

ものづくり基礎講座 金属の魅力をみなおそう 第五回 ステンレス

東北大学金属材料研究所 正橋直哉

1. はじめに

錆びない鉄として知られるステンレス (Stainless) の語源は、汚れ (stain) が無い (less) という英単語の組み合わせです。日本では長年、錆びない鉄を意味する「不銹鋼」が使用されてきましたが、昨今は「ステンレス」の名が認知されています。国際標準によるステンレスの組成は、Fe に Cr を 10.5 %以上、C を 1.2%以下の合金を称し、耐食性・耐熱性・加工性・強度などに優れた性能を示します。錆が発生しない理由は、後述する表層に形成される Cr 酸化物を主体とした薄い皮膜に起因しますが、更に耐食性を改善するために Ni を添加した 18-8 ステンレス (Fe-18%Cr-8%Ni) は、世の中に広く知れ渡りました。また、ステンレスは装飾上のデザイン、すなわち意匠性が優れた材料として知られ、金属光沢素地に凹凸や文様を施すことで私たちの身の回りに彩りを与えてくれます。

ステンレスが開発されてきた経緯を振り返りましょう。錆びない鉄は、古代より文明の発達とともに人類が欲する素材でしたが、ヨーロッパでは古代インドの建造物に用いられた耐候性に優れたダマスカス鋼 (ウーツ鋼) を模することで活路を見出そうとしました。ダマスカス鋼とは焼き戻しマルテンサイトやパーライト中に微細炭化物が帯状に析出した高炭素鋼で、発祥は紀元前 300 年頃と考えられています。図 1 はダマスカス鋼で作られたデリーの鉄柱(a)と、刀剣 (ダマスカス剣) の文様です。刀剣は十字軍の遠征などでヨーロッパにもたらされ、これを模して 16 世紀以降、耐食性に優れた鋼の製造が盛んに試みられました。

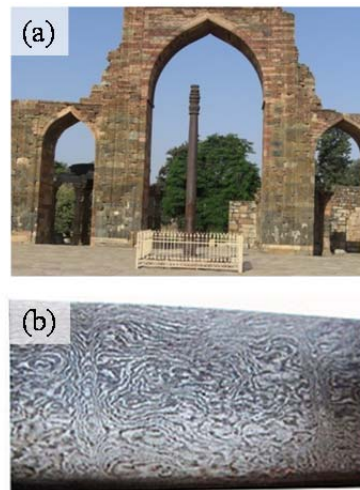


図1 デリーの柱(a)とダマスカス鋼(b)

イギリスのファラデー (Michael Faraday, 1791-1867) は、ダマスカス鋼を分析した結果、 Al_2O_3 と SiO_2 の存在を確認し、ストダート (James Stodart, 1760-1823) と共に、様々な金属との合金化を試みました。その結果、銀との合金化によりダマスカス鋼を超える硬度を得ることができ、合金化の有効性を実証しました。フランスのベルチエ (Pierre Berthier,

1782-1861) は Fe-Cr 合金を製造し、1821 年に高硬度で優れた耐食性を発揮することを発見しましたが、この時の Cr 量は現在のステンレスよりはるかに低い 1.0~1.5 % 程度でした。なお Cr は 1797 年にフランスの化学者ヴォークラン (Louis-Nicolas Vauquelin, 1763-1829) が発見した金属で、ペルチェはエコール・デ・ミーヌ (国立鉱山学校) でヴォークランの後輩でした。この当時、C を低減した合金の溶解が技術的に困難だったため、耐食性が C 由来か Cr 由来かが解明されていませんでした。1895 年にドイツのゴールドシュミット (Hans Goldschmidt, 1861-1923) が Al 粉末による酸化物還元法を開発し、C を含まない Fe-Cr 合金の溶解に成功し、C 以外の元素の性能への効果の研究が可能となりました。

フランスのギレー (Leon Guillet, 1873-1946) は Fe-Cr-Ni 三元合金を溶製し (後の 410、420、440C シリーズ)、その機械的性質を発表しましたが、耐食性についての研究は不十分でした。Cr の耐食性の効果に焦点をあてたのはドイツのモンナルツ (Philip Monnartz) で、学位論文取得のための研究において 1911 年に耐食性への不動態皮膜の関与を初めて提言しました。そして、イギリスのブレアリー (Harry Brearley, 1871-1948) が、1913 年に耐摩耗性に及ぼす C と Cr 量依存性を研究中に、ナイトル液では腐食されない耐食性を示す合金組成 (Fe-0.24% C-12.8% Cr) を見出し刃物へと応用しました。ブレアリーは当初、この耐食性に優れた合金を Rustless steel と称しましたが、刃物製造業を営むモズリー (R.F. Mosley's) のマネージャーのスチュアート (Ernest Stuart) の提案で Stainless steel と命名されました。その後、ブレアリーの後を継いだハットフィールド (William Herbert Hatfield, 1882-1943) は、更なる耐食性向上を目指して 1924 年に Ni を添加した Fe-18% Cr-8% Ni ステンレス鋼を開発しました。イギリス以外でも耐食鋼の研究は盛んで、中でもドイツのクルップ社は、耐食性に優れた高 Cr 鋼として 1912 年にオーステナイト系ステンレスの特許を取得しました。またアメリカでもダンツェン (Christian Dantsizen) とベケット (Frederick Becket, 1875-1942) が同様のオーステナイト系ステンレスを実用化し、1912 年にヘインズ (Elwood Haynes, 1857-1925) がマルテンサイト系ステンレスを権利化しました。こうした経緯から「ステンレスの発明者は誰か？」という議論は今でも尽きませんが、実用的に耐食ステンレス鋼の利点を明確にしたブレアリーの功績が評価されているようです。



