

熱延時における薄鋼板のTi, Mn系硫化物の析出挙動に関する熱力学的考察

山下 孝子*・奥田 金晴*・安原 英子*・佐藤 馨*

Thermodynamic Analysis of Precipitation Behaviors of Ti, Mn Sulfide in Hot-rolled Steels Sheets

Takako YAMASHITA, Kaneharu OKUDA, Eiko YASUHARA and Kaoru SATOH

Synopsis : Thermodynamic analysis of precipitation behaviors of Ti, Mn sulfide in hot-rolled steels, was conducted to evaluate the thermodynamic parameters of (Ti, Mn, Fe)S in steels.

Thermodynamic parameters of sulfide were assessed based on Q-phase (NaCl type): (Mn, Fe)S and P-phase (NiAs type): (Ti, Fe, Mn)S reported by Miettinen.¹⁴⁾ Since it was found that P-phase and Q-phase coexisted, as distinct complex precipitates without changing their crystal structure even on the conditions which both P-phase and Q-phase precipitated at the same time. The thermodynamic parameters of these two phases were determined using the extraction data and TEM-EDS. The solubility limit of Fe and Mn to TiS, which causes errors in practical steels, was estimated by using the solubility product of TiS evaluated by Mitsui.¹⁰⁾

The calculated precipitation behaviors of Ti, Mn sulfide using developed thermodynamic parameter are in good agreement with the formation of sulfides and carbo-sulfides in hot rolled commercial IF steels.

Key words: thermodynamics; IF steel; precipitates; hot-rolled sheets; sulfide; carbosulfide; solubility product.

1. 緒言

鋼中に存在する硫化物は、一般的に延性、韌性、加工性などを劣化させるため、古くからその生成起源や析出挙動に関する研究が精力的に行われている。近年、従来有害と考えられてきた鋼中の非金属介在物の分散状態、組成、大きさを意図的に制御することにより、粒内フェライトやセメントタイトの核生成サイトとして利用する、いわゆるオキサイドメタラジーとして組織の微細化に活用されている¹⁾。一方、鋼板の高強度化に伴い、特に自動車用鋼板では、低炭素鋼をベースとしてMnなどの添加量を増加して2相組織を確保するDual-Phase鋼板またはTRIP鋼板が注目され、さらにTiを多量に含有する超微細粒鋼板も開発され²⁾、Mn, Tiが積極的に添加されるようになってきている。従って、これらの元素の析出形態の1つであるMn, Ti系硫化物や炭硫化物の析出挙動を知ることは重要である。

鋼中の硫化物の析出挙動については、MnSの析出形態や分布に関しては多くの研究例があるが、TiSに関しては比較的少ない。しかし、Ti添加IF (Interstitial-Free: 以下IFと略す) 鋼においては、Sの存在がTiS, Ti₄C₂S₂やMnSを析出させ、いずれの析出物を生成するかで材質を大きく変化させるため^{3,4)}、これら析出物の挙動を把握し制御することが非常に重要である。この問題については、1993

年に終了した日本鉄鋼協会の極低炭素鋼板研究部会を中心に精力的に研究され、熱力学平衡計算ソフトThermo-Calc⁵⁾を用いての硫化物などの析出挙動の研究も多く成された^{6,7)}。中でも、吉永らによるTiS, Ti₄C₂S₂の溶解度積の算出および析出挙動に関する研究⁶⁾は、当時TiSやTi₄C₂S₂の溶解度積に関する研究が乏しく、それ以前に求められたLiuらの溶解度積⁸⁾では極低炭素鋼板の析出挙動を再現できなかったため、画期的な研究であった。しかしながら、吉永の溶解度積を用いてもMnを含む成分系では実験値を再現できず⁹⁾、またTiSの熱力学的性質のもととなるFe-Ti-S 3元系状態図ですら不明瞭な点が多いのが現状であり、これらの溶解度積は未だに結論が出ていないと考えられる。

最近になって、東北大学において、Fe-Ti-S 3元系の熱力学的解析により、信頼性の高いγ相と平衡するTiSの溶解度積が求められた¹⁰⁾。さらに、1998年にMiettinenが、Hillert¹¹⁾、Turkdogan¹²⁾、Fisher¹³⁾らの研究をベースに再構築したFe-Mn-S系の熱力学パラメータを発表した¹⁴⁾。また、Ti₄C₂S₂の溶解度積も新たに評価されている^{15,16)}。そこで、本研究では、1993年以降に発表されたこれらの溶解度積を用いて、実用的なIF鋼の析出挙動を予測可能な熱力学パラメータを再構築した。特に、(Fe, Ti)SへのMnの固溶を考慮し、(Fe, Mn, Ti)Sの熱力学パラメータを新たに追加

Table 1. Chemical compositions of high purity Ti-S, Mn-S, Ti-Mn-S steels.

