
高純度高 Cr フェライト系ステンレス鋼

Ultra-low C and N High Chromium Ferritic Stainless Steels

吉岡 啓一(Keiichi Yoshioka) 鈴木 重治(Shigeharu Suzuki) 木下 昇(Noboru Kinoshita) 平野 忠男(Tadao Hirano) 広瀬 洋一(Youichi Hirose) 黒沢 政男(Masao Kurosawa)

要旨：

高純度高 Cr フェライト系ステンレス鋼，SR 26-1，S 30-2 および SR 26-4 は経済的な精錬技術である当社の SS-VOD プロセスにより量産されている。これらの鋼の化学成分的特徴は，じん性と耐食性の確保のために C および N を極低量まで低減し，また溶接部の鋭敏化防止のために Nb を添加した点にあり，応力腐食割れを生じないことおよび耐食性に優れていることから，熱交換器および各種プラント材料に用いられる。特に Mo の多い S 30-2，SR 26-4 では AL6X，ハスチロイ C などに匹敵し，熱交チューブ，カ性ソーダおよび酢酸プラントなどに使用されてきている。ただし，溶接施工での溶接金属への C，N の汚染を防止するために十分な管理が必要である。

Synopsis：

Ultra-low C and N high chromium ferritic stainless steels, SR 26-1, S 30-2 and SR 26-4, have been produced by cost-saving steel making process called the "SS-VOD process". The chemical compositions of the steels are characterized by reducing C and N contents to extremely low levels to improve toughness and corrosion resistance, and by addition of Nb to prevent intergranular corrosion of weldments. Being free of stress corrosion cracking and superior in corrosion resistance, the steels have been used as materials for heat exchangers and various chemical plants. Especially, S 30-2 and SR 26-4 steels having 2-4% Mo exhibit excellent corrosion resistance on the same level as those of AL-6X and Hastelloy C, and have been applied to heat exchangers for caustic soda plants and rectification towers for acetic acid plants. To obtain weldments having good properties as mentioned above, however, some appropriate measures in welding is necessary.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

吉岡 啓一^{*2} 鈴木 重治^{*3} 木下 昇^{*4} 平野 忠男^{*5} 広瀬 洋一^{*6} 黒沢 政男^{*7}

Ultra-low C and N High Chromium Ferritic Stainless Steels

Keiichi Yoshioka, Shigeharu Suzuki, Noboru Kinoshita, Tadao Hirano, Youichi Hirose, Masao Kurosawa

要旨

高純度高 Cr フェライト系ステンレス鋼, SR 26-1, S 30-2 および SR 26-4 は経済的な精錬技術である当社の SS-VOD プロセスにより量産されている。これらの鋼の化学成分の特徴は, じん性と耐食性の確保のために C および N を極低量まで低減し, また溶接部の鋭敏化防止のために Nb を添加した点にあり, 応力腐食割れを生じないことおよび耐食性に優れていることから, 熱交換器および各種プラント材料に用いられる。特に Mo の多い S 30-2, SR 26-4 では AL 6X, ハステロイ C などに匹敵し, 熱交換チューブ, カ性ソーダおよび酢酸プラントなどに使用されている。ただし, 溶接施工での溶接金属への C, N の汚染を防止するために十分な管理が必要である。

Synopsis:

Ultra-low C and N high chromium ferritic stainless steels, SR 26-1, S 30-2 and SR 26-4, have been produced by cost-saving steel making process called the "SS-VOD process". The chemical compositions of the steels are characterized by reducing C and N contents to extremely low levels to improve toughness and corrosion resistance, and by the addition of Nb to prevent intergranular corrosion of weldments. Being free of stress corrosion cracking and superior in corrosion resistance, the steels have been used as materials for heat exchangers and various chemical plants. Especially, S 30-2 and SR 26-4 steels having 2-4% Mo exhibit excellent corrosion resistance on the same level as those of AL-6X and Hastelloy C, and have been applied to heat exchangers for caustic soda plants and rectification towers for acetic acid plants. To obtain weldments having good properties as mentioned above, however, some appropriate measures in welding is necessary.

1 はじめに

SUS 304 および SUS 316 等で代表されるオーステナイト系ステンレス鋼は一般に加工性と耐食性に優れているので, 汎用鋼として化学プラント用部材, 温水環境下での熱交換パイプ等に使用されている。しかし, これらのステンレス鋼は応力腐食割れ感受性が高く, 塩素イオンを含む苛酷な腐食環境下での使用において, それに起因する腐食事故が生ずる場合が多々あり問題となる。

一方, フェライト系ステンレス鋼では, 応力腐食割れ感受性はなく, また Cr あるいは Mo 含有量の増加に伴って耐孔食性および耐隙間腐食性が向上するので, この意味では Cr フェライト系ステンレス鋼は上記の用途に対し適正な材料といえる。しかしながら, 従来のフェライト系ステンレス鋼は特に溶接部での延性およびじん性が一般にオーステナイト系ステンレス鋼に比べ著しく劣るため上記の用途への使用は制限されていた。

フェライト系ステンレス鋼の延性およびじん性は一般に Cr 含有量の大小に著しく影響を受け, Cr 含有量が増加するに従い低下し, これらを改善するには鋼中の C, N 量の著しい低減が極めて有効であることが Binder ら¹⁾ によって明らかにされた。この結果に従って, 米国 Airco 社で真空高周波溶解炉 (VIF) と電子ビーム精錬炉の組み合わせによる低炭低窒素の E-Brite 26-1 (26 Cr-1 Mo) が製造されたが²⁾, なにぶんにも経済的に高価となり, 同鋼の使用は極めて制約されていた。

近年, ステンレス鋼の製鋼プロセスの進歩は目覚しく, VOD あるいは AOD 法が開発されるに至って, 鋼中の C, N を安価に低減できるようになったが, その低減も十分ではなく, さらに極低量までに低減できて, しかも経済的な製鋼プロセスの開発が望まれていた。

当社では, 長年上記の製鋼プロセス開発に鋭意努力を重ね, 世界的にも画期的な SS-VOD プロセスの開発に成功した。そこで, 高 Cr 含 Mo 鋼に実績のある昭和電工株式会社と技術提携し, SHOMAC 30-2 (S 30-2) の委託製造と, SHOMAC RIVER 26-1 (SR 26-1) および SHOMAC RIVER 26-4 (SR-4) 鋼の協同開発およびそれらの製造に至っており, 発電所のコンデンサーチューブ, 排煙脱硫装置, 隔膜法電解ソーダの濃縮工程および有機酸プラント等の部材に用いられている。

SS-VOD プロセスについてはすでに岩岡ら³⁾ により詳細な報告がなされているので, 本稿では高 Cr 鋼の延性, じん性および耐食性についての実験室的検討結果と, SS-VOD プロセスで製造された SR 26-1, S 30-2 および SR 26-4 の材質の特徴について紹介する。

2 C, N 低減効果

2.1 じん性

Fig. 1 に 30 Cr-2 Mo 鋼の TIG 溶接金属のシャルピー衝撃特性に及ぼす C および N 量の影響を示す⁴⁾。シャルピー衝撃特性は C,

*1 昭和60年5月24日原稿受付

*2 鉄鋼研究所薄板研究部ステンレス鋼研究室主任研究員 (課長)・工博

*3 鉄鋼研究所薄板研究部ステンレス鋼研究室室長 (部長)

