

Cu析出強化型極低炭素冷延鋼板の 再結晶集合組織におよぼすCu, Ti系析出物の影響

森田 正哉*・佐藤 馨*²・細谷 佳弘*

Effects of Cu and Ti-precipitates on Recrystallization Texture of Cu-precipitation
Hardening Ultra Low Carbon Cold-rolled Steel Sheet

Masaya MORITA, Kaoru SATO and Yoshihiro HOSOYA

Synopsis : The mechanism of improved r-value of continuously annealed steel sheets by high temperature hot-coiling in Cu-bearing ultra low C interstitial-free(IF) steel has been investigated by using the hot-bands with different morphologies of precipitates obtained by various heat-treatment in the temperature range of 500°C to 800°C. By the ODF analysis of recrystallization texture, it was clarified that the γ -fiber texture ($\langle 111 \rangle // ND$) extremely developed by hot-coiling at the temperature ranging from 700 to 750°C. TEM observations also revealed that the complex-precipitates composed of Ti-carbosulfide and Cu were observed only in the same range of hot-coiling temperature. Improvement of r-value by high temperature hot-coiling is caused by the development of γ -fiber texture by precipitation of Cu combined with coarse Ti-carbosulfides which avoids the detrimental influence of fine pre-precipitation of Cu in matrix.

Key words : extra low carbon steel; interstitial-free(IF) steel; cold-rolled steel sheet; Cu-precipitation hardening; Ti-carbosulfide; complex-precipitate; r-value; recrystallization texture; γ -fiber texture; $\langle 100 \rangle // ND$ -fiber texture; Orientation Distribution Function.

1. 緒言

近年、成形性を重視した高張力冷延鋼板として、極低炭素鋼にTi, Nbなどの炭窒化物形成元素を添加した、いわゆるIF(Interstitial Free)鋼をベースとした鋼板が注目されている^{1)~4)}。その代表的なものは、Si, Mn, Pなどを添加した鋼板であるが、1.8以上のr値を維持しながら達成できる強度レベルは440MPa程度である。

しかし最近、岸田らはIF鋼をCuで析出強化することにより、r値が1.6~1.8の600MPa級の高強度冷延鋼板の製造が可能であることを示した⁵⁾。当該技術では、熱延巻取り温度を下げることで、Cuの微細析出を回避することがr値に対して好ましいとされた。しかし、IF鋼のr値向上に対しては、熱延高温巻取りが有効である⁶⁾ことから、著者らは当該鋼板のr値に対する熱延巻取り温度の影響について再検討した。その結果、720°C近傍で高温巻取りした1%Cu添加IF鋼で、550MPa級の強度で2.2のr値が得られることを見出した⁷⁾。当該鋼板の高r値化に対して、熱延高温巻取りが有効である点は、岸田らの結果と全く逆であるが、Cuの析出形態に関しては、720°Cで巻取った熱延板中にはTi₄C₂S₂とCuの複合析出物のみが多数観察され、岸田らの結果と同様、母相へのCuの微細析出は回避されていた⁷⁾。

そこで本研究では、IF鋼をベースとしたCu析出強化型冷延鋼板において、熱延板中のTi析出物とCuの析出状態を単独に変化させた鋼板の集合組織変化を調べることにより、高温巻取りによる当該鋼板の高r値化に対する支配因子について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

Table 1に示す化学組成の鋼を50t電気炉にて溶製し、分塊スラブを1170°Cに加熱後、仕上げ温度：890°Cで4.2mm厚に実機にて熱間圧延した。巻取り温度は熱延板中のTi析出物とCuの析出状態を変化させる目的から、450°Cと720°Cの2水準とした。以下、450°Cおよび720°C巻取り材をそれぞれLCT材、HCT材と略記する。本研究では、これらの実機熱延板を供試材とし、熱延板中のTi析出物とCuの析出状態を変化させる狙いから、Fig. 1に示す一連の条件で熱処理を行った。(1)Ti析出物のサイズ変化処理：HCT材について、熱延板中のTi析出物を均一粗大化させる。(2)Cu溶体化処

Table 1. Chemical composition of steel used. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	SoAl	N	Cu	Ni	Nb	Ti	B
0.0025	0.16	0.27	0.001	0.002	0.037	0.0036	1.02	0.52	0.016	0.040	0.0004

平成5年4月30日受付 平成5年10月8日受理 (Received on Apr. 30, 1993; Accepted on Oct. 8, 1993)

