

## 技術資料

### 耐熱材料について

藤田利夫\*

On the Heat Resisting Materials.

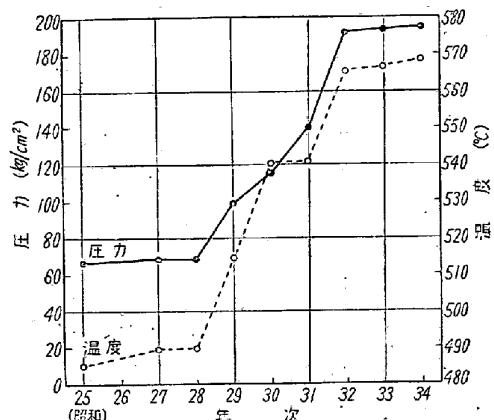
*Toshio FUJITA*

#### I. 緒 言

現在金属材料で早急かつ徹底的に研究しなければならない問題はたくさんあるが、そのうちもつとも重要な課題の一つに耐熱材料の研究がある。すなわちこの方面的研究をいちじるしく促進させたのは各種熱機関(蒸気タービン、ガスタービン、ジェットエンジンなど)高温化学工業、原子力工業などの急速な発展によるもので、これらの工業は今後もますます耐熱材料の進歩発達に期待するところが大である。たとえば熱機関の作動温度は年々上昇しているが、高温に耐える材料の発達に伴なつて熱機関の作動温度が上りその効率が増大していると考えた方がより適切である。

最近蒸気タービンの作動温度は上昇しているが第1図はわが国におけるボイラの使用条件、すなわち最高の蒸気温度、蒸気圧力を示す。戦前から昭和24年頃までは $450^{\circ}\text{C}$ 、 $45 \text{ kg/cm}^2$ が最高水準であったが、昭和32年には $566^{\circ}\text{C}$ 、 $170\sim190 \text{ kg/cm}^2$ となり今後もさらに高温高圧化の傾向をたどり熱効率を向上させる方向に進むものと考えられる。

以下耐熱材料に必要な性質および過去の発達の経過を簡単に述べることにする。



第1図 ボイラ钢管の圧力、温度の推移

#### II. 耐熱材料に必要な性質

耐熱材料は用途によつてそれらの必要とする性質の重要度は一様でないが、つきの諸性質について検討すべきである。

- (1) 室温(時としては室温以下を含む)の機械的性質
  - (i) 引張試験値
  - (ii) 硬度
  - (iii) 衝撃値
- (2) 高温度の機械的性質
  - (i) クリープ、クリープ破断、および疲労強度
  - (ii) クリープ弛緩特性(特にボルト材などに対し)
- (3) 表面の安定性
  - (i) 耐酸化性
  - (ii) ガス中の鉛、バナジウム、硫黄その他の化合物に対する耐食性
  - (iii) 溶融金属、溶融塩に対する耐食性
- (4) 組織の安定性
  - (i) 炭化物、窒化物などの析出、凝集および黒鉛化
  - (ii) 焼戻脆性、 $\sigma$ 相脆性、 $475^{\circ}$ 脆性
  - (iii) 結晶の粗大化
- (5) 使用温度における性質の安定性
  - (i) 韸性(伸び、絞り)の低下せぬこと
  - (ii) 衝撃値の低下せぬこと
  - (iii) 応力腐食破壊をおこさぬこと
- (6) 急激なくり返加熱冷却による性質の変化(鈸性、衝撃値、顕微鏡組織などの変化)
- (7) 熱間(および高常温)の被加工性
- (8) 溶接性
- (9) 室温および高温における物理的諸性質(熱膨脹係数、熱伝導度、弾性係数、減衰能など)

\* 東京大学工学部

第1表 各種钢管の価格

材質	炭素鋼	0.5%Mo	1Cr-0.5Mo	2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> Cr-1Mo	5Cr-0.5Mo	18-8	18-8 Ti	18-8 Nb	16-13-Mo
価格	1	1.64	1.98	2.49	3.09	9.72	11.25	11.9	15.64

## (10) 経済性

たとえば米国のある钢管会社の資料によると第1表のごとくである。したがつて経済性が材料選択の基準として重要な因子になる。

以上の諸性質のうちもつとも問題にされているのはクリープおよび耐酸化性であるからこれらについて述べる。

## III. クリープおよび耐酸化性

## 1. クリープおよびクリープ試験機

耐熱材料としてもつとも重要な性質は高温において長時間の荷重に対して強度が高いということである。長時間の高温強度が高いとか低いとかいう性質はクリープおよびクリープ破断曲線を得ることによって定量的に知ることができる。これらのクリープおよびクリープ破断曲線に関する技術論文は、本誌<sup>1)</sup>すでに芥川博士が述べられているのでここでは省略し、著者が昭和26年からクリープおよびクリープ破断試験の研究を行なつてきたのでこれらについて簡単に述べることにする。

クリープ試験にはいろいろの方法があるが一般に行なわれているのは単純な引張試験である。しかし試験に要する時間がきわめて長いことと、高温において試験片の温度を正しく一定に保ちしかもその間の微かな伸びをミクロン ( $1/1000\text{ mm}$ ) の単位で正確に測定しなければならない点にクリープ試験の困難さがある。

ASTM の Designation E 22-41 ではクリープ試験の時間としてその材料に期待せられる寿命の 10~20% 程度の長さを行なうべきであるとし、予期寿命に対し、1% 以下の試験時間の結果から外挿してはいけないと述べている。つまり 10 万時間の寿命が要求される蒸気タービン、ガスタービンなどの耐熱材料としては 1~2 万時間 (1~2 年) 以上のクリープ試験を行なつた結果に基づかなければ充分な設計資料というわけにならないのであつて、クリープ試験機の比較的少ないわが国ではかなりむずかしいことである。

しかし外国特に英国では Mond Nickel Co., Wm. Jessop Ltd., Hadfield Ltd., National Physical Laboratory などで同時に数百本の試験片についてクリープ試験またはクリープ破断試験を行ない得る設備を備えている。したがつてわが国でも 1 日でも早く多数の試

験機を設置しなければならないことは多言を要しないことである。クリープ試験機を設置する場合にはつきの諸点について考慮を払うべきである。

(1) 試験機本体の容量をできるだけ小型にしつつ簡単にすること、英國で最近数百台設置している新しいクリープ試験機は大体 0.75~1.0 t 程度の容量である。

(2) 著者らの使用しているような自動温度調節器を使用すれば室温調節を行なわなくても、試験片の温度を一年を通じて 500~800°C の温度範囲では ±1.0°C 以内に保持することができる。このさい温度検出器 (白金抵抗体) はできるだけ試験片の近傍に置かねばならぬ。ただしこの場合、自動電圧調節器を使用して電源電圧を ±2% 以内の変動におさえている。しかし最近は電源電圧がかなり安定してきたため、クリープ破断試験の場合自動電圧調節器を使用しなくても 500~800°C の温度範囲では ±2~2.5°C 以内にはいる。

(3) クリープ試験機本体と自動温度調節器とはできるだけ近づけて置くと温度調節の精度もあがり故障も少なくなる。

(4) 停電のさいの発電装置は 1 年を通じて数回程度の停電の場合はほとんど必要としないが超精密クリープ試験機には発電装置を設けることが望ましい。著者らの研究室では 1 年に十数回停電があるが停電によるクリープ強度、およびクリープ破断強度の誤差はほとんど認められない。

(5) 自動伸び記録装置は、10~100 h 程度の短時間クリープ破断試験を行なうときは必要であるが 1000 h 程度以上ではその必要性が少なくなる。すなわち数百台の試験機を設置したときに 10~20 台の試験機に自動伸び記録装置をとりつければ充分である。

(6) 試験機はできるだけ振動の少ない処に設置することが望ましいが、あまり振動を気にして特種な防震装置をほどこす必要はないと考える。

以上の諸点を考慮してクリープ試験機を設置すればアムスラー社のクリープ試験機の 1/5~1/10 の価格で作ることができ、わが国でも一つの会社で 100 台程度のクリープ試験機を設置することはさほど困難なことではないと考える。

## 2. クリープ強度と設計上の問題

一般に材料が高温度において使用される場合、注意せ

第2表 高温原動所の設計基準

応用部分		設計の基準			
主要機器	その部分	短時間の性質	長時間の性質	物理常数	その他の考慮
蒸気発生器	ボイラ・ドラム管など	抗張力×安全率	高温疲労強さ×安全率	{熱膨脹率 熱伝導度}	{耐食性 耐酸化性}
	過熱器管類	抗張力×安全率	クリープ強さ×安全率( $>500^{\circ}\text{C}$ ) 高温疲労強さ×安全率( $<500^{\circ}\text{C}$ )		
タービン	シリンドラー	抗張力×安全率	クリープ強さ×安全率	熱膨脹率	
	スピンドルおよび翼車	降伏点×安全率	クリープ強さ×安全率	熱膨脹率	
	翼	降伏点×安全率	疲労強さおよびクリープ強さ×安全率		耐酸化性
	ボルト類	降伏点×安全率	クリープ弛緩強さ		
パイプ類	蒸気配管		クリープ強さ×安全率	熱膨脹率	耐酸化性
	バルブおよび継手		クリープ強さ×安全率		耐酸化性

ねばならぬことは高温の強さは単純な引張りでもまたはくり返疲労でもいずれも時間によって変化することである。したがつてボイラのように10年またはそれ以上の長い寿命を要求されるものと、ジェットエンジン部品のように2000~3000hを目安におくものとでは、同じ材料でも強さの取り方が非常に異なつてくる。

第2表は高温原動所の設計基準を何におくべきかをASTMのhand bookによつたものである。さらに詳しくいえばボイラ用鋼管などに対して、同じくASMEのBoiler Construction Codeでは各鋼種の許容応力を決定するのにつきの5つの項の数値の最低値となることを規定している。

- (1) 規格の引張強さの最低値の1/4
- (2) 各温度における引張強さの1/4
- (3) 各温度における降伏点の62.5%
- (4) 各温度における $10^{-5}/\text{h}$ のクリープ強度の控え目の平均値
- (5) 各温度における10万時間の破断強度の平均値の60%または最低値の80%

クリープがほとんど問題にならない低い温度範囲(鋼種によって異なるが350~500°C以下)では(1)~(3)項のいずれかによつて許容応力が定まり、この温度以上では(4)または(5)の項が許容応力を支配する。

たとえば1%Cr-0.5%Mo鋼の場合は400°C以下では(1)項の規格の引張強さの1/4が最低であり、500°C以上では(4)項のクリープ強さが最低値となる。なおここに $10^{-5}/\text{h}$ のクリープ強さとは数千~数万時

間程度のクリープ曲線をいろいろの応力で測定し、この曲線の最小クリープ速度を求め、クリープ速度と応力の両対数曲線図を作り、この曲線から外挿して $10^{-5}/\text{h}$ のクリープ強さを推定する。

また独国では高温高圧配管についてつきのようにして許容応力を定めている。

(1)  $120^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ ではその温度の降伏点の1/1.6~1/1.8.

(2)  $350^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ では $350^{\circ}\text{C}$ における降伏点と $400^{\circ}\text{C}$ におけるDVMのクリープ限の直線的内挿により求める。DVMのクリープ限とは荷重開始後25~35hの間の平均伸び速度が $10^{-3}/\text{h}$ で45h後の残留伸びが0.2%以上であるような応力をいう。

(3)  $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$ ではDVMのクリープ限の62.5%

(4)  $500 \sim 525^{\circ}\text{C}$ では10万時間の伸びが1%である応力または10万時間の破断強さの2/3.

その他耐高温材料の許容応力を定めるにはクリープ破断までの伸び、非金属介在物なども考慮すべきであるという説もあり、まだ結論は得ていないがきわめて重要な課題である。第3表はJISおよびASME陸上ボイラの構造規格に定められている許容応力である。

### 3. 高温酸化および腐食

一般に鋼に高温の耐酸化性をあたえるためには、地金自体の耐酸化性を大ならしめることはもちろん必要であるが、鋼の表面にその使用温度において適当な性質を有する被膜(スケール)を生ぜしめることが、きわめて重要である。すなわち被膜は酸化性ガスが被膜層を通して

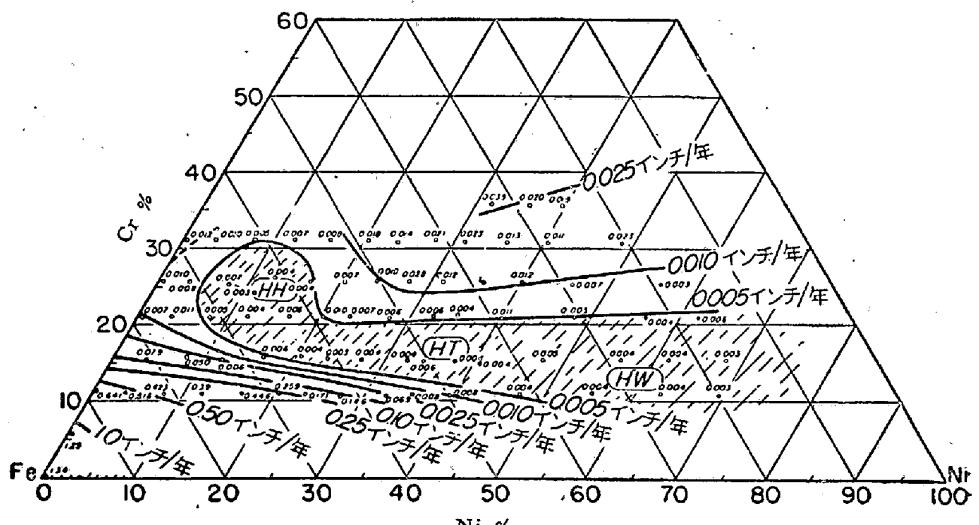
第3表 ボイラ用鋼材の許容応力 (JIS および ASME)

規格符号	鋼種	温度 (°C)																			
		350	375	400	425	450	475	500	525	550	575	600	625	650	675	700	725	750	775	800	
JIS	SB35	炭素鋼	8.8	8.8	7.7	6.7	5.4	3.9													
	SB42	〃	10.5	9.9	9.0	7.7	5.8	4.0													
	SB46	〃	11.5	10.8	9.7	8.2	5.9	4.0													
	STB33	〃	8.3	8.0	7.5	6.4	5.2	3.9													
	STB35	〃	8.8	8.6	7.7	6.7	5.4	3.9													
	STB42A	〃	10.5	9.9	9.0	7.7	5.8	4.0													
	STB38	0.15Mo	9.5	9.1	8.5	7.6	6.4	4.9	3.4												
	STB39	0.50Mo	9.8	9.8	9.8	9.6	9.3	8.9	7.0												
	STB42B	1Cr-0.3Mo	10.5	10.5	10.5	10.4	10.0	9.4	7.5	5.2	2.9										
	STB42C	1Cr-0.5Mo	10.5	10.5	10.5	10.4	10.0	9.4	8.3	6.4	4.5										
	STB42D	2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> Cr-1Mo	10.5	10.5	10.5	10.4	10.0	9.4	8.3	6.5	4.9	3.7	2.7								
ASTM	T5	5Cr-0.5Mo	9.6	9.4	9.2	9.0	8.7	8.2	7.4	6.0	4.5	3.2	2.1	1.5	1.0						
	TP304	18Cr-8Ni	10.4	10.4	10.3	10.2	10.1	9.9	9.6	9.1	8.0	6.4	5.0	3.9	3.1	2.2	1.8	1.3	1.0	0.8	0.6
	TP316	16Cr-12Ni-Mo	12.0	11.9	11.8	11.8	11.6	11.3	10.3	9.6	9.4	8.7	7.0	5.8	4.7	3.8	2.9	2.1	1.6	1.2	0.9

