

論 文

UDC 669.14 : 620.186.8 : 669.112.227.1 : 669.74 : 669.775

低炭素鋼のオーステナイト結晶粒および冷延後の再結晶
フェライト粒におよぼす Mn および S の影響*

高 橋 政 司**

Effect of Manganese and Sulfur on Austenite Grain Size and Recrystallized Ferrite Grain Size After Cold Rolling of Low Carbon Steel

Masashi TAKAHASHI

Synopsis:

A study was made of the effect of manganese and sulfur on the austenite grain size and recrystallized ferrite grain size after cold-rolling in hot-rolled 0.035% carbon steels. No element for refining austenite grains, such as aluminium, niobium etc., has been added in the steels, whose compositions were similar to that of rimmed steels for cold strip.

Manganese and sulfur contents were varied within the range of 0.1 to 0.4% and 0.01 to 0.03% respectively. Decrease of the manganese content or increase of the sulfur content reduced austenite grain size of ASTM No 1~2 to No 7~8 of the hot-rolled steels which was measured after carburizing at 925°C for 6 hr, and raised the austenite grain coarsening temperature. It was found that the hot-rolled steel with densely dispersed fine particles of 100 to 500 Å in diameter showed fine austenite grains, but the steel with sparsely dispersed particles showed coarse grains. It was also found that the recrystallized ferrite grains became finer, when the hot-rolled steel which showed fine austenite grains by carburizing at 925 °C was cold rolled and fully annealed. It was thus concluded that the refinement of austenite grains as well as recrystallized ferrite grains results from the fine particles precipitated during hot-roll process, most of which could be identified as β type MnS.

(Received June 18, 1973)

1. 緒 言

鋼のオーステナイト結晶粒度は、いわゆる鋼質を示す一つの指標として利用されており、従来細粒鋼といわれるものは Al や Nb などの窒化物、炭化物生成元素の添加によつて得られている。リムド鋼にはこれらの元素は存在せず、粗粒鋼に属するものと考えられたが、冷延鋼板用の熱延板をオーステナイト化してオーステナイト結晶粒を調査した結果、中には細粒鋼と同様な粒成長挙動を示すものが存在し、細粒材から粗粒材にいたるまで様々な粒度のものが見いだされた。これらの熱延板を冷間圧延し焼鈍すると、細粒材は焼鈍後のフェライト結晶粒径が小さく、粗粒材は大きい傾向が認められた。

冷延鋼板のフェライト結晶粒度はその機械的性質に密接な関係があり、通常粒径の大きい方が降伏点は低く伸びは大で深絞り性の指標 r 値も大きく¹⁾、プレス成形性はよいとされている。このフェライト結晶粒度は組成と

冷延圧下率、焼鈍条件などの製造条件とに大きく影響されるが、リムド鋼の場合、成分元素としては C のほかに S、O および Mn などが支配的であるといわれており²⁾、フェライト結晶粒度に影響する成分元素はオーステナイト結晶粒度にも影響することが予想された。

ところが最近藤田らはこれらの元素のオーステナイト結晶粒度に対する影響を検討し³⁾、C は 0.5 % までの範囲で細粒化の効果が大きい、Mn の効果は小さく、O の影響は十分に確認できず、S は影響なしと報告している。しかしながら冷延用リムド鋼の C 量は 0.03~0.06 % 程度、Mn は 0.25~0.35% 程度で、この範囲の変化では、オーステナイト結晶粒度の大幅な変化は考えられない。このリムド鋼における現象を説明できない理由の

* 昭和46年7月鉄鋼基礎共同研究会、第3回再結晶部会にて発表

昭和48年6月18日受付

** 住友金属工業(株)中央技術研究所

一つは、藤田らの実験は試料を 950°C、2 hr の焼ならし後、オーステナイト粒を現出させているのに対し、リムド鋼熱延板は 1200°C 以上の加熱後、A₃ 点以上の温度で加工している点にあると考えられた。この加熱温度の差により相違すると予想されるものに MnS の固溶、析出がある。そこで S および Mn 量を変えた試料をホットストリップミルに似せた条件で圧延し、熱延板のオーステナイト粒度および熱延板をさらに冷間圧延し焼鈍したときのフェライト再結晶粒度について検討した。

2. 試料および実験方法

電解鉄を用い、目標成分は C 量一定、S が 0.01% および 0.03% の 2 水準、Mn は 0.1~0.4% の範囲として重量約 15 kg の鋼塊を高周波真空溶解炉により真空およびアルゴン雰囲気中にて溶製し、熱間鍛造および圧延を行なつて厚さ 5 mm、幅 200 mm の素板とした。これを 1250°C にて 1 hr 加熱して溶体化処理後、炉より取り出して放冷し 1000°C に達したときに熱間圧延を行ない、1 パスにて 3.0 mm 厚に仕上げた後室温まで放冷した。この熱延板の分析結果を Table 1 に示す。熱延板については断面で JIS に規定の 925°C 6 hr の浸炭法、および真空腐食法⁹⁾により 950~1150°C の加熱温度にて結晶粒度を調査した。真空腐食法は断面を研磨した小試片を内径 15 mm、長さ 700 mm の先端を封じた石英管に入れ、10⁻⁴~10⁻⁵ mmHg の真空に保ちつつ所定温度に加熱した炉に装入し試片を加熱する方法で、保持時間は 10 min とし、急熱放冷している。また熱延板中の微細析出物調査のためブランクレプリカ法により電子顕微鏡観察を行なつた。

熱延板は 75% 冷間圧延し、昇温速度を 50°C/hr とし 700°C にて 5 hr のアルゴン雰囲気中焼鈍、または 750°C にて 8 hr の露点 20°C の湿潤水素中脱炭焼鈍を行ない、再結晶フェライト粒度を調査した。また塩浴炉を用いて等温焼鈍を行ない再結晶率を比較した。熱延板をさらに 950~1250°C にて 2 hr または 16hr 再加熱し、上記同様冷焼鈍後のフェライト粒の調査も行なつた。

3. 実験結果

3.1 オーステナイト結晶粒の調査結果

3.1.1 浸炭法によるオーステナイト結晶粒度

浸炭法によるオーステナイト結晶粒の観察例を Photo. 1 に示す。これらの組織は網目状の初析セメンタイトのまわりにフェライトがあつて、地は粗いパーライトになつており、純鉄などに見られるいわゆる浸炭の異常組

Table 1. Chemical composition (%).

Steel	C	Si	Mn	S	P	O
1	0.031	<0.01	0.10	0.010	0.010	0.020
2	0.038	<0.01	0.16	0.010	0.011	0.017
3	0.035	<0.01	0.21	0.010	0.010	0.019
4	0.037	<0.01	0.31	0.010	0.010	0.037
5	0.030	<0.01	0.38	0.010	0.010	0.034
6	0.034	<0.01	0.10	0.034	0.011	0.023
7	0.032	<0.01	0.16	0.033	0.005	0.028
8	0.033	<0.01	0.22	0.038	0.012	0.033
9	0.032	<0.01	0.29	0.031	0.010	0.032
10	0.037	<0.01	0.38	0.027	0.010	0.029

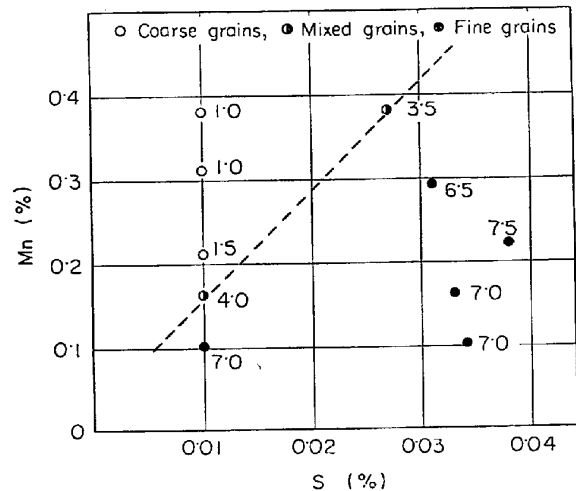


Fig. 1. Effects of Mn and S on the austenite grain size measured by carburization method. Numbers on dots indicate grain size numbers.

