
方向性電磁鋼板の熱延工程におけるインヒビターの固溶と析出挙動

Dissolution and Precipitation of Inhibitor in Hot Rolling Process of Grain Oriented Electrical Steel

高宮 俊人 (Toshito Takamiya) 村木 峰男 (Mineo Muraki) 尾崎 芳宏 (Yoshihiro Ozaki)

要旨：

方向性電磁鋼板の熱延工程最適化のため、インヒビターの固溶・析出挙動の基礎的な検討を行った。高温加熱時の MnSe の解離固溶過程はマトリックスへの Se の拡散律速として計算された結果とよく一致した。溶体化処理後の MnSe の析出は加工により促進され、高温では不均一かつ粗大に亜粒界もしくは回復した転位上へ析出し、低温では均一かつ微細に析出した。低温時に均一かつ微細な析出が起こる理由は過飽和度が高いため加工中や加工直後の高密度状態の転位上を析出場所とするためと考えられる。

Synopsis：

The dissolution and precipitation behavior of an inhibitor was investigated to optimize the hot rolling process for grain oriented electrical steel. The experimental results of MnSe dissolution during slab reheating are in excellent agreement with the results of a calculation based on Se diffusion control. Precipitation behavior after solution treatment is strongly accelerated by deformation before aging. Relatively coarse and inhomogeneously dispersed MnSe precipitates are observed on subgrain boundaries and dislocations at higher temperatures, whereas finely and densely dispersed MnSe precipitates are observed at lower temperatures. The reason why the fine and dense dispersion occurs at lower temperatures is that, because of higher supersaturation, nucleation takes place rapidly on high density dislocations which have not recovered from worked stage.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

方向性電磁鋼板の熱延工程におけるインヒビターの固溶と析出挙動*

川崎製鉄技報
29 (1997) 3, 142-146

Dissolution and Precipitation of Inhibitor in Hot Rolling Process of Grain Oriented Electrical Steel



高宮 俊人

Toshito Takamiya

技術研究所 電磁鋼板
研究部門 主任研究員
(掛長)



村木 峰男

Mineo Muraki

技術研究所 電磁鋼板
研究部門 主任研究員
(課長補)



尾崎 芳宏

Yoshihiro Ozaki

技術研究所 電磁鋼板
研究部門 主任研究員
(掛長)

要旨

方向性電磁鋼板の熱延工程最適化のため、インヒビターの固溶・析出挙動の基礎的な検討を行った。高温加熱時の MnSe の解離固溶過程はマトリックスへの Se の拡散律速として計算された結果とよく一致した。溶体化処理後の MnSe の析出は加工により促進され、高温では不均一かつ粗大に亜粒界もしくは回復した転位上へ析出し、低温では均一かつ微細に析出した。低温時に均一かつ微細な析出が起こる理由は過飽和度が高いため加工中や加工直後の高密度状態の転位上を析出場所とするためと考えられる。

Synopsis:

The dissolution and precipitation behavior of an inhibitor was investigated to optimize the hot rolling process for grain oriented electrical steel. The experimental results of MnSe dissolution during slab reheating are in excellent agreement with the results of a calculation based on Se diffusion control. Precipitation behavior after solution treatment is strongly accelerated by deformation before aging. Relatively coarse and inhomogeneously dispersed MnSe precipitates are observed on subgrain boundaries and dislocations at higher temperatures, whereas finely and densely dispersed MnSe precipitates are observed at lower temperatures. The reason why the fine and dense dispersion occurs at lower temperatures is that, because of higher supersaturation, nucleation takes place rapidly on high density dislocations which have not recovered from worked stage.

