

技 術 資 料

製鋼における稀土類元素の利用

長谷川 正義*・佐久間 和雄**

USE OF RARE EARTH ELEMENTS IN STEEL MAKING — A REVIEW —

Masayoshi Hasegawa, Dr. Eng., & Kazuo Sakuma

Synopsis:

In steel making, much attention is paid to the use of rare-earth elements on account of their very interesting and remarkable effects. Up to the present, investigations of the rare-earth addition to steel has been very few and no practical application is found in Japan, while it has been already put into experimental practice in the shops under production conditions in the United States.

In this article, the outline of the use of rare-earth elements in steel making is described based on several studies in U.S.A. and its addition is principally recommended for 3 kinds of steel as follows:

- (1) cast steel,
- (2) forged and rolled steel, and
- (3) stainless or other high alloy steel.

I. 緒 言

稀土類元素は以前から非鉄合金の合金元素や、ノジュラー鑄鉄の接種剤として利用されていたが、最近鋼に対しても種々の添加効果が見出され、数年前より海外では盛んにその利用法が研究されている。添加の対象は炭素鋼および鑄鋼から珪素鋼、中合金鋼、ステンレス鋼、あるいは高速度鋼にまでおよび、添加用の稀土類元素も“mischmetal”“LanCerAmp”，あるいは“Raremet”などの商品名で市販されている。現在のところ稀土類元素の効果は、研究者によつて必ずしも一致せず、なお明らかにされない点も多いが、米国ではステンレ鋼その他の高合金鋼の処理剤としてすでに実用されているから、わが国でも今後の研究によつて適確な使用法が判れば、優良鋼の製造、鋼塊歩留の向上に種々の利益をもたらす可能性がある。

米国の製鋼界では、一時稀土類元素は“冶金学的難病の特効薬”として喧伝され、医薬学界におけるペニシリンにもたとえられていた。現在稀土類元素の眞の効果は今後の研究に俟つべきものが多いのではあるが、本稿では稀土類元素が現在諸外国でどのように扱われ、また製鋼関係者の間でどのような興味と関心もたれているかを窺うために以下稀土類元素の製鋼における具体的な添加効果について既報の研究結果を概観することとした。

II. 稀土類元素の一般的性質

いうまでもなく、稀土類元素は周期率表、第Ⅲ族、原子番号 57 の La から 71 の Lu にいたる諸元素の総称である。なお 89 Ac 以下の諸元素も第 2 稀土類アクチナイドとして同様欄外に分類されているが、ここで取扱うのは上記の第 1 稀土類、すなわちランタニド系諸元素である。これに属する元素は何れも化学的性質が近似しているため、従来単体分離や定量が極めて困難とされていた。比較的分離容易な Ce について古くから発火合金に関連して、Fe-Ce 系の研究報告が多数見出されるのであるが、それらは主として Ce 側の研究が多く、Fe 側については関心が向けられなかつたものとみえ、研究論文も少い。

各稀土類元素は地殻中に混晶として存在し、また原鉱存在量は比較的“富”で、周期率表の各元素中 16.3% を占めるりというから、量的には決して少ないものではない。さらに Fe, Mn, Cr などと同様の遷移金属であるから合金元素としても興味のある元素群であるが、10 数元素を一括して取扱うような考え方は現今では実際の面から

* 早稲田大学助教授，工学博士

** 早稲田大学理工学部大学院

Table 1. Properties of the rare earth (R. E.) metals.

[Iron Age (1952) & Metal Data]

Element	Symbol	Atomic No.	Atomic wt.	Density 70°F (g/cc)	M. P. (°F)	B. P. (°F)	Spec. heat (Cal/g/°F) 70°F	Elec. resis. ($\mu\Omega$ -cm) 70°F	Atomic arran.	Amt. in earth's crust (%)
Lanthanum	La	57	138.92	α 6.194 β 6.18	1580	3275	0.045	59	H.C.P.	3.5×10^{-4}
Cerium	Ce	58	140.13	α 6.78 β 6.81	1420 ~ 1470	2550	0.042	78	H.C.P. F.C.C.	15.5×10^{-4}
Prasodymium	Pr	59	140.92	α 6.776 β 6.805	1725 ~ 1760	—	0.048	88	H.C.P.	2.5×10^{-4}
Neodymium	Nd	60	144.27	α 7.004	1475 ~ 1650	—	0.045	79	H.C.P.	9.0×10^{-4}
Illinium	Pm	61	146(?)	—	—	—	—	—	—	—
Samarium	Sm	62	150.43	6.93	2460	—	—	—	—	3.5×10^{-4}
Europium	Eu	63	152.0	5.244	2000 ~ 2200	—	—	—	—	1.0×10^{-4}
Gadolinium	Gd	64	156.9	7.948	—	—	—	—	—	3.5×10^{-4}
Terbium	Tb	65	159.2	8.332	620	—	—	—	—	0.5×10^{-4}
Dysprosium	Dy	66	162.46	8.562	—	—	—	—	H.C.P.	3.5×10^{-4}
Holmium	Ho	67	164.94	8.764	—	—	—	—	H.C.P.	0.5×10^{-4}
Erbium	Er	68	167.2	9.164	2280(?)	—	—	—	—	3.5×10^{-4}
Thulium	Tm	69	169.4	9.346	—	—	—	—	—	0.5×10^{-4}
Ytterbium	Yb	70	173.04	7.01	3275(?)	—	—	—	—	3.5×10^{-4}
Lutetium	Lu	71	174.99	9.74	—	—	—	—	—	0.7×10^{-4}

Table 2. Properties of R.E. sulphides.

Compound	Heat of formation pure formation wt. (cal/g)	M. P. (°F)	Color
La ₂ S ₃	-317,330	3800~3900	Reddish yellow crystals
Ce ₂ S ₃	—	3500	Red crystals (brown part purple powder)
Pr ₂ S ₃	—	—	Brown powder
Nd ₂ S ₃	-262,610	4000	Olive green powder
Sm ₂ S ₃	—	3450	Yellow pink powder
Yt ₂ S ₃	—	3450~3550	—
Li ₂ S ₃	-115,400	—	—
CaS	-113,500	—	—
Na ₂ S	-89,850	1700	—
MgS	-82,200	—	—
MnS	-60,000	—	—
FeS	-23,000	2180	—

Table 3. Solubility of H in R.E. at 1 atm. (cc of H₂/gr of metal)

Temp (°F)	Fe	La	Ce	Pr	Pd
2912	—	—	—	—	0.37(liq.)
2795	0.267(liq.)	—	—	—	—
2795	0.134(solid)	—	—	—	0.71(mean)
2200	0.079	—	55	—	—
2000	0.054	113	113	125	0.81
1700	0.045	132	130	138	0.82
1650	0.030	135	133	140	—
1475	0.022	146	144	147	0.83
750	0.003	190	181	179	1.15
68	—	230	218	—	—

Table 4. Properties of R.E. oxide

Compound	Density (68°F)	Heat of formation per wt. (cal/g)	M. P. (°F)	B. P. (°F)	Color
La_2O_3	6.51	-456,900	4200	7600	Pure white powder
Ce_2O_3	6.9~7.0	-455,800	3075	—	Grey-green powder
Nd_2O_3	7.24	-434,900	—	—	Light blue powder to red fluorescent crystals.
Pr_2O_3	6.88	-417,000	—	—	Yellow-green powder
Sm_2O_3	7.43	—	—	—	Yellow-white powder
Eu_2O_3	6.50~7.42	—	—	—	Pale rose powder
Gd_2O_3	7.41	—	—	—	Colorless hygroscopic amorphous powder
Tb_2O_3	—	—	—	—	White crystals
Dy_2O_3	7.81	—	—	—	White powder
Er_2O_3	8.64	—	Infusible	—	Rose red powder
Tm_2O_3	—	—	—	—	Greenish white powder

も不合理となつてきた。最近はいオン交換法で従来分離困難とされた元素も幾つかは相互分離されるようになり例えば以前は Illinium, 現在は Promethium と呼ばれている 61 番 Pm も分離されて、この元素は放射能を有し、半減期が 3.7 年であることも究明されている。イオン交換法により従来不十分だった各単体元素の諸性質も逐次明らかにされることと思うが、ランタニド系元素について既知の物理的性質を示せば Table 1 の如くである。これらは化学的にも特有の性質をもち、S, H, N, C, O などと極めて反応性が強く、この化学的特性が鋼に対する添加に際して種々の効果を与えるものと考えられる。前記の非金属元素との間の反応生成物、生成熱、ガス吸収能、その他のデータを Table 2~Table 4 に掲げた。W. E. Knapp & W. T. Bolkcom²⁾ はこれらの表を基に興味深い解説を付しているのもその大要をⅤ項において後述する。

III. 添加の形態

稀土類元素(以下 R.E. と記す)の鉄鋼に対する添加は相互の分離の困難なこと、コストなどの関係で、現在のところ単体元素の形で添加するまでに至らず、各元素の混合体のままで使用されている。普通用いられているのは mischmetal であり、これは天然鉱を還元したままの R.E. 金属の混合物である。主な原鉱は monazite (稀土類の磷酸塩 REPO_4) で、鉱床はブラジル、インド、米国の南、北両カロライナ、フロリダ、アイダホ州にある。bastnaesite ($\text{RE(F)CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) はコロラドお

