

669.14.018.8 : 669.14.018.44 : 669.15-194
: 669.85/.86

10% 以上, Cr を 20% 以上とすることは γ に異相を生じ, 時効により CrMn₃ の σ 相が析出し著しく硬化を促進し, クリープ強度の上から好ましくない. また Cr は変形抵抗を増大させ, 耐酸化性を改善するが, Mn は逆の作用がある.

2) Co+Cr=40% 系合金で Cr を 20% より多くすると Cr 含量の増大につれ時効硬化性が高まるがこれも CrMn₃ の σ 相が析出しやすくなるためと考えられ, クリープ強度の点から好ましくない. Cr は 20% 以下が望ましい.

3) $\gamma + \alpha$ の二相を有するものは γ 単相のものに比べて 700°C のクリープ破断寿命が著しく劣化する. Co を全く除いた合金系では γ の安定化と高温強度の向上のために N 含量を高めなければならない. 10%Ni+10%Mn 系合金で N を 0.4~0.5% に高めた場合, クリープ破断寿命のピークは Cr 20% 附近, W 2.5% 附近で得られ, Mo は 1~6% 附近まで大差ないことが知られた. これらはいずれも γ 素地の安定度に関係している.

4) Co を全く除き Ni をさらに低めた 6%Ni+10%Mn 系合金は N 含量をさらに 0.8% 附近まで高めれば安定な γ 単相が得られる. この合金系において 700°C のクリープ破断寿命のピークは Cr 20%, W 2.5%, Mo 2%, Nb 1%, C 0.23% 附近で得られ, N-155 合金よりすぐれた高温強さを示す. しかもこの合金は鍛造が容易で経済的であり, これを 10M 6N 合金と呼称することにした

文 献

- 1) 依田, 吉田, 佐藤: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 166
- 2) 依田, 吉田, 小池: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2198
- 3) 熊田: 日本金属学会会報, 2 (1963), p. 261
- 4) W. P. REES, B. D. BURNS and A. J. COOK: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 162 (1949), p. 325
- 5) 乙黒, 河部, 中川: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1087
- 6) J. J. GILMAN: Trans. Amer. Soc. Metals., 43 (1951), p. 161
- 7) Chi-Mei HSIANO and E. J. DULIS: TRANS. Amer. Soc. Metals., 50 (1958), p. 773

ステンレス鋼および耐熱鋼に対する希土類元素処理*

長谷川正義**・佐野正之***・田辺伊佐雄****

Modification of Stainless and Heat-Resisting Steels by Means of Rare-Earths Addition.

Masayoshi HASEGAWA, Masayuki SANO and Isao TANABE

Synopsis:

The authors have made a study of some effects of rare earths addition to steel for these several years. In this report, the influences of addition of the RE (rare earth)-Ca-Si complex alloys (of domestic commercial product) to stainless steels (AISI type 201, 202, 304 and 430), stainless alloy (20 series, equivalent to Carpenter 20) and heat resistant alloys (Iron-base Ni-Cr-Mo, equivalent to Timken 16-25-6; Ni-base, to Nimonic 90; and Fe-Cr-Al alloys) are summarized. The ingot weights of type 304 and 20-series alloy were 30~50 kg, and those of other laboratory-made ones were about 4kg, and 0.15~0.6 wt% of RE-alloys were added in the furnace just before casting. Besides, to check up the influence of calcium and silicon contained in RE alloy, comparative specimens (added 0.2-0.5 wt% of Ca-Si alloy) of type 201, 202 and 430 steels were melted, respectively.

The authors investigated mainly the effects of RE-alloys upon microstructure, mechanical properties, ductility at high temperature, anticorrosion and oxidation properties: particularly, on the subject of ductility at high temperature, sub-size impact, impact-bending, torsion, bending and tensile tests were carried out elaborately.

Main results of experiments obtained are as follows:

(1) Treatment with RE-Ca-Si decreased the non-metallic inclusions in alloys, especially A-series (ductile sulphides and silicates) and B-series (alumina), and it appears better to use RE-Ca-Si than to use RE metals or Ca-Si alloy alone.

* 昭和37年4月, 10月, 昭和38年10月本会講演大会にて発表 昭和39年7月6日受付

** 早稲田大学理工学部 工博 *** 早稲田大学理工学部 **** 東化工株式会社 工博

(2) Microstructure was not markedly influenced, but RE treatment arrested the precipitation of impurities and harmful carbides at grain boundaries, so that the corrosion resistance, particularly to the intergranular corrosion, was improved. Moreover Ca-Si treatment delayed the coarsening of ferritic grain-size of Fe-Cr-Al steel at high temperature.

(3) As RE elements tend to stabilize sulphides in steel, the hot-workability and high temperature ductility were improved remarkably.

(4) In an oxidation test of heat-resisting alloy series, RE-Ca-Si alloy treated specimens showed an increase in the scaling resistance because their oxide films were fine and hard to spall.

(Received 6 July 1964)

1. 緒 言

製鋼における希土類元素（以下単にREと記す）の利用は、米国ではかなり以前から試みられているし、最近ではソ連、フランスなどでも広範な試験が行なわれている¹⁾。わが国では著者の一人が1957年に本誌にその利用の現況を紹介したが²⁾、その後国内の多くの特殊鋼メーカーでも実用の実績をもっているようであり、2, 3発表されたデータもあるが、まとめた研究成果は公表されていない³⁾。

諸外国の文献によれば、RE添加は主としてステンレス鋼、あるいは耐熱合金などの高合金鋼の性質改善に利点が見出されているが、その効果については工学的に必ずしも明らかにされていないし、また理論的考察も少ない。

著者らは鋼に対するRE処理の効果を明らかにするための研究の一つとして、数種のステンレス鋼、耐熱鋼などに関する一連の実験を行なった。すなわち、この実験では国産のRE-Ca-Si複合母合金を用いて、数種のステンレス鋼(AISIタイプ430, 304, 201および202)、ステンレス合金(20系合金, Carpenter 20相当)、耐熱鋼(Fe基Cr-Ni-Mo合金, Timken 16-25-6相当)、耐熱合金(Ni-Cr-Co系合金, Nimonic 90相当)およびFe-Cr-Al合金などを処理した場合のREの効果と、RE-Ca-Si合金の適応性を明らかにしようとした。

2. 実験の方法

2.1 RE-Ca-Si合金について

RE処理の一般的な欠陥として、現場作業的には鋼塊の上部および表面近くに特有の介在物が凝集して清浄度を損い、地キズの原因をつくる場合の多いことがあげられている⁴⁾。この原因は脱酸ならびに脱硫生成物としてのRE酸化物および硫化物の比重と融点が極めて高いことと関係があると考えられる⁵⁾。これに対してRE-Ca-Si複合合金（以下単にRE合金と記す）はこれらの欠点を除き、さらに脱酸効果およびREの歩留りを向上させる目的で考案されたものである⁶⁾。

REの添加については、一般にREの歩留りを高めるためにCa, Si, Mn, もしくはCa-Si合金を併用するのが通例とされているが⁶⁾、このRE合金はCaおよびSiを含有するためこのような操作を必要としない。またこの合金はREハロゲン化物とCa-Si合金との反応により製造されるため⁷⁾、コストが低く、比重は2.9~4.6、融点は1090~1160°Cの範囲内にあり、RE含有率の高いほど比重および融点は上昇する。

なおこの研究では主としてTable 1の組成の合金を使用した。

2.2 試料の溶製

溶製した試料のうちオーステナイト系18-8ステンレス鋼（以下18-8系と記す）および20系ステンレス合金（以下20系と記す）の2種は半工業的規模で溶製したが他は実験室の小型鋼塊を用いた。すなわち半工業的には高周波炉でRE処理試料と非処理の標準試料をそれぞれ同一のチャージから分注して、50kg鋼塊を4本または30kg鋼塊3本を造塊した。なお溶解には故意に多量のスクラップをチャージし、またRE合金(Grade I)の添加量は0.3% (total REとして0.08%)に一定して、出鋼の直前に添加した。これらの鋼塊は鍛造および圧延により22mmφ棒に加工して供試材とした。かくして得られた試料は18-8系(試料の記号; S-)が4種、20系(記号 C-)が3種の合計7鋼種である。

フェライト系18Crステンレス鋼（以下18Cr系と記す）およびオーステナイト系Cr-Ni-Mn-Nステンレス鋼（以下Cr-Mn系と記す）は実験室の小型高周波溶解炉により4kgの鋼塊を溶製した。各鋼種とも溶解原

Table 1. Specification and quality of rare earth (RE)-Ca-Si-alloys (wt %).

| Grade | Total RE* | Ca | Si | C | P | S |
|-------|-----------|----|----|-------|-------|-------|
| I | 25 | 30 | 45 | 0.15> | 0.03> | 0.02> |
| II | 30 | 8 | 46 | 0.15> | 0.03> | 0.02> |

* Average RE contents: La(30%), Ce(52%), Nd(13%) and others(5%).

