



鉄の歴史

戦後復興・発展期における我が国鉄鋼製造技術史—学術編 耐熱鋼の進歩とそれを支えた科学 —高温における固溶強化と炭化物の析出分散強化を中心として—

田中良平 (株)超高温材料研究所 技術顧問

Ryohei Tanaka

A Brief History of R&D and Some Strengthening Mechanisms in Heat-Resisting Steels at Elevated Temperatures

1 はじめに

1.1 耐熱鋼とは

耐熱鋼は高温装置などの構成材料としての不可欠な材料であるが、その耐熱鋼に要求される特性は、一般に①耐酸化・耐食性のような化学的性質、②高温強度、とくにクリープ強度や疲労強度などの力学的性質、またときには③熱膨張係数や熱伝導率、あるいは密度などの物理的性質も重要であり、さらに④加工性や溶接・接合性、そして⑤それらの特性に見合った適切な生産コスト、つまりコスト／パフォーマンスのバランスもまた欠かせない要素である。

これらのうちどれを重視するかは、用途、とくに使用される部品の種類、環境、応力などの条件によって変わるが、一般に材料開発の観点からは、高温の酸化・腐食に対する安定性、すなわち①の耐酸化・耐食性と、②の高温での大きな強度と靱性とがもっとも重要であり、研究と開発は主としてこの二つの性質の向上改善を車の両輪のようにして進められてきたと言えよう。

JIS G 0203-1984 鉄鋼用語(品質)でも、耐熱鋼は次のように定義されている。

「高温における各種環境で耐酸化性、耐高温腐食性または高温強度を保持する合金鋼。数%以上のCrのほかNi, Co, Wその他の合金元素を含むことが多い。主としてその組織によってマルテンサイト系、フェライト系、オーステナイト系および析出硬化系の四つに分類される。なお、合金元素の総量が約50%を超える場合は一般に超耐熱合金または耐熱合金もしくは単に超合金と呼ばれる。」

本稿では、このような耐熱鋼について、まず戦前戦後の開発の歴史は垣間見る程度にとどめ、次いで固溶強化と炭化物の析出強化に焦点を絞り、戦後における高温強化機構の考え方について簡単な展望を述べてみたい。

1.2 耐熱鋼小史

耐熱鋼という名称は何時ごろから用いられ、また何を目的として開発されてきたのか、その用途は戦前と戦後でどう違うのであろうか？

青木¹⁾によれば、「砲身用の耐高温酸化材料を探していた英国のブレアリーは、マルテンサイト系ステンレス鋼に当たる13%Cr鋼が耐酸化性ととも耐食性にも優れていることを見だし、1913年に試験鋼塊を製造したが、軍はこれに関心を持たず、食卓用ナイフとして実用されるようになった(中略)。彼は、英国での用途開発に見切りをつけ、一連のCr鋼について“Cutlery”という名称で1915年に米国特許を出願し、さらにガス・水道メータの軸類などへの将来の商業性を見越し、“Stainless Steel”と名付けた。ガスタービンブレードへの適用も考えていたというが、それが実用化したのは戦後のことである」と書かれている。青木¹⁾はまた、「Ni入りのステンレス鋼については、クルップ社のマウラーとシュトラウスが熱電対用保護管の研究に見だしたFe-Cr-Ni系合金に関する特許を1912年に出願している」とも述べている。一方、濱住²⁾によれば「1906年にニクロム電熱合金を開発したMarshは、Fe-Cr-Al電熱合金も発明したが、この合金は著しくもろく常温で線引きできないため、実用化には至らなかった」とされている。このFe-Cr-Al合金も1930年代には加工技術が進歩して電熱線として実用化されている。

さて日本では、往時の海軍が第1次世界大戦後の艦船用蒸気タービンの高圧化につれて1929年にそれまでのリン青銅の動翼に替えて13Crステンレス鋼を採用している³⁾。

これらが日本での耐熱鋼の草分けであろうか。

1920年代には、軍用飛行機の高速化に向けて各国でターボチャージャーやガスタービンの開発が進められ、それに必要な耐熱鋼の開発も盛んに行われた。日本でも1930年代から40年代にかけて航空機のガスタービン用耐熱鋼の開発が

かなり行われ、海軍技術将校であった川村宏矣はその中心的な役割を果たした⁴⁾。

戦後の1952年になって、日本金属学会誌に8号にわたって連載された玉置と出口の進歩総説「耐熱鋼」⁵⁾は、戦前・戦後にかけての低合金耐熱鋼からフェライト系、オーステナイト系および超合金までの主要な研究が詳細に紹介されている。そのなかでとくに、「第2次大戦の後半においてガスタービンとしてかつてなき高性能の耐熱鋼が要求され、かつ資源的關係よりNiを全然含まざるオーステナイト高Mn-Cr鋼をこれに当てなければならなかったために、これに関する研究が各方面で甚だ盛んに行われた」として、この種の研究内容をかなり詳細に述べている。ここで挙げられているガスタービンは、航空機用エンジンである。

日本のジェットエンジンの開発は1941年頃から海軍を中心に進められ、1945年8月7日、国産ジェットエンジンの「ネ20」を積んだ双発機「橘花」が千葉県木更津の飛行場で、高度600m、12分間の初飛行に成功した⁶⁾だけで、終戦を迎えた。以来、サンフランシスコ平和条約が効力を発する1952年まで、日本は航空機に関する一切の活動が禁じられて、欧米で展開されたジェットエンジンの開発競争から完全に取り残された形になるとともに、耐熱金属材料の開発にも見るべき成果がないままに推移した。

