

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

## 3%Si鋼の集合組織とSn添加\*

Texture and Sn Addition in 3% Si Steel

末廣龍一 JFEスチール (株) スチール研究所 Ryuichi Suehiro 主任研究員



このたび、2020年澤村論文賞を受賞させていただいた拙著 「Effect of Sn Addition on Evolution of Primary Recrystallization Texture in 3% Si Steel」に関して紹介させ ていただく機会を得た。本論文は、3%Si鋼の再結晶集合組織 形成における粒界偏析元素としてのSnの役割について注目 し、粒成長における粒界性格と絡めて考察した論文で、筆者 が鉄鋼業界に身を置いて初めて投稿した査読付き論文でもあ る。それゆえ、このような賞を頂けたことはひとえに光栄で あり、論文の完成までにご協力いただいた方々にはこの場を 借りて御礼申し上げたい。本稿では論文の概要を紹介しつ つ、論文中に書ききれなかった背景や今後の展望について述 べさせていただく。

私の論文

### (2)研究の背景・動機

近年、CO<sub>2</sub>排出削減の観点からxEVすなわち電気をエネル ギー源とするモータ駆動の自動車が急速に普及している。本 論文で取り上げた3%Si鋼は、無方向性電磁鋼板として、xEV のモータ鉄心として用いられる軟磁性材料である。無方向性 電磁鋼板は良好な磁気特性が求められ、特に鉄損と磁束密度 が重要である。鉄損が低いとモータ効率が向上し、磁束密度 が高いとモータトルクが向上する。したがって、これらの特 性を向上させることは、高効率のモータ開発に直結し、注目 の高まるカーボンニュートラルの実現にも大きく貢献する。

無方向性電磁鋼板の磁気特性向上には材料の高純度化、鋼 板の薄手化、電気抵抗率の増加、集合組織の改善などが有効

であるが、本研究では集合組織の改善に着目している。なお、 ここでいう集合組織とは、冷間圧延した鋼板を仕上焼鈍して 得られる一次再結晶集合組織を指す。一次再結晶集合組織を 活用した鉄鋼製品である深絞り加工用冷延鋼板では、 <111>//ND方位である γファイバー組織を発達させて深絞 り性を改善している。しかし、無方向性電磁鋼板においては、 γファイバーは鋼板面内に磁束を通しにくくするため、極力 減らすべき組織とされている。それは、γファイバーでは BCC-Feの磁化容易軸である<100>方向が鋼板面外を向き、 かつ磁化困難軸である <111> 方向が鋼板面内にあるからであ る。ところが、3%Si鋼の一次再結晶集合組織は、冷延圧下率 が80%を超えると γ ファイバーが発達する<sup>2)</sup>。そこで、一次 再結晶集合組織のγファイバー発達を抑制する方法のひとつ として知られているのが、鋼中へのSn添加である。 無方向性 電磁鋼板にSnを添加すると、一次再結晶集合組織中の γ ファイバーが減少する一方で、<411>//ND, <110>//ND, <100>//ND方位が増加する<sup>24)</sup>。Sn添加によって集合組織が 変化するメカニズムについては複数の説が提案されており、 冷間圧延組織への影響を介した効果とする説と粒界または表 面偏析元素としての効果とする説の2種類に大分される。前 者は、Sn が冷間圧延組織の変形帯を増加させ、変形帯内部に {110} //ND方位が優先核生成するという主張である<sup>2)</sup>。後 者は、Snが粒界偏析して粒界エネルギーを低下させ、再結晶 と粒成長に影響をあたえるという主張<sup>3)</sup>、Snが表面偏析して 選択的に表面エネルギーを低下させて特定の結晶粒界の易動 度を高めるという主張<sup>4)</sup>である。これまでのSnと集合組織に 関する研究では、あくまで筆者の印象だが、Oriented Nucleation説を意識して議論されたものが多いと感じた。し

\* [今回の対象論文]

末廣龍一, 早川康之, 高宮俊人:「Effect of Sn Addition on Evolution of Primary Recrystallization Texture in 3% Si Steel」 ISIJ International, Vol.59 (2019), No.2, pp.351-358 (第31回澤村論文賞受賞)