* NKK総合材料技術研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK Corporation, 1 Kokan-cho Fukuyama 721)

* 2 NKK基盤技術研究所 (Applied Technology Research Center, NKK Corporation)

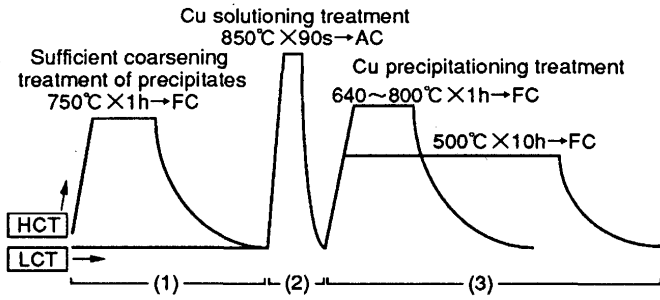


Fig. 1. Sequence of heat-treatment of hot-bands.

理：LCT材，HCT材共に，鋼中のCuをフェライト中に全量固溶させる。(3)Cu析出処理：HCT材(粗大Ti析出物分散)とLCT(微細Ti析出物分散)について，Cuの析出形態および量を変化させる。

熱処理後の熱延板について，光学顕微鏡によるフェライト組織観察と抽出レプリカおよび薄膜サンプルを用いたField Emission型透過電子顕微鏡による析出物の観察と微小部EDX分析を行った。

つぎに，熱処理後の熱延板の表裏面を均等に研削して板厚を3.8mmとした後，0.8mmまで冷間圧延した。これを塩浴炉にて850°Cで90s均熱後空冷する連続焼鈍相当の熱処理を行った。焼鈍板について，伸張率0.5%の調質圧延を施した後， r 値の測定と集合組織解析を行った。 r 値は，圧延方向に対して0°，45°および90°方向から，JIS13B試験片(GW=12.5mm，GL=50mm)を加工し，15%引張り変形時点で測定した。再結晶集合組織測定は，板厚中心部から，(200)，(110)および(211)正極点図を測定し，それらのデータを基に，Roeの方法⁹⁾を用いて三次元結晶方位分布解析(ODF)を行った。なお，熱延板熱処理過程でのCuの析出挙動を調査するため，LCT材から，2mm角×100mm長さの試験片を精密加工し，Fig. 1と同様の手順で，Cuの溶体化処理とCu析出処理を行ったサンプルについて，直流4端子法による液体窒素温度での電気抵抗率(試料電流：50mA)の測定を行った。

3. 実験結果

3・1 熱延板熱処理によるフェライト組織および析出物の変化

供試材の熱延板熱処理前のフェライト組織をFig. 2に示す。巻取り温度によらず，フェライト粒径はほぼ同じである。また，LCT材を用いた場合の，熱延板熱処理後のフェライト組織をFig. 3に示す。720°C以下でのフェライト組織は，熱処理前のそれとほぼ同じである。しかし，760°C以上ではフェライト粒の粗大化が認められ，800°C処理材では，完全な二次再結晶組織となる。熱延板熱処理によるフェライト組織の変化は，HCT材もほぼ同様であった。

