

© 1982 ISIJ

連続焼鈍によるリン添加高強度冷延鋼板の開発

技術報告

武智 弘*・加藤 弘**・小山 一夫***

川崎 宏一***・豊田 洋民***

Development of High Strength Cold-rolled-phosphorus Steel
Produced by Continuous AnnealingHiroshi TAKECHI, Hiroshi KATOH, Kazuo KOYAMA,
Kohichi KAWASAKI, and Hiromi TOYOTA

Synopsis:

A high strength cold-rolled phosphorus-containing steel has been developed by continuous annealing process. The study is focussed on the improvement of Lankford value and aging characteristics of phosphorus-containing steel.

The effects of coiling temperature after hot rolling and cold reduction on Lankford value have been investigated for a low C-low Mn-B-P steel. Investigations have also made clear the effects of cooling rate after continuous annealing on the precipitation rate and the size of precipitates of carbides. Experimental results show that (1) the combination of proper coiling temperature and large cold reduction results in high Lankford value over 1.5 and (2) the combination of high paint baking hardenability over 40 MPa with retarded aging property at room temperature can be obtained in the range of cooling rate from 10 to 100 deg C/s. The factors affecting such results are also discussed.

1. 緒 言

自動車車体重量の軽量化のため軽量化材料への素材変換が急速に進められている。この中で比較的容易に取り入れることができ、即効が期待できる方法として、普通鋼板の高強度鋼板への転換がある。自動車用高強度冷延鋼板として現在、引張強さ 350 MPa から 1 000 MPa 以上の種々の鋼板が開発されているが、このうち比較的低強度で加工性がよく、自動車外板にも使われるものとして 350~450 MPa の引張強さを有するリン添加冷延鋼板がある。リンは安価でかつ非常に大きな置換型固溶体強化能を示す。さらに箱焼鈍した場合、高いランクフオード値 (τ 値) を有することが知られている¹⁾。このため現在、箱焼鈍によるリン添加冷延鋼板が商用鋼として、外板の耐デント性向上、内板の静的あるいは疲労強度向上といった目的で多量に使用されるに至っている。

一方、冷延鋼板の製造方法として従来の電気清浄、箱焼鈍、調質圧延、検定といった各工程を一まとめにした冷延鋼板連続焼鈍設備が、生産性や品質の面から次々と導入され、従来工程に取つて替わろうとしている²⁾。連続焼鈍では普通鋼板の場合、材質面から少なくとも二つ

の考慮を払つている。一つは急速加熱、短時間焼鈍でも十分な結晶粒成長と良好な集合組織が得られるように素材もしくは前工程を調整することである。固溶 Mn の低減、熱延高温巻き取り³⁾、ボロン添加⁴⁾などがこれにあたる。このうち高温巻き取りは連続焼鈍の前工程調整として最も古くから採られている手法である。

冷延鋼板用連続焼鈍の特徴のもう一つは、冷延鋼板にとって重要な時効性低減のため、その要因となる固溶炭素・窒素を減少させる手段を講じていることである。窒素については窒化アルミニウムあるいは他の窒化物として固定させる。炭素については焼鈍後の急冷、過時効処理によつて炭化物として析出させる。この冷却、過時効処理条件を最適化させる研究は数多いが⁵⁾⁶⁾、箱焼鈍材並の非時効性を得ることは極めて困難である。

リン添加鋼を連続焼鈍で製造する場合、上述した連続焼鈍の二つの特徴それぞれに関連した問題がある。Fig. 1 は高温巻き取りの τ 値向上効果をアルミキルド鋼とリン添加アルミキルド鋼とで比較した図である。図からわかるようにリン添加鋼の場合、750°C の高温巻き取りを施しても τ 値はそれほど向上せず、深絞り用鋼板として必要な 1.5 に達しない。また、炭素時効に関するリンの

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 10 月 20 日受付 (Received Oct. 20, 1981)

* 新日本製鉄(株)君津製鉄所(現: 八幡製鉄所)工博 (Kimitsu Works, Now Yawata Works, Nippon Steel Corp.)
** 新日本製鉄(株)君津製鉄所 工博 (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp.)
*** 新日本製鉄(株)君津製鉄所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

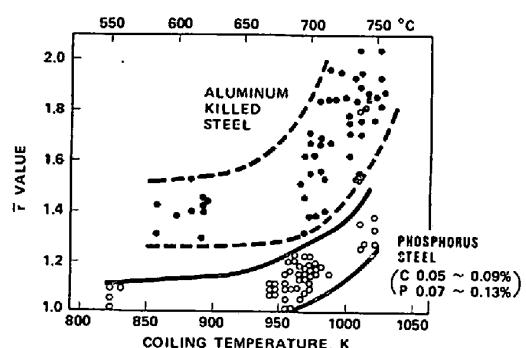


Fig. 1. Coiling temperature dependency of \bar{r} value of phosphorus steel and aluminum killed steel.

