

溶接缶向け Nb-B 複合添加極低炭素鋼の熱間延性に及ぼす窒素の影響

Influence of Nitrogen Content on Hot-Ductility of Nb and B-added Ultra Low-Carbon Steel for Welded Cans

多田 雅毅 TADA Masaki JFE スチール スチール研究所 薄板研究部 主任研究員 (課長)
小島 克己 KOJIMA Katsumi JFE スチール スチール研究所 缶・ラミネート材料研究部長
名越 正泰 NAGOSHI Masayasu JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部長・博士 (理学)

要旨

Nb-B 複合添加極低炭素鋼の熱間延性に及ぼす窒素量の影響を実機製造鋼を用いて調査した。0.0048 mass% の窒素を添加した Nb-B 極低炭素鋼の Ar₃ 変態点直上の 950℃ 近傍の熱間延性劣化を明らかにした。窒素量を 0.0032 mass% 以下まで減らすと 950℃ 近傍の熱間延性は改善した。試験片の破面は粒界延性破面と粒内脆性破面が観察された。MnS, BN と AlN 析出物は粒界に, Nb (C, N) 析出物はフェライト粒内で観察された。これらの結果は, Nb-B 複合添加極低炭素鋼の熱間延性が MnS, BN と AlN 析出物による粒界延性破壊と Nb (C, N) 析出物による粒内脆性破壊が複合することにより低下することを示す。

Abstract:

The influence of nitrogen (N) content on the hot-ductility of combined niobium (Nb) and boron (B) added ultra low-carbon steel was investigated with use of the related commercial steel materials. Nb and B added ultra low-carbon steel in which nitrogen was 0.0048 mass% showed the bottom of ductility around 950°C, which was slightly higher than the Ar₃ transformation temperature. Reducing N content less than 0.0032 mass% improved the hot-ductility around the temperature of 950°C.

Both grain boundary ductile fracture and intragranular brittle fracture were observed in the fractured surface of the tested specimen. MnS, BN and AlN precipitates were observed at the grain boundaries, and the Nb (C, N) precipitates were observed in the ferrite matrix.

These results suggest that the hot-ductility of combined Nb and B added ultra low-carbon steel is deteriorated by both the grain boundary ductile fracture dominated by the MnS, BN, AlN precipitates and the transgranular brittle fracture by the Nb (C, N) precipitates.

1. はじめに

Nb-B 複合添加極低炭素鋼は, 大型溶接缶用鋼板に必要な鋼板強度に加えて, エキスパン加工後の周方向缶高さ変化が小さく, 非時効性であり, 溶接強度が高いなどの特性を有しており, ペール缶などに用いられている^{1,2)}。

これらの缶用鋼板は食品容器にも用いられ, 鉄鋼製品の中で最も高いレベルの表面品質が要求される品種である。材料への要求が高度化し, 特性発現のために成分調整が検討されていく中では, 表面品質の重要性が今後一層高まると考えられる。

しかし, この鋼は窒素量が増加すると熱間延性が著しく低下するため^{1,2)}, 実製造面では, この鋼を連続製造する際,

スラブ矯正帯における曲げ曲げ戻し変形時の割れを解消することが課題となる。とくに矯正帯温度が $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態温度直上である 950℃ 近傍となる場合は, 析出物の種類と析出サイトによって熱間延性の低下挙動が大きく変化すると考えられる。

極低炭素鋼の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態点は 900℃ より高く, 低炭素鋼と比べて, Nb (C, N) や BN などの析出挙動が熱間延性に及ぼす影響は異なると考えられる。

本報では, 表面品質安定のため Nb-B 複合添加極低炭素鋼の熱間延性に対する窒素の影響を調べ, この鋼における熱間延性の支配機構について検討したので報告する。

2. 実験方法

供試材は実機製造の連続製造材で, その化学成分を表 1

表 1 鋼の化学成分 (mass%)

Table 1 Chemical composition of steels used (mass%)

No.	C	Mn	S	sol Al	Nb	B	N
1	0.0016	0.31	0.014	0.047	0.027	0.0012	0.0048
2	0.0022	0.28	0.013	0.048	0.026	0.0011	0.0032
3	0.0010	0.37	0.013	0.044	0.001	0.0013	0.0027

