

ボロン添加した高炭素鋼板の黒鉛析出形態に及ぼす 固溶アルミ，窒素および焼準の影響

福井 清*・水井 直光*²・荒井 正浩*²

Effect of Acid Solve Al, N and Normalizing Condition on Graphite Precipitation in
B Added High Carbon Sheet Steel

Kiyoshi FUKUI, Naomitsu MIZUI and Masahiro ARAI

Synopsis : Graphitization in high carbon sheet steel, which reduces its tensile strength and increases its elongation, is expected to improve both formability and quench hardenability. However, it is examined to shorten annealing period for graphitization in recent investigation with B added steel, clear and accurate mechanism had not been obtained. In this work, the effect of Al, N and microstructure, prior to annealing, on the relationship between graphitization and annealing period was investigated.

0.65%C-0.2%Si-0.15%Mn-0.002%B steels, with Al ranging from 0.01 to 0.10%, and N ranging from 0.0 to 0.09% were provided. These steels were varied its microstructure by normalizing at 900°C prior to cold rolling, then microscopic observation was conducted at various period of annealing at 670°C.

Under the condition, a remarkable graphitization was brought in steel with higher Al content. On the other hand, N was found to be weekly affected to the graphitization. However, steels, normalized prior to cold rolling, graphitization during annealing was promoted, exceeded addition of Al inhibited its graphitization. BN, which becomes of nucleus of graphite precipitation, was reduced by exceedingly added Al. Therefore, graphitization was thought to be inhibited insome condition of steels with exceedingly high Al and normalizing prior to cold rolling and annealing.

Key words : high carbon sheet steel; annealing; cementite; graphite nucleation; graphitization; boron nitride.

1. 緒言

近年、自動車の製造コスト低減を目的として、成形性と高強度を兼備し、かつ廉価な鋼材が求められている。この中でもエンジン、パワートレイン部品に多く用いられている構造用鋼製品に関しては、浸炭、窒化処理時間短縮が可能なCr, Al添加が広く検討されている¹⁾。また、近年広く普及した自動変速機の分野においても²⁾、複雑な形状へのプレス成形による対応と、高強度が求められていることから、浸炭処理あるいは窒化処理を施した低C鋼板が多く用いられている。しかし、これら浸炭あるいは窒化処理等の熱処理は生産性が低いため、高周波誘導加熱等、簡便な熱処理により製造が可能で、しかも成形性に優れた高炭素鋼板も求められている。

ここで求められている優れた成形性に適応するため、高炭素鋼を従来の箱焼鈍によって球状化セメンタイト組織よりも、さらに軟質な黒鉛化組織とした鋼板の製造技術、利用技術に関する研究がなされている³⁻⁵⁾。

しかし、鋼中のセメンタイトを黒鉛化すると、焼入処理の加熱において、Cのオーステナイトへの固溶が、著しく阻害されることが見いだされた⁶⁾。このオーステナイトへ

の固溶を促進するには、黒鉛を微細化し、黒鉛とマトリクスの界面積を増大する必要がある。黒鉛を微細化し得る析出核の増大には、3種類の手段がこれまで報告されている。第一は、冷間圧延を施し、黒鉛の析出核となる空隙を多くフェライト中に形成させる方法⁷⁾。第二は、黒鉛の析出核での黒鉛化を促進するため、鋼中のPを極力低減する方法⁸⁾。さらに第三として、黒鉛に類似した結晶構造を有するBNをあらかじめフェライト中に析出させ、焼鈍中にBN上に黒鉛を析出させる方法があげられる⁹⁾。BNを析出核とした黒鉛の析出については、機械構造用鋼、熱延鋼板において詳細な研究が進められている¹⁰⁾。この中でBNの析出は、Ti, Al等、鋼中の窒化物形成元素に大きく影響され、黒鉛の析出形態も、これら微量な窒化物形成元素に影響される可能性が大きい。しかし、Bを添加した鋼中における黒鉛析出に及ぼすNおよび窒化物形成元素の影響については、十分に解明されておらず、転炉溶製における製造技術に際して、この影響の解明は重要な課題となっている。

そこで本研究では、冷延後の焼鈍において比較的容易に黒鉛が析出し得るよう、C量を共析組成に近い0.65%とし、Mnを0.15%として、Bを20 ppm添加した。その上で、固

平成11年2月15日受付 平成11年5月12日受理 (Received on Feb. 15, 1999; Accepted on May 12, 1999)

* 住友金属工業 (株) 和歌山製鉄所 (Wakayama Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1850 Minato Wakayama 640-8555)

*² 住友金属工業 (株) 総合技術研究所 (尼崎) (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of steels.

