

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-199663

(P2013-199663A)

(43) 公開日 平成25年10月3日(2013.10.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 0 2 Z	
C 2 2 C 38/58 (2006.01)	C 2 2 C 38/58	
F 2 4 F 5/00 (2006.01)	F 2 4 F 5/00 1 0 2 C	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2012-66912 (P2012-66912)	(71) 出願人	000004581 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
(22) 出願日	平成24年3月23日 (2012.3.23)	(72) 発明者	奥 学 山口県周南市野村南町4976番地 日新製鋼株式会社内
		(72) 発明者	中村 定幸 山口県周南市野村南町4976番地 日新製鋼株式会社内
		(72) 発明者	須釜 淳史 山口県周南市野村南町4976番地 日新製鋼株式会社内
		(72) 発明者	西田 幸寛 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号 日新製鋼株式会社内

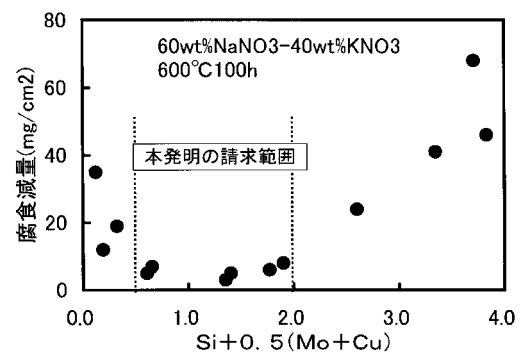
(54) 【発明の名称】 耐熔融硝酸塩腐食性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼および熔融硝酸塩を蓄熱媒体とする集熱管ならびに蓄熱システム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 400～600 の熱をエネルギーに利用するために、熔融硝酸塩として蓄熱するシステムに好適なオーステナイト系ステンレス鋼および熔融硝酸塩を蓄熱媒体とする集熱管ならびに蓄熱システムを提供する。

【解決手段】 質量%で、C：0.1%以下、Si：0.3%以上2.0%以下、Mn：4.0%以下、P：0.10%以下、S：0.01%以下、Ni：7%以上15%以下、Cr：10%以上25%以下、Mo：2.5%以下、Cu：3.0%以下、V：0.5%以下、N：0.3%以下、 $0.5 Si + 0.5 (Mo + Cu) \geq 2.0$ を満足し、必要に応じ、Nb：1.0%以下、Ti：1.0%以下、W：4.0%以下、Co：4.0%以下、Al：4.0%以下、希土類元素を合計で0.5%以下、B：0.1%以下、の1種以上を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量%で、

C : 0 . 1 % 以下、

Si : 0 . 3 % 以上 2 . 0 % 以下、

Mn : 4 . 0 % 以下、

P : 0 . 1 0 % 以下、

S : 0 . 0 1 % 以下、

Ni : 7 % 以上 1 5 % 以下、

Cr : 1 0 % 以上 2 5 % 以下、

Mo : 2 . 5 % 以下、

Cu : 3 . 0 % 以下、

V : 0 . 5 % 以下、

N : 0 . 3 % 以下、

$0 . 5 \text{ Si} + 0 . 5 (\text{Mo} + \text{Cu}) \leq 2 . 0 \%$

を満足し、残部が Fe および不可避的不純物からなり、600 以下の溶融硝酸塩と接触する部分に形成される酸化物を構成する酸素以外の元素の比率が、原子%で、 $\text{Si} + 0 . 5 (\text{Mo} + \text{Cu}) \leq 2 0 \%$ を満足することを特徴とする、耐溶融硝酸塩腐食性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。

10

【請求項 2】

20

質量%で、Nb : 1 . 0 % 以下、Ti : 1 . 0 % 以下、W : 4 . 0 % 以下、Co : 4 . 0 % 以下、Al : 4 . 0 % 以下、希土類元素を合計で 0 . 5 % 以下、B : 0 . 1 % 以下、の 1 種以上を含有することを特徴とする、請求項 1 に記載の耐溶融硝酸塩腐食性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。

