

連携記事

耐食性に優れるスーパー二相ステンレス鋼の用途拡大

Expanding Applications of Super Duplex Stainless Steel Due to Superior Corrosion Resistance

渡邊隆之 日本冶金工業 (株)
技術研究所 課長代理
Takayuki Watanabe

1 はじめに

省資源で優れた耐食性、強度を有する二相ステンレス鋼の利用が拡大しているのは周知の通りであるが、その歴史は古く1930年代に開発された鋳造材に遡ることになる。熱間加工性の改善により板材の製造が可能となり、溶接性が改善されたことで化学プラントなどへの採用が広がり、市場で認知されたのが1970年代であった¹⁾。本稿で対象とするスーパー二相ステンレス鋼は、1990年代に開発されたもので、耐食性の指標であるPRE (耐孔食指数: Pitting Resistance Equivalent, $PRE = Cr + 3.3Mo + 16N$) がおおむね40以上と定義され、Cr, Mo, Nの添加量を高め耐食性の向上を図ったものである。スーパー二相ステンレス鋼の種類、特徴と適用事例について紹介する。

2 スーパー二相ステンレス鋼の種類と耐食性について

2.1 スーパー二相ステンレス鋼の種類 (JIS規格/ASTM規格)

二相ステンレス鋼は、オーステナイト系ステンレス鋼ほど多くはないが様々な鋼種が規格に登録されている。スーパー二相ステンレス鋼としては、JIS規格ではSUS327L1の1種のみであるが、ASTM A240では、UNS S32750, UNS S32760, UNS S39274など6類が登録される。より過酷な環境に適用するために、高耐食化を志向したハイパー二相ステンレスがあり、UNS S32707, UNS S33207の2種がASTMA789/A790に登録されている。この2つは溶接管またはシームレス管として提供される。これらの化学成分を表1に示す。

二相ステンレス鋼の特徴は金属組織であり、フェライト相とオーステナイト相がおおよそ1:1の比率で、板材ではその厚みにもよるが、5~20 μm程度の微細な層状組織となって

表1 代表的な高耐食ステンレス鋼(二相ステンレス鋼およびオーステナイト系ステンレス鋼)と高耐食Ni基合金の規格成分

分類	UNS No.	C	Ni	Cr	Mo	Cu	N	その他	PRE	JIS	備考
汎用二相	S31803	≦0.030	4.5~6.5	21.0~23.0	2.5~3.5	-	0.08~0.20	-	35	SUS329J3L	-
	S32205	≦0.030	4.5~6.5	22.0~23.0	3.0~3.5	-	0.14~0.20	-	38	-	-
	S32506	≦0.030	5.5~7.2	24.0~26.0	3.0~3.5	-	0.08~0.20	W:0.05~0.30	38	SUS329J4L	-
スーパー二相	S32750	≦0.030	6.0~8.0	24.0~26.0	3.0~5.0	≦0.50	0.24~0.32	-	42	SUS327L1	-
	S32760	≦0.030	6.0~8.0	24.0~26.0	3.0~4.0	0.50~1.00	0.20~0.30	W:0.50~1.00	41	-	-
	S32808	≦0.030	7.0~8.2	27.0~27.9	0.80~1.2	-	0.30~0.40	W:2.10~2.50	40	-	-
	S32906	≦0.030	5.8~7.5	28.0~30.0	1.50~2.60	≦0.80	0.30~0.40	-	41	-	-
	S32950	≦0.030	3.5~5.2	26.0~29.0	1.00~2.50	-	0.15~0.35	-	40	-	-
	S39274	≦0.030	6.0~8.0	24.0~26.0	2.5~3.5	0.20~0.80	0.24~0.32	W:1.50~2.50	43	-	-
ハイパー二相	S32707	≦0.030	5.5~9.5	26.0~29.0	4.0~5.0	0.30~0.50	≦1.0	Co:0.5~2.0	50	-	溶接/シームレス管のみ
	S33207	≦0.030	6.0~9.0	29.0~33.0	3.0~5.0	0.40~0.60	≦1.0	Cu: ≦1.0	52	-	溶接/シームレス管のみ
スーパーオーステナイト系	S31254	≦0.020	17.5~18.5	19.5~20.5	6.0~6.5	0.50~1.00	0.18~0.25	-	43	SUS312L	-
	S32053	≦0.030	24.0~26.0	22.0~24.0	5.0~6.0	-	0.17~0.22	-	44	SUS836L	-
	N08354	≦0.030	34.0~36.0	22.0~24.0	7.0~8.0	-	0.17~0.24s	-	51	NCF354	-
高耐食Ni基合金	N06625	≦0.10	≧58.0	20.0~23.0	8.0~10.0	-	-	Nb+Ta: 3.15~4.15	52	NCF625	-

