

ものづくり基礎講座 耐熱材料（第 66 回技術セミナー）

東北大学金属材料研究所 正橋直哉

1. はじめに

私たちが日常生活を営む上で必要な電気エネルギーの多くは、化石燃料の燃焼や核分裂で発生する熱から得ています。燃焼は物質と酸素が反応する現象を称し、そこで発生する熱や光がエネルギーとなります。一方、核分裂ではウランなどの核物質が核分裂の連鎖で発生する熱がエネルギーとなります。ちなみに 1g のウラン 235 から取り出せるエネルギーは、石油 2000 リットルから取り出せるエネルギーに匹敵するそうです。こうした反応を起こすためには高エネルギー、すなわち熱に耐えることができる材料で作る、熱交換機や反応容器が必要で、そのような材料を耐熱材料と称します。耐熱性とは、物質が高温にさらされた際に物性を維持する性質を称します。一般に、材料を加熱すると空気中の酸素やオゾン、その他の環境の影響を受け、物性が劣化します。また高温になると、揮発・軟化・溶融・分解などを起こすため、耐熱性は物質の特異機能と考えられています。高温ほど高エネルギーを生み出しますから、できるだけ高い耐熱性を持つ材料が必要となります。耐熱性がある材料は融点が高いことが必須です。図 1 に金属や酸化物などの物質ごとに溶融または分解する温度をプロットしますが、炭化物が高く金属は W の融点が最高であることが判ります¹⁾。

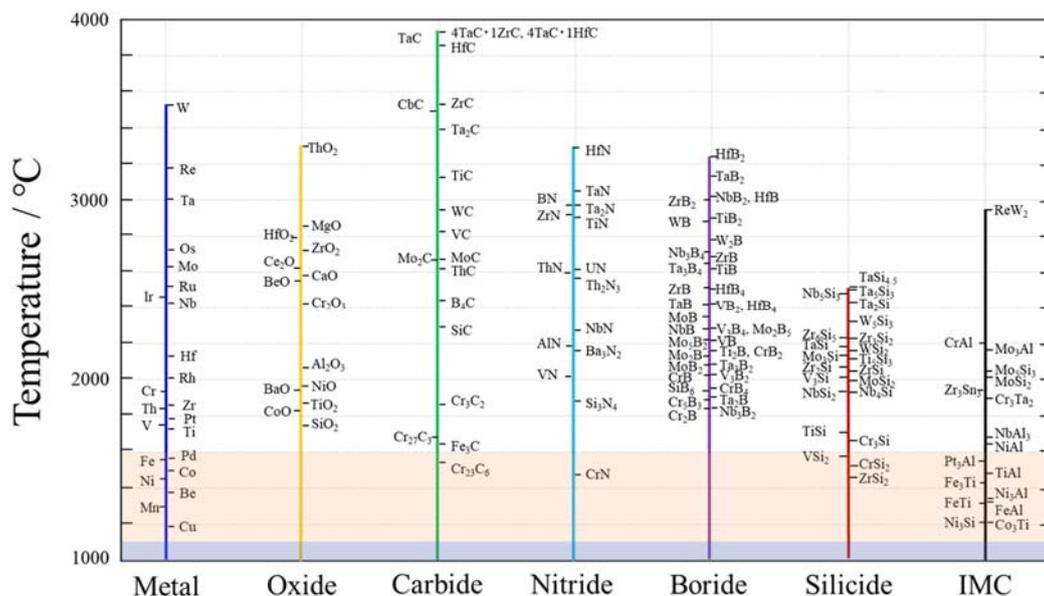


図 1 物質の溶融または分解温度（文献 1）に加筆

2. 耐熱金属材料の強化機構

図2はガスタービンと原子炉圧力容器の写真ですが、ガスタービンの入口温度は1000℃を超え、効率を上げるために年々高くなっています。また原子炉格納容器の限界温度・圧力は200℃、0.62 MPaと設定されていますが、福島原発1号機では圧力容器底部では400℃以上を記録していました。エンジンやガスタービンは燃料の燃焼によって得られた高温ガスを膨張させて動力を得る熱機関です。入り口温度が高いほど、取り出せる仕事量、すなわち動力が増加しますから、たくさんの仕事量を得るには高温での反応が求められます。現状使用される材料の多くは、耐熱鋼（SUH=Steel Use Heat）と超合金で表面に耐熱コーティングを施すことで耐熱温度を増加させます。



図2 (左) ガスタービン (<https://newsswitch.jp/p/36219>) と (右) 原子炉圧力容器 (<https://www.hitachi-hgne.co.jp/l>)

図3に耐熱金属の強化機構を纏めます。室温では鋼の降伏点は転位が侵入型固溶元素CやNにより固着して高くなり、Fe₃C等の微細析出物の分散で強化します。350℃付近までは転位が侵入型元素を引きずる抵抗とFe₃C等で強度を保ち、酸化が起こらないので炭素鋼が使用されます。350℃以上では、α（フェライト）中の侵入型元素の拡散が促進され、転位の引きずり抵抗が低下し、析出物が粗大化して軟化します。そこ

温度 / °C	耐熱鋼	強化粒子	主要固溶強化作用 (転位 ⊥ 侵入型元素 ● 置換型元素 ○)
RT			
100	普通鋼	Fe ₃ C	 転位を固着
200			 固着が離れる コ Cottrell効果
300	低合金鋼 (低成長析出物)	(Fe・Cr) ₃ C Mo ₂ C, V ₄ C ₃	 固着を強化
400			 IS効果
500	高合金鋼 (Dが低いfcc)	Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆ Mo ₂ C, V ₄ C ₃ , NbC	 鈴木効果
600			 超格子転位
700	ステンレス鋼 超合金	Mo ₂ C, V ₄ C ₃ , NbC TiC, Cr ₂₃ C ₆ Ni ₃ (Al, Ti)等IMC	 半転位を固着
800			 移動度を低下
900			

