

技術論文

特殊ステンレス鋼，純ニッケル及び純チタンの極薄板の特性と用途

Properties and Uses of Specialty Stainless Steel, Pure Nickel and Commercial Pure Titanium Foil

松本 啓* 喜多 勇人
Satoshi MATSUMOTO Hayato KITA

抄 録

新日鐵住金(株)直江津製造所では特殊ステンレス鋼，純ニッケル，純チタンなどの高機能な極薄板を製造しており，これらは自動車，電子部品，電池材料および音響機器など様々な分野で適用されている。薄板製造設備の概略及び極薄金属製品の特性と用途例を紹介する。ステンレス鋼極薄板製品では，表面皮膜の改質により精密プレス金型の寿命を改善した。二相ステンレス鋼極薄板はフレキシブル管などに適用される。純ニッケル箔はリチウムイオン電池の負極リード材，純チタン箔はスピーカーの振動板にそれぞれ使用されている。

Abstract

NSSMC Naoetsu Works produce the thin strip of specialty stainless steel, pure nickel and commercial pure titanium as a highly functional material, which have been applied in various fields such as automobiles, electronic components, battery materials, and audio equipment, etc. In this paper introduce the outline of manufacturing facilities, and characteristics and applications of thin metal products. In the case of stainless steel thin products, stainless steel surface is modified to improve the mold life of precision press. Thin strip of duplex stainless steel is applied to the flexible tube. Pure nickel foil is applied to negative-electrode material of lithium-ion rechargeable battery. And commercial pure titanium foil is applied to speaker diaphragm, respectively.

1. 緒 言

新日鐵住金(株)直江津製造所では高平坦性と板厚精度が要求される精密圧延ステンレス鋼薄板を主体として，各種ステンレス鋼，純ニッケル，ニッケル基合金，純チタン及びチタン合金など付加価値の高い金属薄板，箔を製造している。さらに結晶粒径制御や表面改質といった独自技術を適用した高機能材料を開発，製品化している。これらは自動車，電子部品，電池材料，音響機器など様々な分野に適用されている。本稿では直江津製造所の薄板製造設備の概略及びステンレス鋼，純ニッケル及び純チタンの極薄板，箔製品の特性と用途の一例を述べる。

2. 直江津製造所の薄板製造設備について¹⁻³⁾

直江津製造所では熱間圧延コイル以降の冷間圧延を行っており，主に板厚 0.3mm 以下の極薄板製品を製造している。ここで扱う金属材料は高変形抵抗かつ高加工硬化能を有するもの，あるいは高温焼鈍が必要なものが多い。

極薄領域になると1パスあたりの圧下量を大きく取ることが難しく，圧延荷重の増大によりロール扁平やキスロールが発生して形状制御が難しくなること，あるいは面剛性が低く焼鈍が難しいことなど，製造の難易度は高くなる。極薄材料が使用される精密部品やガスケットなどの用途では特に板厚精度と平坦性を厳しく求められるため，高度な製造技術が必要となる。

極薄材料の仕上げ冷間圧延は表1に示す箔専用ミル(4CM)または精密圧延品専用ミル(5CM)で行う。4CMは

表1 冷間圧延設備の仕様
Specification of cold rolling mill

	4CM	5CM
Mill type	12-hi Cluster type mill	6-hi UC mill
Work roll diameter	25 - 60 mm	UC-1 : 125 - 135 mm UC-4 : 60 - 80 mm
Final thickness	0.01 - 0.5 mm	0.05 - 1.5 mm
Width of the product	Max. 400 mm	Max. 680 mm

* チタン・特殊ステンレス事業部 チタン技術部 チタン商品技術室 主幹 東京都千代田区丸の内 2-6-1 〒100-8071

12段クラスター型ミルであり、主に板厚0.08mm以下の箔製品を製造している。精密圧延品の量産設備である5CMはUCミル(Universal Crown control mill)の導入により平坦度制御性と高圧下性を兼備した設備であり、品種、寸法、用途に応じて大径ワークロール(UC-1)と小径ワークロール(UC-4)を切り替えて使用する。また、平坦度要求の厳しい製品についてはテンションレベラ設備で形状矯正を行う。