びカリフォルニアに産出する。モナザイトは本邦にはほとんどないが、アジアでは南鮮、マライ、インド、セイロンなどに豊富な砂鉱がある。mischmetal の組成は使用原鉱の成分および抽出方法によつて各元素の比率が多少異つてくるが、大略の組成は Table 5 に示す範囲になる。

mischmetal を添加剤として用いる場合、如上の組成の相違はかなり重要な事柄であり、各含有元素の化学的性質が近似しているとはいつても合金元素としての添加効果はかなり相違するようであるから、成分比率を考えずに添加総量のみをもつて定量的に判定することは危険である。例えば Mg 合金³⁾の常温機械的性質におよぼす純 La の影響はそれに当量の純 Ce または普通の mischmetal よりも著しく大であるといわれるが、一方純 Ce を用いて熔製した Ce-Al 合金⁴⁾は mischmetal と Al を用いて造つた合金に比し組成、物理的性質、化学的性質に相異が認められなかつたとも報告されている。ちなみに各元素の硬度についていえば Ce の B.H.N. 21 から鋼に匹敵する Sm まで変化があり、この一例からも添加に際して各元素がそれぞれ異つた影響を与えることは想像に難くない。従つて所期の効果を得るためには原鉱の選択、精錬法等もさらに検討する必要がある。それぞれの用途に應ずる添加剤を造ることが望まれるわけである。また mischmetal のうちでも高 La のものが鋼に対しては高 Ce のもより明瞭な効果が認められていて、このためとくに La 含有量の高い合金が、例えば American Metallurgical Product Co. では LanCer Amp

Table 5. General composition of mischmetal (%)

Ce	La	Nd	Pr	Other R.E.	Fe	Si, Ca, C, Al.
45~55	22~30	15~18	~5	2	0.5~3	tr.

なる商品名で市販されている。LanCerAmp の組成範囲にも多少の巾がある。とくにその主成分をなす La と Ce の比率は重要で、高 La のものがより効果的であるのは両元素の沸点の相異に一部の原因があるのではないかと考えられている。

なお LanCerAmp の組成範囲は Table 6 の如く

Table 6. Composition of LanCerAmp. (%)

La (57)	Ce (58)	Didymium (57~71) + Yt(39)	Fe+unre- duced salt
30mn	45~50	20~24	1 max.

である。その他の添加剤としては合金鉄としてのフェロセリウムや Al-Ce 合金などが古くから市販されている。また R. E. の酸化物又は弗化物に硼化カルシウムや、カルシウム・シリサイドのような還元剤を混じたものがあり、これは Raremet なる名称で市販されている。またとくに Ce 量が多く約 50% Ce の Cerium mischmetal もあり、General Cerium Co. で製造している。現在のところ米国の製鋼工場では以上の何れかの添加剤を使用しているようであるから、実用上添加剤を大別すれば mischmetal と、その酸化物に別けられるが、この両者による添加効果は、鋼種によつて若干の相違がみられるようである。

IV. 添加方法

R.E. 元素の添加に際しては添加量、予備脱酸あるいは添加時期などを考える必要がある。R. E. は酸素との反応性が大きいから、Si, Al のような脱酸剤とともに加えるか、またはそれらによつて予備脱酸した後に添加しなければならない。添加量は LanCerAmp または mischmetal の場合、3/4~6lb/熔鋼 t であり、普通取鋼に添加される。American Steel Foundry⁶⁾ では LanCerAmp (以下 LCA と略す) を使用し、その添加効果を検討して、次のような結果を得ている。

Table 7 Normalized physical property of 1.60% manganese steels with R. E. additions.

Time of R. E. addition	Yield str., (lbs/in ²)	Tensile str., (lbs/in ²)	Elongation, (%)	Red. of Area (%)	Charpy test, (Ft-lb)	
					Room temp.	-40°F
In the charge	71,300	103,900	24.0	49.0	32.2	16.0
At meltdown	68,700	102,700	25.5	53.7	35.4	18.0
After ferrosilicon	70,500	102,000	26.5	56.8	44.7	21.5
After aluminum	68,800	100,000	27.5	60.2	51.8	23.1
After calcium-manganese-silicon	69,700	103,000	25.3	56.4	44.0	20.0

まず LCA, Ca-Mn-Si, および Al をそれぞれ単独に高抗張力鋼 (0.3% C, 1.60% Mn) に添加し、各々の添加効果を比較した結果では、Al 1.5lb/t, LCA 2lb/t, Ca-Mn-Si 3lb/t が最適添加量となつている。次に LCA 添加の時期については、

i) 原料装入と同時に LCA 添加。

ii) 熔落時に LCA 添加。

iii) フェロ・シリコンで予備脱酸した後 LCA を添加し、次いで Al と Ca-Si-Mn で脱酸。

iv) フェロ・シリコン, フェロ・マンガに次いで Al 脱酸, その後 LCA を添加し, 更に Ca-Si-Mn で脱酸。

v) フェロ・シリコン, フェロ・マンガに次ぎ Al, Ca-Mn-Si の順, 最後に LCA 添加

以上の5つの場合に分けて LCA 2lb/t の添加を試験した結果, i), ii) はほとんど効果なく, iii) は多少効果が認められ, 結局 iv) の場合が最も好結果が得られたという (Table 7),

熔鋼に対する R.E. 添加の歩留は、添加前の予備脱酸の程度によつてかなり異なるが、高周波炉における 4 kg 実験の少量溶解についての著者のデータによれば⁷⁾, Al で十分予備脱酸した場合、平均 60~75% で、添加後約10分保持した後は 30~60% に低下する。

なお Ce は熔融点が低いから、むしろ比較的大きな塊状で装入した方が酸化消耗は少いが、装入時往々火花を發して熔鋼を飛散させる。

V. 鉄鋼に及ぼす稀土類元素の作用に関する概説

鉄鋼に対す R.E. 元素—とくに不純 Ce の影響に関してはかなり古くから断片的な研究が発表されていたが合金元素としての効果には、とくに期待されるものは知られていなかった。また Fe と R.E. との2元系平衡状態図の如きも、極めて古く 1917 年 Vogel⁸⁾ によつ

て発表された Fe-Ce 系以外全く研究されていない状態である。

不純 Ce を添加した鋼または鑄鉄に関するやや以前の研究については、すでに著者の詳しい集録⁷⁾があるのでここでは改めて述べる必要はないが、これらの研究によつて知られた定性的な結果を列挙すれば下記の如くである*。

- (1) 顕著な脱酸，脱窒作用を示す。
- (2) 脱硫効果がある。
- (3) 特有な非金属介在物を示し，処理鋼の清浄度は改善されない。
- (4) 熔鋼の流動性，鋼塊の偏析，あるいは健全性に対する改良効果などは，明確には定められなかつた。
- (5) 鋼の機械的性質は，これらの清浄作用によつて二次的に改善される場合もある。
- (6) 合金元素としての作用は殆んど知られていなかつた。

その後 1953 年著者の一人(長谷川)⁷⁾⁸⁾が，不純 Ce (Ce 87・15，その他の R.E. 5・20，残 Fe, Al, Si) を用いて鋼に対する合金元素としての影響を求めたが，その結果を要約すれば次の如くである。

- (1) Ce の単独処理は鋼の清浄度を不良とするが，適当な脱酸剤の併用と，十分な鎮静によつて改良することが出来る。
- (2) Ce 処理鋼中には橙赤色円形の珪酸塩介在物が存在する。また硫化物も多く見られ圧延方向に点線状にならぶ。
- (3) Ce の単独添加は鋼のオーステナイト粒度を粗大化し，かつ成長開始温度を低下する，(Fig. 1)

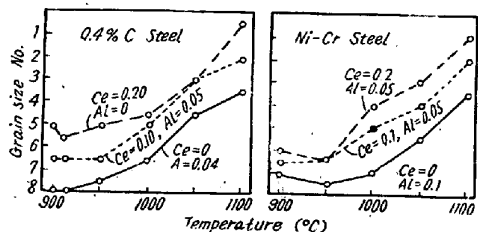


Fig. 1. Austenite grain-growth of Ce steels ([Hasegawa])

- (4) 少量の Ce の添加は鋼の加熱時 (5~8°C/mn) の変態点を上昇し，とくに Ac_3 は Ce 0・8~1・2% で約 30°C の上昇を示す。冷却時 (15~20/mn) の Ar_3 も同様約 30°C 早く開始される。しかし Ar_1 には変化がなく，変態区域を拡大することを知つた。(Fig. 2)

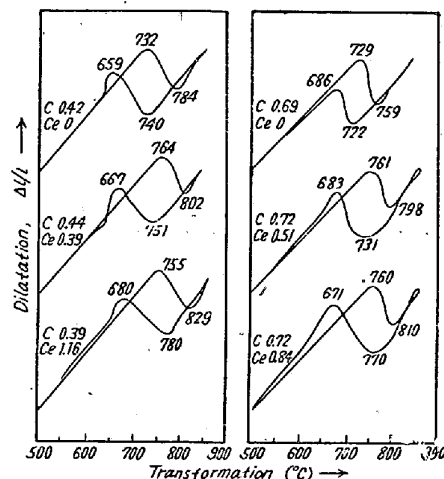


Fig. 2. Transformation point of Ce-steels with dilatometer.