1 緒 言

方向性電磁鋼板は変圧器やその他の電気機器の鉄心材料として使用され、板面に (110) 面、圧延方向に [001] 軸が揃った二次再結晶粒によって構成される。このような方位 (ゴス方位) の二次再結晶粒を発達させるためには、析出物を鋼中に均一かつ微細に分散させ、二次再結晶焼鈍中に他の方位の結晶粒の正常粒成長を効果的に抑制することが必要¹³⁾であり、またこのような抑制力を強化することにより、ゴス方位への集積度を高めることができる。これらの析出物は、インヒビターと呼ばれ、MnSe⁹⁾、MnS⁵⁾、Cu₂X⁸⁾、AlN⁷⁾などが使用される。これらインヒビターの分散状態の制御は良好な二次再結晶を得るため極めて重要な技術である。一般的に、インヒビターの粒成長抑制効果は、次式の Zener term, I で表される⁸⁾。

$$I = (3/4) \times (V \times \sigma \times \rho / r_0)$$

ここで、 V はモル体積、 σ は粒界エネルギー、 ρ は析出物の体積分

率、 r_0 は析出物の平均粒半径である。この式は体積分率が同じであれば析出物の平均粒半径を小さくすることにより粒成長抑制力が強化されることを示しており、抑制力の強化にはインヒビターを微細に析出させることが必要となる。

インヒビターは、熱間圧延に先立つスラブ加熱によって、いったん固溶するが、引き続き熱間圧延時に再析出する。したがって、このインヒビターの析出制御をよりの確に行なうためには、スラブ加熱中の析出物の固溶速度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。

インヒビターの析出挙動に関する研究として、ひとつは MnS の溶解度積^{9),10)}が知られている。また Ueshima¹¹⁾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°C/s と極めて遅く実際の熱間圧延中の析出を考察するのにふさわしくない。また Iwayama と Haratani¹²⁾による MnS の TTP 曲線 (time-temperature-precipitation curve) が知られているが、彼らの実験は高温で MnS を完全に固溶させたのち室温まで急冷し、再び加熱し時効温度で保持した場合の結果である。一度室温まで過冷却する場合には核生成密度が急増するので、連続冷却の場合の析出挙動とは、大きく異なることが知ら

* 平成9年9月18日原稿受付

れている¹³⁾。また W. P. Sun ら^{14,15)} は Si 鋼の高温 Creep 時の MnS 析出挙動について調査し、高温での変形時には粒界に、低温時には転位上に MnS が析出すると報告している。しかしこの実験では変形時の歪速度が極めて小さく、実用的でない。本研究では、従来の報告と異なり熱間圧延により近い条件下でインヒビターの固溶と析出機構を解明することを目的とした。インヒビターとしては、MnS より強い抑制作用を有する MnSe を用いた¹⁶⁾。

2 MnSe 固溶過程

2.1 MnSe 固溶調査

鑄造スラブ中に存在する MnSe の高温加熱時の固溶条件調査のため、Table 1 に示す組成の 50 kg 真空鋼塊を用いた。鋼塊の中心部分から 30 mm × 30 mm × 40 mm の試片を切り出した。またこの試料の固溶前の析出物の初期粒度分布の測定は、断面約 200mm² の領域について光学顕微鏡によって行った。この結果を Fig. 1 に示す。MnSe の析出物はほぼ球形で大きさは半径 5μm 以下であった。次いでこれらの試片を 1380℃ の温度で 10～60 min の均熱時間の範囲で熱処理した。この後、室温まで冷却し、試料中心断面にて切断し、光学顕微鏡での析出物の確認により MnSe の固溶時間を求めたところ、60 min の均熱時間が必要であった。

2.2 MnSe 固溶計算

2.2.1 拡散方程式に基づく固溶時間の計算方法

析出物の固溶過程の計算の解析的な手法として線形勾配近似、定常場近似などの手法^{17,18)} が知られているが、工業加熱のように連続的あるいは段階的に温度が変わるようなプロセスのシミュレーションには適用できない。そこで本研究では逐次温度変化にも対応できる数値計算により上記 MnSe の固溶過程を解析することにする。

MnSe 析出物の拡散固溶計算をおこなう際の拡散方程式は、極座標系の等方拡散について

Table 1 Chemical composition of steel for inhibitor dissolution test

(mass%)			
C	Si	Mn	Se
0.06	3.25	0.07	0.018

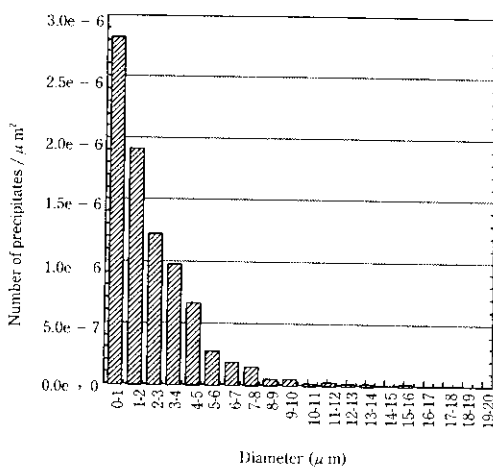


Fig. 1 Distribution of MnSe diameters in starting material

$$\partial C / \partial t = D (\partial^2 C / \partial r^2 + 2/r \times \partial C / \partial r) \dots \dots \dots (1)$$

