

論文 板厚方向に窒素濃度勾配を有する極低炭素鋼板 の再結晶挙動と集合組織

田 頭 孝 介*・黒 田 康 英*²・菊 地 千 之*

Recrystallization Behaviour and Textures in Extra-low Carbon Steel Sheets with Ununiform Distribution of Nitrogen Levels to the Plane Normal Direction

Kohsuke TAGASHIRA, Yasuhide KURODA and Kazuyuki KIKUCHI

Synopsis :

Effects of nitrogen content and their diffusion on the recrystallization were investigated for extra-low carbon steel sheets (0.13% Mn). Decarburized sheets with three kinds of nitrogen level distribution to the plane normal direction (PN) were adjusted by atmosphere reaction ; (i) higher nitrogen level in surface layer than neutral layer (series A), (ii) uniform distribution (Series B) and (iii) inverse distribution to Series A (Series C). Each Series was classified into several average nitrogen contents (2-94 ppm). These were heavily cold-rolled and then annealed up to 750°C. Nucleation temperature was increased with average nitrogen content for each Series, while the 50%-recrystallization temperature was decreased with average nitrogen content for Series A and C. In the case of higher nitrogen content in average, the augmentation of (111) component by annealing process was large on both the neutral layer of Series A and the surface layer of Series C, where the grain growth to PN was frequently observed. It was inferred that the enhancement of (111) recrystallization textures was affected by the diffusion of nitrogen atoms dissolved from nitride on annealing stage.

1. 結 言

薄鋼板の深絞り性と再結晶集合組織の間には密接な関係があることはよく知られている¹⁾。特にこの集合組織は鋼中の添加元素や不純物元素により大きく左右されるため実用的にも重要で、種々の鋼中元素の影響について多くの報告がある²⁾。しかしリムド鋼にかぎり研究の多くはCやMn, P, O, Sなどの再結晶挙動に及ぼす影響に集中しており、鋼中で窒化物を形成し高温で侵入型固溶元素となるNについては工業上の興味が薄い³⁾ためかあまり研究されていないように思われる。ただ高橋ら³⁾⁴⁾は巧妙な実験方法により極低炭素・極低窒素リムド鋼の冷間圧延板を窒化しその再結晶過程を詳細に調べている。それによると、深絞り性に有効な{111}成分はN含有量の増加と共に減少し、有害な{100}成分はN含有量が約20 ppm以下の範囲でNの減少と共に急増することを見出し、さらに深絞り性(r値)はN含有量が約10 ppmのとき最大となることを報告している。

一方、著者らの一人⁵⁾⁶⁾は、0~0.32%Mn, 2~200ppm Nを含む種々の極低炭素 Fe-Mn-N 合金板を70~80

%冷延・焼鈍し再結晶挙動に及ぼすMnとNの影響を報告している。それによると、熱力学的な見地から各試料の固溶Mn量を計算し、i)再結晶後の{111}成分はN含有量が120 ppmでかつ固溶Mn量が0.04%のとき最大となること、ii){100}成分はN含有量が8 ppmで固溶Mn量が0.04%以下のとき最小となること、iii)深絞り性の目安となる方位成分強度比、 $I\{111\}/I\{100\}$ 値、はN含有量が8 ppmで固溶Mn量が0.04%のとき最大となること、iv)焼鈍による $I\{111\}/I\{100\}$ 値の増大率はN含有量とともに増加しMn量にはほとんど依存しないことなどを明らかにし、高橋らとは多少異なる結果を提出した。さらに焼鈍過程で窒化物が解離した後の固溶Nの拡散が{111}再結晶粒の成長に寄与することを推論した⁶⁾。

確かに通常のリムド鋼の製造工程では鋼中N含有量はほぼ安定しており、逆にその量を工業的に大幅に制御することは難しいに違いない。しかし再結晶挙動に及ぼす鋼中の炭化物やCの影響をより基礎的に解明しようとするとき、鋼中窒化物やNのそれと対比させて検討することは興味深いと考えられる。本研究では、上記の推論を

昭和59年4月 日本金属学会講演大会にて発表 昭和59年3月12日受付 (Received Mar. 12, 1984)

* 室蘭工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho, Muroran 050)

*² 室蘭工業大学大学院 (現: 日本冶金工業(株)) (Graduate School, Muroran Institute of Technology, Now Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.)

確かめるために、極低C・極低N鋼の熱延板の板厚方向に意図的に種々のN濃度勾配をつけ、これらを80%冷延・焼鈍したときの再結晶集合組織を調べ、再結晶挙動に及ぼすN含有量と固溶N原子の拡散の影響を調べた。

2. 試料および実験方法

素材は真空溶解した鋼塊を鍛造と熱間圧延(900°C)により板厚3mmとした後、結晶粒の整粒化と集合組織のランダム化をねらい950°Cで再度熱間圧延後急冷し板厚1.5mmとしたものである。その化学組成をTable 1に示す。前報⁹⁾の計算法によると固溶Mn量は0.09%となり強い{111}再結晶集合組織を得る組成からは多少はずれている。この熱延板を湿性H₂ガス中で700°Cで6h脱炭・脱窒焼鈍し、C量を0.002%以下、N量を2ppm以下とした。上記2工程の熱間圧延処理により粒径は中心層および表面層ともに約50μmの等粒となつた。またこの状態での集合組織はほぼランダムであつた。本報ではこの極低C・極低Nの試料をB-2と呼ぶ。

