

耐熱鋼から超高温材料へ

田中 良平

Ryohei TANAKA

Heat Resisting Steels, Superalloys, and Ultra-high Temperature Materials



東京工業大学名誉教授
（株）超高温材料研究センター技術顧問

田中 良平

1926年 1月11日生
1949年 東京工業大学金属工学科卒業
1959年 工学博士（東京工業大学）
1965年 東京工業大学教授
1986年 東京工業大学名誉教授
横浜国立大学工学部教授
1991年 横浜国立大学停年退職
現在 （株）超高温材料研究センター技術顧問

1 はじめに

1992年4月1日から本協会の春季大会が開催された千葉工業大学の津田沼校舎は、著者の生家の跡地から目と鼻の先であり、また総会が行われたホテルは、ちょうど60年前に著者が入学した津田沼小学校の講堂跡からおそらく100mとは離れていなかったと思われる。偶然にもそのようなところで栄えある受賞と特別講演の機会が与えられ、感慨深いものがあった。

著者は、1949年に東京工業大学を卒業するときの卒業研究から、恩師であった故岡本正三先生の指導を受け、工具鋼などのマルテンサイト変態に関係した研究を始めたが、やがて、オーステナイト系ステンレス鋼について、液体窒素での冷却と圧延を繰り返す、いわゆる“サブゼロ圧延”によってオーステナイトをマルテンサイト化させて強化するという実験に移り、1950年代の後半には、オーステナイト系ステンレス鋼の高温強度と組織の関係という分野の研究に入っていた。

オーステナイト系ステンレス鋼は、言うまでもなく、さびにくい耐食鋼として開発されたものであるが、面心立方という結晶構造が幸いして高温におけるクリープ強さが大きく、しかも多量のCrを含むため耐酸化性にもすぐれるな

どの特徴から、耐熱鋼としても広く利用されている。その高温強度をさらに高めるにはどうしたらよいのか、というのが著者の高温材料との付き合いのはじまりであった。

その後、1973年に始められた工業技術院のいわゆる大型プロジェクト「高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発」（通称“原子力製鉄”）計画で、開発課題の一つに挙げられた高温熱交換器用の超耐熱合金のグループに入ったのがきっかけになって、耐熱合金の分野にも足を踏み入れることになった。

1986年に東京工業大学を停年退職して横浜国立大学に移り、金属間化合物TiAlの耐酸化性の改善という研究を始めたが、間もなく第3セクター方式で超高温材料研究センターが設置されることになり、横浜国立大学の停年と同時に同センターに入り、現在に至っている。

言うなれば、液体窒素温度から超高温まで、40年余りかかって舞い上がってきたことになるが、ここでは、耐熱鋼から超高温材料まで、高温強度と一部耐酸化性に関連して、著者が経験したいくつかの話題を取り上げてみたい。

2 耐熱鋼における高温強化手法

金属材料の強化機構としては、固溶強化、結晶粒の微細

平成4年4月本会講演大会における西山賞受賞記念特別講演 平成4年6月23日受付 平成4年9月4日受理 (Received on June 23, 1992; Accepted on Sep. 4, 1992)

*東京工業大学名誉教授 (Professor Emeritus, Tokyo Institute of Technology), (株)超高温材料研究センター技術顧問 (Technical Advisor, Japan Ultra-high Temperature Materials Research Center, 573-3 Okiube Ube 755)

*Key words: austenitic heat resisting steels; wrought nickel base superalloys; intermetallic compound; ceramics; composite materials; creep; oxidation.

化、転位強化(加工強化)、析出強化などがよく知られている。高張力鋼や超強力鋼などでは使用温度が室温をあまり超えないため、結晶粒の微細化や加工強化が代表的な強化機構として利用されている。これらの強化機構は、高温クリープ強さに対しては有害無益であるが、固溶強化と析出強化は常温付近での強さの場合と同様に有効である。

2・1 オーステナイト系耐熱鋼の固溶強化

2・1・1 高濃度窒素による固溶強化

窒素(N)は、フェライト、オーステナイトのいずれに対しても固溶度もCに比べておよそ一桁大きく、強力なオーステナイト安定化元素でもある。そのため、オーステナイト系のステンレス鋼に対する有用な合金元素というより、レアメタルであるNiの代替元素として古くから知られていた¹⁾が、普通の大気圧下の溶製で安定に合金化できるNが0.2%*†を超える場合はまれである。

しかし、Sievertsの法則²⁾から推測されるように、溶鋼中のNの飽和溶解度は雰囲気中のN分圧の1/2乗にほぼ比例すると考えられる。そこで、高圧溶解炉を設置して、10気圧までの窒素雰囲気中での溶解・鋳造によって0.2%以上の多量のNを含有させた高Cr-Niオーステナイト鋼の製造を試み、そのような鋼を用いて、高濃度のNがステンレス鋼や耐熱鋼のいろいろな特性にどのような影響を与えるかについて研究を始めた。

ステンレス鋼としては、常温における強度特性、加工硬化、耐酸性、粒界腐食感受性など³⁾について実験したが、ここでは耐熱鋼としてのクリープ強さと組織に及ぼす高濃度のNの影響について述べたい。

まず、C無添加のJIS SUS316Lステンレス鋼(17%Cr-12%Ni-2%Mo)を使って実験した結果⁴⁾では、1MPa(10気圧)までの窒素中での溶解・鋳造によって、最大0.56%のNを含む5kgの健全な鋼塊を製造することができ、700℃-1000hクリープ破断強さは、N濃度0.33%付近で最大となるが、それ以上にN濃度が増すとかえってクリープ強さは減少することが見いだされた。