PRE=%Cr+3.3%Mo+16%N

いる。耐食性を決めるCr, Moはフェライト相中に多く存在し、窒素のほとんどがオーステナイト相中に存在する。この様な元素の優先配分が、Ni量が少ないにも関わらず優れた耐食性を発現させることができる理由である。Cr, Mo, Nの添加量が多いスーパー二相ステンレス鋼でも同じであるが、合金元素が多いため、汎用二相ステンレス鋼と異なる特徴を示すものがある。

2.2 スーパー二相ステンレス鋼の特徴

スーパー二相ステンレス鋼の強み・弱みは、リーン二相ステンレス鋼や汎用二相ステンレス鋼と呼ばれるSUS329J3L, SUS329J4Lと共通するところが多い。本稿では、比較対象を、汎用二相ステンレス鋼、あるいは、PREがほぼ等しいスーパーオーステナイトステンレス鋼として整理する。

スーパー二相ステンレス鋼の耐食性のうち、耐孔食/すきま腐食性は表1のPREに示す通り、汎用二相ステンレス鋼より優れ、スーパーオーステナイトステンレス鋼とほぼ同等となる。一方、塩化物環境中で応力が付与される場合に問題となる応力腐食割れは、SUS304などの汎用ステンレス鋼、また汎用二相ステンレスより優れるが、Ni含有量が多いスーパーオーステナイトステンレス鋼よりは劣る²⁾。機械的性質は、特有の微細な組織とともに、窒素の含有量が多いため、汎用ステンレス鋼、スーパーオーステナイトステンレス鋼より強度の点で優れる。降伏強さ、引張強さが大きいいため薄肉化が可能で、軽量化が実現できる。しかしながら、伸びは小さく、塑性加工性は良好とは言えない。この点はスーパーオーステナイトステンレス鋼の方が優れている。

二相ステンレス鋼は、構成するフェライト相とオーステナイト相の高温での強度差から割れが生じ易い。スーパー二相ステンレス鋼も同じで、熱間加工性は良好とは言えない³⁾。また、スーパー二相ステンレス鋼は加工あるいは施工、使用において不適切な熱履歴を経る場合、耐食性を劣化させる σ 相の析出が特に問題となる。析出までの時間で比較すると、汎用二相ステンレス鋼より短時間であり⁴⁾、溶接のような短時間の熱履歴で特性が劣化する場合がある。

この様にスーパー二相ステンレス鋼は弱みが幾つもあるが、耐食性とNi含有量に起因する省資源性、市況に対する価格安定性という非常に強力な強みを持っている。これが、この強い個性を持つ鋼を使おうというモチベーションである。

2.3 スーパー二相ステンレス鋼の耐食性

ステンレス鋼の典型的な腐食形態である孔食やすきま腐食が生じる塩化物イオンが存在する環境では、二相ステンレス鋼もオーステナイトステンレス鋼と同じくPREで適用範囲が理解できる。図1に各種ステンレス鋼（一部Ni基合金も含

む)のASTM G48 Method D すきま腐食試験結果を示す⁵⁾。すきま腐食が発生した試験片の写真も併せて示す。本試験は溝のついたフッ素樹脂製の治具を用い、供試材にボルトナットで締め付け接触させ、意図的にすきま構造を形成させた浸漬試験であり、環境(溶液)は腐食性の高い塩化物イオンを含有する酸性水溶液である6% FeCl₃+1% HCl水溶液中に72時間試験片を浸漬し、何度以上ですきま腐食が発生するかCCT(臨界すきま腐食発生温度: Critical Crevice Corrosion Temperature)を求めるものである。CCTはPREの増加とともに高くなり、PREとCCTはほぼ直線関係にあると認められる。SUS304やSUS316LのCCTは室温以下であるのに対し、SUS329J3LやSUS329J4Lなどの二相ステンレス鋼は20~30℃、PREが40を超えるスーパー二相ステンレス鋼は45℃となる。つまり、塩化物イオンを含有する環境において、その環境が過酷(高温、高濃度)になるほど、よりPREの高いステンレス鋼を選定することが必要となる。ハイパー二相ステンレス鋼のPREは50程度であり、その耐すきま腐食性を予測すると50℃となりNCF625やNCF354並みとなる。Ni含有量で比較するNCF625が62%、NCF354が35%であるのに対し、ハイパー二相ステンレス鋼は6~9%であり、省資源性の優位は明らかである。

