

© 1988 ISIJ

## 論文

熱延直送圧延材の機械的特性に与える  
微量 Ti の影響国重和俊\*・長尾典昭\*<sup>2</sup>Effect of the Small Addition of Ti on the Mechanical  
Properties of Hot Direct Rolled Steel Sheets

Kazutoshi KUNISHIGE and Noriaki NAGAO

## Synopsis :

The effect of a small addition of titanium on the mechanical properties of hot direct rolled steels was examined in the laboratory simulation. The small addition of titanium increases the strength of hot direct rolled steels, however the strength of conventional reheating hot rolled steels does not change with the small addition of titanium. The ferrite grain refinement of hot direct rolled steels is also observed with the small addition of titanium.

In hot direct rolling process, titanium seems to be mostly solute during the cooling stage from solidification to the start of hot rolling, and to precipitate as fine carbides/nitrides during or after hot rolling. The dependence of the strength and low temperature toughness on the nitrogen content in the titanium bearing hot direct rolled steels suggests that the strength in low nitrogen steels is due to the fine TiC precipitates and TiN precipitates for high nitrogen steels.

**Key words :** hot direct rolling ; hot rolled steel ; high strength low alloy steel ; titanium.

## 1. 緒 言

近年、熱間圧延プロセスにおける省エネルギーや省工程を図るため連続製造後の熱鑄片を冷却することなく直接圧延するダイレクトロール法 (HDR 法) が開発された<sup>1)</sup>。この、プロセスを金属学的立場から見ると凝固後の熱鑄片が  $A_{r3}$  変態点以下に冷却することなく圧延されるため従来の製造プロセスにくらべ材質が変化することが予想される。たとえば、圧延開始時の初期  $\gamma$  粒径は凝固後の数 1000  $\mu\text{m}$  の粗大なものとなり、圧延後の組織は粗大混粒化し低温靱性が劣化しやすいことや、析出硬化型元素の強化能が変化することが報告されている<sup>2)~4)</sup>。とくに、HDR 法で製造された Ti 添加鋼の強度が従来の再加熱圧延材より高くなることは興味ある現象である。

Ti 添加熱延鋼板は一般に約 600°C で巻き取られて製造される。その冶金的背景は巻き取り後の自然徐冷中に生じる TiC の析出強化作用により鋼の強化を狙うことにある<sup>5)6)</sup>。換言すれば、加熱中に生成している TiN は

強度に寄与せず固溶している Ti のみを利用することになる。再加熱工程を省略した HDR 法の採用により Ti の強化能が変化することは Ti の固溶-析出挙動が変化していることを示唆する。

本研究では、析出硬化型元素の代表例である Nb, V および Ti 添加鋼を用い HDR 法と再加熱圧延法の違いを明確にしたのち、0.02% 以下の微量 Ti を添加した低合金鋼を用いて圧延法による Ti の添加効果を詳細に調査し、HDR 法における Ti の強化機構を検討した。

## 2. 実験方法

供試鋼の化学組成を Table 1, 2 に示す。Table 1 の鋼は HDR 法と再加熱圧延法における析出硬化型元素の

Table 1. Chemical composition of steels (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Others
A	0.07	0.19	1.06	0.003	0.004	0.046	0.0041	0.04 Nb
B	0.07	0.19	1.04	0.003	0.005	0.051	0.0051	0.09 V
C	0.07	0.17	0.99	0.003	0.005	0.043	0.0048	0.02 Ti

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 10 月 16 日受付 (Received Oct. 16, 1987)

\* 住友金属工業(株)総合技術研究所 工博 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd. 3 Oaza-Hikari Kashimamachi Kashima-gun Ibaraki pref. 314)

\*<sup>2</sup> 住友金属工業(株)鹿島製鉄所 (Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 2. Chemical composition of steels (wt%).

