

Development in the Quality and Designability of Stainless Steel Sheets



橋本 修
Osamu Hashimoto
鉄鋼研究所 薄板研究
部ステンレス鋼研究室
室長(部長補)・工博



川崎 龍夫
Tatsuo Kawasaki
鉄鋼研究所 薄板研究
部ステンレス鋼研究室
主任研究員(課長)



吉岡 啓一
Kei-ichi Yoshioka
鉄鋼研究所 薄板研究
部ステンレス鋼研究室
主任研究員(課長)・工
博



蓮野 貞夫
Sadao Hasuno
鉄鋼研究所 薄板研究
部ステンレス鋼研究室
主任研究員(課長)



曾根 雄二
Yuji Sone
鉄鋼研究所 薄板研究
部ステンレス鋼研究室
主任研究員(課長補)・
工博



宇城 工
Takumi Ujiro
鉄鋼研究所 薄板研究
部ステンレス鋼研究室
主任研究員(部長)

1 緒 言

耐食性に優れたステンレス鋼は、本来、その表面を防錆処理する必要はない。そのためにステンレス鋼は、金属表面のまま使用されることが多く、防錆処理を必要とする普通鋼と比較して、より優れた表面品質が要求される。さらに、ステンレス鋼は高価であるため、使用部材がステンレス鋼であることを顯示すべく、またその金属表面を生かしてより一層高級感の出せる、ヘアライン加工や研磨加工あるいは鏡面加工などの各種表面仕上加工処理が施される場合が多い。このことは同時に、不透明樹脂によるコーティング等により美しいステンレス鋼の地肌を隠してしまいたくないという要望にも通じているが、それだけにより一層ステンレス鋼素地の美しさや高耐食性化への要求が強くなることになる。

しかしながら、銀白色の金属光沢のみでは、表面仕上加工により

要旨

ステンレス薄鋼板の特性と意匠性および多機能性に関する最近の進歩について概説する。まず耐食性に関しては、素材の化学成分を調整する方法により、1つは極低炭素化、他の1つは高合金化の方向による特性の向上を示す。その他の特性に関しては、耐酸化性に優れた材料開発と焼入性に優れたディスクブレーキ用材料の開発について示す。つぎに最近とくに注目されている素地の美しさを生かした意匠性について、電気化学的にステンレス鋼の表面にごく薄い酸化皮膜を形成させた発色材の開発と、透明着色樹脂塗布法による着色材の開発について示す。最後に多機能性について、遠赤外放射体用材料と自動車排ガス清浄用触媒担体材料ならびに非磁性材料の開発について示す。

Synopsis:

This paper summarizes developments in the quality, designability, and multi-functionability of stainless steel sheets. The corrosion resistance of stainless steel has been improved by controlling alloying elements in two ways. The first is to reduce carbon to an extra-low concentration, and the second is to increase the content of alloying elements. Also described are improvements in the oxidation resistance and quench-hardenableability of stainless steel for disk brake use. For designability, two coloring methods of stainless steel have been developed. One is the electrochemical oxidation to form a thin film and the other is the transparent resin coating on the surface of stainless steel. Stainless steels also attained multi-functionability by developing products for far infrared radiation, for a catalyst substrate to be used in automobile exhaust systems, and for nonmagnetic application.

いかに変化を付けようとも十分な意匠性を発揮させることはできない。そのために、電気化学的に鋼表面にごく薄い酸化皮膜を形成させた発色ステンレス鋼あるいは透明の着色樹脂によるコーティング処理材など、素地の美しさや高級感を残した意匠性に富んだ商品も開発されるに至っている。この種の表面処理は製品の耐食性をも同時に向上させることになり、ステンレス鋼に今後とも要求され続ける高耐食性化への解決方法の1つにもなりつつある。

上述のような耐食性、表面の美しさあるいは意匠性以外にも、基本的に備えていなければならない重要な性質、すなわちステンレス鋼の強度や加工性あるいは溶接性、またマルテンサイト系ステンレス鋼の焼入性などに関しても、より優れた品質への要求が強くなり、これらの基本的特性の改善も同時に進められている。

さらに、ステンレス鋼には普通鋼にはないオーステナイト組織のものもあり、フェライトやマルテンサイト組織鋼とともにその特徴的な特性をより強く引き出すことにより、単に錆ない美しい鋼とし

* 平成元年3月18日原稿受付

での機能以外にも多くの機能が要求されている。たとえば、非磁性鋼として、あるいは耐高温酸化性に優れた材料として、また Cr 含有量が多い点を利用した傾斜機能材料として等々、多機能化への改良も種々行われている。

そこで本報では、ステンレス薄鋼板におけるこれら諸特性と意匠性の向上および多機能化に関する最近の進歩について概説する。

2 耐食性

ステンレス鋼といえども単に耐食性が優れているだけではその用途は限定されてしまう。たとえば、SUS 304 および SUS 316 等で代表されるオーステナイト系ステンレス鋼は、一般に加工性と耐食性に優れているので、汎用鋼として温水環境下での使用部材、化学プラント用部材等に使用されてきた。しかし、これらの鋼は応力腐食割れ感受性が高いために、塩素イオンを含む腐食環境下では腐食事故を生じ問題となる。一方、フェライト系ステンレス鋼では、応力腐食割れ感受性はなく、また Cr や Mo を多く添加することによって耐孔食性および耐隙間腐食性を向上させることができる。しかしながら、これらの元素の含有量の増加はフェライト鋼の溶接部の延性および靱性を低下させる。したがって、オーステナイト鋼と比較すると上記の用途への使用は制限されていた。