織⁹⁾と考えられる。この網目状セメンタイトがオーステナイト結晶粒界に対応するとすれば、Photo. 1 のように粒度が No 7~8 の細粒のもの、No 1~3 の粗粒のものおよび混粒のものが見られる。ここでは一応オーステナイト結晶粒度が ASTM 粒度番号で No 5 以上の場合を細粒、5 未満の場合を粗粒と定義する。

このオーステナイト結晶粒度と S および Mn の関係を Fig. 1 に示すが、S が 0.01% の場合は Mn が約 0.2% 以上で粗粒となるのに対し、S が 0.03% の場合は Mn がかなり高くならなければ粗粒化しない。本実験の試料は O をかなり含んでいるが、試料間の O 量のばらつきは比較的小さく、O がすべて Mn と結合し固溶 Mn を減少させるとしても、相対的には同じ傾向を示すようである。したがってこれから浸炭法によるオーステナイト結晶粒度に対し、Mn および S が影響していることがわかる。

3.1.2 真空腐食法によるオーステナイト結晶粒

真空腐食法 (以下真空法とする) により 950°C から 1150°C まで 50°C ごとに加熱温度を変えた場合のオー

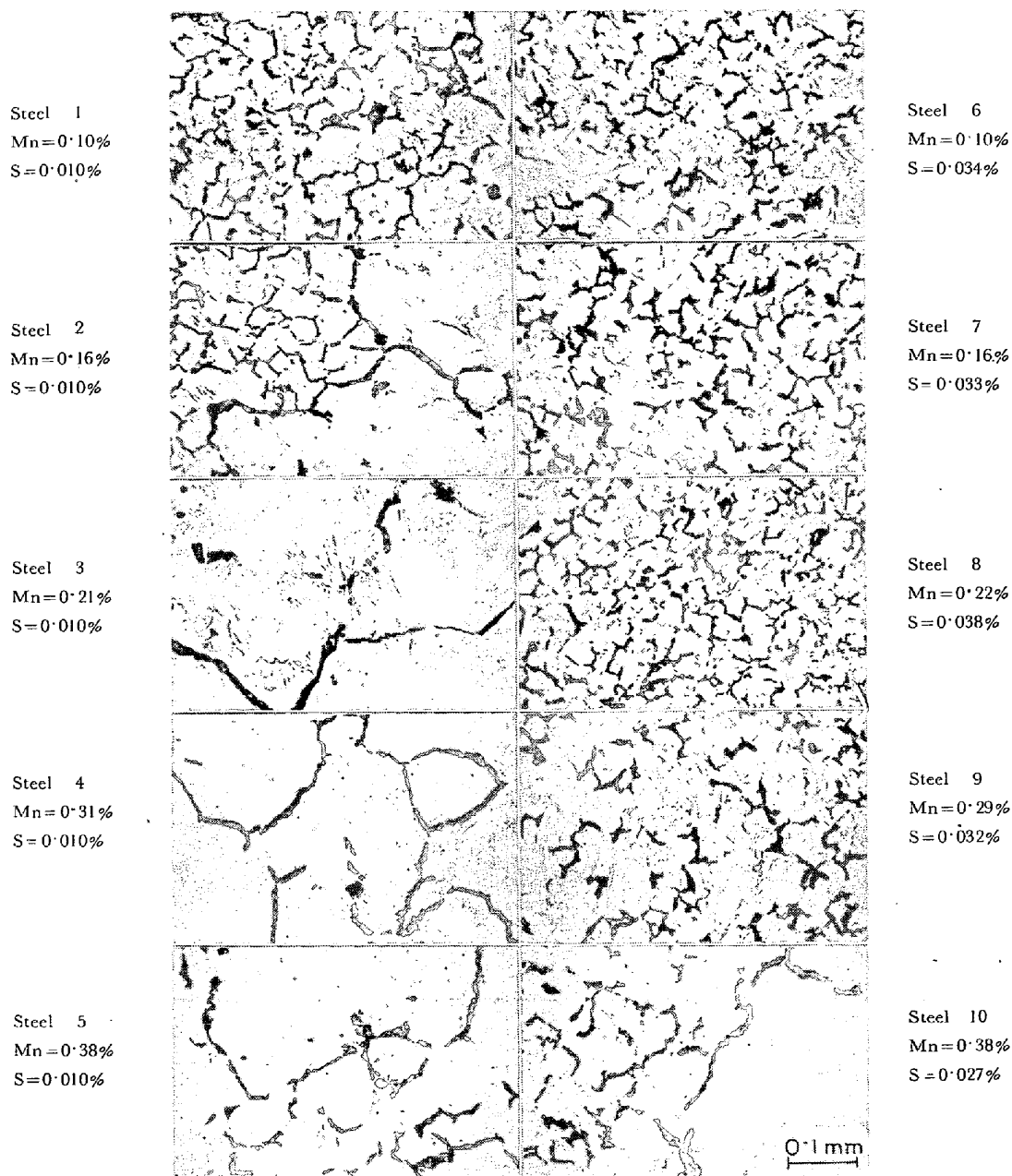


Photo. 1. Austenite grain structures of hot rolled samples carburized at 925°C for 6hr.

ステナイト結晶粒度測定結果を Fig. 2 に示す。いずれの場合も約 1000°C 以下の温度では粒度が No 6 以上の細粒であり、加熱温度の上昇とともに急速に粗大化するという細粒化元素を添加した場合に似た傾向を示している。

粒度が No 5 に達したときの温度を粗大化温度とし、Mn 量に対する粗大化温度の変化をみると Fig. 3 のようになり、S が 0.01% の場合は Mn が 0.1% のときは高いが、0.16% で大きく低下し、0.3% 以上で若干高くなる傾向が見られる。これに対し、S が 0.03% の場合は Mn が 0.3% までは粗大化温度が高く、0.38% Mn になると大きく低下する。すなわち S が一定のとき粗大化温

度が大幅に低下する Mn の臨界量があるように思われる。加熱温度 925°C の浸炭法により粗粒材および細粒材に分けられたが、この真空法では 950°C の加熱ではいずれも細粒である。これは浸炭法の場合約 2 hr で 925°C に昇温しているのに対し、真空法では数 min で所定温度に達しているので加熱速度の影響⁸⁾が大きいためか、あるいは研磨後加熱するので表面の効果もあると考えられる。真空法の場合、加熱時間を 5 min から数 hr の範囲で変えてみたが大差はないようであった。浸炭組織は Photo. 1 に示したようにセメンタイトの網目は断続的であり、これをオーステナイト粒界と見なしてよいかどうか疑問がある。しかし真空法により 1050°C に加熱した

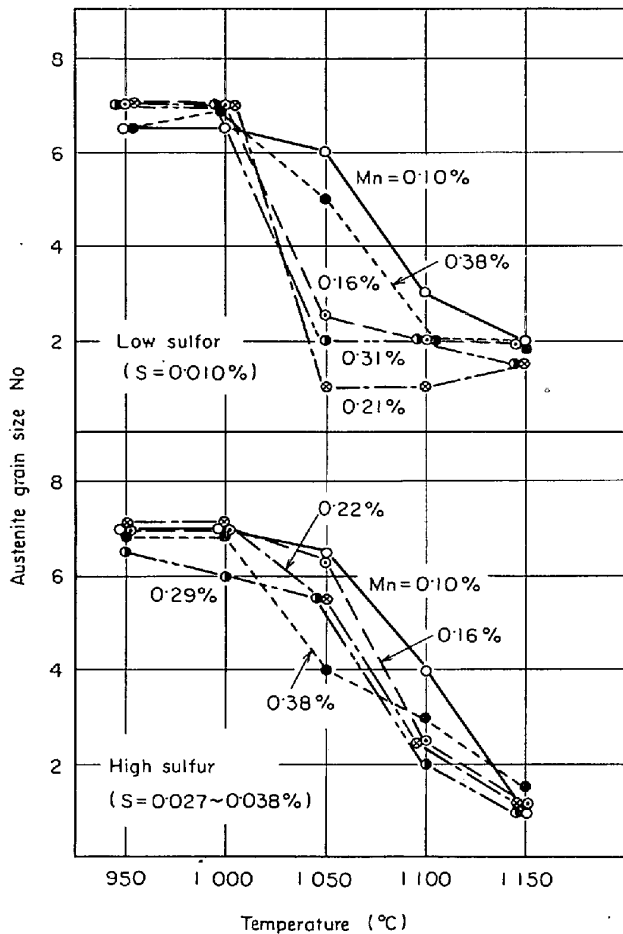


Fig. 2. Relationship between the austenitizing temperature and the austenite grain size measured by vacuum etching method.

