

オープン焼鈍による表面軟化高炭素鋼帯の製造

Manufacturing of Mild-Skinned High Carbon Steel Strips by Open Coil Annealing

和田 喜 昭*
Yoshiaki Wada

白 石 利 明**
Toshiaki Shiraishi

大 西 建 男***
Takeo Onishi

Synopsis:

High carbon steel strip containing a decarburized surface layer can be produced by open coil annealing. In this method, the depth of decarburization can be controlled by calculating a total volume of CO gas generated during open annealing.

The boundary between the decarburized zone and the high carbon zone is clear, when the annealing temperature is lower than the A_{r3} transformation temperature.

It was generally considered impossible to bend high carbon steel sheets after heat treatment, but this method has made it possible to give good bendability to high carbon steel strip containing a decarburized surface layer after heat treatment.

1. 緒 言

Cを0.3%以上含有している高C鋼は、硬度、強度、および耐摩耗性が高いため、各種機械部品、工具類および刃物等に広く使用されている。ところで、これら部材は一般に、打抜き、曲げ、絞り等の成形加工を施した後焼入れ焼戻し等の熱処理を行って所定の機械的性質を得ている。しかしながら、精度良く成形加工されたこれら部材もこの熱処理によりその精度を害される場合があり、その修正には多大な労力を必要とする。そのために、熱処理後に前記加工を施すことが考えられるが、硬度、強度が著しく増加しているために割れやすく、困難な作業となることは免れない。寸法精度要求の厳しい製品に関するこの問題を解決する方法として、加工性の優れた低C鋼を高C鋼板の表面に配する試みが行われている。この表面軟化高C鋼板（以下表面軟化鋼板と記す）の製造法とし

ては、板厚中央部に高C鋼、表層部に低C鋼を配したクラッド法と、オープン焼鈍炉を用いた高C鋼帯の表面脱炭法が開発されている。表面脱炭法においては、鋼帯全面にわたって均一かつ精度よく所定の脱炭層を得ることが問題である。本報では表面脱炭法の理論と製造への適用を示しこれによって得られた表面脱炭鋼板の特性を紹介する。

2. 脱炭理論と脱炭深さの制御方法

2-1 脱炭の理論

2-1-1 脱炭と脱炭雰囲気

オープン焼鈍による脱炭では、アンモニア分解ガス（AXガス）と水蒸気の混合ガスを使って、還元雰囲気とし次の反応を行わせる。



この時の雰囲気ガスの条件としては、還元—脱炭雰囲気にしておくことが必要である。殿村ら¹⁾は、

* 工業製鉄所管理部熱延管理課

*** 工業製鉄所冷間圧延部第1冷間圧延課課長
〔昭和55年12月17日原稿受付〕

** 工業製鉄所管理部検査課掛長

S55C 鋼を 740°C で脱炭させ、脱炭速度におよぼす雰囲気ガスの条件について調べ、次のことを見出している。

- (1) 雰囲気ガスの分圧比 P_{H_2}/P_{H_2O} の値が 2.4 より小さい場合には脱炭速度がきわめて遅くなる。いっぽう、これより大きい場合には脱炭が進行し露点、雰囲気ガス組成を変化させても脱炭速度は大きく変わらない。
- (2) P_{H_2}/P_{H_2O} が脱炭を進行させる範囲で、露点およびガス組成を一定とし、ガス流量を増加しても脱炭速度の増大はほとんどない。
- (3) 乾燥ガスによる脱炭深さは湿潤ガスによるものに比較してきわめて小さい。

すなわち、湿潤ガスで脱炭雰囲気に入っておればガス流量等を変化させても脱炭速度はほぼ一定となる。

2・1・2 脱炭速度の検討

表面脱炭反応の律速過程は、実験的研究から、鋼中の炭素原子の拡散速度支配と見なされる^{1,2)}。これとは別に一次反応が成立することから、表面における(1)式の反応が律速段階であるとの考えもあるが³⁾、これは実験が短時間側の結果であり、後述のように拡散以外の律速過程が作用するためと考えたほうが妥当である。ここでは、まず表面脱炭の速度式が拡散方程式から与えられるべきものとする。

