

方向性珪素鋼板の2次再結晶におけるAlNの役割

The Role of AlN on the Secondary Recrystallization of Grain Oriented Silicon Steel

坂倉 昭

Akira Sakakura

(株) マグネテック 代表取締役・会長

1 はじめに

方向性珪素鋼板の製造においては2次再結晶が不可欠で、鉄鋼材料では方向性だけに起こる現象である。殆ど方向性のない地鉄において、1粒の砂が一瞬のうちに1m³もの岩石に成長し、結晶方位は略95%以上の集積度に揃ってしまうと表現すれば良いであろう。この際に地鉄の成長を抑制するために通常のGoss法ではMnSを、RG、RGHではMnSe、Sbを用い、筆者らはAlNのお世話になった。2次再結晶の機構については多くの文献^{1, 2, 3, 4)}があるが、ここではAlNの特異性について述べる。

2 Alを含む熱延素材から出発する場合

(1) HI-Bの場合

HI-Bの場合に必要なAlNは「AlN in solution」, 「Fine devided AlN」でなくてはならない。

(2) Cubeの場合

(100) [001] 方位のCubeはAlを含む熱延板をクロス冷延することにより得られるが、この際に3つの重要な特徴^{5, 6)}がある。

- ① AlNが1μm前後の粗大なサイズが好ましいこと。そのため熱延時のスラブ加熱は低くて良く、熱延板の高温焼鈍は粗大化のために好ましい。
- ② クロス熱延により更に(100)面生成確度は上がるが、C量の増加とともに(100) [011] 方位即ち45度Cubeの混合割合が増加する(図1)。
- ③ AlがあってもAlNを含まない熱延板では45度Cubeの増加割合が激しく、0.05~0.07% Cですべて45度Cubeとなる(図2)。図3は、Cubeと45度Cubeが50:50の典型的な組織である。AlNを含む場合には45度Cubeは生成

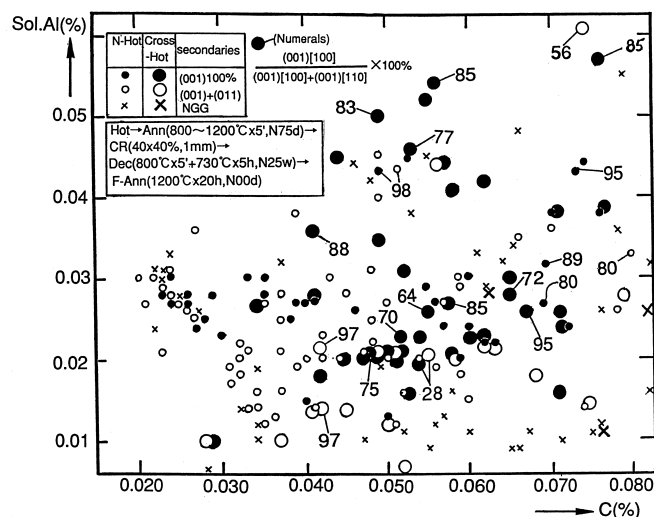


図1 成分、熱延条件と(100)面発生率

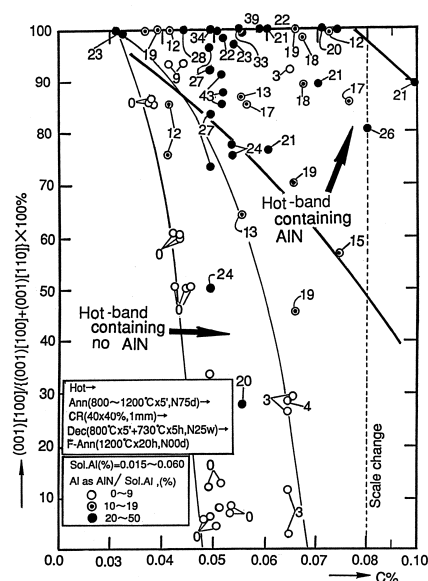


図2 熱延板中のC, AlN含有量とCube+45度Cubeの発生割合

し難い。

以上のように、AINの存在、特にHI-Bの場合と違って1 μm 前後の粗大なサイズのAINの存在が(100)面の発生に大きく影響していることがわかった。

3 珪素鉄単結晶による冷延、1次再結晶及び2次再結晶挙動

金属の1次、2次再結晶挙動に関する研究は1930年代に始まり、その機構については多くの研究者の議論が続いてきたが、ここではC.G.Dunn^{7, 8, 9, 10)}による単結晶を用いた研究について述べたい。図4は(100) [001] - Cube方位単結晶の1次再結晶方位及び(110) [001] - Goss方位単結晶の冷延、1次、2次再結晶方位を総括して示したもので、Dunnは後者についてその機構を次のように結論した。そしてこの機構を核配向選択成長説 (Oriented Nucleation Growth Selectivity theory) と呼んだ。

