

# 連続焼鈍で製造される缶用鋼板の 軟質化に及ぼすNの影響

丸岡 邦明\*・河野 彪\*<sup>2</sup>・佐柳 志郎\*<sup>3</sup>

Effect of N on the Softness of Continuous Annealed Tinplate

Kuniaki MARUOKA, Tsuyoshi KAWANO and Shirou SANAGI

**Synopsis :** Effect of the amount of total and solute nitrogen on the softness of continuous annealed tinplate was experimentally investigated.

(1) Reduction of total N and lowering the slab reheating temperature are effective on softening.

(2) Hardness of soft temper tinplate does not depend on total N and slab reheating temperature but on solute N in hot rolled sheets, if other conditions are the same. The smaller the amount of solute N is, the lower the hardness of tinplate becomes.

(3) T-1 of temper degree requires to keep solute N in hot rolled sheets below about 15ppm.

(4) The phenomenon of softening due to the reduction of solute N in hot rolled sheets cannot be explained by the reduction of its solution hardening, but by the reduction of its pinning effect to grain growth in annealing and by coarse grain structure of annealed sheets.

**Key words :** low carbon steel; cold rolled product; tinplate; continuous annealing; nitrogen; aluminum nitride; solute nitrogen; hardness; pinning; grain growth; grain refinement.

## 1. 緒言

1980年頃まで、軟質缶用鋼板(調質度T-1ないしT-3)はバッチ焼鈍で製造されていた<sup>1)</sup>。缶用鋼板に対する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、淡色果実缶に使用された場合、異常腐蝕が起こりやすいこと<sup>2)</sup>、生産性が低いこと、などの問題が顕在化した。これらの諸課題を解決する一つの方法として、冷延後の焼鈍過程の連続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<sup>3)</sup>、缶用鋼板には、(1)700°Cを越える高温捲取りが行えないこと、(2)750°Cを越える高温焼鈍は困難であること、(3)200°C前後の高温時効に耐えなければならないこと、(4)Ti, Nbのような炭窒化物形成元素の添加による耐蝕性および食品衛生上の問題に不安を指摘する声も一部にあること、などの特有の課題があるため、そ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。

そこで、缶用鋼板に適した一貫冶金技術の研究が行われ<sup>4,5)</sup>、近年では軟質缶用鋼板が連続焼鈍によって工業的に製造さ

れるようになった<sup>1,5)</sup>。さらに最近の研究の進展により<sup>6)</sup>、最も軟質な調質度T-1級をも連続焼鈍で工業的に製造することが可能となった<sup>7,8)</sup>。Nの制御は、これらの一貫冶金技術を支える重要な柱の一つであるが、缶用鋼板の軟質化に及ぼすNの定量的効果、およびそのメカニズムについては、必ずしも明らかでない。

Nの低減が缶用鋼板の軟質化に有効であることは、経験的に容易に類推される<sup>9)</sup>。しかし、Nは有名な固溶強化元素であり<sup>10-12)</sup>、その一方、AINの形態で存在する場合には再結晶や粒成長を抑制することが知られている<sup>13,14)</sup>。Nを低減した場合に、トータルNのうちの固溶量とAINとして存在するN量との比率が硬さに及ぼす影響は必ずしも明らかでない。また、Pickeringはフェライトに固溶するNの降伏強さに及ぼす影響を定量的に示したが<sup>10)</sup>、硬さへの影響は明らかでない。Nehrenbergらは、N>約70ppmの場合について、NがロックウェルC硬さ(HRC)に及ぼす影響を定量的に示している<sup>15)</sup>。しかし、この場合のHRCは約30~51の範囲にあり、これは缶用鋼板に換算すると調質度DR-8を越える超硬質の範囲であり、軟質缶用鋼板に適用することはできない。久々湊らは、連続焼鈍された軟質缶用鋼板の硬さに及ぼす

平成8年2月29日受付 平成8年4月12日受理 (Received on Feb. 29, 1996; Accepted on Apr. 12, 1996)

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

\* 2 (株)日鐵テクノリサーチ (Nippon Steel Techno Research Corp.)

\* 3 石川金属工業(株) (Ishikawa Metal Finishing Corp.)