図3 耐熱材料の強化機構

で侵入型原子と親和力の高い置換型元素、例えば Cr や Mo を 1%程度添加し、侵入型原子と置換型原子の原子対で転位の運動抵抗を増加させます。これらの置換型原子が Fe₃C の Fe サイトに置換した複合炭化物コーヘナイトや置換型原子の炭化物が形成され、粒成長抑制で微細分散が保持され強度を維持します。この種の鋼を低合金鋼と称し 550°C 付近まで使用できますが、さらに高くなると酸化が激しく、Cr 量を多くして耐酸化性を向上させます。Cr が増加すると固溶する侵入型元素の固溶量が低下するので引きずり抵抗は下がりますが、安定で微細な炭化物の量が増加し強度が得られます。600°C 以上になると α 中の Cr や Mo、V の拡散速度が増加し、マトリックスのクリープ強度低下や、炭化物粗大化が起こるため、α は使用できなくなります。そこで bcc よりも拡散が遅い fcc が用いられ、fcc 中に Ti や Nb 等の置換型原子の炭化物を形成させます。fcc 合金は SF (積層欠陥) エネルギーが低く、SF ができやすいため固溶原子がその部分に偏析して半転位を固着 (鈴木効果) して強度を得ます。さらに温度が高くなると Cr や Ni を 20%以上添加させ、上記の効果を強めます。そして 800°C 以上では合金元素量が Fe より多くなる合金が用いられ、それを「超合金」と称します。中でも Ni 基超合金は優れた高温の機械的性質から広く利用されていますが、この超合金では Ni と整合性の高い Ni₃Al を主体とした金属間化合物を分散させます。

3. 耐熱金属に求められる特性

耐熱金属には前節で記載した「高温強度」以外に、「熱衝撃性」「クリープ特性」「耐酸化性」「疲労強度」「耐高温腐食」等の機能が求められます (図 4)。それぞれの機能は一部、経験式等で数値化されていますが、実用では温度と雰囲気と同時に作用しますので、単一機能で全体の耐性を予測するのは困難です。中でも、高温では拡散が促進され、雰囲気との反応が活性化し、強度と腐食の影響が大きくなります。強度に関しては、長時間荷重をかけた状態での使用や、荷重を変えて使用することが想定されますので、クリープや疲労などの強度が重要となります。また燃料燃焼により発生する物質由来元素と雰囲気との反応により生成する腐食性生成物を抑制することも必要です。

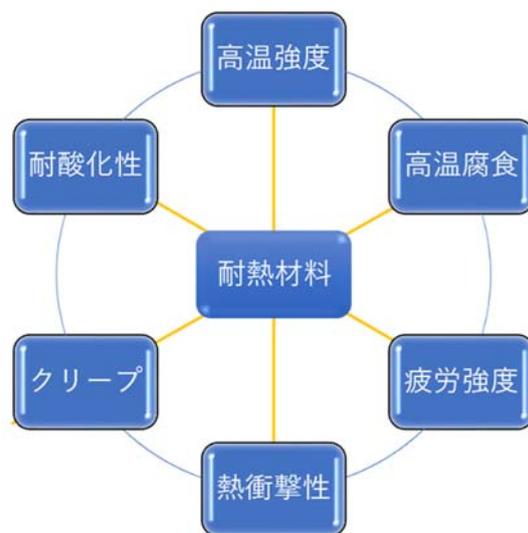


図 4 耐熱金属に求められる主な機能

クリープ強度を求めるためのクリープ試験では、試験片に一定荷重を印加し、その時の試験片の伸び (歪み) の時間的変化を調べます。一般に、歪み変化は図 5(a)の赤線に示すような曲線となり、一次 (遷移) クリープ、二次 (定常) クリープ、および

三次（加速）クリープの三段階に分かれます。青線はその時の歪み速度で、遷移クリープでは歪み速度が初期は高く、徐々に低下します。定常クリープでは一定値となりますが、加速クリープで再び増加します。また図 5(b)は温度を変えた時のクリープ曲線の変化で、高温ほどクリープ変形速度は速く、低温ほど遅くなり、各段階のクリープ遷移は不明瞭となります。一方、図 5(c)は、試験片に印加する荷重を変えた時のクリープ曲線です。高荷重ほどクリープ変形速度は速く、低荷重ほど遅くなり、やはり各段階のクリープが不明瞭となります。最少クリープ速度 $\dot{\epsilon}_m$ と破断時間 t_r は、それぞれ (1)と(2)式で近似できます。式中の $\dot{\epsilon}_0$ と t_0 は定数、 R は気体定数、 E はヤング率、 n は応力指数、 Q_c は活性化エネルギーです。 n は低温転位クリープで5-7、高温転位クリープで3-5、粒界すべりで2、拡散クリープで1です。