【請求項 3】

溶融硝酸塩を貯蔵する容器または輸送する配管であって、当該容器および配管と溶融硝酸塩が接触する少なくとも一部が請求項 1 または請求項 2 に記載のステンレス鋼で構成されることを特徴とする蓄熱システム。

【請求項 4】

溶融硝酸塩を貯蔵する容器または輸送する配管であって、当該配管が太陽熱発電の集熱管、当該容器が太陽熱発電の蓄熱容器であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 に記載の蓄熱システム。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、400 ~ 600 の熱をエネルギーに利用するために、溶融硝酸塩として蓄熱するシステム、例えば夜間電力の蓄熱、太陽熱の蓄熱、これらを用いた床暖房、温水器、蒸気発電システムにおいて、溶融硝酸塩を貯蔵する容器や輸送する配管の材料として好適なオーステナイト系ステンレス鋼に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、石油を代表とする化石燃料の枯渇化、CO₂ 排出による地球温暖化現象等の問題から、従来の発電システムに替わる新しいシステムの実用化が求められている。このなかで、未活用エネルギーや余剰エネルギーを有効活用するための新しいシステム、例えば夜間電力や太陽熱を有効活用し、暖房、温水、発電などのエネルギー源に利用する試みが世界各地で推進されている。これらのシステムのエネルギー効率を上げるためには、発生する熱を出来るだけ高温かつ高効率で回収し、熱そのものをそのままエネルギーとして利用したり、電気または動力に変換することでエネルギーとして利用することが必要不可欠である。

50

【0003】

熱の有効活用には、これを輸送したり貯蔵するための熱媒体が不可欠である。熱媒体としては、水、油、蒸気、熔融塩などが挙げられる。このなかで熔融塩は、文献1に開示されているように、高温熱媒体として蒸気圧が低く、ポンプ動力に対する伝熱係数が高いことから、蓄熱材や熱輸送媒体として広く使用されており、熔融塩増殖炉、太陽熱発電プラントの集熱・蓄熱媒体、コジェネレーションにおける蓄熱材などに利用されている。熔融塩には多種多様の塩組成を構成することが可能であるが、アルカリ硝酸塩は600で空気と接触しても熱力学的に安定で作業温度を300~600とすることが可能である。

【0004】

熔融硝酸塩に対し好適な材料を検討した例は、文献1にまとめられているとおり、古くから開示されており、例えば、40質量% KNO_3 - 60質量% NaNO_3 中では、5000時間の自然対流式ループ試験でAlloy 800、SUS304、SUS316のいずれも0.01~0.03mm/年と軽微な腐食であることや、122日の静止浴中試験では腐食量はNi含有量に依存し、Alloy 800やステンレス鋼であっても0.8~2.5mm/年と著しく損傷する場合があるとされている。試験条件により材料の腐食減量は異なっているが、硝酸塩中ではCrはクロメートイオンとして溶解すること、Fe系酸化物はこれを抑制する可能性があること、などが開示されている。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

20

【非特許文献1】ステンレス鋼便覧、第3版、日刊工業新聞社(1995)402頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述した文献1には、Niの影響が最も大きく、50~80%のNiを添加した合金の特性が良好であること、また、純Ni、Niを含まないフェライト系ステンレス鋼や、Siを含むオーステナイト系ステンレス鋼は、これらの環境には好ましくないとの結果が開示されている。このような環境で貯蔵用の容器や輸送用の配管として使用可能な耐久性を有するのは、これまでの開示例を勘案するとNi基の高合金のみになってしまう。しかし、Ni基高合金は非常に高価な材料であるとともに、製造コストがNiの市況に左右されやすく、多量に安定的に使用することが困難となる可能性を否定できない。したがって、Ni基高合金に近い耐食性を有し、なおかつコストおよび供給面で有利なFe基材料、とくに耐食性と耐熱性を兼備するステンレス鋼を適用できることが望ましいといえる。

