

# Ti添加IF鋼における析出物高精度分析

石黒 康英\*・村山 尚志\*・千野 淳\*・佐藤 馨\*<sup>2</sup>・島 芳延\*<sup>3</sup>・木戸 章雅\*<sup>2</sup>・森田 正哉\*<sup>2</sup>

A Precise Quantitative Analysis of Precipitates in Ti-bearing Interstitial-free Steel

Yasuhide ISHIGURO, Takashi MURAYAMA, Atsushi CHINO, Kaoru SATO, Yoshinobu SHIMA, Akimasa KIDO and Masaya MORITA

**Synopsis :** A more precise quantitative analysis of precipitates in Ti-bearing Interstitial-Free (IF) steel is made through the combination of both a Field-Emission Transmission Electron Microscope (FE-TEM) analysis and an analysis based upon chemical extraction and isolation. The non-stoichiometry of precipitates is precisely determined using either Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) or a new method by plasmon energy in Electron Energy-Loss Spectroscopy (EELS) attached to FE-TEM. The non-stoichiometric compositions of each precipitate are taken into consideration in the quantitative analysis.

The precise quantitative method is applied to both the hot-rolled and the annealed steels in the process condition: the reheating temperature: 1220 deg.C, the finishing hot-rolling temperature: 890 deg.C, the hot-rolling coiling temperature: 680 deg.C and the annealing temperature: 770 deg.C. The precipitates are quantitatively analyzed from the viewpoint of the interstitial elements; nitrogen, sulfur and carbon. All the nitrogen is precipitated as TiN when hot-rolling is completed. Most of the sulfur-related precipitate is  $TiS_{1.25}$  in the hot-rolled steel. The rest are  $Ti_4C_2S_2$  and  $(Mn, Fe)S_{1.25}$ . After annealing,  $TiS_{1.25}$  decreases, while  $Ti_4C_2S_2$  increases significantly and  $(Mn, Fe)S_{1.25}$  slightly increases. Not all the carbon is combined with Ti in the hot-rolled steel and a lot of "free carbon" still remains even after the hot-rolling process is finished. After the annealing process, both  $TiC_{0.85}$  and  $Ti_4C_2S_2$  increase in quantity dramatically.

**Key words :** stoichiometry; Ti-bearing ultra low carbon steel; quantitative analysis; precipitation; transmission electron microscopy; energy dispersive X-ray spectroscopy; electron energy loss spectroscopy; plasmon energy; chemical extraction; chemical isolation.

## 1. 緒言

IF (Interstitial-Free) 鋼の固溶元素は、かなり低濃度で制御されるようになったが、最新の製鋼技術をもってしても、特に炭素を始めとする、固溶元素を完全に除去するのは不可能である。そのため、TiやNbなどの炭化物形成元素を添加することによって、固溶元素を完全に析出させ固定する<sup>1-4)</sup>。固溶元素の析出挙動は、鋼板の材料特性に影響を及ぼすため、析出物を正確に定量評価できる方法の確立が不可欠である。

従来より、IF鋼中の析出物の解析技術として、化学抽出分離をもとにした形態別定量や、「サーモカルク」<sup>5,6)</sup>のような熱力学計算手法などがある。

日野谷らは、Ti添加IF鋼を、950~1250°Cで熱処理した後、水焼入れした材料を用いた形態別定量手法について報告している<sup>7)</sup>が、TiCの存在しない系での形態別定量を行ったものである。実際のTi添加IF鋼では、必ずTiCが析出

するため、現実的な方法とは言えない。更に、Ti添加IF鋼において、炭化物( $Ti_4C_2S_2$ , TiC)を抽出分離できたとしても、炭化物中の炭素を直接定量することができないため、炭化物を構成する金属元素を定量して、炭素量を計算せざるを得ない。しかし、その計算の際には、析出物は化学量論組成をとると仮定する。そのため、非化学量論組成をとる炭化物が多く析出している場合には、誤差が避けられない。

また、「サーモカルク」のような熱力学計算においては、使用する熱力学データは平衡状態下の数値であるため、製鉄プロセスにおける析出現象は、必ずしも正確には解析できない。

そこで、我々は、Ti添加IF鋼において、TiCを含んだ全析出物に対して、高精度の形態別定量方法を確立することを目指し、FE-TEM(電界放出型-透過型電子顕微鏡)による分析と、化学抽出分離に基づき、各々の析出物の非化学量論組成(元素比)を考慮した解析方法を構築した<sup>8-11)</sup>。更に、この方法を、熱延板と焼鈍板に適用して、析出物を形

平成9年2月3日受付 平成9年4月11日受理 (Received on Feb. 3, 1997; Accepted on Apr. 11, 1997)

\* NKK基盤技術研究所 (Applied Technology Research Center, NKK Corp., 1-1 Minami Watarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

\* 2 NKK総合材料技術研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK Corp.)