Table 2. Chemical compositions of tested specimens.

| Specimens | | | Chemical compositions (%) | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|------------|---------------|---------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|------------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Type | Marks | Addition† (%) | C | Mn | Si | P | S | Ni | Cr | Coor Mo | Cu or Ti | N | Al | La | Ce | Ca |
| 18-8 (AISI 304) | S-1 | None | 0.034 | 1.6 | 0.47 | 0.054 | 0.009 | 11.32 | 17.22 | Mo 0.17 | Cu 0.24 | | | | | |
| | 2 | RE-I : 0.3 | 0.036 | 1.6 | 0.47 | 0.049 | 0.006 | 11.14 | 17.63 | Mo 0.14 | Cu 0.24 | | | 0.007 | 0.004 | |
| | 3 | None | 0.039 | 1.71 | 0.41 | 0.049 | 0.011 | 11.39 | 17.38 | Mo 0.20 | Cu 0.24 | | | | | |
| | 4 | RE-I : 0.3 | 0.034 | 1.68 | 0.51 | 0.046 | 0.006 | 11.28 | 17.34 | Mo 0.19 | Cu 0.22 | | | 0.010 | 0.007 | |
| 20-29 | C-5 | None | 0.006 | 2.14 | 0.84 | 0.047 | 0.006 | 27.23 | 19.47 | Mo 1.97 | Cu 4.12 | | | | | |
| | 6 | None | 0.023 | 1.17 | 0.84 | 0.050 | 0.005 | 27.37 | 19.59 | Mo 1.93 | Cu 4.48 | | | | | |
| | 7 | RE-I : 0.3 | 0.019 | 2.07 | 0.89 | 0.042 | 0.004 | 27.78 | 19.59 | Mo 2.16 | Cu 4.63 | | | 0.004 | 0.004 | |
| 18-Cr (AISI 430) | F-02 | None | 0.157 | 1.11 | 0.62 | | | | 17.55 | | | | | | | |
| | 05 | None | 0.045 | 0.66 | 0.45 | 0.009 | 0.015 | 0.21 | 17.43 | | | 0.049* | 0.005 | | | |
| | 21 | Ca-Si : 0.2 | 0.149 | 1.12 | 0.59 | | | 0.22 | 23.09 | | | 0.006** | | | | |
| | 22 | Ca-Si : 0.4 | 0.150 | 1.00 | 0.67 | | | | 17.15 | | | 0.048* | | | | 0.08 |
| | 25 | Ca-Si : 0.2 | 0.062 | 0.94 | 0.68 | | | | 17.58 | | | 0.003** | | | | 0.07 |
| | 27 | Ca-Si : 0.4 | 0.100 | 0.95 | 0.70 | | | | 17.63 | | | | | | | |
| | 41 | RE-I : 0.15 | 0.143 | 1.03 | 0.65 | | | | 22.39 | | | | | 0.005 | 0.009 | |
| | 42 | RE-I : 0.3 | 0.125 | 0.96 | 0.64 | | | | 22.66 | | | | | 0.010 | 0.033 | |
| | 43 | RE-I : 0.5 | 0.149 | 1.16 | 0.57 | | | | 22.27 | | | | | | | |
| | 45 | RE-I : 0.15 | 0.082 | 0.90 | 0.71 | | | | 17.63 | | | | | 0.005 | 0.007 | |
| | 46 | RE-I : 0.3 | 0.092 | 1.10 | 0.78 | | | | 17.66 | | | | | 0.003 | 0.002 | 0.08 |
| 47 | RE-I : 0.5 | 0.087 | 0.90 | 0.64 | 0.013 | 0.011 | | 17.63 | | | | 0.006 | 0.007 | 0.017 | 0.07 | |
| Cr-Mn (AISI 201) | MB-03 | None | 0.191 | 6.04 | 0.62 | | | 4.51 | 22.40 | | | 0.27 | | | | |
| | 06 | None | 0.096 | 7.30 | 0.64 | 0.024 | 0.017 | 4.95 | 18.23 | | | 0.233* | 0.008 | | | |
| | 21 | Ca-Si : 0.25 | 0.180 | 7.44 | 0.57 | | | 4.31 | 21.64 | | | 0.003** | | | | |
| | 22 | Ca-Si : 0.5 | 0.196 | 6.54 | 0.68 | | | | 21.51 | | | 0.314* | | | | |
| | 27 | Ca-Si : 0.25 | 0.110 | 7.15 | 0.74 | | | 4.63 | 17.62 | | | 0.002** | | | | 0.005 |
| | 28 | Ca-Si : 0.5 | 0.085 | 7.57 | 0.70 | | | 4.59 | 17.63 | | | 0.22 | | | | 0.010 |
| | 41 | RE-I : 0.2 | 0.170 | 6.54 | 0.58 | | | | 22.26 | | | 0.20 | | 0.009 | 0.032 | |
| | 42 | RE-I : 0.4 | 0.180 | 6.74 | 0.58 | | | 4.46 | 21.73 | | | 0.27 | | 0.006 | 0.041 | |
| | 45 | RE-I : 0.2 | 0.110 | 7.07 | 0.68 | | | 4.73 | 18.08 | | | 0.21 | | 0.005 | 0.013 | 0.007 |
| 46 | RE-I : 0.4 | 0.041 | 7.10 | 0.52 | | 0.012 | 4.65 | 17.55 | | | 0.20 | | 0.001 | 0.010 | 0.006 | |
| Cr-Mn (AISI 202) | MG-01 | None | 0.206 | 7.57 | 0.43 | | | 5.06 | 22.80 | | | 0.28 | | | | |
| | 05 | None | 0.098 | 9.70 | 0.57 | 0.018 | 0.015 | 4.95 | 19.00 | | | 0.193* | 0.016 | | | |
| | 21 | Ca-Si : 0.25 | 0.219 | 7.85 | 0.41 | | | 5.10 | 22.83 | | | 0.003** | | | | |
| | 23 | Ca-Si : 0.5 | 0.217 | 7.04 | 0.65 | | | 5.02 | 21.37 | | | 0.346* | | | | |
| | 25 | Ca-Si : 0.25 | 0.083 | 8.94 | 0.78 | | | 5.19 | 18.54 | | | 0.001** | 0.016 | | | |
| | 26 | Ca-Si : 0.5 | 0.106 | 8.94 | 0.61 | | | 5.00 | 18.07 | | | 0.24 | | | | 0.001 |
| | 41 | RE-I : 0.2 | 0.201 | 7.55 | 0.58 | | | 5.04 | 24.56 | | | 0.19 | | | | 0.009 |
| | 42 | RE-I : 0.4 | 0.212 | 7.95 | 0.36 | | | 5.08 | 21.81 | | | 0.20 | | 0.009 | 0.033 | |
| | 45 | RE-I : 0.2 | 0.100 | 8.70 | 0.77 | | | 5.08 | 18.25 | | | 0.28 | | 0.018 | 0.041 | |
| 46 | RE-I : 0.4 | 0.110 | 8.62 | 0.71 | | | 5.06 | 18.68 | | | 0.23 | | 0.005 | 0.013 | 0.002 | |
| | | | | | | | | | | | 0.22 | | 0.006 | 0.016 | 0.009 | |
| Fe-base heat resisting steel | RT-10 | None | 0.05 | 2.11 | 0.77 | | | 22.69 | 16.62 | Mo 6.97 | | 0.039 | | | | |
| | 20 | RE-I : 0.15 | 0.037 | 1.91 | 0.43 | | | 22.54 | 15.91 | Mo 7.25 | | 0.051 | | 0.009 | 0.021 | |
| | 30 | RE-I : 0.30 | 0.05 | 2.04 | 0.57 | | | 21.61 | 17.14 | Mo 6.65 | | 0.064 | | 0.009 | 0.025 | |
| | 40 | RE-I : 0.60 | 0.064 | 2.10 | 0.38 | | | 22.58 | 17.21 | Mo 6.95 | | 0.034 | | 0.018 | 0.039 | |
| Ni-base heat resis- ting alloy | RN-10 | None | 0.088 | 0.24 | 0.53 | | | 58.03 | 19.97 | Co 14.08 | Ti 1.80 | | 1.32 | | | |
| | 20 | RE-I : 0.15 | 0.080 | 0.26 | 0.43 | | | 55.85 | 21.48 | Co 14.21 | 1.5 | | 0.9 | 0.010 | 0.005 | |
| | 30 | RE-I : 0.30 | 0.065 | 0.33 | 0.27 | | | 56.26 | 22.64 | Co 15.05 | 1.58 | | 1.1 | 0.026 | 0.047 | |
| Fe-Cr-Al steel | RC-10 | None | 0.088 | 0.90 | 0.44 | | | | 29.21 | | | | | | | |
| | 11 | None | 0.080 | 0.82 | 0.47 | | | | 27.82 | | | | | 6.10 | | |
| | 20 | RE-I : 0.15 | 0.080 | 0.85 | 0.37 | | | | 28.88 | | | | | 6.3 | 0.005 | 0.005 |
| | 30 | RE-I : 0.30 | 0.094 | 0.94 | 0.56 | | | | 27.57 | | | | | 6.43 | 0.011 | 0.017 |
| | 40 | RE-I : 0.60 | 0.081 | 0.83 | 0.46 | | | | 28.87 | | | | | 6.15 | 0.016 | 0.035 |

