

耐応力腐食割れ性オーステナイト系ステンレス鋼 (YUS110M, YUS27A-M)の開発

Austenitic Stainless Steels (YUS110M and YUS27A-M) with
Stress Corrosion Cracking Resistance

中田潮雄⁽¹⁾
Michio NAKATA

高橋常利⁽¹⁾
Tsunetoshi TAKAHASHI

小野直人⁽¹⁾
Naoto ONO

赤松聰⁽²⁾
Satoshi AKAMATSU

柿原豊彦⁽³⁾
Toyohiko KAKIHARA

梁井和博⁽⁴⁾
Kazuhiro YANAI

抄録

加工性と共に耐応力腐食割れ性が必要とされる機器用ステンレス鋼として、SiとCuを活用したオーステナイト系ステンレス鋼の次の2鋼種を開発した。1)SUS304並の加工性とSUS316並の耐孔食性を有し耐SCC性に優れたYUS110M(18Cr-10Ni-2Si-2Cu-0.7Mo), 2)SUS304を越える深絞りや張出性が要求される機器に使用されているYUS27Aの耐SCC性を向上したYUS27A-M(17Cr-7Ni-1.5Si-2Cu)。本報告では、耐SCC性や加工性に及ぼすSiなどの影響の検討結果と開発鋼の特性を述べた。

Abstract

Two austenitic stainless steel grades for use of apparatus requiring stress corrosion cracking resistance together with workability have been developed, in which characteristics of Si and Cu are effectively applied. The two steel grades are, firstly, YUS110M (18Cr-10Ni-2Si-2Cu-0.7Mo) as a steel grade having a workability equal to SUS304, a pitting resistance equal to SUS316 and a superior SCC resistance, and secondly, YUS27A-M (17Cr-7Ni-1.5Si-2Cu) having a higher SCC resistance by improving YUS27A which is used for apparatus requiring higher deep drawability and higher punch stretchability exceeding these properties of SUS304. In this report, study results of the effects of Si on SCC resistance and workability and the characteristics of YUS110M and YUS27A-M are discussed.

1. 緒言

SUS304は優れた溶接性と加工性を有しているが、上水を加熱した温水などの中性塩化物環境において隙間腐食を起点とした応力腐食割れ(SCC)を生じた事例があり、例えば、電気温水器の缶体にはSUS444(新日本製鐵ではYUS190)が適用されている。

新日本製鐵はオーステナイト系(γ 系)ステンレス鋼の加工性を生かし耐SCC性を向上した鋼種として、旧称YUS110(16Cr-13Ni-4Si-1Cu)を有していたが、耐SCC性を確保するにはMoとP量を著しく低減する必要があるなど、製造性に難点があった。近年、給湯設備などの性能向上などに伴って加工性が重要視される機器もあり、下記2鋼種を開発した。

その一つは、給湯設備用としてSUS304並の加工性を有し、SUS316並の耐孔食性と隙間腐食性を有し、かつ上水の水質基準上限の200ppmCl⁻イオン環境で130°Cまで耐SCC性を有する γ 系ステ

ンレス鋼である。もう一つは、深絞り性や張出性に優れ、流しシンクやガスバーナー等に使用されているYUS27A(17Cr-7Ni-2Cu)の加工性を維持しつつ塩化マグネシウム溶液に対する耐SCC性を向上したステンレス鋼である。

2. YUS110Mの開発

成分設計に当って、耐食性及び加工性に加え熱間加工性に関する成分の影響に関する知見を活用した。特に、耐SCC性については、YUS110や温水器用に開発された各種 γ 系ステンレス鋼に見られるようにSiとCuが有効であり¹⁻⁴⁾、これら元素を含む既存鋼種と加工性の目標とするSUS304及び耐孔食・隙間腐食性を目標とするSUS316を比較材として検討した。