Process	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ti	Note
Conventional	0.06~0.07	0.16~0.18	0.92~0.99	<0.003	0.003~0.006	0.012~0.045	0.0047~0.0051	0.004~0.016	Middle N
HDR	0.06~0.07	0.14~0.21	0.88~1.01	<0.003	0.004~0.005	0.016~0.027	0.0016~0.0022	0.005~0.015	Low N
	0.06~0.07	0.15~0.20	0.91~0.99	<0.003	0.004~0.005	0.012~0.018	0.0039~0.0052	0.002~0.013	Middle N
	0.06	0.18~0.20	0.98~0.99	<0.003	0.005	0.011~0.012	0.0065~0.0071	0.007~0.015	High N

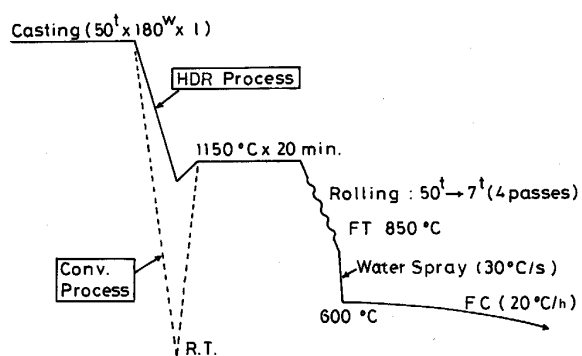


Fig. 1. Laboratory simulation method for hot direct-rolling (HDR) and conventional process.

添加効果の違いを調査するために用いた。Table 2 の鋼は微量 Ti 添加による熱延板の特性を調査するため、Ti 量を 0.002~0.016% に変化させるとともに Ti と親和力の強い N 量を 20, 50 および 70 ppm の 3 段階に変化させた。

HDR 法および再加熱圧延法の実験は Fig. 1 に示す条件で実験室的に再現した。Table 1, 2 に示した組成の 10 kg 鋼塊 (50 mm 厚×180 mm 幅×150 mm 長) を真空溶製し凝固完了後鋼塊の表面温度が 1000°C 以上で 1150°C 保持中の加熱炉に投入し、20 min の均熱処理後 4 パスで 7 mm 厚まで圧延することにより HDR 法を再現した。再加熱圧延法は鋼塊をいつた室温まで冷却後 1150°C に再加熱後上述と同条件で圧延する方法を採用した。圧延時の仕上温度は 850°C 一定とし、600°C 巻取りのシミュレーションは圧延後 600°C まで 30°C/s の水スプレー冷却と 20°C/h の炉冷にて行つた。

圧延材の強度、靱性を調査するため圧延方向に板厚中心より 2 mm 厚 JIS 5 号引張試験片および 5 mm 厚 V ノッチシャルピー試験片を採取した。また、Ti の析出挙動を調査するため熱延板中の析出物を電子顕微鏡 (ブランクレプリカ法) で観察するとともに、均熱処理後および圧延完了直後水焼入れし Insol. Ti と Nitride 量を分析した。なお、Insol. Ti 量は 10% アセチルアセトン-1% メチルアンモニウムクロライド-メタノール溶液中での定電位電解溶液をろ過後、残渣を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法、Nitride 量はプロムエステル法

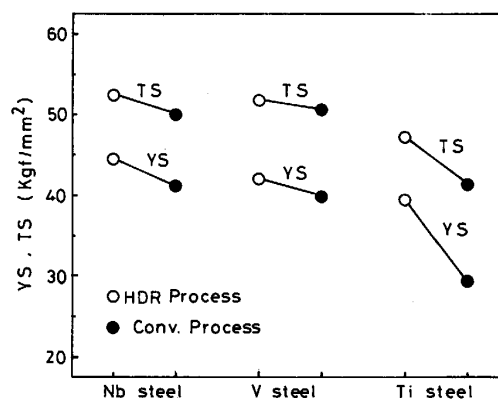


Fig. 2. Effect of hot rolling process on the strength of hot rolled steels.

