

© 1988 ISIJ

制御圧延鋼における Ti 添加の冶金学的効果と 機械的性質に及ぼす影響

論文

松本和明*・束田幸四郎*²・山本定弘*³・大内千秋*⁴

Effect of Titanium on Metallurgical and Mechanical Properties of Controlled Rolled Steels

Kazuaki MATSUMOTO, Koshiro TSUKADA, Sadahiro YAMAMOTO and Chiaki OUCHI

Synopsis :

The effects of titanium on metallurgical and mechanical properties of controlled rolled steels are investigated and compared with those of niobium. Large TiN particles, existing in high titanium content steels, have little ability to control austenite grain growth in slab reheating. In steels with micro amounts of titanium, finer austenite grain size is observed in slab reheating at high temperatures of above 1 200°C. Controlled rolled titanium steels have high strength and excellent toughness, because titanium, similarly to niobium, strongly retards recrystallization of austenite, and strengthens steel by precipitation of TiC. TiN with very low solubility hardly dissolves at all in slab reheating, and resultantly does not contribute to the strength of the steel. Therefore, an effective titanium content, which is defined by (Total Ti-3.4N), is useful for designing steels. Strengthening by 3 kgf/mm² in tensile strength per 0.01% effective titanium was observed. Strengthening due to grain refinement and that by precipitation of TiC are almost equal in a 0.1% titanium steel. The value of $\sigma_{0.2}$ of 0.003%S-Ti steel with 60 kgf/mm² in the tensile strength is higher than that of Nb-V steel by about 2 kgf-m, due to sulfide shape control effect by titanium.

Key words : low carbon steel ; line-pipe steel ; controlled-rolling ; micro-alloying ; titanium ; strength ; toughness ; precipitation ; recrystallization ; grain size.

1. 緒 言

制御圧延 (Controlled rolling) は加熱から最終圧延パスにいたる過程を制御し、変態組織を微細化し強度の上昇と靱性の改善をはかるものである。ラインパイプ原板の要求性能の過酷化に伴い制御圧延技術も進歩し、最近では、引張強度 (TS) が 70 kgf/mm² 以上、シャルピー破面遷移温度 (T_s) が -100°C 以下の材質が、板厚 20 mm 以上の鋼板においても得られるようになった。また、この技術は、最近では大入熱溶接が可能な造船用鋼や海洋構造物用鋼の製造に用いられている Thermomechanical Control Process (TMCP) 技術へと発展してきた。制御圧延によつて製造される低合金鋼としては Pearlite reduced steel¹⁾, Grain refined steel²⁾ 等で代表される Polygonal ferrite 鋼, あるいは Accicular

ferrite³⁾⁴⁾ 鋼があり、一般に、これらの鋼には Nb が広く用いられている。これは Nb が、i) 加熱時及び粗圧延時のオーステナイト (γ) の粒成長抑制、ii) 仕上圧延時のオーステナイトの再結晶抑制⁵⁾, iii) 仕上圧延後の析出強化、といった各種の特性をもつためである。一方、Ti も Nb と類似の種々の機能を持つといわれているにもかかわらず、Nb, V に比べると、単独で制御圧延材に適用される例は少なく、また、その特性についての報告も少ない。これは、従来鋼中における Ti の冶金学的特性が不明確であつたことと同時に、Ti を添加した制御圧延材において材質上の変動が大きく、製造上の安定性に欠ける点があつたためである。しかしながら、最近では製鋼技術の進歩により N 量を低減することが可能になり、また、加熱時あるいは圧延中の温度管理技術が進歩したことから、製造上の材質の安定性については大幅

昭和 61 年 9 月 3 日受付 (Received Sep. 3, 1986)

* 日本鋼管(株)鉄鋼研究所京浜研究所 (Keihin Research Laboratories, Steel Research Center, Nippon Kokan K. K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

*² 日本鋼管(株)技術開発本部研究総務部 (Research Administration Dept. Nippon Kokan K. K.)*³ 日本鋼管(株)鉄鋼研究所福山研究所 (Fukuyama Research Laboratories, Steel Research Center, Nippon Kokan K. K.)*⁴ 日本鋼管(株)中央研究所 工博 (Advanced Technology Research Center, Nippon Kokan K. K.)

に向上しており、Tiの特性を調べることで、Tiを有効に活用した制御圧延材の製造が可能な状況となっている。以上のような観点から、本報では制御圧延におけるTiの冶金的效果について検討し、さらに機械的性質に及ぼす影響についても調査した。

2. 実験方法

供試鋼の化学成分をTable 1に示す。実験室材は50 kg高周波大気溶解材であり、実用鋼はいずれも250 t転炉-連続鋳造(以下CCと略す)材である。Ti系にはNb, Vを添加することは無く原則として単独添加、Nbは単独あるいはV, 微量Tiと複合添加した。実用鋼における γ 粒成長抑制挙動および析出物の調査に用いた試験片はCCスラブから直接切り出した。しかし、それ以外の試験片は実験室圧延・工場圧延材から採取した。

オーステナイトの再結晶挙動を調査するために、12 mm ϕ × 8 mmの試験片を用い、熱間加工シミュレーターによる実験を実施した。1段の圧縮加工を加えた後種々の時間、等温保持し、再度圧下を加え、各加工時の真応力-真歪み曲線を求めた。1段目、2段目の降伏応力と変形応力の変化から軟化度を求め、その時間変化から再結晶挙動を調査した。加熱、加工条件については結果の図中に併記する。

