薄鋼板の高性能化のための析出制御

小 原 隆 史* 角 山 浩 三**

1. は じ め に

最近、鉄鋼材料に要求される特性も多様化している。強度などの単一特性ばかりではなく、表面特性、溶接性、時効性なども同時に満足させねばならない。さらに材料開発の段階から生産性の問題も重視するようになってきた。したがって、大量生産されている薄鋼板の高性能化を考える場合には常に製品自体の特性の向上と製造プロセスの改善という二つの観点から考える必要がある。高生産性の条件下で特性を確保するためには、限られた処理条件下での材質制御が重要となってくる。

以下に例示する3つの薄鋼板製品分野はいずれも日本で大きく発展しかつ世界をリードしてきた分野である。薄鋼板の高性能化は、非常に多くの要素技術を複合し、高度に最適化することにより達成された。その中でも、析出物の分散制御技術の寄与は大きい。そこで高性能化に寄与した析出制御の具体例を示すとともに、それに及ぼす鋼の高純化の影響について紹介する。

2. 低炭素鋼板におけるセメンタイトの析出制御

Cを0.02質量%程度含有する低炭素軟鋼板の連続焼鈍においては、再結晶のために高温に加熱した際に固溶したCを析出硬化を避けながらいかにして短時間でセメンタイトとして析出させるかが課題となる。現在までの多くの研究によりセメンタイトの析出制御の技術的ポイントが明らかになると

ともにその限界も明らかになっている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。典型的な焼鈍熱履歴と析出過程を図1に示す。高温での固溶状態から急冷によるC過飽和の状態、それに引き続く核生成、成長、そ

図1 低炭素鋼板の連続焼鈍における固溶Cの減少過程を示す模式図。

* 川崎製鉄株式会社技術研究所チームリーダー(〒712 倉敷市水島川崎通1)

** 川崎製鉄株式会社技術研究所所長取締役

Precipitation Control for the Improvement of Steel Sheet; Takashi Obara, Kozo Tsunoyama (Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corporation, Kurashiki)

Keywords: steel sheet, precipitation, interstitial-free steel, electrical steel purification, titanium sulfide, titanium carbo-nitride

1994年11月30日受理

して最終冷却の過程から成る。技術的要点は材質を劣化させない程度にセメントサイトを密に析出させ、限られた時効時間で効果的にセメントサイトを成長させ、固溶Cの低減をはかることである。Cの拡散が律速と仮定すればセメントサイトの成長による固溶Cの低減は容易に推定可能である。したがって、各焼鈍設備に対応した時効条件が選定され実施されている。残る要点は核生成密度の制御である。セメントサイトの最も優先的な析出場所は粒界であり、冷却初期の段階で既に析出が開始する。その後の冷却途中でも粒界に沿ってセメントサイトは成長し続け粒界近傍のC濃度は低下する。粒内にも適当な密度で析出させるためには急冷による過飽和度の確保が必要となる。この際、粒内のC過飽和度は冷却速度と結晶粒径に強く依存する⁽²⁾(図1, 2)。粒界以外の核生成場所としては転位、既存の析出物が考えられる。焼き鈍し状態では不可避免的に存在するMnSとAlNが優先核生成場所になることが確認されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。ただし、Cがある程度以上拡散しうる温度である673 K付近の温度でこれらの既存析出物上にセメントサイトを析出させるためには大きな過飽和度が必要となる。そのために必要以上のC含有量とせざるを得ないのが実状である。もし鋼の高純化がさらに進めば析出はより困難になる傾向にある。時効温度以下への一時的過冷却による析出促進技術も採用されているがその場合は再加熱が

必要となる⁽⁶⁾。この連続焼鈍技術は、均一な特性の鋼板を安価に製造する技術としてすでに確立している。鋼の高純化は加工性向上に対しては一般的に好ましいことであるが、高純化が進むと析出核となっている介在物が減少するので何らかの対処が必要となる可能性が高い。今後、もし小さな過飽和度での粒内核生成が可能となり、かつ核生成場所が自由に制御可能となればこの種の鋼板のさらなる高性能化が可能となるだろう。