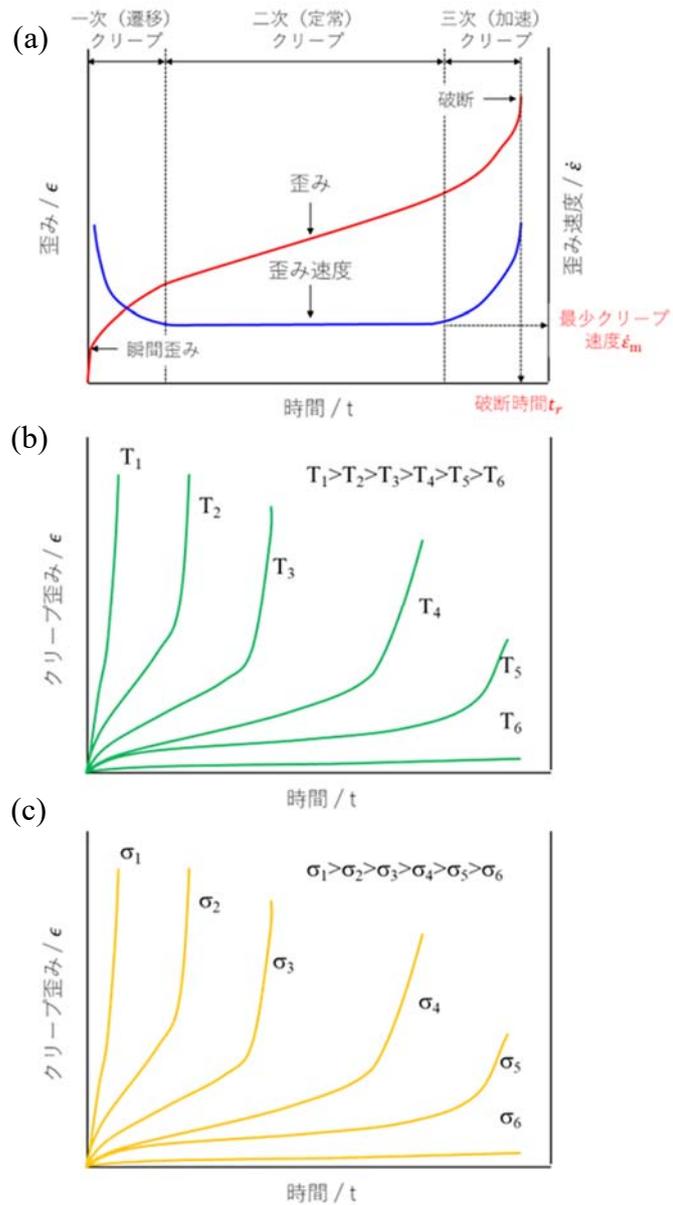


図 5 (a)クリープ曲線、(b)クリープ曲線に及ぼす温度の影響、(c)クリープ曲線に及ぼす応力の影響

$$\dot{\epsilon}_m = \dot{\epsilon}_0 \cdot \left(\frac{\sigma}{E}\right)^n \cdot \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \dots \dots \dots (1)$$

$$t_r = t_0 \cdot \left(\frac{\sigma}{E}\right)^{-n} \cdot \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \dots \dots \dots (2)$$

最少クリープ速度が小さいほどクリープ変形が小さく、 t_r が大きいほどクリープ寿命は長く、式から E が大きい材料が有利であることが判ります。

一定温度で、一定のひずみ、または変形量（例えば1%）に、一定の時間（例えば10万時間）に達する応力をクリープ限界応力、クリープ限界（1%/100,000h）と称し、その時間で破壊に至る応力を「ラプチャー強度」と称します。図6は様々な材料の各温度で1,000hで破壊に至るラプチャー強度です²⁾。炭化物による析出強化が有効なCrを添加した鋼が優れていることが判ります。また拡散の遅いNi基やCo基の超合金も高温ラプチャー強度が高いことが判ります。

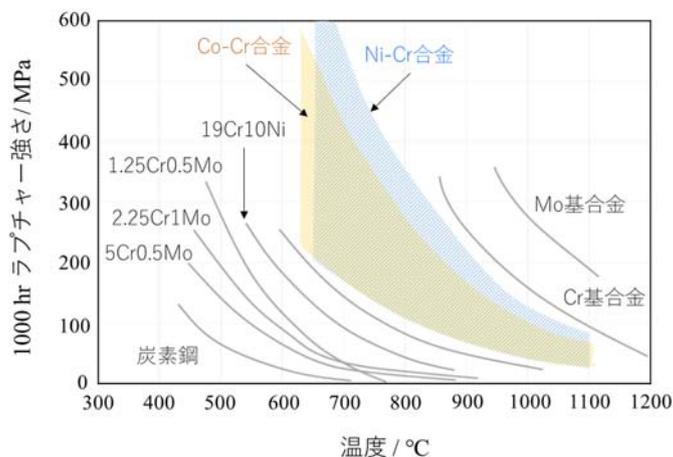


図6 実用耐熱合金のラプチャー強度²⁾

4. 変形機構マップ

高温で金属がどのようなメカニズムで変形するかを理解するため Weertman は変形機構領域図を提唱し³⁾、Ashby は多くの金属について領域図を纏めました。図7は粒径32 μm の純銀と純鉄を歪み速度が 10^{-8} s^{-1} で変形させたときの変形機構領域図で、縦軸は変形応力を剛性率で規格した値、横軸は温度を融点で規格した値です⁴⁾。なお記載の理想強度は、剛性率の1/20で近似しています。歪み速度が小さいので、弾性領域が拡がり、領域は転位のすべり運動で塑性変形が優先的に起こる「転位すべり領域」、空孔拡散が可能な高温で転位の上昇運動による合体消滅による軟化変形が起こる「転位

