

炭 化 チ タ ン に つ い て*

(電子顕微鏡による鉄鋼中の非金属介在物の研究—I)

成 田 貴 一**・森 憲 二**

On Titanium Carbide.

(Study of nonmetallic inclusions in iron and steel with an electron microscope—I)

Kiichi Narita and Kenji Mori.

Synopsis:

The titanium carbide in titanium-containing steel was studied with an electron-microscope and by means of electron diffraction. The result was compared with the data of chemical analysis and the crystal grain size of the steel. There were found some close relations among them.

Changes of particle size of precipitates in accordance with different heat-treating temperatures and contents of solutes in the steel were observed. In the steel A ($C=0.085\%$, $Ti=0.22\%$) the particle size of the precipitate was about $100\text{\AA}$ at 900°C and $50\text{m}\mu\sim\mu$ at 1100°C . On the other hand, in the steel B ($C=0.32\%$, $Ti=0.46\%$), several microns particles were observed at various temperatures.

The lattice constant of titanium carbide was decreased gradually from $4.33\text{\AA}$ to $4.27\text{\AA}$, when the temperature rose from 900°C to 1300°C . It was considered that the composition of the carbide was changed with heat-treating temperatures.

There were found a close relation between the crystal size of the steel and the quantity of precipitates. It was presumed that the quantity of precipitated carbide was a dominant factor for the crystal grain size in Fe-Ti-C system.

I. 緒 言

チタン含有鋼は焼ならし温度が 900°C から 1300°C の間において、抗張力、降伏強度、伸び、衝撃値などの機械的性質がいちじるしく変化する¹⁾。また、炭素量に対して4.5倍以上のチタンを含有せしめた鋼においては降伏現象が消失する²⁾。一方チタンは鋼の結晶粒の成長を遅らせることが知られ³⁾、これらの現象はすべて鋼中の炭化チタンの挙動に関係があるといわれている。さらにまた、ガラスライニング用鋼板の発泡防止⁴⁾、チタンを添加したオーステナイト系不銹鋼の粒界腐食防止作用⁵⁾もまた鋼中のチタンの炭素固定作用によるものであるといわれている。

著者の一人は、さきに γ 域における鋼中のチタンと炭素の平衡濃度積を実験によつて求めた⁶⁾が、上記したチタンの諸効果は、鋼中の炭化チタンの析出量とともにその粒子の大きさ、分布、組成などに関係を持つと考えられたので電子顕微鏡による観察および電子回折により、鋼中の炭化チタンの挙動を研究し、その粒子の大きさ、分布などの析出状態および組成を明らかにした。

II. 供試材および実験方法

実験に用いた供試材は、電解鉄に炭素およびチタンを添加し高周波誘導加熱真空炉において溶製したものであり、その成分の分析値はTable 1に示すとおりである。

Table 1. Analysis of steels (%).

Steel	C	Ti	O	N
A	0.085	0.22	0.002	0.0015
B	0.32	0.46	0.0044	0.0013

Table 1に示したA, B二種の鋼を 850°C , 900°C , 1000°C , 1100°C , 1200°C , 1300°C の各温度において2時間加熱したのち水中で急冷し、塩酸で処理し、その不溶性残留物からチタンおよび炭素を定量した。

同時に 900°C , 1100°C , 1300°C から急冷した試料

* 昭和34年11月本会講演大会にて発表

** 株式会社神戸製鋼所中央研究所

を研磨し、10% 塩酸エチルアルコール溶液中で電解腐食し、Carbon extraction replica 法⁷⁾によつて電子顕微鏡および電子回折の試料を作製し、炭化チタンの形態、分布、格子常数などを求めた。

また、真空腐食法⁸⁾により 1100°C, 1200°C, 1250°C における結晶粒度を求めた。

III. 実験結果

(1) 化学分析

A, B 2 種の鋼を加熱処理後急冷し、塩酸で処理した不溶性残留物から定量したチタンと炭素の量を Table 2 に示す。

Table 2 のとおり不溶性残留物中のチタンおよび炭素の量は、鋼 A においては 1000°C から 1200°C の間において急激に減少し、一方鋼 B においては 1200°C 以上において若干減少の傾向が認められる。また、これらの定量値から不溶性残留物中のチタンと炭素の atomic ratio はほぼ 1 であり、高温に到るほど炭素の減少する傾向が認められる。

