

# Cu添加極低炭素冷延鋼板の $r$ 値に及ぼす 熱延板中のCuの存在状態の影響

興津 貴隆\*・浮穴 俊康\*<sup>2</sup>・織田 昌彦\*<sup>3</sup>

Effect of the State of Cu in Hot-bands on  $r$ -value of  
Cu-added Extra Low Carbon Cold Rolled Steel Sheets

Yoshitaka OKITSU, Toshiyasu UKENA and Masahiko ODA

**Synopsis :** The effect of morphology of Cu phase before cold rolling on  $r$ -value of Cu-added extra low carbon Ti-added steel sheets was studied.

The morphology of Cu phase can be affected by the hot-band heat treatment temperature and the cooling rate after the heat treatment. When hot-bands are heat treated at 550°C or at 800°C and slowly cooled, fine Cu-rich cluster which strengthens the steel is formed. When heat treated at 700°C,  $\epsilon$ -Cu is formed but Cu-rich cluster is not formed at the cooling rate range examined. When hot-bands are heat treated at 450°C or 800°C and rapidly cooled, Cu is in solid solution.

The  $r$ -value of annealed steel sheets is affected by the structure of Cu precipitates before the cold rolling. When Cu-rich cluster is formed, the  $r$ -value is low according to the decreasing of the intensity of {554} <225> in recrystallization texture. When Cu is in solid solution or  $\epsilon$ -Cu is formed before cold rolling, the pole figures of annealed sheets are {554} <225> type and  $r$ -value is kept high.

**Key words :** Cu-Added steel ; extra low carbon steel ; continuous annealing ; Cu phase ;  $r$ -value ; recrystallization ; texture.

## 1. 緒言

極低炭素鋼にTi, Nb等の炭窒化物形成元素を添加したIF (Interstitial Free) 鋼にCuを添加し, Cuの析出強化を利用することで, 高い $r$ 値と高強度を両立させた鋼板が製造されている<sup>1)2)</sup>。本鋼板の $r$ 値は, 熱延板のCu相の形態に影響を受けることがわかっている。岸田ら<sup>1)</sup>は, 1.36mass%のCuを添加したTi添加IF鋼において熱延後の巻取り温度を変化させ, 冷延, 焼鈍後の $r$ 値を調査している。森田ら<sup>2)</sup>は, 1.02 mass%のCuを添加したTi, Nb添加IF鋼の熱延板を素材としてCuの溶体化処理と析出処理を行い,  $r$ 値を調査している。また須藤ら<sup>3)</sup>は0.004~0.007mass%のCを含有する鋼に0.8 mass%Cuを添加したものを熱延した後に種々の時間で等温熱処理を行い, つづいて冷間圧延と3hの焼鈍を行い, 熱延板で $\epsilon$ -Cuが析出している場合は{111}面強度が高くなることを報告している。

ところで, Fe-Cu合金の析出相におけるCuの析出挙動に関する従来の報告<sup>4)5)</sup>によると, Cuの析出相には平衡相である $\epsilon$ -Cuの他に, 強度を大きく上昇させる直径が数nmで母相と整合性をもったCuリッチな析出相(以下Cuリッチクラス

ターとする)が存在することがわかっている。

従来の研究においては, Cu相の形態を必ずしも系統的に変化させていなかったり, またCu以外の析出物や固溶Cの影響が含まれており, 熱延板中のCu相の形態と冷延, 焼鈍後の $r$ 値との関係は必ずしも明確になっていない。そこで本研究では熱延板に各種熱処理を行うことにより熱延板中でのCu相の形態を固溶, 微細なクラスター,  $\epsilon$ -Cu相と3種類に変化させ, Cu相の形態と焼鈍板の $r$ 値との関係を検討したので報告する。

## 2. 実験方法

Table 1に示す化学組成の鋼を真空溶解炉で作成した。ベースの鋼に対し, Cuを最大1.4mass%まで添加している。

Table 1. Chemical compositions of steels used (mass%).

