日本金屬學會誌

B-第15巻 第2號

研 究

高クロム鋼の材質に及ぼす Ti の影響 (I) 13% Cr 鋼の
組織及性質に及ぼす Ti の影響

村上武次郎* 庄子富雄**

Takejiro Murakami and Tomio Shoji: Effects of Titanium upon the Quality of High Chromium Steels (1st Report). Effects of Titanium upon the Microstructure and Some Properties of 13% Chromium Steels. It is well known that on addition of titanium in steels the hardenability decreases and the grain size is refined. The effects are however, different with contents of carbon and other elements. Using high chromium steels with about 13% Cr and different carbon and titanium contents, the transformation point was determined and constitutional diagrams were proposed, by observing the microstructure of specimens cooled from several high temperatures. The change of hardness due to various heat treatments and resistivity for corrosion by HNO_3 and NaCl solutions were studied. Effects of titanium upon these properties were thoroughly elucidated by the constitutional diagrams.

(Received August 9, 1950)

I. 緒 言

鋼に Ti を加えるときは焼入性を減じまたオーステナイト結晶粒を微細化せしむることは既知の事實であるが、その効果は他の成分含量の如何によつて異なる。本研究は Cr 約 13% の炭素量異なる鋼において Ti 含量の組織及び性質に及ぼす影響を研究したものである。

II. 試料の調製

電解鉄及び C 約 0.2% 炭素鋼の金屬クロム (Cr 96%) 及びフェロチタン (Ti 27%) を所要の割合に配合し 35KVA 高周波電氣爐によつて熔製し内徑 30mm の金型に鑄込んで 2 kg の鋼塊をつくり、鍛造して 15mm 及び 8mm 角棒となし、それより種々の試験片を採つた。即ち變態點測定用には 4×70mm の丸棒とし硬度測定及び検鏡用には 15×8×8mm の角棒となし耐酸試験用には 5×30mm の丸棒とした。各試料の分析結果は Table 1 に示す。Ti 含量の増加に従い Al の増加せるはフェロチタン中に多量の Al を含有せるによる。

III. 變態點の測定

熱膨脹計を用いて加熱及び冷却に際して起る長さの變化を測定し變態點を求めた。Fig. 1 は C 0.2% 系の 4 種の鋼の加熱及び冷却曲線を示す。これによつて見れば Ti 量

Table 1

Constituent Mark	C(%)	Ti(%)	Al(%)	Si(%)	Cr(%)
T-0	0.050	0	—	—	13.02
T-1	0.052	0.075	0.085	0.34	*13.00
T-2	0.055	0.26	0.27	0.49	"
T-3	0.057	0.42	0.25	0.41	"
T-4	0.052	0.64	0.33	0.59	"
T-5	0.055	1.20	0.53	0.75	"
T-11	0.100	0.21	—	—	12.93
T-12	0.090	0.51	—	—	*13.00
T-13	0.083	0.64	—	—	"
T-14	0.085	1.10	—	—	"
T-15	0.100	1.50	—	—	"
T-20	0.18	0	—	—	12.35
T-21	0.19	0.22	0.16	0.64	13.04
T-22	0.19	0.29	0.19	0.29	13.02
T-23	0.18	0.39	0.20	0.18	13.01
T-24	0.18	0.41	0.20	0.26	12.86
T-25	0.20	0.64	0.35	0.30	12.88

* Not analysed.

を増すに従つて變態點は次第に上昇すると共にその量を減じ Ti 0.39% 以上になると變態を認めざるに至る。また C 0.05% 鋼においては Ti 0.075% においても變態量僅少でその他の試料には全く變態を認めない。

* 東北大學金屬材料研究所 ** 日本金屬工業株式會社

Fig. 1 Dilatation Curves.

Fig. 2 Constitutional Diagram.

