

高クロムステンレス鋼の耐熱性

大阪大学工学部 山根 寿巳

日立造船技術研究所 上田 実彦

まえがき

金属材料の耐熱性と云えば耐高温酸化性あるいは高温における引張り強さ、衝撃値、疲れ、クリープなど総括した高温強度が高いことを必要とするが、高温雰囲気に対する耐食性、また製品化する場合の铸造性、鍛造性、溶接性などの加工性、さらには経済性の点なども耐熱材料を選定する上において極めて重要な要素になる。耐熱材料に要求されるこれらの諸条件のうち高温酸化性に主眼点を置き炭素鋼、高クロム鋼（フェライト系ステンレス鋼）、高Ni-Cr鋼（オーステナイト系ステンレス鋼）の比較という観点より記述する。なお本報告は文献を調査した結果を記述したものであり、各項目間に関連性がないことをお断りしておく。

1. 高温における組織

金属の組織はある温度において安定な相により決まる。そこで、高Cr鋼の平衡状態図を示すと図1のとおりであり、Crの濃度が15, 20および30%の等濃度断面図である。

C含有量の低い場合には室温~1400°Cの間は均一なフェライト相であるがC含有量が増すとCr, Feの炭化物相が現われ、また高温ではオーステナイトが現われる。同じC量の場合はCrが多い方がオーステナイトが出がたくなり、安定となる、次に高Cr鋼にNiを加えた場合にはFe-Ni-CrおよびCの4元系となるが、図示しがたいたので、低炭素の場合に限って3元状態図を示すと図2のとおりになり、⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾ Niを加えるとオーステナイトが出現する。図は一定温度で立体状態図を切った断面を示す。同図(a)は900°-1300°C, (b)は650°Cにおける安定状態を示す。1000°C附近から空冷した場合の室温における組織には同図(c)の様に、組織によって準安定オーステナイトが現われる。

2. 耐酸化性

2.1 鉄鋼の耐酸化性に及ぼす合金元素の影響

鉄鋼を長時間高温で使用するときには酸化による損耗を考慮する必要がある、酸化により表面にスケールが生成し、時には脱炭が起こる。鉄鋼の高温酸化抵抗を向上させるのに有効な添加元素としてはCr, Al, Siなどが

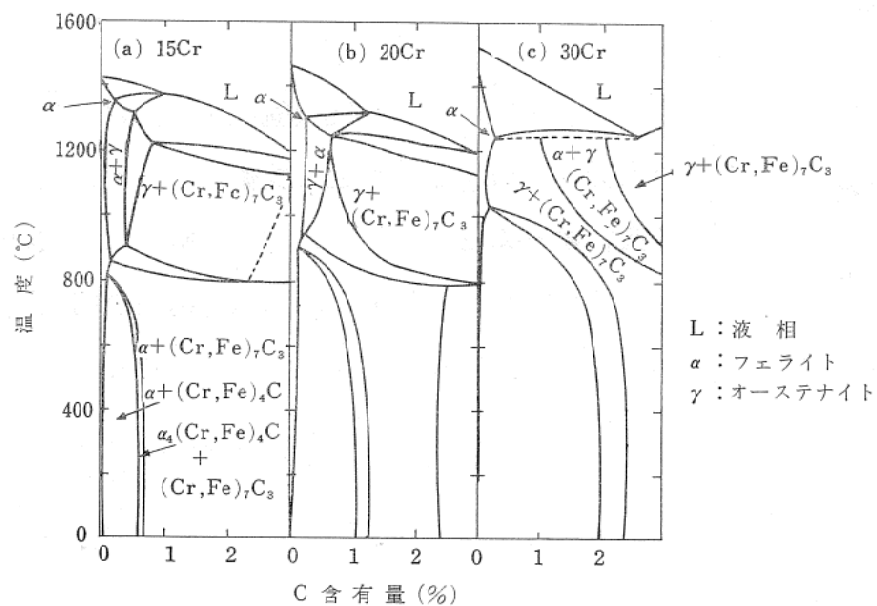
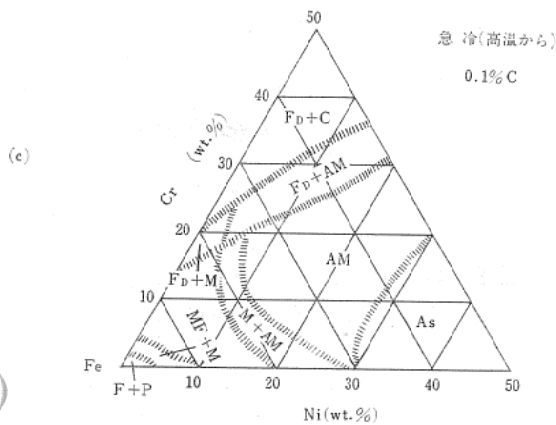
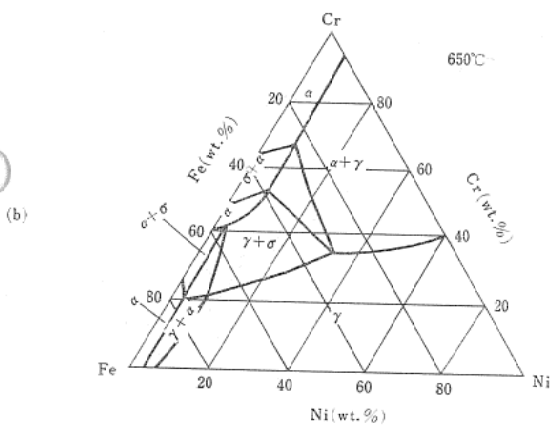
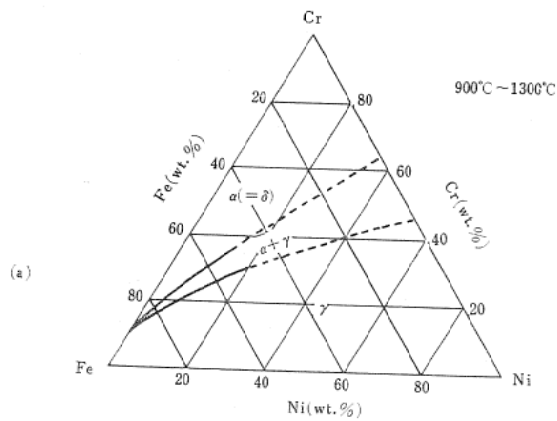