Steel	C	Si	Mn	P	S	sol. Al	B	N
A	0.66	0.20	0.15	0.012	0.005	0.010	0.0020	0.0029
B	0.66	0.20	0.15	0.010	0.005	0.010	0.0021	0.0060
C	0.66	0.20	0.15	0.012	0.005	0.009	0.0021	0.0087
D	0.64	0.20	0.14	0.011	0.005	0.056	0.0022	0.0031
E	0.63	0.20	0.14	0.011	0.005	0.054	0.0021	0.0064
F	0.64	0.20	0.15	0.013	0.005	0.053	0.0021	0.0094
G	0.63	0.20	0.14	0.009	0.005	0.110	0.0022	0.0036
H	0.66	0.20	0.14	0.010	0.005	0.100	0.0020	0.0060
I	0.61	0.20	0.15	0.011	0.005	0.100	0.0020	0.0086

溶Alを0.009~0.11%, Nを26~94 ppmに調整した鋼での黒鉛の析出形態を調査した。さらに、箱焼鈍以前にBNを形成させるため、熱延、デスケール後に、オーステナイト化温度域での加熱を一部にもうけて、黒鉛析出形態へのBN形態の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試鋼は17 kgの高周波真空溶解炉で溶製した。Table 1に示す0.65%C-0.2%Si-0.15%Mn-0.01%P-0.005%Sおよび20 ppm Bを基本組成とするAlキルド鋼である。

本研究では、BNの析出に及ぼす、Nおよび窒化物形成元素としての酸可溶Al (sol.Al)の影響を調査するため、Nを0.0029~0.0094%, sol.Alを0.009~0.11%の範囲でそれぞれ3水準に変化させた。鋼塊は、850~1200°Cの熱間鍛造にて板厚20 mmのスラブとし、1200°Cで1 h均熱した後、5パスの圧延により、仕上げ温度900°Cで5 mm板厚に仕上げ、その後、550°Cまでスプレー冷却し、その温度で1 h保持し、巻取り相当の炉冷を行う熱間圧延を行った。これら熱延鋼板を、板厚3 mmに研削により脱スケールした後、一方はそのまま冷延を、もう一方は研削後900°Cにて1 h均熱後空冷する焼準を施した。これら鋼板を、板厚3 mmから1 mmへ冷間圧延し、その後加熱・冷却速度=40°C/h、3 l/minのAr雰囲気中で、均熱温度670°C、均熱時間3、6、12、24、48 hの箱焼鈍を行った。

2.2 調査方法

冷間圧延前のマイクロ組織は、パーライト形態を詳細に観察するため、ナイタール腐食を施し、SEMによる組織観察を行った。

また、箱焼鈍後の各試料における黒鉛析出粒数を比較するため、圧延方向に平行な断面をナイタールにて腐食した上、光学顕微鏡にて500倍に拡大して、計測された単位面積当たりの黒鉛析出粒数、および残存する球状化セメンタイト粒数を比較した。また、セメンタイトの黒鉛化を比較するため、セメンタイト粒子数の減少が黒鉛量の増加に対応すると考えて、(1)式の黒鉛化率 G_R (%)を定義した。

$$G_R = \left(\frac{n_\theta - n_{\theta A}}{n_\theta} \right) \times 100 \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 n_θ はセメンタイト粒子の初期数であり、焼鈍前の組織中のセメンタイト粒子の平均粒径と鋼の炭素含有量から求めた。また、 $n_{\theta A}$ は焼鈍した組織中に残存するセメンタイトの粒子数であり、光顕組織の単位面積中に観察されるセメンタイト粒子数から換算した。

なお焼鈍中のセメンタイト粒子のオストワルド成長を考慮¹⁾した場合、焼鈍中のセメンタイトの粒子数の変化をパラメータとすることは、妥当性が懸念される。しかし、本実験の場合、焼鈍での均熱時間が3 hから、48 hにかけて顕著なセメンタイト粒子の成長がみられず、適切なパラメータと判断した。

本実験では、670°Cにおける焼鈍時間と、セメンタイト粒数、 G_R 、および黒鉛析出粒数の相関について調査した。

また、本実験における黒鉛析出に対し、BNの析出核としての影響について調査するため、焼準を施した状態での鋼Eの組織を電界SEM、および抽出レプリカ法にて観察した。また、6 h焼鈍した状態で、板厚断面を研磨し、ナイタール腐食後、オージェにて黒鉛表面にArスパッタリングを施しながら、中心部の化学成分を分析した。

