

談話室

汎用ステンレス鋼の成分分布の最近の動向

山辺 稔*・鈴木紹夫*²

1. はじめに

最近、昔に比べて汎用ステンレス鋼の耐食性が低下したのではないと思われる腐食事例が目につく。環境の腐食特性に対して材料の耐食特性が大幅に勝る、いわば材料にとって耐食性に十分余裕のある使用条件では、双方の特性の多少の変動が腐食事故の発生につながることはない。しかしこの臨界条件が接近している組合せの系においては、双方のちよつとした変動が腐食に結びつくことは容易に想像される。

通常、腐食事例を解析する場合、市販材料の安定した特性に比べ、一般に環境側の使用条件の変動の方が圧倒的に大きいので、材料因子よりも環境因子の変動を追求するのが普通である。しかし、これを完全にふした上で、なお発生する事例は、材料の本質的な耐食性の低下に起因すると判断せざるを得ない。

ステンレス鋼の耐食性は C, Si, P, S など非金属不純物元素の含有量と存在形態、および Cr, Ni, Mo などの主要な耐食性合金元素の含有量そのものによつて決まると考えられる。これらの化学成分の含有量は当然、規格によつて規制されているが、規格には上下限間で主要耐食成分について多いもので 4%、少ないものでも 1% の幅があり、製造コストに大きく影響する高価な耐食性成分は少ない方に寄せて制御される宿命を有しているといえる。一方、耐食性に有害な C に代表される微量不純物は、製造技術および品質管理技術の進歩、向上を



写真 1 プレート熱交換器に生じた応力腐食割れの状況

* 味の素(株)中央研究所

*² 味の素(株)中央研究所 工博

うけて減少してきているであろう。

そこで最近の市販、汎用ステンレス鋼のこれら化学成分の分布の動向を実地に調査し、その変遷が耐食性にいかなる影響を及ぼしているかを調査、検討してみた。

2. 腐食事例

事例 1. プレート型熱交換器

約 10 年使用した SUS 316 製プレート熱交換器を能力増強のために同じ 316 にて更新、増設したら、6 か月後に微小なすきま腐食を起点に激しい応力腐食割れを生じた。この状況を写真 1 に示す。使用条件は pH 7.8, Cl⁻ 濃度 0.3%, 温度 40°C と 90°C の同一溶液間の熱交換である。使用材質の化学成分を表 1 に示す。

事例 2. 反応槽

最近製作し使用を開始した SUS 304L 製大型反応槽に 1 年後に無数の孔食が発生した。この模様を写真 2 に示す。約 15 年前から使用中の同種の反応槽にはこのような孔食は見られない。使用条件は pH 7.0, Cl⁻ 濃度 0.6%, O₂ 飽和, 温度 30°C である。使用材質の化学成分を表 2 に示す。

これらの事例は過去の使用実績、および並列で運転されている同一プロセスの機器の挙動との比較から、いずれも最近新しく製作したものの方が、古い時代に製作されたものに比べて使用材料の耐食性が低下しているためと判断される。

表 1 SUS 316 製プレート熱交換器の成分比較

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
新	0.06	0.63	1.13	0.033	0.005	10.52	16.66	2.10
旧	0.06	0.62	1.69	0.034	0.007	12.83	17.38	2.47

表 2 SUS 304L 製反応槽の成分比較

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
新	0.021	0.65	0.91	0.036	0.014	9.97	18.37
旧	0.029	0.58	1.45	0.015	0.019	11.13	18.83