*4 阪神製造所ステンレス部生産技術室主任 (部長補佐)

*5 昭和電工(株)秩父研究所主席研究員 (課長)

*6 昭和電工(株)秩父研究所主席研究員 (課長)

*7 昭和電工(株)金属材料事業部金属材料開発部課長補佐

N 量の大小によって大きく影響を受け、それらの量の増大に従い延性-ぜい性遷移温度が高くなり、じん性は低下する。

Fig. 2 に、C と N をそれぞれ 30 および 60 ppm 含む 26Cr-1Mo および 30Cr-2Mo 鋼の 4mm 厚板のじん性に及ぼす熱処理 ($1200^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ min}$) 後の 700°C までの冷却速度の影響を示す³⁾。水冷したものが最も良好なじん性を呈し、冷却速度が遅くなるに従いじん性が低下する。Fig. 3 に、 1200°C から水冷後、 $700 \sim 900^{\circ}\text{C}$ で 60 min の熱処理を施した場合のシャルピー衝撃試験結果を示す³⁾が、水冷後の熱処理によりじん性が低下する。このように、高温からの冷却速度の低下あるいは冷却後の熱処理によってじん性が低下する原因は、著者らによって明らかにされたように³⁾ 上記の熱履歴を受けると結晶粒界に Cr 炭窒化物が析出し、それが割れの起点となるためと考えられる。一般に、高 Cr フェライト系ステンレス鋼においては、高温からの冷却中に Cr 炭窒化物が粒界に析出しやすく、これに起因してじん性低下を招くので、溶接部のじん性を考慮すると (C+N) 量を 100 ppm 程度まで低減する必要がある。

フェライト系ステンレス鋼では、C, N を固定するために Ti あるいは Nb 等の炭窒化物形成元素を添加する場合がある。Fig. 4 に (C+N) で約 180 ppm を含む 25Cr-3Mo 鋼の TIG 溶接金属のじん性に及ぼすこれらの安定化元素の影響を示す³⁾。じん性が最も良好なものは安定化元素無添加鋼であり、0.3% の Ti または Nb の安定化元素の添加によりじん性は低下し、特に Ti 添加鋼でその低下が著しい。この原因は、Ti または Nb 添加鋼では溶接冷却過程でこれらの炭窒化物が Cr 炭窒化物より析出しやすく、特に Ti 含有鋼では粗大な TiN が析出し、これが割れ発生の起点となりやすいためと考えられる。したがって、高純度フェライト系ステンレス鋼のじん性の点から過剰の安定化元素の添加は好ましくないが、2.2 節で述べる溶接部の鋭敏化防止の点から、安定化元素の添加は必要であり、また、その添加は、じん性の点から、Ti よりも Nb が好ましい。

Fig. 5 に、 $1000 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ の温度域で 10 min 保持し結晶粒径を調整した後水冷し、さらに 1000°C で 10 min 保持後水冷した場合の、じん性に及ぼす結晶粒径および切欠形状の影響を示す³⁾。鈍い切欠試験片を用いて行うシャルピー衝撃試験では、じん性は結晶粒径の増大とともに低下する。一方、薄い Ti の板を試験片に重ね電子ビーム溶接で鋭利なクラックを導入した脆化ビーム試験片では、じん性は結晶粒径に影響されず、エネルギー遷移温度は約 30°C とほぼ一定であり、じん性は低い。これらの結果から、クラックの発生の難易は結晶粒の大小により影響を受け、一方クラックの伝播はそれにより影響を受けないことを示しているものと考えられる。

Fig. 5 に、 $1000 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ の温度域で 10 min 保持し結晶粒径を調整した後水冷し、さらに 1000°C で 10 min 保持後水冷した場合の、じん性に及ぼす結晶粒径および切欠形状の影響を示す³⁾。鈍い切欠試験片を用いて行うシャルピー衝撃試験では、じん性は結晶粒径の増大とともに低下する。一方、薄い Ti の板を試験片に重ね電子ビーム溶接で鋭利なクラックを導入した脆化ビーム試験片では、じん性は結晶粒径に影響されず、エネルギー遷移温度は約 30°C とほぼ一定であり、じん性は低い。これらの結果から、クラックの発生の難易は結晶粒の大小により影響を受け、一方クラックの伝播はそれにより影響を受けないことを示しているものと考えられる。

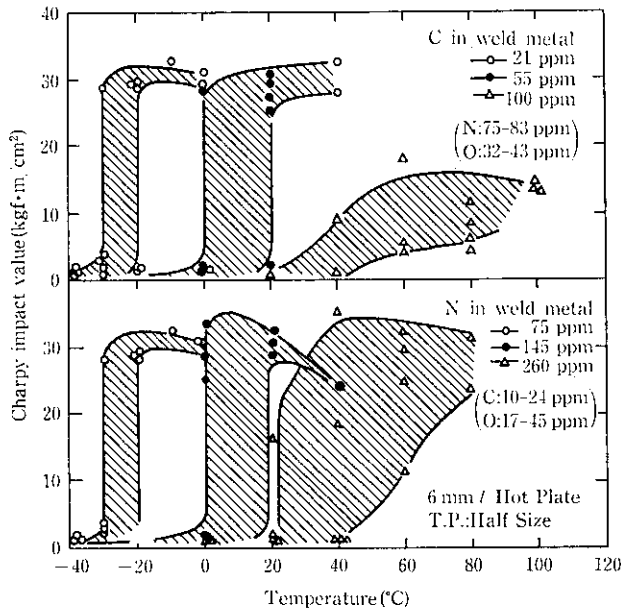


Fig. 1 Effect of (C+N) content on Charpy impact toughness of TIG weld metals

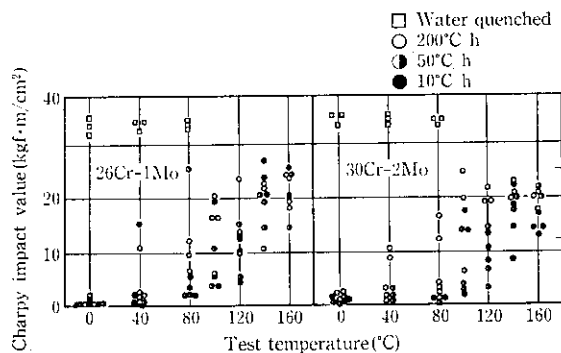


Fig. 2 Charpy absorbed energy vs. test temperature plots of specimens cooled at various cooling rate from 1200°C to 700°C , followed by water quenching (4 mm thick, 2 mm V-notch)

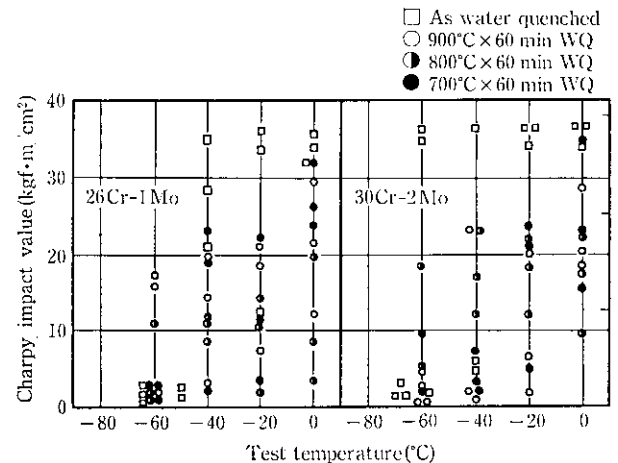


Fig. 3 Charpy absorbed energy vs. test temperature plots of specimens reheated after solution treatment at 1200°C (4 mm thick, 2 mm V-notch)

