

ステンレス鋼における稀少資源使用量削減と高機能化の同時実現と今後の展望

秦野正治*

1. はじめに

ステンレス鋼は耐熱性や耐食性に優れた鉄鋼材料であり、自動車や家電、厨房、建材から石油、化学プラントをはじめとするエネルギー分野にも幅広く使用されている。図1には、ISSF 統計に基づいた2013暦年のステンレス粗鋼生産実績を示している⁽¹⁾。近年、世界のステンレス粗鋼生産量は3,500万Mgを超える。これらステンレス鋼は、CrとNiを添加したオーステナイト(γ)系、Niをほとんど含有しないフェライト(α)系に大別される。ここで、 γ 系はSUS304(18%Cr-8%Ni)とSUS316L(18%Cr-12%Ni-2%Mo)に代表される。特にSUS304は、その発明以来1世紀を経た現在も、世界のステンレス生産量で約40%を占める汎用鋼である。

現在、ステンレス鋼の原料であるCrやNi及びMoは、我が国においてレアメタルに指定され、国家備蓄7鉱種に選定されている。2008年のリーマンショック以降、これらレアメタルの安定供給には不安があり、産業界ではその削減と有効利用が社会的な要請といえる。

本稿では、上述の社会的背景を踏まえ、NiやMoの削減

を志向したステンレス鋼の開発を概観し、Snを有効利用してCrの節減をも実現したSn添加ステンレス鋼の開発要素について解説する。更に、今後の展望として、水素エネルギー分野へのステンレス鋼の適用と耐水素脆性に優れた省資源型ステンレス鋼の検討状況についても言及したい。

2. 省資源型ステンレス鋼の方向性

これまで、NiやMoの価格高騰⁽²⁾を背景として、SUS304やSUS316Lの代替材料が種々検討・開発されてきた。図2は、SUS304やSUS316LからのNiやMoの削減による省資源型ステンレス鋼開発の方向性を示している。その主たる方向性としては、(1)Niの一部をMnで置換したCr-Mn-Ni型の γ 系ステンレス鋼(図2①)⁽³⁾、(2)Nを多量に添加してNi量を低減し、Mo量をほとんど無添加としたLean型の2相ステンレス鋼(図2②)⁽⁴⁾、(3)Niをほとんど添加しない α 系ステンレス鋼(図2③)が挙げられる。Cr-Mn-Ni型の γ 系ステンレス鋼は、インドや中国で200系ステンレス鋼として使用されている。Lean型の2相ステンレス鋼は、欧州において開発・普及が先行している。最近、日本においても溶接性を改善した新たなLean型の2相ステンレス鋼(21%Cr-2%Ni-3%Mn+Cu+N)が開発され⁽⁵⁾、その適用が進んでいる。

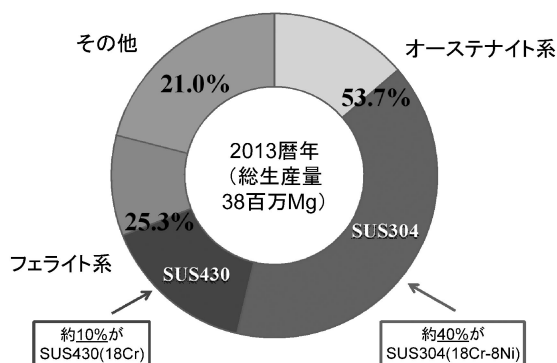


図1 世界のステンレス粗鋼生産実績。

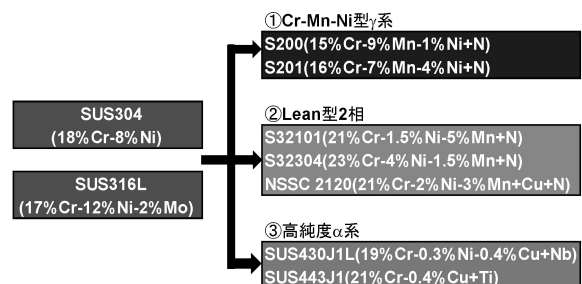


図2 省資源型ステンレス鋼開発の方向性。

* 新日鐵住金ステンレス株式会社研究センター； 上席研究員(〒743-8550 光市島田3434)

