

Stainless Steel Production Technologies at Kawasaki Steel —Features of Production Facilities and Material Developments—



川崎 龍夫
Tatsuo Kawasaki
ステンレス・特殊鋼セ
クター室 主査(部長)

要旨

川崎製鉄のステンレス鋼製造技術について、40 数年にわたる設備の変遷と製品開発の面から概説した。また最新の製造工程すなわち、電気炉を用いずに生 Cr 鉱石を溶融還元し脱炭炉と VOD で極低炭化する製鋼、強力ミルパワーによる熱間厚延、高能率クラスターミルや普通鋼用タンデムミルによる冷間圧延、広幅センジミアミルによる箔圧延などの技術の特徴についても述べた。耐食性、加工性、耐酸化性およびその他の機能性に優れる開発鋼種「リバーライト」シリーズについて概説した。

Synopsis:

Kawasaki Steel has careers of more than 40 years in stainless steel flat rolled products. History of the company in terms of production facilities and developments of stainless steel is described. Features of the latest facilities are also described. Significant points are steelmaking process of Cr-ore smelting reduction with combined blowing converter, powerful hot rolling mill, highly efficient cold rolling with cluster and tandem rolling mills. Using these facilities, Kawasaki Steel produces many characteristic stainless steels, especially of super ferritic grades. Corrosion resistance, press formability, oxidation resistance and other performances of developed steels, named "River Lite" series, are explained briefly.

1 はじめに

川崎製鉄がステンレス鋼の製造を開始して 40 年以上になる。1954 年に西宮工場特殊鋼用の高周波溶解炉とブルオーバーミルを用いて熱延薄板を生産したのがその起源である。本格的な量産体制が敷かれたのは 1962 年の西宮への圧延、焼鈍・酸洗設備などの設置以降であるが、その後の高度経済成長に合わせて設備の拡充、能力の拡大を進めてきた。1981 年の製鋼部門の千葉製鉄所への移転を皮切りに、冷間圧延、新製鋼、新熱間圧延工場の建設を行い、千葉製鉄所での製鋼から冷間圧延までの一貫生産、西宮工場での冷間圧延材生産という東西二拠点体制が確立した。この 40 数年間に培われた様々の技術を背景に今日の製造設備があり新製品の開発がある。Table 1 に示す主要設備の変遷と最新設備および開発鋼種の特徴について概説する。

2 製造設備と技術の特徴

2.1 製鋼工程

川崎製鉄におけるステンレス鋼の本格的な大規模精練は 1966 年の西宮工場での 40t 電気炉¹⁾ (EF) の設置からで、インゴット造塊 (IC) に始まりその後のオーステナイト系鋼の加圧 casting (PC) スラブによるものであった。1971 年に真空脱炭炉 (VOD) を導入しフェライト系での EF-VOD-IC によるプロセスを確立した。1973 年には千葉製鉄所第 1 製鋼工場での転が²⁾ (LD)-RH-CC によるマルテンサイト系 Cr 鋼の製造を開始し、81 年の上底吹転が³⁾ (KBOP)-RH-CC (オーステナイト系は溶解が⁴⁾ (MF)-KBOP-RH-CC) による製造へと進化してきた。1981 年に西宮工場の EF を停止するまでは西宮と千葉の両工場での製鋼が続くが、その間に SS-VOD (strongly stirred VOD) を開発し、極低 C+N 技術を完成させた。その後、第 1 製鋼での半還元 Cr ペレットの溶融還元炉⁵⁾ (SR)-KBOP-RH-CC の時代が続くが、1994 年に第 4 製鋼工場を建設し、現在の Cr 鉱石をそのまま用いた SR-脱炭が⁶⁾ (DC)-VOD-CC プロセスに至っている。世界のほとんどのステンレス鋼メーカーが EFAOD (または VOD)-CC によっているのとは好対照である。

* 平成10年3月11日原稿受付

Table 1 Stainless steel history of Kawasaki Steel

Year	Main facility installed	Developed steel	Note
1954			Start of production of stainless steels using facilities for specialty carbon steels (castings and hot bands)
1955			Start of cold rolled flat products
1956		Tri-ply clad steel	
1962	(N) No. 1 Zr, CB, GR, Bell F, No. 1 AP		Start of mass production of stainless steels at Nishinomiya Plant Start of hot rolling with hot strip mill at Chiba Works
1964	(N) No.2 AP		
1966	(N) No.1 EF		
1967	(N) No. 3 AP		
1968	(N) No. 2 EF, PC, No. 2 CB, No. 1 BA, No. 2 Zr		
1971	(N) VOD, ASEA-SKF		
1972		R430LT	Registration of trade mark as "River Lite"
1973	(N) No. 3 Zr		Start of steel making at Chiba Works (LD/RH/IC, CC)
1975	(N) No. 4 AP		
1976		9 new River Lite series developed	Establishment of SS-VOD technology
1977		R304UD, R301L	
1978		R30-2	
1981	(C) MF, KBOP, VOD (Transferred)		Shut down of Nishinomiya EF, and steel making transferred to Chiba Works in full production (MF)-KBOP-RH (or VOD)-CC
1982		R409L, R410DH	Start of type 409 production by tandem mill rolling
1983	(C) HAP (Transferred)	R410DB	Transference of No. 4 AP from Nishinomiya Plant to Chiba Works
1985	(C) Coil Box		Commercial production of R409L with Ta-mill
1986	(N) No. 2 BA	R20-5SR	Start of smelting reduction of Cr-ore pellet (SR-KBOP-RH-CC) Start of foil rolling with Zr mill
1988	(C) CAL/Pic		
1990	(C) SCM		
1991	(C) CAP	R315CX	
1992	(C) Finishing facilities	R445MT, R304S	Establishment of production process for bright grade at Chiba Works
1993		R429EX, R20-5USR, R436LT, R432LTM, R439	
1994	(C) SR, DC, VOD, CC	R430UD, RSX-1, R430XT	Start of smelting reduction of Cr-ore sand
1995	(C) No. 3 Hot		
1996			(N) Revamping of No. 1 Zr for foil rolling

(N); Nishinomiya Plant, (C); Chiba Works, R; River Lite

Zr; Sendzimir mill, Hot; Hot strip mill, CB; Coil build-up, GR; Coil grinder, F; Bell type furnace, AP; Annealing and pickling