ところで、1940年代前後の金属材料に関する代表的な教科書と言える三島の著書⁷⁾には耐熱鋼の名称はなく、「ヴァルブ鋼」が記載されているのみである。一方、第2次大戦の終了も間近い1944年8月に発刊された前記の濱住の著書「晩近鉄鋼及び特殊鋼」では、B5判の本に第38章として「耐熱鋼」²⁾が実に14ページにわたってかなり詳細に記述されている。その用途としては「冶金工業、化学工業、その他機械部品としても高温高压蒸気に接する場合など、高温で強くかつ変質しない鋼が必要である」とし、炉金物や石炭液化の反応塔、発動機弁、蒸気タービン翼などが例として挙げられている。

これらのなかで、この時代に耐熱鋼がもっとも発展し実用化が進んだのは、自動車や軍用航空機のエンジンバルブ、とくに排気弁であろう。濱住の著書²⁾には、現在のJIS耐熱鋼のSUH31に類似した組成を持つCr-Ni-W鋼について、イタリアの論文から引用された「100hにつき0.1%の匍匐限(著者注：クリープ限度)」の温度依存性(800℃まで)の図が一つだけ示されている。

これらの著書で、前記の玉置、出口の総説に見られる大戦中の膨大な研究開発にまったく触れられていないのは、資料が公表されていなかったためであろう。

一方、火力発電の歴史⁸⁾によると、日本で小規模の蒸気機関による発電が開始されたのは1887年であるが、運転温度

に関しては戦中戦後に長い停滞期間があり、主蒸気温度が450℃を超え482℃〔送電端効率29%(HHV)〕に上がったのは1952年である。三瀬⁹⁾によれば、戦後初めて熱効率のよい高温高压ボイラといわれた第1号機は温度470℃、圧力58気圧(5.7MPa)、「クリープ性能が要求され、キルド鋼に転換するようになり、Cr-Mo鋼も多く使われだした」とされている。このように、普通鋼では強度が不足して使用に耐えなくなり、高温強度を高めるために少量の合金元素が添加された特殊鋼が用いられるようになって、ボイラ用の各種鋼板や鋼管が開発され広く実用化されてきた。火力設備の近代化はようやくこの頃に始まったと言えよう。その後の約20年間に温度・圧力とも急上昇し、主蒸気温度で538℃(再熱温度は566℃)、圧力は24.1MPaの超臨界圧発電が一般的となり、高温の強度と耐酸化性に優れる18-8系ステンレス鋼が大量に使われるようになってきた。なお、現在進められている超々臨界圧発電設備の蒸気条件は566~649℃-31.0~34.4MPaの範囲である。

化学工業の分野では、1960年代に入って、石油化学工業が急速に普及するにつれて、水蒸気改質炉やエチレン分解炉にCrやSi, Niなどを多く添加された耐熱鋳物部品が利用されるようになり、やがて遠心鋳造によるオーステナイト系耐熱鋳鋼管も多量に使用されるようになってきた。

2 高温における強化機構に関する研究の発展

前節で述べたように、耐熱鋼に要求されるもっとも重要な性質は高温の強度と耐酸化・耐食性であるが、以下では高温強度に焦点を絞り、強化機構についての戦後の発展に触れてみたい。

2.1 高温における強度と組織

一定の温度、一定の応力のもとでクリープ現象を測定して得られるひずみと時間の関係はクリープ曲線と呼ばれ、一般には一次、二次、および三次クリープの3段階に分けられることが多い(それぞれ遷移クリープ、定常クリープ、および加速クリープとも言う)。一般に塑性変形が始まるとそれにともなう転位の増殖によって加工硬化が起こり、変形抵抗が外力と釣り合うまでクリープ速度は減少する。この段階が一次クリープである。高温では加工硬化組織の回復が起こるため塑性変形は継続し、加工硬化と回復が釣り合うときはほぼ一定の速度でクリープ変形が進むようになる。これを二次クリープと呼んでいる。変形が進んで、き裂やキャビティ、くびれなどが試験片に生じるとクリープ速度は次第に大きくなり、破壊に至るわけであるが、最近

では、き裂などが生じなくても加速クリープは現れ、き裂などの有効断面積の減少以外にも三次クリープの原因を考える必要があるとされている¹⁰⁾。

このようなクリープ変形の素過程としては、転位すべり、拡散クリープ、格子拡散(Nabarro Herring)クリープ、粒界拡散(Coble)クリープなどが挙げられているが、それらの詳細については最近の成書¹¹⁾などを参照されたい。

耐熱鋼では、その組織、とくに転位その他の格子欠陥や析出物などを含み微細組織と高温強度との関連性を追求して、その強化因子を解明し、これを足場にして効率的に高温強度、とくに耐クリープ性の高い材料を開発しようとする努力が長年にわたって行われてきた。しかしながら、今日の実用材料では、熱力学的平衡状態の安定組織になっていることはまれであり、高温での使用中あるいはクリープ試験中に、析出その他の現象が複雑にからみ合ってクリープ挙動に大きな影響を与えることが多く、理論的な取扱いは必ずしも容易ではない。しかし、強化機構についての基礎的な知見は着実に積み重ねられてきた。

材料の種類や組成によっても異なるが、一般にクリープが問題となる温度、応力の範囲では、転位の運動を阻止することがもっとも重要であり、クリープ強度に関係する主な組織上の因子としては、固溶強化、析出分散強化、および結晶粒度の三つに大別されよう。