かし、核生成と粒成長を明確に切り分けてSnの影響を調査 し、Sn添加の影響を議論した研究は報告されてこなかった。と ころで、偏析元素という観点からSn以外に目を向けると、鋼中 にP添加して適切な熱処理で粒界偏析を促すことで、粒成長過 程において {111} //ND方位が減少し、{411} <148>方位に近 いオイラー角 { \$\phi\$ 1, \$\Phi\$, \$\Phi\$ 2} = {25°, 10-15°, 45°} 方位が発 達すると報告されている<sup>5)</sup>。そのメカニズムとして、{111} <112>方位と { ø 1, Φ, Φ 2 } = {25°, 10-15°, 45° } 方位の 関係が、粒界易動度が高いとされる∑9対応粒界に近く、Pの solute dragの影響下で他の粒界よりも粒界移動の優位性を 1, Φ, Φ2 = {25°, 10-15°, 45°} 方位のうち、なぜ片方だ けが選択的に粒成長し、もう一方は減少したのかは明らかで ない。そこで筆者は、同様のことがSnでも起こり得るのか確 認するとともに、粒成長過程における集合組織の発達メカニ ズムについてもう一歩踏み込んだ議論をしたいと思い、本 テーマを選択した。したがって、本研究の議論はOriented Growth 説に立つものである。ただし、粒成長前の集合組織を Sn添加有無で完全に同等にできないという実験上の都合か ら、Oriented Nucleationの影響が全くないとは言い切れな い、という課題にも行き当たった。そこで、メカニズムの検 証には全く同等の初期状態から粒成長を検討できる、粒成長 シミュレーションを用いることにした。以上が本論文の背景 および動機である。

3 論文の概説

#### 3.1 Sn添加による粒成長過程での集合組織変化

実験では3%Si鋼に0.1 mass%のSnを添加した0.1SnとSn 添加しない0.0Snの鋼を供試材とし、88%の冷間圧延後650℃ から850℃の温度まで加熱してミクロ組織および集合組織の 変化を調査した。

本論文のメインデータとなる粒成長過程における集合組織 の変化をFig.1およびFig.2に示す。再結晶完了直後 (Sn添加 なしは800℃、Sn添加ありは850℃)において、いずれも γ ファイバーに属する {111} <112>方位が主方位であった。そ の後、850℃で均熱すると、Sn添加なしでは主方位が {111} <112>方位のままであったが、Sn添加ありでは {411} <148> 方位が発達して主方位となった。Sn添加によって {111} // ND方位が減少し、{411} //ND方位が増加するという結果 は、過去の報告とも一致する結果である。

Sn添加あり・なしで再結晶完了直後の集合組織は厳密に は同じではなく、Sn添加ありではSn添加なしに比べ {111} <112>方位が減少し、{411} <148>方位にもサブピークがみら れた。したがって、Sn添加は再結晶核の形成から再結晶完了 の段階にも少なからず影響をあたえていると考えらえる。し かしながら、粒成長過程ではSn添加によって [411] <148>方 位が選択的に成長していくという変化が現れており、このよ うに大きな変化はSnが粒成長過程でも影響を与えたためと 判断した。



Fig. 1  $\phi 2 = 45^{\circ}$  sections of ODFs of 0.0Sn steel after primary recrystallization annealing at (a) 800 °C × 0 s, (b) 850 °C × 30 s and (c) 850 °C × 120 s<sup>1</sup>). (Online version in color.)



Fig.2  $\phi$  2 = 45 ° sections of ODFs of 0.1Sn steel after primary recrystallization annealing at (a) 850 °C × 0 s, (b) 850 °C × 30 s and (c) 850 °C for 120 s<sup>1)</sup>. (Online version in color.)

#### 3.2 結晶粒界方位差角解析による粒界性格の考察

Sn添加により粒成長過程で集合組織発達挙動が変化した メカニズムを考察するため、EBSDを用いた結晶粒界方位差 角解析を行った。解析ではEBSD測定で得られた結晶方位 マップから {111} <112>方位粒まわりおよび {411} <148>方 位粒まわりの粒界を抽出し、結晶粒界方位差角分布を計算し て再結晶完了直後および粒成長後で比較した。 Fig.3に {111} <112>方位粒まわりの、Fig.4に {411} <148> 方位粒まわりの結晶方位差角分布を示す。Sn添加なしのと き、粒成長によって {111} <112>方位粒まわりで方位差角20° 以下の粒界頻度が減少したが、Sn添加ありではそのような 変化は見られなかった。また、 {411} <148>方位粒まわりで は、Sn添加あり・なしによらず、粒成長によって方位差角20 ~40°の範囲の粒界頻度が減少した。結晶粒界方位差角分布



Fig.3 Grain boundary misorientation distribution around {111}<112> grains in as-recrystallized condition and after grain growth for (a) 0.0Sn and (b) 0.1Sn<sup>1)</sup>.



