

# 高純度フェライト系ステンレス冷延鋼板の耐二次加工脆性に及ぼす結晶粒径およびボロンの影響

札軒 富美夫\*・住友 秀彦\*<sup>2</sup>

Effect of Grain Size and Boron on Resistance to Secondary Working Embrittlement of High-purity Ferritic Stainless Cold-rolled Steel Sheet

Fumio FUDANOKI and Hidehiko SUMITOMO

**Synopsis :** The effect of grain size and boron on the resistance to the secondary working embrittlement of high-purity ferritic stainless cold-rolled steel sheet is investigated and analyzed. The mechanism for improving the resistance to the secondary working embrittlement by adding boron to high-purity ferritic stainless steel sheet is studied from the standpoint of the behavior of the segregated boron. The results obtained are as follows.

- (1) The secondary working embrittlement in Ti stabilized low C, N ferritic stainless steel sheet occurs by the intergranular fracture.
- (2) Refining the grain size improves the resistance to the embrittlement, but it remarkably deteriorates the deep drawing property.
- (3) Adding boron improves the resistance to the embrittlement, with ensuring the deep drawing property.
- (4) The morphology of fracture in the secondary working embrittlement changes from the intergranular fracture to the cleavage fracture by adding boron.
- (5) It is considered that the improvement of the resistance to the working embrittlement is due to strengthening the grain boundary by the segregated boron to the grain boundary instead of carbon. This agrees with the results obtained in the interstitial-atom free steel sheets.

**Key words:** ferritic stainless steel; deep drawing; boron; grain boundary; intergranular fracture; secondary working embrittlement.

## 1. 緒言

ステンレス冷延鋼板において、厨房用シンク等の過酷なプレス成形を要求される部材には、従来からSUS304に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼板が主に使用されている。これに対して、近年SUS430の深絞り性を高めるためにTiやNbを添加し、固溶C, Nを析出固定した高純度フェライト系ステンレス鋼板<sup>1-3)</sup>(SUS430LX)が適用されつつある。しかしながら、高純度フェライト系ステンレス鋼板は、冬場や気温の低い地方で深絞り加工を行い、次いで張出し成形やフランジ・カット等の二次加工を施した場合、加工品のコーナー部の側壁に縦割れと呼ばれる二次加工脆化が発生しやすい<sup>4)</sup>。

二次加工脆化については、極低炭素鋼板（以下、IF [Interstitial-atom Free] 鋼板と呼ぶ）に関して多くの研究が行われている<sup>5-9)</sup>。IF 鋼板は深絞り加工後に衝撃的な高速変形を受けると、粒界脆性破断を発生することがある<sup>5)</sup>。高橋らは、二次加工脆化に対する脆性・延性遷移温度はTi添加IF 鋼板へのボロン(B)添加により大幅に低温化すると報告している<sup>6)</sup>。この報告において、固溶Bの存在による粒界破壊抑制のメカニズムには二つのモデルが提案されて

いる。第一のモデルは、いわゆるサイトコンペティション効果<sup>10)</sup>であり、固溶Bが比較的小さな原子半径を有するため、粒界に優先的に偏析しP偏析を抑制するものである。第二のモデルは、粒界に偏析したB原子自体が粒界におけるFe原子間の結合力を向上させるものである<sup>11,12)</sup>。

一方、フェライト系ステンレス鋼板の二次加工脆化に関する研究は少ない。SUS430およびTi, Nbを添加した低炭素素13Cr, 17Cr鋼の耐二次加工脆性に及ぼす化学成分の影響が宮桶らにより報告されている<sup>4)</sup>。この報告によると、耐二次加工脆性はTi/(C+N)あるいはNb/(C+N)で整理でき、(C+N)量に対するTi, Nb量が5倍程度までの微量添加であれば、耐二次加工脆性はSUS430に比べて若干向上するが、Ti, Nbがさらに多くなると逆に劣化する。一方、SUS430では二次加工による粒界破断は高純度フェライト系ステンレス鋼に比べ極めて起こりにくい。

そこで、本研究では高純度フェライト系ステンレス鋼板における耐二次加工脆性に及ぼす結晶粒径およびB量の影響を明らかにする。さらに、高純度フェライト系ステンレス鋼板のB添加による二次加工脆化の改善メカニズムについて、Bの粒界偏析挙動の点から検討したので報告する。

平成10年3月23日受付 平成10年7月24日受理 (Received on Mar. 23, 1998; Accepted on July 24, 1998)

\* 新日本製鐵(株)光技術研究部 (Hiraki R&D Lab., Nippon Steel Corp., 3434 Oaza-Shima Hikari 743-8510)

\*<sup>2</sup> 新日本製鐵(株)八幡技術研究部 (現:(株)超高温材料研究センター) (Yawata R&D Lab., Nippon Steel Corp., now Japan Ultra-high-Temperature Materials Research Center)

