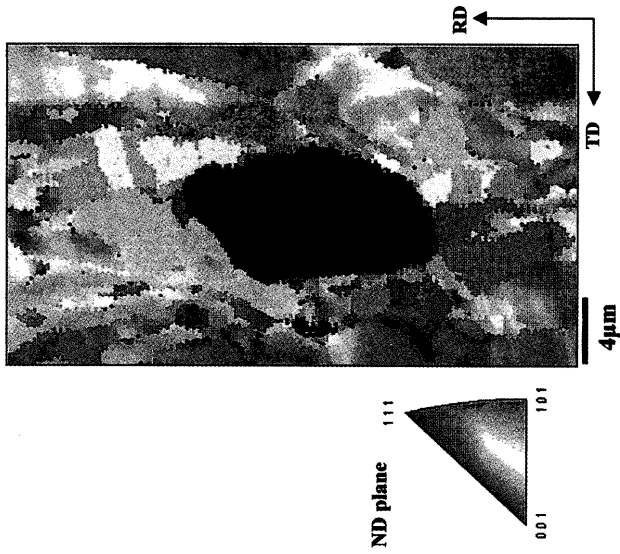


Fig. 6. EBSD map for the sample No. 1 with the second phase particle after cold-rolled 80% cold rolling reduction and annealed at 873K for 60 sec.

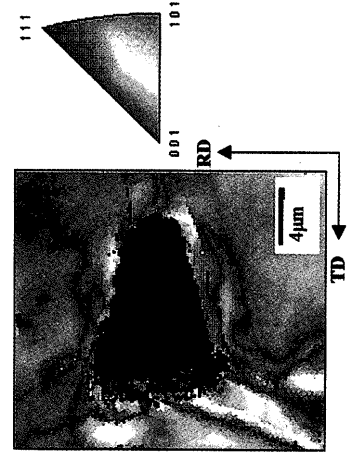


Fig. 9. EBSD map around the second phase particle in the sample No. 2 after cold rolled 50% cold rolling reduction and annealed at 923K for 600 sec.

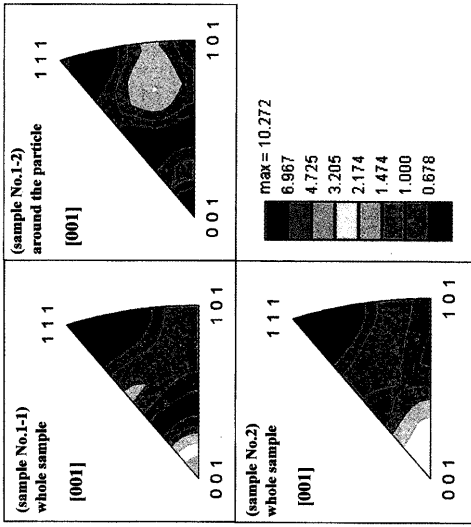


Fig. 7. The orientation of the matrix in Fe-36Ni alloy after cold rolled 80% cold rolling reduction and annealed at 873K for 600 sec. (Sample No. 1-1) is the result for the sample No. 1 in whole area, (Sample No. 1-2) is the result for sample No. 1 around the second phase particle, and (Sample No. 2) the result for the sample No. 2 in whole area.

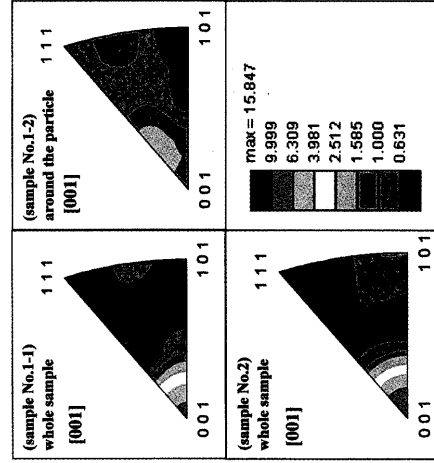


Fig. 10. The orientation of the matrix in Fe-36Ni alloy after cold rolled 50% cold rolling reduction and annealed at 923K for 600 sec. (Sample No. 1-1) is the result for the sample No. 1 in whole area, (Sample No. 1-2) is the result for sample No. 1 around the second phase particle, and (Sample No. 2) is the result for the sample No. 2 in whole area.