2.4 スーパー二相ステンレス鋼の σ 相析出挙動

スーパー二相ステンレス鋼では、汎用二相ステンレス鋼よりも短時間で σ 相の析出が生じるため、析出挙動や耐食性への影響が研究されている。例えば、王⁶⁾は、固溶化熱処理を施したSUS327L1について、溶接時の熱履歴を想定し、850~1000℃で保持時間を種々変化させ、 σ 相析出量と耐食性の関係をSUS329J3L, SUS329J4Lと比較して報告している。熱

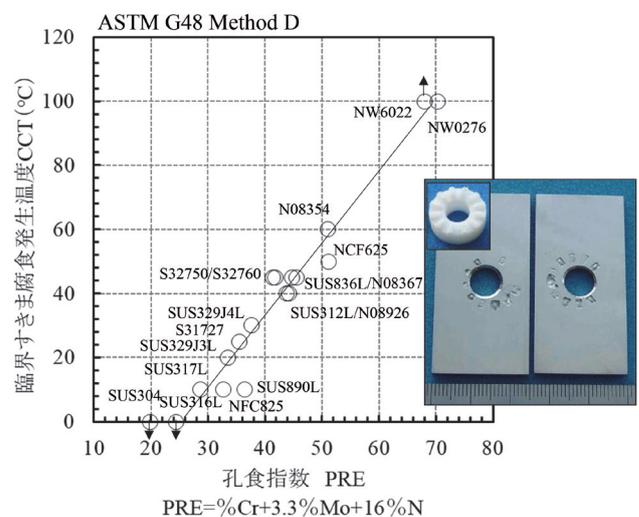


図1 各種ステンレス鋼及びNi基合金の孔食指数PREと臨界すきま腐食発生温度CCTの関係 (ASTM G48 Method D試験による) (Online version in color.)

処理後の σ 相析出量をEBSD（電子後方散乱回折：Electron Backscatter Diffraction）で評価した結果を図2に示す。ノーズの温度は900℃で、30秒の保持で1%の σ 相が析出し、SUS329J3L, SUS329J4Lよりもかなり析出は早い。これら熱処理を施したものの耐食性評価結果を図3に示す。耐食性は20% NaCl水溶液中でアノード分極測定を行い孔食電位で評価し、試験温度は鋼種毎に適宜選定している。いずれの鋼種においても、 σ 相の析出により耐食性は顕著に変化し、析出量がわずかであっても孔食電位が大きく低下することが判る。 σ 相の析出量が1%となった場合の孔食電位を固溶化状態と比較するとSUS327L1の電位低下が顕著であり、 σ 相析出の抑制が重要な課題であることが示されている。

いかにして σ 相の析出を遅延できるかが、スーパー二相ステンレス鋼の利用拡大のポイントであり、溶接部の σ 相析出挙動については、詳細な解析が行われている。例えば、山下らは、スーパー二相ステンレス鋼溶接部の σ 相析出挙動について800~950℃で時効熱処理を施すことで調べている⁷⁾。その結果、 σ 相の析出は母材、低温HAZ、高温HAZ、溶接金属の順で母材がもっとも速いこと、これはそれぞれの領域でフェライト-オーステナイト相変態が生じ、フェライト量50%に達する時間と一致することを明らかにしている（図4）。それぞれ領域で組織の形態、初期成分濃度が異なるにも関わらず、フェライト相中でCr, Mo量が増加、Ni量が減少し、フェライト量が50%に達する直前の濃度がほぼ同じとなることは非常に興味深い結果である。相比、組織形態が多様で、化学組成、熱処理を含めると影響因子が多いスーパー二相ステンレス鋼においても σ 相析出挙動の研究は進展しており、