図2 Crを発見したルイス・ヴォークラン(a)、CフリーFe-Cr合金を初めて研究したレオン・ギレー (b)、耐食ステンレスを広めたハリー・ブレアリー (c)とハリーの勤務したBrown Firth Laboratories(d)

2. ステンレスの分類

鉄へのCr添加により優れた耐食性を持つ鋼がステンレスですが、この合金は酸化性の腐食雰囲気では耐食性が優れますが、残念ながら還元性雰囲気では劣ります。またFe-Cr合金は後述する σ 相や二相分離に由来する脆化があります。これらを克服するために、Niを添加したFe-Cr-Ni合金が開発されました。Fe-Cr系は、BCC構造のフェライト安定型ですが、Niを添加するとFCC構造のオーステナイト安定域が現れます。そこでステンレスの分類として多用されるのが相による分類で、フェライト系、オーステナイト系、マルテンサイト系に大別されます。ただしマルテンサイト系は、Fe-Cr合金の γ ループ内の組成（高温オーステナイト）から焼入れて作るため、フェライト系の一部として扱われることがあります。その他、高強度と高耐食性を目指したオーステナイトとフェライトの二相ステンレスや、母相に金属間化合物を析出させ高強度化した析出硬化系があり、Fe-Cr-Ni系から発展した合金系です。表1にステンレスの基本的な分類を示します。

表1 ステンレス鋼の分類

基本成分	構成相	代表鋼種	特徴
Fe-Cr	フェライト	SUS430(18Cr)	耐応力腐食割れ
	マルテンサイト	SUS410(13Cr)	焼入れ硬化
Fe-Cr-Ni	オーステナイト	SUS304(18Cr-8Ni)	延性・強度・耐熱性・低温靱性・非磁性
	フェライト+オーステナイト	SUS329JI(25Cr-5Ni-2Mo)	高Cr耐食・高強度
	析出硬化	SUS630(17Cr-4Ni-4Cu-Nb)	IMC析出により硬化

JISでは約100種のステンレスが定められていますが、更に組成を調整したり、独自の熱処理を施して差別化したステンレスが、メーカーにより開発されています。その数は200種をこえると言われますが、ここではJISの分類に基づき紹介します。JISによるステンレスの記号は、米国の鉄鋼協会AISI (American Iron and Steel Institute)の番号に準じて、「鋼種記号」と称する三桁の数字で表記します。ただJISの番号は、鋼種記号の前にアルファベット三文字からなる「前置記号」と称した記号が付きまします。ステンレスの代表的な前置記号のSUSは、Steel Use Stainlessの略称でステンレス鋼材を表します。それ以外の前置記号として、ステンレス鋼材鋳鋼品を表すSCS (Steel Casting Stainless)、耐熱鋼の板や棒であることを表すSUH (Steel Use Heat Resisting)、耐熱鋼の鋳鋼品であることを示すSCH (Steel Casting Heat Resisting)等があります。SUSの鋼種記号は表2のような分類となっています。

表2 JISによるステンレス鋼の分類

記号	合金系	構成相	備考
SUS 2xx	Cr-Ni-Mn	オーステナイト	現在のJISに規定なし
SUS 3xx	Cr-Ni	フェライト (+オーステナイト)	耐海水性、耐応力腐食割性、高強度
SUS 4xx	Cr	フェライト	耐食性、成形加工性
SUS 4xx	Cr	マルテンサイト	高強度、耐食・耐熱性、耐摩耗性
SUS 5xx	5%Cr	オーステナイト (フェライト)	現在のJISに規定なし
SUS 6xx	PH	析出硬化	高強度

JIS の記号は、鋼種記号のあとに、形状を表す「後置記号」と、仕上げ状態を表す「質別記号」が続き細分化されます。その詳細は紙面の都合で割愛しますが、ステンレスの特徴の一つである意匠性に利用される質別記号は、ステンレスだけでなく他の金属の表面仕上げ状態を表すときに、慣用的に利用されていますので、主な質別記号を表3に紹介します。

