

連続焼鈍過程における極低炭素鋼板の 脱炭挙動の速度論的解析

山下 孝子*・登坂 章男*・荒谷 昌利*・成谷 哲*

Kinetic Analysis of Decarburizing during Continuous Annealing
in Extra Low Carbon Steel

Takako YAMASHITA, Akio TOSAKA, Masatoshi ARATANI and Tetsu NARUTANI

Synopsis : Mechanism of decarburization in ultra low carbon steel sheet at the continuous annealing process has been investigated. Thermo-Calc and DICTRA programs were used for calculation analysis of decarburization and the calculation results were compared with those observed by chemical analysis.

Decarburization was observed in the ultra low carbon steel sheets in a short continuous annealing treatment at 750°C for 10 s. Decarburization and nitriding were observed in 3%H₂+97%N₂ gas atmospheres. Precipitation of Nb(C, N) affected decarburization kinetics, and the amount of decarburization decreased with the increase of Nb content because precipitates did not resolve during annealing.

The decarburization rate obtained by this experiment is in a good agreement with those reported by Collin et al. The rate was dependent upon gas atmosphere and annealing temperature, but independent of carbon content in steel. Control of decarburization kinetics in continuous annealing process is indispensable for quality control of materials, because Yield Strength of ultra low carbon steel sheet after continuous annealing is closely related with the carbon content of steels.

Key words : decarburizing; continuous annealing; diffusion; ultra low carbon steel; computer simulation; thermodynamics property.

1. 緒言

従来、延性・深絞り性が要求される薄鋼板として、軟質な再結晶組織を得るために箱焼鈍法で製造された低炭素鋼が使用されてきた。しかし、生産性および材質均一性向上のために連続焼鈍(Continuous Annealing: CA)法の適用が検討され、急速加熱・短時間焼鈍サイクルのCA法においても従来材以上に優れた加工性が得られる成分系の低炭素鋼板あるいは極低炭素鋼板が開発された^{1,2)}。特に極低炭素鋼板は、製鋼段階で鋼中のC, N量をできるだけ少なくして、さらに、Ti, Nb, Alなどを添加して炭化物または窒化物として析出させることで固溶C, Nを低減し、それによって優れた機械的特性を得ることを可能にした鋼板で、自動車用など一般冷延鋼板の分野のみならず容器用の極薄鋼板へも適用範囲が拡大されている³⁾。

極低炭素鋼板は各種用途に対応した特性を得るために種々の合金元素が添加されているが、これら鋼板の特性のなかでも延性・深絞り性または時効性を制御するには、0.0020 mass%程度存在する鋼中の炭素量の制御が必要である。しかし、CA設備では、焼鈍の雰囲気によっては焼鈍中に脱炭が生ずることも考えられ、特に板厚が0.3 mm以下の極薄の極低炭素鋼板については、鋼板の厚みが薄いために全板厚に対する脱炭層の厚みの割合が大きくなり、そ

の影響を無視できなくなる。したがって、焼鈍時における脱炭現象を把握し、その特性への影響を調査することが必要となる。

一方、近年の科学技術の発展に伴い、必要な情報を的確かつ迅速に入手できるか否かが研究開発の重要な部分を占めるようになってきた。材料物理化学の分野においても熱力学データベースを利用した計算機による材料開発、材料設計の気運が高まり、熱力学平衡計算を行う手法としてThermo-Calc⁴⁾など様々な熱力学データベースが各種鉄鋼材料の解析手法の一つとして活発に利用されている。さらに動力学的な解析手法としては、拡散律速型変態あるいは金属組織変化の基礎理論を取扱う計算プログラムが種々開発されており⁵⁾、実験値と計算値の良い一致を得ている報告もある⁶⁾。しかし、あらゆる成分系および現象に関して計算機シミュレーションが可能なレベルには至っていないのが現状である。このような背景の中で、1995年末に多元系の拡散律速型変態を取扱う解析ソフトウェア：DICTRA⁷⁾が市販された。これは、基本的には拡散方程式を解くソフトウェアであるが、拡散係数を多元系で取扱うばかりでなく、拡散を伴う諸現象を広く計算できるように複数のモデルが用意されている。