成していた。この第2相粒子周りの結晶粒はマトリックス方位である(001)方位に達するまでに少なくともTD方向で4 μm は必要であり、RD方向に対しては第2相粒子近傍からランダムな領域が続き(001)安定方位との境界が判別できず、第2相粒子の周囲だけでなく、広域において(011)方位あるいは、逆極点図から判断すると(123)方位粒が存在していることが観察された(Fig. 7)。これは、80%という高冷延率のため、Deformation Zones (DZ)¹³⁾の転位組織の影響と考えられる。また、高冷延率の場合shear bandの形成が考えられるがDZの範囲が第2相粒子周辺で比較的広域にあり、どちらの影響が大きいのかは明確にできなかった。通常のマトリックスにおいては80%以上の高冷延率の場合、再結晶集合組織は最終的には、(100)[001]立方体集合組織になるが圧延組織から最初に形成される方位は(100)方位ではなく、(110)方位近傍であることが報告されている^{7,14)}。Fig. 5からもRD方向に伸長した(110)方位が確認できる。「核生成」(nucleation)を「核の形成」(formation of nucleus)と「核の成長」(growth of nucleus)に分類すると¹⁵⁾、Fe-36Ni合金の場合「核の形成」としては、(110)方位として起り、「核の成長」としては最終優先方位である(100)[001]立方体集合組織へ成長して行くと考えられる。

一方、Fig. 7において、冷延率80%におけるNo. 1, No. 2の両サンプルの全体から測定し、作成した逆極点図はサンプルNo. 1, サンプルNo. 2共に(001)方位への集積がみられた。一方、サンプルNo. 1の第2相粒子近傍の測定を行った逆極点図では、(001)方位への集積が減少し、(123)方位への集積が顕著になった。{123}方位はR方位と呼ばれAlの再結晶集合組織の形成において観察されており、圧延組織として形成されたR方位がその場再結晶により焼鈍後も残る場合がある^{16,17)}。観察された第2相粒子近傍は、粒子の影響によってDZが形成されたことにより、立方体方位の優先生成が抑制され、代わりにDZ中にR方位が形成され、再結晶焼鈍後においてもR方位がそのまま残ったと推察される。

3.3 冷延率50%におけるSEM-EBSD観察結果

Fig. 8に冷延率50%における焼鈍後のSEM-EBSD観察結果を示す。Fig. 8中のsample No. 1には中央部に黒点で示されている第2相粒子が明確に確認できる。結晶粒はsample No. 1, No. 2のどちらも、伸長しておらず等軸に近い状態であった。結晶粒の方位に関しては両サンプルの傾向はほぼ同じであり、ND面に平行に(001)方位が大多数を占め、冷延率80%の場合と同様に、微弱ではあるが、(011)方位も形成されていた。「核の形成」は冷延率50%においても、(110)方位が形成されると考えられる。

Fig. 9に第2相粒子近傍のSEM-EBSD測定結果を示す。粒子のすぐ近傍まで(001)方位が形成されており、第2相粒子の極近傍だけが(001)とは異なる方位を形成していた。

Fig.10に冷延率50%におけるサンプルNo. 1, No. 2の方位分布を示す。サンプルNo. 1については、Fig. 9中の第2相粒子に近接し、(001)方位を示さなかった領域からの結果も示した(sample No. 1-2)。No. 1-1, No. 2が試料全体の測定結果であるが、どちらも(001)方位に集積しており、冷延率80%の場合と比較してより強く集積していた。これは、第2相粒子は10 μm 程度の大きさがあるものの、均一に分散している状態にはなく、マトリックス中の極微小領域に点在しているため、集合組織形成に対して組織全体に及ぼすような効果が発現しなかったと考えられる。また、冷延率80%においては、第2相粒子周辺のみがマトリックスと異なる加工組織を有していなかったこと、また冷延率50%の場合には、DZ域が狭く、かつ第2相粒子の存在量も極めて少なかったことが、全体の集積に影響を及ぼさなかった原因と推定される。

第2相粒子近接の領域は、冷延率80%の場合には(123)方位に集積していたのに対し、冷延率50%では(115)方位への集積が観察された。50%以下の低冷延率を用いた場合、面心立方金属では、再結晶中に双晶が次々に発生し最終的な再結晶の方位が双晶化に由来する¹⁸⁾という報告がある。本実験においても、例えば再結晶初期段階において、ND面に平行に生成した(001)方位が焼鈍双晶を形成したとすると、ND面と3.7度の差で(115)方位が出現することができ、双晶化の進行が方位形成に関与していると考えられる。

冷延率50% (Fig. 9)における第2相粒子近傍の方位差をFig.11に示す。これは基準方位をFCCの安定方位である(001)とし、第2相粒子表面から(001)方位に達するまでの距離をRD方向に測定したものである。(001)方位との方位差が2°に達するのに約5 μm であることがわかる。Fig.11中には、Al-Si単結晶を用いた時のSi粒子近傍 (Si粒子径2.9 μm)での方位差を示している¹⁸⁾。この場合も粒子近傍で方位差が最も大きく、粒子から遠ざかるにつれて角度差は小さくなり、粒子直径とほぼ同じ3 μm 程度離れるとマトリックスとの方位差が2°以内になることを報告している。また、DZと粒子径がほぼ一致することも報告しているが、本実験の場合、DZは粒子径の約2分の1となっていた。

