

連携記事

Moフリー型高耐熱フェライト系 ステンレス鋼の開発

Development of Mo-free Heat Resistant Ferritic Stainless Steel

中村徹之

Tetsuyuki Nakamura

JFEスチール(株)

スチール研究所 ステンレス鋼研究部

主任研究員

1 はじめに

ステンレス鋼とは、Crを10.5%以上含む合金鋼のことを指し¹⁾、使用環境中で鋼表面にCr主体の保護性のある皮膜(酸化物)を形成することで優れた耐食性や耐酸化性を有している。ステンレス鋼には、Crに加えてNiを含有したオーステナイト系と、Niを含まないフェライト系の2つがあるが、さらに、用途や使用環境に応じてMo等の元素を含有させることで、より特性が高められたステンレス鋼が種々開発されてきた^{2,3)}。しかし、CrをはじめNi、Moといったステンレス鋼の特性を高めることができる元素は、その多くが地球上の存在量が稀であるか、技術的・経済的に可採年数が限られたレアメタルであり、資源の偏在性も手伝って価格変動が大きくなっている。そのため、ステンレス鋼メーカー各社では、これらレアメタルの使用量を低減したステンレス鋼の開発を推進してきた。例えば、JFE443CT (21%Cr-0.4%Cu-0.3%Ti)⁴⁾は、Niを含まない代わりに比較的安価な原料であるCuとTiをそれぞれ微量含有することで、最も汎用的に使用されているステンレス鋼であるSUS304 (18%Cr-8%Ni)と同様以上の耐食性を有しており、SUS304に代えて建築材料や厨房機器などに使用されている。

ステンレス鋼は耐食性の他、耐熱性にも優れているため、400℃を超える高温環境下でも使用される。オーステナイト系ステンレス鋼は面心立方構造であり体拡散が小さく、600℃以上の高温域で高い強度を示す。そのため、長時間高温域で使用され、クリープ特性が必要となる発電プラントの構造材料等に使用されている³⁾。一方でフェライト系ステンレス鋼は体心立方構造であり、500℃以上でその強度はオーステナイト系ステンレス鋼に比べて劣る。しかし、フェライト系ステンレス鋼はオーステナイト系ステンレス鋼に比べ

て熱膨張係数が30%程度小さいため、加熱と冷却が繰り返される用途、例えば自動車の排気管等での使用に適している³⁾。このとき、フェライト系ステンレス鋼の高温強度(耐力)を高めるため、NbやMo、Wといった固溶強化元素が添加される⁵⁾が、これらの元素もレアメタルであり、添加量の低減が求められている。

本報では、従来強化元素として広く用いられてきたMoを全く添加せずにフェライト系ステンレス鋼の耐熱性を向上させた技術開発について報告する。

2 自動車排気管用ステンレス鋼

2.1 高温排気管部品に求められる耐熱疲労性

図1に示すように、自動車のエキゾーストマニフォールドやマフラー等の排気管部品には、耐熱性や耐食性が必要なことからステンレス鋼が多く使用されている⁶⁾。自動車の排気管部品は、その上流側と下流側で材料に求められる特性が異なり、エンジンに近い上流側(例えばエキゾーストマニフォールド)では、エンジンから800℃を超える高温の排ガスが流れ込んでくるため、耐熱性が必要となる。一方、マフ