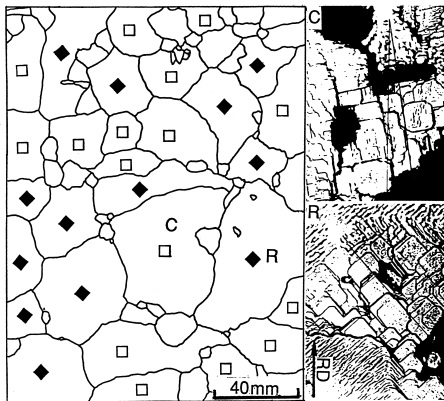


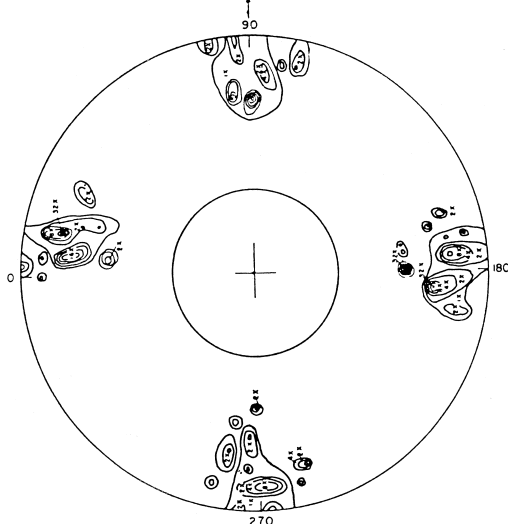
図3 Cube 50%+45度Cube 50%の典型的な混合組織

- ①主、副方位の1次再結晶粒の核の起源については、Burgers-Cahn説¹¹⁾を珪素鉄の冷延スベリ系即ち、($\{110\}$ スベリ面- $\langle 111 \rangle$ スベリ方向) に適用することにより説明できる。
- ②Goss方位単結晶は、70%の冷延によって $\{111\} \langle 112 \rangle$ 方位の冷延組織となるが、この時(110) [001] 初方位は変形帯の境界にある遷移帯に副方位として残留する。
- ③焼鈍による1次再結晶組織は、主方位が(110) [001] - M-primaryであり、他にいくつかの副方位であるA, B, C, D, E-primaryが発生する。
- ④2次再結晶粒は、その方位がすべて副方位(A, B, C, D, E)であり、これらの方位を持つ1次再結晶粒が主方位のM-primaryの2倍以上のサイズを持つときに2次再結晶粒に成長する。
- ⑤この時の駆動力は粒界エネルギーで、主方位のM-primaryは強い集合組織をもつが故に安定であるが、副方位のA, B, C, D, E-primaryとの間の粒界エネルギーは大きく移動しやすい。
- ⑥副方位のA, B, C, D, E-primaryは数が少なく、地のM-primaryを食って2次再結晶する。

4 AIを含む単結晶から出発する場合 (AINによる2次再結晶)

田口、坂倉、黒木はAINを含む(110) [001] - Goss方位単結晶及び(100) [001] - Cube方位単結晶を作成して出発素材(表1)とし、次いでAINの形態及び分布を変化させるため予備熱処理(固溶、析出処理)を施し、次いで冷延後1次再結晶のための低温焼鈍Iを、更に2次再結晶のための高温

