

## 解 説

UDC 669.14.018.44 : 669.018.44

## 耐熱鋼・耐熱合金の現状と将来の展望\*

依 田 連 平\*\*

## Development and Future Trend of Heat-Resisting-Steels and Alloys

Renpei YODA

## 1. はじめに

わが国の 1977 年における耐熱鋼(熱間圧延鋼材)の生産高は 24 265 t (暦年)で、10 年前の 1.84 倍増加しているが、熱機関や熱工業の分野で広く使用されている低合金鋼やステンレス鋼を含めると、この増加率は更に高まる。例えば同年のステンレス鋼の生産高は 1 626 021 t で 2.5 倍も増加している。エネルギー危機が叫ばれている現在、エネルギーの有効利用と節約、固体燃料のガス化などによる激しい高温腐食環境と無公害化の規制をとるもなうエネルギーの生産など、今後熱効率を高めるための作動流体の高温化や腐食雰囲気は、耐熱材料の一層の発展を要求している。

これに対処してわが国では 1973 年から大型プロジェクトとして、世界にさきがけて 1000°C のヘリウムガスの熱を利用した原子力製鉄の研究開発が進められており、その熱交換器用材料として長尺細管に成形加工できて、しかも高圧の 1000°C ヘリウムガスに 100 000h 以上耐える耐熱合金の開発が行なわれている。さらに 1978 年 10 月から省エネルギー技術開発の一環としてムーンライト計画である高効率ガスタービンの研究開発がスタートし、蒸気タービンとの複合発電サイクルの熱効率 50% 以上を目標にしてガス温度 1500°C 以上挑戦する材料の実現を目指している。そしてこのような大型プロジェクト研究はわが国の耐熱材料の発展に著しい波及効果をもたらしている。例えば 1977 年の日本鉄鋼協会での耐熱材料関係の研究講演発表数は 84 件で 10 年前の 2 倍にあたり、その 21.4% は前記熱交換器用材料に関するものである。

このようにわが国はこれまで遅れをとっていた耐熱材料の分野で、世界のトップレベルに立つべく努力をはじめている。そこでこの分野の各種材料について、ここ数年間のわが国の現状から将来への発展を展望してみよう。

## 2. フェライト系耐熱鋼

## 2.1 炭素鋼

蒸気温度 538~566°C、蒸気圧力 246kg/cm<sup>2</sup> の超臨界圧ボイラでは、炭素鋼の使用が減り、低合金鋼の使用が増加しているが、温度 450°C 以下の炉壁管、過熱器ヘッダ、再熱器チューブ、再熱蒸気管、エコマイザには炭素鋼が使用される。その国産材料の長時間クリープ破断試験データとしてボイラ用圧延鋼材 SB49 (0.2~0.3%C) では 400~500°C で 30 000 h まで<sup>1)</sup>、ボイラ熱交換器用炭素鋼鋼管 STB42 (0.2%C) では同温度で 60 000 h まで(図 1)<sup>2)</sup> 得られている。チャージ間のばらつきは STB42 の方が少ないが、微量な Mo 量 (0.005~0.019%) と固溶 N 量などの違いがばらつきの主因である<sup>3)</sup>。また圧力容器用鋼板として 60 キロ級高張力鋼 SPV50 (0.12~0.17%C, 1.09~1.48%Mn) の 400~550°C で 10 000~30 000 h までのクリープ破断データが得られ、21 チャージについての結果が示されている<sup>4)</sup>。低温側での測定値のばらつきは大きいが高温度程少なくなり、0.006~0.10% Mo の範囲で Mo 含量の多いものは破断寿命が長い。ボイラ用炭素鋼では高温強度の点から Al の使用を制限した Si キルド鋼を用いている。

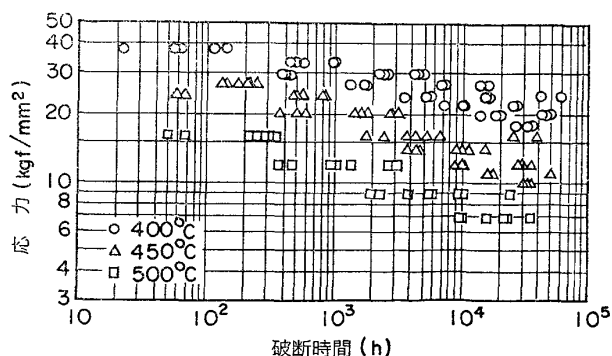


図 1 STB42 鋼のクリープ破断データ

\* 昭和 53 年 10 月 25 日受付 (Received Oct. 25, 1978) (依頼解説)

\*\* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku 153)

530°C までの大気中, 3%O<sub>2</sub> を含む He 中, 2%CO-98%CO<sub>2</sub> 中での炭素鋼の耐高温腐食性はキルド鋼の方がリムド鋼より遙かにすぐれている<sup>5)</sup>. Al キルド鋼や微量 Nb 添加炭素鋼はフェライト結晶粒の微細化により靱性が向上し, 圧力容器などではその重量節減とコスト低下に役立つ. Al キルド鋼では窒素が AlN や SiN として固定されて固溶窒素量が減少するので低 Si で N 含量の多いものが, また Mn と N の共存する炭素鋼が高温強度の向上に好ましいことは従来から知られていたが<sup>6)</sup>, Si, Mn, Mo, Nb, Al, Ti, N などの微量元素の相互的な影響の研究は最も経済的な鋼種である炭素鋼を 450°C までの温度で大いに使用する今後の活路となる。

## 2.2 低合金鋼

蒸気温度が 400°C 以上 570°C までの過熱器管や再熱器管には 0.5%Mo, 1.25%Cr-0.5%Mo, 2.25%Cr-1%Mo などの鋼種が, この順に高温側へと用いられている. また Cr-Mo 鋼は C を 0.1~0.2% に高めて 570°C までの温度で, 蒸気タービンのケーシングとバルブ本体, バルブ・ロッド, バルブ・シール, ブッシュなどに, また 0.35~0.45%C にして高温ボルト材料に用いられる. 0.5%Mo 鋼としてはボイラ・熱交換器用合金鋼鋼管の STBA12 の 450~550°C で最長 60000 h までの破断強度が求められており<sup>2)</sup>, 500°C での 100000 h 推定破断強度の応力範囲は 15.4~10.2kgf/mm<sup>2</sup> である. この鋼種は Cr-Mo 鋼に較べて著しく破断延性が低く, 割れは粒界上の M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> より発生する<sup>7)</sup>. 0.05%V の添加は破断強度, 伸びに著しい改善効果があり, 特に 0.4%Mo+0.05%V 鋼は高い破断強度を維持しつつ, 破断伸びの一層の向上が認められる<sup>8)</sup>. 1.34~1.55%Mn, 0.43~0.5%Mo のボイラおよび圧力容器用 SBVIB 鋼板については 450~550°C で 40000 h までのクリープ破断強度が得られており<sup>9)</sup>, ばらつき幅は小さいが, 長時間になると伸びの減少が 10% を割るものもある. また化学プラント用特定圧力容器ではクリープ温度より下の中温領域で降伏点が高い鋼材の開発が要望されており, 0.15%C-0.40%Si-1.40%Mn を基本成分にして 0.3%Mo-0.05%V 鋼へ 0.05%Nb を添加したものと, Al で固定される以上の N を添加したものは 350°C で好ましい強度を示す<sup>9)</sup>.

ボイラ熱交換器用鋼管 STBA20 (0.5%Cr-0.5%Mo 鋼) と圧力容器用鋼板 SCM V3NT (1.25%Cr-0.5%Mo-0.6%Si 鋼) については 450~650°C で約 20000 h までのクリープ破断データが得られている<sup>10)</sup>. 低温, 短時間側ほどチャージ間のばらつき幅は大きく, 熱処理条件によつて層別されている. 蒸気タービン用ロータ材 1%Cr-1%Mo-1/4%V-0.3%C 鋼では 500~650°C で約 50000 h までのクリープ破断データが得られている<sup>11)</sup>. チャージ間のばらつきは比較的小さく, 破断延性は 550°C で特徴的な傾向を示し, 伸び, 絞りとも長時間側で

大きく低下する. その原因は粒界に生じるクリープキャビティの成長によるもので<sup>12)</sup>, 2~3% の歪量を超えると  $\gamma$  型クラックが表面近くに生じてくる<sup>13)</sup>. またこの鋼種の 600°C で 1000 h までの大気中と真空中での切欠きクリープ強度が求められ, 雰囲気を問わず約 120 h の破断時間で切欠き強化から切欠き弱化へ移行する結果を得ている<sup>14)</sup>. さらに蒸気タービン用高温ボルト材 (0.5%Cr-1%Mo-0.5%Mo-0.25%V 鋼) の 450~550°C で全歪 0.2%, 試験時間 1000 h の応力リラクセーション値は結晶粒径が大きいほど小さいことが示された<sup>15)</sup>.

現用ボイラ主蒸気管材 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>%Cr-1%Mo 鋼よりも高温強度が大で, 経済的なフェライト系耐熱鋼として 1%Cr-1%Mo-1/4%V-0.17%C-0.003%B 鋼が開発された<sup>16)</sup>. 微量 B の添加で冷却速度が 1400°C/h から 300°C/h に減少してもベイナイト 1 相組織で高温強度は低下せず, 650°C まで耐酸化性で, Master 破断曲線より求めた 600°C×10<sup>5</sup>h のクリープ破断強度は 8.4kgf/mm<sup>2</sup> で 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>%Cr-1%Mo 鋼の 2 倍であり, 溶接性もよい. 蒸気タービンのタービンケーシングなどに用いられる 1%Cr-1%Mo-0.2%V-0.14%C 鋼 (SCPH23) では使用条件の苛酷化に対して脆性破壊に対する安全性の確保のために優れた靱性が要求されているが, 焼入性を向上させる Mn, Mo, Cr を 0.2~0.3% 程度成分規格内で高めにするにより, き裂進展速度を著しく遅くできる<sup>17)</sup>.

2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>%Cr-1%Mo 鋼 (STBA24) は超臨界圧ボイラの過熱器管, 再熱器管, 主蒸気管, 再熱蒸気管に広く用いられ, 500~650°C で 60000~10000 h までのクリープ破断データが得られており, その整理した結果を図 2 に示す<sup>18)</sup>. この鋼種は低温短時間側でチャージ間のばらつきが大きく, 熱処理のわずかな相違がばらつきのおもな原因で, 破断強さは 3 種の熱処理でおおむね層別されている. 550°C では 1000 h 付近で屈曲を生じ, この屈曲点を境として高応力側では 1%Cr-1/2%Mo 及び 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub>%Cr-1/2%Mo-Si 鋼の方が強く, 低応力側では逆に本鋼種の方が強い<sup>19)</sup>. その原因は Mo 量が多いためで微細な M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の分布が密となつて強さを高める. また 1%Cr-

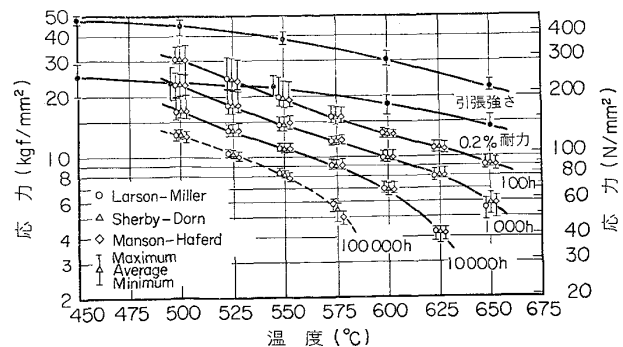


図 2 STBA24 鋼の高温での 0.2% 耐力, 引張強さ, クリープ破断強さ (クリープ破断強度曲線は 3 つの外挿法を用いた曲線回帰の結果による)

1/2%Mo 鋼よりも破断延性が大きい。この鋼種はまた高速増殖炉の蒸気発生器伝熱管に使用され、高温 Na 中の脱炭による強度低下と<sup>20)</sup>、その炭素の質量移行で2次系に使用されるオーステナイト・ステンレス鋼を浸炭させることが問題になっている。この脱炭はほぼ放物線則に従って進行するが、熱処理の影響を受け、オーステナイト域からの冷却速度が速いほど、また焼戻しが十分なほど脱炭が抑制される。組織的には脱炭抵抗の大きい方から焼戻しマルテンサイト、焼戻しベイナイト、パーライト、マルテンサイト、ベイナイトの順となり、ベイナイトでは高炭素濃度になるほど脱炭が大きい<sup>21)</sup>。稼動中のボイラや化学プラントで長時間使用された本鋼種の余命寿命は多くの場合に使用温度の正確な値が不明なので、寿命予測は非常に困難であるが、長時間使用前後のクリープ破断試験結果の比較である程度予測できる。Larson-Miller (LM) 値が 21 までは使用材強度は新材強度をほぼ平行移動した低強度側にあるが、LM=22 ではほとんど同じになる。これは LM>21 で新材の微細析出物 M<sub>2</sub>C の成長が顕著になつて強度に対する寄与が小さくなるためである<sup>22)</sup>。またボイラ過熱器管の外径ひずみの変化からクリープ破断余命を比較的安全側の最低余命として推定することが可能である<sup>23)</sup>。またこれまで数少なかった高温低サイクル疲れ寿命のデータも得られるようになった<sup>24)</sup><sup>25)</sup>。450°~600°C では高温ほど、低ひずみ速度ほど、引張保持時間が入るほど、疲れ寿命は低下する。

ところで 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>%Cr-1%Mo 鋼は Si, Mn 量の増加で焼戻し脆化感受性が高まる<sup>26)</sup>。ところが焼戻し脆性元素として 0.05%P, 0.6%Si, 0.7%Mn を単独あるいは複合して添加すると 500~550°C のクリープ破断寿命が増加し、破断曲線の傾きが減少し、絞りは添加前の 10% から 60~80% も増加する<sup>27)</sup>。かかる高温強度と延性の著しい改良は旧オーステナイト粒界への P の偏析によるもので、高温では延性破壊を与えている。そこでこの結果をもとにして本鋼種の改良研究が進められている。低合金鋼の今後の動向は経済的な見地から、合金元素量のできるだけ少ない鋼種の開発、安価な合金元素の適要である。

### 2.3 中合金鋼

合金元素濃度の総和が 5~10% 前後の中合金鋼はボイラ鋼管材に用いられ、低合金鋼と比べてクリープ破断強度は大差ないが、耐酸化性は Cr の多い中合金鋼の方がすぐれており、前者の 520~570°C の耐酸化性は後者の 600~650°C それに相当し、それだけ高温側での長時間強度は中合金鋼の方がわずかに高い。これらの鋼種はその耐サルファー・アタック性のために石油化学工業にも利用されている。

5%Cr-1/2%Mo 鋼 (STBA 25) については 500°~650°C で 40 000 h 付近までのクリープ破断強度が求められており、高温長時間側では熱処理の相違による強度の差

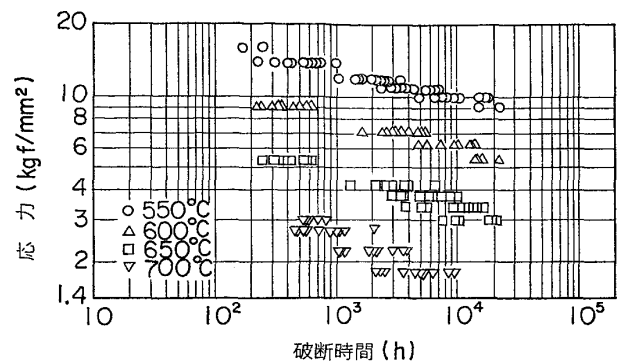


図3 STBA26 鋼のクリープ破断データ

が減少し、その応力-破断時間曲線は、2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>%Cr-1%Mo 鋼などに見られた屈曲が無く、直線的に推移し、破断絞りはいずれの温度でも 80% 以上あつて、長時間側でも低下する傾向がない<sup>19)</sup>。この鋼種の焼戻し脆化感受性は Si によつて高まる<sup>28)</sup>。また Fe-5%Cr 合金の耐酸化性の向上に Gd, Yb, Sm などの希土類元素の 0.5% 添加の効果が示されている<sup>29)</sup>。

9%Cr-1%Mo 鋼 (STBA26) の長時間クリープ破断データを図3に示す<sup>1)</sup><sup>19)</sup>。ばらつきは他の Cr-Mo 鋼に較べて大きくないが、高温長時間側でもばらつき幅が減少せず、ほぼ等分散している。応力-破断時間曲線は傾きが小さく直線的に推移しており、5%Cr-1/2%Mo 鋼より破断強さは高い。絞りはいずれの温度でも長時間にわたつて 90% 以上を示す。本鋼種で外径約 1600mm, 内径約 1100mm の熱交換器用チャンネルが製造され、最適の熱処理条件で求める特性を得ている<sup>30)</sup>。また Si による焼戻し脆化感受性は本鋼種には認められなかつた<sup>28)</sup>。炭酸ガス冷却型原子炉 (AGR) の熱交換器のエバポレータは内側から蒸気による応力腐食、外側から炭酸ガスによる酸化を受けるので低合金鋼やオーステナイト・ステンレス鋼は適さず、本鋼種が使用されるが、550°C 以上の高温領域で Si 含有量の少ない材料を中心に異常酸化が生じる。そこで 700°C の CO<sub>2</sub> ガス中での加速酸化試験で異常酸化はフェライト組織で激しく起り、マルテンサイト組織では起こらず高温で優れた耐酸化性を示した<sup>31)</sup>。

