

## 耐熱鋼の断続加熱下における酸化挙動\*

鈴木 隆志\*\*・川端 紀雄\*\*\*

## Oxidation Behavior of Heat Resisting Steels under Cyclic Heating

Takashi SUZUKI and Norio KAWABATA

## Synopsis:

In recent years there has been a need for materials that sustain satisfactorily at higher temperature in automobile exhaust emission control systems. In order to select the materials for such cyclic services, scaling resistance of a number of commercial heat resisting steels have been investigated for long period under cyclic heating in air between 800 and 1 200°C.

Oxidation behavior is dependent upon both microstructure and chemical composition of alloys. The ferritic alloys exhibit better resistance to scaling than the austenitic alloys. Fe-Cr-Al alloys show excellent oxidation resistance at high temperature, but deformation of specimen occurs. Austenitic alloys show a general trend of improved resistance to scaling with increasing Cr, Ni and Si contents. 18-8 stainless steels bearing a small amount of Ti or Nb plus Ta show also improved resistance.

## 1. 緒 言

近年、自動車の排出ガスによる大気汚染公害が大きな社会的問題となっており、その対策としてエンジンの改良のほか排ガスを浄化する装置が開発されつつある。排ガス浄化装置には再燃焼容器（サーマルリアクタ、アフターバーナなど）のように1000°Cあるいはそれ以上の高温に暴露されるものや、各種触媒を用いて約800°C付近で浄化する触媒コンバータ方式などがある。自動車はその特性上、走行、停止が頻繁にくりかえされるもので

あり、そのためこれらの浄化装置もきびしい温度変動下にさらされる。したがって、このような環境で使用する構成材料の耐酸化性は断続加熱試験によつて評価されるべきであるが、長時間のデータは少ない。そこで、単純熱サイクル試験により規格の各種ステンレス鋼および耐熱鋼について、最高3000サイクル、延べ1000hの長時間試験を行なつたので報告する。

## 2. 試料および実験方法

実験に用いた試料の主要化学成分を Table 1 に示す。

Table 1. Chemical composition of alloys tested (wt%).

Alloy	C	Si	Mn	Ni	Cr	others
SUH 409	0.05	0.89	0.10	0.10	11.59	Ti 0.06
SUS 405	0.07	0.51	0.35	0.12	13.28	Al 0.14
SUS 430	0.06	0.35	0.38	0.23	16.60	
SUH 446	0.13	0.44	0.97	0.31	25.00	N 0.21
FCH 2-2A	0.02	1.17	0.59	0.16	18.39	Al 1.98
FCH 2-4A	0.04	0.36	0.26	0.24	17.41	Al 3.73
SUS 304	0.07	0.81	1.25	8.75	18.25	
SUS 321	0.06	0.67	1.56	10.04	17.46	Ti 0.33
SUS 347	0.06	0.55	1.46	11.16	18.12	Nb+Ta 0.77
SUS 316	0.06	0.71	1.02	10.49	16.83	Mo 2.27
AISI 302 B	0.11	2.87	1.59	9.61	17.84	
DIN 4828	0.09	2.03	1.72	12.55	19.40	
SUS 309 S	0.06	0.77	1.47	14.24	22.23	
SUH 310	0.10	0.58	1.59	20.12	25.09	
AISI 314	0.10	2.18	1.01	20.33	22.72	REM 0.21

\* 昭和 47 年 10 月 本会講演大会にて発表 昭和 51 年 9 月 8 日 受付 (Received Sep. 8, 1976)

\*\* 日本金属工業(株)相模原製造所 工博 (Sagamihara Works, Nippon Metal Industry Co., Ltd.)

\*\*\* 日本金属工業(株)相模原製造所 (Sagamihara Works, Nippon Metal Industry Co., Ltd., 1-30 Oyama-cho Sagamihara 229)