つぎに，Cu溶体化処理後に観察された析出物とEDX分析

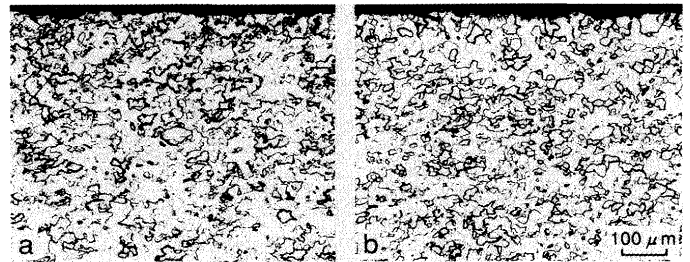


Fig. 2. Optical microstructure of hot-bands.
(a) LCT sample, (b) HCT sample

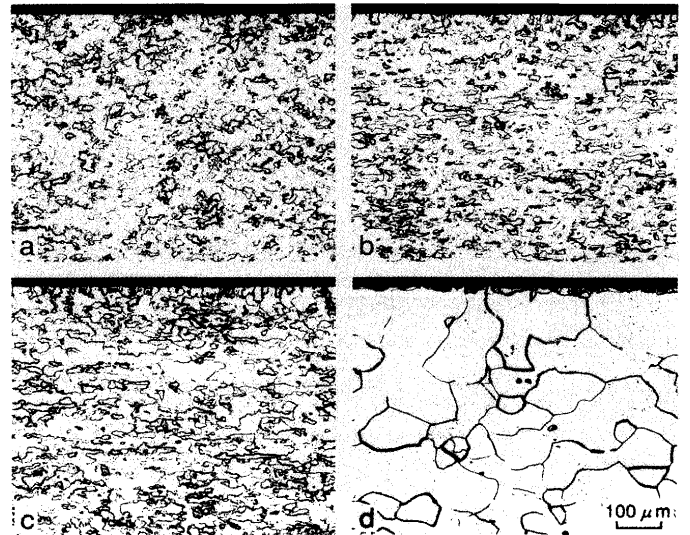


Fig. 3. Optical microstructure of LCT sample heat-treated by various conditions.
(a) 500°C for 10h, (b) 720°C for 1h, (c) 760°C for 1h, (d) 800°C for 1h

結果をFig. 4に示す。LCT材中の析出物はHCT材中のそれよりも微細である。EDX分析結果から，いずれの供試材においても，Cuの単独析出物はほとんど観察されず，Cuの溶体化処理により，TEMレベルの分解能では，Cuはフェライト中にほぼ全量固溶していると考えられる。

LCT材での熱延板熱処理後のTi析出物の形態変化とEDX分析結果をFig. 5に示す。Cu溶体化処理までは，析出物は微細であるが，熱処理温度の上昇とともに析出物が粗大化している。ただし，800°C処理材では，析出物のサイズが760°C処理材に比べて若干小さくなる傾向が認められ，同時に微細な析出物が観察された。EDX分析結果から，すべての析出物でTi単独またはTi, Sのピークが得られ，640~800°C処理材では，同時にCuのピークも認められた。Ti単独またはTi, Sが検出された析出物は，TiNあるいはTi炭硫化物と考えられ，Cuのピークが認められた析出物は，Ti炭硫化

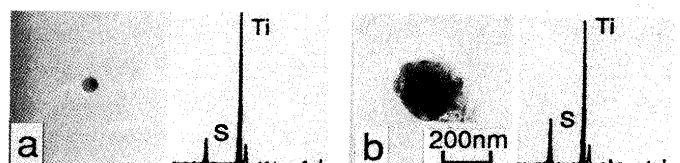


Fig. 4. TEM micrographs and EDS spectra of precipitates observed in hot-bands.
(a) LCT sample, (b) HCT sample

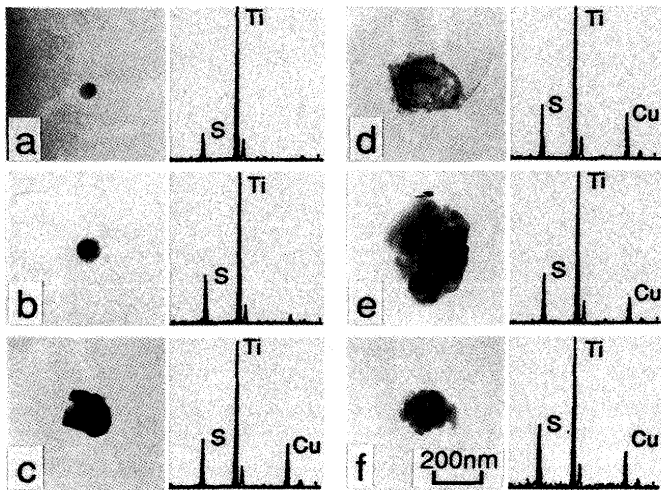


Fig. 5. TEM micrographs and EDS spectra of Ti-carbosulfides observed in LCT sample heat-treated by various conditions. (a) as solution-treated, (b) 500°C for 10h, (c) 640°C for 1 h, (d) 720°C for 1 h, (e) 760°C for 1 h, (f) 800°C for 1 h

物とCuの複合析出物と考えられる。

つぎに、複合析出物の析出形態を明らかにするため、HCT材の720°C処理材で観察された複合析出物の微小部EDX分析結果をFig. 6に示す。写真に示したA, B, Cの各部分から、それぞれTi単独, Ti, S, NbおよびCu単独のピークが得られた。A部はTi炭窒化物であり、B部はTi, Sのピーク

