

## 技術解説

 Technical Review

## 省資源型耐熱鋼・耐熱合金

高林宏之\*

## Resource Saving Type Heat Resistant Steels and Alloys

Hiroyuki TAKABAYASHI

**Synopsis**

Heat-resistant steels and alloys have superior properties at high temperature, and are used in various applications such as boilers and turbines of thermal energy plants, engine parts of cars/aircraft/ships, garbage incinerators, heat-treatment furnaces, and room heaters. Generally, heat-resistant materials are strengthened by the addition of rare elements. However, there are concerns about the price and supply instability of rare elements, so development of heat-resistant materials and strengthening of heat-resistant properties have been suppressed. Recently, environmental regulations have become stricter, so heat-resistant materials are needed.

In this paper, the latest developing trend of the resource saving type heat-resistant steels and alloys is outlined. Focus is placed on design concept and properties of austenitic heat-resistant steels and alloys, which use a lot of rare elements.

**1. はじめに**

耐熱鋼および耐熱合金は、その名称通り耐熱性に優れ、高温に曝される用途に利用される。実用例は多岐に渡り、火力発電のボイラー・タービン、自動車・航空機・船舶などのエンジン部品、ゴミ焼却処理設備、熱処理炉、発熱ヒーターなどが挙げられる。実用環境は使用される地域や燃焼物の種類、使用条件により損傷形態が変化するため、ひとえに耐熱性と言ってもその判定基準は千差万別である。腐食による損耗が激しい用途では高温酸化、高温腐食などの耐環境性能が求められる。構造部材としての用途であれば高温強度、高温クリープ強度、熱疲労強度などの機械特性が要求される。このため用途ごとに最適化された材料が多種存在する。近年は環境規制強化に対応した動きとして、燃焼効率の向上に伴う燃焼温度の高温化傾向が見られる。耐熱鋼および耐熱合金の耐熱性向上には、Ni, Co, Mo, W, Ti, Nb など

の希少元素の添加、増量が有効であり、これまで多くの鋼、合金が開発されてきた。しかし、希少元素の生産地域は限られていることから、需要拡大による供給不安や価格不安定が経営リスクとして問題視される。

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

耐熱鋼・耐熱合金は種類が多く、使用される環境や必要とされる特性、許容される材料価格によって使い分けられている。見方を変えると、使用環境に合わせた最適設計、材料開発がなされているともいえる。コスト低減は永遠のテーマとして、同様な特性のものをいかに安い

2019年4月26日 受付

\* 大同特殊鋼(株)技術開発研究所(Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

原料で安く造るかが、耐熱材料においても求められてきた。特に耐熱性を付与するため添加される希少元素は高価であるため、少しでもその添加量を減らしたいというニーズは強い。

## 2. 耐熱鋼・耐熱合金の種類と分類

耐熱鋼と耐熱合金の違いについて、明確な規定はないものの、慣用として合金元素の含有量の合計値で区分される。合金元素の合計値が約 50 mass% 未満のものを耐熱鋼、それ以上のものを耐熱合金と呼んでいる。国内 JIS 規格において、耐熱鋼は JIS G 4311 および G 4312 で規定されており、SUS 系、SUH 系としていくつかの材質がある。また、母相の構成組織の違いから、フェライト系、マルテンサイト系、オーステナイト系、析出硬化系に分類されている。JIS G 5122 には SCH 系として耐熱鋳鋼品が規定されているが、鍛延品のように母相組織による分類はないものの、フェライト系、マルテンサイト系、オーステナイト系が混在して規定されている。また耐熱合金については、JIS G 4901 および G 4902 で NCF 系として規定されており、分類はされていないがいずれもオーステナイト系である。なお海外においては、ASTM や AMS, DIN などの規格に JIS にない材料も登録されている<sup>1), 2)</sup>。また、Inconel<sup>®</sup> (Special Metals Corporation の登録商標) など合金を開発した会社のブ

ランド名の方が通用している。さらに国内外問わず材料メーカーで規格に登録されていないさまざまな新しい耐熱材料が開発されている<sup>3), 4)</sup>。いずれの材料もそれぞれ長所、短所があり、使用用途に合わせて選定されている。Table 1 に JIS で分類される代表的な耐熱鋼および耐熱合金の化学組成および用途、Fig. 1 に耐用温度の位置付けを示す。耐用温度とは、耐酸化性、組織安定性を考慮した限界温度の指標であり、必ずしも高温強度を必要としない用途も存在する。本報では、希少元素を多用するオーステナイト系を中心に以降の省資源型材料の項にて特長と開発動向について述べることとする。

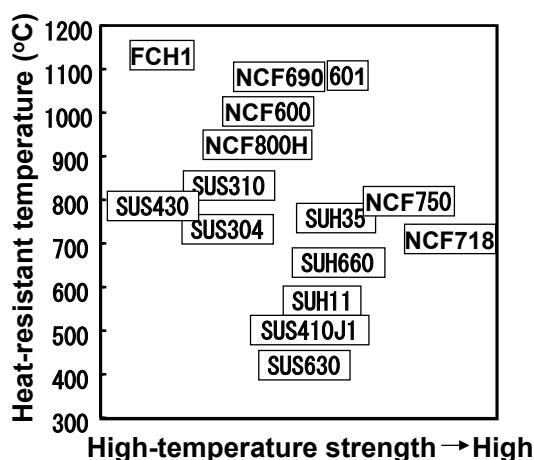


Fig. 1. Comparative heat resistance of heat-resistant materials.

Table 1. Chemical compositions and main applications of typical heat-resistant steels and alloys.

