

高純度フェライト系ステンレス鋼のr値に及ぼす
TiおよびNb複合添加の影響

秀嶋 保利・富村 宏紀・平松 直人

日新製鋼株式会社
日新製鋼技報 No.90 別冊
平成21年12月

論 文

高純度フェライト系ステンレス鋼のr値に及ぼすTiおよびNb複合添加の影響

秀 嶋 保 利* 富 村 宏 紀** 平 松 直 人***

Effect of Combined Additions of Ti and Nb on r-value of High-purity Ferritic Stainless Steel

Yasutoshi Hideshima, Kouki Tomimura, Naoto Hiramatsu

Synopsis:

The effect of combined additions of Ti and Nb on r-value, microstructure and texture of high-purity ferritic stainless steel was investigated. The main results obtained were as follows:

- (1) The ferritic stainless steels containing both Ti and Nb exhibited a higher r-value as compared to the ferritic stainless steels simply containing Ti or Nb.
- (2) It was confirmed that precipitates in intermediate annealed sheets were (Ti, Nb) C around TiN whose size were 3~5 μ m and Laves phase (Fe₂Nb), Nb (C, N) whose size were smaller than 0.5 μ m. As the particle stimulated nucleation of recrystallization by (Ti, Nb) C around TiN and the growth of grain boundary pinning by fine precipitates, texture was randomized after intermediate annealing. Fine precipitates seemed to develop strong [111] component in the recrystallized texture, resulting in annealing sheets with superior r-value.

1. 緒 言

ステンレス鋼は錆びにくく美しい外観から、建築、厨房機器、家電、自動車等の部材に広く用いられている。SUS304に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼は、Ni原料の乱高下による価格変動が大きく、そのため、Niを含有しないフェライト系ステンレス鋼が注目されている。フェライト系ステンレス鋼の代表鋼種としてSUS430があげられるが、SUS430は加工性、耐食性および溶接性がSUS304に比べ劣る。これらの欠点を改善するために、高純度フェライト系ステンレス鋼の開発が進められている。この高純度化は、加工性、耐食性および溶接性の向上を目的としており、鋼中のC、Nを低減し、さらにC、Nと親和力の強いTiやNbなどを添加してCr系炭窒化物の析出を抑制したものである¹⁻³⁾。現在までに、JIS鋼種および各社独自鋼種として多数の高純度フェライト系ステンレス鋼が開発されている⁴⁾。この高純度フェライト系ステンレス鋼へオーステナイト系ステンレスから

素材を切り替える際、とくに加工性の面で適用が困難な場合が多い。オーステナイト系ステンレス鋼は延性が高くプレス成形性に優れているが、一方、フェライト系ステンレス鋼では、延性が低いのでr値を高めることにより深絞り性を向上させ、プレス成形性を改善する手段を講じる。なお、高純度フェライト系ステンレス鋼は一般的にSUS430に比べ高いr値を有しており、深絞り加工性に優れている。

ところで、加工性を改善した高純度フェライト系ステンレス鋼は、SUS430LXとしてJIS鋼種に登録されているように、TiもしくはNbの単独添加鋼であり、TiおよびNbを複合添加した高純度フェライト系ステンレス鋼については、溶接性^{5,6)}、耐食性^{7,8)}、耐熱性⁹⁻¹²⁾などの検討が主になされており、加工性に言及しているものは少ない。例えば、TiおよびNb複合添加鋼の耐リジグ性と肌荒れに及ぼす熱間圧延条件および焼鈍条件の影響についての財前ら¹³⁾の報告、Nb添加鋼への0.1%以下のTi添加による軟質化の今津ら¹⁴⁾の報告がある。また、加工性の中でもr値に言及した報告はより少なく、澤谷ら^{15,16)}

*技術研究所ステンレス・高合金研究部 材料第一研究チーム 主任研究員

**技術研究所ステンレス・高合金研究部 材料第一研究チーム チームリーダー

***名古屋支社商品開発部 部長

の0.32%Ti-0.30%Nb鋼の材料特性に及ぼすLaves相の影響, RYOO D-Yら¹⁷⁾の19%Cr-1%Mo鋼, 秋山ら¹²⁾の耐熱フェライト系ステンレス鋼の開発およびM.Huaら¹⁸⁾の11%Cr鋼中でr値に及ぼすTiおよびNbの影響が報告されている。なお, RYOO D-Yらは, r値を向上させるためのTiおよびNbの適正添加量および添加比を示し, M.Huaらは, r値向上が固溶Cの低減であると報告している。

しかし, これらの報告では, TiおよびNb複合添加に伴う金属組織および析出物とr値の向上機構の関係について必ずしも明確となっていない。

本報では, 高純度フェライト系ステンレス鋼のr値に及ぼすTiおよびNbの複合添加の影響を調査し, 金属組織および析出物の観点から, r値と相関を示す再結晶集合組織形成機構について考察した結果を報告する。

2. 供試材および実験方法

供試材の化学成分をTable 1に示す。供試材は, Fe-16.5%Cr-lowC, N鋼をベースとし, 約0.2%のTiを添加した鋼にNbを無添加または約0.4%まで添加した鋼および約0.4%のNbを添加した鋼にTiを無添加または約0.2%まで添加した鋼を用いた。いずれの鋼も到達真空度約1Paの高周波真空溶解炉を用いて30kg溶製し, 铸造材を切り出し後, 凝固組織の影響を除去するため厚み40mm×幅170mm×長さ150mmに熱間鍛造した。その後, 厚み35mmまで表面研削を施し, 1230℃で7.2ks均熱後, 仕上温度780℃, 板厚4.3mmの熱間圧延を施し放冷した。この熱間圧延材を焼鈍せずに酸洗後, 板厚2.3mmまで圧延率47%の冷間圧延を行った。各鋼の中間工程での焼鈍

Table 1 Chemical compositions of steels used (mass%)

| Steel | C | Si | Mn | Cr | N | Ti | Nb |
|----------------|-------|------|------|------|-------|------|------|
| 0.2%Ti | 0.009 | 0.39 | 0.25 | 16.4 | 0.011 | 0.22 | — |
| 0.2%Ti-0.2%Nb | 0.007 | 0.36 | 0.25 | 16.4 | 0.010 | 0.18 | 0.20 |
| 0.2%Ti-0.4%Nb | 0.007 | 0.38 | 0.25 | 16.5 | 0.011 | 0.19 | 0.38 |
| 0.4%Nb | 0.008 | 0.39 | 0.26 | 16.5 | 0.012 | 0.01 | 0.39 |
| 0.08%Ti-0.4%Nb | 0.008 | 0.36 | 0.24 | 16.5 | 0.011 | 0.08 | 0.39 |
| 0.13%Ti-0.4%Nb | 0.007 | 0.36 | 0.25 | 16.5 | 0.011 | 0.13 | 0.38 |

(以下, 中間焼鈍と表記する)の温度をTable 2に示す。中間焼鈍は均熱時間を60sで一定とした焼鈍により光学顕微鏡観察で再結晶率が95%以上となる温度を調べ, その温度より30℃高い温度とした。その後, 板厚0.4mmまで圧延率83%の冷間圧延を施し, 1000℃で均熱60sの

Table 2 Intermediate annealing temperature

| Steel | Intermediate annealing temperature (°C) |
|----------------|---|
| 0.2%Ti | 930 |
| 0.2%Ti-0.2%Nb | 950 |
| 0.2%Ti-0.4%Nb | 980 |
| 0.4%Nb | 1000 |
| 0.08%Ti-0.4%Nb | 950 |
| 0.13%Ti-0.4%Nb | 950 |

最終焼鈍を行った。Fig. 1に製造条件の模式図を示す。熱間圧延材, 中間焼鈍材および最終焼鈍材から試験片を採取し, 組織観察, 引張試験, 析出物の同定および集合組織の測定に供した。

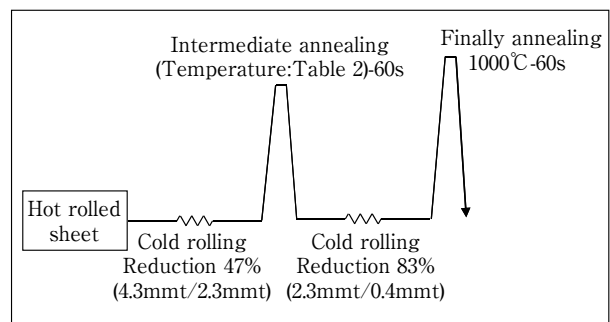


Fig. 1 Schematic diagram of annealing and cold rolling condition.