2.1 実験方法

SUS304, SUS316に加えSiやCuを含む γ 系ステンレス鋼8鋼種を用いた。用いた厚さ1mm前後の冷間圧延(以下、冷延と記す)製品

*⁽¹⁾ 技術開発本部 光技術研究部 主任研究員

*⁽²⁾ 光製鐵所 生産管理部 掛長

*⁽³⁾ 光製鐵所 生産管理部

*⁽⁴⁾ 光製鐵所 生産管理部 室長

板の化学成分を表1に示す。

SCC以外の特性については、合金元素量で整理されたデータを用い、その位置づけを把握した。耐SCC性については、上水の水質基準上限のCl⁻イオン200ppmをNaClで調整した溶液で評価した。試験片は耐SCC性の評価に有効とされるスポット溶接材で⁵⁾、30mm角と15mm角試験片を重ねて中央部を1点スポット溶接した隙間と溶接による応力を負荷した試験片を用いた。この試験片を50°Cから150°Cまで20°C間隔に保持した溶液中に7日間浸漬した。90°Cまでは蒸発防止用の冷却管を設けたガラス容器を用い、110°C以上はチタン製のオートクレーブを用いた。なお、比液量は30ml/cm²とし、試験繰返し数は2個とした。試験後のSCCの発生状況はスポット溶接部をドリルでくり抜き、隙間部を開放後100~500倍の顕微鏡により観察した。

表1 供試ステンレス鋼の化学成分 (mass%)

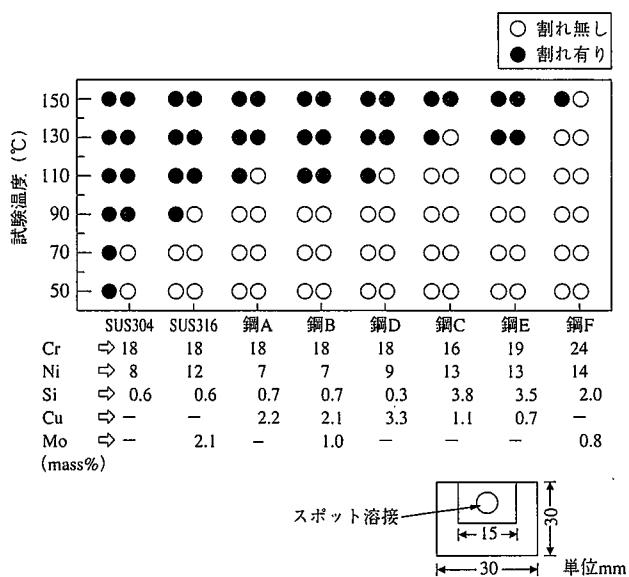
No	鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N
1	SUS304	0.052	0.57	0.91	0.029	0.004	9.11	17.95	0.13	0.13	0.017
2	SUS316	0.042	0.57	0.82	0.025	0.001	12.25	17.26	2.07	0.28	0.027
3	鋼A	0.040	0.66	1.09	0.029	0.004	6.43	17.48	0.15	2.21	0.056
4	鋼B	0.050	0.72	1.02	0.025	0.008	6.89	17.62	1.01	2.08	0.040
5	鋼C	0.051	3.79	0.56	0.015	0.002	12.52	16.32	0.005	1.10	0.031
6	鋼D	0.024	0.28	0.68	0.029	0.001	9.26	18.10	0.20	3.30	0.023
7	鋼E	0.060	3.49	0.26	0.018	0.003	13.35	19.30	0.20	0.74	0.052
8	鋼F	0.09	1.95	1.59	0.025	0.004	13.60	24.20	0.75	0.20	0.251

2.2 実験結果

2.2.1 耐SCC性

Cl⁻イオン200ppm溶液による50~150°Cでの耐SCC性の試験結果を、図1に示す。

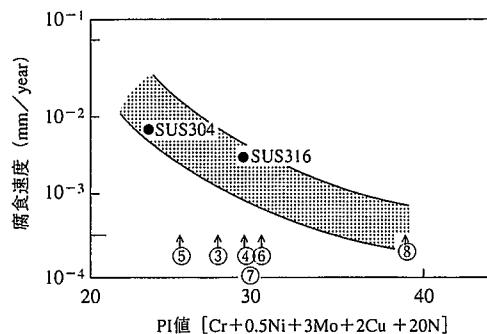
この結果、SUS304の限界温度は約50°Cであり、SUS316は約90°Cである。これに対して、SUS304とCr, Ni量がほぼ同じでCuを2ないし3%を含有する鋼A, B, Dの限界温度は100~110°Cであり、SUS304に比し約50°C優れた耐SCC性を示した。また、鋼AとBの比較から1%Moの添加はわずかながら耐SCC性を低下させるようである。