鋼 A および B のチタンおよび炭素含有量から不溶性残留物中のチタンと炭素の量を減じた値を、鋼に固溶しているチタンおよび炭素の量と仮定して求めた溶解度積と温度との関係を Fig. 1 に示す。この値は沢村、盛⁹⁾および成田¹⁰⁾によつて求められた平衡濃度積の値によく一致している。

(2) 電子顕微鏡による観察

Table 2 の結果から考えて、析出の変化のいちじるしいと考えられる温度の前後および中間の温度、すなわち 900°C, 1100°C, 1300°C において加熱後急冷した試料について電子顕微鏡で観察した。

Photo. 1 に示すように、900°C において加熱処理をおこなった試料は鋼 A, B ともにほぼ均一に分散した析出物の存在を認めることができる。その析出物の大きさは鋼 A, B ともに 1000 Å ~ 数 10 Å であるが、鋼 B においてはさらに大きいものも認められ、長さ 3・5 μ, 巾 1 μ

Table 2. Analysis of the residue treated with hydrochloric acid after quenching from various temperatures.

Temperatures (°C)	Steel A			Steel B		
	Ti(%)	C(%)	Atomic ratio C/Ti	Ti(%)	C(%)	Atomic ratio C/Ti
850	0.217	0.053	0.973	0.459	0.118	1.03
900	0.212	0.051	0.959	0.459	0.118	1.03
1000	0.187	0.044	0.938	0.459	0.115	1.00
1100	0.128	0.030	0.973	0.455	0.111	0.972
1200	0.0195	0.003	0.616	0.442	0.108	0.974
1300	0.0065	—	—	0.409	—	—

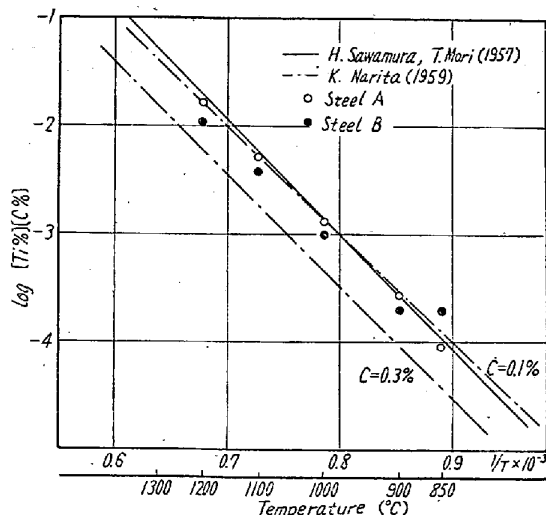


Fig. 1. Relation between $\log [Ti\%][C\%]$ and heat-treating temperatures.

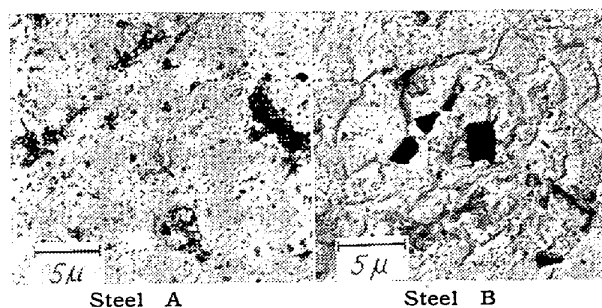


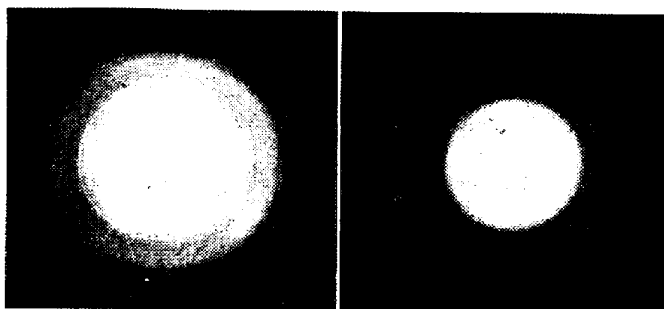
Photo. 1. Electron micrograph of the steel A and B quenched from 900°C.