以下では、これらの組織因子のうち、固溶強化と析出分散強化に関連する戦後の知見の推移について、定性的ながら解説を試みる。

2.2 固溶強化

2.2.1 固溶強化に寄与する主な因子(1)―積層欠陥エネルギー、自己拡散係数およびヤング率

耐熱鋼の固溶強化機構については、東京工大当時の著者のグループによる総説¹²⁾もあるが、ここでは若干の説明を加えつつ、その要点を述べる。

鋼のクリープにおける添加元素の影響についての先駆的な研究の一つは、C. R. Austinらの論文¹³⁾であろう。図1は、工業用純鉄に各種の合金元素をそれぞれ単独に添加した場合の427°Cにおけるクリープ強度の変化を示した彼らの実験結果の一部である。この図でFeとの原子半径の差が大きいMoは高温強度を増加させる傾向も著しく、1%までの添加ではCrがMoに次いでいる。

このように、固溶強化は主として固溶原子による格子ひずみにもとづくものと考えられるが、この図で1%の合金元素の添加による固溶強化の程度は、原子半径差とは必ずしも比例しない。その原因については後章で触れるが、一口に固溶強化と言ってもその内容は単純ではない。

前節で、定常クリープは加工硬化と回復の釣り合った状態での変形の進行と考えたが、クリープに強い材料を開発するには、加工硬化の大きいことと、回復速度の小さいことが必要となる。しかし、一般に加工硬化は合金元素によってはあまり影響を受けない。そこで、クリープにともなって導入された変形組織の回復を合金元素によって遅らせることができれば、耐クリープ性を改善することが可能となろう。そのように考えれば、まず拡散係数を小さくする合金元素の添加が有利と言えるが、SherbyとBarrettは自己拡散係数 D のほかに積層欠陥エネルギー Γ とヤング率 E も主な固溶強化因子として挙げ、これら三つの因子が定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_s$ に及ぼす影響を純金属¹⁴⁾および黄銅¹⁵⁾について実験的に調べ、次のような式を与えている。

$$\dot{\epsilon}_s = A \cdot \Gamma^m (\sigma_a/E)^n D \cdots \cdots \cdots (1)$$

ここで、 A は材料固有の定数、 σ_a は負荷応力、 m と n は定数であり、 m はおよそ3.5、 n はおよそ5.0とされている。これがいわゆるSherby-Barrettの式である。

この式によれば、高温での強化をはかる、つまりクリープ速度 $\dot{\epsilon}_s$ を小さくするためには、積層欠陥エネルギー Γ と自己拡散係数 D を低下させ、ヤング率 E を増加させる合金元素の添加が有利であり、とくに5乗で効く E と3.5乗で効く Γ を大きく変化させる合金元素が望ましいことになる。須藤ら^{16,17)}は、(1)式を用いてNiにCu、CrおよびWをそれ

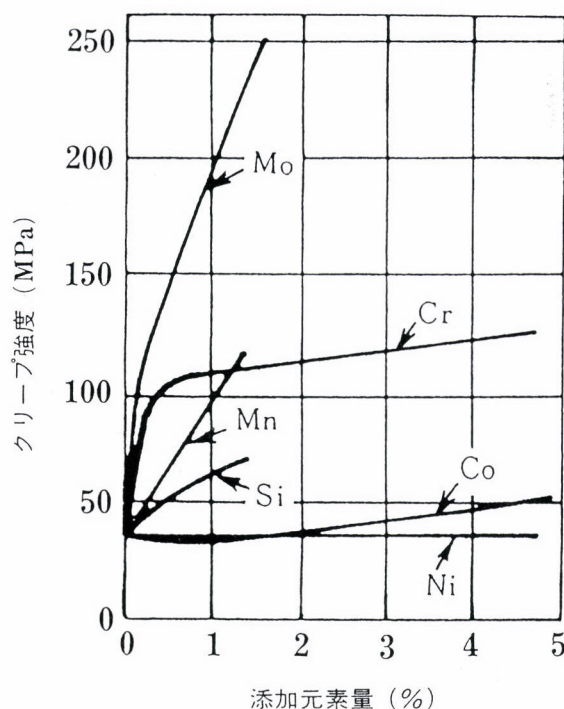


図1 工業用純鉄のクリープ強度に及ぼす合金元素の影響¹³⁾
(クリープ強度は、427°Cで 10^{-6} /hのクリープ速度を生じる応力をとっている)

それぞれに添加した場合のクリープ速度の減少を解析し、両元素が E 、 Γ および D の各因子の変化を通じて高温強化にどのように寄与しているかを定量的に示した。その結果のなかからCrとWの効果を図2¹⁷⁾に引用した。CrとWのいずれも、定常クリープ速度を減少させる度合いは、固溶元素による積層欠陥エネルギーの減少を通しての効果がもっとも大きい。しかし、 Γ のほか、 E と D を含めてそれらの変化に起因するクリープ速度減少量の計算値(図中の3点鎖線)は実測のクリープ速度 $\dot{\epsilon}_s$ (obs)に十分には届かず、まだ1割程度の他の要因の存在が推定される。そこで、須藤らは鈴木効果あるいはコットレル効果と類似したdrag stressの寄与を示唆しているが、いずれにしてもNi合金の場合は、合金元素のクリープ強化因子として、積層欠陥エネルギー Γ の役割がもっとも大きい。 Γ が小さく積層欠陥を生じやすい場合には、その積層欠陥自体の効果と同時に、そこに析出する炭化物などの微細分散を容易にし、またその積層欠陥に溶質原子が偏析し、更に積層欠陥の幅を広げて安定化し、転位の上昇運動や交差すべりを困難にする。このような現象は鈴木効果¹⁸⁾と呼ばれ、Cottrell効果と異なって濃度の異なる部分の範囲が非常に広い(3~10nm)ため、熱運動によって転位がそこから脱出することがきわめて困難となり、それによる強化は温度が上昇してもあまり減少しないという特徴がある。一般にfcc構造のオーステナイト鋼がbcc構造を持つフェライト系の鋼より高い強度を

