



希土類元素の利用 —耐熱合金への微量添加—

永井 宏*

Application of Rare Earths — Small Addition to Heat Resisting Alloys —

Hiroshi NAGAI

1. はじめに

希土類元素を鉄鋼や耐熱合金に少量添加するだけで、その諸性質を大きく改善できることは古くから注目されてきた。しかしながら、それらの効果の詳細や効果をうむ機構については不明な点が多い。それは鉄鋼や耐熱合金の組成が複雑で種類が極めて多いことや、同じ合金でも熱処理や加工などによつてその性質が著しく変化する鉄鋼や耐熱合金特有の複雑さのみ起因するのではなく、全元素の約 1/6 に相当する 17 ケの希土類元素 (Y, Sc を含めて) を REM という名で一括して取り扱ってきたこと、すなわち多くの場合ミッシュメタル[†]を添加して、それをすべて希土類元素添加の効果として取り扱ってきたことにも原因がある。

最近、希土類金属や希土類化合物を利用した強力磁石、レーザー発振材料、蛍光材料、磁気バブル材料、電子放射材料、固体電解質、水素貯蔵合金などの優れた材料が開発され、種々の分野で希土類元素にスポットライトが当てられている。これらについては解説¹⁾や著書²⁾³⁾があるので参照されたい。これらの材料はすべて、希土類元素個々の特性を活用したものであり、どの希土類元素でも利用できるわけではない。鉄鋼や耐熱合金への希土類元素の効果も、希土類元素の種類によつて著しく異なることが予想されるが、希土類元素の種類による影響の相違を系統的に検討した研究は極めて少ないので、現時点では明確ではない。

後述するように、筆者らがこれまで耐熱合金の高温耐酸化性に及ぼす希土類元素添加の効果およびその改善機構を明らかにするために、種々の希土類元素の効果を比較してきた結果、その効果が希土類元素の種類によつて著しく異なること、またある種の希土類元素は有害な作用をすることが明らかとなつた。鉄鋼や耐熱合金への希土類元素の添加は、高温耐酸化性のみならず熱間加工性、機械的性質、耐食性など種々の性質に大きく影響す

ることが報告されている。これらへの希土類元素の効果については、いまだ系統的な研究が十分ではないので、結論はでていないが、極めて興味ある効果が種々報告されているので、それらについても触れたい。

2. 高温耐酸化性への影響

近年、エネルギー効率向上の面から耐熱合金の使用温度は年々高温化に向かつており、高温で優れた機械的性質を有する合金の開発が盛んに行われている⁴⁾。高温になると酸化や腐食速度が急激に増大し、合金の機械的性質を著しく劣化させるので、耐熱合金の高温耐酸化性や耐食性がこれまで以上に重要な課題となつてきている⁵⁾。高温での耐酸化性や耐食性を向上させる手段として、種々の表面処理とともに合金自体の改善に精力的な努力が払われている。

耐熱合金に希土類元素を微量添加すると、高温耐食性とくに高温耐酸化性が著しく改善されることは、40 年以上前から知られている⁶⁾。それ以来、多くの検討がなされてきたが、いまだ希土類元素の耐酸化性改善機構は明らかにされていないので、耐酸化改善効果の優れている希土類元素の種類や効果を得るに必要な添加量あるいは添加方法についても明らかでないのが現状である。しかしながら、データの蓄積とともに次第に明らかになりつつある。ここでは希土類元素の添加形態を、金属状で添加したものと酸化物粒子で添加したものに大別して述べる。

2.1 金属状添加の効果

高温耐酸化性に及ぼす希土類金属添加の効果を検討した研究は歴史的にも古く極めて多いが、検討された合金の種類が多いことや添加方法が異なるために、報告されている効果の程度や顕著な効果を得るに必要な希土類金属添加量に大きな差が見られる。それは合金の組成によつて合金の酸化挙動が大きく異なるので、それに対応して添加した希土類金属の効果も大きく相違するからである。とくに、 Cr_2O_3 保護皮膜を形成する合金と Al_2O_3 保護皮膜を形成する場合とで希土類金属の効果に顕著な

† 希土類金属の混合物で、La, Ce を主成分とするが、原料によつてその組成はかなり相違する。

差が見られる。一般に、 Cr_2O_3 保護皮膜を形成する合金の場合には、酸化速度の低減と酸化皮膜の剝離抑制効果が見られるが、 Al_2O_3 保護皮膜を形成する合金の場合では、酸化速度には影響しないが酸化皮膜の耐剝離性は著しく改善されるという報告が多い。紙数の関係上、ここでは全般的な記述をさげ、希土類金属の種類による効果の相違を検討したものや希土類金属の有効な添加法に関連したものを中心に述べる。

合金の高温耐酸化性に及ぼす希土類金属の効果は、希土類金属を単独で添加するよりも、希土類金属と Al や Si など他の活性金属とを複合添加した場合により大きいことが多くの研究者によつて報告されている^{7)~12)}。希土類金属と Al や Si とを複合添加することによつて、酸化皮膜—合金界面に形成する Al および Si の内部酸化層が緻密になり、皮膜—合金間の物質移動に対する障壁作用が増大して酸化速度を減少させる効果と、内部酸化層の形態が変化して、皮膜を合金に楔どめする効果により皮膜の剝離を抑制する効果が増大すると考えられている。