Fig.4 Grain boundary misorientation distribution around {411}<148> grains in as-recrystallized condition and after grain growth for (a) 0.0Sn and (b) 0.1Sn<sup>1)</sup>.

の変化と粒成長挙動の変化を結び付けるのは単純な議論では ないが、筆者は特定の方位差角をもつ粒界頻度の減少は、そ のような粒界が他の粒界よりも速く移動したためと仮定し た。すなわち、Sn添加によって、再結晶完了直後の主方位で ある {111} <112>方位粒まわりの方位差角20°以下の粒界は 粒界移動が抑制されるが、{411} <148>方位粒まわりの粒界 の移動速度はSn添加の影響を受けないと考えた。

このメカニズムを説明するのに参考としたのが高エネル ギー (HE) 粒界理論<sup>6,7)</sup> である。HE 粒界理論は、もともと方 向性電磁鋼板におけるGoss方位粒の異常粒成長を説明する ために提唱された理論で、結晶粒界方位差角が20-45°の粒界 は粒界エネルギーが高く、粒界易動度が大きいことが、Goss 方位粒の選択的成長に寄与するとしている。このHE粒界理 論が正常粒成長にも適用できると考え、Snが粒成長過程の 集合組織発達に与えた影響を以下のように推測した。再結晶 完了直後の主方位である {111} <112>方位粒まわりには方位 差角が20℃以下および45°以上の粒界が多く、これらの粒界 は粒界エネルギーが低く、粒界の易動度が小さい。鋼中にSn 添加すると、Snは粒界に偏析して粒界エネルギーを低減す る<sup>8)</sup>。粒成長の駆動力となる粒界エネルギーが低減されると、 粒界易動度はさらに小さくなるため、{111} <112>方位粒ま わりの粒界移動が抑制された結果、さらにSnの粒界偏析が 進行して {111} <112>方位粒の粒成長が抑制される。いっぽ う、再結晶完了直後の [411] <148>方位粒まわりには方位差 角が30°周辺の粒界頻度が高い。これらの粒界は相対的に粒 界エネルギーが高く、Snの粒界偏析による粒界易動度の低 減効果が小さいために、粒界移動が影響を受けず、Snの粒界 偏析が進行しにくくSn添加ありの場合に {411} <148>方位 粒が選択的に粒成長したと考えられる。

#### 3.3 Monte-Carlo 法による粒成長シミュレーション

Sn添加が粒成長過程の集合組織発達におよぼす影響をSn の粒界偏析と粒界性格の観点から考察したが、観察に用いた Snあり・なしの集合組織は、再結晶完了時点で完全に同等と は言い難い。したがって、Sn添加が核生成の段階でのみ影響 し、以降はその影響を引き継いでいるだけという推定を否定 できない。そこで、粒成長シミュレーションを用いて、粒成 長開始の条件は同等とし、結晶方位差角に依存する粒界易動 度のみを変えて粒成長挙動におよぼす影響を調査した。

粒成長シミュレーションモデルとしては、Monte-Carlo法<sup>913)</sup>、 Phase field法<sup>14-19)</sup>、Multi-vertexモデル<sup>20-24)</sup>、Cellular automaton<sup>25,26)</sup>モデルなどが知られているが、本研究では3次 元計算が容易で、計算コストが小さく、かつ界面異方性を含 む粒界性格の導入が容易なMonte-Carlo法を用いた。Monte-Carlo法による粒成長シミュレーションでは、格子に割り当 てられた結晶方位が隣接する別の粒の結晶方位に置き換わったときの粒界エネルギー変化をΔEとし、その遷移確率を

$$W = \begin{cases} M \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) & \Delta E > 0\\ M & \Delta E \le 0 \end{cases}$$

