

給湯機器用フェライト系ステンレス鋼 ("NSSC® ECO"シリーズ)の開発

Development of Ferritic Stainless Steels; "NSSC® ECO" Series, for Hot Water Supply System

松橋 透*
Toru MATSUHASHI

松橋 亮
Ryo MATSUHASHI

石丸 詠一郎
Eiichiro ISHIMARU

高橋 明彦
Akihiko TAKAHASHI

抄 録

温水環境における耐すきま腐食性に優れる高純度フェライト系ステンレス鋼：NSSC 190ECO および 220ECO を開発した。耐すきま腐食性に有効な Cr, Mo の適正化により各種の温水環境に応じた "ECO" ステンレス鋼のシリーズ化により、多様な鋼種提案が可能となった。本開発鋼は自然冷媒ヒートポンプ給湯器や家庭用燃料電池コジェネレーションシステムの温水タンクや配管に加え、潜熱回収型ガス給湯器二次熱交換器にも適用されている。

Abstract

NSSC 190ECO and 220ECO of ferritic stainless steels which have excellent crevice corrosion resistance in hot water environment were developed. The chemical compositions of these "ECO" series stainless steels are designed to improve crevice corrosion resistance by optimizing the Cr and Mo contents for each hot heater applications. These developed stainless steels have been applied to hot water tanks and pipes for the heat pump water heater systems and household fuel cell systems, and furthermore utilized for secondary heat exchangers for gas water heating systems.

1. 緒 言

水は我々人間に欠くことのできないものであり、質の高い生活にはその安全性と常時供給性が求められている。同時に水は金属の腐食を促進する働きを有するため、腐食による水の味の変化や赤水/青水、漏水等の問題を引き起こす場合があり、このため浄水施設や上水道配管などの水関連施設には耐食性に優れるステンレス鋼として汎用の SUS304 や SUS316L が用いられてきている。また風呂や洗い物に湯が多用されており、給湯設備の一つである電気温水器等の給湯設備にはステンレス鋼の温水タンクが用いられている²⁾。温水タンクは 50 年ほど前にほうろろからのステンレス鋼への切り替えが図られたが、温水中では SUS304 は応力腐食割れ (以下 SCC と表記) による漏水を生じたため³⁾、耐 SCC 性に優れ高耐食性を有する NSSC 190 (19Cr-2Mo-Nb, Ti) が開発され⁴⁾ 現在まで広く用いられている。その間に高度経済成長が終焉し、省エネルギー化やレアメタル Mo 高騰に対応した省資源化の潮流が訪れるなかでその環境 (Ecology) 課題における新たなニーズに合

わせたステンレス鋼, "ECO" シリーズが開発・展開されてきた。本報では, ECO シリーズ開発鋼の狙いとその特性, さらに温水タンク以外への用途展開について紹介する。

2. 温水タンク用材料"ECO"シリーズの開発指針

温水器では安価な深夜電力を活用するために電気ヒーターや、近年ではより発熱効率の高いヒートポンプシステムにより加温された水が温水タンクに保管され日中に湯として使用される。

一方新たな熱源として、燃料電池を用いて電気と湯を取り出すコジェネレーションシステムが誕生した。これは都市ガス等を改質した水素と大気中の酸素を用いて発電し、その際に発生する熱を給湯に利用する環境にやさしいと謳われたシステムである。本システムでも湯をためるタンクが必要であるが、燃料電池 (PEFC: 固体高分子形燃料電池) の作動温度は約 80°C のため、そこから取り出される湯は通常 65°C が上限とされる⁵⁾。これは従来の電気温水器の温度約 80°C に比べて低いため、PEFC 新システム用タンクに適した新材料の開発を目指した。具体的目標は上水 80°C にお

