

Ni, Mo フリー高耐食フェライト系ステンレス鋼 JFE443CT

Ni-, Mo-free Ferritic Stainless Steel with High Corrosion Resistance, JFE443CT

石井 和秀 ISHII Kazuhide JFE スチール スチール研究所 ステンレス鋼研究部 主任研究員(副部長)・工博
石井 知洋 ISHII Tomohiro JFE スチール スチール研究所 ステンレス鋼研究部 主任研究員(係長)
太田 裕樹 OTA Hiroki JFE スチール スチール研究所 ステンレス鋼研究部 主任研究員(課長)・工博

要旨

Cr 含有量を 21% に高めるとともに 0.4% の Cu を添加することにより中性塩化物環境で SUS304 と同等の優れた耐食性をもち、Ni, Mo 無添加とすることによりこれらの価格変動の影響を受けない、高耐食フェライト系ステンレス鋼 JFE443CT を開発した。本鋼は価格変動が激しい SUS304 の代替として幅広い用途で使用され始めている。

Abstract:

High corrosion resistant ferritic stainless steel JFE443CT has been developed. With the increase of Cr content to 21% and the addition of Cu, its corrosion resistance is equivalent to that of SUS304 in the neutral chloride environment. Moreover, without the addition of Ni and Mo, its price is stable even when the price of Ni and Mo soars. JFE443CT has been applied widely as the substitution for SUS304, the price of which is fluctuating severely.

1. はじめに

ステンレス鋼には多くの鋼種があるが、その優れた耐食性と加工性から SUS304 (18mass%Cr-8mass%Ni (以下、mass% を % と略記)) がもっとも多く使われており、世界の他のステンレスメーカーでは SUS304 系が主力商品である。その生産量は全ステンレス鋼生産量の半分程度と推定される。しかし、その主要原料である Ni の価格が不安定で高騰を繰り返すため、SUS304 には価格の変動が大きいという欠点がある。Ni を添加しないフェライト系ステンレス鋼では SUS430 (16%Cr) が代表的なものであるが、SUS304 より耐食性が劣るため適用範囲が限られている。そのため、SUS430J1L (JFE スチール規格: JFE430CuN 19%Cr-0.5%Cu-0.4%Nb) や SUS436L (当社規格: JFE436LT 18%Cr-1.2%Mo-0.3%Ti) が SUS304 代替ステンレス鋼として提案されたが、前者は耐食性が SUS304 と同等とはいえず、後者は高騰している Mo を添加しているため高価である。このため、SUS304 と同等の耐食性を有し、高価な元素を添加しない SUS304 代替ステンレス鋼が求められていた。

2004 年より SUS304 の生産をやめてクロム系ステンレス鋼 (フェライト系ステンレス鋼とマルテンサイト系ステン

レス鋼の総称) に特化していた当社が、世界に先駆けて上記要求を満たすステンレス鋼として、Ni フリー、Mo フリー高耐食フェライト系ステンレス鋼「JFE443CT」を 2005 年に開発した。

本報ではその開発内容と基本的特性について述べる。なお、本特集号で JFE443CT の加工方法¹⁾ や適用事例²⁾ の詳細が報告されているので、それらも参考にいただきたい。

2. 開発の経緯

2.1 開発目標と方針

Cr 含有量を増やすと耐食性は向上するが、製造性および加工性が低下するので、Cr 含有量の増加はできるだけ少なくしなければならない。SUS304 は多くの用途で使われており、種々の腐食環境に対して優れた耐食性を持っている。JFE443CT は、Cr 含有量の増加を少なくするため、このような中でも屋内外の一般的な環境で使われる厨房機器、建材建具、電気機器、自動車、産業機械などの用途での代替を目標とした。

これらの用途では、Cl⁻ イオンが主要な腐食原因物質であり (中性塩化物環境)、これによる発錆がないか発錆しても発錆量が少なく良好な外観を維持する耐食性 (耐錆性) が必要である。SUS304 は海岸地区の屋外以外の環境では

