

連携記事

汎用ステンレス鋼を代替する 省資源鋼開発の事例と展望

Examples and Prospects of Some Resource Saving Steel Developments
Substituting for General Use of Stainless Steel

柘植信二
Shinji Tsuge

新日鐵住金ステンレス（株）
リサーチ・フェロー

1 はじめに

急速な経済発展は、その発展に必要な資源の価格高騰と資源枯渇の危機意識をもたらし、その結果として省資源を指向する経済活動を活発化させてきた。この経済活動のひとつと位置づけられる省資源型ステンレス鋼の開発は、ステンレス鋼の誕生以来、幾重にも繰り返されてきた。

今世紀に入ってから中国の経済発展によるステンレス鋼の消費と生産拡大は著しいものがあり、2015暦年では世界消費の33%、粗鋼生産の52%を一国で占めるようになって¹⁾。振り返ると2008年下期のリーマンショックによる世界経済の急減速に到るまでの2004~2008年にかけては、ステンレス鋼の原料であるMo, Ni, Mn, Crの資源価格が著しい高騰を見せた。この高騰の引き金がこのステンレス鋼需要の急増にあったと言えるであろう。

本特集のタイトル「ステンレス鋼のレアメタルは減らせるか」は、製造メーカ等で進められる省資源鋼開発が将来のレアメタルの枯渇を防いで、ステンレス鋼の生産と消費を永続的に繰り返す社会実現のために寄与できるかを問う大きな設問であると思われる。これは、筆者の回答能力の範囲を超えていると思われるが、「減らせる」という答えであるべきことを前提に、ステンレス鋼における省資源鋼開発の歴史、当社開発の事例と展望を以下に述べていきたい。

2 ステンレス鋼の鋼種分類と 省資源鋼開発の歴史

ステンレス鋼はNiを含有するNi系と、Niを含有しないCr系の2種類に大きく分類される。1912~1915年のステンレス鋼の誕生期にNi系およびCr系のステンレス鋼が発明さ

れた^{2,3)}。さらにNi系にMnを添加してNiを低減したMn系ステンレス鋼が1930年代にドイツで誕生した^{3,4)}。これらの3つの系統に属するステンレス鋼を、Feに添加している主要な合金を表記してCr-Ni系、Cr-Mn系、Cr系としておおきく3つに分類することが多い。Cr-Mn系はMnを5~15%含有させNiの含有量を5~1%に低減した、またCr系はNiがほぼ無添加のステンレス鋼であり、両者はいずれも典型的な省資源型のステンレス鋼種である。

2.1 Cr-Mn系ステンレス鋼

Cr-Mn系のステンレス鋼は1950年代にアメリカ、1990年代にインドで普及が進んだ⁴⁾。2001年の世界ステンレス粗鋼生産に占めるCr-Mn系の割合は5.5%であったが、2015年では22%にまで増加している。これはCr-Mn系の需要が大きいアジアでの著しい生産量の増加に起因するものである。

Mnはステンレス鋼の耐食性を低下させる元素であり、Cr-Mn系のステンレス鋼は一般にCr-Ni系に比べて低い耐食性を示す^{4,6)}。ともに磁性を有さないステンレス鋼であるため、同一の鋼種と誤解して使用され腐食等のトラブルを発生することがある。このようなトラブル防止のため、ステンレス鋼を生産するメーカで構成する団体であるISSF（国際ステンレス鋼フォーラム）では、Cr-Mn系ステンレス鋼の正しい使用方法に対する知識を広める活動をおこなっている⁴⁾。

日本ではCr-Mn系としてSUS201と202の2鋼種がJISに規格化されており、外国の規格と比べCr、Niの下限は16%、3.5%と比較的高い。Ni原料価格が高騰した時期に、外国から輸入された低品位のCr-Mn系の製品がCr-Ni系と詐称され、早期に発錆する事例が発生したことがあった。また磁気選別できないなど、スクラップのリサイクル性を毀損するという課題もある。日本でのCr-Mn系の生産比率は1%程度であ

り、当社でも特定の機能性を高めるためにMnを含有させる鋼種以外のCr-Mn系鋼種の製造販売をおこなっていない。

Cr-Mn系鋼種の普及においては地域間格差が大きく、欧米、日本でのCr-Mn系の生産比率は2012～2014年において0.5～6%、アジアは27%となっている。Cr-Mn系鋼種が発揮する耐食性や加工性に応じた正しい利用を図ることで、省資源鋼としての普及が途上国主体に進むものと思われる。

