九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

3%珪素鋼の一次再結晶粒成長抑制力に関する研究

髙宮，俊人

https://doi.org/10.15017/1654837

出版情報：九州大学，2015，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

３％珪素鋼の一次再結晶粒成長抑制力に関する研究

高宮　俊人

目次

頁
第１章　序論　1
１．１　電磁鋼板と社会の係わり　1
１．２　方向性電磁鋼板の鉄損低減手法　6
１．３　方向性電磁鋼板の製造プロセス　8
１．４　インヒビターに関する従来の研究　11
１．５　本研究の目的　16
参考文献

第２章　3%Si 鋼中の MnS 析出挙動に及ぼす熱間変形温度と S 量の影響　21
２．１　緒言　21
２．２　実験方法　23
２．３　実験結果　25
２．３．１　加工熱処理条件が析出挙動に及ぼす影響　25
２．３．２　S 量が析出挙動に及ぼす影響　29
２．４　考察　32
２．４．１　加工熱処理条件が析出挙動に及ぼす影響　32
２．４．２　核生成速度の検討　33
２．４．３　実機への応用の検討　38
２．５　結言　41
参考文献

第３章　3%Si 鋼中の MnS,MnSe およびそれらと AlN との複合析出と粒成長抑制効果　43
３．１　緒言　43
３．２　実験方法　44
３．２．１　AlN 析出に及ぼす MnSe の影響に関する実験方法　44
３．２．２　MnS あるいは MnSe と AlN との複合析出挙動と粒成長抑制効果に関する実験方法　45
３．３　実験結果および考察　47
３．３．１　AlN 析出に及ぼす MnSe の影響　47
３．３．２　MnS あるいは MnSe と AlN との複合析出挙動と粒成長抑制効果　51
３．３．２．１　析出物粒径が一次再結晶粒径に及ぼす影響　51
３．３．２．２　一次再結晶後の等温焼鈍による粒成長抑制力の評価　56
３．４　結言　67
参考文献

第４章　3%Si 鋼中に析出した MnSe および MnS の地鉄との方位関係　69
４．１　緒言　69
４．２　MnSe、MnS の地鉄との方位関係 の観察　70
４．２．１　実験方法　70
４．２．２　実験結果　72
４．２．３　MnSe、MnS の地鉄との方位関係に関する考察　75
４．３　第一原理計算による MnSe、MnS と地鉄との界面エネルギー計算　77
４．３．１　計算方法　77
４．３．２　計算結果　80
４．４　総合考察　83
４．５　結言　84
参考文献

第５章　粒界偏析元素ならびに仕上焼鈍条件が二次再結晶挙動に及ぼす影響　86
５．１　緒言　86
５．２　仕上焼鈍ヒートパターンが磁気特性に及ぼす影響　88
５．２．１　実験方法　88
５．２．２　実験結果　90
５．２．２．１　Sb 添加が一次再結晶集合組織と粒径に及ぼす影響　90
５．２．２．２　Sb 添加が脱炭挙動に及ぼす影響　90
５．２．２．３　Sb 添加が粒成長抑制力に及ぼす影響　90
５．２．２．４　仕上焼鈍パターンが集合組織変化に及ぼす影響　92
５．２．２．５　仕上焼鈍パターンが磁気特性に及ぼす影響　93
５．２．３　まとめと考察　93
５．３　仕上焼鈍ガス雰囲気が磁気特性に及ぼす影響　94
５．３．１　実験方法　94
５．３．２　実験結果　96
５．３．２．１　二次再結晶焼鈍途中での組織変化　96
５．３．２．２　仕上焼鈍雰囲気が二次再結晶に及ぼす影響　98
５．３．３　まとめと考察　99
５．４　結言　101
参考文献

第６章　総括　103

第１章　序論

１.１　電磁鋼板と社会の係わり

電磁鋼板は，鉄をベースとした軟磁性材料であり，発電機，変圧器あるいはモーターの積層鉄心として用いられるが，一般の人の目に触れることは極めて少ない。しかしながら，現代社会では力学エネルギーから電気エネルギーを発生させる発電機, 発電された電気を送電する際の昇圧および降圧用変圧器, また, 工場および家庭で使用される動力用モーターなどの多くの電気機器に用いられている。電磁鋼板は，面内方向に均一で良好な磁気特性を持たせるため結晶方位をランダム化した無方向性電磁鋼板と，一方向に優れた磁気特性を持たせるため，鉄の磁化容易軸である［００１］軸を圧延方向に揃えた方向性電磁鋼板の 2 種類に大別される（Fig.1-1)。

無方向性電磁鋼板は，発電機やモーターなどの回転機の鉄心材料として多く用いられている。近年，省エネルギー化の観点から産業用モーターの高効率化およびハイブリット自動車（HEV）モーターの小型・高出力・高効率化を達成するニーズが急速に高まっている。そのため，モーターの種類は誘導モーターから永久磁石モーターへ，モーター制御は商用周波数からインバータへ転換され，さらに，小型化のニーズによりハードディスクモーターおよびＨＥＶモーターの高速回転化が進んできた。以上の要求に応えるためには，鉄心の励磁を高周波数化する必要があり，従来の商用周波数での磁気特性改善から，高周波数での磁気特性改善へと無方向性電磁鋼板に求められる特性が変化してきた。これら高周波での鉄損を抑制するため，比抵抗元素であるＳｉ，Ｍｎ，Ａｌの添加量の増加および鋼板板厚の低減化が図られている。

一方，方向性電磁鋼板は主に変圧器の鉄心材料として用いられ，現在の時代要

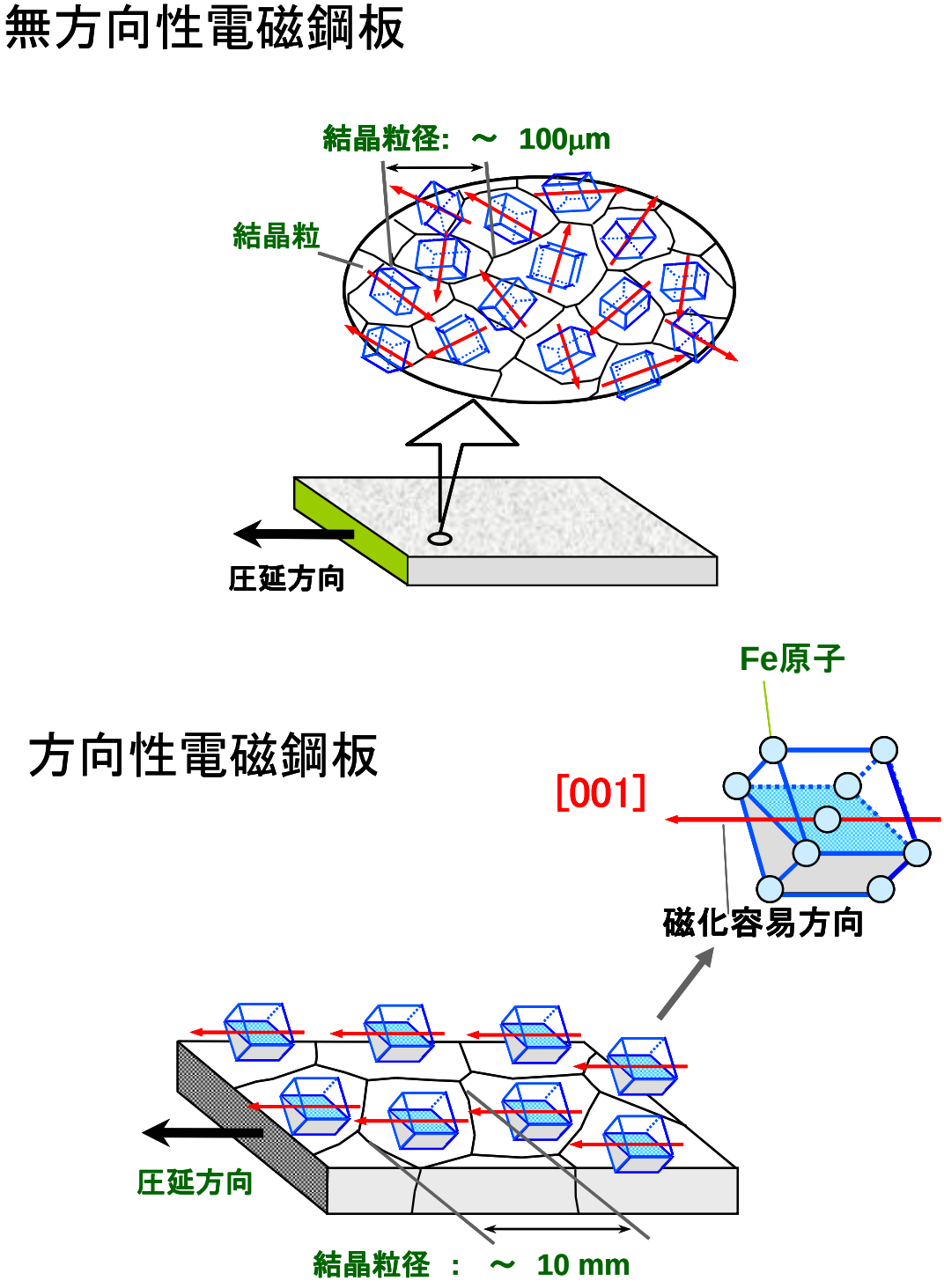

Fig.1-1 Schematic diagram of crystallographic features of non-oriented electrical steel and grain oriented electrical steel.

請である省エネルギー（高効率化）ニーズに対応するため磁気特性の改善が進められている。日本の省エネ法では，エネルギーの消費効率の向上が必要とされる機器が「特定機器」に指定され，規制開始年度の「目標年度」と，達成すべき基準値である「エネルギー消費効率」を「特定機器の性能の向上に関する製造事業者等の判断の基準等」で規定し，当該特定機器のメーカ，輸入業者に基準達成を課している。2002 年 12 月に告示された「第一次判断基準」では，2006 年度から油入変圧器，2007 年度からモールド変圧器が規制対象となった。この規制により，「第一次判断基準」準拠の変圧器（トップランナー変圧器）において，旧製品に対し「エネルギー消費効率（変圧器の場合，全損失。単位：W（ワット）」で 32.8％の省エネを実現した。引き続き，鉄心および巻線材料の高性能化と加工技術の改良が省エネ性能に大きく左右することが注目され，2012 年 3 月に告示された「第二次判断基準」準拠の変圧器（トップランナー変圧器 2014）の全損失は，「第一次判断基準」に対し 12.5％の改善要求となった。また，この規制は現在稼働中の大半を占める「第一次判断基準」以前の旧製品に対し，全損失を 39.4%改善する基準値であり，地球環境保全と省エネに大きな貢献を果たすことになる（Fig.1-2）。

2012 年度末時点の日本電機工業会（JEMA）会員変圧器事業者のトップランナー変圧器の累計出荷は，53.5 万台，総容量は 116GVA，平均容量は 217kVA となっている。この出荷実績から算定した環境に対するエネルギー消費量の削減効果を 7 年間の平均で見ると 1800 百万 kWh/年，CO2 削減効果は 100 万 t/年に及ぶ [1)2)]。

以上述べた変圧器の高効率化を達成するためには，常に一定して発生している無負荷損の低減を目的とした鉄心すなわち方向性電磁鋼板の磁気特性改善が不可欠である。Table1-1 に各種方向性電磁鋼板の代表特性を示す。

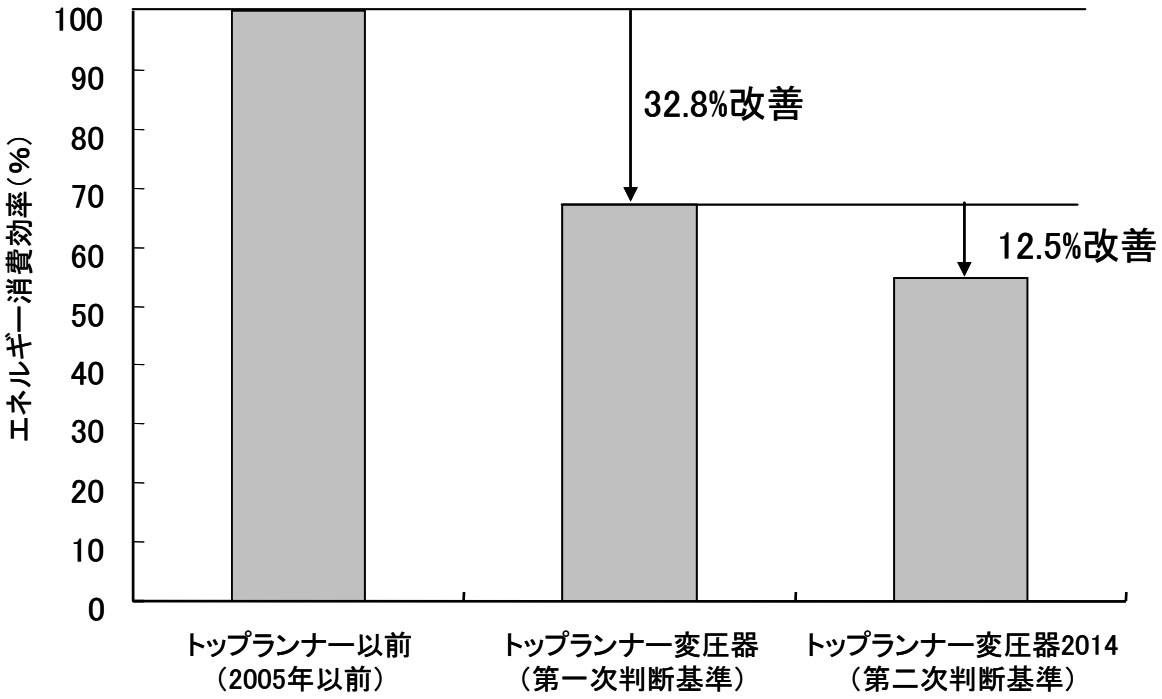

Fig.1-2 Energy saving effect by the top runner transformer.

Table1-1　Magnetic properties of representative sheets for transformers.

電磁鋼板の種類（JISC2553分類番号）	板厚（mm）	鉄損（W/kg）at1.7T 50Hz
一般方向性電磁鋼板（35G130）	0.35	1.28（100%）
高配向性電磁鋼板（23P090）	0.23	0.88（69%）
磁区制御電磁鋼板（23R085）	0.23	0.83（65%）

トップランナー変圧器では電磁鋼板の改良が大きく貢献した。

この表で示されている無負荷損代表値（鉄損値）は，50Hz の周波数で 1.7T に交流励磁された際の単位時間,単位鉄心重量あたりのエネルギー損失値であり，W17/50（W/kg）で表わされる。第二次判断基準においても，電磁鋼板の特性改善が反映する形で検討がなされた。トップランナー変圧器 2014 では，さらに改善された電磁鋼板が採用され，省エネ化による機器の外形および質量の増加抑制に寄与している。また近年，日本のトップランナー規制のみならず，米国では Department of Energy(DOE)規制，欧州では Ecodesign 規制が制定され，変圧器に対する省エネ規制は年々強まってきている。以上の理由から，方向性電磁鋼板の低鉄損化への要求は留まることを知らない。これらの要求に応えるため，時代と共に鉄損値は改善されている。なお，方向性電磁鋼板の最高級品種の鉄損推移を Fig.1-3 に示す[3)]。

無方向性電磁鋼板および方向性電磁鋼板の磁気特性向上は,いずれも省エネルギーという現在の時代ニーズに対応するものである。

本研究では方向性電磁鋼板を対象とし,その磁気特性を決定する二次再結晶現象の重要な因子であるインヒビターについて，組織学的な観点から明らかにした。

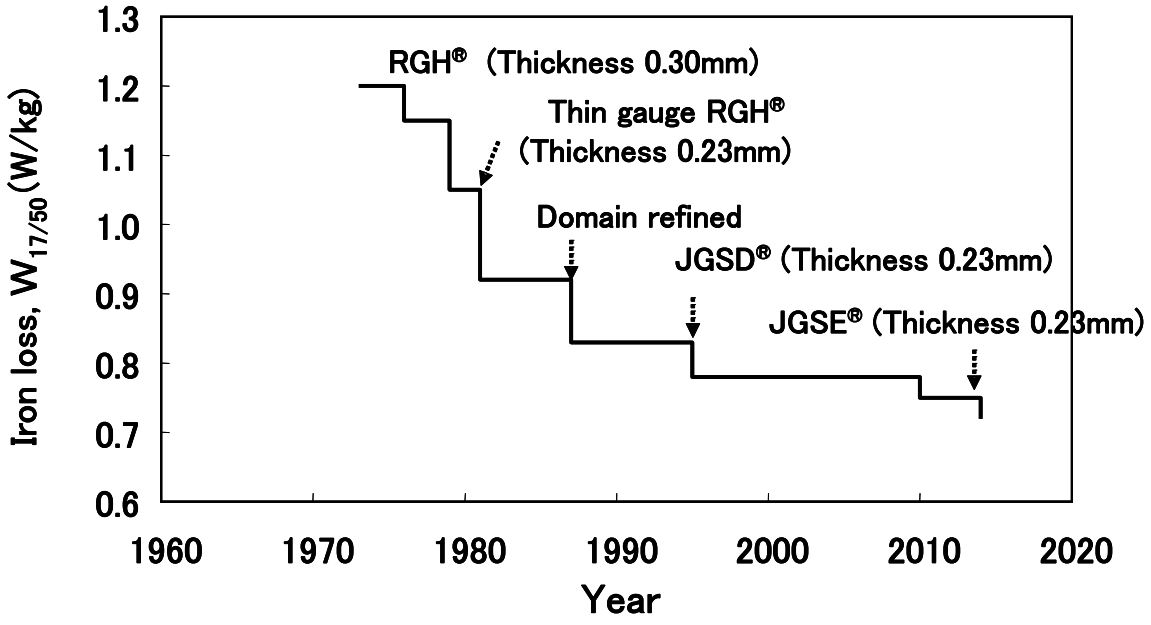

Fig.1-3 Historical trend of iron loss improvement of electrical steel sheets for transformers in JFE Steel.

１．２　方向性電磁鋼板の鉄損低減手法

方向性電磁鋼板の鉄損は，渦電流損とヒステリシス損に分類される。渦電流損の要因は,交流で磁化した際に電磁誘導により鉄心内に発生する渦電流である。一方，ヒステリシス損は鋼板内の結晶方位，表面粗さ，不純物など材料の不均一に起因する磁壁移動の障害により生ずる。

渦電流損抑制の手段としては，比抵抗をあげる元素である Si の増加および板厚の低減が挙げられる。Si 量の増加は，材料の脆化による圧延の限界により3.5mass％程度にとどまっているのが現状である。また，工業生産性および後述

する二次再結晶の安定性の 2 つの要因から，板厚の低減は現在 0.20mm 程度までとなっている[4)]。

ヒステリシス損は，結晶方位，表面粗さ，不純物などに依存することを先に述べたが，このうち結晶方位について見ると，鉄の磁化容易軸である［００１］軸の圧延方向に対する集積度を高めることが，渦電流損の抑制に有効な手段となる。そのため，方向性電磁鋼板は，二次再結晶現象を用いることにより，板面に（１１０）面，圧延方向に［００１］軸の方位（ゴス方位）を有する結晶粒に制御されている。二次再結晶は，異常粒成長とも呼ばれ，一次再結晶後の結晶粒のうち特定の方位粒（方向性電磁鋼板の場合にはゴス方位）のみが優先的に成長する現象である。

ゴス方位を有する二次再結晶粒を発達させるためには,一次再結晶組織における結晶粒方位の統計的な分布状態，すなわち集合組織が非常に重要であることが知られている。ゴス方位粒の成長のためには，｛554｝<225>近傍方位，{111}<112>近傍方位および{411}<148>近傍方位からなる一次再結晶組織を発達させることが必要である。これらの方位は，最終的に発達させたいゴス方位に対して 20～40°の方位差角を有し，ゴス方位粒の成長に際して常に易動度の大きい高角粒界を形成，維持することにより二次再結晶の進行を促進する[5)6)]。

さらに，二次再結晶焼鈍中において，ゴス方位粒以外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[7-9)]である。このために，析出物あるいは偏析元素がインヒビターとして用いられる。析出物としては, MnSe[10)], MnS[11)], $Cu_{2-X}S$[12)13)], AlN[14)] , BN[15)]などが代表として挙げられ, 偏析元素としては Sn[16)], Sb[10)] がよく知られている。

析出物の粒成長抑制力,Gpin [J/mol] は，一般的に下記の式で表される。

$$Gpin = 3/2 \times V \cdot \sigma \cdot f / r$$

ここで，V は析出物のモル体積，σは粒界エネルギー，f は析出物の体積分

率，ｒは析出物の平均粒径である。析出物を構成する元素の添加量には上限があり，体積分率ｆにもおのずから限界がある。この式は体積分率が同じであれば析出物の平均粒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数多く析出させることが有効な手法であることを意味する。

１.３　方向性電磁鋼板の製造プロセス

Fig.1-4 に方向性電磁鋼板の製造プロセスの概略図を示すが，普通鋼および無方向性電磁鋼板に対して，焼鈍回数が多いことを特徴とする。

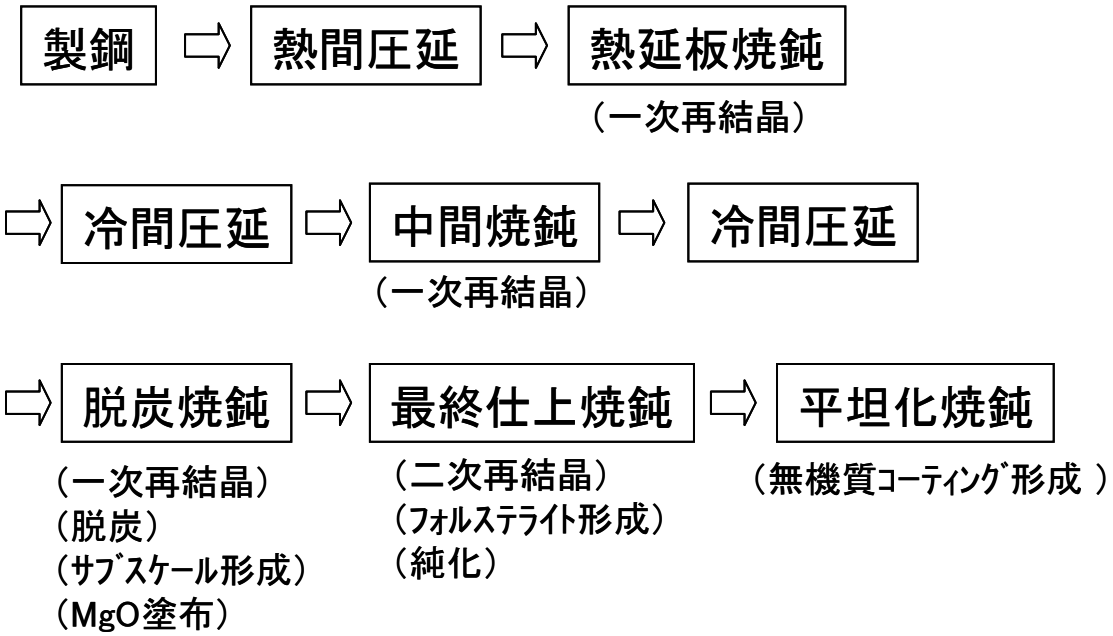

Fig.1-4 Manufacturing process of grain oriented electrical steel sheet.

製鋼工程では，比抵抗増加元素である Si を添加するとともに，インヒビターとして用いられる元素（Mn,Se,S,B,Al,N,Cu,Sb,Sn 等）を最適組成となるよう微量添加し，その他の不純物元素を極力低減する。これら溶鋼を連続鋳造機で鋳込みスラブとし，つぎに高温で再加熱した後，所定板厚に熱間圧延する。先に示したインヒビターは，熱間圧延に先立つスラブ加熱によりいったん固溶させた後，引き続く熱間圧延時に再析出させる。

その後，集合組織制御を主目的に焼鈍と冷延を繰り返したのち，脱炭焼鈍を行う。脱炭焼鈍は文字通り炭素を鋼中から除去することが目的の工程であるが，二次再結晶前の一次再結晶組織の適正化および鋼板表面にシリカ（SiO_2）を形成する工程を兼ねる。脱炭焼鈍後の一次再結晶組織における集合組織と一次再結晶粒径および鋼中の析出物の分散状態により，次工程の最終仕上焼鈍での二次再結晶組織が決定される。

さらに脱炭焼鈍後，マグネシア（MgO）を主成分とする焼鈍分離剤をスラリー状態で塗布し，ついで乾燥した後，コイルとして巻き取る。MgO により，最終焼鈍中の鋼板同士の融着防止（焼鈍分離剤）およびフォルステライト（Mg_2SiO_4）被膜形成がなされる。

最終仕上焼鈍は，二次再結晶焼鈍もしくは純化焼鈍とも呼ばれ，二次再結晶と鋼板中の不純物除去およびフォルステライト被膜形成を行う工程である。

二次再結晶は，先に述べたように，ゴス方位粒が他の方位の粒を蚕食することで進行する。また，脱炭焼鈍時に鋼板表面に形成させた SiO_2 と焼鈍分離剤である MgO が反応することで Mg_2SiO_4（フォルステライト）被膜が形成される。方向性電磁鋼板では，鋼中の析出物は磁壁移動の妨げになり，鉄損を大きく低下させる。このため，インヒビターとして用いられた析出物は，二次再結晶完了後には最終仕上焼鈍中に分解し鋼板中から除去する必要がある。水素雰囲気中，高温で焼鈍することにより析出物を除去する。S，Se，N 等の析出物成分の多く

は，フォルステライト形成反応に寄与しなかったMgO（未反応分離剤）中に取り込まれる。

この後，平坦化焼鈍をおこない製品となる。平坦化焼鈍の目的は，未反応分離剤の除去，コイルセットの矯正および無機質コーティングの形成である。

方向性電磁鋼板では，地鉄側にフォルステライト被膜，表面側に無機質コーティングの２種類の被膜を形成させる。無機質コーティングは，張力被膜とも呼ばれ，鉄の熱膨張係数より小さな熱膨張係数を有している。高温で鋼板に焼付けることにより，熱膨張係数の差で鋼板に張力が付与される。フォルステライト被膜は，鉄と無機質コーティングの中間の熱膨張係数をもち，無機質コーティングと地鉄とのバインダーの役割を果たしている。鋼板に張力が付与されることにより，磁区が細分化され鉄損が向上する。また無機質コーティングは，トランスで積層して使われる方向性電磁鋼板同士の絶縁も担っている。

以上の様に非常に長い工程によって，方向性電磁鋼板は製造されるが，磁気特性を決定するもっとも重要な現象は二次再結晶である。先に述べたように，二次再結晶で重要な因子は，一次再結晶集合組織とインヒビターである。一次再結晶集合組織については多くの研究がなされている一方，インヒビターの研究についてはそれ程多くはない。従って，インヒビターについての基礎的な研究を行ない工業化に繋げることは，製品の磁気特性向上のため極めて重要である。これまでに示した様に，インヒビターとして使用される析出物を熱間圧延に先立つスラブ加熱によっていったん固溶させるが，引き続く熱間圧延時に再析出させる。したがって，このインヒビターの析出制御を工業的に行なうためには，スラブ加熱中の析出物の固溶速度[17]および仕上げ熱間圧延中の析出挙動を定量的に解明する必要がある。また，焼鈍工程におけるオストワルド成長，一次粒の粒成長抑制機構，最終仕上焼鈍中での二次再結晶が進行する温度での分解消失に関するメカニズムの解明が求められる。

１.４　インヒビターに関する従来の研究

二次再結晶と析出物に関する研究として，May　と　Turnbull の研究[18]がまず挙げられる。彼らは，二次再結晶を引き起こすためには析出物により，正常粒成長が抑制されることが必要であることを明らかにするとともに，析出物として MnS，TiS，CrS などが有効であることを示した。また，Flower[19]らは，二次再結晶過程における MnS の形態変化を観察し，MnS の凝集・粗大化が生じる 870～980℃で二次再結晶が進行することを報告している。なお，この MnS の粗大化については，Swift[20]が 925～1025℃における MnS の観察を行ない，微細な析出物が消失し粗大な析出物が成長していく，いわゆるオストワルド成長を明らかにしている。Saito[21)22]は溶質元素の影響を調べ, Fig.1-5 に示すように Pb, Sb, Nb, Ag, Te, Se, S は正常粒成長を抑制し，二次再結晶粒のゴス方位への配向性を高め，磁性向上に効果があることを報告している。Taguchi と Sakakura ら[23~25]は，珪素鋼で Al を 0.01～0.04%添加する含有すると（110）[001]組織が発達すること，および３％Si-Fe 単結晶を用いた詳細な実験により，AlN の析出方向性による結晶成長の選択作用があることを明らかにした。また, Matsuoka[26]は TiC, VN, NbC, AlN が(110) [001]二次再結晶組織の形成に有効であることを示した。Nakashima ら[27]は, 一回冷延法一方向性電磁鋼板の製造工程における MnS および AlN の挙動と一次再結晶および二次再結晶に及ぼす影響を調べ，AlN および MnS のそれぞれの単独析出よりも複合析出させることで一次再結晶の粒径が小さく，かつ，｛１１０｝および｛１１１｝集合組織が増加し，二次再結晶に有利になると報告している。Kuroki ら[28]は，AlN 等の析出分散相のサイズ分布を明らかにして，二次再結晶直前における析出分散相のオストワルド成長と粒成長の関係について，考察を行なっている。この研究によると冷延前の析出処理で 10nm 以下の微細な析出物が減少し，析出物の平均粒径がわずかに大きくなるため, 高温での析出物は安定化し, オストワルド成長が遅くなる。その結果,

高温まで粒成長を抑制することになり，二次再結晶に有効に働くとしている。

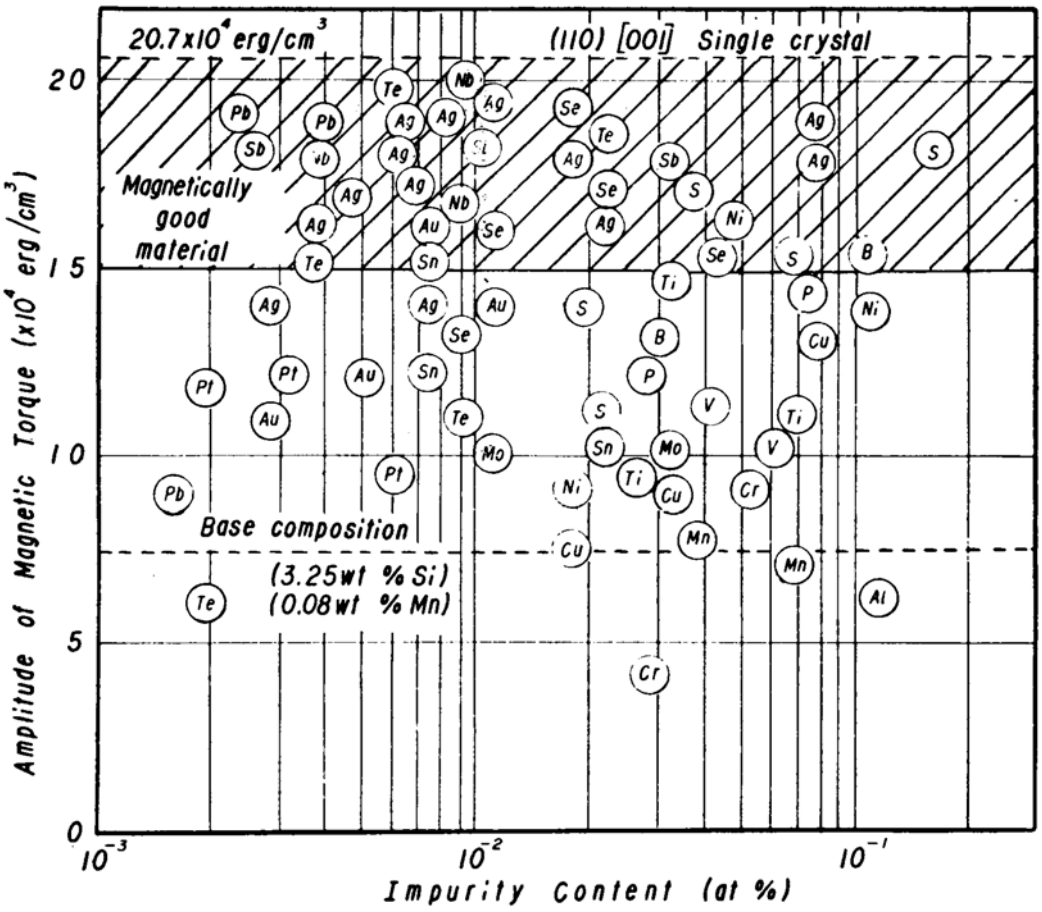

Fig.1-5 Effect of impurity contents on amplitude of magnetic torque of 3.25mass%Si steel sheet annealed at 1373K[21)]

