

ステンレスの基礎

ものづくり基礎講座（第31回技術セミナー）
『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

masahasi@imr.tohoku.ac.jp

2012. Sept. 7 14:00~16:00

クリエイション・コア東大阪 南館3階 技術交流室A



東北大学

ステンレスの用途

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』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



オールステンレスキッチン(SUS304)



大阪ドーム(SUS445J2)



浴槽・浴室壁(SUS430)



洗濯機ドラム(SUS430, 430LX)



トンネル内装板(SUS445J1)



プラント(SUS304,316,317J1,329J1)



鉄道車両(SUS301L, 304)



自動車用ディスクブレーキロータ(SUS410)

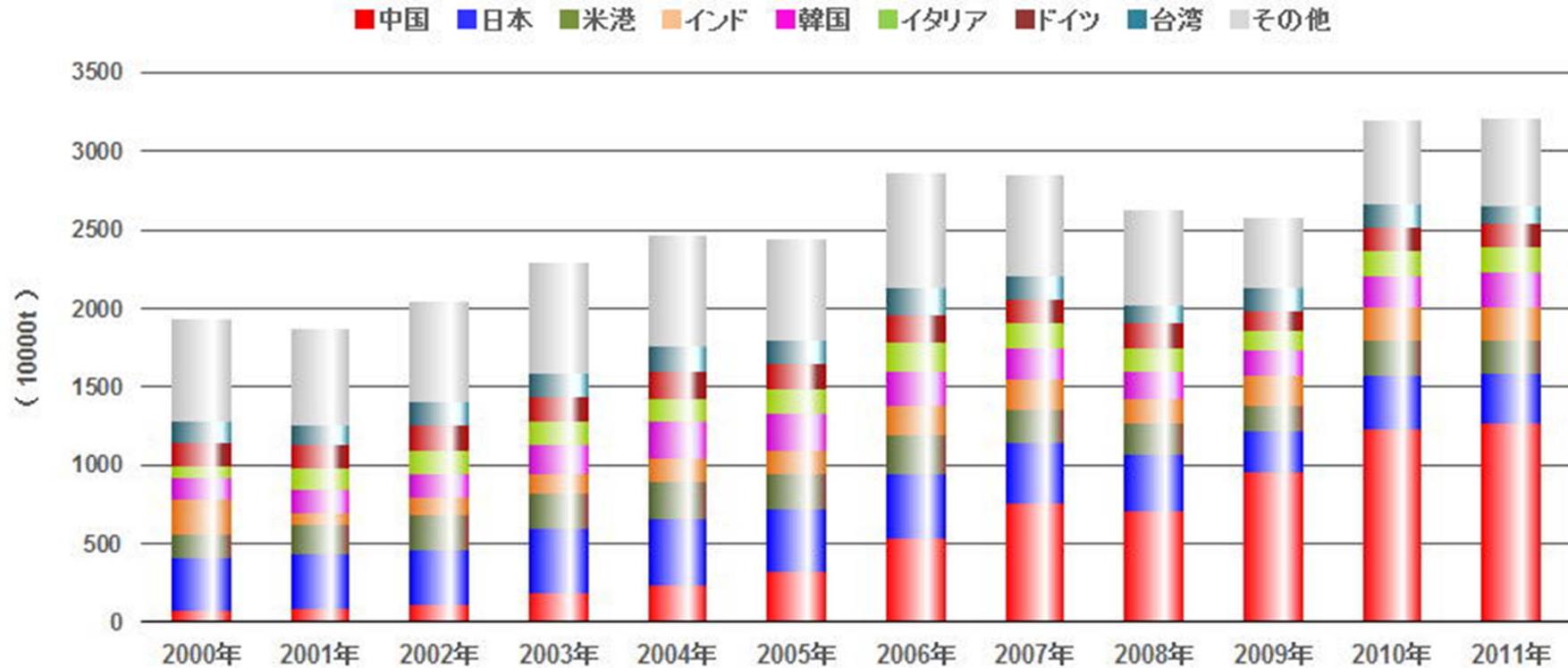


時計部品(SUS303,316F)

<http://www.jssa.gr.jp/>より

世界のステンレス粗鋼生産量

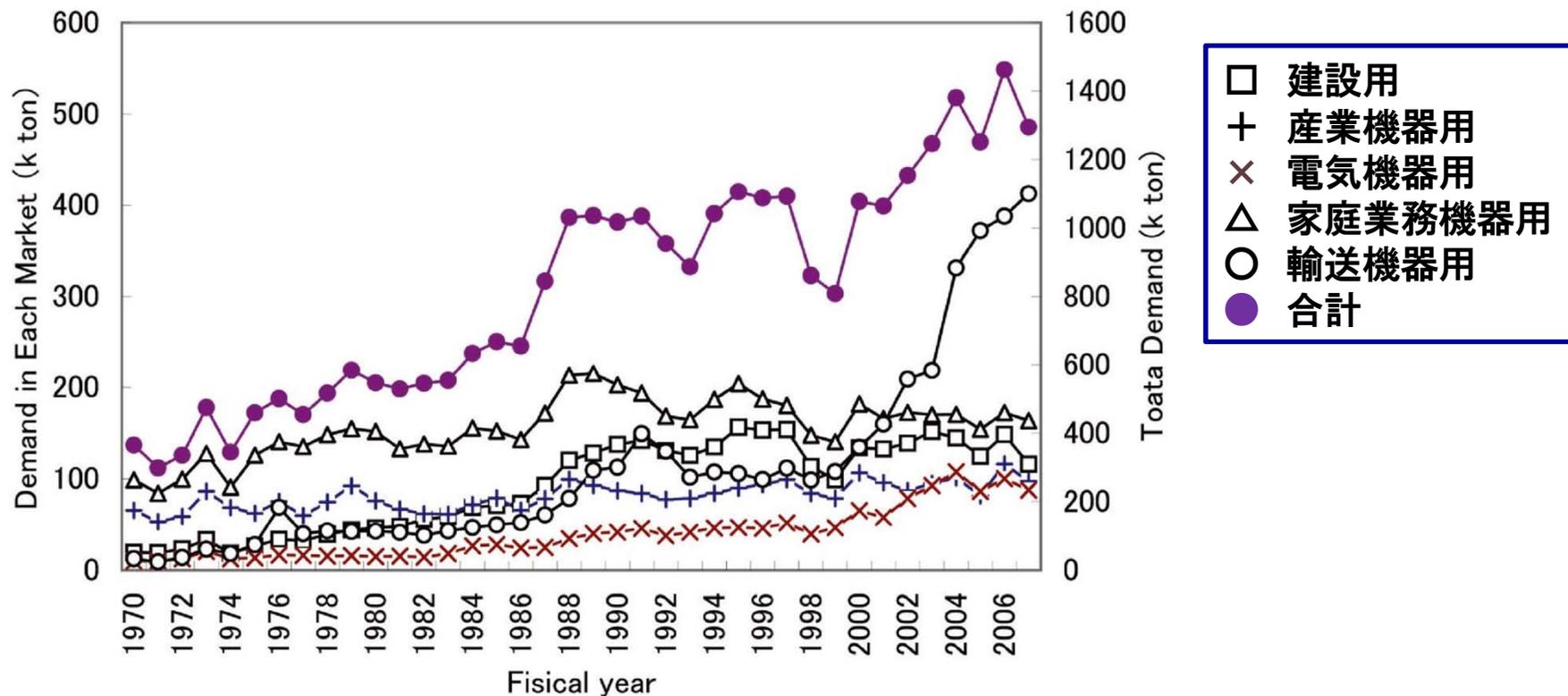
ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第五回 ステンレス』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



2012年世界のステンレス粗鋼生産量は3600万トンと予測(前年同期比6%増)。中国は1550万トンで前年同期比8.5%増。予想される2012年の世界のステンレス生産の比率は、中国は43%、EUは21%、日本は10%、韓国と台湾は10%、インドは7%。

日本のステンレス鋼生産量

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』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



1960~70年代の家庭業務機器が需要拡大の牽引となり、1980年代からは建材を中心とした建設用、輸送用機器、電気機器用の需要が拡大し。1990年代からは自動車排ガス用に代表される環境対策を背景とした輸送用機器向けが増加。

ステンレスとは

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』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



【語源】 汚れ(stain)が無い(less)という英単語の組み合わせ

【定義】 JISは「耐食性を向上させる目的でCr又はCrとNiを合金化させた合金鋼、
一般にはCr含有量が約11%以上の鋼」、国際標準は「Crを10.5%以上、Cを1.2%以下含む合金鋼」と定義

- 【特徴】
- ① 耐食性: 不動態皮膜形成により耐食性が高い。
 - ② 耐熱性: 強度は500°C程度まで低減しないが300°C以上で変色する。
 - ③ 加工性: 加工性は良いが、スプリングバックが大きい。

【種類】 オーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系、二相系、析出硬化系



東北大学 金属材料研究所
附属研究施設関西センター

KANSAI CENTER for Industrial Materials Research,
Institute for Materials Research, Tohoku Univ.

