

Ti添加極低炭素鋼におけるTi系炭硫化物の析出挙動

山田 克美*・新倉 正和*

Precipitation Behaviour of Titanium Carbo-sulfide in Extra-low-carbon Titanium-added Steels

Katsumi YAMADA and Masakazu NIKURA

Synopsis : Precipitation behaviour of titanium carbo-sulfide in extra-low-carbon titanium-added steels was studied in detail by Transmission Electron Microscopy (TEM).

Co-precipitation of TiS and MnS was observed to form in chain-like groups at austenite grain boundaries during holding the specimen at 950°C after reheating at 1250°C. This seemed to result from preferential precipitation at interfaces with the help of preceding grain boundary of S. On the other hand, hot working at 950°C suppressed the co-precipitation of TiS and MnS at austenite grain boundaries through recrystallization, and enhanced the strain-induced $Ti_4C_2S_2$ homogeneous precipitation within austenite grains. In the case of reheating at 1250°C followed by holding at 950°C, and then keeping at 700°C, co-precipitated TiS and MnS at prior austenite grain boundaries gradually changed to $Ti_4C_2S_2$ with the keeping time, and also fine precipitation of $Ti_4C_2S_2$ additionally occurred within ferrite grains.

Key words : extra-low-carbon titanium-added steels ; precipitation ; TiS ; MnS ; $Ti_4C_2S_2$; TEM ; PEELS ; EDX.

1. 緒言

Ti添加の極低炭素鋼は深絞り用薄鋼板、高成形性の高張力鋼板や塗膜焼付け硬化型 (BH) 鋼板として開発が進んできた。優れた成形性やBH性を安定して確保するには、鋼中の炭化物、窒化物、硫化物の析出を適切に制御しなければならない。近年、高純度鋼製造技術の進歩とともに鋼中C, N, S量が一段と低くなり、高純度レベルにおけるTi系炭化物・硫化物の析出挙動、および熱延条件・焼鈍条件・化学成分が与える影響が検討されている¹⁾²⁾。低炭素鋼における初期の報告³⁾によると平衡的条件下で安定な析出物は γ 高温域ではTiSであり、 γ 低温域および α 域では $Ti_4C_2S_2$ であるとされている。また熱延板において観察される析出物は、巻取りを含む圧延条件よりも圧延加熱温度の影響が支配的であり、高温加熱ではTiSが、低温加熱では $Ti_4C_2S_2$ が支配的であると報告されている²⁾。

しかしながら、熱延板における析出の研究^{4)~6)}は、ほとんどが熱延・巻取り処理後に関するもので、 γ 域と α 域での析出を区別して調査解析したものではない。また、熱履歴の影響と熱間加工の析出形態におよぼす影響を系統的に調査した研究も少なく十分とは言えない。本研究では γ 域・ α 域の析出現象の基礎的理解を深めることを目的として、ステップ熱処理による時系列的析出挙動およびそれらにおよぼす γ 域の熱間加工の影響について検討した。

2. 実験方法

供試材の化学組成をTable 1に示す。電解鉄を原料とし高周波溶解炉によってTi添加極低炭素鋼をベースにS量を変化させた3鋼種を溶製し25kgの鋼塊とした。Fig. 1はLiu等

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

Sample	C(ppm)	Si	Mn	P(ppm)	S(ppm)	Ti	s.Al	t.N(ppm)
A	22	<0.02	0.15	50	4	0.04	0.001	43
B	21	<0.02	0.16	50	28	0.07	0.023	45
C	24	<0.02	0.16	50	115	0.07	0.020	39

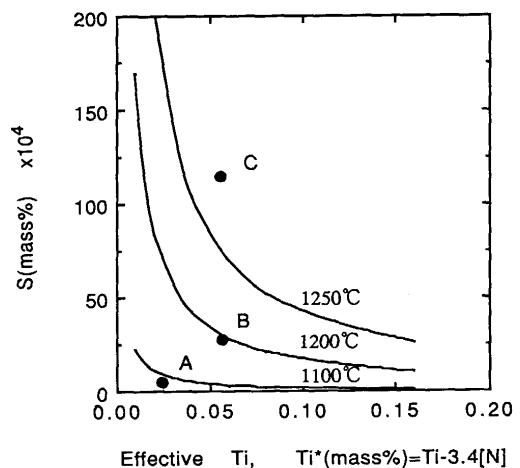


Fig. 1. Equilibrium solubility curve of Ti-S system. (Liu et al.) Solid circles correspond to compositions of samples.