さらに、AIN、BN等の窒化物の析出量と、黒鉛析出量の相関を調査するため、冷間圧延前の窒化物を残渣分析により定量した。

この時用いた残渣分析方法を以下に示す。

- ①冷間圧延前の素材からチップを切り出し、10%臭素エステルで残渣を抽出し、中和滴定法により全窒化物を定量した。
- ②10%臭素エステルで抽出後、さらにHCl:H₂O=1:1の水溶液にて煮沸処理、およびろ過した溶液を中和滴定法で分析し、AINを定量した。
- ③本実験の場合、AIN、BN以外の窒化物の形成は極めて少ないことから、全窒化物とAINとの差をBNと換算した。

また、これら冷間圧延前のマイクロ組織中のBN析出形態の観察には、抽出レプリカおよび電界SEMを用い、パーライトとBNの析出位置について詳細に観察した。さらに箱焼鈍後、残留したセメンタイトについては、ナイタール腐食の上、抽出レプリカにて観察し、結晶構造に変化がないか調査した。

また、黒鉛析出に対するAlは、フェライト中に固溶した状態で影響を与えることから、化学分析によるsol.Al量から、①、②の方法で得たAINに相当するAl量を差引いた差を固溶Alと換算し、固溶Alの黒鉛析出への影響を検討した。

3. 実験結果

3.1 冷間圧延前のマイクロ組織観察結果

熱延後、および焼準した後のパーライト組織の代表的な

事例として鋼Eの組織を Fig. 1 に示す。

熱延後の組織は、均一なパーライト組織を示しており

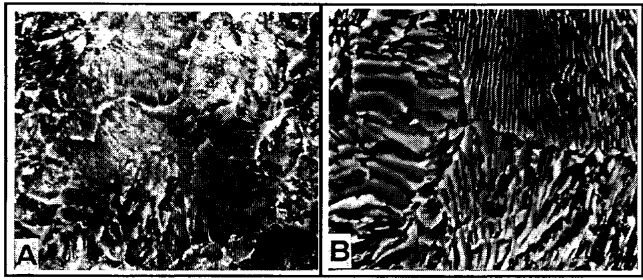


Fig. 1. SEM micro structure of 0.05% Al steel prior to annealing. (A=As hot rolled, B=Normalized)

フェライト析出はみられなかった。また、パーライトラメラの間隔は $0.2\sim 0.3\ \mu\text{m}$ で、鋼種による差異はみられなかった。

一方、焼準後の組織は、一部に初析フェライトが存在し、パーライトポケットが粗大化すると共に、さらに、パーライトラメラ間隔も $0.6\sim 0.8\ \mu\text{m}$ まで粗大化した。

この時、鋼種間におけるパーライト組織に差異はみられなかった。また、焼準を行った鋼中には初析フェライト、あるいはパーライトの内部に $0.2\sim 0.4\ \mu\text{m}$ の析出物が認められる。この析出物については3.3で詳述する。

3.2 箱焼鈍中の組織変化観察結果

Fig. 2に鋼Dの箱焼鈍均熱時間経過にともなう黒鉛析出形態の変化を示す。箱焼鈍時間経過により、黒鉛析出粒数は増大し、セメントイトは減少する。また、冷延前に焼準

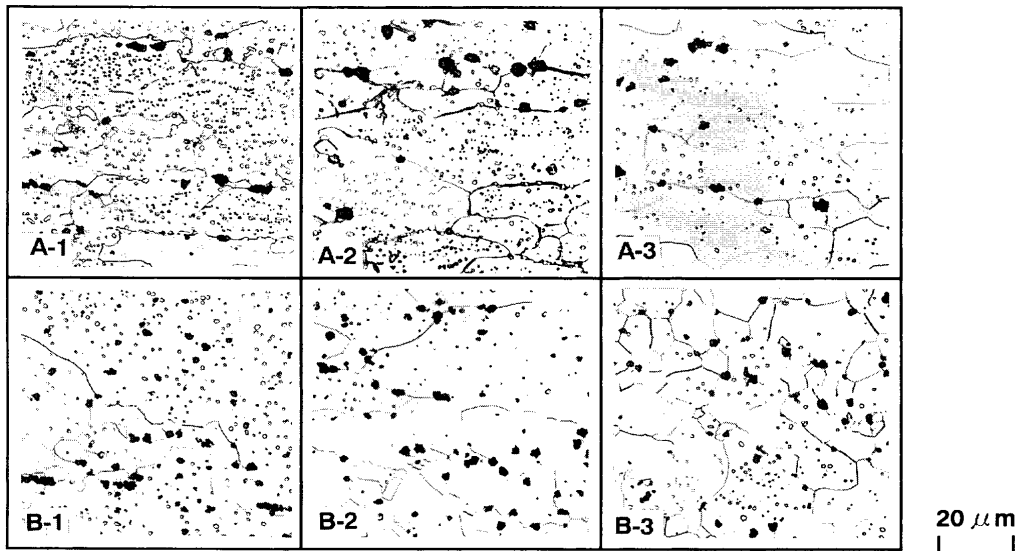


Fig. 2. Optical microstructure of 0.05%Al-0.006%N steel after various soaking period of annealing. A=Without normalizing, B=With normalizing prior to annealing. 1=Soaked for 6 h, 2=Soaked for 12 h, 3=Soaked for 24 h.