石井和秀, 石井和洋, 宇城工, 柳沼寛, 山下英明, まてりあ, 2008, vol. 47, no. 1, p. 45-47 を加筆改稿

この耐食性を持っている。ステンレス鋼の耐食性は、その表面に生成する不動態皮膜（Fe および Cr の酸化物と水酸化物よりなる厚さ数ナノメートルの非晶質皮膜）が鋼本体を保護することにより得られている。そのため、上述の耐食性は、

- (1) 不動態皮膜が Cl^- イオンで破壊されにくい。
- (2) 不動態皮膜がいったん破壊されても速やかに補修され（再不動態化）、銹の拡大を防ぐ。

ことで確保されている。

本開発では、不動態皮膜の Cl^- イオンに対する破壊されにくさを、孔食電位測定（JIS G 0577）で評価し、SUS304 と同等の孔食電位を持つことを目標とした。さらに、SUS304 を大気暴露すると不動態皮膜中の Cr 濃度が上昇し^{3,4)}、それとともに孔食電位も上昇したこと⁴⁾ から、長期間にわたって SUS304 と同等の耐食性があることを確認するため、長期暴露後の孔食電位が SUS304 と同等以上であることも目標とした。

本鋼は、(1)、(2) に対する Ni, Mo 以外の各種元素の影響を研究し、次節で述べる高 Cr 化と Cu 添加の相乗作用を見出してこれを活用して開発した。

2.2 高 Cr 化と Cu 添加の相乗作用による耐食性向上

SUS304 と 20~22%Cr-0~0.4%Cu-0.3%Ti ステンレス鋼

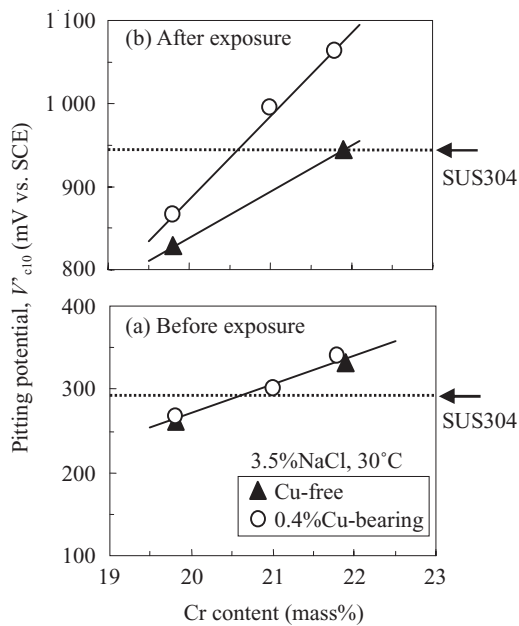


図1 暴露前および1.5年大気暴露した20~22%Cr-0.3%Ti ステンレス鋼の孔食電位に及ぼすCr含有量およびCu添加量の影響（暴露前は表面研磨して、暴露後は暴露ままの状態で測定）

Fig.1 Effect of Cr content and Cu addition on the pitting potential of 20~22%Cr-0.3%Ti stainless steels before or after 1.5 years field exposure (The pitting potential before and after exposure was measured by polished surface and as-exposed surface, respectively.)

について、暴露前と千葉海浜地区（護岸より1 km）に1.5年間暴露後に測定した孔食電位をそれぞれ図1(a), (b)に示す。暴露前の孔食電位は、JIS G 0577の規定に従って600番研磨紙で表面を研磨して製作した試験片に対して硝酸を用いて不動態処理を行い、測定直前に再度表面を600番研磨紙で研磨して測定した。一方、暴露試験後の測定は、表面を600番研磨した試験片を洗浄して暴露し、暴露後には水洗のみで研磨せずに測定した。なお、暴露後の各試験片には発銹は見られなかった。どちらも、アノード分極曲線において電流密度 $10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ に対応する電位を孔食電位とした (V_{e10})。孔食電位が高いほど Cl^- イオンに破壊されにくい不動態皮膜が生成しているといえる。

