

二相ステンレス鋼の特性

青木 聡^{1)*}, 酒井潤一²⁾¹⁾ (国研)日本原子力研究開発機構²⁾ 早稲田大学(誉)各務記念材料技術研究所

Properties of Duplex Stainless Steels

So Aoki^{1)*} and Jun'ichi Sakai²⁾¹⁾ Japan Atomic Energy Agency²⁾ Kagami Memorial Research Institute for Materials Science and Technology, Waseda University*責任著者 (Corresponding Author) 〒319-1195 那珂郡東海村大字白方 2-4 (2-4 Shirakata, Tokai-mura Naka-gun, 319-1195, Japan)
Email: aoki.so@jaea.go.jp

This paper briefly reviews the history of the development of duplex stainless steels and summarises the grades that are currently standardised in JIS and used industrially. The chemical composition, phase equilibrium and phase transformation of duplex stainless steels are described, showing the basic data. The physical and mechanical properties of the duplex stainless steels are touched upon, and in particular the resistance to uniform corrosion and localised corrosion such as pitting corrosion, crevice corrosion and stress corrosion cracking are outlined, citing previously published data. Finally, the main environments in which duplex stainless steels are used and the results of their use are mentioned.

Key words : duplex stainless steel, chemical composition, heat treatment, mechanical property, corrosion resistance

1. 二相ステンレス鋼の開発

二相ステンレス鋼(Duplex Stainless Steel; 以下 DSS と記す)は 1960 年代末頃から工業化が試みられるようになった鋼種である。現在, 日本産業規格 (Japan Industrial Standards; 以下 JIS と記す)においてはおよそ 100 種類程度のステンレス鋼が規格化されているが, そのうち DSS は 6 種類である。2015 年に誕生後 100 年を迎えたステンレス鋼の歴史から見て比較的若い材料であり, 近年新たな工業用ステンレス鋼として注目されている。

DSS は当初 1930 年代から鑄造材の開発, 製造が始まり, その後 1950 年代にかけて AISI Type329 (25Cr-5Ni-1.5Mo, mass%), 3RE60 (18Cr-5Ni-1.7Si-2.7Mo), および Uranus 50 (21Cr-7Ni-2.5Mo-1.5Cu) が DSS の第一世代製品として普及し, 使用された。日本では 1950 年代に高 Cr-低 Ni-Mo 系の AISI Type329 型が開発され, 注目され始めた。その後 1960 年代に, DSS は耐海水性ステンレス鋼として海水熱交換器などへの適用が本格的に検討された。その際, 材料開発の試験法として硫酸中アノード分極曲線, NaCl 溶液中の孔食電位, および FeCl₃ 溶液中の浸漬試験が用いられた。それらの結果に基づき化学組成が定められ 1965 年に耐海水性 DSS として NTK R-4 (25Cr-5Ni-2Mo, N 添加)が開発された¹⁾。この後, 1970 年代に入り, DSS の開発・活用が活発に行われ始め, 1972 年に SUS329J1 (25Cr-4.5Ni-2Mo)が JIS に規格化された。DSS は酸環境中での耐食性および塩化物環境中での耐孔食性や耐応力腐食割れ性が SUS304 や SUS316L といった汎用オーステナイトステンレス鋼よりも優れていることからその用途が拡大していった。しかしながら, 海水熱交換器や排煙脱硫装置としての使用量が増加するにつれて SUS329J1 では耐孔食性および耐すき間腐食性が必ずし

も十分ではないことが明らかとなり, 溶接部での耐食性や靱性も不十分であったことから DSS の更なる材料開発が行われた。そして 1991 年に SUS329J3L, および SUS329J4L が開発され JIS に規格化された。これらの DSS の成分選定に際しては, 耐すき間腐食性や溶接部の耐食性を高めるために脱不働態化 pH が低くなるなどの配慮が成された。すなわち, Mo 添加量を増やし, C 含有量を低減させ N を添加した DSS となった。以上のような経緯を経て, SUS329J1, SUS329J3L, および SUS329J4L の 3 鋼種が JIS²⁾⁻³⁾に規格化されており, 現在は標準的な DSS 鋼種として SUS329J3L および SUS329J4L が汎用的に使用されている。

また, 近年 Ni 添加量および Mo 添加量をさらに抑えた省合金型 DSS も SUS304 や SUS316 の代替材として期待を集めている。原料価格が高価で安定しないレアメタルである Ni および Mo を低減した成分設計であり, さらに経済性, 価格安定性を有した DSS として SUS821L1 および SUS323L の 2 鋼種が JIS²⁾⁻³⁾に規格化されている。

一方で, これらに加え, Mo や N の添加量をさらに増やし耐食性を高めた UNS S32750 (25Cr-7Ni-3Mo-0.3N), あるいは UNS S32760 (25Cr-7Ni-3.5Mo-0.75Cu-0.75W-0.25N) などのスーパー-DSS (後述する孔食指数 PRE が 40 以上の DSS) や, UNS S32707 (27Cr-6.5Ni-5Mo-0.4N), UNS S33207 (32Cr-7Ni-3.5Mo-0.5N) といったハイパー-DSS (PRE が 48 以上の DSS) も開発され注目されている。スーパー-DSS は SUS327L1 として JIS²⁾⁻³⁾に規格化されている。

DSS 6 鋼種の JIS 規格化学成分表を Table 1 に示す。

2. 化学組成と相平衡・相変態

DSS は通常フェライト(α)相のマトリックスに島状の

オーステナイト(γ)相がミクロに混在した金属組織である。SUS329J3LやSUS329J4Lといった標準的なDSSの化学組成はSUS304(18Cr-8Ni)に比べ、耐食性を高めるためCr添加量を25 mass%程度まで増量し、 α 相比率を増やし加工性を保つためNi添加量を5 mass%程度まで低減させている。Niは価格変動が大きく、特に2000年代以降は原料価格が高騰したため、このNi添加量の低減はDSSの製造コスト低減・安定化にも繋がり、経済性も与えている。さらに耐食性を高めるMo、およびNも併せて添加されている。DSSは化学組成とそれに伴う熱処理によって金属組織・相バランスが変化し耐食性や機械的特性が変化するため熱処理条件を適切に調整しなければならない。

