

ステンレス鋼の高温特性

Properties of Stainless Steel at Elevated Temperature

菊池 正夫*

Masao KIKUCHI

Synopsis: Because stainless steels have superior high temperature characteristics as well as corrosion resistance, they are applied to various high temperature uses. Materials used in high temperature environment are chemically and mechanically damaged and lead to fracture under the influence of atmosphere, temperature, time, stress and so on. Chemical damage is divided into dry and hot corrosions, and dry corrosion is also divided into oxidation, sulfidation, carburizing, nitriding, and halogenations. Mechanical damages are tensile deformation, relaxation, creep, high temperature fatigue, thermal fatigue and so on. In this report, various chemical and mechanical damages in stainless steels and the characteristics of stainless steels for these damages are explained.

Key words: stainless steel, high temperature, oxidation, sulfidation, carburizing, nitriding, halogenations, hot corrosion, mechanical property, creep, high temperature fatigue, thermal fatigue

1. はじめに

ステンレス鋼は含有されているCrが保護皮膜を形成するため常温での耐食性ばかりでなく、高温での耐酸化性や耐食性にも優れ、さらに比較的高い高温強度も有していることから、ボイラ、各種排気系、化学装置、原子力関係等の耐熱用途にも多く使用されている。

高温環境下で使用される材料は、環境因子である雰囲気、温度、時間、応力の影響を受け、様々な損傷を受けて破損に至る。

本稿では、ステンレス鋼を高温で使用する際に生じる様々な現象を化学的損傷と機械的損傷に分けて解説し、それらの損傷に対する各種ステンレス鋼の性能について紹介する。

2. 高温腐食環境と材料の損傷

高温環境が材料に影響を及ぼす因子としては、雰囲気（大気、各種ガス雰囲気等）、温度、時間、応力（単純引張り・圧縮、繰返し、衝撃等）が挙げられる。

これらの全ての因子が材料に影響を及ぼして化学的損傷を生じる。主な化学的損傷（高温腐食現象）をまとめて表1に示す。高温での腐食現象はO₂、N₂、NH₃、CO、CO₂、

H₂O、SO₂、ハロゲン化合物などの腐食性ガスによる乾食（dry corrosion）と低融点の燃焼灰による溶融塩腐食（hot corrosion）に大別され、乾食はさらに大気環境で生じる高温酸化と各種腐食性ガス環境で生じる高温ガス腐食に分類される。

Table 1 High temperature corrosion behaviors and their environments.
表1 主な高温腐食現象と環境

区分	項目	環境	
乾食	高温酸化	大気、O ₂ 、CO ₂ 、H ₂ O	
	高温ガス腐食	硫化	H ₂ S/H ₂ 、SO ₂ ガスを含むガス
		浸炭	CO/CO ₂ 、炭化水素類を含むガス
		窒化	NH ₃ /H ₂ 系ガス
	ハロゲン化	HCl、Cl ₂ を含むガス	
	溶融塩腐食	硫酸塩、塩化物などの塩類やV ₂ O ₅ 、PbOなど低融点化合物を含む燃焼灰が酸化性ガス雰囲気中で材料表面に付着する環境	

一方、温度、時間および応力の各因子により材料は機械的損傷を受ける。主な機械的損傷とそれらが生じる用途をまとめて表2に示す。

これら化学的損傷と機械的損傷は独立に生じるものではなく、実環境では両者がお互いに影響を及ぼし合いながら進行するが、以下では、基本的な現象を理解するために、それぞれ独立した現象として説明する。

Table 2 Mechanical damages at high temperature and their environments.

表2 主な高温腐食現象と環境

支配要因	現象	主な用途
高温短時間引張り変形および破断	高温での引張り応力による変形、破断 (高温、低ひずみ速度ほど耐力および引張り強さは低下)	排気弁・排ガス装置
リラクゼーション	応力負荷後生じたひずみを一定に保持した時の応力の低下現象	各種ボルト
クリープおよびクリープ破断	時間の経過とともに塑性変形が進行し、破断に至る現象	高温装置全般
高温疲労	高温域で繰返し応力を受けて材料が損傷する現象 ・高サイクル疲労 (耐力以下の荷重, $\geq 10^4$ 回) ・低サイクル疲労 (耐力以上の荷重, $\leq 10^4$ 回)	ガスタービン ジェットエンジン、 排気弁・排ガス装置
熱疲労	加熱・冷却の熱サイクルに伴う応力の繰返しで材料が損傷する現象	排気弁・排ガス装置
熱衝撃	激しい温度変化によって衝撃的な熱応力を受ける現象	ボイラー、原子炉
脆化	組織変化による脆弱化	高温装置全般

3. 高温における化学的損傷

金属の高温酸化、高温腐食の基礎に関しては優れた解説書^{1,2)}があるので、それらを参考にして頂くとして、本稿ではステンレス鋼 (Fe-Cr合金) について、高温で生じる化学的損傷とそれらに及ぼす要因について述べる。また、高温酸化以外の高温腐食現象は、高温酸化に対して異常酸化あるいは加速酸化という形で現れるので、以下では高温酸化について詳細に述べ、その他の腐食については現象の説明に留めることとする。

3.1 高温酸化

3.1.1 Fe-Cr合金の酸化挙動

合金を高温で酸化すると図1のような重量増加曲線が得られる³⁾。Fe-Cr合金ではCrはFeより酸素との親和力が大きいため合金表面で選択的に酸化され、Cr₂O₃を生成する。合金のCr濃度が高く (≧20%)、ち密で様な保護皮膜を形成する場合には酸化速度は(a)のような放物線則に従う。しかし、酸化皮膜はある程度の厚さにまで成長すると破壊、はく離を起し、酸素が内部に侵入して合金と直接反応するため酸化速度が著しく増大する。Cr濃度が15～20%の時には酸化皮膜の破壊が継続し、保護皮膜は再生されず、(b)のようなbreakaway酸化挙動を示す。酸化皮膜が破壊されてもすぐに再生されれば (c) のようなステップ状の酸化挙動を示す。Cr量が少なく (≦15%)、合金表面にCr₂O₃の保護皮膜が形成できない場合にはFeも多量に酸化され、(d) のように大きな酸化速度を示す。

合金の実用的な酸化条件では酸化皮膜の破壊、はく離は避けられない。特に加熱・冷却の繰返しがある場合には酸化皮膜と合金の熱膨張の差によって応力が発生し、酸化皮膜の破壊、はく離が著しくなる。従って、合金が優れた耐酸化性を有するためにはち密で様な保護性酸化皮膜を形成し、かつ、その皮膜が破壊しても下地の合金が酸化され

ないうちに再び、保護性酸化皮膜が再生されるような合金組成となることが必要である。

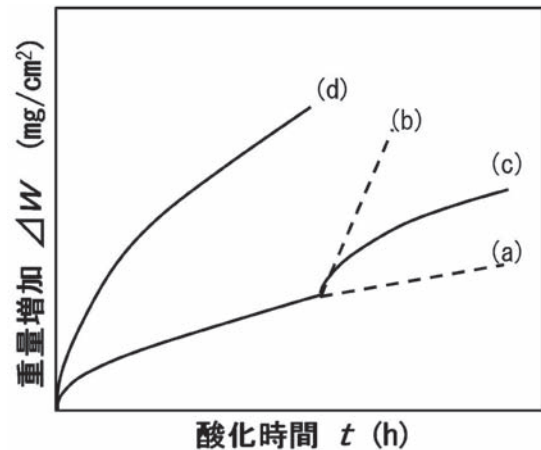


Fig.1 Schematic illustration of weight gain-time curves during high temperature oxidation
図1 高温酸化における重量増加曲線

3.1.2 保護性酸化皮膜の生成・破壊・再生

Wagnerは金属イオンの外方拡散によって酸化皮膜が成長する場合に保護性酸化皮膜が安定的に保持されるための必要条件を理論的に導いた⁴⁾。この理論を用いて、新居³⁾はFe-Cr合金において均一な保護性酸化皮膜が形成、保持されるための条件を次のように示した。図2のように表面にCr₂O₃皮膜が形成されている時、このCr₂O₃が安定に保持されるためには合金/Cr₂O₃界面に合金内部から供給されるCr量J_{Cr}が、酸化物を通して外方に拡散して消費されるCr量J'_{Cr}より大きくなければならない。もし、J_{Cr}<J'_{Cr}であれば、Crの供給量が不足して合金/Cr₂O₃界面の酸素圧がCr₂O₃の平衡解離圧より高くなってFeが酸化されるようになり、Cr₂O₃の保護性が失われる。J_{Cr}の最大値は合金中のCr濃度勾配が最大、すなわち合金/酸化物界面のCr濃度が0となる時で、その時、J_{Cr}^{max}は次式で与えられる。

$$J_{Cr}^{max} = -D[\partial(CN_{Cr}/\partial x)]_{x=0} = CN_{Cr}^0 D^{1/2}/(\pi t)^{1/2} \quad [1]$$

ここで、Dは相互拡散係数、Cは単位体積当りの金属のグラム原子数、N_{Cr}⁰はバルクの合金中のCrのモル分率である。

一方、酸化皮膜を通して拡散して消費されるCr量は次式で表わされる。

$$J'_{Cr} = d(n_{Cr}/A)/dt = (1/16Z_{Cr})(k_p/t)^{1/2} \quad [2]$$

ここで、n_{Cr}は消費されるCrのグラム原子数、Aは面積、tは時間、Z_{Cr}は酸化物中のCrのイオン価、k_pは放物線速度定数である。

J_{Cr}^{max} > J'_{Cr}の条件より、

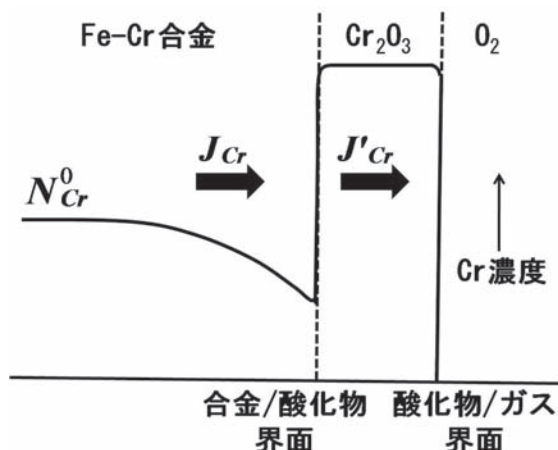


Fig.2 Diffusion behavior of Cr at the alloy/oxide surface.

