新しいステンレス鋼の開発と皮膜特性

佐藤 義和* 池澤 守**

1. はじめに

ステンレス鋼は耐食性、加工性、溶接性に優れ、さらに美観に富むことから、その用途は多方面にわたり、鋼種も多様化している。近年の表面解析技術の進歩により、表面皮膜の組成ならびに構造が解明されると同時に、鋼種や表面処理方法の開発に利用されるようになっていく。本報告においては、最近のステンレス鋼の開発動向と、需要分野で比較的大きな建材、電気機械器具の中から、表面皮膜の解析例および表面処理例を紹介する。

2. 鋼種開発の動向

発表されている各社の新鋼種⁽¹⁾を5種類のセールスポイント(特性)で分類して表1に示す。特性別では耐食性が全体の38%と一番多く、加工性25%、機械的性質16%、耐熱性12%、物理的性質9%の順となっている。耐食性と耐熱性が半数を占めており、表面皮膜の性質はステンレス鋼の重要な特性として位置づけられている。

鋼種別ではオーステナイト系が約半分を占め、フェライト系が30%程度、2相系およびマルテンサイト系は10%程度となっている。総数では少ないフェライト系が耐候性、耐酸化性、溶接・加工性などの項目ではオーステナイト系より多く、これは自動車および建材用途を中心に普及が図られていることを示す。2相系は基本的に高耐食・高強度で知られており、特に耐SCC性に優れる点が強調されている。マルテンサイト系では耐錆性を高めることと快削性など加工性の改良に重点がおかれている。オーステナイト系の中では高強度

・高耐食性の高N系および高強度・非磁性のMn系が増加している。開発に際しては、特性を極限まで追及する場合とコストパフォーマンスを求める場合があり、数では後者が多く、最近では複数の特性を追求する場合が多い。

3. 皮膜特性と鋼種開発

表面皮膜はステンレス鋼の重要な特性を担っているが、その評価は必ずしも厚さ・組成などの詳細情報を必要とせず、目的に合致する試験で十分な場合がほとんどである。ここでは皮膜解析例が多い酸化および表面処理を中心に紹介する。

ステンレス鋼を酸素存在下で熱すると酸化物層が形成され、酸化物層は温度の上昇や時間増加につれて厚く成長する。光の干渉条件を満足する皮膜厚さに達すると、いわゆるテンパー色を呈するようになり、色は金、赤、青の順に変化する。呈色する温度は600sの時間で673, 773, 1073 K程度である。さらに皮膜が厚くなると、いったん色が消えた後、茶色のスケールで覆われるようになる。

加熱された表面の耐食性は、通常表面と比較して低下する。図1に急速加熱冷却したSUS304の発錆試験結果⁽²⁾を示す。873 Kを中心に743 Kから973 Kにかけて発錆しやすくなっており、この傾向は大気下ばかりでなく、テンパー色が見えなくなる程度に酸素分圧を下げて試験を行っても同様の結果となる。

耐食性低下の原因として、酸化物層直下のCr欠乏層の存在⁽³⁾、スケール表面のCr濃度の低下によって保護性が失われる⁽⁴⁾などが考えられている。図2にSUS304溶接部テンパー着色部のAES分析例を示す。スケール最表面Cr濃度が内層より少し高く、スケール直下にCr欠乏層がわずかに

* 日本金属工業株式会社研究開発本部研究部主席(〒229 相模原市大山町1-30)

** 日本金属工業株式会社研究開発本部新材料室

Development of Stainless Steels Concerned with the Characteristics of Surface Film; Yoshikazu Sato, Mamoru Ikezawa (Headquarter, Nippon Metal Industry Co., Ltd., Sagami-hara)

Keywords: stainless steel, temper colored, rust, heat affected zone, stress corrosion cracking, oxide film, Auger electron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy

1995年5月19日受理

表 1 新鋼種⁽¹⁾の特性分類(21社, 388鋼種).

