

ステンレス鋼の研究開発動向と今後の展望

Research and Development Trends of Stainless Steel and Its Future Prospects

阿部 雅之*
Masayuki ABE

抄 録

日鉄ステンレス(株)を中心としたこの10年におけるステンレス鋼の研究開発は、環境に優しく、省資源な商品開発をベースとして行ってきた。その結果、汎用鋼の代替、既存商品の需要拡大、新規需要に向けた取り組みで進展が見られた。今後も社会ニーズに対応したステンレス鋼を開発していくためには特徴をより引き出す組織制御技術や顧客へのソリューション技術の開発が重要である。これまでの研究開発動向について概説するとともに、今後の取り組みについて展望した。

Abstract

For the past decade, we have been developing environmentally friendly and resource-saving products. As a result, research and development to replace general-purpose stainless steel, expand demand for existing products, and meet new demand has progressed. In order to develop stainless steel that meets the needs of society in the future, it is important to develop microstructure control technology that brings out more features and solution technology for customers. This paper outlines the trends in research and development to date and prospects for future efforts.

1. はじめに

ステンレス鋼は耐食性や表面の美しさ等の優れた特性から、日本では1960年代の家庭・業務用機器、1970年代以降の石油プラント等の産業用機器、建設、輸送機器等での需要拡大、1990年代からは自動車排気系部品などに適用されてきたように、その時代における社会ニーズ等に対応して生産量も増加してきた。

現在、日本のステンレス鋼の生産量は300万トン弱であるのに対し、世界の生産量は中国を中心としてアジア圏での伸びにより、この10年で年間3000万トンから約6000万トンとなっている。このように世界的に競争が熾烈になる中、日鉄ステンレス(株)はその競争力を担保するために省資源化をベースとした汎用鋼の代替、需要拡大に向けた取り組み、新規需要に対応した開発や商品開発を支える製造技術、ソリューション技術の開発を進めてきた。

ステンレス鋼の研究開発を進める上での醍醐味は、ステンレス鋼の所以たるCrを中心にフェライト生成元素であるSi, Mo, Al, Nb, Ti, Snやオーステナイト生成元素であるNi, Cu, Mn, C, N等の元素を組み合わせ、その特徴を最大

限に引き出すことにある。組織的にもフェライト組織、オーステナイト組織、また両相が混合した二相組織や加工誘起変態によるマルテンサイト組織など多くの基地組織を使い分け、これに析出物を組み合わせることで用途に応じた耐食性、耐熱性等を発揮させるためのメタラジーを構築することにある。ここではこの10年程の間に日鉄ステンレスを中心に行われてきた研究開発の動向と今後の展望について述べる。

2. 社会ニーズに対応した商品開発とメタラジー

2.1 汎用鋼を代替する商品開発

ステンレス鋼で最も汎用な材料はオーステナイト系のSUS304(18Cr-8Ni)、フェライト系のSUS430(17Cr)である。この両鋼種の基本特性である耐食性を担保しながら省資源化、低コスト化を追求した商品開発を行ってきた。

2.1.1 大入熱溶接可能な省資源二相ステンレス鋼の開発

SUS304の代替として検討した二相ステンレス鋼はオーステナイト相とフェライト相をそれぞれ50%程度含み、結晶粒が微細であることから強度が高く、またオーステナイ

* 日鉄ステンレス(株) 研究センター 執行役員 研究センター長 山口県光市大字島田3434 〒743-8550

ト系ステンレス鋼に比べてNi含有量も少ないのが特徴である。従来の汎用的な二相ステンレス鋼 S32101 (21.5Cr-5Mn-1.5Ni-0.4Mo-0.5Cu-0.22N) は、SUS304 と同等の母材耐食性を有するものの溶接部耐食性が劣位となる課題があった。日鉄ステンレスでは溶接部の耐食性を SUS304 と同等とするための改善を進め、耐食性劣化の原因である Cr 窒化物の析出駆動力を抑制した NSSC 2120® (21Cr-2Ni-3Mn-1Cu-0.18N) を開発し¹⁾、更に SUS304 より耐食性が高い SUS 316L (17Cr-12Ni-2Mo) の代替鋼となる NSSC® 2351 (23Cr-5Ni-1Mo-Nb-0.18N) 鋼も開発してきた^{2,3)}。

従来の Cr 窒化物抑制の考え方は安価でオーステナイト生成元素である N を固溶しうる最大限に添加し、冷却時のオーステナイト相析出に活用することを主としていた⁴⁾。そのため従来の二相ステンレス鋼では、溶接熱影響部の 1300℃ 程度になる部位でオーステナイト相が消失または減少してオーステナイト相から N が吐き出され、吐き出された N は一旦フェライト相中に固溶するものの、その後の冷却中にオーステナイト相に十分に再分配されず、フェライトの粒界に Cr 窒化物として析出するため、Cr 窒化物周囲の低 Cr 濃度領域で耐食性が劣化することとなった⁵⁾。

NSSC 2120 の開発では、溶接熱影響部の詳細観察によりフェライト単相だけでなく二相に加熱された領域の窒化物析出を抑制することも重要であることを見出し⁶⁾、図 1 に示すようにフェライト単相近くまで加熱された後の冷却過程でのオーステナイト相形成は Ni, Cu, N, Mn 等の最適化により確保しつつ、900℃ 以下での Cr 窒化物析出の抑制を行った⁷⁾。具体的には図 2 に示すような Cr 窒化物の平衡析出温度に及ぼす Ni と N の関係の明確化⁸⁾をはじめとして各合金元素の影響を考慮して Cr 窒化物析出の低温化を行い、また N を 0.2% 以下とすることで Cr 窒化物の析出ノーズを長時間側にシフトさせて耐食性を確保している⁸⁾。上記の耐食性改善に加えて製造性や合金コスト等も考慮した成分設計となっており、その考え方を NSSC 2351 について

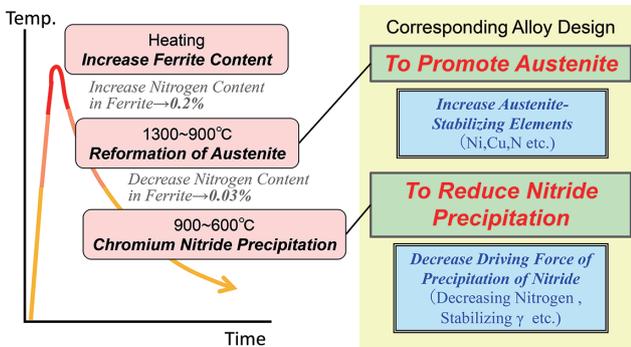


図 1 二相ステンレス鋼の熱影響部で生じる現象と改善のための合金設計を示す模式図
Schematic diagram showing main phenomena occurring in heat-affected zone of duplex stainless steel in each cooling temperature range and alloy design to suppress their adverse effects

も適用している。

2.1.2 Sn を活用した省資源ステンレス鋼の開発

代表的なフェライト系ステンレス鋼 SUS430 を省資源化するために、Cr を低減しながら耐食性を担保する手段として Sn の活用を検討し、SUS430 と同レベルの耐食性が得られる NSSC FW1 (14Cr-0.1Sn)、更に耐食性が優れる NSSC FW2 (16Cr-0.2Sn) を開発した⁹⁾。

Sn は Pourbaix の電位 - pH 図から Cr と同様に不動態域が広く、耐食性向上に寄与するものと着想した⁹⁾。図 3 に示すように 5% 硫酸溶液中の分極曲線測定から、14Cr-0.1Sn 鋼のアノード溶解ピークは SUS430LX (17Cr-Ti-LC) よりも低く溶けにくいこと、また不動態域での電流密度も SUS 430LX と同等¹⁰⁾ であり、良好な耐食性を有することを明らかにした。

上記の Sn 効果は硫酸中に添加した Sn²⁺ イオンの影響調査から、Sn²⁺ イオンの添加量とともに腐食速度は低下すること、カソード反応、アノード反応の抑制も確認され、耐食性改善は Sn²⁺ イオンの吸着によることが示唆された¹¹⁾。