\* 3 NKK技術企画部 (Planning and Coordination Dept., NKK Corp.)

態別に定量した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材は、Table 1 に示した化学成分の0.04%Ti添加IF鋼板である。スラブ加熱温度1220°C、熱延仕上圧延温度890°C、熱延巻取温度680°Cの熱延板と、焼鈍温度770°C90秒で処理した焼鈍板を、以下の実験に使用した。

### 2.2 FE-TEMによる観察と、EDXおよびEELSによる解析

熱延板と焼鈍板から、アルミ支持膜の抽出レプリカと、薄膜サンプルを作成して、FE-TEM(Philips CM20FEG)を使って、加速電圧200kVにて、析出物を観察した。金属元素はEDX(エネルギー分散型X線分光法)で定量し、軽元素の存在はEELS(電子エネルギー損失分光法)を用いて、内殻励起に伴うコアロスエッジにて確認した。

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

C	Si	Mn	P	S	sol.Al	N	Ti
0.0016	0.01	0.17	0.009	0.0084	0.041	0.0022	0.04

### 2.3 FE-TEMを使ったプラズモンエネルギー値による非化学量組成の同定

TiC<sub>x</sub>の非化学量論組成を、EELSのプラズモンエネルギーを使った方法<sup>8-11)</sup>によって決定した。この実験には、アルミ蒸着膜を支持膜とした2段抽出レプリカサンプルを用いた。

### 2.4 TiCが存在する系における新しい形態別定量方法

TiCを含んだTi添加IF鋼板に対して、新しい形態別定量方法の確立を行った。検討の際には、焼鈍板を用いた。

鋼中の全析出物を、10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール(10%AA系)電解液を使って、定電位電解抽出する。抽出後の残渣を、60°Cにて10%ヨウ素-5%メタノール-酢酸メチル(10%ヨウ素-酢酸メチル)を使って数回洗浄し、洗浄毎にTi量を分析して、TiCの抽出分離挙動を調べ、形態別定量方法を確立した。

## 3. 結果

### 3.1 FE-TEM観察

熱延板および焼鈍板には、TiN, TiS, (Mn, Fe)S, Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>,

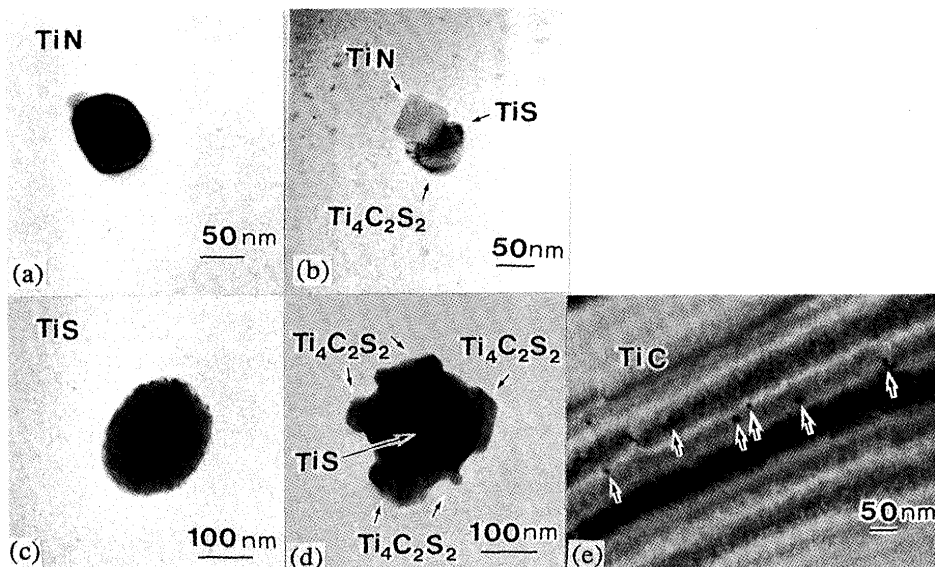


Fig. 1. TEM images of precipitates : (a) TiN in the annealed steel, (b) complex-TiN-TiS precipitate in the annealed steel, (c) TiS (& tiny Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> on TiS) in the hot-rolled steel, (d) complex TiS-Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> precipitate in the annealed steel and (e) TiC in the annealed steel.

