

© 1982 ISIJ

箱焼鈍法による焼付硬化性 Al キルド冷延鋼板

論 文

岡本 篤樹*・高橋 政司*²・日野 貴夫*³・中居 修二*⁴

Bake-hardenable Al-killed Steel Sheet by Box-annealing Process

Atsuki OKAMOTO, Masashi TAKAHASHI, Takao HINO, and Shūji NAKAI

Synopsis:

The bake-hardenable cold-rolled steel sheets for the outer panels of auto-bodies exhibiting a sufficient formability and an excellent resistance to denting have been developed in box-annealing process. Examinations in the effects of chemical composition and box-annealing condition on the bake-hardenability and on Snock peak height of Al-killed steels revealed that lowering total carbon content to less than 0.02% for tight coil annealing and raising annealing temperature to α/γ intercritical range for open coil annealing, besides, adding silicon or phosphorus and reducing manganese content in steel can increase the bake-hardenability to 40 MPa, retaining 10ppm carbon in solution. The mill produced bake-hardenable Al-killed steel sheets showed practically non-aging quality and high r-value. Discussions were made on the compatibility of retarded aging property and bake-hardenability of the steels by using Hundy's equation. A retarded aging and bake-hardenable rimmed steel was also produced by controlling nitrogen to 8 ppm in the open coil annealing furnace.

1. 緒 言

近年、乗用車の車体重量の軽減のためパネルの板厚は薄肉化されつつある。この場合問題になるのは外装パネルの耐デント（耐へこみ）性で、これを防止するには降伏強度の高い高張力冷延鋼板のパネルへの適用が有効である。引張強さ 40 kgf/mm² (400 MPa) 級の P 添加 Al キルド冷延鋼板は、その高い r 値および低い製造コストにより一時期パネルに適した高張力冷延鋼板と考えられていた。実際、本鋼板の採用により耐デント性を損なうことなくパネル厚の薄肉化が達成し得たが、多量に使用されるに及んで本鋼板による成形パネルでは面歪みと呼ばれる形状不良が発生しやすく、成形性が不十分であることが明らかになってきた¹⁾²⁾。この面歪みは母材の降伏強度が高いことに起因しているため、母材の降伏強度は低くかつプレス成形および塗装焼付後のパネルとしての降伏強度は高い、いわゆる塗装焼付硬化性の冷延鋼板が要望されるようになった³⁾。

焼付時における歪み時効硬化を利用してパネルの強度を上げる考え方はかなり以前から BUTLER⁴⁾ らおよび LEVY⁵⁾ により提案されていたが、これらの鋼板はリム

ド鋼であるため N による常温時効が起り、プレス成形時のストレッチャーストレイン (SS) の発生を防止しえず外装パネル用には不相当であつた⁶⁾。中岡ら⁷⁾ は焼鈍後の急冷により少量のマルテンサイトを含むさせた複合組織 (Dual Phase) 鋼板においては、多量の固溶 C を含有しているにもかかわらず常温時効性を示さず、高い焼付硬化性と常温非時効性を両立しえることを見いだしたが、このような複合組織鋼板では r 値が低いことと強度レベルが高すぎることもあり、外装パネル用としては多量に使用されるまでには至っていない。また最近、多量の P を添加した Al キルド鋼板を箱焼鈍後急冷すると焼付硬化性が得られるとの報告⁸⁾ もあるが、その冶金的な考え方は明らかにされていない。

著者らは、Al キルド鋼の箱焼鈍法にて、化学成分と焼鈍条件の調整を行うことにより高 r 値、常温遅時効性でかつ焼付硬化性のある冷延鋼板が製造されることを見いだしたので報告する。

2. 化学成分と焼鈍温度の影響

2.1 供試鋼および実験方法

実験室 17 kg 真空炉にて Table 1 に示す成分を有し

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 Trans. ISIJ Vol. 21 (1981) No. 11 に掲載

昭和 56 年 10 月 20 日受付 (Received Oct. 20, 1981)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*³ 住友金属工業(株)本社 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*⁴ 住友金属工業(株)鹿島製鉄所 (Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical compositions of specimens (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	sol. Al	N	
C1	0.041	<0.01	0.19	0.011	0.011	0.038	0.0041	Base
C2	0.005	<0.01	0.19	0.011	0.011	0.037	0.0035	C %
C3	0.024	<0.01	0.19	0.011	0.011	0.037	0.0038	
C4	0.070	<0.01	0.19	0.013	0.012	0.039	0.0040	
C5	0.044	0.27	0.21	0.011	0.011	0.048	0.0040	Si %
C6	0.040	<0.01	0.11	0.011	0.011	0.042	0.0044	Mn %
C7	0.041	<0.01	0.36	0.011	0.011	0.037	0.0045	
C8	0.039	<0.01	0.74	0.012	0.012	0.034	0.0050	
C9	0.050	<0.02	0.20	0.060	0.011	0.042	0.0044	P %
C12	0.038	<0.01	0.19	0.012	0.016	<0.002	0.0049	Al %
C13	0.046	<0.01	0.19	0.011	0.018	0.110	0.0039	

た 11 種の鋼を溶製した。ベース鋼 (鋼 C 1) は商用 Al キルド鋼, 鋼 C 12 は商用リムド鋼の化学成分を含有している。

これらの鋼を 20 mm 厚まで鍛造後 1250°C にて 30 min 加熱し, ついで仕上げ温度 900°C 以上にて 2.8 mm 厚まで 5 パスにて熱間圧延した。熱延後はただちにスプレーにて室温まで急冷後, 炭素の析出のため 450°C にて 30 min 再加熱後炉冷した。これらを酸洗後 0.8 mm 厚まで 71% の圧下率にて冷間圧延し, ついで, 680, 710 または 740°C にて 4 h の再結晶焼鈍を行った。この焼鈍における昇温速度は 40°C/h, 冷却速度は 80°C/h とし, オープンコイル焼鈍炉 (OCA) の熱履歴とした。この他, 鋼 C 1 に対しては, 熱延時 700°C での高温巻き取り相当の熱処理を行い, さらに冷延後には 700°C までの急速加熱と 400°C での過時効処理を含む種々の連続焼鈍を行った。これら焼鈍板を伸び率 1.5% にて調質圧延し, JIS 5 号試験片に成形加工後以下の試験を行った。