2.2 Cr系ステンレス鋼

Cr系ステンレス鋼はNiをほとんど含まない究極に近い省資源鋼と言える。また、常温の組織によりマルテンサイト系とフェライト系の2種に分類される⁷⁾。マルテンサイト系は焼入れにより高い硬度が得られ、JIS規格ではCrが最大で18%までの比較的耐食性が低い鋼種である。フェライト系はCr系ステンレス鋼のCを低減することで得られる鋼種であり、Crが10.5～32%の幅広い鋼種が存在する。図1に2015年のJIS規格に定められているフェライト系およびマルテンサイト系ステンレス鋼のCr, Ni含有量範囲をオーステナイト系と二相系(ともにCr-Ni系)と比較して示した。フェライト系鋼種は0.60%以下のNi量で規格化されており、マルテンサイト系と比べてもNi含有量が低い優れた省資源鋼となっている。

1960年代末に欧米で開発された炉外精錬法である真空酸素脱炭(VOD)法、およびアルゴン酸素脱炭(AOD)法により、低C, Nのステンレス鋼が容易に得られるようになり、1970年代には極低C, NでTiやNb等の炭窒化物を形成する元素を含有する組成を特徴とする高純度フェライト系ステンレス鋼が欧米や日本で多く開発され普及が進んだ。この鋼はフェライト系ステンレス鋼の弱点であった加工性や溶接性を大幅に改善した画期的な鋼種であり、Cr-Ni系の一部を代替してCr系の需要を拡大する原動力となった。Cr系鋼種の世界粗鋼に占める生産比率はNi資源価格の高騰にともない2001年の23%から2010年には30%まで増加したが、Ni高騰の沈静

化にともない低下し、2015年は23%となっている。

日本におけるCr系鋼種の比率は世界で最も高い水準にあり、アジア、欧米地域で24～30%であるのに対して、約48%と5割に近い比率である。このようにNiをほとんど含まない省資源鋼の適用が世界で一番進んでいる国が日本であり、フェライト系ステンレス鋼生産技術の高い水準と国内市場における利用技術の進化の実態を示していると言える。

さて、当社は新日本製鐵と住友金属工業のステンレス事業を分離・合併して2003年に発足したステンレス鋼専門メーカーであり、設立当初より積極的に省資源鋼の開発を進めてきた。以下に、当社の省資源鋼開発の事例として省Cr型フェライト系ステンレス鋼および省合金型二相ステンレス鋼について述べる。

3 当社における開発事例

3.1 省Cr型フェライト系ステンレス鋼

3.1.1 これまでの省資源型フェライト系ステンレス鋼開発

ステンレス鋼の耐食性に対して、古くからMoが有効なことが知られており、Fe-Cr-Mo系の高純度フェライト系ステンレス鋼の開発が1970年代以降に進捗した。その結果、耐食性および溶接性が改良されたMoを含有する434 (17Cr-1Mo)、444 (18Cr-2Mo)、447 (30Cr-2Mo)等の鋼種が開発された^{8,9)}。このような高耐食フェライト系鋼種開発の中、1979年のMo価格の高騰は省Mo鋼の開発を促し、434と同等の耐食性を有し、Moを含有しない17Cr-0.5Cu-0.5Nb鋼(のちのSUS430J1L)が開発された^{10,11)}。この開発はフェライト系の中で、高価なMoを節減する省資源鋼開発の一例と位置づけられる。

3.1.2 Snを含有させCr含有量を大幅に削減したフェライト系ステンレス鋼の開発と適用拡大

錫(Sn)は古来より人類に知られている金属であり、青銅は銅とSnの合金である。また、Snは政府の定めるレアメタル31鉱種、47元素には含まれていない。微量のSnがNi系ステンレス鋼の硫酸に対する耐食性を高めることが知られていた¹²⁾が、Snは鋼の熱間加工性を害する元素として認知されていたため、Sn含有の実用鋼は未開発であった。したがって、積極的にSnを添加して、Cr含有量を低減したこの鋼種開発は世界初の画期的なものであると言える。すなわち、Sn添加鋼の熱間加工割れを回避し、高い歩留りで製品を製造する技術開発、Sn添加による耐食性の改善機構の研究と適用技術開発を通じて、省Cr型の省資源鋼が開発された^{13,14)}。図2は14Cr、14Cr-0.1Sn(開発鋼)と17Cr鋼の30℃脱気5%硫酸中でのアノード分極曲線を示している¹³⁾。0.1%のSn添加