に示す¹⁾。鋼 1 でのみスラブの表面割れが発生した。

熱間延性を評価するため、高温引張試験を実施した。試験片は鋳片の下面側から上面側に向かって厚さ方向 1/4 の位置から採取した。試験片の引張り方向は鋳造方向（凝固方向に対して直角）とした。平行部の直径 8 mm、平行部の長さ 15 mm の丸棒試験片に加工して試験に用いた。高温引張は高周波誘導加熱方式の熱間加工再現試験機を用い、真空中で実施した。実験に用いた熱履歴を図 1 に示す¹⁾。1420℃で 60 秒均熱後、試験温度まで急冷して、試験温度で 60 秒保持したのちに引張試験を行った。ひずみ速度は、連続鋳造機の矯正帯のひずみ速度に相当する $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で実施した。熱間延性の評価指標には、引張破断後の破断面の断面減少率（絞り値）を用いた。

引張破断後の破断面と析出物について走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope, SEM）観察、透過電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope, TEM）観察およびエネルギー分散型 X 線分光（Energy Dispersive X-ray spectrometry, EDX）による元素分析を実施した。TEM 観察は、薄膜レプリカを作成し、Cu メッシュで支持固定して行った。

破断面近傍の Nb の存在状態については、X 線吸収微細構造（X-ray absorption fine structure, XAFS）を解析した。XAFS スペクトルの測定は、高エネルギー加速器研究機構の放射光研究施設（Photon Factory）に設置されているのビームライン BL27B を利用して実施した。Si (111) 二結晶モノクロメーターを用いて単色化した X 線および 7 素子半導体検出器を用いて蛍光 X 線収量法で Nb-K 吸収端の XAFS スペクトルを測定した。さらに、拡張 X 線吸収端微細構造（Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS）解析から破断面近傍の Nb の析出割合を求めた^{3,4)}。

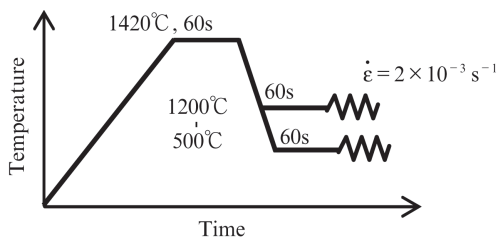


図 1 熱間加工試験条件の模式図

Fig. 1 Schematic diagram of thermo-mechanical testing condition

析出 B 量、析出 Al 量の分析は、高温引張試験片の破面よりサンプルを採取し Br メタノール抽出後に抽出残渣を分析して、析出物中の B と Al を定量的に評価した。

3. Nb-B 複合添加極低炭素鋼の熱間延性及び解析結果

図 2 に鋼 1~鋼 3 の熱間加工温度と絞り値の関係を示す¹⁾。鋼 1 では、1000℃以下の温度領域で熱間延性の低下が観察される。鋼 1 に対して N 量の少ない鋼 2 では 950℃以下の温度領域で、B 単独添加の鋼 3 では 900℃以下の温度領域で

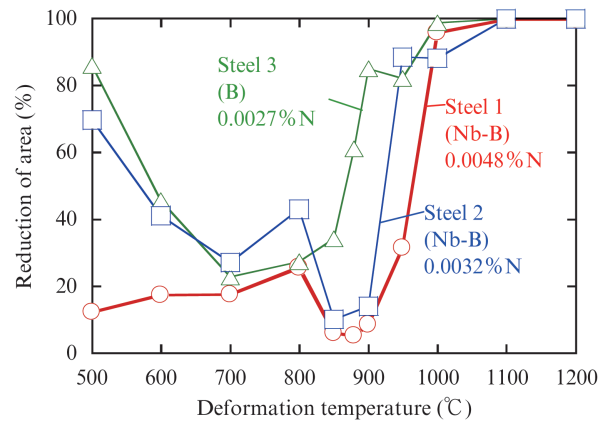


図 2 熱間延性に及ぼす窒素量の影響

Fig. 2 Effect of nitrogen content on the hot-ductility

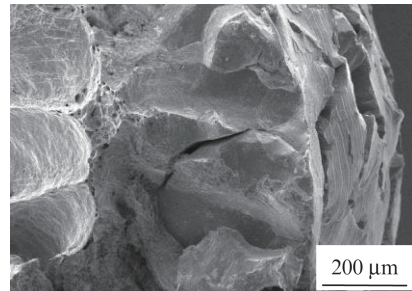


図 3 鋼 1 の破面の SEM 像 (950℃)

Fig. 3 SEM image of fracture surface of Steel 1 (950°C)