影響を調べた研究も少なく、したがつてリン添加鋼における最適な冷却、過時効条件は求められていないといえる。このように箱焼鈍においては製造技術的に確立しているリン添加鋼も、連続焼鈍においてはいまだ十分な特性の鋼板は得られていない。

本報では、低C-低Mn-Bをベース成分としたリン添加鋼において熱延条件、冷延圧下率、焼鈍温度を考慮することで高 \bar{r} 値が、連続焼鈍の冷却条件を最適化することで過時効、良加工性という特性が得られることが判明したので、以下詳細に報告する。

2. 実験方法

0.015C-0.10Mn-0.070P-0.031Al-0.0021B鋼(B/N=0.70)を転炉出鋼し連続铸造にて鋼片としたのち実機による熱間圧延を行った。成分配位低C-低Mnとして粒成長性を促がし低降伏比、高 \bar{r} 値をねらつたが、低Cによる焼鈍後冷却時の過飽和度減少のため固溶炭素が残存し、その結果として時効劣化が懸念される。ボロンは窒素固定の意味であり、窒素量が約25 ppmであることからボロン量は窒素との原子等量に近い20 ppmとした。熱間圧延の条件としては加熱温度を1100°Cと実機としては低くし、仕上げ圧延終了温度は880~900°Cとし、統いて巻き取り温度を600, 700, 750°Cと変化させて巻き取つた。熱延鋼板の厚みは4.0 mmとした。

実験I 冷延圧下率と \bar{r} 値の関係

この鋼の \bar{r} 値におよぼす冷延圧下率の影響を調べるために熱延板を採取し、平面研削で種々の厚みまで薄くしたのち実験室圧延機で0.6 mmまで冷延した。冷延圧下率は40~85%に変化させた。焼鈍はソルトバスを用い、その条件はFig. 2に示すとおりである。

実験II 時効性におよぼす連続焼鈍後冷却条件の影響

上述のようにして製造した熱延板を実機にて0.8 mmの冷延板(冷延圧下率80%)にして試料を採取した。この冷延板を連続焼鈍シミュレーターにて焼鈍した。シ

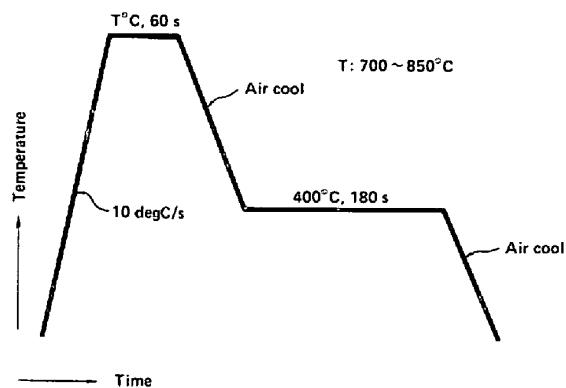


Fig. 2. Heat cycle of simulated continuous annealing in order to reveal the effect of cold reduction on \bar{r} value.

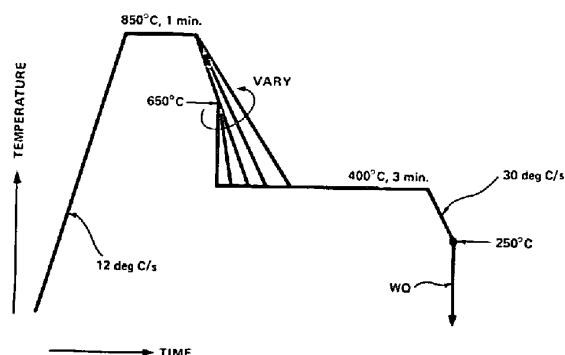


Fig. 3. Heat cycle of simulated continuous annealing in order to reveal the effect of cooling rate on aging properties.