9%Cr-1%Mo 鋼より高温強度と溶接性がすぐれた LowC-9%Cr-2%Mo 鋼が開発された<sup>32)</sup>。これは Mo の増加によつて高温強度を高め、そのための常温延性の低下と溶接時の割れ発生を防ぐために通常の 0.09~0.12% C を 0.08% 以下にしてフェライトと焼もどしマルテンサイトを含む混合組織にしたものである。そしてフェライト中に析出してくる針状 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> は全 Mo 量の半分以上を固溶しており長時間焼もどしでも安定である<sup>33)</sup>。この鋼種は熱間、冷間曲げ加工が通常のボイラ用鋼管と同様の方法で十分可能なので実用化できる<sup>34)</sup>。そこでボイラ再熱器管、過熱器管用として4年間使用したが問題は

なく、ステンレス鋼では生じた局部的高温腐食による減肉が認められず、スケール密着性は  $2\frac{1}{4}\%Cr-1\%Mo$  鋼やステンレス鋼より良好である<sup>36)</sup>。また Na 中で 316 鋼と共存させても脱炭や浸炭の質量移行が見られない<sup>36)</sup>、将来の高速増殖炉蒸気発生管用としても有望である。

0.05% $C-10\%Cr-2\%Mo-0.1\%V-0.05\%Nb$  鋼は TAF 鋼 (0.16% $C, 12\%Cr, 1\%Mo, 0.2\%V, 0.2\%Nb, 0.02\%N, 0.04\%B$ ) の改良合金で、強度、延性、溶接性が 9% $Cr-1\%Mo$  鋼よりすぐれ、フェライト+焼戻しマルテンサイト二相混合組織をもち、600°C のクリープ破断強度は SUS304 鋼よりすぐれている<sup>37)</sup>。550~650°C のクリープ破断強度は  $(V+Nb)/C=0.6\sim 0.8$  で<sup>38)</sup>、 $Cr=9\sim 10\%$  で<sup>39)</sup>ピークを示し、V と Nb とは安定炭化物である  $M_6C$  への変態を遅らせ、長時間後には  $Fe_2Mo$  が析出してクリープ破断強度を高めている<sup>40)</sup>。熱処理としては焼ならし温度の高いほど短時間側強度が、焼戻し温度の高いほど長時間側強度が増す<sup>41)</sup>。

中合金鋼は熱処理感受性が大きく、溶接加工性も低合金鋼に劣るので、これらを改善して、しかも高強度の材料の開発が行なわれている。中合金鋼は今後高合金鋼の分野へ大いに進出する可能性がある。その場合 Cr 濃度の低いことによる高温腐食の問題があるが、制限使用温度と雰囲気維持、表面処理、複合化などの手法で解決でき、要はいずれが経済的かによつて決定されよう。

## 2.4 高合金鋼

この分野の材料は Cr や C 濃度の多少で熱処理の効くマルテンサイト組織のものと、熱処理の効かないフェライト組織のものとの2つのステンレス鋼に大別できる。

### 2.4.1 マルテンサイト・ステンレス鋼

一般には 12% $Cr$  系として知られている鋼種で damping 特性が良いので、Mo, W, V, Nb などの炭化物形成元素を添加して強化し、600°C 付近までの蒸気タービンやガスタービン材料として用途が広い。12% $Cr$  鋼 (SUS 403) と 12% $Cr-1\%Mo-1\%W-0.75\%Ni-0.25\%V-0.22\%C$  鋼 (SUH 616) については 500~600°C で 30 000h を超すクリープ破断データが得られており<sup>42)</sup>、同一強度で比較すると後者は前者よりも約 50°C 高い。またチャージによつて長時間側で著しい強度差を生じ、低下の著しいチャージ (0.037~0.044% Al) はそうでないチャージ (0.005~0.008% Al) と比べ共通して Al 量が多く、これはクリープ試験中に  $AlN$  などの窒化物が増加して破断強度に有効な固溶 N 量を減少させるからである。SUH 616 鋼の 50 000h までのデータを図 4 に示す<sup>43)</sup>。長時間側でのばらつきは非常に大きく、例えば 550°C, 30 000 h の破断強度を比較すると 22kgf/mm<sup>2</sup>~14kgf/mm<sup>2</sup> となる。

12% $Cr$  鋼については機械的性質に対する溶製法や熱処理の影響が求められている。エレクトロスラグ溶解法は室温の衝撃値を 2~3kg $\cdot$ m/cm<sup>2</sup> 高め<sup>43)</sup>、高温、長時

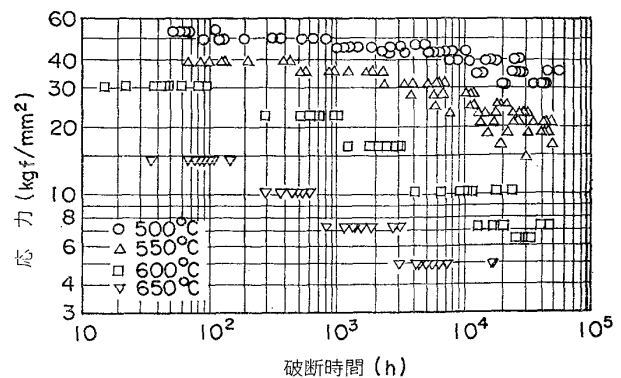


図4 SUH616 鋼のクリープ破断データ

間側では大気溶解の方が真空アーク溶解よりも高いクリープ破断強度を有し<sup>44)</sup>、焼入温度の上昇はクリープ破断強度を高める<sup>45)</sup>。

12% $Cr$  鋼に Mo, V, Nb, B などを複合添加した TAF 鋼は現在 12% $Cr$  系耐熱鋼のなかで最強であり、650°C 以下ではいかなるオーステナイト鋼よりもクリープ破断強度が高く、12% $Cr$  鋼にくらべて常用温度で約 100°C 高い<sup>46)</sup>。そこでこの TAF 鋼の高温強度をさらに向上させる研究がなされた。そして 650°C の長時間クリープ破断強度の改善に対して、単独添加では Mo は 1.6%, W は 1.7%, 複合添加では Mo 量に換算して約 1.6% が<sup>47)</sup>、B は 0.037% が<sup>48)</sup>、V と Nb は複合添加すると各元素の単独添加による強度の和にほぼ等しい量の強度が増加し、0.25% $V+0.15\%Nb$  付近が<sup>49)</sup>、最強効果を示した。その析出相は  $M_7C_3, M_{23}C_6, NbC$  の 3 種類で、B, V, Nb の添加は  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  の変態を促進させた。またタービン・ブレード用 12% $Cr-Mo-V-W$  鋼中の析出物として  $M_3C, M_7C_3, M_{23}C_6, M_6C, Laves$  相  $[(Fe, Cr)_2(Mo, W)]$  が確認されている<sup>50)</sup>。改良 TAF 鋼 (0.2% $C, 0.38\%Si, 0.45\%Mn, 10.34\%Cr, 0.93\%Mo, 1.0\%W, 0.19\%V, 0.18\%Nb, 0.031\%B, 0.02\%N$ ) の 550°C での切欠クリープ破断強度を求めた結果、2 500 h 付近で平滑クリープ強度を下回らないためには 1 050°C からの焼入材を用いればよい<sup>51)</sup>。さらに蒸気タービン用大型ロータ材として偏析を少なくするために低 Si 改良 TAF 鋼 (0.19% $C, 0.02\%Si, 0.33\%Mn, 11.07\%Cr, 1.48\%Mo, 0.21\%V, 0.021\%N, 0.043\%Nb$ ) を開発したが、これは 550°C, 1 000 h の破断強度が 40kgf/mm<sup>2</sup>、常温強度が 102kgf/mm<sup>2</sup> ですぐれた強度をもっている<sup>52)</sup>。

今後の大容量蒸気タービン用ロータ材として、12% $Cr-1\%Mo-0.2\%V$  鋼を基準組成としこれに Ta と N を添加してクリープ破断強度の向上と大形材でもばらつきの少ない機械的性質が図られた。そして Ta は 0.2% 程度まで、N は C と等量で  $C+N=0.16\sim 0.20\%$  が好ましく、この複合添加で微細な  $Ta(C_xN_{1-x})$  の析出がクリープ破断強度を高めること、靱性を考慮して焼入温度は 1 050°C, 560°C と 620°C の二段焼もどしが良いことが

知られた<sup>53)</sup>。そしてこの鋼種の重量 2.5 t のモデルロータの試作に成功した<sup>53)</sup>。

12%Cr 鋼の耐酸化性は Ti 添加によつて向上するが、その量は Ti/C=8 付近が良く、950°C で生じる異常酸化発生時間が著しく延長できる<sup>54)</sup>。地熱発電用のタービン翼として、地熱蒸気中で低 Cr 鋼から 13%Cr 鋼までの腐食疲労を求めた結果、疲労強度は空中に比べて非常に低下するが、その減少率は 13%Cr-0.3%Mo 鋼が最小で、3.7%Ni-1.8%Cr-0.34%Mo-0.13%V 鋼が最大であつた<sup>55)</sup>。また自動車排気浄化装置の触媒コンバーターや石油燃焼温風ヒータなど最高使用温度が900°C 前後で、これまで使用されていた 18%Cr-8%Ni 鋼にかわつて、耐酸化性、成形性、溶接性に優れた安価な材料として極低 C-1.5%Si-11%Cr-0.2%Ti 鋼が開発された<sup>56)</sup>。Cを 0.006% にすると 17%Cr 鋼と同等の、2%Si にすると 1000°C まで、耐酸化性を示す。

このようにマルテンサイト耐熱鋼では 12%Cr 鋼を基準にして高温強度や耐高温腐食性の改良研究が盛んであるが、この両性質を結び付けた研究はまだ見られない。12%Cr 鋼の強度を維持しながら、次のフェライト耐熱鋼の耐高温腐食性を有する材料の実現が今後の興味ある課題で、経済的にも好ましい材料といえる。

#### 2.4.2 フェライト・ステンレス鋼

低炭素の場合は Cr を 16% 以上含む高 Cr 鋼は  $\alpha$ - $\gamma$  変態がなく、常温から融点まで単一のフェライト相である。この鋼種は 500°C 以上ではクリープ強度が急激に低下するので応力下の用途には適しないが、耐酸化温度が高いので加熱炉などの耐熱部品に賞用されてきた。また Cr が 11~14% 程度でも低炭素で Al や Ti などのフェライト化元素を含むものは、マルテンサイト変態が起こらないので溶接部の割れ発生心配がない。それで精油工業や蒸気タービン・ノズルなどに用いられ、Al 含量の高い鋼種は耐酸化性にすぐれているので電熱抵抗体などに使われている。

0.1~2%Al を含む 14%Cr 鋼は 1100-1200°C の 1 気圧酸素中加熱で wart (または nodule) と呼ばれる異常酸化現象と blister および冷却後の皮膜の剝離現象がみられるが、14%Cr-0.3%Al 鋼はこれらの現象が最低なので最も耐酸化性が良い<sup>57)</sup>。18%Cr-3%Al 鋼ではこれらの現象は C によつて促進され、Ti によつて防止できるので、C<0.03%, Ti=0.2~0.4% の添加が望ましい<sup>58)</sup>。これらの鋼種は現在自動車排ガス浄化装置や暖房機器などの高温加熱部分の材料として注目されているので、その耐酸化性能の向上に努力がつけられている。11~18%Cr 鋼に対して Ni は微量でも増加すると異常酸化の発生が助長され、耐酸化性が劣化する<sup>59)</sup>。また 18%Cr 鋼に対して 0.6%Si は異常酸化を抑制し<sup>60)</sup>、0.5%Zr は密着性の良いスケールのために耐酸化性能を向上させる<sup>61)</sup>。しかも Zr によつて成形性が向上するが、こ

れは鋼中の C, N が Zr で固定されて安定な析出物を形成するからといわれ、Zr と C+N のバランスで成形性が支配され、Zr/(C+N)=10 前後の領域が良好である<sup>62)</sup>。

最近の製鋼技術の進歩で極低炭素の材料が得られるようになり、フェライト・ステンレス鋼の欠陥である耐食性、加工性および溶接性が著しく高められている。0.03~0.005% C-17~19%Cr-1~2%Mo-0.2~0.3%Ti-0~0.3%Nb 鋼がそれで、給湯暖房機器等の用途が広い。この鋼種の靱性の向上には焼鈍後の冷却速度が速いほど<sup>63)</sup>、また焼鈍温度としては 900°C 付近が良い<sup>64)</sup>。また圧延率 20% のところで強度が高く延性が著しく劣化する現象は Laves 相 (Fe, Cr)<sub>2</sub>(Mo, Nb, Ti) の析出による<sup>65)</sup>。溶接部の成形性は SUS304 鋼より劣る<sup>66)</sup>。

Fe-20%Cr-0~5%Al 合金を 900°C で荷重下酸化すると、Al 量とともに無荷重で生じたスケールは剝離しやすくなるが、荷重下では試料の伸びでスケール内部の圧縮応力が緩和されるので剝離しにくくなる<sup>67)</sup>。Fe-20%Cr-3~4%Al 合金の 1100~1300°C での酸化は 0.2~1%Ti で抑制されるが、0.2~0.6%Zr や 0.3~0.9%Hf の添加で促進する<sup>68)</sup>。この耐酸化性の向上は微量の Ce でも達せられ<sup>69)</sup>、La, Y, Gd, Zr などとも有効で<sup>70)</sup>、いずれも酸化物と合金界面の密着性の改善が帰因している。電熱用 Fe-23~24%Cr-5.7~6.7%Al 合金の 1150~1300°C での大気酸化試験では、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 酸化膜は低温側で平滑で緻密、高温側で Porous となり、高温酸化物には  $\alpha$ -(Cr, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶を主体にした異常酸化物が局部的に認められる<sup>71)</sup>。産業廃棄物処理は焼却炉の高温化と燃焼ガスの高腐食性のために火格子材の激しい損耗をもたらす。現在火格子材として一般に用いられている Fe-25%Cr-4%Ni (SCH11) や Fe-27%Cr-1%Ni (SCH2) 合金は 800°C の合成灰 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl) 中 240 h で腐食溶解してしまうが、 $\sigma$ 相が生成し難い Fe-30%Cr-5%Al 合金はわずかししか侵食しない<sup>72)</sup>。

Fe-Cr-Al 合金は電熱用材料としてはほとんど完成されたものであるが、そのすぐれた耐摩損気性のために排気浄化装置などの耐高温腐食性構造材料として注目されている。従つてその腐食機構や耐食性向上の研究が盛んであるが、溶接性や加工性の向上、Mn による 475°C 脆性の緩和の可能性<sup>73)</sup>、高温強度の向上などが今後の動向であり、フェライト系がオーステナイト系よりすぐれている高温での物理的性質を活用して、どこまでオーステナイト系にとつてかわるかが将来への期待である。

### 3. オーステナイト系耐熱鋼

#### 3.1 18-8系ステンレス鋼とステンレス系耐熱鋼

SUS304, 316, 347 鋼は 550°C 以上のボイラの過熱器管、再熱器管、蒸気管、600~650°C の蒸気タービンのケーシング、バルブ本体、ロータ、動翼 (600~625°C) など

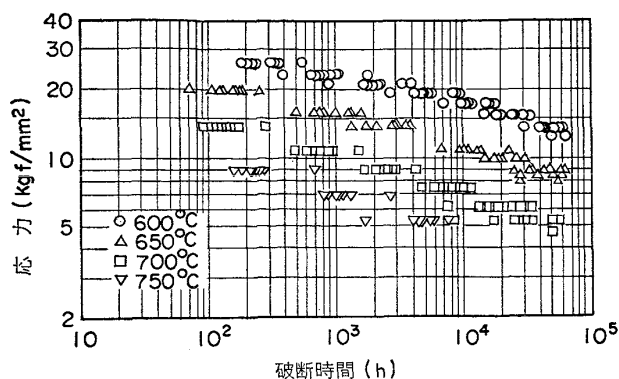


図5 SUS316-HTB 鋼のクリープ破断データ

に使用され、超臨界圧火力発電用材料として重要であり、原子炉用材料としては高速炉の燃料被覆管に多く用いられる。

ボイラ・熱交換器用ステンレス鋼鋼管材料として、18%Cr-8%Ni (SUS340HTB), 18%Cr-11%Ni-0.5%Ti (SUS321HTB), 18%Cr-12%Ni-2.5%Mo (SUS316HTB) 鋼の600~750°Cで60000h前後までのクリープ破断データが求められており<sup>74)</sup>、1鋼種当り9チャージ間のばらつきは多いが、316鋼は図5に示すように比較的少ない。このデータから100000hの破断強度を求める場合、例えばLarson-Miller法で整理して10000h以下のデータから外挿値を求めると316鋼の650°Cでの100000h強度は6.0~8.5kgf/mm<sup>2</sup>となるが、60000~70000hまでのデータからは6.2~8.3kg/mm<sup>2</sup>となり、一般に短時間データからの外挿は高応力の危険性を予測する傾向がある<sup>75)</sup>。316鋼の棒材と板材についても700~850°Cで最高30000hまでの破断データが得られている<sup>76)</sup>。

600°Cでの304鋼のクリープ速度は冷間加工で小さくなり、550~700°Cの高温時効処理で大きくなり、結晶粒の粗大化は破壊時間と延性を低下させ、C量の増加は有効であるが0.12%C以上では効果を失う<sup>77)</sup>。石油化学や原子力発電工業などのプラント機器の大型化は、高温構造部材として大型かつ極肉厚を要求し、そのために避け得ない溶体化後の冷却速度の低下は、304鋼のクリープ破断寿命と延性を向上させるが、これは粒界に析出した粗大炭化物による<sup>78)</sup>。