写真 2 反応槽に生じた孔食の状況

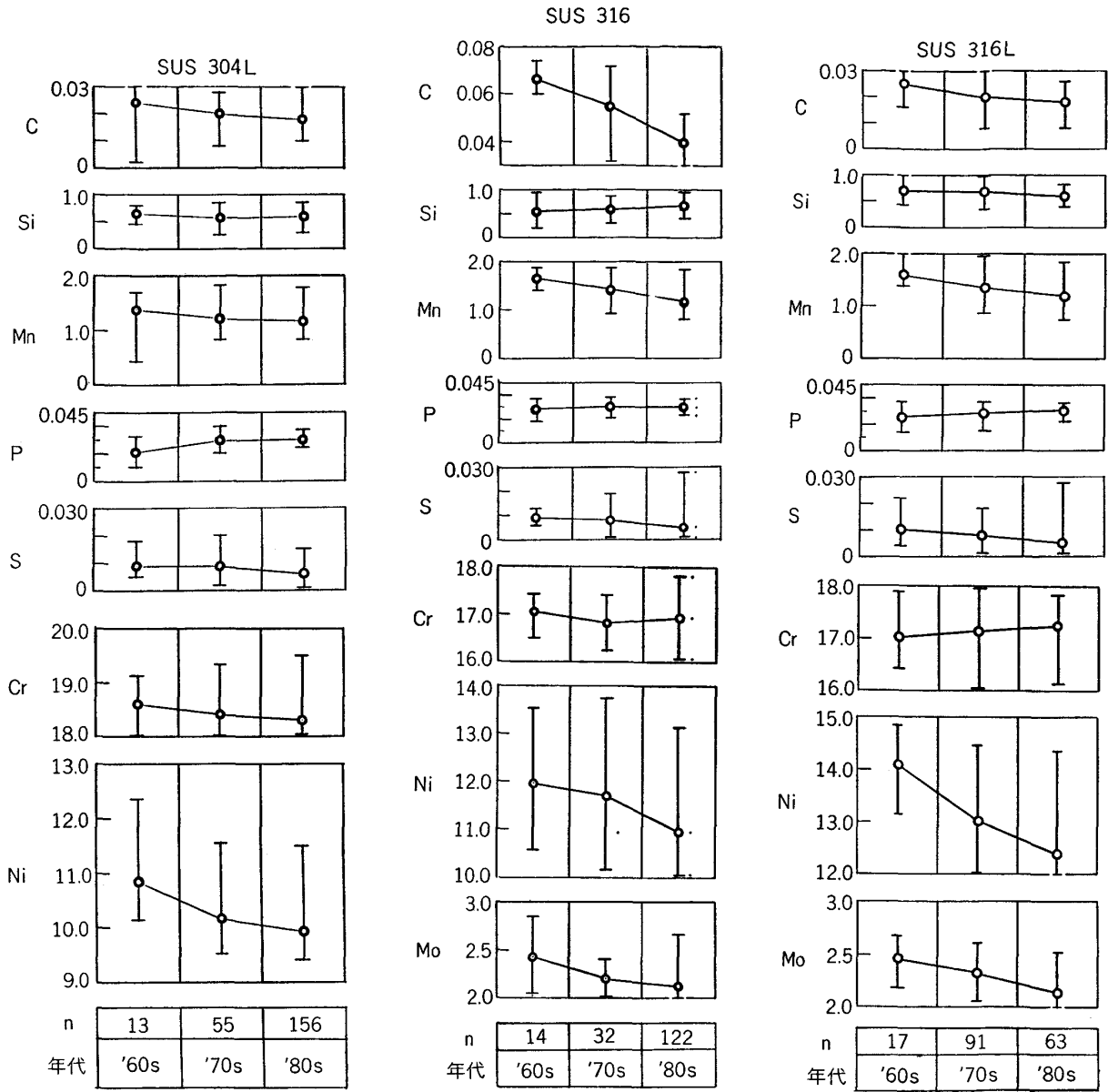


図1 成分分布の年代による変化

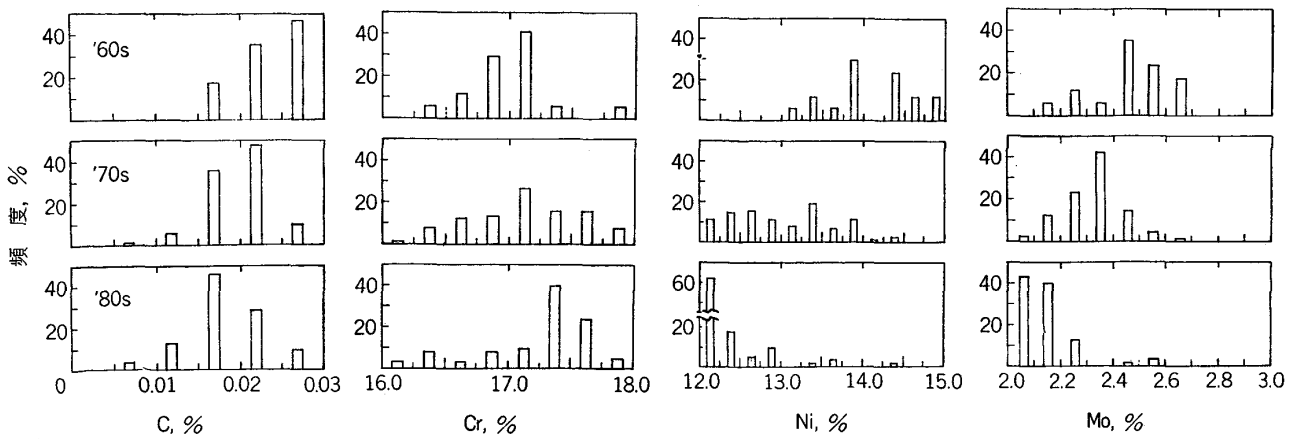


図2 SUS 316L 主要成分の出現頻度分布

3. 化学成分分布の変遷

ステンレス鋼製化学プラントを数多く製作しているファブリーケータ数社の協力を得て、当社を含む多数のユーザー向けに製作した機器の使用材料のミルシートを提供していただき、成分分布の変遷の動向を調査した。サンプルの一部として各種文献より、市販鋼種と明記されている実験使用材料も収集し加えた。これらを合わせたサンプルは 563 ロットにのぼった。これらの年代別および形状別に分類した結果を表 3, 4 に示す。調査対象と

表 3 サンプルの年代別分類

鋼種	63~69	70~79	80~84	合計
SUS 304L	13	55	156	224
SUS 316	14	32	122	168
SUS 316L	17	91	63	171
合計	44	178	341	563

表 4 サンプルの形状別分類

鋼種	板	管	線	合計
SUS 304L	191	32	1	224
SUS 316	129	39	0	168
SUS 316L	106	64	1	171
合計	426	135	2	563

