

(1) Mo の添加は Ac_1 を上昇し, Mo および V の組合せ添加によつて冷却変態点は漸次低下する. W, V の変態点におよぼす影響は比較的小さい.

(2) Mo および W の添加によつて低い焼入温度における硬度を高め, 高い焼入温度からの焼入硬度を低下させる. V はその逆の傾向を示す. また Mo および V の適当な配合は焼入温度範囲を拡げる可能性がある.

(3) W, Mo, V の添加によつて焼戻軟化抵抗は増大する. その結果は $Mo > W > V$ の順である.

(4) 合金元素の添加により焼入性は増大するが, とくに Mo の効果は顕著である. Mo と V の組合せ添加は焼入性をかなり改善する.

(5) 変形率試験の結果, V 含有鋼は焼入温度の変化による変形率の変動が少ない. 一方 Mo および W を添加した試料はこの変動が比較的大である.

(6) 変形の絶対量は適正焼入温度を選んだ場合, 合金元素量によつて余り変化しない.

(7) 焼戻の場合, 試料の化学成分によつて残留オーステナイトの分解が 1 段あるいは 2 段に分れる. 第 1 段は約 300°C , 第 2 段は約 500°C に現われるが, W は第 1 段の分解を促進するようである. 一方 Mo-V の組合せ添加は第 1 段の分解を抑制する傾向がある.

(8) W, Mo, V の添加により靱性は余り変化しない. しかし Mo-V の組合せ添加せる試料は抗折力ならびに破断時の撓みを増加した.

(9) W, Mo および V の添加によつて耐摩耗性は改善されるが, その効果は $W > V > Mo$ の順であつた. Mo と V を同時に添加した場合も耐摩耗性を増加する. (昭和 34 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) W. H. Wills: Trans. Amer. Soc. Metals, 25 (1937), 1013.
- 2) J. P. Gill: Trans. A. S. S. T. 15 (1929), 387
- 3) 小柴, 永島: 鉄と鋼, 39 (1953), 31
- 4) 小柴, 清永: 鉄と鋼, 44 (1958), 487
- 5) F. Rapatz (川崎訳): 特殊鋼 136 (昭14, 8 コロナ社)
- 6) 佐藤, 西沢, 村井: 鉄と鋼, 44 (1958), 565
- 7) W. Tofaute, C. Küttner, A. Büttinghaus: Arch. Eisenhüttenw. 9 (1936), 607
- 8) J. p. Gill, et al: Tool Steels (1946-ASM) 282
- 9) J. Frehser, O. Lowitzer: Arch. Eisenhüttenw. 23 (1953), 483.
- 10) 佐藤, 西沢, 石原: 日本金属学会誌 23 (1959), 403

オーステナイト鋼の高温性質におよぼす Ti の影響*

中 川 龍 一**・乙 黒 靖 男**

The Effect of Ti on High Temperature Properties of Austenitic Steel.

Ryuichi Nakagawa and Yasuo Otoguro

Synopsis:

Following the previous report (Tetsu-to-Hagané 45, 1959, 11, p. 1276), the effect of Ti and C on the mechanical properties (such as creep rupture strength, tensile strength and aging hardness) and the microstructure of 18 Cr-12 Ni austenitic stainless steel containing Ti were studied.

The range of the C contents studied was from 0.06% to 0.49%, and that of the Ti contents was from 0% to 1.88%.

With these steels, TiC and $Cr_{23}C_6$ precipitated during aging at 600, 650, 700 and 750°C . The aging hardness increased with increasing C contents and decreased with increasing Ti contents.

When the Ti content was over four times as much as the C content, large granular TiC remained on grain boundaries. It seemed that this structure had a unfavorable effect on the mechanical properties.

* 昭和 34 年 11 月本会講演会にて発表

** 金属材料技術研究所

Precipitates were examined by the same method as described in the previous report. With the specimens with 0.06% and 0.12% of C, X-ray diffraction lines of TiC, TiN, τ phase which seemed Ti sulfide were obtained but with the specimens with higher C contents, TiN and τ phase were not detected.