場合の結晶粒度は浸炭法で判定したものとほぼ一致しており、浸炭法で細粒であったものは、真空法において粗大化温度が高く、粗粒のものは粗大化温度が低いという対応があつて、オーステナイト結晶粒度に対し、Mn および S が影響しているといえる。

3.2 析出物の調査

3.2.1 微細析出物観察

以上のようにオーステナイト結晶粒の調査の結果 Mn および S の影響によると考えられる粒成長阻止効果が認められた。窒化物、あるいは炭化物生成元素の添加による細粒化現象は、最近ではほとんどの場合微細析出物に関連づけて検討されており、理論的にも微細析出物の効果が示されている^{10)~13)}。そこでこれら熱延板においてブランクレプリカ法により微細析出物の観察を行なつた。

観察例を Photo. 2 に示すが、S が 0.01% の低 S 材の場合 Mn の低い試料 1 では径が 100~500 Å の微細な析出物が地全体に密に存在しているのに対し、Mn の高

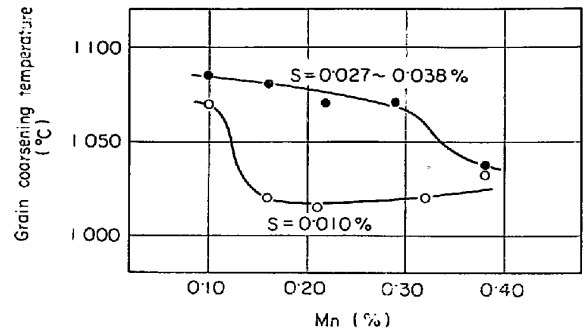


Fig. 3. Effect of Mn on the austenite grain coarsening temperature.

い試料 3, 5 になると、このような微細析出物は大幅に減少する。S が 0.03% の高 S 材の場合、Mn の低いものでは微細析出物は全面に多量に観察されるが、Mn が増すにつれて減少してゆき、0.38% Mn の試料 10 になるとわずかしか認められなくなる。これら微細析出物は Mn 量および S 量の変化によりその存在量は大きく変化するが大きさや形はほとんど変わらないように思われる。なおこれら微細析出物のほかに 0.5~1 μ 程度の大きな析出物も観察される。

浸炭法で判別した細粒材、すなわち試料 1, 6, 7, 8 および 9 ではいずれもこの微細析出物が多く分散しているのが観察され、試料 3, 4 および 5 の粗粒材ではこれがほとんど認められなかつた。混粒となつている試料 2 または 10 では微細析出物は粗粒材に近いことが観察された。このように熱延板にて観察される約 500 Å 以下の微細析出物の存在はオーステナイト結晶粒の粗、細とよく対応している。

真空法により結晶粒の粗大化温度を調査した試料を用い、粗大化前後の析出物の状態をレプリカにより観察した。試料 3 および 6 の例を Photo. 3 に示すが、前出の Photo. 3 などと比較すれば、加熱による微細析出物の凝集が認められ、粗大化温度より低めの加熱温度では 500~1000 Å、粗大化温度を越えたものでは 1000~2000 Å の析出物が観察される。そして、Photo. 3 (b) に示す試料 6 の 1150°C × 10 min の場合のように加熱温度が高くなるとこれらの析出物のほかに、100 Å ないしはそれ以下の微細析出物が新たに地に現われてくるが、これは加熱時に固溶したものが再析出したものと考えられる。このような観察結果はオーステナイト結晶粒の粗大化阻止にこれら微細析出物が影響していることを示すと考えられる。

3.2.2 微細析出物の同定

純鉄中の微細析出物の同定を試みた BAIRD ら¹¹⁾は、電子線回折の結果ほとんどが立方晶の α または β、ある

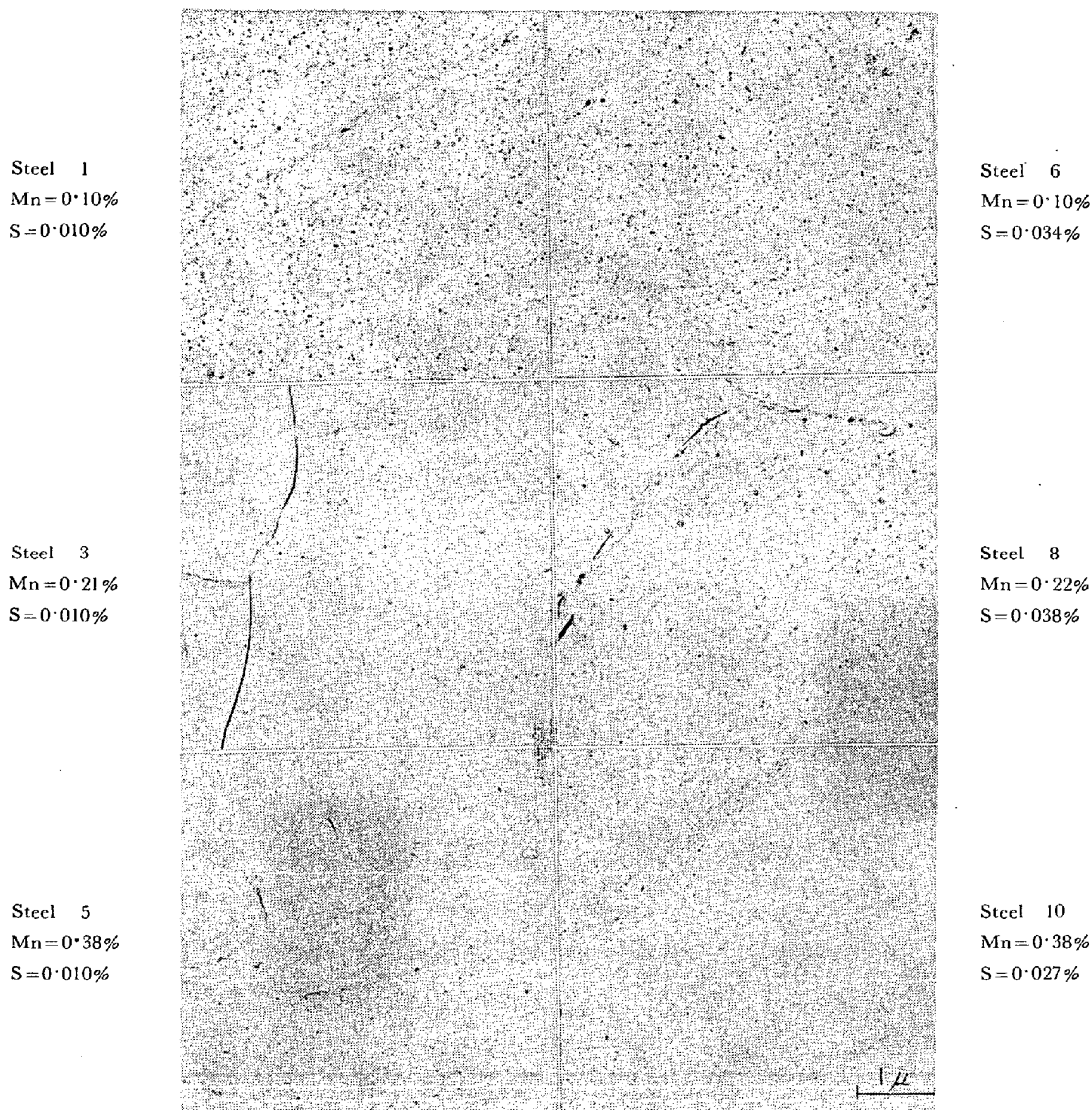


Photo. 2. Electron micrographs of precipitates in hot rolled steels.