Note: * Soluble in HCl, ** Insoluble in HCl

† 1) RE-I (or I) shows grade I (or I) of RE-Ca-Si alloy (See Tabl-1)

2) Ca-Si means Ca-Si alloy containing 20~30% Ca+50~55% Si

料としてスクラップを 30~40% 装入した。ここでは Grade I の RE 合金を用い、いずれも出鋼の直前に添加したが、添加量は 18Cr 系では 0.15, 0.3, 0.5% とし、Cr-Mn 系では 0.2, 0.4% とした。なお RE 合金成分中の Ca-Si の影響を明らかにするため、別に各鋼種をそれぞれ Ca-Si 合金 0.2~0.5% で処理したものを比較試料として溶製し、またこのほか高 C- 高 Cr 系も比較材として製造した。このようにして、18Cr 系が 6 種、Cr-Mn 系が 10 種、ほかに 0.15C-22Cr 系が 6 種、0.20C-22Cr-Mn 系が 10 種の合計 32 種を得たが、これらの鋼塊は 14mm φ 棒に鍛伸して供試料とした。なお試料の記号は、18Cr 系を F-, Cr-Mn 系を MB- (AISI タイプ 201) および MG-(202) とした。

Fe 基 Cr-Ni-Mo 耐熱鋼(以下 Fe 基耐熱鋼と記す)、Ni-Cr-Co 耐熱合金(以下 Ni 基耐熱合金)およびフェライト系 Fe-Cr-Al 耐熱合金の溶解は、前述の 18Cr 系などと同じように、実験室で 4kg の鋼塊を溶製し、同種の RE 合金を使用した。その添加量は 0.15~0.6% の範囲とした。試料は Fe 基(試料の記号; RT-) が 4 種、Ni 基(RN-) が 3 種、Fe-Cr-Al 系(RC-) が 5 種の合計 12 鋼種で、18mm~10mm φ 棒に鍛伸して用いた。

上記したすべての供試材の化学分析成績は一括して Table 2 に示してある。

3. 実験結果および考察

3.1 鋼塊中の RE の歩留り

供試材中の total RE (ただし La+Ce として) の歩留りを Table 3 に示した。これで見ると RE の溶解歩留りは不定で、チャージによつては 10% 以下の場合もあった。これは主として添加前の溶解酸素量の差異によるものと考えられる。しかし一般に添加量が増加するにしたがつて歩留りが低下する傾向があるのは、溶湯面による酸化と、耐火物との反応も考えられることを示している。なお Cr-Mn 系の例でみられるように、高炭素の試料(試料番号-41~-43)では低炭素合金の 2 倍程度の高い歩留りを示している。

3.2 熱間加工性

18-8 系および 20 系合金ではスクラップを多量に配合したが、現場作業としての熱間鍛伸では、いずれの試料もクラックその他の欠陥を発生しなかつたので、この場合は作業面からの熱間加工性におよぼす RE 処理の効果は比較できなかつた。

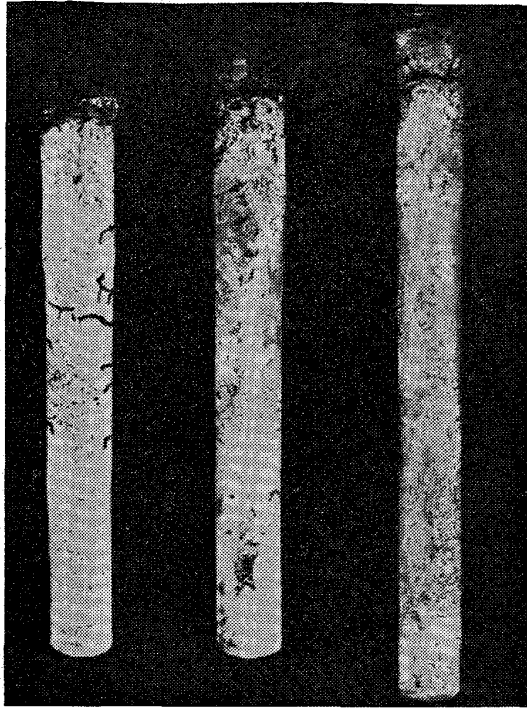
したがって実験室的小鋼塊の 18Cr 系および Cr-Mn 系の鍛造に当つては、800~900°C に予熱した後、1100

Table 3. Yields of R.E. elements in check analysis.

| Marks | Addition of R.E. alloy % | Chemical analytical results total R.E. (La+Ce)% | Yield of total R.E. % |
|-------|--------------------------|---|-----------------------|
| S-2 | 0.3 | 0.011 | 13.3 |
| | 0.3 | 0.017 | 22.7 |
| S-7 | 0.3 | 0.008 | 10.7 |
| F-41 | 0.15 | 0.014 | 29.2 |
| | 0.3 | 0.042 | 44.2 |
| | 0.15 | 0.012 | 25.0 |
| | 0.3 | 0.005 | 5.3 |
| MB-41 | 0.5 | 0.024 | 15.1 |
| | 0.2 | 0.041 | 65.2 |
| | 0.4 | 0.047 | 37.0 |
| | 0.2 | 0.018 | 28.6 |
| MG-41 | 0.4 | 0.011 | 8.7 |
| | 0.2 | 0.042 | 66.7 |
| | 0.4 | 0.059 | 46.5 |
| | 0.2 | 0.018 | 28.6 |
| RT-20 | 0.4 | 0.022 | 17.3 |
| | 0.15 | 0.030 | 62.5 |
| | 0.3 | 0.033 | 34.9 |
| | 0.6 | 0.057 | 30.0 |
| RN-20 | 0.15 | 0.015 | 31.3 |
| | 0.3 | 0.073 | 76.9 |
| RC-20 | 0.15 | 0.010 | 20.8 |
| | 0.3 | 0.028 | 29.5 |
| | 0.6 | 0.051 | 26.8 |

~1230°C に昇温し 90~120min 保持後、18Cr 系は上限 1050~1150°C、下限 950~1000°C、また Cr-Mn 系は上限 1150~1200°C、下限 950~1000°C の温度範囲で加工した。鍛造後滲透探傷法により表面キズを観察したが、各鋼種ともインゴットの底部に相当する位置に若干のマイクロ・クラックを認めた程度で、とくに欠陥と考えられるクラックは見出されず、ここでも RE 処理の効果は比較できなかつた。

以上のように熱間加工性を定性的に比較するのは困難であつたので、Fe 基、Ni 基および Fe-Cr-Al 系耐熱合金などの鍛伸においては、平常の加工作業に比べ、かなり苛酷な条件下で操作し、クラック数の測定および加工回数によつて加工性に対する傾向を検討してみた。すなわち Ni 基合金を例にとれば、25mm φ 中に鍛伸するまでに 5~6 回の再加熱を行なつた。25mm φ 中に鍛伸した試料の表面状況は Photo. 1 のごとく RE 処理を行なわない RN-10 では、中央より上部にわたり数多くの割れが認められたが、RE 合金 0.15% 添加処理した RN-20 ではその数が少なく、さらに 0.3% 添加の RN-



Specimen No. RN-10, RN-20 and RN-30
RE-Ca-Si alloy (%) none 0.15 0.30

Photo. 1. Comparison of the surface appearance of forged specimens.

