

錆に負けない鋼 ステンレス鋼

(上 2回シリーズ)

食器、流し台などの生活用品から、建築物、原子力設備まで、私たちの暮らしに浸透しているステンレス鋼は、鉄鉱石から生み出される「鋼」の一種。主な特性はその名の通り、“錆びにくい”ことにあるが、添加元素の使い分けと製造面での造り分けによって、実に多彩な機能・特性を発揮し、多種多様な用途に適用されている。今号から2回にわたり、錆を発生させない特殊な皮膜のメカニズムや歴史、その種類を紹介するとともに、用途の広がりなど今後のステンレス鋼の可能性を探る。

クロムの量で決まる ステンレス鋼の定義

「耐食性」「耐熱性」「意匠性」「低温特性」「加工性」等の優れた特性を持つステンレス鋼は、これまで世界的に急激な成長を遂げてきた。家庭にある流し台、ナイフ・スプーンから洗濯機、電子レンジ、冷蔵庫等。街を歩けば建築内外装品、大型建造物の屋根、外食産業の厨房品、自動車のマフラー、電車等。工場での各種パイプ、熱交換器、原子力機器等。海上にもケミカルタンカー、港湾構造物、LNG船等々。事例を挙げれば枚挙のいとまがないほどさまざまな分野で使用されている。私たちの目に最も多くふれる金属であるステンレス鋼とは、いったいどのような材料なのだろうか。

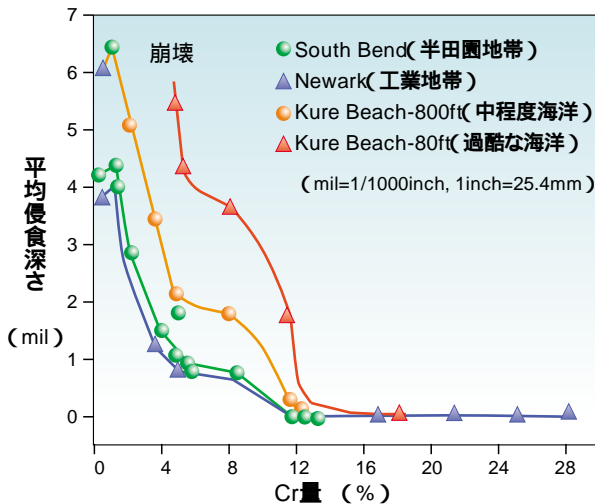
ステンレス鋼 (Stainless Steel = 錆の少ない鉄) とは、鉄を主成分にクロムなど特定の元素を加えた鉄合金だ。かつては「クロムを概ね13%以上含んだ鋼」と定義されていたが、その後1988年1月、WCO (World Customs Organization / 世界税関機構) にて、「炭素が1.2%以下で、クロムを10.5%以上含む合金鋼」と定義され、現在に至っている。「合金鋼」であるため、一般的には、鉄以外の元素の総量は概ね50%以下と理解されている。