更に Sn の存在状態については硬 X 線光電子分光

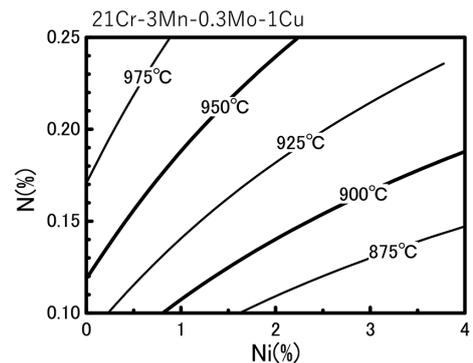


図 2 Cr 窒化物の平衡析出温度に及ぼす Ni, N 量の影響 (Thermo-Calc 計算結果)
Effect of Ni and N amounts on equilibrium precipitation temperature of Cr nitrides (Thermo-Calc calculation results)

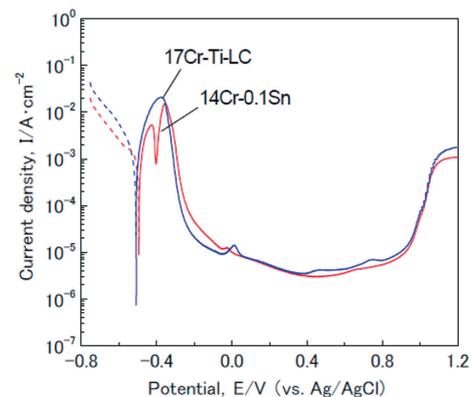


図 3 14Cr-0.1Sn 鋼及び 17Cr-Ti-LC 鋼の 30℃-5% H₂SO₄ 溶液中における分極曲線
Polarization curves of 14Cr-0.1Sn and 17Cr-Ti-LC stainless steels in 5% H₂SO₄ solution at 30℃

(HAXPES)による表面分析を行い、Snは鋼表面から不動態皮膜にかけて金属SnとSnO₂及びその遷移過程であるSnOを含む混合状態で存在していること、大気環境下においてCrを主体とする酸化皮膜が成長し、Sn酸化物(SnO₂)の生成も進むことも判明して¹²⁾、不動態皮膜中のSnの状態についての解明も進んでいる。

2.2 需要拡大に向けた研究開発

2.2.1 自動車分野での取り組み

自動車分野においては排気系部品を中心にステンレス鋼が使用されている。エンジンの排ガスを集めるエキゾーストマニホールド(以下、エキマニ、使用温度:750~950℃)、その後面にエンジンの振動をマフラー等排気管に伝えないために配置されるフレキシブルチューブ(使用温度:600~800℃)や、ダウンサイジングの観点から搭載が進んでいるターボチャージャー用のステンレス鋼について省資源、低コスト化を追求する研究開発を行ってきた。

(1) 高温強度に優れたエキマニ用ステンレス鋼の開発

エキマニには従来から熱膨張係数が小さいフェライト系ステンレス鋼が使用され、高温強度確保にNbを添加したSUS429系(14Cr-1Si-Nb)、より高温ではMoも添加したSUS444系(19Cr-2Mo-Nb)が使用されてきた。高価なNbやMoを低減するためにCuの析出強化を活用して600~800℃の高温強度を改善し、耐熱疲労特性に優れた材料を目指した。その結果、SUS429系でNbフリーとしたNSSC 429NF(14Cr-1.2Cu-0.1Ti)¹³⁾、850℃程度の排ガスに対応するMoを低減したNSSC EM-C(17Cr-1.4Cu-0.55Nb-0.15Ti)¹⁴⁾やNSSC 448EM(17Cr-1.2Cu-0.3Mo-0.55Nb-0.1Ti)¹⁵⁾を開発してきた。また既存材料での最上位鋼SUS444系を超える950℃排ガスに対応できるNSSC EM-T(17Cr-0.8Mn-1.5Cu-2.0Mo-1.3W-0.5Nb)の開発では、Cu活用に加えMo、W、Nbの適正化による高強度化も実施した¹⁵⁾。

Cu析出強化については熱疲労過程との関係が重要である。静的な熱処理では母相とK-S方位関係を有するCu粒子が時間とともに棒状に成長するのに対し、引張応力が付加された状態では歪増加とともに棒状のCu析出物が減少し、母相と方位関係を持たない球状で微細なCu析出物が増加すること¹⁶⁾を確認している。実際の使用形態に近い加熱冷却を伴う熱疲労試験において、図4に示すように球状のCu粒子が見られ、熱疲労寿命の1/3程度の1000サイクルではCu粒子が密に存在して多数の転位が絡まっていること、試験終了時の2600サイクルでの組織観察でもCu粒子は粗大化していないことが認められた。上記より高温変形過程においてCu粒子は歪誘起により分断、再固溶、再析出を繰り返すことで微細分散状態を保ち、高温での強化能が得られるものと考えている¹⁶⁾。

(2) 高温塩害性に優れたステンレス鋼の開発

フレキシブルチューブには厳しい加工性からSUS316L

やSUSXM15J1(19Cr-13Ni-3Si)等のオーステナイト系ステンレス鋼が使われている。また冬季に融雪塩が使用される地域では、付着した融雪塩により腐食が進行する高温塩害が生じやすいことも知られている。この高温塩害に対して腐食抑制の観点から成分の影響を検討し、全面腐食抑制にはSi、粒界腐食抑制には低C化とMoが有効であることを知見した。また高温塩害には高Cr化は有効でないことを明らかにし、高温強度と耐酸化性も兼ね備えたNSSC 307FX(17Cr-13Ni-3Si-1.5Mo-low C)を開発した¹⁷⁾。

上記のCrの影響については、NaCl水溶液浸漬と650℃や700℃での大気中熱処理を繰り返す高温複合サイクル腐食試験で生成した腐食生成物の分析から、図5に示す模式図のようにCrは母材のCr組成に比例して腐食し¹⁸⁾、Crの皮膜は当該環境では安定でないことが判明した。一方でSiは試験片表面上やNaCl水溶液中の腐食生成物から検出されず、母材と腐食生成物界面に安定酸化物として存在¹⁸⁾して耐食性向上に寄与するものと考えられた。Ni、Moについても鋼中成分比率よりも低い割合で腐食することから耐食性に有効と判断し¹⁸⁾、上記の成分設計としている。

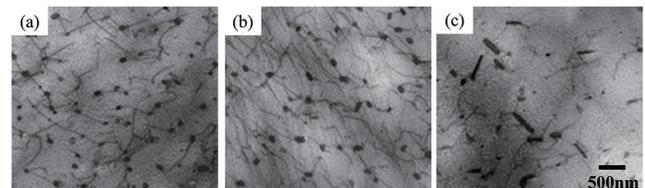


図4 14Cr-1.2Cu鋼における熱疲労試験(200~700℃, 拘束率50%)での(a)1000サイクル、(b)2600サイクル後、及び(c)700℃で87時間熱処理後のCu析出物の電子顕微鏡写真

TEM micrographs Cu precipitation in 14Cr-1.2Cu stainless steel after (a)1000 cycles and (b)2600 cycles with 50% restriction ratio in temperature range of 200℃ to 700℃ and after (c)heat treatment at 700℃ for 87h

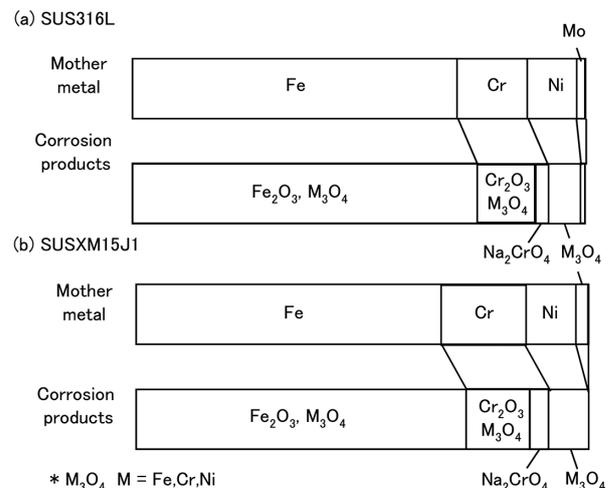


図5 SUS316L及びSUSXM15J1の高温塩害試験における腐食生成物の組成模式図

Schematic composition diagram of corrosion products on SUS316L and SUSXM15J1 after NaCl-induced hot corrosion tests