つぎに試料B-2をアンモニアを含んだ雰囲気(8%

Table 1. Chemical composition of hot-rolled specimens. (wt%)

C	Si	Mn	P	S	O	N
<0.005	<0.001	0.13	0.0018	0.003	0.048	0.0014

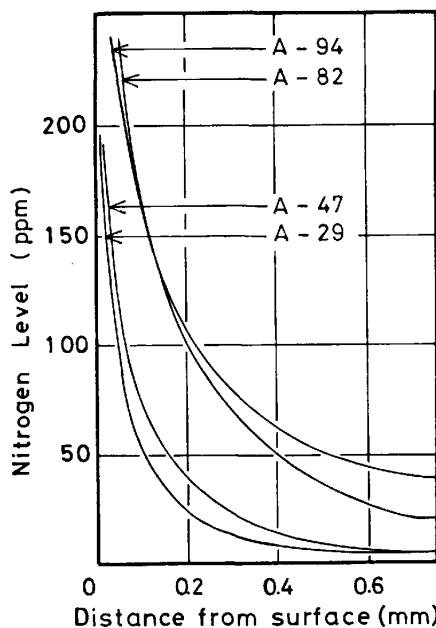


Fig. 1. Relation between nitrogen level and the distance from surface on the Series A specimens. Numerals meaning the average nitrogen content (ppm) are hyphenated by Series symbol [A].

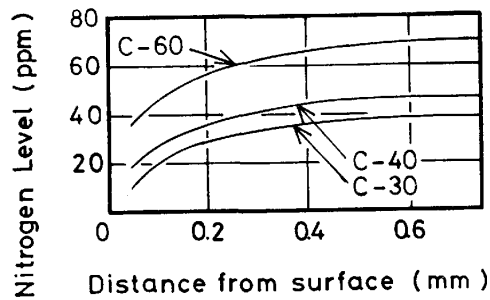


Fig. 2. Relation between nitrogen level and the distance from surface on the Series C specimens. Numerals meaning the average nitrogen content (ppm) are hyphenated by Series symbol [C].

NH₃+20%H₂+72%N₂混合ガス)中で400°Cで2, 7, 20および50h窒化処理した。これら4種類の試料をAシリーズと呼び、それぞれの表面層から中心への板厚方向のN濃度分布をFig. 1に示す。この分布曲線は板厚の半分を3分割した層間分析値および板厚を通しての平均分析値をもとに求めたものである。なお平均N含有量は窒化時間に依りて29, 47, 82および94ppmであつた。また以上の処理のあとさらに乾燥N₂ガス中で650°Cで24h焼鈍した試料も用意した。これらは板厚方向にほぼ均一にNが分布しており、以下Bシリーズと呼ぶ。これとは別にBシリーズの試料を湿性H₂ガス中で600°Cで1~2.5h脱窒焼鈍を行い、中心層のN濃度が表面層よりも高い試料を3種類作成した。これらの試料をCシリーズと呼ぶ、それぞれのN濃度分布をFig. 2に示す。これらの曲線もFig. 1と同じ方法で求めたもので、平均N含有量は約30, 40および60ppmであつた。以下個々の試料の表示には、記号として、シリーズ名-平均N含有量(ppm)で表現する。

試料B-2を除く11種類の試料はすべて700°Cで6hの焼鈍後650°C以下で熱処理を行つたが、それらの平均粒径は試料B-2とほぼ同じ50~55μmであつた。つぎに全12種類の試料を80%冷間圧延(ロール径:105mm)し、乾燥N₂ガス中で750°Cまで徐加熱(80°C/h)する過程で任意の温度で炉から取り出した。これら焼鈍材の圧延方向に平行な断面を2%ナイタールで腐食し光学顕微鏡で観察した。また冷延板および700°Cまで加熱した試料の表面層(表面から20μmだけ化学研磨で除去した面)と中心層(板厚の1/2まで化学研磨した面)について、(100)極点図および板面に平行な(111), (100), (211), (110)成分の強度をX線回折法(MoK_α線)により求めた。なお以上の測定値はすべて粉末純鉄を焼結したランダム試料の各成分の強度に対する比(I/I₀)で表示した。

