

特集記事・9

希少金属資源と省合金型鉄鋼材料開発の今

省資源型耐熱鋼・耐熱合金

Resource Saving Type Heat Resistant Steels and Alloys

高林宏之

Hiroyuki Takabayashi

大同特殊鋼(株)
技術開発研究所 特殊鋼研究部
耐食・耐熱材料研究室 室長

1 はじめに

耐熱鋼および耐熱合金は、その名称通り耐熱性に優れ、高温に曝される用途に利用される。実用例は多岐に渡り、火力発電のボイラー・タービン、自動車・航空機・船舶などのエンジン部品、ゴミ焼却処理設備、熱処理炉、発熱ヒーターなどが挙げられる。実用環境は地域、燃焼物などにより異なることが多く、高温酸化、高温腐食などの耐環境性能が求められる。高温強度、高温クリープ強度、熱疲労強度などの機械特性もしくは双方の特性が要求される。このため用途毎に最適化された材料が多種開発されている。日本は多くのエネルギー資源を海外から輸入しているため、燃焼効率の向上が不可欠である。各燃焼機関の効率向上には燃焼温度を高くすることが効果的であり、このため耐熱材料の耐熱性能向上が必要となっている。耐熱鋼および耐熱合金の耐熱性の向上には、Ni、Co、Mo、W、Ti、Nb等の希少元素の添加、増量が有効であり、これまで多くの鋼、合金が開発されてきた。しかし、希少元素の添加量の増加は、その資源の生産地域が偏在し、生産国が限られていることから、需要拡大による供給不安と価格不安定の懸念が問題となっている。

省資源型耐熱材料の開発としては、第2次世界大戦戦時中にNiやMo、Coなどの輸入が制限され、そのために航空機の性能向上が図れなかった歴史がある。例として、終戦間際にネ20というジェットエンジンを開発し、橘花という航空機に搭載されたものの、耐熱合金が不足していたため量産に至らなかったことが知られている。また、2007年のニッケル価格の高騰も省資源型耐熱材料の開発駆動力となっている。

耐熱鋼・耐熱合金は種類が多く、使用される環境や必要とされる特性、許容される材料価格によって使い分けられている。例えば、自動車エンジンの吸気側のバルブは最高温度で500℃位にしかならないため、主にマルテンサイト系耐熱鋼が適用される。Ni基超合金では過剰品質であり、価格も高価

なためである。このように、元々材質が使い分けされている一方で、コスト低減は永遠のテーマとして、同様な特性のものを如何に安い原料で安く造るかが、耐熱材料においても求められてきた。特に耐熱性を付与するため添加される希少元素は高価であるため、少しでもその添加量を減らしたいというニーズは強い。

以上のような背景から、耐熱材料の開発は用途と密接に関連しているため、通例ではあるが本報でも、耐熱鋼および耐熱合金の材料側からの区分と用途毎の区分の双方の視点で、省資源型耐熱材料の開発動向について鋼種系別に概説することとした。

2 耐熱鋼・耐熱合金の種類と分類

耐熱鋼と耐熱合金の違いについて、明確な規定はないものの、慣用として合金元素の含有量の合計値で区分される。合金元素の合計値が約50mass%未満のものを耐熱鋼、それ以上のものを耐熱合金と呼んでいる。国内JIS規格において、耐熱鋼はJIS G 4311およびG4312で規定されており、SUS系、SUH系としていくつかの材質がある。また、母相の構成組織の違いから、フェライト系、マルテンサイト系、オーステナイト系、析出硬化系に分類されている。JIS G 5122にはSCH系として耐熱鋳鋼品が規定されているが、鍛延品のように組織で鋼種番号が分類されていないものの、フェライト系、マルテンサイト系、オーステナイト系が混在して規定されている。また耐熱合金については、JIS G 4901および4902でNCF系として規定されており、分類はされていないがいずれもオーステナイト系である。なお海外においては、ASTMやAMS、DINなどの規格にJISにない材料も登録されている^{1,2)}。また、Inconel Alloy® (Special Metals Corporationの登録商標) など合金を開発した会社のブランド名の方が通用している。さらに国内外問わず材料メーカーで規格に登録

されていない様々な新しい耐熱材料が開発されている^{3,4)}。いずれの材料もそれぞれ長所、短所があり、使用用途に合わせて選定されている。表1にJISで分類される代表的な耐熱鋼および耐熱合金の化学組成および用途、図1に耐用温度の位置付けを示す。耐用温度とは、耐酸化性、組織安定性を考慮した限界温度の指標であり、必ずしも高温強度を必要としない用途も存在するため、横軸を高温強度として各材質の位置づけを示したものである。本報では、各材質区分の詳細は割愛し、以降の省資源型材料の項にて特長と開発動向について述べることにする。

3 省資源型耐熱鋼の開発動向

3.1 フェライト系省資源型耐熱鋼

表2に代表的なフェライト系耐熱鋼とその成分を示す。図2に各種耐熱鋼の高温引張強さを示す⁵⁾。代表的なフェライト系耐熱鋼であるSUS430 (Type430) は、前述のようにマルテンサイト系 (SUS410) およびオーステナイト系 (SUS304、SUS310) よりも元々高温強度は高くない。しかし、オーステナイト系よりも熱膨張係数が小さく、また、マルテンサイト系のような相変態がないため、加熱冷却が繰り返されるような部品では、Niを多く含有するオーステナイト系耐熱鋼よりも高温強度が低くても熱疲労特性で有利な場合がある。特に自動車用エキゾーストマニホールドでは、高温強度を向上させ、フェライト系での適用温度を向上させる開発が進んでいる。

図3は、18Cr鋼の900℃での0.2%耐力に及ぼす添加元素の影響を示す⁶⁾。Nb、Mo、W等のフェライト安定化元素の添加

による高温強度の向上は大きく、固溶強化、あるいはLaves相の析出強化の効果と考えられる。Siについては、室温強度を向上させる効果が報告されているが、900℃の高温になると、その効果は小さいようである。また、侵入型元素のCおよびNについては、フェライト組織中に対する固溶限が小さく、炭化物や窒化物を生成するため、高温強度向上のために積極的に添加することはほとんど行われていない。そのため、高温強度の向上を目的としたフェライト系耐熱鋼の開発は、表2に示すようにNb、Mo、Wを添加する鋼種が多い⁷⁻¹⁶⁾。また、SiやCuを活用することで低Cr、低Mo化した鋼が開発された事例もある^{17,18)}。

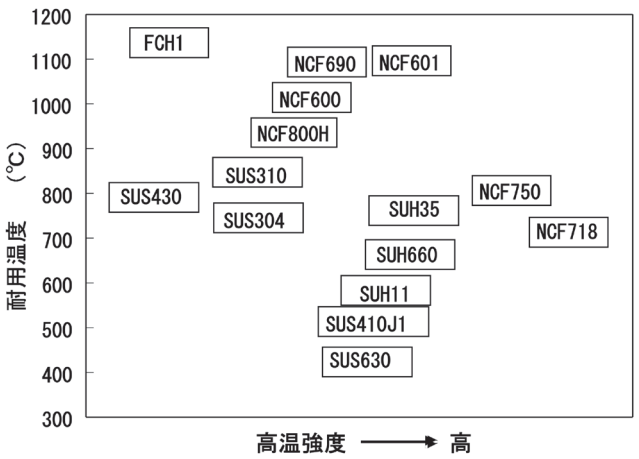


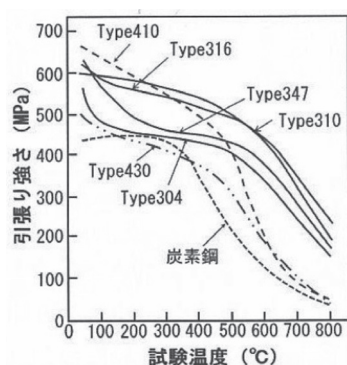
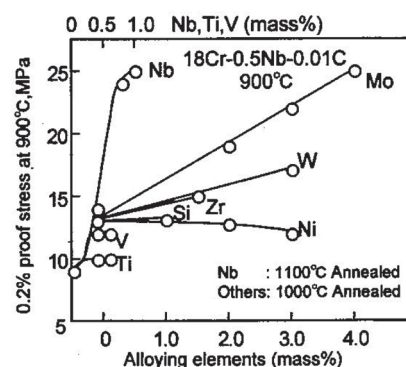
図1 各種耐熱鋼・耐熱材料の耐熱性位置づけ

表1 代表的な耐熱鋼・耐熱合金の化学組成と主な用途

系統	鋼種名	組成 (mass%)	主な用途
フェライト系	SUS430	17Cr	900℃以下の耐酸化用部品 炉部品
	FCH1	25Cr-5Al	ヒーター発熱体
マルテンサイト系	SUS403	12Cr-0. 1C	600℃以下の耐高温強度用部品
	SUS410J1	12Cr-0. 4Mo-0. 1C	600℃以下の耐高温強度用部品
	SUH3	11Cr-1Mo-2Si-0. 4C	エンジン吸気バルブ
	SUH11	9Cr-2Si-0. 5C	エンジン吸気バルブ
オーステナイト系	SUS304	18Cr-8Ni	800℃以下の繰返し加熱・冷却が生じる耐酸化用部品、炉部品
	SUS310	25Cr-20Ni	1000℃以下の繰返し加熱・冷却が生じる耐酸化用部品、炉部品
	SUH35	21Cr-4Ni-9Mn-0. 4N-0. 5C	エンジン排気バルブ
	SUH660	15Cr-25Ni-1Mo-0. 2V-2Ti-0. 2Al	耐熱ボルト、耐熱ばね
析出硬化系	SUS630	17Cr-4Ni-4Cu-0. 3Nb	タービンコンプレッサーブレード タービン部品
耐熱合金 (オーステナイト系)	NCF600	75Ni-15Cr-8Fe	熱交換器、工業設備、電子機器
	NCF601	60Ni-22Cr-1. 4Al-15Fe	工業加熱炉、ガスタービン部品
	NCF690	60Ni-30Cr-9Fe	石炭化学装置、原子炉部品
	NCF718	53Ni-18Cr-18Fe-5Nb-Al, Ti	700℃以下のガスタービン部品 航空・宇宙部品、耐熱パネ、ボルト
	NCF750	70Ni-15Cr-7Fe-1Nb-Al, Ti	700℃以下のガスタービン部品 航空・宇宙部品、耐熱パネ、ボルト
	NCF800H	Fe-34Ni-21Cr-0. 4Al-0. 5Ti-0. 07C	工業設備、熱交換器、ヒーター部品

