

オーステナイト高 Mn 鋼の炭化物析出におよぼす

微量 V, Ti, Zr 添加の影響*

(オーステナイト高 Mn 鋼の研究—II)

今井 勇之進**・斎藤 利生***

Effect of Small Amount of V, Ti and Zr Addition on Carbide Precipitation in Hadfield Steel Heated after Solution-Treatment.

(Study on austenitic high manganese steels—II)

Yūnoskin Imai and Toshio Saitō.

Synopsis:

Small amounts of V, Ti and Zr addition of Hadfield steels were studied by micrography and dilatometry on isothermal carbide precipitations. By addition of these elements Hadfield steels precipitated carbides quickly and also enlarged the precipitation-temperature ranges. These effects were especially remarkable by addition of Ti or Zr, but the lower side of carbide precipitation line of steels migrated to a higher temperature side by addition of both of these elements. Thus, carbide precipitations at a low temperature range of Ti- or Zr-added steels were decreased than standard steel.

A_{cm} temperature of steels were shifted to a higher temperature by addition of these elements, therefore solution-treatment temperatures of steels, added with these elements, required higher temperatures than the standard steel. Growth rates of pearlitic constituents in steels, added with Ti or Zr, were increased remarkably than that of the standard steel. When non-metallic inclusions were much present in steels, precipitation of pearlitic constituents in steels became quick, and it was presumed that increases of growth rates of pearlitic constituents by addition of Ti or Zr in steels were due to the presence of inclusions, especially nitrides in steels.

Yield strength of steels after solution treatment were improved by addition of each of three elements, without lowering of toughness, but mechanical properties of steels heated after solution-treatment, added with each of three elements, were lowered in a wide temperature range than the standard steel, because carbide precipitations were accelerated by addition of each elements and precipitation temperature ranges were enlarged than that of the standard steel.

I. 緒 言

Hadfield 鋼は溶体化処理状態で抗張力 80 kg/mm²以上が容易に得られ、靱性もきわめて高い長所を有する反面、降伏強度が低い欠点がある。この低い降伏強度を高めるために従来各種の元素を添加する試みが行われてきた。たとえば KRAINER¹⁾は機械的性質におよぼす各種元素の影響を調べ、C 量の増減が降伏強度にいちじるしく影響すること、および 0.52%V, 2.00%Ti, 1.23%Zr などの個々の添加が硬度および降伏強度を増加するが靱性を低下することを報告している。また AVERY & DAY²⁾は各種元素の影響を調べて添加元素としては V がもつても有効であることを示した。さらに錦織³⁾は微量の V,

Ti および Zr をそれぞれ単独に添加した場合、結晶粒度を微細化し、靱性を低下することなく降伏強度を高めることができるとしている。

これらの報告から微量の V, Ti および Zr の添加により Hadfield 鋼の低い降伏強度を改善する効果は期待できるが、元来これらの元素はいずれも強い carbide forming element として知られており austenite を不安定にするため、Hadfield 鋼における炭化物の析出を促進する懸念がある。したがって溶体化処理後の再加熱による炭化物析出におよぼすこれらの元素添加の影響につ

* 昭和 34 年 11 月本会講演大会にて発表

** 東北大学金属材料研究所, 工博

*** 防衛庁所属東北大学金属材料研究所派遣中, 工博

Table 1. Chemical composition of steels tested (%).^{*}

Charge	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Other added element
Standard	1.20	0.24	13.71	0.038	0.010	0.18	0.017	—
V-added	1.26	0.21	13.58	0.033	0.008	0.17	0.019	V 0.22
Ti-added	1.32	0.47	13.81	0.050	0.012	0.13	0.017	Ti 0.18
Zr-added	1.21	0.57	13.84	0.045	0.011	0.14	0.017	Zr 0.06

いて実験を行ない、前報⁴⁾に報告した標準 Hadfield 鋼と比較検討することとした。

II. 試料および実験方法

試料は高周波炉により 20 kg 鋼塊を溶製し、50 mm 角に鍛伸後 20 mm 丸棒に熱延した。さらに丸棒は鍛伸して 12 mm 角、10 mm ϕ および 8 mm ϕ とし、それぞれシャルピー衝撃試験片、引張試験片および検鏡用試験片、膨脹試験片などを作成した。試料の分析結果は Table 1 に示す。

検鏡用試験片の大きさは 10 mm ϕ $\times$ 3 mm 厚、引張試験片は平行部 7 mm ϕ $\times$ 35 mm l のものを使用し、衝撃試験片は前報と同様深さ 3 mm の U ノッチとした。試料の加熱はすべて真空中で行なつたが、恒温加熱の短時間側は鉛浴を使用した。各試料の溶体化処理は、標準鋼では 1050°C $\times$ 1/2 h 水冷で完全な austenite 組織が得られたが、Zr 添加試料はこの熱処理後も未溶解の炭化物の残留が認められ、また V, Ti 添加試料も若干炭化物残留の傾向が伺われたため溶体化温度を高くし 1100°C $\times$ 1/2 h 水冷の処理を行なつた。