C: 溶質濃度, t: 時間, D: 溶質の拡散係数, r: 析出物中心からの距離と表される。これを差分化した

$$C_{i+\Delta t} = \frac{D\Delta t}{r\Delta r^2} \{ (r+\Delta r) C_{i,r+\Delta r} + (r-\Delta r) C_{i,r-\Delta r} - 2rC_{i,r} \} + C_{i,r} \dots \dots \dots (2)$$

を前進差分法で数値計算して溶質濃度分布を求め、析出物近傍の溶質濃度勾配から求められる溶質散逸速度から析出物の溶解速度を逐次計算して、析出物粒径が 0 となった時点を固溶完了とし、固溶時間を計算した。

2.2.2 固溶の律速を支配する元素

実際の拡散過程では Mn, Se の双方のマトリックス中への拡散が解離速度に寄与すると考えられるが、本鋼種では予備計算より、Se の拡散律速と単純化しても結果が大きく変わらず、すべての計算を Se の拡散律速として行った。bcc-Fe 中 Se の拡散係数¹⁹⁾としては

$$D = 0.127 \times \exp(-193/RT) \text{ (cm}^2/\text{s)} \dots \dots \dots (3)$$

R: 気体定数 (kJ/mol), T: 温度 (K) を用いた。また Se の固溶限として清水ら²⁰⁾の結果を用いた。

2.3 固溶実験および固溶計算結果

析出物の形状を球とし、Fig. 1 の結果から半径 5μm、さらに Fig. 1 より算出²¹⁾した析出物粒子間隔 76μm を初期条件として用いて、1400℃ の固溶計算を前述の方法で行った。その結果を Fig. 2 に示す。また初期粒径を変化させ同様に計算した結果を析出物の粒径の経時変化として Fig. 3 に示す。

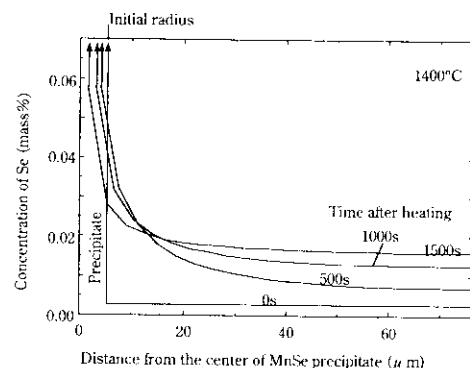


Fig. 2 Calculated concentration profile of Se in matrix during dissolution process

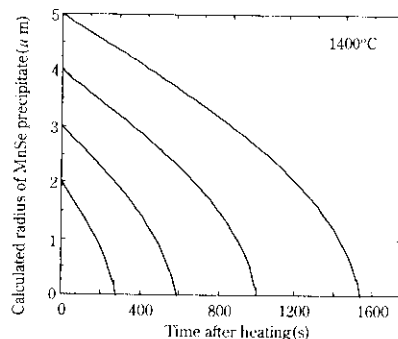
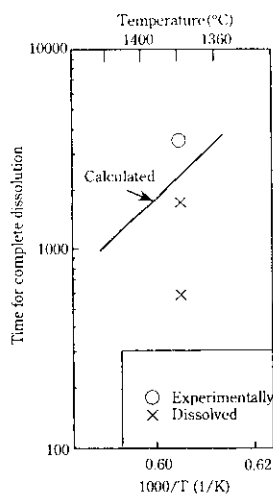


Fig. 3 Effect of initial MnSe size on dissolution kinetics

Fig. 4 Time needed to dissolve MnSe of 10 μm diameter

また均熱温度 1380°C の条件で、初期粒径 5 μm の MnSe の完全固溶に要する時間を温度に対して計算した結果を Fig. 4 にプロットして示したが、数値解析の結果と実際の完全固溶の状態は良好一致を示している。