化学組成から金属組織・相バランスを予測する方法として、溶接ままの、すなわち凝固ままのステンレス鋼溶接金属に存在する相の観察結果に基づいてまとめられた組織図によって組成と相の関係を予測する方法がある。このような組織図にはSchaeffler組織線図、DeLong組織線図、およびWRC-1992組織線図がある。Schaeffler組織線図が最も古くから広く用いられてきた組織図であるが、 γ 相安定化元素であるN添加の影響が考慮されていない。DeLong組織線図では γ 相安定化元素であるNが組織図のNi当量式に加えられたが、 α 相体積率が15%程度(フェライトナンバーが18FN)の範囲に限定された組織図であり、それ以上の α 相体積率あるいはFN領域の予測は困難であった。WRC-1992組織線図⁴⁾は、DeLong組織線図では予測困難であった18FNを超える領域の α 相量の予測が可能であり、DSSのようなNを含む高合金ステンレス鋼などに用いられる。従来、DSSについては合金組成量と相バランス、およびそれらと孔食・応力腐食割れなどに対する耐局部腐食性あるいは機械的特性との相関が研究され、両相の比が1:1付近である時に最も良い特性を示すと報告されてきた⁵⁾⁻⁶⁾。このような相比率を実現するための化学組成を、WRC-1992組織線図からCr当量($Cr_{eq} = Cr + Mo + 0.7Nb$)およびNi当量($Ni_{eq} = Ni + 35C + 20N + 0.25Cu$)として求めることができる。

所定の化学組成を含有したDSSを連続鋳造し、熱間圧延したのち、固溶化熱処理を施す。例えばFe-Cr-Ni 3元系状態図のFe 70 mass%断面図⁷⁾であれば1400°C付近では α 相単相であり、1000~1300°Cでは α 相と γ 相の二相組織となる。すなわち、凝固過程では α 相単相で凝固し、その後の冷却過程において γ 相が析出する。固溶化熱処理では、熱処理温度がJIS規格²⁾⁻³⁾に950~1100°C

→急冷(SUS327L1については1025~1125°C →急冷)と定められている。前述の通り、このような温度域では α 、 γ 相二相組織となるが、温度が高いほど α 相の相比率が增大する。したがって、化学組成とそれに伴う固溶化熱処理温度を変化させることにより相比率を調整することができ、所用の相比率を有した二相組織を得ることができる。DSSが持つ化学組成に対して、熱処理と各相の体積比変化の関係を解析した報告が成されている⁸⁾。JIS規格²⁾⁻³⁾に定められているような固溶化熱処理によって得られた代表的な金属組織をFig. 1に示す。このような金属複合組織により、DSSはフェライトステンレス鋼とオーステナイトステンレス鋼の特性を併せ持つ。すなわち、耐力、引張強さなどの機械的特性、化学成分から予測される優れた耐食性、そして経済性を併せ持ち、近年、新たな工業用汎用ステンレス鋼として注目されている。

一方で、950°C以下ではシグマ(σ)相が析出し、500°C付近では475°C脆性が生じるためこれらの温度域に曝すことは避けなければならない。22Cr系相当DSSのTime-Temperature-Precipitation(TTP)曲線をFig. 2に示す⁹⁾。800°C付近に σ 相析出のノーズピークがある。 σ 相はFeおよびCrを主とした金属間化合物であり、Mo、Si、およびWなども含有している。このためこれらの元素の添加量が多いほど広い温度域で短時間に析出するようになる。 σ 相が析出することによりDSSの硬さが増加し、靱性が低下するため注意を要する。また、DSSの耐食性も σ 相の析出によって影響を受ける。SUS329J1型DSSの耐孔食性に及ぼす熱処理の影響をFig. 3に示す⁵⁾。

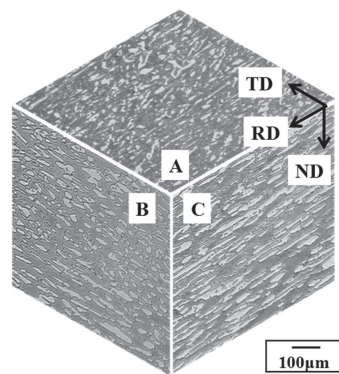


Fig. 1 3D microstructure of DSS(SUS329J4L)
A: Rolling section, B: Transverse section, C: Longitudinal section
RD: Rolling direction, TD: Transverse direction, ND: Nominal direction

Table 1 Chemical composition of 6 DSS grades standardised in JIS(mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
SUS329J1	≤ 0.08	≤ 1.00	≤ 1.50	≤ 0.040	≤ 0.030	23.00-28.00	3.00-6.00	1.00-3.00	—	—
SUS329J3L	≤ 0.030	≤ 1.00	≤ 2.00	≤ 0.040	≤ 0.030	21.00-24.00	4.50-6.50	2.50-3.50	—	0.08-0.20
SUS329J4L	≤ 0.030	≤ 1.00	≤ 1.50	≤ 0.040	≤ 0.030	24.00-26.00	5.50-7.50	2.50-3.50	—	0.08-0.30
SUS821L1	≤ 0.030	≤ 0.75	2.00-4.00	≤ 0.040	≤ 0.020	20.50-21.50	1.50-2.50	≤ 0.60	0.50-1.50	0.15-0.20
SUS323L	≤ 0.030	≤ 1.00	≤ 2.50	≤ 0.040	≤ 0.030	21.50-24.50	3.00-5.50	0.05-0.60	0.05-0.60	0.05-0.20
SUS327L1	≤ 0.030	≤ 0.80	≤ 1.20	≤ 0.035	≤ 0.020	24.00-26.00	6.00-8.00	3.00-5.00	≤ 0.50	0.24-0.32