高速炉の316鋼燃料被覆管はスエリングと延性の点から冷間加工率20%、強度と延性と超音波探傷条件を考慮して結晶粒度はASTM No.8程度が適当とされ<sup>79)</sup>、優れたクリープ強度が要求されている。Bの許容量30ppmまでの添加は冷間加工材<sup>80)</sup>と細粒材<sup>81)</sup>の650~750°Cでのクリープ破断強度の向上に極めて有効であり、これはBによつて炭化物の析出速度が遅くなり、微細な炭化物が長時間にわたつて析出し、回復、再結晶を妨げるからである。またTi, Nbの少量添加は304鋼の900°C近くのクリープ破断強度を著しく改善させるが、Zrの少量

添加も同様である<sup>82)</sup>。P, B, Beなどの少量添加はM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>炭化物のMDP(Matrix Dot Precipitation)形成を促進し、600~800°Cでの時効硬化を高める<sup>83)</sup>。火力発電ボイラの過熱器管として27000h使用された304, 316, 321, 347の4鋼種の650°Cでのクリープ破断強度は、いずれも未使用材データの平均値を満足しており、残存寿命は未使用材と同等と評価できた<sup>84)</sup>。

高温高圧水素を使用する重油直脱リアクタ内面の18Cr-8Ni系ステンレス鋼肉盛溶接金属の水素脆化はフェライト相の水素脆化と炭化物の水素トラップに起因している<sup>85)</sup>。また過熱水蒸気による激しい酸化の抑制策として行なわれるステンレス鋼の表面冷間加工は著しい効果をもつが、これはFeイオンが容易に外層スケールまで拡散して、内層スケールにCrの著しい濃縮が生じるからである<sup>86)</sup>。1000°C以上の断続加熱を受ける自動車排ガス浄化装置などの高温材料に19%Cr-13%Ni-3%Si系オーステナイト鋼が注目されているが、この鋼種の1200°Cでの耐酸化性の向上に少量の希土類元素、Ca, Alの添加は好ましく、Tiは変わらず、Nbは劣化を促す<sup>87)</sup>。しかし排気ガス再燃焼雰囲気中では1100°Cを越えると急激に酸化抵抗が減少するので1100°C以下が望ましい<sup>88)</sup>。650~800°Cのクリープ破断強度は少量のNとNbの複合添加で向上する<sup>89)</sup>。1100°Cの繰返し酸化試験に対して3%Siと0.1%REM(希土類金属)の複合添加はスケールの剥離抵抗性を高めて有効である<sup>90)</sup>。REMは溶湯中でSとの化合物を作りやすいので、Sを0.005%まで下げれば0.02%REMで25%Cr-20%Ni鋼に匹敵する耐酸化性鋼が得られる<sup>91)</sup>。

ステンレス系耐熱鋼は18-8系ステンレス鋼から発展してきた鋼種で、15%Cr-14%Ni-2.5%W-0.4%C鋼(SUH31鋼)は高級排気弁や大型ディーゼル・エンジンなどに用いられているが、15%Cr-14%Ni-0.15%C鋼の650°Cのクリープ破断強度は4%までのMoの増加と共に上昇し、1150°Cの溶体化処理温度が好ましいこと<sup>92)</sup>、0.4%Tiあるいは0.8%Nbを含む15%Cr-15%Ni-2.5%Mo-0.05%C鋼の700°Cのクリープ破断強度は0.007%Bを含むことで著しく向上し、B添加した316鋼より強力で、高温強度と耐スエリング性の優れた被覆管材料であることが知られた<sup>93)</sup>。0.005%C-17%Cr-14%Ni鋼の700~900°Cでの耐クリープ性は固溶原子の大きさ効果が重要な強化因子であり、強炭化物形成元素のTi, Zr, V, Nbの固溶強化は置換型固溶元素W, Mo, Al, Mn, Cuより著しく大きく、格子歪率に対する定常クリープ速度減少の程度は温度の増加と共に減じることが炭化物形成元素の場合は900°Cでは700°Cでの約1/3に減少するのに対して、置換型固溶元素では約1/2であり、前記元素群の方が強化量の温度依存性が大きい<sup>94)</sup>。またこの鋼種は850~900°Cでも定常クリープ速度に顕著な結晶粒度依存性を示し、100~200μmの粒径

で最小値を示した<sup>95)</sup>。

18%Cr-12%Ni-0.3%C 鋼を 1250°C×1h 溶体化処理後直接 1050°C まで炉冷し保持して粒界に粗大で不規則な炭化物を析出させる 2 段の熱処理 (粗大粒界析出処理) を行なうと粒界破壊が抑制されてクリープ破断強度が大幅に向上するが、この際 2 段目温度で適度の圧延加工を与えると高温の耐力を 30% 程度向上でき<sup>96)</sup>、すべての粒界に炭化物が析出する最短の保持時間で常温延性が極端に低下することなくクリープ破断強度の向上が期待できる<sup>97)</sup>。また 18%Cr-12%Ni 鋼の 1000°C と 1100°C における C, N の固溶状態でのクリープ破断強度は各単独添加よりも C+N の複合添加で著しく高まる<sup>98)</sup>。

オーステナイト系耐熱鋼のクリープ破断強度を向上させる前記に類似した熱処理法として、単純な冷却法で粒内と粒界の強度を組合せたものがある。これは溶体化加熱後直ちに高温度域を徐冷して粒界に粗大な炭化物を形成した後急冷して時効硬化性の低下を防止する 2 段冷却法である。この熱処理を時効硬化性の大きい 0.3%C-0.2%P-20%Cr-11%Ni-2%Mo 鋼に行なつた結果、クリープ破断強度に対しては粒界の強度に調和した粒内の強化が重要であり、過度に粒内のみを強化することはかえって有害であること、粒内強度が高いと粒界の強化が極めて有効となること、切欠材ではむしろ低温の溶体化処理のほうが、いずれの粒界形状に対しても延性の増大によつて優れた破断強度を与えることが知られている<sup>99)</sup>。前記含 P 析出硬化型鋼は 0.3%C-0.3%Si-1%Mn-20%Cr-11%Ni-2%Mo-0.2%P-0.005%B 鋼として現在排気バルブに用いられているが、これの冷間圧造性を改良して自動車用サーマル・リアクター取付ボルトとして経済的な高温ボルト用 0.2%C-0.3%Si-1%Mn-20%Cr-11%Ni-2%Mo-1.5%Cu-0.2%P-0.005%B 鋼が開発されている<sup>100)</sup>。

20%Cr-32%Ni 鋼はインコロイ 800 型合金で原子力発電用の蒸気発生器用鋼管や化学工業用配管等の耐熱耐食材料として用途が広い。この合金は P 含量が多くなると溶接部に高温割れを発生しやすいが、低 Si 化で溶接割れに及ぼす P の許容量が増加でき、同時にクリープ破断強度も高められる<sup>101)</sup>。また高温ガス炉用として研究されており、800°C×5.5kgf/mm<sup>2</sup> で大気中でのクリープ破断特性を向上させる合金元素としては Zr, Mo, B, Hf, Al, Ti が有効で、とくに Zr の微量添加が効果が大きく、He 雰囲気中では Hf の効果が大きい<sup>102)</sup>。さらに 20%Cr-32%Ni-2.5%Si 合金の耐酸化性は希土類元素の添加で著しく改善される<sup>103)</sup>。

23%Cr-13%Ni-0.15C 鋼 (309 鋼, SUH32 鋼) は 1100°C 以下での耐スケール性と高温強度が要求される材料、航空機用ヒータ、熱処理設備、焼なまし用カバー、炉部品に用いられている。これに Si と N を添加し

て高温強度と延性を向上させた 0.1%C-2%Si-13%Ni-24%Cr-0.25%N 鋼が開発された<sup>104)</sup>。その 1000°C でのクリープ破断試験結果は Si/N=10 で最大値を示し、ラジアンチューブとして HK40 鋼 (SCH22 耐熱鋳鋼) 相当の性能が確認されて、900°C で 2 年以上問題なく使用している<sup>105)</sup>。

25%Cr-20%Ni-0.2%C 鋼 (310 鋼, SUH33 鋼) は耐酸化性 (1150°C まで)、耐熱性がさらに良好で熱交換器、炉部品、燃焼室などに用いられるが、800°C での  $\sigma$  相の脆化が著しい。Si は 900°C 以下の脆化を促進させるが、1000°C 以上で使用する場合は Si をかなり含有しても十分な延靱性をもつ<sup>106)</sup>。この鋼種に Ti を少量添加すると比較的 C 量の低いものでも高強度が得られる<sup>107)</sup>。不純物元素としては S は強度を下げ、その悪影響は高温ほど著しく、Ti, Ca 等は S の悪影響を軽減する効果がある<sup>108)</sup>。

高 Cr-高 Ni オーステナイト系耐熱鋼に侵入型固溶元素である N を添加すると 700°C でのクリープ破断強度が著しく増加するが、25%Cr-28%Ni-2%Mo-0.3%N 鋼では Cr<sub>2</sub>N の粒界上析出によるクリープ破断強度の増加が母相中の Cr および N の濃度低下による固溶強化の減少を上回ることが示されている<sup>109)</sup>。また 25%Cr-35%Ni 鋼の Mo 量の増加にともなう 1000°C でのクリープ強度の増加は、内部応力の増加、すなわち有効応力 (負荷応力-内部応力) の減少に起因すること<sup>110)</sup>、この合金は 900°C-1.7kgf/mm<sup>2</sup> で約 300h で破断するが、その間のクリープ変形により 900°C における耐力と引張強さはともに約 20% 劣化することが明らかになった<sup>111)</sup>。

この分野の材料は高温強度の向上では鉄基耐熱合金へ、経済的には Cr-Mn 鋼へ、化学工業の高温装置としては耐熱鋳鋼へと発展しており、また今後経済的なフェライト系耐熱鋼によつて大いに浸食される可能性がある。ステンレス鋼としての性能を主役にして、600~700°C では 18Cr-8Ni 系が、800~900°C では 25Cr-20Ni 系が中心となり、前者では火力発電や原子力発電の分野で、後者では高温化学工業、炉工業、省エネルギー工業の分野で、好ましい成形加工性を維持しながら、高温強度と耐高温腐食性が優れ、かつ少しでも経済的な材料の開発が、この材料分野の今後の動向である。

### 3.2 Cr-Mn 系オーステナイト鋼

古くは 201 鋼 (<0.15%C, 17%Cr, 6%Mn, 4%Ni, <0.25%N) と 202 鋼 (<0.15%C, 18%Cr, 8%Mn, 5%Ni, <0.25%N) とがあり、耐食性は 18-8 ステンレス鋼にほとんど匹敵し、耐酸化性も 800°C までは 18-8 鋼と同じく良好で、そのクリープ破断強さも 18-8 系よりもすぐれていて、N の効果が大きく作用している<sup>6)</sup>。またイギリスで開発された Esstate 1250 鋼 (<0.15%C, 15%Cr, 6%Mn, 10%Ni, 1%Mo, <0.4%V, <1.24%Nb, <0.007%B) は溶接性がよく、高温高圧力下で長時間安

定な蒸気管用材料として知られており、わが国では Fe 基耐熱合金 N-155 を改良して 10M6NB 合金 (0.2% C, 10% Mn, 20% Cr, 6% Ni, 2% Mo, 2.5% W, 1% Nb, 0.01% B) が得られており、適度の強度を高温まで維持する経済的な耐熱鋼である<sup>112)</sup>。

Ni 節約型オーステナイト系ステンレス鋼として 0.31% C-9.3% Mn-2.5% Ni-16.3% Cr-1% Cu-0.3% Mo-0.083% N 鋼が開発されており、熱間加工性が良く、304 鋼よりも高強度でプレス成形性に優れており、耐錆性も問題なく<sup>113)</sup>、高温材料への発展が望まれる。高 Mn 耐熱鋼は多量の C, N を含ませ、その大きな時効硬化性を利用して内燃機関の排気弁に広く用いられている。そのうち NMC457 鋼 (0.35% C-0.3% N-23% Cr-2% Ni-8% Mn-2% Co-0.7% Cu) について 700°C でのクリープ破断強度は平滑、切欠材とも 1150°C の溶体化温度で最大となる。また未固溶の炭、窒化物を適度に残存させて細粒にしておいた方が破断延性が大きいので、1150°C 以上の高温溶体化処理は好ましくない<sup>114)</sup>。かかる低温溶体化処理は熱処理の経済性からも有利であり、切欠材は 1150°C 以下の低温溶体化では切欠強化、高温溶体化では切欠弱体化となる。21-4N 排気バルブ鋼 (21% Cr-4% Ni-9% Mn-0.5% C-0.4% N) ではバルブの製造工程などで粒界反応型析出が起こりやすく、これがクリープ破断強度を劣化させるものとして抑制することが一般に行なわれていた。しかし約 8% の粒界反応を与えると平滑材の 700°C でのクリープ破断強度は最も高くなり、反応量が約 8% を越えると破断強度は低下する<sup>115)</sup>。切欠材についても同様であり、反応量 0% の材料では切欠材と平滑材の破断時間比が 1.0 以下で切欠弱体化を示すが、反応量約 8% 以上の材料では切欠強化となる<sup>116)</sup>。これは粒界反応が起こると破断伸びが大きくなることと対応している。この粒界反応は 850°C 時効処理で最も多くなり、それ以上の温度では粒界反応は粒内析出に先行し、800°C 以下の低温側ではこの関係が逆転する。また粒界反応は溶体化試料を 5% 冷却圧延すると完全に抑制され、700°C で前時効を行なうと高温時効しても著しく減少し、水冷材は空冷材よりも少ない<sup>117)</sup>。さらに粒界反応は 0.5% Nb, 1% Mo, 1% W, 13% Mn, 0.003% B の各添加で抑制され、C の増加は粒内析出を、N の増加は粒界反応を促進し、析出物はともに  $M_{23}C_6$  であるが、N 単独添加鋼や高 N 低 C 鋼ではともに  $Cr_2N$  である<sup>118)</sup>。

Ni をできるだけ Mn や N で置き換えてオーステナイト組織を安定にした耐熱鋼は省資源の上からも望ましい材料で、今後の発展が大いに期待されている。実用化上ではバルブ鋼が中心になつており、ステンレス鋼としての用途も伸びており、上述した粒界反応を利用して高温強度を高める方法や、これを微量な B で抑制して B による粒界強化で耐クリープ性を向上させる研究などがこの材料をすぐれた耐熱鋼に導く主役となろう。現状では

Ni をすべて Mn や N で置き換えると高温長時間側での強度と耐酸化性の低下の問題があるので好ましくないが、将来は無 Ni 合金で耐熱性のすぐれた材料が Al などの使用で可能となるかも知れない。

### 3.3 耐熱オーステナイト鋼

1000°C の高温で使用する反応管や配管材料として強力な Supertherm 合金 (0.5% C, 27% Cr, 36% Ni, 15% Co, 5% W, 残 Fe) や Mo-REI 合金 (0.4% C, 25% Cr, 33% Ni, 1% W, 残 Fe) などが開発され、1000°C で 1000 h の強さは前者が 3kgf/mm<sup>2</sup>、後者が 2kgf/mm<sup>2</sup> である。しかし最も広く用いられているのは HK40 合金 (0.4% C, 25% Cr, 20% Ni, 残 Fe) の遠心鑄造管で、これを中心にした研究開発が多い。

この遠心鑄造管 (SCH22-CF) については 7 チャージの材料について 800~1000°C で 20000 h, 1050°C で 5000 h, 1100°C で 1000 h までのクリープ破断強さが求められており<sup>119)</sup>、1000°C, 10000 h の破断強度は約 1kgf/mm<sup>2</sup> である。

鑄造材料は溶製で経済的にもスクラップの使用が望ましいが、HK40 合金ではその使用量は 30% までで、それ以上では高温強度の低下をきたす<sup>120)</sup>。この材料は通常鑄放しで使用されるが、1093°C×30h の熱処理で 982°C, 1.58kgf/mm<sup>2</sup> のクリープ破断寿命が鑄放寿命の 1.3 倍になる<sup>121)</sup>。鑄放しで存在する共晶炭化物  $M_7C_3$  は加熱で  $M_{23}C_6$  に変態し、その周辺に生じる depleted zone は加熱時間と共に広がり、素地に析出している  $M_{23}C_6$  粒子も粗大化して行くが<sup>122)</sup>、N 含有量が 300ppm 以上含まれている材料では粒界に優先的に層状組織 ( $M_7C_3 + Cr_2N$ ) が析出し、1000°C クリープ破断強度が低下する<sup>123)</sup>。N の添加は一般に  $\sigma$  相析出の抑制、高温強度の向上、析出炭化物の成長の抑制等に役立つのだが、HK40 合金では厚肉のため冷却速度が小さくなると層状炭化物が析出して特性を劣化させる<sup>124)</sup>。溶接継手の高温強度は母材より低下するが、少量の Ti およびミッシュメタルを母材および溶加材に添加すると著しく強度が改善され、1100°C×6h 空冷の熱処理もクリープ破断強度と破断絞りを向上させる<sup>125)</sup>。また高温長時間側で SMA 溶接の方が TIG 溶接に比べ高いクリープ強度を示す<sup>126)</sup>。

HK-40 リフォーマ・チューブの経年変化として、930°C, 30kg/cm<sup>2</sup> の圧力下で 23000~63000 h 使用後もクリープ破断強度は B. Estruch のバンド下限付近を示し、長時間使用による顕著な差は認められず、クリープ破断強度の低下は多量の  $\sigma$  相が析出している溶着金属で著しかった<sup>127)</sup>。その残存寿命は 871°C, 4kgf/mm<sup>2</sup> での破断時間 (th) と void の面積率 (V%) との間で、 $\log t = \log 675 - 0.5V$  の関係で示されている<sup>128)</sup>。

熱間押出法で HK40 合金鑄造材に相当する高温強度を有する継目無管を製造するには、1300°C 保持の高温熱処理で HK40 押出材の粒界に共晶状炭化物  $M_{23}C_6$  を



