灯油焚き温水器用ステンレス鋼の開発

都竹 克二^{*1)} 佐藤 義和^{*2)}
井上 浩孝^{*3)} 金子 智^{*4)}

1. はじめに

生活様式の高度化に伴い、風呂・シャワー・洗面・暖房等の給湯が一般化してきている。

これらの給湯方式には、(1)ガスを利用する瞬間湯沸器、(2)夜間電力を利用する電気温水器、(3)灯油焚き温水器および(4)太陽熱温水器がある。

機能上から銅管を利用する瞬間湯沸器を除けば、いずれもステンレス鋼が主要材料として採用されており、ステンレス鋼需要開発の一翼を担っている。特に電気温水器や太陽熱温水器では、応力腐食割れに強く、しかも孔食やすきま腐食に強い SUS444 の極低炭素/窒素のフェライトステンレス鋼（いわゆる高純度フェライト鋼）が多く用いられており、AOD, VOD などの炉外精錬方式の採用と相まって、高純度フェライト鋼を需要面で支えてきたのは周知のことである。

このように温水環境では、応力腐食割れを起こさない高純度フェライト鋼が好適であるが、灯油焚き温水器に関しては、構造上の問題から溶接や加工技術の面でその採用には難がある。図1に灯油焚き温水器の構造例⁽¹⁾示すが、缶体と煙管あるいは蛇管との溶接が複雑でバックシールが難しく窒素吸収を嫌う高純度フェライト鋼では対応しにくい。またパイプ類の加工にも難点がある。

そのため、灯油焚き温水器には SUS304 等オーステナイト系ステンレス鋼が使用されてきたが、水道水に含まれる僅かな塩化物により、しばしば応力腐食割れによる漏水事故が発生した経過がある。これに対して Mo を含む高級鋼種を用いれば、ある程度の解決にはなるが、耐久消費材として価格面で問題があり、実質上の解決にはならなかった。

これらの状況下では、温水用として SUS316 よりも応力

図1 灯油焚き温水器⁽¹⁾。

腐食割れに対して強く、孔食やすきま腐食に対しても、SUS316 と同等で、しかも安価なオーステナイト系ステンレス鋼が望まれていた。これに対応して開発されたのが 17.5Cr-1Mo-3Cu-1.5Si の NTK M1C である。この鋼種は既に十年以上の使用実績に支えられ、類似の他社鋼種を含めれば現在製造されている灯油焚き温水器の定番鋼種となっている。以下、この鋼種開発について報告する。

2. 材料開発の方針

ステンレス鋼の水環境における腐食事例について、ステンレス鋼専業3社共同で過去約十年間調査した結果を示すと、表1の通り⁽²⁾である。応力腐食割れと孔食・すき間腐食が圧倒的に多く、給湯器に限ってもその傾向は変わらない。また表2に別の温水環境腐食事例集計結果⁽³⁾を示すが、これを見ても、応力腐食割れが大半であり、しかも腐食部位は溶接部やすき間部に集中している。

実際に灯油焚き温水器の漏洩事故を調査した結果でも、その大半が溶接部に発生したすきま腐食を起点とした応力腐食

* 日本金属工業株式会社

1) 営業本部技術サービス部主任 2) 研究開発本部研究部主幹

3) 大阪支店次長 4) 研究開発本部研究部参事

Development of a Stainless Steel for Kerosene Boiler: Katsuji Tsuzuku, Yoshikazu Sato, Hirotsuka Inoue, Satoru Kaneko (Nippon Metal Industry Co., Ltd.)

1995年1月24日受理

表1 水環境におけるステンレス鋼腐食事例の用途別・腐食形態別集計(件数)⁽²⁾.

	配管	槽類	熱交	給湯器	台所用	業務用	その他	合計
SCC	12	5	14	8	3	6	8	56
すきま腐食	3	7	2	4	1	2		19
孔食	8	14	5	4	7	3	4	45
発錆	1	4			2			7
発色	1			1	1			3
粒界腐食		1						1
合 計	25	31	21	17	14	11	12	131

表2 ステンレス鋼の温水環境での腐食事例集計(件数)⁽³⁾.

装置	鋼 種	腐食形態	腐 食 位 置			
			溶接部	すきま部	その他	
管類	304	15	SCC	11	14	2
	316L	1	Pit	6		
槽類	304	8	SCC	7	7	3
	444	1	Pit	4		
	436L	1	IGC	2		
	430	1				

割れが原因である。また、溶接すきま部でも溶接時の酸化スケールが残された部位に腐食が発生しやすい傾向がある。

すなわち灯油焚き温水器では、構造上溶接部にすき間を生じ、しかも溶接時のバックシールが困難でスケールが発生・残存しやすく、そこに発生した孔食やすきま腐食を起点として応力腐食割れが起こるといった状況が想定されている。

そこで材料開発の重点を次の三点とした。

(1) 酸化スケールの影響の低減

溶接部に生じた酸化スケールは、それ自体がすき間を形成して孔食を発生し易くする他に、スケール直下にCr欠乏層を生じ、腐食を生じ易くする。これを防止するにはCrよりも酸化しやすいSiを添加することが有効で、その添加量を増やす方向を検討した。

