

# 缶用極低炭素鋼のフェライト粒径に及ぼす Nb 添加の影響

## Effect of Nb Contents on Size of Ferrite Grains in Ultra-low Carbon Steel for Cans

中川 祐介 NAKAGAWA Yusuke JFE スチール スチール研究所 缶・ラミネート材料研究部 主任研究員 (副課長)  
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 部長

### 要旨

絞り缶用途のフィルムラミネート鋼板には、耐肌荒れ性と高加工性の観点から、微細粒かつ軟質な鋼が適している。缶用鋼板の高加工用途として Nb 添加極低炭素鋼が用いられるが、絞りしごき加工では依然として耐肌荒れ性が課題である。本研究では、従来の Nb 添加極低炭素鋼の更なる微細粒化を試みた。その結果、粒径と鋼板強度の優れたバランスを有する C 量と Nb 量を見出した。

### Abstract:

Soft-tempered and fine-grained steel is preferred for film-laminated steel sheets for drawn cans in view of surface deterioration resistance and high formability. Although Nb-added ultra-low carbon steel is used for forming application of cans, the problem of surface deterioration resistance still remains after drawing and ironing. In this study, the further grain refinement of conventional Nb-added ultra-low carbon steel has been attempted. As a result, carbon and niobium contents having an excellent balance of grain size and steel plate strength has been found.

## 1. はじめに

近年の環境負荷低減の観点から、缶用鋼板の表面処理の分野においても、温暖化ガス発生や揮発性有機化合物排出の抑制への要請が高まっている。これらの流れに対応して、塗装焼付工程や洗浄工程を省略できる、ポリプロピレンやポリエチレンテレフタレートといった有機樹脂を被覆したラミネート鋼板が注目されている。

従来の絞りしごき (Drawing and Ironing, DI) 加工に代わり、このラミネート鋼板に適したストレッチドロアニング加工を施した飲料缶は既に市場へ展開されており<sup>1)</sup>、鋼板とフィルムの複合材料特有の様々な知見も得られている。今津によれば、フィルム損傷回避の観点から加工に伴う鋼板の肌荒れは抑制すべきであり、加工前結晶粒径の大きさと加工度合いに応じて、微細粒鋼を適用することが好ましいとしている<sup>2)</sup>。一方で、加工性向上やフィルムヘアの抑制には、加工面圧を低減できる軟質鋼が有効である<sup>3)</sup>。ただし、ここに述べたラミネート鋼板の好ましい特性、つまり微細粒かつ軟質であるとは、鋼の特性としては相反する関係にある。缶用鋼板は、ロックウェル硬さ HR30T で規定された調質度という指標で、鋼板強度が分類されており、用途に応じて作り分けられる<sup>4,5)</sup>。ラミネート鋼板の下地に用いる際には、結晶粒径と強度が程よくバランスした調質度 T3~DR8 の低

炭素鋼を用いて、フィルム厚さ、加工金型および成形条件などの組み合わせにより、前述の課題を回避している。

本研究では、ラミネート鋼板に用いる下地の鋼板について、一般的な鋼の特性として両立することが困難な微細粒かつ軟質な鋼を実現する可能性について検討した。過去、優れた深絞り用鋼板として、極低炭素鋼に Nb 添加または Nb, Ti 複合添加した IF (Interstitial Free) 鋼により、無添加の極低炭素鋼よりも微細粒で良好な r 値が得られることがわかっているが<sup>6,7)</sup>、先述したラミネート鋼板下地に耐えうる微細粒鋼には到達していない。本報では、Solute drag 効果およびピン止め効果によるフェライト微細化が期待できる Nb を用い、C 量と Nb 量の成分比を変えてフェライト結晶粒径と鋼板強度への影響を調査した結果について述べる。軟質材が期待される C 量 16~66 ppm 程度の極低炭素鋼をベースとして、C 量、Mn 量および Nb 量をコントロールして微細粒化を試み、フェライト結晶粒径と鋼板硬度への影響を調査した。

## 2. 実験方法

表 1 に本実験で用いた鋼の化学成分を示す。C 量を 0.0016~0.0066% の極低炭素鋼をベースに所定の鋼成分として真空溶解した鋼塊を使用し、厚さ 22 mm としたスラブを鍛造した。さらに 1250℃ で 1 時間加熱した後に熱間圧延を実施した。ついで 900℃ で仕上圧延を施した後は、巻取り相

