

© 1985 ISIJ

最近における高耐食性ステンレス鋼開発の動向



藤原和雄*

Recent Trends of Development of Stainless Steels Highly Resistant to Corrosion

Kazuo FUJIWARA

1. はじめに

近年化学工業、原子力工業、石油掘削など各種産業分野の発展に伴い、金属材料の使用環境はますます多様化、過酷化する趨勢にある。このような過酷な腐食環境においてはステンレス鋼が代表的な耐食材料として多用されてきたが、それでも孔食、すきま腐食、応力腐食割れ、硫化物応力割れ、粒界腐食、全面腐食などの種々の形態の腐食事故を生じており^{1)~3)}、それによる経済的損失には莫大なものがある^{4)~6)}。一方、その防止対策として使用条件に対して過剰品質の高価な代替材料を使用することは現実的でない。このような背景からそれぞれの使用環境に対応したステンレス鋼の必要性が認識され、膨大な数の高耐食性ステンレス鋼が開発されている^{7)~10)}。

一般に腐食現象は乾食と湿食に大別できるが、本稿では腐食事例の比較的多い湿食に限定し、最近約10年間における高耐食性ステンレス鋼開発の動向を概説する。なお、ステンレス鋼が使用の対象となる環境の種類は莫

大であるが、ここでは最近特に材料面で進歩のあつた代表的な使用環境として低・中濃度塩化物、海水、酸性油井、高温純水および硝酸を取り上げ概略を述べた。表1はそれらの環境用に開発された高耐食性ステンレス鋼の代表組成を示したものである。

2. 低・中濃度塩化物環境用ステンレス鋼

ステンレス鋼の耐食性は元来その表面に生成する不働態皮膜によつて維持されているが、塩化物すなわちそれが水に溶解して生じる塩素イオンによつて侵食を受け、応力腐食割れ、孔食、すきま腐食などの局部腐食の原因となる。工業用水を始め少量の塩化物を含む環境は自然界にはごく通常存在するものであり、数多いステンレス鋼の腐食事例の内でもこの種の腐食が最も多く¹⁾、これらに耐えるステンレス鋼の開発が広範に行われてきた。これらの新鋼種開発の方向はその金属組織によつて3種類に大別することができる(図1)。

SUS 304 鋼に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼は比較的一般耐食性や加工性が良好なことから最も

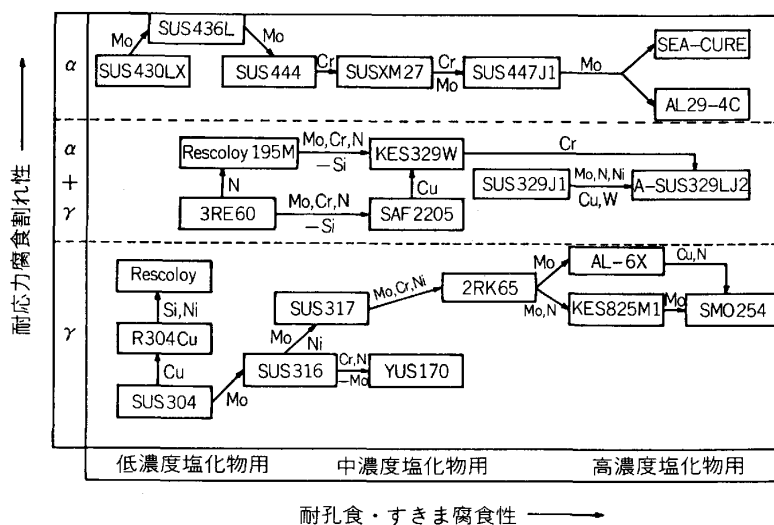


図1 塩化物環境用ステンレス鋼開発の系統図(代表例)

昭和59年12月14日受付 (Received Dec. 14, 1984) (依頼解説)

* (株)神戸製鋼所材料研究所 工博 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Chuo-ku Kobe 651)