30にはこの種の割れは全く見られなかつた。このような事実は他の鋼種でも同様の傾向を示したので、この結果から作業統計的には、RE処理による熱間加工性および鋼塊歩留りの向上を推測することはできる。

3.3 組織検査

3.3.1 非金属介在物および地キズ

非金属介在物検査はすべてJIS点算法で行なつた。供試材は各鋼種ともインゴットのほぼ中央部に相当する個

所を鍛造材より採取した。測定の結果はまとめてFig. 1に示した。この図から明かなように、30~50kg 鋼塊より鍛伸した18-8系および20系合金では、各系ともRE処理によつて清浄化効果のあることがわかる。

さらにRE-Ca-Si合金成分中のCaおよびSiの影響をみるため、実験室溶解した18CrおよびCr-Mn系について比較した。すなわち各鋼種ともCa-Siのみ、またはRE合金で処理したものは同程度に介在物総量を減少し、またA系およびB系の減少が顕著であつたが、とくにRE処理のものはA系介在物がほとんど認められなかつた。したがつてこの結果から、前記の清浄化の効果はRE単独の作用ではなく、合金組成としてのCa-Siの効果が重畳して作用していることがわかる。なお著者の一人は別の実験により、REの単独処理はむしろ鋼の清浄度を不良にする傾向があることを認めており、またCa-Siの併用は溶鋼中での浮上が容易なCaO-RE₂O₃-SiO₂系の脱酸生成物ができるためと考えた。

Fe基耐熱鋼に対する影響についても、例えばFe基合金では同様A系およびB系介在物はRE合金の添加量とともに減少しているが、C系についてはRE合金0.15~0.3%添加のものの方がかえつてやや増加している。しかし一般的な傾向として、RE処理試料の介在物はその径が非常に小なる特徴を有している。なおNi基とFe-Cr-Al系耐熱合金では、Al含有量が多いため実験室で溶製した小鋼塊ではB系およびC系介在物の測定が困難なので、RE処理による効果は比較できなかつた。

鋼中に現われるRE硫化物の一形態を参考のためPhoto. 2に示したが、これはとくにS含有量の高い鋼をRE処理して故意に鋼中に介在させたものを、5%ピクリン酸ソーダ煮沸によつてエッチしたもので、その形

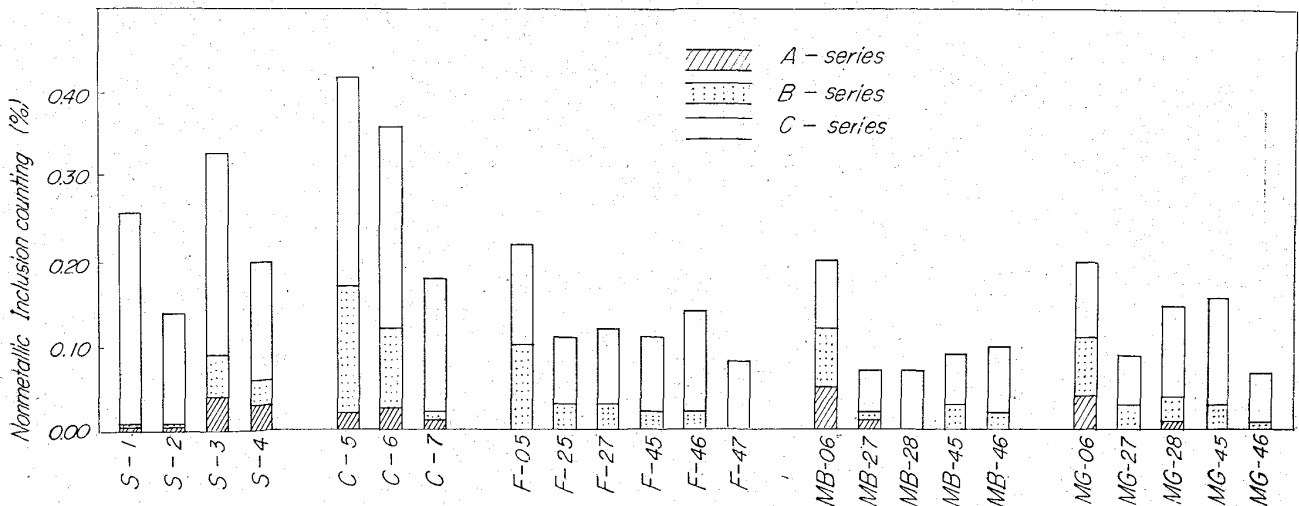


Fig. 1. Results of nonmetallic inclusion counts according to JIS specification.

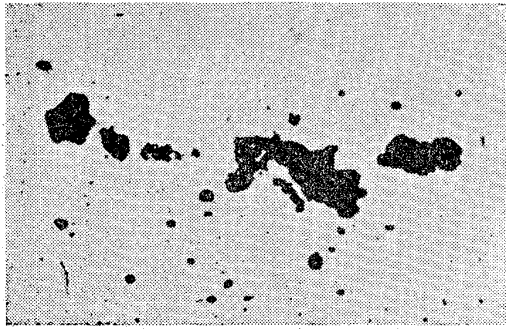


Photo. 2. Typical form of RE-sulfides in high sulfur forged steel sodium picrate etched. $\times 1920$ (2/3)

Table 4. Results of macro-streak-flow in rolled specimens by JIS method.

| Marks | Macro streak flow |
|-------|-------------------|
| F-02 | 3.6—10.8—(3) |
| 05 | 4.2—63.0—(15) |
| 25 | 0— 0—(0) |
| 46 | 8.4— 8.4—(1) |
| MB-03 | 0— 0—(0) |
| 06 | 12.6—96.6—(12) |
| 27 | 0— 0—(0) |
| 45 | 0— 0—(0) |
| MG-01 | 3.6—28.3—(8) |
| 05 | 8.4—25.4—(4) |
| 21 | 7.2—82.8—(15) |
| 46 | 8.4—12.6—(2) |
| RT-10 | 10.8— 7.1—(1) |
| 20 | 21.6—27.0—(3) |
| 30 | 0— 0—(0) |
| 40 | 3.6— 3.6—(1) |
| RN-10 | 21.6—46.8—(3) |
| 20 | 7.2—28.8—(6) |
| 30 | 10.8—23.4—(5) |
| RC-10 | 10— 20—(2) |
| 11 | 0— 0—(0) |
| 20 | 5— 25—(5) |
| 30 | 0— 0—(1) |
| 40 | 15— 5—(0) |

状は不整形の塊状で茶褐色を呈し、かつ塑性変形能がない。RE処理鋼中ではこれの微細なものが一様に分散しているものと考えてよい。

なお実験室溶解した試料について、JIS 地キズ検査を行なったが、予想されたとおりの小試片のためにRE処理による影響は検出できなかった。Table 4 にその代表例を示した。

3.3.2 結晶粒度

JIS 法の粒度番号を適用してオーステナイト鋼の結晶粒度を測定した結果は Table 5 に示すとおりである。

Table 5. Results of grain size test of ferritic or austenitic alloys.

| Marks | JIS grain size No. of | | |
|-------|-----------------------|---------------------|---------------|
| | Ferrite | Austenite | |
| | As annealed | As solution treated | As sensitized |
| S-1 | — | 4.4 | 4.1 |
| 2 | — | 5.2 | 4.7 |
| 3 | — | 4.4 | 4.9 |
| 4 | — | 4.6 | 4.4 |
| C-5 | — | 4.3 | 4.5 |
| 6 | — | 4.4 | 4.0 |
| 7 | — | 4.3 | 4.0 |
| F-05 | 6.8 | — | — |
| 25 | 7.1 | — | — |
| 46 | 6.9 | — | — |
| MB-06 | — | 5.7 | — |
| 27 | — | 5.6 | — |
| 46 | — | 6.0 | — |
| MG-05 | — | 5.7 | — |
| 26 | — | 5.8 | — |
| 46 | — | 5.6 | — |

Table 6. Condition of heat treatment of tested specimens.

| Specimen | Conditions of heat treatment | |
|---------------------|---|--|
| 18-8 and 29-20 | Solution treating Stabilizing Sensitizing | 1050°C \times 40min W.Q. After soln. 850°C \times 3hr After soln. 680°C \times 6hr |
| 18-Cr | Annealing | 800°C \times 1hr F.C. |
| Cr-Mn | Solution treating Sensitizing | 1080~1100°C \times 40min W.Q. After soln. 700°C \times 3hr |
| Fe-base and Ni-base | Solution treating | 1100°C \times 2hr W.Q. |
| Fe-Cr-Al | Normalizing | 900°C \times 1.5hr A.C. |