そこで、本報告では極薄極低炭素鋼板の連続焼鈍工程における脱炭挙動および特性への影響について調査するとと

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

C	Si	Mn	P	S	Al	N	Nb
0.0016	0.005	0.15	0.008	0.005	0.04	0.0019	0.001
~0.0025						~0.0031	~0.018

Table 2. Chemical composition of steels for the investigating on the precipitation behavior.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Nb
A	0.0018	0.005	0.22	0.008	0.005	0.035	0.0011	0.001
B	0.0015	0.005	0.21	0.008	0.005	0.042	0.0011	0.005
C	0.0015	0.005	0.22	0.008	0.005	0.041	0.0009	0.015

もに、上記の熱力学、動力学的計算手法を用いて解析することを試みた。また、焼鈍中の析出物形成の影響についても検討した。

2. 実験

2.1 供試材および実験方法

供試材の化学組成を Table 1 に示す。試料は Nb 添加量の異なる複数の Nb 系極低炭素鋼板で、Nb 添加量を 0.001~0.018 mass% の範囲で変化させた板厚が 0.2 mm または 0.3 mm の極薄鋼板を用いた。これらは、連続製造から熱延/冷延工程を経て極薄鋼板としたものを実験室にて連続焼鈍炉相当の熱処理を行ったものである。焼鈍条件は、3% 水素-窒素雰囲気、焼鈍温度 750°C、均熱時間 10 s で、焼鈍時の露点は 0°C および -20°C とした。均熱までの昇温速度は 10°C/s、冷却速度は 20°C/s である。

焼鈍後の鋼板の引張特性を調査するために、JIS-13 号 B 試験片を採取し、降伏強度を測定した。

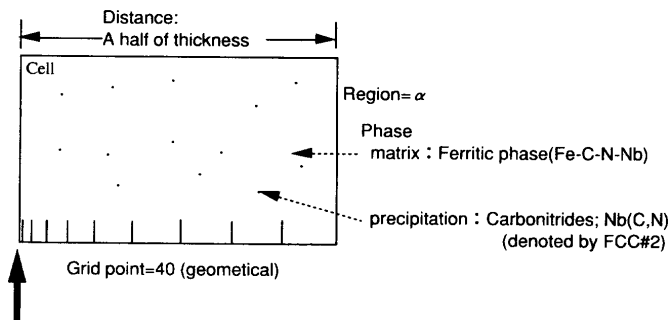
焼鈍中の析出物の挙動を調べるために、Table 2 に示した Al 添加量がほぼ同じで Nb 添加量の異なる 3 種類の鋼板を用いた。これらは、真空溶解による溶製材を、1200°C、30 min 加熱後 900°C 以上にて 3 パスで 3 mm 厚まで熱間圧延し、700°C で 60 min 保持した後空冷するコイル巻取り時相当の熱処理を行い、さらに 0.3 mm まで冷間圧延したものを供試材とした。雰囲気炉を用いて 3% 水素-窒素雰囲気、焼鈍温度 750°C、露点 0°C で連続焼鈍炉における均熱帯相当の熱処理を施した。均熱時間は、5、10、30、60、600 s とした。

焼鈍前後における化学組成の変化をそれぞれの試料の化学分析により求めた。C 量は燃焼法によるガス分析で定量した。

2.2 計算方法

脱炭現象の解析には、拡散律速型変態解析ソフトウェア：DICTRA (Diffusion Controlled TRAnsformations)⁷⁾を用いた。本手法は多成分系の拡散を伴う相変態を計算できることを特徴とし、CALPHAD 法⁸⁾で記述された Fe-Cr-Ni-

Global conditions : Temperature=750°C,
Pressure=101325 Pa,
Simulation time=10 s



Boundary conditions

- Ac(C)=1×10⁻⁶ : activity of carbon
- Ac(N)=0.963 : activity of nitrogen
- J(Nb)=0 : diffusion flux of Niobium

Fig. 1. Calculation conditions with DICTRA for decarburizing and nitriding during continuous annealing.