これらのステンレス鋼の欠点は、近年、フェライト系に対しては極低炭・窒素化、またオーステナイト系に対しては高合金化により改善されて、総合特性のより優れたものが開発されるに至っている。

2.1 極低炭素・窒素化

フェライト系ステンレス鋼の延性および靱性は Cr 含有量が増加するにしたがい低下する。これらを改善するには鋼中の C, N 量の低減が極めて有効であることが、Binder ら¹⁾によって明らかにされた。Fig. 1 に例として 16Cr 鋼の TIG 溶接部の靱性に及ぼす (C+N) 量の影響²⁾を示すが、(C+N) 量の低減により靱性が著しく改善されることがわかる。

当社では、長年、安価な極低炭素・窒素の製鋼プロセス開発に鋭意努力を重ね、世界的にも画期的な SS-VOD プロセスの開発に成

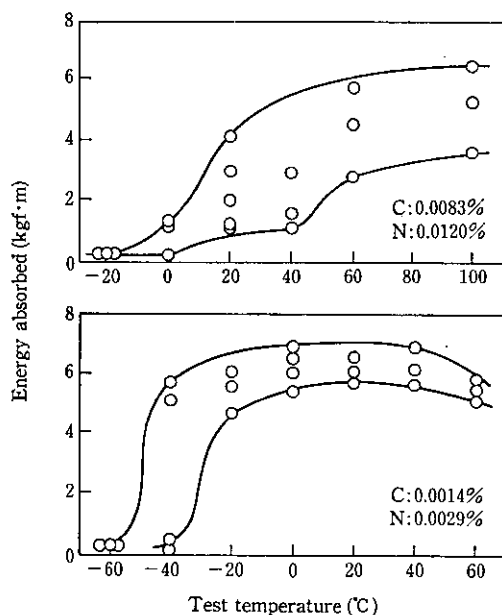


Fig. 1 Charpy energy vs temperature curves for TIG weld metals of 3 mm (0.12 in) thick sheet of 16% Cr steels

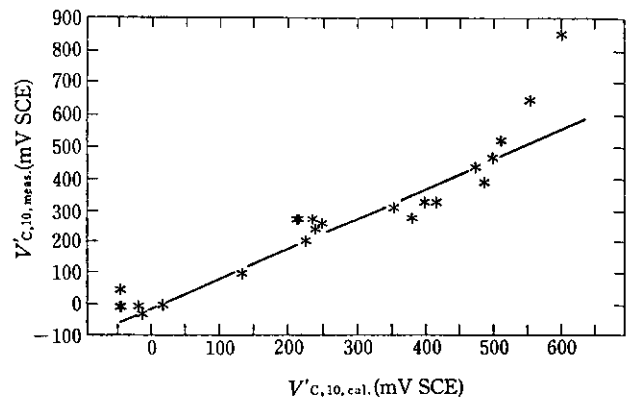


Fig. 2 Relationship between measured pitting potential $V'_{C,10, meas.}$ and calculated one $V'_{C,10, cal.}$

功した³⁾。この技術によりフェライト系ステンレス鋼の極低炭素・窒素化が可能になり、その結果、高 Cr 化あるいはそれとその他合金元素添加の併用により、溶接部の延性および靱性を向上させ、なおかつ耐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼が開発された⁴⁾。

Fig. 2 は、極低炭素・窒素 C≤100 ppm, N≤100 ppm で 11~24%Cr を含有するフェライト系ステンレス鋼の孔食電位の値と合金元素との関係を、(1) 式で示す重回帰で求め、実測値との対応を示したものである。孔食電位の实测値 (3.5 wt.% NaCl 中、25℃) とその計算値とは良い対応が得られ、Cr, Mo および Nb は耐孔食性改善に対し有効な元素であり、一方、Cu は孔食電位を若干低下させることがわかる。

$$V'_{C,10}(\text{計算値}) = 29.16 \times (\%Cr) + 209.5 \times (\%Mo) + 160.9 \\ \times (\%Nb) - 36.144(\%Cu) - 370.83 \quad \dots\dots\dots (1)$$

このように、耐孔食性のみならず耐隙間腐食性や耐候性に及ぼす化学組成の影響について種々検討がなされ、多くのフェライト系の新鋼種が開発され今日に至っている。

当社の新鋼種の商標“RIVER LITE” (以下 R と略す) の極低炭素・窒素フェライト系ステンレスの新鋼種について、汎用の SUS 430, 304 等と比較して孔食電位と主な用途例を Table 1 に示す。R 409L は主として自動車排ガスパイプに、R 430LT および 430LN は自転車リムに、R 430LNM, 434 LT1, 434LN1, 434LT2 および 434LN2 は温水タンク、ジャーボット等の温水環境下での使用部材に、R 430CuN および 445M は自動車モータールに、また R 445LY は裸使用の屋根に用いられている。25% 以上の高 Cr 含 Mo 鋼としては、S 30-2 (受託生産)、SR 26-1 および SR 26-4 鋼を昭和電気株式会社と共同開発した⁵⁾。これらは発電所のコンデンサチューブ、排煙脱硫装置、隔膜法電解ソーダの濃縮工程および有機酸プラント等の部材に用いられている。

2.2 高合金化

耐食性に有効な合金元素としては前述の Cr, Mo 以外に N, Cu 等が挙げられる。まず Cr と Mo については、一般に $Cr + (3 \sim 3.3) \times Mo$ の値 (%) が増加すると、塩化物環境における耐食性が向上することが知られている⁶⁻⁸⁾。Fig. 3 に、18~26Cr, 0~4Mo の範囲で合金レベルを変えたときのフェライト鋼とオーステナイト鋼の耐孔食性の変化を示す。Cr, Mo の増加とともに耐孔食性が向上するが、フェライト系の場合にはとくにその傾向が強く、前述の極低炭素の 26Cr-4Mo レベルではオーステナイト系より優れた耐食性を示すようになる^{6,9,10)}。このように、高合金のフェライト系ステンレ