特 性	計	A	F	AF	M
耐食性	127	53	54	12	8
耐孔食性	31	12	7	12	
耐 SCC 性	29	12	2	14	1
耐候(銹)性	24	6	18		
耐海水性	19	8	5	6	
耐隙間腐食性	6	2	2	2	
耐酸性	2	2			
耐硫酸性	1	1			
耐粒界腐食性	1	1			
耐ポリチオン酸性	1	1			
(耐食性)	241	98	88	46	9
耐酸化性	46	17	29		
耐熱性	20	11	8		1
耐浸炭性	4	4			
耐水蒸気酸化性	2	2			
耐テンパーカラー性	1		1		
耐浸硫性	1	1			
耐高温塩害性	1	1			
(耐熱性)	75	36	38		1

特 性	計	A	F	AF	M
高強度	59	49	1	4	5
高硬度	20	8			12
ばね性	15	14			1
耐磨耗性	4			2	2
高温強度	3	2	1		
耐疲労性	2	1		1	
(機械的性質)	103	74	2	7	20
快削性	41	24	8		9
溶接性	38	3	31		4
加工性	32	14	16		2
冷鍛性	22	5	10		7
深絞性	14	11	3		
成形性	8	3	5		
軟 質	5	4	1		
焼入性	2				2
伸線性	1	1			
(加工性)	163	65	74		24
磁 性	53	36	17		
中性子吸収性	5	5			
(物理的性質)	58	41	17		

注) A: オーステナイト, F: フェライト, AF: 2 相, M: マルテンサイト. 388鋼種の中で複数の特性を記載している場合は、それぞれの項目に集計した。

図 1 急速加熱した SUS304 の温度と発錆程度の関係⁽²⁾。

図 2 溶接テンパー着色部のスケール分析例(SUS304, AES).

認められる。

(1) 耐テンパー着色材

BA 材は良好な光沢を有しているために、自動車、電気機械器具および建築用途に好評である。還元性雰囲気で焼鈍するため、表面は Cr, Si に富む酸化皮層で覆われている。図 3 に SUS304(BA) 皮膜の AES 分析例を示すが、この皮膜は通常の不動態皮膜より厚い。すでに述べたように 2B 材または研磨材を急速加熱冷却すると、743 K 以上で耐錆性が劣化するが、BA 材ではこの劣化現象が見られない。溶接熱影響部を手入れできない場合、BA 材を使用すると発錆を抑制できる可能性がある。

電子レンジの内装材やストーブの反射板などでは、製作または使用中にテンパー着色する場合があります。耐錆性劣化や性

能低下が問題となった。加熱は長時間におよぶため、通常鋼種では着色する可能性が高い。耐酸化性を向上させる元素として Cr, Al, Si などが知られ、これらは加熱時に表面あるいは地金界面との間に緻密な酸化皮膜を形成する。これらの皮膜形成には拡散の早いフェライト系が有利なので、Al または Si をさらに添加したフェライト系が検討された。その中で 19Cr-2Si-0.5Mo 鋼 BA 材は表面のほとんどが SiO_2 で覆われ、耐錆性も良好である(表 2, 表 3⁽⁵⁾)。Al 添加鋼では 18Cr-3.5Al 鋼が類似用途に使用される⁽⁶⁾が、これらはフェ

図3 SUS304(BA)の皮膜分析例.

表2 フェライト系BA材表面皮膜のXPS分析結果⁽⁴⁾.
(原子%)

	Si	Mn	Cr	Fe
19Cr-2Si-0.5Mo	83.0	—	8.4	6.4
18Cr-2.5Si	68.9	3.2	16.3	11.6
18Cr-0.7Si-0.5Mo	56.9	11.0	21.4	10.7
16Cr-0.5Si	38.0	—	32.0	30.0

表3 フェライト系のテンパー着色性および耐錆性評価結果⁽⁴⁾.