表 1 最近開発された高耐食性ステンレス鋼の代表例

用 途	組 織*	規格または商品名	主要成分 (%)						
			C**	Si	Ni	Cr	Mo	N	その他
低・中濃度 塩化物	γ	R 304 Cu	0.05	0.5	9	18	—	—	Cu 1.5
		YUS 170	0.06	0.8	13	25	0.9	0.35	—
		NAS 124 L	0.03	0.6	12	20	2.5	0.20	—
		YUS 110	0.05	4	13	16	—	—	Cu 1.2
		Rescoloy	0.10	2	15	15	—	—	—
	$\gamma+\alpha$	3 RE 60	0.03	1.7	5	19	2.7	—	—
		Rescoloy 195 M	0.03	1.7	5	19	2.7	添加	—
		SAF 2205	0.03	<0.8	6	22	3	0.14	—
		SUS 329 J 1	0.08	<1.0	5	25	2	—	—
	α	SUS 430 LX	0.03	<0.75	—	18	—	—	Ti/Nb
		SUS 436 L	0.025	<1.0	—	18	1	<0.025	Ti/Nb/Zr
		SUS 444	0.025	<1.0	—	18	2	<0.025	Ti/Nb/Zr
		SUS 447 J 1	0.010	<0.4	—	30	2	<0.015	—
		SUSXM 27	0.010	<0.4	—	26	1	<0.015	—
		NSS 445 M 1	0.02	0.50	—	22	0.70	—	Nb 0.4
海 水	γ	AL-6 X	0.05	0.4	24	20	6	—	—
		SMO 254	0.02	0.4	18	20	6	0.20	Cu 0.7
		KES 825 M 1	0.05	<1.0	22	20	5	0.20	Cu 1.5
		NSS 20-25-6	0.03	0.5	25	20	6	0.20	Cu 0.5
		NAR-25-50 MTi	0.03	0.7	50	25	6	—	Cu, Ti
		2 RK 65	0.02	0.4	25	20	4.5	—	Cu 1.5
	$\gamma+\alpha$	A-SUS 329 LJ 2	0.03	<0.75	6	25	3	0.20	Cu, W
	α	SEA-CURE	0.025	0.3	1.2	27	3.5	—	Ti 0.5
		AL 29-4 C	0.025	0.02	—	29	4	—	Ti 0.5
		MONIT	0.025	—	4	25	4	—	Ti 0.4
SHOMAC-RIVER		0.010	<0.4	—	26	4	—	Nb	
酸 性 油 井	γ	Sanicro 28	0.02	<1.0	31	28	3.5	—	Cu 1
		NK NI 42	0.05	0.5	42	20	3	—	Cu 2
		KES 825 M 2	0.05	<1.0	40	25	5	—	Cu, Ti
		KASCOLLOY	0.14	0.20	8.5	21	3	0.30	V 0.1
高 温 純 水	γ	原子力用 316	0.02	<0.75	13	17	2.5	0.1	—
		原子力用 304	0.02	<1.0	10	19	—	0.1	—
		原子力用 347	0.02	0.3	11	18	—	0.08	Nb>10×C
		316 ELN-Nb	0.02	0.3	13	17	2.5	0.1	Nb 0.3
硝 酸	γ	KES 310 ELC	0.02	0.2	20	25	—	—	—
		310 Nb	0.02	—	20	25	—	—	Nb
		NAR-SN-1	0.02	4	14	17	—	—	Nb
		NAR-SN-3	0.02	6	16	11	—	—	Zr
	$\gamma+\alpha$	NAR-SN-5	0.03	—	8	27	—	0.1	—

*) γ : オーステナイト, α : フェライト **) 最大値

広範に使用されるが、反面応力腐食割れや孔食、すきま腐食などの局部腐食事例の最も多い鋼種でもある。低濃度塩化物環境下での応力腐食割れには Ni, Mo, Cu が有効であり、孔食、すきま腐食には Cr, Mo, N, Cu な

どが有効であることから、オーステナイト系の範囲内でこれらを含み(増量)させた鋼種が開発されており、その代表的なものに R304 Cu, YUS 170 (ステンレス協会規格 A-SUS 317J2) や NAS 124L などが挙げられ