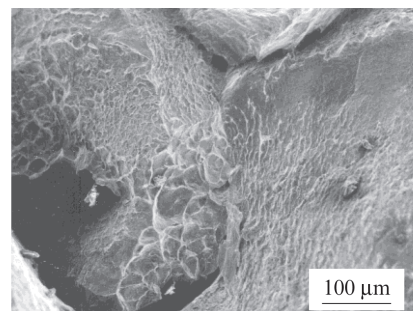


図 4 鋼 1 の粒界延性破面の SEM 像 (950℃)

Fig. 4 SEM image of ductile intergranular fracture surface of Steel 1

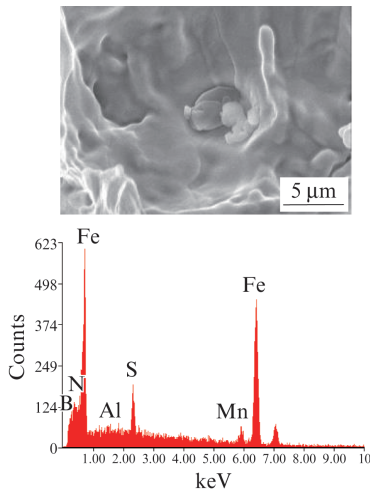


図5 鋼1の破面析出物のSEM像とEDXスペクトル (950°C)
 Fig. 5 SEM image and EDX spectrum of precipitates observed in fracture surface of Steel 1 (Deformation temp.: 950°C)

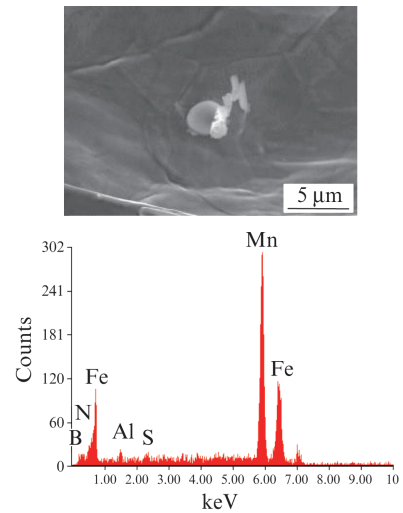


図7 鋼3の破面析出物のSEM像とEDXスペクトル (950°C)
 Fig. 7 SEM image and the EDX spectrum of the precipitates observed in fracture surface of Steel 3 (Deformation temp.: 950°C)

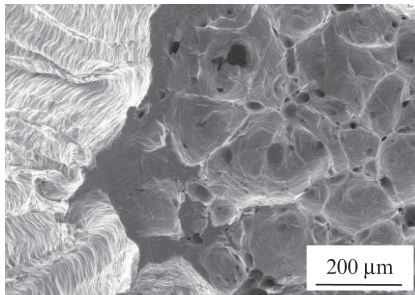


図6 Nb無添加鋼3の破面のSEM像 (950°C)
 Fig. 6 SEM image of fracture surface of Steel 3 (Deformation temp.: 950°C)

延性の低下が認められる。

図3¹⁾、図4及び図5¹⁾に、鋼1を950°Cで破断させた破面観察結果と、破面内に観察された析出物の形態およびそのEDX分析結果をそれぞれ示す。破断面は、ディンプル形態を有する粒界延性破面と、脆性破面からなり、粒界延性破面内に2~5 μm程度の析出物が観察された。析出物を分析した結果、Mn, S, B, Al, Nが検出された。

図6と図7に鋼3を950°Cで破断させた破面観察結果と、この破面内に観察された析出物の形態およびその分析結果をそれぞれ示す¹⁾。破断面は、ディンプル形態を有する粒界延性破面からなり、破面内に5 μm程度の析出物が観察された。析出物をEDX分析した結果、鋼1と同様にMn, S, B, Al, Nが検出された。

Nb析出物に関しては、薄膜レプリカによるTEM観察を行った。その結果、図8に示す¹⁾大きさが10~20 nm程度のNb析出物が結晶粒内に観察された。Nb析出量は、微細なNb析出物が抽出残渣法では捕集漏れの可能性がある⁵⁾ため、XAFSによる定量評価を行った。

