

© 1988 ISIJ

論 文

ステンレス鋼の鱗状かぶさり疵 (ゴールド・ダスト疵) の発生機構と素材熱延板表面性状の影響

山 本 章 夫*

Morphological Study of Formation Mechanism and Effect of Surface Characteristics of Original Hot Rolling Sheet on Scale Like Defect "Gold Dust" Formed on Cold Rolling Sheet of Stainless Steels

Akio YAMAMOTO

Synopsis :

A study was made of mechanism and causes of minute scale-like defects on bright annealed stainless steel sheets named as gold dust defects which frequently became to be initiating points of rust corrosion. The gold dust defects were microscopical overlapped surface with peeled foil like as scale, originated from the convex sites on the material uneven surface being pushed over into neighbor concave valley by cold rolling. Sheets having coarse surface or intergranular corroded surface were given for example as the uneven surface. It was considered that the gold dust defects were formed by overlapping mainly to tail direction during cold rolling where the elongation length was smaller than the thickness reduction by cold rolling. It was found that the gold dust defects were not detected practically on the surface of material sheet having roughness under $25.0 \mu\text{m}$ in H_{max} and having the corroded grain-boundary of line, step or V-groove shaped type. Brushing of material surface with crushing the convex sites without elongation, and heavy grinding or polishing were also found to be causes of gold dust defects.

Key words : stainless steel ; heat treatment ; grain boundary ; surface defect ; intergranular corrosion ; surface roughness.

1. 緒 言

SUS 430 鋼に代表されるフェライト系ステンレス鋼は、安価で澄んだ色調を有することから、自動車部品などの外観を重視する用途に広く用いられている。このような装飾用途には、冷間圧延のままの鏡面に近い表面を生かした光輝焼鈍仕上げ (BA 仕上げ) が用いられる。一般に光輝焼鈍仕上げを行ったステンレス鋼の耐錆性は、実験室的耐食性評価とは必ずしも良い一致を示さないことが認められている。この理由として、光輝焼鈍材の表面は、通常の実験室的耐食性試験の試験材表面とは異なっていることが挙げられる。すなわち光輝焼鈍材の表面は、非常に薄い高温酸化膜で被覆されているし、しかもわずかではあるが冷間圧延時の疵が残存している。

このため、光輝焼鈍材の耐錆性の研究は、母材そのも

の耐食性¹⁾の他に、表面酸化皮膜を念頭においた研究²⁾が行われてきた。しかし、耐錆性は表面の微細な形状にも大きな影響を受けることが、経験的に認められているにもかかわらず、表面疵に関してその発生原因や防止対策などについて検討した報告は見かけない。光輝焼鈍材では、表面に微細な鱗状のかぶさり疵—製造現場では「Gold Dust」疵と称している—が存在すると、そこから発錆する機会が多い。これは GD 疵の下がすきまを形成しているために、すきま腐食により発錆が開始するものと考えられる。従来、表面疵は取扱い時に発生することが多いために、製造現場の作業上の問題であると片付けられ、研究の対象として取り上げられることは少なかった。しかし、光輝焼鈍材のような冷延ままの表面に多数認められる GD 疵は、取扱いの問題ではなく、表面層の塑性加工的挙動や冷延前の表面形状に

昭和 62 年 6 月 29 日受付 (Received June 29, 1987)

* 新日本製鉄(株)室蘭技術研究部 (Muroran R & D Lab., Nippon Steel Corp., 12 Nakamachi Muroran 050)

起因するものであると考えた。

本報では、以上の視点のもとに、冷延板表面に発生する GD 疵の原因と発生機構について検討した結果を述べる。

2. 供試材及び実験方法

2.1 供試材

供試材は、市販の SUS 430 鋼の熱延板 (3 mm) と熱延焼鈍板、SS 41 鋼の熱延板 (2 mm) および Cu 板 (3.3 mm) を用いた。これらの化学組成を Table 1 に示した。このほか、市販の光輝焼鈍仕上げの SUS 430 鋼板を表面観察用として多数供試した。

2.2 GD 疵評価方法

GD 疵は、実験室的に冷間圧延した後、表面に粘着テープを貼付し続いて剥離させることで顕在化させ、立ち上がった微細疵の量から官能的に評価した。素材試料は、幅 50 mm 長さ 150 mm 厚さ 3 mm に切断し、1 パス当たりの圧下率を 13~17%、無張力の条件で、原則として一方向圧延し、中間焼鈍を含むことなく 0.5 mm まで圧下した。ただし、最終の 2 パスは必ずしもこの条件で実施できないため、この条件をはずした。なお、比較に用いた SS 41 鋼と Cu 板は、人手ままの厚さから圧延した。潤滑油は、モービル石油(株)製のステンレス鋼圧延油 (EXJ-67/2040) を用いた。かぶさり疵の立ち上がりは、焼鈍して軟化することによって容易になると推定されるが、相対的評価であるので焼鈍は省略して評価した。