焼鈍は連続焼鈍酸洗設備(AP: Annealing & Pickling)または連続光輝焼鈍設備(BA: Bright Annealing)で行う。AP設備は燃焼ガス雰囲気中で焼鈍した後に酸洗脱スケールを行う設備であり、中間焼鈍及び比較的板厚の厚い製品の仕上げ焼鈍に用いる。BA設備は炉内雰囲気として-40℃以下の低露点に制御されたN₂とH₂の混合ガスまたはArガスが用いられる。ここでは無酸化雰囲気中で焼鈍されるため焼鈍前(圧延肌)と同等の表面状態を保つことができると及び脱スケールが不要であることから、極薄板の中間焼鈍及び仕上げ焼鈍に用いられる。さらにBA設備は結晶粒径コントロール、歪取り熱処理、表面窒化処理など機能性を高める手段としても活用される。

3. ステンレス鋼極薄板

3.1 精密圧延ステンレス鋼極薄板について

オーステナイト系ステンレス鋼SUS304, SUS301は冷間加工による加工硬化を活用して高強度化できる。これらは板ばね、皿ばねなどとして自動車部品や電子部品、機械部品、OA・IT機器など幅広い分野で使用されている。近年は安価な海外材が台頭しているが、直江津製造所では板厚0.3mm以下の精密圧延ステンレス鋼極薄板ならびに独自技術(結晶粒細粒化、表面皮膜改質など)を適用した高機能ステンレス鋼極薄板を製造している。このうちステンレス鋼極薄板の主力商品である自動車エンジンガasket用及び精密加工用材料については本誌別稿で報告する。

3.2 ステンレス鋼極薄板の表面皮膜改質

ステンレス鋼の表面には厚さ数nmの極薄い酸化皮膜(不動態皮膜)が存在し、その保護作用によって耐食性を発揮することが知られる。ステンレス鋼極薄板の板厚が薄くなると表面皮膜の物理的性質がその材料特性に影響を与えることがある。

ハードディスクなどに使用されるミニチュアベアリングの部品(図1)には板厚0.08~0.2mmのSUS304 BA(焼鈍材)が用いられる。ここでは1分間に数百回という超高速の精密プレス加工により製造されており、加工精度の高度化及びプレス高速化にともない金型の摩耗が問題となっている。そこでSUS304に独自の表面処理を施して表面皮膜を改質することにより、従来材に比べて精密プレス金型寿命を2倍以上に改善できた。

プレス金型寿命に及ぼす表面皮膜物性の影響を調べる



図1 ミニチュアベアリング(SUS304 BA)
Miniature bearing cover(SUS304 BA)

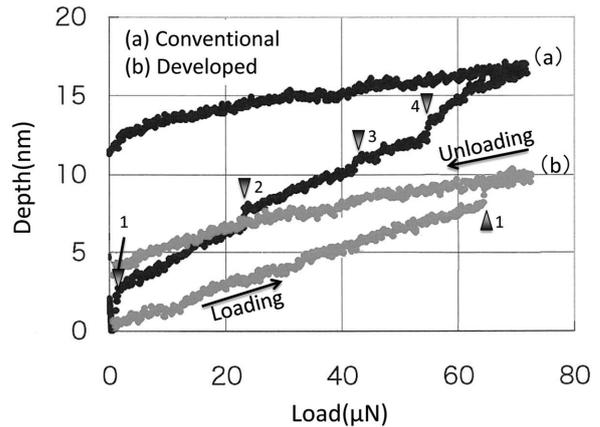


図2 ナノインデンテーション測定結果
Nano-indentation measurement

ため、超微小硬度測定(ナノインデンテーション法⁴⁾)により極表層付近の硬さを調査した。図2はステンレス鋼極薄板の表面にダイヤモンド製極微小圧子を押し込み、数十μNレベルの微弱荷重を負荷-除荷しながら圧子押し込み深さをプロットしたものである。供試材は板厚0.1mmのSUS304であり、従来材(a)はBA焼鈍まま、開発材(b)はBA焼鈍後に独自表面処理を施したものである。両者を比較すると開発材は従来材に比べて同一負荷状態における押し込み深さが小さく、かつ除荷後の残留深さ(皮膜の塑性変形量)も小さくなっており、薄くて硬い表面皮膜が形成されていることがわかる。一方、従来材は荷重負荷過程で複数の不連続点(▼印)が見られ、BA焼鈍中に形成された表面皮膜はナノレベルの視点では厚くて脆いことがわかる。

