

硫酸プラント用新耐食ステンレス鋼の開発

Development of New Corrosion Resistant Stainless Steel for Sulphuric Acid Plant

技 術 本 部 江 原 隆 一 郎^{*1} 山 田 義 和^{*2}
 中 村 誠^{*3}
 機 械 事 業 本 部 長 野 肇^{*4}
 N K K 平 井 龍 至^{*5}

大型硫酸プラント機器の小型化、軽量化及び熱回収システムの実現を図るために、高温（～473 K）、高濃度（98～100 %）硫酸に耐え得る新耐食鋼として Pd 添加 高 Si ステンレス鋼（6.5 % Si-0.01 % Pd）の開発に成功した。本研究では、新耐食鋼の耐食性に及ぼす Pd と Si の影響を明らかにした。また、同鋼は Si を 6.5% 含有するにもかかわらず、適正なソーキングにより圧延による製造が可能である。さらに適正量の δ -フェライトの導入により、溶接部の延性劣化を防止し、TIG 溶接により延性の十分な溶接継手を得ることができる。

We have successfully developed new corrosion resistant stainless steel with 6.5 percent silicon and 0.01 percent palladium for use with high temperature sulfuric acid (more than 98 mass percent) at high temperatures up to 473 K in order to get a lighter and smaller structure and realize a heat recovery system. In this study, we have clarified the effects of the palladium and silicon content on the corrosion resistance of the newly developed steel. This steel can be easily produced by mill rolling to give an adjustable soaking treatment even when containing more than 6.5 percent silicon. The ductility of welded joints can be maintained by introducing an adjustable ferrite into the microstructure and the welded joint so that sufficient ductility can be provided by TIG welding.

1. ま え が き

近年、大型硫酸プラントにおいては、熱回収システムの実現及び機器の小型化、軽量化が図られつつある。このため、同プラントのプロセスライン、機器類に従来材（炭素鋼＋耐酸レンガ）に替わりステンレス鋼が適用されつつある⁽¹⁾。

熱回収システムの実現のためには、吸収塔、ポンプ、タンク等は従来より高温（373～473 K）の高濃度（98～100 %）硫酸中で稼働することになる。

したがって、同機器用の材料には、優れた耐食性ととともに十分な加工性、溶接性が求められる。

硫酸プラント環境中では、従来から高 Si 鋳鉄（Si：14 % 以上）の耐食性が良好であることは良く知られている。

最近、高 Cr フェライト系ステンレス鋼や 5 % Si 含有オーステナイト系ステンレス鋼が比較的良好な耐食性を示すことが報告されている⁽¹⁾。

しかしながら、高 Si 鋳鉄及び高 Cr フェライト系ステンレス鋼では加工性、溶接性が不十分であり、高 Si 含有オーステナイト系ステンレス鋼では耐食性が不十分である。そこで、三菱重工業(株)では上述の目的にかなう新耐食鋼の開発を進めてきたが、今般、NKK の協力を得て、Pd 添加 高 Si ステンレス鋼の開発に成功したので報告する。

2. 新耐食鋼の化学組成

表 1 に新耐食鋼の化学組成を示す。同鋼は 17 Cr-6.5 Si-0.01 Pd を基本組成とするオーステナイト系ステンレス鋼で、Si、Pd の添加により耐食性を著しく向上させている。

3. 新耐食鋼の耐食性

3.1 高 Si ステンレス鋼の腐食挙動と添加元素の影響

高 Si オーステナイト系ステンレス鋼及び高 Cr オーステナイト系ステンレス鋼を含む各種ステンレス鋼の腐食速度に及ぼす硫酸濃度及び温度の影響を把握するために、スクリーニング試験を行った。その結果、5 % を超える高 Si オーステナイト系ステンレス鋼（以下高 Si 鋼と略す）が目的にかなう良好な耐食性（373～473 K、98 % H_2SO_4 中腐食速度 < 0.1 mm/year）を有する候補材となり得ることを見いだした。

高 Si 鋼において 5～8 % の範囲では Si 含有量が多いほど腐食速度が低下し、耐食性が向上した。高 Si 鋼の耐食性に及ぼす各種添加元素の影響を把握するため、遷移金属、希土類元素、半導体元素等の広範囲の添加元素を選定し、耐食性を評価した。その結果 Pd が最も効果的に耐食性を向上させる元素であることを見いだした。