Steel	(mass%)							
	C	Si	Mn	S	Ti	N	O	T. Al
1	<0.0005	<0.001	<0.001	0.017	0.022	0.0004	0.0011	0.002
2	<0.0005	<0.001	0.079	0.040	<0.001	<0.0005	0.0012	0.002
3	<0.0005	<0.001	0.039	0.011	0.031	<0.0005	0.0008	0.002
4	<0.0005	<0.001	0.040	0.031	0.011	<0.0005	0.0009	0.002

Table 2. Chemical compositions of IF steels.

Steel	(mass%)								
	C	Si	Mn	S	Ti	Nb	N	O	T. Al
5	0.0022	0.01	0.02	0.014	0.04	0.004	0.0013	0.0021	0.043
6	0.0015	0.01	0.13	0.014	0.04	0.004	0.0015	0.0022	0.035
7	0.0020	0.01	0.49	0.016	0.04	0.004	0.0013	0.0028	0.035

することによって、これまで問題となっていたIF鋼組成の熱延工程における析出挙動が熱力学平衡計算で予想可能になったので、以下に報告する。

2. 実験方法

TiSあるいはMnSに関する熱力学データを得るために、超高真空高周波溶解炉を用いて超高純度のFe-Ti-S, Fe-Mn-S, Fe-Ti-Mn-S系の鋼を溶製した。用いた試料の化学成分をTable 1に示す。実用鋼組成への適用のために、Ti添加IF鋼ベースのMn添加量を変化させた鋼塊も溶製した。化学成分をTable 2に示す。それらのラボ小型鋼塊を8 mm w×8 mm t×60 mm lに切り出し、石英管に真空封入したものを、1000°C, 1100°Cでは100時間、1200°Cでは50時間保持後、水冷した。石英管は、水焼き入れと同時に破損して試料を急冷した。

水冷した試料は、表面を研削し、ヨウ素-ブロム法で電解抽出した析出物元素を定量した。また、レプリカ法による透過電子顕微鏡(TEM)により析出物の観察を行い、エネルギー分散型X線分光装置(EDS)により組成を分析した。

Table 2のTi添加IF鋼は、真空溶解炉で溶製した後、1250°C加熱後30 mm厚までの粗熱延を行ったシートバーを再加熱して8 mm厚までの仕上げ熱延を施したものをを用いた。これらは熱処理中の酸化を防止するために鉄の箔でパック後、1350~1500°C, 30分保持後、水冷した。水冷後の試料は、両面から2 mmづつ研削してから、電解抽出した析出元素の定量分析を行った。また、超高真空高周波溶解炉材と同様に抽出レプリカ試料によるTEM観察により析出物の分析を行った。

3. 実験結果

Ti, Mnを添加した鋼中に析出する硫化物は、NaCl/BI-

Table 3. Fe, Ti, Mn, S contents of electrolytically extracted residue in steels.

Steel	Temp. (°C)	Precipitate (mass%)			
		Fe	Mn	Ti	S
1	1000	0.001	0	0.018	0.014
	1100	0.002	0	0.018	0.016
	1200	0.003	0	0.017	0.015
2	1000	0.008	0.054	0	0.035
	1100	0.012	0.049	0	0.036
	1200	0.013	0.035	0	0.028
3	1000	0.001	0	0.022	0.012
	1100	0.001	0	0.017	0.012
	1200	0.001	0	0.014	0.013
4	1000	0.008	0.025	0.010	0.028
	1100	0.012	0.020	0.010	0.020
	1200	0.016	0.011	0.010	0.020

type (Q-phaseと呼ぶ)とNiAs/B8-type (P-phaseと呼ぶ)の2種類が存在するが、本実験の化学組成では、Q-phaseは(Mn, Fe)S, P-phaseは(Ti, Fe)Sである。