Table 1 Pitting potentials ($V'_{c,10}$) and major applications of new ferritic stainless steels with low carbon and nitrogen contents

Steel	Composition Outline	$V'_{c,10}$ (mv SCE)	Major Applications
R 409L	11Cr-Ti-0.01C	105	Automobile exhaust pipe
SUS 430*	17Cr-0.06C	120	—
R 430LT	17Cr-Ti-0.02C	148	Bicycle rims
R 430LN	18Cr-Nb-0.02C	155	Bicycle rims
SUS 434*	17Cr-1Mo-0.06C	167	—
R 434LT1	18Cr-1Mo-Ti-0.003C	230	Warm water tanks
R 430LNM	18Cr-0.5Mo-Nb-0.02C	245	Warm water tanks
R 434LN1	18Cr-1Mo-Nb-0.003C	258	Warm water tanks
R 430CuN	19Cr-0.5Cu-0.3Nb-0.02C	286	Automobile external panel
R 434LT2	18Cr-2Mo-Ti-0.003C	370	Warm water tanks, Solar heat collector plates
R 434LN2	18Cr-2Mo-Nb-0.003C	388	Warm water tanks, Solar heat collector plates
R 445LY	22Cr-1Mo-Nb-Cu-0.02C	700	Roof
R 445M	22Cr-1Mo-Nb-0.02C	603	Automobile external panel
SR 26-1	26Cr-1Mo-Nb-0.003C	>1 000	Warm water boilers
S 30-2	30Cr-2Mo-Nb-0.003C		Plant for making organic acids
SR 26-4	26Cr-4Mo-Nb-0.003C		Plant for making organic acids
SUS 304*	18Cr-8Ni-0.06C	302	—
SUS 316L*	18Cr-12Ni-2Mo-0.02C	364	—

* Conventional stainless steels

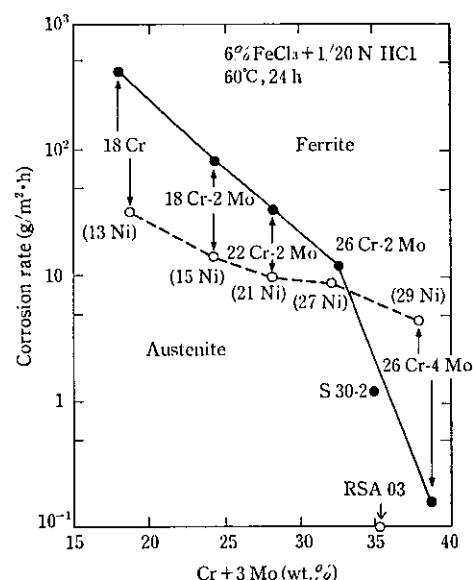
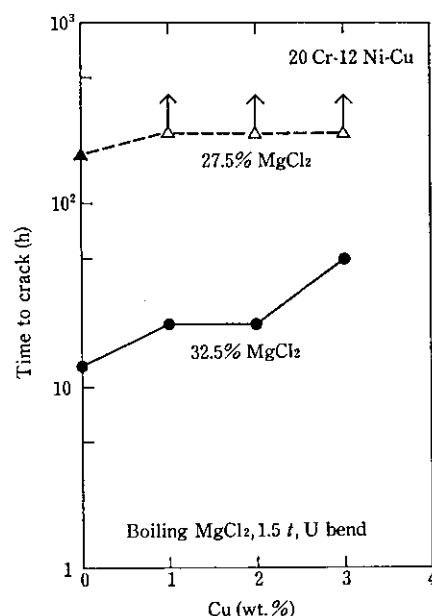


Fig. 3 Effects of Cr and Mo contents on pitting corrosion resistance of ferritic and austenitic stainless steels

ス鋼は優れた耐食性を示すため、最近では欧米の発電所復水管に多く採用されている¹¹⁾。

一方、オーステナイト系の場合は、Nの固溶度が大きいことを利用して、N添加による耐食性の向上が可能である。Fig. 3中のRSA 03は、当社が開発した耐海水オーステナイト系ステンレス鋼(22Cr-17Ni-4.5Mo-0.3N)であり、Nの多量添加により耐孔食性の著しい向上がなされている。

つぎに、Cuはステンレス鋼の耐硫酸性を向上させる合金元素としてよく知られているが、最近の研究により温水環境のような比較的マイルドな条件におけるオーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性(SCC)をCuが改善することが報告され^{12,13)}注目を浴びている。Fig. 4は温水中とほぼ同様の割れ形態となる低濃度MgCl₂試験における耐SCC性を調べたものである。Cuの添加に伴

Fig. 4 Effect of Cu content on the susceptibility to stress corrosion cracking of 20Cr-12Ni stainless steel in boiling MgCl₂ solution by U bend method

って耐SCC性が向上する。このようなCuの特性を利用した鋼種が、当社をはじめとし各ステンレスメーカーで開発され^{13,14)}、給湯機用材料として採用されつつある。このように、新たな使用環境では既知の合金の新しい効果を発見することもあり、それが新鋼種開発へとつながる場合がある。

3 耐酸化性

耐食性が要求される分野以外に、耐高温酸化性が要求される分野においてもステンレス鋼が多用されている。耐酸化性は、高温酸化雰囲気さらされた時に、ステンレス鋼表面に安定な保護皮膜が形

