

特集：二相ステンレス鋼の最近の動向とその溶接

二相ステンレス鋼の発展と最近の動向

新日鉄住金株式会社 鉄鋼研究所
小川 和博

1. はじめに

ステンレス鋼の一つの範疇である二相ステンレス鋼において数多くの特徴ある鋼種が開発されて豊富なバリエーションが揃ってきている。ここでは、二相ステンレス鋼の特徴、発展の歴史、最近の動向ならびに鋼材としての溶接性と性能確保のポイントについて紹介する。

なお、二相ステンレス鋼の溶接材料および溶接施工の実際に関しては、本 WE-COM マガジン「二相ステンレス鋼の溶接」を参照いただきたい。

2. 二相ステンレス鋼とは何か

鉄鋼の代表的な金属組織にはその結晶の特徴からフェライトとオーステナイトと呼ばれる相がある。鉄に Cr や Ni を加えた合金であるステンレス鋼は、この組織を構成する主要相からフェライト系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼等に分類されている。SUS430 のようなフェライト系ステンレス鋼は合金成分としては Cr が主体であるため、Cr 系と呼ばれ、SUS304 のようなオーステナイト系ステンレス鋼は Cr だけでなく Ni も加えたものは Cr-Ni 系と呼ばれ、それぞれの特徴を生かした使い分けがされている。二相ステンレス鋼とはフェライト相とオーステナイト相が概ね 1 : 1 の金属組織 (図 1) からなる鋼を総称している。なお、JIS ではフェライト・オーステナイト系 (二相系) ステンレス鋼と表記されているが、ここでは一般に用いられる呼称である二相ステンレス鋼とする。

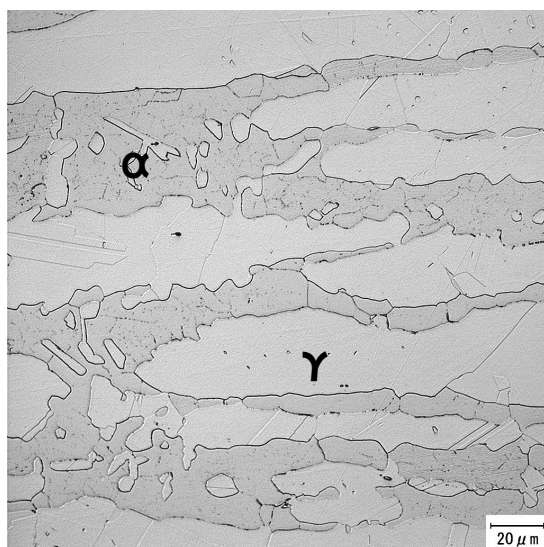


図 1 二相ステンレス鋼のマイクロ組織
(灰色：フェライトと白色：オーステナイトが概ね同率で構成)

3. 二相ステンレス鋼のメリット・デメリットは何か

二相ステンレス鋼の特徴としては、長所は端的にはフェライト系ステンレス鋼とオーステナイト系ステンレス鋼の弱点をカバーし良い面を合わせもち、さらに両者にはない利点加わったことで経済性にも優れることにあると言える。

1) じん性に優れる

フェライト系ステンレス鋼はじん性に難があるため特に溶接構造用としては薄板に限られることが多いが、二相ステンレス鋼は溶接部も含めじん性に優れるため厚肉材としての使用が可能である。

2) 強度に優れる

マルテンサイト系ステンレス鋼を除いてはステンレス鋼では高強度を得ることが容易ではない。ところが二相ステンレス鋼はオーステナイト相およびフェライト相の細粒の混合組織であるため、常温付近の強度、特に降伏強さが高い（図 2）。フェライト系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼の降伏強さは 200MPa から 300MPa 程度であるが二相ステンレス鋼では、450-600MPa 程度と約 2 倍の強度を有している。