(a) Cube単結晶



(b) Goss単結晶

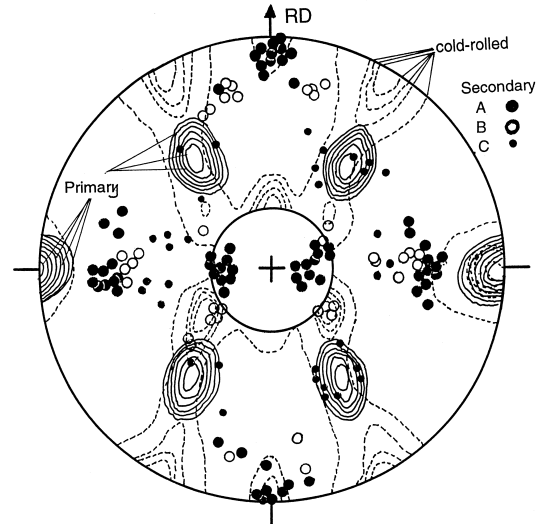


図4 単結晶の冷延、1次、2次再結晶方位

焼鈍Ⅱを行った。これらの処理条件と処理に伴うAlNの変化並びに最終高温焼鈍後の結晶組織及び結晶方位との関係を表2に総括した^{12, 13, 14, 15)}。

(1) (110) [001] -Goss方位単結晶の場合

析出物を含まない単結晶を用いたDunnの結果と比較するとAlNによる重要な差が見出された。

- ①1 μm前後のAlNを多量に含むGPの冷延、再結晶挙動は、Dunnによる結果と完全に一致する。
- ②極めて微細なAlNを少量含むGQでは、{111} <110> C-primaryの1次再結晶粒成長組織となる。図5に示すように550℃ではGoss-primaryのほかにA、C-primaryが観察できるが、温度上昇に伴ってC-primaryのみが成長

することがわかる。これは焼鈍Ⅰで冷延組織に析出するAlNがprimaryの方位によって異なった抑制力を示すものと考えられる。

- ③微細なAlNをかなり多量に含むGQT (図6) では、2次再結晶によって初方位 (110) [001] を再現し、これは従来の現象と全く異なるAlNの独特な作用と考えられる。これを図7に示した。このGQTでは、出発単結晶に存在する微細なAlNが {111} <112> 方位の冷延組織においても特定な析出関係を持って存在し、その遷移帯から発生するprimaryの核となるサブ粒の方位に対して異なった抑制力を示すものと考えられる。即ち、{111} <110> C方位サブ粒は (110) [001] G方位サブ粒に比べて一層成長し

表1 出発単結晶の作成法と化学分析値

出発単結晶 の結晶方位	化 学 分 析 値 ※							板厚及び 直径, mm	実験試料 番 号
	Si	Mn	as-Al	C	S	T-N	N/AlN		
(110)[001]	2.95	0.11	0.041	20	5	189	167	0.95, 100 φ	GP, GQ, GQT
(100)[001]	2.95	-	0.019	70	-	142	128	1.00, 100 φ	CP, CQ, CN

※ Si, Mn, as(Acid Soluble)-Al: 質量% 表示, C, S, T(Total)-N, AlN(N as AlN): ppm 表示

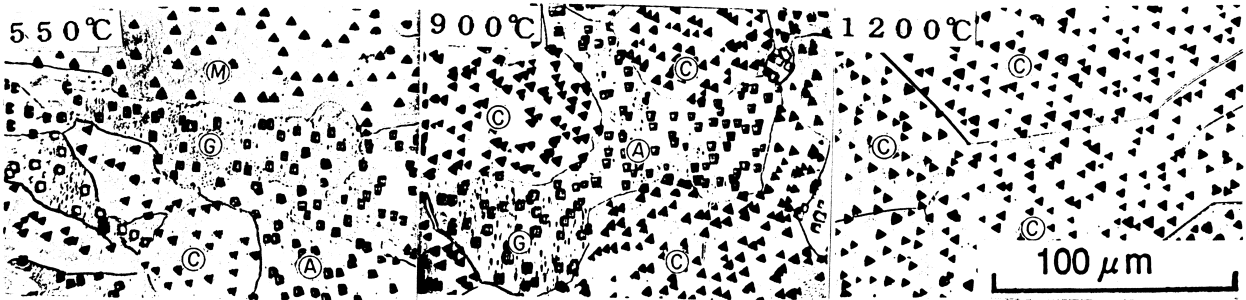
表2 (110) [001] -G, (100) [001] -C方位を有する出発単結晶の予備処理並びに冷延・焼鈍条件と最終結晶組織並びに結晶方位との関係