表3 JISによる主な質別記号の分類

名称	特徴	用途
No.1	艶消しのザラつき表面で、熱間圧延後、熱処理や酸洗仕上げ	
No.2D	銀白色光沢で、冷間圧延後熱処理や酸洗を施した仕上げ	
No.2B	2Dにスキンプスを施した仕上げで、光沢がある状態	一般仕上げ
BA	冷間圧延・光輝熱処理後、軽く冷間圧延した光沢仕上げ	意匠性部材
No.4	2Dや2B材を、#150～180砥粒の研磨	厨房・建材用
HL	2BやBA材に、#150～240砥粒の研磨で、表面に髪の毛程度の直線研磨目を施した仕上げ	エスカレーター側面
No.8	2BやBA材に、#800程度のバフ研磨を施した鏡面仕上げ	鏡・装飾金具

我が国のステンレス生産量は2004年の380万トンピークに年々減少し、2011年は293万トンとなりました。約6割が国内で使用され、残りが輸出です。用途別には輸送用、家庭用業務用機器、産業用機器、建設用、電気機器用の順となっています。一方、国別生産量は2005年までは日本の生産量が世界一でしたが、それ以降は年々生産量を増加する中国にトップの座を譲っています(2011年は1260万トンで世界の39%を占有)。ステンレス生産の世界傾向は、各国で生産設備の集約化が加速し、年間生産量200万トンを超える巨大メーカーが続々と設立されています。

3. ステンレスの耐食性

錆とは、金属が酸素や水と反応して表面に形成する酸化物や水酸化物を称します。鉄の場合は、酸素との反応により生成する酸化鉄 (Fe_3O_4)、あるいは水との反応で生成する水酸化鉄 ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) やオキシ水酸化鉄 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) が錆の実体です。錆ができないようにするには、酸素や水を鉄から遮断することが有効ですが、非現実的です。そこで、表面を腐食されにくい物質で被覆することが考えられます。酸化膜や酸素吸着などの被覆で素材が保護される状態を、不動態 (passive state) と称します。ステンレスは鉄に Cr を添加した合金ですが、酸素が存在する環境では、表面に数 nm の厚みで、水酸化物 ($\text{CrO} \cdot \text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{FeO} \cdot \text{OH} \cdot m\text{H}_2\text{O}$) と酸化物 ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) の非晶質の膜が形成され、基材を保護します。このような保護膜を不動態膜 (passivation film) と称します。図3は不動態形成合金の分極曲線の模式図です。不動態は腐食を抑制しますので、腐食反応がおこらない、すなわち電流が流れない状態で、図3の不動態化電位 E_F 以上の電位で現れる電流密度の低い領域です。不動態の耐食性能をさらに高めるには、

- ① 活性アノード溶解のピーク電流 i_p を小さくする、
- ② 不動態化電位 E_F を卑にする、
- ③ 不動態における電流 i_{pp} を小さくする

があり、図中の赤矢印のように移動させることに相当します。そして鉄に対してこの①②③の効果をもつのが Cr 添加です。Cr 濃度が高いほど、 $\text{CrO} \cdot \text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が $\text{FeO} \cdot \text{OH} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ より多くなることで不動態膜中の Cr 濃度が高くなり、強固な耐食性を示します。

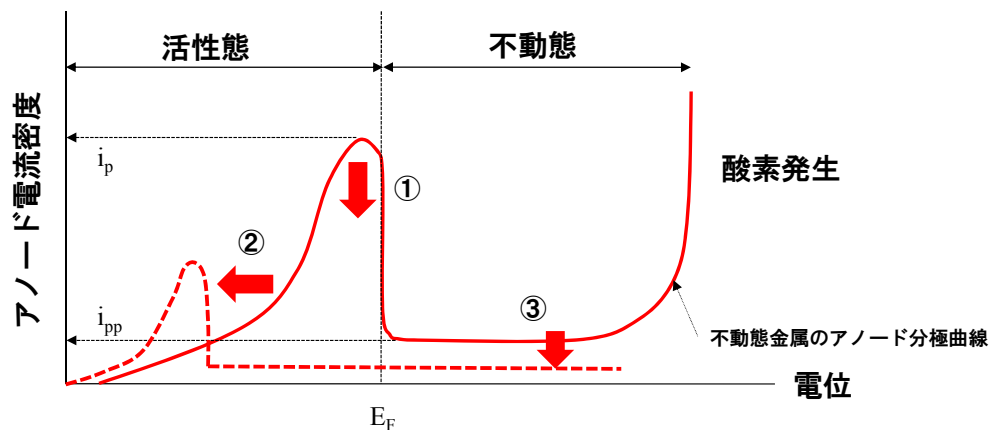


図3 不動態形成合金の分極曲線模式図

不動態膜は酸素が供給されない環境下では形成されません。つまり硝酸のような酸化性の酸を含む腐食環境下では不動態膜を形成して錆は抑えますが、硫酸や塩酸のような非酸化性の酸では不動態膜は形成されず腐食が進行します。では、酸化性の酸と非酸化性の酸はどのように区別されるのでしょうか？酸の化学式を見ると、その構造は2つの部分に分