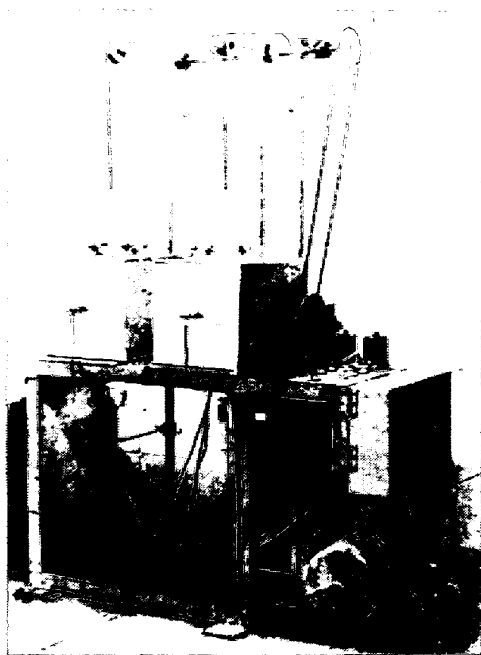


Photo. 1. Cyclic heating test apparatus.

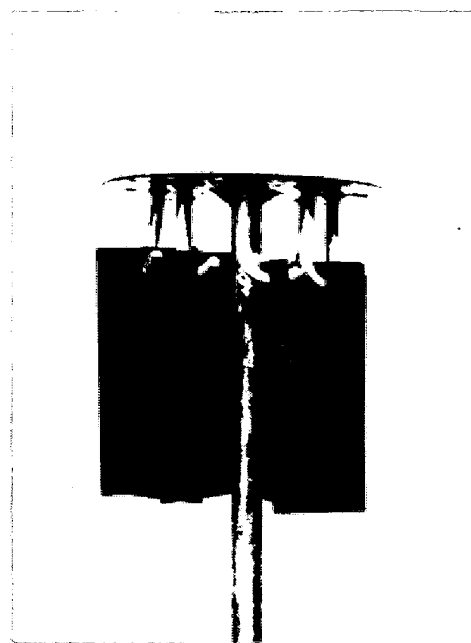


Photo. 2. Specimens and their holder for cyclic heating apparatus.

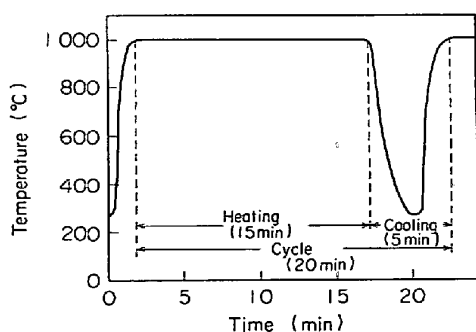


Fig. 1. Variation of surface temperature of specimen during thermal cycling.

フェライト系はCr量の異なる SUH409, SUS405, SUS430, SUH446のほか、Fe-Cr-Al合金のFCH2 (Al量2%および4%)の6鋼種を用い、オーステナイト系は18-8鋼のSUS304, 321, 347, 316, AISI 302B, さらにCr, NiあるいはSi量の多いSUS309S, DIN4828, SUH310およびAISI314の9鋼種からなっている。いずれも厚さ1.5mmの冷間圧延板で1.5×20×50mmの試験片に成形し、表面をエメリー紙#500まで研磨後、脱脂処理を行ない、試験に供した。

試験装置はPhoto. 1に示すもので、堅型の加熱炉内に吊り下げた試験片を周期的に上下させ、自動的に加熱、空冷を行なうようになっている。加熱炉内にはPhoto. 2のように1炉について同時に8個の試験片をセットすることができる。

試験は大気中800~1200°Cの各温度において、15min加熱後5min空冷のくりかえしで行なつた。この

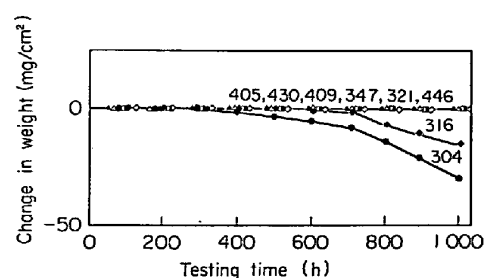


Fig. 2. Scaling resistance of some alloys at 800°C.