図9にNb-K吸収端のXAFSスペクトを示す¹⁾。(a)は

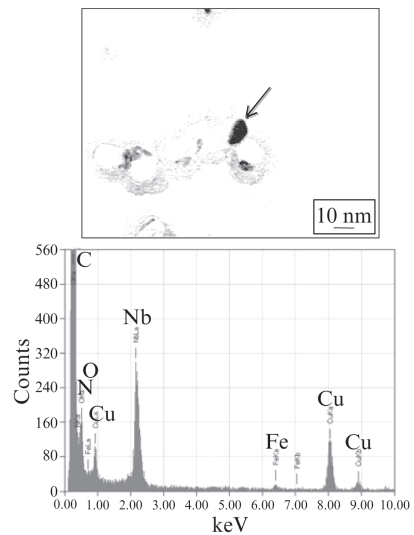


図8 鋼1の析出物のTEM像とEDXスペクトル
 Fig. 8 TEM image and EDX spectrum of precipitates observed by extraction replica in the Steel 1 (Deformation temp.: 950°C)

NbC試薬の参照スペクトル、(d)はNbが鉄中に全て固溶している試料のスペクトルである。(b)、(c)はそれぞれ、鋼1の熱間変形温度900°Cの高温引張試験片、鋼2の熱間変形温度950°Cの高温引張試験片のスペクトルである。

高温引張試験片のスペクトル(b)と(c)では明らかにスペクトルの形状が異なっており、(b)はNbC単独のスペクトル(a)に近く、(c)はNbが固溶状態のスペクトル(d)に近い。

図10に加工温度とBの析出率の関係を示す¹⁾。Nb-B複合添加鋼とB単独添加鋼ともに900から1000°CでのBの析出率は変化していない。

図11に加工温度とAlの析出率の関係を示す¹⁾。Nb-B複

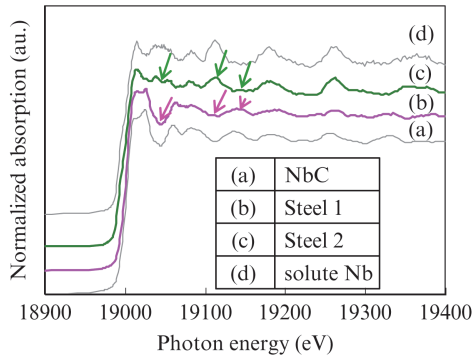


図9 標準化された Nb-K 吸収端の XAFS スペクトル

Fig. 9 Normalized Nb-K edge XAFS spectra obtained from (a) NbC reagent, (b) the sample in which 0.012 mass% of 0.027 mass% in Nb content was precipitated as NbC, (c) the sample in which 0.002 mass% of 0.026 mass% in Nb content was precipitated as NbC, and (d) the sample with total Nb in solution

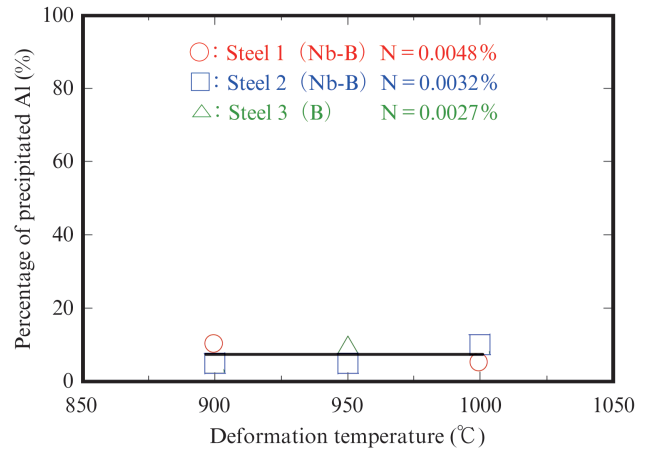


図11 鋼1, 2及び3の析出 AlN 量に及ぼす加工温度影響

Fig. 11 Effect of the deformation temperature on the fraction of Al on the fraction of Al precipitated as AlN in the Steel 1, 2 and 3 determined by chemical analyses

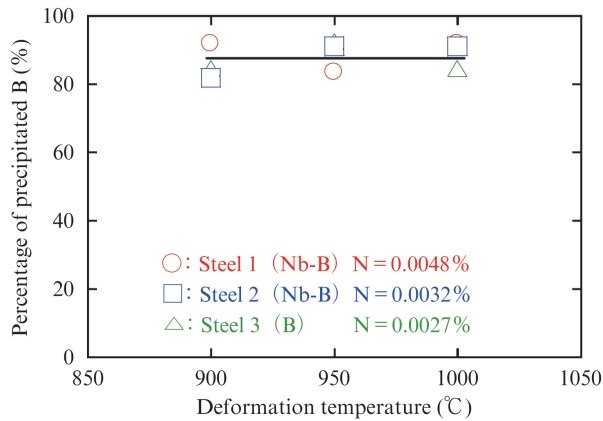


図10 鋼1, 2及び3の析出 B 量に及ぼす加工温度の影響

Fig. 10 Effect of the deformation temperature on the fraction of B precipitated as BN in the Steel 1, 2 and 3 determined by chemical analyses