The tensile strength depended mainly upon the C content dissolved in the matrix.

When the Ti content was about four times as much as the C content, the creep rupture strength was maximum for each C content.

I. 緒 論

前報において 18 Cr-12 Ni オーステナイト鋼の諸性質におよぼす Nb, C の影響を報告したが、本報では同様に Ti, C の影響について、クリープ・ラプチャー強さ、高温、常温引張り強さ、時効硬さ、顕微鏡組織、試料の電解残渣の X 線回折による析出物の解明と上記機械的性質との関係を調べた。

II. 試 料

試料は C 量 0.05, 0.1% のグループに対しては Ti を 0, 0.5, 1.0, 1.5% 添加し、0.25, 0.35% のグループに対してはさらに 2.0% Ti を含む試料を追加した。なお C の影響を調べるため、0.4% C, 1.0% Ti, 0.5% C, 1.5% Ti の 2 種類の試料を加えた。試料の化学組成を Table 1 に示す。分析値は目標成分より C はやや高く、Ti はやや低い。

試料は 10kg 高周波溶解炉で 6kg 溶製し、80mm ϕ $\times$ 120mm の鋼塊に鋳造、黒皮を旋削後、クリープ・ラプチャー、引張試験片用には 15mm ϕ の丸棒に、硬さおよび顕微鏡組織用には 10mm 角に熱間鍛造した。各試料は 1100°C $\times$ 1h の溶体化処理を行なった。

III. 実験結果および考察

a) 時効硬さ

時効は上記溶体化処理後、600, 650, 700, 750°C で 1000 h まで行なった。全体的な硬さは C 量の増加とともに高く、Ti 量の増加とともに減少する。0.06%, 0.12% C グループに対しては、その 1 例として 0.12% C グループの試料 T17, T20 の時効曲線を Fig. 1 に示すが、時効温度による硬さの差はあまりないが高温の方が

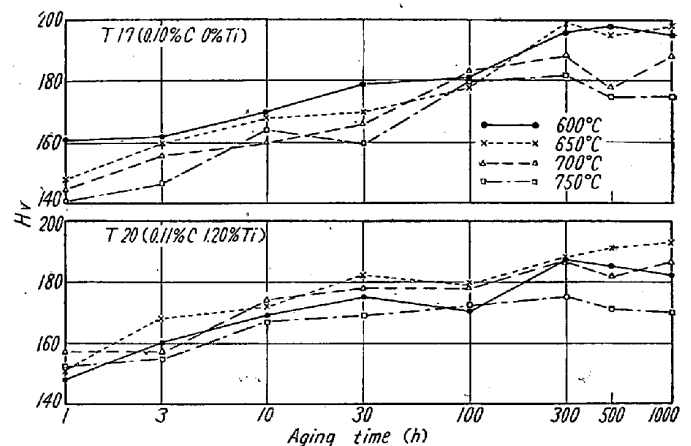


Fig. 1. Aging hardness of T17 and T20 specimens.

Table 1. Chemical composition.

No.	C%	Ni%	Cr%	Ti%	Mn%	Si%	N% sol.	N% insol.
T 1	0.24	11.97	19.04	0	1.99	1.04	0.0310	0.0006
T 2	0.26	11.65	17.85	0.27	2.05	0.97	0.0099	0.0141
T 3	0.26	11.57	17.67	0.84	2.18	1.08	0.0039	0.0076
T 4	0.25	10.77	18.10	1.34	2.06	1.16	0.0018	0.0064
T 5	0.24	11.43	18.69	1.66	1.98	1.08	0.0020	0.0112
T 6	0.40	11.23	17.95	0	2.02	0.97	0.0242	0.0002
T 7	0.34	11.65	18.86	0.41	2.04	0.80	0.0076	0.0079
T 8	0.37	11.05	18.56	0.88	2.26	1.07	0.0044	0.0081
T 9	0.31	10.96	18.00	1.36	1.97	1.13	0.0027	0.0161
T 10	0.35	10.93	19.10	1.87	1.96	1.05	0.0029	0.0178
T 11	0.42	11.49	18.29	0.93	1.99	0.97	0.0014	0.0066
T 12	0.49	11.05	18.42	1.40	2.57	1.17	0.0013	0.0072
T 13	0.06	11.85	18.26	0	1.79	0.99		
T 14	0.07	11.86	17.81	0.35	1.83	1.00		
T 15	0.06	11.92	18.05	0.69	1.81	1.04		
T 16	0.06	11.86	18.41	0.78	1.84	1.05		
T 17	0.10	12.01	18.42	0	1.82	0.99		
T 18	0.14	11.84	18.01	0.43	1.83	1.02		
T 19	0.13	11.52	18.36	0.76	1.82	1.04		
T 20	0.11	11.77	17.92	1.20	1.80	0.99		