すなわち 18-8 系 および 20 系合金については、溶体化処理および安定化処理を施した場合の粒度を直接測定した。18-8 系では RE 処理試料の方がやや結晶粒度は微細化しているが、20系ではほとんど差がない。また同じく溶体化した Cr-Mn 系でも RE 処理または Ca-Si 処理による結晶粒度の差異はわずかである。従つてこの程度の RE 処理あるいは Ca-Si 処理は、オーステナイト結晶粒度にはほとんど影響がないものと結論される。

なお 18Cr 系のフェライト結晶粒度についても、RE

| Specimens | Conditions of heat treatment | Addition | |
|-----------|------------------------------|----------|----------|
| | | none | RE-Ca-Si |
| 18-8 | Solution treating | | |
| 18-Cr | Annealing | | |
| Cr-Mn | Solution treating | | |
| Fe base | Solution treating | | |
| Ni base | Solution treating | | |
| Fe-Cr-Al | Normalizing | | |

Photo. 3. Typical microstructures of specimens.
×150 (1/2)

合金または Ca-Si 処理による大きな差異は認められなかった。

3.3.3 顕微鏡組織

各試料の熱処理条件は Table 6 に示したとおりである。これらの代表的な顕微鏡組織を Photo. 3 に例示した。従来 RE の鉄鋼におよぼす効果として、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させる作用により顕微鏡組織に影響を与えると考えられているが、この実験で供試した溶体化または焼鈍したステンレスおよび耐熱鋼では、前述の結晶粒度の結果と同じようにとくに RE 処理による顕微鏡組織の変化は認められなかった。しかし溶体化後鋭感化処理を施したものについては、RE 処理試料を非処理試料と比較してみると、粒界炭化物の形状がより粒状であること、あるいは結晶粒界の析出物がきわめてわずかであることを知った。このことは後述する鋭感化試料の粒界腐食試験においても良好な結果を示したことと一致する。

3.4 機械的性質

3.4.1 引張および衝撃試験

常温の引張試験および衝撃試験を鍛造（または圧延）のまま、溶体化または焼鈍試料について行なった結果を Table 7 に掲げた。18-8 系の鍛造、圧延のままの状態では、RE 処理試料のほうがやや耐力、引張り強さが高い値を示しているが、伸び、絞りにはほとんど差がなく、同様に溶体化したものについても大きな差異は認められなかった。20系でも 18-8系とほぼ近い結果を得ている。小鋼塊の 18Cr 系および Cr-Mn 系についても、得られたこの程度の差ではほとんど影響がないものと判定される。

しかし衝撃試験の結果によれば、18-8系および20系などの半工業的規模で溶製したものの吸収エネルギーは、RE 処理試料のほうが非処理試料に比して大きく、とくにスクラップを多量にチャージした 18-8 系においてその効果が顕著であった。実験室溶解したものうち、18Cr 系では RE 処理試料が非処理および Ca-Si 処理試料に比較して高い靱性を示し、Cr-Mn 系は 18-8 系の結果と比べその差は小さいが、同様の傾向は認められた。これらの効果の差異は実験室溶解に基づく材料の純度、製錬時間、凝固時間などによるものである。

RE 処理による靱性の改良作用は、RE がとくに顕微鏡組織に影響を与えていないことから、RE が合金元素としてではなく、また S-3, S-4 のガス分析例 (Table 8 参照) でわかるように、ガス成分や S, P および介在物の減少による間接的な清浄効果の結果として得られたものと考えられる。

3.4.2 硬さ

Table 9 には、18-8 系および 20 系試料の鍛造、圧延のまま、溶体化、安定化および鋭感化処理を行なった場合の硬さ測定結果を示した。これによると 18-8 系ではどの状態でもとくに RE 処理による硬さの変化は認められない。20系では鍛造、圧延のまま、および鋭感化処理状態で RE 処理の方がやや硬さを増しているが本質的な差ではない。なお実験室溶解した試料についても同様の結果を得ている。

3.5 高温靱性について

ステンレス鋼、耐熱合金の RE 処理による改良効果の

Table 7. Mechanical properties at room temperature.

| Marks | As forged | | | | | As heat treated | | | | |
|-------|---|--|----------------|-----------------------|-----------------------------|---|--|----------------|-----------------------|-----------------------------|
| | 0.2% Proof stress (kg/mm ²) | Tensile strength (kg/mm ²) | Elongation (%) | Reduction of area (%) | Impact value at 20°C (kg-m) | 0.2% Proof stress (kg/mm ²) | Tensile strength (kg/mm ²) | Elongation (%) | Reduction of area (%) | Impact value at 20°C (kg-m) |
| S-1 | 29.0 | 63.3 | 54 | 67 | 15.3* | 21.1 | 54.6 | 64 | 70 | — |
| 2 | 33.3 | 64.0 | 53 | 68 | 28.9* | 20.7 | 55.4 | 64 | 70 | — |
| 3 | 28.1 | 62.5 | 53 | 67 | 15.3* | 20.5 | 54.9 | 64 | 70 | — |
| 4 | 31.3 | 63.8 | 54 | 67 | 25.8* | 24.1 | 56.0 | 63 | 70 | — |
| C-5 | 28.2 | 65.8 | 46 | 62 | 11.9* | 22.5 | 57.2 | 51 | 65 | — |
| 6 | 44.6 | 67.5 | 41 | 57 | 11.9* | 22.5 | 56.9 | 52 | 66 | — |
| 7 | 39.6 | 68.4 | 48 | 60 | 13.5* | 21.7 | 57.2 | 53 | 69 | — |
| F-02 | — | 82.5 | 12 | 18 | —** | — | 56.0 | 35 | 66 | — |
| 05 | — | 86.6 | 14 | 29 | 0.25** | — | 53.5 | 31 | 69 | 0.9** |
| 25 | — | 96.6 | 14 | 16 | 0.30** | — | 56.8 | 32 | 65 | 1.6** |
| 27 | — | 91.0 | 16 | 14 | 0.25** | — | 55.3 | 32 | 68 | 0.7** |
| 45 | — | 93.5 | 11 | 19 | 0.48** | — | 57.2 | 33 | 67 | 2.1** |
| 46 | — | 91.8 | 16 | 28 | 0.43** | — | 57.1 | 36 | 70 | 2.6** |
| 47 | — | 91.7 | 17 | 26 | —** | — | 55.8 | 33 | 67 | — |
| MB-06 | — | 89.0 | 41 | 65 | 13.6** | — | 69.6 | 65 | 71 | 29.0** |
| 27 | — | 87.9 | 38 | 63 | 16.1** | — | 70.4 | 65 | 73 | 29<** |
| 28 | — | 85.5 | 45 | 64 | 11.1** | — | 68.4 | 62 | 73 | 29<** |
| 45 | — | 94.6 | 37 | 63 | 14.3** | — | 70.5 | 60 | 71 | 29<** |
| 46 | — | 96.5 | 41 | 60 | 13.1** | — | 71.8 | 64 | 73 | 29<** |
| MB-05 | — | 85.9 | 36 | 66 | 19.6** | — | 70.4 | 59 | 69 | 28.6** |
| 25 | — | 82.8 | 35 | 67 | 17.1** | — | 67.8 | 64 | 71 | 29<** |
| 26 | — | 90.2 | 35 | 67 | 20.5** | — | 69.9 | 62 | 71 | 29<** |
| 45 | — | 91.5 | 41 | 67 | 21.5** | — | 72.9 | 66 | 72 | 29<** |
| 46 | — | 92.2 | 38 | 69 | 21.1** | — | 73.0 | 69 | 72 | 29<** |

Note: * 2mm U notch, ** 2mm V notch

Table 8. Results of gas analysis (method of vacuum melting)

| Marks | Gas analysis (cc/100g) | | |
|-------|------------------------|----|----|
| | O | H | N |
| S-3 | 14 | 16 | 24 |
| 4 | 8 | 3 | 20 |

Table 9. Typical results of hardness test of specimens.