C-N系などの易動度のデータベースを用いて拡散方程式を解くソフトウェアである。今回は、後述のように AlN 析出量が短時間焼鈍では増加しないことを確認した上で、供試材の化学組成では 750°C では Nb の炭窒化物 Nb(C, N) が析出することを考慮し、Fig. 1 に示す計算条件を設定した。まず、α と名付けた Region にマトリクス相 (750°C では BCC 相) とその中に均一に分散する炭窒化物相 (FCC#2 相と示す) の 2 つの相が存在する 1 セルのモデルとした。また、セルの解析点である Grid Point は図中に示す界面近傍を細かく区切る試料の板厚中心までの合計 40 点として、セル全体の温度を 750°C で保持し、解析時間 10 s で計算を実行した。なお、AlN 析出は 10 s までは変化がないことから無視し、計算を簡略化するために炭窒化物形成元素のみを考慮し、Fe-Nb-C-N の 4 元系で行った。

DICTRA ではセル全体の圧力、温度とは別に、境界条件を入力することが可能である。そこで、鋼表面とガス相 (焼鈍雰囲気) 界面の反応を次のような境界条件で与えた。まず、界面反応の経時変化は考慮せず、経験的に求められた雰囲気/鋼界面における C の流束を次式で与えた⁹⁾。

$$J_C = \rho k (Ac(C)_g - Ac(C)_s) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 J_C は界面を通過する C の流束、 $Ac(C)_g$ は雰囲気中の C の活量、 $Ac(C)_s$ は鋼表面における C の活量であり焼鈍前は鋼中の活量と等しいとした。C, N の活量は、それぞれ Graphite 相、ガス相を基準とし、 ρ は鋼の密度、 k は界面における反応速度係数である。本研究の計算では $Ac(C)_g$ はほとんどゼロに近いということで $Ac(C)_g = 1 \times 10^{-6}$ とした。また、N の流束も (1) 式と同様に定義し、N の活量は雰囲気組成および露点から Thermo-Calc で求めた窒素分圧を用いて $Ac(N)_g = 0.963$ とした。また、Nb はセル外には移動し

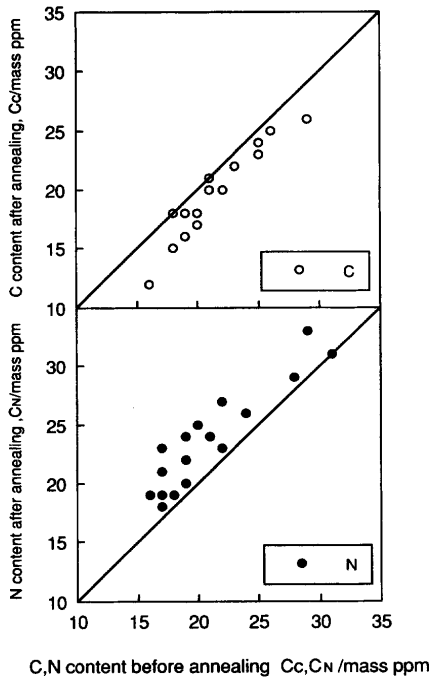


Fig. 2. Change in C and N contents due to continuous annealing.

ないと仮定して拡散流速 $J_{Nb}=0$ とした。さらに、初期値として与える鋼のマトリクス相および炭窒化物相の組成はThermo-CalcによってAIN析出を含めて計算した750°Cの平衡組成を用いた。

