特集記事・6
鉄の環境との共生

耐熱鋼における高温化の要素と今後の展開

Strategy for the Increase of Temperature Capability of Heat Resistant Steels

名古屋大学　大学院工学研究科　准教授　村田純教　Yoshinori Murata
名古屋大学　大学院工学研究科　教授　森永正彦　Masahiko Morinaga

1 はじめに

1900年代初頭に航空機エンジンのターボチャージャに耐熱鋼が使用されたことで、その高温化が大きく進展した。航空機分野では、その後の鉄—ニッケル基超合金へと発展してゆく。一方、大型構造部材を用いる火力発電プラントあるいは化学工業プラントでは、Crを主体とした耐熱鋼が広く用いられ、重要な役割を果たしている。よく知られているように、熱機関の効率は作用温度の上昇により向上するため、より耐用温度の高い耐熱鋼が求められている。耐用温度向上の歴史はそのまま熱効率向上の歴史でもある。特に、火力発電プラントから排出される二酸化炭素量は、我が国に限っても総排出量の1/4～1/3に達するため、その発電効率向上による二酸化炭素排出量の低減は大きく、近年、火力発電プラント用材料の耐用温度の向上が急務とされている。実際、これに関する国家プロジェクトも進行中である。

耐熱鋼の歴史は古く、その高温化の歴史については、すでに多くの優れた解説があるので[1-6]、ここでは、著者らが行ってきた研究も踏まえて、耐熱鋼で用いられてきた元素の必然性にもふれつつ、現在活発に開発が行われている発電プラント用材料を中心に、これまでの発展を少し異なった視点から述べてみたい。

2 耐熱鋼の成分変化と耐熱性の向上

2.1 これまでの開発鋼と合金元素の役割

火力発電プラントの温度は1990年代にそれまでの566℃から593℃へと格段に上昇し、その後600℃、630℃のプラントへと発展してきている[1]。これらの温度上昇は耐熱鋼の開発と密接に結びついている。すべての金属材料が合金化で諸特性を向上させてきたのと同様に、耐熱鋼の高温化も元素添加によってなされてきた。その目的は一言で言えば、合金化によって使用目的の高温における組織安定性を向上させることである。元素添加によるこの安定化は、固溶して直接地相を安定化させる場合と、析出物により間接的に安定化させる場合の二つに大別される。

よく知られているように、金属・合金の回復・再結晶温度はそれらの融点（T_m：絶対温度）に対してほぼ$0.4T_m$程度とされている。この温度以上では、置換型元素といえども原子拡散が比較的容易に起こる。耐熱鋼が使用される温度はこの回復・再結晶温度以上であることが多く、その組織は使用期間中に刻々と変化する。このことが、常温で使用される強高度鋼の成分や組織の設計と、耐熱鋼の設計が大きく異なる点であり、難しさでもある。

耐熱鋼全体について、増山によって示された一般的な組成設計の考え方をFig.1に示す[1]。図中、成分元素の選択とその役割は析出強化と固溶強化の二つに大別される。上述のように耐熱鋼は原子拡散が容易な温度領域で使用されるため、その析出強化相には、この温度領域でも成長・粗大化が比較的遅い炭化物（炭窒化物）が利用される。したがって、析出強化元素としては強炭化物形成元素であるTi、VあるいはNbが用いられる。これらの炭窒化物の大部分は高温で固溶化され、その後の調質処理によって微細析出して強度に寄与することとなる。同じ強炭化物形成元素でもZrやHfは炭化物形成傾向が強すぎて（形成エネルギーの絶対値が大きすぎて）、固溶限がきわめて少なくなり、通常の製造条件の温度では固溶化が難しい。さらに、ZrやHfの原子サイズはFeに比べて大きすぎるため、フェライト地相に存在が難しく、粒界に偏析することが多くなると考えられる。これに対し、TaはNbと同様に有望であるが、Nbに比べて高価であるため、これまであまり用いられていない。

VとNbの最適組成については、フェライト系耐熱鋼で実験的に報告されており[7]、それぞれ0.2mass％および0.05mass％程度とされている。これらの値は、焼きならし熱

処理におけるオーステナイト粒の粗大化抑制と調質処理中に析出する炭窒化物のサイズと量の結果として発現したものと推察されるが、V量が主体となるにはそれなりの理由がある。TiC、VCおよびNbCはいずれもB1型のfcc格子であり、その格子定数はそれぞれ、0.4328nm、0.4166nm、0.4471nmである[8]。一方、フェライト相母相の格子定数をFe-10mass%Cr合金と同じ0.2865nm[9]とすると、母相の$(100)_{\alpha}$面間隔は$(110)_{VC}$と最も近い値となっている。実際には、MoやWといった耐火金属元素が添加されているので、母相の格子定数も0.2865nmよりさらに大きいと考えられ、より$(110)_{VC}$と整合性のよい値となっているものと考えられる。また、窒化物であるVNの格子定数[10]から$(200)_{VN}$の値は0.2070nmとなるが、この値は$(110)_{\alpha}$面間隔の0.2026nmとも近い値となっている。実際、V(C, N)とVNはそれぞれフェライト母相と以下の部分整合性を持つことがTEM観察により示されている[11]。

$$(110)_{V(C,N)} // (200)_{\alpha}$$
$$(020)_{VN} // (110)_{\alpha}$$

このように、VCやVNはフェライト相中で部分整合を保つため、母相との界面エネルギー密度が小さくなり、かつ適当に小さい固溶限と相俟って粗大化の成長速度も小さくなり[12]、これまで耐熱鋼における強化相として使用されてきたと考えられる。

