

二相ステンレス鋼の耐キャビテーション壊食性*

望月 敬美^{*1}, 横田 源弘^{*2}, 杉山 憲一^{*3}
岸本 守央^{*4}, 服部 修次^{*5}

Cavitation Erosion Resistance of Austenitic-Ferritic Duplex Stainless Steel

Hiromi MOCHIZUKI^{*6}, Motohiro YOKOTA, Kenichi SUGIYAMA,
Morio KISIMOTO and Shuji HATTORI^{*6} T/V Shinyo-maru III, Tokyo University of Marine Science and Technology,
4-5-7 Konan, Minato-ku, Tokyo, 108-8477 Japan

Cavitation erosion resistance was studied for duplex stainless steels (DP33, DP37 and DP38) and super duplex stainless steels (DP40 and DP42) using a vibratory apparatus in distilled water and seawater. In comparison with the effect of the difference of the component element content on cavitation erosion resistance, following facts were clarified. Cavitation erosion resistance of the duplex stainless steels and the super duplex stainless steels in the distilled water and P.I. value which showed the corrosion-resistance did not show the good correlation. Cavitation erosion resistance in distilled water and seawater showed the good correlation with Vickers microhardness (*HV*) which was obtained from the ratio of ferrite phase to austenite phase and each hardness by a composite rule, and the cavitation erosion resistance are improved when the hardness increases.

Key Words: Cavitation Erosion, Hardness, Erosion Resistance, Corrosion, Duplex Stainless Steel, Distilled Water, Seawater, Vibration Method, SEM

1. 結 言

海水ポンプ材料として従来では銅合金の他に SUS304, SUS316 などのオーステナイト系ステンレス鋼が利用されてきた⁽¹⁾。しかし, SUS304 などのオーステナイト系ステンレス鋼は応力腐食割れが大きな問題となり, 高耐腐食性材料や耐応力腐食割れ材料として二相ステンレス鋼が開発されてきた⁽²⁾。二相ステンレス鋼は, 体心立方構造 (bcc) のフェライト (α) 相と面心立方構造 (fcc) のオーステナイト (γ) 相が混在した二相組織を有し, 両方の長所を取り入れている。耐酸性及び塩化物環境に対する耐孔食性, 耐応力腐食割れ性はオーステナイト系ステンレス鋼よりも優れ, また溶接性や靱性などがフェライト系ステンレス鋼よりも優れていることから, 今日では使用目的に応じてさらにいくつかの耐腐食鋼が開発されている⁽²⁾。

Al-Hashem ら⁽³⁾⁽⁴⁾は海水中の二相ステンレス鋼のキャビテーション壊食はフェライト相及びフェライト相とオーステナイト相の境界からオーステナイト相に進展し, 延性破壊, へき開状ファセット, リバーパターンと結晶ステップを伴うこと, また, カソード防食を行うと壊食量が減少することなどを報告している。服

部ら⁽⁵⁾はイオン交換水中の二相ステンレス鋼の耐キャビテーション壊食性は結晶粒ごとに壊食速度が大きく異なり, 局所的な壊食はフェライト系ステンレス鋼 SUS405 よりも約 1.8 倍, オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の約 8 倍, マルテンサイト系ステンレス鋼 SCS3 の約 3 倍速く進行することを報告している。さらに, 二相ステンレス鋼はフェライト相が壊食の起点となることも報告している。しかし, 二相ステンレス鋼の耐キャビテーション壊食性と材料の機械的性質の関係についてはまだ未解明である。また, これらの研究はそれぞれ海水中及びイオン交換水中で単独で行われており, 壊食に及ぼす環境の影響についても検討されてない。

本研究では材料の耐腐食性に影響を与える成分元素 Cr, Mo, N の添加量の異なる各種の二相ステンレス鋼を用いて, 蒸留水中と海水中で振動法によるキャビテーション壊食試験を行い, 二相ステンレス鋼の耐壊食性及び壊食機構を SUS304 鋼より耐腐食性の高い SUS316L 鋼との比較と壊食面の観察により検討した。