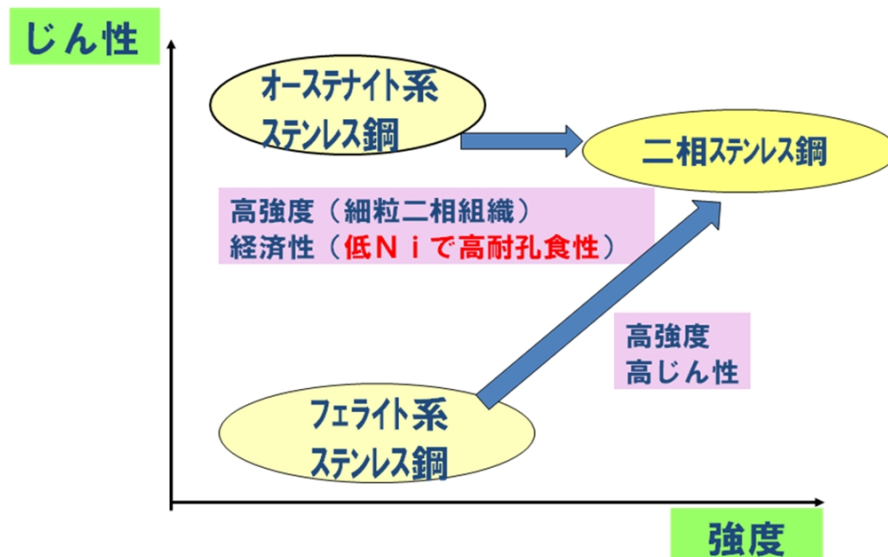


図 2 二相ステンレス鋼の特徴

(フェライト系より高じん性、フェライト系、オーステナイト系より高強度)

3) 溶接性に優れる

マルテンサイト系ステンレス鋼では溶接低温割れに、オーステナイト系ステンレス鋼では溶接高温割れに留意する必要があるが、二相ステンレス鋼は溶接低温割れ感受性が低いことから予熱・後熱は不要でまた溶接高温割れ感受性も低い。またマルテンサイト系ステンレス鋼では必要となる溶接後熱処理がなしでも溶接部で高じん性が得られる。

4) 合金元素を節約しつつ高耐食性が得られる

SUS304に代表される汎用のオーステナイト系ステンレス鋼は使用環境によっては応力腐食割れが起きるリスクが高いが、二相ステンレス鋼はそれに比べると割れが起こりにくい。

加えて二相ステンレス鋼ではオーステナイト系ステンレス鋼に比べてより少ない Ni,Mo 量で優れ

た耐孔食性の実現が可能である。オーステナイト系ステンレス鋼では高耐食鋼とするために Cr,Mo を多く添加するとオーステナイト相を安定にするために高価な合金元素である Ni を多く添加する必要がある。これに対し、二相ステンレス鋼では多量の Ni 添加は不要でかつ気体元素である N を多く添加して Ni の一部を代替えることで合金元素の節約が可能となる。たとえば概ね同じ耐孔食性をもつ SUS329J4L の上級鋼 ASTM UNS S39274 (25%Cr-7%Ni-3%Mo-2%W-0.3%N) と SUS836 (25%Cr-20%Ni-6%Mo-0.2%N) では耐孔食性の指標である PREW (後述) の値はともに約 43 で同等であるが二相ステンレス鋼では 7%Ni、SUS836 では 20%Ni と、必要な Ni 量に大きな差がある。これは高グレードのいわゆるスーパーステンレス鋼に限ったことではなく、汎用ステンレス鋼の範疇でも Ni,Mo の節約に関しては同様のことが言える。具体例ではオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L(17%Cr-13%Ni-2.5%Mo)と二相ステンレス鋼 ASTM UNS S32304 (23%Cr-4%Ni-0.1%N) は PREW の値がともに約 25 であるが Ni が約 1/3 に減らされているだけでなく Mo に至っては無添加となり大幅な合金元素の節約となっている。

5) 経済性に優れる

前述のようにステンレス鋼の合金コストに大きなウェイトを占める高価な合金元素である Ni,Mo が節約できるという点で経済性に優れる鋼が得られる素地がある。さらには約 2 倍の強度(降伏強さ)を有しているため降伏強さで肉厚が決まる構造体の場合には、約半分の肉厚となり材料コストは言うまでもなく、搬送から溶接施工に至るまでのコストも節減でき、この点も経済性においてメリットとなる。

6) 高温用途には適さない

一方、短所は性質の異なる二つの相がバランスを保っているだけに、高温では金属組織が不安定となりやすいことで、300℃以上の高温で長期にわたって使用するには不向きであり熱処理や溶接のような短時間の加熱に際しても適切なケアが必要となる。

4. 二相ステンレス鋼が使われる理由・主な用途とは

二相ステンレス鋼の主な用途例とその使用理由を表 1 に示す。二相ステンレス鋼は耐孔食性に優れた鋼種が多いため海水等塩化物を含む湿潤環境での用途に適しており、化学工業プラントの海水を用いた熱交換器で多くの実績がある。海外では海底油田から産出される原油を輸送するための配管やその関連設備でも多く用いられている。海洋では原油の腐食性を和らげる処理が容易ではないことから高耐食かつ経済性の高い材料が求められ二相ステンレス鋼もその選択肢の一つとなっている。使用理由としての特徴はメンテナンスコストの節減と環境対策があげられる。炭素鋼等の安価な材料を用いた際に要する維持管理・補修のコストに見合うコストパフォーマンスが期待されることが理由となっている。また海底油井等の例では炭素鋼を使用した場合に必要となる腐食性を抑えるインヒビターと呼ばれる薬剤処理が必要なくなることで結果として、薬剤による海洋汚染のリスクが回避される。