Simultaneous Realization of Reducing Amount of Rare Metals (Ni, Mo and Cr) and Technical Advantages in Novel Stainless Steel and Future Prospects of the Materials; Masaharu Hatano (Nippon Steel and Sumikin Stainless Steel Corporation, Research & Development Center, Hikari)

Keywords: stainless steel, corrosion resistance, surface hot-shortness, tin-containing stainless steel, lean duplex phase stainless steel, rare metals saving

† 本稿においては、ステンレス鋼の構成成分比は質量%にて示す。

2015年3月2日受理[doi:10.2320/materia.54.356]

α 系ステンレス鋼は、原料の経済性と精錬・製造技術の進展から日本を中心に開発され、最近では海外にまでその適用が拡大している。中でも、高純度 α 系ステンレス鋼は、CやN等の不純物元素を低減し、NbやTiの安定化元素を添加して耐食性と加工性を高めたステンレス鋼である。実際、19~21%Crを含む高純度 α 系ステンレス鋼(SUS430J1L⁽⁶⁾及びSUS443J1⁽⁷⁾)はSUS304の代替材料として採用されている。

3. Sn添加ステンレス鋼の開発

(1) 従来の技術常識と省Cr型ステンレス鋼の開発経緯

2章で述べた通り、高純度 α 系ステンレス鋼は、日本の精錬・製造技術を駆使した主要な省資源型ステンレス鋼といえる。図3は、代表的な高純度 α 系ステンレス鋼の開発と合金添加量の概念図である。高純度 α 系ステンレス鋼は、使用される腐食環境に応じてCr量を添加することに加え、更にMoや微量のCu等を添加することで耐食性の向上を図っている。すなわち、(Cr+Mo)量を高める高合金化は、耐食性向上の技術常識となっている。微量添加元素として、CuやNiはNbやTiの安定化元素としての役割に加えて、耐食性の向上に利用されてきた。このように従来、高純度 α 系の耐食性向上は高合金化に頼るところが大きく、基本構成元素であるCr量そのものを節減する着想とアプローチは、2010年まで顧みられてこなかった。そこで著者らは、上述した高純度 α 系の潮流の中で、高合金化に依らず、微量のSnを添加するという工業的には前例の無いアプローチによって、Cr量の節減を志向した高純度 α 系ステンレス鋼(Sn添加ステンレス鋼)を開発した⁽⁸⁾。当社では、微量のSn添加を特徴として、SUS430LX(17%Cr)ならびにSUS430J1L(19%Cr)から各々Cr量を節減したNSSC®FW1(14%Cr+Sn)とNSSC®FW2(16%Cr+Sn)を実用化するに至った。

Sn添加ステンレス鋼の開発は、大きく2つの技術的な開発要素を持つ。1つは、微量のSn添加による耐食性の発現効果である。一方でSnは、鉄鋼材料において製造性を阻害する代表的な元素として位置付けられ、熱間加工割れ(表面

赤熱脆性)を誘発させることもよく知られている⁽⁹⁾。そこで2つめの不可欠な開発要素は、Sn添加を可能とする熱間加工割れ抑制機構の解明にある。以下に、2つの開発要素について実験室の小規模溶製で検討した結果を(2)及び(3)で少し詳しく述べる。

(2) Sn添加による耐食性の発現

自然環境の耐食性は、Pourbaixダイアグラムに代表される酸化性/還元性の指標となる電位と、酸性/アルカリ性を示すpHで記述することができる。Snは、Pourbaixの電位-pH図から、ステンレス鋼の基本構成元素であるCrと比較して、腐食しない不動態域の広い元素である。そのため、Snの添加は、高純度 α 系ステンレス鋼の耐食性向上にも寄与するものと着想した。

