

耐熱用オーステナイトステンレス鋼

Heat-Resistant Austenitic Stainless Steel

山本 晋也* 西山 佳孝 福村 雄一
 Shinya YAMAMOTO Yoshitaka NISHIYAMA Yuichi FUKUMURA

抄 録

1000℃超領域まで使用可能な耐熱ステンレス鋼として、耐熱オーステナイトステンレス“AH”シリーズを開発した。その中で特に汎用性の高いAH-4について、特徴及び適用事例を紹介した。

Abstract

A newly heat-resistant austenite stainless steel “AH” series has been developed for high temperature up to 1000 °C. It is introduced a characteristic and an application example about AH-4 which is especially high flexibility in this series.

1. 緒 言

近年、地球温暖化対策等、環境問題への関心が高まってきており、CO₂排出量削減が重要な技術開発課題となっている。例えば、化石燃料を使用する発電プラント設備では効率向上を目的に運転温度の高温化が図られてきており、素材としては過酷環境となってきた。

このような高温環境では、一般に、耐熱用オーステナイトステンレス鋼としてSUS310S (25% Cr-20% Ni) や、Alloy 800H (21% Cr-32% Ni) などの高Cr高Ni鋼、SUSX-M15J1 (18% Cr-13% Ni-4% Si) 系などの高Si鋼のような耐酸化性に優れた素材が使われてきた。しかしながら、これらの鋼種は耐酸化皮膜剥離性、高温強度、および溶接性が必ずしも十分であるとは言えず、より一層の耐熱性向上が求められている。また、これらの材料には、Niなどのレアメタルが使用されており、素材コストの低減も含めて、これらの使用量の低減も求められている。

新日鉄住金(株)ではこのような要望に応えるため、1000℃超領域まで使用可能な耐熱ステンレス鋼として、耐熱オーステナイトステンレス鋼“AH”シリーズを開発した(図1)。

2. AHシリーズの概要

2.1 NSSMC-NAR – AH-1 (以下 AH-1)

塩化物の存在する高温環境下においては、従来、高Ni合金のAlloy800が使用されている。それに対し、Niを約

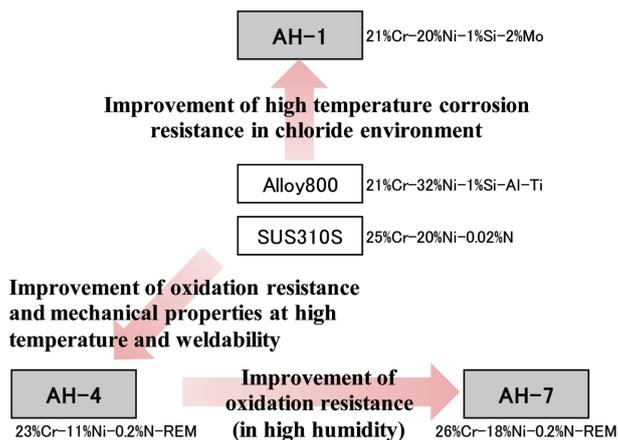


図1 耐熱オーステナイトステンレス“AH”シリーズ
 Heat-resistant austenite stainless steel “AH” series

12%低減することにより経済性を高め、更にMoを添加することにより、更に耐食性を改善した“AH-1 (21% Cr-20% Ni-1% Si-2% Mo)”を松下電器産業(株)(当時)と共同開発した。特徴としては、耐酸化性や塩化物存在下での高温耐食性、成形性及び溶接性、長時間加熱後の組織安定性がAlloy800より優れる事である。主にシーズヒータに採用されている。

2.2 NSSMC-NAR – AH-4 (以下 AH-4)

(株)IHIと共同開発した材料で、AHシリーズの中では最も汎用性の高い材料である。既存オーステナイトステ

* チタン・特殊ステンレス事業部 特殊ステンレス商品技術室 主幹 東京都千代田区丸の内2-6-1 〒100-8071

ンレス鋼である SUS310S に比べ、Ni を約 10% 低減させ、高温強度や耐酸化性を改善させた。主に、SUS310S 鋼の代替として各種発電プラントや工業炉、さらには自動車排気系等の耐熱用途にて適用中である。詳細については後述する。

