

技術論文

Sn添加ステンレス鋼 (NSSC® FW1&2) の開発

Development of Sn-added Stainless Steel, NSSC® FW1&2

秦 野 正 治*
Masaharu HATANO

松 山 宏 之
Hiroyuki MATSUYAMA

田 村 佑 一
Yuuichi TAMURA

盛 田 智 彦
Tomohiko MORITA

抄 録

Sn 添加ステンレス鋼 (NSSC FW1&2) の基本技術である耐食性発現と表面赤熱脆性の抑制機構を中心にまとめた。微量の Sn 添加は、水溶液中で活性溶解の抑制と不働態化を促進し、Cr 量の節減に有効であることが分かった。表面赤熱脆性の抑制機構は、Sn の鋼中への拡散に基づく低融点金属の出現抑制にあることを明らかにした。FW1&2 は、微量の Sn 添加による耐食性発現と Sn 添加を可能とした表面赤熱脆性の抑制機構により、従来技術では為しえなかった Cr 量の節減を工業生産プロセスで実現した。本鋼は、ステンレス鋼の資源・環境対策と原料コスト対策を同時に達成した画期的商品として高い市場評価を受けた。

Abstract

We have summarized the corrosion resistance and the suppression mechanism of surface hot-shortness, which is the basic technology of Sn-added stainless steel (NSSC FW1&2). It was found that the addition of a small amount of Sn promotes suppression of active dissolution and passivation in an aqueous solution, and is effective in saving Cr content. The suppression of surface hot-shortness was explained in the suppression of the appearance of Sn enriched liquid metals due to the diffusion of Sn in the steel. FW1&2 has realized the reduction of Cr content in the commercial process, which could not be achieved by the conventional product, based on the corrosion resistance by the addition of a small amount of Sn and the mechanism of suppressing the surface hot-shortness. This steel has been highly evaluated by the market as new products that achieved resource and environmental measures for stainless steels and the raw material cost measures at the same time.

1. 緒 言

世界のステンレス粗鋼生産量は、2018 年の国際ステンレスフォーラム (ISSF) の統計から 5000 万トンを超える¹⁾。これらステンレス鋼は、SUS304 (18Cr-8Ni) に代表されるオーステナイト (γ) 系、SUS430 (17Cr) などのフェライト (α) 系に大別できる。原料の Cr や Ni は、我が国においてレアメタルに指定されており、2008 年のリーマンショック以降、産業界ではその節減と有効利用が社会的な要請といえる。

従来、SUS304 を代替する省資源型ステンレス鋼は、Ni の価格高騰²⁾ を背景として種々検討・開発されてきた。主たる開発の方向性は、i) Ni の一部を Mn で置換した Cr-Mn-Ni 型の γ 系ステンレス鋼³⁾、ii) N を多量に添加して Ni 量を低減した Lean 型の 2 相ステンレス鋼⁴⁾、iii) C や N などの不純物元素を低減した高純度 α 系ステンレス鋼が挙げ

られる。i) 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。ii) は欧州において開発・普及が先行し、近年日鉄ステンレス (株) において溶接性を改善した NSSC 2120® (S82122) が開発⁵⁾ されその適用も進んでいる。iii) 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⁶⁾、最近では海外にその適用が拡大している。

上述の背景から、日鉄ステンレスでは高純度 α 系の潮流の中で、微量の Sn を添加するという工業的に世界初のアプローチによって Cr 量そのものを節減した Sn 添加ステンレス鋼 NSSC® FW1&2^{*1)} を開発・実用化した。本稿では、Sn 添加ステンレス鋼の開発経緯および実用化、基本技術 (FW1 の誕生)、FW2 への展開について述べる。最後に、レアメタル節減の観点から FW1&2 開発の社会的評価につ