一方、Fig.1中のCuはFeに対してほとんど固溶限をもたない元素であり、固溶強化というよりむしろ析出強化元素として働いているものと考えられる。特に、オーステナイト系鋼では微細に整合性を保って析出することが知られている[13]。Bについては、基本的には粒界強化元素と考えられるが、$M_{23}C_6$炭化物にBが固溶し、$M_{23}C_6$炭化物の成長を抑制するとされており、間接的に析出強化に効いていると考えることもできる。特に、旧オーステナイト粒界近傍ではB濃度が高く、粒界近傍の$M_{23}C_6$炭化物の成長が抑制されることが報告されている[14]。

次に、固溶強化元素としては、主としてMo、W、が添加されている。これらのうち、MoおよびWは耐火金属元素の代表であり、原子サイズもFeに比べて大きく、固溶強化が期待できる。さらに、Fe中におけるこれらの元素の拡散速度も遅いことから、組織回復に対する抵抗を向上させることが期待できる。

高価な元素であるため、Fig.1中にはないが、MoおよびWの働きをさらに倍化させる元素としてReがある。フェライト系耐熱鋼におけるReの有効性は森永らによって初めて予測され[15]、特にWを多く含む9Crフェライト系耐熱鋼の長時間強度の向上にReが有効であることが実験的に実証されている[16]。Wを多く含む鋼でReの効果が顕著な理由は、Reの存在によってFe中におけるWの拡散が抑制されるためであることが相互拡散実験から明らかとなっている[17,18]。さらに、ReはMoやWより鋼における固溶限が大きく[19,20]、価

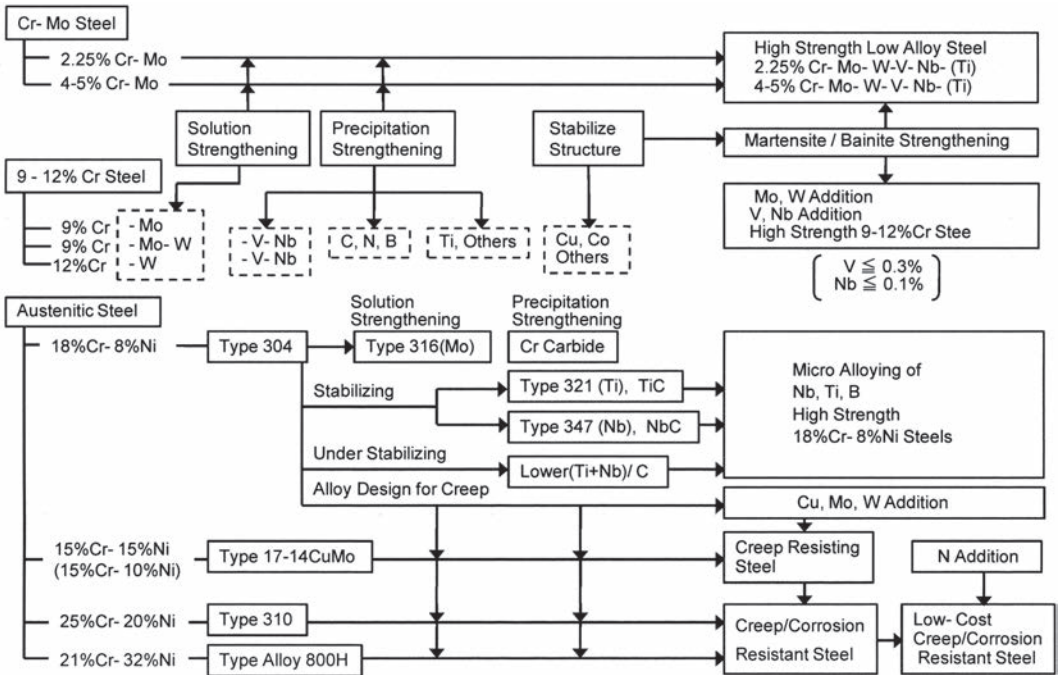

Fig.1 General concept of alloy design for heat resistant steels

格の問題を別にすれば、より有効に固溶強化元素としても働く可能性が考えられる。

Fig.2はbccFe中でのReの有効性を初めて示した図である[15]。縦軸はFeと各合金元素との結合の強さを示す結合次数（Bo）であり、横軸はFeの3d軌道レベルに対する各元素の結合d軌道レベルを示す値（Md）である。図中、Feの位置はbcc純鉄のMdとBo値の位置にあり、Feから各元素（M）へ向かうベクトルは、純鉄を始点としてFe-1mol%M合金の平均Md値（$\overline{Md}$）、平均Bo値（$\overline{Bo}$）を終点とするベクトルである。これらのベクトルは合金ベクトルと呼ばれ、このベクトルの傾き（横軸となす角度）が大きいほど、合金化したときbcc相の安定性を保った上で強度に有効に働くことを示している。この意味で、ReはCrとともに有効な元素であることがわかる。

MoやWもFig.2から有効な元素であることが理解されるが、Reと異なり、それら両元素ではMd値が大きいために、フェライト相の安定性を低下させ、多量に添加すると金属間化合物であるLaves相を生成する。このような観点から、通常、実用鋼ではMoおよびW量は1～2mass%程度に抑えられている。これに対し、近年、Laves相を積極的に強化相として利用する試みがなされ、4mass%W鋼の試作も試みられている。Fig.3に10Cr-4.6W-3Co-V-Nb-C-N-B鋼（mass%）のマルテンサイト相ラス内に半整合性を保って微細に析出したFe_2W型のLaves相を示す[21]。この微細Laves相は二方向からのTEM観察により板状であることが確認されている[22]。