EF; Electric arc-furnace, PC; Pressure caster, BA; Bright annealing, VOD; Vacuum oxygen decarburization

IC; Ingot casting, CC; Continuous caster, SS-VOD; Strongly stirred VOD, MF; Electric arc melting furnace

KBOP; Kawatetsu blowing oxygen process, HAP; Hot band AP, SR; Smelting reduction, DC; De-carburization

第4製鋼工場^{1,2)}の概略をFig. 1に示す。溶融還元炉 (SR-KCB; Kawatetsu combined blowing converter) において、予備処理した溶銑と、STAR (stainless advanced reactor) 炉により転炉ダストを還元した銑鉄 (スター銑) とスクラップを主原料とし、Cr 鉱石を溶融還元する。いったん出鋼し脱炭炉 (DC-KCB) で Fe-Cr, Ni 合金、スクラップを加え希釈吹錬による高速脱炭を行い、さらに VOD により極低 C+N 鋼に仕上げる。SR-KCB は大容量が体により、粉状の生 Cr 鉱石のランスからの直接添加とスクラップの大量溶解を可能にしている。溶融還元、脱炭とも上下吹錬の転炉で、いずれも上吹ランスからは炭素を吹き込み、底吹羽口は二重管で内管からアルゴン、窒素で希釈した酸素を、外管よりプロパンガスを吹き込むもので大流量吹き込みによる強撹拌力を実現している。VOD の取鍋容量は 178t で、大流量スリットプラグによる底吹強撹拌と二段のブラスターと二段の並列エジェクターによる強力な排気能力により脱炭処理中の高真空度制御を行い高速脱炭・脱窒を可能にしてい

る。生産性を高めるため真空処理と大気処理を分離する 2 タンク方式を採用している。Fig. 2³⁾ に VOD での 18% Cr と 30% Cr の脱炭処理の一例を示す。大ヒートサイズであっても十分な脱炭速度が得られている。

連続鑄造³⁾は介在物対策として大型の遠心分離 (CF) タンディッシュを用い、垂直曲げ方式を採用している。垂直部長さは 2.5 m である。鑄片サイズは厚さ 200 および 260 mm、最大幅 1650 mm であり、最大鑄造速度は SUS304 で 1.60 mpm、SUS430 で 1.55 mpm で世界最高速レベルにある。

2.2 熱間圧延・焼鈍・酸洗工程

熱間圧延は当初狭幅の半連続式帯鋼圧延機によっていたが、1962 年の広幅材量産時からは千葉製鉄所のホットストリップによる圧延となった。第 1、第 2 熱間圧延工場の時代を経て 1995 年に新設の第 3 熱間圧延工場 (No.3 Hot) へと替わった。Fig. 3 に No.3 Hot⁴⁾

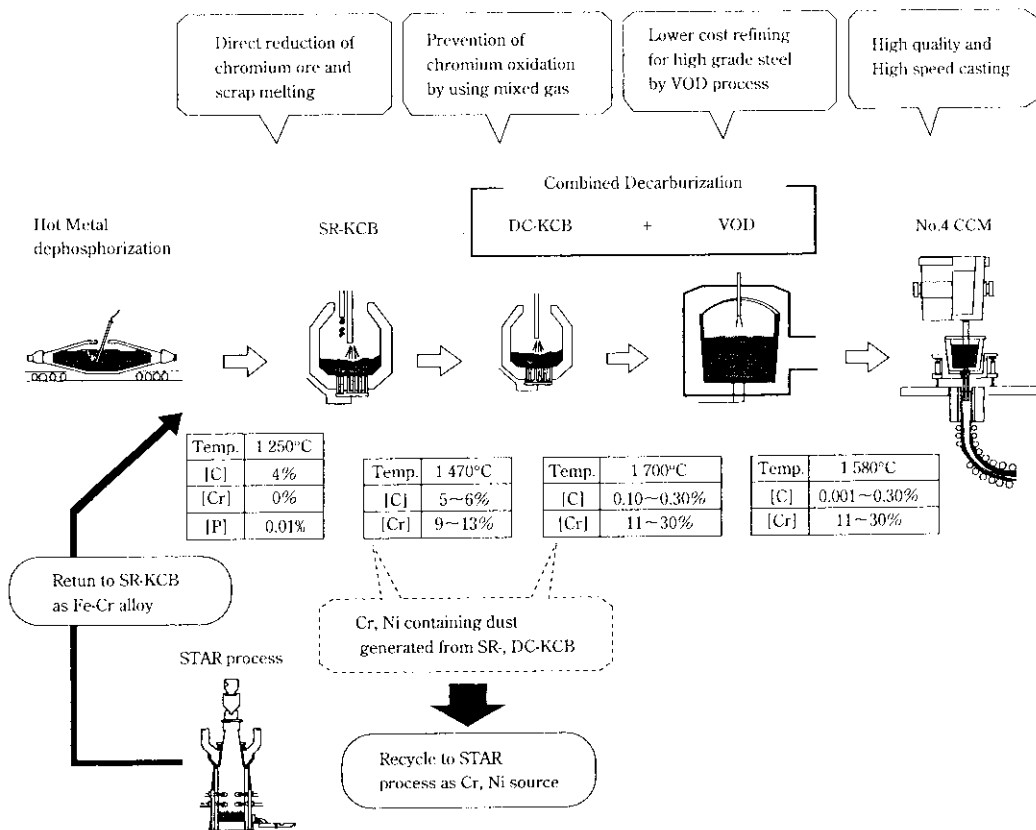


Fig. 1 The latest outline of stainless steelmaking process

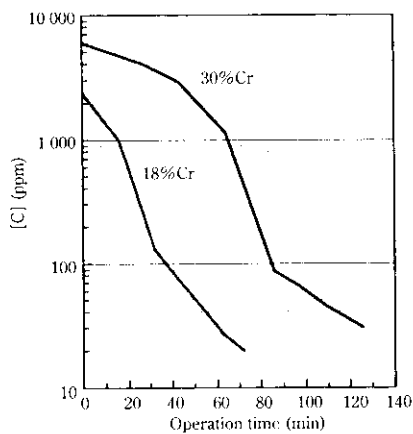


Fig. 2 Results of VOD operation for super ferritic stainless steel

の概要を示す。3 基の加熱炉、3 スタンドの粗ミル、シートバーコイラー、接合装置、7 スタンドの仕上げミル、冷却装置および 2 基の巻き取り装置で構成される。これらのうちシートバーコイラーと接合装置は現在のところステンレス鋼には適用していない。No. 3 Hot の特徴はサイジングプレスと油圧下式エッジャーによって幅設定の自由度を増し、幅精度を向上したこと、強力モーターにより強圧下を可能にしたことにある。また、仕上げスタンドをベアクロスロールとし板厚プロファイルを向上させたことにある。スラブヤードからコイル巻き取りに至る各セクションで徹底的な自動化と無人化を図っており⁵⁾、総合制御室ではわずか 3 人のオペレーターが操業に関わっているだけである。