また、最近ではオーステナイト系ステンレス鋼と同等の耐食性が得られかつ高強度を有することが注目され水門等河川インフラ設備への省合金型の二相ステンレス鋼の適用が検討されている。

表1 二相ステンレス鋼の用途例とその使用理由

分野	機器・部位	他の候補材料	使用理由
石油ガス 採掘	油井管 フローラインパイプ アンピリカル	炭素鋼+インヒビター、 クラッド	環境対策（インヒビターフリー） 耐炭酸ガス腐食性 耐海水性（孔食） 耐硫化物腐食（低濃度）
	熱交換器	銅合金 他のステンレス鋼	耐海水性（孔食）
化学工業 プラント	熱交換器 反応機器 （肥料合成）	銅合金 他のステンレス鋼	耐海水性（孔食） 耐尿素系（粒界腐食）
食品プラ ント	製造、貯蔵用タンク （醤油）	炭素鋼+樹脂被覆	環境ホルモン対策 耐塩化物（孔食）

5. 二相ステンレス鋼はどのように改良され、現在どのような種類があるのか

二相ステンレス鋼の各鋼種の位置づけは、その主な特徴である耐孔食性（孔食指標）と強度の観点から図3に示すマップによって整理される。なお、孔食指標は $PREW = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 16N$ で表わされる鋼の化学組成の実験式である。図4¹⁰⁾に示すように PREW の値に対応して孔食電位（鋼の耐孔食性の優劣の評価値）が高くなっていることから鋼の耐孔食性を表す指標として用いられている。

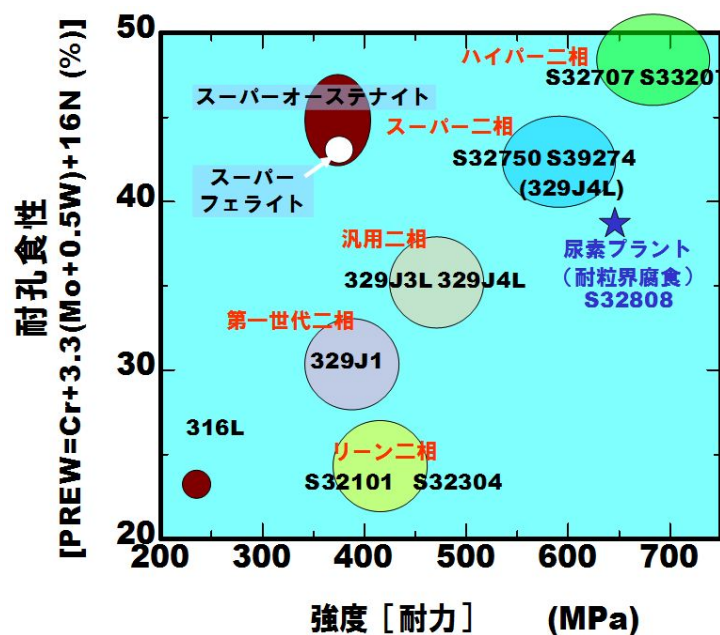


図3 耐孔食性と強度からみた各種二相ステンレス鋼の性能の性能

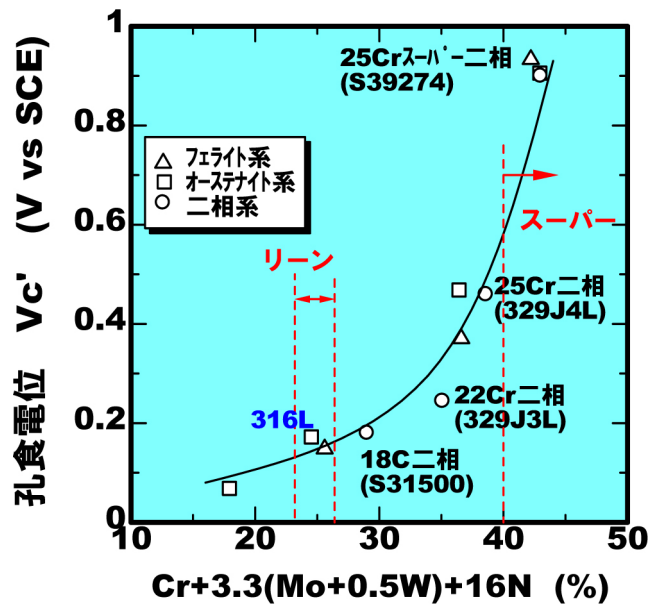


図 4¹⁰⁾ 耐孔食性（孔食電位が高いほど優れる）
と鋼の孔食指標（ $Cr+3.3(Mo+0.5W)+16N$ ）の関係

また図に示した具体的な二相ステンレス鋼の鋼種名、化学組成を第3世代までとそれ以降に分けて、それぞれ表2、表3に示す。図3から明らかなように、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L から右上に向かって各鋼種が並んでおり、高グレードの鋼種ほど高強度でかつ耐孔食性に優れるラインナップとなっている。また鋼種としての発展系統図を図5に示す。