上記のように、希土類金属と Al あるいは Si とを複合添加した場合に優れた高温耐酸化性が得られるが、合金が高価になることや加工が困難になることのために、耐熱合金の表面に Ni-Cr-Al-Y, Ni-Cr-Si-Y や Co-Cr-Al-Y などの合金薄膜を溶射や物理蒸着 (PVD) によつて形成させる方法がとられ、良好な結果が得られている¹³⁾。一方、ANTILL らは¹⁴⁾、20Cr-25Ni-Nb 不銹鋼の高温酸化に及ぼす Al-coating および Y イオン注入の効果と Y 添加合金と比較している。Al-coating していないものでは Y イオン注入と Y 添加の効果に差はないが、Al-coating した合金の場合には Y イオン注入の効果はなく、Y 添加合金の方がはるかに優れた耐酸化性を示したと報告している。このことは添加した希土類金属の効果は、その存在場所や共存する合金元素の種類によつて大きく異なることを示している。

希土類金属や添加金属の種類を変えて、耐酸化性に及ぼす効果を比較した研究は少ないが、いくつかの興味ある結果が報告されている。KUMAR らは¹⁵⁾、Ni-10Cr-5Al 合金の高温酸化に及ぼす Y および Th の効果を比較し、Y は酸化速度を減少させるが、Th は酸化速度を増大させること、さらに皮膜の剝離抑制にはともに効果があるが、Y よりも Th の効果が大きであると報告している。それは合金-皮膜界面に形成した Y_2O_3 が Al と反応して $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) を形成するのに対して ThO_2 は反応しないので、微細な粒子として存在し、Kirkendall 拡散によつて生成する原子空孔の消滅点 (vacancy sink) としての作用が大であるためとしている。TIEN らは¹⁶⁾、Fe-25Cr-4Al 合金に 0.1% Y あるいは 0.2% Sc を添加した場合、Y, Sc とともに皮膜の剝離を抑制するが、Sc 添加合金の酸化速度は無添加合金より大であ

り、それは Sc 添加量が多いためであるとしている。一方、天野らは¹⁷⁾、Ni-20Cr-1Si 合金および Fe-20Cr-4Al 合金に 0.5% の Sc, Y, La あるいは Er を添加してその酸化挙動を比較し、原子半径が最小の Sc 添加合金で皮膜剝離量および酸化増量が最大であるのに対して、原子半径が最大の La 添加の場合、剝離および酸化増量が最小であつたと報告しており、耐酸化性と添加元素の原子半径との関連性を指摘している。

高温腐食に及ぼす希土類金属の効果を検討した研究は数少ない。OKANDA らは¹⁸⁾、80% Na_2SO_4 -20% NaCl 中での Fe-30Cr-5Al 合金の高温腐食において、Ce を添加した場合、 α - Al_2O_3 表面皮膜の形成が促進され、耐食性が改善されたと報告している。

上記のように、希土類金属を添加した場合、合金の酸化速度の低減と酸化皮膜の剝離抑制の 2 つの効果が得られるのであるが、後者への効果がとくに大きい。すなわち、酸化速度に効果が見られない場合でも、酸化皮膜の密着性は多くの場合著しく改善されることが報告されている。耐熱合金を実際に使用する場合には、加熱・冷却が繰り返され、そのたびに皮膜が剝離して保護性を失うことが多いので、希土類金属添加による皮膜剝離抑制効果は重要である。

希土類元素添加による酸化速度の低減および皮膜剝離抑制機構には、下記のような説が提唱されている。

- (1) 酸化速度低減機構
 - (a) 合金-皮膜界面での拡散障壁層の形成^{19)~23)}
 - (b) 保護皮膜形成元素の合金内拡散促進²⁴⁾²⁵⁾
 - (c) 皮膜中での拡散イオン種の変化^{26)~30)}
- (2) 皮膜の剝離抑制機構
 - (d) 楔どめ (Keying) 効果⁹⁾¹⁶⁾³¹⁾³²⁾
 - (e) 空孔消滅点 (vacancy sink) の形成¹⁶⁾³³⁾³⁴⁾
 - (f) 皮膜形成反応位置の変化²⁷⁾²⁸⁾

機構の詳細な内容については、斎藤³⁵⁾が詳しく解説しているので参照されたい。希土類金属の高温耐酸化性改善機構は多岐にわたっており、いまだ結論は出ていない。それは、希土類金属が極めて活性であるため、酸化反応のみならず合金元素との反応も並行して起こり、解積を複雑にしていることによると考えられる。同一合金試料について、希土類金属の種類や添加量を系統的に変化させた緻密な研究を、さらに積み重ねていくことが必要である。

2.2 耐酸化性に及ぼす希土類酸化物の影響

希土類元素を酸化物の形で添加した場合、後述するように合金の分散強化が期待されるのみならず高温耐酸化性をも著しく改善するという興味ある効果がある。

分散添加した酸化物粒子が合金の耐酸化性を改善することは、TD-Ni や TD-NiCr 合金で見出された³⁵⁾³⁶⁾。酸化物粒子を添加した場合には、前述の金属状添加の場合のように反応や拡散が起こらず、付随的な現象をあま

