

# 高圧下調質圧延による 軟質缶用鋼板の耐フルーティング性の改善

丸岡 邦明\*・吉永 直樹\*・菊間 敏夫\*

Improvement of Fluting Resistance of Soft Temper Tinplate by Temper Rolling of High Reduction

Kuniaki MARUOKA, Naoki YOSHINAGA and Toshio KIKUMA

**Synopsis :** Soft temper tinplate produced by continuous annealing from low carbon Alkilled steel would be sometimes faced with fluting trouble due to strain aging by solute carbon in product sheets. Temper rolling of high reduction could improve fluting resistance of tinplate, but would work-harden it too much for soft temper tinplate. In this work, the effect of temper rolling and overaging on the balance between hardness and fluting resistance of products was investigated.

It was experimentally shown that the softness of temper T-3 in product and the acceptable fluting resistance after baking could be compatible in the continuous annealed sheets, the carbon content in solution in which sheets was decreased enough by long time (120s) overaging, by using high reduction temper rolling.

This is because tinplate with long time (120s) overaging includes half amount of solute carbon, of that with short time (60s) overaging, after overaging to show short yield elongation after baking. It is considered that all amount of solute carbon in the annealed sheet contributes to the pinning of dislocations after baking, and that it has formed precipitates on dislocations, not atmosphere any longer.

**Key words :** low carbon steel ; cold rolled product ; tinplate ; fluting ; continuous annealing ; temper rolling ; strain aging ; solute carbon.

## 1. 緒言

軟質缶用鋼板は、従来バッチ焼鈍で製造されていた。缶用鋼板への市場要求が厳しくなるにつれて、バッチ焼鈍された軟質缶用鋼板は、その材質が不均一であること (Fig. 1<sup>1)</sup>、淡色果実缶に使用された場合、異常腐蝕が起りやすいこと<sup>2)</sup>、労働生産性が低いこと、などの問題が顕在化したため、連続焼鈍化が要請されるようになった。自動車用冷延鋼板の連続焼鈍化のための一貫冶金技術の歴史は古いが、缶用鋼板には特有の課題があるため、自動車用冷延鋼板の連続焼鈍化技術をそのまま缶用鋼板に適用することはできない。

3ピース缶用鋼板に特有の重要な課題には、耐フルーティング性の問題がある。自動車用鋼板は加工(プレス成形)後に塗装乾燥が行われるのに対して、缶用鋼板は逆に塗装乾燥の後に加工(円筒曲げが多い)が行われる。このため、缶用鋼板には自動車用鋼板よりはるかに厳しい耐歪時効性が要求される。バッチ焼鈍鋼板は固溶Cをほとんど含まず、またアルミキルド鋼の普及によって固溶Nも固定されているため、バッチ焼鈍鋼板の時代(またはバッチ焼鈍鋼板しか使用されていない国)においては、バッチ焼鈍された缶用

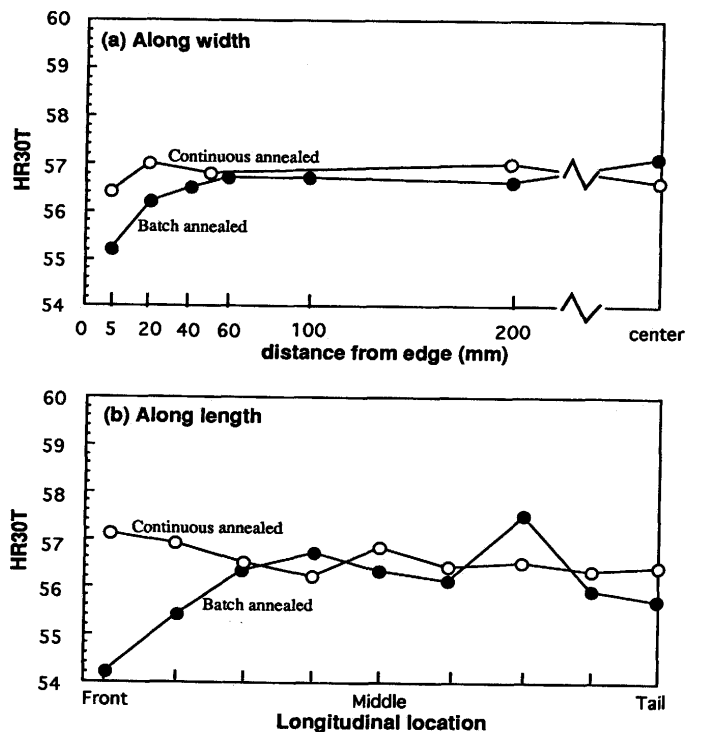


Fig. 1. An example of hardness distribution inside coils.