3. 実験結果および考察

3.1 冷間圧延集合組織

80% 冷間圧延板の表面層における (111), (100), (211), (110) 方位成分の強度を Fig. 3 に, また中心層における各方位成分の強度を Fig. 4 に示す. 図の横軸は冷延前の N 濃度から推定した測定面の N 濃度である. 中心層における強度は N 濃度および N 濃度勾配によりあまり大きな変化は認められない. B および C シリーズの表面層では (111) 方位成分はそれぞれ約 45 および 30 ppm でやや高い値を示し, かつ (100) 成分はともに約 30 ppm で低い値を示した. A シリーズの表面層および試料 B-82 と B-94 の全面に窒化物が析出していた. B および C シリーズの表面層に注目すると, 冷延集合組織に及ぼす N の影響は著者らの 1 人による報告⁶⁾ と細部で一致していないが類似の傾向を示した. しかし Fig. 4 の中心層の結果や A シリーズの表面層の結果はむしろ N 量に依存せず, このことはリムド鋼の冷延集合組織には C 量や炭化物は寄与しないとされた MATSUDO ら⁷⁾ あるいは LAVIGNE ら⁸⁾ の報告に近い結果を示している. 前報⁶⁾ と今回の実験を比較すると, 圧延前の平均粒

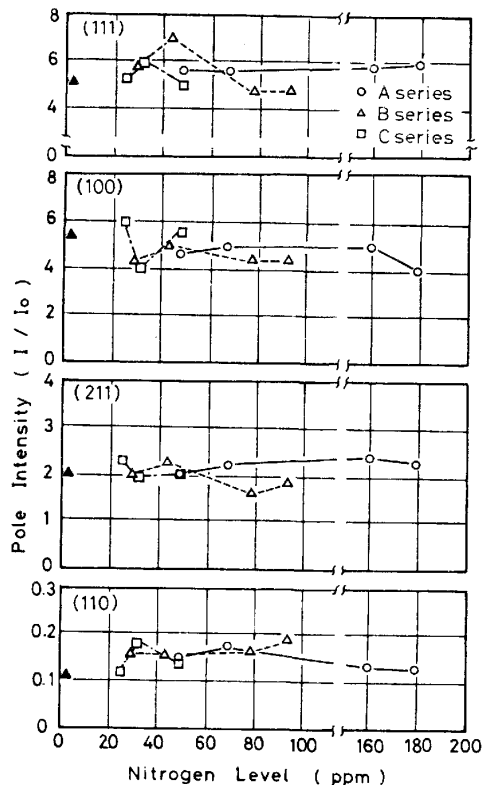


Fig. 3. Relation between the intensity of (111), (100), (211), (110) components on the surface layer of the cold-rolled specimens and nitrogen level which are estimated from Fig. 1 and Fig. 2.

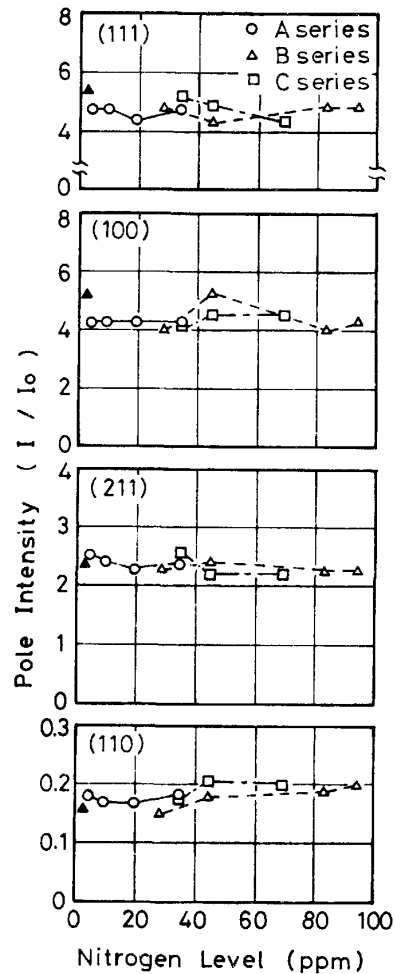
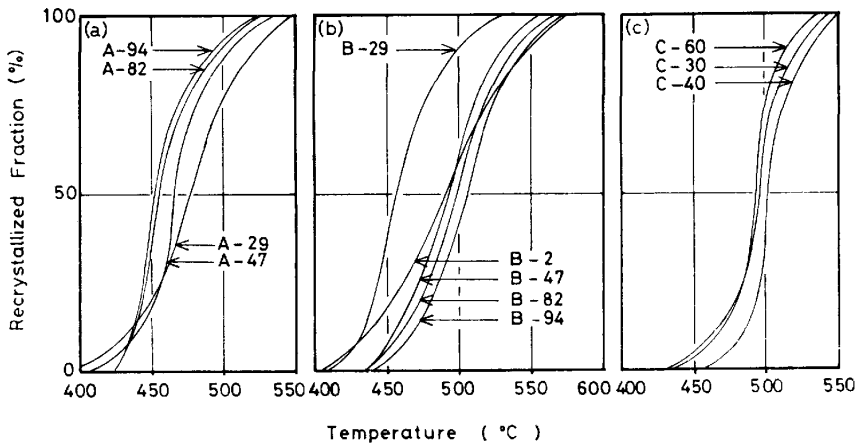


Fig. 4. Relation between the intensity of some components on the neutral layer and the nitrogen level.