スラブ加熱温度、粗・仕上げでの圧下率および巻き取り温度の適正化が容易になり冷間圧延仕上げ後の成形性に優れた母材の材質設計が可能となっている。

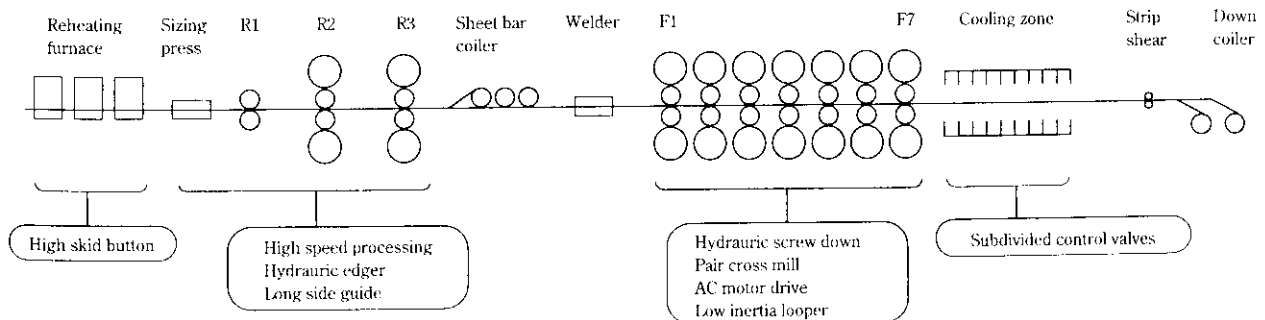


Fig. 3 Layout of No. 3 hot strip mill

熱間圧延鋼帯は焼鈍・酸洗ライン (HAP) で焼鈍 (SUS430 はバッチ焼鈍)・脱スケールされる。この設備は西宮工場の No. 4 AP を 1984 年に移設したもので当初は Hot と Cold 兼用のコンビネーションラインであったが Hot 専用ラインとし酸洗槽、スケールブレイカーの増設などの改造を加え能力を増強してきた。現在は 60 t/h を超す生産能力を有し単一の設備としては世界最高レベルの能力である。

2.3 冷間圧延・焼鈍・仕上げ工程

2.3.1 光沢材

光沢材 (2B, BA 製品) はゼンジミア (Zr) ミルと 12 段のクラスターミルにより圧延している。

Zr ミルは 1962 年に西宮工場に導入され、現在は 3 基のミルを有し BA 材と 0.5 mm 未満の薄物 2B 材を製造している。Zr ミルの 2 中間ロール粗度を最適化してびびり振動を抑え高い表面品質を得ている⁶⁾。BA 材に対してはロールカーブの適正化などによりクォーター伸びを抑制する圧延形状制御を行って広幅の縦型 BA 材での冷却時のカスニングによる擦り傷を防止している。また、2B 材では仕上げ酸洗での中性塩電解の最適化⁷⁾ により白色度を抑え圧延時の高光沢を維持している。

千葉製鉄所での光沢材の製造は 1991 年の SCM (stainless cold mill) と冷延鋼帯焼鈍酸洗 (CAP) 設備の設置⁸⁾ からである。SCM を導入した理由は寸法、形状および光沢を高品位に保ち、かつ高速圧延と自動化を達成するためであり 12 段のクラスターミルとした。最大幅 1600 mm で最高圧延速度 800 mpm の能力を有している。CAP は品質を確保するため焼鈍炉の入り側にクリーニング設備を備え、脱スケールは中性塩電解と硝酸とし高速操業を可能とした。中性塩電解は電極の槽間配列とし、槽間にはブラシを設置している。酸洗液はリザーブタンクとの間を循環し自動分析により濃度管理されている。さらに、生産性の向上を図るためにスキップスミル、テンションレベラー、トリマーをインライン化し精製機能を取り込んだ構成となっている。自動疵検出装置による情報にもとづきコイル先後端を自動的に切り落としている。

2.3.2 機能材

自動車の排気系材料がアルミめっき鋼からステンレス鋼化するのに先立ち AISI 409 のタンデム (Ta) ミル圧延を開始した。1982 年のことで、普通鋼の設備によるステンレス鋼製造の先駆けである。その後、R409L へと成分設計を進め、1988 年にはやはり普通鋼の連続焼鈍設備 (CAL) を用いた製造へと発展した。CAL の焼鈍雰囲気は HNX であり、普通鋼では問題とならないが、耐熱鋼とはいえ 11% Cr 鋼では酸化被膜が生じるため酸洗の必要がある。そのため CAL でインライン酸洗処理する高速脱スケール方法 (CAL/Pic)⁹⁾ を開発した。これは硝酸と塩酸の混酸電解処理法であり Fig. 4 に酸条件を示すように 1.6 s という非常に短い時間で酸洗を可能としている。本工程は後述する排気系材料のうち、すべてのマフラー用鋼種に適用されている。

Ta 圧延-CAL/Pic 工程の最大の特徴は、1 パス仕上げの Ta 圧延と 1 ラインで焼鈍・酸洗できる CAL の高い生産性にある。Zr と Ta 圧延、CAP と CAL/Pic での生産性 (t/h) の比較¹⁰⁾ では圧延で 8~10 倍、焼鈍・酸洗で 2~4 倍が得られている。

2.3.3 極薄箔材

自動車の排気浄化触媒の担体材料としてのステンレス鋼箔¹¹⁾ の需要が拡大してきており、Zr ミルを改造をして極薄の箔を圧延できるようにした。皺の発生と破断を抑えることが最大の技術課題であった。箔の製造は 1986 年に釜谷工場で開始し、95 年の阪神淡路