平成7年6月8日受付 平成7年9月25日受理 (Received on June 8, 1995; Accepted on Sep. 25, 1995)

\* 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所(Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293)

鋼板が優れた耐歪時効性を備えていることが認識されにくい。しかし、軟質缶用鋼板を連続焼鈍化する際には、単に所定の硬さを得るだけでなく、乾燥工程の高温歪時効後に所定の加工を行えることが重要である。この配慮を怠ると、代表的加工法である円筒曲げの際に、Fig. 2 に示されるようなフルーティング(腰折れ現象)という加工不良が生じることがある。

Tiなどの炭窒化物形成元素を添加したいわゆるIF鋼(Interstitial Free Steel)は耐フルーティング性に優れているが、これを缶用鋼板に適用するには価格や清浄度の点に問題がある。

周藤らは、耐フルーティング性の向上に調質圧延が有効であることを明らかにしているが、乾燥工程の高温歪時効後もその効果が持続するかどうか、また調質圧延に伴う硬度上昇と耐フルーティング性改善効果とのバランスについては、わかっていない。

そこで、過時効処理つき連続焼鈍で製造された低炭素アルミキルド鋼について、調質圧延が製品の硬度および高温時効後の耐フルーティング性に及ぼす影響を明らかにすることを目的として本研究が行われた。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材には、実機設備で溶製、連続鋳造、熱間圧延、酸洗、冷間圧延、および連続焼鈍を施された6種類の焼鈍板

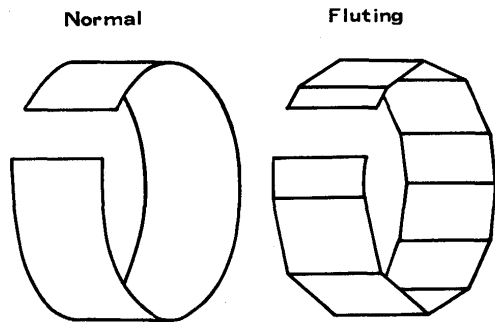


Fig. 2. Schematic sketch of fluting phenomenon.

(調質圧延されていないもの)が用いられた。Table 1はその化学成分、熱間圧延条件、連続焼鈍の過時効処理時間、および製品板厚を示す。過時効処理温度は350~400°C、時間は60s以上が適切とされる<sup>3)</sup>が、本研究では400°Cでの過時効処理時間の影響を調べるため、60sおよび120sの2水準の試料が用意された。さらに製品板の結晶粒径の影響を見るため、一部(試料A, B, F, G)は、結晶粒の粗大化を図るため、故意に二相域で熱間圧延後、通常より高めの700°C(973K)で捲取られた。Table 1に、得られた試料原板の結晶粒度が示されている。熱間圧延の仕上げ板厚は3.0mm、連続焼鈍の均熱温度は690°C(963K)、一次冷却帯の冷却速度は約30°C/s(30K/s)、過時効処理温度は400°C(673K)とされた。

### 2.2 実験方法

これらの試料原板は、実験室の4段調質圧延機(表面ブライット仕上、ワークロール径105mm、無潤滑)によって、圧下率0~6%で調質圧延された後、すずめっきラインのリフロー処理に相当する熱履歴(Fig. 3)が与えられた。すなわち、板は9s間で250°C(523K)まで270°C(543K)の油槽中で加熱された後、水中に投入された。この熱履歴は、板が最も遅い速度ですずめっきラインを通過する際に受ける時効過程の再現を意図して決定された。続いて、この試料は、製缶業者における塗装の乾燥工程に相当する熱履歴を与えるため、210°C(483K)の油浴に30min(1,800s)浸漬された。この熱履歴の条件は、どの製缶業者の乾燥工程の条件よりも歪時効過程として厳しくなるよう決定されたものである。