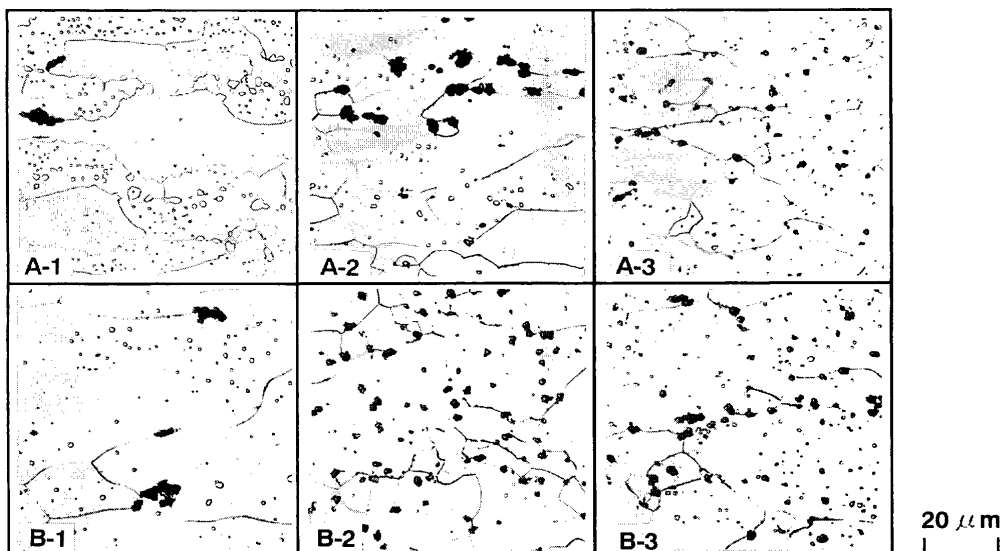


Fig. 3. Optical microstructure of 0.006%N steel after annealing for 48h. A=without normalizing, B=Normalizing prior to annealing. 1=0.01%Al, 0.006%N 2=0.05%Al, 0.006%N 3=0.10% Al, 0.006%N.

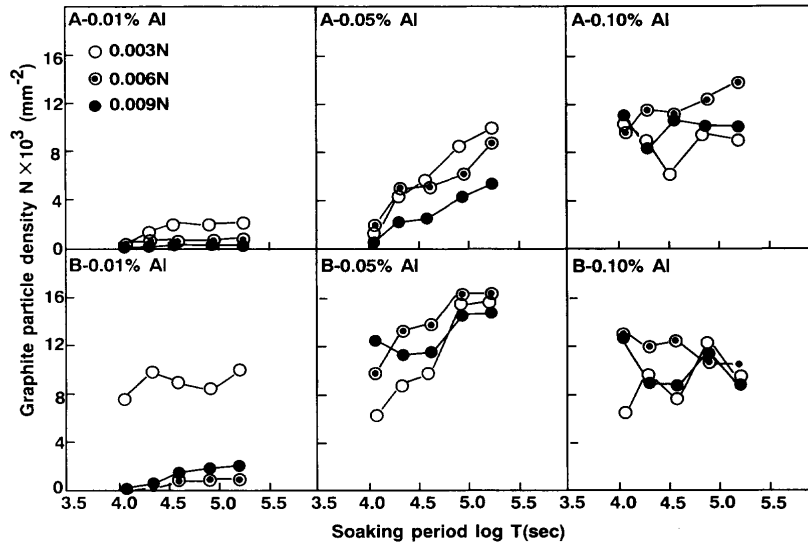


Fig. 4. Changes in graphite particle density during annealing in various steels. A = Without normalizing, B, With normalizing prior to cold rolling.