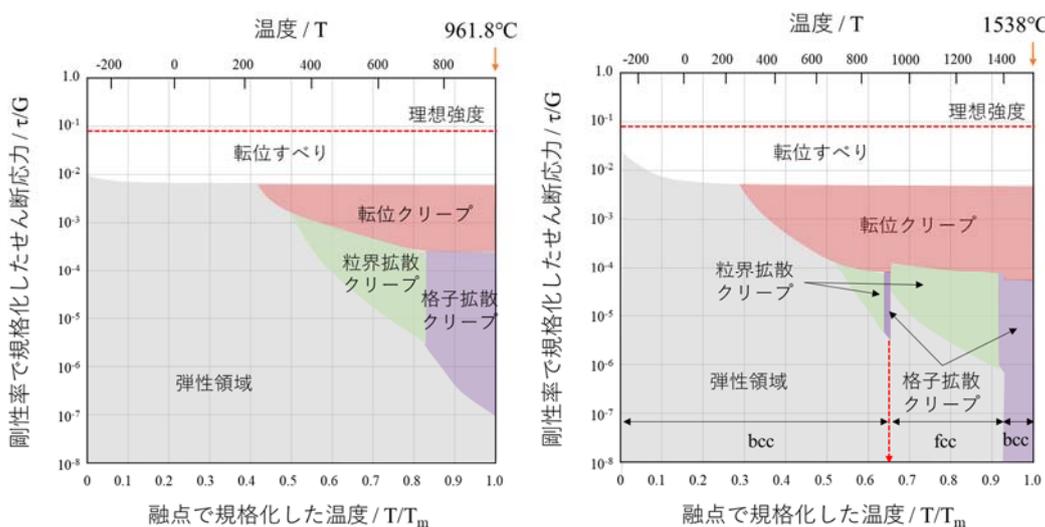


図7 粒径32 μm （左）純銀と（右）純鉄の変形機構マップ⁴⁾

クリープ領域」、応力に誘起された原子の拡散が支配的な「拡散クリープ領域」に分けられ、拡散クリープは原子が格子内を移動する「格子拡散クリープ領域」と粒界に移動する「粒界拡散クリープ領域」いわゆるコーブルクリープに分類できます。「転位すべり領域」は、低温型変形モードですが、高応力では高温でも起こります。また「転位クリープ領域」では、転位の運動は低温では加工硬化、高温では転位の合体消滅で軟化します。式(3) (4) (5) はそれぞれ、「転位クリープ」、「粒界拡散クリープ」、「格子拡散クリープ」の歪み速度で、 D_{eff} は有効拡散定数、 b はバーガースベクトル、 δ_{gb} は粒界の幅、 D_{gb} は粒界拡散係数、 D_L は格子拡散定数、 d_g は粒径、 A は定数です。どのクリープ領域も拡散定数に比例し、拡散支配であることが判ります。転位クリープ領域の歪み速度は、剛性率 G の 2 乗に反比例しますが、粒界拡散クリープは粒径の 3 乗に反比例、格子拡散クリープは 2 乗に反比例します。

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \cdot A \cdot \left(\frac{\sigma}{G}\right)^2 \cdot \frac{D_{eff}}{b^2} \dots \dots \dots (3)$$

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \cdot A \cdot \frac{\delta_{gb}}{d_g^3} \cdot D_{gb} \dots \dots \dots (4)$$

$$\dot{\epsilon} = a \cdot A \cdot \frac{D_L}{d_g^2} \dots \dots \dots (5)$$

純銀は相変態がないのに対し、純鉄は相変態があります。そのため、図7では純鉄の場合、相変態温度を境としてクリープ領域が不連続に変化していることが判ります。これは上述の様に、fcc が bcc より拡散が遅いことに起因し、相変態温度を境にして強度が変わります。図8は fcc, bcc, hcp の主要結晶構造の格子拡散と粒界拡散のアレニウスプロットの模式図ですが、格子拡散は純鉄の変形領域機構図で描かれるように、緑色の bcc の方が青色の fcc より拡散が速いことが判ります。一方、粒界拡散は高温ほど fcc と bcc の差は小さく、粒界の乱れとバルクの構造の相関が低いことが判ります。純鉄の転位クリープ領域が純銀に比べて拡がっているのは、bcc 結晶のパイエルス障壁が fcc 結晶のそれより高いためで、bcc が fcc より相対的に転位の運動に支配されていることを示唆します。

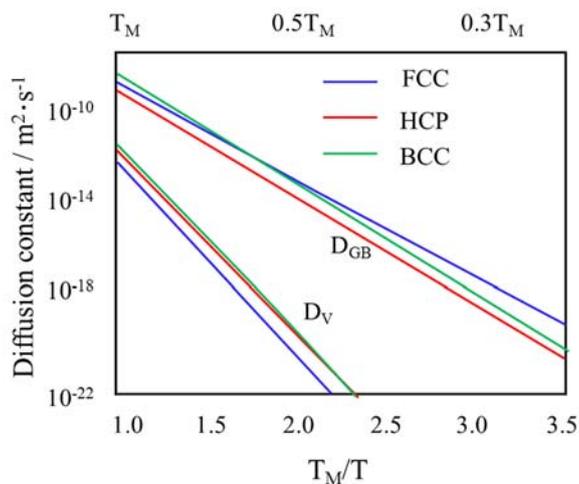


図8 格子拡散と粒界拡散の結晶構造による違い

5. Ni 基超合金

図3で説明した様に800°Cより高温では拡散の速いbcc構造ではなく、拡散の遅いfcc構造の金属が耐熱材料として使用されます。耐熱超合金として広く利用されているNi基超合金は、融点が1455°CのNi母相(γ相)中に整合性の高いNi₃Al基金属間化合物(γ'相)が共存する組織で、強度はγ'の体積分率に依存し、50%程度が最適と考えられています。γ'はL1₂型の規則構造を持ち、図9の二元系状態図から明らかなように室温で3%程度の固溶幅を有し、融点まで規則構造を保持するBerthollide型の金属間化合物です。立方格子の面心にNi、体隅にAlが配置し、3:1の組成比が化学量論組成です。組成幅を有するため、非化学量論組成では過剰な原子が相手サイトを占有するanti-site構造かマイナー元素の格子に組成的空孔を形成するかのどちらかの構造となります。規則合金中の拡散は通常結晶における拡散と違い、規則性をできるだけ損なわないように原子がスイッチングしなくてはならないため、空孔の移動に制約があります。拡散モデルの一つが6ジャンプモデルで、原子が隣のサイトに移動するには多数回ジャンプを要するため、規則構造の拡散定数は小さくなります