Fig.3に示したような微細Laves相が形成されるか否かは、熱力学データを基に、組織形態を界面エネルギー、弾性ひずみエネルギーの総和として捉える組織自由エネルギー[23]の観点から予測が可能である。10mass% Cr-0.1mass% C-W系フェライト系鋼について、微細析出領域と塊状粗大領域を求めた結果をFig.4に示す[24]。この図では、原論文にしたがって温度をK、W量をmol%で表記していることを注意されたい。上段の図は状態図に相当する図であり、温度とW量を軸として、微細Laves相と塊状Laves相の析出領域を示している。下段の図はLaves相のサイズとW量を軸としており、温度の上昇に伴って、微細Laves相領域が小さくなってゆくことがわかる。ここで、実用鋼のW量は2mass%（0.5～0.6mol%）程度であり、900K（623℃）ではどのような熱処理を施してもLaves相は微細に析出しえないことがわかる。

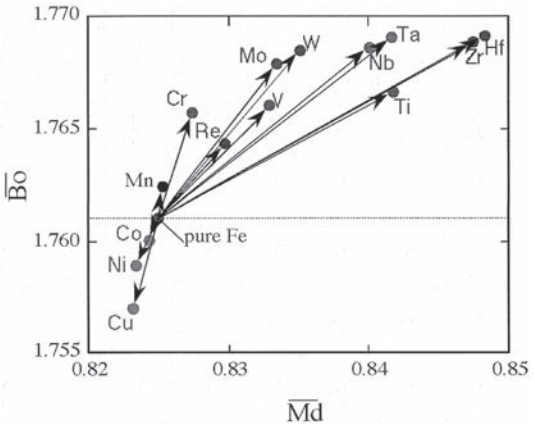

Fig.2 Alloying vectors of elements in bcc Fe

2.2 クリープ強度に対する組織安定性

耐熱鋼の耐用温度に関する現状認識として、フェライト（マルテンサイト）系耐熱鋼が630℃であり、それ以上の温度ではオーステナイト系が考えられている。しかしながら、熱膨張係数と価格の観点から発電プラントなどに用いられる大型部材ではフェライト系耐熱鋼の方が有利であり、その耐用温度を650℃超まで向上させる努力が続けられている。この耐用温度向上の鍵をにぎるのは、650℃における組織安定性である。フェライト（マルテンサイト）系耐熱鋼の場合、旧オーステナイト粒、その下部組織としてパケット、ブロック、ラスと階層構造を持ち、ラス内にはマルテンサイト変態によって導入された10^{14}～$10^{15}/m^2$ほどの密度の多数の転位

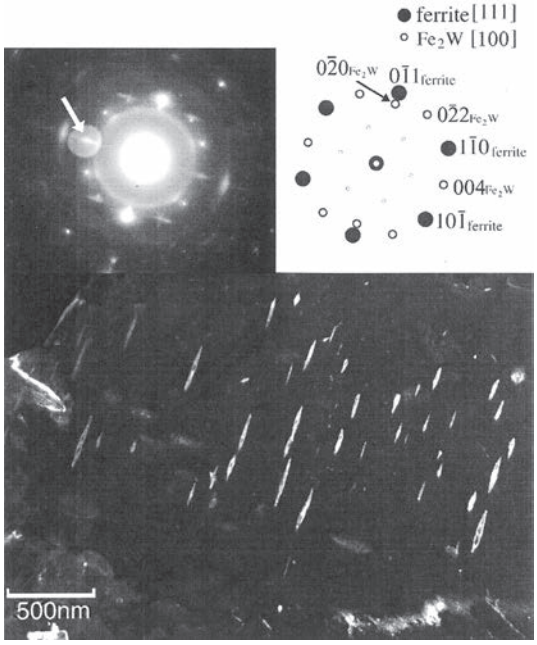

Fig.3 Dark field image of transmission electron microscopy showing the existence of the fine Laves phase in the martensite lath of a 10Cr-4.6W-3Co ferritic steel after quality heat treatment. The image is taken by using the diffraction spot marked by the double exposure method. The detail of the diffraction pattern is shown in a schematic illustration

が含まれている。この導入転位は調質処理により安定化し、その密度は一桁ほど低下するが、階層構造はほとんど変化しない。その後のクリープ中にいかに長時間この階層構造を保つかが、フェライト（マルテンサイト）系耐熱鋼の耐用温度を決定している。熱力学的には、フェライト相が安定相であり、最終的には階層構造をもたないフェライト相となる。この状態は木村らが提唱している基底クリープ強度を与える[25]。しかしながら、耐熱鋼のみならず、すべての構造材および機能材において、実用材料が熱平衡状態で使用されていることは皆無であり、熱平衡状態へ材料が変化することが材料の劣化である。したがって、熱平衡安定組織にエネルギーが低下するまで、いかに長時間階層構造を保てるかが重要である。そのために析出相が積極的に用いられている。前節で述べた炭窒化物相は析出強化のみならず、ラス・ブロック境界に析出してラス・ブロック境界の移動の抵抗となっている。また、Fig.3で示したように、実用鋼で析出するLaves相はM（C, N）炭窒化物や$M_{23}C_6$炭化物に比べて粗大で、析出強化に効いているとは考えられないが、それらが存在する鋼では明らかにクリープ強度が大幅に改善されている[26]。これはLaves相が階層構造の境界に析出して、その構造の回復・サブグレイン化に対する抵抗となっていることを示すものである。