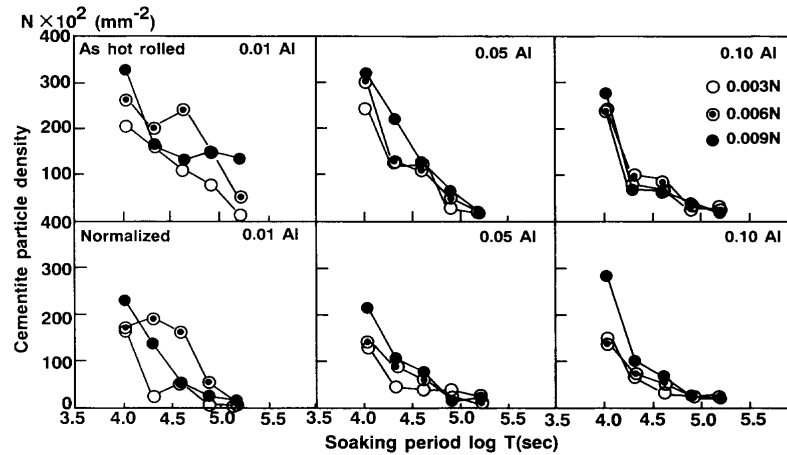


Fig. 5. Changes in cementite particle density during annealing in various steels.

を施すと、黒鉛析出粒数が短時間で増大している。

Fig. 3に $N=0.006\%$ になる鋼B, E, Hの48h時間均熱した後の黒鉛析出形態を示す。

鋼Bのようにsol.Alが0.01%の場合、焼準の有無に関わらず、黒鉛析出粒数は $2 \times 10^3/\text{mm}^2$ 以下にとどまる。

鋼Eのようにsol.Al 0.05%の場合、焼準を施した鋼では、 $16 \times 10^3/\text{mm}^2$ になるのに対し、焼準を施さなかった鋼では、 $10 \times 10^3/\text{mm}^2$ となる。

鋼Hのようにsol.Al 0.10%の場合、焼準の有無に関わらず、 $8 \sim 10 \times 10^3/\text{mm}^2$ の黒鉛が析出する。ここにおいて、焼準を施した場合、sol.Al量が0.10%間で増大すると黒鉛析出量がかえって減少することが認められた。

Fig. 4に本実験で用いた9種の鋼種における箱焼鈍時間と黒鉛粒数密度の相関を示す。

焼準を施さない場合、黒鉛粒数密度はsol.Al量が增大するほど、均熱時間にもなって一様に増大する。一方、焼準を施した場合、sol.Al量が0.10%まで増大すると、黒鉛粒数密度の増大傾向は短時間で飽和し、しかも、sol.Al量

が0.05%の鋼よりも粒数密度が減少している。

Fig. 5に本実験で用いた9種の鋼種における焼鈍時間と炭化物粒数密度の相関を示す。焼準を施さない場合、炭化物粒数密度は、均熱時間の増大にともない減少し、また、sol.Al量の増大にもなって減少の程度が顕著になる。

一方、焼準を施した場合、炭化物の減少速度は大きくなり、sol.Al量の増大でこの傾向は顕著になる。しかし、sol.Al量が0.10%まで増大すると、48h均熱時の残留炭化物は、sol.Al量が0.05%の鋼よりも増大した。

この結果、Fig. 6に示すように各鋼において均熱時間経過にともない黒鉛化率は増大する。また、その増大速度はsol.Al量の増大にもなって大きくなるが、sol.Al量が0.10%となると黒鉛化率に飽和傾向がみられ、さらに焼準を施した場合、この飽和傾向が顕著となり、黒鉛化率の到達数値が減少する。この時、Nの影響による差異はほとんどみられなかったが、sol.Al量が0.01%で、N量が0.003%の場合、箱焼鈍時間が増大しても黒鉛化率は0のままであった。

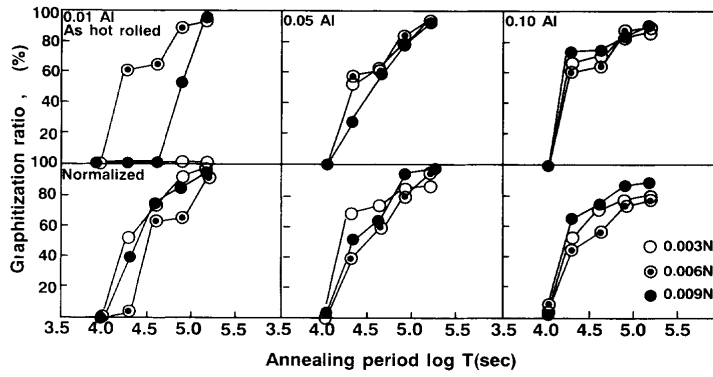


Fig. 6. Changes in graphitization ratio during annealing in various steels.

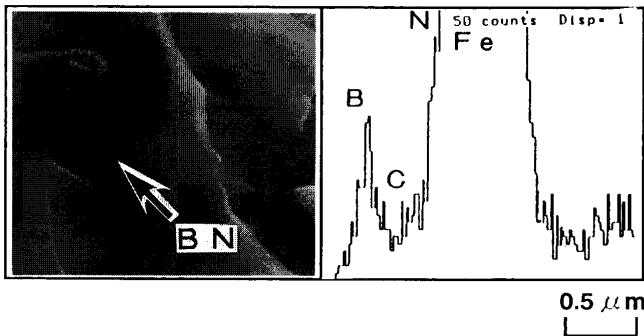


Fig. 7. Identification of BN in normalized 0.05% Al steel prior to cold rolling by FE-SEM analysis.