Table 1の試料の各温度における析出物分析結果をTable 3に示す。これらの試料の、TEM/EDSを用いた析出物組成の定量結果をTable 4に示す。表にはQ-phase, P-phaseそれぞれ区別して示している。ここで、Steel 1, Steel 2はFe-Ti-SおよびFe-Mn-Sの3元系であるのでP-phase, Q-phaseがそれぞれ析出するが、P-phaseにも10 mol%程度のFeが固溶することがわかった。すなわち、従来よりQ-phaseにはFeが固溶することが知られているが、今回の実験結果より、Tiが主体のP-phaseへのFeの固溶度も非常に大きいことが明らかとなった。

また、Fe-Ti-Mn-Sの4元系であるSteel 3, Steel 4では、Steel 3はTi添加量が多くP-phaseのみの析出領域であるの

でP-phase : (Ti, Fe)Sが析出しているが, Steel 4はP-phaseとQ-phaseの析出領域となる。そこで, 2種類の硫化物が共存する場合の析出の仕方をTEMで観察した。その代表例をFig. 1に示すが, (Ti, Fe)Sと(Mn, Fe)Sは固溶し合うことなく, 複合析出している場合が多いことがわかった。しかも, 電子線回折により, これらの結晶構造は, P-phaseはHexagonal (六方晶)とQ-phaseはCubic (立方晶)であり, それぞれの結晶構造を保ちながら両硫化物が複合析出していると考えられる。また, Q-phaseにはFeが固溶するものの, Tiは殆ど固溶せず, 一方, P-phaseはTiSをベースとしてFeおよびMnが固溶し, Fe, Mnともに1000°Cより

Table 4. Fe, Ti, Mn, S contents in Ti-sulfides determined using TEM/EDS.

Steel	Temp. (°C)	P-phase/ Q-phase	mol (%)			
			Fe	Mn	Ti	S
1	1000	P	0~1	0	42~46	56~58
	1200	P	4~7	0	32~52	39~45
2	1200	Q	10~15	37~41	0	46~49
3	1000	P	11	0	49	39
		P	0~2	0~0.5	40~50	40~50
	1100	P	0.4	0.2~0.4	40~44	51~55
		P	0~0.2	0~0.5	34~37	52
4	1000	Q	4~5	40	0.3	52
		P	6~8	0.5	20~23	43~50
	1100	Q	8	32~36	0~0.4	54~59
		P	13	0~1	18~21	45~58
	1200	Q	8	37	0.5	54
P		13~22	0.7~12	15~22	54~61	

も1200°Cの固溶量が増加することがわかった。

さらに, 特に実機熱延板では, 凝固段階で析出した粗大な析出物が溶体化後も溶け残って残存するケースが多いので, 高温域での析出挙動に注目した。Table 2に示したTi添加IF鋼の高温域における析出物分析において, 例えばSteel 6で1450°Cの高温では, P-phaseのFeの固溶度が20~40 mol%と非常に大きくなることが明らかになった。

詳細は省略するが, Miettinen¹⁴⁾らの熱力学パラメータを用いた計算によるQ-phaseの析出挙動が上記実験データとも一致するので, Fe-Ti-Mn-S 4元系におけるQ-phaseの熱力学パラメータは, Miettinenらのものをそのまま用いた。そして, 本研究では主にP-phaseへのFe, Mnの固溶の温度依存性について検討することにした。

4. 熱力学パラメータの評価

4.1 計算方法

熱力学平衡計算には, スウェーデン王立工科大学で開発された計算状態図作成ソフト Thermo-Calc⁵⁾を用いた。熱力学データは, 現在, 溶体の熱力学データベースとして最も信頼性の高いSGTE (Scientific Group Thermochemical Data Europe)から提供されているSGTE-Solution DatabaseからFe-C-Si-Mn-P-S-Al-Ti-Nb-Nの10元系で検索したものをベースにして, Ti炭窒化物相 (M (C, N)相, ここではTi (C, N)相と呼ぶ)はOhtaniらのパラメータ¹⁷⁾を, また, AlNの熱力学パラメータはSGTE-Substance databaseの標準物質のデータを追加して用いた。