生成させて、これを粒状の  $M_7C_3$  に変えることで可能となる<sup>129)130)</sup>。そして HK40 合金の熱間加工性を向上させるためには 30ppm 以下の脱硫、固溶 S の低減及び P の低減が有効である<sup>131)</sup>。

HK40 合金の  $\sigma$  相は  $\bar{N}_V < 2.71$  では析出しない<sup>132)</sup>。この材料の固溶強化をはかるために Si, Cr, Mn, W の添加は  $\sigma$  相の形成を促進し、とくに Si の効果が大きい。C, N の添加は  $\sigma$  相の形成を抑制し C の効果が著しい。この場合  $\bar{N}_V < 2.55$  では  $\sigma$  相は確認されず、 $\bar{N}_V < 2.65$  では  $\sigma$  相の体積率は 1% 以下である<sup>133)</sup>。

HK40 合金のクリープ破断強度は C で著しく向上し、Si は効果が小さく、Mn はほとんど影響せず、Cr, Ni は向上に役立ち、Ti, Mo, V, Nb などの炭化物形成元素は 982°C の高温でも有効であり、ミッシュメタル、B も効果をもつ<sup>134)</sup>。ことに Ti と Nb の複合添加が好ましく、 $(Ti+Nb)/C$  の原子比が 0.5 ならびに  $Ti/(Ti+Nb)$  の原子比が 0.5 付近でクリープ破断強度が最大となり、破断伸びも 20~30% で元の HK40 合金に比べ著しく高温靱性が改善される<sup>135)</sup>。1000~1100°C の高温で用いられるリフォーマ・チューブには NA-22H 合金 (0.48% C, 28% Cr, 48% Ni, 4.75% W) などの高強度遠心鋳造管が使用されている。この材料は 1050°C で 1000 h のクリープ破断強度が 2kgf/mm<sup>2</sup> で、HK40 合金の 1.2kgf/mm<sup>2</sup> より強力で、Supertherm の 2.3kgf/mm<sup>2</sup> に近く、両合金よりも耐浸炭性に優れている<sup>136)</sup>。

このような合金元素による強化とは別に、PHACOMP 法を用いて  $\sigma$  相が析出せず、しかも高温特性は元の材料とほとんど同様な改良合金が得られている。改良型 HK40 合金 (0.44% C, 0.71% Si, 0.51% Mn, 0.016% P, 0.018% S, 22.8% Ni, 23.43% Cr) は  $\bar{N}_V = 2.63$  で HK40 合金 (0.40% C, 1.09% Si, 0.49% Mn, 0.014% P, 0.012% S, 20.53% Ni, 25.04% Cr) の  $\bar{N}_V = 2.76$  より低く、 $\sigma$  相の析出が問題となるリフォーマ・チューブ材料として非常に好ましい<sup>137)</sup>。また同様な材料として HK40 合金より高強度の IN-519 (0.33% C, 0.75% Si, 0.98% Mn, 0.014% P, 0.020% S, 24.3% Ni, 23.7% Cr, 1.52% Nb) の  $\bar{N}_V = 2.74$  を 2.64 に下げた改良型 IN519 合金 (0.36% C, 0.64% Si, 0.68% Mn, 0.007% P, 0.013% S, 26.01% Ni, 22.82% Cr, 1.20% Nb) は C, Ni 含量を高く、Si, Mn, Cr, Nb 含量を低くしたもので、 $\sigma$  相の析出が防止され、通常の IN-519 と高温特性は変わらない<sup>138)</sup>。

HK40 合金より強力な材料として HP 合金 (0.5% C, 25% Cr, 35% Ni) が用いられているが、これと同等の高温強度、延性もち、HP 合金に比べて経済的に優れた 0.5% C-27% Cr-29% Ni 合金が得られている<sup>139)</sup>。また HP 合金に Nb を含ませた 0.45% C-25% Cr-35% Ni-1.5% Nb 合金は、前記の IN-519 合金と共に現在ヨーロッパを中心に石油化学工業用の反応管や直接還元製鉄還元ガス製造用リフォーマ・チューブに遠心鋳造管として

用いられているが、その高温強度は HP 合金の強度の約 1.2 倍、破断延性は約 1.3 倍である<sup>140)</sup>。さらに 31% Cr-26% Ni-2Co 鋳鋼の 982°C, 3kgf/mm<sup>2</sup> のクリープ破断寿命のピークは 0.35% C+0.15% N で得られること<sup>141)</sup>、厚板加熱炉用炉床材として開発した 27% Cr-20% Ni-20% Co-5% W 鋳鋼は 1300°C での耐酸化性は 30% Cr-50% Co-Fe 系合金の 2 倍を示し、900~1000°C で 6 ヶ月の実用試験しても安定した耐圧縮強度を示す<sup>142)</sup>。

このように 900°C 以上の高温で用いられる本材料分野での研究開発は目覚ましいものがあり、高温強度の向上よりも耐用寿命の増大へと努力がつけられている。そして化学工業での高温高圧化や石炭の液化、ガス化、還元ガス製造、脱硫、脱窒などエネルギーや公害防止産業での用途が期待され、熱間押し出し加工による製管や連続鋳造技術を用いた溶造管の開発が将来への発展を促進している。

#### 4. 耐熱合金

650°C 以上の高温で高応力に長時間耐え、主としてジェット・エンジンのタービン・ブレード、ノズル、燃焼室などに使用されていたが、石油化学や原子力の高温高圧化分野への使用が広がっている。Fe 基、Ni 基、Co 基の 3 つの合金系から成り、いずれも多く合金元素を含んでいる。また Cr 基合金についても掲げておく。

##### 4.1 Fe 基合金

タービン用デスク材 A286 合金 (0.05% C, 15% Cr, 26% Ni, 1.25% Mo, 2.15% Ti, 0.2% Al, 0.3% V, 0.0065% B 残 Fe) ならびにブレード材 S590 合金 (0.43% C, 20.5% Cr, 20% Ni, 20% Co, 4% Mo, 4% W, 4% Nb, 残 Fe) 及び Incoloy 800 合金 (0.05% C, 21% Cr, 32.5% Ni, 0.38% Ti, 0.44% Al, 残 Fe) の NCF2TB と NCF2P 材について、前二者は 700°C と 800°C までの、後者は 1050°C までの温度間で 10000~30000 h までのクリープデータシートが得られている<sup>143)144)</sup>。このうち S590 合金についての結果を図 6 に示す。A286 合金では熱処理の違いによると思われるばらつきがみられるが、S590 合金は比較的によくそろっている。Incoloy 800 合金は温度、応力

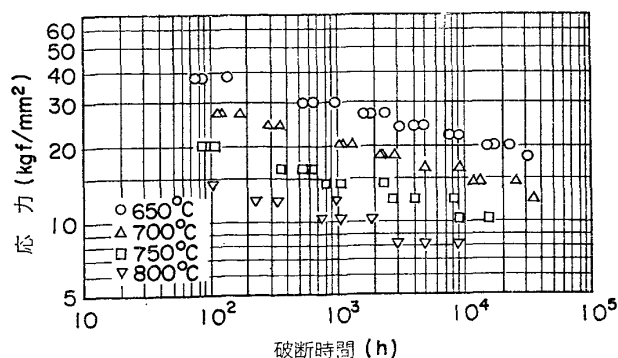


図6 S590合金のクリープ破断データ

に関係なく同じようなばらつき幅を示し、破断強度はC量とTi量がやや高い板材の方が管材よりやや強い。A286合金(SUH600)は現在、超電導発電機用ロータ材の候補となっており、この場合は常温もしくは常温以下で使用され、非磁性、高強度、高靱性を必要としているが、この材料は $-269^{\circ}\text{C}$ でも衝撃値の低下がなくて強靱である。ただしTi量が増すと0.2%耐力は高まるが、衝撃値の低下が著しい<sup>145)</sup>。

Incoloy 800合金は $600^{\circ}\text{C}$ では $\gamma'$ 相の全面析出のために著しく硬化する。ESRによつて0.002%Sまで下げると、硫化物の粒界偏析の軽減と粒界炭化物の粗大化が抑制されて、高温における靱性劣化が防止できる<sup>146)</sup>。高温で好ましい耐食性を示すが、 $1000^{\circ}\text{C}$ での酸素ガスによる酸化はほぼ放物線則に従い、その速度は時間と共に低下していく傾向がある。酸化被膜のうち外層はCr, Mnの外、Ti, Fe, Ni等を含み、内層はほとんど純粋な $\text{Cr}_2\text{O}_3$ であり、素地界面近傍にAlとSiが存在している<sup>147)</sup>。不純Heガス中では $750^{\circ}\text{C}$ で20000h使用後予測しても肉厚減損は最大 $4\mu\text{m}$ 程度であるが、約 $290\mu\text{m}$ 程度の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒界浸入が予測される<sup>148)</sup>。

蒸気タービンの加減弁止めボルトなどに用いられている19-9DL合金(0.3%Cr, 19%Cr, 9%Ni, 1.4%Mo, 1.4%W, 0.4%Nb, 0.2%Ti, 0.23%Co, 残Fe)の $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ での0.10~0.25%全ひずみの1年間のリラクゼーションのデータが得られている<sup>149)</sup>。残高応力に及ぼす全ひずみの影響は高温長時間側で小さくなり、各曲線はある時間範囲で屈曲し、残留応力が急減する傾向がある。この傾向は高温側で激しく、かつ屈曲の時間範囲が短時間側に移行し、曲線の傾向と粒界への粗大炭化物の凝集とが対応している。

Nを含む鋼種としてB-17鋼(0.07%Cr, 13.5%Ni, 21.5%Cr, 0.22%N, 0.2%Nb, 1.1%Mo, 0.003%B)が開発されているが、この合金は1000h破断強度が $700^{\circ}\text{C}$ で約 $20\text{kgf}/\text{mm}^2$ ,  $900^{\circ}\text{C}$ で約 $3.5\text{kgf}/\text{mm}^2$ である<sup>150)</sup>。また25Cr-30Ni-W合金(0.25%Cr, 0.33%Si, 0.97%Mn, 31.11%Ni, 24.93%Cr, 0.13%Al, 0.10%Ti, 1.94%W, 0.0075%B, 残Fe)は多目的高温ガス炉の $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の高温使用に耐える材料として開発されたもので、その $1000^{\circ}\text{C}$ での低サイクル疲労試験は、ひずみの繰返しに伴う軟化(Cycling Softening)、クリープの影響による寿命の著しい低下、ひずみ速度の減少での粒界破壊の支配化、粒内析出の助長を示した<sup>151)</sup>。さらに高速炉の燃料被覆管として18-8Mo鋼冷間加工材よりも耐スエリング性とクリープ破断強度の優れた材料の開発が行なわれている。スエリングの軽減にはNi量の増加が有効なので、15%CrでNi量を系統的に変えたFe-Cr-Ni系合金の $700^{\circ}\text{C}$ でのクリープ破断特性から、30%Niで強度のピークがみられ、15Cr-30Ni合金(0.052%Cr, 1.76%Mn, 0.51%Si, <0.001%P, <0.007%S, 30.03%Ni,

14.63%Cr, 2.96%Mo, 0.53%Ti, 0.21%Al, 0.005%B, 残Fe)を得ている<sup>152)</sup>。

Fe基合金は耐熱合金中では耐熱強度と成形加工性の両者を合せもつ材料として特徴がある。従つてこの系の合金には鋳造材はほとんど含まれていない。しかしながら強力な材料ほど加工性は低下する。この相反する両性質を結び付けるために、PやSを0.00以下にする方法がある。溶解技術の進歩はこのような材料をコスト面も含めて可能にしている。長尺細管、複雑な形状に成形でき、しかも $1000^{\circ}\text{C}$ の高温まで優れた耐腐食性と強度をもつ材料として、Fe基合金の将来が期待できる。

#### 4.2 Ni基合金

ニクロム電熱線として広く知られているNi-20%Cr合金はNi基合金発展の母体となつている材料である。浸漬法によるAl被覆ニクロム線の $1200^{\circ}\text{C}$ 大気中での寿命値は、素線の450回、3%Al添加ニクロム線の750回に比べ1500回も高く、その理由は表面のAlが選択的に酸化されて $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の保護膜が形成され、Crなどの金属イオンの外方拡散が遅れるからである<sup>153)</sup>。この合金に0.5%Ceと1%Siを添加すると、大気中高温下において結晶粒界でCeとSiが選択酸化し、この内部酸化による合金/酸化物界面のkeying効果で保護性 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜の密着性を高めて表面酸化物の剝離を防ぎ、耐酸化性が向上する<sup>154)</sup>。ただしSi単独添加ではSiの増加は酸化層の密着性を劣化させるが<sup>155)</sup>、0.5%Ceと併用すれば5%Si添加でも密着性は良い<sup>156)</sup>。

Ni-20%Cr合金には $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ で最小の定常クリープ速度を示す結晶粒径 $L_M$ が存在する。この $L_M$ は約 $100\sim 300\mu\text{m}$ の粒度範囲にあり、 $L_M$ を境にして粗粒なほど定常クリープ速度が大きくなる傾向は高応力ほど、また低温度ほど顕著である<sup>157)</sup>。この合金にAl1~2.5%Ti3%,あるいは両者を固溶限内で添加し、大気中と、高温ガス炉近似HeのBガス( $200\text{H}_2, 100\text{CO}, 2\text{H}_2\text{O}, 1\sim 2\text{CO}_2, 5\text{CH}_4, \text{O}_2 < 1, \text{N}_2 < 5, \text{ppm}$ )中 $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $1\sim 2\text{kgf}/\text{mm}^2$ で試験すると、破断寿命は高応力短時間側では雰囲気による差が認められないが、低応力長時間側ではHe雰囲気中の方が粒界を通る内部酸化が著しいので寿命が劣る<sup>158)</sup>。しかし大気中では3%Ti合金を除いて断面全体にクラックが生ずる異常クリープ現象がみられる。この現象は $1000^{\circ}\text{C}$ のような高温、低応力の長時間側で加速クリープがあらわれてもそれが破断の前兆とはならず、やがてクリープ速度が再び減少に転ずる挙動であつて、真空中でのクリープ破断寿命の20~30倍にも達することがある。これは定常クリープの末期に生成拡大したクラックの進行が酸化によつて阻止され、試験片の破断が一時的に抑制されたもので、クリープ速度の極大点に対応する時間を求めると真空中でのクリープ破断寿命、あるいは高応力側からのクリープ破断寿命曲線の延長上にほぼ一致する<sup>159)</sup>。Ni-20%Cr-1%Al-2%Ti合

金の 750°C でのクリープ強度は 10% までの Mo 量の増加で向上するが、これは Mo の固溶強化と共に  $\gamma'$  の mismatch の減少による  $\gamma'$  相の凝集の抑制が大きく貢献している<sup>160</sup>。  $\gamma'$  は Ni 基合金の主要な強化相であるが、その基本をなす Ni<sub>3</sub>Al 化合物は単結晶では室温以下で 100% 以上の伸びを示し、温度の上昇につれて伸びは減少するが、いずれも延性破壊である。単結晶を冷間圧延後再結晶させて得られた多結晶では 10 数%の伸びを示すが、鋳造後均質化焼鈍した多結晶材は各温度で全く伸びを示さずに粒界破壊する。その主要な原因は結晶粒界への不純物の偏析である<sup>161</sup>。

Hastelloy X 合金 (0.06% C, 0.6% Mn, 0.4% Si, 21.5% Cr, 1% Co, 9% Mo, 0.5% W, 18% Fe, 0.08% Al, 0.02% Ti 残 Ni) においても 950~1050°C の定常クリープ速度は約 100~200  $\mu$ m の結晶粒径範囲で最小値を示し、この粒径より大きくても、また小さくても定常クリープ速度は増大するが、温度が上昇すると粒径効果は減少する傾向にある。細粒側では粒界すべりの助長が、粗粒側では粒界三重点などでの局所的な応力集中が定常クリープ速度増加の原因である<sup>162</sup>。この合金は高温ガス炉の機器構造用材料として、その好ましい加工性、高温での強度と耐高温腐食性のために注目されている。1000°C で 5000h まで大気中や前記 He の B ガス中で腐食しても、腐食層を取除いた時効材と比較して常温から 1000°C までの引張強度の低下はみられない<sup>163</sup>。しかしながら B ガス中では結晶粒界に沿った内部酸化や浸炭による粒界割れの発生と進展のために大気中よりも第 3 次クリープ開始時間が短縮される<sup>164</sup>。そこで Hastelloy X 合金の He 中耐食性の改善を求めて、Mn は MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のスピネル酸化物を形成して表面被膜の保護性を高め、Al はある量以上で結晶粒界の局部侵食を促し、Si は 0.3% 前後の含有が被膜の密着性に最適であることを知り、Mn は規格内で高めを、Al はできるだけ低く、Co も誘導放射能の恐れから低くして、Hastelloy XR 合金 (0.07% C, 0.88% Mn, 0.27% Si, <0.005% P, <0.005% S, 21.9% Cr, 0.04% Co, 9.13% Mo, 0.47% W, 18.23% Fe, <0.03% Al, 0.02% Ti, 残 Ni) を開発した<sup>165</sup>。また一般に酸化ポテンシャルの低い腐食環境では Cr の保護被膜形成作用が小さくなるので<sup>166</sup>、16% Cr を含む Hastelloy S 合金やほとんど Cr を含まない Hastelloy B 合金が 22% Cr を含む Hastelloy X 合金よりも 1000°C の He の B ガス中で良い耐食性を示している<sup>167</sup>。Al, Si, Co などの少ない Hastelloy XR 合金は Hastelloy X 合金よりも時効脆化が少なく、時効の温度依存性も低い<sup>168</sup>。そして大気中や高真空中に比べて 1000°C の市販 He ガス (99.995% 純度) 中でのクリープ強度の低下は脱炭現象に帰因している<sup>169</sup>。