Type	Alloy	Chemical composition (mass%)	Main application
Ferritic	SUS430	17Cr	Oxidation-resistant part used at 900 °C or less Furnace part.
	FCH1	25Cr-5Al	Heater heating element.
Martensitic	SUS403	12Cr-0.1C	High-temperature strength part used at 600 °C or less.
	SUS410J1	12Cr-0.4Mo-0.1C	
	SUH3	1Cr-1Mo-2Si-0.4C	Engine intake valve.
	SUH11	9Cr-2Si-0.5C	
Austenitic	SUS304	18Cr-8Ni	Oxidation-resistant part under cyclic oxidation condition at 800 °C or less.
	SUS310	25Cr-20Ni	Oxidation-resistant part under cyclic oxidation condition at 1000 °C or less.
	SUH35	21Cr-4Ni-9Mn-0.4N-0.5C	Engine exhaust valve.
	SUH660	15Cr-25Ni-1Mo-0.2V-2Ti-0.2Al	Heat-resistant bolt, Heat-resistant spring.
Precipitation hardening	SUS630	17Cr-4Ni-4Cu-0.3Nb	Turbine compressor blade, Turbine part.
Heat-resistant Alloy (Austenitic)	NCF600	75Ni-15Cr-8Fe	Heat exchanger, Industrial equipment, Electronics.
	NCF601	60Ni-22Cr-1.4Al-15Fe	Industrial heating furnace, Gas turbine part.
	NCF690	60Ni-30Cr-9Fe	Coal chemical equipment, Reactor part.
	NCF718	53Ni-18Cr-18Fe-5Nb-Al,Ti	Gas turbine part, Aircraft/Space part, Heat-resistant spring/Bolt at 700 °C or less.
	NCF750	70Ni-15Cr-7Fe-1Nb-Al,Ti	Heat exchanger, Industrial equipment, Heater part.
	NCF800H	Fe-34Ni-21Cr-0.4Al-0.5Ti-0.07C	

### 3. 省資源型耐熱鋼の開発動向

#### 3. 1 オーステナイト系省資源型耐熱鋼の開発動向

##### (1) オーステナイト系耐熱鋼の強化機構

Fig. 2 に代表的な耐熱鋼の高温引張特性を示す<sup>5)</sup>。Fig. 2 より、オーステナイト系耐熱鋼はフェライト系よりも強度が高いが、室温から数百℃まではマルテンサイト系よりも強度が低いことがわかる。しかし、600℃を超える温度域では、マルテンサイト系耐熱鋼では強度が低下するため、オーステナイト系の方が高温強度が高くなる。また高温での耐腐食性はオーステナイト系の方がいずれの温度でも優れる。代表的な鋼種の SUS304, SUS310 はともにオーステナイト組織を安定にするため Ni が添加されている。また、Fig. 3 に Cr-Ni オーステナイト系耐熱鋼の 0.2% 耐力におよぼす合金元素の影響を示す<sup>6)</sup>。N, C, W, Mo などの添加は固溶強化により高温強度を向上させる。フェライト相では侵入型元素の C, N はほとんど固溶しないため利用できないが、オーステナイト相では有効な固溶強化元素となっている。また、C, N は固溶状態で素地の硬さを高める効果だけでなく、炭化物や窒化物として熱処理により制御して析出させることができ、析出強化によりクリープ変形などに対する高温強度向上にも有効である。また、Al, Ti 添加により  $\gamma'$  相による析出強化も利用することができる。しかし、いずれの強化手段においても多量に添加すると加工性が劣るようになったり、マトリックス中の Cr が炭窒化物で消費され耐食性が低下するなどの弊害があるため、使用用途に必要な耐熱性、材料および部品製造コストなどを鑑みて、最適な材料が選定される。

##### (2) 固溶強化型オーステナイト系耐熱鋼

適用例としては、エンジン排気系部品のエキマニ（特に 2 重管構造の内管）やガスケット、熱交換器部品などがあげられる。これらの部品に適用、開発された代表的な鋼種の成分を Table 2 に示す。環境問題を背景に、排気ガスの触媒による浄化作用をエンジン始動時から発揮させるため、エキマニには低熱容量化、すなわち薄肉化が要求され、従来のフェライト系では強度不足のため薄肉化に限界があった。そこで高強度で薄肉化が可能なオーステナイト系を採用するとともに、熱疲労の問題はスライド構造にした内管とフェライト系の外管

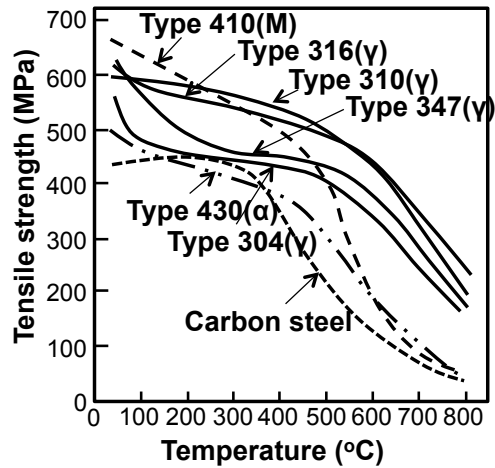


Fig. 2. High temperature tensile strength of stainless steels. (This figure based on reference 5.)

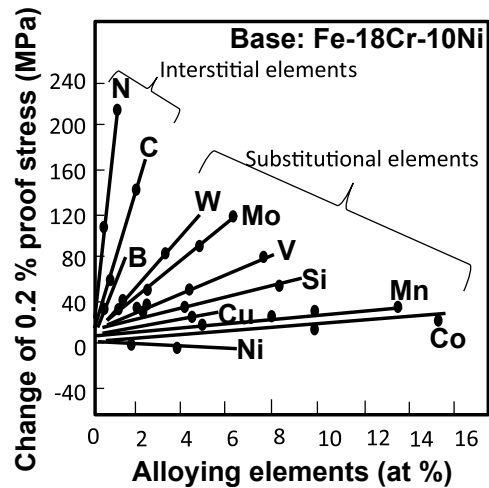


Fig. 3. Effect of added elements on 0.2% proof stress of 18Cr-10Ni austenitic heat-resistant steel. (This figure based on reference 6.)