## 2. 実験方法

実験に供した鋼は、45 kg ラボ真空溶解により準備した。供試材の化学成分を Table 1 に示すが、17%Cr-0.5%Ti-0.01%C-0.01%N の Ti 添加低炭窒素 17Cr フェライト系ステンレス鋼を基本成分とし、鋼中の B 量の効果を検討するため、B 量を 0.0002~0.0038% の範囲で変化させた。供試材の製造工程を Fig. 1 に示す。供試材は、実験室の熱間圧延ラインを用いて 1180°C 加熱後熱間圧延を行い、板厚 6 mm の熱延板を得た。次いで、900°C で熱延板焼鈍を行い、2 回冷延・2 回焼鈍法により板厚 0.8 mm の冷延焼鈍板を得た。最終焼鈍は主として 850°C で行った。B 無添加材 (B=2 ppm) については結晶粒度の影響を検討するため、最終焼鈍の温度を 800~925°C の範囲で変化させた。結晶粒度 (図中では、G.S.N. [Grain Size Number] と略する) は、7.0 (円相当換算の粒径で 35.3 μm) から 9.2 (16.5 μm) まで変化した。ここで、焼鈍後の結晶粒が整粒であるので、JIS G 0552 の切断法に従い圧延方向の板厚断面組織の結晶粒度を測定した。

二次加工性を調べるための評価方法を Fig. 2 に示す。評価方法はblankサイズが 84.0 mmφ の円板を用いて 40.0 mmφ の円筒カップに絞り加工 (絞り比 2.1) し、次いでその側壁に重さ 2 kg の錘を自由落下させ割れを発生させた。これらの落重試験は、高さが 50~1000 mm で温度が -20~40°C の範囲で変化させた。落重試験後の円筒カップを Fig. 3 に示す。二次加工性は、同図に示すように、カップの側壁において縁から底方向に直線状に延びた縦割れの

Table 1. Chemical compositions.

(mass%)									
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	N	B
0.01	0.14	0.83	0.026	0.006	0.10	16.3	0.47	0.01	0.0002 ) 0.0038

有無により評価した。引張特性は、異方性の把握のために圧延方向に対して 0°, 45°, 90° 方向からそれぞれ JIS13 号 B 試験片を採取し、インストロン型引張試験機を用いて降伏応力、引張強さ、破断伸びを測定した。r 値 (塑性歪比またはランクフォード値) は、圧延方向に対して 0°, 45°, 90° 方向からそれぞれ JIS13 号 B 試験片を採取し、歪量 14.4% 与える引張変形の前後での試験片厚み ( $t_0, t$ ) と幅 ( $w_0, w$ ) を測定して次式を用いて算出した。

$$r = \frac{\ln(w_0/w)}{\ln(t_0/t)}$$

リジング高さは、圧延方向が最も顕著に発生するので、圧延方向から JIS5 号試験片採取し、歪量 16% 引張変形を与えた後、表面粗さ計を用いて試験片表面プロフィールを

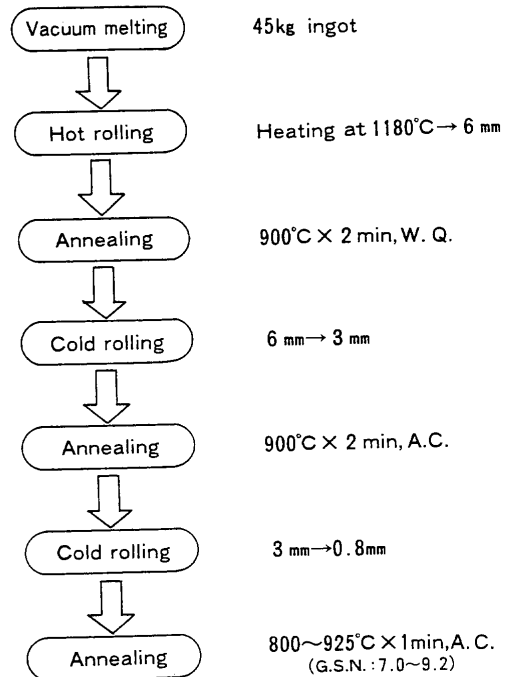


Fig. 1. Manufacturing process.

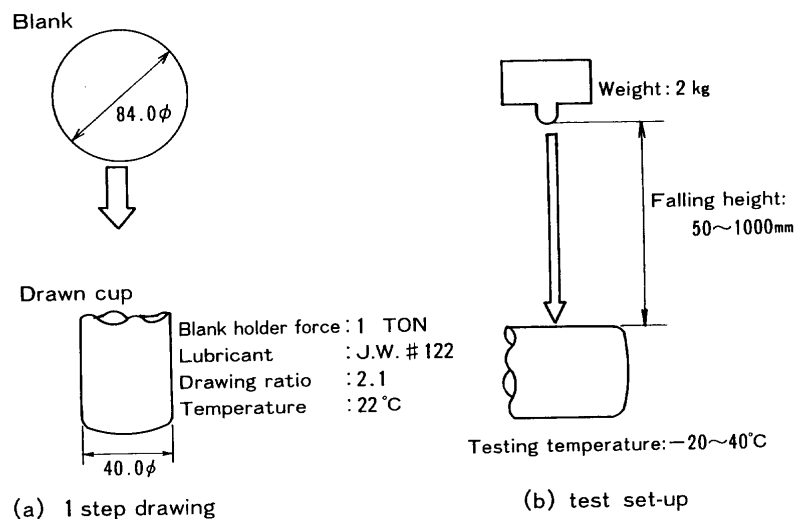


Fig. 2. Testing method for evaluation of embrittlement after press forming.