このような効果をもつNをより高濃度に含有させ、高温強化をさらに有効に利用する目的で、316鋼よりCr量を高め、しかもオーステナイトの安定な25%Cr-28%Ni鋼の組成を選び、MoとNの組合せによるクリープ破断強さの変化を調べた。その結果の1例をFig. 1⁵⁾に示した。この図から、0.3%までのNを添加するとMo添加の有無にかかわらず、700℃-1000hクリープ破断強さは上昇するが、それ以上のNを添加した場合は、無Mo鋼では強度が低下するのに反し、含Mo鋼ではMoとNの相乗効果によってさらに強度は上昇し、Mo無添加で低N鋼の60MPa程度のクリープ破断強さが6%Mo-0.5%N鋼では約3.5倍の220MPaにまで増加する。

その後の脇田らによる研究⁶⁾から、この種の25%Cr-28%

Ni鋼で、

(1) 1%程度のMoと0.22%程度のNを添加しても、700℃-数千h時効した後になお固溶N濃度はほとんど低下しない、すなわち窒化物の析出が非常に遅い、

(2) 2%Mo-0.31%N鋼でも、Cr₂Nおよび π 相(Cr, Mo)₁₂(Fe, Ni)₈N₄₋₅の析出にともなう固溶N濃度の低下は非常に遅く、700℃および800℃で数千h時効後も過飽和のNがオーステナイト母相中に残存する、

(3) この鋼種にNを添加したときのクリープ破断強さの増加は、主にNの固溶強化によるものであり、Nを窒化物の固溶限以上に添加すると、その添加量に応じた固溶強化が長時間にわたって維持される、

ことなどが結論された。

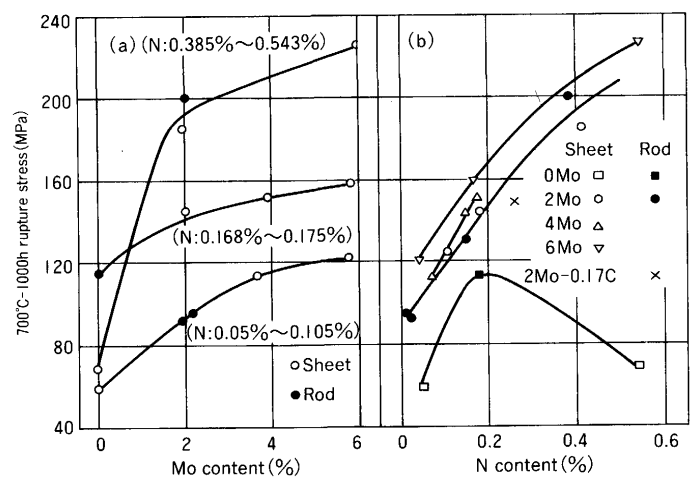


Fig.1. Effect of Mo and N contents on 700℃-1000 h creep rupture strength of 25Cr-28Ni austenitic steel solution treated at 1200℃⁵⁾.

Nは、原子半径が小さく、オーステナイト中でも拡散はかなり速いはずであるが、700℃のような高温でMoのような中程度の窒化物形成元素との共存によって、クリープ強さに対しすぐれた効果を示すことは、まことに興味深い。

2・1・2 置換型元素による固溶強化

一般に、侵入型の固溶元素に比べて、高温強化には置換型の固溶元素の方が安定した作用が期待される。

しかし、一口に固溶強化といっても、その内容あるいは強化機構は単純ではない。クリープのいわゆるpower lawが成り立つ範囲では、定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_s$ は、現象論的に次式で表される⁷⁾。

$$\dot{\epsilon}_s = A \Gamma^m (\sigma/E)^n D$$

ここで、 Γ : 積層欠陥エネルギー σ : 応力

E : 弾性係数 D : 自己拡散係数

A : 材料固有の定数 m, n : 定数

もしこの式が成り立つとすれば、 m, n は固溶元素によら

*†以下の記述では、特記した場合を除き、化学組成はmass%で示す。

ない定数と考えられるので、置換型元素による固溶強化は、 Γ 、 E 、 D およびパラメータ A に対する各元素の効果として説明されるはずである。

須藤ら⁹⁾は、この式を利用してNiの900°C付近におけるCrおよびWの固溶強化を解析した。その結果、Niの定常クリープ速度がCrあるいはWの固溶によって大きく減少するという効果を生む原因として、これらの元素の固溶によってもたらされる積層欠陥エネルギーの変化がもっとも重要であると結論された。

そこで著者の研究室の松尾ら⁹⁾は、Cをほとんど含まないオーステナイト単相の耐熱鋼の固溶強化について、須藤らと同様の手法で解析を試みた。この場合、C0.01%以下の17%Cr-14%Ni鋼を基本組成に選び、Mo、W、Mn、CuおよびAlのそれぞれを少量ずつ添加した場合の700°Cでの定常クリープ速度を調べた。Ni合金の場合と同様に、クリープ速度はこれらの合金元素量の増加とともに減少し、明らかな固溶強化が認められた。

しかし、実測あるいは文献値から評価された Γ 、 E および D の値の固溶元素添加による変化は意外に小さく、須藤らのNi合金の結果と異なり、 Γ 、 E および D の高温強化因子としての重要性は、ステンレス鋼の場合、比較的小さいと結論された。

一方、オーステナイトの格子定数の変化(格子ひずみ率)と定常クリープ速度との関係を求めたところ、Alを除いて添加元素の種類および固溶量の大小によらず1本の直線でよく整理された。さらに、各元素の Γ 、 E および D を通じてのわずかな効果を分離除去すれば、格子ひずみ率と定常クリープ速度との関係は、Fig. 2に示すようにAlを含む5元素のすべてについてよい直線関係が得られた。これらの結果から、Cr-Niオーステナイト鋼の置換型原子による固溶強化では、固溶原子の大きさ効果が重要な強化因子であることも結論された⁹⁾¹⁰⁾。