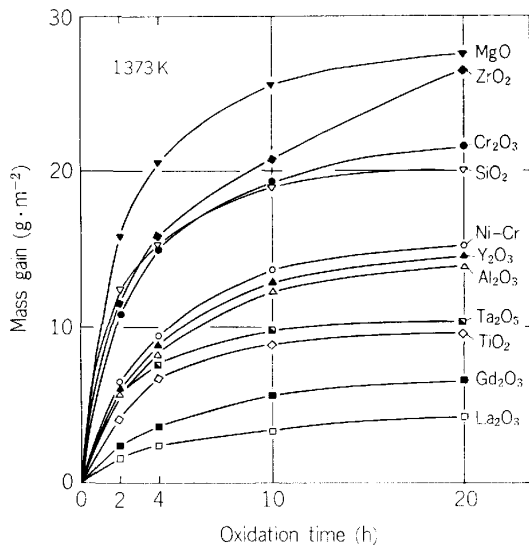


図1 大気中、1100°CにおけるNi-20Cr焼結合金の酸化速度に及ぼす各種活性金属氧化物分散添加の影響

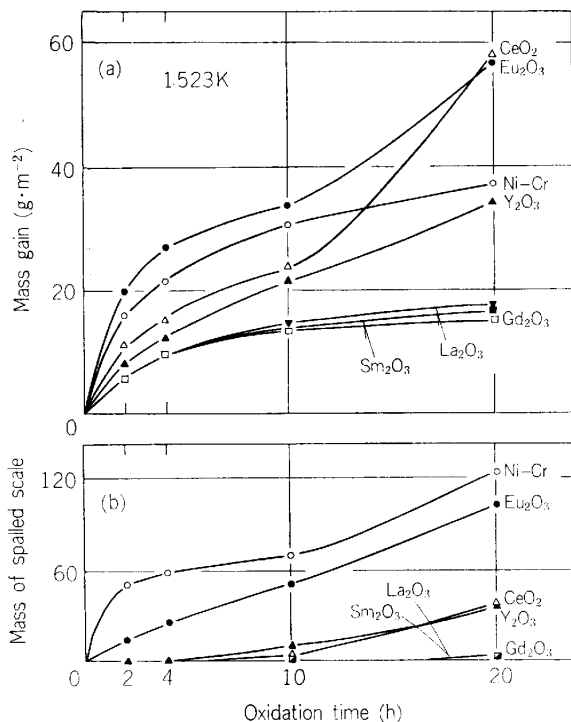


図2 大気中、1250°CにおけるNi-15Cr焼結合金の酸化速度(a)および皮膜剥離(b)に及ぼす各種希土類氧化物分散添加の影響

りともなわないので、希土類元素の耐酸化性改善機構を解明していく上でも有効である。筆者らは、耐酸化性の優れた氧化物分散強化型合金を開発するための基礎的な知見を得ることを目的として、Fe-20Cr, Ni-20CrおよびNi-15Cr焼結合金の耐酸化性に及ぼす各種活性金属氧化物および希土類氧化物添加の効果について検討した結果^{37)~39)}、添加する氧化物の種類によって酸化挙動が著しく相違することを見出した。図1および2に、代表

的な例を示す。図より明らかなように、希土類氧化物の効果は他の活性金属氧化物よりはるかに大であるし、希土類氧化物でも種類によつてその効果が著しく異なることがわかる。すなわち、 La_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 添加の効果は、酸化速度の低減および皮膜の剥離抑制に極めて効果的であるのに対して、 CeO_2 および Eu_2O_3 は皮膜の剥離を抑制する効果は有するが、酸化速度にはむしろ有害であることが明らかとなった。

MICHELIS も⁴⁰⁾⁴¹⁾、Al, Ti を添加した Ni-20Cr および Ni-15Cr-5Al 合金の高温酸化に及ぼす La_2O_3 と Y_2O_3 添加の効果と比較し、添加した希土類氧化物の種類によつて効果が相違することを報告している。

分散氧化物の耐酸化性改善効果は、従来氧化物粒子の添加によつて合金の結晶粒が微細になり、その結果増大した結晶粒界や氧化物粒子が酸化皮膜形成の核となり、保護性の高い皮膜 (Cr_2O_3 や Al_2O_3) が早期に形成されるため、酸化速度が低減するという機構で説明されてきた。しかしながら、この機構では、図1および2に示した分散氧化物粒子の種類による酸化速度の大きな差を説明し得ない。氧化物の種類による効果の大きな差、とくに皮膜剥離抑制効果の大きな差を説明するには、合金に分散添加した氧化物粒子が酸化皮膜中に固溶あるいは混入して、皮膜氧化物のイオン欠陥構造などの物性を大きく変化させる結果、皮膜中での拡散イオン種が金属イオンの外向拡散から酸素イオンの内向拡散へ変化して、皮膜形成反応位置が皮膜表面から合金-皮膜界面へ変化するという機構が有力である。しかしながら、希土類元素の固溶あるいは混入によつて皮膜氧化物のイオン欠陥構造など物性が変化したという実測結果はいまだない。筆者らは、希土類氧化物の種類による耐酸化性改善効果の差が皮膜氧化物の物性変化によるものと考え⁴²⁾、その知見を得るため Cr_2O_3 -NiO の電気伝導度に及ぼす各種氧化物添加の影響を検討した結果、低酸素圧における電気伝導度に耐酸化性改善効果に対応するような変化が見られたが⁴³⁾、 Cr_2O_3 のイオン欠陥構造がいまだ明らかでない⁴⁴⁾、さらに詳細な検討が必要である。