当温度 580℃まで水冷後、巻取り相当温度にあらかじめ設定した電気炉内に直ちに挿入して1時間保持し、室温まで炉内で冷却した。冷却して取り出した熱間圧延板は、表層のスケールを研削により除去した後、2.8 mm から 0.24 mm まで冷間圧延し、通電加熱方式により750℃で45秒焼鈍した後、1.5%の調質圧延を実施した。調質圧延板から、ロックウェルスーパーフィシャル硬さ試験 (HR30T) に基づいて硬度を測定した。

光学顕微鏡組織として、熱間圧延板および調質圧延板の圧延方向断面でのフェライト組織観察を実施し、切断法により平均結晶粒径を求めた。鋼中析出 Nb 量は、10%アセチルアセトン-1%塩化テトラメチルアンモニウムメタノール溶液中で定電流電解 (20 mA/cm<sup>2</sup>) し、抽出した残渣を ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析法で分析することにより求めた。さらに析出物形態は、抽出レプリカ法により析出物を採取した後、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) を用いた観察により析出物サイズを測定し、エネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX) で析出物を同定した。

表 1 実験鋼の化学成分

Table 1 Chemical compositions of steel used in experiment (mass%)

Steel	Chemistry (mass%)					Nb/C
	C	Mn	Al	N	Nb	
Steel A-1	0.0019	0.13	0.054	0.0029	0.018	1.2
Steel A-2	0.0020	0.13	0.053	0.0027	0.039	2.5
Steel A-3	0.0016	0.14	0.048	0.0029	0.097	7.8
Steel B-1	0.0064	0.13	0.061	0.0022	0.020	0.4
Steel B-2	0.0065	0.13	0.051	0.0023	0.057	1.1
Steel B-3	0.0062	0.13	0.053	0.0021	0.097	2.0
Steel C-1	0.0066	0.60	0.050	0.0023	0.020	0.4
Steel C-2	0.0063	0.60	0.050	0.0029	0.058	1.2
Steel C-3	0.0063	0.61	0.051	0.0025	0.102	2.1

### 3. 実験結果

#### 3.1 熱間圧延板フェライト組織

熱間圧延後の断面組織を写真 1 に示す。Steel A の熱延板粒径が最も粗大で、Steel B、Steel C の順に微細化した。さらに、図 1 に示すように、Steel A、Steel B、Steel C ともに、Nb 添加量の増加に伴い熱延板粒径が微細化した。Nb の添加量と析出量の関係を図 2 に示す。Nb/C > 1 の領域では、Nb 析出量の増加代は減少した。