ぶりの調質度は製品板の硬さで評価されるので、リフロー相当処理後の試料を用いて、スーパーフィシャル・ロ

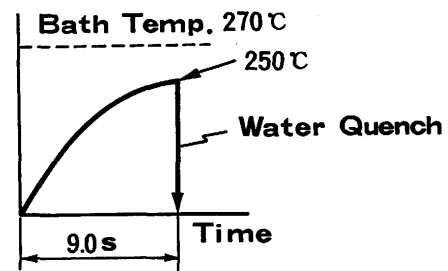


Fig. 3. Thermal simulation of reflow treatment.

Table 1. Chemical composition (weight%), manufacturing condition and grain size of annealed sheets.

Sample	C	Si	Mn	P	S	Al	N	SRT (°C)	FT (°C)	CT (°C)	O.A.time (s)	Thickness (mm)	Grain size A.S.T.M.No.
A	0.055	0.018	0.24	0.010	0.011	0.054	0.0032	1150	800	700	60	0.32	10.5
B	0.055	0.018	0.24	0.010	0.011	0.054	0.0032	1150	800	700	60	0.33	10.5
C	0.055	0.018	0.24	0.010	0.011	0.054	0.0032	1250	890	680	60	0.33	11.5
F	0.055	0.018	0.24	0.010	0.011	0.054	0.0032	1150	800	700	120	0.32	10.5
G	0.055	0.018	0.24	0.010	0.011	0.054	0.0032	1150	800	700	120	0.33	10.5
H	0.055	0.018	0.24	0.010	0.011	0.054	0.0032	1250	890	680	120	0.33	12.0

SRT=Slab Reheating Temperature FT=Hot Finishing Temperature CT=Hot Coiling Temperature O.A.=Overaging

ックウェル硬さ (HR30T) の測定が行われた。また、曲げ加工は乾燥工程の後に行われるので、乾燥相当時効処理後の試料について、その耐フルーティング性が評価された。その評価方法は規格化されていないので、独自に以下の方法で行った。すなわち長方形 (40mm×150mm) の試験片が直径40mmの3本の鋼ロールによって円形に変形された時に発生するフルーティングの程度を、予め用意された6種類の限界サンプルと目視で比較することにより、1 (皆無)、1.5 (軽微)、2、3、4、5 (きわめて顕著) の6段階に数値化された。この試験法の場合、フルーティング評点が1.5以下であれば、どの需要家においてもフルーティングの発生する心配のないことがわかっている。

### 3. 実験結果

Fig. 4 は、過時効処理時間60sにおける、乾燥相当熱処理による時効 (以下、ベーキングと略称) 後の耐フルーティング性に及ぼす調質圧延圧下率および製品板結晶粒の影響を示す。周藤<sup>4)</sup>が提案したように、圧下率の増加とともに耐フルーティング性が向上している。ただ、その効果は必ずしも顕著とは言えず、耐フルーティング性を合格範囲 (評点1.5以下) とするためには、調質圧延圧下率を6%以上にする必要がある。通常の圧下率は約1%であるから、6%の圧下率は操業の見地からはきわめて高い。なお、同じ圧下率では、結晶粒の小さい方がいくぶん耐フルーティング性に優れる傾向がある。

Fig. 5 は、過時効処理時間60sにおける、リフロー相当熱処理後の硬さに及ぼす調質圧延圧下率および製品板結晶粒の影響を示す。当然のことであるが、圧下率の高いほど加工硬化により硬さが上昇する。同じ圧下率ならば、結晶粒の大きい方が硬さは低い。調質度T-3の硬さの規格は57±3であるから、T-3の製品を製造するには圧下率 $r$ は $0 < r < 3\%$  (粒度11.5の場合) または $2 < r < 5\%$  (粒度10.5の場合) でなければならない。

この圧下率範囲では、Fig. 4 から耐フルーティング性が合格範囲とならない。したがって、過時効処理時間が60sの場合は、高圧下調質圧延によって調質度T-3の軟質缶用鋼板を得ることは不可能である。