固溶化熱処理後、500~900℃での再加熱時間の影響を10% FeCl₃+0.05 M HCl 溶液中における腐食減量によって評価した結果を示したものである。腐食減量が10 g/m²・hr 以上の場合(△)は激しい孔食を生じており、800~900℃での加熱では短時間でσ相の析出によると思われる耐孔食性の低下が起こっていることがわかる。22Cr系相当DSSでは、700~900℃付近で炭化物析出も生ずるが、DSSではα相中でのCrの拡散が速いため、オーステナイトステンレス鋼に比べ炭化物析出による耐食性の劣化は大きくない。

DSSでは高Crフェライトステンレス鋼の場合と同様に、500℃付近の温度に保持するとα相のスピンーダル分解が起こり、Cr濃度の低いα相とCr濃度の高いα'相が生じる。これは475℃脆性と呼ばれ、DSSの脆化を引き起こし、硬さが増加し、靱性が低下する。また、σ相析出と同様に耐食性も低下させる。DSS(25Cr-6Ni-2Mo-N)の孔食電位およびシャルピー衝撃値に及ぼす475℃熱処理の影響をFig. 4に示す⁵⁾。475℃における4時間の加熱によってシャルピー衝撃値は大きく低下する。孔食電位は、加熱時間16時間程度までは影響が見られないが、50時間以上の加熱で大きく卑化する。合金が脆化するまでの加熱保持時間はCr濃度の増加と共に短縮し、脆化しやすくなる傾向がある。またスピンーダル分解は核生成過程を経由せずに分解、析出が生ずるため一般的に脆化までの時間が短いので、例えば溶接では500℃付近の

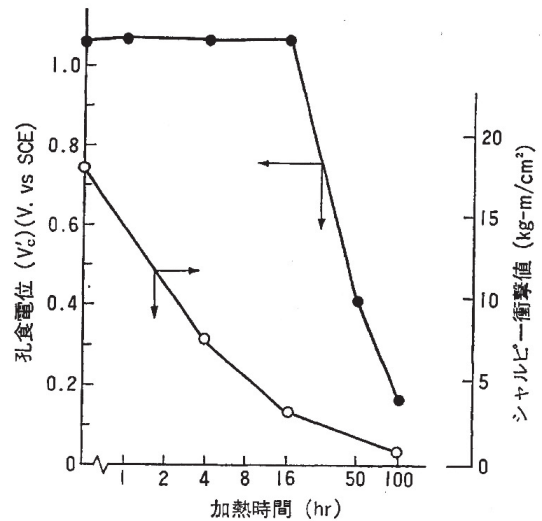


Fig. 4 Effect of 475 heat treatment on pitting potential (in artificial seawater) and Charpy impact values of DSS (25Cr-6Ni-2Mo-N)⁵⁾

温度における保持時間を短くする対策が必要である。

このようにDSSは熱処理によって金属組織が変化し耐食性や機械的特性が変化するため熱処理条件を適切に調整しなければならない。これらの熱処理の影響は、その後の固溶化熱処理により回復させることができる。

3. 物理的性質, および機械的性質

Table 2にフェライトステンレス鋼, オーステナイトステンレス鋼, およびDSSの物理的特性値および機械的特性値²⁾⁻³⁾の比較表を示す。DSSは一般的にα相とγ相の比が1:1付近であるためフェライトステンレス鋼とオーステナイトステンレス鋼の物理的特性値の中間的な値を有する性質が多く、基本質量である密度もその一つである。またDSSの機械的性質の特徴として、常温での引張強度が高く、特に耐力が極めて高いことが挙げられる。一方で、600℃を超えるような高温域ではα相の強度が大きく低下するため、高温強度はオーステナイトステンレス鋼に比べ小さい。さらに、前述の通り、高温域では析出物などにより脆化するため300℃以上の温度での長時間使用には耐えられない。また、靱性や延性もオーステナイトステンレス鋼に比べ低い値を示す。

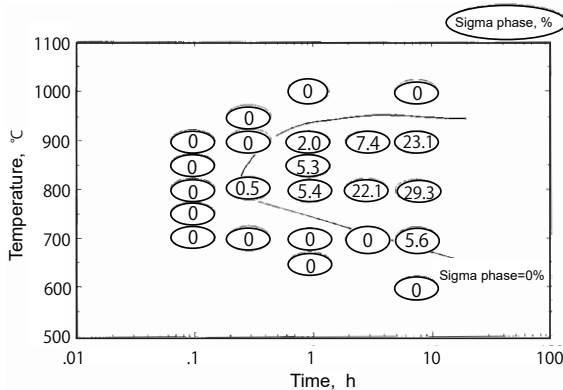


Fig. 2 TTP curve for 22Cr equivalent DSS (solution heat treatment 1050℃ × 30 min → W.Q.)⁹⁾

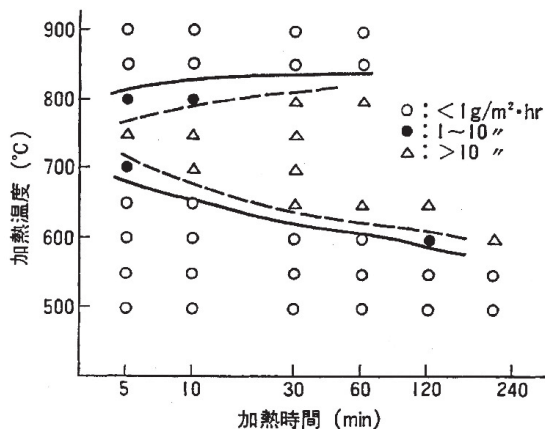


Fig. 3 Effect of heat treatment on pitting corrosion resistance of SUS 329J1 DSS (10% FeCl₃+0.05 M HCl, 30℃, 24 hr)⁵⁾