5)。こうした原子移動度の低さは特異な転位構造と共に、高温強度向上の要因となります。

金属間化合物では刃状転位をすべり面上に一個入ると、転位の入った原子列の隣の列は、同種原子が向き合う並びとなり、この様な界面を「逆位相境界 APB」と称します。

APBは原子配列を乱すのでエネルギーが高く元に戻ろうとしますが、もう一個刃状転位をすべり面上に配置することで、正常な配列となります。Ni₃Al単結晶の降伏応力は、温度が上昇すると強度が上がるという通常の材料と真逆の性質を示します。そのメカニズムを模式化したのが図10です。Ni₃Alの高温強度が高いのはこのAPBの面異方性が原因です。APBはすべり面である111面上に安定に存在しますが、APBのエネルギーは原子間結合エネルギーの総和で

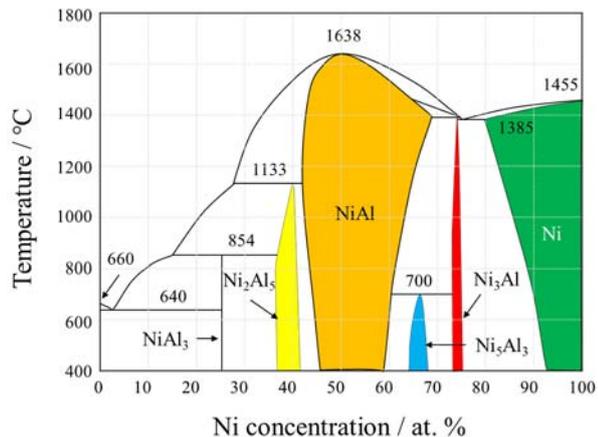


図9 Ni-Al 二元系平衡状態図

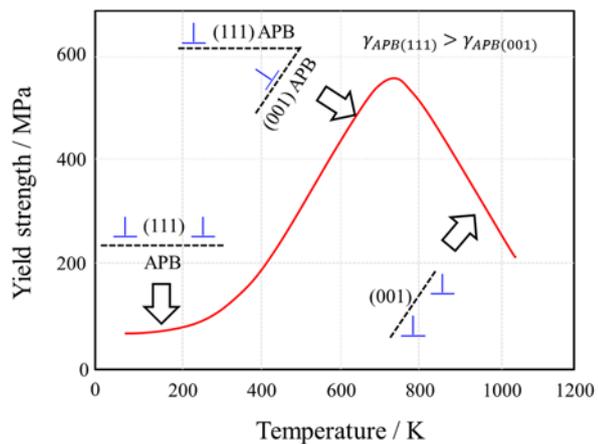


図10 Kear-Wilsdorf の不動化機構

計算でき、そのエネルギーは面異方性があります。111面はすべり面ですが、APBエネルギーが高いため、より低い面に存在することを好みます。最も低いエネルギーの面が001面で、対になった転位は温度が上昇して移動しやすくなると、2本の転位のうち先頭転位が001面に移動して交差すべりをおこします。つまり111面上に残された転位と001面に滑った転位の間でAPBが拡がり、これがいわゆる「くさび」となって転位対を動かしづらくします。そのため温度の増加とともに強度が上昇しますが、さらに高温になると111面上に存在していた転位も拡散の力を借りて001面に移動し、強度が低下します。このモデルは提案した研究者にちなんでKear-Wiltsdorf機構と言います⁶⁾。

Ni基超合金は多量の添加元素を含み、添加元素はNi母相の γ 相とNi₃Alの γ' 相にそれぞれ固溶して機械的性質を変えます。図11はNi₃Alに種々の元素を添加した時の横軸が格子歪みで、縦軸が固溶強化率です。赤線でプロットされる元素は歪みと強化率が線形に変化しますが、青線でプロットされる元素はそれより高い強化率を示すことが判ります⁷⁾。これらの元素はTa, Nb, Hf, Zr, W等の高融点元素であることを特徴としますが、固溶強化率が高いのは剛性率効果が働いているからです。そして、図12はNi₃Alに第三元素を添加した時の第三元素の置換挙動を示した図です⁸⁾。単相ですと第三元素はNiに置換するかAlに置換するか、両方のサイトに置換するかの三種類に分けられます。左図から固溶強化率の高い元素はAlサイトに置換することが判ります。

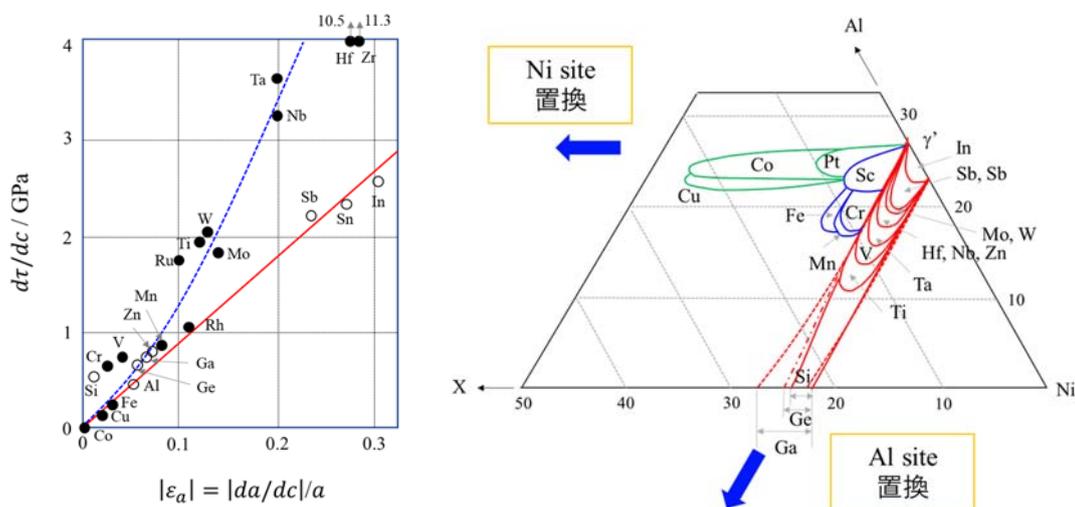


図11 Niの固溶強化率と歪みの相関⁷⁾ 図12 Ni₃Alに第三元素を添加時の置換挙動⁸⁾

以上の様にNi₃Alは高温強度に優れますが、加工性に乏しいため単相利用は困難と考えられていました。しかしNi過剰の非化学量論組成にBを微量添加することで室温延性改善が発見され⁹⁾、俄かに研究が活性化しました。B添加は粒界破壊を抑制し、Bの粒界偏析が明らかとなったことから、粒界結合力の強化が原因と考えられ、非化学量論化はBの粒界偏析量やNiとの共偏析が関与すると考えられます。