Fig. 6 は、過時効処理時間120sにおける、ベーキング後の耐フルーティング性に及ぼす調質圧延圧下率および製品板結晶粒の影響を示す。Fig. 4 と同様に、圧下率の増加とともに耐フルーティング性が向上している。ただ、その効果はFig. 4 と違って顕著であり、圧下率3%前後で耐フルーティング性が合格範囲に到達する。なお、Fig. 4 と同様に、同じ圧下率では、結晶粒の小さい方がいくぶん耐フルーティング性に優れる傾向がある。

Fig. 7 は、過時効処理時間120sにおける、リフロー相当熱処理後の硬さに及ぼす調質圧延圧下率および製品板結晶粒の影響を示す。Fig. 5 と同様に、圧下率の高いほど加工硬化により硬さが上昇し、同じ圧下率ならば、結晶粒の大きい方が硬さは低い。耐フルーティング性が合格となる圧下率約3%前後の硬さは、ちょうど57付近である。したがって、過時効処理時間120sの場合には、3%前後の高圧下調質

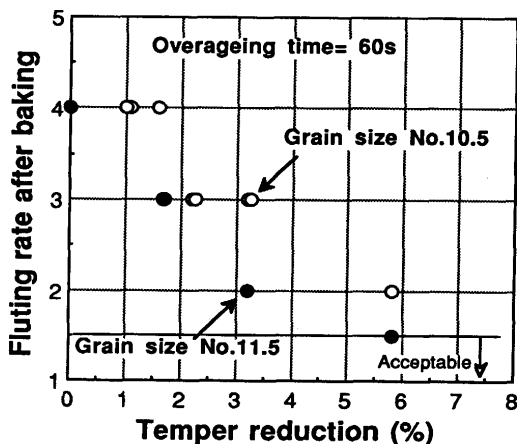


Fig. 4. Effect of temper reduction and grain size on fluting resistance.

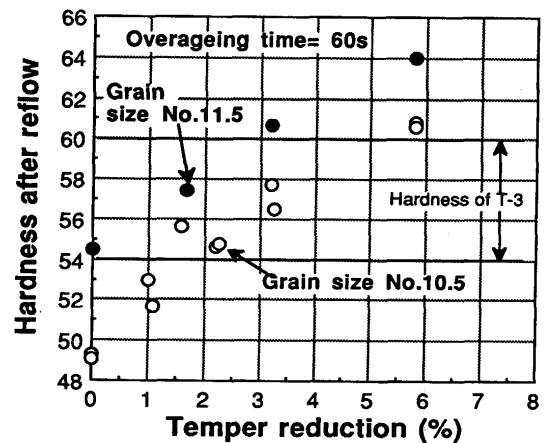


Fig. 5. Effect of temper reduction and grain size on hardness as product.

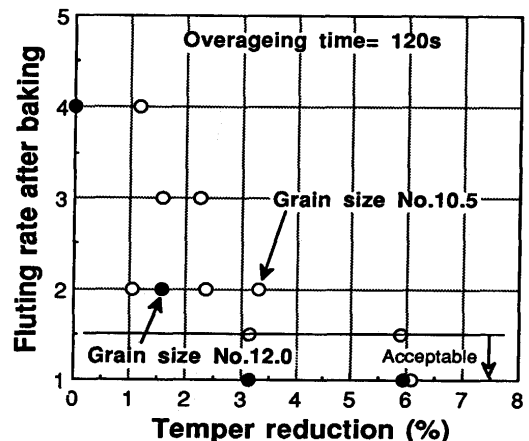


Fig. 6. Effect of temper reduction and grain size on fluting resistance.

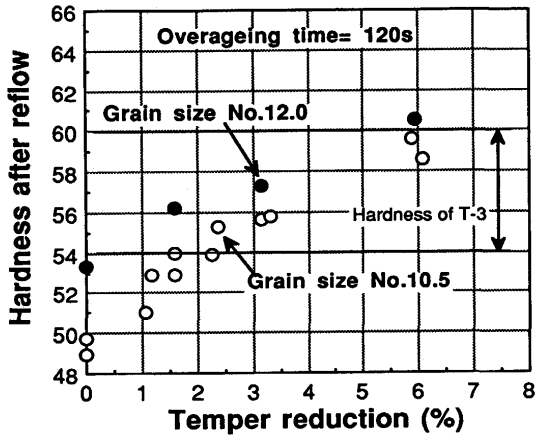


Fig. 7. Effect of temper reduction and grain size on hardness as product.