かれます。水素イオン (H^+) の部分と、それ以外の部分です。例えば、硝酸 (HNO_3) の場合は、 H^+ と NO_3^- といった具合です。酸化性の酸とは、 H^+ 以外の部分も酸化剤として働き、金属を酸化させます。それに対して、非酸化性の酸は H^+ 以外の部分は酸化剤として働かない酸で、金属を酸化するのは H^+ だけとなります。つまり H^+ よりイオン化傾向の小さい金属とは反応しません。ステンレスの場合、非酸化性の酸では金属の不動態膜を形成するのに十分な酸化剤を含まないために、耐食性が劣ります。図4は非酸化性の酸である HCl(左図)と酸化性の酸である HNO_3 (右図) 中の Fe-X (X=Cr, Ni, Mo, Al, Mn) 合金の溶解減量を X 添加量に対してプロットしたものです。この図から非酸化性の酸では Mo と Ni 添加が、酸化性の酸では Cr と Mo が有効であることがわかります。

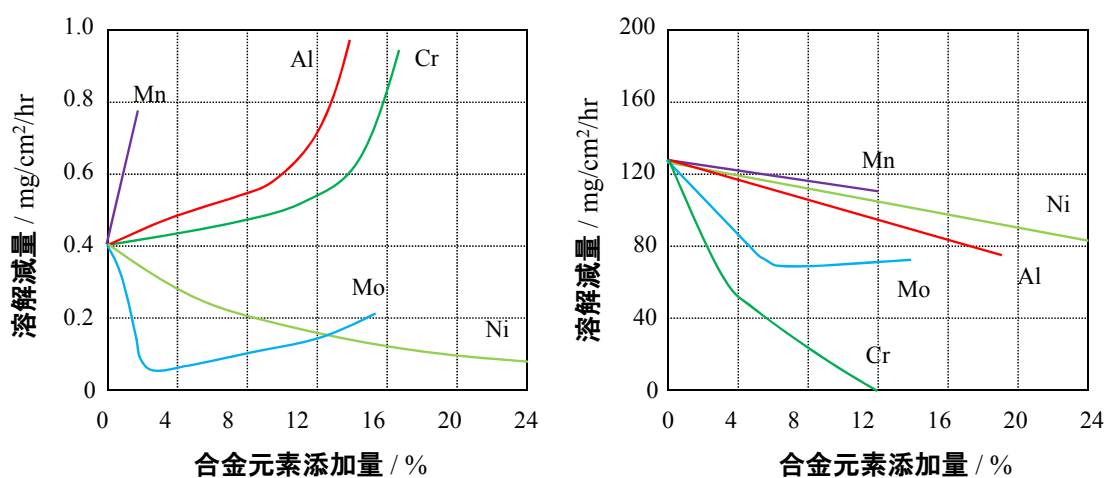


図4 Fe-X二元合金の10%HCl(左)と10%HNO₃(右)水溶液中溶解速度の添加量依存性

4. フェライト系ステンレス

フェライト系ステンレスでは Cr を 16%以上含有し、 α 相を安定化させています。図5は Fe-Cr 系状態図ですが、特徴の第一は、高温・低 Cr 域に見られる γ 相 (γ ループと称する閉曲線で囲まれた領域) 以外は、広範な組成と温度領域で α 相が安定な点です。第二は、中間組成において σ 相と称する脆化を引き起こす金属間化合物相が存在する点です。フェライト系ステンレスで注意する点は、フェライトが安定なために、高温加熱で組織が粗大化しやすく劈開破壊しやすいことと、700~800°Cの加熱で σ 相が析出し脆化を起こすことです。前者を「低温脆性」、後者を「 σ 脆性」と称します。また図5から 500°C近傍で熱処理を施すと、 α と α' に二相に分離し劈開破壊をおこしやすくなり、これを「475°C脆性」と称します。こうした脆化は、Fe-Cr 合金の硬さの熱処理温度依存性を調べることで明らかになります。図6は所定の温度で 100 時間熱処理を施した時の硬度ですが、500°C近傍の硬化は「475°C脆性」に、Fe-50.6%Cr 合金の 700~800°Cの硬化は「 σ 脆性」を反映します。以上のように Fe-Cr 合金は、Cr 添加量や温度によって様々な脆化を引き起こし、実用には注意が必要です。

