

# 耐熱用オーステナイト系ステンレス鋼「NAR-AH-4」の開発

## Development of Heat Resistant New Austenitic Stainless Steel “NAR-AH-4”

西山佳孝/Yoshitaka Nishiyama・総合技術研究所 ステンレス・チタン研究部 副主任研究員

榎本義淳/Yoshiatsu Sawaragi・総合技術研究所 鋼管・鋼材研究部 次長 工博

松田隆明/Takaaki Matsuda・本社 厚板技術部 担当次長

木原重光/Shigemitsu Kihara・石川島播磨重工業㈱ 技術研究所 材料研究部 部長 工博

梶谷一郎/Ichiro Kajigaya・石川島播磨重工業㈱ 電力事業部 基本設計部 課長

### 要 約

発電プラント、化学プラント、工業炉や自動車排気系等の高温用材料として、1000℃級の耐熱オーステナイト系ステンレス鋼「NAR-AH-4」を開発した。本鋼は低Si-23%Cr-11%Ni-0.2%N-B-REM(希土類元素)からなり、優れた高温特性と溶接性を有することを特徴とした経済型オーステナイト系ステンレス鋼である。既存耐熱ステンレス鋼であるSUS 310 Sと比べ、同等の耐酸化性、高い高温強度、高温長時間での組織安定性ならびに良好な溶接性を示す。本鋼は耐熱性を要求される分野への幅広い適用が期待される。

### Synopsis

A newly heat resistant austenitic stainless steel “NAR-AH-4” has been developed for high temperature components (up to 1000℃) of power plants, chemical plants, industrial furnaces and automobile exhaust system. This developed stainless steel, containing low Si-23%Cr-11%Ni-0.2%N-B-REM(Rare Earth Metal), was designed to satisfy hot corrosion resistance and mechanical properties at high temperature, to ensure excellent weldability, and to reduce material cost.

As compared with conventional SUS 310 S stainless steel, the “NAR-AH-4” has well resistance to oxidation, good weldability, good microstructural stability, and further improved creep rupture strength.

Finally it may be concluded that this steel has been applied widely for various high temperature use.

## 1. 緒 言

近年、地球環境問題への関心の高まりや石油代替の化石燃料の有効活用の観点から、高効率の発電プラントが実証・商用化されている。これら発電プラントでは発電効率を高めるため運転温度の高温化が図られており、構成部材にとってより過酷な環境となる。

従来、耐熱用オーステナイト系ステンレス鋼として SUS 310 S 鋼や Alloy 800 H 鋼に代表される高 Cr、高 Ni のステンレス鋼があり、火力発電ボイラ、工業炉、化学工業プラントにおける耐熱構造部材に多く使用されている。しかしながら、鋼中 Cr、Ni 量が高いため溶接割れ感受性が高く、厚肉が要求される部材への適用が難しく更に高価となる。また、耐高温酸化性に優れるオーステナイト系ステンレス鋼では、Si 量を高めた SUS 302 B、SUSXM 15 J 1 鋼等も知られているが、溶接性、高温強度および高温での組織安定性を考慮した場合、構造材料としての使用は制限され

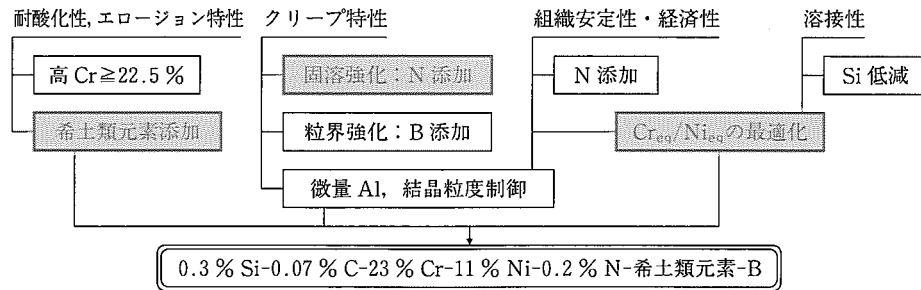
ている。

筆者らは、石炭利用の高効率発電プラントである加圧流動層複合発電(以下、PFBC)<sup>1),2)</sup>のサイクロン、高温ガス配管や伝熱管支持金具等に適用可能なステンレス鋼として“NAR-AH-4”鋼の開発に成功しており<sup>3)</sup>、現在までに PFBC 発電プラントに 600 トン以上の納入実績がある。