C	Si	Mn	P	S	sol.Al	N	Ti	Cu
0.0024	0.006	0.20	0.004	0.004	0.030	0.0015	0.039	0.004
0.0019	0.006	0.20	0.005	0.004	0.031	0.0024	0.039	1.043
0.0013	0.005	0.19	0.006	0.004	0.033	0.0022	0.033	1.404

平成6年12月21日受付 平成7年4月24日受理 (Received on Dec. 21, 1994; Accepted on Apr. 24, 1995)

\* 新日本製鐵(株)広畑技術研究部(現: 広畑製鉄所) (Hirohata R&D Lab., now Hirohata Works, Nippon Steel Corp., 1 Fuji-cho Hirohata-ku Himeji 671-11)

\* 2 新日本製鐵(株)広畑技術研究部(現: 薄板技術部) (Hirohata R&D Lab., now Sheet & Coil Technical Division, Nippon Steel Corp.)

\* 3 新日本製鐵(株)広畑技術研究部(現: (株)ニッケリサーチ) (Hirohata R&D Lab., Nippon Steel Corp., now Nitteck Research Corp.)

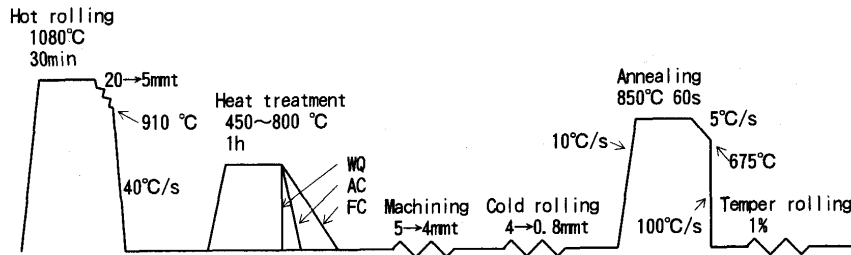


Fig. 1. Schematic illustration of experimental procedure.

以降の実験方法を模式的Fig. 1に示す。10kgの鋼片を1200°Cに30min加熱し、910°Cの仕上温度で3パスで20mmまで圧延した。その後1080°Cに30min加熱し、20mmから5mmまで2パスで圧延した。加熱温度を1080°CとしたのはTi系析出物の析出、粗大化を促進させる<sup>6)</sup>ことにより、熱延板熱処理によるTi系析出物の大きさや密度の変化をなるべく小さくするためである。仕上温度は910°Cであり、圧延終了後は水スプレーで40°C/sで室温まで冷却した。

その後、種々の温度に保持した大気雰囲気電気炉に試料を挿入し、試料が所定の温度に達してから1h保持する巻取り相当の熱処理を行った。熱処理条件は、Fe-Cu合金の時効挙動に関する従来の報告<sup>4)5)7)8)</sup>を参考にして、Cuの析出が十分でなく強度上昇が小さい450°Cで1hの条件、微細なCuリッチクラスターが生成し大きな強度上昇が得られる550°C、1hの条件、ε-Cuが析出する700°C、1hの条件、Cuが固溶状態にある800°C、1hの条件に加え、熱処理を行わない場合の合計5水準とした。

熱処理後の冷却は、炉内で0.014°C/sで室温まで冷却する条件、室温まで空冷する条件、および炉から取り出した後直ちに水槽中で水冷する条件の3方法とした。なお空冷および水冷の場合の冷却速度はそれぞれ約2°C/s、約100°C/sであった。熱延板でのCuの析出状態を調査する目的で、熱延板を機械研削してスケールを除去した表面において、H<sub>R</sub>30Tで硬度を測定した。

得られた熱延鋼板の両面を4mmまで研削してスケールを除去した後、0.8mmまで冷間圧延を施した。これを赤外線加熱にて、10°C/sで850°Cまで加熱し60s保持した後、5°C/sで675°Cまで冷却し、100°C/sで室温まで冷却する連続焼鈍相当の熱処理を行った。焼鈍後の鋼板に伸び率1%のスキンプラス圧延を施した後、平行部の長さが25mmで幅が12mmの試験片に加工して引張り歪を20%与え、試験前後の板幅変化および伸びより $\bar{r}$ 値を計算した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 焼鈍板の $\bar{r}$ 値に及ぼす熱延板熱処理温度および熱延板熱処理後の冷却速度の影響

Fig. 2に、熱延板の熱処理後に空冷した場合について、冷延、焼鈍、スキンプラス圧延後の鋼板(以下、焼鈍板とする)

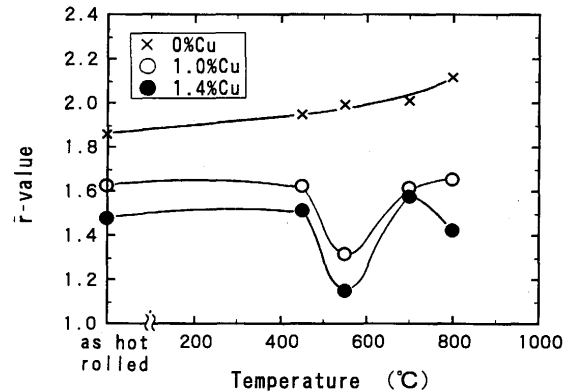


Fig. 2. Effects of Cu content and heat treatment temperature of hot-band on  $\bar{r}$ -value of annealed steel sheets.