組織観察は, 圧延方向に平行な板厚断面(以下, TD面と表記する)の中心部を観察位置とし, フッ酸, 硝酸, グリセリンをそれぞれ体積比で1:1:3に混合した液によるエッチング後, 光学顕微鏡観察を行った。

引張試験は, 最終焼鈍材から圧延方向に対して0°, 45°および90°の3方向を引張方向としてJIS13号B試験片を採取し試験に供した。試験条件は, インストロン型試験機を用いて, 標点間距離を25mm, ひずみ速度を $6.7 \times 10^{-2}/s$ として行った。r値は, 試験片の変形前の幅を w_0 , 15%変形後のそれを w とし, また, 試験片の変形前の板厚を t_0 , 15%変形後のそれを t として(1)式により算出した。また, \bar{r} は, 材料の圧延方向に対して0°, 45°, 90°方向のr値($r_0^\circ, r_{45^\circ}, r_{90^\circ}$)を測定し, (2)式より求めた。

$$r = \ln(w/w_0)/\ln(t/t_0) \dots\dots\dots (1)$$

$$\bar{r} = (r_0^\circ + 2r_{45^\circ} + r_{90^\circ})/4 \dots\dots\dots (2)$$

集合組織の測定は, 熱間圧延材, 中間焼鈍材および最終焼鈍材から20mm角の試料を切り出し, エメリー紙に

よる研磨によりこれらの1/4板厚層を現出し（以下、1/4ND面と表記する）、電解研磨で仕上げたものを用いた。X線積分強度比測定には、リガク製RINT2500を用いX線回折（X線源：MoK α ，管電圧：40kV，管電流：120mA）により低指数結晶面の積分反射強度を無方向性試料の積分反射強度の倍数で求めた¹⁹⁾。熱間圧延材，中間焼鈍材および最終焼鈍材のいくつかについて，TSL社製OIMを用いてEBSD（Electron Backscatter Diffraction Patterns）法により結晶方位分布のマッピングを行った。測定は，TD面について実施した。

析出物の観察および同定は，走査型電子顕微鏡（日本電子製JSM-7000F）およびEPMA（日本電子製JXA-8100）を用いた。また，一部の試料については，析出物の残渣をSPEED法²⁰⁾により抽出した。すなわち，10%のアセチルアセトン，1%のテトラメチルアンモニウムクロライドおよびメチルアルコールの混合液を用いて，飽和甘汞基準電極に対し，-100~300mVの電位で電解抽出を行った。抽出した残渣を0.2 μ mマイクロポアフィルターにてろ過捕集し，リガク製RINT1500を用いX線回折（X線源：CoK α ，管電圧：40kV，管電流：120mA）により同定した。

3. 実験結果

3.1 r値に及ぼすTiおよびNb複合添加の影響

Fig. 2 に16.5%Cr-0.4%Nb鋼におけるr値に及ぼすTi添加の影響を示す。ベースとなる0.4%Nb鋼（Ti無添加）は \bar{r} が1.78であったが，Tiの複合添加とともに \bar{r} は増加しTiを0.13%添加した鋼にて最高の \bar{r} である2.33に達し，0.19%添加した鋼は若干r値が低下する傾向を示した。

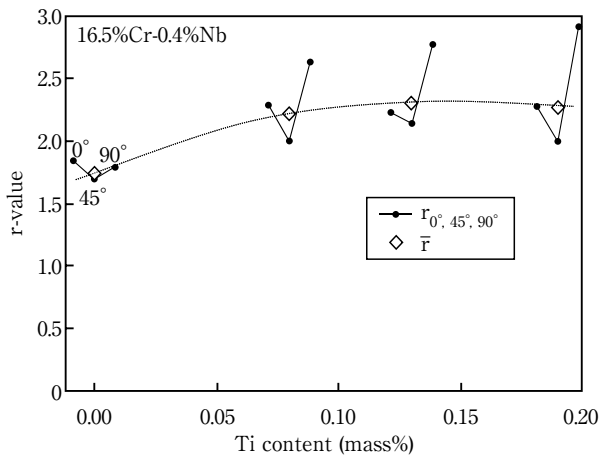


Fig. 2 Effect of Ti content on r-value for finally annealed sheets in 16.5%Cr-0.4%Nb steels.

Fig. 3 は，Tiの添加量を0.2%と一定にした鋼について，r値に及ぼすNb添加量の影響を示す。0.2%Ti鋼（Nb無添加）は \bar{r} が1.88であったが，Nb添加量の増加とともに \bar{r} は高くなり，Nbを0.38%添加した鋼において最高の \bar{r} である2.27を示した。

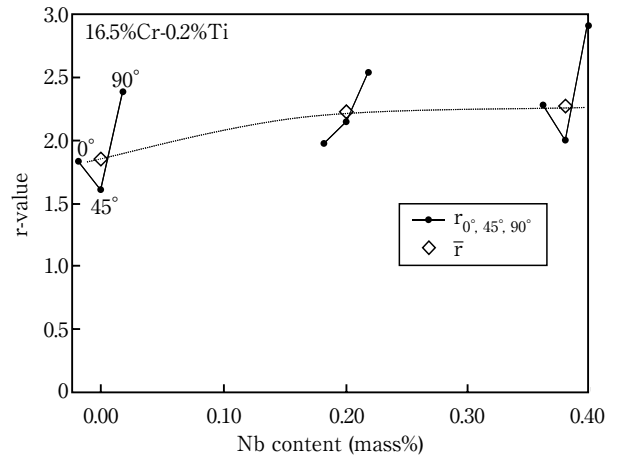


Fig. 3 Effect of Nb content on r-value for finally annealed sheets in 16.5%Cr-0.2%Ti steels.