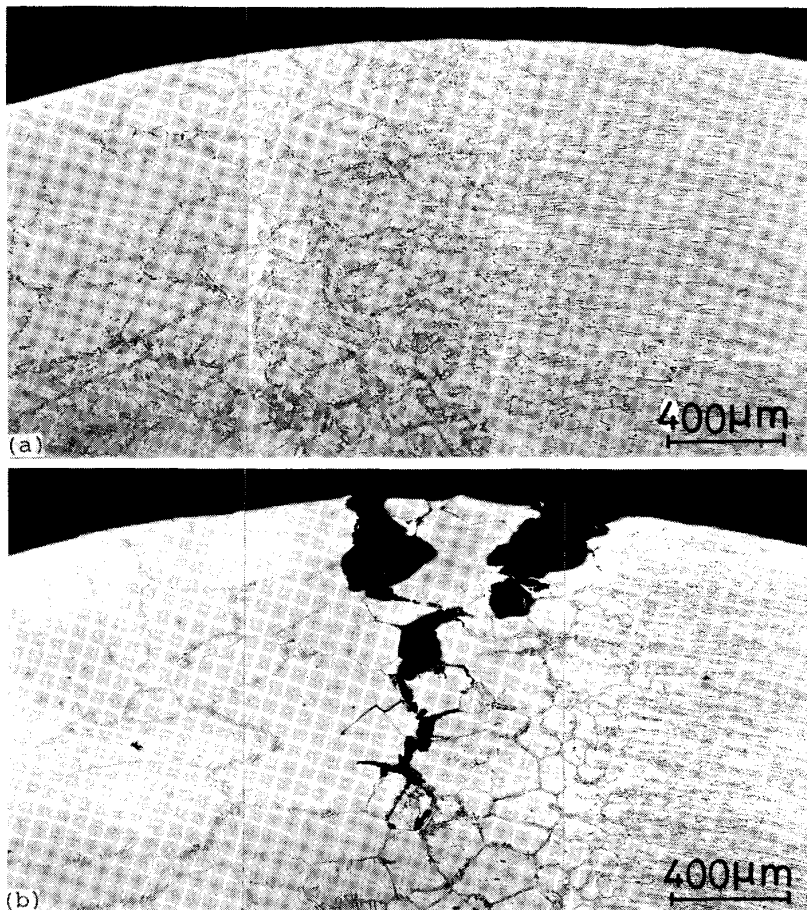
る。また、Si が濃厚塩化物溶液中での応力腐食割れに有効であることから多量の Si を添加したオーステナイト系ステンレス鋼がいくつか開発されたが、低濃度塩化物溶液中では必ずしも Si の効果が顕著ではなく¹¹⁾、実際の使用例はさほど多くないようである。

オーステナイトとフェライトの混合組織である 2 相系ステンレス鋼は元来オーステナイト系ステンレス鋼の欠点である塩化物応力腐食割れに対する感受性を低減させるために開発されたものであるが^{12)~14)}、さらに耐孔食・すきま腐食性を高めるため、Mo, Cr, N, Cu や Si などを添加 (増量) した鋼種が数多く開発されている。スウェーデンのサンドヴィック社で開発された 3RE60 (ASTM A 669) はその代表的なもので使用実績も多いが¹⁵⁾、溶接部でフェライト単相組織部が生成すると粒界腐食を受けやすいことから、最近微量成分の調整によりこの点を改良した Rescoloy 195 M が開発された¹⁶⁾ (写真 1)。この鋼種の耐食性を更に高めたものとして SAF 2205, AF-22 などに代表される ASTM A 790 S 31803 があり、熱交換器管や油井管などとして使用量が増大しつつある¹⁵⁾。SUS 329 J1 は元来海水用として開発されたものであるが、海水用途には使用上制約条件があるのでむしろ低濃度塩化物用として位置付けるべきと考えられる。

フェライト系ステンレス鋼が塩化物応力腐食割れに対して免疫であることは古くから知られていたが、機械的性質特に溶接部の靱性に劣ることから、従来熱交換器など重要機器にはほとんど用いられていなかった。しかし、最近における鋼の精錬技術の進歩に伴って極低 C, N の鋼の製造が工業的に可能になりこれらの特性が著しく改善されたことから、高純度フェライト系ステンレス鋼として化学工業を始め広範囲に使用され始めている¹⁷⁾。それらの代表的な鋼種に SUS 430 LX, SUS 436 L, SUS 444, SUS 447 J1, SUS XM 27 などがあるが、その内でも SUS 444 は AOD や VOD の取鍋内精錬法により大量かつ安価に製造可能であり、各メーカーより種々の名称で商品化され、温水器や熱交換器用などとして大量に使用されている⁸⁾。また、この鋼種の Mo の一部を Cr などで代替した省 Mo 型フェライト系ステンレス鋼も開発されている⁸⁾¹⁰⁾¹⁸⁾。