最近、Fe-Cr 系合金の表面に希土類氧化物粒子を塗布するだけで、酸化速度と皮膜剥離が著しく低減することが報告されている⁴⁵⁾⁴⁶⁾。代表的な例を図3⁴⁵⁾ および4⁴⁶⁾ に示す。これらの結果は、希土類氧化物の耐酸化性改善効果が、希土類氧化物の添加によつて合金の性質が変化することによるのではなく、皮膜氧化物の物性が著しく変化することに起因するという機構を支持するものと考えられる。しかしながら、図3に見られるように、 MgO 粒子の表面塗布は合金の酸化速度を増大させており、筆者らの分散添加の場合と同様の傾向を示しているが(図1)、 CeO_2 の塗布は酸化速度を著しく減少させており、筆者らの結果(図2)と異なっている。筆者らの電気伝導度測定の結果によれば⁴³⁾、 Cr_2O_3 に希土類

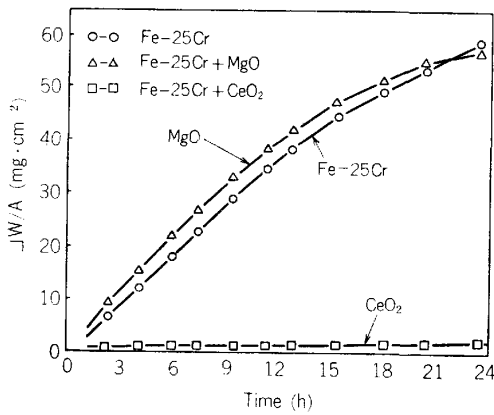


図 3 大気中、1150°C における Fe-25Cr 合金の酸化速度に及ぼす MgO、CeO₂ 粉末表面塗布の影響

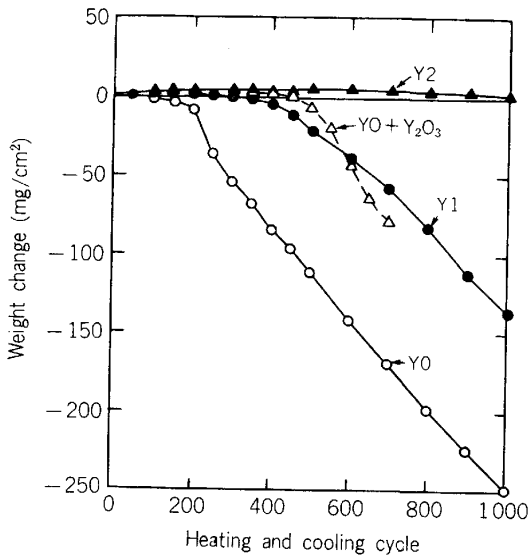


図 4 大気中 1100°C における Fe-26Cr-21Ni-1.8Si 合金の繰り返し酸化に及ぼす Y 添加および Y₂O₃ 表面塗布の影響

化物のみを添加した場合には顕著な差はないが、Cr₂O₃ に NiO と希土類酸化物を複合添加した場合に初めて大きな差が見られるので、Fe₂O₃ を固溶した Cr₂O₃ 皮膜を形成する Fe-Cr 合金の場合と NiO を固溶した Cr₂O₃ 皮膜を形成する Ni-Cr 合金とでは、添加酸化物の効果がまったく異なることも予想される。さらに詳細な基礎的研究が必要である。

高温腐食に及ぼす希土類酸化物の効果を検討した研究は少ない。SEYBOLT は⁴⁷⁾、Na₂SO₄ 存在下での Ni-Cr 合金の高温腐食に及ぼす La, Ce, Gd 添加の効果を、金属添加と酸化物添加の場合について比較している。金属添加の場合にはほとんど効果を示さないが、酸化物の形で添加した場合には、R₂O₂S (R: 希土類元素) を形成して硫黄を固定する作用によって高温耐食性が改善されるという興味ある報告をしている。

後述するように、粉末冶金法による合金製造技術の急速な進歩によって、最近種々の優れた酸化物分散強化型

耐熱合金が開発されており、その分野への希土類酸化物の利用が期待される。さらに系統的な研究が必要である。

3. 機械的性質およびその他に及ぼす影響

3.1 金属状添加の効果

不銹鋼や耐熱合金に希土類金属を添加した場合に、機械的性質や耐食性など種々の性質が改良されることが報告されている。ここでは、それらのうち興味ある結果について述べる。

図 5 に希土類炭化物、窒化物、硫化物、オキシ硫化物および酸化物の標準生成自由エネルギーの温度変化を示す⁴⁸⁾⁴⁹⁾。図より明らかなように、希土類金属と炭素との結合力は比較的小さいが、脱酸、脱硫作用は極めて大である。希土類金属添加による合金の諸性質の変化は、主にこの強力な脱酸脱硫作用に起因すると考えられている。窒素との反応も無視できない。