平成6年7月19日受付 平成6年12月2日受理 (Received on July 19, 1994; Accepted on Dec. 2, 1994)

* NKK総合材料技術研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

の提案式³⁾に基づいて求めた溶解度曲線である。これに供試材の有効Ti量(含有Ti量からTiNとして析出する量を引いたもの: Ti-3.4N)とS量をあわせて示した。平衡状態では1250°Cで固溶し低温側で再析出しうるTi量は今回の試料範囲でA<B<Cとなる。これらの鋼塊を分塊圧延により30mm厚の鋼片とし、ステップ熱処理および熱間圧縮用の円筒試験片8mmφx12mmhを多数採取した。サーメックマスター(富士電波工機製)を用いて、加熱速度10°C/sで1250°Cまで加熱し、10min保持後950°Cまで約3°C/sで放冷し1minから30min保持後、Heガスによって急冷する熱処理と、1250°Cから950°Cに降温後5s以内に圧下率10~50%で一軸圧縮し10min保持の後に急冷する熱間加工を行った。また、950°Cで熱処理後700°Cまで約3°C/sで放冷し、1minから30min保持後急冷した試料も準備した。Heガスによる冷却速度は約30°C/sである。さらに、高温でのγ粒径を凍結するため1250°Cで10min保持後1000°Cにおいて高温酸化処理を施し、旧γ組織の観察に供した。TEM観察用の試料は各熱処理材から抽出レプリカを採取した。この時のレプリカ膜は析出物中の炭素の検出を考慮しAl蒸着膜を選択した。観察には主にPhilips社製EM420T, CM20FEGを用い、元素分析にはEDAX-PV9900システムを、軽元素の検出にはGatan社製PEELS[†]を使用した。

3. 実験結果

3.1 γ域の析出挙動

3.1.1 析出分布・形態

1250°Cで10min加熱後950°Cで10min保持後急冷した試料の析出物のTEM観察例をFig. 2 (a), (b), (c)に示す。微細な析出物の分布形態としては0.0004%S材では1視野あたり10個前後の析出物の群が離散的に存在しているのに対し、S量が0.0028%以上では集団を形成する析出物数が20~30に増える傾向にあり、直線的な分布も多数観察される。1250°C保持のみで急冷した試料についても観察を行ったが、未固溶の粗大なTiNおよびTiS以外観察されないことから、Fig. 2で示した析出物は950°Cで再析出したものと考えられる。これらの析出物を大別すると以下ようになる。

a)幅30nm,長さ100~300nm程度の棒状析出物。Ti-S系の析出物が中心で、端部にMnSが存在している。

b)50~80nm径の球状析出物。Mn, S, Tiからなり、構成元素のバランスは析出物間で異なる。TEM観察でしばしば二重回折に起因するモアレ縞が認められる。

Fig. 3には上記a)に対応する析出物の高倍率観察例と場所によるEDX[‡]スペクトルを対比して示した。2と記番した部分は二つの棒状析出物が重なっていると考えられ、EDX

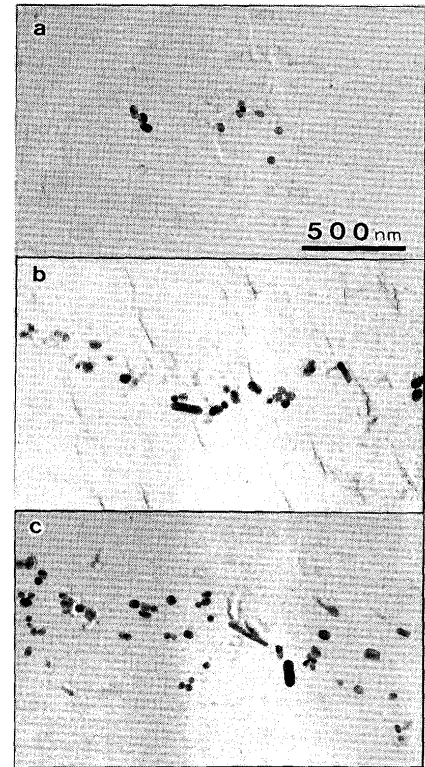


Fig. 2. TEM micrographs of extraction replicas of samples quenched from 950°C (a)S:0.0004, (b) 0.0028 and (c)0.0115 mass%, respectively.