図2 合金/酸化物界面でのCrの拡散挙動

$$N_{Cr}^0 > (\pi^{1/2} / 16Z_{Cr} C) (k_p / D)^{1/2} \quad [3]$$

の時、 Cr_2O_3 は保護性酸化皮膜として安定に保持される。すなわち、酸化皮膜を通してのCrの消費速度 k_p が小さい時あるいは合金中の相互拡散係数Dが大きくCrの内部からの供給速度が大きい時には保護皮膜を形成・保持するのに必要な合金のCr濃度は低くてすむ。

しかしながら、実際には、[3]式を満たすFe-Cr合金においてもFeとCrは酸化初期に同時に酸化され、 Cr_2O_3 が単独で形成されることは少ない。図3¹⁾に示すように、酸化開始時 (a) には合金組成のまま酸化され、全酸化皮膜中のFeとCrの割合は合金中のそれとほぼ同じとなる。次に、(b) ではFe酸化物中の Fe^{2+} の拡散が速いためFe酸化物の成長は速く、表層でFe酸化物が Cr_2O_3 粒子を覆う。一方、合金/酸化物界面では酸素と親和力の大きいCrが内部酸化されて析出する。もし、(I) の (c) のように合金中のCr濃度が十分高く、内部酸化物が連続した層を作ると、内側の合金内の酸素圧は Cr_2O_3 の平衡解離圧近くまで低下するため以後の内部酸化は阻止される。また、この酸素圧ではFeは金属として存在する方が安定で Fe^{2+} として酸化物中に入り得ないため以後の酸化は Cr_2O_3 のみが成長し、 Cr_2O_3 中の Cr^{3+} の拡散が遅いので酸化速度は著しく減少する。これに対し、(II) の (c) のようにCr濃度が低くて内部酸化物が連続した層を作れない場合には合金/酸化物界面の酸素圧が高く、合金内部まで内部酸化が進行する。この場合FeO中の Fe^{2+} の拡散が速いので酸化速度は大きい。

合金表面で酸化皮膜が成長すると皮膜中に応力が発生する。この応力は、高温では酸化皮膜の塑性変形によってある程度まで緩和されるが、応力が大きく、酸化皮膜も厚くなつ

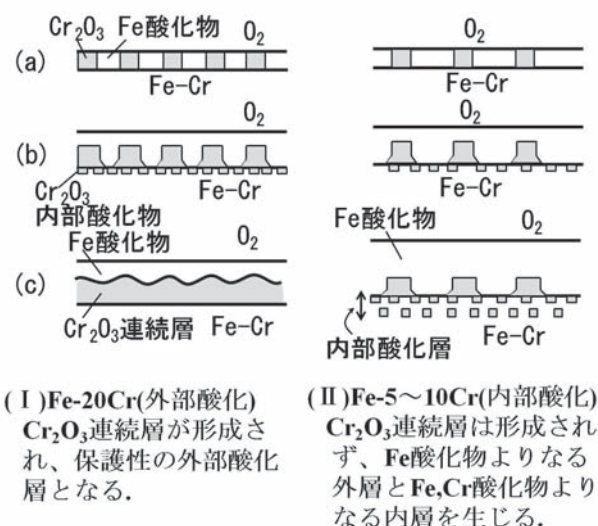


Fig.3 Schematic illustration of formation processes of protective oxide scale.

図3 保護性酸化皮膜の形成過程

て塑性変形し難くなると破壊する。成長しつつある酸化皮膜中に応力が発生する機構やその応力の緩和に関係する酸化皮膜の塑性変形機構については文献^{4,5)}を参照して頂きたい。

また、酸化皮膜中を金属イオンが外方拡散して皮膜が成長する時には合金中に空孔が残存する。これらが合金/酸化物界面に凝集してポイドを形成すると界面の接合面積が減少し、酸化皮膜は容易にはく離する。特に、加熱/冷却の繰り返しがある場合には合金とその酸化物の熱膨張差によって応力が発生し、はく離が激しく起こる。

酸化皮膜が破壊、はく離を起こしても直ちに保護皮膜が再生されれば耐酸化性は保たれる。Fe-Cr合金では図4³⁾のようにCr濃度により保護皮膜の再生に3つの型が考えられる (N_{Cr}^0 は連続した Cr_2O_3 層を形成するための合金/酸化物界面の臨界Cr濃度)。(a) の場合 ($Cr \leq 15\%$)、合金中のCr濃度 N_{Cr}^0 は N_{Cr}^c より小さいので最初から Cr_2O_3 の連続した保護皮膜を形成できない。Feは外方拡散してFe酸化物が外層に成長し、Crは内部酸化される。酸化皮膜が成長するうちに外層のFe酸化物に割れが発生し、酸素が内部に侵入して内層を形成する。この割れは次に生成する酸化物によって補修されるが、再び成長応力により割れが生じ、皮膜破壊・再生を繰り返して酸化が進行する。そのため酸化皮膜は元の合金表面を境に外部にFeの外方拡散で成長した酸化物、内部に酸素の侵入で成長したCrを含む多孔質酸化物の二層構造となる。この場合、初期から酸化速度は大きい。(b) の場合 (15 ~ 20% Cr)、初期に Cr_2O_3 の連続した保護皮膜を形成する。この皮膜は破壊されない限り保護性を維持するが、一度破壊されると界面の N_{Cr}^0 は N_{Cr}^c より小さいために直ちに連続した Cr_2O_3 層を形成できず、Feのノジュール酸化物となる。この時、破壊が継続して起こらなければ界面のCr濃度は回復して再び連続した Cr_2O_3 層が形

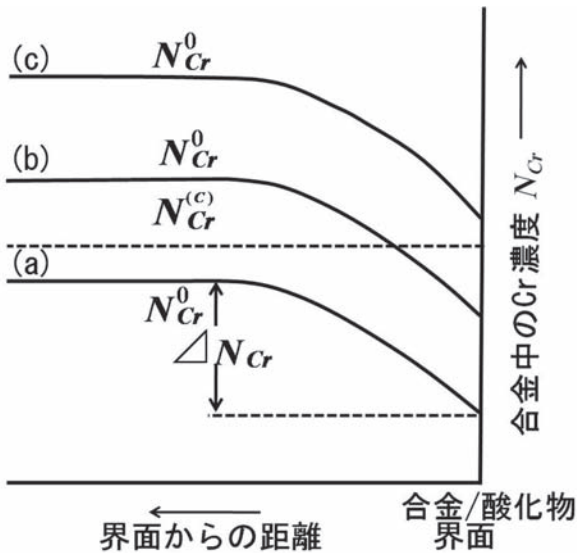


Fig.4 Conditions for healing of protective oxide scale.
図4 保護性酸化皮膜の再生条件

成されるが、界面の N_{Cr}^0 が回復する前に再び破壊が起こり、頻りに繰返されると保護皮膜を再生できず、最終的に (a)と同様の二層皮膜構造となる。この場合の酸化速度は初期には小さいが、breakaway酸化で大きくなる。(c)の場合(Cr \geq 20%)、界面の N_{Cr}^0 が N_{Cr}^c よりも大きいので Cr_2O_3 皮膜の破壊が起きて直ちに保護性皮膜を再生できるため表面は Cr_2O_3 単相によって覆われ、酸化速度は小さい。

3.1.3 ステンレス鋼の耐高温酸化性に及ぼす合金元素の影響

(1) Cr

Cr量とともにFe合金の耐酸化性は向上する。この時、合金上に形成される酸化皮膜の構造は図5のように変化する²⁾。純Feでは金属側からFeO/Fe₃O₄/Fe₂O₃の3層となるが、5%Crではスピネル型の複酸化物FeCr₂O₄がFeO層内に内部酸化物粒子として析出する。Cr量とともにFeO層の厚さは減少し、FeCr₂O₄の厚さが増加する。10%CrになるとFeO層はさらに減少し、Fe₃O₄の内側にFeCr₂O₄層が形成される。15%Crではさらにスピネル型のFe(Fe,Cr)₂O₄が形成され、Fe₃O₄層の厚さはCr量の増加とともに減少し、ついには消失する。18%CrではCr₂O₃が層状に生成し、FeCr₂O₄は消失、Fe₂O₃とそれに続くFe(Fe,Cr)₂O₄の厚さは減少する。23%Crになると酸化皮膜は薄いCr₂O₃のみとなる。

(2) Si

SiもCrと同様に合金の耐酸化性を改善する元素である。合金中のSiは選択的に内部酸化して合金と外層酸化物界面近傍にSiO₂粒子が形成され、この粒子が粒界、亜粒界を通る金属イオンの短回路外方拡散を阻止してCr₂O₃よりも酸素解離圧の高いFeOやFeCr₂O₄の生成を抑制し、内部酸化物としてのSiO₂を伴って保護性Cr₂O₃の連続層を形成する。

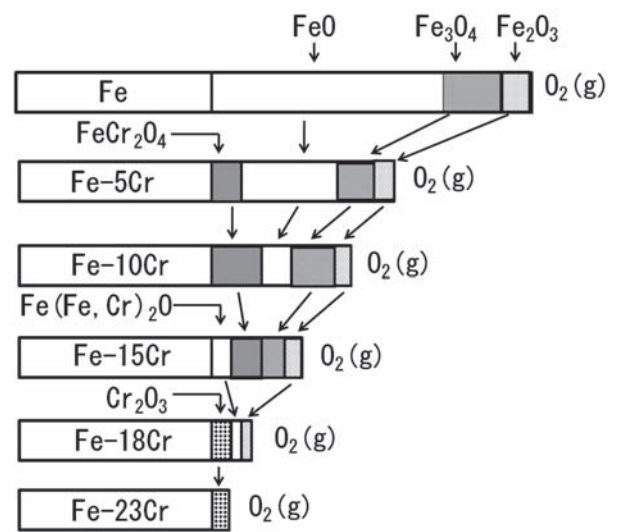


Fig.5 Changes in structure of oxide scale formed on Fe-Cr alloy with Cr content.

図5 Fe-Cr合金上に形成される酸化皮膜のCr量による変化

(3) Al

AlはFe-Cr合金の耐酸化性を著しく改善するが、CrやAl濃度によって、形成される酸化皮膜の種類や内部酸化層の形態が変化するため酸化速度や酸化皮膜の耐はく離性が変化してその効果は複雑である。池ら⁶⁾によると、Fe-14Cr合金を900 ~ 1200℃、1気圧の酸素中で24h保持した時の酸化増量は、Al添加量が0.3%で極小を示した後、添加量とともに増加して極大を示し、2.0%以上で再び減少する。0.3%AlではCr₂O₃皮膜の下にAl₂O₃粒子が分散した内部酸化層となるのに対し、0.8 ~ 2.0%AlではCr₂O₃皮膜の下に緻密なAl₂O₃の内層が形成されて皮膜はく離が起こり、酸化速度が増大する。Al添加量がさらに多くなると最外層にAl₂O₃を形成して酸化速度は著しく低下し、1000℃以上でも優れた耐酸化性を示す。

(4) Ni

Niの耐酸化性に対する影響については見解が一致していない。J.E.Croll⁷⁾らは、保護性酸化皮膜が破壊した時に露出する合金の耐酸化性がNi量の多いほど優れているためFe-Cr-Ni系合金の耐酸化性はNi量とともに向上するとしている。一方、W.B.A.Sharp⁸⁾は、Ni量とともにγ相が増加し、合金中の拡散速度が小さくなり安定なCr酸化物の形成が遅れること、およびα相に比べてγ相の熱膨張が大きいこと酸化スケールのはく離が起こりやすくなることから耐酸化性は劣化するが、30数%以上のNi含有で有効に作用するとしている。

(5) Mn

フェライト系ステンレス鋼において、Mn量の増加とともに酸化増量は若干多くなるが、酸化スケールのはく離が著しく抑制される⁹⁾。高Mn鋼では母材とCr₂O₃界面にMnCr₂O₄が形成され、これが母材とスケール間の熱膨張差によって生じるひずみを緩和することや母材とスケール

界面でのボイドの形成を抑制するためである。

(6) Mo、W、V

Mo、W、Vは、固溶強化や炭化物析出による高温強度改善の目的で耐熱用途の鋼に添加される。しかし、これらの元素は高温で低融点・高揮発性の酸化物 MoO_3 、 WO_3 、 V_2O_5 を形成し、これらが合金表面に堆積すると低融点の共晶が生成して異常酸化を起こす危険性がある¹⁰⁾。なお、ガスが流動し、酸化物が堆積しない条件下ではその恐れはない。

一方、これらの元素が有効に働く場合もある。17.5Cr-0.2Ti鋼にMoを添加した場合、1050℃のような高温ではCr系酸化物の生成が極めて速くMoの酸化が抑制され、上記の悪影響は出ず、逆にMoがち密で薄い酸化前不動態皮膜を生成させるため酸化が抑制されている¹¹⁾。

(7) C、N

CやNはCrの炭窒化物を形成し有効なCr量を減少させて耐酸化性を低下させる¹²⁾。また、高Cの場合には O_2 と反応してCOや CO_2 を生成して表面酸化皮膜を破壊するために耐酸化性を低下させることもある。

SUS410やSUS430では(C+N)量が増加すると高温で α 相中に γ 相が析出するが、 γ 相中でのCrの拡散速度が小さいために酸化皮膜へのCrの供給が不十分で皮膜組成や組織が不均一となり、酸化皮膜の部分的な熱膨張差による割れが発生して耐酸化性が低下する¹²⁾。