ミュレーターは石英ガラス管内で赤外線加熱する方式で、冷却は管端のノズルから水またはガスの噴射によるか、もしくは管外に案内して水またはガスの噴射ないしは各種冷媒に浸漬して行う。過時効のためのシェルフ処理を前提とした場合でも1~150 deg C/sの範囲で冷却速度が制御できる。なお冷却速度がこの範囲を越える場合はいつたん室温まで冷却したのち再加熱して過時効処理を行つた。Fig. 3に実験に用いたヒートサイクルを示す。冷却速度が大きい場合650°Cまでは30 deg C/sで冷却した。また過時効後の冷却は250°Cまでは30 deg C/sで冷却した。

引張試験は圧延方向のみとし、50 mm×300 mmの熱処理試料の中央部をJIS 5号試験片に加工した。原則的に1実験点は繰り返し数3の平均で示した。通常の引張試験の他に塗装焼付硬化性を表すBH性(Bake Hardenability)の試験も行つた。BH性は2%引張ひずみを与えたのち170°C, 20 minの熱処理を行い、この熱処理による降伏点上昇代(BH量)、もしくは処理後の降伏点応力($\sigma_{2\%+BH}$)で示される。引張試験の他に内部摩擦による固溶炭素の測定や、SPEED法(Selective

Potentiostatic Etching by Electrolytic Dissolution Method)⁷⁾による炭化物観察も行つた。

3. 実験結果

3.1 低C-低Mn-B-P鋼の \bar{r} 値におよぼす巻き取り温度 冷延圧下率の影響

Fig. 4 に冷延圧下率と \bar{r} 値との関係を示す(焼鈍温度850°C)。600°C巻き取り材では冷延圧下率が75~80%で \bar{r} 値が最大となりこれ以上冷延圧下率を増すと \bar{r} 値は劣化する。最大 \bar{r} 値は1.6程度である。これに対して700, 750°Cの高温巻き取り材では本実験の範囲内(冷延圧下率85%まで)で一様に \bar{r} 値は増加している。85%冷延の場合、700°C巻き取りで \bar{r} 値が1.8, 750°C巻き取りで1.65となる。

つぎにFig. 5 に焼鈍温度と \bar{r} 値の関係を示す。600, 700°C巻き取り材をそれぞれ80%冷延し焼鈍温度を変

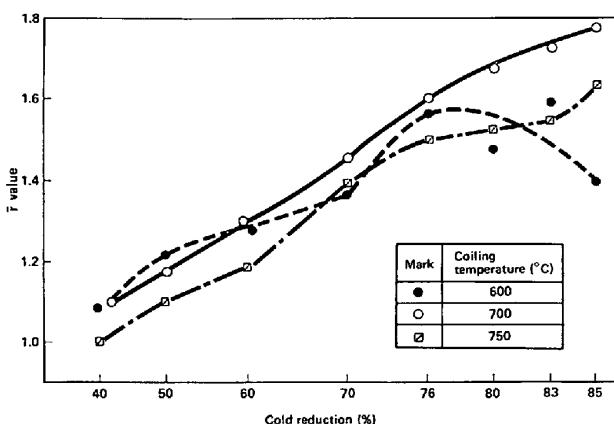


Fig. 4. Relation between cold reduction and \bar{r} value of low C-low Mn-B-Phosphorus steel.

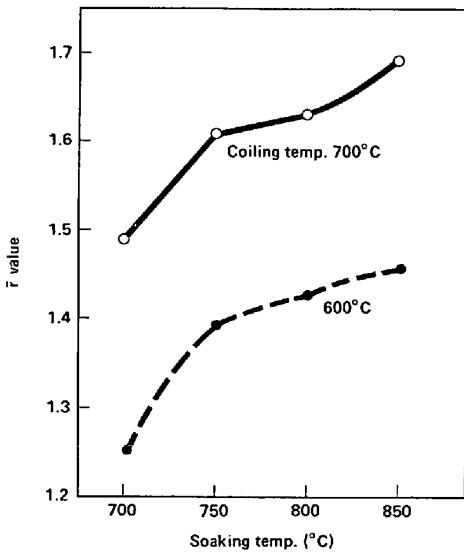


Fig. 5. Relation between soaking temperature and \bar{r} value.

化させている。焼鈍温度の依存性は750°C以上では比較的小さく、750°Cから850°Cに増しても r 値の増加は0.1以内である。また巻き取り温度によつてこれらの傾向はあまり影響を受けない。

3.2 低C-低Mn-B-P鋼における連続焼鈍後の冷却条件と時効性との関係

冷延鋼板の時効性としてはstretcher-strainに直接結びつく降伏点伸び(以下YP-EI)の時効による回復がまず問題となる。つぎにプレス成形の容易さを示す降伏点(以下YP)や伸び値(以下EI)の時効による変化が問題となる。Fig. 6は焼鈍後過時効開始までの冷却速度(ただし冷却速度が大きい場合には650°Cから過時効開始までの冷却速度)と機械試験値との関係をプロットした。以下、この冷却速度を V_c と呼ぶこととする。図中、 ΔYP , ΔEI はそれぞれ100°C, 60minの時効によるYPの上昇代、EIの劣化代を表わす。