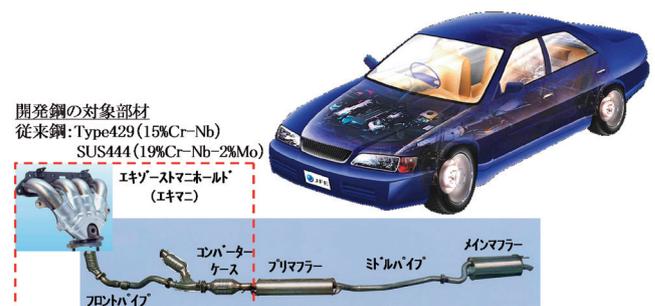


図1 ステンレス鋼が使用される自動車排気管部品例⁶⁾

ラーのようにエンジンから離れた下流側では、排ガス温度が低下しており、排ガスが結露した凝縮水や外部から付着した塩分に対する耐食性が求められる。

エキゾーストマニフォールドなど、高温排気管部材に求められる耐熱性を具体的に表1に示す。中でも最も重要とされているのが耐熱疲労性である。熱疲労現象を模式的に図2に示す。自動車のエンジンを起動すると、高温の排ガスが流れ込んでくるため排気管部材は加熱される。このとき素材(金属)は熱膨張しようとするが、他部品と接続されているため、自由に膨張することができず膨張が拘束され、自由膨張した場合に比べて圧縮ひずみ(応力)が生じる。一方、エンジンを停止すると部品は冷却され、素材は逆に熱収縮しようとするが、これも拘束されて引張ひずみ(応力)が生じる。これらの圧縮ひずみと引張ひずみが繰り返し発生し、蓄積することで破壊に至る現象が熱疲労である。耐熱疲労性は図3に模式的に示した熱疲労試験で評価される⁷⁾。熱疲労試験では、昇降温サイクル中に予め測定した自由膨張に対して所定の割合(拘束率)をかけた圧縮ひずみおよび引張ひずみを付与する。それを繰り返し、試験の最低温度(例えば200℃)における最大引張応力(荷重)の値が、試験初期の値に対して所定の割合(例えば70%)まで低下したサイクル数を寿命として評価する。エキゾーストマニフォールドなど排気管部材は管形状

表1 高温排気管部材に求められる耐熱性

特性	現象
耐熱疲労性	昇温と降温の繰返しに起因した破壊
高温疲労特性	高温での振動に起因した破壊
高温強度	熱疲労、高温疲労特性の向上に必要
耐酸化性	高温での耐食性
耐高温塩害腐食性	塩水付着+高温環境下での耐食性

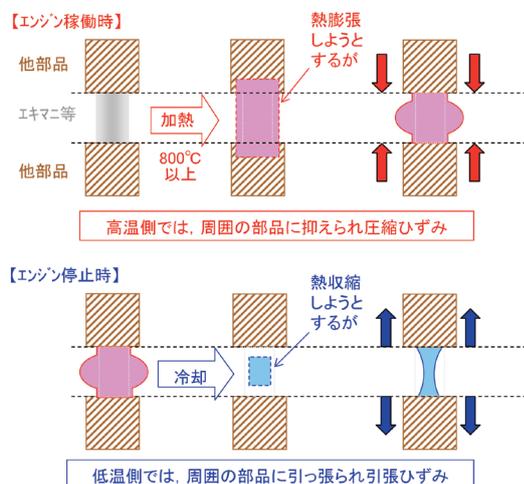


図2 熱疲労現象の模式図

であるが、管形状の試験片ではその真円度や板厚偏差によって熱疲労試験における寿命が大きく変動してしまい、材料そのものの耐熱疲労性を正しく評価できない可能性があるため、試験片形状の影響を受けにくい中実丸棒試験片での試験も行われている。耐熱疲労性を向上させるためには、熱膨張係数を小さくすることや、弾性限を大きくすることが有効な手段である。

2.2 材料の変遷

従来、エキゾーストマニフォールドには铸铁製のものが使用されていた。しかし、80年代以降、軽量化を目的としてステンレス鋼板(例えばType409 (11%Cr-0.2%Ti))が使用され始めた。熱疲労は、先に述べたように昇降温に伴う熱膨張、熱収縮に起因して起こる疲労破壊であるため、高温強度の高いオーステナイト系ステンレス鋼よりも、熱膨張係数の比較的小さいフェライト系ステンレス鋼の方が耐熱疲労性に有利であり多く使用されている。さらに耐熱疲労性を向上させるには、高温から室温まで全ての温度域における強化(高耐力化)が必要であり、従来は、Nbを添加して耐熱性を高めたType429 (15%Cr-0.4%Nb)⁵⁾、さらにMoも添加して耐熱性を高めたSUS444 (19%Cr-0.5%Nb-2%Mo)⁵⁾等の耐熱フェライト系ステンレス鋼が多く使用されてきた。NbやMoはいずれも鋼中で固溶強化元素として鋼を強化することで耐熱性を高める元素であり⁸⁾、固溶強化は室温から高温まで全温度域で鋼の強化に寄与するため、耐熱疲労性向上には非常に有効である。しかし、これらの固溶強化元素はいずれもレアメタルであることに加え、固溶強化によって十分な高温強度を得るためには、その合金量を多くする必要があり、耐熱疲労性の向上に伴い、室温における加工性が低下してしまうという課題を有している。