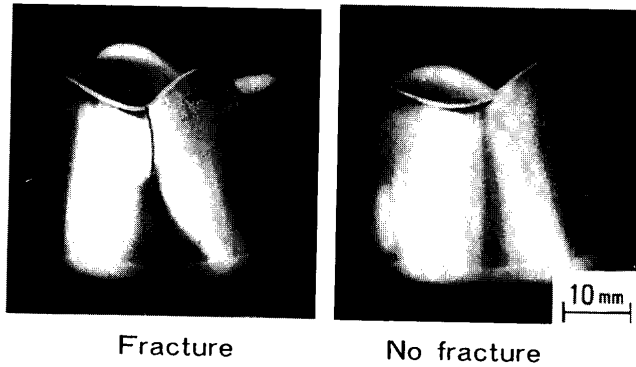


Fig. 3. Cylindrical cups obtained by test for evaluation of embrittlement after press forming.

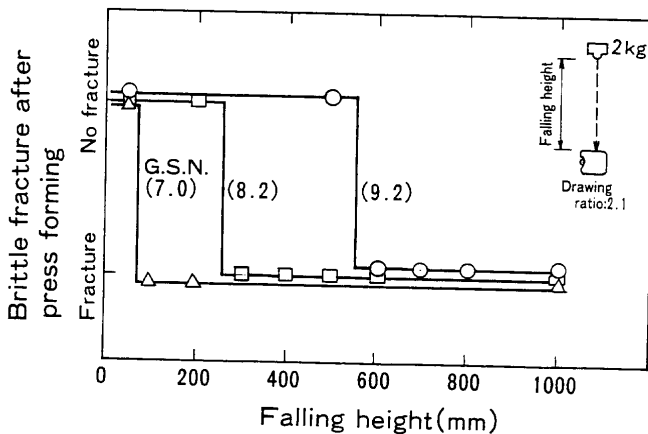


Fig. 4. Effect of grain size of annealing sheet on falling height for occurrence of brittle fracture after press forming at 25°C (B: 2 ppm).

試験片幅方向に測定し、最大粗さ( $R_{max}$ )から算出した。また、円筒カップの二次加工脆化の割れ破面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。最終焼鈍板の集合組織および析出B量をそれぞれX線回析、抽出残渣分析(抽出液:アセチルアセトン系電解液)により測定した。さらに、最終焼鈍板における析出物およびBの分布をそれぞれ抽出レプリカ法、フィッシュトラック法<sup>5)</sup>により観察した。

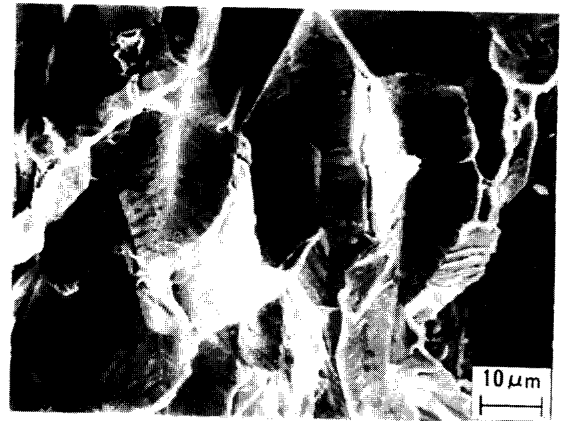
### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 結晶粒度の影響

B無添加材における二次加工脆化の形態を把握するため、結晶粒度の影響を調べた。

B無添加材における二次加工脆化の発生高さに及ぼす結晶粒度の影響をFig. 4に、脆化の割れ破面の走査電顕像をFig. 5に示す。二次加工脆化の発生高さは、結晶粒度9.2材が同粒度7.0材に比べて大幅に増加することから、結晶粒度が小さくなるほど発生高さが低くなり、結晶粒度の依存性が明確に認められる。また、二次加工脆化の割れ破面は、結晶粒度8.2材で観察した結果、Fig. 5に示されるように、粒界破壊破面を呈していることが確認された。

次に、B無添加材における機械的性質に及ぼす焼鈍温度



G.S.N. : 8.2  
Falling height: 300mm

Fig. 5. Fractograph of cylindrical cup fractured at 25°C for Ti-added ferritic stainless steel (B: 2 ppm).