示す原因は、最密充填構造のため D が二桁程度小さいことに加え、この低 Γ による鈴木効果によるところも大きいと考えられる。

2.2.2 固溶強化に寄与する主な因子(2)一原子の大きさ効果(size effect)

前述のように、須藤らはNi基合金のクリープ強化について、 Γ 、 E および D の効果を抽出評価したが、鋼の場合の合金元素の役割はどうであろうか？ 著者のグループでは、Ni合金と同じfcc構造を持ち、耐熱鋼として多用されているオーステナイト系のステンレス鋼を取り上げ、上記の須藤らと同様の解析を試みた。炭化物その他の析出による効果を排除して純粋な固溶強化のみを評価するため、炭素無添加の17Cr-14Ni鋼を用い、Cu、Mn、Moなど数種の置換型元素をそれぞれ単独に添加して900℃でのクリープ試験を行い、固溶元素によるクリープ速度の変化に対する Γ 、 E および D の各強化因子の寄与を抽出評価した¹⁹⁾。その結果、上記3因子の効果は意外に小さく、むしろ図3に示すように、固溶原子の大きさ効果を格子ひずみ率(%)で表すと、合金元素の種類にかかわらず、定常クリープ速度との間に直線関係が見いだされた。Ni基合金とはまったく異なり格子ひずみが相対的に大きな重要性を持っていることが分かる。ここで、

$$\text{格子ひずみ率}(\%) = (|a - a_0| / a_0) \times 100 \quad \cdots (2)$$

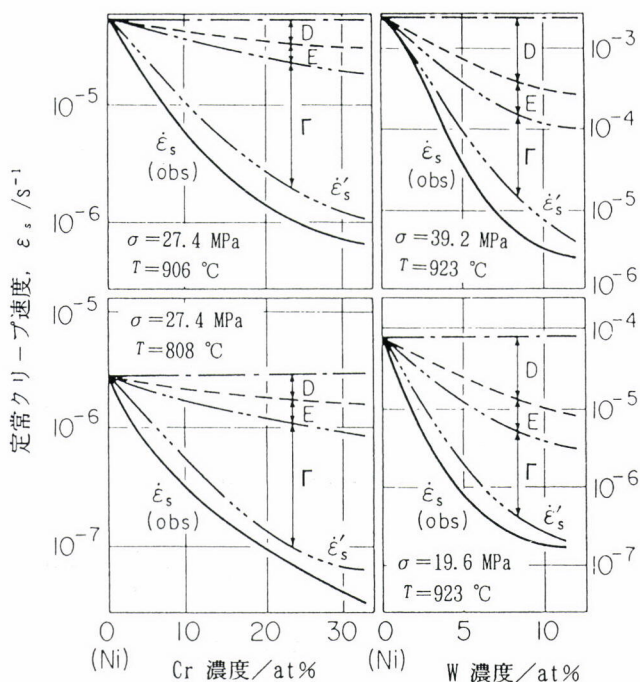


図2 Ni-CrおよびNi-W合金のクリープ抵抗に及ぼす固溶強化因子の効果¹⁷⁾

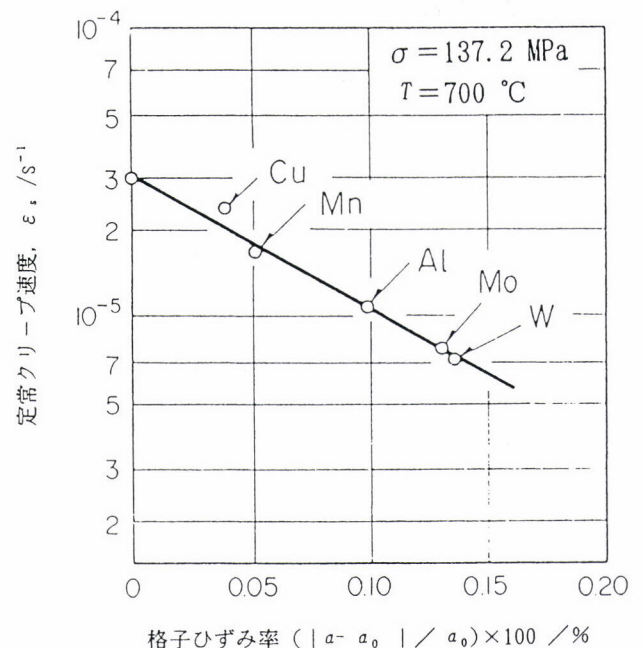


図3 17Cr-14Ni オーステナイト鋼における各固溶元素1at%当たりの定常クリープ速度の減少と格子ひずみ率の増加¹⁹⁾

であり、 a_0 ：基本組成鋼のオーステナイト格子定数、 a ：固溶元素を添加した鋼のオーステナイト格子定数である。

ところで、固溶体中では溶質原子が転位の周りに集まり、いわゆるCottrell雰囲気を作ることはよく知られている。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ことになるが、この場合の転位の速度に関与する因子の中に原子の大きさ効果が含まれ、格子ひずみの二乗に逆比例して転位の速度は減少することが理論的に予測されている²⁰⁾。この引きずり抵抗は、フェライト中で侵入型に固溶するC原子によって大きく現れるが、このCと相互作用を持つ第3元素(主として置換型固溶元素)が存在すれば、引きずり抵抗がいつそう強くなることは容易に推測される。図1に関連して述べた1%の合金元素添加による固溶強化の程度が、原子半径差、つまり格子ひずみの大きさととは比例しないという実験結果は、工業用純鉄中に少量含まれるCやNと、CrやMnなどの添加元素との間に生じる異種原子同士の相互作用によって引きずり抵抗を高めているものと考えられる。