精密プレス加工における金型摩耗は、ステンレス鋼極薄板の表面皮膜が金型との接触によって破壊され、露出した素地金属と金型との凝着が高速で繰り返されることにより進行したものと考えられる。開発材は硬い表面皮膜を有しているため上述のような皮膜破壊が生じにくく、そのため金型寿命が改善されたものと推察される。

3.3 二相ステンレス鋼の極薄板製品

オーステナイト・フェライト二相ステンレス鋼は強度と

表2 主要化学組成及び機械的性質の一例
Principal chemical compositions and an example of the mechanical properties

	Principal chemical composition	0.2% yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Hardness HV1
NSSMC-NAR-DP-3W	25Cr-7Ni-3Mo-2W-0.3N-LC	649	948	26	297
SUS316L	18Cr-12Ni-2.5Mo-LC	208	554	59	134

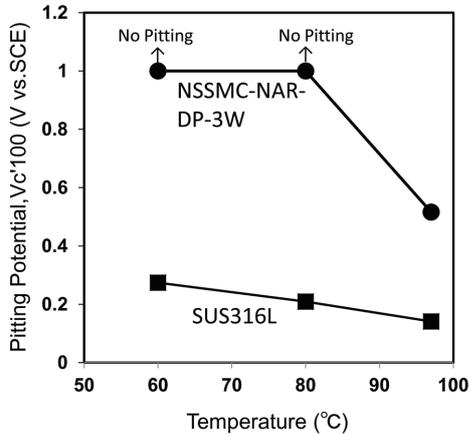


図3 人工海水中における孔食電位測定結果
Pitting potential measurement in artificial sea-water

耐食性に優れ、化学プラントや海水関連機器、構造用材料などに使用されている。直江津製造所では高温の塩化物や海水環境あるいは各種酸環境（硫酸、塩酸など）での耐食性に優れたスーパー二相ステンレス鋼 NSSMC-NAR-DP-3W⁹⁾（UNS S32974、以下 DP-3W と表記）の厚板、薄板を製造している。

二相ステンレス鋼を冷間圧延する場合、強度が高いため圧下量を大きく取ることができない。また、高温で475℃脆化やσ脆化を生じやすいことや、溶体化温度で超塑性現象⁶⁾を示すためコイル材を焼鈍する場合に幅や板厚の縮みを生じることがある。そのため一般のステンレス鋼に比べて薄板製造は難しい。これに対し圧延パススケジュールの最適化及び焼鈍時の温度管理と張力制御により、板厚0.2mmまでの極薄板の製造を実現した。

DP-3W と一般的な高耐食ステンレス鋼 SUS316L の性能を比較した。表2に DP-3W と SUS316L の主要化学組成及び薄板（板厚 0.5mm の焼鈍材）における機械的性質の一例、図3に高温の人工海水中で測定した孔食電位 (Vc'100) を示す。DP-3W は SUS316L に比べて0.2%耐力、強度とも高い値を示す。また DP-3W は 80℃まで孔食発生は認められず、97℃でも SUS316L より貴な孔食電位を示しており、高温海水中での耐孔食性に優れていることがわかる。

DP-3W 薄板（板厚 0.7～1mm）は海洋構造物鋼管杭カパー材、各種酸性溶液に曝される電子部品製造用めっき治具などで実用化されている。さらに板厚 0.2mm の極薄板を用いて製作したフレキシブル管（図4）は従来品（SUS304、SUS316L）よりも耐食性、強度、耐久性に優れており、水



図4 NSSMC-NAR-DP-3W 製フレキシブル管（0.2mm厚×20mm径）
Flexible tube of NSSMC-NAR-DP-3W (0.2mm thickness × 20mm diameter)

道配管や海水淡水化設備などの継手部品への適用を進めている。また高強度の二相ステンレス鋼を薄肉化することにより高強度軽量部材のような新しい用途展開も期待できる。

4. 純ニッケル箔

4.1 純ニッケルの特性

純ニッケルは苛性ソーダなどのアルカリ溶液に優れた耐食性を示し、ハロゲンガスや非酸化性酸にも耐えることからソーダ工業の機器、塔槽類、あるいは熱交換器などに使用されている。また、電気抵抗が小さく（純鉄の約0.7倍）、加工性、溶接性もよいためソーダ電解電極、めっき電極、電池部品などに使用されている。直江津製造所では低炭素、Ni純度99.5%以上の純ニッケル（JIS H4551 NW2201）を製造して、用途に応じた厚板、薄板製品を供給している。