長谷川らは⁵⁰⁾、各種不銹鋼 (AISI 201, 202, 304, 403) や耐熱合金 (Nimonic 90) への希土類金属-Ca-Si (希土類量 0.15~0.5 mass%) 添加の効果を Ca-Si あるいは希土類金属 (La+Ce) 単独添加の効果と比較した結果、いずれの合金においても熱間加工性、高温靱性および耐粒界腐食性が改善されたが、単独添加の場合よりも希土類金属-Ca-Si 複合添加の効果が大きかったと報告している。これらは、希土類金属添加によつて延伸性硫化物、珪酸塩、アルミナなどの非金属介在物が減少することおよび粒界への有害炭化物の析出が抑制されるためであるとしている。しかし、PRIDANTSEV らは⁵¹⁾、窒素を含有している 0Kh18N5G12AB 合金 (SUS 202

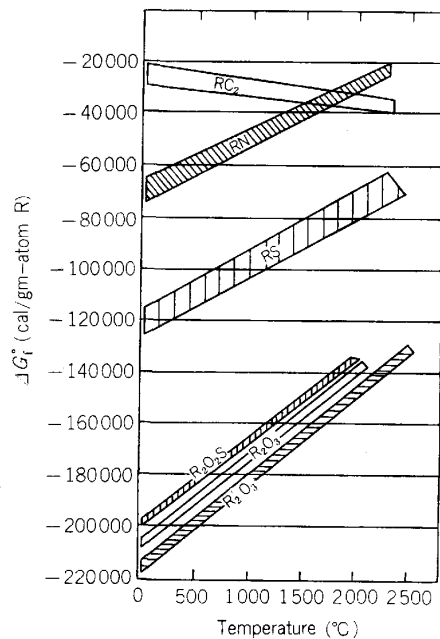


図 5 希土類炭化物、窒化物、硫化物、オキシ硫化物、酸化物の標準生成自由エネルギー

相当)にミッシュメタル (0.02~0.4 mass%) を添加した場合には、室温および高温での引張強度に効果がなく、靱性には有害な効果を示したと報告している。それは Ce や La が合金中の窒素を固定し、非金属介在物の分布や性質が変化したためであるとしている。一方、SHELGAEV らは⁵²⁾、Kh18N10 (SUS 302 相当) に 0.3% のフェロセリウムあるいは 0.18%Ce を添加した場合、高温靱性が改善され、さらに Pb, Bi, S を微量添加した場合には、高温強度に及ぼす Pb, Bi, S の有害な効果が減少すると報告している。

($\gamma + \alpha$)₂ 相組織を有する オーステナイト 系不銹鋼は熱間加工性が悪いので、鍛造、圧延などの熱間加工において疵を発生しやすい。中野 らは⁵³⁾、Fe-24.5Cr-13Ni 合金の熱間加工性が 0.15~0.35% のミッシュメタル添加によって改善されるが、0.25% で最良の結果が得られたこと、すなわち希土類金属には最適添加量があることを報告している。KHASIN らは⁵⁴⁾、0Kh23N18(AISI 314) と Kh23N18(AISI 310 相当) への希土類金属とボロンの効果を比較し、機械的性質およびマクロ組織への影響に差はないが、熱間加工可能温度範囲がボロン処理を施したものより、希土類金属で処理したものの方が拡大したと報告している。

NISHI らは⁵⁵⁾、Hastelloy X, Inconel 600 および Fe-35Cr-40Ni 合金の熱間加工性に及ぼすミッシュメタルおよび Y 添加の効果を高温振り試験によって検討している。一例として、図 6 に Inconel 600 の結果を示す。図より明らかなように、希土類金属微量添加によって熱間加工性が著しく向上するが、過剰添加はむしろ有害である。Ni 基合金では、結晶粒界に Ni₃S₂ のような低融点硫化物を形成するため、熱間加工性が低い。希土類金属を添加すると、前記のように希土類金属は安定で高融点 (~2000°C) の硫化物を形成するので、熱間加工