ステンレスの歴史：錆びない鉄

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』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



東北大学

デリーの鉄柱：インド・デリー市郊外の世界遺産クトゥブ・ミナール内にある錆びない鉄柱。**高純度鉄**(99.72%)で作られ、直径44cm、高さ7m、地下に埋もれている部分は約2m、重さは約10トン。紀元415年に建てられたといわれる。地上部分は1500年以上のあいだ錆が内部に進行していないが、地下部分では腐食が始まっている模様。



デリーの鉄柱アショーカピラー

ダマスカス鋼(高炭素鋼)製の刀剣が十字軍遠征で欧州にもたらされ、「錆びない鉄」への好奇心が高まる。



デリーの鉄柱に描かれた碑文

高純度鉄と高炭素鋼

???



ダマスカス鋼のナイフ



東北大学 金属材料研究所
附属研究施設関西センター

KANSAI CENTER for Industrial Materials Research,
Institute for Materials Research, Tohoku Univ.

ステンレスの歴史：合金開発

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』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



東北大学

- ① ダマスカス鋼の迷信 → 「7種の金属の混合物から出来ている」
- ② 産業革命 → 良質で安価な金属が必要となり、金属の研究が始まる
- ③ 新元素発見と精錬技術 → 酸化物還元法等の開発により、新たな合金が開発



ヴォークラン
(1763-1829)

1797年紅鉛鉍
(PbCrO_4)から
Crを発見

1821年にFe-Cr合金
を作製し、王水に腐
食しないことを確認



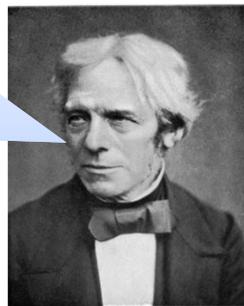
ベルチェ
(1782-1861)

1895年、酸化物
還元法を開発し、
Cを含有しない
Fe-Cr合金溶製



ゴールドシュミット
(1861-1923)

1820年に合金化の有
効性を実証し、白金
添加鋼を創製



ファラデー
(1791-1867)



ハドフィールド
(1858-1940)

1882年、オース
テナイト鋼(高Mn
鋼)を初めて開発



ギレー
(1873-1946)

1903年、Fe-Cr-Ni三
元合金を溶製し、機
械的性質を測定

ステンレスの誕生

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』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



ドイツ アーヘン
1911年



アーヘン工科大学

学生Philipp MonnartzはFe-Cr(>12)合金の優れた耐酸性は不動態によることを解明して、学位を取得し、特許出願を行った。

ドイツ エッセン
1912年



Benno Strauss
(1873-1944)



Eduard Maurer
(1886-1969)

クルップ第2研究所で海洋船用の材料開発の研究中、耐食合金Fe-21Cr-7Ni(18-8ステンレス)を見出し、特許を取得。

英国シェフィールド
1913年



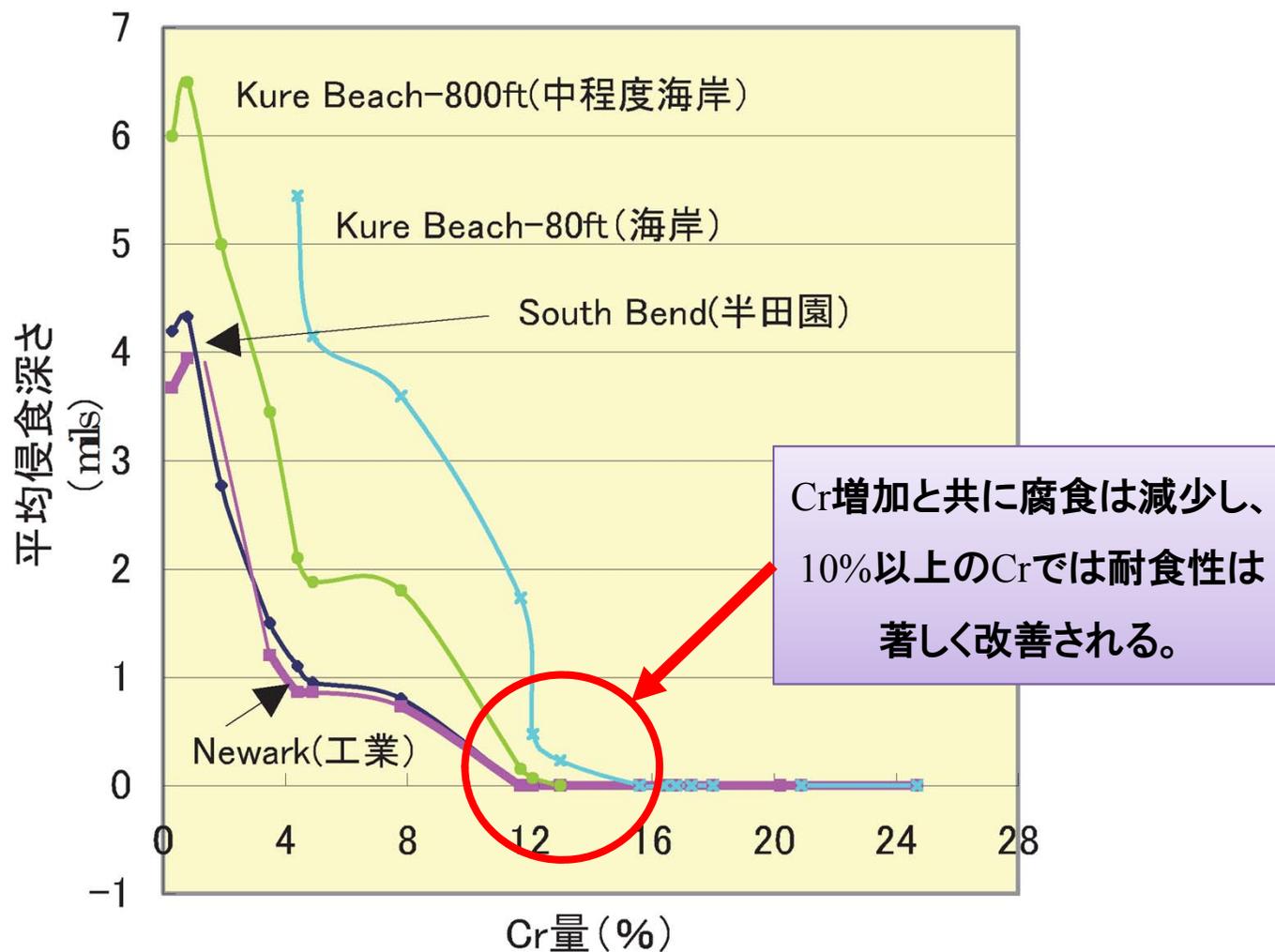
Harry Brearley
(1871-1948)

耐摩耗性に及ぼすCとCr量依存性を研究中、ナイトル液で腐食されない合金(Fe-0.24 C-12.8 Cr)を見出し、ステンレスと命名。

ステンレスの発明者についてはいまだに諸説がある!!

Fe-Cr合金の耐食性

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』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



Fe-Cr合金の8年間大気暴露結果に対するCrの影響
(ASTM STP 454(1969)124)

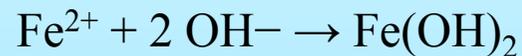
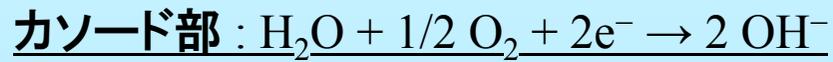
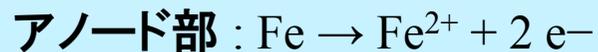
鉄の錆とは

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』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