2.4 考察

インヒビターの固溶に関しては長時間の加熱が必要とされている²⁰⁾が、より高温化することによって、短時間で固溶させること、およびこれがインヒビター元素の拡散と溶解度積によって支配されていることが計算結果との良い対応から結論できる。

したがってスラブ加熱中の結晶粒の粗大化を防ぎ、引き続き MnSe 微細析出のために完全固溶を達成する観点からもスラブ誘導加熱などによる高温短時間加熱が有利である²⁰⁾ことがわかる。

また Fig. 3 に示されるように MnSe の初期粒径により固溶時間や固溶温度が大きく変化するので、凝固過程において MnSe の析出を微細化できれば、より短時間での固溶処理が可能になることが考えられる。

さらに本論文で用いた差分法による数値計算による解析は連続的な温度変化にも対応可能であるので任意の加熱パターンに対応でき、工業条件の解析手段として優れている。

3 MnSe 析出過程

3.1 MnSe 析出過程実験方法

Table 2 に示す成分の鋼を 50 kg インゴットに真空溶製し、ついで 1200°C $\times$ 30 min の均熱処理後、50 mm 厚に熱間圧延シートバーを得た。この素材から、8 mm ϕ $\times$ 12 mmh の試片を切り出し供試材とした。加工熱処理装置 (THERMECASTOR-Z) を用い、Fig. 5 に示す条件で加工熱処理を施した。すなわち供試材に 1350°C $\times$ 600 s の溶体化処理をおこなった後、1100~900°C の加工温度まで 20°C/s で冷却して、ただちに 50% の圧縮歪を歪速度 1.38 s⁻¹ で加え、その温度で 60 s 保持し、その後ヘリウムガスで室温まで急冷した。また加工歪の影響を調査するため、加工処理を行わずに同一のヒートパターンで熱処理を施した試料も用意した。

加工熱処理後の試料を中央で切断し、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

Table 2 Chemical composition of steel for inhibitor precipitation test

(mass%)					
C	Si	Mn	Se	S	P
0.04	3.37	0.069	0.018	0.004	0.003

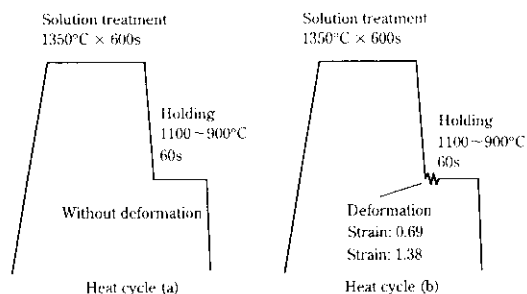


Fig. 5 Schematic diagram of thermo-mechanical treatments studied

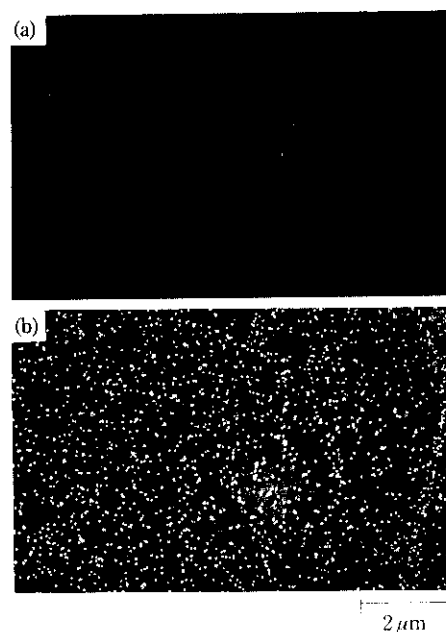


Photo 1 SEM observations of MnSe precipitates in the steel (a) without deformation, (b) with deformation, and held at 900°C for 60 s

ド-メタノール電解液をもちい、定電位電圧 (-100 mV vs. SCE) で電解腐食 (SPEED 法)²⁰⁾をおこなった。これらの試料調整後、走査型電子顕微鏡 (SEM) で析出物の観察をおこなった。SEM で得られた結果をより定量的に評価するために、撮影された写真のいくつかについて画像解析装置 (当社製「画像博士」) を用い粒度分布測定をおこなった。