30

【0007】

しかしステンレス鋼の場合、使用環境である400~600の耐熔融硝酸塩腐食性は、必ずしも明らかになっていないのが現状である。より好適な成分範囲を提示した例が見当たらないのに加え、ステンレス鋼に特有の課題、すなわち475脆性、脆性、鋭敏化などを加味するとともに、高温強度や耐水蒸気酸化性といった基本特性を高いレベルで確保するための適正な成分系も明確にされていないのが現状といえる。

40

【0008】

本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、400~600の温度域で熔融硝酸塩と接触する部位に好適なオーステナイト系ステンレス鋼の合金設計、さらには熔融硝酸塩に接する部位の好ましい表面形態を明確化し、Ni基高合金よりも製造性に優れ、夜間電力の蓄熱システムや太陽熱の蓄熱システムに好適な安価な材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の蓄熱システム用材料は、その目的を達成するため、質量%で、C:0.1%以下、Si:0.3%以上2.0%以下、Mn:4.0%以下、P:0.10%以下、S:0.01%以下、Ni:7%以上15%以下、Cr:10%以上25%以下、Mo:2

50

．5 % 以下、Cu : 3 . 0 % 以下、V : 0 . 5 % 以下、N : 0 . 3 % 以下、0 . 5 Si + 0 . 5 (Mo + Cu) 2 . 0 を満足し、必要に応じ、Nb : 1 . 0 % 以下、Ti : 1 . 0 % 以下、W : 4 . 0 % 以下、Co : 4 . 0 % 以下、Al : 4 . 0 % 以下、希土類元素を合計で0 . 5 % 以下、B : 0 . 1 % 以下、の1種以上を含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなり、600 以下の熔融硝酸塩と接触する部分に形成される酸化物を構成する酸素以外の元素の比率が、原子%で、Si + 0 . 5 (Mo + Cu) 2 0 % を満足するオーステナイト系ステンレス鋼より構成されることを特徴とする。さらに熔融硝酸塩を貯蔵する容器または輸送する配管と、熔融硝酸塩が接触する少なくとも一部がオーステナイト系ステンレス鋼で構成されることを特徴とする蓄熱システム、ならびに当該配管が太陽熱発電の集熱管、当該容器が太陽熱発電の蓄熱容器であることを特徴とする。

10

【発明の効果】

【0010】

本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、ステンレス鋼で耐熔融硝酸塩腐食性に及ぼす各合金成分の影響に加え、生成する酸化物の組成範囲を取り込んだこと、加工性や溶接性に優れる成分範囲を規定したことで、高価なNiの含有量を少なくすることが可能となり、Ni基耐熱合金が使用されていた各種分野の蓄熱用材料として、とくに、夜間電力の蓄熱、太陽熱の蓄熱、これらを用いた床暖房、温水器、蒸気発電システムにおいて、熔融硝酸塩を貯蔵する容器や輸送する配管として適用範囲の拡大が期待される。

【図面の簡単な説明】

【0011】

20

【図1】耐熔融硝酸塩腐食性に及ぼす合金元素の影響を示す図

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明者らは、最高温度600 の熔融硝酸塩環境に優れるオーステナイト系ステンレス鋼の好適な成分系を明確化することを目的として、SUS304を出発材として種々の合金元素の影響を検討した。その結果、従来知見のとおりSiの添加は、概して耐熔融硝酸塩腐食性に悪影響を及ぼすことを確認した。しかし、Siの添加量が少なすぎても特性が劣化すること、SiとMoまたはCuが複合添加されたときに、悪影響の度合いが助長されること、熔融硝酸塩に接する部分が酸化する際、酸化皮膜中にSiとMoならびにCuが多く含まれないように合金元素の添加量を調整することによって悪影響を排除できることを明らかにした。一方、熔融硝酸塩が接する部分の容器や配管の耐久性を考慮した場合、600 までの加熱と冷却が繰り返されるため、材料としては熱疲労特性が重視されるが、設計上はペローズ構造として熱膨張を緩和する手法を採用することが考えられる。この場合、ペローズ構造にするためには、液圧パルジ成形もしくは皿状の板を溶接にて接合する必要があり、材料に対しては、優れた成形性もしくは溶接性が必要となる。以上のような耐熔融硝酸塩腐食性、成形性、溶接性を同時に満足する成分範囲を厳密に規定できることを新たに見出し、本発明に至った。