試料 No	予備熱処理 ℃, hr, N2%, 冷却	N as AlN, ppm	圧下率 最終厚 %, mm	焼鈍Ⅰ ℃, min., N2%	N as AlN, ppm	焼鈍Ⅱ (同左)	最終結晶組織と 結晶方位
GP	・・・ ※	167		550, 40, N25	170	900 × 10, N25	A, B, C-SG ★
GQ	1300, 20, N50, WQ	8	80, 0.19	550, 40, N25	89	+	C-PGG
GQT	1300, 20, N50, WQ +600, 30, N50, AC	70		550, 40, N25	85	1200 × 5, N25	(110)[001]-SG
CP	・・・	128		・・・	128	1200 ×	(100)[001]-SC
CQ	1300, 10, N75, WQ	20	70, 0.30	・・・	20	20, N00	{113}<301>PGG
CN	1200, 20h, N0	1		・・・	1		{113}<301>PGG

※ N0, N25, N50 : (N20%+H2100%), (N25%+H275%), (N250%+H250%), WQ(AC) : 水冷 (空冷)

★ {120}<001> A, {362}<013>~{121}<012> B, {111}<110> C 方位 2次再結晶組織

PGG: 1次再結晶粒成長組織, SG, SC: 初方位再現 2次再結晶組織



M : {111} <112> CR matrix ; {120} <001> -A-primary, (110) [001] -G-primary, {111} <110> -C-primary

図5 単結晶GQの再結晶・成長挙動を示す鋼板表面のエッチピット

易く、地は主方位のC-primaryで覆われその中で僅かに残留する副方位のGoss-primaryが2次再結晶したものと考えられる。

(2) (100) [001] -Cube方位単結晶の場合

析出物を含まない単結晶を用いたWalter¹⁰⁾の結果と比較するとAINによる重要な差が見出された。

- ①AINを含むCube単結晶から出発する場合には、1 μm 前後の比較的大きなAINが存在する単結晶CPに限って2次再結晶により(100) [001] 初方位を再現する(図8)。
- ②AINが極めて微細な形で析出しているCQや全く存在しな

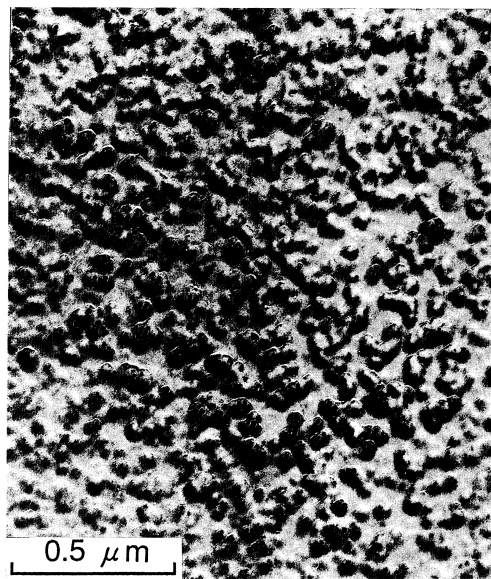


図6 試料GQTの予備熱処理後の析出AIN

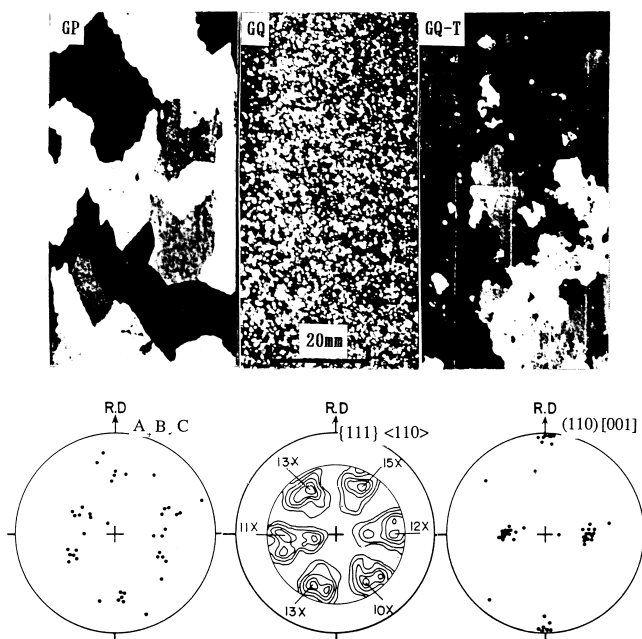


図7 (110) [001] 方位単結晶の再結晶組織とAIN

いCNでは $\{113\} \langle 301 \rangle$ 方位の1次再結晶粒成長組織(図8)となり、これはWalterらによって報告された内容と一致する。