Heating vel. : 5~8°C/mn.

Cooling vel. : 15~20°C/mn. [Hasegawa]

なお冷却速度を大とした場合の変態点の降下の程度は著しくなく，その傾向は Ti または Si と近似する。

- (5) Ce の少量の含有は鋼の焼鈍組織を粗大化し，かつ添加量に応じてパーライト量を減少する。また焼入組織のマルテンサイトも粗大となる。

- (6) 多くの鋼種に対して 0・1% Ce 以下の含有は，機械的性質にほとんど影響がなく，強度—靱性の関係にも，直接的には作用しない。

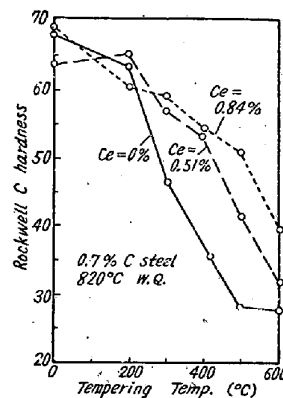


Fig. 3. Tempering hardness of water quenched 0.7%C Ce-steels. [Hasegawa]

- (7) Ce 鋼は焼戻に伴う軟化の遅れを生じ(Fig. 3) さきの熱処理顕微鏡組織の結果と対照して，Ce はかなり強い炭化物生成元素であることを認めた。

以上概観した如く合金元素としての R.E. 元素の効果には未知の領域が多いが，何れにしても 0・5~1% 以上を鋼中に残留させるような合金元素としての作用には期待出来るものは少く，むしろ以下にのべるような，少量

* 例えば文献 10)~18), 21~25) 参照。

の処理によるいわゆる清浄作用に有利な応用面のあることが予想される。

VI. 非金属元素 (S, H, N, C, O) との反応

これまでは R.E. 処理鋼中に残留する R.E. 元素およびその反応生成物の分離、定量法が充分明らかにならなかったことにもよるが、とくに R.E. の化学的特性が不明確であったため、添加の効果についての理論的な報告はきわめて少い。すなわち R.E. 金属は非金属元素と反応し易いのみならず、多くの金属と合金をつくり母合金と安定な化合物を形成するから、鋼中に存在する種々の微量元素との反応などについて、明確な説明を与えることは困難であった。

1) 硫黄と R.E. の反応

反応生成物は普通 (RE_2S_3) の形である (Table 2)。これらは純粋の R.E. 金属を H_2S 気流中で $2700\sim 2900^\circ F$ に加熱するとき生ずる。比較的純粋の硫化物はそれぞれ特徴ある色を帯びている。硫化物は H, N, CO_2 に対してはある温度以下では反応しないが、C が存在すると $500^\circ F$ 以上で S の一部が分解され、高温になるほど反応は促進される。Table 2 の硫化物の生成熱の値から取鍋添加を行った場合の脱硫の程度が推測されよう。

一般に R.E. 硫化物は熔鋼より融点が高いため、処理鋼中に生じた硫化物は球状粒子になつて拡散し、普通鋼に見られるように圧延に際して層状に延びることがない。脱硫効果は構造用鋼に対しては殆んど確実のようであるが、この点のみからは、従来の Mn 添加などの脱硫法により充分解決出来る問題であり、殊さらに高価な添加剤を用いる必要はない。ステンレス鋼においては普通 S 含有量が低いから、この種の鋼にも効果は少い。要するに R.E. 処理の利点のすべてが脱硫によつてもたらされるのではなく、脱硫は添加が適当な条件下に行われたか否かをみる一つの目安として見るべきものであろう。もちろん鋼の性質改良上脱硫が重要な因子であることは疑いないが、当初の S 量が 0.03% 以下の鋼種に対しては本質的な改良効果はないとされている。

概して平炉鋼、電炉鋼を問わず、酸性の場合は脱硫効果が見られない。小規模な研究室の実験結果では、熔鋼の S 量は添加後、規則的にある最小値まで減少し、ふたたび増加の傾向を示し、スラッグの方は逆の傾向を示している。もつとも初期の論文にはこれと反対の結果を報告しているものがあり脱硫性についても必ずしも一致した結果は出ていない。要するに R.E. 処理による脱硫には、ある種の必要条件が存在するものと考えられる。な

お添加効果のすべてが必ずしも脱硫と関連するものでないことを裏付ける一つの例として、LCA による処理、末処理の相違を 0.015% S の低硫黄鋼について比較した結果、何れも高い衝撃値 (常温および $-40^\circ F$) を示し、両者の間に差異は認められなかつたという。

2) 水素と R.E. の反応

H は鋼に有害な元素とされているが、R.E. は脱ガスの能力が大であるから、この面からの改善効果が期待される。Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Mo, などは H と吸熱的に反応するが、R.E. 元素は Ti, Zr, Th, V, Nb, Ta, U, などと同様に発熱反応である。Table 3 に示すように、R.E. は温度に関係なく Fe より著しく多量の H を溶解しうる。LCA の $2000^\circ F$ における H 溶解度は Fe の 2000 倍、 $1475^\circ F$ では 6000 倍、 $750^\circ F$ では 60,000 倍である。Fig. 4 に示すようなピンホール発生に敏感な鑄型を用いて R.E. および Al の脱ガス効果を比較した結果では、2lb/t の LCA 添加により、適量の Al を用いた場合と同様の効果が得られている⁶⁾。

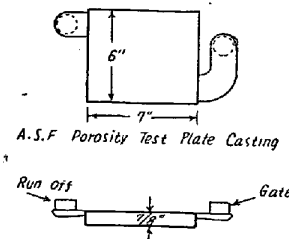


Fig. 4. American Steel Foundries' standard porosity test plate.

Ce, La, Pr の融点はそれぞれ $1450^\circ F$, $1575^\circ F$, 及び $1750^\circ F$ であるが、R.E.-H の融点は硫化物と同様に概して純金属より高い。Sieverts, Mueller-Goldegg¹⁹⁾ は室温、1 atm で La, Ce が $30\sim 90mn$ 間に約 $4cc/g$ の H を吸収しうることを報告している。H との反応に先立つて R.E. 金属を N 中に曝すと、窒化物を生ずるため H の吸収は妨げられる。Pr は La, Ce と同様に H を発熱的に吸収するが、この元素を N 中に曝すと明らかに H の吸収が促進され、この点 Ce, La とは挙動が異なる。何れにしても R.E. 元素は強い H 吸収能を有するが、製鋼作業的には未だこの面の効果は探究されていない。

3) 窒素と R.E. の反応

R.E. は N とも反応し易く、 NH_3 とは約 $1800^\circ F$ で直接反応して $RE\cdot N$ なる窒化物を生ずる。これら窒化物は黒色の結晶で、常温で空気と容易に反応し、酸化物および NH_3 を生ずる。W.E. Knapp & W.T. Bolke-

com²⁾は塩基性平炉鋼に R.E. 処理を行い、その場合の N 量の変化を調べたが、可溶、不溶 N の差が著しいため正確な分析が出来なかつたようである。このように N に関してはなお定量的研究が不充分であるが、従来の試験結果では、塩基性電炉鋼の場合は塩基性平炉鋼の場合よりも、同じ効果をうるのに多量の R.E. 添加を要し、また V, Ti, Zr のような強力な窒化物生成元素が共存すると LCA の効果が減少するなどという二、三の現象が見出されているから、これらの点からもさらに個々の R.E.-N 間の反応機構を検討する必要がある。

4) 炭素と R.E. の反応

古く Moissan²²⁾は R.E. 酸化物を電気炉で還元して R.E. 炭化物の黄色結晶を得ているが、炭化物は一般に R.E.·C₂ の形の六方晶であり、LaC₂, NaC₂, PrC₂, SmC₂ は何れも黄色で CeC₂ は赤味を帯びている。これらは熱湯、冷水、稀酸何れとも反応し、アセチレンを主とする混合ガスを放出する。この点水と反応してメタンを生ずる Al 炭化物ならびに CaC₂ に似ている。このアセチレン臭を伴う炭化物と H₂O との反応は古く Gillet & Mack¹⁵⁾が 0.15% またはそれ以上の R.E. を含有する 0.25~0.4% C の炭素鋼の破面および仕上面について観察しているが、何れにしても R.E. 元素が強い炭化物生成能をもつことはさききのべた著者の実験によつても明らかである。

5) 酸素と R.E. の反応

R.E. 元素は脱酸性が強く安定な酸化物をつくる。酸化物の生成熱は Table 4 に見るように相当大であるから、このことから LCA または純金属としての R.E. 何れの場合も鉄鋼に添加すれば強力な脱酸作用を示すことが知られる。しかし表に示すように酸化物は比較的比重が大きく熔鋼よりの浮揚が困難であるため実験の条件によつて R.E. 処理鋼の清浄度に対する試験結果は区々である。