以上より，本研究で採用した製造条件においてはTiおよびNbを適正量複合添加することでr値が向上することが明確になった。

ところで，r値は圧延面に平行に{111}方位が強く発達し，{100}方位が少ない再結晶集合組織を得ることで向上することは理論的にも明確である²¹⁾。そこで，本実験のTiおよびNb複合添加鋼のr値向上について，金属組織および析出物の観点から，再結晶集合組織形成機構について検討した。なお，Ti単独添加鋼である0.2%Ti鋼，Nb単独添加鋼である0.4%Nb鋼およびTiとNb複合添加鋼である0.13%Ti-0.4%Nb鋼（以下，それぞれTi鋼，Nb鋼およびTi-Nb鋼と称す）を用いて主に調査を行った。

3.2 金属組織および集合組織に及ぼすTiおよびNb複合添加の影響

Fig. 4 にTi鋼，Nb鋼およびTi-Nb鋼の熱間圧延材，中間焼鈍材および最終焼鈍材の金属組織を示す。熱間圧延材の組織は，いずれの鋼においても板厚中心部に未再結晶の層状組織を呈していた。Ti鋼の熱間圧延材は表層部に再結晶粒が観察され，黒く筋状にエッチングされる変形帯は一部にしか観察されなかった。一方，Nb鋼およびTi-Nb鋼の熱間圧延材では，再結晶粒は確認されず変形帯が観察された。Nb添加鋼はTi添加鋼に比べ再結晶温度が高いため²²⁾，熱間圧延中またはその冷却中に回復・再結晶が進行しなかったためであると考えられる。

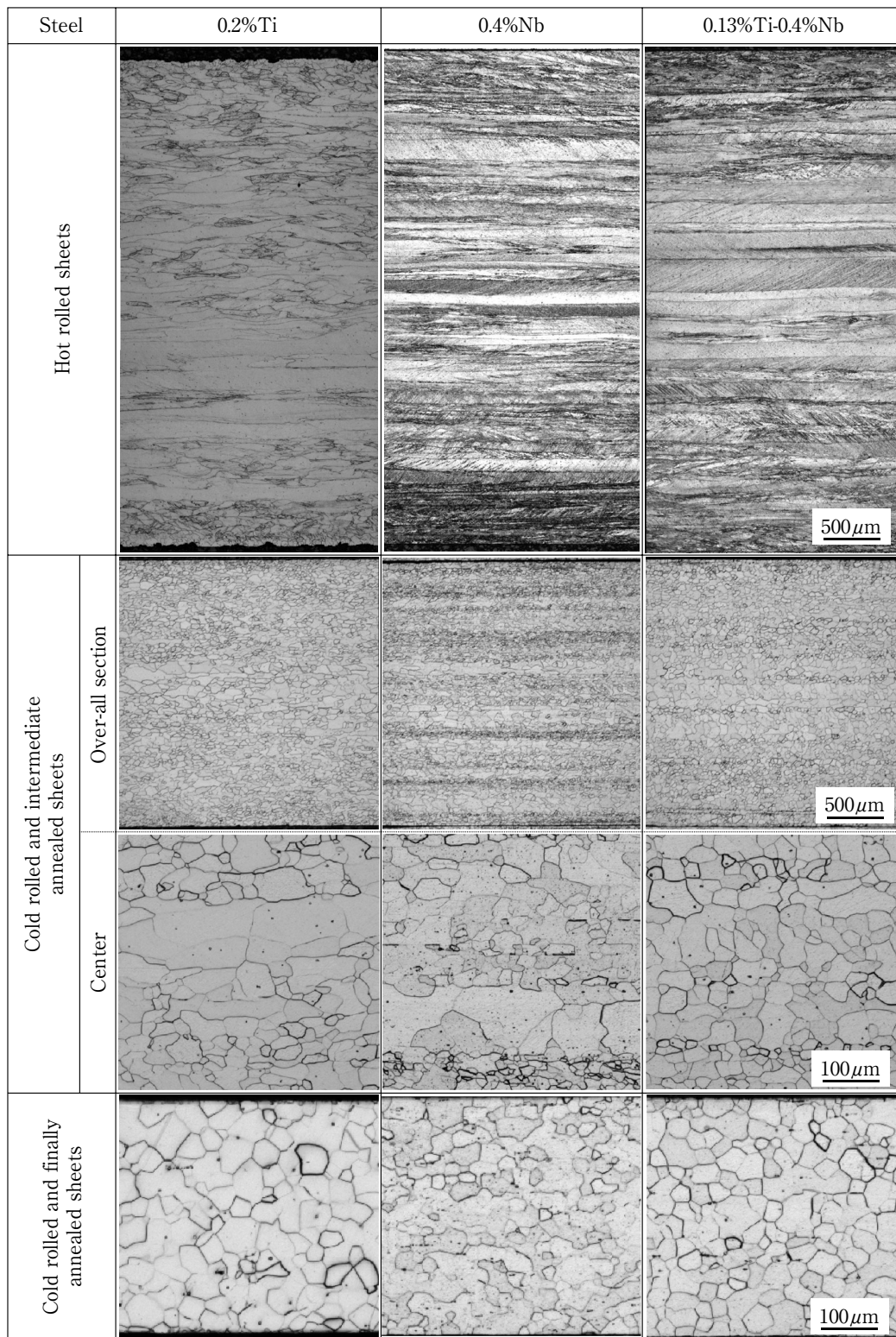


Fig. 4 Optical microstructures.

中間焼鈍組織において、Ti鋼は板厚中心部に粒径 $100\ \mu\text{m}$ を超える比較的粗大で圧延方向に展伸した再結晶粒と表層部の $50\ \mu\text{m}$ 程度の等軸の再結晶粒が観察された。Nb鋼

は粒径 $100\ \mu\text{m}$ を超える粗大な再結晶粒の層と結晶粒径が $15\ \mu\text{m}$ 以下の微細な再結晶粒の層からなる混粒の組織を呈していた。Ti-Nb鋼は、部分的に層状の混粒組織が観察さ

れるが、他の供試鋼に比べ均一な金属組織を呈していた。中間焼鈍材のND-IPFマップをFig. 5に示す。中間焼鈍材の集合組織は、Nb鋼およびTi-Nb鋼の結晶方位は板厚全体にわたって比較的ランダムに配列しているに対し、Ti鋼では板厚中心部に $\langle 100 \rangle // \text{ND}$ 方位の展伸粒が確認される。

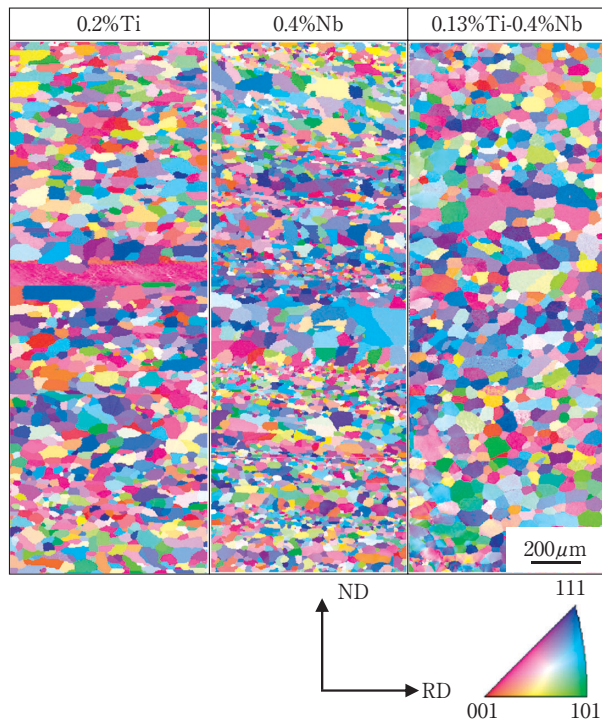


Fig. 5 ND-IPF map of intermediate annealed sheets.