表2 代表的なフェライト系耐熱鋼とその成分

	鋼種	化学成分 (mass%)								
		C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Nb	Ti	N Others
JIS	SUS410L	<0.030	<1.00	<1.00	—	11.0–13.50	—	—	—	—
	SUS430	<0.12	<0.75	<1.00	—	16.0–18.0	—	—	—	—
	SUS430J1L	<0.025	<1.00	<1.00	<0.60	16.0–20.0	—	8x(C%+N%) <0.80	—	<0.025 Cu: 0.30–0.80
	SUS430LX	<0.030	<0.75	<1.00	—	16.0–19.0	—	TiまたはNb 0.10–1.0	—	—
	SUS434	<0.12	<1.00	<1.00	<0.60	16.0–18.0	0.75–1.25	—	—	—
	SUS436L	<0.025	<1.00	<1.00	<0.60	16.0–19.0	0.75–1.25	Ti,Nb,Zrの組み合わせ 8x(C%+N%) <0.80	<0.025	—
	SUS444	<0.025	<1.00	<1.00	—	17.0–20.0	1.75–2.50	Ti,Nb,Zrの組み合わせ 8x(C%+N%) <0.80	<0.025	—
	SUH409	<0.08	<1.00	<1.00	—	10.5–11.75	—	—	6xC% <0.75	—
開発鋼	SUH446	<0.20	<1.00	<1.50	(<0.60)	23.0–27.0	—	—	—	<0.25 (Cu:<0.30)
	NAR-FH-Z	0.01	1.12	0.45	—	13.2	—	0.42	—	0.006
	NSSC450	0.01	0.4–1.0	0.2–1.0	—	14	0.5	0.3	0.1	0.01
	R429EX	0.01	—	—	—	14.3	—	0.45	—	—
	R444EX	0.006	—	—	—	19.2	2.0	0.56	—	0.01
	R409L	0.01	0.31	—	—	11.0	—	—	0.25	—
	R430LNM	0.011	0.27	—	—	17.5	0.55	0.37	—	—
	R434LN2	0.006	0.25	—	—	19	1.93	0.35	—	—
	RMH-1	0.004	0.34	0.18	—	14.5	1.6	0.46	—	—
	JFE-WX1	0.005	0.3	1.0	—	15.0	1.8	0.5	—	—
	JFE-MH1	0.004	0.3	0.2	—	15.0	1.6	0.5	—	—
	NSSHR-1	0.01	1.0	1.1	—	14.1	—	0.5	—	0.01 Cu:0.1
	NSSEM-2	0.01	0.3	1.0	—	18.5	2.0	0.5	—	0.01 Cu:0.2
	NSSEM-3	0.01	0.3	1.0	—	18.5	2.1	0.65	—	0.01 Cu:0.2
	NSSEM-C	0.01	—	—	—	17	—	0.3	—	0.01 Cu:1.5

図2 各種ステンレス鋼の高温引張強さ⁵⁾図3 18Cr鋼の900℃における0.2%耐力に及ぼす添加元素の影響⁶⁾

3.2 マルテンサイト系省資源型耐熱鋼の開発動向

(1) 火力発電用耐熱鋼

火力発電では、主に石炭やガスを燃焼させ、その燃焼エネルギーを使ってボイラーで水から水蒸気を発生させて、タービンを回転させて発電する。図4に蒸気温度および圧力の変遷を示す¹⁹⁾。高温・高圧の蒸気条件であるほどエネルギー効率が改善されるため、1950年頃の蒸気圧力4MPa、温度450℃から、年代とともに圧力、温度とも上昇し、1970年代には、25MPa、566℃に上がり、現在では圧力30MPa、温度600℃を超えるレベルまで到達している。ボイラー用材料は、古くは炭素鋼から始まり、高強度化(クリープ強度)のために少量のCr、Moを添加した低合金鋼が開発され、適用されてきた。1960年代後半から70年代にかけて、さらなる高温・

高強度化のための研究が行われ、Cr、Mo、V、Ti、Nbの最適化により、9Cr-Mo-V-NbのF-9鋼が開発された²⁰⁾。

一方、タービン用材料は回転する部品となるため、クリープ強度の他に靱性や熱疲労に対する要求も高く、蒸気タービンロータには当初炭素鋼やCr-Mo低合金鋼が適用されていたが、1950年頃にはNi-Cr-Mo鋼、Ni-Mo-V鋼が用いられた。さらに1960年代には、より高温で使用できる12Cr系鋼の適用が検討されるようになった。また、さらに高い遠心力が発生するブレード用には当初から12Cr系鋼が適用されてきた。この12Cr系鋼の歴史自体も古く、第2次世界大戦前は現在のSUS403やSUS410J1に近い鋼種やMoが添加された鋼が用いられていた²¹⁾。1950年代にガスタービン用としてイギリスでH46という12Cr-Mo-V-Nb耐熱鋼(JIS SUH600)²²⁾が開発さ

れたのを皮切りに、国内では芥川や藤田らが精力的に12Cr鋼のクリープ破断強度に及ぼす合金元素の影響を研究し、TAF鋼を開発している^{23,24)}。それまでは、約600℃以上の温度域では、マルテンサイト系は強度が低下するため、Niを含有する18Cr-8Ni系オーステナイト系耐熱鋼が必要と考えられてきたが、TAF鋼は、H46やアメリカで開発されたC-422 (AISI

422, JIS SUH616)²⁵⁾ はもとより、オーステナイト系を代替できるほどの高いクリープ破断強度を有しているため、省資源型の火力発電用耐熱鋼として世界中から注目された。図5に12Cr系鋼の開発変遷²⁶⁾ を、表3に代表的な蒸気タービン用12Cr系鋼の成分²⁶⁾ を示す。TAF鋼の開発後にもさらなる高強度化鋼の開発が推進され、Mo、W、V、Nb、Ni、Co、B、N

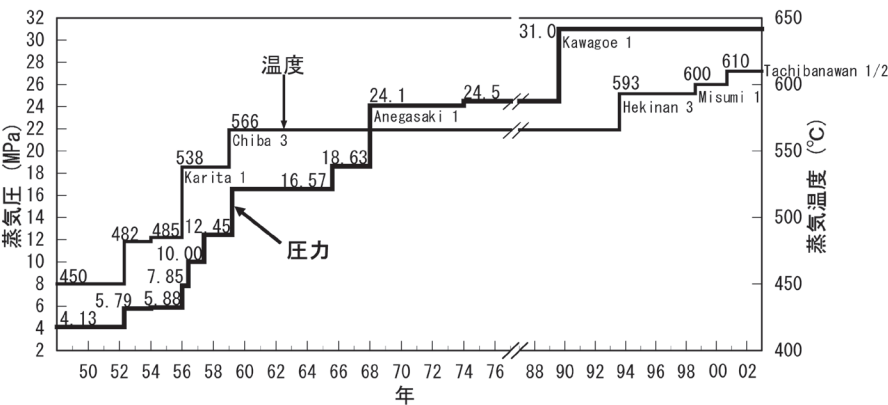


図4 火力用蒸気タービン入口の蒸気条件の変遷¹⁹⁾

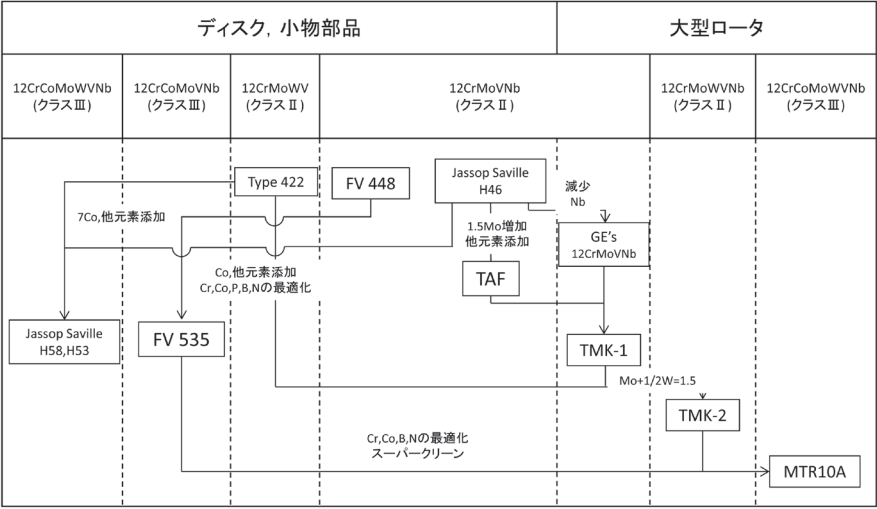


図5 蒸気タービンロータ用12Cr系鋼の開発と変遷²⁶⁾

表3 代表的な蒸気タービン用12Cr鋼およびその成分

鋼種		化学成分 (mass%)											
		C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Co	V	Nb	B	N
小物部品	H46 (SUH600)	0.15	0.4	0.6	—	12.0	0.5	—	—	0.30	0.25	—	0.050
	C422 (SUH616)	0.16	0.4	0.6	—	11.5	0.65	—	—	0.30	0.25	—	0.050
	FV535	0.09	0.5	0.9	0.4	10.5	0.7	—	6.0	0.20	0.35	0.007	0.015
	TAF	0.18	0.3	0.5	—	10.5	1.5	—	—	0.20	0.15	0.03	0.015
大型ロータ													
566℃級	GE	0.18	0.3	0.65	0.6	10.5	1.0	—	—	0.20	0.08	—	0.060
	TMK1	0.14	0.05	0.5	0.6	10.3	1.5	—	—	0.17	0.06	—	0.040
630℃級	TMK2	0.12	0.05	0.5	0.5	10.4	0.4	1.8	—	0.17	0.05	—	0.050
	MTR10A	0.12	0.06	0.04	0.05	10.2	0.7	1.7	3.3	0.20	0.06	0.002	0.022
	HR1200	0.11	0.06	0.46	0.25	10.2	0.2	2.6	2.5	0.20	0.07	0.013	0.017
	TOS110	0.12	0.08	0.06	0.2	10	0.6	1.8	3.0	0.20	0.06	0.012	0.022