6. 実用耐熱材料の高温特性

耐熱材料として実用されている耐熱鋼と Ni 基超合金の高温特性を紹介します。fcc 構造のオーステナイト系合金 CF8C-Plus は CF8C のクリープ特性を改善するために Ni 量を増加させ、Mn と N を添加しています。CF8C 鋼 (Fe- 18~21Cr- 9~12Ni - 2Si- 1Mn- 0.5Nb) は比較的安価な耐熱鋼として鋳鋼品の形状で普及しています。しかし使用温度が 600°C を超えると著しい強度低下と延性低下、そして耐酸化性の劣化を示します。強度と延性の低下は含有するデルタフェライトが長期間高温に曝露するとシグマ相に変態するためです。そこでデルタフェライト形成を抑制するために Ni, Mn, Nb, N 量を増加した CF8C-Plus 鋼が開発されました。Mn は積層欠陥エネルギーを低下させて、部分転位周辺が NbC の核生成サイトとなります。NbC は成長速度が著しく遅いため、高温での転位運動の障害となりクリープ特性が改善されます。図 13(a) はクリープ強度をラーソンミラーパラメーター (LMP) に対してプロットした図です¹⁰⁾。LMP とはクリープ破断強度を外挿する場合に用いられ因子で、絶対温度 T および破断時間 t_f の関数として、 $P=T(C+\log t_f)$ で表され、クリープ寿命や破断寿命の解析に広く用いられています。この図から CF8C-Plus は広範囲なクリープ試験条件下で CF8C の約 2 倍のクリープ破断強度を備えていることがわかります。図 13 には 850°C/35MPa でのクリープ試験における、493h クリープ試験後の CF8C(b) と、24,100h クリープ試験後の CF8C-Plus (c) の TEM 画像を示します。CF8C-Plus は長時間のクリープ試験後も、短時間のクリープ試験後の CF8C と同程度の微細サイズの NbC 析出が確認できます。以上の結果、CF8C-Plus は CF8C より耐用温度を約 200°C 高めることができます。

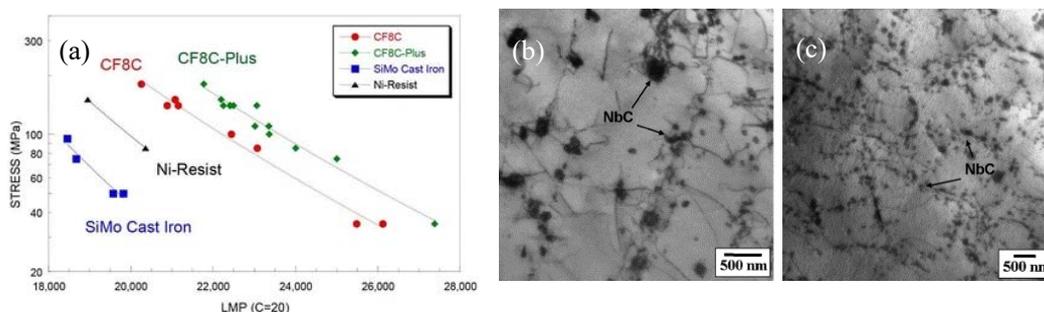


図 13 (a)クリープ強度のラーソンミラー因子依存性と、850°C/35MPa で(b) 493h クリープ試験後の CF8C と(c)24100h クリープ試験後の CF8C-Plus の TEM 画像¹⁰⁾

使用温度が 800°C 以上になると、Fe の含有量より他元素の含有量が多くなる超合金を使用し、Ni 基超合金が広く実用に供せられています。しかし、実用の Ni 基超合金は多量の合金元素を添加しているため、溶接性に難があり拡散ろう付け法による接合が採用されます。そこで、融点を下げる目的で B や Si を添加した Ni 基超合金同士を 1100°C で 2.5 MPa の加圧下で 2 時間保持して部分的に液相を晶出させて接合させる最新技術 (transient liquid phase bonding: TLP) を紹介します¹¹⁾。図 14 は TLP 接合材 (赤

線: TLP 材) と接合後に 1160°C で 4 時間の熱処理を施した試料 (緑線: PBHT 材) の 800°C/160MPa における、(a)クリープ曲線、(b)クリープ速度-時間曲線、および(c)クリープ速度-ひずみ曲線です。(a)から TLP 材は 64 時間後に破断しますが、PBHT 材はクリープ寿命は 368 時間に達するものの、2 つのクリープ曲線はほぼ一致していることが判ります。(b)から TLP 材のクリープ速度曲線は、一次クリープ段階で PBHT 材のクリープ速度曲線よりわずかに高くなっています。