3. 結果

3.1 焼鈍前後によるC量の変化

用いた供試材全ての焼鈍前の分析値に対する焼鈍後の鋼中C量の変化をFig. 2に示す。図より、いずれの試料においてもC量は1:1の相関を示す直線上または直線より下方に推移し、焼鈍前よりも焼鈍後の方がC量が減少していることがわかる。これらの供試材のうち厚みの異なる2試料について、鋼板表面から内部へのC分析値の深さ方向の変化を分析した。ここで、Cの深さ方向分析は、試料に含まれるC量が微量であるため表面分析手法による分析はできないため、表面を電解エッチングしてはそれを分割して一方を化学分析、もう一方を再度電解エッチング後に分割して化学分析することを繰り返す方法を採用した。得られた分析値は、C濃度がその時の試料厚みに対して積分されたものであるため、分析値を試料厚みで微分することによって、試料表面からの深さ方向のCの分布を推定した。結果をFig. 3に示す。図より、両試料とも鋼板内部よりも表面域でC量が減少していることが明らかであり、750°C、10sという短時間焼鈍においても脱炭が生じることがわかった。

さらに、Fig. 2には焼鈍前後における鋼中N量分析値の変化も示すが、Cとは逆にN量は焼鈍後の方が増加してい

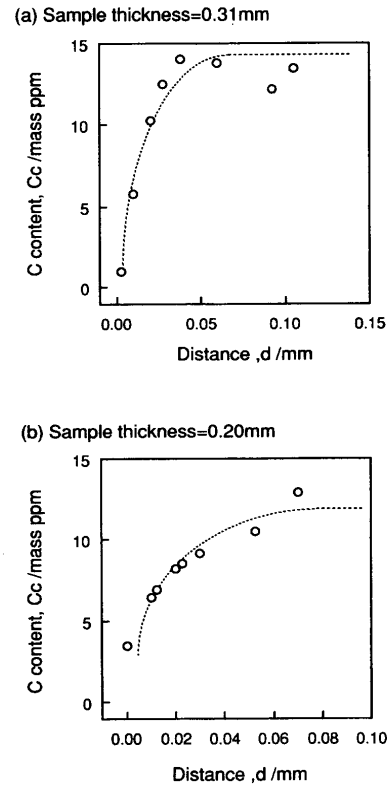


Fig. 3. Carbon concentration profile through thickness after continuous annealing.

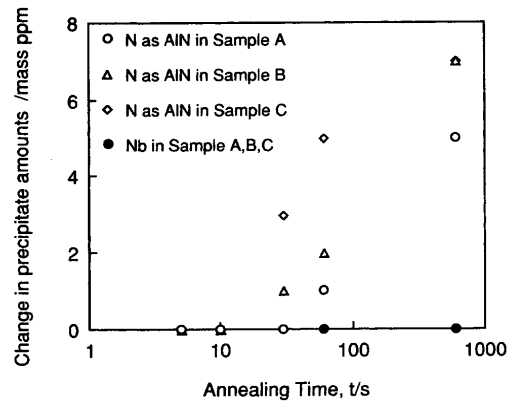


Fig. 4. Change in precipitate amounts of Nb and N as AIN with annealing time.

ることがわかる。すなわち、用いた雰囲気では脱炭と同時に浸窒が起こることがわかった。用いた鋼板はAlを0.04 mass%含んでおり、AIN析出量が増加することにより浸窒が生じたことも考えられる。そこで、焼鈍中の析出量の変化を調べた。

3.2 焼鈍中の析出物の変化

Table 2に示した3種類の鋼板について、焼鈍前後の析出Nb、AINとして析出しているN量(N as AIN)の焼鈍時間による変化を調べた。その結果をFig. 4に示す。焼鈍前後における析出Nb量の変化はなく、AINの析出についても30sまでは増加しないことが確認された。

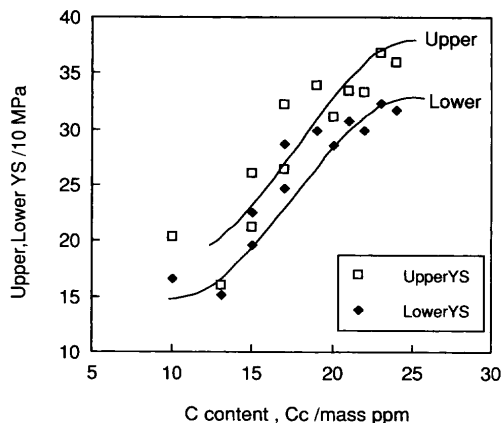


Fig. 5. Effect of C content on yield strength (YS) after continuous annealing.