の $\bar{r}$ 値と熱処理温度の関係を示す。

Cu無添加では熱処理温度が高いほど $\bar{r}$ 値が高くなるのに対して、Cuを含有する場合は $\bar{r}$ 値は複雑に変化する。

熱延板熱処理温度が450°Cの場合と熱延ままの場合で、焼鈍板の $\bar{r}$ 値はあまり変わらない。熱処理温度が550°Cでは $\bar{r}$ 値は大きく低下する。700°Cでは $\bar{r}$ 値は熱延ままの場合とほぼ等しくなる。800°Cでは、Cu量により $\bar{r}$ 値の変化に違いが見られる。1.0mass%Cuでは700°Cで熱処理した場合よりも $\bar{r}$ 値はやや高いのに対し、1.4mass%Cuでは700°Cよりもむしろ $\bar{r}$ 値は低くなる。

ところでフェライトへのCuの固溶度<sup>9)</sup>は700°Cで約0.51mass%、800°Cで約1.39mass%であり、熱処理温度が高い

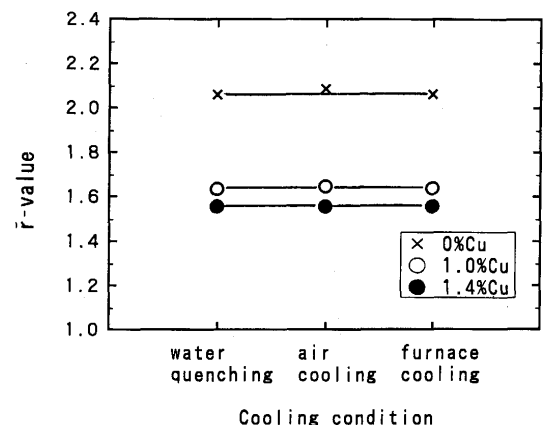


Fig. 3. Effect of cooling condition after heat treatment of hot-band at 700°C for 1h on  $\bar{r}$ -value of annealed steel sheets.

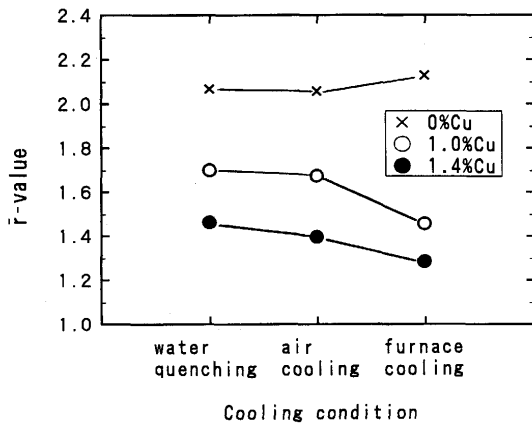


Fig. 4. Effect of cooling condition after heat treatment of hot-band at 800°C for 1h on  $\bar{r}$ -value of annealed steel sheets.

場合は熱処理後の冷却速度がCu相の形態に影響を及ぼすことが考えられる。そこで、熱処理温度が700°Cおよび800°Cのものについて、熱処理後の冷却方法を変えて冷却速度の影響を調査した結果を示す。

Fig. 3は熱処理温度700°Cの場合である。Cu添加材の $\bar{r}$ 値はCu無添加材に比べて低いものの、熱処理後の冷却方法の影響は受けていない。

次にFig. 4は熱処理温度が800°Cの場合であるが、Cu添加材は熱処理後に水冷した場合に比較して炉冷の場合は $\bar{r}$ 値が低下している。また1.4mass%Cu添加材では空冷の場合でもやや $\bar{r}$ 値が低下していることがわかる。