さて、鋼中の初期炭素濃度および脱炭温度が異なると脱炭濃度分布が変化する。いま、炭素濃度 0.60% 鋼板において、表面炭素濃度が常に 0 を保ちながら脱炭される場合について考えると、脱炭温度により脱炭中に相変化が生ずる場合とそうでない場合があるから、以下に示すような三種類の表面脱炭濃度分布が生ずると考えられる。すなわち、(1) 910°C 以上の場合

脱炭中に相変化がなく、 γ 単相のままで脱炭が行われるため、表面炭素濃度分布 $C(x, t)$ は次式で与えられる。

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma}t}} \right) \dots\dots\dots (2)$$

$$C(x, t) = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{h} \dots\dots\dots$$

$$\exp \left[- \left\{ \frac{(2n+1)\pi}{h} \right\}^2 D_{\gamma}t \right] \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 x ：表面からの距離 (cm)

t ：脱炭時間 (s)

h ：板厚 (cm)

D_{γ} ： γ 中の炭素の拡散係数 (cm^2/s)

C_0 ：鋼中初期炭素濃度

である。なお、(2)式は板厚の厚い場合、(3)式は薄い場合に適用される。

(2) A_3 点以下の場合

脱炭前の組織が $\alpha + \gamma$ または $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ の二相組織であり脱炭により α 単相への変化が生ずる。脱炭されてできた α 単相内では炭素の濃度勾配が生ずるが二相部は初期濃度のままで濃度勾配は生じない。また二相と単相との界面では濃度ギャップが生ずる。界面での α 相中の炭素濃度 C_{α} は、その温度における α 相中への γ ないし Fe_3C の溶解度となっている。このような濃度分布となる理由は拡散が濃度勾配でなく化学ポテンシャルの勾配により生ずるためである。この場合における $\alpha + \gamma$ もしくは $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ と α の界面の移動距離 ξ (cm) については Smith²⁾ が Wagner⁴⁾ の解法を用いて(4)式に示す解を得ている。

$$\xi^2 = \frac{2C_{\alpha}}{C_0 - \frac{2}{3}C_{\alpha}} D_{\alpha} \cdot t \dots\dots\dots (4)$$

ここで D_{α} ： α 中の炭素原子の拡散係数 (cm^2/s) である。ここで扱う高炭素鋼の場合には $C_0 \gg C_{\alpha}$ であるから(4)式はさらに簡略化され(5)式が得られる。

$$\xi^2 = 2 \frac{C_{\alpha}}{C_0} D_{\alpha} \cdot t \dots\dots\dots (5)$$

ここで ξ は α と ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$)、 $\alpha + (\alpha + \gamma)$ の界面、すなわちフェライト脱炭深さを示している。

(3) $A_3 \sim 910^\circ\text{C}$ の場合

γ 相内で濃度勾配を持ち、 α と平衡する炭素濃度 C_{γ} のところで濃度ギャップを生ずる。 $\alpha + \gamma$ の二相は存在せず、すぐに α が生じ界面での α の炭素濃度は γ と平衡する C_{α} となり表面に近づくに従って 0 となる。この場合の拡散方程式は(6)式、(7)式および界面における炭素原子のやりとりから導かれる(8)式を(9)式の条件のもとで解いて得られる。すなわち、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\alpha \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (0 < x < \xi) \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\gamma \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\xi < x) \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$(C_\gamma - C_\alpha)d\xi = D\alpha dt \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{\xi_{-0}} - D\gamma dt \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{\xi_{+0}} \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$\left. \begin{aligned} C &= C_0 & (x > 0, t = 0) \\ C &= 0 & (x = 0, t > 0) \\ C &= C_\alpha & (x = \xi_{-0}) \\ C &= C_\gamma & (x = \xi_{+0}) \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots(9)$$

以上述べたように脱炭温度により三つの脱炭パターンが得られるが、これらの関係を状態図と表面近傍C濃度で示したものがFig.1である。Ar₃以下の温度で脱炭させた場合には界面部が最も明確であり、かつ脱炭部が全てα相でC含有量はほぼ0とみなせるため、脱炭により鋼中から除去されたCは表面から深さξまでの間に存在したCのみである。したがって排ガス中のCOガス量を測定すれば、脱炭深さを知ることができる。