その後、この固溶強化について近藤ら^{11)~14)}はやや異なった観点から研究し、単相の25%Cr-35%Niオーステナイトの定常クリープ速度に対する固溶元素の効果を内部応力によって説明しようとした。strain dip testで定常クリープ時の内部応力 σ_i を測定し、負荷応力 σ_a から σ_i を差し引いた値を有効応力 $\sigma_e (= \sigma_a - \sigma_i)$ として、いろいろな固溶元素を含むこの鋼のクリープ速度の対数と有効応力との関係を求めたところ、Fig. 3にみられるように、添加元素の種類と量にかかわらずに1本の直線で整理されることが見いだされた¹²⁾。

このような結果から、オーステナイト鋼における置換型固溶元素の役割として、 E や D の変化を通じての強化作用は比較的小さく、固溶強化は主として内部応力の増加によって説明されることが明らかにされた¹³⁾。また、変形抵抗増加の原因となった固溶元素の添加による内部応力の増加が、サブグレイン内の転位密度の増加と一義的な相関を示すことも認められている¹⁴⁾。

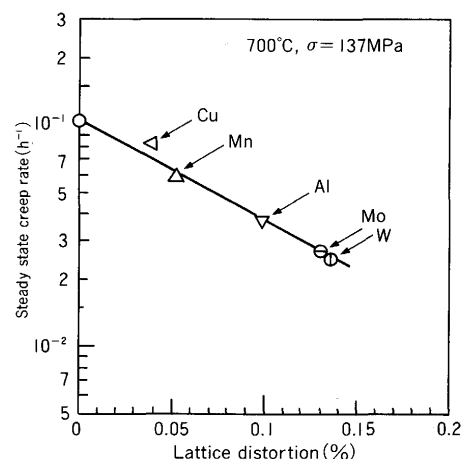


Fig. 2. Relation between the steady state creep rate (700°C-137 MPa) and the lattice distortion of austenite matrix in the 17-14 steel containing unit atomic per cent of substitutional solute elements⁹⁾

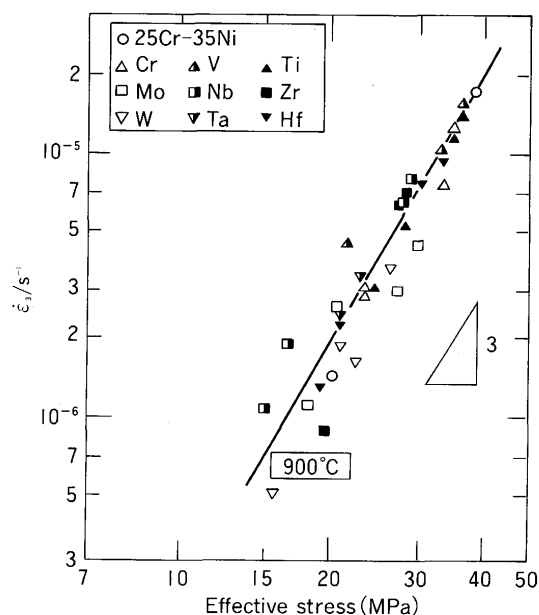


Fig. 3. Correlation between the steady state creep rate and the effective stress in solution-strengthened 25%Cr-35%Ni steels with various substitutional solutes¹²⁾

2・2 析出強化—炭化物の微細分布の効果

2・2・1 オーステナイト系ステンレス鋼の析出炭化物の分散制御による高温強化

オーステナイト系ステンレス鋼は、前にも述べたように耐食用として開発されたものであるが、高温における諸性質のすぐれていることが明らかにされるにつれて、耐熱鋼としても重要な位置を占めるようになり、ボイラ管用鋼をはじめとして広く利用されている。それにともない、耐食用の場合に粒界腐食をもたらす原因とされた $M_{23}C_6$ 型炭化物の析出は、これを巧みに制御することによって高温クリープ強さの一層の改善に役立つことが見いだされた。

たとえば、SUS304H鋼 (0.1C-18Cr-10Ni) に微量のTiとNbを組合せ添加した鋼は、通常はオーステナイト粒界に

優先析出する $M_{23}C_6$ が、粒内に均一微細に分散して現れるようになり、クリープ破断強さが著しく高められることが報告されている¹⁵⁾。

この論文が契機となって、321H (0.1C-18Cr-10Ni-Ti) および347H (0.1C-18Cr-10Ni-Nb) の両ステンレス鋼のTiとNbの添加量を高温クリープ強さの観点から見直した結果、安定型ステンレス鋼の場合と異なり、Ti/CまたはNb/Cの原子比が1よりかなり小さいときに、 $M_{23}C_6$ が粒内に均一微細に分散析出しやすくなって、クリープ強さは効果的に高められることが見いだされた¹⁶⁾。

304H鋼と316H鋼 (0.1C-18Cr-10Ni-Mo) で、微量Ti, Nbに加えてBとNをも組合せ添加するとクリープ強さは一層増加し、またPも組合せると、Fig. 4 に示すように700°C