図4は、微量のSn添加により耐食性の向上を見出した代表的な実験結果である⁽⁸⁾。実験条件は、353 K、0.5質量% NaCl水溶液中6.05×10² ksの浸漬とし、14%Cr鋼で腐食の発生状況に及ぼすSn添加の影響を評価している。これより、14%Cr鋼で観察される発錆や孔開きは、0.05%から0.1%のSnの添加により抑制されていることが分かる。このような実験結果に基づいて、中性塩化物水溶液中において、0.1%程度の微量Sn添加による耐食性の発現効果を明らかにした。

ステンレス鋼表面の耐食性機能は、膜厚数nmの(Cr, Fe)₂O₃からなる不動態被膜が担っている。図5は、Sn添加ステンレス鋼の水溶液中での不動態被膜の形成過程について

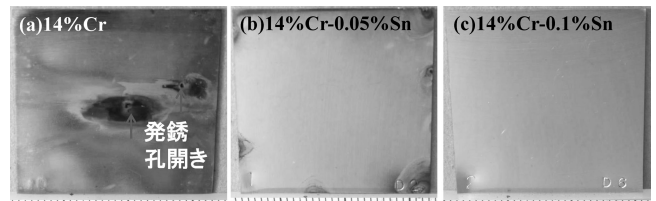


図4 353 K、0.5% NaCl水溶液中6.05×10² ks浸漬後の外観。(a)14%Cr (b)14%Cr-0.05%Sn (c)14%Cr-0.1%Sn
試験片：30 mm角×0.5 mm厚、表面：湿式#600 研磨仕上げ

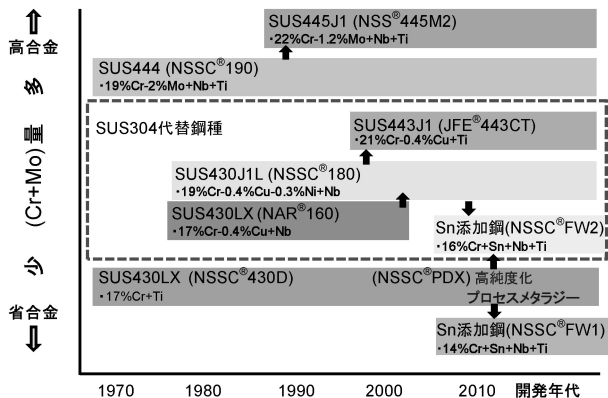


図3 高純度 α 系ステンレス鋼の開発と合金添加量。

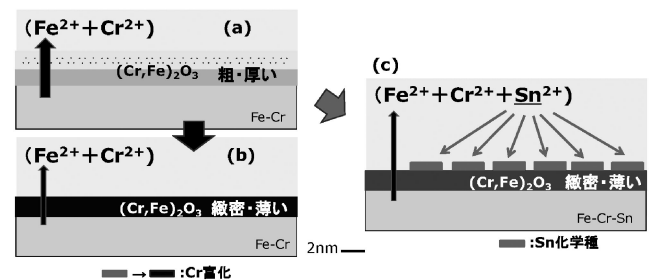


図5 微量のSnの添加による耐食性向上メカニズムを推測した概念図：(a)低Cr鋼、(b)高Cr鋼、(c)低Cr鋼への微量Snの添加。

て、電気化学インピーダンススペクトルなど各種電気化学試験の解析結果⁽¹⁰⁾により推定したものである。通常、14%程度の低Cr鋼では、保護性のある緻密な不動態被膜が形成され難く、水溶液中において素地から Fe^{2+} や Cr^{2+} が溶出し易いために腐食が進行する(図5(a))。高Cr鋼の耐食性は、Cr量に富む緻密な不動態被膜が形成されることにより発現すると、従来は考えられてきた(図5(b))。ステンレス鋼への微量のSnの添加は、水溶液中においてSnの化学種(Sn^{2+} と推定)が表面に吸着して素地の溶解を抑制する効果をもたらす(図5(c))。つまり、低Cr鋼でも、微量のSnが素地の溶解を抑制する過程で、不動態化を促進することにより耐食性が発現しているものと推察される。