オーステナイト系ステンレス鋼では、NはCrやFeと微細窒化物を形成して初期酸化皮膜の核となり、短時間で保護性の Cr_2O_3 やスピネル酸化物が生成され耐酸化性を向上させる¹³⁾。

(8) S

Sも耐酸化性を低下させる元素であり、S量低減で耐酸化性は改善される。極低S鋼では酸化初期からFeを含まない Cr_2O_3 型酸化物を形成するが、高S鋼ではSはMnSとして存在し、鋼表面のMnSは分解してCr-Mn-O系介在物となり、周辺にCr欠乏域を生じるため介在物周辺の酸化スケールが保護性に劣るFe主体のスピネル型酸化物となるためである¹⁴⁾。Caを添加するとCaSを形成してMnSの析出を抑制するため耐酸化はより改善される¹⁵⁾。

(9) Nb、Ti、Zr

これらの元素はCやNの安定化や高温強度改善のため添加されるが、 $\text{Zr} \gg \text{Ti} > \text{Nb}$ の順に耐酸化性を改善する¹⁶⁾。いずれもCやNと炭窒化物を形成し前述したCやNの悪影響を低減する。しかし、1000℃付近の高温ではNb(C,N)やTi(C,N)は分解し、その近傍でCやNが富化して γ 相ができるためFeに富んだ酸化スケールが生成されて異常酸化となり、上記効果は見られなくなる。Zr(C,N)は高温でも安定であり上記効果が高温域まで保持される¹²⁾。

(10) 希土類元素 (REM)

希土類元素 (Rare-Earth Metal : REM) がステンレス鋼の耐酸化性を改善することはよく知られている¹⁷⁾。REMの添加は金属状で行う場合と酸化物粒子で行う場合がある

が、両者とも、 Cr_2O_3 および Al_2O_3 形成合金のいずれの耐酸化性をも改善する。その効果は一般的に酸化速度の低減と酸化皮膜のはく離抑制の2つにあるが、特に後者が大きい。

金属状で添加する場合、その効果はAlやSi等の活性金属を含む合金でより大きい¹⁷⁾。例えば、平松ら¹⁸⁾はFe-20Cr-5Al-(Ti)鋼の大気中での酸化増量が減少し、衣笠ら¹⁹⁾はFe-19Cr-13Ni-3Si鋼の繰返し酸化試験でのスケールのはく離性が改善されるとしている。REMがAlやSiと共存すると酸化皮膜/合金界面に形成するAlやSiの内部酸化層がち密になり、皮膜/界面間の物質移動に対する障壁作用が増大し酸化速度を減少させる効果と、内部酸化層の形態が変化して皮膜を合金にくさび止めして皮膜のはく離を抑制する効果による¹⁷⁾。

REMを酸化物粒子で添加した場合にも耐酸化性は改善されるが、その効果は酸化物の種類により異なる¹⁷⁾。この効果の差は、REM粒子が酸化皮膜中に固溶あるいは混入することによって酸化皮膜中のイオン欠陥構造などが変化することに起因する¹⁷⁾。

3.1.4 高温酸化挙動に及ぼすその他の要因

高温酸化挙動に及ぼす合金元素以外の要因として組織、結晶粒度、加工度等が挙げられる。組織に関して、 α 相中では γ 相中よりCrの拡散が速く保護皮膜の再生修復が容易であり、 γ 相より α 相の熱膨張が小さいためスケールはく離が起りにくいことが知られている¹²⁾。

結晶粒界や転位はCrの拡散経路として働き合金/酸化物界面へのCrの供給が速くなってち密な Cr_2O_3 保護皮膜の形成を促進するため、結晶粒の微細化や表面への加工層の導入はいずれも耐酸化性の改善に有効である¹³⁾。

3.1.5 水蒸気酸化

ボイラの過熱器や再熱器等の高温部に使用されるステンレス鋼の内面は650℃程度の水蒸気環境での水蒸気酸化が問題となる。水蒸気酸化に起因する障害の大部分は、鋼管の内面に成長した酸化スケールがプラントの起動・停止時にはく離して曲管部に堆積し、起動時の水蒸気の流通を阻害して破裂させる場合である。

このような環境では、酸素源が水蒸気の分解を通じた間接的なものであるため、保護性の低い不健全な酸化皮膜で多孔質な外層部とち密な内層部の二層からなる。オーステナイト系ステンレス鋼の場合、金属中のFeが外方拡散し、酸素が金属中に内方拡散した結果、外層は Fe_3O_4 、内層はスピネル型複合酸化物 ($\text{Fe,Cr,Ni})_3\text{O}_4$ 、界面が元の金属表面となる。外層スケールははく離・再生を繰返すが、内層は保護性が高い²⁰⁾。内層スケール生成のための酸素供給の機構については多くのものが提案^{21,22)}されているが、定説はない。

合金の耐水蒸気酸化性の改善にはCrの多量添加が有効である²³⁾。AlやSiの添加も有効であるが、ボイラ管用として

は組織の安定性を害するので適用されていない。

ステンレス鋼表面にグラインダーやショットブラスト等の冷間加工を施すと、冷間加工により導入された格子欠陥がCrの拡散速度を高めて安定なCr酸化皮膜の形成を促進するため耐水蒸気酸化性が改善され²⁴⁾、実機のボイラに適用されている。

結晶粒度も水蒸気酸化に大きな影響を及ぼし、細粒材ほど耐水蒸気酸化性に優れる²⁵⁾。

3.1.6 実用ステンレス鋼の耐酸化性

代表的なステンレス鋼の大気中連続加熱と繰返し加熱による重量変化をそれぞれ図6²⁶⁾、図7²⁷⁾に示すが、いずれもCr量が多いほど重量変化は小さく、耐酸化性に優れる。連続加熱ではフェライト系の方が耐酸化性は優れており、繰返し加熱では、オーステナイト系はスケールとの熱膨張差が大きいためスケールはく離によって重量が減少する。

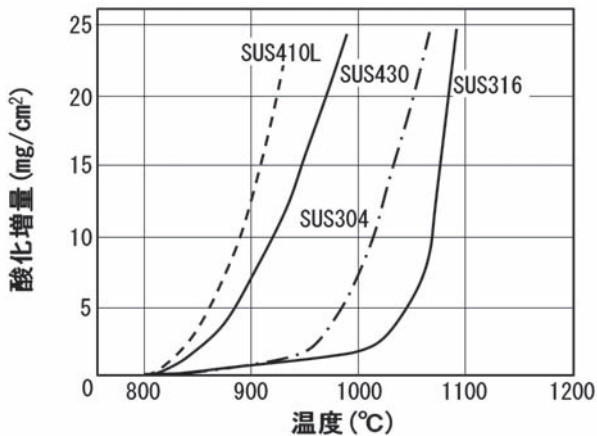


Fig.6 Oxidation characteristics during continuous heating for typical stainless steels.
図6 代表的なステンレス鋼の連続加熱による酸化特性

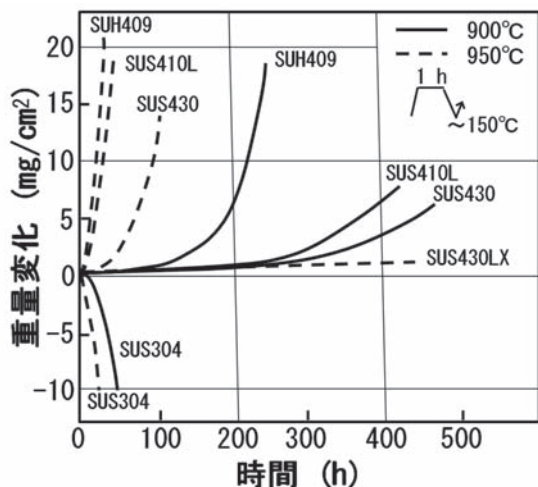


Fig.7 Oxidation characteristics during cyclic heating for typical stainless steels.
図7 代表的なステンレス鋼の繰返し加熱による酸化特性

3.2 高温ガス腐食

CO₂、CO、H₂O、H₂、NO_x、SO_x、および残留O₂のガス成分を含む雰囲気中での腐食を総称して高温ガス腐食と呼び、高温硫化、浸炭、窒化、ハロゲンガス腐食等がある。

3.2.1 高温硫化

高温硫化は化石燃料に含まれている無機・有機硫黄化合物が燃焼したときに生じるSO₂やH₂Sガスが合金上で反応することによって起こるものである。

高温硫化機構には基本的に高温酸化機構を適用できるが、次の点で異なる¹⁾。金属硫化物は化学量論組成からのずれが大きいため欠陥濃度が高く多孔質であり保護性に欠ける。また、硫化物の融点は酸化物に比べて低く、さらに金属や他の酸化物とより低融点の共晶を作りやすい²⁸⁾ため、緻密な保護皮膜の生成および再生が困難となり硫化速度は酸化速度に比べ1～2オーダーも大きくなる。

耐硫化腐食に対する合金元素の影響は次のように大別される²⁹⁾。

- ①腐食を加速させる元素：W、Mo、Ti、V。これらは高融点であり、その硫化物とFe硫化物との相互溶解度が小さく、スケール/合金界面に濃縮して混合スケールの内層を形成するためスケールと合金の密着性が悪い。
- ②ほとんど影響を及ぼさない元素：Ni、Co、Cu、Mn (≦ 10%)。これらは周期律表でFeの近くに存在し、それらの硫化物はFe硫化物とかなりの相互溶解度を示す。
- ③腐食速度を減少させる元素：C、Al、Si、Cr、Mn (≧ 10%)。これらはCを除けばSとの親和力が強く、その硫化物はスケールの内側に濃縮し、Fe硫化物と複硫化物を形成する。

代表的なステンレス鋼、耐熱合金の純H₂S中での耐硫化腐食性を図8に示す¹³⁾。いずれの合金も直線的に腐食量が

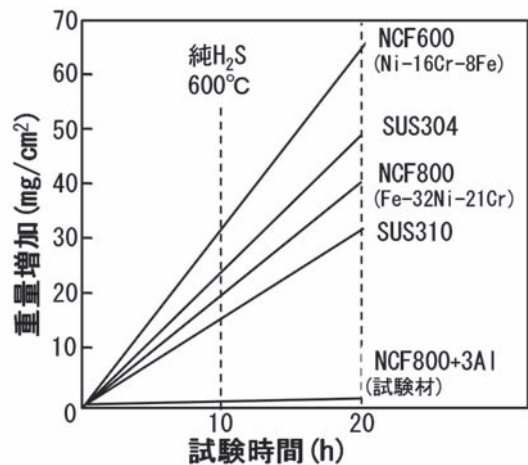


Fig.8 Weight gain-time curves during high temperature sulfidation corrosion in H₂S gas for typical stainless steels and heat resisting steels.
図8 代表的なステンレス鋼、耐熱鋼のH₂S中での硫化による重量増加

増加するが、Ni基超合金はNi硫化物とFeが低融点の共晶を作るため耐硫化腐食性に劣る。Crを20%以上含有する合金は比較的良好な耐硫化腐食性を示す。NCF800に3%のAlを添加するとほぼ完璧に硫化腐食を抑えられる。

3.2.2 浸炭

浸炭はCを含む雰囲気ガスのC活量が鋼表面のそれより大きい場合に生じる現象で、リフォーマチューブ、ナフサ分解炉、高温炉等で見られる。CO、CO₂、炭化水素等の浸炭性ガスや活性Cが合金表面に吸着し原子状Cが合金内部に拡散、Cと親和力の強い金属（CrやTi等）と結合して炭化物を形成することで生じ、機械的、化学的損傷を起こす。浸炭速度は、ガス側からの活性Cの吸着速度と拡散の兼ね合いで決まり、ピークとなる温度範囲が存在する³⁰⁾。ステンレス鋼の場合には、浸炭によりCr炭化物が析出し、その近傍がCr欠乏域となって異常酸化の原因となる。