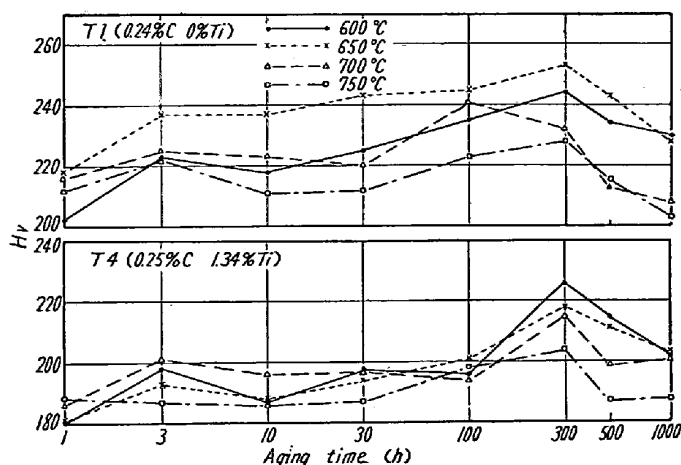


Fig. 2. Aging hardness of T1 and T4 specimens.

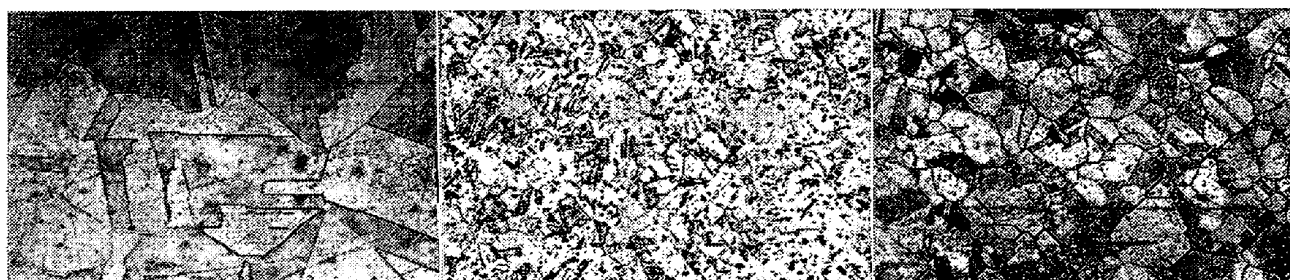
僅かに低いようである。硬さの上昇は 300h まで継続している。300h から 1000h まではほぼ平坦かやや降下している。硬化量は Ti % の増加に伴い減少する。したがって Cr_{23}C_6 による析出硬化の方が顕著であると思われる。高 C グループに対しては、Fig. 2 に 0.25% C グループの試料 T1 と T4 の時効曲線を示すが、硬さは 300h までは増加するが、その後は減少している。これは低 C グループに比べ、高 C グループでは析出物の量が多く、析出物の凝集が早く行なわれるためと考えられる。硬さの上昇の割合は Ti を含まない T1 と 1.34% Ti を含む T4 とはほぼ等しいが、 Cr_{23}C_6 による前者の硬さが漸増するのに比べ、後者は 100h 付近までは