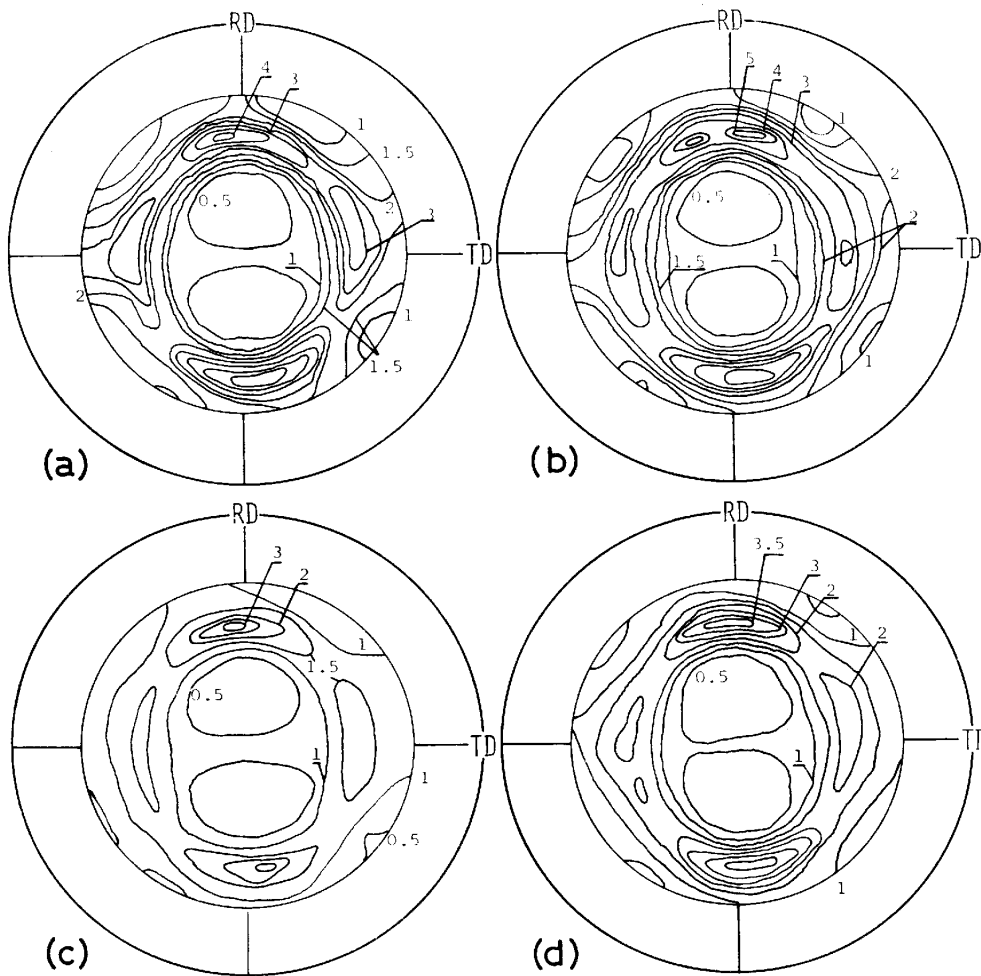
径や圧延ローラ径もほぼ同じで, 上記不一致の原因は不明である. ただ MnO や Mn-N ダイボールの存在量が冷延集合組織に影響を及ぼした可能性もあり今後の研究課題としたい.

3.2 再結晶過程および再結晶集合組織

全試料の焼鈍温度に対する板厚方向の平均再結晶率を Fig. 5 に示す. 再結晶開始温度は多少の例外もあるが N 含有量とともに増加した. なお板厚方向に N 濃度勾配をつけた A および C シリーズの平均 N 含有量の高いもの (A-82 と A-94 および C-60) ではそれぞれ表面層および中心層のほうが再結晶率は高かった. A シリーズでは再結晶率 50% の温度は N 含有量とともに低下した. 特に試料 A-82 と A-94 では約 440°C で再結晶は急速に進行している. これは表面層の窒化物が解離し N 原子が中心層あるいは焼鈍雰囲気中に拡散することに関係あるものと考えられる. 一方, B シリーズでは概して中心層のほうが再結晶が早かったが平均再結晶率 50% の温



(a) Series A specimens, (b) Series B specimens, (c) Series C specimens
 Fig. 5. Relation between recrystallized fraction and annealing temperature.