サイクルはH. L. EISENSTEIN<sup>4)</sup>の方法に準じたものであるが、Fig. 1に示すように加熱は正味15minとし、空冷時間は冷却と昇温時間を含めて5minに設定している。なお、空冷時の試験片表面温度は加熱温度にほとんど関係なく約250°Cまで低下する。試験は最高3000サイクル(延べ1000h)まで行ない、約100hごとに表面スケールをナイロンブラシで剝離した後、重量変化を測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 耐酸化性

Fig. 2~Fig. 5に800, 900, 1000および1100°Cにおける重量の変化を示す。

800°Cにおいては18-8鋼の304, 316は1000h後わずかに減量しているが、321, 347およびフェライト系の409, 405, 430, 446はいずれも重量変化はほとんどみられなかつた。

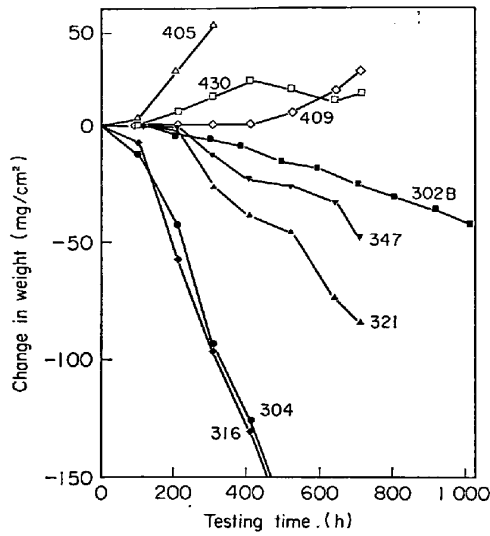


Fig. 3. Scaling resistance of some alloys at 900°C.

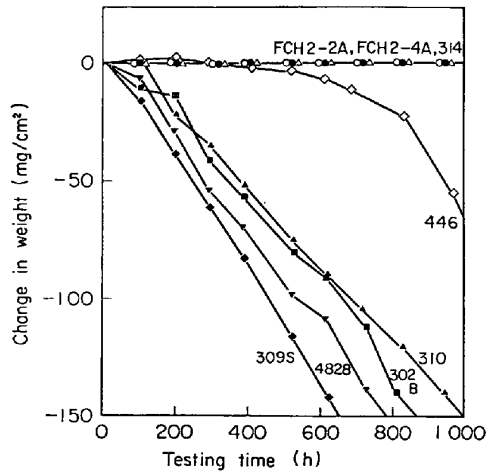


Fig. 4. Scaling resistance of some alloys at 1000°C.

しかし、900°Cにおいてはフェライト系の405、430、409はスケールの生成が多く、著しい増量を示した。これはその後スケールの剝離が非常に多くなり、急速な減量を示す。これに対して、オーステナイト系の18-8鋼はいずれもスケールが一様に剝離して行き、時間の増加とともに減量が大きくなるが、304、316に比べて321、347、302Bはスケールが剝離しにくい。

1000°Cでは、Fe-Cr-Al合金のFCH2は2A、4Aとも重量変化はなく、十分な耐酸化性を示しているが、フェライト系の446は800h後、スケールの剝離が急速になっている。また、オーステナイト系では314が最もすぐれており、1000h後も全く減量がなかった。その他のものは310、482B、302B、309Sの順で減量が大きくなっている。

1100°Cにおいては、FCH2は低Alおよび高Alともほとんど重量変化はないが、オーステナイト系のもの

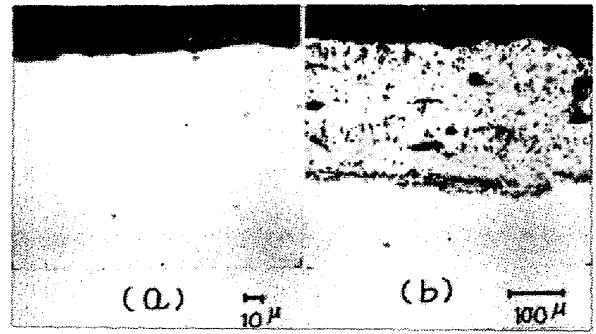


Photo. 3. Microstructure at cross-section of oxide scale on SUS430 after 1000 h at 800°C and 716 h at 900°C.  
(a) 800°C, 1000 h (b) 900°C, 716 h

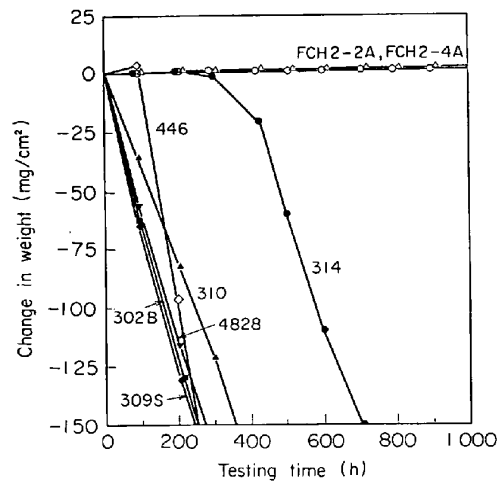


Fig. 5. Scaling resistance of some alloys at 1100°C.