*1) NSSC FW シリーズは日鉄ステンレス (株) の登録商標

いても言及したい。

2. 開発経緯および実用化

Sn 添加ステンレス鋼の開発は、新日鐵住金ステンレス(株)が発足した 2004 年頃から 2008 年に起きたリーマンショック後の社会的背景が大きな駆動力となった。図 1 は、2004 年から 10 年間のステンレス粗鋼生産推移⁷⁾を世界と日本で対比している。世界の生産量は中国の牽引により年率 5% で増加基調を示す一方、日本の生産量は 2004 年の 300 万トンから徐々に減少へと転じている。これは、SUS 304 や SUS430 など汎用ステンレス鋼の国際競争力が低下したことに他ならない。図 2 には、ステンレス鋼の基本構成元素である Cr 原料の価格推移⁷⁾を示している。Cr 原料の価格は、2010 年から 2015 年にかけて、2004 年の新日鐵住金ステンレス発足時よりも 1.7 倍まで高騰した。日本の汎用ステンレス鋼は、Cr 原料の高騰と円高も相まって海外との価格競争力の低下を余儀なくされた。リーマンショック以降、世界市場で持続的な競争力を実現するには、省資源化の開発ニーズを従来の技術常識に捕らわれない高い技術力で応えることが喫緊の課題であった。

高純度 α 系ステンレス鋼は、前述した通り日本の精錬・製造技術を駆使した省資源型ステンレス鋼といえる。合金設計の指針は、使用される腐食環境に応じて Cr 量を高め

ることで耐食性の向上を図ってきた。すなわち、高 Cr 化は耐食性向上の技術常識であり、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。図 3 には、Cr 量の節減を達成した Sn 添加ステンレス鋼 (FW1&2) のポジショニングと適用事例を示している。従来、NSSC PDX (17Cr-Ti^{6,8)}) および NSSC 180 (19Cr-Nb-Cu⁹⁾) は SUS430 から SUS304 の代替材料として使用されてきた。微量元素としては、安定化元素の役割を示す Ti や Nb とともに Cu などが耐食性の向上に利用されてきた。他方、Sn は鉄鋼材料において 0.1% 未満の極微量でも熱間加工割れを誘発する¹⁰⁾。FW1&2 の開発は、従来、鉄鋼材料のトラップエレメントであった Sn を活用する逆転の発想と日本が誇る高純度精錬技術を組み合わせた材質設計により実現した。FW1 (14Cr-Sn) は究極の Cr 量節減と業界最高水準の加工性を達成し、加工用途や屋内水回り環境に広く採用されている。FW2 (17Cr-Sn) は一般大気環境で 304 クラス (NSSC 180) の耐食性と高純度 α 系の加工性を有し、屋内外の耐食用途へ適用されている。

3. 基本技術

Sn 添加ステンレス鋼 (FW1&2) の開発は、大きく二つの基本技術を開発要素としている。一つは微量の Sn 添加による耐食性発現の技術である。しかし一方で、Sn は鉄鋼材料の製造性を阻害するトラップエレメントであり、熱間

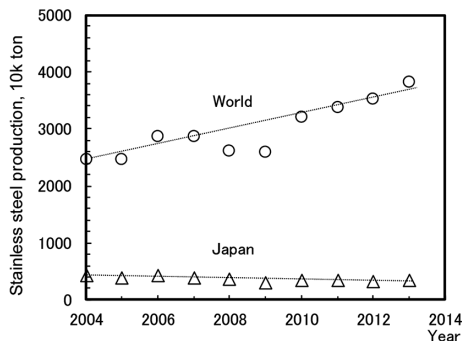


図 1 2004 年から 10 年間のステンレス粗鋼生産推移
Changes in stainless steel production for 10 years from 2004