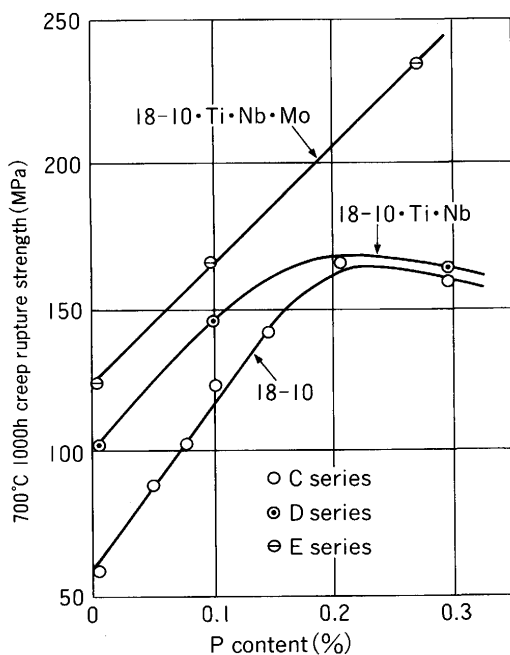


Fig. 4. Relation between 1000 h creep rupture strength and P content of 18Cr-10Ni austenitic steels¹⁷⁾.

-1000hクリープ破断強さは通常の304H鋼の4倍にも高められる¹⁷⁾。とくに後者で0.3%Pを添加した場合、炭化物は微細かつ多量の点状に分布析出し、700°C-1000h後でも0.1 μ m以下の微細な状態が維持される。ただしそのように微細に過ぎるとクリープ破断時の延性は著しく低下する。

これらの研究を通じて、オーステナイト粒内での炭化物析出を促す多くの析出サイトを与えること、および素地と炭化物との格子ミスフィットを小さくして炭化物の凝集成長を遅らせるような合金元素の添加は、高温強度の改善に著しく有効であるといえる¹⁸⁾。

2・2・2 高Cr-Ni耐熱鋳鋼の析出炭化物の分散制御による高温強化

通常HK40の名で呼ばれ、0.4%C-25%Cr-20%Niを主な合金成分とする耐熱鋳鋼は、主に遠心鋳鋼管の形で石油化

学工業の水蒸気改質やエチレン分解などの反応管として多用されてきた。1970年代に入って、反応の高温高压化による生産性向上、あるいは寿命延伸などのため、HK40よりさらに高温特性のすぐれた材料が求められ、化学成分の高Cr化、高Ni化、W, Co, Nb等々を含む種々の鋼種が開発されつつあった¹⁹⁾。

HK40においては、鋳造のままの状態で観察される炭化物は主に共晶中の M_7C_3 型のみであるが、高温での使用中に $M_{23}C_6$ 型の炭化物が二次析出し、それが粗大化するとともに高温強度が劣化してゆく。

そこで著者らは、前節で述べた微量のTiとNbの組合せ添加によって炭化物の微細な分散析出を長い時間にわたって維持させ、素材コストをあまり上げずに強化する手法の適用を試みた。1970年代のはじめに著者の研究室にエジプトから留学していたBahaaが篠田らとともにこの実験を進め、Fig. 5 に示すように、Cを完全にTiとNbで固定するよりはるかに少ない添加量の組合せで1000°Cという高温のクリープ破断強さが効果的に高められることを見いだした²⁰⁾。たとえば、0.15%Tiと0.6%Nbを組合せ添加し、(Ti+Nb)/Cの

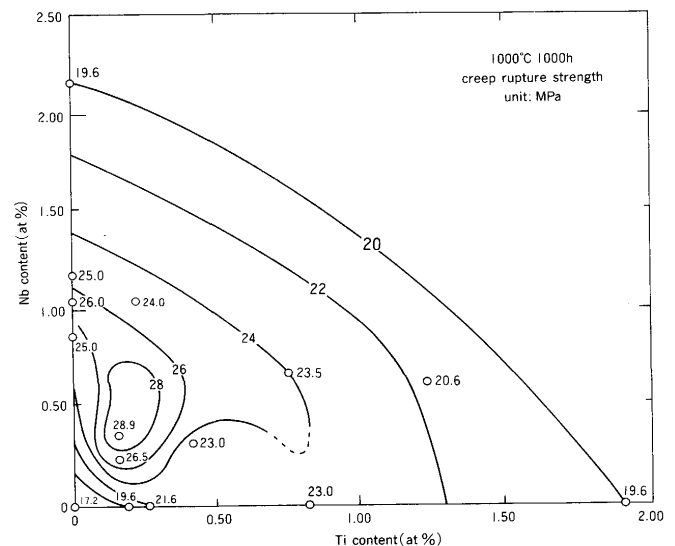


Fig. 5. Effect of Ti and Nb on the 1000 h creep rupture strength of HK40 steel²⁰⁾

原子比が0.30未満の鋼で、1000°C-1000hクリープ破断強さは、普通のHK40の約1.7倍と推定され、またこのような強化の主要な原因は二次析出炭化物の微細均一分散であると推論された。

このように、1000°Cという高温でも、二次析出炭化物の微細化はクリープ特性の改善にとってかなり有用な手段となることは明らかである。

3 Ni-Cr-W系超耐熱合金における強化

第2次世界大戦後のジェットエンジンの開発競争にとり

残された日本は、超耐熱合金の開発においても欧米の後塵を拝する形となってしまった。しかし、本会の元会長であった故湯川正夫氏らの提唱による原子力製鉄構想が1970年代に入って工業技術院の大型プロジェクトに取り上げられ、熱源となる高温ガス炉に接続すべき中間熱交換器用に、超耐熱合金の継目無管が必要とされた。その研究開発目標として、ヘリウム雰囲気中で1000°C-10万時間クリープ破断強さが9.8MPa (1 kgf/mm²) 以上で、外径25mm、肉厚5mm、長さ7m以上の継目無管が製造できること、などが挙げられた²¹⁾。