表 2 第3世代までの二相ステンレス鋼の代表例

	規格		Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	W	N	PREW
	JIS	UNS									
第1世代		S31500	1.7	1	5	18	3			0.07	29.0
	329J1		0.5	1	5	25	1.5			0.05	30.8
第2世代	329J3L	S32205	0.5	1	5.5	22	3.2			0.14	34.8
		S31803	0.5	1	5.5	22	2.8			0.17	34
	329J4L	S31260	0.5	1	7	25	3	0.5	0.4	0.17	38.3
		S31200	0.5	1	6.5	25	3	0.5	0.4	0.2	38.8
第3世代 (ス-パ°-二相)	329J4L	S39274	0.5	1	7	25	3		2	0.3	43
		S32750	0.5	1	7	25	4			0.3	43
		S32760	0.5	1	7	25	3.6	0.7	0.7	0.23	41.7

PREW= $Cr+3.3(Mo+0.5W)+16N$

表 3 第3世代以降に開発された二相ステンレス鋼の代表例

	規格		Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	W	N	PREW
	JIS	UNS									
(ハイパー二相)		S32707	0.3	1	7	27	4.8			0.4	49.2
		S33207	0.3	1	7	32	3.5			0.5	51.6
(耐粒界腐食二相)		S32808	0.5	1	8	27.5	1		2	0.3	38.9
(リーン二相)		S32101	0.5	5	1.4	21	0.3			0.2	25.2
		S32805	0.5	1	4	23	0.3			0.1	25.6
		S82122	0.5	3	2	21		1		0.1	22.6
		S32001	0.5	5	1.6	20		0.3		0.13	22.1
(耐SCC経済型二相)		S82551	0.5	1	5	25	1	2		0.2	31.5

PREW= $Cr+3.3(Mo+0.5W)+16N$

開発・発展の歴史



図5 二相ステンレス鋼のこれまでの発展の経緯と現状

二相ステンレス鋼はその歴史的経緯の中で様々な改良が重ねられ現在に至っている。変遷の歴史を図6に示す。

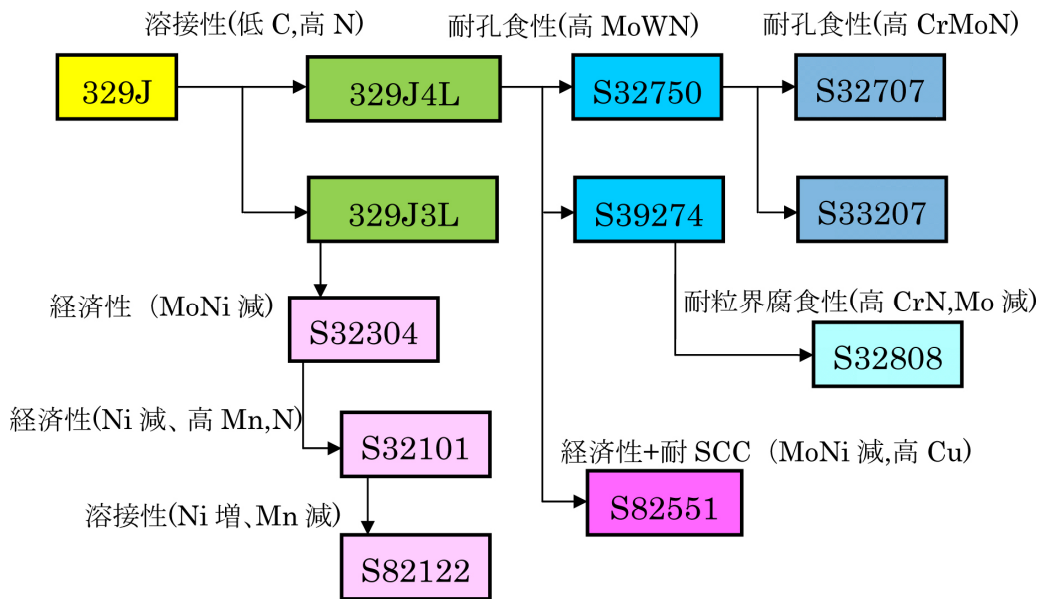


図6 二相ステンレス鋼の発展系統図

(1) 黎明期から第一世代 —母材の開発—

二相ステンレス鋼は当初は、1930年代に鑄造材として使われていた。当初は板・管製品等への加工が、困難であったため鑄造材に限られた時代が続いたが、1950年代になって、製鋼技術の発展とともに加工性および加工技術の改善が進み板・管としても使われ始めた¹⁾⁵⁾。黎明期を脱したこれら第一世代の二相ステンレス鋼は、機械的性質、耐食性ともに実用に十分な性能を有しており、特徴ある材料として使用されてきた。