(1) 常温時効性の調査

上記調質後冷凍庫に保管した鋼板と調質後 50°C, 3 d の加速時効処理を行った鋼板に対し圧延方向の引張試験を行い, 加速時効処理による降伏強度の上昇や破断伸びの低下などを測定した。なお調質圧延は実験室のロールにて行つたため, 降伏点伸びの発生は完全には防止できず, 加速時効後の降伏点伸びが 0.7% 以下の場合には常温遅時効性と判断した。

(2) 焼付硬化性の測定

上記調質後, 2% の予歪みを圧延方向の引張試験にて与え, 170°C に保持した油バス中にて 20 min 保持後, 同一方向に破断まで引張つた。この 170°C の処理はパネルの塗装焼付処理に相当する条件である。引張試験の荷重-伸び曲線から Fig. 1 に示すように 2% 引張りによる加工硬化量 (2% WH), および上記焼付相当処理による降伏強度上昇量, すなわち焼付硬化量 (BH 量, Bake-hardenability) を求めた。

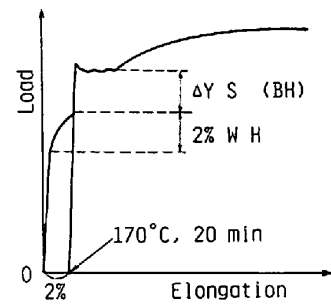


Fig. 1. Measurement of bake-hardenability (ΔYS) and work-hardenability by tensile testing.

内部摩擦のスネークピークによる固溶 C 量の測定は, 冷間圧延した 0.8 mm 厚の鋼板を 10 mm 幅, 120 mm 長の寸法に切削成形し, 種々の条件にて焼鈍後, 約 330 Hz の横振動法にて行つた。焼鈍条件としては, 上記の他に 740°C から常温までの冷却速度を 20°C/h から 200°C/h に変えた条件, およびそれらの冷却過程で 300°C より水冷した条件なども加え, 鋼板中の固溶 C 量を大きく変えた。なお固溶 C 量は, スネークピーク絶対温度 T_p および最大ピーク高さ Q_{max} と青木ら⁹⁾ により提案された下式を使用して求めた。

$$C(\text{wt}\%) = 0.0044 \times T_p \times Q_{max}^{0.11}$$

2.2 結果

焼付硬化性および加速時効後の降伏点伸びにおよぼす化学成分および焼鈍温度の影響を Fig. 2 に示す。なお, 降伏点伸びは焼鈍温度が 740°C の場合のみを示した。鋼中 C 量が通常成分 (0.05%) であれば, 40 MPa 以上の焼付硬化性を得るには焼鈍温度を A_1 変態点以上, すなわち $\alpha + \gamma$ 共存域, にする必要があることがわかる。 A_1 点以下で焼鈍する場合は, C 量を 0.02% 以下にしないと高い焼付硬化量が得られない。いずれの焼鈍温度においても Si あるいは P の添加, および Mn 量の低減は焼付硬化量を増加させ, Cr の添加は焼付硬化量を低減させる。これらの置換型元素の中では, A_1 点以上にて焼鈍した場合の Mn の効果が最も大きい。

sol. Al 量は N と AlN として結合するだけ含有しておれば焼付硬化量におよぼす影響は小さい。Al が添加されている限り, 加速時効処理後の降伏点伸びは 0.7% 以下であり, 常温遅時効性が確保できる。しかし, Al が添加されていない鋼 C 12 においては, 非常に大きな焼付硬化量が得られるものの加速時効後には 2% 以上の降伏点伸びが発生し常温時効性となる。これは固溶 N の存在に原因している。

焼鈍板における炭化物の形状を Photo. 1 に示す。セメントナイト粒子は焼鈍温度の上昇により大きくなり,

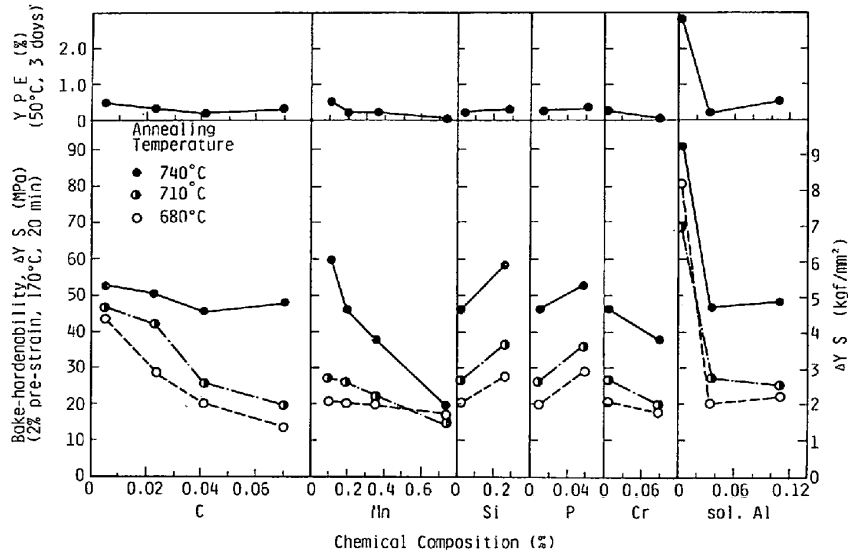


Fig. 2. Effect of chemical compositions and annealing temperature on the bake-hardenability and yield point elongation after aging treatment at 50°C for steels cooled at 80°C/h.