Tiは窒化物、炭化物、硫化物、酸化物等の多くの化合物を形成するため、それらについてX線回折法による同定を行った。16 mm厚の圧延鋼板から10 × 10 × 60 mmの試験片を切り出し、2規定のHCl中で30 mA/cm²の電流密度で1~2 hの電解を実施し、電解液を0.2 μ mのフィルターを用いて3 h吸引ろ過し、析出物を抽出した。X線回折法により、抽出された析出物の格子定数を求め、同定を行った。X線回折はCuターゲットを用い、35 kV・14 mAで回折角が90°から10°まで行った。

3. 実験結果

3.1 Ti添加による冶金的效果

3.1.1 加熱 γ 粒成長の抑制及び γ 再結晶抑制の効果

Fig. 1には高Ti(供試鋼1), 微量Ti-Nb-V鋼(供試鋼2)の加熱 γ 粒径を示す。900~1000°CはTi, Nb-V鋼共に γ 粒径は30 μ mと小さく両者間の差は無い。しかし、1100°C以上では、Nb-V系に比べTi系の方が γ 粒径はやや大きくなる。CCスラブの表層、1/4 t, 1/2 tでの γ 粒径の差は1100°C以下では両鋼共に認められず、1200°CになるとTi系で認められるようになる。これらの結果は、高Ti系に特有の凝固時に生成する粗大TiNは加熱 γ 粒径の成長抑制にほとんど寄与していないことを示している。

Fig. 2にはSi-Mn鋼(供試鋼3), Nb鋼(供試鋼4), Ti鋼(供試鋼10)の再結晶挙動を熱間加工シミュレー

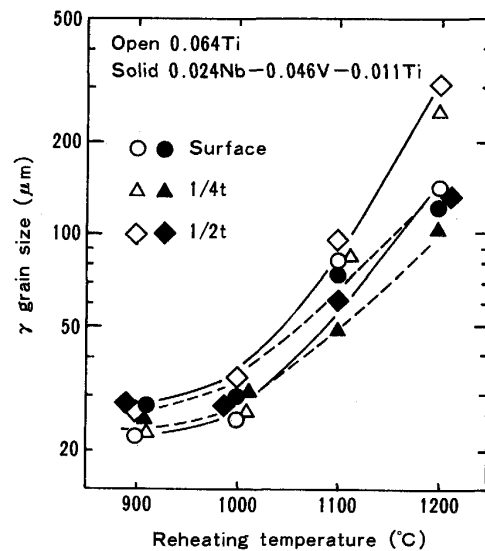


Fig. 1. Relationship between reheating temperature and austenite (γ) grain size.

Table 1. Chemical composition of steels.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ti	Nb	V	Mo	S. Al	T. N
1*	0.10	0.31	1.61	0.019	0.004	0.064	—	—	—	0.030	0.0021
2*	0.08	0.26	1.46	0.012	0.004	0.011	0.024	0.046	—	0.023	0.0020
3	0.10	0.21	1.51	0.014	0.008	—	—	—	—	0.020	0.0068
4*	0.09	0.23	1.50	0.013	0.007	—	0.041	—	—	0.022	0.0065
5*	0.13	0.27	1.55	0.017	0.004	0.057	—	—	—	0.018	0.0026
6*	0.10	0.25	1.37	0.020	0.005	—	0.020	0.071	—	0.020	0.0042
7	0.09	0.24	1.55	0.013	0.008	0.020	—	—	—	0.019	0.0055
8	0.09	0.21	1.53	0.012	0.007	0.030	—	—	—	0.017	0.0058
9	0.10	0.27	1.62	0.013	0.007	0.046	—	—	—	0.018	0.0070
10	0.08	0.23	1.53	0.012	0.007	0.097	—	—	—	0.018	0.0072
11	0.09	0.22	1.48	0.013	0.007	—	—	—	—	0.016	0.0058
12	0.09	0.21	1.43	0.013	0.007	—	0.019	—	—	0.017	0.0063
13	0.09	0.22	1.42	0.014	0.008	—	0.038	—	—	0.015	0.0060
14	0.08	0.20	1.41	0.015	0.008	—	0.072	—	—	0.017	0.0055
15	0.09	0.22	1.38	0.014	0.007	—	0.112	—	—	0.017	0.0070

* 250 t BOF steel

ターにより調査した結果を示す。Si-Mn 鋼では短時間で再結晶が進行し軟化するのに対し、0.09% Ti 鋼は 0.04% Nb 鋼と同様の再結晶抑制効果を示す。同一添加量では、Nb に比べ Ti の静的再結晶抑制効果は小さいものの、Fig. 2 に示されるように Nb の約 2 倍の Ti 添加量により Nb と同等の再結晶抑制効果が生じる。

Cuddy⁶⁾によれば、0.07C-1.4Mn-0.1Ti の静的再結晶下限温度は約 900°C であり、為広等⁷⁾も、 γ 未再結晶温度は 0.046% Nb 鋼で約 920°C、0.071% Ti 鋼で約 890°C と報告しており、Fig. 2 の結果は妥当なものといえる。

3.1.2 析出強化

IRVINE 等²⁾によると TiC, Nb(CN) の γ 域での溶解度積は次式で示される。

$$\log [Ti][C] = (-7000/T) + 2.75 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\log [Nb][C + 12/14 \cdot N] = (-6770/T) + 2.26 \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで [Ti], [Nb], [C], [N] は γ 中に固溶した Ti, Nb, C, N の wt% である。(1), (2) 式を用いて計算すると、Nb(CN) に比べ TiC は溶解度が大きく同一温度で 2 倍以上固溶するために、V と同様添加量を変化させることにより強度を大きく上昇させることが期待できる。他方、TiN は難溶性であり、高靱性ラインパイプ原板の製造で採られているスラブの低温加熱圧延の場合には、 γ 中に固溶しにくく、固溶-再析出による析出強化にはほとんど寄与しないと考えられる。従つて Ti 鋼の強度を支配するのは、添加 Ti 量から N 量と結合する Ti 量 (3.4N; 3.4 は Ti と N の原子量比) を差し引いた

