低炭素 Al, Ca 脱酸鋼におけるパンケーキ型 結 晶 粒 の 生 成

音 谷 登 平* 形 浦 安 治*

Tohei Ototani and Yasuzi Kataura : Formation of Pancake Grain Structure in a Low Carbon, Aluminium and Calcium Deoxidized Steel. The effects of degree of cold reduction, annealing temperature, heating rate and thermal treatment prior to cold work on the recrystallization in cold rolled low carbon rimmed, and aluminium calcium deoxidized sheet steels were investigated. The recrystallization characteristics of aluminium calcium deoxidized steels differed from those of the rimmed steel; the recrystallization times of the former were considerably longer and elongated pancake grain structures were formed compared with the equiaxed ones of the annealed rimmed steels. The amount of grain elongation of the aluminium calcium deoxidized steel was more than that of the aluminium deoxidized steel. The formation of elongated grain structures appeared to be due to aluminium nitride which was solution treated at 1200°C before hot rolling and then precipitated on the grain boundaries or subboundaries during the final annealing process after cold reduction of the aluminium deoxidized and aluminium calcium deoxidized steels. The mechanism of formation of the elongated grain structures was considered in terms of the influence of aluminium nitride precipitation during recrystallization.

(Received January 29, 1969)

* 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

I. 結 言

軟鋼は薄板材として用途は広いが、Al や Ti で脱酸、脱窒を行なつたいわゆる非時効性の軟鋼は深絞り用薄板として実用に供されている。Al 脱酸鋼を冷間圧延後再結晶焼鈍するとパンケーキ型結晶粒組織が現われるが、これには AlN の析出状態が重要な役割を果していることが多くの研究で知られている^{(1)~(9)}。このようなパンケーキ型の結晶粒をもつ薄板は、普通のものにくらべて硬度が低く、かつその結晶粒が特別の形であるために深絞り性が良好で耳の発生も少ないことが特徴とされている。著者らは鋼を Al, Ca 複合脱酸することにより Al_2O_3 の生成を Ca の添加によつて抑制し、Al が結晶粒微細化や時効性の低下⁽¹⁰⁾に十分役立つことを認めてきた。本報告は Ca 処理した軟鋼の性質を明らかにする研究の一環として、Al, Ca 複合脱酸鋼につき従来の Al 脱酸鋼やリムド鋼と比較しながらパンケーキ型再結晶粒の生成を確かめ、その生成条件を検討して Ca による改善を試みんとしたものである。

II. 実験試料ならびに方法

電解鉄を原料とし、35 KVA 高周波誘導炉を用いてアルミナライニングをほどこした黒鉛るつば中で 3.5 kg を大気溶解した。溶解温度 1650°C で電解 Mn 0.5% および金属 Si 0.3% で脱酸後、溶鋼を 3 等分して Mn, Si 脱酸のリムド鋼(リムド鋼と称したのは 0.014% C および 0.061% O の極軟鋼のゆえである)、さらに Al 0.1% 脱酸した Al 脱酸鋼および Al 0.1% と Fe-Ca-Si 合金 (23.81% Ca, 42.56% Si, Bal. Fe) 8~20 メッシュのものを 1% 併用脱酸した Ca 脱酸鋼の 3 鋼種からなるそれぞれ 30 mm 丸×170 mm 長さ

のインゴットを得た。Table 1 はこれら 3 鋼種の鑄造状態における化学分析値を示したものである。30 mm 丸から 10 mm 角に鍛造圧延した素材をあらかじめ 1200°C で 30 min 溶体化処理し、速かに 2 回のロールパスで 6 mm 厚板まで熱延空冷した。その後 50%, 67% および 83% の冷間圧延を行ない、20 mm 巾×10 mm 長さの熱処理用板状試片を作成した。熱処理には真空焼鈍炉を使用し、再結晶温度を 500°~650°C として等温焼鈍後、結晶粒組織、硬度変化ならびに AlN 量の変化を化学分析で求めた。また本実験では AlN 析出の効果を検討するため、再結晶焼鈍過程における加熱速度および冷間加工以前の熱履歴の影響を調べてみた。