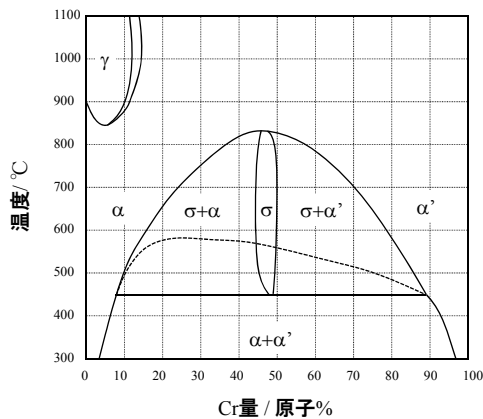


図5 Fe-Cr系状態図

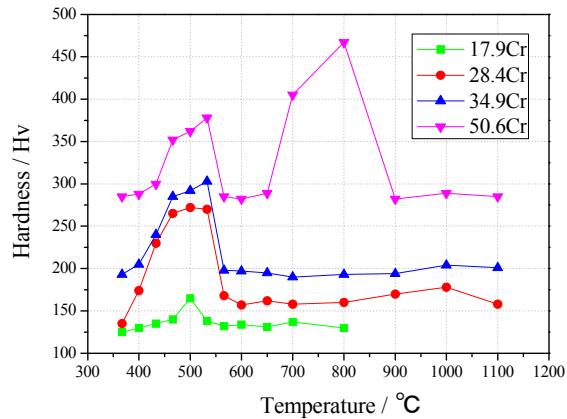


図6 Fe-Cr合金の硬度の熱処理温度依存性

フェライト系およびマルテンサイト系のステンレスは強磁性ですが、オーステナイト系ステンレスは非磁性です。フェライト系ステンレスの熱伝導率 ($0.261 \times 10^2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) はオーステナイト系ステンレスの熱伝導率 ($0.162 \times 10^2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) よりも大きい特徴があります。このため溶接部の応力集中に注意を払う必要がある反面、高い熱伝導が求められる製品には好都合です。IH ヒーターは急速加熱や弱火炊きといった出力の制御が可能のため、多様な料理に対応でき、普及が広がっています。この IH 用の鍋は、熱伝導が高いと同時に透磁率が高い材料が求められますので、耐食性に優れたフェライト系ステンレスが使用されます。また、食品や製薬の製造現場では異物混入がご法度ですから、その製造機器には磁性をもつフェライト系ステンレスが使用されます。これは万が一、装置機器から不純物が混入しても磁石で異物除去ができるからです。

一方、フェライト系ステンレスの熱膨張係数 (SUS430 は $10.4 \times 10^{-6}/\text{K}$) は、オーステナイト系ステンレスの熱膨張係数 (SUS304 は $17.3 \times 10^{-6}/\text{K}$) に比べて小さいため、加熱冷却時に表面スケールが剥離しにくいという特徴があります。さらに Ni を含まない鋼種のため、耐硫化性や塩化物を含有する雰囲気下での応力腐食割れが発生しないという利点があります。Ni を含まないために廉価であり、 800°C 以下での耐熱材料として広く実用されています。

5. オーステナイト系ステンレス

図 4 で紹介したように、Cr は酸化性の酸には耐食性がありますが、非酸化性の酸ではむしろ耐食性を劣化させます。耐食性の改善には、腐食環境下で電子が流れないようにする、すなわち局部電池を形成しないようにすることが重要で、複相ではなく単相にすることが基本です。この時に重要なのが、C (炭素) と、 α (フェライト) あるいは γ (オーステナイト) 相安定化元素です。C の固溶限は α に対しては 0.025% (723°C)、 γ に対しては 2.0%

(1130℃) です。C は焼入性を高める一方で、炭化物を形成し粒界腐食を引き起こします。フェライト安定化元素は Cr、Mo、Si、Nb、オーステナイト安定化元素は Ni、C、Mn があげられます。合金元素によりフェライト相とオーステナイト相の室温での安定領域を示したのが、図 7 のシェフラーの組織図です。この組織図は、フェライト安定化元素としての度合いを Cr 量に換算した Cr 当量を横軸に、オーステナイト安定化元素としての度合いを Ni 量に換算した Ni 当量を縦軸にし、安定相領域を示した図です。Cr 当量、Ni 当量は、それぞれ(1)、(2)式で表記されます。

$$\text{Cr当量} = \%Cr + \%Mo + 1.5 \times \%Si + 0.5 \times \%Nb \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{Ni当量} = \%Ni + \%Mo + 30 \times \%C + 0.5 \times \%Mn \dots\dots\dots(2)$$