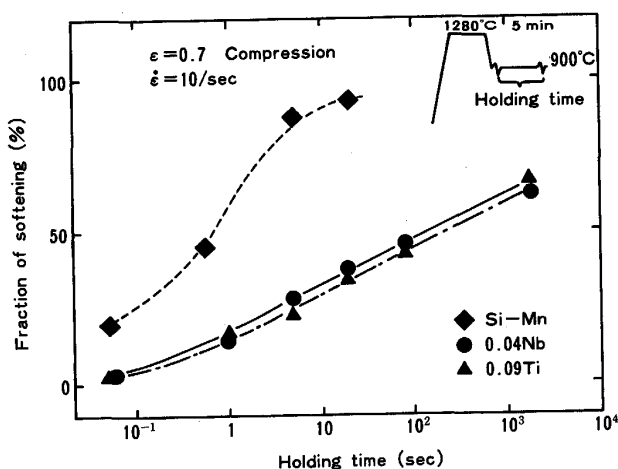


Fig. 2. Comparison of recrystallization behavior in Si-Mn, 0.04% Nb, and 0.09% Ti steels investigated by intermittent two stage hot compression test.

有効 Ti 量と考えるのが妥当である。

Nb-V 鋼 (供試鋼 5), Ti 鋼 (供試鋼 6) を用いて、焼入加熱温度を変化させた場合の焼もどし後の硬度変化を調べた結果を Fig. 3 に示す。炭窒化物の二次析出による硬化のピークは 550~600°C にあるため、ここでは焼もどし温度を 600°C とした。Ti 鋼では、TiC が完全に固溶すると考えられる 1135°C 以上の焼入温度においても、硬度が一層上昇する。この原因については、後述するように、0.057% Ti 鋼では純粋な TiC は析出しておらず、N が一部溶け込んだ Ti(CN) として存在しているため、固溶温度が 1135°C よりも高温側にずれるためと考えられる。一方、Nb-V 鋼では Nb(CN) の完全固溶する温度である 1100°C までは焼入温度の上昇に伴い焼もどし後の硬度は増加するものの、1100°C 以上では硬度増加は認められない。

この結果は、析出強化を考えた場合、Nb 鋼では Nb(CN) の完全固溶温度以上に加熱することにより十分な強化が期待できるのに対し、高 Ti 鋼では、TiC の溶解度積に基づく完全固溶温度で長時間加熱するか、あるいはそれ以上に加熱するかが必要なことを示している。

3.1.3 Ti 鋼における析出物の同定

Ti 添加鋼においては、Ti の析出物が材質に及ぼす影響が大きいと考えられる。そこで本項では、Ti 添加量による Ti の析出物の変化について、X 線回折法を用いて調べた。Table 2, Fig. 4 には供試鋼 8, 9, 10 を 1100°C に加熱後、制御圧延した空冷材から析出物を電解抽出し、X 線回折を行った結果を示す。Ti 添加量が

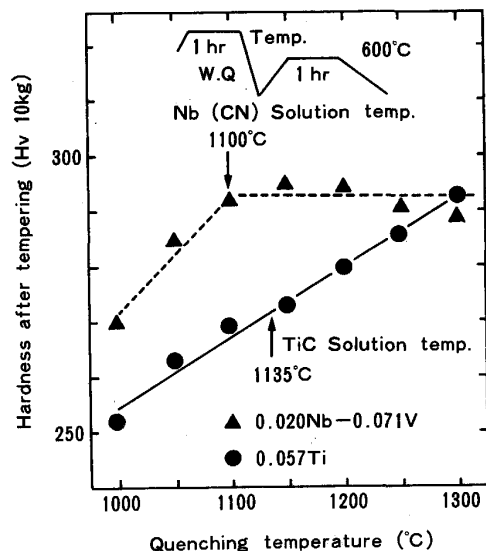


Fig. 3. Effect of reheating temperature for quenching on hardness after tempering in 0.057% Ti, and 0.020% Nb-0.071% V steels.

0.030% の場合には TiN のピークのみが見られ、添加した Ti の多くは TiN になつたと思われる。しかしながら、N 量から推定すると、約 0.02% の Ti が TiN として析出したものと考えられ、残りの Ti は TiC の組成に近い析出物として析出しているものと考えられる。Ti 添加量が 0.046% の場合には TiN と TiC に組成が近い Ti(CN) が認められており、このうち Ti(CN) が強度上昇に大きく寄与しているものと推定される。松田、影山⁸⁾らは Ti 析出物に関して TiN を核にしてそのまわりを TiC が取り囲んでいるとの報告を行つている。しかし、この場合は X 線回折でピークの Broadening が生ずると推測され、今回の分析では Fig. 4 に示すように TiC と TiN の別々のピークが鋭敏に現れていること

Table 2. Identification of precipitates in Ti steels by X-ray diffraction.