III. 実験結果

1. 硬度変化と再結晶組織

加工度 50% のリムド鋼 M, Al 脱酸鋼 A および Al, Ca 脱酸鋼 C の 3 鋼種を 600°C または 650°C で等温焼鈍し、炉冷却後の硬度を測定した結果が Fig. 1 である。試料 M は 10~30 min で軟化して再結晶は早く起こるが、試料 A と C では硬度が長時間低下せず、いわゆる潜伏期が長く軟化と同時に再結晶を起こすことがわかった。また加熱温度が 600°C の場合より 650°C の方が軟化が早く再結晶も早い。650°C × 24 hr 焼鈍処理した試料の圧延面および圧延方向に直角な縦断面における再結晶組織を Photo. 1 に示した。試料 M は等軸なフェライト結晶粒であるが、試料 A と C では圧延面は大体各方向に一樣に大きなフェライト結晶粒であり、縦断面のものでは比較的細長く押しつぶされた粒形となっていることがわかる。Fig. 2 は加工度を変化した試料 M と C につき 600°C で再結晶焼鈍した場合の硬度変化を示したものである。いずれの試料も加工度を増加してゆくと、加工

Table 1 Chemical composition of specimens

Steel	Preliminary deoxidants (%)	Final deoxidants (%)	C	Si	Mn	P	S	Al	N
M	Mn 0.5, Si 0.3	—	0.014	0.053	0.14	0.002	0.008	0.004	0.011
A	Mn 0.5, Si 0.3	Al 0.1	0.010	0.041	0.14	0.002	0.008	0.068	0.011
C	Mn 0.5, Si 0.3	Al 0.1, Fe-Ca-Si 1.0	0.016	0.43	0.17	0.002	0.007	0.057	0.012

- (1) R. L. Rickett, S. H. Kalin and J. T. Mackenzie : Trans. AIME, **185**(1949), 242.
- (2) R. L. Solter and C. W. Beattie : *ibid*, **191**(1951), 721.
- (3) W. C. Leslie, R. L. Rickett, C. L. Dotson and C. S. Walton : Trans. ASM, **46**(1954), 1470.
- (4) H. Borchers, ZQ. Kim and H. H. Hoff : Arch. Eisenhütt., **35**(1964), 57; *ibid*, **36**(1965), 311.
- (5) R. H. Goodenow : Trans. ASM, **59**(1966), 804.
- (6) W. Jolley : J. Iron Steel Inst., **205**(1967), 321.
- (7) I. L. Dillamore, C. J. E. Smith and T. W. Watson : Met. Sci. J., **1**(1967), 49.
- (8) P. N. Richards : J. Australian Inst. Metals, **12**(1967), 2.
- (9) J. T. Michalak and R. D. Schoone : Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968), 1149.
- (10) 音谷, 師岡, 形浦 : 本誌, **27**(1963), 618; **33**(1969), 461.

によつて導入された歪みエネルギーが早く解放されるようになるためそれだけ早く再結晶を起こすようになる。加工度が 50% および 67% ではリムド鋼の再結晶は早い、83% になると Al, Ca 脱酸鋼でも短時間で再結晶を起こすようになる。このように焼鈍による軟化は試料の純度、加工度や加熱温度などによつて影響をうけることが考えられる。600°C × 24 hr 後の縦断面における組織をみると、リムド鋼 M では加工度の如何にかかわらず等軸な再結晶粒を示したが、Al 脱酸鋼 A や Al, Ca 脱酸鋼 C では加工度の増加により圧延方向に粒は細長くなり、延伸している様相が認められた。したがって試料 A, C と M につき加工度による結晶粒の延伸度(結晶粒の圧延方向長さ×厚さ方向長さとの軸比)を測定した結果を Fig. 3 に示した。試料 M では粒の延

伸度は1で粒の延伸性は認められなかったが、試料Aで2~2.4, 試料Cでは2.8の延伸度を示し、横断面と縦断面での差はほとんど認められなかった。また加工度の増加と