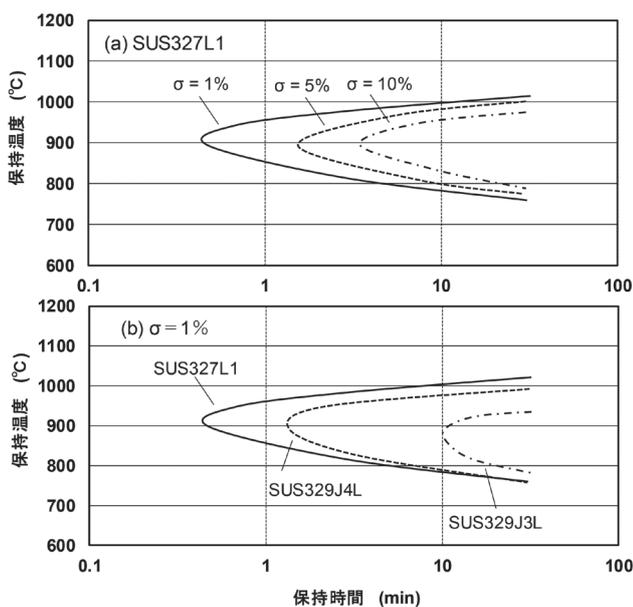


図2 EBSD法により測定した(a) SUS327L1における σ 相のTTP曲線、(b) σ 相の析出量を1%とした場合の各種二相ステンレス鋼のTTP曲線

今後、理解が深まり対策が見いだされることを期待する。

3 スーパー二相ステンレス鋼の適用事例

スーパー二相ステンレス鋼は、海水に接触する様な塩化物イオン濃度が高い苛酷な環境に用いられる。例えば、UNS

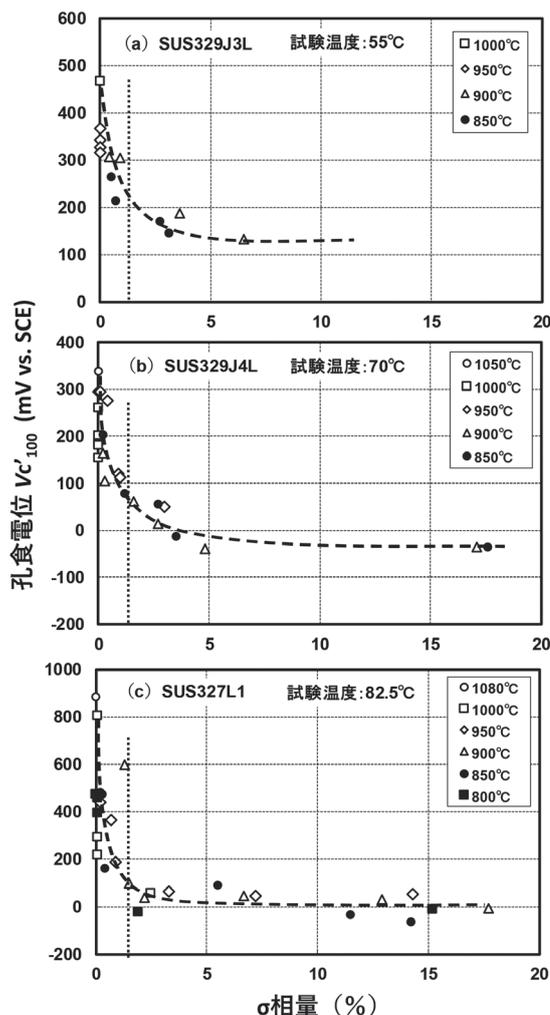


図3 各種二相ステンレス鋼の孔食電位におよぼす σ 相析出量の影響

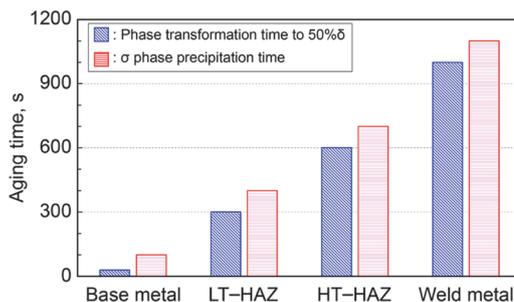


図4 900℃（1173K）におけるフェライト相率50%までの相変態時間と σ 相析出時間の比較。（図中略記、LT：Low Temperature）、HT：High Temperature）(Online version in color.)