(2) 耐すきま腐食性の改善

灯油焚き温水器では、例えばすきま腐食が生じて、それだけで漏洩事故に至ることは稀である。しかし、すきま腐食を起点とした応力腐食割れが発生すると短期間で漏洩に至ってしまうことが多い。したがって応力腐食割れを防止するためにも、初期のすきま腐食を防止することが極めて重要である。そのためにはMoの添加が効果的であるが、コスト面もあり、必要最小限の範囲での添加を検討することにした。

(3) 応力腐食割れの抑制

図2に示すように、42%塩化マグネシウム試験の結果では、CuおよびSiは応力腐食割れを抑制する⁽⁴⁾。特にCuは比較的希薄な塩化物水溶液環境で応力腐食割れの抑制に効果的であることが知られており、Cuの添加を検討することにした。

図2 低C-19Cr-10Ni-1Mo鋼のSCC感受性におよぼすCu, Si, Nの影響⁽⁴⁾.

以上のような方針で、開発材料NTK M1Cの成分を表3のように定めた⁽⁵⁾。SUS304, SUS316と比較して示す。

表3 NTK M1Cの化学組成(分析例)mass%⁽⁵⁾.

	C	Si	Ni	Cr	Mo	Cu
NTK M1C	0.04	1.44	10.06	17.65	0.94	2.98
SUS 304	0.06	0.63	8.31	18.06	0.17	0.24
SUS 316	0.06	0.64	10.21	16.82	2.06	0.27

3. 開発材料の特色

(1) 酸化スケールの組成

溶接部の酸化スケール組成をXPS(X-ray Photoelectron Spectrometer)により測定した結果を図3に示す。SUS304では酸化皮膜に著しいCrの濃縮が見られるが、NTK M1CではCrの濃縮が少なく、その代わりにCuの濃縮が認められる⁽⁵⁾。現在のところその原因を明確にすることはできていないものの、Cr欠乏層の形成防止に役立っていることは明らかである。

(2) 耐すきま腐食性

図4は、200 ppm Cl⁻溶液(水道水許容基準の上限値)において溶接部の耐すきま腐食性を電気化学測定により評価したものである。再不動電位(E_R)が高い(貴な)ものほど耐すきま腐食性が優れているが、NTK M1CはCr+3Mo量から予測される E_R の値よりも、母材、溶接のまま、溶接後酸洗のいずれの状態でも貴の値を示しており⁽⁵⁾、SUS316よ

図3 溶接酸化皮膜および母材の各元素の最大濃度 (XPS) (5).

図4 溶接部のすきま腐食再不動電位 (E_R) (5).

りも十分に優れた特性を有している。

この理由としては、Cuの酸化還元電位が約0.1 V_{SCE} であり、すきま腐食の発生に伴い他の成分とともに一旦溶出したCuが、腐食電位の低下(卑への移行)に伴い再析出してくる現象によると考えている(6)。銅の再析出が確認された例としては、NTK M1Cを相互にスポット溶接して200 ppm Cl^- (393 K)において腐食試験した後に、すきま部析出物の成分をX線分析で調べた結果がある(7)。

(3) 温水に対する耐応力腐食割れ性

溶接部を模擬するために、773, 973および1173 Kの各温度に加熱することにより酸化スケールを生成させ、スポット溶接により残留応力を付与した試料を200 ppm Cl^- (353 K)の環境に浸せきした。浸せきに当っては、試料を飽和カロメル極基準で、-0.2, 0.0および0.2 Vの電位に259.2 ks (72 h)保持した。応力腐食割れ発生状況を図5に示す。SUS304, 316では高電位ならびに高温側の領域で応力腐食割れが認められたが、NTK M1Cについては、いずれの条件においても応力腐食割れが発生していない(8)。

4. 特 許

登録済み特許第1564875号

図5 SCC発生に及ぼす酸化温度および電位の影響(8)。

5. ま と め

灯油焚き温水器はエネルギーコストが最も安価であり、現在では給湯器つき風呂釜などを含めて、年間約70万台販売されている。当初はSUS304なども多く用いられたが、現在ではその大部分がNTK M1Cまたはその類似鋼種が用いられて来っており、該当分野では十分に定評を獲得したと言える。

近年のように、ステンレス鋼のかかなりの部分が水環境で使用されている現状を鑑みるならば、比較的安価で、加工性、溶接性にすぐれ、かつ応力腐食割れや孔食、すきま腐食にも強い材料として、本鋼種は今後とも、需要開拓、用途拡大に大きな役割を果して行くことができると考えている。

文 献

- (1) K. Tsuzuku, Y. Sato and S. Kaneko: Proceedings of International Conference on Stainless Steels, Chiba, ISIJ, (1991), 221.
- (2) 金子 智, 佐藤義和: 第37回腐食防食討論会講演集, (1990), 57.
- (3) 栗本昭仁, 金子 智: 第7回防錆技術発表大会講演予稿集, (1987), 121.
- (4) 杉本正勝, 福井 太, 山本健一郎, 田中耕一: 鉄と鋼, 66(1980), S1300.
- (5) 都竹克二, 佐藤義和, 金子 智: 第36回腐食防食討論会, (1989), 275.
- (6) 岡本 剛, 永山政一: 防食技術, 7(1958), 194.
- (7) 都竹克二, 佐藤義和: 第41回腐食防食討論会講演集, (1994), 81.
- (8) 都竹克二, 佐藤義和, 金子 智: 腐食防食'90, (1990), 105.