各硫化物およびTi₄C₂S₂の熱力学パラメータについては, 次節以降で詳しく述べる。

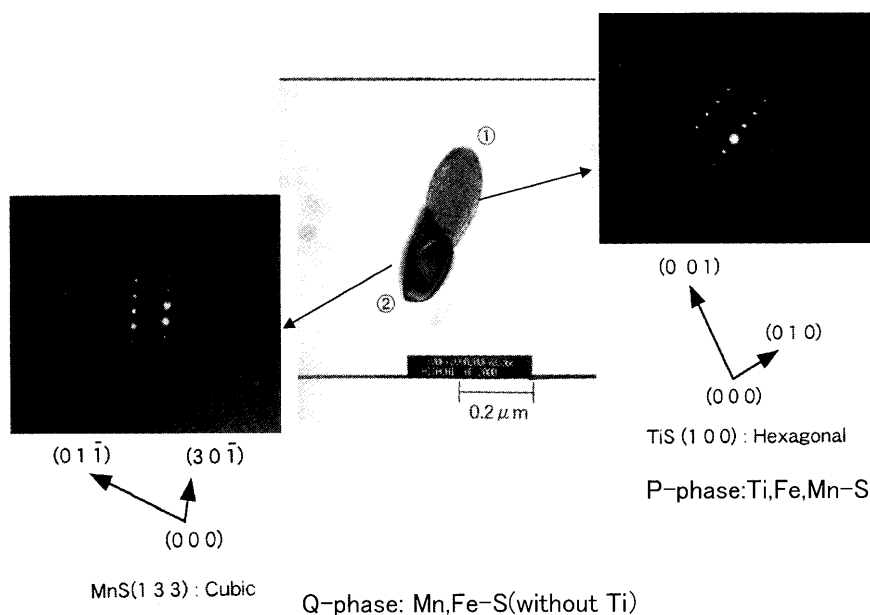


Fig. 1. TEM micrograph and diffraction patterns of complex sulfides.

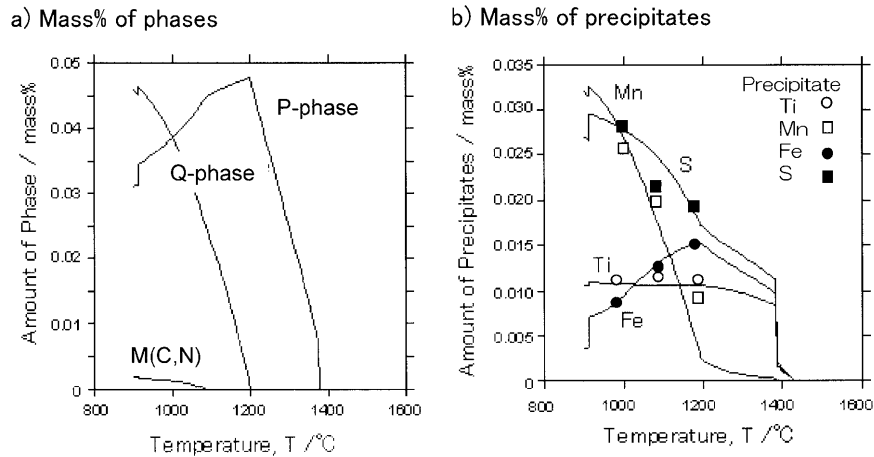


Fig. 2. Calculated mass% of precipitation and comparison of Ti, Mn, Fe, S contents of electrolytically extracted Ti-sulfides in Steel 4.

4・2 P-phaseへのFe-TiおよびMn-Ti相互作用パラメータの追加

1998年に発表されたMiettinenらのFe-FeS-MnS-Mnの熱力学パラメータには、Q-phaseのみならずP-phase (FeS)も構築されている。そこで、Fe-Ti-Mn-S 4元系のP-phaseの各パラメータの検討では、既存のFe-Mn-S 3元系パラメータのP-phaseへのTiSパラメータの追加を行うことにした。そのためには、TiSの標準生成自由エネルギーおよびFe-TiおよびMn-Tiの相互作用パラメータを評価する必要がある。

まず、TiSの標準生成自由エネルギーは、次式で示した光井らの溶解度積¹⁰⁾を用いた。

$$\log[\text{Ti}]_y[\text{S}]_y = -17820/T + 7.74 \dots\dots\dots (1)$$

さらに、Table 3, Table 4および高温領域の実験データと一致するようにFe-Ti-Sの相互作用パラメータ $L_{\text{Fe,Ti,S}}^p$ およびTi-Mn-Sの相互作用パラメータ $L_{\text{Mn,Ti,S}}^p$ を決定した。本研究で決定した相互作用パラメータをTable 5に示す。また、P-phaseとQ-phaseの共存するSteel 4について、これらのパラメータを用いて計算した各元素の析出量と、電解抽出による析出量定量的比較をFig. 2に示す。図より、新規に構築した熱力学パラメータで計算した析出量は、実験値をよく再現することがわかる。