いは六方晶の β' (または γ) の MnS と考えられるものであつたとしており、析出物が大きくなるような処理をした後の試料で α -MnS の回折斑点を認めている。WIRMER ら⁴⁾¹²⁾は低Cの 0.3%Mn 鋼および低Cリムド鋼の冷間圧延、焼鈍後の微細析出物の電子線回折を行ない、やはり α -MnS であるとしている。

本実験の熱延板の場合 Mn の高い試料に見られる 0.5 ~ 1 μ 程度の比較的大きい析出物は α -MnS と推定された。しかしながら、500 \AA 以下の微細析出物の電子線回折像は一部 α -MnS と考えられるものもあつたが、多くは別のものである。試料 6 で観察された制限視野法による微細析出物のリング状パターンの代表的なものを Photo. 4 に示す。これから面間隔を求めると Table 2 左欄のようになる。分析値から存在が予想される介在物の ASTM カードによる面間隔の数値を同表に併記するが、観察された面間隔にもつとも近いものは β -MnS で

ある。ただし $d=2.80 \text{\AA}$ については ASTM カードに数値はないが、 β -MnS が $a_0=5.60 \text{\AA}$ の立方晶とすれば (200) 面に対して現われてよいと考えられるものである。これら微細析出物のリング状パターンのほとんどの場合に、 $d=2.33 \text{\AA}$ の回折線が観察される。これは β -MnS の (211) 面にほぼ一致するが、この回折線は面心立方の場合現われないものである。またこれは立方晶の γ -MnS の (102) 面の d に近いが、他の回折線が説明できない。さらに $d=2.33 \text{\AA}$ の線および他の線の暗視野像観察により、析出物の選別を試みた結果では β -MnS と推定された析出物とは別のもののように思われたが、この点に関してはより詳細な検討が必要である。しかし大きさ約 300 \AA の微細析出粒子については、その回折像の例を Photo. 5 に示すが、立方晶の β -MnS に対応する指標と面間隔が得られている。

以上の結果から熱延板中の微細析出物の多くは β -

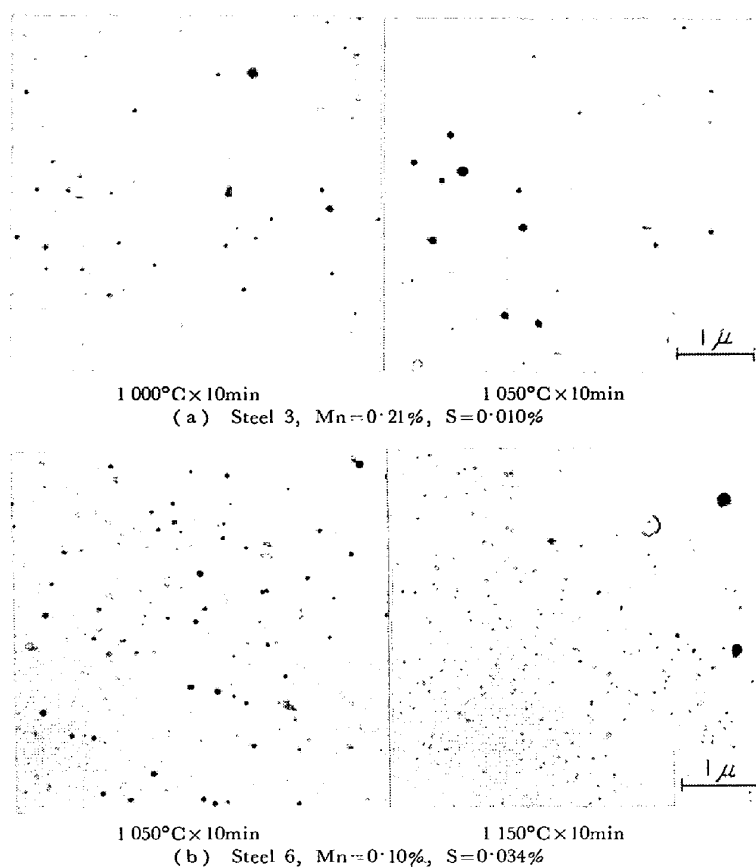


Photo. 3. Effect of heating on precipitates in hot rolled steels.

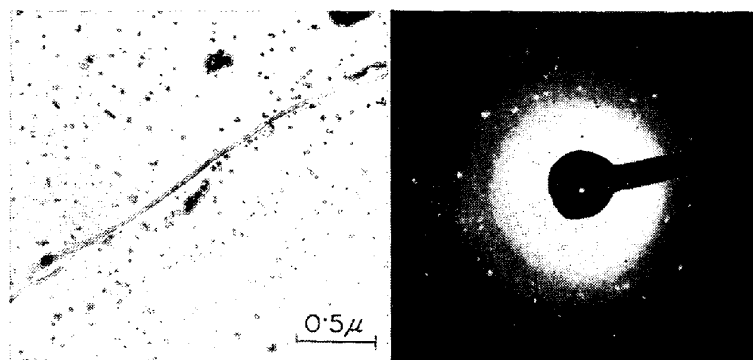


Photo. 4. Example of electron diffraction pattern of precipitates in hot rolled steel (Steel 6).

MnS であり、ほかに $d = 2.33 \text{ \AA}$ の両間隔を有する析出物のあることが推定された。BAIRD⁹⁾や WITMER¹²⁾の場合、冷間加工後の α 相領域の温度で加熱したときにおもに粒界に析出してくる微細析出物を調査しており、これに対して本実験では γ 相領域の温度に加熱、加工した熱延板を調査しているので析出物の結晶構造に差が現われたものと思われるが、この点については今後の検討を要する。

3.3 再結晶フェライト粒および再結晶挙動

3.3.1 冷延焼鈍後のフェライト結晶粒度

Mn 量および S 量によつて熱延板をオーステナイト化

したときのオーステナイト結晶粒度が異なることがわかったが、これらの熱延板を冷間圧延、焼鈍したときフェライト結晶粒度はどのような傾向を示すかを明らかにするため、75%冷間加工後、700°C での普通焼鈍、あるいは結晶粒の成長を促進する 750°C での脱炭焼鈍を行ない結晶粒度を調査した。

焼鈍後のフェライト組織の例を Photo. 6 に、フェライト結晶粒度の測定値を高 S と低 S の場合に分け、Mn 量に対応させて整理した結果を Fig. 4 に示す。これから焼鈍条件が同じであれば、同じ S 量では Mn が増すほどフェライト結晶粒は大きくなり、この Mn 増加による

Table 2. Comparison of interplanar spacings between analysis of electron diffraction patterns for fine precipitates and ASTM standards.

Electron diffraction pattern $d\text{\AA}$	ASTM standards					
	α -MnS 6-518 $d\text{\AA}$ (hkl)	β -MnS 3-1065 $d\text{\AA}$ (hkl)	γ -MnS 3-1062 $d\text{\AA}$ (hkl)	MnO 7-230 $d\text{\AA}$	FeS 11-151 $d\text{\AA}$	FeO 6-615 $d\text{\AA}$
3.33		3.24 (111)	3.45 (100) 3.24 (002) 3.06 (101)		2.98 2.66	
2.80	3.02 (111)	2.80*(200)			2.52	2.48
2.33	2.61 (200)		2.36 (102)	2.57 2.22	2.14 2.09	2.15
2.10		1.98 (220)	1.99 (110)		1.92	
1.72	1.85 (220)	1.69 (311)	1.83 (103) 1.73 (200) 1.69 (112)		1.75 1.72	
	1.58 (311)	1.62 (222)	1.67 (201) 1.52 (202)	1.57	1.63 1.50	1.52
1.40	1.51 (222)	1.40*(400)	1.35 (203)	1.34	1.42	
	1.31 (400)	1.28 (331) 1.25 (420)	1.30 (210) 1.28 (211)	1.28	1.33 1.32	1.30 1.28

* estimated from the lattice constant (these figures are not given in ASTM card)

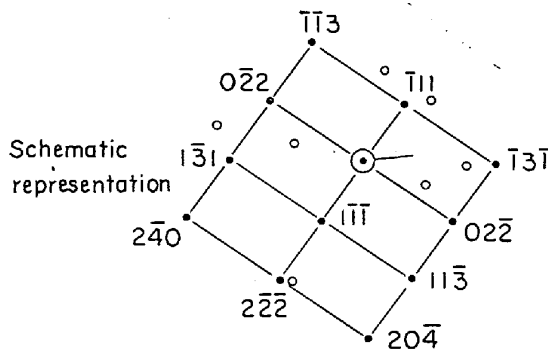


Photo. 5. Example of electron diffraction pattern of a fine particle in hot rolled steel 6.