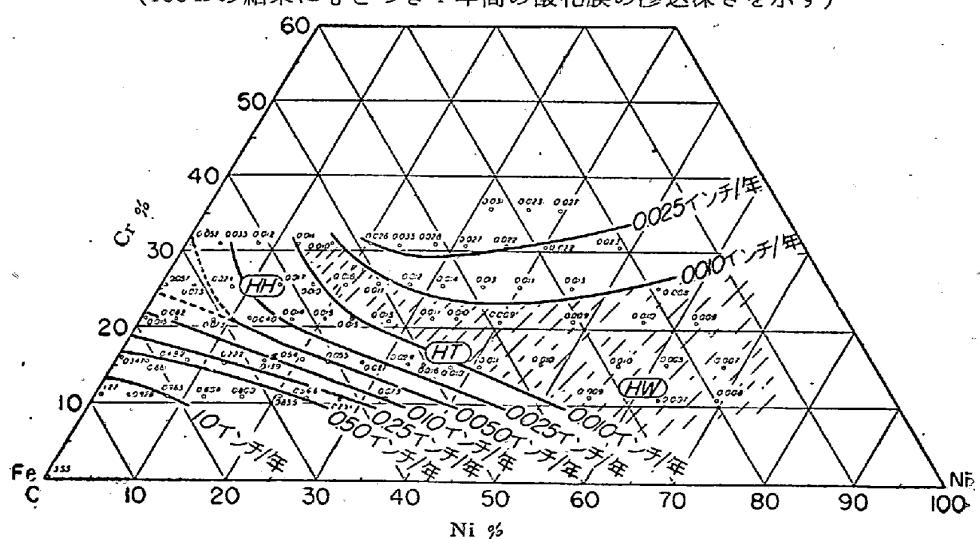
註：表中の許容応力の単位は kg/mm<sup>2</sup> である。

容易に地金に達することができない程度の緻密さでなければならぬと同時に、鋼の使用温度において溶融するとか、あるいは亀裂を生ずるとか、あるいは剥脱するような性質のものであつてはならない。かような見地から従来幾多の研究が行なわれたが結局鋼の地金および被膜の性質について上記の条件を満足せしむる元素は Cr, Al, Si の三元素であることが知られた。しかしに鋼に Si あるいは Al を多量に添加すると硬くてもろくなり加工性を害するので、ごく最近までは耐酸化性を有するものとしては Fe-Cr 系の合金鋼が使用してきた。しかし最近真空溶解が盛んに行なわれるようになり Fe-Al (Al 12~16%) 系の合金で加工性のすぐれたものが製造されるようになった。

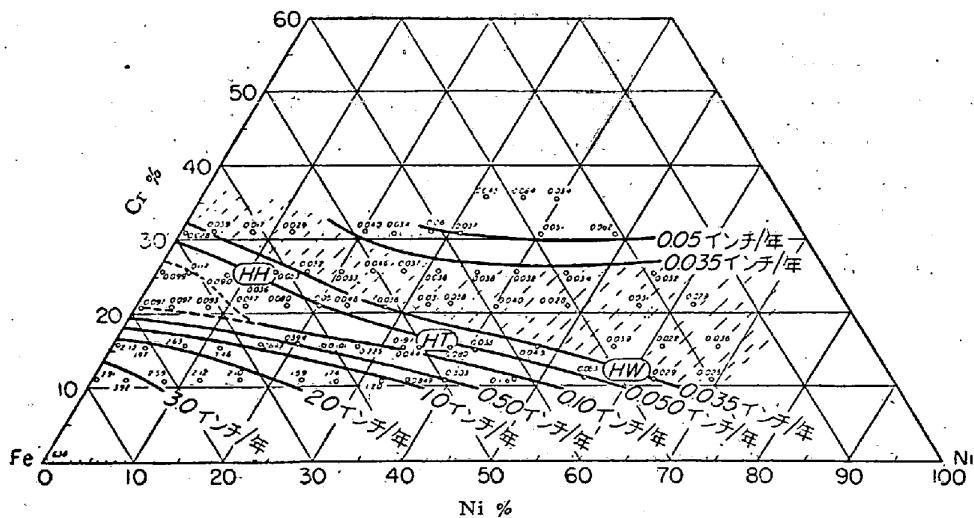
つぎに Fe-Cr-Ni 系三元合金の 870°C, 980°C, 1090°C における耐酸化性を第 2~4 図<sup>2)</sup>に示す。これらの図は 870°C ~ 1090°C において空気中で 100 h の酸化試験を行なつた結果か



第2図 Fe-Cr-Ni 合金 (C 0.4%, Si 1.2%, Mn 0.75%) の 870°C における耐酸化性  
(100 h の結果にもとづき 1 年間の酸化膜の滲透深さを示す)



第3図 Fe-Cr-Ni 合金の 980°C における耐酸化性



第4図 Fe-Cr-Ni合金の1090°Cにおける耐酸化性

第4表 各種耐熱材料の耐酸化性より見た最高使用温度

鋼種	温 度 °C
炭素鋼	500~550
0.5Mo鋼	500~550
1Cr-0.5Mo鋼	550
2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> Cr-1Mo鋼	550~600
5Cr-0.5Mo鋼	600~650
13Cr鋼	700~750
17Cr鋼	800~900
28Cr鋼	1000~1100
18-8鋼(Nb, Ti, Mo入を含む)	850~900
25-12鋼	1050~1100
25-20鋼	1100~1150
15Cr-35Ni鋼	1050~1100
65Ni-15Cr合金	1050~1100
80Ni-20Cr合金	1100~1150

ら1年間の酸化膜の滲入深さを推定して図示したものである。図中のHHは25Cr-12Ni, HTは35Ni-16Cr, HWは60Ni-12Crを示している。これらの図からCrがNiより高温酸化に対してより有効的であることがわかる。斜線を施したところはもつとも酸化が少ないところでこの範囲をこえると酸化が漸次増大する。

第4表は各種耐熱鋼および合金の実用的な耐酸化性の限界温度の基準を示すものであるが、実際には酸化の許容される程度、使用する重油灰分中のバナジウム量などいろいろの因子によって最高許容温度に変化の生ずることは別途に考慮すべきである。たとえば内燃機関の燃料に用いるガソリンはそのオクタン価を高めるためにエチル流動物(ethyl fluid)と称せられるものが加えられる。これは四エチル鉛、ジブロム・エチレンなどの混合物であつて、これを含むガソリンがエンジン内で燃焼すると酸化鉛(PbO)、臭化鉛(PbBr<sub>2</sub>)などを生じこれら

の化合物が排気弁の材料を非常におかす。またガスタービンのタービン翼、その他加熱炉の部品などは燃料に用いられる重油が燃焼したときに生ずる灰分に含まれる五酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)によつて、その含有量は微量ではあるが急速に腐食される。この現象をバナジウム腐食<sup>3)</sup>(Vanadium attack)といつてゐる。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は重油灰分中に多いものでは60~80%もあり、その融点(670~680°C)および沸点が低いので燃焼ガス中

で大体気化している。しかし700~800°C付近の耐熱材料に触れるとその表面に凝集していちじるしい腐食をおこす。すなわちV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>による強力な腐食作用は耐熱材料の表面に生成した緻密な酸化膜がV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の低融点、高揮発性のために破壊せられるものと考えられるが、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は酸化に対する非常に強い触媒作用のあることも大きく寄与している。

また耐熱材料中に含まれるNiはFeよりも硫化物を作りやすくこの硫化物(Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>)とNiとの共晶は約650°Cの低温で溶融するから、多量のNiを含有する耐熱材料は硫黄化合物を含むガスによつて侵されやすい。このさい生じた硫化ニッケルが溶融し結晶の粒界に浸透して結晶間の結合力をいちじるしく低下せしめる。多量のNiを含んだ耐熱材料に熱間加工を施す場合に、その加熱用燃料として石炭あるいは重油が禁物であるのは上記の理由による。

#### IV. 耐熱材料の種類と性質

耐熱材料の種類にはフェライト系耐熱鋼(マルテンサイト系耐熱鋼、Fe-Al系耐熱鋼などを含む)、オーステナイト系耐熱鋼、ニッケル基耐熱合金、コバルト基耐熱合金、耐火性材料(Refractory Material)などがある。以下これらについて述べる。

##### 1. フェライト系耐熱鋼

###### 1) 低Cr鋼

これらはボイラ用鋼に用いられる炭素鋼、Mo鋼、Cr-Mo鋼などと、蒸気タービン、ガスタービン、ジェットエンジンなどの翼車材としてもいられるCr-Mo-V鋼、Cr-Ni-Mo鋼、Cr-Mo-W-V鋼などに分類で

きる。

(1) ボイラ用耐熱鋼<sup>④)</sup> ボイラ用耐熱鋼はボイラ用鋼板とボイラ用钢管に分けられる。前者には炭素鋼, 1/2Mo 鋼, 1/2Cr-1/2Mo 鋼, 1Mn-1/2Mo 鋼などが使用され、後者には炭素鋼, 1Cr-1/2Mo 鋼, 2<sup>1</sup>/4Cr-1 Mo 鋼、などが使用されているが、ボイラの使用条件の向上にともないこれに使用される材料も高級化している。特にボイラ钢管は最近、オーステナイト系ステンレス鋼 (18-8, 18-8Ti, 18-8Nb, 16-13-Mo 鋼など) がかなり多量に使用されるようになつてきた。

以下使用条件のもつとも苛酷なボイラ用钢管について述べることにする。

第5表にボイラ管に使用されるおもな材質の化学成分および用途を示す。さらに第6表は代表的なボイラについて各鋼種の使用されている比率を表わしたものである。また、ボイラ钢管にはつきのような性質が要求される。

(i) 高温における強さ ボイラ用钢管の寿命は10~15 年として設計されている。したがつて高温強度の値としても 10 万時間に 1% の伸び、または 10 万

第5表 ボイラ管に使用される主な材質

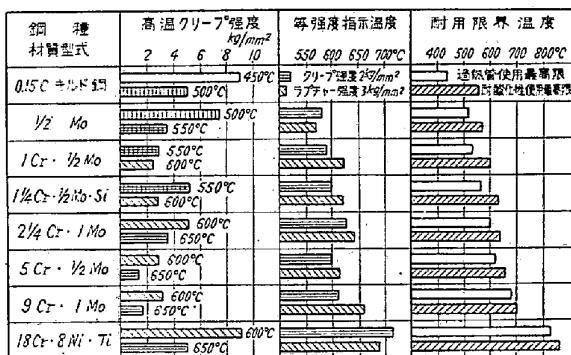
材質	JIS 記号	化 学 成 分 %					用 途
		C	Ni	Cr	Mo	その他	
0.15C	STB 35	0.08 ~0.18	—	—	—	—	蒸発管、節炭器管 (温度450°C 以下の管)
0.25C	STB 42A	<0.32	—	—	—	—	蒸発管、節炭器管、 各種管寄
1/2 Mo	STB 39	0.10 ~0.20	—	—	0.45 ~0.65	—	過熱器管 (低温部) 再熱器管
1Cr・0.3Mo	STB 42B	0.10 ~0.20	—	0.80 ~1.20	0.20 ~0.45	—	過熱器管、 管寄
1Cr・1/2Mo	STB 42C	≤0.15	—	0.80 ~1.20	0.45 ~0.65	—	過熱器管、再熱器管、 各種管寄、蒸気管
1 <sup>1</sup> /4Cr・1/2Mo	STB 42G	≤0.15	—	1.00 ~1.50	0.45 ~0.65	Si 0.50 ~1.00	過熱器管、再熱器管、 再熱蒸気管、管寄
2 <sup>1</sup> /4Cr・1Mo	STB 42D	≤0.15	—	2.00 ~2.50	0.90 ~1.10	—	過熱器管、再熱器管、 主蒸気管
9Cr・1Mo	STB 42H	≤0.15	—	8.00 ~10.00	0.90 ~1.10	—	再熱器管
18-8-Ti	STB 52D	0.08以下	9.00 ~13.00	17.00 ~20.00	—	Ti 5×C % ~0.60	過熱器管
18-8-Cb	STB 52E	0.08以下	9.00 ~13.00	17.00 ~20.00	—	Cb 10×C % ~1.00	過熱器管、蒸気管
16-13-2Mo	STB 52C	0.08以下	11.00 ~14.00	16.00 ~18.00	2.00 ~3.00	—	過熱器管、蒸気管

第6表 鋼管の材質別使用比率

ボ イ ラ 件	發電量 kW	66,000	75,000	125,000	156,000	220,000	265,000
	圧力/温度 kg/cm <sup>2</sup> °C	65/490	106/540	140/540	190/566	193/566	175/566
炭 素 鋼	0.15C 0.25C	70 8	65 7	12 44	45 8	30 15	27 12
特 殊 鋼	1/2Mo 1Cr・1/2Mo 1 <sup>1</sup> /4Cr・1/2Mo・Si 2 <sup>1</sup> /4Cr・1Mo 18-8-Ti その他の	15 7 — — — —	8 4 11 5 — —	10 8 16 10 — —	8 2 16 17 2 —	15 5 13 20 2 2	21 3 21 14 2 0.5
ボイラ管総量	(t) (%)	360 100	730 100	1,320 100	1,500 100	2,120 100	2,700 100
備 考	輻射型 自然循環	輻射型 自然循環	再熱式 自然循環	再熱式 強制循環	再熱式 強制循環	再熱式 強制循環	再熱式 強制循環

時間のクリープ破断強度を基礎として許容応力が定められる。JIS および ASME で規定されている各材質の許容応力を第3表に示したがこれらの許容応力を満足するかどうかを知るためには少なくとも 10,000~30,000 h 程度のクリープ試験が必要である。

(ii) 耐酸化性について 最近は蒸気温度が高くなってきたため低 Cr-Mo 鋼では耐酸化性がかなり問題になつてきている。



第5図 高温高压ボイラ用鋼管の高温特性

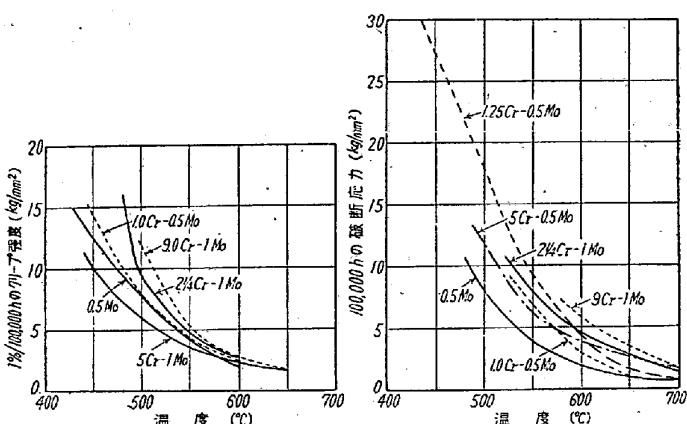
第5図は各材質の高温特性を示したもので左の欄は  $0.01\% / 1,000 \text{ h}$  のクリープ強度を、中央の欄は  $0.01\% / 1,000 \text{ h}$  のクリープ強度が  $2 \text{ kg/mm}^2$ 、 $10^5 \text{ h}$  の破断強度が  $3 \text{ kg/mm}^2$  を示す最高温度を、右の欄は過熱器管として通常使用されている最高温度と耐酸化性のみとを考えた最高温度とを示している。

(iii) 管の工作性の良好さ ボイラ管としては常温曲げおよび高温曲げまたは拡管作業が行なわれる。このためできる限り柔軟性のあることが必要である。また最近は溶接加工が広く行なわれ電弧溶接はもちろん抵抗溶接、ユニオンメルト溶接、不活性ガス溶接性が良好であることが必要である。

(iv) 高温長時間に対して安定性があること 長時間高温にさらされたとき組織が変化をおこし、脆化を起すからこれを防止する必要がある。炭素鋼や Mo 鋼の溶接部に発生した黒鉛化、オーステナイト鋼の厚肉管の溶接部付近に生じた亀裂などはその例である。

(v) 耐食性 ボイラ管には点食、アルカリ脆化、応力腐食などの事故が発生することがある。このほかに硫黄、バナジウムによる腐食も今後の重要な問題である。

以上ボイラ用鋼管に要求される性質をのべてきたが第6図と第7図に焼鈍状態における Cr-Mo 鋼の  $1\% / 10,000 \text{ h}$  のクリープ強度および  $10,000 \text{ h}$  の破断強度を示す。



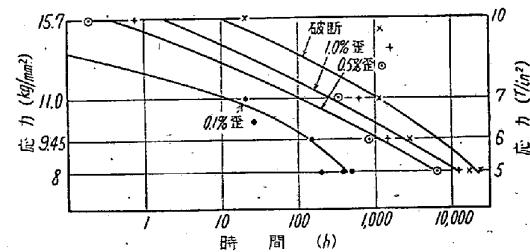
第6図 Cr-Mo 鋼の  $1\% / 100,000 \text{ h}$  のクリープ強度 第7図 Cr-Mo 鋼の  $100,000 \text{ h}$  の破断強度

また現在ボイラ用鋼管として広く使用されている  $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$  鋼<sup>5)</sup>のクリープおよびクリープ破断強度を第7表に示す。

最近米国では  $600\sim650^\circ\text{C}$  のボイラ管にはオーステナイトステンレス鋼を使用しているが英國、仏国などでは  $7\sim9\%$  Cr 系耐熱鋼<sup>6)</sup>を用いとして盛んに研究が行なわれている。この耐熱鋼はフェライト系であるため熱膨張が低く、熱伝導が良い上に価格が安く、オーステナイト系ステンレス鋼に比較して数段有利である。しかし溶接性が悪くクリープ強度もオーステナイト系ステンレス鋼程すぐれていないためまだ実用化されていない。