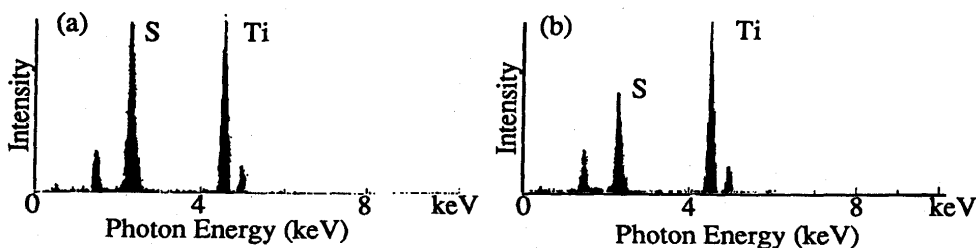


Fig. 2. EDX spectra of Fig.1-(d) : (a) center and (b) edge.

TiCの5種類の析出物が観察された。Fig. 1は、FE-TEMによって観察された典型的な析出物の例である。焼鈍板におけるTiNをFig. 1-(a)と(b)に、熱延板や焼鈍板における硫化物をFig. 1-(c)と(d)に、焼鈍板におけるTiCをFig. 1-(e)に示した。

ほとんどのTiNは、単独析出物として観察された(Fig. 1-(a))が、TiS、(Mn,Fe)S、 $Ti_4C_2S_2$ などと複合体した形で観察されるもの(Fig. 1-(b))もあった。TiNのサイズや存在頻度は、熱延板でも焼鈍板においても変わらなかった。立方体状もしくは直方体状で、長辺が70~120nmであった。

硫化物-TiS、(Mn,Fe)S、 $Ti_4C_2S_2$ -は複合形態を取っている。Fig. 1-(c)は熱延板における硫化物である。一見すると、TiSのみから構成されているように思われるが、TiSの周辺部に微細な $Ti_4C_2S_2$ が付着している。一方、Fig. 1-(d)は焼鈍板における複合体型硫化物である。焼鈍によって、TiS表層に $Ti_4C_2S_2$ の析出が進行している。時折、(Mn,Fe)Sが付着することもある。TiSは常に、複合析出物のほぼ中心部に位置しており(Fig. 2-(a))、一方、(Mn,Fe)Sや $Ti_4C_2S_2$ は、TiSの周辺部に付着している(Fig. 2-(b))。TiNが複合析出物の中央部に位置することもある(Fig. 1-(b))。熱延板において、この複合体型の硫化物はほぼ球形状で、その直径は150~300nmである。焼鈍板においては、周辺部に $Ti_4C_2S_2$ や(Mn,Fe)Sが付着する形で析出が進行するので、形が崩れて、サイズはやや大きくなる。

TiCは、熱延板においては観察されなかったが、焼鈍板には10~20nmの微細なTiCが観察された(Fig. 1-(e))。EE-LSのコアロスエッジのデータ(Fig. 3)から、Tiと炭素のみから構成されていることが明らかである。この観察結果から、

ほとんどのTiCが焼鈍過程で形成されることが推測できる。

### 3・2 プラズモンエネルギー値を使ったTiCの非化学量論組成の同定と全析出物の元素比率

TiC<sub>x</sub>の非化学量論組成を決定するために、EELSのプラズモンエネルギー値を利用する方法を使った<sup>8-11)</sup>。

FE-TEMを用いて、EELSスペクトルの低エネルギー損失領域に現われるプラズモンエネルギー値を測定する。校正曲線を利用して、TiC<sub>x</sub>のX値を求める。

校正曲線(Fig. 4-(a))は、標準サンプル(TiC<sub>1.0</sub>)を実際に測定した結果と、文献値を使って作成した。文献値<sup>12-15)</sup>は、セラミックス薄膜の研究分野で数多く提出されており、X値が、別の手法(例えば、ラザフォード散乱法)によって判明したTiC<sub>x</sub>について、プラズモンエネルギー値を測定したデータである。

Fig. 4-(b)は、焼鈍材で観察されるTiC<sub>x</sub>を示し、Fig. 4-(c)には、化学量論組成(TiC<sub>1.0</sub>)のサンプルと供試材(TiC<sub>x</sub>)のプラズモンエネルギー値を合わせて示した。供試材に見