一方、Fig. 4に示した最終焼鈍組織の平均結晶粒径はNb鋼が $22 \mu\text{m}$ 、Ti鋼が $35 \mu\text{m}$ およびTi-Nb鋼が $33 \mu\text{m}$ であり、Nb鋼が若干微細であるものの、いずれも等軸な再結晶組織を呈していた。

Fig. 6にTi鋼、Nb鋼およびTi-Nb鋼における(a)熱間圧延材、(b)中間焼鈍材および(c)最終焼鈍材の1/4 ND面の積分反射強度を示す。図中に矢印で示すように熱間圧延材ではNb鋼に $\{110\}$ 方位、中間焼鈍材ではTi鋼に $\{200\}$ 方位の集積が認められた。最終焼鈍材では各鋼種とも $\{222\}$ 、 $\{211\}$ および $\{200\}$ 方位からなり、 $\{310\}$ および $\{110\}$ 方位は極僅かとなった。とくに、 $\{222\}$ 方位は各鋼種とも熱間圧延材ではほとんど存在せず、中間焼鈍材でランダム強度と同等の強度まで集積し、最終焼鈍材では積分反射強度比が5程度になるまで非常に発達していた。また、最終焼鈍材では $\{200\}$ 方位の強度比はTi鋼およびNb鋼がそれぞれ約0.7および約0.5であるのに対し、Ti-Nb鋼では0.17と集積が少なく、その結果、Fig. 7に示す $\{222\}/\{200\}$ 比では、Ti-Nb鋼が、Ti鋼およびNb鋼よりも

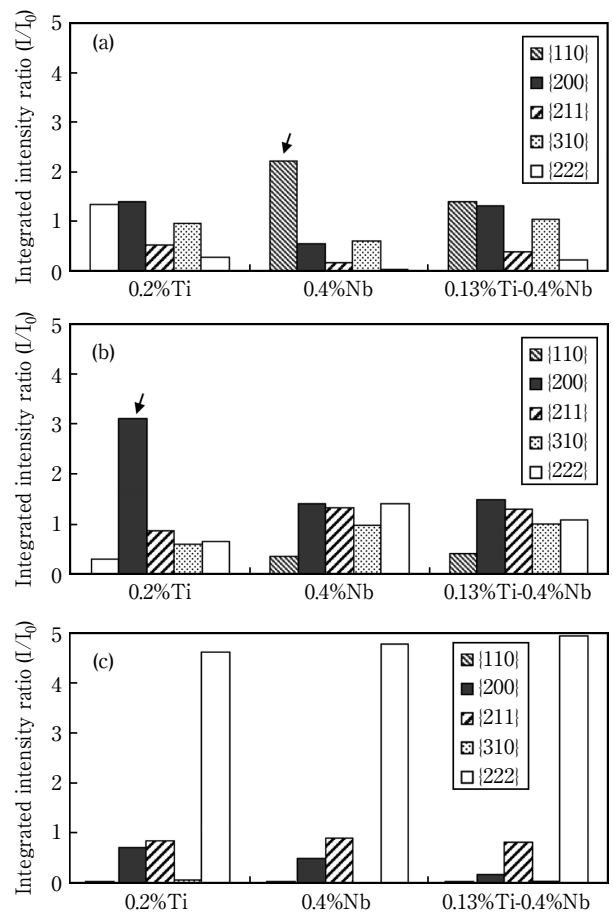


Fig. 6 Integrated intensity ratio of each sheet at 1/4ND. (a) Hot rolled sheets, (b) Intermediate annealed sheets, (c) Finally annealed sheets

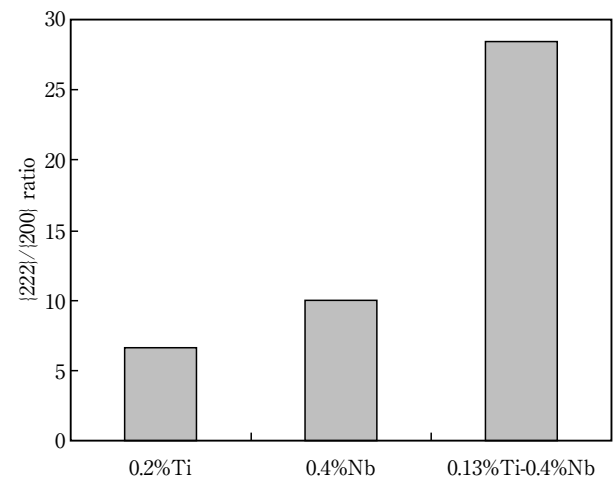


Fig. 7 $\{222\}/\{200\}$ ratio of finally annealed sheets at 1/4ND.

非常に大きな値を示した。これは、Ti-Nb鋼でr値が高いという結果とよく対応している。

3.3 最終圧延でのひずみ蓄積と最終焼鈍での集合組織形成に及ぼすTiおよびNb複合添加の影響

Fig. 8 に中間焼鈍後、圧延率20%、50%および83%の冷間圧延組織のND-IPFマップおよびKAM (Kernel Average Misorientation) マップを示す。ここで、KAM値の高い領域はその結晶方位がその他の領域に比べ回転していることを示しており塑性ひずみの大小と相関がある。Ti-Nb鋼は、圧延率20%の低い圧延率から80%の高い圧延率まで測定領域全面に比較的均一なKAM値を示す。一方、Ti鋼およびNb鋼では20%圧延材および50%圧延材においてKAM値が低い領域が圧延方向に帯状に観察され、ND-IPFマップで{100}方位で示される領域と良く対応している。すなわち、{100}方位のコロニーが存在し、その領域は引き続き焼鈍において再結晶の駆動力の蓄積が小さいことを意味している。このKAM値が低い領域はTi鋼およびNb鋼の圧延率83%の高い圧延率においても観察された。

Fig. 9 に、中間焼鈍後、83%冷間圧延材の最終焼鈍に

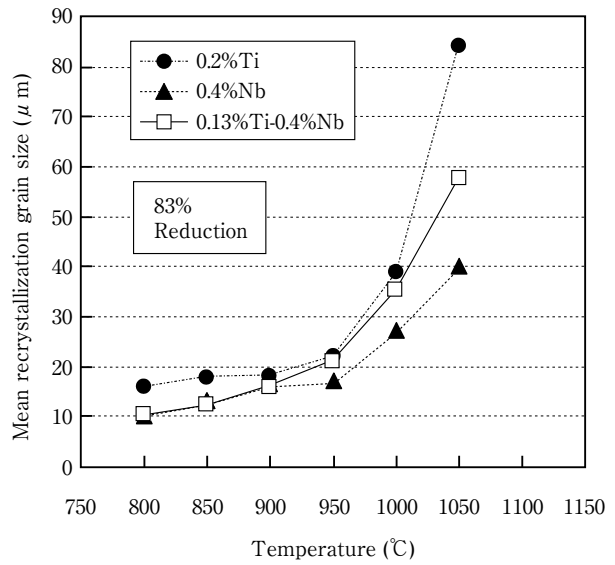


Fig. 9 Effect of final annealing temperature on mean recrystallization grain size.