浸炭による典型的な損傷現象にメタルダスティングがある。これはCO、CH₄、H₂-CH₄、H₂-CO等の低酸素・高炭素ポテンシャル雰囲気中、400～800℃の温度域でよく見られ、減肉がピット状に進行し、浸炭部がグラファイト、金属、酸化物、炭化物等の粉体となって脱落する現象である。

耐浸炭性の改善にはNi、Cr、Siが有効である。Niは炭化物を形成し難く、CrとSiはち密な保護性酸化膜Cr₂O₃、SiO₂を形成してCの侵入を阻止する。一般に、Si%+Cr% ≧ 30の合金は十分な耐浸炭性を示す。安定な炭化物を形成するTi、Nb、Zrも侵入してくるCを捕捉するので有効である。この他、雰囲気中に微量のH₂S、H₂OやNH₃ガスを添加し、Cの吸着を阻止あるいは早期に飽和させてメタルダスティングを防止する方法がある³¹⁾。

各種ステンレス鋼の耐浸炭性を表3³²⁾に示す。Cr、Ni量の多いType309、310鋼が耐浸炭性に優れている。また、Siの添加が耐浸炭性を向上させる。

Table 3 Carburizing resistance for several stainless steels(Pack test, 982℃×25h).
表3 各種ステンレス鋼の浸炭性 (パック試験、982℃×25h)

鋼種	基本成分	Si%	浸炭量 C%
Type330	35Ni-15Cr	0.47	0.23
330	35Ni-15Cr-Si	1.00	0.08
310	20Ni-25Cr	0.38	0.02
314	20Ni-25Cr-Si	2.25	0.03
309	12Ni-25Cr	0.25	0.12
347	8Ni-18Cr-Nb	0.74	0.57
321	8Ni-18Cr-Ti	0.49	0.59
304	8Ni-18Cr	0.39	1.40
302B	8Ni-18Cr-Si	2.54	0.22
446	28Cr	0.34	0.07
430	16Cr	0.36	1.03

3.2.3 窒化

窒化はNH₃やメラミン樹脂合成などの高温高圧環境下でよく観察される。N₂、NH₃ガスやその他の窒素化合物が合金表面に吸着、原子状Nが合金内部に拡散して固溶体や窒化物を形成することによって機械的、化学的損傷を生じる。ステンレス鋼では浸炭の場合と同様に、Cr欠乏域が生じて異常酸化の原因となる。

窒化に対しては、Niが不活性で窒化物を形成しないため優れた改善効果を有する³³⁾。Crは、適量では保護性の窒化物（Cr₂N）を形成して有効であるが、10%以上含むと皮膜の密着性が低下して窒化が促進される³⁴⁾。Alは窒化物を形成しやすい元素であるため窒化には有害である。また、あらかじめ密なCr₂O₃を形成させておくことで優れた耐窒化性を示す³³⁾。

各種ステンレス鋼、耐熱鋼の耐窒化性として、NH₃合成コンバータにおける窒化試験結果を表4³³⁾に示す。Ni含有量の多いほど、耐窒化性に優れていることがわかる。

Table 4 Nitriding resistance for several stainless steels (in NH₃ converter, 500℃×29,164h).
表4 各種ステンレス鋼の耐窒化性(NH₃コンバータ中、500℃×29,164h)

鋼種	Ni 量(%)	腐食量 (mm/year)
Type446	—	1.1
430	—	0.9
302B	10	0.7
304	9	0.59
316	13	0.47
321	11	0.47
309	14	0.23
310	21	0.14
37Ni-20Cr-Fe	37	0.18
Type314	20	0.10
330	34	0.06
60Ni-15Cr-Fe	60	NM
NCF600	79	NM

3.2.4 高温ハロゲン腐食

高温ハロゲン腐食は塩化ビニール合成装置、石炭液化・ガス化装置、都市ごみや産業廃棄物の焼却炉等のハロゲンガスを含む雰囲気中でよく見られる現象である。Cl₂、F₂、HCl、I₂、Br₂等は極めて腐食性が強く、多くの合金は400～500℃で激しく腐食される。

ハロゲン腐食の最大の特徴は、腐食生成物であるハロゲン化物（FeCl₂、FeCl₃、CrCl₃等）やオキシ・ハロゲン化物（CrO₂Cl等）が低融点の上に蒸気圧が高く¹⁾、揮発性に富んで容易に昇華するため高温腐食を大きく促進する

ことである。

ハロゲン腐食に対する合金元素の影響については、ハロゲンガスに対して不活性なNiが改善効果を有し、CrやREMのような活性元素は改善効果を有していない³⁵⁾。

ステンレス鋼を含む各種合金のハロゲンガス雰囲気中での耐用温度を表5²⁸⁾に示す。純NiやNi基超合金に比べステンレス鋼の耐用温度はかなり低い。しかし、高温硫化が同時に起こるような環境下では、Ni基超合金はハロゲン化によってCrが優先的に腐食され、合金表面でNiが富化され、このNi富化層が激しい硫化を受けるため注意が必要である³⁶⁾。

Table 5 Durable temperature(°C) in Cl₂ and HCl gas for several stainless steels.

表5 各種合金のCl₂、HClガス中での耐用温度(°C)

合金	Cl ₂ ガス	HCl ガス
純 Ni	540	510
NCF600	540	480
Hatelloy276	510	450
Monel400	430	230
SUS304	310	400
SUS316	340	430
炭素鋼	200	20

3.3 熔融塩腐食

重油・石炭焚きボイラ、ガスタービン、ジェットエンジン、ごみ焼却炉等の高温部材にNa₂SO₄、V₂O₅等の燃焼灰やNaCl等のアルカリ硫酸塩が付着堆積、熔融して著しく腐食が加速される現象を熔融塩腐食という。熔融塩腐食には、Na₂SO₄による硫酸塩腐食とV₂O₅によるバナジウムアタックが知られている。このうちバナジウムアタックはVを多く含む重油を燃焼した場合見られる現象であるが、実用的には化石燃料中にMgやCa化合物を添加し、付着灰の融点を上昇させることで解決済であるので、ここでは説明を割愛する。

硫酸塩腐食は、燃焼によるNa₂SO₄の生成→合金表面への付着・堆積→熔融（半熔融状態）→硫化・酸化反応あるいは酸性・塩基性フラックス化反応→皮膜の非保護性化→異常腐食のステップで進行する腐食現象であり、次のような特徴を有している¹³⁾。

- ①温度依存性が強い：Na₂SO₄や各種硫化物の融点相当の800～900℃で腐食が最も激しい。この温度域はNaCl等の不純物が混入すると融点が低下するため、低温側にシフトする。
- ②潜伏期間が存在する：異常腐食が発生するまでに数分～数百時間の潜伏期間が見られる。その時間は温度、合金組成、熔融塩の組成・濃度、不純物の有無等に影響される。

- ③NaClの影響が大きい：NaClは、(a) Na₂SO₄と共晶を作って融点を下げ、(b) 揮発性の高い酸・塩化物を生成し酸化物に割れを誘発してフラックス化反応を加速し、(c) 熔融塩の粘性を下げて多孔質の酸化物中を浸透し易くし、局部電池を形成するために、腐食を加速する。

硫酸塩腐食の機構としては、硫化/酸化モデル³⁷⁾と酸・塩基性フラックス化 (acidic-basic Fluxing) モデル³⁸⁾が提唱されているが、詳細については文献を参照されたい。

硫酸塩腐食の機構を硫化/酸化モデルで考えれば、耐硫酸塩腐食性の改善には耐酸化性および耐硫化性の場合と同様、Cr、Al、SiおよびREMの添加が有効である。

各種ステンレス鋼、耐熱合金の塩素ガス含有雰囲気中の合成灰塗布による腐食試験結果を図9³⁶⁾に示す。Ni基超合金よりもステンレス鋼の方が耐硫酸塩腐食性に優れる。これはNi中のSの拡散がFe中に比べ速いこと、さらにNi₃S₂-Ni共晶などの低融点硫化物が生成し易いなどの理由による³⁹⁾。また、Siを添加したステンレス鋼が耐硫酸塩腐食性に優れる。

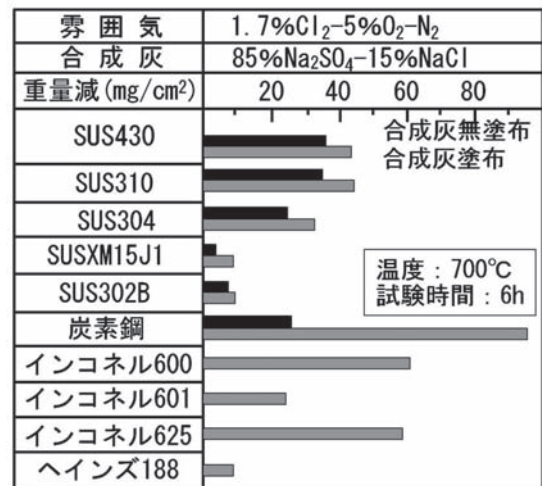


Fig.9 Na₂SO₄ attack resistances for typical stainless steels and heat resisting alloys.

図9 各種ステンレス鋼、耐熱合金の耐硫酸塩腐食性

4. 高温における機械的損傷

原子が十分な速さで拡散する温度域を高温域と言い、材料の融点（絶対温度）の約40%以上がそれに当たる。高温での金属材料の機械的損傷としては高温引張り、リラクゼーション、クリープ、高温疲労、熱疲労、熱衝撃等が挙げられるが、ここでは高温引張り特性、クリープ・クリープ破断特性、高温疲労・熱疲労特性について説明する。

4.1 高温短時間引張り変形および破断

金属材料の静的引張特性は温度とひずみ速度の影響を受け、温度が高いほど、ひずみ速度が小さいほど降伏点、耐

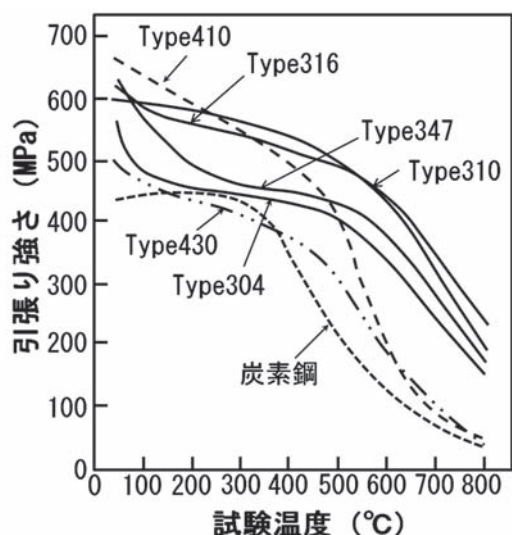


Fig.10 High temperature tensile strength for several stainless steels.
 図10 各種ステンレス鋼の高温引張り強さ

力や引張り強さが減少する傾向をもつため高温引張り試験ではひずみ速度の適切な規定が必要であり、鉄鋼材料のJIS規格 (G 0567) では降伏点または耐力までのひずみ速度を0.3%/min以下、その後は7.5±2.5%/minとしている。

ステンレス鋼はその組織によってマルテンサイト系、フェライト系、オーステナイト系、二相系、析出硬化系に分類され、高温引張り特性も様々である。図10⁴⁰⁾は代表的ステンレス鋼の高温引張り強さを炭素鋼と比較したものである。炭素鋼では400℃付近から引張り強さは急激に低下しているが、ステンレス鋼ではいずれもその温度が高温側にずれている。

マルテンサイト系ステンレス鋼は焼入れ・焼戻しによりマルテンサイト母相にCr₂₃C₆主体の炭化物が析出して強化される。500℃付近までは他のステンレス鋼に比べて高強度であるが、これより高温では引張り試験中に炭化物の凝集粗大化、転位組織の回復が進み、引張り強さは急激に低下する。また、炭素鋼に比べて低下開始温度が高温側にあるのは炭素鋼中のセメント石 (Fe₃C) に比べて高温で安定なCr炭化物 (Cr₂₃C₆) に起因する。