3. 極低炭素鋼板における炭窒化物析出制御

一般に深絞り用鋼板では時効劣化を防止するために製品の固溶C量を数ppm以下の十分に低い水準に低下しておく必要がある。そのために、析出硬化を避けながら固溶Cを低減する上述のような熱処理方法が開発されてきた。しかしながら、そのような方法によって得られる材質には限界がある。そこで、溶鋼段階でC量を0.002質量%程度まで低減し、さらに炭窒化物形成元素であるTi, Nbを添加することによってCを固定し、優れた特性を得る技術が開発されてきた。極低炭素鋼を素材とした場合には焼鈍時の冷却条件を単純化することが可能となりその点での利点も大きい。この種の鋼はIF鋼と呼ばれており、近年日本で研究開発が大い

図2 0.035質量%Cを含む鋼板を973 Kで焼鈍した後50 K/sで急冷し180 s時効処理した試料のセメントサイトの析出状態を観察したSEM写真。

に進展した。本会報にも武智による詳細な解説⁽⁷⁾がある。また日本鉄鋼協会の基礎研究会報告書⁽⁸⁾、欧文誌特集号⁽⁹⁾、小規模国際会議のプロシーディングス⁽¹⁰⁾に多くの IF 鋼に関する論文がまとめられているので参照していただきたい。

この種の鋼でも材質とコストを最適化するためには合金元素の添加量を最小としかつ析出物の分散を疎とすることが重要となってくる。この場合、鑄造、スラブ加熱、熱間圧延、焼鈍、成分量などによって析出温度が変化し、それによって析出物分散を決定する工程条件が変わる。かつては C の低減が困難で、C を固定するために必要とされる炭化物形成元素の添加量も多かったため、析出挙動は殆どそれらの元素の含有量によって決まっていた。しかし、最近のように極低炭素化が進みかつ高純度化してくると、必要合金元素添加量が少なくなる⁽¹¹⁾。その結果、析出駆動力が小さくなり、核生成優先場所の影響を強く受けるようになる。C 含有量が 0.002 質量%程度になると不純物として含有する N と同量程度となる。また Ti と Nb は複合添加することが多い。これらは相互溶解度をもつ (Ti, Nb) (C, N) の形での炭窒化物として析出することが知られている。この場合はどの形態の析出物が最初に析出するかが重要となる。このような複合炭窒化物の析出挙動は従来の単純な溶解度積での解析では不十分で、計算状態図を利用した解析が有用であることが長谷部ら⁽¹²⁾によって最近示されている。一方、Ti 添加極低炭素鋼では S 含有量が少なくなると Ti 炭化物の析出が非常に遅滞することが小原ら⁽¹³⁾によって見出されている。C 量に対する有効 Ti 量 (Ti*) が同じであっても、S 量が低下すると固溶 C 量に比例する指標である AI が増加した。その結果を図 3 に示す。それは TiS が TiC の優先核生成場所となるためであり、また $Ti_4C_2S_2$ として析出したりするためであることが判明している。その複合析出物の例を図 4 に示す。また Mn

図 3 Ti を添加した 0.002 質量% C の極低炭素鋼を冷延した後 1023 K で 40 s 焼鈍し 10 K/s で冷却した時の AI 変化。 ($Ti^* = Ti - (48/14)N - (48/32)S$)