暴露前の孔食電位は、Cr含有量が増大するにつれて上昇し、21%CrでSUS304と同等である。Cu添加の有無による孔食電位の差はほとんど見られなかった。暴露後の孔食電位は、各鋼とも暴露前より上昇しており、暴露により不動態皮膜がより耐食性の高いものに変化したと考えられる。暴露前と同様に暴露後も、Cr含有量の増加とともに孔食電位が上昇している。しかし、暴露前ではCu添加の影響がなかったが、暴露後では高Cr鋼にCu添加することによりさらに孔食電位が上昇している。Cu無添加の場合、21%Cr鋼の孔食電位はSUS304より劣り22%Crで同等となる。これに対して、0.4%Cu添加では21%CrでSUS304以上の孔食電位である。このことは、高Cr化単独より高Cr化とCu添加とすることが不動態皮膜の強化に有効であることを示している。

図2に図1(b)の暴露後の試験片について、X線光電子分光装置(XPS)により半定量的に測定した不動態皮膜中のCr比率($\text{Cr}/(\text{Fe} + \text{Cr})$)に及ぼすCr含有量とCu添加の有無の影響を示す。Cu添加によりCr濃度の上昇が促進され、さらに高Cr鋼ほど上昇が大きくなっている。

図3に、21%Cr鋼と18%Cr鋼の脱不動態化pHに及ぼすCu添加の影響を示す。脱不動態化pHは、pHを変化さ

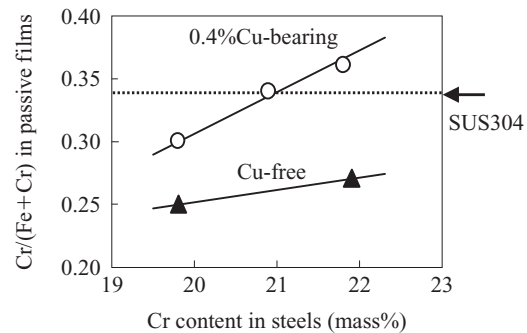


図2 1.5年大気暴露した20~22%Cr-0.3%Ti ステンレス鋼の不動態皮膜中のCr濃度に及ぼすCr含有量およびCu添加量の影響

Fig.2 Effect of Cr content and Cu addition on the ratio of Cr to Fe+Cr in passive films formed on 20~22%Cr-0.3%Ti stainless steels after 1.5 years field exposure

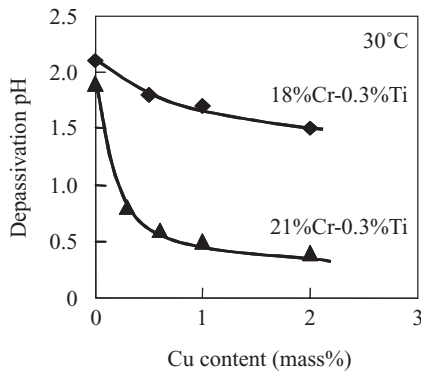


図3 18%Cr-0.3%Ti 鋼および 21%Cr-0.3%Ti 鋼の脱不動態 pH に及ぼす Cu 添加の影響

Fig.3 Effect of Cu addition on the depassivation pH of 18%Cr-0.3%Ti stainless steels and 21%Cr-0.3%Ti stainless steels

せた硫酸水溶液に浸漬し、 $-700\text{ mV} \times 10\text{ min}$ のカソード処理を行った後、16 時間後の自然浸漬電位を測定し、再不動態化による電位上昇が認められない最大の pH とした。この値が低いほど再不動態化しやすいといえる。18%Cr 鋼に比べて 21%Cr 鋼では、Cu 添加により顕著に脱不動態化 pH が低下しており、高 Cr 化と Cu 添加が再不動態化の促進にも有効であることを示している。それぞれの鋼種の pH が 2 での自然浸漬電位を図 4 に示す。Cu 添加鋼の方が Cu 無添加鋼より貴な電位となった。これは高 Cr 化と Cu 添加が再不動態化を促進するだけでなく、再不動態化後の不動態皮膜を強固にする効果もあることを示している。