も組織成分によつて三つの界域に分れる。即ち Ti 含量低き界域 I においては ($*F + M + Cr_4C + TiC$) より成りそれ

* F はフェライト, M はマルテンサイトを表わす。

より Ti 多き界域 II はマルテンサイトが消失して ($F + Cr_4C + TiC$) となり更に Ti が多い界域 III は Cr_4C がなく ($F + TiC$) より成る。また加熱温度が高くなるに従つて界域 I は廣くなり界域 II は縮小せられ界域 III は少しく擴大す。Photo. 1~3 は各界域の組織を示す。

TiC は一般に非常に細かく 400 倍位では Cr_4C との判別困難であるが硫酸銅鹽酸溶液及び赤血鹽アルカリ溶液で腐蝕し 1000 倍位に擴大すると Cr_4C は着色し TiC は着色しないかまたは淡く着色するに過ぎないから容易に判別することが出来る。

また Ti/C の割合大なるものには TiC の外に TiN が見られる。

この兩者は多少固溶するらしく TiN は黄色の角張つた結晶であるが TiC が固溶すると色が淡くなる。

また Fig. 3 は C 0.2% 鋼の Ti 量異なるものを種々の温度より水冷し温度による組織の變化を示したものである。Ti 0.4% 以下のものは 1100° 以下において變態を起し γ 相を生ずるけれども更に Ti の多いものは Fig. 1 に見る如く變態を起すことなくまた γ 相を生じないのである。Fig. 2 において加熱温度が昇るに従つて界域 I の廣くなるのは γ 相の量を増すによる。また界域 III が加熱温度上昇に従い擴大するのは Cr_4C の溶解度が増加するによる。

IV. Ti 及び C による組織成分の變化

すべて試料は種々の熱處理を施しその組織を檢鏡した。Fig. 2 はそれぞれ 900° 1000° 及び 1100° より空冷したる試料についてその組成による顯微鏡組織の變化を示す組織圖である。これによつて見れば何れの場合において

Fig. 3 The Microstructure of 0.2% Steels. Water-quenched from High Temperatures.

鋼の焼入による硬化は γ 相の急冷によつて起るので後節に

述べる如く界域 I の組成範囲のもののみが焼入によって硬化し、その他の界域の鋼は焼入硬化を起さない。即ち Ti の添加によって焼入硬化が起り難くなり焼入硬化を起すためには Ti の増すにしたがつて多量の C を要するのである。換言すれば Ti を加うときは TiC となつて析出するため γ 相に溶解する C 量が減じ焼入硬化を減ずるのである。

V. 硬度の變化に及ぼす Ti の影響

A. 焼鈍試料の硬度

Fig. 4 は 900° より爐冷したる試料について組成による

Fig. 4 Hardness of Specimens Furnace-cooled from 900°.

硬度の變化を示す。圖で組成を示す記號の傍に記せる數字はそのダイハース硬度數である。これによつて得た等硬度曲線により Ti 及び C の増すに従つて硬度を増すことが知られる。

B. Ti による焼入硬度の變化

Fig. 5~6 は C 0.05% 及び 0.2% で Ti 含量異なる數種の試料について鍛造焼鈍並に焼入温度による硬度の變化

Fig. 5 Change of Hardness due to Heat Treatments of 0.05%C Steels.

を示す。焼鈍は 900° において 30 分間加熱後爐冷し焼入は各温度より水冷したものである。

C 0.05% 鋼 (Fig. 5) においては Ti を含有しないものは焼入温度 800° 以上で硬度の増加を見るが微量 (0.075%) の Ti 添加によつて焼入硬度の増加が消失する。また

C 0.2% 鋼 (Fig. 6) においても Ti を含有しないものは焼入温度 800° 以上で著しく硬度を増すが Ti 含量を増すに従

Fig. 6 Change of Hardness due to Heat Treatments of 0.2%C Steels.

つて硬度増加の温度が上昇すると共に硬度増加の量を減じ、Ti 0.41% においては焼入温度の如何に拘はらず硬度の増加がない。かくの如く焼入硬化の起らないのは前述の如く高温においても γ 相を生じないためであつて組織圖 (Fig. 2) に示すが如く C 0.05% 鋼においては Ti 0.075% 以上、C 0.2% 鋼においては Ti 0.4% 以上のものは界域 II または III に屬し高温においても γ 相を生じないためである。

冷却速度の影響は C 0.05% 鋼においては冷却速度によつて殆ど硬度に差異ないが C 0.2% 鋼においては Ti 含量の低いものは冷却速度によつて硬度が異なる。Fig. 7 a は C 0.2% 鋼を 1000° より 3 種の冷却速度をもつて冷却した場合における Ti 含量と硬度との關係を示す。この場合においては Ti 0.4% 以下では冷却速度が速ければ硬度が大きいが 0.4% 以上になると Ti を増しても殆ど硬度は變らない。組織圖 (Fig. 2) によつて知られる如く Ti 0.29% までは Ti を増すに従つて γ 相の量を減じそれ以上になると高温においても γ 相を生じないためである。

また Fig. 7 は C 0.2% 鋼を種々の温度より空冷したる

Fig. 7 Change of Hardness due to Cooling Condition and Ti Contents of 0.2%C Steels.