図1 高Cr鋼の平衡状態図⁽¹⁾⁽²⁾
(等Cr濃度断面図)



- AM: 準安定オーステナイト
- AS: 安定
- F: フェライト
- FO: δ フェライト
- M: マルテンサイト
- C: 炭化物
- P: パーライト

図2 Fe-Ni-Cr合金の3元状態図⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾

ある。最も有効なのはCrと云われている。他にはNi, Cr, Coなどがあるが効果は小さい。脱炭をおさえるにもCrの添加が望ましいと云われている⁽²¹⁾。

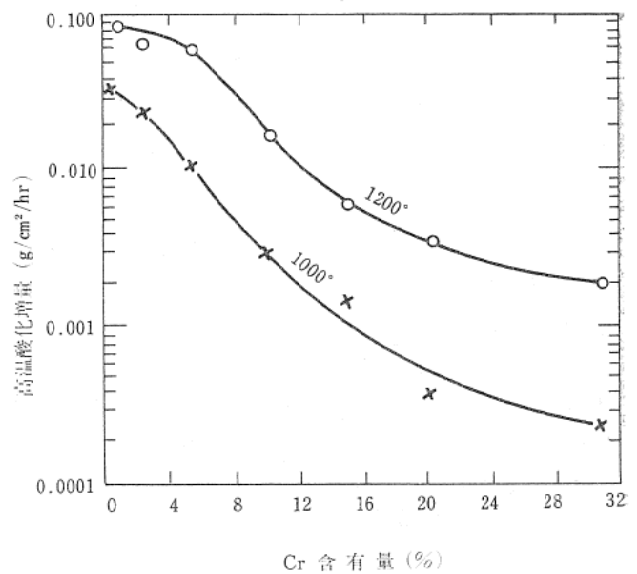


図3 Fe-Cr合金の高温酸化量⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾とCr%との関係
酸化時間は1hr