ほとんど変化せず 300h で硬化する。0.35% グループは 0.25% C グループに比べ、全体的な硬さは高いが、 Cr_{23}C_6 の凝集のためか硬さの上昇の割合は少い。特に 600, 650°C では硬さの上昇は比較的顕著であるが、700, 750°C ではほとんど変化はない。一般的にいつて、時効硬さは C による影響が顕著であり、Ti 量の増加に伴う他の C 量の低下によつて、 Cr_{23}C_6 の析出量が減少し硬さも低下する。

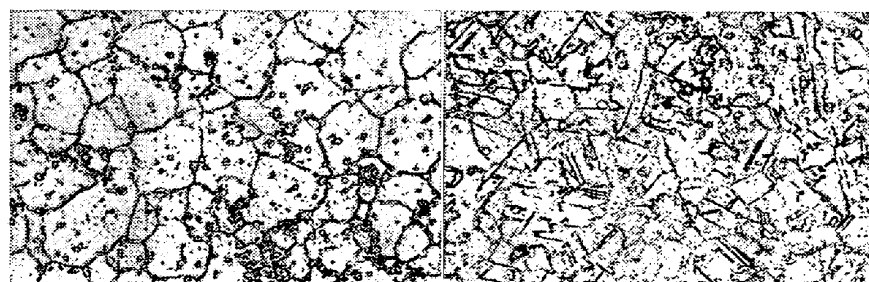
b) 顕微鏡組織

結晶粒は Ti の添加により微細化されるが、0.06% C グループでは Ti 添加による微細化の程度は少なく、Photo. 1 (a) (b) に示したように、0.12% のグループではいちじるしい。しかし C 量の高いグループでは Ti % の変化による結晶粒の相違はあまり大きくない。また同一 Ti 量の T16, T19 を比較した場合、高 C 量の T19 の方が結晶粒は微細である。溶体化処理のままで、各グループとも相当量の TiC (TiN, τ 相を含むと思われる) が残存しており²⁾³⁾⁶⁾、その量も Ti% とともに増加する。残存 TiC は全体に均一に分散しておらず部分的に集まっている。低 C グループでは Cr_{23}C_6 は Photo. 1 (c) より分るように粒界に沿つて析出する傾向が強く⁴⁾、それは高 C グループでも Ti% が多く TiC 形成による地の C 量の少い試料についてもいいうる。

0.25, 0.35% C グループでは、1100°C×1h の溶体化処理の状態に残存 TiC は非常に多い。また Ti の少い試料では冷却中に相当量の Cr_{23}C_6 が粒界、粒内に微



(a) T17 1100°C×1h→W.Q. ×200(6/10) (b) T20 1100°C×1h→W.Q. ×200(6/10) (c) T16 1100°C×1h→W.Q. ×200(6/10)



(d) T5 1100°C×1h→W.Q. 700°C×100h aging ×500 (6/10) (e) T3 1100°C×1h→W.Q. 700°C×100h aging ×500 (6/10)

Photo. 1. Typical microstructures of the specimens. (T17, T20, T16, T5 and T3)

細に析出するようである。 Cr_{23}C_6 は Ti 量が TiC を形成する Ti/C の理論値 4 以上では極めて少なく、Ti 量の最も多い試料では認められない。溶体化処理で固溶しない TiC は時効後も Photo. 1(d) に観察されるように、主に粒界に集まつて残存し、その量は Ti 量とともに増加し特に Ti/C 4 以上でいちじるしい。Photo. 1(e) に見られるように Ti/C 約 4 の試料ではこの組織はきわめて少い。

この組織は機械的性質に悪影響をおよぼすものと思われる。なお数種の試料について溶体化処理のまま、650°C 100 h, 500 h 時効後の試料を 10% HCl エチルアルコール溶液中で電解分離し³⁾⁵⁾、残渣の X 線回折を行なった結果、0.06% 0.12% C グループに対する同一 Ti% (0.76%) を有する試料 T15, T19 には TiC, TiN, τ 相 (Ti の硫化物と思われる⁵⁾)、 Cr_{23}C_6 が認められた。溶体化処理のままの状態では TiC, TiN, τ 相が存在するが Cr_{23}C_6 は C 量の高い T19 にきわめて弱い回折線ではあるが僅かに観察される。 τ 相, TiN は C 量の低い T15 の方が量的に多い。さらに C 量の高い 0.25%, 0.35% のグループの試料には TiN, τ 相の回折線は認められない。Fig. 3 に低 C グループの試料 T15 と T19 の電解残渣の回折線の 1 例を示す。 Cr_{23}C_6 は T15 については、650°C, 100 h 時効後の試料には存在するが、500 h では量的に減少している。しかし T19 は 500 h でさらに増加している。