Feが電子を失ってイオン化し、**酸素や水と反応**して、酸化鉄あるいは含水酸化物(水酸化鉄やオキシ水酸化鉄)に変化した物質を錆と称する。

☞ 錆は水分や汚れを留め、表面積が大きいため、**一旦生じた錆は加速度的に進行**。



さらに空気中あるいは水中の酸素と反応し



酸素と鉄が結びつかないように、表面を他の物質で被覆し酸素を遮断することが有効

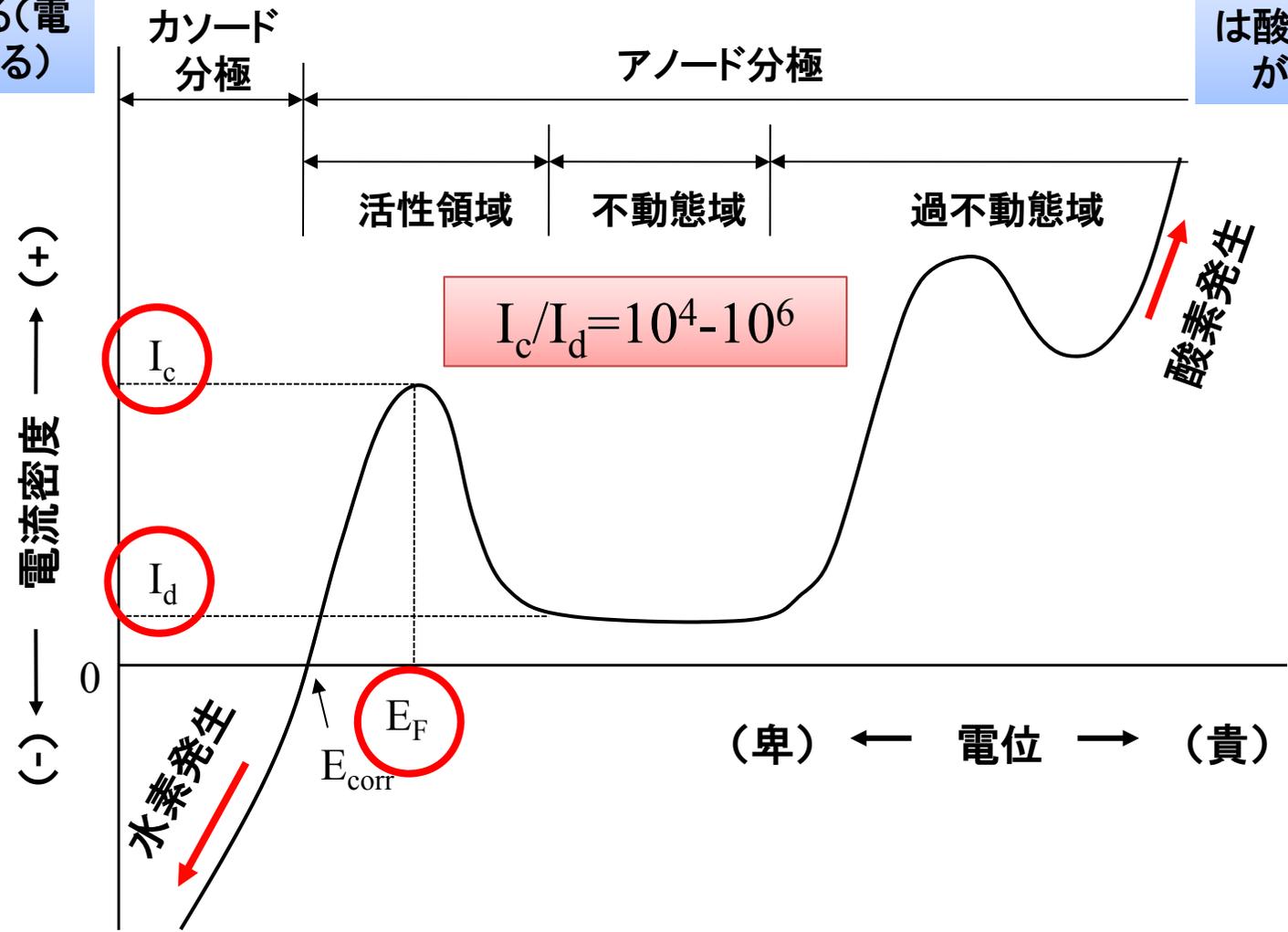
不動態形成の分極曲線模式図

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』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



カソード(陰極)では還元される(電子を受け取る)

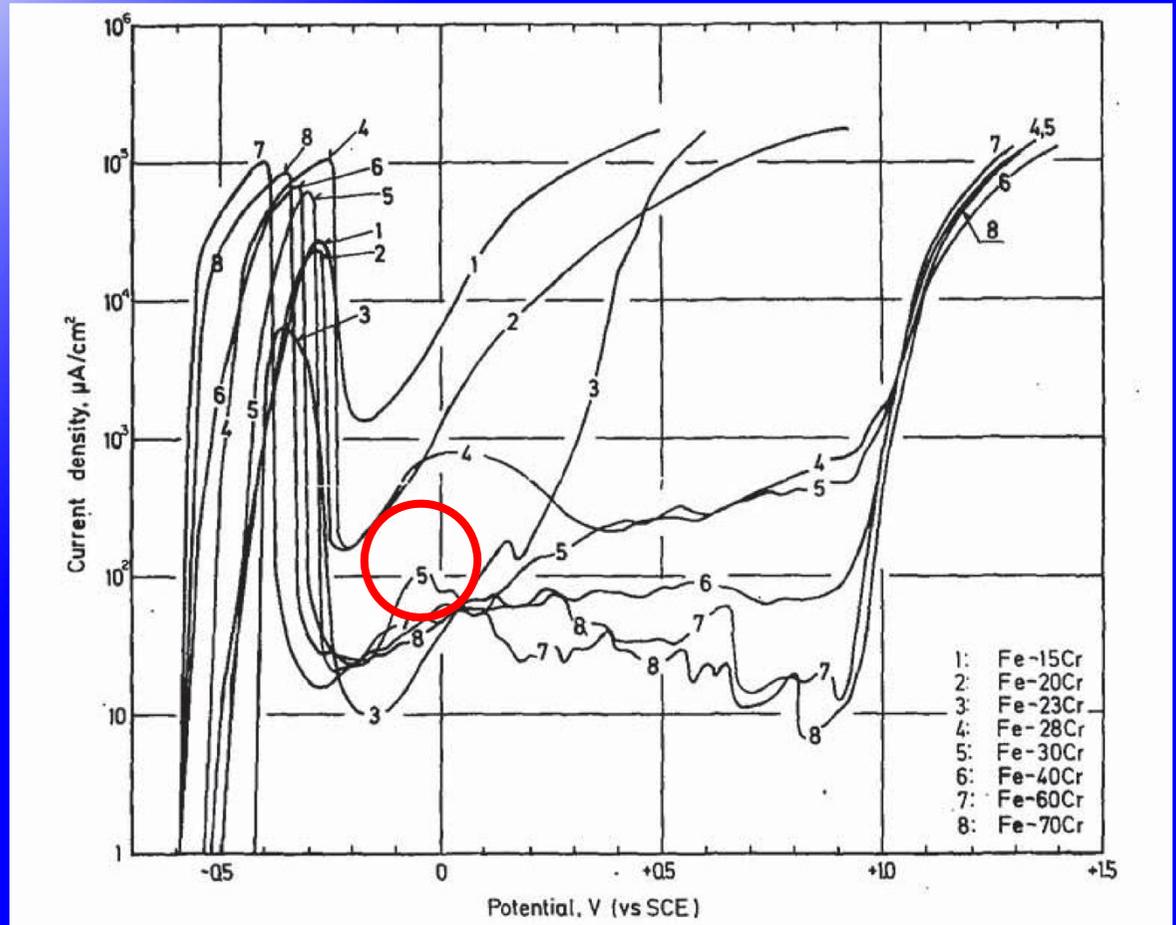
アノード(陽極)では酸化され(電子が奪われる)



👉 E_F が卑に大きく、 I_c や I_d を小さくすることで不動態は安定になる

Fe-Cr合金の分極曲線

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』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉

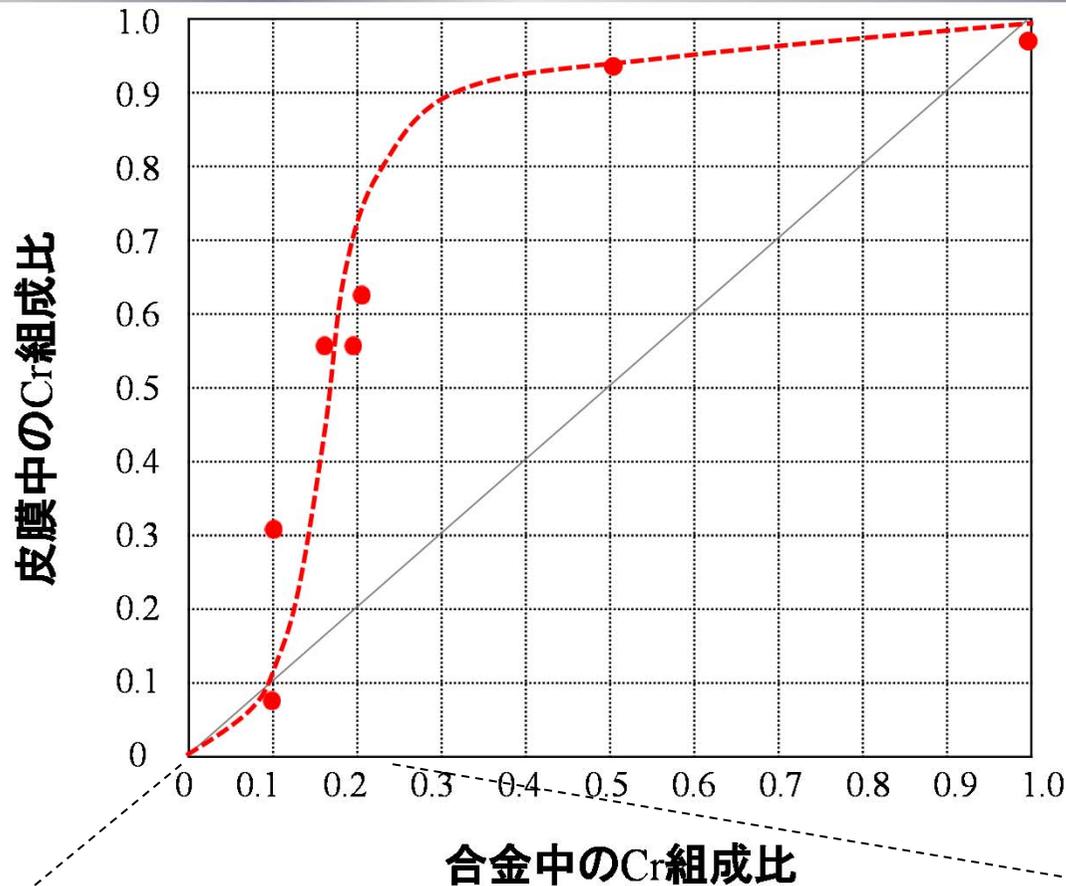


1N HCl水溶液中(25°C)におけるFe-Cr合金のアノード分極曲線
(Corrosion Science 17 (1977) 423)