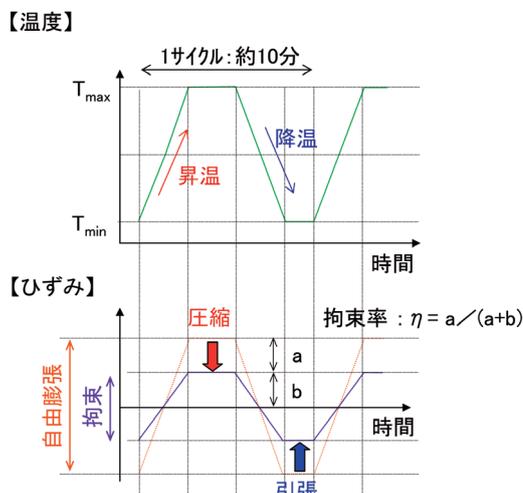


図3 熱疲労試験方法

2.3 Mo 使用量削減のニーズ

2004年頃、ステンレス鋼生産量の増加や中国の鉱山での事故、Mo 鉱山の減産等をきっかけとして、Moの原料価格が大きく高騰⁹⁾し、その後も不安定な状態が続いている。以降、鉄鋼メーカーのみならず、自動車メーカーにおいてもレアメタルを含む鋼材の使用量を低減する方針が打ち出されている。一方で、近年、自動車の排ガス温度は燃費向上のために高くなる傾向にあり、エキゾーストマニフォールド用材料についてもType429では耐熱性が不十分であり、SUS444クラスの耐熱性が必要となるケースが増えてきている。また、車体の軽量化を目的として鋼板の薄肉化も推進されており、より薄い鋼板を使用しても部品としての耐熱性を確保するため、より高い耐熱性を有する鋼板に対するニーズは大きくなっている。以上のような背景の下、自動車の高温排気管部品には、Moを使用せずにSUS444と同等以上の耐熱性を有する新しい省資源型耐熱ステンレス鋼の開発が求められていた。

3 耐熱性向上技術開発

3.1 開発の考え方

上述したように、耐熱性の向上に有効な固溶強化元素はそのほとんどがレアメタルである。レアメタルの添加量を低減した高耐熱ステンレス鋼を開発するため、NbやMoによる固溶強化以外の強化機構の活用を検討した。高温域でも有効な強化機構として、固溶強化に次いで挙げられるのは析出・分散強化である。析出・分散強化は固溶強化に比べて少ない合金量で大きな強化量を得られる利点を有しており、一般に、析出・分散強化が期待できる析出物としては炭窒化物やLaves相などの金属間化合物が知られている。しかし、従来の耐熱フェライト系ステンレス鋼では、これらの析出物は800℃を超える高温域では鋼中に固溶するか粗大化が進行し、長時間の使用中に次第に強化に寄与できなくなるため、その強化効果は限定的である。また、これらの析出物には構成元素としてNbが含まれることが多く、析出物の析出、粗大化とともに固溶Nb量が減少してしまい、固溶強化効果の低減にもつながってしまう。そこで、炭化物や金属間化合物以外の析出物による強化とレアメタル以外の元素による固溶強化について検討した。

3.2 開発技術① Cu析出・分散強化の活用

炭窒化物やLaves相の他に析出・分散強化が期待できる析出物として、 ϵ -Cuが挙げられる。 ϵ -Cuは、600℃～700℃の温度域で図4に示すように微細(数nm以下)に析出し、鋼を大きく強化する。一方で、800℃を超えると ϵ -Cuは鋼中に再固溶するが、この析出-固溶現象を耐熱疲労性向上に活用す

ることができる¹⁰⁾。すなわち、室温から800℃以上までの昇降温の繰り返しにおいて、 ϵ -Cuは600℃～700℃での微細析出と、800℃以上の高温域での固溶を繰り返すため、長時間の使用後にも粗大化しにくく、強化に寄与し続けることが可能となる。鋼に適量のCuを添加することにより、耐熱疲労性は大きく向上することが確認できた。しかし、後述するように、Cuを添加するのみでは目標であるSUS444の耐熱疲労性には及ばず、Moの完全フリー化は達成できなかった。この理由として、 ϵ -Cuが析出する700℃以下においては長時間の使用後にも十分な強度が得られる一方で、 ϵ -Cuが固溶する800℃以上の高温域では ϵ -Cuによる析出・分散強化効果が得られず、強度が不十分であることが考えられる。たとえCuの添加量を増加しても、 ϵ -Cuの粗大化を促進させてしまい、かえって耐熱疲労性は低下する。熱疲労には、室温から高温まで全温度域の強度が熱疲労には寄与するため、700℃以下の温度域での高強度化も効果を有するが、最も材料の強度が低下する高温域での強度向上が必要不可欠であった。