冷延後の試験片は、冷延直後にパークロールエチレン中で超音波洗浄し、さらに GD 疵評価試験直前にアセトンにて洗浄した。試験片の GD 疵は、粘着テープ (日東電工(株)製 SPV-2) を幅 50 mm、長さ 125 mm に切断し、JIS C-2107 (電気絶縁粘着テープの粘着力試験方法) に準じて、ローラー圧着速度 50 mm/s、ローラー圧着回数 1 往復で試験材に粘着させ、次いで 20~25 min を経過した後に、テープを 20~40 cm/s の速度、試料面に対して 30~60° の引張方向で圧延方向に剥離して再現せしめた。

GD 疵の発生程度は、その後暗室にてテープ剥離方向に平行にかつ 45 度上方向から光をあて、立ち上がった

微細な箔片状の疵の量を目視で官能的に評価した。評点 0 は、GD 疵が全く発生していないもの、評点 10 は冷延前に実験室的に粒界腐食を発生させて人為的に全面に GD 疵を現出させたもののレベルとし、その間を 10 段階に分けた。なお、通常は評点 4 以下になると実用上は全く問題がないと評価されている。なお、立ち上がり疵の個々の大きさによつては、評点 10 よりも不良であると感じられる GD 疵もあつたが、それも 10 として整理した。また、評点 10 以上の場合は箔片が剥離してテープに付着する現象が見られたが、評点 10 未満ではそのような現象はなかつた。

2.3 試験方法

素材の表面仕上げは、原則として 200 g/l H₂SO₄ (80°C) 中に 1 min、続いて HF 15 g/l と HNO₃ 40 g/l の混酸 (45°C) 中に 0.5 min 浸漬し水洗乾燥する 2 段階の酸洗仕上げとした。素材の表面粗さは、酸洗前にロール研削用のショット投射装置で、投射ショット粒のサイズと投射エネルギーを変えて投射し、制御した。

また、圧延パスごとに試験片の端末をサンプリングし、表面の凹凸の変化を光学顕微鏡によつて観察した。

熱延板の焼鈍温度の影響は、実験室的に 600~1100°C-2 min の焼鈍を行つた後、前述した評価試験を

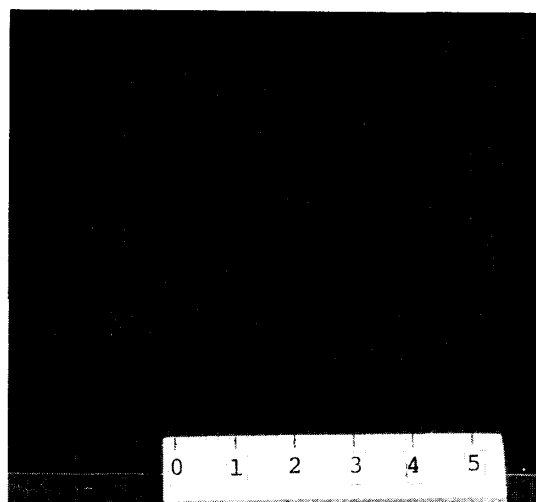
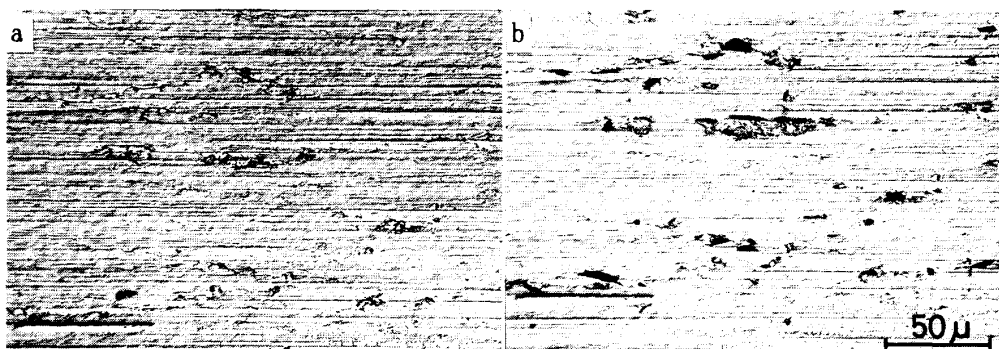


Photo. 1. Appearance of gold dust defects on commercially produced stainless steel sheet of bright annealed SUS430.