で定量分析した。

### 3. 実験結果と考察

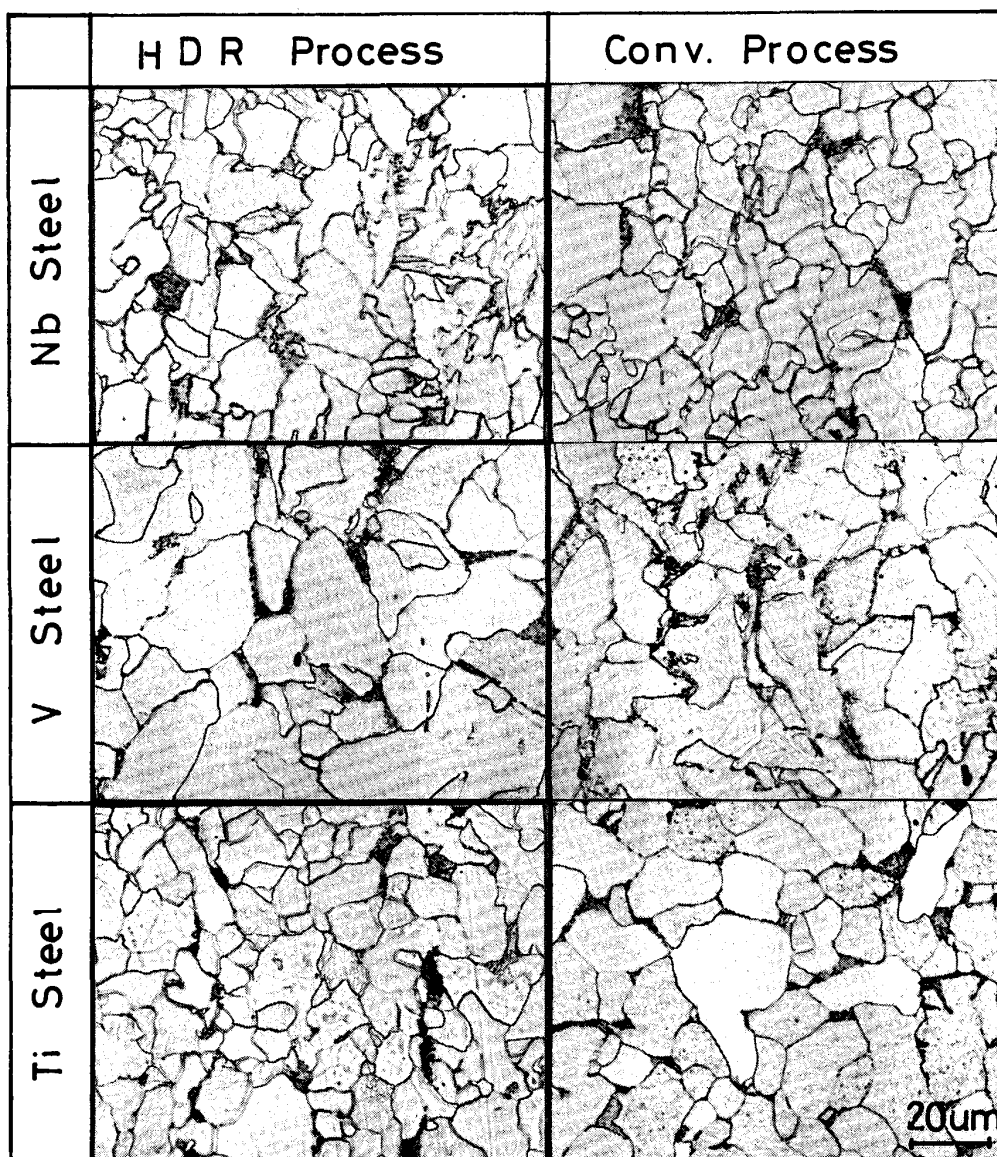
#### 3.1 Nb, V および Ti 添加材の特性

Fig. 2 の HDR 法および再加熱圧延材の強度を示す。各鋼とも HDR 材の方が降伏強さ (YS), 引張強さ (TS) が高くなり、とくに Ti 添加鋼では TS の差が約 6 kgf/mm<sup>2</sup> と著しくなる。佐藤ら<sup>4)</sup> は 0.02% 以上の Ti 添加時 HDR 材の TS は再加熱圧延材より 5~7 kgf/mm<sup>2</sup> 程度高くなることを報告しており本実験結果と良く一致し、HDR 法の特徴の一つと言える。

Photo. 1 に圧延法による光顕組織の変化を示す。Nb 添加鋼では圧延法による結晶粒径の変化は小さいが V 添加鋼では HDR 法の採用により結晶粒の粗大化が認められる。HDR 法では凝固直後の粗大な  $\gamma$  粒がそのまま保存された形で圧延が開始されるため、V 添加材で認められたように圧延後の組織も粗大化しやすい。しかし、圧延中の  $\gamma$  の再結晶抑制効果が強い Nb を添加した場合は初期粒径の影響が消失しやすいと判断される。しかし、V と同様に再結晶抑制力が Nb ほど強くない Ti 添加鋼では逆に HDR 材の方が再加熱圧延材より細粒組織を示し HDR 法における Ti 添加の特異性を示唆する。

#### 3.2 微量 Ti の強化能と組織

Fig. 3 に N 量が 50 ppm 前後に制御した微量 Ti 添加



Etchant : 2% Nital

Photo. 1. Microstructural change with hot rolling process.

