耐 食 二 相 ス テ ン レ ス 鋼

原 田 憲 二*

*日本金属工業株式会社相模原製造所

Corrosion Resistant Stainless Steels with Microduplex Structure

Kenji Harada*

*Nippon Metal Industry, Sagamihara Works

Stainless steels with duplex structure of ferrite and austenite are superior in some properties such as corrosion resistance and mechanical strength to austenitic stainless steels. Composition ranges of them are about 18 to 28% Cr and 2 to 10% Ni. New types of these steels have low carbon content and adjusted chemical composition to keep appropriate phase balance of ferrite and austenite. Some of them contains 1 to 3% Mo, 0.1 to 0.2% N to improve the corrosion resistance to pitting. In this paper, the following subjects of the new duplex stainless steels are mainly described:

- (1) Resistance to stress corrosion cracking and pitting corrosion.
- (2) Effects of heat treatments on microstructure and other properties.
- (3) Examples of application.

1. ま え が き

オーステナイトおよびフェライトの混相からなる二相ステンレス鋼(以下二相鋼と呼ぶ)は、耐食性、機械的強度などの点で、オーステナイトステンレス鋼(以下オーステナイト鋼と呼ぶ)に比べ特徴ある性質を持っている。とくに近年、応力腐食割れや孔食に対する抵抗性の優れた鋼種が開発されるに及び、次第に実用されるに至っている。

オーステナイト中に少量のフェライトを混在させることにより、粒界腐食が緩和されることは、すでに 1930 年代に見出され¹⁾、二相組織を持つステンレス鋼が各国で規格化されるに至ったが、初期には主として铸造品が実用され、板、棒、鍛造品および管などの加工材の利用は比較的近年のことである。二相鋼としては、高 Cr-低 Ni-Mo 系の AISI 329 型がよく知られており、我が国においても 1950 年代に 316 鋼に代るニッケル節約鋼として開発²⁾され、主として化学工業用装置材料として実用された。組成の一例を示すと、25.23% Cr-2.53% Ni-1.84% Mo-0.06% C-0.12% Ti のようなものである。しかし、この種の二相鋼は溶部接の耐食性や靱性などに弱点を持つため、特定の用途を除き次第に使用されなくなった。その後、高 Cr ステンレス鋼の耐食性についての基礎的研究³⁾、製造技術加工技術面での検討等が積み重ねられ、低 C 高 N 型の耐孔食鋼⁴⁾が実用されるに至っ

た。一方少量のフェライトを含む 18-8 鋼の铸鋼品や溶着金属は、応力腐食割れを起しにくいことが明らかにされたことより、各成分バランス、とくにオーステナイトおよびフェライト量比を適当な範囲におさえた新しい型の耐応力腐食割れ鋼⁵⁻⁷⁾が生れた。ここでは、これら耐食用二相鋼について述べることにし、耐熱用ステンレス鋼および析出硬化型ステンレス鋼中にも二相組織を持つものがあるが、これらについては省略する。

2. 二相ステンレス鋼の特徴

二相鋼は物理的機械的性質の点で、フェライト系、オーステナイト系の中間的性質を持っているが、二相鋼特有の性質もある。共通の特徴としては

- (a) オーステナイト系に比べ、熱膨張係数が小さく熱伝導度が大きい。
- (b) 常温付近での強度、特に耐力が高いが、高温強度はオーステナイト系に比べて小さい。
- (c) 靱性、延性はオーステナイト系よりも低い。
- (d) 鍛造、圧延により方向性が出やすい。また、熱処理による組織変化が大きく諸性質に種々の影響を与える。
- (e) 粒界腐食、応力腐食割れに対する抵抗性がある。高 Cr 系で Mo, N を含むものは耐孔食性が大きい。
- (f) 溶接き裂感度が低く溶接性は良いが、熱間冷間加工性はオーステナイト系よりも劣る。

* 〒229 相模原市大山町 1-30 (1-30, Oyamacho, Sagamihara-shi 229, Japan)

3. 二相ステンレス鋼の成分

金属組織と合金成分の関係を示した、いわゆる組織図は多くの研究者によって発表されており、溶着金属に対する Schaeffler⁸⁾, de Long⁹⁾ の研究、鍛造圧延材に対する St. Mayerhofer¹⁰⁾, Pryce & Andrews¹¹⁾ の研究などがある。図 1¹²⁾ は Schaeffler の組織図を示したもので、図の ABCD 内はオーステナイトおよびフェライトの混合組織を示す。しかし金属組織は加工や熱処理の影響を受けるとともに、図 1 では考慮されていないが鋼中の N は C と同様に強力なオーステナイト生成元素であるので、実用材料については N 含有量を無視することは出来ない。二相組織を示す高 Cr-Ni-Mo-N 系についての