4.2 リチウムイオン電池について

新日鐵住金(株)製純ニッケル箔はリチウムイオン電池負極リード材料（図5）として国内外の有力電池メーカーに



図5 リチウムイオン電池用純ニッケルリード
Pure nickel lead for lithium-ion rechargeable battery

採用されている。リチウムイオン電池は二次電池の中で最もエネルギー密度が高く、高容量化や小型化が可能であり、ノート型パソコン、携帯電話、デジタルカメラ、ポータブル音楽プレーヤーなどの電池として1990年代後半から急速に普及してきた。リチウムイオン電池は形状によって円筒形、角型、ラミネート型に分類される。いずれの場合も、電池内部から電流を取り出すための端子（リード）が取り付けられる。正極リードにはアルミニウム、負極リードには純ニッケルが使用される。民生用小型電池のリード部品は板厚0.05～0.15mmの金属箔を数mm幅に精密スリットした後、短冊状に切断して使用される。

4.3 負極リード用純ニッケル箔の製造技術

純ニッケル箔はステンレス鋼と同じく電気炉溶解から冷間圧延まで社内一貫で製造しており、生産性が高く、品質安定性に優れる。また一貫製造体制を採ることによって品質、歩留り、デリバリーを一元管理できることも利点である。さらに新日鐵住金(株)研究所と協力して製造技術の改善及び利用技術（溶接、スリット、表面特性など）の研究によりユーザーの技術課題に対する支援を可能としている。

リチウムイオン電池は高い信頼性が要求され、使用部材の一つ一つに厳しい品質管理が求められる。リード材料は表面品質が重視されるため、オンライン疵検査装置でコイル全長にわたり表面欠陥を記録しており、スリット後の細幅条での欠陥位置トレースが可能である。ラミネート型電池ではリード表面に絶縁フィルムを貼り付けてラミネートパックに封入される。この場合、絶縁フィルムとの密着性を確保するため、純ニッケル箔には表面濡れ性が良いことが求められる。そこで素材表面の清浄性を確保するため材料に接するロールの適正管理、さらには濡れ性を持続するため梱包方法選定及び空調管理下で保管を行っている。純ニッケル箔はスマートフォンやタブレットPCなどのリチウムイオン電池負極リード材として今後も需要増大が期待される。

5. 純チタン箔

5.1 スピーカー振動板素材としての純チタン箔

チタンは軽量で比強度が高く耐食性が高いため、航空宇宙から化学、電力、医療、スポーツなど様々な分野で使用されている。その中でJIS H4600（チタン及びチタン合金の板）に規定される下限板厚0.2mmを下回る純チタン箔の用途の1つにスピーカー振動板がある⁷⁻⁹⁾。

スピーカー振動板はスピーカーの中で空気に振動を伝える重要な部品であり、使用音域により高音側からツイーター、スクーカー、ウーファーと全ての音域に対応できるフルレンジに分類される。スピーカーの音質は振動板材質の物理特性（密度、比弾性率、内部損失）の影響を受ける⁸⁻¹⁰⁾。密度が小さいほど低いエネルギーで振動できる。

表3 スピーカー振動板材質⁷⁻⁹⁾
Materials of speaker diaphragm

Material	Specific rigidity	Internal loss	Example	Range
Paper	Low	High	Pulp, composite paper, etc.	Full range, woofer, squawker, tweeter
Polymer	Low	High	Polyester, polypropylene, aramid, carbon fiber, etc.	Woofer, squawker
Metal	High	Low	Beryllium, magnesium, aluminum, titanium	Tweeter

表4 スピーカー振動板に用いられる材質の特性⁸⁻¹⁰⁾
Characteristics of speaker diaphragm materials

	Density (g/cm ³)	Young's modulus (GPa)	Specific rigidity (cm ² /s ²)	Speed of sound (m/s)	Internal loss
Paper	0.55	2.0	0.36 × 10 ¹¹	1900	0.04
Polymer	0.98	8.7	0.89 × 10 ¹¹	2980	0.05
Beryllium	1.84	287	15.6 × 10 ¹¹	12500	0.005
Magnesium	1.77	41	2.3 × 10 ¹¹	4800	0.01
Aluminum	2.69	74	2.8 × 10 ¹¹	5300	0.002
Titanium	4.51	106	2.4 × 10 ¹¹	4900	0.002