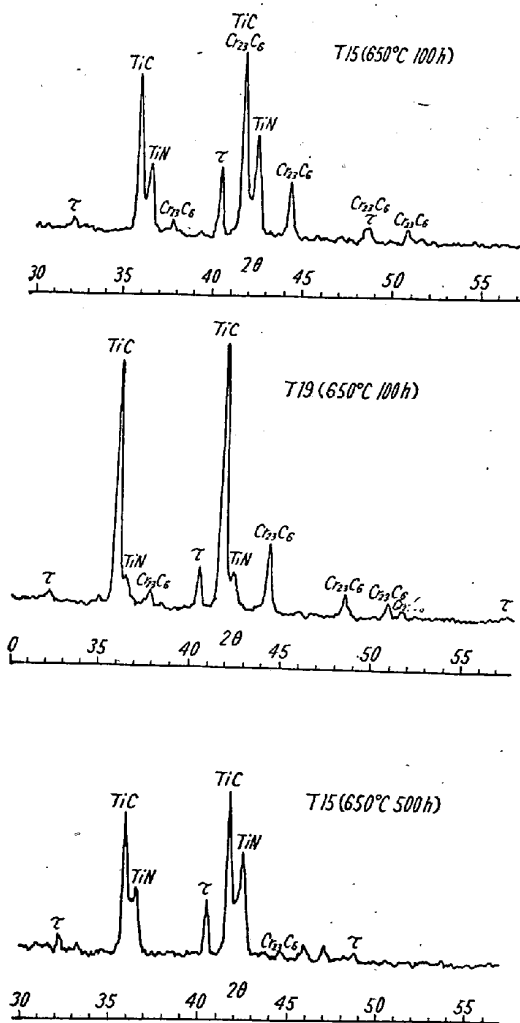


Fig. 3. X-ray diffraction lines of the precipitates of T15 and T19 aged at 650°C.

0.25%, 0.35% C のグループに対しては、T2, T12 ともに溶体化処理のままの状態、 Cr_{23}C_6 と TiC が存在する。不溶性 N の分析結果から分るように TiN の存在は充分考えられるが、量的にきわめて少いためか、回折線は認められない。Fig. 4 に 650°C, 100 h 時効後の T2, T5 の電解残渣の回折線を示したが、これからも分るように、同一 C 量の試料を比較した場合、Ti の増加に伴い Cr_{23}C_6 の回折線は弱くなり、C 量に比べ過剰の Ti を有する試料 T5 には Cr_{23}C_6 の回折線は認められない。

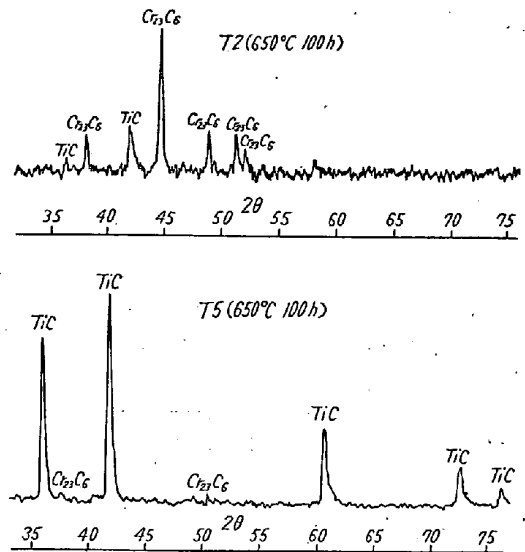


Fig. 4. X-ray diffraction lines of the precipitates of T2 and T5 aged for 100h at 650°C.