粗粒化傾向は、低 S 材の脱炭焼鈍において著しいことがわかる。

つぎに熱延板の浸炭法によるオーステナイト結晶粒度測定結果と、同じ熱延板の冷延焼鈍後のフェライト結晶

粒度との関係を Fig. 5 に示すが、オーステナイト結晶粒が粗になる熱延板の方が冷延焼鈍後のフェライト結晶粒径が大きいといえる。

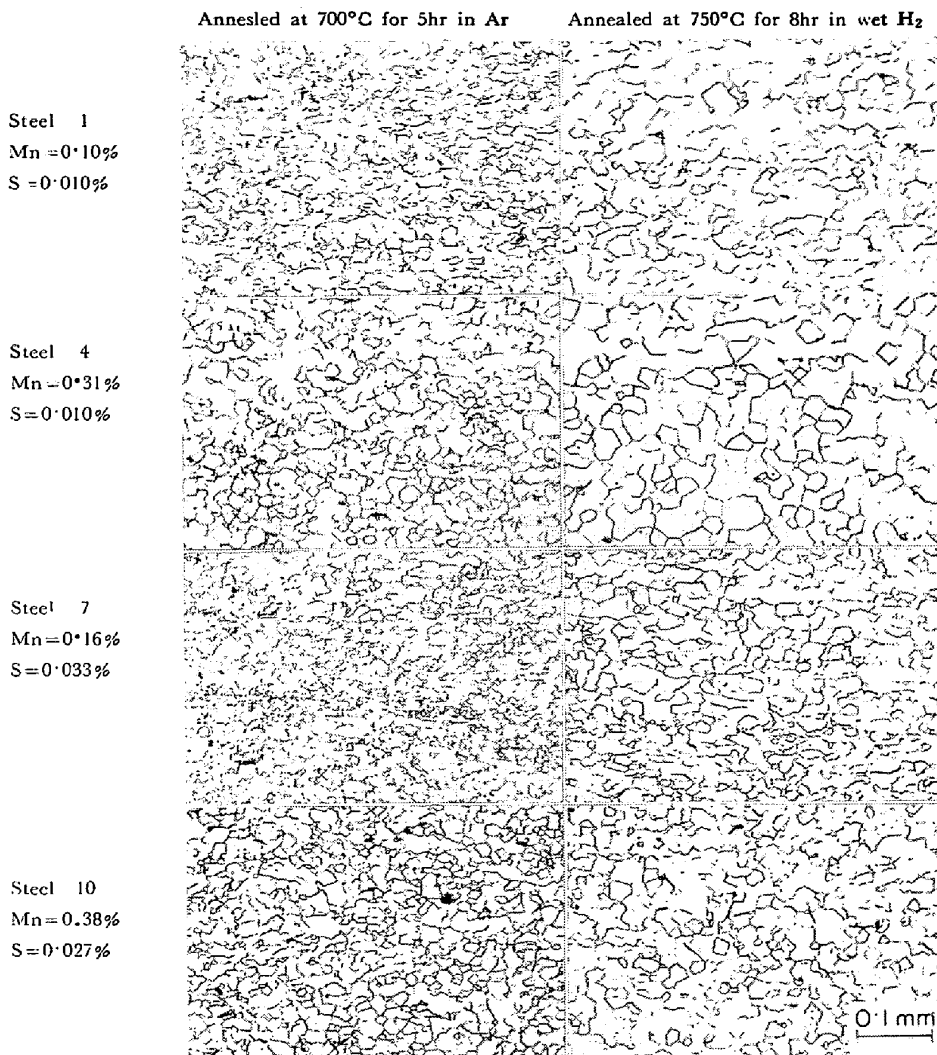


Photo. 6. Examples of ferrite grain structures of 75% cold rolled and annealed steels.

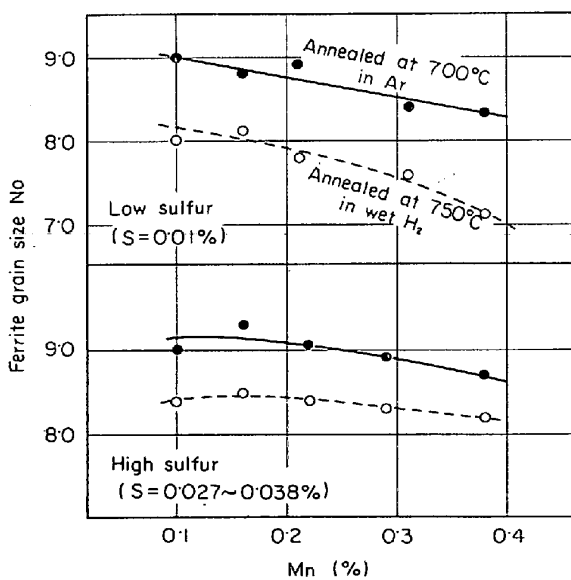


Fig. 4. Effect of Mn and S on the ferrite grain size of steels after 75% cold rolled and annealed.

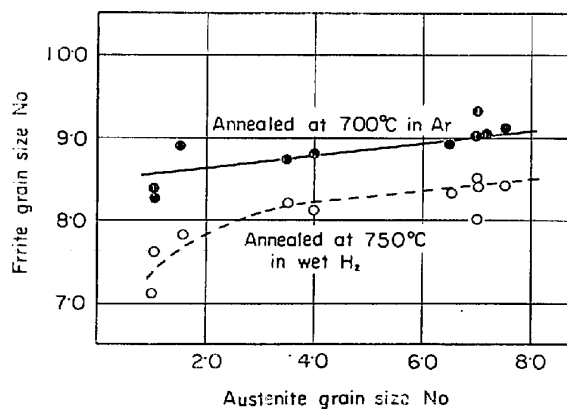


Fig. 5. Relationship between austenite grain size measured by carburization method and ferrite grain size after cold rolled and annealed.

3.3.2 再結晶挙動および焼鈍途中の結晶粒度変化

フェライト結晶粒度の相違の理由を明らかにするため、まず再結晶挙動を知る目的で、S量およびMn量の

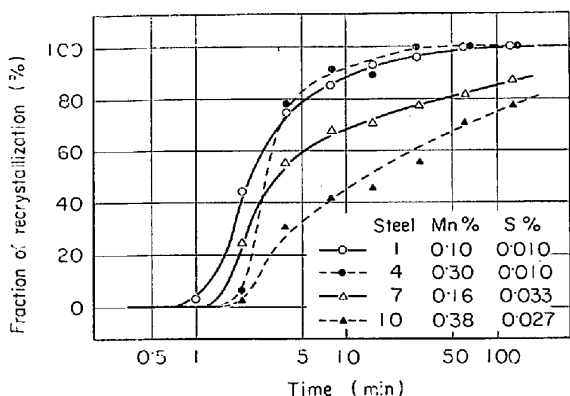


Fig. 6. Isothermal recrystallization curves, of steels annealed at 550°C after 75% cold rolled.

