高 Al 含有型耐高温酸化オーステナイト系 ステンレス鋼の開発

諏訪 稔* 木村秀途*

1. はじめに

近年、火力発電の分野では、加圧流動床燃焼複合サイクル (PFBC) 発電プラントのような、石炭利用の新しい高効率発電システムの開発が推進されており、耐高温酸化性に優れた構造用ステンレス鋼が求められている。

従来、耐熱構造用ステンレス鋼には、SUS310S (25%Cr-20%Ni) に代表される高 Cr 高 Ni 系や、UNS S30815 (21%Cr-11%Ni-1.7%Si-REM) のように高 Si 含有や希土類元素添加により耐高温酸化性を向上させるオーステナイト系ステンレス鋼が使用されてきた。しかし、これらの材料は、一般に、800~900°C の使用において、図 1 に示すように、耐高温酸化性が向上するほど、耐 σ 脆化性と耐溶接高温割れ性の両立が難しくなるため、構造材料として使用する場合には制限がある。

そこで、著者らは、優れた耐高温酸化性を付与できると考えられる Al に着目し⁽¹⁾⁻⁽³⁾、溶接構造用の耐高温酸化ステンレス鋼開発の可能性を模索した。従来、オーステナイト系ステンレス鋼の、高 Al 含有による耐加熱脆性や溶接高温割れ感受性の変化は明確ではなかったので、本研究では Al のオーステナイト相、フェライト相、 σ 相の相対的な安定性への影響を通じて、それらの特性に及ぼす影響を調査した。その結果、高 Al 含有鋼は、現用の高 Cr 高 Ni 系ステンレス鋼と同等以上の耐高温酸化性を有しつつ、図 1 に示すように、耐 σ 脆化性と耐溶接高温割れ性を両立できることが明らかとなった。引き続き、コスト面も考慮した成分の最適化を行い、高 Al 含有型の溶接構造用オーステナイト系ステンレス鋼を開発した。

図 1 耐高温酸化性、耐 σ 脆化性と溶接高温割れ感受性の関係の模式図。

2. 高 Al 含有型ステンレス鋼の開発

目標性能は、使用温度を 800~900°C と想定し、現用鋼同等以上の耐高温酸化性を有し、かつ、現用鋼を越える耐加熱脆化性と耐溶接高温割れ性を両立できることとした。

(1) 耐高温酸化性

Al 量による耐高温酸化性の変化を Cr 量毎に整理したものを図 2 に示す。耐酸化性は、露点 30°C に制御した加湿大気中で 900°C-168 h の酸化試験を行い、脱スケール後の質量減少を測定することにより行った。また、試験機会毎のばらつきを補正するため、15%Cr-10%Ni-2.5%Al 鋼を基準材とした酸化減量比で評価した。基準材の酸化減量は 23~64 mg/m²・h であった。耐酸化性は、Al 量が約 2% 以下の場合には、Cr 量の増加により向上する傾向を示す。一方、Al 量が 2.5% 以上になると、耐酸化性は Cr 量に関係なく大幅に向上し、比較材として試験した UNS S30815 以上となる。

以上の酸化試験は昇降温による熱応力が比較的加わらない連続酸化試験の結果であるが、熱応力が繰返し加わった場合の耐酸化性の評価を目的として繰返し酸化試験も行った。繰返し酸化試験においても、Al を 2.5% 以上含有するものは良好な耐酸化性を示した。ここで、2.5%Al 系において、Cr

* NKK

総合材料技術研究所福山材料研究センター鋼材研究室主任研究員

Development of High Al Bearing Austenitic Stainless Steel with High Temperature Oxidation Resistance; Minoru Suwa, Hideto Kimura (NKK Corporation)

1998年1月30日受理

図2 耐高温酸化性に及ぼすAl量の影響(15%Cr-10%Ni-2.5%Al鋼の酸化減量比を1とする)。

量が15%以下であると酸化被膜のわずかな不均一性が認められたが、Cr量を17%以上とすることで安定した酸化被膜が形成されることが確認された。

したがって、耐酸化性の観点からは、2.5%以上のAlと17%以上のCrにより、現用鋼よりも優れた耐酸化性を得ることができると判断される。

(2) 長時間加熱後の耐脆化性

高Al含有系鋼の耐加熱脆化性を、高Al含有型でないSUS310Sなどの高Cr-Ni系鋼、およびSUS302BなどのSiを約2.5%含有する鋼と比較した。評価は、850℃-400h熱処理後の0℃でのシャルピー衝撃試験における吸収エネルギー vEo の測定により行った。図3に、Cr当量を横軸、Ni当量を縦軸とする状態図上に、 vEo が100 J/cm²以上であった鋼の化学成分を○で、 vEo が100 J/cm²未満であった鋼の化学成分を●でプロットして示す。ここで、Cr当量は、DeLongの提唱した δ フェライト量の予測式 δ_{cal} ⁽⁴⁾を基にし、組織観察結果からAlの係数を3と評価したものをを用いている。また、図中に組織観察結果から求めた式(1)に示す $\delta_{cal}=0$ の直線をあわせて示す。

$$\delta_{cal}=3 \times (\text{Cr 当量}) - 2.8 \times (\text{Ni 当量}) - 27 \quad (1)$$