時効後YP-EIは V_c が10degC/sで実用上問題とならない値となり、 V_c が40degC/s以上になるとYP-EIの回復はまつたくない。時効後YPは低 V_c 側では、時効劣化が大きく、高 V_c 側では調査までの値が大きいため、 V_c 10~50degC/sで最小値を示す。ドア、トランクリッドのような自動車外板成形においては面ひずみの観点からYPは250MPa以下という条件が提唱されているが⁸⁾、この点からするとYPは時効後において10³degC/sに近い極度に大きい V_c をとら

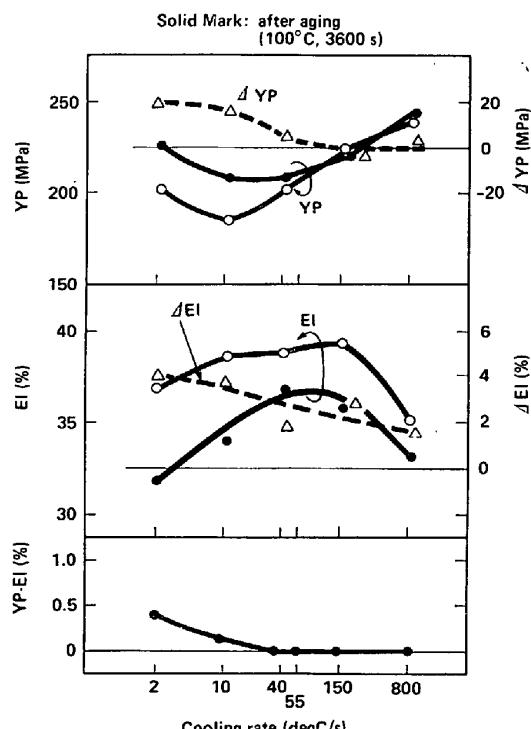


Fig. 6. Influence of cooling rate on mechanical properties of low C-low Mn-B-Phosphorus steel.

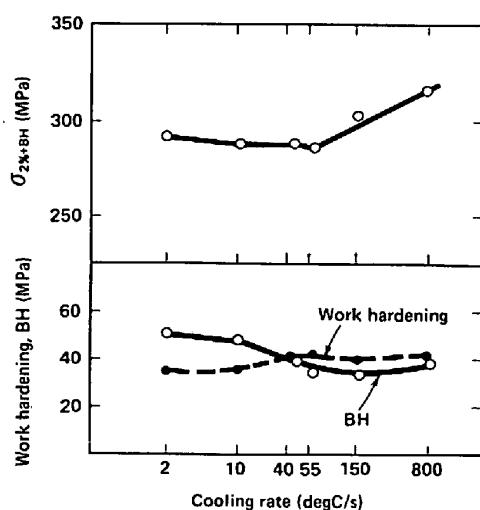


Fig. 7. Influence of cooling rate on BH properties.

ない限り許容値内といえる。EIは調圧までは V_c の10~10² deg C/sの範囲でほぼ一定値を示すが時効後においては V_c 40~100 deg C/sで最大値を示す。YPおよびEIがこのような傾向を示す理由については後で考察する。

自動車パネル用鋼板の強度は前に述べたように $\sigma_{2\%+BH}$ かBH量で評価すべきである。Fig. 7に V_c とこれら焼付硬化挙動の関係を示す。BH量は V_c の増加とともに減少する傾向にあるが、最小でも40 MPaあり、箱焼鈍材における20 MPa以下という値と比べると十分大きい値である。これを $\sigma_{2\%+BH}$ でみるとYPと同じ傾向を示す。現状ではこの $\sigma_{2\%+BH}$ に対する要求値は280 MPaといわれているが、この要求値はいずれの V_c においても満たす。

リン添加鋼の箱焼鈍材ではBH量が小さいため $\sigma_{2\%+BH}$ を確保しようとすれば初期YPを20~30 MPa増す必要が生じ、プレス成形時に前述の面ひずみの問題が起こる。これに対して低C-低Mn-B-P鋼の連続焼鈍材では、 V_c を10~100 deg C/sにとる限り、時効を考慮しても $YP-EI \approx 0$ 、低YP、高EIでかつ強度($\sigma_{2\%+BH}$)も確保できる。

3.3 現場製造試験

Table 1に実機の連続焼鈍炉(冷却はガスジェット方式で V_c は約10 deg C/s)で焼鈍した材料の機械試験値を示す。素材は実験Ⅰ、Ⅱで用いた現場出鋼材で巻き取り温度は700°C、冷延圧下率は80%である。焼鈍温度は850°C、過時効温度は400°C、調圧率は1.2%である。調圧までYP 200 MPa、 τ 1.73と良加工性を示し、かつ $\sigma_{2\%+BH}$ も320 MPaと十分に高い。この鋼板は6ヶ月自然時効後もYP-EIは発生せず、YP、EI

Table 1. Mechanical properties of newly developed steel sheets produced by actual mill.