高 Si 鋼では Pd 添加量 0.01～0.7 % の範囲では Pd 量が多いほど耐食性を向上させる。図 1 に Pd 添加量の耐食性への効果を Si

表 1 新耐食鋼の化学組成

Chemical composition of new corrosion resistant stainless steel

(単位: wt %)

材 料	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Pd
新 耐 食 鋼	≤0.020	6.0/6.7	1.4/1.6	≤0.035	≤0.003	17.6/18.2	16.4 17.0	0.010/0.015

*1 広島研究所物質工学研究室主査 工博

*2 広島研究所実験課

*3 長崎研究所顧問

*4 化学プラント技術センターエンジニアリング部

*5 総合材料技術研究所

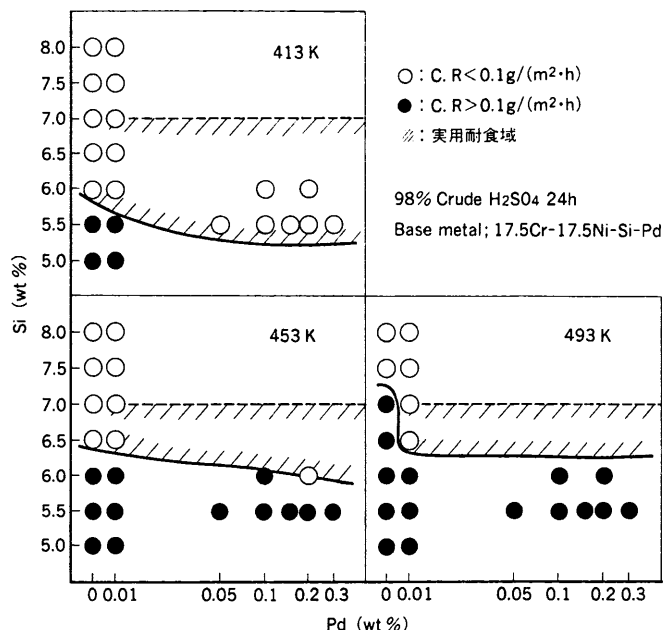


図1 ステンレス鋼の耐食性に及ぼすSi含有量とPd添加量の影響
Si及びPd量が多くなるほど耐食性は向上するが、温度が高くなるほど耐食域〔腐食速度 $<0.1\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 〕は狭くなる。
Effect of Si and Pd contents on corrosion rate of stainless steel

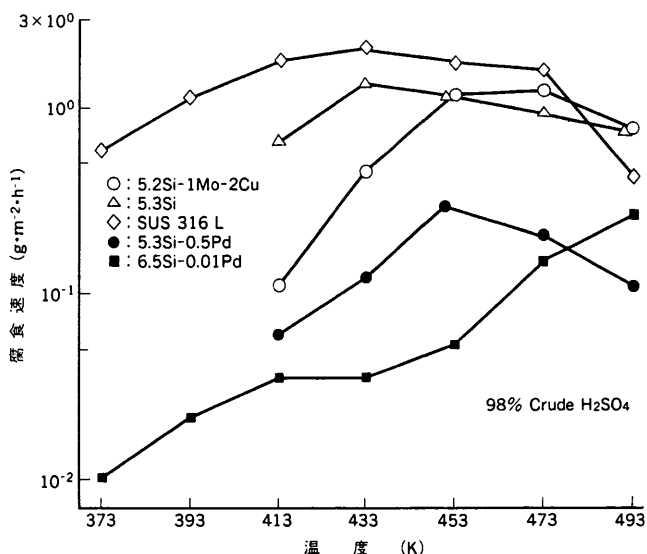


図2 新耐食鋼の腐食速度に及ぼす温度の影響
新耐食鋼 (6.5 Si-0.01 Pd) は他鋼に比較し、優れた耐食性を示し、目標値 (腐食速度 $<0.1\text{ mm/year}$) をほぼ満足する。
Effect of temperature on corrosion rate of new corrosion resistant stainless steel

含有量との関係で整理した結果を示す。同図から耐食域〔腐食速度 $<0.1\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 〕は温度が高くなるほど狭くなることが明らかである。

また、高温耐食域では高いSi含有量が必要となる。Si含有量が高い場合、Pdの添加効果が高くなり、微量のPd添加でも目標の耐食性を満足することが分かる。なお、後述するようにSi含有量は製造性等の観点から7%程度が限界と思われるため、Si含有量を増加させることだけで耐食性の目標値を得ることは困難であると判断した。