さらに、Thermo-Calc⁽⁵⁾により求めたFe-Cr-Ni 3元系の850℃における σ 相析出境界をあわせて示す。

SUS310Sなどの高Cr-Ni系鋼においては、 σ 相が析出し、 vEo が100 J/cm²となる化学成分とThermo-Calcにより求めた σ 相の析出境界がほぼ一致している。

Al含有系鋼においては、Alの係数を3としてCr当量を計算すると、Fe-Cr-Ni 3元系の σ 相析出領域内においても、 vEo は100 J/cm²以上となる場合がある。一方、高Si含有

図3 組織安定性と成分系の関係。

系鋼においては、Siの係数を1.5としてCr当量を計算すると、低Cr当量側においても vEo が100 J/cm²以下となった。

組織観察においては、高Al含有系鋼は、熱処理前に δ フェライト相が存在しなければ850℃-400hの熱処理後も σ 相はほとんど析出せず、逆に、 δ フェライト相が存在する場合には δ フェライト相が σ 相およびAlとNiの金属間化合物に分解しているのが観察された。一方、高Si含有系鋼は、熱処理前に δ フェライト相が観察されない場合でも、熱処理後に σ 相が析出しているのが観察された。

以上の結果から、AlはCr、Siと比較してフェライト相を安定化させる能力は大きい、 σ 相を安定化させる能力はフェライト相を安定化させる能力に比べて小さいと考えられる。すなわち、高Al含有系鋼においては、 σ 脆化を抑制するためにオーステナイト相安定化元素を多量に添加する必要がないことから、フェライト相に対するオーステナイト相安定性が過剰に増加することがなく、溶接時の高温割れ感受性を低く抑えることができるものと考えられる。

また、ここまでの結果から、開発鋼の基本成分として、ま

図4 高Al含有系鋼のトランスバレストレイン試験結果。

ず、耐高温酸化性の観点から17%以上のCrと2.5%以上のAlが必要であり、つぎに、これらのフェライト相生成元素に対してオーステナイト相単相組織を保つために、15%のNi含有量が必要であると判断される。

(3) 溶接高温割れ感受性

高Al含有系鋼の溶接高温割れ感受性をトランスバレストレイン試験により評価した。図4に歪量と合計割れ長さの関係を示す。高Al含有の2鋼種は、 δ_{cal} がプラスであることから推測されるように、歪量1.4%まで割れは生じず、良好な耐高温割れ性を示した。一方、高Al含有型でない鋼はオーステナイト凝固と考えられ、割れ感受性が高く、 δ_{cal} が小さい方がより感受性が高い。

以上の結果より、高Al含有系鋼は、耐高温酸化性、耐加熱脆化性の観点から最適化された成分においても、溶接高温割れ感受性が低いことが確認された。

3. 開発鋼の特性

本開発鋼の化学成分を表1に示す。Caは熱間圧延時の加工性の観点から添加している。

表2に露点30°Cに制御した加湿大気中での900°C-72 h-6回の繰返し酸化試験における酸化速度を現用のステンレス鋼と比較して示す。値は脱スケールせずに測定した結果である。開発鋼はSUS310Sと同様に質量減少がおこらず、優れた耐高温酸化性を有することが確認された。

また、表2に850°C-4000 h加熱後の v_{Eo} を現用のステンレス鋼と比較した結果も示す。開発鋼は4000 h加熱後も100 J/cm²以上の高い靱性を有し、優れた耐加熱脆化性を有することが確認された。

さらに、溶接高温割れ感受性については、トランスバレス

表1 開発鋼の化学成分例。

(質量%)

C	Si	Cr	Ni	Al	Ca
0.078	0.47	17.05	15.21	3.00	0.0029

表2 開発鋼の耐高温酸化性および耐加熱脆化性。

鋼種	開発鋼	SUS304H	SUS302B	S30815	SUS310S
酸化速度 (g/m ² ·h)	-0.027	2.38	0.114	0.150	-0.003
v_{Eo} (J/cm ²)	104	126	53	11	7

トレイン試験における割れ限界歪量が2.2%であり、現用の耐高温酸化性ステンレス鋼に比べ低い感受性であることが確認された。

なお、溶接については、インコネル82系の材料を用いることにより、継手性能として母材と同等以上の耐高温酸化性、耐加熱脆化性が得られることを確認している。

4. ま と め

オーステナイト系ステンレス鋼の、高Al含有化による、耐高温酸化性、およびオーステナイト相安定性のフェライト相と σ 相に対する変化を明らかにした。その結果をもとに開発した鋼は、SUS310Sなどの現用の耐熱ステンレス鋼にはない、耐高温酸化性、耐加熱脆化性、耐溶接高温割れ性という3特性を同時に満足する特徴を有する。よって、溶接構造高温機器用の汎用ステンレス鋼としての需要が期待される。

5. 特 許

特開平7-76757, 特開平7-316751, 特開平8-337850, 特開平8-337851他3件出願

文 献

- (1) F. H. Stott, G. C. Wood and J. Stringer: Oxidation of Metals, 44(1995), 113.
- (2) 西山佳孝, 樽谷芳男: 日本金属学会春期講演大会概要, (1994), 339.
- (3) 山中幹雄, 伊藤英明, 吉田耕太郎, 乙黒靖男, 山崎恒友: 鉄と鋼, 65(1979), S343.
- (4) W. T. DeLong: Metal Prog., 77(1960), 98.
- (5) B. Sundman, B. Jansson and J. Andersson: CALPHAD, 9(1985), 153.