c) 引張強さ

引張試験は常温および、500~800°C の間で 100°C おきの温度に 20mn 保持後引張速度 11.29mm/mn で行なった。破断に要した時間は約 1mn 30s である。試験機はオルゼン型 2t 万能試験機で高温引張 1 号試験片を使用した。

Fig. 5 に各 C グループで、各 Ti% に対し、引張強さおよび伸びと温度との関係を示す。温度による引張強さの減少の程度は C 量の高いグループほど大きい。すなわち 800°C では C 量による差はほとんどないが、低温になるにしたがいその差は大きくなる。Ti 量による引張強さの変化は、低温では (500, 600°C), Ti% の増加に伴い引張強さは減少する。700, 800°C では温度の高いため、Ti% による差はほとんど認められない。伸びは 500~600°C で減少する傾向があるが、C 量の高いグループはその傾向が比較的弱く、C 量の低いグループでその現象はいちじるしい。

Fig. 6 に各温度での C 量と引張強さの関係を 2 種類

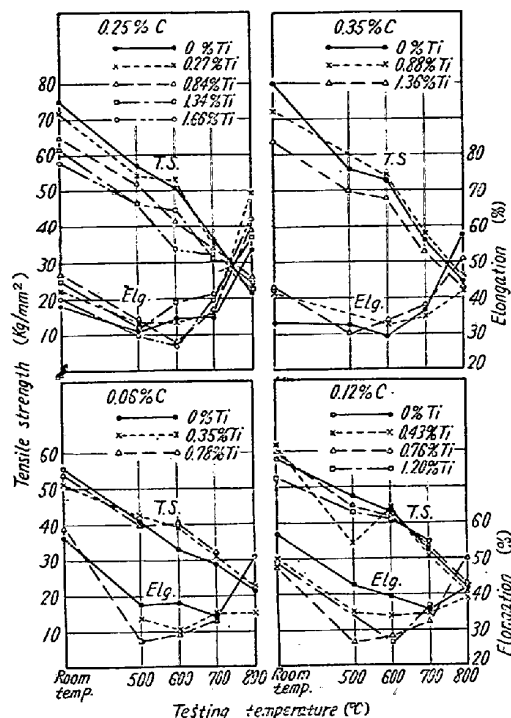


Fig. 5. Relation between tensile strength and elongation and temperature.

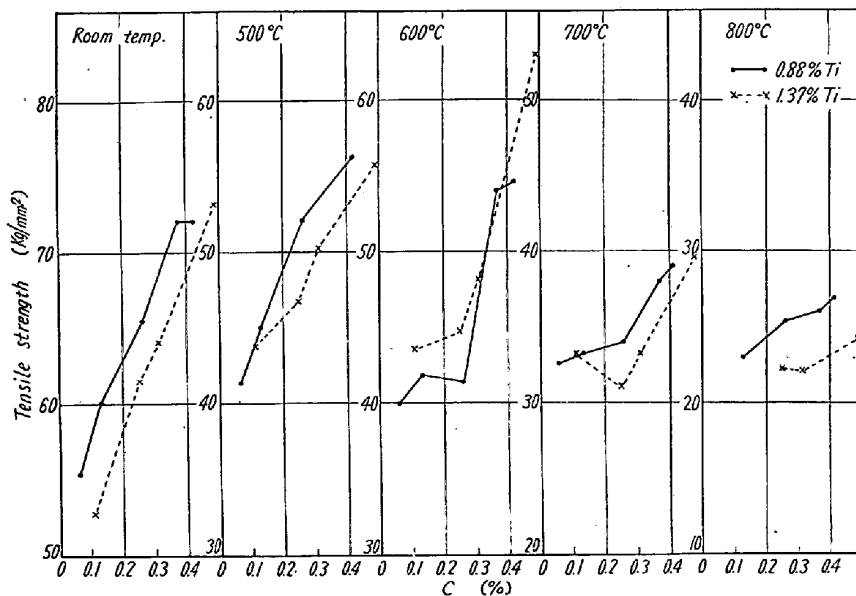


Fig. 6. Relation between tensile strength and C% at each temperature.