古く Gillet & Mack¹⁵⁾ は実験用小型鋼塊中に多量の灰色 (時にはオレンジ色の斑点を伴つた) 不純物を観察し、これは R.E. 酸化物と珪酸塩の混晶で、多分若干の S をも含んでいるものと推定した。Burgess & Woodward²³⁾ も 40lb の実験鋼塊内部に多量の明灰色の介在物を認めており、また Zieler²⁴⁾ は mischmetal 処理を施した 0.33% R.E. および 0.58% R.E. の圧延 Ni-Si 鋼についてその顕微鏡組織を観察し、何れも清浄度がかなり不良であることを認めているが、この点著者の研究によれば、さらに検討の余地があり、事実最近の LCA 処理の試験ではむしろ酸化物の形状、大きさ、量

などの点で処理鋼の有利であることが報告されている。

以上のべた R.E. 元素と非金属元素 (S, H, N, C, O) との反応から推測されるように R.E. 元素を鋼に添加すれば何らかの興味ある効果が期待される筈である。しかし米国においても R.E. 元素の正確な利用法は未だ確立されておらず、また概して生産工場における研究が主であり、理論的な報文は殆んど皆無に近い。

いま R.E. 添加により少くも改良効果の認められるものを項目別に挙げると、脱酸、脱硫、脱ガス等のほか、铸造性および流動性¹⁾²⁾⁶⁾、造塊性(良鋼塊歩留)²⁵⁾、結晶粒度および清浄度²⁾⁶⁾、熱間圧延性および鍛造性^{25)~28)}、靱性^{26)~28)}、衝撃抵抗²⁾⁶⁾、高温酸化抵抗²⁷⁾、熔接性⁶⁾、電熱線の寿命および珪素鋼の電気特性¹⁾²⁾などであるが、鋼種により添加効果が相違し、また添加が常によい結果をもたらしわけでないようである。以下 R.E. 元素添加の具体例として鑄鋼、鍛圧延鋼およびステンレス鋼を採り上げて、最近の報文から主なデータを引用してみよう。

VII. 鑄鋼に対する添加⁶⁾

添加剤として LCA を用いる場合、その添加適量および添加時期は IV 項で述べたように、鑄鋼に対しては、2lb/t 程度であり、フェロ・シリコン、フェロ・マンガ、Al で脱酸した後の添加が最も効果がある。この結果にもとずいて組成の異なる 3 種の鋼に LCA 処理を行った場合の機械的性質は Table 8 に引用した通りである。焼準は 1650°F×20mn 空冷、焼入は 1550~1600 °F×20mn 水冷、何れの場合も 950°F×2h の焼鈍 (または焼戻) である。Table 8 から明らかな通り、靱性、衝撃値が著しく向上し、その効果は焼準焼戻よりも焼入焼戻状態のものに明瞭に現われるようである。R.E. 処理による低温切欠脆性の改良は鑄鋼に限らず合金鋼、その他の鋼材についても観察されていて、多くの鋼が 50% またはそれ以上の衝撃抵抗の向上が期待出来るという。

次に高抗張力鋼 (0.30% C, 1.60% Mn) の焼戻性能試

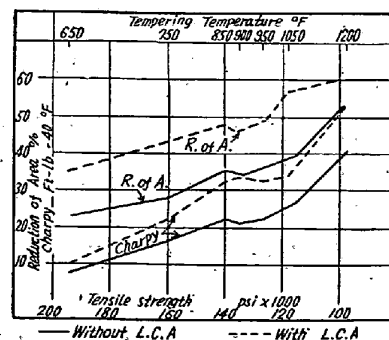


Fig. 5. Properties obtained by tempering.

Table 8. Results in normalized and quenched and tempered conditions of test of A.S.F. compositions.

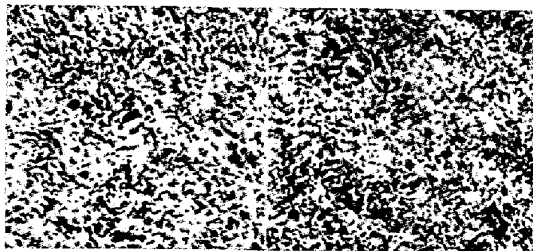
condition	Steel	Special addition	Yield str. (psi)	Tensile str. (psi)	Elonga- tion (%)	Red. of area (%)	Charpy test (ft-lb)	
							Room temp.	-40°F
In norma- lized	1	No. rare earth	45,300	75,800	30.4	52.7	35.9	11.8
	1	Rare earth	45,900	76,100	30.6	56.3	48.0	15.8
	2	No. rare earth	55,800	93,600	24.1	37.8	19.5	7.8
	2	Rare earth	58,000	94,200	25.4	45.4	23.4	9.4
	3	No. rare earth	63,800	93,400	27.9	55.4	46.8	18.1
	3	Rare earth	64,100	95,400	28.9	60.6	52.5	23.1
In quenched and tempered	1	No. rare earth	81,200	104,900	18.3	46.5	33.3	25.7
	1	Rare earth	81,000	103,900	20.2	20.2	42.5	34.7
	2	No. rare earth	118,200	126,500	16.2	16.2	27.8	23.8
	2	Rare earth	117,300	125,800	18.2	18.2	42.5	34.8
	3	No. rare earth	136,800	154,800	11.5	11.5	17.0	16.0
	3	Rare earth	140,800	158,000	15.2	15.2	27.8	23.7
Steel			C	Mn	Si	P	S	
1			0.26	0.70	0.45	0.015	0.032	
2			0.43	0.70	0.45	0.015	0.032	
3			0.30	1.60	0.45	0.015	0.032	

験を Fig. 5 に掲げた。これよれば 900°F 付近に脆化の区域があり、添加により硬度、伸びは向上しているが焼戻による脆化現象を根本的に除去する効果はない。

硫化物型介在物の形状は LCA あるいは Se の添加によつて何れも球状化されるが、衝撃値、伸びは LCA 処理のものが優れている (Table 9)。

Table 9. Low-temp. impact and ductility of quenched and tempered 1.60% Mn-steels.

Steel	Tensile str. (psi)	Charpy test (ft-lb) -40°F	Red. of area (%)
Regular	130,000	21.5	35.0
Selenium	130,000	27.0	40.5
LanCerAmp	130,000	32.5	48.0
Regular	110,000	31.0	44.0
Selenium	110,000	34.0	47.0
LanCerAmp	110,000	40.5	58.0



a: No rare earths added.
b: Rare earths added.

Fig. 6. Microstructure normalized 0.30% carbon, 1.60% manganese steel.

他の鋼種でも R.E. 処理による介在物の形状の変化は一般に認められている。因みに前述の焼準焼戻、焼入焼戻材は組織の点では何れも処理、未処理の差異がない。(Fig. 6)。

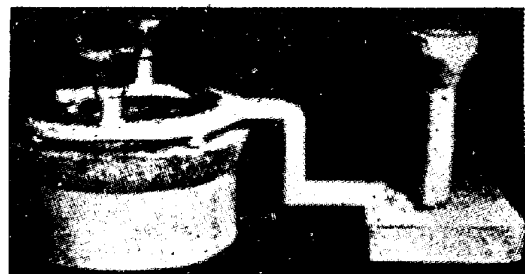


Fig. 7. Hot-tear test casting.

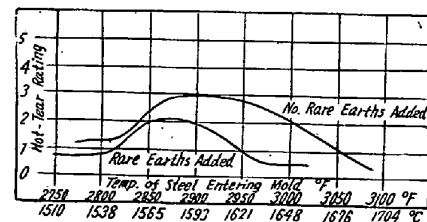


Fig. 8. Occurrence of hot-tears in steel containing 0.035% S.

鑄鋼に現れるツリ切れ (hot tear) は、非金属介在物に多少関連する現象であるが、これも R.E. 処理によつて改良されることが認められる。ただしこの場合は R.E. 処理の直接効果というよりは、むしろ脱硫から二次的に由来するものと考えの方が妥当であろう。Fig. 7 のような特殊のツリ切れ試験鑄物を種々の鑄込温度から鑄込み、凝固時に生ずる割れの発生状態を試験した結果によ

れば、LCA 処理のものが未処理のものより優れている。Fig. 8 のツリ切れの表示は割れの全く生じないものを O とし、割れの最も甚だしいものを 8 とした時の比較値である。R.E. の脱硫能は多くの鋼種について認められているが、ただ塩基性ライニングの高周波電気炉鋼については今日まで脱硫効果が報告されていないし、また酸性電炉鋼に対しても一致した脱硫効果が出ていない。しかし塩基性平炉鋼の場合は Table 10 に示すように非常に顕著な効果がある。

Table 10. Sulphur reduction with LanCerAmp in a basic open-hearth steel.