As temper rolled

YP (MPa)	TS (MPa)	EI (%)	YP-EI (%)	τ	BH (MPa)	$\sigma_{2\%+BH}$ (MPa)
204	350	40	0	1.73	54	315
After 6 months						
YP (MPa)	EI (%)	YP-EI (%)		BH (MPa)	$\sigma_{2\%+BH}$ (MPa)	
217	38	0		44		308

の劣化代もわずかである。

4. 考察

4.1 リン添加鋼における τ 値向上条件

連続焼鈍のような急速加熱、短時間焼鈍で絞り性に良好な結晶集合組織を得るには熱延板において固溶炭素、窒素のような不純物を極力減少させ、かつ結晶粒界を増すことが必要条件とされている⁹⁾。このような純化効果は、冷延集合組織を変えることで寄与しているのか¹⁰⁾、再結晶焼鈍時に寄与しているのか¹¹⁾議論のわかれることである。熱延高温巻き取りを行うと炭化物は凝集し、塊状セメントタイトとなる。そのため相対的に清浄なマトリックスを作りだし、また焼鈍加熱時に炭化物が塊状のため溶解しにくく清浄な状態で再結晶が進行する。このような純化効果として高温巻取の効果が説明されている。

しかし通常のリン添加鋼の場合、Fig. 1に示すように高温巻き取りを施しても τ 値は向上しない。このことは松藤ら¹²⁾も指摘している。Fig. 8は0.03%C-アルミニウム鋼において、リン量を変化させたときの板面平行な結晶面強度の変化をX線回折で求めた結果である。焼鈍は10 deg C/s 加熱で800°C、保定なしという条件で行った。熱延後空冷した材料は好ましい集合組織の発達を示していない。高温巻き取り相当材の場合、リン量が増すにつれて111が減少し100が増加している。リンは τ 値にとつて悪影響をおよぼしているといえる。またこの場合、低温加熱の方が111が高く、100が低くなつており τ 値にとつて好ましい。リンは熱延板の結晶粒界にクラスター状もしくは化合物として偏析するといわれ、この偏析が徐加熱、長時間焼鈍の場合、好ましい集合組織形成に寄与しているといわれている¹³⁾。急速加熱短時間焼鈍では逆にこのリン偏析が粒界の変形の連続性を減じ粒界の{554}<225>核生場所としての作用を減じていると考えられる。また低温加熱の効果は加熱時のAlN溶解を減らしてN固定を果たす作用と低温熱延による熱延板の細粒化ということで説明される。以上から

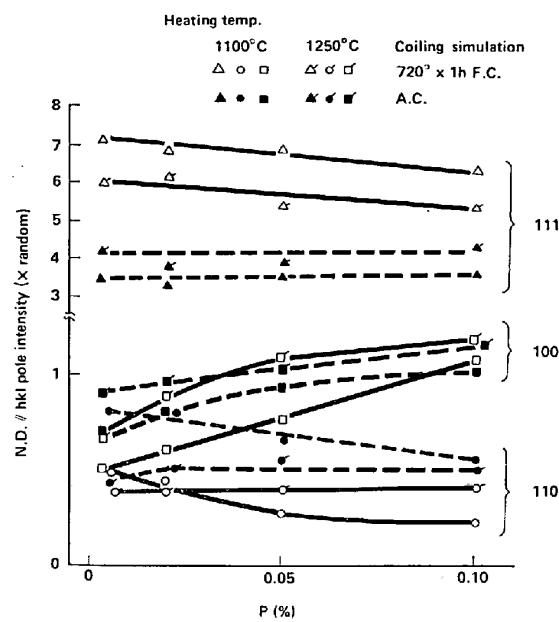


Fig. 8. Effect of Phosphorus on pole intensity of normal C aluminum killed steel annealed at 800°C × 0 min.