2.3 NSSMC-NAR – AH-7 (以下 AH-7)

省エネルギー技術の観点から、高効率化を実現するひとつの技術として、排熱の有効利用がある。これは、燃焼空気や燃料ガスを排ガスの熱を利用して熱交換にて温める事であるが、燃料によっては排ガス中に高濃度の水蒸気を有し、SUS310S や AH-4 では酸化が激しい環境となる場合がある。AH-7 (26% Cr-18% Ni-0.2% N-REM) は、1000℃までの高温かつ高湿度環境における耐酸化性に優れることが大きな特徴である²⁾。一例として写真 1 に、16% の H₂O を含む 900℃ の燃焼排ガス環境で生成した酸化皮膜を示す。SUS310S に比較して酸化皮膜は薄く、かつ局所的酸化の抑制にも顕著な効果がある。さらに、高温の引張強度、クリープ強度は NAR-AH-4 と同様に優れている。

本鋼はこのような特徴を活かして、燃料電池の燃料改質器や次世代ガスタービンの熱交換器 (再生器)、さらには焼鈍炉内張りなど製鉄設備に採用され始めている。

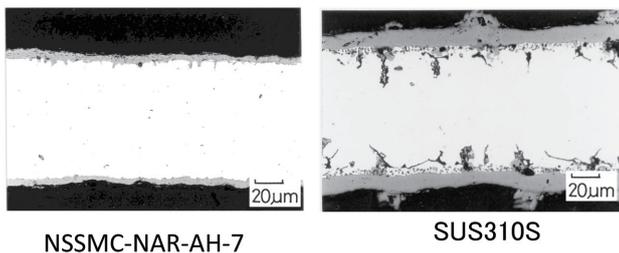


写真 1 酸化試験後の断面写真 (3%O₂-9%CO₂-16%H₂O-bal. N₂ 燃焼排ガス中, 900℃×500h)
Cross section after oxidation test (3%O₂-9%CO₂-16%H₂O-bal.N₂, 900℃×500h)

3. 耐熱用オーステナイトステンレス鋼 “NSSMC-NAR-AH-4”

AH シリーズの中で最も汎用性の高い AH-4 についての特性および、適用例について紹介する。

3.1 成分設計思想

AH-4 は、耐熱構造部材への適用を目的に、高温耐酸化性、エロージョン特性、クリープ特性、組織安定性、経済性、溶接性に優れた材料として開発された。AH-4 の成分設計思想を図 2 に示す。

高温耐酸化性：鋼表面の酸化皮膜の生成が、耐酸化性に影響する。一般に、Cr, Si, Al が高温で保護性酸化皮膜の形成に有効であると知られているが、Si は溶接割れ感受性を高め、Al は N 添加と共存することでクリープ特性を損なう。そこで、La や Ce 等の希土類元素を添加し、酸化皮膜の成長および皮膜の剥離を抑制することで高温耐酸化性を高めている。

クリープ特性：クリープ強度を高めるには、一般に固溶強化、析出強化、結晶粒粗大化が有効と言われている。本鋼では、N の添加により固溶強化を図っている。また、微量 B 添加により、粒界を強化し、さらに粒径を粗大に仕上げるべく、Al の微量制御を図っている。

組織安定性、溶接性：σ 相等の脆化相の析出を防止するためには、オーステナイト組織を安定化させる必要がある。Ni はオーステナイト相の安定化に有効であるが、素材コストを上昇させるだけでなく、溶接高温割れ感受性を悪化させる。一方、先述の、固溶強化のために添加を行った N が、オーステナイト安定化に有効であることと、高温溶接感受性の高い Si を低減させつつ、Cr 等量と Ni 等量のバランスを最適化するような Ni 成分を制御することにより、組織安定性と溶接性の両立を図った。