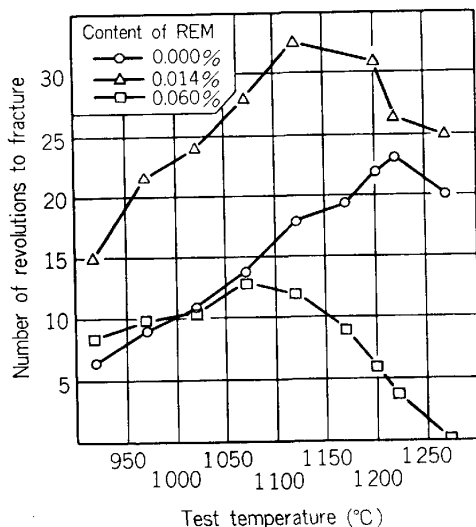


図 6 Inconel 600 の高温靱性に及ぼす希土類金属添加の影響

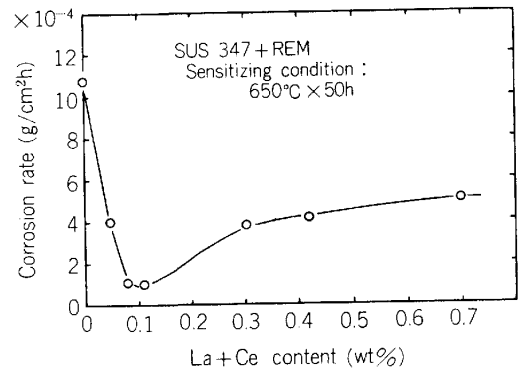


図 7 SUS 347 の刃状腐食速度に及ぼす希土類金属添加の影響

性が改良されるとしている。一方、希土類金属過剰添加による熱間加工性の劣化は、Ni₅R-Ni あるいは Y-Ni-Si の共晶液相の発生によるとしている。

合金のクリープ寿命も、希土類金属の添加によって改善される。BRAUN らは⁵⁶⁾、1Kh23N18L (AISI 310 または 314 相当) に 0.2%Ce を添加した場合、室温での強度に変化は見られないが、650°C での破断寿命は無添加の 1~4 h が 30~34 h に、0.005~0.008%B と 0.12~0.16%Ce とを複合添加すると 100 h まで改善されたと報告している。

IKAWA らは⁵⁷⁾、不銹鋼 (SUS 321, 341) の溶接熱影響部で発生する刃状腐食割れに及ぼすミッシュメタルの効果を検討している (図 7)。図より明らかなように、0.1~0.15% の添加によって腐食速度が著しく減少する。これは希土類金属添加によって MC 炭化物の粒界析出が促進される結果、M₂₃C₆ の析出量が減少することによる。さらに中尾らは⁵⁸⁾、高純度 30Cr-2Mo 鋼溶接部の靱性がミッシュメタルの添加によって改善されることを報告している。これは、溶接時に溶融表面が希土類の酸化皮膜によって覆われるため、脆化の主因となる Cr₂N の析出量が減少することによるとしている。

希土類金属添加が有効であるという多くの報告に反して、効果がないという報告もある。NEMETHY は⁵⁹⁾、不銹鋼 (AISI 310, 316) に 0.2%Ce を添加した場合、熱間加工性、機械的性質、磁気特性、オーステナイト安定性などにまったく変化が見られなかつたと報告している。NEMETHY は希土類金属を鋳型中に添加しているのに対して、他の研究者の場合はいずれもそれ以前に添加しているため、効果の相違はおそらく添加時期の相違に起因するものと考えられる。この結果は、希土類金属が効果を発揮するためには、合金との反応に一定以上の時間を要することを暗示している。

上記のように、効果を得るに必要な希土類金属の添加量、添加方法や金属の種類など技術的な面でも、いまだ不明な点が多い。また熱間加工性、機械的性質、耐食性などに対する希土類金属の影響は、希土類金属の強力な

脱酸、脱硫作用と関連付けて説明されているが、それらの反応についての熱力学的な数値や希土類金属の合金への溶解度など基礎的な面でも不明な点が多い。系統的なデータの蓄積が必要である。

3.2 酸化物分散添加の効果

耐熱合金の主流は、炭、窒化物や金属間化合物を時効析出させた析出強化型合金である。とくに γ' -Ni₃(Al, Ti) 相を多量析出させて強化した Ni 基超合金が最近の中心である。超合金は、火力発電の蒸気タービンやガスタービン、航空機用ジェットエンジンなど過酷な条件下で使用されているが、その運転条件が高温高圧化するほどエネルギー効率が向上するので、ますます高い高温強度と耐食性が要求されている。Ni₃(Al, Ti) は変形応力が温度の上昇にともなう増大し、800~900°C で顕著な極大を示すが、それ以上の温度では強度が低下するだけでなく、合金中で γ' 析出相が成長、凝集粗大化あるいは再固溶し、強度が得られなくなる。したがって、さらに高温での使用に対して酸化物分散強化型合金が開発され注目されている。酸化物分散強化型合金の端緒として開発された TD-Ni や TD-NiCr 合金では、高温強度は向上したが常温特性がかえって低下したため、あまり実用化されなかつた。

最近、機械合金法 (Mechanical alloying) や高温等方圧縮法 (Hot isostatic pressing) など粉末冶金法を利用した新しい合金製造法が開発され、強力な酸化物分散強化型合金が種々開発されている⁶⁰⁾⁶¹⁾。この方法は、カルボニル Ni 粉に Cr 粉および Ni-Al-Ti 母合金粉末を混合し、さらに微細な Y₂O₃ あるいは他の希土類酸化物を約 2 vol% 加えたものを強力ボールミル (Attritor) で長時間攪拌して、酸化物を微細で均一に分布させた粉末を作成し、これを熱間押し出し、熱間加工、熱処理を施して製品とする。粉末冶金法を利用した場合、最終製品に近い形状のもの (Near-net-shape) が得られるので、極めて困難な切削加工に要する費用が著しく削減できるので有利である。

一例として、機械合金法によつて作成した Y₂O₃ 分散強化型超合金 MA 6000E、一方向凝固した铸造超合金 MAR-M200+Hf および TD-Ni の 1000 h 応力破断テストの結果を図 8 に示した⁶²⁾。MA 6000E は、 γ' 相と Y₂O₃ 分散粒子によつて強化したもので、900°C 以上では γ' 析出強化合金 MAR-M200+Hf より高い強度を有し、TD-Ni の 3 倍の強さを示している。