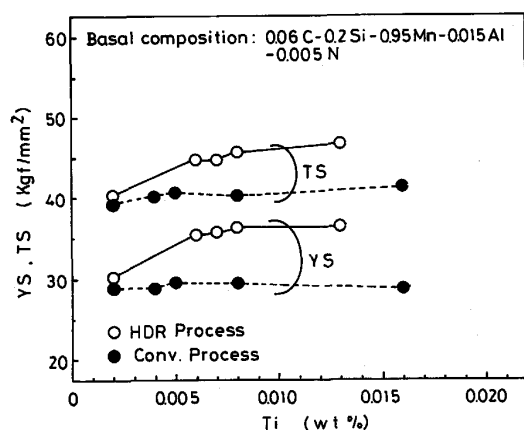
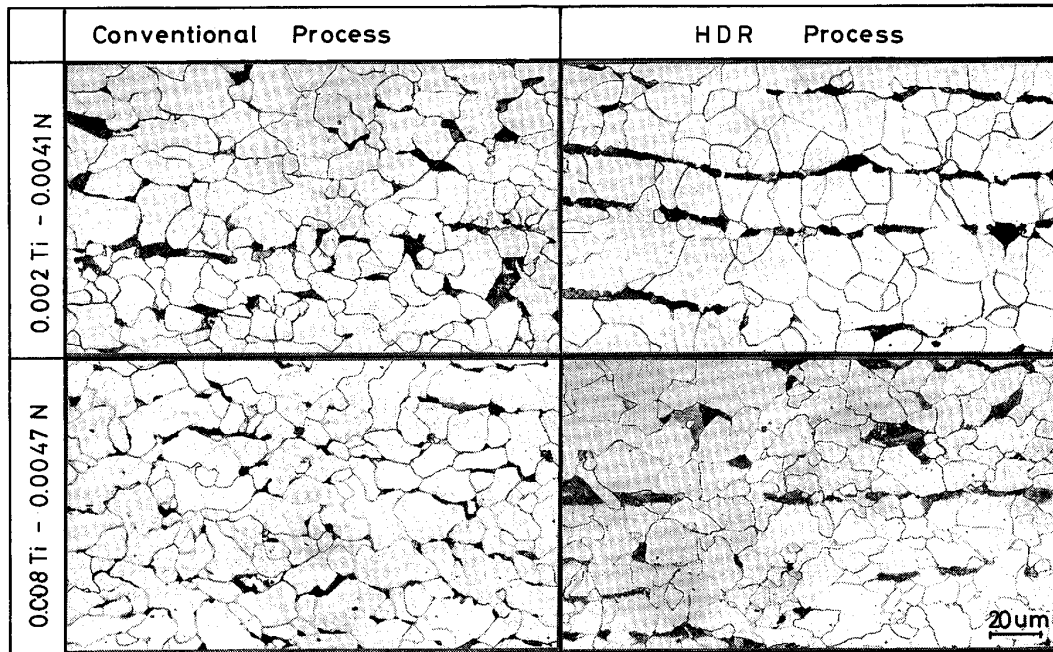


Fig. 3. Effect of Ti content on the strength of hot rolled steels.