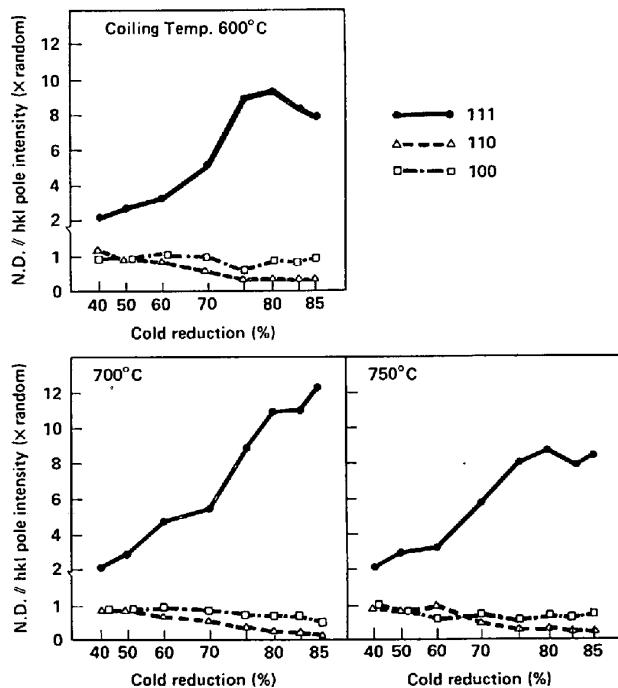


Fig. 9. Relation between hkl pole intensity and cold reduction of low-C-low Mn-B-Phosphorus steels coiled at various temperature.

リン添加鋼において高い τ 値を得るにはリンの阻害作用に勝る高純効果を生み出す必要がある。

低C-低Mn-B-P鋼は炭化物、固溶Mnを減じ、さらにBNとして固溶Nを0とすることにより、リンによる悪影響を相殺した成分系と考えられる。Fig. 9はこの鋼の各巻取り温度における面強度と冷延圧下率の関係を示す図である。Fig. 4, Fig. 9を比較すると τ 値の

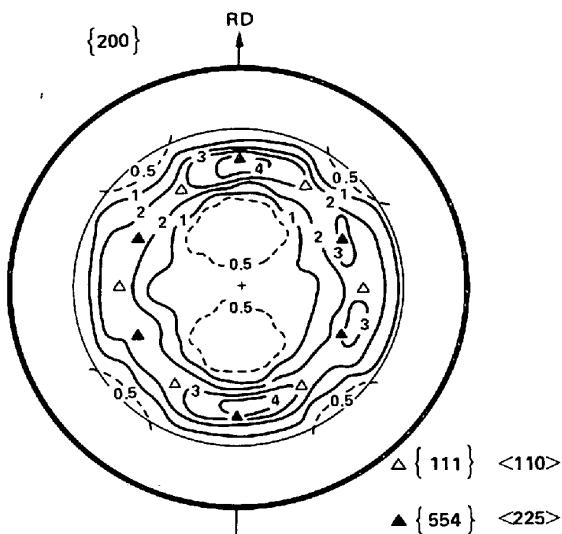


Fig. 10. Pole figure of low C-low Mn-B Phosphorus steel coiled at 700°C, cold reduced by 80%, and annealed at 850°C.

