



鉄の歴史

ステンレス鋼の耐食性の向上と生産技術の発展

Development of Stainless Steel in View of Corrosion Resistance and Manufacturing Technology

遅沢浩一郎
Koichiro Osozawa

Nickel Development Institute 顧問

1 はじめに

1912～1914年に欧米で発明されたステンレス鋼はいち早く我が国に導入され、昭和の初期から商業生産が始まった。第二次大戦中および戦後1960年代までは米国がその生産量、製造技術、用途開発ともに世界をリードし、日本のステンレス鋼の技術は米国に依存するところが多かった。しかし国内においては1951年にステンレス鋼のJISが整備されるとともにステンレス鋼の生産および技術開発が本格化し、1954年には生産量も戦中の最高レベルを上回るほどに回復し、1960年以降は順調に発展した。その結果1970年にはステンレス粗鋼量160万トン強を生産し米国を抜いて世界一の生産国となり、それ以降は生産量ばかりでなく製造技術、用途開発の分野でも世界をリードしてきた。図1に1955年以降の我が国のステンレス粗鋼量の推移を全粗鋼のそれと比較して示した。1958年に10万トンだったステンレス鋼は1988年には300万tを超すまでになった。それ以降は伸び率はやや鈍ったが未だに成長傾向にあり、2001年には約350万トンに達している。

製造技術の発展および需要開拓に伴い、性質の改善、日本

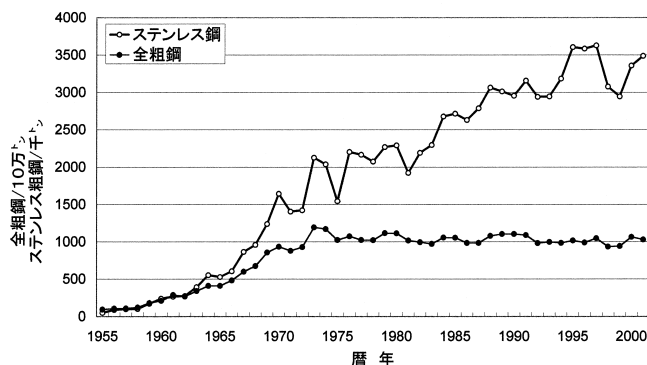


図1 国内ステンレス粗鋼および全粗鋼生産量推移
通産省（経済産業省）「鉄鋼統計」から作成。
ただしステンレス粗鋼は熱間圧延鋼材量から歩留換算。

独自の鋼種の開発も盛んに行われ、図2に示したようにJIS規定の鋼種数も順調に増え、80種以上に達している。

ここでは主に耐食用途を目的とするステンレス鋼に関して、生産量の多い板帯類中心に戦後の我が国における材料開発と、それに影響した製造技術の発展について解説する。

2 製造技術の発展

戦後の国内における主なステンレス鋼製造技術および設備の発展を、製鋼技術、鑄造技術および冷延技術に分けて表1にまとめて示した。製鋼技術ではC、N、S、Pなどの不純物元素の低減、鑄造技術では工程の省略、歩留向上が図られた。また冷延技術では量産化、寸法精度向上、表面品質向上などを目的に研究・技術開発が行われ、その結果が設備に適用され、ステンレス鋼の品質改善、新しい鋼種の製造に寄与した。

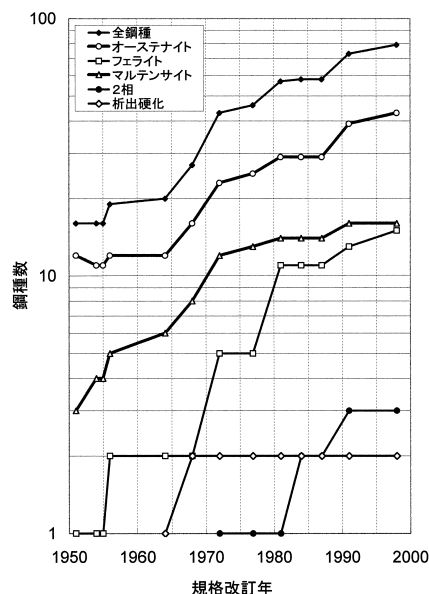


図2 JIS規定ステンレス鋼種数の推移

表2に、耐食性およびその他の性質に及ぼすC、N、S、およびPの影響を示した。耐食性に対しては、これら不純物元素は一般に悪影響を与えることが多い。すなわち、全鋼種に対してCは粒界腐食、粒界応力腐食割れ、Sは特に孔食および高温酸化、またPは応力腐食割れおよび高酸化性酸における粒界腐食に悪影響を与える。これらの濃度はそれぞれを防止するためにできるだけ低い方がよい。Nはフェライト系ステンレス鋼に対しては粒界腐食と粒界応力腐食割れに負の影響