さらに MnSe の析出に及ぼす下部組織の影響を調査するために、薄膜試料を作製し透過電子顕微鏡 (TEM) で観察をおこなった。

3.2 実験結果

時効処理前の加工歪の有無が MnSe の析出に及ぼす影響について、走査電子顕微鏡で調査した結果を Photo 1 に示す。溶体化処理後加工歪を加えることなく時効した場合 (Photo 1 (a)) には析出物が観察されないのに対し、加工歪を加えた場合 (Photo 1 (b))

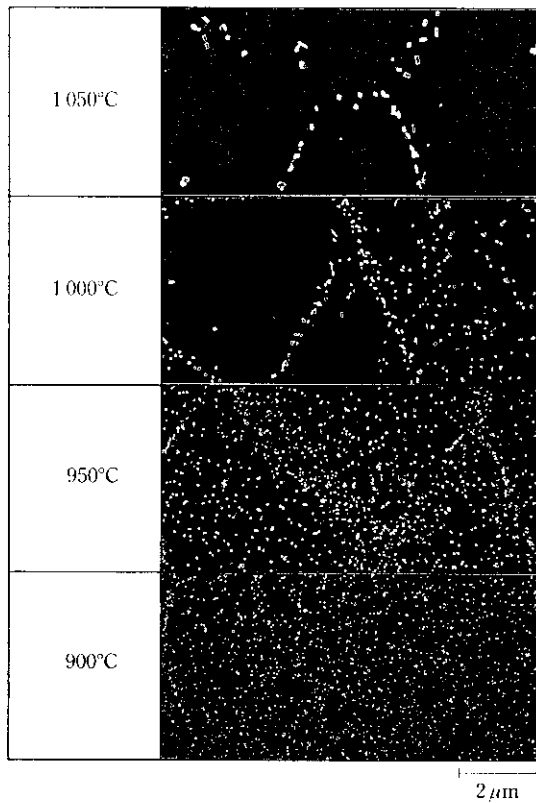


Photo 2 Effect of deformation temperature on the MnSe precipitation in the steel deformed and held for 60 s at various temperature

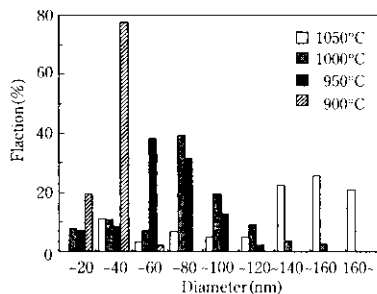


Fig. 6 Size distribution of MnSe in 3% Si-steel deformed and held at the same temperature for 60 s

には微細な析出物が多数観察された。また加工歪を加えない場合、本実験の時効時間 (60 s) では、粒内に析出物が観察されなかった。これに対し加工歪を加えた場合、1050°C 以下の温度では必ず析出物が観察され、加工歪により析出が促進されることが確認された。Photo 2 に各温度で歪を付加し、さらにその温度で 60 s 間時効した場合の析出挙動を SEM で観察した結果を示す。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。加工温度および時効温度によって析出物の形態および粒径が大きく変化するため、これらの析出物を EDX で分析した。この結果、いずれの析出物からも Mn および Se のピークが認められ、粒径にかかわらずこれら析出物が MnSe であることが確認された。析出物の粒径分布を定量的に評価するため、これらの SEM 写真の析