Table 1. Chemical composition of specimens (wt%).

| No. | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Cu | Al | N | O | Fe |
|-----|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|--------|--------|-------|
| 1 | 0.070 | 0.514 | 0.50 | 0.031 | 0.006 | 16.24 | 0.078 | 0.01 | 0.123 | 0.0145 | 0.0033 | Bal. |
| 2 | 0.072 | 0.534 | 0.48 | 0.033 | 0.007 | 16.43 | 0.074 | 0.01 | 0.063 | 0.0137 | 0.0041 | Bal. |
| 3 | 0.001 | Tr | Tr | 0.001 | 0.002 | Tr | Tr | Bal. | Tr | Tr | Tr | 0.004 |
| 4 | 0.011 | 0.017 | 0.18 | 0.023 | 0.011 | — | — | — | 0.018 | 0.0025 | 0.0013 | Bal. |



a : Before sticking an adhesive tape b : After tearing off an adhesive tape
 Photo. 2. Optical micrographs of gold dust defects on same surface of Photo. 1.

行い検討した。この検討では、表面粗さの影響を避けるために、エメリー湿式研磨で脱スケール（最終研磨は、#320）し、前述した酸洗仕上げを行った。この際の表面粗さは、 H_{max} で $1\mu\text{m}$ 以下であった。

3. 試験結果

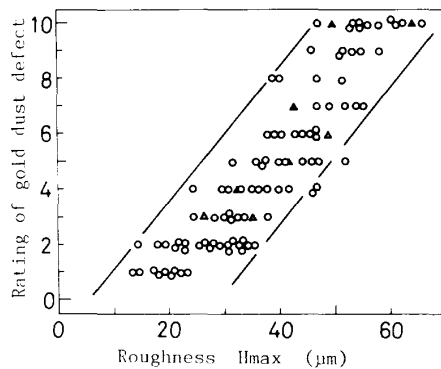
3.1 GD 疵の形状と特徴

Photo. 1 に、市販の SUS 430 鋼光輝焼鈍仕上げ材に認められた GD 疵の代表的な例を示した。写真では判別が困難であるが、粘着テープを貼付剥離した中央部分がわずかに白濁している様子が認められる。この部分は、立ち上がった微細薄片で光線の反射方向が変化し、目視では全体にはほこりをかぶつたようにきらきら光つて見える。Photo. 2 は、Photo. 1 の白濁部分の粘着テープ貼付前後の表面光学顕微鏡写真である。テープ貼付前の写真には、ロールの条痕とともにき裂のような線状の模様が認められた。テープ剥離後には、一部ではあるがその部分が黒くなっており数~10 数 μm の薄片が剥離して立ち上がっている様子が認められた。この結果から、き裂のような線状の模様の部分は、材料の一部が薄片となって鱗状にかぶさつた欠陥であることが推定される。

3.2 GD 疵に及ぼす表面粗さの影響

Fig. 1 に、GD 疵に及ぼす冷延直前の素材の表面粗度の影響を示した。図から明らかとなおり、ばらつきは大きいものの、表面粗度が大きくなるに従って GD 疵の発生程度は多くなることがわかる。特に、 H_{max} が $45\mu\text{m}$ を超えると GD 評点で 10 と評価されるものが現れ、意図的に粒界腐食を発生させた場合と同レベルにまで劣化することがわかった。逆に、GD 評点を 4 以下にするには、冷延前の表面粗度を H_{max} が $25\mu\text{m}$ 以下にする必要があることが判明した。

Fig. 1 には、SUS 430 鋼だけでなく SS 41 鋼 (Δ)