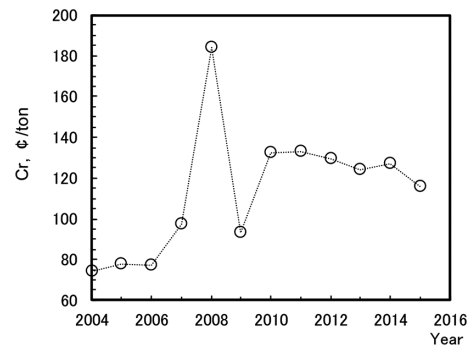


図 2 Cr 原料の価格推移
Cr raw material price transition

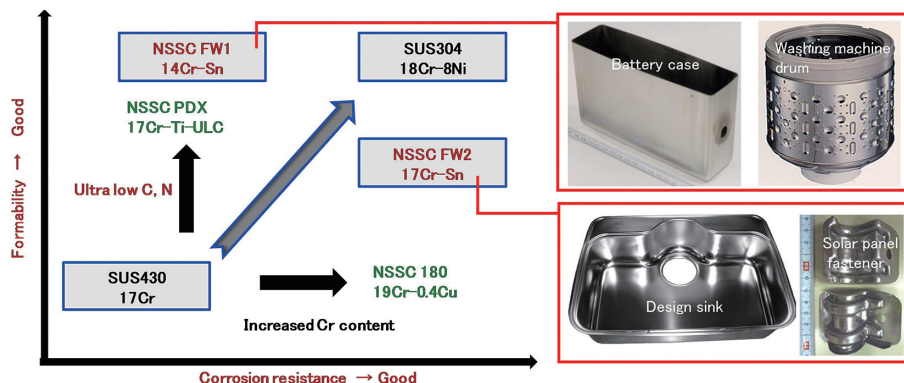


図 3 Sn 添加ステンレス鋼 (NSSC FW1&2) のポジショニングと適用事例
Positioning and application example of Sn-added stainless steel, NSSC FW1&2

加工割れ（表面赤熱脆性¹⁰⁾）を顕在化させることもよく知られている。そこで不可欠な二つ目の技術は、Sn 添加を可能とする熱間加工割れ抑制である。これら基本技術は、FW1 (14Cr-Sn) の誕生と深く関係づけられる。以下、二つの基本技術に係わる着想と実験結果および考察について述べる。

3.1 微量の Sn 添加による耐食性発現

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 4¹¹⁾ は、80℃、0.5%NaCl 水溶液中 168h 浸漬試験により水溶液中の耐食性に及ぼす微量の Sn 添加の影響を評価した結果である。14Cr 鋼で観察される発錆や穴開きは、0.05%から 0.1%の Sn 添加で抑制されていることが分かる。これより 14Cr-0.1Sn 鋼の発錆は皆無であり、0.1%程度の Sn 添加による耐食性発現を明らかにした。

図 5 は、14Cr-0.1Sn 鋼の水溶液中での不動態化促進機構について、30℃、5% H_2SO_4 水溶液中 (JIS G 0579 準拠) の分極曲線¹²⁾に基づいて推定した模式図である。14Cr 鋼のアノード溶解ピーク (I_{crit}) は、0.1%Sn の添加により矢印①に

示すように二つに分離した特徴的な形状で大幅に低減し、その低減代は 17Cr 鋼と同等以下であった。活性溶解の大幅な低減は、水溶液中において Sn の化学種 (Sn^{2+} と推定¹²⁾) が表面に吸着して素地の溶解を抑制したことによると考えられる。さらに、不動態域 ($\geq 0V$) での分極挙動は、 I_{crit} の低下により矢印②に示す通り不動態化の促進がうかがえた。つまり不動態化は、活性溶解を抑制する過程での不動態皮膜の再生に基づくと考えられる。

図 6¹³⁾ は、SPRing-8 の硬 X 線光電子分光法 (7939eV) により不動態皮膜中 (製品 2B 仕様) での微量の Sn の化学状態を分析した結果である。分析は Sn 2p3/2 光電子スペクトルを取得し、光電子の脱出角度 (Take Off Angle: TOA) は 80°と 40°とした。通常、光電子強度は、脱出深さの小さい低角側にかけて大きく減衰する。Sn 2p3/2 の光電子強度は、TOA=80°から 40°にかけて低下することなく僅かに増加した。そのため、Sn は鋼表面から不動態皮膜にかけて存在確率が高いことを意味している。TOA=40°の光電子スペクトルは 3929~3931eV にかけて広がり示した。つまり Sn の化学状態は、表面から不動態皮膜中において金属や酸化物 (概ね SnO_2 の 4 価) であることが示唆された。水溶液中での耐食性発現は、表面から不動態皮膜中に存在する Sn イオンの溶出によると考えられる。

以上から、微量の Sn 添加は、水溶液中で活性溶解の抑制と不動態化を促進し、耐食性発現の技術として Cr 量の節減に有効であることが分かった。

3.2 表面赤熱脆性の抑制機構

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 tramp element である。過去、 α 系ステンレス鋼において Cu による熱間加工割れ (表面赤熱脆性) は普通鋼と比較して極めて生じ難いことを明らかにした¹⁴⁾。

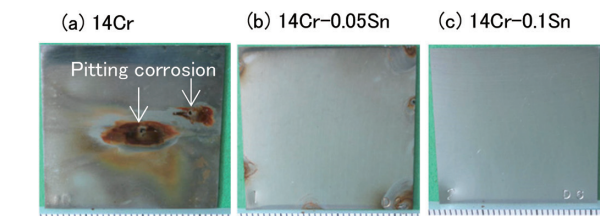


図 4 80℃、0.5%NaCl 水溶液中 168h 浸漬後の外観¹¹⁾
(a) 14Cr 鋼, (b) 14Cr-0.05Sn, (c) 14Cr-0.1Sn
評価面 #600