この  $7\sim9\%$  Cr 系耐熱鋼の代表的な化学組成および熱処理を第8表に示す。また  $650^\circ\text{C}$  におけるクリープ強度を第8図に示す。この結果からクリープ強さおよび破断強さはかなりすぐれていることがわかる。これらの結果は真空溶解を行なつたもので大気溶解を行なつたものはかなり強度が低下する。これは恐らく Ti が合金元素として地鉄中に固溶するときもつともすぐれたクリープ強度を示し Ti が酸化物、窒化物などとして存在するときは強度が低下するものと考える。

またこの耐熱鋼の耐酸化性は  $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$  鋼にくらべ  $60\sim70^\circ\text{C}$  すぐれている。すなわち  $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$  鋼の  $525\sim570^\circ\text{C}$  付近の耐酸化性と  $7\%$  Cr 系耐熱鋼



第8図  $7\%$  Cr 耐熱鋼の  $650^\circ\text{C}$  におけるクリープ強さ

第7表  $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼のクリープ強度

時間 (h)	クリープ 歪 (%)	温度						
		535°C 995°F	550°C 1022°F	565°C 1050°F	580°C 1076°F	600°C 1112°F	621°C 1150°F	640°C 1184°F
100	0.1	14.5	13.9	12.9	11.5	8.2	6.0	4.4
	0.2	16.7	14.5	13.2	12.8	10.4	7.7	6.2
	0.3	18.1	15.1	13.4	12.9	11.3	8.5	6.5
	0.5	19.4	15.9	13.5	13.2	12.4	9.1	6.9
	1.0	20.6	16.7	13.7	13.4	12.8	9.5	7.3
	破断	33.1	27.4	23.6	14.8	15.1	12.6	9.8
300	0.1	13.6	12.9	11.3	9.1	6.0	4.3	3.2
	0.2	15.9	14.3	12.8	10.9	7.7	6.5	5.2
	0.3	17.2	14.8	12.9	11.8	8.5	7.3	5.5
	0.5	19.1	15.4	13.1	12.4	9.1	8.0	6.0
	1.0	20.0	16.4	13.2	12.9	10.1	8.5	6.3
	破断	30.9	26.2	20.9	16.9	12.9	10.7	8.5
1,000	0.1	12.1	10.9	7.3	4.7	3.8	2.7	—
	0.2	14.8	13.1	9.5	7.7	5.2	4.9	4.1
	0.3	16.1	13.2	10.9	8.7	6.6	5.8	4.6
	0.5	17.5	14.2	11.3	9.1	7.7	6.8	4.9
	1.0	18.0	14.8	12.0	10.2	8.4	7.3	5.4
	破断	25.0	19.2	15.8	13.2	10.9	8.8	6.9
3,000	0.1	9.9	6.9	3.5	—	—	—	—
	0.2	12.9	9.0	6.6	5.7	3.9	3.6	3.2
	0.3	13.9	10.2	8.7	6.9	5.4	4.7	3.6
	0.5	14.8	11.3	9.0	7.7	6.5	5.7	3.8
	1.0	15.4	12.6	10.2	8.7	7.3	6.2	4.3
	破断	17.3	14.2	12.3	10.4	9.1	6.9	4.7
10,000	0.1	7.4	—	—	—	—	—	—
	0.2	10.2	5.5	3.8	3.5	2.8	2.2	1.7
	0.3	10.9	8.2	6.6	5.5	4.4	3.2	2.2
	0.5	11.0	9.1	7.6	6.2	5.0	3.5	2.8
	1.0	11.5	9.6	8.2	7.1	5.8	4.4	3.2
	破断	—	—	—	—	7.6	5.2	3.3

熱処理: 940°C 烧鈍。

第8表 7% Cr耐熱鋼の化学組成及び熱処理

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti
0.15	0.25	0.5	0.15	7.0	2.0	0.5

熱処理  $\left\{ \begin{array}{l} 1150^{\circ}\text{C}, 15\text{ mn} \rightarrow \text{水冷} (\text{又は空冷}) \\ 750^{\circ}\text{C}, 1\text{ h} \rightarrow \text{空冷} \end{array} \right.$ 

の 600~650°C 付近のそれと同じである。

この耐熱鋼の組織は焼入状態で  $\alpha + \gamma + \text{TiC}$  で  $\alpha$  は 30% 程度占めている。

現在溶接性の研究を行なつてゐるが  $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼などに比較してかなりむずかしくなるようである。しかも化学成分の多少の変動により組織が変化し、したがつてクリープ強度もいちじるしく変化する欠点がある。しかし今日のように真空溶解の技術が発達すると、この種耐熱鋼の実用化を一段と早めるものと考える。

(2) 翼車用低 Cr 系耐熱鋼 最近英国ではガスタービンジェット・エンジンの翼車材として強力な低 Cr

第9表 翼車用低 Cr 耐熱鋼

鋼種	C	Mn	Si	Cr	Mo	W	V	クリープ速度 (1%/10,000 h) に対する 応力 550°C (kg/mm²)
Hecla 153	0.40	0.30	0.50	1.0	0.75	—	—	5.6
H27	0.40	0.60	0.30	3.0	0.80	—	0.20	10.4
H31	0.40	0.40	0.30	1.0	0.70	—	—	8.4
H40	0.25	0.40	0.40	3.0	0.50	0.50	0.75	26.4
HGT-3	0.20	0.30	0.40	3.0	0.50	0.50	0.75	25.0
17-22	0.30	0.55	0.65	1.25	0.50	—	0.25	28.0
Mo-V	0.20	0.50	0.25	—	1.00	—	0.20	30.0

系耐熱鋼を作り、従来のオーステナイト鋼におきかえられている。

その代表的な例を第9表に示す。このうちでもつとも有名なのは Jessop H40<sup>(3)</sup>である。この H40 はつぎのごとくして作られたものである。すなわち普通の炭素鋼は 450°C 付近まで使用できるが、これ以上の温度になれば耐酸化性が低下するうえに強度もいちじるしく低

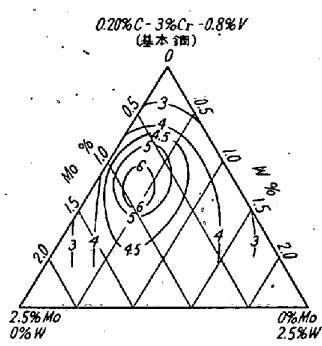
下する。そこで耐酸化性をあたえるためにCrを添加し、一方高温強度を得るためにMoを添加して、地鉄を強化し、炭化物を形成させる。これらを組合せたのが普通広く使用されているCr-Mo鋼(たとえば1Cr-0.5Mo鋼)である。しかしこのCr-Mo鋼では550~600°C付近では耐酸化性および高温強度が低下するためCrを3%程度まで増加し、これにMoを添加すると同時にW、Vなどを添加し、適当量のC量(0.20~0.23%)を添加して安定な炭化物を形成させたものがH40である。このH40の合金元素であるMo、V、Wなどはつぎのような実験から求められた。すなわち0.2%C-3%Cr鋼にVを単独に添加するとVが0.8%(V:C=4:1)の處でもつともクリープ強さが高くなる。そこで0.2%C-3%Cr-0.8%V鋼を基礎にしこれにMo、Wを単独あるいは複合添加したものを作り600°Cで8t/in<sup>2</sup>(12.6kg/mm<sup>2</sup>)のクリープ試験を行ない第9図に示すこととき結果を得た。この図に示す数字は上述のクリープ試験を行なつたときの300hの全クリープ歪(%)の逆数をとつたもので結局Mo0.8%，W0.4%付近がもつともすぐれていることがわかる。これらの結果をもとにして実用鋼としてはH40のごとき化学成分(C 0.23%，Cr 2.7%，Mo 0.5%，W 0.5%，V 0.8%)にした。

このH40は通常のCr-Mo鋼の焼入温度(950~1000°C)よりかなり高い温度から焼入を行ない(1150°C, 1/2h→空冷, 1060°C, 3/4h→油冷), さらに650°C~720°Cで1h焼戻を行ないこの温度でCr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Fe<sub>4</sub>(W, Mo)<sub>2</sub>Cなどの炭化物の析出時効硬化を起させ, 550~600°Cのクリープ強さをいちじるしく強めている。

第10表にH40のクリープおよび破断強度を示す。また最近米国では3Cr-0.5Mo-0.5Ti-0.03B組成の鋼<sup>10)</sup>が650°Cで18-8ステンレス鋼に匹敵する破断強度を有することが見出されてこの種低Cr鋼へのB添加が注目されている。

## 2) 高Cr耐熱鋼

低Cr耐熱鋼はいずれも高温酸化に対する抵抗性がとぼしいから550°C以上の酸化性雰囲気中では長時間使



第9図 H40のクリープ破断強度におけるMo, Wの影響

第10表 H40のクリープ強度および破断強度

性質	応力(kg/mm <sup>2</sup> )					
	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C
30hの破断	—	—	55	46	30	19
100	—	—	47	41	25	16
300	—	(71)	(54)	46	38	24
1,000	—	61	52	44	36	21
3,000	—	—	—	43	32	17
10,000	—	—	—	—	—	(11)
最小クリープ速度						
10 <sup>-5</sup> /h	(61)	(60)	54	30	19	9
10 <sup>-6</sup> /h	(54)	49	41	24	13	4
10 <sup>-7</sup> /h	(46)	(41)	32	20	(9)	—

用できない。したがつて550°C以上で安定にするためにはCr量を増さねばならない。すなわち550°C以上で使用するときは高クロム耐熱鋼を使用することが望ましい。

第11表に高Cr耐熱鋼<sup>11)</sup>の代表的な例を示す。その一つはSi2~3%を同時に含有するシルクロム(Si-Cr)鋼で主として自動車用エンジンの吸排気弁として使用されるものであり、他は12%Cr鋼を改良して高温クリープ強度をいちじるしく高めたものでジェット・エンジンの翼車、蒸気タービンの動翼などに広く使用せられているものである。

前者のシルクロム鋼の特徴は高Si高Crのために変態点が高くまた耐酸化性、耐食性も強いこと、Cを適当量含有しさらにMoを含有するために高温強度も大きいことである。元来この鋼は破面の粗大、衝撃値の不同かつ低いことがしばしば問題とされてきたものである。この衝撃脆性の原因としては

- (i) 過熱による結晶粒の粗大化
- (ii) 粗粒フェライトの偏析
- (iii) 網目状炭化物の偏析

この三つがあげられている。したがつて本鋼の機械的性質をもつとも優秀ならしめる熱処理方法として1070~1100°C, 30mn加熱油冷して炭化物を完全に固溶させて均一組織となし、つぎにこれを1000~1030°C, 30mn加熱して結晶粒を微細化して油焼入れ後850~860°C, 1h焼戻す2回焼入法が行なわれる。後者の12%Cr耐熱鋼は主として英国で発達したものでその代表的なものはH46, Rex 448, HGT4<sup>12)~14)</sup>などがある。

この12%Cr耐熱鋼はつぎのごときすぐれた特徴を持つている。

- (i) 550°C以下ではいかなるオーステナイト鋼よりクリープ強度引張り強さならびに降伏点(耐力)が高い。

第11表 高Cr系耐熱鋼

記号	化 学 成 分									熱 处 理	摘要	
	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	Nb	その他			
JIS SEH 1	0.40 ~0.50	3.00 ~3.50	<0.60	7.50 ~9.50	—	—	—	—	—	980~1080°C 油焼入れ	800°C 焼戻	自動車用弁用鋼
SEH 2	0.35 ~0.45	2.00 ~2.80	<0.60	12.0 ~15.0	—	—	—	—	—	1000~1080°C 油焼入れ	700°C 焼戻	〃
SEH 3	0.35 ~0.45	1.80 ~2.50	<0.60	10.0 ~13.0	0.70 ~1.30	—	—	—	—	1000~1080°C 油焼入れ	800°C 焼戻	〃
SUS 2	0.12 ~0.18	<0.60	<1.00	11.5 ~13.5	—	—	—	—	—	950~980°C 油焼入れ	750°C 焼戻	蒸気タービン翼動
H46	0.15	0.4	0.6	11.5	0.45	—	0.30	0.25	—	1150°C 空冷	650°C 焼戻	ガスター・ビン、ジェットエンジンの翼車
Rex 448	0.15	0.2	0.9	10.5	0.75	—	0.15	0.45	—	1150°C 油冷	650°C 焼戻	車
HGT 4	0.17	0.5	1.0	11.5	0.60	—	0.20	0.20	B 0.025 N 0.075	1150°C 油冷	650°C 焼戻	〃
419	0.25	0.3	1.0	11.5	0.5	2.5	0.4	—	(No.05)	1045~1150°C 油冷	650°C 焼戻	〃
422	0.20	0.4	0.7	13.0	1.0	1.0	0.3	—	—	1060°C 油冷	650°C 焼戻	〃
Lapelloy	0.30	0.25	1.0	12.0	2.75	—	0.25	—	—	1100°C 油冷	650°C 焼戻	〃
Greek Ascolloy	0.15	0.30	0.40	13.0	—	3	—	—	Ni 2.0	1100°C 油冷	650°C 焼戻	〃
TAF	0.16	0.5	0.8	11.5	1.0	—	0.20	0.20	B 0.04 N 0.02	1150°C 油冷	700°C 焼戻	〃

したがつて室温より起動する翼車、動翼などとしてはオーステナイト鋼よりも安全である。しかし 700°C 以上ではクリープ強度の低下がいちじるしいので温度の過度の上昇に対しても危険である。

(ii) 造塊、鍛造並びに機械加工が容易である。したがつて大型翼車の製造上非常に有利である。しかし偏析は多少ありさらに白点発生の危険がある。また急冷により割れの発生するおそれもあるから相当の注意が必要である。

(iii) 高価な Ni, Co を含まないから値段は同じ重量のオーステナイト鋼の 1/3~1/4 である。

(iv) 热膨胀率が小さく热伝導度が大きいから発生する热応力が小さいこと、ただし焼入性が大きいので高温から冷却するさい焼きが入りやすいので溶接はオーステナイト鋼の方がはるかに容易である。

(v) オーステナイト鋼は降伏点(耐力)が低いので翼車などの中心部において半径方向の伸びを生ずる。これを防ぐには hot cold working (熱冷加工)をするか、または焼入れ後時効処理を施して降伏点をあげておく必要がある。しかし 12% Cr 耐熱鋼は普通の焼入れ焼戻しで充分高い降伏点が得られる。

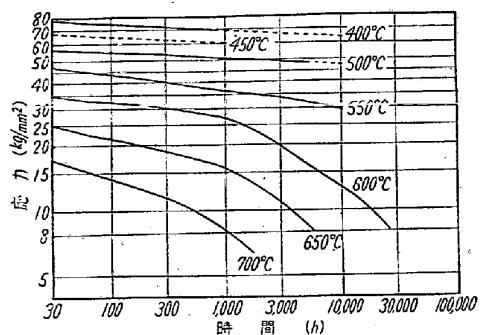
要するに経済的な面を第一とすれば 600~650°C 以下の耐熱鋼としては 12% Cr 耐熱鋼がオーステナイト系耐熱鋼に比較して格段に有利である。

これらの 12% Cr 耐熱鋼のうちもつとも有名なものは Jessop H46 である。この H46 は前述の H40 を基礎にして研究をすすめたものである。すなわち H40 の 3% Cr では 600°C 以上の長時間の耐酸化性は得られないので Cr を 11~12% まで増加させた。ところが H40 と同じ合金元素ではかえつてクリープ強度は低下するため H40 の合金元素中の W を Nb におきかえると H40 よりややクリープ強度を高めることができた。さらに 12% Cr 耐熱鋼中の V炭化物 ( $V_4C_3$ ) は使用温度 (600~650°C) 付近で凝集が盛んに進行するため V 量を 0.7% から 0.3% にさげクリープ強度を高めることができた。これらの合金元素の影響は第12表に示す。

第12表 12% Cr 耐熱鋼のクリープ強さと合金元素との関係

C	Cr	Mo	W	V	Nb	600°C, 12.5 kg/mm <sup>2</sup> の全クリープ歪 (%)	
						300 h	1000 h
0.2	3.0	0.5	0.5	0.8	—	0.13	0.25
0.2	12.0	0.5	—	—	—	3.34	—
0.2	12.0	0.5	0.5	0.8	—	0.50	—
0.16	12.0	0.5	—	0.82	0.15	0.17	0.24
0.16	12.0	0.5	—	0.60	0.15	0.159	0.40
0.16	12.0	0.5	—	0.22	0.16	0.13	0.23