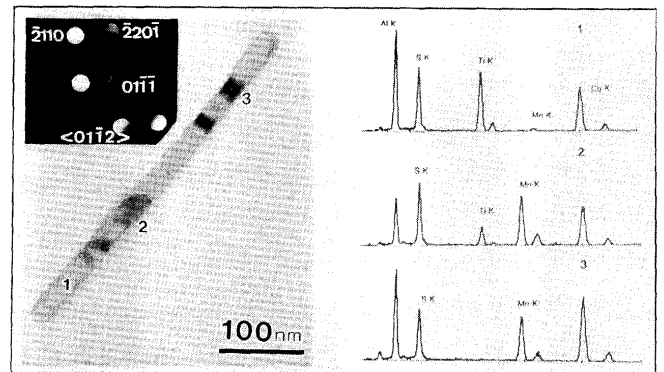


Fig. 3. High magnification TEM image of the lode-type precipitates and nano probe diffraction pattern obtained from point 1 and EDX spectra from the each point. Cu and Al is from grid and from replica film, respectively.

分析においてTi, Mn, Sが検出される。これに対し、1や3ではTiS, MnS単独の形成を示唆する結果となっている。上記b)の析出物における典型的なモアレ図形と電子線回折図形をFig. 4 (a), (b)に示した。NaCl型のMnS (FCC)とNiAs型のTiS (HCP)はおのおの{111}, {001}面で同じ対称性を有しており、Fig. 4 (b)はFCCの<111>入射とHCPの<001>入射の合成による二重反射が生じているこ

† (Parallel detection type Electron Energy Loss Spectroscopy)

‡ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

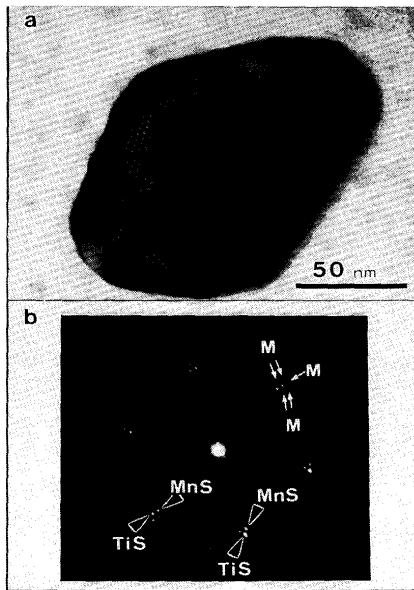


Fig. 4. (a) Typical moiré fringe constructed with TiS and MnS. (b) Diffraction pattern obtained from two precipitates. Symmetrical weak spots around fundamental spots (TiS) correspond to multiple diffraction spots (symbol M).

Table 2. Chemical composition of precipitates which appeared at around 950°C.

Analyzed points	Ti(at%)	Mn(at%)	S(at%)	(Ti+Mn)/S
1-1	48.7	0.9	50.3	0.99
1-2	12.8	39.6	47.6	1.10
1-3	0.7	46.0	53.3	0.88
2	15.6	34.7	49.7	1.01
3	24.4	23.6	52.0	0.92
4	20.6	30.3	49.2	1.03
5	9.5	43.7	46.9	1.13

とを示している。Fig. 3 に示した析出物に加えいくつかの析出物の定量分析結果を Table 2 に示すが、(Ti+Mn)とSの原子濃度比は再現性良くほぼ1である。こうした実験事実から単体に見える析出物が多い場合TiSとMnSの複合析出物であることが明らかである。