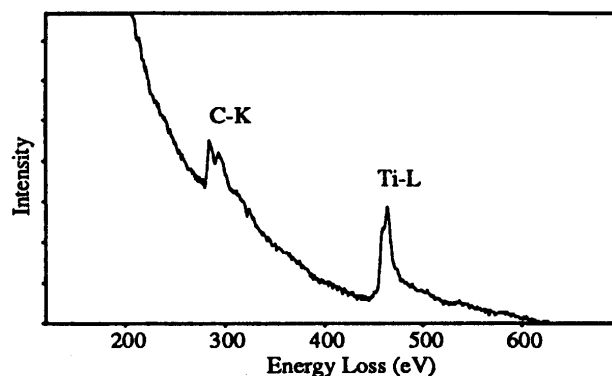


Fig. 3. Core-loss region spectrum in EELS of the TiC in Fig.1-(e)

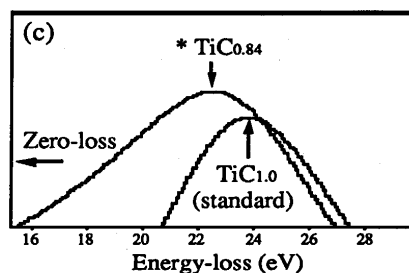
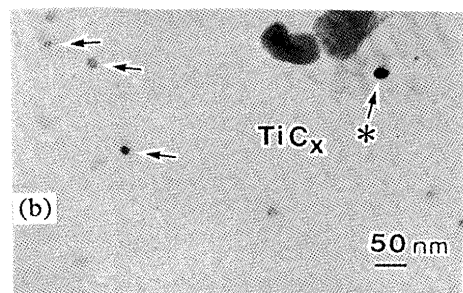
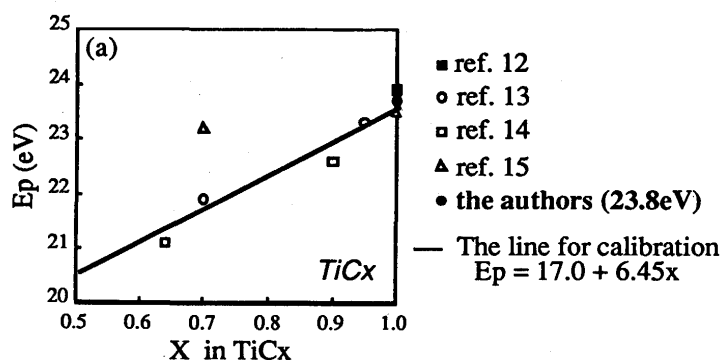


Fig. 4. Determination of X in TiC<sub>x</sub> by plasmon energy : (a) calibration curve of TiC<sub>x</sub>, (b) TEM micrograph of TiC<sub>x</sub> in the annealed steel and (c) low energy loss region of EELS spectra (plasmon energies) for TiC<sub>x</sub>.

られるTiC<sub>x</sub>のX値は化学量論組成値からずれていることがわかる。Fig. 4-(c)の較正曲線を用いると、供試材(焼鈍板)で見られるTiC<sub>x</sub>(Fig. 4-(b))のX値は、0.82から0.87であった。次章以降で示す高精度形態別定量方法において、TiC<sub>x</sub>のX値を平均値0.85(Table 2)とした。但し、以下では、特別な場合を除いて、TiCとして表現する。

もうひとつの炭化物Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>でも、プラズモンエネルギー値を測定したが、組成の決定まで至っていない。較正曲線を作るために、非化学量論組成が別の方法でわかっているような標準サンプルを用意することが難しいためである。Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>に対して、プラズモンエネルギー値を使った組成決定は、今後の課題として残っている。

ここで、その他の析出物の元素比率についても、まとめて報告しておく。Table 2に、全析出物の元素比率の一覧を示した。なお、析出物の組成は熱延板、焼鈍板共に同じであった。

TiNは、この成分系の析出物の中で唯一の例外として、析出物を構成する全元素(Ti, N)の抽出分離定量が可能である(次章3.4)。N/Ti比は1.0であった。

硫化物については、EDXを用いて組成を求めた。まず、標準物質TiS(JCPDS: 12-534; TiS<sub>0.99</sub><sup>16)</sup>)を用いて、EDXにて、TiとSを定量する場合の精度を見積もった。Table 3に、その検討結果を示す。化学分析ではTiS<sub>1.06</sub>と同定され、EDXで分析すると、TiS<sub>0.98</sub>~TiS<sub>1.0</sub>であった。よって、Ti-S系析出物のEDX分析では、約5%の精度で同定できる。供試材中の硫化物を同定すると、TiSは、TiS<sub>1.25</sub>という組成であった。また、Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>では、S/Ti比は、0.5と組成決定できたが、Cの組成は、上述したように、プラズモンを使って同定できないため、C/S比は、化学量論組成をとっていると仮定して、1.0とした。また、(Mn,Fe)Sは、(Mn,Fe)S<sub>1.25</sub>という組成であった。

Table 2. Atomic Ratios of Precipitates.