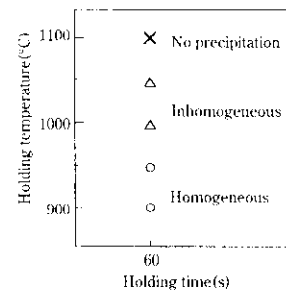


Fig. 7 Precipitation behavior of MnSe in 3% Si-steel after deformation

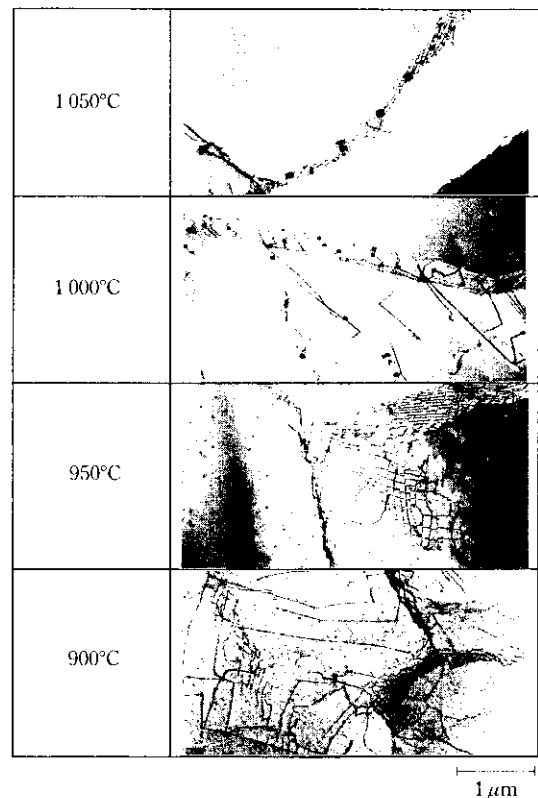


Photo 3 TEM observations of MnSe precipitates in the steel deformed at various temperature and held at the same temperature for 60 s

出物の画像解析をおこなった。この結果を Fig. 6 に示すが、1050°C での析出物の粒径は、100 nm 以上のものが主であるのに対し、900°C では 40 nm 以下のものが主となっている。

Fig. 7 に各温度で歪を付加し、時効時間を変化した場合の MnSe の析出挙動を示す。950°C 以下では均一かつ微細な析出が起こるのに対し 1000°C 以上では、不均一な析出が起こった。また 1100°C 以上では析出物が認められなかった。

次に下部組織の影響を明らかにするため、加工歪を付加後 60 s 保持した試料を透過電子顕微鏡で観察した例を Photo 3 に示す。SEM 観察結果と同様、高温側で MnSe の分散状態が不均一になっていた。また、この条件での MnSe は、転位上もしくは亜粒界上に析出している。一方、これとは異なり低温側で観察された微細な MnSe の析出場所は転位上とは限らなかった。

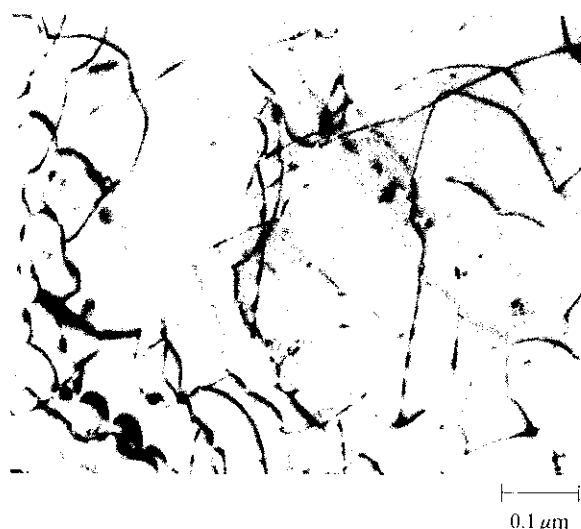


Photo 4 Fine precipitates in the specimen deformed at 800°C, held for 2s and then water-quenched

3.3 考察

本実験の結果、MnSeの析出は時効処理前の加工により促進されることがわかった。また加工温度により析出挙動は大きく変化し、高温域（1050, 1000°C）では粗大かつ不均一に析出したのに対し、低温域（950, 900°C）では均一かつ微細に析出した。歪付加により析出が促進される理由としては、歪付加により空孔密度や転位密度が増え析出サイトが増加することが考えられる。また空孔や転位による溶質原子の拡散速度の増加も考えられる。少なくとも高温側での析出が主に転位上で起こっていることから析出サイトとして転位が関係していることは明らかである。一方、低温側ではMnSeの析出は転位上のみに観察されたわけではない。このことは以下の理由によると推定される。すなわち、低温側では溶質の過飽和度が高いため析出物の核生成速度が大きく、加工直後に導入された高密度な転位を析出サイトとして急速に核生成がおきる。このため見かけ上析出物は均一に分散し、その後時効処理中に回復過程で転位が消失し、析出物と下部組織（転位）との位置関係が不明確になったものと推定する。