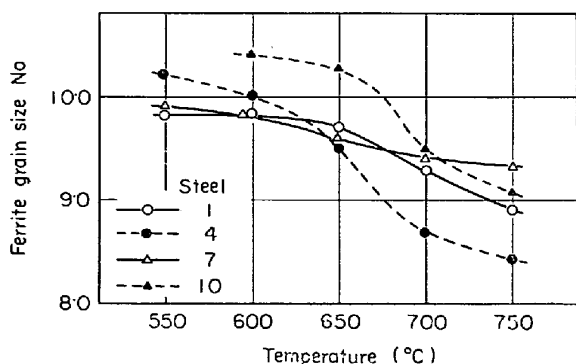


Fig. 7. Change in ferrite grain size of cold rolled steels during continuous heating at constant rate (50°C/hr).

異なる代表的な試料として 1, 4, 7 および 10 を用い、熱延板を 75% 冷延後塩浴炉を用いて 550°C の等温焼鈍により再結晶率の経時変化を調べた。

結果を Fig. 6 に示すが、低 S の試料 1 および 4 は約 60 min でほぼ 100% 再結晶するのにに対し、高 S の試料 7 および 10 は再結晶完了がかなり遅れ、120 min の加熱でも未再結晶部が残る。試料 1 および 7 に比較し、4 および 10 は再結晶開始がやや遅れるが、1 と 4 はほとんど同時に再結晶完了し、高 S の場合の 10 は 7 よりも再結晶完了が遅れる。しかしこれら 4 種の試料を冷延後十分焼鈍した場合のフェライト結晶粒は、700°C, 5 hr のアルゴン中焼鈍では 7, 1, 10, 4 の順に粗となっており、750°C, 8 hr の脱炭焼鈍では 7, 10, 1, 4 の順に粗であつて、この順序と再結晶挙動の間には関連はないように思われた。

そこでつぎにこれら 4 種の試料の冷延後焼鈍の際の、50°C/hr にて昇温の過程で途中の温度にて炉より取り出し放冷した試片により、フェライト結晶粒度を測定した。結果を Fig. 7 に示す。試料 10 はやや再結晶が遅れるが、他はいずれも約 550°C にてほぼ完全に再結晶

し、さらに温度が上昇するにつれて粒成長している。再結晶直後の粒径は試料 1 および 7 は 4 や 10 よりも大きい、温度上昇にともなう粒成長は 7 がもつとも悪く、1 がこれに次ぎ、4 や 10 は良好である。Fig. 6 と Fig. 7 の比較から、再結晶直後の結晶粒径に対しては、再結晶挙動が関係しているように思われるが、十分焼鈍された後のフェライト粒径に対しては、再結晶直後の粒径よりも再結晶後の粒成長性が支配的であるといえる。

Fig. 5 に示したように、冷延焼鈍後のフェライト粒度は熱延板のオーステナイト粒度とよい対応があるが、上記 4 種の試料の熱延板によるオーステナイト粒調査では 7 および 1 が細粒、10 および 4 が粗粒であつて、粗粒材の方が冷延焼鈍時に粒成長しやすい。これらの結果は、冷延後十分焼鈍したときのフェライト結晶粒度を支配するのは再結晶の過程でなく、おもに再結晶完了後の粒成長の過程にあり、この粒成長に影響を及ぼす要因は、オーステナイト結晶粒度に影響する要因と同じ、すなわち微細に析出した MnS によることを示していると思われる。

3.3.3 熱延板加熱の影響

オーステナイト結晶粒の粗大化温度測定の際、加熱された試料の微細析出物は大きさや分布が変化することが観察された。そこで熱延板をオーステナイト領域に加熱した後、冷延、焼鈍したときのフェライト結晶粒に及ぼすオーステナイト化加熱条件の効果を検討した。試料 4 および 7 の熱延板を用い、加熱温度を 950, 1050, 1150 および 1250°C とし、均熱時間は 2 hr, 950 および 1050°C の場合はさらに 16hr のものも追加し、いずれも均熱後空冷した。この処理後 75% の冷間圧延し、前出の実験と同じく 700°C の普通焼鈍または 750°C の脱炭焼鈍を行なつた。

冷延焼鈍後のフェライト結晶粒度の測定結果を Fig. 8 に示す。いずれも熱延板の加熱温度が高くなるとともにフェライト結晶粒径はいつたん大きくなり、それから小さくなる傾向を示すが、S の低い粗粒材の試料 4 では大幅に変わるのに対し、S の高い細粒材試料 7 では変化が小さい。試料 4 において、均熱時間が 2 hr の場合冷延後の普通焼鈍を行なうと 1050°C で、脱炭焼鈍を行なうと、1150°C で粒径が最大となる。試料 7 の場合、1150°C のとき、冷延後の普通、脱炭のいずれの焼鈍でもフェライト粒が最大となるようである。また、950 および 1050°C 加熱において均熱時間を長くするといずれも冷延焼鈍後のフェライト結晶粒径が大きくなる。この冷延焼鈍後のフェライト結晶粒径が最大となる熱延板加熱温度があるという現象は、Photo. 3 に示したよう

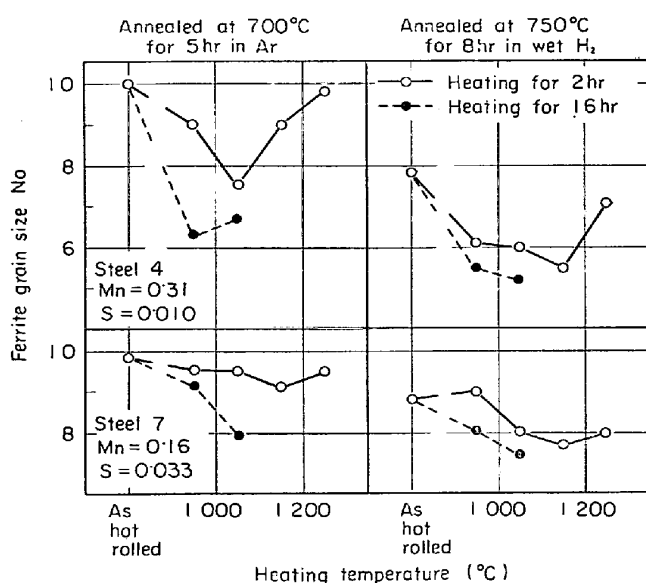


Fig. 8. Effect of heating before cold rolling on the ferrite grain size of steels 4 and 7 annealed after 75% cold rolling.

に、微細析出物は加熱温度上昇とともに大きくなり、さらに温度が高くなると新たに地に微細な析出物が現われてくると推定されることから微細析出物が関係していると考えられる。試料 7 に比較し、4の方が熱延板加熱により大幅に粗粒化するの、前述のように熱延板中の微細析出物は大きさにはあまり差はないが試料 7 では非常に多く 4 では少ないことが影響しているであろう。

また、熱延板そのもののフェライト結晶粒度は Mn 量や S 量に関係なく各試料ほとんど同じであったが、オーステナイト化温度まで加熱した後のフェライト粒はやや大きくなり、とくにオーステナイト結晶粒の粗大化温度の前後で No 7~8 から No 5~6 に変化した。冷延焼鈍後のフェライト粒度にはこの冷延前の熱延板のフェライト粒径の影響もあろうが、微細析出物の分布変化の影響の方がより大きいように思われる。

4. 考 察

4.1 オーステナイト結晶粒度

オーステナイト結晶粒の細粒化元素として、従来より Al や Nb を初めとする窒化物、炭化物生成元素が検討されている。これらの特徴としては少量の添加で結晶粒の粗大化温度が大幅に上昇し、添加量をさらに増すと Al の場合は粗大化温度が徐々に低下するが¹⁴⁾¹⁵⁾、Ti¹⁴⁾、Zr¹⁵⁾、Nb^{15)~17)}、V¹⁸⁾¹⁹⁾などはほとんどの場合粗大化温度上昇の傾向を示す。このような細粒化効果、顕著な粗大化温度の出現およびその変化は、最近では窒化物および炭

化物などの微細析出物の固溶析出挙動に関連づけて説明されており、理論的には結晶粒界の移動に対する微細分散粒子の阻止効果として考察されている¹⁶⁾¹⁷⁾²⁰⁾。これら炭化物、窒化物は、通常オーステナイトの高温域でかなりの溶解度を有するが、低温域またはフェライト域での溶解度は小さく、微細析出物は高温域からの冷却過程での析出、あるいは過飽和な固溶状態に過冷後の加熱過程で析出するものと思われる。