Appearance after immersion in 0.5% NaCl aqueous solution at 80°C for 168 hours¹¹⁾ (a) 14Cr steel, (b) 14Cr-0.05Sn, (c) 14Cr-0.1Sn, evaluation surface #600

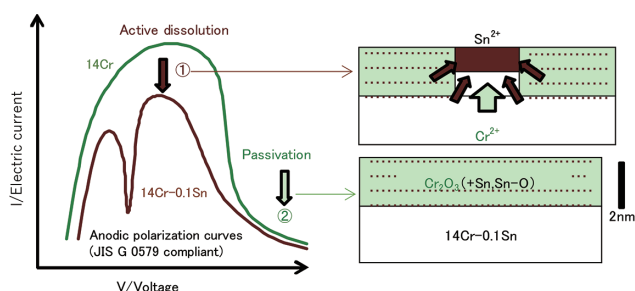


図 5 14Cr-0.1Sn 鋼の水溶液中での不動態化促進機構の模式図

Schematic illustration of passivation promoting mechanism of 14Cr-0.1Sn steel in aqueous solution

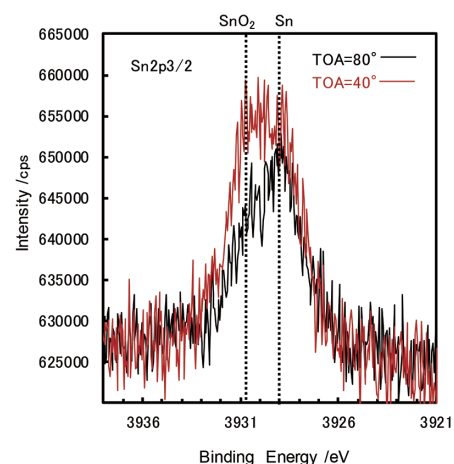


図 6 硬 X 線光電子分光法 (7939eV) による不動態皮膜中の Sn 2p3/2 光電子スペクトル¹³⁾

Sn 2p3/2 photoelectron spectrum in the passive film by hard X-ray photoelectron spectroscopy (7939eV)¹³⁾

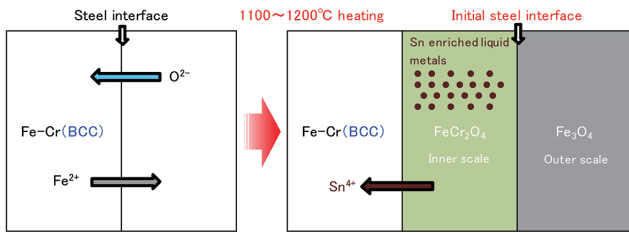


図7 Sn 添加ステンレス鋼での表面赤熱脆性抑制機構の模式図

Schematic illustration of the mechanism for suppressing surface hot-shortness in Sn-added stainless steel

図7は、Sn 添加ステンレス鋼での表面赤熱脆性の抑制機構を過去の研究成果¹⁴⁾から着想した模式図である。模式図は、熱間圧延プロセスの加熱時に生成する酸化層と地鉄界面の関係を示している。熱間圧延プロセスでは、熱間圧延に先立ち鋼材(スラブ)を1100～1200℃で長時間加熱する。その際、 α 系ステンレス鋼は、元々の地鉄界面を境界としてFeの外方拡散による外層スケール(Fe_3O_4)に加えてOの内方拡散に伴う内層スケール(FeCr_2O_4)を形成する。鉄よりも貴なSnは、酸化されずに元々の地鉄界面から鋼中(BCC)へ拡散する、あるいは内層スケール中に残留すると思われる。表面赤熱脆性は、鋼中の固溶限を超えたSnが地鉄界面に低融点金属¹⁵⁾を形成することにより発生する¹⁰⁾。 α 系ステンレス鋼(BCC)の場合、Snの拡散係数は炭素鋼(FCC)と比較して2桁程度大きい¹⁶⁾ため、Snは鋼中へ拡散・希釈され易いと思われる。仮に、Snによる低融点金属が出現した場合も、前述した内層スケール中に残留することで無害化される作用も大きい¹⁴⁾と予測する。