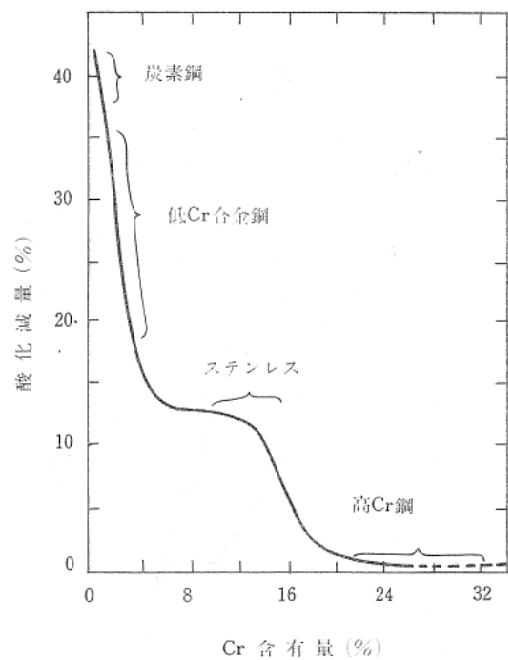


図4 Fe-Cr合金の耐酸化性とCr濃度との関係⁽¹¹⁾⁽¹²⁾

鋼のCr含有量と耐酸化性の関係を示す一例を図3, 図4に示す。^{(6)~(12)}図に見られるようにCr添加により耐酸化性は大きく向上し、20%以上のを含まないと高温耐酸化性は著しく良くなることわかる。Al, Siも有効な添加元素であり、その1例を図5,6に示す。⁽⁶⁾⁽¹³⁾他にNi, Co, Cuを含む場合の耐酸化性に及ぼす効果を図7にまとめて示したが⁽⁶⁾⁽¹⁴⁾、いずれもあまり効果はない。

また高Cr鋼のように良好な耐酸化性を有するものにNi, を加えてもほとんど改善効果はないと云われている。

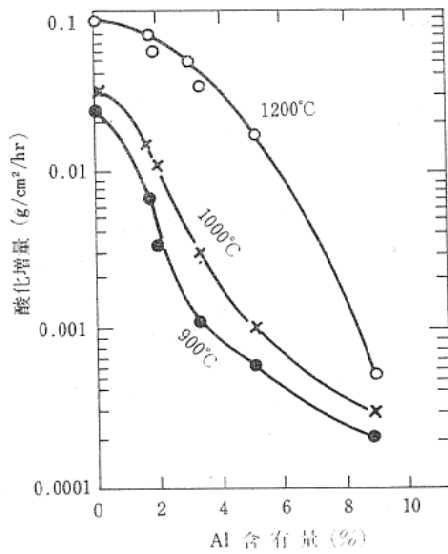


図5 Fe-Al 合金の高温酸化量と Al %との関係
酸化時間 1 hr

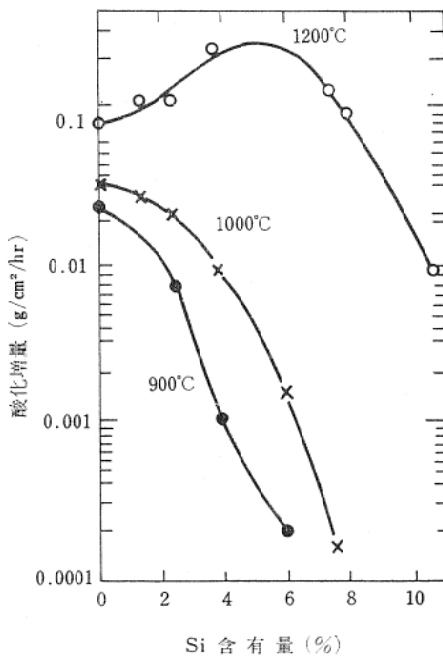


図6 Fe-Si 合金の高温酸化量と Si %との関係,
酸化時間は 1 hr

この他 Mn, Mo, V, W などについても研究され、また Ti, Be, Sn, Pb, Ag, Ta, P などについても研究されてはいるがほとんど効果がないことが認められている^{(6)(16)~(19)}。また高 Cr 鋼に Al を加えると図8に示すように耐酸化性が改良されるという研究報告がある。すなわち20% Cr 以上の高 Cr 鋼に2~3%以上の Al を加えると、きわめて大きく耐酸化性が改善される。

