

UDC 669.14.241.2 : 669.14-122.2-415 : 621.983.3.011 : 546.623'173
: 539.22 : 621.785.014

論 文

薄い鉄片からの方向性珪素鋼板の製造工程における
MnS と AlN の状態の制御*

小泉 真人**・菊池 勁***・板東誠志郎****

Study of the Method of Controlling the Precipitation Behaviour of
MnS and AlN in Unique Manufacturing Process of Grain Oriented
3% Silicon Steel

Mahito KOIZUMI, Tutosi KIKUTI, and Seisirô BANDÔ

Synopsis:

1) The solubility product of AlN in austenite is several times as large as that in ferrite. It is, therefore, necessary to make uniform distribution of austenite phase in a steel to secure uniform distribution of precipitated AlN in the ferrite matrix.

The microstructure of a thin plate casting of 3% silicon steel is very fine and the distribution of austenite phase is rather uniform compared with the hot rolled plate of the same steel.

On the basis of the above findings, an unique manufacturing process of grain oriented silicon steel is proposed, which makes it possible to eliminate conventional high-temperature slab reheating. By direct casting of thin plate, the uniform distribution of AlN precipitates can be secured.

2) The precipitation of MnS below the Curie temperature is observed to be smaller in quantity than that expected from an extrapolation of the precipitation in the higher temperature range.

3) The unique manufacturing process proposed here can greatly save energy consumption comparing with the conventional process.

1. 緒 言

通常の熱延板では加熱温度のむら、熱延中の表面と内部の温度差と冷却速度の差、表面と内部の加工度の違い、脱炭層の存在などにともない、組織は不均一で、炭素の分布もきわめて不均一となり、一般に熱延板を焼なましした後も均一な組織は得られない。一方前報¹⁾で述べたように、薄い鉄片を直接冷延したのち焼なまししたときに得られる組織と分散相の状態が通常の方性珪素鋼板の製造方法における熱延板を焼なましした後の状態とよく似ていることがわかり、さらにそれから先の製造工程は通常の熱延板を使用したときと同じにしても、磁性のよい製品を作るために何らの支障もないことがわかった。従つて、本研究では薄い鉄片を直接冷延したのち焼なましした状態は、むしろ通常の熱延板の代わりに、初期条件が明確な、均一な組織と微細分散相をそなえた

鋼板試料の状態と考え、あと工程における細かい組織の変化と、微細分散相の状態の変化を調べ、通常の熱延板を用いた従来の実験では、確認できなかった γ 相の状態と分散相のインヒビター効果との関連を考察し、インヒビターの適正分散を得るための考え方を述べた。そして二次再結晶を臨界的に起こさせるためのインヒビターとしての MnS については前報¹⁾²⁾でも述べたが、現在では MnS と AlN を同時にインヒビターとして用いて、磁性のさらに優れた方向性珪素鋼板が製造³⁾されており、このような材料では MnS だけでなく、AlN の状態の変化をも十分検討することが必要と考え、実験を行った。

またこの薄い鉄片を用いた実験は、省エネルギーを目的とした、溶湯の直接圧延法のシミュレーションと見なすこともでき、エネルギー消費型である珪素鋼板の製造において、将来の製造プロセスの一つの考え方も示した。

* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 10 月 16 日受付 (Received Oct. 16, 1979)

** 広畑電磁鋼センター(株)工博 (Hirohata Denjikô Center Co., Ltd.)

*** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

**** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical compositions of 3% Si-Steel samples containing 0.016~0.028% Al. (wt %)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Sol Al	Total N	Total O	Notes
a	0.050	3.14	0.096	0.003	0.024	0.016	0.0067	0.0010	Cast into steel mould
b	0.048	3.08	0.102	0.003	0.026	0.025	0.0065	0.0010	
c	0.050	2.89	0.096	0.003	0.026	0.028	0.0065	0.0010	
d	0.049	2.86	0.088	0.003	0.027	0.020	0.0057	0.0049	Cast into water cooled copper mould

Table 2. Chemical compositions of 3% Si-Steel samples for the study of precipitation behaviour of MnS.

(wt %)							
Steel	C	Si	Mn	P	S	Sol Al	Total N
b	0.048	3.08	0.102	0.003	0.026	0.025	0.0065
e	0.048	2.87	0.089	0.002	0.024	0.028	0.0061
f	0.036	3.11	0.096	0.003	0.024	0.022	0.0074
g	0.034	2.88	0.090	0.002	0.025	0.017	0.0074

2. 実験方法

2.1 試料の化学成分

試料は Al 含有量の異なる三種類を選び、Table 1 に示した Steel a, Steel b, Steel c とした. α - γ 変態に伴って MnS と AlN の固溶または析出が起こることを利用して均一微細分散を促進するため、炭素含有量を増し、あとで脱炭が困難とならないように 0.05% C を目標とした. Mn と S は、急冷された薄い鉄片では大部分の MnS は微細な粒子として析出していると考え、Mn : 0.096~0.102%, S : 0.024~0.026% とし、ほぼ通常の方向性珪素鋼板の化学組成とした. 次に AlN と MnS をいつしよにインヒビターとして用いるために、窒素の含有量は 0.006~0.007% N を目標とし、一方、酸素はできるだけ低く抑え <0.001% O を目標とし、真空中で溶解し、鋳造した. Si 量は 3% よりやや低くし、鉄片を直接冷間圧延するため脆くなることを避けた. Table 1 の試料 d は水冷銅鋳型を用いたときの試料で、酸素量が若干高く、高温における MnS と Al_2O_3 の関係を調べた. Table 2 に示した Steel e, f, g は、各温度における MnS の恒温析出量を知るために用いた試料である.

2.2 熱延板に代わる薄い鉄片の溶製と実験方法

2.2.1 溶湯の直接圧延法の シミュレーションとしての薄い鉄片と製造工程

Table 3. Processing from thin plate casting.