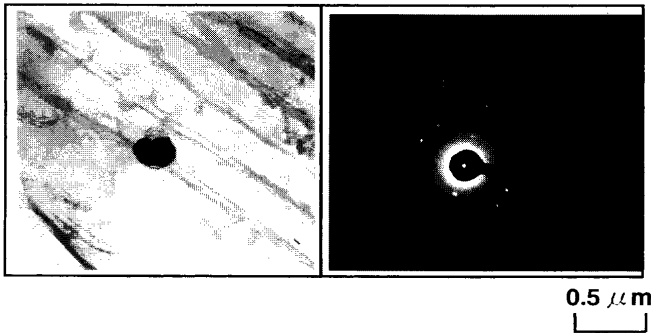


Fig. 8. Identification of BN in pearlite of normalized 0.05% Al steel prior to cold rolling by TEM and diffraction analysis.

3・3 鋼中のBN析出形態観察結果

焼鈍中の黒鉛析出が析出核となるBNの影響を受けるとされており⁹⁾、本実験におけるBNの黒鉛析出に及ぼす影響を、焼準を施した鋼E(0.05%sol.Al-0.006%N)を対象として電界SEMにて観察した。Fig. 7に示すように、パーライトラメラ間に粒径が0.4 μm程度のB、Nにピークを有し、明らかに炭化物と異なる析出物が確認された。また、同じ観察視野でパーライトラメラ間に存在する析出物を抽出レプリカ法によるTEM観察した結果、Fig. 8に示すようにパーライトラメラ上に検出された球状の析出物から、BNを示すリング状の回折パターンが得られた。この結果、冷延前の状態でBNはパーライトラメラ間に析出しているものと考えられる。

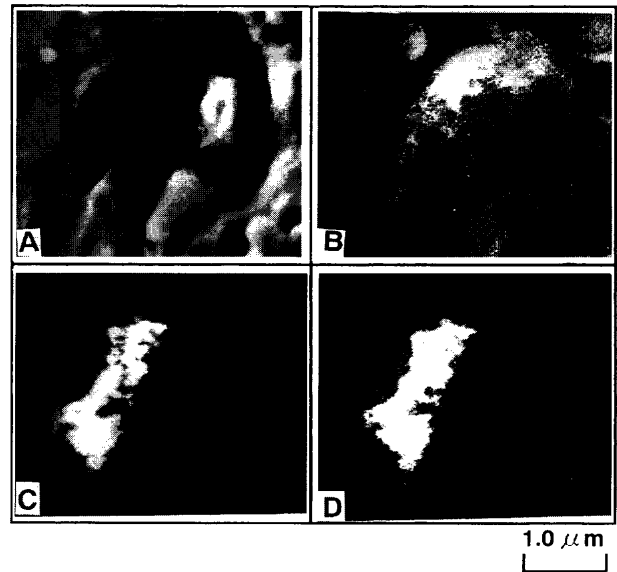


Fig. 9. AES microanalysis of normalized 0.10% Al steel, after annealing at 690°C for 6h. BN crystal shows its acts as nucleus of graphite. A: SEM image, B: Carbon C: Boron, D: Nitrogen.

一方、焼鈍初期である6h均熱で析出した黒鉛にArスパッタを施して黒鉛内部の化学組成を分析した結果、Fig. 9に示すようにB、Nに隣接してCが検出された。

以上の結果、焼準を施した場合、パーライト中に析出したBNを核として、黒鉛が析出する頻度が増大したものと考えられる。

3・4 冷間圧延前の窒化物残渣分析結果

3・3に示したように本実験においてBNが黒鉛の析出核となると考えられることから、焼鈍前のN量の異なる種々の鋼中のBN量、および安定系であるAIN量と、sol.Al量の相関を調査した。

Fig.10に示すように、熱延後、焼準を施さない場合には、AIN量は、sol.Al量、N量の増大にともなって一律に増大する。またBNは、sol.Al量が増大すると若干の増加傾向を示した。一方、熱延後に焼準を施した場合には、AINの析出量は焼準を施さない場合に比べて増大し、特にN量の増大にともないこの傾向は顕著になる。この時、BNはAINの増大とは逆に減少傾向を取る。