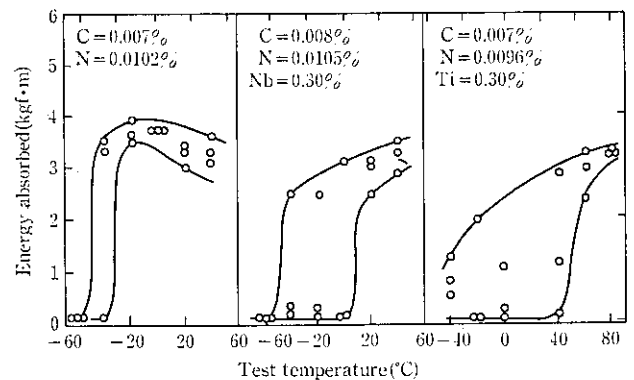


Fig. 4 Charpy energy vs. temperature curves for TIG weld metals of 2 mm thick sheet of 25% Cr-3% Mo steels containing 0.018% (C+N) and Nb or Ti (welding was carried out with Ar gas shielding on both surfaces.)

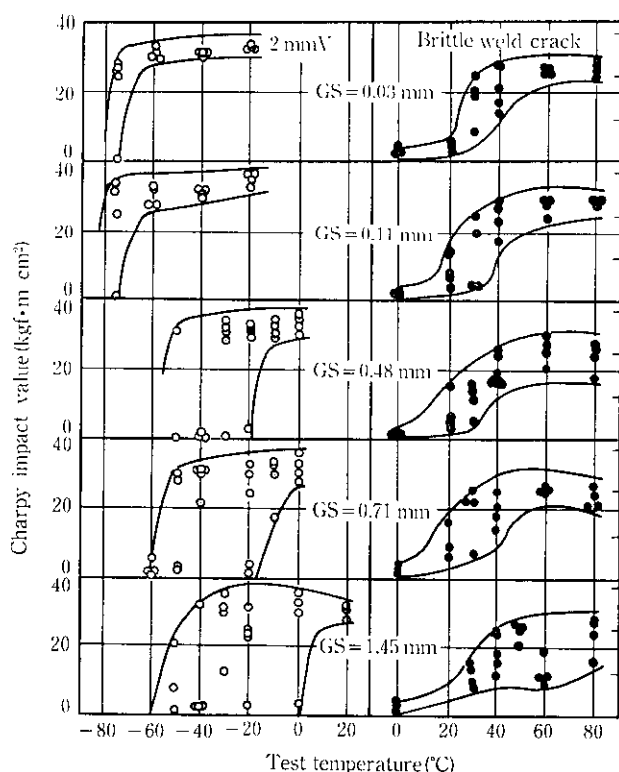


Fig. 5 Effects of notch sharpness and grain size on Charpy impact toughness of the 4 mm-thick plate of 26Cr-1Mo steel solution-treated at 1000°C

したがって、切欠じん性の改善という点から結晶粒の微細化が極めて有効であり、この意味では高温での長時間加熱は好ましくない。また、突合せ溶接部の溶込不良等の鋭利な欠陥がある場合は切欠じん性は高純度フェライト系ステンレス鋼といえども低いので3.4で述べるように溶接施工方法には留意する必要がある。

2.2 耐食性

Fig. 6にTIG溶接部の粒界腐食感受性に及ぼす(C+N)量の影響を示す³⁾。(C+N)量が150ppm以上では粒界腐食を生ずるが、それ以下では安定化元素を添加しなくても粒界腐食感受性は低い。

Table 1に種々の高Cr鋼板のTIG溶接部の耐孔食性に及ぼす(C+N)量の影響を示す。(C+N)量が150ppm以上では孔食が発生し腐食減量が増大する。しかし、(C+N)量が高くてもNbあるいはTi等の安定化元素の添加により孔食発生は防止される。

Table 2に(C+N)量として100ppmを含む26Cr-1Mo鋼および26Cr-1Mo-0.2Nb鋼を1200°Cで5min加熱後空冷した場合および空冷後650°Cで30minの鋭敏化処理をした場合についてStrauß試験を行った結果を示す。空冷した場合はいずれの鋼種も粒界腐食感受性は低いが、鋭敏化処理を施した場合では安定化元素無添加鋼で粒界腐食感受性が生ずる。したがって、高純度高Crフェライト系ステンレス鋼においても多層溶接のように熱サイクルを受ける場合、鋭敏化防止の点から安定化元素の添加が必要である。また多層溶接を行わない場合でも、後述するように、溶接雰囲気からの溶接金属への浸炭、浸窒が生ずる可能性があるため、安定化元素を添加する必要がある。

Fig. 7に、1%Na₂Cr₂O₇・2H₂Oを添加した20%NaCl水溶液中での孔食発生挙動を電位測定により調査した結果⁹⁾を示す。29Cr-2MoおよびそのNb安定化鋼は、SUS304および316に比べ孔

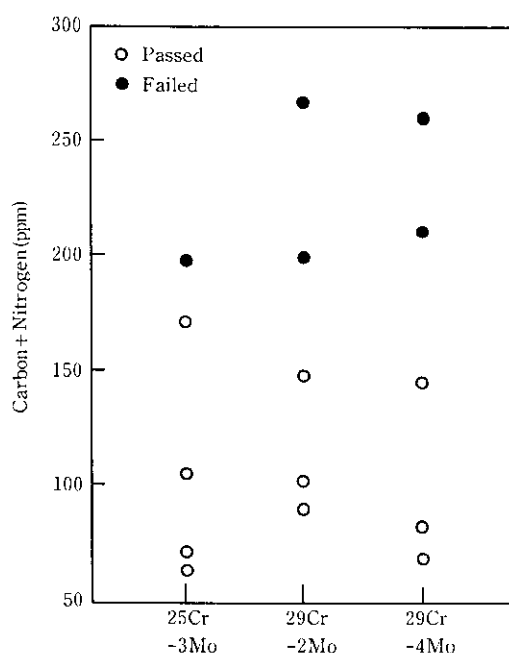


Fig. 6 Results of Strauß test on TIG weld metals of 2 mm thick sheets of high Cr-Mo steels containing various amounts of C and N (welding was carried out with Ar gas shielding on both surfaces.)