Precipitate	Atomic Ratio	Determination Method
TiN	N / Ti = 1.0	Chemical Analysis
TiS	S / Ti = 1.25	EDX (FE-TEM)
Ti <sub>4</sub> C <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	S / Ti = 0.5	EDX (FE-TEM)
	C / S = ? (assumed stoichiometric : 1.0)	
(Mn,Fe)S	S / (Mn+Fe) = 1.25	EDX (FE-TEM)
TiC	C / Ti = 0.82 ~ 0.87 (average : 0.85)	Plasmon (FE-TEM)

Table 3. Atomic ratios of TiS.(standard sample; JCPDS 12-534)

Methods	Atomic ratio
Chemical Analysis	TiS <sub>1.06</sub>
EDX	TiS <sub>0.98</sub> ~ TiS <sub>1.0</sub>

### 3.3 TiCが存在する系にも適用可能な新しい形態別定量方法

TiCの存在する系にも適用可能な形態別定量方法を、焼鈍板を用いて検討した。この形態別定量方法における、それぞれの段階での抽出残渣をFig. 5に示し、Fig. 6には、形態別定量の計算方法を示した。

10%AA系電解液を使った定電位電解によって、すべての析出物(TiN, TiS, (Mn,Fe)S, Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, TiC)が抽出される。これを抽出残渣A(Fig. 5)と呼ぶ。また、60°C, 10%臭素-メタノール抽出によって、窒化物が抽出分離できる。この系では、TiNが含まれており、これを抽出残渣C(Fig. 5)と呼ぶ。更に、抽出残渣Aを、10%ヨウ素-酢酸メチル洗浄処理した後の残渣を、抽出残渣B(Fig. 5)と呼ぶ。

日野谷らの検討<sup>7)</sup>から、TiCの含まれていない系では、抽出残渣Aを10%ヨウ素-酢酸メチル洗浄処理すると、TiSと(Mn,Fe)Sが溶解され、TiNとTi<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>のみが残渣として残る。そこで、10%ヨウ素-酢酸メチル洗浄処理における、TiCの溶解挙動を調査した。

Fig. 7には、10%ヨウ素-酢酸メチル洗浄処理を繰り返した時の析出物の溶解挙動を調査した結果を示した。横軸は10%ヨウ素-酢酸メチル洗浄処理回数であり、縦軸は

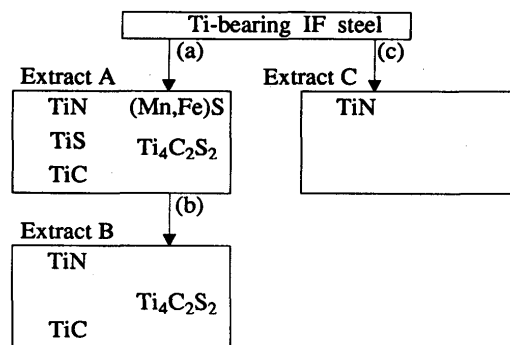


Fig. 5. Chemical extraction and isolation in new quantitative analysis method. (a) 10% Acetylacetone - 1% tetramethyl ammonium chloride - methanol - potentiostatic electrolysis, (b) Chemical treatment by using 10% I<sub>2</sub>-5% methanol-methylacetate rinsing and (c) 10% Br<sub>2</sub>-methanol extraction.

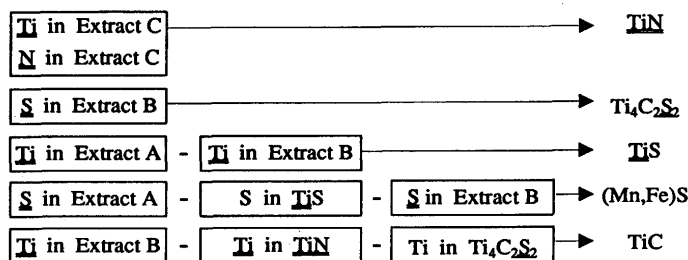


Fig. 6. Flow of calculating precipitates' contents in Ti-bearing IF steel by using chemical extraction and isolation.(Fig. 5 & 9) (Please note that a underline means quantifiable by chemical method.)