* 日鉄ステンレス(株) 研究センター 機能創製研究部 上席主幹研究員 山口県光市島田 3434 〒 743-8550

ける従来鋼 NSSC190 と同等の 65℃における耐すきま腐食性を有し、温水タンク材料として同等の材料特性を有することとした。

一方、耐すきま腐食性向上に有用な元素である Mo はレアメタルであり生産地の偏在による地政学的リスクなどにより過去に価格の乱高下を繰り返してきた。そのため上水 80℃において NSSC190 と同等の耐すきま腐食性を有する省 Mo 鋼の開発を二つ目の目標とした。

日鉄ステンレス(株)独自フェライト系ステンレス鋼における上記開発鋼の狙いを図 1 に示す。その詳細を以下で紹介する。

2.1 家庭用燃料電池コジェネレーションシステム温水タンク用ステンレス鋼 “NSSC 190ECO” の開発

当該鋼の開発にあたり、先述のように PEFC で発生する給湯温度は 65℃以下と従来の 80℃よりも低いため、本環境に見合う耐食性と原料コスト低減を指向した合金成分を検討した。事前検討において温水タンクに求められる耐すきま腐食性に対し Cr, Mo が有効であったため、本二元素の影響を検討した。なお Nb と Ti の複合添加は、溶接部加工性の向上と耐食性の向上、並びに表面疵抑制が可能となり⁴⁾、NSSC190 の材料特性を実現する合金設計の特徴であることから、NSSC190ECO, 220ECO においてもその設計思想を踏襲した。なおその含有率は両鋼の必要特性により変化させている。

供試材は実験室真空溶解した 17/19Cr-1/2Mo-Nb, Ti 鋼に圧延・焼鈍処理を施して 0.8mm の薄板に加工し、表面を 600 番湿式研磨処理した。すきま腐食試験片は供試材より 20×20mm および 20×50mm に切り出し、両者をスポット溶接した。スポット溶接の電流条件はナゲット径が板厚の二倍程度になるよう調整した。耐すきま腐食試験は以下条件とした。すなわち、試験液には特級試薬の NaCl と CuCl₂、純水から 600ppmCl⁻+20ppmCu²⁺ に調整したものをを用いた。この試験液を 65℃と 80℃に保持しその中に試

験片を 336 時間浸漬したのちの腐食速度と腐食深さの測定を実施した。腐食速度は繰り返し数 n2 の平均値で示した。

その結果を図 2 に示す。65℃において、80℃における従来鋼 NSSC190 相当の 19Cr-2Mo 鋼と同等の腐食速度を示したのは 19Cr-1Mo 鋼であり、17Cr 鋼では 2Mo 添加でも基準を満たさなかった。これは温度の低い環境では Cr が Mo よりも耐すきま腐食性に対して有効であるためと推定される。

耐すきま腐食性より 19Cr-1Mo 鋼を選定したが、本成分では Mo を従来鋼 NSSC190 よりも低下させたため引張強度 TS が低下した。そのため強度向上効果が高く安定化元素としても有用な Nb 量を図 3 に示すように 0.25%まで増加させることで従来の NSSC190 と同等の TS を満たすとともに溶接時の鋭敏化抑制効果の大きい成分設計が可能となった。上記結果により NSSC190ECO : 19Cr-1Mo-Nb, Ti 鋼を開発した。

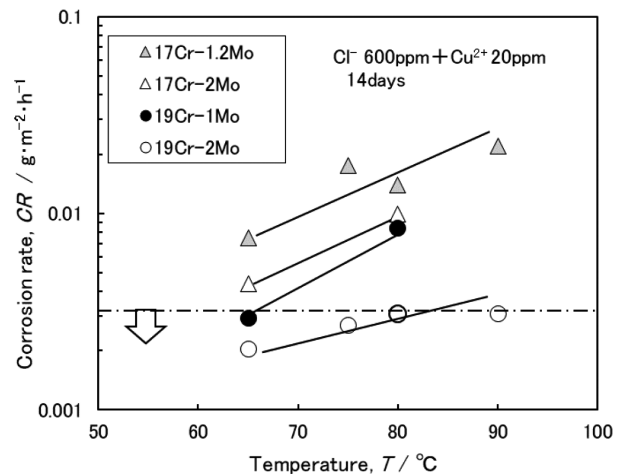


図 2 耐すきま腐食性に及ぼす温度と Cr, Mo 量の影響
Effects of temperature and Cr, Mo contents on crevice corrosion rate