3・1・2 保持時間の影響

前節で述べたTiSとMnSの複合的な析出形態が950°Cにお

ける保持時間によってどう変化するかは析出のダイナミックスを議論するうえで重要である。0.0028%Sの材料について、950°Cにおける保持時間を1、10および30minとした場合の析出物の観察例およびEDX分析例をFig. 5 (a), (b), (c) に示した。保持時間1minですでにTiSとMnSの複合的な析出形態が認められ、どちらが先に析出するかは明確ではない。また、保持時間による析出形態やサイズの変化は顕著でない。しかしながら、30minの保持を行った試料の析出物の分析結果ではMnの検出確率が低下する傾向が認められた。

3・2 α 域の析出挙動

3・2・1 析出分布・形態

γ 域での析出の後、冷却過程での $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態を経た後の α 域での析出挙動を調査するため、950°Cで10min保持後700°Cで保持した試料について観察した。析出物の分布・形態として、以下の二種類が存在する。

a) γ 域保持の場合と同様の連鎖状析出物。個々の析出物は棒状または球状であり、サイズは50nm前後である。

b) ランダムに析出する孤立した析出物。サイズは10~20nmで、 γ 域析出の場合と比較して微細である。

Fig. 6 に0.0028%S材について上記a) に対応する観察例を示す。その分布・形態は、Fig. 2 に示した析出物と類似しているものの、EDX分析の結果ではTi, Sのみが検出され、しかもTiとSのピーク強度比が約2:1となっている。Liu等の報告³⁾を参照すればこれらの析出物は $Ti_4C_2S_2$ であると予想される。Fig. 7 に上記b) に対応する観察例を示す。0.0004%S材では微細析出物がほとんど認められないのに対し、高S材では矢印で示すように微細析出物が観測される。このような析出物は γ 域保持のみでは観察されないため、 α 域保持によって析出したものと考えられる。析出物は球状に近く、EDX分析ではTi, Sが検出される。Fig. 8 に0.0028%S材で観察された析出物の高倍率観察例とEDXスペクトルを示す。TiとSのピーク強度比は約2:1となっており、 $Ti_4C_2S_2$ であると予想される。C含有の有無をPEELSによって評価した結果をFig. 8 にあわせて示した。スペクトル中には明瞭にC-K殻励起によるピークが認められる。ここで、

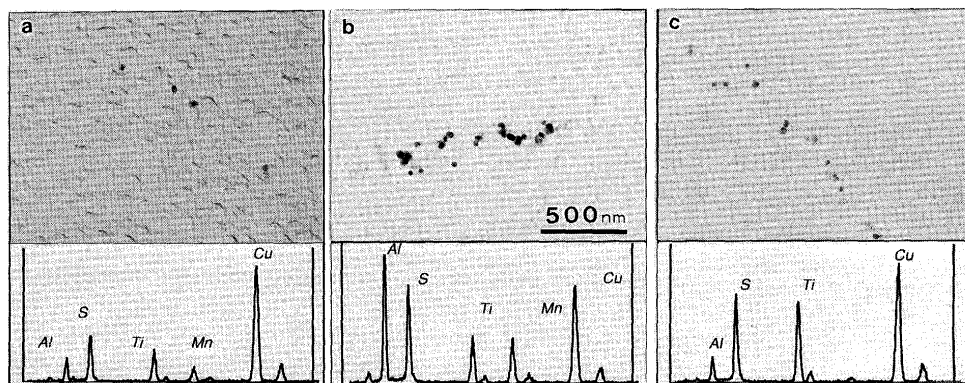


Fig. 5. TEM micrographs and typical EDX spectra of precipitates in samples held at 950°C from 1min (a) 10min (b) and 30min (c) and quenched from 950°C. (S:0.0028mass%)

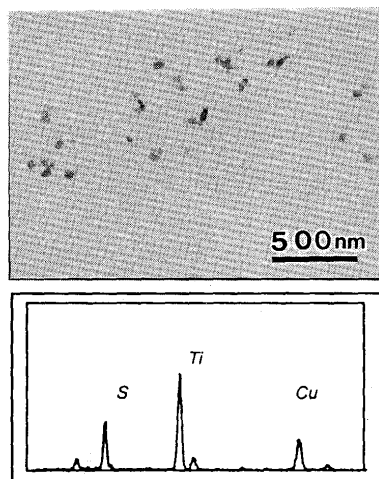


Fig. 6. TEM micrograph and typical EDX spectrum of the precipitates in a sample (S:0.0028 mass%) held at 700°C for 5min and quenched.