Ti content	Precipitate
0.030%	TiN (4.24)
0.046%	TiN (4.24) TiC _{0.7} N _{0.3} (4.30)
0.097%	TiN _{0.8} C _{0.2} (4.26) TiC (4.33) Ti ₂ S

(): Lattice constant

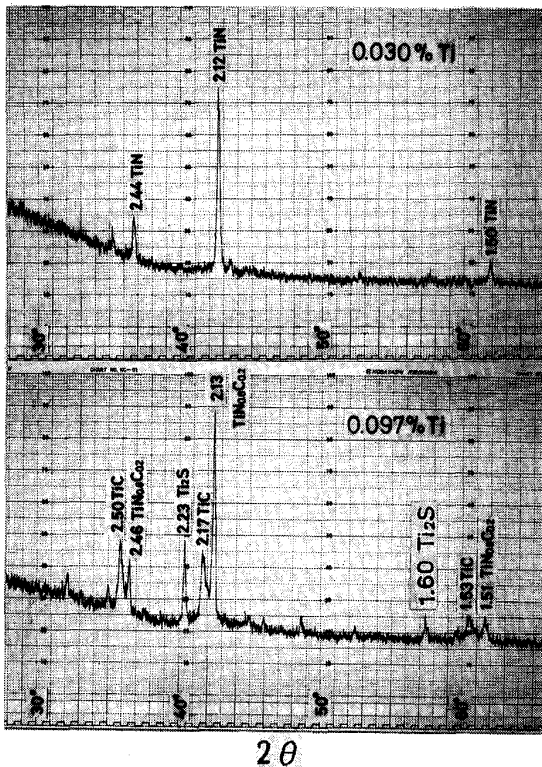


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of precipitates extracted from Ti steels.

から、本供試鋼の場合は TiN のまわりを TiC が取り囲むような構造の析出物でなく、TiN, TiC が個々に析出していると思われる。次に X 線回折の結果から得られる面間隔をもとに格子定数を計算し、その値より Ti(CN) の組成を求めた。一方 Ti(CN) における C と N の組成の変化による格子定数の変化に関する報告はほとんど無いため、ASTM カードに記されている TiC と TiN の格子定数を用い、直線近似により Ti(CN) の組成を求めた。TiC, TiN は共に立方晶であるため Ti(CN) の組成変化による格子定数の変化を直線近似しても大きな誤差を生じないと思われる。その結果、Table 2 に示すように、Ti 添加量が 0.030% の場合には純粋な TiN が析出し、0.046% では純粋な TiN と TiC_{0.7}N_{0.3}、0.097% では TiN_{0.8}C_{0.2} と純粋な TiC が析出している。

Fig. 5 には、Ti/Total N の比に伴う Ti(CN) の組成変化を微量 Ti 添加鋼 (Ti ≤ 0.020%) をも含めて検討した結果を示す。Ti/Total N 比が 1 から 4 までの微量 Ti 添加鋼における析出物は、純粋な TiN ではなく TiN_{0.8}C_{0.2} または TiN_{0.7}C_{0.3} に近い組成を有し、純粋な TiN が析出するのは Ti/Total N 比が 1 以下の場合と思われる。一方、大気溶解材 (Total N 70 ppm) においては 0.025% 以上の Ti 添加により TiN に組成の近い析出物と TiC に組成の近い析出物の 2 種類が析出し、このうち TiC に組成の近い析出物は圧延中の再結晶抑制、変態後の析出強化に寄与していると考えられる。

Ti-C-N の三元系について、(1)式他に(3)式に示される TiN の溶解度積⁹⁾を用いて、土生等¹⁰⁾の手法により固溶 C, N 量を計算すると、1100°C 加熱では、C はほぼ全量固溶しており、N はほとんど固溶していない結果となり、上記の TiN に近い組成の析出物と TiC に近いものの 2 種類の析出の可能性を裏付けている。

$$\log [Ti][N] = (-17800 / T) + 5.03 \dots\dots\dots (3)$$

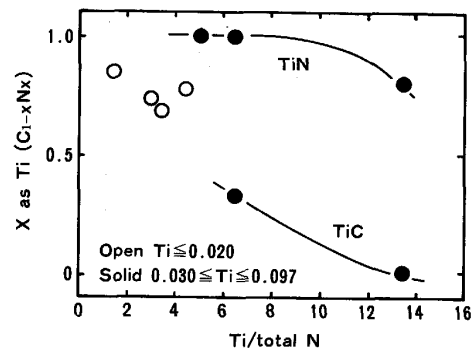


Fig. 5. Change of composition of Ti (CN) with change of Ti/Total N ratio.

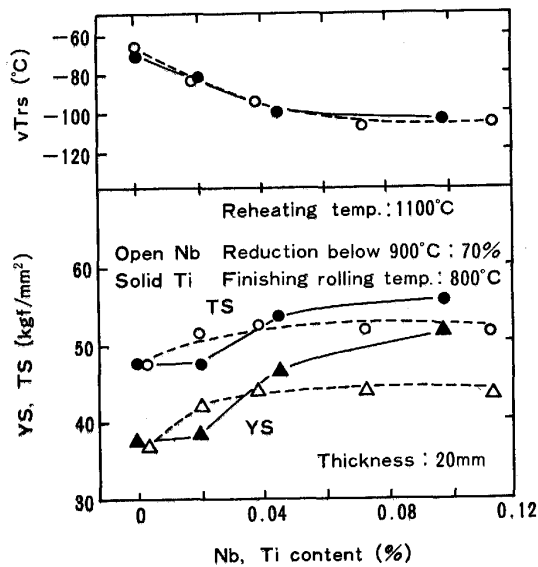


Fig. 6. Effect of Nb and Ti content on mechanical properties (Steel 3,7,9~15).