2. 試験材料及び試験方法

試験材料の化学成分を表 1 に示す。試験材料は, 二相ステンレス鋼の JIS 規格材 SUS329J3L に相当する DP33 の casting 材, SUS304J4L に相当する DP37, DP38, 及びスーパー二相ステンレス鋼である DP40, DP42 の鍛造材板材を用いた。スーパー二相ステンレス鋼とは, 耐腐食性を示す指数 P. I. 値⁽²⁾⁽⁶⁾が 40 以上のステンレス鋼であり, 非常に耐腐食性に優れた材料である。本研究

* 原稿受付 2007 年 10 月 22 日。

^{*1} 正員, 東京海洋大学神鷹丸III (☎ 108-8477 東京都港区港南 4-5-7)。^{*2} 正員, 水産大学校海洋機械工学科 (☎ 759-6595 下関市永田本町 2-7-1)。^{*3} 正員, 荏原総合研究所 (☎ 251-8502 藤沢市本藤沢 4-2-1)。^{*4} 学生員, 福井大学大学院工学研究科 (☎ 910-8507 福井市文京 3-9-1)。^{*5} 正員, フェロー, 福井大学大学院工学研究科。

E-mail: motizuki@kaiyodai.ac.jp

ではスーパー二相ステンレス鋼も含めて二相ステンレス鋼と称することにする。P. I. 値は元素 Cr, Mo, N を用いた次式(1)により算出した。

$$P. I. = \%Cr + 3.3 \times \%Mo + 16 \times \%N \quad (1)$$

表1の最右欄にP. I. 値を示すが、各材料記号はP. I. 値で示している。また、参照材料としてオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L の棒材を用いた。表2は試験材料の機械的性質を示す。鍛造材板材を用いたのは元来製造で製造されている流体機械はコスト面から将来的には板材から溶接による生産が見込まれると考えたからである。

化学成分から見た二相組織の量的バランスを検討するために図1は、横軸にCr当量⁽²⁾、縦軸にNi当量⁽²⁾で表されるシェフラーの組織図⁽⁷⁾上に本研究に使用した二相ステンレス鋼とSUS316Lをプロットしたものである。Cr当量は、次式(2)により元素Cr, Si, Moを用いたフェライト化元素の効果から換算した。

$$Cr \text{ 当量} = \%Cr + 1.5 \times \%Si + \%Mo \quad (2)$$

Ni当量は、式(3)により元素Ni, Mn, C, Nを用いたオーステナイト化元素の効果から換算した。

$$Ni \text{ 当量} = \%Ni + 0.5 \times \%Mn + 30 \times (\%C + \%N) \quad (3)$$

二相ステンレス鋼はCr当量の増加がフェライト比率、Ni当量の増加がオーステナイト比率を増加させる。本研究で使用する材料のオーステナイト比率は、オーステナイト40-82%、フェライト18-60%の組織になっている。

試験片の寸法は板材の二相ステンレス鋼が25×25×5mmで、棒材のSUS316Lが27φ×10mmである。試験面は、粗さの影響を低く抑えるためにラップ加工により鏡面状に仕上げた。また、二相組織の初期表面

Table 1 Chemical composition (mass%)

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	Cu	N	P.I.
DP33	0.020	0.46	1.75	0.02	0.001	5.15	21.68	2.93	-	-	0.13	33.4
DP37	0.015	0.58	0.76	0.028	0.001	6.49	24.94	3.20	-	-	0.11	37.3
DP38	0.023	0.34	0.82	0.23	0.001	7.13	25.19	3.14	0.18	0.5	0.16	38.1
DP40	0.019	0.31	0.49	0.022	0.0009	6.67	25.10	3.17	2.13	0.5	0.29	40.2
DP42	0.022	0.36	0.90	0.021	0.0009	6.86	25.55	3.82	-	0.1	0.24	42.0
SUS316L	0.040	0.49	1.19	0.034	0.019	10.19	16.18	2.04	-	-	-	22.9

Table 2 Physical and material properties

Material	Density	Vickers Hardness	Rockwell Hardness	Elongation	0.2% Yield Strength	Tensile Strength
	g/cm ³	HV 0.2	HRC	%	MPa	MPa
DP33	7.56	229	17.7	35	588	784
DP37	7.54	251	22.3	26	-	938
DP38	7.16	243	21.1	31	632	828
DP40	7.66	235	19.1	25	562	825
DP42	7.64	246	21.5	30	550	846
SUS316L	8.03	200	-	58	-	617