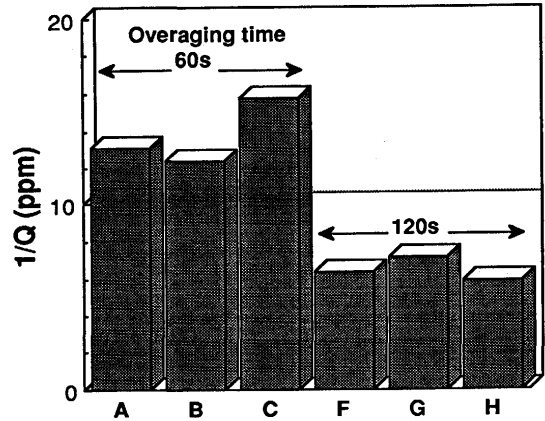


Fig. 9. Internal friction coefficient of annealed sheets.

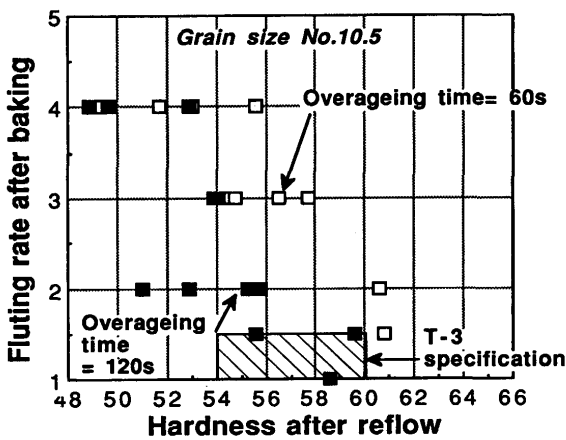


Fig. 8. Relationship between work hardening and the improvement of fluting resistance in temper rolling of high reduction.

圧延により耐フルーティング性の優れたT-3を製造することが可能と考えられる。

Fig. 8は、結晶粒度番号10.5の試料について、調質圧延圧下率の増加に伴う耐フルーティング性の向上と加工硬化とのバランスをひとつにまとめた図である。すなわち、この図は、リフロー相当熱処理後の硬さ(横軸)とベーキング後のフルーティング評点(縦軸)との関係を、種々の圧下率について示したものである。T-3は硬さが $57 \pm 3$ でフルーティング評点が1.5以下でなければならないので、フルーティング評点と硬さとのFig. 8の枠内に入る材料でないと、T-3を製造することができない。

この図から、過時効処理時間60sの材料は、120sのそれに比べて、高圧下調質圧延を行っても、加工硬化が進む割には耐フルーティング性の向上が小さく、結局T-3を製造できないことがわかる。

## 4. 考察

### 4.1 固溶C量および降伏点伸びの測定

歪時効に密接な関連を持つ侵入型固溶元素量を把握する

ため、焼鈍板(調質圧延を施されていないもの)の内部摩擦係数 $Q^{-1}$ が、逆さ吊りねじり振子型内部摩擦測定装置によって測定された。ぶりきのようにきわめて薄い試料の内部摩擦を測定する場合、焼鈍板より調質圧延板を用いる方が形状が整っているため測定は容易であるが、調質圧延板は常温でも歪時効が進み、固溶元素量が時間の経過とともに減少することが問題となる。