の Ti% について示す。各試験温度ともに引張強さは C 量とともに増加する。強さの増加は 500°C と 600°C では大差ないが、高温側になるとゆるやかになる。また強さの増加は 0.88% Ti と 1.34% Ti に対しほぼ平行であるが、Ti% の高い方が引張強さは低い。結局、短時間引張りでは、強さは地に固溶している C 量に依存し、炭化物として析出すると弱くなるようである。

d) クリープ・ラプチャー強さ

クリープ・ラプチャー試験は前報と同様に、最大荷重 1.5 t のラプチャー試験機で、700°C, 18, 13 kg/mm², 650°C, 22, 18 kg/mm², 600°C, 32, 27 kg/mm² で行なつた。

Fig. 7 に 700°C, Fig. 8 に 650°C, Fig. 9 に 600°C における, Ti% と破断時間の関係を示すが、各温

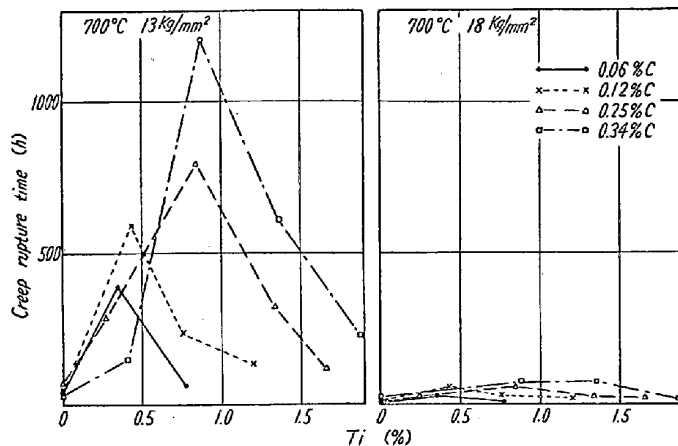


Fig. 7. Effect of Ti% on creep rupture time at 700°C.

度、各応力で、各 C% のグループとも、クリープ・ラプチャー強さはある Ti% に対し極大値を示している。これらの曲線の山の位置は C% の低いグループほど、Ti% の低い方にずれており、試料数の少いため、これらの極大値に対応する正確な Ti% を決定できないが、おそらく TiC を形成する際の Ti/C の理論値 4 付近に対応していると思われる。

Ti 量の少ない場合は 0.06% C のグループを除き、C の高いグループの方がクリープ・ラプチャー強さは低い。つまりある C 量までクリープ・ラプチャー強さは C% とともに増加するが、過剰な C は短時間引張りの場合とは反対に、クリープ・ラプチャー強さを低下させる。ある値以上に Ti を含有すると、TiC の析

出と地の C 量の減少することにより、C の高いグループの方がクリープ・ラプチャー強さは高く、荷重を減少した場合の強さの増加の程度も大きい。

Ti 量が Ti/C 4 以上になつた場合、クリープ・ラプチャー強さは減少する。この原因は明らかではないが、組織的に見て溶体化処理の際に残留した TiC が相当大的な粒状を示していることに関連しているように思われる。試験温度が変わってもその傾向は全く同様である。

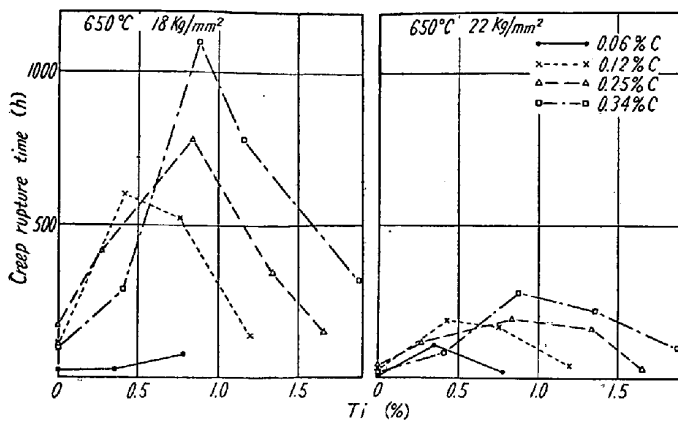


Fig. 8. The effect of Ti% on creep rupture time at 650°C.