図8¹⁶⁾は、14Cr-0.1Sn鋼の1100℃、4hで生成した内層スケールと地鉄界面近傍の走査型電子顕微鏡(SEM)およびO、Sn、Crの電子線マイクロアナライザ(EPMA)マッピング像である。内層スケールは、Cr濃度の高い酸化物(FeCr_2O_4)と金属の混合構造からなる複雑な形態を有した。Snの濃化に対応する輝度の高いコントラストは、これら内層スケールや地鉄界面近傍に観察されなかった。つまり、内層スケールならびに地鉄界面へのSnの濃化や合金相形成は認められなかった。

図9は、BCC中でのSnの拡散距離と内層スケールである FeCr_2O_4 の厚さを1100℃において計算した結果である。Snの拡散係数Dは $7.8 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ¹⁷⁾を使用し、拡散距離dは $(D \cdot t)^{1/2}$ により求めた。 FeCr_2O_4 の成長速度係数kpは $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ ¹⁸⁾を用いて、厚さは $(kp \cdot t)^{1/2}$ により計算した。それぞれtは時間(h)である。これより、1100℃でのSnの拡散距離は FeCr_2O_4 の成長速度より十分大きいことが分かる。この傾向は1100℃を超える高温において更に顕著となる。つまり、鋼中へのSnの拡散は内層スケールの成長よりも十分速く、地鉄界面へのSnの濃化や低融点金属の出現は抑制されたと考えられる。

以上から、Sn 添加ステンレス鋼での表面赤熱脆性の抑

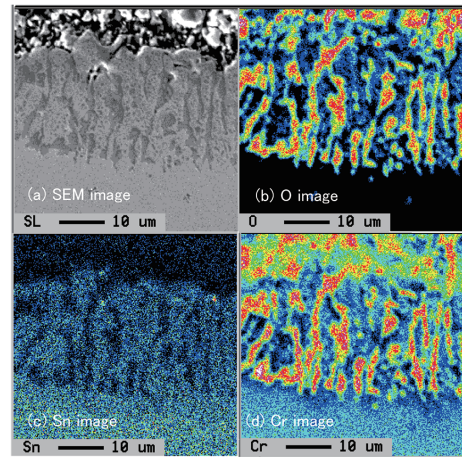


図8 14Cr-0.1Sn鋼の1100℃、4hで生成した内層スケールと地鉄界面近傍のSEMおよびEPMA元素分布像¹⁶⁾

(a) SEM像, (b) O分布像, (c) Sn分布像, (d) Cr分布像
SEM and EPMA images of the inner scale and scale/steel interface of 14Cr-0.1Sn steel at 1100℃ for 4h¹⁶⁾ (a) SEM image, (b) O distribution image, (c) Sn distribution image, (d) Cr distribution image

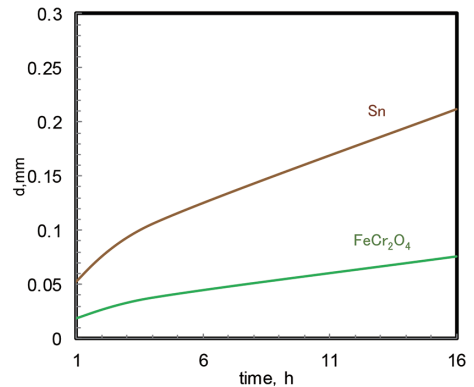


図9 1100℃におけるBCC中でのSnの拡散距離と FeCr_2O_4 の厚さの計算結果

Calculation results of Sn diffusion distance in BCC and FeCr_2O_4 thickness at 1100℃

制機構は、Snの鋼中への拡散・希釈作用に基づく低融点金属の出現抑制にあることを明らかにした。

4. FW2への展開

FW2(17Cr-Sn)は、基本技術のFW1(14Cr-Sn)から後述する知見を獲得して304クラス(NSSC 180)の耐候性と工業生産(精錬・ casting)を実現した。

図10は、人工海水を用いた腐食サイクル試験(CCT)¹⁹⁾により17Cr鋼の耐候性に及ぼす0.2～0.3%のSn、Ni、Cu添加の影響を評価した結果である。12cycのCCTは沖縄海浜地区の大気暴露2年後のさび程度と概ね対応している。さび程度の指標RNは、17Cr-Sn鋼へのNiとCuの複合添加によりNSSC 180と同等まで向上した。これより、微量のSn添加はCr量を節減して304クラスの耐候性を得る有用な技術であることが分かった。