フェライト系ステンレス鋼では、引張り強さは温度の上昇とともに緩やかに低下し、300～400℃付近でやや停滞した後、500℃以上で急激に低下する。これは、引張り試験中でのCr炭化物の動的析出と関連する。500～600℃付近では高Cr鋼ほどCr炭化物の析出量が増すため引張り強さは高く、伸びは低くなる。

本系ステンレス鋼の高温強化には固溶強化が適用できる。図11⁴¹⁾に19Cr鋼の950℃での0.2%耐力に及ぼす添加元素の影響を示すが、Nb、Ta、Mo、Wの効果が大きい。

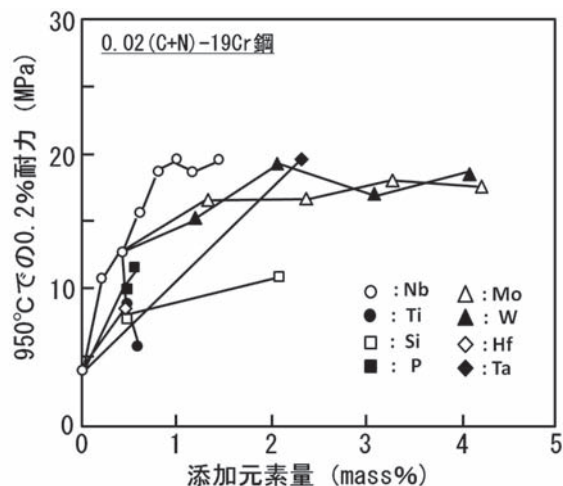


Fig.11 Effect of alloying elements on 0.2% proof stress at 950°C for 19Cr steel.
 図11 19Cr鋼の950℃での0.2%耐力に及ぼす添加元素の影響

特にNbは1%以下でも大きな効果を示す。Nbによる0.2%耐力の向上については、固溶強化以外にLaves相等の析出強化説^{43, 44)}も報告されているが、固溶強化の寄与が大きい⁴²⁾。

オーステナイト系ステンレス鋼の強度は、600℃程度まではフェライト系とマルテンサイト系の中間であるが、600℃以上では最も優れる。オーステナイト系が面心立方構造であるため、体心立方構造のフェライト系やマルテンサイト系に比べて高温での拡散速度が小さく、回復や再結晶が起りにくいからである。Type304に比べてType316、347の高温強度が高いのは、Mo、Nb等の固溶強化あるいは炭化物の析出強化による。Type310はCr、Ni量が高いため、これらの固溶強化により全温度範囲で強度が高くなる。

本系ステンレス鋼の高温延性に関して、しばしば炭化物の固溶析出に起因した中間温度脆性が認められる⁴⁵⁾。また、本系の高温引張り試験においては、特定の条件下で動的ひずみ時効により、S-S曲線にセレーションが現れることも報告されている⁴⁶⁾。

本系ステンレス鋼の高温引張り特性に対する合金元素の影響を図12、13に示す⁴⁵⁾。0.2%耐力の向上にはN、C、Mo、およびNbが有効で、Cr、Tiは効果が小さい。引張り強さに対してはN、C、Mo、TiおよびNbが有効で、SiおよびCrの効果は小さい。

SUS329J1二相系ステンレス鋼の高温引張り特性を図14⁴⁷⁾に示す。0.2%耐力は200℃付近まで急激に低下した後500℃付近まではほぼ一定値を示す。引張り強さは200℃付近まで低下した後再び上昇し、300～500℃でピークを示す。0.2%耐力、引張り強さともに500℃以上

で急激に低下し、800℃で両者の差は無くなる。伸び、絞り
は300～500℃で極小を示し、700℃以上では著しい
強度低下にもかかわらず延性も低下する。本系ステンレス
鋼の高温引張り特性は約550℃を境に、低温側ではα相が、
高温側ではγ相が高温強度を支配している。

析出硬化系ステンレス鋼は固溶化熱処理状態で成形加工
を行い、その後の析出処理によって強度の上昇を図る高強
度ステンレス鋼で、マトリックスの金属組織によってマル
テンサイト系、セミアステナイト系、オーステナイト系
に分類される。マルテンサイト系SUS630（17-4PH）お

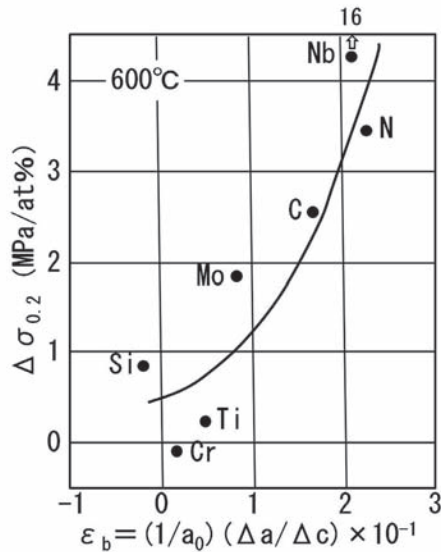


Fig. 12 Relation between 0.2% proof stress at 600℃ and lattice strain for austenitic stainless steels.
図12 オーステナイト系ステンレス鋼の600℃における0.2%耐力と格子ひずみ率の関係

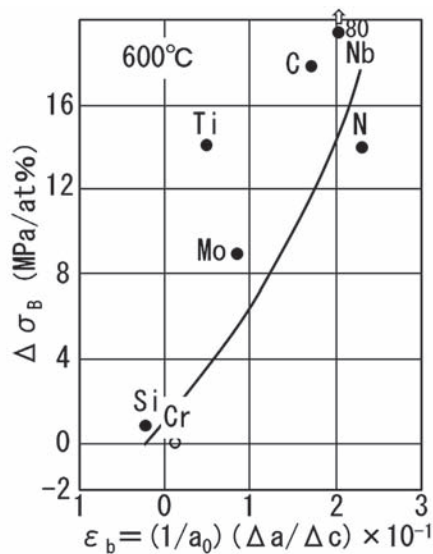


Fig. 13 Relation between tensile strength at 600℃ and lattice strain for austenitic stainless steels.
図13 オーステナイト系ステンレス鋼の600℃における引張り強さと格子ひずみ率の関係

よびセミアステナイト系SUS631（17-7PH）では、そ
れぞれ、ε（Cu-rich）相あるいはα（Ni₃Al）相によつて
強化されているため500℃付近までは高強度を示すが、そ
れ以上になると過時効による析出粒子の凝集粗大化が起
り、強度は急激に低下し伸びは上昇する。

4.2 クリープ変形および破断

4.2.1 クリープ現象

一般に、室温で金属材料に降伏応力以上の外部応力を加
えると材料は短時間で加工硬化し、塑性変形はやがて停止

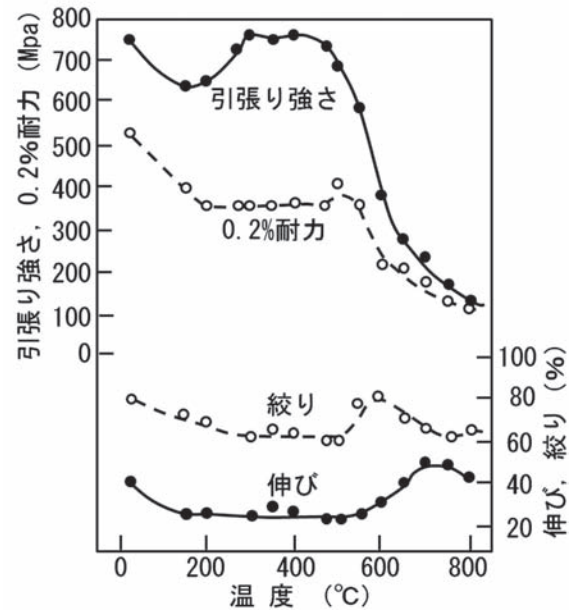


Fig. 14 Tensile properties at high temperature for SUS329J1 duplex stainless steel.
図14 二相系ステンレス鋼（SUS329J1）の高温引張り特性

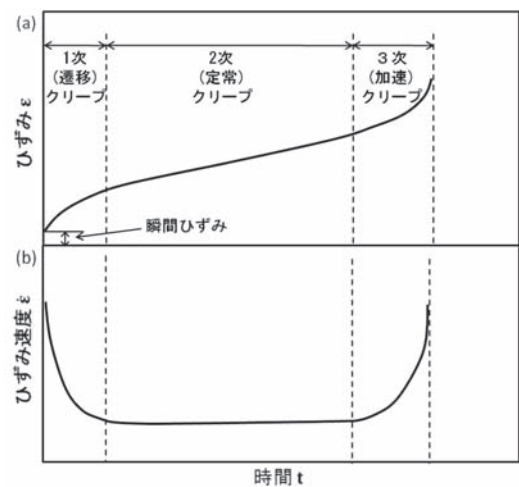


Fig. 15 Schematic illustrations of typical (a) creep strain-time curve and (b) creep rate-time curve.
図15 典型的なクリープひずみ-時間曲線(a)とクリープ速度-時間曲線(b)

する。しかし、変形はそれで終わらず、その後も時間の経過とともにゆっくり進行する。このように、金属材料の塑性変形のうちで時間経過と関連して起る現象をクリープという。溶融点 T_m (絶対温度)の30%以下の温度域ではクリープ変形量は無視できるほど小さく問題視されることは少ないが、 T_m の30%以上の温度域では無視できなくなる。クリープは加える応力が降伏応力より高い時のみならず低い時にも起る。

クリープ特性を把握するため引張りクリープ試験法 (JIS Z 2271) とクリープ破断試験法 (JIS Z 2272) が規定されている。クリープ試験では円形一様断面の試験片に一定温度で一定引張り荷重を負荷し、伸びの経時変化を求めてクリープ曲線を得る。クリープ曲線は、図15のようにひずみ速度が、時間とともに減少する一次 (遷移) クリープ域、ほぼ一定の二次 (定常) クリープ域、時間とともに増大する三次 (加速) クリープ域に分かれる⁴⁰⁾。二次クリープ域のひずみ速度を定常クリープ速度 (最小クリープ速度) と呼び、クリープ変形を特徴付ける値である。クリープ曲線は荷重、温度、金属組織の影響を受ける。同一温度で荷重を大きくすると定常クリープ速度は増加し、短時間で破断に至る。また、高温ほど変形が速く進み、破断に至る時間は短くなる。クリープ試験を種々の負荷応力で実施すれば、規定時間に規定ひずみを生じる応力 (クリープ強さ) が決定できる。

クリープ試験に対して、一定荷重下での破断時間を求める試験がクリープ破断試験である。種々の応力水準でのクリープ破断試験から、図16⁴⁰⁾ のような応力-破断時間曲線を作成すれば、規定された時間における応力 (クリープ破断強さ) が決定できる。クリープ破断強さを求めるには温度と荷重を変えた長時間の試験が必要になるため、高温あるいは高応力での短時間試験結果をLarson-Miller法やManson-Haferd法を用いて1本のマスターカーブに整理して長時間の挙動を推定する手法が取られている⁴⁸⁾。

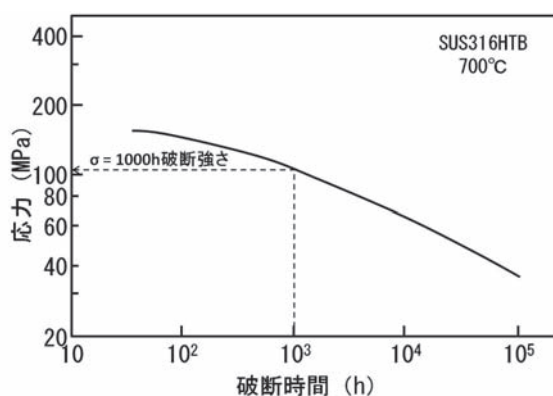


Fig.16 Typical stress-rupture time curve (SUS316HTB, 700°C).