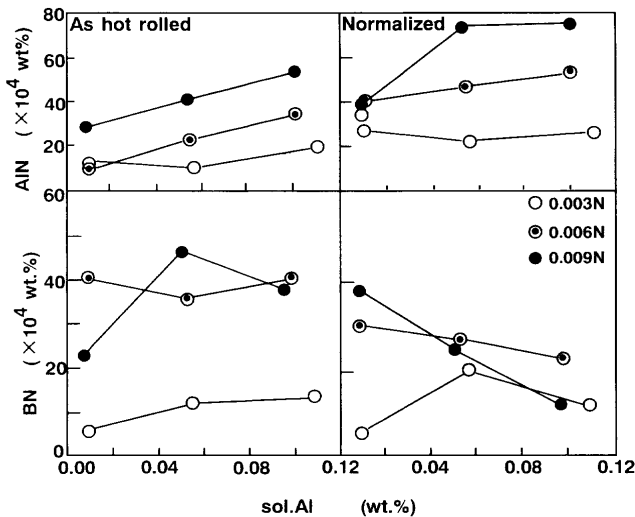


Fig. 10. Relation between BN, AlN contents and soluble aluminum.

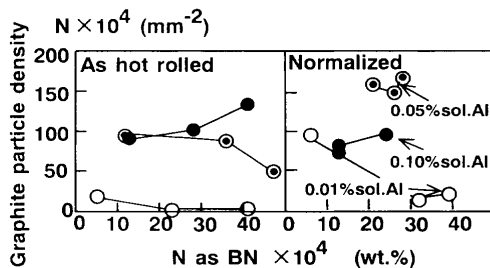


Fig. 11. Relation between BN and graphite particle density in various steels.

4. 考察

4.1 黒鉛粒数密度に及ぼすBNおよび化学成分の影響

本実験における48h焼鈍後の黒鉛粒数密度とBN量の相関をFig.11に示す。いずれの鋼においても、BN量と黒鉛粒数密度との相関は小さい。一方、sol.Al量の増大にともない黒鉛粒数密度が増大し、特に、焼準を施すと全般的に黒鉛粒数密度は増大する。しかし、焼準を施した場合には0.05% sol.Alで極大値をとる。またこの時、N量の黒鉛粒数密度に及ぼす影響はみられない。

従来、Bを添加するとBNを析出核として黒鉛が微細に析出するとされているが¹⁰⁾、単にBNが焼鈍前に存在するだけでは黒鉛は微細化されず、適正なsol.Al量が必要であることが本実験で見いだされた。

Alは、Siと同様にフェライト中におけるCの活量を増大させる^{12,13)}ことが従来より見いだされており、箱焼鈍中の黒鉛析出を促進する作用を有するものと考えられる。このことから、Fig.11に示すようにsol.Alの増大にともない黒鉛粒数密度が増大したものと考えられる。本実験の場合、sol.Al量に比べ、N量は約1/10としていることから、sol.Al量、AlNに相当するAl量の差から換算した固溶Al量は、ほぼsol.Al量に比例すると考えられる。そこで、測定され

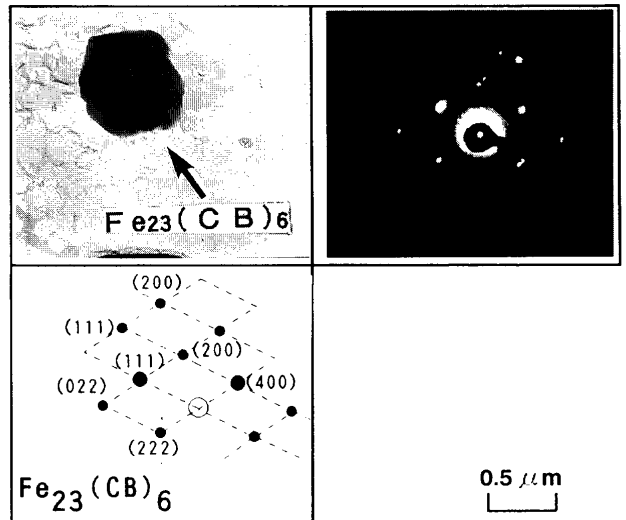


Fig. 12. TEM analysis of 0.10% Al steel after annealing with 48 h soaking.