3.3 開発技術② 固溶強化元素としてのAlの活用

Cuの析出・分散強化効果が得られない800℃以上の高温域での強化について、他の強化技術で補うことを検討した。この温度域で長時間使用した場合にも析出物による析出・分散強化効果を発揮させるのは困難であり、レアメタル以外で固溶強化効果を有する新しい元素の探索を行った。高温域における固溶強化に関しては、溶質原子の引きずり抵抗 τ_d が式(1)で表され、易動度 B_d が式(2)で表されるため、溶質原子の溶媒原子(鉄鋼におけるFe)との原子サイズ差(ミスフィット η)に加え、溶質原子の拡散係数 D_i も寄与する^{11,12)}。

$$\tau_d = v / B_d \quad (v: \text{転位速度}, B_d: \text{易動度}) \dots\dots\dots (1)$$

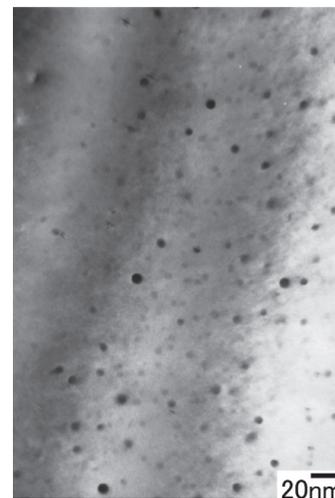


図4 ステンレス鋼中に析出した ϵ -Cuの観察例

ここで、易動度 $B_d = D_i \cdot k_b \cdot T / (68 \cdot C_s \cdot N \cdot G^2 \cdot \eta^2 \cdot R^6 \cdot b)$ (2)
 (K_b : ボルツマン定数、 T : 絶対温度、 C_s : 溶質原子濃度、 N : 単位体積当たり原子数、 G : 剛性率、 R : 溶媒原子半径、 b : バーガースペクトル)

これらのパラメータを考慮し、Crに対する相対的な固溶強化能を理論的に計算した結果を図5に示す。従来から固溶強化元素として知られるNb、Moの強化能が大きいことに加え、これまでは固溶強化元素としてはほとんど活用されていないAlの固溶強化能が比較的大きいことが計算結果から示唆され、この結果に基づきAlを固溶強化元素として活用することとした。

800℃における高温強度に及ぼすAl添加の影響を図6に示す。Al添加による強度増加は、通常高温引張試験が行われるようなひずみ速度が大きい場合 (ひずみ速度: $10^{-3}/s$) と比較して、熱疲労現象に対応するようなひずみ速度が小さい場合 (ひずみ速度: $10^{-5}/s$) に顕著に見られた。800℃において、Al添加鋼に異なるひずみ速度で20%のひずみを付加したときの組織を図7に示す。ひずみ速度が大きい場合には亜粒界の形成が多く見られたのに対し、ひずみ速度が小さい場合には亜粒界の形成は僅かで、粒内に転位が絡み合って分布している様子が見られた。これは転位が溶質原子を引きずって移動していることを示しており、Alが固溶強化元素としての効果を有していることが示唆された。