4・3 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ の熱力学パラメータの決定

$\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 相については化学量論組成を仮定して溶解度積から変換した自由エネルギーが計算に用いられる。これまでに報告された $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ の溶解度積をまとめてFig. 3に示すが、吉永らの溶解度積は温度勾配が他のものと異なることが明らかである。また、1990年に再構築されたLiuらの値¹⁸⁾、及川ら¹⁵⁾およびIorioら¹⁶⁾の溶解度積はいずれもよく一致している。

ここで、これまでに構築した各相の熱力学パラメータを用いて、山田らの、IF鋼の保持温度による析出物形態変化

Table 5. Thermodynamic parameters (J/mol) of P and Q phase in the Fe-Ti-Mn-S system.

Phases	Interaction parameters in sublattice model
P-phase	$L_{\text{Fe,Mn,S}}^p = 8500 + 5500(y_{\text{Fe}} - y_{\text{Mn}})$ $L_{\text{Fe,Ti,S}}^p = +261525 - 200T$ $L_{\text{Mn,Ti,S}}^p = +157300 - 100T$
Q-phase	$L_{\text{Fe,Mn,S}}^q = 8500 + 5500(y_{\text{Fe}} - y_{\text{Mn}})$

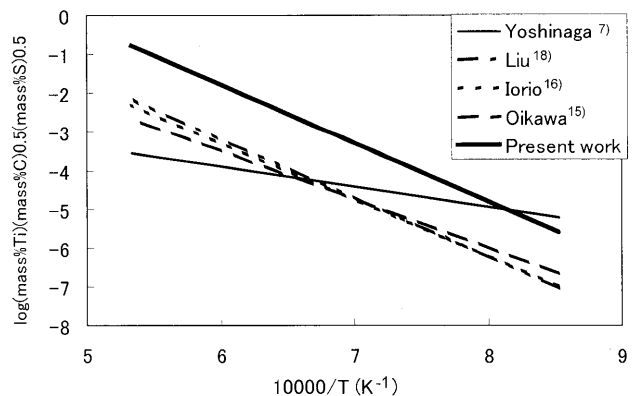


Fig. 3. Calculated solubility products for $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ in γ phase.

のTEM観察結果⁹⁾と比較する計算を行った。計算は鋼成分Fe-0.0022%/C-0.16%/Mn-0.0028%/S-0.07%/Ti-0.0045%/Nを対象として行い、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ の溶解度積はIorioらの値¹⁶⁾を用いた。温度による析出物形態の変化を計算した結果をFig. 4に示すが、全温度において、Ti(C, N)およびP-phaseが安定であり、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ は450°C以下でしか析出しない。しかし、山田らの実験結果によると、熱間圧延の仕上げ温度である700°Cでは安定系析出物が $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ であり、計算結果と一致しない。これらの熱延鋼板の析出挙動と熱力学平衡計算との不一致は、及川らにより、加工による $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ の核生成の促進およびP-phaseとQ-phaseの析出駆動力の近

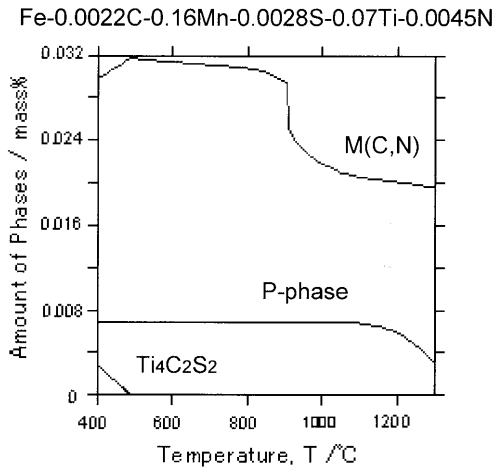


Fig. 4. Calculated mass% of precipitates in specimen with solubility product of $Ti_4C_2S_2$ by Iorio.¹⁶⁾