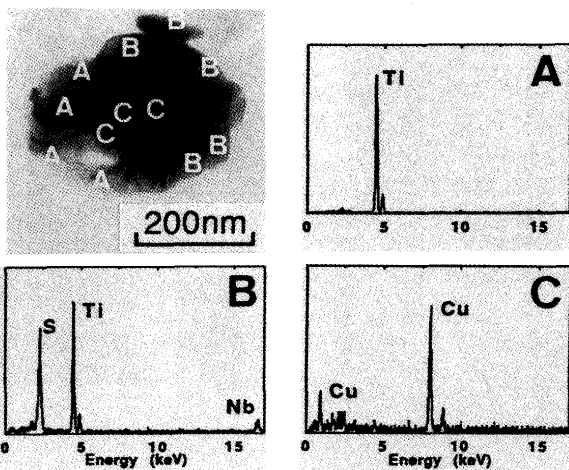


Fig. 6. TEM micrograph and EDS spectra of complex-precipitates observed in HCT sample heat-treated at 720°C.

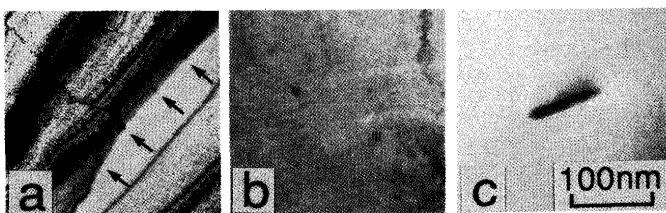


Fig. 7. TEM micrograph of Cu-precipitates observed in LCT sample heat-treated by various conditions. (a) 500°C for 1 h, (b) 640°C for 1 h, (c) 760°C for 1 h

比からTiSと考えられる。したがって、この析出物はTi炭窒化物およびTiSの複合析出物を核にCuが析出したものと考えられる。別の析出形態として、TiN, MnSとCuの複合析出物も観察された。

つぎに、炭硫化物以外の析出物として、LCT材でのCu単独析出物の観察結果をFig. 7に示す。500および640°C処理材では、約20nm以下の非常に微細なCu析出物が多数観察された。760°C処理材では、約80nmのCu析出物が認められた。一方、720°C処理材では、約30nmのCu析出物が観察されたが、数は少なかった。HCT材では、LCT材よりCu析出物の数が若干多い傾向が認められた。

3・2 焼鈍後のr値および再結晶集合組織におよぼす熱延板熱処理の影響

Fig. 8は、Cu溶体化処理まおよび500~800°Cで熱延板熱処理を行った素材の、冷延、焼鈍後のr値の変化を示したものである。LCT材の場合、760°C以下では熱処理温度の上昇に伴い、r値が上昇するが、800°Cでは若干低下する。一方、HCT材では、Cu溶体化処理までもr値は高く、760°C以下のすべての条件で2.0程度の高いr値となる。しかし、800°Cではr値は著しく低下する。これは熱延板組織の粗大化によるものと解釈できる。熱延板組織がほとんど変化しない720°C以下で、HCT材とLCT材の一連のr値の変化から、当該鋼板のr値に対して、Ti析出物の析出状態(サイズ)が強く影響していることが示唆される。

そこで、LCT材とHCT材について、ODFの $\phi=45^\circ$ 断面で見た再結晶集合組織変化をFig. 9に示す。LCT材の場合(a~d)、Cu溶体化ままでは γ -fiber texture ($\langle 111 \rangle // ND$ 方位)の集積度は低いが、熱処理温度の上昇に伴い、その集積が強くなる。これは、r値の変化にはほぼ対応している。一方、 $\theta=0^\circ, \psi=45^\circ$ の(001)[010]方位結晶粒に注目すると、Cu溶体化材および720°C処理材では、集積度は低いが、その他の条件では集積が認められる。HCT材(e~h)では、800°Cで γ -fiberの集積度が著しく低下する以外は、500~760°Cのすべての熱処理条件でその集積度が高い。(001)[010]方位については、LCT材に比べて集積の変化は小さい。