4. 耐食性

4.1 耐全面腐食性

耐食金属材料の代表であるステンレス鋼は本来、熱力学的に活性な金属材料であるが、12 mass%以上のCrを含有し、鋼表面でCrを主成分とする自己修復性を有する厚さ数nmの水酸化皮膜(以下、不動態皮膜と記す)を形成することで優れた耐食性を示す。すなわち、ステンレス鋼の耐食性は表面に形成される不動態皮膜に依存するため決して完全ではない。中性環境では、ステンレス鋼のアノード分極曲線は活性態を示さず、不動態を示す。このアノード分極曲線と溶存酸素の還元反応であるカソード分極曲線との交点において腐食が進行する。すなわち、中性曝気溶液条件下では、ステンレス鋼のア

Table 2 Comparison of physical and mechanical property values of various stainless steels standardised in JIS

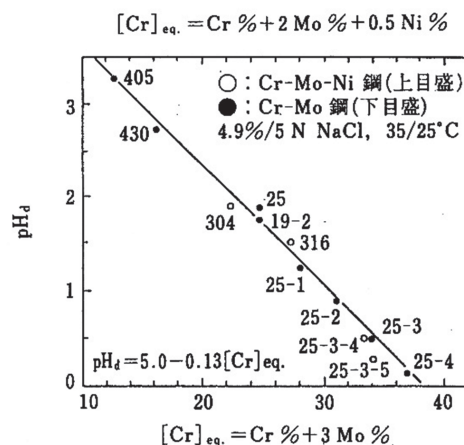
	Duplex				Austenitic	Ferritic
	SUS329J1L	SUS329J3L	SUS821L1	SUS327L1	SUS304	SUS430
density (g/cm ³)	7.80	7.80	7.80	7.80	7.93	7.70
tensile strength (N/mm ²)	590 \geq	620 \geq	600 \geq	795 \geq	520 \geq	420 \geq
proof stress (N/mm ²)	390 \geq	450 \geq	400 \geq	550 \geq	205 \geq	205 \geq
fracture strain (%)	18 \geq	18 \geq	20 \geq	15 \geq	40 \geq	22 \geq
hardness (HV)	292 \leq	320 \leq	310 \leq	330 \leq	200 \leq	200 \leq

ノード反応における不動態化臨界電流密度がカソード反応である溶存酸素拡散限界電流密度以下であるため、不動態皮膜が自発的に、安定的に、かつ自己修復的に形成されほとんど溶解しない。一方で、ステンレス鋼が不動態を形成できないような酸性環境ではステンレス鋼のアノード分極曲線は活性態を示す。酸性環境では水素イオンが多量に存在するため、溶存酸素の還元反応よりも水素イオンの還元反応によってカソード反応は支配される。したがってステンレス鋼のアノード分極曲線と水素イオンのカソード分極曲線の交点において腐食が進行する。すなわち、ステンレス鋼は全体的に活性溶解する。

酸性環境においてステンレス鋼が不動態を形成・維持できる限界の pH 値は、鋼種と酸種によって定まる。この限界の pH 値は脱不動態化 pH (depassivation pH, pH_d) と呼ばれ、 pH_d 以下の酸性環境ではステンレス鋼は活性に溶解する。塩酸酸性環境中における各種ステンレス鋼の pH_d を Fig. 5 に示す¹⁰⁾。この図から材料の pH_d を低下させるには、すなわち不動態皮膜の安定性を高めるためには、Cr および Mo、そして Ni の含有量を増大させればよいことがわかる。SUS304 の pH_d はおよそ 2、SUS316 の pH_d はおよそ 1.5 であるが、SUS329J4L 相当の 25Cr-3Mo-5Ni 鋼の pH_d は 0.5 以下である。このような pH_d 値を有するのは、汎用オーステナイトステンレス鋼である SUS304 は Cr 含有量が 18 mass% 程度であり Mo は含まないため、SUS316 は Cr 含有量が 18 mass% 程度であり Mo 含有量は 2 mass% 程度であるためであり、一方で DSS は SUS304 や SUS316L に比べ Cr および Mo の含有量が多いためである。

硫酸水溶液中における SUS329J1 と SUS316L のアノード分極曲線¹¹⁾を比較すると、SUS329J1 の活性態電流密度や不動態保持電流密度は SUS316L に比して低い値を示す。すなわち、SUS329J1 の硫酸水溶液中における全面腐食速度が SUS316L に比して低いことを示している。このように DSS は SUS304 や SUS316L に比べ Cr および Mo の含有量が多く前述の通り pH_d が低いため、汎用オーステナイトステンレス鋼が全面腐食を生ずる強い酸環境、例えば化学プラントやケミカルタンカーなどにおいても高い耐全面腐食性を示す。

DSS を構成する α 相および γ 相は、それぞれ含有する化学組成が異なるため種々の腐食環境における耐食性が相により異なる。その結果 DSS に全面腐食などが発生する場合、その腐食環境に応じどちらかの相が他方の相に対して優先的に溶解 (以下、優先溶解と記す) する。優先溶解挙動は、DSS の化学成分およびその元素分配などの材料因子に加え、溶液組成、あるいは温度などの環境

Fig. 5 Effect of alloying elements on pH_d of stainless steels (in deaerated chloride solution)¹⁰⁾

条件に依存し様々に変化する。これらの条件を変化させた種々の腐食環境における DSS の溶解挙動に関する研究^{12)~22)}がこれまでに多くの研究者によって成されてきた。