Nの影響を初めて詳細に研究し、焼鈍板の固溶Nの低減が軟質化に有効であることを定量的に示した<sup>4)</sup>。しかしそのメカニズムは必ずしも明らかでなく、固溶Nの所定レベルまでの低減が連続焼鈍後に達成されればよいのか、連続焼鈍の前に達成されていなければならないのかは明確でない。

そこで本研究では、連続焼鈍された缶用鋼板の軟質化に及ぼすN量、およびその存在形態の影響を実験的に検討した。

## 2. 実験方法

150kg真空溶解炉でN量の異なる3種類の低炭素Alキルド鋼の供試材を溶製し、鋳造した。本供試材において、できるだけ軟質の鋼板の製造条件を検討するために、C量は真空脱ガスの軽処理で実現可能な下限に近い約0.02%、P量は0.01%未満となるように、それぞれ溶製された。Table 1はその化学成分実績を示す。これらの供試材に、Table 2に示される条件に従って、さらに実験室で熱間圧延、酸洗、冷間圧延、連続焼鈍、調質圧延、およびベーキング相当処理(後述)を施した。

連続焼鈍としては、720°C(993K)の塩浴中で50sの再結晶焼鈍ののち、400°C(673K)の塩浴中で120sの過時効処理を行った。調質圧延は、実験室の4段調質圧延機(表面ブライト仕上、ワークロール径105mm、無潤滑)によって施した。その後、220°C(493K)の油浴に30min(1800s)浸漬するベーキング相当処理を施した。これは、製缶業者における塗装の乾燥工程を模擬したものである。その後、スーパーフィニ

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

C	Si	Mn	P	S	Al	N
0.018	0.015	0.20	0.004	0.004	0.053	0.0013
0.018	0.015	0.20	0.002	0.001	0.044	0.0024
0.018	0.015	0.20	0.004	0.001	0.052	0.0035

Table 2. Experimental procedure.

Vacuum melting	150kg Vacuum furnace Ingot 50kg × 3
Hot rolling	Reheating : 1250°C (1523K) 1050°C (1323K) Finishing thickness: 2.7mm Finishing temperature: 930°C (1203K)
Coiling treatment	650°C (923K) - 60min (3600s) Furnace cooling
Cold rolling	Reduction 88% Final thickness: 0.32mm
Annealing	720°C (923K) - 50s (Annealing) 400°C (673K) - 120s (Overaging)
Temper rolling	Reduction: 1.0%
Baking treatment	220°C (493K) - 30min (1800s)

ャル・ロックウェル硬さHR30-Tの測定を行った。参考のため調質圧延ままの試料の硬さも測定された。

## 3. 実験結果

Fig. 1は、調質圧延まま、およびベーキング相当処理後の硬さに及ぼすトータルN量および熱延加熱温度の影響を示す。N量が低いほど硬さは低い傾向が認められる。しかし、熱延加熱温度が1050°C(1323K)の場合の硬さのN量に対する依存性は小さい。また、同じN量水準で比較すると、熱延加熱温度の低い方が軟質である。いずれにしても、トータルNが約30ppm以下であれば鋼板の硬さはT-1の範囲内にある。したがって、このような成分および製造条件によれば、調質圧延T-1の軟質缶用鋼板を低炭素Alキルド鋼から連続焼鈍法で製造することが可能であることがわかる。

Fig. 2は、焼鈍板の結晶粒度に及ぼすトータルN量および熱延加熱温度の影響を示す。結晶粒度のトータルN量および熱延加熱温度依存性は硬さの場合と同様の傾向を示している。

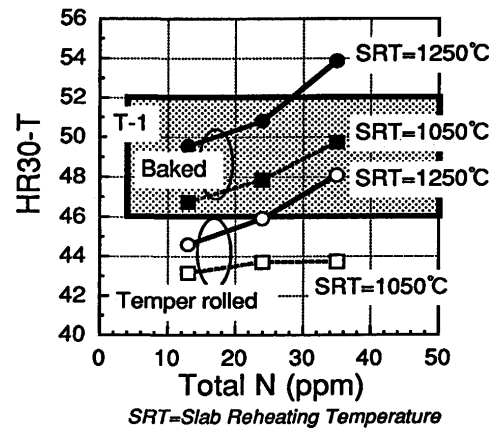


Fig. 1. Effect of total N and slab reheating temperature on the hardness.