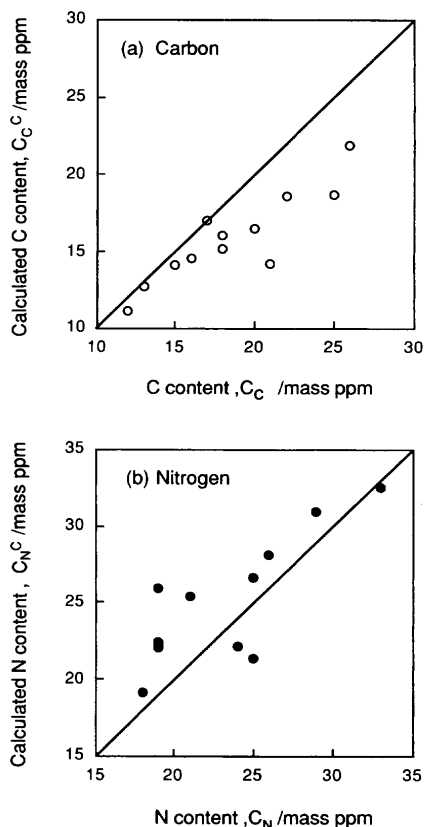


Fig. 6. Comparison between calculated and analyzed carbon and nitrogen content after continuous annealing.

3・3 脱炭による引張特性への影響

Table 1の供試材のうち、0.0024 mass%C-0.017 mass%Nbの試料を用いて、焼鈍炉において露点、焼鈍温度を変化させることで脱炭量を変化させた試料の、焼鈍後のC量と降伏強度(YS)を比較した。結果をFig. 5に示すが、引張特性が焼鈍後のC量に依存することがわかる。したがって、連続焼鈍時の脱炭の制御は、鋼板の材質を制御するために重要な因子の一つであると考えられる。

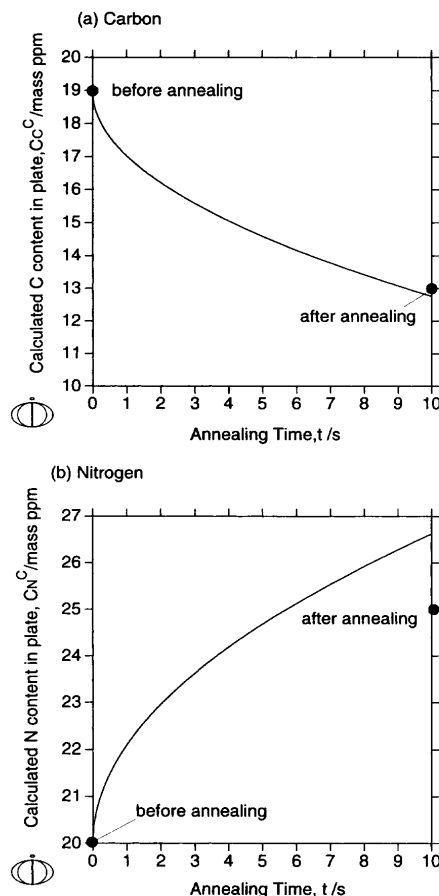


Fig. 7. Carbon and nitrogen contents as a function of annealing time at 750°C by DICTRA. Solid circles correspond to the results of chemical analysis before and after annealing.

3・4 脱炭、浸窒挙動の解析

次に、DICTRAを用いてTable 1のC、Nb量の異なる供試材について脱炭および浸窒挙動の計算を行った。結果をFig. 6(a), (b)に示す。図中の直線は分析値と計算値の1:1の相関を示している。結果は分析値と計算値を比較するために、焼鈍後の鋼板の分析値に対する10s焼鈍後の鋼中C量、N量の計算値の関係を示したが、まず、脱炭現象については計算値が分析値よりも小さくなり、脱炭量は分析値の方が計算よりも少ないことがわかった。一方、N量はばらつきが大きいものの計算値が分析値と相関があることがわかった。このように、分析値と計算値の相違はあるものの、0.0019 mass%C-0.012 mass%Nbの試料の焼鈍時間による鋼中C、N量の変化をDICTRAで計算した例をFig. 7(a), (b)に示すが、(1)式に示した雰囲気中と鋼中の活量の差を駆動力にした拡散の計算でも、750°C、10sという短時間焼鈍により脱炭および浸窒が生じることを確認した。