では、なぜクロムを加えると錆びにくくなるのだろうか。

金や白金といった貴金属を除く全ての金属は、普通的生活環境 (水と空気的环境) 中では放って置くと酸化物になる。例えば、銀の表面に徐々に表れる黒ずみは酸化銀だ。

クロムによる高耐食性の改善

Fe-Cr合金の8年間の大気暴露結果

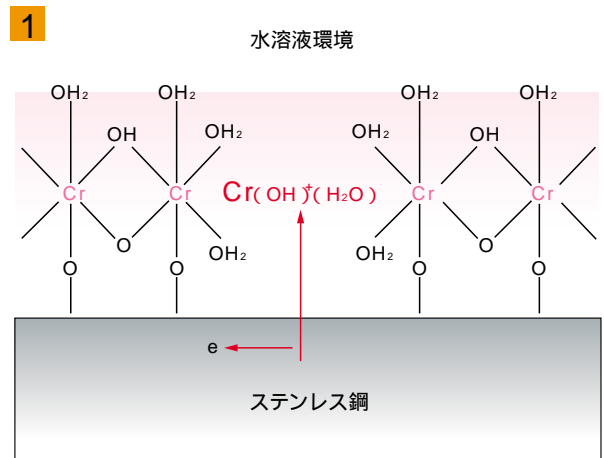


さまざまな腐食環境での大気暴露結果で、クロム含有量が約10%を越えると耐食性が飛躍的に高まり、安定することが実証されている。

R. J. Schmitt G. X. Muilen ASTM STP. No.454(1969),124

図1

再不動態化のメカニズム



皮膜が破れると、鋼中のクロムと大気中の酸素、水が反応。

クロムの表面でも大気中で酸化物が形成されるが、クロムの場合は表面に非常に薄い酸化膜ができ、この膜がそれ以降の酸化進行のバリアーとなるため、膜ができた後は、錆が進まず安定する性質を持っている（図1）。

では、クロムを13%から10.5%に下げることが可能になったのはなぜか。それは精錬技術の進歩により、炭素や窒素、硫黄など、耐食性を低下させる元素の含有量を低く抑えることができるようになったからだ。

また、鑄造・圧延技術の進歩と共に、表面疵など錆の原因となる欠陥を防止できるようになった。こうして、ステンレス鋼の耐食性は向上していった。

った。長年、アルミなどの他の物質も使ってさまざまな検証が行われてきたが、鋼に合金添加した際有効な不動態皮膜を作る元素は、クロム以外にはない。

不動態皮膜の最大の特徴は、「自己修復機能」を持っている点だ。加工中や使用中に、不動態皮膜が破れても、鋼中のクロムと大気中の酸素、水とが反応して同じ皮膜を瞬時に再生する（図2）。

また、クロムは鋼中から供給されるので供給源が非常に多い。したがって、自己修復機能は何度でも繰り返し発揮される。その効果はほぼ無限といっても良いくらい長時間安定して発揮されることも大きな特長だ。

特殊な皮膜で 鋼を錆から守る

ステンレス鋼の最大の特長である“錆びにくい”性質は、先に述べたとおり、クロムによって作られる表面の特殊な皮膜によるものだ。その皮膜を「不動態皮膜」と呼ぶ。

ステンレス鋼は、クロムと大気中の酸素、水などが反応し、1～3ナノメートル（1）という非常に薄いクロムの不動態皮膜を作る。1ナノメートルは物質の原子3～4個ほどのサイズだ。不動態皮膜は、結晶構造を持たないガラスのような非晶質で、非常に緻密で安定している。この皮膜が、大気に触れる表面を保護し、鋼を錆から守る。

現在では、精錬技術の進歩などにより、クロムが10.5%含まれていれば、大気中でこの不動態皮膜ができるようにな

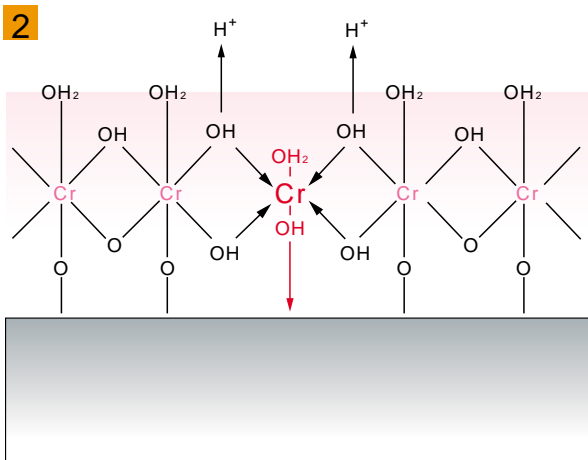
不動態皮膜の機能を高める モリブデン

不動態皮膜を生成するクロム以外にも、ステンレス鋼の耐食性を高める元素がある。クロムが主な添加元素であることに変わりはないが、不動態皮膜の機能を強化する役割を果たす元素の代表格が「モリブデン」だ。