須藤ら^{21,22)}は、このような発想で、侵入型固溶原子(I)であるC、Nと、これらとの化学的相互作用が中程度に強い置換型固溶原子(S)であるCr、Mn、Mo、Wなどの原子が互いに化学的に引き合って転位の周りに複合雰囲気ないしはクラスターをつくり、青熱脆性類似の機構によって強化作用を示すものであるとして、この強化機構をI-S効果と名付けている。この効果は、C、Nとの相互作用の小さい元素を加えたときには現れにくく、また相互作用の大きすぎるTiやZrの添加ではC、Nの固溶量が非常に減少するため、やは

り現れにくくなる。

図4²³⁾には、このI-S効果を含めて、耐熱鋼と超合金の使用温度範囲ごとの主な強化因子が説明的に示されている。I-S効果は、300℃以上で現れ、高温ほど大きくなるが、理論的な検討²²⁾によれば、800Kつまり約530℃では0.01%/hのクリープ速度でI-S効果は極大を示し、クリープ強度に対して50MPa程度の寄与をするとされている。したがって実用材料の1%/10⁵hのような非常に遅いクリープ速度領域が問題となる場合は、あまり有効ではないように思われる。むしろ、低合金鋼の設計許容応力が主として降伏点の値で決められる400℃程度までの温度範囲でI-S効果は極めて有効に寄与するものと言えよう。

かつて低炭素鋼の高温強度のばらつきが問題となり、その主因が脱酸法にあること、鋼中のNがAlによって固定されると高温強度が低下すること、そのNがフェライト中に固溶している場合に高温強度が高くなることなどが明らかにされた^{24,25)}。このNの作用については、Mnとのクラスターが生成することによって強度が高められる^{26,27)}と考えられていたが、このようにNがMnとともにフェライト中に固溶しているときに現れる強化は、上記のI-S効果でよく理解されよう。またこのような強化機構は、降伏点で許容応力が決まる400℃程度までの温度範囲での経済的な高強度鋼種の開発・実用化に応用されている。ただし、低合金鋼のクリープ強化は、炭化物などの安定な析出相の微細均一分布による分散強化に依存するところが大きいと考えられる。

一方、オーステナイト系耐熱鋼においてもNがCrやMo

温度 (°C)	使用される耐熱鋼	強化に寄与する分散粒子	主要な固溶強化作用 (その模型) ・ I: 侵入型原子 (C, N) ● S: 置換型原子 (Cr, Mo など) ⊥ 転位, τ 応力, $\sim$ 相互作用
R. T.	普通鋼	Fe_3C	(コッ レル効果) (青熱脆性) (I-S効果) 溶質原子の引きずり抵抗
100			
200			
300	低合金耐熱鋼 ($2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼 など)	$(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_3\text{C}$ Mo_2C , V_4C_3	
400			
500			
600	5 Cr, 12 Cr 鋼	Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , Mo_2C , V_4C_3 , NbC	
700	ステンレス鋼 Fe基 Co基 N基	Mo_2C , V_4C_3 , NbC, TiC , Cr_{23}C_6 , $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 各種金属間化合物	(積層欠陥エネ) ⊥ ●●●● 「 (ルギー減少) (鈴木効果) (短範囲規則格子)
800			
900			

図4 耐熱鋼の使用温度範囲と主な強化因子²³⁾

と共存するときに著しい高温強化作用が認められている。すなわち、Cをほとんど含まない高Cr-高Niオーステナイト鋼で、N添加量が0.3%程度までは添加量の増加とともに700°Cクリープ破断強度は増加するのに対し、NとMoを組み合わせて添加すると、N添加量を0.3%以上に高めてもさらに破断強度は増加する²⁸⁾。高Cr-高Niのオーステナイト素地へのNの固溶限は、Cに比べて一桁以上大きい、そのNを窒化物の固溶限以上に添加しても、その添加量に応じた固溶強化が長時間にわたって維持される。例えば、0.22%のNを含む鋼では、700°Cで数千時間の時効を施しても母相中のN濃度はほとんど低下せず、0.31%N鋼では700°Cおよび800°Cで数千時間後も過飽和のNが母相中に残存し、窒化物の析出はMoの共存により著しく遅滞される。この固溶Nがこの鋼の高温強化に大きく寄与している²⁹⁾。またMoが共存せずCrだけでもNの固溶強化は1000°Cまで認められ、その効果は低温、長時間側で著しいことが報告されている³⁰⁾。

鋼の合金元素としてのNは、戦前からドイツで、そして日本でも、Niの代替元素としてオーステナイト系耐熱鋼の開発に利用されてきたことは前述した。戦後のステンレス鋼の発展の過程では、むしろCとともにNもできるだけ減少させて粒界腐食を防止する方向に進んできたと言えるが、1960年代からの岡本らの研究³¹⁾を初めとして、再びNが利用されるようになり、現在のJISではオーステナイト系のステンレス鋼板で10種類以上が最大0.4%までのNを含むように規定され、耐熱鋼でもバルブ鋼を中心に4鋼種がある。

2.3 析出強化

Ni基超合金における γ' 相 $[\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})]$ を初めとして、析出分散強化が耐熱金属材料にとって極めて重要であることは言うまでもないが、添加元素は固溶限の範囲でまず固溶強化に働き、固溶限を超えると析出相を生じて、これも強化に関与するようになる。