した鋼種は SUS 304L, 316 および 316L の 3 種で、SUS 304 は当社での使用実績が少ないので調査対象から外した。メーカーは板が 5 社、管が 15 社にわたっていた。

これらのサンプルにつき、鋼種、年月日、メーカー、形状、化学成分 (C, Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Mo) をコンピューターに入力し、各成分の平均値、最大値、最小値を製造年代別 (1960 年代, 70 年代, 80 年代)、形状別 (板, 管)、およびメーカー別に整理した。この結果、全サンプルの成分分布の年代による変化を SUS 304L, 316, 316L のそれぞれについて図 1 に、また SUS 316L の主要成分の出現頻度分布の年代による変化を図 2 に示す。さらに SUS 316L の C, Cr, Ni, Mo の製品形状別変化を図 3 に、同じくメーカー別にまとめた結果を図 4 に、それぞれ示す。なお図中、示されている各成分の幅は JIS の規格範囲を示している。

これらの結果を要約すると次のことがいえる。(1) 各鋼種とも Ni の減少が著しく、この 20 年間で平均値で比較して SUS 316L で 14% から 12.4% へ、316 で 12% から 11% へ、304L で 10.8% から 9.9% へ、約 1.0~1.6% も含有量が低下している。(2) Cr はこの期間を通し鋼種によつて微増、微減が見られるものがあるが、ほとんど変化していない。(3) Mo の減少