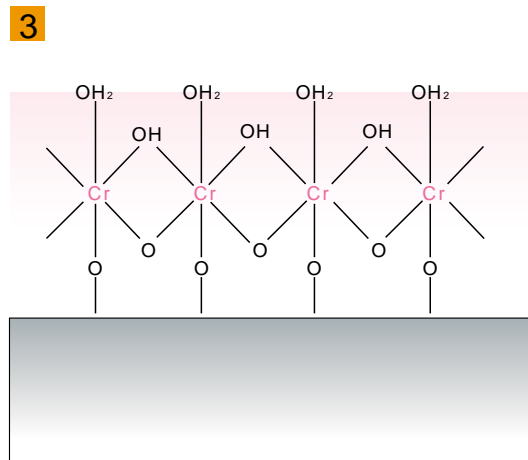
モリブデンは、不動態皮膜が疵付いたときにその場所での表面のクロム量を高め、皮膜の再生力を強める働きをする。モリブデン自体は不動態皮膜には入っていないが、皮膜が疵付き破け続けるか、自己修復するかといった競争の中で、破けた箇所に集まり、破れの進行を止めて修復の力を高める性質を持つ（図3）。普通鋼の場合は全面に錆が発生するが、ステンレス鋼は局部的に錆が発生し、進行する。

「不動態皮膜」とは腐食を食い止める不活性な「酸化膜」。ステンレス鋼は、大気中の酸素、水と母材中のクロムが反応することによって、1～3ナノメートルの薄く緻密なクロムの酸化膜を形成し、鋼材表面を錆から守る。

図2



不動態皮膜を瞬時に形成する。



何度でも不動態皮膜は再生するため、錆を発生させない。

出典 G. Okamoto : Corrosion Science, 13(1973),471

1ナノメートル：1ナノメートルは、1メートルの10億分の1。

このような腐食（孔食）に対しモリブデンはクロムの約3倍の効果があると言われている。

ところで、ステンレス鋼には、クロムに加えニッケルを含む鋼種が相当数あるが、耐食性の観点でのニッケルの機能は何だろうか。ニッケルは、一旦錆が発生した場合、その先端や隙間部のように水素イオンが濃縮する酸性環境で、耐食性を向上させることが確認されている。すなわちニッケルは錆の発生そのものには、さほど抑制効果はないが、錆の進行を抑制する働きがあり、「錆による孔」を開きにくくする効果がある。

しかし、ステンレス鋼は絶対に錆びないわけではない。特に海水などに含まれる「塩」は大敵だ。塩素（塩化物イオン）が不動態皮膜に入り込み、不動態皮膜が破けて自己修復が間に合わず、局部的に地の鋼が侵食され錆びていくケースがある（孔食）^(*2)。一般的に使われているステンレス流し台の説明書にも、塩素系の漂白剤などが、使ってはいけない物質として記載されている。

そこで新日鉄（現新日鉄住金ステンレス）は、塩素（塩化物イオン）にも強い耐海水用の「スーパーステンレス鋼」を開発した。耐食性向上のためクロム、モリブデンおよびニッケルの量を増やしているのが特徴だ（20%クロム・18%ニッケル・6%モリブデン）。

特に耐海水鋼の場合は、破れの進行を止め、自己修復を促すモリブデンが重要な役割を担う。この「スーパーステンレス鋼」は現在、海水淡水化プラント、港湾構造物、塩害の多い沖縄・那覇空港の屋根や神奈川地球市民プラザな

どに採用され、今後も用途の拡大が期待されている（写真1）。

耐海水という点では、一般的にステンレス鋼よりチタンの方が強い。チタンは高価なため、ステンレス鋼でも錆びてしまうような厳しい腐食環境や、軽さが求められる開閉式屋根など、チタンでなければならない用途に適している。また、アルミは軽量であるが、塩素に弱く、塩害環境での使用に適さない。塩害環境での建築、土木用途では「スーパーステンレス鋼」が最適だ。