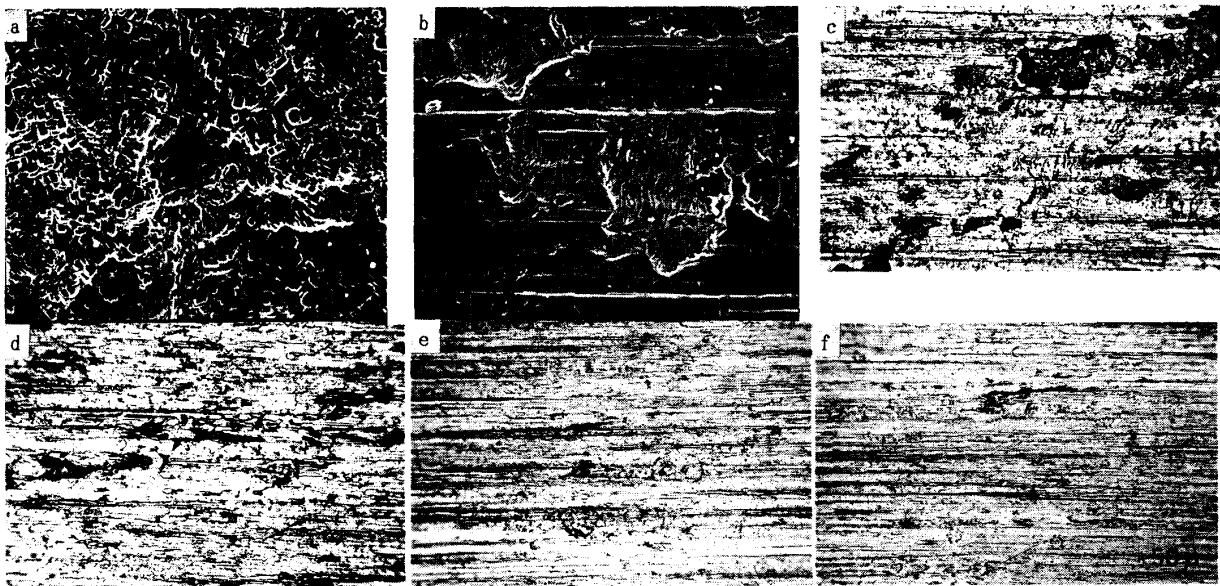
\circ : SUS430(No. 1) Δ : Mild steel(No. 4) \blacktriangle : Copper(No. 3)
 Fig. 1. Effect of surface roughness before cold rolling on rating of gold dust defect.



Photo. 3. Optical micrographs of cold rolled surface of steel sheet with roughness of $46\mu\text{m}$ in H_{max} after annealing and pickling.

および Cu (\blacktriangle) のデータも併せて示したが、鋼種、金属種の違いを超えて全く同じ現象が発生することがわかる。

Photo. 3 は、表面粗度が H_{max} で $46\mu\text{m}$ であつた熱延焼鈍板の冷延後の表面写真である。この冷延板の GD 疵評点は、10 であつた。写真には薄片が折れ曲がつて重なつた部分が見られることから、Photo. 2 に示した



a : Original sheet
d : After 4th pass

b : After 1st pass
e : After 6th pass

c : After 2nd pass
f : After final 10th pass

Photo. 4. Typical examples of scanning electron micrographs(a,b) and optical micrographs(c~f) of surface at each cold rolling pass.

ものと同じ GD 疵が粘着テープの貼付剥離で立ち上がったものと推定される。GD 疵は、ほぼ均一に発生しており形状的あるいは位置的な特徴は認められなかった。

3・3 表面凹凸の圧延による変化

次に、圧延パスごとに試料の表面観察を行い、表面の微小な凹凸がどのような変形挙動で平滑化し、あるいは鱗状のかぶさり疵になつて GD 疵に至るかを追跡した。観察対象とした鋼は、厚さ 3.0 mm, $H_{max}=22.5 \mu\text{m}$ の SUS 430 鋼熱延焼鈍酸洗板である。観察写真の一例を Photo. 4 に示した。

a は、冷延時の熱延焼鈍酸洗板の表面走査型電子顕微鏡写真である。酸洗仕上げであるために、全体が硫酸酸洗時に生じたエッチピットで覆われている点が特徴的である。粗度を決めているのはショット粒の投射の目であるため、走査型電子顕微鏡写真では粗さのイメージがはっきりしない。

b は、1 パス圧下 (2.55 mm, 全圧下率 15%) 後の表面である。熱延焼鈍板の凸部分は、圧下されて伸びている様子がうかがえる。この写真から凸部の頂上の変形には、大きく分けて 2 種類あるものと考えた。一方は、凸部の頂上が一見削り取られたような形で平滑化したものであり、他方は凸部の頂上が圧延時の主として Tail 側にせり出すような形で塑性変形して平滑化したものである。平滑化した凸部では、酸洗で生成したエッチピット

は、ほぼ完全に平滑化されて消滅している。一方、大半の凹部の底は明瞭に残存し、圧延前に認められた酸洗によるエッチピットに加えて、圧延方向に直角にすべり線が認められる。この圧延方向に直角のすべり線は、田中ら³⁾が Al 板の圧延で認めた 2 軸応力下でのすべり線と良く一致している。