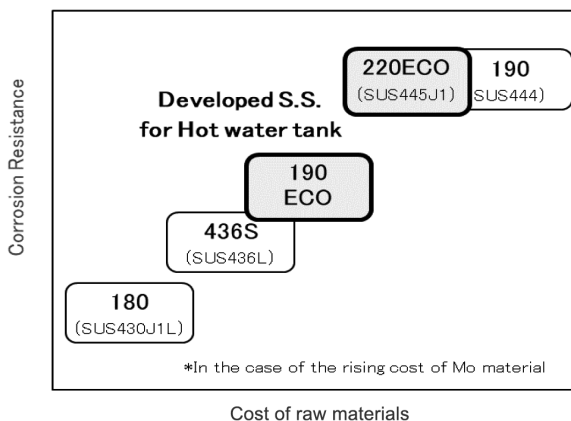


図 1 開発鋼 “ECO” シリーズの位置づけ
Target of development “ECO” series stainless steels

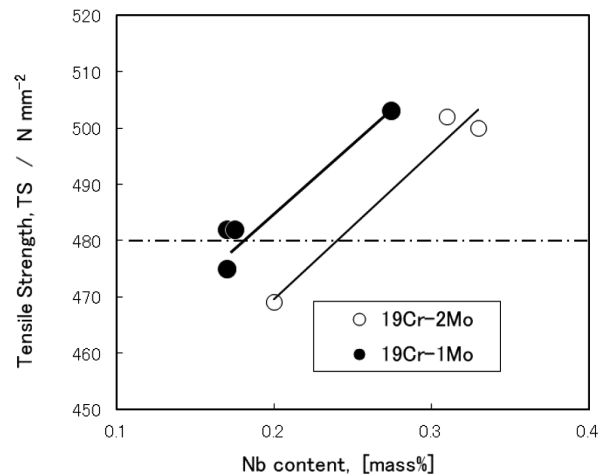


図 3 引張強度に及ぼす Nb, Mo の影響
Effects of Nb and Mo contents on tensile strength

2.2 温水タンク用省 Mo ステンレス鋼 “NSSC 220 ECO” の開発

Mo 原料価格変動の影響を最小化するとともに、屋根用材料 NSSC220M において見出した 22Cr 鋼の耐孔食性に及ぼす Cr の有効性に関する知見⁶⁾に基づき、22Cr 鋼をベースに給湯温度 80℃において NSSC190 と同等の耐すきま腐食性を有する Mo 含有量の最適化(省 Mo 化)を図った。

供試材は実験室真空溶解した 22Cr-0.8~1.5Mo-Nb, Ti 鋼に圧延・焼鈍処理を施して 0.8mm の薄板に加工し、表面を 600 番湿式研磨処理した。すきま腐食試験片は供試材より 20×20mm および 20×50mm に切り出し、中央にボルト穴をあけ樹脂のボルトナットで締結した。耐すきま腐食試験条件および評価方法は、試験温度を 80℃のみとした以外は 2.1 節の場合と同様とした。

その結果を図 4 示す。22Cr 鋼の腐食速度は Mo 含有量の増加に伴い低下した。従来鋼 NSSC190 相当の鋼と同等の腐食速度を示したのは 22Cr-1.2Mo 鋼であり、これを開発鋼 NSSC220ECO : 22Cr-1.2Mo-Nb, Ti 鋼とした。

3. 開発鋼“NSSC 190ECO, 220ECO”の特性

開発鋼の実機製造材における成分代表例と機械特性値を表 1 に示す。NSSC190ECO は 19Cr-1Mo, 220ECO は 22Cr-1.2Mo 鋼を基本成分として、安定化元素は Nb, Ti の複合添加を適用している。また実機製造された 0.8mm 材