優先溶解の例として、高塩化物濃度、低 pH の環境 (4.3 mol/kg NaCl, pH 0/HCl 添加, $23 \pm 2^\circ\text{C}$) における SUS329J4L の腐食電位での優先溶解観察像とアノード分極曲線を Fig. 6 および Fig. 7 にそれぞれ示す²³⁾。Fig. 6 から、この環境中では島状の γ 相が残存し素地の α 相が優先溶解していることがわかる。また、Fig. 7 から α 相は γ 相に比して卑側に腐食電位および活性態ピーク電位を持つことがわかる。これは、 α 相が γ 相に比べ Cr および Mo を多く含有し、一方で γ 相は α 相に比べ Ni を多く含有しているためと考えられる。SUS304 相当の 18-8 ステンレス鋼と Fe, Cr, および Ni 単体金属の 1N H_2SO_4 溶液中におけるアノード分極曲線を Fig. 8 に示す²⁴⁾。Cr の活性態ピーク電位は Ni のそれに比して卑である。したがって、腐食電位において Fig. 6 に示したような優先溶解挙動が観察されたのは Cr および Mo を多く含有する α 相の当該環境における溶解特性に因るものである。すなわち、種々の環境における DSS 各相の溶解特性と DSS のおかれている電位によって優先溶解挙動が発現している。

4.2 耐孔食性

不動態化環境であっても、塩化物イオン (Cl^-) に代表されるハロゲンイオンが共存すると不動態皮膜は部分的に崩壊し、局部腐食 (孔食、すき間腐食、応力腐食割れなど)

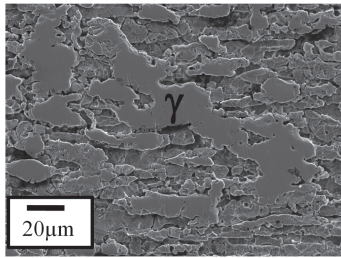


Fig. 6 Observation photograph of preferential dissolution of SUS329J4L at corrosion potential (after 24 h) in the high chloride concentration and low pH environment (4.3 mol/kg NaCl, pH 0/HCl, 23 ± 2°C)²³⁾

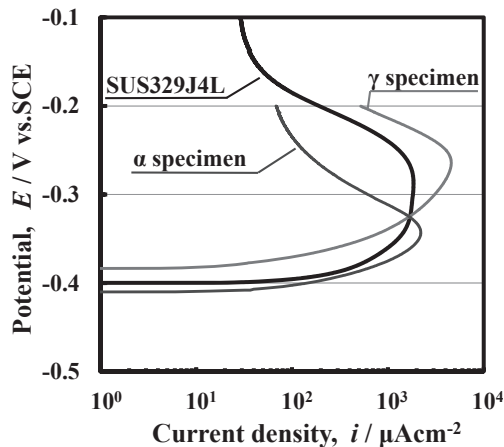


Fig. 7 Anodic polarisation curves of each phase of SUS329J4L in the high chloride concentration and low pH environment (4.3 mol/kg NaCl, pH 0/HCl, 23 ± 2°C)²³⁾

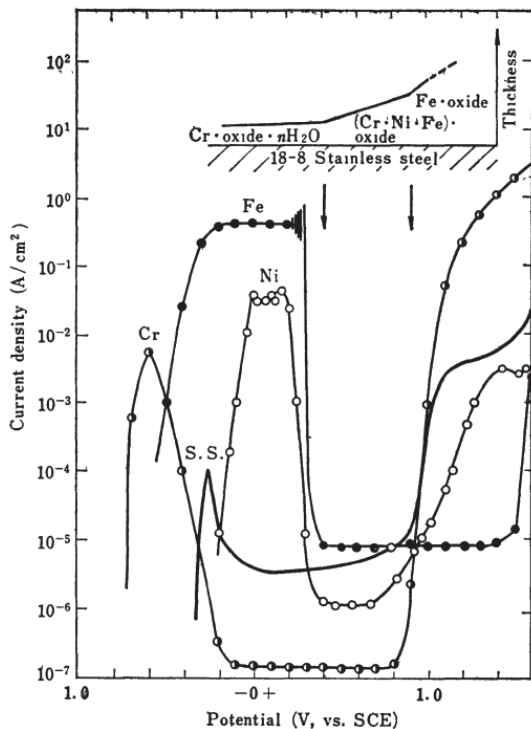


Fig. 8 Polarization curves for 18-8 stainless steel and its constituent metals, i.e., Fe, Ni and Cr. The schematic sketch indicated in the upper part of the figure is a model of the film formed in the corresponding potential region²⁴⁾

が発生する危険性がある。3.5 mass% NaCl 水溶液中における孔食発生電位と温度の関係を DSS とオーステナイトステンレス鋼間で比較²⁵⁾すると、DSS の孔食発生電位は SUS316 や SUS304 に比べ、30~80°C の 3.5 mass% NaCl 水溶液中の試験において広い温度範囲で貴であり耐孔食性に優れていることがわかる。

一般的にステンレス鋼の耐孔食性は耐孔食指数 (Pitting Resistance Equivalent, PRE) を用いて表され、DSS においても同様である。PRE とはステンレス鋼の化学組成により定まる耐孔食性を示すパラメータであり、 $PRE = Cr + 3.3Mo + 16N$ (mass%) の式で表される²⁶⁾。PRE は、材料の孔食電位と正の相関があり、値が大きいほど耐孔食性に優れている。すなわち、Cr に加え、特に Mo、および N を添加することで耐孔食性が向上する。耐食性向上機構として、Mo は不動態皮膜中で Cr と共存して溶解を抑制し、N は局所溶解部に溶出して周囲の腐食性を弱め局部腐食の成長を阻止する、などが考えられている。PRE の値は、SUS329J3L がおよそ 34、SUS329J4L がおよそ 38 である。前述した通りスーパー DSS (例えば UNS S32750, 25Cr-7Ni-3Mo-0.3N) は汎用 DSS に比べ Mo や N の添加量をさらに増量し PRE が 40 を超えるよう耐食性を高めたもので、近年開発され注目されている。