響を及ぼすが、オーステナイト系およびオーステナイト・フェライト系（2相系）ステンレス鋼においては、固溶している限りは耐孔食性を改善するので有効な合金元素である。それ以外の点では、これら不純物元素を低減する製鋼技術の進歩はステンレス鋼の耐食性改善に大いに貢献した。

3 耐食用途ステンレス鋼の開発と製造技術の発展

戦後をほぼ10年ごとに区切って、その時代に注目された用途、検討された鋼種、腐食に関して生じた問題と対策および製造技術の進歩を表3～7にまとめて示した。

3.1 1946～1955年（表3）

戦後間もなくは、食衣を支える肥料・化学繊維をはじめ紙・パルプ製造装置に対してステンレス鋼が注目され、欧米で開発されていた耐食用途のオーステナイト系ステンレス鋼の製造と改良が行われた。したがって腐食問題としては酸に対する耐食性、とくに全面腐食および粒界腐食の改善が注目された。

製造技術の面では、1950年代初頭には、米国で開発されたアーク炉による酸素製鋼が国内でも研究された結果、スクラップの利用、低炭素化が容易になり、ステンレス鋼の生産を一挙に加速した。これに伴い欧米で開発されていた各鋼種が国内でも容易に製造できるようになり化学プラント向けのステンレス鋼の供給に寄与した。耐粒界腐食鋼である304L鋼の炭素量も1954年には0.03%以下（四捨五入して0.03%以下すなわち0.034%以下を示す）、その後1960年には0.030%以下を量産できるようになり、JISもこれに伴い改訂されていった。

表1 国内における主なステンレス鋼製造技術・設備の発展

製鋼技術	酸素製鋼（→スクラップの使用、低Cステンレス鋼の製造）
	1951年 アーク炉製鋼に酸素製鋼法の導入始まる
	1952年 酸素製鋼法により<0.04C-18Cr-8Ni鋼製造（日本スチール）
	1954年 酸素製鋼法により<0.03Cスチール鋼製造（日本スチール、日本冶金、日金工）
	真空アーク溶解法（→高纯净化）1958年～
	減圧脱炭等（→低C・N化、高C750℃利用、Cr防止、省エネ、高生産性）
	1967年～ 減圧脱炭ガス法-DL RH-OB（→低C化、高C750℃利用）
	1969年 VOD精錬法導入（日新製鋼）（→極低C・Nスチール鋼量産）
	1971年～ 各社 VOD精錬法導入
	1971年 AOD精錬法導入（日金工）（→極低C・極低Sスチール鋼量産）
鍛造技術	1972年～ 各社 AOD精錬法導入
	1976年 脱P精錬法開発（新日本製鐵）（→低Pスチール鋼製造）
	1977年 SS-VOD法（川崎製鐵）（→極低C・N高Crスチール鋼量産）
鍛造技術	連続鍛造（→工程省略、歩留向上）
	1960年 連続鍛造設備設置（八幡製鐵）
	1964年～ 各社連続鍛造設備設置
	20??年（スリッパキヤティン）
冷延技術	20H広幅帯圧延（→板量産化、板厚精更向上、表面品質向上）
	1958年 20H広幅 センジミ設置（日本鉄板）
	1959年～ 各社20H広幅 センジミ設置

表2 ステンレス鋼の性質に及ぼすC、N、SおよびPの影響*

元素	耐食性への影響	他の性質への影響
C	粒界腐食 粒界応力腐食割れ	強度上昇 靱性劣化（α）
N	粒界腐食（α） 粒界応力腐食割れ（α） 耐孔食性向上（γ、2相）	強度上昇 靱性劣化（α）
S	腐食（特に孔食） 高温酸化	溶接高温割れ 溶接溶込み性向上 被食性向上 熱間加工性劣化
P	応力腐食割れ 粒界腐食（高酸化性酸）	溶接高温割れ（高Ni系） 強度上昇 熱間加工性劣化