本鋼は 1000℃級の耐熱性を有し、更に溶接性に優れた経済型オーステナイト系ステンレス鋼であり、発電プラントのみならず現在、工業炉や自動車排気系等、耐熱性を要求される部位への適用が広がりつつある。以下に本鋼の開発概要および諸特性を報告する。

## 2. 合金設計の考え方

耐熱構造部材には耐高温酸化(腐食)性、エロージョン特性、クリープ特性および長時間使用時の組織安定性に優れることが要求される。更に、装置製作を考慮する場合溶接



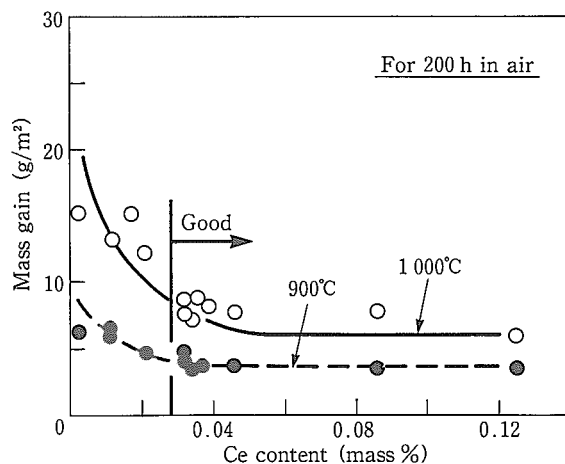
第1図 NAR-AH-4の成分設計思想

Fig.1 Alloy design of developed austenitic stainless steel, NAR-AH-4

は不可欠であり、鋼の高温溶接割れ感受性が低いことも必要となる。NAR-AH-4 鋼の成分設計思想を第1図に示す。

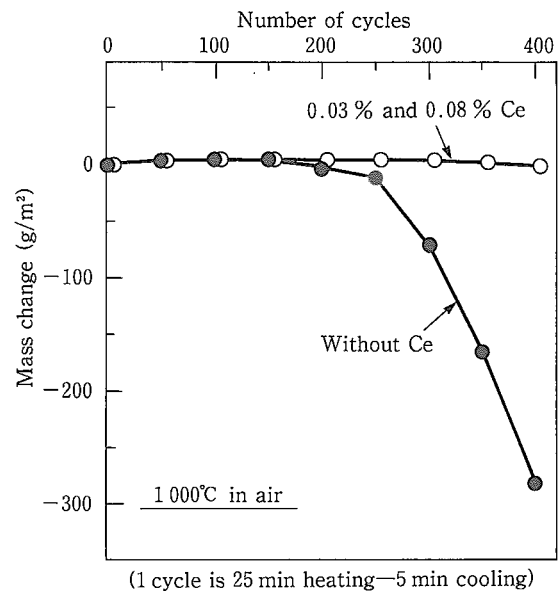
高温酸化特性は鋼表面に生成する酸化皮膜に起因し、一般に Cr, Si もしくは Al を主体とする保護性酸化皮膜の形成が有効である<sup>4)</sup>。しかしながら、Si は高温溶接割れ感受性を高めるため、本鋼では 0.3% の添加に抑えた。また、Al は高 N 添加鋼においてクリープ特性および組織安定性を損なうこと<sup>5)</sup>が明らかとなり、微量制御を施している。

一方、Ce, La, Y 等の希土類元素 (REM) 添加は保護性酸化皮膜の密着性を向上させることが知られており<sup>6)~9)</sup>、一部の耐熱材料に用いられている。そこで、本鋼では REM 添加による高温酸化特性の向上を図った。耐酸化性に及ぼす Ce の効果を第2図に示す。Ce 添加に伴い酸化増量は急激に減少し、耐酸化性が向上する。しかしながら多量に添加しても鋼中で介在物となるのみで効果が小さいことが明らかとなり、本鋼では Ce 添加量を 0.03% 程度としている。REM 添加は特に保護性皮膜の密着性を高める働きがあり、熱サイクルを伴う環境において顕著な効果を発揮する。第3図に示すように、0.03% Ce 添加鋼は熱サイクル環境下においても皮膜剥離による重量減少がほとんど見られない。REM 添加により皮膜の密着性が高まる理由については不明



第2図 耐酸化性に及ぼす鋼中Ceの影響

Fig.2 Effect of Ce content on oxidation resistance of 23Cr-11Ni-0.2N steels for 200h in air