を組み合わせた 2 重管構造にて解決したエキマニが採用されている<sup>7)</sup>。この内管で使用されるオーステナイト系耐熱鋼は高温強度と耐酸化性が求められ、SUS302B や SUSXM15J1 といった高 Si 鋼が適用されている<sup>8)</sup>。さらに高温強度および耐酸化性を向上させるために、N および REM を添加した鋼種も開発されている<sup>7), 9)</sup>。一方、ガスケットにも低燃費化や排ガスクリーン化にともなう高い耐熱性と板材にはね性を付与する精密な冷間プレス加工が必要とされるため、オーステナイト系が適用されている。このガスケットには、成形時の冷間加工で加工誘起マルテンサイトによる強化が図れるため、SUS304 より若干 Ni 量が少なくマルテンサイト化しやすい SUS301 が主に適用されている<sup>10)</sup>。また、さらに耐熱性を向上させるため、SUS301 をベースとして微量の N や Nb を添加した鋼種が開発されている<sup>11)</sup>。N の添加

Table 2. Typical austenitic heat-resistant steels used for engine exhaust valves and their chemical compositions.

		Chemical composition (mass%)							
	Alloy	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Others
Japan	SUH31	0.35-0.45	1.50-2.50	<0.60	13.00-15.00	14.00-16.00	-	-	W:2.00-3.00
	SUH35 (21-4N)	0.48-0.58	<0.35	8.00-10.00	3.25-4.50	20.00-22.00	-	0.35-0.50	-
	SUH37 (21-12N)	0.15-0.25	<1.00	1.00-1.60	10.00-12.00	20.50-22.50	-	0.2	-
	SUH38 (CRK22)	0.25-0.35	<1.00	<1.20	10.00-12.00	19.00-21.00	1.80-2.50	-	P:0.18-0.25 B:0.001-0.010
	21-2N	0.55	0.2	8.3	2	21.0	-	0.3	-
USA	EV3 (21-12)	0.2	0.25	1.3	11.5	21.0	-	-	-
	EV4 (21-12N)	0.2	0.25	1.3	11.5	21.0	-	0.2	-
	EV 5 (Sil10)	0.38	3.0	1.0	8.0	19.0	-	-	-
UK	En 54	0.43	1.75	1.2	14.0	15.0	-	-	W:2.5
Germany	X45 CrNiW 189	0.45	2.5	1.0	9.0	18.0	-	-	W:1.0

活用に加え、Mnを増量しNi添加量を減少させたNTK D-3やNTK S-4<sup>12)</sup>といった米国AISI規格の200番系に類似した鋼種もあり、SUS301系が約400℃の耐用温度であるのに対し、500℃に近いところまで耐用温度が上昇している。Mnの増量はマトリックスの加工硬化能を向上させるだけでなく、N添加量も増やせるため、大きな強度向上が期待できる。DSN9はNiを10mass%に抑え、MnおよびNを積極的に添加した鋼種<sup>13)</sup>であるが、Fig. 4およびFig. 5に示すように約600℃まで耐用できる優れた耐熱性を達成している<sup>13)</sup>。また熱交換器や化学プラントなど構造用耐熱部材として、SUS310よりも優れた高温強度と耐酸化性を有したNAR-AHシリーズも開発されている<sup>9), 14), 15)</sup>。

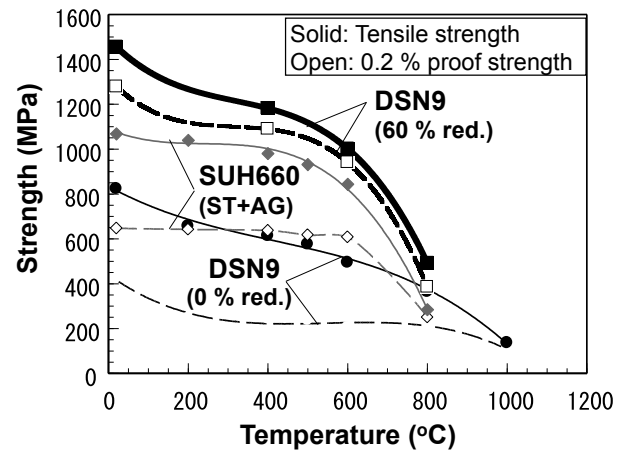


Fig. 4. High temperature strength of DSN9<sup>13)</sup>.

### (3) 炭窒化物析出強化型 オーステナイト系耐熱鋼

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

排気バルブの場合、Table 2の代表的なエンジン排気バルブ用鋼の成分にもみられるように非常に古くから高温強度と耐酸化性を両立させるためにSiの高いC-Ni-Cr系が適用された<sup>7)</sup>。各国で微妙にモディファイされており、アメリカでは19Cr-8Ni-3Si-0.4C (mass%)のSil10が、ドイツではそれにWを1mass%添加して耐熱性を向上したX45CrNiW189、イギリスではX45CrNiW189か

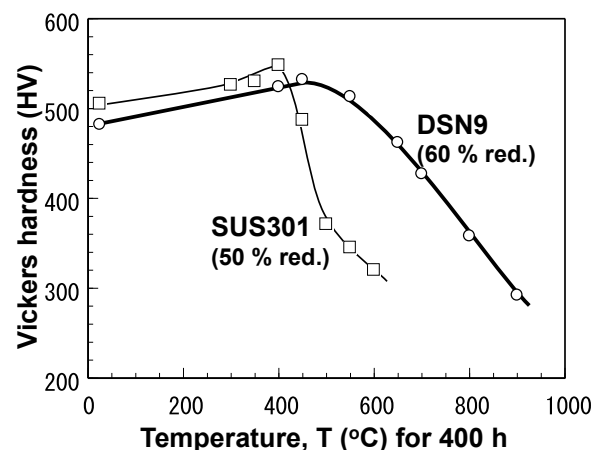


Fig. 5. Room temperature hardness after holding for 400 hours at each temperature<sup>13)</sup>.