30

【0013】

耐熔融硝酸塩腐食性に及ぼす合金元素の影響を検討した例を図1に示す。60質量%のNaNO₃と40質量%のKNO₃を混合しルツボに入れ、種々の成分を含有するオーステナイト系ステンレス鋼サンプルを塩中に埋没させ、600 に加熱し熔融硝酸塩とし100時間加熱を行ったあとにスケール(腐食生成物)を60 30%の硝酸に浸漬させ除去し、腐食減量を測定した。その結果、Si、Mo、Cuの添加量が少ない領域と多い領域で耐熔融硝酸塩腐食性が劣ることが明らかとなり、Si + 0 . 5 (Mo + Cu) にてよく整理できることがわかった。腐食試験後のスケールを観察したところ、耐熔融硝酸塩腐食性に優れる材料は、Cr酸化物を主体とし若干のSi酸化物を含むこと、劣る材料は、低Si材ではFe酸化物、高Si材ではFeとSi酸化物が主体となっていることを確認した。ある限られた領域で耐熔融硝酸塩腐食性が良好となる理由は必ずしも明確でないが、適正成分範囲におけるCr酸化物が有効に作用すると仮定すると、低Si側はCr酸化物が緻密に形成されなかったこと、高Si、Mo、Cu側はこれらの元素もしくは酸化物

40

50

が耐食性そのものを劣化させたことなどが要因として考えられる。

【0014】

以下に、本発明の耐溶融硝酸塩腐食性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼を構成する各合金元素および定義された限定式について、その範囲選定理由を説明する。

【0015】

Cは強力なオーステナイト形成元素であり、かつ高温強度やクリープ強度の向上に有効な元素であるが、過度の添加は400以上の加熱で粗大なCr炭化物が析出し、耐粒界腐食や溶接性低下の原因となる。このため、Cは0.1質量% (0%を含まず)を上限とする。さらに好ましくは、0.01質量%以上0.08質量%以下の範囲である。

【0016】

Siは一般には耐高温酸化特性や耐溶融塩腐食性を改善する元素と知られており、また常温での加工性を向上させるため、自動車排ガス経路部材や廃棄物焼却炉部材などの耐熱用ステンレス鋼に積極的に添加される元素である。一方、過剰な添加は、溶接性を損ね脆化感受性を高めることも知られている。本発明においては、0.3質量%以上の添加は耐溶融硝酸塩腐食性の改善に有効であるものの、2.0質量%を超えて添加すると逆に有害であることを新たに知見した。この結果から、Siの範囲は0.3質量%以上2.0質量%以下とした。

【0017】

Mnはオーステナイト形成元素であり、Niと同様な効果が期待できるものの、多量の添加は窒素加圧溶解をしてもブローホール発生に起因した表面欠陥を誘発するため、鋼板の製造に支障をきたす可能性がある。このためMn含有量は、4質量%以下 (0%を含まず)が望ましい。

【0018】

Pは、母材の熱間加工性を損なうので低い方が望ましい。ただし、含Cr鋼の溶製において精錬による脱Pは困難であることから、P含有量を極低化するには原料の厳選などに過剰なコスト増を伴う。したがって本発明では一般的なオーステナイト系ステンレス鋼と同様に、0.050質量%までのP含有を許容する。

【0019】

Sはオーステナイト系ステンレス鋼の熱間加工性を低下させる元素であるとともに、MnS起因の表面欠陥を発生させ、製造コストの上昇を招く。このためS含有量は可能な限り低減することが好ましく、0.01質量%以下に規定する。

【0020】

NiはMnと同様に焼鈍後にオーステナイトを維持するために必要な元素であり、高温腐食における全面腐食を改善する元素である。含有量が7.0質量%未満では、オーステナイト組織を維持することが困難であり、15.0質量%を超える添加では鋼材の原料コストが高くなるとともに鋼の熱間加工性を低下させる可能性が出てくる。そこでNiの範囲は、7.0質量%以上15.0質量%以下とした。