などの成分添加および最適化により、最近ではMTR10A²⁷⁾、TOS110²⁸⁾、HR1200²⁹⁾など630℃対応の鋼が開発されている。元々、Niを使用しなくとも高温強度を高める省資源型の開発であったが、WやCo、さらにはReのような貴金属元素が添加される開発^{30,31)}もされており、今後はこのような元素の省資源化が課題となる。

(2) エンジン吸気バルブ用耐熱鋼

エンジンバルブは図6に示すように、傘状の形をした部品であり、ピストン内への空気と燃料の混合気の吸引および燃焼ガスの排気に伴い開閉をつかさどる弁である。高温・高圧の腐食性ガスの中で、繰返し機械的衝撃を受けるため、高温強度、耐摩耗性、耐高温腐食性が求められる。そのため、耐熱鋼が適用されるが、吸気バルブでは、吸入する混合気による冷却効果で600℃以上にはならないため、マルテンサイト系耐熱鋼が使用される。前項の火力発電用の場合は、耐摩耗性はそれほど必要とされず、むしろ韌延性や長時間組織安定性が問題となるため、C量は0.1～0.2mass%程度であるが、吸気バルブの場合は、高温疲労はもとより耐摩耗性が必要になり、50HRC以上の硬さを得るために0.4%以上のCを含むマルテンサイト系が選定される。

代表的なエンジン吸気バルブ用鋼の成分を表4に示す。エンジン吸気バルブには、古くよりシルクロム鋼と呼ばれる

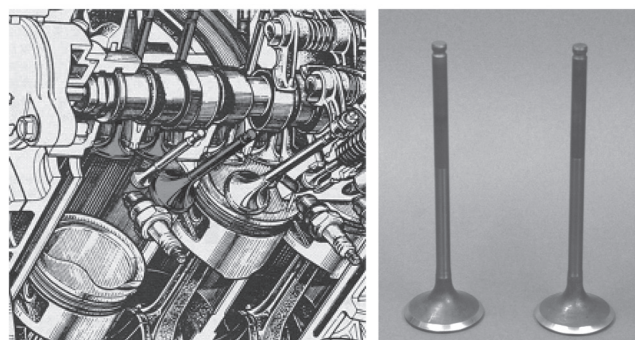


図6 エンジンバルブ

Si-Cr鋼が使われており^{32,34)}、ドイツではX45CrSi9、イギリスではEn52、アメリカではHNV3 (通称Sil1) として規格化されていた。戦前より欧米の技術を導入した日本は、シルクロム鋼が旧JISのSEH1 (現JIS SUH1) やSEH3 (同SUH3) として適用された³³⁾が、Moが添加され高温強度が高いSEH3が主流で使用されたようである。しかし、戦時中はMoの輸入が制限されたため、当時国内で産出されていたWでMoを置換する研究開発が行われた^{35,36)}。戦後になると再びSEH3が主流で使用されたが、1960年代以降になるとエンジン設計技術や燃料精製技術の進歩とともに、MoフリーかつCrの代わりにSi増量で耐酸化性を確保したSUH1が一部使用されるようになった³⁴⁾。さらにガソリンや軽油中の腐食成分であるSなどの低減により、必要とされる耐高温腐食性が緩和されるとともに、欧米の一部の汎用型エンジンでSAE1541 (0.4C-0.25Si-1.5Mn) やSAE3140 (0.4C-0.3Si-0.8Mn-1.25Ni-0.65Cr) のような機械構造用鋼が適用されている実績から低Cr化が検討され³⁷⁾、70年代後半以降SUH1を低Si化したSUH11の使用が増加した³⁸⁾。その後さらに耐高温腐食性が緩和された結果として80年代になり5Cr鋼が実用化された³⁹⁾。90年代になると、一層の低廉化を図るため、耐熱ボルト用1Cr-Mo-V合金鋼JIS SNB16が一部のエンジンで適用されるようになった³⁹⁾。SNB16は焼入・焼戻し状態では高強度であるが、低Siのため焼鈍状態では比較的軟らかく冷間加工性に優れるため、従来のバルブ製造方法の熱間鍛造から冷間鍛造に変更して、さらなる低廉化も図られた³⁹⁾。このように、吸気バルブ用耐熱鋼では、省Mo、低Cr化の省資源型開発が行われ、低Cr鋼の適用は増えてきているが、現在でも主流はSUH3とSUH11であり、各鋼種はエンジンメーカー、燃料種類、車両タイプ、排気量などによって使い分けられている。

3.3 オーステナイト系省資源型耐熱鋼の開発動向

(1) オーステナイト系耐熱鋼の強化機構

図2で示したように、オーステナイト系耐熱鋼はフェライト系よりも強度が高いが、室温から数百℃まではマルテンサ

表4 代表的なエンジン吸気バルブ用鋼およびその成分

		化学成分 (mass%)					
	鋼種	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
日本	SUH1	0.40-0.50	3.00-3.50	<0.60	7.50-9.50	-	-
	SUH3	0.35-0.45	1.80-2.50	<0.60	10.0-12.0	0.70-1.30	-
	SUH11	0.45-0.55	1.00-2.00	<0.60	7.50-9.50	-	-
	SNB16	0.36-0.44	0.20-0.35	0.45-0.70	0.80-1.15	0.50-0.65	0.25-0.35
	5Cr	0.5	1.7	<0.60	5.0	-	-
アメリカ	HNV3 (Sil1)	0.45	3.3	0.4	8.5	-	-
イギリス	En52	0.45	3.35	0.5	8.0	-	-
ドイツ	X45CrSi9	0.45	3.0	0.45	9.0	-	-

イト系よりも強度が低い。しかし、600℃を超える温度域では、マルテンサイト系耐熱鋼では強度が低下するため、オーステナイト系の方が高温強度が高くなる。また高温での腐食性はオーステナイト系の方がいずれの温度でも優れる。代表的な鋼種SUS304、SUS310はともにオーステナイト組織を安定にするためNiが添加されている。また、図7にCr-Niオーステナイト系耐熱鋼の0.2%耐力に及ぼす合金元素の影響を示すが⁴¹⁾、図3で示したフェライト系耐熱鋼と同様にMoやWなどの添加は固溶強化により高温強度を向上させる。ここで、オーステナイト系がフェライト系と異なるのは、マルテンサイト系耐熱鋼同様にCやNの添加による強化が図れる点にある。フェライト相には侵入型元素のC、Nはほとんど固溶できないが、オーステナイト相には固溶され、図7のように強度向上効果が高い。また、オーステナイト系では、C、Nがマルテンサイト系のような素地の硬さを高める効果だけでなく、炭化物や窒化物として熱処理により制御して析出させることができ、析出強化によりクリープ変形などに対する高温強度向上にも有効である。また、Al、Ti添加によりγ'相での析出強化も利用することができる。しかし、多量に添加すると加工性が劣るようになってきたり、マトリックス中のCrが炭窒化物で消費され耐食性が低下するなどの弊害があるため、使用用途に必要な耐熱性、材料および部品製造コストなどを鑑みて、最適な材料が選定される。

(2) 固溶強化型オーステナイト系耐熱鋼

例えば、ボイラーなどには耐高温腐食性が、エンジン排気系部品や熱交換器部品には加工性が重要になるため、0.1mass%

以下の低Cの組成で設計された耐熱鋼が使用される。表5に代表的なボイラー用オーステナイト耐熱鋼の成分⁴²⁾を、図8にそれらの鋼種の系統図⁴³⁾を示す。火力発電用マルテンサイト系耐熱鋼と同様、蒸気を発生させるボイラーにも高温強度向上ニーズは多い。そのため、SUS304やSUS310をベースにMo、W、Nを、さらに炭化物形成元素であるNb、V、Ti、そして耐酸化性に有効なSiを添加した鋼種が開発されている⁴⁴⁻⁴⁶⁾。ここで、CrやMo、W、Nb、Vなどはフェライト安定化元素であるため、オーステナイト相を安定に保ち、これらの元素をより多く添加するには、Niの増量が必要となる。耐熱性に非常に優れるHR6Wという鋼種^{47,48)}は、23Cr-6W (mass%)の添加となっているため、Niも43mass%とかなり高合金になっている。しかし、省資源の観点から、できるだけ希少元