| Marks | Rockwell hardness number (HRB) | | | |
|-------|--------------------------------|---------------------|----------------------------|-------------------------------|
| | As received | As solution treated | As stab'zd after soln. tr. | As sensitized after soln. tr. |
| S-1 | 80.4 | 65.1 | 67.6 | 79.8 |
| 2 | 83.2 | 67.4 | 67.8 | 85.2 |
| 3 | 79.5 | 71.4 | 67.2 | 80.0 |
| 4 | 82.4 | 70.7 | 67.6 | 84.4 |
| C-5 | 84.2 | 68.1 | 68.6 | 82.7 |
| 6 | 87.8 | 71.9 | 70.3 | 85.0 |
| 7 | 86.2 | 70.6 | 68.6 | 87.0 |

一つとして、高温における機械的性質の向上、とくに靱性の改良が期待されるので、主として熱間靱性および熱間加工性を再現する各種の試験を併行して行ない、この効果を詳細に比較検討した。

3.5.1 高温衝撃および高温衝撃曲げ試験

Table 10 は 18-8 系および 20 系について的高温脆性試験結果で、いずれも 2 回の平均値を示している。この試験は 30kg-cm 小型シャルピ試験機を用いて 5×5×28mm(ノッチなし)の試験片による熱間衝撃試験(試

Table 10. Results of sub-size impact test at high temperature.

| Marks | Impact absorbed energy (kg-cm) | | | | |
|-------|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 900°C | 1000°C | 1100°C | 1200°C | 1300°C |
| S-1 | 5.9 | 7.9 | 6.8 | 6.1 | 5.8 |
| 2 | 5.9 | 7.9 | 7.0 | 6.7 | 6.5 |
| 3 | 5.8 | 7.5 | 7.5 | 6.4 | 6.2 |
| 4 | 5.8 | 7.9 | 7.5 | 7.1 | 6.8 |
| C-5 | 6.2 | 7.1 | 6.7 | 5.2 | 5.3 |
| 6 | 5.8 | 7.2 | 6.8 | 5.0 | 5.2 |
| 7 | 5.9 | 7.4 | 6.5 | 6.1 | 6.2 |

| Temperature and kind of notch | Specimen | Addition | | |
|-------------------------------|-----------------------|----------|-------|----------|
| | | none | Ca-Si | RE-Ca-Si |
| 1000°C 2mm V notch | 18 - Cr (AISI 430) | | | |
| | Cr - Mn (AISI 201) | | | |
| | Cr - Mn (AISI 202) | | | |
| 1200°C 2mm U notch | 18 - Cr (AISI 430) | | | |
| | Cr - Mn (AISI 201) | | | |
| | Cr - Mn (AISI 202) | | | |

Photo. 4. Appearances of sub-size impact-bending test specimens.

験温度は 900°C ~ 1300°C) を行なつたものである。その結果 18-8 系では 1100°C まで RE 処理試料と非処理試料の間に差はないが、1200°C 以上では RE 処理試料の方が大きな吸収エネルギーをしめし、20系でも同様 1200°C 以上で RE 処理試料の靱性が十分保持されていることをしめしているが、さらに衝撃曲げ試験を行なつた後の試験片の曲げ角度より衝撃強度を評価する方法を試みた。試験片サイズは 5×5×27.5mm (2mm V または 2mm U ノッチ) とした。Photo. 4 に 1000°C および 1200°C での 18Cr 系と Cr-Mn 系について衝撃曲げ試験による試片の変形を示したが、これで明らかのように RE 処理は熱間靱性の改良に明りような効果があることが知られた。なお Ca-Si 処理でも清浄作用の大き

Table 11. Results of impact-bending testing at high temperature.

| Marks | Bending angle | | | |
|-------|---------------|--------|---------|---------|
| | 1000°C | 1100°C | 1150°C | 1250°C |
| RT-10 | 24° | 28° | Rupture | — |
| 20 | 26° | 32° | 〃 | — |
| 30 | 25° | 32° | 〃 | — |
| 40 | 26° | 31° | 44° | — |
| RN-10 | 19° | — | 44° | 45° |
| 20 | 16.5° | — | 28° | 36° |
| 30 | 21° | — | 28° | 29° |
| RC-11 | 24.5° | — | 33° | Rupture |
| 30 | 19° | — | 21° | 33° |
| 40 | 19° | — | 30° | 28° |

い場合は熱間靱性も高いことを示している。

さらに Table 11 に Fe 基, Ni 基耐熱合金および Fe-Cr-Al 系耐熱鋼について同様の試験をした結果を、試験温度と衝撃曲げ角度の関係について示したが、これらについても試験温度が高くなるほど RE 処理試料と非処理試料との靱性の差が大きく現われている。また RE 合金の添加量との関係については、ある温度までは大きな差はないが、その限界温度を越えると添加量の増加に応じて靱性の低下する割合も減少していることがわかる。しかしこの限界温度が存在する理由については明らかでない。

3.5.2 高温振り試験

さらに高温性質の比較試験法として広く利用されている高温振り試験を Cr-Mn 系,

Fe 基および Ni 基耐熱合金について、サブ・サイズ試験片 (平行部: 10mm φ × 約 60mm) を用いて測定した。結果の一部を Table 12 に示してある。すなわち Cr-Mn 系では、表面振り応力および振りひずみの値から RE 処理の改良効果が明りようである。なを Ca-Si 処理した場合、非処理試料とほとんど変わらないのは、清浄度がとくに良好でない試料 (MG-28) を用いたためと考えられる。Fe 基および Ni 基耐熱合金でも、RE 処理試料の振り応力が非処理試料に比べかなり大きな数値を示し、十分な靱性を保持しているが、RE 合金の添加量については、Fe 基では 0.3% と 0.6%, Ni 基では 0.15% と 0.3% の間に大差がなく、これは非金属介在物、とくに硫化物系介在物の測定結果と一致している。

3.5.3 高温引張試験

Table 12. Comparison of the results of high temperature (1000°C) torsion testing.

| Marks | Elastic limit of shear stress (kg/mm ²) | Maximum shear stress (kg/mm ²) | Torsion angle 10 ⁻³ (rad) |
|-------|---|--|--------------------------------------|
| MG-05 | 2.9 | 4.1 | 4.8 |
| 28 | 2.6 | 3.8 | 5.0 |
| 46 | 2.7 | 5.9 | 7.3 |
| RT-10 | — | 3.9 | 5.4 |
| 30 | — | 6.1 | 5.8 |
| 40 | — | 7.8 | 6.1 |
| RN-10 | — | 4.2 | 4.9 |
| 20 | — | 6.5 | 5.5 |
| 30 | — | 6.5 | 5.7 |

Table 13. Results of high temperature tensile testing.

| Marks | Test temp. (°C) | 0.2% proof stress (kg/mm ²) | Tensile strength (kg/mm ²) | Elongation (%) | Reduction of area (%) |
|-------|-----------------|---|--|----------------|-----------------------|
| S-1 | 650 | 15.9 | 32.0 | 32.0 | 62.8 |
| 2 | 650 | 16.2 | 32.6 | 35.4 | 63.9 |
| 3 | 400 | 13.4 | 42.7 | 41.0 | 60.3 |
| 4 | 400 | 15.9 | 44.5 | 42.2 | 66.4 |
| C-5 | 650 | 24.8 | 40.1 | 40.0 | 61.5 |
| 6 | 650 | 21.4 | 40.8 | 40.0 | 63.7 |
| 7 | 650 | 19.6 | 38.3 | 38.6 | 57.7 |
| MB-06 | 1000 | — | 8.4 | 20 | 59 |
| 28 | 1000 | — | 8.7 | 29 | 86 |
| 42 | 1000 | — | 8.6 | 30 | 86 |

Table 13 は高温引張試験の結果であるが、18-8系および20系ではいずれの試料も RE 処理による差異は小さく、この程度の低い試験温度 (400°C および 600°C) では強度、靱性に RE 処理の影響がないことを示している。しかし Cr-Mn 系を例にとつて 1000°C における試験結果をみると、RE 合金で処理したものは非処理のものに比して、とくに伸び、絞りの値が大きく、このくらい的高温になると靱性への効果が明りように現われることがわかる。

3.5.4 高温曲げ試験

次に熱間加工における加工割れを再現し、RE 処理による影響を比較する目的で高温曲げ試験を行なった。試験片寸法を 5×10×100mm とし、試験温度 1300°C で 15min 保持した後、500kg 油圧式圧縮機で 180° 曲げ試験をした。そのうち 18Cr 系および Cr-Mn 系の試験結果は Photo. 5 に例示したごとく、RE 合金および Ca-Si で処理したのものには全く割れを生じなかつたが、