しかしながら SUS329J1 に代表されるこれらの鋼は溶接構造物としての用途を考えた場合、必ずし

も十分とは言えなかった。なぜならば、溶接部では機械的性質(特にじん性)、耐食性が母材に比べて大きく低下するという弱点を有していたからである。その原因は後述するように溶接熱サイクルを受けた際の大きな組織変化であり、母材に比べじん性や耐食性(耐孔食性、耐粒界腐食性)の低下が大きくなるのがこの世代の二相ステンレス鋼の弱点であった。

(2) 第二世代 —溶接性の確保—

1970年代以降に溶接性に改良を加えられた鋼が、UNS S32205、SUS329J2L (現在はSUS329J3LとSUS329J4Lに改訂) に代表される第二世代の二相ステンレス鋼である。上述のHAZでの問題点は、結果としては鋼に概ね0.1%以上のNを添加し、かつC量を0.03%以下に低減することにより、大きく改善された。これらの二相ステンレス鋼は、汎用二相と呼ばれる。これらは欧州では22Cr系 (JISではSUS329J3Lに相当) がスタンダード二相、25Cr系 (JISではSUS329J4Lに相当) が高合金二相と呼ばれ、化学工業分野から、石油採掘の分野にまで広く用いられ、これら特定用途での汎用材料として定着している。

(3) 第三世代 —高耐食化—

1990年代になると、さらに高耐食の二相ステンレス鋼へのニーズが高まり、第三世代のスーパー二相ステンレス鋼が開発され⁶⁻⁸⁾、海洋油井関連設備等で実用されている。前述のように孔食指標 $PREW=Cr+3.3(Mo+0.5W)+16N$ の値が大きくなるほど耐孔食性からみた耐食性のグレードは高くなる。慣例上、PREWの値が40を超えるステンレス鋼がスーパーステンレス鋼とされることから、この範疇の二相鋼はスーパー二相ステンレス鋼と称される。

一方では耐孔食性の向上に有効なCr,Moの増加は、シグマ相等の脆弱な金属間化合物の生成を、Nの増加は、窒化物の析出と熱間加工性の低下を促すことが問題となっていた。合金設計と熱間加工技術の両面からこれらの課題を克服することで実用性のある各鋼の開発が実現された。

(4) 現在 —省資源志向と超高耐食志向—

さらに近年では、二相ステンレス鋼の開発の方向は大きくは高耐食性志向と経済性志向に分化した。前者はスーパー二相よりもさらに耐孔食性の視点から高耐食化を志向したハイパー二相ステンレス鋼¹⁸⁾である。その対極として、耐食性がSUS304、316L等のオーステナイト系ステンレス鋼と同等で、高強度化と合金元素の節減を図ったリーン二相 (省合金二相) ステンレス鋼¹⁹⁾と呼ばれる一連の鋼の開発が進められた。2000年代になると実用が本格化し、大入熱溶接に耐える省合金二相も開発されている。前述したように、省合金型の鋼は、SUS316Lと比較すると少ないNi量で同等の孔食指標と、約2倍近くの強度を有することからコストパフォーマンスに優れた鋼として用途の拡大が期待されている。

また用途別の分化も進み、微量硫化水素環境での耐応力腐食割れに特化した経済型二相(S82551)が開発され²⁰⁾、また尿素合成プラントでの耐粒界腐食性に特化した二相ステンレス鋼(S32808)²¹⁾が開発、実用化されている。

6. 溶接する際の留意点は何か

二相ステンレス鋼の溶接部において十分な性能を確保するためのポイントは、図 7⁹⁾に示すように溶融線近傍に加熱される高温側の HAZ(B)および溶接金属(A)での炭窒化物析出防止と低温側の HAZ(C)での金属間化合物の析出防止である。