1. Melting : In vacuum
2. Casting : Thin plate casting 5.0 mm thick
(Cast into steel mould or water cooled copper mould)
3. Scarfing : Both side shaving 0.25 mm thick
4. First-stage cold roll : 4.5 mm $\rightarrow$ 2.2 mm
(51% reduction)
5. Precipitation anneal : 1 150°C, 850°C;
5 or 10 min
6. Finish cold roll : 2.2 mm $\rightarrow$ 0.3 mm
86% reduction)
7. Decarburization : 850°C $\times$ 2 min in wet gas
(N_2 25%, H_2 75%, dew point 30°C)
8. Coating of annealing separator : MgO
9. Final anneal : 1 200°C $\times$ 20h in dry H_2

真空溶解炉の炉内に設けた鋼製鋳型または水冷銅鋳型に鋳造して、前報¹⁾と同様に Table 3 のように厚さ 5 mm の薄い鉄片を作り、表面を少し削った後、直ちに冷間圧延して厚さ 2.2 mm の板とした. 厚さ 2.2 mm の板は通常の熱延板に相当する厚さであつて、このような冷延板を軟化焼なましと AlN, MnS の析出処理を兼ねて、1 150°C または 850°C で焼なましし、以後は一回で約 86% 冷延して 0.3 mm の製品厚みとし、続いて脱炭焼なましと仕上げ焼なましを行つて製品とした. これらの製品は磁性を調べ、この実験を直接圧延法のシミュレーションの観点から考えて、溶湯の直接圧延法による方向性珪素鋼板の製造の可能性を検討した.

2.2.2 熱延板に代わる薄い鉄片を出発点とした製造工程における組織と分散相の観察

前記 2.2.1 の結果から、薄い鉄片を直接冷間圧延し析出処理した鋼板は、通常の熱延板を焼なまししたものでは得られないほど組織と分散相の状態のよい鋼板と考えられ、その鉄片ならびに各製造工程で採取した試片について次のような実験を行つた.

(1) 鉄片および途中工程から採取した試片の MnS, AlN の電子顕微鏡による観察

素材の薄い鉄片の断面ならびに Table 3 に示した途

中工程における各試片の断面から抽出レプリカを採り、分析電子顕微鏡により微細な MnS と AlN を観察し、電子回折、または X 線エネルギー分光分析装置⁴⁾を用いて、同定した。

(2) Fe₃C 相の分散状態の光学顕微鏡による観察

一般に圧延した後の組織は細かい繊維組織となり、小さい γ 相の状態の変化は調べにくい。しかし熱延とそれに続く熱延板焼なまし工程を一つの工程と見なし、その間を加工と加熱に分けて、加熱の影響だけを考察するため、薄い鉄片と鉄片を直接 1150°C および 850°C に加熱したときのそれぞれの断面の顕微鏡組織を比較した。そして通常の熱延のように加工と温度変化が同時に起こる組織変化を考察する一助とした。

2.3 MnS の恒温析出処理

Fig. 1 からわかるように MnS を一度 1350°C で地に完全に固溶した後、1200°C 以下の温度で恒温析出処理し、MnS の析出量を検討した。Fig. 2 がその装置で、1350°C の高温炉と析出処理用の低温炉を連結し、その連結部に冷却帯を設けた。試片を高温から低温に移すときはできるだけ急冷し、しかも過冷のないようにした。析出処理温度は 500~1200°C の間の九段階を選び、保持時間は 5 min とした。

2.4 AlN の抽出レプリカ作製法

本研究では MnS と AlN の抽出法を詳細に検討した。MnS については既に報告²⁾したので省略するが、AlN については従来の抽出法の中で学振法に準ずる方法に界面活性剤を添加し、Table 4 の方法を確立した。

3. 実験結果および考察

3.1 溶湯の直接圧延法のシミュレーションにおける製造工程と MnS の変化

Photo. 1 は、Table 1 の Steel a を厚さ 5 mm の鋼製鉄型に铸込んだ急冷鉄片に見られる MnS で、このよ

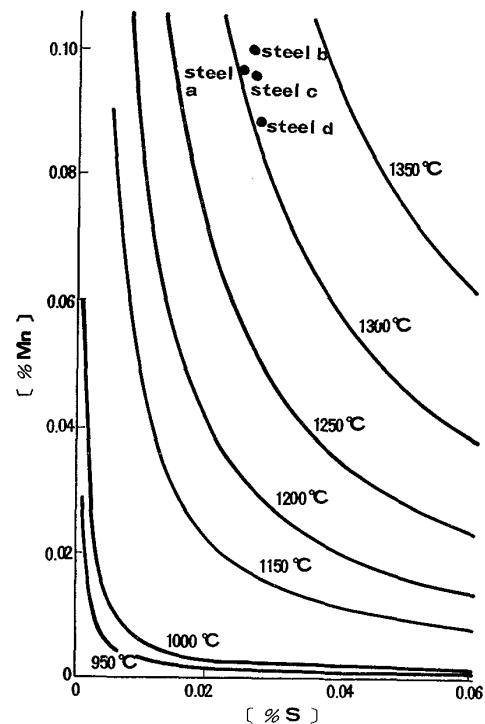


Fig. 1. Equilibrium solubility of Mn and S in solid state, which is calculated from Wriedt's equation $\log [\% \text{Mn}] \times [\% \text{S}] = \frac{-10590}{T} + 4.092$ for solubility product of MnS in 3% silicon iron.

うな MnS 粒子を含む鉄片を出発点として、溶湯の直接圧延のシミュレーションの観点に立つて、Table 3 の製造工程に従って製品まで作り、Photo. 2 のように途中工程の MnS の変化を調べた。Photo. 2-A は、厚さ 5 mm の鉄片を厚さ 2.2 mm まで直接冷延し、1150°C に加熱したときの状態、Photo. 2-B はさらに冷延して製品の厚さ 0.3 mm として 850°C で脱炭焼なましした後の状態である。写真の抽出レプリカでは AlN は除去されているが、脱炭焼なましした試料以外は Fe₃C も MnS と

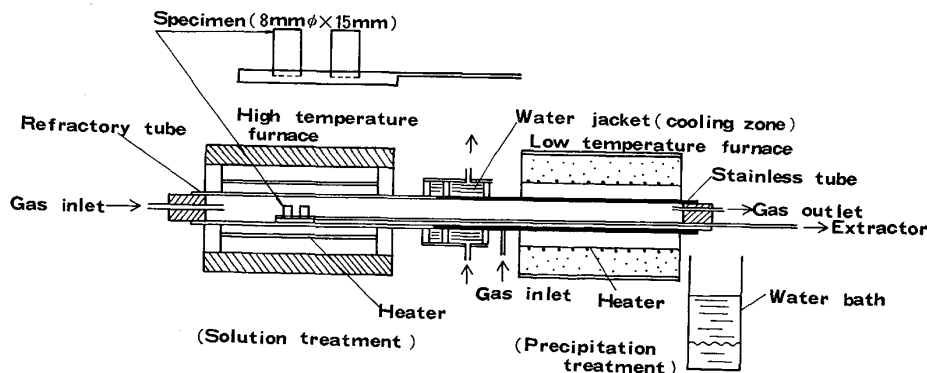


Fig. 2. Schematic diagram of furnace assembly for solution and precipitation treatments.