場合における加熱温度と Ti 含量との關係を示す。これによつて見ると Ti 含量が 0.39% 以下においては、いずれの

加熱温度でも Ti 含量の低い方が硬度高く、また加熱温度の高い程硬度が高いが Ti 0.4% 以上になると Ti 含量並に加熱温度の如何に拘わらず硬度は殆ど一定となる。これは組織図 (Fig. 2) または Fig. 3 によつて明かなる如く Ti 0.39% までは Ti 含量低い方が加熱温度における γ 相の量多くまた加熱温度が上昇するに従つて γ 相の量を増すが Ti 0.4% 以上になると加熱温度を上昇しても γ 相を生ずることなく焼入硬化を起さないためである。

C. Ti による焼戻硬度の変化

Fig. 8 は C 0.05% 鋼を 1000° より空冷しこれを種々の

Fig. 8 Change of Hardness due to Tempering of 0.05% C Steels, Air-Cooled from 1000°.

温度に焼戻したる場合における焼戻温度による硬度の変化を示す。これによつて見ると Ti を含有しない鋼は焼戻温度 500° 以上において次第にその硬度を減ずるが Ti 0.075% 以上のものは焼戻硬度も低くまた焼戻温度が上昇しても殆どその硬度が變らない。これも前述の如くこれらの鋼は高温に加熱しても γ 相を生ずることなく焼入しても硬化しないためである。

また Fig. 9 は C 0.2% 鋼 4 種についてこれを 1000° より空冷したるものを種々の温度に焼戻したる場合におけ

Fig. 9 Change of Hardness due to Tempering of 0.2% C Steels, Air-cooled from 1000°.

る焼戻温度による硬度の変化を示す。これによつて見れば Ti 0.29% 以下のものは 500° 以上において次第に硬度を減じ、その低下の量は Ti を増すに従つて減ずるが、Ti 0.39% 以上においては焼戻によつて硬度の變化がない。これも前述の如く Ti 0.29% 以下のものは焼入温度において γ 相を生じ焼入硬化を起すけれども Ti 0.39% 以上

のものは高温に熱しても γ 相を生ずることなく焼入硬化を起さないためである。

VI. 耐酸性及び耐蝕性に及ぼす Ti の影響

A. HNO₃ に対する耐酸性

30% HNO₃ の沸騰溶液による耐酸性を試験した。試料は 0/4 のエメリー研磨紙で研磨したる後ベンゾール及びエーテルで洗滌乾燥し三角フラスコに入れ 300cc の加熱硝酸中に浸漬し 5, 10, 25 時間の後取出し流水で洗滌乾燥後秤量し腐蝕減量を測定した。この際液の濃度の變化を防ぐため逆流コンデンサーをつけて加熱した。

Fig. 10 a は C=0.2% 鋼を 900° に 30 分間焼鈍し塩冷したる試料を 5 及び 25 時間浸漬したる場合における腐

Fig. 10 The Effect of Ti upon the Corrosion Loss.

蝕減量を示す。これによつて見ると少量の Ti の添加によつて腐蝕減量は急に減小するが 0.4% 以上になると殆ど差がないことが知られる。また Fig. 10 b は 1000° より空冷

Fig. 11 The Effect of Ti upon the Corrosion Loss.

したるもの及びそれを 500° に焼戻したる試料についての試験結果を示す。いずれの場合においても C=0.2% 鋼は Ti 0.4% までは Ti の増すに従つて明かに腐蝕減量を減じそれ以上においてその變化緩慢となる。また C=0.05% 鋼においては Fig. 11 に示す如く 5 時間浸漬では Ti を増

すに従つて次第に腐蝕減量を減ずるが 10 時間浸漬では Ti 0.26% までは Ti を増すに従つて急に腐蝕減量を減じそれ以上になると却つて腐蝕減量を増す。なおここに注意すべきことは Ti 0.4% 及び 0.64% の試料は 5 時間浸漬においては重量増加し 10 時間浸漬では減少することである。重量の増加は試料表面に酸化物が附着するによるもので 10 時間浸漬によつて重量の減少するのは酸化による増量よりも次第に溶解による減少が増加するによると考えられる。また Fig. 2 における 1000° 空冷状態の組織圖と對照すると明かに知られる如く Ti の添加による耐酸性の増加は界域 I の範圍 ($C \neq 0.2\%$ ならば Ti 0.4% 以下) において著しく界域 II 及び III の焼入硬化の起らない組成範圍においては Ti による耐酸性の變化著しくないことが知られる。即ち界域 I においては Ti を増すに従つて Cr_3C の量を減じて TiC の量を増すためフェライトに固溶する。Cr を増し耐酸性を増すのであると考えられる。また Fig. 10 b において見る如く 1000° 空冷試料はこれを 500° に焼戻したもののよりも耐酸性大なるは地に溶解せる Cr の量が多いためである。