【0021】

Crは不動態皮膜の主要構成元素であり、耐食性や高温での耐酸化性を向上させる元素である。本発明においても耐溶融硝酸塩腐食性を維持するためには、Cr酸化物を均一に生成させる必要があり、これには少なくとも10.0質量%以上の添加が必要となる。一方、Crはフェライト形成元素でもあるので、過剰に添加すると高温でフェライト相が多量に生成してしまう。そこでフェライト相抑制のためにオーステナイト形成元素 (C、N、Ni、Mn、Cu等)を添加しなければならず、コスト高となる。また、Crの過剰な添加は、オーステナイト系ステンレス鋼の熱間加工性を損ねるとともに、脆化感受性を高める。このため、Crの含有量の範囲は、10.0質量%以上25.0質量%以下とした。

【0022】

Moは、一般にはCrとともに耐食性レベルを向上させるための有効な元素であり、その耐食性向上作用は高Crになるほど大きくなることが知られている。また高温強度を改

10

20

30

40

50

善する元素でもある。本発明においては、S iを含有する場合にはM oの添加はむしろ耐溶融硝酸塩腐食性を低下させる。また、M oを多量に添加すると高温でフェライトが形成されるとともに原料費が高価となるため、M oの成分範囲は2.5質量%以下とした。

【0023】

C uはオーステナイト系ステンレス鋼の耐SCCや耐浸炭性を改善する元素であるとともに、加工硬化を小さくするので製造工程の負荷を低減する有効な元素である。ただ、本発明においては、M oと同様に、S iを含有する場合にはC uの添加はむしろ耐溶融硝酸塩腐食性を低下させる。また、過度の添加は耐孔食性や熱間加工性を阻害するのでC uの成分範囲は3.0質量%以下が望ましい。

【0024】

Vは炭化物形成元素であり、耐粒界腐食性に有害なCを炭化物として固定し改善させる効果を有する。また、高温強度の改善にも有効な元素である。本発明においては、Cを0.1質量%以下に抑制しているものの、これでは十分でない場合があるため、Vを若干量添加し、粒界へのCr炭化物の析出を抑制させるとともに、鋼の結晶粒を微細化させ加工性を改善させるのが好ましい。しかし、Vの過剰な添加は、逆に加工性や溶接性を害するとともに、フェライト量を増大させ鋼の耐脆化感受性を低下させる。このためVの上限は0.5質量%とした。

【0025】

Nはオーステナイト生成元素でフェライトの生成を抑制し、かつ高強度を得るための有効な元素である。ただ、Nの過剰添加は鑄造時や溶接時のブローホール発生の原因となり、それに起因した表面欠陥が製品としての耐久性を損ねる可能性がある。これを考慮してNの上限は0.3質量%以下に設定した。

【0026】

N bおよびT iは、鋼中のCを炭化物として固定するとともに、高温強度の上昇に有効な元素である。本発明では炭化物形成元素としてVを若干量添加するが、さらに必要に応じN b、T iを同様な目的で添加することが可能である。しかし、これらの元素の過剰な添加は、熱間加工性の低下をもたらすと同時に、とくにT iの過剰な添加は、製鋼スラブの表面疵が生成しやすくなり、製造面で問題を生じることがある。そこで、N bおよびT iを添加する場合の上限は、それぞれ1.0質量%とした。

【0027】

WおよびC oは、オーステナイト系ステンレス鋼の高温強度の上昇に有効な元素であり、高温疲労特性や熱疲労特性が高いレベルで要求される場合に本発明の成分系に添加することが可能である。これらの元素を過剰に添加すると熱間加工性に悪影響を及ぼすと同時に鋼材の原料コストも大幅に上昇する。このため、WおよびC oを添加する場合の上限は、それぞれ4.0質量%とした。