Tap sulphur (%)	Sulphur after L.C.A. additions (%)	Sulphur drop (%)
0.020	0.016	0.004
0.017	0.013	0.004
0.018	0.015	0.003
0.018	0.013	0.005
0.018	0.014	0.004
0.020	0.014	0.006
0.019	0.014	0.005
0.019	0.014	0.005
0.021	0.017	0.004
0.020	0.015	0.005

鋼の凝固温度は H 含有量に密接な関係を有するものと考えられているが、高抗張力鋼 (0.30 C, 1.60 Mn, 0.42 Si, 0.015 P, 0.032 S) による試験結果は、僅かながら凝固温度の低下を示し、凝固終了温度が処理鋼では 2640°F、未処理鋼では 2660°F になっている。(Fig. 9)。凝固温度の低下はもちろん铸造性にも関係するが事

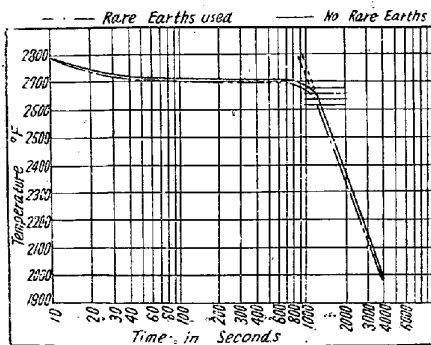


Fig. 9. Final solidification temperatures in 1.60% Mn steel.

実 American Steel Foundries で行つた特殊の渦巻型による流動性試験では、Fig. 10 に示されるように LCA 処理により流動性の改善が見出されている。

また Naval Research Laboratory では Fig. 11 のような試験用鋳物を用いて铸造性を調査したが、R.E は

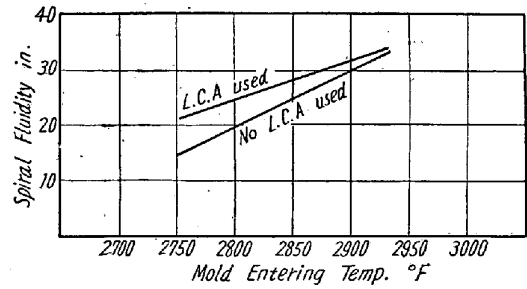


Fig. 10. Effect of LanCerAmp on fluidity of 1.60 Mn-steel.

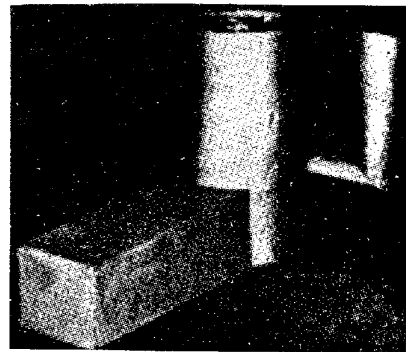


Fig. 11. Naval Research Laboratory feedability test casting.

多少铸造性を改良する傾向が認められる程度で、今後の試験経過をまたねば確実な結論は得られないという。

俵(信)博士²⁹⁾によれば、炭素鋼の焼入性は Ce の添加量と共に最初は増大するが、ある限度を越えるとふたたび減少するという。これはオーステナイトに固溶される R.E. 量ならびにおそらく生ずるであろう不溶性 Ce 炭化物に関係を有するものと考えられる。また著者の研究でもやや多量の Ce は Ti と同様焼入性を減少することが認められている。しかし最近の問題となっている LCA 処理程度の少量添加では硬度の増加がもたらされた例はない。中炭素鋼あるいは低合金鋼の場合でも一般に硬度の増加は報告されていない。Fig. 12 は高抗張力鋼に関するジョミニー試験の結果である。

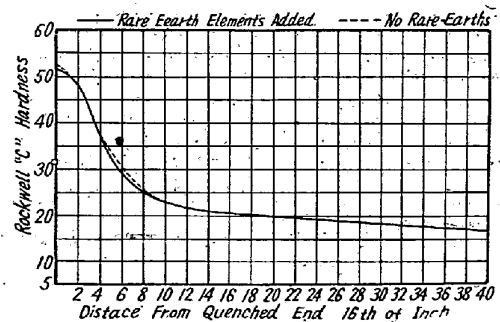


Fig. 12. Results of hardenability test on 1.60 Mn-Steel.

Table 11. Analyses of heats and ingots treated with rare earth additions.

Heat- ingot	Grade	Deox.	Amt (lb/t)	Type	C	Mn	P	Si	Al	Final S (%)	Ladle S (%)	Billet S (%)
Ladle additions												
E-0	C 1020	Al	2.0	LCA-1	0.22	0.65	0.015	0.29	0.084	0.030	0.025	0.028
T-0	C 1017	Al	2.1	O	0.19	0.54	0.022	0.18	*	0.030	0.030	0.030
R-0	TS8142	Al	2.1	O	0.43	0.84	0.019	0.25	0.035	0.013	0.010	0.009
S-0	A86B45	Al	1.6	LCA-10	0.45	0.78	0.016	0.27	*	0.030	0.030	0.021
Mold additions												
B 1	C 1020	Si	2.5	LCA-1	0.19	0.63	0.018	0.20	Nil	*	0.025	0.014
B 2	C 1020	Si	2.25	10Mg	0.19	0.63	0.018	0.20	Nil	*	0.025	0.011
B 3	C 1020	Si	2.0	20Mg	0.19	0.63	0.018	0.20	Nil	*	0.025	0.015
B 4	C 1020	Al	2.5	LCA-1	0.19	0.63	0.018	0.20	0.054	*	0.025	0.010
B 5	C 1020	Si	2.5	O	0.19	0.63	0.018	0.20	0.019	*	0.025	0.021
B 6	C 1020	Al	2.5	O	0.19	0.63	0.018	0.20	0.060	*	0.025	0.024
B 7	C 1020	Si	—	—	0.19	0.63	0.018	0.20	Nil	*	0.025	0.024
B 8	C 1020	Al	—	—	0.19	0.63	0.018	0.20	0.054	*	0.025	0.023
C 1	C 1020	Al	2.5	L	0.21	0.49	0.014	0.21	0.039	*	0.025	0.018
C 2	C 1020	Si	2.5	L	0.21	0.49	0.014	0.21	Nil	*	0.025	0.019
C 3	C 1020	Al	2.5	O	0.21	0.49	0.014	0.21	0.071	*	0.025	0.021
C 4	C 1020	Si	2.5	O	0.21	0.49	0.014	0.21	Nil	*	0.025	0.023
C 5	C 1020	Al	—	—	0.21	0.49	0.014	0.21	0.042	*	0.025	0.027
D 1	C 1020	Al	1.35	10Mg	0.20	0.40	0.016	0.18	0.037	*	0.039	0.033
D 2	C 1020	Al	1.60	20Mg	0.20	0.40	0.016	0.18	0.022	*	0.039	0.025
D 3	C 1020	Al	2.0	LCA-1	0.20	0.40	0.016	0.18	0.025	*	0.039	0.029
D 4	C 1020	Al	3.0	LCA-1	0.20	0.40	0.016	0.18	0.024	*	0.039	0.017
D 5	C 1020	Al	2.35	O	0.20	0.40	0.016	0.18	0.021	*	0.039	0.036
D 6	C 1020	Al	—	—	0.20	0.40	0.016	0.18	0.043	*	0.039	0.034
E 1	C 1020	Al	1.0	LCA-1	0.22	0.65	0.015	0.29	0.094	0.030	0.025	0.021
E 4	C 1020	Al	1.8	O-2	0.22	0.65	0.015	0.29	0.089	0.030	0.025	0.027
I 1	C 1012	Al	2.5	LCA-1	0.12	0.45	0.021	0.12	*	*	0.034	0.012
I 3	C 1012	Al	2.5	L	0.12	0.45	0.021	0.12	*	*	0.034	0.012
I 4	C 1012	Al	2.5	O	0.12	0.45	0.021	0.12	*	*	0.034	0.030 (Top)
I 4	C 1012	Al	2.5	O	0.12	0.45	0.021	0.12	*	*	0.034	0.030 (Bot)
F 1	C 1062	Si	2.5	LCA-1	0.60	0.93	0.019	0.23	Nil	*	0.027	0.015
G 1	C 1057	Si	2.1	LCA-1	0.55	0.92	0.016	0.25	Nil	*	0.020	0.010
H 1	C 1062	Si	2.5	O	0.61	1.09	0.018	0.23	Nil	*	0.024	0.027
N 1	C 1052	Si	1.0	LCA-1	0.51	0.96	0.018	0.25	Nil	*	0.034	0.008
J 1	NCMV	Al	1.0	LCA-1	0.31	0.73	0.010	0.28	*	*	0.013	0.008
K 1	TS8645	Al	1.0	40Mg	0.46	0.92	0.021	0.29	0.072	*	0.037	0.032
K 2	TS8645	Al	2.0	L	0.46	0.92	0.021	0.29	0.067	*	0.037	0.025
L 1	NCM	Al	3.0	L	0.54	0.71	0.015	0.25	*	*	0.022	0.016
M 1	NCNV	Al	6.0	LCA-1	0.34	0.82	0.011	0.32	*	*	0.012	0.006
R 3	TS8142	Al	2.0	L	0.43	0.84	0.019	0.25	0.035	*	0.010	0.008

* Not determined

註: LCA-1 は LanCerAmp No.1 (La 30% 以上を含む mischmetal); LCA-10 は LanCerAmp No.1 +Teflon; 10Mg は 10% Mg を配合した mischmetal; O は Raremet "T" (15% CaB₂, 2% KNO₃ を配合した R. E. 酸化物); L は mischmetal; O-2 は Raremet "T-2" (Raremet "T" +15% CaO).