先に述べたように、熱疲労の高温域においては熱膨張が拘束されるため、自由膨張に対して圧縮のひずみが負荷される

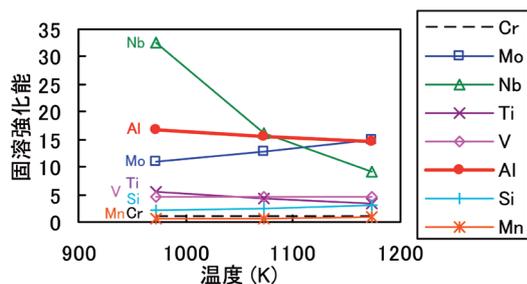


図5 各元素の α Fe中固溶強化能計算結果

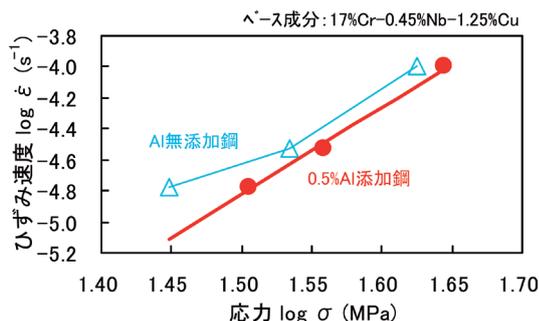


図6 800℃における応力とひずみ速度の関係⁶⁾

が、常温における状態に比べるとクリープにより引張のひずみが生じるため、試験片は引張試験時と同様にネッキングを生じ断面積が低下する。通常、耐熱疲労性の評価には試験の最低温度 (本試験においては200℃) における応力 (荷重) の値を用いるが、本研究においては高温域での変形に着目するため、試験片平行部の最もくびれた部分の断面積の値を用いた。熱疲労試験における試験片の断面積変化を図8に、1400サイクル時の試験片平行部観察結果を図9に示す。Alを添加したことにより、試験片断面積の減少は緩やかになり、寿命も増加した。Alを添加することで固溶強化により高温域における変形 (ネッキング) が抑制され、耐熱疲労性が向上することが確認された。

4 完全Moフリー型耐熱ステンレス鋼 JFE-TF1 の特性

以上の知見に基づき、完全Moフリー型高耐熱フェライト系ステンレス鋼JFE-TF1 (17%Cr-0.45%Nb-1.2%Cu-0.3%Al) が開発された。Cuに加えてAlを適量添加した開発鋼の熱疲労寿命を従来鋼と比較して図10に示す。Cu単独添加鋼ではSUS444の寿命には及ばなかったが、CuとAlを複合添加した開発鋼はSUS444と同等以上の耐熱疲労性が得られた。すなわち、Alを固溶強化元素として活用することにより

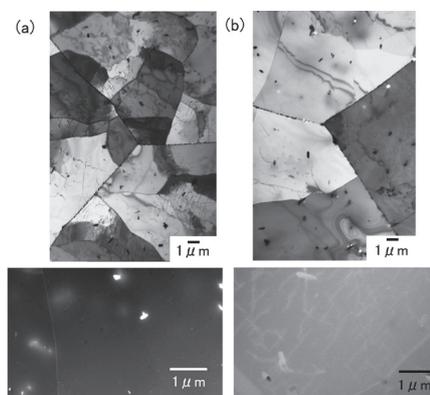


図7 17%Cr-0.45%Nb-1.25%Cu-0.5%Al鋼の800℃、20%ひずみ付与後のTEM組織写真⁶⁾ ひずみ速度: (a) $2 \times 10^{-3} s^{-1}$ 、(b) $4 \times 10^{-5} s^{-1}$