第3図 繰返し加熱—冷却雰囲気での耐酸化性に及ぼす Ce 添加の効果

Fig.3 Effect of Ce content on cyclic oxidation resistance of 23Cr-11Ni-0.2N steels at 1000°C in air

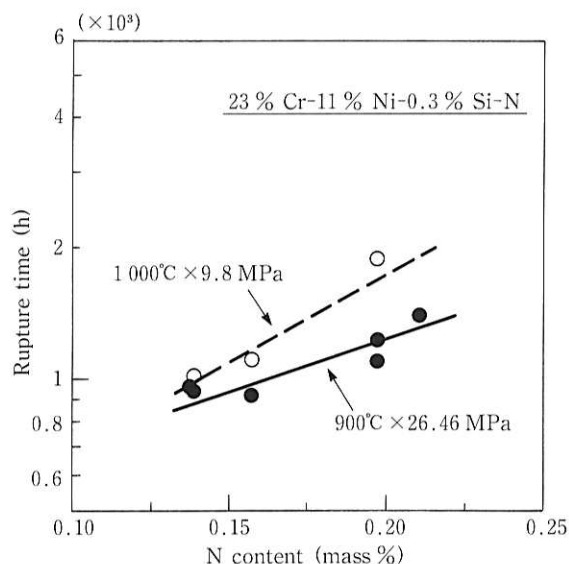
な点も多いが、「硫黄の酸化物/母材界面への濃化」説<sup>10),11)</sup>が有力なひとつと考える。

クリープ強度を高めるには固溶強化や析出強化が有効であるが、800°C を超える高温では析出物の凝集粗大化が速く析出強化が期待されにくいいため、N による固溶強化を用いた。第4図に示すように N 量を増加させることでクリープ破断寿命が向上する。

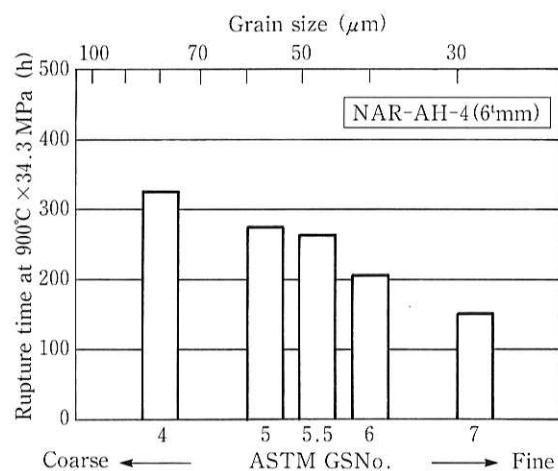
本鋼では、粒界強化の観点から微量の B 添加<sup>12)</sup>を行い、長時間側の高温強度の安定性を高めている。また、特に高温でのクリープ特性を重視する場合、溶体化処理時に結晶粒の粗粒化を指向している。すなわち、高温でのクリープ特性の向上には、粒界拡散クリープおよび粒界でのキャビティ、くさび形亀裂の発生の観点から、結晶粒径は大きい方が好ましい<sup>13)</sup>。第5図に本鋼の結晶粒度とクリープ破断時間の関係を示す。

高温での長時間使用中の組織安定性を図るには、 $\delta$ -フェライト相の残存および  $\sigma$  相等脆化相の時効析出を防止する、すなわちオーステナイト組織を安定にすることが重要

## 技術報文



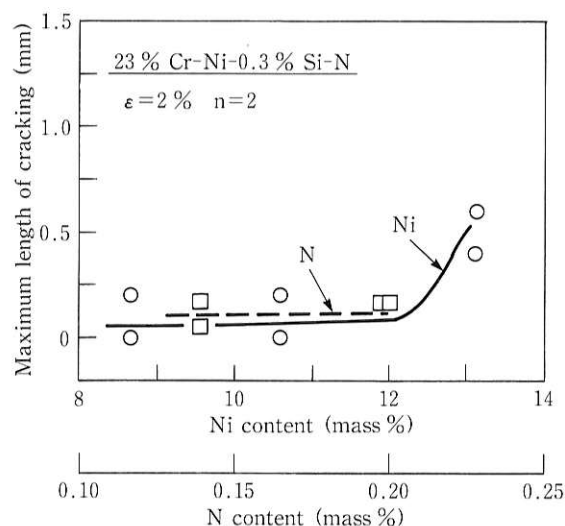
第4図 クリープ破断時間に及ぼす鋼中Nの影響  
Fig.4 Effect of N content on rupture strength