👉 30%以上のCr添加で孔食を抑制でき、緻密な不動態膜を形成する

酸化被膜の組成分析

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』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉

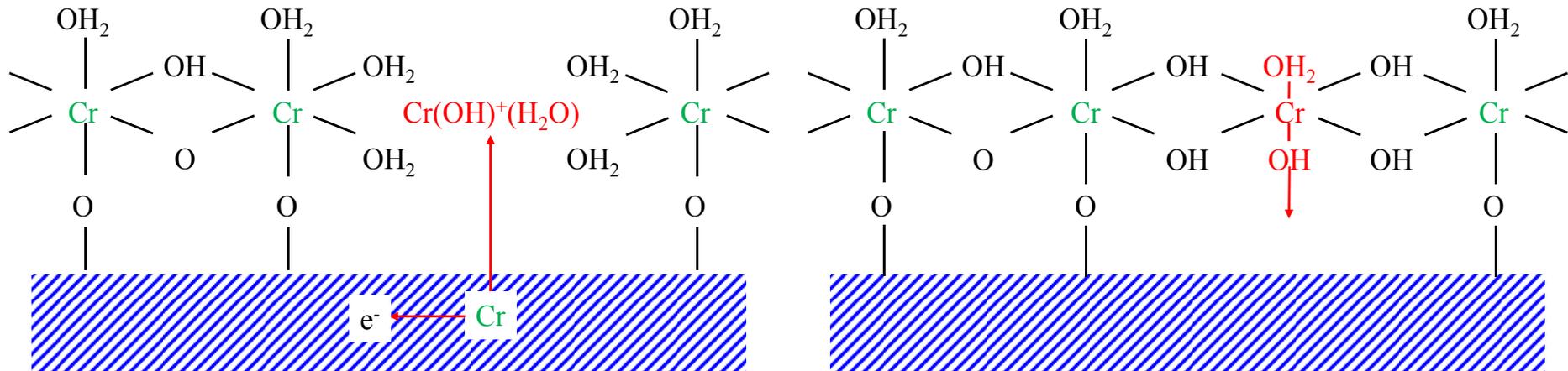


Electrochem. Acta
17 (1972) 1337



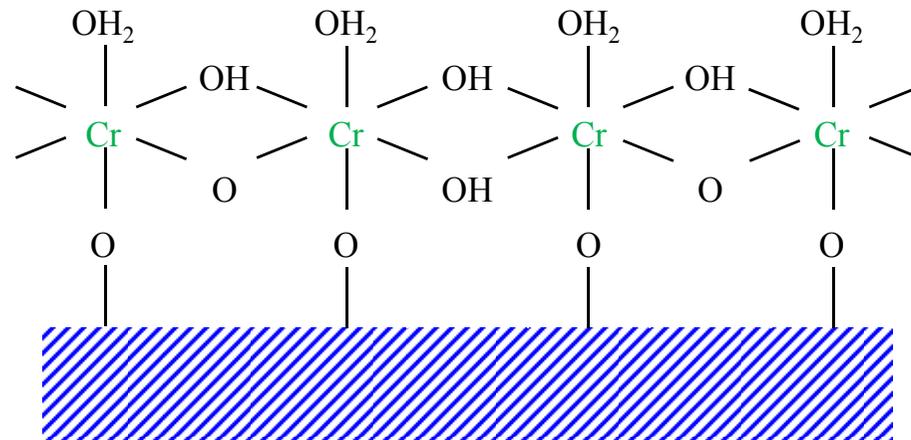
不動態膜はCrが過剰な非晶質の膜で、10%Cr以上からその傾向が強くなる

不動態皮膜の自己修復



① 皮膜が破れると、鋼中のCrと大気中の酸素、水が反応。

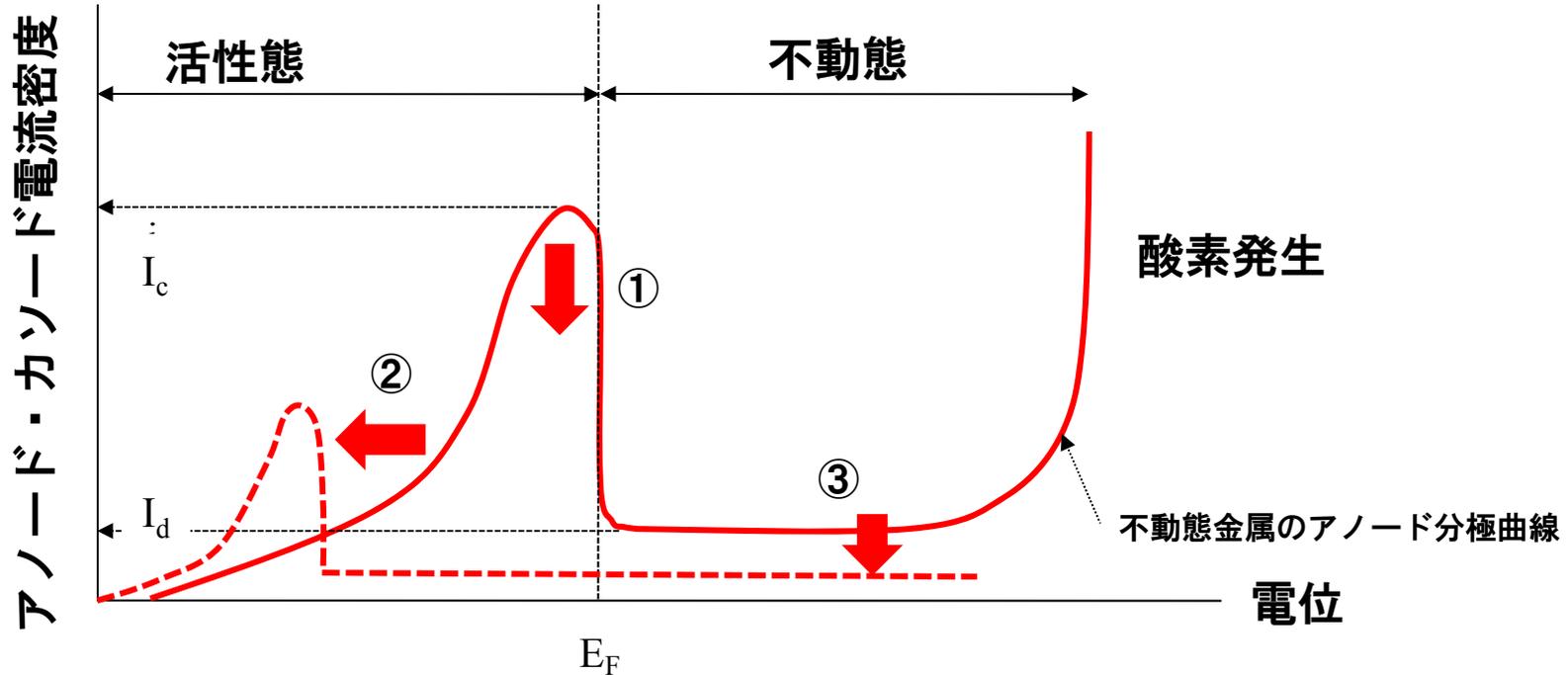
② 不動態皮膜を瞬時に形成する。



③ 何度でも不動態皮膜は再生するため、錆を発生させない。

不動態を安定化させる元素

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』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