熱処理: 1250°C 焼入, 650°C 焼戻



第10図 H46 のクリープ破断強度

また第10図にH46の400~700°Cのクリープ破断強度<sup>15)</sup>を示す。この図からH46は400~550°Cではクリープ試験中に組織が安定していてクリープ破断強度が長時間側でも低下しないが600~700°Cでは組織が安定していないため、1000h以後のクリープ破断強度がいちじるしく低下していることがわかる。これは最近H46は550~600°Cの1000h程度のクリープ強度をあげる目的で0.05%程度のNを添加しているが、このNが逆に600~700°Cの長時間側のクリープ破断強度を低下せしめているのである。このような結果を見ても1000h程度のクリープ試験の結果から数万時間のクリープ強度を推定することがいかに困難であるかが想像できる。

最近米国でも12%Cr耐熱鋼の研究を行ない422, 419, Ascolloy,などを発表している。これらはいずれも600~650°Cのクリープ破断強度は英国で開発されたH46, Rex 448などよりはるかに劣っている。これらの耐熱鋼の合金元素量は2%以上でしかも炭素量が0.20~0.25%であるため(この炭素量は炭化物を形成させるとともに地鉄中にδフェライトを形成させないために必要である。)600°C以上では炭化物の凝集が盛んにな

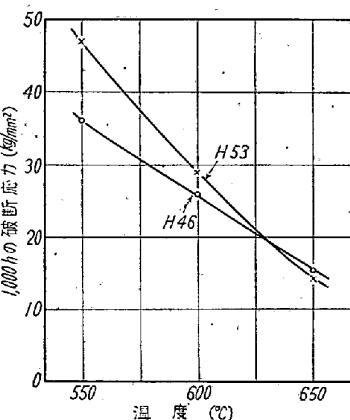
ならびに熱処理の影響を研究し、昭和31年12%Cr鋼にMo 0.8%, V 0.2%, Nb 0.20%, B 0.04%, N 0.02%を添加した強力な12%Cr耐熱鋼すなわちTAF鋼<sup>14)</sup>を発見した。このTAF鋼は現在知られているオーステナイト系耐熱鋼として有名なTimken 16-25-6, G18Bなどより650°C以下のクリープ強度はすぐれている。したがつてTAF鋼は650°C以下の耐熱材料すなわち、ジェット・エンジン用翼車、排気タービン翼車、などに限らず超高温蒸気タービン動翼、ガスタービン動翼、ガソリンエンジンの吸排気弁および各種化学工業用装置などに広く使用されつつある。

第13表に代表的12%Cr耐熱鋼のクリープ破断強度を示す。これらの結果から長時間のクリープ破断強度はTAF鋼がいちじるしくすぐれていることがわかる。

また最近Wm. JessopではH46を改良し500~600°C付近のクリープ強度をいちじるしく高めたH53<sup>16)</sup>を発表した。その化学成分を第14表に示す。

H53の1000hのクリープ破断強度をH46と比較すると第11図のごとくなる。これから500~600°CではH46より非常にすぐれていることがわかる。

ここでフェライト系耐熱鋼の発達の経過を述べよう。これらの経過を示すと第15表の



第11図 H53 および H46 の 1000 h の破断強度

第13表 12%Cr耐熱鋼のクリープ破断強度

鋼種	製造会社	550°C		600°C		650°C		700°C	
		100h	1000h	100h	1000h	100h	1000h	10000h	100h
H46	Wm. Jessop	42.2	36	32	26.5	22.0	15.0	(6.0)	14.0
HGT 4	Hadfields	>41.5	>36.0	32.2	25.9	25.9	16.8	(11.0)	14.9
Rex 448	Firth Vickers	44.0	40.6	30.5	25.9	22.0	14.9	(5.0)	—
422	Crucible Steel	40.0	36.0	28.0	22.0	17.5	11.9	—	—
419	Allegheny Ludlum	—	—	37.0	29.0	22.4	13.3	(7.7)	—
TAF	日立金属	51.0	45.0	36.0	31.0	25.0	19.3	13.3	13.3
( ) : 外挿値, 強度の単位: kg/mm²									

り、クリープ破断強度が急激に低下するものと考える。

著者らは昭和27年より12%Cr鋼のクリープ強さにおよぼすMo, W, V, Ti, Nb, B, N, Cなどの合金元素

第14表 H53の化学成分

C	Mn	Si	Co	Cr	Mo	W	Nb	V
0.08	0.9	0.2	10	10	1.1	0.85	0.4	0.47

第15表 フェライト系耐熱鋼の発達

		C	Mn	Si	Cr	W	Mo	V	Nb	その他	600°C, 300 h 1% のクリープ強さ
Non-Stainless	H 3 A	0.6	0.5	1.2	6.0	—	0.5	—	—	—	4.4 (kg/mm²)
"	H 31	0.4	0.4	0.3	1.1	—	0.7	—	—	—	9.9
"	H 40	0.25	0.4	0.4	3.0	0.5	0.5	0.75	—	—	22.0
Stainless	H 46(Original)	0.20	0.4	0.3	11.0	—	0.5	0.7	0.15	—	22.0
"	H 46(Latest)	0.15	0.4	0.4	11.5	—	0.5	0.3	0.25	—	27.0
"	TAF Steel	0.16	0.5	0.4	12	—	0.8	0.2	0.2	N 0.02 B 0.04	32~34
"	12% Cr	0.10	0.5	0.4	12	—	—	—	—	—	3~4
Austenitic	G 18B	0.4	0.8	1.0	13	2.5	2.0	—	3.0	Ni 13 Co 10	26.0

ことくなる<sup>17)</sup>。これらから H 3 A の 6% Cr では 600 °C 付近のクリープ強度は低いが H 31 のように Cr 量および C 量を H 3 A よりさげればかなりクリープ強度は高くなり、さらに H 40, H 46 のようになれば H 3 A の 5 倍程度のクリープ強度になる。また TAF 鋼は H 46 よりさらに高いクリープ強度を有し、12% Cr 鋼の 10 倍程度のクリープ強さを有することになる。TAF 鋼は 600°C 付近の翼車の設計に対しては G 18B よりもはるかに有利であることがうかがえる。

### 3) 高 Cr 鋼 (Cr 量 16% 以上)

Cr 量が 16% 以上になれば  $\alpha$ - $\gamma$  変態がなく常温から融点まで単一なフェライト相となる。このフェライト系高 Cr 鋼には第 16 表のごときものがある。JIS の SUS 4 よりも AISI の 422 および 446 の方が Cr 量が多いだけ最高使用温度も高くなる。

第16表 高 Cr 鋼

記 号	化 学 成 分 %					焼なまし	最高使 用 温 度	摘 要
	C	Si	Mn	Cr	Al			
JIS SUS 4	<0.12	<0.75	<1.00	16.0~18.0	—	800~900°C 徐冷	約 850°C	窯炉用耐熱部品
AISI 422	<0.20	<1.00	<1.50	18.0~23.0	—	780~830°C 空冷	約 950°C	〃
〃 446	<0.35	<1.00	<1.00	23.0~27.0	—	800~850°C 空冷	約 1100°C	〃
JIS FCH 1	<0.15	—	<1.0	23.0~26.0	3.5~5.5	—	—	電熱線および帶
〃 FCH 2	<0.15	—	<1.0	17.0~21.0	2~4	—	—	〃

これらの高 Cr 鋼は熱処理によって結晶粒を微細化することができない。高温度に過熱した場合（鑄物も同様と考えられる。）結晶粒が非常に粗大化するに伴なつて常温付近以下のもうさが顕著になる。これを防ぐには窒素を 0.15% 内外添加する方法と、逆に真空溶解により C と N を極度に（大体 0.015% 以下）下げる方法があるが、前者が現在主として行なわれている。この種耐熱鋼を取り扱う場合に考慮に入れておかなければならぬ

いのは脆化の問題である。

Cr 量が約 16% 以上の高 Cr 鋼はつぎの温度範囲で長時間保持するか。あるいはこの温度範囲を徐冷するといちじるしく脆化することが知られている。

(i) 400~600°C

(ii) 600~800°C

(iii) >900°C

(i) の温度範囲（400~600°C）でおこる脆化は 475 °C においてもつとも急速に進行する理由から“475° 脆性” (475° brittleness) と名づけている。この原因はまだ未解決のまま残されている。これは 600°C 以上に短時間再加熱すれば回復する。

(ii) の温度範囲（600~800°C）における脆化は  $\alpha$  相の析出によることが確かめられている。この  $\alpha$  相とは Fe-Cr 化合物と Fe あるいは Cr との固溶体であるがその組成は明らかでない。

(iii) の温度範囲 (>900 °C) における脆化はフェライト結晶粒の生長による。

いずれにせよ高 Cr 鋼は上記のような使用中にもろくなる現象があるので注意しなければならない。しかもクリープ強さは 500°C 以上になると急激に低下する

から最高使用温度は高くても応力の加わる用途には供しがたい。

JIS の FCH 1 および FCH 2 は電熱抵抗体に広く使用されている。

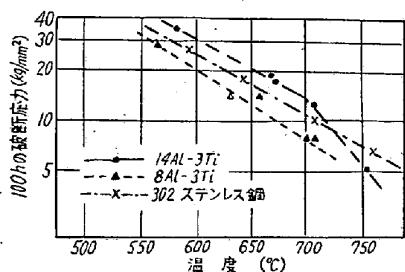
最近自動車工業の発展にともないエンジンは高圧縮比、高オクタン価ガソリンを使用する傾向になつたために、吸排気弁の作動温度も上昇し、排気ガスによる腐食がはげしくなつてきた。したがつて従来のシルクロム鋼

(SEH 1~2) から 20Cr-Si 鋼 ( $0.6\sim0.8\%C$ ,  $19\sim23\%Cr$ ,  $1.5\sim2.5\%Si$ ,  $1\sim2\%Ni$ ) や 21-4N 鋼 ( $0.6\%C$ ,  $0.2\%Si$ ,  $9.0\%Mn$ ,  $21.0\%Cr$ ,  $4.0\%Ni$ ,  $0.4\%N_2$ ) が使用されるようになつた。特に後者は Mn を多量に含むオーステナイト系の排気弁であるため高温度で長寿命を要求される処に使用され好性能をおさめている。

#### 4) Fe-Al 系耐熱鋼

最近純粹なフェライト系ではないが Fe-Al 系耐熱鋼が出現した。これらは真空溶解技術の発達により製造が可能となつたものである。この種の耐熱鋼には Ferral (Fe-Al-Ti 系)<sup>18)</sup> および Thermenol (Fe-Al-Mo 系)<sup>19)</sup>がある。

Ferral の組成は Al 8~14%, Ti 約 3% 残り Fe で  $Fe_3Al$  型の規則格子合金に  $Fe_2Ti$  の析出時効を利用したものと考える。熱処理によつては  $700^{\circ}C$  で 18-8 ステンレス鋼に匹敵するクリープ破断強度を有しているが  $750^{\circ}C$  になれば急激に低下する。第12図は Ferral の  $550\sim750^{\circ}C$  における 100 h の破断強度を示す。8% Al より 14% Al の方がはるかに破断強度が高い。この耐熱鋼の長時間の高温強度はそれ程高くないため、応力の作用する処では  $600\sim650^{\circ}C$  以下でしか使用できないが、しかし  $1000\sim1200^{\circ}C$  で非常にすぐれた耐酸化性を示すため加熱炉の高温部品などに使用されている。



第12図 Ferral および 302 ステンレス鋼のクリープ破断強度

Thermenol の組成は Al 16~18%, Mo 2.0%, V 0.3%, 残 Fe である。この耐熱鋼は比重が比較的低いこと、米国の海軍研究所で開発された関係上ジェットエンジンの圧縮機動翼、航空機の機体材料などに使用されつつある。

これらの Fe-Al 系耐熱鋼および TAF 鋼の 1000 h のクリープ破断強度を示すと第13図のごとくなる。この結果から Ferral の方が Thermenol よりクリープ破断強度はすぐれている。

#### 2. オーステナイト系耐熱鋼

オーステナイト系耐熱鋼ではないが最近高温材料とし

て広く使用されている、ステンレス鋼があるのでここで簡単に述べる。

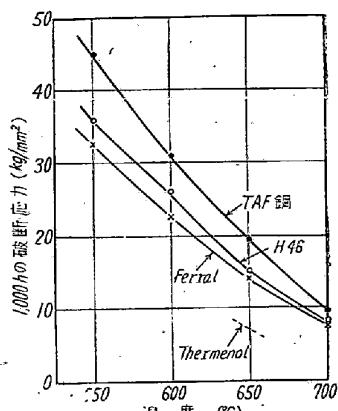
#### 1) ステンレス鋼（単純オーステナイト系耐熱鋼）<sup>20)</sup>

これには有名な 18-8 ステンレス鋼、およびこれに Ti, Nb, Moなどを加えて改良したもの、さらに Cr および Ni の高いもの（たとえば 25-12, 25-20 ステンレス鋼）などがある。

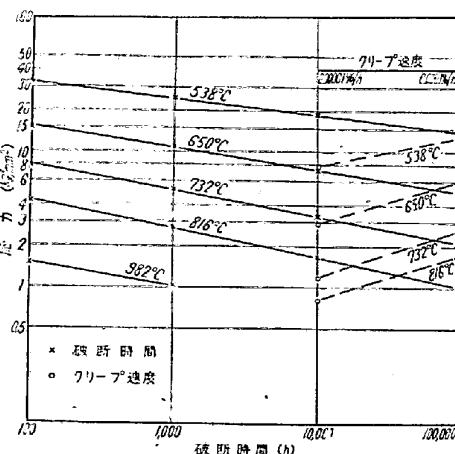
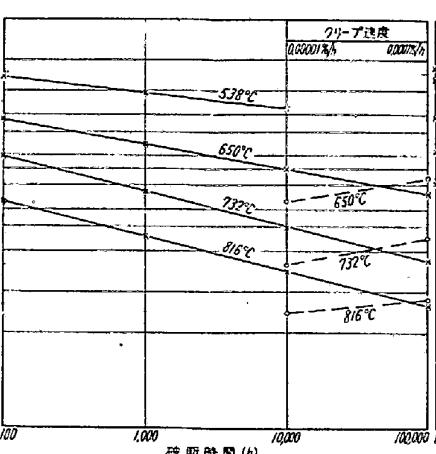
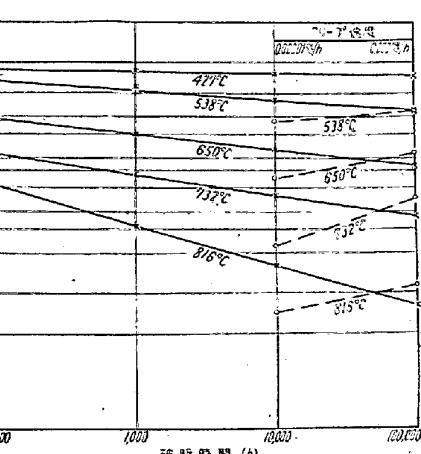
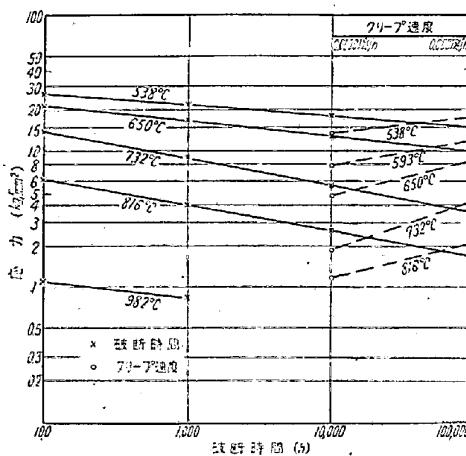
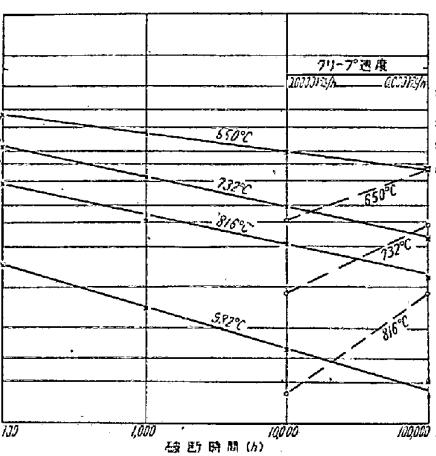
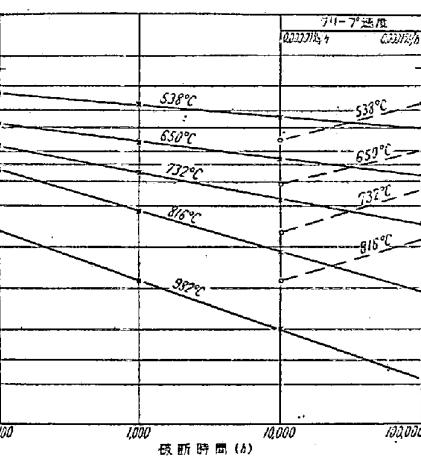
ステンレス鋼の高温強度は冶金学的な見地から考えると化学組成 (C, 合金元素など)、熱処理、結晶粒度、製造過程（大気溶解と真空溶解の差、あるいは電気炉溶解と高周波溶解の差など）、前加工処理、組織の不安定などがあげられるが、これらの因子は皆独立とは限らない。また一つの因子の影響が他の因子の作用を変化せしめることがある。たとえば結晶粒度、熱処理組織の安定性などはたがいに関連性を持つている。