* α：フェライト系ステンレス鋼

γ：オーステナイト系ステンレス鋼

2相：2相系ステンレス鋼

表3 耐食用途ステンレス鋼の開発と製造技術の発展（1）

年代	注目用途	検討鋼種	腐食問題と対策	製造技術の進歩
1946 ～ 1955	各種化学工業 特に肥料、化学繊維、紙・パルプ製造装置	欧米で開発された耐食用途オーステナイト系スチール鋼の製造と改良 304, 316, 316Cu, 高Ni耐食オーステナイト系鋼種	・全面腐食 耐硫酸性 →高Ni-高Cr-Mo-Cu 耐塩酸性 →高Ni-低Cr-高Mo 耐硝酸性など ・粒界腐食 →Ti, Nb添加 →低C化 ・孔食 →高Mo化	・アーク炉による溶解 ・酸素製鋼による低C鋼種の量産（1952～） 304L鋼のC量実績 1952年<0.04% 1954年<0.03%* 1960年<0.030% JISの低C鋼C量推移 1951年≤0.060% 1954年≤0.04% 1959年≤0.03%* 1964年≤0.030%

* 四捨五入して0.03以下になる濃度を示す

3.2 1956～1965年 (表4)

この時代は、ステンレス鋼の用途としては、石油精製、石油化学、製紙をはじめ、原子力発電、さらに流し台などの耐久消費財が注目された。検討された鋼種としては、従来からあった鋼種の低炭素化、米国で開発された析出硬化ステンレス鋼、欧米で開発された高Ni合金などがあり、これらは国内でも製造されプラントに適用された。腐食に関しては、耐粒界腐食性の向上のためのさらなる低炭素化、高Ni鋼種では低炭素化とNbまたはTiの添加が行われた。また各鋼種の時間－温度－粒界腐食鋭敏化 (TTS) 曲線が求められた。一方、石油精製、石油化学プラントなどへの適用が進むと塩化物による応力腐食割れ (SCC) 事例が多くみられるようになり、これへの対策が盛んに行われ、高Ni鋼種の適用以外に、新しい耐SCC鋼を開発するために、合金元素の影響が研究された。また塩化物水溶液環境でやはり問題となった孔食に対しては材料的には高Mo化による対策が主体であった。また原子力発電環境対象に高温水における耐食性の研究が開始された。

製造技術としては、低炭素鋼種の製造が本格化した。また真空アーク溶解が適用されるようになり、加工性その他の改善のための低炭素化が可能になり、高耐食・耐熱鋼種の製造に適用された。一方、1958年以降は20Hゼンジミアミルが各社に設置され薄帯の量産が可能になり、ステンレス鋼の薄物としての用途が開け、耐久消費財向けが急増した。さらに1960年以降は連続鋳造設備が導入された。これらの設備の導入は、本質的な耐食性の向上には関与しなかったが、表面品質の向上、量産性の向上、コスト低減などを通じて用途の拡大に大いに寄与した。したがって、これらの技術 (設備) の導入後は、新しい需要向けに品質の改善、新鋼種の開発が盛んに行われた。

表4 耐食用途ステンレス鋼の開発と製造技術の発展 (2)

年代	注目用途	検討鋼種	腐食問題と対策	製造技術の進歩
1956 ～ 1965	石油精製 石油化学 製紙 原子力発電 耐久消費財	従来鋼種 低C化 析出硬化系 スチール鋼 耐食Ni合金	・粒界腐食 →低C化 →高Ni鋼は低C-Nb/Ti →各鋼のTTS曲線作成 ・塩化物SCC →高Ni鋼種の利用 (Copson ¹⁾ による1959) →各鋼の耐SCC性試験 →元素(C, N)の影響 →高温水試験開始 ・孔食 →高Mo化 (成形性の研究・改善)	・低C鋼種本格製造 ・真空アーク溶解 (1958～) ・20Hゼンジミアミルによる 薄帯の量産(1958～) ・スチール連続鋳造 の開始(1960～)

* H.R. Copson: Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture¹⁾

3.3 1966～1975年 (表5)

この時代は、我が国の工業の発展に伴い公害問題が発生し始めたが、この対策として製造された公害防止装置にステンレス鋼が適用されはじめた。特に排煙脱硫装置、自動車排気系への適用が盛んに行われた。また従来ステンレス鋼にとっては厳しい腐食環境であった海水への適用、さらに屋根等の建材への適用が行われるようになった。検討された鋼種は排煙脱硫装置向けは耐食オーステナイト系ステンレス鋼および新しく出現した耐食2相系ステンレス鋼で、これらは海水への適用も試みられた。また自動車排気系のサーマルリアクター用耐酸化鋼の検討がなされ、高SiのSUSXM15J1系のステンレス鋼が開発された。さらに建材への適用を目的として大気暴露試験が行われる一方、もらいさび防止、長寿命化の点から塗装ステンレス鋼板の製造・適用が始まった。