このように、耐火金属元素を添加することによって回復・再結晶温度を上げるとともに析出相を安定化させ、界面移動を抑制することが重要である。ここで、析出物が平衡相として微量でも耐火金属元素を含む場合、その粗大化速度は抑制される。なぜなら、微量といえども平衡相としてその元素を含む限り、その元素の成長・粗大化にはその微量元素が平衡量に達することが必須であり、そのためにはその元素が必要量拡散しなければならず、結果として粗大化を律速するからである。

2.3　クロム量と長時間クリープ強度

利用される温度がフェライト相の限界であるA_{c1}温度に近づくにつれ、従来はあまり問題とされなかった新たな問題がここ10年ほどに生じてきた。それは、1万時間を超えると、短時間側からの外挿値に比べ格段にクリープ強度が低下する現象である。これは、温度の上昇によって、組織変化が無視できないほど大きくなり、短時間側と長時間側で明らかに強化因子が変わることに依っている。中でもCr量のみの変動によって長時間クリープ強度が大きく変わる現象が象徴的である。

Fig.5は橋詰らによって系統的に示されたCr変動材におけ

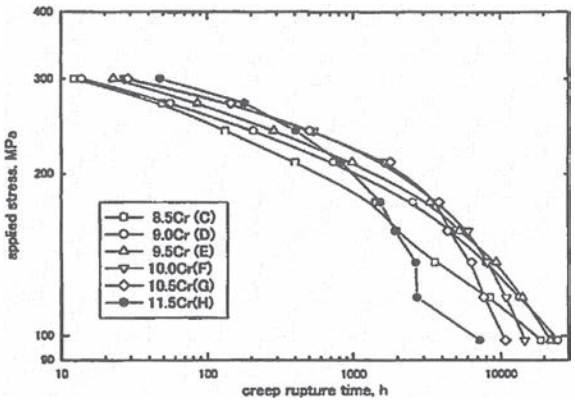

Fig.5　Creep rupture curves at 650 ℃ for high Cr steels containing 3.5% W

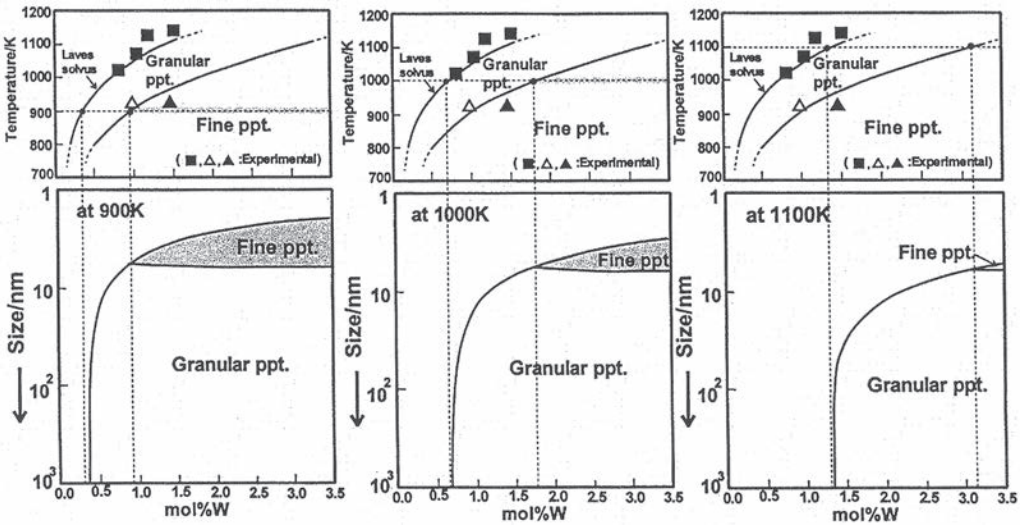

Fig.4　Calculated results exhibiting the stable morphology of the Laves phase in Fe-10mass% Cr-W-C quaternary steels. Square and triangle marks plotted in the upper figures are experimental results. The open triangles and solid triangles show the positions where the granular Laves phase and the fine coherent Laves phase are observed, respectively

るクリープ破断結果である[27]。図中の鋼は0.1C-0.2Ni-Cr-0.1Mo-0.15V-0.06Nb-3.5W-3Co-B-N鋼（mass%）のCr量のみを（C）8.5%、（D）9.0%、（E）9.5%、（F）10.0%、（G）10.5%および（H）11.5%（mass%）と系統的に変化させた鋼である。Cr量の増加とともに、明らかに短時間強度は向上するものの、1万時間以上ではそれらの強度が逆転し、長時間側ではCr量の少ない鋼ほどクリープ強度が高くなっている。この要因については、Fe-Crの相互拡散係数がCr量依存性をもち、このCr量範囲では低Cr濃度ほど拡散係数が小さいことに依る[28]と考えられるが未だ定説はない。ただし、現象として明確になっていることは、(i) クリープ材、単純時効材にかかわらず、上述のCr量の変化によって組織回復の状態が大きく変化すること、(ii) 調質時の$M_{23}C_6$炭化物のサイズはCr量に依らずほぼ同じであるが5千時間以上では明らかに10.5% Cr材における$M_{23}C_6$炭化物のサイズが9.0% Cr材におけるそれに比べて大きいこと、(iii) 10.5% Cr材では9.0% Cr材に比べZ相の析出が多いことである。ここで、Z相は$(Cr, V, Nb)_2N$で表わされる窒化物で[29]、フェライト系耐熱鋼では最終安定相であり、Z相の生成とともにV（C, N）を主体とする微細MX型炭窒化物が減少することが知られている。これら（i）～（iii）に関連する結果をFig.6およびFig.7に示す[30]。これらの組織変化がFig.5に示したクリープ強度の結果をもたらしていることは明らかであるが、その組織変化をもたらす直接的な要因が未だ不明である。