S32760は、北海に建設された洋上プラットフォームのインジェクションポンプ、海水ポンプ、配管に^{8,9)}、UNS S32750は、オーストラリアのパース、イスラエルのアシュケロンにおいて、海水淡水化装置およびDWEER（エネルギー回収システム：Dual Work Exchanger Energy Recovery）への適用が報告されている¹⁰⁾。これ以外では、UNS S32808が尿素製造プラントの合成塔部材に採用された事例が知られている^{11,12)}。

近年では省エネルギーを達成するため、排熱の回収は積極的に行われており、熱交換器の需要は拡大を続けている¹³⁾。その種類としては、チューブ&シェル方式熱交換器、プレート方式熱交換器、フィンチューブ型熱交換器などがある。なかでも高い熱交換率を実現できるプレート式熱交換器が注目されている。これは、複数の薄い板（プレート）を重ね合わせ、その隙間に流体を流して熱交換するもので、流体の種類と温度により腐食環境が決まり、これに見合ったステンレス鋼が選択されることになる。プレートの重ねあわせは、ガスケットやろう付けで行われる場合もあるが、大型の場合は、溶接により組み立てられる。このため、溶接性と溶接部の耐食性の確保が必要となる。また、熱交換を促進するためにプレートはプレス加工により凹凸が形成されるのが一般的であり、ある程度の成形性も求められる。

石油精製設備用プレート式熱交換器向けにスーパー二相ステンレス鋼SUS327L1（0.8mmt×1000mmw）が採用された例を図5に示す¹⁴⁾。SUS327L1は、硬質で加工性（成形性）にやや劣ることが知られている。これに対しては、熱処理条件など製造工程全般を見直すことで課題をクリアしている。このプレート式熱交換器では、溶接などにより形成されるすきま構造での腐食が問題であり¹⁵⁾、スーパー二相ステンレス鋼では σ 相の析出も問題となる。この用途では、耐すきま腐食性に優れるスーパー二相ステンレスを使用したこと、また高強度であるため薄い板厚を選定でき、溶接後の冷却速度を確保できたこと、さらに、JIS規格の範囲内で成分バランスを最適



図5 石油精製設備用プレート式熱交換器の使用例（Online version in color.）

化することで σ 相の析出を抑制できたことが採用へ繋がっている。

4 おわりに

ステンレス鋼は耐食性が求められる分野に使用され、錆び難いことが最も重要な特性である。資源の乏しい我が国では元素の有効利用に関する技術開発は必須であり、少ないNi量で優れたパフォーマンスを発揮する二相ステンレスの重要性は、今後大きくなっていくと考える。二相ステンレス鋼は、溶接性や加工性に難があり、「使いにくい」との印象がある。本稿では、これを克服し利用拡大へと繋げたスーパー二相ステンレス鋼の事例を紹介した。

技術的な困難を乗り越えることが、新たな市場を開拓する鍵であり、二相ステンレス鋼の持つ短所を克服し、その潜在能力を最大限に引き出すことが課題である。

参考文献

- 1) 小川忠雄, 小関敏彦：溶接学会誌, 57 (1988), 92.
- 2) 日本冶金工業株式会社：技術資料「高耐食合金」, (2024), 13.
- 3) M. Wang, C. Sun, M. Wu, J. Xu and Z. Liu：J. Mater. Res. Technol., 28 (2024), 4463.
- 4) 中出且之, 黒田敏雄：高温学会誌, 33 (2007), 95.
- 5) 武井隆幸, 及川誠：ふえらむ, 29 (2024), 255.
- 6) 王毘：腐食防食部門委員会 第303回例会資料, 2015年3月12日.
- 7) S. Yamashita, K. Ike, K. Yamasaki, F.G. Wei, K. Wang and T. Ogura：Weld. World, 66 (2022), 351.
- 8) J.P. Tronskar：Offshore South East Asia Conf., (1996), 371.
- 9) R. Francis and G. Byrne：SSW Mag., June, (2024), 53.
- 10) J. Olsson and M. Snis：Desalination, 205 (2007), 104.
- 11) 日本溶接協会化学機械溶接研究委員会編：二相ステンレス鋼の溶接, (2024), 16. ISBN978-4883180714.
- 12) 小川和博, 山寺芳美, 樋口淳一, 長島英紀, 坂田英二：まてりあ, 51 (2012), 67
- 13) 柳澤宏昌, 田中雄一郎, 中川修一：Trans. JSME, 83 (2017) 847, 16.
- 14) (一社) 日本鉄鋼協会：ふえらむ, 27 (2022), 253.
- 15) Z.D. Fan, J.S. Du, Z.B. Zhang, Y.C. Ma, S.Y. Cao, K. Niu and C.X. Liu：Eng. Fail. Anal., 96 (2019), 340.

(2025年11月19日受付)