その他 R.E. 処理による特殊な効果として、中合金鋼に対する溶接性試験の結果が報告されているが、この実験に関する限りでは溶接後の材質が改善され、溶接加工も未処理鋼よりは容易であつたという。

VIII. 圧延用低炭素鋼に対する添加²⁵⁾

鍛圧鋼においては材質の向上はもちろん重要であるが圧延または鍛造の難易、良塊歩留も実際の生産面では重要な問題である。R.E. 元素の利用はこの面から、低炭素鋼に限らず、中合金鋼、高合金鋼、その他の鋼種の製

造分野に大きな利益をもたらしている。

鋼塊の肌におよぼす R.E. 処理の影響をみるためには各溶鋼の出鋼温度、組成、造塊条件などが成るべく同一になるよう管理しなければならないが、このことは実際上かなり困難である。Russell²⁵⁾ は炭素鋼の中でも普通にはよい肌を得難い C 1020 鋼について圧延試験を行っているが、その結果は二、三の例外を除いて全部が良好な肌となり、疵は殆んどなく、また圧延時に赤熱脆性を生じなかつたという。Table 11 は彼の実験に用いられた鋼種および全鋼塊の分析値を示したが、それらの中、

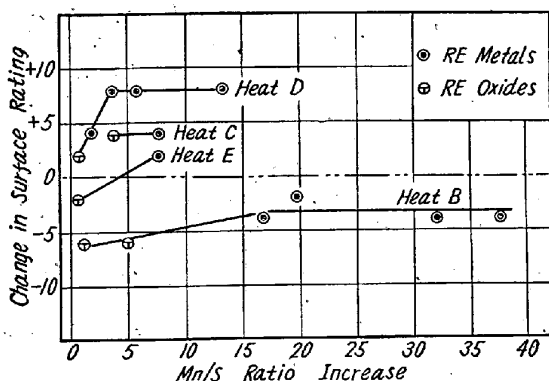


Fig. 13. Changes in surface ratings as functions of the changes in Mn/S ratio effected by additions of R.E. metals are shown. The rating of the parent heat is at zero level in each case.

鋼種 B, C, D, E について R.E. 処理と R.E. 酸化物処理の相違を Mn/S の函数として表示すると Fig. 13 のようになる。表面状態の優劣は圧延中あるいは圧延後に鋼塊に生じた疵や割れの発生頻度により 1~9 の数値で表示してある。Fig. 13 において、個々の鋼種について見ると D, E は Mn/S の増加と共に表面もよくなっているが、C-1, C-3 の鋼塊では変化が認められない。B の鋼塊は添加しない基質より劣り、著しく脱硫されてはいるが表面は全く改良されていない。D は当初の Mn/S が E に比べて低いが、比較的僅かの Mn/S の減少により、表面は著しく向上している。この結果から見て、R.E. の多量添加によるよりも、むしろ少量添加で適度の効果を狙う方が得策のようである。必ずしも脱硫が添加効果に直接関係するものでないことはすでに述べたが、この場合敢えて Mn/S の函数として表わした理由は、一般に低炭素キルド鋼の表面状態を考える時は Mn/S が最も重要であり、Mn/S が増せば表面状態も向上することが観察されているからである。脱硫現象は R.E. と S との反応性が大なること、および生成硫化物は熔鋼の凝固前にスラグ相をつくることに原因するが、当初の S 量の低いものには効果が少ない。また Al キルドでも Si キルドでも脱硫の面では差異が認められない。Table 11 を基に R.E. および R.E. 酸化物各 1 lb 当の S 減少量を示すと Fig. 14 のようになる。すなわち R.E. 酸化物の脱硫効果は R.E. 金属よりはるかに小さい、鋼種 I-4 は R.E. 酸化物処理により上部が著しく脱硫されているがこれはおそらく Al によつて R.E. 酸化物が還元されたための例外と考えられる。Fig. 15 は 3 lb/t の R.E. 処理を行つた D-4 鋼塊の中央部断面であるが、S が

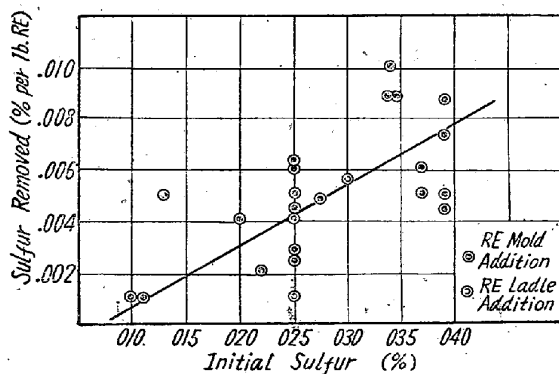


Fig. 14. The percentage sulphur removed per pound of R.E. metal added is shown as a function of the initial sulphur content. Additions of R.E. oxides are not shown as they were generally ineffective.

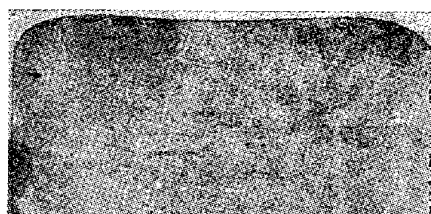


Fig. 15. A macro-etched section midway between top and bottom of heat D ingot 4 to which 3 lb/t R.E. were added.

0.039 から 0.017 に減少しており、この部に普通生ずる偏析が認められない。しかし周辺近くに R.E. 硫化物が凝集しており、これは外周部の急冷のため浮揚出来なかつた R.E. 硫化物である。

実験に供した C1020 鋼については殆んど全部赤熱脆性を伴わずに圧延されているが、他の鋼種では R.E. 処理によつてもしばしば鋼塊割れを生じているから、表面改良に決定的に有効であると断定することは出来ない。あるものは明らかに添加に関係する赤熱脆性を示し、鋼塊端に沿つて角隅割れを生じ、はなはだしい場合は表面全体がこの状態になる。

赤熱脆性試験として伸びが 80% になるまで高温引張を行い、その時の温度を比較してみると Fig. 16 の写真に示すようになる。すなわち D-6 は高温靱性が優れ D-4 (3 lb/t R.E. 処理) は赤熱脆性であり、E-4 (1.8 lb/t R.E. 酸化物処理) は E-0 (2 lb/t LCA 処理) より靱性が優れている。これは Al による R.E. 酸化物の還元効果に関与しているものと考えられるが、概して R.E. 酸化物の添加は、ある程度の赤熱脆性を改良する傾向がある。周知の如く Cu, Sn は鋼の赤熱脆性を促進する元素と考えられているが、Al も赤熱脆性に関係してくる。Fig. 17 は Al 量と脆化温度との関係を示した

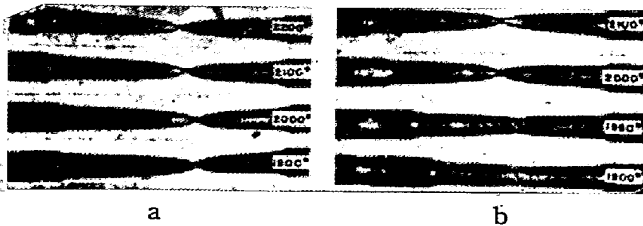


Fig. 16-a. Tensile specimens made from heat D ingot 6, on aluminum killed C1020 steel, and pulled at the normal range of rolling temperatures. The reduction in area was greater than 80% at all these temperatures.

Fig. 16-b. Tensile specimens from heat D but from ingot 4 to which 3 lb per ton of rare earth metals were added show pronounced hot shortness. It is estimated that 80% reduction in area would only have been obtained at or above 1970°F.