2.2 脱炭深さの制御方法

前述のように、Ar₃以下の温度で脱炭させた場合に脱炭深さを最も制御しやすいことがわかった。脱炭理論の場合、コイル表面から除去されるC量 $v(g)$ は(9)式で示される。

$$v = \frac{(C_0 - \frac{1}{2}C_\alpha)}{100} d\xi S \doteq \frac{C_0}{100} d\xi S \quad \dots\dots\dots(9)$$

ここで d :鋼の密度(g/cm³)、 S :コイル表面積(cm²)である。コイル表面積は、重量 $w(g)$ と板厚 $h(cm)$ を使って表わすと、

$$S = \frac{2w}{hd} \quad \dots\dots\dots(10)$$

で示される。(9)式に(5)式と(10)式を代入すると、

$$v = \frac{2\sqrt{2}}{100} \sqrt{C_0 C_\alpha D \alpha t} \frac{w}{h} \quad \dots\dots\dots(11)$$

となる。脱炭開始後 $t(s)$ 後の総発生COガス量 $V(l)$ は、(11)式を体積に換算して次の様になる。

$$V = \frac{24.4}{12} v = 5.28 \times 10^{-2} \frac{w}{h} \sqrt{C_0 C_\alpha D \alpha}$$

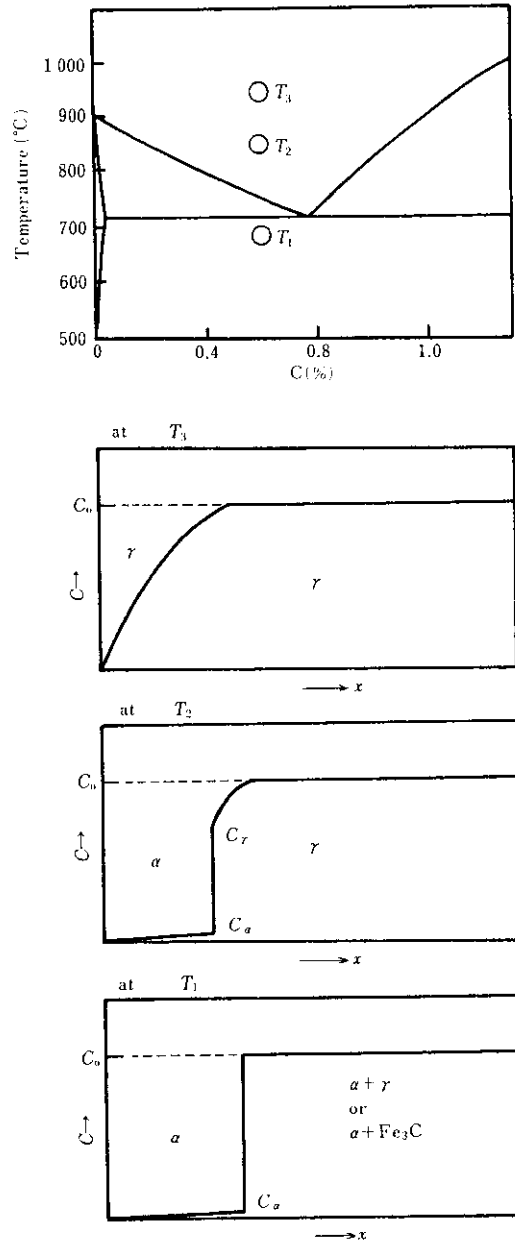


Fig. 1 Model of decarburization

$$\times \sqrt{t} \quad \dots\dots\dots(12)$$

単位時間あたりのCOガス発生量 $dV/dt(l/s)$ は(12)式を微分して、

$$\frac{dV}{dt} = 2.64 \times 10^{-2} \frac{w}{h} \sqrt{C_0 C_\alpha D \alpha} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad \dots\dots\dots(13)$$

となる。排ガス中のCO(%)は、入ガス量を $N(Nm^3/h)$ とすると次式で与えられる。

$$\text{CO}(\%) = \frac{dV/dt}{N \times \frac{1000}{3600}} \times 100 = 9.50 \times \frac{w}{hN} \times \sqrt{C_0 C_a D \alpha} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad \dots\dots\dots(14)$$