### 3・2 焼鈍板の結晶集合組織に及ぼす熱延板熱処理温度および熱延板熱処理後の冷却速度の影響

Fig. 5に、1.4mass%Cu材の焼鈍板の{100}極点図を示す。(a)は熱延のままの場合であるが、{554} <225>が焼鈍板の主方位になっている。(b)は550°Cで熱延板熱処理を行った場合であるが{554} <225>付近への集積度が低下すると共に{211} <110> および板面に平行な{100}面が増加している。(c)は700°Cで空冷、(d)は700°Cで炉冷、(e)は800°Cで空冷の場合であるが、いずれも主方位は熱延のままの場合と同様に{554} <225>である。(f)は800°Cで炉冷の場合であるが、{554} <225>付近への集積度が低下すると共に{211} <110> および板面に平行な{100}面が増加し、熱処理温度550°Cの場合に近くなる。

### 3・3 熱延板のマイクロ組織および硬さ

Fig. 6は、1.4mass%Cu材の熱延板のマイクロ組織と熱処理温度の関係である。熱処理温度が変化しても結晶粒径はあまり変化していない。したがって熱延板粒径の変化による $\bar{r}$ 値の変化は小さいと思われる。

次に、熱延板の硬さについて示す。Fig. 7は、熱延板のロックウエル硬さと熱延板熱処理温度の関係であり、熱処理後に空冷した場合である。Cu無添加材では熱処理温度の上昇と共に硬さは単調に低下するのに対し、Cu添加材では550°Cで熱処理を行った場合に硬さの上昇が見られる。また700

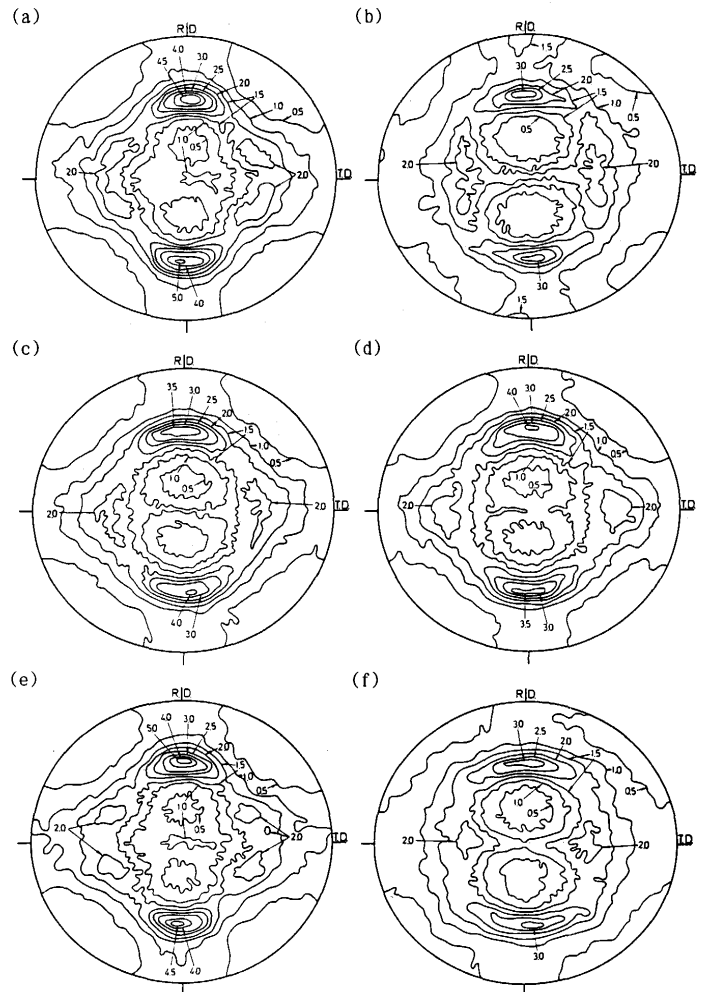


Fig. 5. Effect of heat treatment condition of hot-band on {100} pole figures of annealed steel sheets.

(a) as hot rolled, (b) heat treated at 550°C and air cooled, (c) heat treated at 700°C and air cooled, (d) heat treated at 700°C and furnace cooled, (e) heat treated at 800°C and air cooled, and (f) heat treated at 800°C and furnace cooled.