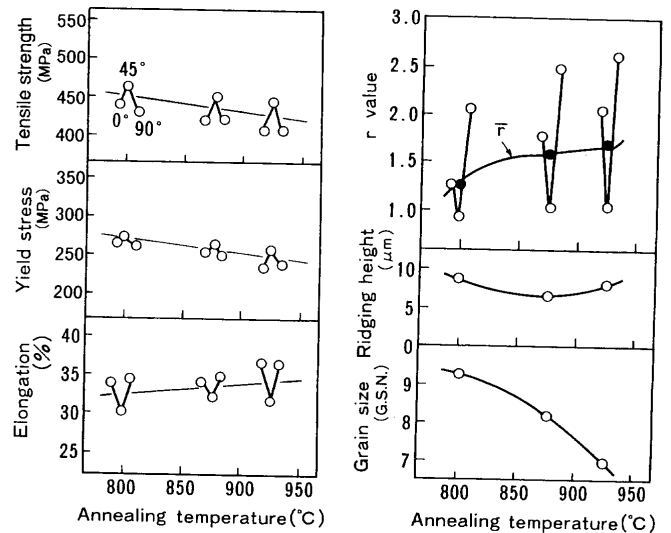


Fig. 6. Effect of annealing temperature on mechanical properties of Ti-added ferritic stainless steel (B: 2 ppm).

の影響をFig. 6に示す。結晶粒度が7.0から9.2に変化する場合、引張強さや降伏応力は僅かに上昇し、逆に伸びはやや低下する。引張特性の異方性は、今回調査した結晶粒度の範囲内で同程度である。また、引張変形後のリジング高さは6~9 $\mu$ mとほとんど変化していない。一方、 $r$ 値は、次式に基づいて計算される平均 $r$ 値(以下、 $\bar{r}$ 値と呼ぶ)で見ると、結晶粒度が小さくなると低減する。

$$r = \frac{r_0 + r_{90} + 2 \times r_{45}}{4}$$

ここで、 $r_0, r_{45}, r_{90}$ は圧延方向に対して0°, 45°, 90°方向の $r$ 値である。二次加工性が良好である結晶粒度9.2材では深絞り加工に必要な $\bar{r}$ 値が1.5を大幅に下回る。

従って、B無添加材における二次加工脆化は粒界破壊により発生し結晶粒度に依存するため、細粒化により改善されるが、深絞りの指標である $\bar{r}$ 値の低下が大きいことがわ

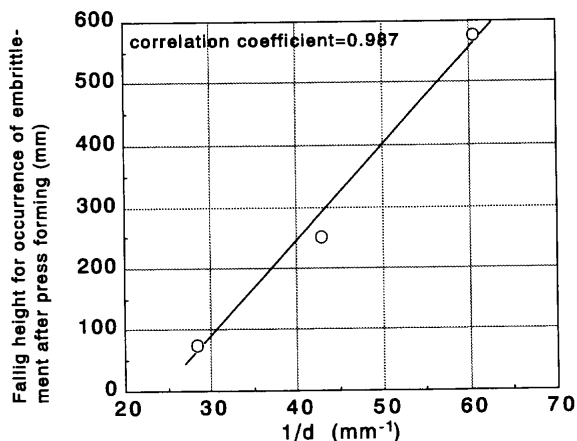


Fig. 7. Relationship between grain size and falling height for occurrence of embrittlement after press forming.

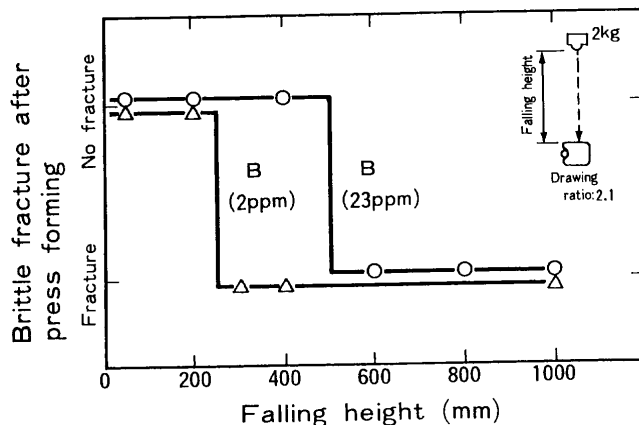
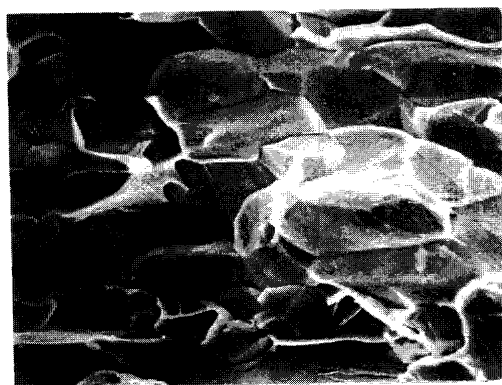
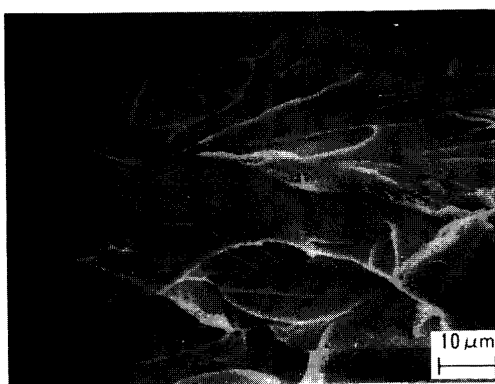


Fig. 8. Effect of boron on falling height for occurrence of brittle fracture after press forming at 10°C. (G.S.N.: 8.6~8.7)



B : 2 ppm  
Falling height: 300mm



B : 23ppm  
Falling height: 600mm

Fig. 9. Effect of boron on fractographs of cylindrical cups fractured at 10°C for B,Ti-added ferritic stainless steels.