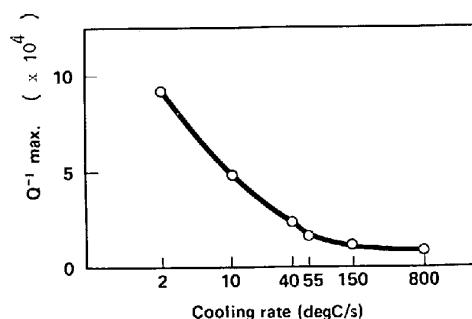


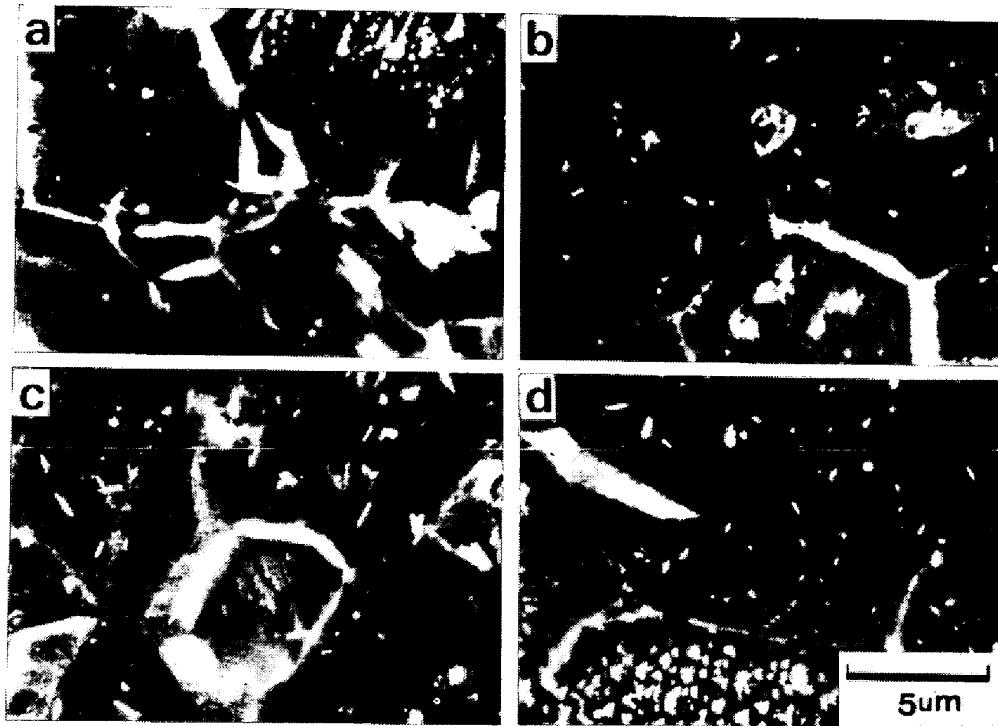
Fig. 11. Internal friction data showing the relation between the amount of solute carbon and cooling rate.

挙動と111および100の挙動はよく一致する。700, 750°C巻き取り材では85%冷延まで τ 値は増加しているが、このように高冷延圧下率まで τ 値が増大する傾向はIF(Interstitial Free)鋼等、高純鋼によくみられる特徴である¹³⁾。またFig. 10に700°C巻き取り-80%冷延-850°C焼鈍の場合の{200}正極点図を示すが、{554}<225>が主方位であることがわかる。この{554}<225>型集合組織もまた高純鋼の特徴の一つである。なおリン自体にも{554}<225>型にする効果があるが、急速加熱焼鈍の場合その効果が非常に小さいことをFig. 8で用いた材料につき確認している。

以上からリン添加鋼においても低C、低Mn、B添加による高純化と高冷延圧下率の組み合せによって連続焼鈍でも高 τ 値を得ることができると考えられる。

4・2 冷却条件、特に V_c と時効性

連続焼鈍における冷却過程は急冷-過時効析出-常温までの冷却からなっており、この過程で固溶炭素の低減、



(a) 5 deg C/s, (b) 30 deg C/s, (c) 70 deg C/s, (d) 250 deg C/s

Photo. 1. Variation of cementite precipitates with cooling rate observed by the method of SPEED⁷⁾

Table 2. Calculation of Orowan stress using mean free paths which were observed by the method of SPEED.

Cooling rate (deg C/s)	λ (μ)	$\Delta\tau$ (MPa)
5	15	1.4
30 ~ 70	3 ~ 10	3.2
250	0.5 ~ 1	28.1

炭化物の形態制御を行う。窒素については高温巻き取りやボロン添加により窒化アルミニウムやボロン窒化物として固定されている。通常、過時効処理は 350~400°C で行われる。WERT¹⁴⁾によれば α 鉄中でセメンタイトに平衡する固溶炭素は 400°C で約 19 ppm, 350°C で約 11 ppm であり、一方、冷延鋼板において実質的に非時効とするには結晶粒度の影響もあるが、固溶炭素は高々数 ppm に抑えるべきと考えられている。このことは連続焼純の炭化物析出処理は過時効帶だけではなく、その後の常温までの冷却過程でも促進させる必要があることを意味し、事実、最後の数 ppm 析出は後者の過程で生じていると考えられる。

このような析出の速度は析出核数に依存する。析出核数は析出処理前の炭素の過飽和度に大きく影響を受け、この点から焼純後の冷却速度 V_c は極めて重要な要因である、すなわち V_c が小さいと過時効処理前の固溶炭素は少ないが析出核が少ない状態で過時効およびその後の冷却が行われるため十分な析出が起らず、一般に過飽

和固溶炭素が多く、時効劣化が大きい。Fig. 6 において ΔYP , ΔEI はこの傾向を示している。また、Fig. 11 は内部摩擦測定結果を示すが、 V_c の増加とともに Q^{-1}_{max} は顕著に減少する。

