

微量 Sn 添加によりレアメタル (Cr) を削減した 高純度フェライト系ステンレス鋼板 (NSSC[®] FW1) の開発

秦野正治¹⁾ 松山宏之²⁾
石丸詠一朗¹⁾ 高橋明彦³⁾

1. 緒 言

ステンレス鋼は、Cr と Ni を添加した SUS304 (18%Cr-8%Ni)、Ni を含有しない SUS430 (17%Cr) に代表される。従来、希少元素である Ni の価格高騰を背景に、SUS304 と SUS430 の中間領域をカバーする高純度フェライト系ステンレス鋼 (以下、高純度フェライト系) の開発とその適用が進んでいる⁽¹⁾。高純度フェライト系は、SUS430LX に代表されるように 17%Cr において C や N 等の不純物元素を低減して耐食性と加工性を高めた鋼である。

これらステンレス鋼の構成元素である Cr や Ni は、我が国においてレアメタルに指定され、国家備蓄 7 鉱種に位置付けられている。近年、レアメタルの産業における重要性は日増しに高まりを見せており、ステンレス鋼においても Ni に加えて、Cr を削減した鋼を開発し、その利用を推進していくことが社会的な要請と言える。

他方、ステンレス鋼の製造では、電気炉溶製においてスクラップを主な鉄源とする。その場合、Cu や Sn は、代表的なトランプエレメントであり、普通炭素鋼では表面赤熱脆性を顕在化させることが知られている⁽²⁾。これまで著者らは、フェライト系ステンレス鋼における表面赤熱脆性の感受性は極めて小さいことを明らかにしている⁽³⁾。過去、Cu は耐食性や加工性の向上のために 1%未満の範囲で添加したフェライト系ステンレス鋼が開発されてきた⁽⁴⁾。しかしながら、フェライト系ステンレス鋼への Sn 添加については、これまで顧みられてこなかったことから、耐食性や製造性に関する研究報告は見当たらない。

そこで著者らは、上述した高純度フェライト系の潮流の中で微量 Sn を添加するという前例のないアプローチによって、レアメタルである Cr を削減した高耐食フェライト系ステンレス鋼 (NSSC FW1) を開発・実用化した。本稿では、開発に係る基礎検討、開発鋼の諸特性と実用例・特許取得状況について述べる。

2. 開 発 経 緯

(1) 基本的な材料設計

開発のターゲットは、SUS430 から SUS304 に至る中間領域をカバーし得る SUS430LX (LC, N-17%Cr-Ti) クラスとした。基本方針はレアメタルである Cr 量の節減であり、微量 Sn 添加による耐食性の発現を指向した。Sn は、Poubaix の電位-pH 図から、一般中性環境において不動態であることが知られている。そのため、Sn 添加はフェライト系ステンレス鋼の耐食性向上にも寄与すると考えた。また、成分設計は、耐食性とフェライト系最高水準の加工性を兼備するために Sn 添加と高純度化を組み合わせさせた。

製造性の観点から、フェライト系ステンレス鋼の Cu や Sn による表面赤熱脆性は、普通炭素鋼と比較した酸化スケールや結晶構造の違いに基づいて生じ難い⁽³⁾。これら脆化抑制の考え方は、これまで研究例が見当たらない Sn を単独添加したフェライト系ステンレス鋼へも適用できるものと推察する。

以上のことから、LC, N-14%Cr-Sn-Nb-Ti を基本成分とし、微量 Sn による一般水溶液中での耐食性発現と表面赤熱脆性抑制の機構について基礎検討を行った。