ら若干 Si と Cr を低減し Ni と W を増量した En54 がそれぞれ使われた<sup>8)</sup>。日本は戦前より欧米の技術を導入したが、特に右ハンドル車のイギリスから技術を導入したため、En54 が主に使用され、旧 JIS で SEH4 (現 JIS SUH31)<sup>16)</sup> として規格化された。しかし、戦時中は Ni の調達が困難になったことから<sup>17)</sup>、Ni の代わりに Mn を添加する開発が進められ<sup>18) ~ 21)</sup>、Table 3 に示すような鋼種が日本航空機規格として登録された<sup>16), 22)</sup>。これら Cr-Mn 鋼は Ni を含まず、当時国内で産出した W や V を添加して強度向上を図っている。戦後になると、再び SUH31 や Si10 が使われだし、さらには Ni 増量により耐熱性と耐食性を高めたアメリカの開発鋼 21-12 (EV3) が使用された<sup>8)</sup>。一方で、戦時中は日本だけでなく、欧米、特にアメリカでも Ni を Mn で置換したバルブ鋼の開発が行われており、1945 年に 0.6C-0.3Si-6Mn-20Cr-2Ni (mass%) 鋼が公表された<sup>23)</sup>。さらに Si は耐酸化性には有効であるが、当時のガソリンに多量に含まれていた酸化鉛に対してはむしろ耐食性を悪くすることがわかり、0.25 mass% 以下にした鋼種が開発されるようになった<sup>24), 25)</sup>。そのため、高 Si 鋼はディーゼルで Si10 が現在でも一部使用されているのみになった。一方、N が高温強度向上に有効であることが見出され、1950 年代にアメリカで 0.5C-9Mn-21Cr-4Ni (mass%) に N を 0.4 mass% 添加した 21-4N 鋼が開発された<sup>26), 27)</sup>。この鋼種は、高温強度、耐高温腐食性、コストパフォーマンスに優れるため、日本にも導入されて SUH35 として JIS 化され、広く使用されるようになった。さらには、SUH35 の Ni を 2 mass% に低減させた 21-2N 鋼も開発され、SUH35 とともに数多く使用されている。この N の添加は 21-12 鋼にも応用され、21-12N 鋼 (EV4, JIS SUH37) が開発された<sup>28)</sup> が、国内での適用例は少ない。また、P 添加によって耐熱性を向上させる開発も行われた。P は溶体化処理後の時効処理で Cr 炭化物の微細析出を促進させる効果が報告されたことから、21-12 鋼にその技術を適用した CRK22 (JIS SUH38) が開発され、主に二輪車のエンジン排気バルブに適用されている<sup>29), 30)</sup>。

#### (4) $\gamma'$ 析出強化型オーステナイト系耐熱鋼

析出強化型オーステナイト系耐熱鋼の代表的な鋼種の SUH660 (AISI 600) は、25 mass% の Ni を含むため、省資源型のニーズがありいくつか派生した鋼種が開発されている。Table 4 に代表的な析出強化型オーステナイト系耐熱鋼の成分を示す。RS307 (別名 DHN2662)<sup>31)</sup> や ASL1163<sup>32), 33)</sup>、286LNI<sup>34)</sup> は、オーステナイト相を安定に保ち  $\delta$  フェライト相の析出を抑制するため、それぞれ Cr の低減や Mn の添加をしたうえで、Ni を約 20 mass% まで低減させている。さらに Ni 低減による高温強度低下を補うため、析出強化元素の Al および Ti の量とバランスを図っている。

析出強化元素の調整による強度向上の思想は、省資源型として SUH660 をベースに Ni 量を増量しなくとも、次章で取り扱う Ni-Fe 基耐熱合金に近い高温強度を得る開発にも応用されている。RS308 (別名 DHN2661)<sup>35)</sup> や HRA261S<sup>36)</sup> は、Ni 量は SUH660 同等を維持し、Al および Ti の増量とそのバランス調整、さらには Al、Ti 同様析出強化に寄与する Nb を添加し、高温強度を向上させている。Fig. 6 に RS308 (DHN2661) の 700 °C におけるクリープ破断特性を示す<sup>35)</sup> が、同じ Ni 量の SUH660 を凌駕し、Ni 基合金の Inconel718 に迫るクリープ強度を有している。以上の開発鋼は主に約 600 ~ 650 °C で使用される耐熱ボルトや耐熱ばねとして適用されている。これらの部品の製造工程では減面率数 % 程度の冷間加工を加え、その加工ひずみを残したままで時効処理して使用されるが、過剰な加工を施したり、使用温度が 700 °C を超えると析出硬化相の  $\gamma'$  相が不安定となり急激に粗大化したり、硬化の寄与の小さい  $\eta$  相 ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ) に変化し、強度低下を起こすため、注意が必要である。しかし、Al と Ti のバランスを最適化することで、減面率 60 % 以上の冷間加工を加え、そのまま加工ひずみを残したままで時効し使用しても  $\gamma'$  相が約 800 °C 近くまで安定な DSA2415C という鋼種も開発されている<sup>29), 37)</sup>。

Table 3. Cr-Mn substitute steels for engine exhaust valves in Japan during wartime and their chemical compositions.