(3) 熱間加工割れの抑制メカニズム

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要な鉄源とする。その場合、SnはCuとともに代表的なトランプエレメントであり、普通鋼では0.1%未満の極微量の介在で熱間加工割れを助長する⁽⁹⁾。著者らは過去に、 α 系ステンレス鋼におけるCuやSnによる熱間加工割れは普通鋼と比較して極めて生じ難いことを明らかにしている⁽¹¹⁾。

図6は、過去の研究成果に基づいてCuやSnによる熱間加工割れ抑制の考え方を説明するために、熱間圧延プロセスの加熱後に生成した酸化層と地鉄界面の模式図を示している。熱間圧延プロセスでは、熱間圧延に先立ち鋼材(スラブ)を1373~1523 Kで長時間加熱する。普通鋼の場合、鉄よりも貴なSnはCuとともに酸化されずに地鉄界面及び表層に濃化して低融点化合物を生成し、熱間圧延の際に結晶粒界を起点に表面割れを誘発する。一方、 α 系ステンレス鋼では、表面割れを誘発するCuやSnの合金相は出現し難く、出現しても酸化層中に取り込まれ易いという特徴を有している。前者は加熱時における地鉄の結晶構造(BCC, FCC)に起因し、後者はステンレス鋼特有の酸化挙動に帰着する。つまり、 α 系ステンレス鋼(BCC)の場合、CuやSnの拡散係数は普通鋼(FCC)と比較して1~2桁大きく、CuやSnの濃化は地鉄への拡散により抑制される。更に、熱間圧延が行われる程度の温度下で進む高温酸化の場合、ステンレス鋼は元々の地鉄界面を境界にして、Feの外方拡散による外層スケールに加えて、Crの内部酸化に伴う内層スケール($(Fe, Cr)_3O_4$)も成長する。一方、普通鋼では、鉄の外方拡散による外層スケール(FeO)に限られる。従って、CuやSnの合金相が出現

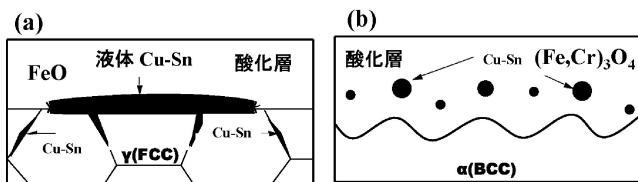


図6 熱間加工割れ抑制の考え方-熱間圧延のための加熱後の酸化層と地鉄界面の概念図：(a)普通鋼、(b) α 系ステンレス鋼。

しても、このようなステンレス鋼特有の内層スケール中に残留することで無害化される。

以上から、 α 系ステンレス鋼での熱間加工割れ抑制メカニズムは、BCC母相中へのCuやSnの拡散・希釈、およびスケールの内方成長による内層スケール中へのCuやSnの残留によって、地鉄表面へのCuやSnの濃化が抑制されることよると提唱した⁽¹¹⁾。

上述した熱間加工割れ抑制メカニズムについて、Sn単独添加を特徴とするSn添加ステンレス鋼(14%Cr-0.1%Sn)で検証した結果を示す。図7は、同鋼に対する1373 K下での3.6 ksにわたる加熱で生成した地鉄界面近傍のSEM像及びO, Sn, CrのEPMAマッピング像である。地鉄界面近傍は、Crの内部酸化物と金属相の混合構造からなる複雑な形態を有している。ここで、Snの濃化に対応する高輝度なコントラストは、内部酸化物やメタル中にも認められない。このように、地鉄表面への濃化や内層スケール中へのSnの残留は見られなかった。このような実験結果から、Sn添加ステンレス鋼における脆化抑制は、Cuとの複合添加の場合よりもBCC母相中へのSnの拡散・希釈作用に基づくところが大きいといえる⁽¹²⁾。

(4) 開発鋼NSSC®FW2の利用技術

当開発鋼では、上述したように、Sn添加による耐食性の発現効果と熱間加工割れの抑制機構に基づいて、従来技術では為し得なかったCr量の節減を工業生産プロセスで実現した。更に、同鋼はこれまで高純度 α 系ステンレス鋼で培ってきた高純度化精錬技術やプロセスメタラジを駆使して、業界最高水準の高加工性を兼備している。