Table 1 Immersion test results in 5% FeCl₃ aq. solution (FeCl₃·6H₂O 50 g/l+HCl 1.83 g/l) at 50°C for 24h

	(C+N) content (%)	Stabilizing element (%)	Corrosion rate (g/m ² ·h)
25Cr-3Mo	0.020	—	2.09
	0.025	—	14.5
	0.025	0.28Ti	0.02
	0.025	0.33Nb	0.02
29Cr-4Mo-2Ni	0.012	—	0.02
	0.026	—	1.31

Table 2 Strauß test results on 26Cr-1Mo steels

Steel	Air-cooled from 1200°C after 5 min heating	Sensitized at 650°C for 30 min after air cooling from 1200°C
26Cr-1Mo	Pass	Fail
26Cr-1Mo-0.2Nb	Pass	Pass

食発生温度が高く、また孔食が発生してもそれが成長しないことがわかる。しかし、29Cr-2MoにNiを添加した鋼では、孔食発生温度はNi無添加鋼に比べ低く、また発生した孔食も生長しやすい。

Table 3は各種沸騰溶液中でのU-バンド試験での29Cr-2Mo鋼の応力腐食割れ感受性に及ぼすNi含有量の影響を示す。Ni含有量の増加とともに応力腐食割れ感受性は増大し、沸騰42%MgCl₂溶液中では0.5%Ni以上、1%Na₂Cr₂O₇・2H₂Oを添加した20%NaCl溶液中では2%Ni以上で割れが発生する。このようにNi含有量とともに応力腐食割れ感受性が増加する原因は、Fig. 7で示したようにNi添加により成長性孔食の発生しやすくなることと、すなわ

も酸性塩化物水溶液中で活性溶解しやすくなることと関係があると考えられる。

したがって、耐孔食性および耐応力腐食割れ性の観点から、高 Cr フェライト系ステンレス鋼中の Ni 含有量を極力低減すること

が必要である。

3 高純度高 Cr フェライト系ステンレス鋼

前述の実験室的検討結果をふまえ、各種腐食環境への適応性および経済性の観点から、SR 26-1、S 30-2 および SR 26-4 の 3 鋼種があるが、以下材質的な特徴について説明する。

3.1 化学成分および製造工程

Table 4 に SR 26-1、S 30-2 および SR 26-4 の化学組成を示す。いずれの鋼種も板および溶接部の加工性、じん性および耐食性の向上の観点から SS-VOD プロセスにより鋼中の C、N はそれぞれ 20~30 ppm、50~70 ppm 程度の極低量に低減され、さらに Nb 添加で安定化され、また Ni 含有量も低い。これら的高純度高 Cr フェライト系ステンレス冷延鋼板は、SS-VOD 精錬後連続鋳造によりスラブとし、熱間圧延、冷間圧延および焼鈍酸洗を経て製造される。

3.2 物理的および機械的性質

Table 5 に物理的性質を、また Table 6 に機械的性質を示す。いずれの高純度高 Cr フェライト系ステンレス鋼も強磁性であり、また、C、N 量が著しく低減されているので磁壁の移動が容易であるので軟質の優れた磁氣的性質を示す。また、機械的性質は、Cr、Mo 含有量が多くても C、N 量が極低量であるので比較的軟質である。

Fig. 8 に SR 26-1、S 30-2 および SR 26-1 の 3 mm 厚板のシャルピー衝撃試験結果を示す。いずれの鋼種も延性-ぜい性遷移温度が -50°C 以下でありじん性に優れる。しかし、一般にフェライト系ステンレス鋼のシャルピー特性は Fig. 9 に示すように板厚による影響が大きく、板厚が大きくなるに従いじん性は著しく低下する。したがって、高純度高 Cr フェライト系ステンレス鋼といえど

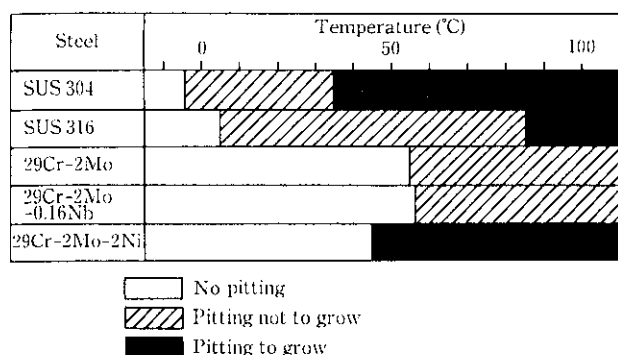


Fig. 7 Temperature dependency of pitting behaviour of steels in (20%NaCl+1%Na₂Cr₂O₇·2H₂O) solution

Table 3 Stress corrosion test results of 29Cr-2Mo steels in boiling 42% MgCl₂ and 20% NaCl solution containing 1% Na₂Cr₂O₇·2H₂O (U-bend specimens)

Steel	Boiling 42% MgCl ₂ solution	Boiling (20% NaCl + 1% Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O) Solution
29Cr-2Mo	Pass	Pass
29Cr-2Mo-0.5Ni	Fail	Pass
29Cr-2Mo-1Ni	Fail	Pass
29Cr-2Mo-2Ni	Fail	Fail

Table 4 Chemical compositions of SR26-1, S30-2, and SR26-4 stainless steel

(%)

	Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	N	Nb
SR26-1	Specification	≤0.010	≤0.40	≤0.40	≤0.03	≤0.02	25.0~27.5	≤0.6	—	1.21~1.5	—	15×(%C+%N) ~0.8
	An example	0.002	0.34	0.09	0.019	0.003	26.0	0.17	0.02	1.3	0.005	0.15
S30-2	Specification	≤0.010	≤0.40	≤0.04	≤0.03	≤0.02	28.5~32.0	≤0.6	—	1.5~2.5	—	15×(%C+%N) ~0.8
	An example	0.003	0.15	0.04	0.015	0.004	30.0	0.18	0.01	2.0	0.007	0.15
SR26-4	Specification	≤0.010	≤0.40	≤0.04	≤0.03	≤0.02	25.0~27.5	≤0.6	—	3.5~4.5	—	15×(%C+%N) ~0.8
	An example	0.003	0.09	0.09	0.004	0.002	25.5	0.26	0.01	3.97	0.006	0.15

Table 5 Physical properties of SR26-1, S30-2, and SR26-4 in comparison with those of commercial grade stainless steels

	SR26-1	S30-2	SR26-4	Type 316L	Type 430
Density (g/cm ³)	7.67	7.64	7.72	8.0	7.7
Specific heat ^{*1)} (cal/g·°C)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.11
Thermal conductivity ^{*2)} (cal/cm·s·°C)	0.045	0.045	0.045	0.039	0.062
Coeff. of expansion ^{*3)} (C ⁻¹)	11.0×10 ⁻⁶	9.8×10 ⁻⁶	1.1×10 ⁻⁶	16.0×10 ⁻⁶	10.4×10 ⁻⁶
Electrical resistivity (Ω/cm)	64×10 ⁻⁶	64×10 ⁻⁶	64×10 ⁻⁶	74×10 ⁻⁶	60×10 ⁻⁶
Young's modulus (kgf/mm ²)	2.1×10 ⁴	2.3×10 ⁴	2.1×10 ⁴	2.0×10 ⁴	2.0×10 ⁴
Magnetic property	Ferro-magnetic	Ferro-magnetic	Ferro-magnetic	Non-magnetic	Ferro-magnetic

*1 0~300°C

*2 20°C

*3 0~300°C

Table 6 Mechanical properties of 0.7 mm thick sheets of SR26-1, S30-2, and SR26-4 in comparison with those of type 316L and Type 430

Steel	0.2% proof strength (kgf/mm ²)	Tensile strength (kgf/mm ²)	Elongation (%)	Hardness HV (5kg)
SR26-1	41	53	32	165
S30-2	43	60	30	190
SR26-4	45	61	26	190
Type 430	35	53	30	167
Type 316L	28	63	50	170