しかしここで注意しなければならないことは、DSS を構成する α 相および γ 相は、元素分配によりそれぞれ含有する化学組成が異なることである。すなわち、各相の耐孔食性は等しくなく、通常、PRE の低い相において孔食が生起するため、DSS 全体の耐孔食性は両相のうちより低い PRE 値を有する相で決まることになる。したがって、両相の PRE が近くなる元素分配が期待され、 α 相と γ 相の体積比がおよそ 1 : 1 付近が最も耐食性が良いとされている。

また、ステンレス鋼の耐孔食性には PRE の値のほかに鋼中の析出物や介在物が影響することが知られている。DSS の σ 相析出による耐孔食性の低下は前述した通りである。DSS の介在物は、一般的に α 相、 γ 相、および α 相/ γ 相の境界のいずれにも分布して存在している。他のステンレス鋼と同様に、MnS に代表される硫化物系介在物、および酸化物系介在物が共に孔食の起点となり、耐孔食性を低下させる可能性がある²⁷⁾。一方で、DSS の溶接部では Cr 窒化物の析出による耐孔食性の低下が問題となる場合が多い。DSS の溶接金属では液相から α 相単相で凝固が完了した後に、冷却中の 1000–1200°C 程度の温度域で固相変態によって γ 相が析出する²⁸⁾。DSS の溶接過程では γ 相が析出する温度域で溶融部の冷却速度が大きいいため、固相変態による γ 相の析出が抑制され α 相の相比率が高くなる。この結果、N 固溶限の小さい α 相中に N が過飽和に存在した状態で冷却が進み、Cr 窒化物として析出することになる。Cr 窒化物近傍では Cr 欠乏域が形成され耐孔食性が低下する²⁹⁾。したがって、溶接金属の N 量および溶接部周辺を含めた冷却速度 (入熱量) に注意する必要がある。

4.3 耐すき間腐食性

すき間腐食はステンレス鋼などの耐食材料における代表的な局部腐食の一つである。金属の表面に構成される幾何学的すき間部で発生する局部腐食形態であり、孔食

と同じ閉塞電池腐食に分類される。すき間腐食は、物質移動を制限する閉塞環境があらかじめ存在するため自由表面で発生する孔食に比べ、より腐食性の弱い環境においても生起し得る。このため、すき間腐食への防食対策が重要である。

DSSは汎用オーステナイトステンレス鋼に比べ耐食性の高い材料である。0.5 M NaCl水溶液中におけるすき間腐食発生電位と温度の関係をDSSとオーステナイトステンレス鋼間で比較³⁰⁾すると、DSSのすき間腐食発生電位はSUS304やSUS316に比べ、30-80℃の0.5 M NaCl水溶液中の試験において、広い温度範囲で貴であり耐すき間腐食性が優れていることがわかる。これまで工学的に最も多く使われてきたSUS304を考慮するならば、すき間腐食は一度発生するとその進展速度は0.1-10 mm/year³¹⁾⁻³⁴⁾と概して大きく、時には応力腐食割れの起点にもなる³³⁾⁻³⁸⁾。しかし、実海水曝露試験の結果、汎用オーステナイトステンレス鋼であるSUS316のすき間腐食速度(0.3-0.5 mm/year)に比べ、高耐食性を有するDSSではすき間腐食成長速度が<0.3 mm/yearと小さいことが報告されている³⁹⁾。

4.4 耐応力腐食割れ性

SUS304やSUS316といったオーステナイトステンレス鋼は塩化物環境における耐応力腐食割れ(Stress Corrosion Cracking, SCC)性が低い。このため防食対策として使用環境、および加工工程で種々の工夫がなされている。材料側では高Ni添加が有効とされているが、価格が高くなる。フェライトステンレス鋼は塩化物環境における耐SCC性が高いが、溶接性および靱性の点で問題が残る。DSSは、 α 相および γ 相からなる金属組織を有しており、両系ステンレス鋼の長所を併せ持つ。すなわち、塩化物環境においてオーステナイトステンレス鋼に比べ高い耐SCC性を示し、フェライトステンレス鋼に比べ溶接性および靱性は良好である。

高い耐SCC性を有するDSSであるが、濃厚塩化物環境下ではSCC感受性を示す場合がある。22Cr系相当DSSは25-90℃の温度範囲のNaCl溶液において濃度26 mass%までSCC感受性を示さなかった⁴⁰⁾が、40 mass% CaCl₂(100℃)溶液中では α 相の優先溶解を伴いSCC感受性を示すことが報告されている⁴¹⁾。またDSSの耐SCC性について、沸騰42% MgCl₂溶液中でのSCC試験における破断時間に及ぼす α 相量の影響が示されている⁴²⁾。 α 相量が約40-50%のとき、すなわち α 相と γ 相の比が1:1付近で破断時間が最大となる。

5. 主な使用環境

5.1 海水機器における使用

高塩化物環境である海中ではSUS304やSUS316Lなどでは局部腐食が容易に発生するため使用することが困難である。耐海水性ステンレス鋼として開発されたDSSは、これらの汎用オーステナイトステンレス鋼の代わりに採用・適用され、海水環境における使用実績が多い。海水熱交換器、海水ポンプ、海水淡水化装置、およびケミカルタンカーなどが使用用途である。

4.項で論じた通り、DSSは汎用オーステナイトステンレス鋼に比べ塩化物環境中における孔食電位やすき間腐

食発生電位は広い温度範囲で貴であるが、DSSの海水環境での腐食電位がこれらの発生電位を超えた場合には他の金属材料と同様局部腐食を生じる。一般的にステンレス鋼の海中での腐食電位は-0.1~-0.2 V vs.SCE程度であるが、微生物を含んだ自然海中では微生物の付着などで腐食電位が0.2~0.4 V vs.SCE程度まで貴化する場合もあり⁴³⁾、局部腐食発生電位を超える危険性があるため注意を要する。