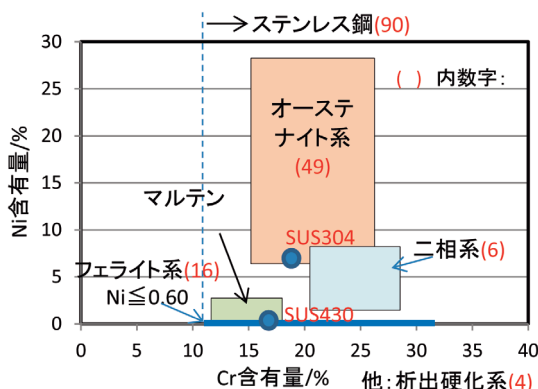


図1 JISに規格化されたステンレス鋼のCr, Ni量の範囲

により臨界不動態化電流密度 i_{crit} が低下し、2つのピークを持つようになるが、17Cr鋼の i_{crit} とほぼ同じ電流密度となっており、不動態化しやすいこと¹⁴⁾ が明らかにされている。さらに、4.9% NaCl, 30℃の溶液中で17Cr鋼と同等の脱不動態化pHを示すこと¹⁵⁾ などの基礎的データの積み重ねと、本開発鋼の各種腐食環境での適用性を評価することを通じてSUS430、430LXおよびSUS304を代替しうる数種の改良鋼が開発されている。これらの鋼種はSUS304、430等の既存汎用鋼種の適用先の一部を置換しながら年間数万トン規模まで適用拡大が進んでいる。

3.2 省合金型二相系ステンレス鋼

3.2.1 これまでの二相系ステンレス鋼開発

Cr-Ni系ステンレス鋼にはオーステナイト系、二相系、析出硬化系の3分類があり、二相系ステンレス鋼 (Duplex Stainless Steel) はCr-Ni系の一部に分類されている。二相とは常温でオーステナイト相とフェライト相の二相混合組織を示すことから命名されている。その成分の特徴として、オーステナイト系に比べてNiが少なくCrが多く含まれる (図1)。二相系ステンレス鋼は1930年頃に北欧とフランスで開発され、オーステナイト系の弱点である耐粒界腐食性、耐応力腐

食割れ性が優れる耐食鋼としての位置づけでCr-Ni-Mo系の鋼種が開発されてきた¹⁶⁻¹⁸⁾。初期の二相系ステンレス鋼は溶接部の耐食性劣化が大きく、316 (17Cr-12Ni-2Mo) を代替するには溶接後の熱処理を必要とするものであったが、Nを合金元素として活用することにより、1970年代以降に溶接部の耐食性が改善され、優れた機械的性質も有する二相系ステンレス鋼が開発された。これらの鋼を第二世代の二相系ステンレス鋼と分類している^{6,18)}。この頃に開発された二相系鋼種は316L以上の耐食性を有する鋼種であり、ここでは汎用二相鋼と呼ぶ。

ステンレス鋼の耐孔食性を示す指数として、孔食指数 (PRE : Pitting Resistance Equivalent) があり、一般にCr, Mo, N, Wの含有量を用いて $PRE = Cr + 3.3Mo + 16N$ もしくは $PRE_w = Cr + 3.3 (Mo + 0.5W) + 16N$ で表記される。この指数が40以上を示す鋼種をスーパーステンレス鋼と呼んでいる。二相系ステンレス鋼ではPREが40以上の鋼種が1990年代に開発された。代表鋼種はサンドビック社のSAF2507[®] (25Cr-7Ni-4Mo-0.3N) であり、これらの鋼種を第三世代^{6,18)}、もしくはスーパー二相鋼 (Super Duplex Stainless Steel) と呼ぶ。

二相系ステンレス鋼の省資源鋼開発の流れは1980年代半ばにはじまった。これもサンドビック社の開発になるSAF2304[®] (23Cr-4Ni-0.1N)¹⁹⁾ であり、316鋼とほぼ同等の耐孔食性を有する画期的な二相ステンレス鋼であり、省合金型二相系ステンレス鋼の代表鋼種である。その後、実用的に304鋼適用先の一部を代替しうる二相系ステンレス鋼として、アウトクンプ社によりLDX2101[®] (21.5Cr-5Mn-1.5Ni-0.22N) が2000年代に入ってから開発された。これらの316、304鋼を代替しうる省合金型二相系ステンレス鋼を第四世代^{6,18)}、もしくはリーン二相鋼 (Lean Duplex Stainless Steel) と呼ぶ。