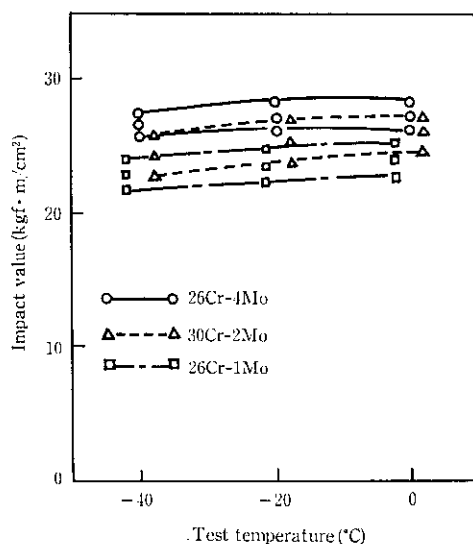


Fig. 8 Charpy impact properties of 3 mm thick plates

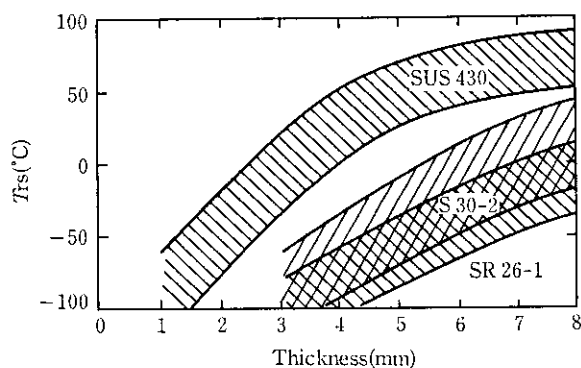


Fig. 9 Relation between ductile-brittle transition temperature and thickness of TIG weldments (Charpy impact test)

もその使用板厚に十分留意する必要がある、使用箇所および使用温度によって使用上限厚さは異なるが、6 mm 以上の厚みについてはクラッド鋼の使用が望ましい。

3.3 各種腐食環境下での耐食性

Table 7 に高純度高 Cr フェライト系ステンレス鋼について種々の温度の 3.5% NaCl 水溶液中での孔食電位を測定した結果を示す。一般に Cr, Mo 含有量が増加するに従い孔食電位が高くなり、また試験温度が高くなるに従い低下するが、いずれの鋼種も SUS 316L よりも孔食電位が高い。

Fig. 10 に 10% FeCl₃·6H₂O 水溶液中の浸漬試験結果を示す。

Table 7 Pitting potential in 3.5% NaCl solution (mV vs. SCE)

Steel	Test temperature, °C		
	80°C	70°C	60°C
SR26-1	271	304	452
S30-2	413	621	○
SR26-4	547	716	○
SUS 316L	96	—	174

○: Pitting potential was not observed.

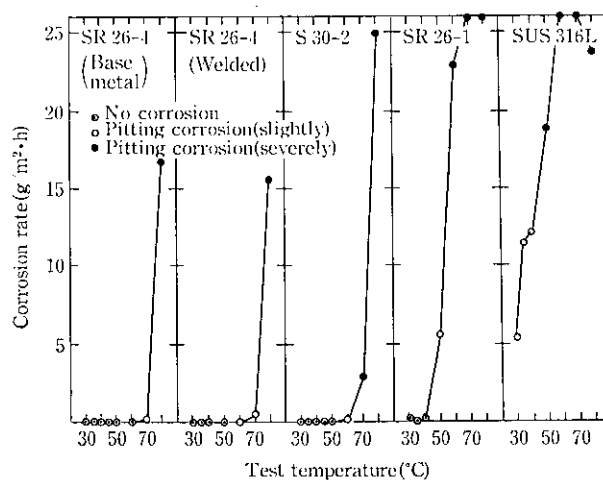


Fig. 10 Corrosion rate in 10% FeCl₃·6H₂O solution (48 h test)

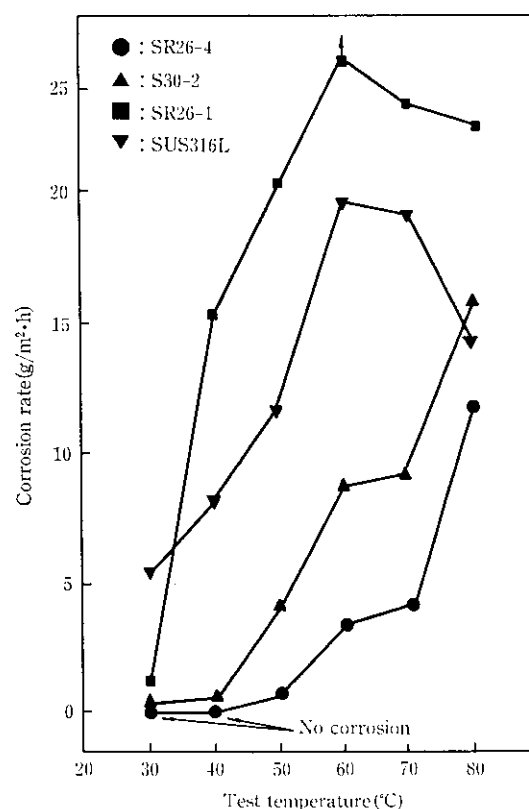


Fig. 11 Corrosion rate in 10% FeCl₃·6H₂O solution for 45 h (the specimens were tied with glass rods by rubber bands.)

SR 26-4 がもっとも良好な耐孔食性を示し、S 30-2、SR 26-1 の順で耐孔食性が低下するが、いずれの高純度フェライト系ステンレス鋼も SUS 316 L に比べ耐孔食性に優れている。Fig. 11 に試験片をゴムバンドでガラス棒をはさみ 10% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中で浸漬した場合の耐隙間腐食試験結果を示す。SR 26-4 はもっとも優れた耐隙間腐食性を示し、また S 30-2 も SUS 316 L に比べ耐隙間腐食性に優れる。

近年、AL6X (20Cr-25Ni-6Mo) 鋼が米国の発電所の熱交換チューブあるいは復水器管にも一部使用されているが、Fig. 12 にテフロンボルト締めで隙間構造をもった試験片を 1/20 N HCl を含む 10% FeCl_3 水溶液中に浸漬し、高純度高 Cr フェライト系ステンレス鋼と比較した結果を示す。SR 26-4 および S 30-2 とともに AL6X 相当材に比べ腐食減量は小さく、また隙間腐食発生温度も高く、耐隙間腐食性に優れていることがわかる。

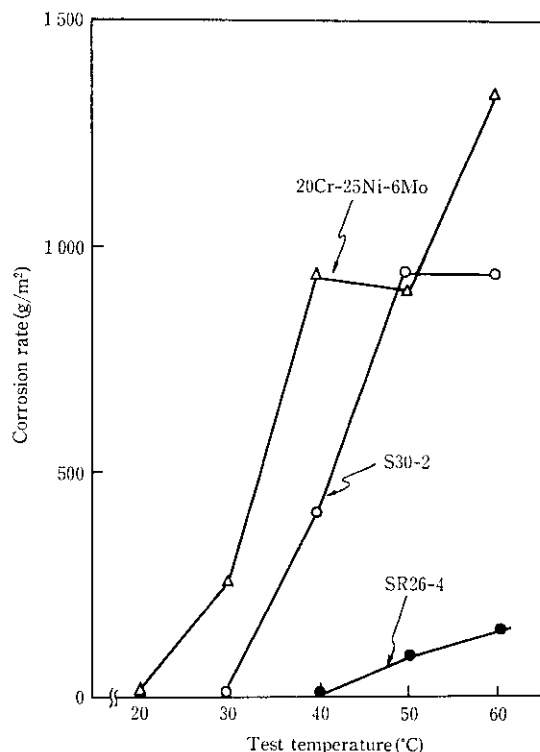


Fig. 12 Corrosion rate in (10% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 1/20 \text{ N HCl}$) solution for 48 h (the specimens were fastened by teflon bolt and nut.)