3.2 Ti 添加鋼の機械的性質

3.2.1 Ti 量に伴う機械的性質の変化

Fig. 6 は Nb 量, Ti 量の変化に伴う CR 材の機械的性質の変化を示す. Nb 鋼では, 0.02~0.03% の Nb 量まで急激な強度の上昇を示し, それ以上の Nb 量では飽和する. 靱性も Nb 量の増加に伴い向上し, やはり 0.02~0.03% 以上で飽和する. 本供試鋼の C, N 量の場合, NbC の溶解度積から計算される 1100°C での Nb の固溶量は 0.022% であり, この値以上に Nb を添加しても, 強度は向上しないことを裏付けている. 一方, Ti 鋼では Ti 量が 0.02% までは強度変化は少ないものの, それ以上の Ti 量になると強度は急激に増加し, 0.06% 程度まで増加傾向を示す. 靱性は Ti 量の増加に伴い徐々に向上し, 0.06% 以上で飽和する傾向を示す. 0.02% までの Ti は, 先述したように鋼中の N (0.0060%) と結合し, ほぼ全量 (0.0060% × 3.4 = 0.020%) が TiN となるため強度には寄与せず, 靱性をわずかに向上させるのみである. それ以上に Ti を添加すると TiC が析出しはじめ強度は増加する. TiC の溶解度積から計算される 1100°C での Ti の固溶量は 0.049% であり, 総計約 0.07% の Ti 量まで材質が向上する. しかし, 0.07% 以上の Ti を添加しても, Nb と同様材質の変化は認められない. すなわち, Ti は鋼中の N と結合し, 難溶性の TiN を生成する点が Nb と大きく異なる点であり, その他の冶金的効果については, Ti と Nb は定性的には同一といえる.

Fig. 7 には実生産による Ti 鋼の強度変化を示す. 添加 Ti 量から N と結合する Ti 量を差し引いた有効 Ti

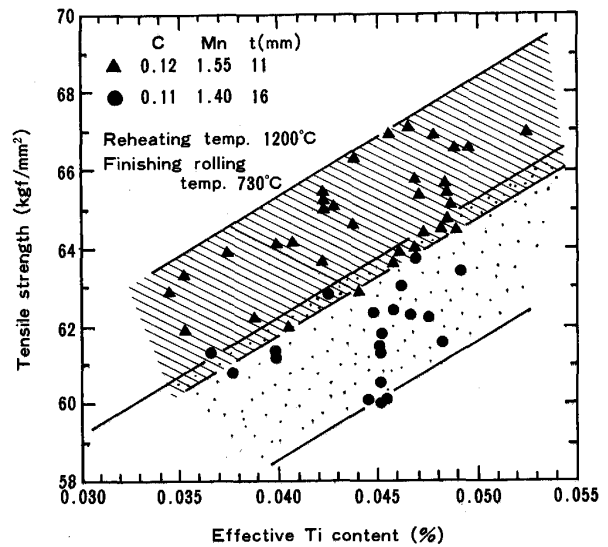


Fig. 7. Effect of effective Ti content on tensile strength.

量 0.01% 当たり, TS で約 3 kgf/mm² の上昇が認められており, Ti が優れた強化機能を有した元素であることが確認されている.

3.2.2 Ti の介在物形状制御効果

Ti の持つ冶金的効果の一つとして, Nb には認められない介在物形状制御効果¹¹⁾¹²⁾がある. この Ti の介在物形態制御効果は Ti が炭窒化物形成元素であると同時に O, S との強い親和力を持つために生じる.

先述した今回供試鋼の X 線回析の結果では, 0.03%, 0.046% の Ti 添加の場合 Ti 硫化物は認められなかったものの, 0.097% Ti 鋼では Ti₂S が認められた. この Ti₂S は MnS に比較して熱間圧延中に伸長しにくく, 延性を改善せしめる¹³⁾と考えられる. 実用鋼のシャルピーシェルフエネルギー (E_s) 値について C 量がいずれも 0.10~0.12% の範囲にある Ti 鋼と Nb-V 鋼を比較すると, Ti 鋼の E_s は同一強度で 4 kgf·m 優れていることが確認された. S 量については Nb-V 鋼は 0.003%, Ti 鋼は 0.002% であり, この S 0.001% に基づく E_s の差は約 2 kgf·m 程度と考えられ¹⁴⁾, Ti そのものによる E_s への効果は約 2 kgf·m である.

4. 考 察

4.1 加熱オーステナイト粒の粒成長抑制機構

3.1.1 で記述したように 1100°C 以上の高温加熱時のオーステナイト粒成長抑制効果については, 高 Ti 鋼よりも微量 Ti-Nb-V 鋼の方が大きい. CC スラブ中の析出物を SEM 観察すると, 高 Ti 鋼のスラブ軸心部では

広範囲に分布する微細な析出物の他に、粗大な $0.2\sim 1\ \mu\text{m}$ 程度の TiN が局部的に列状に存在し (Photo. 1), 表層においても広範囲に分布する微細な析出物の他に、やはり $0.2\ \mu\text{m}$ 程度と大きめの TiN が局部的に列状に