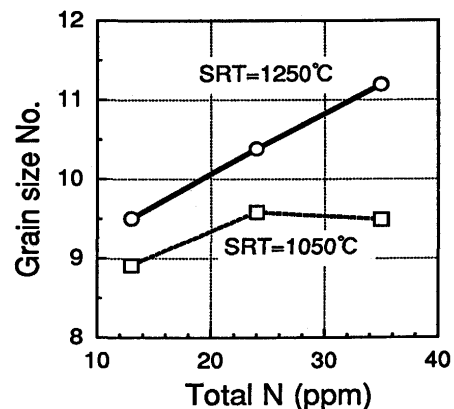


Fig. 2. Effect of total N and slab reheating temperature on grain size of annealed sheets.

Fig. 3は熱延板の固溶N量に及ぼすトータルN量および熱延加熱温度の影響を示す。ここで、固溶N量は、熱延板のAINを抽出残滓法で定量し、トータルN量からAINとして存在するN量を差し引くことによって求めた。熱延板の固溶N量も硬さと似た傾向を示している。

## 4. 考察

### 4.1 N低減による軟質化の機構

Fig. 1からスラブ再加熱温度の低下およびトータルNの低減が軟質化に有効であることがわかったが、Fig. 2およびFig. 3からは、それが固溶強化の緩和によるものか、結晶粒の粗大化によるものかは明らかでない。

Fig. 4は硬さに及ぼす結晶粒度の影響を示す。この図から、

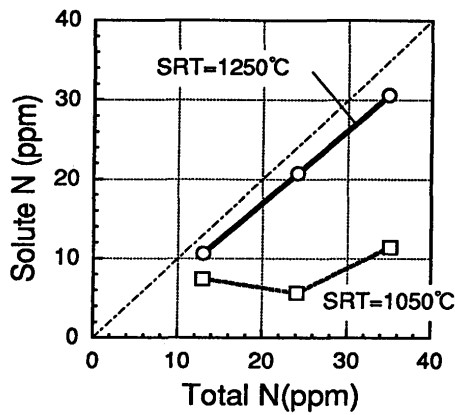


Fig. 3. Effect of total N and slab reheating temperature on the amount of solute N in hot rolled sheets.

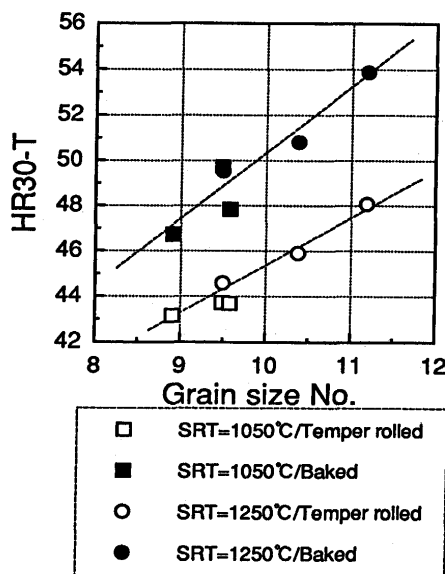


Fig. 4. Effect of grain size and slab reheating temperature on the hardness.

調質圧延後硬さ、およびベーキング相当処理後硬さのいずれも、スラブ再加熱温度に関わらず結晶粒度と直線の関係にあることがわかる。さらに厳密を期するために、調質圧延板の降伏強さについてHall-Petchのプロット<sup>16,17)</sup>を行った。dは平均結晶粒径(mm)を表す。その結果をFig. 5に示す。固溶N量はFig. 3のように広い範囲で変化しているのも、降伏強さが固溶強化で支配されるならば、Fig. 5のプロットはばらつくはずであるが、降伏強さはスラブ再加熱温度に依らず $d^{-1/2}$ で整理できる。したがって、トータルNの低減、およびスラブ再加熱温度の低下による軟質化は、固溶強化の緩和でなく結晶粒の粗大化によるものと考えられる。