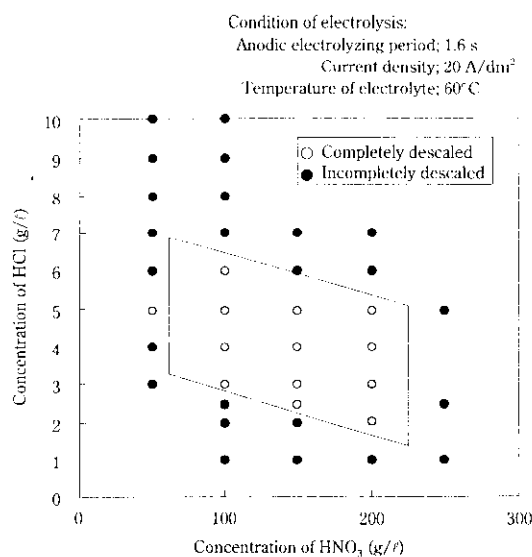


Fig. 4 Optimum range of concentration of HNO₃ and HCl for electrolytic descaling of R409L annealed in CAL

大震災後、96 年に西宮工場の No. 1 Zr ミルを改造した。現在はこの圧延機により主として 20Cr-5Al 鋼を圧延しており m 幅で 30 μm までの圧延が可能である。仕上げ焼鈍は横型の箔専用 BA 材 (No. 2 BA) によっている。

3 製品開発

川崎製鉄の新製品のいわゆる JIS 規格鋼以外の独自鋼種の開発は 1971 年の VOD の導入に始まる。高度経済成長の波に乗って、さまざまな分野で従来鋼にない特徴を持った材料が要求され、それに応えた結果である。最初に開発されたのが温水タンク用材料としてのリバーライト 430LT (River Lite 430LT; 略して R430LT) である¹²⁾。SUS430 (当時は SUS24) を極低 C+N とし Ti で安定化した鋼種であり SUS304 (同 SUS27) の応力腐食割れ対策材料として登場した。その後、VOD の脱炭・脱窒能力を大幅に改善し SS-VOD¹³⁾ となってからは、それまでは靱性の面から実用化できなかった高 Cr、高 Mo 鋼の開発へと展開して行く。SUS434 の Mo を 2% とした R434LN-2 をはじめとして 30%Cr-2%Mo 鋼までの一連のシリーズ¹⁴⁾ を世に出した。高耐食性材料だけでなくやはり靱性の点で製造困難であった高 Si や高 Al の耐酸化鋼¹⁵⁾、低炭素素マルテンサイトによる高靱性高強度鋼¹⁶⁾ などいずれも SS-VOD の特徴を生かした鋼種である。オーステナイト系では専ら合金設計による耐食性¹⁷⁾、耐応力腐食割れ性¹⁸⁾ の改善、加工誘起マルテンサイトによる加工性の改善¹⁹⁾ などが進められた。開発鋼種はそれぞれ時代の要求に応えた役割を果たし現在は製造を中止したものもあり、また、さらに改良を加えて当初とは名称を変えているものもある。

現在のリバーライトシリーズの代表鋼種を Table 2 に示す。機能別に主な鋼種の概要を述べる。

3.1 高耐食性、高耐候性ステンレス鋼

ステンレス鋼の耐食性は不動態皮膜によるため基本的には Cr と Mo の量で決定される。C が高いと Cr 炭化物の析出による Cr 欠乏層²⁰⁾ が生じ溶接熱影響部で耐食性の劣化が起こる。耐食性を確保するために極低 C とし、さらに安定化元素として Ti や Nb が添加される。溶接部の靱性は Fig. 5²¹⁾ に示すように C や N が低いと遷移温度が低下し改善されるためやはり極力下げておく必要がある。

Table 2 Kawasaki Steel's developed stainless steel "River Lite" series

Characteristics	Designation	Alloy design	Phase	Process	Main features and applications
Corrosion resistance	R30-2	30Cr-2Mo-Nb	F	Z	The highest corrosion resistance in the series. Applicable to architectures in severe corrosive environments.
	R24-2	24Cr-2Mo-Nb	F	Z	Higher corrosion resistance than type 316. Applicable to architectures in sea side environments.
	R445MT	22Cr-1.5Mo-Ti	F	Z	Comparable corrosion resistance to type 316. Suitable to architectures and hot water applications.
	R434LN-2	18Cr-2Mo-Nb	F	Z	Good corrosion resistance as a substitution to type 316. General use.
	RSX-1	18Cr-1.5Mo-Ti	F	Z, T	Good corrosion resistance as a substitution to type 304. General use.
SCC resistance	R315CX	19Cr-13Ni-3Cu-3Si	A	Z	High SCC resistance. Suitable to hot water equipments.
Deep drawing	R430UD	17Cr	F	Z	Deep drawing quality of type 430 with high anti-ridding property. General use.
	R430XT	17Cr-Ti	F	Z, T	Deep drawing quality with good weldability. Better corrosion resistance than type 430. General use.
	R430LN	17Cr-Nb	F	Z	Same properties as R430XT, with Nb instead of Ti as a stabilizer. General use.
	R304S	18Cr-9Ni-1Cu	A	Z	Low work hardenability and easy forming with low magnetization. General use.
Automotive exhaust availability	R409L	11Cr-Ti	F	Z, T	Standard grade for exhaust systems.
	R439L	18Cr-Ti	F	Z, T	Better corrosion resistance than R409L. Suitable to muffler application.
	R432LTM	18Cr-0.5Mo-Ti	F	Z, T	Improved corrosion resistance of R439L in muffler condensate by Mo addition.
	R436LT	18Cr-1.2Mo-Ti	F	Z, T	The highest corrosion resistance in muffler condensate with 1.2Mo.
	R429EX	15Cr-0.8Si-Nb, Co	F	Z, T	Good formability and high temperature strength. Suitable to hot end application such as exhaust manifold.
Heat and corrosion resistance	R430CuN	19Cr-0.5Cu-Nb	F	Z	Good corrosion resistance and high temperature strength. Suitable to hot water equipment and exhaust manifold.
	R430LNM	17Cr-0.5Mo-Nb	F	Z	Good corrosion resistance and high temperature strength. Suitable to hot water equipment and exhaust manifold.
Oxidation resistance	R20-5USR	20Cr-5Al-La	F	Z	The best oxidation resistance of foil application. Applicable to catalyst substrate and resistant heater.
	R409SR	11Cr-1.5Si-Ti	F	Z, T	Good oxidation resistance with formability and weldability. Suitable to burner application.
Functionability	R410L	13Cr	F	Z, T	Standard grade for general use. Improved formability and weldability by reducing C and N content.
	R410DB	13Cr-1.5Mn	M	H, Z	Stable quenched-in hardness and ductility. Suitable to brake disk of motor cycle
	R410DH	12Cr-1Mn-Cu	F	H, Z	Good HAZ softening resistance. Suitable to weld structural use.
	R301L	17Cr-7Ni	A	Z	High strength and good fatigue property. Suitable to rail way car components and thin spring use.