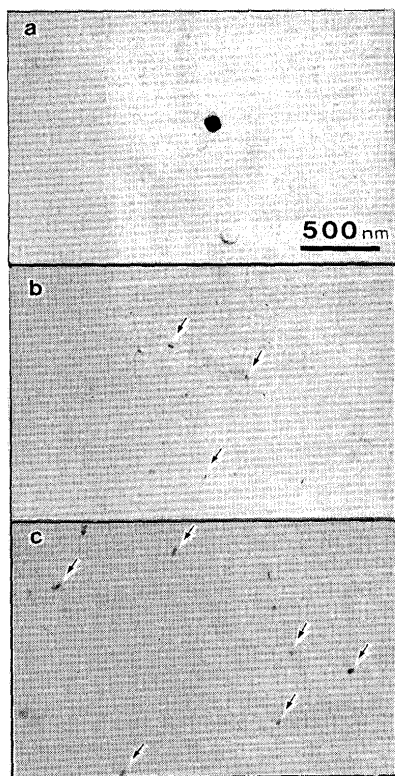


Fig. 7. TEM micrographs of extraction replicas of samples quenched from 700°C (a)S:0.0004, (b)0.0028 and (c)0.0115mass%.

O-K殻励起のピークはレプリカ膜のAlが酸化したため本質的ではない。分析したTi系の析出物はほとんどがTi-C-S系でありTiC+TiSの複合的な析出は認められなかった。単独析出するTi (C, N)はTi₄C₂S₂よりも小さくレプリカ膜に補集されなかった可能性がある。

3.2.2 保持時間の影響

Ti₄C₂S₂の析出初期を調べるために0.0028%S材について700°Cでの保持時間を1, 30minと変えた試料中の析出物観察を行った。Fig. 9に前記a)に相当する連鎖状析出物の観

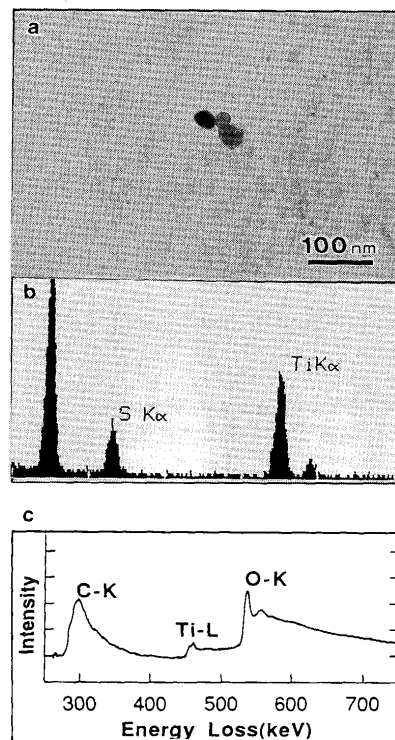


Fig. 8. (a) Typical TEM micrograph of precipitates which appeared at α region. (b) EDX and (c) EELS spectrum obtained from these precipitates.

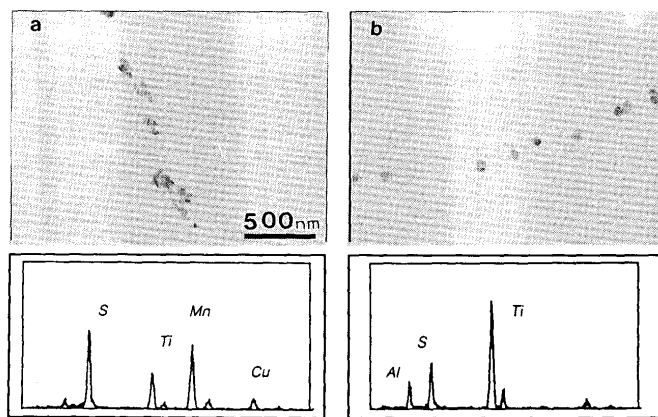


Fig. 9. TEM micrographs and typical EDX spectra of precipitates in samples (S:0.0028mass%) held at 700°C for 1min (a), 30min (b) and quenched.