Inconel 系の合金については Inconel X に ミッシュメタルを 0.1% 以下で添加すると高温延性が向上する<sup>170</sup>。

Inconel 600 合金 (75% Ni-15% Cr-7% Fe を主成分とする NCF-1 合金) の熱間加工性は S の粒界偏析によつて支配され、S 量が 0.01% のように多くても Ca と Mg を 0.02% 程度添加すれば熱間加工性が改善される<sup>171</sup>。この合金は再結晶温度直下まで変形温度が高くなるにつれて粒内破壊から粒界破壊に破壊形態が変化するので、700°C では鋭い粒界 crack が多数認められて著しい延性の低下を示す<sup>172</sup>。PWR の SG などに使われ、高温水中での腐食挙動が重要視されているが、主要成分以外の少量合金元素として特に Ti, Al の影響をみると、Ti が好ましくない<sup>173</sup>。Inconel 617 合金 (0.07% C, 22% Cr, 12.5% Co, 9% Mo, 1% Al, 0.35% Ti, 0.003% B, 残 Ni) は小径長尺チューブに成形加工できて 1000°C で最強の在来の Ni 基固溶強化合金として著名であり、原子力製鉄プロジェクトの熱交換器の実験用材料に選ばれている。この合金は 1000°C でのクリープ中に粒界移動や再結晶が起こり、粒界炭化物はこの移動を阻止するので脱炭はクリープ強度低下をもたらす、また冷間加工はわずかに 7.5% の加工度でも 1000°C では部分的な再結晶のためにクリープ強度を劣化させる<sup>174</sup>。そして 900~1000°C での市販 He ガス (99.995% 純度) 中では脱炭によつて大気中よりもクリープ破断強度が低下し<sup>169</sup>、約 500ppm の酸素量でクリープ破断時間は最低値となり、さらに酸素量が増加すると酸化が十分おこつて酸化膜の保護的作用で脱炭が妨げられるので強度は回復する。また He 中の水素量が増すと粒界炭化物がやせ細つてきて強度低下が見られる。CO の増加でも強度低下が示されている<sup>175</sup>が、その原因は現在のところ不明である。そして Ti, Al などの活性元素を含むこのような型の合金は不純 He 中では粒界腐食の傾向が強い<sup>176</sup>。この合金の組織には炭化物としては M<sub>6</sub>C と M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> が混在しており、他の析出物として Ti(C, N), Ni<sub>3</sub>(Al, Ti), MoC が認められた<sup>177</sup>。850°C および 950°C で 10000 h 加熱すると粒界、粒内に炭化物が多数析出して凝集粗大化し、950°C で 4kgf/mm<sup>2</sup> のクリープ破断試験では破断寿命は加熱前の 64%, 43% に低下したが、延性は破断時間ほど低下せず加熱前の 76% にとどまつた<sup>178</sup>。

Inconel 700 合金 (0.135% C, 15% Cr, 3.7% Mo, 28% Co, 2.3% Ti, 3% Al, 0.5% Fe, 0.005% B, 残 Ni) については図 7 に示すように 1~20000 h までのクリープ破断データが得られている<sup>143</sup>。多量の Co を含むこの材料は鍛伸用 Inconel 系合金中では 900°C 位までは最強で、ガスタービンの動翼用である。Inconel 718 合金 (0.04% C, 18.6% Cr, 3.1% Mo, 5% Nb, 0.9% Ti, 0.4% Al, 18.5% Fe, 残 Ni) は極低温から 650°C の高温度まで好ましい性質をもち、高温側の強度は Inconel 706 合金に匹敵し、棒材薄板材として構造用部品に常用されるが、Nb 含量が多いので熱処理によつて体心正方晶の Ni<sub>3</sub>Nb 化合物 ( $\gamma''$  相) の析出強化を利用している<sup>179</sup>。高温強度がこ

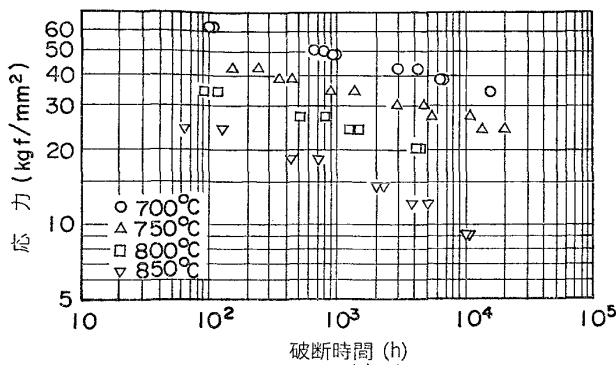


図7 Inconel 700 合金のクリープ破断データ

の合金と同等で、被削性にすぐれ、鍛造が容易で一層安価な Inconel 706 合金(0.03% C, 16% Cr, 2.9% Nb, 1.8% Ti, 0.2% Al, 0.003% B, 残 Ni)も  $\gamma''$  相の析出を利用するが、899°C×1h 空冷後 719°C×8h 保持して 621°C まで炉冷し 8h 時効後空冷の熱処理が 649°C でのクリープ破断寿命、伸び、絞りの極大値をもたらす<sup>180</sup>。

Inconel 系鋳造合金として高温強度にすぐれて最も用途の広い 713C 合金(0.12% C, 12.5% Cr, 4.2% Mo, 2% Nb, 0.8% Ti, 6.1% Al, 0.012% B, 0.1% Zr, 残 Ni)の高温延性の向上には 0.005~0.10% の希土類元素の添加が好ましいが、添加量が 0.02% を超えると素地と共晶の界面に Zr と希土類元素の著しい濃縮が生じて割れ発生を促す<sup>181</sup>。713 C 合金の熱間加工性をみると、その変形能は低ひずみ速度では温度と共に素地の局部的変形部の MC 炭化物の破壊による cavity の発生が減少するので増大し、その発生がほとんどみられない 1230°C でピークに達し、それより高温側では低融点偏析物の溶融化によつて急激に低下し、1270°C で 0 となる。高ひずみ速度では 1200°C 付近でピークを示すが、変形能は低ひずみ速度の値よりも極めて小さい。Mo-re 2 鋳造合金(0.34% C, 34% Cr, 14.4% W, 0.4% Fe 残 Ni)では低、高ひずみ速度共に温度に対する変形能は著しい増加を示さず、約 1280°C まで温度上昇と共にわずかに増加する<sup>182</sup>。713 合金をクリープ破断試験のプルロッド材に使用した場合、炉材中の微量なアルカリ成分(R<sub>2</sub>O)により上部炉ボタ内の加熱炉との境界線付近で 1000°C, 3000 h 以上で異常高温腐食が発生するので注意を要する<sup>183</sup>。その腐食生成物は NiO であるが、いずれもタービンブレード用合金である B-1900(0.1% C, 8% Cr, 10% Co, 6% Mo, <0.1% W, <0.1% Nb, 1% Ti, 6% Al, 0.015% B, 0.08% Zr, <0.35% Fe, 残 Ni), IN-738(0.17% C, 16% Cr, 8.5% Co, 1.75% Mo, 2.6% W, 0.9% Nb, 3.4% Ti, 3.4% Al, 0.01% B, 0.1% Zr, <0.5% Fe, 残 Ni), Rene' 80(0.17% C, 14% Cr, 9.5% Co, 4% Mo, 4% W, 5% Ti, 3% Al, 0.015% B, 0.03% Zr, 残 Ni)に Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> や Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を塗布して 1000°C の、NaCl-KCl を塗布して 700°C の空気流中で加熱すると、主生成酸化物が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> である IN-738 合金の Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 塗布と、その酸化物が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であ

る B-1900 合金の NaCl-KCl 塗布の場合以外は加速酸化する<sup>184</sup>。Ni 基耐熱合金は硫化腐食環境中では急速な粒界侵食によつてクリープ破断強度が著しく低下するが、タービンエンジンのバルブに用いられる Inconel 751 合金(0.09% C, 0.2% Si, 0.53% Mn, 0.007% S, 16.07% Cr, 2.05% Ti, 1.1% Al, 5.74% Fe, 0.05% Cu, 1.18% (Nb+Ta), 残 Ni)の粒界炭化物の析出形態と粒界形状を種々の熱処理法で変化させた場合に、粒界ジグザグ化処理が最も粒界侵食を抑制する効果が大きい<sup>185</sup>。

この粒界炭化物ジグザグ化処理は高温衝撃値の向上にも役立つ。例えば代表的な工業用ガスタービン動翼材である Udimet 520 合金(0.04% C, 19% Cr, 12.1% Co, 5.95% Mo, 1.06% W, 3.15% Ti, 2.28% Al, 0.007% B, 残 Ni)の 802°C での衝撃値は 1120°C の溶体化温度から 1000°C までの冷却速度が遅くなるほど向上し、冷却速度が 200°C/h では通常空冷熱処理材のほぼ 2 倍となる<sup>186</sup>。

Waspaloy 合金(0.07% C, 0.14% Si, 0.06% Mn, 0.002% P, 0.004% S, 19.36% Cr, 13.9% Co, 4.4% Mo, 3.03% Ti, 1.55% Al, 0.1% Fe, 0.062% Zr, 0.0062% B, 残 Ni)はデスクなどのガスタービン部品用材として広く用いられているが、熱間加工時に割れが発生しやすく製造上大きな問題になっている。鍛造材の熱間加工性を調べると 900~950°C では加工中に  $\gamma'$  が急速析出するので延性が著しく低い。1100°C では再結晶により延性は最大となり、1200°C で 0 になる。鋳造材の延性は鍛造材より著しく低く、1125°C で 0 になる。鋳造材に soaking を施すと延性が 0 になる温度は高温側にずれ、延性自身も上昇する<sup>187</sup>。ジェットエンジンの動翼材用として開発された No.64BC 鋳造合金(12% Cr, 20% Co, 5% Mo, 6% Al, 4% Ti, 0.3% B, 0.15% C, 残 Ni)はその Cr の 1 部を 5% W で置きかえたり、Mo の全部と Cr の 1 部を 10% W で置きかえると 1000°C の引張強度が 50kgf/mm<sup>2</sup> 以上となり、W が増して Cr が減るにつれて硼化物が M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>→W を含む Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>→(W<sub>2</sub>Co)B<sub>2</sub> と変ることが示されている<sup>188</sup>。

Ni 基耐熱合金は今後高温熱交換器として還元ガスや核融合炉材料としてトリチウムの雰囲気での使用が考えられ、この場合には水素透過が問題となる。800~1000°C における Ni の水素透過度は Fe( $\gamma$ ) のそれより大きく、Ni 基合金では両者の中間の値をとり、合金中の Ni 含有量が多いほど大きくなるが、水素透過の活性化エネルギーは逆に小さくなる<sup>189</sup>。そして合金の水素透過度は湿水素雰囲気中では合金表面に形成された選択酸化物皮膜による抑制効果で著しく減少し<sup>188</sup>、また高温での時効処理は析出に伴う格子歪の水素トラップ作用により透過度を低下させ、活性化エネルギーを増大させる<sup>190</sup>。また 450°C で 300atm までの水素による水素脆化感受性は Ni 量に依存し、高 Ni 側では真空脱水素処理をしても回復せず、切欠による応力集中部の導入と時効処理に

よる粒界炭化物の析出は感受性を増大する<sup>191)</sup>。

Ni 基耐熱合金の溶接上の主要問題は溶接熱影響部高温割れと溶接後熱処理割れである。γ'相の多い鑄造合金は延性が低いので高温割れしやすく、鍛造合金でも溶接後直ちに時効処理すると大きく割れる。同じ材質であっても鑄造合金の方が鍛造合金より脆性温度範囲が広いので高温割れに対する感受性が大きい<sup>192)</sup>。切欠底部における塑性変形能はγ'相の析出速度の速い合金ほど800°Cから900°Cにかけて低下し、γ'相が高温まで残存する合金ほど低下の温度範囲が広がり、熱処理割れが発生しやすい<sup>193)</sup>。この感受性は結晶粒度の細粒化やMgなどの硫化物形成元素の添加で低められる<sup>194)</sup>。

高温ガス炉の熱交換器用材料としては幾つかの新合金が開発されている。それは外径25mm、肉厚5mm、長さ7m以上の管に製作できて、しかも1000°CのHe中で最終目標として100000hクリープ破断強度1kgf/mm<sup>2</sup>以上という高温特性が要求されている。Ni基鑄造合金ならばこの要求より強力な材料は幾つかあるが、目標とする製管ができない。製管可能と思われるNi基鍛造合金ではHastelloy Xは10000hで1kgf/mm<sup>2</sup>がやつとであり、最高といわれているInconel 617合金でも1000°C-100000h強度の外挿値は0.7kgf/mm<sup>2</sup>に過ぎない。そこで図8中に示した7合金を各社が提案し、研究が進められている。最強の合金はγ'相析出硬化型のNi-Cr-Mo-W-Co-Al-Ti合金であるが、この合金はCoを含んでいるので、誘導放射能の点で問題がある。そこでCoを含まない固溶強化型合金を開発したところ、Fe基合金とMoを含む合金を除いて残り4合金はいずれもNi-Cr-W系であつて、図中の理論有効組成領域<sup>195)</sup>

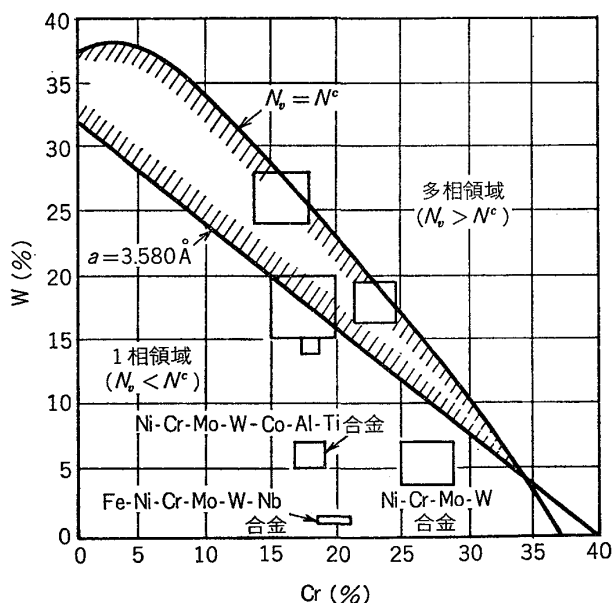


図8 606°CのNi-Cr-W 3元系切断状態図で高強度が期待できる理論有効組成領域と、開発中の7合金の位置

に近く、強力である。これらの合金は長尺細管への成形加工性のために、Fe基以外はC, Si, Mn, P, Sを極端に低くしている。なおWを25%以上含んだ鍛造用耐熱合金は世界で最初のもので、そのすぐれた高温強度と延性の点からも今後に大きな期待がかけられている。

粒界を悪化させるSとOに対してYとZrの原子比を1にして強化した0.07%C-18%Cr-15%W-0.5%Mo-Ni合金(NSC-1合金)は1000°C、3.5kgf/mm<sup>2</sup>のクリープ破断強度にすぐれ、溶接でも好ましい耐割れ性を示し、合金設計で原子空隙数N<sub>v</sub>を2.2以下にしたためσ相等クリープ強度に悪影響を与える析出相が認められず、長時間安定した強度をもつ<sup>196)</sup>。そしてNSC-1合金の熱押可能上限温度はY, Ca, Mg, Zr等の添加量とS, O量との均衡で支配され<sup>197)</sup>、そのシームレス冷牽管製造条件は1200°C×5min 中間焼鈍を用いて1回当たりの冷間加工率を25%以下に設定することである<sup>198)</sup>。その1000~1200°Cでの加工性低下は $\Delta S = \%S - 0.8 \times \%Ca - 0.3 \times \%Mg - 0.54 \times \%Y - 0.02 \times \%Zr$ の値が大きいほど著しい<sup>199)</sup>。

SZ合金(0.03%C, <0.1%Si, 0.3%Mn, 27.5%Cr, 5%Mo, 5%W, 0.004%B, 0.03%Zr, 残Ni)もすぐれた1000°C強度と好ましい靱性、加工性、溶接性をもち<sup>200)</sup>、He中クリープ破断強度は大気中に比較して若干低下するが、長時間側ではその度合が小さく<sup>201)</sup>、この合金への5%程度のFe添加は延性、靱性を改善し、1000°Cでのクリープ破断寿命の低下も低応力側では殆んど認められない<sup>202)</sup>。一方、W含量の多い15%Cr-25%W-Ni合金は1000°Cでのα-W相のγ素地への固溶限付近の組成で1000°Cで強力であり<sup>203)</sup>、このWをMoで置換して行くと析出相がα-W相からNi<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>(μ相)に変化して行き<sup>204)</sup>、α-W相は強度を向上させるが、μ相は強度に寄与せず<sup>205)</sup>、クリープ破断時間と伸びの両方を考慮すると、結晶粒径は200μ付近が適当である<sup>206)</sup>。

高温熱交換器用としてCoを合金化した強力な材料では、合金設計法によつて析出強化型のRikiloy 4286合金(0.15%C, 18%Cr, 10%Co, 4%Mo, 4%W, 2%Al, 4%Ti, 0.015%B, 0.05%Zr, 残Ni)と<sup>207)</sup>、固溶強化型のSSS 410合金(0.05%C, 16%Cr, 20%W, 30%Co, 0.5%Ti, 0.05%Zr, 残Ni)が<sup>208)</sup>開発されている。またクリープ破断強度を高めるには、オーステナイトの平均拡散係数を下げ弾性係数を大きくするためにその格子定数aを高め、合金の積層欠陥エネルギーを小さくするために平均電子空隙数N<sub>v</sub>を高めることが必要であり、合金組成がオーステナイト一相領域にあるためには他相が出現する限界電子空隙数N<sup>c</sup>より小さいことが必要なので、合金設計によつて図8中の斜線で示した理論有効組成領域が得られ、この領域内からCoを含まないで1000°Cで強力なSSS113M合金(0.03%C, 23%Cr, 18%W, 0.3%Ti, 0.05%Zr, 残Ni)を開発した<sup>195)</sup>。さらにNi-Cr-Mo系

についても同様な手法を用いて SSSM26 合金 (0.07% C, 26% Cr, 9.5% Mo, 0.5% Ti, 0.06% Zr, 残 Ni) を得た<sup>209)</sup> が, この材料は 1000°C の強度が Inconel 617 合金と同程度で, Co を含まない点で有利であるが, W 系の SSS113M 合金に及ばない. 以上の各合金を大気中と不純 He ガス中で 1000°C, 2000 h までのクリープ破断試験の結果では, SSS410, SSS113M, R4286 合金はいずれの雰囲気中でも強度はほとんど同じであるが, Inconel 617 合金は He 中での強度低下が大きい<sup>210)</sup>. そして弱酸化性雰囲気中での異常な脱炭現象がクリープ強度低下の要因であることが示されている<sup>211)</sup>. 1000°C クリープ破断強度に対して SSS410 合金では冷間加工の影響は好ましくなく<sup>212)</sup>, SSS113M 合金では 1300°C の高温溶体化による粗粒化処理が好ましい<sup>213)</sup>. またこの合金の 1100°C での耐酸化性の向上には 0.02% 程度の希土類金属の微量添加が良い<sup>214)</sup>.