を観察するために試験片を硝酸、グリセリン、塩酸を3:2:1で混ぜ合わせて作成したヴィレラ液を用いてエッチングし、光学顕微鏡で撮影した。

キャビテーション壊食試験は図2に示すASTMG32-03⁽⁸⁾に基づく磁わい振動装置を用いて静置試験片法で行った。振動子の増幅ホーン先端に取り付けた直径16mmのステンレス鋼のディスクからすきま1mm隔てて試験片を対向させて固定し、ディスクを振動させることによってすきまに発生したキャビテーションで、試験面に壊食を起こさせた。振動子の共振周波数は19.5kHzで、ディスク先端の全振幅(peak to peak)は50μm一定である。試験液は、蒸留水と、200μmメッシュのフィルタを通過させて採取した塩分濃度に換算すると3.1%の自然海水である。液温は恒温装置により25±1℃に保持した。壊食量は所定時間毎に精密天秤(感度0.1mg)で質量減少量を測定し、密度で除して体積減少量に換算して整理した。壊食面の凹凸は、ターリサーフ微小形状測定器(分解能0.001μm, 測定レンジ6mm, 2-S5型)により測定した。また、試験面の壊食の過程をSEMにより詳細に観察し、同時に光学顕微鏡による写真撮影を行った。

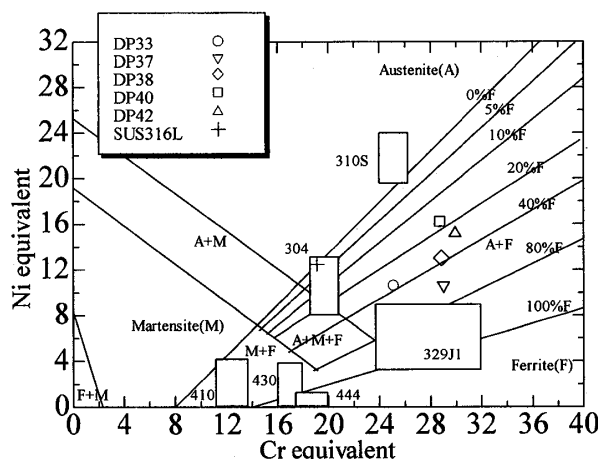


Fig.1 Organizational chart by Schaeffler

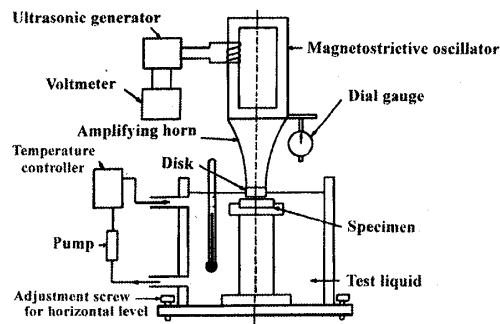


Fig.2 Vibratory apparatus

3. 試験結果及び考察

3.1 蒸留水中のキャビテーション壊食挙動

図3は蒸留水中でキャビテーションにさらした各種二相ステンレス鋼と参照材料 SUS316L の体積減少量曲線である。DP33 の壊食量は 2h から増加し、壊食時間 15h の体積減少量は 15.5mm^3 で最も多く、25h では 30mm^3 になる。DP40 は 2h から増加するが 15h の減少量は DP33 より約 22% 少ない。DP37, DP38, DP42 は 3h から増加し 15h の壊食量は DP33 に比べてそれぞれ順に約 39, 44, 54% 少ない。SUS316L の 10h の体積減少量は約 8mm^3 で DP33 と DP40 の中間の値を示す。

各種材料の壊食速度を比較するために MDER (Mean Depth of Erosion Rate) で整理した。MDER は体積減少量を壊食面積と試験時間間隔で除した値で、単位時間当たり特定の表面部分から壊食される材料の平均深さである。図4に各試験材料の MDER 曲線を示す。DP33