本実験試料の場合、従来報告されている細粒化に有効な元素はなく、組成から見て粗粒鋼あるいは Si キルド鋼的な粒成長挙動を示すものと当初予想された。また S についてはオーステナイト結晶粒にほとんど影響しないという報告もある⁷⁾。しかしながら実験結果に示したごとく Mn および S を変えることによつて粗粒あるいは細粒となり、明りようなオーステナイト結晶粒粗大化温度が認められることがわかった。しかも地に MnS の微細析出物が分散存在しており、その量は Mn および S の量によつて変化し、加熱してオーステナイト化したときにオーステナイト結晶粒が細粒あるいは高い粗大化温度を示す熱延板に多い。オーステナイト結晶粒の細粒化の原因の一つが微細析出物の粒界移動阻止効果にあるとすれば、その析出物が炭化物や窒化物でなく硫化物であつても、大きさや分布あるいは温度、時間変化に伴う挙動が似ておれば同様な効果が期待される。

そこでこれら微細析出物の固溶析出挙動を予測するため TURKDOGAN らによる γ 鉄中の MnS の溶解度積の結果²¹⁾、

$$\log K_S = -\frac{9020}{T} + 2.929$$

に基づき、Mn および S 量が変わつたときの S の溶解度を求めると Fig. 9 のようになる。本実験に用いた試料

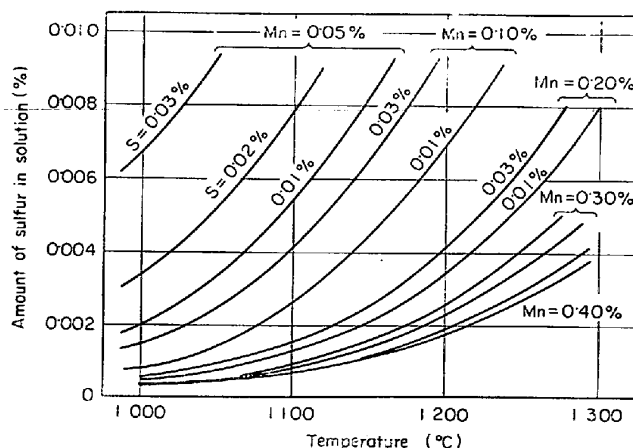


Fig. 9. Calculated solubility of sulfur at equilibrium in austenite.

の成分範囲では、熱延時の加熱温度 1250°C のとき、S の増加あるいは Mn の減少によつて固溶 S 量は大幅に増加することがわかる。この温度での固溶量以上の S はすでに析出していて熱延板で比較的大きな介在物として観察され、固溶している S はその後の過程で微細に析出すると考えられる。Mn および S の分析値から推定される 1250°C の固溶 S 量とオーステナイト結晶粒度または粗大化温度との対応は必ずしも明確でないが、細粒材の 1250°C における固溶 S、すなわち微細な MnS となりうる S の量は、Al キルド細粒鋼の AlN となる N とほぼ同程度である。本実験の試料は Table 1 に見られるように O がやや高いが、脱酸剤は使用していないのでこの鋼中 O は (Mn, Fe) O の形で Mn と結合していると考えられ、S の固溶に関係する Mn は分析値より小さいと思われる。

析出物の結晶粒成長阻止効果は、GLADMAN ら¹⁵⁾やその他の研究者により検討されているように、その量ばかりでなく大きさや分布も大きく影響する。本実験のおもに $\beta\text{-MnS}$ と考えられる微細析出物の大きさは $100\sim 500\text{\AA}$ 位であつて、オーステナイト結晶粒への影響が確かめられている AlN や NbC(N) の場合¹⁵⁾と同程度である。また電子顕微鏡観察の範囲では Mn および S の量が変わつても、微細な MnS の大きさはあまり変わらず量が変化するようである。本実験の場合、熱延条件をホットストリップミルに似せる目的で 1250°C に加熱後、放冷の途中のオーステナイト域の下限近くで圧延している。このため加熱時に固溶していた MnS が冷却の過程で過飽和な状態になつているときに圧延加工され、析出の site が多数発生することにより急速に析出し、Mn および S の量が違つても大きさの似た微細析出物が均一に分布するのではないかと思われる。そしてこれが多ければ細粒、少なければ粗粒となるのであろう。

このように熱延後の冷却過程で析出した MnS のほかに、冷却過程で十分析出できずに固溶した状態の MnS が、オーステナイト結晶粒度測定の際に析出し、粒径に影響を及ぼすことも考えられ、Mn が低く S の高い場合、熱延板中の固溶 S が高い可能性もある。この点については今後さらに検討する必要があるが、析出物の観察の結果では、熱延板にてすでに析出している微細 MnS だけでもオーステナイト結晶粒の細粒化、あるいは明りような粗大化温度を示すのに十分な量存在していると思われる。

以上のように本実験のオーステナイト結晶粒の細粒化現象、あるいは明りような粗大化温度を示すおもな原因は、その分布状態、固溶析出挙動からみて MnS による

ものと考えられる。

4.2 冷延焼鈍後のフェライト結晶粒度

低 Mn のホーロー用鋼板または純鉄における著しい再結晶遅滞現象¹²⁾²²⁾に関連して、BAIRD らは純鉄に近い Fe-Mn-S 系合金の冷間加工後の再結晶挙動を検討し¹¹⁾固溶状態の S が焼鈍時にサブバウンダリー上に $20\sim 40\text{\AA}$ の微細な MnS となつて析出するため、再結晶核生成を抑制し再結晶を遅らせるとしている。この現象は BAIRD らの実験よりも抑制の程度は弱い、高 O の $0.30\%\text{Mn}$ 鋼においても見い出されることを WITMER らが報告しており⁴⁾、この場合 Mn が S よりも優先的に O と結合するため、冷延前の鋼中の固溶 S が増し、同様な現象を示すと考えている。また商用リムド鋼冷延板に見い出される帯状の細粒部分の観察から、MnO 介在物が存在するとその近くの Mn が減少し、それによつて熱延時固溶する S が増し、冷延焼鈍時の析出により粒成長が阻止され、O の高い場合全体として細粒のリムド鋼になるとしている¹²⁾。

種々の組成の冷延リムド鋼板により、鋼中の微細析出物とフェライト結晶粒径の関係を検討した久保寺らの結果では²³⁾、粒径に対し $0.02\sim 1.0\mu$ 程度の析出物分布が支配的であり、平均の析出物径が小さいほどフェライト結晶粒径は小さい。また熱延板の炭化物や窒化物などの析出物の大きさをいろいろ変え、冷延後の再結晶挙動を調査した GLADMAN らの結果によれば²⁴⁾、 50\AA 以下の極微細析出物は回復やサブバウンダリーの移動を妨害することにより再結晶を遅らせ、約 200\AA 以上の析出物になると再結晶は抑制しないが、フェライト結晶粒の成長を抑制し細粒化させるとしている。

本実験の場合、Fig. 6 に示したように著しい再結晶抑制効果は認められない。これは BAIRD や WITMER らの実験に比較し、S 量に対する有効な Mn の量が多いので、S は冷延前の熱延板の状態ではほとんど析出してしまい、再結晶過程での微細な MnS 析出、すなわち 50\AA 以下の極微細析出物がほとんどないためと推定される。冷延後十分焼鈍したとき、フェライト結晶粒径は Mn および S 量により異なり、焼鈍途中の粒成長を調べた結果では、焼鈍後のフェライト結晶粒度を支配するのは、おもに再結晶後の粒成長過程であることを確かめた。この冷延焼鈍後の結晶粒の細かいものは、熱延板の状態で微細析出物が多い傾向を示すが、この微細析出物すなわち MnS の大きさは $100\sim 500\text{\AA}$ であり、GLADMAN ら²⁴⁾の指摘する粒成長を阻害するのに有効な析出物の大きさに一致し、久保寺ら²³⁾の示した結晶粒径を支配する析出物径と同程度である。したがつて、本実験の冷延焼鈍後のフェライト粒径の相違は、おもに冷延前に析出している微細