炭化物の析出は主として光学顕微鏡により判定しそのほか硬度計、示差膨脹計、弾動磁力計などを利用した。実験の細部は前報⁴⁾の標準鋼の場合とまったく同様である。

III. 実験結果

1. 恒温加熱における析出

溶体化処理後の恒温加熱における炭化物析出におよぼす温度と加熱時間との関係を、前報と同様に測定した。Fig. 1-a は標準 Hadfield 鋼の析出線図を比較のためかかげた。Fig. 1-b ~ d はそれぞれの試

料に対する恒温析出線図である。

各析出曲線の形態は標準鋼と同様な C 曲線で根本的な変化はないが、一見して 3 試料とも炭化物析出の温度域が広く、かつ時間的に早くなっていることが認められる。標準鋼の C 曲線と比べると、V 添加試料は炭化物析

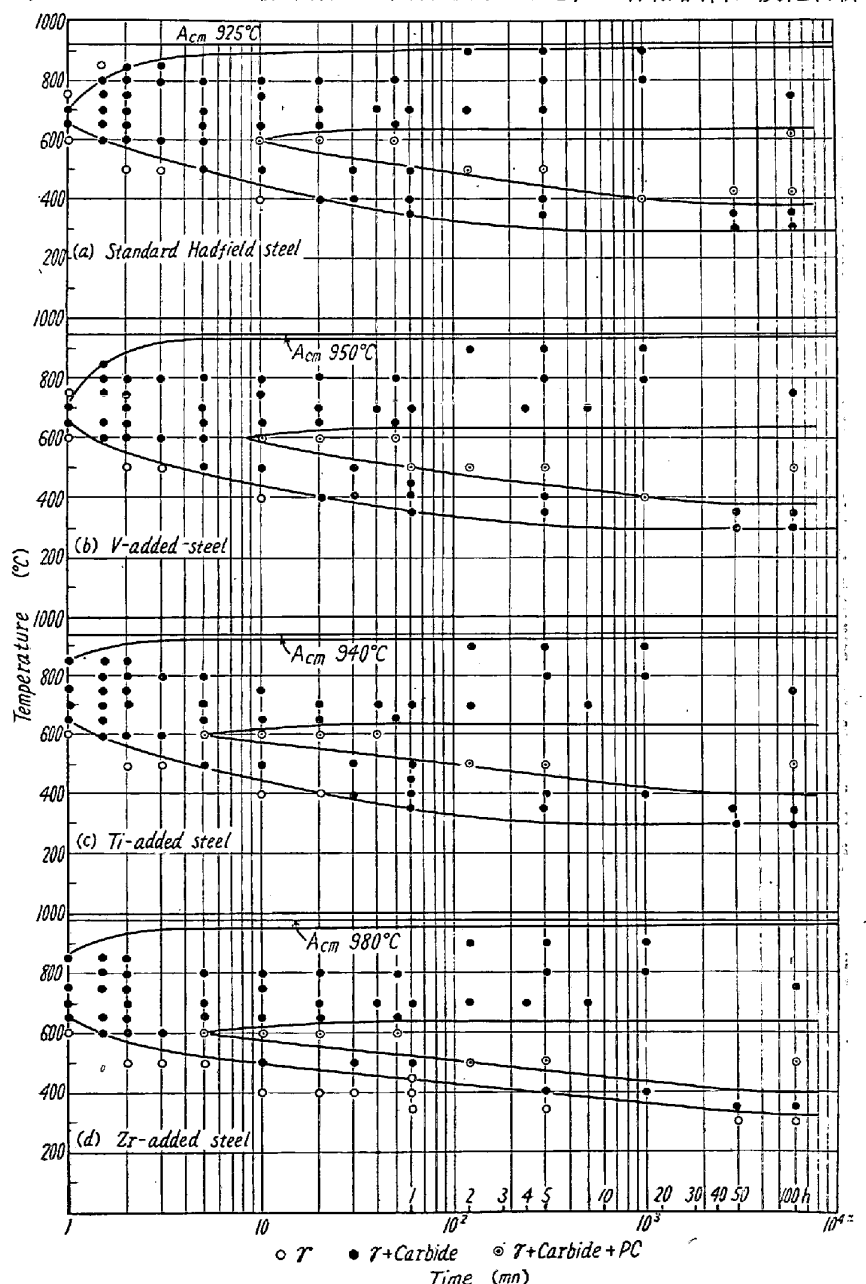


Fig. 1. Isothermal precipitation diagram with steels after solution-treatment.

出線の下側は変化がないが、800, 850°C 付近で析出が早くなり、 A_{cm} 線の上昇に伴って析出線の上側も高温側に移動している。PC析出線は nose の頂点の位置はわずかに移動しているが、析出温度範囲は標準鋼とほとんど同じである。

Ti 添加試料は炭化物析出の下側線は標準鋼と比べてわずかに高温側に移動し、また 700°C 以上の温度における炭化物析出がきわめて早くなり、C 曲線の位置が全体として左側にずれている。PC析出の始りは3者のうちではもつとも早くなっているが、析出温度範囲は標準鋼より却って狭くなっている。