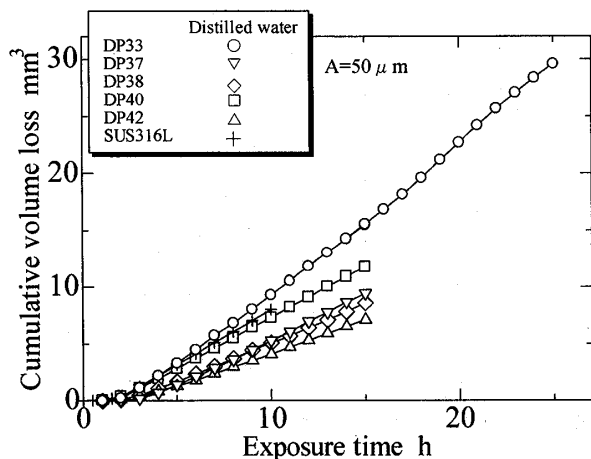


Fig.3 Volume loss curves

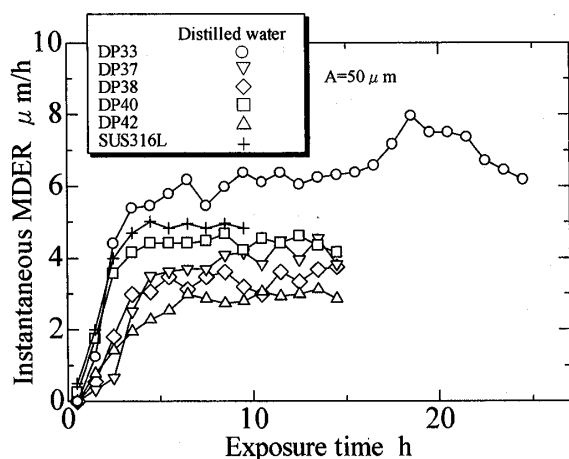


Fig.4 MDER curves

の MDER 曲線は 0.5h から 2.5h まで急激に上昇するが 3.5h からは緩やかになり、18.5h で MDERmax を経て 25h では約 $6.2\mu\text{m/h}$ になる。DP40 は 13.5h まで DP33 と同様な傾向を示し 14.5h で僅かに減少するが、8.5h の MDERmax の値は DP33 に比べて約 25% 小さい。DP37, DP38, DP42 はほぼ同様な傾向で上昇するが、MDERmax の値は DP33 に比べてそれぞれ順に約 29, 41, 50% 小さい。SUS316L は 2.5h から 3.5h まで急激に増加し、4.5h から 9.5h までは DP42 と DP40 の中間の値を示す。

図5は、試験終了後に特徴的な壊食面を示した DP37 と DP42 のマクロ写真と断面形状及び組織のエッチング写真を示したものである。DP37 の壊食面は平坦な様相を示しているが DP42 は横方向の縞模様が見られる。そこで、壊食面の断面形状はそれぞれの横方向と縦方向を計測した。DP37 の組織はフェライト相にオーステナイト相が鋼板で見られるように縞模様と球形状で混在している。壊食面の断面形状を見ると横方向と縦方向の最大壊食深さは約 $50\mu\text{m}$ で凹凸の差もほぼ同様であり、両方向でほぼ同様な組織構造と符合していると考えられる。一方、DP42 の組織は鋼板組織の圧延方向の板圧断面と同様で、 $30\sim 70\mu\text{m}$ の縞状のオーステナイト相が見られる。壊食面の横方向の最大壊食深さは約 $25\mu\text{m}$ で縦方向の約 $50\mu\text{m}$ より小さく、凹凸の差も横方向が縦方向より小さい。服部ら⁽⁵⁾はイオン交換水中の二相ステンレス鋼の壊食はフェライト相が起点になることを SEM 観察により明らかにしており、Al-Hashem ら⁽³⁾も海水中でも同様であることを報告している。本実験の蒸留水中の DP42 で壊食面が縞状を示しているのは、フェライ

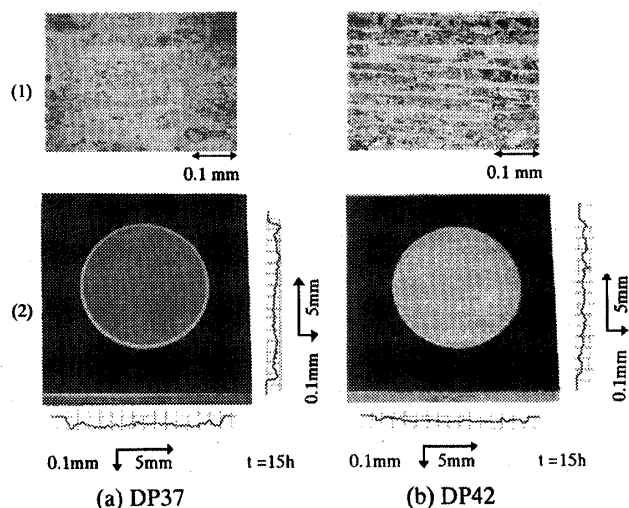


Fig. 5 Original surfaces and optical views with surface profiles of eroded area (1) Original surfaces and (2) Optical views