MnS による粒成長阻止作用に起因していると推定される。

冷延前の熱延板の加熱処理を行なったとき、Fig. 8 に示したように加熱温度の上昇とともに冷延焼鈍後のフェライト結晶粒が粗大化し、さらに高くなると逆に小さくなる現象がある。この冷延焼鈍後のフェライト粒をもつとも大きくする熱延板加熱温度は、オーステナイト粒の急激な粗大化温度にほぼ等しい。オーステナイト粒の急激な粗大化現象は、一つには粒界移動のピンング効果を演ずる微細析出物が凝集するためと考えられており¹⁴⁾、加熱によつて微細析出物が凝集した熱延板を冷延、焼鈍したとき、フェライト結晶粒の成長が容易に起こることは、オーステナイト結晶粒を細粒化させ、冷延後焼鈍時のフェライトの粒成長を抑制する析出物がオーステナイト結晶粒の粗大化阻止に寄与する析出物と同じものであることを示していると考えられる。さらに熱延板の加熱温度が高すぎるとまたフェライト粒を細かくさせるのは、この MnS が凝集後再固溶し、冷却時に微細に再析出して、冷延後焼鈍時の粒成長を阻止するためであろう。

またこの冷延前の熱延板の加熱処理を行なったとき、微細析出物の少ない試料は多い試料に比較してより大幅に粗粒化するがこの理由は次のように推定される。微細析出物による結晶粒界移動の阻止力は、単純には析出物の半径に反比例し、比容積に正比例すると考えられる¹⁵⁾。熱延板がオーステナイト化温度に加熱され、微細析出物が凝集粗大化するとき、粗大化の程度が析出物の多小にそれほど影響されないとすれば、その後の冷延、焼鈍時の粒成長の過程では、析出物量の少ない方が容易に粒界移動しうる状態に達しやすいため、熱延板加熱の影響が大きく現われるのであろう。

以上の結果から Fe-Mn-S 系の低 C 鋼の冷延後焼鈍時の再結晶挙動に及ぼす Mn および S の効果を、MnS の固溶析出に関係づけてまとめれば次のようになるとと思われる。

(1) Mn/S の小さい場合：1000~1100°C 程度の温度で溶体化し、冷延後焼鈍の過程で 100 Å 以下の微細な MnS が析出し、回復を遅らせサブバウンダリーの移動を妨害し、再結晶を著しく遅らせる¹¹⁾。

(2) Mn/S が中間の場合：約 1200°C 以上で溶体化し、冷却の過程で析出する MnS が結晶粒度に対して支配的である。析出物の大きさ、分布は冷却の条件により異なると考えられるが、冷延前にすでに 100~500 Å の微細 MnS となつて存在し、冷延後焼鈍時の再結晶後の粒成長を妨害する。また 1000~1100°C 程度の冷延前の加熱は、微細 MnS を凝集させ粒成長を起しやすくす

る。

(3) Mn/S の大きい場合：高温での固溶 S が少なく、再結晶に影響するような微細 MnS はほとんど析出せず MnS は介在物として影響する。

これらは S の比較的低い場合にいえる傾向で、S が高くなると異なつてくると思われ、また Mn/S の変化とともに連続的に現象が推移するものと考えられる。

5. 結 言

従来オーステナイト結晶粒の細粒鋼は Al や Nb などの窒化物、炭化物生成元素の添加によつて得られているが、冷延用のリムド鋼においても細粒鋼が見い出され、Mn および S による効果と考えられたので、0.03~0.04 %C 鋼により、S を 0.01% または 0.03%、Mn を 0.1~0.4% の範囲で変えてオーステナイト結晶粒度を調査し、次の結果を得た。

(1) オーステナイト結晶粒は S が低く、Mn が高ければ粗粒、S が高く Mn が低いと細粒となる。

(2) オーステナイト結晶粒に明りような粗大化温度が見い出され、高 S、低 Mn のとき粗大化温度は高くなる。

(3) 細粒、あるいは粗大化温度の高い場合、100~500 Å の微細析出物が地全体に密に存在しており、これら微細析出物はおもに β -MnS と推定された。

(4) これら微細析出物は粗大化温度前後に加熱すれば凝集粗大化する。

さらに上記組成の熱延板を 75% 冷延し、焼鈍後のフェライト再結晶粒を調査して次の結果を得た。

(5) 熱延板の浸炭によるオーステナイト結晶粒度と熱延板の冷延焼鈍後のフェライト粒度はよい対応があり、オーステナイト粒の細粒のものはフェライト粒も小さい。

(6) 550°C の等温焼鈍による再結晶挙動は、Mn および S 量により少しづつ異なるが、この再結晶挙動とフェライト粒度との直接の対応は認められなかつた。

(7) 冷延前の熱延板を加熱後、冷延、焼鈍したときのフェライト粒度は、熱延板加熱温度により変化し、オーステナイト粒粗大化温度近辺に加熱したとき最大となる。

以上の結果から次のことが推論された。

(8) オーステナイト結晶粒の細粒化に、微細な MnS 析出物が影響している。

(9) この MnS 微細析出物は、再結晶後の粒成長を妨害し、フェライト粒を細粒化する。

終わりに本研究の遂行に当たり、終始ご指導およびご

協力いただきました当社中央技術研究所主任研究員松岡孝博士ならびに寺崎富久長博士に深謝します。

文 献

- 1) D. A. KARLYN, R. W. VIETH, and J. L. FOR-AND: AIME Mechanical Working Conf. Pittsburgh, Jan. (1969)
- 2) 齊藤達, 野中浩, 五十嵐清之: 鉄と鋼, 50(1964) p. 2091
- 3) 藤井毅彦, 小川三郎, 日野貴夫: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1990
- 4) D. A. WITMER and G. KRAUSS: Trans. ASM 62 (1969), p. 447
- 5) D. E. DOTNEY, C. E. HOUCK, and T. W. MILER: J. Metals, July 1970, p. 42.
- 6) 藤田清比古, 盛利貞, 大西正之, 橋本精二, 矢田昌宏: 鉄と鋼, 59(1973), p. 764
- 7) 藤田清比古, 盛利貞, 津島健治, 平沢良和, 福井敏: 鉄と鋼, 59(1973), p. 929
- 8) 盛利貞, 時実正治, 岡本健太郎: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 485
- 9) 佐藤知雄: 鉄鋼の顕微鏡組織と解説 (鉄鋼協会編), (1963), p. 66 [丸善]
- 10) 今井勇之進, 佐々木寛, 香川博幸: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1592
- 11) J. D. BAIRD and J. M. ARROWSMITH: JISI, 204 (1966), p. 240
- 12) D. A. WITMER and R. M. WILLSON: Met. Trans. 2(1971), p. 591
- 13) W. C. LESLIE, J. T. MICHALAK, and F. W. AUL: Iron and its Dilute Solutions, (1963), p. 119 [Interscience Puble]
- 14) J. W. HALLEY: Trans. Met. AIME, 167 (1946), p. 224
- 15) T. GLADMBN and F. B. PICKERING: JISI, 205 (1967), p. 653
- 16) 成田貴一, 宮本醇: 鉄と鋼, 50(1964), p. 174
- 17) 荻野喜清, 谷田英雄, 北浦正弘, 足立彰: 鉄と鋼, 57(1971), p. 534
- 18) 成田貴一, 国井和扶: 神戸製鋼, 7(1957), p. 116
- 19) L. A. ERASMUS: JISI, 202 (1964), p. 128
- 20) M. HILLERT: Acta. Met., 13(1965), p. 227
- 21) T. TURKDOGAN and J. PEASON: JISI, 180 (1955), p. 349
- 22) W. C. LESLIE, J. T. MICHALAK, A. S. KEH, and R. J. SOBER: Trans. ASM, 58(1965), p. 672
- 23) 久保寺治朗, 中岡一秀, 渡辺馨, 須田豊治: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 534
- 24) T. GLADMAN, I. D. McIVOR, and F. B. PICKERING: JISI, 209(1971), p. 380