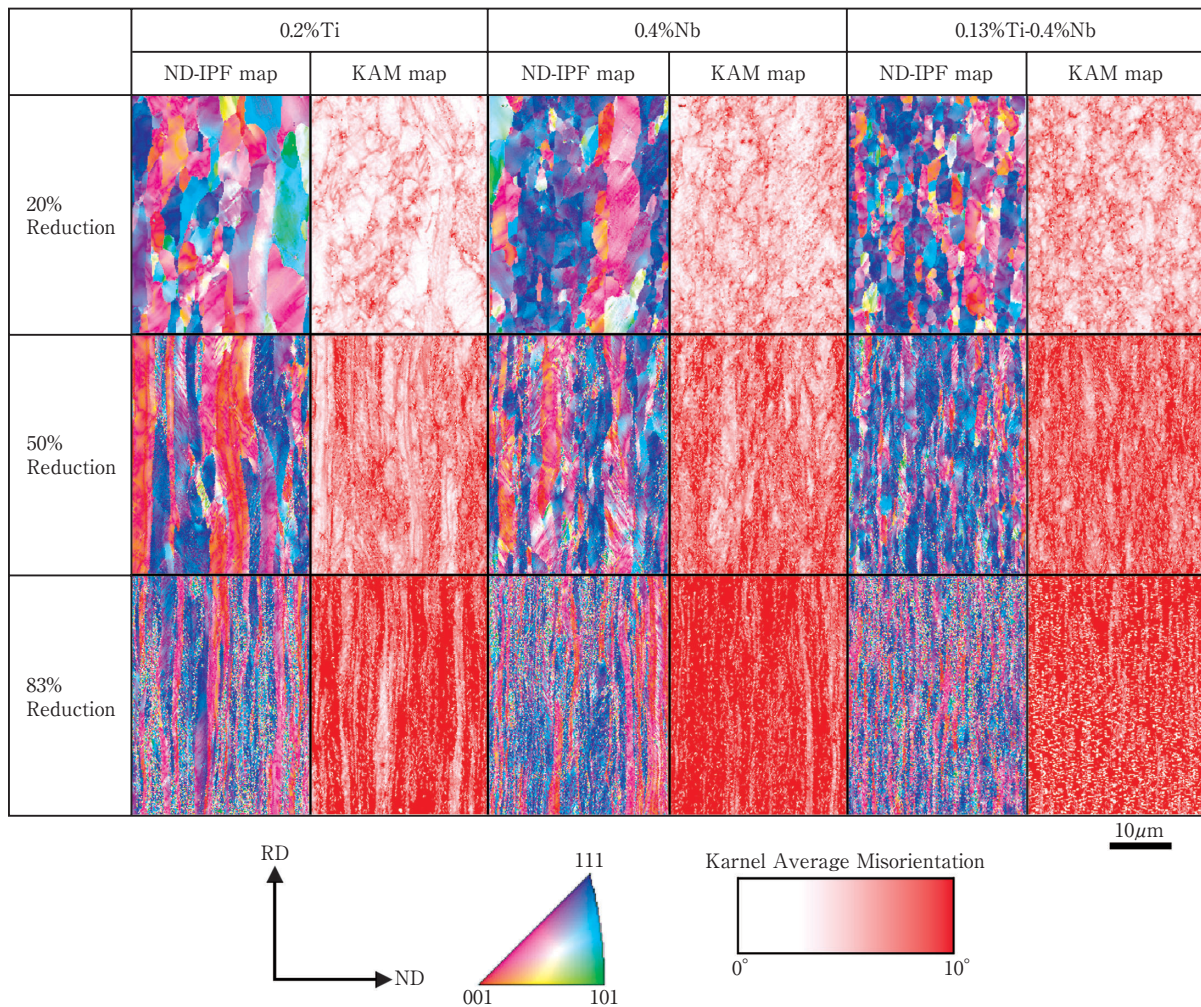


Fig. 8 ND-IPF map and KAM map of cold rolled sheets at 1/4TD after intermediate annealing.

において再結晶粒の結晶粒径に及ぼす焼鈍温度の影響を示す。再結晶粒の成長は、Ti鋼およびTi-Nb鋼が950℃を超えると著しい粒成長を伴うのに対し、Nb鋼は他鋼に比べ結晶粒成長が穏やかであった。

3.4 析出物に及ぼすTiおよびNb複合添加の影響

Fig.10にSPEED法で現出させたTi鋼、Nb鋼およびTi-Nb鋼の中間焼鈍材における析出物例を示す。Ti鋼では、

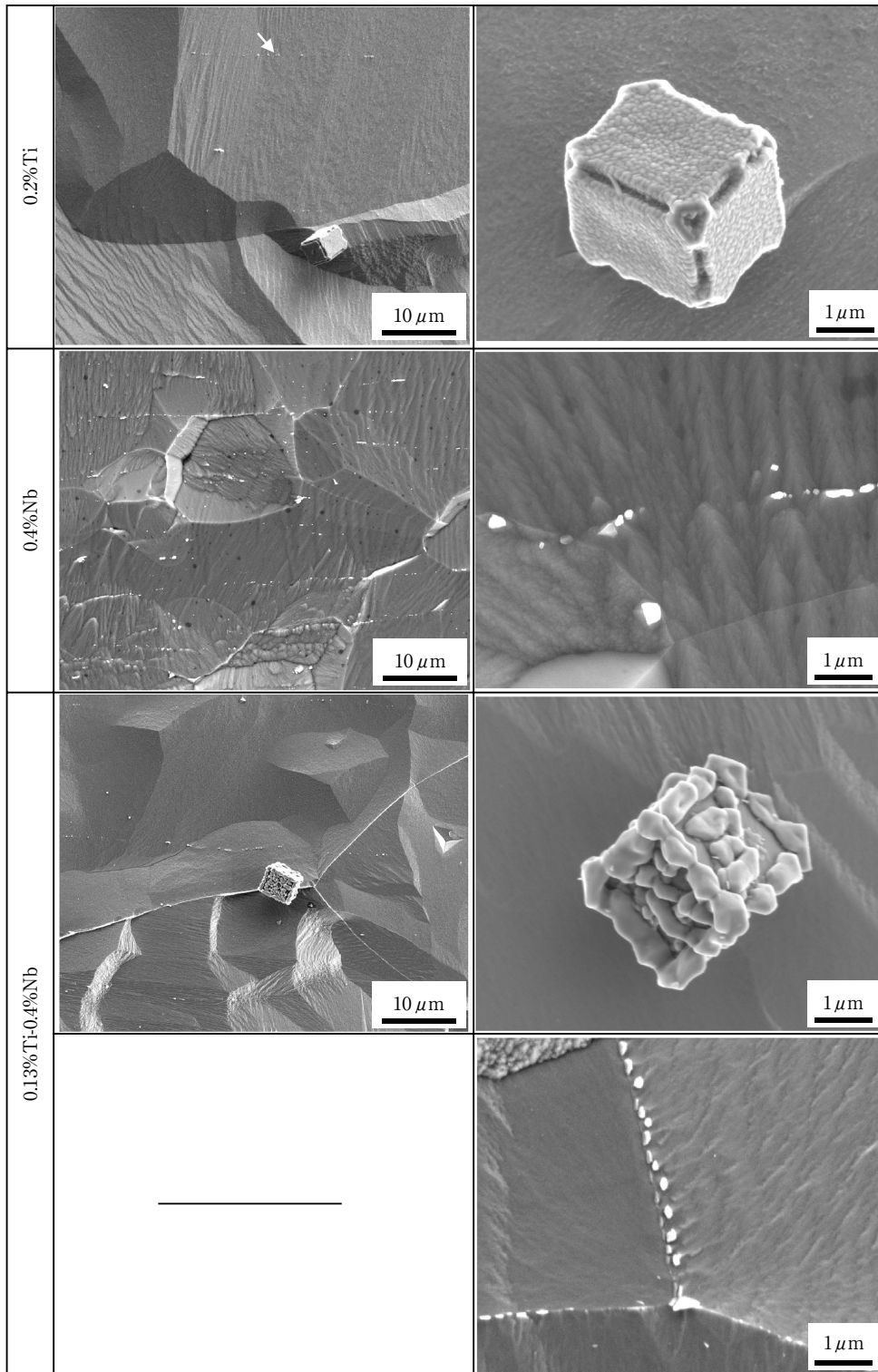


Fig.10 Precipitations extracted by SPEED method in intermediate annealed sheets.