(12)式と(14)式が拡散理論から導かれるCOガス発生量とCO濃度式である。

ところで(14)式から、 t が0に近いところではCO濃度が非常に高くなることがわかる。これは、入ガスが無限に存在すると考えなければ(14)式が成立しない。実際には入ガス量は有限であるので t が0に近いところではCOガスの発生量が入ガスの絶対量に比例するものと考えられる。そこで t が0に近いところでの反応を入ガスの供給律速と考え、(1)式から入ガス中の水分が全てCOガスに反応すると考えた。この場合入ガス中の水分を $A(\%)$ とするとCOガス発生量と排ガス中のCO(%)は次のようになる。

$$V' = \frac{A}{100} N \frac{1000}{3600} t \quad \text{CO}(\%) = A \quad \dots\dots\dots(15)$$

脱炭反応が拡散律速かガス供給律速かの区別は(14)式と(15)式を使って次のように示される。

$$A > 9.50 \frac{w}{hN} \sqrt{C_0 C_a D \alpha} \frac{1}{\sqrt{t}} \rightarrow \text{拡散律速} \quad \dots\dots\dots(16)$$

$$A < 9.50 \frac{w}{hN} \sqrt{C_0 C_a D \alpha} \frac{1}{\sqrt{t}} \rightarrow \text{ガス供給律速} \quad \dots\dots\dots(17)$$

すなわち脱炭はガス供給律速と拡散律速の二つの律速段階によってなりたっていると考えられる。さて、この二つの律速段階について考えてみると拡散律速の場合には、コイル内の初期炭素濃度と温度のバラつきがある場合を除いて脱炭ムラは生じない。いっぽうガス供給律速の場合にはガス入側に近いコイル部と出側に近いコイル部で脱炭深さに差が生ずる可能性がある。したがって脱炭ムラを少なくするためにはガス供給律速による脱炭をできるだけ少なくすれば良いと考えられる。(16)式から、コイル重量小、板厚大、ガス流量大、および低温度ほど拡散律速となりやすく脱炭ムラが生じにくいと考えられる。Fig. 2に(14)式と(15)式を使ったCO(%)の拡散律速+ガス供給律速理論曲線と実験の結果得られたCO分析値を示した。

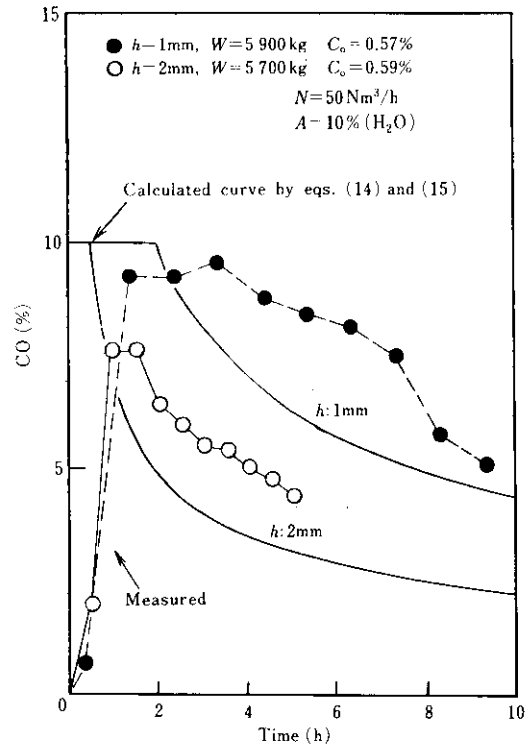


Fig. 2 Transition of CO (%) during open coil annealing

Fig.2 分析曲線と理論曲線がかなり良く合っている。ただし、実測値が短時間側で低くなっていることと曲線が少し長時間側にダレているのは分析が実際の反応に対して時間遅れがあるためと推定される。

さて排ガス中のCO濃度測定による脱炭深さの制御を実操業において行うためには(18)式により、積算CO濃度を計算し、実測値が計算値に達した時点で脱炭焼鈍を停止する。

$$N \times \sum \frac{x_i}{100} \times \frac{1}{2} = W \times \frac{\xi \times 2}{h} \times \frac{C_0}{100} \times \frac{22.4}{12} \times \frac{1}{1000} \quad \dots\dots\dots(18)$$