図1 スポット隙間材の耐応力腐食割れ性試験結果
(Cl⁻イオン 200ppm, 7日間)

一方、約1%Cuを含むSi添加鋼の鋼C(3.8Si-1Cu)と鋼E(3.5Si-0.7Cu)をみると、前記の鋼A, B及びDのCu単独添加鋼に比しNi量が高い効果もあるが、更に20°C前後限界温度が上昇している。鋼F(24Cr-14Ni-2Si-0.8Mo)は、目標温度130°Cをクリヤーするが、後述の加工性が劣る。いずれにしても、SiとCuは中性塩化物環境の耐SCC性に有効であり、複合添加系が良い。

2.2.2 耐隙間腐食性

図2は、30mm角と20mm角の試験片をポリカーボネート製のボルトとナットにより隙間を形成した母材試験片の4.9%NaCl, pH2, 70°C中での隙間腐食試験結果とP.I.値の関係である⁶⁾。腐食速度はP.I.値Cr+0.5Ni+3Mo+2Cu+20Nで整理され、SUS316と同等以上を得るにはP.I.値が29以上である。なお、図中の○付き数字は表1の供試材No.で、その位置づけを示した。

図2 各種ステンレス鋼の耐隙間腐食性の位置づけ
(4.9%NaCl, 70°C, 3000時間)

2.2.3 加工性

加工性については、図3を引用した⁷⁾。図は△Ni(%) = Ni + Cu + 0.5Mn + 35(C+N) - (Cr + 1.5Mo - 20)/12 - 15を用いて⁸⁾、引張試験における伸びとの関係を示したもので、SUS304並を得るには△Niが約2%以下が好ましい。

2.2.4 热間加工性

製造性については、熱間加工での割れ性とδ-フェライト量との関係を引用した⁷⁾。図4に供試材8鋼種の位置づけを示すが、熱間加工性を得るには、δ-Fe(%) = 3(Cr+Mo) + 4.5Si - 2.8Ni - 1.4(Mn+Cu) - 84(C+N) - 19.8が5%以下が好ましい。