図 4 商用の Ti 添加極低炭素鋼板で観察された複合析出した Ti 硫化物の例。部分によって EDX で検出された Ti と S の比が異なる。

量が多くなると TiS より MnS の方が優先析出するようになるため Mn 量の影響も大きい⁽¹⁴⁾。この場合も各元素含有量に依存して最初に析出する析出物が変化し、それによって最終的な複合析出物の分散が決まる。最近この系に関して、熱力学的解析、析出挙動の詳細に関する多くの研究が報告されている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。この系に関する熱力学的解析は少なくとも Fe-Mn-Ti-S-C-N の 6 元系で考えなければならない。またこれらの鋼にはさらに Nb, B を複合添加することもある。このような複雑な成分系での析出を、通常の熱延、焼鈍の過程で生産性を損なわずに効果的に制御するのが現代の薄鋼板の製造技術である。例えば析出開始温度などを、スラブ加熱温度、連続焼鈍温度などの製造プロセスの熱処理条件に一致させ、効果的な析出物分散状態を得ることが必要になる。これらの過程で再結晶などの組織変化の進行を同時に制御しなければならないのはもちろんである。今後この成分系においても、より優れた加工性を得るためにさらなる高純化が進むと思われるが、S などの不純物が少なくなると炭窒化物の析出は遅滞する傾向にあるので、その矛盾を工程処理条件で解決していかなければならない。

なお、析出制御技術の応用として固溶 C 量を数 ppm の範囲に微妙に制御した焼き付け硬化型深絞り用鋼板が開発され

図5 Nbを添加した0.07質量%P-0.002質量%C鋼板を種々の温度で焼鈍し70 K/sで冷却した試料のAIと $\bar{r}$ 値の変化。

ている⁽¹⁵⁾。これは、鋼板中に固溶Cを数ppm残留させ、プレス加工時には軟らかく、その後の焼き付け塗装時に歪時効硬化する特性を有する鋼板である。集合組織形成までは固溶Cを完全に固定しておき、深絞り性に好ましい{111}集合組織を発達させ、その後の焼鈍で一部の炭化物を溶解させた後急冷し、固溶Cを制御して残存させる方法である(図5)。この鋼は成分、焼鈍温度、冷却速度を調整して製造され、非常に優れた特性を有することが特徴である。

4. 方向性電磁鋼板におけるMnS析出制御

方向性電磁鋼板は、MnSなどの微細分散粒子による選択的二次再結晶によって高度に集積した(110)[001]集合組織を発達させることによって製造される。その技術的要点の一つは、MnS粒子を微細かつ均一に析出させることにある。これらの析出は主として熱延の過程で起こることは良く知られており、長い間最適化のための試行錯誤が続けられてきた。しかしながら、その析出過程の詳細が明らかになったのは最近になってからである⁽¹⁶⁾。熱延の過程をシミュレートする目的で加工熱履歴を与え、析出状態を調べた。結果を図6に示す。1473 Kでは加工後60 sの時効時間では析出しなかった。1173 Kでは回復組織のサブパウンダリー上へ粗大かつ不均一に析出した。1073 Kでは微細均一析出が得られ

A: >1473 K 析出物なし

B: 1173 K

C: 1073 K

図6 0.018質量%S-0.07質量%Mn-3質量%Si鋼を1623 Kで600 s溶体化処理後、20 K/sで加工温度まで冷却し50%の圧縮歪みを付加し60 s時効した試料のTEM写真。

図7 熱間加工後の組織の回復と析出との競合関係の模式図。

た。これらの関係を模式的に示すと図7のようになる。高温域Aでは核生成する前に再結晶が進行し析出核となる転位が消滅してしまうため短時間では析出が進まない。温度域

B では、加工後短時間に回復するが再結晶にはやや時間がかかる。その間にサブバウンダリー上へ析出する。それ以下の温度域 C では熱間加工直後の転位密度が高い状態で極めて短時間に析出したと推定される。もちろん合金元素の含有量などによって微細析出温度域は変化する。その傾向を古典的核生成理論にしたがって推定すると実験結果と良く一致した。これらの析出最適条件を実際の熱延条件に一致させることにより極めて均一な析出状態を得ることが可能となった。

現在では、T-T-P 曲線を作成し、実工程の制御に適用することにより高度に安定した析出条件が得られるようになっている。しかしながら二次再結晶は非常に微妙な制御を必要とする。したがってその基本である析出物の分散にはさらに高精度の制御が望まれる。この合金系の場合は、介在物が存在するとそれが非常に強い優先析出場所となるため、粗大かつ不均一な析出状態となる。したがって、必要以外の元素は極力低減することが重要となる。