R: River Lite for short, F: Ferritic grade, A: Austenitic grade, M: Martensitic grade
 Production Process H: Hot rolled, Z: Sendzimir mill rolled, T: Tandem mill rolled

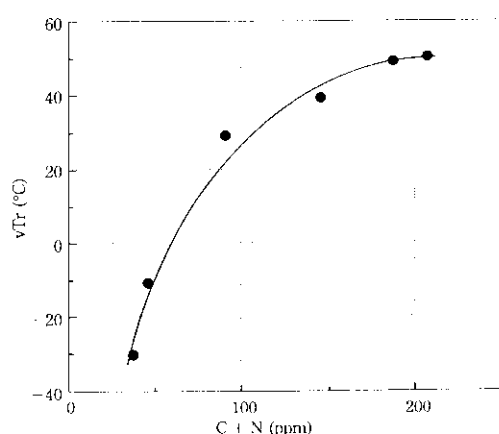


Fig. 5 Effect of C + N content on ductile-brittle transition temperature of 17%Cr stainless steel TIG weldment (3 mm thick hot band)

またこのことにより安定化元素の添加量を少なくできる。特に、高Cr-Mo鋼では靱性の点からは安定化元素も必要以上に添加しないほうが良い。SS-VODによりC + Nで150 ppm以下に高純度化したりパーライトシリーズの孔食電位を $Cr + 3.3Mo$ (P.I.: pitting index)をパラメーターとして整理したのがFig. 6である。R430XTからR30-2までP.I.の増加にしたがい直線的に孔食電位が向上する。RSX-1²⁾は孔食電位をSUS304と同等となるように成分設計した鋼種であり、耐食性でSUS304が必要な用途ではRSX-1が、それ以上を必要とするときは使用環境の腐食性に応じてP.I.の高いパーライト鋼種を選択することができる。

Fig. 7²⁾は建材に求められる耐候性を腐食条件の異なる環境で暴露し、ステンレス協会のレーティングナンバー (SARN) で評価しP.I.で整理した結果である。SARNが6以上であれば実用に適するとされ、この図から使用環境に応じたP.I.を有する材料を選択すればよい。

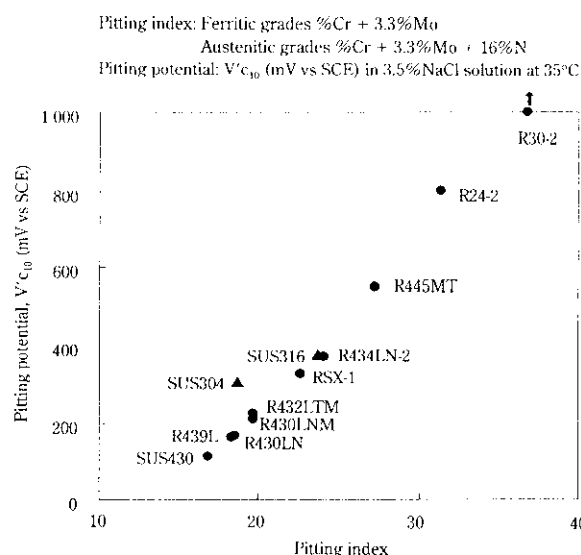


Fig. 6 Relation between pitting index and pitting potential of stainless steels

3.2 高加工性ステンレス鋼

ステンレス鋼のプレス加工性は、非金属介在物などの悪影響を除けば、素材に関しては、オーステナイト系ではマルテンサイト変態の起こりやすさを決定する成分バランスに依存する¹⁹⁾。一方、フェ

ライト系では主として集合組織に依存し、熱間圧延・冷間圧延工程の製造条件が支配的となる。製鋼工程で高純度化されたスラブは強圧下圧延を可能とする No. 3 Hot で温度と圧下率を最適に組み合わせることで圧延され、冷延焼鈍後のリジングを低く抑え、高い r 値を得ることができる。SUS430 にこの様な処理を行ったものは深絞り用の R430UD として製品化された。SUS430 を極低 C + N とし、Ti で安定化した R430LT は r 値が高く成形性に優れていたが粗いリジングの発生が顕著であった。この鋼種に対し熱延条件を適正化したのが R430XT である。いずれも **Photo 1** に示すように高い深絞り性と低いリジング性を示している。同様の事は深絞り性を必要とする鋼種にも適用され、例えば SUS304 と同等の耐食性を有する RSX-1 の成形性を改善する技術としても用いられている。熱延工程の適正化によるリジングと r 値の改善レベルを **Fig. 8** に示す。

熱間圧延でのリジング対策は冷間圧延時のローピング抑制につながり圧延時のオイルピットの生成を抑え光沢の改善効果ともなる。熱間圧延での TMT (thermo mechanical treatment) 効果が高品質のステンレス鋼製造を可能にしている。

3.3 高耐酸化性ステンレス鋼

耐酸化性ステンレス鋼は 1970 年代前半の自動車排気対策装置用材料として精力的に開発が進められた²⁴⁾。

ステンレス鋼の耐酸化性は Cr と Si あるいは Al により決定される。これは高温加熱時にこれら元素を主体とした安定な皮膜を形成するかどうかによっているためで、耐食性で Cr と Mo が支配していたのと事情は似ている。Si は **Fig. 9** に示すように Cr のおよそ 6