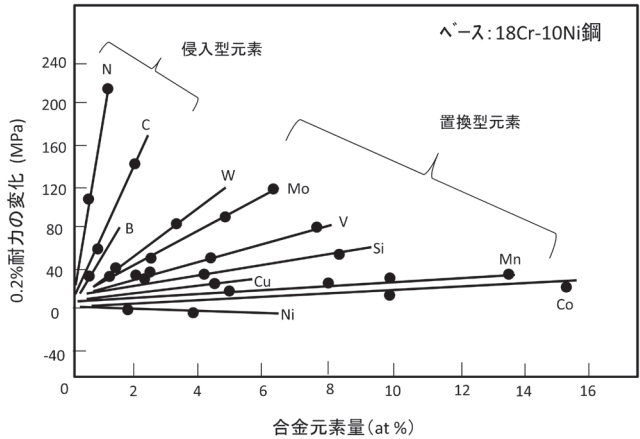
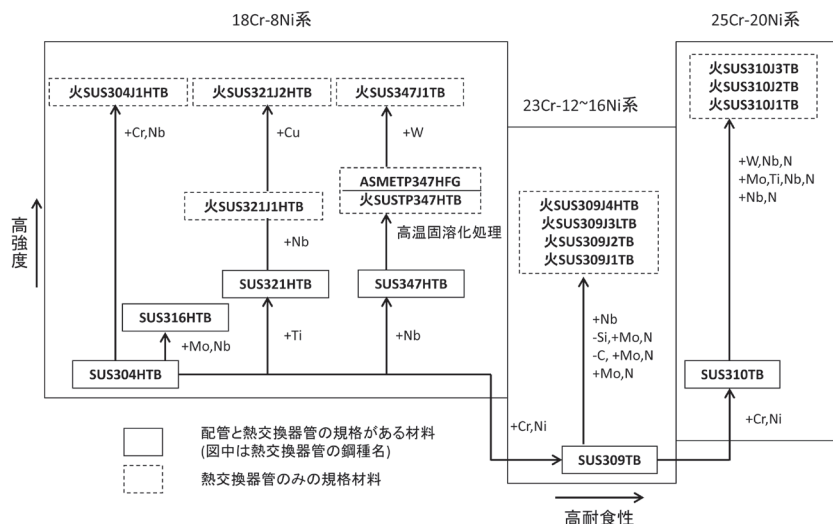
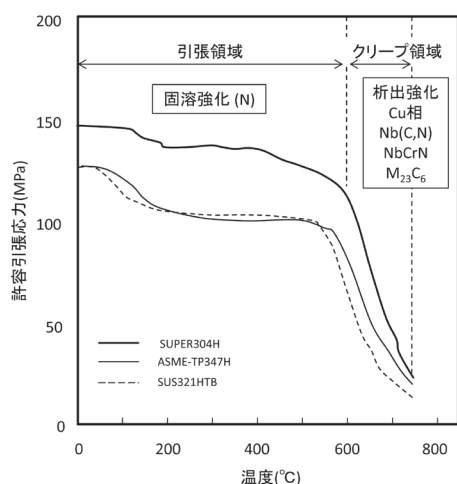


図7 18Cr-10Niオーステナイト系耐熱鋼の0.2%耐力に及ぼす添加元素の影響⁴¹⁾

表5 代表的なボイラー用耐熱鋼およびその成分⁴²⁾

JIS鋼種名 (各社鋼種名)	化学成分 (mass%)								
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Nb	N	Others
SUS304HTB	0.04-0.10	<0.75	<2.00	8.0-11.0	18.0-20.0	-	-	-	-
SUS309TB	<0.15	<1.00	<2.00	12.0-15.0	22.0-24.0	-	-	-	-
SUS310TB	<0.15	<1.50	<2.00	19.0-22.0	24.0-26.0	-	-	-	-
SUS316HTB	0.04-0.10	<0.75	<2.00	11.0-14.0	16.0-18.0	2.0-3.0	-	-	-
SUS321HTB	0.04-0.10	<0.75	<2.00	9.0-13.0	17.0-20.0	-	-	-	Ti:4×C%<0.60
SUS347HTB	0.04-0.10	<1.00	<2.00	9.0-13.0	17.0-20.0	-	8×C% <1.00	-	-
火 SUS347HTB	0.06-0.10	<0.75	<2.00	9.0-13.0	17.0-19.0	-	-	-	8×C-1.10
火 SUS304J1HTB (SUPER304H)	0.07-0.13	<0.30	<1.00	7.50-10.50	17.0-19.0	-	0.30-0.60	0.05-0.12	Cu:2.50-3.50
火 SUS347J1TB (XA704)	<0.05	<1.00	<2.00	8.0-11.0	17.0-20.0	-	0.25-0.50	0.10-0.25	V:0.20-0.50 W:1.50-2.60
火 SUS310J2TB (NF709)	<0.10	<1.00	<1.50	23.0-26.0	19.5-23.0	1.0-2.0	0.10-0.40	0.10-0.25	Ti:<0.20 B:0.002-0.010
火 SUS310J1TB (HR3C)	<0.10	<1.50	<2.00	17.00-23.0	23.0-27.0	-	0.20-0.60	0.15-0.35	-
火 SUS309J1TB (YUS170)	<0.06	<1.50	<2.00	12.0-16.0	23.0-26.0	0.5-1.2	-	0.25-0.40	-
火 SUS309J2TB (HR2M)	<0.04	<1.00	2.5-3.5	12.5-15.5	21.0-23.0	1.0-2.0	-	0.10-0.25	-
火 SUS309J3LTB (MN25R)	<0.025	<0.70	<2.00	13.0-16.0	23.0-26.0	0.5-1.2	-	0.25-0.40	-
HR11N	<0.03	<0.60	<2.00	38.0-46.0	27.0-31.0	0.5-1.5	-	0.10-0.20	-
HR6W	<0.10	<1.00	<1.50	Bal.	21.5-24.5	-	0.10-0.35	<0.02	Ti:0.05-0.20 Fe:20.0-27.0 W:6.0-8.0 B:0.0005-0.006

図8 ポイラー用オーステナイト系耐熱鋼の開発系統図（一例）⁴³⁾図9 SUPER304Hの許容引張応力⁴⁹⁾

素を使わないような検討も行われている。Nの活用はその一つであり、固溶強化、炭窒化物析出強化、Ni代替のオーステナイト高強度鋼には微量添加されている。また、Super304H (JIS火SUS304J1HTB)⁴⁹⁾のように、18Cr-8NiをベースにレアメタルではないCuと少量のNb、Nを複合添加し、主にCuの析出強化を図った耐熱鋼も開発されている^{49,50)}。図9に示すように、この材料の許容引張応力は従来の18Cr-8Ni系と比べると非常に高く、25Cr-20Ni系のSUS310J1TBに匹敵しており、MoやWといった高価な元素を用いなくとも高強度化を達成している。さらに最近では、Cuより安価な元素のPを活用し、クリープ強度を向上させた18Cr-Ni系耐熱鋼が研究開発されている^{51,52)}。

他の固溶強化型オーステナイト系耐熱鋼の適用例として、エンジン排気系部品のエキマニ（特に2重管構造の内管）や

ガスケット、熱交換器部品などがあげられる。これらの部品に適用、開発された代表的な鋼種の成分を表6に示す。環境問題を背景に、排気ガスの触媒による浄化作用をエンジン始動時から発揮させるため、エキマニには低熱容量化、すなわち薄肉化が要求され、従来のフェライト系では強度不足のため薄肉化に限界があった。そこで高強度で薄肉化が可能なオーステナイト系を採用することとするとともに、熱疲労の問題はスライド構造にした内管とフェライト系の外管を組み合わせた2重管構造にて解決したエキマニが採用されている⁵³⁾。この内管で使用されるオーステナイト系耐熱鋼は高温強度と耐酸化性が求められ、SUS302BやSUSXM15J1といった高Si鋼が適用されている⁶⁾。さらに高温強度および耐酸化性を向上させるために、NおよびREMを添加した鋼種も開発されている^{53,54)}。一方、ガスケットにも低燃費化や排ガスクリーン化にともなうより高い耐熱性と板材にばね性を付与する精密な冷間プレス加工性が必要とされるため、オーステナイト系が適用されている。このガスケットには、成形時の冷間加工で加工誘起マルテンサイトによる強化が図れるため、SUS304より若干Ni量の少なくマルテンサイト化し易いSUS301が主に適用されている⁵⁵⁾。さらに耐熱性を向上させるため、SUS301をベースとして微量のNやNbを添加した鋼種が開発されている⁵⁶⁾。Nの添加活用に加え、Mnを増量しNi添加量を減少させたNTK D-3やNTK S-4⁵⁷⁾といった米国AISI規格の200番系に類似した鋼種もあり、SUS301系が約400℃の耐用温度であるのに対し、500℃に近いところまで耐用温度が上昇している。Mnの増量はマトリックスの加工硬化能を向上させるだけでなく、Nの固溶量も増量できるため、大きな強度向上が期待できる。DSN9はNiを10mass%に抑え、MnおよびNを積極的に添加した鋼種⁵⁸⁾であるが、図

10および図11に示すように約600℃まで耐用できる優れた耐熱性を達成している⁵⁸⁾。また熱交換器や化学プラントなど構造用耐熱部材として、SUS310よりも優れた高温強度と耐酸化性を有したNAR-AHシリーズも開発されている^{54,59,60)}。

(3) 炭窒化物析出強化型オーステナイト系耐熱鋼

C含有量が高くなると、炭化物の析出が増えるため、加工性は犠牲になるが高温強度や耐摩耗性が向上する。そのため、最高で800℃から900℃近くまで材料温度が上がるエンジン排気バルブなど、800℃を超えるような高温下で使用される部品には高Cの炭窒化物析出強化型オーステナイト系耐熱鋼が使用されている。