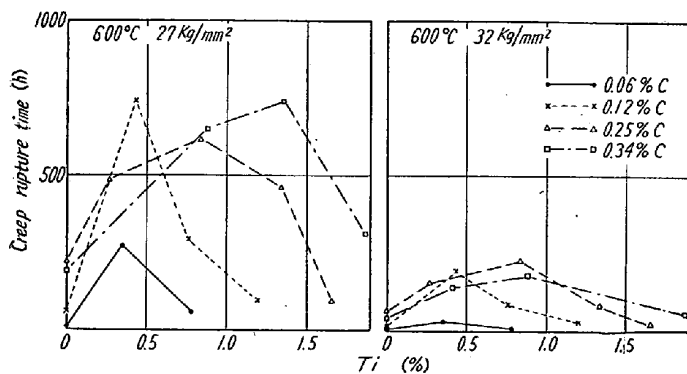


Fig. 9. The effect of Ti% on creep rupture time at 600°C.

IV. 結 言

i) 時効硬さは Cr_{23}C_6 の析出による影響が顕著であり、低Cグループでは Ti の増加とともに硬化量は減少する。

高Cグループでは Cr_{23}C_6 の析出による硬さは漸増するが、TiC の析出による硬化は比較的長時間側でおこる。

ii) Cr_{23}C_6 は低Cグループでは主に粒界に析出するが、高Cグループでは粒内に微細に析出し、その量は Ti 量とともに減少する。Ti 量の増加に伴い、溶体化処理で固溶されずに残る凝集した TiC 量は増加する。

iii) X線回折の結果、0.06, 0.12% C グループに対し、TiC, TiN, Cr_{23}C_6 , τ 相が認められる。TiN, τ 相は C 量の増加とともに減少する。0.25, 0.35% C グループに対しては、TiC と Cr_{23}C_6 のみが認められる。したがって TiN, τ 相は C が多い試料には現われにくい。

iv) 引張強さは地に固溶している C 量に依存する。

v) クリープ・ラプチャー強さは Ti/C 約 4 付近で極大となる。(昭和 35 年 1 月寄稿)

文 献

- 1) 中川竜一, 乙黒靖男: 鉄と鋼 45 (1959), 11, p. 1276
- 2) В. И. Просвирин: Металловедение и обработка металлов 1958 №. 10 Р 2
- 3) Karl Bungardt, Gustav Lennartz: Arch. Eisenhüttenw. 27 (1956), 2, 127
- 4) Karl Bungardt, Gustav Lennartz: Arch. Eisenhüttenw. 29 (1958), 6, 359
- 5) J. F. Brown, W. D. Clark, and A. Parker: Metallurgia. 57, 337, p. 215
- 6) G. V. Smith, E. J. Dulis and E. G. Houston: Trans. Amer. Soc. Metals, 42, p. 935
- 7) J. Solvoggi and L. A. Yerkovich: Trans. Amer. Soc. Metals, 49, p. 761

含 N 21 Cr-4 Ni 系弁用鋼の研究*

山中直道**・日下邦男***・北原正信***

Effect of Various Elements on the Properties of 21Cr-4Ni Valve Steel.

Naomichi Yamanaka, Kunio Kusaka and Masanobu Kitahara

Synopsis:

To investigate the influence of C, Si, Ni, Mn and N₂ on the properties of "21Cr-4Ni" valve steel, which was beginning to be used for automotive industry nowadays, the authors measured hardness change, mechanical properties at room and elevated temperature, rupture strength, magnetic permeability, oxidation resistance in the air at elevated temperature, corrosion resistance to liquid PbO and 40% boiling HNO₃ solution, hardness change in nitriding by

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

*** 特殊製鋼株式会社 研究所