高 Cr 化と Cu 添加を同時に行うと、表面に Cu が濃化して再不動態化しやすくなるとともに、再不動態化後の電位が貴となるために不動態皮膜中の Cr 濃度が上昇して皮膜が強固になり、耐食性が向上すると考えられる⁵⁾。

図 5 に Cu 添加量を変化させた 20%Cr-0.3%Ti 鋼を千葉海浜地区（護岸より 10 m）に 1 ヶ月間暴露後の発錆面積率を示す。Cu 無添加鋼に対して 0.3~0.6%Cu 添加鋼では発錆面積が少なく良好な耐食性を示しているが、1%以上の

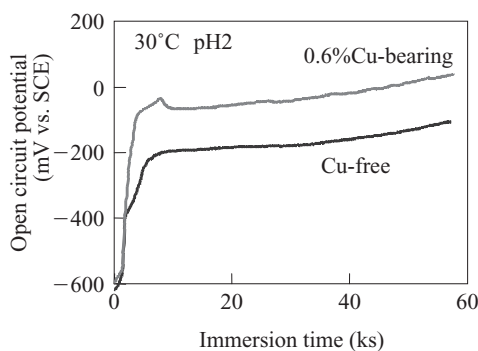


図4 21%Cr-0.3%Ti ステンレス鋼の自然浸漬電位に及ぼす Cu 添加の影響

Fig.4 Effect of Cu addition on the open circuit potential of 21%Cr-0.3%Ti stainless steels

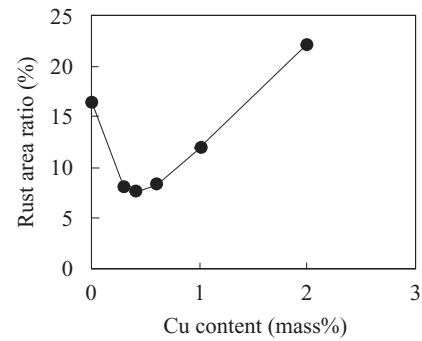


図5 1 ヶ月大気暴露した 20%Cr-0.3%Ti ステンレス鋼の発錆面積率に及ぼす Cu 添加量の影響

Fig.5 Influence of Cu content on the rust area ratio of 20%Cr-0.3%Ti stainless steels after one month exposure

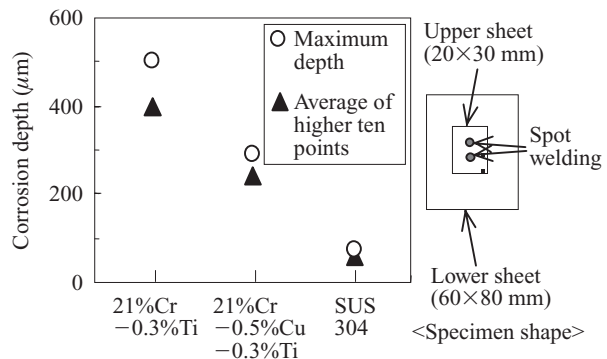


図6 90 サイクルの JASO-CCT で 21%Cr-0.3%Ti ステンレス鋼に生じた隙間腐食の浸食深さに及ぼす Cu 添加の影響

Fig.6 Effect of Cu addition on the crevice corrosion depth of 21%Cr-0.3%Ti stainless steels after 90 cycles JASO M 609-91 mode cyclic corrosion test (JASO: Japanese Automobile Standards Organization)

Cu を添加すると逆に発錆率が増加している。これは、鋼中に数十ナノメートル程度の微細な金属 Cu が析出して発錆起点となるためである。この結果から Cu の添加量を 0.4% に選定した。

図 6 に JASO（自動車技術会）M 609-91 に準拠した塩乾湿複合サイクル腐食試験（1 サイクル：塩水噴霧（5%NaCl 水溶液、35°C、2 時間）→乾燥（60°C、相対湿度 20~30%、4 時間）→湿潤（50°C、相対湿度 95%以上、2 時間））の 30 サイクル後の隙間腐食に対する Cu 添加の影響を示す。SUS304 には劣るが、Cu 添加により侵食深さが低減しており、Cu 添加は隙間腐食低減にも効果があることが分かる。