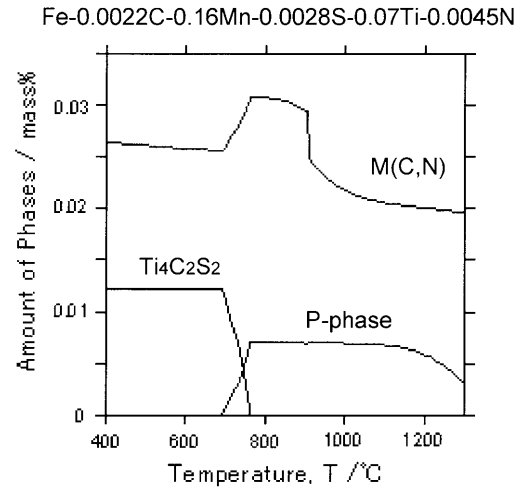


Fig. 5. Calculated mass% of precipitates in specimen with solubility product of $Ti_4C_2S_2$ by present work.

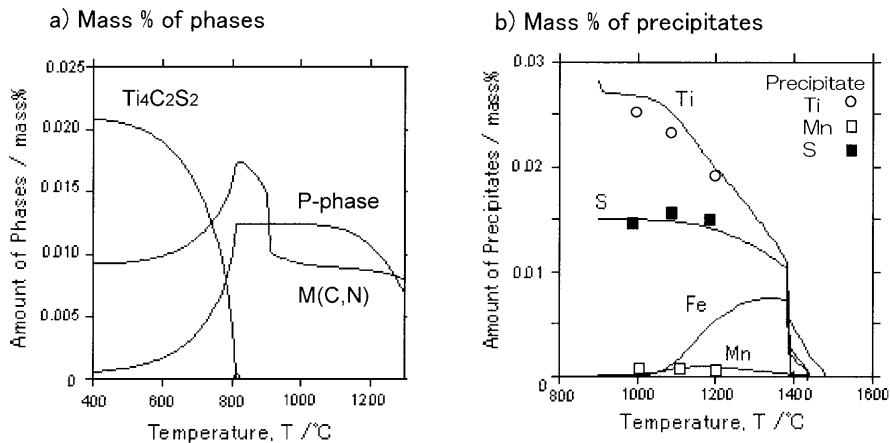


Fig. 6. Calculated mass% of precipitates and comparison of Ti, Mn, Fe, S contents of electrolytically extracted Ti-sulfides in steel 6.

接による準安定相の核生成が優先されるためと指摘されている¹⁵⁾。

そこで、熱延鋼板の析出挙動を再現するために、 $Ti_4C_2S_2$ 相が安定に析出する鋼を用いて $Ti_4C_2S_2$ の溶解度積を求めた。新たに求めた $Ti_4C_2S_2$ の溶解度積をFig. 3に併せて示す。Iorioらの値の代わりに新たに求めた溶解度積を用いて計算を行った結果をFig. 5に示す。図より、 α 域に入るとCの固溶限が増加することで $Ti_4C_2S_2$ が急激に安定になり、700°CにおいてはP-phaseから $Ti_4C_2S_2$ へ変化する山田らの実験結果が再現できていることがわかる。

5. 応用例

これまでに評価してきた熱力学パラメータを用いて、Steel 6の試料の析出挙動を計算したものを析出物分析の値と比較してFig. 6に示す。このように、実用的なIF鋼の組成に近いP-phase, $Ti(C, N)$, $Ti_4C_2S_2$ の共存する系においても、各元素の析出量計算結果は実験値とよい一致を示す。さらに、Steel 6の熱延後の試料、およびスラブ再加熱温度

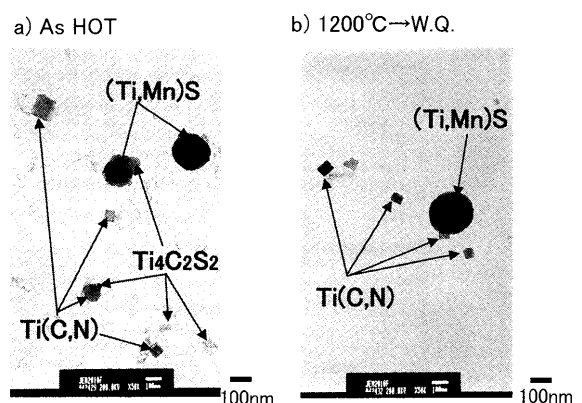


Fig. 7. TEM micrographs of extracted replicas showing precipitates in hot-rolled steels.