製造技術の面では、スラブの連続鋳造比率が急速に増大し、1975年にはほぼ85%に達した。さらにこの時代の画期的製造技術としては、1960年代後半から炉外精錬法 (RH-OB、VOD、AOD) の導入がある。これにより原料として安価な高炭素フェロクロムが一般に使用されるようになるとともに高Cr量を有する低炭素または低窒素ステンレス鋼の量産も可能になった。特にVODは極低炭素・極低窒素ステンレス鋼の製造に適している。それ以前は、耐食性が不十分で、また製造時における脆性のためにあまり顧みられなかったフェ

表5 耐食用途ステンレス鋼の開発と製造技術の発展 (3)

年代	注目用途	検討鋼種	腐食問題と対策	製造技術の進歩
1966 ～ 1975	公害防止装置 海水用途 建材	耐食オーステナイト系 耐食2相系 高純度フェライト系	・塩化物SCC →各種合金元素の影響研究 →SCC環境条件の解析 (西野 ²⁾ 1970) →高Si耐SCCオーステナイト・スチール鋼(XM15J1)(1971～) →塩化物含有高温水によるSCCの検討 ・粒界SCC(剥材)酸一水素化脱硫装置 →321, 347 鋼 (熱処理・安定化元素比 操業改善) ・孔食 →2相スチール鋼(329J1)海水熱交 排煙向け(1970～) →高Cr・N添加オーステナイト・スチール鋼(317J2, 317J3L)(1971～) ・自動車マフラーにおける酸化 →310S →合金元素の影響検討(Al, Si, RE, Ca, S) →高Si耐酸化オーステナイト・スチール鋼(XM15J1) ・耐候性 →大気暴露データ蓄積 →塗装ステンレス鋼板(1974～)	・連続鋳造比率および適用鋼種拡大 ・炉外精錬技術導入 RH-OB(1967～) VOD(1969～) AOD(1971～) (大気汚染防止法 →1968)

* 西野知良, 藤咲衛: 石油学会誌²⁾

ライト系ステンレス鋼において低炭素・低窒素化が試みられ、耐食性の向上ばかりでなく成形性、溶接性にも優れた新鋼種開発の基盤が築かれた。

3.4 1976～1985年 (表6)

公害防止機器や海水用途へのステンレス鋼の適用がさらに進むとともに、屋根に対する用途も伸び、ステンレス鋼を対象とした屋根工法も開発された。また温水用途への適用が進んだ。鋼種としては、まず先に導入された炉外精錬法を駆使してフェライト系ステンレス鋼の高純度化(C、Nの低減)、高Cr化が研究され、多くの新鋼種が開発され、製造されるようになった。特にフェライト系ステンレス鋼は、オーステナイト系の欠点である応力腐食割れに強いことから、SUS304 (18Cr-8Ni) に代わる鋼種としてSUS444 (18Cr-2Mo) が注目された。一方、海水等における耐孔食性向上のために合金元素の影響が検討されたが、特に窒素の効果が注目され、新しい耐孔食鋼種として、高Mo-N添加-低Sのオーステナイト系ステンレス鋼や2相系ステンレス鋼が開発された。また、この時代には原子炉(BWR)において問題となった塩化物を含まない高温水における粒界性応力腐食割れの検討が精力的になされ、その対策として新しい鋼種(316LN相当)や溶接法が開発された。

製造面では先に導入されたVOD、AODによる低炭素ステンレス鋼の量産化が確立した。特に高Crフェライト系ステンレス鋼の低炭素・低窒素化のためにはSS-VOD法が開発された。またAODの適用により精錬工程の生産性が向上す

表6 耐食用途ステンレス鋼の開発と製造技術の発展 (4)

年代	注目用途	検討鋼種	腐食問題と対策	製造技術の進歩
1976 ～ 1985	公害防止機器 新機械・関連 海水用途 温水用途 建材(屋根材)	高純度フェライト系 耐食2相系 高Mo-オーステナイト系 表面仕上げステンレス鋼	・高温水粒界SCC(原子炉) →塩化物を含まない高温水中SCCの研究 →低C-Mo-N(316LN) →溶接法の改善 ・塩化物SCC →高純度フェライト系ステンレス鋼(444) ・孔食(耐海水性) →高Mo-N添加2相系ステンレス鋼(329J4L) (1975～) →高Mo-N添加オーステナイト系ステンレス鋼(836L) (1980～) →低S化 ・耐候性 →従来鋼種・仕上げの影響 →塗装ステンレス鋼板	・VOD、AODによる低C鋼の量産確立 ・SS-VOD ・AODによる低S化 ・N₂ガス吹込み添加 ・脱P精錬 ・非金属介在物制御

(Mo原料高騰—1979)