図 1 Schaeffler の組織図¹²⁾

著者らの研究¹³⁾によれば、熱間圧延後固溶化熱処理した状態でのオーステナイト量の推定式として次式が得られている。

$$\begin{aligned} \gamma(\%) = & 151.9 \text{ C} - 6.1 \text{ Si} - 2.8 \text{ Mn} - 5.7 \text{ Cr} + 6.5 \text{ Ni} \\ & - 3.8 \text{ Mo} + 209.3 \text{ N} + 129.8 \end{aligned}$$

実用鋼の Cr および Ni の成分範囲は、大略それぞれ 18~28%, 2~10% である。その他の成分としては, Mo, Si, Cu などが目的に応じて添加されている。C, N は強度や靱性などに大きな影響を与えると共に、耐食性の上でも重要な元素である。内外の規格に見られる二相鋼を表 1 に例示した。AISI 329 は古くから知られており、類似鋼種が各国で規格化されている。SUS 329 J1 はその改良型とみなし得るもので、1972 年に JIS 鋼種として規格化されている。市販の二相鋼としては、表 2 のようなものがある。

4. 二相ステンレス鋼の耐食性

4.1 応力腐食割れ

オーステナイト鋼の応力腐食割れ防止対策としては、環境面、加工面の配慮をはじめ、電気防食の適用など、種々の工夫がなされているが、材料面では高 Ni 系、高 Si 系のオーステナイト鋼、あるいは高純度鋼の適用などが挙げられる。二相鋼の応力腐食割れ抵抗性については、Edeleanu¹⁴⁾, Snowden¹⁵⁾ の 18-8Ti 鋼の研究から始まり、多くの研究者^{16,17),5)}によって検討された。鈴木

表 1 二相ステンレス鋼の規格成分(%)

形状	規 格	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	そ の 他	備 考
加 工 材	JISG4303 ~07 SUS 329J1	≤0.08	≤1.00	≤1.50	23.0~ 28.0	3.0~ 6.0	1.0~ 3.0		管
	ASTMA268 TP329	≤0.20	≤1.00	≤1.00	23.0~ 28.0	2.5~ 5.0	1.0~ 2.0		
	DIN 4460	≤0.10	≤1.00	≤2.00	26.0~ 28.0	4.0~ 5.0	1.2~ 2.0	N ≤0.1	
	" 4582	≤0.06	≤1.00	≤1.00	24.0~ 26.0~	7.0~ 8.0	1.3~ 1.7	Nb 10×C	
	" 4533	≤0.07	0.3~ 0.5	0.6~ 1.0	21.0~ 23.0	4.5~ 5.5	1.3~ 2.0	Cu 0.5~0.7	
	GOST5632-61 0X21H5T	≤0.08	≤0.80	≤0.80	20.0~ 22.0	4.8~ 5.8		Ti 0.3~0.6	
	" 1X21H5T	0.09~ 0.14	≤0.80	≤0.80	20.0~ 22.0	4.8~ 5.8		Ti (C-0.02) ×5~0.8	
	" 0X21H6M2T	≤0.08	≤0.80	≤0.80	20.0~ 22.0	5.5~ 6.5	1.8~ 2.5	Ti 0.2~0.4	
	" X28AH	≤0.15	≤1.00	≤1.5	25.0~ 28.0	1.0~ 1.7		N 0.18~ 0.25	
	SIS 2323	0.08~ 0.12	0.45	0.45	25.00 27.00	4.00~ 5.00			
鑄 鋼 品	" 2324	0.10	≤1.00	≤2.00	24.00~ 27.00	4.50~ 6.00	1.30~ 1.80		
	JISG5121 SCS 11	≤0.10	≤1.50	≤1.0	23.0~ 27.0	5.0~ 7.0	1.5~ 2.5		
	ACI CD4MCu	≤0.04	≤2.0	≤1.50	25.0~ 27.0	4.75~ 6.0	1.75~ 2.25	Cu 2.75~ 3.75	
	" CF8A	≤0.08	≤2.0	≤1.50	18.0~ 21.0	8.0~ 11.0			
	" CF3A	≤0.03	≤2.0	≤1.50	18.0~ 21.0	8.0~ 12.0			