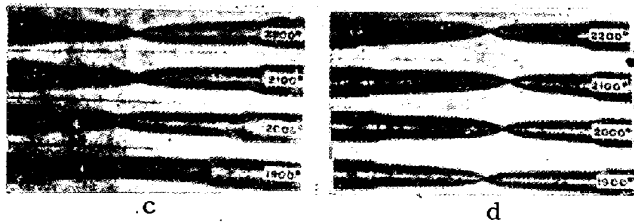


Fig. 16-c. Tensile specimens from heat E a fine grained C1020 steel to which a ladle addition of 2 lb per ton of rare earth metals was made, shows that a reduction in area of 80% or more was obtained above 2010°F

Fig. 16.-d. Tensile specimens from heat E ingot 4 to which on addition of 1.8 lb per ton rare earth oxides was made. The hot-shortness characteristic of the heat has been eliminated presumably by oxidation of the high residual aluminum in the heat

もので、R.E. 処理では必ず Al を併用している関係から、赤熱脆性域が高くなっている。一方 R.E. 酸化物処理のものは Al が R.E. 酸化物を還元するため減少し、赤脆温度は著しく低下して熱間圧延作業が容易になる。この実験の結果から C 1020 のように赤熱脆性特性を有する炭素鋼に対しては LCA 処理よりも R.E. 酸化物処理の方が効果的であるように思われる。なお次に述べるステンレス鋼の場合にも R.E. 酸化物の添加により良塊歩留が向上するが、低炭素鋼の場合よりは影響が多少複雑のようである。

IX. ステンレス鋼に対する添加

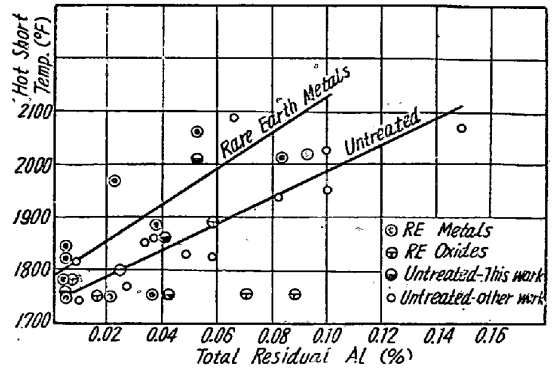


Fig. 17. Temperature above which 80 pct or more reduction in area is obtained in hot tensile test is shown as a function of residual aluminum.

Table 12. Dynamic resistance to deformation of various steels.

Type of steel	Resistance (psi)
Carbon steel(0.05%C)	14, 100
410	23, 900
430	18, 250
304	35, 900

ステンレス鋼は Table 12 に示すように熱間変形抵抗が普通鋼より遙かに大きく、かつオーステナイト鋼は炭化物の粒界析出に伴う特有の赤熱脆性をもつものが多いので、この種の大鋼塊の圧延は概して困難である。圧延に困難を来す原因としては固有の赤熱脆性の他に偏析によるフェライトとオーステナイト 2 相組織の生成、および鋼塊の結晶粒粗大化が考えられる。2 相組織に原因する熱間割れは変形抵抗の小さいフェライト部に加工による変形が集中するため生ずるものであり、これは偏析に由来するものが多いから、適當の均熱処理を行つて組織上の不均質を調整すれば、加工が可能である。もちろん地がオーステナイト単相のものにはこのような問題は生じないが、クリープ限、応力破断強度が大きいから圧延速度を遅くして再結晶の時間を充分与えなければならない。306, 310, 316, 317 タイプまたは Cr-Mn ステンレス鋼などの高合金鋼は赤熱脆性の傾向が強いから、従来鋼塊から薄板その他の最終製品までの一貫圧延は不可能の場合もあつたが、米国においては R.E. 元素を製鋼に利用するようになって以来、分塊鋼片を再加熱することなく連続圧延することが可能になつたという。

ステンレス鋼に対する R.E. 処理および R.E. 酸化物処理の相違については次の結果が出ている。すなわち、R.E. 処理は低炭素鋼の場合と同様に、鋼塊表面近くに不純物が凝集して清浄度を損うことがあるが、R.E. 酸

化物ではこのような現象はなく圧延性も改良される。10 t, 25 t の2つの炉を用いて熔製した 316 タイプステンレス鋼についての添加歩留を調査した結果はFig.18に示すように、多量に添加した場合ほど歩留が悪い。Fig. 19 は同じく 316 鋼の圧延における添加 Ce % と鋼塊歩留の関係を示すもので、最適添加量は Ce について約 0.036~0.040% (添加した R.E. 酸化物全体の量は約 2.5~3.0 lb/t) になっている。この添加量は 316

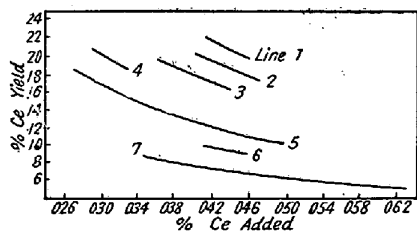


Fig. 18. Ce yield as a function of Ce added. Lines 1~7; various charges and melting practices.

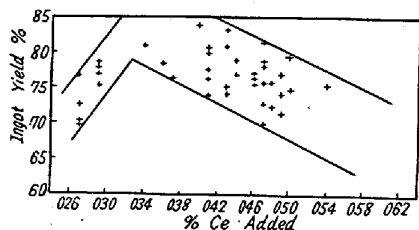


Fig. 19. Ingot yield as a function of pct Ce added.

鋼に関するものであるが、もちろん鋼種により異り、一般には取鍋添加の際に熔鋼中に多量の Ce が保留されたものほど鋼塊歩留の向上する傾向がある。316 鋼について操業実績の上から 1953 年の R.E. 酸化物処理のデータと、R.E. を利用する以前の 1951 年当時のデータを比較し、両者の鋼塊歩留およびその歩留の得られた頻度を示すと Fig. 20 のようになるという。

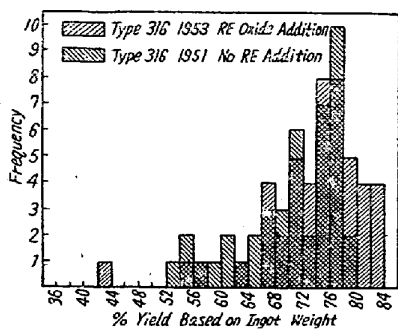


Fig. 20. Frequency of ingot yield for 1951 and for 1953.

良塊歩留の平均値は 1951 年 70.4%, 1953 年 73.8% であり、Ce の最適添加量、すなわち 0.035~0.045% Ce を添加した場合のみに着目すると、78.3% となる。

またステンレス鋼の赤熱脆性におよぼす R.E. 処理の影響を引用すれば次のようである。赤熱脆性を本質的に伴う型のステンレス鋼または熱間加工の困難なステンレス鋼に対しては R.E. 酸化物を添加しても効果が少く mischmetal, LCA などを加えた方がよい。308, 310, 316 タイプのように必ずしも赤熱脆性が本質的でない場合は、金属元素、酸化物何れの形で添加しても効果はあるが、この種の鋼には材質およびコストの面から R.E. 酸化物処理を行う方が明らかに有利である。現在までの研究結果ではステンレスまたは耐熱鋼の熱間加工性を改善するには鋼中に R.E. が何らかの形で存在することが必要とされ、またその最適量は母合金組成の函数として与えられ主として Ni 量によつて決定されるものと考えられている。その関係は Fig. 21 のように加工性に対して R.E. 含有量にある許容量があり、Ni 量の増加につれ許容量が低くなる。もちろんこの許容量には広い巾があ

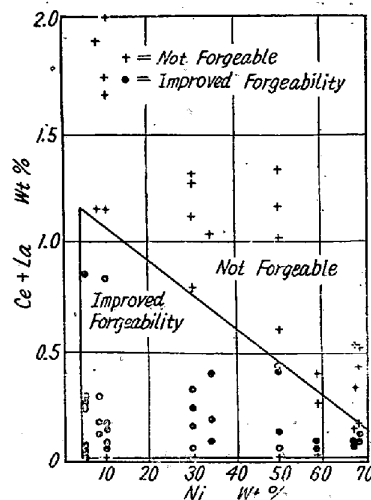


Fig. 21. Effect of residual R.E. metal and Ni content on hot workability.

り、また Ni 以外の Cr, Mo, W などの元素が存在すれば異ってくるから、それぞれの鋼種によりその最適量も異なるわけである。一般に R.E. 酸化物を添加した場合には鋼中に残留する R.E. はきわめて微量であることが実験的に観察されているから、熱間加工性の改良に残留 R.E. が必要であるとする根拠はなお説明不十分のようである。また R.E. 酸化物の添加効果は添加剤中に含まれる Al, Ca-Si または CaB₂ その他の還元剤も関係してくるから、この点からもなお研究の余地が残されていよう。各研究者達も R.E. と R.E. 酸化物の添加効果には不確実な理由による相違があることを認めてい

る。また残留 R.E. が必要とされるような鋼においては H 含有量が何等かの関係をもつのではないかと考えられるが、このような反応機構の詳細はなお明らかでない。因みに残留 R.E. の必要とされる他の鋼として、多量の Mo または Cu を含む鋼種あるいはその両元素を含む合金が挙げられる。

含 Mo ステンレス鋼は加熱に際して過酸化され易いが、これは Mo 酸化物の蒸気が酸化の媒体として働くことに関係するもので、この種の鋼中に存在する残留 R.E. は加熱中の酸素の拡散を妨げるように作用するものと考えられる。耐酸化性は大部分はその合金自体の組成に関係するが、310 タイプに R.E. および R.E. 酸化物を添加し、大気中で 100h の酸化試験を行った場合の酸化増量は Fig. 22 のようになっている。図によれば、mischmetal の添加は明らかに 1900°F 以下の耐酸化性の増加に寄与している。しかしより以上の高温では却つて酸化量を増し、未処理のものより劣化を示しているがこの理由は明らかでない。なお 19-9 DL 耐熱鋼に対する Ce 処理についての著者の研究によれば、700°C 以下の耐酸化性はかなり改良されることを知った。

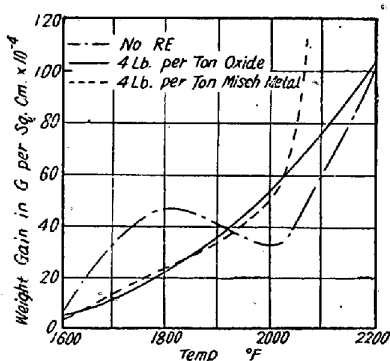


Fig. 22. Scaling effect of REs on type 310

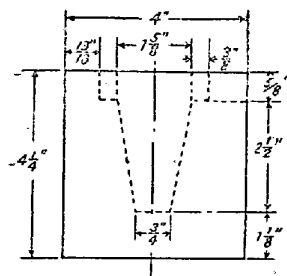


Fig. 23. Dimensions of graphite mold for casting cone test.