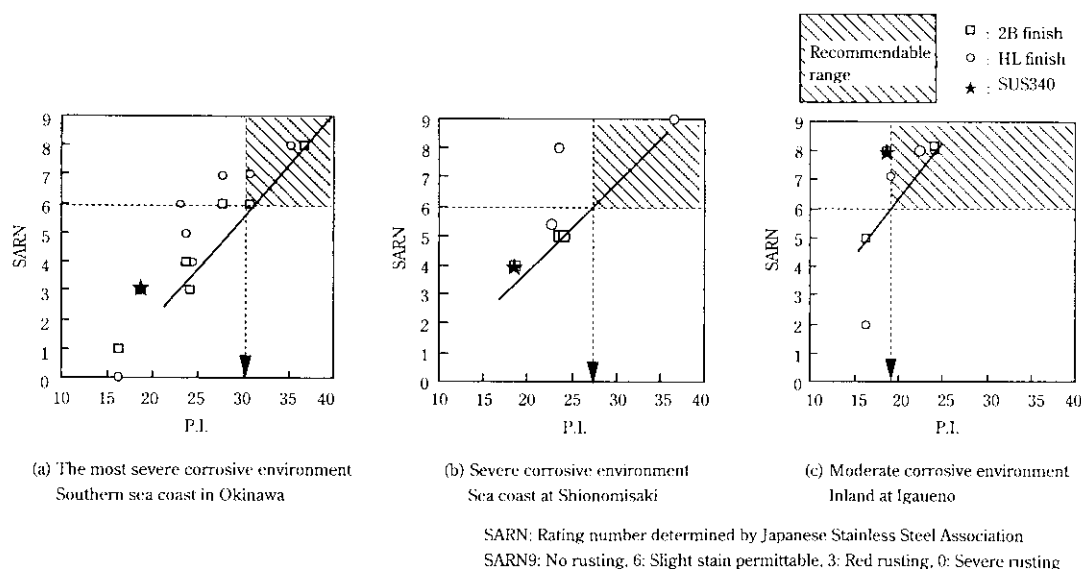


Fig. 7 Relation between pitting index and rusting evaluation of SARN after one year exposure in various environment

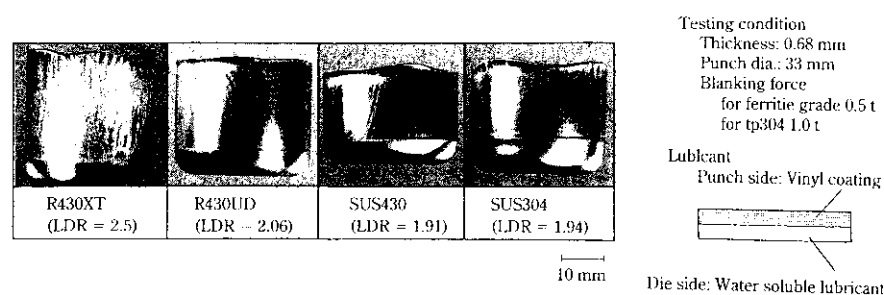


Photo 1 Appearance of ridging and drawn cup-height of R430UD and R430XT after Olsen Cup Test

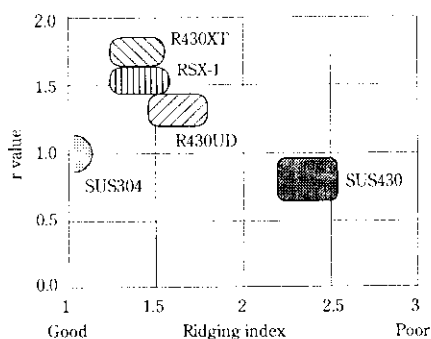


Fig. 8 Commercially available range of r value and ridging grade and r value of R430UD, R430XT and RSX-1

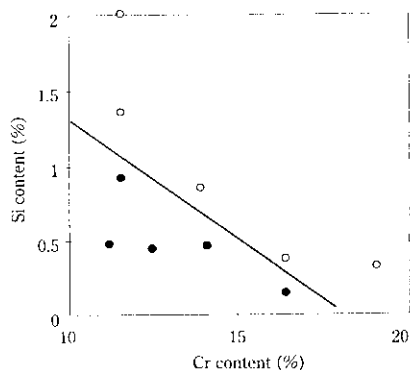


Fig. 9 Relation between Cr and Si content on the oxidation resistance (After oxidation in air at 950°C for 300 h. ● denotes abnormal oxidation)

倍の効果を有しており、耐酸化性に対するパラメーターは $\text{Cr} + 6\text{Si}$ となる。

R409SR は SUH409 を極低 C+N とし Si を 1.5% まで高めた鋼種で、950°C 程度までの耐酸化性と良好な加工性、溶接性を有している²⁹⁾。Si をさらに高くすると耐酸化性は向上するがスケールの剥離が起こりやすく、また靱性が低下するため 1.5% でバランスさせている。本鋼は高 Si フェライト系耐酸化性ステンレス鋼のさきがけとなった。

R20-5USR は 20%Cr-5%Al 鋼であって自動車排気浄化用触媒担体に 100 μm より薄い箔をハニカム状にして使用されている。元来 Fe-Cr-Al 系材料は抵抗発熱体として古くから線・帯で使用されており、耐酸化性、特に Al_2O_3 皮膜の耐剥離性を改善するには希土類元素の添加が有効な事が知られていた。希土類元素の効果を詳細に調べると通常使われるミッシュメタル (La+Ce) の Ce は実は効果が小さく La の効果の大きい事が分かった²⁶⁾。ランタニド系の他の元素やイットリウム (Y) も Fig. 10²⁷⁾ に示すように有効であるが、希少金属のために高価であり R20-5USR では La を単独添加している。La の耐酸化性改善効果は、生成する Al_2O_3 皮膜の成長モードを酸素の内方拡散支配とし、かつ粒界に偏析してその成長速度を低くしていることが最近の研究で明らかにされつつある²⁸⁾。この 20Cr-5Al 鋼は極低 C+N としても熱間圧延板の延性・脆性遷移温度が室温以上にあり非常に脆いが、高 Cr フェライト系ステンレス鋼製造で培われたノウハウが活用され、出鋼から 30 μm の箔圧延までを一般のステンレス鋼製造設備を用いて広幅のままで製造されている。

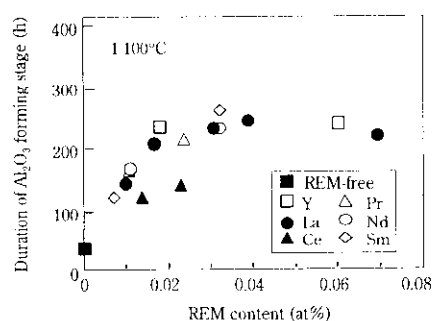


Fig. 10 Effect of rare-earth metals on duration of Al_2O_3 forming stage under oxidation of 50 μm thick Fe-20Cr-5Al alloy foils at 1100°C in air