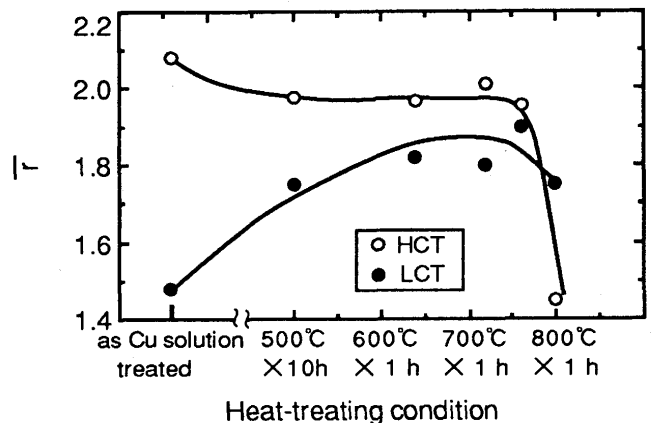


Fig. 8. Effect of heat-treating condition on mean r-value of annealed sheet.

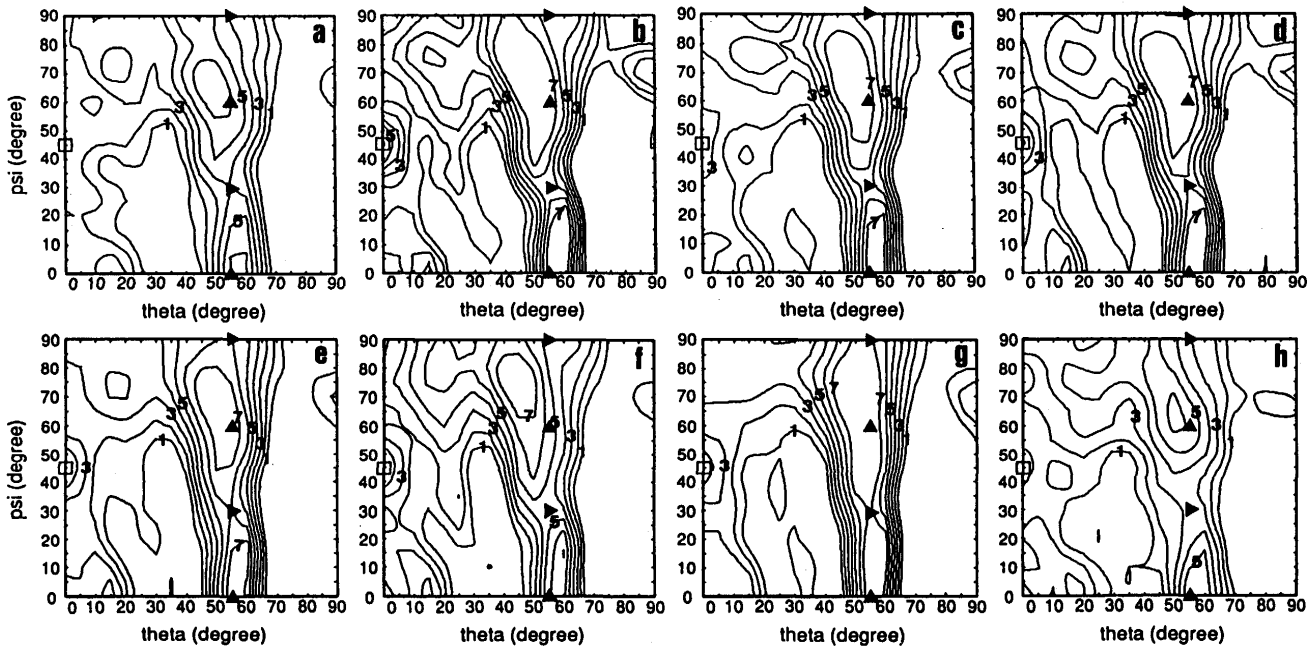


Fig. 9. Effect of heat-treating temperature of hot-bands on recrystallization texture represented by the $\phi = 45^\circ$ sections of ODF in LCT [(a)~(d)] and HCT [(e)~(h)] sample.