Matobara ら[10)]は，MnS もしくは MnSe とともに Sb を添加することにより，等温焼鈍における正常粒成長時の粒成長速度が減少すると報告している。Fielder[15)] は，BN と S もしくは Se を用いることで，方向性電磁鋼板を Allegheny 社で商業化したと報告している。

以上述べた様に，正常粒成長を抑制する析出物として硫化物（MnS,CrS,TiS），

窒化物（AlN,VN），炭化物（TiC,NbC），セレン化物（MnSe）が挙げられ，これらが二次再結晶に有用であることが知られている。

また，実際の工学的な応用のためにはインヒビターの固溶・析出に関する基礎データが必要である。一つは溶解度積に関するものがあり，AlN[29]，MnS[30),31)]，CuS[32]，MnSe[33)34)]，BN[35]についてそれぞれ調べられている。Ueshima[36]らはδ／γ変態中の MnS の析出に関する詳細な研究を行い，γ相では MnS の粒成長が遅いこと，δ相では MnS の析出が促進されることを明らかにした。しかし，Ueshima らの実験では，冷却速度が 0.45℃／s と極めて小さく，実際の熱間圧延の冷却速度が 10℃/s 以上あることから，実プロセスでの析出挙動とは異なることが推定される。

また，Iwayama ら [37]による MnS と AlN の TTP 曲線（Time-Temperature-Precipitation curve）とそれから求めた CCP 曲線（Continuous-Cooling-Precipitation curve）を Fig.1-6 に，Sakai ら [38]による MnS と Cu_2S の TTP 曲線を Fig.1-7 に示す。これらの実験は高温で MnS を完全に固溶させた後に室温まで急冷し，再び加熱し時効温度で保持した場合の結果である。

また，W.P.Sun ら [39)40)]は Fe-3mass%Si 鋼の高温クリープ時における MnS 析出挙動を調べ，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。さらに，AlN[41]についても高温クリープにおける研究がなされている。しかし，これらの実験においても変形時の歪速度が極めて小さく，熱間圧延時の析出挙動とは異なる。

以上述べたように，従来の実験では再固溶後急冷したのちに室温から温度を上げた場合の析出挙動，あるいは，歪み速度が極めて小さい場合の析出挙動の研究となっており，実際の工業的な熱間圧延に想定される析出挙動に応用することが困難であった。

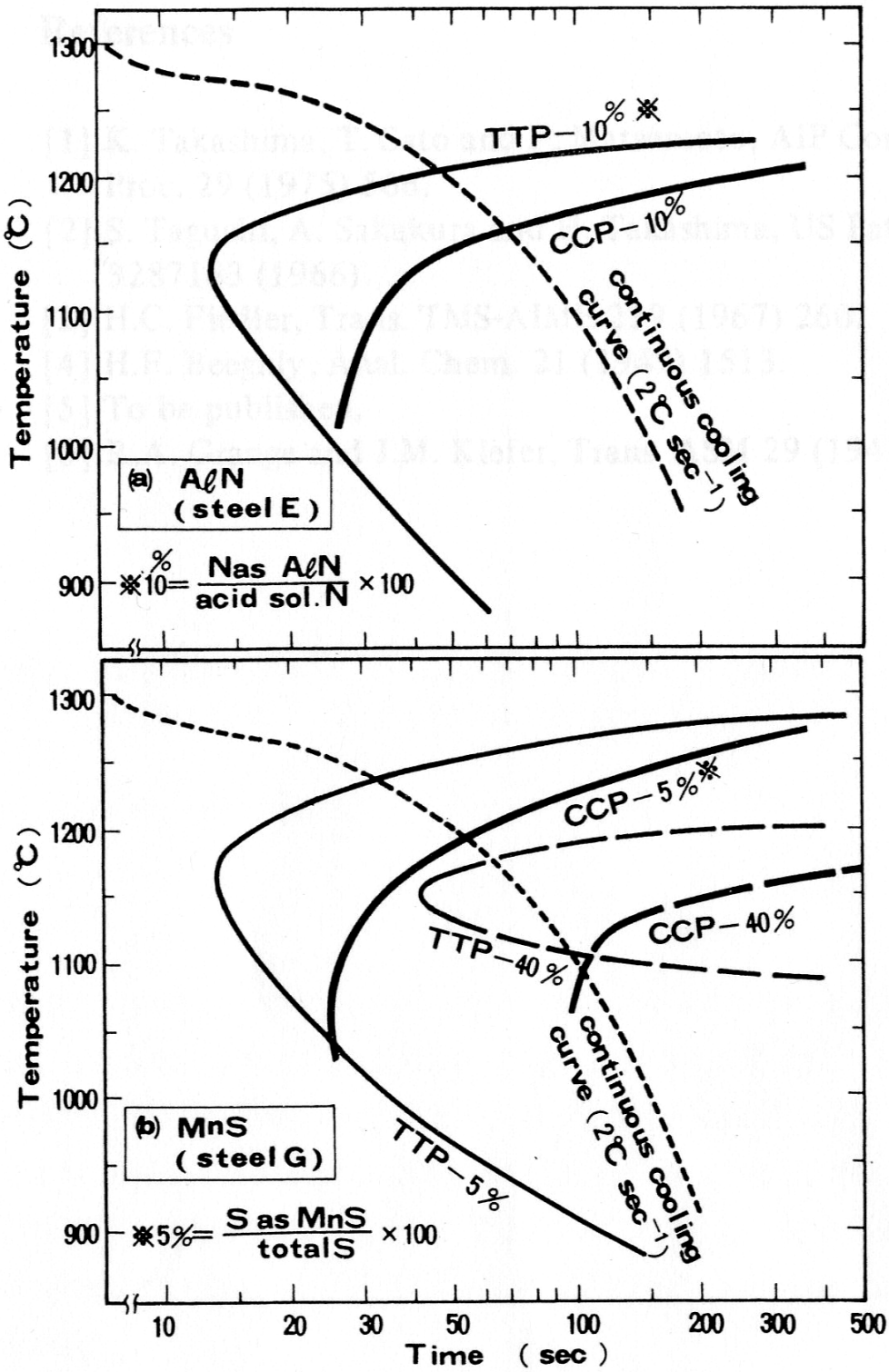

Fig.1-6 Time-Temperature-Precipitation curves and Cotinuous –Cooling-Precipitation curves of AlN and MnS in 3 mass% Si -Fe.[37)]

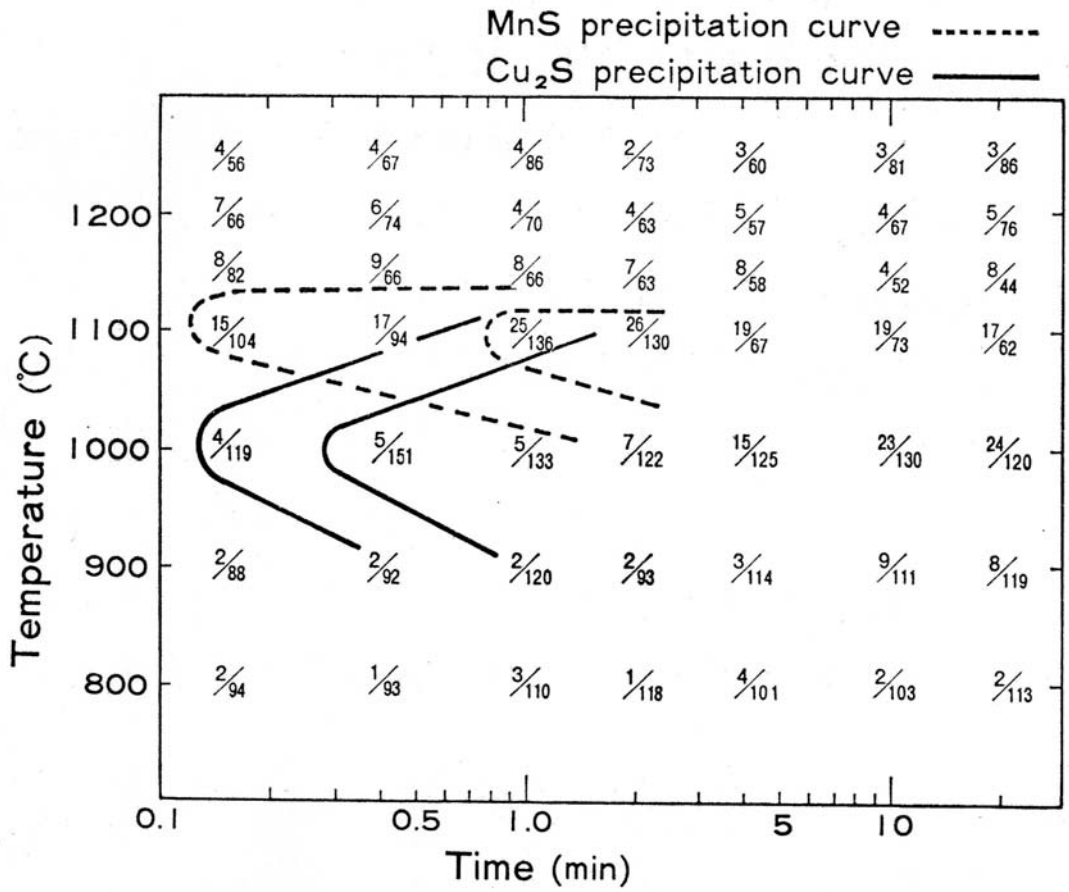

Fig.1-7 Time-Temperature-Precipitation curves of Cu_2S and MnS (a/b=S as MnS(ppm)/ S as Cu_2S(ppm)).[38)]

１.５　本研究の目的

本論文は，変圧器の省エネルギー化に対する強い社会ニーズに応えるべく，変圧器の鉄心材料である方向性電磁鋼板の低鉄損化について研究したものである。

方向性電磁鋼板の低鉄損化には，結晶粒の（１１０）［００１］方位への集積度を高めることが，もっとも重要である。このためには，二次再結晶時において，インヒビターの制御が重要である。一次再結晶集合組織と二次再結晶に関しては数多くの研究があるが，インヒビター制御に関しては，いまだに未解明な現象が多く，本研究では析出挙動差，一次粒成長抑制力および二次再結晶への影響を明らかにすることを目的とした。

本研究では，まず MnS，MnSe と AlN について，熱間変形後の析出状態を詳細に調べ, 熱間変形温度および溶質量が MnS および MnSe の析出挙動およびそれらの AlN との複合析出挙動に及ぼす影響を調べた。また MnS,MnSe およびこれらの AlN との複合析出物のオストワルド成長および一次再結晶粒の粒成長へのピンニング効果を調べ，最も抑制力が強く保たれる条件を明らかにした。さらに，MnS と MnSe の析出挙動の差が，地鉄と析出物との界面エネルギーの差にある可能性について，実際の観察結果と第一原理計算から考察した。

また，偏析元素型のインヒビターとして用いられる Sb についても，その抑制力およびそれを有効に活用できる二次再結晶のヒートパターンについて研究を行った。つぎに，二次再結晶焼鈍時の雰囲気がインヒビターの分解を通じ磁気特性に及ぼす影響について研究を行い，磁気特性を向上させることができる条件を明らかにした。

本研究の成果に基づき，インヒビターとして用いられる元素の最適量の決定，熱間圧延工程の最適化，仕上焼鈍工程の最適化を行うことで，方向性電磁鋼板の磁気特性が向上し，変圧器の損失低減による省エネルギー化が達成可能となることを明らかにした。

１.６　本研究の構成

第１章では，本研究の背景と目的を論じた。

第２章では，方向性電磁鋼板に関し，ゴス方位を二次再結晶中に優先的に成長させるために，他の方位の粒成長を抑制する機能を有するインヒビターとして作用する析出物の挙動解明を目的とした。具体的には，MnS に着目し，MnS 析出に及ぼす S 量と熱間変形温度の影響を基礎的に調べるとともに，実際の熱間圧延温度が，MnS 析出粒径と一次再結晶粒径に及ぼす影響について考察した。

第３章では，実際の熱間圧延を模擬した条件下で，熱間圧延温度が MnS 析出挙動，MnSe 析出挙動およびそれらの AlN との複合析出挙動に及ぼす影響を調べ，さらに，これらの析出物の粒成長抑制（ピンニング）効果を明らかにした。

第４章では，MnS,MnSe の初期の析出挙動の差を，これらの析出物の地鉄中における界面エネルギーから考察することを目的とし，析出物を固溶させた後に所定の温度で加工歪を加え短時間保持した後に急冷し，析出物と地鉄の方位関係を TEM の電子線回折像より明らかにした。得られた方位関係をもとに第一原理計算から界面エネルギーを求めた。

第５章では，析出物の他にインヒビターとして用いられる偏析元素である Sb の効果と二次再結晶焼鈍のヒートパターンが磁気特性に及ぼす影響について述べた。さらに，二次再結晶中の雰囲気が，インヒビターに対して及ぼす影響と最終磁気特性に及ぼす影響について述べた。

第６章において本論文を総括し，主たる結論を述べた。

参考文献

1) 田中剛,東田尚,大石政典：電気学会ﾏｸﾞﾈﾃｨｯｸｽ研究会　MAG-14-11(2014),7

2) 一般社団法人　日本電機工業会：月刊「省ｴﾈﾙｷﾞｰ」 65(2013)5,55

3) TAKAMIYA Toshito, HANAZAWA Kazuhiko and SUZUKI Takehiro : JFE Giho 36(2015), 1

4) T.Sadayori, K.Iida, B.Fukuda, K.Iwamoto, K.Sato and Y.Shimizu : Kawasaki Steel Giho 21(1989)3,239

5) Hayakawa, Y. Szpunar J.A., Palumbo, G. and Lin, P. 1996 J. Magn. and Magn. Mater.160 143

6) Hayakawa, Y. and Szpunar J.A. 1997 Acta Mater., 45 1285

7) M.P.Anderson, G.S.Grest, R.D.Doherty, Kang.Li and D.J.Srolovitz: Scr. Metall.,23(1989),753

8) G.Abbruzzese,I.Ciancaglioni, and A.Campopiano: Textures and Microstructures,8(1988),401

9) M.Hillert : Acta Metall.,36(1988),3177

10) I.Matoba,T.Imanaka,K.Matsumura,T.Goto,T.Ichida,T.Kan,S.Kobayashi,B.Fukuda and J.Hirata: Kawasaki Steel Giho 7(1975)2,175

11) J.E.May and D.Turnbull : Trans.AIME,212(1958),769

12) T.H.Shen: J.Mater.Eng.,11(1989)71

13)T.Sakai, T.Shimazu, K.Chikuma, M.Tanino, M.Matuo : Tetsu-to-Hagané, 70(1984), 2049

14) S.Taguchi and A.Sakakura: Acta Metall.,14(1966),405

15) H.C.Fiedler : IEEE Trans. Magn.,MAG-13(1977),1433

16) S.Nakashima,K.Takashima and J.Harase : Tetsu-to-Hagané,55(1991),1400

17) M.Muraki,Y.Ozaki,T.Obara and T.Kan:J.Mater.Eng.Perform.,5,3(1996),323

18) May J. E. and Turnbull D. 1958 Trans. Metall. Soc. AIME 212 769

19) J.W.Flowers,Jr.and S.P.Karas : J.Appl.Phy.,38(1967),1085

20) Swift M. W. 1973 Met. Trans. B4 153

21) Saito T. 1963 J. Japan Inst. Metals 27 186

22) Saito T. 1963 J. Japan Inst. Metals 27 191

23) S.Taguchi and A.Sakakura : Acta Met.,14(1966),405

24) A.Sakakura : J.Appl.Phys.,40(1969),1534

25) A.Sakakura and S.Taguchi : Met.Trans.,2(1971)205

26) T.Matsuoka : Trans. ISIJ 7(1967) 19

27) S.Nakashima,K.Takashima and J.Harase : Tetsu-to-Hagané,77(1991),1717

28) K.Kuroki, T.Sato and T.Wada：*J.Jpn.Inst.Met.*44（1980）,419

29） L.S.Darken,R.P.Smith and E.W.Filer:*Trans.AIM*,191(1951),1174

30) H.A.Wriedt and H.Hu: *Metall.Trans.A*,7A;711 (1976)

31) H.C.Fiedler :*Trans.Met.Soc.AIME*239(1967),260

32) T.Shimazu,K.Chikuma,T.Sakai,M.Tanino：*Tetsu-to-Hagané* 70(1984),S568

33) Y.Shimizu,K.Iida,T.Imanaka：*Tetsu-to-Hagané,* 60(1974),S493

34) K.Kinoshita and K.Tsuruoka：*Tetsu-to-Hagané,* 63(1977),108

35）H.C.Fiedler : *Metall.TransA.*,9A (1978),1489

36) Y.Ueshima, Y.Sawada, S.Mizoguchi, and H.Kajioka: *Metall.Trans.A*,20A; (1989),1375

37) K. Iwayama and T.Haratani : *J.Magn.Magn.Mater.*,19(1980),15

38) T.Sakai, T.Shimazu, K.Chikuma, M.Tanino and M.Matsuo : *Tetsu-to-Hagané*, 70(1984),259

39) W.P.Sun ,W.J.Liu, and J.J.Jonas: *Metall.Trans.A*,20(1989),821

40)W.P.Sun, M.Militzer, and J.J.Jonas: *Metall.Trans.A*,23(1992),2707

41）J.H.Oh,S.H.Cho and J.J.Jonas:*ISIJ Int*.,41(2001),484

第２章　3%Si 鋼中の MnS 析出挙動に及ぼす熱間変形温度と S 量の影響

２．１　緒言

前章で述べたように方向性電磁鋼板では，板面に（１１０）面，圧延方向に［００１］軸が揃った二次再結晶粒を集積させることで磁気特性の向上を図っている。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[1-3]である。これらの析出物は，インヒビターと呼ばれ，MnSe[4]，MnS[5]，$Cu_{2-X}S$[6]，AlN[7]などが主に使用される。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，母相平均結晶粒径 R と析出物の平均半径 r，析出物の体積分率 f の相関式が(1)式であることが報告[8]されている。

$$R = (4/3) \cdot r / f^{2/3} \quad \text{----------} \quad (1)$$

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，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有効であることを示す。

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，引き続く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的確に行なうためには，スラブ加熱中の析出物の固溶速度[9]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，MnS の析出挙動に関する研究として，ひとつは MnS の溶解度積[10,11]が知られている。また Ueshima[12]らによる δ／γ 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℃／ｓと極めて小さ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[13]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後に室温まで急冷し，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 [14)]。また W.P.Sun ら [15,16)]は Fe-Si 鋼の高温 Creep 時の MnS 析出挙動を研究し，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，実際の熱間圧延には適用できない。

本章では，従来の報告と異なり熱間圧延により近い、連続冷却かつ歪速度が大きい条件下で，MnS 析出挙動に及ぼす熱間変形温度と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。

２－２．実験方法

Table 2-1 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。炭化物の影響を除去するためにＣを低減し，α単相組織となる低 C 組成とした。Ｓ量の影響を明らかにするため，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 の条件で均熱処理した後，粗圧延により 50mm 厚のシートバーを得た。この素材から，8mmφ×12mmｈの試験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.2-1 に示す条件で加工熱処理を施した。熱処理条件は、１）Heat Cycle A は、加工前の熱処理の影響を調べるため，1623K×600s の溶体化処理後，室温に一度冷却したのち等温保持したパターン，２）Heat Cycle B は室温に冷却することなく等温保持を施したパターン，３）Heat Cycle C は加工の影響を調べるために，溶体化処理後，1073K～1473K の加工温度まで 20K/ｓで冷却し，ただちに 50％の圧縮歪を歪速度 1.38s^{-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である。　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（-100mV vs.SCE）で電解腐食（SPEED 法）[17] を行った。これらの試料調整後，SEM（30kV 走査型電子顕微鏡／日立製 S-800）による析出物観察を行った。さらに MnS の析出に及ぼす下部組織の影響を明らかにするために，薄膜試料を作製し TEM（200kV 透過電子顕微鏡／日立 H-800）で観察を行った。

Table 2-1 Chemical composition of 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

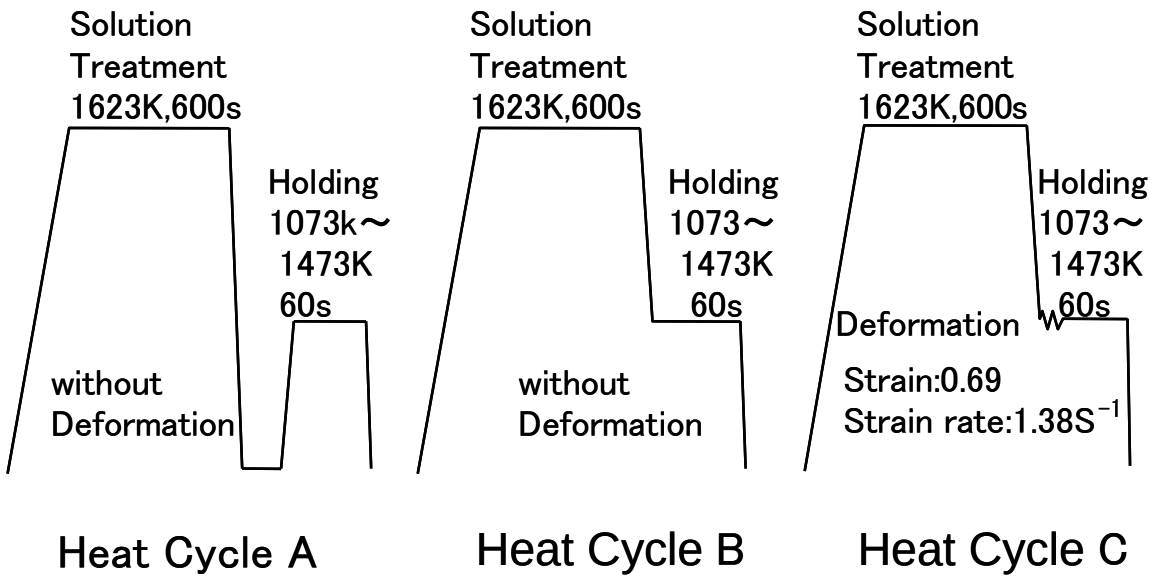

Fig.2-1 Schematic diagrams of thermo-mechanical treatments.

２．３　実験結果

２．３．１　加工熱処理条件が析出挙動に及ぼす影響

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=0.018mass%)を SEM 観察した結果を Fig.2-2 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.2-2(a))において均一かつ微細な MnS が観察された。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.2-2(b)）には，析出物は認められなかった。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には、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。熱間圧延条件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。以後の結果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実験による。

まず加工熱処理温度の影響について述べる。鋼 A(S=0.026mass%)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.2-3 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るとともに析出物の粒径も微細になった。Fig.2-4 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。高温で析出している MnS は， Fig.2-4(a)に示すように主に転位上もしくは亜粒界（Subgrain boundary）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（Fig.2-4(b)）。

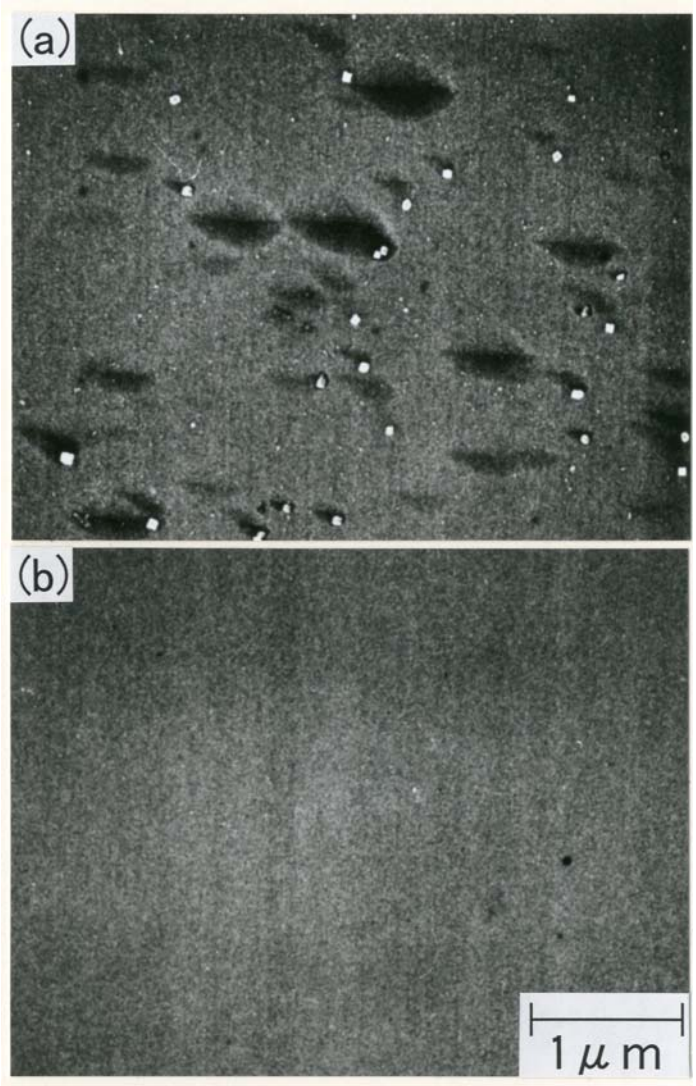

Fig.2-2 SEM observations of MnS precipitates in the steel B showing the effect of quenching prior to aging at 1273K for 60s.
((a):Heat Cycle A , (b):Heat Cycle B)

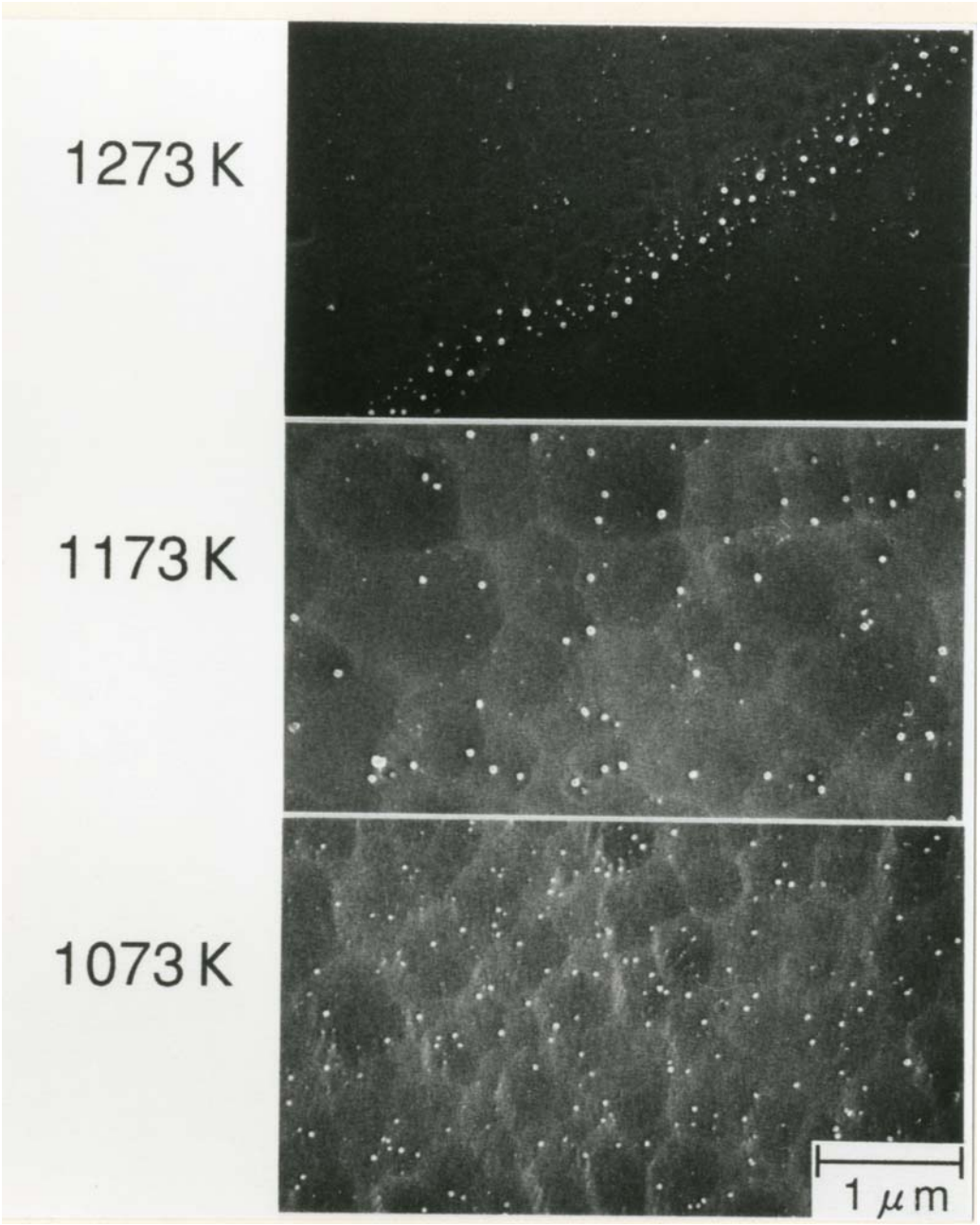

Fig.2-3 SEM observations of MnS precipitates in the steel A deformed at various temperature and held at the temperature for 60s.

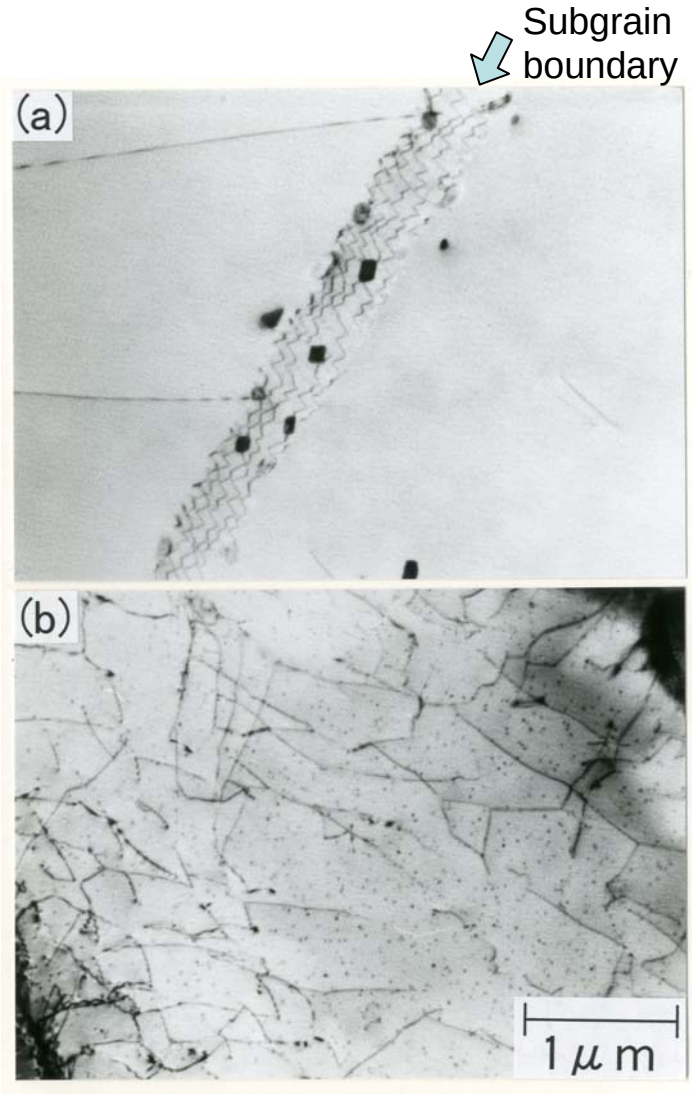

Fig.2-4 TEM observations of MnS precipitates in the steel B deformed at (a)1173K and (b)1073K and held at the temperature for 60s.