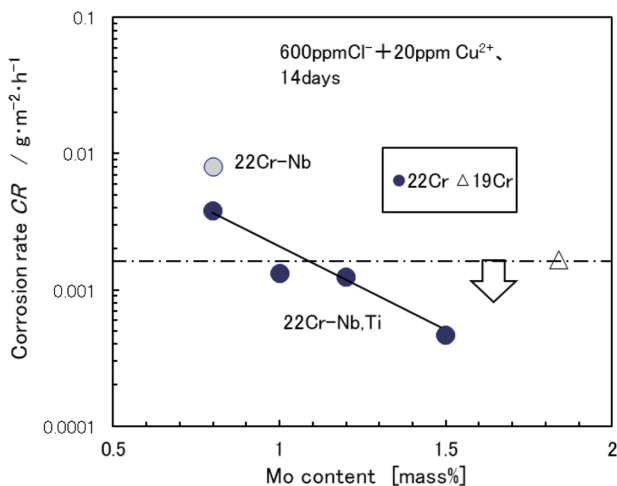


図 4 22Cr 鋼の耐すきま腐食性に及ぼす Mo の影響
Effects of Mo content on crevice corrosion rate of 22Cr ferritic stainless steel

表 1 開発鋼の成分および機械特性値
Chemical compositions and mechanical properties of developed steels

	Chemical composition mass%	YS MPa	TS MPa	El %	HV
NSSC 190ECO	19Cr-1Mo-Nb, Ti	349	503	29	174
NSSC 220ECO	22Cr-1.2Mo-Nb, Ti	335	529	29	168
NSSC 190	19Cr-2Mo-Nb, Ti	358	533	29	172

の引張特性値は、両鋼とも従来鋼 NSSC190 のそれとほぼ同様の値を示した。

耐食性評価として孔食電位の結果を図 5 に示す。測定方法は JIS G 0575 に準じた。本結果には比較のため他の高純度フェライト系ステンレス鋼の値も加えてある。これより、当該フェライト系ステンレス鋼の孔食電位 V'_{C100} は Cr+3.3Mo で整理され、22Cr を有する 220ECO が本鋼種間では最も孔食電位が高く、190, 190ECO と続く。なお高純度フェライト系ステンレス鋼では Cr による不動態皮膜の安定化作用に加え、Ti による腐食起点(非金属介在物)の不溶性効果が耐孔食性向上に有効とされ⁷⁾、本開発鋼もその効果を享受している。

次に各開発鋼の各温度での耐すきま腐食性を評価した。試験方法は 2.1 節で用いたものと同じ形状のスポット溶接すきま腐食試験片を用い、試験液は 600ppm Cl⁻+10ppm Cu²⁺ とし、14 日間浸漬後の腐食減量で評価した。図 6 に示したように、温度の上昇に伴い腐食減量は大きくなる傾向を示し、NSSC190ECO の 60℃の腐食速度は NSSC190 の 80℃のそれ以下となり、220ECO はいずれの温度でも NSSC190 の腐食速度と同等かそれ以下の値を示した。

さらに実際の温水タンクで実施される TIG 溶接すきまを模擬して、実験室にて TIG 溶接したすきま試験片を作製してその耐食性を評価した。すなわち、NSSC190, 190ECO, 220ECO の 0.8mm 材を用いて、溶接すきまの開放角を板の加工により約 0, 30°の二条件に変化させ、その一端を TIG 重ね隅肉溶接することで試験片とした。溶接シールドガスには Ar を用いた。なおすきま角は加工度および溶接時の据え付け等により試験片ごとに多少のばらつきは生じるものの極力統一するようにした。この試験片を用いて 200ppm Cl⁻ の試験液 80℃において +0.05~0.30V で 22h の定電位試験を行った。なお温水タンク中のステンレス鋼自然電位は一般に +0.15V (vsSSE ≒ 0.1VvsSCE)⁸⁾として知られる。図 7 に示す結果の通り、すきまを 30°解放させた場合にはいずれの鋼にも +0.25V でもすきま腐食は生じ