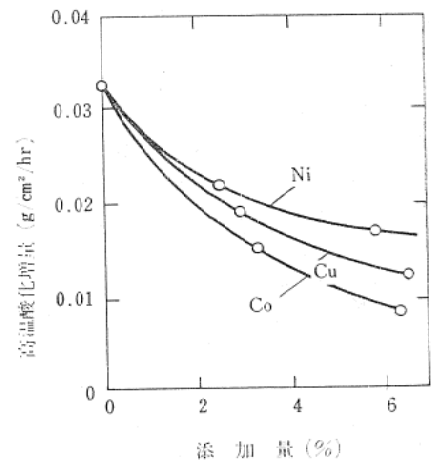


図7 鉄の高温酸化 (1000°C×1 hr) に及ぼす Ni, Co, Cu 添加の影響

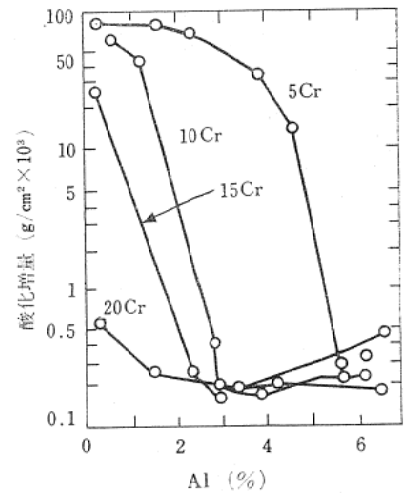


図8 Fe-Cr 合金の高温酸化抵抗に及ぼす Al 添加の影響 (1100°C 4 hr)

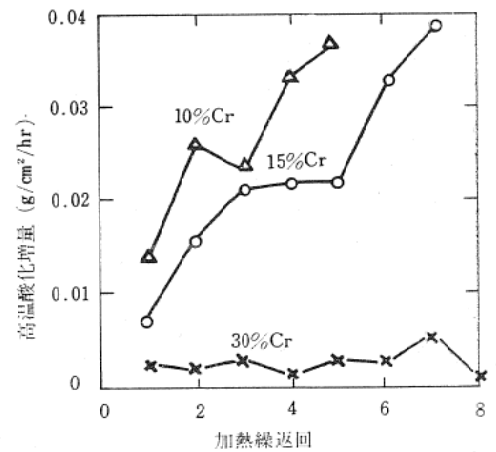


図9 Fe-Cr 合金試料について1200°×1 hr の高温酸化を繰返した場への毎回の酸化増量

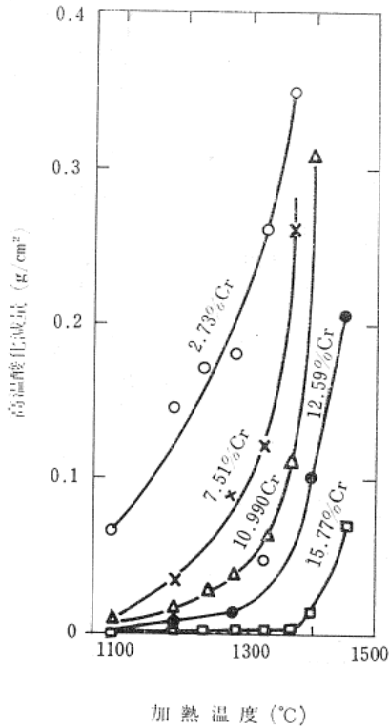


図10 Fe-Cr合金を各温度で10分酸化させた場合の酸化減量と温度との関係

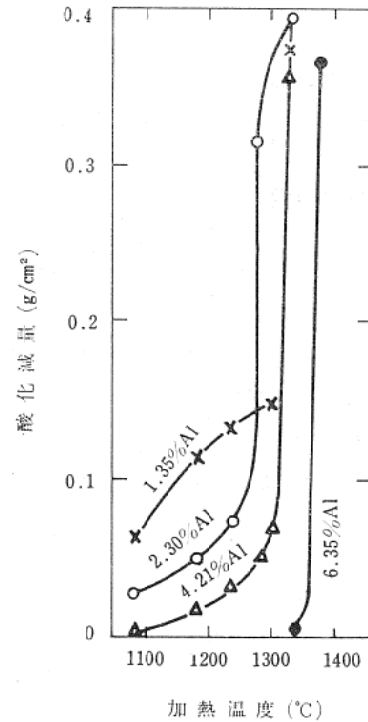


図11 Fe-Al合金を各温度で10分酸化させた場合の酸化減量と温度との関係

表1 各種ステンレス鋼の空气中酸化の安定最大温度 (0.0002~0.0004g/cm² hのスケール)