さらに Ni-Cr-W 系合金の 1000°C と 1100°C でのクリープ破断強度のピークが Ni-20%Cr-20%W 近傍にあることを見出して, 0.165% C-20%Cr-20%W-0.13%Al-0.01%Zr-残 Ni 合金が得られている<sup>215)</sup>. そして Hastelloy X や Inconel 617 合金より高温 He ガス中で優れた耐食性をもつ材料としては 0.07% C-0.76% Mn-0.48% Si-20%Cr-20%W-Ni 合金が良い<sup>216)</sup>. これらの合金において 1000°C 以上では  $M_6C$  が長時間側の安定相で, また  $\alpha$ -W 相が遷移的に析出し, 900°C 以下で  $M_{23}C_6$  と  $\alpha$ -W の両相が長時間側安定相となる<sup>217)</sup>. 22.5%Cr-14%W-2%Nb-0.05% C-0.02%B-Ni 合金も 1000°C で強力である<sup>218)</sup>.

このように Ni-Cr-W 系合金は高温ガス炉の熱交換器用として最も有望な材料の一つと期待されつつあるので, Ni-Cr 合金中の 1000°C における W の固溶度が決定され<sup>219)</sup>, W15wt% 以上では W の固溶強化に加えて  $\alpha$ -W 相の析出強化が認められ<sup>220)</sup>, さらに Ni-Cr-W-C 四元系における  $\gamma$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  の平衡状態が求められている<sup>221)</sup>. そして SSS113M 合金について 0.05% C レベルでは Cr/Cr+W 比が 0.56 程度のところでクリープ破断強度が最大となるが, これは Cr/Cr+W 比が 0.54 以下では  $M_6C$  が, 0.54 以上では  $M_{23}C_6$  が主に析出し, クリープ破断強度の点で  $M_6C$  は効果がないかむしろ有害であるのに対し,  $M_{23}C_6$  は極めて有効であるためと考えられている<sup>222)</sup>.

高温ガス炉に直結する閉サイクルの He タービン動翼材として, 強力な Ni 基合金 Mar-M200 合金 (0.15% C, 9% Cr, 10% Co, 12.5% W, 1% Nb, 2% Ti, 5% Al, 0.015% B, 0.05% Zr 残 Ni) から Co を除き, そのクリープ破断強度の低下を 1.5% Hf や 0.2% B の添加で補うことが試みられている<sup>223)</sup>. そして Co を除き多量の W を含むこの種の Ni 基合金には通常  $M_3B_2$  型の硼化物は生ぜず,  $Cr_5B_2$  の Cr の一部を W で置換した  $M_5B_3$  が

生じ<sup>224)</sup>, この場合 0.15% B+1.5% Hf を含む合金が 1000°C で好ましい強度をもつ<sup>225)</sup>. 一方合金設計法で  $\gamma$  と  $\gamma'$  の組成を変えずに量比のみを変化させると, 一般に 55vol%  $\gamma'$  を含んでいる 713C 合金の 1000°C, 12kgf/mm<sup>2</sup> のクリープ破断寿命は  $\gamma'$  量と共に向上するが, 70vol%  $\gamma'$  付近でピークとなり<sup>226)</sup>, また  $\gamma'$  相への W の固溶限は as cast で 8.7wt%,  $\gamma$  と  $\gamma'$  に対する Hf の分配比は 0.24:1 であることを求め<sup>227)</sup>, これらの結果を利用した合金設計法により<sup>228)</sup>, Cr, Co, W, Ti, Ta, Al を含む铸造 Ni 基合金を設計し, また高温硫化腐食試験を行ない<sup>229)</sup>, Man M200 合金を上回るクリープ強度と耐硫化腐食性をもつ TM-47 合金 (0.11% C, 12.8% Cr, 9.5% Co, 8.7% W, 3.7% Al, 3.9% Ti, 2.6% Ta, 0.01% B, 0.09% Zr, 残 Ni), ManM200 合金のクリープ強度をもちながら, 耐硫化性がすぐれた耐高温腐食性材料として知られている IN-792 合金 (0.21% C, 12.7% Cr, 9% Co, 2% Mo, 3.9% W, 4.2% Ti, 3.2% Al, 0.02% B, 0.1% Zr, 3.9% Ta, 残 Ni) と同等である TM-49 合金 (0.11% C, 12.1% Cr, 12% Co, 8.8% W, 3.2% Al, 5.7% Ti, 0.01% B, 0.09% Zr, 残 Ni) が開発された<sup>230)</sup>.

以上のように Ni 基合金は原子力製鉄というナショナルプロジェクトを実現させるための要めとして, さらには省エネルギーのための超高温ガスタービン用材料として, 耐熱合金中で最も脚光を浴びており, 世界に先駆けて多くの新合金の開発や高温特殊雰囲気中での研究が行なわれている. 1500°C の高温ガスを利用する高効率ガスタービンでは空冷, 水冷あるいは蒸気冷却式のタービン翼を用いるが, 空冷動翼用合金としては大気中 1000°C, 50000 h で 3.5kgf/mm<sup>2</sup> 以上のクリープ破断強度をもち, 900°C の激しい硫化腐食試験に十分に耐えること, 水冷動翼用合金としては 800°C, 50000 h のクリープ破断強度の平均が 13kgf/mm<sup>2</sup> 以上であり, 耐硫化腐食性は U500 合金と同等で, 冷却用高温水中の腐食疲れ割れ抵抗性は U500 合金よりすぐれていることが要求されている. そして Ni 基合金はこれらの目標に向つて今後さらに飛躍的に発展して行くであろう.

#### 4.3 Co 基合金

Co 基は安定な複炭化物の析出硬化によつて高温強度を得ているので, 比較的 C 濃度の高いものが多く, 湯流れが良いので精密铸造材に適しており, また強力なものは铸造合金で得られている. しかし Co 基合金は 1000°C 以下では Ni 基合金よりも強度が低く, 1000°C 以上で同じ強度レベルになるので, Co 基合金は高温低応力側のタービンペーンに広く採用されている. そして铸造材では X-40 合金 (0.5% C, 25% Cr, 10% Ni, 7.5% W, 1.5% Fe, 残 Co) が, 鍛造材では S-816 合金 (0.38% C, 20% Cr, 20% Ni, 4% Mo, 4% W, 4% Nb, 4% Fe, 残 Co) が広く使用されている.

ガスタービン第 1 段ノズルに使用されている FSX-

414 鑄造合金 (0.28% C, 11% Ni, 30.8% Cr, 7% W, 0.014% B, 残 Co) の 1000°C での性能向上のために Ti, Nb, ミッシュメタルの添加が試みられ, 長時間側で遙かに強力で, しかも高温延性にも優れた 0.25% C-10.2% Ni-28.3% Cr-6.9% W-0.29% Nb-0.2% Ti-0.015% B-Co 合金 (ミッシュメタル 0.3% 配合) が開発されている<sup>231)</sup>. そして高炭素 Co 基合金の高温酸化皮膜は複雑な多様構造をとるが, 内層の  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  相中に分布する  $\text{CoWO}_4$  の成因は炭化物によることが明らかにされている<sup>232)</sup>.

また鍛造材として 0.3% C-20% Cr-20% Ni-3% W-3% Mo-0.8% Ti-Co 合金は, 1250°C×1h 後直ちに 1060°C×0.5h, 水冷の熱処理で粗大な  $\text{M}_7\text{C}_3$  炭化物を不規則に粒界析出させると, これより Mo と W が多い商用の S-816 合金よりも高温強度が向上する. しかしこれより Ti 量高めると  $\text{TiC}$  として固定される炭素が増して, 粒界粗大析出も, 粒内微細析出も減少してクリープ破断強度が低下する<sup>233)</sup>.

Co 基合金は Ni 基合金よりも歴史は古いが高価であり, その使用量が低く, また研究, 開発も遙かに少ない. しかし Co 基合金は Ni 基合金よりも耐高温腐食性と熱衝撃や熱疲労によく耐える特性をもっている. それで前記の高効率ガスタービンの空冷静翼用合金としては, 加速浸漬試験または燃焼雰囲気中試験による高温硫化腐食抵抗が X-40 合金あるいは FSX-414 合金よりも高く, 1000°C で水冷の加熱冷却繰返し試験などによる割れ発生抵抗がこれらの合金より大きいことが要求されている. 従つて今後このナショナルプロジェクトを達成するために多くの新しい Co 基合金の開発と研究が行なわれるであろう.

#### 4.4 Cr 基合金

フェライト系の Cr 基合金はその好ましい高温での物理的性質, Cr が Fe, Ni, Co よりも遙かに高い弾性係数と低い拡散係数をもつことによる好ましい耐クリープ性, そのすぐれた耐高温腐食性のために期待される耐熱合金であるが, 窒化による脆弱化と低温側での脆弱性のために広く実用化されていない. 遷移程度と高温強度の両者の点で, これまで最も好ましい材料は 230°C と 1090°C-100h で 14kgf/mm<sup>2</sup> の CI-41 合金 (0.09% C, 7.1% Mo, 2% Ta, 0.1% (Y+La), 残Cr) である.

ボイラ過熱管のスペーサー, 支持具などのように重油その他の燃焼灰によつて生ずる激しい高温腐食環境に対して 50% Cr-Ni 合金は優れた耐食性を示すので, 一般に鑄造合金として用いられている. しかし熱間加工が極めて困難なので使用範囲に限界があり, 加工改善によるパイプ, ボルト, 線などの実用化が望まれている. その加工性の向上には真空溶解によるガス成分の低減, 等軸晶よりも柱状晶組織, 0.2% R.E. 添加による熱間加工温度範囲の拡大, Zr の添加, 1200°C の均熱処理などが望ましい<sup>234)</sup>. Ti+Nb の添加はこの合金の高温強度を

向上させるが, 加工性は良好でないので, Ti+Nb+0.2% R.E. の添加が好ましい. また 50% Cr-Ni 合金に Ti, Nb, V, Zr, Hf, Ce を単独に約 1at% 添加すると  $\alpha$  相の形状が針状から球状に変化するので熱間加工性が向上し, Ti, Nb, Zr の単独および複合添加は  $\alpha$  相を球状化するだけでなく  $\alpha$  相を脆弱にする N を固定するので, その向上が著しい. さらに少量の R.E. の複合添加は耐酸化性および耐食性の向上にも非常に有効である<sup>235)</sup>. 50% Cr-Ni 合金はまたすぐれた耐バナジウムアタック性もち, 650°C でのその腐食減量は SUS321 鋼の 1/20 以下である<sup>236)</sup>. 0~70% Cr-Fe 合金の耐バナジウムアタック性は Cr の多いほど向上するが, 15~30% Cr のところで腐食の極大ピークが現われ, ピーク位置は腐食温度の上昇するほど高 Cr 側へ移行する傾向がある<sup>236)</sup>.

このように Cr 基合金は単純な 2 元系を主体にしてそのすぐれた耐高温腐食性を利用し, 同時に加工性の向上を目的としているのが現状である. 高温強度にすぐれ, しかも遷移温度の低い Cr 基合金の開発は今後の課題であり, 従来からの固溶強化型合金よりも析出強化型合金の研究へ向いつつある.

## 5. 分散強化合金

Ni 中に 2%  $\text{ThO}_2$  を分散させた TD-Ni, これに 20% Cr を合金化して素地を酸化性のニクロムにした TD-NiCr, これに Al と Ti を加えて素地を  $\gamma'$  相が析出する Nimonic 80A 合金とし,  $\text{ThO}_2$  が放射能をもつので人体に安全な  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を分散させるために, 機械的合金化法を用いて得られた IN-853 合金へと, はなばなく発展してきた分散強化合金は, 市販鍛造合金の 5 倍も高価なために広く使用されるに至っていない.

そこで溶製法による炭化物分散強化合金や溶湯流に炭化物微粉を噴射する噴射分散法の研究が行なわれている. 前者の炭化物としては  $\text{TiC}$  が好ましく, Fe-Ti-C 系合金の組織図において 1000°C での変形抵抗値のピークは  $\text{Ti}=4\text{C}$  の直線に沿つて生じ, とくに 6% Ti, 1.6% C 付近で最高ピーク値 (26~27kgf/mm<sup>2</sup>) を示す<sup>237)</sup>. そして 1000°C でのクリープ破断強さは Fe-Cr-Ni-TiC のオーステナイト合金が最大で, 以下 Fe-TiC, Fe-Cr-TiC, Fe-C の順となる<sup>237)</sup>. また Fe-35% Ni-20% Cr に  $\text{TiC}$  を分散させた場合には 1000°C で 1000h のクリープ破断強度 1.2kgf/mm<sup>2</sup> で, Hastelloy X 合金の強度に匹敵している<sup>238)</sup>. 噴射分散法では噴射した酸化物の微細化には, Nb の溶鋼への添加が最も効果的で, 1at% Nb を添加した SUS304 鋼に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{ZrO}_2$  を噴射すると平均粒子径約 1000Å の酸化物分散が得られ<sup>239)</sup>, 高温強度は酸化物の体積率増加と共に上昇する<sup>240)</sup>. 分散制御元素としての Nb は, Ni 中に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ThO}_2$  を噴射分散させる場合にも有効であり, 噴射酸化物の比重の増加と共に分散粒子の平均粒子径は低下し, 体積率は

増加する<sup>241)</sup>。そして噴射分散法で得た 2vol%ThO<sub>2</sub> 分散 Ni の 1000°C, 1000h クリープ破断強度は 4.8kgf/mm<sup>2</sup> であり、これは従来の TD-Ni 合金に匹敵している<sup>242)</sup>。

内部酸化合金においては、ランダムに分散された粒子がすべて均一な粒子径を有するという従来の仮定を改め、分散粒子径が対数正規分布に従うことに着目して、分散状態を表わす次の公式が得られている<sup>243)</sup>。

$$\text{平均自由行程 } \lambda = \frac{4(1-F_v)(R_m^2 + \sigma^2)}{3F_v R_m^3}$$

$$\text{最近接分散粒子間隔 } Z = 0.893 \frac{(R_m^2 + \sigma^2)}{F_v^{1/3} R_m} - 2R_m$$

ただし、 $F_v$  = 体積分率、 $R_m$  = 平均分散粒子径、 $\sigma$  = 対数正規分布の標準偏差

また Ni-0.26%Ti 合金の内部酸化は 1000~1300°C において時間の平方根に比例して浸透し、その酸化物粒子は 1100°C では板状、針状、塊状と種々であるが、1300°C ではほぼ球に近い塊状となり、粒子の大きさは試料表面からの深さに比例して増加する<sup>244)</sup>。

このように分散強化合金はこれを実用化するための応用的研究とならんで、複合材料としての基礎的研究が多い。分散強化合金の耐用温度は一般の溶製合金よりも約 100°C 高いといわれているが、これはタービン・ペーンや燃焼器のように高温で比較的低応力下で使用する材料としてであつて、動翼のような高温高応力下では耐熱複合材料としては一方向共晶合金や繊維補強材料の方が遙かに強力である。そこで  $\gamma'$  相析出強化型の動翼用分散強化 Ni 基合金がさらに発展するであろう。分散強化合金の大きな利点は精密鑄造合金よりも耐熱疲労性にすぐれ、同じ使用条件下の割れに対して、サイクル数で 10 倍も抵抗することである。将来この材料が 1260°C の高温まで、激しい温度変動を伴う環境を含めて広く使用されるためにも、高いコストの壁を破る製造法の研究が期待されている。

## 6. おわりに

この原稿の完結前に昭和 53 年秋季講演大会が行なわれ、多くの最新情報が追加されることになった。そこで 1978 年の日本鉄鋼協会での耐熱材料関係の研究講演発表数をみると 89 件で、その 21.3% が高温ガス炉の熱交換器用材料に関係しており、冒頭に述べた 1977 年と殆んど同じで、定常状態に達していることがわかる。

この 10 年間の海外の動向を含めた耐熱金属材料の進歩と将来の展望については、日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会の 20 周年記念特別号として昭和 52 年 11 月に発行された研究報告第 18 巻第 3 号を参照されたい。本文はこれに対応して、この数年間の文字通りわが国だけの研究発表からまとめ上げたものである。かつて公害大国といわれた日本は、現在では公害防止技術で