3.4 高機能性ステンレス鋼

自動車のマフラー用材料^{29, 30)}は極低 C+N の Ti による安定化鋼の 11Cr, 17Cr, 17Cr-0.5Mo および 17Cr-1.2Mo の 4 鋼種である。いずれも Ta-CAL/Pic 工程で製造され排気系の腐食性に応じて使い分けられている。合成凝縮水での耐食性は Fig. 11 に示すようにアルミめっき鋼に比べ格段に優れており、排気系の寿命延長に寄与している。Ta 圧延-CAL/Pic 工程がステンレス鋼をマフラー用材料として一般化させるのに大きな役割を果たした。

自動車のエキマニ用材料は耐酸化性、高温強度および高温塩害耐食性が必要であり、複雑な形状に加工されるためパイプや板での加工性が求められる。耐酸化性は先に述べた考え方で、また高温強度は Nb, Mo の添加で、また、高温塩害は Fig. 12³¹⁾に見られるように Mo により改善されるため、使用される条件に応じて成分設計される。先述のように 950°C 程度の耐酸化性には $\text{Cr} + 6\text{Si}$ で 20 が目安となり、一般材が 0.5% 程度の Si を含有する事を考慮すると 17~18%Cr 鋼が、また高温強度と高温塩害を考慮すると高耐食性の Mo, Nb 添加鋼が適していることになり、R430LNM, R434LN-2 などが推奨され、実際に使用されている。Mo を含まない低廉材として 15Cr-0.9Si-0.4Nb の R429EX³²⁾も開発され実用化されている。

以上はいずれも当社の製造設備に特徴づけられた極低 C+N を基本とする成分設計の鋼種である。そのほかの高機能性材料を数例紹介する。

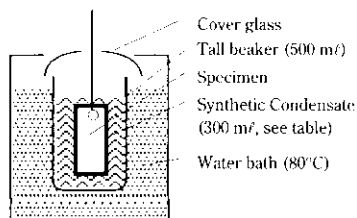
低炭素マルテンサイトの靱性と耐食性を生かした鋼種として R410DH と R410DB が挙げられる。いずれも 13Cr 鋼であって焼き入れ性を Mn で得ている。R410DH は Cu を添加し、 ϵ -Cu 相の析出を利用して溶接熱影響部の焼き戻し軟化抵抗を与えており、溶接構造材に適している³³⁾。R410DB は炭素と窒素の含有量を厳密にコントロールすることにより、Fig. 13³⁴⁾に示すように広い温度域から、焼き入れのみで所定の硬さ（この図の場合は C+N=700ppm, HV350）を得ることができる。焼き入れままで靱性に優れるため、焼き戻しによる耐食性の劣化がなく、オートバイのブレーキディスクに適している。需要家での焼き入れ処理が容易で、また焼き戻しコストが削減できるため好評を得ている。

材料開発ではないが SUS304 の床板用の縞鋼板（チェッカープレート）がある。強力熱延設備を利用し厚さは 2.5mm まで、幅は 1500mm までの広い製造範囲を可能にしてクリーンな建材としての普及を目指している。

4 おわりに

川崎製鉄のステンレス鋼の製造技術を製鋼から仕上げまでを概説

Procedure:
 Specimen pre-oxidation in air at 400°C for 5 h.
 Full immersion in synthetic condensate at 80°C
 ↓
 Condensing at 80°C to completely dry
 ↓
 Pouring of synthetic condensate
 Repeat immersion-dry 10 cycles



(ppm)										
Cl ⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻	HCHO	COOH ⁻	NH ₄ ⁺	Active carbon
250	1 250	1 250	2 000	100	20	400	250	100	2 500	50 g/ℓ

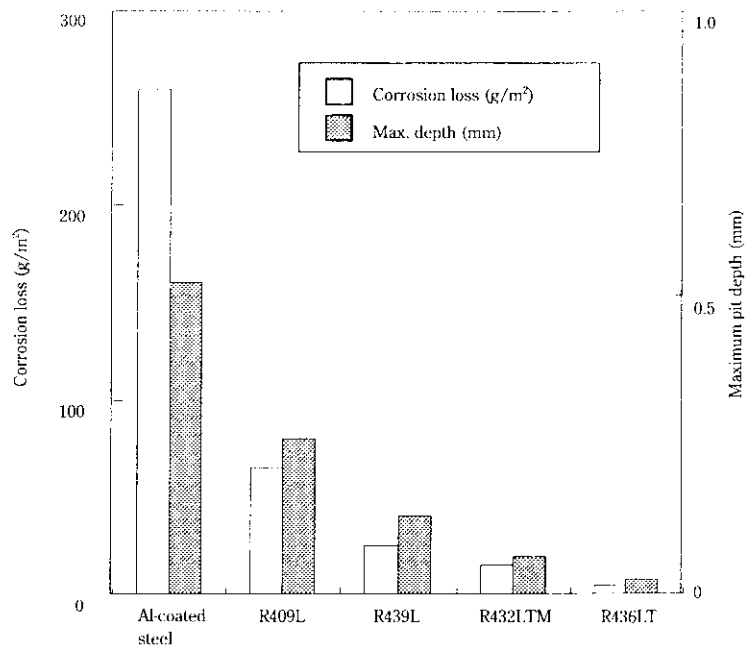


Fig. 11 Corrosion behavior of muffler grade steels in synthetic condensate of muffler

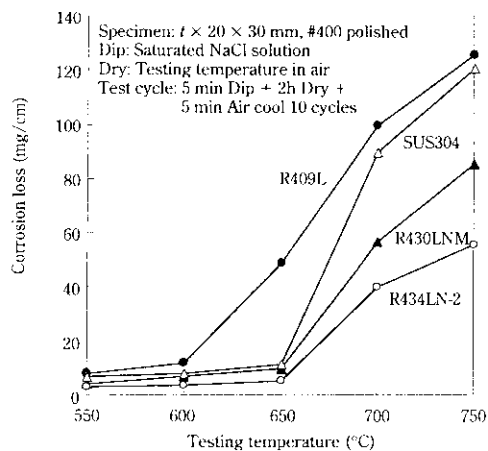


Fig. 12 Corrosion behavior of stainless steels under hot salt corrosion

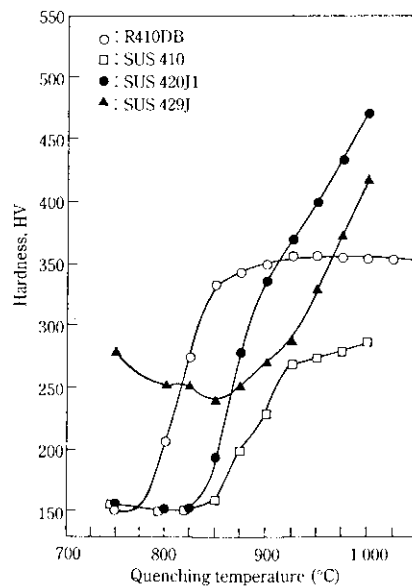


Fig. 13 Relationship between hardness and quenching temperature (Holding time, 10 min; cooling rate, 30°C/s)