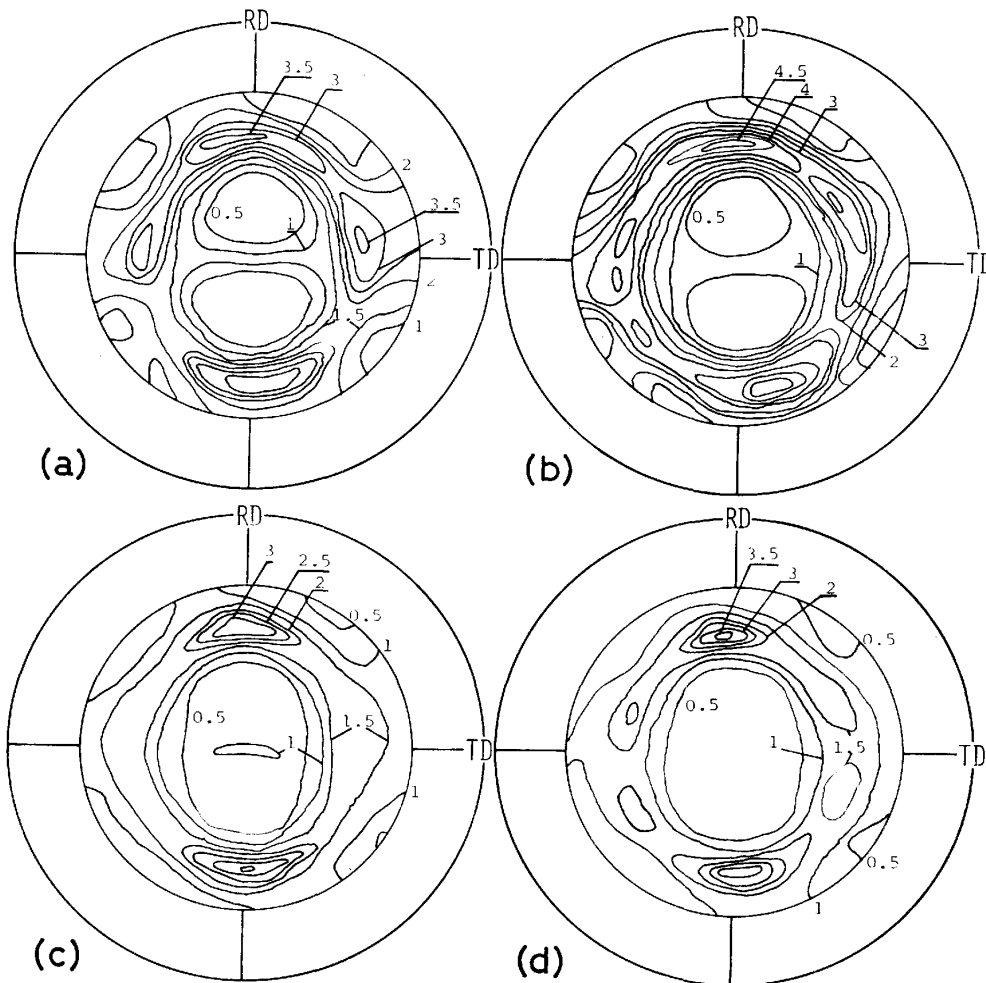
(a) Surface layer of specimen A-29, (b) Surface layer of specimen A-94
 (c) Neutral layer of specimen A-29, (d) Neutral layer of specimen A-94

Fig. 6. (100) pole figures of the Series A specimens annealed up to 700°C.

度は試料 B-2 を除きN含有量とともに増加した。試料 B-2 では、再結晶の開始が早いにもかかわらずその後の進行は遅かった。再結晶過程の初期には全シリーズとも再結晶核は粒界近傍や圧延によつて生じた歪みの不均一領域と思われる場所、つまり変形帯、に優先的に発生した。またAおよびBシリーズの低N含有量の試料では回

復組織内に核発生を伴わずに小傾角粒界が形成されそのまま再結晶粒化するいわゆる *in situ* 再結晶現象が観察された。なおAおよびCシリーズでの高N含有量の試料では、板厚方向のN濃度は再結晶完了後ほぼ均一化した。

試料 A-29 と A-94 の 700°C まで焼鈍した後の表面層および中心層の (100) 極点図を Fig. 6 に示す。



(a) Surface layer of specimen C-30, (b) Surface layer of specimen C-60
(c) Neutral layer of specimen C-30, (d) Neutral layer of specimen C-60

Fig. 7. (100) pole figures of the Series C specimens annealed up to 700°C.

また試料 C-30 と C-60 の (100) 極点図を Fig. 7 に示す。どちらのシリーズでも、表面層では板面に平行な {111} 面が圧延面法線軸のまわりに回転した組織、いわゆる {111} 繊維組織、が形成されている。表面層の {111} 繊維組織は各シリーズとも平均 N 含有量の増加とともに増加する傾向を示した。一方、中心層では {111} <110> および {111} <211> 方位への集積は概して表面層より弱い。また A および B シリーズでは平均 N 含有量が少ないときには表面層ほど明瞭な {111} 繊維組織は形成されなかつた。

N 濃度に対する表面層の各方位成分の強度を Fig. 8 に、また中心層のそれらを Fig. 9 に示す。全般的な傾向として、平均 N 含有量および N 濃度勾配に関係なく (111) 成分は中心層よりも表面層で多くまた (211) 成分はその逆であつた。また中心層の {100} 成分はすべてのシリーズで N 濃度とともに減少する傾向を示した。C シリーズの表面層の {100} 成分は N 濃度とともに減

少したが、他のシリーズではほぼ一定であつた。試料 B-2 のように N 含有量が極端に少ないときには {100} 成分は焼鈍後も再結晶集合組織に残留した。中心層の {111} 成分は A シリーズでは N 濃度とともに増加したが、B および C シリーズではあまり変化しなかつた。表面層の {111} 成分は多少ばらついているが N 濃度が約 50 ppm の試料 B-47 と C-60 で大きな値を示している。これら両者の冷延組織を Fig. 3 で検討すると、試料 B-47 の表面層には初めから他の試料より {111} 成分が強いのに対し試料 C-60 の表面層では {111} 成分はあまり発達しておらずむしろ試料 A-29 よりも低い値を示している。

