耐高温海水性の優れた二相ステンレス鋼の開発

長野 博夫¹⁾ 池田 允彦¹⁾ 小池 正夫²⁾
原田 誠³⁾ 中村 達夫^{**}

1. 開発の目的

最近耐海水性の優れたステンレス鋼がいくつか開発されている。例えば、二相ステンレス鋼(329J1 タイプ 25Cr-5Ni-1.5Mo)、高クロムフェライト系ステンレス鋼(26Cr-1Mo, 30Cr-2Mo など)および高モリブデン含有のオーステナイト系ステンレス鋼などがある。これら3種のステンレス鋼においては、二相ステンレス鋼が海水環境使用での実績が最も高い。表1に二相ステンレス鋼の代表鋼を示す。

2. 新二相ステンレス鋼開発の基礎となる実験室的隙間腐食試験法の開発

海水熱交あるいはCl⁻イオンを含んだ冷却水を取扱う配管、熱交換器管などに使用されるステンレス鋼においては、腐食問題の大部分は隙間腐食に帰因するが、実際の海水に使用した場合生ずる隙間腐食を実験室的に加速できる適当な試験法が今までなかった。

そのため隙間腐食の加速環境として3%NaCl+1/20M Na₂SO₄+活性炭から成る試験溶液を用いて、所定の溶液

表1 現用二相ステンレス鋼の化学成分(wt%)。

鋼 種	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	そ の 他
SUS 329J1	≤0.08	≤1.00	≤1.00	3.0/6.0	23.0/28.0	1.0/3.0	
Uniloy 326	0.04	0.40	0.50	6.5	26.0		Ti 0.20
ASTM 329	≤0.20	≤1.00	≤1.00	2.5/5.0	23.0/28.0	1.0/2.0	
日本金属 R-4	≤0.03	≤1.00	≤1.00	4.0/6.0	23.0/26.0	1.0/2.5	N
日本ステンレス NAR-F	≤0.10	≤1.00	≤2.00	5.0/8.0	24.0/26.0	1.50/2.50	
日本冶金 NAS 45M	0.03	0.6	0.5	5	24	1.5	Cu 1, N 0.1
Sandviken 3RE60	≤0.06	1.7	1.5	4.7	18.5	2.7	
GOST OX21H6M2T	≤0.08	≤0.80	≤0.80	5.5/6.5	20/22	1.8/2.5	Ti 0.2/0.4

しかし、これら既存の耐海水性ステンレス鋼における問題点は、

(1) 一般に高温海水あるいは高温塩化物溶液に対して耐食性が十分とは言えない。

(2) 329J1 タイプの二相ステンレス鋼の溶接部および熱影響部の耐食性が母材部に比べ著しく劣る。という点である。

以上の理由から、高温海水(100°C 前後)あるいは高Cl⁻イオン含有の腐食性環境に対して、従来のステンレス鋼では避けることの難しかった孔食、隙間腐食、応力腐食割れに対し抵抗性の高い合金の開発が必要で、そのため二相ステンレス鋼ベースで耐高温海水性の優れた合金の研究を行なった。

温度で空気吹込状態で1カ月の浸漬試験を行なう新しい実験室的隙間腐食試験法を開発した⁽¹⁾。この方法は、1カ年あるいは2カ年の海水浸漬試験と相関性の高いことを確認した。

この方法により、二相ステンレス鋼の隙間腐食に及ぼす各種合金元素の影響を系統的に検討し、その結果、新しい成分系の二相ステンレス鋼 DP3(25Cr-6.5Ni-3Mo-Cu-W-N)が開発できた。

3. DP3 の特長

(1) 化学 成分

市販の329J1の主成分が25Cr-5Ni-1.5Moであるのに対し、DP3の化学主成分⁽²⁾は表2に示すように25Cr-6.5Ni-3Mo-Cu-W-Nである。前者との大きな相違は、Cr量はほぼ同量であるが、DP3はNi, Moが高く、また、微量成分Cu, W, Nが添加されている。

化学成分決定の理由は次の通りである。

Cr: 平均量25%で、耐海水性上重要。

Mo: 100°C位までの高温海水に対しても、耐孔食・隙

* 住友金属工業株式会社

1) 中央技術研究所主任研究員 2) 中央技術研究所副主任研究員

3) 鋼管製造所

** 住金溶接棒株式会社技術部開発課課長

A New Duplex-Phase Stainless Steel Resistant to High Temperature Seawater; H. Nagano*, M. Ikeda*, M. Koike*, M. Harada*, T. Nakamura** (*Sumitomo Metal Industries, Ltd., **Sumikin Welding Electrode, Ltd.)

1980年1月31日受理

表2 DP3 の化学成分 (wt%).