Zr 添加試料は炭化物析出の下側線が高温側に上昇しており、上側線は Ti 添加と同様に 700°C 以上の温度で析出がきわめて早くかつ A_{cm} 線がいちじるしく上昇しているため、析出範囲は高温側に広がっている。PC析出の開始は標準鋼と変りないが、析出温度範囲は Ti 添加と同様に標準鋼よりわずかに狭くなっている。

以上3元素とも添加量は微量にもかかわらず炭化物析出をいちじるしく促進するとともに、析出温度域を広げる影響が大きいことが判る。Vは比較的影響が少なく3者のうちでは標準鋼にもつとも近いが、Ti および Zr は影響が大きく、とくに Zr は A_{cm} 線をきわめて高温側に上昇せしめることは注意を要する。

2. 析出物の形態

析出物の形態は標準鋼と比較して異なるところはない。各試料ともPCの析出開始点は Ti 添加試料がわずかに早く始まるだけでほぼ同じであるにもかかわらず、同一時間経過後におけるPCの析出量は標準鋼と比べて多量の析出が認められる。すなわちPCの核生成の速度はほぼ同じであるが、成長速度はこれら元素の添加により増加することが推察される。Photo. 1 はその例として 600°C に 20mn 保持した試料の組織を示した。

Ti および Zr 添加試料は TiN, ZrN などが組織中に多数散在しているが、PCの析出にさいして結晶粒界と同時にこれらの非金属介在物の周囲にもPCの核を生じてしだいに成長してくる特色がある。したがってこれらの介在物の多いこともPCの析出量が増加する原因となり得ることになる。Photo. 2 にこの例として ZrN 周囲への核生成および成長を示した。

Photo. 3 は 400°C に 16h 40mn 加熱した試料の組織である。標準鋼および V 添加試料では板状炭化物が結晶粒界から劈開面に沿って析出しているにもかかわらず、Ti および Zr 添加試料にはきわめて微量の析出物しか現われていない。すなわち Ti および Zr の添加に

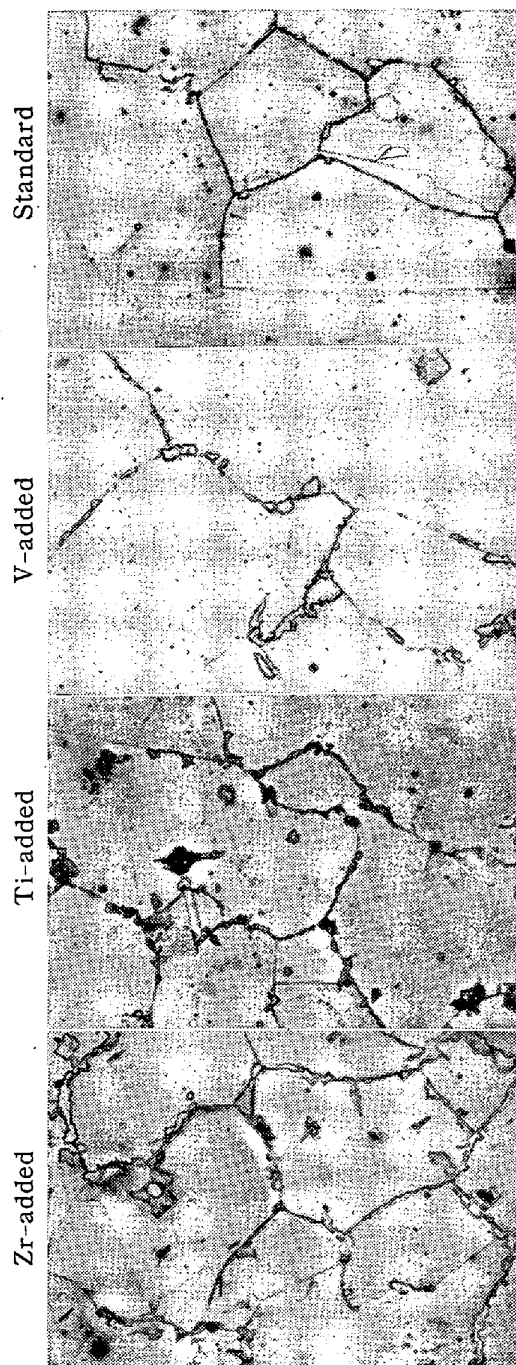


Photo. 1. Microstructure of specimens, heated isothermally for 20mn at 600°C and quenched in water. Electropolished surface. $\times 500$ (2/3)

よりPC析出の下側線は高温側に移動するため、板状炭化物の析出もそれに伴って遅くなり析出量が少なくなっていることが判る。

また、Photo. 4 は 800°C に 1.5mn 保持したもので炭化物析出線が V, Ti, Zr の添加によりきわめて早くなるとともに高温側に移行することを示している。すなわち標準鋼にまだ炭化物の析出がまったく見られないのに対して、V, Ti, Zr 添加試料の結晶粒界にはすでに