察およびEDX分析結果を示す。析出物のサイズや分布に大きな相違は認められないが、保持時間とともに棒状の析出物が消失し、球状のもののみが残存する傾向がある。また、1min保持材ではTi, S以外にMnが検出され、(Ti+Mn)とSの原子濃度比が約1:1であるのに対して、30min保持材ではMnは検出されず、TiとSの原子濃度比は2:1に変化する。このことから、γ域で析出する連鎖状のTiS+MnSは、α域保持によってTi₄C₂S₂に変化していくものと考えられる。上記b)に対応する孤立した析出物は保持時間による変化は認められなかった。

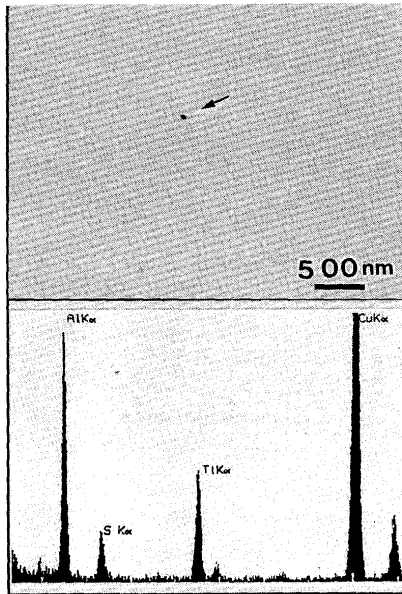


Fig. 10. A precipitate observed in the samples with 10% reduction at 950°C and its EDX spectrum.

3・3 γ 域の熱間加工時の析出挙動

γ 域析出挙動におよぼす熱間加工の影響を検討するため、0.0028% S材について950°Cで圧縮変形を与え10min保持後に急冷した試料について析出挙動を調べた。Fig.10に圧下率10%の場合の析出物の観察とEDX分析結果を示した。熱間加工を与えずに950°Cで保持した場合に観察された連鎖状の集団的な析出は認められず、孤立的な析出物のみが観察される。析出物のサイズは20~30nmと微細であり、降温保持の場合に較べて量も顕著に少ない。また、EDX分析例が示すように析出物はTi:S=2:1のものが多く、MnSは観察されない。したがって、熱間加工材における析出は熱履歴のみに基づく析出の場合と異なり、 $Ti_4C_2S_2$ の析出が促進されると考えられる。また、10~50%の範囲内で、熱間圧縮の圧下率による析出挙動の違いは認められなかった。

4. 考察

4・1 γ 域の析出挙動

本研究において、 γ 域ではTiS+MnSの集団的かつ連鎖状の析出が観察された。しかしながら、レプリカ法による観察だけでは析出サイトと γ 組織の関係を明確にできなかった。極低炭素鋼では γ 域からの急冷によっても γ 粒界を凍結することが難しく、変態前の γ 組織中での析出サイトを議論することはできない。そこで、変態前の γ 組織を観察するために1250°Cで10minの再加熱後、1000°Cで5minの析出処理を兼ねた粒界酸化処理を行った。ここで、析出処理温度を950°Cでなく1000°Cとしたのは粒界酸化処理が最も適切に行えるからである。Fig.11 (a)に0.0028% S材の γ 粒界の光学顕微鏡観察例を示す。旧 γ 粒界はブロードな線と