Japanese aircraft standard

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

Table 4. Typical precipitation hardening austenitic heat-resistant steels used for engine exhaust valves and their chemical compositions.

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

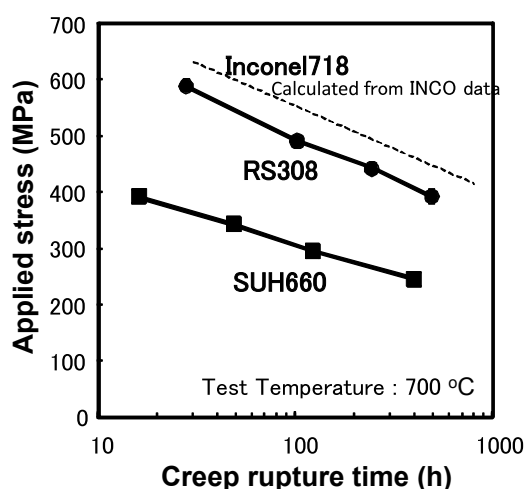


Fig. 6. Creep rupture property of RS308 at 700 °C.  
(This figure based on reference 35.)

DSA2415CのNi量は排気バルブ鋼の21-4NやSUH38よりも高いが、炭化物析出強化型耐熱鋼が熱間鍛造でしかバルブを製造できないのに対して、冷間鍛造で成形が可能であることから部品製造コストが抑えられるため、二輪車用の排気バルブとして採用された<sup>37)</sup>。なお、冷間鍛造用排気バルブ鋼としてはアメリカでSUS316ベースでFe<sub>2</sub>MoのLaves相強化の鋼種が開発された<sup>38)</sup>が、耐熱温度が約750℃と排気バルブ用としては低く、適用は限定された。

### 3. 2 省資源型Ni基およびFe-Ni基耐熱合金の開発動向

#### (1) 耐熱合金の開発経緯

前章で述べたように、オーステナイト系耐熱鋼からNi増量を抑制し耐熱強度を向上させる開発があるもの

の限界があり、さらに高温強度や耐高温腐食性を向上させるにはNiを30mass%以上とする必要がありFe-Ni基合金やNiをバランス元素としたNi基合金が用いられる。それら耐熱合金は、耐熱鋼では耐用できない約700℃を超えるような高温や厳しい腐食環境に曝される加熱炉やタービン、化学プラント、エンジン排気系などの各部品に適用されている。

耐熱鋼においても高温クリープに対する耐性は重要な特性であるが、耐熱合金、特に強度を重視する析出強化型合金ではNi量に伴い、より高いレベルのクリープ強度が期待される。一般に、クリープ強度は粒内の変形だけでなく粒界におけるすべりへの抵抗が寄与するため、結晶粒の大きさや粒界状態によって大きく影響を受ける。そのため、クリープ強度を向上させるためには、結晶粒内の強化だけでなく、結晶粒界を特定の方向に揃えたり、粒界自体をなくしたりする、いわゆる一方向凝固化や単結晶化が有効になってくる。本項では主に古くから用いられている多結晶合金の開発動向について記述する。1900年初頭、Niに20mass%のCrを添加したニクロム合金が開発され、電熱線など優れた耐酸化性が必要とされる部品に使用された<sup>39)</sup>。1930年頃には、ニクロム合金に少量のAlとTiを添加すると顕著に高温強度が向上することが発見され<sup>40)</sup>、その後Cなど他の成分も調整をされたNimonic80A (JIS NCF80A)<sup>41)</sup>がイギリスで開発された。その後航空機エンジンやタービン、車両エンジンなどの産業機械の進歩とともに、欧米各国で新たな合金開発が試みられ、1960年代までには現在でも広く用いられるInconel718<sup>42)</sup>やInconelX750<sup>43)</sup>などが開発されている。また、Al、Tiを含有せずにMoやNbでの固溶硬化を図ったInconel625<sup>44)</sup>やFeを添加して省Ni・低コスト化を図ったIncoloy800H<sup>45)</sup>も開発され

Table 5. Typical Ni base super alloy and its chemical compositions.

Alloy (JIS)	Chemical composition (mass%)							
	C	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	Others
Inconel600 (NCF600)	<0.15	>72.0	14.0-17.0	-	-	-	-	Fe:6.0-10.0
Inconel601 (NCF601)	<0.10	58.0-63.0	21.0-25.0	-	1.0-1.7	-	-	-
Inconel625 (NCF625)	<0.10	>58.0	20.0-23.0	8.0-10.0	<0.40	<0.40	Nb+Ta: 3.15-4.15	Fe:<5.0 (Co:<1.0)
Inconel690 (NCF690)	<0.05	>58.0	27.0-31.0	-	-	-	-	Fe:7.0-11.0
Inconel718 (NCF718)	<0.08	50.0-55.0	17.0-21.0	2.8-3.3	0.2-0.8	0.65-1.15	Nb+Ta: 4.75-5.50	B:<0.006
InconelX750 (NCF750)	<0.08	50.0-55.0	17.0-21.0	2.8-3.3	0.2-0.8	0.65-1.15	Nb+Ta: 0.7-1.2	Fe:5.0-9.0
NCF751 (Inconel751)	0.10	>70.0	14.0-17.0	-	0.9-1.5	2.0-2.6	Nb+Ta: 0.7-1.2	Fe:5.0-9.0
Nimonic80A (NCF80A)	0.04-0.10	bal.	18.0-21.0	-	1.0-1.8	1.8-2.7	-	-
Incoloy800 (NCF800)	<0.10	30.0-35.0	19.0-23.0	-	0.15-0.60	0.15-0.60	-	-
Incoloy800H (NCF800H)	0.05-0.10	30.0-35.0	19.0-23.0	-	0.15-0.60	0.15-0.60	-	-
Waspaloy	0.03-0.10	bal.	18.0-21.0	3.5-5.0	1.2-1.6	2.75-3.75	-	B:0.003-0.010 Zr:0.02-0.08 Co:12.0-15.0
Udimet520	0.02-0.06	bal.	18.0-20.0	5.5-7.0	1.8-2.3	2.90-3.25	-	Co:11.0-14.0 W:0.8-1.2 B:0.004-0.010
Udimet720LI	0.01-0.02	bal.	15.5-16.5	2.75-3.25	2.25-2.75	4.75-5.25	-	Co:14.0-15.5 W1.0-1.5 Zr:0.025-0.05 B:0.01-0.02
Hastelloy X	0.1	bal.	22	9	-	-	-	Fe:18.0 Co:1.5 W:0.6 B:<0.008