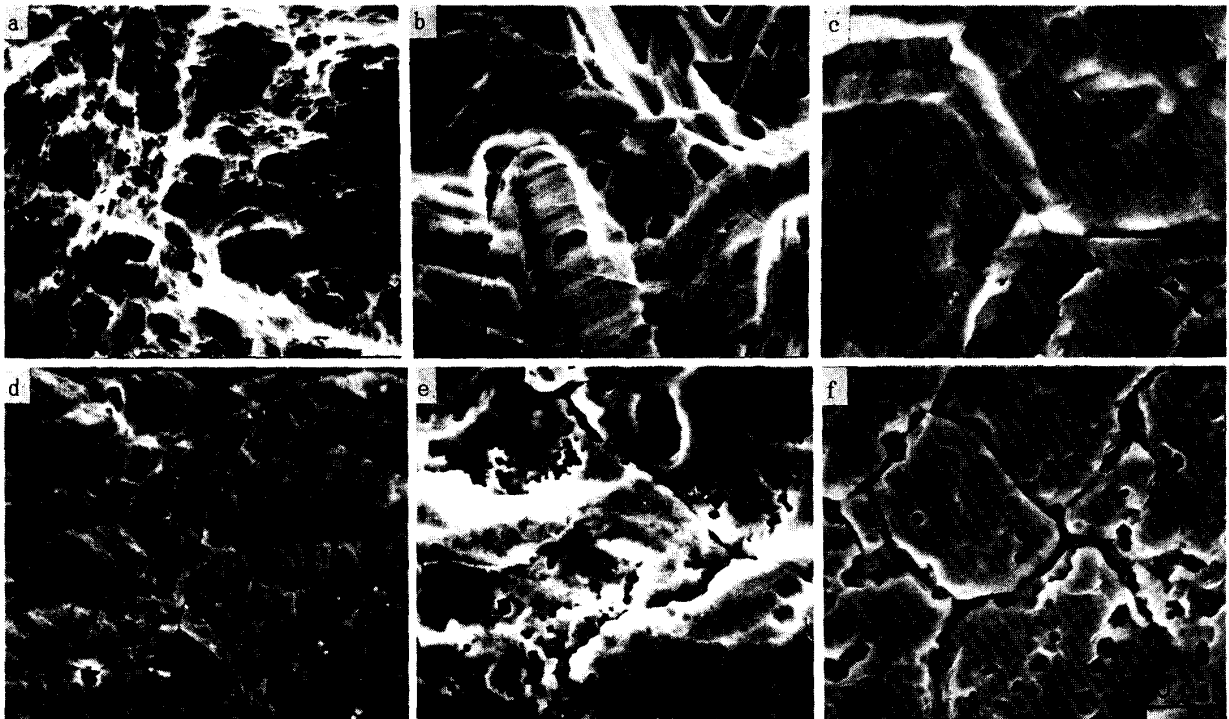
c, d は、2 パス圧下 (2.15 mm, 全圧下率 28.3%), 4 パス圧下 (1.53 mm, 全圧下率 49%) 後の表面であるが、b で見られた傾向、(凸部の平滑化と凹部の減少) が圧延パスごとに進行している様子が認められる。

e は、6 パス圧下 (1.10 mm, 全圧下率 63.3%) 後の表面である。一部に認められた凸部のせり出した部分は、完全に凹部の上に覆いかぶさるように重なり、境界部分がき裂のような線状模様を呈している。ショットの目の凹部と思われる部分は、ほとんど残存していない。

f は、最終の 10 パス圧下 (0.51 mm, 全圧下率 83%) 後の表面である。大部分はロールの条痕に覆われた平滑表面になっているが、一部に、光輝焼鈍材の表面に認められたものと同様のき裂状の疵が認められる。圧延パスごとの表面観察から、き裂状の疵は冷延前の素材に存在する凹凸の凸部が、圧延によつてせり出すように倒れこんでできた鱗状の疵であることが推定される。

3・4 GD 疵に及ぼす粒界腐食の影響

Photo. 5 は、市販の SUS 430 鋼の熱延焼鈍板の表面走査型電子顕微鏡写真である。粒界の状態を、写真に示



a : Rating No. 1
d : Rating No. 4

b : Rating No. 2
e : Rating No. 5

c : Rating No. 3
f : Rating No. 6

Photo. 5. Classification of inter-granular corrosion on commercially produced hot rolled sheet into 6 rating groups by scanning electron micrographs of their surface.

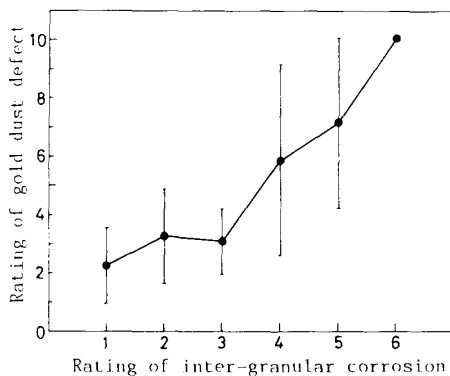


Fig. 2. Effect of inter-granular corrosion of hot rolled sheet after annealing and pickling on rating of gold dust defect.