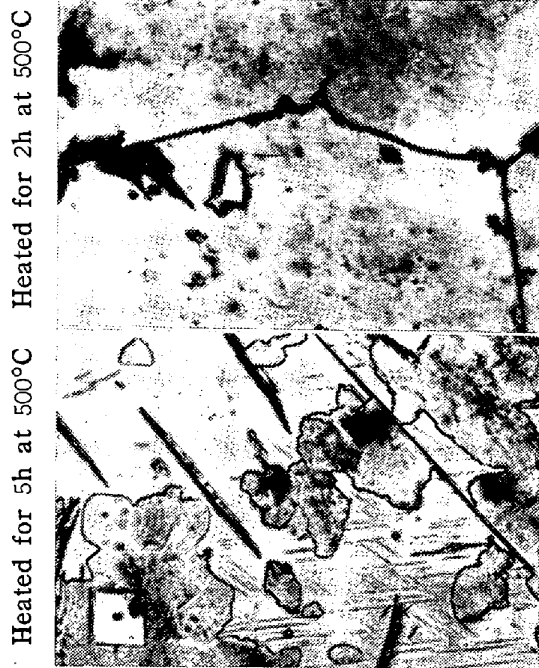


Photo. 2. PC Precipitation at around ZrN in Zr-added steel.
Electropolished surface. $\times 1,500$ (2/3)

相当の炭化物 film の成長が認められる。

3. 連続加熱における析出

溶体化処理後の試験片を示差膨脹計により $3^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ の速度で加熱し、膨脹曲線の変化を標準鋼と比較した結果を Fig. 2 に示した。これら元素の添加により 600°C 付近の収縮がきわめて顕著に現われることが注目される。標準鋼では 500°C で始つて 610°C で終る収縮が、V 添加では $450\sim 620^{\circ}\text{C}$ 、Ti 添加では $450\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、Zr 添加では $480\sim 650^{\circ}\text{C}$ といずれも標準鋼より低温度で始まり、しかも広い温度範囲にわたっている。V 添加試料の収縮量は標準鋼とほぼ同じ程度であるが、Ti 添加試料ではきわめて大きい収縮量を示している。また Zr 添加試料の収縮量は Ti 添加について大きい、収縮の温度範囲は比較的狭い。

この 600°C 付近の収縮は著者らがほかの報告⁵⁾で明らかにしたように、粒界における炭化物 film の形成、成長およびこれに引続く板状炭化物の析出によるもので、とくに後者が収縮の主因をなしている。しかし PC の核生成は板状炭化物の析出とほぼ同時期に始まり成長するのであるが、熱膨脹曲線には大きい変化としては現われない。もつとも収縮量の多い Ti 添加試料では、Fig. 2 の曲線の収縮の途中で明瞭な折点が現われているが、これが PC の析出によるものではないかと推察される。

以上の結果から連続加熱においても V, Ti, Zr の添加が炭化物の析出を促進し、析出域を広げると同時に析出

Standard

V-added

Ti-added

Zr-added

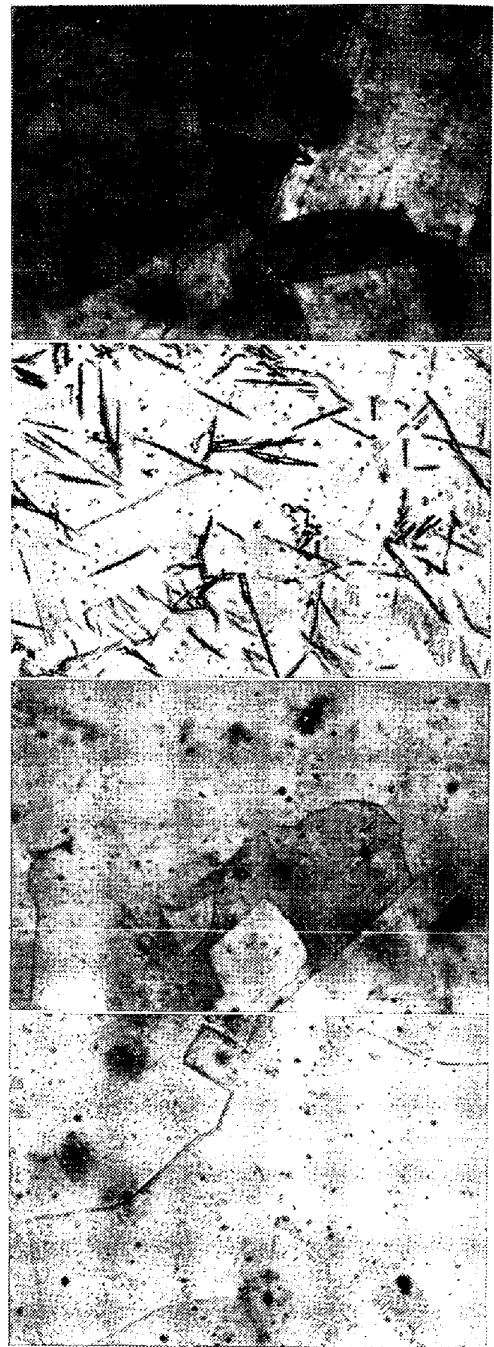


Photo. 3. Microstructure of specimens heated isothermally for 16h 40mn at 400°C and quenched in water.