世界をリードしているが、同様な運命が、石油の 99.7% を輸入にたよるわが国の新エネルギーや省エネルギー技術の開発に課せられている。これらの新技術の開発において、耐熱金属材料の発展は必然的であり、これまでこの材料分野の外来技術の進歩に追従してきたわが国が、逆に主導型に転じるのも当然といえよう。

しかしながらわが国の耐熱金属材料の将来の発展に対して、これから利用すべき幾つかの外来技術がある。その主なものは Hot Isostatic Pressing (HIP) を利用した粉末冶金 (PM) 耐熱合金、一方向凝固共晶合金や繊維補強合金などの耐熱複合材料、多層被覆や複合被覆、セラミック被覆などの特殊な保護被覆処理、などである。高温で強力な Ni 基合金は Al+Ti 濃度を高め、C も高いので鍛造が困難であるが、HIP を行なえば 100% 密度で平滑な表面をもつ品物が得られる。HIP 法は一般の溶解・鍛圧法に比べて材料を 65% も節約でき、機械加工時間が短縮される。また PM 耐熱合金には押し出し加工も適用でき、一般に塑性加工できない材料でも加工が可能であり、強化合金元素を多量に含ませることができ、しかも鑄造材のように偏析がなく、極均質な組織が得られる。これについては HIP を用いた PM 法で製造したガスタービンのデスク用の Rene' 95 合金 (0.15% C, 14% Cr, 8% Co, 3.5% Mo, 3.5% W, 3.5% Nb, 2.5% Ti, 3.5% Al, 0.01% B, 0.05% Zr, 残 Ni) の結晶粒界の形状や  $\gamma'$  相の粒界析出の状態が、 $\gamma'$  相の固溶温度を横切る冷却速度の制御で変化でき、その高温強度を向上できる結果が得られている<sup>245)</sup>。

一方向凝固共晶合金では 5~15vol% TaC の補強を利用した Ni TaC や Co TaC の繊維状共晶合金、Ni<sub>3</sub>Al-Ni<sub>3</sub>Nb 層状共晶合金 (23.1% Nb, 4.4% Al, 残 Ni) などが代表的で、高温長時間側で Ni 基や Co 基の耐熱合金よりも遙かに強力である。そして約 40 vol% の  $\gamma'$  (Ni<sub>3</sub>Al) +  $\delta$  (Ni<sub>3</sub>Ta, Ni<sub>3</sub>Nb) の層状補強を利用した  $\nabla\gamma'/\delta$  層状共晶合金の試作が報告されている<sup>246)</sup>。被覆処理では Al 拡散被覆が、17%Cr 鋼の耐酸化性<sup>247)</sup> や 304 鋼、316 鋼の耐バナジウムタック性<sup>248)</sup> の向上に好ましく、これらフェライト系とオーステナイト系のいずれの鋼種に対しても Ti 添加はスケールを強化して剝離を阻止し、熱サイクル酸化特性に好結果をもたらすこと<sup>249)</sup>、溶射被覆処理では Incoloy 800 合金の 1000°C の不純 He 中での防食効果は Ni 溶射の場合には溶射層の厚さ 500 $\mu$  で、Mo 溶射の場合には 100 $\mu$  で期待でき<sup>250)</sup>、321 鋼ボイラチューブの耐バナジウムアタック性は 50% Cr-50% Ni 合金の溶射で達成され<sup>251)</sup>、310 鋼やタービンブレード用 Ni 基鑄造合金の耐 V アタック性や耐 S アタック性は 40% Cr-60% Ni プラズマ溶射被覆が好ましいこと<sup>252)</sup> が報告されている。しかしながら複合被覆処理については今後の課題である。

石炭ガス化プラントをはじめとして今後のエネルギー関



連システムは排ガスから熱を回収する巨大なユニットを要求する。例えばそのためには直径が 1.5 m もあるタービン翼車が必要とされる。また火力発電や原子力発電プラントの圧力容器など高温下で使用される巨大な構造物が多くなる。従つてその材料に要求される性能は、肉厚による偏析と組織的不均一性を伴わず、各種雰囲気に対するすぐれた耐高温腐食性と、長時間クリープ強度だけでなくすぐれた耐高温低サイクル疲労性を有し、しかもできるだけ経済的に製造するための加工、処理技術の確立である。高温低サイクル疲労特性についてはここ数年間で研究開発が急速に増加しており、本誌においても 1975 年以降オーステナイト・ステンレス鋼関係で 8 件<sup>253)~258)</sup>、 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼 1 件<sup>259)</sup>がある。また熱疲労特性についてはオーステナイト系 2 件<sup>260)261)</sup>、フェライト系 1 件<sup>262)</sup>、応力リラクセーション特性については炭素鋼、低合金鋼、ステンレス鋼、耐熱鋼などで計 8 件<sup>263)~270)</sup>、変動荷重クリープ特性については 304 鋼について 3 件<sup>271)</sup> 発表されている。今後ますます各種雰囲気中での長時間クリープ、高温疲労、熱疲労、クリープと疲労の複合作用などのデータが求められ、これらの特殊環境下に耐える材料の開発が行なわれるであろう。

低合金耐熱鋼では肉厚でも均質な組織をもち、強度、靱性、耐硫化物応力割れ性の好ましい性質を示す材料が望まれている。これから実用化される高速増殖炉では 1 次系 Na には 304 や 316 ステンレス鋼が、蒸気発生器をもつ 2 次系 Na にはハロゲンで生じる応力腐食を避けるために  $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$  鋼が圧力容器や配管に用いられる。しかし応力腐食割れを防ぎ、熱応力の発生を少なくし、Cr を節約し、オーステナイト鋼とフェライト鋼の接合の失敗を除くためにも、フェライト鋼の大幅な採用が望まれている。 $9\text{Cr}-1\text{Mo}$  鋼や  $12\text{Cr}$  鋼では溶接構造物としてまだ適当でない。溶接性のすぐれた強力なフェライト鋼の開発が必要であり、例えば  $9\text{Cr}-1\text{Mo}$  鋼は適量の W, Ti, Nb などの炭化物形成元素の添加と Ni などの元素の制限によつて靱性と溶接性が向上し、その  $593^{\circ}\text{C}$  のクリープ強度は 316 鋼に匹敵する。

アメリカの Nevada Engineering & Technology 社は Ni も Cr も含まないオーステナイト系のステンレス鋼および耐熱合金として延性をもつ Fe-Al-Mn 合金を挙げ、中間温度用の材料として Fe-Al-Mo 合金を述べている。また  $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$  鋼の代りに Fe-Al 合金が研究されている。Foote Mineral 社の Dr. BANERJI は  $10.2\text{Al}-34.4\text{Mn}-0.76\text{C}$ -残 Fe 合金は炭素鋼やステンレス鋼よりも 15% 軽く、Ni 基や Co 基合金よりも 20~25% 軽く、すぐれた加工硬化性と歪時効性で著しく強化して高い比強度が得られ、その  $650^{\circ}\text{C}$  の強度は 304 鋼や 316 鋼に匹敵していること、また  $8\text{Al}-30\text{Mn}-1\text{C}-1.5\text{Si}$ -残 Fe 合金は  $650^{\circ}\text{C}$  で  $70.3\text{ kg/mm}^2$  の引張強度と 5% 伸びを示し、十分に冷間成形

しても安定なオーステナイト組織であることを述べている。そして経済的なこの種の耐熱合金が今後大いに発展する可能性が高い。

ジェットエンジンの進歩と共に発展してきた耐熱合金は、耐用温度としては限界に達しつつあり、その技術は超高温ガスタービンへと受けつがれているが、航空機用よりも製品として大型であり、激しい高温腐食環境に耐えなければならないので、解決すべき問題は多い。恐らく冷却技術の進歩が耐熱合金の  $1000\sim 1100^{\circ}\text{C}$  以下での使用を保障するだろうから、耐熱合金に対しては今後耐用温度の上昇ではなく、耐用寿命の向上に努力がそそがれるであろう。もしも  $1100^{\circ}\text{C}$  以上の高温に直接耐えて強力な材料となると延性セラミックスの開発かセラミック被覆した高価な高融点合金を使用せざるを得ない。 $1000\sim 1100^{\circ}\text{C}$  では耐熱合金よりも高価だが、一方向凝固共晶合金が分散強化合金である。そして  $1000^{\circ}\text{C}$  以下では少しでも安価な耐熱合金へと移行するだろう。それは耐熱強度の向上に有効な微量合金元素の使用を背景にして、Mo は W の代りに、Ni は Co の代りに、Fe は Ni の代りにどこまで可能であるか試みられるだろう。このことは耐熱合金のこれまでの進歩の過程と逆方向のようにみえるが、決してそうではない。

## 文 献

- 1) 横井 信, 池田定雄, 新谷紀雄, 馬場栄次, 清水勝, 宮崎昭光: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 219
- 2) 横井信 宮崎昭光, 門馬義雄, 馬場栄次, 坂本正雄, 村田正治: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 421
- 3) 横井 信, 新谷紀雄, 郡 宗幸, 田中秀雄: 材料, 25 (1976) 270, p. 249
- 4) 横井 信, 馬場栄次, 池田定雄, 新谷紀雄, 清水勝, 金丸 修: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 422
- 5) 村瀬宏一, 深迫紀夫, 喜多 清: 鉄と鋼, 62 (1976) 2, p. 228
- 6) 依田連平: 金属材料, 8 (1968) 1, p. 3
- 7) 横井 信, 新谷紀雄: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 289
- 8) 乙黒靖男, 塩塚和秀, 橋本勝邦: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 722
- 9) 石川正明, 上田修三, 鎌田晃郎, 大橋延夫: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 270
- 10) 横井 信, 池田定雄, 新谷紀雄, 宮崎昭光, 馬場栄次, 山崎政義: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 290
- 11) 横井 信, 清水 勝, 池田定雄, 宮崎昭光, 九島秀昭, 渡辺 隆: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 423
- 12) 新谷紀雄, S. R. KEOWN: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 24
- 13) 篠田隆之, 松尾 孝, 田中良平, 清水 勝: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 724
- 14) 高田眺男, 大南正瑛, 阿波屋義照, 梅田 清: 材料, 24 (1975) 263, p. 747
- 15) 田中千秋, 大場敏夫: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 842
- 16) 田野崎和夫: 鉄と鋼, 64 (1978) 2, p. 303,

- p. 310
- 17) 平根輝夫, 森川 穰, 志賀正男, 伏見次男: 鉄と鋼, 64 (1968) 11, S 777
  - 18) 金属材料技術研究所クリーブデータシート No. 3 A, STBA24 (1976)
  - 19) 横井 信, 宮崎昭光, 池田定雄, 新谷紀雄, 馬場栄次: 学振 123 委員会研究報告, 17 (1976) 1, p. 69
  - 20) 幡谷文男, 佐々木良一, 山田範雄: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 291, 62 (1876) 11, S 720, 64 (1978) 4, S 313
  - 21) 諸石大司, 志田善明: 日本金属学会誌, 40(1976) 11, p. 1184
  - 22) 行俊照夫, 吉川州彦: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 223
  - 23) 浅川幸一, 大友 暁, 雑賀喜規: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 866
  - 24) 雑賀喜規: 日本鉄鋼協会クリーブ委員会, 高温熱疲労試験分科会共通試験結果報告, 1978年 6 月
  - 25) 金沢健二, 山口弘二, 小林一夫, 金尾正雄: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 865
  - 26) 高野正義, 柴田 勉, 牧岡 稔: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 769
  - 27) 安彦兼次, David P. POPE: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 311
  - 28) 高野正義, 柴田 勉, 牧岡 稔: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 248
  - 29) 中村義一: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 883
  - 30) 宮田克彦, 戸部俊一, 狩野征明: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 725
  - 31) 仲西恒雄: 日本金属学会誌, 39 (1975) 7, p. 718
  - 32) 三好栄次, 小倉静逸, 行俊照夫, 織田貞四郎, 大黒 貴: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 222
  - 33) 行俊照夫, 西田和彦: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 221
  - 34) 織田貞四郎, 大黒 貴, 行俊照夫, 西田和彦: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 220
  - 35) 行俊照夫, 大黒 貴: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 23
  - 36) 行俊照夫, 吉川州彦, 志田善明, 稲葉洋次: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 249
  - 37) 佐藤隆樹, 藤田利夫, 乙黒靖男: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 792
  - 38) 佐藤隆樹, 藤田利夫, 山下幸介, 土山友博, 宮崎昭光, 乙黒靖男: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 252
  - 39) 山下幸介, 藤田利夫, 土山友博, 乙黒靖男: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 843
  - 40) 沢田寿郎, 山下幸介, 藤田利夫, 乙黒靖男: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 868
  - 41) 朝倉健太郎, 藤田利夫: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 869
  - 42) 横井 信, 新谷紀雄, 須藤恵美子, 郡 宗幸: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S 615
  - 43) 小畑英一, 都丸 要, 山田誠吉, 飯久保知人, 佐藤友彦: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 871
  - 44) 土山友博, 藤田利夫: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 253
  - 45) 藤田利夫, 高橋紀雄: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 292
  - 46) 高橋紀雄, 藤田利夫: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 224
  - 47) 藤田利夫, 山田武海, 高橋紀雄: 鉄と鋼, 61 (1975) 3, p. 357
  - 48) 高橋紀雄, 藤田利夫, 山田武海: 鉄と鋼, 61 (1975) 9, p. 2263
  - 49) 高橋紀雄, 藤田利夫: 鉄と鋼, 61 (1975) 11, p. 2604, 61 (1975) 13, p. 2829
  - 50) 中村新一, 中橋昌子, 小松周一: 日本金属学会春期大会講演概要 (1978. 4), p. 122
  - 51) 藤田利夫, 佐川竜平, 佐藤隆樹: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S 616
  - 52) 朴 翊旻, 藤田利夫, 渡辺十郎: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 870
  - 53) 河合光雄, 川口寛二, 吉田 宏, 金沢 暎, 三戸 暁: 鉄と鋼, 61 (1975) 2, p. 229, 64 (1978) 1, p. 128
  - 54) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 私市 優, 永利匡輔, 星弘充: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 750
  - 55) 岡崎章三, 中村 宏: 材料, 24 (1975) 256, p. 15
  - 56) 川崎龍夫, 佐藤信二, 小野 寛, 大橋延夫: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 352
  - 57) 池 偉夫, 岡部広文, 辻 栄治: 日本金属学会誌 42 (1978) 5, p. 509
  - 58) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 私市 優, 永利匡輔, 星弘充: 鉄と鋼, 62 (1976) 1, p. 108
  - 59) 秋山俊一郎, 私市 優, 永利匡輔, 小川一利: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, p. 885
  - 60) 中山忠行, 佐々和治, 大野雅史, 鈴木 叶: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 188
  - 61) 諸石大司, 牧浦宏文: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 190
  - 62) 須藤忠三, 高木美智雄, 諸石大司, 富士川尚男: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 400
  - 63) 沢谷 精, 南野 繁, 森川博文: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 362
  - 64) 財前 孝, 山崎桓友, 坂本 徹, 矢部克彦, 板東誠志郎, 鈴木節雄: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 887
  - 65) 沢谷 精, 南野 繁, 森川博文: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 886
  - 66) 高橋 登, 金刺久義, 川谷皓一, 山本 修: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 364
  - 67) 池田雄二, 新居和嘉: 日本金属学会秋期大会講演概要 (1977. 10), p. 371
  - 68) 山本正夫, 河合光雄, 川口寛二: 日本金属学会春期大会講演概要 (1978. 4), p. 135
  - 69) 矢島聖使, 天野忠昭, 斎藤安俊: 金属学会秋期大会シンポジウム講演予稿 (1975. 10), p. 116
  - 71) 丸野重雄, 糟谷修身, 匹田茂行: 日本金属学会誌 40 (1976) 11, p. 1145
  - 72) 大神田佳平, 山本 弘, 別府 淳, 稔野宗次: 日