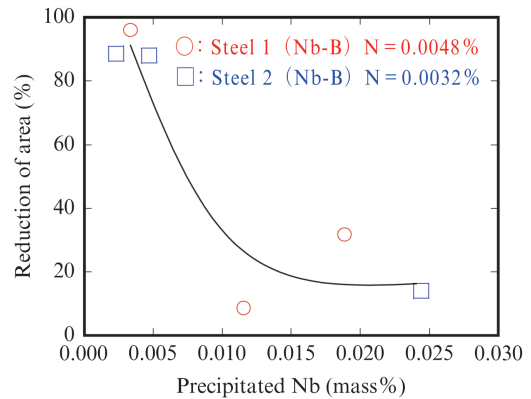


図12 熱間加工後の絞り値に及ぼす Nb (C, N) の影響

Fig. 12 Effect of Nb content which precipitated as Nb (C, N) on the reduction of area after hot deformation (900~1000°C)

合添加鋼と B 単独添加鋼のいずれも 900°C から 1000°C での AlN の析出量はわずかで、その析出率は 10% 以下でほぼ一定である。

4. 熱間延性に及ぼす N 添加影響の考察

図2より N が 0.0032 mass% から 0.0048 mass% に増加すると、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態直上の 950°C 近傍で延性の低下が認められた。

従来の研究でも、低炭素鋼に N を添加することによる熱間延性の低下が析出物に起因することが報告されている^{6,7)}。

図5と図7の破面の SEM 観察結果から、Mn, S, B, Al, N が検出され、粒内の TEM 観察結果から、Nb, C, N が検出されている。Nb-B 複合添加鋼で観察される析出物としては Nb (C, N), BN, AlN があげられており^{7,8)}、本実験で

も析出物としてこれらが析出していると考えられる。また、B, Al が添加されている低炭素鋼では MnS と BN が粒界に観察されており⁹⁾、本実験でも熱間延性が低下した鋼で析出物として MnS が析出していると考えられる。

熱間延性に及ぼす析出物の影響を明らかにするために、添加元素の窒化物や炭窒化物の変化について述べる。

図12に絞り値と Nb 析出量の関係を示す¹⁾。Nb 析出量は Nb 析出率に試料の Nb 濃度を乗ずることにより算出した。析出 Nb 量が多い試料で絞り値が減少した。

Nb 析出物は、図8で観察された Nb (C, N) であると考えられる。Nb (C, N) の析出量の増加は、N 量が増えることで、 γ 粒内での Nb (C, N) の微細析出が促進される¹⁰⁾ことが理由として考えられる。

図10より、Nb-B 複合添加鋼および B 単独添加鋼のいずれも B 析出量は N 量に依存しないこと、また、図11より、Al 析出率も N 量に依存しないことから、AlN, BN が N 量

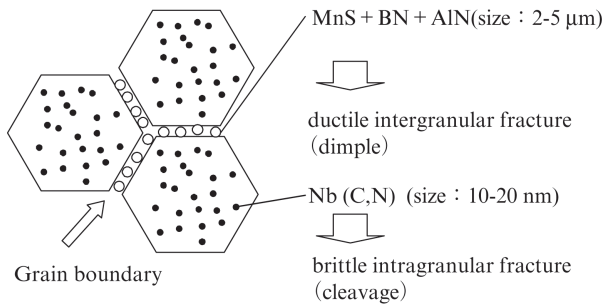


図 13 Nb-B 複合添加極低炭素鋼熱間延性の支配機構の模式図

Fig. 13 Schematic diagram showing the mechanism dominating the hot-ductility of Nb and B-added extra low-carbon steel

増加による熱間延性低下の主因とは考えられない。

以上から N 量が 0.0032 mass% から 0.0048 mass% に増加することによる $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態点直上の 950°C 近傍での熱間延性の低下は、Nb (C, N) の析出量が増加したためと考えられる。

5. Nb-B 複合添加極低炭素鋼の熱間延性の支配機構

破面の SEM 観察結果および粒内の TEM 観察結果より、950°C で析出する析出物は、MnS, AlN, BN, Nb (C, N) と考えられる。また、N 量増加に伴う熱間延性の低下は、Nb (C, N) 析出量の増加が原因であると考えられる。以上の結果より、推定 Nb-B 複合添加極低炭素鋼の熱間延性の支配機構を図 13 に模式的に示す¹⁾。