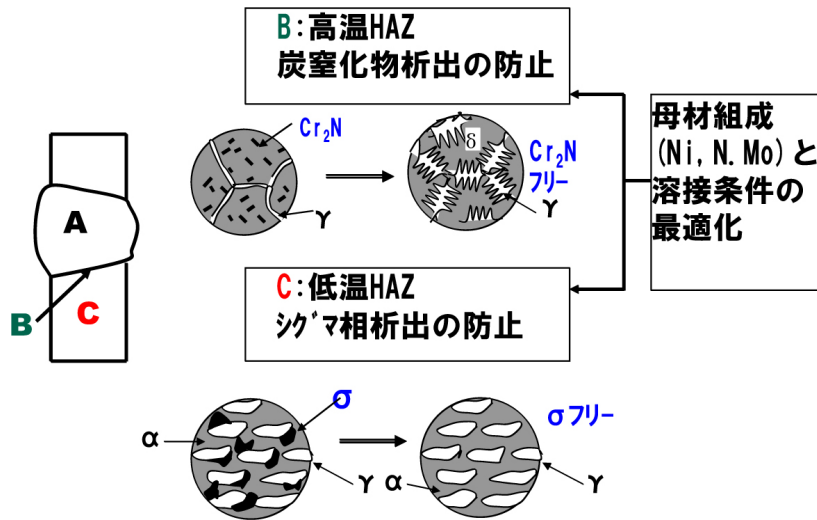


図 7 HAZ での健全な性能を得るための組織の管理のポイント

溶接構造を前提として市販されている二相ステンレス鋼は、ポイントを押さえた施工管理さえすれば汎用のオーステナイト系ステンレス鋼に比べて決して溶接が難しい材料というわけではない。二相ステンレス鋼は構成する二相のバランスを保つことで優れた性能を発揮している。溶接熱サイクルはこのバランスに影響を与える可能性があるが、第二世代以降の二相ステンレス鋼は、過去の知見を踏まえて溶接をしても第一世代の二相ステンレス鋼ほど大きくは組織バランスを損なわないような合金設計が行われている。従って、過大あるいは過小な入熱を避け、オーステナイト系ステンレス鋼と同様のパス間温度の管理を行うことにより健全な HAZ 組織をもつ溶接継手を得ることができる。なお、溶接金属の健全性については各鋼種に適した溶接材料を用いることが前提となるが詳細は別稿に譲る。

二相ステンレス鋼は溶融線近傍の HAZ(B)のように融点近くに加熱されると図 8 に模式的に示すように、フェライト相が 100% 近くとなる。SUS329J1 のような第一世代の二相ステンレス鋼ではこのまま急冷されるとその途上でオーステナイト相がわずかにできるが、大半がフェライト相のままの HAZ 組織になってしまう。そうすると、先に述べたフェライト系ステンレス鋼の短所である低じん性が二相ステンレス鋼でも現れることとなる。これは、フェライト相には N を十分固溶できずに溶接熱サイクルの冷却の途中で窒化物が析出するためである。この窒化物は図 9¹⁴⁾に示すようにじん性を低下させるだけでなく、耐食性の劣化ももたらす。

第二世代以降の二相ステンレス鋼では、毒を以って毒を制するが如く、有害な窒化物の源である N をさらに多く添加することで図 8 に示すようにかえって HAZ(B)での窒化物の生成を抑えることに成功している。その理由は、フェライト相が一時的には過剰となっても金属中を極めて速く動くことのできる N が、溶接熱サイクルの冷却過程でオーステナイト相を作り出すためである。結果として N を多く固溶できるオーステナイト相の量を十分確保して窒化物のないバランスの良い二相組織をもつ HAZ を得ることができている。ただし、過小な入熱での施工では冷却速度が大きくなりすぎて十分なオーステナイト相ができずに、窒化物が生じることがあるので留意が必要となる。

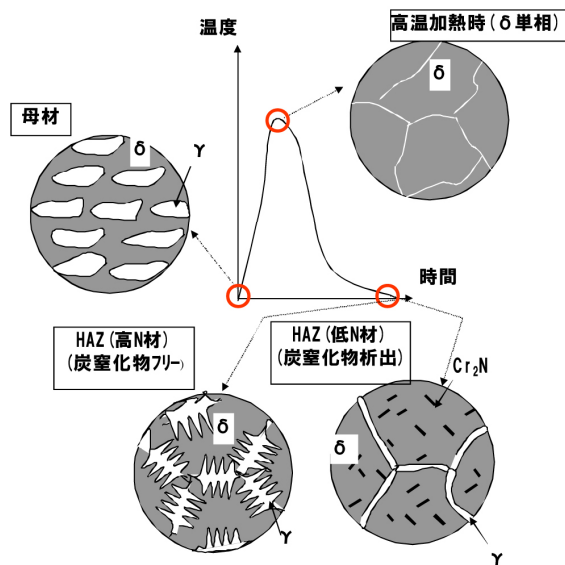
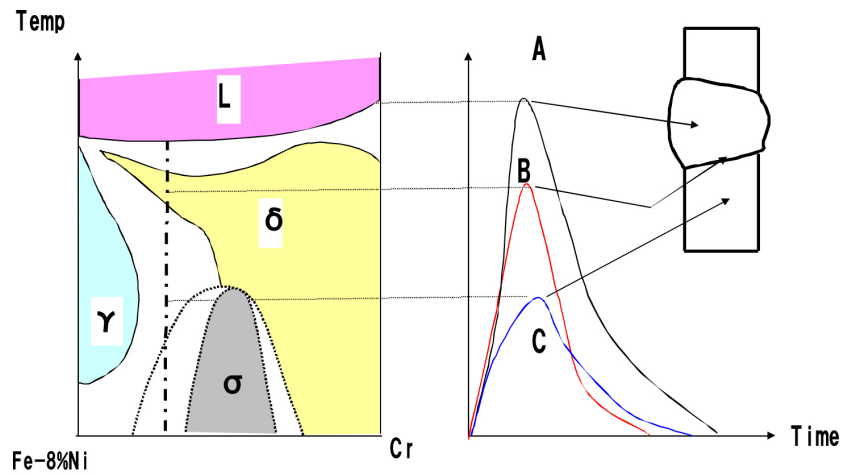