10%ヨウ素-酢酸メチル洗浄処理後のTi量, S量, Mn量を示している。Fig. 7から, 10%ヨウ素-酢酸メチル洗浄を繰り返すにつれて, 析出物を構成する元素量が減少することがわかる。処理回数が3回以上で, Ti量, S量, Mn量は一定になって, 変化しないことがわかる。つまり, この処理を3回以上繰り返すと, 析出物の溶解挙動が安定する。Fig. 8は, 抽出残渣Aと, 10%ヨウ素-酢酸メチル洗浄処理を3回繰り返した後の抽出残渣Bに対するX線回折図形(XRD)である。Fig. 7, 8より, 抽出残渣Bには,  $TiN$ や $Ti_4C_2S_2$ , 及び,  $TiC$ が含まれているが,  $TiS$ と $(Mn, Fe)S$ が溶解していることがわかった。

Fig. 9には, 今回開発した新しい形態別定量方法の詳細を示した。定量した元素は, 抽出残渣AではTi量, Mn量, Fe量, S量であり, 抽出残渣BではTi量とS量, 抽出残渣CではTi量とN量である。なお, Ti量, Mn量, Fe量は, 抽出残渣を混酸で溶解した後, ICP法によって定量した。S量は, 燃焼赤外法によって定量し, N量は, ビスピラズロン吸光度法によって定量を行った。

以上の定量値を使って, 析出物の形態別毎の定量を行った。TiNの場合だけ, 抽出残渣C中のTiとNを測定することによって, TiNを構成する全元素(Ti, N)が定量可能である。N/Ti比は1.0であった(Table 2)。

しかし, その他の析出物では, Table 2で示す元素比を用い, Fig. 6に示した方法で, 析出物を構成する元素量を算出する必要がある。 $Ti_4C_2S_2$ の場合は, 抽出残渣B中のS量とTable 2の組成比から,  $Ti_4C_2S_2$ を構成するTi量とC量を算出する。TiSの場合には, TiSを構成するTi量が, 抽出残渣A中のTi量から抽出残渣B中のTi量を差し引いた量に相当すること, 及び, Table 2の組成比を使って算出する。また,

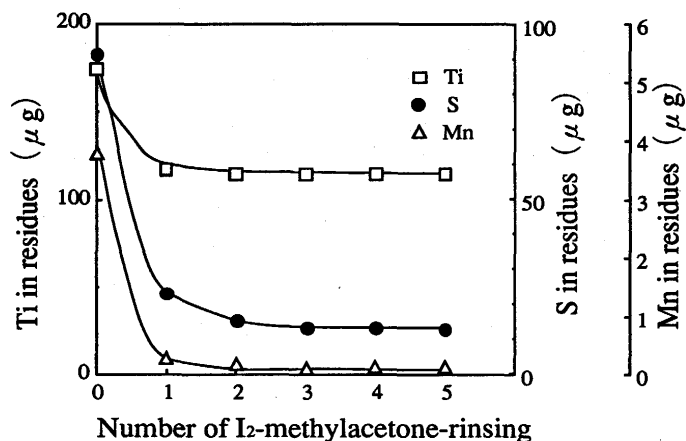


Fig. 7. The amounts of Ti, Mn and S in Extract B (Fig. 5) of the annealed steel after 10%  $I_2$  - 5%  $CH_3OH$  - methylacetate rinsing in 60 deg.C for 0 ~ 5 times.

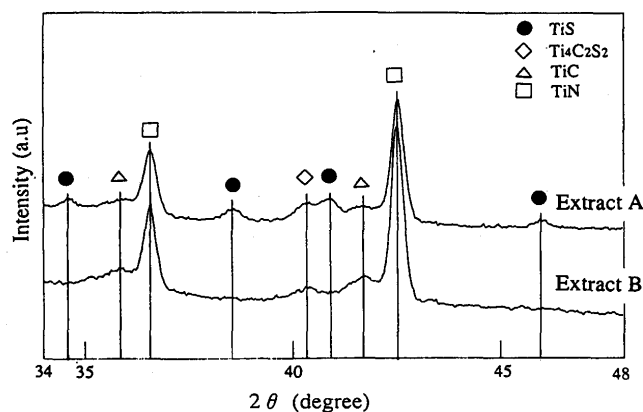


Fig. 8. XRD (Rad. Cu K $\alpha$ ) of Extract A and Extract B of the annealed steel.