前記のように、高温耐酸化性には Y₂O₃ より他の希土類酸化物の効果が大きであるが、現在開発されているほとんどの分散強化型合金では Y₂O₃ が添加されている。それが cost にのみ起因するのか、Y₂O₃ が分散粒子として他の希土類酸化物より優れているからかは不明である。WILSON らによれば⁶³⁾、Fe-Cr-Al 合金に添加された Y₂O₃ は合金中で Al₂O₃ と種々の複合酸化物(2Y₂O₃·

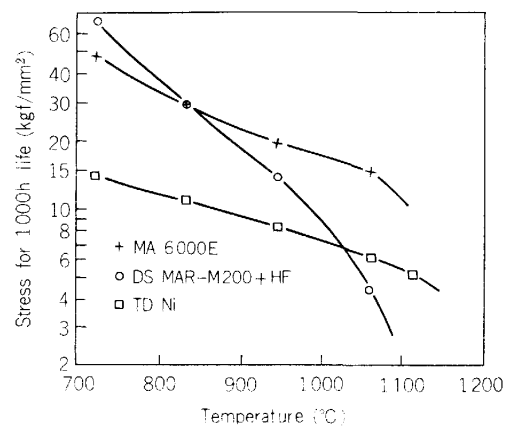


図 8 1000 h クリープ破断応力の比較

Al₂O₃, 3Y₂O₃·5Al₂O₃ など) を形成しており、そのために高温での粒成長が抑制されるとしているが、推論の域を出ていない。この点についても、さらに系統的なデータの蓄積が必要である。

4. おわりに

耐熱合金に希土類元素を添加した場合、高温耐酸化性や機械的性質など種々の性質が改善されることは古くから知られているが、いまだ不明な点が極めて多い。それは検討された合金の種類、組成、条件が著しく異なることや希土類金属が極めて活性であり種々の反応をとるため現象の把握が困難であることにも起因するが、何よりも系統的な研究の不足が主な原因であろう。したがって、さらに多くのデータの蓄積とともに基礎的なデータの集積が必要であると考えられる。本稿の内容については、筆者の不勉強による独断的な個所も多々あると思われるが、読者の方々の何らかの参考になれば幸いである。

文 献

- 1) 塩川二郎: 鉄と鋼, 68 (1981), p. 1065
- 2) 塩川二郎, 足立吟也: 希土類元素の化学 (1974) [化学同人]
- 3) 加納 剛, 柳田博明編: レア・アース—その物性と応用—(1980) [技報堂]
- 4) 田中良平: 機械の研究, 30 (1978), p. 1149
- 5) 例えば吉葉正行, 宮川大海, 坂木庸晃, 藤代 大: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 120
- 6) L. B. PFEIL: U. K. Patent, No. 459848 (1937)
- 7) 深瀬幸重, 遅沢浩一郎, 根本力男: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 40
- 8) 天野忠昭, 矢島聖使, 木村 孝, 齊藤安俊: 防食技術, 24 (1975), p. 19
- 9) 天野忠昭, 矢島聖使, 齊藤安俊: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 1074
- 10) H. NAGAI, T. MURAI and H. MITANI: Trans. JIM., 20 (1979), p. 442
- 11) H. NAGAI, T. MURAI and H. MITANI: 同上, 21 (1980), p. 563
- 12) H. NAGAI and M. OKABAYASHI: 同上, 23 (1982), p. 334