二相系ステンレス鋼の分類とASTM規格鋼種の主な成分範囲およびBS EN, JIS SUS規格との対応を表1に示した。リーン二相鋼はMnを添加することでNi削減を図っている鋼種が多いため、その耐食性は前記したCr-Mn系と同様の

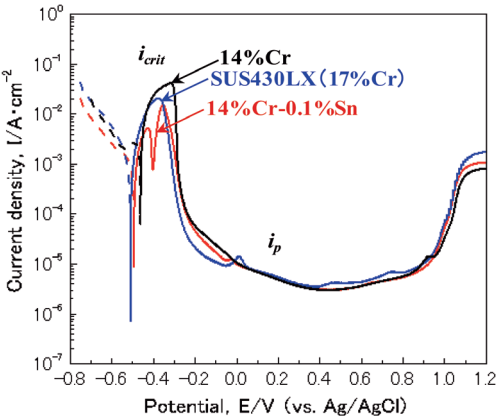


図2 30℃、5% H₂SO₄中アノード分極曲線

表1 二相系ステンレス鋼の成分規格

分類	商品名	ASTM UNS番号	主な化学成分の範囲または上限値 (mass%)							PRE _{w,Mn}	対応する規格	
			Cr	Ni	Mo	Mn	N	Cu	W		BS EN	JIS SUS
リーン 二相鋼	Nitronic19D	S32001	19.5-21.5	1.00-3.00	0.60	4.00-6.00	0.05-0.17	1.00		18		
	LDX21201	S32101	21.0-22.0	1.35-1.70	0.10-0.80	4.00-6.00	0.20-0.25	0.10-0.80		21	1.4162	
	NSSC2120	S82122	20.5-21.5	1.5-2.5	0.60	2.0-4.0	0.15-0.20	0.50-1.50		22		821L1
	SAF2304	S32304	21.5-24.5	3.0-5.5	0.05-0.60	2.50	0.05-0.20	0.05-0.60		24	1.4362	323L
汎用 二相鋼	-	S31803	21.0-23.0	4.5-6.5	2.5-3.5	2.00	0.08-0.20			33	1.4462	329J3L
	-	S32205	22.0-23.0	4.5-6.5	3.0-3.5	2.00	0.14-0.20			34	1.4462	329J3L
	DP3	S31260	24.0-26.0	5.5-7.5	2.5-3.5	1.00	0.10-0.30	0.20-0.80	0.10-0.50	37		329J4L
スーパー 二相鋼	SAF2507	S32750	24.0-26.0	6.0-8.0	3.0-5.0	1.20	0.24-0.32			42	1.4410	327L1
	Zeron100	S32760	24.0-26.0	6.0-8.0	3.0-4.0	1.00	0.20-0.30	0.50-1.00	0.50-1.00	41	1.4501	
	DP3W	S39274	24.0-26.0	6.0-8.0	2.5-3.5	1.00	0.24-0.32	0.20-0.80	1.50-2.50	42		

$PRE_{w,Mn} = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 16N - Mn$

注意が必要となる。たとえば、リーニ二相鋼の耐孔食性へのMnの悪影響を考慮し、Mnの係数を-1とした孔食指数 $PRE_{W,Mn} = Cr + 3.3 (Mo + 0.5W) + 16N - Mn$ が提案されており⁶⁾、表中ではこれを記した。リーニ二相鋼はNi, Moを節減した鋼種であり、304、316鋼を代替する省資源鋼として適用が拡大していくことが期待される。