では結晶粒の粗大化の原因は何であろうか。Fig. 6は、結晶粒径 $d^{-1/2}$ に及ぼす熱延板の固溶Nの影響を示す。この図から、結晶粒径は、スラブ再加熱温度に依らず熱延板の固溶Nで整理できることがわかる。すなわち、固溶Nの少ないほど結晶粒径が大きい。

熱延板の固溶Nは連続焼鈍の時にAINとして析出する。一般に微細な析出物は、ピン止め効果によって再結晶粒の成長を阻害することが知られている<sup>18)</sup>。すなわち粒成長が停止

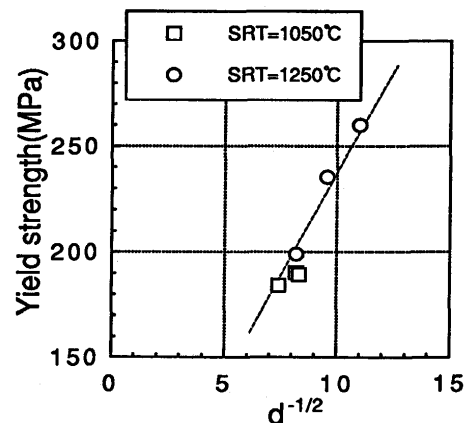


Fig. 5. Relationship between yield strength and  $d^{-1/2}$  (Hall-Petch plotting).

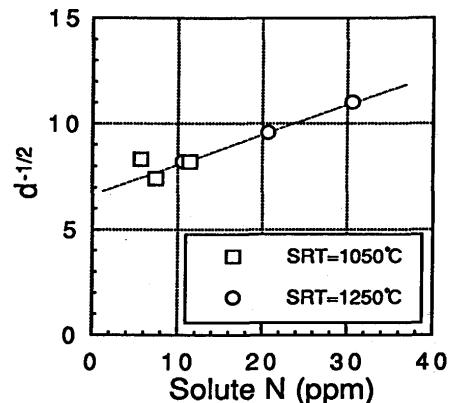


Fig. 6. Effect of solute N in hot rolled sheets and slab reheating temperature on grain size.

する時の平均結晶粒半径 $\bar{R}$ は、ピン止め力となる分散粒子の半径を $\bar{r}$ 、その体積分率を $f$ とすると、次式で表される<sup>18)</sup>。

$$\bar{R} = \beta \cdot (\bar{r}/f) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで $\beta$ は定数である。

AINはこのようなピン止め力を持つ粒子であり、析出物サイズが小さいほど、また体積分率が大きいほど、そのピン止め力は大きい<sup>19,20)</sup>。たとえば、鈴木らは、トータルNを焼鈍前にすべてAINとして析出させた場合、その量が少ないほど電子顕微鏡観察におけるAINの総断面積 $\Sigma SiNi$ が小さく、したがって焼鈍後のフェライト結晶粒が大きくなることを報告し、 $\Sigma SiNi$ は体積分率 $f$ と単調増加の関係にあるので、トータルNの影響はピン止め力を通して粒径を支配していると論じている<sup>21)</sup>。

焼鈍の前に析出したAINのサイズは、 $0.01 \sim 0.30 \mu\text{m}$ と比較的大きいが<sup>22)</sup>、焼鈍時に析出するAINのサイズは、冷間圧延の歪で導入されたデブリ・ループ<sup>23)</sup>が析出サイトとなる(約10倍の析出物密度)ため、 $0.003 \sim 0.005 \mu\text{m}$ と非常に微細である<sup>24)</sup>。したがって、熱延板の固溶Nから焼鈍時に形成されるAINは、熱延板で既に析出していたAINに比べて大きいピン止め力を持ち、粒成長を強く妨げることになる。以上のことから、熱延板の固溶Nの少ないほど焼鈍板の結晶粒径が大きい理由は、それをいわば「原料」にして形成されるAINの体積分率 $f$ が小さく、ピン止め力が小さくなるためと考えられる。