3～5 μm の角状析出物が観察され、矢印で示すように粒径0.1 μm 以下の球状析出物も一部確認された。Nb鋼では、0.5 μm 以下の球状析出物が結晶粒界および結晶粒内いずれも多数観察された。Ti-Nb鋼では、Ti鋼で観察された角状析出物の表面に他の析出物が析出していることが観察された。また、Nb鋼と同様に0.5 μm 以下の球状析出物が結晶粒界および粒内で観察されが、その析出頻度は、Nb鋼より小さかった。これらの析出物を抽出残渣によるX線回折を行い同定した結果をFig.11に示す。これらの結果およびデータは示していないがEPMA分析結果より、Ti鋼の角状析出物はTiNであり、微細球状析出物はTiCであった。また、Nb鋼で観察された球状析出物は、MX型(NbC, NbN)および M_6C 型($\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$)の炭窒化物であった。Ti-Nb鋼では、X線回折によりTiN, Nb(C, N)およびLaves相(Fe_2Nb)が同定された。Ti-Nb鋼で観察された角状析出物をEPMAにより分析した結果をFig.12に示す。TiNの中心部には酸化物系介在物があり、その周りがTiNで、TiNをTiもしくはNbの炭化物が覆っていた。また、微細球状析出物は、Nb(C, N)およびLaves相(Fe_2Nb)と同定された。

4. 考察

TiおよびNb複合添加鋼は、Ti単独もしくはNb単独添加鋼に比べ、Fig. 2およびFig. 3に示したようにr値が向上した。複合添加鋼の特徴として、Fig. 4およびFig. 5

に示したように中間焼鈍材の結晶方位がランダムで、等軸かつ均一・微細な金属組織を呈し、Fig. 8に示したように中間焼鈍後の冷延により導入されるひずみも板厚全体にわたって巨視的には均一であった。さらに、最終焼

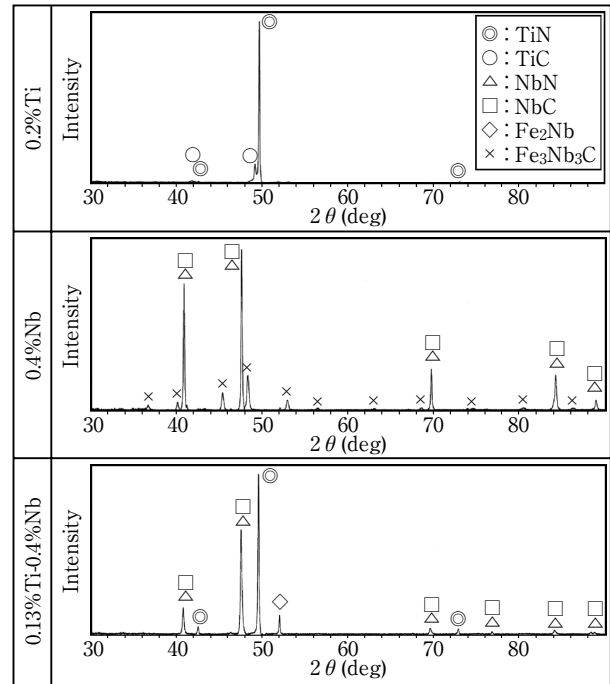


Fig.11 X-ray diffraction pattern of the precipitations in intermediate annealed sheets.

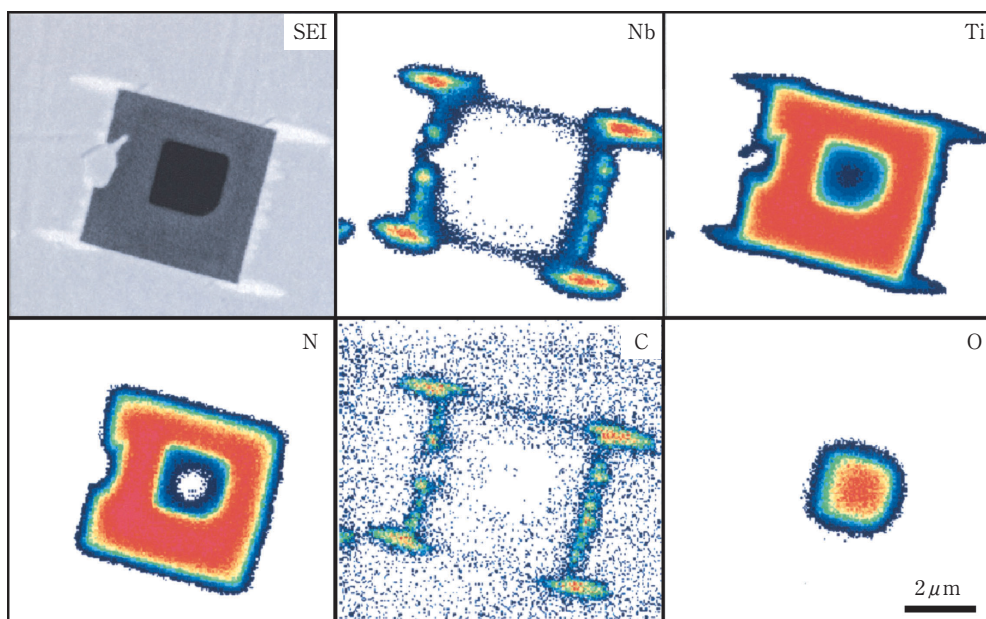


Fig.12 EPMA analysis of the precipitation after intermediate annealing in 0.13%Ti-0.4%Nb steel.

鈍板の集合組織はFig. 6 およびFig. 7 に示したように{111}方位が発達し{100}方位が少なかった。また、Fig.10, Fig.11およびFig.12に示したようにTiおよびNb複合添加鋼は、Ti単独もしくはNb単独添加鋼に比べ、析出物の種類や形態に大きな違いが認められた。そこで、TiおよびNb複合添加鋼がTi単独もしくはNb単独添加鋼よりも高いr値を示す理由を中間焼鈍および最終焼鈍後の再結晶集合組織形成の観点から考察する。

4.1 中間焼鈍時の集合組織形成に及ぼす析出物の影響

析出物（第2相粒子）は再結晶挙動に対して、以下の三つの重要な効果を有するといわれている²³⁻²⁵⁾。

- ①蓄積エネルギーが増加し再結晶駆動力が増加する。
- ②大きな析出物は再結晶の核生成サイトとして働く。
- ③ピン止め効果により粒界の移動を妨げる。

ただし、再結晶に必要な大きなひずみ条件下では、析出物による蓄積エネルギーの増加は小さく再結晶に与える影響がほとんどないといわれている²⁴⁾。したがって、②と③について考察する。ここで、まず、②の効果として、再結晶に必要な大きなひずみ条件下では、析出物周りの転位組織は複雑となり、局所的な格子回転が生じるようになる。その領域は、deformation zoneと呼ばれる²⁴⁾。このdeformation zoneが粒子周りの再結晶の核生成（particle stimulated nucleation of recrystallization : PSN）の源となるためには、臨界粒子直径は1 μ m以上で、圧延率が約40%以上とされている²⁴⁾。また、PSNで生成された再結晶核の方位は、一般に他の再結晶機構で生成した方位とは異なり、ランダムである²⁴⁾。次に、③のピン止め効果については、析出物の大きさ、体積分率、界面構造および分布などによりその影響度が決定される。

以上より、中間焼鈍時の集合組織形成は、各々の鋼において、以下の特徴を有すると考える。まず、Ti鋼およびTi-Nb鋼では、観察されたTiNおよび(Ti, Nb)Cが周囲に析出したTiNは、その大きさが3~5 μ mである。これらのTiNは、凝固時点で生成し²⁶⁾熱間圧延材にも存在しているため、圧延率47%の中間圧延と中間焼鈍の再結晶過程においてPSNの条件を満足し、ランダムな結晶方位を有する再結晶粒が生成したと考えられる。とくに、Ti-Nb鋼には、熱延で生成したと考えられる微細なNb(C, N)およびLaves相(Fe₂Nb)が存在する。中間焼鈍を再結晶温度直上の比較的低温で施すと、これらの微細な析出物がピン止め効果として作用し、結果的に中間焼鈍材はランダムな結晶方位を有する等軸かつ均一・微細な金属組織を呈したと考えられる。