以上の実験結果から、JFE443CT の基本成分を 21%Cr-0.4%Cu とした。

2.3 成分設計

表 1 に JFE443CT の化学成分を示す。21%Cr-0.4%Cu の基本成分に、高 Cr および Cu 添加の効果を最大限引き出すために鋼中の C および N を精錬により極力低減（SUS430

表 1 JFE443CTの化学成分

Table 1 Chemical composition of JFE443CT

Steel grade	(Typical values, mass%)						
	C	Cr	Ni	Cu	Ti	Nb	N
JFE443CT	0.01	21	—	0.4	0.3	—	0.01
SUS430	0.04	16	—	—	—	—	0.04
JFE430CuN (SUS430J1L)	0.01	19	—	0.5	—	0.4	0.01
SUS304	0.05	18	8	—	—	—	0.03

の1/6~1/4程度に高純度化)している。さらに、安定化元素として0.3%のTiを添加することにより、鋼中に残するC, NをTi炭化物, Ti窒化物として無害化し、溶接部の耐食性の確保と加工性の向上を行っている。

なお、安定化元素にNbではなくTiを選定した理由は、鋼板の再結晶温度を下げることにより、普通鋼製造ライン(タンデム圧延-連続焼鈍酸洗ライン(CAL))での製造を可能にするためである。これにより、JFE443CTは一般的なステンレス鋼の表面仕上げである2B(焼鈍酸洗材), BA(光輝焼鈍材)に加えて生産性の高い機能品仕上げ(タンデム-CAL仕上げ)を品揃えすることができた。機能品仕上げは2B仕上げに比較して表面粗度が大きいいため、塗装密着性が良い利点がある。

2.4 製造技術の確立

Cr添加量が20%を超える高Crフェライト系ステンレス鋼は精錬(C, Nの低減)での製造負荷が大きいことや熱間圧延時に表面欠陥が生じやすいこと、さらにスラブや熱延板の靱性が低く量産化が難しい。当社では、不純物元素のC, Nを効率よく除去できる大排気量かつ大容量のSS-VOD(強攪拌真空酸脱炭炉: strongly stirred vacuum oxygen decarburization)の使用⁶⁾と、SUS447J1(30%Cr-2%Mo)や20%Cr-5%Alステンレス鋼をはじめとする多くの難製造性高Crフェライト系ステンレス鋼の製造で蓄積した製造技術⁷⁾を活用することにより、JFE443CTの大量生産技術を確立した。

3. JFE443CTの特性

3.1 耐食性

JFE443CTと従来鋼の孔食電位を図7に示す。SUS430J1LはMo無添加フェライト系ステンレス鋼のJIS規格鋼種のなかではもっとも耐食性が高いが、その孔食電位はSUS304より低く、SUS304と同等の耐食性とはいえない。それに対して、JFE443CTの孔食電位はSUS304と同等である。

写真1にJASO M 609-91に準拠した塩乾湿複合サイクル腐食試験での30および150サイクル後の試験片の外観を示す。SUS430は著しく発錆している。SUS430J1Lは、

