

討16

18Cr-2Mo鋼の特性の問題点と適用範囲

Climax Molybdenum Co. E. A. Lizlovs, A. P. Bond
R. F. Steigerwald, ○渡辺英暉

緒言

フェライト系ステンレス鋼は、適当な熱処理をほどこせば、塩化物による応力腐食割れに対して非常に強い。SUS 304鋼は、最も広く使用されているオーステナイト系ステンレス鋼であるが、全面腐食・孔食等の耐食性において、十分でない場合が多く、耐応力腐食割れ鋼として用いられるケースは稀である。一方、高純度18Cr-2Mo鋼はすぐれた耐応力腐食割れ性を有し、さらに種々の環境において、SUS 304と同等またはそれ以上の耐食性を持つ。この18Cr-2Mo鋼においては、耐粒界腐食性・靱性・溶接性の改善の為、炭素・窒素含有量を低く抑え、かつ安定化の為、TiとNbの単独または複合添加している。この鋼種の一般的な組成範囲を表1に示す。

応力腐食割れ

18Cr-2Mo型のフェライト系ステンレス鋼は、焼鈍状態ではもちろん、溶接材でも溶接が適切であれば、応力腐食割れに対し非常に強い。しかしながら、溶接状態で沸騰MgCl₂試験を満足するには、NiとCu含有量に上限(図1)がある。沸騰MgCl₂試験では、一般の熱交換器で応力腐食割れを起さない材料でも割れる場合があり、標準試験としては問題が多い。実際の環境との対応がよりよいと云われている試験法(Wick試験等)ではNiやCuの含有量がこの上限をある程度越えても問題はない。

表1 18Cr-2Moフェライト系ステンレス鋼の組成範囲¹⁾

C	0.025 max
Mn	1.00 max
P	0.040 max
S	0.030 max
Si	1.00 max
Ni	1.00 max
Cr	17.5/19.5
Mo	1.75/2.50
N	0.025 max
Ti+Nb	0.20 + 4(C+N) min
	0.80 max

粒界腐食

粒界腐食については、フェライト系ステンレス鋼もオーステナイト系と同様の機構で起る事が一般に認められている。すなわち、Cr化合物が析出し、そのまわりにCr欠乏層が出来る為である。しかしフェライトへのCとNの溶解度が、オーステナイトに比べてはるかに小さい為、これらの二鋼種の間には鋭敏化条件に差があらわれる。まず第一に、オーステナイト系はCr窒化物の析出が粒界腐食の問題になる事はないが、フェライト系では注意すべき重要な問題である。第二に、鋭敏化温度が異なる事である。オーステナイト系ステンレス鋼では400~900℃で鋭敏化しやすいのに対して、フェライト系ステンレス鋼では925℃以上で鋭敏化する。溶接によって鋭敏化が起る場合、この鋭敏化温度の差が、溶接材の粒界腐食の位置に影響する。オーステナイト系ステンレス鋼では、溶接部より少し離れた一溶接中に約675℃に達する——位置において、またフェライト系ステンレス鋼では溶

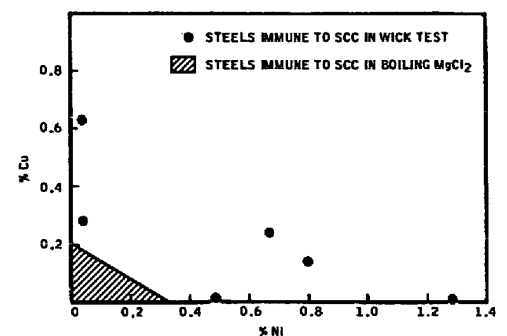


図1 耐応力腐食割れ性に及ぼすNiとCuの影響
試験法：沸騰MgCl₂試験(140℃)とWick試験
試験材：18-2鋼と26-2鋼のなめつけ溶接材

融した領域において、最も粒界腐食がおりやすい。

フェライト系ステンレス鋼においては、唯単にCr 炭化物・窒化物が存在すれば粒界腐食を起すとは断言できない。反対に、従来のフェライト鋼の焼鈍中では、炭化物・窒化物が析出するのであるが、この温度(700~900℃)ではフェライト中でのCrの拡散が十分速く、Cr 欠乏層が形成されがたい。オーステナイト系ステンレス鋼に同処理をすれば、Crの拡散が遅い為、Cr 欠乏層が形成され鋭敏化する。