Electropolished surface. $\times 500$ (2/3)

量を多くすること、およびこれらの効果に対してとくに Ti の添加の影響がいちじるしいことなどが認められる。またこの結果は恒温加熱の場合 Ti, Zr が炭化物の析出を促進する影響とよく一致した様相が得られている。

4. 恒温加熱による ϵ 形成

恒温析出がもつともいちじるしいと推定される温度に長時間保持して、多量の炭化物および PC が存在する試料について同じく $3^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ の速度で加熱して膨脹曲線の変化を調べた。標準鋼でもつとも PC の成長速度の大

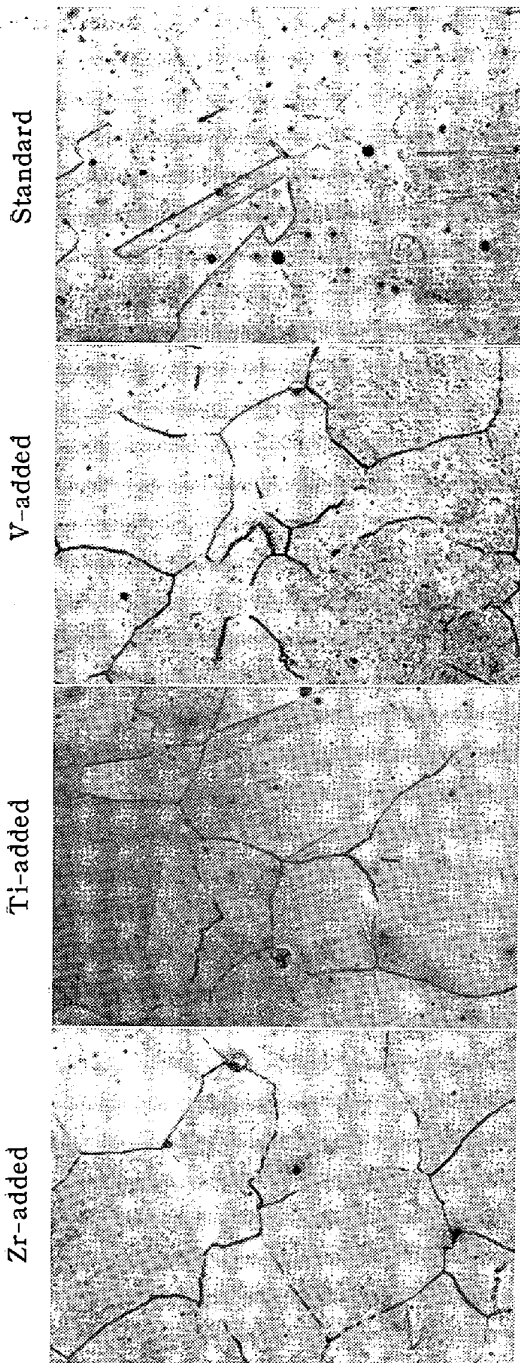


Photo. 4. Micro structure of specimens heated isothermally for 1.5mn at 800°C and quenched in water.

Electropolished surface. $\times 500$ (2/3)

きい温度は 500°C 付近と見なされる⁶⁾ので、500°C に 100 h 保持後水冷した試料について測定した結果は Fig. 3 のごとくである。各試料の顕微鏡組織はいずれも多量の PC すなわち α + 炭化物と、matrix の γ が冷却間に ϵ に変態した 3 相組織である。

Fig. 3 において、200~300°C 間に見られる大きい膨脹は $\epsilon \rightarrow \gamma$ の変態である⁵⁾。ここでこの変態の膨脹量が標準試料および V 添加試料において大きく現われてお

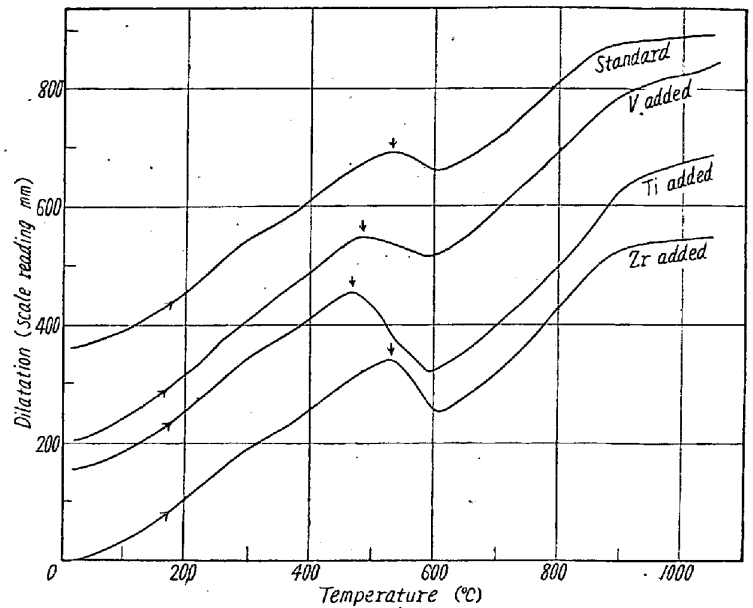


Fig. 2. Heating dilatation curves for solution-treated steels.