ともに抽出される。Photo. 1 および Photo. 2 中の粒子は分析電子顕微鏡で観察しながら同定した結果、形態がかなり違つていてもほとんど MnS であつて、ごく少数のシリケート粒子と、細長い短冊状の Fe_3C が混在する。Photo. 1 の中で、短冊状の長さ $5000\text{\AA} \sim 1\mu$ 程度の MnS は、比較的冷却速度の遅い粒界付近に生成したものと観察された。形態がきれいで規則的なものは純粋な MnS⁴⁾ で、不規則な形の $2000 \sim 4000\text{\AA}$ 程度のもの

Table 4. Procedure for making extraction replicas of AlN in 3% Si-Fe.

Procedure	Details of procedure	
Final polishing for specimen	Diamond-paste polishing	
1st - stage etching	No.1 method	No.2 method
	{Methanol 100ml Iodine 0.5gr Surface active reagent 4ml 18~24°C Maximum 15sec	{Methyl acetate 100ml Bromine 0.2mg Surface active reagent 0.25ml 18~24°C Maximum 10sec
Cleaning and drying	Methanol cleaning Air blowing	
Making of carbon replica	Vacuum evaporation of carbon Thickness of carbon film : about 600 Å	
2nd - stage etching	{Methanol 100ml Surface active reagent 1ml 18~24°C, 2~5 min (1) Dip and keep the specimen in the methanol solution (2) Add liquid bromine dropwise and keep stirring the solution all the while	
Decomposition of MnS particle	{Methanol 100 ml Bromine 1 ml 18~24°C, about 10 min	
Final cleaning	Methanol rinse	

は、中から Si, Al, Fe が検出され、不純物の多い MnS と考えられた。これらの不純物は前報¹⁾ で述べたと同様にほとんど酸化物で、MnS はこれらを核にして生成したものと推定される。Table 1 の Steel d の溶湯を水冷銅鑄型に注入し、きわめて速く冷却した場合は、前報¹⁾ よりもさらに明瞭に Al_2O_3 を核として硫化物が高温で生成することがわかつた。Photo. 1 の中で $1000\text{\AA}$ 以下の粒子はほとんど純粋な MnS である⁴⁾ が、これらの MnS 粒子が生成した時期を調べるため、Fig. 2 に示した装置と Table 2 の化学組成の試料を用いて、各温度で 5 min 間恒温保持し、析出処理を行つた。その結果を Fig. 3 に示す。800°C 以下の低い温度でも MnS の析出が起こり、鉄の磁気変態点以下の温度では急激に Mn の拡散が遅く⁵⁾ なることにより析出量が減少するが、 α 相ではかなり低温でも析出することがわかつた。従来このような低い温度での MnS の析出を調べた研究⁶⁾ は少

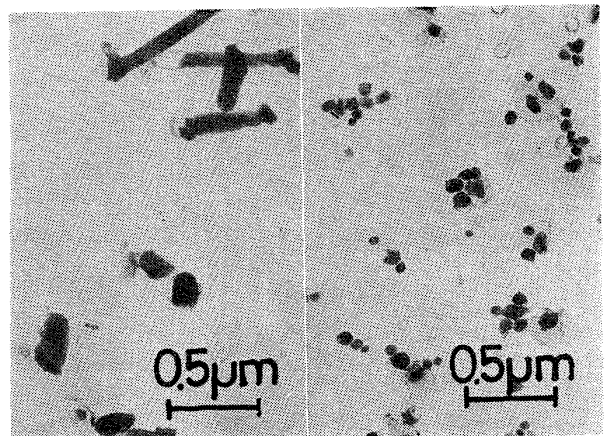
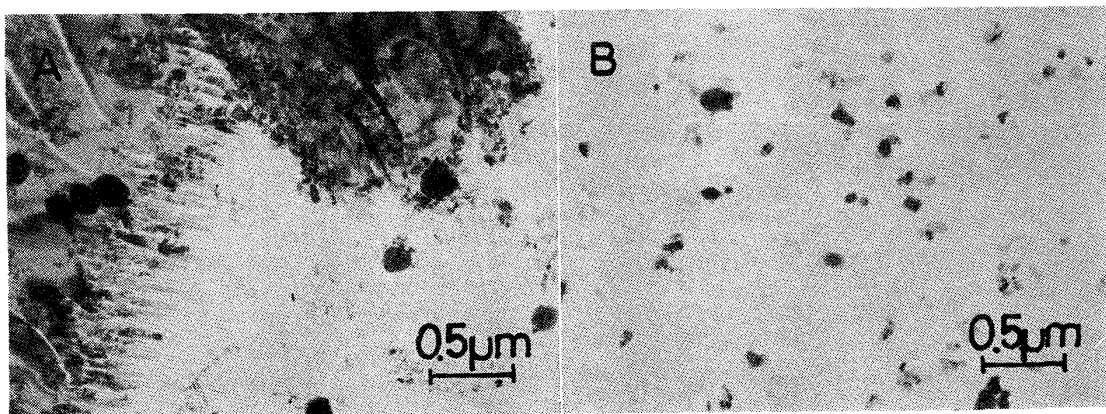


Photo. 1. Transmission electron micrographs, showing distribution of fine MnS particle extracted from the thin plate casting of 3% Si steel containing 0.028 wt% aluminium.



(A) As intermediate by annealed at 1150°C for 5 minutes after first cold rolling
(B) As decarburized at 850°C for 2 minutes after final cold rolling

Photo. 2. Transmission electron micrographs, showing distribution of fine MnS particles extracted from the specimen containing 0.028 wt% aluminium.