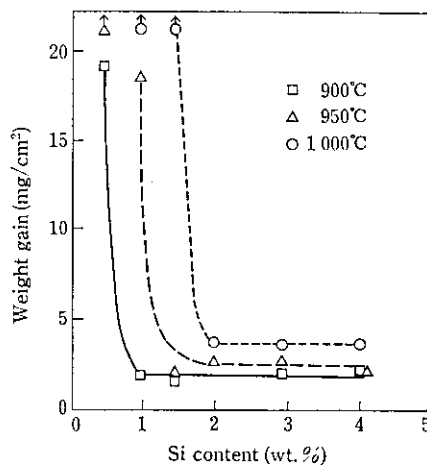


Fig. 5 Effect of Si content on weight change of 11%Cr-Ti steel by continuous heating in air at various temperatures for 300 h

成されることにより得られる。安定皮膜としては Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 等がおもに利用されている。鋼中に Cr, Al, Si を多量に含有するほど、それらの酸化物がより多く優先形成されて耐酸化性は向上する。しかし、これらの元素はステンレス鋼として必要な他の特性、例えば成形性や靱性を劣化させるために、これらの点を考慮して成分設計する必要がある。

オーステナイト系ステンレス鋼では、Cr の増加は必然的に Ni の増加につながり高コストとなること、また Ni を含有する鋼では Al を添加すると NiAl 等の金属間化合物を析出し脆化が著しくなることなどの欠点が生じる。そこで、もっぱら Si による耐酸化性向上がはかられている¹³⁾。一方、フェライト系ステンレス鋼では、Cr, Al, Si と他の成分、とくに侵入型の C と N およびそれらの固定化元素等と適正なバランスをはかることにより、必要な成形性と靱性を確保している。

当社で開発した Si 添加フェライト鋼である R 409SR の開発例¹⁴⁾で見ると、Fig. 5 に示すように、Si 濃度の増加により使用限界温度が高温領域まで拡がるのがわかるが、加工性の点からは Si 含有量は 2% 以下が好ましい。

耐酸化性は保護皮膜により確保されるが、素材の厚さが薄くなって箔の領域にまでなると、バルク当たりの表面積が大きくなりすぎ、板の場合には十分であった耐酸化性が同じ組成でも箔になると不足するという事態が発生することがある。この点については 6 章の 2 節で述べる。

4 焼入性

マルテンサイト系ステンレス鋼は、従来 SUS 420J1, J2 に代表されるごとく、C を多量に含有し熱処理調質によって刃物、工具など主として硬さを必要とする用途に使用されてきた。これら従来の材料では、まず部材として適当な硬さを得るため、焼入、焼戻の 2 段階の熱処理が行われていた。したがって、従来材には焼戻工程が必要であるという欠点以外に、さらにこの焼戻による Cr 炭窒化物周囲の Cr 欠乏層の形成により耐錆性が低下するという問題もあった。これらの点を改善するために、SUS 410 の C+N 量を 0.04~0.10% に低減し、Mn を富化して焼入性を与え、焼入処理のみで所望の硬さが与えられる鋼として開発されたのが R 410DB¹⁷⁾である。

R 410DB の焼入硬度の焼入温度依存性を、SUS 429J1, SUS 420

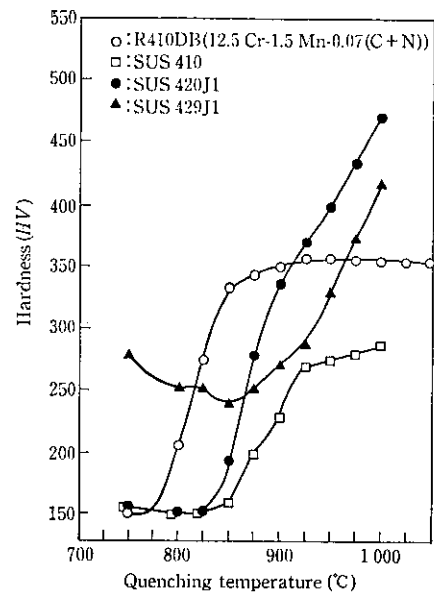


Fig. 6 Relationship between hardness and quenching temperature (Holding time, 10 min; cooling rate, 30°C/s)

J1 および SUS 410 のそれらと比較して Fig. 6 に示す。SUS 429J1 および SUS 420J1 の焼入硬度は焼入温度依存性が大きく、焼入のみで目標硬度を得ることは極めて難しく、また SUS 410 では目標硬度を得ることができない。これに対し、R 410DB では広い温度域で焼入硬度は一定であることがわかる。R 410DB は現在オートパイブレーキディスクに主として用いられており、その焼入は一般に高周波加熱後ブレスクエンチで行われている。本鋼種は約 930~1100°C の加熱温度範囲と約 5~20 sec の保持時間範囲の広い範囲内ではほぼ一定の焼入硬度を示し、それはディスクの硬さ規格範囲 32~38 HRC 内に入っている。このように、熱処理の条件が少々変動しても本鋼は安定した特性を示すことができる。なお現在、一般のディスクブレーキはこの材料に代わっており、また道路カッター等にも用いられている。

5 高意匠性材料の開発

ステンレス冷延鋼板の需要増加は建材分野において顕著であり、建材に対する嗜好の高級化や多様化に応じるべく、意匠化技術の開発が行われた。既存の塗装普通鋼板や着色アルミ製品に対抗するものとして、当初は主として屋根材用に塗装ステンレス鋼板が使用されていた。しかし、塗装ステンレス鋼板は不透明塗膜でおおわれているため、おもに高耐食性機能しか有していない。そこで、ステンレスの表面肌をそのまま生かした意匠化技術として、化学発色法と透明着色塗装法を開発した。前者では独自の交番電流電解によるルミナカラーを、後者では耐候性の良いフッ素系の塗膜を有するファンシーコートカラーを開発した。