図8は、当開発鋼の4段円筒深絞り後の外観を示している。SUS304では、同条件の3段円筒深絞り後に時期割れを

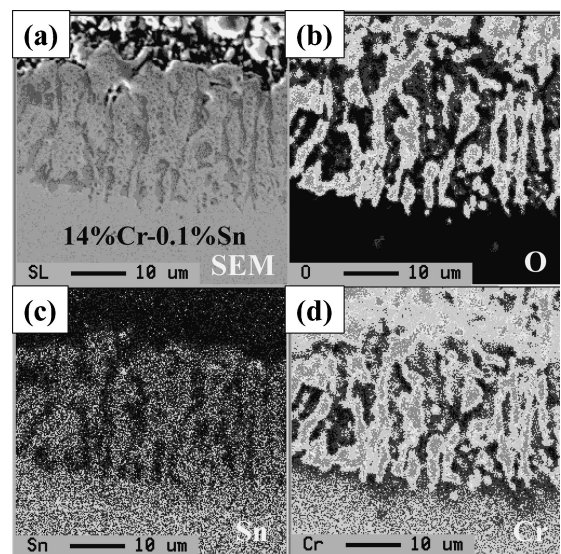


図7 1373 K下で3.6 ks加熱した14%Cr-0.1%Snステンレス鋼における(a)地鉄界面近傍の微細組織、(b)Oの分布、(c)Snの分布、(d)Crの分布。

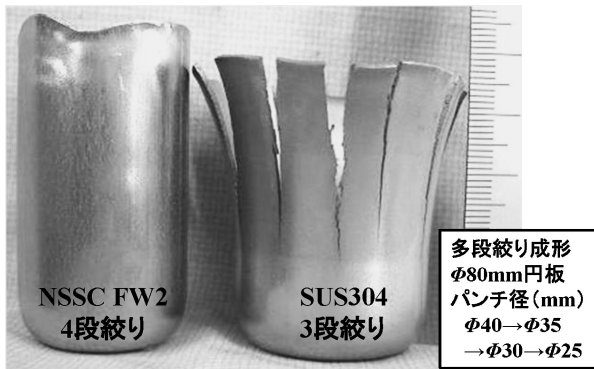


図8 円筒深絞り加工後の外観：(左)開発ステンレス(NSSC[®] FW2)，(右)従来ステンレス鋼(SUS304)。

発生する。このような γ 系ステンレス鋼の時期割れは，加工誘起マルテンサイト変態を伴う加工硬化による残留応力の増大が主たる要因と考えられている⁽¹³⁾。開発鋼は，軟質且つ r 値[†]向上のプロセスメタラジー⁽¹⁴⁾を志向して，深絞り加工性を高めている。同鋼のような高純度 α 系ステンレス鋼では，深絞り加工性を利用して塑性変形モードを最適化していくことが，SUS304の代替材料としての適用拡大に有効である⁽¹⁵⁾。

4. 今後の展望

昨今，水素をエネルギーの輸送・貯蔵媒体として活用する水素エネルギー社会の構築に向けて，様々な研究開発が推進されている。実際，水素を燃料として発電する家庭用燃料電池(エネファーム[®])は累計10万台を超え(2014年9月)，水素ステーションの建設と燃料電池自動車(FCV)の市販開始も現実のものとなった。これら用途では，耐熱性と耐食性に優れた γ 系ステンレス鋼が幅広く使用されている。

特に，水素ステーションやFCVで高圧水素ガス環境に曝される部材には，水素の影響を受けにくい耐水素脆性が必要とされる。SUS316Lや12%以上のNiを含有するSUS316は水素の影響を受けにくい代表的なステンレス鋼であり，高圧水素ガス環境下において様々な材料特性データが採取されてきた⁽¹⁶⁾。現在，これらステンレス鋼については，水素ステーションやFCV等で使用することが例示標準化されている⁽¹⁷⁾。