である1200°Cに保持後水冷した試料の、抽出レプリカ法を用いたTEMによる析出物分析結果をFig. 7に示す。図より、1200°Cから水冷したものは比較的粗大なP-phaseと $Ti(C, N)$ しか析出していないのに対して、熱延後のものは微細な $Ti_4C_2S_2$ が析出していることがわかる。従って、Fig. 6の計算で求められる析出物形態の温度変化から推測でき

るように、 $Ti_4C_2S_2$ は熱間圧延の巻き取り時に析出していると考えられる。

さらに計算からは、 $Ti_4C_2S_2$ は α 域に入ってP-phaseが析出形態を変えることによって形成されるものであるため、その析出挙動は巻き取り温度や冷却速度などに影響されやすいと予想される。

本研究で構築した溶解度積は、Fig. 6に示したように、熱力学平衡状態である及川、Iorio, Liuらの値とは一致せず、一部に前述の加工の影響などの速度論的な要素も含まれていることになると考えられる。しかし、これらは実用的な熱延板の析出挙動を予測できるため、工業的には非常に有用であると考えられる。

6. 結言

MiettinenによるFe-FeS-MnS-Mn系の熱力学パラメータと、光井らの γ 相と平衡するTiSの溶解度積をもとにして、実用鋼で析出挙動の熱力学計算が行えるように、NiAs(B8)構造の硫化物：P-phaseの熱力学パラメータを再構築した。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) Q-phase: MnSとP-phase: TiSが析出する試料では、両者は複合して析出しているが、それぞれの結晶構造を保ちながら共存している。

(2) TiS主体のP-phaseへはFe, Mnが固溶し、その固溶度には温度依存性がある。一方、Q-phaseのTiの固溶度は非常に小さい。

(3) 本実験で求めたQ-phase, P-phaseおよび $Ti_4C_2S_2$ の熱力学パラメータを用いて計算した硫化物の析出挙動は、Ti添加極低炭素鋼板の熱延板のものと同様一致する。

これらの熱力学パラメータは、実用的な熱延板の析出挙動を再現するものであり、IF鋼以外の成分系、例えば、高張力鋼板、ステンレス鋼板など、広範囲な鋼種へ適用が可能であると考えられる。

終わりに、本研究を行うにあたり、有益な御助言・御指導をいただきました東北大学及川勝成准教授、石田清仁教授に心より感謝の意を表します。

文 献

- 1) J.Takamura and S.Mizoguchi: Proc. 6th IISC, Vol. 1, ISIJ, (1990), 591.
- 2) E.Yasuhara, Y.Tosaka, O.Furukimi and K.Morita: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 377.
- 3) A.Okamoto and N.Mizui: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 1776.
- 4) K.Kawasaki, S.Sanagi, T.Senuma, S.Akamatsu, N.Yoshinaga and O.Akisue: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 76.
- 5) B.Sundman, B.Jansson and J.-O.Andersson: *Calphad*, **9** (1985), 153.
- 6) 長谷部光弘, 村上信義, 小林俊雄: 極底炭素鋼板研究会報告書, 日本鉄鋼協会, (1993), 13.
- 7) N.Yoshinaga, K.Ushioda, S.Akamatsu and O.Akisue: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 24.
- 8) W.J.Liu and J.J.Jonas: *Metall. Trans. A*, **20A** (1989), 1361.
- 9) K.Yamada and M.Niikura: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 41.
- 10) H.Mitsui, K.Oikawa, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 612.
- 11) M.Hillert and L.-I.Staffansson: *Metall. Trans. B*, **7B** (1976), 203.
- 12) E.T.Turkdogan, S.Ignatowicz and J.Pearson: *J. Iron Steel Inst.*, **180** (1955), 349.
- 13) M.Fisher and K.Schwerdtfeger: *Metall. Trans. B*, **9B** (1978), 631.
- 14) J.Miettinen: *Calphad*, **22** (1998), 257.
- 15) K.Oikawa and K.Ishida: Proc. of the 13th National Sump. on Phase Diagrams China-Japan Joint Symp. on Phase Diagrams, Materials Design and Their Applications, Xiemen, (2006), 162.
- 16) L.E.Iorio and W.H.Garrison, Jr.: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 545.
- 17) H.Ohtani and T.Nishizawa: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **26** (1983), 655.
- 18) W.J.Liu, J.J.Jonas, D.Bouchard and C.W.Bale: *ISIJ Int.*, **30** (1990), 905.