【0028】

A lは、耐高温酸化性を改善するとともに、高温強度の改善にも寄与する元素である。耐高温酸化性や耐水蒸気酸化性が高いレベルで要求される場合に本発明の成分系に添加することが可能である。しかし過剰に添加すると、WやC oと同様に熱間加工性に悪影響を及ぼす。またA lは、強力なフェライト形成元素であるため、製造時にはフェライトの形成による熱間加工性の低下、使用時には相の生成による脆化に留意して添加する必要がある。このため、A lを添加する場合の上限は4.0質量%とした。

【0029】

Bは熱間圧延温度域でのフェライト相とオーステナイト相の変形抵抗の差異により生じる熱延鋼帯でのエッジクラックの発生防止に有効な元素である。また、R E Mは鋼中のSを固定しオーステナイト相の結晶粒界の変形能を高め、熱延鋼帯でのエッジクラックの発生防止に有効な元素である。しかし、Bの過度の添加は低融点ホウ化物を形成しやすくなり、またR E Mの過剰添加は介在物の生成が多くなり、逆に熱間加工性を劣化させるので、これらの元素を添加する場合には、その含有量の上限をBでは0.1質量%、R E Mでは0.5質量%とした。なお、R E Mと同様の効果が期待できる元素としてY、C a、

10

20

30

40

50

Mg などがあり、これらの元素の含有量はとくに規定しないが、必要に応じREMに準じて適宜添加できるものとする。

【0030】

以上の合金元素ごとの添加量に加え、上述した図1に示すとおり、Si、Mo、Cuを複合で添加する場合に、耐溶融硝酸塩腐食性に対し悪影響を及ぼすことを見出した。そこで、これらの元素の添加量の範囲は、 $0.5 \text{ Si} + 0.5 (\text{Mo} + \text{Cu}) \leq 2.0$ に規制した。

【0031】

さらに、合金元素の添加量を規定した場合においても、使用条件によっては、表層にSi、Mo、Cuなどの元素が濃化し、耐溶融硝酸塩腐食性に悪影響を及ぼす可能性を否定できない。そこで、種々の条件で溶融硝酸塩に浸漬したあとの腐食量と表層酸化物の組成との関係を調査し、より安定した耐溶融硝酸塩腐食性を確保するための指標として、表層酸化物中の酸素以外の元素の比率が、 $\text{Si} + 0.5 (\text{Mo} + \text{Cu}) \leq 20$ 原子%の関係を満足するように規制を設けた。このような表層酸化物の組成は、本願明細書記載の合金組成からなる鋼材を通常の製造条件で製造すれば、溶融硝酸塩に接触する環境下で生成されるものである。

【0032】

以上の合金元素で構成されるオーステナイト系ステンレス鋼を用いた蓄熱システムは、溶融硝酸塩を貯蔵する容器または輸送する配管として使用することが可能である。溶融硝酸塩の組成は、本発明ではとくに規定しないが、一般的な溶融硝酸塩組成として、40質量% KNO_3 - 60質量% NaNO_3 の硝酸塩のみで構成される共融塩や、7.2質量% NaNO_3 - 59.1質量% KNO_3 - 33.7% NaNO_2 の亜硝酸塩を含む共融塩などが挙げられる。ただし、この共晶組成から外れても使用温度の下限を明確にしておけば運転上または接触する材料に対し問題を起こすことはなく、またこの溶融塩にMgOや Al_2O_3 などの固体蓄熱材を混合させても構わない。しかし、溶融塩腐食性を著しく促進する可能性のある不純物は避けるべきである。本発明においてはその不純物の上限量はとくに規制しないが、炭酸塩や硫酸塩は、5質量%以下に、Cl、Brなどのハロゲン族元素、Mg、Caなどのアルカリ土類金属元素は、1質量%以下に制限する方が好ましい。

【実施例】

【0033】

表1に示す化学組成を有するステンレス鋼を溶製し、熱間圧延にて板厚4.5mmの熱延板を作製した。その後、焼鈍と冷間圧延を行い板厚2.0mmおよび板厚1.2mmとし、大気焼鈍または還元雰囲気中の焼鈍を1050~1150で行った。還元雰囲気は75体積% H_2 - 25体積% N_2 とし、露点を-40~-10の範囲で加熱した。また、大気焼鈍材は、弗硝酸を用い50にて酸洗を行った。以下、JIS G4305(冷間圧延ステンレス鋼板および鋼帯)の仕上げに準拠し、大気焼鈍酸洗材をNo.2仕上げ材、還元雰囲気焼鈍材をBA仕上げ材と表記する。