当時、製管可能な世界最強の合金Inconel 617でも、1000°C-10万時間クリープ破断強さは、外挿値で6MPa以下と推定されたため、上記の目標に向けて新合金の開発が始められた。8年間にわたるプロジェクトの成果として、ジェットエンジン用の析出強化型超耐熱合金とはまったく異なるタイプのNi-Cr-W系固溶強化型合金²²⁾がもっとも有望と結論された²¹⁾。

このような経過の中で、この種の合金の高温強化機構に興味をそそられた。まず、菊池らの研究²³⁾で、渡辺らの当初の合金設計²¹⁾において警戒された π 相は、Wを過剰に添加しても現れず、代わりにほとんど純Wに近い組成をもつ体心立方晶の α_2 -W相の析出が確かめられた。さらに、Ni-20%Cr合金のクリープ強さのW濃度依存性を調べた結果²⁴⁾から、この型の合金におけるWの役割は、固溶強化のみにとどまらず適量の α_2 -W相の析出強化が重要であり、しかもFig. 6にみられるように、この α_2 -W相はヘリウム雰囲気中のクリープ強さの劣化を抑制することにも役立つことが明らかにされた。

さらに興味深いこととして、 α_2 -W相による粒界析出強化(intergranular precipitation strengthening)²⁵⁾が提案された。すなわち竹山ら²⁵⁾は、Ni-20%Cr-20%W合金について1000°Cでの熱処理により α_2 -W相の粒界析出量を変化させて900°Cでクリープ速度を測定し、その粒界析出量依存性を調べてFig. 7の結果を得た。この図で、横軸は結晶粒界が α_2

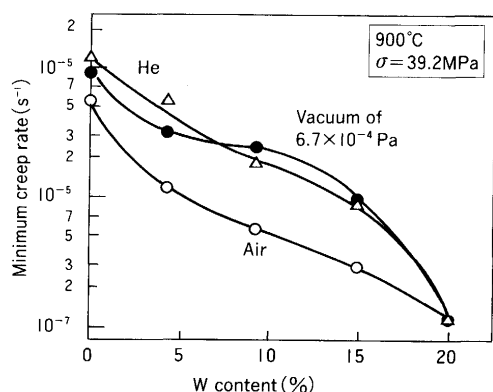


Fig. 6. Effect of W on the minimum creep rate of Ni-20%Cr alloy under various atmosphere. α_2 -W phase precipitated only in the 20% W alloy²⁴⁾

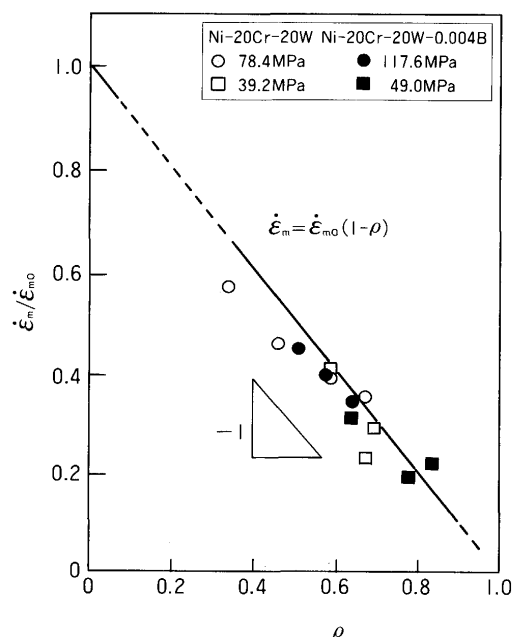


Fig. 7. Relation between the strengthening factor $\dot{\epsilon}_m/\dot{\epsilon}_{m0}$ and the grain boundary area fraction ρ covered by a b.c.c. tungsten phase. $\dot{\epsilon}_{m0}$ is the minimum creep rate of the sample containing zero boundary precipitates.

-W相によって被覆されている割合を表す値であり、縦軸には粒界析出相を含む合金の最小クリープ速度 $\dot{\epsilon}_m$ と、それを含まない合金の最小クリープ速度 $\dot{\epsilon}_{m0}$ との比をとってある。明らかに、粒界析出した α_2 -W相の被覆率が増加するとともにクリープ速度は減少しており、粒界析出が高温強度に大きな寄与をすることがわかる。

このような粒界析出強化は、最近Inconel 617²⁶⁾とNimonic80A²⁷⁾でも確かめられている。ここでInconel617の粒界析出相は $M_{23}C_6$ 、またNimonic80Aの場合は γ' (Ni_3Al)である。

4 超高温材料の研究開発

さて、21世紀に向けて飛躍的に発展が期待されている高温に関するものといえば、航空・宇宙、エネルギー、素材プロセスなどさまざまな分野があり、いろいろな計画と構想も練られ、すでに進行中のものも多い。

Table 1²⁸⁾はそれらの計画で予想されている温度条件をまとめたものである。このような計画を実現するためには、それを支える材料が不可欠である。とくにおよそ2000°Cに至る超高温において酸化や腐食などのきびしい環境のもとで使用できる軽量かつ高強度の構造材料—“超高温材料²⁸⁾(ultra-high temperature materials)” —の開発が強く望まれている。

本節では、著者が現在関係しているこの超高温材料の動向について簡単な展望を試みたい。

4・1 超耐熱合金

今日、ジェットエンジンをはじめとする高温機器の耐熱構造材料を代表するものは超耐熱合金であるといえよう。超耐熱合金は、Fe基、Ni基およびCo基の3種類に大別される。それらの中で、1950年代以降にもっとも長足の進歩を示したのはNi基合金である。とくに合金開発と精密鑄造技術を中心とする製造技術の進歩とが今日の発展の原動力であったといえよう。