したように評点を付けて分類した。すなわち、走査型電子顕微鏡写真で粒界が全く認められないものを評点1、線状ないし階段状に認められるものを評点2、V字型の溝状のものを評点3、軽度のき裂状のものを評点4、局部的に激しい粒界侵食の認められるものを評点5、全面が激しい粒界腐食のものを評点6とした。Fig. 2は、それぞれの表面の熱延焼鈍板を冷延しGD疵の発生程度を評価した結果である。予想されるとおり粒界の評点が高いものほどGD疵の発生程度も不良となっており、

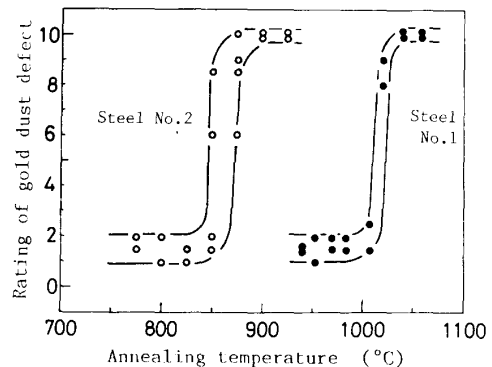
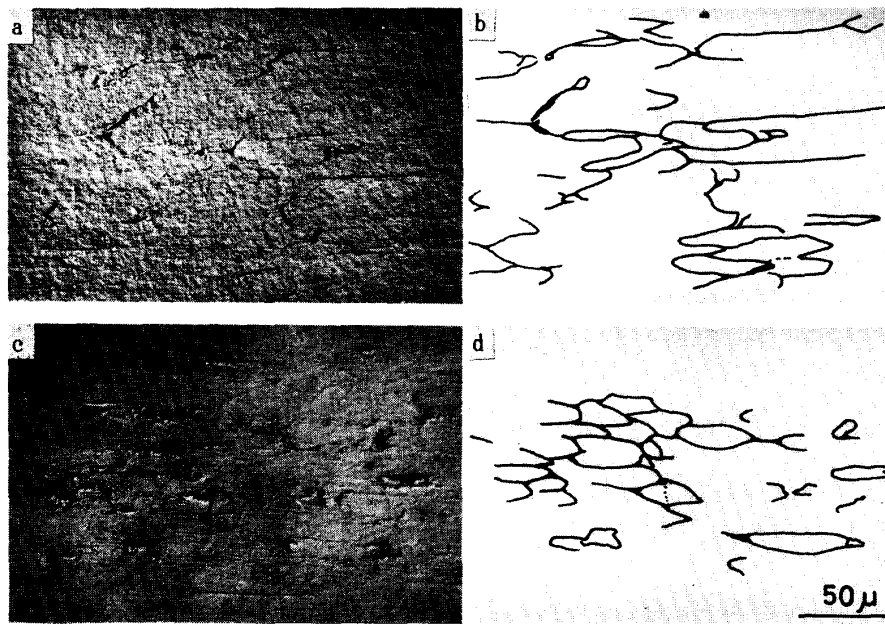


Fig. 3. Effect of annealing temperature of hot rolled sheet on rating of gold dust defect.

特に評点6の粒界を呈しているものは、すべてGD疵評点では10を示した。Fig. 3は、Table 1に示したSUS430鋼(No. 1および2)の焼鈍温度とGD疵評点との関係を示した図である。Alの低いNo. 1の鋼は約850°Cを超えると、またAlを0.1%以上含むNo. 2の鋼は約1000°Cを超えると急激にGD疵が発生し始めることが判明した。低Al鋼の鋭敏化限界温度は約850°Cであり⁴⁾、0.1%以上のAl添加鋼の鋭敏化限界は約1000°Cである⁵⁾⁶⁾ことから、GD疵の発生程度の劣化する温度域と粒界腐食の発生する温度域はほぼ完全



a, b : Corroded at hot sheet pickling process c, d : Corroded at inter pickling process

Photo. 6. Effect of processes occurring inter-granular corrosion on L/C ratio of length of reticulation on cold rolled sheet surface.