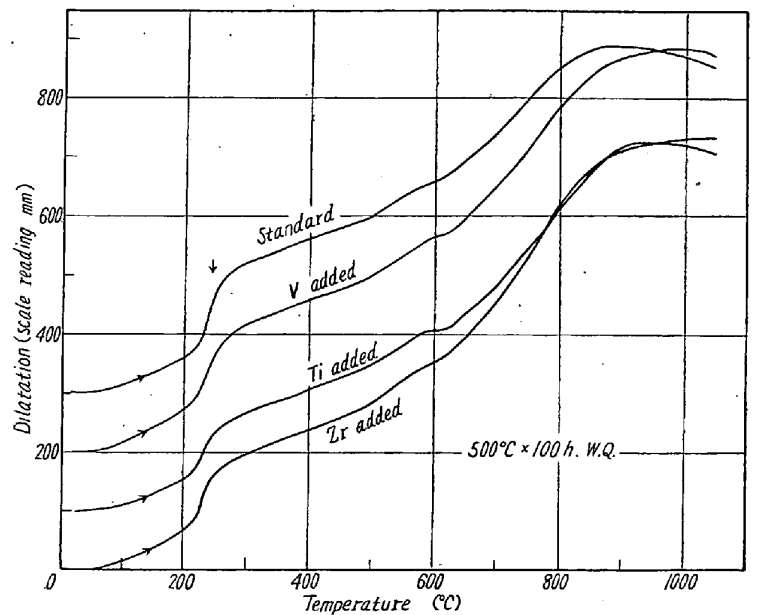


Fig. 3. Heating dilatation curves for steels, isothermally heated for 100h at 500°C and quenched in water.

り、Ti および Zr 添加試料はかえって少なくなっていることが判る。これは Ti, Zr 試料の 500°C 保持間における炭化物および PC の析出量が標準鋼や V 試料に比べていちじるしく多く、matrix の γ の量が減ってきたために常温で存在する ϵ の量が少ない結果となつたものである。標準試料の恒温加熱による相変化についての著者らの研究結果⁷⁾によれば、500°C に、100 h の保持で常温における ϵ の量は max. となり、さらに保持時間が増すとしたいに ϵ の量は減つてることを示し、長期間後には PC だけの組織すなわち α + 炭化物となつて平衡することを明らかにした。これと同様に、Fig. 3 において

標準鋼および V 添加試料は丁度 ϵ 量 max. の位置付近にあるが、Ti および Zr 添加試料はすでに ϵ 量最大の点を過ぎて減少する段階までいたっているものであり、Ti, Zr が炭化物および PC の析出を促進する証拠と見られる。

試みに 500°C に 100 h 保持水冷したほかの試料について、約 1300 gauss の磁場で常温の飽和磁力を測定した結果は Table 2 のごとくで、標準鋼と比べて V 試料

Table 2. Magnetic intensity of specimens heated isothermally for 100h at 500°C and quenched in water.

Charge	Deflexion of the mirror (mm)
Standard	21.5
V-added	22.0
Ti-added	26.5
Zr-added	27.3

はほぼ同程度であるが Ti, Zr 両試料は高い磁力を示している。析出した炭化物の Curie 点は多量の Mn が固溶しているため常温以下にあるから、Table 2 に現われている磁性は主として PC として存在する α の量を示すものと見なされ、Ti および Zr 添加試料の PC 析出量が標準鋼と比べて多いことは磁氣的にも認められる。

620°C 付近に現われているわずかな収縮は PC として存在する α の γ への変態と考えられる。700°C を過ぎると炭化物の溶込みが始まるが、溶込温度はいずれも標準鋼と大差はない。前述した各試料の A_{cm} 温度は Fig. 2 および 3 から判定したが、標準鋼の 925°C に比べていずれも上昇しており、とくに Zr 添加試料が 980°C の高い温度であることは Mn 鋼の炭化物 $(Fe, Mn)_3C$ に Zr が固溶するため、これが溶込み難くなることは顕微鏡組織からも肯定される。したがって Zr 含有鋼の溶体化処理には溶体化温度に注意しなければならない。

5. 機械的性質におよぼす影響

溶体化処理状態における機械的性質を比較すると Table 3 のごとくである。標準鋼と比べて抗張力は大差はないが、降伏強度が V, Ti, Zr の添加によりいずれもいちじるしく高められている。また伸び、絞りも標準鋼と比べるとわずかに低くなっているが、衝撃値においては同等あるいはわずかに高い値が得られている。したがって溶体化処理状態ではこれら元素の微量の添加により靱性の低下はわずかにして降伏強度を改善する効果が認められる。またとくに微量 Zr の添加による機械的性質の向上が注目される。

各試料を溶体化処理後 250~950°C の各温度に 1 h 加

Table 3. Mechanical properties of steels after solution-treatment.