図11は、17Cr-Sn鋼鋳片の温間靱性をシャルピー衝撃

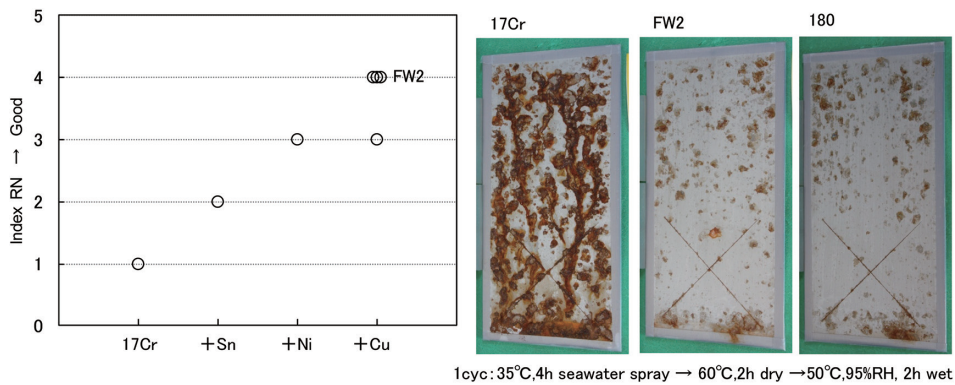


図 10 人工海水を用いた腐食サイクル試験 (CCT, 12cyc) 後のさび指標 RN と外観 評価面 #600
Index RN and appearance after cyclic corrosion cycle test (CCT, 12cyc) with synthetic seawater, evaluation surface #600

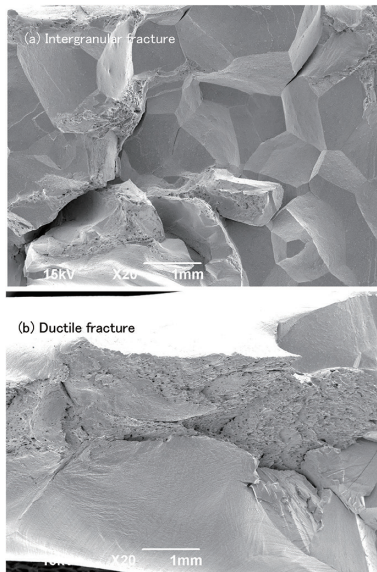


図 11 17Cr-Sn 鋼鑄片の 250°Cシャルピー衝撃試験 (JIS Z 2242 準拠) 後の破面 (a) 粒界破面, (b) 延性破面
Fracture surface of 17Cr-Sn steel slabs after 250°C Charpy impact test (JIS Z 2242 compliant) (a) Intergranular fracture, (b) Ductile fracture

試験 (JIS Z 2242 準拠) により評価した結果である。試験材は鑄片 (250mm 厚さ) の板厚中心部から V ノッチサブサイズを採取し、試験温度は 250°C とした。Sn は代表的な粒界偏析元素であり、工業生産規模の鋼塊では微量の添加であっても韌性を著しく損なう場合がある²⁰⁾。平滑な破面 (a) は典型的な粒界破壊 (粒界脆化) を示す。その主たる原因は Sn の粒界偏析に基づくものの、Nb など安定化元素に由来する粒界析出物は粒界脆化を助長する²¹⁾。後者の助長要因は、高純度精錬技術との組み合わせにより低減することができる。破面 (b) は、(a) と比較して絞れた形状となり、中央付近には延性破壊を特徴づけるディンプル形態を示した。これら鑄片はシャルピー衝撃値 150 J/cm² を超える良好な温間韌性を有した。17Cr-Sn 鋼鑄片は、このように Sn の粒界脆化を回避する精錬および鑄造により製造した。

以上から、FW2 (17Cr-Sn) は、微量の Ni と Cu の複合添加による耐候性向上技術と Sn の粒界脆化を回避する精錬

および鑄造技術により工業生産を達成した。

5. 社会的評価

FW1 は 2010 年 7 月、FW2 は 2010 年 12 月から販売を開始した。2012 年、FW1&2 の開発は第 4 回ものづくり日本大賞 内閣総理大臣表彰 (製品・技術開発部門) の受賞²²⁾に至った。ものづくり日本大賞は、我が国の産業・文化を支えてきたものづくりを継承・発展させるために広く社会に知らせることを目的とする顕彰制度である。表彰は 2005 年の制度創設後、隔年で開催されている。