第2相粒子を有するFe-36Ni合金を用い、冷延率の違いによる第2相粒子周りの再結晶を調査した。再結晶に対して第2相粒子はサンプル全域に及ぶような変化は認められなかったが、第2相粒子周りにおいては、冷延率80%、50%のそれぞれに(001)方位とは異なる再結晶の方位が出現していることが明らかになった。しかしながら、第2相粒子が存在する場合の加工組織状態が明らかになっておらず変形組織との関連性を明らかにする必要がある。また、第2相粒子の体積率が変化した場合における集合組織への影響に対して今後調査を進める必要がある。

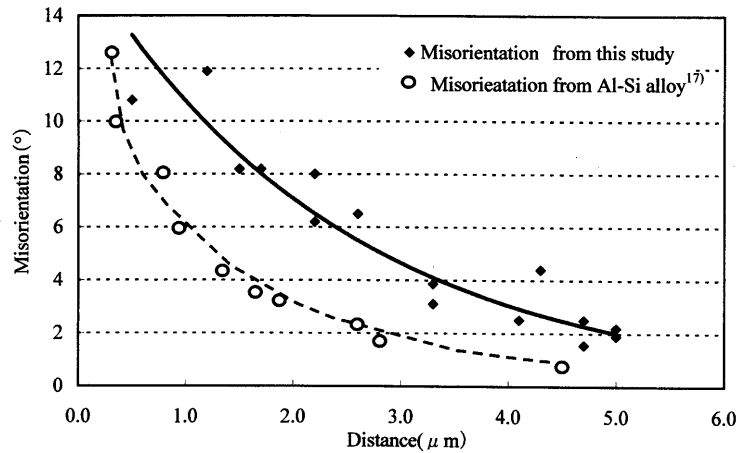


Fig. 11. Misorientation between the matrix and particle.

4. 結論

Fe-36Ni合金の再結晶に及ぼす第2相粒子の影響について調査した。冷延率を50, 80%と変更し冷延・焼鈍の処理を行い, SEM-EBSDによる調査によって以下の結果を得た。

(1) 冷延率50%材では10 μ mの第2相粒子周辺に幅5 μ mのdeformed zonesが形成していた。

(2) 冷延率80%, 50%共に再結晶の核形成方位として(110)方位の形成が観察された。

(3) 冷延率80%の場合, 第2相粒子周りでは, (123)方位へ集積が観察され, 冷延率50%においては(115)方位への集積が確認された。

本実験を遂行するにおいて, ご助言を頂きました析出制御メタラジー研究会の牧正志主査を始め委員の皆様にご心より御礼申し上げます。

文 献

- 1) E.Higashinakagawa, Y.Ohtake, M.Inaba and K.Teshima: *Materia Jpn.*, **11** (1997), 1063.
- 2) 中村秀一, 佐々木 計: 公開特許公報(A), 特開平 5-140698,

- (1993).
- 3) 福田憲男: 公開特許公報(A), 特開平 5-86441, (1993).
- 4) S.Nishiyama, Y.Honda, D.Sato and H.Tanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 67.
- 5) M.Inada, K.Teshima, E.Higashinakagawa and Y.Ohtake: *IEEE Trans. Electron Devices*, **35** (1988), 1721.
- 6) Y.Tashiro, Y.Honda, T.Sato and H.Tanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 49.
- 7) T.Sato, Y.Tashiro, Y.Honda, M.Nishida and A.Chiba: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 640.
- 8) K.Kobayashi, N.Kanetake and T.Choh: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **94** (1998), 113.
- 9) O.Preston and N.J.Grant: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **221** (1961), 164.
- 10) 加藤 弘: 集合組織, 金属学会セミナー, 日本金属学会, 仙台, (1981), 28.
- 11) F.J.Humphrys: *Acta Metall.*, **25** (1977), 1323.
- 12) 東田賢二: 再結晶集合組織の最前線, 日本鉄鋼協会, 東京, (1999), 10.
- 13) 津崎兼彰: 鉄鋼の析出制御メタラジー最前線, 日本鉄鋼協会, 東京, (2001), 96.
- 14) E.Furubayashi, O.Umezawa, Y.Tanaka and S.Naka: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 491.
- 15) 津崎兼彰: 鉄鋼の析出制御メタラジー最前線, 日本鉄鋼協会, 東京, (2001), 100.
- 16) K.Ito and L.Kurt: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **28** (1978), 241.
- 17) 伊藤邦夫: 集合組織, 金属学会セミナー, 日本金属学会, 仙台, (1981), 40.
- 18) F.J.Humphreys: *Acta Metall.*, **27** (1979), 1801.
- 19) 古林英一: 多結晶の結晶方位分布の制御と材料特性, 金属学会セミナー, 日本金属学会, 仙台, (1992), 27.