2.3 YUS110Mの諸特性

これらの結果を総合して、18%Cr-2%Si-2%Cuを基本とした成分系を設定した。鋼成分の一例を表2に示す。

2.3.1 耐SCC性

前記と同様Cl⁻イオン200ppm溶液によるスポット溶接試験片のSCCの試験結果を図5に示す。YUS110Mの限界温度は目標の130°C

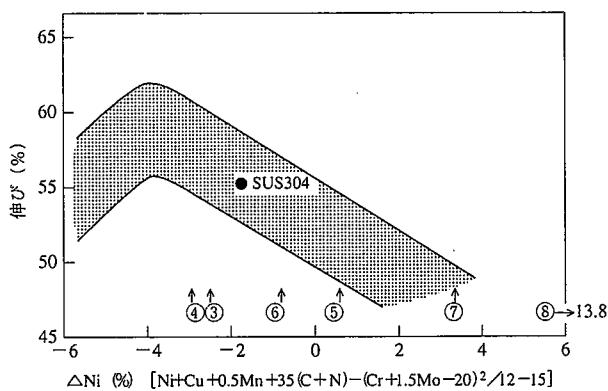


図 3 △Ni量と伸びの関係における各種ステンレス鋼の位置づけ

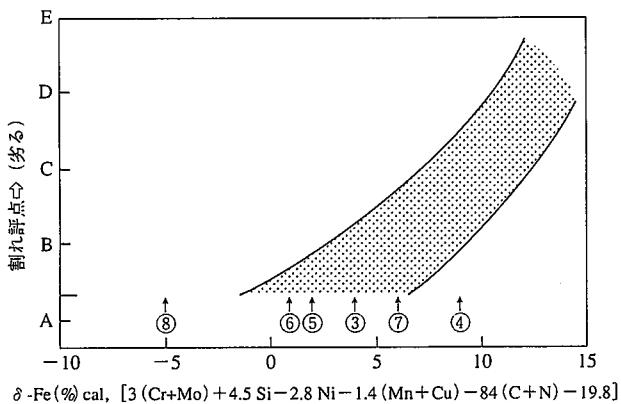
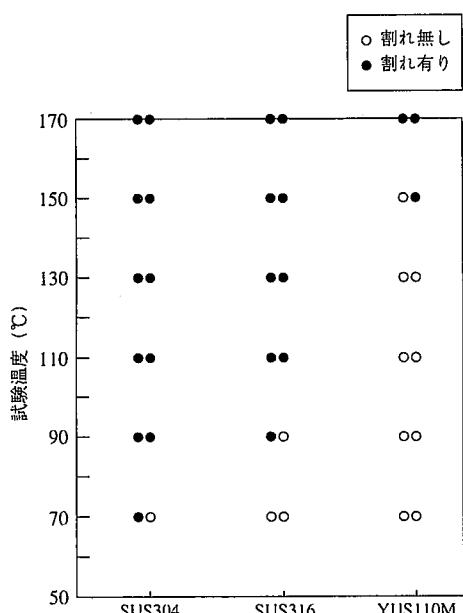


図 4 δ-Fe量と熱間割れ評点との関係における各種ステンレス鋼の位置づけ

表 2 YUS110Mの化学成分 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.050	1.90	0.61	0.020	0.001	10.25	17.70	0.79	2.02

図 5 YUS110Mの耐応力腐食割れ性
(スポット溶接隙間, Cl-イオン 200ppm, 7日間)

まで有する。

2.3.2 耐孔食, 隙間腐食性

Cl-イオン 200ppm, 85℃における孔食電位の測定結果を図 6 に、ポリカーボネートのボルト・ナットにより形成した隙間腐食試験片の再不動態化電位(E_R)を図 7 に示す。YUS110Mの耐孔食性はSUS316並で、耐隙間腐食性はそれ以上を有している。

2.3.3 加工性

表 3 及び表 4 に機械的性質と加工性をSUS304, SUS316と比較して示す。ほゞSUS304並の特性を有している。

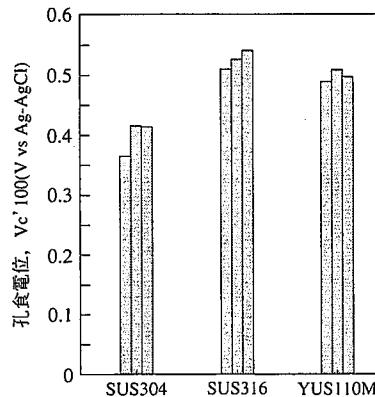


図 6 YUS110Mの耐孔食性(母材, Cl-イオン 200ppm, 85℃)

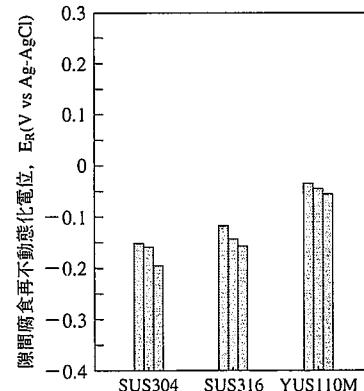


図 7 YUS110Mの耐隙間腐食性(母材隙間, Cl-イオン 200ppm, 85℃)

表 3 YUS110Mの機械的性質

特性値	方向	YUS110M	参考	
			SUS304	SUS316
0.2%耐力 (N/mm ²)	L	320	300	300
	V	310	290	300
	C	310	290	290
引張強さ (N/mm ²)	L	640	680	620
	V	610	630	600
	C	610	640	600
伸び (%)	L	47	50	46
	V	51	54	51
	C	51	55	50