3. 海水環境用ステンレス鋼

海水は自然環境の内でも最も腐食性の厳しいものと言われており、海洋生物などの異物が表面に付着した条件下では SUS 304 や SUS 316 はもちろん上記した鋼種でも容易にすきま腐食を生じる。最近、Mo, Cr, N, Cu などの含有量を高めて、この海水環境での耐すきま腐食



(a) Rescoloy 195M
(b) 従来の ASTM A669

写真 1 2 相ステンレス鋼溶接部の応力腐食割れ発生状況 (120°C, 3%NaCl+1/20 M-Na₂SO₄)¹⁶⁾

性を著しく向上させたステンレス鋼が開発され、主として欧米において発電所の復水器管などとして大量の使用実績が出つつあることが注目される¹⁹⁾²⁰⁾。

海水使用の復水器管として最初に使用されたのは米国のアルゲニー・ラドラム社で開発された AL-6X (ASTM B 676 N 08366) で、当初は銅合金のリプレースとして試用されたがその後新規プラントにも適用され、すでに 700 万 m² 以上使用されて約 10 年間無事故で運転されていると言われる²⁰⁾。また、オーステナイト系ではこの鋼種に N や Cu を添加して更に耐すきま腐食性を高めた SMO 254 (ASTM A312 S31254), KES 825 M1²¹⁾ や NSS 20-25-6 などが開発されている。

一方、この種のオーステナイト系ステンレス鋼では Mo を多量に含む上、多量の Ni を含有するため高価につく難点があり、この点を改善するため高 Cr-高 Mo のフェライト系ステンレス鋼が開発され、主として米国において AL-6X に代わって大量に使用され始めている²⁰⁾。この種の鋼の代表例として SEA-CURE や AL 29-4C などがあり、AOD や VOD プロセスで精錬し、薄肉の溶接管とすると AL-6X よりかなり価になる(図 2) ことから、日本国内でも一部材質や製造技術の検討が始められている²³⁾。

オーステナイトとフェライトの 2 相系ステンレス鋼については前述の SUS 329 J1 系鋼の復水器管としての使用実績が報告されている²⁴⁾が、さらに耐食性を高めたステンレス協会規格 A-SUS 329 L J2 に代表される 25Cr-7Ni-3Mo-N 系鋼は上記のフェライト系ステンレス鋼と同等の耐海水性が期待される。

4. 酸性油井用ステンレス鋼

石油資源の枯渇化に伴い、従来見捨てられていた深層の油井が開発される趨勢にある²⁵⁾。このような高深度油井では H₂S, CO₂, 塩化物などの腐食性の成分を含有す