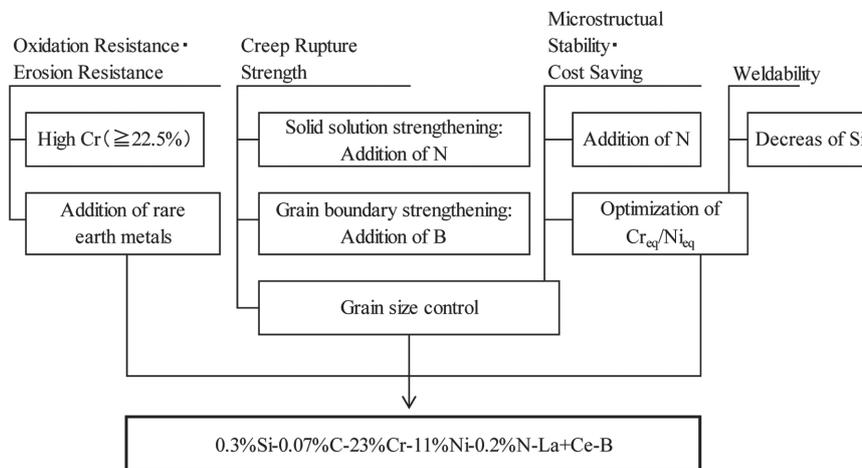


図 2 NSSMC-NAR-AH-4 成分設計思想
Alloy design of developed austenitic stainless steel, NSSMC-NAR-AH-4

3.2 AH-4 の特性

表1に化学成分例を SUS310S と比較して示す。

AH-4 は SUS310S に比べて、Ni を約 10% 低減しており経済性に優れる。また、固溶強化を図るため N を約 0.2% 添加、高温での耐酸化性を図るため希土類元素である La + Ce を約 0.03% 添加している。更に、クリープ強度向上の目的で結晶粒界の強化を図るべく B を約 30ppm 添加しているのが特徴である。

3.2.1 高温耐酸化性と耐エロージョン性

900℃ 及び 1000℃ で 200 時間の連続酸化試験結果を図3に示す。縦軸は、剥離酸化皮膜を含む全重量変化で、増量分は酸化に寄与した酸素分である。何れの温度域においても、AH-4 は安定した密着性のよい酸化皮膜を形成しているため、SUS310S より酸化重量は半分以下であり、高温での耐酸化性に優れている。

また、900℃における流動層式エロージョン結果を図4に示す。高温酸化試験結果と同様に、AH-4 は安定した密着性のよい保護性酸化皮膜の形成の効果により、SUS310S に比べて最大減肉深さも小さく、重量減少量は約 1/3 である。

3.2.2 高温強度及びクリープ性

800℃ から 1000℃ における高温引張試験結果を図5に示す。耐力および引張強さともに AH-4 は SUS310S より高い値を示している。また、900℃ および 1000℃ でのクリープ破断試験結果を図6に示す。N 添加による固溶強化、結晶粒度制御および B 添加による粒界強化を図った AH-4 は、SUS310S に比べて、クリープ破断強度が約 2 倍高い。

表1 化学成分例
Chemical composition of specimens (mass%)

Alloys	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	La+Ce	B
NSSMC-NAR-AH-4	0.07	0.31	0.48	0.021	0.001	23.11	10.95	0.03	0.003
SUS310S	0.05	0.58	1.21	0.023	0.001	24.63	20.25	-	-

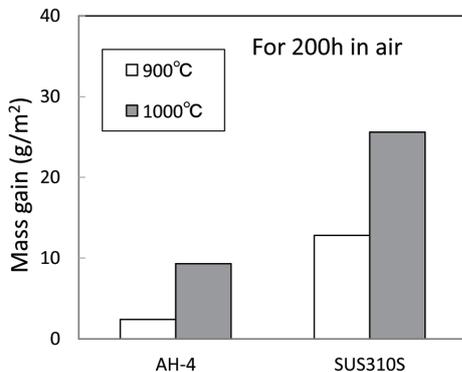


図3 連続酸化試験結果 (200h)
Isothermal oxidation test result (200h)

3.2.3 組織安定性

最もσ相が析出しやすい700℃から900℃にて3000時間時効した後のシャルピー試験結果を図7に示す。SUS310Sは、800℃、900℃にてσ相が析出し衝撃値が低下するが、