新圧延機の導入で用途を広げた ステンレス鋼

ここでステンレス鋼の歩みを紹介しよう。

ステンレス鋼は1人の天才によって発見されたものではない。ステンレス鋼の歴史は、1820年頃、イギリスの王立研究所にいたファラデー（M.Faraday）が行った、クロムを鋼に入れたときの性質変化を調べる合金研究が始まりだと言われている。しばらくして彼は、その合金研究を中断し、有名な「ファラデーの法則（電磁誘導現象）」を生み出した。

その後、1910年頃になって、ドイツではクルップ社の研究員シュトラウス（B.Strauss）とマウラー（E.Maurer）が、イギリスではブレアリー（H.Brearley）がステンレス鋼の前身となる材料を発見した。彼らはステンレス鋼（錆びにくい鉄）の研究ではなく、さまざまな材料研究の中で、クロ

不動態皮膜の再生を促すモリブデンの機能

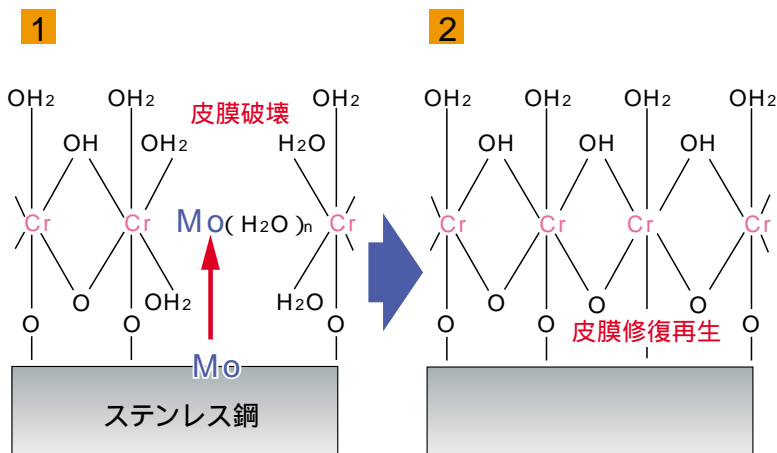


図3 スーパーステンレス鋼の屋根 写真1
（名古屋国際展示場）



2 ステンレス鋼が食塩水で溶ける場合：金属が溶けるときには陽極反応（電子を出す）と陰極反応（電子をもらう）が同時に起こる。陽極では金属原子が金属イオンとなり電子を放出し、陰極では酸素と水と電子が反応し水酸基イオンができる。陽極ではさらに金属イオンが水と反応し、水素イオンが発生する。孔食の先端や隙間部では、水素イオンがたまりやすく酸性になる。

ムが多く入った鋼の組織を顕微鏡で見ようとして、その耐食性をたまたま発見した。表面や断面を磨き、硝酸や蔞酸でその表面を溶かし、結晶の粒界（結晶同士の間）を出して組織を見る「エッチング」を行うときに、酸を使っても表面がなかなか溶けなかったのだ。

もちろん、不動態皮膜がその原因だとわかったのは、電気化学的な測定ができるようになった最近のことだ。まず現象の発見があり、その後数十年を経て理論が確立した。鉄自体は鉄器時代から使われてきたが、ステンレス鋼の歴史はまだ100年にも満たない。

生産開始当初、ステンレス鋼は厚板、棒鋼、シートバー製品として化学プラント、軍需用部品などに使われていたが、ステンレス鋼の薄板製品の実用化には大きな壁があった。それは生産設備だ。

一般的に、鋼材は変形を加えるとその部分が硬くなる。たとえば針金を折り曲げたとき、その箇所だけが硬くなる現象がこれに当たり、「加工硬化」と呼ばれる。特にステンレス鋼の場合は、鉄原子結晶の間の一部がクロムやモリブデンなどの他元素に置き替わっているため、さらにその硬化は著しい。このため常温で薄板製品を作る冷間圧延は従来の圧延機では行えなかった。

そこで1931年、径の小さいロールによって鋼板との接触部分を狭くし、1点に力を集中させることで圧下力を高めた「ゼンジマー圧延機」³が開発された。鋼板と接するロール（ワークロール）は直径50ミリ程度で、普通鋼製造用冷延機のそれの約1/10だ。加えてその圧下力を最大化す