図16 典型的な応力-破断時間曲線 (SUS316HTB, 700°C)

4.2.2 クリープ変形の機構

金属材料の高温変形は温度、応力に依存するが、その機構は転位すべり、転位クリープ、拡散クリープの三つに大別される。各材料においてどの変形機構が支配的であるかを応力と温度で整理したものが図17⁴⁸⁾ に示す変形機構領域図である。横軸は絶対温度を融点 T_m で規格化、縦軸は変形応力 σ を剛性率 G で規格化したものである。以下に各変形機構の概略を述べるが、詳細については解説書⁴⁸⁾ を参照されたい。

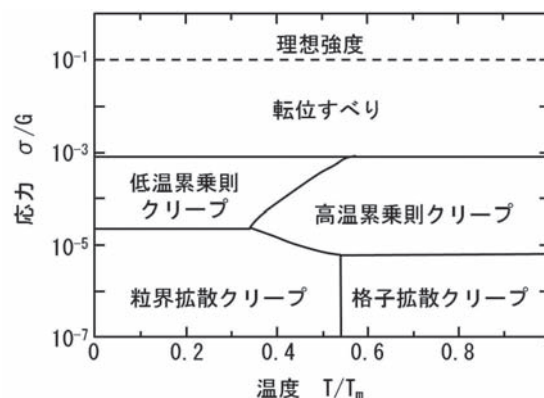


Fig.17 Schematic illustration of deformation mechanism map.

図17 変形機構領域図の模式図

高い応力下では拡散の助けがなくても外力と熱振動のみ (活性化過程) で転位が障害物を乗り越えて塑性変形できる。これが転位すべりである。転位すべりを律速するのはパイエルズ障壁や溶質原子などの小さなエネルギーの障害物である。

転位 (累乗則) クリープは転位すべりと拡散クリープの中間域で支配的な変形機構である。転位がすべり面上を運動する時、格子の固有抵抗、溶質原子、析出粒子等の障害物が存在すると転位は動けないが、図18⁴⁸⁾ のように、転位線上のジョグに空孔を流入あるいは放出できれば転位は上昇運動できる。空孔の移動は拡散によるが、拡散経路には格子内と転位芯がある。上昇運動によって障害物にピン止めされていた転位が解放され転位のすべり運動が可能となる。この転位は隣の障害物に行き当たり、同様のことを繰り返し (図19⁴⁹⁾) 変形が連続的に進行する現象が転位クリープである。転位クリープには、高温・低応力側で格子拡散に律速される高温累乗則クリープと低温・高応力側で転位芯拡散に律速される低温累乗則クリープの二領域が存在する。

結晶のある方向に引張り応力を加えるとその方向に伸びるように拡散が起る。この応力に誘起された原子の拡散により生じる変形を拡散クリープといい、変形機構図の低応力領域で支配的となる。図20⁴⁹⁾ に示すように、作用している応力 σ は各結晶粒の一つの側面から他の面への原子の拡散に対する力学的駆動力として働く。拡散クリープには

原子が格子内を移動する格子拡散 (Nabarro-Herring) クリープと粒界を移動する粒界拡散 (Coble) クリープがある。前者は T/T_m が高い時に、後者は T/T_m が低い時に生じる。拡散クリープでは転位クリープと異なり、加工硬化せず、変形速度は一定である。

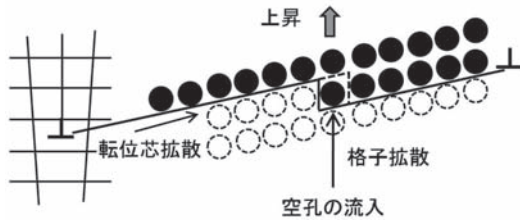


Fig.18 Schematic illustration of climbing motion of dislocation.

図18 転位の上昇運動の説明図

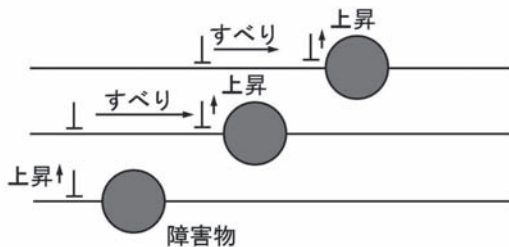


Fig.19 Schematic illustration of dislocation creep.

図19 転位クリープの説明図

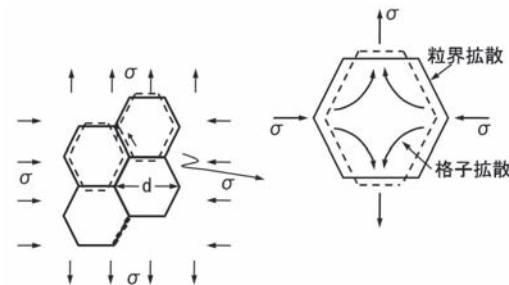


Fig.20 Schematic illustration of diffusion creep.

図20 拡散クリープの模式図

4.2.3 ステンレス鋼のクリープ特性支配因子

ステンレス鋼のクリープ特性に対しては、(1) 結晶構造、(2) 結晶粒径、(3) 熱処理条件、(4) 冷間加工、(5) 成分等が影響を及ぼす。

面心立方構造のオーステナイト系ステンレス鋼のクリープ特性は体心立方構造のフェライト系ステンレス鋼に比べて圧倒的に優れている (使用限界温度が100℃程度高温側に移行)。これは α 基地の自己拡散速度が γ 基地のそれの約200倍であることに起因している。

ステンレス鋼のクリープ特性に及ぼす結晶粒径の影響について、近藤ら⁵⁰⁾は、17Cr-14Ni鋼の定常クリープ速度を最小にする結晶粒径が存在し、細粒側では、転位の回復

が促進され、下部組織を形成する転位の数も相対的に減少して内部応力が低下するため同一の負荷応力でも有効応力が増加して定常クリープ速度が増大し、粗粒側では粒界三重点などでの局所的な応力集中によって著しい加工硬化が起り、他の領域に比べて回復が速くなって再結晶も起り、その再結晶粒が細粒と同様の働きをすると報告している。

ステンレス鋼では最終熱処理として固溶化熱処理を行うが、その温度により元素の固溶、析出および結晶粒径が決定される。TiやNbを含有するSUS321および347のクリープ特性は固溶化熱処理温度の影響を受け易く、固溶化熱処理温度が上昇するとTiCやNbCとして析出していたC、Ti、Nbが固溶し、これらの元素が転位に拡散してその運動を妨げ、さらに、クリープ中にTiCやNbCが微細析出してクリープ破断強さを向上させる⁵¹⁾。この時、結晶粒径は大きくなるが、その影響はほとんどない。一方、Ti、Nbを含まないSUS304や316ではこのような固溶・析出挙動が見られないため固溶化熱処理温度の影響は小さい。

冷間加工の影響について、一般的に、クリープ強度は、低温域では加工硬化が有効で高く、高温域ではクリープ中の温度と応力により回復、再結晶が進行するため低くなる⁵²⁾。

ステンレス鋼のクリープ特性に及ぼす合金元素の影響については、侵入型元素>置換型フェライト生成元素>置換型オーステナイト生成元素の順にクリープ特性向上効果が大きい。中澤ら⁵³⁾は、18Cr-14Ni鋼において、C、Nともに固溶強化によりクリープ破断強さを向上させるが、Nに比べてCは固溶度が小さく、クリープ中に粒界に $M_{23}C_6$ が析出するため粒界脆化を起こしてクリープ破断延性を低下させるので、Nによる強化が大きいとしている。

Pは、比較的高Cを含むステンレス鋼では、粒内炭化物を微細にし、かつ粒界炭化物の析出を抑制することによってクリープ破断強さ、破断伸びを向上させる^{54, 55)}。極低碳素・窒素鋼ではPの固溶強化およびクリープ中に粒内析出する $(Fe, Cr)_2P$ の分散強化によってクリープ破断強さが向上し、粒界析出する $(Fe, Cr)_2P$ が粒界すべりあるいは粒界移動を妨げ、キャビティの生成・成長を抑制することによって破断延性が向上すると報告されている⁵³⁾。

Bは粒界に偏析してFeの粒界への拡散を遅らせ、同時にCの固溶度を下げて $M_{23}(C, B)_6$ を形成し、粒界すべりを妨げることによりクリープ強度を向上させる⁵⁷⁾。

TiやNbもクリープ強度向上に有効であるがC量との関連で最適添加量が存在する^{56, 57)}。

4.2.4 各種ステンレス鋼のクリープ特性

フェライト系ステンレス鋼は高温強度が低く、また、使用中に脆化するため高温でのクリープ特性を要求される部品に使用されることは少なく、クリープデータもほとんどない。

一方、オーステナイト系ステンレス鋼は優れた高温ク

クリープ特性を有しており、各種高温機器に使用されることから、クリープデータも多い。本系ステンレス鋼の 10^5 hクリープ破断強さを図21、 $1\%/36 \times 10^4$ ksのクリープ強さを図22に示す⁵⁶⁾。オーステナイト系は前述のように面心立方構造であるため体心立方構造のフェライト系に比べてクリープ破断強さ、クリープ強さともに優れ、 700°C 付近まで使用可能である。本系の中ではNbを含むType347がクリープ特性に最も優れ、Type304が最も劣る。Nbはクリープ中での M_{23}C_6 炭化物の凝集粗大化を抑制してクリープ特性を向上させる^{56, 57)}。また、Moを含むType316は、Moによる固溶強化により高温域において良好なクリープ特性を示す。

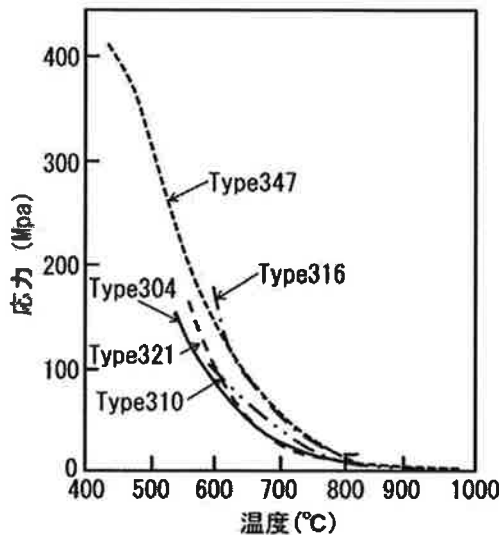


Fig.21 Creep rupture strengths at 10^5 h for typical austenitic stainless steels.

図21 各種オーステナイト系ステンレス鋼の 10^5 時間クリープ破断強さ

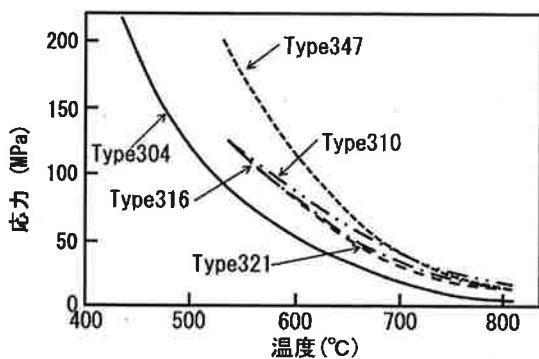


Fig.22 Creep strengths at $1\%/36 \times 10^4$ ks for typical austenitic stainless steels.