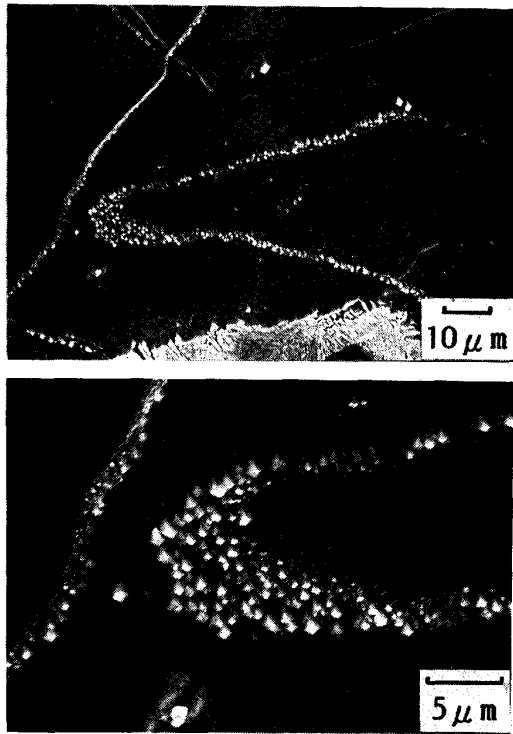
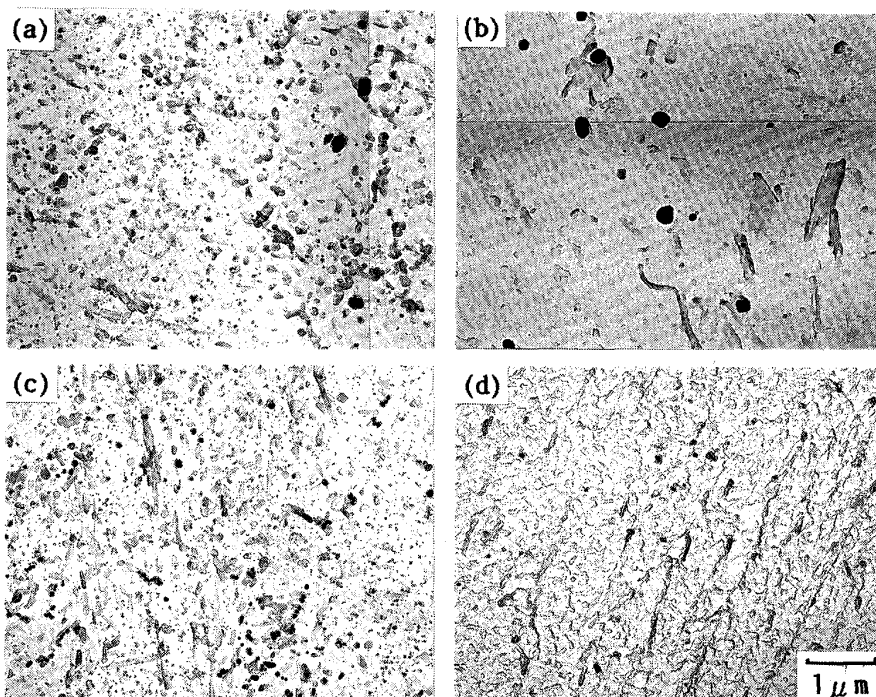


Photo. 1. Precipitates at 1/2 thickness location in continuous cast slab of steel 1.

存在する。これに対して、微量 Ti-Nb-V 鋼では CC スラブの表層と中心部で、微細な析出物は広範囲に認められるものの、粗大な TiN は少ない。HERMAN 等¹²⁾ は Ti 添加鋼において Ti 量が少なくなると TiN 析出物のサイズは小さくなり、また、CC スラブ厚さ方向の TiN 析出物のサイズは中心部ほど大きくなると報告しており、今回の結果と一致する。

Fig. 1 および Photo. 1 から見る限り、CC スラブを加熱するに際しては、 $0.2\sim 1\ \mu\text{m}$ 程度の TiN の存在は 1200°C までは γ 粒の成長抑制にはほとんど無関係にみえる。高 Ti 鋼 CC スラブ中の析出物と加熱 γ 粒径の関係を確認するため、Fig. 1 の γ 粒径測定に用いた、スラブ軸心部から切り出した加熱・焼入試験片中の析出物を抽出レプリカ法により観察した (Photo. 2)。 1000°C では、 $0.01\ \mu\text{m}$ 程度の微少な析出物と $0.3\ \mu\text{m}$ ほどの析出物が認められ、 1200°C では、 $0.3\ \mu\text{m}$ 程度の大きな析出物が存在している。また、 1200°C 加熱の場合には $1\ \mu\text{m}$ 程度の粗大な析出物も観察された。これらの粗大な析出物は列状に存在していることから、CC スラブ中の粗大な析出物の溶け残りと考えられる。微量 Ti-Nb-V 鋼においては粗大な析出物は全く認められず、 1000°C では、微細な析出物の状況は高 Ti 鋼に良く似ている。

MCLEAN と GLADMAN¹⁵⁾ によれば、析出粒子による粒界の Pinning 作用を考える場合、結晶粒径が $0.014\ \text{mm}$ の場合、析出物の体積分率が $0.001\sim 0.0005$ で析出粒子



Location: At 1/2 thickness in continuous cast slab

(a) Ti steel (steel 1), reheating temperature: 1000°C

(b) Ti steel (steel 1), reheating temperature: 1200°C

(c) Nb-V-Ti steel (steel 2), reheating temperature: 1000°C

(d) Nb-V-Ti steel (steel 2), reheating temperature: 1200°C

Photo. 2. Precipitates observed in reheated and quenched specimens.

の径が 0.08~0.16 μm の時に、Pinning 効果が最大になると述べている。Photo. 2 では、1000°C の場合、GLADMAN が述べている Pinning 効果が最大となると考えられる粒子径 0.1 μm の粒子が多数存在しており、これらが加熱 γ 粒径の成長を抑制しているものと考えられる。

1200°C 加熱の γ 粒径を考えた場合、Fig. 1 から、高 Ti 鋼の 1/2 t, 1/4 t のみが 300 μm と大きく、高 Ti 鋼の表層と微量 Ti-Nb-V 系のすべての位置では、100~150 μm と相対的に細かい。これらの絶対値は、三瓶等¹⁶⁾による V 鋼および V-微量 (0.026%)Ti 鋼のデータとそれぞれ良い一致を示しており、高 Ti 鋼の 1/4 t, 1/2 t では、Photo. 2 にみられるごとく、粗大な TiN は存在するものの、それらは粒界を Pinning する効果をもたず、粒界を Pinning するに有効な細かい析出物はすべて固溶してしまつたため結晶粒が粗大化したものと考えられる。それに対し、微量 Ti-Nb-V 系では、高 Ti 鋼に比べればやや細かい析出物が存在しているために、γ 粒の成長が抑制されたものと考えられる。また、高 Ti 鋼の表層では、今回の電顕観察では明確にはならなかつたものの、1/2 t, 1/4 t に比べれば微細な TiN が多いため粒成長が抑制されたものと推定される。