はいずれもスケール剝離が著しく1000°Cの場合に比較して急速な減量を示している。

このように熱サイクル酸化挙動は金属組織および化学成分に支配される。

Photo. 3に430の800°C、1000hおよび900°C、716h後の断面スケールの顕微鏡写真を示す。このように409、405、430のフェライト系のCr鋼は800°Cにおいてはうすい保護性のスケールが生成されているが、耐酸化限界温度以上の900°Cにおいて非常に厚い多孔性のスケールが生成されており、これが著しい酸化増量となつて現われている。

一方、熱膨張係数の大きいオーステナイト系のはスケールが均一に剝離するので酸化減量から容易にその耐酸化性を比較することができる。耐スケール性は18-8鋼の304、316はほとんど差がないが、321、347のように少量のTiまたはNb+Taを添加したもの、また高Si量の302Bは著しく改善され、さらにCr、NiおよびSiなどの合金量が多くなるにしたがつて、一層高温長時間の使用に耐えることがわかる。

耐酸化性の評価はスケール生成量または剥離量のみによることは危険であり、内部酸化層を含む侵食深さを考慮する必要があるといわれている。そこで最終試験後の各試験片について断面を鏡検し、粒界酸化のような内部酸化層を含む最大侵食深さを測定した。その結果は、Fig. 6に示すように侵食深さは446を除いて重量変化とよく対応している。したがって、重量変化の結果から耐酸化性を評価することは十分意義があるものと判断される。なお、446は1000°C以上の高温において大気中からのN吸収によつて合金中に多量のCr窒化物の析出を生じた。その結果、基地中のCr量が低下し、 $\alpha$ 相から $\gamma$ 相への部分的な組織変化をともなうため<sup>2)</sup>、フェライト系のものと異なつた挙動を示した。

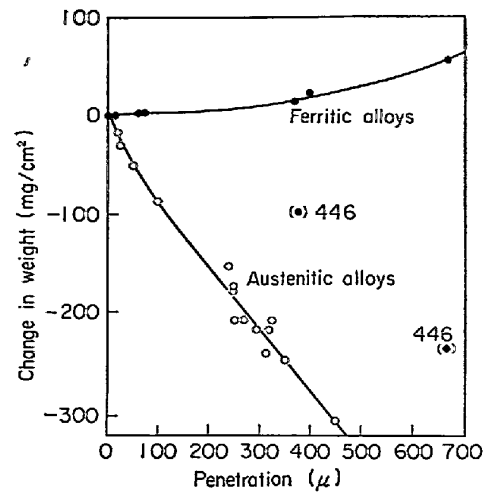


Fig. 6. Relationship between weight change and penetration.