実際にDSSを海水機器に使用した場合に、すき間腐食が発生している^{39),44)}。また、DSSすき間付与試験片の長期浸漬試験(約1年間)の結果、すき間腐食の発生が観察されている⁴⁵⁾。既に述べた通り、すき間腐食は孔食に比べ、より腐食性の弱い環境においても生起し得るため使用にあたってはすき間腐食への対策が最重要である。対策としてはすき間構造を避けることが挙げられるが、不可能な場合はMoやN添加量を高めたスーパーDSSなどの耐食性の高い材料を選定するか、あるいは電気防食の適用を検討する。海中で高い耐すき間腐食性を示すスーパーDSSは上述の用途の中でも特に海水冷却系などの配管、海水ポンプ、バルブ、防舷材用水中ファスナーなど、海洋環境において広く使用されている。海水冷却系配管での使用においては、一般的にすき間腐食を生じやすい箇所はフランジ継手部であり、適切なガスケットを選定しなければスーパーDSSといえどもすき間腐食が発生する可能性が有る⁴⁶⁾。また、電気防食を適用する際には、DSSは α 相を含んでおり水素脆化感受性を有するため過防食への配慮が必要である⁴⁷⁾。

省合金DSSは、海中での耐すき間腐食性は不十分であるが、多重効用(Multiple Effect Distillation; 以下MEDと記す)海水淡水化プラントに使用されている。MEDプラントの蒸発器内は酸素濃度が低い環境であり、海中に比べ酸化性が低い。このため、従来316Lオーステナイトステンレス鋼で要求される耐食性を満足できることから、蒸発器の壁、管、管板、および支持板に316Lが用いられてきたが、省合金DSSは強度が高く低コストでコストパフォーマンスに優れるため、近年のMEDプラントには省合金DSSが用いられている。

5.2 化学プラント・プロセス産業の装置設備における使用

海水機器と同様に、非常に腐食性の高い液体等を扱う厳しい腐食環境である化学プラントやプロセス産業の装置設備においても高い耐食性を有し、特にオーステナイトステンレス鋼で問題となるSCCに対する耐性が高いため、DSSが採用されており、これまでに使用実績が多くある。DSSが最初に採用された産業の一つはパルプ・製紙産業であり、チップにした木材を熱苛性ソーダで煮るクラフトプロセスで用いられた。316L相当のオーステナイトステンレス鋼では厳しい腐食やSCCに見舞われたが、DSSは高温・高濃度の苛性ソーダ中で優れた耐食性を示す⁴⁸⁾ことから採用され、これらの腐食問題は解決された。当初は22Cr系相当の標準的なDSS鋼種の採用が主であったが、316Lよりも安価な省合金DSSが開発・導入されてからは、これらのDSSへの切り替えがさらに進んだ。またDSSは白水(抄紙工程で発生するろ水、pH 4-5、Cl⁻、SO₄²⁻、およびS₂O₃²⁻等のアニオン

を含む⁴⁹⁾中での耐腐食疲労特性に優れていることから製紙機械の長大化したサクシオンロールに使用されている。ここでも省合金 DSS は、白水中での耐腐食疲労特性が標準的な DSS 鋼種と同等程度であるため、低コストの選択肢として選択の幅を広げている。

その他の化学プロセス産業における用途は、例えば、製塩プラントの配管やフランジ部⁵⁰⁾、尿素プラントの反応プロセス部⁵¹⁾、およびアミノ化反応設備の反応器⁵²⁾である。製塩プラントの配管やフランジ部では、SUS304 や SUS316 では短期間で局部腐食に見舞われ漏洩、破断に至っていたが、SUS329J4L を採用することにより機器の寿命が大幅に延長されたという好結果を示している。尿素プラントでは尿素合成過程で生成する腐食性の高いカルバミン酸アンモニウム等による腐食が問題となっていた部位に、スーパーDSS を適用することにより補修間隔を延長することに成功している。アミノ化反応設備の反応器(180~220℃)では SUS304L において全面腐食が認められたが、SUS329J4L に変更後は腐食が発生しなかった事例である。このような実績から今後も新しいプロセスが開発された際には、DSS の優れた特性が活用される可能性は高いと考えられる。