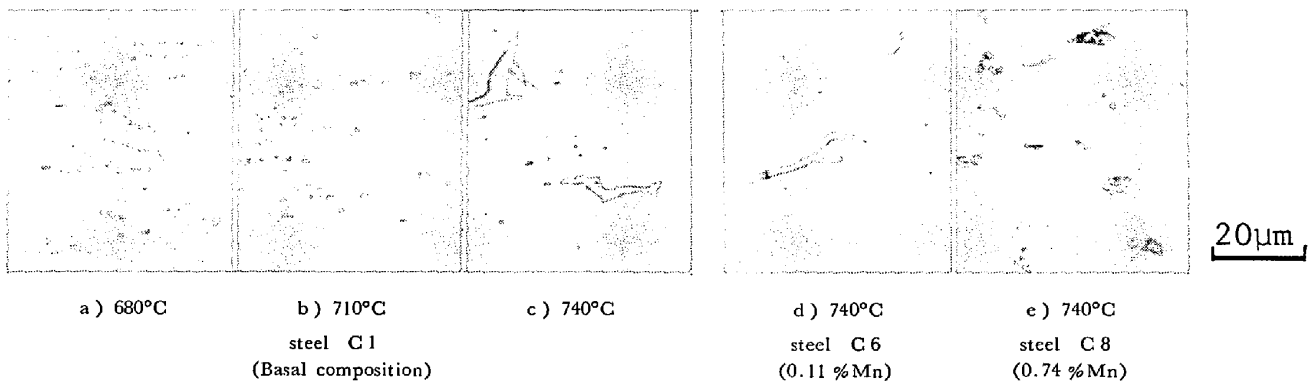


Photo. 1. Optical micrographs of annealed steels, showing the morphologies of cementite particles. (Picral etch)

A₁ 変態点以上になると著しく粗大化する。これは焼鈍時に存在する γ 相中に C が吸収されるためである。セメントタイトの形状には C 量と Mn 量のみが影響を与えており、Mn 量が多くなると A₁ 点以上で焼鈍した場合 Photo. 1 (e) に示すように、パーライト相が多数観察されるようになる。これは、Mn の γ 相中への濃化により γ 相が安定化し変態温度が低くなつたためと推定され¹⁰⁾¹¹⁾、これら細かく分散したパーライト相の存在により焼付硬化量が低減したのと思われる。

焼付硬化性と常温時効性との関係を Fig. 3 に示す。この中には種々の連続焼鈍をした鋼板における関係も示しているが、箱焼鈍板も連続焼鈍板もいずれも焼付硬化量の増加により加速時効後の降伏点伸びが増加している。ただし、Al が添加されていないリムド鋼相当材 (鋼 C12) においては、同一焼付硬化量の Al キルド鋼より加速時効後の降伏点伸びの発生が大きい。これは、常温遅

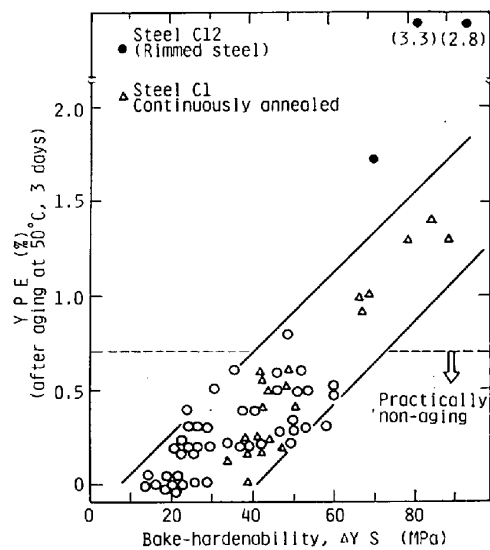


Fig. 3. Relation between bake-hardenability and yield point elongation after aging treatment at 50°C for 3 days.

時効の焼付硬化性鋼板を得るには、固溶Cを利用した方が固溶Nを利用するより有利なことを示している。また、本図より加速時効後の降伏点伸び0.7%以下を確保するには鋼板の焼付硬化量として60 MPaが最大となることがわかる。常温遅時効性を確保しつつ60 MPa以上の焼付硬化量を得るためには、鋼中にマルテンサイト相など降伏点伸びの発生を防止する相が存在する必要がある⁷⁾¹²⁾。

Fig. 4 には焼付硬化性と加速時効処理による破断伸びの低下量との関係を示す。焼付硬化量の大きな鋼板ほど常温時効による伸びの低下が大きい。一方焼付硬化性と加速時効処理による降伏強度の上昇量との関係も調査したが、両者間に良好な相関は認められなかつた。すなわちこれは、時効による転位の不動化は、軽度の場合、降伏挙動には大きな影響を与えないが、破断伸びには影響を与えることを示していると考えられる。

スネークピーク高さより求めた固溶C量と焼付硬化性との関係を Fig. 5 に示す。両者間には強い相関があり大略40 MPaの焼付硬化性は10 ppmの固溶Cにより起こる。同様な相関は水焼入れして得た複合組織鋼板においても報告されている¹²⁾。しかしこの相関は、鋼成分により異なるようで、Si, P量の多い鋼では同一スネークピーク高さの高Mn, 高C鋼より焼付硬化量が多い傾向が認められる。これは、スネークピーク高さから計算される固溶C量が必ずしも焼付硬化に寄与する固溶C量と対応していないことを意味している。

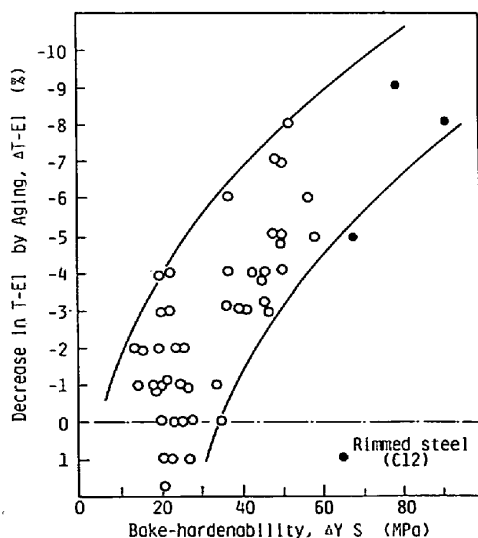


Fig. 4. Relation between bake-hardenability and decrease in total elongation by aging treatment at 50°C for 3 days.