ている。Table 5 に代表的な Ni 基耐熱合金の成分を示す。また、日本においては、戦時中における欧米での材料開発情報の遮断、Ni 資源入手の問題、そして終戦直後の航空機産業解体により、耐熱合金の開発は欧米に対してだいぶ遅れをとった。1950 年代になると、欧米の技術が導入されるようになり、1960 年代にかけて欧米の開発合金についての特性改善や現象解明などの研究が行われた。1970 年代になると、日本においても既存合金を改良した独自合金の開発が行われるようになり<sup>22), 46), 47)</sup>。例えば、ガスタービン燃焼器部材として従来使用していた Hastelloy X から高強度化を図った Tomilloy (Ni-22Cr-9Mo-3W-8Co-1Al-0.3Ti: mass%)<sup>48)</sup> が開発されている。同じ頃欧米においては、 $\gamma'$  相形成元素をさらに増加させるには鍛造合金としての限界が見え、 $\gamma'$  相を固溶-析出ではなく晶出させるような合金設計をした鋳造合金の開発が精力的に行われていた。さらに 1980 年以降では、一方向凝固合金や単結晶合金の開発が行われるようになった。このようにタービンや化学プラント向けで

は、合金元素を添加して特性を改善する材料開発が推進され、比較的安価の Cu 添加でメタルダスティングと呼ばれる高温腐食を抑制した開発<sup>49)</sup> などあるものの、省資源化を主目的にした開発はほとんどない。

## (2) 析出強化型耐熱合金

大量生産が前提の自動車用で使用される耐熱合金にはコスト低減、すなわち省資源化のニーズが強く、1970 年代には一部のエンジンで使用されていた Inconel751 や Nimonic80A など Ni 基合金製排気バルブの省 Ni 化が検討され始め<sup>50), 51)</sup>、1980 年頃にディーゼルエンジン用低廉材として RS914<sup>52)</sup> や RS417<sup>53)</sup> という 40Ni (mass%) 合金が開発されている。このように耐熱合金の開発は、高性能化と省資源（特に省 Ni）化の 2 つのトレンドで進められてきた。

自動車エンジン排気バルブにおける省 Ni 合金の開発は、1980 年代以降、精力的に行われてきたため、もう少し詳細に述べる。3. 1 (3) 章にて排気バルブ用には

オーステナイト系耐熱鋼が適用されていることを述べたが、耐摩耗性が不足するため、バルブの傘円周部の弁座と当たる箇所にCo基のステライトという耐摩耗合金が肉盛溶接されて使われることがある。ところが1978年頃のアフリカにおける紛争によりCoが高騰したため、一部の国内カーメーカーでは、アメリカ市場の大型ディーゼルエンジンにおいてInconel751が使用されていた実績から、Inconel751を全てのエンジンの排気バルブに適用して肉盛を廃止し、Co高騰リスクを回避した<sup>54)</sup>。また、耐熱鋼よりも高強度ゆえ、バルブ軸径を細くして軽量化が可能となり、エンジンの高性能化に対するメリットがあったこともNi基超合金への切替を促した。しかし、Inconel751の適用は肉盛レスは達成したものの、Ni量が約70 mass%で高コストであることや汎用耐熱鋼の21-4Nに対しても疲労強度が著しく高く一般の乗用車に対しては過剰品質であったことから、採用当初より省Ni化のニーズがあった。前述のように、70年代にはすでに省Ni化の開発が日米で行われており、アメリカでもPyromet31<sup>55)</sup>というNi量を57 mass%に低減した材料が開発された。当時のガソリンは1970年に無鉛対策が始まったとはいえ、オクタン価を上げるための有鉛ガソリンも流通しており、排ガス中に含まれる融点の低い酸化鉛による高温腐食が激しく、Ni量が55 mass%以下になると鉛腐食に対する耐食性が劣化するため<sup>50)</sup>、Ni低減には限界があった。そのなかで、有鉛ガソリンにも対応した省Ni合金として、Ni量が60 mass%のNCF6018が1980年代に開発され<sup>56)</sup>、実用化された。

その後、バブル景気におけるエンジンの馬力競争を背景に、さらなる高強度材のニーズがあり、Inconel751にMo, W添加およびTi, Al, Nb増量で強度アップしたNCF440が開発され<sup>57)</sup>、スポーツエンジン用に実用化された。90年代になると完全に無鉛ガソリンに切り替わっており、さらなる省Ni化のニーズが高まった。しかし、排気温度が約800℃になるガソリンエンジンでは、Niを減量すると脆化相である $\sigma$ 相（シグマ相）が使用中