なく、また Al を含む試料で高温での MnS の生成の研究は見当たらない。

次に鉄片を直接冷延して γ 相を最も多く生成する温度 (1150°C^{7,8}) 付近で析出処理を行うと、デンドライト状の

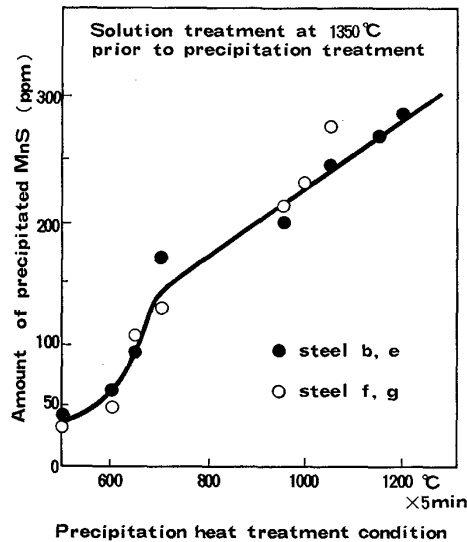


Fig. 3. Relation between precipitation heat treatment condition and amount of precipitated MnS.

Fe_3C 膜が黒く粒界に存在し、Photo. 2-A のような抽出レプリカでは膜の上に重なって MnS 粒子が分散してみられる。Photo. 2-B は脱炭焼なまし後の MnS の分散状態で、 Fe_3C は見られず、MnS の大きさは 200~2000 Å の間にあり、200 Å 程度のものが多数ある。しかし、Photo. 2-A と Photo. 2-B を比較すると粒子の大きさは全体にやや大きくなっている。これらの大部分の粒子は純粋な MnS 粒子であって、脱炭焼なまし工程でオストワルド成長したものと考えられ、その間の冷間圧延による加工と再結晶による微細化現象²⁾ は認められない。

このようにして製造した製品の磁束密度と製品のマクロ組織を Fig. 4 に示した。 γ 相の生じる 1150°C で析出処理した試料は、⑥⑧⑨に示したように、二次再結晶の状態も非常によい。⑥⑧⑨③の各点はマクロ組織からもわかるように二次再結晶を完了した後の磁束密度の値もよく、通常二次再結晶による Goss 方位の集積度の程度をよく表している。従って④⑤⑦の各点は二次再結晶を起こしていないか、わずかに二次再結晶した部分が混在している程度と考えられる。Fig. 4 から明らかなように Steel a の場合、析出処理温度が 850°C でも、一部

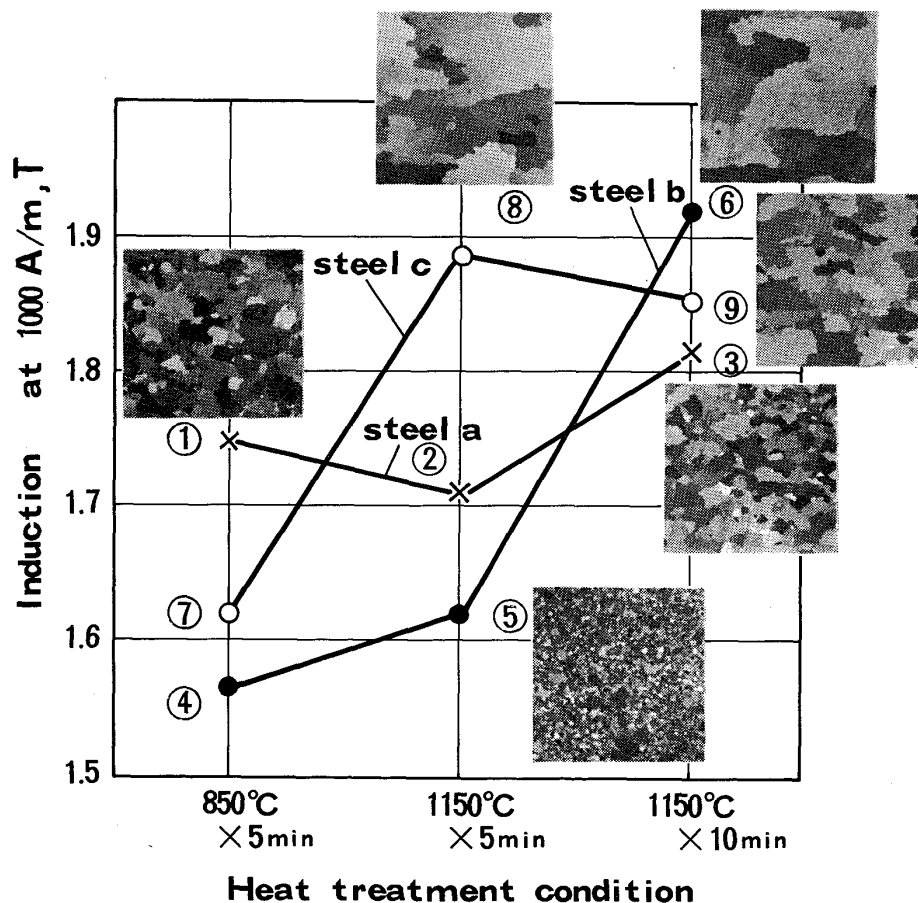


Fig. 4. Relation between precipitation heat treatment and magnetic property.

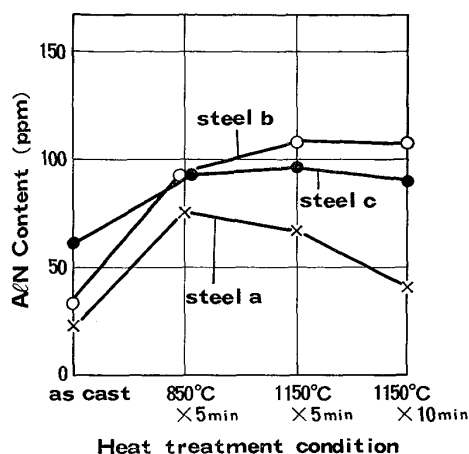


Fig. 5. Relation between heat treatment condition and content of AlN.