２．３．２　S 量が析出挙動に及ぼす影響

MnS の析出に及ぼすＳ量の影響を Fig.2-5～2-7 に示す。Ｓ量が最も低い鋼Ｃ（S=0.008mass%）では，1073K においても不均一な析出となっている。一方、Ｓ量が高い鋼 A（S=0.026mass%）では，1173K でも均一な析出であったが、Ｓ量の低い鋼 B（S=0.018mass%）では不均一な析出となった。Ｓ量および析出温度による MnS 析出状態の変化を Fig.2-7 にまとめた。

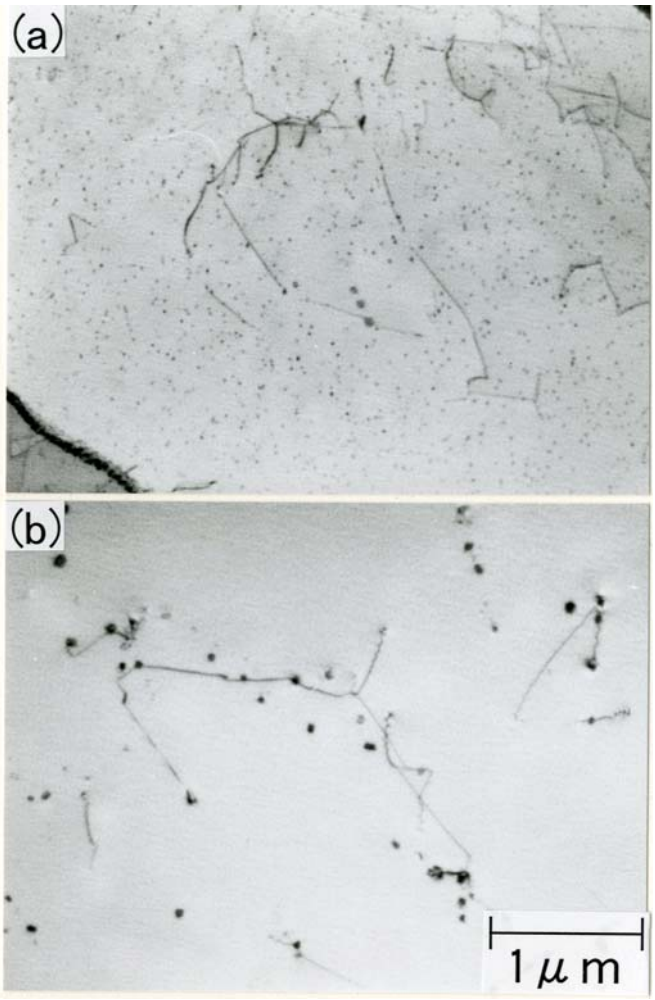

Fig.2-5 Effect of S content on MnS precipitation in (a)the steel B and (b)the steel C deformed 1073K and held at 1073K for 60s.

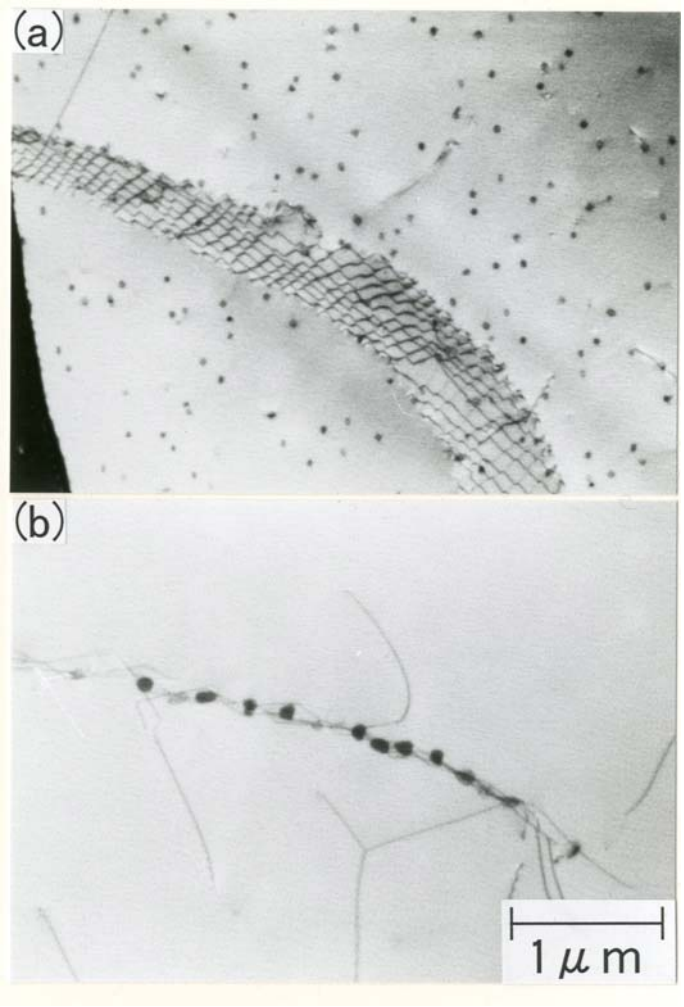

Fig.2-6 Effect of S content on MnS precipitation in (a)the steel A and (b)the steel B deformed at 1173K and held at 1173K for 60s.

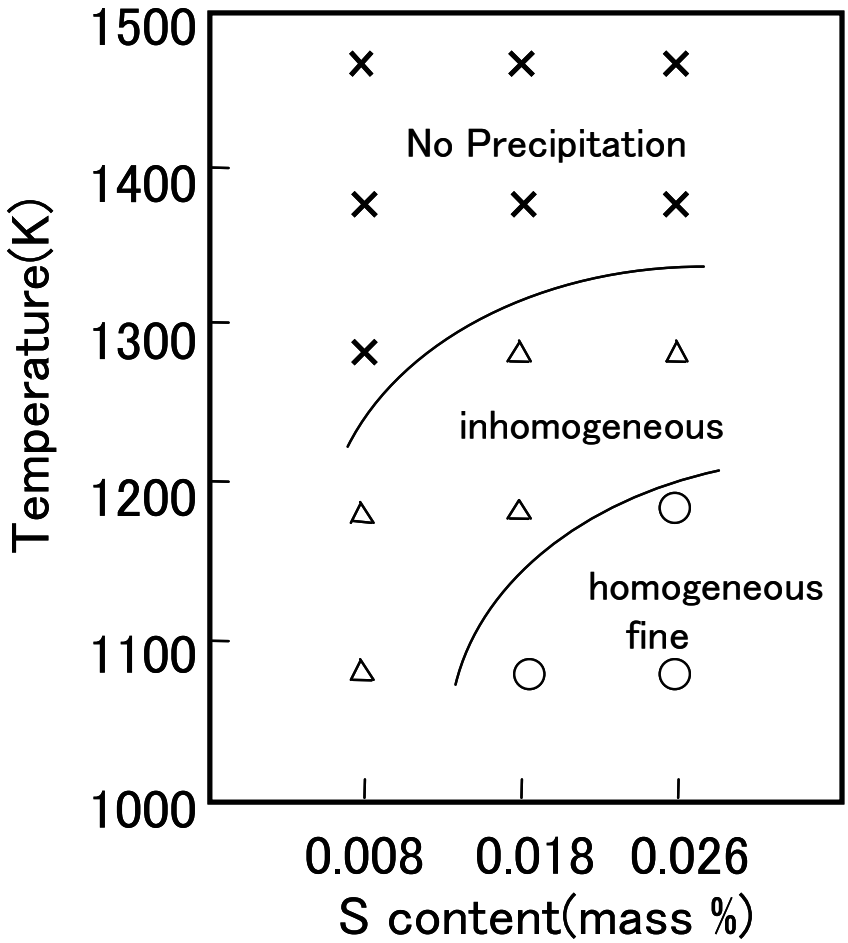

Fig.2-7 Schematic illustration showing the effect of S content and deformation temperature on the dispersion of MnS.

２．４　考察

２．４．１　加工熱処理条件が析出挙動に及ぼす影響

Fig.2-2 に示したように, MnS の析出は等温保持前の加工により促進されることが明らかとなった。また Fig.2-7 に示したが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。また空孔および転位による溶質元素の拡散速度の増加も考えられる。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に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，低温側では溶質元素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生じる。析出サイトが多いため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される。すでに筆者らが，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（500mpm）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行っている [18)]。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，圧延後の試片が薄い（3.5mm）ために圧延後水焼き入れによって急速冷却ができることである。ここで，高速熱間圧延時の歪を 50%とし，圧延後２秒間等温保持し水焼き入れした。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。本研究においても、回復のための時間が十分でない低温短時間の本実験条件下では，析出物と転位の位置関係が明瞭に現れるとの同様な結果を得た。それに対し，高温域では溶質の過飽和度が小さいため，析

出開始が遅れ，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あるいは亜粒界上に核生成し，その結果不均一な析出分布となったものと推定される。

２．４．２　核生成速度の検討

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った。一般的に核生成速度は次の式で表される[19]。

$$J = Z\beta^{*}N\exp(-\Delta G^{*}/kT) \text{ ---------- } (2)$$

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手法[16]により，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$N=\rho/\alpha$として求めた。ここで，転位密度は変形中の応力σaより(3)式に従い求めた。

$$\rho = (2\pi\sigma_{a}/Mb\mu_{\alpha\text{-Fe}})^{2} \text{ ---------- } (3)$$

この結果を Fig. ２－8 に示す。またΔG^{*}は核生成の活性化エネルギーであり，(4)式で表される。

$$\Delta G^{*} = 16\pi\xi^{3}\gamma^{3}/3\Delta G_{chem}^{2} \text{ ---------- } (4)$$

ΔG_{chem}は，H.A.Wriedt による溶解度積[10]から求めた。本供試鋼成分の各温度における化学自由エネルギー変化（ΔG_{chem}）を Fig.2-9 に示す。γは界面エネルギー，ξは転位上への析出を考慮するための補正係数である。γとξは，MnS の析出を高温クリープで求められた値[16]である 0.65J/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.2-10 に各温度に対する核生成速度Ｊを示すが，温度によって核生成速度Ｊが大きく変化することが

明らかとなった。

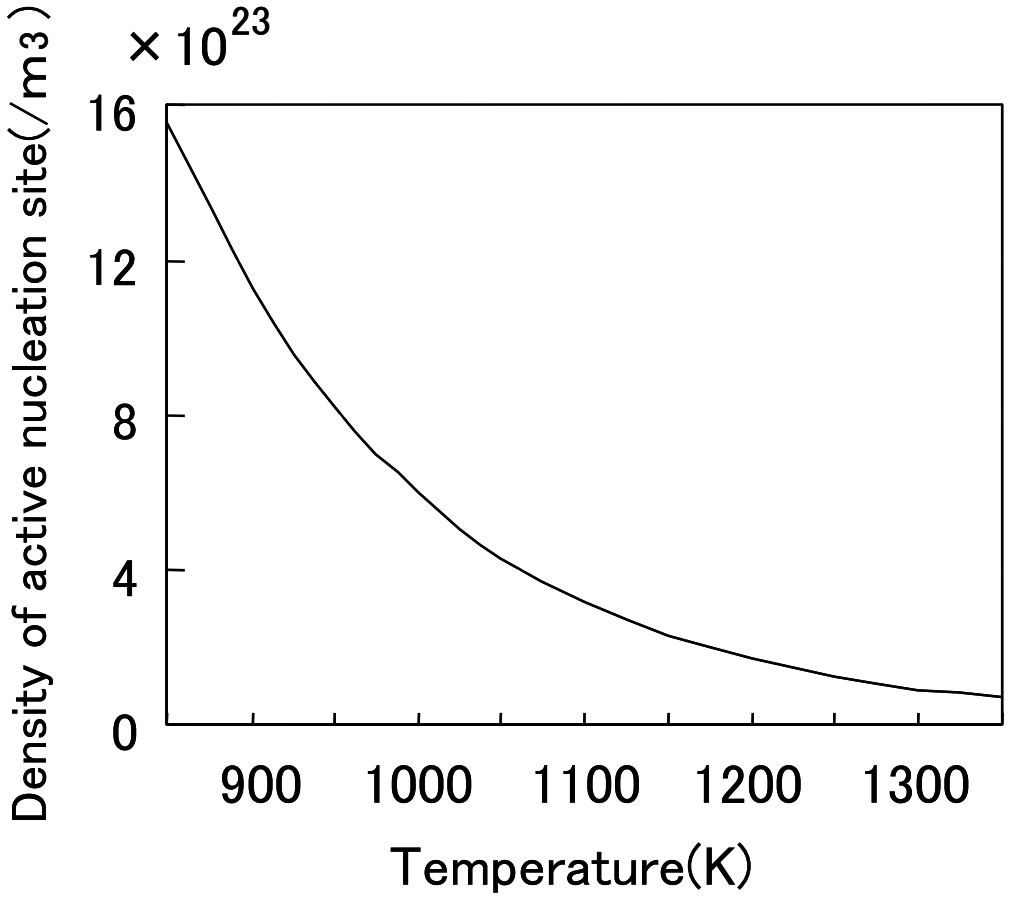

Fig.2-8 Density of active nucleation sites per unit volume calculated from deformation stresses at various temperatures.

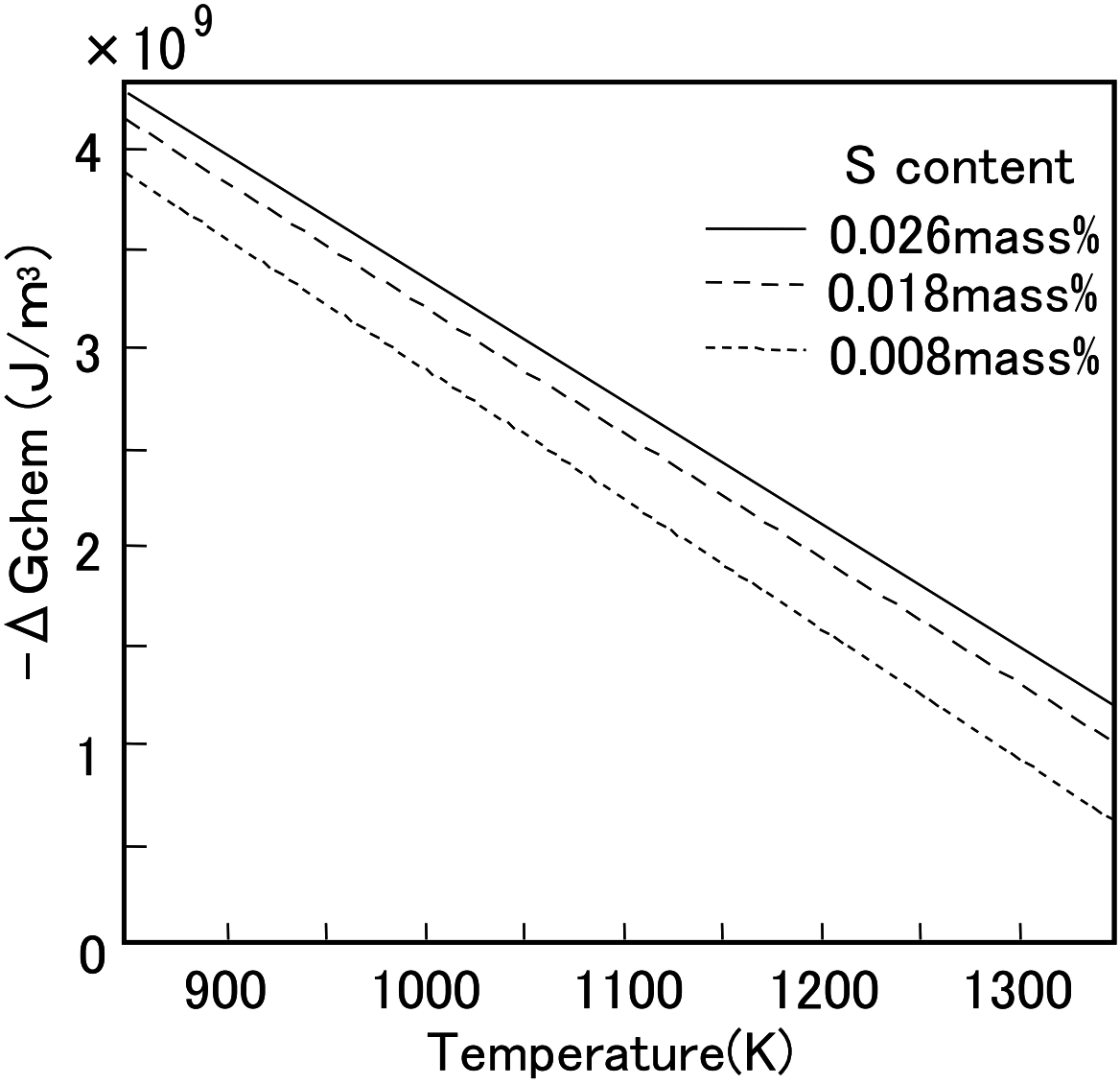

Fig.2-9 Chemical free energy change for MnS precipitation in 3%Si steel at various temperatures.

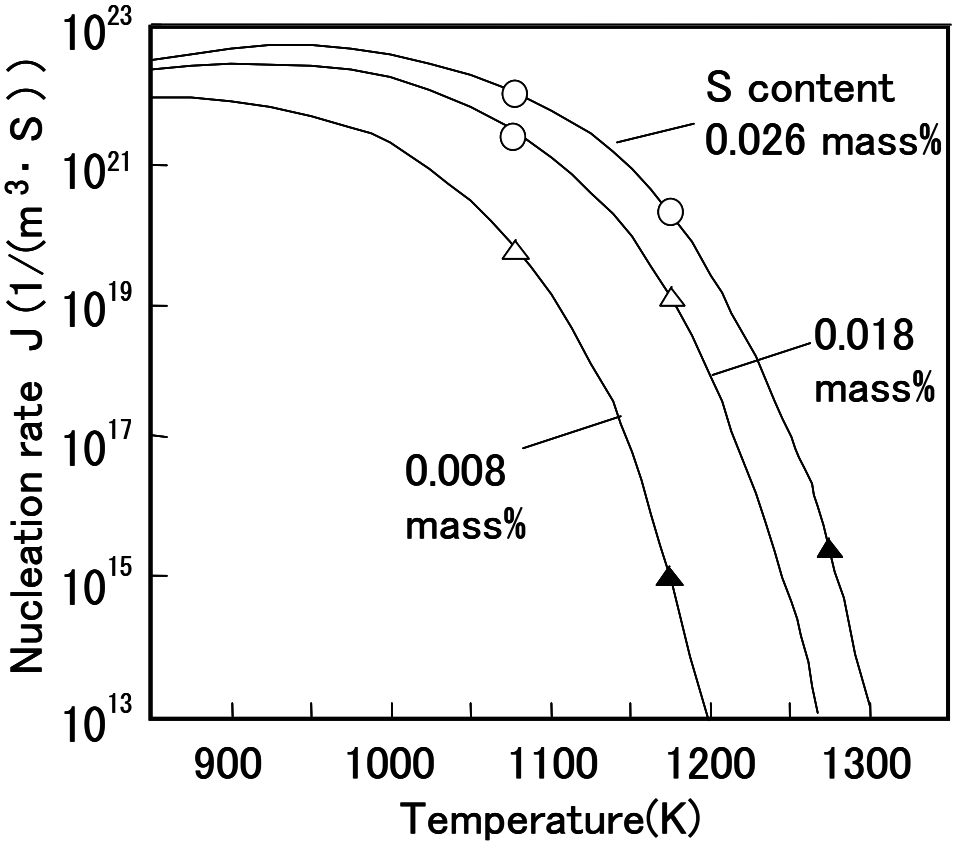

Fig.2-10 Nucleation rate of MnS in 3%Si steel at various temperatures.

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との結論が得られた。図中の示した記号は，実際に観察された MnS の析出密度であり，○は均一微細に析出し，析出密度が約 10^{20} 個／m^3 であり，△は不均一な析出で約 10^{19} 個／m^3 程度であったもの，▲は約 10^{18} 個／m^3 程度である。○で示した析出密度が高い場合には，観察結果と核生成速度が良く一致する。歪を付加している時間が 0.5s であることから，変形中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，高温側および低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。

以上の結果から 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，MnS の過飽和度の高い条件で，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が有効な手段でであると結論される。

２．４．３　実機への応用の検討

実際の熱間圧延工程への適用のため、研究熱間圧延で MnS の析出制御を行い，一次再結晶粒径を変化させうるかを検討した。Table.2-2 に供試鋼成分を，Table2-3 に実験条件を示す。１パスの熱間圧延温度のみを変更し、冷間高圧下（90%）後、一次再結晶焼鈍を行った。Fig.2-11 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た。この際の一次再結晶粒の光顕組織と平均粒径を Fig.2-12 に示す。熱間圧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可能であるとの知見を得た。

Table 2-2 Chemical composition of 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 2-3 Experimental procedures.

(1) Melting:meltimg in vacuum furnace,→50 kg ingots.
(2) Slab making:1473K-30min,→50mm(t)
(3) Machining: 7mm(t)
(4) Solution treatment:1693K-10min
(5) Hot rolling: 7mm→3.5mm at 1373K,1323K and 1273K,respectively
(6) Cold rolling: 3.5mm→0.35mm
(7) Recrystallization annealing : in atmosphere of 50 vol%H2 + 50 vol%N2
Dew point 333K, 1103K-150s

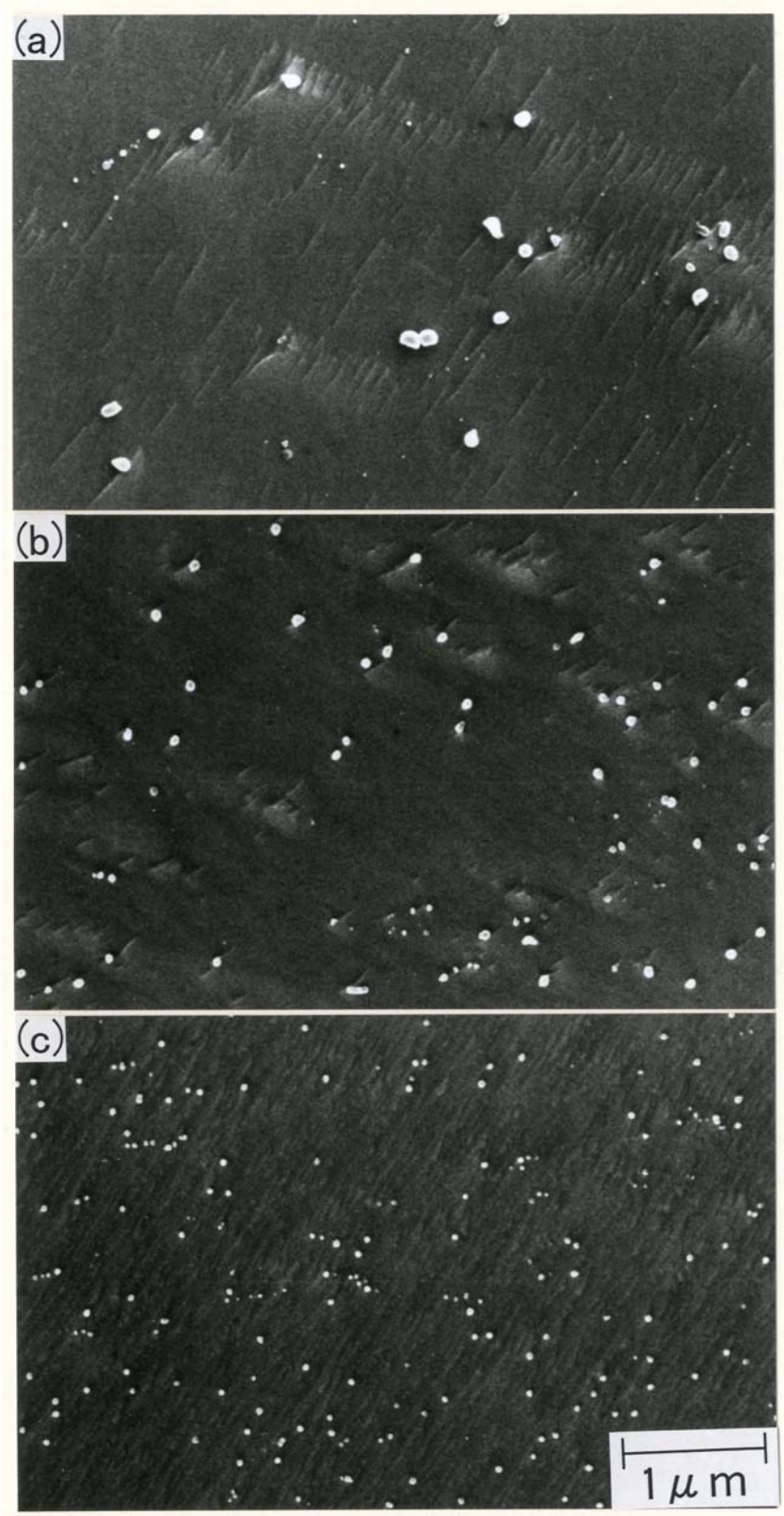

Fig.2-11 Effect of hot rolling temperature on MnS precipitation in the primary recrystallized sheet. (Hot rolled at (a) 1373K, (b)1323K and (c)1273K)

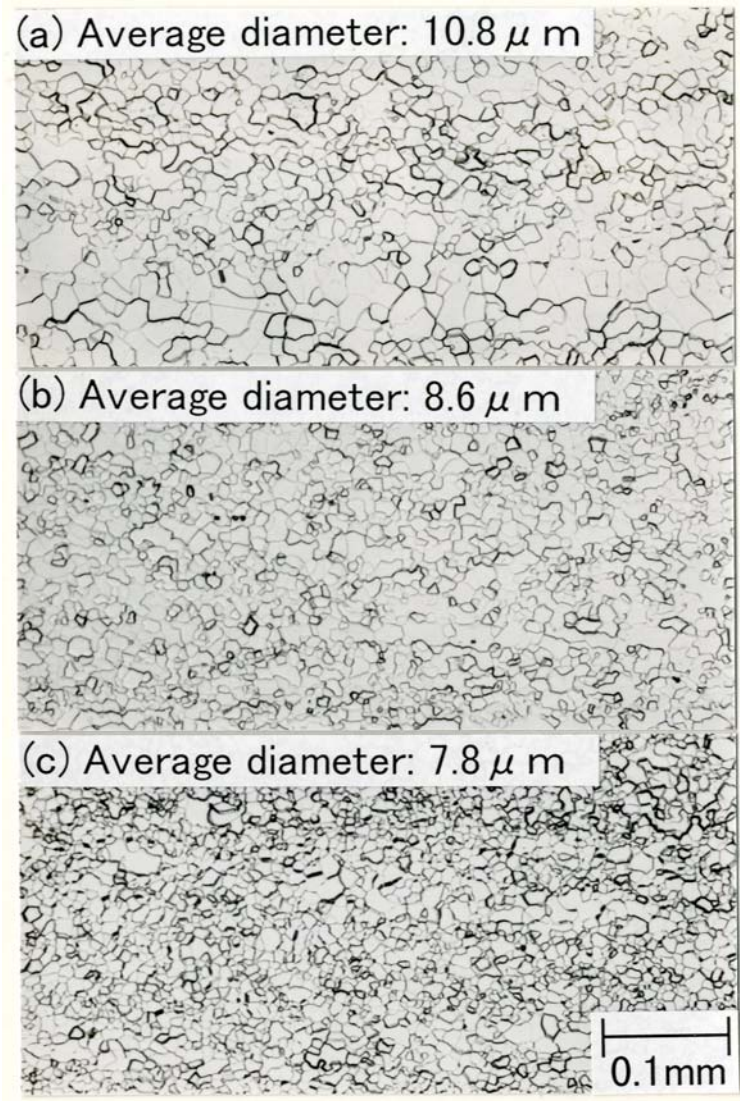

Fig.2-12 Optical microstructures of the primary recrystallized sheet. (Hot rolled at (a) 1373K, (b)1323K and (c)1273K)

２．５　結言

方向性電磁鋼板の熱間圧延工程におけるインヒビター析出挙動を明らかにし，熱間圧延条件の最適化するために MnS 析出について基礎的な実験を行った結果，以下の知見を得た。

（１）熱間加工歪の付加によって，MnS の析出は促進された。

（２）高温時あるいは低Ｓ時，MnS の析出は不均一かつ粗大になった。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った。

（３）低温時あるいは高Ｓ時での MnS 析出は，均一かつ微細であった。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た。

参考文献

1) M.P.Anderson, G.S.Grest, R.D.Doherty, Kang.Li and D.J.Srolovitz: Scr. Metall.,23(1989),753

2) G.Abbruzzese,I.Ciancaglioni, and A.Campopiano: Textures and Microstructures,8(1988),401

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)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，(1999),138

9)M.Muraki,Y.Ozaki,T.Obara and T.Kan:J.Mater.Eng.Perform.,5,3(1996),323

10) H.A.Wriedt and H.Hu: Metall.Trans.A,7A;711 (1976)

11)H.C.Fiedler :Trans.Met.Soc.AIME239(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.Takamiaya,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)3,142

19)榎本正人：金属の相変態，内田老鶴圃，東京，（2000）,47

第３章　MnS, MnSe 単独析出およびそれらと AlN との複合析出と粒成長抑制効果

３．１　緒言

第 2 章において，S 量と熱間変形温度が MnS の析出挙動に及ぼす影響について研究を行った。その結果，1）高温時あるいは S 量が低い場合，MnS 析出サイトは回復後, 再配列した転位上となり, MnS の析出が不均一かつ粗大になる。一方，２）低温時あるいは高 S の場合には，加工直後の回復前の転位が析出サイトとなり，MnS の析出は微細かつ均一となることが明らかとなった。

一方，インヒビターは単独の析出物系の他に，複合析出物として存在することがある。複合析出物では，析出物間の相互作用を考慮する必要があるが，現在，十分に調べられていない。例えば，AlN と MnS が析出する際，MnS を核として AlN が析出するとの推定[1)]がなされているが，熱間圧延直後の析出状態の詳細は不明である。さらに MnSe と AlN の複合析出については，報告例がない。

本章では, 前章までの加工熱処理装置に代わり小型熱間圧延機により熱延板を得ることで, その後の析出物分析, さらに冷間圧延および焼鈍実験をおこない, 析出状態と一次再結晶粒成長の抑制力効果との関係を明らかにした。まず複合析出状態を明らかにするため MnSe の析出が AlN の析出挙動に及ぼす影響について詳細に調べた。さらに, MnS と MnSe 単独析出および MnS+AlN と MnSe+AlN 複合析出の挙動と，これら析出物の再結晶粒の粒成長時におけるピンニング効果を明らかにした。

３．２　実験方法

最初に熱延直後において, MnSe の析出が AlN の析出に及ぼす状態を調べるための実験を行った。ついで，MnS, MnSe およびそれぞれの AlN を含む系での析出状態が粒成長に及ぼす影響を調べた。

３．２．１　AlN 析出に及ぼす MnSe の影響に関する実験方法

Table3-1 に実験に用いた鋼の化学成分を示す。3mass%Si，0.07mass%Mn を基本組成とし，A 鋼は Al を 0.03mass％,N を 0.01mass％添加した鋼，　B 鋼は A 鋼の成分に Se を 0.02mass%添加した鋼である。C を添加すると，カーバイドがインヒビター観察の妨げとなるため，極低 C 鋼とした。小型真空溶解炉を用いて溶製し，長さ 100mm，幅 35mm，厚さ 7mm の寸法に機械加工で仕上げた。これら供試材を 1693K で溶体化処理, つぎに 1073K～1573K の種々の温度で 50％の 1 パス熱延，２ s 間保持した後に水冷した。つぎに, 透過型電子顕微鏡（TEM）で析出物を観察し，さらに，その組成を調べるため EDX および EELS 分析を行った。また，MA 系電解液（10% 無水マレイン酸－2% アセチルアセトン－2% テトラメチルアンモニウムクロライドーメタノール溶液）を用いて試料を定電流電解して析出物を抽出後，残渣に NaOH を加えて水蒸気蒸留分離－ビスピラゾロン吸光光度法にて AlN として存在している N 量（N as AlN）を分析した。

Table 3-1 Chemical composition of steels for AlN precipitation test (mass%)

Steel	C	Si	Mn	S	Al	N	Se
A	0.002	3.4	0.07	0.002	0.027	0.010	trace
B	0.001	3.4	0.07	0.001	0.031	0.009	0.02

３．２．２　MnS あるいは MnSe と AlN の複合析出挙動と粒成長抑制効果に関する実験方法

Table3-2 に示す化学組成の 3mass%Si-0.07mass%Mn 鋼を小型真空炉にて溶製した。実用鋼に近い組成とするため，C を 0.04～0.05mass%添加した。MnS と MnSe の析出状態を調べるため，C,D 鋼には S，Se をそれぞれ添加した。また AlN との複合析出の影響を調べるため, E 鋼は C 鋼成分に Al を 0.02mass％添加, N を 0.009mass％添加した。同様に F 鋼は D 鋼に Al と N を添加した成分とした。これらの鋼塊を 1473K で 1.8ks 加熱し，熱間圧延にて厚さ 50ｍｍまで圧延し，その後，機械加工により長さ 120mm，幅 50ｍｍ，厚さ 7ｍｍとした。1693K で 1.2ks の溶体化処理後，1123～1273K の種々の温度で 50％の熱間圧延を施し，厚さ 3.5mm とし，各温度で 10 s 保持後水冷した。さらに，厚さ 3.5mm から 0.35mm まで９０％の冷間圧延を施した。得られた冷間圧延板について 1103K で 150 s 間, 50%N_2-50％H_2 組成で露点 60℃の雰囲気で脱炭を兼ねた一次再結晶焼鈍を行った。つぎに粒成長抑制力を明らかにするため，1093K で 144ks の等温焼鈍を Ar 雰囲気中で施した。

これら脱炭焼鈍板と等温焼鈍板の試料断面を, 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（-100mV vs.SCE）で電解腐食（SPEED 法）[2)] し， 走査電子顕微鏡（SEM）を用い析出物を観察した。また，圧延方向に直角な断面（C 断面）の組織を光学顕微鏡で観察した。平均結晶粒径は，C 断面の板厚方向全厚について，0.15mm^2 の面積における個数より円相当径として求めた。

Table 3-2 Chemical composition of steels tested (mass%).