かる。

細粒化による二次加工脆化の改善効果について若干考察する。結晶粒の細粒化は、粒界面積増大による粒界破壊に要する仕事の上昇効果<sup>13)</sup>あるいは粒界での応力集中の緩和効果<sup>14)</sup>等がまず想定される。本実験の場合、粒界破壊に要する仕事は落重高さに比例するはずである。また、結晶粒を一辺  $d$  の立方体とすると単位体積当たりの粒界面積が  $3d^2 \times (1/d^3) = 3/d$  となる。そこで、粒界面積増大効果が落重高さ  $h$  と結晶粒径  $d$  の関係において次式の反比例式として表されると仮定し図示すると、Fig. 7 のように示される。

$$h \propto \frac{1}{d}$$

同図から、二次加工脆化発生の落重高さ  $h$  は、 $1/d$  と極めて良い相関が認められる。従って、B無添加材で認められた結晶粒の細粒化による効果は、幾何学的な粒界面積の増大により粒界破壊に要する仕事の上昇効果が主体である可能性が高いと考えられるが、粒界構造を考慮した詳細な検討により今後確認していく必要がある。

### 3.2 B添加の影響

深絞り加工性を確保しつつ、耐二次加工脆性を改善するためには、結晶粒の細粒化は有効な方法でなく、粒界強化による耐二次加工脆性の向上が必要である。そこで、粒界強化の点からB添加の効果について検討を行った。

二次加工脆化の発生高さに及ぼすB添加の影響をFig. 8に、脆化の割れ破面の走査電子顕微鏡像をFig. 9に示す。二次加工脆化の発生高さは、23 ppmのB添加材が2 ppmのB添加材に比べて約2倍に増加することがわかる。一方、脆化の割れの形態は粒界破壊を呈している破面からへき開破壊の破面に変化している様子が認められる。

二次加工脆化の発生温度に及ぼすB添加の影響をFig. 10に示す。各B添加量における結晶粒度を図中の( )内の数字で明記している。二次加工脆化の発生温度はB添加により低温化することがわかる。特に、B添加量が20 ppm程度までの範囲で低減効果が著しく、発生温度はB添加量が10 ppm当たりで約20°C低下する。B添加量が20 ppmを超えると低減効果がやや飽和する傾向が認められる。

機械的性質に及ぼすB添加の影響をFig. 11に示す。B添加量が増えると、引張強さおよび降伏応力は上昇し、逆に

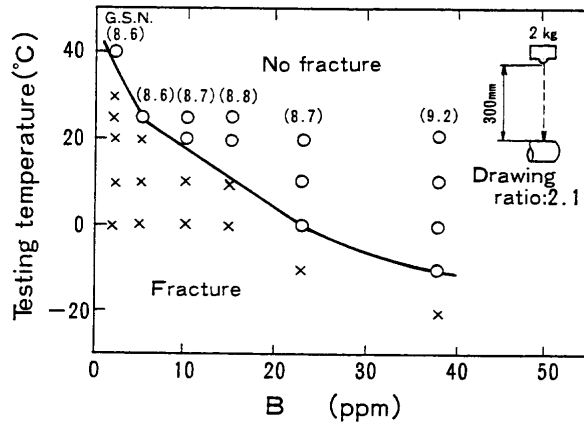


Fig. 10. Effect of boron on brittle fracture after press forming of B, Ti-added ferritic stainless steels. (Annealing temperature: 850°C)

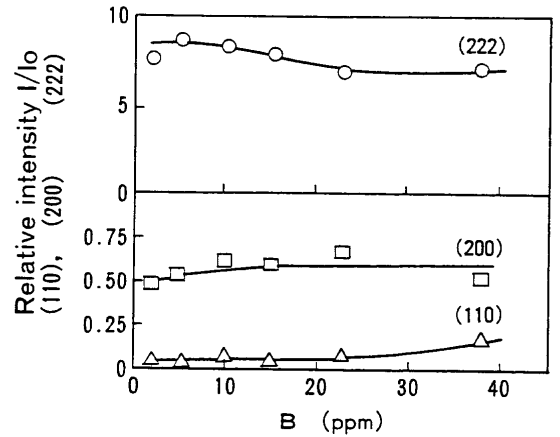


Fig. 12. Effect of boron on X-ray diffraction relative intensity of B, Ti-added ferritic stainless steels.