- 本金属学会誌, 39 (1975) 1, p. 53
- 73) 中野恵司, 安中 嵩, 金尾正雄: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 363
- 74) 横井 信, 馬場栄次, 門馬義雄, 京野純郎, 横川賢二, 坂本正雄: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 318
- 75) 門馬義雄, 横井 信, 池田定雄, 馬場栄次, 宮崎昭光, 森下 弘: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 844
- 76) 金属材料技術研究所クリープデータシート No. 14, SUS 316-HP (1974), No. 15, SUS 316-B (1974)
- 77) 中沢崇徳, 安保秀雄: 鉄と鋼, 63 (1977) 7, p. 1150
- 78) 石黒 徹, 渡辺十郎, 大西敬三: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 256
- 79) 太田定雄, 藤原優行, 内田博幸, 田中義朗, 小松征彦: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 721
- 80) 太田定雄, 藤原優行, 内田博幸: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 227
- 81) 内田博幸, 藤原優行, 太田定雄: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 845
- 82) 加根魯和宏, 市之瀬弘之: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 233
- 83) 松尾 孝, 篠田隆之, 田中良平: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 872
- 84) 大友 暁, 浅川幸一, 雑賀喜規: 鉄と鋼, 64 (1976) 11, S 719
- 85) 池内正和, 野中一男, 丸山武志: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 232
- 86) 市之瀬弘之, 加根魯和宏, 南 雄介, 土屋康夫: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 351
- 87) 藤岡外喜夫, 衣笠雅普, 飯泉省三: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 191
- 88) 藤岡外喜夫, 衣笠雅普, 飯泉省三, 手島鎮博: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 192
- 89) 植松美博, 飯泉省三, 星野和夫: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 258
- 90) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 永井匡輔, 私市 優, 星宏充: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 755
- 91) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 私市 優, 永利匡輔: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 402
- 92) 山田武海, 藤田利夫: 鉄と鋼, 61 (1975) 13, p. 2819
- 93) 太田定雄, 藤原優行, 内田博幸: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 434
- 94) 松尾 孝, 篠田隆之, 田中良平, 多田辰也: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 852
- 95) 近藤義宏, 松尾 孝, 篠田隆之, 田中良平, 中安則次: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 441
- 96) 武藤 功, 山崎道夫: 鉄と鋼, 61 (1975) 15, p. 3106
- 97) 山崎道夫, 小泉 裕: 鉄と鋼, 63 (1977) 3, p. 488
- 98) 篠田隆之, 松尾 孝, 田中良平, 西川 広: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 850
- 99) 山本 優, 宮川大海, 小林光征, 藤代 大: 鉄と鋼, 63 (1977) 12, p. 1848, p. 1858
- 100) 日下邦男, 秋田光政, 関根富夫, 大沢 恂, 荻原好敏: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 316
- 101) 榊原瑞夫, 島田春男, 細井祐三: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 879
- 102) 岩崎一之, 番野郁男, 榊原瑞夫, 阿部征三郎: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 318
- 103) 根本力男, 遅沢浩一郎, 深瀬幸重: 日本金属学会秋期大会一般講演概要 (1977. 10), p. 370
- 104) 中沢崇徳, 角南達也, 安保秀雄: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 793
- 105) 中沢崇徳, 山本広紀, 鈴木澄雄, 角南達也: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 878
- 106) 加根魯和宏, 南 雄介, 市之瀬弘之: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 853
- 107) 加根魯和宏, 市之瀬弘之: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 326
- 108) 市之瀬弘之, 加根魯和宏, 南 雄介: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 262
- 109) 脇田三郎, 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 61 (1975) 10, p. 2418
- 110) 松尾 孝, 篠田隆之, 田中良平: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 880
- 111) 山崎政義, 古屋宣明, 松尾 孝, 田中良平: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 25
- 112) 吉田平太郎, 小池喜三郎, 依田連平: 鉄と鋼, 56 (1970) 1, p. 69
- 113) 荒川基彦, 山口美紀, 西田祚章, 大岡耕之: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 235
- 114) 山本 優, 安藤幸樹, 坂木庸晃, 宮川大海, 藤代大: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S 626
- 115) 田中 学, 宮川大海, 坂木庸晃, 藤代 大: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 796
- 116) 田中 学, 宮川大海, 坂木庸晃, 藤代 大: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 263
- 117) 田中 学, 宮川大海, 坂木庸晃, 藤代 大: 日本金属学会誌, 40 (1976) 6, p. 543
- 118) 田中 学, 宮川大海, 藤代 大: 日本金属学会誌, 41 (1977) 1, p. 11
- 119) 金属材料技術研究所クリープデータシート No. 16, SCH22-CF (1974)
- 120) 太田定雄, 小織 満, 石山 勇, 吉田 勉, 辻本信行, 渡辺佳英: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 437
- 121) 大友 暁, 浅川幸一, 雑賀喜規: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S 696
- 122) 太田定雄, 小織 満, 吉田 勉, 近藤亘生, 林富美男: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 228
- 123) 太田定雄, 小織 満, 石山 勇, 吉田 勉: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 858
- 124) 大江潤也, 脇田三郎: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 857
- 125) 佐々木良一, 幡谷文男, 福井 寛, 池田伸三: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 229
- 126) パハ-ザグルル, 篠田隆之, 田中良平, 松尾 孝, 荒木 純: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 265
- 127) 太田定雄, 小織 満, 吉田 勉: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S 694

- 128) 笠原晃明, 藤田利夫: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 855
- 129) 竹村 右, 小原啓一, 井上之義: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 323
- 130) 谷野 満, 小松 肇: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 324
- 131) 山口重裕, 小林 尚, 鈴木洋夫, 遠藤道雄: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 797
- 132) 笠原晃明: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 856
- 133) 竹添邦彦, 篠田隆之, 松尾 孝, パパー ザグルル, 田中良平, 吉沢利夫: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 264
- 134) 福井 寛, 佐々木良一, 幡谷文男, 高橋慎太郎: 鉄と鋼, 64 (1978) 3, p. 478
- 135) パパー ザグルル, 篠田隆之, 田中良平, 近藤義宏: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 325
- 136) 太田定雄, 小織 満, 吉田 勉, 石山 勇: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 798
- 137) 太田定雄, 小織 満, 石山 勇, 吉田 勉: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 267
- 138) 太田定雄, 小織 満, 吉田 勉: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 860
- 139) 太田定雄, 小織 満, 石山 勇, 吉田 勉: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 322
- 140) 太田定雄, 小織 満, 吉田 勉: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 436
- 141) 矢吹立衛, 脇田三郎: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 859
- 142) 村上震一, 赤松克太郎, 森近俊明, 平石久志: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S 697
- 143) 横井 信, 池田定雄, 田中秀雄, 今井義雄, 貝瀬正次, 村田正治: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 319
- 144) 横井 信, 池田定雄, 門馬義雄, 伊藤 弘, 今井義雄, 貝瀬正次: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 424
- 145) 正岡 功, 森誉延: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 438
- 146) 谷野 満, 小松 肇, 細井祐三: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 317
- 147) 山脇道夫, 水戸 誠, 菅野昌義: 日本金属学会誌 39 (1975) 11, p. 1105
- 148) 諸石大司, 志田善明: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 356
- 149) 田中千秋, 大場敏夫: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S 618
- 150) 田中照夫, 飯泉省三, 星野和夫: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 440
- 151) 西岡邦夫, 平川賢爾, 時政勝行, 外山和男: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S 623
- 152) 太田定雄, 藤原優行, 内田博幸: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 877
- 153) 村瀬 暁, 泉 勲, 白木八男, 伊藤昌行: 日本金属学会春期大会講演概要, (1977. 5), p. 126
- 154) 斎藤安俊, 桐生 堅, 木村 孝, 天野忠昭, 矢島聖使: 日本金属学会誌, 39 (1975) 11, p. 1110
- 155) 武井 厚, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 40(1976) 1, p. 32
- 156) 矢島聖使, 天野忠昭, 斎藤安俊: 日本金属学会春期大会講演概要 (1978. 4), p. 136
- 157) 松尾 孝, 篠田隆之, 田中良平, 星田達男: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 801
- 158) 新井 隆, 渡辺 亨, 後藤幸雄: 日本金属学会秋期大会一般講演概要 (1976. 10), p. 308
- 159) 板垣孟彦, 渡辺 亨, 依田連平: 日本金属学会秋期大会シンポジウム講演予稿 (1975. 10), p.122
- 160) 篠田隆之, 松尾 孝, 田中良平, 中浜雅秀: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S 761
- 161) 清木 清, 和泉 修: 日本金属学会誌, 41(1977) 2, p. 170
- 162) 近藤義宏, 松尾 孝, 篠田隆之, 田中良平: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 911
- 163) 藤岡順三, 村瀬宏一: 鉄と鋼, 64 (1978) 10, p. 1588
- 164) 木内 清, 辻 宏和, 近藤達男: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 358
- 165) 新藤雅美, 鈴木富男, 近藤達男: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 806, S 807; 63 (1977) 4, S 359; 64 (1978) 4, S 26
- 166) 近藤達男, 磯部 晋: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 952
- 167) 新藤雅美, 近藤達男: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 953
- 168) 渡辺勝利, 菊地正彦, 近藤達男: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 325
- 169) 美野和明, 山榊義和, 大友 暁, 雑賀喜規: 鉄と鋼, 64 (1978) 8, A 187
- 170) 田部井和彦, 佐平健彰, 大村泰三, 土井英和: 金属学会春期大会講演概要, (1975. 4), p. 180
- 171) 速水哲博, 山口重裕, 石川英毅, 岩松一之, 西田祚章: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S 762
- 172) 梶間 透, 竹村 右: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 200
- 173) 竹村 右, 井上元義, 大岡耕之, 阿部征三郎: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 193
- 174) 美野和明, 大友 暁, 雑賀喜規: 鉄と鋼, 63 (1977) 14, p. 2372
- 175) 細井祐三, 阿部征三郎: 日本金属学会秋期大会シンポジウム講演予稿, (1975. 10), p. 122
- 176) 新藤雅美, 近藤達男: 鉄と鋼, 62 (1976) 12, p. 1540
- 177) 高橋 務, 藤原 純, 松島忠久, 清川政義, 森本一郎, 渡辺 亨: 日本金属学会春期大会講演概要 (1977. 4), p. 148
- 178) 薄田 寛, 辻 一郎, 河合久孝: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 201
- 179) 佐藤安弘, 松浦圭助, 渡辺勝也: 日本金属学会秋期大会一般講演概要, (1975. 10), p. 300
- 180) 西山幸夫, 森川美広, 永井修造: 日本金属学会秋期大会一般講演概要, (1975. 10), p. 299
- 181) 田部井和彦, 土井英和, 倉内伸好: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1876. 10), p. 309
- 182) 信木 稔, 小口 醇: 日本金属学会秋期大会シンポジウム講演予稿, (1978. 10), p. 128
- 183) 池田定雄, 横井 信, 馬場栄次, 田中秀雄, 貝瀬

- 正次: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 916
- 184) 梶山文夫, 川上正博, 後藤和弘: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 955
- 185) 吉葉正行, 宮川大海, 坂木康晃, 藤代 大: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 881
- 186) 西村富隆, 松永健吉: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 909
- 187) 太田定雄, 青田健一, 元田高司, 本庄武光: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 439
- 188) 渡辺 亨, 佐藤有一, 小林敏治, 依田連平: 日本金属学会秋期大会一般講演概要 (1977. 10), p. 378
- 189) 増井寛二, 吉田平太郎, 渡辺亮治: 鉄と鋼, 64 (1978) 5, p. 615
- 190) 難波隆司, 小久保三也, 山脇道夫, 菅野昌義: 日本金属学会誌, 42 (1978) 4, p. 374
- 191) 長谷川正義, 名取 敦, 大沢基明: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 954
- 192) 西山幸夫, 上村隆夫, 永井修造, 森川美広: 日本金属学会誌, 42 (1978) 4, p. 347
- 193) 井川 博, 新 成夫, 中尾嘉邦: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 322
- 194) 井川 博, 中尾嘉邦: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 205
- 195) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 63 (1977) 1, p. 118
- 196) 細井祐三, 篠田 暲, 土田 豊, 関野昌蔵, 榊原瑞夫, 本間弘之: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 803
- 197) 速水哲博, 山口重裕, 松宮 徹, 小原啓一, 長尾一幸: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 804
- 198) 細井祐三, 榊原瑞夫, 島田春男, 梶間 透, 長尾一幸, 渡辺誠一郎: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 320
- 199) 山口重裕, 松宮 徹, 小林 尚, 速水哲博: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 324
- 200) 行俊照夫, 小泉 勇, 榎木義淳, 古市潤二: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 321
- 201) 榎木義淳, 志田善明, 吉川州彦, 諸石大司: 鉄と鋼, 64 (1978) 8, A 183
- 202) 行俊照夫, 吉川州彦, 榎木義淳: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 946
- 203) 太田定雄, 青田建一, 元田高司, 本庄武光: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 802
- 204) 太田定雄, 青田建一, 元田高司, 本庄武光: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 913
- 205) 太田定雄, 青田建一, 元田高司, 本庄武光: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 435
- 206) 太田定雄, 青田建一, 元田高司, 本庄武光: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 950
- 207) 渡辺力蔵, 九重常男: 鉄と鋼, 61 (1975) 9, p. 2274
- 208) 渡辺力蔵, 千葉芳孝, 九重常男: 鉄と鋼, 61 (1975) 10, p. 2405
- 209) 渡辺力蔵: 鉄と鋼, 63 (1977) 1, p. 125
- 210) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 62 (1976) 14, p. 1879
- 211) 美野和明, 山榊義和, 大友 暁, 雑賀嘉規: 鉄と鋼, 64 (1978) 8, A 187
- 212) 田村 学, 渡辺力蔵: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 202
- 213) 亀村佳樹, 田村 学, 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 912
- 214) 千葉芳孝, 渡辺力蔵: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 914
- 215) 大村泰三, 佐平健彰, 迫ノ岡晃彦, 米沢 登: 鉄と鋼, 62 (1976) 10, p. 1363
- 216) 大村泰三, 佐平健彰, 迫ノ岡晃彦, 米沢 登: 鉄と鋼, 62 (1976) 12, p. 1550
- 217) 大村泰三, 佐平健彰, 迫ノ岡晃彦, 米沢 登: 鉄と鋼, 63 (1977) 14, p. 2381
- 218) 板垣孟彦, 渡辺 亨, 小林敏治: 日本金属学会秋期大会一般講演概要 (1978. 10), p. 166
- 219) 菊地 実, 武田修一, 梶原正憲, 田中良平: 鉄と鋼, 64 (1978) 10, p. 1622
- 220) 市原留吉, 西川 広, 松尾 孝, 篠田 隆之, 田中良平, : 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 943
- 221) 菊地 実, 田中良平, 武田修一, 梶原正憲: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 948
- 222) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 949
- 223) 山崎道夫, 小泉 裕, 原田広史: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S 763
- 224) 小泉 裕, 山崎道夫, 原田広史: 鉄と鋼, 63 (1977) 6, p. 1037
- 225) 小泉 裕, 山崎道夫: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 920
- 226) 山崎道夫, 原田広史, 小泉 裕: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 199
- 227) 原田広史, 山崎道夫: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 799
- 228) 山崎道夫, 原田広史: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 921
- 229) 原田広史, 山崎道夫: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 922
- 230) 原田広史, 山崎道夫: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 951
- 231) 佐々木良一, 幡谷文男, 福井 寛, 櫻村哲夫: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 204
- 232) 渡辺 融, 大平五郎: 日本金属学会秋期大会一般講演概要 (1978. 10), p. 271
- 233) 山崎道夫, 小泉 裕: 日本金属学会秋期大会講演概要 (1976. 10), p. 309
- 234) 石川英次郎, 水野博司, 山崎光雄, 猪狩 卓: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 325
- 235) 松永健吉, 弘中常夫, 渡辺敏幸: 日本金属学会春期大会講演概要 (1978. 4), p. 123
- 236) 門 智, 三吉康彦, 生明忠雄: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 754
- 237) 依田連平, 新妻主計, 渡辺 亨: 金属学会秋期大会一般講演概要 (1975, 10), p. 321
- 238) 新妻主計, 渡辺 亨, 渡辺 敏, 依田連平: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 795
- 239) 長谷川正義, 竹下一彦, 小川 格: 鉄と鋼, 62

- (1976) 4, S 320
- 240) 竹下一彦, 長谷川正義, 高荷道雄: 日本金属学会春期大会講演概要 (1977. 4), p. 180
- 241) 竹下一彦, 長谷川正義, 菅野 司: 日本金属学会秋期大会一般講演概要 (1977. 10), p. 278
- 242) 長谷川正義, 竹下一彦, 菅野 司, 関根千明, 佐々浩司: 日本金属学会春期大会講演概要, (1978. 4), p. 104
- 243) 山内五郎, 有田紀史雄, 久保衆伍, 高橋俊夫: 金属学会秋期大会一般講演概要 (1975. 10), p. 320
- 244) 松田則男, 相馬正浩, 松浦圭助: 日本金属学会春期大会講演概要 (1978. 4), p. 104
- 245) 島貫 康, 西野良夫, 土井英和, 日本金属学会秋期大会一般講演概要 (1977. 10), p. 380
- 246) 中川幸也, 村上和夫, 大友 暁, 雑賀喜規: 耐熱金属材料委員会研究報告, 19 (1978) 2, p. 227
- 247) 富永博友, 上田重明: 日本金属学会誌, 39 (1975) 8, p. 867
- 248) 宮川大海, 吉葉正行, 小島俊雄, 藤代 大: 鉄と鋼, 61 (1975) 10, p. 2391
- 249) 吉葉正行, 坂木庸晃, 宮川大海, 藤代 大: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 752
- 250) 村瀬宏一, 深迫紀夫, 清重正典, 喜多 清: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 919
- 251) 門 智, 三吉康彦, 生明忠雄, 乙黒靖男, 塩塚和秀, 上野 学: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 401
- 252) 深迫紀夫, 村瀬宏一, 松田昭三, 喜多 清: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 957
- 253) 西岡邦夫, 行俊照夫, 平川賢爾, 時政勝行, 外山和男: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S 621, S 622
- 254) 山口弘二, 金沢健二, 吉田 進: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 729
- 255) 大西敬三, 石黒 徹, 藤田信康, 小川孝寿: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 254
- 256) 古屋一夫, 渡辺亮治, 永田徳雄: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 847
- 257) 山口弘二, 金沢健二: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 848; 64 (1978) 4, S 420
- 258) 山口弘二, 金沢健二, 吉田 進: 鉄と鋼, 64 (1978) 8, p. 1199
- 259) 金沢健二, 山口弘二, 小林一夫, 金尾正雄: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 865
- 260) 藤岡外喜夫, 衣笠雅普, 飯泉省三, 田中照夫: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S 620
- 261) 田中照夫, 飯泉省三, 星野和夫: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 22
- 262) 平川賢爾, 時政勝行: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 255
- 263) 田中千秋, 大場敏夫: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 225
- 264) 大野 鉄, 相原賢治: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 314
- 265) 川端義則, 西村 強, 若宮辰也, 山岡幸男: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 315
- 266) 中崎信行, 小池興作: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S 701
- 267) 大野 鉄, 相原賢治: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S 702
- 268) 田中千秋, 大場敏夫: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, S 293
- 269) 大野 鉄, 相原賢治: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 718
- 270) 田中千秋, 大場敏夫: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 719
- 271) 八木晃一, 久保 清, 田中千秋: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 728; 63 (1977) 4, S 259; 63 (1977) 11, S 846