は二次再結晶を起こすが、析出温度を 1150°C としても磁束密度はあまり向上しない。鋳造後の試料を 850°C で 5 min, 1150°C で 5 min と 10 min, それぞれ析出処理した試料の AlN の分析値は Fig. 5 のようであつて, Fig. 4 と対比してみると磁性の良否と AlN 量とは必ずしも対応しない。これはもう一つの要因である分散状態の影響があるからと考えられる。Steel a は Table 1 の中で最も Al 含有量の低いもので、析出処理条件を変えても AlN 量は 75 ppm 以上にはなっていない。 850°C で処理したときよりも、むしろ 1150°C で処理したときのほうが減っている。これは γ 相の増加に伴つて AlN の固容量が増し、析出処理の冷却速度が速いため、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に伴つて析出するはずの AlN が、(1) α 相に対する過飽和度の小さいもの程析出が阻止されやすいためか、(2) 残留 γ 相に固溶したままの割合が多いためか、(3) 析出粒子が微細すぎて、分析誤差を大きくしたためか、その理由は明確でないが、Al 含有量の少ない材料にこのような状態が現れ、 α - γ 変態の効果がなく、MnS と AlN の共存効果が現れないものと思われた。この場合は前報¹⁾ の MnS 単独成分系の試料に近い磁性水準であつて、磁性は低位安定型を示している。

以上のようにこの実験に用いたような薄い鋳片から出発して、MnS と AlN の共存する成分系で最高磁性のものも製造でき、また一方では MnS 単独成分系で低位安定型の磁性を示すものも製造できることが明らかとなった。また、MnS 単独成分系の材料では析出処理温度が 850°C でも 1150°C でも二次再結晶挙動に大差ないということは最初から緻密かつ均一な組織の中で、最初からインヒビターとなり得るほど微細な MnS を含んでいる場合は α 相で析出処理しても、 γ 相を含む状態で析出処理しても差がないということであつて、このような

場合は炭素含有量の低い材料を溶製し、脱炭焼なまし工程を省略することも可能と考えられた。

3.2 熱延板に代わる薄い鋳片を出発点とした製造工程における組織と AlN の溶解度積

薄い鋳片を出発点とし、前述の 3.1 の場合と同じ Table 3 の工程を通した試料について、通常の熱延板では実験的に確認できない点についてさらに考察を加える。この実験試料の組織は非常に細かく均一で、現実の熱延板では得られない状態のものであつて通常は低倍率で見られる γ 相の偏在に伴う MnS 粒子のマイクロ偏析は見られない。一方、高倍率で観察しても Photo. 1, Photo. 2 のようにいつそう MnS の偏析を見ることが困難となり、前述のように α - γ 変態の影響が少ないことが裏付けられた。しかし AlN については後で述べるようにかなりのマイクロ偏析が認められた。LESLIE⁹⁾ らによれば、 α 相と γ 相における N の溶解度は著しく異なり、 760°C においては C_N : 重量%酸可溶 N, $C_{Al}(\alpha)/C_{Al}(\gamma) \approx 1$ とすれば $C_N(\alpha)/C_N(\gamma) = 0.0022/0.028 \approx 1/10$ であるとしている。従つて MnS の場合よりも AlN の場合に変態の影響を明瞭に認めることができるものと考えた。固体の α 相と γ 相における溶解度積 $[\%Al] \cdot [\%N]$ を DARKEN¹⁰⁾, LESLIE⁹⁾, 岩山¹¹⁾ らの式からそれぞれ計算して求め、 α 相と γ 相における溶解度積の比を求めると Table 5 のようになる。

このように研究者により若干の相違はあるが、AlN の溶解度積は α 相と γ 相においてかなりの相違がある。従つて、 α - γ 変態を伴う析出処理で一度 γ 相に固溶した AlN は冷却過程の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態で、極めて微細にかつ多量に析出し、新しく生成する α 相とともにもとの γ 相の位置に分散するようになる。そしてこれらの試料の製品磁性は Fig. 4 に見られるように γ 相が最も多くなる 1150°C 付近で析出処理したものがよい値を示し、 γ - α 変態で生成する微細な AlN がインヒビターとして有効であることを間接的に示している。

Table 5. Comparison of solubility products of AlN in γ -iron with AlN α -iron.

Heating temperature	[Al] [%] [N] [%]			Ratio	
	K_1^*	K_2^{**}	K_3^{***}	K_1/K_3	K_2/K_3
1250°C	1.236×10^{-3}	3.871×10^{-4}	1.298×10^{-4}	9.5	2.9
1150°C	5.623×10^{-4}	1.884×10^{-4}	4.467×10^{-5}	12.6	4.2
1000°C	1.370×10^{-4}	5.186×10^{-5}	6.544×10^{-6}	20.9	7.9

* $\text{Fe}(\gamma)$ by DARKEN: $\log K_1 = \log [\%Al][\%N] = \frac{-7400}{T} + 1.95$

** $\text{Fe}(\gamma)$ by LESLIE: $\log K_2 = \log [\%Al][\%N] = \frac{-6770}{T} + 1.033$

*** $\text{Fe}(\alpha)$ by IWAYAMA: $\log K_3 = \log [\%Al][\%N] = \frac{-10062}{T} + 2.72$

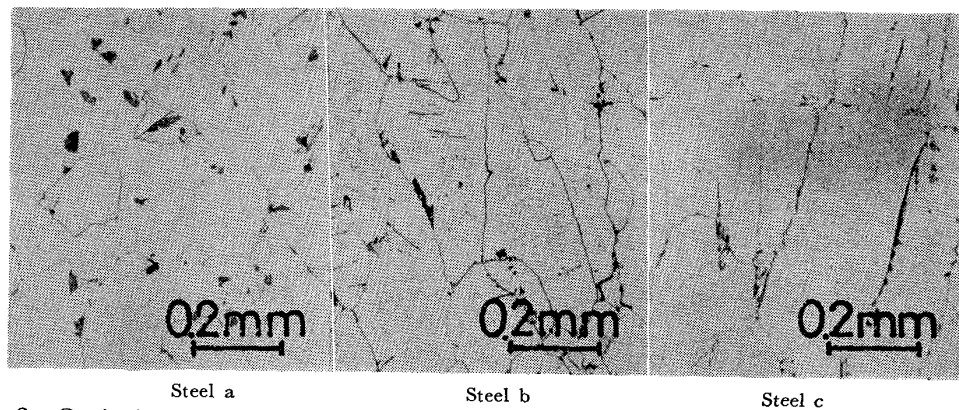


Photo. 3. Optical microstructure observed on cross section of the thin plate castings of 3% Si-steel containing aluminium.