に達するものも観察された。B においては比較的大きい析出物が抽出のさいに脱落したと考えられる痕跡が多く見出される。

同一試料の電子回折像を Photo. 2 に示す。Photo. 2 から計算した格子面間隔は Table 3 のとおりである。

鋼 B の析出物の格子常数は 4.33 Å であり ASTM の表¹⁰⁾の値に近く、A の析出物の格子常数は 4.31 Å で EHERLICH¹¹⁾ の値に一致する。この格子常数の相違は炭化物チタンが侵入型のペルトライド化合物であり¹²⁾、Table 2 に示されているとおりチタンと炭素の atomic ratio の相違にもとづくものと考えられる。

電子回折による回折環の巾¹³⁾から鋼 A および B の析出物の粒子の大きさはともに 100 Å 程度と考えられ、さきに記した電子顕微鏡像から測定した値と比較して



Steel A

Steel B

Photo. 2. Electron-diffraction pattern of precipitates in the steel A and B quenched from 900°C.

Table 3. Spacings of precipitates in the steels quenched from 900°C (Å)

Hkl	Steel A	Steel B	TiC (ASTM)*	TiC calc**
111	2.48	2.50	2.508	2.490
200	2.16	2.18	2.179	2.157
220	1.52	1.52	1.535	1.529
311	1.30	1.30	1.311	1.301
222	1.24	1.25	1.255	1.245
400			1.086	1.078
331	0.995	0.995	0.997	0.990
420	0.965	0.973	0.971	0.965
422	0.885	0.885	0.884	0.880

* ASTM X ray powder data file

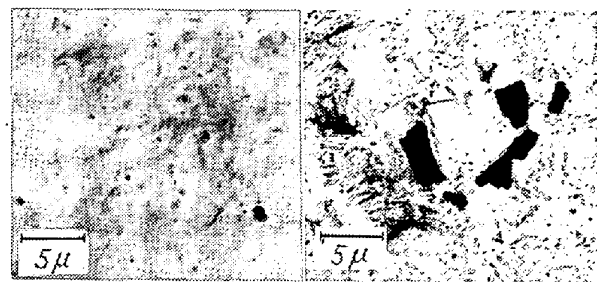
** Calculated from Eherlich's data.

100Å 程度の大きさの粒子の頻度をもつとも大きく、電子回折にもつとも大きく寄与しているためであると考えられる。

1100°C の加熱処理をおこなえば、Table 2 の分析値から考えられるように、鋼Aにおいては塩酸不溶性残留物中のチタンおよび炭素の量は、900°C の場合に較べて約 3/5 に減じているが、鋼Bにおいては減少の割合は少ない。すなわち電子顕微鏡によつて観察される析出物の量は、鋼Aの場合には相当減じていることが予想された。Photo. 3 は 1100°C において加熱処理をおこなった鋼AおよびBの電子顕微鏡像である。A・Bともに析出粒子はその大きさは増加し、数の減少が認められる。

鋼Aの析出粒子は $\mu \sim 50m\mu$ 程度に成長しているが、数の減少がいちじるしい。鋼Bにおいては粒子の成長がいちじるしく、ほぼ μ 程度の大きさとなり数 μ に達するものも認められる。Table 2 の分析値から考えて、鋼Aの場合には炭化チタンの析出量が減少するため粒子の凝集、成長が充分におこなわれないのに反し、鋼Bの場合にはそのほとんどが凝集、成長の過程を経たものと考えられる。