(2) 開発に係る基礎検討

上述した高純度 14%Cr 鋼を実験室で真空溶製し、一般水溶液中での耐食性発現と表面赤熱脆性抑制の機構について検討した。

図 1 は、80°C、0.5%NaCl 水溶液中 168 hr 浸漬試験により一般水溶液中での耐食性に及ぼす微量 Sn 添加の影響を評価

* 新日鐵住金ステンレス株式会社研究センター：
1) 上席研究員 2) 主任研究員 3) 研究センター長
Development of Sn-added Low Interstitial Ferritic Stainless Steel Sheet with High Corrosion Resistance and Low Cr Content; Masaharu Hatano, Hiroyuki Mastuyama, Eiichiro Ishimaru, Akihiko Takahashi (Nippon Steel and Sumikin Stainless Steel Corporation)
2011年11月3日受理

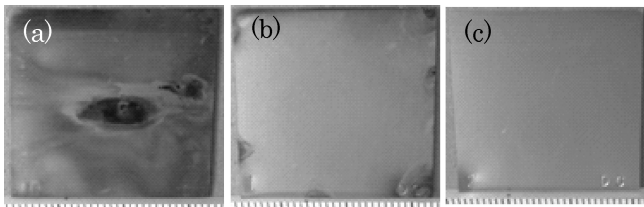


図1 80°C, 0.5%NaCl水溶液中168hr浸漬後の外観.
(a) 14%Cr (b) 14%Cr-0.05%Sn (c) 14%Cr-0.1%Sn, #600

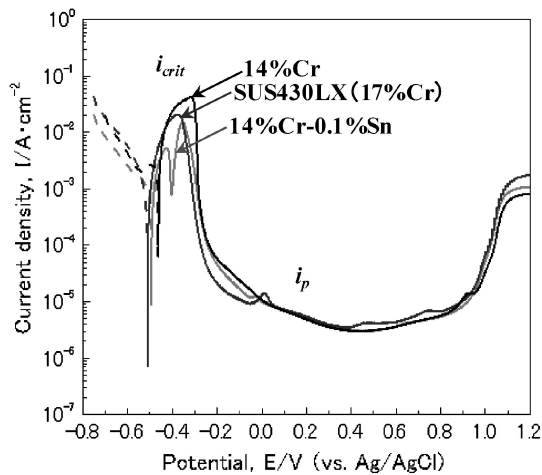


図2 30°C, 5% H_2SO_4 中アノード分極曲線.

した結果である。14%Cr鋼で観察される発錆や穴開きは、0.05%から0.1%の微量Sn添加で抑制されていることが分かる。ここで、0.1%Sn鋼の発錆は皆無であり、0.1%Sn添加によるNaCl水溶液中の腐食抑制効果を見出した。

図2に、JIS G 0579準拠の5% H_2SO_4 中の分極曲線測定結果を示す。14%Cr-0.1%Sn鋼のアノード溶解ピーク(i_{crit})は、14%Cr鋼と比較して大幅に低減し、汎用のSUS430LX(LC, N-17%Cr-Ti)と同等以下である。ここで、アノードの活性溶解ピークは、0.1%Sn添加により二つに分離する特徴的な分極挙動を示した。さらに、不動態域(≥ 0 V)での分極挙動は、LC, N-17%Cr-Tiと変わらず、不動態状態での耐食性も高いことを示している⁽⁵⁾。

図3は、X線光電子分光法(X線源 mono- $AlK\alpha$)により14%Cr-0.1%Sn鋼において不動態皮膜中での微量Snの化学状態を分析した結果について示している。Sn(3d_{5/2}, 3d_{3/2})は、微量ながら検出されており、それぞれのスペクトルはケミカルシフトにより金属と酸化物の2本に分離している。これより、Snは不動態皮膜中において、微量ながら金属や酸化物の状態で存在し、耐食性向上への寄与が推察される。

以上の結果から、14%Cr鋼への0.1%の微量Sn添加は、一般水溶液中での腐食抑制に効果を発現し、Cr量の節減を可能にすることが分かった。

表面赤熱脆性は、1120°C加熱・総圧下率88%で5mm厚熱延板を製造し、耳割れや表面割れの発生有無を評価指標とした。14%Cr-0.1%Sn鋼の熱延板端面の外観を図4に示