5.1 ルミナカラー

化学発色ステンレス鋼の製造法としては、INCO 社の開発した浸漬法による、発色処理後に硬膜処理するという 2 液 2 工程法が従来より知られている¹⁸⁾。当社ではこの方法とは異なる交番電流電解により 1 液 1 工程で製造する方法を開発した¹⁹⁾。この製造方法および製品の特徴について述べる。

(1) 交番電流電解

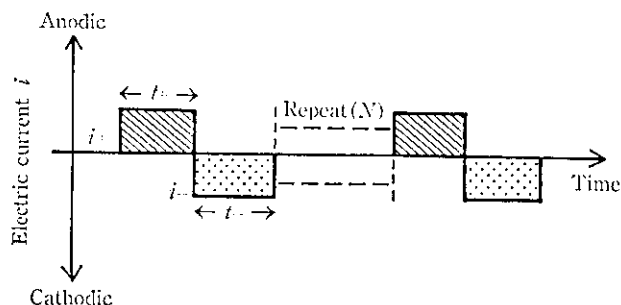


Fig. 7 Schema of alternating current electrolyzing for producing LUMINA COLOR

この電解法の概略を Fig. 7 に示す。本法は発色溶液（組成例：硫酸 450 g/l + 無水クロム酸 300 g/l, 60°C）中に被発色ステンレス鋼材と対極を置き、これら 2 電極間で陽極電流電解と陰極電流電解を交互に組み合わせた交番電流電解を一定回数繰り返して行うもので、これにより「発色」と「硬膜」を 1 液 1 工程で処理するものである。

(2) 色調制御法

ルミナカラーの色調制御の例を Fig. 8 に示す。ここでは陽極および陰極電流密度 (i_+ , i_-) をともに 10 A/m² とし、単位電解時間 (t_+ , t_-) を $t_+ = t_-$ とした条件で合計電解時間を 20 分として、繰り返し回数 (N) を 1~60 回と変化させた。縦軸は発色処理前後で試片の重量減少を示す。N=60 の場合はブ

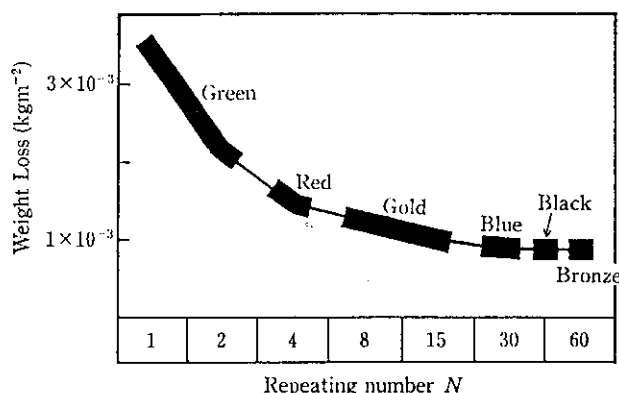


Fig. 8 Examples of coloring condition in alternating current electrolyzing for LUMINA COLOR ($i_+ = i_- = 10$ A/m², total time 20 min, $t_+ = t_-$, 60°C)

ロンズ色になり、この N 数の減少（単位電解時間 t_+ と t_- は長くなる）に伴いブラック、ブルー、ゴールド、レッド、グリーンの順に発色する。この例に示すように、陽極および陰極電流密度を一定とする定電流条件で、単位電解時間 (t_+ , t_-) と繰り返し回数 (N) の組み合わせで色調を制御する。従来の浸漬法ではブロンズ、ブルー、ゴールドの順であり、ブラックを発色するには別に専用溶液を必要としていた。

(3) 色調の鮮明さ

SUS 304 のヘアラインは仕上材でルミナカラーと従来法のゴールドの色調の違いを CIE 表色系の L , a , b 値を用いて示す。

ルミナカラー 従来法

L 値 (暗: 小 $\leftarrow L \rightarrow$ 大: 明)	48~53	46~53
a 値 (緑: $- \leftarrow a \rightarrow +$: 赤)	0~4	2~7
b 値 (青: $- \leftarrow b \rightarrow +$: 黄)	22~30	15~21

ルミナカラー（前者）のゴールドの方が従来法のそれより L 値は 2 高いので明るく、 a 値は約 3 低いので赤味が少なく、 b 値は平均値で約 8 高く黄色が強い。このことからルミナカラーの方が明るく黄味が強い鮮やかな色調といえる。

(4) 耐食性

ルミナカラーと従来法によるゴールド色及び未発色材の SUS 304 ヘアライン材を 30°C の 30 wt.% 塩化第 2 鉄 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶液中に 2 時間浸漬後、それらの重量減少により腐食速度を求めた。その結果、腐食速度は未発色材では 220 g/m²・h であったものが、従来法では 80 g/m²・h、ルミナカラーでは 50 g/m²・h となった。未発色材よりも発色材、その中でもルミナカラーが耐食性に優れていると考えられる。この原因を調べるために行った表面皮膜の分析結果によると、ルミナカラーはインコカラーの皮膜よりも表層において Cr 濃度が高いことがわかった。

ルミナカラーは上述したように色調の鮮明さと耐食性に優れていることから、外装材に適しているうに、内装材、パイプ、加工品、装飾品および工芸品など多くの用途にも利用できる。