	表面仕上げ	テンパーカラー試験 ^{*1}	発錆試験	
			テンパー前	テンパー後 ^{*1}
19Cr-2Si-0.5Mo	BA	○	○	○
18Cr-2.5Si	BA	◎	△	×
	2B	△	△	×
	Polish	○	△	×
18Cr-0.7Si-0.5Mo	BA	○	○	△
	2B	△	◎	△
	Polish	△	◎	△
16Cr(SUS430)	BA	×	△	×
	2B	×	△	×
	Polish	×	△	×

*: 大気焼鈍, 623, 673, 773, 873 K, 3600 s

ライト系耐熱鋼として知られており, 耐酸化性をより高めた20Cr-5Al鋼は自動車排気系触媒用材料として使用されている。

BA材では操業条件もテンパー着色性に影響を及ぼすことが知られており, SUS304では1073~1223 Kが適性温度と報告されている⁽⁷⁾。またSiを多量に添加しないフェライト系でも, BAに引き続き硝酸処理を行うとスケール中のFeが除去される結果, 最表面にSiが濃化し, 耐候性が向上す

ることが報告されている⁽⁸⁾。

(2) 温水用耐 SCC 鋼

耐食性を確保するためには, 溶接スケールの除去や酸洗処理を実施することが望ましい。ところが複雑な構造物ではスケール除去が困難であるために, 溶接のまま使用される場合があり, 灯油焚き給湯器⁽⁹⁾などもその例である。溶接・加工性がともに要求されるこのような用途にはオーステナイト系が適用される。

水道水を加熱しただけの温水環境は, 局部腐食の原因となるCl⁻が数10 ppmと稀薄であり, 比較的マイルドと考えられていた。しかし調査によれば附着物質下での孔食および隙間腐食を起点としたSCCの発生が多く見られることから(表4⁽¹⁰⁾), 水質によってはSUS304では溶接熱影響部の耐食性が不十分と判断された。溶接部に多く発生するSCCは, 必ずしも873 K付近で形成されるスケール下だけではなく, ビードに近いより高温部でも構造および溶接条件によっては発生する(図4)。SCC抑制にはSi, Cuが効果的であることが知られており⁽¹¹⁾, 特にSi, Cuを高めた鋼が市販されている。

温水用耐SCC鋼の一つである18Cr-10Ni-1.5Si-3Cu-1Mo鋼2B材の不動態皮膜中にはSi, Cu, Moの濃縮は見られない。むしろCu添加によって, 孔食電位および隙間腐食発生

表4 水環境におけるステンレス鋼腐食事例の用途別・形態別集計⁽⁹⁾.

	(件数)							
	配管	槽	熱交換器	給湯器	台所用品	業務用	その他	合計
SCC	12	5	14	8	3	6	8	56
すきま腐食	3	7	2	4	1	2		19
孔食	8	14	5	4	7	3	4	45
発錆	1	4			2			7
変色	1			1	1			3
粒界腐食		1						1
合計	25	31	21	17	14	11	12	131

図4 溶接部に発生したSCC事例。(温水器)

電位などが低下することから、皮膜の強化という点では Cu 添加は特に有効とは考えられていない。

一方、ビード近傍の溶接スケールは Fe 酸化物主体の外層および Cr 酸化物主体の内層が形成され、内層には Si, Cu の濃縮が見られた。Cu 濃縮はビードから離れたテンパー着色部にも存在している(図 5)。塩水噴霧試験ではビード近傍の腐食程度は SUS304 および SUS316 より軽微であり、Si 酸化物がスケールの保護性向上に寄与しているものと推定される。SCC は限られた電位域で発生することが知られており、それより貴側では隙間腐食のみとなる⁽¹¹⁾。Cu 添加鋼による溶接隙間の腐食試験では、腐食部分から Cu の析出が観察される。いったん溶出した Cu イオンが電位を SCC 発生領域より貴なものとし、SCC を抑制するものと考えられ、Cu 濃縮層の存在は SCC 初期の段階から有効に作用すると思われる。