Fig. 9は、焼鈍板の内部摩擦係数ピーク値 $Q^{-1}max$ の測定結果を示す。これをCおよびNのスネーク・ピークに分離する手法<sup>9)</sup>はよく知られている。また、固溶C量および固溶N量はそれぞれのスネーク・ピーク値に比例する<sup>10)</sup>ので、固溶量の絶対値を定量する比例係数も提案されている<sup>7)</sup>。しかし、ここでは敢えてCおよびNとを分離しない場合のスネーク・ピーク値 $Q^{-1}max$ を示した。その理由は、Fe, C, N以外の元素を多量に含む実用鋼材の場合は、スネーク・ピークの移動やサブ・ピークの出現を無視することができない<sup>8,9)</sup>ので、Fe-C-Nの3元系合金について導かれた分離のアルゴリズムを商用鋼に適用することに意味がないからである。

供試材はいずれもアルミキルド鋼であるので、固溶Nは十分固定されており、 $Q^{-1}max$ の大小は主に固溶C量の大小を表わすと考えられる。Fig. 9からわかるように、過時効処理時間120sの焼鈍板は、60sのその約半分の $Q^{-1}max$ を示す。したがって、過時効処理時間120sの焼鈍板は、60sのその約半分近い固溶Cしか含まないことがうかがわれる。

耐フルーティング性は、一般に降伏点伸びに支配されると言われている<sup>10)</sup>。Fig. 10は、結晶粒度番号10.5の試料A, B, F, Gの降伏点伸びを、調質圧延まおよびベーキング後のそれぞれについて示した図である。調質圧延まの降伏点伸びは、過時効処理時間に関わらず圧下率1%以上で0になっている。一方、ベーキング後の降伏点伸びは、圧下率の高いほど小さい。しかも、過時効処理時間120sの試料のベーキング後の降伏点伸びは、60sのそれより小さく、その差は特に圧下率2~3%の間で顕著である。したがって、過時効処理時間60sの材料において、高圧下調質圧延を行っ

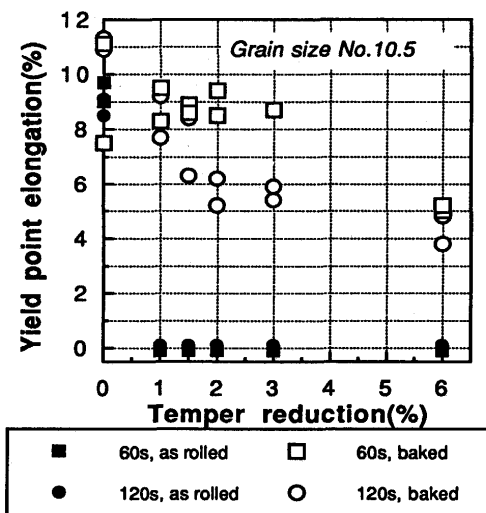


Fig. 10. Effect of temper reduction and overaging time on yield point elongation.

ても、120sのそれに比べて加工硬化が進む割には耐フルーティング性の向上が小さく、結局T-3を製造できないという現象は、降伏点伸びの差に起因すると考えられる。

#### 4.2 歪時効速度論から見たベーキング処理

次に、過時効処理時間60sと120sの試料におけるベーキング後の降伏点伸びの差が、固溶C量の差によると考えてよいか考察した。

それを明らかにするには、焼鈍板に含まれていた固溶Cがベーキング後にどのような存在形態をとっているかを定量的に知ることが重要である。降伏点伸びの差が固溶C量の差に起因するには、(1)固溶Cの多い試料(過時効処理時間60s)の方が歪時効の進行が速い場合と、(2)歪時効の進行速度が同じでも、固溶Cの多い試料の方が可動転位の固着に寄与する固溶C量が多い場合の2通りが考えられる。そこで、210°C-30min(483K-1,800s)というベーキング処理を速度論から検討した。

歪時効の速度論については、Cottrell and Bilby<sup>11)</sup>の古典的モデルをもとに、歪時効の進行に伴い転位周辺の溶質原子濃度が減少することを考慮してHarper<sup>12)</sup>が次式を導いた。

$$\ln(1-W) = -(t/\tau)^{2/3} \dots\dots\dots (1)$$

W: 転位に偏析した溶質原子の割合

t: 経過時間

$\tau$ : 次式で定義される時定数

$$\tau = kT / [(3L)^{3/2} (\pi/2)^{1/2} AD] \dots\dots\dots (2)$$

k: ボルツマン定数

T: 絶対温度

L: 転位密度

A: 定数  $1.5 \times 10^{-23} \text{Pa}$  ( $1.5 \times 10^{-20} \text{dyne/cm}^2$ )