次項では当社のNSSC[®] 2120鋼 (SUS821L1) の開発の特徴について述べる。

3.2.2 構造用素材として優れた経済性を持つ省合金型二相系ステンレス鋼の開発と適用拡大

大気中に豊富に存在する窒素はステンレス鋼の合金元素として活用されるが、多量に含有させるとCr窒化物として析出し、耐食性や靱性を損なう場合がある。これまでに開発された304を代替するクラスのリーニ二相鋼は溶接入熱上限を1.5～2MJ/mとするよう推奨されている鋼種²⁰⁾がほとんどであった。当社では窒化物が平衡的に析出しはじめる温度に着目し、この析出温度を適正化する²¹⁾ことで溶接入熱の上限を3MJ/m以上に高めたNSSC2120を開発した²²⁻²⁴⁾。NSSC2120はCr量を21%に高める一方で、高価なNiを2%に低減し、Moは0.6%以下とした省合金鋼である。また降伏強度の規格は400MPa以上とSUS304 (18Cr-8Ni) の205MPaの2倍を有するため、薄肉化による鋼材使用量削減を図ることができる。さらに従来のリーニ二相鋼の溶接入熱範囲を拡大することにより、SUS304が使用されている適用先に対する代替範囲拡大を狙った鋼種である。図3にフラックスコールドアーク溶接 (FCAW) およびサブマージアーク溶接 (SAW) にて作成した10mm厚のNSSC2120とSUS304の溶接継手孔食電位測定結果 (JIS G0577, 1M/L NaCl 30℃) を示す。NSSC2120の溶接継手はSUS304同等以上の耐孔食性を示しており、溶接構造用耐食材料として優れた経済性を有する鋼であると言える。本鋼種の窒化物析出に対する感受性が

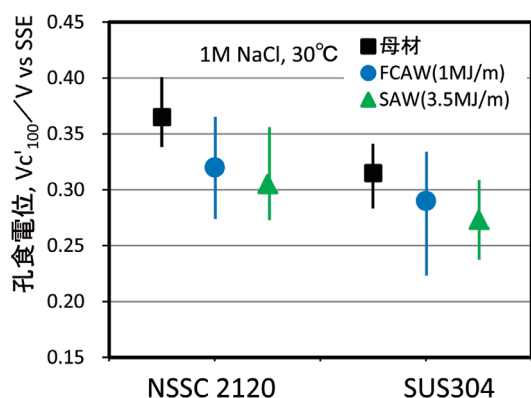


図3 NSSC2120とSUS304の溶接部の孔食電位

相対的に小さい特徴を生かして、炭素鋼を母材とするクラッド鋼板などの溶体化熱処理を省略した厚板商品も開発されている。これまでの厚板の適用先として、海水淡水化装置の蒸発缶体、ケミカルタンカーのタンク、水門扉体などがあり、高強度を生かした薄肉設計により、経済的メリットを享受できることから採用されたものである。さらに冷延鋼板や棒線材、形鋼、鍛造品などの開発が進行中であり、各種鋼材の品揃えによりSUS304代替鋼材としての実力向上が着実に進んできている。

4 展望

オーステナイト系ステンレス鋼を基準にとると、その主要原料はほぼレアメタルであり、Cr-Mn、Cr、二相系の鋼種開発が示すように、ステンレス鋼においては歴史的に省資源化を常に目指して開発が進められてきたと言える。

さて、2001年に1900万トンであった世界のステンレス粗鋼生産は2016年に4500万トンに達する勢いである²⁵⁾。2015年の世界生産における鋼種比率は、製造および利用が比較的容易なCr-Ni系とCr-Mn系ステンレス鋼の生産と消費が約75%を占め、より省資源であるCr系は約25%程度に過ぎない¹⁾。このようなレアメタルを大量に使用するステンレス鋼の消費と生産の急拡大が、世界的なレアメタル資源枯渇の危機意識と資源価格の乱高下を生み出してきており、今こそ地球規模での秩序あるステンレス鋼の生産と消費、省資源鋼開発と利用に向けた取り組みが重要であると考えられる。

ここで、環境保全で使われる3R (Reduce: 発生抑制、Reuse: 再使用、Recycle: 再利用) の視点をステンレス鋼の生産と消費の活動にあてはめて考えてみたい。①貴重なレアメタル資源の使用量を削減 (Reduce) しうる省資源鋼を開発していくこと、②ステンレス鋼を長期に亘って繰り返し再使用 (Reuse) しうる利用技術開発を進め、廃棄量 (Scrap) を減らすこと、③スクラップを最大限に再利用 (Recycle) し、フェロアロイの使用量を削減してステンレス鋼の再生産をおこなうこと、このような視点が「ステンレス鋼のレアメタルを減らしていく」ことに繋がるものと考えられる。以下にステンレスメカに求められる取組みの視点から再度整理して記してみる。

- ①省資源鋼開発：マイクロアロイ、高純度化、組織の微細化等の材料研究・製造技術開発などにより、省資源でありながら耐久性が高いステンレス鋼の開発⁶⁾。
- ②利用技術開発：メンテナンス費用削減のメリット享受も含めて、長期にわたり使用でき、低いライフサイクルコスト (LCC) を消費者が享受しうる適正な利用技術の開発。
- ③レアメタルの再利用を促進する資源循環：ステンレス鋼の