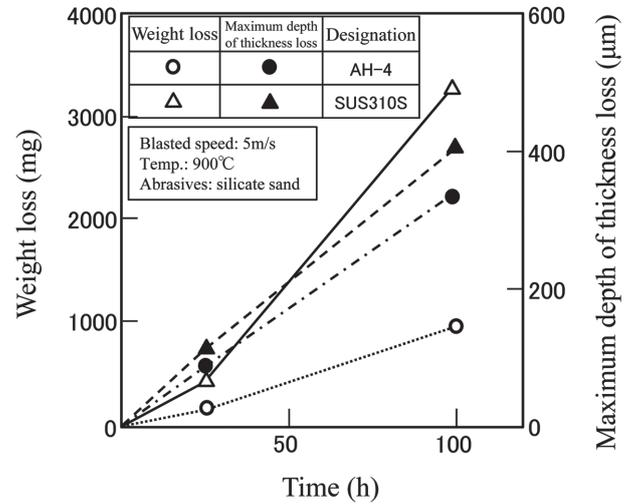


図4 流動層式エロージョン試験結果 (900℃)
Erosion test result (900°C)

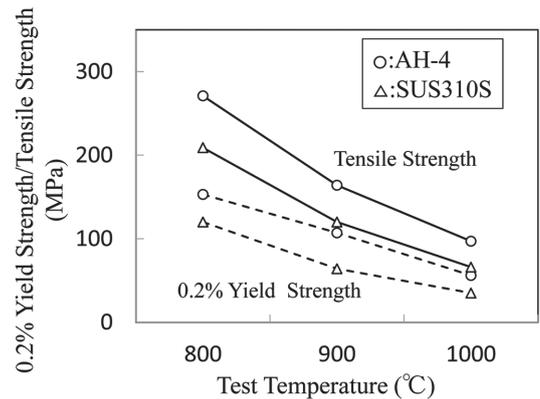


図5 高温引張試験結果
Tensile properties at high temperature

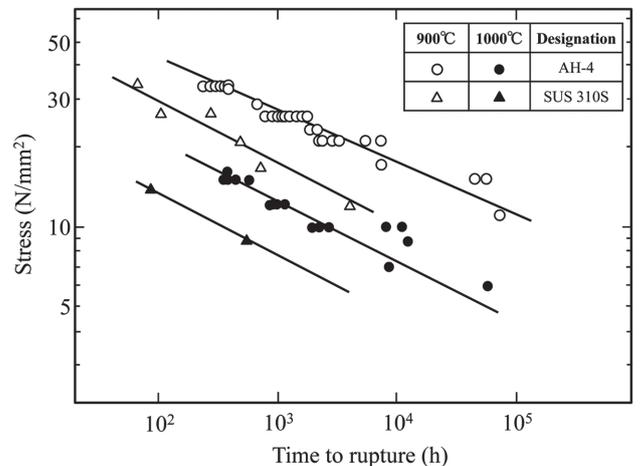


図6 クリープ破断試験結果
Creep rupture properties

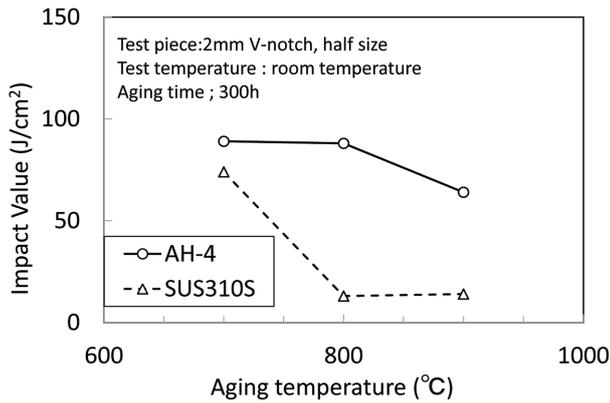


図7 時効後のシャルピー試験結果
Charpy impact properties after aging at 700-900°C

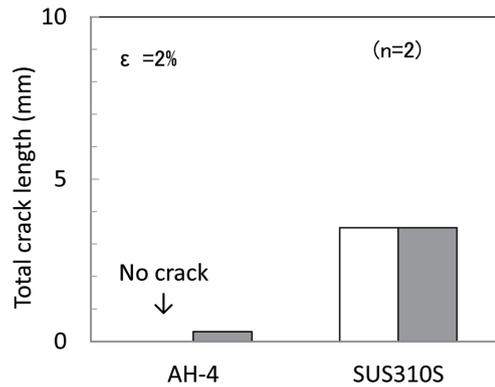


図8 溶接高温割れ試験結果 (ロンジバレストレイン試験)
Longitudinal-Varestraint test for hot crack susceptibility