ここで $\sum x_i$ は積算CO濃度で、30分ごとのCO濃度(%)を累計したものである。この方法により製造したSAE 1050脱炭鋼板(RFX 50)板厚2.0mmの脱炭深さ分布はFig. 3に示すように非常に良好な結果が得られている。

2.3 実際の脱炭深さと理論との比較

脱炭深さの理論値は拡散律速のみの場合には(5)

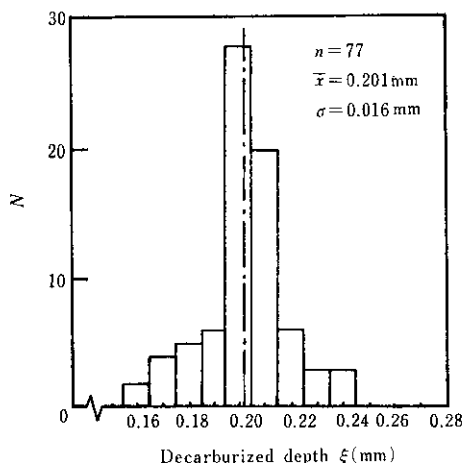


Fig. 3 Distribution of decarburized depth

式を用いて計算できる。この場合に必要な各種データ (α 鉄中の C の拡散係数, α 鉄中への Fe_3C , γ 中の C の溶解度) については次のように Smith のデータ²⁾が用意されている。すなわち,

α 鉄中の C の拡散係数

$$D_\alpha \text{ (cm}^2/\text{s)} = 0.256 \exp \left(\frac{-24\,300}{RT} \right) \quad \cdots (19)$$

Fe_3C 中の C の溶解度

$$[\%C] = 513 \exp \left(\frac{-20\,000}{RT} \right) \quad \cdots (20)$$

γ 中の C の溶解度

$$[\%C] = 0.1403 - 1.185 \times 10^{-4} T \quad \cdots (21)$$

Fig. 4 は、これらの数値を用いて求めた拡散律速時の脱炭温度と脱炭深さの理論曲線である。

また、Fig. 5 の (1) は $T = 953 \text{ K}$ における拡散律速の理論曲線である。ここで、短時間側では拡散律速ではなくガス供給律速となっているためこれについて考慮しておく必要がある。ガス供給律速時の脱炭深さは (9), (10) および (15) 式から、

$$\xi = 7.44 \times 10^{-2} \frac{A N h}{C_0 W} t \quad \cdots (22)$$

で示される。ガス供給律速から拡散律速に変わる時間は、(14) 式と (15) 式が等しくなる時間であるから、

$$t = (9.50 \times \frac{w}{A h N})^2 C_0 C_\alpha D_\alpha \quad \cdots (23)$$

となる。Fig. 5 の (2) および (3) の曲線はガス供給律速も考慮した理論曲線である。図中には板厚

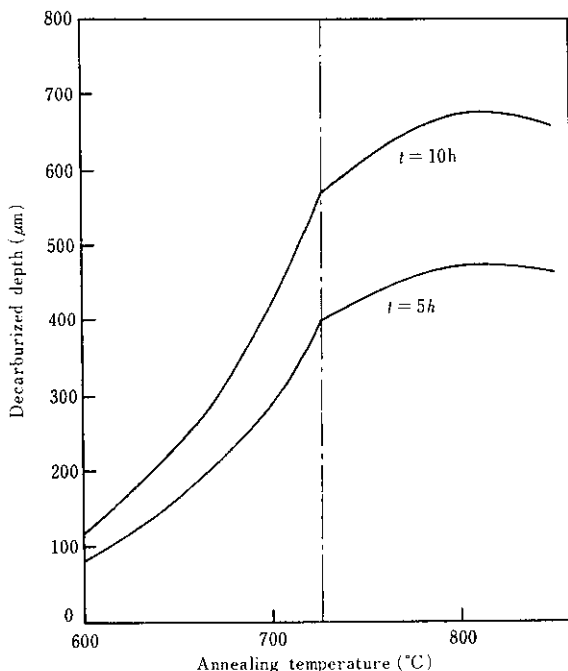


Fig. 4 Calculated relation between decarburized depth and annealing temperature on 0.6% C-steel using the figures of eqs. (19)–(21)