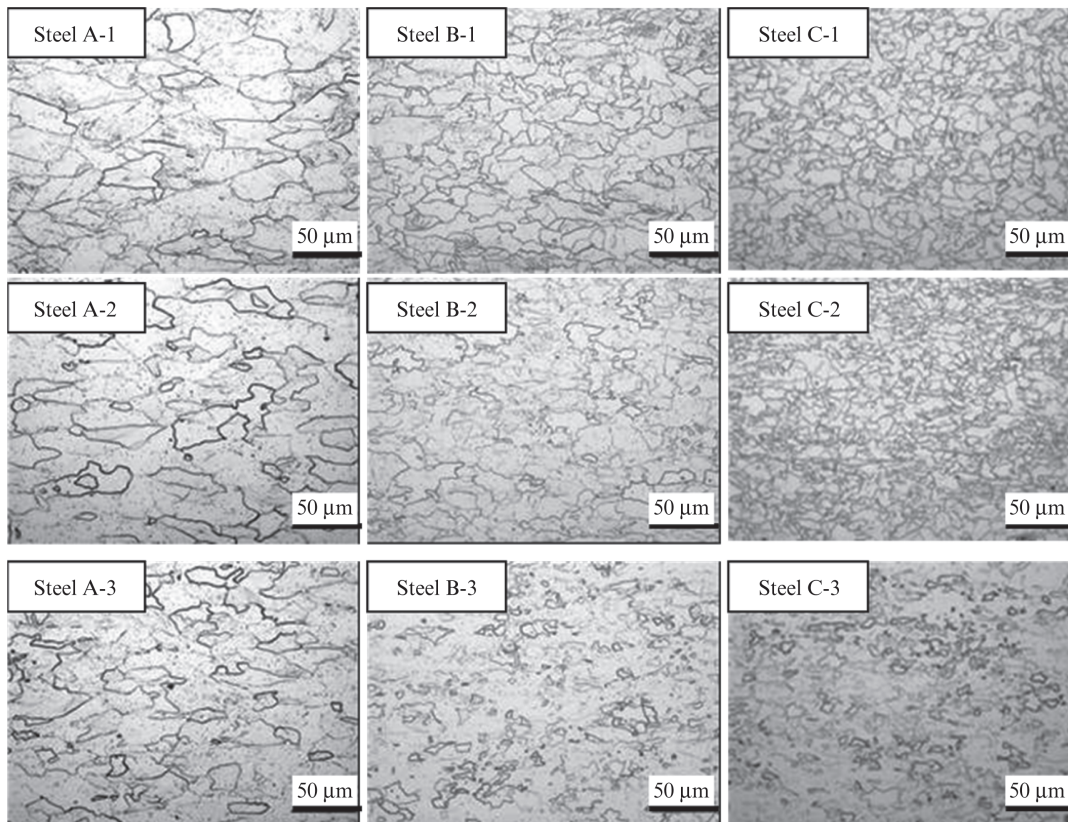


写真 1 熱延板の断面組織

Photo 1 Cross-section microstructures of hot rolled sheets

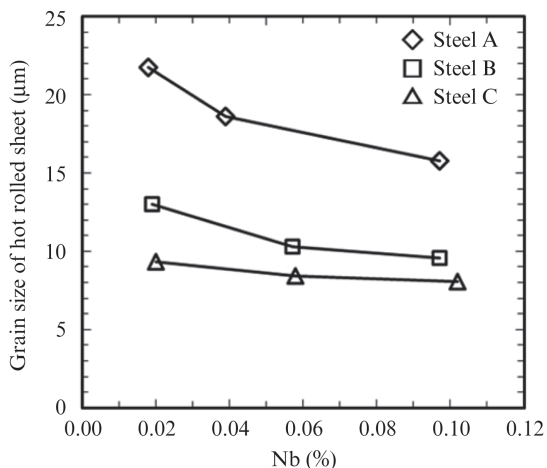


図1 熱延板の Nb 添加量と粒径の関係

Fig. 1 Relationship between Nb addition and grain size of hot rolled sheet

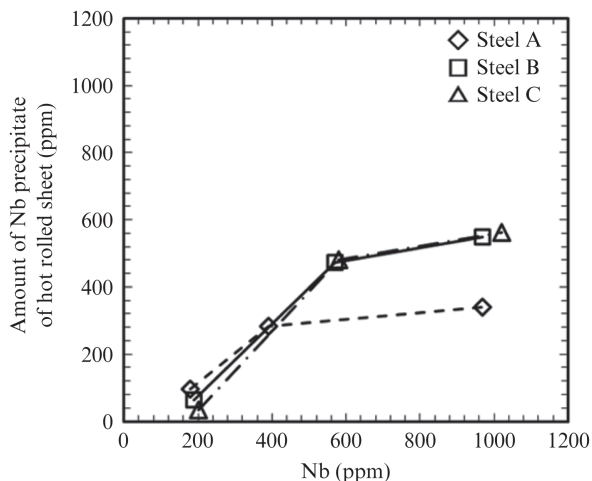


図2 熱延板の Nb 添加量と Nb 析出物量の関係

Fig. 2 Relationship between Nb addition and amount of Nb precipitate of hot rolled sheet

### 3.2 焼鈍板フェライト組織

焼鈍後の断面組織を写真2に示す。Steel A-3, Steel B-3 および Steel C-3 は、焼鈍後に未再結晶組織が残存し、再結晶が完了しなかった。Nb 添加量と焼鈍板粒径および HR30T の関係を図3に示す。Steel A は、Nb 添加量の増加に伴い焼鈍板粒径が微細化した。Steel B および Steel C は焼鈍板粒径が粗大化した。Steel B-1 および C-1 は、従来の Nb 添加極低炭素鋼である Steel A-1 よりも微細粒で、かつ DI 加工用途として使用される調質度 T3 の鋼よりも軟質な調質度 T2 のほぼ中央値の硬度を示し、DI 加工用フィルムラミネート鋼板の適性に近い特性を有している。図4に焼鈍板の Nb 添加量と析出量の関係を示す。全水準で Nb 添加量とともに析出量は増加した。