°Cでもやや硬さが上昇している。800°Cでは硬さは熱延のままの場合とほぼ等しくなる。

次に冷却速度を変化させた場合である。Fig. 8は熱処理温度が700°Cの場合であるが、硬さは冷却方法によらずほぼ一定である。一方Fig. 9は800°Cの場合であるが、Cu添加材では炉冷の場合に硬さが上昇している。また1.4mass%Cu材では空冷でもやや硬さの上昇が見られる。

### 3・4 熱延板中の析出相の電子顕微鏡観察結果

Cu添加極低炭素鋼中の析出相の観察結果<sup>10)</sup>によると、550°Cで1hの熱処理を行った場合、大きさが約3 nmのCuリッチクラスターが観察されている。筆者ら<sup>11)</sup>はEXAFSにより、Cuリッチクラスターの結晶構造はbcc的であることを確認している。したがって本実験でも、熱処理温度が550°Cの場合はCuリッチクラスターが生成していると考えられる。そこで熱処理温度が700°Cおよび800°Cの場合の熱延板中の析出

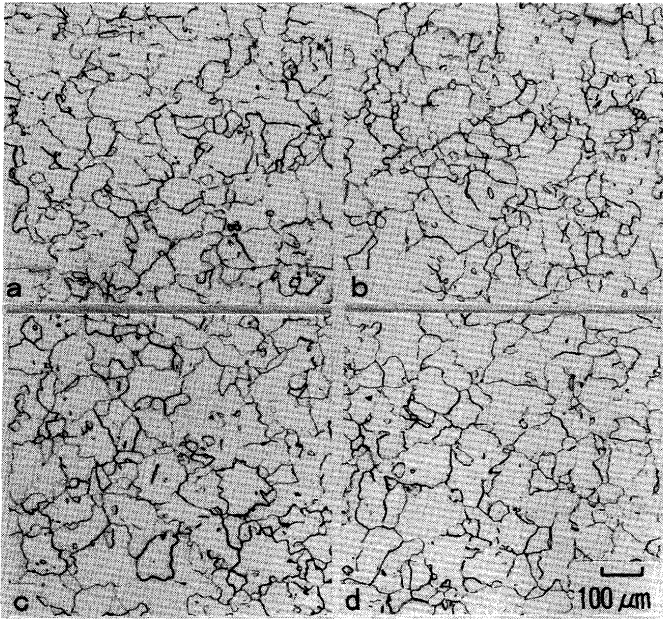


Fig. 6. Optical micrographs of hot-bands of 1.4mass%Cu-added steel heat treated at various temperatures and air cooled. (a) as hot rolled, (b) heat treated at 550°C for 1h, (c) heat treated at 700°C for 1h, and (d) heat treated at 800°C for 1h.

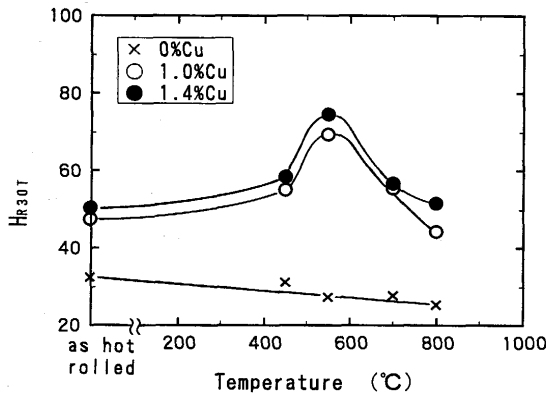


Fig. 7. Effects of Cu content and heat treatment temperature on hardness of hot-bands.

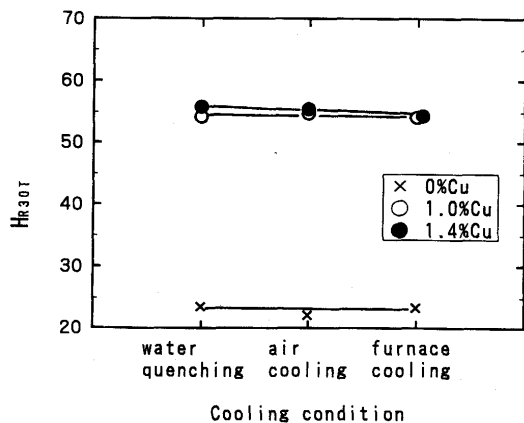


Fig. 8. Effect of cooling condition after heat treatment at 700°C for 1h on hardness of hot-bands.