LCT samples: (a) as solution-treated, (b) 640°C for 1 h, (c) 720°C for 1 h, (d) 800°C for 1 h
 HCT samples: (e) as solution-treated, (f) 640°C for 1 h, (g) 720°C for 1 h, (h) 800°C for 1 h
 Key; \blacktriangleright : {111}<011>, \blacktriangle : {111}<112>, \square : {100}<001>

4. 考察

4.1 熱延板熱処理過程でのCuの析出挙動

熱延板熱処理過程でのCuの析出状態を支配する因子として、フェライト中のCuの固溶度、Cuの析出サイト、Cuの拡散速度などが考えられる。このうち、フェライト中のCuの固溶度は、(1)式⁹⁾で与えられる。

$$\log(\text{mass}\% \text{Cu}) = 4.335 - (4499/T) \dots\dots\dots (1)$$

(1)式から、熱延板熱処理温度域の500~800°Cでは、Cuの平衡固溶度は0.03%から1.39%まで変化する。すなわち、Cuを約1%添加した本供試鋼では、Cuは均熱温度範囲で全量析出状態から全量固溶状態まで変化する。

一方、Cuとの複合析出が観察されたTi炭硫化物の平均粒径は、Fig. 5に示したように、500~800°Cで数十~数百nmの範囲で大きく変化する。岸田らの研究⁹⁾における熱延巻取り温度の影響は、Cuがほぼ全量析出する550°Cと全量固溶する780°Cの2条件の結果を基に検討されており、本実験で認められた500~800°Cの温度範囲でのTi炭硫化物とCuのそれぞれの析出形態の変化は、全く考慮されていない。

そこで、500~800°CでのCuの析出挙動を明らかにするため、850°Cで溶体化処理したLCT材について、熱処理温度による液体窒素温度での電気抵抗率の変化を測定した。得られた結果をFig.10に示す。Cuがほぼ全量固溶していると考えられる850°C溶体化材を種々の温度に保持することにより、Cuの析出量に応じて電気抵抗率が低下する。500~800°Cの温度で1h均熱後炉冷した場合、電気抵抗率は640°C処理材

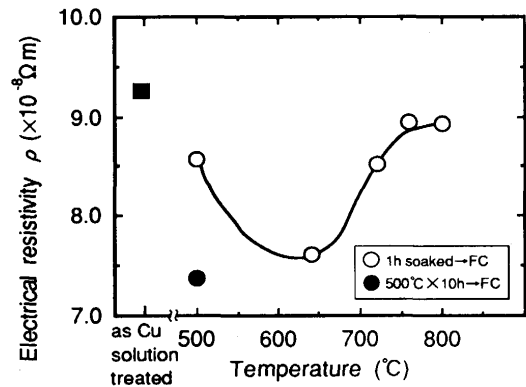


Fig. 10. Change in the electrical resistivity by heat-treatment after Cu solution-treatment of LCT sample.

で最も低く、640°C以上では、熱処理温度の上昇に伴い電気抵抗率の低下量が減少する。これは、保持温度の上昇によりフェライト中のCuの固溶度が増加し、その結果、炉冷程度の冷却速度では ϵ -Cuとして析出しきらないことを示唆している。

一方、500°C処理材の電気抵抗率は640°C処理材のそれよりも高い。これは、500°Cでのフェライト中のCuの拡散速度が小さく、1hの均熱時間では十分に析出しないためである。Lazarevら¹⁰⁾の結果に基づいて、500°Cと640°CでのCuの拡散速度を計算すると、それぞれ $1.2 \times 10^{-20} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 、 $4.4 \times 10^{-18} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ であり、500°CでのCuの拡散距離は640°Cでのその約19分の1程度と推定される。そこで、Hornbogenら¹¹⁾の結果から、Cuが全量析出すると考えられる500°C×10h均熱を行うと、 $7.4 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ まで電気抵抗率が低下する。

したがって本研究では、この値が本サンプルにおけるCuの全量析出状態を与えるものとして考察を進める。

4.2 集合組織形成におよぼす各種因子の影響

以上の検討から、熱延板熱処理温度域で、(1)熱延板フェライト粒径、(2)Ti炭硫化物の形態およびサイズ、(3)Cuの析出率が変化することがわかった。これらの微視組織因子を、熱延板熱処理温度との関係で整理するとFig.11のようになる。

そこで、再結晶集合組織形成におよぼす各種因子の影響について考察する。なお、熱延板のフェライト粒径、Ti炭硫化物のサイズおよびCuの析出形態の影響を明確にするため、それらの因子を種々変化させた熱延板熱処理材を用いた。熱処理条件と組織因子の関係をTable 2に示す。なお、No. 1, 2についてはLCT材を、No. 3, 4についてはHCT材を用いた。