	Cr	C	Si	Mn			耐酸化限界温度(°C)
高Cr鋼 (Fe-Cr)	4~6	0.1	0.5	0.5			650
	8~10	<0.5	"	"			750
	12~14	<0.5	"	"			750~800
	16~18	0.1	"	"			850~900
	25~30	0.1	"	"			1050~1100
高Cr-高Ni鋼	Cr	Ni	C	Si	Mn		
	17~19	8~10	0.1	0.5	0.5	850~900	
	"	25~26	<0.2	3	"	1050~1100	
	22~28	12~16	<0.15	0.5	"	1000	
	24~26	19~21	<0.15	1.0	0.75	1050~1100	
	15~20	30~35	"	1~2	0.5~1.0	1050~1100	
	14~18	60~65	0.5	1.5~2	1~2	1000~1100	
	12~20	70~80	0.15	2	2	1100~1150	
高Cr-Al鋼	Cr	Al	C	Si	Mn	その他	
	5~6.5	0.6~0.8	0.1	0.5	0.45		800
	6.5~8.5	1.2~2	"	1.0	"		900
	12~15	2.5~3.5	0.12	0.5~1.0	0.5		900~1000
	18~20	3~4	"	0.5~1.0	"		1200
	20~22	3~5	0.1	0.5	0.5~1.5		1250~1300
	20	5				Co	1150~1300
	30	5	0.1	0.5	0.5	1.5~3	1330

次に繰返し加熱による酸化について述べる。

繰返し加熱し、そのたびに表面の酸化皮層を除去して、また酸化を続けて繰返し加熱の影響を見た Fe-Cr 合金の場合の一例を図9に示す⁽⁶⁾⁽¹³⁾。1200°C の場合であるが、30Cr 鋼は長時間の使用に耐えることがわかる。

2.2 耐酸化限界温度

耐熱性に富んだ高 Cr 鋼、高 Cr-Al 鋼などにおいても、ある温度以上になると、急に酸化量が増加し、耐酸化性が失なわれる。この限界の温度は一般に耐酸化限界温度と呼ばれている。こういう限界温度が存在する理由は、その温度以上では酸化スケール中のある層が融解し、イオンの拡散が非常に速くなることによる。また、融液相があるために耐酸化保護被膜が溶解し除去されることによる。

耐酸化性の良い Fe-Cr 合金及、Fe-Al 合金の一例を図10、図11に示す⁽⁶⁾⁽²²⁾。

7~16% Cr 鋼の場合は1300°Cを越えると急に酸化減量が大きくなっている。6% Al 鋼も同様1300°Cから急に酸化が激しくなることがわかる。こういうことを基に、耐熱鋼の耐酸化限界温度をまとめたもの (ASM にてまとめた) があるので表1に示す。⁽³⁾⁽²³⁾

以上のごとく、耐酸化性のみについては、高 Cr-Al 合金が良好な性質を有する。たとえば 20Cr-4Al、鋼、などは優秀である。

3. 高温ガスによる耐腐食性

3.1 いおうを含むガス

Sを含む高温ガスによる侵食を防止するために有効な合金元素は Al, Cr, および Si であると云われている⁽²⁴⁾。まず H₂S ガスおよび SO₂ ガスによる腐食と Cr 量との関係を示すと、それぞれ図12、13のとおりである⁽²⁴⁾。高 Cr ほど耐食性が良いことがわかる。

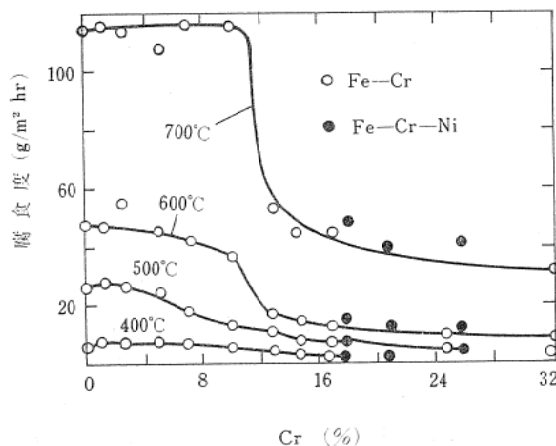


図12 高温の H₂S ガス (大気圧) による鋼の腐食に及ぼす Cr 含有量の影響

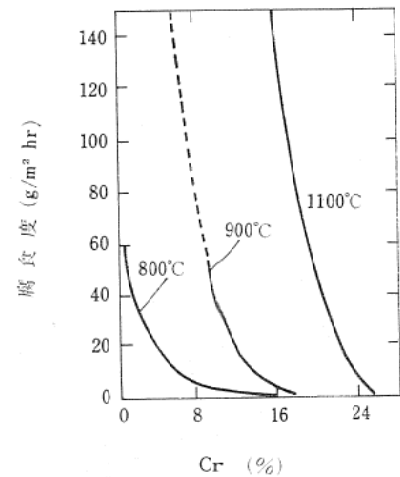


図13 高温の SO₂ ガス (大気中) による腐食に及ぼす Cr の影響

ガス圧、濃度などによっても変わるが、いずれにしても Cr 濃度が20%以上になると耐食性はきわめてすぐれている。他のステンレス、炭素鋼などと比較して示すと図14のとおりになり⁽²⁴⁾ 同図より明らかなように耐酸化