表2 用途環境別の寿命評価結果
Lifetime assessment of NSSMC-NAR-AH-4 for various environment

Environment	Burner, industrial furnace	Remarks
Oxidizing atmosphere	◎ Burner for torpedo Car ◎ Smelting container	Good resistance of oxidation and mechanical properties at high temp.
Reducing atmosphere	◎ Anchor of refractory △~◎ Muffle furnace ◎ Parts in the furnace	Good mechanical properties at high temp. The predominancy reduced above 1000 °C.
Carbon content atmosphere	× Muffle furnace △ Parts in the furnace	Depending on temp. and gas composition, resistance of carburization is inferior for low nickel. → prior test is required.

As compared with current material lifetime ◎ : Longer, △ : Same, × : Shorter

AH-4はσ相の析出がなく、衝撃値の低下は認められない。

3.2.4 溶接性

高温での溶接割れ感受性について、ロンジバレストレイン試験結果を図8に示す。SUS310Sは割れが発生しているのに対しAH-4はSiとN低減の効果により割れはほとんど発生しない。

3.3 適用例

以上の通り、AH-4は高温強度、クリープ特性、組織安定性、および溶接性がSUS310Sに比較し優れている。特に、耐変形を重視する構造物を高温域にて使用する際には、非常に有効である。さらに、Ni低減により経済性に優れていることから、様々な高温部材に適用されている。

表2に用途環境別のAH-4適用評価結果を示す。酸化性雰囲気および還元性雰囲気とも、概ね既存SUS310Sよりも変形や腐食減肉が少なく長寿命である。但し、1000°Cを超えるような環境においては、SUS310Sに対する耐変形の優位性が低下するため、条件によって長寿命化が認められず、経済性のメリットのみとなった。一方、炭素含有雰囲気においては、ガス組成によっては、SUS310Sに対して短寿命となった。これは、低Niのため、耐浸炭性が劣るためと考えられる。このように予め環境を把握し適用可否

を検討する事が重要である。

以下に主な適用状況を述べる。

3.3.1 バーナー、工業炉等への適用状況

(1) バーナー

新日鐵住金(株)和歌山及び鹿島製鉄所にて使用しているトーピードの乾燥・昇熱用のバーナーは、本体をトーピード内に挿入するタイプであり、本体の高温耐酸化性や高温強度、クリープ特性が要求される。従来、SUS310Sを用いていたが、約2年使用で変形や減肉が始まり、3~5年で更新している。写真2に約2年使用時のAH-4トーピードバーナーの状況を示す。目視での観察であるが、2年経過でのAH-4製トーピードバーナーの高温酸化腐食による減肉はほとんどなく、また変形もほとんど発生していない。

(2) 工業炉

熱処理や焼成時に炉内雰囲気制御が必要な場合、マッフル炉が用いられている。マッフル管本体や炉内部品にAH-4を適用中である。写真3にマッフル管本体への適用事例を示す。既存SUS310Sに比べて高温性能が優れていることから、変形や腐食減肉が少なく長寿命化に貢献している。



写真2 トーピードバーナー（2年使用）
Burner for torpedo car used for 2 years



写真4 ガス化溶融炉の炉壁状況（2か月使用後）
Inside of the gasified melting furnace after working for 2 months



写真3 工業炉適用例（マッフル本体 関東冶金工業(株)）
Example of industrial furnace application (muffle furnace Kanto Yakin Kogyo Co., LTD.)