と推定する。

この推定を確認するため高速圧延機を用いて、より低温域（800°C）で高速（500 mpm）の加工を行い、析出物と下部組織との関係を調べる実験を行った。高速熱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（3.5 mm）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、高速熱延時の歪は50%とし、圧延後2s時効し水焼き入れした。この試料の析出物をTEMにより観察した。その結果をPhoto 4に示すが、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る。このように回復のための時間が十分でない低温短時間の実験条件下では、析出物と転位の位置関係が明瞭に現れる結果を得た。このことから低温域でも析出初期は転位上へ析出していることがわかる。なお、高温域では溶質の過飽和度が小さいため、析出開始の時期が遅れ、転位の回復が析出核の生成に先行し回復後に残ったわずかな転位上や亜粒界上に核生成し不均一な析出分布となったものと考えられる。

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

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の固溶・析出挙動を明らかにし、熱延工程の最適化を達成するためにMnSeの固溶と析出について基礎的な実験をおこなった結果、以下の知見を得た。

- (1) MnSeの高温加熱時の解離固溶過程はマトリックスへのSeの拡散律速として計算された結果とよく一致する。
- (2) 熱間加工歪の付加によってMnSeの析出は、促進される。
- (3) 高温時、析出は不均一かつ粗大になる。この時の析出サイトは、亜粒界もしくは回復した転位上である。
- (4) 低温側での析出は、均一かつ微細である。これは過飽和度が高いため、加工中もしくは加工直後の高密度の転位を析出サイトとするためである。

参 考 文 献

- 1) M. P. Anderson, G. S. Grest, R. D. Doherty, Kang. Li, and D. J. Srolovitz: *Scripta Metall.*, **23**(1989), 753
- 2) G. Abbruzzese, I. Ciancaglini, and A. Campopiano: *Textures and Microstructures*, **8**(1988), 401
- 3) M. Hillert: *Acta Metall.*, **36**(1988), 3177
- 4) 川崎製鉄(株): 特公昭36-17154
- 5) J. E. May and D. Turnbull: *Trans. AIME*, **212**(1958), 769
- 6) T. H. Shen: *J. Mater. Eng.*, **11**(1989)71
- 7) 新日本製鐵(株): 特公昭40-15644
- 8) C. Zener: Discussion in *Trans. AIME*, **11**(1948), 490
- 9) H. A. Wriedt and H. Hu: *Met. Trans. A*, **7A** (1976), 711
- 10) H. C. Fiedler: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**(1967), 260
- 11) Y. Ueshima, Y. Sawada, S. Mizoguchi, and H. Kajioka: *Met. Trans. A*, **20A** (1989), 1375
- 12) K. Iwayama and T. Haratani: *J. Magn. Magn. Mater.*, **19**(1980), 15
- 13) T. Obara, H. Takeuti, T. Takamiya, and T. Kan: *JMEPEG*, **2**(1993), 205
- 14) W. P. Sun, W. J. Liu, and J. J. Jonas: *Metal. Trans. A*, **20**(1989), 821
- 15) W. P. Sun, M. Militzer, and J. J. Jonas: *Metal. Trans. A*, **23**(1992), 2707
- 16) 貞頼捷雄, 飯田嘉明, 福田文二郎, 岩本勝生, 佐藤圭司, 清水洋: 川崎製鉄技報, **21**(1989)3, 239
- 17) H. B. Aaron, D. Fainstein, and G. R. Kotler: *J. Appl. Phys.*, **41**(1970), 4404
- 18) 榎本正人: 溶接学会誌, **60**(1991)7, 562
- 19) 日本金属学会編: 金属データブック, 改訂三版, 20, [丸善]
- 20) 清水 洋, 飯田嘉明, 今中拓一: 日本鉄鋼協会第88回講演概要集(1974), S. 493
- 21) 佐久間健人, 西沢泰二: 日本金属学会誌, **10**(1971)5, 279
- 22) 新日本製鐵(株): 特公昭50-32059
- 23) M. Muraki, Y. Ozaki, T. Takamiya, H. Yoshida, and T. Obara: Proc. of 7th Int. Symposium on Physical Simulation, (1997), 177
- 24) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **43**(1979)