一般に 18-8 ステンレス鋼は不安定なオーステナイト鋼であつて、耐蝕用のステンレス鋼としてはできるだけ C の低いことを望むが耐熱鋼としてはどの程度までの C が良いか、また Si の影響などを系統的に研究した結果によれば C が増せば高温抗張力は低温側ではいちじるしく、高温側ではわずかに増加し、かつ 0.35% 以上ではあまり増加しないが高温衝撃値はいずれの温度においても C を増すほど低下する。Si は高温側においてのみ抗張力を高め、衝撃値を低下させる傾向がある。高温加熱による脆化に関しては C が増すと水軟のままの衝撃値が低く、かつ高温加熱によるその低下量も少なくなる。これは炭化物のオーステナイトに対する溶解度曲線により説明されるところであつて Si は固溶限を減少させるように作用する。

一方 18-8 ステンレス鋼は  $450\sim850^{\circ}C$  に加熱されると、オーステナイト地中に固溶していた C は炭化物となり結晶粒界に連続して網状に析出する。このさい析出物周辺は地の Cr 量減少によって耐食性の低下をまねき、析出物は非金属物として接触腐食の主因をなし、その結果、粒界に沿つて内部へ腐食が進行するいわゆる粒間腐食が発生する。これを防止するために 18-8 ステンレス鋼に Ti, Nb, Moなどを添加し、これらの添加元素によつ



第13図 フェライト系耐熱鋼の 1000 h の破断強度

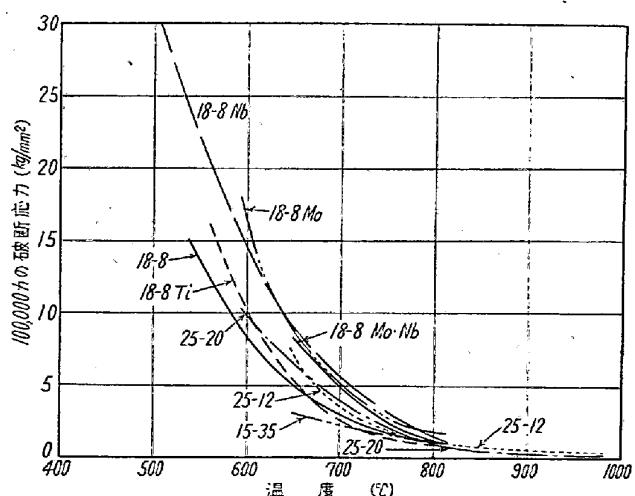
第14図 18-8(304)のクリープ強度と  
破断強度第15図 18-8 Ti(321)のクリープ  
強度と破断強度第16図 18-8 Nb(347)のクリープ  
強度と破断強度第17図 18-8 Mo(316)のクリープ強度  
と破断強度第18図 25-12(309)のクリープ強  
度と破断強度第19図 25-20(310)のクリープ強度  
と破断強度

て強力な炭化物を形成させ Cr 炭化物を作らせないようにする。一方これらの炭化物はステンレス鋼のクリープ強度およびクリープ破断強度をいちじるしく高める。

18-8 系ステンレス鋼は前述のごとくボイラ用鋼管として広く使用されるのみならず最近原子炉の構造材料として使用されている。ステンレス鋼は熱中性子吸収断面積はほかの構造材料に比して大きいが、すぐれた高温強さと耐食性が利用され、特に高温の動力用原子炉に広く使用されている。

第14図～第19図<sup>21)</sup>に 18-8 鋼(304), 18-8 Ti 鋼(321), 18-8 Nb 鋼(347), 18-8 Mo 鋼(316), 25-12 鋼(309), 25-20 鋼(310) の 1%/10,000 h, 1%/100,000 h のクリープ強度および 100, 1000, 10,000, 100,000 h の破断強度を示す。実線は破断強度、破線はクリープ強度を示す。

第20図<sup>21)</sup>は各温度における 10 万時のクリープ破断強度をまとめたものである。600°C 付近では 18-8 Mo,



第20図 各種ステンレス鋼の 100,000 時間の破断強度

18-8 Nb ステンレス鋼がもつとも強く 18-8 ステンレス鋼の 1.5~2.0 倍の強度を有する。しかし 800°C 付近になればこれらのステンレス鋼のクリープ破断強度はほとんど差がなく、1~2 kg/mm² 程度になる。

## 2) 加工硬化型オーステナイト系耐熱鋼

これらのうちで代表的なものは Timken 16-25-6<sup>22)</sup>, および 19-9 DL である。これらはいずれも 18-8 ステンレス鋼を改良したものでオーステナイト地に Mo, W, Nb などを添加して高温強度を高くし一部は炭化物、窒化物などによる析出硬化により高温強度をあげている。しかしこれらの耐熱鋼の高温強度はつぎに述べる析出硬化型オーステナイト系耐熱鋼にくらべるとかなり低く、特に降伏点がいちじるしく低いため hot cold working なる加工硬化処理を行ないこれらの性質を向上させ方法が行なわれている。この hot cold working は加工効果が充分残り、かつ材料の変形も比較的容易な 650~700°C 付近で行なわれる。この方法は格子歪による硬化であるから再結晶温度（約 750°C）以上ではその効果はほとんど失う。したがつてこの方法によつて強度が維持できる最高の温度は 700°C 付近まで、比較的低い応力でかつ長時間の寿命を期待せぬ場合にのみ有効である。この加工方法は熱間鍛錬後の冷却過程で行なうこともあるが溶態化処理を行ない、一旦冷却し、正確に寸法を定め疵取りしたのち、再加熱し 15~30% 加工するのが良い。普通 hot cold working 後 650°C で歪取り焼鈍を行なう。

この系統に属する耐熱鋼として Timken 16-25-6, 19-9 DL の外に G18B, HS88 などが有名である。これらの化学成分およびクリープ破断強度を第 17 表に示す。

G18B<sup>24)25)</sup>は英国の Wm. Jessop Ltd. で G.T. HARRIS らにより研究されたもので 19-9 DL などよりさらに強力にするため Co を加え、これに Mo, W, Nb などの合金元素を多量に加えて安定な炭化物を作り高温

のクリープ強度をいちじるしく高めたものである。この耐熱鋼の熱処理は普通つぎの 3 種類が行なわれる。すなわち

(i) 1300°C 空冷

(ii) 1300°C 空冷, 800°C 時効

(iii) 1300°C 空冷, 740°C hot cold working

である。これらのうち (i), (iii) の処理を行なつたものの 700°C における 10t/in<sup>2</sup> (15.75 kg/mm<sup>2</sup>), 8t/in<sup>2</sup> (12.60 kg/mm<sup>2</sup>) のクリープ試験を行なつた結果を示すと第 21 図のごとくである。これから hot cold working を行なうと非常にクリープ強度が高められることがわかる。

また最近、G18B

は 650~700°C 付近

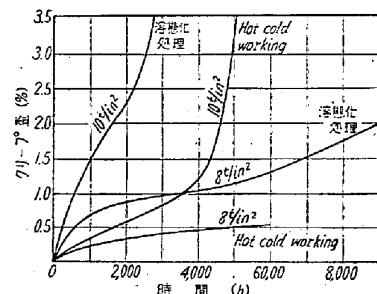
の高温強度が長時間安定しているため超高温高压のボイラ鋼管にも使用されつつある。したがつてこれらのボイラ鋼管は溶態化処理を行なつたままで使用されるので、第 22 図に溶態化処理を行なつたものの 600~950°C におけるクリープ破断強度を示す。これから 650~750°C では 3 万時間のクリープ破断試験を行なつたことがわかる。しかも現在 7~8 万時間の長時間クリープ試験を行なつてゐるようである。なお図中の破線は LARSON and MILLER の方法<sup>26)</sup>から求めた曲線でこれらから 10 万時間の破断強度が外挿できる。

HS-88<sup>27)</sup> (Haynes Stellite-88) は Mo, W, Ti などを添加し、更に B を 0.15% 添加し、炭化物、硼化

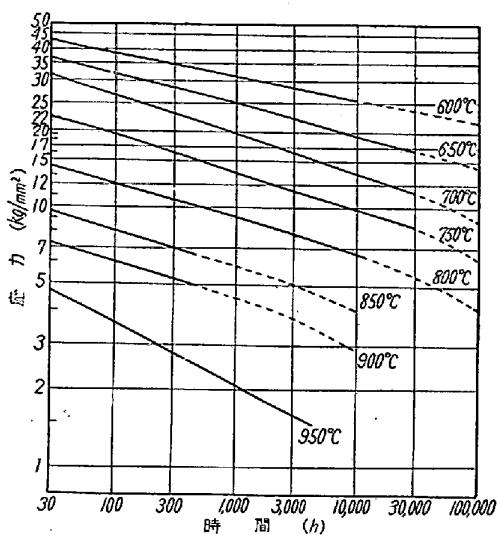
第17表 加工硬化型耐熱鋼の化学成分および破断強度

鋼名	化 學 成 分 (%)										
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	Nb	Ti	その他	Fe
16-25-6	0.08	1.5	0.5	16.0	25.0	6.0	—	—	—	N 0.15	50
19-9DL	0.30	1.0	0.6	19.0	9.0	1.25	1.2	0.40	0.30	—	66
G18B	0.40	0.8	1.0	13.0	13.0	2.0	2.5	3.0	—	Co 10.0	55
HS·88	0.07	1.5	0.5	12.5	15.0	2.0	0.6	—	0.6	B 0.15	67
鋼名	製造会社			650°C		732°C		816°C		871°C	
	100 h	1000 h	100 h	1000 h	100 h	1000 h	100 h	1000 h	100 h	1000 h	
16-25-6	Timken	32	24	18	12	9.5	6.3	—	—	—	
19-9DL	Universal-cyclops	36	27	20	13	12	7.0	—	—	—	
G18B	Wm. Jessop	34	25	18	13	10	9	7	5.7	—	
HS·88	Haynes stellite	41	34	29	22	18	11	9.5	—	—	

破断強度の単位: kg/mm<sup>2</sup>



第21図 G18B のクリープ曲線



第22図 G18B のクリープ破断強度

物などの析出硬化作用を利用するとともに 650~760°C で 20% 程度の hot cold working を行なうと、著しくクリープ強度が高くなる。hot cold working を行なう前に 1100~1200°C で溶態化処理を行なう。本耐熱鋼は Ni, Cr が比較的低い合金でありながら 815 °C 付近のクリープ強度は N-155 より高いことは注目すべきである。これは B を多量に含有しているため hot cold working により生じた格子歪はかなり高温度(800 ~850°C 付近)まで残り、従つて Timken 16-25-6などと異なり高温のクリープ強度は著しく高くなる。

#### 4. 析出硬化型オーステナイト系耐熱鋼

この系統に属するものに A286<sup>28)29)</sup>, Discaloy, Incoloy T などがあるが最近新しい合金として W545<sup>30)</sup> Unitemp 212<sup>31)32)</sup>, M308 などが発表された。これらの耐熱鋼はいずれもオーステナイト地に Ti を添加し、この元素により析出硬化を行なわせて高温強度を高くし、この外に Mo を添加してオーステナイト地を強化している。

これらの耐熱鋼の化学成分およびクリープ破断強度を第 18 表に示す。また第 23 図に析出硬化型および加工硬化型オーステナイト系耐熱鋼の代表的なものの 1000 h 破断強度を示す。これらから加工硬化型耐熱鋼にくらべ析出硬化型耐熱鋼の方が常温より高温にいたるまですぐれた強度を有することがわかる。また加工硬化型耐熱鋼を翼車のごとき比較的大型鍛造品として製作せんとするとき、hot cold working により均一な機械的性質を得ることはかなり困難をともなうが析出硬化型耐熱鋼ではこのような問題はない。

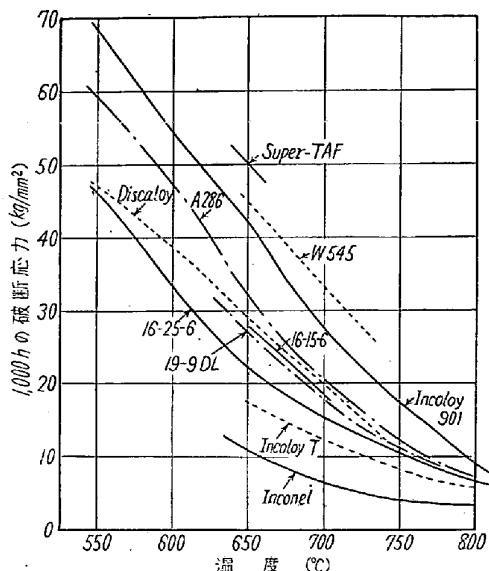
析出硬化型耐熱鋼では Ti, Al のごとく溶解中に酸化、窒化されやすい元素を含み、これらの元素が機械的性質にはもつとも重要な元素である。さらにこの種耐熱鋼は鋼塊内部に欠陥または偏析を生じやすいので鋼塊歩留が低くなる。このような欠点に対しては近時消耗電極型真空熔解法を用いることにより大気中のガスの影響をうけ

第18表 析出硬化型耐熱鋼の化学成分および破断強度

鋼名	化 学 成 分 (%)									
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	Ti	Al	その他
Tinidur	0.04	1.0	0.7	15.0	26.0	—	—	2.26	0.15	—
A286	0.05	1.4	1.0	15.0	26.0	1.75	—	2.00	0.20	V 0.3
Discaloy 24	0.03	0.60	0.9	13.0	25.5	2.80	—	1.85	0.16	—
Incoloy T	0.10	1.0	0.4	20.0	32	—	—	1.0	—	—
W545	0.08	1.5	0.4	13.5	26	1.50	—	2.85	0.20	B 0.08 Nb 0.5
Unitemp 212	0.08	0.5	0.5	16.0	25	—	—	4.0	0.35	Zr 0.05
M308	0.08	0.5	0.5	14.0	33	4.0	6.5	2.0	0.25	B 0.07
Incoloy 901	0.05	0.5	0.2	13.0	43	5.8	—	2.5	0.20	Zr 0.25
D979	0.07	0.3	0.3	14.5	45	4.0	4.0	3.0	1.0	B 0.01

鋼名	製造会社	650°C		732°C		816°C	
		100h	1000h	100h	1000h	100h	1000h
Tinidur	—	35	24	17	11	—	—
A286	Allegheny Ludlum	43	32	25	15	9.7	5.4
Discaloy 24	Westinghouse	39	29	22	14	11	—
Incoloy T	Inco	23	18	14	9.3	7.6	4.9
W545	Westinghouse	56	45	34	26	—	—
Incoloy 901	Inco	56	38	—	21	—	9.5

破断強度の単位: kg/mm<sup>2</sup>



第23図 オーステナイト系耐熱鋼のクリープ破断強度

ることなく健全な鋼塊が得られており実用化されている。この方法<sup>33)</sup>により現在 2~3 t の鋼塊が製造されており本法によれば鋼塊中心部の偏析は少なくなるので歩留はよくなり、また鍛造方向に対し直角方向の引張試験の韌性が高くなるといわれている。

A286 は獨国で開発された Tinidur を改良したもので、これに 0.3% の V をいれて析出硬化を促進させさらに Mo を添加してオーステナイト地を強化したものである。この耐熱鋼の熱処理は 980°C, 1 h 加熱後油冷してオーステナイト地に Ni<sub>3</sub>(Ti, Al) を固溶させ 720°C で 16 h 加熱してこれらを析出させて硬化さす。このときのクリープおよびクリープ破断強度は第 19 表のごとくである。これは現在米国でジェットエンジン用の翼車に広く使用されている。

また W545<sup>34)</sup>は最近 Westinghouse Electric Corp. で開発されたもので Discaloy を改良したものである。すなわちこの系統の耐熱鋼には Mo より Ti の方がすぐれているため Discaloy の Mo を 3.0% から 1.5% に減じ、オーステナイト地を安定にしてその代りに 1.8% Ti を 2.5% に増加し、さらに 0.05~0.08% の B を添加し高温強度をいちじるしく高めたものである。