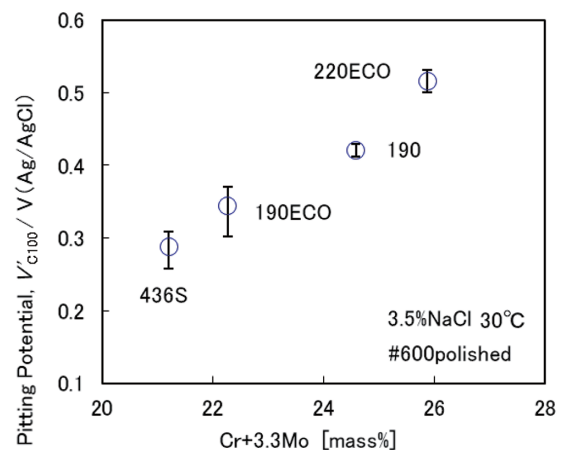


図 5 開発鋼の孔食電位
Pitting potential of developed steels

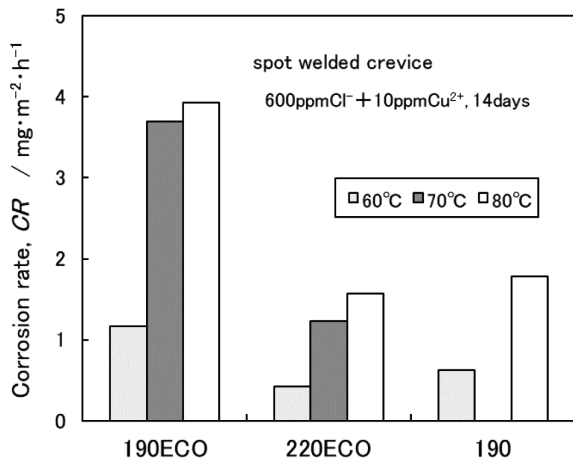


図6 NSSC 190ECO と 220ECO の温度とすきま腐食速度の関係

Relationship between temperature and crevice corrosion rate of NSSC 190ECO and 220ECO

Potential V/SSE	Crevice angle 30°			Crevice angle 0°		
	190 ECO	190	220 ECO	190 ECO	190	220 ECO
+0.30V	×	×	×	-	-	-
+0.25V	○	○	○	-	-	-
+0.20V	-	-	-	-	-	-
+0.15V	○	○	○	×	×	×
+0.10V	-	-	-	×	○	○
+0.05V	-	-	-	○	○	○

※○:No Corrosion, ×:Corrosion, -:No test

図7 NSSC 190ECO と 220ECO の溶接すきま開度とすきま腐食発生臨界電位の関係

Relationship between the welded crevice angles and crevice corrosion critical potential of NSSC 190ECO and 220ECO

なかった。一方、密着させたすきま角 0° では、0.15V では 3 鋼種すべてで腐食が生じたが、0.10V では 190ECO のみ腐食し、190, 220ECO では腐食が生じなかった。これより実構造に近い TIG 溶接すきまにおいても NSSC 220ECO は NSSC 190 と同等の耐すきま腐食性を示すことを確認した。また、すきまが開いた構造であれば 190ECO でも 80°C の温水環境で用いられる可能性を示すとともに、NSSC 190 においてもすきまが密着する場合には腐食が起こり得ることを示しており、実環境におけるすきまの設計の重要性を示唆している。

溶接すきま構造の一例として、すきま幅 40 μ m までのすきま深さが 2mm 以上のすきまが広がった形状の場合にはすきま腐食が起きにくいことが知られている⁹⁾。この角度は約 3 \times 10⁻²° であり極めて狭く今回の実験室試験では制御が困難であったが同様の傾向を示した。本結果は溶接すきまにおいては素材の成分に加えて溶接すきま形状なども考慮した設計が必要となることを示している。