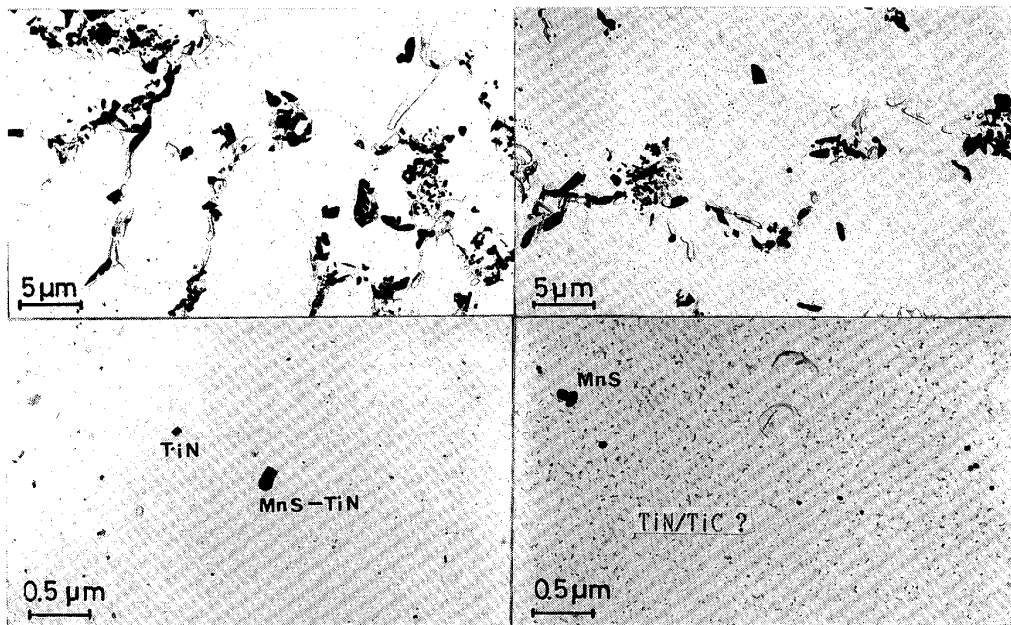
材の強度に与える圧延法の影響を示す。再加熱圧延材では 0.016% 以下の微量 Ti 添加では強度の変化は認められないが、HDR 材では 0.006% 以上の添加により 5~7 kgf/mm<sup>2</sup> の TS および 6~10 kgf/mm<sup>2</sup> の YS の上昇となり 0.010% 以上の Ti 添加にて強化能は飽和傾向を示す。Photo. 2 に微量 Ti 添加材の光顕組織例を示す。再加熱圧延材の  $\alpha$  結晶粒径は Ti 量に依存せず約 8  $\mu$ m である。HDR 材で強度上昇が生じなかつた 0.002% Ti 添加材の結晶粒度は約 12  $\mu$ m であるが、5 kgf/mm<sup>2</sup> 以上の強度上昇が認められた 0.008% Ti 添加材は再加熱圧延材と同程度まで細粒化している。

0.002% Ti 添加材の結晶粒の違いに基づく YS の差を PICKERING の提案式<sup>7)</sup> に基づいて計算すると再加熱圧延



Etchant : 2% Nital

Photo. 2. Microstructural change with Ti content and hot rolling process.



a) Conv. Process (0.008Ti-0.0047N)

b) HDR Process (0.008Ti-0.0047N)

Photo. 3. Electron micrographs of Ti bearing steels.

材の YS は HDR 材より約 3.5 kgf/mm<sup>2</sup> 高くなるが、Fig. 3 に示したように圧延法による YS の差は認められない。その理由については明確ではないが、HDR 材は強いパーライトバンド組織を示しており、第二相の連結度が強い場合粒径や第二相体積率で整理した場合より

高い YS を示しやすい効果<sup>8)</sup> を考える必要があるだろう。

Photo. 3 に 0.008%Ti 添加材のブランクレプリカ電顕組織を示す。再加熱圧延材の α マトリックスには 0.1 μm 程度の球状の MnS と 250 Å 以上の四角形の TiN が認められ、1000 Å 程度の粗大な TiN は MnS との複合

析出の形態をとり、250~500 Å 程度の TiN は単独で存在していた。HDR 材では 0.1 μm 程度の MnS 以外に 100 Å 程度の微細析出物が α マトリックス全面に観察された。この微細析出物については電子線回析による同定はできなかつた。しかし、本供試鋼のような Ti 添加を 600°C 巻き取りした場合の粒内析出物は MnS 以外は TiN または TiC である可能性が高いと推定される。同材料の α マトリックスの硬度をマイクロピッカース硬度計(試験荷重 5 gf)で測定した結果、再加熱圧延材は HV=145, HDR 材は HV=182 であった。その差を TS に換算すると約 10.3 kgf/mm<sup>2</sup>(=ΔTS×Vf: ΔTS は硬度差からの換算 TS 差, 11.6 kgf/mm<sup>2</sup> Vf はフェライト体積率 0.884)となる。この差は Fig. 3 で示した TS の差より大きな値となるがマイクロピッカース硬度試験の精度を考慮すれば大略対応していると判断される。また、HDR 材の強度上昇は TS より YS の方が大きいことから HDR 材の強度上昇は前述の微細析出物による α マトリックスの強化が主因と考えられる。