4. 考察

4・1 脱炭量に及ぼす析出物の影響

一般的にC、Nなどの侵入型元素は、鋼中の拡散速度が

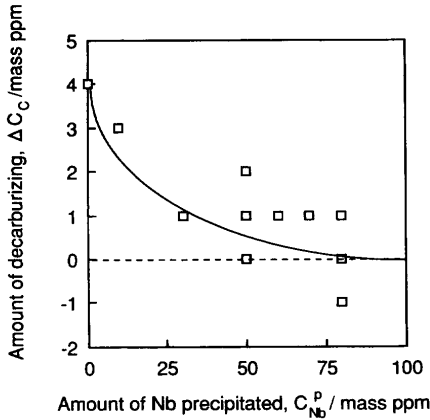


Fig. 8. Effect of Nb content on the amount of decarburizing.

置換型元素と比較して数桁速いので、界面の反応速度が律速しなければ、鋼板と雰囲気中の活量の差があれば容易に脱炭、浸炭などが起こる。しかし、ガス相から鋼中に浸入する浸炭、浸室現象は、鋼中の固溶限を越えて浸入することはできないために、浸炭、浸室量には制限がある。ただし、浸入した炭素あるいは窒素が析出物を形成すれば、マトリクス中の固溶量は下がり、浸炭、浸室反応が容易に進行することになる。したがって、本実験における浸室挙動も AlN, Nb(C, N)といった析出物の増加が影響を及ぼすことが予想されたが、Fig. 4の結果より750°C、10sの短時間焼鈍では析出物の増加がないことが確認され、この条件の浸室には析出物の影響はないことがわかった。

しかし、鋼中の析出物の存在は脱炭挙動には影響を及ぼす。Nb系の極低炭素鋼板の場合、Nb(C, N)を析出し固溶Cを低減するが、実際に、本実験で用いた鋼板の連続焼鈍前の析出を決定しているのは巻取り処理であると考えられるので、Thermo-Calcを用いて巻取り処理温度700°Cにおけるマトリクス相中の固溶C量を計算すると、Sample A=16.8 mass ppm, Sample B=8.74 mass ppm, Sample C=3.14 mass ppmとなり、Nb添加量の増加とともに固溶C量が減少する。一方で、析出したNb(C, N)は、熱力学的には焼鈍温度の750°Cでも残存すること、または一般的にはNb(C, N)の溶解はマトリクス中のNbの拡散律速であるという理由から、750°Cにおける連続焼鈍中には分解せず、連続焼鈍中に移動して脱炭するのは固溶Cのみであると考えられる。ここで、Table 1に示した供試材の750°C、10s焼鈍後の脱炭量の分析値を、析出Nb量と比較して示すとFig. 8のようになり、析出Nb量が多いほど脱炭量が少なくなり、しかも脱炭量は、鋼中の全Cを固定するNb添加量に近づくゼロになることがわかった。したがって、Fig. 6(a)の脱炭量の計算値と分析値が一致しなかったのは、今回DICTRAの計算時に用いたモデルで、炭窒化物相はこれらをマトリクス中に分散させることで浸室量を増加させるものの、析出物が形成された後の析出物中の拡散あるいは