開発鋼 NSSC 220ECO の缶体への適用に際して、鋼種変

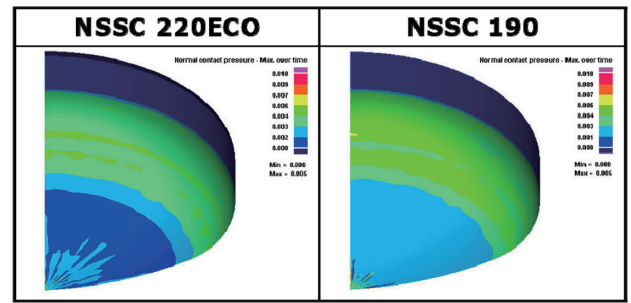


図8 プレス成形 FEM シミュレーション結果
Comparison of forming property by FEM simulation

更による温水タンク鏡板形状へのプレス成形性を確認するため、有限要素法 (FEM) シミュレーションを用いてその荷重を比較した。図 8 に示すように、NSSC 220ECO は従来 NSSC 190 と同じプレス条件でも荷重レベルはほぼ同等で加工が可能な目途を得た。本結果に基づき実際の鏡板製造を行い、問題なくプレス加工できることが確認された。NSSC 190ECO についても NSSC 190 とほぼ同様に鏡板を製造可能なことを確認している。

以上のように、各種温水環境に対応した耐すきま腐食性に優れ、温水タンクに要求される強度と加工性を兼ね備えた温水タンク用フェライト系ステンレス鋼 NSSC 190ECO および 220ECO を開発した。

4. 他用途への展開：潜熱回収型ガス給湯器二次熱交換器への適用

開発鋼の一つである NSSC 220ECO の優れた耐食性を活かした適用例として潜熱回収型ガス給湯器二次熱交換器への適用例を紹介する。これは従来の銅製熱交換器からの排熱を有効に活用するために二次的に潜熱回収型熱交換器を追加した新しい高効率ガス給湯器である。この二次熱交換器は約 200°C の燃焼排ガスからその潜熱を回収するため、燃焼ガス中の成分から凝縮水を生成させる。凝縮水の組成はガス由来の硫黄分や大気中の窒素により SO₄²⁻、NO₃⁻ が生成され pH3 程度の酸性を示す¹⁰⁾。加えて大気中の飛来塩分 Cl⁻ の混入により、二次熱交換器内は厳しい腐食環境にさらされる。そのため二次熱交換器開発初期はチタンが用いられたが、その後 SUS316L や耐 SCC 鋼 SUS315J2 のオーステナイト系ステンレス鋼が用いられている。ただしオーステナイト系ステンレス鋼は熱伝導率が低く、かつ高価な Ni を含むため、より熱伝導率が高くかつ Ni を含まないフェライト系ステンレス鋼の適用を検討した。

まず二次熱交換器からの凝縮水組成と環境の影響を調査するため、琉球大学の協力を得て、沖縄県西原町の工学部屋上にて連続燃焼試験を実施した。凝縮水は一日に 10 分間燃焼した際の二次熱交換器からの凝縮水を回収したものと、燃焼前に二次熱交換器内に滞留したものとをそれぞれ分析した。分析は、pH は pH メーターを、SO₄²⁻、NO₃⁻ は