第5図 結晶粒度とクリープ破断強度の関係  
Fig.5 Relation between grain size and rupture time

である。他方、耐溶接高温割れ感受性には、粒界偏析元素の低減に加え、凝固時の固液共存温度範囲を小さくすることが重要となり、オーステナイト安定度の低い成分系が好ましい。すなわち、組織安定性と溶接性とは相反する成分設計思想が要求される。そこで、本鋼では溶接高温割れ感受性の高いNiを低減するとともに相バランスを保つよう成分制御を行った。

第6図に示すように23%Cr-0.15%N系の溶接高温割



第6図 溶接高温割れ感受性に及ぼすNi, Nの影響  
(トランスバレストレイン試験)

Fig.6 Effects of Ni and N content on hot cracking sensitivity (Trans-Varestraint test)

れ感受性はNi量が約12%を超えると大きくなる。一方、Nについては0.2%以下の添加では溶接高温割れ感受性に影響を及ぼさない。N添加はクリープ強度を高めるのに加え、オーステナイト生成元素であり、Niの節約にも寄与することで経済性でも有利である。

### 3. NAR-AH-4 鋼の諸特性

#### 3-1 化学組成および常温引張特性

NAR-AH-4 鋼の化学組成の一例を第1表に、溶体化処理状態での金属組織を写真1に示す。本鋼はオーステナイ

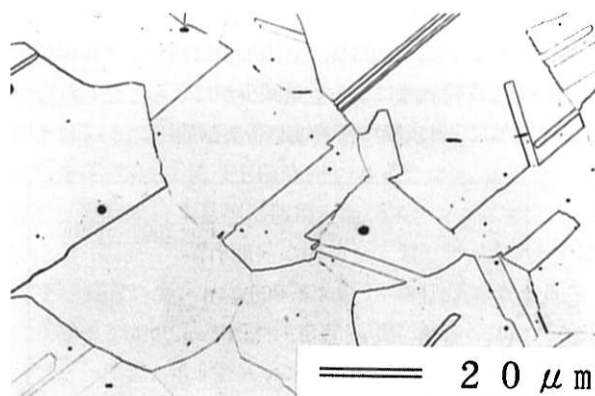


写真1 溶体化処理後のミクロ組織  
Photo 1 Microstructure after solution heat treatment

第1表 供試材の化学組成の一例 (mass %)  
Table 1 Chemical composition of specimens (mass%)

Alloys	C	Si	Mn	Cr	Ni	N	Others
NAR-AH-4	0.07	0.32	0.80	23.29	11.17	0.20	0.032 Ce, 30 ppmB
SUS 310 S	0.05	0.58	1.21	24.63	20.25	—	—
UNS S 30815	0.08	1.41	0.70	20.71	10.81	0.19	0.042 Ce

第2表 NAR-AH-4 鋼の常温引張性質

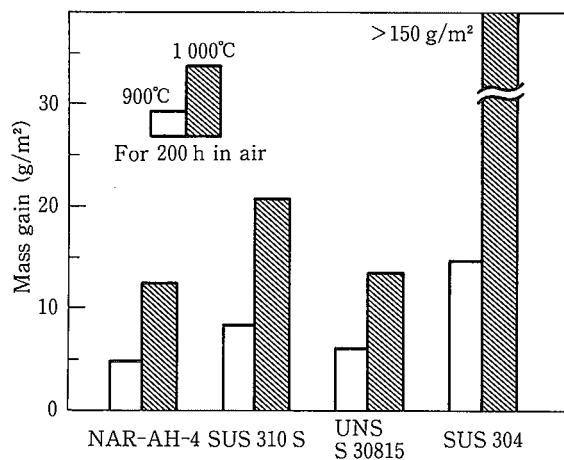
Table 2 Tensile properties at room temperature

Specimen	YS(MPa)	TS(MPa)	El(%)	HRB
JIS No.14 A( $\phi$ 6 mm)	309	690	60	86
JIS No.13 B(1.2mm)	391	730	48	89
Spec.	$\geq 280$	$\geq 600$	$\geq 40$	$\leq 95$

ト単相組織である。常温での機械的性質を第2表に示す。薄板では伸びが低下するが、いずれも規格を満足している。以下に、本鋼の諸特性を主として SUS 310 S と比較して示す。