ともに試料AとCの延伸度は増加したが、C試料の延伸度が若干高い値を示した。この事実から Al, Ca 脱酸鋼C試料が Al 脱酸鋼A試料より深絞り性がよからうと予測するに

Fig.1 Rate of isothermal recrystallization of rimmed steel M, aluminium deoxidized steel A and aluminium calcium deoxidized steel C annealed at 600°C and 650°C after 50 pct cold reduction

Fig.2 Rate of isothermal recrystallization of rimmed steel M and aluminium calcium deoxidized steel C annealed at 600°C after 50, 67 and 83 pct cold reduction

Photo.1 Comparison of microstructure of rimmed steel M, aluminium deoxidized steel A and aluminium calcium deoxidized steel C completely recrystallized at 650°C x 24 hr after 50 pct cold reduction. 5% Nital etch (x63)

はまだ問題があるとしても、Caを併用脱酸することにより清浄度がよくなること、絞り率も高められることなどからある程度深絞り性の改善が期待できよう。

以上の実験から試料A, Cでは再結晶焼鈍により特有なパンケーキ型結晶粒が得られたのであるが、再結晶過程で再結晶が遅れを示したことは、加工によつて導入された転位がAl, N, Cなどの溶質原子によつて拘束されてある期間動きにくくなつていたためであり、回復の遅滞にもとずく再結晶核生成の遅れを意味しているものと考えられる。再結晶が起こると選択的な粒界移動が起こり、等軸な粒成長が妨げられるようになるが、その妨害物質としてAINの析出物が考えられる。すなわちAIN析出物のような第2相の存在状態如何によつて再結晶過程は著しく影響をうけるはずであり、AIN析出の効果は再結晶焼鈍の際の加熱速度とか冷間加工以前の熱履歴などで影響をうけることが十分予測できることなのでこれらの点について検討を加えてみた。

2. 再結晶焼鈍における加熱速度の影響

AINを固溶した状態で冷間加工をほどこし再結晶焼鈍で急加熱してやると、AINが析出する以前に再結晶および粒成長が起こつて等軸結晶粒に発達しやすくなるものと推測されるが、徐加熱すれば冷間加工によつて伸びたもとの結晶粒界とか亜粒界にAINが微細に析出し、これが再結晶成長の妨害物質となつてパンケーキ型の伸びた結晶粒を生成しやすくなろうと考えられる。そこで冷間加工度50%の試料MとCを用いて再結晶温度650°Cまで急加熱し

た場合と 400°C より 650°C まで 50°C/hr の加熱速度で徐加熱した場合につき等温焼鈍による硬度変化を調べ、その結果を Fig. 4 に示した。試料 M については加熱速度の変化で軟化傾向に顕著な差は認められなかったが、再結晶後の硬度は徐加熱した場合に若干低い値を示した。他方試料 C に注目してみると、焼鈍過程で大きな硬度差が認められ、これは再結晶過程の相違に基因するものと考えられた。狭義の再結晶段階として再結晶核生成、核成長、粒界移動そ

Fig. 3 (a) Relationship of grain elongation to both section of sheet surface of samples cold reduced 50 pct and annealed at 600°C x 24 hr

(b) Effect of cold reduction on the grain elongation to longitudinal section to sheet surface of samples annealed at 600°C x 24 hr
M: Rimmed steel, A: Aluminium deoxidized steel, C: Aluminium calcium deoxidized steel

Fig. 4 Effect of heating rate on isothermal recrystallization of rimmed steel M and aluminium calcium deoxidized steel C annealed at 650°C after 50 pct cold reduction

Rolling plane

Longitudinal section

Photo. 2 Pancake structure of aluminium calcium deoxidized steel annealed 24 hr at 650°C when heated slowly at 50°C per hr from 400°C after 50 pct cold reduction. 5% Nital etch (x63)