前節でも触れたように、この分野では日本は完全に立ち後れていたが、最近のコンピュータを用いる合金設計法²⁹⁾³⁰⁾、単結晶のタービン動翼合金の開発²⁹⁾³¹⁾や製造技術³²⁾など、日本における研究開発にも見るべきものがある。

しかし、純Niの融点は1455℃であり、合金元素添加による強化のほか、W繊維による強化や、セラミックスのプラズマ溶射による遮熱被覆 (Thermal Barrier Coating) などを施しても、耐用温度を1300℃まで高めることは困難であろう。

この超耐熱合金を超える耐熱性が期待される材料として、金属系では金属間化合物や高融点金属の合金、複合材料ではカーボン/カーボン (C/C)、セラミックスマトリックス複合材料 (CMC) などが挙げられる。さらに、セラミックス単体の材料ではサイアロン (sialon) やSiC, Si₃N₄などの非酸化物系が中心といえよう。

4・2 金属間化合物

金属間化合物は2成分系だけに限っても百数十種におよび、そのうち融点が1500℃以上のものだけで100種類以上もある。この金属間化合物に関する研究は世界中で盛んに行われているが、それらのうち現在、耐熱構造材料としてとくに注目されているのは、Fe族金属およびMoなどのAlとの

化合物であり、とくに強さと耐酸化性のバランスがよいなどの理由から、NiAl、TiAl、Ti₃Alなどに関する研究が多い。

このような金属間化合物も現在はまだ靱性、加工性、耐酸化性など、いろいろな点で問題がある。たとえば、Ti-Al系の金属間化合物はもっともよく研究されているもののひとつであり、比強度はNi基の超耐熱合金よりすぐれているが、その耐用温度はおよそ1000℃程度までであろう。

一部でガスタービンやターボチャージャ用に試作されている程度とみられる。しかし吉原³³⁾によれば、900℃程度の温度でもFig. 8に見られるように、Tiの多いTi₃Alはもちろん、TiAlでも耐酸化性はNi基の超耐熱合金に比べてかなり劣る。

Ni₃Alへの微量Bの添加で大きな延性が与えられ³⁴⁾、またTiAlで超塑性現象³⁵⁾が見いだされるなど、微量元素添加や組織制御を中心とする今後の研究開発が期待される。

4・3 高融点金属とその合金

W (融点: 3380℃)、Mo (2615℃)、Nb (2468℃) およびTa (2998℃) の合金は、概して熱伝導度も高く、耐熱性にとって好ましい物理的性質を備えているが、最大の欠点は耐酸化性の不足である。また、TaとWは密度が大きくて比強度に不利であり、MoとWは低温脆性を示す。したがってMoとWでは延性が劣化する遷移温度を少しでも下げる合金元素を探索することなどによって、強度と耐酸化性を併せ備えた合金を開発できるかどうか、またセラミックコーティングなどの手法で信頼できる耐酸化性が確保できるかどうか大きな課題である。

少量のTiとZrを添加したMo合金は有名であるが、その他

Table 1. Estimated conditions of temperature required for various future technology²⁸⁾.

(a) Fields in Supersonic aircrafts and next generation space planes

Supersonic aircrafts(M2~6)		Next generation space planes(~M25)	
Body	Engine*	Body	Engine**
(Surface temperature) ~1200℃	(Intake) ~1500℃ (Combustion chamber)*** ~2800℃	(Surface temperature) ~1800℃	(Intake) ~1700℃ (Combustion chamber) ~3000℃

* Air-turbo-ram-jet engine

**Scram-jet engine

*** Application of cooling system for parts made of ultra-high temperature materials

(b) Fields in Energy technology

Kinds of energy technology	Components	Temperature
Fusion reactor	First wall, blanket, etc.	1000~2000℃ *
Coal gasification	Furnace, heat exchanger, etc.	1300~1800℃
High performance gas turbine	Turbine blades, etc.	1300~1600℃

*Instantaneously, it will be reached to 3500~4000℃

(c) Fields in materials manufacturing equipments

Materials manufacturing process	Components and parts	Temperature
High temperature furnace	Heater, reflector, heat insulator, etc.	2000~3000℃
Melting furnace	Firebrick, nozzle, etc.	~2000℃
Hot press	Die, refractories, etc.	2000~2500℃
HIP	Heater, material case, heat insulator, etc.	~2000℃

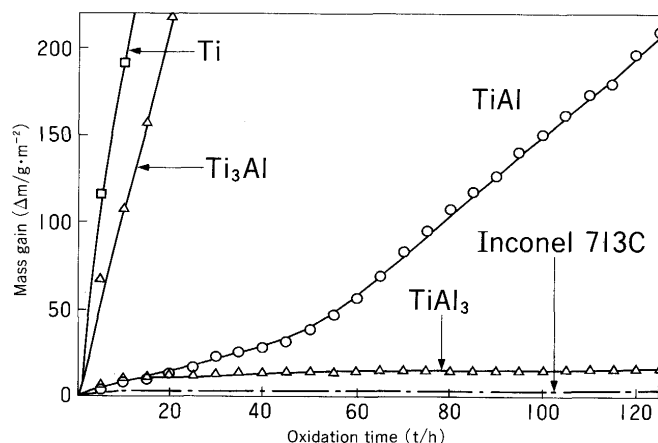


Fig.8. Oxidation behaviors of Ti-Al intermetallic compounds compared with those of pure titanium and nickel base superalloy Inconel 713C³³⁾.