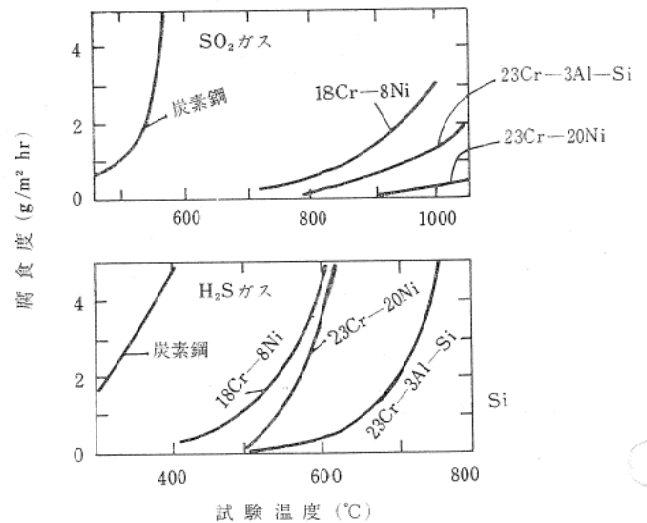


図14 高温の SO₂ ガスおよび H₂S ガス (大気圧) によるステンレス鋼の腐食

性と同様高 Cr-Al 鋼 (この場合は23Cr-3Al-1Si) が良好である。

一般に Sを含むガス中では20~25% Cr 鋼がすぐれており 18-8 ステンレス鋼よりは、むしろ優秀と云われている⁽²⁴⁾。

3.2 水素およびアンモニアガス

高 Cr 鋼の高温における水素の影響については研究者⁽⁵⁾⁽²⁶⁾により種々意見があり、異なるが、高 Cr 鋼は良好な耐 H₂ ガス性があると云われている。図15に Cr 量と H₂ の浸透深さの関係を示す⁽²⁴⁾⁽²⁶⁾。

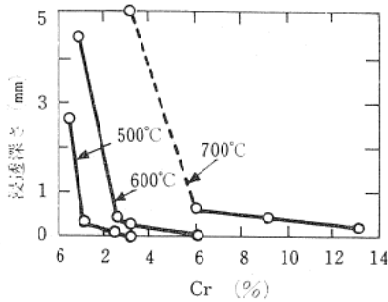


図15 300気圧の水素浸透と高 Cr 鋼の Cr 量との関係 (300hr試験)

NH₃ ガスについては、まとまった研究はないが高压 NH₃ ガス中では16Cr-15Ni ステンレスが良く、また N₂ および H₂ (3 : 1 の割合) ガス中でも高 Cr-高 Ni 鋼が良いと云われている。

3.3 水蒸気を含む空気

高温の水蒸気による浸食は図16に示すとおり、高 Cr 鋼および18-8ステンレスがすぐれている⁽²³⁾。

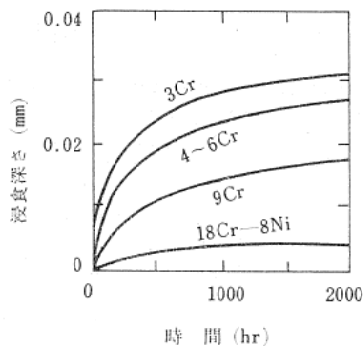


図16 ステンレス鋼の 595°C 過熱水蒸気による浸食と時間との関係

3.4 その他のガス

CO₂ ガスに対しては高 Cr 鋼がすぐれており、また 18-8 ステンレスも良好であると云われている⁽²⁴⁾。固形炭素および炭化水素ガスについては 15Cr-35Ni, 5Cr-65Ni 鋼のような高 Ni ステンレス (Ni 20%以上) が使用される。また炭化水素ガスには20%以上の高 Cr 鋼または 28Cr-3Ni 鋼が良いとされている⁽²⁴⁾。Cl₂ ガスに対しては 18-8 ステンレスでも400°C以上では使用困難で他のハステロイ (Ni-15-30Mo-5-20Fe)、インコネル (Ni-13Cr-7Fe) などの特殊合金が良いと云われる⁽²⁴⁾。