ト相が脱落してオーステナイト相が凸部を形成しているためと推測される。このような縞状の様相は DP33, DP38, DP40 の壊食面でも観察された。

各種の二相ステンレス鋼の耐キャビテーション壊食性を検討するために、図6に P. I. 値と壊食抵抗の関係を示す。壊食抵抗は MDERmax の逆数、すなわち $1 \mu\text{m}$ を壊食するのに要する時間 ($\text{h}/\mu\text{m}$) で定義した。DP33, DP37, DP38 の P. I. 値は参照材料 SUS316L より 46~67%, DP40, DP42 はそれぞれ約 75, 83%高い (表1参照)。しかし、DP37 と DP38 の壊食抵抗は SUS316L よりそれぞれ約 16%と 40%向上するに留まり、DP33 は逆に約 15%低下する。また、DP40 の壊食抵抗は DP37 と同程度で、DP38 より約 20%低下する。すなわち、P. I. 値とキャビテーション壊食抵抗との間にはあまり良い相関性はないものと考えられる。

次に、二相組織と壊食抵抗の関係を検討するために、シェフラーの組織図⁽⁷⁾を仮定した二相の割合を示す図1の Cr-Ni 当量図上に壊食抵抗をプロットした。この

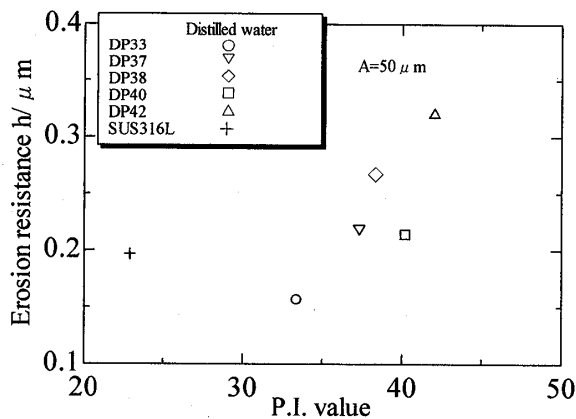


Fig.6 Relation between P.I. value and erosion resistance

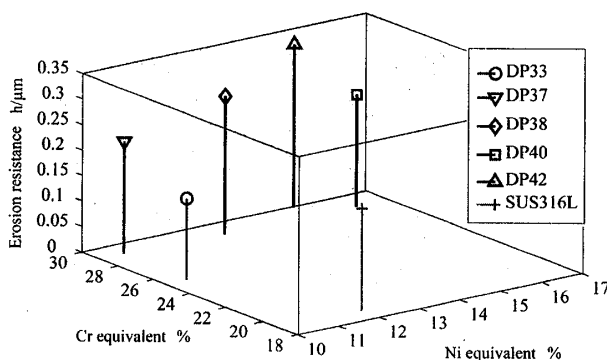


Fig.7 Relation between Cr, Ni equivalent and erosion resistance

結果を図7に示す。DP33 と DP38 のフェライト比率はそれぞれ約 40, 38%でほぼ同じであるが、DP38 の壊食抵抗は DP33 より約 70%高い。また DP37, DP38, DP42, DP40 のフェライト比率は順に約 60, 38, 26, 18%と少なくなり、DP38 と DP42 の壊食抵抗は DP37 よりそれぞれ約 20, 50%高いが、DP40 は DP37 とほぼ同じであり、相関性はあまり認められない。オーステナイト相を強化させ得る Ni 当量と壊食抵抗の関係をみると、DP33 と DP37 の Ni 当量は約 10.5%でほぼ同じであるが、DP37 の壊食抵抗は DP33 より約 40%高い。また、DP37, DP38, DP42, DP40 の Ni 当量は順に約 10.6, 13.0, 15.2, 16.2%と大きくなり、DP38 と DP42 の壊食抵抗は DP37 よりそれぞれ約 20, 50%高いが、DP40 は DP37 とほぼ同じであり、壊食抵抗との相関性は見出せなかった。