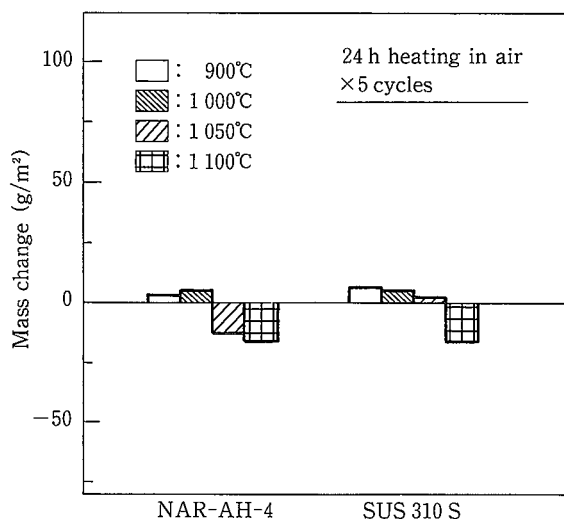
### 3-2 高温酸化特性

900°C および 1000°C で 200 h の連続酸化試験結果を第7



第7図 大気中連続加熱雰囲気での酸化挙動

Fig.7 Oxidation resistance of various alloys heated at 900°C and 1000°C for 200h in air



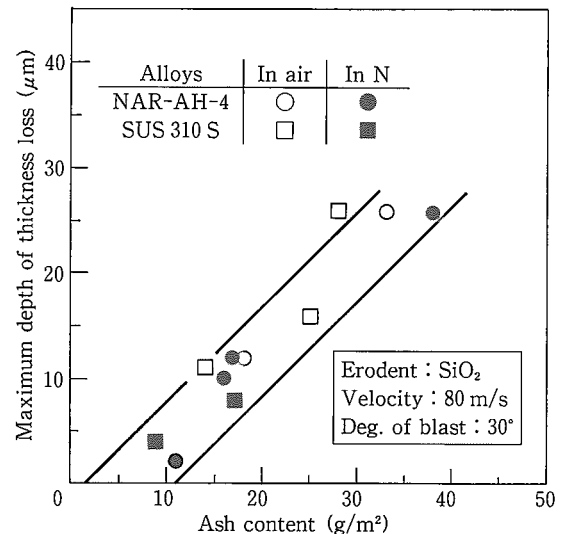
第8図 加熱-冷却繰返し酸化試験結果 (大気中 24 h 加熱×5 サイクル)

Fig.8 Results of cyclic oxidation test of alloys (24h heating in air×5cycles)

図に、900~1100°C で (24 h 加熱-空冷)×5 回の繰返し酸化試験結果を第8図にそれぞれ示す。連続酸化試験は剥離酸化スケールを含む全重量変化で、繰返し酸化試験は試験前後の試験片重量変化で評価した。いずれの試験でも NAR-AH-4 は SUS 310 S と同等以上の良好な耐酸化性を示し、REM 添加の有効性が確認された。

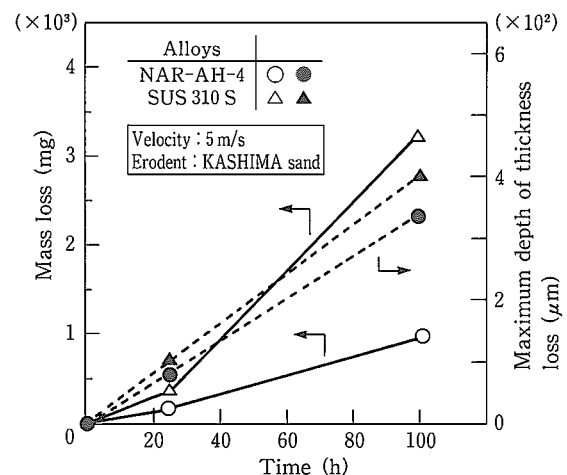
### 3-3 高温エロージョン特性

エロージョン特性を把握するため、ブラスト式および流動層式にて試験を行った(第9図, 第10図)。700°C のブラスト式試験では、NAR-AH-4 は SUS 310 S とほぼ同等の減肉深さを示す。両鋼とも最大減肉深さはアッシュ濃度に比例して大きくなる。一方、ガス雰囲気中酸素の有無による耐エロージョン性への影響はほとんど認められない。



第9図 ブラスト式エロージョン試験結果(700°C×3 h)

Fig.9 Result of blast type erosion tests conducted at 700°C for 3h



第10図 流動層式エロージョン試験結果(900°C)