比弾性率 (E/ρ, E: ヤング率, ρ: 密度) が高くなると材料の分割振動に起因するノイズが低減される。内部損失が大きくなると材料の共振ピーク抑制及びスピーカー振動応答性の向上に有効である。

一般に、スピーカー振動板には紙、高分子及び金属が用いられる。表3に各種振動板用材質の特徴を示す。比弾性率の高い金属材料は高音用のツイーターに用いられ、内部損失の大きい高分子や紙は中低音用のスクーカーやウーファーに用いられることが多い。チタンは表4に示すスピーカー振動板に用いられる金属材料の中でベリリウム（高比弾性率）やマグネシウム（内部損失大）よりも加工性に優れ、アルミニウム（良加工性、安価）よりも強度が高い。そのためチタンはアルミニウムに次いで多く用いられている。

5.2 純チタン箔の成形性改善

高音用ツイーターの振動板は碗を伏せたようなドーム型をしている。スピーカーメーカーではプレスまたはエアブロー方式でドーム形状に加工するため、材料特性として張り出し成形性が求められる。一般的に純チタン薄板は結晶粒径が大きいほうがn値（加工硬化特性）は大きく、張り出し成形性が優れるとされる。しかし板厚数十μmの純チタン箔の場合は結晶粒径を大きくするには限界がある。そこで純チタン箔の成形性を改善するために結晶粒径の最適化を行った。

試験は表5に示すJIS 1種相当の純チタン薄板を板厚

表5 スピーカー用純チタンの化学組成 (mass%)
Chemical compositions of CP titanium for speaker diaphragm use

C	H	O	N	Fe	Ti
0.004	0.0008	0.035	0.004	0.022	Bal.

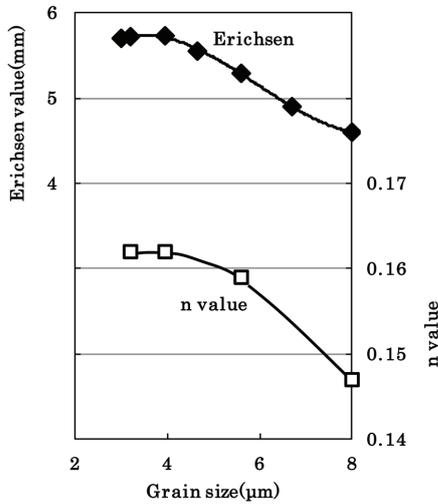


図6 成形性に及ぼす結晶粒径の影響^{12,13)}
Effect of grain size on formability

25 μm に冷間圧延したものを使用した¹¹⁻¹³⁾。これを連続光輝焼鈍設備にて620～740 $^{\circ}\text{C}$ まで温度を変えて焼鈍した。純チタン箔の成形性はエリクセン試験, 圧延方向のn値は引張試験により調査した。

図6に各種温度で焼鈍して結晶粒径をコントロールした試験片のエリクセン試験結果を示す。一般的なチタン薄板の張り出し成形性は, 結晶粒径を大きくすると約80 μm まではn値増加に応じて上昇し, 80 μm を超えると肌荒れが生じて低下する¹⁴⁾。しかし, 板厚25 μm の純チタン箔の場合, 結晶粒径が約4 μm の時にn値が大きく最も張り出し成形性が高い。それよりも結晶粒径が大きくなるとn値が小さくなり成形性が悪化した。これは板厚数十 μm の箔では結晶粒が大きくなると板厚方向の結晶粒の数が少なくなるためである。純チタンの結晶構造は六方最密構造のため, 結晶毎の異方性が大きい。十分な板厚があれば結晶毎の異方性は平均化されるが, 箔の場合は板厚方向の結晶粒の数が少なく結晶毎の異方性が平均化されない。そのため局部変形が生じ成形性が低下する。すなわち純チタン箔の成形性を向上するには一般的な純チタン薄板とは異なり, 結晶粒を微細化することが有効である。

以上のように最適条件で製造することにより成形性の優れたスピーカー振動板用純チタン箔が得られた。図7に純チタン箔の例を示す。さらにその純チタン箔を用いたスピーカー振動板の例を図8に示す。図9は新日鐵住金(株)製純チタン箔を用いた20mm径のスピーカー振動板の周波数特性を調査したものである。この図に示すように幅広い周波数の範囲で特性も良好で高音域まで高い伸びを得ることが