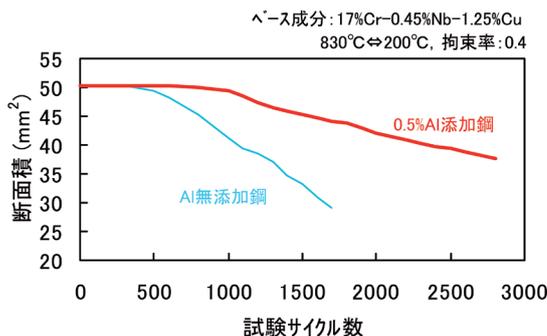


図8 熱疲労試験中の断面積変化⁶⁾

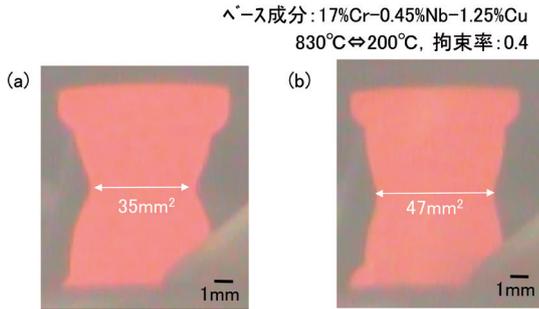


図9 熱疲労試験1400サイクル時の試験片観察結果
(a) AI無添加鋼、(b) 0.5%AI添加鋼

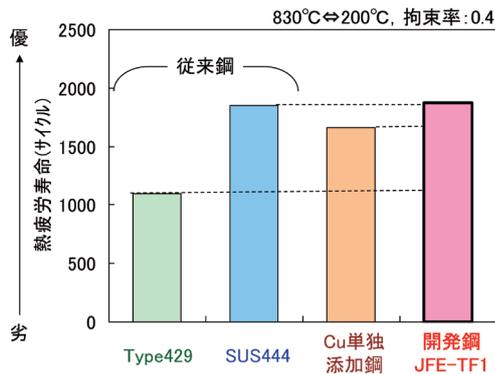


図10 開発鋼の熱疲労寿命

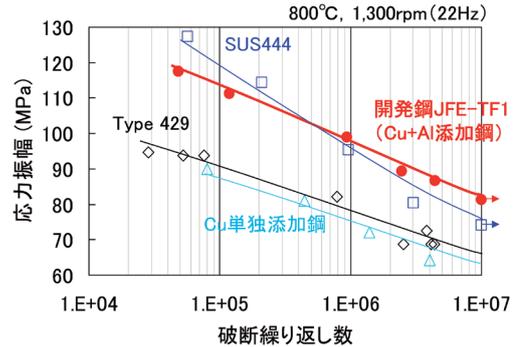


図11 高温平面曲げ疲労試験結果

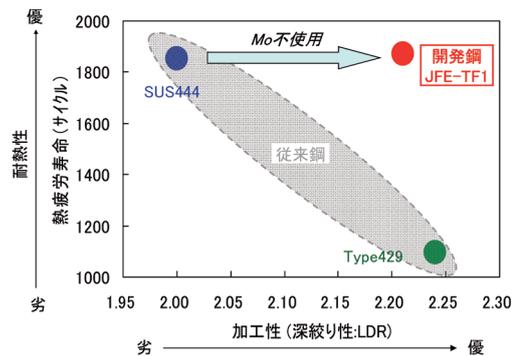


図12 完全Moフリー開発鋼の耐熱疲労性と加工性⁶⁾
(熱疲労条件: 830°C⇔200°C、拘束率0.4)

耐熱疲労性を向上させ、Cuの析出・分散強化と複合することでSUS444と同等以上の耐熱疲労性が得られた。また、熱疲労とともに重要な耐熱性の1つである高温疲労特性(耐振動疲労性)を図11に示す。800°CではCuは固溶温度域であるため強化効果が小さいが、Al添加により 10^7 回疲労限が大きく向上する。さらに、Moフリー化したことにより加工性はSUS444に比べて大きく向上し、従来SUS444では加工できなかった複雑な形状の部品への加工も可能となる。図12に耐熱疲労性と加工性(深絞り性)のバランスを示す。開発鋼はType429と同等の良好な加工性を有している。

5 おわりに

本開発では、従来の代表的な耐熱フェライト系ステンレス鋼であるSUS444のMoをフリー化するために、CuとAlを組み合わせることで耐熱性を高める技術を開発した。NiやMo等のレアメタルはステンレス鋼の種々特性を向上させることが可能であるが、用途ごとの使用環境に合わせて必要な特性を考慮し、レアメタルを使用せずにその特性を向上させることが今後の開発に求められている。資源が限られるレアメタルを添加したステンレス鋼は現在もまだ多く使用されており、今後もレアメタルの添加量を減らすことを可能にする高耐熱化、高耐食性化技術開発が継続して行われていくと考えられる。

参考文献

- 1) JIS G 0203
- 2) JIS G 4305
- 3) 遅沢浩一郎: ステンレス鋼の科学と最新技術, 細井祐三 監修, ステンレス協会, 東京, (2011)
- 4) 石井和秀, 石井知洋, 宇城工, 柳沼寛, 山下英明: あたりあ, 47 (2008) 1, 45.
- 5) 宮崎淳, 郡司牧男, 吉岡啓一: 川崎製鉄技報, 25 (1993) 2, 112.
- 6) 中村徹之, 太田裕樹, 加藤康: あたりあ, 54 (2015) 1, 18
- 7) 新制金属講座新版材料編「耐熱合金」, 日本金属学会, (1964)
- 8) 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.
- 9) 濱井昂弥: JOGMEC 金属資源レポート, (2011) 11, 75.
- 10) 富田壮郎, 奥学: 日新製鋼技報, 90 (2009), 30.
- 11) A.H.Cottrell: Dislocations and Plastic Flow in Crystals, Oxford Univ. Press, London, (1953), 139.
- 12) A.H.Cottrell and M.A.Jaswon: Proc. Phys. Soc., A199 (1949), 104.

(2017年1月26日受付)