として1モンテカルロステップ (MCS) ごとの粒成長挙動を 計算する。なお、本研究に用いたモデルでは、早川らがHE粒 界理論の検証に用いたモデル<sup>27,15)</sup>をベースとして、粒界エネ ルギーを Read-Schokleyの式で表現している。また、当時の モデルはコンピュータ性能の制約から結晶粒数が1500個に 限定されていたが、本研究では計算領域を拡大し、初期の結 晶粒数を15000個まで増やして統計的信頼性を高めている。 さらに、Snの粒界偏析による粒界易動度の変化を表現する ため、Fig.5に示すように結晶方位差角が15°以下および45° 以上の粒界の相対的な易動度Xを結晶方位差角が15°以上 45°以下の場合より小さくしている。

粒成長計算結果の一例をFig.6に示す。X=1.0のとき、す なわち相対的な易動度が結晶方位差角依存性を持たたないと き、初期条件で主方位であった {111} <112>方位がそのまま 発達した。いっぽう、X=0.6としたとき、粒成長後の {111} <112>方位の発達が抑制され、 {411} <148>方位近傍のサブ ピークが発達した。以上の結果から、初期の集合組織を同一 としても、粒界易動度の結晶方位差角依存性が変化すること で、粒成長過程で集合組織が変化し得ることが示された。

粒界の相対的な易動度Xを0から1の間で変化させたとき の、粒成長後の {111} <112>方位粒、{411} <148>方位粒、 {110} <001>方位粒の平均粒径をFig.7に示す。Xが1.0から 小さくなるにつれて、平均粒径が最大となる方位が {111} <112>、{411} <148>、{110} <001>方位へと変化した。実験で 観察されたように粒成長で {411} <148>方位粒が選択的に粒



Fig.5 Schematics of the relative grain boundary mobility used for the calculation<sup>1)</sup>.



Fig.6 φ<sub>2</sub>=45° sections of ODFs during the grain growth simulation with X=1.0 and X=0.6 at (a), (e) 0 MCS, (b), (f) 500 MCS, (c), (g) 1000 MCS and (d), (h) 3000 MCS<sup>1</sup>. (Online version in color.)



Fig.7 Average grain diameter ratios of grains with major orientations at 3000 MCS with different parameter  $X^{_{1)}}$ .

成長するためには、粒界易動度の異方性に適当な範囲内があ ることが示唆される。また、論文中ではあまり言及しなかっ たが、粒界の易動度の異方性が十分に大きくなると、粒成長 に有利な方位が [411] <148>方位から [110] <001>方位に変 化することも示している。3%Si鋼における [110] <001>方位 の異常粒成長は、[110] <001>方位粒まわりの粒界が他の結 晶方位まわりの粒界より易動度の大きい粒界頻度が高いため であるとされている。Fig.6は粒界易動度の異方性が大きく なることで、同様の現象が正常粒成長でも生じうることを示 しており、興味深い。

## 今後の展望

本研究では、Snの粒界偏析による粒界性格の変化が粒成 長における集合組織変化の要因であると述べた。しかし、あ くまで推定による考察のため、粒界易動度の結晶方位差角依 存性の変化を実験的あるいは理論的に調査することが必要で あろう。

また、本研究では3%Si鋼へのSn添加によって粒成長過程 で |411| <148>方位粒が選択的に成長することを報告したが、 この方位はC量の多い3%Si鋼を冷間圧延で強加工し再結晶 させることでも発達することが報告されており、近年注目を 集めている<sup>28,29)</sup>。Yasudaら<sup>30)</sup>は89%の圧下率で強冷間圧延し た3%Si鋼の一次再結晶集合組織を調査し、再結晶完了段階で |411| <148>方位粒が主方位である |111| <112>方位粒に比 べて大きく、粒成長過程では主としてサイズ効果によって |411| <148>方位粒が選択的に粒成長すると述べている。さ らに、CとSnとの関係としては、Sn添加によって熱延板焼 鈍中に微細なカーバイドの形成が促進されるため、変形帯の 形成が促進されるとも報告されている<sup>31)</sup>。Sn添加とC添加 量、冷延圧下率がそれぞれ |411| <148>方位粒の核形成およ び粒成長にどのような影響をおよぼすか比較検討することは 興味深い問題であり、今後の検討課題としたい。