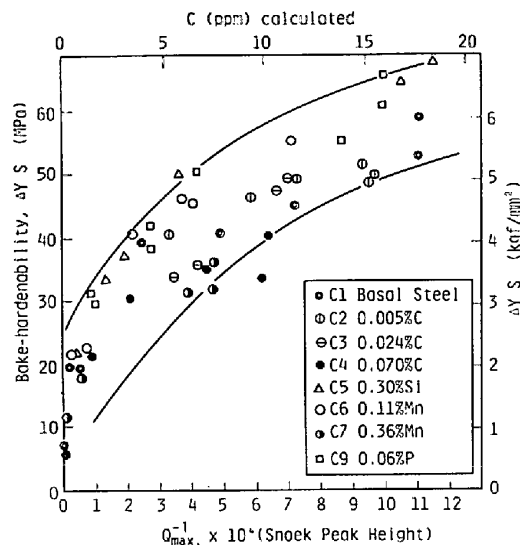


Fig. 5. Relation between Snoek peak height and bake-hardenability for various steels with different chemical compositions.

Table 2. Chemical compositions of steels melted by converter (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	N
A 1	0.009	0.06	0.14	0.046	0.008	0.051	0.0055
A 2	0.012	0.05	0.17	0.067	0.004	0.060	0.0061
B 1	0.060	0.04	0.22	0.081	0.007	0.065	0.0050

3. 固溶C量におよぼす焼鈍条件の影響

3.1 供試鋼および実験方法

上述の実験結果をふまえ、Table 2 に示す3種の低Mn, P添加Alキルド鋼を転炉溶製した。鋼A1およびA2は真空脱ガスした低炭素鋼で、鋼B1は普通炭素鋼である。Siは焼鈍時に鋼板表面カラーが発生しない範囲で少量添加されている。

これらの連続铸造スラブは製鉄所にて1250°Cにて加熱後連続的に2.8mm厚まで熱間圧延され、550°Cにてコイルに巻き取られた。これより鋼板を採取し、実験室にて酸洗後0.8mm厚まで冷間圧延し、内部摩擦用試験片を採取後種々の条件にてAr中で焼鈍した。これら焼鈍において、昇温速度は40°C/h、均熱時間は4hに一定にし、焼鈍均熱温度を660°Cから760°C、冷却速度を10°C/hから空冷まで変えた。これら焼鈍板に対し横振動法にてスネークピーク高さを求めた。

3.2 実験結果

鋼A1とB1に関し焼鈍条件とスネークピーク高さとの関係をFig. 6に示す。炭素含有量の低い鋼A1においては、焼鈍温度が低くても、また焼鈍後の冷却速度が遅くても多くの固溶Cを保持しえるが、通常炭素量の鋼B1においては、A₁変態点以上の焼鈍でかつ冷

Table 3. Box-annealing conditions and the mechanical properties of bake-hardenable Al-killed steel sheets (JIS No. 5 Specimen).

Steel	Annealing		YS (MPa)	UTS (MPa)	T-El (%)	YPE (%)	r value	n value	Δ YS (MPa)	
	Coil	Temp.							WH	BH
A 1	Tight	690°C	200	352	39.6	0	1.74	0.230	47	39
A 2	Open	730°C	207	359	40.0	0	1.76	0.235	48	43
B 1	Open	730°C	229	388	39.4	0	1.87	0.236	40	45
D. D. Q Steel*			180	310	46.0	0	1.75	0.230	40	8

* for comparison

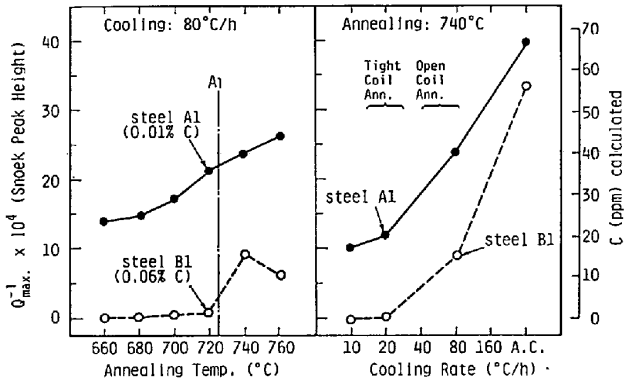


Fig. 6. Effect of annealing conditions on Snoek peak height for two low manganese and rephosphorized steels with different carbon content.

却速度が 80°C/h 以上でないと固溶 C 量は非常に少なくなる。これは実操業で考えると、炭素量が低い場合にはタイトコイル焼鈍炉にても焼付硬化性鋼板が製造しえるが、普通炭素量の鋼では、鋼板同士の焼付防止および冷却速度の観点からオープンコイル焼鈍炉 (OCA) が必要となることわかる。

4. 現場試作

Table 2 に示す 3 種の鋼を工場にて酸洗、冷延、箱焼鈍および調質圧延し冷延鋼板を製造した。調質圧延の伸び率は 0.8% から 1.2% の間にした。箱焼鈍条件と得られた機械的性質を Table 3 に示す。従来の深絞り用鋼板 (DDQ) と比較すると降伏強度、引張強度が高く伸びが低いが、r 値や n 値は変わっていない。

焼付硬化量を測定する際、2% の引張予歪みを与えた鋼板を種々の温度および時間油バス中にて熱処理し、これら熱処理による降伏強度の上昇量、 Δ YS および引張強さの上昇量、 Δ T S を求めた。Fig. 7 には鋼 A 2 における結果を示す。標準の塗装焼付条件である 170°C、20 min の熱処理では、降伏点は約 40 MPa、引張強さは約 20 MPa 上昇し、これは多少の熱処理条件の変更によつてもあまり変動しない。図をみると、時間による Δ YS の増加は 2 段階に変化しており、その 1 つは 120°C 以下、もう一つはそれ以上の熱処理温度の場合に起こ