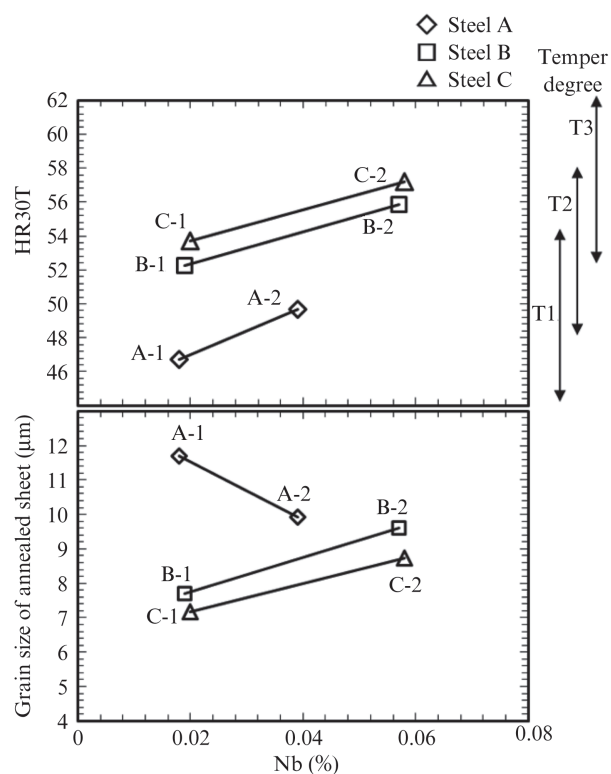


図3 焼鈍板の Nb 添加量と粒径および HR30T の関係

Fig. 3 Relationship between Nb addition and grain size and HR30T of annealed sheet

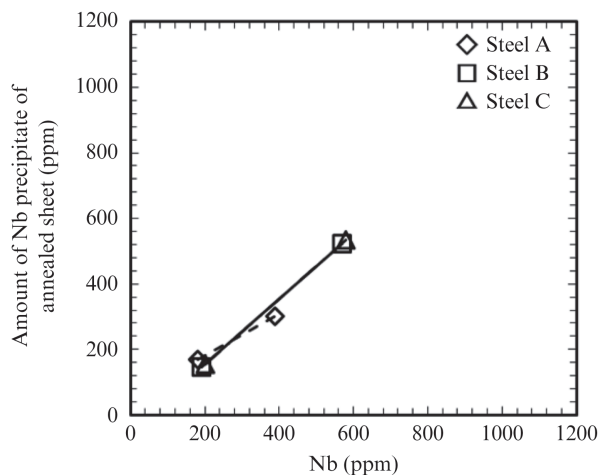


図4 焼鈍板の Nb 添加量と Nb 析出物量の関係

Fig. 4 Relationship between Nb addition and amount of Nb precipitate of hot rolled sheet

### 3.3 析出物の分散形態

前節で示したように、Steel B, Steel C では焼鈍板 Nb 析出量が増加しているにもかかわらず焼鈍板粒径が粗大化した。この原因を詳細に探るため焼鈍板の析出物を TEM 観察した。ここで、Steel B と Steel C とでは Mn 量が異なるが、図4より両者の Nb 添加に伴う Nb 析出量の変化の挙動はほぼ