原料に占めるスクラップ利用の割合は鉄スクラップ18%、ステンレススクラップ32%をあわせ、50%程度であり、残りの50%がフェロアロイ (Raw Material) であって、一方で廃棄されたステンレス鋼の80~95%がリサイクルされている²⁶⁾。①使用するフェロアロイ中のレアメタルを削減し、②再使用 (長期使用) し、③再利用 (リサイクル) を促進するという視点での資源循環を実現できるようなステンレス鋼の生産技術とリサイクル技術開発などの取り組みが重要であろう。

ステンレス鋼の生産と消費を繰り返す社会の中で、地球環境にやさしい省資源鋼の開発と利用によるLCC削減、これらを通じたレアメタル使用削減の取組みがわが国のステンレス業界に求められている。最も省資源の高純度フェライト系ステンレス鋼製造と利用を進めてきた日本の省資源鋼開発力は他国より一歩進んでおり、レアメタルを削減する省資源鋼開発が今後も進められていくものと考えられる。

当社で開発した上記の優れた特性を持つ省資源ステンレス鋼の適用拡大には、耐久性のさらなる改善、鋼材の品揃えや溶接材料のコスト削減、入手の容易化など、製造メーカとして果たすべき課題がまだ多く存在する。一方で使用者の側から、省資源ステンレス鋼適用によるメリットに目を向けていただき、ステンレス鋼のレアメタル削減が実質的に進むように共に協力しあって鋼種開発と利用技術開発を進めていきたい。

参考文献

- 1) ISSF : ISSF Stainless Steel in Figures 2016, http://www.worldstainless.org/publications/brochures_and_posters.
- 2) 遅沢浩一郎 : 材料, 60 (2011), 680.
- 3) 細井祐三監修 : ステンレス鋼の科学と最新技術, ステンレス協会, 東京, (2011)
- 4) ISSF : ISSF New 200-series steels.
- 5) 大嶋貴之, 濱田辰巳, 斎田知明, 羽原泰裕, 黒田光太郎 : CAMP-ISIJ, 20 (2007), 431.
- 6) 梶村治彦 : 第215・216回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, (2013), 17.
- 7) 梶村治彦 : 材料, 60 (2011), 862.
- 8) H.Abo, T.Nakazawa, S.Takemura, M.Onoyama, H.Ogawa and H.Okada : Stainless Steel '77, London, (1977), 35.
- 9) R.F.Steigerwald, H.J.Dundas, J.D.Redmond and R.M.Davison : Stainless Steel '77, London, (1977), 57.
- 10) 直江津研究所 : 日本ステンレス技報, 15 (1980), 75.
- 11) 清水敏治, 小林未子夫, 鋸屋正喜, 小池正夫, 岩瀬圭伍 : 日本金属学会報, 22 (1983), 335.
- 12) 遅沢浩一郎 : 防食技術, 20 (1971), 221.
- 13) 秦野正治, 松山宏之, 石丸詠一郎, 高橋明彦 : まてりあ, 51 (2012), 25.
- 14) 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)
- 15) H.Matsuyama, M.Hatano, T.Matsushashi and E.Ishimaru : Proceedings of 7th European Stainless Steel Conference, (2011), Presentation No.83.
- 16) M.Liljas : Proceedings of 6th European Stainless Steel Conference Science and Market, (2008), 535.
- 17) J.Charles : Duplex stainless steels '91, eds. by J.Charles and S.Bernhardsson, 1 (1991), 3.
- 18) 腐食防食部門委員会 : 二相ステンレス鋼の上手な使い方, 日本材料学会, 京都, (1999)
- 19) S.Bernhardsson : Duplex Stainless Steels '91, eds. by J.Charles and S.Bernhardsson, 1 (1991), 137.
- 20) B.Holmberg, M.Liljas and F.Häag : Duplex 2007 International Conference & Expo.
- 21) S.Tsuge, Y.Oikawa, H.Kajimura, H.Inoue and R.Matsushashi : Proceedings of 7th European Stainless Steel Conference, (2011), Presentation No.42.
- 22) 柘植信二 : JSSC 日本鋼構造協会誌, (2012) 11, 34.
- 23) 及川雄介, 柘植信二, 梶村治彦, 井上裕滋 : 溶接学会誌, 82 (2013), 435.
- 24) 及川雄介, 柘植信二, 江目文則, 本村洋, 井上裕滋 : まてりあ, 55 (2016), 71.
- 25) ISSF : Statistics of Meltshop Production.
- 26) ISSF : Stainless steel and CO₂ : Facts and scientific observations.

(2017年3月2日受付)