D: 拡散定数

その後、Bullough and Newman<sup>13)</sup>はさらに転位上への析

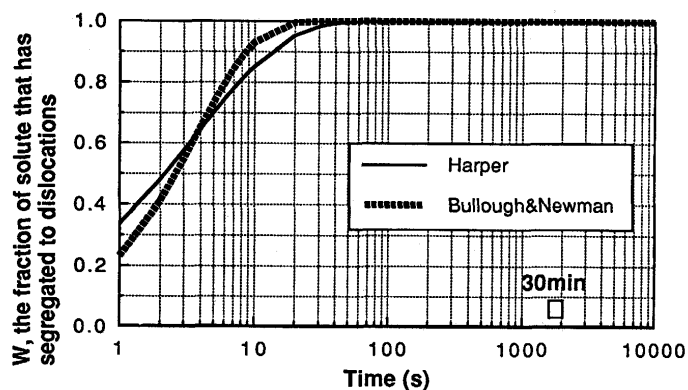


Fig. 11. Calculated strain aging behavior at 210°C/2%.

出をも考慮して次式を提案した。

$$\ln(1-W) = -t/\tau \dots\dots\dots (3)$$

Harperの実験結果から歪量2~3%の転位密度はおおよそ  $L = 5 \times 10^{10} \text{cm/cm}^3$  と推定される。これを式(2)に入れて、210°Cにおける時定数 $\tau$ を計算すると、 $\tau = 3.80$ が得られる。Fig.11は、この値を用いて、210°Cにおける歪時効の進行速度を計算したものである。HarperおよびBullough and Newmanのいずれのモデルでも、歪時効はきわめて速く進行し、50sないし60sで飽和に達する。したがって、210°C-30min(483K-1,800s)というベーキング処理は、歪時効過程から見ると充分飽和に達している、すなわち固溶Cの全量が転位の固着に寄与していると考えることができる。

これらの固溶Cは、どのような形態で転位を固着しているのでしょうか。Wilson and Russel<sup>14)</sup>は、歪時効の進行に伴う転位論的本態と機械的性質の変化とを次のように論じている。すなわち、Stage Iでは、溶質原子が転位の回りに雰囲気を形成し、時間とともに降伏点伸びが増大し、Hall-Petchの関係  $\sigma = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$  ( $\sigma$ : 降伏強さ,  $\sigma_0$ : 固着転位を動かすに要する力,  $k_y$ : 隣の結晶粒に降伏を伝える係数) における  $k_y$ が増加する。Stage IIでは、転位上にクラスター状の析出が起こり、降伏点伸びおよび  $k_y$  はもはやそれ以上変化せず、代わって引張強さが時間とともに増大する。Stage IIIは、いわゆる過時効の段階であり、析出物の粗大化が始まる。

ここで、Stage IIで析出するクラスターは、鋼の場合、 $\epsilon$ 炭化物よりさらに微細な前析出物と考えられる。

Fig.12は、結晶粒度番号10.5、過時効処理時間60sの試料A, Bについて、ベーキング前後の引張強さを比較した図である。圧下率2%以上では、ベーキングによる引張強さの上昇が観察される。また、Fig.13は、過時効処理時間120sで結晶粒度番号の異なる試料F, G, Hについて、Hall-Petchのプロットを行った結果である。ベーキング前後で、Fig.13の勾配  $k_y$  は変化していない。これらのことから、ベーキング処理により歪時効過程はStage IIの最終段階まで進んでい

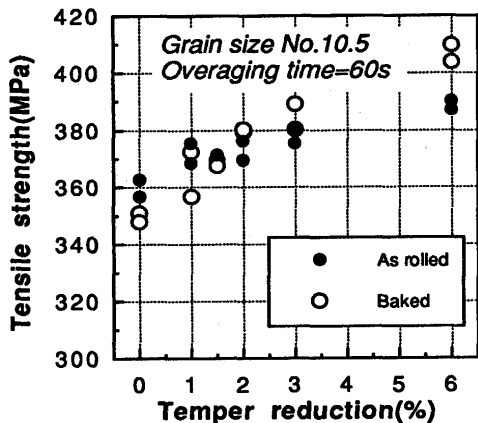


Fig. 12. Effect of temper reduction and baking on tensile strength.