たsol.Al量を固溶Alとして解釈しても支障は無いと考えられ、固溶Alと黒鉛析出形態との相関に関する検討が可能と考えられる。また、福井らの報告⁸⁾では、Pを0.001%まで低減すると、黒鉛が微細化し、かつ析出が促進されることが見いだされている。そこで、本実験においては、Pが0.010%でも、Bを添加すること、適正量の固溶Alを含有することにより黒鉛が微細、かつ均一に析出するものと考えられる。

焼準を施した場合には、適度なsol.Al量を添加すると、加熱中にBNが適度に析出し、黒鉛の析出頻度が増大すると考えられる。一方、過度に増大すると黒鉛粒数密度が減少することも見いだされた。本実験における、鋼H(0.10%sol.Al-0.006%N)を、48h焼鈍後、試験片断面から抽出レプリカを採取し、TEM観察した結果をFig.12に示す。炭化物は、通常の炭素鋼にみられるセメントイトではなく、 $Fe_{23}(CB)_6$ の形態をとっていることが見いだされた。 $Fe_{23}(CB)_6$ が形成される理由としては、Ohtaniら¹⁴⁾の報告より次のようなプロセスで形成されたものと考えられる。

- ①冷延前に焼準を施すことによりBNが分解して、替わって固溶AlがAlNとして析出し、オーステナイト中に固溶したBが、マトリクス中のCが高い場合に、 $Fe_{23}(CB)_6$ を形成する。
- ②形成された $Fe_{23}(CB)_6$ は、フェライト温度域において安定であり、焼鈍時間が増大しても炭化物としての成長、あるいは黒鉛への吸着が抑制される。

このために、本実験で用いたような高炭素鋼にBを添加した場合には、焼準中に $Fe_{23}(CB)_6$ を形成するため黒鉛化による軟質化、あるいはその後の焼入れ焼戻しに際しての炭化物の分解が阻害され、焼入れ性の低下も想定される。

5. 結論

セメンタイトの黒鉛化を促進するように、Mn, Pを低減し、Bを添加した0.65% Cの高炭素鋼板を用いて、冷間圧延後箱焼鈍を行うことにより析出する黒鉛組織に及ぼすsol.Al量、N量、BN量、および熱延後の焼準の影響を検討し、以下の結果を得た。

(1) sol.Al量の増大により、焼鈍後の黒鉛粒数密度は増大する。また、このsol.Al量の増大は短時間の焼鈍における黒鉛化率の増大にも寄与する。一方この時、N量の黒鉛粒数密度、黒鉛化率に及ぼす影響は認められない。

(2) 熱延後、焼準を施すと、同じsol.Al量、N量でも黒鉛粒数密度、短時間の焼鈍による黒鉛化率の増大が認められるが、過度にsol.Al量が増大すると、かえって炭化物の残存が顕著になり、黒鉛化率の増大が阻害されることが見いだされた。

(3) 過度にsol.Alを添加した場合、焼準後に冷延・焼鈍を行うと、黒鉛析出が阻害される原因を調査した結果、焼鈍後の炭化物が $Fe_{23}(CB)_6$ に変化していることが見いだされ、焼鈍中の分解が抑制されたことが理由と考えられる。このセメンタイトから $Fe_{23}(CB)_6$ への変化は、冷延前に焼準を施した際、熱延の際に析出した黒鉛の核となりうるBNが、加熱中に分解してAINに変化し、Bが炭化物に固溶し $Fe_{23}(CB)_6$ を形成したものと考えられる。

(4) この結果、BNが黒鉛の析出核となることから、

従来より黒鉛析出を促進する焼鈍前の冷間圧延の他にBの添加も黒鉛化に有効であることがわかったが、BN単体では黒鉛析出の促進への効果は小さく、適度なsol.Alの添加も合わせて必要であることが認められた。

最後に、本研究遂行に際しにあたり終始有益な御意見を賜った東北大学名誉教授西沢泰二博士に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) S.Suzuki and K.Tani: *Netsu Shori*, **32** (1992), 262.
- 2) S.Fushimi: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1383.
- 3) A.Okamoto: *Metall. Trans. A*, **20A** (1989), 1917.
- 4) K.Fukui and A.Okamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1349.
- 5) F.Togashi, Y.Kawabata, M.Morita and T.Tojno: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 1820.
- 6) K.Fukui and A.Okamoto: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 1929.
- 7) K.Fukui and K.Kaneko: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 559.
- 8) K.Fukui, N.Mizui, M.Arai and A.Okamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 1029.
- 9) Y.Kawabata, M.Morita, F.Togashi and T.Tojno: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 755.
- 10) T.Iwamoto, Y.Oota, T.Hoshino, K.Amano and J.Shimomura: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 67.
- 11) K.Sakuma, H.Watanabe and T.Nishizawa: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **21** (1981), 159.
- 12) W.C.Leslie and G.C.Rauch: *Metall. Trans. A*, **9A** (1978), 343.
- 13) T.Nishizawa, K.Ishida, H.Ohtani, C.Kami and M.Suwa: *Scand. J. Metall.*, **20** (1991), 62.
- 14) H.Ohtani, M.Hasebe, K.Ishida and T.Nishizawa: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28** (1988), 1043.