Steel	C	Si	Mn	S	Al	N	Se
C	0.05	3.4	0.08	0.026	0.003	0.001	trace
D	0.05	3.4	0.07	0.001	0.003	0.001	0.02
E	0.04	3.4	0.07	0.027	0.021	0.009	trace
F	0.04	3.4	0.07	0.001	0.020	0.009	0.03

３．３　実験結果および考察

３．３．１　　AlN 析出に及ぼす MnSe の影響

1223K で 50％の 1 パス熱延，２ s 間保持した後に冷却した試料の TEM 観察結果を Fig.3-1 に示す。A 鋼（Se 無添加鋼）では析出物の数がわずかであったが，それに対し，B 鋼（Se 添加鋼）では多くの析出物が微細に分散していた。析出物について, EDX および EELS で分析をした結果を Fig.3-2 に示す。Position A の部位では，Mn と Se が検出された結果から，この析出物は MnSe 系と同定された。S のピークも認められたが，これは MnS[3)]と MnSe[4)]が同じ NaCl 型であり，それぞれ格子定数 a=0.5224nm，0.5462nm と極めて近く，不純物の S が一部 Se と置き換わっていることを示唆する。Position B では，EDX より Al が，また，EELS より N が観察され，AlN が析出していることが明らかとなった。さらに暗視野像（Fig.3-2(b)）より, Poisition　B 部と同じコントラストで, Position A 部を薄く囲う様子が観察され，AlN が MnSe の表面を覆う形になっていた。観察した多くの析出物で同様の形態であった。さらに Fig.3-3 に AlN として析出した N 量と熱間圧延温度との関係を示す。N as AlN 量が多いことは析出した AlN 量が多いことを示している。Se を添加した B 鋼では熱間圧延温度が低くなるに従い AlN 量は増加している。一方，Se 無添加鋼である A 鋼では，AlN は 2s 程度の短時間では析出しにくく，熱間圧延が低くなっても析出量の増加はわずかであることが明らかとなった。参考として AlN の溶解度積[5)]から求められる A 鋼の析出 N 量を示すが，A 鋼は 1073K で溶解度積から推定される析出量の 1/10 程度しか析出が生じていない。A 鋼（Al：0.27mass%，N:0.010mass%），B 鋼（Al:0.031mass%,N:0.009mass%）の溶解度積から予想される析出量はほぼ同等である。B 鋼のみ短時間で析出した現象は，MnSe が AlN の析出核として作用したためと考えられる。以上の電顕観察と N as AlN 分析の結果から，AlN は，MnSe を核として析出すると結論付けられる。

以上の結果をまとめると，熱間圧延温度が高いときには，回復した転位上に MnSe が析出し，その後 AlN がこれらの析出物上に析出する。析出サイトが少ないため，析出量も少なくなる。一方，熱延温度が低い場合には，圧延で導入された高密度の転位上に MnSe が微細に析出する。析出サイトである MnSe の数が多くかつ過飽和度も大きいため，AlN が多量に析出する。

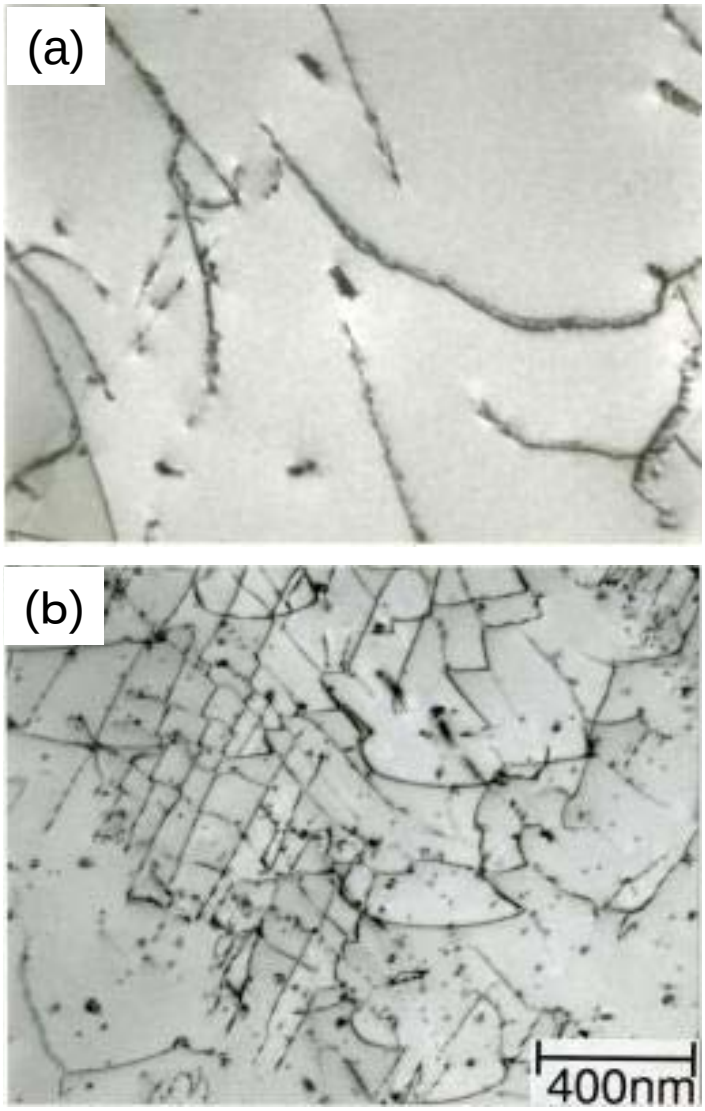

Fig.3-1 TEM observation results of (a)steel A(Se free) and (b)steel B(Se added) deformed at 1223K by 50% reduction and held for 2s at 1223K.

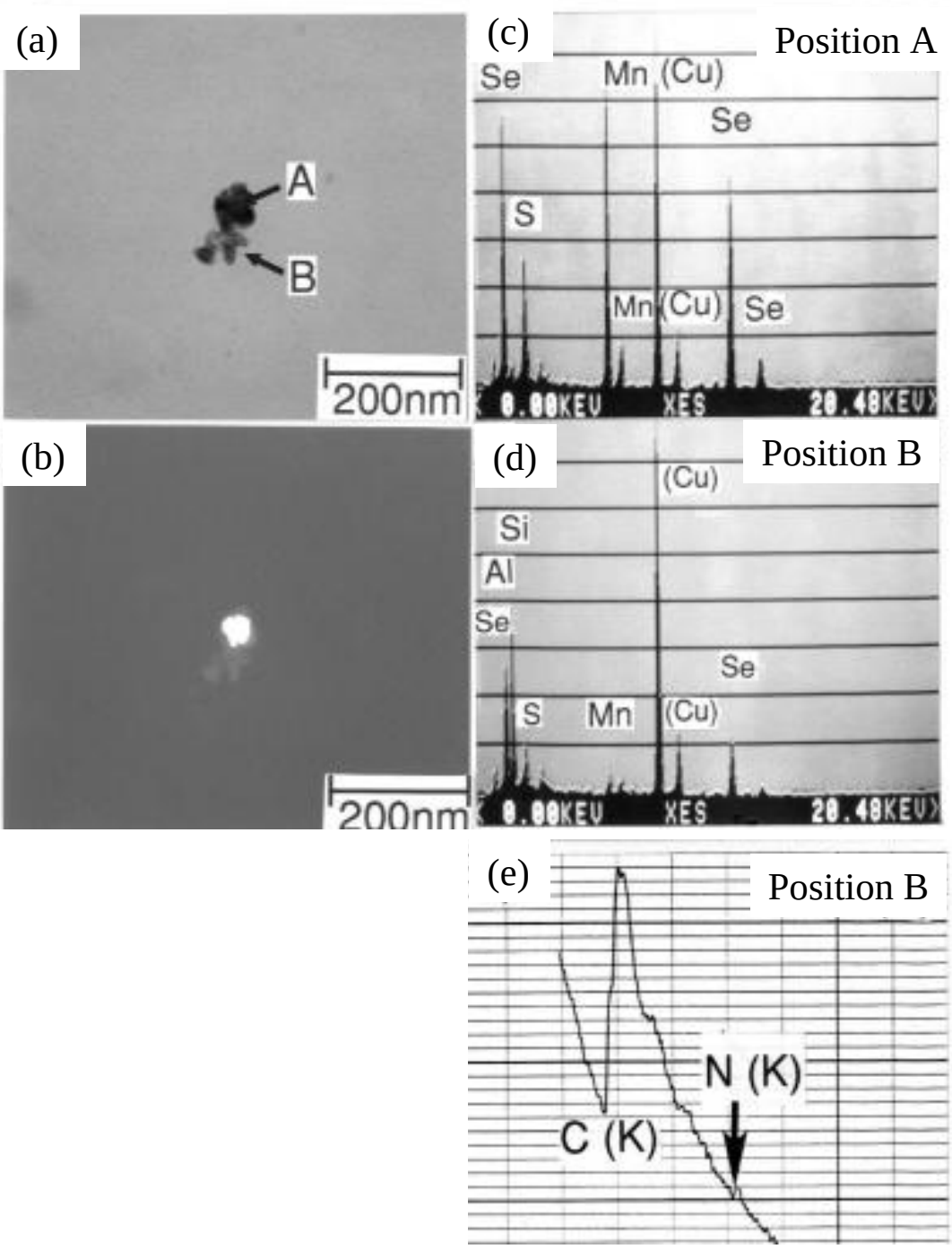

Fig.3-2 TEM observation result of steel B deformed at 1323K by 50% reduction and held for 2s at 1323K ;(a)bright field image,(b) dark field image, (c)(d) EDX and (e) EELS.

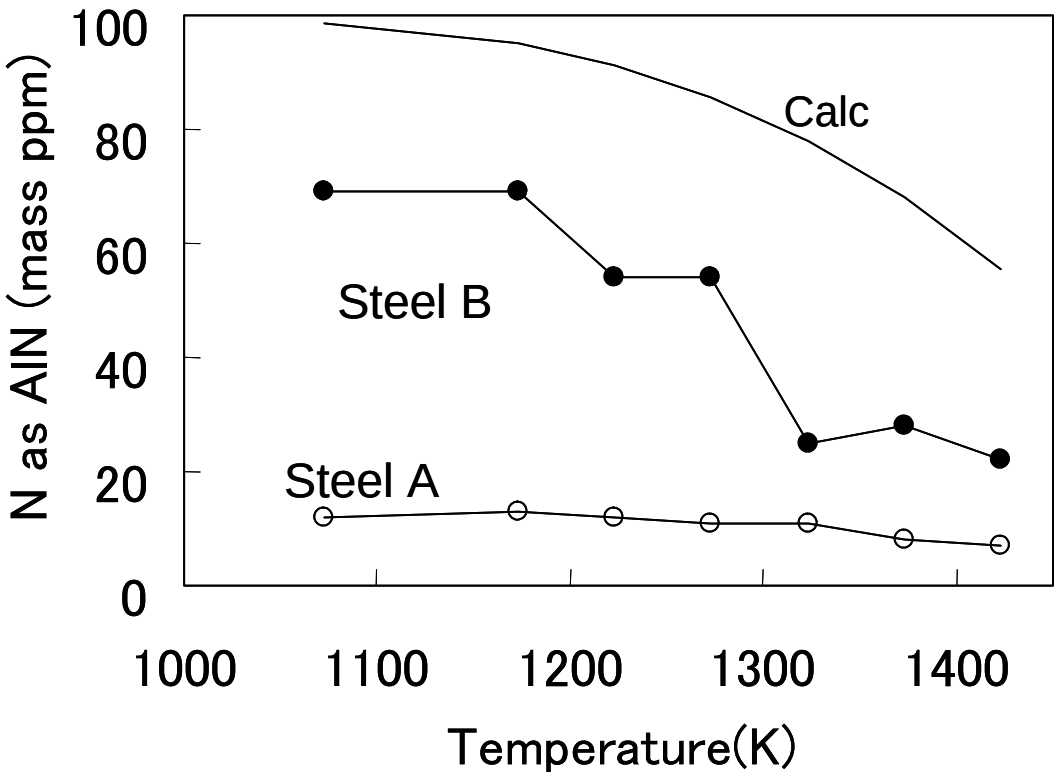

Fig.3-3 Effect of deformation temperature on N content as AlN precipitates of steel A(Se free) and steel B(Se added).

３．３．２　MnS あるいは MnSe と AlN との複合析出挙動と粒成長抑制効果

３．３．２．１　析出物粒径が一次再結晶粒径に及ぼす影響

熱間圧延温度が，その後の一次再結晶板における析出物の析出形態に及ぼす影響について，SEM で調べた結果を Fig.3-4 に示す。C～F 鋼のいずれにおいても，高温側（1273K）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（1123K）では分散状態は均一になるとともに析出物の粒径も微細になった。

つぎに，一次再結晶後のミクロ組織を Fig.3-5 に示す。これらの写真から求めた一次再結晶粒の平均粒径を Fig.3-6 に示す。熱間圧延温度が高くなるに従い粒径が大きくなり，析出物の粒径変化とよく対応していた。また， 1223K および 1273K の高温側では C 鋼（MnS 含有鋼），D 鋼（MnSe 含有鋼）より，複合析出物を含む E 鋼 （AlN＋MnS 含有鋼），F 鋼 （AlN＋MnSe 含有鋼）の方が，一次再結晶粒径は小さかった。

前章において，熱間加工歪の付与により，MnS の析出が促進されること，高温時には不均一かつ粗大に析出し，低温時には均一微細に析出することを明らかにした。これらの結果は，高温時には，亜粒界あるいは回復した転位が析出サイトとなるため不均一析出となるが，一方，低温で歪を導入した場合には，加工中もしくは加工直後の高密度の転位が析出サイトになり，均一かつ微細に析出する現象に起因する。

本章では，MnS に加え，MnSe の単独析出，AlN と MnS の複合析出，AlN と MnSe の複合析出について析出物粒径が一次再結晶粒径に及ぼす影響を調べた。この結果，いずれの鋼種においても MnS 単独析出時と同様に，高温側では不均一かつ粗大に析出し，低温時は均一微細に析出することが明らかになった。Fig.3-6 において，熱延温度が高いほど一次再結晶粒径は大きくなることを示したが，この現象は再結晶核の成長において，析出物による抑制効果が小さかっ

たためと考えられる。また，高温側で Al と N を添加していない C 鋼,D 鋼に対し，含有している E 鋼,F 鋼の方が，一次再結晶粒径が細かくなった。これは，MnS，MnSe が AlN と複合析出することにより，体積率 f が増加する効果と析出が高温まで均一に起こりやすいためと考えられる。

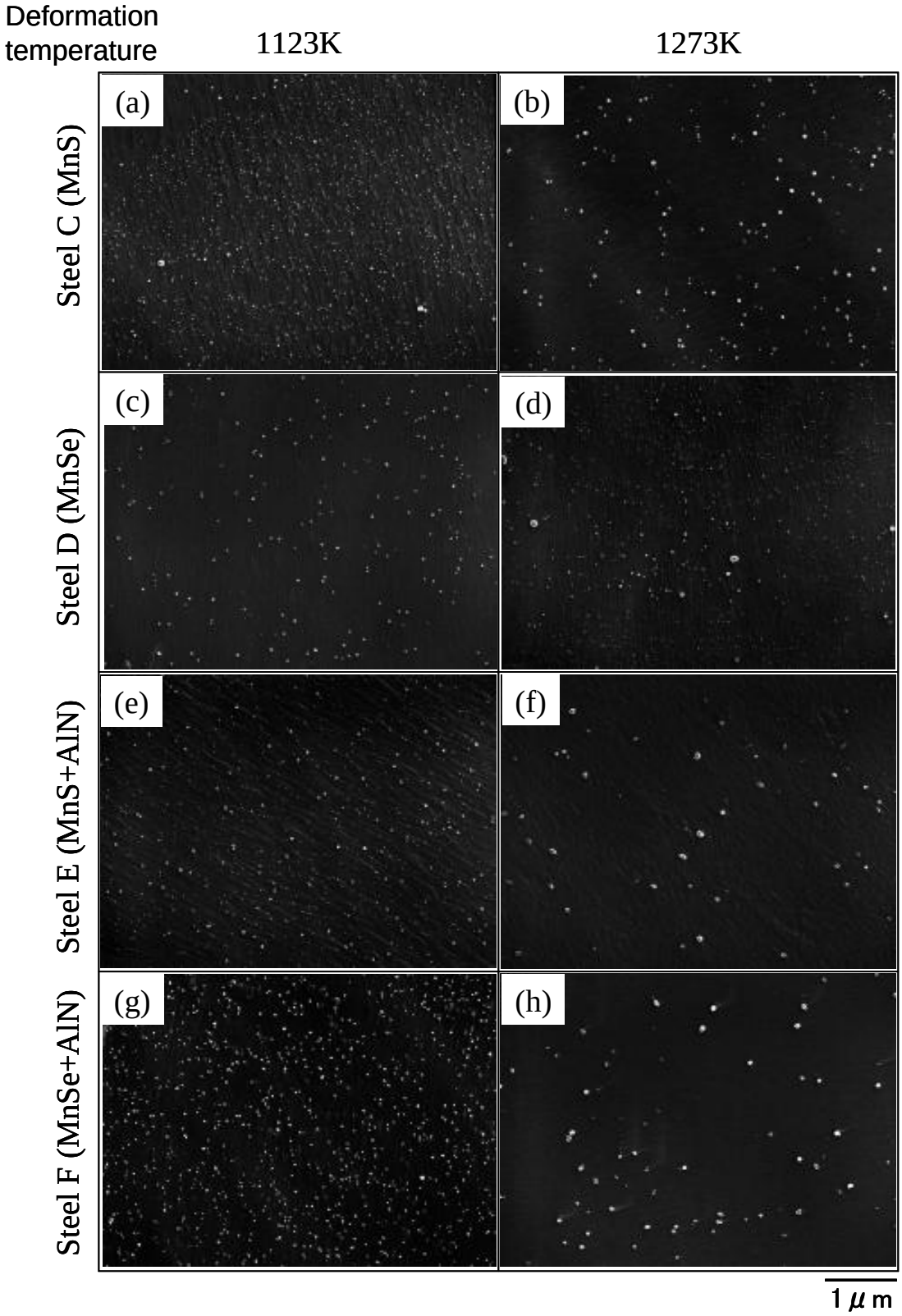

Fig.3-4 SEM observation results of precipitates after recrystallization

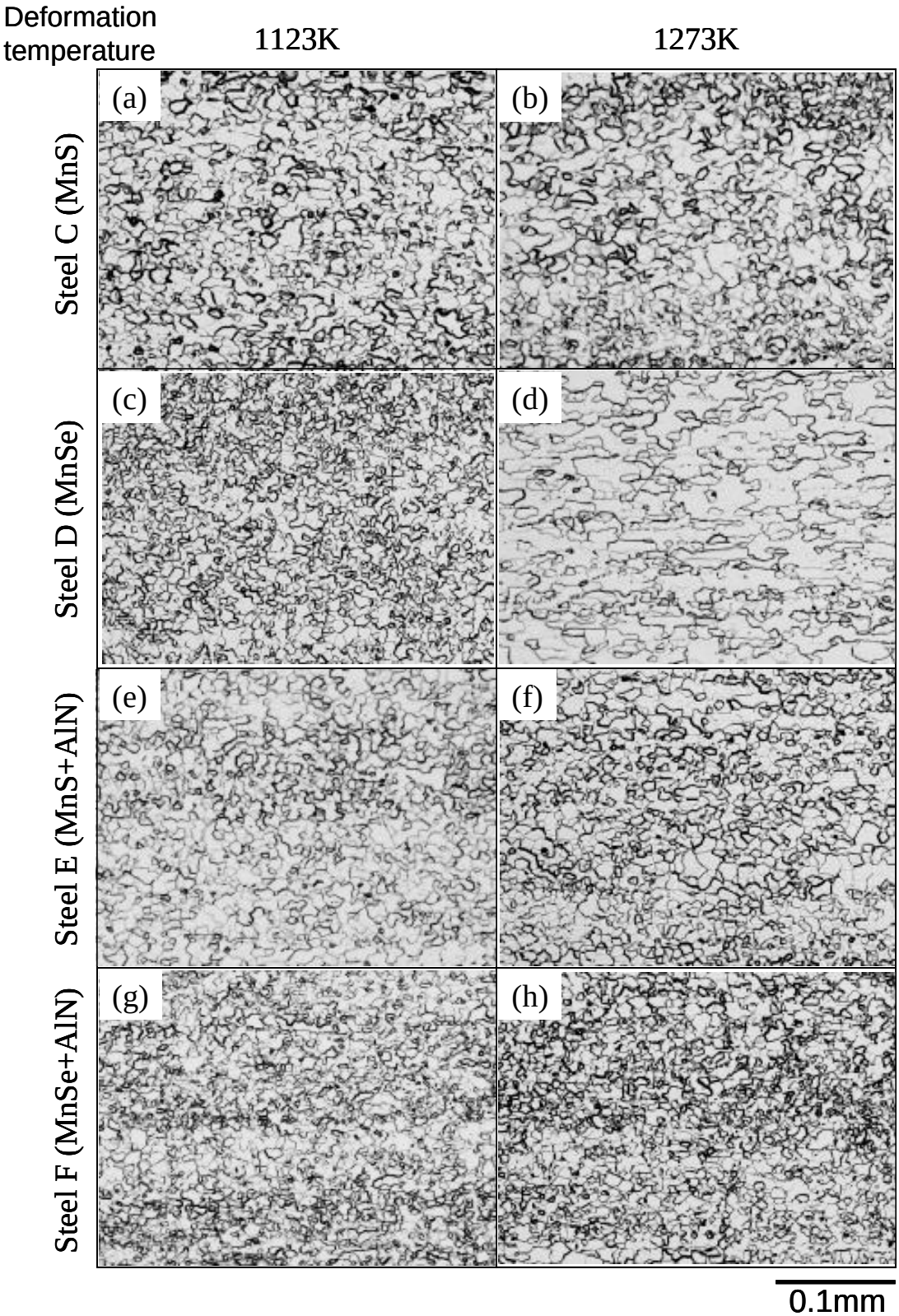

Fig.3-5 Optical microstructures of specimens after recrystallization annealing at 1103K for 150s.

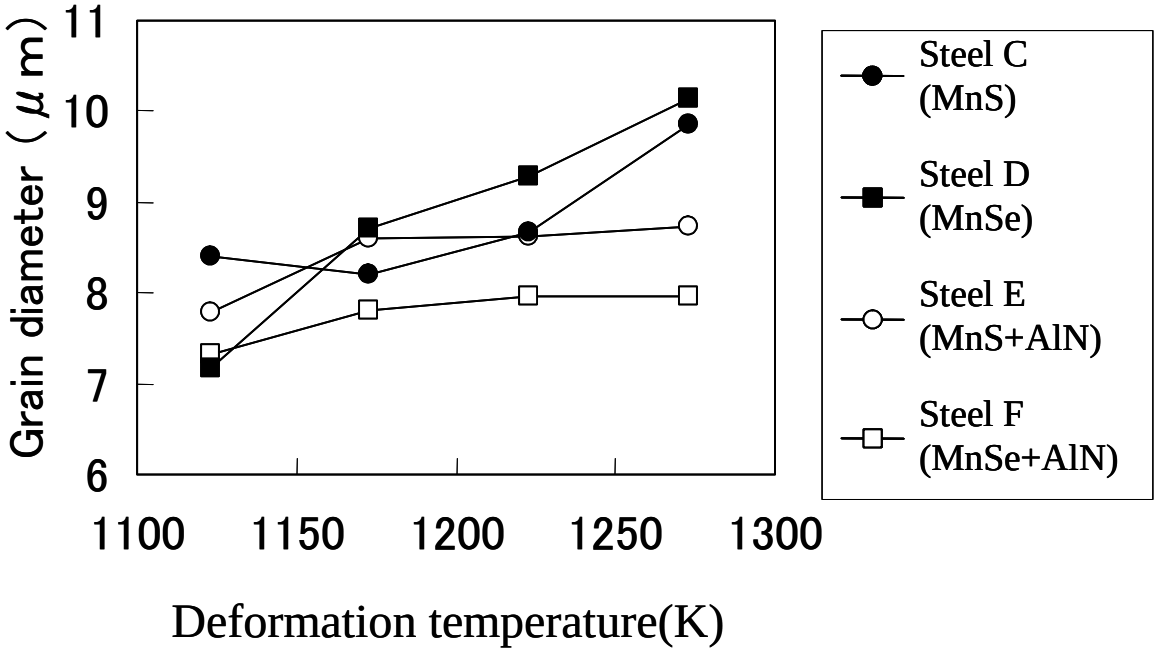

Fig.3-6 Relationship between deformation temperature and grain diameter after recrystallization annealing at 1103K for 150s.

３．３．２．２　　一次再結晶後の等温焼鈍による粒成長抑制力の評価

析出物による一次再結晶粒成長への抑制力を評価するため，等温焼鈍を行った。等温焼鈍をおこなうことで、平均粒成長速度を実験的に求め、析出物の平均粒径変化と比較し、析出物の抑制力を解析することを試みた。

一次再結晶板を 1093K で 144ｋｓ焼鈍した等温焼鈍板について, 析出物とミクロ組織の変化を調べた結果を以下に述べる。Fig.3-7 に等温焼鈍板での析出物の SEM による観察結果を示す。Fig.3-4 の一次再結晶板の析出物と比較して，いずれも粗大化していた。また AlN が添加されていない C 鋼と D 鋼では，熱間圧延温度の高温側でより顕著な析出物の粗大化が観察された。一方，AlN を添加した E 鋼, F 鋼においては, 熱延温度依存性が認められるもののその変化は小さかった。

つぎに，等温焼鈍後のミクロ組織を Fig.3-8 に示す。さらに，これらの写真から測定した平均結晶粒径を Fig.3-9 に示す。熱延温度が高くなるに従い粒径が大きくなり，析出物の粒径変化と良く対応した。また，単独の析出物を含む C 鋼, D 鋼より，複合析出物を含む E 鋼,F 鋼の方が等温焼鈍板の粒径は小さかった。

等温焼鈍後の結晶粒径においても，熱間圧延温度が高温ほど結晶粒径は大きくなっていた。さらに，この傾向は，MnS,MnSe を単独で析出させた時に顕著であった。一方，AlN を添加した E 鋼,F 鋼では，等温焼鈍後の粒成長が抑制されるとともに，熱間圧延温度の影響は小さくなった。

AlN と MnS が存在するときの粒成長挙動については，黒木ら[4)]が MnS との比較で示しており，粒成長が抑制される結果を報告している。また，MnS のオストワルド成長については，西池ら[7)]が S の拡散律速であり，析出物の粒成長は３乗則であることを報告している。

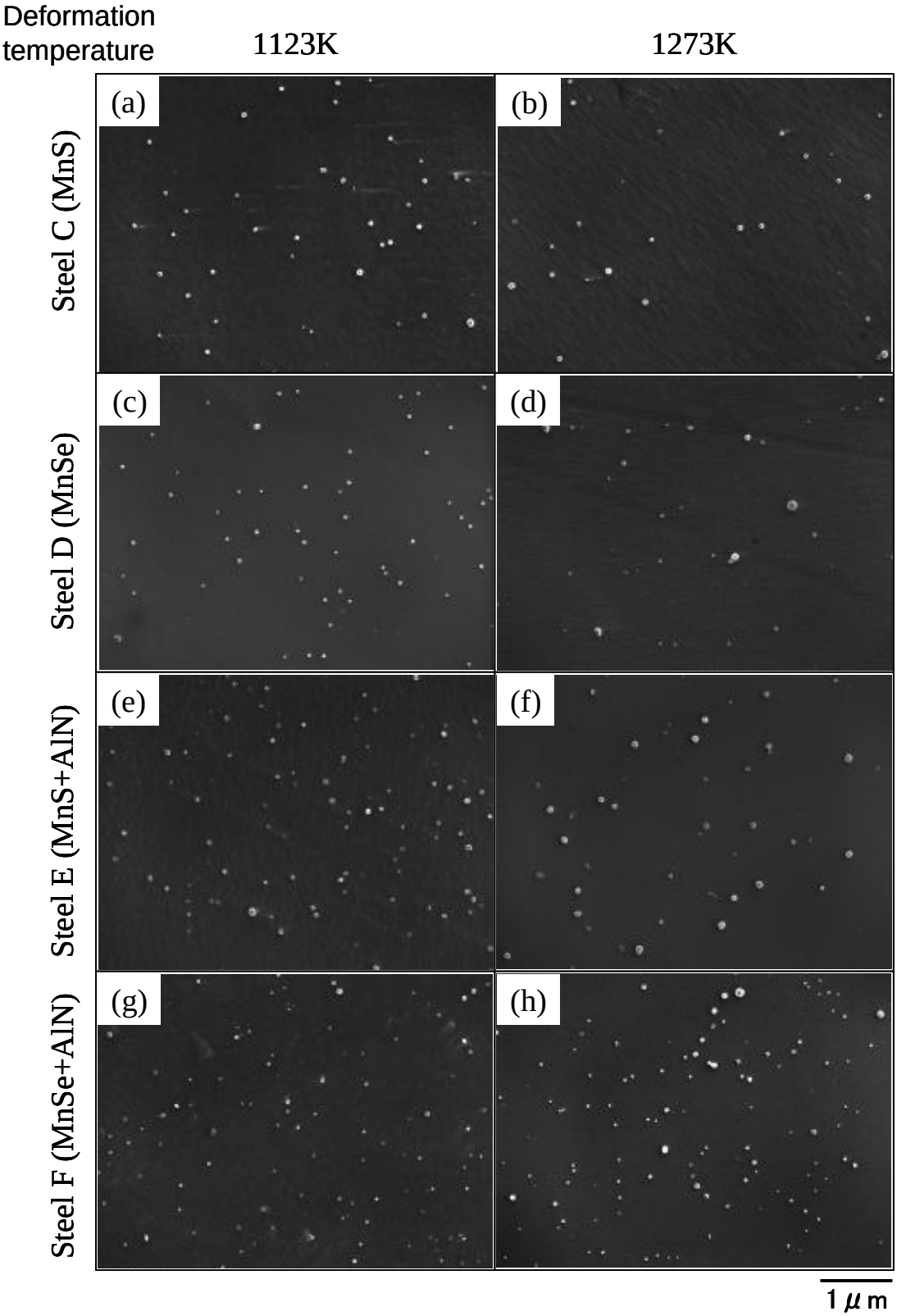

Fig.3-7 SEM observation results of precipitates after isothermal annealing at 1093K for 144ks after recrystallization annealing at 1103K for 150s.