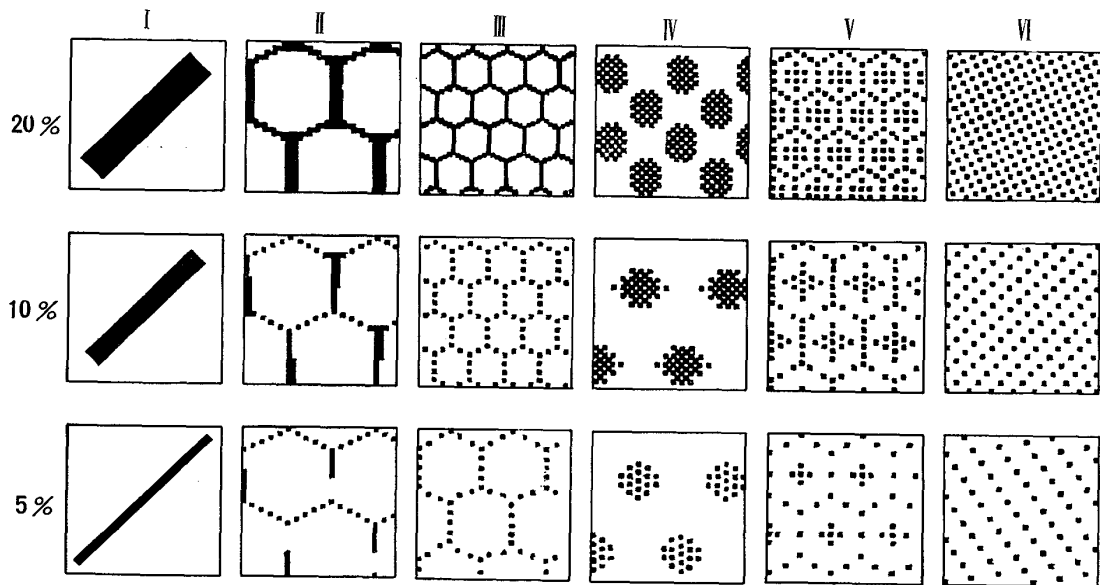


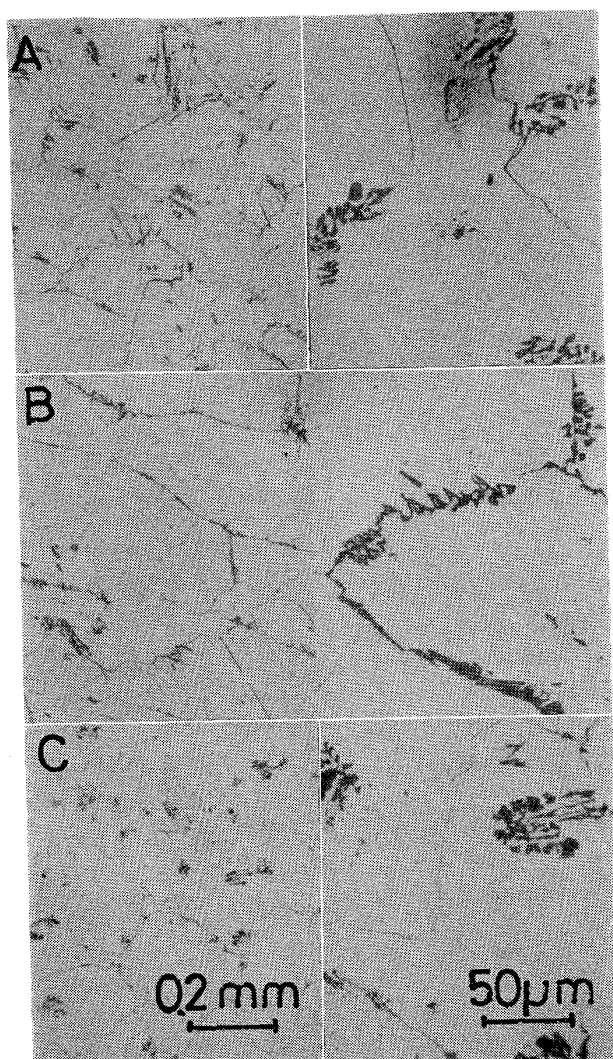
Fig. 6. Comparison of various distribution types of heterogeneous phase.

3.3 γ 相の分散状態が MnS, AlN の分散状態におよぼす影響

通常の熱延板の場合は板の表層部と内部の組織が異なり、いわゆる層状組織となる。粗大な Fe_3C を含む粒界が生じる結晶粒の状態は製造工程の最初の鋳塊の結晶粒の状態とかなり密接な関連を持つている。すなわち鋳片の大きな結晶から出発したときと細かい結晶から出発したときでは熱延板の組織は異なり、その後の加熱工程で生成する γ 相は熱延板の組織に応じた分散を示すこととなる。通常の連続鋳造スラブでは長さ数 cm の柱状晶も存在するが、本実験試料では Photo. 3 のように細かく、小さいものは直径 0.1 mm 以下のものもたくさん存在する。このようにこの熱延板の代わりとした試料の組織は非常に細かく均一である。また Photo. 3 の Steel a, b, c 各鋳片は、鋳造条件および炭素含有量はほとんど同じであつて、Al 含有量だけが異なるものであるが、か

なり組織は異なつており、あたかも炭素含有量が違つていのかのような組織の相違が現れている。低 Al 材の Steel a ではパーライトで満たされた小さい結晶粒が α 相の粒界に存在している。一方、高 Al 材の Steel b, c では結晶粒内のへき開面に針状の Fe_3C が分散するとともに、粒界から粒内に向かつて Widmanstätten 模様に近い形の Fe_3C が存在している。このように低 Al 材と高 Al 材では、もと γ 相であつた位置の Fe_3C の状態が異なる。Fig. 6 は γ 相の分散状態のいろいろな場合を模式的に画いたもので、同じ面積比でその分散状態を比較してある。20% 程度でも、全面に分散した場合と、そうでない場合では空白の部分の広さが著しく違うことを示す。徐冷鋼塊の γ 相は一般に I または II のように現れ、本研究の薄い鋳片では低 Al 材で III または IV、高 Al 材では V または V に少量の IV が混在する形が現れる。