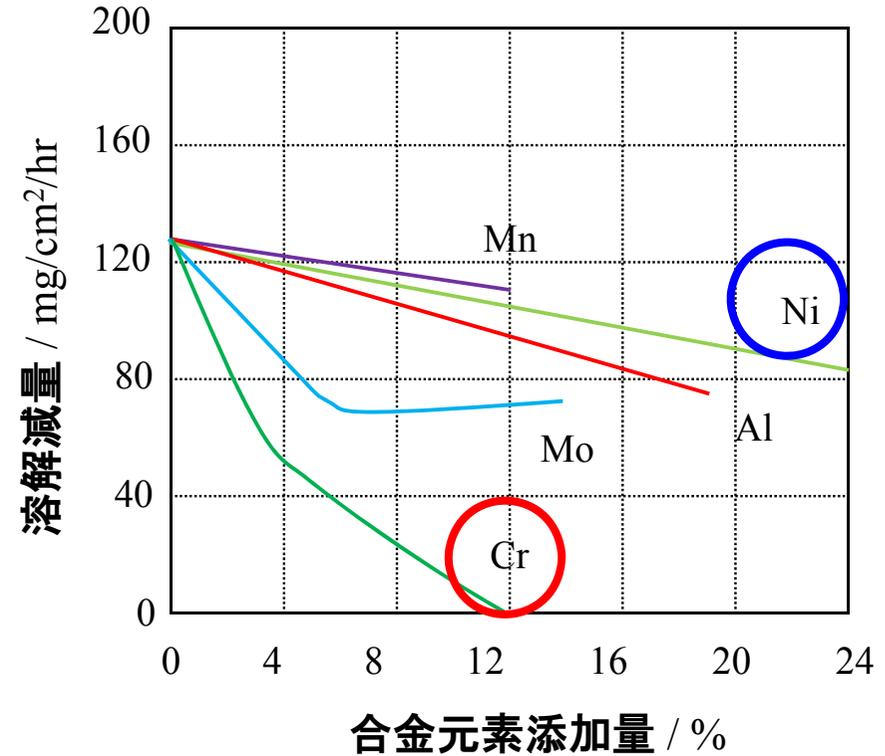
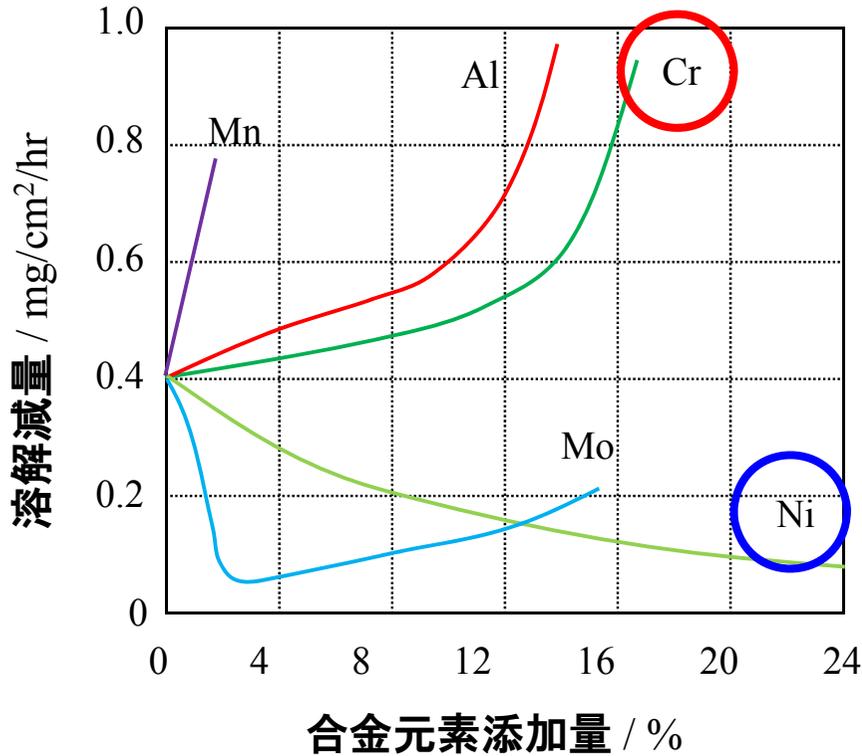
【不動態を安定化させるには】

- ① 活性アノード溶解のピーク電流 I_c を小さくする → Cr, Ni, Mo, V, Ti, Nb
- ② 不動態化電位 E_F を卑にする → Cr, Ni, Mo
- ③ 不動態における電流 I_d を小さくする → Cr, Ni, Si, W

 **不動態膜の安定化にはCr添加が有効**

Fe-X二元系合金の耐食性

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』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



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

☞ Crは酸化性酸(硝酸)中では耐食性に優れるが、非酸化性酸(塩酸)中では耐食性が悪い。またNiは非酸化性酸中でも耐食性を改善する。

Fe-X二元系合金の耐食性

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』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



	金属	イオン化反応	E^0 (V vs SHE)	実環境中耐食性
貴 ↑ ↓ 卑	Au	Au/Au^{3+}	1.5	Au
	Pd	Pd/Pd^{2+}	0.99	Ti
	Ag	Ag/Ag^+	0.80	Pd
	Cu	Cu/Cu^{2+}	0.34	Zr
	Pb	Pb/Pb^{2+}	-0.13	Ag
	Ni	Ni/Ni^{2+}	-0.25	Cu
	Co	Co/Co^{2+}	-0.28	Al
	Fe	Fe/Fe^{2+}	-0.44	Cr
	Zn	Zn/Zn^{2+}	-0.74	Fe
	Cr	Cr/Cr^{3+}	-0.76	Ni
	Mn	Mn/Mn^{2+}	-1.19	Co
	Zr	Zr/Zr^{2+}	-1.54	Pd
	Al	Al/Al^{3+}	-1.66	Zn
	Ti	Ti/Ti^{2+}	-1.63	Mg
	Mg	Mg/Mg^{2+}	-2.37	Mn
				高い ↑ ↓ 低い