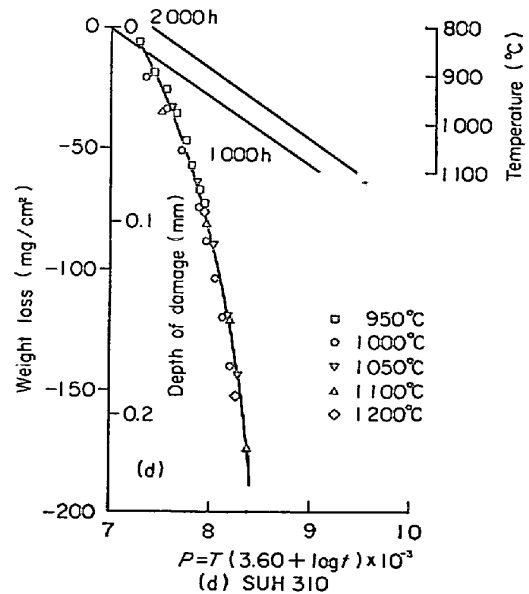
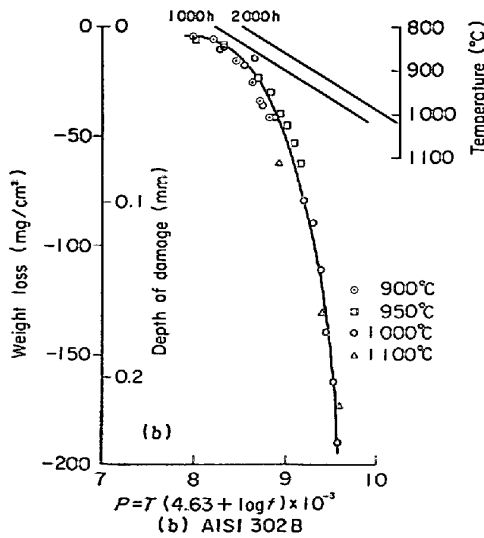
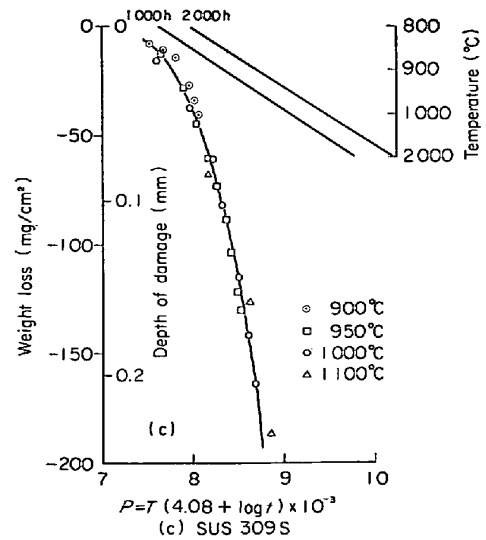
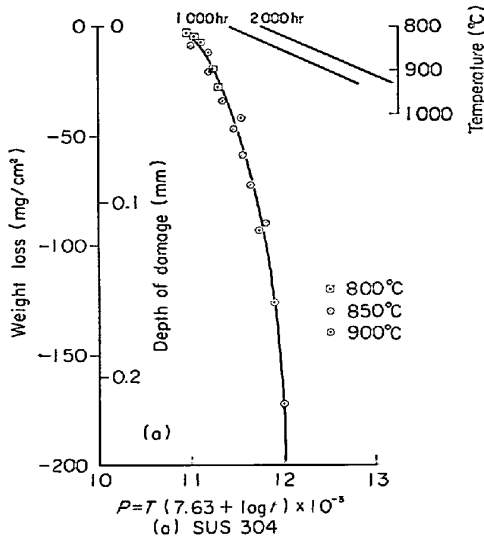


Fig. 7. Master oxidation curve for some austenitic alloys.

Table 2. Estimated limit temperature at damage of 0.2 mm after 1 000 and 2 000 h from master-oxidation curve for some austenitic alloys.

Alloys	Estimated limit temperature (°C)	
	1 000(h)	2 000(h)
SUS 304	855	820
SUS 316	860	830
SUS 321	885	—
AISI 302 B	970	925
SUS 309 S	950	900
SUH 310	985	935

オーステナイト系の熱サイクル酸化挙動に対してはクリープなどの諸現象と同様に速度過程論が適用できると考えられる。各温度における酸化減量曲線はクリープ破断曲線における Larson-Miller 法<sup>3)</sup>に準じたパラメータ;  $P = T(C + \log t)$  ( $T$ ; 絶対温度, K,  $t$ ; 高温加熱時間, h,  $C$ ; 材質によつて決定される定数) を用いることによりよく整理される。Fig. 7 (a)~(d) に主要鋼種の Master oxidation curve を示す。排ガス浄化装置の期待寿命は一般に 80 000 km 以上とされている<sup>4)</sup>。したがつて平均時速を 40 km/h と仮定すると期待寿命における高温暴露時間は 2 000 h となる。一方, 装置の許容される板厚減少を片面 0.2 mm とした場合, 図に示した要領によつて使用限界温度を推定することができる。主要鋼種の Master oxidation curve から期待寿命 1 000 および 2 000 h, 板厚減少片面 0.2 mm の場合について限界温度を求めると Table 2 のようになる。これらの温度は静止大気中における熱サイクル酸化試験結果にもと