(3) 着色材

ステンレス鋼の持つ金属光沢は多くのユーザーに受け入れられ、表面仕上げは多くのバリエーションを持つが、着色材もその一つである。すでに化学着色材や塗装材などが使用されているが、建材用途には安価に供給することが望まれており、テンパー色は既存 AP ラインで大量生産が可能である点が魅力のある方法である。しかし色調安定性に難があり、耐食性も劣化することが普及の妨げであった。耐食性に関しては硝酸処理がここでも耐食性を回復する有効な方法である⁽¹²⁾。

Ti 添加フェライト系(SUS430LX)では黒色スケールが安

定して生成する条件⁽¹³⁾は図 6 に示す範囲であり、光沢を嫌う建築部品に使用されている。このスケールは最表面および金属との界面に Ti 酸化物が濃縮しており、17Cr 鋼や Nb 添加 17Cr 鋼と比較すると表面の結晶が均一である(図 7)。Ti 酸化物による光学的性質の変化や均一な細かい凹凸の存在が、通常は茶色であるスケールが黒色化する原因として考えられる。

ところで Ti 添加鋼は大気下では安定な保護皮膜が形成されないが⁽¹⁴⁾、低酸素分圧下で加熱すると、表面に Ti が濃縮することが知られている⁽¹⁵⁾。409 鋼(13Cr-Ti) や 439 鋼(18Cr-Ti)では、同様の処理で表面が Ti 酸化物で覆われるために、高温純水中での金属溶出抑制に効果が見られる⁽¹⁶⁾。

金属スケール構造は処理前の不動態皮膜によって影響を受け、小林は Cr 濃度の高い皮膜が稠密なスケール形成に寄与することを報告している⁽¹⁷⁾。表面仕上げと皮膜中 Cr 濃度に関する研究は多くなされているが、機械的研磨が低く、酸処理が加わると増加し⁽¹⁸⁾、一般には電解研磨が Cr 濃度が高い。Cr の高い保護性皮膜の生成は、電解研磨から出発して様々な酸化処理を施す方法も多い。

(4) 被覆材

建材では意匠性も重視されるため、塗装、メッキ、クラッドなど被覆材の検討も盛んである。メッキでは Al, Cu, Zn, Pb などが施され屋根材として実績がある。クラッドでは数 μm の Ni 皮膜を形成した材料は、大気酸化に対して Ni 酸化物の深緑および黒色を呈する。この皮膜は緻密で耐食的であり、熱処理によって下地ステンレス鋼からの Fe 拡散が表

図 5 18Cr-10Ni-1.5Si-3Cu-1Mo 鋼溶接部のスケール分析例。

図 6 Ti 添加フェライト系(SUS430LX)の黒色スケールが生成する条件範囲。

(a) SUS430LX(Ti 添加)

(b) SUS430LX(Nb 添加)

(c) SUS430

図7 17Cr 鋼酸化スケールの比較. (1273 K, 1800 s).

面に達しない限り、十分な耐候性を有している。

TiN など PVD 処理も注目されており、すでに商品が発表されている。PVD 処理によって形成された皮膜は微少な欠陥を持っており、耐食性が低下の原因となることから、これらの減少に精力が注がれている⁽¹⁹⁾。欠陥は装置によることもあるが、素材の欠陥も引き継ぐために、非金属介在物などの減少も重要な要素である。カソード防食機能によって、欠陥が存在しても防食効果のある TiO_2 皮膜⁽²⁰⁾なども研究されており、ステンレス被覆材の開発研究はさまざまな分野で盛んに行われている。