3.3.2 発電プラント等への適用状況

(1) PFBC プラント、石炭火力プラント

PFBC（加圧流動層ボイラ）は(株)IHIとAH-4を開発する契機となったプラントである。800～900℃の石炭燃焼灰が流動するサイクロンおよびダクトは、高温耐酸化性と耐エロージョン性が要求される。AH-4を開発・適用することでSUS310Sや高Si添加ステンレス鋼より優れた性能を発揮することが実証された。このような優れた高温性能が認められ、微粉炭焚きボイラやCFB（循環流動層ボイラ）の過熱器管プロテクター等にも採用されている。

(2) 廃棄物プラント

産業廃棄物等の処理設備でAH-4が活躍している。都市ごみ燃焼のストーカ式ボイラに設置されている過熱器管を高温腐食やエロージョンから回避するため、プロテクターが採用されるが、耐エロージョン性に優れたAH-4が適用されている。また、バイオマス燃料とするボイラの過熱器管プロテクターへも適用拡大中である。ガス化溶融炉は、

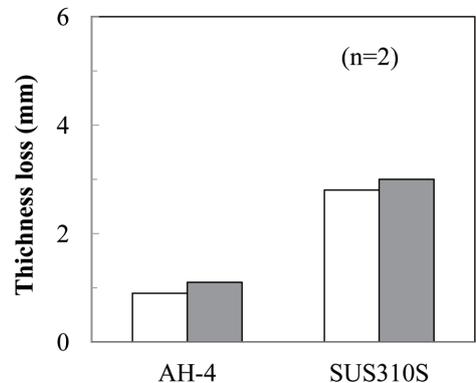


図9 セメントプラントでの摩耗量比較結果（10か月）
Comparison of erosion in cement plant (10 months)

炉内での温度が高く酸化性雰囲気であり非常に過酷な環境である。炉内は耐火物で構成されるが、耐火物脱落防止アンカー材にAH-4を適用した。写真4に2か月使用後の炉壁状況を示す。従来のSUS310S製のアンカー材に比べて、AH-4のアンカー材は、減肉が少なく、耐火物保持力が向上した。その結果、炉修期間短縮に大きく貢献した。

(3) セメントプラント

セメント製造工程における原料予熱装置はサイクロン構造となっており、原料の予熱のみでなく、粗粉と微粉の分級機能も有している。したがって、サイクロンの形状維持が求められ、PFBC同様に高温耐エロージョン性が要求される。SUS310S製内筒表面に、12mm×100mm×100mmのAH-4試験片を溶接し、10か月間の実機試験を行った。摩耗量比較結果を図9に示す。現状のSUS310Sに比べ、AH-4の摩耗量は約1/3に低減した。安定した保護性酸化皮膜の形成および素材の高強度の効果であると考えられる。実機試験の結果を受けて、現在、同設備の内筒にAH-4採用を検討中である。

3.3.3 自動車用途への適用状況

(1) エキゾーストマニホールド

自動車の排気ガスは触媒によって清浄化される。触媒は排気ガスで暖められることによって効率的に働くため、冷間始動時には短時間で触媒の温度を高めることが重要である。エンジンで発生した排気ガスは、エキゾーストマニホールド（以下、エキマニ）を通じて触媒に導かれるため、エキマニの熱容量を低減することで触媒は短時間で有効温度まで上昇し、排気ガスの清浄化を促進できる。エキマニの熱容量低減を目的に、二重管構造をしたエキマニが実用化されている。外管には熱膨張係数が小さく熱サイクル疲労特性に優れたフェライト系ステンレス鋼が、内管には高温強度に優れたオーステナイト系ステンレス鋼が比較的薄い板厚で使用される。高温特性に優れた AH-4 はエキマニ内管として使用されている。エキマニ内管を薄肉化するには、高温強度、高温でエンジンの振動に耐える高温高サイクル疲労強度および高温の排気ガスに対する耐酸化性が特に重要である。

図 10 に、AH-4 とエキマニ内管の従来材である XM15J1 の 800℃における高温強度（0.2%耐力，引張強さ）を示す。AH-4 は XM15J1 に対して高温強度が 40%以上高い。図 11 に、高温高サイクル疲労試験結果を示す。二重管式エキマニの内管は温度が高く、しかも振動している。このため、エンジン耐久試験においてエキマニ内管が破損する原因は