Fig. 4 に HDR 材の強度に与える微量 Ti と N 量の関係を示す。いずれの N 量レベルでも微量 Ti の添加に伴い YS および TS の上昇となるが、0.007% 前後の Ti 添加時 N 量が 50 ppm 前後の場合最も高い強度を示し、

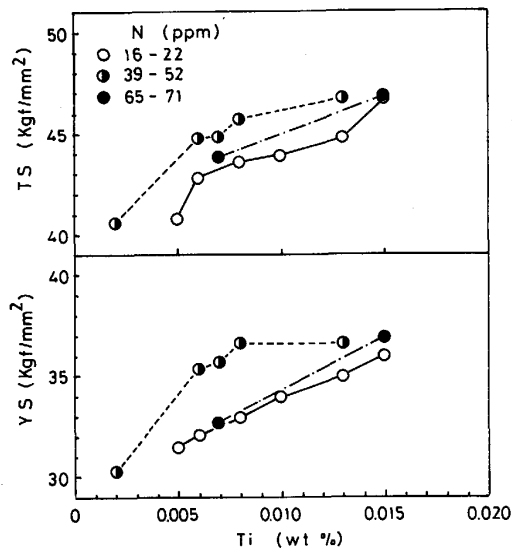


Fig. 4. Effect of N content on the strength on Ti bearing hot direct rolled steels.

さらに Ti 量が多くなると強度に与える N 量の影響が少なくなる。

Fig. 5 に HDR 材の強度と破面遷移温度 ( $vT_{rs}$ ) の関係を示す。TS の上昇に伴う低温靱性値が劣化する一般的な傾向は存在するが、20 ppm 前後の N 量の鋼は同一強度の高 N 材と比較すると高い遷移温度を示し、N 量により遷移温度は明確に分離された。しかし、高 N 材でも TS が 46 kgf/mm<sup>2</sup> 程度まで上昇すると低 N 材と同レベルまで遷移温度は高くなる。

以上の結果より、再加熱圧延法では鋼の強化に寄与しない微量 Ti 添加でも HDR 法では 5~7 kgf/mm<sup>2</sup> の強化能を示し、その強化因子として α マトリックス中に存在する微細析出物が挙げられる。また、微量 Ti 添加材の強度、低温靱性は N 量に依存し N 量が 50 ppm 前後の場合強化能が最大となり、低温靱性も優れることが判明した。

### 3.3 Ti の析出挙動

Table 3 に Ti/N (原子量比) が 1 になるように調整した 0.08C-1.0Mn-0.02Al-0.0033N-0.011Ti 鋼を 1150°C×20 min 保定後および Fig. 1 に示した条件で熱間圧延後、水焼入れした場合とさらに炉冷を行つた場合の Insol. Ti および Nitride 分析値を示す。再加熱圧延材は 1150°C 加熱時に添加した Ti の約 82% は未固溶状態にあり Insol. Ti と N as Nitride の重量比が 3.3 であることから Ti は TiN として存在していると判断される。また、(1)式の TiN の平衡溶解度積式<sup>9)</sup>から計

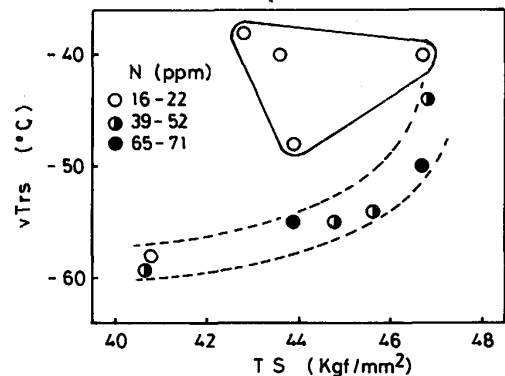


Fig. 5. Effect of N content on the relation between strength and low temperature toughness.