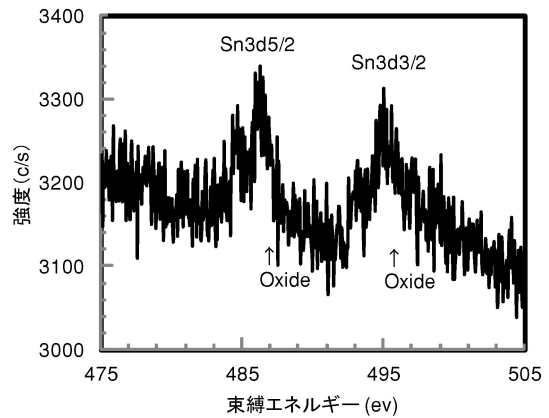


図3 不動態皮膜のXPSによるSnの化学状態分析.

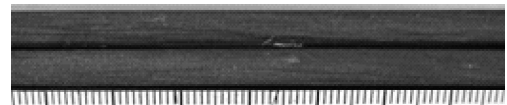


図4 14%Cr-0.1%Sn鋼の熱延板端面.

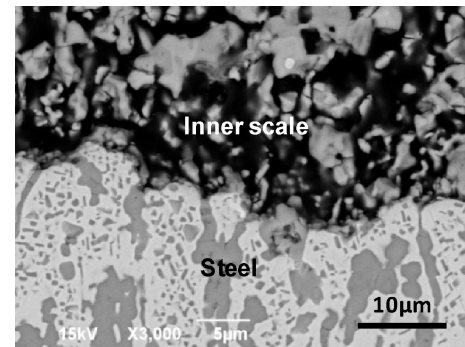


図5 地鉄界面の反射電子像観察.
14%Cr-0.1%Sn鋼, 1100°C, 1h加熱

す。これより、耳割れは皆無であり、表面割れを含む熱間加工割れ(表面赤熱脆性)は全く見られなかった。

1100°C, 1hr加熱で生成した酸化皮膜と地鉄界面の詳細な観察結果を図5に示す。酸化皮膜はFeの外層皮膜とCrを含む多孔質の内層皮膜からなる。内層皮膜と地鉄界面の詳細は反射電子像で観察している。内層皮膜中には気孔(黒)と酸化物(灰色)の他にSnの濃化に対応すると判断される白い高輝度コントラストは全く確認されなかった。これより、脆化抑制は、酸化によりSnが地鉄界面に濃化することではなく、母材フェライト相へのSnの拡散・希釈作用に基づくところが大きいと考えられる⁽⁶⁾。

以上から、14%Cr鋼への0.1%Sn添加は、表面赤熱脆性を生じることなく、良好な熱間加工性を有した。

3. 開発鋼の諸特性

表1に開発鋼の化学成分を示す。開発鋼は、LC, N-14%Cr-0.1%Sn-Nb-Tiの高純度フェライト系ステンレス鋼である。

表1 開発鋼および SUS430LX の成分代表例 (mass%).

	C	Si	Mn	Cr	Sn	Nb+Ti	N
開発鋼	0.004	0.12	0.10	14.4	0.11	0.2	0.010
SUS430LX	0.005	0.13	0.09	16.5	—	0.27	0.009

表2 開発鋼および SUS430LX の機械的性質と加工性.