に析出する懸念があった。

そこでCr量を耐高温腐食性を付与する限界の約15 mass%程度に抑え、さらにTiとAlの添加バランスを最適化させて、800℃で長時間使用しても組織が安定したNCF4015, NCF3015というNiをそれぞれ40 mass%, 30 mass%とした合金が開発、実用化された<sup>54), 58)</sup>。これらの省Ni開発合金は、Inconel751対比で強度は低下するが21-4Nよりも高い強度を確保している。一方でNi量を46 mass%として省Ni化したうえ、 $\gamma'$ 相析出強化と合わせてTiCの分散強化も図ることで、Inconel751と同等以上高強度化を達成したHI461という合金も開発され<sup>30)</sup>、高性能二輪車の排気バルブに採用された。2000年代になると、一層厳しい環境規制が課せられ、排気温度が800℃以上に上昇するようになり、Inconel751レベルの高強度材が汎用エンジンにも必要となってきた。そこでInconel751の高温強度と同等レベルを維持し、Ni量を約70 mass%から50 mass%に低減したNCF5015という合金が開発され、実用化された<sup>59), 60)</sup>。以上の省Ni型として開発された代表的なエンジン排気バルブ用耐熱合金の成分をTable 6に示す。加えて、Fig. 7にNCF3015

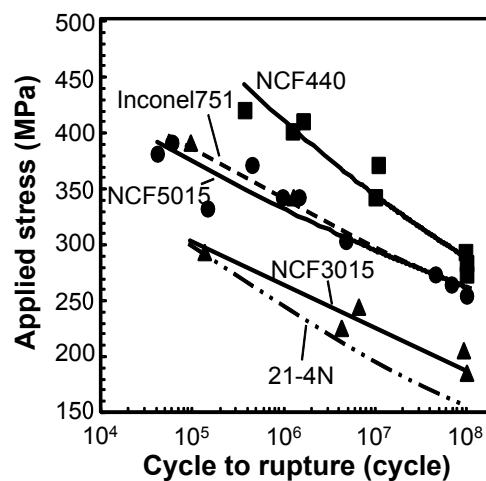


Fig. 7. Rotating-bending fatigue strength property at 800 °C.

Table 6. Chemical compositions of typical Fe-Ni base super alloys used for engine exhaust valves.

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



および NCF5015, NCF440 の 800 °C における回転曲げ疲労特性を示す。NCF3015 は Inconel751 と 21-4N の中間, NCF5015 は Inconel751 と同等レベル, NCF440 は Inconel751 以上の疲労強度を有する位置づけであることがわかる。直近では 21-4N をベースに高強度化し NCF3015 の高温強度に近いレベルの耐熱鋼が開発されている<sup>61)</sup>。この新しい耐熱鋼は 21-4N よりも高合金化しているが, NCF3015 に比べると Ni 量は 1/3 以下に抑制している。

#### 4. 省資源型耐熱材料の今後の展開

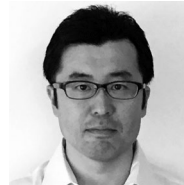
耐熱材料の開発は、常に輸送機器およびエネルギー利用の高効率化の技術革新とともになされてきたといえる。従来、技術革新の実現のために先行開発された高特性な材料があり、普及段階では価格が障壁となるため、次いで同等特性を有する省資源型の材料が開発されてきた。近年は、自動車用途では環境規制に伴いセンサー、排気浄化装置など付帯品も増え、燃焼効率向上に伴う環境温度の上昇と合わせて、重量制約や機能面の要求も厳しくなっている。他にも振動や腐食といった課題要求もあり、単純な高温化対応だけではなく、材料およびプロセスの高度な最適設計が必要とされている。今後、自動車の電動化の動向もあるが、技術革新後の定着・普及には従来材と同様に省資源型の材料開発が必須であり、時間を要すると考えられる。このため、内燃機関型エンジンの技術開発もいまだ活況にある。なお、本報では材料単体の開発を中心に触れたが、その他の技術開発としてプロセス開発、材料とプロセスの組合せにおける最適設計、コーティングなどの表面改質によって添加元素を極力低減する研究開発もなされており、開発の選択肢は多岐に渡る。今後も、材料技術者として高特性化、省資源化の知恵を絞り、素材開発を通じて社会環境の改善に貢献していきたいと考える。

(文 献)