Fe-Cr-Moフェライト系ステンレス鋼の粒界腐食を防ぐ最も基本的な対策は、炭素・窒素含有量を下げる事である。18Cr-2Mo鋼の場合、少なくとも(C+N)量を60~80ppm以下に抑える必要がある。しかし(C+N)量をこの値まで下げる事は経済的に問題があり、安定化元素の添加により耐粒界腐食性を確保する方がより実用的である。安定化元素としては、TiとNb共に有効であるが、それぞれの特徴をもつ。

安定化元素の種類・添加量は耐粒界腐食性だけでなく、靱性・溶接性にも大きな影響を及ぼし、重要な問題である。まず安定化元素の添加量は、銅-硫酸銅試験をパスするにはTi+Nb(%)=0.2+4(C+N)だけ必要である。これ以上の添加は溶接部の靱性・延性を下げる傾向があり0.080%を越えるべきでない¹⁾。靱性は一般にNb添加鋼の方がTi添加鋼よりすぐれており、過剰の添加に対しても悪影響が小さい。溶接部の延性に関しては、C+Nのレベルに大きく依存する(図2)。(C+N)~0.03%のレベルでは、過剰の添加による延性の低下は、Nbの方がTiよりも大きい。(C+N)~0.008%のレベルでは、過剰添加の影響はわずかであるが、今度は逆にNbの方が好ましい。一方(C+N)~0.03%において、NbとTiの混合添加により溶接靱性・延性のバランスのとれた性質が得られる事が最近の研究よりわかった。図3に示すように、Nb安定化鋼に少量のTiを添加すると、溶接部の延性が改善される。この結果より0.2%Nb+0.1%Tiの組合せがよいことがわかる。

18Cr-2Mo-Ti鋼を620℃で時効すると、硫酸第二鉄試験のような強い酸化性の条件では、粒界腐食を受けやすくなる。しかし620℃で時効しても、銅-硫酸銅試験にはパスするし、耐全面腐食性・耐孔食性も低下しない。この酸性の強い溶液中でのTi添加鋼の粒界腐食は、Ti炭化物が直接アタックされる為なのか、組織観察では見えないシグマ相によるのかははっきりしない。一方、18Cr-2Mo鋼の475℃脆化に際しては、α'相(Cr富化相)が形成されるが、この影響として種々の溶液に対する耐食性が悪化する。このα'相が析出すると、硫酸第二鉄試験における腐食が、はげしくなるが、腐食形態は粒界腐食ではなくて全面腐食である。しかしこの場合、耐食性の劣化が始まる前

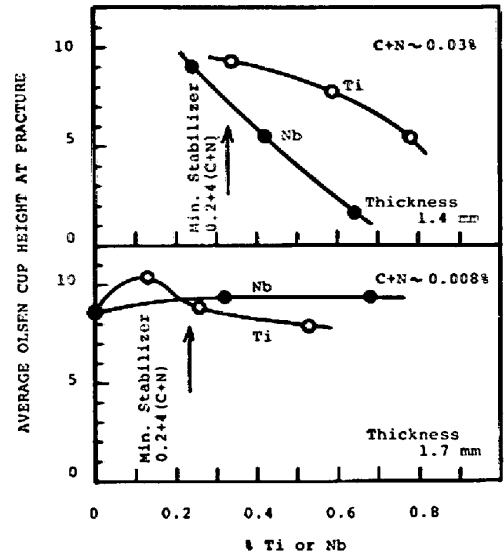


図2 18Cr-2Mo鋼の溶接部延性に及ぼすTiとNbの影響

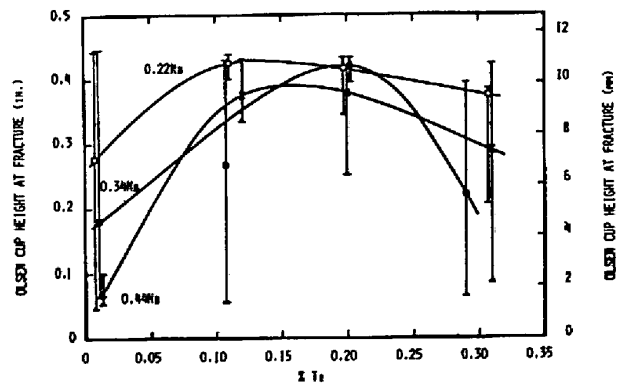


図3 18Cr-2Mo鋼の溶接部延性に及ぼす、NbとTiの複合添加の影響(試験片:1.7mm厚)