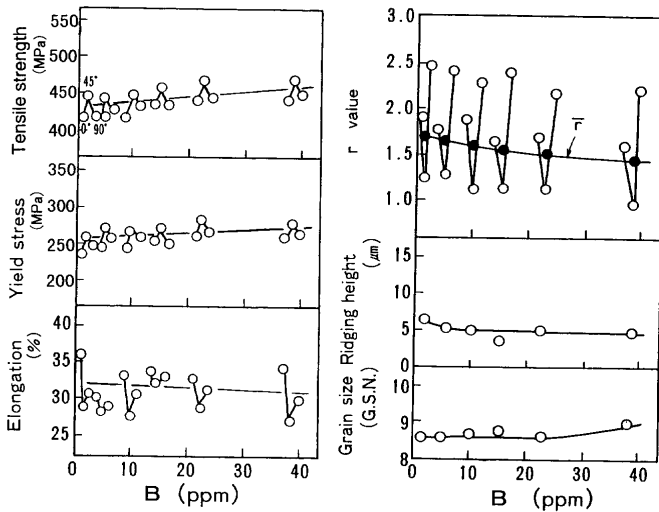


Fig. 11. Effect of boron on mechanical properties of B, Ti-added ferritic stainless steels. (Annealing temperature: 850°C)

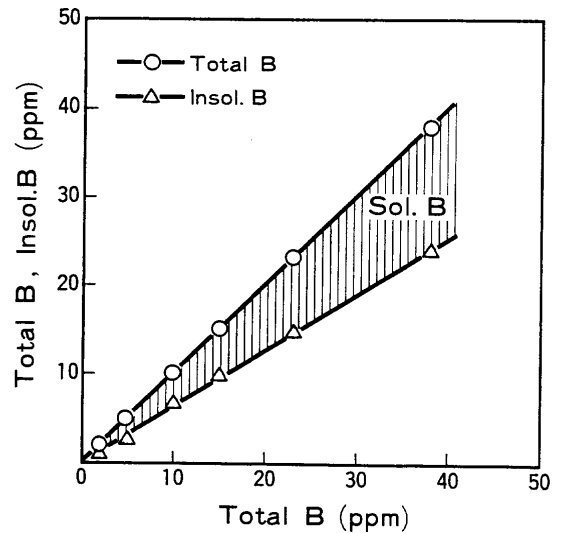


Fig. 13. Analytical results of insoluble boron in extracted residues and total boron.

破断伸びは減少する傾向があり、Bによる硬化の影響が認められるが、その程度は僅かである。一方、引張特性の異方性は、若干バラツキがあるもののB添加量の影響は小さい。また、リジング高さは、B添加量が増えても約5 $\mu$ mとほぼ一定であり、B添加の影響が認められない。さらに、結晶粒度も、38 ppm材で若干細粒気味になるが、23 ppm以下約8.7とほぼ一定であるので、B添加の影響は小さい。 $\bar{r}$ 値は、B添加量が増えると若干低下する傾向を示すが、前述した結晶粒度の影響に比べて小さく、耐二次加工脆性の改善の効果の大きい約20 ppm程度までは深絞り加工に必要な1.5以上を確保できることがわかる。

従って、0.5%Tiを添加した低炭窒素の17Crフェライト系ステンレス鋼はB添加により引張特性がほとんど変化させずに、深絞り加工性を維持しつつ耐二次加工脆性を向上させることできる。

$\bar{r}$ 値に及ぼすB添加の影響について、集合組織の点から調査した。その結果、最終焼鈍板におけるX線相対面強度

に及ぼすB添加の影響をFig.12に示す。 $\bar{r}$ 値を向上させる面方位の(222)相対強度がB添加により若干減少し、逆に $\bar{r}$ 値向上にとって良くない面方位の(200), (110)相対強度が僅かに増加する。このため、B添加により $\bar{r}$ 値がやや低下すると考えられる。

次に、Bの存在形態を明らかにするために、最終焼鈍板の析出B量を測定し、析出物およびBの分布を観察した。抽出残渣による最終焼鈍板の析出B量の分析結果をFig.13に示す。斜線はB添加量と析出B量の差を示す。固溶B量は、この差に相当すると考えると、B添加により増加することがわかる。抽出レプリカ法による最終焼鈍板における析出物の分布をFig.14に示す。この透過電子顕微鏡写真は、粒界三重点を中心に示しており、粒界が見えにくいので、粒界を“GB”という記号で明示した。B添加量が2 ppm材および23 ppm材とも析出物の形態はほぼ同じであるが、析出物の分布は23 ppm材がやや密である。B添加による析出物の増加は粒界に比べ粒内の方が顕著である。電子線回析