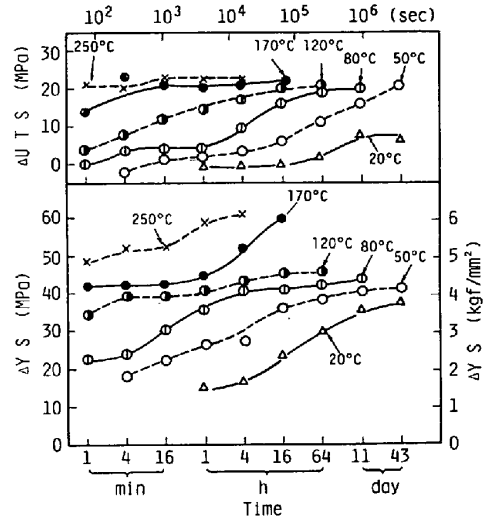


Fig. 7. Effect of aging time and temperature after 2% pre-straining on Δ UTS and the increase in ultimate tensile strength Δ UTS of steel A2, open-coil annealed.

る。170°C、20 min という塗装焼付条件は第 1 段階目の硬化が完了し、第 2 段階目の硬化が開始する直前の熱処理条件に相当している。

3 種の鋼に関する同様な実験結果から、30 MPa の降伏強度の上昇を起こすための温度と時間の関係を調査した。これを Fig. 8 に示す。熱処理温度が 80°C 以下では各鋼板別に時間の対数と絶対温度の逆数との間に直線関係が認められる。これらの直線の傾きから求められる

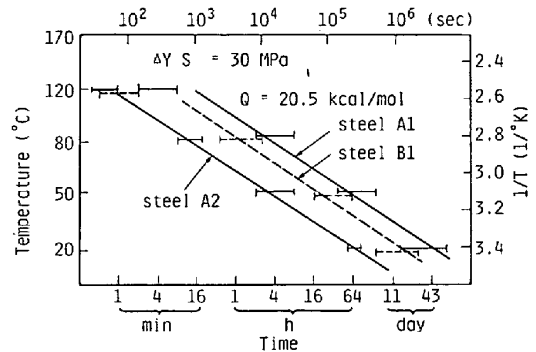


Fig. 8. Relation between time and temperature to show the same Δ YS of 30 MPa for three box-annealed bake-hardenable steel sheets.

見かけ上の活性化エネルギーは 20.5 kcal/mol であり、これは C の α 鉄中での拡散の活性化エネルギーに相当している。また、本図より同一の降伏強度上昇量に達する時間は、低炭素鋼を OCA にて焼鈍した鋼 A 2、普通炭素鋼を同様に焼鈍した鋼 B 1、低炭素鋼をタイトコイル焼鈍した鋼 A 1 の順に短く、また 170°C 、20 min 後の焼付硬化量も同様に大きいことから、この順に固溶 C 量が多かつたものと予想される。

5. 考 察

5.1 焼付硬化性におよぼす C 量と箱焼鈍温度の影響

箱焼鈍炉にて焼付硬化性冷延鋼板を製造する方法は、鉄-炭素系状態図上で Fig. 9 の斜線部のようにまとめられる。それぞれの領域に対応した冷却後の炭化物の形状を Photo. 2 に示す。

従来の箱焼鈍においては、約 0.05% の炭素を含有する鋼を A_1 変態点以下の領域 C で焼鈍するのが普通であった。この場合、焼鈍均熱時には 100 ppm 以上の炭素が固溶するが、粒内には Photo. 2 (C) に示すように多量の炭化物が存在しているので、冷却時にはそれらを核にしてほとんど析出してしまい、箱焼鈍後には固溶 C は非常に少ない。しかし、焼鈍温度を上げ領域 B で焼鈍すると、 γ 相中に炭素が吸収されるため Photo. 2 (b) に示すように粒内炭化物はなくなり 80°C/h の徐冷時には炭素は析出しにくくなる。一方、焼鈍温度が低くても、鋼中 C 量を 0.02% 以下に低減することによつても粒内炭化物はなくなり、同様の理由により冷却時の炭素の析出は困難となる。この場合は結晶粒界以外に炭素の析出場所はないため領域 B で焼鈍した場合よりもさらに固溶 C は保持されやすく、箱焼鈍法により安定して焼付硬化性鋼板が製造しえることになる。詳細な実験によると、

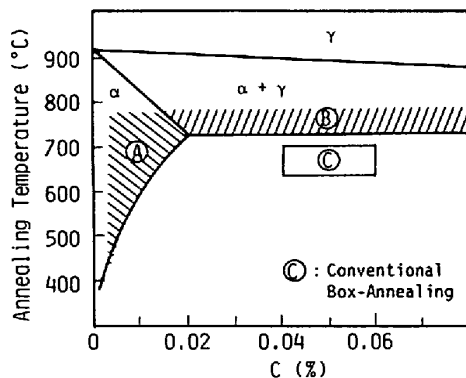


Fig. 9. Schematic presentation of the relation between carbon content and box-annealing temperature to manufacture bake-hardenable steels in a Fe-C phase diagram.

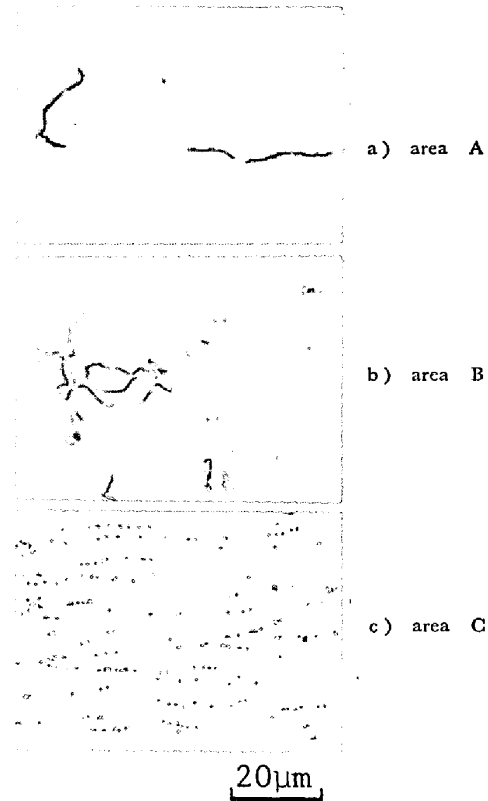


Photo. 2. Optical micrographs of box-annealed steel sheets, showing the morphologies of cementite particles in correspondence with Fig. 9.