には実用例は少ないと思われる。

4・4 セラミックス

高温構造材料としてのセラミックスの代表的なものは、酸化物でアルミナ (Al_2O_3)、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、サイアロン (sialon, $\text{Si}_6-z\text{Al}_z\text{O}_8\text{N}_{8-x}$, $z = 0 \sim 4.4$) など、非酸化物としてはSiC、 Si_3N_4 などが挙げられる。

Al_2O_3 は、ICの基板をはじめセラミックスの中ではもっとも広く普及している材料といえよう。SiCと Si_3N_4 の研究も活発に行われているが、現在すでに後者が自動車のターボチャージャーに実用されている。

セラミックス系の材料が金属材料に比べて、 1000°C 以上の高温での強度や耐熱性の点ですぐれていることはいうまでもないが、本格的な普及には靱性や信頼性の一層の向上とコストの低下が必要であろう。

セラミックスに関して最近の本誌に小林³⁶⁾と木村³⁷⁾の解説がある。

4・5 複合材料

超高温材料としての複合材料は、主として高強度の繊維を用いることによるマトリックス材料の高温強度の向上をねらいとしている。

繊維強化複合材料はマトリックスの種類によって樹脂系(FRP)、金属系(FRMまたはMMC)、セラミックス系(FRCまたはCMC)および炭素系(C/C)に分けられる。それらの開発動向については田谷の解説³⁸⁾に詳しく述べられているが、C/CとCMCとが超耐熱合金をはるかに上回る耐用温度をもっている。

高温用の複合材料については、最近の本誌にも、前記の田谷³⁸⁾のほか、大蔵の解説³⁹⁾などがある。

4・5・1 炭素基複合材料 (C/C)

C/C複合材料は密度が2.0以下のため比強度での優位性が大きく、とくにその比強度がほかの材料に比べて高温域まで落ちないという大きな特徴をもっている。すでに応用例もあり、 2000°C 付近に耐えることが要求される宇宙開発

関係ではもっとも有望と思われるが、 400°C 辺りから酸化が問題になる。酸化雰囲気では長時間使用するためにはセラミックコーティングなどが必要である。

日本における研究の歴史は浅く、炭素原料や表面処理、それに炭素繊維とマトリックスの界面性状の制御を含めた製造方法の確立、コスト低減などが重要な課題である。

4・5・2 金属基複合材料 (MMCまたはFRM)

MMCでは、たとえばB繊維とAlあるいはTi合金を組み合わせたものが自動車エンジン関係の一部で実用化されつつあるほどに研究は進んでいるが、コストなどの問題があり、本格的な採用にはもう少し時間が必要と思われる。航空エンジン部品としても同様のMMCの研究が行われ、宇宙環境でのいろいろな特性の点でもFRPよりすぐれていることから、宇宙基地建設には不可欠の材料とされている。

しかし、TiやAlをマトリックスとするMMCの耐用温度は 1000°C よりはるかに低い。 1000°C 以上での利用が期待できるのは、超耐熱合金と金属間化合物をマトリックスとするMMCである。前者はW繊維/超耐熱合金のFRS (Fiber Reinforced Superalloys)で、複雑形状のタービン動翼を主な対象として米国で研究されている。後者の関連では、SiC/(TiAl+Nb)などが超耐熱合金より大きな比強度をもつことなどの理由で期待されている。

4・5・3 セラミックス基複合材料 (CMC)

CMCの開発の中心課題は、セラミックスの強靱化であり、破壊靱性や強度を改善し、しかもその特性を高温環境下でも維持させることにある。CMCの実例としては、ガラスセラミックスや酸化物セラミックスをマトリックスとするものもあるが、 1000°C 程度までしか使えない。一方、SiC/SiCは 1200°C 、C/SiCで 1700°C まで使用でき、しかも室温と同程度の強度レベルを保つとされている。破壊靱性や強度の一層の改善が今後の課題であろう。

4・5・4 傾斜機能材料

スペースプレーンでは、機体の表面やエンジンなどの超高温にさらされる部位の一部に対して、燃料である液体水素 (-253°C) による冷却構造の採用が考えられている。そのような場合、加熱を受ける面と反対側の冷却面との間には、材料の熱伝導率と寸法 (厚さ) に依存して大きな温度勾配が生じる。その際、材料の熱膨張係数が大きく、弾性係数や耐力が大きければ、大きな熱応力が発生することになる。この熱応力を緩和させ、同時に高温側の耐熱性も確保する目的で、いわゆる傾斜機能材料が開発されつつある。

傾斜機能材料 (Functionally Gradient Materials, FGM)⁴⁰⁾とは、マクロ、ミクロともに不均一な材料であり、かつ材料のミクロ複合組織 (組成および構造) を目的に応じて連続的に制御することにより、マクロな界面を消失させた材料と定義される。この材料は、高温側にセラミックスを配して耐熱性をもたせ、冷却面には金属などを用いて熱伝導性と強度を与え、併せて両者の間に、組成や組織お

よび空孔率があらかじめコンピュータで計算された最適な分布となるように、材料を合成するものである。

科学技術庁の科学技術振興調整費によるプロジェクトが1992年春まで、5年間にわたって推進され、TiC/SiC、C/SiC、ZrO₂/Ni-Cr、TiB₂/Ni、TiB₂/Cuなど多くの系で研究が行われた。遮熱性能、耐熱衝撃性、耐熱疲労性、熱応力の低減効果などが評価され、300mm角の大きさのものまで試作されたと報道されている⁴¹⁾。

5 おわりに

本講では、前半でオーステナイト系耐熱鋼とNi-Cr-W系の超耐熱合金について、主として著者の研究室で発表された研究成果のいくつかを紹介した。また後半では、著者が現在関係している超高温材料について、開発動向を簡単に展望した。