また、Ti-Nb鋼の特徴的な析出物である(Ti, Nb)Cが周囲に析出した複雑形状のTiNの存在が単純形状の

TiNに比べ、PSNを促進した可能性もある。一例としてFig.13に、中間焼鈍後に圧延率20%の冷間圧延を施した際の析出物周りのKAMマップを示す。析出物周りで著しく結晶回転が生じていることが分かる。しかし、これらの析出物の影響については、マトリックスと析出物の界面構造の詳細な検討が別途必要である。

他方、Ti鋼では、Fig. 4で述べたように熱延組織に導入された変形帯が他の鋼よりも非常に少ない。また、回復および再結晶がより低温で生じるため、効果的にPSNが作用せず、結晶粒径が100 μ mを超える粗大な再結晶粒の層が形成されたと考えられる。さらに、Nb鋼は、Fig.10で述べたように微細な析出物しか存在しない。このため、PSNがなく、熱間圧延材で観察された層状組織に由来して粗大な結晶粒と微細な結晶粒からなる混粒の層状組織を呈したと考えられる。

4.2 最終焼鈍時の集合組織形成に及ぼす諸因子の影響

中間焼鈍組織を冷間圧延および最終焼鈍を施すことにより形成される再結晶集合組織形成について考察する。本実験の供試鋼は、固溶CおよびNを低減した高純度フェライト系ステンレス鋼であり、SUS430に比べて{111}方位が発達し、{100}方位が少ない再結晶集合組織が得

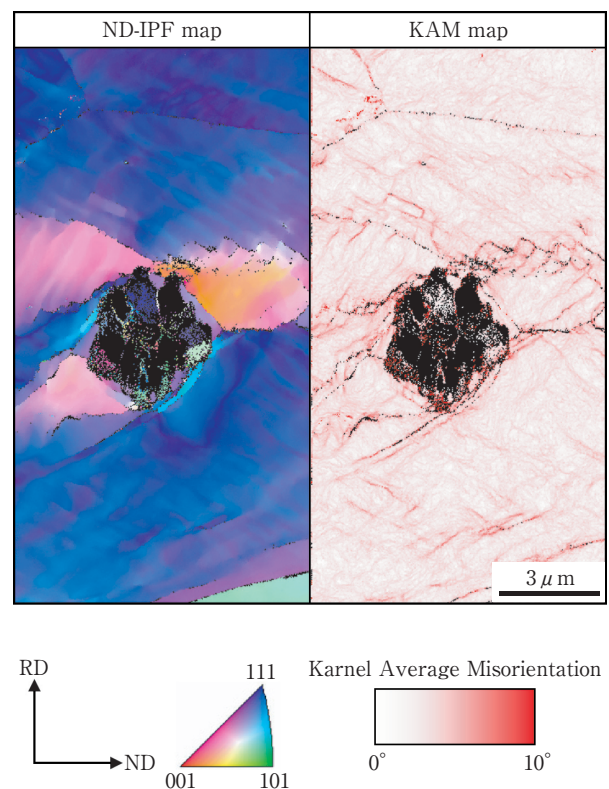


Fig.13 ND-IPF map and KAM map of 20% reduction cold rolled sheet after intermediate annealing in 0.13%Ti-0.4%Nb steel.

られやすい。また、Fig.10の中間焼鈍材の析出物観察より、粒子直径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細析出物は、析出頻度に差があるものの、Ti鋼、Nb鋼およびTi-Nb鋼のすべての供試鋼で確認された。これら微細な析出物が集合組織に及ぼす影響は、澤谷らによるTi添加の効果^{2,3)}、Al添加の効果²⁷⁾や宮地らのCu添加の効果²⁸⁾において考察されている。すなわち、冷間圧延前に微細な析出物を形成することにより圧延率が80%を超えるような冷間圧延率では $\{112\}\langle 110\rangle$ 集合組織が発達し、再結晶過程で微細析出物が $\{110\}\langle 001\rangle$ 方位の再結晶を抑制し、強い $\{554\}\langle 225\rangle$ もしくは $\{111\}\langle 112\rangle$ 再結晶集合組織を優先的に形成させる結果、r値を著しく改善するとの考え方を報告している。Fig.6に示したように、Ti鋼、Nb鋼およびTi-Nb鋼いずれも、最終焼鈍材では $\{111\}$ 再結晶集合組織が強く発達しており、この考えと対応している。

また、最終圧延前の結晶粒径が小さいほどr値が向上すると言われている²⁹⁾。Fig.4で述べた中間焼鈍組織において、Ti-Nb鋼は等軸かつ均一・微細な金属組織を呈した。一方、Ti鋼およびNb鋼は粒径 $100\mu\text{m}$ を超える粗大で圧延方向に展伸した再結晶粒が存在した。最終圧延前の結晶粒径の観点からも、Ti-Nb鋼はTi鋼およびNb鋼よりもr値が向上しやすく、最終焼鈍板においてr値の向上に有効な集合組織が形成されたと考えられる。

ところで、r値向上について考察する場合、最終焼鈍材の $\{100\}$ 方位の減少について議論する必要がある。熱間圧延材に形成される $\{100\}$ 方位のバンド状組織は冷間圧延および焼鈍後も残存しやすいことが知られている²⁵⁾。Ti-Nb鋼は、Fig.5で示したように、中間焼鈍材はランダムな結晶方位を有する等軸かつ均一・微細な金属組織を呈し、この時点において熱間圧延で形成された $\{100\}$ 方位のバンド状組織は分断されていた。これは、Fig.8で示したように圧延でのひずみ蓄積が比較的均一であることから裏付けられる。また、Ti-Nb鋼は、Fig.6(c)で示したように、最終焼鈍組織において $\{100\}$ 方位が最も少なかった。最終焼鈍においては、Fig.14に示されるTi、Nb系析出物の計算状態図のように、中間焼鈍より高温まで加熱することで、微細析出物であるNb(C,N)が固溶領域に入りピン止めによる粒成長抑制効果が低下したと考えられる。したがって、Ti-Nb鋼は、Fig.9に示すように 950°C を超えてから結晶粒成長が比較的大きくなり、 $\{100\}$ 方位粒が他の方位粒から侵食され、 $\{100\}$ 方位は減少したと考えられる。さらに、Ti-Nb鋼は、(Ti,Nb)Cは析出サイトとしてTiN表面が選択されており、微細析出物の分布頻度はNb鋼に比べて少なかった。このような析出頻度が中間焼鈍でのピン止めおよび最終焼鈍での結晶粒成長に対し適正であったことも考えられる。

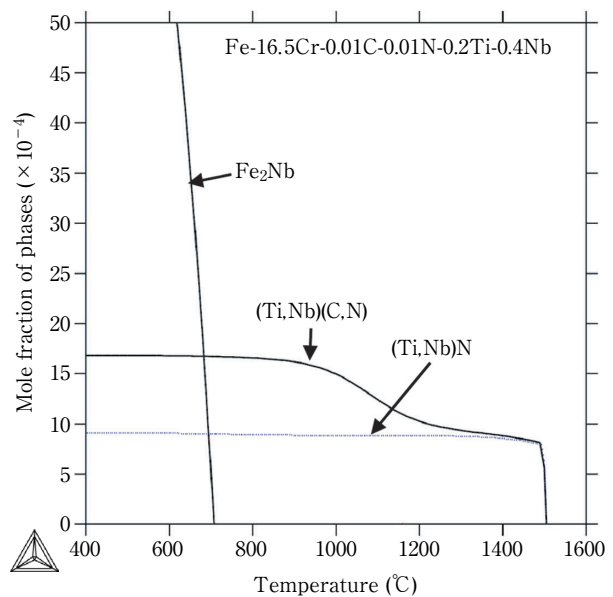


Fig.14 Change in mole fraction of phases calculated by ThermoCalc.