表 2 市販二相ステンレス鋼の種類

名 称	成 分 (%)							備 考
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	そ の 他	
NAS 45M	≤0.03	≤1.00	≤1.50	22.50~25.50	4.00~6.00	1.00~2.00	Cu 0.50~1.50	耐孔食, 耐応力腐食割れ
NAR F	≤0.10	≤1.00	≤2.00	24.0 ~ 26.0	5.00~8.00	1.50~2.50	N 0.10~0.15	〃
NTK R-4	≤0.03	≤1.00	≤1.00	23.00~26.00	4.00~6.00	1.00~2.50	N	〃
〃 C-1	≤0.04	≤1.00	≤2.00	21.00~23.00	4.00~5.50			耐応力腐食割れ
Avesta 453E	0.09			26	4			
〃 453S	0.09			26	5	1.5		
Sandvik 10RE21	≤0.08	0.45	0.45	26.3	5	1.5		
〃 3RE60	≤0.060	1.7	1.5	18.5	4.7	2.7		耐応力腐食割れ
Carpenter No 7 Mo	≤0.08	≤0.75	≤1.00	23.0 ~ 28.0	2.50~5.0	1.0~2.0		〃
IN 744	0.03	0.4	0.3	26	6.5		Ti 0.20	
Uniloy 326	0.04	0.40	0.50	26.0	6.5		Ti 0.20	
Uranus 50	0.03			20	8	2.5	Cu 1.5	耐応力腐食割れ

ら⁵⁾は低 C, 高 Cr 鋼について, 沸騰 42% MgCl₂ 溶液によりフェライト量の影響を調べ 図 2 の結果を得てい

図 2 Cr 21~23%, Ni 1~10% の二相鋼の応力腐食割れ抵抗とフェライト量の関係; 沸騰 42% MgCl₂ (154°C), 25 kg/mm² ⁵⁾

る。フェライト量が約 40~50% のとき破断時間は最大となり, オーステナイト単相に比べて大幅な寿命の増加が見られる。破断寿命増加の理由としては, フェライトの存在による強度の増加, フェライトによるオーステナイトの陰極防食効果その他いくつかの理由が考えられている。二相鋼の特徴として, 低応力レベルで抵抗性が特に大きく, 高応力レベルではオーステナイト鋼同様割れやすい。

耐応力腐食性に重点をおいて開発された二相鋼は, 表 1, 表 2 の CF8A, CF3A, NTKC-1, Sandvik 3RE 60 などである。これらの鋼の物理的機械的性質を表 3 に示した。CF 8A, CF3A は標準の 18-8 鋳鋼である CF8, CF3 と成分範囲は同一であるが, Cr を規格上限に, Ni を規格下限にしてフェライト量をコントロールしている。NTKC-1 は, ほぼ等量のオーステナイトおよびフェライトから成る二相鋼で 304 鋼と同程度の一般耐食性を持ち, 特に工業用水などによる応力腐食割れに強い。42% MgCl₂ 沸騰溶液による試験結果は図 3⁵⁾ のとおりで, 304 鋼に比較し低応力(耐力の 80% 以下)での破断寿命が著しく長い。Sandvik 3RE60 は, 応力腐食割れ,

表 3 耐応力腐食割れ二相ステンレス鋼の物理的, 機械的性質

鋼 種 名 称	形 状	引張強さ (kg/mm ²)	0.2%耐力 (kg/mm ²)	伸 び (%)	か た さ (HV)	熱膨脹係数 (×10 ⁻⁶ /°C)	熱 伝 導 度 (cal/cm·sec·°C)
CF 8 A	鋳 造 品	≥54	≥25	≥35			
CF 3 A	鋳 造 品	≥54	≥25	≥35			
Sandvik 3RE60	管	83	53	44	260	12.1	0.05
NTK C-1	板	69	40	38	220	14.8	
SUS304(比較用)	板	60	28	60	170	17.9	0.04
SUS430(比較用)	板	50	36	30	170	11.0	0.06

図3 SUS 304 および NTK C-1 の応力腐食割れ感受性比較, 沸騰 42% MgCl_2 試験³⁾

孔食に対する抵抗性が大きく, 溶接性その他の加工性もよいといわれる。約 40% のオーステナイトを含む。

4.2 孔食

孔食は応力腐食割れと共にステンレス鋼の重大な弱点の一つである。耐孔食性を向上させるための材料面での対策としては, Cr, Mo, Si の増加^{18~20)} C, P, S の減少などが知られている。またオーステナイト鋼, 二相鋼に対する N の添加も有効であり, 特に Mo と同時添加した場合に著しい^{21~23)}。また, 小若ら²⁴⁾は 25Cr-6Ni-3Mo-