(3) 高温摺動性に優れたステンレス鋼の開発

自動車の燃費向上に使用されるターボチャージャーは高温強度に加え高温摺動性が要求され、ノズルベン式ターボチャージャーの主要部品には SUS310S (25Cr-20Ni) 等の高Niの耐熱鋼が適用されている。これに対し、Cr, Ni を低減して省資源、低コスト化を行い、高温摺動性を担保するために Si 系の酸化物活用、強度確保には Nb 添加をベースとし、低C化を加味した高温摺動性と強度に優れた NSSC LHT (19Cr-13Ni-3Si-0.1Nb-0.03C) を開発した¹⁹⁾。

Si による摺動性改善は図 6 に示す表面の酸化物形態によるものと考えている。Si が 0.4% 程度の SUS304 や SUS310S では高温加熱時に表面に針状や角状の酸化物が生成し、摺動初期の動摩擦力が高くなるために摺動過程で酸化物が剥離して摺動面に堆積、粗大凝着して疵発生に至ると推察される。一方、Si を 3% 添加した NSSC LHT では加熱時の表面は緻密な Si 系の酸化物で覆われるため動摩擦力も低く、摺動時の酸化物の剥離も少なくなること、加えて Nb 添加により高温強度も向上させて摺動性改善を図っている²⁰⁾。

2.2.2 家庭・業務用機器分野での取り組み

(1) 温水缶体用ステンレス鋼とその耐食性

家庭等の給湯設備として使用されてきた電気温水器缶体には 80℃ 程の温水環境での耐応力腐食割れに優れた NSSC 190 (19Cr-2Mo-Nb,Ti) が使われてきた。近年、給湯設備の高効率化、省エネルギー化を進めた下記に示すような新しいシステムが開発され、これらに対応した缶体材料の最適化を行ってきた。

電気温水器においては CO₂ を冷媒とするヒートポンプ加熱方式を加えて消費電力を 1/3 にする自然冷媒ヒートポンプ給湯器が開発され、材料には Mo 高騰に対応した省 Mo 化が求められた。耐食性上の必要特性は胴体と鏡板の溶接部におけるすきま腐食抑制と熱影響部での耐食性確保であり、検討結果から Mo 低減を Cr で代替した NSSC 220ECO (22Cr-1.2Mo-Ti-Nb) の開発、NSSC 445M2 (22Cr-1Mo-Ti-Nb) の適用を進めてきた^{21, 22)}。

またガス給湯の一次熱交換器からの排熱を利用する二次熱交換器を備えた潜熱回収型ガス給湯器も開発された。二次熱交換器は約 150℃ の燃焼排ガスから潜熱を回収するため、燃焼ガス由来の SO₄²⁻, NO₃⁻ を含んだ pH3 程度の凝縮



図 6 大気中 800℃・1 時間熱処理後の表面 SEM 像
SEM images of surface after heat treatment at 800℃ for 1 hour in air

水が生成する。加えて大気中から飛来塩分が混入すると二次熱交換器内は厳しい腐食環境となり、SUS316L 等が使用されてきた。これに対して Ni を低減でき熱伝導率が良好なフェライト系ステンレス鋼の適用を検討し、上記環境を想定したラボ試験と実環境暴露試験により NSSC 220ECO が使用できることを明確にした²²⁾。

また都市ガス等を改質した水素と大気中の酸素を用いて発電を行い、発電で発生する熱を利用した給湯システムを備えたものが燃料電池コージェネレーションシステムである。発電方式に固体高分子形燃料電池 (PEFC) と固体酸化物形燃料電池 (SOFC) があり、給湯される温水は 65℃ 程度と温度も低く腐食環境としてもマイルドになるため、当該温水環境での耐食性とコスト、また省資源化に伴う強度確保や溶接部加工性を考慮し、NSSC 190 からの Mo 低減と Nb, Ti の複合添加を行った NSSC 190ECO (19Cr-1Mo-Nb, Ti) を開発した²³⁾。

(2) SOFC 用ステンレス鋼の開発

SOFC は発電時の作動環境が水蒸気を含んだ 700～1000℃ となるため、ステンレス鋼表面の Cr₂O₃ 皮膜が水蒸気及び酸素と反応して揮発性の CrO₂(OH)₂ が生成し、空気極近傍で Cr が析出して発電効率を下げるということが知られている。従来から Cr 蒸発抑制のために 3% 程度の Al 添加により Al₂O₃ 皮膜を生成させたステンレス鋼が使用されてきた。これに対して加工性や省資源、低コスト化の観点から低 Al 化を検討し、低 Al 化しても Nb を適正添加することで健全な Al₂O₃ 皮膜の生成が可能となることを見出し、NSSC NCA-F (18Cr-1.5Al-0.2Nb) の開発に成功した²³⁾。

この Al 添加による Al₂O₃ 皮膜形成についてもその形成過程を調査している。図 7 に示すように製造時の光輝焼鈍材に対してグロー放電発光分析装置 (GDS) での測定より表面から約 15nm 程は Fe, Cr 濃度が大きく低下して Al が主体となっていること、X 線光電子分光法 (XPS) 解析から 3 価の化学結合状態の Al₂O₃ であることなど、その構造や形成過程についても解明²⁴⁾ を進めてきている。

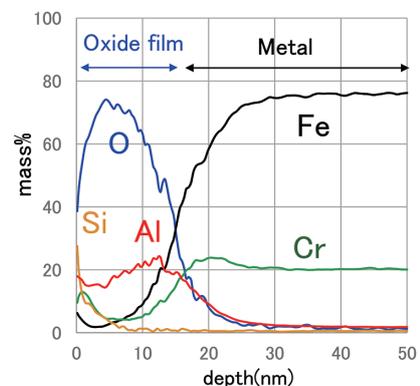


図 7 18Cr-2Al ステンレス鋼の光輝焼鈍後の表面深さ方向の元素プロファイル
Profile of elements from surface after bright annealing of 18Cr-2Al stainless steel

2.2.3 産業用機器分野での取り組み

(1) 高強度ばね用線材の開発

オーステナイト系ステンレス鋼の加工誘起変態を活用し、高強度ばね用線材としてステンレス鋼では最も高い2500 MPaを超える強度を有する type-SUS201 系 (17Cr-4.5Ni-4.5Mn-0.06C-0.18N) を開発している。この高強度化は、加工誘起変態を安定的に起こすための成分最適化とマルテンサイト量を約 50%生成させる冷間加工の組み合わせで 2000MPa 級とし、加えて 200~500℃の時効処理により加工誘起マルテンサイト及びオーステナイト中の N と転位の相互作用を活用した強化によるものと考えている²⁵⁾。

上記の考え方を二相ステンレス鋼にも応用し、強度 1800 MPa 級の NSSC 2120 の高強度線材も検討している。特に NSSC 2120 のオーステナイト相には二相組織ゆえに 0.3%と高い N が含まれるため加工誘起マルテンサイトに加えて過飽和 N や時効生成物により市販のピアノ線 SWP-B よりも高い約 85GPa の剛性率が得られること²⁶⁾が特徴であり、ステンレス鋼コイルばねの軽量化等への寄与が期待される。

2.3 新規需要開拓に向けた研究開発

2.3.1 高圧水素用ステンレス鋼の開発

CO₂ 排出削減や脱炭素化に向けて水素を活用する取り組みとして燃料電池自動車の実用化や水素ステーションの整備も進んでいる²⁷⁾。ここで使用される水素は高圧の状態であり、耐水素脆化ステンレス鋼として SUS316L が法令で基準化されている。日鉄ステンレスでは SUS316L の Cr, Ni, Mo 削減と Mn, Cu 活用によりオーステナイト相安定度を確保した省資源で経済性も優れた強度 600MPa 級の NSSC STH[®]1 (15Cr-9Mn-6Ni-Cu) や 0.2%N を添加して SUS 316L より高強度とした 700MPa 級の NSSC STH2 (15Cr-9Mn-6Ni-Cu-0.2N) を開発してきた^{28, 29)}。

水素脆化は、①加工誘起変態したマルテンサイト相による脆化、②塑性変形により種々の格子欠陥を含んだオーステナイト相の脆化が考えられている³⁰⁾。上記の水素用材料の研究を進める過程で②についても新たな知見が得られている。約 30ppm の水素添加した SUS304 について引張歪を負荷しながら放射光 X 線回折、高分解能透過型電子顕微鏡 (TEM) によって図 8 に示すようなナノサイズの ε 相が双晶界面上に生成することを明らかにした³¹⁾。この ε 相はオーステナイトの双晶界面に転位が集積して生成したと考えられ、水素の存在下で形成される ε 相は 400℃でほぼ消滅することから空孔性欠陥と考えている³²⁾。また原子空孔やそのクラスターを高感度に検出できる陽電子消滅法を用いた解析により、SUS304 では塑性変形によって生成した格子欠陥が水素と相互作用することで、空孔の安定化と空孔クラスターの形成が SUS316L よりも活発化することも分かってきた³³⁾。これらから ε 相に存在する空孔がクラスター