析出粒子の制限視野電子回折から鋼Aの析出粒子の格子常数 は 4.32Å 、鋼Bの析出粒子の格子常数 は 4.35Å



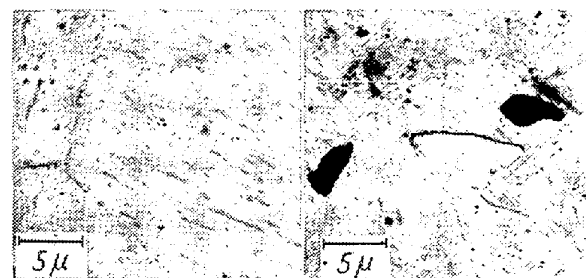
Steel A

Steel B

Photo. 3. Electron micrograph of the steel A and B quenched from 1100°C.

であつた。制限視野電子回折の精度から考えれば 1100°C の加熱処理をおこなった鋼に存在する析出粒子は、900°C の場合と同様のものであるということが出来る。

1300°C において加熱処理をおこなった鋼の電子顕微鏡像を Photo. 4 に示す。1300°C における加熱処理によつて、鋼A、Bともに析出粒子の数はさらに減少し、鋼Aにおいては特有の組織を示すようになるが、鋼Bにおいては析出粒子が減少するだけで 1100°C における加熱処理の場合と相違は顕著ではない。これらの電子顕微鏡像は Table 2 の分析結果とよい一致を示している。



Steel A

Steel B

Photo. 4. Electron micrograph of the steel A and B quenched from 1300°C.

析出粒子の制限視野電子回折によれば、B鋼の場合には格子常数 は 4.27Å であり、Table 2 に示されるとおり析出粒子中の炭素の割合の減少を示すものと考えられる。鋼Aにおいてはその粒子の微小であるためと、分散の疎であるために回折像を得ることができなかった。

(3) 結晶粒度の測定

鋼中の炭化チタンと結晶粒度との関係を求めるために真空腐食法⁹⁾をえらんだ。真空腐食法をえらんだ理由は炭化チタンが鋼の結晶粒度と関係があるとすれば滲炭することにより鋼中の炭化チタンの析出量を変え、不適当であると考えられたためである。