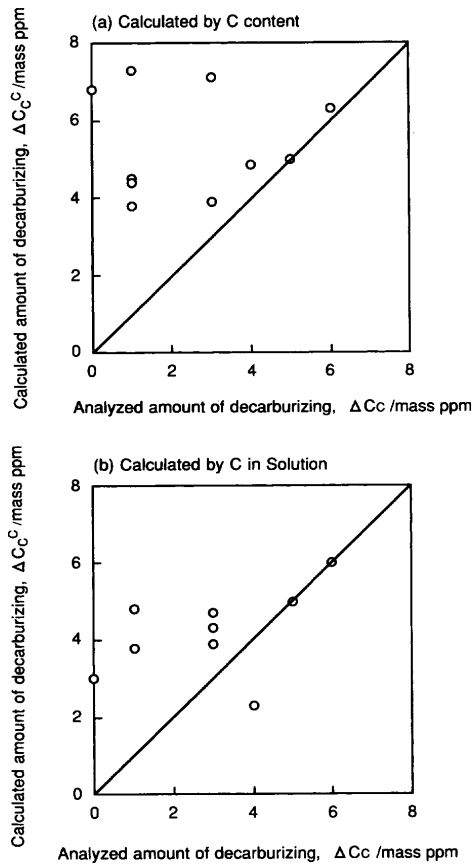


Fig. 9. Comparison between calculated and analyzed carbon contents after continuous annealing.

置換が計算に考慮されていないためと思われる。

そこで、一旦析出したNb(C, N)は溶解しないことを計算に取り入れるために、C量の初期値をThermo-Calcで計算した巻取り温度700°Cのマトリクス相中の固溶Cとし、炭窒化物相は分散させないで計算した。結果をFig. 9に示す。前の計算条件とは初期値が異なるために、焼鈍前後のC量の差すなわち脱炭量と比較したが、Fig. 1に示したモデルで計算した結果Fig. 9(a)よりも、固溶Cを用いて計算したもののFig. 9(b)の方が、分析値に近づくことがわかった。

4・2 連続焼鈍における鋼板表面/雰囲気界面の反応

鋼板表面/雰囲気界面におけるCの移動は(1)式で求められる。さらに、界面におけるCの流束は鋼板表面層の厚みを δ とすると、

$$J_c = \frac{\delta}{2} \cdot \frac{dc}{dt} \cdot \rho \dots\dots\dots (2)$$

で与えられるので、鋼中のC量が少ない場合は、およそ

$$\begin{aligned} J_c &= \frac{\delta}{2} \cdot \frac{dc}{dt} \cdot \rho = \rho k (Ac(C)_g - Ac(C)_s) \\ &\approx \rho k \cdot \gamma (C_g - C) = \rho k' (C_g - C) \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

で表すことができる。ここで、 C_g は雰囲気中のC量、 C は

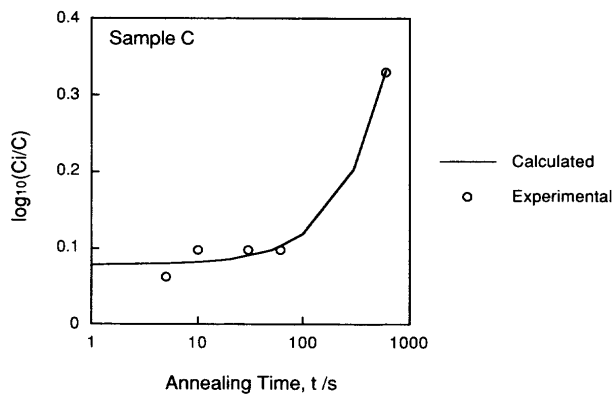


Fig.10. Comparison between calculated and analyzed carbon contents after continuous annealing. Solid line is calculated with Eq. (4) by Collin.

鋼中のC量である。また、 k' は界面の反応速度係数であるが、(3)式を時間に対し積分することにより、

$$k' = \frac{2.303\delta}{2 \cdot t} \cdot \log_{10} \frac{C_g - C_i}{C_g - C} \dots\dots\dots (4)$$

が得られ、 k' は時間 t と $\log_{10}(C_g - C_i)/(C_g - C)$ の間の直線関係の傾きから求められることがわかる。ここで、 C_i は初期の鋼中のC量、 C は t 秒後におけるC量で、脱炭の場合は $C_g = 0$ となる。