A_1 キルド鋼板中の C 量が 0.01% の場合、焼付硬化性が最も大きくなる¹³⁾。

このような炭化物粒子の分散状態と固溶 C の残存との関係については以前より多くの報告がある^{14)~19)}。たとえば BUTLER¹⁴⁾ は炭化物粒子間隔と残存固溶 C の関係について詳しく検討し、 A_1 キルド鋼の熱間圧延時の巻取温度を 566°C から 677°C に上げ炭化物を粗大化することにより、冷延および箱焼鈍後の鋼板の時効指数が 1.4 MPa から 23 MPa に上昇すると報告している。また高階ら¹⁶⁾は 700°C あるいは 760°C にて箱焼鈍したリムド鋼の固溶 C におよぼす鋼中 C 量の影響について検討し、 0.023% の炭素を含む鋼で最も固溶 C 量が多くなると報告している。本実験結果を高階らの結果¹⁶⁾と比較すると箱焼鈍温度の効果などに関し一致していない点があるが、これは鋼中固溶 N 量や Mn 量の差異に原因していると思われる。実用炉において焼付硬化性 A_1 キルド鋼板を安定製造するには、上述した鋼中 C 量などの管理の他に後述する置換型元素量の管理も必要と考えられる。

5.2 焼付硬化性におよぼす置換型元素の影響

A_1 キルド鋼への Si, P の添加および Mn 量の低減は箱焼鈍した鋼板の焼付硬化量を増加させる。同様な P

添加の効果については佐藤らが報告している⁸⁾。また Si, P および Mn 量の焼付硬化量におよぼす同様な影響が連続焼鈍した鋼板においても認められている²⁰⁾。

過飽和に固溶した C の焼入あるいは歪み時効に Mn や Si が影響を与えるといういくつかの報告^{21)~23)}があるが、その理由は十分解明されていない。徐冷時における炭化物の析出を考えた場合、これらの元素は炭化物への平衡分配係数を通して残存固溶 C 量に影響を与えているものと思われる。すなわち、Mn はセメンタイト中に固溶しセメンタイトを安定にする^{24)~26)}ので炭化物の析出を速めるが、Si は逆にセメンタイト中に固溶しないため炭化物の成長には Si の拡散除去が必要でそれだけ炭化物の析出が遅れると思われる²¹⁾。P の平衡分配係数に関しては報告はないが、C との親和力からみて Si と同様な効果があると推定される上に、P は C の有効な析出サイトである結晶粒界に偏析し C の析出を抑制するものと思われる。また、Mn は前述のように A₁ 変態点以上で焼鈍した鋼においては炭化物相の分布にも影響を与え、その結果冷却時の C の析出速度を変えるものと思われる。

5.3 焼付硬化量とスネークピーク高さの関係

Fig. 5 に示すように、スネークピーク高さや焼付硬化量とは良好な相関があるため、焼付硬化には大略焼鈍中の固溶 C が寄与していると考えてよからう。170°C での平衡固溶 C 量は純鉄の場合 0.5 ppm²⁷⁾と低いので無視しえる。しかし、Fig. 5 を詳細にみると鋼中 C, Mn 量が多い鋼ほど同じスネークピーク高さの Si あるいは P 添加鋼より焼付硬化量が小さい傾向がある。これには 2 つの理由が考えられる。1 つは、スネークピーク高さが必ずしも固溶 C 量に対応していない点である。特に Si や P 量の多い鋼においては、スネークピークが拡がりピーク高さが低下するためピークの分離が必要といわれている²⁸⁾²⁹⁾。本実験では最大ピーク高さのみを求めたため、Si あるいは P 添加鋼においては固溶 C 量が少なく見積もられている。もう 1 つは、予歪み後の加熱時におけるセメンタイトの再固溶に関連していると思われる。セメンタイトの結合エネルギーは 0.42 eV²⁷⁾で転位と炭素原子との結合エネルギー 0.5 eV³⁰⁾より小さいため、固溶炭素を含まない鋼においても予歪みが加えられかつ炭素の拡散が容易となればセメンタイトの一部は再固溶し、転位線に炭素が偏析し歪み時効硬化を起こす。通常の Al キルド鋼板においても Table 3 に示したように 10 MPa 以下の焼付硬化性を示すのはこのためであろう。このセメンタイトの再固溶はセメンタイトの安定性により影響を受け、Mn 量の多い鋼においてはセメンタ

イト中に固溶する Mn 量が多いためセメンタイトは安定化し、それだけ予歪み後の炭素の再固溶が抑制され、焼付硬化性が小さく測定されたものと思われる。

このように、Si, P および Mn などの置換型固溶元素は、冷却時の炭化物の析出のしやすさを変えるだけでなく析出炭化物の再固溶のしやすさを変えることを通しても焼付硬化量に影響を与えているものと推定される。

5.4 常温遅時効性と焼付硬化性の両立

常温時効も焼付硬化もいずれも固溶 C が転位線を固着し不動化するという歪み時効現象であるため、遅時効性と焼付硬化性が両立する理由について考察する必要がある。

同じ歪み時効を起こすための温度と時間の関係は HUNDY³¹⁾により導かれている。彼は歪み時効に関する COTTRELL and BILBY³²⁾の式を用いて C による時効に関して下式を導いた。

$$\log(t_1/t_2) = 4400(1/T_1 - 1/T_2) - \log(T_2/T_1)$$

ここで t_1 と t_2 は時間、 T_1 と T_2 は絶対温度である。この式を用いれば同一の予歪みの場合の同一の歪み時効現象、例えば同一の降伏点伸び、を示すための温度と時間の関係がわかる。この関係を Fig. 10 に図示した。これらの線は直線ではないが、その傾きは炭素の拡散の見かけ上の活性化エネルギーに相当している。