FW1&2 はステンレス鋼のレアメタル使用量を節減し、資源・環境対策と原料コスト対策を同時に達成した画期的新商品として高い市場評価を受けた。2012 年度末の販売数量は 2500 トン/月 (年間 30000 トン) に到達した。その技術開発は、リーマンショック以降、中国メーカーが巨大化するステンレス世界市場において、国産技術の奨励と国内産業活性化への貢献が高く評価された。

6. 結 言

本稿では、Sn 添加ステンレス鋼 (NSSC FW1&2) の基本技術である耐食性発現と表面赤熱脆性の抑制機構を中心にまとめた。

微量の Sn 添加は、水溶液中で活性溶解の抑制と不働態化を促進し、耐食性発現の技術として Cr 量の節減に有効であることが分かった。Sn 添加ステンレス鋼での表面赤熱脆性の抑制機構は、Sn の鋼中への拡散・希釈作用に基づく低融点金属の出現抑制にあることを明らかにした。FW1&2 は、微量の Sn 添加による耐食性発現と Sn 添加を可能とした表面赤熱脆性の抑制機構により、従来技術では為しえなかった Cr 量の節減を工業生産プロセスで実現した。本鋼は、ステンレス鋼の資源・環境対策と原料コスト対策を同時に達成した画期的商品として高い市場評価を受けた。今後、その技術思想は現在も海外との価格競争が激しいステンレス鋼の商品および技術開発へ継承され進展されることを期待したい。

参考文献

- 1) International Stainless Steel Forum 2018. Media Release, 19 March 2019
- 2) Stainless Steel Prices & Nickel News: <http://www.estainlesssteel.com/archivedec06.shtml>
- 3) Lula, R.A.: High Manganese High Nitrogen Austenitic Steel. 299 (1993)
- 4) Benson, M.: Stainless Steel World 2005, Houston, USA, 2005, p.171
- 5) 及川雄介 ほか：まてりあ. 55 (2), 70 (2016)
- 6) 高橋明彦 ほか：塑性と加工. 46 (530), 194 (2005)
- 7) 日鉄ステンレス原料価格データ (クロム) : <https://stainless.nipponsteel.com/price/materials.php>
- 8) 木村謙 ほか：まてりあ. 41 (3), 218 (2002)
- 9) 松橋透 ほか：新日鉄技報. (389), 20 (2009)
- 10) 秦野正治 ほか：ふえらむ. 7, 18 (2002)
- 11) 秦野正治 ほか：まてりあ. 51 (1), 25 (2012)
- 12) 松山宏之 ほか：材料と環境講演集. B-308 (2012)
- 13) Hatano, M. et al.: SPring-8 SACLA Research Report. 2011, B1773 (2015)
- 14) 秦野正治 ほか：鉄と鋼. 90, 134 (2004)
- 15) Imai, N. et al.: ISIJ Int. 37, 217 (1997)
- 16) 秦野正治 ほか：材料とプロセス. 24 (1), 403 (2011)
- 17) 日本金属学会編：金属データブック. 改訂 3 版. 東京, 丸善, 1993, p.23
- 18) 大塚伸夫：熱処理. 33, 251 (1993)
- 19) 武藤泉 ほか：材料と環境. 42, 714 (1993)
- 20) 小川誠一郎：鉄鋼と合金元素(下). 第 1 版. 東京, 誠文堂, 1966, p.341
- 21) 香月淳一 ほか：日新製鋼技報. (75), 1 (1997)
- 22) 秦野正治 ほか：第 4 回ものづくり日本大賞. <https://www.monodzukuri.meti.go.jp/backnumber/04/05.html>



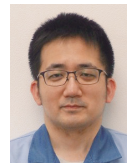
秦野正治 Masaharu HATANO
日鉄ステンレス(株)
研究センター 機能創製研究部
上席主幹研究員 工学博士
山口県光市大字島田3434 〒743-8550



松山宏之 Hiroyuki MATSUYAMA
日鉄ステンレス(株)
商品開発部 薄板商品開発Gr 上席主幹



田村佑一 Yuuichi TAMURA
日鉄ステンレス(株)
製造本部 鹿島製造所 薄板管理室
主幹



盛田智彦 Tomohiko MORITA
日鉄ステンレス(株)
製造本部 山口製造所 光エリア
生産管理部 薄板管理室 主幹