#### 4・2 低温スラブ再加熱の冶金学的意味

Fig. 3において、加熱温度が $1250^\circ\text{C}$ ( $1523\text{K}$ )の場合、トータルN量のうちほぼ全量が固溶状態にあり、固溶NはトータルN量に比例している。一方、加熱温度が $1050^\circ\text{C}$ ( $1323\text{K}$ )の場合、固溶N量が低く、しかもトータルN量に対する依存性は小さい。すなわち、この場合、トータルN量の増加は主にAINの析出量を増加させ、固溶N量の増加に結び付いていない。これは、鋳片の冷却過程で析出したAINが、 $1050^\circ\text{C}$ 加熱の場合はほとんど再固溶せず、 $1250^\circ\text{C}$ 加熱の場合はほぼ全量近く再固溶して、 $650^\circ\text{C}$ ( $923\text{K}$ )程度の捲取り温度では析出しにくいと考えられる。

参考のために、Leslieによるオーステナイト中のAINの溶解度積<sup>25)</sup>を用いて、 $\text{Al}=0.05\%$ 、 $\text{N}=35\text{ppm}$ の場合について、平衡状態における固溶N量を種々の再加熱温度毎に計算した結果をFig. 7に示す。再加熱温度 $1130^\circ\text{C}$ 以上ではNの全量が固溶しているのに対し、 $1050^\circ\text{C}$ では約半分しか固溶していないことから、上記の推定は妥当と思われる。

#### 4・3 Nに関わる製造条件の決定指針

Fig. 8は、調質圧延後、およびベーキング相当処理後の硬さに及ぼす熱延板の固溶Nおよびスラブ再加熱温度の影響を示す。Fig. 4とFig. 6とから予想されるように、調質圧延後、およびベーキング相当処理後の硬さは、スラブ再加熱温度に関わらず、それぞれ熱延板の固溶Nで整理することができ

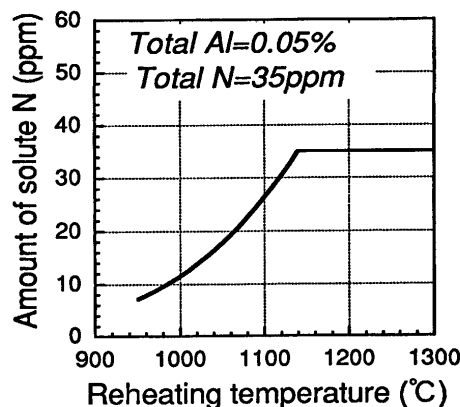


Fig. 7. Relationship between solute N and slab reheating temperature estimated by Leslie's equation.

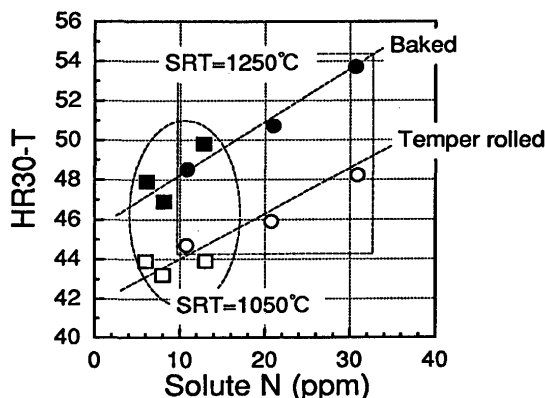


Fig. 8. Effect of solute N and slab reheating temperature on the hardness.

る。したがって、軟質缶用鋼板の製造条件を決定するに際し、製鋼の吹き止めN量(トータルN)、Al量および熱延のスラブ再加熱温度は、それぞれが硬さに及ぼす影響を検討しなくても、熱延板の固溶N量が所定範囲に入るように決定されればよい。本研究の成分および連続焼鈍条件の場合、ベーキング相当処理後の調質度T-1級( $\text{HR}30\text{-T}=49 \pm 3$ )を得るには、熱延板の固溶Nは、5 ppm単位に丸めると約15ppm以下であればよい。

久々湊らの研究<sup>4)</sup>では固溶Nの所定レベルまでの低減が連続焼鈍後に達成されればよいのか、連続焼鈍の前に達成されていなければならないのかが明確でなかった。しかし、上記の軟質化機構の検討から明らかになったように、固溶Nが焼鈍の前、すなわち熱延終了時点で約15ppm以下に低減されていることが、T-1級の軟質缶用鋼板を得るための条件となる。