5.2 ファンシーコートカラー

従来の塗装ステンレス鋼板に、より高い意匠性を付与すべく、高耐候性のフッ素樹脂塗料で透明着色したステンレス鋼板としてファンシーコートカラーが開発された。一般に、ステンレス鋼は表面に不動態皮膜を生成しているため、耐食性は優れているが塗膜との密着性は劣っており、塗膜の密着性を高めるための下地処理にも適さないなどの難点がある。さらに、透明着色塗装では下地処理材にも透明性が要求される。そこで透明性に優れたステンレス鋼に対して密着性の良好なフッ素塗料の開発が必要となった。本製品の開発は、これらの課題に対し、当社と東亜ペイント株式会社との共同研究により行われた。

まず塗料のベースとなるフッ素樹脂には、透明性が高く溶剤可溶型のルミフロン樹脂（旭硝子製）を採用した。その塗料化に際しては、樹脂の優れた特性を維持しつつ、加工性とステンレス鋼に対する密着性を確保するため、硬化剤、紫外線吸収剤および顔料の選定と配合比を配慮した。また、素材の側では、表面品質を変えずに塗膜密着性を向上させる下地処理を開発し適用した。その結果開発されたファンシーコートカラーの標準仕様と確性試験結果を Table 2 および 3 に示す。塗膜密着性、加工性、耐候性とも高い性能を有する製品の開発に成功した。とくに加工性の面では、厳しい曲げ加工をうける建築材料として耐えられる特性を確保した。本製品は、今後、建築向けのみならず、ガス、電気製品、厨房機器をはじめ広く

Table 2 Specifications of substrate

Types of steel	SUS 304, SUS 430
Available size	
Thickness	0.3~1.5 mm
Width	≤ 1 219 mm
Length	≤ 4 000 mm
Finishes	Hair-line polishing, etching, etc

Table 3 Properties of Fancy-Coat-Color

Items of Test	Result	Test Method
Color	4 types	clear, gray, bronze, gold
Film thickness	20 μm	
Pencil hardness	F/2H	“Mitsubishi Uni”
Paint adhesion	Excellent	Cross-cut adhesion Erichsen test: 6 mm
Formability	Excellent	Bending test 1T 180°
Durability*1	Excellent	Boiling water for 2 h
Humidity resistance	Excellent	95%RH, 50°C*1 000 h
Salt spray test	Excellent	5%NaCl, 35°C*500 h
Acid resistance	No change	5%H ₂ SO ₄ , 20°C*168 h
Alkali resistance	No change	5%NaOH, 20°C*168 h
Acc. weathering test		Sunshine type W-O-M
Adhesion	100/100	3 000 h
Gloss retention	95%	
Discoloring and fading (ΔE)	2.1	

*1 90° bent area of test pannel

一般材料として使用されることが期待されている。

6 多機能材料の開発

ステンレス鋼の持つさまざまな特性を利用した応用製品が開発され注目されているが、それはステンレス鋼が多機能性材料として大変優れているためである。したがって将来的にも全く新しい応用展開が期待されるが、ここでは当社にて最近開発された3種類の機能材料について紹介する。

6.1 遠赤外線放射体材料

水や有機物は遠赤外線域（波長 3 μm 以上）に吸収特性があり、この波長域での加熱は従来の熱風や赤外線による加熱に比べて省エネや生産性向上をはかることができる。したがって、最近、遠赤外線は塗料乾燥、食品加工等の分野で積極的に用いられ始めている²⁰⁾。遠赤外線放射体は、金属酸化物（Cr₂O₃、Al₂O₃、SiO₂、TiO₂等）の遠赤外線放射率が高いことを利用して、ステンレス基板にこれらを溶射したり、粉末塗料にしてコーティングしたものが多い。しか

し、これらは繰り返し加熱による皮膜の剝離や結露による下地の発錆が生じやすく、耐久性に問題があった。

ところで、上記金属酸化物は、ステンレス鋼の構成元素を優先酸化させれば、表面に強固に密着して生成するものであり、これは一種の傾斜機能材料²¹⁾となることわかる。しかし、通常、ステンレス鋼は、表面に酸化皮膜を有する場合、その下地に脱クロム層を形成すること、ならびに隙間腐食を起こしやすいことにより耐食性が失われる。そこで、酸化皮膜を形成しても十分な耐食性を発揮する成分と酸化条件とを選定することにより、耐久性に優れたステンレス遠赤外線放射体（ファースス RF-100）を大阪ガス株式会社と共同で開発に成功した。この放射体の表面には Photo 1 に示すような形態のほぼ純粋な Cr₂O₃ 皮膜が生成されている。Fig. 9 に遠赤外線放射率（黒体との放射強度比）を示す。通常のスチンレス鋼の放射率が黒体比で 0.2 程度の低い値なのに対し、RF-100 は 0.8 以上の高い値を示している。また、700 時間以上の塩水噴霧試験でもほとんど発錆せず、優れた耐食性を示している。Cr₂O₃ 皮膜と基板の密着性は 700°C からの水焼入れでも剝離を生じることなく熱衝撃性にも優れている。現在、RF-100 は各種のガス燃焼式乾燥炉



Photo 1 Cr₂O₃ on the surface of RF-100 sheet

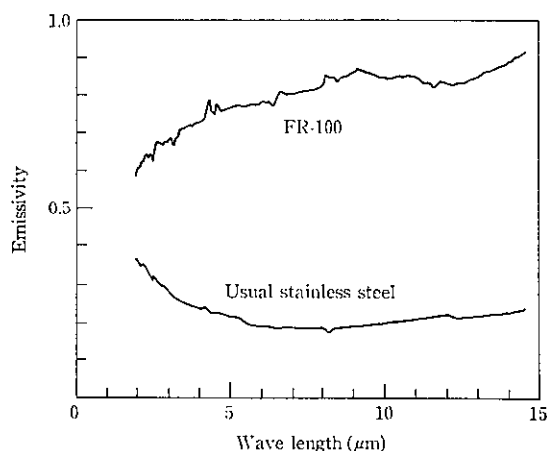


Fig. 9 Far infrared emissivities of FR-100 and usual stainless steel at 400°C

に用いられ良好な実績を得ている。

6.2 触媒担体材料

自動車の排気浄化用コンバーターには従来からセラミックス製ハニカム構造体が触媒担体として用いられていたが、ハニカムの壁厚が150 μm以上あり大きな排気抵抗になっている。この壁厚を50 μm程度のものにすれば排気抵抗が減少し、エンジン特性が向上すると考えられている。そこでハニカム用として、激しい繰り返しの高温酸化に耐える金属箔の開発が望まれていた。