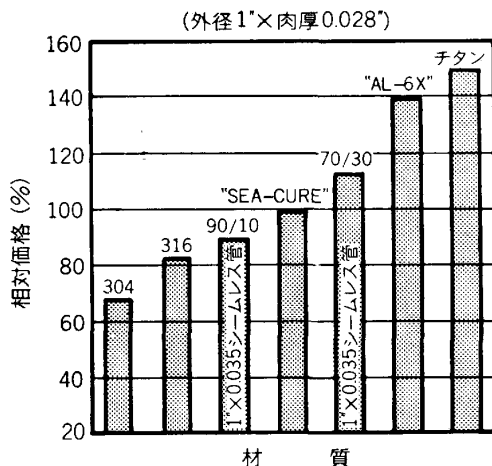


図 2 復水器管材料の価格比較 (1978年における米国での計算例)²²⁾

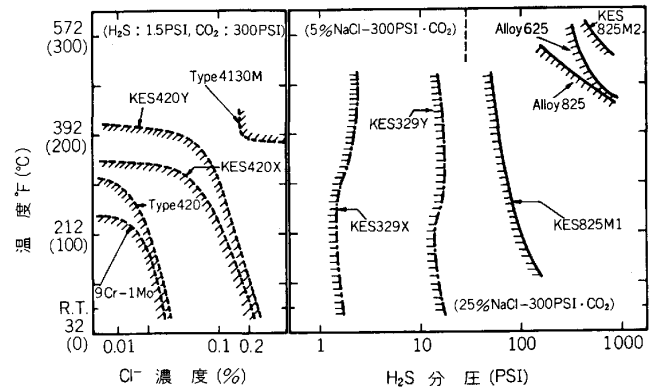


図 3 各種ステンレス鋼の酸性油井環境下における耐食限界³⁴⁾

る場合が多く、従って油井管や抗口装置、ラインパイプなどの材料には従来の炭素鋼や低合金鋼に代わって高耐食性ステンレス鋼が使用され始めている²⁶⁾。

油井用高耐食性材料としてはマルテンサイト系ステンレス鋼、2相系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼、Ni 基合金、Co 基合金、チタン合金などが挙げられているが、これらの内でマルテンサイト系や 2 相系のステンレス鋼は比較的低濃度の H₂S 環境下で硫化物応力割れを起こすので、CO₂ 環境用として位置付けられるものである。高濃度の H₂S 環境、すなわちいわゆる酸性油井用としてはオーステナイト系ステンレス鋼や高 Ni 合金が有力視されている²⁷⁾。この酸性油井用材料としては H₂S-CO₂-Cl⁻ 環境中での硫化物応力割れ、孔食・すきま腐食、水素脆化割れに優れていることが必要であり、使用環境に応じて Ni, Cr, Mo などの含有量を最適化した材料の開発が行われている^{28)~33)}。筆者らは H₂S-CO₂-Cl⁻ 環境下における耐食性に及ぼす合金元素の影響を詳細に検討して環境の腐食性に応じたステンレス鋼の成分設計を行うと共に、それらの耐食限界条件を明らかにすることにより油井環境に応じた材料選定のための指針を得た³⁴⁾ (図 3)。

5. 高温純水環境用ステンレス鋼

火力・原子力発電所の重要機器には耐食性の優れたステンレス鋼が多用されるが、過去において水の塩化物汚染に起因する応力腐食割れが多発したことから循環水としては厳重な監視の下に実質的に塩化物を含まない水が使用されている。しかしながら、1970 年代の半ばに沸騰水型原子炉の高温純水再循環配管系において 304 ステンレス鋼の溶接熱影響部に高温純水による応力腐食割れが多発し大きな問題となつた³⁵⁾。

広範囲な研究の結果、その原因は(材料の鋭敏化)×(降伏点以上の引張応力)×(高温純水中の溶存酸素)の 3 者の重畳作用にあることが明らかになり、また材質面からの防止対策として原子力用 304 鋼、原子力用 316

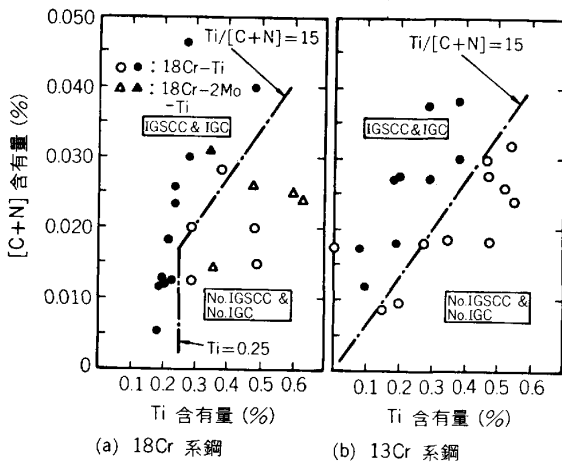


図4 フェライト系ステンレス鋼の高温水中における粒界応力腐食割れおよび粒界腐食に及ぼすTiおよび(C+N)含有量の影響³⁹⁾

鋼および原子力用 347 鋼が開発された³⁶⁾。これらの材料は鋭敏化防止のためC含有量を0.02%以下とし、それによる強度低下をNの添加によつて補つたものである。粒界応力腐食割れ感受性が極めて低いうえ、Nの添加により一般耐食性も向上しているため、上記配管以外の用途にも使用され始めている。