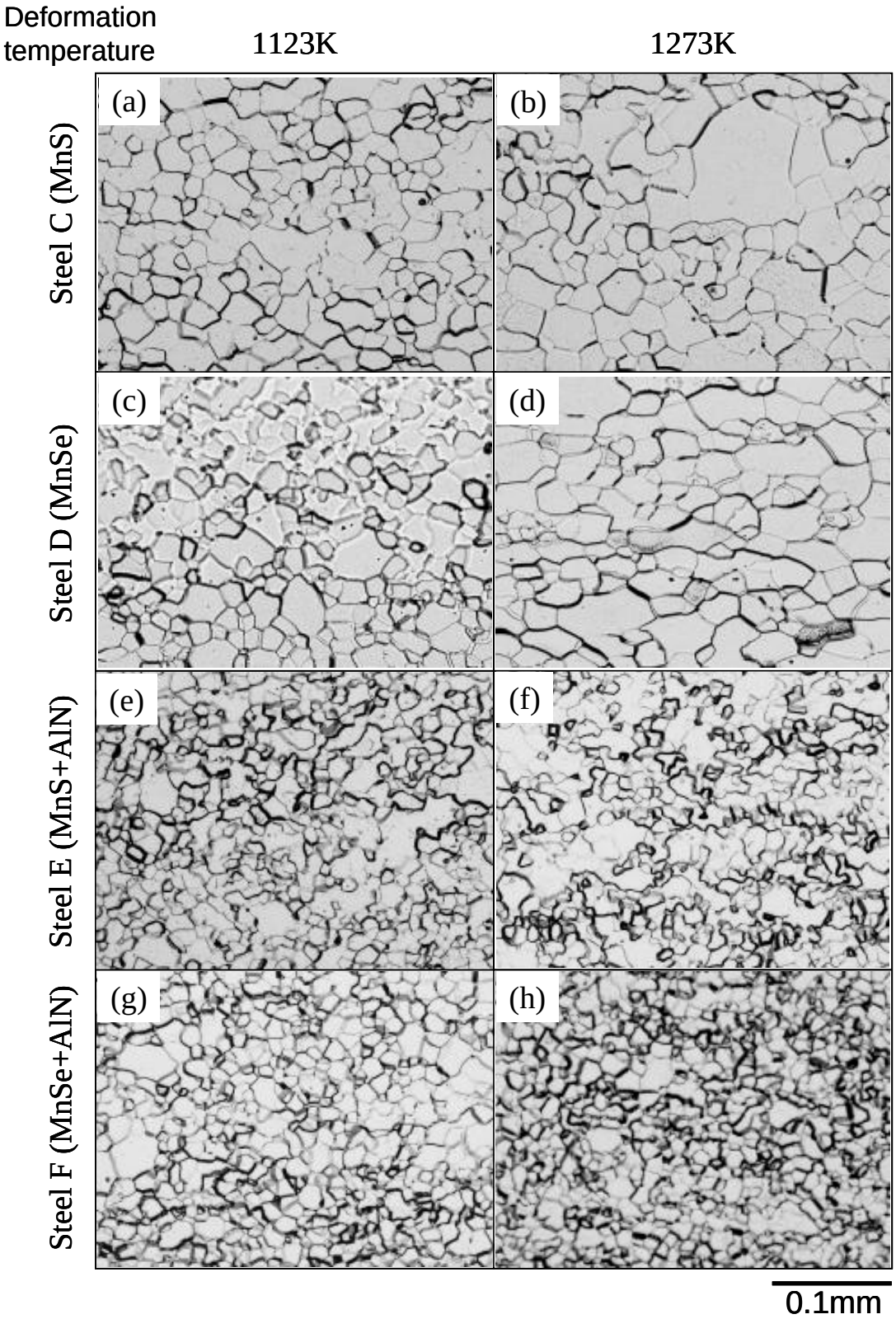

Fig.3-8 Optical microstructures of specimens after isothermal annealing at 1093K for 144ks after recrystallization annealing at 1103K for 150s.

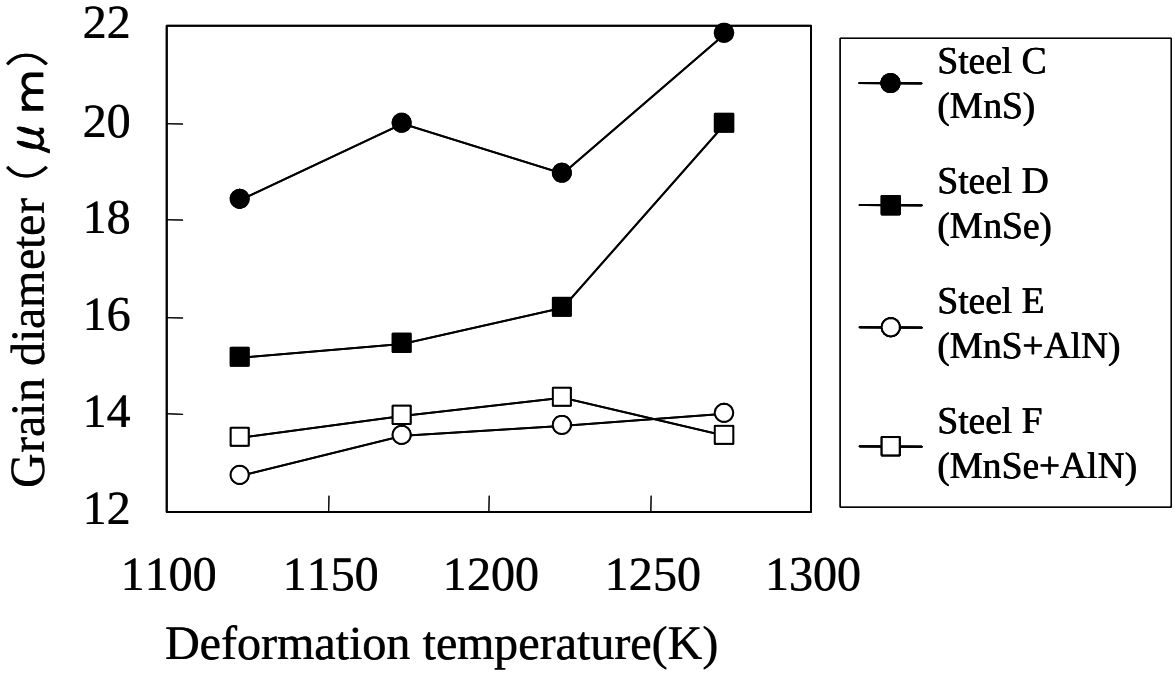

Fig.3-9 Relationship between deformation temperature and grain diameter of specimens after isothermal annealing at 1093K for 144ks after recrystallization annealing at 1103K for 150s.

析出物のオストワルド成長と結晶粒の粒成長を明らかにするため, 等温焼鈍の時間を変化させた実験を行った。熱間圧延温度が 1173K の試料について, 1093K で 18ks，36ks，72ks の等温焼鈍実験を行い析出物と粒径の変化を観察した。なお，析出物粒径については，SEM を用いて異なる視野を 10 箇所各 4 万倍で撮影し，合計 76.8 μm^2 の面積における析出物像を画像処理することにより得た。

析出物の粒径変化を Fig.3-10 に示す。MnS を添加している C 鋼，E 鋼では析出物粒径は大きく，MnSe を添加している D 鋼，F 鋼では小さかった。

つぎに光顕組織観察結果より求めた結晶粒の平均粒径変化を Fig.3-11 に示す。MnS を添加した C 鋼の粒成長速度は大きく, ついで MnSe を添加した D 鋼が大きくなった。一方，AlN との複合析出させた E 鋼と F 鋼は，ほぼ同じ粒成長速度を示した。

析出物が定常的に粗大化する際，結晶粒半径 $\overline{R}$ と粒子半径 $\overline{r}$ との間には，下記の式が成立する [8)]。ここで f は体積率，β は係数である。

$$\overline{R} = \beta \cdot \overline{r}/f \ ,\ (\beta = 4/3) \qquad \cdots\cdots(1)$$

一方，析出物は下式に従いオストワルド成長する。

$$\left(\overline{r}\right)^3 - \left(\overline{r_0}\right)^3 = k \cdot t \qquad \cdots\cdots\cdots(2)$$

ここで，$\overline{r}_0$ は析出物のオストワルド成長が進行し始めたときの析出物の初期粒径，k は係数で t は加熱時間である。このため，析出物がオストワルド成長している場合の結晶粒成長は，上記の（1），(2）式から，下式となる。

$$\left(\overline{R}\right)^3 - \left(\overline{R_0}\right)^3 = k' \cdot t \qquad \cdots\cdots\cdots(3)$$

$$k' = \left(\beta / f\right)^3 \cdot k$$

上記により, 析出物がオストワルド成長する場合は, 結晶粒の粒成長も 3 乗則で整理できると考えられている。

Fig.3-12 に，等温焼鈍時の析出物の粒成長を 3 乗則でプロットした結果を示す。さらに Fig.3-13 に結晶粒径の 3 乗則プロットした結果を示す。本実験においてもほぼ 3 乗則に従っていることが明らかとなった。MnS 含有の C 鋼がもっとも結晶粒成長速度が大きく，MnS のオストワルド成長が早いことを示している。一方，MnSe 含有の D 鋼の結晶粒成長は小さく，MnSe は MnS より成長速度が小さいことを示している。

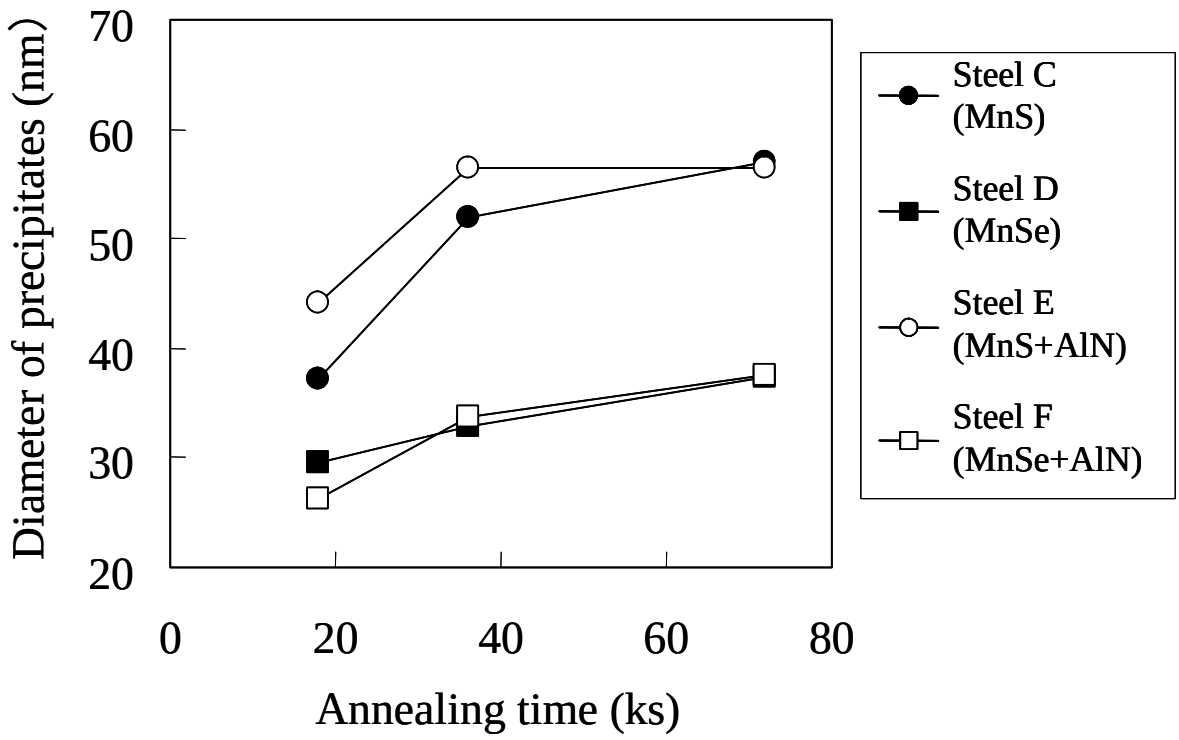

Fig.3-10 Relationship between isothermal annealing time at 1093K and average diameter of precipitates for the specimens hot-rolled at 1173K.

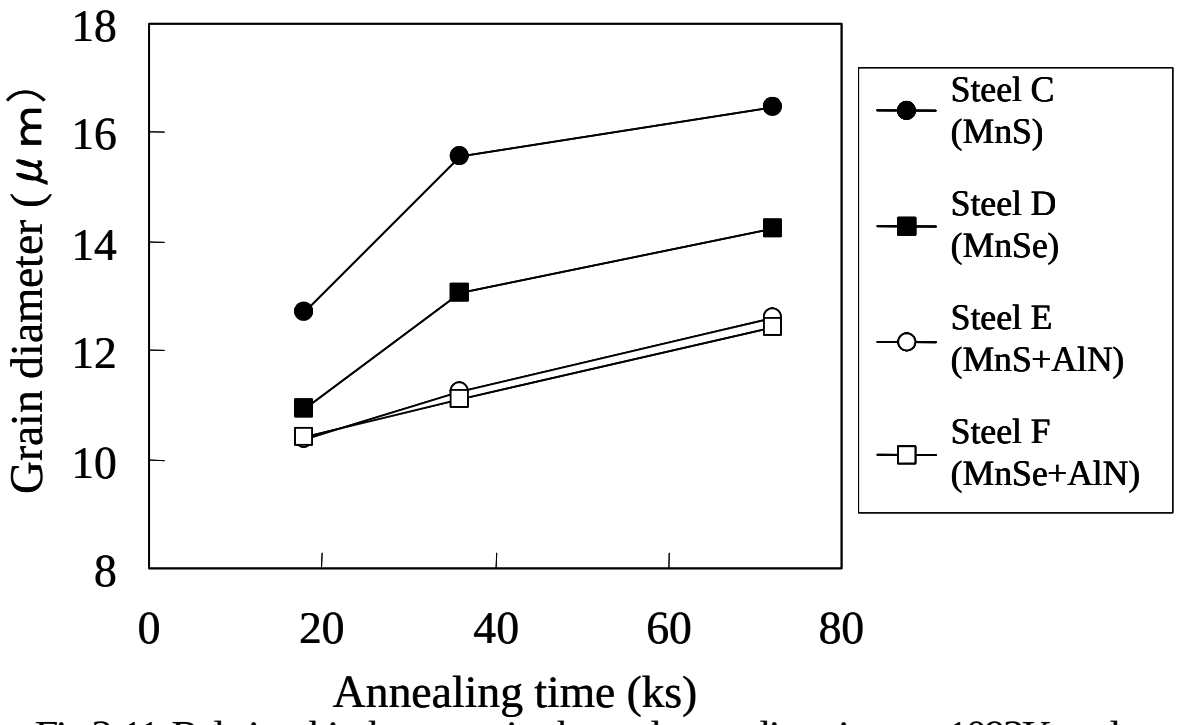

Fig.3-11 Relationship between isothermal annealing time at 1093K and grain diameter for the specimens hot-rolled at 1173K.

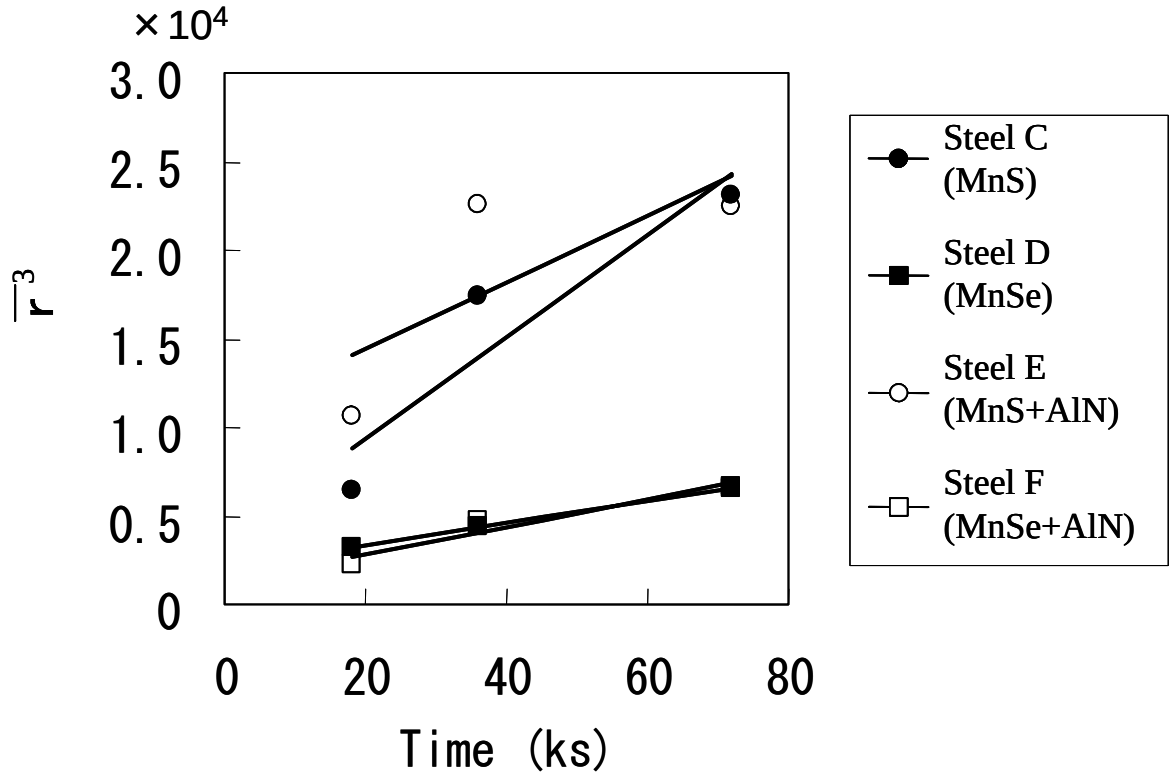

Fig.3-12 Relationship between $\bar{r}^3$ and isothermal annealing time at 1093K.

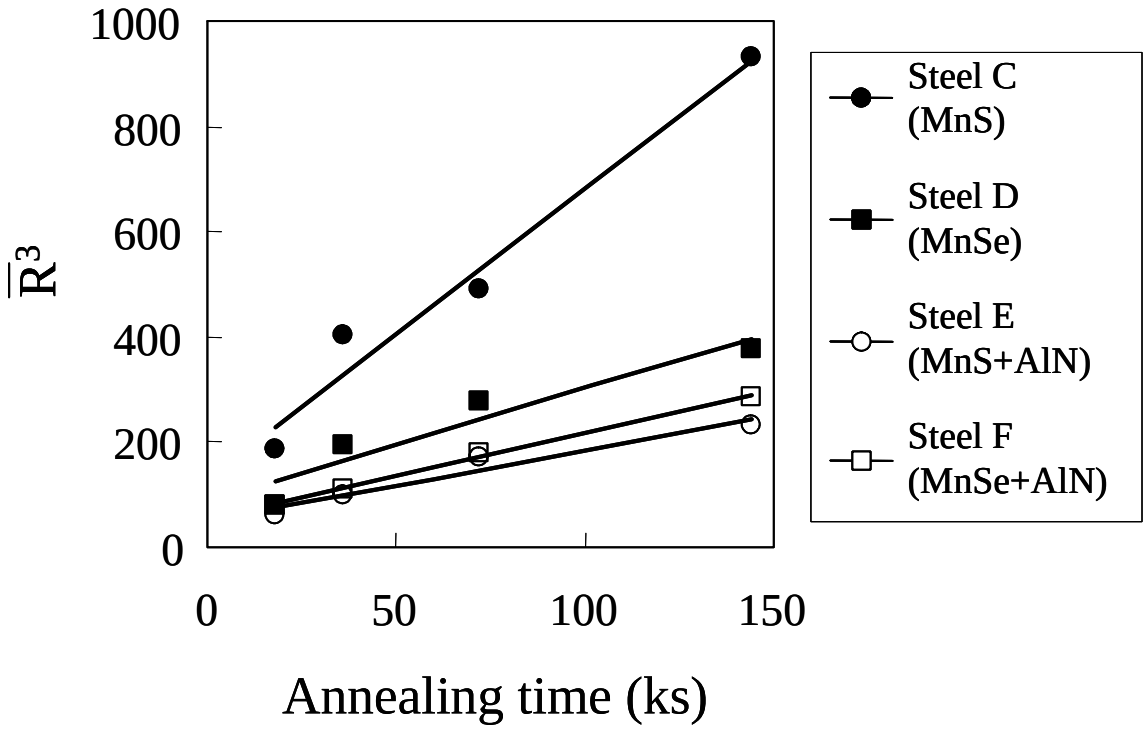

Fig.3-13 Relationship between $\bar{R}^3$ and isothermal annealing time at 1093K.

S と Se の 1093K における α 鉄中の拡散係数 [9]をみると，それぞれ S は 3.10 ×10^{-14} m^2/s，Se は 7.58×10^{-15} m^2/s である。オストワルド成長速度は拡散係数に比例するため，MnS が MnSe より粒成長しやすい。

また, AlN を複合析出させた E 鋼, F 鋼に関しては, 結晶粒成長速度が小さく，オストワルド成長が遅いと言える。この原因として，1) Al の拡散係数が，9.10 ×10^{-16} m^2/s と小さいこと，2)MnS,MnSe と複合析出することで析出物のトータルの界面エネルギーが低下していること，3)MnS と MnSe の表面を AlN が覆い Mn,S および Se の拡散障壁となっていることが考えられる。

観察した析出物粒径および結晶粒径のバラツキは小さかったので以下の解析は平均値でおこなった。等温焼鈍時に観察された析出物の半径 $\bar{r}$ と体積率 f から求めた $\bar{r}/f$ と結晶粒径の半径 $\bar{R}$ の関係を Fig.3-14 に示す。析出物の $\bar{r}/f$ が大きくなるにつれ，結晶粒の粒径が大きくなることが明らかとなった。また，析出物の種類によらず，ほぼ同じ直線で整理できた。Zener が単位面積の粒界に作用する抑制力と粒界移動の駆動力の釣合いの条件から求めた係数 β は 4/3 であり，これを Fig.3-14 に示しているが，本実験結果ではこれより大きな値となった。この原因を以下に述べる。

3mass%Si 鋼における MnS[10]，MnSe[11]および AlN[5]の溶解度積に関する式を下記に示す。

log[Mn%][S%]=－10590/T+4.092

log[Se%]=－10200/T－3.85[Mn%]－1.50[C%]+5.01

log[Al%][N%]=－8296/T+1.69

これらの溶解度積から，本実験条件の 1093K では，ほぼ全量析出していると考えて良い。Table3-3 に SEM 観察から得られた体積分率と全量析出していると仮定した計算から求めた体積分率を示す。SEM 観察による単純に面積率から導いた体積分率 f を用いると，過大評価となる。本実験では鋼板表面をエッチング

して析出物を観察したが，溶解された鉄の厚みを今回は考慮していないためである。

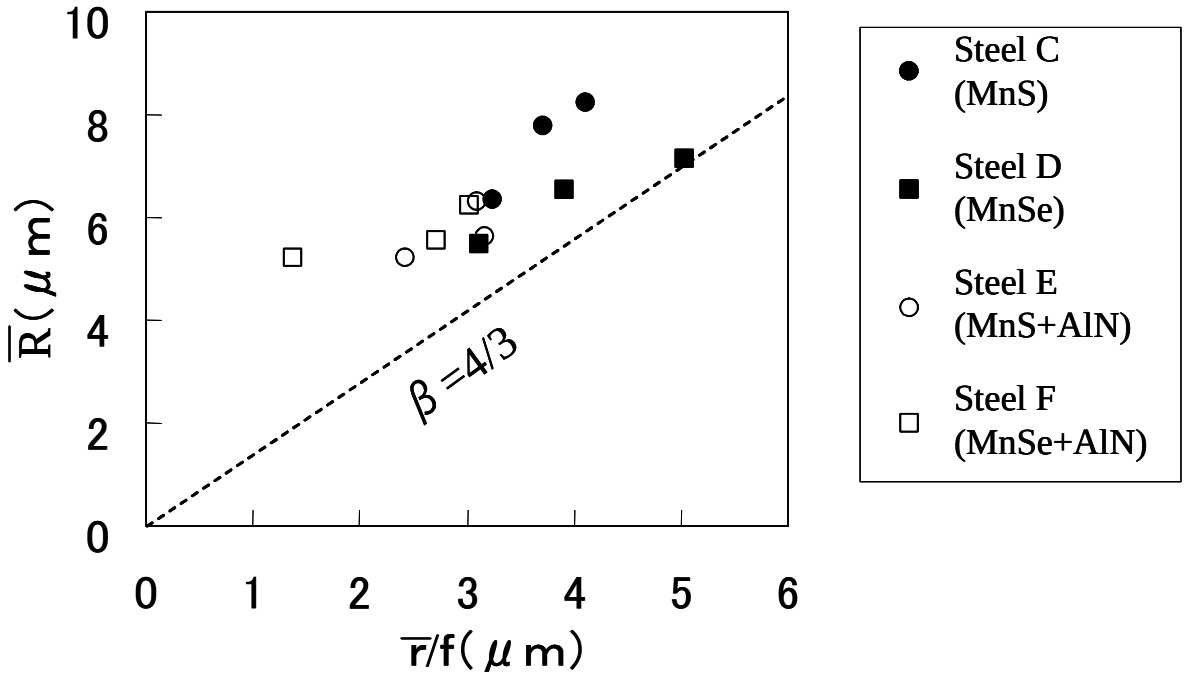

Fig.3-14 Relationship between observed grain radius and ration of precipitate radius and volume fraction.

Table 3-3 Comparison of volume fraction of precipitates.

Steel	Annealing Time			Calculated volume fraction of precipitates
	18ks	36ks	72ks	
C	5.7×10^{-3}	7.0×10^{-3}	6.9×10^{-3}	1.36×10^{-3}
D	4.7×10^{-3}	4.2×10^{-3}	3.7×10^{-3}	4.64×10^{-4}
E	9.1×10^{-3}	8.9×10^{-3}	9.1×10^{-3}	2.03×10^{-3}
F	9.6×10^{-3}	6.2×10^{-3}	6.2×10^{-3}	1.16×10^{-3}

観察された析出物半径$\bar{r}$と全析出したと仮定した体積分率 f から求めた$\bar{r}/f$と結晶粒径の半径$\bar{R}$との関係を Fig.3-15 に示す。この場合，係数βは Hellman[12)]が予測した 4/9 に近くなっている。なお，鋼 D の結果のみ大きく外れたが，この原因として, 1)鋼板表面のエッチングおよび SEM 観察と画像処理に起因する粒径の過大評価，2) 体積率が小さくなるほど，Zener の式からの偏倚が大きくなること，が挙げられる。前者は，析出物粒径が小さくなるに従い顕著になると考えられる。また Zener の式からの偏倚は，Ohnuma[13)]らが詳細な検討を行い下記の式を示している。

$$\bar{R} = \frac{4}{9k}\frac{\bar{r}}{f^{2/3}} \quad \cdots\cdots(4)$$

k ：ﾋﾟﾝ止め力補正係数

析出物の$\bar{r}/f^{2/3}$と結晶粒径の半径$\bar{R}$の関係を Fig.3-16 に示す。Fig.3-15 と比較すると析出物による差は小さくなっており，体積分率が小さい時は，(4)式の方がより相関が高いと考えられる。

以上の実験から，AlN を添加した E 鋼，F 鋼では$\bar{r}$が大きいにも関わらず体積分率 f が高く，また，焼鈍中の$\bar{r}$変化も小さいため抑制力が維持されていることが明らかとなった。

以上の結果から，MnS あるいは MnSe を AlN と複合析出させることで，等温焼鈍中の粒成長抑制効果を大きく出来ることが明らかとなった。

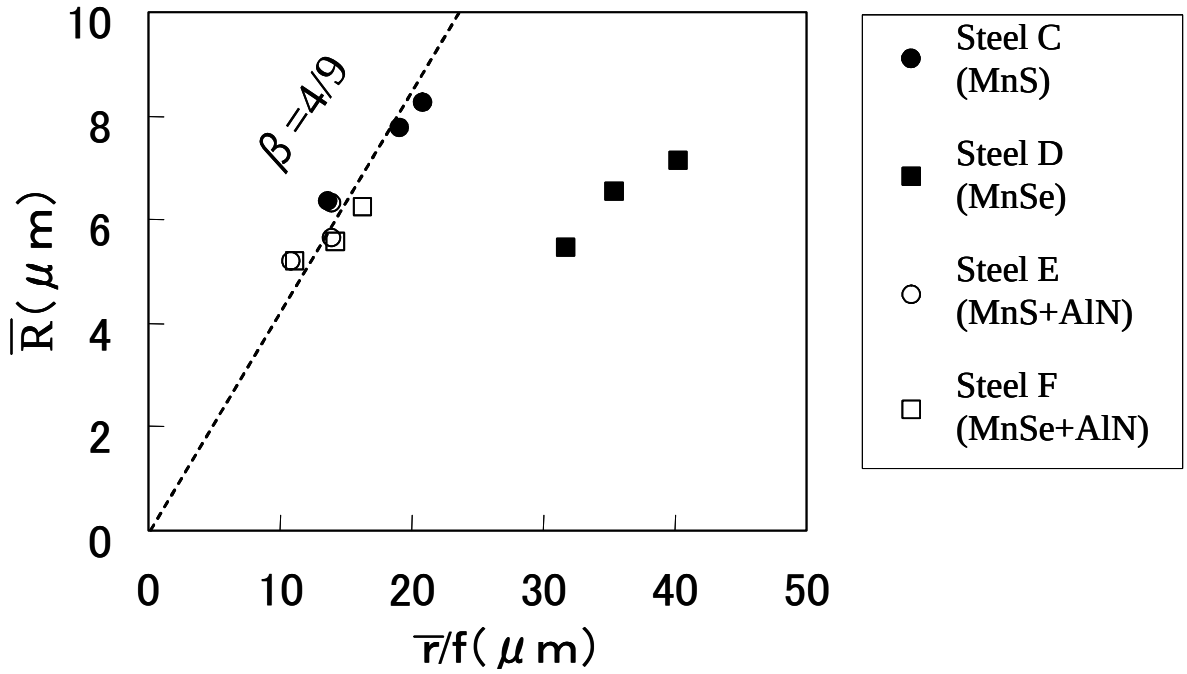

Fig.3-15 Relationship between observed grain radius and ration of observed precipitate radius and calculated volume fraction.

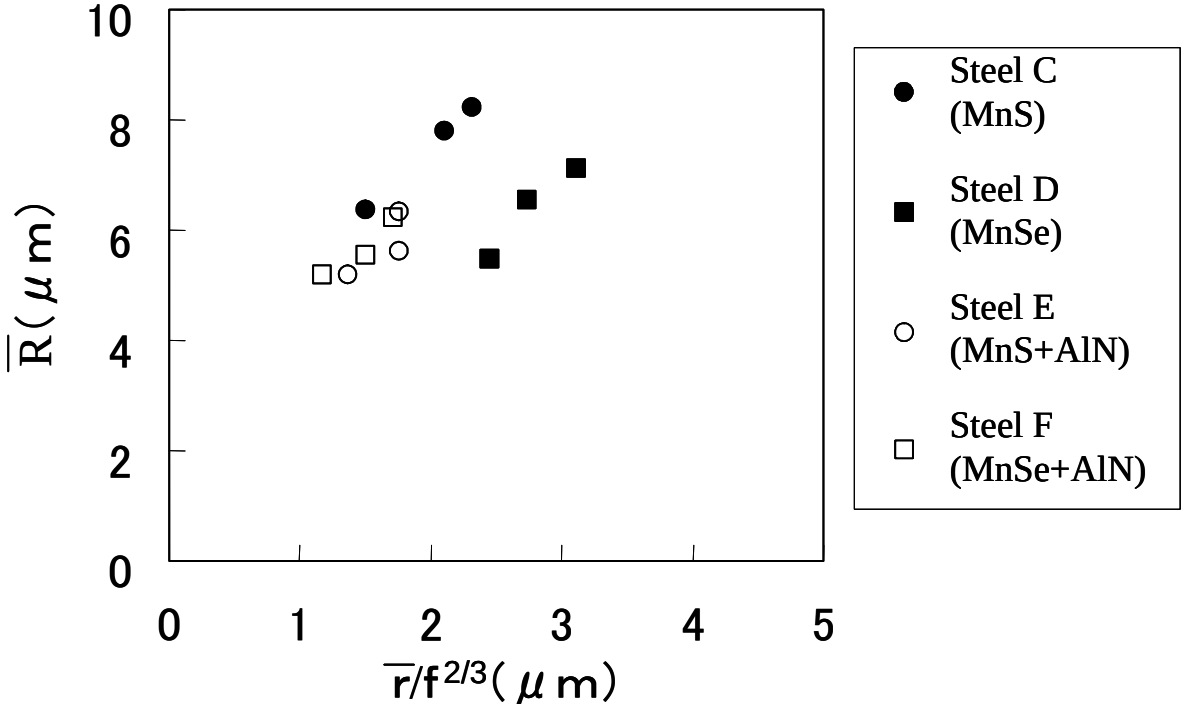

Fig.3-16 Relationship between observed grain radius and ration of observed precipitate radius and calculated $f^{2/3}$.