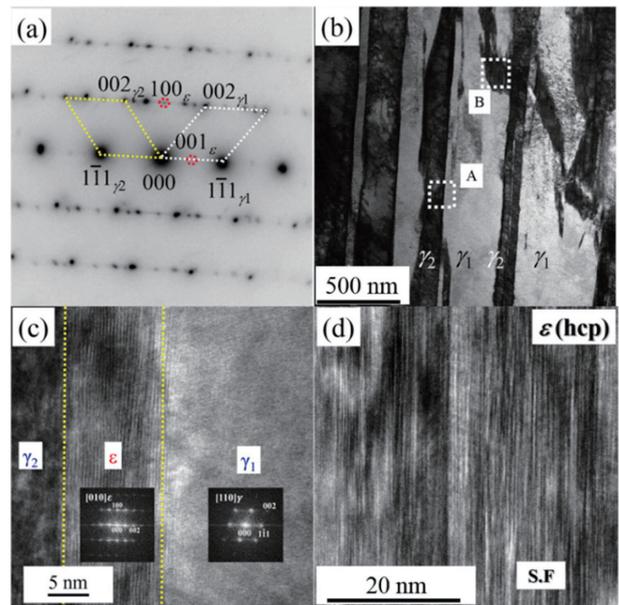


図 8 水素脆化した SUS304 の下部組織観察 (a) γ相と ε 相を示す電子回折パターン (b) γ相からなる双晶構造を示す暗視野像 (c) A 領域に存在する ε 相の高分解 TEM 像 (d) B 領域に存在する多数の積層欠陥を含む ε 相の高分解 TEM 像

Observation of substructure of hydrogen embrittled SUS 304 (a) Electron diffraction pattern showing γ and ε phase (b) Dark-field image showing twin structure consisting of γ phase (c) High-resolution TEM image of ε phase in region A (d) High-resolution TEM image of ε phase with number of attacking faults in region B

化してマイクロボイドを形成し、連結することで水素脆化に至る機構解明も進んできた。

2.3.2 インフラ用途への二相ステンレス鋼の適用検討

(1) オゾン環境への二相ステンレス鋼の適用

オゾンは高い酸化力を有し、また分解後は酸素となり塩素処理のような有毒物が発生しないため、殺菌・漂白・消臭等に使用されている。また酸化性が高いことからオゾン濃度の増加により銅や真鍮は腐食速度が増加する一方で SUS304 では腐食が生じないことから³⁴⁾、オゾン環境での使用材料として SUS304, SUS316 が例示材料となっている。日鉄ステンレスでは SUS304 と同等の耐食性を有する NSSC 2120 等の適用を検討し、水道水の上限である Cl⁻ 200 ppm を含むオゾン環境中では溶接部も含めて SUS304 と同等の耐食性を有することを示し³⁵⁾、例示材料として認められている³⁶⁾。

上記に関し、湿潤オゾンガス中に暴露した SUS304, SUS 316L の表面を調査した結果では、暴露前に比べて表面の酸化皮膜厚さの増加や暴露後の孔食電位の向上が確認されている³⁷⁾。またオゾン水に浸漬した場合でも SUS304 において電位貴化によって表面の皮膜が厚膜化する傾向がみられること、組成として Fe, Cr の酸化物皮膜が形成されており³⁸⁾、オゾンにより表面に酸化物が安定的に形成される

ことが耐食性の担保に寄与しているものと推察している。

(2) 建材・土木用途への二相ステンレス鋼の適用

NSSC 2120 は国土交通省の NETIS (新技術情報提供システム) に登録され、高耐力であることから設備の軽量化も可能で淡水域ではダムの取水設備に採用されており³⁹⁾、より耐食性が要求される環境に対しては NSSC 2120 の上位鋼種として開発された NSSC 2351 の適用も期待される。

また NSSC 2120 線材のプレストレストコンクリートへの適用も検討してきた。プレストレストコンクリートは予めコンクリートに高強度鋼線等の緊張材により圧縮応力を与えたもので、従来のコンクリートや鉄筋コンクリートの弱点である耐引張応力性を改善したものである。冷間引き抜きによって 1400MPa 超に高強度化した NSSC 2120 線材は、“ステンレス鉄筋を用いるコンクリート構造物の設計施工指針(案)”に示される SUS304 の腐食発生限界塩化物イオン濃度 15kg/m³ の環境でも、SUS304 と同等の特性を有することを確認しており⁴⁰⁾、この分野での二相ステンレス鋼の適用可能性を示している。

3. 商品開発を支える製造技術とソリューション技術の開発

上述のような商品開発を進めていくためには製造技術や利用加工技術の開発も重要である。製造面における留意点はステンレス鋼には普通鋼のオーステナイト/フェライト変態のような固相変態がないため凝固組織の影響を強く受けること、また利用加工面においても高強度ゆえに加工が難しいことや接合技術も合金元素の影響を受けるため、これらの現象解明やその制御に取り組んできた。

3.1 商品開発を支える製造技術の開発

3.1.1 凝固組織制御技術の開発

(1) シミュレーションによる凝固組織予測技術の研究

ステンレス鋼の凝固は、① δ フェライト単相で凝固する F モード、② 初晶が δ フェライト相でその後オーステナイト相が凝固する FA モード、③ 初晶がオーステナイト相でその後 δ フェライト相が凝固する AF モード、④ オーステナイト単相凝固の A モードに大別される。また F モードでも二相ステンレス鋼のように凝固後の冷却中に一部オーステナイト相が析出する場合もある。凝固過程やその後の組織変化を明確化するために、近年その有用性が示されているマルチフェーズフィールド法 (以下、MPF 法) を活用して合金元素の影響や第二相の形成過程について検討してきた。

FA モード凝固の SUS304 について、初晶 δ フェライトのデンドライト成長に続いてデンドライト樹間でのオーステナイト相の生成、更にオーステナイトの成長に伴い δ フェライト相がパーミキュラー状に残留することを再現でき⁴¹⁾、図 9 や図 10 に示すように凝固後の再加熱時の組織変化や

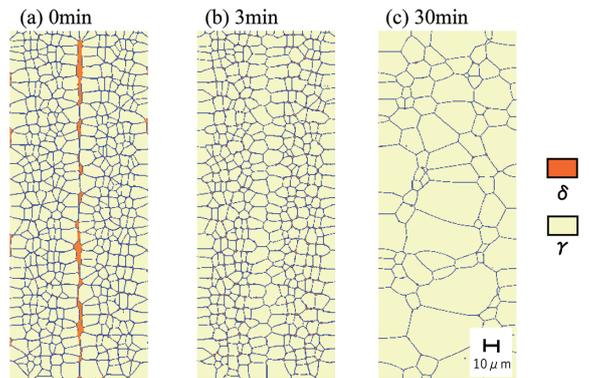


図 9 MPF 法による 1100°C 熱処理時の δ 相及び γ 相分布の変化

Distribution of phases during heat treatment at 1100°C, calculated by multi-phase field method

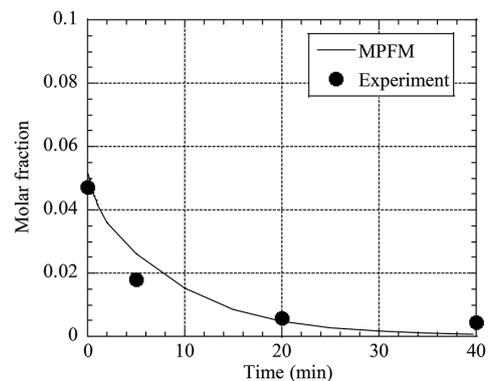


図 10 1100°C 熱処理時の δ 相の消滅挙動の MPF 法による計算と実験結果の対比

Dissolution behavior of δ -ferrite phase during annealing at 1100°C, calculated by MPF method and compared with experimental results