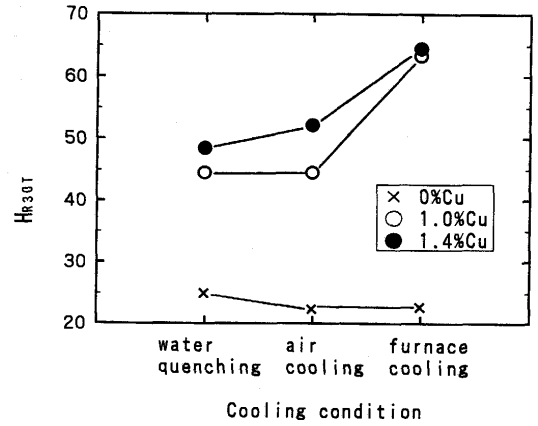


Fig. 9. Effect of cooling condition after heat treatment at 800°C for 1h on hardness of hot-bands.

相を電子顕微鏡で観察した。

Fig.10は1.4mass%Cu添加材の熱延板より抽出したレプリカの明視野像であり、硬さやr値の変化が特徴的であるものについて示した。(a)は熱処理温度が700°Cで空冷の場合、(b)は熱処理温度が800°Cで空冷の場合、(c)は熱処理温度が800°Cで炉冷の場合である。いずれも大きさが0.1μm以下から0.2μm程度の析出物が観察されたが、いくつかの析出物について制限視野回折を行ったところTiS, TiN, Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>と同定され、単独のε-Cuは検出されなかった。すなわちレプリカの作成時に、ε-Cuはマトリックスと同時に溶解していたことがわかる。

Fig.11は1.0mass%Cu材の熱延板から作成した薄膜サンプルの明視野像である。(a)は熱処理温度が700°Cで空冷の場合

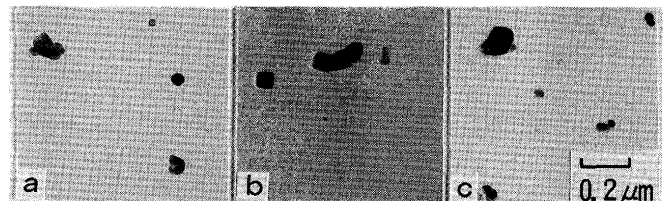


Fig. 10. TEM micrographs of precipitates extracted from hot-bands of 1.4mass%Cu-added steels heat treated by various conditions. (a) heat treated at 700°C and air cooled, (b) heat treated at 800°C and air cooled, and (c) heat treated at 800°C and furnace cooled.

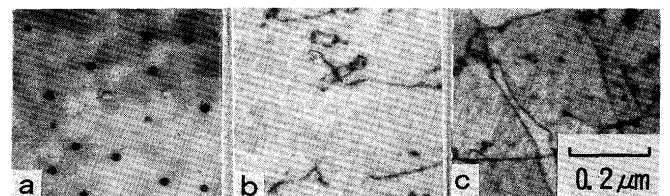


Fig. 11. TEM micrographs of precipitates observed in hot-bands of 1.0mass%Cu-added steels heat treated by various conditions. (a) heat treated at 700°C and air cooled, (b) heat treated at 800°C and air cooled, and (c) heat treated at 800°C and furnace cooled.

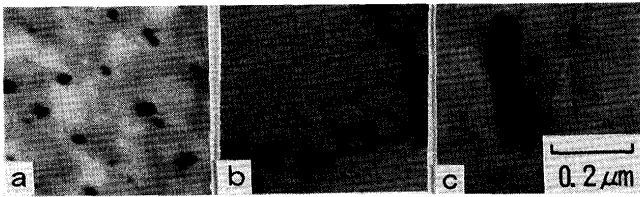


Fig. 12. TEM micrographs of precipitates observed in hot-bands of 1.4mass%Cu-added steels heat treated by various conditions. (a) heat treated at 700°C and air cooled, (b) heat treated at 800°C and air cooled, and (c) heat treated at 800°C and furnace cooled.