代わりに R.E. 処理によるステンレス鋼の熱間加工性の向上を示す二、三の例を引用してみよう。Carpenter Steel Co¹⁷⁾では Fig. 23 に示すようなコーンを用いて鍛造性の比較試験を行つているが耐硫酸ステンレス鋼 (0.1C, 2.0 Mn, 1.0 Si, 19.5 Cr, 23.0 Ni, 3.5 Mo, 1.5Cu) に対し 12 lb/t の misch

metal を添加したものは未処理のそれより加工性が著しく改善されている。また Cr-Mn オーステナイト鋼は

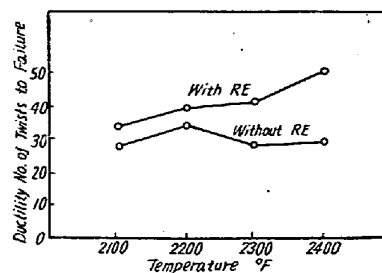


Fig. 24. Ductility of type 310 stainless steel.

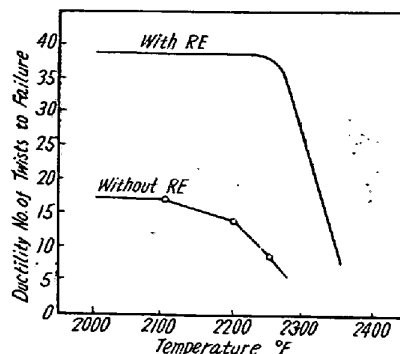


Fig. 25. Ductility of Cr-Mn austenitic stainless steel.

R.E. 処理により確実に靱性を増す唯一の鋼といわれている。Fig. 24 および Fig. 25 は 310 タイプと Cr-Mn オーステナイト鋼の高温振り試験 (200r.p.m.) による靱性の向上を示すものである。

X. 総括

以上の他に稀土類元素の添加効果は多数数えられ、最近の製鋼界とくに特殊鋼メーカーに多くの研究課題を提供しているが、ここではとくに興味ある実験結果を引用するに止めた*。現在までの研究経過をみて、とくに重要なことは大規模の生産工場の実用試験では概ね満足すべき成果があがり他面小規模の研究実験用鋼塊では R.E. 処理の効果が認め難い傾向がある¹⁵⁾ことである。

いずれにしても今後理論的な面の検討、とくに含有元素の個々の作用を明確に定量的に定めるための基礎的研究を推進することが必要であり、また他面多くの現場の実際の統計的データを集めなければ、わが国製鋼界における R.E. 元素の利用は単なる外国データの模倣か一時の流行のみに終るおそれがある。

文献

- 1) W. E. Knapp and W. T. Bolkcom: Steel, March 15, (1954)

* その他の文献としては例えば 30)~46) がある。

- 2) W. E. Knapp and W. T. Bolkcom: *Iron Age*, **169**, p. 126, April 24:169, p. 140, May 1, (1952)
- 3) Leontis: *T. E. J. Metals*, **3**, p. 987~993, Nov. (1951)
- 4) Smirnov-Verin S: *Metal Industry*, March 30, (1945), *Modern Metals*, May, (1945)
- 5) G. A. Lilligvist: *Private Communication* (1951)
- 6) G. A. Lilligvist and C. G. Mickelson: *AIME, Electric Furnace Steel Proc.*, **10**, p. 117, (1952)
- 7) 長谷川: “鉄鋼に及ぼす特殊元素の影響”, (1950年10月), p. 451~495
- 8) 長谷川: *鉄と鋼*, **39**, [8], (1953), p. 902
- 9) R. Vogel: *Zeits. anorg. Chem.*, **99** (1917), p. 25; *J. Inst. Met.*, **17**, [1], (1917), p. 334
- 10) H. Beck: in *Ullmann*, 5 Aufl., Bd 3, (1927) p. 164,
- 11) *Gmelius Handbuch d. anorg. Chem.*, 8 Aufl., SNr. 59, D (1936), p. 59
- 12) A. Hirsch: *Tr. Am. Electrochem. Soc.*, **37** (1920), p. 359; *Iron Age*, **108** (1920), p. 575
- 13) R. Moldenke: *Tr. Am. Foundrym. Assoc.*, **27** (1919). 368; *Iron Age*, **105** (1920), p. 324
- 14) F. G. Allison, M. M. Rock: *Chem. Met. Eng.*, **23** (1920), p. 383
- 15) H. W. Gillett, E. L. Mack: “Molybdenum, Cerium and Related Alloy Steels”, N. Y., (1925). p. 299~ : U. S. Bur of Mines, Bull No. 199 (1922).: *Tr. Am. Electrochem. Soc.*, **48** (1923), p. 231; *Iron Age*, **111** (1923) p. 1325; **112** (1923), p. 26; *St u. Ei.*, **43** (1923), p. 1284
- 16) H. W. Mellor: “A Comprah. Treat. Inorg. & Theor. Chem.” **8** [Fe], [I] (1934), p. 557
- 17) *Gmelins Handbuch, Eisen u. Stahl Legg.*, Patentsammlung., (1932-35), S. Nr. 58,
- 18) 佐藤: *Tr. A.I.M.E.*, *Iron Steel Div.*, (1930), p. 192
- 19) Smith, Donald P.: *Univ of Chicago Press*, Chicago, 1948, p. 16, 28, 156~181
- 20) Shaefer and Hohage: *Adolph Brucher Translation No.* 79
- 21) Spring, L.: *Trans. Ameri. Foundr. Assoc.*, p. 626~634, 1922
- 22) Moissan: *Compt. rend.* **131**, p. 595, 1900
- 23) Burgess, G. K. and Woodward, R. M.: *Natl. Bur. of Standards, Tech. Paper. No.* 207. 1921
- 24) W. Zieler: *Arch. Eisenhüttenwesen*, **5**, p. 299~314, (1931~1932)
- 25) J. Y. Russell: *J. Metals*, Apr. (1954) 438
- 26) R. H. Henke and R. A. Lula: *J. Metals*, Aug., (1954)
- 27) H. O. Beaver: *Metal Prog.*, p. 115, Oct., (1954)
- 28) C. B. Post, D. G. Schoffstall, and H. O. Beaver: *J. Metals. Nov.*, (1951)
- 29) 俵(信): *鉄と鋼*, **25** (1939), 648
- 30) Fernelius, W. Conrad: “*Inorganie Synthesen I*”, MacGraw-Hill, N. Y., (1946), Chapter I, p. 29~38
- 31) Yost. Don. M. Horace Russell, Jr. and Clefford, S. Garner: *John Wiley and Sons. Inc.* (1947).
- 32) Spedding, Frank H., *Scientific American*, Nov. (1951).
- 33) Battelle Memorial Institute, *Metal Prog*, Feb. (1945).
- 34) “Atom Hunters”: *Metal Prog.* p. 514 Oct. (1949).
- 35) Smirnov-Verin S. *Metal Ind.* March 30, (1945); *Modern Metals*, May, (1945). Originally in *Novesli Teknikie*
- 36) Johnson: Charles M.: *Iron Age*, No. 3, p. 94~96 Jan. 17, (1952).
- 37) Picon and Conge: *Compt. rend.* **193**, p. 595~7, (1931); *Bull. Soc. Chem.* **51**, p. 94~97 (1931).
- 38) Klemm W., K. Meisel and H. V. von Vogel: *Anorg. Allgem. Chem.* **190** p. 123~144 (1930).
- 39) H. Morrogh: *J. of Research and Development, British Cast. Iron Resear. Assoc.* Apr. (1952).
- 40) C. D. Berry and A. A. Dorvel: *Ameri. Foundrymen Dec.* (1951).
- 41) L. W. Fleming: *A. I. M. E., Open-Hearth Proc.* **34**. (1951) 222
- 42) J. L. Scarry and D. A. Hayes: *A. I. M. E. Open-Hearth Proc.* **34**. p. 238, (1951).
- 43) H. K. Ihrig: *A.I.M.E. Trans.* **167**, p. 749, (1946).
- 44) “Effect of Various Deoxidizers on the Structures of Sulfide Inclusions”, *Trans. A.F.S* **57**. (1949), 233~247