一方、低圧タービンと高圧タービンの中間に設置される湿分分離再熱器の伝熱管には従来の銅合金(加圧水型原子炉)や低合金鋼(沸騰水型原子炉)に代わつてフェライト系ステンレス鋼が使用され始めている³⁷⁾³⁸⁾が、筆者らは一般のフェライト系ステンレス鋼ではその溶接熱影響部で高温純水による粒界応力腐食割れが問題となることを見出し、さらにその防止対策として最適な鋼組成を明らかにした(図4)³⁹⁾。

6. 硝酸環境用ステンレス鋼

硝酸のような酸化性の環境は一般にステンレス鋼の耐食性が最も発揮されるものの一つであり使用実績も多いが、高温で、共沸組成以上の高濃度硝酸やCr⁶⁺のような強酸化性のイオンが共存して分極曲線上の過不動態域に達すると全面侵食と同時に粒界の優先溶解を生じるようになる。これはP, Si, Sなどの鋼中不純物元素の粒界偏析に起因するものと言われている⁴⁰⁾。

このような高温高濃度の硝酸環境用ステンレス鋼としては共沸点以下の濃度に対しては310 ELC 鋼(図5)や310 Nb 鋼が実用されており、また高Crの2相系ステンレス鋼(NAR-SN-5)が開発されている⁴²⁾。また、98%のような高濃度の硝酸環境用には最近数%のSiを添加したNAR-SN-1やNAR-SN-3が開発され、硝酸製造プラント用として実用化されている⁴³⁾。

7. む す び

以上、最近における高耐食性ステンレス鋼開発の動向

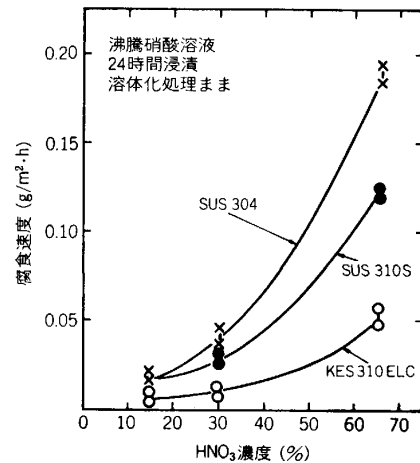


図5 KES310ELCの腐食速度に及ぼす硝酸濃度の影響⁴¹⁾

について代表的な使用環境を対象にして概要を取りまとめた。腐食環境は多種多様であり、それぞれの腐食環境に応じて開発されたステンレス鋼は無数にあるが、現在では新鋼種の開発研究はほぼ一段落した感があり、今後は耐食限界条件の究明や腐食寿命予測技術の進歩等によりこれらのステンレス鋼の利用技術が進展し、ステンレス鋼の利用範囲がさらに拡大することを期待するものである。最後に、紙数の都合上本稿で取り上げた環境用に開発された鋼種についてすべて網羅し得なかつたことを深く御詫びする次第である。

文 献

- 1) 須永寿夫: ステンレス鋼の損傷とその防止(1977) [日刊工業新聞社]
- 2) TG「腐食事例」: 設計・保全技術者のための応力腐食割れ事例の収集と解析(1977) [日本材料学会・腐食防食部門委員会]
- 3) 日根文男編: 各種腐食事例と最新防食設計・施工技术(1979) [経営開発センター出版部]
- 4) 腐食損失調査委員会: 防食技術, 26 (1977), p. 401
- 5) T. P. HOAR (Chairman): Reports on the Committee on Corrosion and Protection, London (1971)
- 6) D. BEHRENS: Br. Corr. J., 10 (1976), p. 122
- 7) 田中良平: 金属材料, 17 (1977) 6, p. 10
- 8) 新鋼種紹介執筆グループ: 鋼板6社の推奨するステンレス鋼の新鋼種(1982) [ステンレス協会]
- 9) 石原賢一: ステンレス, 昭 57-5 (1982), p. 17
- 10) 遅沢浩一郎: 金属, 54 (1984) 3, p. 39
- 11) 小若正倫: 金属の腐食損傷と防食技術(1983), p. 339 [アグネ]
- 12) 鈴木隆志, 長谷川博一, 渡辺三雄: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 1171
- 13) 原田憲二: 防食技術, 26 (1977), p. 721
- 14) 小若正倫: 日本金属学会会報, 17 (1978), p. 657
- 15) S. BERNHARDSSON, R. MELLSTRÖM and J. OREDDSSON: CORROSION/81 Paper No. 124, Toronto, Canada (1981)
- 16) 藤原和雄, 泊里治夫: (株)神戸製鋼所 技術資料