した。各設備の持つ機能と特徴から当社のステンレス鋼の製造工程を理解していただけたと思う。また、そこから生まれた開発製品の代表例を紹介した。製造技術の革新と材料の開発は休むことなく継続されており、新しい世紀に向けて今後とも需要家の要求に応えつつ「川崎製鉄ならではのステンレス鋼」の製造へと展開していきたい。

参 考 文 献

- 1) 鍋島祐樹, 小倉 滋, 山田純夫: 川崎製鉄技報, **28**(1996)4, 206
- 2) 岸本康夫, 田岡啓造, 竹内秀次: 川崎製鉄技報, **28**(1996)4, 213
- 3) 杉澤元達, 小倉 滋, 荒谷 誠: 川崎製鉄技報, **28**(1996)1, 14
- 4) 今江敏夫, 野村信彰, 三吉貞行: 川崎製鉄技報, **28**(1996)4, 219
- 5) 古村宏之, 川瀬隆志, 前田一郎: 川崎製鉄技報, **28**(1996)4, 231
- 6) 渡辺裕一郎, 神丸秋信, 狩野裕隆: 川崎製鉄技報, **28**(1996)2, 119
- 7) 蓮野貞夫, 石川正明, 村林 実, 山口裕弘, 榎葉末信, 塩川 隆: 川崎製鉄技報, **23**(1991)1, 29
- 8) 山本準一, 岸田 朗, 中原久直: 川崎製鉄技報, **25**(1993)2, 90
- 9) S. Owada, E. Yasuhara, O. Hashimoto, T. Kawasaki, and K. Ishii: Proc. of Int. Conf. on Stainless Steels, (1991), Chiba, ISIJ, 937
- 10) T. Kawasaki, T. Ujio, S. Owada, and S. Kakiyama: Proc. of Int. Conf. on Applications of Stainless Steel, (1992), Stockholm, Jernkontret, 725
- 11) 川崎龍夫, 石井和秀, 松崎 実, 三田裕弘, 広橋順一郎: 日本金属学会報, **32**(1993)6, 426
- 12) 石原賢一: ステンレス, **16**(1972)10, 6
- 13) H. Kaito, T. Ohtani, S. Iwawaka, N. Kinoshita, M. Takeda, and N. Ohashi: Proc. of Stainless Steel '77, (1977), London (U.K.), 139
- 14) 小野 寛, 堀内博之: 川崎製鉄技報, **17**(1985)3, 193
- 15) T. Kawasaki and K. Ishii: Proc. of Int. Conf. on Stainless Steels, (1991), Chiba, ISIJ, 1250
- 16) 吉岡啓一, 小野 寛, 小林 真: 日本金属学会報, **21**(1982)5, 366
- 17) T. Ujio, K. Yoshioka, O. Hashimoto, T. Kawasaki, S. Fuyuki, and S. Amano: Proc. of Int. Conf. on Stainless Steels, (1991), Chiba, ISIJ, 86
- 18) 宇城 工, 曾根雄二, 吉岡啓一, 木下 昇, 肥野貞行, 松崎 実: 川崎製鉄技報, **23**(1991)1, 36
- 19) 大橋延夫, 小野 寛, 野原清彦, 宮脇哲雄, 渡辺健次: 川崎製鉄技報, **9**(1977)3, 132
- 20) 竹田元彦, 吉岡啓一, 小野 寛, 大橋延夫: 鉄と鋼, **63**(1977)5, 622
- 21) 吉岡啓一, 岡 裕, 木下 昇, 竹田元彦, 小野 寛, 大橋延夫: 鉄と鋼, **63**(1977), A. 135
- 22) 矢沢好弘, 宇城 工, 佐藤 進, 小林 真, 大和康二: 日本金属学会報, **35**(1996)5, 573
- 23) 川崎龍夫: 特殊鋼, **46**(1997)10, 24
- 24) 小野 寛, 佐藤信二, 川崎龍夫, 岡 裕, 大橋延夫: 川崎製鉄技報, **7**(1975)7, 21
- 25) 川崎龍夫, 佐藤信二, 小野 寛, 大橋延夫: 川崎製鉄技報, **8**(1976)4, 438
- 26) 石井和秀, 川崎龍夫: 日本金属学会誌, **56**(1992)7, 854
- 27) K. Ishii, S. Satoh, M. Kobayashi, and T. Kawasaki: Proc. of Int. Conf. on Metal Supported Automotive Catalytic Converters, (1997), Wuppertal, Germany, DGM, 55
- 28) M. Kohno, S. Ishikawa, K. Ishii, and S. Satoh: Proc. of 3rd Int. Conf. on Microscopy of Oxidation, (1996), Cambridge (U.K.), Inst. of Met., 55
- 29) 小林 真, 川崎龍夫, 三原康雄, 佐藤広武, 高田正和, 柳島章也: 川崎製鉄技報, **20**(1988)1, 20
- 30) 北沢 真, 宇城 工, 吉岡啓一: 川崎製鉄技報, **25**(1993)2, 124
- 31) 川崎龍夫: 第21回コロージョンセミナー, 腐食防食協会, (1994), 67
- 32) 宮崎 淳, 郡司牧男, 吉岡啓一: 川崎製鉄技報, **25**(1993)2, 112
- 33) 吉岡啓一, 小野 寛, 小林 真: 日本金属学会会報, **21**(1982)5, 366
- 34) 吉岡啓一, 鈴木重治, 石田文良, 堀内唯義, 小林 真: 川崎製鉄技報, **15**(1983)4, 266