図22 各種オーステナイト系ステンレス鋼の $1\%/36 \times 10^4$ ksクリープ強さ

4.3 高温疲労, 熱疲労

4.3.1 高温疲労特性

高温で繰返し応力を受けて材料が損傷する現象を高温疲

勞という。降伏応力以下の繰返し荷重を受け、 10^4 サイクル以上で破壊する場合を高温高サイクル疲労、降伏応力以上の繰返し荷重を受け、 10^4 サイクル以下で破壊する場合を高温低サイクル疲労と呼んでいる。

金属材料の高温疲労は、常温での疲労と同様、微小き裂の核生成・成長→応力集中域での微視的き裂進展→破断に至る巨視的き裂進展の三つの主過程からなり、これらを支配する重要な因子は、疲労き裂前方の繰返し非弾性ひずみ (cyclic inelastic strain) であるが、温度、時間因子 (繰返し速度、ひずみ速度、応力・ひずみ波形)、雰囲気 (酸化、高温腐食等)、材料の組織変化 (回復、析出等) 等の影響のため常温疲労に比べて複雑となる。

一般的に、高温高サイクル疲労では常温のS-N (応力-破断繰返し数) 曲線に見られるような疲労限は見られない。各種オーステナイト系ステンレス鋼において常温から 600°C までは明瞭な疲労限が認められるが、 700°C 以上では認められなくなることが確認されている⁵⁹⁾。

また、一般的に、構造用鋼の常温での疲労強度は引張り強さと良い相関があるが、ステンレス鋼の高温疲労強度と各温度における引張り強さとの間にも、多少のばらつきはあるが、疲労強度は引張り強さの $0.4 \sim 0.6$ 倍となる相関が認められている⁶⁰⁾。

マルテンサイト系ステンレス鋼の高温高サイクル疲労強度は焼き戻し軟化により高温側で急激に低下するが、オーステナイト系では面心立方構造であることと炭化物の析出強化に起因して温度上昇とともに緩やかな強度低下を示す⁶⁰⁾。

高温低サイクル疲労特性は温度、ひずみ速度依存性が大きい。金澤ら⁶¹⁾は、SUS310の高温低サイクル疲労における繰返し 0.2% 耐力 (塑性ひずみ振幅が 0.2% の時の応力振幅) と塑性ひずみ範囲 10^{-2} に対する疲労寿命の温度、ひずみ速度依存性を調査した。それによると、繰返し 0.2% 耐力は温度に対して極大、極小を示し、温度上昇とともに耐力が低下する温度域で正のひずみ速度依存性が、増加する温度域で負のひずみ速度依存性が認められる。また、塑性ひずみ範囲 10^{-2} に対する疲労寿命は 200°C で極大を示し、その後温度上昇とともに単調減少する。低ひずみ速度条件下では 600°C で寿命は極小を示した後再び増加する。疲労寿命のひずみ速度依存性は $400 \sim 600^\circ\text{C}$ の温度域で著しく、ひずみ速度の低下とともに寿命は減少する。同様の傾向はSUS304、316でも認められる⁶²⁾。また、SUS321、347ではより高温側で寿命の極小を示し、 700°C でも顕著なひずみ速度依存性が認められる⁶³⁾。

高温低サイクル疲労による破壊形態は温度、ひずみ速度、ひずみ波形、ひずみレベルに依存する。オーステナイト系ステンレス鋼の疲労破壊形態を波形により整理すると次のようになる⁶¹⁾。対称三角波形では、高ひずみ速度下で粒内破壊が支配的で破面にストライエーションが形成され、低ひずみ速度下で粒界破壊が起る。台形波では、ひずみ速度

が $10^{-3}/s$ オーダーの時、圧縮保持および引張り-圧縮保持台形波でストライエーションを伴う粒内破壊となり、引張り保持台形波で粒界破壊となり粒界ファセットが小さなディンプルで覆われる。非対称三角波では、高速-低速波で粒内破壊が、低速-高速波で粒界破壊が支配的となる。一般的に粒界破壊が生じる場合には疲労寿命は短くなる。

ステンレス鋼の高温低サイクル疲労はクリープ温度域において顕著な時間依存性を示す。これをクリープ・疲労相互作用と呼び、クリープや疲労が独立に進行する場合に比べて破損寿命が短くなる。影響因子として、クリープの保持時間や疲労の繰返し周波数、荷重の変動幅、ひずみ速度、クリープと疲労の順序効果、雰囲気等が挙げられる。

4.3.2 熱疲労特性

高温機器で使用される材料は、機器の起動・停止に伴う加熱・冷却の繰返し温度変化で熱膨張・収縮をしようとするが、周りの拘束により材料内部に圧縮、引張りの繰返し応力が発生する。このような熱履歴に伴う応力の繰返しで材料が損傷する現象を熱疲労という。

熱疲労現象を図23⁶⁴⁾のように、試験片の両端が完全に固定され、温度 $T_1 \sim T_2$ ($T_2 > T_1$) の間で加熱・冷却の繰返しを受ける場合で考える。加熱・冷却の各サイクルにおいて試験片は熱ひずみ ϵ_t 、弾性ひずみ ϵ_e 、非弾性ひずみ ϵ_p を有するが、軸方向の伸び縮みは0であるから $\epsilon_t + \epsilon_e + \epsilon_p = 0$ なる関係が成り立つ。そのため、加熱時に圧縮、冷却時に引張りのひずみが生じる。 T_2 で試験片を固定したとすると、加熱・冷却サイクルに伴い、熱ひずみ ϵ_t は0と $-\alpha \Delta T$ の間を振動する (α : 平均熱膨張係数、 $\Delta T = T_2 - T_1$: 温度振幅)。最初の数サイクルでは温度と熱ひずみ ϵ_t の関係は (b) のように直線的だが、熱応力とひずみの関係は (c) のようにヒステリシスループを描く。 T_2 で固定された試験片の状態・点2から、冷却過程では曲線Aに沿って最初は弾性的な引張り応力を生じ、次に降伏して曲線は次第に寝てきて塑性流動を起こし、 T_1 の状態・点1に達する。次の加熱過程では、冷却過程で生じた引張り塑性ひずみのために元の曲線Aは通れず、曲線A' に沿って引張り弾性応力は減少し始め、ハウシinger効果により圧縮の塑性流動が早目に起って点2'に達する。ここでひずみは0になるが、試験片内には点2'に相当する圧縮応力が残留する。この温度では応力は緩和され点2'から点2''に減少する。そのため次の冷却過程では点2''を出発点として曲線Bに沿って点1'に達する。低温側では応力の緩和はないので次の加熱過程では点1'から曲線B'に沿って点2'''になる。ここで再び応力緩和が起り点2'''まで低下し、その後は曲線C-C'を通るループを描き、数回の繰返しによってヒステリシスループは曲線C-C'に収斂し定常状態となる。

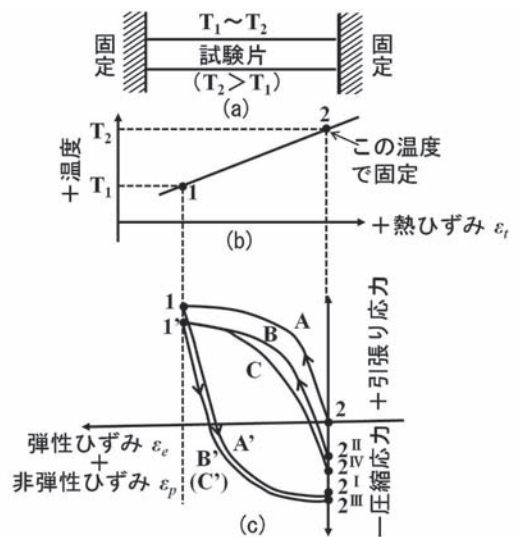


Fig.23 Schematic illustration of thermal fatigue.
図23 熱疲労の説明図

部材の熱膨張ひずみが拘束される場合に発生する応力は、上述のように高温時に圧縮応力となるが、実際の機器では外力との兼ね合いで引張り応力が働く場合もある。そのため、熱疲労試験は温度サイクルと機械的ひずみを重畳させて行う。最高温度時に最大引張りひずみ、最低温度時に最大圧縮ひずみが生じるように温度、ひずみ履歴を設定して行う試験を同位相 (in-phase) 熱疲労試験、逆の設定で行う試験を逆位相 (out-of-phase) 熱疲労試験と呼ぶ。熱疲労寿命は、上限温度に等しい一定温度下の低サイクル疲労より短くなる場合があり、この傾向は上限温度が高くなるほど、また、逆位相熱疲労より同位相熱疲労で顕著になる。さらに、逆位相熱疲労では下限温度での低サイクル疲労と同様の粒内破壊を示すが、同位相熱疲労では上限温度での低サイクル疲労と同様の粒界破壊を示す⁶⁵⁾。

ステンレス鋼の熱疲労特性については、発電用のオーステナイト系ステンレス鋼、自動車排気系用のフェライト系ステンレス鋼に関するデータが報告されている。

図24⁶⁶⁾に各種オーステナイト系ステンレス鋼の熱疲労の破損繰返し数と全ひずみ範囲の関係を示す。一般的に上限温度が高いほど塑性変形量が大きいため熱疲労強度は低下する。各鋼種の直線の傾きは $SUS321 < AISI302B < SUS304$ の順に大きく、低ひずみ範囲では高温耐力の高い鋼ほど寿命が長く、高ひずみ範囲で延性の良好な $SUS304$ の寿命が長いことに対応する。このように、本系ステンレス鋼の熱疲労特性は材料の高温強度とともに延性にも影響される。なお、 $SUS310S$ で試験結果がばらつき、特性も良くないのは試験中に粒界近傍に微細な析出物が析出し、粒界が脆弱化して粒界割れを生じたためである。

各種フェライト系ステンレス鋼板の100%拘束条件下での熱疲労寿命を $SUS304$ と比較して図25⁶⁷⁾に示す。フェライト系はオーステナイト系に比べて熱膨張が小さいため

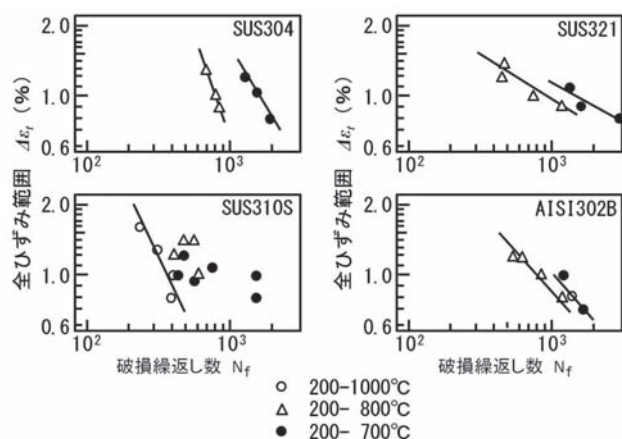


Fig.24 Thermal fatigue characteristics for typical austenitic stainless steels.
 図24 各種オーステナイト系ステンレス鋼の熱疲労特性

熱疲労寿命が長い。フェライト系の中では高温耐力の高い鋼ほど寿命は長くなっている。しかし、本系ステンレス鋼の熱疲労特性は、試験方法、試験機の種類、試験片形状、拘束率等により差異が見られ⁶⁶⁾、この傾向が必ずしも普遍的ではない。図26⁶⁹⁾に各種フェライト系ステンレス鋼の熱疲労寿命に及ぼす拘束率の影響を示す。拘束率が大きい時には高延性の鋼ほど長寿命を示し、拘束率が低い時には高耐力の鋼ほど長寿命となる。このように、拘束率の低下につれて熱疲労寿命は延性律速から強度律速に変化していく。

4.4 ステンレス鋼の高温強化法

一般的に、常温でのステンレス鋼の強化法としては、(1)加工硬化(転位強化)、(2)固溶強化、(3)結晶粒微細化強化、(4)析出強化・分散強化が挙げられる。その他、マルテンサイト変態を用いた強化法がある。

しかし、これらの強化法は高温で使用する材料の強化法としてはそのまま適用できない。高温では転位によるすべり変形に加えて粒界すべりも起る。特に、クリープ変形のようにひずみ速度が小さい場合には、この粒界すべりが重要となる。粒界すべりを抑制するためには結晶粒をできるだけ大きくして粒界面積を少なくする必要があり、上記(3)の結晶粒微細化強化は高温での強化法としては適用できない。

次に、高温での強化には転位によるすべりを起りにくくする必要がある。この場合、上記(1)の加工硬化も適用できない。なぜならば、冷間加工によって導入された転位は、高温では回復や再結晶によって消滅あるいは再配列して転位密度を低下させるからである。

したがって、高温での強化法としては、上記の(2)および(4)の強化法が適用できる。以下、これら二つの強化法についてもう少し詳細に説明する。

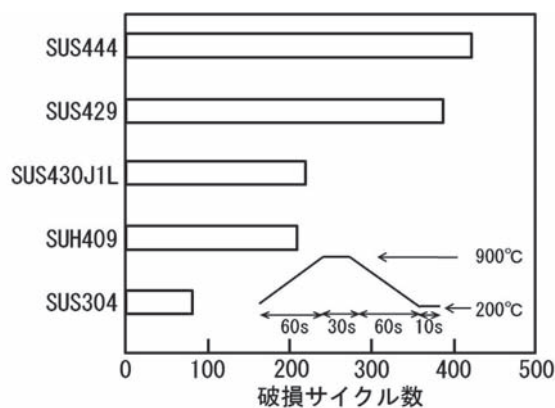


Fig.25 Thermal fatigue lives for typical ferritic stainless steels.