4. 高温強さ

高温の強さは短時間引張強さまたは高温クリープ強さで示される。各種鋼の高温引張強さを図17に示す。⁽³⁰⁾ 500°C以上では 18-8 ステンレスが、それ以下の温度では高 Cr ステンレスがすぐれていることがわかる。長時間

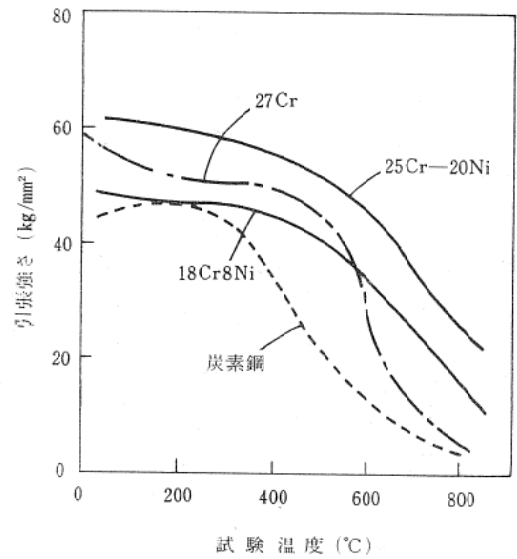


図17 ステンレス鋼の高温強さ

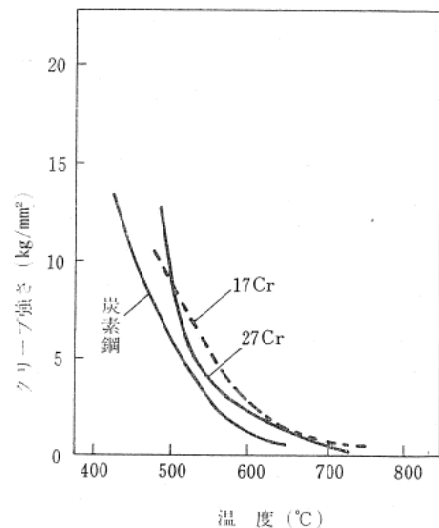


図18 フェライト系ステンレス鋼の1%/1,000hrのクリープ強さと温度との関係

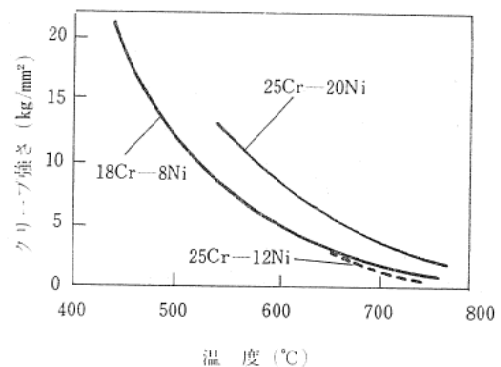


図19 オーステナイト系ステンレス鋼の1%/100,000hrのクリープ強さ

表2 各種ステンレス鋼の高温引張性質

温度 (°C)	13-Cr-Al			27Cr			18Cr-8Ni			25Cr-20Ni		
	降伏点 (kg/mm)	引張強さ (kg/mm)	伸び (%)	降伏点 (kg/mm)	引張強さ (kg/mm)	伸び (%)	降伏点 (kg/mm)	引張強さ (kg/mm)	伸び (%)	降伏点 (kg/mm)	引張強さ (kg/mm)	伸び (%)
21	32.5	51.3	35	36.6	59.4	26	23.9	61.2	62	28.1	67.5	33
371	26	36.6	33	31.6	56.3	18	11.3	49.2	47	20.4	59.8	30
482	22.5	29.5	39	29.5	53.4	16	10.5	45.7	44	18.3	58.4	31
538	17.6	22.5	—	28.1	49.2	16	9.8	42.2	43	—	56.3	32
593	14.8	18.3	50	16.9	23.2	27	9.1	38.0	42	16.9	52.7	33
649	9.1	12.3	—	8.4	16.2	47	8.4	32.0	40	—	43.6	34
705	4.9	8.4	70	6.3	11.3	65	7.7	26.0	35	15.5	36.6	40
760	2.8	4.9	—	3.5	7	80	—	21.0	32	12.3	29.5	45