図4 24Cr-Ni-2Mo 鋼の耐孔食性におよぼすオーステナイトとフェライトの比率および N 添加の影響

[10% FeCl_3 +N/20 HCl, 24 hr 浸漬, N 添加鋼(●印)の添字は腐食減量]²¹⁾

N 鋼に対して Cu および W の添加が耐すき間腐食性を高めると報告している。図 4²¹⁾は著者らの検討結果で, 24Cr-2Mo を基本成分として, Ni を 0.7~17% の範囲で添加してオーステナイト量を変化させた試料について FeCl_3 溶液により耐孔食性を比較したものである。N 添加鋼は 0.12~0.21% N を含む。オーステナイトおよびフェライトの量比と腐食量との関係は明瞭でないのに対し, N 添加により腐食量が著しく減少している。なお本試験で生じた食孔部においてフェライトあるいはオーステナイトの優先溶解が認められた(図 5)。TP-4, TP-9 の主要成分は表 4 のとおりで両者とも約 40% のオーステナイトを含む二相鋼である。主な相異点としては, TP-4 は Ni が高く N が低いのに対して, TP-9 は逆に Ni が低く N が高い。優先溶解にこのような相異の見られる理由は, フェライト相およびオーステナイト相の N 溶解度が異なるためと考えられる。

耐孔食用として用いられる二相鋼は主として高 Cr-Mo 系で, Mo を含まないものは通常耐孔食用としては用いがたい。表 5 に代表的鋼種である 329J1 型の物理的機械的性質を示した。NTKR-4 は表 2 に示すとおり低 C で, 0.15% 前後の N を含有する。図 6²⁵⁾にこの種の二相鋼の孔食電位を示した。304 鋼や 316 鋼に比べ低温度の孔食電位が高い。応力腐食割れ抵抗性の上でも二相鋼の特徴を示し, 図 7²⁶⁾に示すように低応力レベルでの破断寿命は 304 鋼, 316 鋼より長い。類似成分の鋳鋼品としては, SCS 11 や CD4M Cu があるが, これらは高強度であることを利用することが多い。

4.3 耐酸性その他の耐食性

CF-8A, CF-3A NTKC-1 のような Mo を含まない低 Cr 型の二相鋼の耐酸性は, ほぼ 304 鋼と同程度である。一方高 Cr-Mo 型は, 316 鋼に匹敵する耐酸性を示し, 特にリン酸, 有機酸などに対する抵抗性が大きい。図 8, 図 9 は 329J1 型の 25Cr-5Ni-2Mo-N 鋼の硫酸および塩酸による試験結果である²⁵⁾。また硝酸による試験結果では各種の熱処理条件のもとで 316L 鋼よりむしろ良好な値を示している(表 6)²⁵⁾。表 7 にリン酸環境での

図5 食孔部断面の顕微鏡写真 (10% FeCl_3 +N/20 HCl, 50°C, 24 hr 試験)²¹⁾

表4 試料 (TP-4, TP-9)
の主要化学成分 (%)

記 号	C	Cr	Ni	Mo	N
TP-4	0.022	23.65	7.38	2.14	0.051
TP-9	0.022	24.93	4.34	1.51	0.12

表5 SUS 329 J1型二相ステンレス鋼の物理的機械的性質

鋼 種 名 称	形 状	引張強さ (kg/mm ²)	0.2%耐力 (kg/mm ²)	伸 び (%)	かたさ	熱膨脹係数 (×10 ⁻⁶ /℃)	熱 伝 導 度 (cal/cm・sec・℃)	
SUS 329 J1	板	≧60	≧40	≧18	HB ≦277			
NTK R-4 (25Cr-5Ni-2Mo-N)	板	{ (規格)	≧64	≧45	≧25	HB ≦270	13. 1	0. 05
		{ (代表例)	77	56	28	HB 240		
	管	{ (規格)	≧64	≧45	≧20	HV ≦290		
		{ (代表例)	80	65	31	HV 262

図6 SUS 329 J1 型二相鋼と SUS 304 および SUS 316 との 3.5% NaCl 水中の孔食電位の比較²⁵⁾

図7 SUS 329 J1 型二相鋼と 3 種のオーステナイト鋼の沸騰 42% MgCl₂ 溶液による応力腐食割れ試験結果²⁵⁾

図8 SUS 329 J1 型二相鋼と SUS 316L との耐硫酸酸性の比較²⁵⁾

図9 SUS 329 J1 型二相鋼と SUS 316L との耐塩酸性の比較²⁵⁾

表6 SUS329J1型二相鋼の65%硝酸試験結果²⁵⁾

試料	熱処理	腐食減量 (g/m ² ・hr)
SUS 329J1 型 (25Cr-5Ni-2Mo -N)	2mm板 { 固溶化熱処理 475℃×4hr 650℃×2hr 1300℃×5min	0.12
		0.13
		0.30
		0.59
	溶接継手 (as weld) { TIG 15mm板 被覆 アーグ 15mm板	0.15 0.14
SUS 316L	2mm板 固溶化熱処理 650℃×2hr	0.40 0.76