950°C まで温度が低下する過程で、図 5 に示される MnS + BN + AlN が粒界に析出する。

この際、Nb-B 複合添加極低炭素鋼では熱間延性が低下しており、粒界に析出した MnS + BN + AlN が起点となった粒界延性破壊が生じる。

同時に、図 8 の TEM 観察で Nb (C, N) が観察された。この Nb (C, N) が粒内に析出し、粒内が硬化することにより¹⁰⁾、粒内脆性破壊が発生する。

図 7 に示したように B 単独添加鋼では破面に MnS + BN + AlN 析出物が観察されるが、950°C における熱間延性の低下は認められなかった。

従って、Nb-B 複合添加極低炭素鋼では、MnS + BN + AlN 析出による粒界延性破壊と、Nb (C, N) の粒内析出によりフェライト母相の延性低下に伴う粒内脆性破壊の複合効果で、熱間延性が低下するものと考えられる。

6. おわりに

得られた知見を以下に示す。

- (1) Nb-B 複合添加極低炭素鋼の 900°C 以上の $\gamma \rightarrow \alpha$ 域の熱間延性低下の主因は、N 量が増えることで Nb (C, N) 析出量が増加するためと考えられる。
- (2) Nb-B 複合添加極低炭素鋼の 950°C の高温引張試験後の破面には、MnS + BN + AlN の析出物が観察され、粒内には、Nb (C, N) が観察された。これより、MnS + BN + AlN 析出による粒界延性破壊と、粒内に析出する Nb (C, N) によるフェライト母相の延性低下に起因する粒内脆性破壊の複合効果によって $\gamma \rightarrow \alpha$ 域における熱間延性が低下するものと考えられる。

このように、缶用鋼板として開発された Nb-B 複合添加極低炭素鋼で課題となった連続鋳造時のスラブ割れ現象を、当該鋼で生じる析出物の独特な析出挙動による熱間延性の劣化として解明することができ、窒素量制御の対策を実施してスラブ割れ発生を抑制することが出来た。

缶用鋼板の表面品質確保は極めて重要であり、当該分野の品質安定に対して、本知見は大きく資するものと考えられる。

本研究の XAFS スペクトル測定は、高エネルギー加速器研究機構との共同研究で実施されたものであり、同機構ならびに小林克己名誉教授、宇佐美徳子博士に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Tada, Masaki; Kojima, Katsumi; Awajiji, Yutaka; Nagoshi, Masayasu; Nakamaru, Hiroki. *Tetsu-to-Hagané*. 2014, vol. 100, p. 1530.
- 2) Tada, Masaki; Kojima, Katsumi; Iwasa, Hiroki; Umemoto, Masashi; Hotta, Eisuke. *Materia Jp*. 2010, vol. 49, p. 81.
- 3) Nagoshi, M.; Kawano, T.; Sato, K.; Funakawa, Y.; Shiozaki, T.; Kobayashi, K. *Physica Scripta*. 2005, T115, p. 480.
- 4) Nagoshi, Masayasu; Aoyama, Tomohiro; Tanaka, Yuji; Ishida, Tomoharu; Kinoshiro, Satoshi; Kobayashi, Katsumi; ISIJ Int. 2013, vol. 53, p. 2197.
- 5) Nagoshi, Masayasu; Kawano, Takashi; Sato, Kaoru. *JFE Giho*. 2006, no. 13, p. 25.
- 6) Hannerz, N. E. *Trans. Iron Steel Inst. Jpn*. 1985, vol. 25, p. 149.
- 7) Sricharoenchai, Prasonk; Nagasaki, Chihiro; Kihara, Junji. *ISIJ Int*. 1992, vol. 32, p. 1102.
- 8) Cho, Kyung Chul; Mun, Dong Jun; Koo, Yang Mo; Lee, Jae Sang. *Mater. Sci. Eng.* 2011, A528, p. 3556.
- 9) Cho, K. C.; Mun, D. J.; Kang, M. H.; Lee, J. S.; Park, J. K.; Koo, Y. M. *ISIJ Int*. 2010, vol. 50, p. 839.
- 10) Kamada, Yoshihiko; Ohtani, Hiroo. *Tetsu-to-Hagané*. 1990, vol. 76, p. 104.



多田 雅毅



小島 克己



名越 正泰