3 耐熱性と耐水蒸気酸化

これまで発電プラント等で用いられてきた鋼では、クリープ強度を中心に開発が行われてきた。クリープ強度の向上とともに耐熱鋼の耐用温度は上昇したが、それに伴い発電プラント用材料で避けて通ることができないのが耐水蒸気酸化性の問題である。700℃以上で使用されるオーステナイト系では、CrとNiを多量に含む鋼種が存在し、価格の問題はあるものの耐水蒸気酸化性の問題は比較的容易に回避できよう。しかしながら、9-12% Crフェライト系耐熱鋼では、耐用温度の上昇とともに耐水蒸気酸化性についても考慮する必要性がでてきた。そこで、まず水蒸気酸化についてこれまでの報告と最近著者らが行った実験を基に問題を整理してみたい。

これまで、純鉄の酸化速度に対して、水蒸気の有無はほとんど影響を及ぼさないことが重量増加の実験によって示されている[31]。一方、Fe-13mass% Cr合金の酸化による重量増加量に対する水蒸気分圧依存性を調べた結果では、その重量増加量は雰囲気の水蒸気分圧に強く依存し、水蒸気分圧が高いほど重量増加量が大きくなると報告されている[32]。さらに、中川らにより、水素を流した高Crフェライト鋼管の外側の大気中酸化スケールは水蒸気酸化で形成されるスケールと同様な形態を示すことが報告されている[33,34]。これは管内部を流れる水素が外側へ拡散し、外側の大気中酸化に影響を及ぼしたことを示している。以上の実験事実は、いずれも水蒸気酸化では水素（プロトン）が重要な役割を果たしていることを示すものである。

Fig.8はCr量を変えたFe-Cr合金について、650℃でそれぞれ飽和水蒸気中と大気中で100h酸化した試料の断面である[35]。酸化皮膜の厚さから、大気中と水蒸気中では酸化速度が大きく異なることは明らかである。さらに興味深いことは、その差がCr量の増加とともに大きくなることである。一方、水蒸気酸化によってCr鋼中に侵入する水素は酸化皮膜にトラップされており、鋼母相にはほとんど存在しないことが仲井らによって明らかにされている[36]。なおFig.8最下段の図に示すように、炭素が入ることによって、10Cr-0.08C

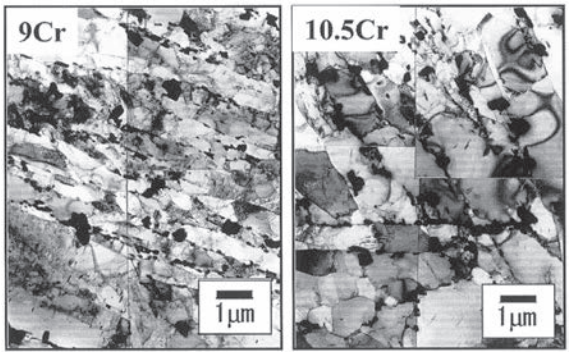

Fig.6 TEM microstructures after 650℃ creep rupture tests. Rupture times and the stress levels are 5289h at 157MPa in 9Cr steel and 2731h at 118MPa in 10.5Cr steel, respectively

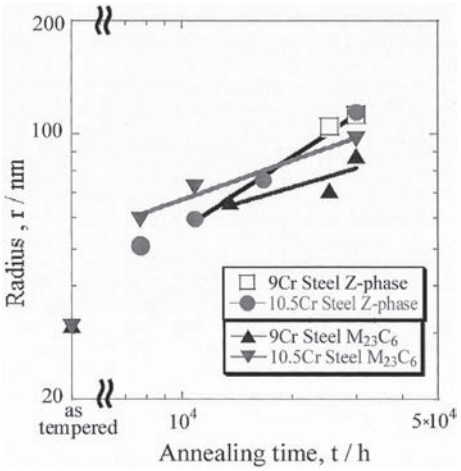

Fig.7 Change in the radius of both $M_{23}C_6$ carbide and the Z-phase with annealing time in both 9Cr and 10.5Cr steels annealed at 650℃

(mass%) の大気酸化では、ほとんどスケールが観察されない。10Cr 合金と 10Cr-0.08C 鋼における耐酸化性の差は、10Cr-0.08C ではマルテンサイト組織が形成されたために微細粒効果と同様に Cr の拡散が助長されたことによる[35]。