3.2 Pd添加高Siステンレス鋼の耐食性

図2にPd添加高Siステンレス鋼 (以下6.5 Si-0.01 Pd鋼と

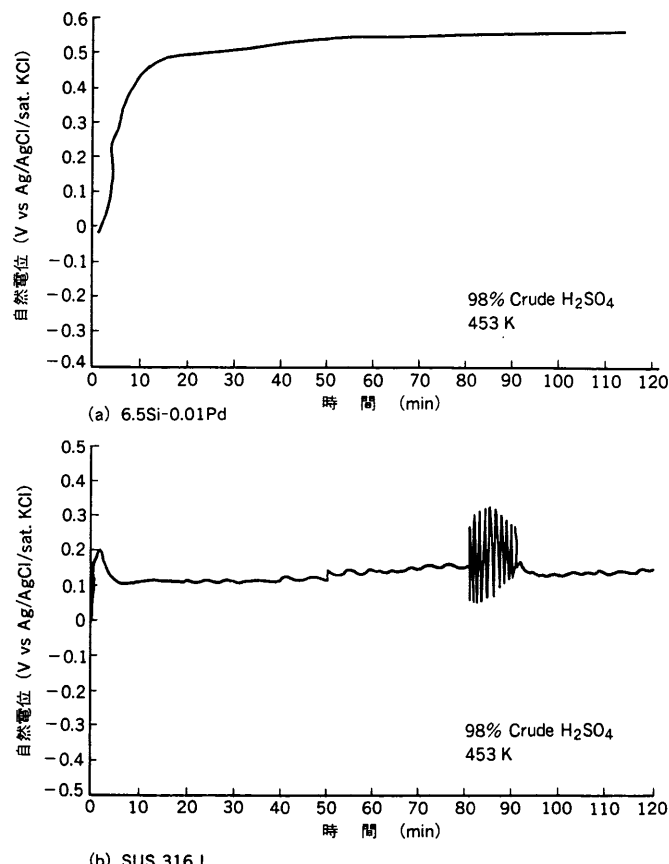


図3 高温、高濃度硫酸中の自然電位の経時変化
新耐食鋼は、極く初期に電位振動が認められるが、電位はすぐ安定し、他鋼に比較し電位振動が少ない。
Variation of corrosion potentials of stainless steels

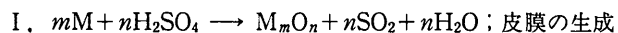
略す)の腐食試験結果を比較鋼とともに示す。同図から6.5 Si-0.01 Pd鋼は他鋼に比較し最も優れた耐食性を示し、目標値 (473 K以下にて腐食速度 $<0.1\text{ mm/year}$) をほぼ満足している。また、5.3 Si-0.5 Pd鋼が6.5 Si-0.01 Pd鋼に次ぐ耐食性を示した。

一方、5.2 Si-1 Mo-2 Cu鋼は413 Kでは比較的良好な耐食性を示すものの高温側 (433 K以上) の耐食性は十分でない。また5.3 Si鋼及びSUS 316 Lはいずれの温度 (413~493 K) においても耐食性は十分でない。

3.3 新耐食鋼の耐食機構

図3に高温、高濃度硫酸中におけるPd添加高Siステンレス鋼の腐食電位の代表的な経時変化を比較鋼とともに示す。同図から、6.5 Si-0.01 Pd鋼では極く初期に電位振動が認められるだけで電位はすぐに安定し、他鋼に比較し電位振動が少ない。電位振動は、不動態及び活性溶解の遷移を意味するとされている⁽²⁾ことから、皮膜の不安定性を示すものと思われる。したがって、6.5 Si-0.01 Pd鋼の耐食性が良好な理由の一つには皮膜の安定度が高いことが上げられる。

Pd添加高Si鋼の腐食試験後の表面皮膜はESCA等の分析結果から主として SiO_2 により成っており、PdはPdOとして皮膜に存在している。高温濃硫酸中では次のような反応が定常時の腐食反応と推定される⁽²⁾。



ここでMは、Fe, Cr, Ni, Si, Pd等である。

酸化力の強い高濃度硫酸中において皮膜を構成する酸化物である SiO_2 , PdO が化学的に安定であるため耐食性が良いと思われる。また、高温濃硫酸中 (453 K, 98 % H_2SO_4) の 6.5 Si-0.01 Pd 鋼の分極測定結果から、不動電流密度は 5 Si 鋼等の比較鋼 (10~30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) に比べかなり低い (5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) ことが分かった。