実地試験結果を高 Ni 系の 20 Alloy と比較して示した。

5. 二相ステンレス鋼の耐食性に及ぼす熱処理の影響

これまで、二相鋼の固溶化熱処理状態での耐食性を中心に述べたが、二相鋼は各種の熱処理によって組織変化を起こし、これに伴って耐食性や機械的性質が変化する。この傾向は高 Cr 系ほど著しい。高 Cr フェライト鋼に現われる高温加熱による結晶粒の粗大化、シグマ相の析出および 475℃ 前後の加熱による脆化等は二相鋼にも存在する。

5.1 高温加熱による組織および組成の変化

図 10 は前述の 329 J1 型の TP-9 (表 4) の組織変化を示したもので、図 10 a) は標準の固溶化熱処理状態で

表7 SUS 329 J1型二相鋼のリン酸による実地試験結果²⁵⁾

鋼種	SUS 329 J1 *1	20合金*2
腐食減量(g/m ² ・hr)	0.2	3.9
リン酸: P ₂ O ₅ 約30%, SO ₃ ²⁻ , F ⁻ , CaSO ₄ を含む 温度, 110℃ 時間, 600 時間		
*1	C Cr Ni Mo N (%)	
	0.03 25 5 1.5 0.15	
*2	Cr Ni Mo Cu Nb (%)	
	20 30 3 4 含む	

フェライトのマトリックス中に約 40% のオーステナイトを析出しているが、1200℃、1300℃で加熱すると、図 10 b), c) のように結晶粒の粗大化およびオーステナイトの減少が認められ、1300℃ 加熱後のオーステナイト量は約 20% となっている。また TP-9 とほぼ同様の二相組織を持つ TP-4 について X 線マイクロアナライザーにより、フェライトおよびオーステナイト各相の組成変化を調べた結果は、表 8²⁶⁾ の通りである。固溶化熱処理状態での各相中の組成を本鋼の平均組成と比較した場合、フェライト相では Cr, Mo が高く Ni が低いのに対し、オーステナイト相では逆に Cr, Mo が低く Ni が高くなっている。更に高温で加熱することにより両相の組成は平均組成に近づき組成の差が小さくなって来るが、固溶

図 10 高温加熱による組織の変化 (TP-9)

表8 TP-4(23.68%Cr-7.38%Ni-2.14%Mo) のフェライトおよびオーステナイト相中の組成変化におよぼす熱処理の影響(単位%)²⁶⁾

成分	相*	固溶化 熱処理	1300℃×5min	1300℃×5min 後の再熱処理		
				1050℃×2min	1050℃×5min	1050℃×10min
Cr	α	25.6	23.9	25.1	25.3	25.4
	γ	21.0	22.8	21.5	21.3	21.1
Ni	α	5.9	7.1	6.0	6.0	5.9
	γ	9.4	8.2	9.4	9.3	9.4
Mo	α	2.5	2.3	2.4	2.4	2.4
	γ	1.6	1.8	1.8	1.6	1.6

* α: フェライト相; γ: オーステナイト相

化温度で再熱処理することにより回復する現象が認められる。これらの関係は図 11²¹⁾ から知られる。また N については、まだ十分定量的な数値が得られていないが、表 9 に示すようにオーステナイト相中に濃縮されていることは明らかである。

渡辺ら²⁷⁾ は 21Cr-5Ni 型二相鋼について加熱による

図 11 熱処理による組織および成分の変化 (TP-4)²¹⁾

表 9 フェライトおよびオーステナイト相の N 量 (固溶化熱処理)²⁶⁾

TP No.*2	試料の N 含有量 (%)	N K α X線強度 (cps) *1	
		ΔN_{α}	ΔN_{γ}
51	0.11	1.8	5.2
8	0.21	2.6	7.4

プランク値: NK α =60.6cps (N=0.013%)
n=10, F. T.=10 (sec)

*1 ΔN_{α} : フェライト相中の N
 ΔN_{γ} : オーステナイト相中の N

Cr Ni Mo (%)

*2 TP-51 22.37 4.06 2.08
TP-8 23.78 6.25 2.14

組成変化を研究し、600~1300°C で焼なました際のフェライトおよびオーステナイト相中の Cr および Ni の変化について、ほぼ同様の結果を報告している。

5.2 シグマ相の析出および 475°C 脆化

固溶化熱処理温度以下での加熱による組織変化としては、主に 700~800°C 付近でのシグマ相の析出およびこれよりやや低温にノーズのある炭化物析出である。シグマ相の析出は比較的短時間でフェライト、オーステナイト相境界に発生しフェライト相内に成長する。その結果、かたさ、引張強度の上昇が見られるが、反面延性、靱性の低下を生ずる。しかしオーステナイト相の存在のためフェライト単相の鋼に比べて脆化の程度は少ない。フェライト相の二相分離に起因するとされる 475°C 脆化もフェライト単相鋼より緩和されている。特に低 Cr 二相鋼は 475°C 脆化を起こしにくい。図 12⁷⁾ は高 Cr およ