注) JIS13号B試験片

試験片採取方向

L:圧延方向に平行 V:45° C:圧延方向と直角

表 4 YUS110Mの加工性

特性値	方 向	YUS110M	参考	
			SUS304	SUS316
加工硬化係数n	—	0.38	0.40	0.38
塑性歪み比r	L	0.85	0.90	0.80
	V	1.10	1.13	1.10
	C	0.79	0.83	0.95
	\bar{x}	0.95	1.00	0.99
限界絞り比L.D.R.	—	2.06	2.06	2.06
バルジ加工高さ(mm)	—	40.0	43.5	40.4
エリクセン値(mm)	母材	12.0	13.6	12.4
	溶接材	11.9	—	—

注1) 限界絞り比: 試験片形状80~97.5φmm, ボンチ40φmm, ダイス43φmm, しわ押さえ力1t, 潤滑油ジョンソンワックス#122

注2) バルジ加工: 試験片形状160mm 八角形, 円形ダイス100φmm, 肩半径4mm, しわ押さえ力37t

注3) エリクセン値: JIS A法

3. YUS27A-Mの開発

品質目標は、YUS27Aの加工性を維持し塩化マグネシウム溶液中で高Ni系のSUS304(以下、高Ni304と称す)と同等の耐SCC性を有することである。加工性は、前述のように△Niが-4~4の範囲で増加により伸びが減少することから、YUS27Aをベースに△Niを-4前後に設定し、耐SCC性などに及ぼすC, N, Si, Cr, Ni, Mo, Cu等の影響を検討した。

3.1 実験方法

YUS27A, 高Ni304に加え、真空溶解溶製によりC, N, Si, Cu, Ni, Moを変化させた表5に示す10種類のγ系ステンレス鋼を用い、厚さ1mmの冷延製品板の材質を評価した。

耐SCC性の評価は、JIS G0576に準拠し42%MgCl₂沸騰水溶液中で定荷重方式により応力15, 20kg/mm²を負荷し、破断時間を測定すると共に、50mm角試験片に直径30mmのTIGなめ付け溶接したリングビード試験片を、42%MgCl₂沸騰水溶液中に16時間及び24時間浸漬し、浸透探傷試験により割れの程度を評価した。また、耐孔食性についてはTIGなめ付け溶接試験片を2%FeCl₃溶液、50℃に168h浸

漬後の孔食深さと、JIS G0577に準拠し3.5%NaCl, 30℃中での孔食電位試験を行った。加工性の評価は、JIS Z2247B法によるエリクセン試験により評価した。

3.2 実験結果

3.2.1 耐SCC性

42%MgCl₂沸騰水溶液中での負荷応力比(負荷応力/0.2%耐力)とSCCの破断時間の関係を図8に示す。

破断時間はSiを1.0%添加してもYUS27Aと同等であるが、1.5%添加により向上し高Ni304と同等となる。また、1.5%Siに0.5, 1.0%Moを添加しても影響はない。一方、Niを高めた場合にも耐SCC性は改善されるが、高Ni304と同等以上を得るには低C, N化が必要である。なお、高Ni系にSiを添加すると大幅に向上した。

次に、TIGなめ付け溶接したリングビード試験片の42%MgCl₂沸騰水溶液中における耐SCC性の試験結果を、図9に示す。SCC感受性は1.5%Si添加や更にMoを添加した場合に高Ni304と同等であった。また、高Ni-低C, N系は高Ni304よりSCC感受性が低下した。