鋼 種	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	W	N
DP3	≤0.03	≤0.75	≤1.00	≤0.03	≤0.03	0.2/0.8	5.5/7.5	24/26	2.5/3.5	0.1/0.4	≥0.10
329J1	≤0.08	≤1.00	≤1.50	≤0.04	≤0.03		3/6	23/28	1/3		

表3 DP3 の海水環境使用実績.

機 器	マーク	使 用 個 所	使 用 環 境 条 件			使用期間 (年)	DP3 の使用状態
			海水温度 (°C)	蒸気温度 (°C)	海水流速 (m/s)		
熱 交		製塩業 食塩スラリー熱交換器	105	120	1.0	3	良 好
		当社モデル海水熱交換器	80 50	120 120	1.0 1.0	2 2	良 好 良 好
		東洋エンジニアリング熱交換器	40~70	70~95	0.5	1	良 好
		化学会社 海水熱交換器	22~35	38~62	0.2	2	良 好
		化学会社 モデル海水熱交換器	RT~30	65~80	1	2	良 好
配 管		製塩業 食塩スラリー配管	80~110	—	—	3	良 好
		当社製鉄所高炉炉底配管	20~25	—	2.5	1	良 好

間腐食性，耐応力腐食割れ性を十分発揮するために約3%が必要。

Cu：耐酸性向上のために0.5%添加。

W：耐孔食・隙間腐食性，耐応力腐食割れ性向上に有効。約0.3%添加。

Ni および N：329J1 タイプの二相ステンレス鋼は，溶接のボンド部および熱影響部は一般にフェライト相一相の組織になってしまう。母材においては，CおよびNは γ 相に固溶しているが，上記フェライト一相組織になると，Crのカーバイドおよびナイトライドが粒界に析出し，粒界近傍にCr貧困部を生ぜしめるため，一般の二相ステンレス鋼の溶接部の耐食性は著しく劣化する傾向がある。

新鋼種においては，

$$[\text{Cr}] \text{当量} - ([\text{Ni}] \text{当量} + 11.6) < 7 \quad (1)$$

$$[\text{Cr}] \text{当量} = \text{Cr} + \text{Mo} + 1.5\text{Si} (\text{それぞれの重量}\%) \quad (2)$$

$$[\text{Ni}] \text{当量} = 30(\text{C} + \text{N}) + 0.5\text{Mn} + \text{Ni} \quad (3)$$

の式において，式(1)の条件が満たされれば，溶着部，溶接ボンド部，熱影響部とも健全な α 相と γ 相が存在し，Crのカーバイドおよびナイトライドが粒界に析出せず，耐食性の劣化が防止される⁽³⁾。そのためには，25Cr系の二相ステンレス鋼で3%Mo含有鋼では，Niは5.5~7.5%，Nは0.1%以上が必要である。

(2) 耐 食 性

(i) 耐 海 水 性

従来のステンレス鋼にくらべ海水使用条件が大幅に広まった。ステンレス鋼の孔食，隙間腐食は海水温度の高い程，海水流速の低い程起りやすい。表3はDP3の海

水環境への使用実績を示す。329J1タイプの二相ステンレス鋼の海水使用の安全温度が常温前後であるのに対し，DP3では100°C前後の高温海水まで使用可能なことをデータは示している。

また，前述したように既に各種の耐海水性ステンレス鋼が開発されているが，ユーザーサイドでの海水熱交を用いてステトされた結果では，DP3が最も安定した耐食性を有することを述べている⁽⁴⁾。

(ii) 耐応力腐食割れ性

Cl⁻イオンを数100ppm以上含有する高温高压水はステンレス鋼に応力腐食割れを生ぜしめる環境であり，特に200°C前後の温度まで高めた溶液と気液平衡にある蒸気相環境においては，既存ステンレス鋼のほとんどは応力腐食割れが発生し問題になっている。このような環境において，表4⁽⁵⁾に示されるようにDP3は優れた耐応力腐食割れ性を発揮する。他の各種二相ステンレス鋼および316Lにはいずれも割れが発生している。

(iii) 各種腐食環境に対する耐食性

酸，アルカリおよび塩化物溶液に対するDP3と他の各種二相ステンレス鋼，316，316Lステンレス鋼との耐食性の比較を表5⁽⁵⁾に示す。DP3は酸，アルカリ，塩化物溶液に対する使用範囲が広く，また，ステンレス鋼に一般に見られる粒界腐食および粒界応力腐食割れに対する抵抗性もきわめて優れている。

4. 製 造 体 制

(1) 鋼 管

外径φ13.8~114.3(mm)の鋼管はユージン・セジュールネ方式による熱間押し出しと冷間抽伸による方式の併用により継目無で製造される。それ以上の外径の管は溶接管

表4 各種ステンレス鋼の Cl^- イオンを含む高温高压水中の応力腐食割れ試験結果
(1000 ppm Cl^- , 200°C, U ベンド法, 500 時間).