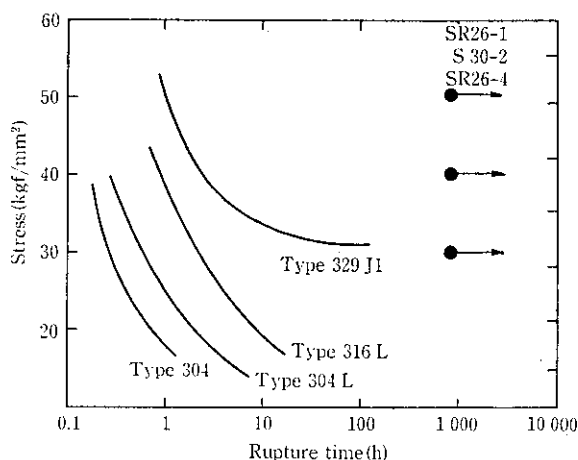


Fig. 13 Resistance to stress corrosion cracking of stainless steels uniaxially stressed in boiling 42% MgCl_2 solution

このように、SR 26-1、S 30-2 および SR 26-4 は耐孔食性および耐隙間腐食性に優れ、特に S 30-2 および SR 26-4 は AL6X と遜色がないことから、復水器管に十分適用できるものと考えられる。昭和発電株式会社市原火力発電所の復水器に 0.5~0.7 mm 厚の TIG 溶接管を取付け過去 5 年間確性試験を行ったが、漏洩事故もなく腐食箇所もほとんど観察されなかった。

Fig. 13 に沸騰 42% MgCl_2 水溶液中での応力腐食割れ試験結果を示す。高純度高 Cr フェライト系ステンレス鋼は、Ni 含有量が少ないのでいずれも応力腐食割れ感受性はない。

Fig. 14 と 15 に沸騰 HCl および H_2SO_4 水溶液中での腐食試験結果を示す。耐塩酸性および耐硫酸性は、それぞれ 1%、5% を越える濃度でいずれの高純度フェライト系ステンレス鋼も SUS 304 および SUS 316 L に比べ劣るが、それ以下の濃度域では逆に著しく優れることがわかる。

Table 8 に耐硝酸性および耐カ性ソーダ性を示す。耐硝酸性はい

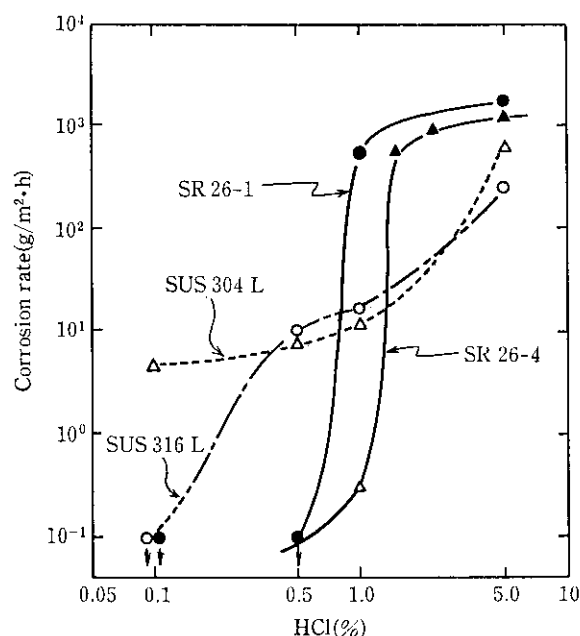


Fig. 14 Immersion test results in boiling HCl solution for 48 h

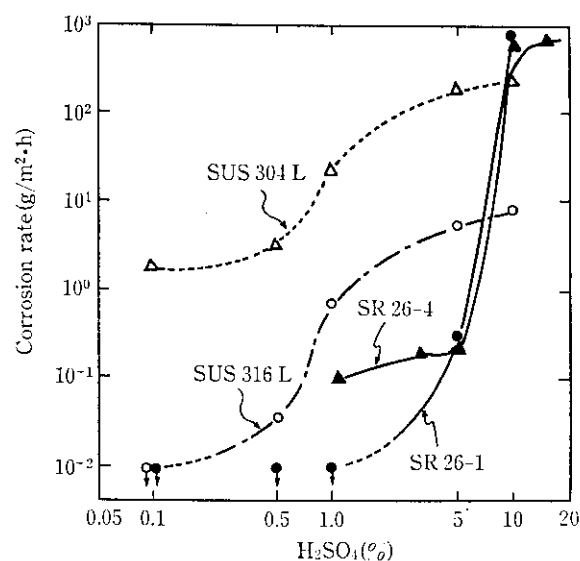


Fig. 15 Immersion test results in boiling H_2SO_4 solution for 48 h

ずれの高純度高 Cr フェライト系ステンレス鋼も C, N の極低化により腐食減量が小さく、粒界腐食感受性はない。また、この表での耐カ性ソーダ性は隔膜法カ性ソーダプラントの濃縮工程を想定して行った腐食試験結果であるが、いずれの高純度フェライト系ステンレス鋼も耐カ性ソーダ性に優れ、濃縮工程の第1および第2蒸発缶で従来国内で主に用いられている SUS 316 L よりも腐食速度が小さい。また、S 30-2 は、従来第1蒸発缶で用いられている純 Ni と同等の耐食性を示す。

Table 8 Immersion test results in 65% HNO₃ and (50% NaOH + 5% NaCl + 0.05% NaClO₃) boiling solutions, and in (30% NaOH + 10% NaCl + 0.05% NaClO₃) solution at 90°C

Steel	(g/m ² ·h)		
	65% HNO ₃ , boiling	50% NaOH + 5% NaCl + 0.05% NaClO ₃ , boiling*	30% NaOH + 10% NaCl + 0.05% NaClO ₃ , 90°C**
SR26-1	0.104	0.13	0.016
S30-2	0.005	0.019	0.007
SR26-4	0.004	—	—
SUS 316L	0.028	3.2	0.13
SUS 304L	0.144	2.0	0.095
Nickel	—	0.023	—

* Corrosive environment in first effect evaporator of heat exchanger for caustic soda

** Corrosive environment in second effect evaporator of heat exchanger for caustic soda

Table 9 に各種有機酸中での腐食試験結果を示すが、CH₃COOH, HCOOH および COOH に対し優れた耐食性を示す。Fig. 16 に、アセトアルデヒド法の酢酸製造プラントの精留工程を想定して実施した、H₂O-CH₃COOH-COOH 系の混酸水溶液中における腐食試験の結果を示す。いずれの高純度高 Cr フェライト系ステンレス鋼も腐食速度が 0.1 mm/year 以下を示す組成範囲は SUS 316 L は勿論のこと、Hastelloy C や Ti よりも広く抜群の耐食性を示す。