1100°C、1200°C、1250°C における鋼AおよびBの真空腐食後の写真を Photo. 5 に示す。

真空腐食のさいにチタンが残留気体と反応したためか試料表面に多くの黒点が認められ、この黒点の結晶粒度

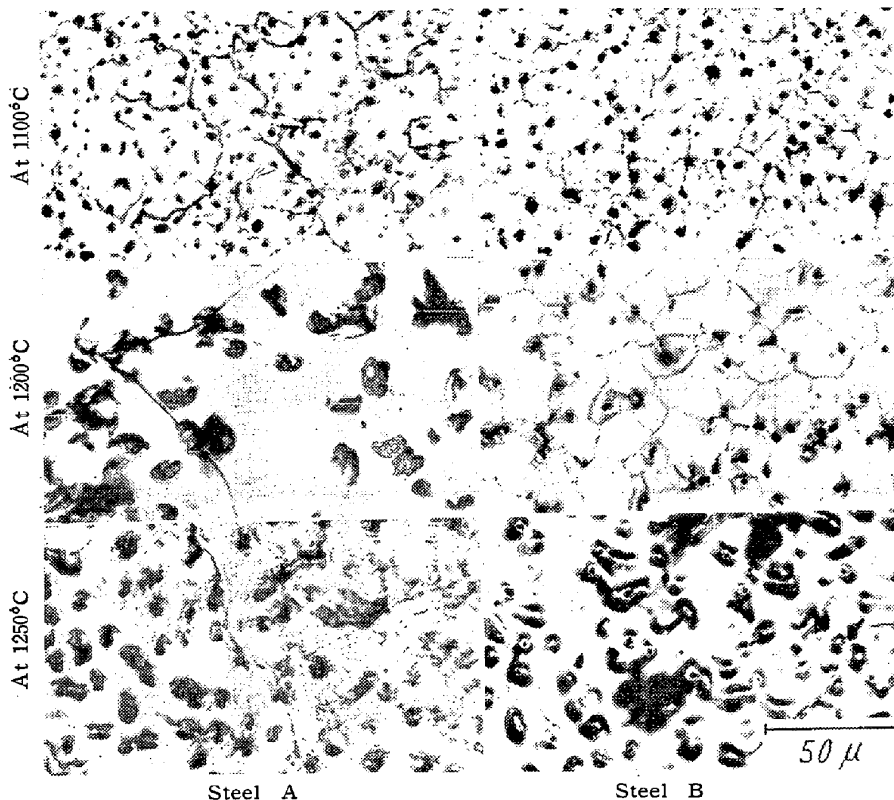


Photo. 5. Crystal growth of steels (by means of vacuum etching).

におよぼす影響は明らかでないが結晶成長の過程は知ることができる。鋼Aにおいては1100°Cでは結晶粒は細かく1200°Cにおいて急激に成長し、鋼Bにおいては1200°Cの場合には1100°Cよりも成長が認められるが未だに細粒であり、1250°Cにおいて急激に生長する。この結晶粒の成長の過程は、Table 2の塩酸不溶性残留物中のチタンおよび炭素量あるいは電子顕微鏡によつて観察した炭化チタンの挙動と正確に一致すると考えられる。測定された結晶粒度と塩酸不溶性残留物中のチタン

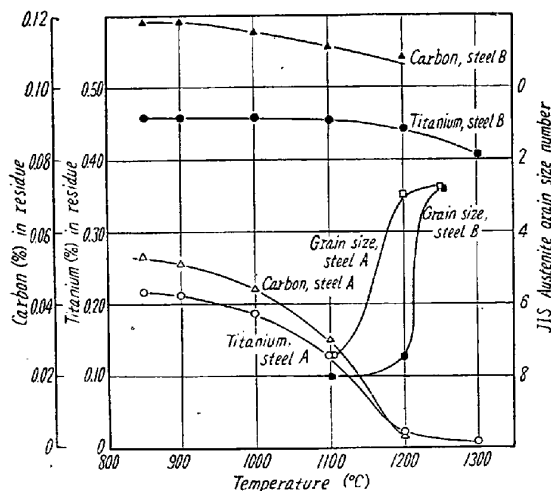


Fig. 2. Relation between the crystal grain of steel and the carbon and titanium contents in the residue.

および炭素量との関係を Fig. 2 に示す。

IV. 考 察

電子回折によつて 900°C においては析出物の格子 常数は $4.31 \sim 4.33 \text{ \AA}$ でありチタンと炭素の atomic ratio がほぼ 1 の炭化チタンに相当する¹¹⁾ が、加熱温度が高くなるにしたがつて格子 常数は小さくなり 1300°C においては制限視野電子回折により鋼中 B に格子 常数が $4.27 \text{ \AA}$ の析出物が認められた。EHERLICH¹¹⁾ によればこの格子 常数は炭素とチタンの atomic ratio C/Ti が 0.3 の炭化チタンに相当し、Table 2 の分析値においてもその傾向が認められるように高温においては析出した炭化チタンの炭素の割合は減少するものと考えられる。一方炭化チタン中に固溶すると考えられる窒素の濃度の割合が増加するにしたがつて、炭

化チタンの格子 常数が減少することが知られている¹⁴⁾。上記した鋼中の炭化チタンの格子 常数の変化が、単に炭素量の減少によるものか、炭素量の減少とともに窒素量が増加しているためであるかは明らかではなく、この点に関しては後日の検討にゆずりたい。

析出した炭化チタン粒子の大きさは、鋼中の炭素およびチタンの含有量によつても相違が認められる。すなわち炭素およびチタンの量の多い鋼 B は A にくらべて粒子が大きい。また、鋼 A、B とともに加熱処理の温度が高くなるにしたがつて炭化チタン粒子は大きくなる傾向がある。このことから考えて、鋼中の溶質の多い場合あるいは高い温度においては、析出する粒子の核の生成する速度よりも粒子の生長する速度が勝るため、析出粒子は平衡濃度積により定められる範囲において生長を続けるが、鋼中の溶質濃度の小さい場合あるいは低い温度においては核の生成する速度が勝るため、析出粒子は生長するに到らず平衡濃度積により定められる範囲において析出粒子数が増加すると考えられる。