して結晶粒成長が挙げられる。徐加熱すると加工によつて内部に蓄積された歪エネルギーが再結晶過程で早く解放され、さらに結晶粒界のエネルギーを減少してゆくであろう。急加熱した場合硬度は長時間低下しないが、これは再結晶核形成にある時間を要することで AlN の析出が遅れることによる潜伏期の長いことと対応し、新しい結晶が生ずるや否や急速に軟化する。このような理由から徐加熱と急加熱試料との間に軟化傾向の差を生じたものと推察された。Photo. 2 は徐加熱した C 試料につき 650°C x 24 hr 焼鈍後の組織を示したもので、急加熱した場合より典型的なパンケーキ型結晶粒が得られた。

3. 冷間加工 以前における熱履歴の影響

冷間加工以前に AlN の溶体化処理を行なわず、冷間加工前後においてすでに AlN が析出している状態で再結晶焼鈍した場合の変化を知る目的で、冷間加工以前の中間熱処理および熱間圧延加熱温度の影響を調べ、パンケーキ型結晶粒の生成機構を解明する手がかりとした。ここでは Al, Ca 脱酸鋼の C 試料である 10 mm 角素材から 4 種の試料 C-1, C-2, C-3 および C-4 を採取し、各々 Fig. 5 に示

Fig. 5 Schematic cycles of various thermal treatment used for aluminium calcium deoxidized steel C-1 to C-4

したような冷間圧延以前の熱処理にしたがつて再結晶焼鈍を行なつた。すなわち試料 C-2 については 1200°C で 30 min 溶体化処理後ただちに 6 mm 厚板に熱延し、さらに冷間圧延以前に人為的に AlN を析出させる目的で 3% の冷延後、700°C x 1 hr 引続き 815°C x 1 hr の中間熱処理を行なつた。試料 C-1 は冷間圧延以前に 1200°C の溶体化処理のみをほどこしたものであり、試料 C-3 と C-4 については 1200°C で溶体化処理せず、熱延の際の加熱温度をそれぞれ 820°C または 680°C とし 30 min 保持後ただちに 6 mm 厚板に熱延した。冷間加工度はすべて 62% とし、再結晶焼鈍は 400°C より 50°C/hr の加熱速度で 580°C まで徐加熱し、その温度で等温焼鈍を行なつた。Fig. 6 はその際の焼鈍時

間と硬度変化を示したものである。冷間加工状態の硬度はいずれも R_B 値 90 前後であつたが、C-2, C-3, C-4 試料は 1 hr の焼鈍で急速に軟化して R_B 値は 51~58 となり再結晶の進行が早目に現われた。ところが 1200°C で溶体化処理した試料 C-1 のみが焼鈍時間による軟化はきわめて緩慢であり、50 hr 後でも R_B 値は 67 で再結晶を示す硬度まで十分軟化するに至らなかった。 $580^\circ\text{C} \times 50$ hr の再結晶焼鈍をほどこした 4 種試料の組織を **Photo. 3** に示してみた。硬度が早く軟化した C-2, C-3, C-4 試料は 100% 再結晶が完了し、一部に混粒もみられたが、主として等軸なフェライト結晶粒を呈し、とくに C-3 と C-4 については粒度が微細に現われた。C-1 試料に関しては、硬度の軟化が不十分であつたことから予測されるごとく再結晶途中の組織であり、すでに再結晶したものでは圧延方向に伸びたパンケーキ型結晶粒形の様相を呈していた。この C-1 試料を 650°C で 24

Fig. 6 Effect of thermal treatment before cold rolling on isothermal recrystallization of aluminium calcium deoxidized steel C-1 to C-4 annealed at 580°C after 62 pct cold reduction

Photo. 3 Effect of prior heating on grain structure of aluminium calcium deoxidized steels annealed 50 hr at 580°C after 62 pct cold reduction. 5% Nital etch ($\times 63$)

hr 再結晶焼鈍した場合、100% 再結晶してしかも典型的なパンケーキ型結晶粒を示すに至つた。以上の実験から Al, Ca 脱酸した C 試料の同一素材であつても、冷間加工以前の熱履歴によつてパンケーキ型または等軸のフェライト結晶粒を生成することが認められたが、特有なパンケーキ型結晶粒を得るためには、冷間加工以前に AlN を溶体化しておくことが必要の一つの条件であることが判明した。このことはこれまで用いた試料につき鋳造、熱延、中間熱処理、冷延および再結晶焼鈍後の各過程における AlN 析出量の変化を化学分析によつて求めた。Fig. 7 の結果をみれば一

Fig. 7 Effect of thermal history on the aluminium nitride detected by chemical analysis.