とくに後者の先端的な超高温材料としては、金属間化合物やセラミックス、さらにはMMC、C/C、CMCなどの先進複合材料に期待するところが大きい。しかし開発要素は現在もなお著しく多い。研究設備の効率的な整備運用とともに、チームワークによる精力的な研究努力が望まれる。

著者が今日にいたるまでには、実に多くの方々のご指導やご協力をいただいた。ここに深甚の謝意を表する。

また、研究の推進にあたってとくに大きな貢献をしてくださった菊地實教授、松尾孝助教授をはじめ、東京工業大学と横浜国立大学の関係者各位に心からお礼を申し上げます。

文 献

- 1) 例えば、W.Tofaute, and H.Schottky : Arch.Eisenhüttenw., **14** (1940), p.71
- 2) A.Sieverts, and G.Zapf : Z.Phys.Chem., **A-172** (1935), p.314 ; A.Sieverts, G.Zapf, and H.Moritz : Z.Phys.Chem., **A-183** (1939), p.19
- 3) 藤本六郎 : 東京工業大学学位論文 (1985)
- 4) 岡本正三、田中良平、藤本六郎、内藤武志 : 鉄と鋼, **48** (1962), p.123
- 5) 田中良平、篠田隆之、戸部陽一郎 : 鉄と鋼, **56** (1970), p.1014
- 6) 脇田三郎、菊池實、田中良平 : 鉄と鋼, **61** (1975), p.2418
- 7) C.B.Barrett and O.D.Sherby : Trans.TMS-AIME, **233** (1965),

- p.1116
- 8) 須藤一 : 日本金属学会誌, **34** (1970), p.177 ; 須藤一、山田邦明 : 日本金属学会誌, **35** (1971), p.231
- 9) 松尾孝、篠田隆之、田中良平 : 鉄と鋼, **63** (1977), p.980
- 10) T.Matsuo, K.Nakajima, Y.Terada and M.Kikuchi : Materials Science and Engineering, **A146** (1991), p.261
- 11) 近藤義宏、松尾孝、篠田隆之、田中良平 : 鉄と鋼, **67** (1981), p.987
- 12) 近藤義宏、松尾孝、田中良平 : 鉄と鋼, **68** (1982), p.690
- 13) 近藤義宏、松尾孝、田中良平 : 日本金属学会会報, **22** (1983), p.24
- 14) 近藤義宏、松尾孝、田中良平 : 鉄と鋼, **71** (1985), p.1002
- 15) 篠田隆之、耳野亨、木下和久、峯岸功 : 鉄と鋼, **54** (1968), p.1472
- 16) 田中良平、篠田隆之、石井友之、耳野亨、木下和久、峯岸功 : 学振123委員会研究報告, **12** (1971), p.93
- 17) 松尾孝、篠田隆之、田中良平 : 鉄と鋼, **59** (1973), p.907
- 18) 篠田隆之、田中良平 : 日本金属学会会報, **11** (1972), p.180
- 19) 田中良平 : 製鉄研究, (1983) 311, p.1
- 20) T.Shinoda, M.Bahaa Zaghoul, Y.Kondo and R.Tanaka : Trans. Iron Steel Inst Jpn., **18** (1978), p.139
- 21) 田中良平、松尾孝 : 鉄と鋼, **68** (1982), p.226
- 22) 渡辺力蔵、千葉芳孝 : 鉄と鋼, **62** (1976), p.1879
- 23) 菊池實、武田修一、梶原正憲、田中良平 : 鉄と鋼, **64** (1978), p.1622
- 24) R.Tanaka, M.Kikuchi, T.Matsuo, S.Takeda, H.Nishikawa, T.Ichihara and M.Kajihara : Proc. 4th Int.Symp.on Superalloys, ASM, Metals Park, OH, (1980), p.481
- 25) 竹山雅夫 : 東京工業大学博士論文 (1986)
- 26) アブデル・モネム・エルバタハギ、松尾孝、菊池實 : 鉄と鋼, **76** (1990), p.767
- 27) 石井龍一、アブデル・モネム・エルバタハギ、寺田芳弘、松尾孝、菊池實 : 学振123委員会研究報告, **30** (1989), p.159
- 28) (株)日本機械工業連合会、(財)次世代金属・複合材料研究開発協会 : 昭和63年度超高温材料研究センター整備に関する報告書 (1989)
- 29) H.Harada, M.Yamazaki, Y.Koizumi, N.Sakuma, N.Furuya and H.Kamiya : "High Temperature Alloys for Gas Turbine 1982", Proc. of a Conf. (COST 50), Belgium, p.721 [D.Reidel Publishing Co.]
- 30) N.Yukawa, M.Morinaga, Y.Murata, H.Ezaki and S.Inoue : Superalloys 1988, Proc. 6th Int.Symp.on Superalloys, ed.by D.N.Duhl, et al (1988), p.225
- 31) 大野丈博、渡辺力蔵 : 鉄と鋼, **77** (1991), p.832
- 32) 太田芳雄、中川幸也、大浜信一 : 鉄と鋼, **76** (1990), p.940
- 33) 吉原美知子 : 横浜国立大学博士論文 (1991)
- 34) 青木清、和泉修 : 日本金属学会誌, **43** (1979), p.119
- 35) 信本稔、橋本健紀、辻本得蔵 : 日本金属学会会報, **30** (1991), p.49
- 36) 小林俊郎 : 鉄と鋼, **76** (1990), p.149
- 37) 木村守弘 : 鉄と鋼, **76** (1990), p.1403
- 38) 田谷稔 : 鉄と鋼, **74** (1988), p.1727
- 39) 大蔵明光 : 鉄と鋼, **74** (1988), p.413
- 40) 新野正之 : 粉体および粉末冶金, **37** (1990), p.241
- 41) 新野正之 : 私信 (1992)