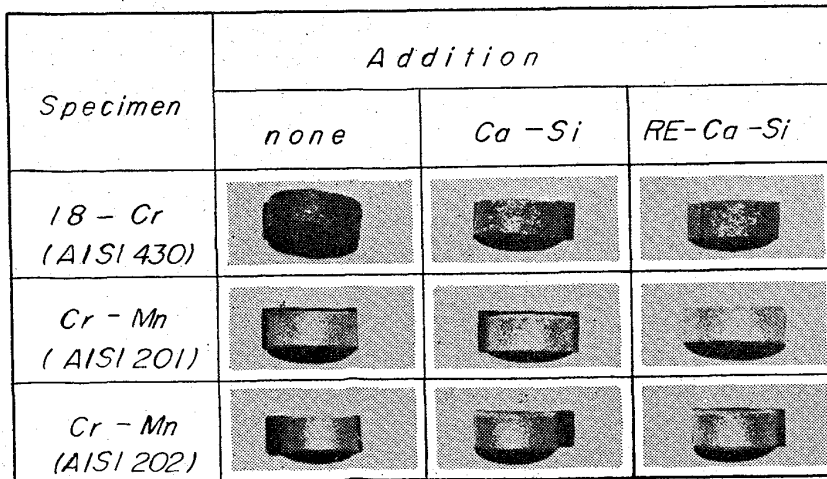


Photo. 5. Appearances of bending specimens tested at 1300°C.

Table 14. Results of JIS boiling 5% H₂SO₄ corrosion testing.

| Marks | Weight loss (mg/m ² /hr) | |
|-------|-------------------------------------|--|
| | As solution treated or annealed | As sensitized after solution treatment |
| C-5 | 1.83 | — |
| 6 | 1.67 | — |
| 7 | 1.36 | — |
| F-05 | 424 | — |
| 25 | 427 | — |
| 27 | 419 | — |
| 45 | 448 | — |
| 46 | 433 | — |
| 47 | 430 | — |
| MB-06 | 12.56 | 18.32 |
| 27 | 12.46 | 18.98 |
| 28 | 9.22 | 16.52 |
| 45 | 11.48 | 16.29 |
| 46 | 10.92 | 17.61 |
| MG-05 | 10.50 | 12.86 |
| 26 | 8.78 | 11.13 |
| 46 | 8.67 | 10.68 |

非処理試料にわずかながら耳割れが認められ、ここでも高温靱性改良に対する RE 処理の効果は明らかであつた。

これらの研究の結果、RE 処理の最も顕著な効果はいずれの合金系においても高温靱性の改善にあることが明らかとなつたが、その原因は RE と Ca-Si の協同作用による微量不純物とくに S の減少および安定化に基く清浄作用によつて得られる 2 次的効果と考えられる。

3.6 耐食性および耐酸化性

3.6.1 腐食試験

JIS 法による 5% 硫酸腐食試験の結果の一例を Table 14 に表示した。18Cr 系は本来耐硫酸性が十分ではないため、いずれの試料も腐食減量が大きく、RE 処理による効果は比較できなかつたが、溶体化した 20 系合金では、わずかながら RE 処理による腐食量の減少が認められ、また Cr-Mn 系については、溶体化および鋭感化处理した AISI 201 タイプでは、RE 処理試料のほうがわずかに腐食量を減少したが、Ca-Si または RE 合金の添加量の多くないもののほうがむしろ耐食性が優れているという結果を得た。AISI 202 タイプでは、一般に 201 タイプのものより RE 処理による腐食抵抗が大きい。以上

の結果よりみて、全面腐食に対する耐食性への効果は、REよりむしろCa-Siに基く効果のほうが寄与しているものと思われるが、その理由は顕微鏡組織検査の結果からは見出すことはできなかった。

なおCr-Mn系について、さらに学振法による粒界腐食試験(金属Cu入り硫酸・硫酸銅試験法)を追試した。溶体化処理試料は16hrおよび72hr経過してもマクロ割れは認められず、またその試片を用いて音響試験をも併用したが、試料間の明らかな差は得られなかつたので、さらにこの試片により180°曲げ試験をした。試験結果はPhoto. 6のごとく、AISI 201タイプのものではRE処理試料を除き肉眼でもはつきりと割れが認められた。AISI 202タイプについても同様に非処理試料とCa-Si処理試料に割れを生じたが、RE処理試料では小さな耳割れが若干観察された程度であつた。このことは明らかに粒界腐食割れ感受性に関するRE処理の改良効果といえよう。なお鋭感化処理した試料はPhoto. 7のように72hrの試験で非処理試料は完全に崩壊し、Ca-Si処理試料も内部まで完全に腐食されていたが、RE処理試料は両端の一部が破損した程度で中央部は表面がわずかに腐食されているがほぼ原形のままであつた。このようにREの添加は耐食性を改善する上で優れた処理方法であることを知つた。これは前述したREの不純物の安定化や清浄化作用によるので、さらに鋭感化処理で

も結晶粒界に安定炭化物を生成して粒界腐食に対する抵抗を増すものと考えられる。

3.6.2 酸化試験

Fe基、Ni基耐熱合金、およびFe-Cr-Al系耐熱鋼について、700°Cより100°Cごとに1100°Cまで各温度において、大気中での酸化試験を行なつた。その結果の代表例をFig. 2に示した。どの鋼種でも温度が高くなるとRE処理試料は初期の酸化は速いが、時間の経過とともに却つて非処理試料よりも酸化増量は減少し、且つ生成酸化膜は強固で、RE処理が耐スケリング性に良い影響をもつことを示している。研究者によつては、RE処理材はある温度を越えると非処理材に比べ酸化量を増すと報告もあるが、この研究の範囲では、そのような限界温度の存在は認められなかつた。結局RE処理は緻密な非孔性の剝離しにくいスケールを形成し、処理鋼の耐酸化性を向上することを認めた。

3.7 その他の試験

3.7.1 フェライト結晶の成長

フェライト系Fe-Cr-Al耐熱鋼は高温に加熱すると結晶が成長して脆化する欠点がある。したがつてここでは加熱温度と結晶粒度、および加熱温度と硬さの関係について調べた。Fig. 3はその結果で、横軸に温度を、縦軸にフェライト結晶粒度(JIS粒度番号に相当)の逆数(対数目盛でプロット)と硬さを示した。それによれば

RE処理試料は900°Cにおける結晶の成長はあまり大きくないが、非処理試料は同一温度ですでに結晶成長が認められる。またこの鋼種は800°Cを越えると急激に硬さを減少するが、RE処理試料は非処理のものよりその値はわずかである。すなわちRE処理により結晶の成長は遅滞し、かつ脆性が改良されるものと

| Specimen | | Testing time (h) | Addition | | |
|--------------------|-------------|------------------|----------|-------|----------|
| | | | none | Ca-Si | RE-Ca-Si |
| Cr - Mn (AISI 201) | As solution | 16 | | | |
| Cr - Mn (AISI 202) | treated | 72 | | | |

Photo. 6. Comparison of surface conditions of bend specimens at room temperature after H₂SO₄-CuSO₄ boiling test.

| Specimen | | Testing time (h) | Addition | | |
|--------------------|--|------------------|---------------|---------|--------------|
| | | | none | Ca - Si | RE - Ca - Si |
| Cr - Mn (AISI 202) | As sensitized after solution treatment | 72 | Disappearance | | |

Photo. 7. Results of H₂SO₄-CuSO₄ boiling test.

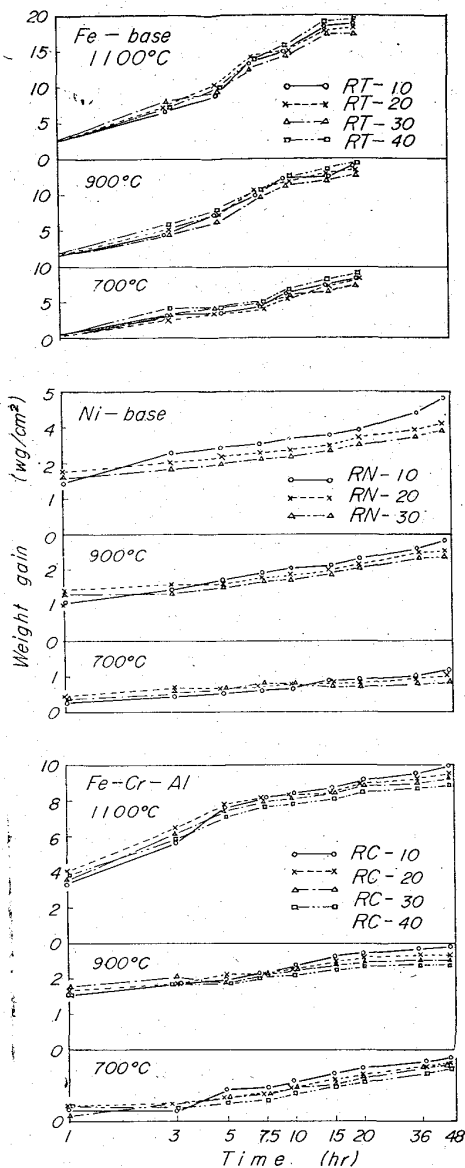


Fig. 2. Effect of RE-Ca-Si on scaling.