づいたものであり実際の排ガス浄化装置においては雰囲気の違いなどが考慮されねばならない。

### 3.2 スケール解析

Table 3 に表面スケールの X 線回折による同定結果を示す。409, 405, 430, 446 の Cr 鋼は十分な耐酸化性を有する 800°C においては, 六方晶系酸化物 (主として  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) およびスピネル系酸化物からなっており, また, 900°C で 409, 405, 430 鋼に生成された厚いスケールからは (Fe, Cr) $_2\text{O}_3$  の六方晶系酸化物が同定された。これらのスケール・合金層断面について X 線マイクロアナライザによる線分析を行なつた結果, Fig. 8 に示したように 800°C ではスケール中にほとんど Fe を含まないが, 900°C では主として外層が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  で内層が (Fe, Cr) $_2\text{O}_3$  の 2 層スケールからなっている。なお, Fe-Cr-Al 合金の FCH2 は各温度とも緻密な密着性スケールの  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  が生成されている。

一方, オーステナイト系のもは 314 の 1 000°C においてはスピネル系酸化物のみからなり, 321, 347 の 800°C においてはスピネル系にわずかに六方晶系酸化物 (Fe, Cr) $_2\text{O}_3$  が含まれている。その他の剝離性スケールはいずれもスピネル系と六方晶系酸化物からなっている。

### 3.3 変形

本熱サイクル試験は自由応力下で行なつたものであるが, フェライト系のものには Photo. 4 および Photo. 5 に示したように永久変形がみられた。Cr 鋼の変形は耐酸化限界温度以上の試験に生じており, 酸化量の多いほど変形が大きい。一方, Fe-Cr-Al 合金の異常変形<sup>6)</sup>

Table 3. X-ray diffraction result of oxide scale formed on alloys after test.

Temperature (°C)	800	900	1 000	1 000
Time (h)	1 000	716	1 013	1 009
SUH 409	(Cr, Ti) $_2\text{O}_3$ +S	(Fe, Cr, Ti) $_2\text{O}_3$	—	—
SUS 405	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ +S	(Fe, Cr) $_2\text{O}_3$ *	—	—
SUS 430	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ +S	(Fe, Cr) $_2\text{O}_3$ **	—	—
SUH 446	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ +S	—	H	—
FCH 2-2A	—	—	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$
FCH 2-4A	—	—	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$
SUS 304	S+H	S+H	—	—
SUS 321	S+(H)	S+H	—	—
SUS 347	S+(H)	S+H	—	—
SUS 316	S+H	S+H	—	—
AISI 302 B	—	S+H	S+H	S+H
DIN 4828	—	—	S+H	S+H
SUS 309 S	—	—	S+H	S+H
SUH 310	—	—	S+H	S+H
AISI 314	—	—	S+H	S+H