このことから、再結晶集合組織の {111} 成分は主に下記 2 つの発達過程のいずれかあるいは両方によつて得られるものと考えられる。第 1 は冷延前の {110} <001> 組織が {554} <225>, {112} <110> を経て {111} <110> さらに {111} <112> へ格子回転しながら、あるいは {110}

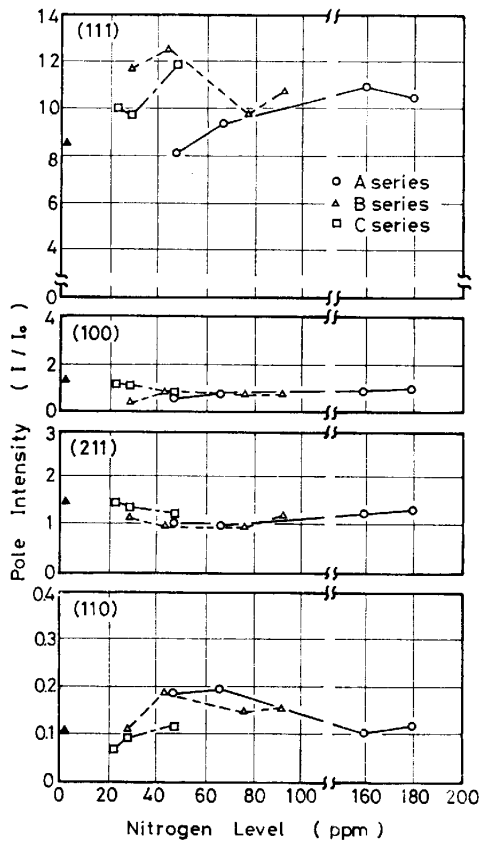


Fig. 8. Relation between the intensity of (111), (100), (211), (110) components on the surface layer of recrystallized specimens (700°C) and the nitrogen level corresponding to Fig. 3.

$\langle 001 \rangle$ が珪素鋼板などで観察されるように変形帯を伴いながら直接 $\{111\} \langle 112 \rangle \rightarrow$ 回転し $\{111\}$ 冷延組織を増加させ、これらが焼鈍時にそのまま $\{111\}$ 再結晶組織を形成する可能性である。第2は冷延時に形成される $\{111\}$ 成分は必ずしも強くはないが、これが焼鈍時になんらかの理由で他方位を吸収し急激に成長する可能性である。例えば、試料 B-47 の再結晶組織の $\{111\}$ 成分は前者の、C-60 のそれは後者の発達過程に基づくものと思われる。

Fig. 10(a) および (b) に代表的な試料の焼鈍後と焼鈍前の $\{100\}$ 成分の強度比および $\{111\}$ 成分の強度比を示す。A および B シリーズの $\{100\}$ 成分の強度比は平均 N 含有量が多いときには表面層が中心層よりも高いのに対して、N 含有量の少ないときには逆に中心層の方が表面層よりも高い。C シリーズのそれは平均 N 含有量に関係なく常に表面層の方が中心層より高かった。このように焼鈍による表面層および中心層の $\{100\}$ 成分の減少のしかたは各シリーズによつて大きく変化した。また $\{111\}$ 成分の焼鈍後と焼鈍前の強度比、すなわち焼鈍による $\{111\}$ 成分の増大率、は A、B および C シリーズと

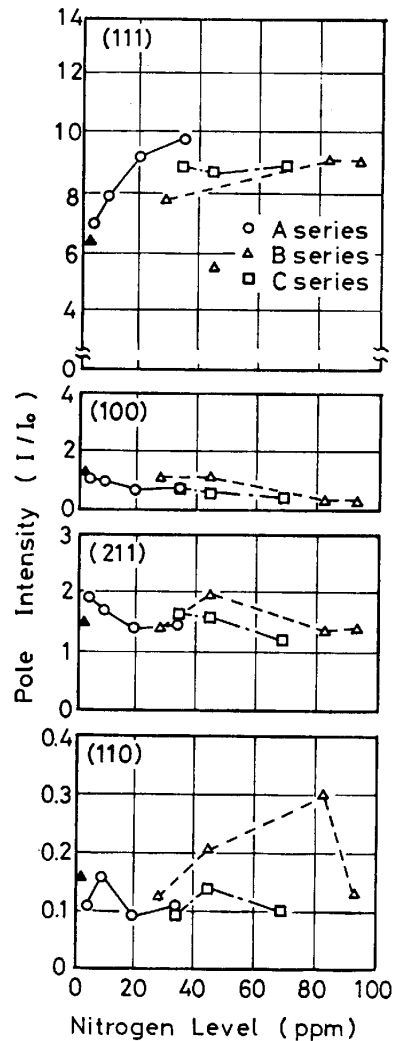
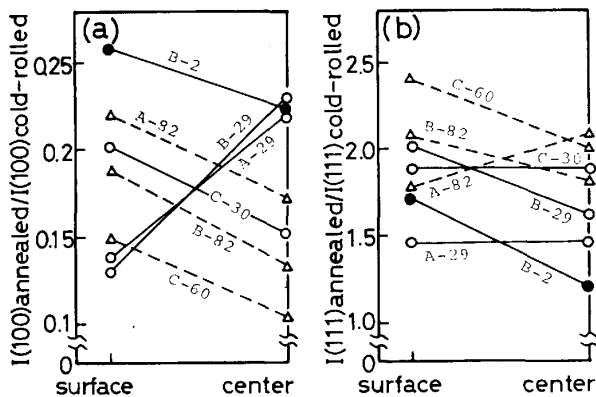