1mm と 2mm の実験結果を示して理論値と比較した。1mm 厚の実験では脱炭深さがバラついているものの平均値は理論値と良く一致している。脱炭深さのバラつきが、板厚 2mm の場合に比較して大きくなっているのは、(16), (17) 式で示したように板厚が小さいと脱炭初期段階においてガス供給に影響されやすいためと考えられる。

3. 表面軟化鋼板の材質特性

3.1 表面軟化鋼板の組織と曲げ特性

A_3 温度以下で脱炭させた表面軟化鋼板の表面近傍組織は Photo. 1 に示すようなものであり、脱炭部と非脱炭部が明確になっている。Photo. 1 において RFX 60 とは SAE 1060 相当の熱延コイルから製造したものであり、RFX 50 とは SAE 1050 に相当する。

また Photo. 2 は前記 RFX 50 を焼入れ焼戻しした表面近傍の組織であり、脱炭焼鈍後の組織に比べて境界部の炭素の拡散が認められ境界がやや不

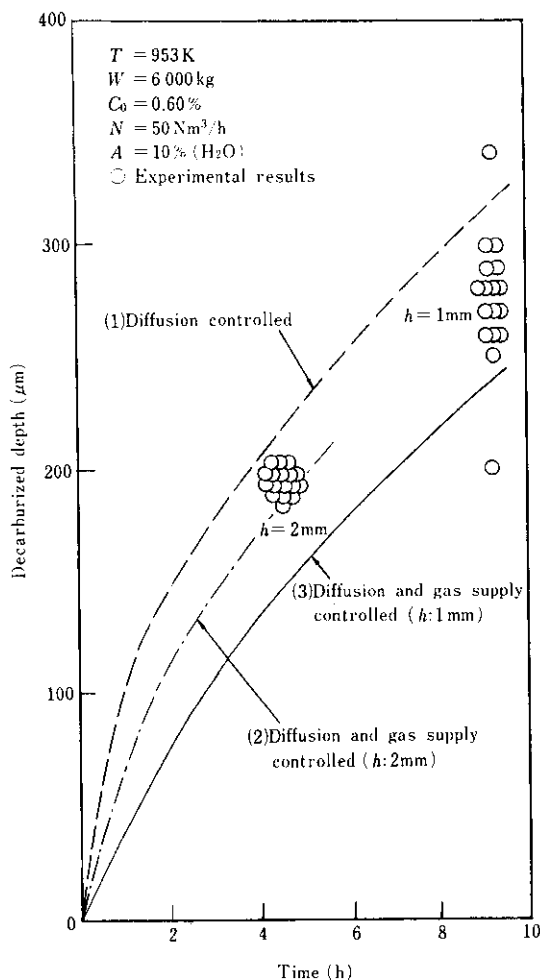


Fig. 5 Calculated relation between decarburized depth and annealing time

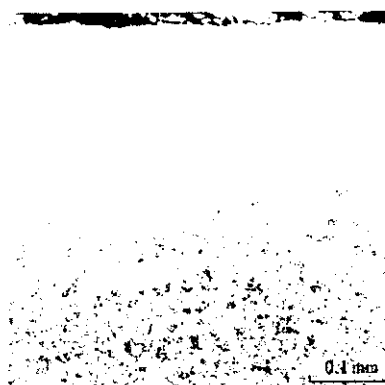


Photo. 2 Quenched and tempered microstructure of RFX 50

明確となっている。

Photo. 3は板厚 2.0mm, 脱炭深さ 0.2mm のRFX 50 を焼入れした後 450°C で焼戻しし曲率内径 3.0mm で 180° 曲げを行った場合の低倍率断面写真を示したものである。脱炭層は引張部で薄く、圧縮部で厚くなっているのが認められる。このように表面軟化鋼板において曲げ性が向上するのは、表面の軟層部が、曲げ時の表面に発生するクラックを防止するためである。Table 1 は RFX 50 と従来の SAE 1050 熱延板との熱処理後の曲げ特性を比較したものであり従来の炭素鋼板に対して熱処理後でも著しく曲げ性が向上し、実用面において熱処理後の部材成形を可能としている。