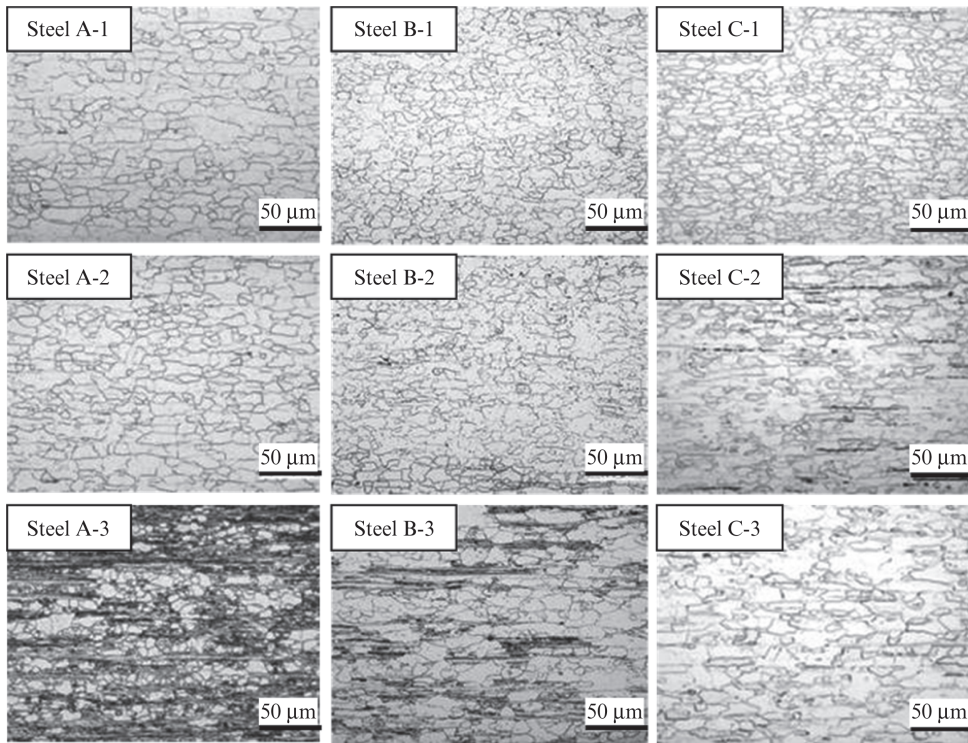


写真 2 焼鈍板の断面組織

Photo 2 Cross-section microstructures of annealed sheets

同じとみなせるため、この節ではより微細粒が得られた Steel C について述べる。

写真 3 に Steel C-1 および Steel C-2 の析出物の TEM 観察結果を示す。写真 3 内の矢印に示す析出物を分析した結果、Nb 炭窒化物であった。その他測定視野において分析した全ての析出物について、観察写真の析出物面積より計算した Nb 析出物の粒径と個数の分布状態を図 5 に示す。Steel C-1 では、Steel C-2 よりも微細な Nb 析出物が多く生成している。Steel C-1 および Steel C-2 の Nb 析出物平均粒径は、それぞれ 6.9 nm および 9.3 nm であった。

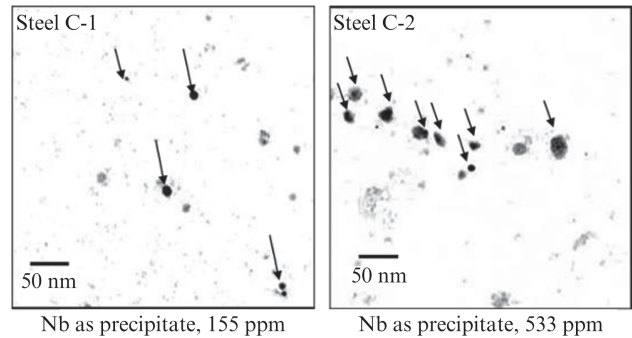


写真 3 焼鈍板の Nb 析出物 TEM 像

Photo 3 TEM image of Nb precipitates of annealed sheet

#### 4. 考察

フェライト粒径微細化のアプローチとして、C 量と Nb 量を変化させた鋼を用いて Nb 添加の及ぼす結晶粒径への影響について調査を行った。

その結果、

- 1) 熱間圧延板において、16~20 ppmC の Steel A よりも 62~66 ppmC の Steel B および Steel C でフェライト粒が微細化した。また、全ての鋼で Nb 添加量の増加によってフェライト粒が微細化した。
- 2) 焼鈍板において、Steel A は Nb 添加量の増加とともにフェライト粒が微細化した<sup>が</sup>、Steel B および Steel C は Nb 添加量の増加とともにフェライト粒が粗大化した。