3.4 溶接性

2.1 で述べたように、溶接金属のじん性および耐食性は溶接金属中の C, N 量に大きく左右される。したがって、鋼板の C, N が極低量であっても溶接施工時に C, N のピックアップが生ずるとこれらの特性が低下するもので溶接施工方法が問題となる。

Fig. 17 は TIG 溶接でのトーチシールドの Ar ガス中の空気混入率と溶接金属部の N, O の関係を示す⁴⁾。少量の空気の混入でも溶接金属中の N, O 濃度がかなり増加することがわかる。Fig. 18 に SR 26-1 の 2 mm 厚板の TIG 溶接部の溶接金属のじん性にお

Table 9 Corrosion rates after immersion in boiling organic acid solutions for 48 h (g/m²·h)

Steel	80% CH ₃ COOH B.P.	50% HCOOH B.P.	10% (COOH) ₂ B.P.
SR26-1	0	0.09	0.14
S 30-2	0	0.04	0.14
SR26-4	0	0.02	0.12
SUS 316L	0.26	0.45	0.86
SUS 304L	0.29	1.48	—

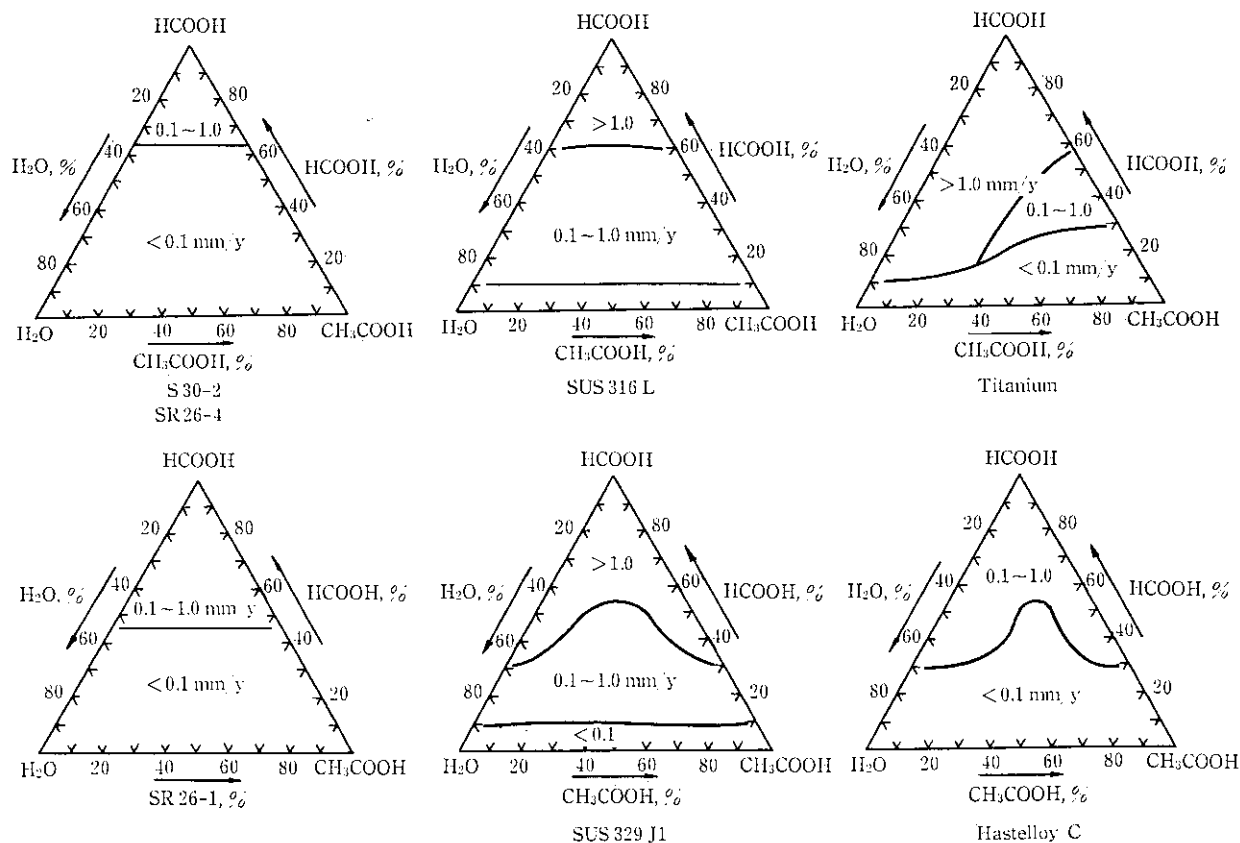


Fig. 16 Corrosion rate in boiling (CH₃COOH+HCOOH) solution

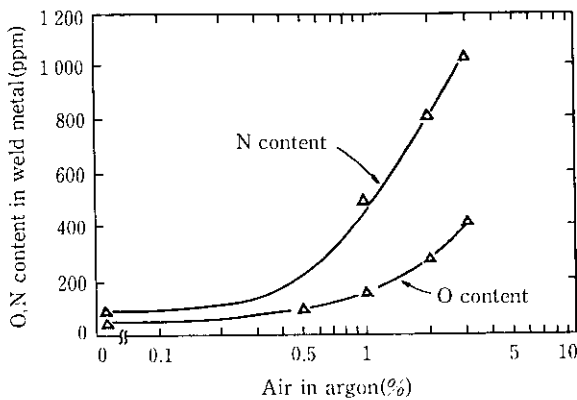


Fig. 17 N and O pick up of TIG weld metals due to the contamination of air in torch-side shielding Ar gas

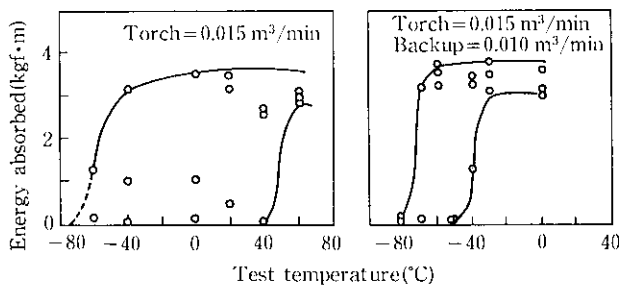


Fig. 18 Charpy energy vs. temperature curves for TIG weld metals of SR26-1 steel (TIG welding was performed with or without backup Ar gas.)

よばすバックシールドの有無の影響を示すが³⁾、バックシールドを施さないと溶接金属のじん性が著しく低下する。また、バックシールドを施さないと、溶接雰囲気からの浸炭により溶接金属で粒界腐食感受性が生じ、耐食性が低下する。したがって、溶接施工時には、シールドはトーチシールドのみならずバックシールドも十分行い、さらにアフターシールドも併用することが望ましい。また、鋼板に油が付着していると、溶接時に溶接金属での浸炭を招き、じん性および耐食性低下の原因となるので、有機溶剤で十分除去することも必要である。

また一般の溶接施工においては、溶接前後の予熱後熱を行う場合があるが、2.1 で述べたように、600~800°C 間の熱処理により Cr 炭窒化物が析出し、じん性が低下するので、予熱後熱は不要である。