	0.2%耐力 N/mm ²	引張強さ N/mm ²	伸び %	硬さ Hv	平均 r値	エリクセン値 mm
開発鋼	260	420	35	130	1.7	9.7
SUS430LX	245	440	33	127	1.6	9.5



図8 開発鋼の使用例.
(左) IH炊飯ジャー (右) 洗濯機ドラム

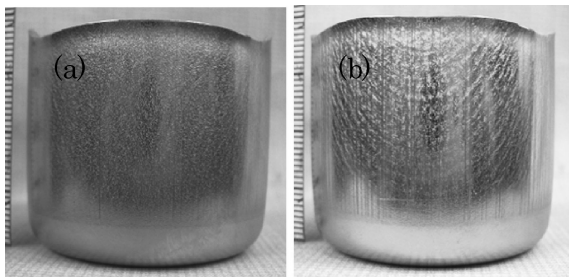


図6 円筒深絞り後の外観.
(a) 開発鋼 (b) SUS430LX 絞り比2.2

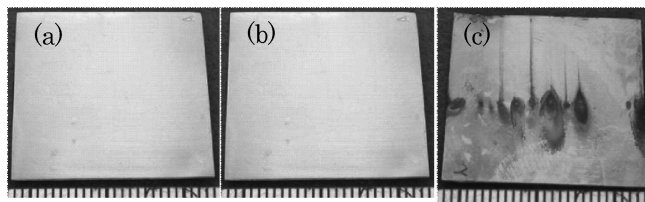


図7 80°C, 0.5%NaCl水溶液中168hr浸漬後の外観.
(a) 開発鋼 (b) SUS430LX (c) SUS430
溶接条件: 50 cm/min, 25-30 A, ビード中央横, 評価面: #600

開発鋼の機械的性質および加工性を SUS430LX と比較して表2に示す。開発鋼は、SUS430LX と比較して、同等の強度水準であり、伸びおよびr値は高い。開発鋼のエリクセン値は、高い伸びを反映して SUS430LX と同等以上である。

また、開発鋼の限界絞り比は2.3であり優れた深絞り性を有している。図6は、絞り比2.2の円筒深絞り試験後の表面外観写真である。開発鋼の側壁には、SUS430LX で観察される年輪上のリジング模様は生じておらず、プレス成形後の表面性状も良好であることが分かる。

図7は、TIG溶接部を含む開発鋼のNaCl水溶液中の耐食性を評価した結果である。評価は図1と同条件で実施して

おり、TIG溶接条件は裏波1.5mmとなるように調整している。開発鋼は溶接部を含めて発錆は皆無であり、SUS430LX と同等の耐食性を有している。一方、SUS430では、溶接部や端面から顕著な発錆を生じていることが分かる。

以上から、開発鋼(14%Cr-0.1%Sn)は、SUS430LX(17%Cr)と同等以上の高耐食性と優れた加工特性を兼備し、基本方針としたレアメタルであるCr量の節減を達成した。

4. 実用例・将来性

NSSC FW1は、2010年7月から販売を開始し、年換算8,000 t/yの製造実績に至っている。開発鋼の実用例を図8に示す。開発鋼は、一般水溶液中での高い耐食性とSUS430LX以上の高加工性を評価され、屋内水回り環境の家電・厨房製品に幅広く使用されはじめています。

開発鋼のCr量削減は、省資源・環境負荷低減の視点からも高い市場評価を受けており、現在もステンレス鋼生産の5割強を占めるSUS304、SUS430に並ぶ第三の代表鋼種の候補として関心を集めている⁽⁷⁾。

5. 特許

本開発に関わる特許は国内外に10件出願しており、基本特許の特許第4624473号をはじめ3件登録されている。

文 献

- (1) 高橋明彦, 秦野正治, 木村 謙: 塑性と加工, **46**(2005), 194-199.
- (2) 柴田浩司, 国重和俊, 秦野正治: ふえらむ, **7**(2002), 252-256.
- (3) 秦野正治, 国重和俊: 鉄と鋼, **90**(2004), 134-140.
- (4) 日本ステンレス技報, **15**(1980), 75-103.
- (5) 松山宏之他: 材料とプロセス, **24**(2011), 404.
- (6) 秦野正治他: 材料とプロセス, **24**(2011), 403
- (7) NIKEI MONOZUKURI, (2010), Sep., 20-21.