残留 δ フェライトの減少挙動も予測できるようになってきている⁴²⁾。

また AF モードにおいても 25Cr-15~19Ni-2Mo 系のような高合金系での凝固とその後の組織変化について、合金元素が濃縮する最終凝固部のフェライト相が金属間化合物 σ 相に変化することも状態図計算ソフトウェアと連携により解析できるなど析出物予測への適用も進んでいる⁴³⁾。

二相ステンレス鋼のように F モードの δ フェライト相で凝固した後の冷却中に析出するオーステナイト相についても、23Cr-6Ni-3Mo-0.1N 系において図 11 に示すようにその形態も予測可能であり⁴⁴⁾、MPF 法はステンレス鋼における様々な凝固形態や冷却中の組織変化にも適用可能で、凝固組織解析や予測技術として有用となっている。

(2) 凝固組織微細化技術の研究

F モードで凝固するフェライト系ステンレス鋼では粗大な凝固組織を起因としたリジング等の表面欠陥が知られ、リジング低減のために凝固組織の微細化について従来から数多く研究されている。日鉄ステンレスでも凝固組織微細化のために組成的過冷や異質核生成に着目し、16Cr をベースに Ti 及び Mg の活用を検討してきた。添加量が少なく組

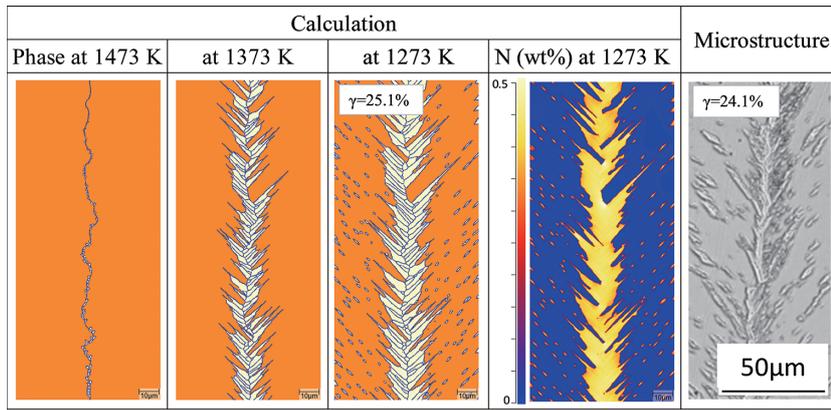


図 11 MPF 法による二相ステンレス鋼の γ 相析出挙動と N 分配の計算⁴⁴⁾
 Calculation of γ -phase precipitation behavior and N-distribution in duplex stainless steel by MPF method⁴⁴⁾

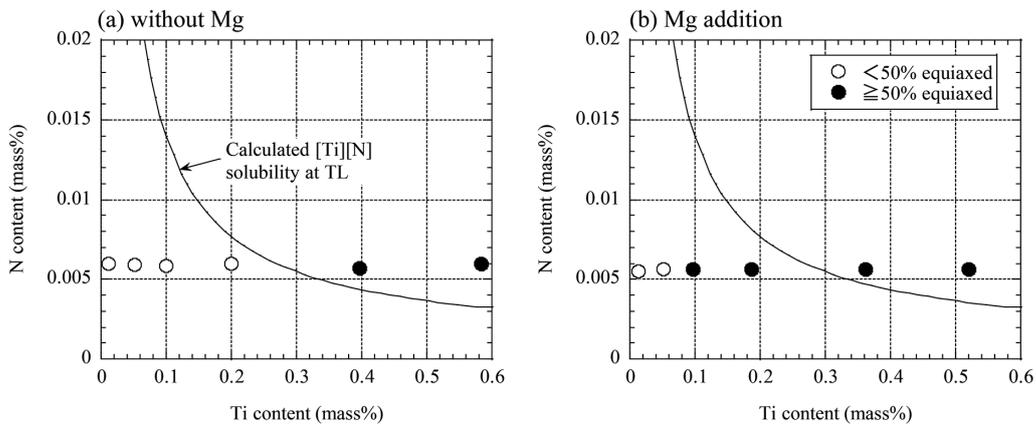


図 12 16Cr ステンレス鋼の等軸晶生成に及ぼす Ti 及び Mg 添加の影響
 Effect of Ti and Mg addition on equiaxed structure formation in 16Cr stainless steel

成的過冷が小さい場合には柱状晶幅が狭くなる傾向を示すこと⁴⁵⁾、図 12 に示すように Ti 添加量が多い場合には組成的過冷と TiN による異質核生成により等軸晶が生成しやすくなり、更に Mg の添加によって等軸晶化が促進することを明らかにしてきた。上記の Mg 添加は Ti 系酸化物が還元されて Al_2MgO_4 と TiN 生成に寄与して異質核生成を促すものと考えており、Al 濃度が高い場合には等軸晶化が抑制されるなど脱酸との関係も重要であること⁴⁶⁾なども判明し、凝固組織制御技術の体系化が進展した。

3.1.2 熱間圧延及び冷間圧延工程におけるメタラジール研究

熱間圧延工程に関連した冶金現象についても MPF 法の活用を進めてきた。SUS430 の熱間圧延板焼鈍時のオーステナイト相のフェライト相と Cr 炭化物への分解挙動について統合型熱力学計算ソフトウェア Thermo-Calc を連携させた組織予測を行い、Cr 炭化物の析出形態と温度の関係や、その際の Cr 濃度の時間依存性の実験と良い対応など⁴⁷⁾、上記手法の有用性が示されている。

またフェライト系ステンレス鋼の絞り加工の指標となるランクフォード値 (r 値) については集合組織からの r 値予

測技術の構築⁴⁸⁾、更には r 値向上への取り組みとして冷間圧延前組織の $\{111\}$ 面方位比率を高める程、冷間圧延後の焼鈍過程での加工 $\{111\}$ 粒内から $\{111\}$ 再結晶粒の頻度が高くなるなど集合組織制御の指針も得られており⁴⁹⁾、熱間圧延組織の制御やその後の製造条件最適化への取り組みも進んできている。

3.1.3 酸洗効率化の研究

ステンレス鋼の酸洗法として硫酸などの電解質水溶液を満たした酸洗槽内にアノード電極、カソード電極を配置し、間接通電によって溶解反応を生じさせて脱スケールする電解酸洗法も用いられる。この電解酸洗法においても硫酸電解時の電解効率に及ぼす槽構成の影響⁵⁰⁾や、有限要素法 (FEM) シミュレーションにより表面に残存したスケールによる有効表面積の減少を考慮した溶解速度分布の解析、また図 13 に示すように過不働態溶解が生じる場合へのカソード電極幅の最適化⁵¹⁾等、酸洗時の溶解挙動のシミュレーション技術の開発も行っている。

3.2 商品開発を支えるソリューション技術の開発

ステンレス鋼の材料特性を活かすためのソリューション

技術の開発も重要であり、開発に注力してきた二相ステンレス鋼を中心としてプレス加工技術や溶接技術の開発についても取り組んできている。

3.2.1 プレス成形技術の開発

NSSC 2120 薄板プレス時の課題は SUS304 よりも耐力が高いためにスプリングバックが大きくなることであり、金型の最適化等、成形性改善にはその予測が必要となる。これについて図 14 に示すように、実プレスとの対比から吉田-上森モデルの適用により高精度の予測が可能であることを確認し、金型クリアランスの適正化⁵²⁾を行えるようになってきている。成形方法としてもサーボプレス機を活用して下死点において 0.5 秒程度の停留時間をとるストップモーションを適用することで、クランクモーションよりもスプリングバックが低減することも知見しており⁵³⁾、今後の技術開発や実部品への応用も期待される。

3.2.2 接合技術の開発

ステンレス鋼の接合上の冶金的な課題は、オーステナイト系ステンレス鋼の溶接割れ、二相ステンレス鋼でのオー

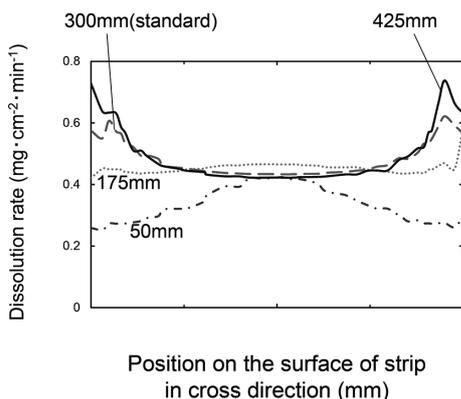


図 13 FEM 計算による SUS430J1L 鋼の電解酸洗時の幅方向の溶解速度分布
Dissolution rate curve in central part of SUS430J1L strip simulated by FEM when changing width of cathode electrode