GEORGE 等¹⁷⁾は、Ti 添加鋼における加熱 γ 粒径の抑制効果は、Ti/N 比が約 2 前後の微量 Ti 添加鋼において最も大きく、この比が高い高 Ti 鋼では抑制効果が少ないことを報告しており、今回の結果は、N 量の範囲に差があるため Ti/N 比は異なるものの傾向では一致している。また、為広等⁷⁾も、1200°C 加熱材にて、微量 Ti 鋼に Nb を添加した場合、靱性劣化を伴うことなく強度を増加させるのに対し、高 Ti 鋼では強度は増加するものの靱性が劣化し、これは高 Ti 鋼において加熱 γ 粒成長の抑制効果が小さいためであると報告している。

いずれにせよ、1100~1200°C 以上の比較的高温での加熱 γ 粒成長を抑制するためには、従来の報告どおり、0.02% 程度の微量 Ti の添加が最も効果的であり、0.06% 程度の高 Ti 鋼では、CC スラブの表層近辺を除いて、粒成長の抑制効果は少ない。しかしながら、1100°C 程度の低温加熱の場合は、高 Ti 鋼においても、

粗大な TiN の他に TiC(N) と考えられる微細な析出物が数多く存在し、微量 Ti 添加鋼と同様の細かい加熱 γ 粒が得られる。

4.2 Ti 鋼における析出強化能と細粒化強化能

3.1.4 でのべたように、Ti 添加鋼では、TiN の組成に近い析出物と TiC の組成に近い析出物の 2 種類が析出し、このうち TiC の組成に近い析出物は圧延中の再結晶抑制、変態後の析出強化に寄与していると考えられる。そこで TiC の効果を細粒化と析出強化の二つに分け、それぞれが強度に及ぼす割合を計算により求めてみた。計算に際しては、Ti の析出物はすべて純粋な TiC, TiN の 2 種類とし、Ti 硫化物は考慮に入れなかつた。また TiN の量は鋼中の N がすべて TiN として結合したものと仮定して計算した。なお計算は供試鋼 3, 8, 9, 10, を 1100°C 加熱のもとで制御圧延、空冷した As roll 材の強度をもとに行つた。HALL-PETCH によると降伏応力は次式で示される。

$$\sigma_y = \sigma_0 + kyd^{-1/2} = (\sigma_{eh} + \sigma_{sh} + \sigma_{dh} + \sigma_{ph} + \sigma_{th}) + kyd^{-1/2} \dots (4)$$

ここで σ_{eh} は摩擦応力による項、 σ_{sh} は固溶強化による項、 σ_{dh} は転位強化による項、 σ_{ph} は析出強化による項、 σ_{th} は集合組織による項、 $kyd^{-1/2}$ は細粒化強化による項である。今回の計算では、一定の制御圧延条件のもとで得られる Ti 添加量に伴う強度上昇を、主に細粒化強化と析出強化に基づいて解析を行うために (4) 式を次のように近似した。

$$\sigma_y = \sigma_1 + \sigma_{ph} + kyd^{-1/2} \dots (5)$$

ky の値として PICKERING が提唱している¹⁸⁾ 1.7 kgf/mm を用い、かつ供試鋼 1 (Ti free) の降伏応力より σ_1 を求めると (5) 式は次式のようになる。

$$\sigma_y = 19.07 + \sigma_{ph} + 1.7 d^{-1/2} \dots (6)$$

(6) 式をもとに、供試鋼 3, 8, 9, 10 で実測される σ_y , d を用いて、析出強化による強度上昇 σ_{ph} を計算し、Ti 添加による細粒化に起因する強度上昇 $\Delta kyd^{-1/2}$ と共に Table 3 に示した。0.030%Ti 鋼では $\Delta kyd^{-1/2}$ は 0.3 kgf/mm², σ_{ph} は 1.5 kgf/mm² といずれもわずかであるものの、0.046%Ti 鋼では細粒化の効果は 4.8 kgf/mm², 析出強化の寄与は 3.7 kgf/mm², 0.1%Ti 鋼では、Ti に

Table 3. Contribution of grain refining and precipitation to yield strength.

Steel No.	C (%)	Ti (%)	N (%)	Ti (%) as TiN	Ti (%) as dissolved-reprecipitated TiC	Ti (%) as undissolved TiC	d_0 (μm)	YS	ΔYS	$kyd^{-1/2}$ (kgf/mm ²)	$\Delta kyd^{-1/2}$	σ_{ph}
3	0.10	—	0.0068	—	—	—	8.24	37.8	—	18.7	—	—
8	0.09	0.030	0.0058	0.020	0.010	0	7.97	39.6	1.8	19.0	0.3	1.5
9	0.10	0.046	0.0070	0.024	0.022	0	5.23	46.3	8.5	23.5	4.8	3.7
10	0.08	0.097	0.0072	0.025	0.031	0.041	4.44	51.5	13.7	25.5	6.8	6.9