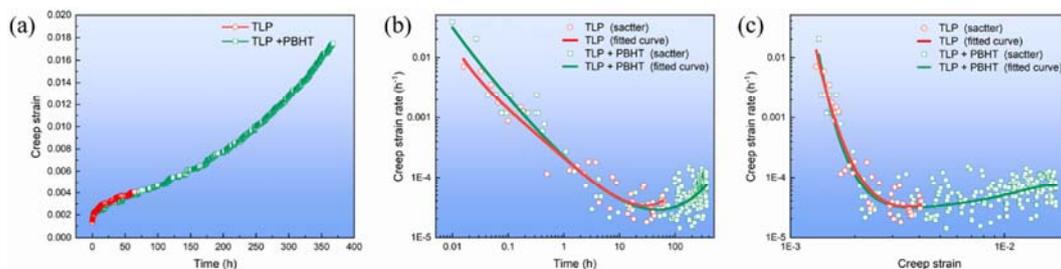


図 14 TLP 接合材と熱処理材の 800°C/160MPa における(a)クリープ曲線、(b)クリープ速度-時間曲線、(c)クリープ速度-ひずみ曲線¹¹⁾

図 15 は TLP 材のクリープ試験前後の、接合界面に沿った isothermal solidification zone (ISZ) 領域、diffusion affected zone (DAZ) 領域、そして base metal (BM) 領域の組織です。荷重方向は写真上下方向です。ISZ 領域 (a, d)では、 γ' 相の形態は立方体のままでクリープ後のサイズ変化はほとんどありませんが、 γ' 相の体積分率はわずかに増加し、チャンネル幅が狭くなっています。一方、DAZ 領域 (b, e)は、 γ' 相の形態、サイズ、体積分率は試験前後で変化はありません。BM 領域は高温熱処理を経ているため、クリープ前に部分的に γ' 相のラフティング (負荷軸と垂直あるいは平行方向に組

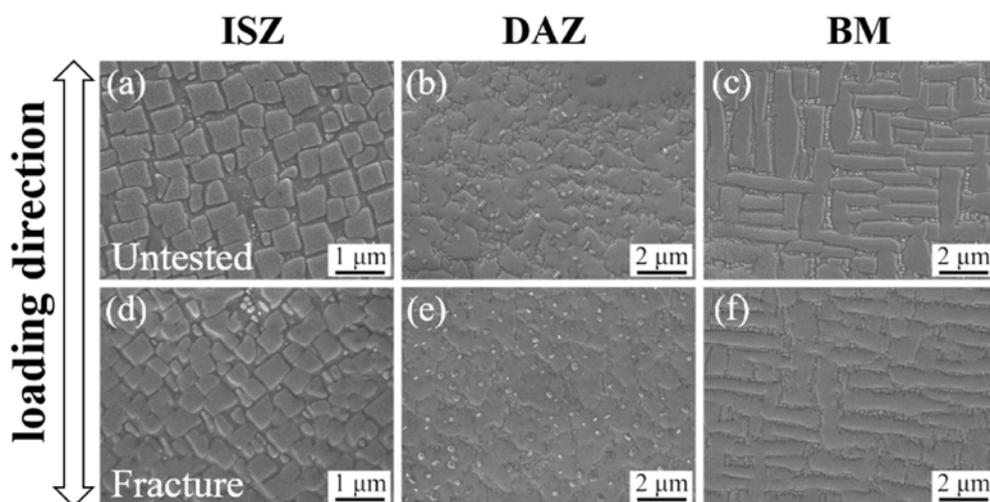


図 15 800°C/160MPa におけるクリープ試験前 (a~c) と後 (d~f) の TLP 材の ISZ (a, d)、DAZ (b, e)および BM (c, f)領域の組織¹¹⁾

織が一樣に粗大化する現象)が始まっているものの(c)、ラフティング方向に特異性は
ありません。しかしクリープ後(f)は、応力軸に垂直方向なラフティングを観察できま
す。別途行った、クリープによる組織変化は、クリープ前は γ' 相は立方体形状で、 γ
 γ' 界面は直線状でしたが、一次クリープで γ' 相は立方体のままわずかに粗大化し界面
は直線状でした。二次クリープで γ' 相は応力軸に対して垂直方向にラフティングし、 γ
相のチャンネルが不連続となり γ/γ' 界面は湾曲し始めます。そしてクリープ破壊後はラ
フティングは粗大化し、 γ チャンネルが孤立して島状に変化すると共に、 γ/γ' 界面は波状
に変わります。以上のように、 γ/γ' 二相構造のNi基超合金では、クリープ変形では γ' 相
のサイズ、 γ/γ' 界面の形状、 γ 相のラフティングの組織変化を伴い、クリープ歪みが増
加するほどその変化が顕著になることが判ります。

7. 耐熱材料のコーティング

タービンの入り口温度を1600°C以上で長時間使用すると、耐熱金属と言えども損傷
しますから、通常は熱を遮蔽するコーティングを施します¹²⁾。そのようなコーティン
グ物質には、熱伝導率と熱膨張率が低いことが必要で、金属ではなく酸化物が多用さ
れ、セラミック遮蔽コーティング(Thermal barrier coating: TBC)が使用されます。
TBCは基材に直接コーティングするのではなく、Pt/AlやMCrAlY(M=Ni, Co, Fe)など
のボンドコート層の上にコーティングします。これは、基材と酸化物との熱膨張率に
起因した熱応力を緩和するためです。Pt/AlはAl拡散コーティング法、MCrAlYは減
圧プラズマ溶射法(Low-pressure Plasma Spray: LPPS法)や高速フレイム溶射法(High
Velocity Oxy-Fuel: HVOF法)で成膜します。TBC層としては6~8 wt.%の Y_2O_3 を添加
した部分安定化ジルコニア(3YSZ)層が多用されます。 ZrO_2 は耐熱性に優れますが、
1100°Cで相変態を起こして体積変化を生じて欠陥を形成するため、変態抑制効果のあ
る Y_2O_3 を添加します。さらに基材をNi基超合金より高温で使用する場合は、セラミ
ックス基複合材料が基材に使用され、ボンドコート上に耐環境コーティングEBC
(Environmental barrier coating)が施されます。EBC層としては、EBC: BAS($BaO \cdot$
 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$)、Mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、SAS($SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)が主流です。図16にNi基
超合金とセラミックス基複合材料の耐熱コーティングの模式図を示します。なお、こ
のような耐熱コーティングを施しても基材への熱伝達は不可避ですから、通常は基材
には空気冷却が施されています。