5. お わ り に

以上のように薄鋼板の開発においては、既存析出物の利用、高密度の転位の導入などの方法により析出物の分散を制御し製品の高性能化を達成している。高い生産性を維持しつつこれらの目的を十分に達成するためには析出に関する定量的理解とデータの蓄積が不可欠となる。また、高純度の鋼を得るためには溶鋼状態で脱 O, S 処理することが不可欠となっているが、微細な処理生成物が鋼中に残存することが多く、それらの影響も大きい。材料開発には、これらの現象の基礎的理解と高精度の制御を達成するための製造技術の進歩が欠かせないことを再認識している。

現在でも開発の現場ではまだ多くの過程が制御不十分の状態にある。とくに鋼が高純化すると溶質元素量が少なくなり、かつ析出核となりやすい各種介在物が減少するので、析出と変態の核は効果的に制御していかなければならない。最近基礎的理解をもとにして析出の核生成過程を制御しようとする試みもなされている。日本鉄鋼協会の鋼中介在物利用

による組織と材質の制御研究部会(部会長：茨城大、榎本教授)の活動はその代表である。成果が期待される。

文 献

- (1) 武智 弘：ストリップの連続焼鈍技術の進歩，第88, 89回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会，(1983)，45.
- (2) T. Obara, K. Sakata and T. Irie: *Metallurgy of Continuously-Annealed Sheet Steel*, Ed. by B. L. Bramfitt and P. L. Manganon Jr., TMS-AIME, (1983), 83.
- (3) T. Obara, K. Sakata, K. Osawa, M. Nishida and T. Irie: *Technology of Continuously Annealed Cold-Rolled Sheet Steel*, Ed. by R. Pradhan, TMS-AIME, (1985), 363.
- (4) 川崎宏一，加藤 弘：日本金属学会誌，**49**(1985)，928.
- (5) 古原 忠，下島幸郎，和田健司，牧 正志：鉄と鋼，**80**(1994)，318.
- (6) H. Katoh, H. Takechi, N. Takahashi and M. Abe: *Technology of Continuously Annealed Cold-Rolled Sheet Steel*, Ed. by R. Pradhan, TMS-AIME, (1985), 37.
- (7) 武智 弘：日本金属学会会報，**30**(1991)，677.
- (8) 極低炭素鋼板の金属学，極低炭素鋼板研究部会報告書，日本鉄鋼協会，(1993).
- (9) Special Issue on Physical Metallurgy of Ultralow Carbon Interstitial Free Steels, *ISIJ International*, **34**(1994)，1.
- (10) Physical Metallurgy of IF Steels，日本鉄鋼協会，(1994).
- (11) S. Satoh, T. Obara, M. Nishida and T. Irie: *Technology of Continuously Annealed Cold-Rolled Sheet Steel*, Ed. by R. Pradhan, TMS-AIME, (1985)，151.
- (12) 長谷部光弘，村上信義，小林俊雄：極低炭素鋼板の金属学，極低炭素鋼板研究部会報告書，日本鉄鋼協会，(1993)，3.
- (13) 小原隆史，佐藤 進，角山浩三：高純度鋼研究の進歩，高純度鋼部会報告書，日本鉄鋼協会，(1989)，54.
- (14) 向井陽一，三好鉄二，橋本俊一：極低炭素鋼板の金属学，極低炭素鋼板研究部会報告書，日本鉄鋼協会，(1993)，47.
- (15) T. Irie, S. Satoh, A. Yasuda and O. Hashimoto: *Metallurgy of Continuously-Annealed Sheet Steel*, Ed. by B. L. Bramfitt and P. L. Manganon Jr., TMS-AIME, (1983)，155.
- (16) T. Obara, H. Takeuchi, T. Takamiya and T. Kan: *J. of Mat. Eng. and Perform.*, **2**(1993)，205.

略 号

IF 鋼：interstitial atom free 鋼。

AI：aging index, 7.5%予歪後 373 K で 1800 s の時効処理前後の降伏応力の変化量。微量の固溶 C 量を推定する指標として使用されている。