- ③図9はCube単結晶の冷延、再結晶挙動を腐食孔で観察したものであるが、70%の冷延後(A)には26度づつ交互に傾斜した明瞭な変形帯と遷移帯が観察され、再結晶開始組織(A')では1次再結晶粒は明らかに遷移帯から発生している。また冷延組織の1つの変形帯(B)中に見られるAINは、腐食孔との対比から $\{100\}$ や $\{120\}$ 擬晶癖面に多く析出していることがわかる。

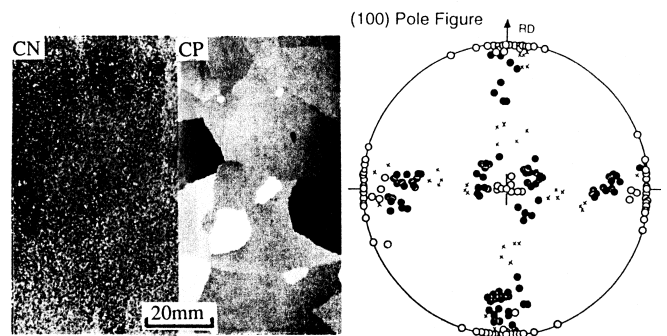


図8 (110) [001] 方位単結晶の再結晶組織とAIN

- Quadruplet- $\{113\} \langle 301 \rangle$ 方位
- 1次再結晶粒成長組織
- (100) [001] -C方位
- 2次再結晶組織

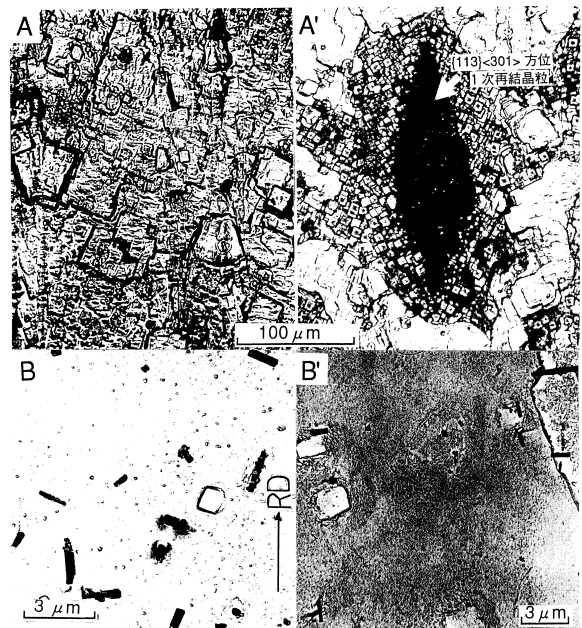


図9 (100) [001] 方位単結晶の冷延、再結晶組織と結晶方位に及ぼすAINの効果

- (A) 単結晶CPの冷延組織(圧下率70%)
- (B) 変形帯の $\{100\}$, $\{120\}$ 擬晶癖面に析出するAIN
- (A') 交互に傾斜した変形帯の中間に存在する遷移帯から発生する $\{113\} \langle 301 \rangle$ 方位の1次再結晶粒
- (B') 変形帯を食って成長する1次再結晶粒(右端)

(3) AlNの役割

HCP (Hexagonal closed packed, $a = 0.3104$, $C = 0.4965 \text{ nm}$) のAlNと母相珪素鉄との析出方位関係については、 $1 \mu\text{m}$ 前後の針状AlN約2000個の中、明瞭な電子線解析のできた単結晶中122個と冷延後の155個について調査した結果、針状AlNの大半は $\{100\}_{\text{Fe}}$ 及び $\{120\}_{\text{Fe}}$ 擬晶癖面に析出しているように観察されるが、現実にはAlNと母相珪素鉄との間には次のような晶癖関係があることがわかった。

$$\{10.1\}_{\text{AlN}} \parallel \{120\}_{\text{Fe}} \quad \text{或いは} \quad \{12.2\}_{\text{AlN}} \parallel \{122\}_{\text{Fe}}$$