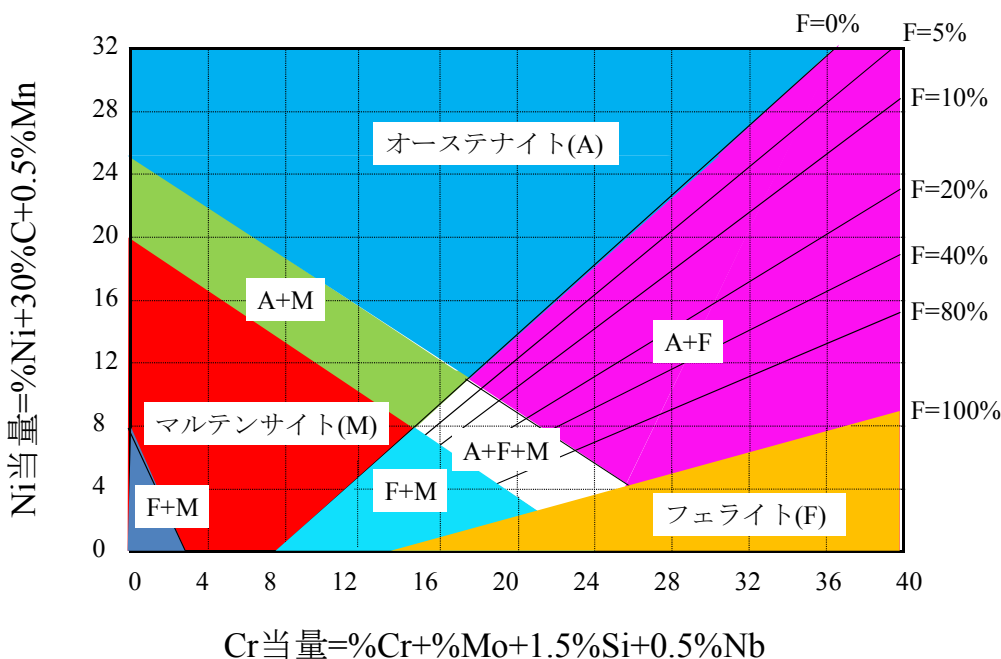


図7 シェフラーの組織図

耐食性に限れば、図 7 の青い領域のオーステナイト単相が有望で、高価な Ni を少なくした 0.1%程度の C を含有する 18%Cr-8%Ni 合金が開発され (18-8 ステンレス) ました。高価な Ni を更に少なくするために、オーステナイト安定化元素である Mn と N を添加したオーステナイトステンレスが JIS により規格化されました (SUS201、SUS202)。また、オーステナイト系はフェライト系に比べて強度が低いために、固溶度と固溶硬化能が高い N を添加して強化した合金が、同様に JIS で規格化されています (SUS304N)。さらに Cr と Ni をわずかに減じた 17Cr-7Ni 合金 (SUS301) では、冷間加工によりマルテンサイト変態がおり、加工硬化性を高めます。元来、オーステナイト系は加工硬化性が高いので強加工には不向

きですが、冷間加工性を向上させるために Ni 量を増加させます。オーステナイト系溶接材は、高温割れが発生しやすいために、溶接金属中に 5~10%のフェライトを含有させ、オーステナイト+フェライトの二相組織（図 7 の紫の領域）になるように設計されています。18-8 ステンレスは優れた耐食性を示しますが、実用上は局部腐食として以下の三つの腐食があります。

5.1 粒界腐食

C は Cr と結合し Cr_{23}C_6 として優先的に粒界析出し、その周囲は Cr 濃度が低下します。この低 Cr 領域と Cr_{23}C_6 との間で局部電池を形成して粒界に添って腐食が進行しますが、この現象を「粒界腐食」と称します。 Cr_{23}C_6 はステンレスを $500\sim 850^\circ\text{C}$ で熱処理すると形成されますので、溶接時の溶融部近傍においては粒界腐食が問題となります。その対策として、以下の 3 つの方策がとられています。

- ① 約 1100°C に再加熱し、 Cr_{23}C_6 をオーステナイト中に溶解後に急冷し、C を結晶粒中に拡散させることで炭化物を消失させる。
- ② Ti、Nb、Zr 等の安定で粒界に析出しにくい炭化物形成元素を添加する。
- ③ 製錬時の高温脱炭処理により、ステンレス中の C 量を極力抑制する。

5.2 応力腐食割れ

溶接や塑性加工では、材料に引張応力が残留されることがあり、Cl 等のハロゲンイオンを含む水溶液に晒されると割れが発生します。この割れを「応力腐食割れ」と称し、結晶粒を貫く粒内割れと、結晶粒界に沿って割れる粒界割れがあります。粒内割れは Cl を含む温水や、 MgCl_2 、 CaCl_2 等の塩化物水溶液中で、粒界割れは Cl と酸素を含む、高温水や高温アルカリ水溶液中で起こります。

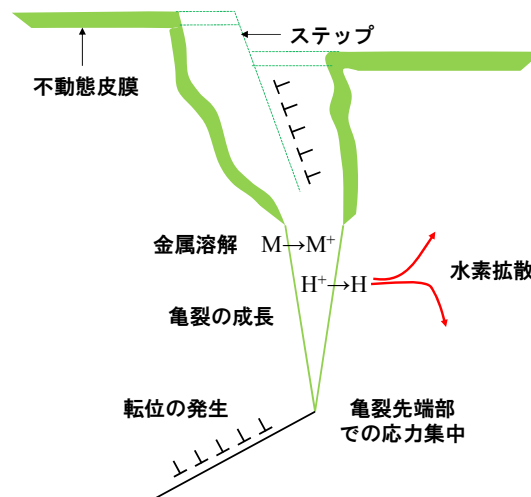


図8 応力腐食割れの模式図

図 8 はこの発生機構を模式的に記したものです。まず、残留引張応力により不動態皮膜表面にすべりによるステップが発生し、皮膜が破壊されます。破壊された部分を起点に亀裂が成長し、亀裂によってできた新生面は化学的な活性点となります。活性点では、金属元素 (M) は溶解 (アノード反応) して M^+ となり、プロトンイオン (H^+) は還元され (カソード反応) て H となり、金属母材内に拡散し原子間結合力を低下させます。応力集中による塑性変形と、金属溶解・水素拡散が相互に重畳し、割れが進展します。応力腐食割れの抑制には以下の方策がとられています。