３．４　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が，一次再結晶粒径および一次再結晶後の等温焼鈍後の粒径に及ぼす影響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）AlN の析出は，MnSe の析出挙動に律速された。

（２）熱延温度の低下に伴い析出物粒径は微細化，さらに，冷延焼鈍後の再結晶粒径と等温焼鈍後粒径も小さくなった。

（３）MnS，MnSe を単体で析出させた場合には，等温焼鈍後のオストワルド成長則により結晶粒が成長した。この現象は MnS の方がより顕著であった。

（４）AlN を MnS や MnSe と複合析出させた場合，結晶粒成長が抑制された。この原因は，AlN 添加による体積分率増加とオストワルド成長の速度が小さいためと考えられる。

文献

1）S.Nakashima，K.Takashima　and J.Harase *Tetsu-to-Hagané*,77(1991),1717

2)F.Kurosawa,I.Taguchi and R.Matsumoto：*J.Jpn.Inst.Met*,43（1979）,1068

3）Y.Inokuti,S.Sujita and Y.Ito *J.Jpn.Inst.Met*.49（1985）,9

4）Y.Inokuti,S.Sujita and Y.Ito *J.Jpn.Inst.Met*.49（1985）,15

5）L.S.Darken,R.P.Smith and E.W.Filer:*Trans.AIM*,191(1951),1174

6)K.Kuroki，T.Sato and T.Wada：*J.Jpn.Inst.Met*.44（1980）,419

7)U.Nishiike and Y.Shimizu：Ann. Meet.JIM.（1977.10）338

8)T.Nishizawa：*Tetsu-to-Hagané* 70(1984),1984

9）金属データブック２版：日本金属学会編，丸善(1983),25.

10) H.A.Wriedt and H.Hu: *Metall.Trans.A*,7A;711 (1976)

11)Y.Shimizu,K.Iida,T.Imanaka：*Tetsu-to-Hagané* 60(1974)S493

12）P.Hellman and M.Hillert:Scand.J.Metals,4(1975),211

13）大沼郁雄，石田清仁：鉄鋼の析出制御メタラジー最前線，日本鉄鋼協会，(2001),103.

第４章　３％Si 鋼中に析出した MnSe および MnS の地鉄との方位関係

４．１　緒言

第２章では，S 量と熱間変形温度が MnS の析出挙動に及ぼす影響について述べた。さらに，第３章において研究室規模での熱間圧延により，MnSe と AlN が共存する系について，熱間圧延直後の析出状態を調べ，AlN の析出は MnSe の析出挙動に律速されること，熱間圧延温度が MnS 析出挙動，MnSe 析出挙動およびそれらの AlN との複合析出挙動に及ぼす影響を述べた。

しかしながら，これらの実験的な手法のみでは，最適な析出物の種類および量を原理的に明らかにすることができない。したがって数値計算により，物理原則に立ち戻った解析が必要である。前章までに述べてきたように二次再結晶時にゴス方位を発達させるためには，多量かつ微細な析出物を用いて正常粒成長を抑制する事が必要である。

微細な析出物を得るためには，析出核の密度が高いこと，すなわち析出初期の核生成速度が大きいことが重要である。このためには，核生成の活性化エネルギーを小さくする必要がある。核生成の活性化エネルギー $\Delta G^{※}$は，下式のように表される。

$$\Delta G^{※} = 16\pi\gamma^{3} / 3\Delta G_{chem}^{2}$$

ここで，ΔG_{chem} は化学自由エネルギー変化であり溶解度積から求められ，γ は界面エネルギーである。

ΔG_{chem} を計算するための溶解度積に関しては，AlN[1)] ,MnS[2, 3)] , MnSe[4)]などが知られている。

一方で，析出物と地鉄の界面エネルギーに関するデータは少ない。実際に MnSe あるいは MnS の析出挙動をシミュレーションする際には，これらの析出物と地鉄との界面エネルギーを求める必要があり，このため，地鉄と析出物の

方位関係の明確化が課題となる。

Y.Inokuti ら[5,6]は，MnS もしくは MnSe をインヒビターとする珪素鋼の仕上焼鈍およびコーティング被膜処理後，N_2 雰囲気中で焼鈍処理した時の鋼板表面近傍の MnS および MnSe の析出挙動を調べ，1）MnSe と珪素鋼との方位関係は，$(012)_{MnSe}$ // （110）$_{Fe}$，［100］$_{MnSe}$ // ［001］$_{Fe}$ であること，２）MnS も同様の方位関係を持つが配向性は MnSe の方が良好であることを報告している。しかしながら，この実験では仕上焼鈍後の鋼板を再焼鈍することによって鋼板表層に生じた大きな析出物を観察しており，実際に熱間圧延の初期におこる析出物でもこのような方位関係が起こりうるかは不明である。

本章では，インヒビターとしてよく使われる MnSe と MnS について，実際の熱間圧延を模擬した圧縮加工後に急冷して MnS および MnSe 析出物を観察し，その方位関係を明らかにし，さらに界面エネルギーについて第一原理計算を用いて考察した。

４．２　MnSe，MnS の地鉄との方位関係の観察

４．２．１　実験方法

第一原理計算で必要な地鉄と析出物の方位関係を求めるため，まず圧縮加工熱処理後に急冷した試料の析出物観察を行い，MnSe と地鉄，MnS と地鉄それぞれの方位関係を明らかにした。

Table4-1 に供試鋼の化学成分を示す。3.3mass%Si，0.07%mass%Mn を基本組成とし，A 鋼は Se を 0.02mass％添加した鋼，B 鋼は S を 0.02mass%添加した鋼である。α/γ 変態の影響を除去するために C を 0.002～0.003mass％まで低減し，α 単相組織とした。小型真空溶解炉を用いて溶製し，1373K で 1.8ks の均熱後，100mm 厚に熱間圧延し，シートバーを得た。この素材から，径 8mm,高さ 12mm

の試験片を切り出し，加工熱処理装置（富士電波工機㈱製 THERMECMASTOR-Z）を用いて，Fig.4-1 に示す条件で圧縮加工熱処理を施した。

Table 4-1 Chemical composition of steels tested (mass%).

Steel	C	Si	Mn	S	Se
A	0.003	3.3	0.07	trace	0.02
B	0.002	3.3	0.07	0.02	trace

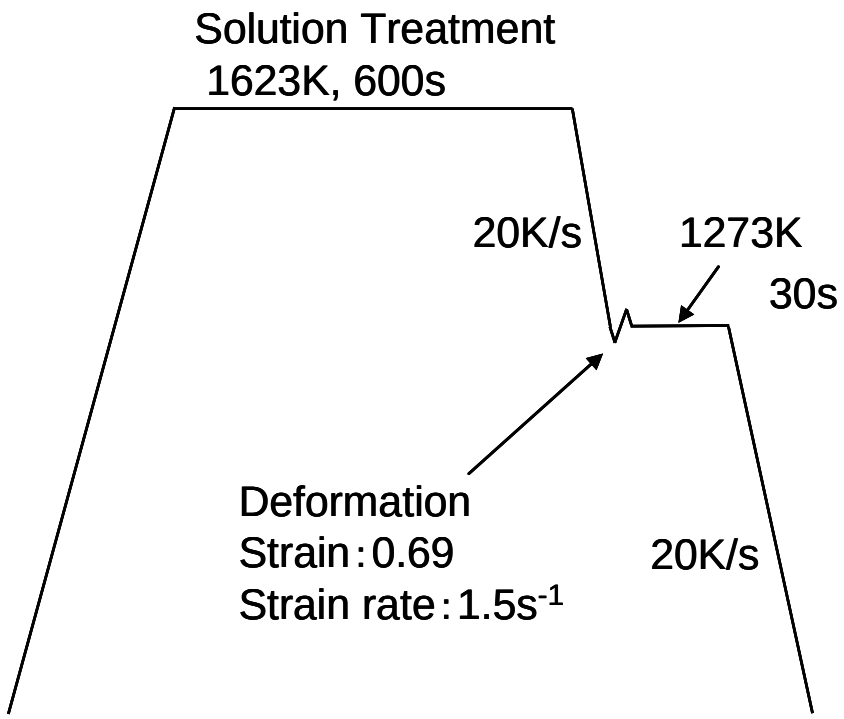

Fig.4-1 Schematic diagrams of thermo-mechanical treatments.

まず，試験片に 1623K で 600s の溶体化処理を施し Se を固溶させた後，1273K 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 $1.5s^{-1}$ で加え，1273K で 30 s 保持し，その析出状態を凍結するためヘリウムガスで室温まで急冷した。加工熱処理後の試験片の中心部から，放電加工により 0.3mm 厚のサンプルを切り出し，さらに化学研磨により薄膜試料を作製した。

日本電子㈱製 JEM-2100F(200kV)を用いて, 析出物の TEM 明視野像（BF-TEM）観察および EDX（Energy-Dispersive X-ray spectroscopy）を用いて組成を調べた。ついで，日本電子㈱製 JEM-3200FSK を用いて，加速電圧 300kV の条件で TEM 明視野像および制限視野電子回折図形（Selected-Area Electron Diffraction Pattern：SAEDP）を観察した。

４．２．２　実験結果

Fig.4-2 および Fig.4-3 に A 鋼および B 鋼で観察された析出物の TEM 明視野像と EDX による分析結果を示す。EDX により A 鋼では MnSe が析出し，また B 鋼では MnS が析出していることを確認した。

ついで高倍率での TEM 明視野像および制限視野電子回折図形について，A 鋼の MnSe の観察結果を Fig.4-4 に，B 鋼の MnS の結果を Fig.4-5 に示す。MnSe と地鉄との方位関係は，$[001]_{Fe}//[001]_{MnSe}$，$\{200\}_{Fe}//\{400\}_{MnSe}$，$\{110\}_{Fe}//\{220\}_{MnSe}$ であり，良い配向関係が認められた。

一方,MnS について見ると，地鉄の入射方位が［001］に対し，二重回折斑点の配列より, MnS の入射方位は[001]と推定される。$[001]_{Fe}//[001]_{MnS}$ とすると，$\{200\}_{Fe}$ と $\{200\}_{MnS}$ あるいは $\{110\}_{Fe}$ と $\{110\}_{MnS}$ には 2°～3° の方位差があることになり，地鉄と MnS の配向性がやや小さい結果となった。

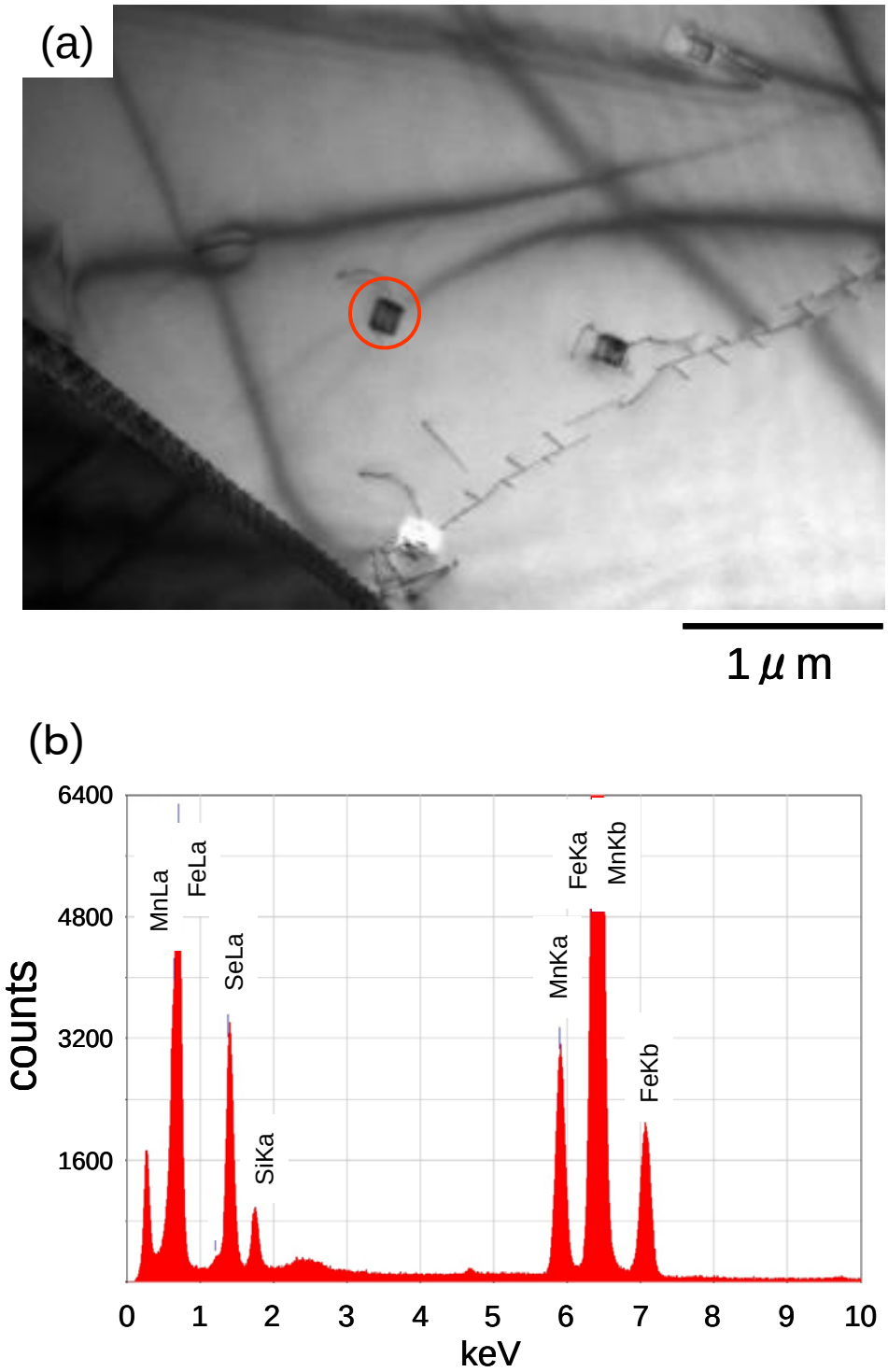

Fig.4-2 TEM image of a MnSe precipitates in the steel A after deformed at 1323K and held at 1273K for 30s. (a)Bright field image and (b) energy-dispersive X-ray(EDX)spectra.

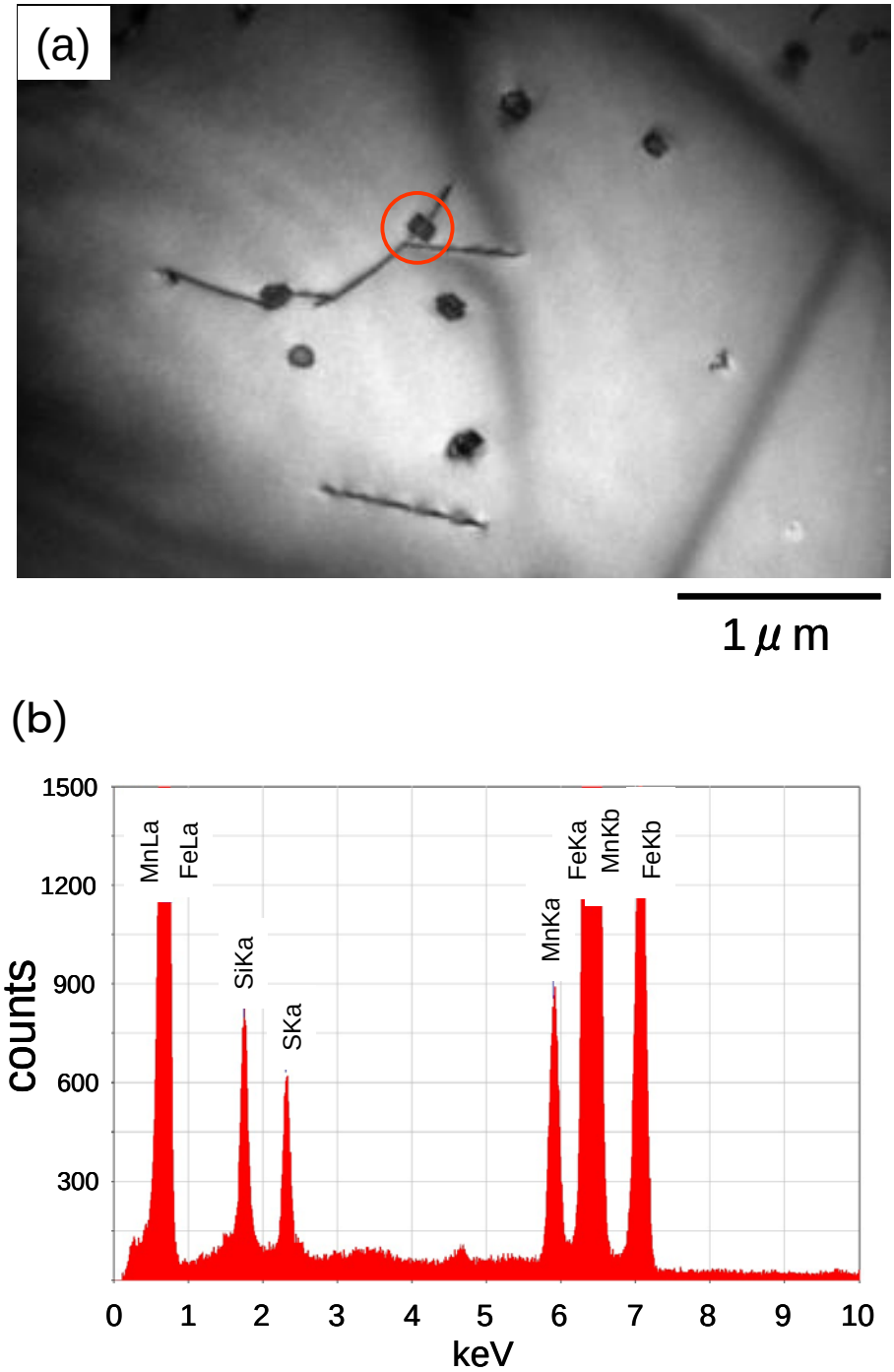

Fig.4-3 TEM image of a MnS precipitates in the steel B after deformed at 1323K and held at 1273K for 30s. (a)Bright field image and (b) energy-dispersive X-ray(EDX)spectra.

４．２．３　MnSe，MnS と地鉄の方位関係に関する考察

TEM による SAEDP の解析結果から MnSe の方が，MnS よりも配向性が高い状態で析出していることが明らかとなった。Fig.4-4 の MnSe と Fig.4-5 の MnS を比較すると，MnSe はシャープな立方体に近い形状を呈しており，配向性が高い。一方，MnS では不定形な形状が多く存在し，また，$(001)_{MnS}$ は$[100]_{MnS}$を軸として$(001)_{Fe}$に対して回転しており，配向性が MnSe ほど高くないことが示唆された。少なくとも析出の核生成初期には，MnS に比較して MnSe は地鉄との配向性が良好で、界面エネルギーが低くなり、核生成に有利であることが考えられる。MnSe と MnS の配向性の差は，界面エネルギーの差に起因していると考えられるため，第一原理計算により界面エネルギーを見積もった。以項に結果を示す。

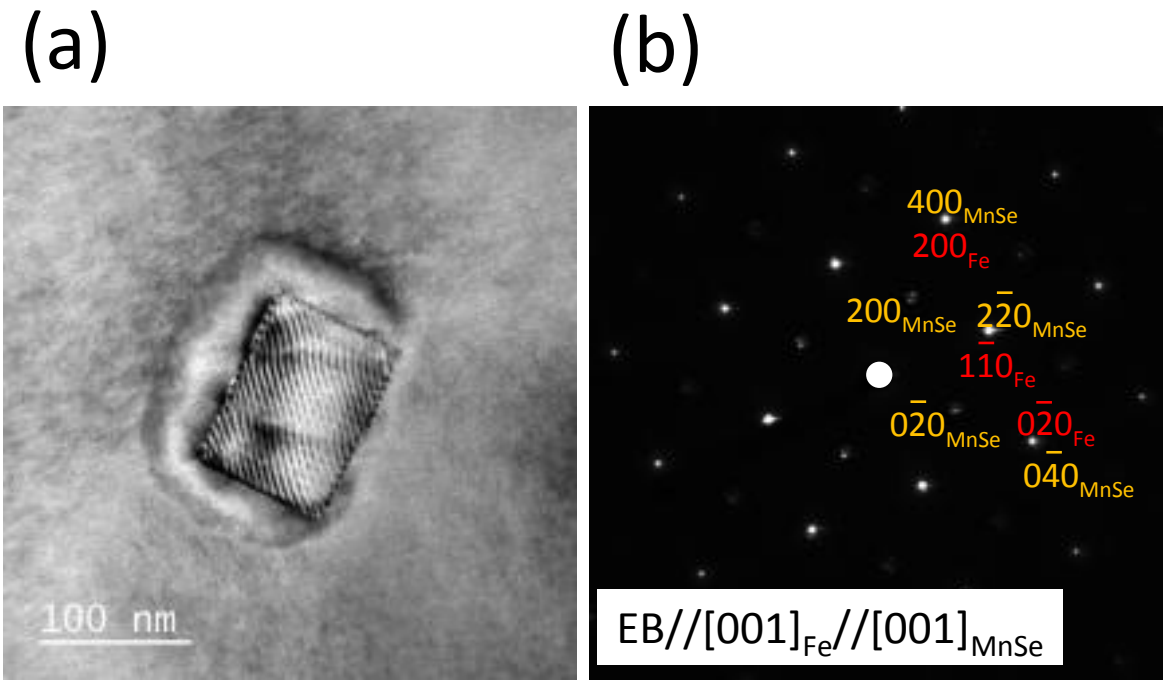

Fig.4-4 TEM image of a MnSe precipitates in the steel A after deformed at 1323K and held at 1273K for 30s. (a)Bright field image and (b) the selected area electron diffraction pattern.

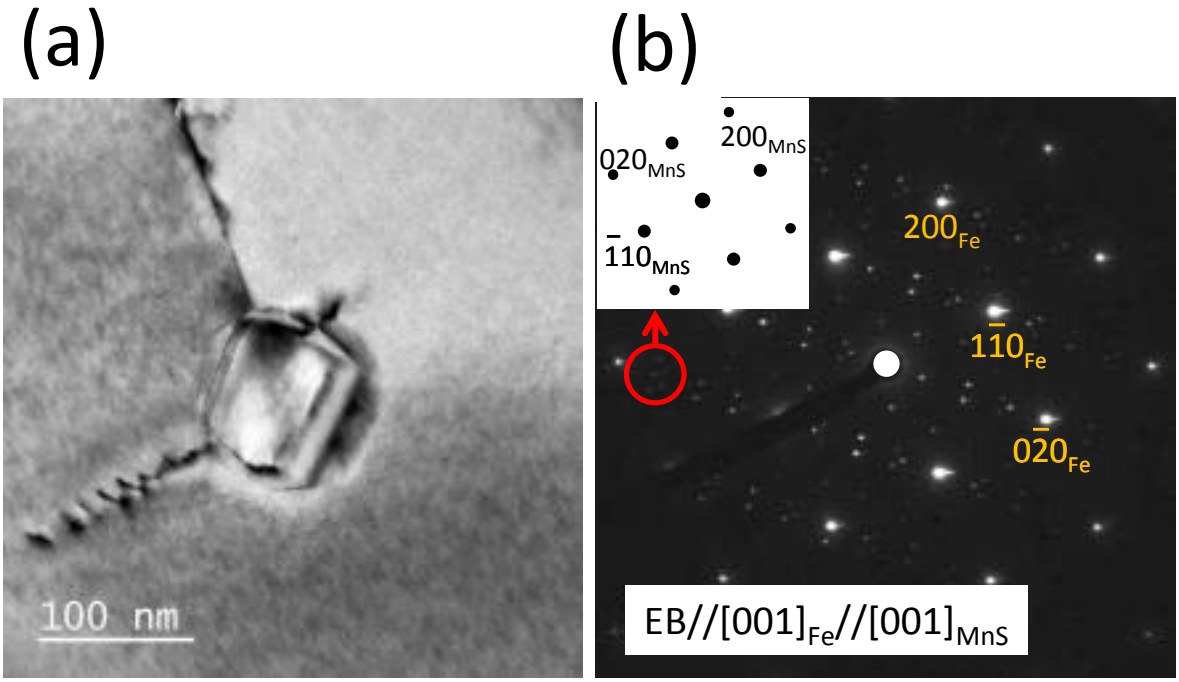

Fig.4-5 TEM image of a MnS precipitates in the steel B after deformed at 1323K and held at 1273K for 30s. (a)Bright field image and (b) the selected area electron diffraction pattern.

４．３　第一原理計算による MnSe，MnS と地鉄との界面エネルギー計算

４．３．１　計算方法

NaCl 構造をもつ析出物は, bcc－Fe に対する方位関係としてキューブオンキューブの関係を有していることが多い [7)]。そこで，$(100)_{Fe}/(100)_{MnSe}$ および $(100)_{Fe}/(100)_{MnS}$ の界面エネルギーを第一原理計算で見積もった。この計算にはアドバンスソフト㈱製，Advance　Phase3.2.0[8)]を用いた。

まず，地鉄となる純鉄のフェライト相の bcc 構造単体のみについて，格子定数を変化させながら全エネルギー計算を行い，平衡格子定数を求めた。この場合の計算セルには, Fig.4-6(a)に示す 1x1x1 スーパーセルを用いた。また, Fig.4-6(b)に示す析出物相である NaCl 型の構造を有する MnSe のみについて, 純鉄の場合と同様に平衡格子定数を求めた。

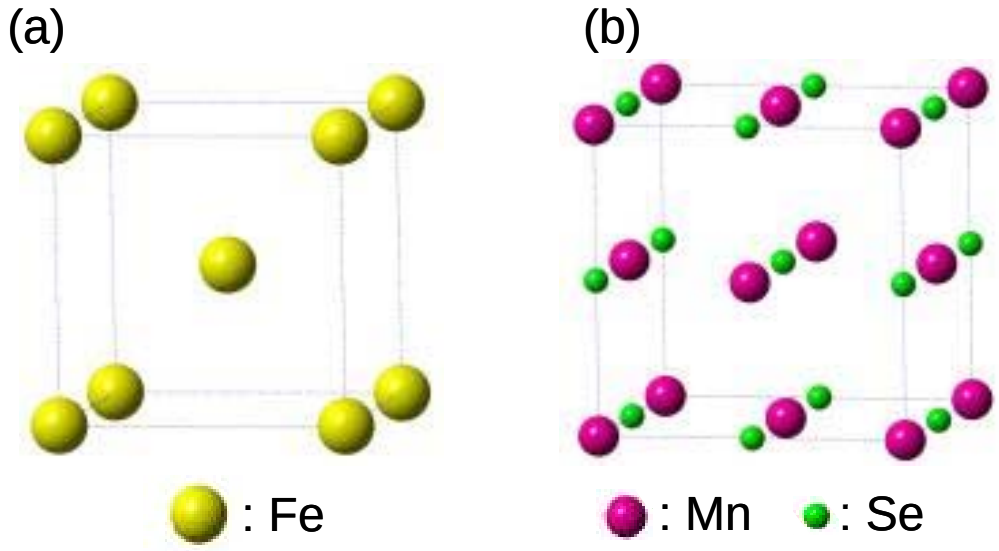

Fig.4-6　Schematic illustration of (a)bcc-Fe and (b)MnSe.

つぎに Fig.4-7 に示すように，$(100)_{Fe}/(100)_{MnSe}$ 界面を有するセルを作成した。フェライト相には 2x2x1 スーパーセルを用い，1x1x1 スーパーセルの MnSe と(100)面を界面とするように接合した。その際，$(100)_{Fe}$ 面と$(100)_{MnSe}$ 面の間隔 h を変動させたいくつかの界面モデルを作成し，もっとも安定となる接合面間隔を求めた。その界面モデルの全エネルギーは，純鉄および MnSe 相単体の場合の全エネルギーと界面形成に起因する界面エネルギーの総和と見なすことができる。したがって，界面モデルの全エネルギーから，純鉄単体および MnSe 単体の全エネルギーを差し引くことにより，界面エネルギーを算出することが出来る。同様の計算を$(100)_{Fe}/(100)_{MnS}$ 界面についても適用し，界面エネルギーの算出を行った。すべての計算において，内殻電子には擬ポテンシャルを用い，波動関数のカットオフエネルギーは，12.5hatree，純鉄および析出物相単体の全エネルギー計算には，8x8x8，界面モデルの計算には 2x2x2 の k 点メッシュを用いた。なお最近は磁性を考慮しスピン構造をランダムにした計算も行われているが，計算量が膨大となるため，スピンを考慮せずに簡略した計算を行った。

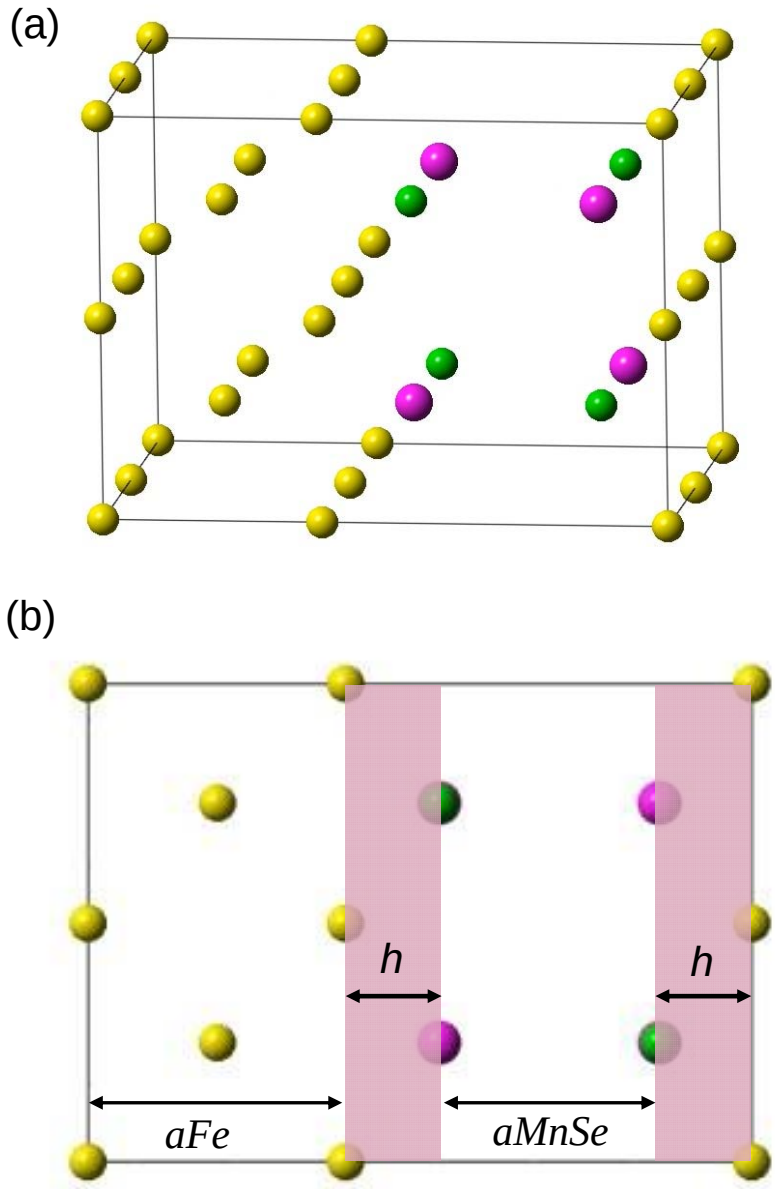

Fig.4-7 Schematic illustration for calculating interfacial model of Fe-MnSe

４．３．２　計算結果

Fig.4-8，Fig.4-9 および Fig.4-10 に，格子定数を変化させた場合の純鉄単体，MnSe および MnS の全エネルギーの計算結果を示す。さらに Table4-2 に，本計算により求めた純鉄および析出物相である MnSe および MnS の平衡格子定数を他の研究報告結果 [9,10] と比較して示す。純鉄のもっともエネルギーが安定となる格子定数は 0.276nm であり，実験的に報告されている平衡格子定数は 0.286nm[11] である。MnSe および MnS に関して，本計算結果は実験結果より若干小さい値を示しているが，10％以内の差であり，おおむね良好な結果が得られたと言える。Fig.4-11 に，$(100)_{Fe}$/ $(100)_{MnSe}$ 界面および $(100)_{Fe}$/$(100)_{MnS}$ 界面の接合面間隔を変動させた場合の界面エネルギーの結果を示す。$(100)_{Fe}$/$(100)_{MnSe}$ の界面エネルギーは，$(100)_{Fe}$/$(100)_{MnS}$ 界面よりも小さかった。

Table 4-2 Calculated value and experimental value of equilibrium lattice constant of Fe,MnSe and MnS.