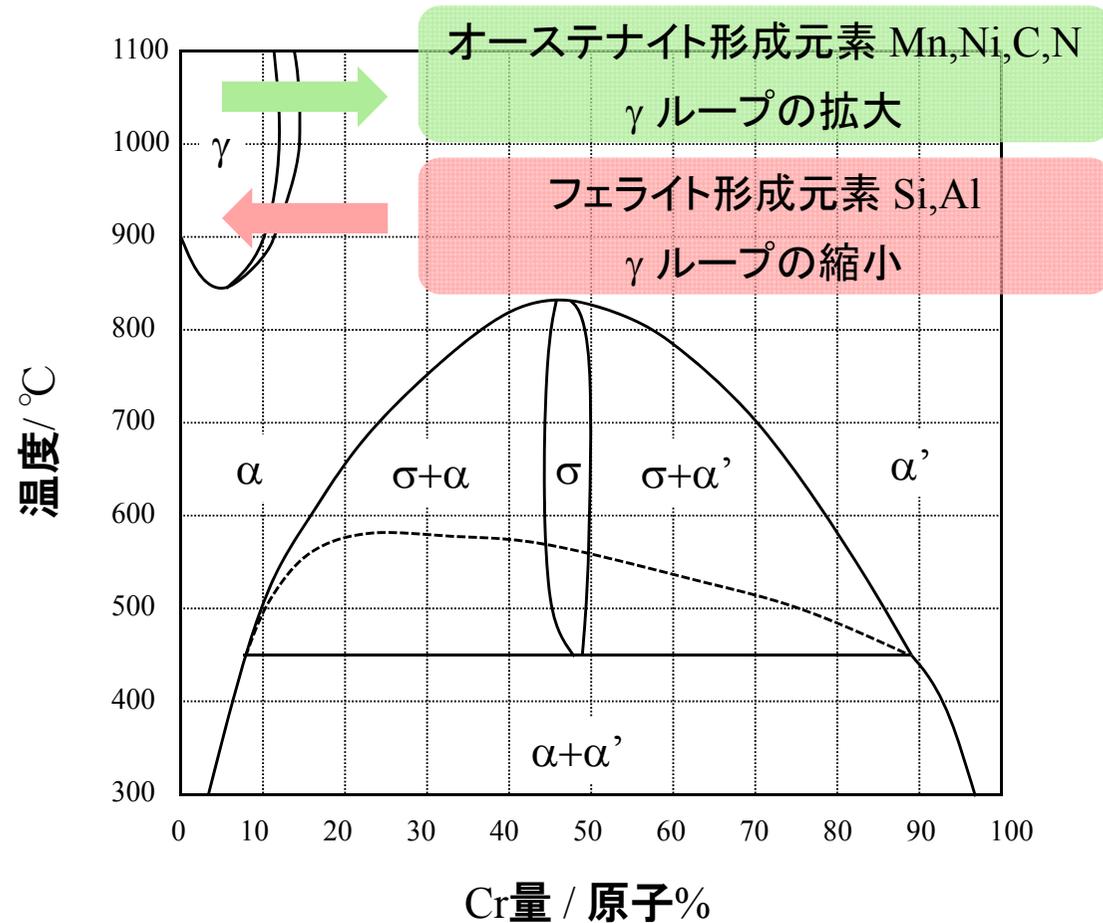
耐食性良

耐食性劣

☞ NiはFeよりイオン化傾向が小さく、Crは大きいが不動態膜を作り耐食性改善

Fe-Cr系状態図

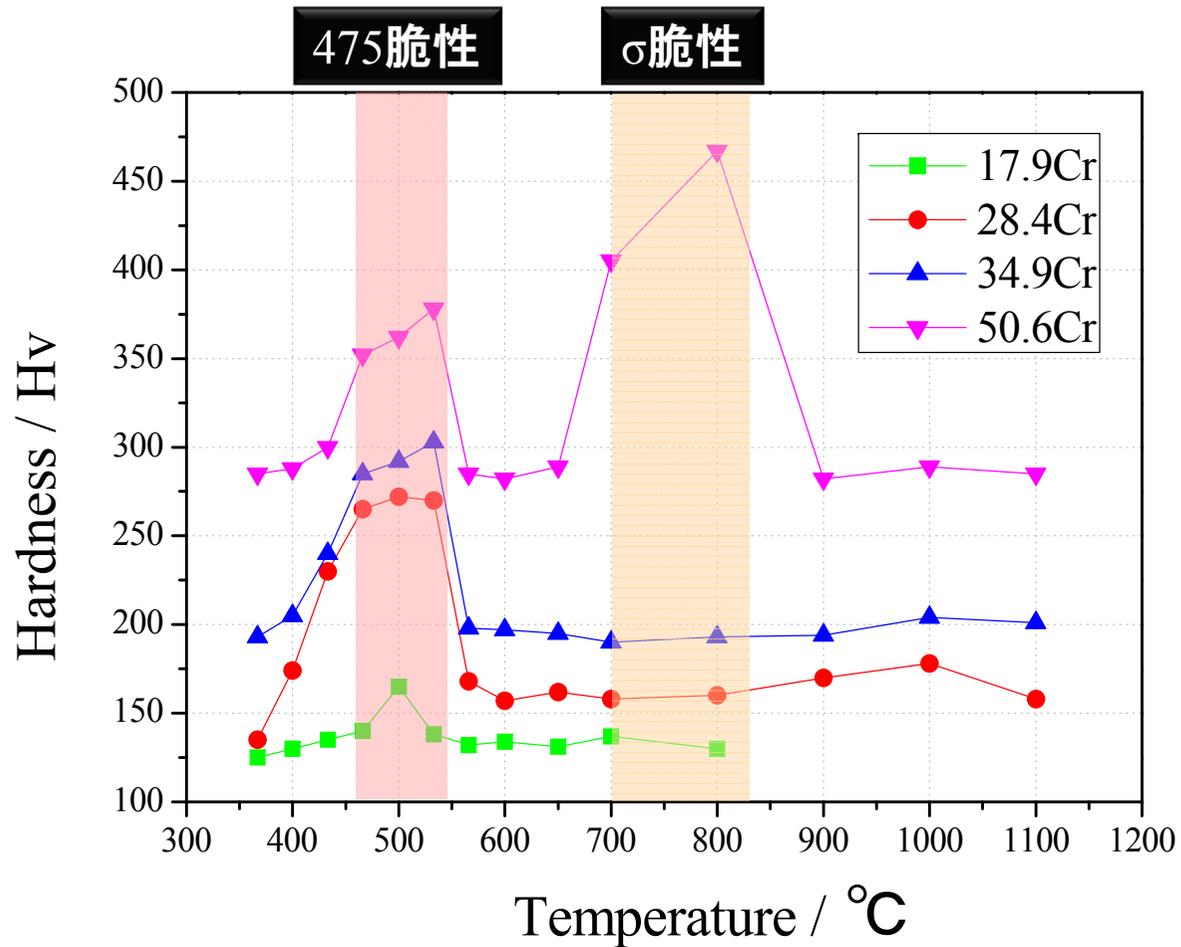
ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第五回 ステンレス』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



- ① 中高C材では $(Cr, Fe)_7C_3$ 形成に伴いCr低濃度帯ができ、耐食性が劣化する
- ② 高Cr鋼は $\alpha \leftrightarrow \gamma$ 変態が無いので高温加熱で粗粒化し脆化する
- ③ 700~800°Cで長時間加熱するとσ相が析出し、脆化する(σ脆性)
- ④ 高Cr鋼を500°Cで長時間加熱するとスピノーダル分解し劈開破壊をおこす(475°C脆性)

Fe-Cr合金の硬度変化

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』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



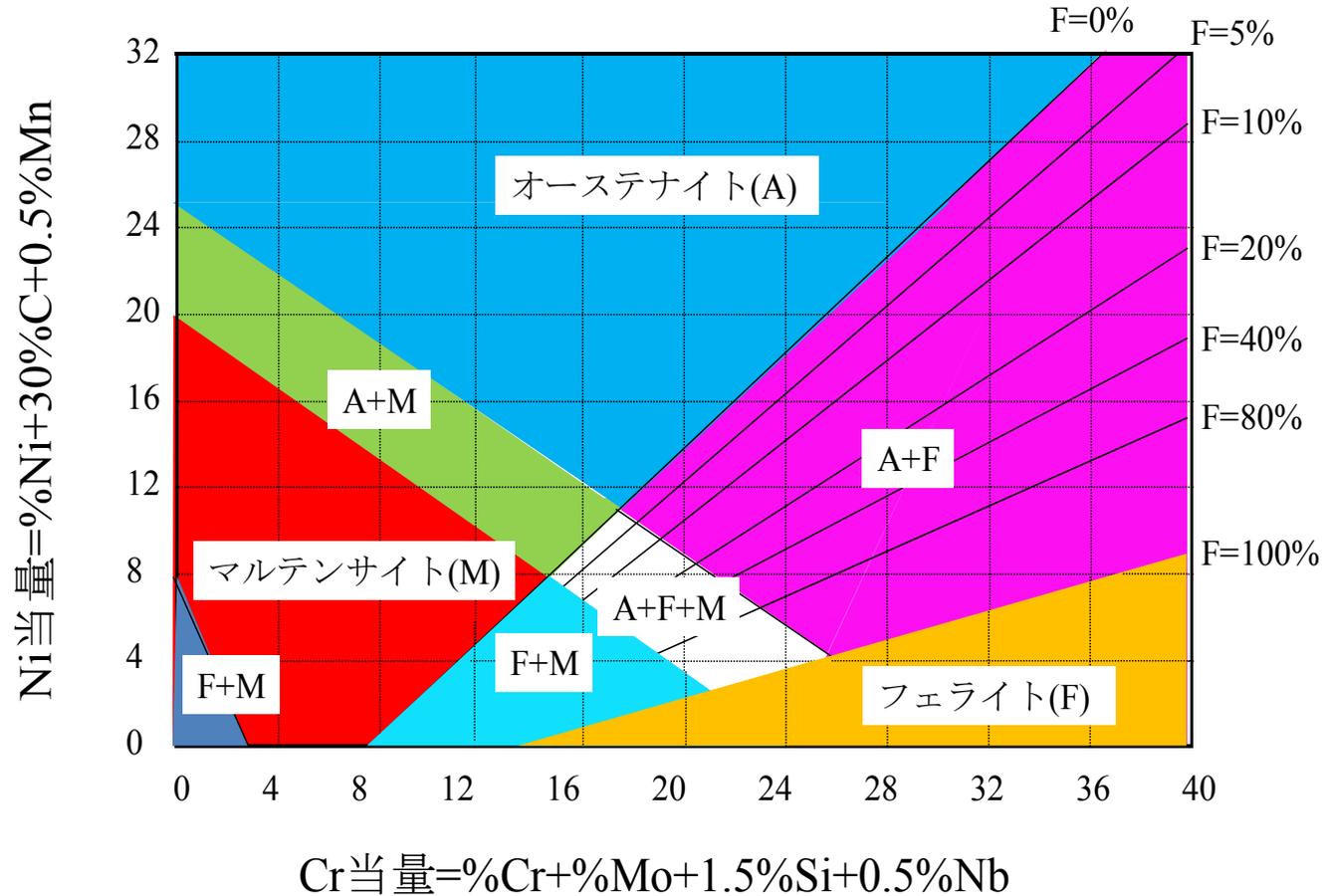
Fe-Cr合金の硬度の熱処理温度依存性

☞ Fe-Cr合金は、475°C脆性とσ脆性があり、熱処理や高温使用温度に注意要

シェフラーの組織図



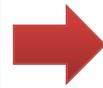
シェフラーの組織図: 溶接金属中に含まれる α 量をその化学成分から推定する方法



高価なNiを最小限にして
オーステナイト単相にする



18Cr-8Ni
(以前はC \div 0.15、Mn \div 1%)