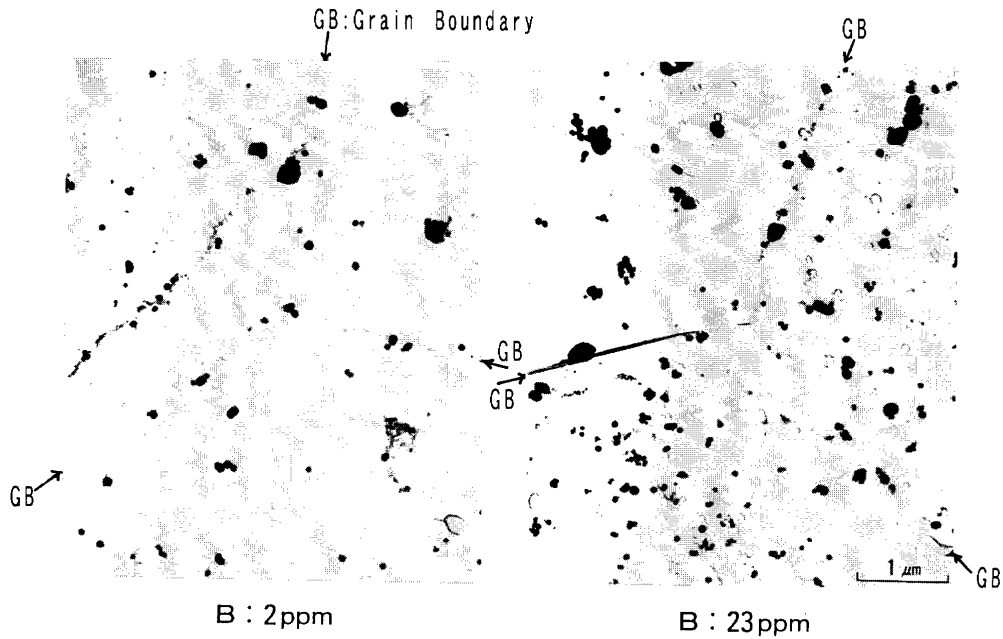


Fig. 14. Extraction replicas of B, Ti-added ferritic stainless steels.

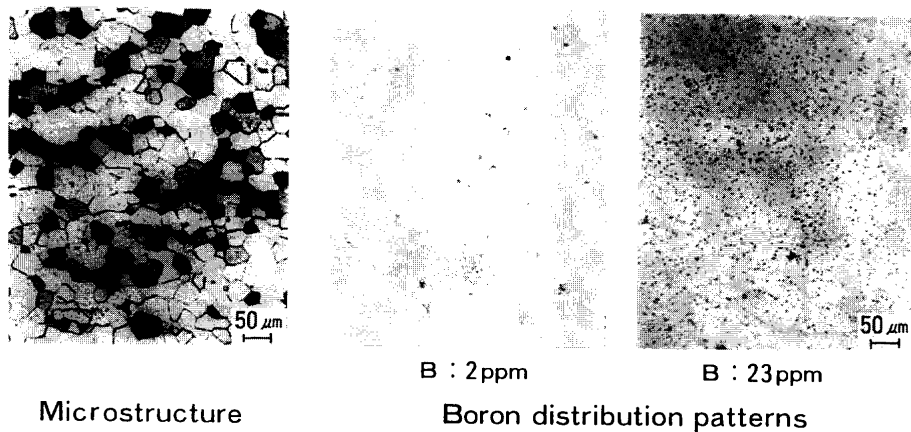


Fig. 15. Microstructure and boron distribution patterns by fission-track method for B, Ti-added ferritic stainless steels.

により一部の析出物はTiCまたはTiNと同定できたが、ほとんどのものは明確に同定できなかった。最終焼鈍板の組織とフィッシュントラック法によるBの分布をFig.15に示す。23 ppm材におけるBの存在は、組織の結晶粒とBの存在を示す黒斑点の分布との比較から粒内に比べて粒界に沿って認められることがわかる。

以上の観察結果に基づいて、B添加による粒界強化効果について考察した。添加されたBは析出物として粒界や粒内に存在するものもあるが、Cと同様に拡散しやすいため主として粒界へ偏析していると考えられる。BはCと類似の化学的性質を有することから、Bによる粒界強化はCに対して提案されているモデルと同様に考えられる。すなわち、モデル(a)は、粒界への偏析位置がC(あるいはB)原子とP原子で同じであるため固溶C(B)量の増加によりP原子の偏析を防止し粒界を強化する説<sup>10)</sup>、いわゆるサイトコンペティション効果である。この効果は、CとPの平衡粒

界偏析において存在することが報告されている<sup>10,15)</sup>が、BとPの間で存在するか、あるいは本実験のような平衡粒界偏析でない状態で存在するかはIF鋼板においても確認が得られていない。また、モデル(b)は、固溶C(B)原子が粒界に偏析したP原子によるFe-Fe結合力に及ぼす負作用を打ち消す説<sup>15)</sup>である。これは、化学的相互作用仮説とよばれているものであるが、固体中におけるC(B)とPの間で化学的結合力はまだ発見されていない<sup>16)</sup>。さらに、モデル(c)は、固溶C(B)原子自体による粒界のFe-Fe結合力を強化する説<sup>16)</sup>である。この粒界の結合力について、不純物原子間結合力が昇華熱に比例すると近似して、昇華熱が大きい不純物ほど表面張力を増加させ、粒界脆化を抑制するとして、BはCと同様に粒界の結合力を高める元素に位置づけられていることが報告されている<sup>17)</sup>。さらに、Bに対する粒界結合力の電子論的な解析から、BがFe-Feの金属結合から電子を取込むことなく、逆にFe原子との共有結合

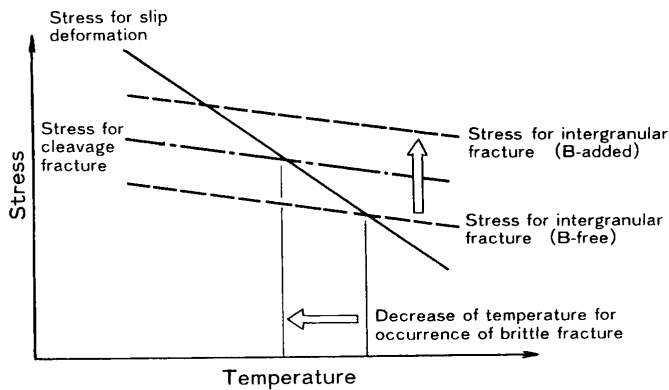


Fig. 16. Schematic illustration for effect of boron on improvement of embrittlement after press forming.