S: Spinel oxide

H: Hexagonal oxide (Fe, Cr) $_2\text{O}_3$

\* 415 h, \*\* 645 h

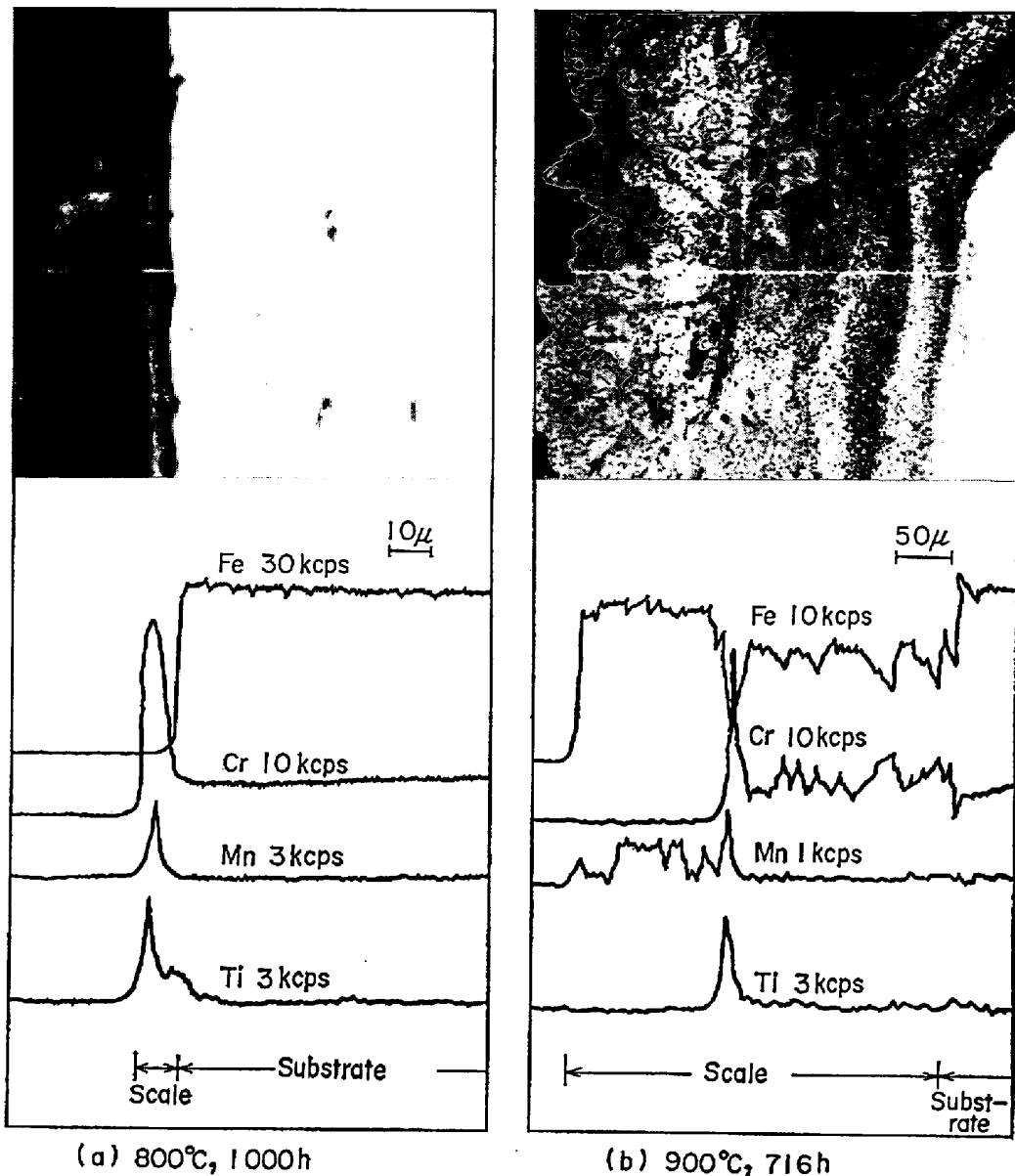


Fig. 8. Microstructure and EPMA result at cross-section of oxide scale formed on SUH 409 after test for 1000 h at 800°C and 716 h at 900°C.

は 1000 および 1100°C のいずれにも現われ、高温、長時間になるほど、また Al 含量の高い方が著しい。Fe-Cr-Al 合金は高温においても十分な耐酸化性を有するが、高温強度が小さいため著しい異常変形を生じるので使用上考慮する必要がある。

#### 4. 結 言

自動車の排ガス浄化装置用材料を選定するために、規格のステンレス鋼および耐熱鋼について、大気中 800~1200°C における熱サイクル酸化試験を行なった結果、次のことが明らかとなった。

1) 409, 405, 430 の Cr 鋼はいずれも 800°C におい

ては重量変化がないが、900°C になると厚いスケールを生ずるため増量を示した後、急激なスケール剝離が起こる。十分な耐酸化性を示す 800°C での表面スケールはほとんど Fe を含まない六方晶系（主として  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ）とスピネル系酸化物からなっているのに対し、限界温度以上では主として外層が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、内層が  $(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_3$  の 2 層スケールからなっている。なお、Cr 鋼の中でも 446 は高温において異なった酸化挙動を示した。

2) Fe-Cr-Al 合金の FCH 2 は Al 2% および 4% とも 1100°C の高温でも密着性の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  が生成され、十分な耐酸化性を有する。しかし、著しい変形を生じるので実用上十分考慮しなければならない。