図 12 2 種の二相鋼の加熱による脆化 (曲線は 0°C の衝撃吸収エネルギーが 2.8 kg-m のところを示す)⁷⁾

び低 Cr 型の 2 種の二相鋼の靱性を示したもので、0°C の衝撃吸収エネルギーが 2.8 kg-m を示す加熱時間で比較している。

5.3 耐食性に及ぼす熱処理の影響

高温加熱によるオーステナイト量の減少は、二相鋼の応力腐食割れ抵抗性を減少させる。図 13²⁷⁾ は耐応力腐食鋼である 21Cr-5Ni 二相鋼についての渡辺らの研究結

図 13 21Cr-5Ni 二相鋼の応力腐食割れに対する加熱温度の影響 (沸騰 42% MgCl₂ 溶液)²⁷⁾

表10 329J1型二相鋼の耐食性に及ぼす高温加熱の影響²⁸⁾

試験条件 熱処理条件	10%FeCl ₃ +N/20 HCl 30°C, 24hr (g/m ² ·hr)	5 %H ₂ SO ₄ Boil, 6hr (g/m ² ·hr)
1050°C, 10min (A)	0.10	0.23
A+1300°C, 30min(B)	31.7	39.1
B+ 500°C, 5 min	35.6	28.4
B+ 600°C, 5 min	26.1	28.1
B+ 700°C, 5 min	34.7	18.0
B+ 800°C, 5 min	26.5	24.9
B+ 900°C, 5 min	19.5	20.3
B+1000°C, 5 min	0.29	0.34
		1.5
		3.2
		3.4
		8.1
		0.61
		0.29
		1.4
		1.5

図14 SUS 329J1 型二相鋼の耐孔食性に対する熱処理の影響
(10% FeCl₃+N/20 HCl, 30°C, 24 hr)²⁸⁾ 図15 25Cr-6Ni-2Mo-N 二相鋼の孔食電位およびシャルピー値に及ぼす 475°C 加熱の影響³⁰⁾

果で、加熱温度の上昇と共に破断寿命が短くなっている。図は冷間圧延板 (As rolled) について 600~1300°C の範囲で各 10 分間の加熱を行った後、沸騰 42% MgCl₂ 溶液 (143°C) 中で定負荷法により試験した結果を示したものである。30 kg/mm² の応力では 700°C 加熱材は 100 時間の試験で割れの発生が見られないが、1200°C

および 1300°C 加熱材は 1 時間以内で破断している。

329J1 型二相鋼の耐孔食性も高温加熱やシグマ相析出によって大きな影響を受ける。表 10 に示したように、10% FeCl₃ 溶液による浸漬試験では、固溶化熱処理状態の腐食減量は 1 g/m²·hr 以下であるが、これを 1300°C で 30 分間加熱すると減量は数 10 g/m²·hr に増加する²⁸⁾。1300°C 加熱後、500~1000°C でそれぞれ 5 分間の加熱を行って腐食値に対する影響を見ると、500~900°C の再加熱の影響はほとんど見られないが、1000°C の再加熱によりほぼ初めの固溶化熱処理状態の値まで回復している。これは前述の組織および組成の変化とも対応している。また図 14²⁸⁾ は固溶化熱処理後の 500~900°C での再加熱時間の影響を示したもので、図 13 同様 10% FeCl₃ 溶液による試験結果である。腐食減量が 10 g/m²·hr 以上の場合には激しい孔食を生じ、1 g/m²·hr 以下では実質的に孔食の発生は見られない。700~800°C の加熱は短時間で耐孔食性を低下させることがわかる。このような耐孔食性の低下は主としてシグマ相の析出によるものと思われる。同様に 475°C 加熱の影響を調べた結果の一例を図 15³⁰⁾ に示す。25Cr-6Ni-2Mo-N 二相鋼についての人工海水中の孔食電位は、加熱時間 16 時間まではほとんど影響が認められないが、50 時間、100 時間では大幅な電位の低下が見られる。一方シャルピー衝撃値は 4 時間の加熱ですでに低下が表われている。

二相鋼の耐食性に対する熱処理の影響は、応力腐食割れおよび孔食に対して最も顕著に表われ、粒界腐食や全面腐食に対する影響は少ない (表 6, 10 参照)。また、これら各種の熱処理の影響はその後の固溶化熱処理によっていずれもほとんど回復する。