Table 3. Results of Insol. Ti and Nitride analysis (wt%).

	After soaking		After rolling		After coiling	
	Insol. Ti	N as Nitride	Insol. Ti	N as Nitride	Insol. Ti	N as Nitride
HDR	0.002	0.0008	0.008	0.0022	0.009	0.023
Conventional	0.009	0.0027	—	—	0.010	0.0029

Steel: 0.08 C-1.0 Mn-0.02 Al-0.0033 N-0.011 Ti

算しても添加量の約 93.4% は TiN として析出することになり、Photo. 3 に示したように粗大で疎に分布する。

$$\log [\text{Ti}][\text{N}] = -16188 / T + 4.72 \quad \dots\dots (1)$$

HDR 法では 1150°C×20 min の保定後では添加 Ti の約 20% が析出しており、この場合も Insol. Ti と N as Nitride の重量比から判断して TiN として析出していると考えられる。HDR 材の圧延直後の水焼入れ材は添加した Ti の約 72.7% が析出しており、その量は圧延後の炉冷材と変わらない。また、この場合も析出量の重量比から加熱中に固溶していた Ti は圧延中に TiN として析出したと判断される。

微量 Ti の析出挙動について、小田ら<sup>10)</sup> は 1350°C 以上の固溶状態から 36°C/min 以上の冷却速度で冷却した場合 Ti は TiN として析出せず、それ以下の低速度で冷却した場合 TiN の析出量は増加すると報告している。また、佐藤ら<sup>4)</sup> は、0.02% の Ti を添加した鋼を HDR 法で製造する際、1250°C で 60 min 以上保定した場合、Ti の強化能が低下すると報告している。本実験では、凝固完了から鋼塊の冷却速度は約 60°C/min (1500-1200°C 間) の比較的早い速度で冷却したことおよび均熱処理は 20 min であることを考えれば、Table 3 に示したように均熱処理後添加した Ti の約 80% が Sol. Ti として存在していても従来の報告と矛盾するものではない。

### 3.4 微量 Ti の強化機構

HDR 法では圧延開始時に固溶している Ti が圧延中あるいは巻取り後の徐冷中に析出し、鋼を強化すると考えられるが、HDR 材の強度、靱性が N 量により変化していることは微量 Ti の強化機構が N 量により異なることを示唆する。

Fig. 6 に Ti および N 量の異なる HDR 材の Insol. Ti 量を示す。N 量が 20 ppm 前後の低 N 材では強度上昇が顕著な 0.013% 以上の Ti 添加時 Insol. Ti 量は化学量論的に N と結合する Ti 量 (=47.9/14×N の意) より多くなっており、TiN 以外に TiC が生成していることを示唆する。N 量が 40 ppm 以上の高 N 材では Insol. Ti は Ti 量および N 量に関係なく化学量論的に N と結合しえる Ti 量より少なく、生成物は TiN である可能性が高い。その結果は前述の Table 3 の結果と矛盾しない。

低 N 材の主強化因子を巻取り後に析出する TiC、高 N 材は圧延中に歪み誘起析出する TiN と仮定すれば、Fig. 5 に示した低温靱性の違いは以下のように説明できる。α 地と整合性を持つ TiC はその周りに大きな内力を有し、き裂の伝播に対し歪みエネルギーを解放して

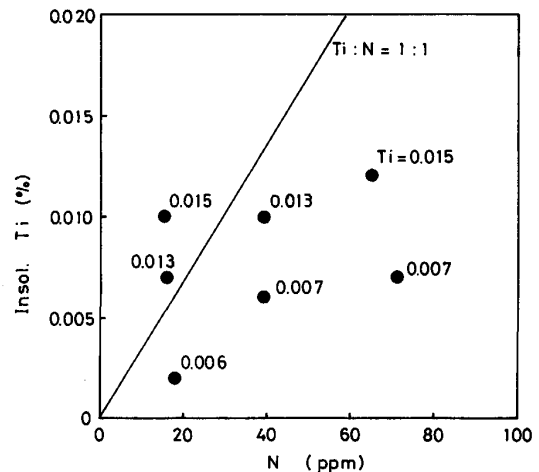


Fig. 6. Results of Insol. Ti of hot direct rolled steels.