このように V_c が大きくなるほど固溶炭素は減少し時効性は小さくなるが、一方、 V_c が大きくなると析出核が増し、結果として粒内に微細なセメンタイト析出物が見られるようになる。この析出物によつて YP が増加し、 EI が劣化することが予想される。Photo. 1 は SPEED 法によつて炭化物形態を観察した結果である。写真中、白く星状に観察されるのがセメンタイトで地と晶癖を持つている。 V_c が 5 deg C/s では炭化物析出は粒界だけであるのに対し、30, 70 deg C/s と V_c が増すと粒内にも炭化物が見られるようになる。 V_c が 250 deg C/s にまで増すと粒内だけに炭化物が見られ、かつ非常に微細である。この観察結果より炭化物による硬化量を OROWAN¹⁵⁾ にしたがつて概算してみると、Table 2 のようになる。ただし、硬化量 $\Delta\tau$ は次式で表される。

$$\Delta\tau = \mu b / \lambda$$

ここに、 μ は剛性率で 85 000 MPa, b はバーガースベクトルで 2.48 Å とした。

平均自由距離 λ を SPEED 法の観察より求め、その平均的な値を用いて計算した。 V_c が 70 deg C/s 以下では $\Delta\tau$ は 5 MPa 以下で実質上影響のない値であるが、 V_c が 250 deg C/s になると $\Delta\tau$ は 28 MPa となりかなり大

きな硬化であり当然 E_l の劣化もあると予想される。

このように析出核数の大小による固溶炭素の増減と析出炭化物自身による硬化を考えることで、 V_c には最適な値が存在することが説明される。しかし、この最適値は素材成分、焼鈍温度や、二段冷却にする場合はその条件により影響を受けると考えられる。

5. 結 言

(1) 0.015%C-0.1%Mn-B-P 鋼を 700°C 卷き取り-冷延大圧下することで、連続焼鈍においても τ 1.7 の深絞り性を有するリン添加冷延鋼板が製造できる。

(2) この鋼板は焼鈍後の冷却速度を 10~100 deg C /s とすることで、降伏点 200 MPa, 伸び 40%, 2% 予ひずみ+塗装焼付相当処理後の強度 300 MPa, かつ実質的非時効という良好な耐デント用鋼板の性質を有する。

(3) リンは連続焼鈍の場合 τ 値に対して悪影響を及ぼすが成分、工程条件によりこれを補うことができる。

(4) 焼鈍後の冷却速度は炭素の過飽和度を高め析出を促進させる効果と、析出炭化物を微細にし鋼を硬化させるという好ましくない効果をおよぼし、結果として冷却速度には最適値が存在する。

文 献

- 1) H. Hu: Texture of Crystalline Solids, 2 (1976), p. 113

- 2) Iron and Steel International, June (1980), p. 149
- 3) K. TODA, H. GONDOH, H. TAKEUCHI, and M. ABE: Stahl u. Eisen, 96 (1976) 25/26, p. 1320
- 4) 高橋延幸, 古野嘉邦, 野坂謙二, 福地徹, 浅井徹, 岩本勉: 鉄と鋼, 66(1980), S 365
- 5) K. TODA, H. GONDOH, H. TAKEUCHI, M. ABE, N. UEHARA, and K. KOMIYA: Trans. ISIJ, 15 (1975), p. 305
- 6) H. KUBOTERA, K. NAKAOKA, K. ARAKI, K. WATANABE, A. NISHIMOTO, and K. IWASE: Trans. ISIJ, 17 (1977), p. 663
- 7) 黒澤文夫, 田口勇, 谷野満: 日本金属学会会報, 20(1981) 5, p. 377
- 8) 塩川昌男, 古林忠, 山崎勝二郎: 日産技報, 15(1979) 12, p. 58
- 9) 阿部光延, 小甲康二, 林征夫, 速水哲博: 日本金属学会誌, 44(1980) 1, p. 84
- 10) M. MATSUO, H. HAYAKAWA, and S. HAYAMI: "Textures of Materials", Proc. 5th International Conference on Texture of Materials, e.d by G. GOTTSSTEIN and K. LÜCKE (1978) Springer-Verlag
- 11) 久保寺治朗, 中岡一秀, 荒木健治, 渡辺馨, 岩瀬耕二: 鉄と鋼, 62(1976), p. 846
- 12) 松藤和雄, 下村隆良, 大沢紘一, 奥山健, 木下正行, 逢坂忍: 日本钢管技報, 84(1980), p. 14
- 13) 福田宣雄, 清水翠男: 塑性と加工, 13(1972) 142, p. 1212
- 14) C. A. WERT: J. Metals, 188 (1950), p. 1212
- 15) Dislocations in Metals, AIME, New York, (1954), p. 131