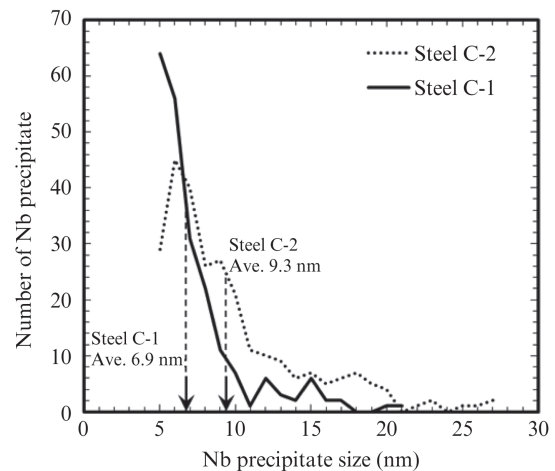


図 5 Nb 析出物粒径の分布状態

Fig. 5 Distribution of Nb precipitates size

1) の結果において、Nb 添加は熱間圧延時のオーステナイト再結晶を抑制するため、その効果によるオーステナイトの微細化に伴い、フェライト粒径が微細化したと考えられる。また、Steel B および Steel C は、Steel A よりも C 添加量が多く、加えて Steel C は Mn 添加量が多い。炭化物および MnS などの析出物がより多く形成し、それらを起点とする核生成サイトが増加したこと、さらに Ar<sub>3</sub> 変態点の低下により、フェライト変態後のフェライト粒成長が抑制されたことが、微細化の要因として考えられる。

2) の結果において、Nb 添加量の増加でフェライト粒が粗大化した原因を考察する。熱間圧延板および焼鈍板の Nb 析出量からそれぞれの状態における固溶 Nb 量を計算した結果を表 2、図 6 に示す。Steel A の熱間圧延板の固溶 Nb は、Nb 添加量増加とともに増加するが、Steel B および Steel C に関しては Nb 添加量増加とともに減少する。固溶 Nb は、粒界移動を抑制する Solute drag 効果により再結晶の進行を遅延させる<sup>8)</sup>ことが知られている。そのため、Nb 添加量が多いにも関わらず、焼鈍前の固溶 Nb が少ない Steel B-2 および Steel C-2 は、この効果により、Steel B-1 および Steel C-1 よりも結晶粒径が粗大化したと考えられる。

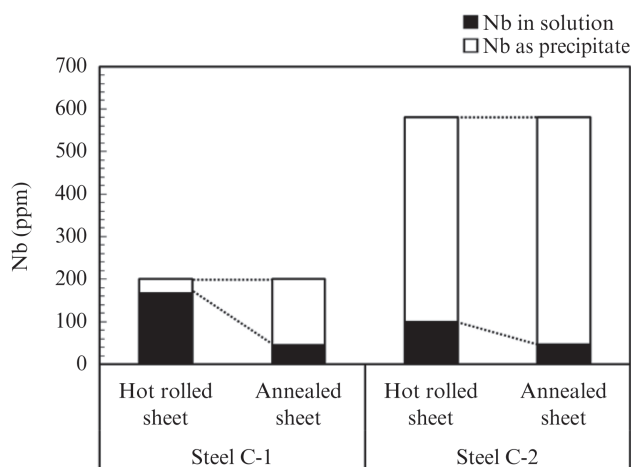


図 6 Steel C の熱間圧延板と焼鈍板の Nb 量比較

Fig. 6 Comparison of Nb amount between hot rolled and annealed sheets of Steel C

続いて、固溶 Nb とともに粒径に影響を及ぼすと考えられる析出物のピン止め効果を考察する。Nb 添加量の増加に伴い析出量は増加するが、焼鈍時の Nb 析出増加量に着目すると、Nb 添加量の増加に伴い、増加量は減少している。ここで、Steel B および Steel C の全 Nb 析出量がピン止め効果を発揮するという観点では、Nb 添加量が多い鋼においてフェライト粒径が微細化するはずであるが、実験結果は異なる。そこで、Steel C-1 および Steel C-2 について、全析出量と焼鈍時析出増加量についてピン止め力を比較した。

Zener の検討<sup>9)</sup>によれば、ピン止め力  $P$  は、(1) 式のように表される。 $\sigma$  は粒界エネルギー、 $f$  は分散粒子の体積分率、 $r$  は分散粒子の平均粒子半径である。

$$P = 3\sigma \cdot f/r \dots\dots\dots (1)$$

ピン止め力は、分散粒子 (Nb 析出物) の体積分率および、分散粒子の粒径に影響を及ぼし、微細な粒子を大量に分散させることで粒成長を抑制する作用が強くなる。粒界エネルギーが同等であると仮定すると、 $f/r$  でピン止め力の大小関係が示される。Nb 析出物が全量 NbC と仮定した場合の、Steel C-1 および C-2 の NbC 平均粒径  $r$ 、Nb 析出量と、それに基づく NbC (7.6 g/cm<sup>3</sup>) と鋼の密度 (7.85 g/cm<sup>3</sup>) から体積分率  $f$  を計算した結果を表 3 に示す。