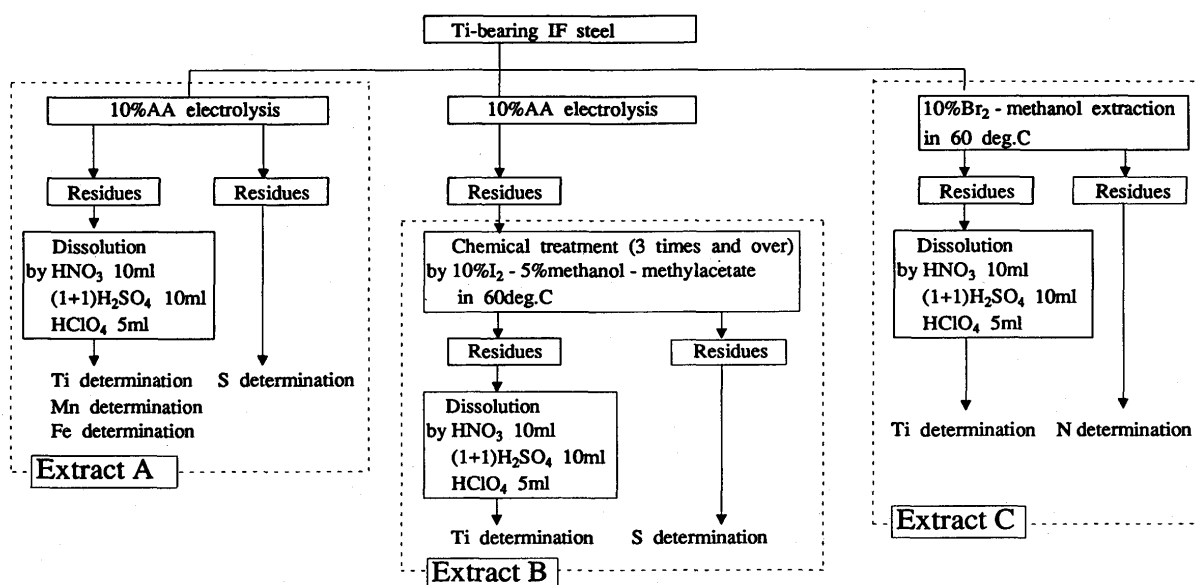


Fig. 9. Outline of the precise quantitative analysis of precipitates

Ti, Mn and Fe are determined by Inductively-Coupled Plasma (ICP) atomic emission spectroscopy, while S is determined by Infrared absorption method after combustion and N is determined by bispyrazolone spectrophotometric method.

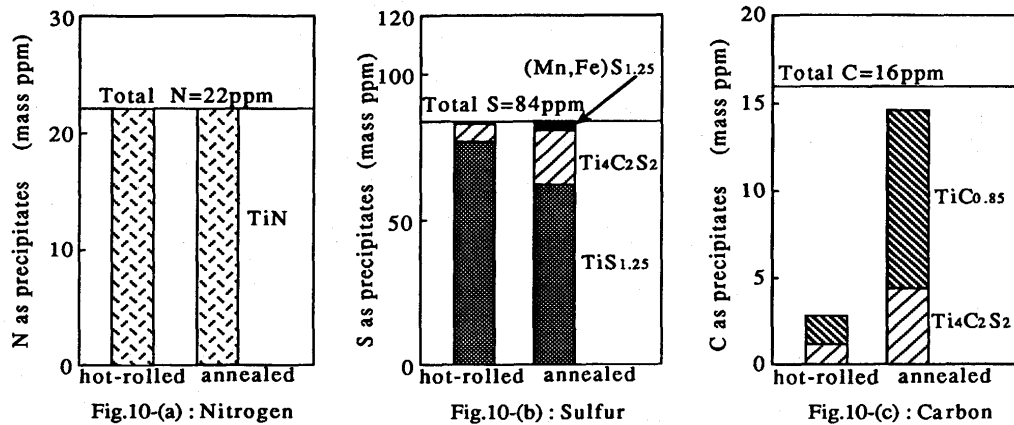


Fig. 10. The amounts of precipitates in the hot-rolled and the annealed steel from viewpoint of interstitial elements : (a) Nitrogen, (b) Sulfur and (c) Carbon.