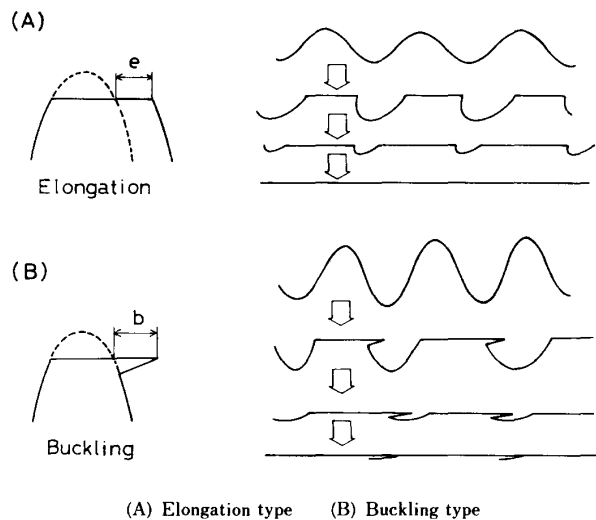
に一致していることが判明した。以上の結果，GD 疵の原因には前述した冷延前の表面凹凸以外に粒界腐食があることが明らかになった。

Photo. 6 は，SUS 430 鋼 (No. 2) に実験室的に粒界腐食を発生させて冷延した冷延板の表面写真である。粒界腐食を発生させた材料では，かぶさり疵の境界である線状の模様をたどっていくことができる。網目状となるその模様は，Photo. 6 に示したように，光学顕微鏡組織と対応しているように見える。しかし，粒界腐食の発生した工程によつて，冷延焼鈍後の網目模様の圧延方向と直角方向の長さの比 (L/C) が異なつていた。すなわち，冷延前の熱延板焼鈍後の酸洗で発生した粒界腐食の場合約 $L/C \approx 10$ ，圧延途中の中間焼鈍後の酸洗で発生した粒界腐食の場合 $L/C \approx 3 \sim 5$ であつた。このような結晶粒の長さの比は，圧延前の粒界が相応の圧下率で圧延され伸ばされた場合の結晶粒の伸び率とほぼ一致していた。

4. 考 察

4.1 表面粗さに起因する GD 疵の発生機構

Fig. 1 に示したように，表面粗度が大きくなると GD 疵の発生程度も多くなる。これは，表面凹凸の凸部が冷延ロールによつて倒れ込み，表面にかぶさるようなメタルフローで塑性変形するためと考えられる。しかし，現実には Fig. 1 に示したように H_{max} が $20 \mu\text{m}$ 以下の凹



(A) Elongation type (B) Buckling type
Fig. 4. Schematic diagram of 2 types of deformation at tip of uneven surface.

凸では実用上問題とならないレベルにまで GD 疵は減少する。これは，冷間圧延によつてもすべての凸部が同様にかぶさるようなメタルフローをするのではなく，ある限界以下の凸部では別のメタルフローが主体となるためと思われる。

凸部のメタルフローには，Photo. 4 の観察結果から Fig. 4 に示したように大きく分けて 2 種類のタイプがあると考えた。(A) は，凸部分が凸部の山の中に押し込まれ，その分だけ材料が伸びるいわゆる「押潰し」の

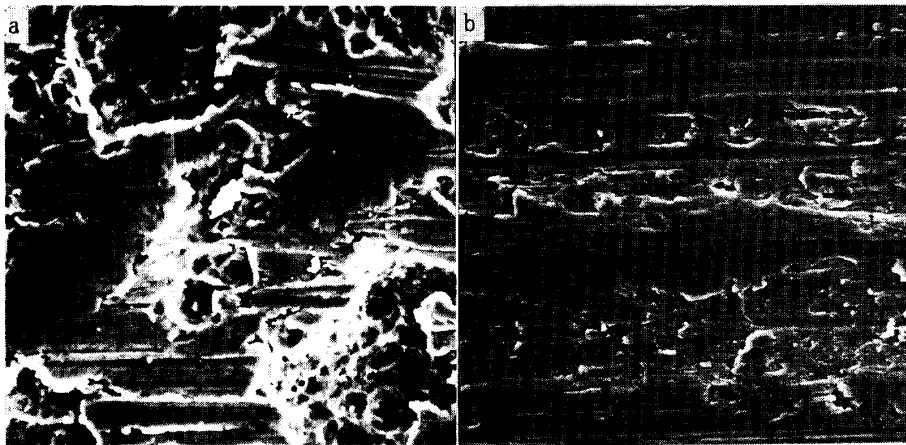


Photo. 7. Scanning electron micrographs of scrubbed surface by wire brush (a) and grinding surface by rough sand paper (b).