よる細粒化の効果と、析出強化の寄与はほぼ等しく、それぞれ 6.8, 6.9 kgf/mm² である。

4.3 Nb と Ti の冶金的效果の比較

本研究で明らかになった高 Ti 添加による冶金的效果を、Nb(+V) あるいは 0.02% Ti+Nb(+V) の効果と比較すると、高 Ti 鋼においては、粗大な TiN が生成することと硫化物系介在物の形態制御効果が認められることが大きな差であり、固溶・析出を通じて γ の再結晶抑制効果や析出強化に大きな影響を与える炭(窒)化物の挙動に関しては類似したものといえる。加熱 γ 粒の成長抑制効果については、1150°C 以上の高温加熱の場合、微細な TiN の析出が得られる微量 Ti 添加鋼の方が有利であり、微量元素の活用といった点からは合理的ともいえる。しかし、1100°C 以下の温度で加熱する場合には、高 Ti 鋼においても、炭(窒)化物の効果により、微量 Ti+Nb 鋼と同等の細かい γ 粒が得られ、両者間の差は認められなくなる。 γ の再結晶抑制効果については、同一量で比較すると、Ti は Nb ほどには強力ではないが、0.05~0.1% の添加により大きな効果が確認され変態組織の微細化が達成される。これは Nb と同様の強い析出強化能とあいまつて強度、靱性を向上させている。これらの効果に加え、硫化物系介在物の形態制御効果を考え合わせるならば、Ti の総合的な冶金的效果は Nb に匹敵するものといえ、0.05% 以上の単独 Ti 添加鋼では制御圧延の適用により、高強度、高靱性、高延性の鋼材の製造が可能となる。

5. 結 言

制御圧延鋼における Ti の冶金的特性と機械的性質に及ぼす影響について系統的に検討し、次の結果を得た。

(1) 高 Ti 鋼では、CC スラブ中に粗大な TiN が認められるものの、これらの TiN は加熱オーステナイト (γ) 粒の成長を抑制する効果は小さい。高 Ti 鋼と微量 Ti-Nb-V 鋼を比較すると、1100°C 以下では両者の加熱 γ 粒径はほぼ同一であるものの、1200°C の高温域では後者の方が γ 粒成長抑制の効果が大きい。

(2) Ti は Nb と同様、大きな γ 粒再結晶抑制効果を持つ。これは圧延中に再析出する TiC(N) による。

(3) Ti は大きな析出強化能を持つ。また、TiC は NbC 以上に γ 中での高い溶解度を有するために、Ti 単独系で添加量を 0.06% 以上まで増大させることにより、Nb+V 鋼と同等の強度が達成できる。一方、TiN

は γ 中へ固溶しにくく強度への寄与は微少であるために、添加 Ti 量から N と結合した Ti 量 (3.4N) を差し引いた有効 Ti により Ti 鋼の強度が支配される。この有効 Ti 量が 0.01% 当たり TS で約 3 kgf/mm² の強化が確認された。

(4) Ti 鋼中の析出物の同定では、0.03% Ti 添加鋼では TiN が、0.046% Ti 鋼では TiN と TiC_{0.7}N_{0.3}、0.1% Ti 鋼では TiN_{0.8}C_{0.2}、TiC、Ti₂S の生成が確認された。

(5) 制御圧延鋼において、Ti は Nb とおおむね同様の大きな強度、靱性の向上効果、組織の細粒化効果を有する。0.1% Ti 鋼では、降伏応力に占める Ti による細粒化の効果と、析出強化の割合はほぼ等しい。

(6) Ti は硫化物系介在物の形状制御効果をもつため、Ti 鋼の延性は Nb-V 鋼に比べ高い。TS 60 kgf/mm² 級の 0.002~0.003% S 鋼で 0.05~0.08% Ti による ϵ E₂ 向上効果は約 2 kgf・m である。

文 献

- 1) W. E. DUCKWORTH, R. PHILLIPS and J. A. CHAPMAN: J. Iron Steel Inst., **203** (1965), p. 1108
- 2) K. J. IRVINE, F. B. PICKERING and T. GRADMAN: J. Iron Steel Inst., **205** (1967), p. 161
- 3) Y. E. SMITH, A. P. COLDREN and R. L. CRYDERMAN: Toward Improved Ductility and Toughness, Kyoto (1971年10月), p. 119
- 4) M. A. CIVALLERO: Micro Alloying 75 (1975年10月), Session 2B, p. 81
- 5) 大森靖也: 日本金属学会誌, **30** (1966), p. 1164
- 6) L. J. CUDDY: Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite, ed. by A. J. DEARDO, G. A. RATZ and P. J. WRAY (1982), p. 129 [AIME]
- 7) 為広 博, 村田正彦, 土生隆一, 南雲道彦: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 458
- 8) 松田昭一, 影山英明: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 1356
- 9) 有川正康, 成田貴一: 鉄と鋼, **38** (1952), p. 739
- 10) 土生隆一, 宮田政祐, 関野昌蔵, 合田 進: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1470
- 11) L. MEYER, F. HEISTERKAMP and D. LAUTERBORN: Processing and Properties of Low Carbon Steel (1973), p. 297 [AIME]
- 12) J. C. HERMAN, P. MESSIEN and T. GREDAY: C. R. M. Metallurgical Report, No. 59 (1982), p. 11
- 13) 小指軍夫, 清水輝彦, 久保田広行: 鉄と鋼, **57** (1971), p. 2029
- 14) 大須賀立美, 武重賢治, 平 忠明, 東田幸四郎, 卯目和巧, 渡辺 正: 日本鋼管技報 (1979) 83, p. 38
- 15) T. GLADMAN: Proc. Roy. Soc. A, **294** (1966), p. 298
- 16) T. SAMPEI, T. ABE, H. OSUZU and I. KOZASU: HSLA Steels Technology & Applications, ed. by M. KORCHYNSKY (1984), p. 1063 [ASM]
- 17) T. GEORGE and J. J. IRANI: J. Australian Inst. of Metals, **13** (1968), p. 94
- 18) F. B. PICKERING: Micro Alloying 75 (1975年10月), Session 1, p. 3