このさい添加した B の効果はつぎのごとく考えられる。

(1) B は Fe, Cr, Co, Ni, Mn などの置換型元素の 3/4 の原子半径を持ち H, C, N などの侵入型元素より原子半径がはるかに大きい。したがつて B を添加すればその時に応じて侵入型または置換型元素となり格子に大きな歪をあたえる。

(2) B は主として結晶粒界に集まり粒界に存在する

第19表 A286 のクリープ及び破断強度

温 度	破断強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	破断伸び (%)	下記歪に対する クリープ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	
			0.5% 歪	1.0% 歪
(1) 100 h の性質				
1000°F (538°C)	70.0	3.0	56.5	64.3
1100°F (593°C)	57.0	3.0	53.0	56.0
1200°F (650°C)	44.0	5.0	37.0	42.0
1300°F (704°C)	30.8	12.0	21.0	24.8
1350°F (732°C)	24.5	27.5	—	—
1500°F (816°C)	9.3	55.0	—	—
(2) 1000 h の性質				
1000°F (538°C)	60.8	3.0	54.5	59.4
1100°F (593°C)	49.6	3.0	47.5	49.0
1200°F (650°C)	32.2	8.5	24.4	28.7
1300°F (704°C)	21.0	24.0	—	15.7
1350°F (732°C)	15.0	35.0	—	—
1500°F (816°C)	5.9	—	—	—

各種の欠陥を少なくし、さらに粒界付近の析出硬化をおさえるため粒界における脆性破壊が防止される。

以上の結果 B を添加すると高温強度が高くなり破断伸びも上昇する。

この W545 の熱処理は 1060~1180°C, 1 h 加熱後水冷し、730°C, 24 h 加熱して時効硬化を行なう。この耐熱鋼はジェット・エンジンの翼車として製造されつつある。

最近 Unitemp 212, M308 などさらにすぐれた性能を有する新しい析出硬化型耐熱鋼が発表されている。

著者はこの種の析出硬化型耐熱鋼の研究を行なつていて、15Cr-20Ni 系に Mo, W, Ti, Nb, B, Zr などを適当に添加することにより 650°C, 1000 h の破断強度が 50 kg/mm<sup>2</sup>, 破断伸びが 15~20% というすぐれた耐熱鋼 (Super-TAF 鋼) の発見に成功し、さらに研究をすすめている。

また析出硬化型耐熱鋼と Ni 基耐熱合金の中間に存在する新しい合金すなわち D979<sup>35)</sup>がある。これは Ti, Al などにより析出硬化をおこさせ、さらに Mo, W などでオーステナイト地を強化しているもので 1010°C, 1 h 加熱後油冷し 845°C, 6 h → 空冷, 700°C, 16 h → 空冷なる 2 段の時効硬化を行なつて高温強度を高める。すなわち 845°C の時効により析出物を結晶粒界付近に析出させこれにより韌性をまし、さらに 700°C の時効により析出物をオーステナイト地に析出させてクリープ破断強度を高める。

第 24 図にこの耐熱鋼および M252, Waspaloy (Ni 基合金) などの各温度における 100 h の破断強度を示す。これからこの耐熱鋼はかなり多量の Fe(約 25% Fe)

を含有しながら Ni 基合金とほとんど同じ強度を有していることがわかる。これらは現在消耗電極型熔解法により 3t の鋳塊が製造されている。

また最近燃焼器などの高温部で特に耐酸化性を要しあつ翼車程でないが高温強度を要求される場合に Incoloy T が使

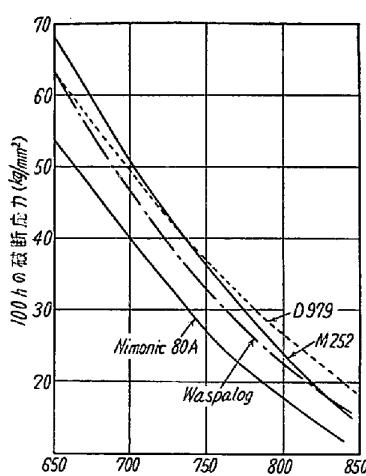
用される。この種の用途には従来は Inconel, Nimonic 75 などのごとき Ni 基合金が使用されたが Incoloy T はこれらの Ni 基合金よりはるかに低い Ni 含有量で耐酸化性もよくかつ高温強度も第 23 図に示すとく Inconel よりすぐれている。

#### 4) Mn-Cr 系オーステナイト耐熱鋼

オーステナイト系耐熱鋼として Ni-Cr 系以外に Mn-Cr 系があり 600~700°C の短時間のクリープ強度は 18-8 系耐熱鋼 (Ni-Cr 系) より大きい。しかし表面の耐食性の小さいことと炭化物の粗大化のために早く劣化することが何といつてもこの系統の欠点である。第20表はこれらの化学成分と熱処理を示している。C 量に高低があるのは溶接性を考慮に入れたためである。これらのうち Mn-Cr-V-N 系は今次大戦末期わが国および独國で時を前じくして発見されたもので N, V などによつてクリープ強度を高め、早期劣化を防いだものである。

しかし米国では、この種耐熱鋼の研究をすすめ、高温強度のいちじるしくすぐれた A F-71<sup>35)</sup>を発見した。その化学成分は第 20 表に示す。熱処理は 1120°C, 1 h 加熱後水冷し、720°C, 32 h 加熱して析出硬化処理を行なう。この耐熱鋼の 100 h のクリープ破断強度を第 25 図に

第20表 Mn-Cr 系オーステナイト耐熱鋼の化学成分および熱処理



第24図 D979 と Ni 基合金の 100 h の破断強度

示す。これから A 286 に比較して短時間のクリープ破断強度はかなりすぐれ、したがつて現在、航空機用材料として使用されている。

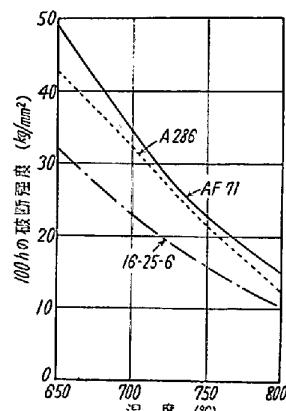
純粋な Mn-Cr 系耐熱鋼ではないがオーステナイト系耐熱鋼の進歩にともない Ni を節約した Ni-Mn-Cr 系耐熱鋼が作られている。その代表的なものは Timken 16-15-6<sup>36)37)</sup>である。

この合金は Timken 16-25-6 の Ni 含有量を減じ、その代りに Mn および N 含有量を多くしてオーステナイトを安定している。この合金は鍛造仕上温度を調節することにより 16-25-6 合金より高い降伏点が得られかつ高いクリープ破断強度が得られる。

#### 5) 炭化物（または窒化物）の析出硬化型耐熱鋼

これに属する耐熱鋼の代表的なものは N-155<sup>38)</sup>, S 495, S 590 などである。これらの化学成分およびクリープ破断強度を第 21 表に示す。

N-155 は第二次大戦初期、米国でガスタービン用耐熱材料として 650~815°C で使用でき、棒材、鍛造材、厚板、薄板などにも作れるものを求めるために広汎な計画をたてて研究を行ない、その結果到達したもので、N-153, N-154, N-156 などもこの過程において研究されたものである。この N-155 は Cr を増加して耐酸化を増したため、オーステナイト地が不安定になるのを Ni のみでなく Co を加えて補つたものである。Co はオーステナイトを安定にする上に高温強度を高めるすぐれた合金元素である。このオーステナイト地に Mo, W, Nb などを複合添加し、炭化物を形成させると同時に N を添加しこれらの窒化物を形成させ、高温強度を高めている。この合金は 1200°C 以上の高温度に加熱して炭化物 [NbC, (Fe, Cr)<sub>2</sub>(Mo, W)<sub>4</sub>C, (Cr, Mo, W)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>] な



第25図 A F-71, A 286, および 16-25-6 の 100 h の破断強度

鋼種	化 学 成 分 (%)								熱 处 理				
	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	その他	焼鈍 °C	焼入 °C	焼戻 °C		
Mn-Cr-W 鋼	0.15	1.0	16	11	<0.50	2.0	—	Ti <0.40	950~1050	徐冷	950~1050	空冷	
Mn-Cr-W 鋼	0.35	1.0	16	13	<0.50	2.0	—	Ti <0.40	950~1050	徐冷	950~1050	空冷	
Mn-Cr-V 鋼	0.20	1.0	16	11	—	—	0.75	—	1000	空冷	1100~1200	空冷	
Mn-Cr-V 鋼	0.35	1.0	16	12	—	—	1.25	—	1000	空冷	1100~1200	空冷	
Mn-Cr-V-N 鋼	0.15	1.0	16	11	—	—	0.7	N 0.15	800	空冷	1125~1175	空冷	
A F-71	0.25	0.3	18	12.5	3.0	3.0	—	N 0.20	—	1120	水冷	720	空冷
								B 0.20					

第21表 炭化物の折出硬化型耐熱鋼

	化 学 成 分 (%)										熱 处 理	
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	その他	溶 軸 化	時 効
N-153	0.32	1.5	0.5	17	15	12	3.0	2.0	1.0	—	1200°C 1 h 水冷	700~800°C
N-155	0.15	1.5	0.5	20	20	20	3.0	2.0	1.0	No. 15	1200°C 1 h 水冷	700~800°C
S-495	0.40	1.0	1.0	14	20	—	4.0	4.0	4.0	—	1230°C 1 h 水冷	760°C 16 h
S-497	0.40	0.5	0.6	14	20	20	4.0	4.0	4.0	—	1230°C 1 h 水冷	760°C 16 h
S-590	0.40	1.5	0.6	20	20	20	4.0	4.0	4.0	—	1230°C 1 h 水冷	760°C 16 h
Refractaloy 70	0.05	2.0	0.2	20	20	30	8.0	4.0	—	—	1230°C 4 h	820°C 16 h
Haynes No. 99	0.10	1.5	0.7	20	18	12	4.0	2.5	—	B0.05	—	—

	製 造 会 社	650°C		732°C		816°C		871°C		982°C	
		100 h	1000 h								
N-153	Union Carbide	—	27	—	16	24	8.4	—	—	—	—
N-155	"	35	28	22	17	13	9.1	8.4	5.6	3.5	1.8
S-495	Allegheny Ludlum	30	25	18	15	13	9.8	9.3	6.4	—	—
S-497	"	32	23	20	16	13	10	8.4	6.8	—	—
S-590	"	34	27	21	15	14	11	8.8	6.3	3.9	2.5
Refractaloy 70	Westinghouse	39	29	23	17	13	11	8.4	7.0	—	—

ど]をオーステナイト地に固溶せしめた後、急冷しつぎに700~800°Cで時効処理をするか、あるいはそのまま使用温度における上記の炭化物の析出によって高いクリープ強度が得られる。

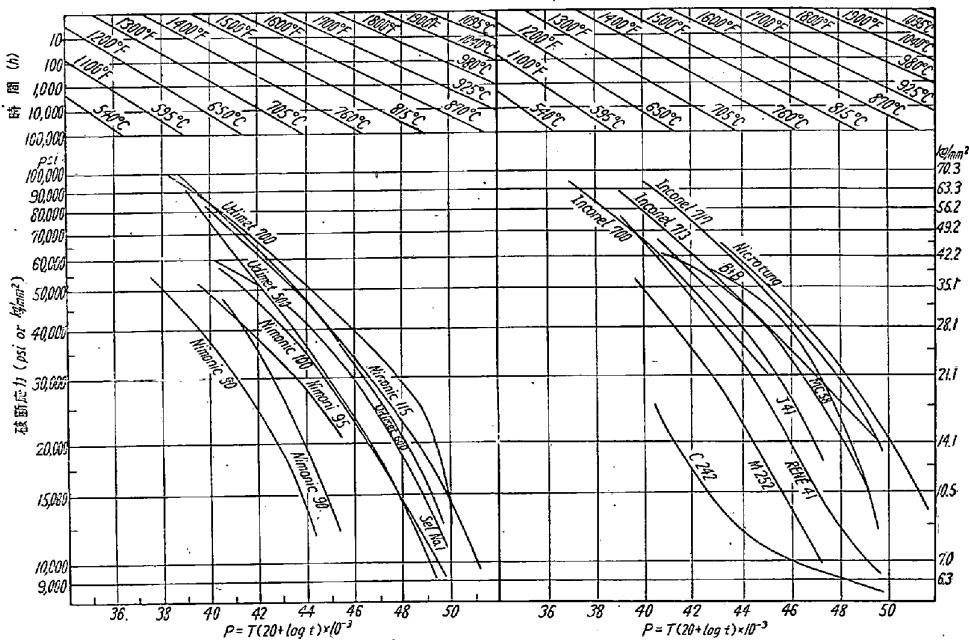
S495, S590などは米国の Allegheny Ludlum Corp.で開発されたものでオーステナイト地に Mo, W, Nbなどを4%ずつ添加し、しかもCを0.4%添加し安定な炭化物を形成させ高温のクリープ破断強度を高めたものである。これらの耐熱鋼のごとくFeを主体とした炭化物の析出をおこさせるものは800°Cにおける1000

hの破断強度は10~12kg/mm<sup>2</sup>程度であるからつぎに示す強析出型のNi基耐熱合金に比較するとこれは弱析出型といふべきである。しかし最近これらの合金は、特にN-155は900~1000°Cになつても高温強度がかなりすぐれているためロケットなどの機体材料、燃焼室などに使用されている。

### 3. Ni基耐熱合金

Ni基耐熱合金の代表的なものを第22表に示す。これらの耐熱合金は第二次大戦のとき英國で研究された Nimonic 80A にその端を発する。すなわち Nimonic 80A は 80Ni-20Cr

のニクロム合金にTi, Alなどを加えていちじるしく高温強度を高めたもので、その後Co, Moなどを添加して、さらに高温強度を高めた。これらの耐熱合金は現在主としてガスタービン、ジェット・エンジンなどの動翼材として使用されている。従来これらの動翼材にはS816 VitalliumなどのごときCo基耐熱合金が使用されたが、高クリープ強度の得られるNi基合金の方がタービン設計に有利なため、今日では殆どNi基合金が使用されるようになつた。これらのNi基耐熱合金のクリープ破断強度を示すと第26図、第27図<sup>39)</sup>のごとくなる。



第26図 Ni基耐熱合金の破断強度  
(その1)

第27図 Ni基耐熱合金の破断強度  
(その2)

第22表 Ni 基耐熱合金の化学成分および熱処理

合 金 名	熱 处 理	化 学 成 分								
		C	Cr	Ni	Co	Mo	Ti	Al	B	その他の
Nimonic 80	{ 1080°C, 8 h 空冷 700°C, 16 h 空冷	0.05	20	76	—	—	2.3	1.0	—	—
" 90	{ 1080°C, 8 h 空冷 700°C, 16 h 空冷	0.08	20	58	16	—	2.3	1.4	—	—
" 95	{ 1150°C, 4 h 空冷 1080°C, 7 h 空冷 700°C, 16 h 空冷	0.08	20	58	16	—	2.5	1.6	—	—
" 100	{ 1200°C, 1.5 h 空冷 850°C, 16 h 空冷	0.20*	11	47	20	3.5	1.5	5.0	—	—
" 105	{ 1200°C, 1.5 h 空冷 900°C, 16 h 空冷	0.20*	12	Bal.	20	5.0	1.2	4.5	—	—
" 115	—	0.20*	15	Bal.	15	3.5	4.0	5.0	—	—
Udimet 500	{ 1180°C, 2 h 水冷 840°C, 16 h 空冷	0.12*	20	Bal.	10	4	3.0	2.75	—	—
" 600	—	0.10*	18	Bal.	17	4	3.0	4.0	0.04	—
" 700	—	0.15*	15	Bal.	19	5	3.5	4.0	0.10	—
Inco. 700	{ 1180°C, 2 h 空冷 870°C, 4 h 空冷	0.1	15	Bal.	29	3	2.3	3.0	—	—
" 713	—	0.15*	12	Bal.	—	4.5	0.5	6.0	—	Nb 2.0
" 717(C)	—	0.20*	12	Bal.	8	4.25	1.0	7.6	0.012	Nb 2.0
Waspaloy	{ 1080°C, 4 h 空冷 840°C, 24 h 空冷 760°C, 16 h 空冷	0.05	19	58	14	3	2.5	1.2	—	—
GMR-235(C)	{ 1140°C, 15mn空冷 870°C, 30mn油冷	0.05	15	Bal.	2.5	5.5	2.0	3.0	0.05	—
M252	{ 1070°C, 4 h 空冷 760°C, 15 h 空冷	0.10	19	54	10	10	2.5	0.8	—	—
René 41	{ 1080°C, 1/2 h 空冷 760°C, 16 h 空冷	0.10*	19	Bal.	10	10	2.5	2.0	0.01	—
J 41	—	0.01	19	Bal.	10	10	2.5	2.0	—	—
B+B(C)	—	0.05	15	Bal.	25	6	2.7	3.2	0.5	—
Sel. No. 1	—	0.13	15	Bal.	27	4	2	4	—	—
C242	—	0.30	20	Bal.	10	10	—	—	—	—
MC58(C)	—	0.20	10	Bal.	20	5	3.7	4.8	—	—
DCM(C)	{ 1150°C, 1 h 空冷 1060°C, 2 h 空冷 845°C, 4 h 空冷	0.08*	15	Bal.	—	5.3	3.5	4.6	0.08	—
Nicotung(C)	{ 1150°C, 1 h 空冷 1060°C, 2 h 空冷 845°C, 4 h 空冷	0.10*	12	Bal.	10	—	4	4	0.05	W 8 Zr 0.05
G64(C)	—	0.12	10	Bal.	—	3	—	6	0.3	W 4 Nb 2