Fig. 9. Relation between the intensity of several components on the neutral layer of recrystallized specimens (700°C) and the nitrogen level corresponding to Fig. 4.

もに平均 N 含有量の多い方が大きかった。特にその増大率は表面層については試料 C-60 が、中心層については試料 A-82 が高い値を示した。これら両者の領域は焼鈍前には N 濃度が低かったにもかかわらず、750°C まで焼鈍し冷却すると再結晶粒中に微細な窒化物が観察された。Photo. 1 および Photo. 2 にそれぞれ試料 A-82 および C-60 の 475°C における圧延方向に平行な断面の再結晶過程の光学顕微鏡組織を示す。写真 (矢印) より再結晶粒が回復組織を侵食し粒界が板厚方向に移動しているのが観察される。この事実、すでに著者らの一人が報告⁶⁾ したように焼鈍による $\{111\}$ 結晶粒の発達には平均 N 含有量自体も重要であるが、板厚方向への N 濃度勾配に起因する要素すなわち固溶 N 原子の拡散現象も無視できないことを示唆するものと考えられる。

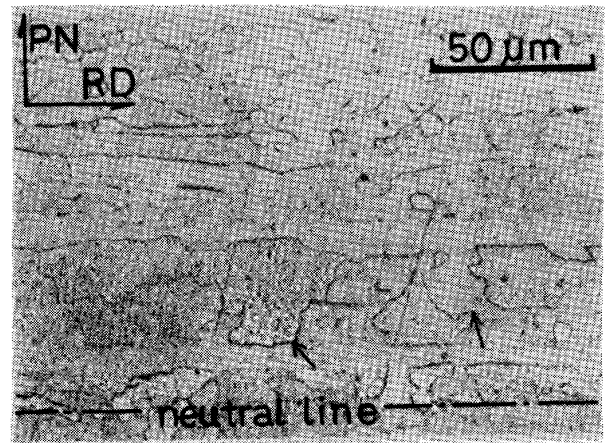
いま A シリーズの平均 N 含有量の多い試料を例にして



(a) (100) component, (b) (111) component

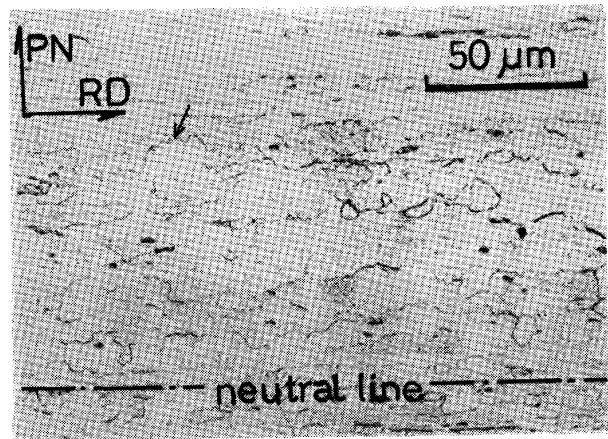
Fig. 10. Pole intensity ratio, $I(hkl)_{\text{annealed}}/I(hkl)_{\text{cold-rolled}}$, on the surface layer and the neutral layer.

考える。この試料では冷延組織の表面層における窒化物は圧延方向に分断され存在していた。これら窒化物のまわりには不規則な格子回転により歪みの不均一な微細領域が形成され、再結晶過程でランダム方位の再結晶核が発生する場所になるものと考えられる。しかし一方では、窒化物が存在すると冷延前の鋼板の平均粒径をみかけ上微細化するのと同じ効果をもつとも考えられる。この観点に立つなら、微細粒熱延鋼板の冷延・再結晶過程においては $\{110\}$ 再結晶核の発生が常に $\{111\}$ のそれより先行するとは限らないことを見出した MATSUO⁹⁾ の実験結果から、 $\{111\}$ 方位の格子歪みの解放が $\{110\}$ のそれよりも先行するはずである。しかし Fig. 10 から、冷延時に窒化物の存在した A シリーズの表面層における $\{111\}$ 成分の焼鈍による増大率は必ずしも高くはない。いずれにしても光学顕微鏡による観察では、回復・再結晶の初期には圧延方向に粉碎された窒化物が残存し、そのため再結晶核が板厚方向に成長するとき大きな障壁となつてゐることは事実である。ただ再結晶初期に窒化物が解離しはじめると多数の点欠陥が生じかつ多量の N 原子が α 相に固溶しこれらが表面から雰囲気内に抜け出したりあるいは N 濃度の低い部分、この場合は中心層、に拡散する。このとき前報で提唱した $\{111\}$ 再結晶粒成長モデルが成り立つと仮定するなら、冷延時に窒化物の存在しなかつた中心層に近い領域に発生した $\{111\}$ 再結晶粒が歪み解放の遅い中心層の $\{100\}$ 組織やランダム組織を吸収しながら急速に成長することは十分に考えられる。同じように C シリーズの表面層近傍で焼鈍後高い $\{111\}$ 増大率を得られたことを説明できよう。一方、A シリーズの平均 N 含有量の少ない試料では板厚全面にわたつて $\{111\}$ 再結晶粒の板厚方向への優先成長を促進させる要因がないうに、再結晶初期に $\{100\}$ 回復組織が