【0034】

10

20

30

【表 1】

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V	N	Si+0.5(Mo+Cu)	others
A	0.062	0.46	0.80	0.039	0.010	8.08	18.39	0.15	0.24	0.15	0.029	0.66	
B	0.020	1.02	1.68	0.028	0.004	7.20	16.24	0.06	1.68	0.08	0.016	1.89	
C	0.060	0.60	0.60	0.024	0.003	11.56	17.03	2.30	0.30	0.10	0.012	1.90	Nb:0.48
D	0.058	1.72	1.00	0.032	0.001	10.69	20.06	0.10	0.00	0.12	0.147	1.77	Nb:0.10,REM:0.055
E	0.091	0.52	3.85	0.023	0.001	7.09	23.86	0.21	0.23	0.15	0.042	0.74	Ti:0.36
F	0.030	0.54	1.13	0.033	0.002	10.01	18.36	0.06	0.07	0.13	0.008	0.61	B:0.006
G	0.020	0.36	0.71	0.026	0.003	12.60	16.88	2.08	0.00	0.11	0.009	1.40	REM:0.015
H	0.043	0.59	0.15	0.009	0.002	14.62	17.30	0.00	0.00	0.47	0.002	0.59	W:2.14,Co:1.82
I	0.057	0.85	2.11	0.031	0.001	12.41	11.43	0.11	0.21	0.10	0.028	1.01	Al:2.11
J	0.025	0.35	1.65	0.021	0.002	11.88	17.03	0.10	2.02	0.09	0.021	1.41	B:0.003
K	0.052	0.19	0.21	0.009	0.001	14.63	17.20	0.00	0.00	0.11	0.017	0.19	
L	0.077	2.60	0.79	0.027	0.005	9.41	17.72	0.12	0.10	0.14	0.032	2.71	
M	0.031	1.68	0.61	0.022	0.001	9.82	17.56	1.02	2.96	0.00	0.032	3.67	
N	0.022	0.32	0.80	0.026	0.002	19.08	25.71	0.08	0.02	0.12	0.043	0.37	B:0.003
O	0.064	1.32	0.69	0.035	0.004	6.42	13.22	0.72	0.45	0.15	0.008	1.91	Ti:0.41

：本請求項の範囲外 0.00 ；無添加につき未分析

【 0 0 3 5 】

各焼鈍材と各圧延材から試験片を切り出し、耐溶融硝酸塩腐食性、加工性、溶接性を評

価した。耐溶融硝酸塩腐食性試験は、板厚 2.0 mm の試験片を用い、上述した手法、すなわち 60 質量% NaNO_3 - 40 質量% KNO_3 の溶融硝酸塩にて 600 - 1000 時間の加熱試験を行い、腐食減量にて評価した。なお、表面酸化物を構成する元素の測定は、溶融硝酸塩は水洗で除去し、スケール（腐食生成物）は除去せずに、乾燥した後にグロー放電発光分光分析装置にて行った。酸素ピーク値が最高値の半分の強度になるまでの深さをスケールと定義して、スケール中の元素濃度を深さ方向に積分し、それぞれの元素の積分値を金属元素（Fe、Cr、Ni、Si、Mn、Mo、Cu、V）の積分値の総和で除して、原子%を概算した。

【0036】

加工性は、板厚 1.2 mm の冷延焼鈍板を JIS Z 2201（金属材料引張試験片）の 13B 号試験片に加工し、JIS Z 2241（金属材料引張試験方法）における破断伸びで評価した。溶接性は、溶接高温割れ感受性試験で評価した。すなわち、板厚 1.2 mm の冷延焼鈍板を 40 mm × 200 mm に加工後、試験片の両端を保持して長手方向に引張応力を付与した状態にて TIG 溶接を行い、割れが発生し始める最小のひずみ量を臨界ひずみ量とし、これを溶接高温割れ感受性の指標とした。加工性および溶接性のいずれも、耐熱用途に一般的に使用される SUS 310S の水準を超えることを評価基準とした。これらの結果を表 2 に示す。