今日、実用されている耐熱鋼や超合金では、固溶強化された素地の全面にさらに微細な析出物を分散させてその強度をいっそう高めるようにしたものが多い。析出物の周囲には内部応力場を生じて、転位の運動に対する障害となり強化が起こる。しかし、析出物の大きさが小さすぎ、また析出物間の距離が近すぎると強化作用はあり大きくない。析出物の大きさおよび間隔が適当な状態のときに強化はもっとも大きくなり、それ以上に間隔を増すと転位は析出物の周りに転位の輪を残して析出物の間を容易に通抜けける。一般に析出物は高温になるほど凝集成長してその間隔は大きくなるため、転位の通過が容易となり、高温強度は

低下する。高温で耐クリープ性を維持させるためには、適度の強度を持つ析出物をできるだけ多く、かつ適当な大きさに一様に分布させることが必要であり、析出粒子の平均間隔がもっとも重要である。

いわゆる酸化物分散強化型(ODS)合金は別として、一般に材料中の析出物はあらかじめ熱処理によって適当に析出分散させておく場合もあり、また高温での使用中に素地から析出することもあるが、いずれにしても高温長時間では析出物は次第に凝集成長する。

そこで、析出強化を効果的に利用するためには、まず素地中に多数の析出サイトの発生をはかるとともに、析出粒子の凝集成長を抑制する必要がある。

2.3.1 母相結晶粒内への多数の析出サイトの付与

フェライト系やマルテンサイト系の耐熱鋼では、熱処理によって析出炭化物を素地中に微細かつよく分布させた状態で核発生させることは比較的容易と思われるが、オーステナイト系の場合は、 M_{23}C_6 炭化物がしばしば結晶粒界へ優先析出し、オーステナイト粒内へ分散析出することは比較的少ない。この粒界析出が18-8系ステンレス鋼の粒界腐食の原因とされてきたわけであるが、クリープ変形にともなってオーステナイト粒内へ転位が導入されると、炭化物はその転位上に核発生して転位の運動を妨げる効果が現れる。しかし、可能ならばクリープ変形が始まる前に微細分散を生じさせる多数の析出サイトを与えておくことが望ましい。幸いに微量のTi, Nbを添加した鋼では M_{23}C_6 が主としてオーステナイト粒内に析出するようになり、しかもその分散状態が均一微細となって、クリープ破断強度を著しく高めることが見いだされた³²⁾。この発見は、ステンレス鋼スクラップを配合すると溶製材のクリープ破断強度が大きくばらつくことに気付いたのが始まりである。そのばらつきのうち、強度の高い鋼ではオーステナイト粒内に析出炭化物の微細分散析出がみられること、このような炭化物の微細析出が微量のTi, Nbの混入によってもたらされたものと推論され³²⁾、微量Ti, Nbの組み合わせ添加の影響が研究された。図5³²⁾はその実験結果で、(a)のように $(\text{Ti} + \text{Nb})/\text{C}$ の原子比が約0.25のときに650°Cおよび700°C-1000hのクリープ破断強度は明瞭な極大値を示している。また $(\text{Ti} + \text{Nb})/\text{C}$ の値を0.25付近で一定にし、TiとNbの割合を変えた場合は、同図(b)にみられるようにTiとNbの原子比がほぼ等量のときに最大の強度が得られる。微細組織観察の結果、このような高強度の鋼では M_{23}C_6 の凝集が他の鋼に比べて遅いことも明らかにされ、適量のTi, Nbの組み合わせ添加が炭化物 M_{23}C_6 のオーステナイト粒内への均一核発生を促し、かつその粗大化を遅らせること

に役立ってクリープ破断強度を向上させているものと結論された³²⁾。その後の研究から、このような微量Ti、Nbの効果は、固溶化熱処理の際にオーステナイト粒内に未固溶のまま少量残存するTiやNbの炭化物が、クリープ変形によって導入される転位のからみつきを誘発して析出サイトを提供し、 $M_{23}C_6$ 炭化物の微細析出を促進したものと理解されている³³⁾。

このような炭化物の分散状態が高温強度に与える影響を考慮すると、以前から粒界腐食を防止するための安定型ステンレス鋼として使用されてきたSUS321あるいは347鋼のTiおよびNbの添加量は、高温強度の観点からは必ずしも適当ではない。すぐれた高温強度を得るためには、むしろ通常の添加量の数分の一でよく、かつ両者を組み合わせることが有効である。

オーステナイト系耐熱鋼の場合は、このようにまず何らかの形で粒内析出のサイトを与えることが高温強度の観点からは重要であろう。

2.3.2 析出炭化物の凝集を遅らせる

分散粒子の凝集は、素地中の溶質原子の拡散が起こりうる条件のもとで、小さい粒子が固溶し、その溶質原子が大きな粒子の方へ拡散してその表面に析出し、それを成長させることによって起こると考えられるが、この過程における素地の溶質濃度と粒子径などの関係について、Nuttingら³⁴⁾は次式を与えている。

$$\ln \frac{C_r}{C_\infty} = \frac{2V\gamma}{rRT} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで C_r と C_∞ はそれぞれ r および無限大の半径をもつ