遅時効性鋼板とは、調質圧延後 30°C、1 ヶ月経過しても降伏点伸びを発生しない鋼板と理解される。この 30°C、1 ヶ月と等価な時効処理が線 S で示されている。本実験で行った 50°C、3 d の加速時効条件も線 S 上にある。線 S の右上の温度と時間経過後に降伏点伸びを発生するのが遅時効性鋼板に相当する。通常の箱焼鈍 Al キルド鋼板は遅時効性であり、一方溶融亜鉛めつき鋼板

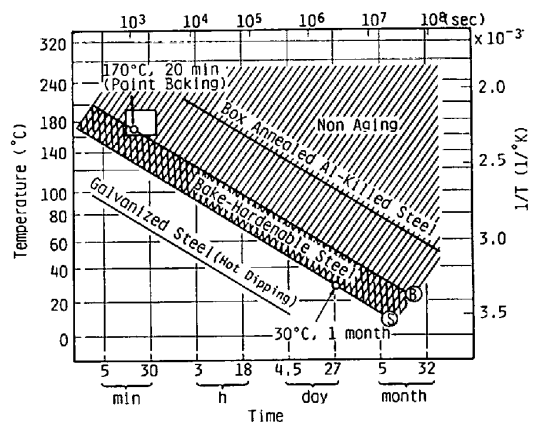


Fig. 10. Relation between time and temperature for steels to show the same yield point elongation by the diffusion of carbon atoms. Schematic diagram obtained by the calculation of Hundy's equation.

では固溶 C を多く含むため降伏点伸びの発生が短時間で起こり時効性であることが図中に示してある。塗装焼付条件である 170°C, 20 min は線 S より右上の遅時効性の領域にある。すなわち、塗装焼付時降伏点伸びを発生させ降伏強度を上げ、かつ 30°C, 1 ヶ月では降伏点伸びを発生させない鋼板は原理的に可能で、線 S と B の間で降伏現象を発生させるように固溶 C 量を管理すればよいことになる。

以上の議論は予歪みが一定でかつ HUNDY の式が高温の時効でも成り立つと仮定したものであるが、これらの仮定は必ずしも現実的ではない。鋼板のパネルへの適用を考えれば常温時効性が問題になるのは予歪みが調質圧延の場合であるのに対し、焼付硬化性が必要なのは予歪みがプレス成形という一種の 2 軸引張変形の場合である。調質圧延後の時効による降伏点伸びの発生は引張変形後のそれより起こりにくいことはよく知られており³³⁾³⁴⁾、このことは実際上常温遅時効性と焼付硬化性の両立をより容易にしている。

また HUNDY の式は高温での時効現象では成り立たなくなってくることはよく知られている¹⁵⁾³³⁾。本実験においても降伏強度の上昇が同じ活性化過程で決まるのは Fig. 8 に示すように 120°C 以下の時効に関してであり、それより高温ではより短時間で降伏強度が上昇するようである。これは高温域では Fig. 10 の線 S の傾きが小さくなることを意味しており同図で予想したより、常温遅時効と焼付硬化の両立が容易となると思われる。

これに関連し、焼付硬化現象を常温時効の延長上にあるとし、その反応の活性化エネルギーとしてかなり高い値を算出した報告¹²⁾もあるが、少なくとも本供試鋼板のように 10 ppm 前後の固溶 C を含む鋼においては Fig. 7 からわかるように 120°C 以下の時効硬化現象と 170°C での焼付硬化とは硬化機構が異なる可能性が強い。焼付硬化性鋼板中の固溶 C 原子の数 (10 ppm = 4×10^{18} atom/cm³) は 2% の予歪みを加えられた鋼板中の転位の原子面数 (転位密度 10^{10} lines/cm² とすれば 4×10^{17} planes/cm²) よりかなり多いことを考慮すれば、120°C 以下の時効では転位線上の C 原子による固着点が増加していくのに対し、170°C では固着点が飽和し転位線上でクラスターなどを形成することにより、より強固な転位の固着が起こるものと推定される³⁵⁾。歪み時効硬化挙動の詳細に関しては以前から多くの研究が行われているにもかかわらず十分明らかになつていない³³⁾。焼付硬化現象についてもさらに詳細な研究が必要と思われる。

α 鉄中の N の拡散の活性化エネルギーは約 18 kcal/mol で C のそれよりやや小さいだけであるので、その歪

Table 4. Chemical composition and mechanical properties of mill-produced bake-hardenable rimmed steel sheet. (JIS No. 5 specimen, Rolling direction)

C	Mn	P	S	sol. Al	N	ΔYS(MPa)		
0.002	0.31	0.014	0.011	<0.001	0.0008	WH	BH	
		YS (MPa)	UTS (MPa)	T-EI (%)	YPE (%)	r value	n value	ΔYS(MPa)
As Temper-rolled		139	279	51.2	0	1.92	0.236	48 45
1 month at 30°C		152	284	50.5	0.3	—	—	43 46

み時効におよぼす温度と時間の関係は Fig. 10 に示した C の場合とそれほど変わらない。したがって、リムド鋼においても箱焼鈍における雰囲気ガス中の N₂ 分圧と脱窒温度を選び³⁶⁾、N 量が 8 ppm 前後になるように脱窒処理すれば、常温遅時効性と焼付硬化性を両立しえると考えられる。工場にて、キャップド鋼を OCA にて脱炭焼鈍後、AX ガス (アンモニア分解ガス) にて制御脱窒処理して得た鋼板の化学成分と特性値を Table 4 に示す。常温時効後も降伏点伸びの発生はわずかであり、強度レベルが低く伸びおよび r 値の著しく良好な焼付硬化性冷延鋼板が製造できている。窒素を焼付硬化に利用する方法は Fig. 3 に示したように常温時効後の降伏点伸びが発生しやすいという欠点はあるが、固溶量の制御が C の場合より容易であるため工業的に利用できると考えられる。