一方、フェライト相を強化させ得る Cr 当量に着目すると、Cr 当量が最少量の DP33 の約 25%から最多の DP42 の約 30%まで増加するに伴い、壊食抵抗がそれぞれ $0.16\text{h}/\mu\text{m}$ から $0.32\text{h}/\mu\text{m}$ まで著しく高くなる。すなわち、オーステナイト比率がほぼ同じである場合はフェライト相を強化させる Cr 当量の増加は耐壊食抵抗をやや向上させると考えられる。

Table 3 Vickers hardness (HV 0.01)

Materials	HV (Ferrite phase)	HV (Austenite phase)	Area ratio (Ferrite phase, %)	Area ratio (Austenite phase, %)	HV (Total hardness)
DP33	239.4	260.1	40	60	252
DP37	250.1	264.9	60	40	256
DP38	257.9	273.9	38	62	268
DP40	250.6	261.7	18	82	260
DP42	256	269.7	26	74	266
SUS316L	-	-	-	-	250

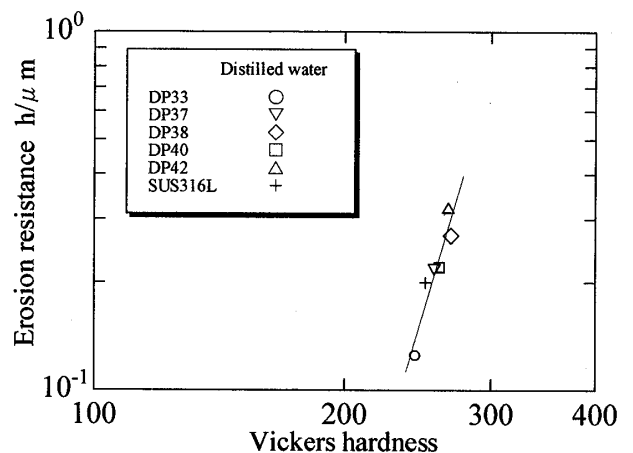


Fig.8 Relation between HV and erosion resistance

次に、ビッカース硬さとキャビテーション壊食抵抗の関係を求めた。ビッカース硬さは荷重 10gf の試験条件でフェライト相とオーステナイト相を各 5 点測定した平均値と、シェフラーの組織図から各試験材料の二相の割合を算出して複合則から求めた硬さであり、この結果を表 3 に示す。なお、SUS316L の硬さはキャビテーション気泡崩壊圧により加工硬化した値⁹⁾を用いた。図 8 は、このようにして求めたビッカース硬さとキャビテーション壊食抵抗の関係を示したものである。蒸留水中のキャビテーション壊食抵抗はビッカース硬さの増大に伴い高くなり、両者は良い相関を示すことがわかる。なお、フェライト相のビッカース硬さはオーステナイト相より平均 6% 低く、フェライト相が壊食の起点になることを裏付けている。

このように、二相ステンレス鋼の耐壊食性は P. I. 値では評価できず、機械的性質の硬さと良い相関性を示すことが明らかになった。

3.2 壊食抵抗に及ぼす海水の影響 各種二相ステンレス鋼の腐食性の強い海水中の耐キャビテーション壊食性を検討するために、蒸留水中と同一の条件で壊食試験を行った。図 9 に各種二相ステンレス鋼と参照材料 SUS316L の MDER 曲線を示す。DP33 の MDER 曲線は蒸留水中と同様に 3.5h まで増加した後僅かに低下するが、再び上昇して MDERmax の 8.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ を示した後低下する。DP37, DP40, DP38, DP42 の MDER 曲線は蒸留水中とほぼ同様の傾向を示し、MDERmax の値はそれぞれ約 5.0, 4.9, 4.3, 2.7 $\mu\text{m}/\text{h}$ で順に小さくなる。SUS316L は 2.5h まで急激に増加し 4.5h で MDERmax の値は約 4.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ を示し、その後僅かに低下する。このように、海水中の壊食挙動は蒸留水中とほぼ同様の挙動を示す。