分散粒子と接した素地中の溶質濃度、 V は分散相の1mol当たりの容積、 γ は分散相と素地との界面エネルギー、 T は温度(K)、 R はガス定数である。この式から、分散粒子を成長させないためには、 γ 、 V および C_∞ を小さくすることが必要である。もし γ が大きければ、 C_r/C_∞ 比が大となり、大きな濃度差を生じて容易に拡散が起こり、分散相は急速に凝集成長する。界面エネルギーは分散相の性質によるが、素地と分散相のいずれか、または両方に固溶できる他の合金元素を添加することによって変えることができる。例えば、フェライト鋼中の V_4C_3 粒子は、 V/C 比が4より大きいときに成長が速くなる³⁵⁾。この比以上の V は素地に固溶してフェライトの格子定数を変え界面エネルギーを大きくするからで、Moを添加すればそのMoが素地と V_4C_3 の両方に固溶して V_4C_3 の成長速度は減少する。

18-8系ステンレス鋼の場合も同様である。この系の鋼に析出する炭化物 $M_{23}C_6$ はfcc系であり、 $M_{23}C_6$ 粒子と同じfccであるオーステナイト素地との界面のmisfitを微量添加元素で調整して界面エネルギーを低下させ、 $M_{23}C_6$ 粒子の凝集を遅らせることができる。例えば、微量のBおよびNの添加によって高いクリープ破断強度が得られるのは、まさにそのような効果で、微細な炭化物分散状態が長時間にわたり維持されるためであろうと考えられている³⁶⁾。Moの添加は逆にmisfitを大きくして炭化物の凝集を促進する。

B おすび

本稿では、「鉄の歴史—学術編」という主題にしたがって、まず戦前から戦後にわたる耐熱鋼開発の経過に触れ、次いで耐熱鋼に要求される特性のなかで高温強度問題に焦点を当て、とくに固溶強化および析出強化の機構に関連する過去の研究に絞って著者の周辺を中心に述べた。クリープ強度に関しては、これらの因子のほかにも結晶粒度や結晶粒界の役割、粒界における炭化物析出や偏析元素などの問題もあるが、紙面の都合で割愛した。

最近の耐熱鋼の研究は、強度および強化機構に関連するものだけでも大変な数の論文が発表されている。とくに金属材料技術研究所の膨大な長時間クリープデータに基づいて、フェライト系耐熱鋼の長時間クリープ強度特性が系統的に解析された結果から、基底クリープ強度という新たな概念が提唱されている³⁷⁾。この基底クリープ強度は、「微細組織形態や時間の経過に依存しない強度特性である」「微細組織が完全に焼戻されるだけの十分な時間が経過した高温・長時間側では微細組織形態に依存した強化因子の効果は消滅し、クリープ強度は時間の経過に依存しない固有の強度特性となる」とし、このような安定な強度特性を基底

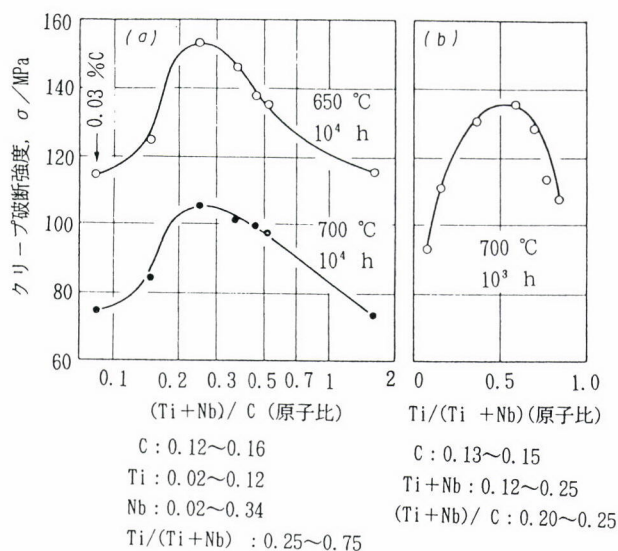


図5 18-8ステンレス鋼のクリープ破断強度に及ぼすTiとNbの組み合わせ添加の影響(固溶化熱処理温度: 1100°C)³²⁾

クリープ強度と名付けられている³⁸⁾。

同様のことはオーステナイト鋼についても言えそうである。松尾はクリープ破断強度に及ぼす炭化物の析出分散の効果を模式的に図6³⁹⁾のように示している。図中の太線は応力-破断時間曲線であり、斜線を施した部分は炭化物の析出分散強化(加工硬化なども含まれよう⁴⁰⁾)による破断時間の延長を示している。フェライト系耐熱鋼の場合、斜線部の下側の直線は、まさに上述の基底クリープ強度に相当する。

一方、オーステナイト鋼の場合は、固溶化熱処理を施し、 γ 単相として使用される場合が多く、そのため炭化物による析出分散強化が最大となる時間域で破断時間はもっとも長くなる。ところが、650℃付近では $M_{23}C_6$ の析出は非常に速く、また応力負荷も析出を速めることから、高応力側(短時間側)の破断時間はとくに試験前の熱履歴に強く依存するとしている³⁹⁾。

ところで、基底クリープ強度の概念を認めるならば、これまでの高温強化に関する多数の研究は何であったか、と考えさせられる。確かに高温では拡散が速く、析出粒子が容易に粗大化して、分散粒子による強化作用はやがてほとんど意味をなさなくなる場合があることは言うまでもない。だからこれまでの研究が無意味である、というわけではない。これまでの耐熱鋼の強化に関する研究開発は、むしろ実用上の必要な温度範囲、使用時間の範囲で、「必要にして十分な程度」に組織変化を抑制し、強度を維持させる、という命題に取り組み、苦勞してきたのであると考えるべきであろう。

本稿は、筆者の独断による偏った一部の研究成果、あるいは実証の不十分な推論を紹介した面も多々あるが、著者のグループの中であって直接研究に当たられた方々、またさまざまなご指導をいただいた方々にこの場を借りて深く感謝の意を表する。