6. 結 言

(1) 常温遅時効性で約 40 MPa (4 kgf/mm²) の焼付硬化性がありかつ r 値の高い Al キルド冷延鋼板が箱焼鈍法にて製造できた。この鋼板は乗用車外装パネルに使用し耐デント性の向上に有効と期待される。

(2) 焼付硬化は主に焼鈍後の鋼板中に存在する固溶 C による歪み時効硬化現象である。箱焼鈍においても連続焼鈍においてもいずれも固溶 C 量を 10 ppm 前後にし、焼付硬化量を 60 MPa 以下にすれば常温遅時効性を確保できる。

(3) 箱焼鈍炉により上記焼付硬化性 Al キルド鋼板を得るには、鋼中 Mn 量を低減し適量の P あるいは Si を添加し、かつ C 量を 0.02% 以下にしてタイトコイル焼鈍するか、あるいは通常 C 量でもオープンコイル焼鈍炉を使用して A₁ 変態温度以上に焼鈍し比較的速く冷却すればよい。Cr の添加は焼付硬化量を低下させる。

(4) これら製造条件の内、C および焼鈍温度はセメントタイトの分散を変えることにより冷却時の C の析出サイトに影響を与え、Mn, Cr, Si および P は主に冷却時

のセメンタイトの形成しやすさに影響を与えていると考えられた。またこれら置換型元素はセメンタイト相の安定性を変えることにより予変形後のCの溶解にも影響を与えていると推測された。

(5) 常温遅時効性と焼付硬化性が両立する理由について議論し、リムド鋼においてもN量を微量に制御すれば遅時効でかつ焼付硬化性ある冷延鋼板が製造可能なことを示した。

終わりに、本研究を遂行するにあたり激励と助言を賜った住友金属工業(株)中央技術研究所所次長行俊照夫博士および林豊博士に感謝します。また本開発に御協力いただいた和歌山製鉄所、鹿島製鉄所および中央技術研究所の方々に深謝いたします。

文 献

- 1) 朝倉昭二, 越野健司, 岩崎誠夫: 鉄と鋼, 66 (1980), A185
- 2) 塩川昌男, 古林 忠: 鉄と鋼, 66 (1980), A189
- 3) M. KOJIMA and Y. HAYASHI: SAE Preprint 800369, Feb. (1980)
- 4) R. D. BUTLER and J. F. WALLACE: Recent Developments in Annealing, I. S. I. Special Report 79, (1963), p. 131 [Iron Steel Inst.]
- 5) B. S. LEVY: SAE Preprint 720017, Jan., (1972)
- 6) S. R. GOODMAN and P. R. MOULD: SAE Preprint 790168, Feb., (1979)
- 7) 中岡一秀, 荒木健治, 金原 理: 塑性と加工, 17 (1976), p. 875
- 8) 佐藤益弘, 野村伸吾, 郡田和彦, 星野矩之, 宮原征行, 川本国雄: 鉄と鋼, 65 (1979), S834
- 9) 青木宏一, 関野昌蔵, 藤島敏行: 日本金属学会誌, 26 (1962), p. 47
- 10) G. R. SPEICH, V. A. DEMAREST, and R. L. MILLER: Met. Trans. A, 12A (1981), p. 1419
- 11) A. OKAMOTO and M. TAKAHASHI: Fundamentals of Dual-Phase Steel, ed. by B. L. BRAMFITT (1981), p. 427 [AIME]
- 12) 栗原 極, 荒木健治, 中岡一秀: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 343
- 13) 岡本篤樹, 林 豊, 中居修二, 恒松章一: 住友金属, 33 (1981), p. 511
- 14) J. F. BUTLER: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 89
- 15) E. SHŪTO: Trans. ISIJ, 4 (1964), p. 361
- 16) 高階喜久男, 原田慎三: 鉄と鋼, 54 (1968), S191
- 17) 松藤和雄, 下村隆良: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 28
- 18) P. N. RICHARDS and K. V. BARRATT: Trans. ASM, 58 (1965), p. 601
- 19) 特開昭 54-107415, -107419
- 20) 未発表データ
- 21) W. C. LESLIE: Acta Met., 9 (1961), p. 1004
- 22) 藤田英一, 小野 寛, 井口征夫: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 328
- 23) 関野昌蔵, 藤島敏行: 日本金属学会誌, 39 (1975), p. 220
- 24) R. W. GURRY, J. CHRISTAKOS, and L. S. DARKEN: Trans. ASM, 53 (1961), p. 187
- 25) 佐藤忠雄, 西沢泰二: 日本金属学会誌, 19 (1955), p. 385
- 26) 邦武立郎: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 653, 30 (1966), p. 481 and p. 585
- 27) C. A. WERT: J. Metals, 188 (1950), p. 1242
- 28) H. BORCHERS and W. KÖNIG: Arch Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 453
- 29) W. DICKENSCHIED and H. J. SEEMANN: Rev. Mét., LX (1958), p. 872
- 30) K. KAMBER, D. KEEFER, and C. WEST: Acta Met., 9 (1961), p. 403
- 31) B. B. HUNDY: JISI, 178 (1954), p. 34
- 32) A. H. COTTRELL and B. A. BILBY: Proc. Phys. Soc., 62A (1949), p. 49
- 33) J. D. BAIRD: Iron and Steel, 36 (1963), p. 186
- 34) H. P. TARDIF and C. S. BALL: JISI, 182 (1956), p. 9
- 35) D. V. WILSON and B. RUSSELL: Acta Met. 8 (1960), p. 36 and p. 468
- 36) 高橋政司, 岡本篤樹, 猪野信吾, 中田忠昭: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 52