図8 二相ステンレス鋼の溶接熱影響による組織変化とN量添加による改善

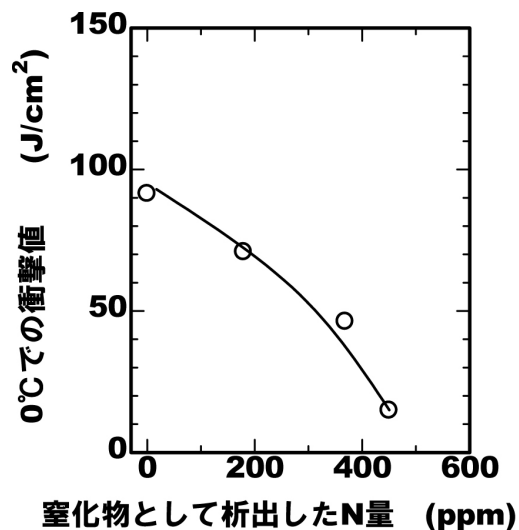


図9¹⁴⁾ 窒化物の析出量とじん性劣化

一方、過大な入熱や高すぎるパス間温度で施工した場合には、冷却速度が小さくなりすぎることから熔融線から少し離れた700-1000℃の温度域に加熱されるHAZ(C)で窒化物や金属間化合物の析出によるじん性劣化が生じることがある。図10¹⁵⁾に示すように、この金属間化合物は、1%程度のわずかな量であってもじん性を大きく損なう。二相ステンレス鋼では金属間化合物は、図11に示すように

高グレードすなわち Cr, Mo, W, Ni の量が多い鋼種ほど短時間の加熱でできてしまう傾向があるので、鋼のグレードに応じた施工条件の管理が必要となる。合金元素量の多いハイパー二相ステンレス鋼は図 11 の鋼では最も短時間側にある S32750 よりも Cr, Mo の量が多いことから析出の開始はさらに短時間側にあると考えられる。そのため金属間化合物の析出リスクが高くなっており溶接に際しては一層の留意が必要となる。S39274 は Mo の一部を W に置き換えることにより同じ高耐食グレードの鋼（高い P R E W 値）であっても高温での加熱時の金属間化合物の生成が遅くなっている²²⁾。一方、SUS329J3L やリーニ二相ステンレス鋼の溶接においては図 11 から明らかなように金属間化合物の生成リスクは低い。

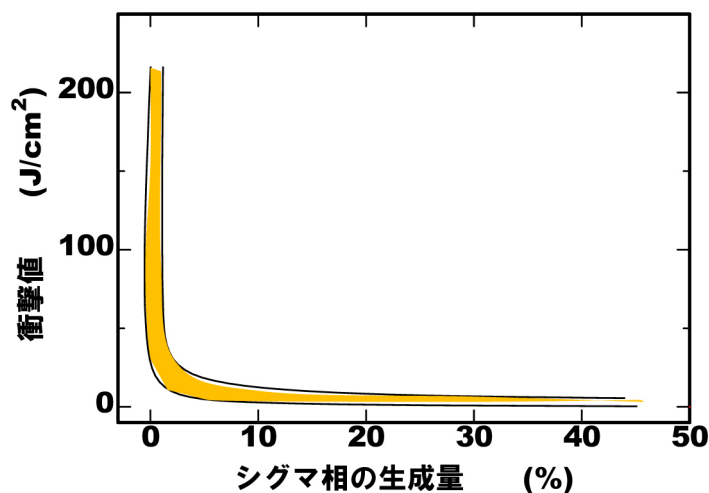


図 10¹⁵⁾ シグマ相の生成量とじん性劣化 (SUS329J4L)