Fig.9 は、水蒸気酸化によって酸化皮膜中にトラップされた水素が酸化皮膜のどの部分に存在するかを直接的に示した結果である[37]。Fe-10Cr 鋼に生成する酸化皮膜は外側から Fe_2O_3、Fe_3O_4、$(Fe, Cr)_3O_4$ の順で層をなしている。その各層を外層から 1 層ずつ除去し、それぞれの試料にて昇温脱離水素分析を行った結果である。Fig.9 中、(a) はすべての層、すなわち Fe_2O_3、Fe_3O_4 および合金を含む水素スペクトルであり、(b) は Fe_3O_4、$(Fe, Cr)_3O_4$ および合金を含むスペクトル、(c) は $(Fe, Cr)_3O_4$ および合金を含むスペクトル、(d) は酸化スケールすべてを除去した合金のみのスペクトルを示している。(c) までは水素放出スペクトルが観察されるのに対し、(d) ではこのピークが消えている。この結果は、水蒸気酸化によって試料に侵入する水素は $(Fe, Cr)_3O_4$ スピネル層中に存在し、Fe_2O_3、Fe_3O_4 および金属中にトラップされていない事を直接的に示している。

以上の実験事実から、水蒸気酸化のポイントをまとめると以下のようになる。

(i) 純鉄では大気中酸化速度と水蒸気中酸化速度は同じである。(ii) Fe-Cr 合金では大気中酸化速度に比べて水蒸気酸化速度の方が大きい。(iii) Fe-Cr 合金では Cr 量の増加とともに大気中酸化速度と水蒸気酸化速度の差が大きくなる。(iv) 水蒸気酸化によって試料に侵入した水素 (プロトン) は酸化皮膜の $(Fe, Cr)_3O_4$ スピネル層中に存在し、合金地相にはほとんど存在しない。

これらの事実は、純鉄では存在しない $(Fe, Cr)_3O_4$ スピネル層の存在が水蒸気酸化と大気酸化の速度差を生じる要因であり、$(Fe, Cr)_3O_4$ スピネル層中の水素 (プロトン) が Fe の外方拡散を助長しているとみなすことができる。事実、水蒸気雰囲気とアルゴン雰囲気でそれぞれ $(Fe, Cr)_3O_4$ スピネル / CoO の拡散対を用いた実験から、水蒸気雰囲気、すなわち $(Fe, Cr)_3O_4$ スピネル層中に水素が存在する拡散対では水素を含まない拡散対に比べ、より多くの Fe 原子が CoO 層中に侵入しており、水素が存在する場合、$(Fe, Cr)_3O_4$ スピネル層中の Fe の拡散が助長されていることが明らかとなっている[37]。なお、水蒸気酸化によって Fe に形成される Fe_3O_4 マグネタイト層におけるボイド形成については、酸素分圧を考慮した物質流の定量的な取扱いから説明がなされている[38]。

ところで、Ni 基合金では水蒸気酸化はほとんど問題になっていない。これは、Fe と Cr の濃度が自由に変わりうる $(Fe, Cr)_3O_4$ と異なり、Ni 基合金では $NiCr_2O_4$ スピネルを形成す

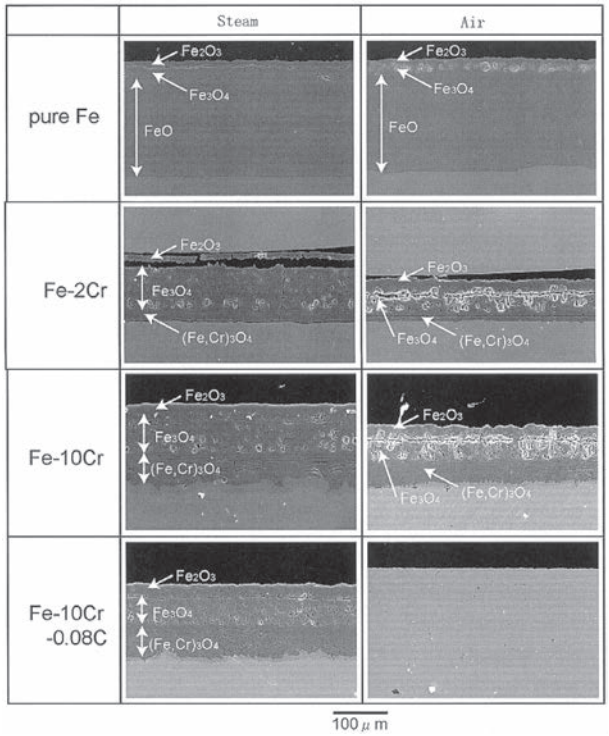

Fig.8 SEM microstructures taken from the cross section of pure iron, Fe-Cr binary alloys and Fe-Cr-C ternary steel after oxidized at 650℃ for 100h in air or in steam

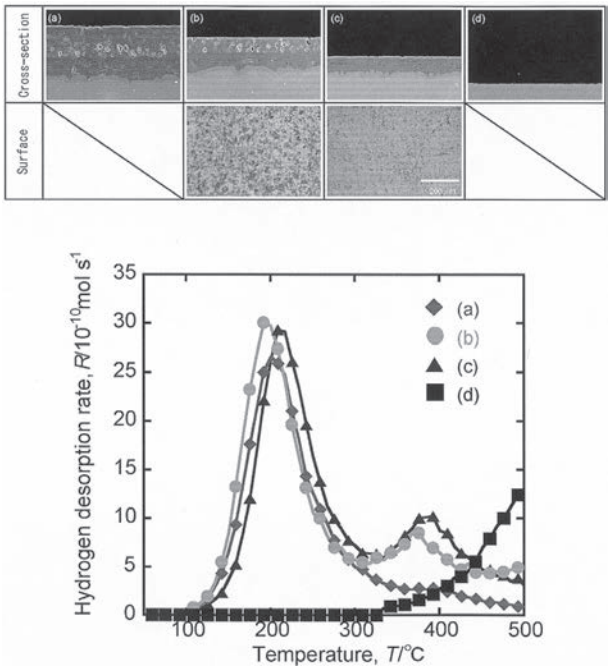

Fig.9 (The upper figure)
Cross section and surface of oxide layers on Fe-10Cr alloy after exposure to steam at 750℃ for 100h, (a). (b) outer Fe_2O_3 layer are removed, (c) outer Fe_2O_3 and Fe_3O_4 layers are removed, and (d) all oxide layers are removed
(The bottom figure)
TDS spectra taken from the specimens corresponding to (a) ～ (d) in the upper figure