鋼の結晶粒度は Fig. 2 によつても明らかであるように、炭化チタンの析出量と密接な関係にあり、析出量の減少にしたがつて鋼の結晶は生長するが、その関係は電子顕微鏡像によつても知ることができる。このことから Fe-Ti-C のような簡単な系においては、鋼の結晶粒度

は炭化チタンの析出量によつて定まると考えてよく、鋼の結晶粒度生長におよぼす炭化チタンの作用として、析出した炭化チタン粒子の結晶粒界移動に対する阻止作用¹⁵⁾が考えられる。

V. 結 言

以上 Fe-Ti-C 系について電子顕微鏡および電子回折を用いてその析出相を研究し、化学分析結果および鋼の結晶粒度と比較した。析出相は比較的低温においては atomic ratio C/Ti=1 の炭化チタンであるが、高温になるにしたがつて格子常数が減少し、析出相中の炭素量も減少する。また析出粒子の大きさは、鋼中の溶質の濃度と加熱処理温度と関係があり、Fe-Ti-C 系の結晶粒度を決定するものは析出相すなわち炭化チタンであることが推察された。

文 献

- 1) E. HOUDREMONT, F. K. NAUMANN und H. SCHRADER: Arch. Eisenhüttenw., 16 (1942), 57
- 2) G. F. COMSTOCK: Proc. ASTM., 43 (1943),

- 521
- 3) G. F. COMSTOCK: Trans. Amer. Soc. Metal 33 (1944), 324
- 4) E. WAINER and W. J. BALDWIN: J. Am. Ceramic Soc., 28 (1945), 317
- 5) E. C. BAIN, R. H. ABORN and J. J. B. RUTHERFORD: Trans. Am. Soc. for Steel Treating 21 (1933), 481
- 6) 成田貴一: 日本化学雑誌, 80 (1959), 266
- 7) R. M. FISHER: ASTM Special Technical Publication, No. 155 (1954), p. 49
- 8) 佐々木申二, 岸本長彦, 上田隆三, 黒田 徹, 岡本 一: 日本金属学会誌, 16 (1952), 165
- 9) 沢村 宏, 盛 利貞: 鉄と鋼, 43 (1957), 31
- 10) "ASTM X ray powder data file", 6—0614
- 11) P. EHERLICH: Z. anorg. Chem., 259 (1949), 1
- 12) 桐山良一: "構造無機化学 I" (1952), p. 152, 共立全書
- 13) Z. G. PINSKER: "Electron Diffraction", (1953), p. 201, Butterworth
- 14) G. L. Clark: "Applied X-rays", 4th edition (1955), p. 571, McGraw-Hill
- 15) D. McLean: "Grain Boundaries in Metals", (1957), p. 239, Oxford

高 W-高 Co 高速度鋼における熱処理と炭化物の挙動について*

(電解分離による高速度鋼の炭化物に関する研究—III)

小 柴 定 雄**・木 村 伸***・原 田 英 樹***

Behavior of the Change of Carbides due to Heat-Treatment in the High-W High-Co High-Speed Steel.

(Study on the carbides in high speed steels by electrolytic isolation—III)

Sadao Koshiba, Shin Kimura and Hideki Harada.

Synopsis:

In order to research the carbides reaction in high speed steel, the authors already reported some experimented results on low-W and high-W steel (Tetsu-to-Hagané, (1958), p. 1186, (1959), p. 608).

In this report, a study was made on the chemical composition, the crystalline structure, and the particle size of carbides which had been electrolytically isolated from several heat-treated high-W high-Co high speed steels (X000).

The following results were obtained:

* 昭和34年4月本会講演大会にて発表 ** 日立金属工業株式会社安来工場, 工博

*** 日立金属工業株式会社安来工場