- ① 850～950℃加熱後に徐冷し、残留応力を低減する。
- ② ショットピーニングにより表面に残留する引張応力を低減する。
- ③ Ni 増量、Mn、P、N 添加、C 減量により、粒界腐食感受性を低減させる。

5.3 孔食とすきま腐食

腐食が局部的におこり、表面から深さ方向に進行した場合を「孔食」と称し、物質同士の接触界面にできた隙間に水溶液がしみこみ腐食を引き起こすことを「すきま腐食」と称します。たとえ表面が不動態皮膜で被覆されていても、一部でも破壊されるとこのような腐食が進行します。この腐食は Cl^- に代表されるハロゲンイオンと酸素が原因です。

図9は孔食発生の様式図です。ステンレスは不動態皮膜があるため貴の電位（プラス）を持ちますが、 Cl^- によって不動態皮膜の一部が破壊されるとその部分は卑な電位（マイナス）となり、両者で局部電池を形成し、孔食が進行します。 Cl^- は孔食部に集まると塩素濃度を高くなり、金属を溶解させます。溶出した金属イオンは水中で加水分解し、 H^+ 生成により pH が低下します。この腐食は局所的に孔中で起き、孔食は連続的に続きます。

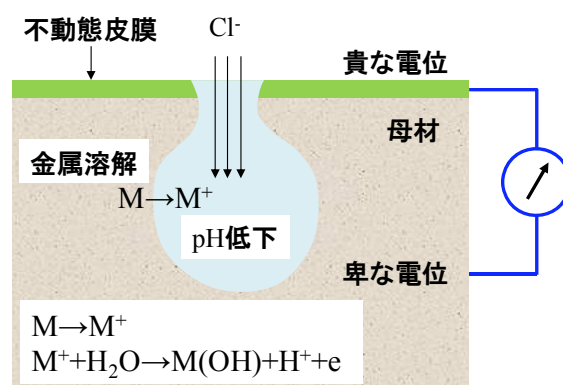


図9 孔食の様式図

一方、すきま腐食ですが、そのすきまは $10\mu\text{m}$ 程度の空間厚みです。そこに水溶液が侵入すると、その部分の酸素濃度が他より低くなり、酸素濃度の高低に起因する酸素濃淡電池（通気差電池）を形成します。すなわち酸素濃度の高い部分はカソードとして H^+ が電子を受取り、酸素の濃度の低い部分はアノードとなり金属が溶解して電子を排出します。アノード反応で生成した金属イオンは腐食生成物になります。孔食やすきま腐食の抑制には、局部腐食感受性を低減が必要で、以下の方策が取られている。

- ① Cr、Mo、Ni、Cuなどを添加する（SUS316J1、SUS317）。
- ② 硝酸処理により不動態皮膜中のCr濃度を増加させる。
- ③ 孔食の抑制には、N添加によるアンモニウム塩あるいは硝酸塩の形成が、隙間腐食の抑制には硝酸イオンの不動態表面吸着が効果的。

6. 二相ステンレスと析出硬化型ステンレス

二相ステンレスは、高強度、高耐食性、加工性を備えたステンレスです。フェライト相とオーステナイト相の比率が3：7から7：3まで広範ですが、通常は同比率のものが多用されます。その物理的性質は、両相の中間よりもややフェライト系ステンレスに近い性質

を持っています。最大の特徴は耐塩素腐食に対して優れる点で、18-8 ステンレスの短所である、孔食やすきま腐食を抑制するために Cr 量を増やし、Mo、W、Nなどを添加しています。図10は各種耐食ステンレスの耐力と耐孔食性の相関を示したものです。図中の括弧内の数字は、孔食指数（PREN：Pitting Resistance Equivalent Number）と称し、値が大きいほど孔食が起こりにくくなります。なお、孔食指数は次式で与えられます。

$$\text{PREN} = \text{Cr}\% + 3.3 \times \text{Mo}\% + 16 \times \text{N}\% \dots \dots \dots (3)$$

フェライト安定化元素である Cr と Mo、オーステナイト安定化相である Ni と N の量比をバランスよく配合し、強度と耐食性の両方に優れた性能をもたらしています。