このような鋳片を冷延して加熱すれば、炭素の拡散に

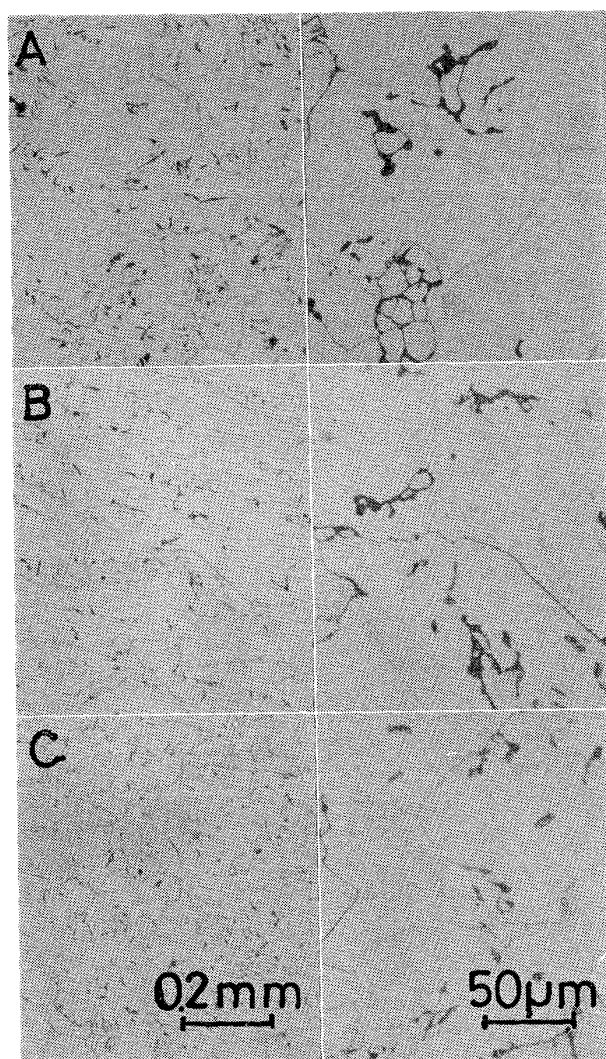


A : Steel a, B : Steel b, C : Steel c

Photo. 4. Optical microstructure of thin plate castings, which were annealed at 850°C for 5 min.

よつて γ 相の分布はかなり均一化されるが、初期の状態によつて、まだかなり違っている。Al 含有量によつて γ 相の状態に起こる相違に関する研究は BORN, KOCH¹²⁾ らや長谷部^{13) 14)}の研究があり、これらの研究は生成する AlN が γ 相の成長を阻止し、組織を変えようとしている。本研究の鋳片組織が異なるのもそのためと考えられる。従つて、分散状態の異なつた γ 相の位置において、加熱、冷却に際して α - γ 変態に伴つて、AlN が固溶、析出を繰り返して、AlN の大きさと分散状態を大きく変えようと考えた。

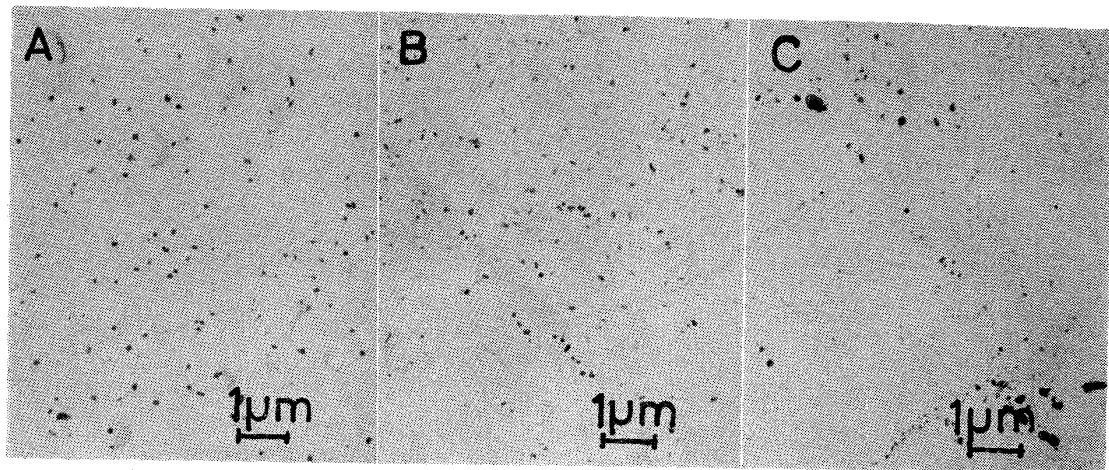
Fig. 4 から明らかなように、Al 含有量の高い Steel b, c では 1150°C で析出処理したものはかなり磁束密度の高い値が得られているが、わずかな析出処理条件の違いで、磁束密度と二次再結晶の状態が極端に異なるものがある。しかし、この場合の析出 AlN の量は Fig. 5 のようにその差は小さい。従つて、このような差異を



A : Steel a, B : Steel b, C : Steel c

Photo. 5. Optical microstructure of thin plate castings which were annealed at 1150°C for 5 min.

生じる原因としては、インヒビターの分散状態の違いが考えられる。すなわち、 γ 相の分散状態に左右される AlN の分散が理想的には Fig. 6 の V, VI のようであつてほしい。Photo. 4, Photo. 5 は Steel a, b, c の鋳片を、鋳片のままそれぞれ 850°C および 1150°C までは加熱したときの光学顕微鏡組織である。これによつて通常の熱延板に関して、熱延時の加熱冷却と析出処理の加熱冷却とからなる熱履歴のみによる組織の変化を考察することが近似的にできる。Steel a, b, c の鋳片の加熱後の組織は鋳造のままの状態よりもさらに相違が明瞭である。Photo. 4 は α - γ 変態を生じない 850°C に加熱した場合で、結晶粒は粗大化し、Fe₃C は粗大化した粒界に大きく粗いパーライト状または Widmanstätten 模様として存在し、パーライトのあるところと、無いところのはつきりと分かれている。1150°C 加熱の場合、



- (A) corresponds to Fig. 4 ⑧
intermediate by annealed at 1150°C. Observed in steel c
- (B) corresponds to Fig. 4 ⑦
intermediate by annealed at 850°C. Observed in steel c
- (C) corresponds to Fig. 4 ①
intermediate by annealed at 850°C. Observed in steel a

Photo. 6. Transmission electron micrographs, showing distribution of fine AlN particle extracted from the specimens decarburized at 850°C.