A: Aluminium deoxidized steel; C, C₁~C₄: Aluminium calcium deoxidized steel

層明白なことである。AlN をあらかじめ析出させておくための中間熱処理した C-2 試料や熱間圧延の際の加熱温度が 820°C または 680°C であつた C-3 および C-4 試料のごときは、冷間圧延以前に AlN がすでに 0.027~0.030% 析出しており、 $580^\circ\text{C} \times 50$ hr の再結晶焼鈍後において AlN の析出量が 0.029~0.034% に多少増加を示して AlN は多く析出していたにもかかわらず、再結晶組織はいずれも等軸となりパンケーキ型結晶粒は得られなかつた。他方 1200°C で溶体化処理すると、試料 A や C の $K_s = [\% \text{Al}] [\% \text{N}]$ は約 4×10^{-4} であり、Leslie⁽³⁾ による AlN の溶解度積からは未溶解の AlN が多少残存することも考えられ、このため冷間加工以前に AlN が 0.002~0.009% 程度に少なく析出していた A, C (1 節の実験で用いた試料) および C-1 試料については、再結晶焼鈍後には AlN が 0.016~0.022% に増加し、これは明らかに再結晶過程で析出したものであることがわかつたがいずれの試料もパンケーキ型結晶粒を示した。このように Al 脱酸鋼または Al, Ca 脱酸鋼でパンケーキ型結晶粒を得る一つ条件として、冷間加工以前に AlN を溶体化しておき再結晶焼鈍過程で析出させてやることであると考えられた。すなわち冷間加工以前に AlN が粒界や粒内に分散していたのでは、冷間加工後の再結晶焼鈍で結晶粒は

圧延方向に伸び難く細かい等軸なものになってしまうからである。

IV. 考 察

冷間加工した Al キルド鋼の再結晶焼鈍について従来研究されてきたところによると、再結晶の遅延、パンケーキ型再結晶粒の発達、(111) 集合組織の発達は AlN の析出に関連してつぎのように考えられている。

(1) 再結晶焼鈍過程でもとの粒界に AlN が析出し、粒界移動を機械的に妨げる⁽²⁾。

(2) もとの粒界と同様に成長しつつある再結晶粒界へ AlN が周期的に析出する⁽⁴⁾。

(3) 亜粒界上に AlN が preprecipitation cluster を形成または析出して再結晶の回復、核発生および成長を遅退させる^{(5)~(7)}。

このような AlN の影響は Al や N 含有量、冷間加工以前の熱履歴や再結晶焼鈍の加熱速度によつて支配されることが推定される。しかしながらたとえば AlN の析出が再結晶集合組織にどのように作用するのか未だ明らかではないように、パンケーキ型結晶粒の生成機構の解明にあつて AlN が効果である原因は完全に理解されるまでに至つてはいない。さて再結晶焼鈍過程で AlN が析出することによりなげ再結晶組織がパンケーキ型結晶粒を生成するようになるのであろうか。これには AlN の析出量以外に再結晶過程における AlN の析出のしかた、形状、大きさや分散状態などに注目してみる必要があるように思われる。近年 Borchers ら⁽⁴⁾は Al キルド鋼を用いて溶体化処理、冷間加工後再結晶焼鈍過程における AlN の析出挙動を調べているが、これによると AlN の析出は硬度が急速に軟化する時期に化学分析では検出されず、再結晶が完了する前後から析出量の増加する傾向を認めている。著者らの実験では、Fig. 7 に示したように再結晶完了後に AlN の析出量を化学分析により調べたものであるが、Borchers らの結果と合せ考えてみると、60~75% の加工度、600°C 前後の再結晶焼鈍下では再結晶初期においては AlN が化学分析により検出できず、再結晶後において化学分析可能な AlN が捕捉されるようになるということである。もし AlN がパンケーキ型結晶粒を生成するため重要な役割を果すものであるとすれば、再結晶過程における核発生と成長および粒界移動と成長の時期に AlN は何らかの作用効果をおよぼすものと考えられ、この時期においては Beeghly 法⁽¹¹⁾で分析不可能な形態で AlN が形成されているのかも知れない。AlN の分析限界は 200 Å の大きさといわれているが⁽³⁾、分析可能な以前における AlN の存在形態たとえば preprecipitation cluster を知ること、またこれが再結晶に如何様な作用をおよぼすか