参 考 文 献

- 1) S. Kaneko, Y. Kamata, K. Harada and M. Mizuno: *Kagaku Kogaku*, **33**(1969) 1041-1046.
- 2) Japanese Standards Association, Japanese Industrial Standard, JIS G 4304 (2021).
- 3) Japanese Standards Association, Japanese Industrial Standard, JIS G 4305 (2021).
- 4) D. J. Kotecki and T. A. Siewert: *Weld J.*, **71** (1992) 171s-178s.
- 5) K. Harada: *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*) **26**(1977) 721-730.
- 6) J. H. Potgieter, P. A. Olubambi, L. Cornish, C. N. Machio and El-Sayed M. Sherif: *Corros. Sci.*, **50** (2008) 2572-2579.
- 7) J. W. Pugh and J. D. Nisbet: *Trans. AIME*, **188** (1950) 268-276.
- 8) L. Weber and P. J. Uggowitzer, *Mater. Sci. Eng. A*, **242** (1998) 222-229.
- 9) S. Hashizume, K. Sato, M. Honda, K. Masamura, J. Sakai, and I. Matsushima: *Zairyo-to-Kankyo*, **45** (1996) 83-89.
- 10) Japan Society of Corrosion Engineering: *Introduction to Materials Ecology* (Jpn.), (Maruzen, 1993) p.192.
- 11) S. Kaneko: *Bousei-Kanri*, **32** (1988) 79-86.
- 12) Y. H. Yau and M. A. Streicher: *Corrosion*, **43** (1987) 366-373.
- 13) N. Sridhar and J. Kolts: *Corrosion*, **43** (1987) 646-651.
- 14) E. Symnietis: *Corrosion*, **46** (1990) 2-12.
- 15) J. W. Fourie and F. P. A. Robinson: *Proc. of Inter. Conf. on Stainless Steels* (1991) pp.111-117.
- 16) R. A. Perren, T. A. Suter, P. J. Uggowitzer, L. Weber, R. Magdowski, H. Bohni and M. O. Speidel: *Corros. Sci.*, **43** (2001) 707-726.
- 17) M. Femenia, J. Pan, C. Leygraf and P. Luukkonen: *Corros. Sci.*, **43** (2001) 1939-1951.
- 18) X. F. Yang and J. E. Castle: *Surf. Interface Anal.*, **33** (2002) 894-899.
- 19) R. Merello, F. J. Botana, J. Botella, M. V. Matres and M. Marcos: *Corros. Sci.*, **45** (2003) 909-921.
- 20) I-Hsuang Lo, Yan Fu, Chang-Jian Lin and Wen-Ta Tsai: *Corros. Sci.*, **48** (2006) 696-708.
- 21) Wen-Ta Tsai, I-Hsuang Lo and Jhen-Rong Chen: *Proc. 14th Asian-Pacific Corrosion Control Conference* (2006) China.
- 22) Wen-Ta Tsai and Jhen-Rong Chen: *Corros. Sci.*, **49** (2007) 3659-3668.
- 23) S. Aoki, H. Yakuwa, M. Miyasaka and J. Sakai: *Zairyo-to-Kankyo*, **60** (2011) 328-332.
- 24) T. Shibata and G. Okamoto: *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **21** (1972) 263-270.
- 25) Japan Stainless Steel Association Ed., "*Stainless Steel Databook*," Nikkan Kogyo Shinbunsha, (2000) p.270.
- 26) N. Suutala and M. Kurkela: *Stainless Steels '84*, (NACE, 1984) p.240.
- 27) Y. Mori, Y. Gao, J. Liao, and S. Motoda: *Zairyo-to-Kankyo*, **66** (2017) 142-146.
- 28) Y. Iwasaki and S. Fukumoto: *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, **37** (2019) 24-34.
- 29) Y. Yoshioka, and S. Fukumoto: *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, **39** (2021) 180-189.
- 30) M. Kobayashi, S. Fujiyama, Y. Shintani, S. Wada, Y. Sunayama and H. Uno: *Nippon Stainless Technical Report*, **13** (1977) 37-62.
- 31) T. Suzuki: *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **25** (1976) 761-768.
- 32) K. Nagata, K. Ichihashi, K. Osozawa and Y. Hukase: *Tetsu-to-Hagane*, **62** (1976) S629.
- 33) T. Tsuru, R. Maeda and S. Haruyama: *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **28** (1979) 638-644.
- 34) T. Shinohara, S. Tsujikawa and N. Masuko: *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **39** (1990) 238-246.
- 35) M. Masuo, Y. Ono and N. Ohashi: *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **26** (1977) 573-581.
- 36) S. Tsujikawa, K. Tamaki and Y. Hisamatsu: *Tetsu-to-Hagane*, **66** (1980) 2067-2076.
- 37) M. Tsutsui and T. Yamada, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **35** (1986) 521-523.
- 38) G. Nakayama, C. Liang and M. Akashi: *Zairyo-to-Kankyo*, **45** (1996) 298-304.
- 39) M. Sato and S. Umesaki: *Proc. 51st Jpn. Conf. Materials and Environments*, (JSCE, 2004) pp.139-142.
- 40) W. T. Tsai and M. S. Chen: *Corros. Sci.*, **42** (2000) 545-559.
- 41) C. M. Tseng and W. T. Tsai: *Mater. Chem. Phys.*, **84** (2004) 162-170.
- 42) T. Suzuki, H. Hasegawa and M. Watanabe: *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **32** (1968) 1171-1177.
- 43) H. Amaya and H. Miyuki: *Materia Japan*, **35** (1996) 231-236.
- 44) S. Valen, P. O. Gartland and U. Steinmo: *Corrosion '93*, (NACE, 1993) No.496.
- 45) H. Yakuwa, K. Sugiyama, M. Miyasaka, A. U. Malik, I. N. Andijani, M. Al-Hajri, K. Mitsuhashi and K. Matsui: *Proc. of the Middle East Mechanical Engineering Conference*, (MEMEC, 2007) No.134.
- 46) R. Francis and G. Byrne: *Corrosion 2007*, (NACE, 2007) paper No.07262.
- 47) S. Azuma and H. Nagano: *Bulletin of the Society of Sea Water Science*, **52** (1998) 367-374.
- 48) R. Francis and S. Clarke: *Corrosion*, **76** (2020) 707-715.
- 49) C. B. Thompson and A. Garner: *JAPAN TAPPI JOURNAL*, **50** (1996) 683-690.
- 50) T. Fujita: *Bulletin of the Society of Sea Water Science*, **48** (1994) 257-262.
- 51) K. Ogawa, Y. Yamadera, J. Higuchi, H. Nagashima and E. Sakata: *Materia Japan*, **51** (2012) 67-69.
- 52) Committee on Corrosion and Protection of The Society of Materials Science, Japan Ed., "*Niso Stainless no jozunatsukaikata*" JSMS, (2000) p.95-96.

(2023年11月6日受理)

要 旨

本稿では、二相ステンレス鋼の開発の歴史を簡単に振り返るとともに現在 JIS に規格化され工業的に使用されている鋼種を整理する。また、二相ステンレス鋼の化学組成と相平衡・相変態について基本的なデータを示しつつ述べる。材料の性質については、物理的性質ならびに機械的性質に触れるとともに、特に耐全面腐食性、および孔食、すき間腐食、あるいは応力腐食割れといった耐局部腐食性について既報のデータを引用しつつ概説する。最後に、二相ステンレス鋼の主な使用環境および使用実績について言及する。

キーワード 二相ステンレス鋼, 化学組成, 熱処理, 機械的性質, 耐食性