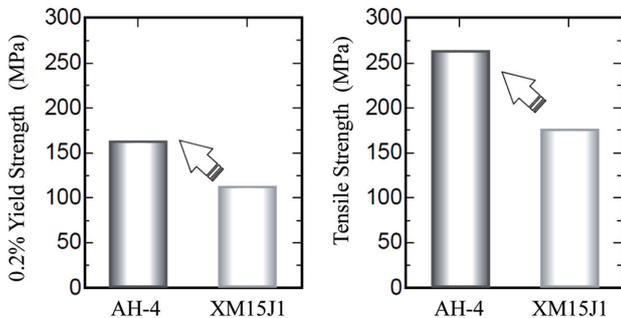


図 10 AH-4 と XM15J1 の高温引張特性 (800℃)
Tensile properties of AH-4 and XM15J1 at 800°C

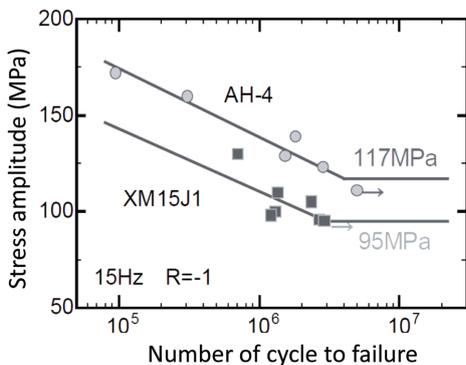


図 11 AH-4 と XM15J1 の高温高サイクル疲労試験結果 (800℃)
S-N plots of AH-4 and XM15J1 at 800°C

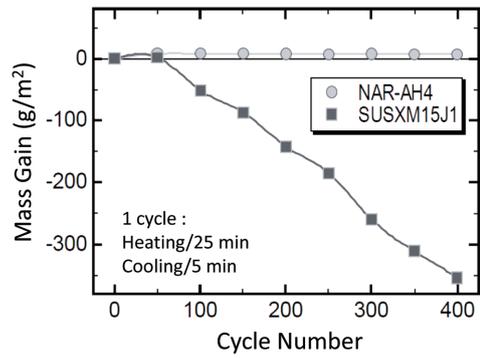


図 12 AH-4 と XM15J1 のサイクリック加熱 / 冷却試験における重量変化

Cyclic oxidation properties of AH-4 and XM15J1 at 1000°C

高温での高サイクル疲労破壊であることが多く、その特性値が最も重視される。高温強度に優れた AH-4 は、高温での高サイクル疲労特性にも優れ、800℃における疲労限は従来材 (XM15J1) よりも 20%以上優れる。

図 12 に、1000℃における繰返し酸化試験の結果を示す。自動車は運転と停止を繰返すため、エキマニは加熱・冷却 (ヒートショック) サイクルに耐える耐酸化性が必要である。Si で耐酸化性を改善した XM15J1 では、ヒートショックの繰返しによって酸化スケールが徐々に剥離して重量が減少するのに対し、希土類元素の添加で緻密で密着性に優れた酸化皮膜が保護的に作用する AH-4 では、ほとんど重量変化がない。これらの AH-4 の特性から、従来にくらべてエキマニ内管の薄肉化を実現し、排気ガスの清浄化に寄与している^{3,4)}。

(2) ターボチャージャー

ターボチャージャーを付与して排気量を下げ、走行性を維持したまま燃費を改善する過給ダウンサイジングの採用が拡大している。エンジンから排出される高温の排気ガスで作動するターボチャージャーでは、耐熱性に優れた材料が使用される。特に最近の燃費改善を目的としたターボエンジンでは、高い過給率で希薄燃焼が行われるため排気ガスの温度が大きく上昇し、従来材 (310S や XM15J1 等) よりも耐熱性に優れた材料が要求されている。高温特性と経済性に優れた AH-4 は、有力な高機能部材として採用に向けた検討が進められている。

(3) 排気ガスケット

排気系部品の連結部には排気ガスの漏洩を防ぐため、ガスケットと呼ばれるシール部品 (排気ガスケット) が挿入される。一般的に、排気ガスケットには冷間圧延で強度を高めた準安定オーステナイト系ステンレス鋼 SUS301 (17% Cr-7% Ni) の H 仕様または EH 仕様が適用され、プレス加工によって成形されるピードと呼ばれる段差の反発力