18Cr-10Ni-0.05C
304Lへ

ステンレスの分類と特徴

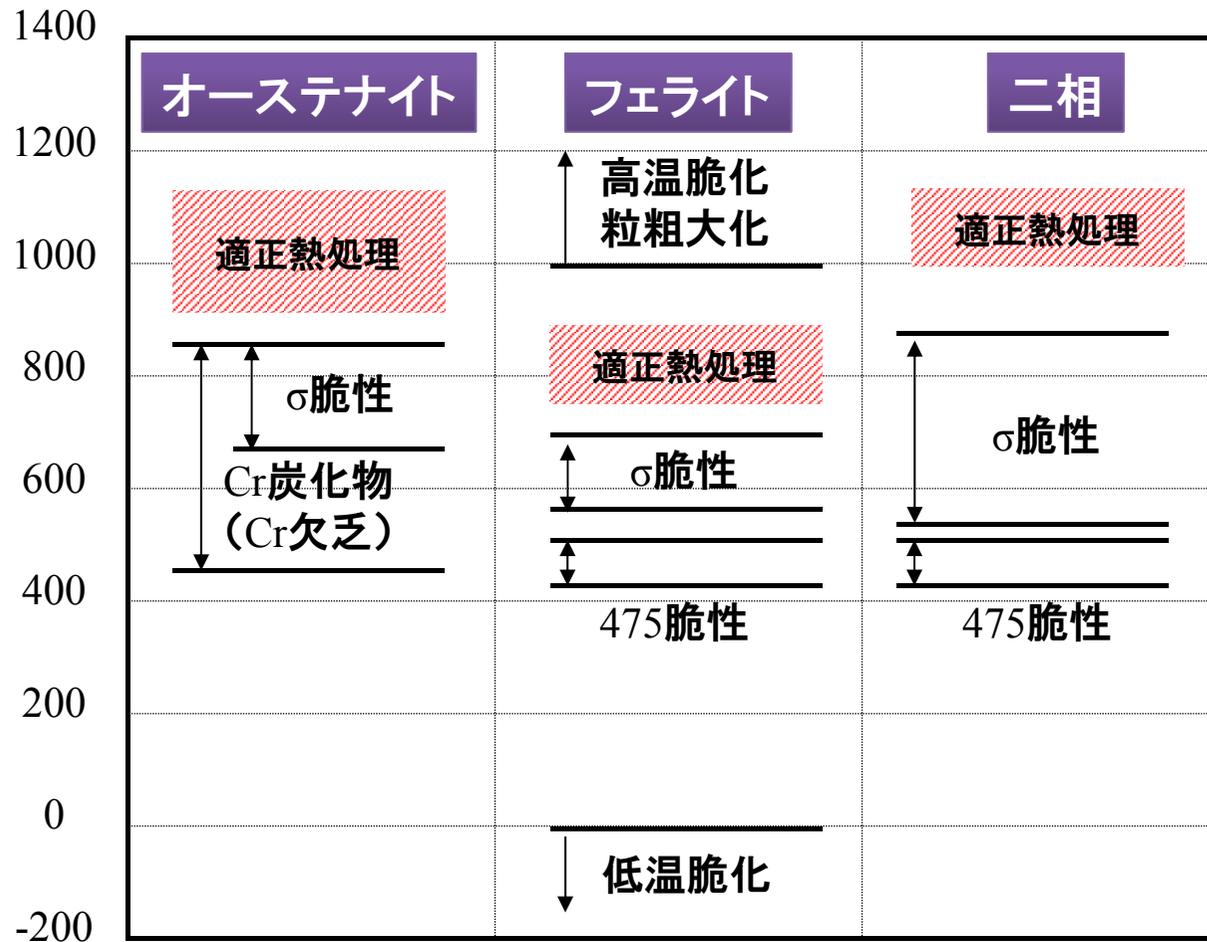
ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第五回 ステンレス』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



種類	組成・相構成	特徴
オーステナイト系	12~26Cr鋼に6~22Niを添加し、室温で γ 相	耐食性、加工性、非磁性、加工硬化、粒界腐食
フェライト系	Cを0.1以下、12以上Cr合金 高温から室温まで α 相	加工性、耐酸化性、475°C脆性、磁性体
マルテンサイト系	12~18Cr合金にCを増量し 高温 γ から急冷で作製	高強度、耐摩耗性、磁性体
二相	Cr, Niを調整し γ と α の二相	耐応力腐食、耐孔食、加工性、耐粒界腐食、磁性体
析出硬化型	Al, Ti, Nb, Cu, B, Pを添加し 析出強化させた合金	高強度、磁性体

析出・脆化に及ぼす温度の影響

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』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



フェライト系は他に比べ脆化温度や適正熱処理温度域は低温にシフトする

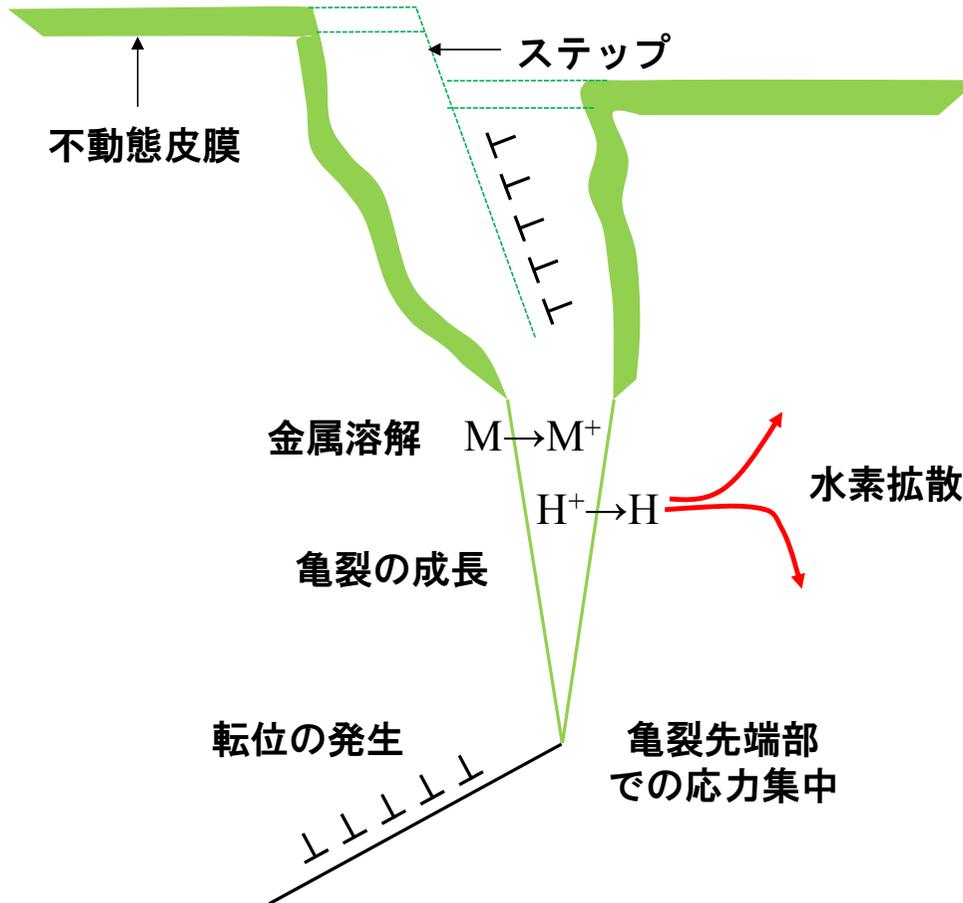


東北大学 金属材料研究所
附属研究施設関西センター

KANSAI CENTER for Industrial Materials Research,
Institute for Materials Research, Tohoku Univ.

応力腐食割れ

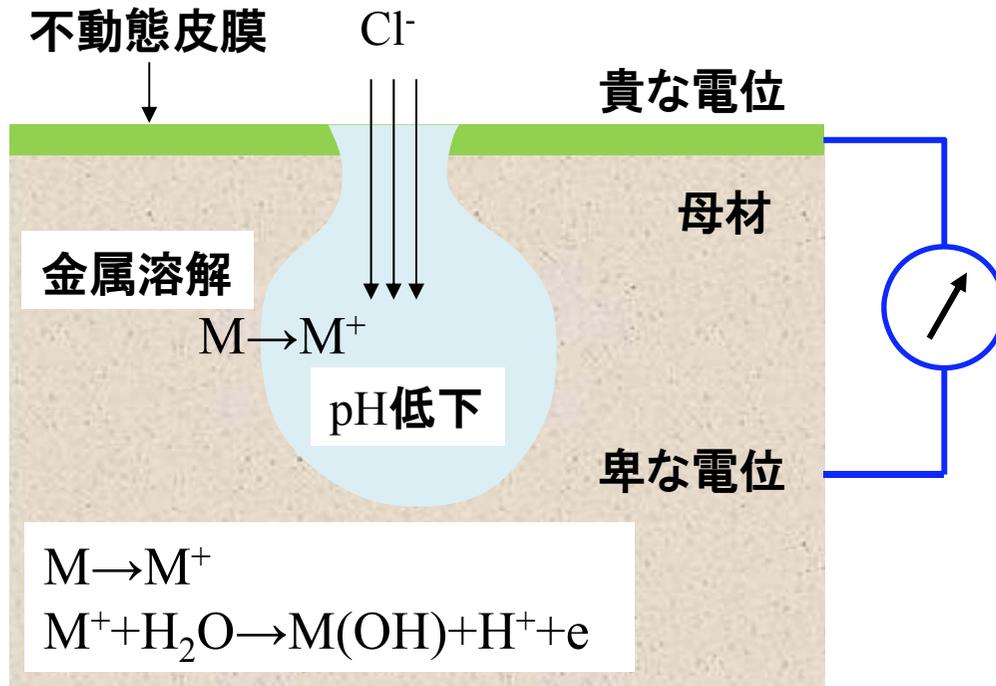
ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第五回 ステンレス』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



- ① 残留引張応力により不動態皮膜表面にすべりステップ発生
- ② 不動態皮膜が破壊
- ③ 破壊部分を起点に亀裂が成長
- ④ 亀裂新生面は化学的な活性点となり、金属は溶解し H^+ は還元される。
- ⑤ Hはマトリックスに拡散し、原子間結合力を低下させる。
- ⑥ 応力集中による塑性変形と、金属溶解・水素拡散がし、割れが進展。