他の溶接施工時での留意点として溶接欠陥の防止が挙げられる。2.1 で述べたように、高純度高 Cr フェライト系ステンレスであっ

Table 10 Typical welding conditions

Thickness	2 mm	4 mm	6 mm
Welding conditions			
Dia. of filler metal	2.0 mmφ	2.0 & 2.4 mmφ	2.0 & 2.4 mmφ
Tungsten electrode (2%ThO ₂)	1.6 mmφ	2.4 mmφ	2.4 mmφ
Current	70~100 A	100~140 A	140~180 A
Travelling speed	100~150 mm/min	100~150 mm/min	100~150 mm/min
Torch-shielding gas	8~16 l/min	10~20 l/min	10~20 l/min
Back-shielding gas	about 10 l/min	about 10 l/min	about 10 l
After-shielding gas	20~30 l/min	20~30 l/min	
Dia. of torch nozzle	16 mmφ	19 mmφ	19 mmφ
Joint symmetry	I batt	60°V groove	60°V & 60°× groove
Number of pass	1	2	3-4

ても切欠感受性が高く、溶接部での溶込み不良、アンダーカット、ピンホール、微細割れ等の溶接欠陥は切欠として作用して、じん性を低下させるので、これらを生じさせない配慮が必要である。このため、アークの始点、終点をルート部からはずして、タブを取付ける等の溶接方法の細部にわたって十分留意する必要がある。また、溶接方法として TIG 溶接がもっとも適しており、MIG あるいはプラズマ溶接では溶接金属中に O あるいは H が混入し、じん性を害するので好ましくない。

Table 10 に高純度高 Cr フェライト系ステンレス鋼の適正溶接条件の 1 例を示す。このような適正条件で溶接を行った場合の 30 Cr-2 Mo 鋼の TIG 溶接部の機械的性質を Table 11 に示す。適正条件で溶接を行うと高純度高 Cr フェライト系ステンレス鋼の特性が大きく生かされ、溶接部の継手性能が極めて良好であり、また耐食性も低下しない。

TIG 溶接において溶加棒を必要とする場合は、耐応力腐食割れ性の観点から合金の溶加棒の使用を標準とする。しかし、18 Cr-2 Mo 鋼のごとく初層以外はオーステナイト系ステンレス鋼の溶加棒 Y-316 L 等が用いられる場合があるが、この場合 2 層からの初層への浸炭、浸炭に十分留意し、溶接を行う必要がある。

3.5 用途例

以上述べてきたように諸特性ならびに今まで実施してきた広汎なフィールドテスト結果および納入実績から判断して、高純度高 Cr

Table 11 Mechanical properties of S30-2 steel

	Tensile properties					Bendability		Charpy impact properties	
	0.2% proof strength (kgf/mm ²)	Tensile strength (kgf/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Rupture pattern	r=2t	r=0	DBTT (°C)	Shelf energy (kgf·m/cm ²)
Mother metal 6 mm thick	43	57	32	72	Ductile	Good	Good	-20	25~30
Welded joint 6 mm thick	44	59	—	—	Ductile	Good	Good	-20~0	25~30
Weld metal 12 mm thick	51	60	25	71	Ductile	—	—	—	—

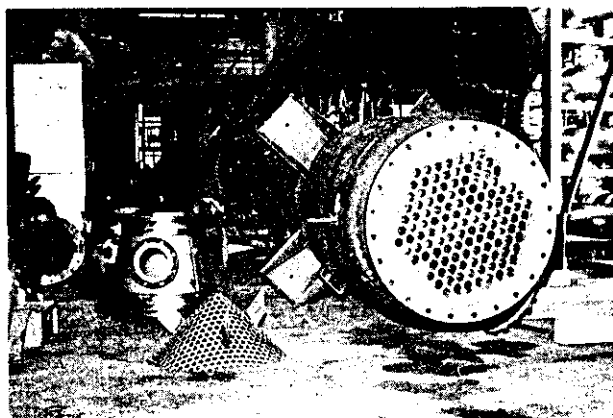


Photo 1 Heat exchanger for the caustic soda first effect evaporator made of S30-2 stainless steel

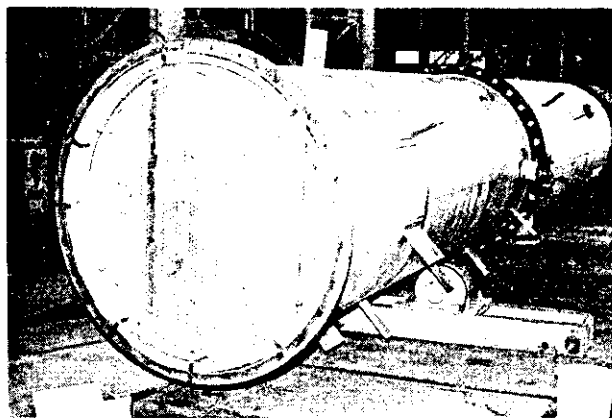


Photo 2 Rectification tower for acetic acid plant made of S30-2 stainless steel

フェライト系ステンレス鋼の主な用途として次の分野が挙げられる。

- (1) 酢酸、乳酸などの有機酸および誘導体の製造プラント
- (2) 塩素イオンを含むため、SUS 316 L などのオーステナイト系ステンレス鋼では、応力腐食割れ、孔食および隙間腐食を起こす環境
- (3) 隔膜法カ性ソーダプラント
- (4) 排煙脱硫などの公害防止関係プラント
- (5) 石油精製プラント
- (6) 食品関係プラント
- (7) 耐食性と磁気特性の両方が必要とされる用途。例えば軟質強磁性性を利用した電磁弁コア材など。

なお、実績の 1 例として、Photo 1 および 2 に SR 30-2 を用いて製作した酢酸プラント精留塔およびカ性ソーダ製造プラント濃度工程用の熱交換器を示す。

4 おわりに

極低 C および N 精錬技術である SS-VOD プロセスにより製造された高純度高 Cr フェライト系ステンレス鋼、SR 26-1, S 30-2 および SR 26-4 はオーステナイト系ステンレス鋼で見られるような応力腐食割れ感受性がないことは勿論のこと、各種腐食環境下で優れた耐食性を示し、また板および溶接部の延性およびじん性に著しく優れる。ただ、溶接施工においては、溶接面の脱脂およびガスシールド等の条件が不適当な場合、溶接金属で C, N の pick-up を生じ材質特性が低下するので留意する必要がある。

しかし、溶接施工技術の進歩により、上記の溶接に伴う施工上の制約が解かれている今日、高純度高 Cr フェライト系ステンレス鋼の使用例は、例えば、Ni や Ti 等が用いられている海水使用部材および各種化学プラント部材等の分野まで広がっている。今後ますます高純度高 Cr フェライト系ステンレス鋼の適用例が増えていくことが期待される。

参 考 文 献

- 1) W. O. Binder and H. R. Spendelow Jr: Trans. ASM, 43 (1951), 759
- 2) T. H. Harrington and R. B. Palmer: Electric Furnace Proceedings, 28 (1970), 34
- 3) S. Iwaoka, H. Kaito, T. Ohtani, N. Ohashi, M. Takeda, and N. Kinoshita: Stainless Steel '77 sponsored by Cimax Molybdenum Co., London, (1977)
- 4) 吉村亮一, 広瀬洋一: 溶接学会誌, 50 (1981) 3, 257
- 5) N. Ohashi, Y. Ono, N. Kinoshita and K. Yoshioka: ASTM, Special Technical Report, (1980), 202
- 6) 宮脇哲雄, 木下 昇, 小野 寛, 大橋延夫: 川崎製鉄技報, 11 (1979), 90