る[39]。この場合、NiとCrの組成は化学量論的に決まるため、水素（プロトン）が固溶しにくいものと推察される。言い換えれば、$(Fe, Cr)_3O_4$ スピネルに水素が多く存在しうるのは、Fe^{2+} と Fe^{3+} が混在し、価数の自由度が大きいためと考えられる。

4 熱効率向上へ向けての耐熱鋼の取組み

化学工業プラント、発電プラント、また古くは航空機のターボスーパーチャージャ用材料として用いられてきた耐熱鋼は、オーステナイト系では固溶強化と析出強化を主眼として、フェライト系では固溶強化と析出強化に加えて、マルテンサイト相、ベイナイト相等の階層構造を保つために種々の元素が添加されてきた。これらの発展により発電プラントでは1990年代から格段の効率向上が達成されてきている[1]。そしてさらなる高温化を目指して日本、欧州、中国、韓国で開発研究が活発に行われている。

2.1節で述べた耐熱鋼における元素の役割は、基本的にはオーステナイト系でもフェライト系でも同じである。異なる点は、オーステナイト系ではクリープとともに転位密度が増加し、その移動やサブグレイン化による回復を妨げるために析出相が用いられている[40]。析出相としては、炭化物やLaves相、Z相などの金属間化合物が利用されている。オーステナイト鋼では、Crを主体とする $M_{23}C_6$ 炭化物は母相と格子整合性がよく、比較的微細に析出する。

一方、フェライト系、特に近年の9-12% Crマルテンサイト系では、2.2節でも述べたように、調質段階で高い転位密度と階層構造を有し、それらの構造をいかに保持するかが、耐熱性向上の鍵である。初期の転位密度のみに関して言えば、オーステナイト系とフェライト系は全く逆である。このため、オーステナイト系に比べてフェライト系では組織変化（組織安定化）に対する駆動力が大きい。今後、この組織変化を抑制する新たな方法を開発することが必要である。また、新たな発想による強化法の開発も必要であろう。その中で、炭素無添加ナノ窒化物強化のフェライト鋼の試みは特筆すべきものである[41]。フェライト系（マルテンサイト系）耐熱鋼では、A_{c1} 温度の限界からその耐用温度を格段に向上させることはかなり厳しいが、階層構造を固着できる安定した化合物が見出されれば、650℃での使用が可能になろう。

また、フェライト系耐熱鋼の高温化に欠くことのできない耐水蒸気酸化性を向上させる鍵は、$(Fe, Cr)_3O_4$ スピネル相生成の抑制、あるいはこの相への水素（プロトン）の固溶を抑制する手法の開発であろう。その意味では、鋼の不純物元素であるSがこの効果を持っている[42]が、Sは水蒸気酸化を抑制するものの大気酸化を助長する。また製造上の問題からSをフェライト鋼に積極的に添加することは難しい。これに代わる元素、手法の開発が待たれる。

5 おわりに

オーステナイト系耐熱鋼では、NiとCrの増量、それに伴う金属間化合物相の析出によりFe-Ni基超合金へと組成をつなげることも可能と考えられ、コストを無視すれば耐用温度の向上は可能であろう。これに対し、フェライト（マルテンサイト）系耐熱鋼の強度は上述のように階層構造をいかに維持するかが鍵となっている。その意味で、木村らが試みているようにマルテンサイト系ではなく15% Cr以上を含んだフェライト系鋼を用いて強度を向上させる方法も[43]、耐水蒸気酸化性の点からも1つの方向かもしれない。ただ、15% Cr以上を含んだフェライト鋼では、σ相やχ相などの金属間化合物の析出による靭性の低下をいかに抑えるか、あるいは強化相である析出相の粗大化をいかに抑えるかが課題となるであろう。さらに、析出物の成長・粗大化、階層構造の回復、界面移動といったミクロ組織変化には必ず原子拡散が必要である。フェライト系耐熱鋼が対象としている600～650℃の温度範囲では、その原子拡散の差がこれらの組織変化に大きな差を与える時間は数千時間以上であり、現在早期破断が問題となっている時間範囲と一致している。したがって、2節で述べたように元素間相互作用によって原子拡散を抑制することも耐用温度を上げる一つの方法であろう。なお、紙面の関係で触れなかったが、フェライト系耐熱鋼では、溶接熱影響部の強度低下が現在大きな問題となっており、今後その解決も必要不可欠である。

以上、やや偏った内容となってしまったが、耐熱鋼における現状と問題点、あるいは今後の開発方向の参考になれば幸いである。

参考文献

1）F.Masuyama：ISIJ Int., 41 (2001) , 612.
2）増山不二光：鉄と鋼 , 80 (1994) , 587.
3）増山不二光：ふぇらむ , 12 (2007) , 29.
4）田中良平：ふぇらむ , 3 (1998) , 31.
5）藤田利夫：金属 , 79 (2009) , 45.
6）阿部冨士雄：金属 , 75 (2005) , 626.
7）T.Fujita：ISIJ Int., 32 (1992) , 175.
8）E.K.Storms：The Refractory Carbides, Academic Press, New York, (1967)
9）W.B.Pearson：A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, New