Fig.10 Result of fluidized bed type erosion tests performed at 900°C up to 100h

## 技術報文

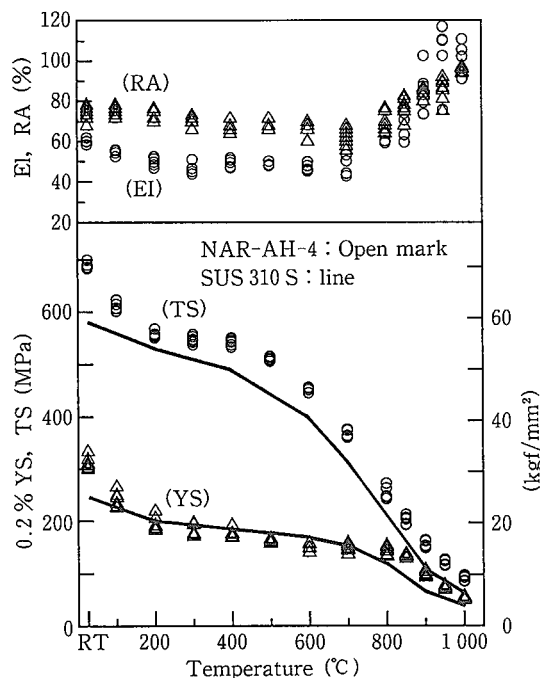
900℃の流動層式試験では重量減少量および最大減肉深さとも NAR-AH-4 の方が SUS 310 S より小さくなる。エロージョン試験後の観察より、900℃では酸化皮膜の性質が特性に影響を及ぼすことが示唆された。このことから、REM 添加により保護性皮膜の密着性に優れる NAR-AH-4 の優位性が現れたものと推察される。

### 3-4 高温短時間引張特性

高温引張性質を第 11 図に示す。NAR-AH-4 の引張強度はいずれの温度においても SUS 310 S に比べて高いことが分かる。

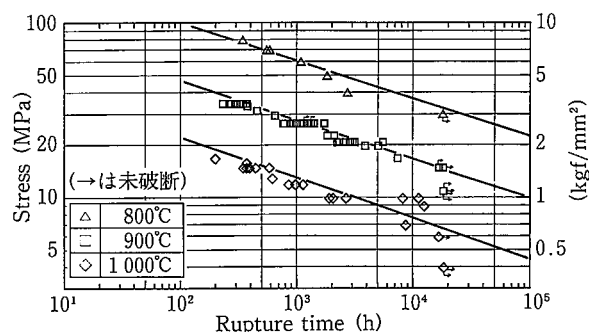
### 3-5 高温クリープ特性

800～1000℃でのクリープ破断試験の結果を第 12 図に示す。最長 20 000 h 程度のデータが得られている。NAR-AH-4 は N による固溶強化、結晶粒度制御ならびに B の粒界強化等により高い強度を示している。600～1000℃での



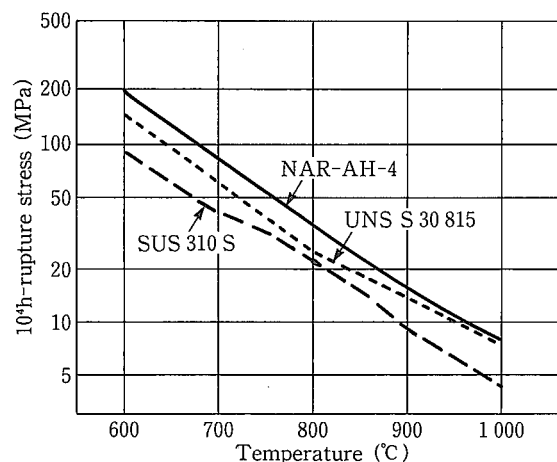
第 11 図 高温引張特性

Fig.11 Tensile properties at high temperature



第 12 図 クリープ破断特性

Fig.12 Creep rupture properties



第 13 図 各合金の 10<sup>4</sup>h クリープ破断強さの比較

Fig.13 Comparison of stress to give rupture at 10<sup>4</sup>h for various alloys

10 000 h 破断強度を SUS 310 S および UNSS 30815 と比較して第 13 図に示す。NAR-AH-4 のクリープ破断強度は SUS 310 S より約 2 倍程度高いことが分かる。