Photo. 5 では、左側の低倍率の写真から明らかなように、Steel c のパーライト粒が最も緻密に均一に分散している。以上のように熱延中の加工による変化を分離して観察した結果、熱履歴のみによる γ 相の部分の挙動が推定でき、AlN の分散が γ 相の分散に伴って変わるとすれば、Steel c の場合が好ましい。

以上の考え方をさらに確かめるため、AlN について電子顕微鏡による調査を行った。Photo. 6(A) は Steel c を Table 3 の製造工程に従って 1150°C で析出処理を行った場合 (Fig. 4 の⑧に相当) で、試料の脱炭焼なまし後の AlN の状態である。700~1000Å の AlN と 100~200Å 程度の微細な AlN が均一に分散している。そして最終焼なまし工程でインヒビターとして効果のある AlN はこの中の 200Å 程度のものと考えられる。

Photo. 6(B) は Steel c を 850°C で析出処理し、二次再結晶を起こさなかった場合の脱炭焼なまし後の AlN の状態である。写真の上部約 2/3 と下部約 1/3 の部分が小傾角結晶粒界で仕切られ、この粒界を境にして著しい AlN 量の差がある。AlN 粒子の大きさは適当と思われるが、集団的分布をしている。Photo. 6(C) は Al 含有量の低い Steel a を 850°C で析出処理した場合 (Fig. 4 の①点に相当) で、試料の脱炭焼なまし後の AlN の状態で、著しく分散にむらがある。もとの γ 相の粒界では AlN 粒子も凝集粗大化している。

以上のように AlN の分散状態は MnS に較べて著しく γ 相の分散状態に左右され、その γ 相の分散が悪ければ、AlN の分散も悪くなり、十分な二次再結晶は起こらない。

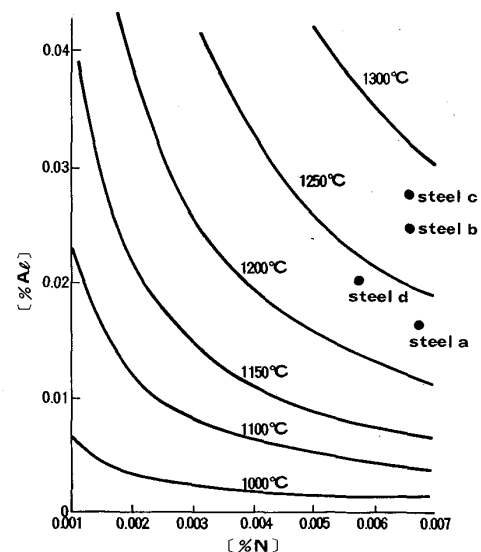


Fig. 7. Solubility of Al and N calculated by the equation $\log [\%Al] \times [\%N] = \frac{-10062}{T} - 272$ for AlN, and contents of [%Al], [%N] in samples.

ところで、通常の厚いスラブから出発する製造法では、徐冷され、最初に生成した AlN が粗大化するから、AlN も MnS と同様に溶体化処理と析出工程をとらない限り利用できない。Table 5 で示した岩山¹¹⁾の式から計算すると α 相における AlN の固溶温度は Fig. 7 に示したようになり、Steel c の化学組成では 1280°C である。しかし、炭素含有量を高くして γ 相を増せば、AlN の固溶を促進し得るから、微細化させるための取り扱い MnS の場合よりも容易である。従って凝固

後の組織をなるべく細かくし、かつ炭素含有量を高め、分散状態のよい γ 相から再析出した AlN をインヒビターとして利用するように考えれば、全部の AlN を最初からスラブに固溶させる工程は必要ないと考えられた。

4. 結 論

(1) MnS を高温で完全に地に固溶した後、低い温度で恒温析出処理を行うと、鉄の磁気変態点以下の温度では急激に Mn の拡散が遅くなるため析出量は減少するが MnS はかなり低い温度まで析出する。従つて通常の熱延などの冷却過程で MnS を固溶状態に維持することは不可能であるが、かなり小さく析出した MnS 粒子は、粒子の冷延と再結晶により、インヒビターとして有効な大きさとする事ができる。

(2) AlN を細かく均一に分散させるためには、 α - γ 変態の利用がある。しかし、そのためには γ 相を均一に分散させておくことが前提と考えられる。 γ 相の分散をよくするためには凝固後の組織を細かくし、その後の冷却速度も速くして組織を緻密にすることが必要で、初期に析出した AlN は γ 相の大きさと分散状態を左右し、その γ 相から析出する、さらに細かい AlN の分散状態を決めることになる。

(3) 大きな AlN を α 相へ固溶させるためには高温加熱が必要であるが、 γ 相を利用すれば数倍以上の AlN 量を 1150°C 程度の温度で固溶することができ、すべての AlN を高温で溶体化処理する必要はなく、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態で再析出させた微細な AlN を利用すればよい。

以上の実験および考察の結果、通常の一方向性珪素鋼板の製造法の二、三の問題点を明らかにすることができ、同時に実験手段として用いた素材から、省エネルギーの観点から好ましい、溶湯の直接圧延による製造方法が

一方向性珪素鋼板の製造にも適用し得るという可能性を示した。

なおこの研究を行うに当たつて御援助をいただいた現新日鉄基礎研究所市山正博士ならびにこの研究をまとめるに当たつて御指導いただいた東北大学大平五郎、西沢泰二、萬谷志郎、各教授に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 小泉真人, 菊池 勁, 板東誠志郎: 鉄と鋼, 66 (1980) 8, p. 1113
- 2) 小泉真人, 菊池 勁, 板東誠志郎: 鉄と鋼, 66 (1980) 8, p. 1123
- 3) 田口 悟, 山本孝明, 坂倉 昭, 和田敏哉, 松本文夫, 植野 清: 製鉄研究, 276 (1972), p. 135
- 4) 西沢泰二, 佐久間健人: 金属組織写真集鉄鋼材料編 (金属工学シリーズ 9), (1979), p. 11 [日本金属学会]
- 5) K. HIRANO, M. COHEN, and B. L. AVERBACH: Acta Met., 9 (1961), p. 440
- 6) C. BORGIANNI and V. FACCENDA: Boll. Teen. Finsider, 356 (1976) 10, p. 604
- 7) W. C. LESLIE, R. L. RICKETT, C. P. STROBLE, and G. KONOVAL: Trans. ASM, 53 (1961), p. 715
- 8) G. RASSMANN: Neue Hütte, 3 (1958) 4, p. 193
- 9) W. C. LESLIE, R. L. RICKETT, C. L. DOTSON, and C. S. WALTON: Trans. ASM, 46 (1954), p. 1470
- 10) L. S. DARKEN, R. P. SMITH, and F. W. FITER: Trans. AIME, 191 (1951), p. 1174
- 11) 岩山健三: 日本金属学会講演概要, (1977), p. 340
- 12) K. BORN and W. KOCH: Stahl u. Eisen, 72 (1952), p. 1268
- 13) 長谷部茂雄: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1514
- 14) 長谷部茂雄: 日本金属学会会報, 1 (1962), p. 527