排気バルブの場合、非常に古くから高温強度と耐酸化性を両立させるためにSiの高いC-Ni-Cr系が適用された³⁴⁾。表6

に代表的なエンジン排気バルブ用鋼の成分を示す。各国で微妙にモディファイされており、アメリカでは19Cr-8Ni-3Si-0.4C (mass%) のSi10が、ドイツではそれにWを1mass%を添加して耐熱性を向上したX45CrNiW189、イギリスではX45CrNiW189から若干SiとCrを低減しNiとWを増量したEn54がそれぞれ使われた³⁴⁾。前項の吸気バルブ同様、日本は戦前より欧米の技術を導入したが、特に右ハンドル車のイギリスから技術を導入したため、En54が主に使用され、旧JISでSEH4 (現JIS SUH31)³³⁾として規格化された。しかし、戦時中はNiの調達が困難になったことから⁶¹⁾、Niの代わりにMnを添加する開発が進められ⁶²⁻⁶⁵⁾、表7に示すような鋼種が日本航空機規格として登録された^{33,66)}。これらCr-Mn鋼はNiを含まず、当時国内で産出したWやVを添加して強度向上を図っている。戦後になると、再びSUH31やSi10が使わ

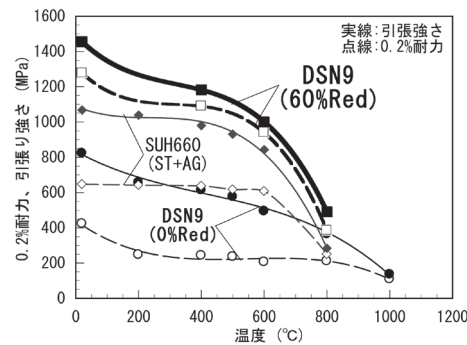


図10 DSN9の高温強度⁵⁸⁾

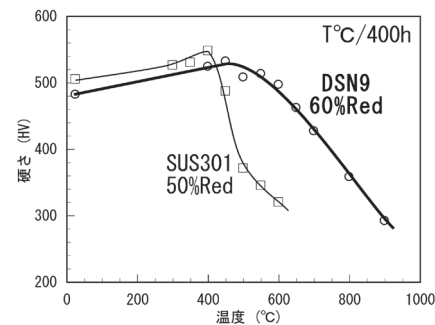


図11 各温度で400時間保持した後の室温硬さ⁵⁸⁾

表6 代表的なエンジン排気バルブ用鋼およびその成分

		化学成分 (mass%)							
	鋼種	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Others
日本	SUH31	0.35-0.45	1.50-2.50	<0.60	13.00-15.00	14.00-16.00	-	-	W:2.00-3.00
	SUH35 (21-4N)	0.48-0.58	<0.35	8.00-10.00	3.25-4.50	20.00-22.00	-	0.35-0.50	-
	SUH37 (21-12N)	0.15-0.25	<1.00	1.00-1.60	10.00-12.00	20.50-22.50	-	0.2	-
	SUH38 (CRK22)	0.25-0.35	<1.00	<1.20	10.00-12.00	19.00-21.00	1.80-2.50	-	P:0.18-0.25 B:0.001-0.010
	21-2N	0.55	0.2	8.3	2	21.0	-	0.3	-
アメリカ	EV3 (21-12)	0.2	0.25	1.3	11.5	21.0	-	-	-
	EV4 (21-12N)	0.2	0.25	1.3	11.5	21.0	-	0.2	-
	EV 5 (Si10)	0.38	3.0	1.0	8.0	19.0	-	-	-
	En 54	0.43	1.75	1.2	14.0	15.0	-	-	W:2.5
ドイツ	X45	0.45	2.5	1.0	9.0	18.0	-	-	W:1.0
	CrNiW 189								

表7 戦時中における日本のエンジン排気バルブ用Cr-Mn代用鋼およびその成分^{33,66)}

日本航空機規格		化学成分 (mass%)							
日本航空機規格		C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Others
イ307		0.10-0.20	0.8-1.2	15.0-17.0	-	10.0-12.0	<0.5	-	W:1.8-2.2
イ308		0.30-0.40	0.8-1.2	15.0-17.0	-	12.0-14.0	<0.5	-	W:1.8-2.2
イ309		0.20-0.25	0.8-1.2	15.0-17.0	-	10.0-12.0	-	-	V:0.5-1.0
イ310		0.30-0.40	0.8-1.2	15.0-17.0	-	11.0-13.0	-	-	V:1.0-1.5
イ311		0.10-0.20	0.8-1.2	15.0-17.0	-	10.0-12.0	-	0.15-0.20	V:0.6-0.8

れだし、さらにはNi増量により耐熱性と耐食性を高めたアメリカの開発鋼21-12 (EV3) が使用された³⁴⁾。一方で、戦時中は日本だけでなく、欧米、特にアメリカでもNiをMnで置換したバルブ鋼の開発が行われており、1945年に0.6C-0.3Si-6Mn-20Cr-2Ni (mass%) 鋼が公表された⁶⁷⁾。さらにSiは耐酸化性には有効であるが、当時のガソリンに多量に含まれていた酸化鉛に対してはむしろ耐食性を悪くすることがわかり、0.25mass%以下にした鋼種が開発されるようになった^{68,69)}。そのため、高Si鋼はディーゼルでSil10が現在でも一部使用されているのみになった。一方、Nが高温強度向上に有効であることが見出され、1950年代にアメリカで0.5C-9Mn-21Cr-4Ni (mass%) にNを0.4mass%添加した21-4N鋼が開発された^{70,71)}。この鋼種は、高温強度、耐高温腐食性、コストパフォーマンスに優れるため、日本にも導入されてSUH35としてJIS化され、広く使用されるようになった。さらには、SUH35のNiを2mass%に低減させた21-2N鋼も開発され、SUH35とともに数多く使用されている。このNの添加は21-12鋼にも応用され、21-12N鋼 (EV4、JIS SUH37) が開発された⁷²⁾ が、国内での適用例は少ない。また、P添加によって耐熱性を向上させる開発も行われた⁷³⁾。Pは溶体化処理後の時効処理でCr炭化物の微細析出を促進させる効果が報告されたことから、21-12鋼にその技術を適用したCRK22 (JIS SUH38) が開発され、主に二輪車のエンジン排気バルブに適用されている^{40,74)}。

(4) γ' 析出強化型オーステナイト系耐熱鋼

オーステナイト系析出硬化型耐熱鋼の代表的な鋼種のSUH660 (AISI 600) は、25mass%のNiを含むため、省資源型のニーズがありいくつか派生した鋼種が開発されている。表8に代表的なオーステナイト系析出硬化型耐熱鋼の成分を示す。RS307 (別名DHN2662)⁷⁵⁾ やASL116^{76,77)}、286LNI⁷⁸⁾ は、オーステナイト相を安定に保ち δ フェライト相の析出を抑制するため、それぞれCrの低減やMnの添加をしたうえで、Ni

を約20mass%まで低減させている。さらにNi低減による高温強度低下を補うため、析出強化元素のAlおよびTiの量とバランスを図っている。そのため、図12にRS307とSUH660の650℃におけるクリープ破断特性を示す⁷⁵⁾ が、RS307は省Niにも関わらずSUH660とほぼ同等のクリープ破断強度を維持することに成功している。

析出強化元素の調整による強度向上の思想は、省資源型としてSUH660をベースにNi量を増量しなくとも、次章で取り扱うNi-Fe基耐熱合金に近い高温強度を得る開発にも応用されている。RS308 (別名DHN2661)⁷⁹⁾ やHRA261S⁸⁰⁾ は、Ni量はSUH660同等を維持し、AlおよびTiの増量とそのバランス調整、さらにはAl、Ti同様析出硬化に寄与するNbを添加し、高温強度を向上させている。図13にRS308 (DHN2661)の700℃におけるクリープ破断特性を示す⁷⁹⁾ が、同じNi量のSUH660を凌駕し、Ni基合金のInconel718に迫るクリープ強度を有している。以上の開発鋼は主に約600～650℃で使用される耐熱ボルトや耐熱パネとして適用されている。これらの部品の製造工程では数%程度の冷間加工を加え、その加工ひずみを残したままの時効処理して使用されるが、過剰な加工を施したり、使用温度が700℃を超えると析出硬化相の γ' 相

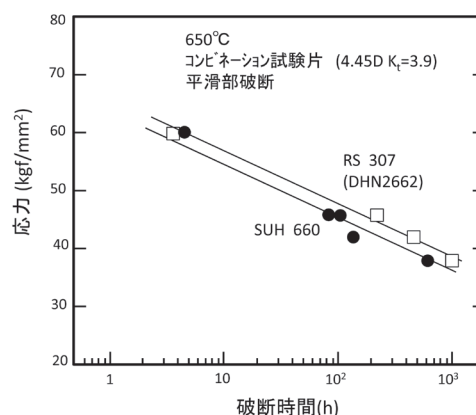
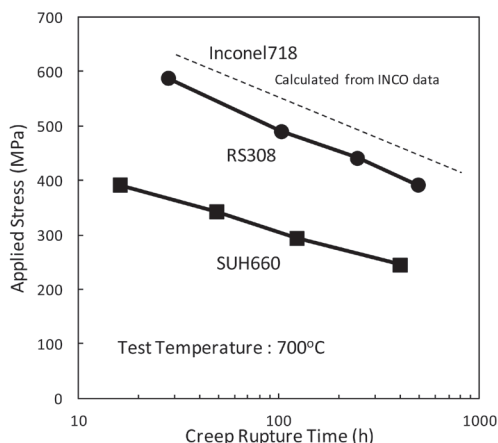