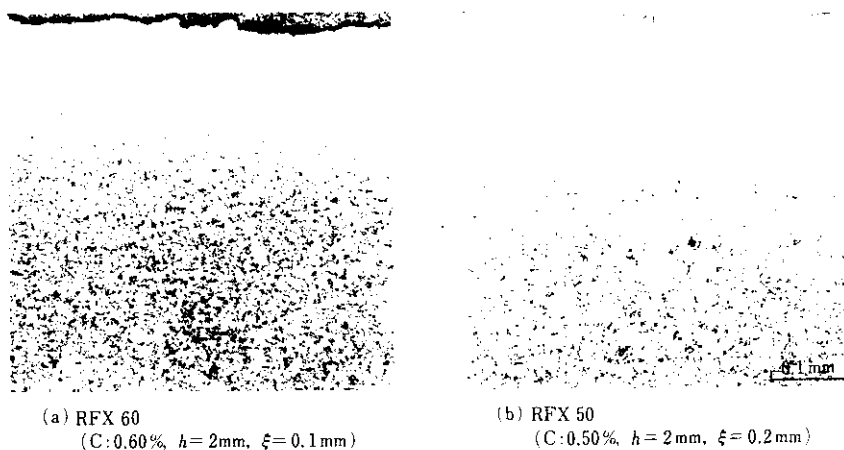


Photo. 1 Microstructure of mild-skinned high-carbon steel sheets



Photo. 3 Results of bend test after quenching and tempering of RFX 50

Table 1 Results of bend test after quenching and tempering ($h = 2.0\text{mm}$)

tempering temperature (°C)	Bending radius (mm)	Bending angle (degree)					
		RFX 50				SAE 1050	60°
		60°	90°	120°	180°		
400	0	○	○	●	●	●	●
	1.0	○	○	○	●	—	—
	2.0	○	○	○	●	—	—
	3.0	○	○	○	●	—	—
	4.0	○	○	○	○	—	—
450	0	○	○	○	●	●	●
	1.0	○	○	○	●	—	—
	2.0	○	○	○	○	—	—
	3.0	○	○	○	○	—	—
	4.0	○	○	○	○	—	—
500	0	○	○	○	●	●	●
	1.0	○	○	○	●	—	—
	2.0	○	○	○	○	—	—
	3.0	○	○	○	○	—	—
	4.0	○	○	○	○	—	—

3-2 表面軟化鋼板の一般的特性

表面軟化鋼板の機械的性質は素材(脱炭焼鈍のまま)において、Y.S., T.S., El. と同じ炭素含有量の炭素鋼鋼板を完全球状化处理したものとほぼ同じ値を示す。Table 2 は RFX 50 の素材の機械的性質を一例として示したものである。

いっぽう、焼入れ-焼もどし処理を行った場合について、断面の硬さ分布を Fig. 6 に、T.S., El. の変化を Fig. 7 に示した。Fig. 6 において、脱炭部は熱処理によって硬さの変化を生じない。また

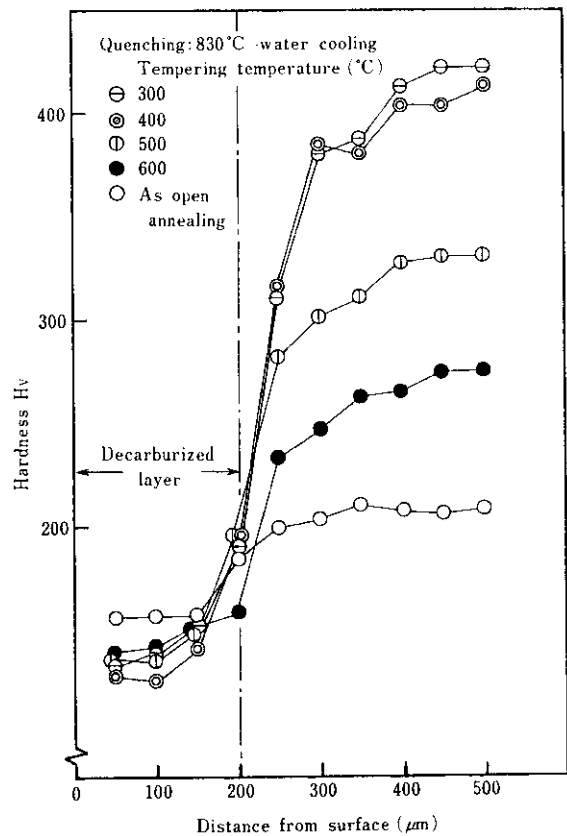


Fig. 6 Hardness distribution of RFX 50 after heat treatment

Table 2 Mechanical properties of RFX 50 ($h = 2\text{mm}$, as open coil annealed)