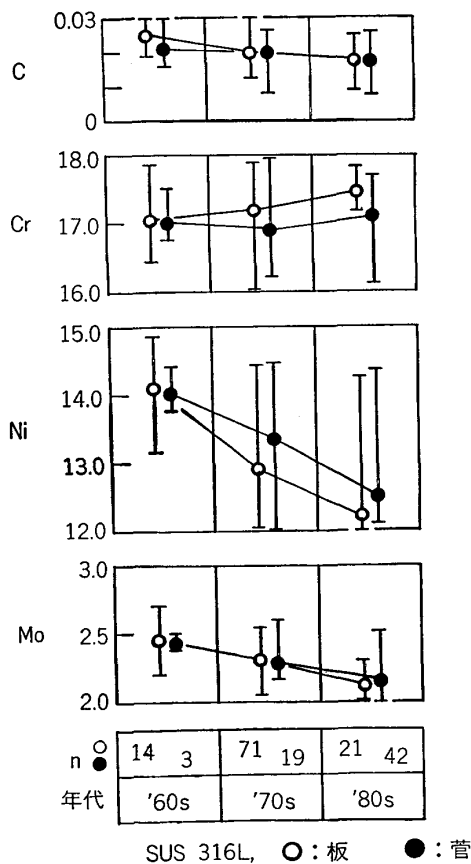


図 3 成分分布の製品形状別変化

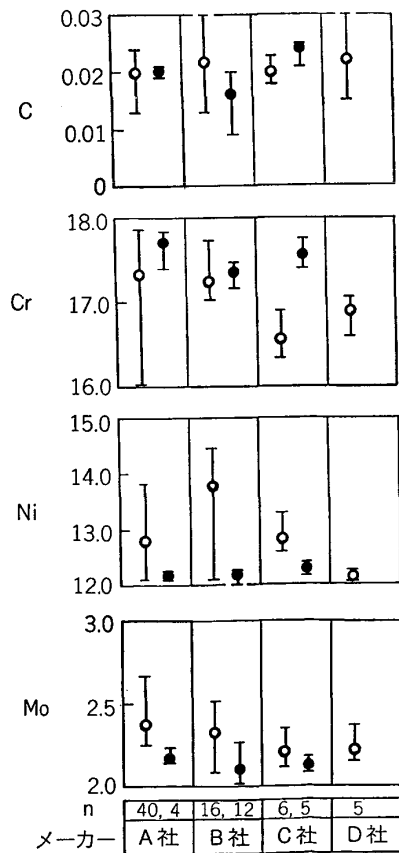


図 4 成分分布のメーカー別変化

傾向が著しく、316, 316L とともに 1960 年代には平均 2.5% 近く含有されていたものが、1980 年代では平均で 2.1% 代へ低下し、なかにはちょうど規格下限の 2.0% のものも見うけられる。(4) その他の微量成分はおおむね減少または横ばいで、とくに重要な低 C 型鋼種の C は平均でも 0.02% を切っている。(5) 形状別、メーカー別でこれらの変化傾向は変わらず、ミルメーカーの段階で全社共通して制御されていることを示す。

4. 耐食性への影響

規格範囲内の成分の変動が耐食性へ与える影響について詳細に検討した報告は、著者が調査した範囲では見当たらない。そこでとくに塩化物環境中での耐局部腐食性に大きな影響をおよぼすと考えられる 316(L) 系の Mo について、孔食発生電位および人工ピットによる孔食成長過程のアノード分極特性を測定してみた。結果の詳細は別報に譲るが、Mo の規格下限 2%、上限 3% の間の 1% の含有量の変化で、3.5% NaCl 中の孔食電位 $V_{c'100}$ で約 220 mV、成長過程の溶解のアノード分極で約一桁の差が見られることがわかった。

またステンレス鋼を構成する耐食性成分の中で重要な位置を占める Ni についても、大幅な含有量の低下が認められているが、これが耐応力腐食割れ性に対し多大の影響をおよぼしていることは容易に想像される。前述の腐食事例 1 はこれを示唆していると考えられる。