(C); 鋳造合金

\*: 最大含有量

横軸は  $p = T(20 + \log t)$  なるパラメーターで示している。T は絶対温度, t は時間 (h) を示す。

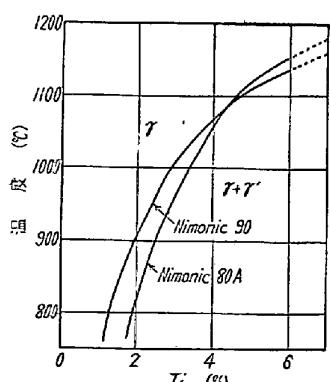
Ni 基耐熱合金はめざましい進歩をとげてきたがその発展の傾向は、

(1) Co の添加, (2) Ti, Al 添加量の増加, (3) オーステナイト地の強化および析出硬化のための Mo 添加 (4) B および C の添加, などに分けて考えられる。以上これらについて簡単に述べる。

(1) Co の添加 Co の添加により高温強度を高くすることはすでに Nimonic 80A より Nimonic 90 えの発展において認められる。Co の添加はオーステナイト地の強度を高めるのみならず Ti, Al など析出元素の固溶限を高温にする。すなわち W. BETTERIDGE<sup>40, 41</sup>によれば Ti 2~2.5% および Ti の 1/2 の Al を含有

する場合を考えると Nimonic 80A は 820~900°C の固溶限であるが Nimonic 90 は 910~970°C である。これらの関係を第 28 図に示す。したがつて Co の添加により過時効温度は高くなり高温まで強度を維持することができる。

(2) Ti, Al 含有量の增加 Nimonic 90, 95, 100<sup>41</sup>, 105<sup>32</sup>, 115<sup>32</sup> えの進歩を見ても Ti, Al の含有量をしだいに高くしていることから明らかである。

第28図 Nimonic 80A, 90の Ti, Al の固溶限 ( $Ti/Al=2/1$ )

Nimonic 80A～Nimonic 115 のクリープ破断強度は第26図に示すごとくである。また Ti, Al の比は Nimonic 90, 95 では Ti の方が多いが、Nimonic 100, 105 では Al の方が多くなっている。しかし Nimonic 105 では Ti, Al の含有量はほぼ同じになり、しかも Ti+Al 量は 9.0% で Nimonic 90 のそれの 2.5 倍の含有量になつていて。

W. BETTERIDGE<sup>41)</sup>によれば Nimonic 90 の標準組成である Ti 2.5～2.0%, Al=1/2Ti% のとき析出物の固溶限は 910～970°C であるが Nimonic 100 の組成にあたる Al=5%, Ti=1/4Al% のときは 1060～1080°C の固溶限になる。さらに Nimonic 115 の組成になれば 1150°C というすばらしい固溶限になる。

以上のことにより Ti+Al 量の増加により使用温度が高くできることは Co 添加の場合と同様である。

また Ti と同様の作用をすると考えられる Nb をこの種合金に加えると高温強度が良くなるがこれは Inco 717 などから容易に認められる。

この種合金に Ti, Al を添加すると鍛造割れを生じやすく製造上いちじるしい困難を伴なう。Nimonic 80A, Nimonic 90 などを製造していた頃すなわち、1947～1950 年頃は Ti+Al 量は鍛造性から 4.0% 以下でなければならぬといわれていたが真空熔解法および熱間押出加工法などの新しい技術の導入により Ti+Al 量は Nimonic 115 のごくいちじるしく上昇してきた。Nimonic 90 より Nimonic 95 までの進歩を可能にしたのは熱間押出の採用によるといわれ、また Nimonic 100～115 は真空熔解を採用することにより製造が可能になった。すなわち製造技術の進歩が新しい合金の発展を可

能にしたのである。

(3) Mo の添加 Nimonic 95 から Nimonic 100 までの発展として考えられるいちじるしい傾向は Mo の添加である。すなわち Nimonic 100, 105, 115 などにはすべて Mo が添加されている。これらの Mo 含有量は 5% 程度であるが、M252, René 41 などは Mo 含有量が 10% となつていて。このように Mo を多量に含む Ni 基合金は Nimonic 80A, 90 のごとき純粋な析出硬化型と多少析出物がことなつていて、すなわち Nimonic 80A, 90 などは Ni<sub>3</sub>(Ti, Al) のごとき析出硬化により高い強度を得ているが M252, René 41 では M<sub>6</sub>C 型炭化物の析出が多くなつてくる。

(4) B および C の添加 耐熱合金に B を加え、B の析出硬化、結晶粒界の強化などにより高温強度を高くせんとする試みが最近盛んに行なわれている。すなわち Ni 基合金では Nicrotung, DCM, G64 などに B が添加されている。このように B を添加した合金は非常に高温強度がすぐれているが、鍛造性がいちじるしく困難になり、Nicrotung<sup>42)</sup>のように B が多くなると鍛造ができくなり铸造合金としてのみ使用される。

また Ni 基耐熱合金の注目すべき一つの傾向として従来 0.10% 以下であった C 量が Nimonic 100, 105, 115 などでは 0.10% 以上になり普通 0.15～0.20% の C を含有している。

以上 Ni 基耐熱合金の発展の過程を添加元素を中心にして述べてきたが第 23 表に代表的なもののクリープ破断強度を示す。

これらの結果から鍛造可能の Ni 基合金としてもつとも優秀なものは Nimonic 115, René 41 などである。

第23表 Ni 基耐熱合金の破断強度

合 金 名	650°C		732°C		815°C		871°C		982°C	
	100 h	1000 h								
Nimonic 80A	47	39	32	22	15	6.9	—	—	—	—
〃 90	53	44	35	27	20	13	—	—	—	—
〃 95	—	—	39	28	23	14	15	8.0	—	—
〃 100	—	—	—	35.5	27.8	19.8	19.6	12.1	6.6	2.1
〃 105	77.8	72.0	50.9	42.4	31.4	22.1	20.1	13.3	6.7	3.1
〃 115	—	—	57.5	46.2	37.6	25.9	26.9	16.7	11.5	6.6
Udimet 500	—	—	—	—	29	21	—	15	—	—
Inco. 700	—	49	53	45	29	18	20	11	4.2	—
〃 717(C)	—	—	63.7	57.4	46.2	36.4	32.2	23.8	13.1	—
GMR-235(C)	—	—	43	33	26	20	18	13	7.7	—
Waspaloy	—	—	40	—	22	14	14	—	—	—
M 225	—	—	36	24	20	13	11	7.0	—	—
René 41	77.0	71.5	56.7	45.5	31.5	20.3	19.6	11.9	7.0	—
DCM(C)	—	—	—	—	—	—	33.6	22.4	14.0	8.1
Nicrotung(C)	—	—	—	—	47.5	31.5	33.6	21.7	15.4	9.1

破断応力の単位: kg/mm<sup>2</sup>

(C); 鑄造合金

これらの合金は成形ならびに溶接が容易で、ジェット・エンジンの部品として広く使用されつつある。また鋳造用 Ni 基合金としては Nicrotung, DCM<sup>42</sup>Inco. 717<sup>32</sup>などである。従来鋳造用合金は再現性が乏しいこと、疲れ強さが低いことなどから比較的小物の特殊の方面のみに使用されて一般の航空機エンジン用としてはあまり多くは使用されていなかつた。しかし近年真空熔解の技術が導入され、信頼のできる鋳造品ができるようになつた上に鋳造品の高温特性が鍛造品よりすぐれていることと（鍛造品は鍛造品より 25~30°C 高い温度で使用できる。）、優秀な鍛造用 Ni 基合金の鍛造温度範囲が狭くて複雑な形状のものを作り難いこと（Ti, Al, B などの添加により結晶粒界がとけやすくなり鍛造が困難となる。）などの理由から鋳造用の Ni 基合金が盛んに使用されるようになつてきた。これらは真空誘導溶解炉で 500~1000 kg 溶解し、これを真空中で再熔解して精密鍛造を行なう。これらのおもな用途はタービン動翼、静翼などである。しかし DCM, Nicrotung などのクリープ強度は溶解法および結晶粒度に大きく影響される。すなわち結晶粒度の大きいものほど寿命が長くなる。また熱処理は 1150°C に 1 h 加熱後空冷し、1060°C で 2 h 時効し、空冷後 840°C で 4 h 時効し空冷する。この合金の組織は Ni<sub>3</sub>(Ti, Al) の他複雑な硼化物 (M<sub>3</sub>B) および

Ti(C, N) 相からなり、これを熱処理(時効)すれば炭化物の M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 相が Ti(C, N) を消費して生成する。特に M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> および Ni<sub>3</sub>(Ti, Al) などが結晶粒界で凝集するとクリープ強さが低下するので前述の熱処理を行ないこれらが結晶粒界において凝集することを防止する。

最近英國の Wm. Jessop Ltd. では鋳造用 Ni 基耐熱合金として G 64<sup>43</sup>を発表している。これらのクリープ破断強度を H.S. 31 (X 40) と比較したものを第24表に示す。これから G 64 が非常にすぐれた破断強度を有することがわかる。

#### 4. Co 基耐熱合金<sup>44</sup>

この系統の合金は Co を主成分とし、これに 20~25 % の Cr を加えさらに Mo, W, Ti などを添加して高温強度をあたえたものである。その代表的なものの化学成分および破断強度を第 25 表に示す。

第24表 G 64 と X 40 の 100 h の破断強度

温 度 °C	G 64	X 40
800	45.6	18.9
850	35.4	15.7
900	24.4	12.6
950	15.7	10.2
1000	10.1	8.7
1050	(6.6)	5.8

破断応力の単位: kg/mm<sup>2</sup>

第25表 Co 基耐熱合金の化学成分および破断強度

合 金 名	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	B	その他の
HS-25(L 605)	0.10	25	10	Bal.	—	15.0	—	—	—	—
HS-31(X 40)	0.40	25	10	〃	—	8.0	—	—	—	—
HE-1049	0.40	26	10	〃	—	15	—	—	0.40	—
S 816	0.40	20	20	〃	4	4	4	—	—	—
S 816-B	0.40	20	20	〃	4	4	4	—	0.10	—
Mod. S 816-B	0.40	25	5	〃	4	4	4	—	0.10	—
G 32	0.28	19	10	46	2.2	—	1.4	—	V 3.0	—
J 1570	0.20	20	28	Bal.	—	6	—	4	—	—
J 1650	0.20	19	26	〃	—	12	—	4	0.02	Ta 2.0
ML-1700	0.20	25	—	〃	—	15	—	—	0.4	—
Oneral	0.90	28	6	〃	10	—	—	0.03	—	—
HE-8151	0.40	21	—	〃	—	12.5	—	—	0.05	—
V 36	0.30	25	20	〃	4.0	2.0	2.0	—	—	—

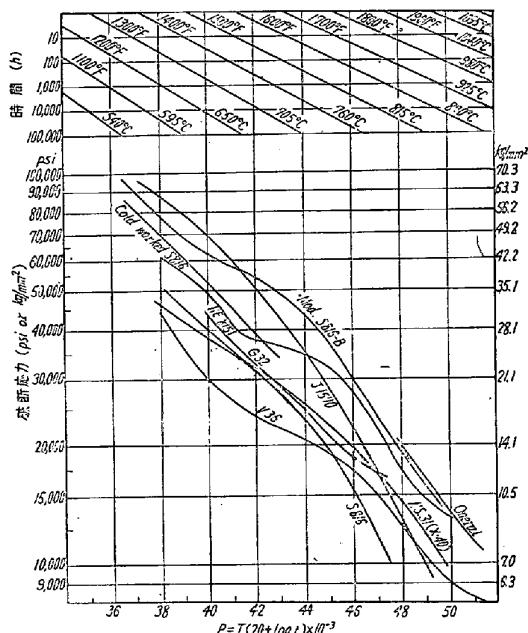
合 金 名	650°C		732°C		816°C		871°C		982°C	
	100 h	1000 h								
HS-25(L 605)	49	41	30	23	16	12	11	7.3	4.9	2.7
HS-31(X 40)	39	32	31	23	20	16	15	12	6.6	4.9
HE-1049	—	—	—	—	32	25	—	—	—	—
S 816	46	35	28	21	18	13	11	7.0	3.9	2.1
Mod. S 816-B	—	—	52	—	34	—	25	—	10.6	—
G 32	—	—	31	25	20	15	13	9.2	4.7	—
J 1570	—	66	—	45	—	24	—	16.0	—	—
V 36	—	—	25	19	16	13	11	7.7	6.0	3.5

破断応力の単位: kg/mm<sup>2</sup>

すなわち、HS-31(X40), HE-1049などのごとき鋳造合金と L605<sup>45)</sup>, S816, G32, J1570などのごとき鍛造合金がある。

X40<sup>45)</sup>, S816, G32などは炭化物析出合金で弱析出硬化型であるが J-1570<sup>46)</sup>は Ti を含有し、Ni 基合金のごとく、いちじるしい析出硬化をおこす。この J-1570 は真空熔解を行うことにより始めて鍛造が可能になる。熱処理は 1180°C, 4 h 加熱後空冷して溶態化処理を行ない 900°C, 24 h 時効処理を行なう。

これらの代表的なもののクリープ破断強度を第 29 図に示す。



第29図 Co 基耐熱合金の破断強度

S816<sup>47)</sup>は S590 の Co を高めたもので 1260°C で溶態化処理を行ない、760°C, 6 h の時効を行なつたものが最良の熱処理で数年前までジェット・エンジンの動翼に使用されていたが現在はほとんど使用されない。

一方 G32<sup>48)</sup>は 1946 年頃から英国の Wm. Jessop Ltd. で広範な研究が G. T. HARRIS らにより行なわれた結果得られた優秀な合金でかなりの Fe(15% Fe) を含有しながらすぐれたクリープ強度を有する。熱処理は 1280°C, 10mn の溶態化処理を行ない 750°C, 46 h の析出硬化処理を行なう。

最近 Co 基耐熱合金に対しても B を加えて高い強度を得んとする研究が行なわれている。S816B, Mod. S816-B, HS1049 などはその例で多量の B を含有している。第 29 図に示すとくこれらの合金はきわめて高い高温強度を有する。英國の Allegheny Ludlum で S816 におよぼす B の影響を研究した結果 B 添加は 1%

付近でもつともよくなることがわかつた。これらの結果を第 30 図<sup>49)</sup>に示す。S816 に B を 0.15% 以上添加すると鍛造が不可能になるが B を添加したものは铸造性がかなりすぐれているから精密铸造法によりジェット・エンジンの動翼が製造できる。

第 26 表に代表的な Co 基, Ni 基耐熱合金の 982°C における破断強度を示す。これから Co 基合金では Mod. S816, Ni 基合金では Udimet 700, Nicrotung がいちじるしくすぐれていることがわかる。

第26表 代表的な Co 基, Ni 基耐熱合金の 982°C における破断強度

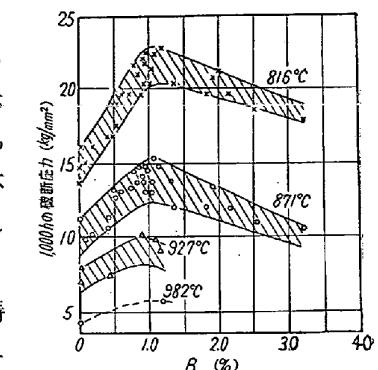
合 金	破 断 強 度 kg / mm <sup>2</sup>			
	10 h	100 h	500 h	1000 h
S816	6.2	3.8	—	2.2
Mod. S-816	—	10.6	—	6.3
Inconel 700	6.6	4.2	—	—
L-605	9.1	4.9	—	3.1
René 41	11.2	6.6	—	—
Udimet 500	12.2	5.2	—	—
〃 600	16.1	9.1	—	—
〃 700	18.9	11.2	—	—
Nicrotung	—	15.4	10.5	9.1