またこれ等試料を沸騰硝酸に浸漬するとき Ti を含有しないものは 20 分位で表面が薄黒褐色となるが Ti を含有するものは 1.5~2 時間以上において次第に表面が黒色となる。

B. 食鹽水による耐蝕性

$C \neq 0.05\%$ 試料 3 種 (Ti=0%, 0.075%, 0.64%) 及び $C \neq 0.2\%$ 試料 3 種 (Ti=0%, 0.29%, 0.64%) について 3% 食鹽水を用い室温浸漬試験によつて耐蝕性を試験した。試料は 1000° に加熱し空冷したもので表面は旋削後エメリー

Table 2

C%	Ti%	Decrease in Weight(g)	C%	Ti%	Decrease in Weight (g)
0.050	0	0.0041	0.18	0	0.0012
0.052	0.075	0.0027	0.19	0.29	0.0033
0.052	0.64	0.0006	0.20	0.64	0.0008

紙 0/4 で研磨した。 $C \neq 0.05\%$ 試料 3 種と $C \neq 0.2\%$ 試料 3 種とを各別の容器の食鹽水中に浸漬し前者は 110 時間、後者は 130 時間に亘りその發錆状況を觀察した。いずれの試料においても時間の経過と共に赤錆の増加が見られたが

Ti の多いものは錆蝕の少ないことが認められた。前記浸漬時間の後取出し 30% HNO_3 で赤錆を溶解し重量の減少を測定した結果は Table 2 に示す。Ti の添加は腐蝕減量を減ずることが知られる。

VIII. 總 括

Ti 及び C 含量異なる 13% Cr 鋼について變態點測定並に種々の熱處理による顯微鏡組織、硬度、耐酸耐蝕性の變化を研究し Ti 及び C が 13% Cr 鋼の組織及び諸性質に及ぼす影響を求め炭素含量に應じて適量の Ti を添加するときは 13% Cr 鋼の材質を改善することを明かにした。その結果を總括すると次の通りである。

(1) 變態點は Ti の添加によつて上昇し $C \neq 0.05\%$ 鋼においては Ti 0.075 以上、 $C \neq 0.2\%$ 鋼においては Ti 0.4% 以上になると變態點がない。(2) 900° 1000° 及び 1100° より空冷したる場合における組織成分を示す組織圖を構成し、Ti 及び C による組織の變化を明かにした。(3) 組織圖においてマルテンサイトを含むもの即ち高温度において γ 相を生ずる組成範圍のものは焼入硬化性を有するがそれ以外の組成範圍のものは硬化性がない。(4) Ti の添加によつて焼入硬化性または自硬性が减小し $C \neq 0.05\%$ 鋼においては Ti 0.075% 以上、 $C \neq 0.2\%$ 鋼においては Ti 0.4% 以上になると焼入硬化が起らない。(5) 焼入硬化性を有するものは變態點以上より冷却するときその速度を増すに従いまた加熱温度が上昇するに従い室温硬度が増大するが焼入硬化性を有しないものは冷却速度または加熱温度によつて殆ど硬度の變化がない。(6) 焼鈍試料の硬度は Ti 及び C を増すに従つて次第に増大する。(7) 焼入試料を焼戻するときは焼入硬化性を有するものは焼戻温度 500° 以上において次第に硬度を減じその低下の量は Ti を増すに従つて減ずるが焼入硬化性を有しないものは、焼戻によつて硬度の變化がない。(8) 30% 沸騰硝酸に對する耐酸性は Ti の添加によつて増大する。この傾向は焼入硬化性を有するものにおいて著しい。また一般に焼入試料は焼戻または焼鈍試料よりも耐酸性が大きい。(9) 3% 食鹽水に對する耐蝕性も Ti の添加によつて増加する。

本研究は文部省科學研究費により東北大學金屬材料研究所において研究したもので今井教授の御援助に對し感謝の意を表する。