- (未公表)
- 17) 山本勝美: 防食技術, 33 (1984), p. 587
 - 18) 足立俊郎, 広津貞雄, 星野和夫: 日本金属学会会報, 23 (1984), p. 523
 - 19) Proc. International Colloquium on Choice of Material for Condenser Tubes and Plates and Tube and Tightness Testing, Avignon France (1982) Sept.
 - 20) 渡辺英暉: 火力原子力発電, 35 (1984), p. 67
 - 21) 福塚敏夫, 下郡一利, 藤原和雄, 杉江 清: 材料, 31 (1982), p. 1012; R & D 神戸製鋼技報, 34 (1984) 2, p. 9
 - 22) Trent SEA-CURE Condenser Tubing, Trent Tube 社製品カタログ (1983)
 - 23) 木下 昇, 長谷川隆一, 吉田 博, 谷口光次郎, 齊藤 弘, 平野忠男, 吉村亮一, 広瀬洋一: 鉄と鋼, 70 (1984), S 671
 - 24) 夏村静夫, 平井陽一, 千葉紘一: 日本船用機関学会誌, 6 (1971), p. 954
 - 25) 例えば, R. McNALLY: Petroleum Engineer International (1978) Mar., p. 19
 - 26) 例えば, R. D. KANE: Petroleum Engineer International, (1983) Jan., p. 98
 - 27) J. OREDSSON and S. BERNHARDSSON: Mater. Perform., 22 (1983), p. 35
 - 28) J. A. HARRIS and T. F. LEMKE: Mater. Perform., 22 (1983), p. 11
 - 29) 稲積 透, 石沢嘉一, 谷村昌幸: 鉄と鋼, 70 (1984), S 1359
 - 30) A. IKEDA, T. KUDO, Y. OKADA, S. MUKAI and F. TERASAKI: CORROSION/84 Paper No. 206, New Orleans, USA, (1984) Apr.
 - 31) J. SAKAI, M. HONDA, Y. ISHIZAWA and T. ONO: CORROSION/84 Paper No. 207
 - 32) T. MURATA and R. MATSUHASHI: CORROSION/84 Paper No. 208
 - 33) H. MIYUKI, J. MURAYAMA, T. KUDO and T. MOROISHI: CORROSION/84 Paper No. 209
 - 34) 福塚敏夫, 藤原和雄, 泊里治夫, 浜田汎史, 門永敏樹, 和田啓一: R & D 神戸製鋼技報, 34 (1984), p. 14; 鉄と鋼, 70 (1984), S 692
 - 35) 例えば, 安藤良夫: 原子力工業, 24 (1978), p. 9
 - 36) 小若正倫: 金属の腐食損傷と防食技術 (1983), p. 397[アグネ]
 - 37) H. E. DEVERELL and J. R. MAURER: Power Engineering, 84 (1980), p. 70
 - 38) J. L. KRATZ, P. G. MINARD and D. E. WEINBERG: ASME Joint Power Conference, 82-JPGC/Pwr-9, Denver, USA (1982) Oct.
 - 39) 藤原和雄: 京都大学学位論文 (1983)
 - 40) J. S. ARMIJO: Corrosion, 24 (1968), p. 24
 - 41) 阿部良一, 佐藤昌男, 菊間征司, 尾田秀樹, 藤原和雄: R & D 神戸製鋼技報, 27 (1977) 2, p. 51
 - 42) 小林未子夫, 三木正義, 大久保勝夫: 日本金属学会会報, 22 (1983), p. 320; M. KOBAYASHI, M. AOKI, M. OHKUBO and M. MIKI: CORROSION/84 Paper No. 145, New Orleans, USA (1984) Apr.
 - 43) 伊東直也, 大久保勝夫, 三木正義: 金属材料, 17 (1977), p. 50