3.2.2 耐孔食性

2%FeCl₃溶液、50℃による浸漬腐食試験と3.5%NaCl, 30℃中の孔食電位試験の結果を図10, 11に示す。

両試験とも、Si添加及びSi, Mo添加により耐孔食性は向上した。

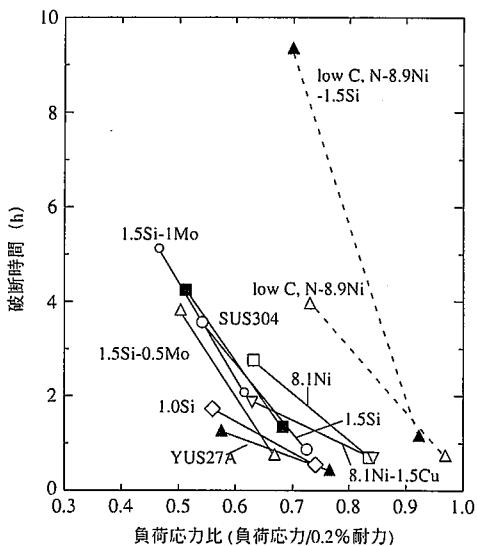


図8 負荷応力比と応力腐食割れ破断時間の関係

表5 供試材の化学成分 (mass%)

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N
SUS304	0.046	0.45	0.82	0.026	0.0070	9.03	18.07	0.13	0.19	0.041
YUS27A	0.042	0.69	1.13	0.027	0.0004	6.60	17.43	0.21	2.34	0.058
A	0.039	0.71	0.83	0.025	0.0004	8.14	17.63	0.19	1.50	0.028
B	0.039	0.71	0.83	0.025	0.0004	8.15	17.63	0.18	2.33	0.028
C	0.044	0.98	1.14	0.026	0.0003	6.60	17.40	0.21	2.34	0.058
D	0.044	1.51	1.14	0.025	0.0004	6.54	17.47	0.20	2.33	0.055
E	0.040	1.50	1.14	0.025	0.0004	6.53	17.47	0.53	2.31	0.053
F	0.040	1.50	1.13	0.025	0.0004	6.54	17.48	1.04	2.34	0.056
G	0.021	0.70	1.10	0.026	0.0040	8.87	17.35	0.18	2.32	0.010
H	0.021	1.50	1.10	0.026	0.0040	8.88	17.35	0.18	2.32	0.010