結論される。

3.7.2 クリープ試験

クリープ試験の結果をFig. 4に例示した。Fe基耐熱鋼は700°C, 30 hrの時効処理をして供試した。RE合金0.6%添加したRT-40は耐クリープ性が優れているが、0.3% (RT-30)程度程度の添加では非処理試料と変わらない。この影響はむしろ試料の溶製に基く複雑な成分的变化によるものと考えた方が妥当のように思われる。

C) 時効硬化

周知のとおりFe基耐熱鋼は炭化物析出型, Ni基耐熱合金は γ' 相析出型であるがこの時効硬化特性におよぼすRE処理の影響

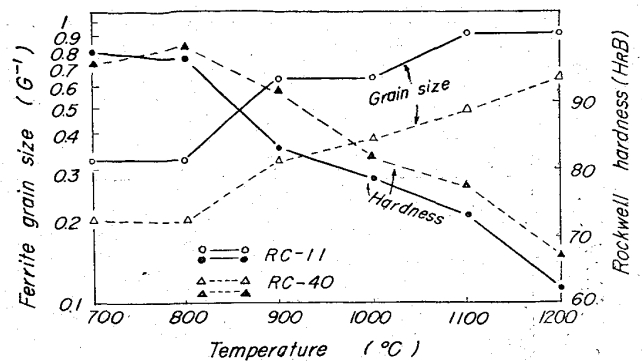


Fig. 3. Change of ferrite grain size and hardness of Fe-Cr-Al alloy.

について簡単な試験を行なった。試験結果はFig. 5のとおり, RE処理と時効特性の間にはとくに大きな変化は認められないが, 時効温度が高くなるとRE添加量の多い試料ほどむしろ硬さが減少する傾向が認められたが, RE処理の効果としての影響とは考え難い。

4. 結 言

数種のステンレス鋼および耐熱鋼を少量の市販RE-Ca-Si合金で処理した場合の影響に関して研究を行ない, おもに金属組織, 機械的性質, 高温靱性, 耐食・耐酸化性などにおよぼす効果について検討した。

得られた結果を要約すると, 下記のごとくである。

1) RE-Ca-Si合金による処理は非金属介在物を減少し, とくにA系(延伸性硫化物および珪酸塩)およびB系(Al_2O_3 系)に関して顕著であった。しかしREは単独で用いるよりもCa-Siを併用したほうが清浄度に対する効果は有利である。

2) 顕微鏡組織には影響をおよぼさないが, 結晶粒界に存在する不純物および有害炭化物の析出を阻止する効果があり, そのため耐食性を増し, とくに粒界腐食に対する抵抗を増大する。またRE処理はFe-Cr-Al系耐熱

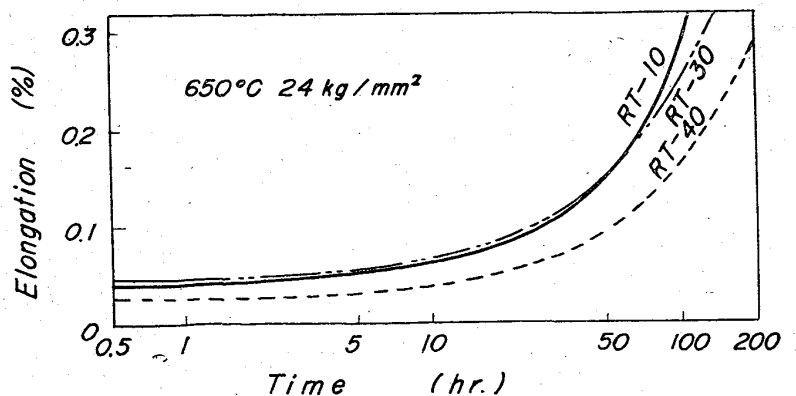


Fig. 4. Results of creep test of Fe-Cr-Ni-Mo heat resisting alloys.

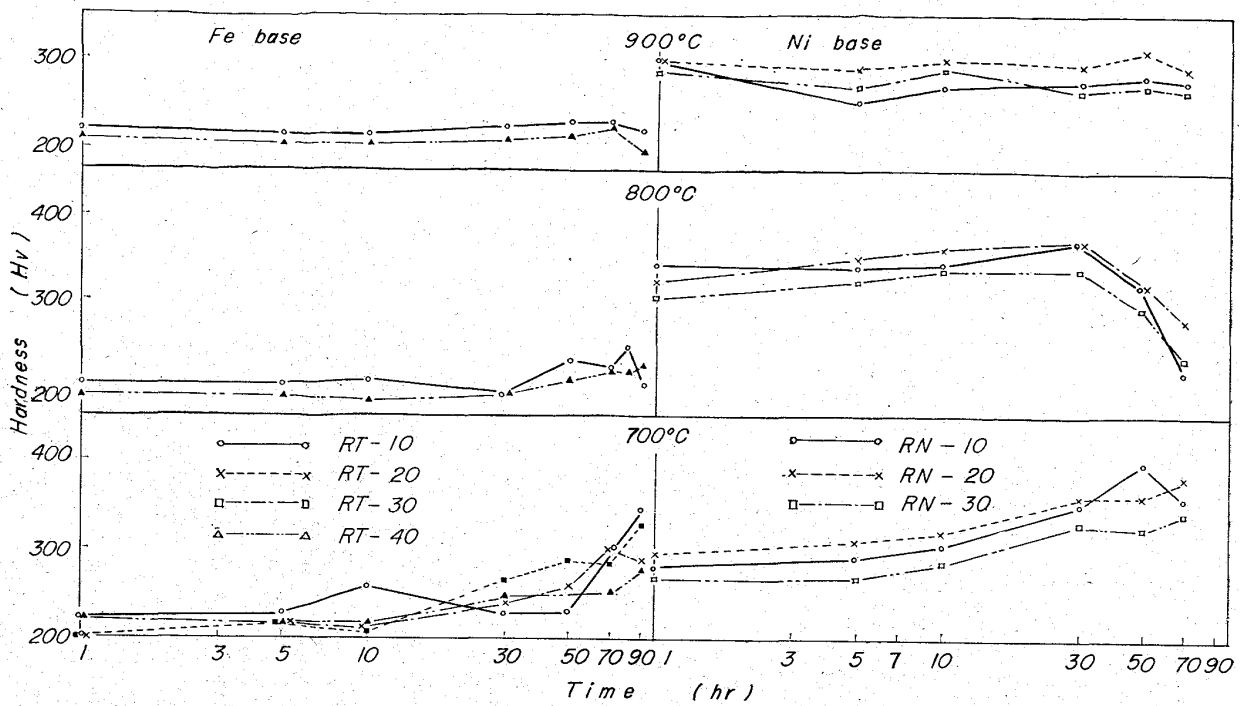


Fig. 5. Relation between aging time and hardness.

鋼の高温におけるフェライト結晶粒の粗大化を遅滞させる効果がある。

3) RE処理は微量不純物とくに硫化物に対する強い安定作用により、すべての合金系の熱間加工性および高温靱性が明らかに向上され、この効果はRE処理の最大の利点と認められた。

4) RE処理した耐熱合金の高温酸化皮膜は緻密で剝離しにくく、耐酸化性においても優れた性質を示した。

文 献

- 1) 長谷川ほか: 鋼中のREに関する文献, 学振19委微量元素協議会資料(1963).
- 2) 長谷川, 佐久間: 鉄と鋼42 (1956), p. 503
- 3) J. V. RUSSEL: J. Metals, April (1954), p. 438
- 4) 田辺: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 617
- 5) 富岡, 小林: 特許公告, 昭35-16405 (1960), 昭33-10759 (1958)
- 6) G. A. LILLQUIST, C. G. MICKELSON: AIEM, ELECTRIC Furnace Steel Proc., 10 (1952), p. 117
- 7) 長谷川: 学振19委6416 [介在54] (1961)