を形成し、粒界結合力を高めることが示されている<sup>18)</sup>。現在、モデル(c)が最も有力視されている説であるが、研究が進んでいるIF鋼板においても確証が得られていない。しかしながら、いずれのモデルにおいても、粒界に偏析した固溶BがTiC析出により不足した固溶Cの代替として粒界を強化することは共通して言えることと考えられる。

そこで、二次加工脆化に対するB添加の効果について、破壊応力とすべり変形応力の関係から模式的に示した図をFig.16に示す。この図は、粒界破壊応力、へき開破壊応力およびすべり変形応力の温度依存性を模式的に示している。B無添加材の場合、Ti添加により固溶C量が減少し粒界破壊応力がへき開破壊応力に比べ低下するため二次加工脆化が粒界破壊により発生すると考えられる。一方、B添加材では粒界に偏析した固溶Bにより粒界破壊応力がへき開破壊応力に比べ高くなるため、二次加工脆化はへき開破壊面を呈するようになる。従って、B添加により破壊形態が粒界破壊からへき開破壊へ移行する温度分が二次加工脆化の発生温度を低温化すると考えられる。

#### 4. 結言

高純度フェライト系ステンレス冷延鋼板の耐二次加工脆性に及ぼす結晶粒径およびボロンの影響を調査・解析した結果、以下の知見が得られた。

(1) 0.5% Tiを添加した低炭窒素17Crフェライト系ス

テンレス鋼板の二次加工脆化は、粒界破壊により発生することを明らかにした。

(2) 結晶粒の細粒化は、幾何学的な粒界面積の増大による破壊仕事の上昇効果により耐二次加工脆性を改善すると考えられるが、 $F$ 値の低下が大きいため深絞り加工性を大幅に劣化させる。

(3) B添加は、深絞り加工性を維持できる1.5以上の $F$ 値を確保しつつ耐二次加工脆性を改善する。割れ発生温度は、B添加量が増えると低温化し、20 ppmの範囲まで10 ppm当たり約20°Cずつ低下することを明らかにした。

(4) 二次加工脆化の割れ形態は、B添加により粒界破壊からへき開破壊に変化することが判明した。

(5) BがCの代替として固溶状態で粒界へ偏析し粒界を強化するため耐二次加工脆性が改善されると考えられる。この結果は、極低炭素鋼板で得られた知見と一致する。

#### 文 献

- 1) 澤谷 精, 清水邦彦, 中山 正, 平井 卓: 鉄と鋼, **63** (1977), 832.
- 2) 澤谷 精, 清水邦彦, 中山 正, 三好正則: 鉄と鋼, **63** (1977), 843.
- 3) 宮楠克久, 植松美博, 星野和夫: 鉄と鋼, **69** (1983), A296.
- 4) 宮楠克久, 植松美博, 星野和夫: 鉄と鋼, **72** (1986), S595.
- 5) 清水峰男: 京都大学工学研究科博士論文, (1972).
- 6) N.Takahashi, M.Shibata, Y.Furuno, K.Hayakawa, K.Kakuta and K.Yamamoto: Proc. of Symp. on Metallurgy of Continuous-annealed Sheet Steel, Met. Soc. AIME, New York, (1982), 133.
- 7) 酒匂雅隆, 田山勝彦, 下村隆良, 荒木健治: 鉄と鋼, **70** (1984), S1251.
- 8) 山田正人, 徳永良邦, 山本満治: 鉄と鋼, **73** (1987), 1049.
- 9) E.Yasuhara, K.Sakata, T.Kato and O.Hashimoto: ISIJ Int., **34** (1994), 99.
- 10) H.Erhart and H.J.Grabke: Met. Sci., **15** (1981), 401
- 11) H.Tada and A.Yoshikawa: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **11** (1971), 1256.
- 12) 田賀秀武, 吉川明静: 金属材料技術研究所報告, **15** (1972), 57.
- 13) 小西元幸, 大橋延夫, 吉田 博: 川崎製鉄技報, **6** (1974), 305.
- 14) 幸田成康: 改訂金属物理学序論, コロナ社, 東京, (1973), 296.
- 15) S.Suzuki, M.Obata, K.Abiko and H.Kimura: Scr. Metall., **17** (1983), 1325.
- 16) 鈴木 茂, 小畑 稔, 安彦兼次, 木村 宏: 鉄と鋼, **70** (1984), 2262.
- 17) N.P.Seah: Acta Metall., **28** (1980), 1395.
- 18) R.P.Messmer and C.L.Briant: Acta Metall., **30** (1982), 457.