に脆化が進むので、機械的性質の方が一般には問題とされる。

塩化物中での耐食性

18Cr - 2Mo 鋼の塩化物中での耐孔食性・耐隙間腐食性は、従来のフェライト系ステンレス鋼 (SUS 430と434) よりも明らかにすぐれている。SUS 304と少なくとも同等であり、一般には表2と3に示す様にSUS 304よりもすぐれ、SUS 316に匹敵する。18Cr 鋼の塩化物中での挙動はMo 含有量 (1.75 ~ 2.50%) により影響されるので、常にSUS 316に近いとは限らない。

全面腐食

種々の溶液中での18Cr - 2Mo 鋼の全面腐食試験の結果を表4に示す。18Cr - 2Mo 鋼は多くの有機酸に対する耐食性が非常に強いが、濃度の高い水酸化物中の耐食性は少々劣り、硫酸のような強酸に対する耐食性はよくない。この鋼はNi を含まないので、活性状態での腐食速度は高い。つまり、18Cr - 2Mo 鋼の耐酸性は、不動態の条件にある時だけ有効である。従って酸の濃度が高くなったりして、不動態から再活性化すると、腐食速度が非常に低い所から急激に非常に高く変化する。活性の条件では、オーステナイト鋼に比べてフェライト鋼の腐食速度ははるかに速い。

用途

前述のように18Cr - Mo 鋼は応力腐食割れを中心とし、孔食・隙間腐食に対してすぐれている。また現在最も広く使用されているステンレス鋼 SUS 304に比較して、降伏強度・深絞り性・切削性・冷間headabilityの機械的性質にすぐれており、熱伝導度が高く熱膨張係数が小さいという物理性質に特徴が見られる。これらの特徴を有効にいかせば、広い分野に適用できると考えられる。以下18Cr - 2Mo 鋼に適した用途について述べる。

(1)装置産業

化学・石油化学・食品工業の装置、特に熱交換器では、18Cr - 2Mo 鋼のすぐれた耐応力腐食割れ性をいかすことができる。現在実際に使用されている例

表2 酸素飽和したNaCl溶液中でのステンレス鋼の孔食 (90℃で30日間の浸漬試験)

	Weight Loss (mdd)				
	430	434	304	316	18Cr-2Mo
3% NaCl (18,200 ppm Cl ⁻)	46		0	-	0
0.1% NaCl (609 ppm Cl ⁻ , partial immersion)	48		0	-	0
1200 ppm Cl ⁻	900	400	187	-	183
400 ppm Cu ⁺⁺					
180 ppm Cl ⁻	40	14	5	-	0.9
60 ppm Cu ⁺⁺					
600 ppm Cl ⁻	-	4.7	6.1	-	0.4
1 ppm Cu ⁺⁺					
5 ppm Zn ⁺⁺					
600 ppm Cl ⁻	-	24.3	14	1.4	3.3
5 ppm Cu ⁺⁺					
600 ppm Cl ⁻	-	82.5	84.4	9.0	6.0
20 ppm Cu ⁺⁺					

表3 酸素飽和した塩化物溶液中での隙間腐食 (90℃溶液)

Solution	Weight Loss (mdd)			
	434	304	316	18Cr-2Mo
200 ppm Cl ⁻	41.0	15.0	2.6	0.2
1 ppm Cu ⁺⁺				
600 ppm Cl ⁻	241.1	11.8	3.5	0.8
1 ppm Cu ⁺⁺				

表4 種々の溶液中でのステンレス鋼の腐食速度 (24時間の浸漬試験・活性化処理なし)