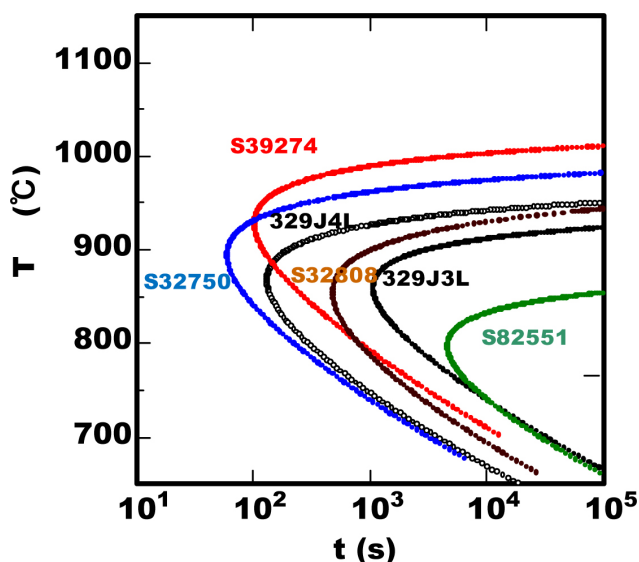


図 11 各種二相ステンレス鋼の等温加熱時のシグマ相析出開始曲線
(シグマ相が 1% を析出開始と定義)

7. おわりに

二相ステンレス鋼は、強度・耐食性の観点からコストパフォーマンスに優れた高性能鋼としての可能性を秘めていることをその理由もあわせて述べるとともに用途、必要性能に応じた多くの鋼種に発展、分化してきたことを概説した。

また溶接に際しては溶接部の性能を左右する二相組織のバランスを望ましい範囲に維持する観点からは適正な施工管理が重要であるが、溶接構造を前提として市販されている二相ステンレス鋼は汎用のオーステナイト系ステンレス鋼と同様の管理レベルにて施工が可能である。

本稿にて二相ステンレス鋼について興味をもたれた諸兄が、今後さらに知見を深めていくきっかけとなれば、幸甚である。

参考文献

- 1) J. Hochmann : Corrosion et Anticorrosion, 14 (1966), 210.
- 2) 下平三郎 : 日本金属学会報, 16 (1977), 157.
- 3) J. Olsson and S. Nordin : Proc. of "Duplex Stainless Steel '86", Hague, Netherlands, Oct. (1986), 219.
- 4) 水野誠 : 防食技術, 27 (1978), 291.
- 5) C.V. Roscoe and K.J. Gradwell : Proc. of "Duplex Stainless Steel '86", Hague, Netherlands, Oct. (1986), 126.
- 6) S. Barnhardsson : Corrosion/90, paper No.164.
- 7) J. Charles : Duplex Stainless Steel '91 (1991), 151.
- 8) 小川和博, 岡本 弘, 植田昌克他 : 溶接学会論文集, 13 (1995), 590.
- 9) 西本和俊, 夏目松吾, 小川和博, 松本長 : ステンレス鋼の溶接(2001), 産報出版
- 10) 小川和博, 工藤赳夫 : 配管技術 43-8(2001), 52
- 11) 溶接学会溶接冶金研究委員会編, 溶接部組織写真集(2013)
- 12) 小川和博, 岡本弘, 植田昌克, 小林経明, 水田俊彦 : 住友金属, 46(1994), 80
- 13) 小川和博, 岡本 弘, 五十嵐正晃他 : 溶接学会論文集, 14 (1996), 368.
- 14) 小溝裕一, 小川和博, 東茂樹 : 溶接学会論文集, 8(1990), 242
- 15) 前原泰裕, 大森靖也 : 鉄と鋼, 67(1981), 577
- 16) 柘植宏之, 樽谷芳男, 工藤赳夫 : 鉄と鋼, 72(1986), S602
- 17) 兵藤 知明, 卯目 和巧, 小林 泰男, 北田 豊文 : 鉄と鋼, 72(1986), S604
- 18) G.Chi, U.Kivisakk, J.Tokaruk: Stainless Steel world March 2009(2009), 27
- 19) 及川 雄介, 柘植 信二, 梶村 治彦, 井上 裕滋 : 溶接学会誌 82(2013), 435
- 20) 相良雅之, 元家大介, 山田健太, 高部秀樹他 : 新日鐵住金技報 397(2013), 58
- 21) 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 (2011) , 67
- 22) 小川和博, 小薄孝裕 : 溶接学会論文集, 33 (2015), 62

<略歴>

小川 和博 (おがわ かずひろ)

1982年 大阪大学大学院 工学研究科 溶接工学専攻修了
1982年 住友金属工業(株)入社 中央技術研究所配属
1992年 博士(工学) 取得(二相ステンレス鋼溶接性能改善)
2008年 住友金属工業(株)総合技術研究所 小川研究室(溶接冶金)主宰
2014年 新日鐵住金株式会社 鉄鋼研究所 委嘱研究員(日鐵住金テクノロジー参与)
現在に至る