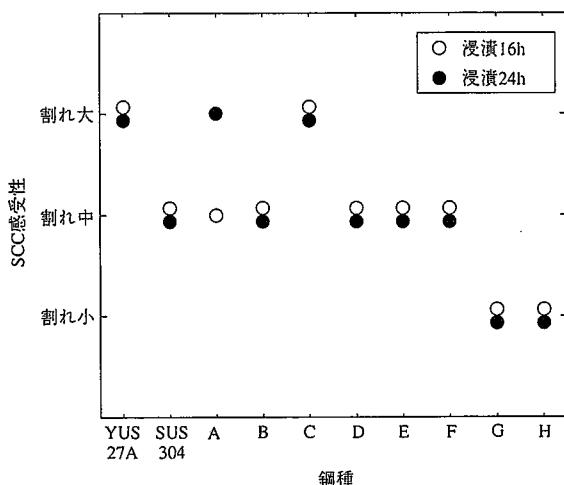


図 9 なめ付け溶接材の応力腐食割れ感受性

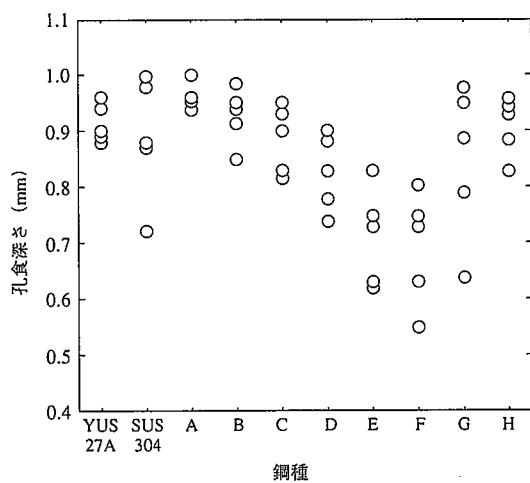


図 10 なめ付け溶接試験片の孔食深さ

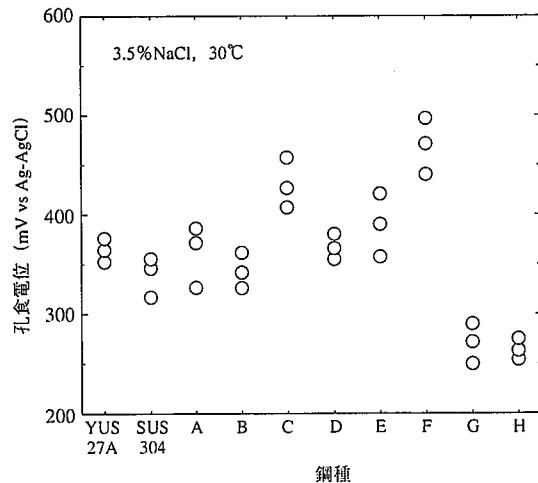


図 11 なめ付け溶接試験片の孔食電位

表 6 YUS27A-Mの化学成分 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N
代表値	0.05	1.50	1.06	0.016	0.002	7.00	17.11	0.10	2.30	0.06

一方、高Ni-低C, N系ではYUS27Aより孔食電位が低く、耐孔食性が劣る傾向がみられた。

3.2.3 加工性

JIS Z2247B法によるエリクセン試験の結果を図12に示す。エリクセン値はSiを1.5%まで添加しても影響なくYUS27Aと同等であり、更に、Moを添加すると加工性が低下する傾向がみられた。また、高Ni-低C, N系はCu添加の無い高Ni304と同等であった。

3.3 YUS27A-Mの諸特性

以上の結果とSi添加による相バランスの変化を考慮して、YUS27AよりCr量を低下しNi量を増加した17Cr-7Ni-1.5Si-2Cuを設定した。成分の代表例を表6に示す。

3.3.1 耐SCC性

42%MgCl₂沸騰水溶液中での破断時間と伸びの関係を図13に示す。開発鋼はYUS27Aと同等の伸びと高Ni304と同等以上の耐SCC性を有する。また、TIGなめ付けリングビード試験片の42%MgCl₂沸騰水溶液による浸漬試験後の状況を写真1に示すように、YUS27Aと高Ni304は割れを生じているが、開発鋼には割れは認められない。

3.3.2 加工性

機械的性質及び加工性をYUS27Aと高Ni304と比較して表7と図14に示す。開発鋼は高Ni304より優れ、YUS27Aと同等である。

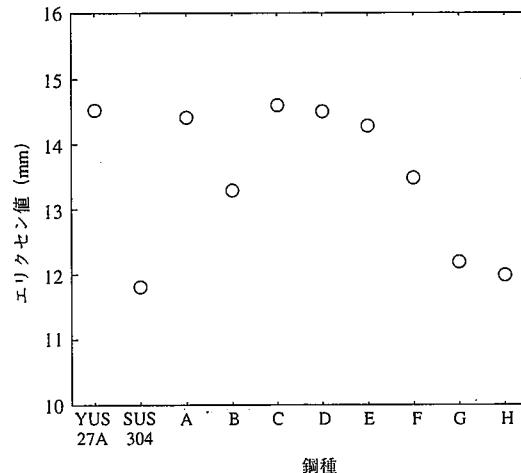


図 12 エリクセン試験によるエリクセン値

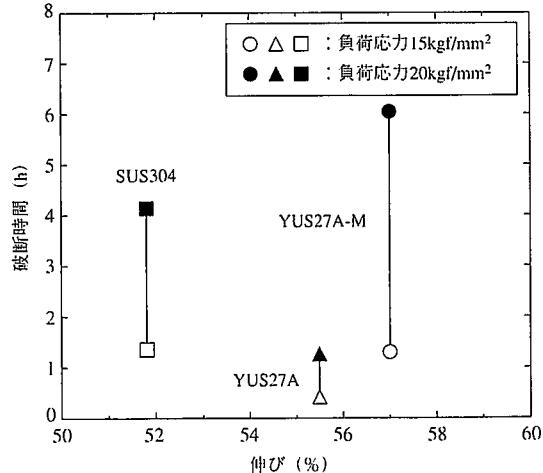


図 13 YUS27A-Mの破断時間と伸びの関係

4. 結 言

給湯設備用としてSUS304並の加工性を有し、SUS316並の耐孔食、隙間腐食性を備えた耐SCC性 γ ステンレス鋼のYUS110Mと、SUS304以上の深絞りや張出性が必要とされる機器用としてYUS27Aの耐SCC性を向上したYUS27A-Mを開発した。