るため、多数のバックアップロールを配しており、上下に10本ずつ計20段の圧延機となっている（図4）。

こうした多段小径の圧延機の登場で、ステンレス鋼を効率的に冷間圧延することが可能になり、市場にステンレス鋼の薄板製品が普及し始めた。

日本では1958年、ゼンジマー圧延機が初めて導入され、日本におけるステンレス鋼の薄板製品開発の出発点となった。新日鉄は1964年、光製鉄所で広幅のゼンジマー圧延機を使ったステンレス鋼板（帯鋼）の生産をスタートした。

高度経済成長期の集合住宅建設ラッシュで、大量の流し台が必要になった時期だ。従来の石に替わってステンレス鋼板を使った流し台が爆発的に普及した。その後、フォーク、ナイフ、スプーン、流し台から建築物、原子力設備まで薄板製品の用途は広がり、近年では自動車のエンジンからマフラーに至る排気系部品（図5）や、冷蔵庫の扉、食器洗浄機、IHジャーなど家電製品にも用途を広げている。

次号では、ステンレス鋼の多彩な種類を紹介する。



監修 新日本住金ステンレス（株）
研究センター長

平松 博之（ひらまつ・ひろし）

プロフィール

1953年生まれ、東京都出身

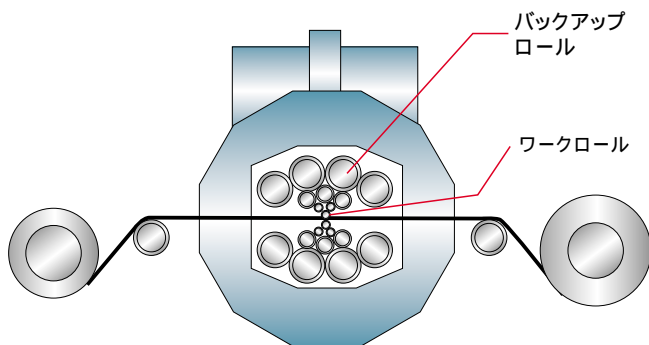
1977年 新日鉄入社

主としてステンレス薄鋼板の

生産・開発等に従事

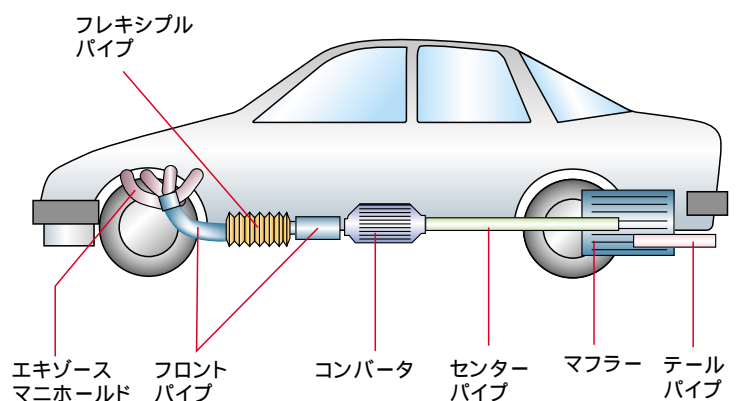
2005年 現職

圧下力を高めたゼンジマー圧延機の構造 図4



径の小さいロールを使い、鋼板との接触部分を狭くして圧下力を高めた圧延機。鋼板と接するロールは直径50ミリ程度だが、その力を最大化するため多数のバックアップロールを配置している。

ステンレスが使われる自動車排気系部品 図5



近年では、ステンレス鋼の高温下での耐食性能が評価され、自動車のエンジン以降マフラーに至る排気系部品での採用が進み、用途を広げている。

3 ゼンジマー圧延機：ポーランドのタデウス・ゼンジマー（T.Senzimir）が、1931年に鋼の新たな冷間圧延方法として開発。従来のミルに比べて非常に細いワークロール（被圧延物と直接接するロール）を使用し、そこに適切なバックアップロールを一体化させ、硬い合金鋼の冷間圧延を可能にした。