合であり、直径20nm程度の球状析出物が結晶粒内に高密度に析出しており、制限視野回折の結果から $\epsilon$ -Cuと同定された。(b)は熱処理温度が800°Cで空冷したものであり、(c)は熱処理温度が800°Cで炉冷したものであるが、いずれも $\epsilon$ -Cuは観察されない。

Fig.12は1.4mass%Cu材のものである。(a)は熱処理温度が700°Cで空冷の場合であるがFig.11(a)と同様に $\epsilon$ -Cuが観察された。(b)は熱処理温度が800°Cで空冷の場合であるが、 $\epsilon$ -Cuは消滅している。(c)は熱処理温度800°Cで炉冷の場合であるが、長手方向が0.1 $\mu$ m以上の棒状の析出物が認められた。EDS分析を行ったところFeとCuのみが検出されたことから、 $\epsilon$ -Cuであると考えられる。

## 4. 考察

### 4・1 Cu相の形態と熱延板熱処理温度および熱延板熱処理後の冷却速度の関係

Fig.13は、熱延板熱処理温度および熱処理後の冷却方法とCu相の形態との関係を模式的に示したものである。熱処理温度が低い場合は硬さの上昇が小さいことからCuは固溶状態である。550°C前後で熱処理した場合には前章で述べたように電子顕微鏡では観察されないCuリッチクラスターが生

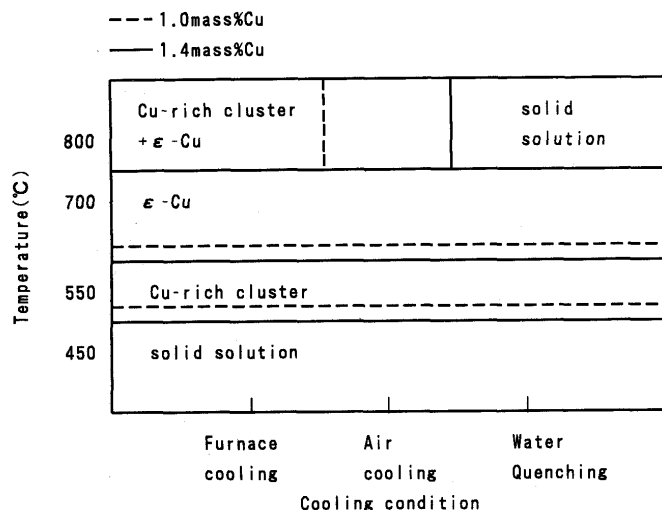


Fig. 13. Schematic diagram of Cu state in hot-band.

成し、硬さが上昇する。それ以上に熱処理温度が高い場合は $\epsilon$ -Cuが析出すると共にCuの固溶度が無視できなくなる領域である。700°Cで熱処理した場合は、 $\epsilon$ -Cuが観察された。また加熱後の冷却速度が変化しても熱延板硬さに変化がないことから、本実験の範囲では硬さを上昇させるCuリッチクラスターは生成しない。

次に熱処理温度が800°Cの場合は炉冷の場合に硬さの上昇と $\bar{r}$ 値の低下が生じ、1.4mass%Cu材では粗大な棒状の $\epsilon$ -Cuが観察された。粗大な $\epsilon$ -Cuは硬さの上昇に寄与しないこと、また、1.0mass%Cu添加材ではFig.11(c)のように $\epsilon$ -Cuが観察されないにもかかわらず硬さが上昇していることから、800°Cからの冷却中にCuリッチクラスターが生成していると考えられる。

Fig.13における領域の境界はCu量により変化すると考えられる。Fig.13では1.0mass%Cuの場合を点線で、1.4mass%Cuの場合を実線で表している。熱処理温度が800°Cで空冷の場合、1.0mass%Cu材では硬さの変化は生じないが、1.4mass%Cuではやや硬さが上昇していた。これはCuが多いと冷却中の析出が促進されるためである。またCu量が多いと均熱時のCuリッチクラスターの生成や平衡相の $\epsilon$ -Cuへの変化が早まり、より低い温度でもこれらの変化が生じるようになる。したがって固溶CuとCuリッチクラスターの境界およびCuリッチクラスターと $\epsilon$ -Cuの境界はより低温になると思われる。

### 4・2 Cu相の形態と $\bar{r}$ 値の関係

本実験により得られた、Cu相の形態と $\bar{r}$ 値との関係をTable 2に示す。熱延板において、硬さを上昇させるCuリッチクラスターが生成している場合は $\bar{r}$ 値が低くなり、Cuが固溶の場合と、 $\epsilon$ -Cuが析出した場合には高い $\bar{r}$ 値が得られることがわかる。

岸田らの報告<sup>1)</sup>では780°Cで巻取りを行い $\epsilon$ -Cuが析出している場合に $\bar{r}$ 値が低下している。しかし780°CではCuの固溶度は1.15mass%Cu程度あり、本実験の結果から考えて、炉冷中にCuリッチクラスターを形成し $\bar{r}$ 値を低下させたことは十分考えられる。

また森田らの報告<sup>2)</sup>において熱処理温度が800°Cの場合に $\bar{r}$ 値が低下しており、これはTi系の析出物が小さくなることと熱延板の結晶粒が粗大化しているためであると考察されているが、固溶したCuが冷却中にCuリッチクラスターを形成したことも $\bar{r}$ 値低下の一つの要因であることが考えられる。

Table 2. Interrelation of morphology of Cu phase in hot-bands and  $\bar{r}$ -value of 1.0 or 1.4mass%Cu-added extra low carbon steel sheets.