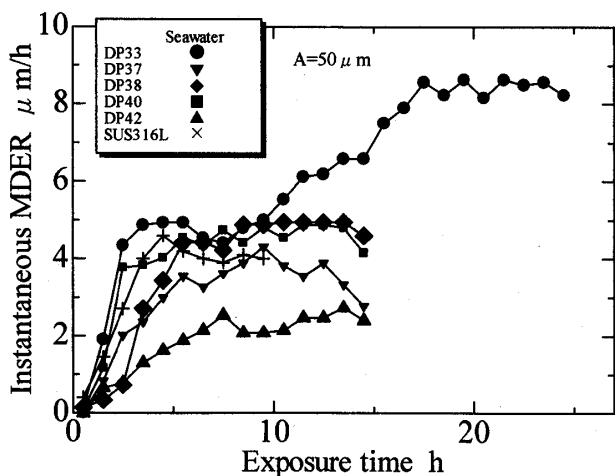


Fig.9 MDER curves in seawater

海水中と蒸留水中の壊食の差を明らかにするために図 10 に両液中の MDERmax の値を示す。DP33, DP37, DP38, DP40 は海水中が蒸留水中より 2~15% 高く、DP42 と SUS316L は 11~14% 低い、総合的にみると両環境中では大差がないと考えられる。

海水中と蒸留水中の壊食機構を明らかにするために壊食面の SEM 観察を行い、壊食量が最多の DP33 と最少の DP42 の試験終了後の SEM 写真を図 11 に示す。DP33 の海水中では塑性変形による粒内破壊とへき開状ファセットが見られ、蒸留水中では海水中とほぼ同様の様相を示す。DP42 の壊食面も海水中と蒸留水中でほぼ同様の様相を示す。海水中の各種二相ステンレス鋼と SUS316L の静腐食電位を測定したところ約 -0.20V vs. SCE であり、時間的な変化もほとんど見られなかった。すなわち、海水中と蒸留水中の破壊機構に