- 1) JISハンドブック 鉄鋼 I, 日本規格協会, (2008年版), 1827.
- 2) ステンレス, ステンレス協会, 8(1994), 15.
- 3) Metallic Materials Specification Handbook 4<sup>th</sup> Edition: Robert B. Ross, Chapman & Hall, (1992) .
- 4) Alloy Digest Series.
- 5) ステンレス鋼の科学と最新技術 –ステンレス鋼 100年の歩み–, 監修 細井祐三, ステンレス協会編, (2011), 189.
- 6) K. J. Irvine, D. T. Llewellyn, F. B. Pickering: J. Iron Steel Inst. 199(1961), 356.
- 7) 石井和夫, 宗村岳, 吉田信行: Honda R&D Review, 14(2002), 69.
- 8) 日下邦男: 日本金属学会会報, 8(1969), 335.
- 9) 西山佳孝, 榎木義淳, 松田隆明, 木原重光, 梶谷一郎: 住友金属, 49(1997), 50.
- 10) 中野恒夫: 日本ステンレス技報, 25(37), (1990), 37.
- 11) 安達和彦, 中山英介, 渋谷将行, 福村雄一, 藤澤一芳, 栗田篤: 新日鉄住金技報, 396(2013), 92.
- 12) 日本金属工業株式会社 製品カタログ
- 13) 濱野修次, 古賀猛, 清水哲也, 桂井隆, 西山忠夫: 電気製鋼, 75(2004), 77.
- 14) 西山佳孝, 榎木義淳, 宇野秀樹, 木原重光, 梶谷一郎: まてりあ, 35(1996), 352.
- 15) 西山佳孝, 大塚伸夫, 來村和潔, 阿部 賢: まてりあ, 49(2010), 72.
- 16) 錦織清治: 日本学術振興会熱金属材料第 123委員会報告書, 2(1961), 51.
- 17) 浅田千秋, 中島秀剛: 電気製鋼, 18(1942), 343.
- 18) 河合正吉, 越智通夫: 鐵と鋼, 30(1944), 153.
- 19) 出口喜勇爾, 遠藤忠: 鐵と鋼, 29(1943), 233.
- 20) 錦織清治, 柳沼隆: 電気製鋼, 17(1941), 465.
- 21) 出口喜勇爾: 鐵と鋼, 35(1949), 349
- 22) 阿部信男, 池田義孝: 鐵と鋼, 39(1953), 550.
- 23) W. R. Breeler: U. S. Patent, 2, 380, 821(1945) .
- 24) P. A. Jennings: U. S. Patent, 2, 495, 731(1950) .
- 25) P. A. Tennings: U. S. Patent, 2, 496, 247(1950) .
- 26) P. A. Tennings: U. S. Patent, 2, 602, 738(1952) .
- 27) P. A. Tennings: U. S. Patent, 2, 657, 130(1953) .
- 28) C. B. Post: U. S. Patent, 2, 471, 080.
- 29) H. Oketani, M. Ishida, T. Noda, S. Ueta and M. Kiriyama: SAE Technical Paper Series 2000-01-0907, (2000) .
- 30) 萩原好敏, 石田正雄, 岡智生: Honda R&D Technical Review, 4(1992), 63.
- 31) 岡部道生, 磯部晋: 電気製鋼, 58(1987), 122.
- 32) 大野丈博: 日本学術振興会熱金属材料第123委員会報告書 25(1984), 183.
- 33) 大野丈博: 日本ねじ研究協会誌, 33(2002), 9.
- 34) Alloy Digest, Filing code: SS-1021, (2008) .
- 35) 濱野修次, 長島友孝, 野田俊治, 岡部道生: 電気製鋼, 67(1996), 95.
- 36) 野原努: 特殊鋼, 42(1993), 40.

- 37) 植田茂紀, 野田俊治, 岡部道生, 石田正雄, 樋口裕之: 電気製鋼, **70**(1999), 205.
- 38) V. D. Levin, G. M. Michal: *Iron & Steelmaker*, (1995), 14.
- 39) 渡辺力蔵著, (社)日本鉄鋼協会監修: 超耐熱合金を中心としたオーステナイト系耐熱合金, (2000), 48.
- 40) 渡辺力蔵著, (社)日本鉄鋼協会監修: 超耐熱合金を中心としたオーステナイト系耐熱合金, (2000), 54.
- 41) *Alloy Digest*, Filing code: Ni-10, (1954) .
- 42) *Alloy Digest*, Filing code: Ni-65, (1961) .
- 43) *Alloy Digest*, Filing code: Ni-115, (1966) .
- 44) *Alloy Digest*, Filing code: Ni-121, (1967) .
- 45) *Alloy Digest*, Filing code: SS-347, (1978) .
- 46) 出口喜勇爾: 鉄と鋼, **38**(1952), 95.
- 47) 出口喜勇爾: 鉄と鋼, **38**(1952), 133.
- 48) 辻一郎, 伊藤眸, 塚越敬三, 佐平健彰, 倉内伸好: 日本金属学会会報, **24**(1985), 319.
- 49) 西山佳孝, 森口晃治, 岡田浩一, 小薄孝裕, 栗原伸之佑: まてりあ, **52**(2013), 23.
- 50) 日下邦男, 外岡耀, 山崎光雄, 大沢恂: 鉄と鋼, **57**(1971), 197.
- 51) 大野文博, 渡辺力蔵: 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会報告書, **25**(1984), 183.
- 52) 加藤哲男, 上原紀興, 松永健吉, 磯村輝帆, 松野雅樹, 飯塚正典: 電気製鋼, **52**(1981), 254.
- 53) 磯部晋, 今村元昭, 近藤行男: 電気製鋼, **56**(1985), 116.
- 54) 佐藤克明, 坂勉, 大野文博, 野田俊治: *Honda R&D Technical Review*, **9**(1997), 185.
- 55) *Alloy Digest*, Filing code: Ni-252, (1977) .
- 56) S. Isobe, K. Matsunaga, Y. Takagi and N. Sato: Japanese Patent Application No.59-065280, 1984.
- 57) Y. Takagi, M. Okabe, T. Iikubo and S. Isobe: *Stahl und Eisen* **14**(1990), 138.
- 58) K. Sato, T. Saka, T. Ohno, K. Kageyama, K. Sato, T. Noda, M. Okabe: Society of Automotive Engineers, Inc., 980703.
- 59) 富永克彦, 清水哲也, 植田茂紀, 倉田征児, 都地昭宏: *Honda R&D Technical Review*, **19**(2007), 55.
- 60) 大崎元嗣, 倉田征児, 植田茂紀, 露無崇志: 電気製鋼, **81**(2010), 151.
- 61) *Honda Technical Review*, **26**(2014), 67.

この解説は、日本鉄鋼協会会報「ふえらむ」20巻(2015)12号(特集 希少金属資源と省合金型鉄鋼材料開発の今)に掲載された“省資源型耐熱鋼・耐熱合金” pp.627-640の内容の一部(オーステナイト系)を加筆修正したものである。



高林宏之