York, (1958) , 533.
10) L.E.Toth：Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New York, (1971) , 91.
11) 伊勢田敦朗, 寺西洋志, 増山不二光：鉄と鋼, 76 (1990) , 36.
12) M.Y.Way, T.Sakuma and T.Nishizawa：Trans. Japan Inst. of Metals, 22 (1981) , 733.
13) 仙波潤之, 椹木義淳, 小川和博, 名取敦, 管孝雄：まてりあ, 41 (2002) , 120.
14) T.Horiuch, M.Igarashi and F.Abe：ISIJ International, 42 (2002) , S67.
15) M.Morinaga, R.Hashizume and Y.Murata：Materials for Advanced Power Engineering 1994, ed. by D. Cooutsouradis et al., Kluwer Academic Publishers, Dordrechet, (1994) , 319.
16) 橋詰良吉, 田村理, 三木一宏, 東司, 石黒徹, 村田純教, 森永正彦：鉄と鋼, 95 (2009) , 176.
17) K.Yamashita, T.Kunieda, K.Takeda, Y.Murata, T.Koyama and M.Morinaga：Defect and Diffusion Forum, 273-276 (2008) , 746.
18) T.Kunieda, K.Yamashita, Y.Murata, T.Koyama and M.Morinaga：Materials Trans., 47 (2006) , 2106.
19) Y.Murata, K.Kawamura, M.Kamiya, M.Morinaga, R.Hashizume, K.Miki, T.Azuma and T.Ishiguro：ISIJ Int., 42 (2002) , 1591.
20) Y.Murata, M.Kamiya, T.Kunieda, A.M.Abdel-Daiem, T.Koyama, M.Morinaga and R.Hashizume：ISIJ Int., 45 (2005) , 101.
21) Y.Murata, M.Morinaga, R.Hashizume, K.Takami, T.Azuma, Y.Tanaka and T.Ishiguro：Mater. Sci. and Eng, A282 (2000) , 251.
22) 日本鉄鋼協会, 日本金属学会：電子顕微鏡法の実践と応用写真集, (2002) , 102.
23) T.Miyazaki and T.Koyama：Mater. Sci. and Eng., A136 (1991) , 151.
24) Y.Murata, T.Koyama, M.Morinaga and T.Miyazaki：ISIJ Int, 42 (2002) , 1423.
25) K.Kimura, H.Kushima, F.Abe and K.Yagi：Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temerature Plant Applications, ed. by A.Strang et al., The Inst. of Materials, London, (1998) , 185.
26) 大神正浩, 荒木敏, 直井久, 小川忠雄, 保田英洋, 桝本弘毅, 藤田利夫：鉄と鋼, 76 (1990) , 1124-1130.
27) 橋詰良吉, 三木一宏, 東司, 石黒徹, 村田純教, 森永正彦：鉄と鋼, 88 (2002) , 793.
28) 岩下和尋, 山下浩司, 村田純教, 森永正彦, 原徹, 三木一宏, 東司, 橋詰良吉：材料とプロセス (CAMP-ISIJ), 21 (2008) , 1353.
29) A.Strang and V.Vodarek：Materi. Sci. and Tech., 12 (1996) ,552.
30) Y.Murata, K.Yamashita, M.Morinaga, T.Hara, K.Miki, T.Azuma and T.Ishiguro and R.Hashizume：J. Solid Mechanics and Mater. Eng., 3 (2009) , 457.
31) C.W.Tuck, M.Odgers and K.Sachs：Werkst. Korros., 17 (1966) , 34.
32) I.Kvernes, M.Oliveira and P.Kofstad：Corros.Sci., 17 (1977) , 237.
33) K.Nakagawa, Y.Matsunaga and T.Yanagisawa：Mater. High Temp., 18 (2001) , 51.
34) K.Nakagawa, Y.Matsunaga and T.Yanagisawa：Mater. High Temp., 18 (2003) , 67.
35) 村田純教, 長井健介, 仲井正昭, 國枝知徳, 森永正彦：日本金属学会誌, 71 (2007) , 68.
36) M.Nakai, N.Nagai, Y.Murata and M.Morinaga：Corrosion Science, 48 (2006) , 3869.
37) Y.Murata, H.Minai, K.Nagai, A.Shiraki and M.Morinaga：ISIJ Int, 48 (2008) , 1434.
38) M.Ueda, K.Kawamura and T.Maruyama：Materials Science Forum (Trans. Tech. Publications), 522-523 (2006) , 37.
39) R.S.Roth：Phase Equilibria Diagrams, Vol, XIII, NIST, The America Ceramic Soc., (2001) , 18.
40) 高田尚記, 橋詰直也, 芳村和寛, 倉田桂一, 松尾孝, 竹山雅夫：材料とプロセス (CAMP-ISIJ) , 21 (2008) , 1048.
41) M.Taneike, F.Abe and K.Sawada：Nature, 424 (2003) , 294.
42) M.Morinaga, Y.Murata, R.Hashizume and Y.Sawaragi：ISIJ Int., 41 (2001) , 314.
43) K.Kimura, K.Seki, Y.Toda and F.Abe：Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, ed. by R. Viswanathan et al., The Inst. of Materials, London, (2001) , 403.

(2009年9月25日受付)