図12 RS307の650℃におけるクリープ破断特性⁷⁵⁾

表8 代表的な析出硬化型オーステナイト系耐熱鋼およびその成分

鋼種		化学成分 (mass%)							Others
		C	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	
JIS	SUH660	0.08	24.0-27.0	13.5-16.0	1.0-1.5	<0.35	1.90-2.35	-	V:1.0-1.5 B:0.001-0.010
開発鋼	RS307 (DHN2662)	0.05	20.0	11.0	-	0.25	2.75	-	B:0.002
	ASL116	0.05	20.0	14.0	-	0.3	2.5	-	B:0.003
	286LNI	0.08	19.0	15.0	1.0	0.5	2.5	-	Mn:2.0 V:0.50 B:0.005
	DSA2415C	0.03	24.0	15.0	-	1.5	2.2	0.55	Cu:2.0 B:0.003
	RS308 (DHN2661)	0.06	25.0	15.0	-	0.4	3.5	0.6	B:0.003
	HRA261S	0.08	26.0	13.0	0.5	1.0	3.0	0.4	B:0.003

図13 RS308の700°Cにおけるクリープ破断特性⁷⁹⁾

が不安定となり急激に粗大化したり、硬化の寄与の小さい η 相（イータ相： Ni_3Ti ）に変化し、強度低下を起こすため。注意が必要である。しかし、AlとTiのバランスを最適化することで、60%以上の冷間加工を加え、そのまま加工ひずみを残したままで時効し使用しても γ' 相が約800°C近くまで安定なDSA2415Cという鋼種も開発されている^{40,81)}。DSA2415CのNi量は排気バルブ鋼の21-4NやSUH38よりも高いが、炭化物析出硬化型耐熱鋼が熱間鍛造でしかバルブを製造できないのに対して、冷間鍛造で成形が可能であることから部品製造コストが抑えられるため、二輪車用の排気バルブとして採用された⁸¹⁾。なお、冷間鍛造用排気バルブ鋼としてはアメリカでSUS316ベースで Fe_2Mo のLaves相強化の鋼種が開発された⁸²⁾が、耐熱温度が約750°Cと排気バルブ用としては低く、適用は限定された。

3.4 省資源型Fe-Ni基およびNi基耐熱合金の開発動向

(1) 耐熱合金の開発経緯

前章で述べたように、オーステナイト系耐熱鋼からNi増量を抑制し耐熱強度を向上させる開発があるものの限界があり、さらに高温強度や耐高温腐食性を向上させるにはNiを30mass%以上にしたFe-Ni基合金やNiをバランス元素としたNi基合金の領域になってくる。それら耐熱合金は、耐熱鋼では耐用できない約700°Cを超えるような高温や厳しい腐食環境に曝される加熱炉やタービン、化学プラント、エンジン排気系などの各部品に適用されている。

耐熱鋼においても高温クリープに対する耐性は重要な必要特性であるが、耐熱合金、特に強度を重視する析出強化型合金ではNi量にともない、より高いレベルのクリープ強度が期待される。一般に、クリープ強度は粒内の変形だけでなく粒界におけるすべりへの抵抗が寄与するため、結晶粒の大きさや粒界状態によって大きく影響を受ける。そのため、

クリープ強度を向上させるためには、結晶粒内の強化だけでなく、結晶粒界を特定の方向に揃えたり、粒界自体をなくしたりする、いわゆる一方向凝固合金や単結晶合金が有効になってくる。この一方向凝固合金と単結晶合金については次項で述べることにし、まずは本項において古くから用いられている多結晶合金の開発動向について記述する。1900年初頭、Niに20mass%のCrを添加したニクロム合金が開発され、電熱線など優れた耐酸化性が必要とされる部品に使用された⁸³⁾。1930年頃には、ニクロム合金に少量のAlとTiを添加すると顕著に高温強度が向上することが発見され⁸⁴⁾、Cなどその他成分も調整をされたNimonic80A (JIS NCF80A)⁸⁵⁾がイギリスで開発された。その後航空機エンジンやタービン、車両エンジンなどの産業機械の進歩とともに、欧米各国で新たな合金開発が試みられ、1960年代までには現在でも広く用いられるInconel718⁸⁶⁾やInconelX750⁸⁷⁾などが開発されている。また、Al、Tiを含有せずにMoやNbでの固溶硬化を図ったInconel625⁸⁸⁾やFeを添加して省Ni・低コスト化を図ったIncoloy800H⁸⁹⁾も開発されている。表9に代表的なNi基およびFe-Ni基耐熱合金の成分を示す。また、日本においては、戦時中における欧米での材料開発情報の遮断、Ni資源入手の問題、そして終戦直後の航空機産業解体により、耐熱合金の開発は欧米に対してだいぶ遅れをとった。1950年代になると、欧米の技術が導入されるようになり、1960年代にかけて欧米の開発合金についての特性改善や現象解明などの研究が行われた。1970年代になると、日本においても既存合金を改良させた独自合金の開発が行われるようになり^{66,90,91)}、例えば、ガスタービン燃焼器部材として従来使用していたHastelloy Xから高強度化を図ったTomilloy (Ni-22Cr-9Mo-3W-8Co-1Al-0.3Ti : mass%)⁹²⁾が開発されている。同じ頃欧米においては、 γ' 相形成元素をさらに増加させるには鍛造合金としての限界が見え、 γ' 相を固溶-析出ではなく晶出させるような合金設計をした鋳造合金の開発が精力的に行われていた。さらに1980年以降では、次項で述べる一方向凝固合金や単結晶合金の開発が行われるようになった。このようにタービンや化学プラント向けでは、合金元素を添加して特性を改善する材料開発が推進され、比較的安価なCu添加でメタルダスティングと呼ばれる高温腐食を抑制した開発⁹³⁾等あるものの、省資源化を主目的にした開発はほとんどない。

(2) 析出強化型耐熱合金

大量生産が前提の自動車用で使用される耐熱合金にはコスト低減、すなわち省資源化のニーズが強く、1970年代には一部のエンジンで使用されていたInconel751やNimonic80AなどNi基合金製排気バルブの省Ni化が検討され始め^{94,95)}、1980年頃にディーゼルエンジン用低廉材としてRS914⁹⁶⁾や

表9 代表的なNi基耐熱合金（鍛造合金）およびその成分

鋼種 (JIS)	化学成分 (mass%)							
	C	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	Others
Inconel600 (NCF600)	<0.15	>72.0	14.0-17.0	-	-	-	-	Fe:6.0-10.0
Inconel601 (NCF601)	<0.10	58.0-63.0	21.0-25.0	-	1.0-1.7	-	-	-
Inconel625 (NCF625)	<0.10	>58.0	20.0-23.0	8.0-10.0	<0.40	<0.40	Nb+Ta: 3.15-4.15	Fe:<5.0 (Co:<1.0)
Inconel690 (NCF690)	<0.05	>58.0	27.0-31.0	-	-	-	-	Fe:7.0-11.0
Inconel718 (NCF718)	<0.08	50.0-55.0	17.0-21.0	2.8-3.3	0.2-0.8	0.65-1.15	Nb+Ta: 4.75-5.50	B:<0.006
InconelX750 (NCF750)	<0.08	>70.0	14.0-17.0	-	0.40-1.0	2.25-2.75	Nb+Ta: 0.7-1.2	Fe:5.0-9.0
NCF751 (Inconel751)	0.10	>70.0	14.0-17.0	-	0.9-1.5	2.0-2.6	Nb+Ta: 0.7-1.2	Fe:5.0-9.0
Nimonic80A (NCF80A)	0.04-0.10	bal.	18.0-21.0	-	1.0-1.8	1.8-2.7	-	-
Incoloy800 (NCF800)	<0.10	30.0-35.0	19.0-23.0	-	0.15-0.60	0.15-0.60	-	-
Incoloy800H (NCF800H)	0.05-0.10	30.0-35.0	19.0-23.0	-	0.15-0.60	0.15-0.60	-	-
Waspaloy	0.03-0.10	bal.	18.0-21.0	3.5-5.0	1.2-1.6	2.75-3.75	-	B:0.003-0.010 Zr:0.02-0.08 Co:12.0-15.0
Udimet520	0.02-0.06	bal.	18.0-20.0	5.5-7.0	1.8-2.3	2.90-3.25	-	Co:11.0-14.0 W:0.8-1.2 B:0.004-0.010
Udimet720LI	0.01-0.02	bal.	15.5-16.5	2.75-3.25	2.25-2.75	4.75-5.25	-	Co:14.0-15.5 W:1.0-1.5 Zr:0.025-0.05 B:0.01-0.02
Hastelloy X	0.1	bal.	22	9	-	-	-	Fe:18.0 Co:1.5 W:0.6 B:<0.008

RS417⁹⁷⁾ という 40Ni (mass%) 合金が開発されている。このように耐熱合金の開発は、高性能化と省資源（特に省Ni）化の2つのトレンドで進められてきた。