析出物が存在する場合の2次再結晶の駆動力 E/V は、

$$E/V = k(\sigma_M/D_M - \sigma_G/D_G) - I \quad I = I_R + I_P$$

σ_M , σ_G : 地の1次再結晶粒間及び、地と成長粒間の粒界エネルギー

D_M , D_G : 地及び成長粒の平均直径

I , I_R , I_P : 析出物による粒界移動の抑制力, 機械的抑制力, 析出方位による抑制力

結晶粒界が1つの析出物を通過する時、その移動の抑制力については、例えばZenerにより、形、寸法、容積比などの因子によって示される機械的抑制力 (Mechanical inhibition term) I_R によって議論されてきた。筆者は母相結晶とAlNとの間の特別な析出方位関係から生じる新しい抑制効果を考え、これを選択抑制力 (Preferred orientation inhibition term) と名づけた。AlNが母相結晶に対してある特定の析出方位関係を持つということは、その析出方位が安定であるからで、これを前提にすれば図10に示す様に、粒界移動がAlNを越えて起こる場合、新しい結晶に対してもAlNとの析出関係が維持される(A)-(A')の場合には $I_P = 0$ であり、また新しい結晶に対して析出方位関係が破壊される(B)-(B')の場合には $I = I_R + I_P$ の抑制力が働くと考ええる。つまり図10において、AlNと母相結晶との間の析出方位関係によって結晶成長の駆動力に差が生じ、成長粒の結晶方位がより厳密に制御されることになる。その結果、Cube方位単結晶から出発する場合、冷延組織に存在するAlNは成長するCube方位の1次再結晶粒に対しては好ましい析出方位にあるため選択抑制力 $I_P = 0$ であり、 $\{113\} < 301 >$ 方位1次再結晶粒に対しては $I = I_R + I_P$ の抑制力が働くのである。

西澤泰二東北大学名誉教授^{16, 17)}はこの考え方を支持し、Zenerのピン止め効果は移動粒界にのみ負荷されるのに対して、AlNによる異常成長を「逆ピン止め力」により説明された。図11においてAlNが粒界に跨って2つの結晶粒に接触するとき、「逆ピン止め力」は界面張力の差によって発生するので静止粒界にも負荷され、このエネルギー $\Delta G_{\text{inv-p}}$ は図中に示したとおりである。

5 むすび

10 nm 前後の微細なAlNをかなり多量に含む(110)[001]-Goss方位単結晶は、2次再結晶によって初方位(110)[001]を再現し、 $1 \mu\text{m}$ 前後の比較的大きなAlNを多量に含む(100)[001]-Cube方位単結晶は2次再結晶により(100)[001]初方位を再現するという従来とは全く異なる現象が見られた。これはAlNが母相珪素鉄と特定の析出関係を持っており、異なる結晶粒とAlNとの界面エネルギーの差が再結晶現象を左右しているものと考えられる。

製造現場でのHI-Bにおける2次再結晶は熱延板に微細なAlNの存在を必要とし、2方向性珪素鋼板の場合には粗大なAlNが必要とされ、単結晶の場合と一致している。2次再結晶粒はHI-Bでは図12(a)に示すように板表面から、また2方向性珪素鋼板の場合には同図(b)に示すように板中心部から発生している。現実の熱延板の処理においても、上記単結晶に相当する粗大粒が、単結晶の際に起こったと同様の現象により2次再結晶し、その後全板厚に拡大したと考えることも可能であろう。AlNの珪素鋼に対する析出方向性が両製品の優れた方向性を導き出す大きな原動力となっている。