## 5. 結言

連続焼鈍された缶用鋼板の軟質化に及ぼすN量およびその

存在形態の影響を実験的に検討し、以下のことがわかった。

(1) トータルN量を低減すること、およびスラブ再加熱温度を低下させることが、軟質化に有効である。

(2) 軟質缶用鋼板の硬さは、他の条件が同じであれば、トータルN量およびスラブ再加熱温度に関わらず、熱延板の固溶Nで整理することができ、その量の少ないほど軟質となる。

(3) 特に調質度T-1級を得るためには、熱延板の固溶Nを約15ppm以下に抑えることが必要である。

(4) 熱延板の固溶N低減による軟質化効果は、固溶強化の緩和ではなく、焼鈍時の粒成長に対するピン止め効果が緩和されて結晶粒が粗大化することで説明することができる。

### 文 献

- 1) 柳島章也, 下山雄二, 鈴木宗利, 角南秀夫, 芳賀雄彦, 井田幸夫, 入江敏夫: 川崎製鉄技報, **13** (1981), 195.
- 2) G.G.Kamm, S.J.Hotchner, J.L.Krickl and A.A.Kopetz: Proc. Third International Tinplate Conference, ed. by Development Department, International Tin Research Inst., International Tin Research Inst., Greenford, UK, (1984), 465.
- 3) 武智 弘: 第88・89回西山記念技術講座, ストリップの連続焼鈍技術の進歩, (1983), 45.
- 4) 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), 466.
- 5) 浅村 峻, 高橋延幸, 植松伸夫, 塩田光重, 岩本 勉: 製鉄研究, **319** (1985), 52.
- 6) 久々湊英雄, 加藤寿勝, 西川 廣, 白石昌司, 下山雄二, 藤長千香子: 川崎製鉄技報, **23** (1991), 308.
- 7) 大野浩伸, 八角忠明, 下山雄二, 大西建男, 中村武尚, 千野俊彦: 川崎製鉄技報, **23** (1991), 300.
- 8) H.Takechi: Developments in the Annealing of Sheet Steels, Proc. International Symposium on Continuous Annealing, The TMS Ferrous Metallurgy Committee, ed. by R.Pradhan and I.Gupta, The Minerals Metals and Materials Society, Warrendale, Pa, USA, (1991), 3.
- 9) 東洋鋼板(株): ぶりきとティンフリー・スチール, アグネ, 東京, (1970), 101.
- 10) F.B.Pickering: Towards Improved Toughness and Ductility, Climax Molybdenum Co., Connecticut, (1971), 9.
- 11) 今井勇之進: 鋼の物性と窒素, アグネ技術センター, 東京, (1994), 55.
- 12) 沖村利昭, 中島義夫, 福井克則: 日新製鋼技報, **63** (1990), 99.
- 13) 鉄鋼と合金元素(上), 日本学術振興会製鋼第19委員会編, 誠文堂新光社, 東京, (1966), 637.
- 14) R.L.Solter and C.W.Beattie: Trans. AIME, **191** (1951), 721.
- 15) A.E.Nehrenberg, P.Payson and P.Lillys: Trans. ASM, **47** (1955), 785.
- 16) E.O. Hall: Proc. Phys. Soc., **64B** (1951), 747.
- 17) N.J. Petch: J.Iron Steel Inst., **174** (1953), 25.
- 18) 西沢泰二: 鉄と鋼, **70** (1984), 1984.
- 19) 牧 正志: 第143回・第144回西山記念技術講座, (1922), 53.
- 20) 牧 正志: 熱処理, **29** (1989), 278.
- 21) 鈴木輝男, 小林英男, 細谷佳弘, 下村隆良: 鉄と鋼, **69** (1983), S1360.
- 22) 川崎宏一, 加藤 弘: 日本金属学会誌, **49** (1985), 928.
- 23) E.Furubayashi: J.Phys. Soc. Japan, **27** (1969), 130.
- 24) 古林英一, 遠藤 紘, 吉田秀彦: 金属材料技術研究所研究報告, **17** (1974), 225.
- 25) W.C. Leslie, R.L. Rickett, C.L. Dotson and C.S. Walton: Trans. A.S.M., **46** (1954), 1470.