Direction	Y.S. (kg/mm ²)	T.S. (kg/mm ²)	El. (%)	n-value	r-value	Hardness H _v 0.3kg
L	38.5	56.0	30A	0.168	0.73	209
C	40.8	56.2	30A	0.173	0.86	

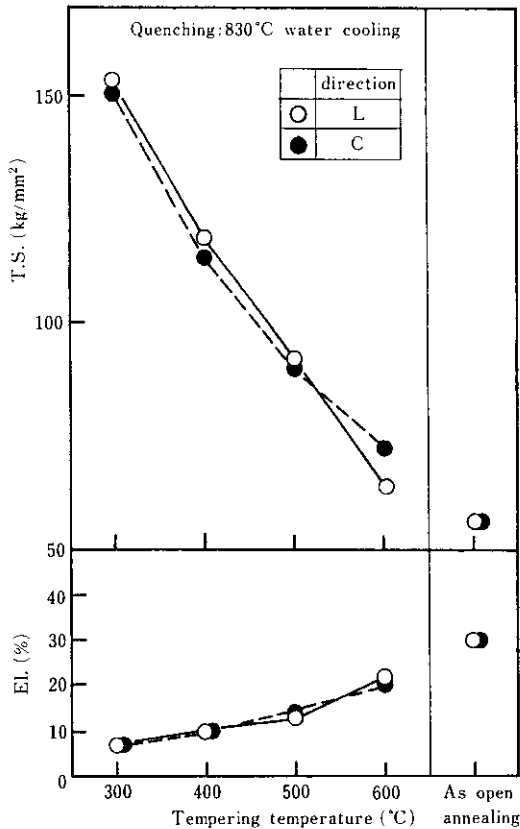


Fig. 7 Tensile strength and elongation of RFX 50 after heat treatment

非脱炭部は $\frac{1}{4}$ 板厚近傍になると従来の炭素鋼の熱処理材と同じ硬さを示す。これは、このような板厚の薄い材料においては表面に低C部があっても、板厚中心部まで、熱処理時の温度ムラが生じないために非脱炭部が本来の熱処理特性を示すため

ある。

Fig. 7に示した T.S. は、Fig. 6より脱炭部および非脱炭部の硬さから近似 T.S. を求め、これによって軟層・硬層の二相組織を有するクラッド鋼として求めた T.S. と比較的良く一致している。

4. 結 言

オープン焼鈍炉を用いて、高炭素鋼コイルの表面のみ強制脱炭させ、表面軟化鋼板を製造するうえで、 A_3 変態点以下の温度で脱炭を行うことにより非脱炭部と脱炭部の界面が最も明確となることを理論的に示した。したがってこの温度範囲内で脱炭を行う場合には、脱炭深さの制御を行ううえで、所定の深さまでの C がすべて脱炭されることを前提に計算することが可能であり、実操業においては、雰囲気ガス中の CO ガス濃度を分析することにより所定の脱炭深さが推定できる。また、この場合の脱炭は、まず脱炭雰囲気ガスに律速され、次にコイル内の C の拡散に律速される。したがって、脱炭ムラを防止するためには、できるだけガスの供給に律速される時間を短縮する必要がある。このようにして製造された、表面軟化鋼板は、従来の高炭素鋼板に比べて、熱処理後の曲げ加工性が著しく向上し、加工精度の向上が可能である。なお、表面軟化鋼板の材質特性については未調査の部分も多くあるが、高炭素鋼の優れた強度、硬度を有しなおかつ優れた成形性を有する新しい素材として今後種々の応用分野が開かれるものと期待できる。

参 考 文 献

- 1) 殿村, 肥後: 日新製鋼技報, (1972) 27, 32
- 2) R.P.Smith: Trans. AIME, (1962) 224, 105
- 3) R.M.Hudson: Trans. AIME, (1963) 227, 195
- 4) W.Jost: Diffusion in Solids, Liquids, and Gases, Academic Press, New York, (1960), 69