- 13) 例えば T. K. GLASGOW and G. J. SANTORO: *Oxid. Met.*, 15 (1981), p. 251
- 14) J. E. ANTILL, M. J. BENNETT, R. F. A. CARNEY, G. DEARNALEY, F. H. FERN, P. D. GOODE, B. L. MYATT, J. F. TURNER and J. B. WARBURTON: *Corros. Sci.*, 16 (1976), p. 729
- 15) A. KUMAR, M. NASRALLAH and D. L. DOUGLASS: *Oxid. Met.*, 8 (1974), p. 227
- 16) J. K. TIEN and F. S. PETTIT: *Metall. Trans.*, 3 (1972), p. 1582
- 17) 天野忠昭, 矢島聖使, 斉藤安俊: 希土類, 2 (1983), p. 30
- 18) Y. OKANDA, M. FUKUSUMI, S. NENNO and J. B. NEWKIRK: *Metall. Trans.*, 14A (1983), p. 2131
- 19) 中山忠行, 富士川尚男: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 990
- 20) 深瀬幸重, 遅沢浩一郎, 根本力男: 同上, 33 (1969), p. 46
- 21) F. H. STOTT and G. C. WOOD: *Corros. Sci.*, 11 (1971), p. 799
- 22) C. G. GIGGINS and F. S. PETTIT: *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971), p. 1782
- 23) I. A. KVERNES and P. KOFSTAD: *Metall. Trans.*, 3 (1972), p. 1511
- 24) M. J. FLEETWOOD: *J. Inst. Metals*, 94 (1966), p. 218
- 25) I. A. KVERNES: *Oxid. Met.*, 6 (1973), p. 45
- 26) J. STRINGER, B. A. WILCOX and R. I. JAFFEE: 同上, 5 (1972), p. 11
- 27) C. S. GIGGINS and F. S. PETTIT: *Metall. Trans.*, 2 (1971), p. 1071
- 28) H. T. MICHELS: 同上, 7A (1976), p. 379
- 29) F. A. GOLIGHTLY, F. H. STOTT and G. C. WOOD: *Oxid. Met.*, 10 (1976), p. 163
- 30) J. STRINGER and I. G. WRIGHT: 同上, 5 (1972), p. 59
- 31) C. S. GIGGINS, B. H. KEAR, F. S. PETTIT and J. K. TIEN: *Metall. Trans.*, 5 (1974), p. 1685
- 32) I. A. ALLAM, D. P. WHITTLE and J. STRINGER: *Oxid. Met.*, 13 (1978), p. 381
- 33) A. TSUJI: *Metall. Trans.*, 11A (1980), p. 1965
- 34) J. STRINGER, A. Z. HED, G. R. WALLWORK and B. A. WILCOX: *Corros. Sci.*, 12 (1972), p. 625
- 35) F. S. PETTIT and E. J. FELTEN: *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964), p. 135
- 36) D. A. JONES and R. E. WESTERMAN: *Corrosion*, 21 (1965), p. 295
- 37) H. NAGAI, Y. TAKEBAYASHI and H. MITANI: *Metall. Trans.*, 12A (1981), p. 435
- 38) H. NAGAI and M. OKABAYASHI: *Trans. JIM.*, 22 (1981), p. 101
- 39) H. NAGAI, F. KOSHI-ISHI, S. ISHIKAWA and K. SHOJI: 同上, 24 (1983), p. 839
- 40) H. T. MICHELS: *Metall. Trans.*, 8A (1977), p. 273
- 41) H. T. MICHELS: 同上, 9A (1978), p. 873
- 42) 永井 宏: 日本金属学会会報, 21 (1982), p. 973
- 43) 永井 宏, 石川信二, 天野暢也, 庄司啓一郎: 日本金属学会講演概要 (1984・4月), p. 338
- 44) P. KOFSTAD: "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides" (1972), p. 204 [Wiley-Interscience, N. Y.]
- 45) G. M. ECER, R. B. SINGH and G. H. MEIER: *Oxid. Metall.*, 18 (1982), p. 55
- 46) 小林孝雄, 伊藤卓雄, 大林幹男: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 262
- 47) A. U. SEYBOLT: *Corros. Sci.*, 11 (1971), p. 751
- 48) K. A. GSCHNEIDNER, Jr. and N. KIPPENHAN: "Thermochemistry of the Rare Earth Carbides, Nitrides and Sulfides for Steelmaking" IS-RIC-5, Rare Earth Inf. Cent. (1971) [Iowa State Univ., Ames, Iowa]
- 49) K. A. GSCHNEIDNER, Jr., N. KIPPENHAN and O. D. McMASTERS: "Thermochemistry of the Rare Earths", IS-RIC-6, Rare Earth Inf. Cent. (1973) [Iowa State Univ., Ames, Iowa]
- 50) 長谷川正義, 佐野正之, 田辺伊佐雄: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1162
- 51) M. V. PRIDANTSEV, A. I. KONDRAT'EV and B. S. IVANOV: *Izv. AN SSSR. Met.*, 5 (1966), p. 59
- 52) Y. N. SHELGAEV, D. Y. POVOLOTSKII, M. M. SHTEINBERG and I. D. DONETS: *Shal'* (1969), p. 256
- 53) 中野 平, 高田 寿, 成田貴一, 浮橋一義: 鉄と鋼, 48 (1962), S1381
- 54) G. A. KHASIN, S. L. CHISTYAKOV, N. A. ERMANOVICH, S. K. FILATOV and V. Z. YAKOBSON: *Metallurg.*, 13 (1968), p. 14
- 55) Y. NISHI, H. NOMURA and K. SHIRATANI: *Trans. ISIJ*, 15 (1975), p. 531
- 56) M. P. BRAUN, N. P. ALEKSONDROVA and A. P. MARTYENKO: *Liteinoe Proizv.*, 3 (1968), p. 19
- 57) H. IKAWA, Y. NAKAO and K. NISHIMOTO: *Technol. Report Osaka Univ.*, 28 (1978), p. 75
- 58) 中尾嘉邦, 西本和俊, 寺島三夫: 溶接学会誌, 50 (1981), p. 508
- 59) L. NEMETLY: *Tech. J. Jamshedpur. (India)*, 7 (1965), p. 351
- 60) 例えば G. H. GESSINGER and O. MERCIER: *Powder Met. Int.*, 10 (1978), p. 202
- 61) R. L. CAIRNS, L. R. CURWICK and C. D. DESFORGES: *Metall. Trans.*, 6A (1975), p. 179
- 62) S. BENJAMIN: *Seminar Preprints, 1980 Int. Powder Met. Conf.*, Washington D.C. (1980), p. 25
- 63) F. G. WILSON, B. R. KNOTT and J. S. BENJAMIN: *Metall. Trans.*, 9A (1978), p. 275