3.4 各種耐食性評価

新耐食鋼について高温、高濃度硫酸 (473 K, 98% 粗製硫酸) 中すきま腐食試験、流速下の腐食試験及び応力腐食割れ試験を実施した。

すきま腐食試験では、ASTM 法に準じたマルチクレビスタイプのすきま形状を有する試験片を用いた。流速下試験では厚さ 3 mm の円板状の試験片にて流速 1~6 m/s, 応力腐食割れ試験には U ベント試験片を用いた。新耐食鋼では、すきま腐食は試験時間 8424 h においても発生しなかった。また流速下の腐食速度は比較鋼の Ni 基合金等に比較しても著しく低い (図 4)。さらに、応力腐食割れは試験時間 10 000 h においても発生しなかった。

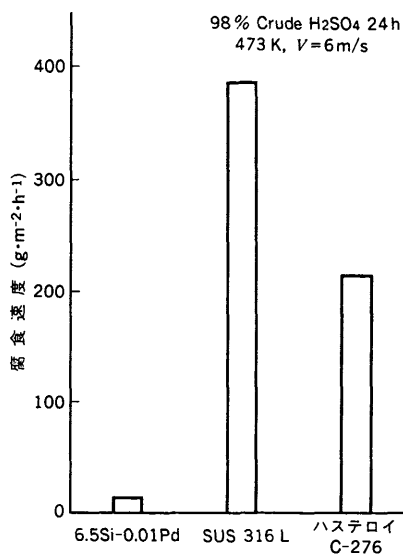


図4 硫酸流速下の腐食試験結果
新耐食鋼の流速下の腐食速度は他鋼に比較し、著しく低く、良好な耐食性を示す。
Corrosion rate of stainless steels in flowing sulphuric acid

4. 新耐食鋼の製造性

本鋼は 6.5% 高 Si ステンレス鋼であるため、圧延時の Si の偏析が懸念された。そこで、ソーキング試験、加工フォーマスター引張試験 (以下加工 F 引張試験と略す) を行い、熱間圧延時の加工性について検討した。25 kg 及び 50 kg のインゴット真空溶解材を作成し、試験に供した。

供試材は 6.7% Si を中心に Ni 量を調整することにより、 δ -フェライト量を変化させた。また、Si を 6.2% と少し低めにしたもの及び 5% Si 鋼を比較鋼とした。加工 F 引張試験片はアズキャストのインゴットから切出し、加熱温度は 973~1 523 K とした。

ソーキング試験では、インゴットからさいころ状の試験片を切出し、温度 1 373~1 523 K, 時間 1~200 h の範囲で加熱保持した後、空冷し、組成、硬さ及び δ -フェライト量を測定した。ア

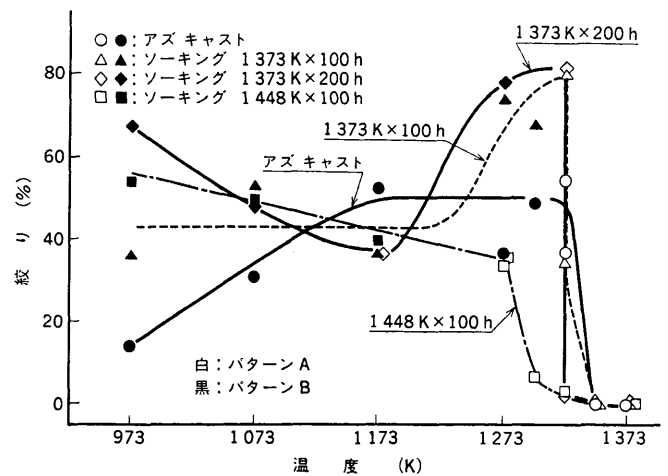


図5 新耐食鋼の熱間延性 ソーキングを行うとアズキャスト材に比較し、絞り値が明らかに増加し、熱間延性が向上する。
Hot workability of new corrosion resistant stainless steels