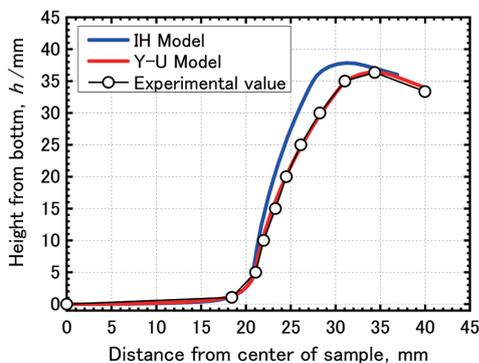


図 14 NSSC 2120 のスプリングバックとシミュレーションの比較
Comparison of experiment and simulation on springback of NSSC 2120

ステナイト相析出挙動、またフェライト系ステンレス鋼ではろう付け性が挙げられ、その改善に向け取り組んできた。

(1) オーステナイト系ステンレス鋼の溶接割れに関する研究

オーステナイト系ステンレス鋼の溶接割れについては凝固時のマイクロ組織形態や凝固脆性温度領域に着目してきた。MPF 法により C 量が増えるとセル組織からデンドライトにマイクロ組織形態が遷移し、図 15 に示すように A モード凝固の 25Cr-22Ni 系では 0.08% C でデンドライト凝固への遷移が起きること、C 量の増加とともに凝固脆性温度領域が増加して割れ感受性が大きくなること⁵⁴⁾も解析できるようになっている。また N についても実験と計算の両面から影響を調査し、N 量が増加すると C と同じようにセル組織からデンドライト組織への遷移が起ること、またデンドライト化による凝固界面での Cr, P 濃化抑制⁵⁵⁾の可能性など興味深いマイクロ組織挙動も明らかにしてきた。

(2) 二相ステンレス鋼の組織形成に関する研究

二相ステンレス鋼の溶接においてはオーステナイト相の組織形成過程の理解が重要である。S32750 (25Cr-6.5Ni-3.5Mo-0.28N) と SUS329J3L (22.5Cr-6Ni-3Mo-0.16N) を用い、Ar シールドでの TIG 溶接で入熱量を変えた実験から、図 16 に示すように入熱が高くなると溶融時間が長くなるため N

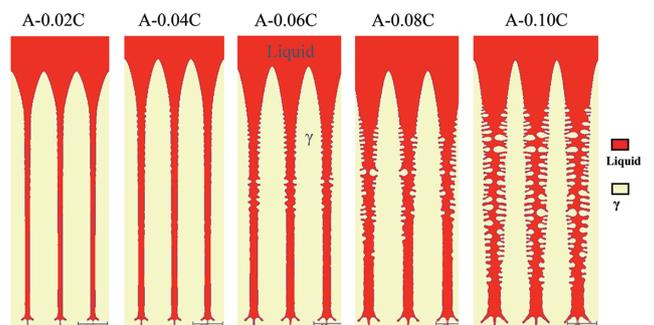


図 15 オーステナイト凝固する 25Cr-22Ni-C ステンレス鋼の凝固組織に及ぼす C の影響
Effect of C content on solidification microstructure calculated by MPF method (Fe-25%Cr-22%Ni-C alloy)

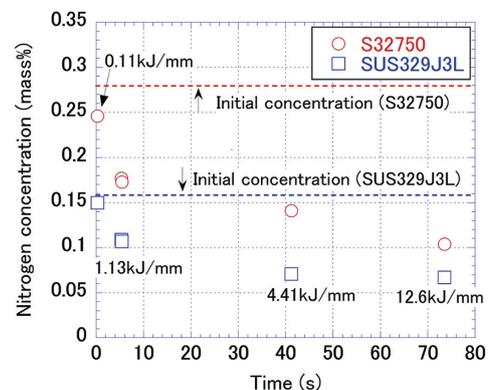


図 16 二相ステンレス鋼の溶接部の N 濃度に及ぼす溶融停留時間の影響
Results of nitrogen desorption during welding of duplex stainless steel

が放出されて N 量が低下すること、またオーステナイト相の析出温度は平衡析出温度から約 100°C 過冷し、K-S の関係を持つウィッドマンステッテン状に成長することも明確になってきた⁵⁶⁾。

また近年適用が進んでいるレーザ溶接についても NSSC 2120 を用いてレーザ種類 (ファイバー, CO₂) とシールドガス (Ar, N₂) の影響を明らかにしている。どの組み合わせでも孔食電位は 0.3V 程度と SUS304 と同等レベルが得られること、更に図 17 に示すように波長が長い CO₂ レーザと N₂ 雰囲気との組み合わせ (CN) では溶接金属での N 吸収が進んで母材よりも高くなり、オーステナイト相の析出挙動もフェライト粒界に加えて粒内にオーステナイト相が析出し、他の組み合わせよりもオーステナイト相の量が多いことも確認されている⁵⁷⁾。このように二相ステンレス鋼では溶接方法とシールドガスの組み合わせも組織形成の重要因子であることが明らかになっている⁵⁷⁾。

(3) ろう付け接合技術の研究

比較的小型の熱交換部品や自動車部品にはろう付けが用いられ、フェライト系ステンレス鋼での合金元素の影響について調査してきた。C や N の安定化に使われる Nb と Ti に関し、露点 -50°C の雰囲気下での 1100°C・30 分の熱処理

における Ni ろうの濡れ拡がり性は Nb 添加鋼が優れることが分かってきた。図 18 に示すように Nb 含有の SUS444 は酸化皮膜厚みが SUS316 と同程度の 5nm であるのに対し、Ti 添加の SUS436L (18Cr-1Mo) は酸化皮膜厚みが 100nm 超であり、ろう付け雰囲気での酸化挙動の制御も必要となることが判明してきた⁵⁸⁾。またろう付け熱処理時のろう濡れ拡がり挙動について、その場観察手法の確立により脱酸元素として使用される微量な Al の影響も明らかになっている。Al が低い程 Ni ろうは低温で濡れ拡がり始めてろう付け性が良好なこと、酸化皮膜形成に加えてその酸化皮膜除去や母材溶解挙動も濡れ拡がりに関連することを明らかにしてきており⁵⁹⁾、制御因子の影響度解明により今後のソリューション技術への適用に期待したい。

4. 今後の展望

今後の社会における環境を意識した省資源化や新エネルギー展開に対応していくためには、ニーズを的確に捉えてステンレス鋼の機能高度化に向けた研究を進める必要がある。そのためには基盤技術に基づいた新しい開発指針やそれらの組み合わせを効率的に行うことが重要である。この章では基盤技術への取り組みや展開について述べる。

4.1 新たな耐食性制御技術への取り組み

ステンレス鋼の第一の特徴は耐食性であり、その腐食の形態はすきま腐食や孔食のような局部腐食が主である。ここではすきま腐食のメカニズム解明への取り組み、また使用箇所に合わせたステンレス鋼の最適選定に向けた暴露実証データの活用について紹介する。

4.1.1 すきま腐食のメカニズムとその展開

ステンレス鋼の耐食性上の大きな課題であるすきま腐食を理解するために、定電位法を用いた人工海中におけるすきま腐食進展挙動を調査してきた。すきま腐食は図 19 に示すように①すきま内で初期に電流低下する領域での腐食発生、②腐食発生後の電流の緩やかな増加に伴う腐食部の円状拡大、③すきま部の縁下への腐食到達後の縁下に沿った腐食進行と急激な電流増加から成り立っており、す

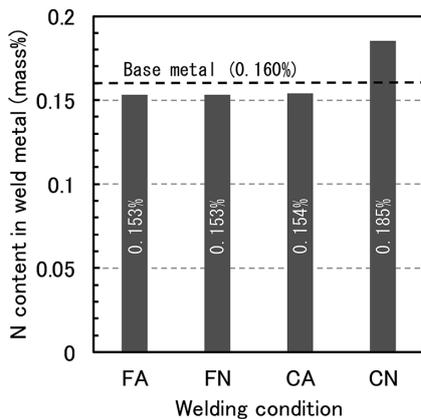


図 17 レーザ溶接の溶接金属の N 量に及ぼすレーザ種及びシールドガスの影響 (F: ファイバーレーザ, C: CO₂ レーザ, A: Ar シールド, N: N₂ シールド)