6. 二相ステンレス鋼の実用例

二相鋼の実用例としては、応力腐食割れおよび孔食に対する抵抗性を利用したものが多いが、高強度を併せ持つため遠心分離機や高圧ポンプ部品などにも使われている。

6.1 淡水環境

工業用水、河川水、地下水などの淡水を冷却水とする

表11 SUS 329 J1型二相鋼の淡水環境での使用例

機 器 名	使用部分	環 境	従 来 材	使用開始
蛇管式熱交	伝 熱 管	{ 管外：食用油 160℃/55℃ 管内：地下水 (Cl ⁻ 多し)	304, 孔食で 0.5～2年の寿命	昭45
多管式熱交	同 上	{ 管外：ガ ス, 170℃/30℃ 管内：湖 水, Cl ⁻ , 70～90ppm	304, 応力腐食割れ	昭44
同 上	同 上	{ 管外：ガ ス, 180℃ 管内：工業用水, Cl ⁻ , 230ppm	304, 316 応力腐食割れ	昭46
同 上	同 上	{ 管外：工業用水, Cl ⁻ , 120ppm 管内：HClを含む有機塩化物135℃	304L 応力腐食割れ	昭46
同 上	伝 熱 管 管 板	{ 管外：地下水, Cl ⁻ , 1150ppm 管内：圧縮空気, 180℃ 7 kg/cm ²		昭46
同 上	伝 熱 管	{ 管外：アセトン蒸気, 120℃/70℃ 管内：工業用水	304, 応力腐食割れ 0.5～1.5年の寿命	昭45

熱交換器に使われるステンレス鋼は、一般に SUS 304 を中心としたオーステナイトステンレス鋼であるが、淡水中の塩化物などの影響で応力腐食割れ、孔食、すき間腐食などの局部腐食が多発しており、これに代わるステンレス鋼として二相鋼が使用され良結果を得ている。表 11 は 329 J1 型二相鋼の実用例で、塩素イオン濃度およびプロセス側の温度は最高 1,150 ppm, 180℃ となっている。

6.2 海水熱交

通常のステンレス鋼は海水環境では、孔食やすき間腐食を起こし易いために使用が制限されており、海水熱交には主として銅合金管が伝熱管として使われて来たが、近年海水汚染などに関連して銅合金管の腐食損傷が問題となったことから、329 J1 型二相鋼が伝熱管材として検討された。とくに蒸気タービン駆動船舶の復水器用伝熱管として昭和 45 年より実用されるに至っている^{51, 52)}。

川本⁵²⁾によれば、48 万トンタンカー復水器要目は表 12 のとおりで、冷却管および管板用材として 329 J1 型二相鋼が使われている。

表12 48万トンタンカー復水器要目³²⁾

タービン	常用出力	45,000馬力
冷 却 水	{ 水 量 管内流速	15,200トン/時 1.94 m / 秒
冷 却 管	{ 材 質 製 作 法 外径×厚さ 全 長 本 数	329 J1型二相鋼 自動アーク溶接, 引抜 19φ×1.0t mm 5,560 mm 9,600 本
管 板	{ 材 質 寸 法 枚 数	329 J1 型 二相鋼 4,050×3,130×25t mm 2 枚
水 室	材 質	ネオプレンライニング銅板

表13 SUS 329 J1型二相鋼の塩化物、リン酸環境などでの使用例

機 器 名	使用部分	環 境	従 来 材	使用開始
多 管 式 熱 交	伝 熱 管	{ 管外：蒸気, 180～190℃ 管内：NaClを含むNH ₄ Cl水溶液	316, 孔 食 2.5年の寿命	昭46
蒸 発 器		{ 管外：アクリルモノマー+ZnCl ₂ 管内：温水, 70～80℃		昭45
多 管 式 熱 交	伝 熱 管	{ 管外：NaCl, NH ₃ , NH ₄ Cl CO ₂ , 50～60℃ 管内：水	カロライズ鋼	昭47
リ ボ イ ラ ー	伝 熱 管 管 板	{ 管外：蒸 気, 210℃ 管内：13%リン酸他, 135℃	329	昭45
スクリュウ デカンター		リン酸スラリー, P ₂ O ₅ , 35% HF, H ₂ SO ₄ 他を含む, 70℃	高Cr—高Ni—Mo	昭47
加 熱 器	伝 熱 管	{ 管外：アンモニア, 280～300℃ 管内アンモニア+フェノール 190 / 230℃	Cr—Mo鋼	昭46
ブ ロ ヱ ー		NH ₃ , 70%, CO ₂ , 30% 200℃		昭44
ブランジャーボ ンプ及び反応器		NH ₃ , CO ₂ を含む 高温高压液	316L, Ti	昭43