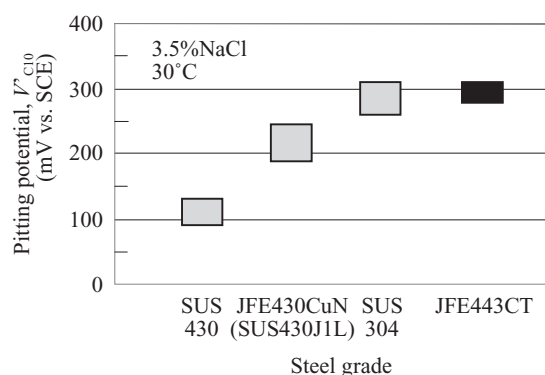


図7 JFE443CTの孔食電位

Fig.7 Pitting potential of JFE443CT

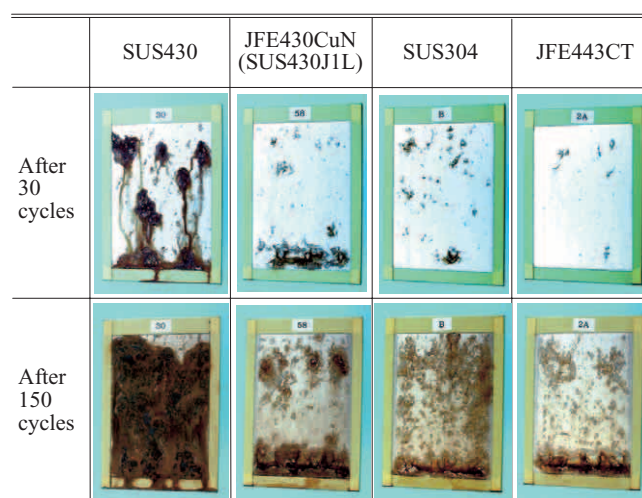


写真1 塩乾湿複合サイクル腐食試験(JASO M 609-91, JASO: Japanese Automobile Standards Organization)での試験片外観(表面600番研磨仕上げ, 試験片寸法60×80mm)

Photo 1 Appearance of various stainless steels after JASO M 609-91 (JASO: Japanese Automobile Standards Organization) mode cyclic corrosion test (#600 polished surface, Sample size: 60 × 80 mm)

SUS304より発錆面積は少ないがそれぞれの錆はより深く進行していた。JFE443CTはSUS304より発錆量が少なく良好な耐食性を示している。

写真2に沖縄海浜地域(護岸から20m)で大気暴露試験後の外観を示す。SUS304では全面に点錆が見られる。これに対して、JFE443CTでは発錆はほとんど見られず、SUS304以上の優れた耐食性を示している。

以上のように、開発の目標とした屋内外での一般的な腐食環境(中性塩化物環境)では、JFE443CTはSUS304に比べて同等以上の優れた耐食性を有している。

3.2 機械的特性

表2にJFE443CTの機械的特性を示す。本鋼の機械的特性はSUS430J1Lと同程度であり、SUS430に比べると延性および r 値(ランクフォード値)が高く加工性に優れてい

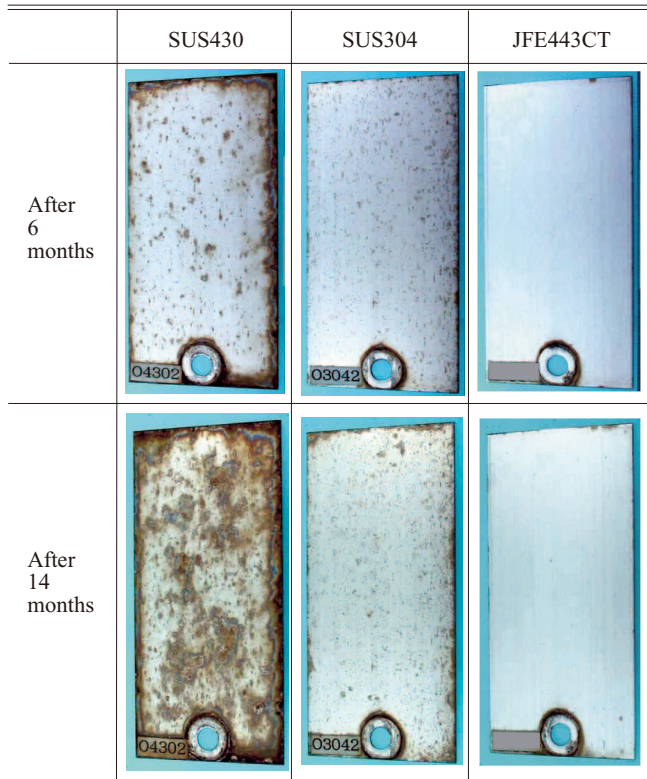


写真 2 沖縄海浜地区で大気暴露試験した JFE443CT, SUS304 および SUS430 の外観 (表面 800 番研磨仕上げ, 試験片寸法: 75 × 150 mm)