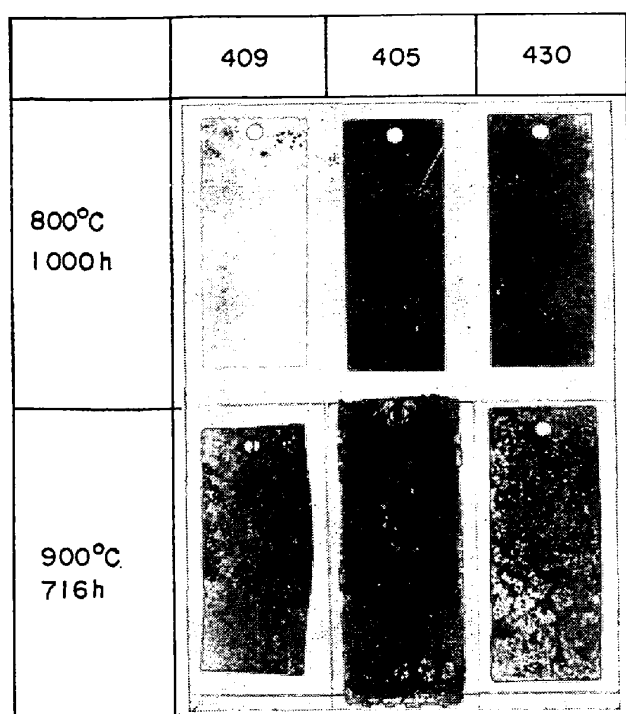


Photo. 4. External appearance of specimens after cyclic heating test. (Cr steels)

3) 一方、オーステナイト系のはフェライト系より熱膨張係数が大きいため、スケールの密着性が劣り、1100°Cにおいてはいずれも時間の増加とともに減量が大きくなる。耐スケーリング性はCr, NiおよびSi等の合金量の多いほどすぐれており、1000°Cにおいてはもつとも合金元素量の多い314は1000h後もまったく減量しない。また、800および900°Cにおいては18-8系に少量のTiおよびNb+Taを添加することにより、著しく耐酸化性が改善される。密着性のスケールはスピネル系酸化物のみからなるのに対し、剝離性スケールには六方晶系酸化物が含まれている。

4) オーステナイト系の熱サイクル酸化挙動に対してはパラメータにより酸化減量曲線が整理され、長時間の

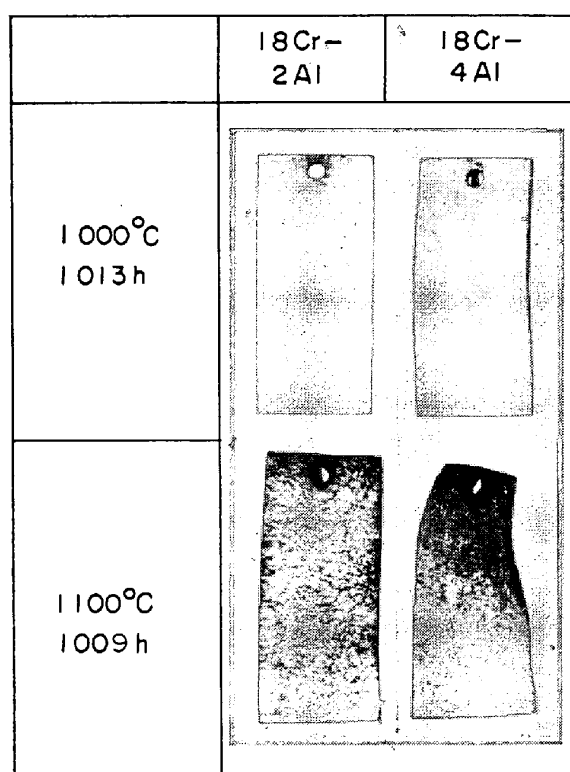


Photo. 5. External appearance of specimens after cycle heating test. (Fe-Cr-Al alloys)

使用限界温度を推定できる。

#### 文 献

- 1) H. L. EISENSTEIN and E. N. SKINNER: ASTM Special Publ., 165(1954), p. 162
- 2) 鈴木隆志, 川端紀雄, 須永寿夫: 学振第123委員会研究報告, 15(1974), p. 51
- 3) E. R. LARSON and J. MILLER: ASME Trans., 74(1952), p. 765
- 4) W. G. PATTON: Iron Age, 30(1971) Sept., p. 44
- 5) E. M. CANTWELL, I. T. ROSENLUND, W. J. BARTH, and F. L. KINNER: SAE Paper, No. 690139 (1969)
- 6) 川崎正之, 笹川雅信, 相沢作衛, 薄井洸: 材料試験, 11(1962), p. 176