Specimen	Yield strength kg/mm ²	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Reduction of area %	Charpy absorbed energy kg-m
Standard	39.4 39.5	101.0 103.1	48.4 50.4	38.1 38.4	18.54 16.65
V-added	46.8 46.1	104.0 102.5	44.8 41.6	32.5 31.4	17.93 17.79
Ti-added	48.8 48.3	115.1 104.7	52.0 46.4	34.9 31.4	18.07 17.08
Zr-added	46.0 45.7	105.1 102.6	50.0 47.2	35.9 27.8	17.22 18.46

熱水冷して、引張、衝撃および硬度の各試験を行なった結果は Fig. 4 および 5 に示した。これらの両加熱後の機械的性質は Fig. 1 に示した各試料の恒温析出曲線の 1 h 加熱に対する断面にそれぞれ対応して変化している。たとえば Zr 添加試料は炭化物析出曲線の下側が著るしく高温側に上昇するため、450°C の加熱においても抗張力、伸び、絞りはなお高い値が保有されているが、Ti, V 添加試料ではすでに相当の低下が見られる。

降伏強度は加熱温度によりほとんど変化はなく、標準鋼に比べて溶体化処理状態における高い値がそのまま、

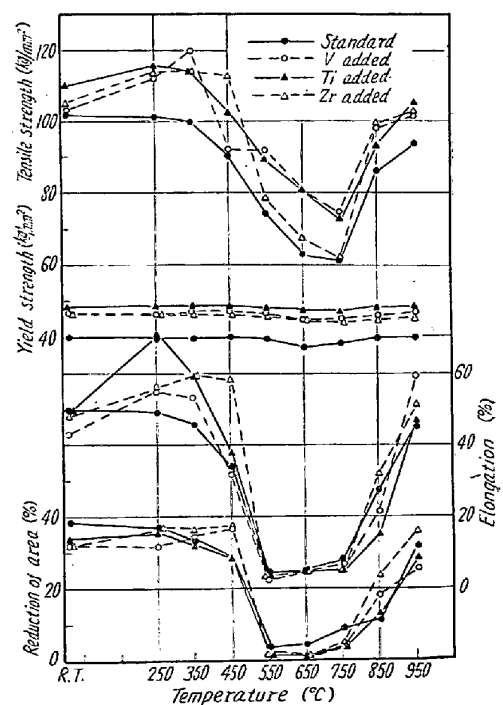


Fig. 4. Tensile properties of steels, heated for 1h at various temperatures after solution-treatment and quenched in water.

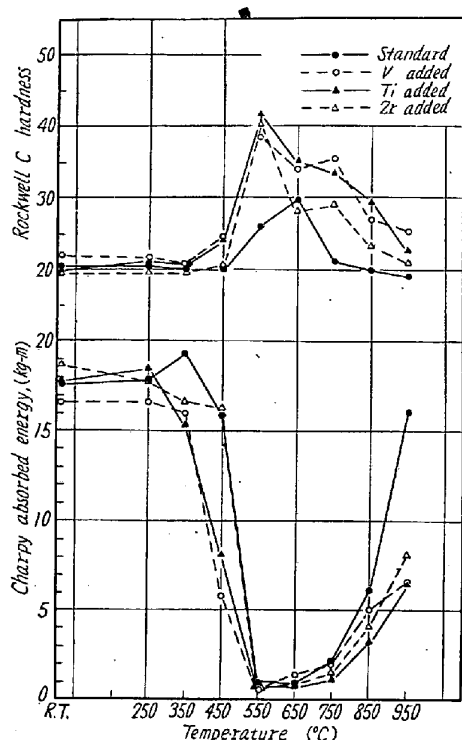


Fig. 5. Hardness and impact energy of steels, heated for 1h at various temperatures after solution-treatment and quenched in water.

続いている。またこれらの試料が 250~350°C の低温加熱域において標準鋼と比べて高い抗張力および伸びを示している特徴が見られるが、この特徴は抗張試験の結果だけに現われ硬度および衝撃値には現われていない。硬度曲線は炭化物析出域全般にわたって標準鋼に比べて硬化量が大きく、また衝撃値曲線においても谷が深く、かつ巾が広がっていることが認められる。前述したとおり V, Ti, Zr 各元素とも析出曲線が高温側に移動して炭化物析出範囲は標準鋼に比べていちじるしく広い温度範囲に広がるため、機械的性質もこれに対応してとくに高温域における硬度の高いことおよび衝撃値の回復が遅いことなどが現われている。またこれら元素の添加により炭化物および PC の析出はいちじるしく促進されるため、析出域内における硬化量は標準鋼に比べていちじるしく多く、これに伴って脆化もいちじるしくなっていることが判る。

IV. 考 察

以上の実験の結果から Hadfield 鋼に V, Ti および Zr の各微量を添加した場合、当初予想したとおり austenite を不安定として炭化物の析出を促進し、かつ析出温度域を大巾に広げることが明らかとなった。一方溶

体化処理状態においてこれらの元素が降伏強度を増加する効果は顕著であつて、添加量は微量にしてしかも靱性の低下はわずかであり、実用上きわめて有利である。とくに V, Ti, Zr の 3 元素の中では、Ti, Zr は炭化物の析出をきわめていちじるしくするが V は比較的その影響が軽く、標準鋼とほとんど同様に扱うことができる点で有利である。また、Zr 添加鋼は炭化物析出曲線が標準鋼に比べて高温側に移行するため、低温加熱による炭化物の析出が標準鋼よりも少ない利点がある。いずれも完全な溶体化処理状態で使用し得る条件では、Ti, Zr 添加鋼がよい性質が得られるから有利である。ただし、 A_{cm} 温度は各試料とも高くなっているから、溶体化処理温度は標準鋼に比べて高くする必要がある。