6.3 塩化物, リン酸その他の環境

各種の塩化物中で起こり易い孔食などの局部腐食防止のためには, 通常 316 鋼以上の高 Mo 系のオーステナイトが鋼必要とされる。また工業用リン酸中には, 弗化物, 塩化物, 硫酸などの不純物が含まれるために腐食性が激しく高 Cr 高 Ni-Mo 型の高合金鋼が使われることが多い。このような環境に対して 329 J1 型二相鋼が良好な耐食性を示すことが多く, 表 13 のような使用実績が得られている。

7. あとがき

二相鋼は耐食性や強度の上で注目すべき特長を持ち, また低 Ni であるために原料コストが安いなどの有利な点を持つ反面, 近年の開発鋼種においてもなお, 熱影響に対する感受性や熱間加工その他の一次加工上の困難性など今後改善を要する点も少くない。これらの長所欠点を正しく理解した上で使用することが必要であり, 材料面の改良と共に実用データの積み重ねによる利用技術の開発が望まれる。また, 最近の開発鋼種として高純度フェライト鋼 (17~20 Cr-Mo 鋼, 26~30 Cr-Mo 鋼など) が実用段階に入って来ており, 今後の発展が注目されている。現在なお, 製造技術面, 加工技術面等で改善を要する点が残されているが, 二相鋼と共に次第にその実用分野が定まて行くものと思われる。

文 献

- 1) J. Hochmann: *Corrosion et Anticorrosion*, **14**, 210 (1966).
- 2) 水野 誠: 鉄と鋼, **46**, 1024 (1960).
- 3) 原田憲二, 杉本正勝, 鎌田善博: 日本金属学会誌, **29**, 367 (1965).
- 4) 水野 誠, 原田憲二, 永吉寛二: 化学工学, **35**, 834 (1971).
- 5) 鈴木隆志, 長谷川博一, 渡辺三雄: 日本金属学会誌, **32**, 1171 (1968).
- 6) J. A. Vaccar: *Materials Engineering*, **70**, 26 (1969).
- 7) SANDVIK 社資料: SANDVIK 3RE 60.
- 8) A. L. Schaeffler: *Welding J.*, **26**, 601 (1946).
- 9) W. T. de Long: *Metal Prog.*, **77**, 98 (1960).
- 10) St. Mayerhofer & H. Kohl: *Berg-Hütten Monatsch.*, **111**, 443 (1966).
- 11) L. Pryce, K. W. Andrews: *JISI*, **195**, 415 (1960).
- 12) A. L. Schaeffler: *Metal Prog.*, **56**, 680 (1949).
- 13) 日金工社内報告: B 72-3-5
- 14) C. Edeleanu: *Stress Corrosion Cracking and Embrittlement*, John Wiley and Song Inc. 126 (1956).
- 15) P. P. Snowden: *J. Iron and Steel Inst.*, **197**, 136 (1961).
- 16) F. W. Flowers, F. M. Beck and F. G. Fontana: *Corrosion*, **19**, 186 (1963).
- 17) 堀 二郎: 日本金属学会, 鉄鋼協会東海支部第 7 回講習会テキスト, 最近のステンレス鋼 4-1 (1968).
- 18) Ja. M. Kolotyrkin: *Corrosion*, **19**, 261 t (1963).
- 19) R. F. Steigerwald: *Corrosion*, **22**, 107 (1966).
- 20) J. Horvath & H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 791 (1968).
- 21) 原田憲二, 金子 智, 井上裕夫, 渡辺三雄, 栗本昭仁: 日本金属学会第 II 総合分科シンポジウム“組織と腐食” 21, (1975).
- 22) 安保秀雄, 野口 栄, 林 巨幸, 上田全紀: 防食技術, **23**, 303 (1974).
- 23) M. A. Streicher: *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 375 (1956).
- 24) 小若正倫, 長野博夫: 腐食防食討論会, **89**, (1975).
- 25) 日本金属工業(株)技術資料
- 26) 原田憲二: 未発表
- 27) M. Watanabe, T. Suzuki & G. Shinoda: *Proceedings of the 6th international Conference on X-ray optics and microanalysis*, 713 (1972) Kyoto.
- 28) 日金工社内報告: B 68-12-10.
- 29) 日金工社内報告: B 68-12-9.
- 30) 日金工社内報告: B 69-12-1
- 31) 夏村静夫: ステンレス, **15**, No. 9, 1 (1971).
- 32) 川本輝明: 腐食防食協会 昭和 50 年春期大会, B 301.