#### 4. 耐火性材料(耐火性金属および合金)<sup>50)~52)56)</sup>

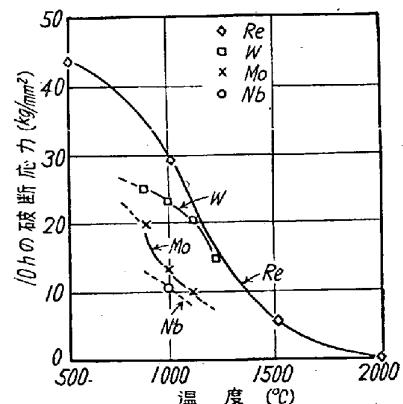
1000°C 以上の高温度で高い強度を得んとすれば高融点の金属を基地とする合金を開発して行かねばならない。これらの耐火性金属はそれぞれ利点、欠点があるのでこれをまとめると第 27 表のごとくなる。

この表から 1200 ~ 1800°C の温度範囲では Nb がもつとも有利でこれにつぐものは Mo, W, Re である。

第 31 図は Nb, Mo, W, Re などの 10 h のクリープ破断強度を示す



第30図 S816 の破断強度におよぼす B の影響



第31図 耐火性金属の 10 h の破断強度

第27表 耐火性金属の特性

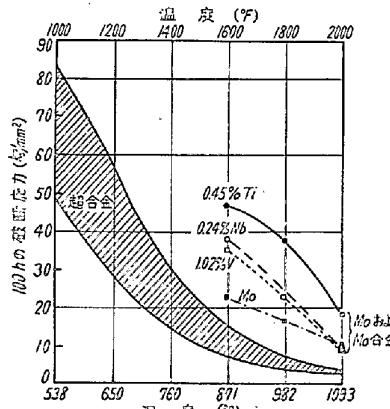
金属名	融点	利点	欠点
W	3410±20°C	高溶融点を有し、1400°Cまで非蒸発性酸化物ができる。	密度が大きく、急激に酸化する。低温でもろい。
Mo	2625±50°C	高溶融点の W, Ta より密度が低く常温で中位の延性がある。	高温で非常に酸化がはげしい。
Ta	2996±50°C	高溶融点を有し、非蒸発性酸化物ができる延性がある。	高密度であり、急激に酸化する。
Nb	2415±15°C	高溶融点で非蒸発性酸化物ができる延性がある。中位の密度がある。	急激に酸化するが Mo, W などより耐酸化性はすぐれている。
Cr	1890±10°C	高度の耐酸化性を有し、耐火性金属中最も密度が低い。	耐火金属中溶融点が一番低くかつ低温でもろい。

もので Re がもつとも強く W, Mo, Nb の順に強度が低下して行く。これらのうち Mo は価格も比較的安価でしかも入手が容易であるため今までかなり研究がすすめられている。また Cr 基合金は耐酸化性がすぐれしかもかなり高温度まで強度がすぐれているため第二次大戦中から研究されているがまだ実用化されていない。

以下これらの合金について述べる。

1) Mo 基合金 Mo を耐熱合金として最初研究を行なつたのは Climax Molybdenum Co. であつて第32図は同社で行なつたいろいろの合金と現在超合金 (Superalloy) との 100 h の破断強度を比較したものである。この結果 0.5% Ti を含む Mo 合金はもつともすぐれ 1300°C の再結晶温度を持つといわれている。

第32図 Mo 基合金と超合金の 100 h の破断強度



なおこの 0.5% Ti を含む Mo 合金よりさらにすぐれたものが研究された。これには 5% Ti, 0.25% C を含む Mo 合金や、1.25% Ti, 0.15% Zr, 0.15% C を含む Mo 合金である。後者は T2C 合金として知られ 1100°C, 100 h の破断強度は 25 kg/mm² である。

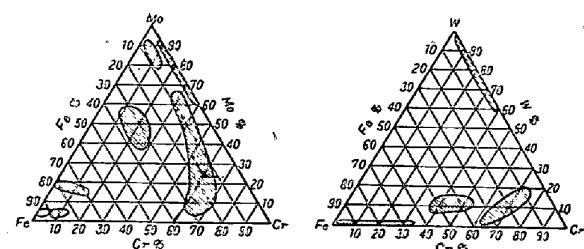
しかしこれらの合金は耐酸化性がいちじるしく悪く、空気中では 400~500°C 付近から急激に酸化する。これは Mo の酸化物の蒸気圧が非常に高いためと Mo の酸化物が酸化の触媒作用をするためである。したがつて現在クロムメッキ、合金溶射法、ニクロムクラッド、セラ

ミック・コティング (Ceramic coating)<sup>52)53)</sup> などを行なつて酸化を防止する研究が行なわれているが、その結果 200~300 h 程度までなら耐えられるものができるようになつた。

一方空間科学の方面で短時間の使用の場合には耐酸化があまり問題にならないので、Mo 基合金がかなり使用されている。

また最近この合金を不活性ガス (たとえばアルゴン、ヘリウムなど) 霧囲気で使用することが考えられている。すなわち米国の G. E. Co. ではクローズド・サイクルのガスタービンの動翼、ノズルなどに Ti 0.5% の Mo 基合金を使用し、ヘリウムを原子炉で 1100~1200 °C に加熱する新しいガスタービンを設計し、従来の熱機関では到達し得なかつた非常にすぐれた熱効率を有するものを作つていると伝えられる。

2) Cr 基合金 Cr 基合金としては Cr-Fe-Mo, Cr-Fe-W 合金などが有望視されている。これらのうちで将来使用されると考えられる合金成分を示すと第33図、第34図のごとくなる。しかし破断強度、合金の入手の難易および価格などの点を考えて Cr を基礎にした



第33図 Fe-Cr-Mo 系、耐熱材料その他として实用的と予想せられる組成範囲

第34図 Fe-Cr-W 系、耐熱材料その他として实用的と予想せられる組成範囲

Mo 基合金がもつとも有望である。

現在 Cr 基合金のうちで代表的なものは CM 469 である。この化学成分は Fe 15~20%, Mo 25~15%, Cr 60% で真空熔解により作られている。この合金は Fe と Mo の比率によりクリープ破断強度がことなるがその様子を第35図に示す。

これから Fe 15%, Mo 25%, Cr 60% なる組成を有するものがもつともすぐれていることがわかる。この合金は 870°C で 1000 h の破断強度は  $14 \text{ kg/mm}^2$  で 9% の破断伸びを有するが常温で非常にもろいため、まだ実用化されていない。

最近 Battelle Memorial

Inst. で行なわれた研究によれば Cr 58%, Fe 15%, Mo 25%, Ti 2% の合金は 870°C で 100 h, 1000 h の破断強度はそれぞれ  $32.2 \text{ kg/mm}^2$ ,  $25.9 \text{ kg/mm}^2$  になつていて。Ti を添加するのは脱酸、脱窒を充分に行なつて鉄塊の結晶粒度を微細均一にするためと考えられる。この合金は切削が困難な上に室温で非常にもろく、かつ 870°C の破断伸びは 2~3% 程度である。

一方 N. J. GRANT<sup>55)</sup> らは Cr および Ni を 40~45% 含む Cr-Ni 基合金の研究を行ない 40Cr-45Ni-10Fe-5Mo-Nb なる合金を発表している。この合金は大気熔解を行なつても常温の破断伸びが 2~4% となり CM 469 にくらべていちじるしく靭性にとむ。この合金の 100 h の破断強度を S 816, X 40(H.S.31) と比較すると第36図のごとくなる。これらからこの合金は CM 469 に比較していちじるしくクリープ破断強度が低いことがわかる。また本合金の Cr 量を増加して 50~60% にすれば常温で非常にもろくなる。

一般にこの系統の合金は常温で靭性が得られないため工業化されないが今後真空熔解の技術が進歩し高純度の靭性を有する金属 Cr が容易に得られればこの系統の合金について研究をすすめ 900~1000°C 付近で靭性を有

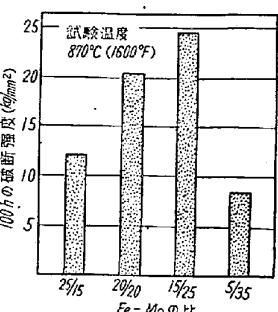
するすぐれた Cr 基合金を得ることができるだろう。

#### IV. 結 言

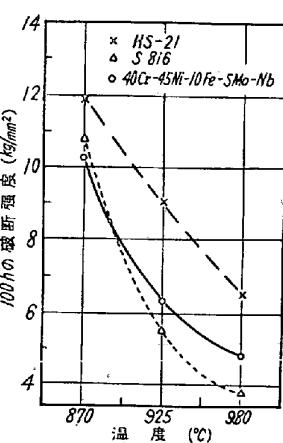
以上耐熱材料について簡単に述べてきたがわが国においては航空機用材料としての耐熱材料よりは蒸気タービン用、高温化学用、自動車エンジン用材料などとしての耐熱材料の方がより重要であると考えこれらのことについて、かなり重点をおいて書いたため最近の新しい耐熱材料、特に耐火性材料などについて述べることができなくなつたがこれらについてはつぎの機会にゆずりたいと考えている。

最後に本論文を書くにあたり、早速文献資料をお送りいただいた Wm. Jessop Ltd. の G. T. HARRIS 氏、Battelle Memorial Inst. の W. F. SIMMONS 氏、住友金属工業株式会社の長谷川太郎氏、寺井庄治氏らに対し深く感謝いたします。 (昭和 35 年 11 月寄稿)

#### 文 献



第35図 Cr-Fe-Mo 合金の破断強度におよぼす Fe, Mo の影響



第36図 Cr-Ni 基および Co 基耐熱合金の 100 h の破断強度

- 1) 芥川 武, 鉄と鋼, 41 (1955), p. 48
- 2) BRASUNAS, A. DES., Gow, J. T., HENDER, O. E.: ASTM, Symposium on Materials for Gas Turbines (June, 1946)
- 3) 芥川, 藤田: 鉄と鋼, 40 (1954), 1, p. 31~38
- 4) 大竹 正: 製鉄研究, 218 (1957), 3. p. 1600~1624
- 5) M. G. GEMMILL, J. D. MURRAY: Iron & Steel, 29(1956), April, p. 150~152; 29(1956), May, p. 173~177
- 6) M. G. GEMMILL, H. HUGHES, J. D. MURRAY, F. B. PICKERING, K. W. ANDREWS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 184(1956), Oct. p. 122~144
- 7) G. A. MELLOR, S. M. BARKER: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 182(1956), April, p. 464~474
- 8) E. W. COLBECK, J. R. RATT, J. O. WARD: Engineering, 182 (1953), Oct. 16 p. 505~506; 182(1953), Oct. 23. p. 537~540
- 9) E. W. COLBECK, J. R. RATT: Symp. High Temp. Steels and Alloys for Gas Turbines, The Iron & Steel Inst. Special Report No. 43 (1952) p. 107~124
- 10) Metal Progress: 66 (1954), Dec. p. 84
- 11) 芥川 武, 藤田利夫: 耐熱材料 (熱機関大系 第12巻) 1956 年, p. 60~124
- 12) D. A. DLIVER, G. T. HARRIS: Symp. High Temp. Steels and Alloys for Gas Turbines, The Iron & Steel Inst. Special Report No. 43(1952) p. 46~59
- 13) D. L. NEWHOUSE, B. R. SEGUIN, E. M. LAPE: Trans. ASME., 76(1954), Oct. p. 1107~1122

- 14) 日本学術振興会第123委員会編: 耐熱金属材料研究委員会報告集, 1960年11月
- 15) Jessop Data Sheet, Jessop H46 Steel (British Patent No.638110), 1956, Feb.
- 16) H. C. CHILD, G. T. HARRIS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 190(1958), Dec., p. 414~431
- 17) C. L. CLARK: High Temperature Alloys, Pitman, New York 1953, p. 286~289
- 18) E. R. MORGAN, V. F. ZACKAY: Metal Progress, 68(1955), Oct. p. 126~128
- 19) J. F. NACHMAN, W. J. BUEHLER: Metal Progress, 70(1956), Dec. p. 107~110
- 20) 長谷川正義編: ステンレス便覧 p.284~297
- 21) W. F. SIMMONS: Report on the Elevated-Temperature Properties of Stainless Steels ASTM., STP. No.124
- 22) G. V. SMITH, E. J. DULIS, E. G. HOUSTON: Trans. Amer. Soc. Metals, 42(1950), p. 935 980
- 23) M. FLEISCHMANN: Iron Age, 157 (1946), Jan. 17 p. 44~53; 157 (1946), Jan. p. 50~60
- 24) G. T. HARRIS, W. H. BAILEY: Symp. High-Temp. Steels and Alloys for Gas Turbines, The Iron & Steel Inst., Special Report No. 43 (1952), p. 60~67
- 25) D. A. OLIVER, G. T. HARRIS: Journal of the West of Scotland Iron and Steel Institute, 54 (1946~1947), p. 94
- 26) F. R. LARSON, J. MILLER: Trans. ASME., 74 (1952) July, p. 765~771
- 27) C. L. COREY, J. W. FREEMAN: WADC Technical Report 54~583, (1950), Dec.
- 28) Allegheny Ludlum Blue Sheet: A 286 (United States Patent 2641540)
- 29) K. METCALFE: Iron Age, 182(1958), July. p. 72
- 30) J. T. BROWN: Metal Progress, 74(1958), Aug. p. 88~91
- 31) Materials in Design. Eng., 49 (1959), Jan. (Ni Bulletine 1959)
- 32) Compilation of Chemical Compositions and Rupture Strength of Super-Strength Alloys, ASTM. STP. No.170-A(1961年3月発行予定)
- 33) W. W. DYRKACZ: Steel, 138(1955), Oct. p. 27
- 34) J. T. BROWN: High Temperature Materials, John Wiley & Sons, New York. p. 38~55
- 35) E. E. REYNOLDS, R. K. PITLER: Iron Age, 183 (1959), 4, p. 70~71
- 36) M. FLEISCHMANN: Trans. Amer. Soc. Metals, 46 (1954), p. 1039~1055
- 37) M. FLEISCHMANN: Steel, 140(1957), March
- 38) W. O. BINDER: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 167(1951), Feb. p. 121~134
- 39) F. R. MORRAL: C.I.C. Special Report No.1 (Jan. 1958)
- 40) W. BETTERIDGE: Metal Treatment & Drop Forging, 1956, Sep.
- 41) W. BETTERIDGE: The Nimonic Alloys, Edward Arnold, London, p. 32~36
- 42) J. T. BROWN, J. E. WILSON: Metal Progress, 74(1958), Nov. p. 83~87
- 43) William Jessop and Sons Ltd.: Vacumelt G64 Alloy. (Data Sheet Ref. M 743) 1957
- 44) F. R. MORRAL: Alloy for Aircraft Industry-The Role of Cobalt p. 23~36
- 45) W. O. SWEENEY: Trans. ASME., (1947), Aug. p. 569~581
- 46) F. T. CHESNUT: Metal Progress, 68 (1955), Dec. p. 121
- 47) T. Y. WILSON: Materials and Methods, 24(1946), Oct. p. 885~890
- 48) G. T. HARRIS, H. C. CHILD: Symp. High Temp. Steels and Alloys for Gas Turbines, The Iron & Steel Inst. Special Report No. 43 (1952) p. 67~80
- 49) W. E. BLATZ, E. E. REYNOLDS, W. W. DYRKACZ: Symp. on Metallic Materials for Service at Temperature above 1600°F (ASTM) (1955), p. 16~28
- 50) L. P. JAHNKE, R. G. FRANK: Metal Progress, 74 (1958), Nov. p. 77; 74 (1958), Dec. p. 86
- 51) R. F. HEHEMANN, G. MERVIN AULT: High Temperature Materials, John Wiley & Sons, London p. 207~320
- 52) C. G. GOETZEL: J. Metals, 11 (1959), March, p. 189
- 53) T. G. PERRY, H. S. SPECIAL, J. WULFF: Metal Progress, 65 (1954), Feb. p. 75
- 54) J. J. HARWOOD: Materials & Methods, 44 (1956), 6, p. 84
- 55) A. G. BUCKLIN, N. J. GRANT: Symp. on Metallic Materials for Service at Temperature above 1600°F. (ASTM) p. 47
- 56) J. W. PUGH: J. Metals, 10 (1958), May, p. 335~339