ここで NbC 平均粒径  $r$  は、図 5 の測定結果を採用した。Nb 析出量としては、焼鈍後の全析出量と、焼鈍時析出増加量のそれぞれを用いて計算した。焼鈍時の Nb 析出物増加量で計算した場合は、ピン止め力が Steel C-1 > Steel C-2 となり、

表 3 焼鈍板の NbC 体積分率と粒径の比

Table 3 Ratio of NbC volume fraction to size in annealed sheet

	Steel	NbC (ppm)	$r$ (nm)	$f$	$f/r$
Total Nb precipitate	Steel C-1	155	6.9	$1.60 \times 10^{-4}$	$2.32 \times 10^{-5}$
	Steel C-2	533	9.3	$5.51 \times 10^{-4}$	$5.92 \times 10^{-5}$
Increment of Nb precipitate	Steel C-1	122	6.9	$1.26 \times 10^{-4}$	$1.83 \times 10^{-5}$
	Steel C-2	53	9.3	$5.47 \times 10^{-5}$	$5.89 \times 10^{-6}$

表 2 熱間圧延板と焼鈍板の固溶 Nb 量および Nb 析出量 (ppm)

Table 2 Amount of solute Nb and Nb precipitate in hot rolled sheet and annealed sheet (ppm)

Steel	Total C	Total N	Total Nb	Hot rolled sheet		Annealed sheet		Increment of Nb precipitate in annealing
				Nb precipitate	Sol.Nb	Nb precipitate	Sol.Nb	
Steel A-1	19	29	180	95	85	168	12	73
Steel A-2	20	27	390	282	108	301	89	19
Steel B-1	64	22	190	65	125	166	24	101
Steel B-2	65	23	570	474	96	523	47	49
Steel C-1	66	23	200	33	167	155	45	122
Steel C-2	63	29	580	480	100	533	47	53

焼鈍板粒径が粗大化する事実と合致する。このことから、焼鈍前の Nb 析出物よりも、焼鈍時に形成される Nb 析出物が、ピン止め効果をより強く発揮する可能性が示唆される。ただし、各々の析出物におけるピン止め効果の寄与を考察するためには、熱間圧延板の析出物形態分析などを詳細に調査する必要がある。

以上の考察より、Steel B および Steel C において Nb 添加量の増加に伴い、焼鈍板粒径が粗大化した要因は、焼鈍前の固溶 Nb が少ないことと、焼鈍時の Nb 析出量が減少したことに起因すると推察される。

## 5. おわりに

低炭素鋼並みの微細粒かつ、極低炭素鋼並みに軟質な DI 缶用ラミネート鋼板の基礎検討として、極低炭素鋼の C 量および Nb 量のフェライト粒径への影響を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) 16~66 ppmC 鋼の熱間圧延後フェライト粒径は Nb 量増加と共に微細化した。
- (2) 焼鈍後フェライト粒径について 16~20 ppmC 鋼は、Nb 量とともに微細化する一方で、62~66 ppmC 鋼は、Nb 量とともに粗大化した。

- (3) Nb 量 0.02% 添加した 62~66 ppmC 鋼において、結晶粒径 7.1~7.5  $\mu\text{m}$  かつ調質度 T2 相当を達成した。

### 参考文献

- 1) Imatsu, K.; Kobayashi, R.; Yamada, K.; Maida, N.; Nakamura, T. Journal of the JSTP. 2004, vol. 45, p. 979.
- 2) Imatsu, K. Journal of Japan Society for Technology of Plasticity. 1997, vol. 38, no. 432, p. 52.
- 3) Taya, S.; Iwamoto, N.; Ikeda, Y.; Aramatsu, Y.; Shimizu, K. Toyokohan. 2002, vol. 33, p. 23.
- 4) JIS G 3303.
- 5) 東洋鋼板株式会社編. ぶりきとティンフリー・スチール. 1970, p. 97.
- 6) Hashimoto, O.; Satoh, S.; Tanaka, T. Tetsu-to-Hagané. 1981, vol. 67, p. 1962.
- 7) Tokunaga, Y.; Yamada, M.; Ito, K. Tetsu-to-Hagané. 1987, vol. 73, p. 341.
- 8) Nishizawa, T. Materia Jpn, JIM. 2001, vol. 40, p. 437.
- 9) Zener, C. Trans. AIME. 1948, vol. 175, p. 15.



中川 祐介



多田 雅毅



小島 克己