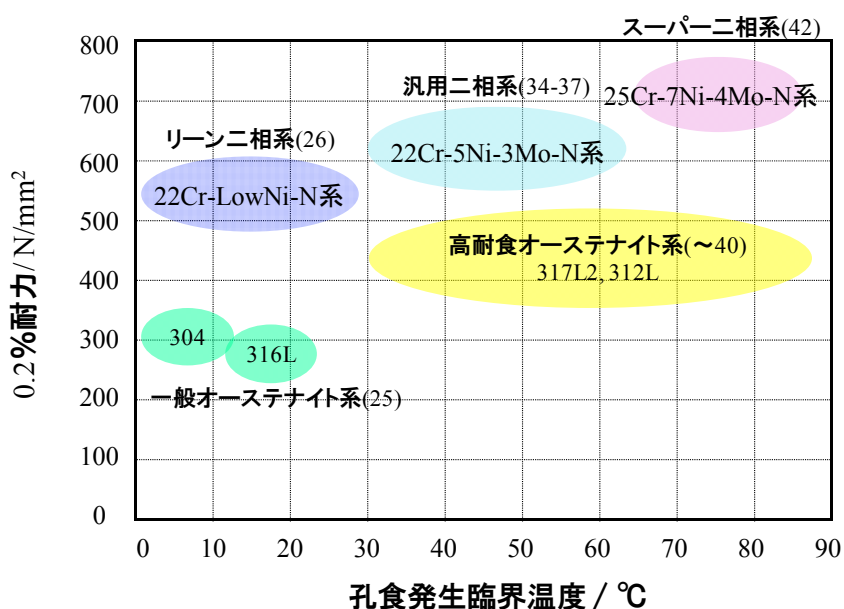


図10 各種耐食ステンレスの耐力と耐孔食性の相関

Cr 量が多いと安定な不動態膜を生成し耐食性は向上しますが、炭化物等の析出物を生成し易くなり粒界腐食が懸念されます。しかし Cr 量の増加によりフェライト相中の Cr が Cr 欠乏層に補充されるため、粒界近傍での Cr 濃度分布は大きくなり粒界腐食は抑制されます。

Al、Ti、Nb、Cu 等を添加し、冷間圧延後に微細な析出物を分散させ強度を高めた合金を析出硬化型ステンレス（PH ステンレス）と称します。耐食性はオーステナイト系ステンレスに比べ劣りますが、フェライト系ステンレスよりも優れています。元来航空機材料用に開発された合金で国外には多鋼種ありますが、JIS では SUS630 (17Cr-4Ni-4Cu-Nb)、SUS631 (17Cr-7Ni-1Al)、SUS631J1 (17Cr-8Ni-1Al) の3種です。SUS630はCu過剰相を、SUS631とSUS631J1はNiAl金属間化合物相を析出させています。どの合金も硬化相を析出させる前に、固溶体化処理後に急冷してマルテンサイト、あるいはオーステナイト不安定化処理後（セミオーステナイトと称します）に変態処理を施してマルテンサイトとしています。

7. 最後に

1970年代の半ば、18-8 ステンレス (SUS304) が錆びない鉄といううたい文句でシステムキッチンのシンクに採用されました。それまでのシンクはコンクリートやタイル貼りでしたが、オールステンレス製システムキッチンのシンクは、間口形状が単純矩形ではない異型のラインアップを可能とし、デザインが一新されました。熱に強く、そして大型食器が洗えるスペースが確保でき、ステンレスは豊かな生活の象徴に掲揚されました。ステンレスへの需要は年々高まり、様々な合金が開発されました。その中でも、高Cr化とMo添加を施して局部腐食を抑えた高耐食ステンレスは、関西国際空港旅客ターミナルビルに使用され、「スーパーステンレス」(PREN>30のステンレス)という名称で、新しいステンレスを印象付けました。東京臨海副都心では東京国際展示場をはじめ、ステンレスを内外装・屋根・モニュメントに用いた独創的でモダンな建造物が続々と創られ、未来都市を彷彿させます。海に囲まれた我国は、建造物用の材料は塩害との戦いで、高耐食ステンレスの開発を後押ししたと言えるでしょう。そしてこの合金開発を可能にした背景に、C、N、P、S等の不純物元素を極力低減した画期的なステンレス鋼精錬法であるVOD (Vacuum-oxygen decarburization) やAOD (Argon-oxygen decarburization) 技術を見逃せません。この技術により、Cr炭化物形成が抑制され、多量のスクラップや低品位鉱石を原料にすることが可能となり、安価で高機能なステンレスの製造が可能となりました。



図11 映画“Back to the Future”に登場した車型タイムマシンをベースとしたステンレス製DMC-12

最後に、ステンレスの将来を展望しましょう。耐環境材料への社会的なニーズは今後もますます増え、高耐食性・高強度・高加工性等への要望は高まると考えます。素材面に着目すると、レアメタル等の希少金属の省資源化として、NiやMo含有量の低減が焦点になると考えます。Moを節約した耐孔食性ステンレス鋼としてNの役割が注目されていますが、こうした新たな合金系の開発が必要でしょう。一方、用途に目を向けると、エネルギー・環境分野での高耐食や高耐熱材料のニーズが挙げられます。海水淡水化、化学プラント、火力・原子力発電設備などでは、大型長尺化に伴い溶接性が重要となり、耐塩素性の向上は期待されるでしょう。長い間、実用に供されてきたステンレスは、合金元素・加工熱処理の技術の集積があり、更なる高品質の合金開発が期待できる材料と考えます。