当社は，ステンレス専門会社として発足以降(2005年～)，新日鐵住金[㈱]との共同実施の下，(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のプロジェクトに参画し，耐水素脆性に優れた省資源型 γ 系ステンレス鋼の研究開発に取り組んできた。これまでのプロジェクト研究成果として，SUS316Lと比較してNiの添加量を半分以下に低減させて，Mo量を無添加とした15%Cr-9%Mn-6%Ni-2.5%Cu鋼(以

[†] r 値：塑性歪比，この値が大きいと板の幅方向の歪が大きくなり，板厚の減少が抑制される。

下，STH1)やSTH1に0.2%程度のNを添加して高強度化を志向したSTH2を水素エネルギー用材料として提案するに至っている⁽¹⁶⁾⁽¹⁸⁾。

5. おわりに

ステンレス鋼は耐熱性や耐食性に優れた材料であり，エネルギー材料分野における重要な基礎素材である。本稿では，SUS304など汎用 γ 系ステンレス鋼をベースとした省資源型ステンレス鋼として，高純度 α 系に着目した開発経緯と最近開発したSn添加ステンレス鋼の技術要素を解説した。また，来るべき水素エネルギー社会の構築に向けたステンレス鋼の適用と，水素エネルギー用省資源型ステンレス鋼の研究成果についても紹介した。本稿がステンレス鋼の材料開発の進展と理解の一助となり，将来，エネルギー材料分野における稀少金属元素の削減と有効利用へ繋がれば幸いである。
<記事中の略号> BCC : body centered cubic, 体心立方格子
FCC : face centered cubic, 面心立方格子

文 献

- (1) International Stainless Steel Forum 2013 Media Release, 18 March 2014の統計値から作成。
- (2) Stainless Steel Prices & Nickel News: <http://www.estainless-steel.com/stainless-steel-news.shtml>
- (3) R. A. Lula: High Manganese High Nitrogen Austenitic Steel (1993), 229.
- (4) M. Benson: Stainless Steel World 2005, Houston, USA (2005), 171.
- (5) Y. Oikawa, S. Tsuge and H. Kajimura: CAMP-ISIJ 12, (2011), 978.
- (6) 松橋 透，高橋明彦，梶村治彦：新日鐵技報，**389**(2009)，20-25。
- (7) 石井和秀，石井知洋，太田裕樹：JFE 技報，**20**(2008)，10-15。
- (8) 秦野正治，松山宏之，石丸詠一郎，高橋明彦：まてりあ，**51**(2012)，25-27。
- (9) 柴田浩司，国重和俊，秦野正治：ふえらむ，**7**(2002)，18-21。
- (10) 松山宏之，平出信彦，松橋 透，梶村治彦，原 信義：材料と環境2012講演集，B-308，(2012)。
- (11) 秦野正治，国重和俊：鉄と鋼，**90**(2004)，134-139。
- (12) M. Hatano, E. Ishimaru, A. Takahashi and M. Kobayashi: CAMP-ISIJ, **24**(2011), 403.
- (13) 住友秀彦：塑性と加工，**17**(1976)，891-898。
- (14) A. Takahashi, K. Kimura and J. Hamada: Proc. IF Steels 2003, (2003), 202-211.
- (15) 石丸詠一郎，高橋明彦，小野直人：新日鐵技報，**389**(2009)，26-32。
- (16) NEDO「水素社会構築共通基盤整備事業」H17～H21成果報告書，(2010)。
- (17) 山田敏弘，小林英男：高圧ガス，**49**, 10 (2012)，29-37。
- (18) 秦野正治，高橋明彦，松本和久，藤井秀樹，大宮慎一：燃料電池，**12**(2013)，70-74。



秦野正治

★★
1995年 早稲田大学大学院修士課程材料工学専攻修了
住友金属工業株式会社入社
2003年10月 新日鐵住金ステンレス株式会社転籍-現職
2005年10月 博士(工学)
専門分野：材料工学，高温腐食，水素脆性
◎鉄鋼材料の表面赤熱脆性に関する基礎研究，ステンレス鋼の材料開発とプロセスメタラジーに従事。
最近，ステンレス鋼の水素脆化研究を中心に活動。
★★