荷重のかかる構造物においてはクリープ強さが問題となる。フェライト等ステンレスとオーステナイト系のクリープ強さをそれぞれ図18, 19に示す。

すなわち500°C以上の高温で、高い強さの要求される場合にはオーステナイト系ステンレスを、それ以外ではフェライト系で十分であろう。各種ステンレス鋼の高温における強さ、伸び、降伏点を表2にまとめて示す。

あ と が き

炭素鋼、高クロム鋼、高 Ni-Cr 鋼を対象に高温酸化性を主体とした文献の結果は上述したが、この記述範囲の文献資料をまとめると下記の通りである。

- (i) 高温度における組織の安定性： 20%以上のCrを含むフェライト系およびオーステナイト系ステンレスはいずれも良好(1000°Cまで)であるが、炭素含有量が增大すると長時間では炭化物相が析出し、ぜい化することもある。
- (ii) 耐酸化性： 高Crのフェライト系がオーステナイト系よりも良好であり、中でも優秀なのは15~30Cr-3~6Alステンレスである。高CrにNiを少量加えても耐酸化性は増さない。
- (iii) 高温ガスに対する耐食性： Sを含むガスには高Cr鋼および高Cr-Alステンレスが耐食性にすぐれておる。H₂, CO₂ガスには高Cr鋼が、NH₃, 炭化水素ガスには18-8オーステナイト、ステンレスがすぐれ、その他のガスではあまり差がない。
- (iv) 高温強さ 500°C以下では高Crフェライト系ステンレスがそれ以上ではオーステナイト系がすぐれている。

調査した範囲の文献資料のまとめは上述した通りであるが、今回の記述した対象は高温酸化性を主体としたものであり、耐熱材料の送定に当っては「まえがき」にも

述べたような諸点を十分考慮して材料する必要があることを附記し、本資料がその際いささかでも参考になれば幸と思う。

参 考 文 献

- (1) A. B. Kinzel and W. Crafts: 「The Alloys of Iron and Chromium」, vol.1 (Mc Graw-Hill Book Co., Inc., 1937), p. 72.
- (2) W. Tofaute, C. Kttner and A. Buttinghaus: Archiv fur das Eisenhüttenwesen, vol. 9 (1936), P.606.
- (3) T. Lyman 編: 「Metals Handbook, 1948 Edition」 (The American Society for metals), P.126.
- (4) C. H. M. Jenkins E. H. Bucknall, C. R. Austin and G. A. Mellor: Journal of th Iron and Steel Institute, vol. 136 (1937), P.187.
- (5) E. C. Bain and W. E. Griffiths: Transations of AIME, vol.75 (1927), P. 166.
- (6) 稻山正孝: 「金属材料の加熱と酸化」 (誠文堂新光社, (1955) p. 91.
- (7) 三島良績, 稻山正孝: 鉄と鋼, vol. 30 (1944), p. 231.
- (8) E. Scheil and K. Kiwit: Archiv fur das Eisenhüttenwesen, vol. 9 (1963), P. 405.
- (9) K. Heindlhofer and B.M. Larsen: metal Progress, vol. 26 (1934), P. 34.
- (10) A. E. White, C. L. Clark and C. H. McColam: Transactions of ASM, vol. 27 (1939), P. 125.
- (11) 文叢(1)の p. 113.
- (12) E. E. Thum: Metal Progress, vol. 29 (1936), P. 49; P. 104.
- (13) 三島, 稻山: 鉄と鋼, vol. 30 (1944), p. 233.
- (14) K. Heindlhofer and B. M. Larsen: Transactions of ASM, vol. 21 (1933), P. 865.
- (15) 文献(6)の p. 96.
- (16) W. C. Leslie and M. G. Fontana: Transactions, of ASM, vol. 41 (1949), P. 1213.
- (17) S. S. Brenner: Journal of the Electrochemical Society, vol. 12 (1955), 7.
- (18) Ibid, P. 16.
- (19) G. Bandel: Archhiv fur das Eisenhüttenwesen, vol. 15 (1941), P. 271.
- (20) 三島, 川勝, 難波: 鉄と鋼, vol. 28 (1942), p. 61.
- (21) 文献(6)の p. 122.
- (22) 三島, 稻山: 鉄と鋼, vol. 36(1950), p. 184.
- (23) W. Hessenbruch: 「Metalle and Legierungen fur hohe Temperaturen, Part 1」 (Berlin, 1940),

(以下45頁へ続く)