他方、Ti鋼は中間焼鈍材で $\{100\}$ //ND方位のコロニーが存在し、そのコロニーの存在により最終圧延時にひずみの低い領域が形成され、 $\{100\}$ //ND方位のコロニーが最終焼鈍材にも残存したと考えられる。これは、熱間圧延での回復再結晶に伴うひずみ蓄積の違いや微細析出物の差異などが原因として考えられる。

また、Nb鋼では、Ti-Nb鋼と同様に微細析出物によって、最終冷間圧延-最終焼鈍の再結晶過程において、強い $\{111\}$ 再結晶集合組織が形成される。しかし、Ti-Nb鋼よりも固溶Nbが多く再結晶温度が高いこと、Ti-Nb鋼よりも多数の微細析出物により結晶粒成長が抑制されやすいことから、 $\{100\}$ 方位粒の他方位からの侵食が少なく、Fig.6(c)に示すように $\{100\}$ 方位が残存したと考えられる。

上記のように、Ti-Nb鋼は、大小2つの析出物の作用によりr値向上に寄与したと考えられた。すなわち、 $3\sim 5\mu\text{m}$ の粗大なTiNおよびこれを析出サイトとした(Ti,Nb)Cは、再結晶核生成に有効に作用する。また、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細なNb(C,N)およびLaves相(Fe_2Nb)は、中間焼鈍時の結晶粒成長のピン止めによる組織の均質化・ランダム化と、最終圧延・焼鈍時の $\{111\}$ 集合組織形成および最終焼鈍時に固溶結晶粒成長を助長することによる $\{100\}$ 方位の減少に有効に作用する。今後、TiとNbの量的な添加バランスと焼鈍温度の最適化により析出物の種類、形態および分布を制御することにより、r値のさらなる向上の可能性が考えられる。

5. 結 言

高純度フェライト系ステンレス鋼のr値に及ぼすTiおよびNbの複合添加の影響について検討し、以下の結果を得た。

- (1) TiおよびNb複合添加鋼は、Ti単独添加鋼およびNb単独添加鋼に比べ、高いr値を示した。
- (2) TiおよびNb複合添加鋼は、(95%再結晶温度+30℃)の中間焼鈍後の組織において、結晶方位がランダム化された等軸かつ均一・微細な金属組織を呈した。
- (3) TiおよびNb複合添加鋼の最終焼鈍組織は、{111}方位がよく発達し、{100}方位が少ない集合組織を呈していた。
- (4) TiおよびNb複合添加鋼では、(Ti, Nb) Cが周囲に析出した3~5 μmのTiNと0.5 μm以下の微細析出物(Fe₂Nb, Nb (C, N))が観察された。(Ti, Nb) Cが周囲に析出したTiNによる再結晶核生成と微細析出物による結晶粒成長の抑制のため、中間焼鈍組織は結晶方位がランダム化した等軸かつ均一・微細な金属組織が得られた。また、最終圧延・焼鈍時に微細析出物により{111}集合組織が発達するとともに焼鈍中に微細析出物が固溶して{100}方位を減少させた結果、r値が向上したものと考えられる。
- (5) Ti単独添加鋼では、{100}方位のコロニーが残存し、Nb単独添加鋼では、TiNによる再結晶核生成が無く、また、再結晶時の{100}方位粒の他方位粒からの侵食が少ないため{100}方位が残存し、r値がTiおよびNb複合添加鋼と比較して低いものと考えられる。

参考文献

- 1) W.O.Binder, H.R.Spendlow : Trans.A.S.M., 43 (1951), 759.
- 2) 澤谷精, 清水邦彦, 中山正, 平井卓 : 鉄と鋼, 63 (1977), 832.
- 3) 澤谷精, 清水邦彦, 中山正, 三好正則 : 鉄と鋼, 63 (1977), 843.
- 4) 例えば, ステンレス協会編 : ステンレス鋼便覧, 日刊工業新聞社, 東京 (1995).
- 5) 西村正博, 飯泉省三, 星野和夫 : 日新製鋼技報, 39 (1978), 45.
- 6) 岡田修二, 加藤康, 古君修 : CAMP-ISIJ, 16 (2003), 1490.
- 7) 足立俊郎, 西川光昭, 林公爾, 杉本育弘 : 日新製鋼技報, 66 (1992), 118.
- 8) 中田潮雄, 小野直人, 西村俊郎, 柿原豊, 梁井和博, 高畑繁則 : 新日鉄技報, 361 (1996), 25.
- 9) 井上宜治, 菊池正夫, 赤松聡 : CAMP-ISIJ, 16 (2003), 543.
- 10) 藤田展弘, 大村圭一, 山本章夫 : CAMP-ISIJ, 7 (1994), 855.
- 11) 宮崎淳, 宇城工, 富樫房夫, 吉岡啓一 : CAMP-ISIJ, 4 (1991), 886.
- 12) 秋山俊一郎, 角地秀介, 窪田康浩 : CAMP-ISIJ, 3 (1990), 1951.
- 13) 財前孝, 山崎桓友, 坂本徹, 中川恭弘, 山内勇, 松村理 : 鉄と鋼, 64 (1980), S444.
- 14) 今津薫, 吉岡啓一, 橋本修 : CAMP-ISIJ, 3 (1990), 728.
- 15) 澤谷精, 清水邦彦, 南野繁, 平井卓 : 鉄と鋼, 63 (1977), A127.
- 16) 澤谷精, 南野繁, 森川博文 : 鉄と鋼, 65 (1979), 1194.
- 17) RYOO D-Y, PARK S-H, PARK M-N : J Korean Inst Met Mater, 34 (1996), 207.
- 18) M.Hua, C.I.Garcia, G.Tither, A.J.DeArdo : 38TH MWSP CONF. PROC., ISS, VOL.XXXIV (1997), 453.
- 19) D.B.Lewis, F.B.Pickering : Metal Technol, 10 (1983), 264.
- 20) 黒澤文夫, 田口勇, 谷野満 : 日本金属学会会報, 20 (1981), 377.
- 21) 例えば, 長島晋一, 武智弘, 加藤弘 : 日本金属学会誌, 29 (1965), 393.
- 22) 日本鉄鋼協会 : 再結晶・集合組織とその組織制御への応用, 日本鉄鋼協会, 東京 (1999), 160.
- 23) F.J.Humphreys, M.Hatherly : Rerystallization and Related Annealing Phenomena, Pergamon, England (1995), 235.
- 24) F.J.Humphreys著, 小菅張弓訳 : 再結晶と金属組織の制御. 静岡新聞社, 静岡 (2003), 197-238.
- 25) 日本鉄鋼協会 : 鉄鋼の析出制御メタラジー最前線, 日本鉄鋼協会, 東京 (2001), 93-102.
- 26) N.Ohashi : J.Jpn.Inst.Met., 31 (1967), 519.
- 27) 澤谷精, 南野繁, 山口美紀 : 鉄と鋼, 63 (1977), 759.
- 28) 宮地博文, 渡辺敏 : 日本金属学会誌, 40 (1976), 341.
- 29) 速水, 安部, 小甲 : 第58回日本金属学講演概要, (1966), 55.