脆化を助長するのに、非整合型の TiN はき裂の伝播に対し抵抗を示し鋼を脆化させない。また、α 地と整合性がなくても、OROWAN<sup>11)</sup> や ANSELL<sup>12)</sup> らにより析出粒子間隔に逆比例して強度が上昇することが報告されており、Photo. 3 に示したように微細 TiN を均一に分布しておけば分散強化が期待できる。この考え方は著者らが V あるいは Nb 添加鋼の制御圧延材を強度と靱性のバランスから分類した結果<sup>13)</sup> と同じである。

HDR 法における微量 Ti の他の添加効果として結晶粒の細粒化がある。凝固直後水焼入れして観察した γ 粒径は Ti 量に関係なく、2000-3000 μm であつたことから HDR 法における微量 Ti 添加による結晶粒の微細化は圧延中に析出した TiN による効果と判断される。また、TiN による結晶粒微細化の機構として、γ の再結晶抑制効果と再結晶 γ の粒成長抑制効果が考えられるが、本実験のような微量 Ti 添加材では再結晶抑制効果が少ないため<sup>14)</sup>、後者の影響が大きいと解釈される。

## 4. 結 言

0.02% 以下の微量 Ti を添加した低合金鋼を用いて実験室的に HDR 法を再現し、HDR 材の機械的特性ミクロ組織および Ti の析出挙動を調査し以下のことが判明した。

1) 従来の再加熱圧延法では鋼の強度に寄与しない微量 Ti 添加でも HDR 法では 5~7 kgf/mm<sup>2</sup> の強化が期待でき、その強化能は従来法で報告されているような低 N 時ではなく、N 量が 50 ppm 前後の適量に存在した時に最大となる。また、その場合に良好な低温靱性も得られることが判明した。

2) HDR 法では圧延材の組織は低温加熱圧延材に比べ粗大化しやすいが, 微量 Ti 添加により同程度まで細粒化できる。

3) 再加熱圧延法では添加した Ti は加熱時に TiN として存在し未固溶状態にあり, この TiN は強度に寄与しない。他方, HDR 法では Ti は過飽和状態にあり, 圧延中あるいは圧延後の巻取り以降の徐冷中におおの TiN, TiC として析出し鋼の強化に寄与すると解釈された。析出形態は N 量に依存し, 50 ppm 以上の高 N 材では TiN による非脆化型の分散強化, 20 ppm 前後の低 N 材では脆化型の二次析出強化が支配的になることが判明した。

4) 微量 Ti 添加 HDR 材は再加熱圧延材と同程度の微細組織を示した理由として, 前記圧延中に析出する TiN の効果と判断され, HDR 法の一つの欠点であろう組織の粗大化による特性劣化防止に有効である。

## 文 献

- 1) 蜂谷整生, 中島浩衛, 山口武和: 鉄と鋼, **68** (1982), S209
- 2) 松村義一, 尾上泰光, 佐柳志郎, 本田一年, 加藤 弘: 鉄と鋼, **67** (1981), S1194
- 3) 松村義一, 佐柳志郎, 尾上泰光, 加藤 弘: 鉄と鋼, **68** (1982), S1240
- 4) 佐藤一昭, 松倉亀雄: 鉄と鋼, **70** (1984), S1339
- 5) W. ROBERTS: HSLA Steels Technology and Application, Proceeding of a Symposium, ASM (1982), p. 33
- 6) L. MEYER, F. HEISTERKAMP and C. STRASSBURGER: Symposium of Low Alloy High Strength Steel (1970), p. 9
- 7) F. B. PICKERING: Hardenability Concepts with Application to Steel, ed. by D. V. DOANE and J. S. KIRKALDY (1978), p. 179 [AIME]
- 8) 友田 陽, 田村今男: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 439
- 9) 沢村 宏, 盛 利貞: 鉄と鋼, **43** (1957), p. 31
- 10) 小田宗隆, 天野虎一: 鉄と鋼, **71** (1985), S653
- 11) E. OROWAN: Dislocation in Metals, AIME (1964), p. 69
- 12) G. S. ANSELL and F. V. LENEL: Acta. Met., **8** (1960), p. 612
- 13) 国重和俊, 橋本 保, 行俊照夫: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 63
- 14) 松倉亀雄, 佐藤一昭: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 764