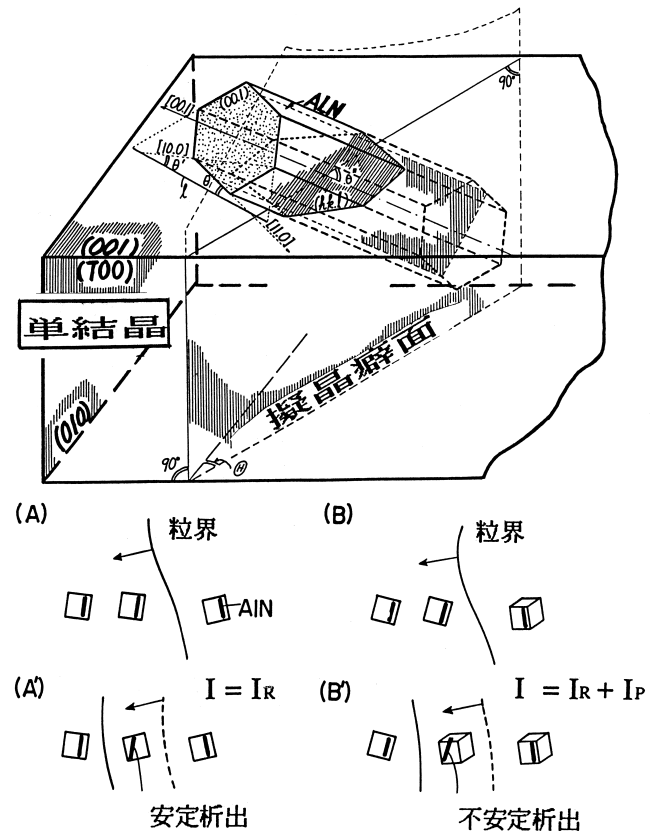


図10 AlNによる選択抑制効果モデル

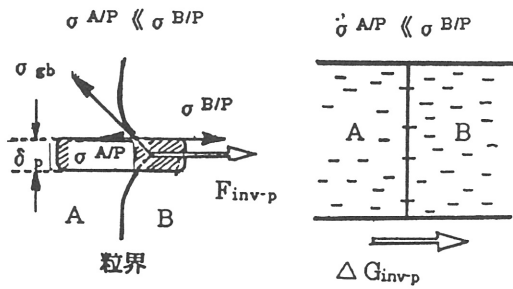


図11 異方性粒子AINによる粒界の逆ピン止め効果と結晶成長の促進 (西澤モデル)

$$\Delta G_{inv-p} \approx (2fV / \delta_p) (\sigma^{B/P} - \sigma^{A/P})$$

f : 体積分率

δ_p : AIN粒子の厚さ

$\sigma^{A/P}$, $\sigma^{B/P}$: 結晶A, BにおけるAINの界面エネルギー

V : 鋼の分子容, σ_{gb} : 粒界エネルギー

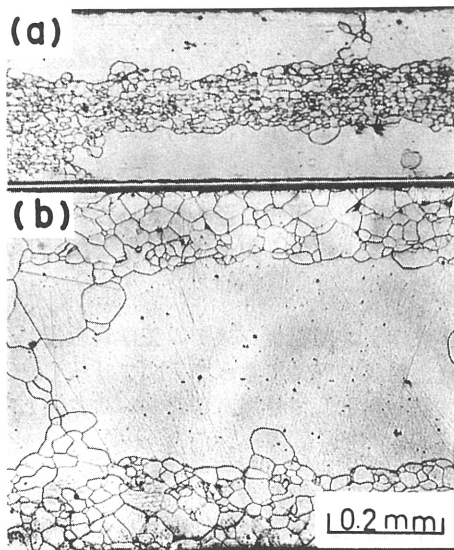


図12 2次再結晶粒の発生

(a) (110) [001] -Goss方位

(b) (100) [001] -Cube方位

参考文献

- 1) 斎藤達雄: 日本金属学会誌, 27 (1963), 191.
- 2) J.E.May and D.Turnbull, Trans: AIME, 212 (1958), 769.
- 3) 早川康之: 川崎製鐵技報, 29, 3 (1997), 147.
- 4) J.Harase, R.Shimizu, K.Kuroki, T.Nakayama, T.Wada and T.Watanabe: Proc.4th JIM Inter. Symposium on grain boundary structure and related phenomena, (1985), 563.
- 5) A.Sakakura: J. de Phys., IV, Colloque C7, supplement au de Physique III, 5 (1995), C7-219.
- 6) 田口悟, 坂倉昭, 武智弘, 高島弘教: 特公昭39-22491; U.S.Patent 3, 266, 955 (1963A, 1966P)
- 7) C.G.Dunn and P.K.Koh, Trans: AIME, 206 (1956), J.Metals, 1017.
- 8) C.G.Dunn: Acta Met., 1 (1953), 163.
- 9) C.G.Dunn: Acta Met., 2 (1954), 173.
- 10) J.L.Walter and C.G.Dunn, Trans: AIME 212 (1958), 363.
- 11) R.W.Cahn: Proceedings Royal Society, London, A63 (1950), 323.
- 12) A.Sakakura: J.Appl.Phys., 40 (1969), 1534.
- 13) S.Taguchi and A.Sakakura: Acta Met., 14 (1966), 405.
- 14) A.Sakakura and S.Taguchi, Trans: AIME, 2 (1971), 205.
- 15) A.Sakakura: Proceedings 1st. International Conference UHPM-94, 1 (1994), 248.
- 16) 西澤泰二: 第45回日本金属学会賞受賞記念講演 (2001)
- 17) T.Nishizawa: ISIJ Int., 40 (2000), 1269.

(2003年9月10日受付)