Photo 2 Appearance of JFE443CT, SUS304, and SUS430 after 6 and 14 months filed exposure test in a coastal area at Okinawa (#800 surface finished, Sample size: 75 × 150 mm)

る。特に r 値は SUS304 より優れており、本鋼の深絞り性は良好である。

3.3 物理的特性

表 3 に JFE443CT の物理的特性を示す。本鋼の物理的特性は他のフェライト系ステンレス鋼と同等である。磁性があり、マグネット式の器具やアクセサリーが利用できる。また、SUS304 に比べ熱膨張係数が小さく、熱伝導性に優れている。これにより、溶接による変形が低減できることが多い。また、密度が 7.74 と SUS304 の 7.93 に比べ小さいことから、2.5% ほど軽量化できる特長も有している。

4. おわりに

JFE443CT は、Cr 含有量を 21% に高めるとともに 0.4% の Cu を添加することにより中性塩化物環境で SUS304 と同等の優れた耐食性をもち、Ni, Mo 無添加とすることにより SUS304 より安価であり、中性塩化物環境で使用される用途での SUS304 代替鋼に最適である。

2006 年から Ni が高騰して SUS304 の価格が上昇しており、JFE443CT の需要は急激に増大している。現在、本鋼は厨房機器、建材建具や家電、自動車、産業機械などで SUS304 代替として広く使用されている。それらの例を写真 3 に示す。

さらに、JFE443CT の適用拡大により、韓国、中国のス

表 2 JFE443CT の機械的特性

Table 2 Mechanical properties of JFE443CT
(Typical values, Specimen thickness: 0.8 mm)

Steel grade	0.2% proof stress (MPa)	Tensile stress (MPa)	Elongation (%)	Mean r -value
JFE443CT	305	483	31	1.3
SUS430	320	490	29	1.0
JFE430CuN (SUS430J1L)	356	496	29	1.3
SUS304	260	645	60	1.0



写真 3 JFE443CT の適用事例

Photo 3 Applications of JFE443CT

表 3 JFE443CT の物理的特性

Table 3 Physical properties of JFE443CT

Steel grade	Density (g/cm ³)	Electro resistivity (10 ⁻⁶ Ω·cm)	Magnetism	Specific heat 25°C (J/kg·°C)	Thermal conductivity 100°C (W/m·°C)	Thermal expansion coefficient 20–100°C (10 ⁻⁶ /°C)	Young's modulus (GPa)
JFE443CT	7.74	58	Magnetic	440	22.5	10.5	204
SUS430	7.70	60	Magnetic	460	26.1	10.4	200
JFE430CuN (SUS430J1L)	7.73	61	Magnetic	460	24.0	10.5	203
SUS304	7.93	70	Non-magnetic	500	16.2	17.3	193

ステンレス鋼メーカーからも同様の鋼種の供給が始められている。

今後、JFE443CTを含めた21%Cr-Cuステンレス鋼がSUS304代替鋼の世界標準となり、省資源やステンレス鋼の安定供給に貢献することが期待されている。

- 6) 鍋島祐樹, 小倉滋, 山田純夫. 川崎製鉄技報. 1996, vol. 28, no. 4, p. 206.
- 7) 佐藤進, 宇城工, 石井和秀. 川崎製鉄技報. 1999, vol. 31, no. 1, p. 28.

参考文献

- 1) 井口貴朗, 尾崎芳宏. JFE 技報. 2008, no. 20, p. 16.
- 2) 塩川隆, 矢沢好弘, 岡田修二. JFE 技報. 2008, no. 20, p. 22.
- 3) 岡田修二, 栃原美佐子, 横石規子, 石井和秀, 古君修. CAMP-ISIJ. 2005, vol.18, p.1637.
- 4) Makiishi, N.; Okada, S.; Ishii, K.; Sato, K. 5th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices 05. 2005, p. 414.
- 5) 石井知洋, 船川義正, 宇城工, 山下英明. CAMP-ISIJ. 2007, vol. 20, no. 3, p. 430.



石井 和秀



石井 知洋



太田 裕樹