自動車エンジン排気バルブにおける省Ni合金の開発は、1980年代以降、精力的に行われてきたため、もう少し詳細に述べる。3-2 (3) 章にて排気バルブ用にはオーステナイト系耐熱鋼が適用されていることを述べたが、耐摩耗性が不足するため、バルブの傘円周部の弁座と当たる箇所Ni基のステライトという耐摩耗合金が肉盛溶接されて使われることがある。ところが1978年頃のアフリカにおける紛争によりCoが高騰したため、一部の国内カーメーカーでは、アメリカ市場の大型ディーゼルエンジンにおいてInconel751が使用されていた実績から、Inconel751を全てのエンジンの排気バルブに適用して肉盛を廃止し、Co高騰リスクを回避した⁹⁸⁾。また、耐熱鋼よりも高強度ゆえ、バルブ軸径を細くして軽量化が可能となり、エンジンの高性能化に対するメリットもあったこともNi基超合金への切替を促した。しかし、Inconel751の適用は肉盛レスは達成したものの、Ni量が約70mass%で高コストであることや汎用耐熱鋼の21-4Nに対しても疲労強度が著しく高く一般の乗用車に対しては過剰品質であったことから、採用当初より省Ni化のニーズがあった。前述のように、70年代にはすでに省Ni化の開発が日米で行われており、アメリカでもPyromet31⁹⁹⁾ というNiを57mass%に低減した

材料が開発された。当時のガソリンは1970年に無鉛対策が始まったとはいえ、オクタン価を上げるための有鉛ガソリンも流通されており、排ガス中に含まれる融点の低い酸化鉛による高温腐食が激しく、Ni量が55mass%以下になると鉛腐食に対する耐食性が劣化するため⁹⁴⁾、Ni低減には限界があった。そのなかで、有鉛ガソリンにも対応した省Ni合金として、Niが60mass%のNCF6018が1980年代に開発され¹⁰⁰⁾、実用化された。

その後、バルブ景気におけるエンジンの馬力競争を背景に、さらなる高強度材のニーズがあり、Inconel751にMo, W, 添加およびTi, Al, Nb増量で強度アップしたNCF440が開発され¹⁰¹⁾、スポーツエンジン用に実用化された。90年代になると完全に無鉛ガソリンに切り替わっており、さらなる省Ni化のニーズが高まった。しかし、排気温度が約800℃になるガソリンエンジンでは、Niを減量すると脆化相であるσ相（シグマ相）が使用中に析出する懸念があった。

そこでCr量を耐高温腐食性を付与する限界の約15mass%程度に抑え、さらにTiとAlの添加バランスを最適化させて、800℃で長時間使用しても組織が安定したNCF4015、NCF3015というNiをそれぞれ40mass%、30mass%、とした合金が開発、実用化された^{98,102)}。これらの省Ni開発合金は、Inconel751対比で強度は低下するが21-4Nよりも高い強度を確保している。一方で46Ni (mass%) として省Ni化

表 10 代表的なエンジン排気バルブ用Fe-Ni基およびNi基耐熱合金の成分

鋼種	化学成分 (mass%)							
	C	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	Others
NCF3015	0.03	32.0	16.0	—	1.15	2.65	0.8	B:0.003
NCF4015	0.05	42.0	16.0	—	0.90	2.70	0.8	B:0.003
HI461	0.27	46.0	18.0	—	1.20	4.00	—	B:0.004
NCF5015	0.05	50.0	15.0	1.0	1.40	2.50	1.3	W:1.5 B:0.003
NCF6018	0.05	60.0	18.0	—	1.00	2.50	0.9	B:0.003
NCF440	0.05	70.0	18.0	1.0	1.40	2.50	1.3	W:1.5 B:0.003
Pyromet31	0.04	57	22.7	2.00	1.30	2.30	—	B:0.005

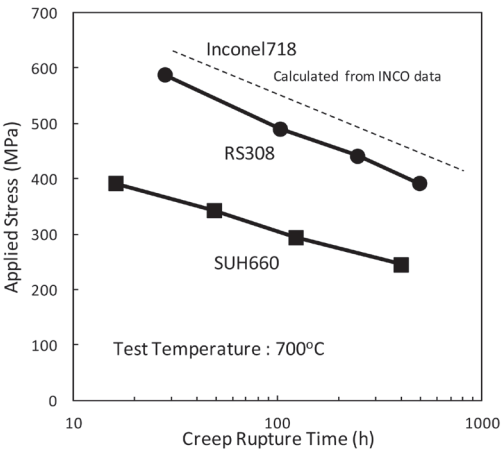


図 14 排気バルブ用耐熱合金の0800℃における回転曲げ疲労特性

したうえ、 γ' 相強化と合わせてTiCの分散強化も図ること
で、Inconel751と同等以上高強度化を達成したHI461とい
う合金も開発され⁷⁴⁾、高性能二輪車の排気バルブに採用さ
れた。2000年代になると、一層厳しい環境規制が課せられ
るようになり、排気温度が800℃以上に上昇するようにな
り、Inconel751レベルの高強度材が汎用エンジンにも必要と
なってきた。そこでInconel751の高温強度と同等レベルを維
持し、Ni量を約70mass%から50mass%に低減したNCF5015
という合金が開発され、実用化された^{103,104)}。以上の省Ni型
として開発された代表的なエンジン排気バルブ用耐熱合
金の成分を表10に示す。加えて、図14にNCF3015および
NCF5015、NCF440の800℃における回転曲げ疲労特性を
示す。NCF3015はInconel751と21-4Nの中間、NCF5015は
Inconel751と同等レベル、NCF440はInconel751以上の疲労
強度を有す位置づけであることがわかる。直近では21-4Nを
ベースに高強度化しNCF3015の高温強度に近いレベルの耐
熱鋼が開発されている¹⁰⁵⁾。この新しい耐熱鋼は21-4Nよりも
高合金化しているが、NCF3015に比べるとNi量は1/3以下
に抑制している。

4 省資源型耐熱材料の今後の展開

耐熱材料の開発は、常に輸送機器およびエネルギー利用の
技術革新とともになされてきたといえる。従来は、高特性の
実現の後に省資源型の研究が行われてきたが、近年は単純な
高温化対応ではなく、材料およびプロセスの最適設計が、製
造メーカーおよび部品、製品メーカーの工程を通じたトータ
ルソリューションの必要性が高まっている中で、省資源型と
高特性の両立を同時に成立させるための取り組みもなされ
ている。耐熱材料の用途は多岐にわたり、部品の進化ととも
に要求特性も変化するため、今後も材料開発の需要は高いも
のと思われる。一方で、従来使用していた耐熱材料が品質過
剰であったり、部品の設計改善や社会規制などで必要とされ
る耐熱性が低下する余地が出る場合には、省資源型の開発も
行われていくものと考えられる。また、本報では触れなかつ
たが材料とプロセスの最適設計、加工硬化による強化、コー
ティングなどの表面改質などで添加元素を極力低減する研究
開発もなされており、さらには耐熱材料のリサイクル技術も
進んでいくと思われる。

最後に、材料技術者として今後も高特性化、省資源化の知恵
を創出し、社会環境の改善に貢献してしていきたいと考える。

参考文献

- 1) JISハンドブック 鉄鋼I, 日本規格協会, (2008), 1827.
- 2) ステンレス, ステンレス協会, 8 (1994), 15.
- 3) Metallic Materials Specification Handbook 4th Edition,
ed. by Robert B.Ross, Chapman & Hall, (1992)
- 4) Alloy Digest Series.
- 5) ステンレス鋼の科学と最新技術—ステンレス鋼100年の
歩み—, 監修 細井祐三, ステンレス協会編, (2011), 189.
- 6) ステンレス鋼の高温特性と自動車排気系部材への利用技
術, 日本鉄鋼協会, 材料の組織と特性部会, (2003), 9672.
- 7) 樽谷芳男, 宮原光雄, 橋詰寿伸, 樋口賢次, 富士川尚男:
住友金属, 45 (1993), 92.