これらの実験事実および腐食事例などからみて、最近の汎用ステンレス鋼に見られる Ni および Mo の含有量の低下は孔食、すきま腐食、応力腐食割れなど、主として塩化物による局部腐食に対する耐食性を低下させる効果が大いだと判断される。一方、他の形態の腐食事例の傾向には顕著な変化が見られないことから、耐酸性な

ど一般的な腐食に対する耐食性にはそれほど大きな影響をおよぼしていないことが推察される。

5. 価格の推移

1960 年より 84 年までの SUS 304 の価格の推移を、この間の卸売物価指数とともに図 5 に示す。この図より物価指数に比べてステンレス鋼の価格は上昇率が小さく、多くの合理化努力がはらわれたことを推察させる。しかしこの中には原料代を節減する手段の一つとして、主要耐食成分の添加量を削減することにより達成された部分も含まれるわけで、ユーザーからみてやや複雑な感懐をおぼえるところである。

6. おわりに

ステンレス鋼の規格には、世界中のどこの規格をみても成分含量に数%の幅があり、またこの体系はステンレス鋼がはじめて世に出て以来、全く変わっていない。この幅は技術的に未発達であつた初期に、多分製鋼技術における制御の限界を吸収するために設定されたと推定される。したがって規格化された各鋼種の耐食性のイメージは、ほぼ規格幅の中間値の成分構成のところに近いと考えるのが自然であろう。これを、技術が向上し、狙った任意の含有量に自由に設定できるからといって、規格の下限に完全に寄せることは、ステンレス鋼を開発し育ててきた多くの先人の意志に背くことになるし、何よりも困ることは、過去に蓄積したデータと実績が信用できなくなる点である。

しかし、すべての製品を一律に元に戻すことは、省資源、省エネルギーの見地から当を得ていないし、またその必要もない。性能からみて適正なレベルを維持し、またメーカー側からみて適正な価格を確保するために、最近の技術的、および社会的各種要因を折りこんで、規格体系を見直す時期にきていると思われる。

当面、ユーザーに要請されることは、ステンレス鋼を使用するに当たり環境と材料の相対的關係を正確に把握することであろう。耐食性に余裕がある場合は何ら気にすることなく市販材料を使つてよいが、これが少ない場合は購入時に成分値に制限を設け、メーカーと個別に折衝することが必要となる。参考までに著者らが現在設定し採用している成分値の制限の例を表 5 に示しておく。

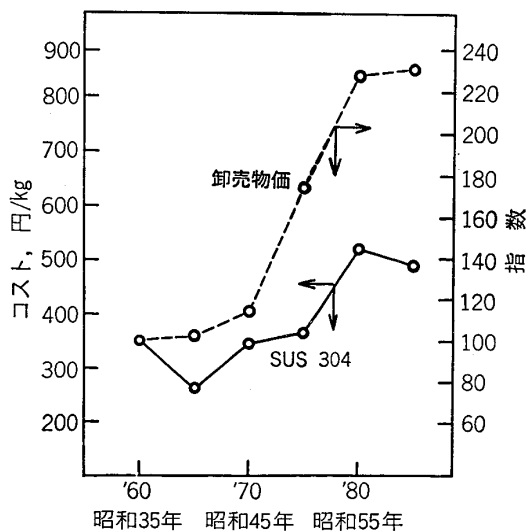


図 5 SUS 304 の価格および卸売物価指数の経時変化

表 5 ステンレス鋼の購入仕様における成分値規制の例

鋼種	C	Cr	Ni	Mo
SUS 304	≤0.08	≥19.0	≥9.0	—
SUS 304L	≤0.02	≥19.0	≥10.0	—
SUS 316	≤0.08	≥17.0	≥12.0	≥2.5
SUS 316L	≤0.02	≥17.0	≥13.0	≥2.5