	Calculated value (nm)	Experimental value (nm)
Fe	0.276	0.286
MnSe	0.502	0.5462
MnS	0.472	0.5226

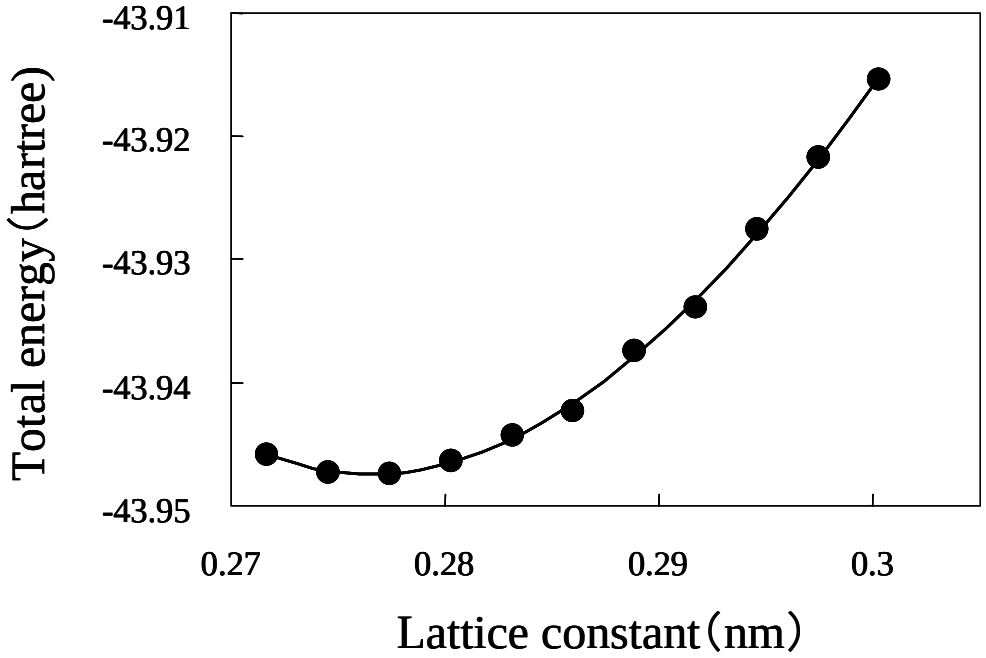

Fig.4-8 The calculated total energy for bcc-iron as a function of lattice constant.

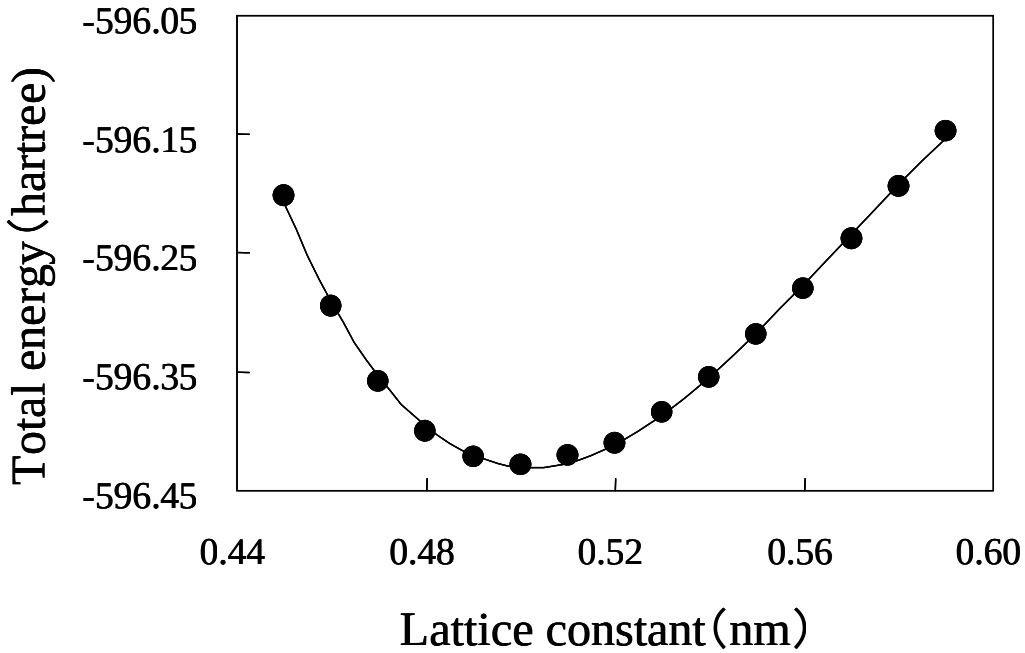

Fig.4-9 The calculated total energy for MnSe as a function of lattice constant.

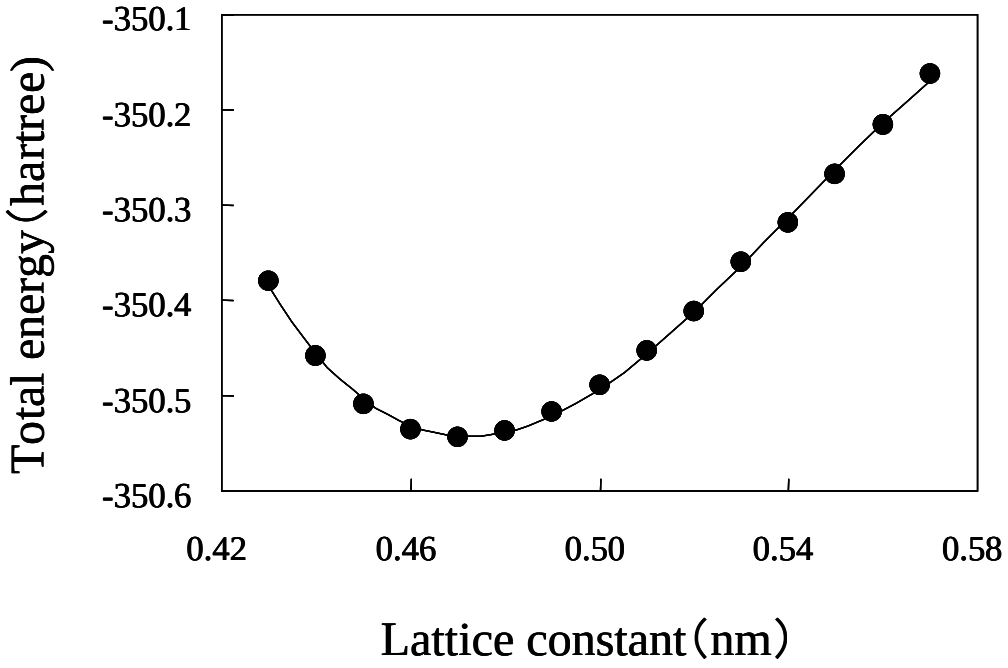

Fig.4-10 The calculated total energy for MnS as a function of lattice constant.

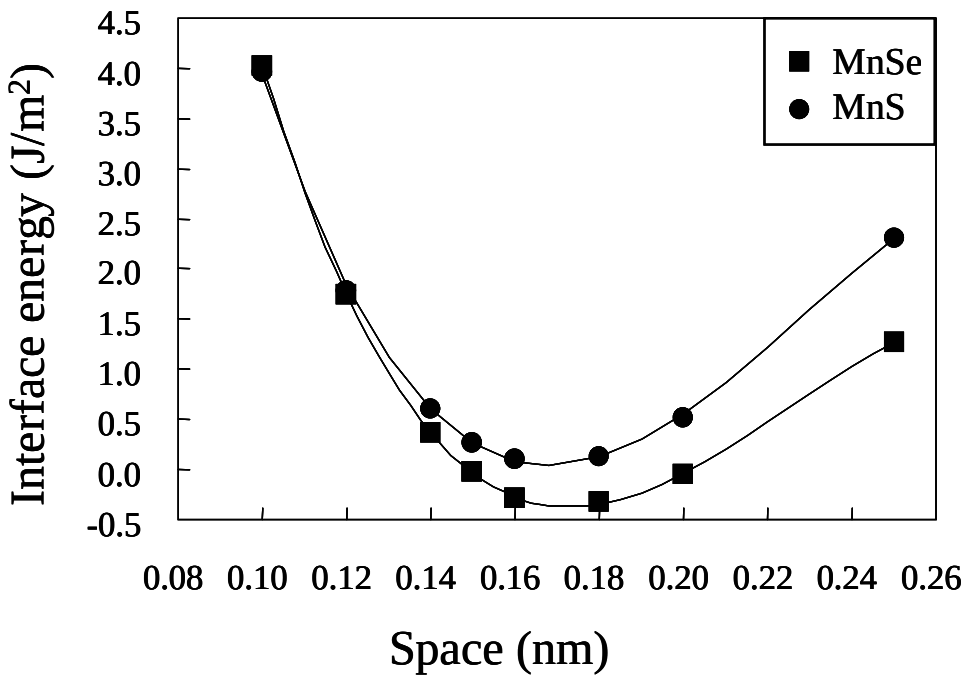

Fig.4-11 The calculated interface energies between bcc-iron and MnSe(MnS) as a function of the length of space h.

４．４　総合考察

本項では，地鉄と析出物との方位関係と界面エネルギーについて考察する。

TEM による SAEDP の解析結果からも MnSe の方が，MnS よりも配向性が高い状態で析出していることが明らかとなった。Fig.4-4 の MnSe と Fig.4-5 の MnS を比較すると，MnSe はシャープな立方体に近い形状を呈しており，配向性が高いと考えられる。一方 MnS の形状は不定形なものが多く存在し，また$(001)_{MnS}$は$[100]_{MnS}$を軸として$(001)_{Fe}$に対して回転しており，配向性が MnSe より低いと言える。観察した析出物は、核生成後に大きく成長しているが、少なくとも MnSe の析出初期に地鉄との配向性が高い状態が核生成に有利でその方位関係を保ったまま成長したと考えられる。

第一原理計算より，MnSe と地鉄間の界面エネルギーの方が，MnS と地鉄間の界面エネルギーよりも小さいことが示された。これら界面エネルギーの差は，析出開始時の核生成頻度にも大きな影響を及ぼす。著者ら[12)]の観察結果によると MnSe は MnS に比べ微細に析出する傾向が認められた。緒言に述べたように核生成は界面エネルギーと溶解度積で決まるので，界面エネルギーが小さいことで，析出核生成が優位になったと考えられる。また，析出後の熱処理により，析出物はオストワルド成長するが，その成長速度は溶質の拡散速度および界面エネルギーに依存する。界面エネルギーが小さい MnSe は，オストワルド成長の駆動力が小さい。

以上のことから，MnSe は MnS より，析出初期では微細に析出する傾向があり，その後の粗大化も抑制される傾向があることが示唆される。

４．５　結言

方向性電磁鋼板のインヒビターとして利用される MnSe,MnS について，地鉄との方位関係を解析した。また，第一原理計算により析出物と地鉄との界面エネルギーを求め，実験結果とあわせて MnSe,MnS と地鉄との配向関係や析出挙動差について統括的に考察を行った。

（1）TEM による観察の結果，MnSe と地鉄との方位関係は，$[001]_{Fe}//[001]_{MnSe}$, $\{200\}_{Fe}//\{400\}_{MnSe}$, $\{110\}_{Fe}//\{220\}_{MnSe}$ であり，極めて高い配向関係が得られた。

（2）一方 MnS は，MnSe と比較して，地鉄との配向性が低い結果が得られた。

（3）MnS および MnSe と地鉄との界面エネルギーを第一原理計算で算出した結果，MnSe の界面エネルギーは MnS に比べ小さくなり，上記配向性の差が生じる原因と考えられる。

以上の結果から，鋼中で微細な析出物を得るためには MnSe の方が MnS より有利であることが示唆された。さらに第一原理計算が地鉄と析出物の方位関係を推定するために有効である事が立証された。

参考文献

1）L.S.Darken,R.P.Smith and E.W.Filer:Trans.AIM, 191(1951),1174.

2) H.A.Wriedt and H.Hu: Metall.Trans. *A*,7A(1976),711.

3)H.C.Fiedler :Trans.Met.Soc.AIME, 239(1967),260.

4) Y.Shimizu,K.Iida,T.Imanaka:*Tetsu-to-Hagané* 60(1974),S493

5）Y.Inokuti,S.Sujita and Y.Ito: *J.Jpn.Inst.Met*.49(1985),9

6）Y.Inokuti,S.Sujita and Y.Ito: *J.Jpn.Inst.Met*.49(1985),15

7）H.Sawada,S Taniguchi,K Kawakami and T Ozaki：Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 21,045012 (2013).

8）山本武範，濱田智之,山崎隆，岡本正邦，大野隆央，宇田毅　：第一原理シミュレータ入門-PHASE&CIAO-アドバンスソフト，東京, (2004).

9）E.Broch:Z.Physik.Chem. 127(1927),446.

10）S.Furuseth and A.Kjekshus:Acta Chem.Scand. 19(1965),1405.

11）D.E.Thomas:J.Sci.Instr. 25 (1948),440.

12）T.Takamiya　and T.Obara：Collected Abstracts of the 1993 Spring Meeting of the Japan Inst. Metals, 112(1993), 85.

第５章　粒界偏析元素ならびに仕上焼鈍条件が二次再結晶挙動に及ぼす影響

５．１　緒言

方向性電磁鋼板の（110）［001］方位は，二次再結晶の際に正常粒成長をインヒビターによって抑制することで発達する。前章までに述べてきた MnS，MnSe および AlN のような析出物と同様に，Sb[1)]や Sn[2)]などの偏析元素はインヒビターとしてよく知られている。本章では前章までに述べた析出物とは異なる粒界偏析元素に着目し，正常粒成長抑制効果および一次再結晶集合組織に及ぼす影響について研究を行った結果を述べる。さらに，粒界偏析元素をインヒビターとして用いる場合には，析出物と異なり，集合組織に加え粒界偏析状態が二次再結晶挙動に影響を及ぼし最終的な磁気特性に影響することが想定されるので，磁気特性についても言及した。

Sb 添加により，正常粒成長抑制効果のみならず一次再結晶集合組織が変化することが知られている。再結晶集合組織形成に関しては，Irie ら [3)]により冷延前粒界に偏析した Sb が粒界付近から生成する{111}方位粒の生成を抑制することが報告されている。また，Takashima ら [4)]は，Sb が再結晶後の粒成長で{111}方位粒の増加を抑制すること，冷延前の粒径が大きい際は，再結晶初期での｛110｝方位粒の増加を促進することを報告している。これらの原因は，Sb が粒界移動や変形帯の形成に影響を及ぼすためであると考察している。

加えて，Sb は表面酸化，浸炭および窒化を抑制する効果があることが報告されている。例えば，A.Ruck ら [5)]は Sb によるガス浸炭速度の低下は，P,Cu,Sn の影響よりも著しいことを明らかにしている。

以上述べたように，Sb は偏析効果による正常粒成長抑制力のみならず一次再結晶集合組織の変化，また焼鈍途中での酸化，脱炭，窒化への影響をもたらす元素である。したがって，Sb 添加は脱炭焼鈍後の組織および仕上焼鈍時の二次

再結晶に大きな影響を及ぼすと考えられる。

一方，仕上焼鈍のヒートパターンおよびガス雰囲気は，非常に重要な因子であり二次再結晶挙動に大きな影響を与えると考えられる。

この理由として，仕上焼鈍時のヒートパターンまたはガス雰囲気は，鋼板の窒化および酸化に影響を及ぼし，インヒビターとして使用している MnS，MnSe および AlN の分解または追加析出が生じることが挙げられる。インヒビターとして AlN を用いる場合には，二次再結晶中の窒化がゴス粒の発達に必要とされてきた[6)7)]。たとえば T.J.Nichol ら[8)]は Al を含有する系での仕上焼鈍中の昇温途中の雰囲気を 100%H_2 と 25%N_2-75%H_2 の場合で比較している。100%H_2 雰囲気では(110)［001］からずれた方位が観察されること，一方，25%N_2-75%H_2 雰囲気では(110)［001］に近い粒が異常粒成長することが観察されると報告している。この原因は，25%N_2-75%H_2 雰囲気では，焼鈍中に窒化が起こり，AlN が追加析出するためであるとしている。また吉富ら[4)]は，仕上焼鈍時の昇温中の雰囲気が 100%H_2 の方が焼鈍雰囲気 90%N_2-10%H_2 の場合より，インヒビター強度の低下が顕著であり，二次再結晶進行が遅れることを報告している。

しかしながら窒化を抑制する元素である Sb を含む系では，このような仕上焼鈍中のヒートパターンおよび雰囲気の影響は明らかでなかった。

本章では析出物とは異なるインヒビターである粒界偏析元素に着目し，正常粒成長抑制効果および一次再結晶集合組織に及ぼす影響について研究を行った結果を述べる。さらに，粒界偏析元素は，析出物と異なり，集合組織に加え粒界偏析状態が二次再結晶挙動に影響を及ぼし最終的な磁気特性に影響することが想定されるので，仕上焼鈍パターンと磁気特性についても言及した。

５．２　仕上焼鈍ヒートパターンが磁気特性に及ぼす影響

Sb 添加が一次再結晶組織に及ぼす影響について，まず研究を行った。ついでSb 添加鋼において，仕上焼鈍ヒートパターンが，二次再結晶後の最終磁気特性に及ぼす影響について調べた。

５．２．１　実験方法

供試鋼として 3mass%Si, 0.06mass%C, 0.07mass%Mn, 0.02mass%Al, 0.008mass%N, 0.02mass%Se を基本成分とし Sb 無添加（鋼 A），0.024mass%Sb 添加鋼（鋼 B），0.040 mass %Sb 添加鋼（鋼 C）とした 0.23mm の冷延板を用いた。それぞれの鋼板は 1123K で 120s の湿水素雰囲気で脱炭焼鈍を実施した。これら脱炭焼鈍板の集合組織および一次粒径を明らかにした。

また, Sb は脱炭を阻害する元素であることが知られているため, 水素濃度 50%, 露点 337K, 残部窒素ガス雰囲気の条件で, 脱炭焼鈍の時間ごとの脱炭量を調べた。

さらに, 脱炭焼鈍板を 1173K で等温焼鈍処理した。その際、保持時間を 0～150ks に変化させた。

つぎに, 仕上焼鈍ヒートパターンが集合組織変化に及ぼす影響を明らかにするために，鋼 B（0.024mass%Sb）の脱炭焼鈍板に MgO をコーティングし，Fig.5-1 に示すヒートパターンにて, 図中の記号 A~H の各温度での集合組織の変化を調べた。

最終仕上焼鈍は，脱炭焼鈍板に MgO をスラリー状に鋼板表面に塗布し乾燥した後，Fig.5-2 に示す 2 種類の焼鈍パターンを適用した。仕上焼鈍パターン(a)では，1123K から 1423K まで 25%N2+75%H2 雰囲気で焼鈍し，その後水素雰囲気で焼鈍した。一方，仕上焼鈍ヒーパターン(b)では，1123K で 144ks 保持した後に焼鈍パターン(a)と同様の熱処理を施した。

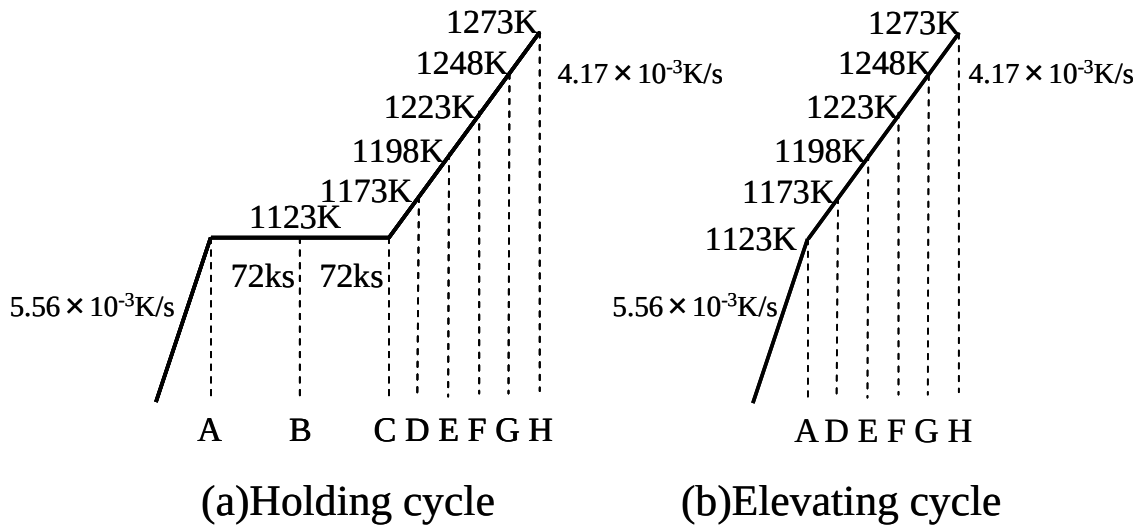

Fig. 5-1 Effects of the heat cycle for final annealing on the texture of specimens with added 0.024%Sb. Each specimen was extracted during final annealing and its texture was measured.

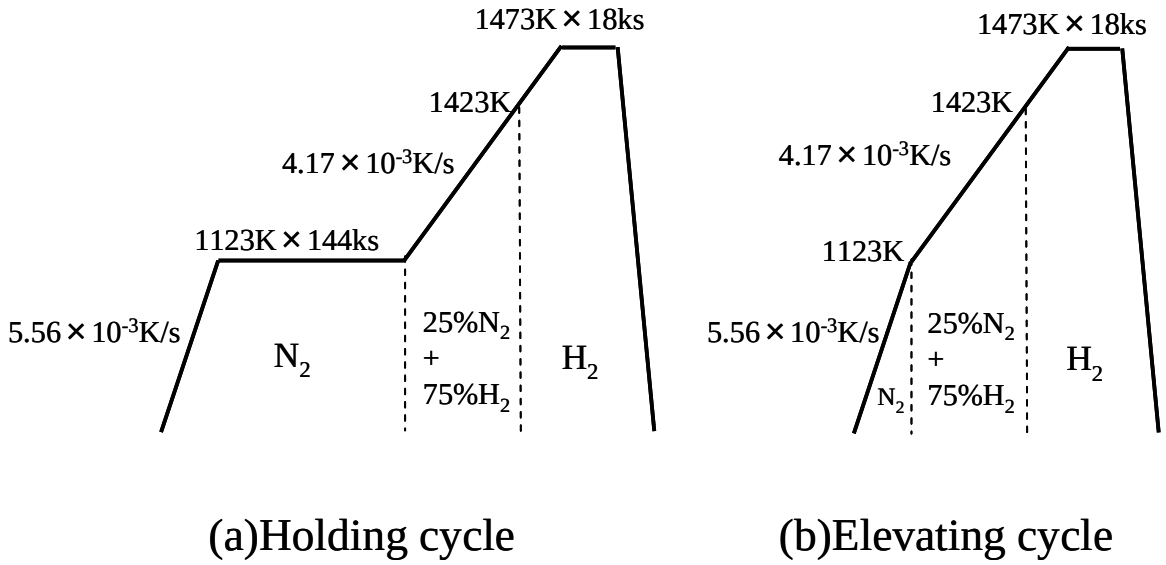

Fig.5-2 Two kinds of heat cycles for final annealing.

５．２．２．　実験結果

５．２．２．１　Sb 添加が一次再結晶集合組織と粒径に及ぼす影響

Table5-1 に鋼 A，鋼 B，鋼 C の脱炭焼鈍後の一次再結晶集合組織と粒径を示す。Table5-1 から Sb 無添加（鋼 A），0.024mass%Sb 添加鋼（鋼 B），0.040 mass %Sb 添加鋼（鋼 C）の Sb 添加量に順に｛110｝方位の増加と{222}方位の減少が確認された。また一次再結晶粒も Sb 添加量の増加に伴い微細化した。

Table 5-1 Effect of Sb on the texture and grain radius of decarburized sheets.

Steel	A	B	C
Integrated intensity ratio of {110}	0.07	0.12	0.18
Integrated intensity ratio of {222}	8.46	7.72	6.83
Grain radius, R (μm)	5.19	4.81	4.60

５．２．２．２　Sb 添加が脱炭焼鈍中の脱炭挙動に及ぼす影響

Fig.5-3 に脱炭焼鈍のヒートパターンと脱炭焼鈍中の各鋼種の C 量の変化を示す。Sb の添加により脱炭が遅延している事がわかる。上記の集合組織の変化の一因として，脱炭遅延による再結晶への影響も考えられる。

５．２．２．３　Sb 添加が粒成長抑制力に及ぼす影響

Fig.5-4 に等温焼鈍中の粒径変化を示す。60ks の焼鈍時間後に粒径がほぼ一定となった。抑制力の存在下での粒成長速度は下記の式で表される。

$$dR/dt = M(2\sigma V/R - I)$$

ここで，R は粒径（半径），M は移動度，σ は粒界エネルギー，V はモル体積，I は粒成長の抑制力を示す。粒成長速度 dR/dt ＝０の時，抑制力は I＝２σV/R で表される。Sb 量の増加に伴い粒径 R が小さくなり，抑制力が強いことを示している。

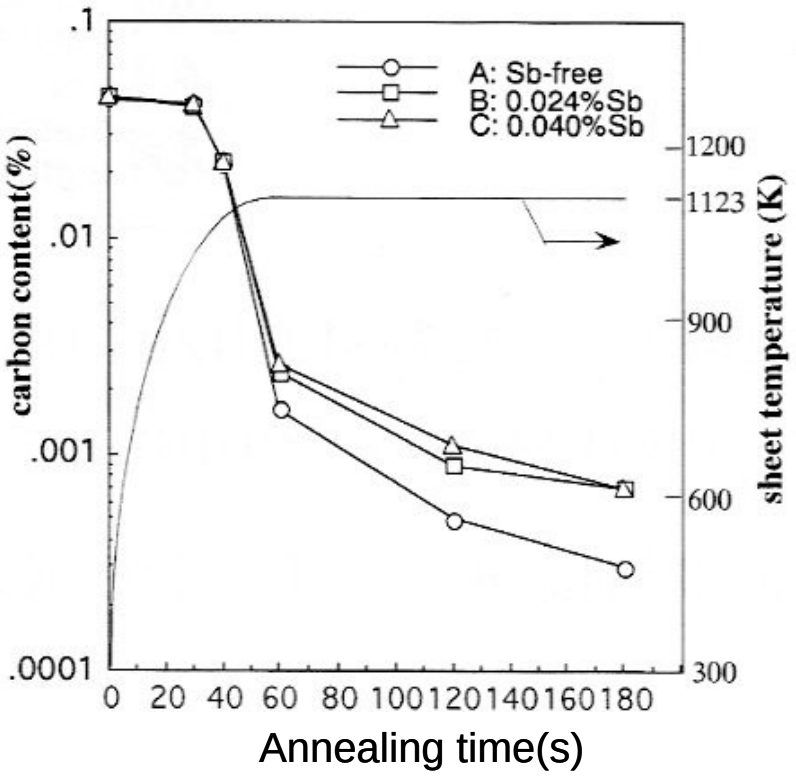

Fig.5-3 Changes in carbon content during decarburization annealing.

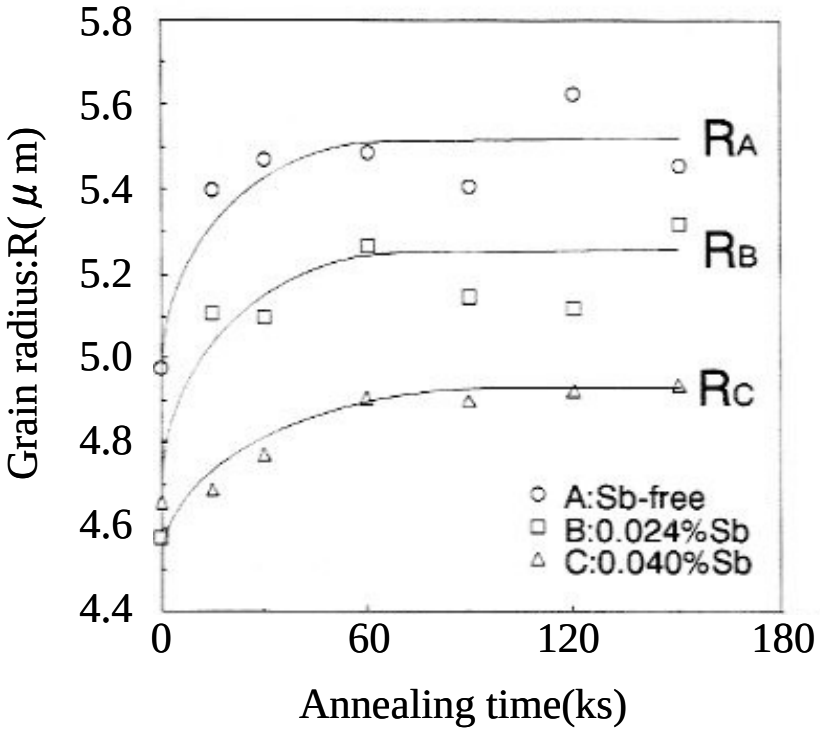

Fig. 5-4 Effects of the addition of Sb on grain growth 1173K.