(1) CuあるいはSiを添加した既存ステンレス鋼の品質評価によると、中性塩化物環境においてもこれらの元素は有効であり、上水の水質基準上限のCl⁻イオン200ppm溶液中で130°Cまでの耐SCC性を

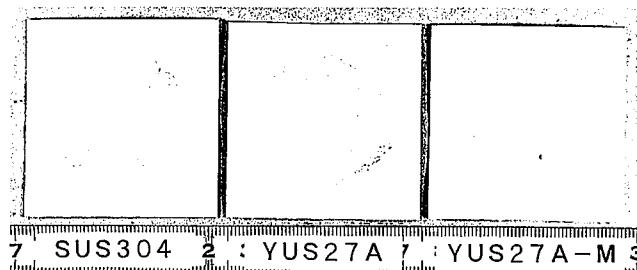


写真1 YUS27A-Mの応力腐食割れ感受性

表7 YUS27A-Mの機械的性質と加工性

特 性 値	YUS27A-M	YUS27A	SUS304
0.2%耐力 (N/mm ²)	281	257	298
引張強さ (N/mm ²)	657	629	668
伸び (%)	60	56	52
硬さ (Hv)	163	146	159
エリクセン値 (mm)	14.0	14.4	11.8
円筒絞りL.D.R.	2.13	2.13	2.00

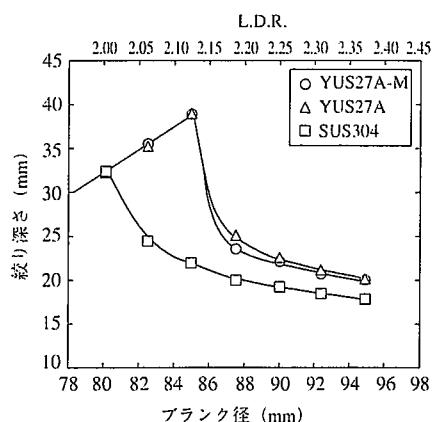


図14 YUS27A-Mの絞り成形性

得るには18Cr-10NiにSi及びCuをそれぞれ2%添加によって達成でき、また、Mo0.7%添加によりSUS316並の耐孔食性と隙間腐食性を有し、かつ加工性の低下も無くSUS304並を確保できた。

(2) 深絞り性や張出性が要求される用途に適用されているYUS27Aを高Ni系のSUS304並に耐SCC性を付与するには、加工性の劣化が無い1.5%Si添加が有効である結果を得た。

このようにSiとCuを活用したYUS110M(18Cr-10Ni-2Si-2Cu-0.7Mo)とYUS27A-M(17Cr-7Ni-1.5Si-2Cu)は、フェライト系ステンレス鋼では加工性が不足であった機器や特に加工性が必要とされる用途に適している。

参考文献

- 1) 辻川茂男 ほか: 材料とプロセス, 2, 2009(1989)
- 2) 松浦則之: 日本ステンレス技報, 23, 109(1988)
- 3) 宇城工: 川崎製鉄技報, 23 (1), 36(1991)
- 4) 足立俊郎: 日新製鋼技報, 60, 56(1989)
- 5) 辻川茂男 ほか: ASTM STP1194, Miami, 1992
- 6) 中田潮雄 ほか: 鉄と鋼, 63, S812(1977)
- 7) 新日本製鐵資料
- 8) Floreen, S., Mayne, C.R.: ASTM Spec. Tech. Publ. 370, 47 (1965)