TiSや $Ti_4C_2S_2$ 以外の硫化物として、主として、 $(Mn,Fe)S$ が観察されるため、抽出残渣A中のS量から、TiS分に相当するS量と、 $Ti_4C_2S_2$ 分に相当するS量を差し引いた分を、 $(Mn,Fe)S$ に相当するS量として取り扱った。

TiCの場合は、TiCを構成するTi量が、抽出残渣B中のTi量から、TiN分に相当するTi量と、 $Ti_4C_2S_2$ 分に相当するTi量を差し引いた量に相当すること、及び、Table 2の組成比を使って、算出を行った。

#### 3・4 新形態別定量方法の適用例—Ti添加IF鋼板

今まで述べてきた高精度形態別定量方法を、加熱温度 $1220^{\circ}C$ 、熱延仕上圧延温度 $890^{\circ}C$ 、熱延巻取温度 $680^{\circ}C$ 、焼鈍温度 $770^{\circ}C$ の0.04%Ti添加のIF鋼板(熱延板と焼鈍板)に適用した。結果を、固溶元素(窒素、硫黄、炭素)の析出の観点から、Fig.10-(a)~(c)に示した。

Fig.10-(a)は、窒素の形態別定量の結果である。熱延板で、すでに、窒素は全量TiNとして析出固定されている。また、焼鈍過程は窒素の析出に影響しない。

Fig.10-(b)は、硫黄の形態別定量の結果である。硫黄の析出に関しては、硫黄全量が、熱延板にも焼鈍板にも析出固定されている。熱延板では、 $(Mn,Fe)S_{1.25}$ 、 $TiS_{1.25}$ 、 $Ti_4C_2S_2$ として析出固定されているが、90%程度を $TiS_{1.25}$ が占めている。焼鈍板では、 $TiS_{1.25}$ が減って、 $Ti_4C_2S_2$ が大幅に増え、 $(Mn,Fe)S_{1.25}$ はわずかに増加する。この結果は、硫化物の観察結果(Fig. 1-(c), (d))とよく一致している。

Fig.10-(c)は、炭素の形態別定量の結果である。熱延板では全量が析出固定に至っていない。鋼中には数多く固溶炭素が残っている。焼鈍板では、析出がかなり進み、90%ほど析出固定される。 $TiC_{0.85}$ も $Ti_4C_2S_2$ も共に増加する。

## 4. 結論

Ti添加IF鋼板中のTiCが存在する系にも適用できる高精

度形態別定量法を確立した。この方法は、化学抽出分離法や、FE-TEMにおけるプラズモンやEDXによる非化学量論組成(元素比)の同定結果に基づいて構築されたものである。今回確立した方法は、析出現象を理解する上で有効な方法である。

## 文 献

- 1) 武智 弘：日本金属学会会報，30 (1991)，677.
- 2) H. Takechi：ISIJ Int., 34 (1994)，1.
- 3) L. Meyer, W. Bleck and W. Müschenborn：International Forum for Physical Metallurgy of IF steel (IF-IFS-94 Tokyo), (1994), 203.
- 4) G. Tither, C.I. Garcia, M. Hua and A.J. DeArdo：International Forum for Physical Metallurgy of IF steel (IF-IFS-94 Tokyo), (1994), 293.
- 5) M. Hillert, B. Sundman and J. Ågren：Computerized Metallurgical Databases, (1988)，41.
- 6) S. Akamatsu, M. Hasebe, T. Senuma, Y. Matsumura and O. Akisue：ISIJ Int., 34 (1994)，9.
- 7) S. Hinotani, J. Endo, T. Takayama, N. Mizui and Y. Inokuma：ISIJ Int., 34 (1994)，17.
- 8) K. Sato and Y. Ishiguro：International Forum for Physical Metallurgy of IF steel (IF-IFS-94 Tokyo), (1994)，45.
- 9) 石黒康英, 村山尚志, 佐藤 馨, 千野 淳, 島 芳延, 木戸章雅, 森田正哉：材料とプロセス，9 (1996)，390.
- 10) Y. Ishiguro and K. Sato：International Symposia on Advanced Materials and Technology for the 21st Century (The 117th Meeting of JIM, Honolulu, 1995)，3.
- 11) Y. Ishiguro and K. Sato：Mater. Trans., JIM, 37 (1996)，643.
- 12) Y. Chen, D. Liao, S. W. Lee, B. R. Cooper and P. A. Motano：Z. Phys., B87 (1992)，117.
- 13) T. Koide, T. Shidara, H. Fukutani, A. Fujimori, T. Miyazawa, H. Kato, S. Otani and Y. Ishizawa：Phys. Rev., B42 (1990)，4979.
- 14) D. W. Lynch, C. G. Olsen and D. J. Peterson：Phys. Rev., B22 (1980)，3991.
- 15) J. Plüger, J. Fink, W. Weber, K. P. Bohnen and G. Creclius：Phys. Rev., B31 (1985)，1244.
- 16) 例えば，T. B. Massalski：Binary Alloy Phase Diagrams (second edition) Vol. 3, (ASM International), (1990)，3286.