鋼 種	化 学 成 分	試験環境 L:液相 V:蒸気相	耐応力腐食割れ性		
			母材のまま	TIG 溶接のまま	○ 割れなし × 割れ発生 アーク溶接のまま
二相ステンレス鋼A	18Cr-5Ni-1.5Si-2.5Mo	L V	○ × ○ ×	○ ×	○ ×
二相ステンレス鋼B	25Cr-7Ni-3Mo	L V	○ ○ × ×	○ ×	○ ×
二相ステンレス鋼C	20Cr-6Ni-2Mo-Ti	L V	○ ○ ○ ×	○ ×	○ ○
二相ステンレス鋼D	22Cr-6Ni-Ti	L V	× × × ×	○ ×	○ ×
DP 3	25Cr-6.5Ni-3Mo-Cu-W-N	L V	○ ○ ○ ○	○ ○	○ ○
316L	18Cr-8Ni-2Mo	L V	○ ○ × ×	× ×	× ×

表5 各種二相ステンレス鋼の耐食性の比較.

環 境	耐食性の比較
酸	(優れる) DP3>B>329J1>C>A>316>D (劣る) A, 329J1, D は粒界腐食感受性大
アルカリ	(優れる) DP3, B, 329J1, 316>D>C>A (劣る) DP3 と D はアルカリによる耐粒界応力腐食割れ性が高い.
塩化物溶液	(優れる) DP3>B>329J1>C, A, 316>D (劣る) 各材料の使用可能な限界条件 DP3: 高温ブラインと高温海水に使用可能 B: 常温海水と常温ブラインに使用可能 329J1: 常温海水に使用可能 C: 1000 ppm Cl^- が限界濃度 A: 1000 ppm Cl^- が限界濃度 316, 316L: 1000 ppm Cl^- が限界濃度 D: 100 ppm Cl^- が限界濃度

A: 18Cr-5Ni-1.5Si-2.5Mo, B: 25Cr-7Ni-3Mo,
C: 20Cr-6Ni-2Mo-Ti, D: 22Cr-6Ni-Ti

となる。また、管と関連する継手の製造体制も整っている。

(2) 鋼 板

厚板は熱処理時の冷却速度が遅いと σ 相が析出して靱性を損なうことが懸念されるが、9~130 mm 厚までは靱性の劣化なしに製造できる。板幅は厚さによって若干異なるが、9 mm 厚であれば 2800 mm の広幅材の供給が可能である。薄板は冷間圧延により 1 mm 厚のシートまで製造した実績がある。

(3) 溶 接 棒

DP3 の溶接性は SUS 316L と同程度で、良好である。専用溶接棒として、DP3 の被覆アーク溶接棒、TIG および MIG 溶接ワイヤを開発し、実用化している。これら

の溶接棒使用による溶着部、溶接ボンド部および熱影響部は前述した $[\text{Cr}]$ 当量および $[\text{Ni}]$ 当量の関係を満足するため、健全な α 相および γ 相が混在する二相組織になっている。そのため溶接部の耐食性は母材部同等に優れており、二相ステンレス鋼の従来の欠点を克服している。

5. 製造出荷実績

316, 316L, 二相ステンレス鋼 329J1 あるいはその他の耐食性ステンレス鋼では耐えられないような腐食性のきびしい環境にも使用されて成功を収めている。

価格も 316L, 329J1 を幾分上回る程度で、カーベンタ 20 Cb, ハステロイ C, インコネル 600, チタンなどと比較するとはるかに安価となっている。製造、販売は 1977 年より開始している。鋼板および鋼管としての実績は、下水処理装置、化学工業熱交、海水熱交、製塩業のタンクおよび配管、遠心分離器などに約 60 トン出荷。主に国内向けであるが、アブタビにおける海水淡水化装置にも使用されている。当材料については今迄は試用期間であったが、今後実績に基づいて、需要の拡大が大いに期待される。需要拡大が期待される分野としては、海水熱交への本格的採用、地熱発電および石油掘削用ケーシングおよびチュービング材としての使用である。

文 献

- (1) 小若正倫, 長野博夫, 鈴木英次郎: 鉄と鋼, 65 (1979), 129.
- (2) 特願昭 48-140673 (特許審査中) および特願昭 48-140077 (特許成立).
- (3) 長野博夫: 鉄と鋼に投稿中.
- (4) K. Konori, T. Shinohara and M. Shirai: Materials Design of Seawater-Exchanger for Chemical Plant Service, Chem Asia Conference in Singapore, Jan., (1979).
- (5) M. Kowaka, H. Nagano and M. Harada: Corrosion Resistance of Some Duplex Stainless Steels, 7th International Conference on Metallic Corrosion, Brazil, Oct., (1978).