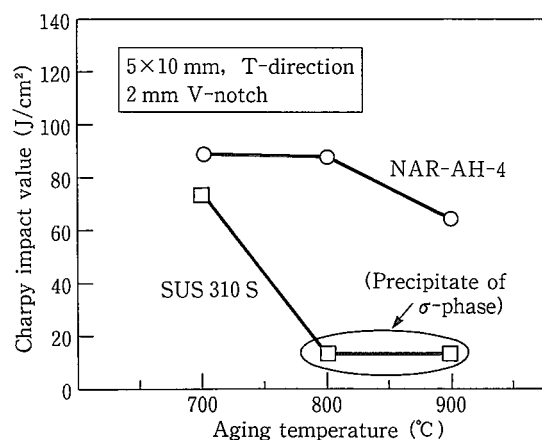
NAR-AH-4 は常温から 950℃までの許容引張応力が得られている。今後、ASME 規格化を申請する予定である。

### 3-6 時効材の衝撃特性および組織安定性

700～900℃で各 3 000 h 時効後の常温でのシャルピー衝撃値を第 14 図に示す。NAR-AH-4 は、いずれの温度においても十分な衝撃特性を有している。

NAR-AH-4 の時効材の組織を写真 2 に示す。300 h の時効によりいずれの温度においても粒内および粒界上に 0.5～1 μm 程度の微細な析出物が観察される。これら析出物はさらに長時間の時効を行っても凝集粗大化傾向は小さい。

また、溶体化材および時効材について電解にて析出物を抽出し、X 線回折による同定および ICP 定量分析を行った。NAR-AH-4 は Cr, Fe を主体とする M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型炭化物



第 14 図 3 000 時間加熱後の室温でのシャルピー衝撃特性

Fig.14 Charpy impact properties after aged for 3 000h (Test temp.: room temperature)

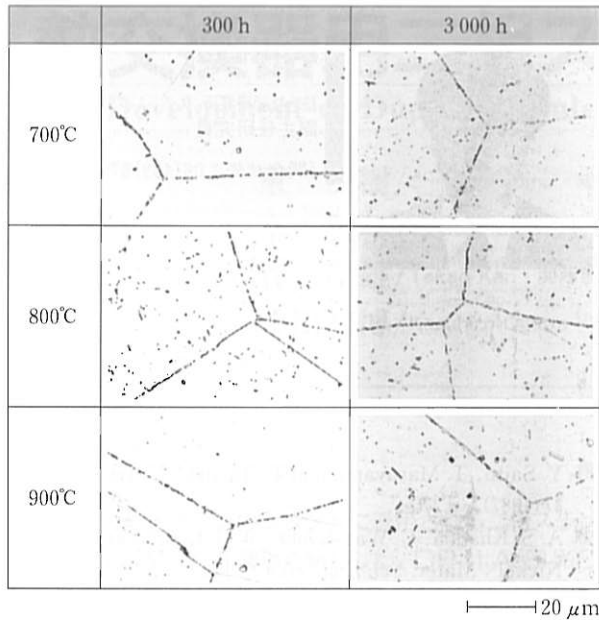
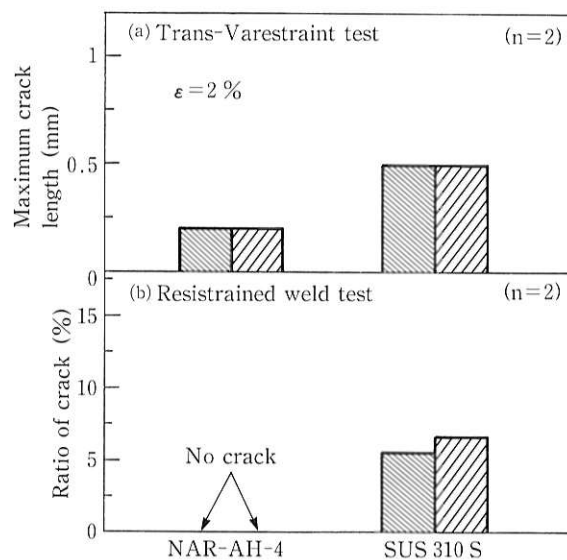


写真2 700~900°Cにて時効後のミクロ組織  
Photo 2 Microstructure after long aging at  
700, 800 and 900°C

のみが析出しており、 $\sigma$ 相や窒化物は検出されない。一方、SUS 310 Sは800, 900°Cの時効材で $\sigma$ 相の析出が認められ、これが韌性低下を引き起こしたと考える。このように、NAR-AH-4は脆化相の析出がなく、高温での組織安定性に優れた材料と言える。