この種の耐酸化性材料としては製造性、加工性の点からFe-Cr-Al合金がまず考えられる。しかし、通常の燃焼機器などに用いられている18Cr-3Al程度のものや、さらに高Alの20Cr-5Al鋼でも、特別な手段を講じなければ、50 μmの箔となるとコンバーターハニカム用箔で必要とされている、1150°Cで100時間の高温酸化試験に耐えることができない。高Al材は、3章で述べたようにAl₂O₃皮膜の形成により耐高温酸化性の確保をねらっているが、50 μmの厚さになると単位表面積当たりのAlが不足して短時間でAlを酸化消耗し尽くし、その後Fe、Crが急激に酸化するために箔全体が酸化物になってしまう問題がある。Cr、Alの含有量をさらに増やせば耐酸化性は向上するが、靱性が低下するため20%Cr、5%Al程度が商用生産できる上限であると考えられる。

ところで、Cr、Al以外の耐酸化性向上元素としては希土類元素が知られている。これらは酸化皮膜の耐剥離性を向上させるため、電熱線用材料等で添加されているが、通常ミッシュメタルとして、LaとCeが同等に扱われている。しかし、詳細に調べてみると、箔の耐酸化性に関しては、Fig. 10に示すように、Ceの単独添加材では箔中のAlを酸化消耗した後は急激に箔全体が酸化するのに対し、La単独添加材はAl消耗後も長時間良好な耐酸化性を示すことがわかった。これは、La添加材では、Al消耗後はCrが選択酸化されることにより保護性のあるCr₂O₃皮膜がAl₂O₃皮膜の下地に形成され、鋼中のFeの酸化を防ぐことができるためである²²⁾。

以上の結果に基づいて開発された超耐酸化ステンレス鋼R20-5SR²³⁾の箔を用いて、自動車の触媒コンバーターが実用化された²⁴⁾。また本鋼は、通常の板厚でも既存のFe-Cr-Al鋼よりもはるかに耐酸化性に優れることから、産業用、家庭用の燃焼機器にも適用されていくと期待される。

6.3 非磁性材料

ビデオテープのガイドローラーや複写機のマグネットロールスリ

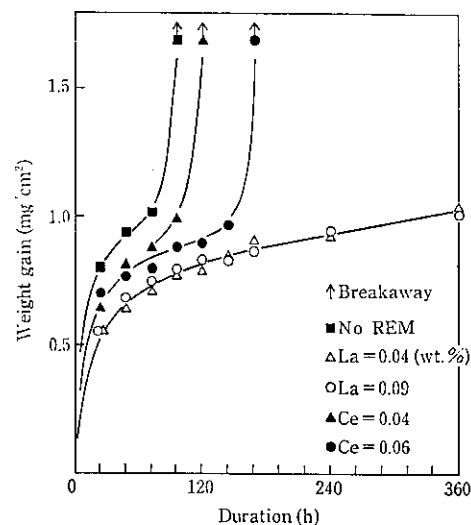


Fig. 10 Effects of REM contents on the oxidation resistance of Fe-20Cr-5Al foil 50 μm thick at 1150°C in air

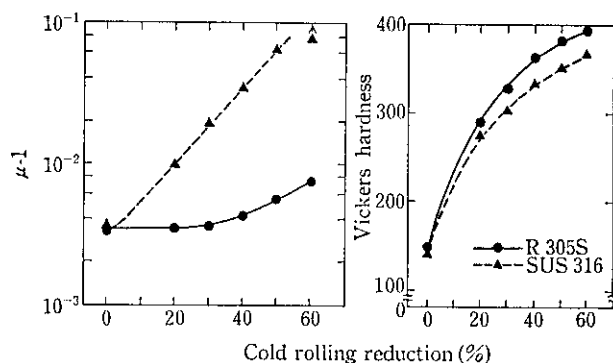


Fig. 11 Changes in permeability and Vickers hardness of R305S and SUS 316 with cold rolling reduction

ーブなどは、非磁性とともに耐摩耗性が要求される。通常、この種のパイプはSUS 316が用いられ、溶接管を熱処理してデルタフェライト（強磁性）を消去した後、耐摩耗性を得るために引抜き加工をして強度を高めて使用される。SUS 316は本来耐食性を目的とした材料であり、Ni、Moを多く含有し、そのためオーステナイトが安定で加工によってマルテンサイト変態しにくいために非磁性材料として転用されている。このことは逆に、使用目的から見ると必ずしも最適な組成であるとは言えず、またMoを含むため高価なものとなっている。そこで、このような非磁性パイプに適する新しい材料の開発が進められた。

成分設計のポイントは、加工誘起マルテンサイトが生成しにくいこと、溶接部にデルタフェライトが生成しないこと、溶接時にアンダーカット等の欠陥を生成しないことである。これらすべてを満足する成分バランスを求めた結果、20Cr-13Ni-0.9Mn組成のR305Sが開発された²⁵⁾。