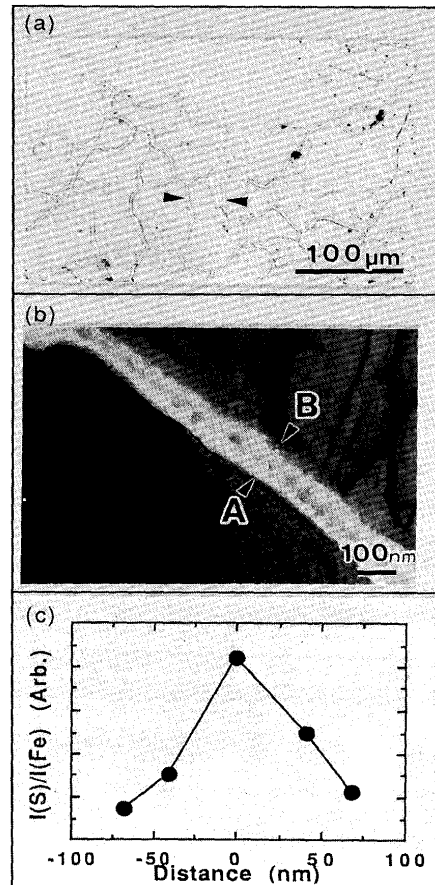


Fig. 11. (a) Optical micrographs of steels oxidized at 1000°C. Arrows indicate frozen γ grain boundaries. (b) γ grain boundary observed by TEM. (c) A change of I(S)/I(Fe) ratio across the γ grain boundary.

して α 粒界と区別される。Fig.11 (b)は酸化試料の裏面側から湿式研磨を施し、電解研磨法によって薄膜化した試料のTEM観察結果である。 α 粒界とは明らかに異なる帯状のコントラストが観察され、その構造はアモルファス状であり、粒界酸化によって凍結された旧 γ 粒界に対応する。TiS+MnSの連鎖状複合析出を直接観察することはできなかったが、Fig.11 (b)中のA-Bに沿ってEDX分析を行った結果、Fig.11 (c)に示すように旧 γ 粒界においてSの濃化現象が起きていることが認められた。これはTiS+MnSの連鎖状析出が γ 粒界に生じていることを示唆するものと考えられる。 γ 粒界は赤熱脆性におけるMnSの再析出サイトとして知られており、TiS+MnSの場合にも優先析出サイトになると考えられる。

γ 域における平衡状態の析出相については、Liu, 長谷部, 吉永等が検討している³⁾⁷⁾⁸⁾。Liuおよび吉永等はTiSおよび $Ti_4C_2S_2$ の平衡溶解度積として、それぞれ独自の式を提案している³⁾⁷⁾。C:0.002, Mn:0.15, Ti:0.04~0.07, S:0.0004~0.0115%の場合、Liuの式³⁾によれば、1250°Cでは高S材のみ未固溶のTiSが存在でき、低および中S材では完全に固溶していると考えられる。また $Ti_4C_2S_2$ は1100°C以上で固溶する。これに対し、950°CではTiS, $Ti_4C_2S_2$ ともに析

出領域となるが、熱平衡相として後者が占有的であることが報告されている。熱延板中の析出物調査の結果に基づく吉永等の式⁷⁾によれば、1250°CではTiSとTi₄C₂S₂が析出し、950°CではTi₄C₂S₂とMnSが析出することになる。こうした従来の研究に対し、本研究の熱間加工を与えない場合の結果は1250°Cではほぼ固溶状態にあり、950°CにおいてTiSとMnSが析出している。1250°Cの結果はLiu等の予測と良く一致しているが、950°CにおいてはLiu、吉永等のいずれにも合致しない。前述のように観察された析出物の鎖状の分布形態は、1250°Cからの冷却過程でγ相中のSの固溶限が低下し粒界近傍にSが移動・偏析することを示唆する。このことが平衡析出条件からずれを生じるものと考えられる。高S材でTi₄C₂S₂よりTiSが優先的となることはLiuや吉永等の結果と矛盾しない。TiS+MnSの連鎖状析出が1 min程度の極めて短時間で生じているのも、Sの粒界偏析が生じているためと考えられ良く説明できる。

4・2 α域におけるTi₄C₂S₂の析出メカニズム

平衡状態における析出挙動に関するこれまでの実験および計算によれば、TiSはα域では存在せずTi₄C₂S₂として存在するとされてきた。巻取り工程を経た熱延まま極低炭素鋼の場合でもTi₄C₂S₂として析出しているとする報告が多い⁷⁾。今回の実験では熱間加工がない場合、γ域の950°CではTiSとMnSの複合析出物が中心でTi₄C₂S₂が観察されない。また700°Cの保持処理を付加した試料では、連鎖状析出と孤立的析出の両方ともTi₄C₂S₂であることが確認された。析出物がTiSからTi₄C₂S₂へと変化するメカニズムについては次の3つのモデルが提示されている⁹⁾。