【0037】

【表 2】

	No.	形態	表面酸化物 Si+0.5(Mo+Cu)	耐溶融硝酸塩 腐食性 (腐食減量)	加工性 (伸び)	溶接高温割れ 感受性 (臨界ひずみ)
			(at%) ≤20	(mg/cm ²) ≤15	(%) ≥50	(%) ≥5
本 発 明 鋼	A	No.2D	5	7	○	○
	B	No.2D	15	11	○	○
	C	No.2D	16	8	○	○
	D	No.2D	12	6	○	○
	E	No.2D	6	4	○	○
		BA	13	6	○	○
	F	No.2D	4	5	○	○
	G	No.2D	16	5	○	○
	H	No.2D	4	7	○	○
		BA	11	5	○	○
I	No.2D	12	10	○	○	
J	No.2D	14	11	○	○	
比 較 鋼	K	No.2D	3	18	○	○
	L	No.2D	<u>29</u>	24	○	○
		BA	<u>42</u>	45	○	○
	M	No.2D	<u>35</u>	38	○	○
	N	No.2D	2	20	×	×
O	BA	<u>28</u>	31	×	○	

表中の範囲内に入るものを○、入らないものを×、特許請求の範囲外のものを__で示す

【0038】

表2の測定結果にみられるように、本発明鋼のA～Jは、表面酸化物の組成が、Si+0.5(Mo+Cu)量で20原子%以下であるため、600～1000時間の溶融硝酸塩中浸漬後の腐食減量が15mg/cm²以下となっており、耐溶融硝酸塩腐食性に優れていることがわかる。また、加工性は伸び50%以上、溶接高温割れ感受性も臨界ひずみ量で5%以上となっており、溶融硝酸塩の蓄熱容器や配管としての特性を兼備していることがわかる。

【0039】

一方、比較鋼KはSiの下限値のみが、比較鋼LはSiの上限値と表面酸化物の濃度がそれぞれ本発明で規定する範囲から外れているため、耐溶融硝酸塩腐食性に劣っている。比較鋼Mは、Siは本発明の規定する範囲内であるものの、Si+0.5(Mo+Cu)が上限を外れているため、比較鋼Lと同様に酸化物組成が本発明の範囲外であり、耐溶融硝酸塩腐食性に劣っている。比較鋼Nは、Siは本発明の規定する範囲内であるものの、Si+0.5(Mo+Cu)が下限を外れているため、比較鋼Kと同様に耐溶融硝酸塩腐食性に劣っている。なお、比較鋼Oは、成分はNiを除き本発明範囲に含まれるものの、

還元雰囲気中での加熱条件のうち、露点が高かったため、熔融硝酸塩浸漬試験において表面酸化物の値が本発明で規定する範囲から外れ、耐熔融硝酸塩腐食性に劣る結果となったものと考えられる。比較鋼の加工性および溶接性については、K～LはSUS310Sよりも優れた特性であることを確認できたものの、比較鋼Nは、CrとNiが多量に添加されているため、加工性と溶接性の両方に劣っており、比較鋼Oは、Niが本発明の範囲から外れるため加工性に劣っている。

【産業上の利用可能性】

【0040】

以上に説明したように、本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、ステンレス鋼で耐熔融硝酸塩腐食性に及ぼす各合金成分の影響に加え、生成する酸化物の組成範囲を取り込んだこと、加工性や溶接性に優れる成分範囲を規定したことで、高価なNiの含有量を少なくすることが可能となり、Ni基耐熱合金が使用されていた各種分野の蓄熱用材料として、とくに、夜間電力の蓄熱、太陽熱の蓄熱、これらを用いた床暖房、温水器、蒸気発電システムにおいて、熔融硝酸塩を貯蔵する容器や輸送する配管として適用範囲の拡大が期待される。

10

【図1】