ズキャスト材の加工 F 引張試験結果から、6% Si 鋼のゼロ延性温度は 1 373 K 近傍にあり、また絞り値が 1 173~1 273 K の範囲で約 50% となり、同鋼の熱間加工性はあまり良好でないことが分かった (図 5)。ソーキング試験の結果、第 2 相金属組織がほぼ消滅し、均一なオーステナイト組織となる範囲は、温度 1 373 K, 10 h 以上であり、1 373 K を超えると長時間を要することが分かった。ソーキングを行った供試材 (1 373 K×100 h, 200 h) ではアズキャスト材に比較し、絞り値が明らかに増加し熱間延性が向上したが、ゼロ延性温度についてはほとんど変化していない (図 5)。以上の試験結果を基に 1 373 K×10 h のソーキング材の圧延試験の結果、6~7% Si 鋼を圧延することが可能となった。

5. 溶接性

5.1 溶接作業性、耐割れ性

TIG 溶接による新耐食鋼溶接継手部の引張試験、衝撃試験及び T 型すみ肉割れ試験を行った。同鋼の溶接作業性は良好であり、他の汎用ステンレス鋼 SUS 309, SUS 316 L 等に比較し同等以上であることが判明した。また、T 型すみ肉溶接試験ではクレタ割れが、多層盛割れ試験ではマイクロ割れが若干見られた。しかし、突合せ継手では割れはほとんど認められず、耐割れ性は比較的良好である。

5.2 溶接継手部の延性

本新耐食鋼の Si 含有量が著しく高いことから、溶接材料としては母材に比較し低 Si, 高 Pd とし、検討を行った。

溶接継手部の EPMA 分析、EDS 分析結果等から曲げ延性に乏しい溶接継手にはボンド部の同一箇所に Ni 及び Si の濃縮相が認められ Ni-Si 系金属間化合物が生成しているものと思われた。このため、ボンド部を形成する母材の HAZ 部を再現し、機械的性質を評価した。供試材としては曲げ延性の良好な 5.3% Si 材、 δ -フェライトを含有する 6.9% Si 及び延性に乏しい $\delta < 0.1\%$ の 6.7% Si 材を用いた。供試材に溶接継手作成時と同様の熱履歴を与え、延性 (絞り値) を評価したところ Ni-Si 系金属間化合物と思われる相の析出量が多いほど延性が低下することが判明した。

図 6 に同一の溶接材料で Si 量と δ -フェライト量の異なる母材との溶接継手を作成し、曲げ試験を行った結果を示す。同図から明らかなように、母材において δ -フェライトが 0.3% 以上含

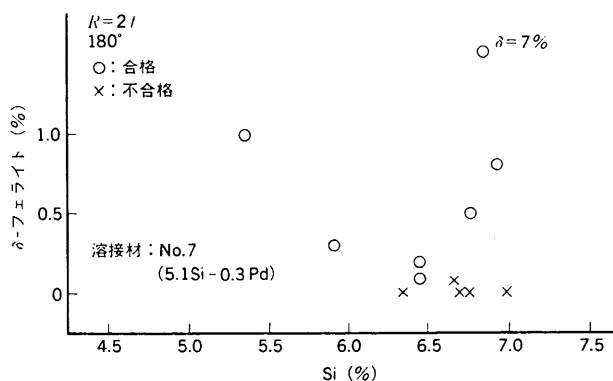


図6 溶接継手の曲げ延性に及ぼす母材のSiと δ -フェライト量の影響
母材において δ -フェライトが0.3%以上含有されれば曲げ延性が明らかに向上する。
Effect of Si and δ ferrite contents of base metal on bending ductility at welded joint

表2 溶接継手の曲げ延性に及ぼす溶接材料及び母材のSi量の影響
Effect of Si content of weld and base metal on bending ductility of welded joint

		母材($\delta \geq 0.1\%$)						
		($\delta=0.1$)	($\delta=0.1$)	($\delta=0.1$)	($\delta=0.7$)	($\delta=0.7$)	($\delta=0.8$)	($\delta=0.8$)
溶接材	No.7	5.1	◎	—	—	◎	—	○
	W1	5.5	◎	—	—	—	—	—
	W2	6.0	○	—	—	—	—	—
	W3	6.1	×	—	—	—	—	—
	16~17Cr系	No.7 16.92Cr-16.55Ni-5.10Si-0.27Pd Ni-bal=-4.32 W1 16.80Cr-16.35Ni-5.51Si-0.52Pd Ni-bal=-4.95 W2 16.98Cr-17.65Ni-6.07Si-0.20Pd Ni-bal=-5.18 W3 16.78Cr-17.88Ni-6.13Si-0.43Pd Ni-bal=-4.69						

曲げ延性 $R=2 t 180^\circ$
◎: 良好 $t=15 \text{ mm}$, ○: 良好 $t=5 \text{ mm}$, ×: 不十分 $t=5 \text{ mm}$