# 5 おわりに

筆者は学生時代に物理を学んだが、鉄は方位が異なる結晶 粒の集合体であるという認識を持っていなかった。まして や、条件次第で結晶方位の分布、すなわち集合組織を制御で きることは知る由もなかった。その後、JFEスチール(株)に 入社して集合組織を学んだが、所望の特性を得るためにあら ゆる工夫を組み合わせて集合組織を制御するさまは芸術であ り、先人たちの知恵に驚嘆した。本研究が、その膨大な積み 重ねのほんのわずかにでも貢献できたとすれば幸甚である。 鉄鋼研究を志して十余年の未熟者ではあるが、本論文そして 本稿が後進の研究者の刺激となることを願う。

#### 参考文献

- R.Suehiro, Y.Hayakawa and T.Takamiya : ISIJ Int., 59 (2019), 351.
- 2) T.Kubota, K.Kuroki, Y.Matsuo and N.Takahashi : Mater. Sci. Forum, 204-206 (1996), 539.
- 3) D. Hao, Z. Yu, Y. Xiao-jun and L. Fa-zeng : J. Iron Steel Res., 16 (2009), 86.
- 4) M.Godec, M.Jenko, H.J.Grabke and R.Mast : ISIJ Int., 39 (1999), 742.
- 5) I. Tanaka and H. Yashiki : ISIJ Int., 47 (2007), 1666.
- Y. Hayakawa and J. A. Szpunar : Acta Mater, 45 (1997), 1285.
- 7) T.Omura and Y.Hayakawa : Mater. Trans., 54 (2013), 14.
- 8) E. D. Hondros and M. P. Seah : Int. Met. Rev., 22 (1977), 262
- 9) M.P.Anderson, D.J.Srolovitz, G.S.Grest and P.S.Sahni : Acta Metall., 32 (1984), 783.
- D.J.Srolovitz, M.P.Anderson, P.S.Sahni and G.S.Grest : Acta Metall., 32 (1984), 793.
- D.J.Srolovitz, M.P.Anderson, G.S.Grest and P.S.Sahni : Acta Metall., 32 (1984), 1429.
- G.S.Grest, D.J.Srolovitz and M.P.Anderson : Acta Metall., 33 (1985), 509.

- D.J.Srolovitz, G.S.Grest and M.P.Anderson : Acta Metall., 33 (1985), 2233.
- 14) L.Q.Cheng and W.Yang : Phys. Rev. B, 50 (1994), 15752.
- I.Steinbach, F.Pezzolla, B.Nestler, M.Seeßelberg, R.Prieler, G.J.Schmitz and J.L.L.Rezende : Phys. D, 94 (1996), 135.
- 16) D. Fan and L. Q. Cheng : Acta Mater., 45 (1997), 611.
- 17) D.Fan, C.Geng and L.Q.Cheng : Acta Mater., 45 (1997), 1115.
- 18) Y. Suwa and Y. Saito : Mater. Trans., 44 (2003), 2245.
- (2020),465.
- 20) A. Soares, A. C. Ferro and M.A. Fortes : Scr. Metall., 19 (1985), 1491.
- 21) K. Kawasaki, T. Nagai and K. Nakashima : Philos. Mag. B, 60 (1989), 399.
- 22) T.Tamaki, K.Murakami, H.Homma and K.Ushioda : Mater. Sci. Forum, 715-716 (2012), 551.
- 23) 玉木輝幸, 村上健一, 潮田浩作: 鉄と鋼, 101 (2015), 211.
- 24) T.Tamaki, K.Murakami, C.Hama and K.Ushioda : ISIJ Int., 55 (2015), 655.
- 25) H.W.Hesselbarth and I.R.Göbel : Acta Metall., 39 (1991), 2135.
- 26) D.Raabe : Philos. Mag. A, 79 (1999), 2339.
- 27) Y. Hayakawa and J. A. Szpunar : Acta Mater., 45 (1997) 4713.
- 28) M. Takenaka, Y. Shingaki, T. Imamura and Y. Hayakawa: IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 82 (2015), 012042.
- 29) 安田雅人,村上健一,潮田浩作:鉄と鋼,106 (2020), 143.
- M. Yasuda, T. Kataoka, Y. Ushigami, K. Murakami and K. Ushioda : ISIJ Int., 58 (2018), 1893.
- 31) 中島正三郎, 高嶋邦秀, 原勢二郎, 武政明雄, 滝本憲一:日本金属学会誌, 55 (1991), 1400.

(2021年11月18日受付)