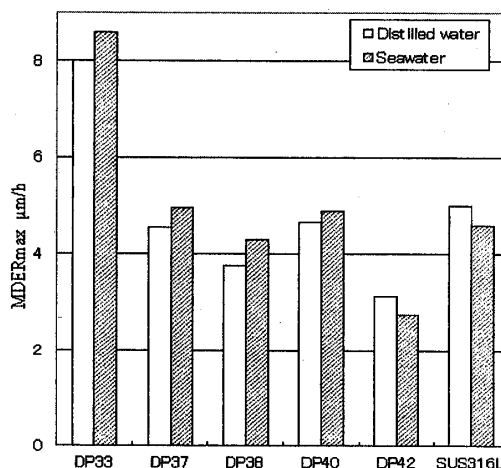


Fig.10 MDERmax of test materials in seawater and distilled water

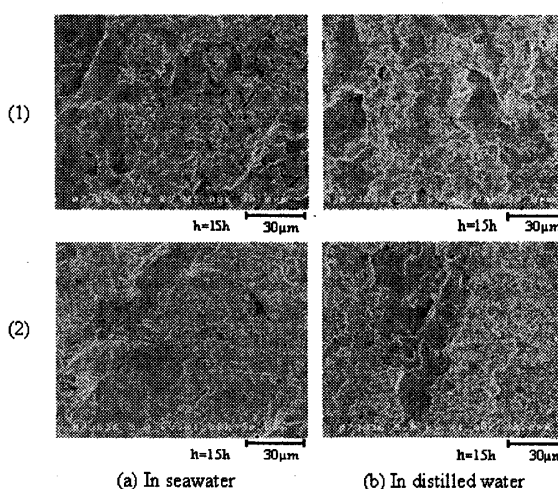


Fig.11 SEM photographs of eroded areas of (1) DP33 and (2) DP42

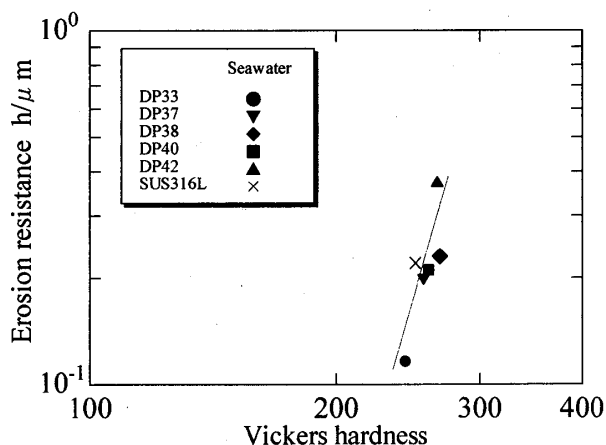


Fig.12 Relation between HV and erosion resistance in seawater

大きな差異はなく、図 10 の結果と符合している。詳細に検討すると、海水中の壊食抵抗が蒸留水中よりもやや低い材料もあり、注意を要する。

最後に、海水中の二相ステンレス鋼及び SUS316L 鋼のピーカース硬さとキャビテーション壊食抵抗の関係を図 12 に示す。図中の直線は図 9 の蒸留水中の基準線である。海水中の DP37 と D38 の壊食抵抗は蒸留水中より僅かに低く、海水中の DP42 と SUS316L 鋼は蒸留水中より僅かに高いが、硬さの増加に伴い壊食抵抗は高くなる。すなわち海水中の壊食抵抗は蒸留水中と同様に硬さと良い相関を示すことがわかる。

4. 結 言

各種の二相ステンレス鋼 (DP33, DP37, DP38, DP40, DP42) の蒸留水中と海水中のキャビテーション壊食試験を磁歪式振動法を使用して行い、成分元素の添加量の差が壊食抵抗に及ぼす影響を比較検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) フェライト相内にオーステナイト相が縞状に存在する板材は、硬さの低いフェライト相が最初に壊食されるためオーステナイト相が壊食面に縞状に現れる。フェライト相を Cr 当量の増加により強化すると二相ステンレス鋼の蒸留水中の壊食抵抗は向上する。
- (2) 二相ステンレス鋼の蒸留水中の壊食抵抗は、耐腐食性を示す P. I. 値とあまり良い相関性を示さない。
- (3) 蒸留水中及び海水中の壊食抵抗は、フェライト相とオーステナイト相の割合と両者の硬さから複合則で求めた硬さ (HV) と良い相関を示し、硬さが増加すると壊食抵抗は向上する。
- (4) 海水中の壊食抵抗は、蒸留水中とほぼ同程度で

あるが、蒸留水中よりも低くなる材料もあるので注意を要する。

謝 辞

本研究は平成 17 年度スズキ財団科学技術研究助成金の援助を受けた。また、本研究を遂行するにあたり福井大学卒業生荒敏氏のご協力を得た。ここに謝意を表する。

文 献

- (1) Sato, A, Corrosion of the seawater pump and the application (in Japanese), *Turbomachinery*, 23-2 (1995), pp.100-105.
- (2) The Corrosion and Corrosion Control Committee in Soc. of Materials Sci. Japan, *The usage of duplex-phase stainless steel* (in Japanese), (2001), Soc. of Materials Sci., Japan, pp.1-17.
- (3) A. Al-Hashem et al, Cavitation Corrosion of Duplex Stainless Steel in Seawater, *Corrosion Science*, Vol.53, No.2(1997), pp.389-395.
- (4) A. Al-Hashem and W. Riad, The effect of duplex stainless microstructure on its cavitation morphology in seawater, *Materials Characterization*, 47(2001), pp.103-113.
- (5) Hattori, S. et al., Effects of Grain Orientation on Cavitation Observed on an Austenitic-Ferritic Duplex Stainless Steel (in Japanese), *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol.64, No.619 (1998), pp.773-779.
- (6) G. Rondelli et al, Concerning Empirical Equations to Predict Corrosion Resistance of High Nitrogen Stainless Steels for Heat Exchangers, *Heat Exchanger Technologies for the Global Environment ASME, PWR-Vol.25*(1994), pp.61-68.
- (7) Soc. of Materials Sci. Japan, *Revision machine material technologies* (in Japanese), (2000), Soc. of Materials Sci. Japan, pp.261-267.
- (8) ASTM Designation, G32-03, *Annual Book of ASTM Standards*, (2003), pp.1-14.
- (9) Hattori, S. and Ishikura, R., Construction of Database on Cavitation erosion and Analyses of Stainless Steel Data, (in Japanese), *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol.71, No.708 (2005), pp.1182-1189.