Corrosive Medium	Temp.	Corrosion Rate (mdd)		
		304	316	18Cr-2Mo
20% Acetic Acid	Boiling	170	1.7	1.1
80% Acetic Acid	Boiling	-	-	1.1
20% Citric Acid	Boiling	2.2	2.8	1.7
30% Formic Acid	Boiling	450	160	190
45% Formic Acid	Boiling	-	-	1,190
20% Lactic Acid	Boiling	410	0.6	1.1
40% Nitric Acid	Boiling	13	12	13
1% Oxalic Acid	Boiling	-	-	112
3% Oxalic Acid	Boiling	620	320	320 ¹
10% Oxalic Acid	Boiling	410	260	13,000
50% Phosphoric Acid	Boiling	4400	42	25
2% Sulfuric Acid	30 C	7.2	0	2,200
25% Sodium Hydroxide	100 C	6.2	11	43
35% Sodium Hydroxide	100 C	12	9	110
60% Sodium Hydroxide	100 C	17	15	130

¹Active/passive behavior

としては、アクリル酸の蒸留塔のtrayがある。これは6ヶ月以上の実際の機器での試験の結果、最近採用された。またヨーロッパでは、あるアンモニア・プラントの熱交換器用チューブで、そして静電集塵器に、18Cr-2Mo鋼の使用が決定しており、建設される予定である。アメリカではASTM, ASMEで現在検討中であり、間もなく規格化される予定である。

(2)家庭用水環境

温水器・給水タンク・太陽熱収集板・プール・配管等、水や温水に接触する場合、含まれる塩素イオンの為、SUS 304の場合、孔食・応力腐食割れ等が問題となる。現在18Cr-2Mo鋼の用途は、この分野に集中しており、すでにこの鋼を使った温水器・給水タンク・太陽熱収集板が市販されている。

(3)飲食物・アルコール類用の機器

次に注目される用途としては、飲食物の貯蔵タンクやワイン・ビール等のプロセス用タンクである。現在、ワインやミルクのタンクを試作して実用試験が行なわれている段階である。一方、上記の用途からは少しはずれるが、食料品の分野での使用例が、アメリカにおいて二つある。ソーセージのSmoking炉を通りぬけるベルトコンベヤー用鎖と、砂糖きびから砂糖を分離する為の遠心分離器である。共にSUS 304が応力腐食割れを越した為に18Cr-2Mo鋼に置き換えられた。

(4)耐熱用材料

18Cr-2Mo鋼は、オーステナイト系ステンレス鋼(SUS 304)よりも耐酸化性にすぐれ、熱膨張率が小さく、従来のフェライト系ステンレス鋼(SUS 430と434)よりもクリープ強度が高い。アメリカではすでにこの特性を利用して、大型トラック用タービンエンジンの排ガス熱回収器、あるいは自動車用触媒コンバーターに、18Cr-2Mo鋼が使用されている。

(5)その他の用途

その他の用途としては、料理用鍋、自動車・建築用外面装飾、ボルト・ナット類が上げられる。料理用鍋には熱伝導度がオーステナイト鋼より高い事、すぐれた加工性(深絞性・スピニング加工性)が生かされており、アメリカでは少量ではあるが使用例がある。また18Cr-2Mo鋼のすぐれた冷間headability・切削性は、ボルト・ナット用に適しており、ヨーロッパでは実際に生産されている。

まとめ

- (1) 18Cr-2Mo フェライト系ステンレス鋼は、実際に予測される様な使用環境では、実際上応力腐食割れを起さない。
- (2) 18Cr-2Mo鋼の粒界腐食の問題は、(C+N)の低下、またはTi・Nb等による安定化そしてその組合せにより対応できる。ある強い酸化性溶液中では、安定化した鋼でも粒界腐食を越す可能性は十分あるが、これは特別な環境であり、一般の実際の環境における粒界腐食感受性の指標とは云えない。
- (3) 塩化物による孔食・隙間腐食に対しては18Cr-2Mo鋼は少なくともSUS 304と同等、多くの場合はよりすぐれている。
- (4) 18Cr-2Mo鋼は、種々の環境とくに有機酸においてすぐれた耐全面腐食性を有する。しかしこれは18Cr-2Mo鋼が不動態に保たれている場合に限り、活性の条件では、オーステナイト系ステンレス鋼よりも、ずっと腐食が激しくなる。

参考文献

- (1) Submitted to the ASTM for inclusion in A268