(1) <111>//ND繊維組織(γ -fiber texture)の変化

Fig. 9に示した γ -fiberの集積度の変化を考察するため、

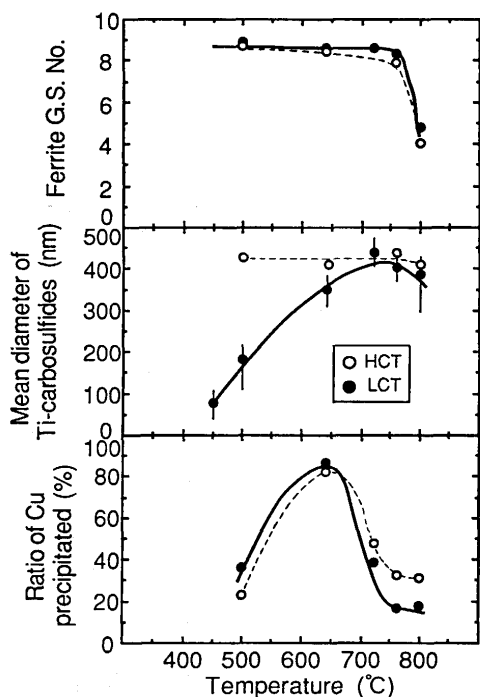


Fig. 11. Change in the dominating factors affecting r-value as a function of heat-treating temperature of hot-bands.

Table 2. Interrelation of heat-treating conditions of hot-bands and metallurgical factors in hot-bands.

No.	heat-treating condition	G.S. No.	Size of Ti(CS) *	Condition of Cu in matrix	
				In solution	Precipitation
1	as solution treated	8.2	70nm	Almost all	few
2	640°C×1h soaked	8.3	340nm	A few(~10%)	Fine precipitation(plt.)
3	720°C×1h soaked	8.3	450nm	Half(~60%)	Coarse ppt. with Ti(CS)
4	800°C×1h soaked	4.8	380nm	Almost all	Coarse ppt. with Ti(CS)

*:Ti-carbosulfide

Table 2に示した1~4の条件について、焼鈍後の γ -fiberの分布密度:f(g)の変化を検討した。結果をFig.12(A)に示す。 γ -fiberの集積度は、熱延板熱処理温度の上昇に伴い上昇し、720°C処理材で最も高い。これは、Ti炭硫化物の粗大化の傾向と一致している。800°C処理材では、Ti炭硫化物は粗大化しているにもかかわらず、 γ -fiberの集積度は低い。これは、フェライト粒の粗大化に起因し、{110}面強度の集積が高まるためと推測される。熱延板の組織因子に関して、 γ -fiberの集積度が最も高い720°C処理材とその他の処理材を比較すると、次の点が特徴として挙げられる。(1)Cu溶体化処理材では、Ti炭硫化物が微細である。(2)640°C処理材では、母相中に微細なCuが多数析出している。(3)800°C処理材では、フェライト粒が粗大化している。

したがって、 γ -fiberの集積については、Table 2中のすべての組織因子に支配され、(1)フェライト粒が微細、(2)Ti炭硫化物が粗大、(3)母相中へCuが単独析出していない、のすべての条件を満たした720°C処理材において、 γ -fiberの集積度が向上することがわかる。

(2) <100>//ND繊維組織の変化

Fig.10に示した電気抵抗率の変化から、640°C熱処理で最もCuが析出する以外は、低温側でも高温側でも大半のCuが固溶状態で残っていることが明らかになった。そこで、フェライト粒径がほぼ同じで、Ti炭硫化物の平均粒径とCuの固溶量のみが変化しているTable 2中の1~3の条件について、<100>//ND繊維組織の分布密度の変化を検討した。得られた結果をFig.12(B)に示す。

(001)[010]方位($\psi=45^\circ$)について見ると、Cu単独微細析出物が多数観察された640°C処理材で高く、Cu溶体化処理材

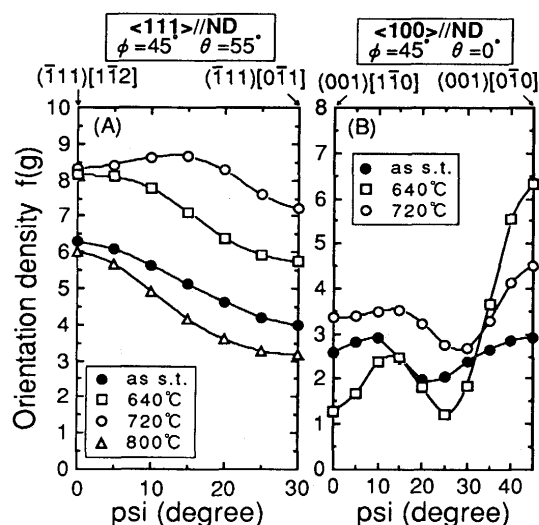


Fig. 12(A) The γ -fiber texture of (a), (b), (g) and (h) shown in Fig. 9.