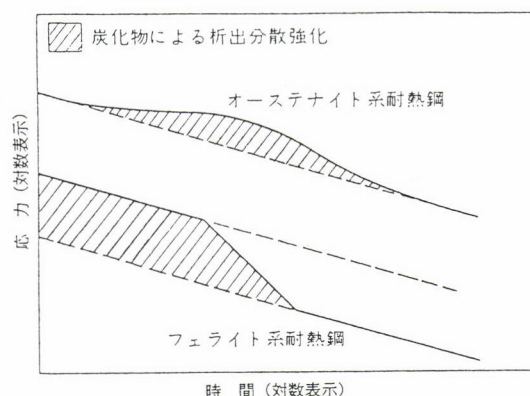


図6 オーステナイト系およびフェライト系耐熱鋼の応力-破断時間曲線に及ぼす析出分散強化の影響³⁷⁾

参考文献

- 1) 青木 茂：防錆管理，41 (1997)，367.
- 2) 濱住松二郎：晩近 鉄鋼及び特殊鋼，内田老鶴圃 (1944)，439.
- 3) 日本ステンレス50年史，日本ステンレス(株)，(1984)，60.
- 4) 出口喜勇爾：私信 (1998)
- 5) 玉置正一，出口喜勇爾：日本金属学会誌，16 (1952)，A-87；A-125；A-172；A-200；A-261；A-292；A-327；A-353.
- 6) IHIの先端技術，PART-IV(ジェットエンジン)，石川島播磨重工業(株)広報部 (1983)
- 7) 三島徳七：金属材料及びその熱処理，共立社 (初版1938年，改訂増補版1942年)
- 8) 山崎泰雄，片岡 穆，黒沢辰雄：日本機械学会誌，100 (1997)，No.938，61.
- 9) 三瀬真作：ふえらむ，3 (1998)，No.2，49.
- 10) 丸山公一，中島英治：高温強度の材料科学，内田老鶴圃 (1947)，7章
- 11) 例えば，文献10) 2章
- 12) 近藤義宏，松尾 孝，田中良平：日本金属学会会報，22 (1983)，24.
- 13) C. R. Austin, C. R. St. Jone and R. W. Lundsday : Trans. Met. Soc. AIME, 162 (1945)，84.
- 14) O. D. Sherby and M. Burke : Progress in Mater Sci., 3 (1967)，325.
- 15) K. R. Williams and B. Wilshire : Met. Sci. J., 7 (1973)，176.
- 16) 須藤 一：日本金属学会誌，34 (1970)，177.
- 17) 須藤 一，山田邦明：日本金属学会誌，35 (1971)，231.
- 18) H. Suzuki : Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, Wiley (1957)，361.
- 19) 松尾 孝，篠田隆之，田中良平：鉄と鋼，63 (1977)，980.
- 20) A. H. Cottrell : Dislocations and Plastic Flow in Crystal, Oxford Univ. Press (1953)，139.
- 21) 門間改三，須藤 一，早乙女和己，根本 正：日本金属学会誌，29 (1965)，191；門間改三，須藤 一，小北英夫：日本金属学会誌，29 (1965)，941.
- 22) 門間改三，須藤 一：日本金属学会誌，30 (1966)，558.
- 23) 門間改三，須藤 一：構成金属材料とその熱処理，日本金属学会 (1977)，149.
- 24) J. Glen : J. Lessells, R. R. Barr and G. G. Light-

- body : Structural Processes in Creep, ISI(U.K.), Special Rep., No.70 (1961), 222.
- 25) 三好栄次, 行俊照夫, 岡田康孝 : 鉄と鋼, 50 (1964), 1965.
 - 26) L. M. Hopkins : JISI, 203 (1965), 583.
 - 27) P. G. Stone : Conf. on 'High Temperature Properties of Steels', Paper No.41 (1966)
 - 28) 田中良平, 篠田隆之, 戸部陽一郎 : 鉄と鋼, 56 (1970), 1014.
 - 29) 脇田三郎, 菊池 實, 田中良平 : 鉄と鋼, 61 (1975), 2418.
 - 30) 松尾 孝, 森岡信彦 : 電気製鋼, 56 (1985), 91.
 - 31) 岡本正三, 田中良平, 内藤武志, 藤本六郎 : 鉄と鋼, 48 (1962), 123.
 - 32) 篠田隆之, 耳野 亨, 木下和久, 峯岸 功 : 鉄と鋼, 54 (1968), 1472.
 - 33) T. Shinoda, R. Tanaka, T. Mimino and K. Kinoshita : Proc. Int. Conf. on Sci. Tech. of Iron and Steel, II, 1224 ; 田中良平, 篠田隆之 : 材料, 21 (1972), 198 ; 篠田隆之, 田中良平 : 日本金属学会会報, 11 (1972), 180.
 - 34) J. Nutting and J. M. Arrowsmith : Structural Processes in Creep, ISI(U.K.) Spec. Rep. No.70 (1961), 147.
 - 35) R. G. Baker and J. Nutting : Precipitation processes in steels, ISI Spec. Rep. No.64 (1959), 1.
 - 36) 松尾 孝, 篠田隆之, 田中良平 : 鉄と鋼, 59 (1973), 907.
 - 37) 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋 : 鉄と鋼, 77 (1991), 667.
 - 38) 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋 : 鉄と鋼, 81 (1995), 757.
 - 39) 松尾 孝 : ステンレス鋼便覧, 第3版 (1995), 216.
 - 40) 木村一弘 : まてりあ, 35 (1996), 535.

(1998年5月8日受付)