これらの V, Ti, Zr の添加により得られた効果は、ほかの carbide-forming element を添加した場合も同じように現われることが予想される。たとえば KRAI-NER¹⁾ によれば Hadfield 鋼の降伏点を高める元素として、Mo, W, Si, Cr, Ti, Zr, Ta, V などが示され、Ni, Cu の場合はまったく影響がないかあるいは若干低下するとしている。また AVERY²⁾ などは降伏強度を増加する元素として、V, Mo, Cr, Si を示し、Ni の添加はまったく影響ないとしている。すなわち溶体化処理状態における Hadfield 鋼の降伏強度を高める効果のあるこれらの元素はいずれも carbide-forming element であり、同時に austenite を不安定として再加熱による炭化物の析出を促進することが予想される。一方 austenite を安定化する元素を添加した場合は、降伏強度の改善は期待できないが再加熱による炭化物の析出を妨げる効果を現わすことが推察される。これらの効果はまた Hadfield 鋼の冷間加工による硬化能とも密接な関連性のあることが予想される。

V. 結 言

Hadfield 鋼の溶体化処理後の再加熱による炭化物析出におよぼす微量 V, Ti および Zr 添加の影響について実験した結果以下の結論を得た。

1. V, Ti, Zr 3 元素ともに標準 Hadfield 鋼の炭化物析出をいちじるしく促進すると同時に析出温度域を広げる。とくに Ti および Zr の影響が大きい。Zr は炭化物析出線を高温側に移すため、低温域における炭化物析出は却つて少なくする。

2. V, Ti, Zr とともに添加量は微量であるが A_{cm} 温度を上昇せしめるから、これらの元素を含有した場合の溶体化処理には注意を要する。とくに Zr 添加による

A_{cm} の上昇がきわめて大きく、Zrの固溶した炭化物は溶け込み難いと見做される。

3. Pearlitic constituent の核生成の速さはこれら元素の添加によりわずかの影響しか受けないが、爾後の成長速度はいちじるしく増加し、Ti および Zr 添加においてこの効果は顕著である。

4. 非金属介在物の存在は PC の析出を促進する。Ti および Zr 添加により PC の成長速度が増加するのは、組織中における介在物、とくに窒化物の存在も一因と考えられる。

5. 溶体化処理状態において V, Ti および Zr の添加は靱性をいちじるしく低下することなく降伏強度を増加し、機械的性質を改善する効果が認められる。

6. 溶体化処理後の再加熱状態における機械的性質はこれら元素の添加が炭化物析出を促進しかつ析出温度範

囲を広げるため、標準鋼に比べて劣化の範囲が広くなる。

終りに熱心に実験に協力された中沢巖君に感謝する。

文 献

- 1) H. KRAINER: Archiv Eisenhüttenw., 11 (1937), 279; Stahl u. Eisen, 57 (1937), 1410
- 2) H. S. AVERY & M. J. DAY: Metals Handbook, ASM, (1948), 526
- 3) 錦織: 特許公報, 昭30—4860 (30. 7. 15)
- 4) 今井, 斎藤: 鉄と鋼, 46 (1960) 665
- 5) 今井, 斎藤: 日本金属学会誌, 投稿中
- 6) K. J. IRVINE & F. B. PICKERING: Iron & Steel, 4 (1956), 135
- 7) 今井, 斎藤: 日本金属学会誌, 投稿中
- 8) H. YOSHISAKI: Science Report RITU. A. 6 No. 5 (1954) 469

18Cr-12Ni-2Mo 系耐熱鋼などにおよぼす

P 添加の影響について(その 1)*

(耐熱鋼の性質におよぼす P の影響に関する研究—I)

山中直道**・日下邦男***・外岡 耀***

Effect of P on Properties of 18Cr-12Ni-2Mo type Heat-Resisting Steel (Part I)

(Effect of P on properties of heat-resisting steel—I)

Naomichi Yamanaka, Kunio Kusaka and Akira Tonooka

Synopsis:

Studies were made on the effect of phosphorus on properties of several heat-resisting steels containing 18% chromium, 12% nickel, 2% molybdenum, 0.8% columbium, 0.7% vanadium and 0.2% nitrogen.

The results obtained were as follows:

(1) The phosphorus addition increased the maximum hardness obtained by aging after solution treatment, and decreased the aging time necessary to attain to maximum hardness and accelerated overaging at a temperature higher than 750°C.

As a results of metallographic, electric resistivity and magnetic permeability studies, it was considered that the phosphorus increased the strain energy of the austenite lattice which accelerated the precipitation of chromium carbide particles within austenite grains and hence produced hardening.

(2) The phosphorus greatly improved the rupture strength, but the rupture elongation and the impact value decreased with increasing phosphorus content.

Small addition of boron improved the rupture life and ductility of the 18Cr-12Ni-2.5Mo steel containing 0.148% P. The stress-rupture values of this B-added steel at 650°C were equivalent to hot-cold-worked 19-9DL and Timken 16-25-6 alloys and those at 700°C were higher than hot-cold-worked 19-9DL alloy.

* 昭和 34 年 4 月本会講演大会にて発表 ** 特殊製鋼株式会社, 工博 *** 特殊製鋼株式会社, 研究所