イオンクロマトグラフィーを用いた。一年間の試験の結果、水温が低下し燃焼量が増加する冬季の凝縮水の pH が低く NO₃⁻が増加する傾向を示したが、その範囲は pH で 2.8~3.5, NO₃⁻で 20~80ppm, SO₄²⁻で 0~40ppm であった。一方凝縮水に含まれる Cl⁻は最大風速の影響を強く受け、通常の気象状態では 0~20ppm であったが、台風のような強風時には高くなり最大で約 90ppm を示した。これらの結果から加速試験としての模擬凝縮水組成として pH2.5, NO₃⁻: 100ppm, SO₄²⁻: 10ppm, Cl⁻: 0~100ppm を選定した。この模擬凝縮水を用いて実験室にて耐食性試験を行った。試験は二次熱交換器内での凝縮水の乾燥濃縮を模擬するために 80℃の恒温槽内にサンプルを浸漬したビーカーを 20 時間保持し、乾燥させる処理を 10 回繰り返した。サンプルは SUS316L の他に 220ECO, 190ECO を使い、20×50mm の試験片を全面湿式 600 番研磨処理し、ガラス板をサンプル両側にボルト締めしてすきま腐食試験片とした。耐食性の評価は試験後にさび落とししたのちの腐食減量で評価した。

その結果を図 9 に示す。Cl⁻濃度の増加に伴いいずれも腐食減量は増加するが、その順列は SUS316L, 190ECO, 220ECO の順に小さくなり、凝縮水環境では高 Cr・Mo のフェライト系ステンレス鋼が SUS316L よりも耐食性に優れる結果となった。NO₃⁻の影響を明らかにするために同様の試験で NO₃⁻と Cl⁻の濃度を変化させ 220ECO と SUS316L の腐食減量をマップ化したものを図 10 に示す¹³⁾。このように 220ECO は SUS316L に比較して NO₃⁻濃度が低くても腐食減量が小さくなる範囲が広いことが分かる。この理由として、220ECO と同様の高 Cr・Mo 鋼である SUS444 (NSSC 190) と SUS316L を用いた Cl⁻と NO₃⁻が共存する環境での評価において SUS444 は SUS316L よりも不働態化臨界 pH が低く、孔食抑制臨界 NO₃⁻/Cl⁻比も低くなることから、

NO₃⁻による不働態化促進効果がフェライト系ステンレス鋼の耐食性に対して有利に作用するためと推定される¹²⁾。

二次熱交換器内環境での耐食性を実際に評価するために、先の沖縄でのガス給湯器燃焼試験の際に二次熱交換器内に一年間設置し評価した結果を表 2 に示す。供試材は 220 ECO, SUS316L を使い、試験片は 20×20mm と 20×40mm の試験片をスポット溶接してすきまを付与した。この実曝露試験結果においても短期試験のために値は小さいが 220ECO は SUS316L に比較して最大腐食深さが小さい結果となり、当該環境における優れた耐食性を確認できた。現在 220ECO はこの潜熱回収型ガス給湯器二次熱交換器用材料の一つとして広く適用されている。

その他にも NSSC220ECO はその優れた耐食性を生かして、温水用の銅配管への代替として、適用が広がっている。

5. 結 言

環境課題や省資源に配慮した給湯システム用フェライト系ステンレス鋼 NSSC190ECO (19Cr-1Mo-Ti, Nb) および NSSC220ECO (22Cr-1.2Mo-Ti, Nb) の開発思想と開発鋼の特性ならびに他用途への展開を紹介した。本材料は電気・ガス給湯器機やその周辺部品に広く適用されており、多様な温水環境ニーズに最適な耐すきま腐食性に優れた“ECO”シリーズステンレス鋼として提供できる。なお、当該環境で重要となる耐すきま腐食性は文中でも示したようにすきま構造やその接合方法にも大きく影響するため、設計・施工の最適化との組合せにより耐すきま腐食性が求められる他用途への適用拡大も期待できる。このような各種ソリュー