が問題となろう。再結晶粒の核形成と成長が非常に早い時期に AlN によつて阻止されるならば、AlN の析出粒子の細かいことが結晶粒や再結晶の粒形を支配したりすることになろうと推察される。また Al 脱酸鋼、Al, Ca 脱酸鋼で溶体化処理後冷間圧延し、再結晶焼鈍でパンケーキ型結晶粒を生成しやすいのは、概して薄板鋼の厚さ方向に対する粒成長の抵抗が長さ方向よりも大きいためとも考えられる⁽¹²⁾。すなわち溶体化処理に引続き急冷して溶質原子を過飽和に残し、冷間加工後再結晶焼鈍してやると、圧延面に平行な亜粒界 (cell walls) とかもとの粒界に AlN の核発生を起こす。そのような核発生はセル組織を安定化し、成長するセル数を激減させる⁽¹³⁾。それはとりもなおさず圧延面に平行な亜粒界やもとの粒界などに再結晶過程で電顕によつても観察困難なほど微細な AlN の析出物が集まり、良好な深絞り性を示すといわれている特定方位 (111) $[1\bar{1}0]$ と密接な関係を有しながら⁽⁵⁾⁽⁹⁾⁽¹⁴⁾再結晶核生成を抑制し、これが密に分布して厚さ方向に対する粒成長の抵抗妨害作用を呈し、再結晶粒界移動の抑制効果のため圧延方向に結晶粒を伸びやすくするのであろう。このように再結晶過程で AlN が preprecipitation cluster 状にまた微細に析出してくることが結晶粒形を支配することになろうと考えられる。

V. 結 言

リムド鋼、Al 脱酸鋼および Al, Ca 脱酸鋼を試料とし、冷間加工以前の熱履歴、冷間加工度、加熱速度および焼鈍温度などを变化して組織、硬度、AlN の析出量を調べ、パンケーキ型結晶粒の生成を確かめその生成条件を検討した。

(1) 1200°C の溶体化処理後 50~83% 冷間加工して 500°~650°C で再結晶焼鈍した場合、Al 脱酸鋼や Al, Ca 脱酸鋼では深絞り性がよいといわれているパンケーキ型結晶粒が得られ、Al 脱酸鋼に比して Al, Ca 脱酸鋼の方が結晶粒の延伸度が若干大となつた。

(2) 冷間加工後焼鈍温度まで徐加熱した場合、急加熱した場合よりも等温焼鈍による硬度の軟化は早く起こり、再結晶後の組織は典型的なパンケーキ型結晶粒を示した。

(3) パンケーキ型結晶粒を生成するには冷間加工以前に AlN を溶体化処理しておき、再結晶焼鈍過程で析出させてやることが重要な一つの条件であることを明らかにした。

最後に窒化アルミニウムの分析について御協力下さいました共通分析室武山主郎講師に厚く感謝いたします。

(12) 青木、関野、藤島：本誌，26(1962)，437，678。

(13) A.S.Keh, W.C.Leslie and G.R.Speich: Precipitation on Substructure in Iron-Base Alloys, December (1962)，13。

(14) 久保寺、稲垣：金属学会会報，7(1968)，383。

(11) N.F.Beeghly: Anal.Chem., 21(1949)，1513。