R305Sは、Fig. 11に示すように60%の圧延加工を行っても十分な非磁性を有しており、耐摩耗性を付与するために強加工を施しうることがわかる。つぎに、R305SとSUS 316の溶接部と母材の透磁率を比較すると、溶接部において前者は1.0040、後者は1.0230、母材において前者は1.0033、後者は1.0034であった。したがって、R305Sは、溶接部も母材と同等の透磁率を示すためデジタルフェラ

イト除去を目的とした熱処理を必要とせず、溶接のままでの使用が可能である。本鋼は一般の非磁性鋼よりも低 Mn としており、溶接部にアンダーカットの生成はないため冷牽前のビード手入も非常に簡単に済む。

7 結 言

ステンレス薄鋼板における最近の特性の向上と高意匠性ならびに多機能材料の開発についてまとめると以下のとおりである。

- (1) 耐食性の向上に関しては、
 - (a) 極低炭素化の方向で、総合特性の改善をはかりながら同時に耐食性をも改善した数多くのフェライト系ステンレス鋼を開発した。
 - (b) 高合金化の方向でも、Cr, Mo, N および Cu 元素をそれぞれ有効に利用した各種の高耐食性ステンレス鋼を開発した。
- (2) 耐酸化性の向上に関しては、Si を添加することにより耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼を開発した。
- (3) 焼入性の向上については、C と N および Mn 添加量を調整

することにより、焼戻し処理を必要としない焼入処理のみで安定した特性を示すマルテンサイト系ステンレス鋼を開発した。

- (4) 高意匠材料の開発に関しては、下地のステンレス表面を生かしたカラフルな製品として、
 - (a) 交番電流電解法によりステンレス鋼板表面にごく薄い透明酸化皮膜を形成させた発色ステンレス鋼を開発した。
 - (b) 透明樹脂塗装着色ステンレス鋼板としては、ステンレス鋼板表面との密着性を高め、耐候性、耐食性、加工性等に優れたフッ素樹脂塗装材を開発した。
- (5) 多機能材料の開発に関しては、おもにセラミックス機能を兼ね備えた材料として、
 - (a) 耐食性の良い高 Cr 鋼の表面に厚い Cr 酸化物を熱処理により形成させ、耐久性、熱衝撃性等に優れたしかも放射率の高い遠赤外線放射体材料を開発した。
 - (b) セラミックスに代わる自動車排気浄化触媒コンバーターハニカム用として、耐高温酸化特性に優れた箔用材料を開発した。
 - (c) その他の機能を有するものとして非磁性材料の開発を行った。

参 考 文 献

- 1) W. O. Binder and H. R. Spindelw Jr.: Trans. ASM, 43 (1951), 759
- 2) 吉岡啓一, 玉置克臣, 篠原忠広, 木下 昇, 堀内唯義, 倉橋速生: 川崎製鉄技報, 17 (1985) 3, 249
- 3) S. Iwaoka, H. Kaito, T. Ohtani, M. Takeda, and N. Kinoshita: Stainless Steel '77, sponsored by Climax Molybdenum Co., London, (1977)
- 4) 小野 寛, 垣内博之: 川崎製鉄技報, 17 (1985) 3, 193
- 5) 吉岡啓一, 鈴木重治, 木下 昇, 平野忠男, 広瀬洋一, 黒沢政男: 川崎製鉄技報, 17 (1985) 3, 240
- 6) 宇城 工, 成谷 哲, 吉岡啓一, 鈴木重治: 鉄と鋼, 70 (1984) 13, S1348
- 7) 正村克身, 松島 歳: 腐食防食 '86 講演集, (1986), C-106
- 8) N. Suutala and M. Kurkela: Stainless Steels '84, sponsored by Climax Molybdenum Co. (1984), 240
- 9) 宇城 工, 石川正明, 鈴木重治: 第34回腐食防食討論会, (1987), A-302
- 10) 宇城 工, 運野貞夫, 橋本 修: 材料とプロセス, 1 (1988) 6, 1804
- 11) 渡辺英輝: 火力原子力発電, 35 (1984) 2, 167
- 12) 増尾 誠, 曾根雄二, 小野 寛: 鉄と鋼, 69 (1983) 7, 837
- 13) 曾根雄二, 倉橋速生, 和田佳代子, 中井揚一: 川崎製鉄技報, 16 (1982) 2, 116
- 14) 足立俊郎, 西川光昭, 藤井 敦, 林 公爾, 吉井紹泰: 第35回腐食防食討論会, (1988), C-112
- 15) 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) 1, 21
- 16) 川崎龍夫, 佐藤信二, 小野 寛, 大橋延夫: 川崎製鉄技報, 8 (1976) 4, 437
- 17) 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
- 18) 高村久雄: ステンレス, 30 (1987) 4, 1
- 19) 曾根雄二, 石井美佐子, 吉岡啓一, 橋本 修, 広野碩生, 倉橋速生: 川崎製鉄技報, 21 (1989) 1, 34
- 20) 例えば高島廣夫: 「遠赤外線の利用技術とその応用例」, (1986), [応用技術出版]
- 21) 新野正之, 石橋賢論: 自動車技術, 42 (1988) 6, 655
- 22) 石井和秀, 川崎龍夫, 鈴木重治: 日本金属学会春期講演概要, (1988), 369
- 23) 川崎龍夫: 特殊鋼, 37 (1988) 11, 50
- 24) 守屋 真, 西岡興洋, 阿部芳伸: 自動車技術, 42 (1988) 11, 1501
- 25) 清水 寛, 成谷 哲, 鈴木重治, 松崎 実, 東 毅, 小野 寛: 川崎製鉄技報, 21 (1989) 1, 39