Morphology of Cu phase	$\bar{r}$ -value
Solid solution	1.47~1.70
Cu-rich cluster	1.15~1.32
$\epsilon$ -Cu	1.62~1.64
Cu-rich cluster + $\epsilon$ -Cu	1.29~1.46

固溶Cuと $\epsilon$ -Cuによる $\bar{r}$ 値低下が比較的小さくCuリッチクラスタが生成すると $\bar{r}$ 値が大きく低下する理由としては、冷延中の結晶粒界近傍への転位の集積の挙動が異なっていることが考えられる。阿部ら<sup>12)</sup>によると、高純度の多結晶鉄を冷間圧延すると冷延前の初期粒界付近に加工硬化の程度の高い領域が生成し、そこから{111}再結晶粒が核生成する。鋼の強度を上昇させるCuリッチクラスタは、 $\epsilon$ -Cuと比較して転位の運動に対する抵抗力が大きく、その結果交差すべりなどにより粒界付近への転位の集積が低下する、といった変化が生じていることが考えられるが、 $\bar{r}$ 値低下の機構解明にはより詳細な検討が必要である。

## 5. 結論

Cu添加極低炭素冷延鋼板の $\bar{r}$ 値とCu相の形態との関係を調べ、以下の結論を得た。

1) 熱延板熱処理温度が450°Cの場合および、熱処理温度が800°Cで冷却速度が速い場合はCuはほぼ固溶状態に保たれる。Cuを固溶状態に保つためには、1.0mass%Cuの場合は空冷程度で十分であるが、1.4mass%Cuの場合は空冷程度の冷却速度ではCuを完全に固溶に保つことができない。

2) 熱延板熱処理温度が550°Cの場合および熱処理温度が800°Cで冷却速度が遅い場合はCuリッチクラスタが生成し熱延板の硬さが上昇する。

3) 熱延板熱処理温度が700°Cの場合は $\epsilon$ -Cuが析出する。また700°Cで固溶状態にあるCuはその後の冷却速度が炉冷程度では析出しない。

4) 熱延板の硬さを上昇させるCuリッチクラスタが冷間圧延前に存在する場合は焼鈍板の $\bar{r}$ 値が低下する。

5) Cuが固溶状態および $\epsilon$ -Cuとして析出している場合は焼鈍板の $\bar{r}$ 値低下は比較的小さい。

## 文 献

- 1) 岸田宏司, 秋末 治: 鉄と鋼, **76** (1990), p.759
- 2) 森田正哉, 佐藤 馨, 細谷佳弘: 鉄と鋼, **80** (1994), p.48
- 3) 須藤正俊, 橋本俊一: 神戸製鋼技報, **31** (1981) 2, p.52
- 4) E. Hornbogen and R. C. Glenn: Trans. Metall. Soc. AIME, **218** (1960), p.1064
- 5) S. R. Goodman, S. S. Brenner and J. R. Low, Jr.: Metall. Trans., **4** (1973), p.2363
- 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) E. Hornbogen: Trans. ASM, **57** (1964), p.120
- 8) A. Fujii, M. Nemoto, H. Suto and K. Monma: Trans. Jpn. Inst. Met., **9** (1868) Suppl., p.374
- 9) H. A. Wreidt and L. S. Darken: Trans. Metall. Soc. AIME, **218** (1960), p.30
- 10) 岸田宏司, 秋末 治, 池永則夫, 黒澤文夫, 植森龍治: 材料とプロセス, **5** (1992), p.1827
- 11) 高木康夫, 林 俊一, 水谷俊行, 菊池利治, 興津貴隆, 浮穴俊康: 日本金属学会春期講演大会概要, (1994), p.329
- 12) 阿部光延, 小甲康二, 林 征夫, 速水哲博: 日本金属学会誌, **44** (1980), p.84