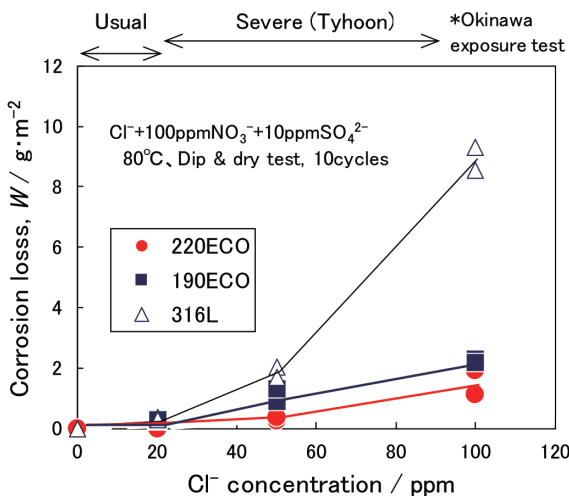


図 9 模擬凝縮水中乾湿試験における腐食速度に及ぼす Cl⁻濃度の影響
Effect of Cl⁻ concentration on corrosion loss of dip & dry test in modified condensed water

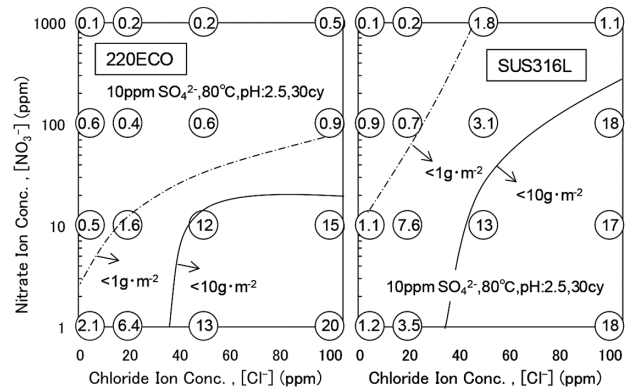


図 10 模擬凝縮水乾湿試験における NSSC220ECO と SUS316L の腐食減量 Cl⁻-NO₃⁻ マップ
Cl⁻-NO₃⁻ concentration corrosion loss map of NSSC220ECO and SUS316L

表 2 沖縄での熱交換器内一年曝露試験後の最大腐食深さ
Maximum crevice corrosion depth on exposure test in condensed heat exchanger for 1 year in Okinawa

	(μm)	
Steel grade	220ECO	316L
Maximum crevice corrosion depth	30	44

ション技術の提案による用途拡大に加えて、更なる耐食材料開発も視野に入れていきたい。

参照文献

- 1) ステンレス協会編：ステンレス鋼の科学と最新技術—ステンレス鋼 100 年の歩み—。初版。東京，2011，p.298
- 2) 特殊鋼倶楽部編：ステンレス鋼の利用状況。初版第 2 刷。東京，1989，p.161
- 3) 金子健一：電機。655 (2)，2 (2003)
- 4) 小野山征生，辻正宣，竹村右：鉄と鋼。63 (5)，641 (1977)
- 5) 岩崎和希：圧力技術。43 (5)，2 (2005)
- 6) 中田潮雄 ほか：新日鉄技報。(361)，25 (1996)
- 7) 中田潮雄 ほか：鉄と鋼。65，S329 (1979)
- 8) 足立敏郎 ほか：日新製鋼技報。(63)，109 (1990)
- 9) 松橋透：防錆管理。49 (2)，53 (2005)
- 10) 廣津誠 ほか：混相流。25 (2)，102 (2011)
- 11) 松橋透 ほか：第 59 回材料と環境討論会，D-201，405 (2012)
- 12) 松橋透 ほか：第 61 回材料と環境討論会，D-205，463 (2014)



松橋 透 Toru MATSUHASHI
日鉄ステンレス(株)
研究センター 機能創製研究部
上席主幹研究員
山口県光市島田3434 〒743-8550



松橋 亮 Ryo MATSUHASHI
日鉄テクノロジー(株)
富津事業所 材料ソリューション部
腐食特性評価室 専門主幹 工博



石丸詠一郎 Eiichiro ISHIMARU
日鉄ステンレス(株)
研究センター 薄板・自動車材料研究部
部長 上席主幹研究員 工博



高橋明彦 Akihiko TAKAHASHI
日鉄ステンレス(株)
知的財産部 部長 工博