有されれば曲げ延性が向上することが分かる。Si量が6.5%以下の場合には δ -フェライト量が0.1%程度でも十分延性が認められた。

δ -フェライトを0.1%以上含む母材に対する溶接材料のSi含有量は、6%程度まで溶接継手の延性が良好であることが分かる(表2)。また、溶着金属部の δ -フェライト量とNi-balanceの関係から、 δ -フェライトが5%を超える範囲において良好な曲げ延性が得られることが判明した。なお、溶接継手の曲げ延性と溶着金属部の硬さには、めりりょうな相関性は認められなかった。

以上のことから新耐食鋼の溶接は母材及び溶接材のSi量、 δ -フェライト量等を抑制することにより、予熱、後熱処理せずとも、良好な溶接性及び延性が得られた。

6. 実機腐食試験

実機粗製硫酸環境中における新耐食鋼の耐食性を評価するために、新耐食鋼にて製作した試験装置を実機硫酸製造プラントに組み込みループ試験を実施した。また、実機プラントの吸収塔とクーラ間の配管の一部に新耐食鋼を適用し、腐食試験を実施した。ループ試験では、温度353 Kの98.5%粗製硫酸を既設クーラ配管からループ試験装置に導入し、装置内を循環させ再び同クーラへ

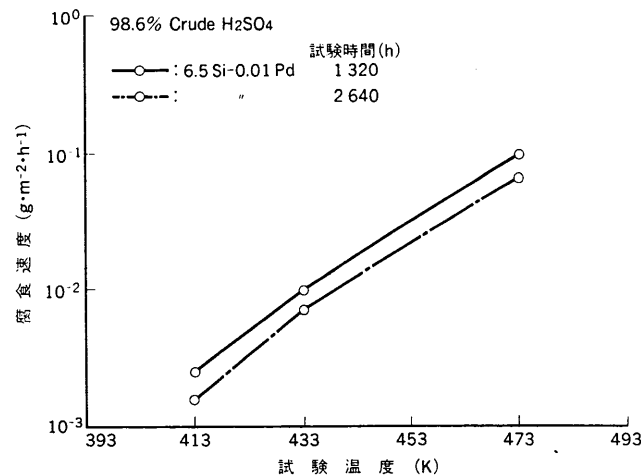


図7 ループ腐食試験結果 新耐食鋼は実機プラントの流動粗製硫酸中においても優れた耐食性を示す。
Corrosion rate of new corrosion resistant stainless steels in loop test

戻した。試験装置内の三つの試験容器はそれぞれ温度413, 433, 473 Kに加熱され、高流速部も設けた。また配管は温度363 K, 98~99%粗製硫酸が流動する条件で配管の減肉を測定した。いずれの試験も約1年間実施した。図7にループ試験装置内にて浸漬腐食試験を行った結果例を示す。同図から、新耐食鋼は試験温度が高いほど腐食速度が高くなり実験室試験の場合と同様の傾向を示すが、目標値を満足し、優れた耐食性を示すことが確認された。また、配管についても減肉量はほとんどなく、耐食性は良好であった。

7. む す び

今般開発した硫酸プラント用新耐食鋼は次の特徴を有する。

- (1) 新耐食鋼は6%を超える高いSiを含有し、微量のPdを添加することにより、高温、高濃度(373~473 K, 98%)硫酸中において腐食速度0.1 mm/year以下の優れた耐食性を有する。また、硫酸中流速下の耐食性にも優れており、耐すきま腐食性、耐SCC性にも優れた性能を有する。
- (2) 高Si鋼にもかかわらず、ソーキングを行うことにより圧延材の製造が可能である。
- (3) 新耐食鋼は、母材に δ -フェライトを0.3%以上含有させること及び溶接材料を母材より低目のSi量とし、高いPdを含有させ、 δ -フェライトを5%以上とすることにより、十分な溶接性及び継手延性が得られる。
- (4) ループ試験等における実機硫酸プラント環境下でも新耐食鋼の腐食速度は0.04 mm/year以下と小さく、従来鋼に比較し、優れた耐食性を有する。

参 考 文 献

- (1) New materials—the acid test, Sulphur No.201, (1989) p. 23
- (2) 根本力男ほか、高濃度硫酸中におけるステンレス鋼の腐食挙動, 防食技術 Vol.34 (1985) p.708