Effect of laser type and shielding gas on nitrogen content of weld metal in laser weld (F: Fiber laser, C: CO₂ laser, A: Ar shield, N: N₂ shield)

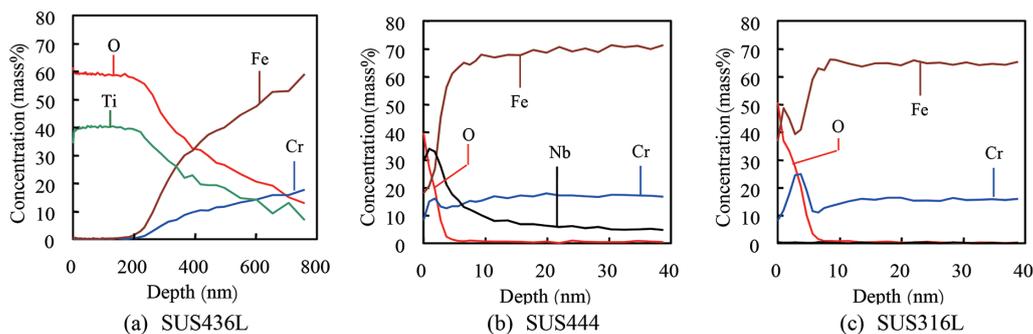


図 18 ろう付け熱処理後の表面の XPS 分析結果
Depth profile of oxide scale formed on specimens after brazing by XPS

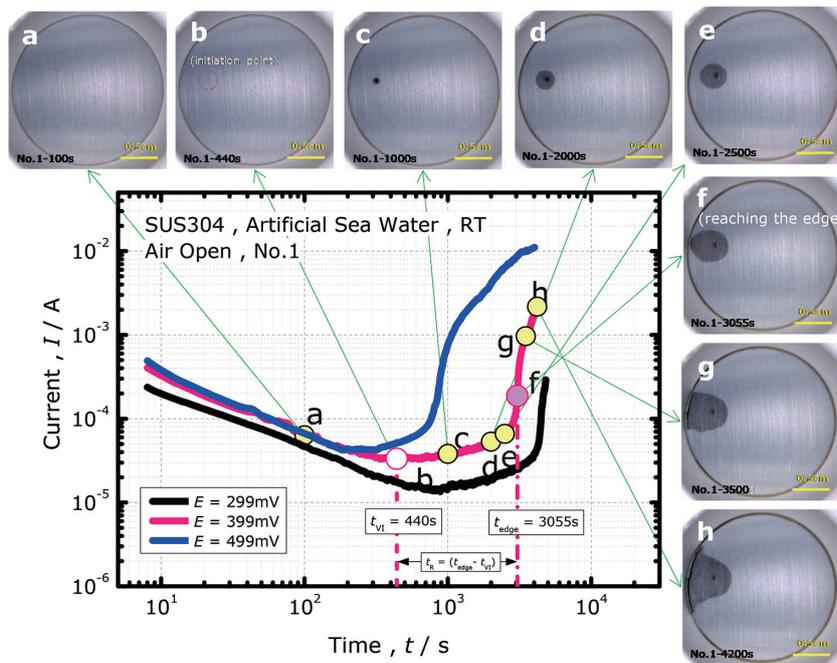


図 19 人工海水での SUS304 における定電位試験での電流変化とすきま内の腐食挙動
Current-time curves and appearance change of inner crevice during potentiostat tests of SUS304 in artificial sea water

きま腐食の発生 - 進展挙動の素過程も解明されてきている⁶⁰⁾。上記現象に関し、有限要素法を用いたすきま内外の電位・電流密度分布の数値解析により、腐食発生部の電位卑化や電流密度の変化、その後の縁下側先端部での金属イオン溶出による pH 低下と腐食進展挙動等が考察できるようになってきている⁶¹⁾。また直近では微生物による電位貴化現象とすきま腐食性との関連⁶²⁾も明らかになっており、腐食抑制指針や材料選定技術への展開が待たれる。

4.1.2 大気腐食のデータベース化とその展開

上記のすきま腐食のような現象の解明に加え、各種ステンレス鋼の実環境での耐腐性データを長期間にわたり採取している。15 年の暴露試験結果から、海岸環境の沖縄では図 20 に示すように SUS304, SUS316 には赤さびが発生してレーティングナンバー SARN が 1 以下となるのに対し、孔食指数 (Cr+3.3Mo+16N) が 26 以上となる NSSC 445M2, NSSC 447M1 (30Cr-2Mo), NSSC 329M2 (25Cr-6.5Ni-3Mo-0.14N) や NSSC URC (25Cr-25Ni-5Mo-0.13N) では SARN は 6 以上と殆ど赤さびの発生がないこと、暴露地域 (海岸、市街地、工業地帯) での差異も判明している⁶³⁾。これらに関し、実験室での乾湿繰り返し試験から付着塩分量との腐食深さに相関があること⁶⁴⁾、孔食の発生進展には液滴の乾燥過程が大きく影響すること⁶⁵⁾などが明らかとなってきた。今後は腐食発生、進展に影響する材料や環境因子の定量的な影響把握と抑制方法の明確化や、大気環境だけでなく河川等の環境に応じた最適材料の開発や LCA に対応した寿命予測などの発展に期待したい。

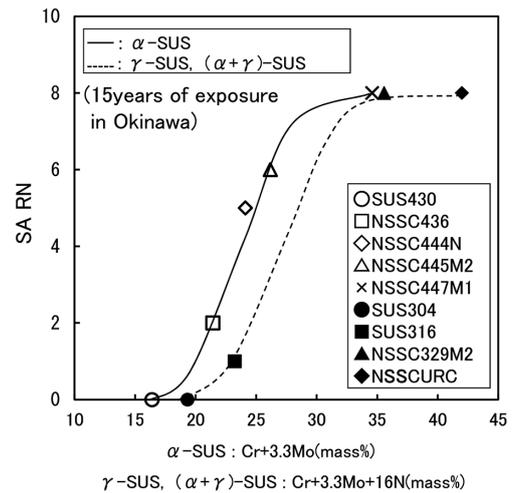


図 20 各種ステンレス鋼の沖縄における 15 年間大気暴露試験後のレーティングナンバー SARN と孔食指標 (Cr+3.3Mo+16N) の関係

Relation between rating number SARN and pitting index (Cr+3.3Mo+16N) after 15 years atmospheric exposure test in Okinawa

4.2 新たな組織制御技術への取り組み

ステンレス鋼の特性改善への取り組みとして粒界制御に関する組織制御の可能性も検討してきた。高温で長時間使用される際のクリープ特性に関し、オーステナイトステンレス鋼の対応粒界の比率を高めた粒界性格制御材 (GBEM) は図 21 に示すように加速クリープ開始時間の長時間側への遷移、最小クリープ速度の減少等が知見されている⁶⁶⁾。また高温強化にも有効で安価な N は図 22 に示されるように析出物のサイズや形態が粒界によって異なることも観察されており⁶⁷⁾、固溶での活用に加えて析出物での活用と粒

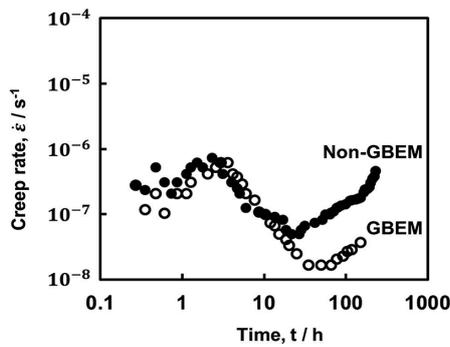


図 21 SUSXM15J1 における粒界性格制御材と非粒界制御材におけるクリープ速度の変化 (700°C, 96MPa)
Creep rates vs time curves for non-grain boundary engineered and grain boundary engineered SUSXM15J1 under stress of 96MPa at 700°C

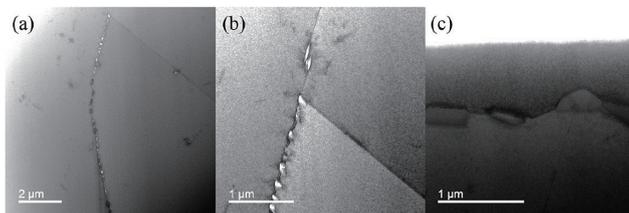


図 22 0.2%窒素含有 SUSXM15J1 の 900°C・20 分熱処理後の粒界にみられる析出物の BF-STEM 像
Precipitates in grain boundary of SUSXM15J1 with 0.2% nitrogen after annealing at 900°C for 20 minutes BF-STEM images