(5) 窒素添加鋼

N は耐食性の向上、高強度、省 Ni などを目的にオーステナイト系ならびに二相系へ積極的に添加され、高耐食鋼および構造用鋼を中心として鋼種が増加している。N 添加は特に塩酸中などの全面腐食、中性塩化物環境で見られる孔食および隙間腐食に対して効果が大きく⁽²¹⁾、効果の程度を示す指標として、たとえば $\text{Cr}+3\text{Mo}+16\text{Ni}$ (二相系)などが提案されている。耐食性への寄与は Mo に似ており、溶出後、低電位では NH_4 形成による pH 上昇⁽²²⁾、高電位では NO_3^- によるインヒビター効果が可能性として考えられている。AES, XPS では、腐食環境におかれた N 添加鋼の表面皮膜⁽²³⁾や発生した食孔内部およびその周辺表面の解析⁽²⁴⁾が行われており、表面および地金と界面で窒素化合物が濃縮していることが検出されている。二相系では Mo との相互作用⁽²⁵⁾も指摘されており、N が耐食性を向上させる機構については研究が進みつつある。

4. 最 後 に

ステンレス鋼需要の中でも比較的大きな位置を占める建材、家庭用の中から皮膜関係に関連したものを紹介した。商品化に向けて他にも有力な研究開発がなされ、ユーザーの高い評価を得ている。今後もニーズに合わせて活発な研究が進

められることを期待する。

文 献

- (1) ステンレス協会：改定ステンレスの初歩，(1991)，167.
- (2) 西村好造，新井 宏，渡辺三雄：鉄と鋼，**69**(1983)，S1447.
- (3) G. Hultquist and C. Leygraf: Corros. Sci., **21**(1981)，401.
- (4) 東 茂樹，幸 英昭，村山順一郎，工藤越夫：防食技術，**39**(1990)，603.
- (5) 稲永 潔，竹田誠一：鉄と鋼，**72**(1986)，S1447.
- (6) 藤原最仁，津田正臣：日本冶金技報，**1**(1992)，17.
- (7) 荒木 純，住友秀彦：材料とプロセス，**5**(1992)，1940.
- (8) 木谷 滋，御所窪賢一：腐食防食'89講演集，(1989)，203.
- (9) K. Tsuzuku *et al.*: Procee. of Inter. Conf. on Stainless Steels, (1991)，227.
- (10) 金子 智ら：第37回腐食防食討論会講演集，(1990)，57.
- (11) 梁成 浩，篠原 正，辻川茂男：防食技術，**38**(1989)，650.
- (12) 根元力男，堀岡勝彦：鉄と鋼，**71**(1985)，S1254.
- (13) 有馬真人，市原 聡，佐藤義和：CAMP-ISIJ vol. 8 (1995)，767.
- (14) 富士川尚男，村山順一郎，藤野充克：鉄と鋼，**69**(1983)，678.
- (15) 吉原一紘，新居和宏：日本金属学会誌，**46**(1982)，963.
- (16) 山中和夫，松田恭司：防食技術，**39**(1990)，680.
- (17) 小林 裕，藤原最仁：材料と環境，**43**(1994)，640.
- (18) 大串徹太郎：材料と環境，**42**(1993)，653.
- (19) 杉本克久：材料と環境，**44**(1995)，259.
- (20) 妹川 透，藤澤龍太郎，須田 新，辻川茂男：材料と環境，**43**(1994)，482.
- (21) M. O. Speidel: Procee. of Inter. Conf. on Stainless Steels, ISIJ, (1991)，25.
- (22) K. Osozawa, N. Okato, Y. Fukase and K. Yokota：防食技術，**24**(1975)，482.
- (23) A. S. Vanimi, J. P. Audouard and P. Marcus: Corros. Sci., **36**(1994)，1825.
- (24) G. C. Palit, V. Kain and H. S. Gadiyar: Corros., **49**(1993)，977.
- (25) Glaes-Olof A. Olsson: Corros. Sci., **37**(1995)，467.

略 号

BA : bright annealing, 光輝焼鈍.

AES : auger electron spectroscopy, オージェ電子分光法.

SCC : stress corrosion cracking, 応力腐食割れ.

AP : annealing & pickling.

XPS : X-ray photoelectron spectroscopy, X 線光電子分光法.