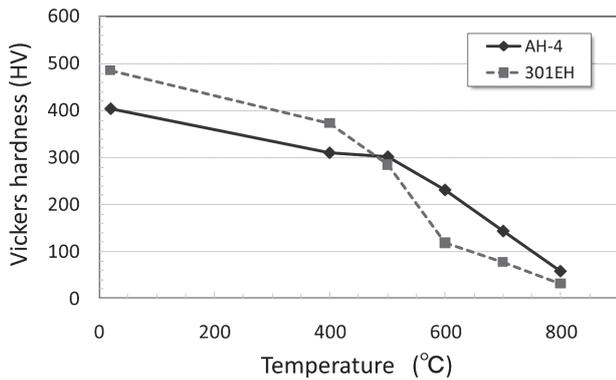


図 13 AH-4 と SUS301EH の高温ビッカース硬さ
Vickers hardness of AH-4 and 301EH at high temperature

で排気ガスをシールする。従来、排気ガスケットの温度は 500°C 以下であったが、ターボチャージャーの付与等により排気ガスが高温化し、それに伴って排気ガスケットも高温化している。そのため、冷間圧延した SUS301 では強度を担う加工誘起マルテンサイト組織が軟質なオーステナイト組織へと逆変態してしまい、ビードの耐へたり性が低下するケースが増えている。

AH-4 は、冷間圧延でも加工誘起マルテンサイト組織を生じないこと、窒素の固溶強化により冷間圧延なしでも高温強度が高いことから、耐熱性に優れた排気ガスケットとしても使用できる。図 13 に、冷間圧延した AH-4 の高温硬さを示す。排気ガスケットでは、ビードの反発力を高温でも維持することが求められるため、高温でのビードの耐へたり性に対応する高温硬さが特に重要である。500°C 以上では、SUS301EH の硬さは急減するのに対し、AH-4 は硬さ低下が緩やかで、SUS301EH よりも優れることが確認できる。AH-4 は、温度上昇に伴ってオーステナイト組織

の回復、再結晶により緩やかに軟化するものの、600°C でも加工オーステナイト組織を有して 200HV 以上を維持している。したがって、SUS301EH の使用が難しい 500°C 以上の温度でも、AH-4 が排気ガスケットとして使用できる。

4. 結 言

新日鐵住金(株)において、耐熱オーステナイトステンレス鋼として、AH シリーズを開発してきた。本稿は其中最も汎用性の高い AH-4 について特徴、適用を紹介した。

AH-4 には、1000°C までの高温域における耐酸化性や引張強度、クリープ強度が優れている。また、金属組織が安定なため高温で長時間使用しても脆くならない。更に、溶接部で割れが発生しにくい等の特徴を有している。また、合理的成分設計により Ni 含有量が低くコスト面で有利である。

以上の事から、本鋼は、耐変形を重視する構造物を高温域にて使用する際、SUS310S や Alloy800H に比べて非常に有効であり、熱処理炉等を中心に各種適用を広げつつある。

また本鋼は、ASTM (米国材料試験協会) / ASME (米国機械学会) に登録され、海外でも広く使われることが可能である。許容引張応力については SUS310S を凌駕しており、圧力容器設計上の自由度は大きい等、今後の適用可能性は大きい材料である。

参考文献

- 1) 西山佳孝 ほか：住友金属. 49 (4), 50 (1997)
- 2) 西山佳孝 ほか：材料と環境. 60 (7), 342 (2011)
- 3) 石井和夫 ほか：Honda Technical Review. 14 (2), 69 (2002)
- 4) 渋谷将行 ほか：素形材. 51 (12), 30 (2010)



山本晋也 Shinya YAMAMOTO
チタン・特殊ステンレス事業部
特殊ステンレス商品技術室 主幹
東京都千代田区丸の内2-6-1 〒100-8071



福村雄一 Yuichi FUKUMURA
チタン・特殊ステンレス事業部
特殊ステンレス商品技術室 主査



西山佳孝 Yoshitaka NISHIYAMA
鉄鋼研究所 水素・エネルギー材料研究部
上席主幹研究員 工博