- 8) 樽谷芳男, 樋口賢次, 松田隆明, 宮原光雄, 平出信彦: 住友金属, 47 (1995), 77.
- 9) 宮崎淳, 郡司牧男, 馬場幸裕: 川崎製鉄技報, 33 (2001), 72.
- 10) 宮崎淳, 平澤淳一郎, 古君修: 川崎製鉄技報, 34 (2002), 81.
- 11) 藤田展弘, 木村圭一, 佐藤栄次, 山本章夫: 新日鉄技報, 361 (1996), 20.
- 12) 宮崎淳, 郡司牧男, 吉岡啓一: 川崎製鉄技報, 25 (1993), 112.
- 13) 宮崎淳, 石井和秀, 佐藤進: 川崎製鉄技報, 30 (1998), 99.
- 14) 井上宜治, 菊池正夫: 新日鉄技報, 378 (2003), 55.
- 15) 奥学, 中村定幸, 植松美博: 日新製鋼技報, 71 (1995), 65.
- 16) 奥学, 藤村佳幸, 中村定幸, 伊藤健次郎, 名越敏郎, 植松美博: 日新製鋼技報, 80 (2000), 32.
- 17) 奥学, 中村定幸, 平松直人, 植松美博: 日新製鋼技報, 74 (1996), 26.
- 18) 富田壮郎, 奥学: 日新製鋼技報, 90 (2009), 30.
- 19) 金子丈治, 浅沼裕, 桜井茂雄, 田中良典, 大田正人, 中村隆, 酒井吉弘, 河島良彦: 火力原子力発電, 53 (2002), 1221.
- 20) 木下和久: 日本鋼管技報, (1973) 62, 601.
- 21) 太田定雄: フェライト系耐熱鋼, 日本鉄鋼協会監修, (1998), 67.
- 22) D.A.Oliver and G.T.Harris: Iron and Steel Inst., Special Report, U.K., 43 (1952), 46.
- 23) 茶川武, 藤田利夫: 鉄と鋼, 44 (1958), 419.
- 24) 藤田利夫, 笹倉利彦: 鉄と鋼, 45 (1959), 362.
- 25) J.Z.Briggs and T.D.Parker: The Super 12% Cr Steel, Climax Molybdenum Co., (1965)
- 26) 角屋好邦: まてりあ, 42 (2003), 276.
- 27) Y.Kadoya, R.Magoshi, H.Kawai, I.Tsujii, T.Tsuchiyama, S.Takeuchi and Y.Yasumoto: Proceedings of 5th International Conference on Clean Steel, The Institute of Materials, London, (1997), 167.
- 28) Y.Tsuda, M.Yamada, R.Ishii, Y.Tanaka, T.Azuma and Y.Ikeda: "Development of High Strength 12% Cr Ferritic Steel for Turbine Rotor Operating Above 600 °C " Steel Forgings Vol.2, ASTM STP 1259, (1997), 267.
- 29) 金子了市, 中村重義, 渡辺康雄, 田中泰彦, 藤田利夫: 火力原子力発電, 46 (1995), 968.
- 30) 石井龍一, 津田陽一, 山田政之: 材料とプロセス, 9 (1996), 1314.
- 31) 石井龍一, 津田陽一, 山田政之: 日本学術振興会熱金属材料第123委員会報告書, 37 (1996), 237.
- 32) 出口喜勇爾: 鉄と鋼, 35 (1949), 207.
- 33) 錦織清治: 日本学術振興会熱金属材料第123委員会報告書, 2 (1961), 51.
- 34) 日下邦男: 日本金属学会会報, 8 (1969), 335.
- 35) 河合正吉: 鉄と鋼, 29 (1943), 393.
- 36) 出口喜勇爾: 鉄と鋼, 35 (1949), 24.
- 37) 日下邦夫, 大沢恂, 山崎光雄: 鉄と鋼, 50 (1964), 63.
- 38) 小柳 愷: 自動車技術, 32 (1978), 752.
- 39) 斉藤 誠, 飯久保知人: 電気製鋼, 54 (1983), 246.
- 40) H.Oketani, M.Ishida, T.Noda, S.Ueta and M.Kiriyama: SAE Technical Paper Series 2000-01-0907, (2000)
- 41) K.J.Irvine, D.T.Llewellyn and F.B.Pickering: J. Iron Steel Inst., 199 (1961), 356.
- 42) ボイラ用シームレス鋼管, 新日鉄住金 製品カタログ
- 43) 平田弘征: 溶接学会誌, 78 (2009), 39.
- 44) 高橋常利, 榊原瑞夫, 菊池正夫, 小川忠雄, 櫻井英夫, 荒木 敏, 長尾一幸, 保田英洋: 製鉄研究, 328 (1988), 36.
- 45) 石塚哲夫, 三村裕幸, 鈴村修平, 梶ヶ谷一郎, 山本健介: 火力原子力発電, 24 (2002), 34.
- 46) 庄篤史, 磯本辰郎, 基 昭夫, 占部武生, 吉葉正行: まてりあ, 40 (2001), 76.
- 47) 仙波潤之, 五十嵐正晃, 伊勢田敦郎, 山寺芳美: 材料とプロセス, 16 (2003), 522.
- 48) 岡田浩一, 五十嵐正晃: 日本学術振興会熱金属材料第123委員会報告書, 47 (2006), 23.
- 49) 仙波潤之, 榎木義淳, 小川和博, 名取 敦, 菅孝雄: まてりあ, 41 (2002), 120.
- 50) 榎木義淳, 大塚伸夫, 小川和博, 加藤信一郎, 平野奨: 住友金属, 43 (1991) 24.
- 51) 岡田浩一, 五十嵐正晃, 浜中真人: 材料とプロセス, 22 (2009), 1334.
- 52) 小薄孝裕, 岡田浩一, 平田弘征, 小川和博: 溶接学会論文集, 30 (2012), 206.
- 53) 石井和夫, 宗村岳, 吉田信行: Honda R&D Technical Review, 14 (2002), 69.
- 54) 西山佳孝, 榎木義淳, 松田隆明, 木原重光, 梶谷一郎: 住友金属, 49 (1997), 50.
- 55) 中野恒夫: 日本ステンレス技報, 25 (37), (1990), 37.
- 56) 安達和彦, 中山英介, 渋谷将行, 福村雄一, 藤澤一芳, 栗田 篤: 新日鉄住金技報, 396 (2013), 92.
- 57) 日本金属工業株式会社 製品カタログ
- 58) 濱野修次, 古賀 猛, 清水哲也, 桂井隆, 西山忠夫: 電気製鋼, 75 (2004), 77.
- 59) 西山佳孝, 榎木義淳, 宇野秀樹, 木原重光, 梶谷一郎: まてりあ, 35 (1996), 352.

- 60) 西山佳孝, 大塚伸夫, 來村和潔, 阿部賢: まてりあ, 49 (2010), 72.
- 61) 浅田千秋, 中島秀剛: 電気製鋼, 18 (1942), 343.
- 62) 河合正吉, 越智通夫: 鐵と鋼, 30 (1944), 153.
- 63) 出口喜勇爾, 遠藤忠: 鐵と鋼, 29 (1943), 233.
- 64) 錦織清治, 柳沼隆: 電気製鋼, 17 (1941), 465.
- 65) 出口喜勇爾: 鐵と鋼, 35 (1949), 349.
- 66) 阿部信男, 池田義孝: 鐵と鋼, 39 (1953), 550.
- 67) W.R.Breeler: U.S.Patent, 2, 380, 821 (1945)
- 68) P.A.Jennings: U.S.Patent, 2, 495, 731 (1950)
- 69) P.A.Tennings: U.S.Patent, 2, 496, 247 (1950)
- 70) P.A.Tennings: U.S.Patent, 2, 602, 738 (1952)
- 71) P.A.Tennings: U.S.Patent, 2, 657, 130 (1953)
- 72) C.B.Post: U.S.Patent, 2, 471, 080.
- 73) 日下邦夫, 大沢洵, 鶴見州宏, 深瀬忠夫: 鉄と鋼, 49 (1963), 1906.
- 74) 萩原好敏, 石田正雄, 岡智生: Honda R&D Technical Review, 4 (1992), 63.
- 75) 岡部道生, 磯部晋: 電気製鋼, 58 (1987), 122.
- 76) 大野丈博: 日本學術振興會熱金属材料第123委員會報告書, 25 (1984), 183.
- 77) 大野丈博: 日本ねじ研究協会誌, 33 (2002), 9.
- 78) Alloy Digest, Filing code: SS-1021, (2008)
- 79) 濱野修次, 長島友孝, 野田俊治, 岡部道生: 電気製鋼, 67 (1996), 95.
- 80) 野原 努: 特殊鋼, 42 (1993), 40.
- 81) 植田茂紀, 野田俊治, 岡部道生, 石田正雄, 樋口裕之: 電気製鋼, 70 (1999), 205.
- 82) V.D.Levin and G.M.Michal: Iron & Steelmaker, (1995), 14.
- 83) 渡辺力蔵: 超耐熱合金を中心としたオーステナイト系耐熱合金, 日本鉄鋼協会監修, (2000), 48.
- 84) 渡辺力蔵: 超耐熱合金を中心としたオーステナイト系耐熱合金, 日本鉄鋼協会監修, (2000), 54.
- 85) Alloy Digest, Filing code: Ni-10, (1954)
- 86) Alloy Digest, Filing code: Ni-65, (1961)
- 87) Alloy Digest, Filing code: Ni-115, (1966)
- 88) Alloy Digest, Filing code: Ni-121, (1967)
- 89) Alloy Digest, Filing code: SS-347, (1978)
- 90) 出口喜勇爾: 鐵と鋼, 38 (1952), 95.
- 91) 出口喜勇爾: 鐵と鋼, 38 (1952), 133.
- 92) 辻一郎, 伊藤 眸, 塚越敬三, 佐平健彰, 倉内伸好: 日本金属学会会報, 24 (1985), 319.
- 93) 西山佳孝, 森口晃治, 岡田浩一, 小薄孝裕, 栗原伸之佑: まてりあ, 52 (2013), 23.
- 94) 日下邦男, 外岡耀, 山崎光雄, 大沢恂: 鉄と鋼, 57 (1971), 197.
- 95) 大野丈博, 渡辺力蔵: 日本學術振興會耐熱金属材料第123委員會報告書, 25 (1984), 183.
- 96) 加藤哲男, 上原紀興, 松永健吉, 磯村輝帆, 松野雅樹, 飯塚正典: 電気製鋼, 52 (1981), 254.
- 97) 磯部晋, 今村元昭, 近藤行男: 電気製鋼, 56 (1985), 116.
- 98) 佐藤克明, 坂 勉, 大野丈博, 野田俊治: Honda R&D Technical Review, 9 (1997), 185.
- 99) Alloy Digest, Filing code: Ni-252, (1977)
- 100) S.Isobe, K.Matsunaga, Y.Takagi and N.Sato: Japanese Patent Application No.59-065280, (1984)
- 101) Y.Takagi, M.Okabe, T.Iikubo and S.Isobe: Stahl und Eisen, 14 (1990), 138.
- 102) K.Sato, T.Saka, T.Ohno, K.Kageyama, K.Sato, T.Noda and M.Okabe: Development of Low-Nickel Superalloys for Exhaust Valves 980703, Society of Automotive Engineers, Inc., (1998)
- 103) 富永克彦, 清水哲也, 植田茂紀, 倉田征児, 都地昭宏: Honda R&D Technical Review, 19 (2007), 55.
- 104) 大崎元嗣, 倉田征児, 植田茂紀, 露無崇志: 電気製鋼, 81 (2010), 151.
- 105) 露無崇志, 植田茂紀, 大崎元嗣, 都地昭宏, 大石勝彦: Honda R&D Technical Review, 26 (2014), 67.

(2015年9月19日受付)