(1) γ域で析出したTiSがα域においてCを取り込みながら徐々にTi₄C₂S₂へと変態し安定化する。

(2) γ域で析出したTiSと、それを核としてα域で析出したTiCが合体してTi₄C₂S₂となる。

(3) γ域で析出したTiSとは全く無関係なサイトに新たにTi₄C₂S₂が析出する。

700°C保持材における連鎖状の析出はγ域での析出分布と非常に類似した分布を示している。また、Fig. 9に示すように700°C保持の初期においては(Ti+Mn):Sのピーク強度比がγ域析出の場合に近い値を持ち、保持時間の増加とともにTi₄C₂S₂の値に変化している。このようなことから、連鎖状の析出物については上記(1)の機構により生成したのと考えられる。一方、700°C保持によりランダムに分布する孤立状の析出物は上記(3)の機構によるものと考えられる。すなわち、γ→α変態により急激にTi₄C₂S₂の固溶度が低下したためにα粒内で核生成したものと思われる。

4・3 γ域熱間加工の影響

γ域の950°Cにおいて加工を与えた場合、TiS+MnSの連

鎖状複合析出が認められず、Ti₄C₂S₂と考えられる析出物が観察される。これは、熱間加工による歪導入とその後の再結晶に起因していると考えられる。すなわち、Ti₄C₂S₂がγ粒内に歪誘起析出するとともに、再結晶によりS偏析のない新しいγ粒界におきかわるため粒界におけるTiS+MnSの優先析出が生じないからである。事実、0.0004%S材で1s以内、0.0115%S材でも10s程度で再結晶が完了することが熱間における軟化挙動の調査から確認された。熱間加工のない場合Fig. 5に示したTiS+MnSの連鎖状複合析出以外にα粒内にTi₄C₂S₂が観察されないのは、無歪条件下では析出反応速度が遅く、保持時間が30minでは平衡状態に達しないためと考えられる。

5. 結論

S添加量を変えたTi添加極低炭素鋼における炭硫化物析出の基礎的理解を目的として、ステップ熱処理によりγ域とα域における時系列的析出挙動およびこれらにおよぼすγ域の熱間加工の効果について検討した。

(1) 1250°C再加熱後、950°Cにおいて1~30min保持することによりTiSとMnSの複合析出物が生成する。この析出物は連鎖状に集団を形成する。

(2) 上記析出物は旧γ粒界に析出しており、Sの粒界偏析に起因した粒界での優先的析出によると考えられる。

(3) 1250°C再加熱後、950°Cにおいて10min保持した後、さらに700°Cで10から30min保持すると950°Cにおいて析出した連鎖状のTiS+MnS複合析出物がTi₄C₂S₂に変化するとともに、γ粒内に微細なTi₄C₂S₂の均一析出を生じる。

(4) 熱間γ域での加工は再結晶γ粒界の形成を通じて粒界でのTiS+MnSの優先的析出を抑える一方、γ粒内でのTi₄C₂S₂の歪誘起析出を促進する。

文 献

- 岡本篤樹、水井直光：材料とプロセス、3 (1990)、p.1776
- 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
- W.J.Liu, S.Yue and J.J.Jonas: Metallurgical Transactions A, 20A (1989)、p.1907
- A.Tosaka, T.Higashino and K.Tsunoyama: Mechanical Working and Steel Processing, (1989)、p.523
- 亀田正春、佐柳志郎、瀬沼武秀：材料とプロセス、6 (1993)、p.761
- 吉永直樹、瀬田浩作、秋末 治：材料とプロセス、6 (1993)、p.746
- 吉永直樹、瀬田浩作、赤松 聡、秋末 治：極低炭素鋼の金属学(極低炭素鋼板研究会報告書)日本鉄鋼協会基礎研究会、(1993)、p.23
- 長谷部光弘、村上信義、小林俊雄：極低炭素鋼の金属学(極低炭素鋼板研究会報告書)日本鉄鋼協会基礎研究会、(1993)、p.13
- 小原 隆、佐藤 進、角山浩三：高純度鋼部会報告書 日本鉄鋼協会、(1989)、p.54