- ① 850~950°C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る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減量による粒界腐食感受性を低減させる。

孔食・すきま腐食

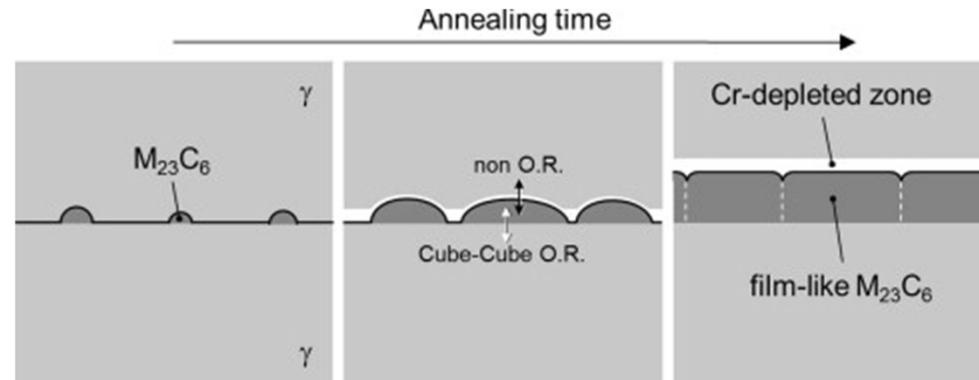
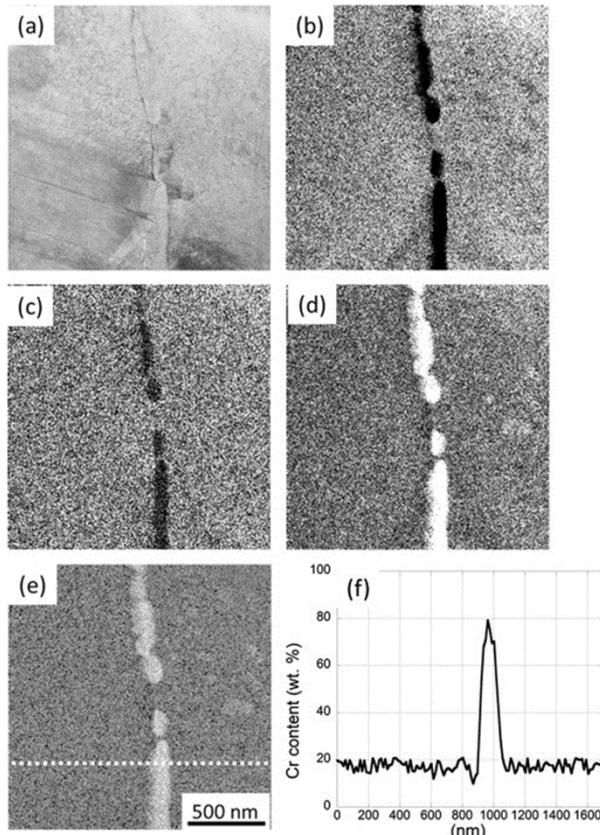


- ① Cl^- によって不動態皮膜の一部が破壊される
- ② 破壊箇所は卑な電位となり、局部電池を形成し孔食が進行する。
- ③ Cl^- は孔食部に集まり、塩素濃度が高くなり、金属を溶解させる。
- ④ 溶出した金属イオンは水中で加水分解し、 H^+ 生成によりpHが低下。
- ⑤ この腐食は局所的に孔中で起き、孔食は連続的に進展。

- ① Cr、Mo、Ni、Cuなどを添加(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 N添加によりアンモニウム塩あるいは硝酸塩を形成し孔食を抑制する。

粒界腐食

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』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



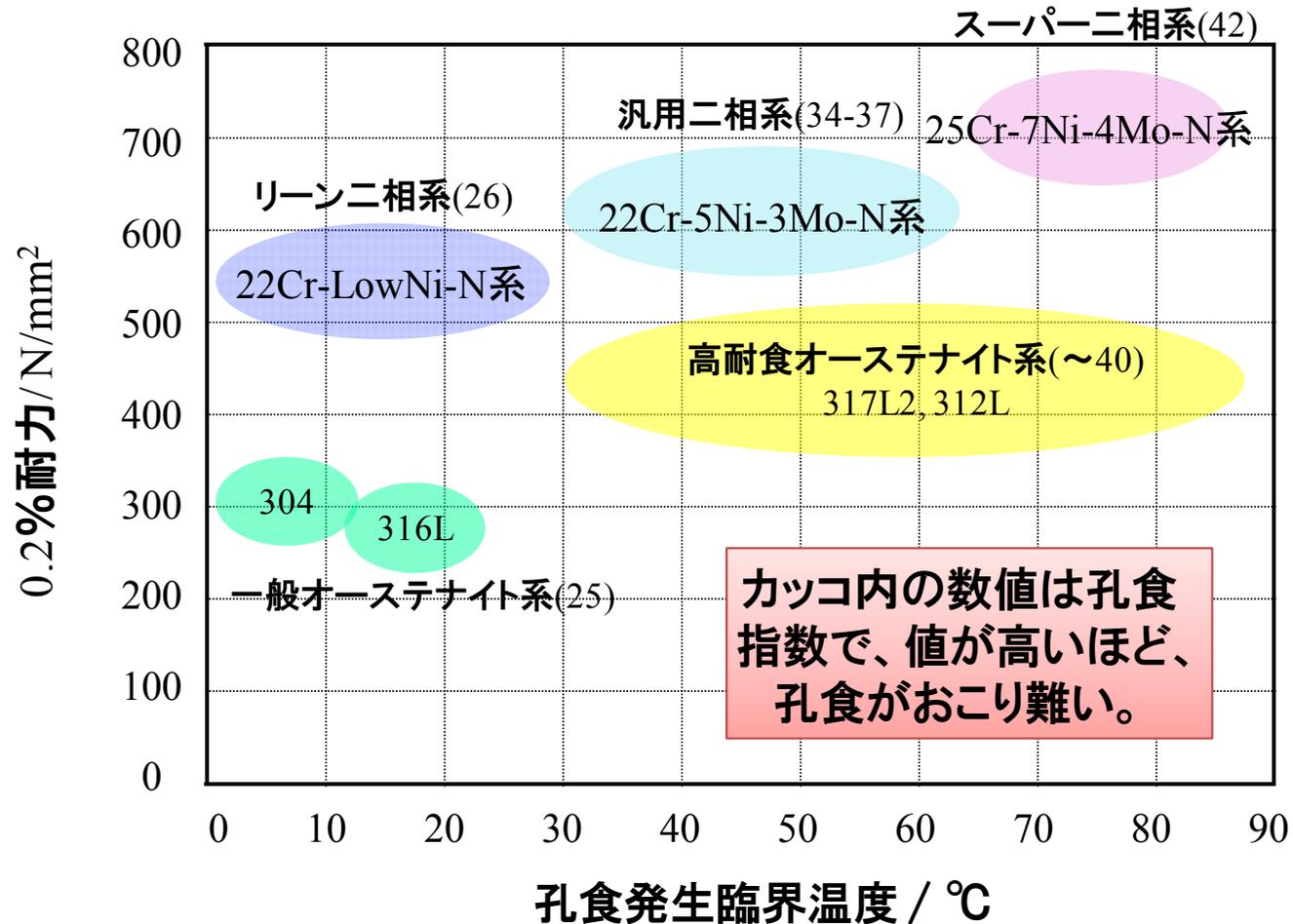
Scripta Materialia, 65 (2011) 509-512

- ① CはCrと結合し Cr_{23}C_6 となり粒界に優先的に析出し、その周囲はCr濃度が低下。
- ② この低Cr領域と Cr_{23}C_6 との間で局部電池を形成し、粒界に添って腐食が進行。

- 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させた後に急冷する。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。

耐食ステンレスの機能

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』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



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す。

デリーの鉄柱の謎

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』
2012. Sept.7 14:00~16:00 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



錆を抑制する不動態膜はCr主体の酸化物と水酸化物。一方、デリーの鉄柱の鋼はCrを含まない高炭素鋼だが、1500年以上風雨にさらされても錆びていない。

可能性その1 リン酸皮膜

インド鉄鋼協会の調査では、鉄柱に使用した鉄はリン濃度が高い。不動態効果のあるリン酸塩皮膜による防錆の可能性はある(リン酸塩処理)。

バルクにPを添加しただけでは、表面にリン酸塩層の形成はできず、現代のリン酸化処理に相当する技術が1500年以上前にあったとは考え難い。

可能性その2 マグネタイト皮膜

表層が黒ずんでいることから、 Fe_3O_4 (マグネタイト)の黒錆皮膜生成により、耐食性を確保している可能性がある(水蒸気処理)。

ヘマタイトではなく、良質なマグネタイト層の形成には、湿潤雰囲気下で、約500°Cの熱処理が必要で、同等の熱処理技術が存在していた可能性がある。

Thank you for attentions.