図25 各種フェライト系ステンレス鋼の熱疲労寿命

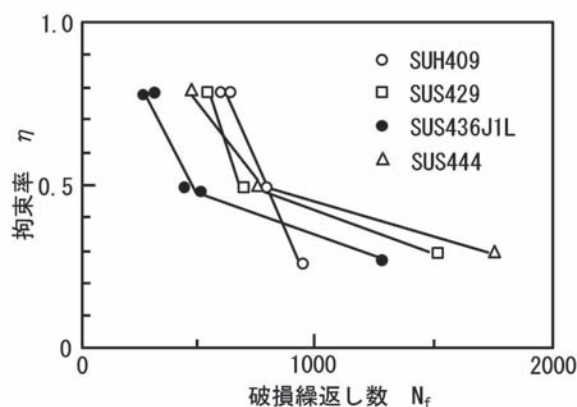


Fig.26 Effect of constraint ratio on thermal fatigue lives for typical ferritic stainless steels.

図26 各種フェライト系ステンレス鋼の熱疲労寿命に及ぼす拘束率の影響

4.4.1 固溶強化

高温での合金元素による固溶強化の機構としては、転位のすべり律速(引きずり抵抗)と転位の上昇運動(回復)律速が考えられる。まず、すべり律速の場合、合金中では溶質原子が転位の周りにCottrell雰囲気を作り、転位はこの雰囲気から引きずり抵抗を受けながら運動するためその抵抗が大きいほど高温強度が上昇する。溶質濃度が高いほど、また、溶質原子と溶媒原子の原子半径差が大きいほどその抵抗は大きく、高温強化に有効である。

一方、転位の上昇運動律速の場合には、合金元素の添加は溶媒原子の拡散係数、合金の積層欠陥エネルギーおよび剛性率を介して高温強度に影響を及ぼす。ステンレス鋼に溶質原子を固溶させることによって溶媒原子であるFeの自己拡散係数を低下させればステンレス鋼の高温強度を向上させることができる。また、積層欠陥エネルギーが低下すると転位の拡張幅が広がり、転位は上昇運動しづらくなり、高温強度は高くなる。さらに固溶元素による剛性率の増加はそのまま高温強度の上昇につながる。

なお、フェライト系やオーステナイト系ステンレス鋼の固溶強化元素については、図11、12 および13に示した。

4.4.2 析出強化・分散強化

第二相粒子を析出分散させると、常温の場合と同様に、析出粒子間距離に反比例して高温強度も上昇する。ステンレス鋼の高温強化に有効な析出物としては、 $M_{23}C_6$ 、Nb (C,N)、Ti (C,N) 等の炭窒化物、Laves 相等の金属間化合物が挙げられる。

しかしながら、これらの析出分散粒子は、高温での使用中に凝集粗大化あるいは再固溶するため、ステンレス鋼において析出・分散強化を適用する場合には、金属組織の安定性が重要であり、材料の使用温度、応力、時間の影響を考慮する必要がある。

5. おわりに

ステンレス鋼を高温で使用する際に生じる様々な現象を、化学的損傷と機械的損傷に分けて解説し、それらの損傷に対する各種ステンレス鋼の性能に関するデータを紹介した。

実環境下では、これらの現象が個々に生じるのではなく、互いに影響を及ぼし合うため、損傷はさらに複雑なものとなり、材料の劣化もより早くなる。そのため、材料の選択に際しては、その点を考慮する必要がある。

今後、材料の使用環境はますます過酷化していくものと思われ、高温用材料としてのステンレス鋼の重要性が増していくものと思われる。

参考文献

- 1) 腐食防食協会編：「金属材料の高温酸化と高温腐食」，丸善，（1982）。
- 2) 齋藤安俊，阿竹徹，丸山俊夫編訳：「金属の高温酸化」，内田老鶴圃，（1986）。
- 3) 新居和嘉：防食技術，26（1977），389。
- 4) 本間禎一：防食技術，25（1976），251。
- 5) J.Stringer：Corros. Sci.，10（1970），513。
- 6) 池偉夫，岡部広文，辻栄治：日本金属学会誌，44（1980），509。
- 7) J.E.Croll and GR.Wallwork：Oxid. Met.，4（1972），121。
- 8) W.B.A.Sharp：Corros. Sci.，8（1968），717。
- 9) 中村貞幸，平松直人，植松美博：日新製鋼技報，66（1992），49。
- 10) S.S.Brenner：J. Electrochem. Soc.，102（1955），7。
- 11) 小林裕，藤原最仁：日本冶金技報，3（1994），312。
- 12) 富士川尚男，村山順一郎，藤野允克：鉄と鋼，69（1983），678。
- 13) 根本力男：日本冶金技報，6（1997），32。
- 14) 富士川尚男，村山順一郎，藤野允克，諸石大司：鉄と鋼，67（1981），169。
- 15) 富士川尚男，村山順一郎，藤野允克，諸石大司，庄司雄次：鉄と鋼，67（1981），159。
- 16) T.Moroishi, H.Fujikawa and H.Makimura：J. Electrochem. Soc.，126（1979），2173。
- 17) 永井宏：鉄と鋼，70（1984），23。
- 18) 平松直人，宮楠勝久，植松美博：日新製鋼技報，63（1990），145。
- 19) 衣笠雅普，飯泉省三，手島鎮博，清水勇：日新製鋼技報，32（1975），145。
- 20) 薄田寛，作本嘉郎，原田良夫，秋田卯介：三菱重工技報，8（1971），649。
- 21) S.Mrowec：Corros. Sci.，7（1967），563。
- 22) C.T.Fujii and R.A.Meussner：J.Electrochem. Soc.，111（1964），1251。
- 23) 諸石大司：防食技術，25（1976），97。
- 24) M.Warzee, J.Henmout, M.Maurice, C.Sonnen and J.Waty：J. Electrochem. Soc.，112（1965），670。
- 25) 小若正倫，永田三郎：日本金属学会誌，36（1972），486。
- 26) ステンレス協会：ステンレス鋼データブック建材編，（1995），27。
- 27) 川崎龍夫，佐藤信二，小野寛，大橋延夫：川崎製鉄技報，8（1995），437。
- 28) 根本力男：「ステンレス鋼の基礎と上手な使い方」，日刊工業出版，（2000）。
- 29) 西田恵三：防食技術，30（1981），409。
- 30) 雑賀喜規，大友暁：防食技術，26（1977），515。
- 31) H.J.Grabhe, R.Möller and A.Shaas：“High Temperature Alloys in Aggressive Environments”，Proc. Petten Int. Conf.，Edited by I.Kirman, Metal Society, London,（1980），165。
- 32) J.F.Mason, J.J.Moran and E.N.Skinner：Corrosion，16（1960），593t。
- 33) J.J.Moran, J.R.Mihalisin and E.N.Skinner：Corrosion，17（1961），191t。
- 34) 横田孝三，加藤正一，根本力男：鉄と鋼，50（1964），1963。
- 35) 大塚伸一：第21回コロージョンセミナー・テキスト，腐食防食協会，（1994），129。
- 36) 根本力男，安達哲男：腐食防食協会'80春季学術講演大会講演予稿集，（1989），193。

- 37) E.L.Simmons and G.V.Browning : Corrosion, 11 (1955) , 505t.
- 38) J.A.Goebel and F.S.Pettit : Metall. Trans., 2 (1971) , 2875.
- 39) 宮川大海, 吉葉正行 : 防食技術, 31 (1982) , 412.
- 40) ステンレス協会編 : 「ステンレス鋼便覧—第3版—」, 日刊工業新聞社, (1995) .
- 41) 大村圭一, 藤田展弘, 菊池正夫, 鈴木亨, 弘重逸朗 : 材料とプロセス, 4 (1991) , 1796.
- 42) 菊池正夫 : 材料とプロセス, 14 (2001) , 689.
- 43) 宮崎淳, 宇城工, 富樫房夫, 吉岡啓一 : 材料とプロセス, 4 (1991) , 886.
- 44) 奥学 : 日本金属学会シンポジウム「自動車用材料の高温特性の最先端」予稿, (2000) , 5.
- 45) 植松美博, 星野和雄 : 鉄と鋼, 69 (1983) , 686.
- 46) B.P.Kashyap, K.Mac Taggart and K.Tangri : Phil. Mag., 57 (1988) , 97.
- 47) 泉久司, 中道浩 : 材料, 30 (1981) , 46.
- 48) 丸山公一, 中島英治編著 : 「高温強度の材料科学」, 内田老鶴圃, (1997) .
- 49) 堀内良, 金子純一, 大塚正久訳 : 「材料工学入門」, 内田老鶴圃, (2004) .
- 50) 近藤義弘, 松尾孝, 篠田隆之, 田中良平 : 鉄と鋼, 65 (1979) , 896.
- 51) 富士川尚男, 牧浦宏文, 吉川州彦, 三浦実, 八木基雄, 湯沢浩 : 火力原子力発電, 31 (1980) , 761.
- 52) 吉田照夫, 小川豊, 長崎隆吉 : 鉄と鋼, 59 (1973) , 949.
- 53) 中澤崇徳, 安保秀雄, 谷野満, 小松肇 : 鉄と鋼, 75 (1989) , 825.
- 54) K.C.Thomas and E.B.Weglein : Trans. ASM, 56 (1963) , 566.
- 55) 三好栄次 : 学振第123耐熱金属材料委員会研究報告, 8 (1967) , 231.
- 56) 菊池正夫, 榊原瑞夫, 乙黒靖男, 橋本勝邦, 三村裕幸, 藤田利夫 : 鉄と鋼, 76 (1990) , 115.
- 57) 耳野亨, 木下和久, 峯岸功, 篠田隆之 : 鉄と鋼, 57 (1971) , 59.
- 58) ステンレス協会編 : 「ステンレス鋼便覧」, 日刊工業新聞社, (1973) .
- 59) 金澤健二, 山口弘二, 吉田進 : 材料, 23 (1974) , 835.
- 60) 金澤健二, 山口弘二, 佐藤守夫, 西島敏 : 材料, 37 (1988) , 254.
- 61) 金澤健二, 山口弘二, 西島敏 : 鉄と鋼, 74 (1988) , 1097.
- 62) S.Yoshida, K.Kanazawa, K.Yakaguchi, M.Sasaki, K.Kobayashi and N.Suzuki : Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 19 (1977) , 247.
- 63) S.Yoshida, K.Kanazawa, K.Yakaguchi, M.Sato, K.Kobayashi and N.Suzuki : Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 20 (1978) , 60.
- 64) 日本金属学会編 : 新制金属講座新版材料編「耐熱合金」, 日本金属学会, (1964) .
- 65) S.Taira, M.Fujino and R.Ohtani : Fatigue Eng. Mate. Struc., 1 (1979) , 495.
- 66) 田中照夫, 飯泉省三, 衣笠雅晋, 藤岡外喜夫 : 鉄と鋼, 63 (1977) , 748.
- 67) 井上宜治, 菊池正夫 : 新日鉄技報, No.378 (2003) , 55.
- 68) 奥学, 中村定幸, 平松直人, 植松美博 : 日新製鋼技報, 66 (1992) , 37.
- 69) 宮崎淳, 石井和秀, 佐藤進 : 川崎製鉄技報, 30 (1998) , 99.