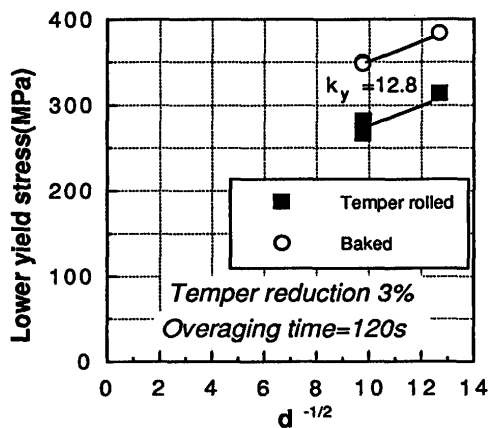


Fig. 13. Variation of lower yield stress with grain diameter.

ると考えられる。

## 5. 結言

安価な低炭素Alキルド鋼を用いて、軟質缶用鋼板を連続焼鈍法で製造すると、製品板に残存する固溶Cの歪時効に起因するフルーティングが問題となる場合がある。調質圧延

の圧下率を上げれば、耐フルーティング性は改善されるが、加工硬化により所定の軟質が得られない問題がある。そこで、調質圧延と過時効処理時間が製品の硬さおよびベーキング後の耐フルーティング性に及ぼす影響を調査した。その結果、次の結論が得られた。

(1) 過時効処理時間が60sの鋼板は、調質圧延圧下率が耐フルーティング性が合格するまでに上げられると、硬さが調質度T-3の上限を越える。

(2) 過時効処理時間が120sの鋼板は、過時効処理時間が60sの鋼板より低い圧下率で耐フルーティング性が合格となり、硬さは調質度T-3を満足する。すなわち、過時効処理時間を120sとすることによって、耐フルーティング性を満足する軟質缶用鋼板を連続焼鈍法で製造することが可能である。

(3) これは、過時効処理時間が120sの鋼板は60sの鋼板の約半分の固溶Cを含み、ベーキングという高温歪時効後の降伏点伸びが小さいことに起因している。

(4) 過時効処理時間言い換えれば固溶C量の大小に関わらず、ベーキング後は固溶C量の全量が調質圧延で導入された転位の固着に寄与し、しかもそれらは雰囲気形成の段階を過ぎて前析出物を形成していると考えられる。

## 文 献

- 1) 浅村 峻, 高橋延幸, 植松伸夫, 塩田光重, 岩本 勉: 製鉄研究, **319** (1985), p.52
- 2) G.G.Kamm, S.J.Hotcher, J.L.Kritckl and A.A.Kopetz: Proc. Third International Tinsplate Conference, London, (1984), p.465
- 3) 久々湊英雄, 泉山禎男, 角南秀夫, 柳島章也, 中里嘉夫, 小原隆史: 川崎製鉄技報, **14** (1982), p.466
- 4) 周藤悦郎: 鉄と鋼, **48**(1962), p.203
- 5) W.Koster and L.Bangert: Arch. Eisenhutt., **25** (1954), p.231
- 6) J.Smit and H.G.Bueren: Philips Res. Rep., **9** (1954), p.460
- 7) E.Lindstrand: Acta Met., **3** (1955), p.431
- 8) D.A.Leak and G.M.Leak: J.I.S.I., **189** (1958), p.256
- 9) J.D.Fast: Rev.Met., **47** (1950), p.779
- 10) ぶりきとティンフリー・スチール(東洋鋼板(株)編), (1970), p.121 [(株)アグネ]
- 11) A.H.Cottrell and B.A.Bilby: Proc. Phys. Soc., **62A** (1949), p.49
- 12) S.Harper: Phys. Rev., **83** (1951), p.709
- 13) Bullough and Newman: Acta Met., **10** (1962), p.971
- 14) D.V.Wilson and B.Russel: Acta Met., **8** (1960), p.36