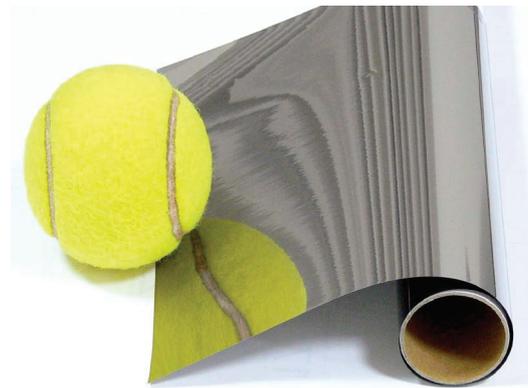


図7 純チタン箔
Commercial pure titanium foil



図8 スピーカー振動板加工例
Example of speaker diaphragm

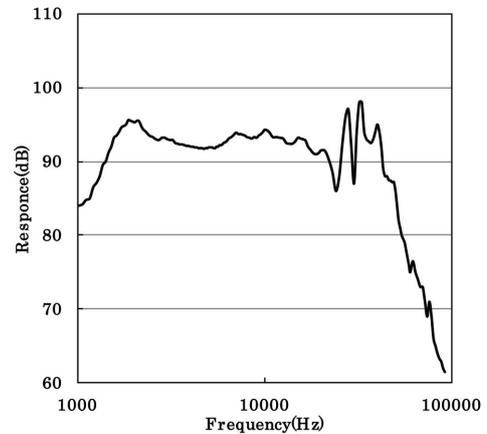


図9 純チタン箔を用いた振動板の周波数特性¹¹⁾
Frequency response of titanium diaphragm

確認できた¹¹⁾。チタン製スピーカー振動材は音響装置向けだけでなく, カーオーディオや携帯端末向けへの需要広がりが見込まれる。

6. 結 言

本稿では直江津製造所の薄板製造設備の概略および特殊ステンレス鋼, 純ニッケル, 純チタンの極薄板の特性と用途例を紹介した。独自の表面処理によって表面改質したステンレス鋼極薄板の適用により精密プレス金型寿命が向

上した。スーパー二相ステンレス鋼 DP-3W は板厚 0.2mm までの極薄板を製造しており、フレキシブル管などへの用途展開を進めている。純ニッケル箔は高品質なりチウムイオン電池負極リード材として国内外の電池メーカーに採用されている。成形加工性を改善した純チタン箔はスピーカー振動材として使用される。

謝 辞

NSSMC-NAR-DP-3W 製フレキシブル管を製作、提供いただいた(株)昭和螺旋管製作所に感謝いたします。

参考文献

- 1) 松本勇松 ほか：日本ステンレス技報. 25, 67 (1990)
- 2) 池田敏郎：日本ステンレス技報. 26, 63 (1991)
- 3) 鋸屋正喜 ほか：日本ステンレス技報. 22, 115 (1987)
- 4) 大村孝仁：表面技術. 51, 255 (2000)
- 5) 小川和博 ほか：住友金属. 46, 80 (1994)
- 6) 前原泰裕：鉄と鋼. 70, 2168 (1984)
- 7) 吉川昭吉郎：チタニウム・ジルコニウム. 35, 14 (1987)
- 8) 竹之内研一：日本音響学会. 47, 104 (1991)
- 9) 駒村光弥 ほか：日本音響学会. 3, 103 (1977)
- 10) 馬場文明：高分子. 43, 742 (1994)
- 11) 鋸屋正喜 ほか：日本ステンレス技報. 23, 37 (1988)
- 12) 藤澤一芳 ほか：CAMP-ISIJ. 33, 1712 (1990)
- 13) 土居正治 ほか：日本塑性加工学会圧延工学分科会第 53 回資料. 1993
- 14) 日本チタン協会：チタンの加工技術. 1992, p. 85



松本 啓 Satoshi MATSUMOTO
チタン・特殊ステンレス事業部
チタン技術部 チタン商品技術室 主幹
東京都千代田区丸の内2-6-1 〒100-8071



喜多勇人 Hayato KITA
チタン・特殊ステンレス事業部
特殊ステンレス商品技術室 主幹