界制御技術との組み合わせ等、新たな組織制御技術への展開も望まれる。

また二相ステンレス鋼に関しては Cr 量 20% 以上を含有し、フェライト相とオーステナイト相を主相とする材料の研究開発状況を紹介してきた。上述の二相ステンレス鋼より低 Cr 領域ではマルテンサイトと残留オーステナイトからなる二相ステンレス鋼の製造も可能であり、1400MPa 級の強度と 20% 以上の延性を有した特性を持つステンレス鋼も検討しており⁶⁸⁾、強度や軽量化が要求される分野への適用が期待される。

上記を含めた今後の新たなステンレス鋼の開発において、特性を最大限に発揮する内部組織や表面組織の制御指針の確立と定量化がますます必要となる。また製造技術についても精練から凝固、熱間圧延から冷間圧延・焼鈍工程を通して起きる冶金現象をモデル化して数値解析も活用した効率化を進めるとともに、製品の加工技術や使用時の特性変化等まで考慮した一貫での技術体系化がこれからの研究開発において取り組むべき課題と考えられる。

5. おわりに

ステンレス鋼の耐食性、耐熱性や強度等の特性を進化させていくために、その特徴である多くの合金元素の合理的活用とマイクロ組織制御が重要である。そのためには製造工程や使用される状況での組織変化を理解し、一貫での組織

予測や製造技術へのフィードバックが必須である。変化する社会ニーズを捉えながら、上述の研究開発を効率的に行うことが省資源化に繋がり、今後も社会に貢献できる魅力あるステンレス鋼の創出に向けて研究開発を推進していく。

参考文献

- 1) 及川雄介 ほか：溶接学会誌. 82 (6), 435 (2013)
- 2) 及川雄介 ほか：CAMP-ISIJ. 33, 227 (2020)
- 3) 岡田修幸 ほか：CAMP-ISIJ. 33, 228 (2020)
- 4) Blom, K.J.: Proc. Int. Conf. Stainless Steels '87, York, 1987
- 5) 及川雄介 ほか：CAMP-ISIJ. 24, 406 (2011)
- 6) 及川雄介 ほか：まてりあ. 56 (10), 608 (2017)
- 7) Oikawa, Y. et al.: Stainless Steel World 2011 Conference & Exhibition, Maastricht, 2011
- 8) 及川雄介 ほか：CAMP-ISIJ. 24, 978 (2011)
- 9) 秦野正治：まてりあ. 54 (7), 356 (2015)
- 10) 松山宏之 ほか：CAMP-ISIJ. 24, 404 (2011)
- 11) 平出信彦 ほか：第 59 回材料と環境討論会. D-203, (2012)
- 12) 秦野正治 ほか：重点産業利用課題報告書. B1773 BL46XU (2011)
- 13) 濱田純一 ほか：まてりあ. 56 (1), 13 (2017)
- 14) 富田壮郎 ほか：日新製鋼技報. (90), 30 (2009)
- 15) 藤村佳幸 ほか：日本製鉄技報. (416), 76 (2020)
- 16) 神野憲博 ほか：鉄と鋼. 103 (9), 539 (2017)
- 17) 平出信彦 ほか：自動車技術会秋季大会学術講演会講演予稿集. 2016, p.367
- 18) 平出信彦 ほか：材料と環境. 58, 20 (2009)
- 19) 熊野尚仁 ほか：CAMP-ISIJ. 25, 1251 (2012)
- 20) 熊野尚仁 ほか：日新製鋼技報. (98), 1 (2017)
- 21) 野々村明廣 ほか：日新製鋼技報. (90), 20 (2009)
- 22) 松橋透 ほか：日本製鉄技報. (416), 52 (2020)
- 23) 藤村佳幸 ほか：CAMP-ISIJ. 30, 969 (2017)
- 24) 菅生三月 ほか：CAMP-ISIJ. 32, 711 (2019)
- 25) Yamasaki, S. et al.: Proc. of THERMEC '2016. Austria, 2016
- 26) 山先祥太 ほか：CAMP-ISIJ. 31, 850 (2018)
- 27) NEDO：水素エネルギー白書. 2015 <http://www.nedo.go.jp/content/100567362.pdf>
- 28) 秦野正治 ほか：燃料電池. 12 (4), 70 (2013)
- 29) 松本和久 ほか：鉄と鋼. 103 (1), 54 (2017)
- 30) 南雲道彦：水素脆性の基礎. 内田老鶴圃, 2008, p.1, 299
- 31) Hatano, M. et al.: Philosophical Magazine Letters. 99, 404 (2019)
- 32) 秦野正治 ほか：水素脆性の基本要因と特性評価研究会シンポジウム予稿集. 日本鉄鋼協会, 2017
- 33) Hatano, M. et al.: Acta Materialia. 67, 342 (2014)
- 34) Sato, Y. et al.: Boshoku-Gijutu. 31, 319 (1982)
- 35) 吉見敏彦 ほか：第 26 回年次講演会. 日本オゾン協会, 2017
- 36) JIS B 9946 排水・用水用オゾン処理装置-仕様項目及びオ

ゾン濃度測定方法

- 37) 吉見敏彦 ほか：第 24 回年次講演会. 日本オゾン協会, 2015
 38) 吉見敏彦 ほか：第 27 回年次講演会. 日本オゾン協会, 2018
 39) 岡田修幸 ほか：材料と環境. 66, 263 (2017)
 40) 今井昌文 ほか：プレストレストコンクリート. 62 (1), 47 (2020)
 41) 福元成雄 ほか：日本金属学会誌. 73 (7), 502 (2009)
 42) 福元成雄 ほか：溶接学会論文集. 29 (3), 197 (2011)
 43) Fukumoto, S. et al.: ISIJ International. 50 (3), 4458 (2010)
 44) Fukumoto, S. et al.: Welding Letters. 37 (4), 7 (2019)
 45) 福元成雄 ほか：鉄と鋼. 98 (7), 351 (2012)
 46) 木村謙 ほか：鉄と鋼. 98 (11), 601 (2012)
 47) 柴田徹 ほか：日新製鋼技報. (99), 10 (2018)
 48) Hamada, J. et al.: Materials Transactions. 50 (4), 752 (2009)
 49) 西村航 ほか：CAMP-ISIJ. 28, 839 (2015)
 50) 溝口太一郎 ほか：日新製鋼技報. (97), 1 (2016)
 51) 河野明訓 ほか：日新製鋼技報. (97), 8 (2016)
 52) Ishimaru, E.: ESI Users' Forum Japan, PUCA 2016, SF06
 53) 川真知 ほか：CAMP-ISIJ. 30, 971 (2017)
 54) 福元成雄 ほか：溶接学会論文集. 37 (1), 1 (2019)
 55) 吉岡優馬 ほか：溶接学会論文集. 37 (4), 133 (2019)
 56) 岩崎祐二 ほか：溶接学会論文集. 37(1), 24 (2019)
 57) 吉岡優馬 ほか：溶接学会全国大会講演概要. 105, 56 (2019)
 58) 溝口太一郎 ほか：CAMP-ISIJ. 24, 977 (2011)
 59) 林篤剛 ほか：日本製鉄技報. (416), 101 (2020)
 60) 松橋亮 ほか：材料と環境. 64, 51 (2015)
 61) 松岡和巳 ほか：材料と環境. 65, 350 (2016)
 62) 野瀬清美 ほか：第 185 回腐食防食シンポジウム. 11 (2016)
 63) 汐月勝幸 ほか：日新製鋼技報. (91), 25 (2010)
 64) 溝口太一郎 ほか：第 60 回材料と環境討論会. 191 (2013)
 65) 三平啓 ほか：CAMP-ISIJ. 30, 1271 (2017)
 66) 池田直哉 ほか：CAMP-ISIJ. 31, 812 (2018)
 67) 越智実 ほか：鉄と鋼. 105 (4), 418 (2019)
 68) 平川直樹 ほか：日本製鉄技報. (416), 107 (2020)



阿部雅之 Masayuki ABE
 日鉄ステンレス(株)
 研究センター 執行役員 研究センター長
 山口県光市大字島田3434 〒743-8550