場合のモデル, (B) は逆に凸部分が凸部の山の横にはみ出したいわゆる「せり出し」の場合のモデルである。(A) の場合には, 凸部分の押し込み量がそのまま伸び量“ e ”に匹敵するために, かぶさるようなメタルフローはない。それに対して, (B) の場合, 伸びはないために押し潰された部分は, 凸部の山の側面に長さ“ b ”だけかぶさるように変形することになる。現実の圧延においては, それぞれのような極端な変形ではないが, e と b との関係によつて全体に平滑化するか, 凸部が倒れ込んで GD 疵となるかが決まるものと思われる。Fig. 4 は, e と b との関係によつて表層部の凹凸がどのように変化するかを模式的に示した図である。 e より b が大きい場合, すなわち伸びが小さくロールにより押し潰す効果が大きい場合, 凸部がかぶさつて GD 疵となるが, b より e が大きい場合, すなわち伸びがロールの押し潰し効果より大きい場合は凸部が低く広がつて凹部と同レベルとなつて平滑化し, GD 疵の発生がなくなる。

以上の結果, 表面粗度を小さくすることは, e には影響はないが b を小さくすることになるためにかぶさり変形が減少し, その結果 GD 疵が改善されるものと考えられる。また, GD 疵の原因となる鱗状のかぶさりそのものは, 直接的には e と b の関係で決まるものと考えられることから, GD 疵は材料の種類にはよらずどんな材料でも発生し得るのが当然である。Fig. 1 に示したように, Cu でも SUS 430 鋼と全く同様に発生することが確認されている。

一方, 酸洗時にブラッシングロールで洗浄することが行われるが, この場合, e は 0 で b のみが発生することから, Fig. 1 で全く GD 疵の問題とならないレベルの表面粗度の材料でも GD 疵が発生する可能性が考えら

れる。Photo. 7 は, 酸洗脱スケール後ワイヤーブラッシングで表面をこすつた後の表面 a および粗研削表面 b の走査型電子顕微鏡写真である。ブラッシングした表面ではショット目の凸部が, つぶされかぶさるような形でせり出している様子が, また研削表面では研削時のばりのように研削目からかぶさるようにせり出している様子が認められる。なお, これらの材料の表面粗度はブラッシング面で $H_{max}=16.8\ \mu\text{m}$, 研削面で $H_{max}=1.7\ \mu\text{m}$ であるにもかかわらず, 冷延後の GD 疵の評点はいずれも 9 ないし 10 と著しく不良であつた。

また Fig. 4 のモデルに基づく考察から, 冷延条件もまた GD 疵に影響を及ぼすことが考えられる。すなわち, 凸部の解消には, 材料の引張変形を主体として冷延することによつて GD 疵の発生レベルを改善できることが期待される。

4.2 粒界腐食に起因する GD 疵の発生機構

Fig. 2 や Fig. 3 に示したとおり, 粒界腐食が GD 疵の原因になることは容易に推定される。粒界腐食の溝はショット目の凹凸よりはるかに急峻で, 場所によつては既にせり出したように溝が形成されている場合もあることから, Fig. 4 に示したショット目の凸部よりはるかに容易にかぶさり状の疵となり, GD 疵に至ることが推定される。

Fig. 4 と同様の考察から, GD 疵に至る粒界の侵食深さは限界があると思われる。GD 疵にならない粒界腐食の溝の深さの限界は本報では明確にはできなかつたが, Fig. 2 の結果からは, き裂状になつていない粒界, すなわち線状ないし階段状あるいは V 字谷状であれば実用上 GD 疵になることはないと思定される。

5. ま と め

発錆の起点となりやすいステンレス鋼光輝焼鈍仕上げ材の表面肌不良の一つである GD 疵を調査し、その原因と発生機構を検討した。以下にその結果をまとめた。

1) GD 疵は、材料の一部が薄片となつて表面に鱗状にかぶさつた表面欠陥であり、粘着テープの貼付剝離によつて立ち上げ顕在化させることができる。

2) GD 疵として顕在化する鱗状の疵の生成原因には、冷延前の大きい表面粗度と粒界腐食がある。

3) 冷延中に発生する薄片のかぶさりは、冷延前の表面の凸部が冷延による伸び量より圧下量の方が多い場合に、圧延の Tail 方向にせりだすことで発生する。

4) 実用上 GD 疵に不感となる冷延前の表面粗度は H_{max} で 25 μm 以下、また粒界腐食程度は線状ないし階

段状あるいは V 字谷状である。

5) GD 疵として顕在化する鱗状の疵は、材料の伸び変形なしで凸部のみを変形させるような冷延前のブラッシング処理やばりを生ずるような粗研削処理によつても発生する。

文 献

- 1) ステンレス鋼便覧 (長谷川正義監修) (1973), p. 201
[日刊工業新聞社]
- 2) 同上, p. 345
- 3) 田中英八郎, 池田圭介, 福田次男, 徳能裕巳: 日本金属学会誌, **33** (1969), p. 10
- 4) 菅原英夫: 日金会報, **13** (1974), p. 723
- 5) 山本章夫, 芦浦武夫, 泉 絵一, 松岡 宏: 鉄と鋼, **69** (1983), S268
- 6) 沢谷 精, 吉村博文, 芦浦武夫, 石井満男, 若松道生, 山本章夫: 製鉄研究 (1982) 310, p. 335