るとともに、窒素原料として従来の窒化フェロクロムに代わって窒素ガス吹込みによる窒素添加が行えるようになった。これにより、耐食性、特に耐孔食性の優れたオーステナイト系および2相系窒素添加ステンレス鋼の製造が容易となり、多くの鋼種が開発される原動力となった。なお2相系ステンレス鋼は高Cr量であるとともに窒素添加により耐食性の向上が図れるのでAOD精錬の特長をフルに生かすことができた。なおAODでは脱硫精錬も容易なため、極低S鋼の量産化が可能となり、耐孔食性ばかりでなく熱間加工性も向上した。また、非金属介在物の制御により、耐孔食性、耐候性、表面外観、成形性等の改善が図られた。一方、脱りん精錬も研究され、その結果、低りん原料を用いずに耐SCC性または、核燃料廃棄物処理環境などで遭遇する、高酸化性酸における耐粒界腐食性に優れるオーステナイト系ステンレス鋼の製造が可能になった。

3.5 1986年以降 (表7)

建材、温水機器への適用が一段と進むとともに、従来は苦手とされていた海水や海浜地区への適用が積極的に進められている。さらに電子機器へのステンレス鋼の適用も急速に広がりつつある。鋼種としては、高純度フェライト系ステンレス鋼、高Mo-N添加オーステナイト系ステンレス鋼の改善がなされるとともに用途ごとの新鋼種が開発された。しかし1990年代後半からは材料開発に関する関心はやや低調になったと思われる。

この時代の腐食問題の興味として、耐SCC性の試験法があげられる。試験溶液として古くから使用されていた42%塩化マグネシウム水溶液等に代わり、温水機器など多くの実用環境に近い希薄食塩水による試験が注目され、耐SCCオ

表7 耐食用途ステンレス鋼の開発と製造技術の発展 (5)

年代	注目用途	検討鋼種	腐食問題と対策	製造技術の進歩
1986 ～	建材 温水機器 海水・海浜用途	高純度フェライト系 高Mo-オーステナイト系 ほか	・SCC →希薄食塩水による耐SCC評価 →Cu-Si-Mo添加オーステナイト系ステンレス鋼(315J1, 315J2) ・耐候性 →フェライト系ステンレス鋼の耐候性研究と改善 →18Cr-Cu-Nb(430J1L) →21～22Cr-1～2Mo-Nb(445J1, 445J2) ・孔食 →オーステナイト系、2相系ステンレス鋼の高合金化 ・自動車触媒コンバータ材の耐酸化性 →20Cr-5Al-RE	・難加工材の製造(高Cu、高Mo、含B、Cr-Al系) ・非金属介在物制御

ーステナイト系ステンレス鋼としてCu-Si-Mo添加鋼 (SUS315J1、315J2) が開発され、温水機器に適用されている。耐候性に関しては、特にフェライト系ステンレス鋼の改善・開発がなされ、屋根材等の一部に適用されるようになった。さらに自動車排気系に用いる触媒コンバータ材の耐酸化性の向上が図られ、20Cr-5Al-RE 箔によるハニカムが開発され、セラミックスに代わって一部に適用されている。

高Mo オーステナイト系ステンレス鋼、高Cu 含有の耐SCC オーステナイト系ステンレス鋼、20Cr-5Al鋼、その他ボロン入りオーステナイト系ステンレス鋼などは、特に熱間加工性が劣るため、それらの製品化のために、熱間加工性および製造法の改善がなされた。ただし、炉外精錬法の導入以降は、非金属介在物の制御など、耐食性、加工性等の改善に寄与する技術の向上はあったが、画期的な製造技術の開発はなく、生産工程における制御・管理などソフト技術の発展が注目されている。

4 おわりに

今後とも低コスト化、長寿命化、リサイクル化、厳しい環境への対応などの要求に応えるために材料および技術の開発が行われると考えられる。ステンレス鋼に対しては、低合金元素量 (低Cr、低Ni、低Mo等) で高耐食性を得るための高純度化、特に安価原料を用いた場合の原料から混入する不純物元素を経済的に制御する製造技術の開発が望まれる。一方、高合金化によって耐食性等の向上を図ることも必要である。しかし合金量の増加は一般に加工性の劣化をもたらすので、高合金化の材料の加工性向上のための技術開発も望まれる。

さらに、極表面の性質改善、バルク非晶質ステンレス鋼や高窒素ステンレス鋼 (N 1%以上) の開発などが期待され、またそれを達成するための新しい技術の発展も期待される。

参考文献

- 1) H.R. Copson : Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, ed. by T.N. Rodin, Interscience, (1959), 256.
- 2) 西野知良, 藤咲衛: 石油学会誌, 13 (1970), 555.

(2002年9月5日受付)