(B) The <100>//ND fiber texture of (a), (b) and (g) shown in Fig. 9.

(a) as solution-treated of LCT sample, (b) 640°C for 1 h of LCT sample, (g) 720°C for 1 h of HCT sample, (h) 800°C for 1 h of HCT sample

および720°C処理材では、いずれも集積度が低い。Cu溶体化処理材および720°C処理材では、それぞれCuが固溶状態であるかまたはTi析出物と複合析出した状態であり、いずれもフェライト母相中でのCu単独析出物が少ない状態である。したがって、フェライト母相中にCuが単独析出する場合、(001)[0 $\bar{1}$ 0]方位の集積度が高くなり、Ti炭硫化物のサイズは<100>//ND繊維組織の集積にはほとんど影響しないことがわかる。

以上のことから、熱延板の組織因子の変化と集合組織変化の因果関係を推定すると、 γ -fiberの発達に対しては、Ti炭硫化物の粗大化とフェライト粒の細粒化およびフェライト母相中へのCuの単独析出の回避が、<100>//ND繊維組織中の(001)[0 $\bar{1}$ 0]方位結晶粒の発達には、フェライト母相中のCu単独微細析出物が支配的な影響をおよぼしていると考えられる。したがって、当該鋼板において、700~750°Cの熱延巻取り温度範囲は、Ti炭硫化物の粗大化とそれらを核としたCuの複合析出が起こる条件であり、再結晶集合組織上は γ -fiberの発達と(001)[0 $\bar{1}$ 0]方位の抑制により、高いr値が得られたと考えられる。

5. 結論

極低炭素鋼をベースとしたCu析出強化型冷延鋼板のr値支配因子について検討し、以下の結論を得た。

(1) 720°C近傍での高温巻取りにより得られる高いr値は、

高温巻取りによるTi析出物の粗大化およびそれらを核としたCuの複合析出によるマトリックス中へのCu単独析出の回避に起因する。

(2) 当該鋼板のr値は熱延板の微視組織因子に強く影響を受ける。すなわち、 γ -fiberの発達に対しては、Ti炭硫化物の粗大化とフェライト粒の細粒化およびフェライト母相中へのCuの単独析出の回避が支配的な影響をおよぼしており、<100>//ND繊維組織中の(001)[0 $\bar{1}$ 0]方位粒の抑制には、フェライト母相中へのCuの単独析出を回避することが有効である。

文 献

- 1) 高橋延幸, 柴田政明, 古野嘉邦: 鉄と鋼, **66**(1980), S1127
- 2) 山田正人, 徳永良邦, 山本満治: 鉄と鋼: **73**(1987), p.1049
- 3) 岡本篤樹, 水井直光: 鉄と鋼, **76**(1990), p.422
- 4) Y.Hosoya, T.Urabe, K.Tanikawa, K.Tahara and A.Nishimoto: Proceedings of the International Symposium on Interstitial Free Steel Sheet: Processing, Fabrication and Properties, ed. by L.E.Collins and D.L.Baragar, (1991), p.107
- 5) 岸田宏司, 秋末 治: 鉄と鋼, **76**(1990), p.759
- 6) 佐柳志郎, 河野 彪, 高橋延幸, 秋末 治, 山田輝昭, 織田昌彦: 材料とプロセス, **3**(1990), p.1768
- 7) 細谷佳弘, 森田正哉, 田原健司, 福本 紀, 西本昭彦: 材料とプロセス, **5**(1992), p.1823
- 8) R.J.Roe and W.R.Kriegbaum: J.Chem. Phys., **40**(1964), p.2608
- 9) H.A.Wriedt and L.S.Darken: Trans. Metall. Soc. AIME, **218**(1960), p.30
- 10) V.A.Lazarev and V.M.Golikov: Fiz. Met. Metalloved., **29**(1970), p.154
- 11) E.Hornbogen and R.C.Glenn: Trans. Metall. Soc. AIME, **218**(1960), p.1064