RD: rolling direction, PN: plane normal direction

Photo. 1. Optical microstructure of specimen A-82 annealed up to 475°C in dry nitrogen gas.



RD: rolling direction, PN: plane normal direction

Photo. 2. Optical microstructure of specimen C-60 annealed up to 475°C in dry nitrogen gas.

in situ 再結晶するため $\{111\}$ 再結晶集合組織はあまり発達しないものと考えられる。

結局、極低炭素鋼板の $\{111\}$ 再結晶集合組織は Fig. 8 と 9 から平均 N 含有量が高ければ (60~94 ppm) 板厚方向の N 濃度勾配には実用上はほぼ関係なく発達した。ただし板厚中心層での $\{111\}$ 成分の成長は表面層の N 濃度が中心層のそれよりも高いときに有利であつた。また Fig. 10 から焼鈍過程のくふうにより中心層の N 濃度が高い素材で深絞り性の優れた焼鈍板を得られることが示唆された。

4. 結 言

著者らの 1 人はさきに、極低炭素 Fe-Mn-N 合金の回復・再結晶過程で窒化物の解離とその後の固溶 N 原子の拡散が $\{111\}$ 再結晶粒の優先成長に寄与することを推論した⁶⁾。今回はこの推論をより明らかにする目的で、種々の N 含有量の鋼板 (ランダム集合組織) につい

て、N濃度が板の表面層で高く中心で低いもの、それとは逆のものおよび均一分布のもの3種類の濃度勾配をつけ、それらを80%冷間圧延した後最高750°Cまで徐加熱しその再結晶挙動ならびに集合組織を調べた。その結果、以下の結論を得た。

1) 再結晶開始温度は平均N含有量とともに増加する傾向を示した。ただしN濃度勾配をもちしかも平均N含有量の高い試料では、いつたん再結晶が始まるとその進行は急速であった。

2) 再結晶初期にN濃度の高い領域に発生した再結晶粒は圧延方向に分断された窒化物のために板厚方向への成長を抑制された。

3) 平均N含有量の少ない試料では *in situ* 再結晶により {100} 成分が再結晶後も残存する傾向を示した。一方、深絞り性に有効な {111} 成分は概してN含有量とともに増加した。

4) N濃度勾配をもつ試料では圧延時のN濃度が他の領域より低くしかも35~50 ppmのとき焼鈍により {111} 成分はよく発達した。しかしN濃度が同じ35~50 ppmでもそこが他の領域よりもN濃度が高い場合には {111} 成分はあまり増加しなかつた。

5) 以上の結果より、焼鈍過程における {111} 成分の増加には窒化物の解離と固溶N原子の拡散が寄与していることが改めて推論された。

おわりに、鋼板の作成ならびにその分析にご協力いただいた(株)日本製鋼所室蘭製作所 加賀 寿、小沢幸男、佐賀野禎美各氏に、また窒化処理を始め種々ご協力・ご助言いただいた住友金属工業(株)中央技術研究所 高橋政司、岡本篤樹両氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) W. T. LANKFORD, S. C. SYNDER and J. A. BAUSCHER: Trans. ASM, 42 (1950), p. 1197
- 2) たとえば、鉄鋼薄板の再結晶及び集合組織(鉄鋼基礎共同研究会再結晶部会編)(1974) [日本鉄鋼協会]
- 3) 高橋政司, 岡本篤樹, 猪野信吾, 中田忠昭: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 52
- 4) 高橋政司, 岡本篤樹: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 2158 および p. 2167
- 5) K. TAGASHIRA, W. B. HUTCHINSON and I. L. DILLAMORE: Proc. the Sixth International Conference on Textures of Materials (1981), p. 778 [ISIJ]
- 6) 田頭孝介, W. B. HUTCHINSON and I. L. DILLAMORE: 日本金属学会誌, 46 (1982), p. 679
- 7) K. MATSUDO and T. SHIMOMURA: Trans. ISIJ, 10 (1970), p. 448
- 8) J. J. LAVIGNE, T. SUZUKI and H. ABE: Proc. the Sixth International Conference on Textures of Materials, vol. 2 (1981), p. 749 [ISIJ]
- 9) M. MATSUO, S. HAYAMI and S. MAGASHIMA: Advances in X-ray Analysis, vol. 14 (1971), p. 214 [Plenum Press]