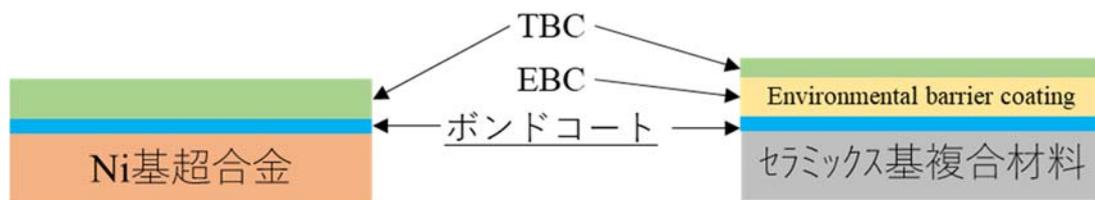


図16 (a) Ni基超合金と(b) セラミックス基複合材料の耐熱コーティングの一般的な積層

8. 最後に

本稿では耐熱材料を解説しました。金属は熱伝導性に優れるため、高温環境下では金属全体に比較的早く熱が伝わります。鉄鋼は450℃以下では緻密なFe₃O₄が表面を被覆してくれるので酸化がそれほど進みませんが、500℃以上では複数の酸化物が生成され、酸化は加速度的に進みます。酸化抑制には13%以上のCr添加が有効で、20%以上ではCr₂O₃/スピネル(FeO・Cr₂O₃)の強固な複層が表面に形成され、高温での酸化を抑制します。700℃以上で使用する耐熱合金のほとんどで13%以上のCrが添加されるのはこのためです。そして800℃以上では拡散の速いbccではなくfccの合金が用いられますが、Fe含有量を凌ぐ量の超合金が使用され、金属間化合物が役割を担います。

構造材料には必ず負荷がかかっていますが、高温では負荷が塑性歪みを発生させ(クリープ)、時間経過とともにその歪み量が増加して、材料を劣化させます。耐熱製品の代表格であるタービンの寿命は、以前は10万時間(11年5カ月)が目安でしたが、今はそれよりも長くなっています。耐熱部材の損傷は重大事故に繋がりますので、破断寿命の予測は重要です。高温短時間の試験データから低温長時間側のクリープ破断寿命を予測する研究は多く、6節で取り上げたラーソンミラーパラメーターによる予測もその一つです。提案されているどのパラメーターも引張強度や降伏強度のような強度データと、拡散データが組み込まれていることから、こうした基礎データを精度良く決める必要があります。図16は異なる4つのパラメーターで予測した、種々の材料のクリープ強度の比較で、材料にもよりますが概ね予測は収斂しています¹³⁾。実験的な検証には限界がありますので、こうした寿命予測の高精度化の研究の重要性は今後ますます高まるでしょう。

耐熱材料はエネルギー効率の向上と密接に関与するため、さらなる耐熱温度の増加が求められており、材料科学を駆使した研究開発が望まれています。本稿が耐熱材料の理解の一助になれば幸いです。

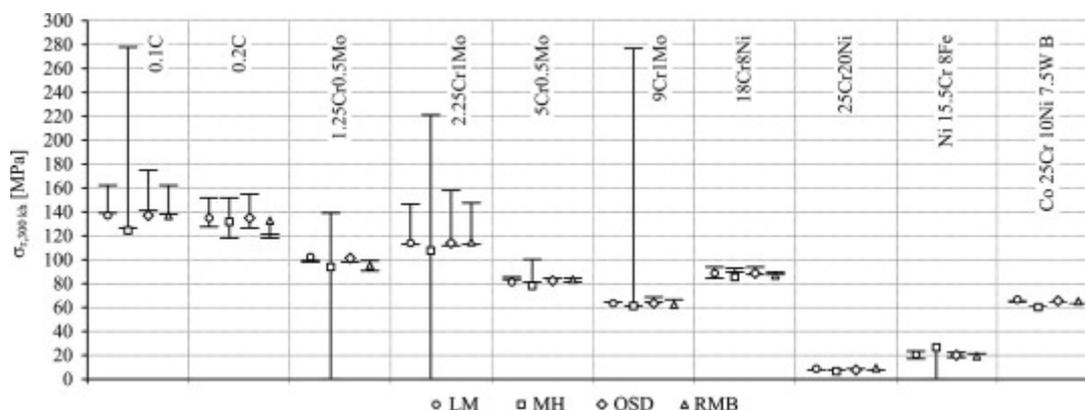


図16 種々の試験温度における300,000時間における様々なパラメーターで予測した各材料のクリープ強度 (LM: Larson-Miller, MH: Manson-Haferd, OSD: Orr-Sherby-Dorn, RMB: Restrained-Manson-Brown)¹³⁾

参考文献

- 1) 清重正典 生産と技術 25(1973) 24-36.
- 2) 武田修三、湯川夏夫 日本金属学会会報 11 (1967) 783-802.
- 3) J. Weertman, Trans. Am. Soc. Met., 61 (1968) 681-694.
- 4) M.F Ashby, Acta Metall. 20 (1972) 887-897.
- 5) P. Wynblatt, Acta Metall., 15(1967) 1453-1460.
- 6) B. H. Kear, H.G.F. Wilsdorf, Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962) 382.
- 7) Y. Mishima et al., Trans. JIM 27 (1986) 656-664.
- 8) S. Ochiai et al., Acta Metall. 32 (1984) 289-298.
- 9) 青木清、和泉修、日本金属学会誌 41 (1977) 170-175.
- 10) J.P. Shingledecke, Int. J. Press. Vessel. Pip. 84 (2007) 21-28.
- 11) M. Hu et al., Mater. Sci. Eng. A 874(2023)145078.
- 12) 鈴木雅人 他、溶射 57 (2020) 76-87.
- 13) D. Šeruga, M. Nagode, Mater. Des. 67 (2015) 180-187.