さらに、Collinらは、様々な組成の $H_2-H_2O-N_2$ 雰囲気における0.9mass% C鋼の脱炭挙動より実験的に $\log_{10}(C_i/C)$ を求め⁹⁾、温度と雰囲気組成の関係から次式を得ている。

$$k' = \frac{6.31 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-22350}{T}\right) \frac{p_{H_2O}}{\sqrt{p_{H_2}}}}{1 + 5.6 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-12900}{T}\right) \frac{p_{H_2O}}{\sqrt{p_{H_2}}}} \dots\dots\dots (5)$$

そこで、(5)式を用いて本実験の雰囲気組成と温度による反応速度 k' を求めたところ 4.73×10^{-6} となり、Collinらの実験条件の値 3.87×10^{-6} と非常に近い値となることがわかった。また、焼鈍中の脱炭量は、(4)式より k' が既知であれば時間 t の関数として与えられる。そこで、例えばTable 2のSample Cについて、上で求めた k' を用いて $\log_{10}(C_i/C)$ と時間 t との関係を求めるとFig. 10のようになり、両者の相関の傾きは 4.2×10^{-4} になった。この傾きは、(4)式より $k'/1.1515 \times \delta$ に相当し、Collinらの実験における0.9mass% C鋼を用いた雰囲気中の H_2 、 H_2O 濃度および焼鈍温度を変化させた場合は、 3×10^{-4} から 5×10^{-3} の範囲で得

られており、本実験による値はこの結果と一致した。このことより、脱炭の反応速度は極低炭素域でも雰囲気および温度により変化し、その反応係数は高炭素鋼で得られた値とほぼ一致し、(4)式で表されることが明らかとなった。

5. 結言

極薄の極低炭素鋼板の連続焼鈍時における脱炭現象について、Thermo-Calcおよび拡散律速変態解析ソフトDIC-TRAを用いて解析した。計算結果と分析結果の比較により、以下のことが明らかになった。

- (1) 極薄鋼板では750°C、10sの均熱の短時間の連続焼鈍でも材質に影響するほどの脱炭が生ずる。
- (2) 3%水素-窒素雰囲気では、脱炭と同時に浸窒も生ずる。
- (3) 炭窒化物Nb(C, N)の析出は脱炭挙動に影響を与え、Nb添加量が増加すると脱炭量は減少する。これは、固溶しているCのみが脱炭に関与し、析出物を形成するCはこの焼鈍条件では分解しないためと考えられる。
- (4) 本実験の脱炭挙動の反応速度は、Collinらの実験結果とよく一致する。
- (5) 連続焼鈍時の露点によって脱炭量を変化させた極薄極低炭素鋼板の降伏強度は焼鈍後の鋼中C量に依存し、焼鈍後のC量が多いものほど降伏強度が上昇する。したがって、連続焼鈍中の脱炭量の制御が材質を管理するために必要となる。

DICTRAの計算にあたって、適切なお助言を頂いたスウェーデン王立工科大学物理冶金学科のDr. Anders EngströmおよびProf. John Ågrenに謝意を表します。

文 献

- 1) D.J.Blickwede: *Met. Prog.*, **95** (1969), 87.
- 2) H.Abe and S.Satoh: *Kawasaki Steel Giho*, **21** (1989), 208.
- 3) N.Suganuma, S.Yamada, A.Tosaka and H.Kuguminato: *Met. Technol. (Jpn.)*, **65** (1995), 475.
- 4) B.Jansson, M.Schalin, M.Selleby and B.Sundman: *Computer Software in Chemical and Extractive Metallurgy*, ed. by C.W.Bale et al., The Met. Soc. CIM, Quebec, (1993), 57.
- 5) M.Umemoto, A.Hiramatsu, A.Morita, T.Watanabe, S.Namba, N.Nakajima, G.Anan and Y.Higo: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 306.
- 6) C.Atkinson: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **245** (1969), 810.
- 7) John Ågren: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 291.
- 8) L.Kaufman and H.Bernstein: *Computer Calculation of Phase Diagram*, Applied Science Publishers, New York, (1970), 1.
- 9) R.Collin, S.Gunnarson and D.Thulin: *J. Iron Steel Inst.*, **210** (1972), 777.