### 3-7 耐溶接割れ性および溶接継手性能

溶接高温割れ感受性についてトランスバレストレイン試験および拘束溶接割れ試験で評価した結果を第15図(a)(b)に



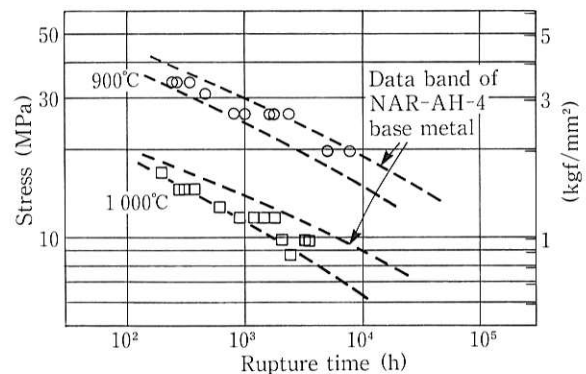
第15図 溶接高温割れ試験結果  
(a) トランスバレストレイン試験  
(b) 拘束溶接割れ試験

Fig.15 Hot cracking test result  
(a) Trans-Varestraint test  
(b) Restrained weld test

第3表 溶接材料の化学成分(mass %)

Table 3 Chemical composition of weld material(mass%)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Others
0.06	0.31	0.53	22.7	12.2	1.00	0.26	REM, B



第16図 溶接継手材のクリープ破断特性

Fig.16 Creep rupture properties of welded joints

示す。NAR-AH-4は、いずれの試験においても割れに対する感受性が小さく、SUS 310 Sに比べて特に厚板の溶接時に有利となることを示唆している。

共金系溶接材料の化学成分の一例を第3表に示す。継手部の高温強度を確保するため、Moを添加している。溶接継手材の900°Cおよび1000°Cでのクリープ破断強度を母材データとともに第16図に示す。いずれの温度においても母材と同等の良好なクリープ破断強度を有している。

## 4. 結 言

火力発電プラントの高効率化、石油代替燃料の活用から高温材料の要求が高まっており、1000°C級の耐熱オーステナイト系ステンレス鋼“NAR-AH-4”を開発するに至った。本鋼の開発概要を述べるとともに、従来の耐熱用ステンレス鋼であるSUS 310 Sと比較して諸特性を紹介した。

本鋼は優れた高温特性ならびに溶接性を有することを特徴とした、経済型耐熱オーステナイト系ステンレス鋼である。発電・化学プラント用高温部材への適用のみならず、工業炉、自動車排気系等の耐熱性を要求される分野への幅広い適用が期待される。



西山佳孝/Yoshitaka Nishiyama

総合技術研究所 ステンレス・チタン研究部  
副主任研究員

(問合せ先：06(489)5754)

## 参考文献

- 1) 将来型石炭火力技術：火力原子力発電特集号 44(1993), No.10, p.117
- 2) 松尾武：火力原子力発電 45(1994), No.8, p.14
- 3) 宇野秀樹, 松田隆明, 木原重光, 梶谷一郎：火力原子力発電 47(1996), No.2, p.58
- 4) 西山佳孝, 樽谷芳男, 榎本義淳, 宇野秀樹：学振 123 委研究報告 37(1996), p.267
- 5) 例えば腐食防食協会編：金属材料の高温酸化と高温腐食(1982), p.61, 丸善
- 6) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 私市優, 永利匡輔, 星弘充：鉄と鋼 63(1977), p.700
- 7) 深瀬幸重, 西間勤, 遅沢浩一郎, 根本力男：日本金属学会誌 32(1968), p.33
- 8) Y. Saito, T. Maruyama and T. Amano : Mater. Sci. Eng. 87(1987), p.275
- 9) A. S. Khanna, C. Wasserfuhr, W. J. Quadakkers and H. Nickel : Mater. Sci. Eng. A 120(1989), p.185
- 10) Y. Ikeda, K. Nii and K. Yoshihara : Trans. Jpn. Inst. Met. 24(1983), p.207
- 11) A. W. Funkenbusch, J. G. Smeggil and N. S. Bornstein : Met. Trans. 16 A(1985), p.1164
- 12) J. H. Schneibel, C. L. White and M. H. Yoo : Met. Trans. 14 A(1985), p.651
- 13) 丸山公一, 中島英治：高温強度の材料科学 (1997), p. 93~109, 内田老鶴圃