５．２．２．４　仕上焼鈍パターンが集合組織変化に及ぼす影響

仕上焼鈍ヒートパターンが集合組織変化に及ぼす影響を Fig.5-5 に示す。Fig.5-5 に示すように, 二次再結晶前で 1123K で温度保持したヒートパターンの方が温度保持しなかった場合よりも{110}強度が保たれていた。

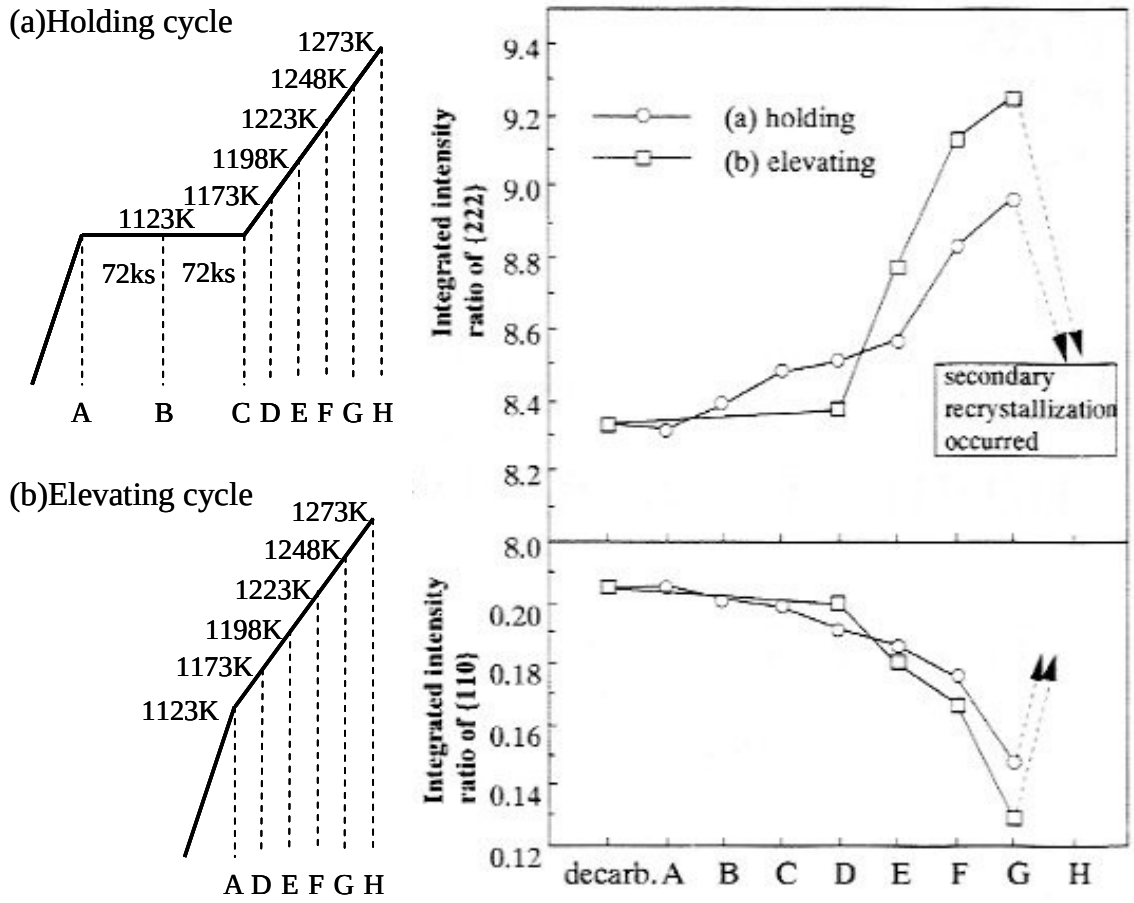

Fig. 5-5 Effects of the heat cycle for final annealing on the texture of specimens with added 0.024%Sb. Each specimen was extracted during final annealing and its texture was measured.

５．２．２．５　仕上焼鈍パターンが磁気特性に及ぼす影響

二次再結晶焼鈍後の磁束密度 B8 を Table5-2 に示す。Sb の添加と 1123K で 144ks 保持したヒートパターンを適用すると磁気特性 B_8（800A/m で磁化した際の磁束密度）が向上することが明らかとなった。

Table 5-2 Magnetic properties of specimens after final annealing.

Steel	A	B	C
B_8 (T) after the holding cycle	1.567	1.920	1.938
B_8 (T) after the elevating cycle	1.843	1.908	1.910

５．２．３　まとめと考察

以上の結果，次の事が明らかになった。

①脱炭焼鈍時の Sb の偏析は，脱炭と粒成長を遅らせる。そのため Sb 量の増加により一次再結晶粒の微細化と{110}強度増加がおこる。

②Sb 量の増加に伴い，一次粒抑制力は強くなった。

③仕上焼鈍中の 1123K での温度保持は，粒界への Sb 偏析を高めるため，その後の仕上焼鈍中の｛110｝強度が保たれる。

これらの効果により, Sb 添加と仕上焼鈍中の 1123K での温度保持により多くのゴス方位が成長し，高い磁束密度 B8 を達成することができる。

５．３　仕上焼鈍ガス雰囲気が磁気特性に及ぼす影響

前節にて，インヒビターとして Sb を含有する場合には，脱炭焼鈍後の{110}強度が増し，一次粒抑制力効果も高いこと。更に仕上焼鈍中に一定温度で一度保持するヒートパターンで集合組織的な観点より磁気特性が良好であることを示した。

一方，仕上焼鈍中のガス雰囲気は，非常に重要な因子であり二次再結晶挙動を介し磁気特性に大きな影響を与える。その要因として,仕上焼鈍時のガス雰囲気は鋼板の窒化や酸化を左右し, インヒビターとして使用している AlN や MnS および MnSe の追加析出あるいは分解が挙げられる。そこで，ヒートパターンを一定とし，焼鈍雰囲気が磁気特性に及ぼす影響を調べた。

５．３．１　実験方法

Table 5-3 に示す成分の鋼塊を真空溶製し，1623K で 1800 s の加熱後に熱間圧延をおこない 2.3mm 厚に仕上げた。1273K で 60s の熱延板焼鈍後，1.4mm に冷間圧延をおこなった。ついで 1373K で 60s の中間焼鈍をおこなったのち 0.22mm に冷間圧延した。引き続いて脱炭焼鈍は，湿水素雰囲気雰囲気中にて均熱温度 850℃，均熱時間 120s でおこなった。これら脱炭焼鈍板に焼鈍分離剤として MgO をスラリー状にしたのち塗布・乾燥した。

仕上焼鈍条件を Fig.5-6 に示す。1173K 以上の温度域での焼鈍雰囲気を 100%H_2 および 75%H_2＋25%N_2 の２条件とした。また，焼鈍中の組織変化を明らかにするため，Fig.5-5 の焼鈍パターンを標準として，焼鈍途中の 1123K で 108ks 焼鈍後，1173K，1223K，1248K および 1273K の各温度から室温まで Ar 雰囲気中で冷却し，光顕組織観察，集合組織測定，成分分析に供した。

Table 5-3 Chemical composition of ingots（mass%）

C	Si	Mn	P	S	Se	Sb	sol.Al	N
0.06	3.40	0.07	0.004	0.003	0.02	0.04	0.025	0.008

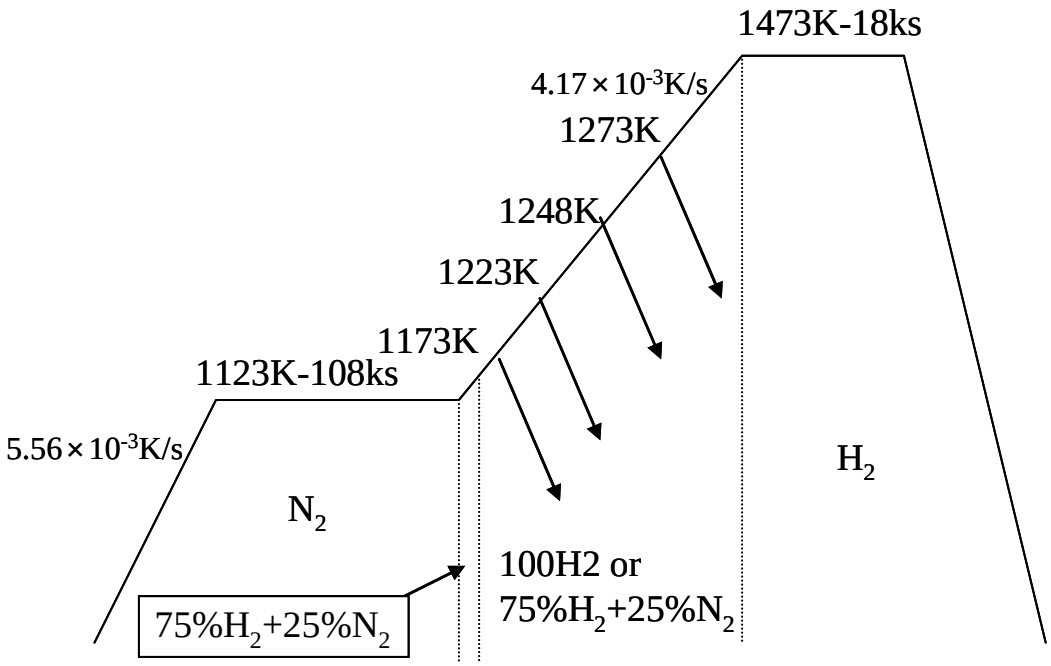

Fig.5-6 Heat cycle for secondary recrystallization annealing.

５．３．２　実験結果

５．３．２．１　二次再結晶焼鈍途中での組織変化

Fig.5-7 に二次再結晶焼鈍中の集合組織のゴス強度変化を示す(Just?)。100%H_2 雰囲気ではゴス強度が低温から増加した。Fig.5-8 に二次再結晶焼鈍途中の一次再結晶粒の粒径変化を示す。100%H_2 雰囲気では、一次再結晶粒の粒成長が 75%H_2 雰囲気に比べ大きくなった。二次再結晶焼鈍途中の鋼板中の N 量変化を Fig.5-9 に示す。100%H_2 雰囲気では，1200K 以上の高温側で鋼板中の N 量が減少した。鋼板中の N 量の減少は表層近傍の AlN の分解を促進する。Fig.5-10 に鋼板表面の蛍光 X 線による Al 量の変化を示すが、100%H_2 雰囲気では Al 量が増加した。鋼板表面の Al 量は，AlN が分解すると高くなる。よって 100%H_2 雰囲気での Al 量増加もまた鋼中の AlN 分解を意味している。表層近傍での AlN の分解によりインヒビターの抑制力が低下することで，表層近傍の一次粒の粒成長がおこったと考えられる。

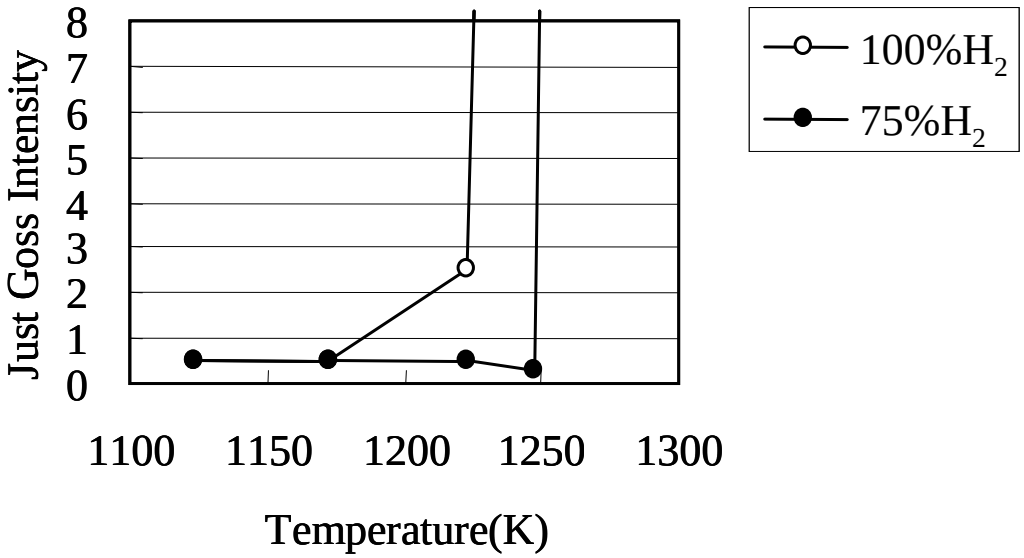

Fig.5-7 Effect of the atmosphere on the primary recrystallized texture change of the specimens during secondary recrystallization annealing.

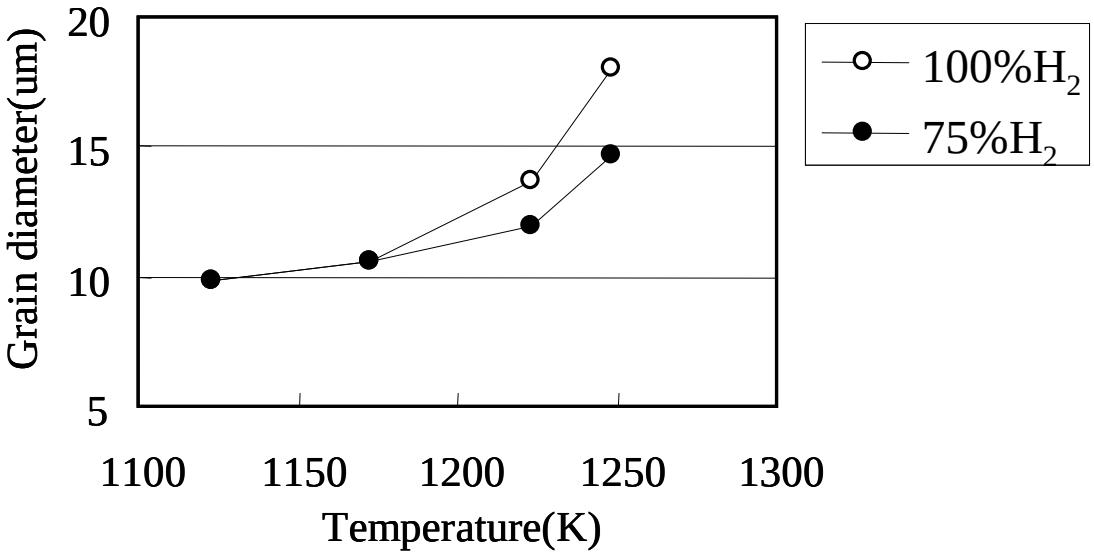

Fig.5-8 Effect of the atmosphere on grain growth during secondary recrystallization annealing.

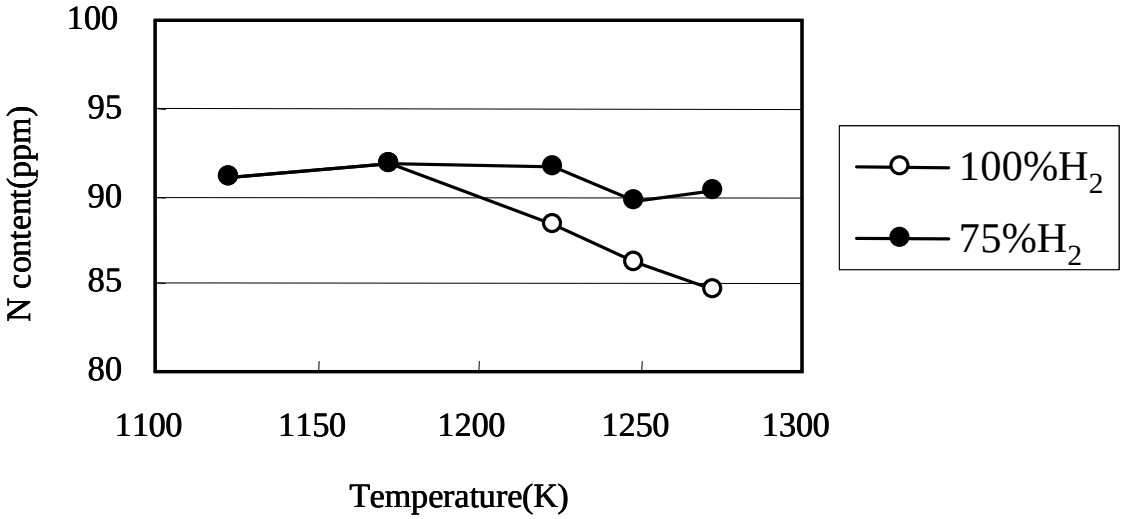

Fig.5-9 Effect of the atmosphere on the nitrogen content of the specimens.

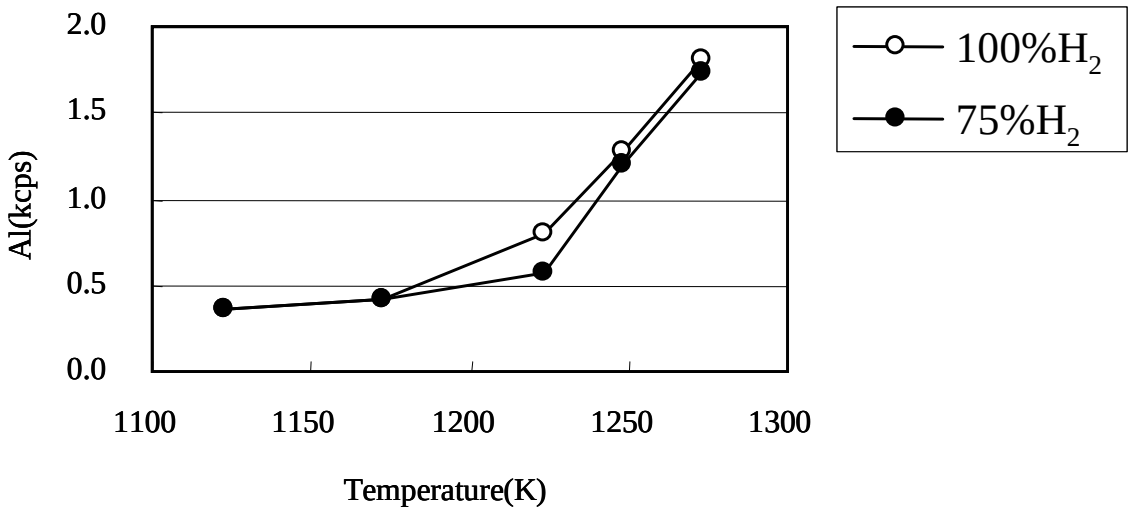

Fig.5-10 Changes in Al counts on the surface of the steel by fluorescent X-ray analysis.

５．３．２．２　仕上焼鈍雰囲気が二次再結晶に及ぼす影響

二次再結晶後の磁気特性を Table 5-4 に示す。磁気特性は，1173K から 1273K までの H_2 濃度によって大きく変化し，100%H_2 雰囲気で焼鈍した際の磁束密度 B8 値（800A/m で磁化した際の磁束密度）は高く，鉄損 W17/50 値（50Hz で 1.7T 時の鉄損）は低くなり，磁気特性が向上した。ヒステリシス損が渦電流損（トータル鉄損からヒステリシス損の差分）と同様に低くなっていることは，{110}<001>方位に集積した多くの二次再結晶組織が発達したことを示している。

Table 5-4 Magnetic properties of specimens after secondary recrystallization annealing.

H2 content 1173K-1273K	Magnetic flux density B_8(T)	Core loss $W_{17/50}$(W/kg)	Hysteresis loss $Wh_{17/50}$(W/kg)
75	1.94	1.02	0.27
100	1.95	0.82	0.25

５．３．３　まとめと考察

以上述べたように，仕上焼鈍中の 1173K から 1273K までの H_2 濃度によって，集合組織変化および一次粒径変化は異なる挙動を示した。H_2 濃度が高くなると AlN の分解が促進され、一次粒径が大きくなると共にゴス強度も増加した。最終的な仕上焼鈍後の磁気特性も H_2 濃度が高いほど良好となった。

Haykawa と Szpunar[10)]は，二次再結晶中に高易動度な粒界は，方位差角 20～45°の高エネルギー粒界であることを主張している。マトリックス全体における方位差角 20～45°の粒界の存在頻度の平均値とゴス方位から方位差角 20～45°の存在頻度の差を GA 値(Growth advantage of Goss grain)とし，この値が高いほどゴス方位が発達するとしている。Fig.5-11 に脱炭焼鈍板の表層および板厚 1/5 層の GA 値およびゴス方位の強度を示す。板厚表層の GA 値は，板厚 1/5 層の GA 値より高いこと，またゴス方位の強度が高いことわかる。

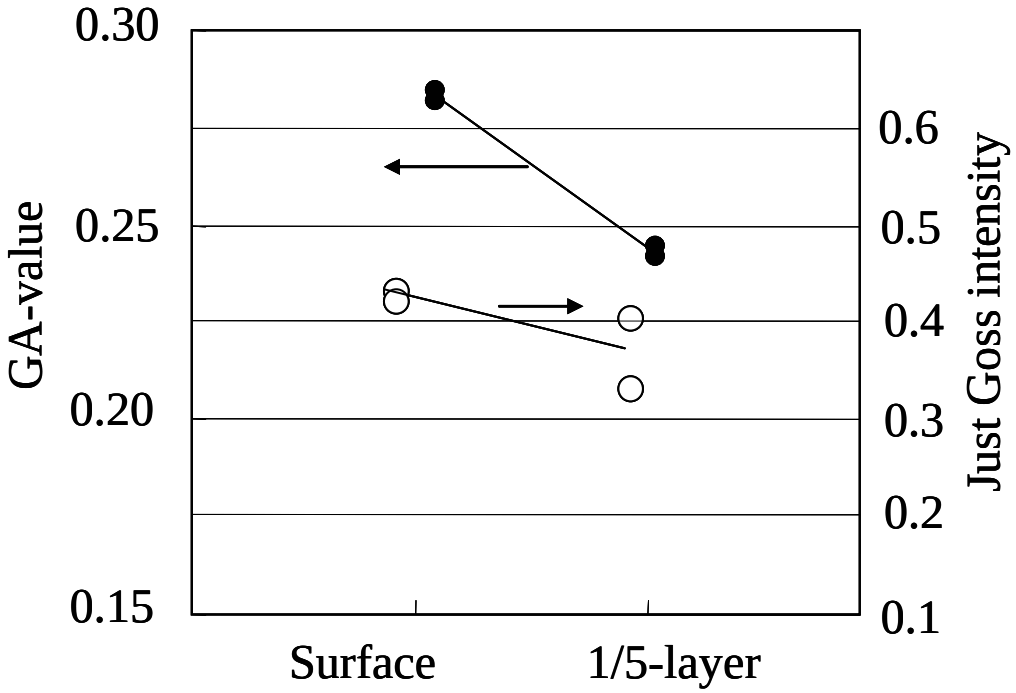

Fig.5-11 GA-value and intensity of goss texture of the surface layer and 1/5 layers of recrystallization sheet.

ゴス強度が高く GA 値が高いため，表層ではゴス粒が選択的に成長しやすいと結論される。高水素濃度条件として，表層から AlN を分解させることで，粒成長を促進し，高 GA 値と高いゴス頻度により多くのゴス方位粒が成長する。ついで表層で粗大化したゴス粒がサイズ効果も伴って板厚中心へと成長する。これらの効果により最終的に試料全体に先鋭なゴス粒が数多く形成されることにより磁気特性が向上すると考えられる。

５．４　結言

MnSe, AlN の析出物に加え，偏析元素である Sb をインヒビターとして用いた方向性電磁鋼板の最終仕上焼鈍において，焼鈍条件（ヒートパターン，焼鈍雰囲気）が二次再結晶挙動と磁気特性に及ぼす影響について調べ，下記のことを明らかにした。

・Sb 添加と仕上焼鈍ヒートパターンが及ぼす影響

①脱炭焼鈍時の Sb の偏析は，脱炭と粒成長を遅らせる。そのため Sb 量の増加により一次再結晶粒の微細化と{110}強度増加がおこった。

②Sb 量の増加に伴い，一次粒成長抑制力は高くなった。

③仕上焼鈍中の保定処理により, その後の仕上焼鈍中の{110}強度が保たれた。

・焼鈍雰囲気が及ぼす影響

④H_2 濃度増量は，AlN 分解を促進し表層近傍の一次粒成長を加速し，{110}強度を高めた。

⑤仕上焼鈍の昇温途中の雰囲気を 100%H_2 にすると{110}<001>に近い多くの二次再結晶粒が 100%H_2 雰囲気で発達し、磁束密度 B_8 および鉄損 $W_{17/50}$ が向上する。

これらの現象を活用することでゴス方位集積度を高めることが可能であり, 高い磁束密度 B_8 と低い鉄損 $W_{17/50}$ を達成することができる。

参考文献

1) T.Saito: J. Japan Inst. Metals **27** (1963)186

2) S. Nakashima, K.Takashima, J.Harase, A.Takemasa and K.Takimoto: J.Jpn.Inst.Metals 55(1991)1400.

3) T.Irie,K.Matsumura,H.Nakamura,Y.Shono,Y.Ito and H.Shimanaka: *Tetsu-to-Hagane*, 65(1979),S1056

4) M.Takashima,T.Obara and T.Kan: J.Mater.Eng.Perform.,2(1993),249

5)A.Ruck,D.Monceau and H.J.Grabke:”Effects of tramp elements Cu,P,Pb,Sb and Sn on the kinetics of varburization of case hardening steels”,steel research,67(1996),240.Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.

6) H.Yashiki and T.Fukagawa, Materials Transaction,JIM,Vol.37,No.3(1996), 503

7) Y.Yoshitomi et al., Materials Science Forum Vol. 113-115(1993),281

8) T.J.Nichol and J.W.Shilling: IEEE Trans.Mag.,vol.MAg12,6(1976)858

9）Y.Yoshitomi,H.Masui, J.Harase and N.Takahashi:J.Japan Inst. Metals,Vol.58, No8 (1994)882.

10) Y.Hayakawa, J.A.Szpunar, Acta Mater. 45(1997)1285

第６章　総括

方向性電磁鋼板の低鉄損化は，エネルギー問題解決の観点から，社会的ニーズの高い重要な研究課題である。この課題を材料組織学的に解決するには，最終製品において結晶粒の（１１０）［００１］方位（ゴス方位）への集積度を高めることが，もっとも有効な手法である。

方向性電磁鋼板では，結晶粒のゴス方位への集積のために，二次再結晶とも呼ばれる特定方位粒の異常粒成長現象が用いられる。この現象を有効に生じさせるためには，二次再結晶工程までに一次再結晶粒の集合組織制御およびインヒビターと呼ばれる析出物あるいは偏析元素による正常粒成長の抑制が必要である。

この異常粒成長を工業的に実現するために，５工程以上の焼鈍処理が施される。これらの焼鈍工程において，組織は一次再結晶と二次再結晶を生じるが，最終仕上焼鈍処理における二次再結晶時に，適切なインヒビターの選択によってゴス方位への集積度の増加が低鉄損化に重要となる。一次再結晶集合組織と二次再結晶組織形成ひいては磁気特性に関しては多くの研究報告があるが，その一方で，インヒビターの析出形態および粒界偏析が二次再結晶組織形成に及ぼす影響，さらに磁気特性に及ぼす影響に関しては低鉄損化に重要な課題にも関わらず，定量的な評価が困難なため,いまだに未解明な現象が多い。本論文ではこれらの現象の基礎的な解明および数値計算による解析を行うことを目的とした。本論文は、以下の６章から構成されている。

第１章では，まず，電磁鋼板に対する社会的ニーズについて述べ，ついで方向性電磁鋼板の鉄損改善手法および製造方法について述べた。さらに製造方法におけるインヒビターの重要性および従来のインヒビターに関する研究結果を示し，本研究の目的について論じた。

第２章では，ゴス方位を二次再結晶時に優先的に成長させるために，他の方

位の正常粒成長を抑制する機能を有するインヒビターとして作用する析出物の熱間加工時の析出挙動の解明を目的とした。析出物として，MnS に着目し，MnS 析出に及ぼす S 量と熱間加工温度の影響を調べた。この結果を基に，溶解度積および加工を考慮した核生成速度の数値計算を行い，析出物生成挙動を定量的に評価した。

さらに，熱間圧延温度が，MnS 析出粒径と一次再結晶粒径に及ぼす影響について研究した。その結果，粒成長抑制効果を大きくするために析出物を微細分散化には，析出物の元素量と熱間圧延温度の低温化が有効であることを新たに明らかにした。

第 3 章では，析出物の種類および析出形態によるピンニング効果の差を解明し，正常粒成長を効果的に抑制する手法を明らかにすることを目的とした。まず，実際の熱間圧延を模擬した実験条件下で，MnSe と AlN について，熱間圧延直後の析出状態を詳細に調べた。また，熱間圧延温度が MnS 析出挙動，MnSe 析出挙動およびそれらの AlN との複合析出挙動に及ぼす影響を調べた。さらに，インヒビター析出が一次再結晶粒径および等温焼鈍後の粒径に及ぼす影響について調べた。その結果，析出物は複合析出とした方が，その後の一次再結晶粒の粒成長抑制効果が高くなることを明らかにした。

第 4 章では，MnS, MnSe の析出挙動の差を実験的な手法だけでなく，数値計算でも解析可能にするため，これら析出物の地鉄中における界面エネルギーを明らかにすることを目的とした。析出物と地鉄の方位関係を TEM の電子線回折像より明らかにし，得られた方位関係をもとに計算機シミュレーションによる第一原理計算から界面エネルギーを求めた。TEM による観察の結果，MnSe と地鉄との方位関係は，極めて高い配向関係が得られた。一方，MnS は MnSe と比較して，地鉄との配向性が低い結果が得られた。それぞれの地鉄との界面エネルギーを第一原理計算で算出した結果，MnSe の界面エネルギーは MnS に

比べ小さくなり，配向性の差が生じる原因であることが明らかとなった。以上の結果から, 鋼中で微細な析出物を得るためには MnSe の方が MnS より有効であることが示唆された。また，第一原理計算を用いることで，正常粒成長抑制効果の高いインヒビターが選択できることを示した。

第 5 章では，MnSe， AlN の析出物に加え，偏析元素である Sb をインヒビターとして用いた方向性電磁鋼板の最終仕上焼鈍において，焼鈍条件（ヒートパターン, 焼鈍雰囲気）が二次再結晶挙動と磁気特性に及ぼす影響について調べ、仕上焼鈍工程の最適条件を明らかにした。

本研究の実験成果および数値解析に基づき，インヒビターとして用いられる元素の最適量の決定，熱延工程の最適化，仕上焼鈍工程の最適化を行うことで二次再結晶時のゴス方位への集積度が高まり，その結果，方向性電磁鋼板の磁気特性が向上し，変圧器の損失低減による省エネルギー化が達成可能となる。

本論文の内容は下記に発表した論文をまとめたものである。

（第２章）

“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”

鉄と鋼, Vol.89 (2003), No.5, p518.

髙宮俊人，小原隆史，村木峰男，小松原道郎

（第３章）

“3%Si 鋼の MnS,MnSe および AlN との複合析出と粒成長抑制効果”

鉄と鋼, Vol.100 (2014),No.11, p1413.

髙宮俊人，古君修

（第４章）

“3%Si 鋼に析出した MnSe および MnS の地鉄との方位関係”

熱処理　　投稿中

髙宮俊人，石原健，宗藤伸治，山田和広，荒牧正俊，古君修

（第５章）

“Influence of heat treatment before secondary recrystallization on magnetic properties of 3% Si grain-oriented steel containing Sb”

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.160(1996), p131-132.

Toshito Takamiya, Michiro Komatsubara, Yasuyuki Hayakawa, Takahiro Kan

“Effect of hydrogen content in the final annealing atmosphere on secondary recrystallizatin of grain –oriented Si steel”

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol.254-255(2003), p334-336.

Toshito Takamiya, Mitsumasa Kurosawa, Michiro Komatsubara

謝辞

本論文は，九州大学大学院工学府博士後期課程在学中に、九州大学工学研究院材料工学部門　古君修教授のご指導のもと，（旧）川崎製鉄株式会社技術研究所電磁鋼板研究部ならびにJFEスチール株式会社スチール研究所電磁鋼板研究部で行った実験結果，および九州大学工学研究院材料工学部門古君研究室での解析結果を取りまとめたものです。

完成するにあたり，終始懇切丁寧なご指導，ご鞭撻を賜りました古君修教授に心から御礼申しあげます。また第一原理計算につきましては，宗藤伸治准教授から懇切丁寧なご指導を頂きましたことを深く感謝いたします。

また，論文のとりまとめにおいて，多くの議論を頂きました九州大学工学研究院材料工学部門　高木節雄教授，東田賢二教授に深く感謝いたします。

さらに九州大学における電子顕微鏡観察および第一原理計算では，九州大学大学院工学研究院材料工学部門　荒牧正俊助教，山田和広技術専門職員，石原健氏から多大なるご協力を賜りましたことを大変感謝しております。

本研究は，（旧）川崎製鉄株式会社技術研究所電磁鋼板研究部ならびにJFEスチール株式会社スチール研究所電磁鋼板研究部で行った実験結果を主体に取りまとめたものです。共同研究者でもある小原隆史博士，小松原道郎博士，菅孝宏博士，早川康之博士，村木峰男博士，黒沢光正氏には懇切丁寧なご指導を賜りましたことを深く感謝いたします。

本論文の完成にあたり，論文執筆の機会を与えて頂くとともに終始あたたかいご指導を頂きましたJFEスチール株式会社　スチール研究所　所長　曽谷保博博士，　副所長　松岡才二博士，副所長　瀬戸一洋博士，電磁鋼板研究部部長　花澤和浩博士さらにJFEテクノリサーチ株式会社社長　津山青史博士には，心より感謝いたします。また，研究の遂行にあたりお世話になりました電磁鋼板研究部の研究員および技術員の皆様に感謝いたします。