

析軽減を計る必要がある。

V. 結 言

鋼塊形状を異にする多数のリムド鋼塊のSの偏析特に濃厚偏析部の偏析度およびその鋼塊内に占める位置形状について鋼塊形状のおよぼす影響を調査し次の点を明らかにした。

1. リムド鋼塊頭部の最大偏析度は鋼塊重量の増加に伴つて著しく増加するので鋼塊の大型化に当つては成品品質におよぼす影響を考慮して偏析範囲および位置が有利となるように形状および造塊作業を考える必要がある。
2. 濃厚偏析部の厚さは鋼塊厚さによつて著しく変り鋼塊厚さが小となると相似する以上に極度に偏析部の厚さが小となる。

3. 濃厚偏析部の位置は鋼塊厚さが小である程、また扁平度が大きい程鋼塊頭部に移行する。

4. 濃厚偏析は凝固末期の硫化物の浮上凝集によつて形成されると考えられ、その位置および形状は主として鋼塊頭部と側壁からの凝固の速さに支配されるものと考えられる。

文 献

- 1) J. F. ELLIOTT: A.I.M.E. Open Hearth Proceeding, 38 (1955), p. 142~160
- 2) C. F. SCHRADER: A.I.M.E. Open Hearth Proceedings, 39 (1956), p. 170~173
- 3) H. W. MAYO: A.I.M.E. Open Hearth Proceedings, 39 (1956), p. 146~166
- 4) J. S. McNAIRN: A.I.M.E. Open Hearth Proceedings, 39 (1956), p. 142~146
- 5) A. M. UZIENKO et al.: Stal, (1958) No. 10 p. 899~905

オーステナイト結晶粒度粗大化温度におよぼす 添加元素、特にチタニウムの影響*

(高温浸炭に関する研究—I)

足立 彰**・水川 清**・菅田角夫***

Effect of Added Elements, Especially Titanium, on the Coarsening Temperature of Austenitic Grain Size.

(Study on the high-temperature carburizing—I)

Akira ADACHI, Kiyoshi MIZUKAWA and Kakuo KANDA

Synopsis:

Theoretically, there is nothing particularly unusual about the fact that steel carburizes more rapidly at higher temperatures. Higher production rate is obviously possible. With higher temperatures all reaction rates increase but furnace parts erode more rapidly and the grain-size of the steel being treated increases with temperature. The authors experimented on the effect of additional elements especially titanium in carburizing steel on the coarsening temperature of austenitic grain size. The results are as follows:

(1) Relation between nitrogen and titanium in iron.

The behavior of titanium nitride in titanium-iron alloys with up to 0.2% titanium was observed on the quenched specimens after equilibrated with the controlled atmosphere at 1560, 1600 and 1650°C. The equilibrium constant in the reaction was determined.

(2) Effect of titanium on austenitic grain size.

The effect of titanium compounds on the grain coarsening temperature was studied with titanium-iron alloys containing oxygen, nitrogen or carbon respectively. The results are as follows:

(A) The grain size was reduced and its coarsening temperature increased by the presence

* 昭和37年10月本会講演大会にて発表 昭和38年1月受付

** 大阪大学工学部、工博 *** 大阪大学工学部

of titanium nitride or carbide. The amount of added titanium required for enhancement of grain coarsening temperature was 0.01 to 0.1%.

(B) Titanium as solid solution or oxide had not any visible effect on the grain size.

(C) The steels containing aluminum, zirconium or niobium were superior to the steels containing aluminum or vanadium in the enhancement of grain coarsening temperature.

(Received 21 January 1963)

I. 緒 言

最近ガス浸炭部品の生産量の増加に伴ない、従来の浸炭温度よりもさらに高い温度で操業する高温浸炭が注目されるようになった。現在浸炭炉の操業温度は一般に930°C以下で行なわれているが、浸炭温度をこれよりも高くすれば当然浸炭速度が増大し、処理時間が短縮され、生産性の向上が期待される。しかしこの方法にも浸炭部品の結晶粒粗大化、熱処理炉の耐久度、高温における雰囲気調整などに難点が残っているので、まず結晶粒粗大化の問題を取り上げることにした。浸炭鋼は一般にAl添加法によって結晶粒度が調整されているので、980~1050°C付近で結晶粒の粗大化が始まる。もちろん結晶粒の粗大化した部品も微細化熱処理によって結晶粒を小さくすることはできるが、そのためには新たな設備が必要である。著者ら¹⁾は既にZr添加により結晶粒粗大化温度がかなり上昇することを認めており、Zr同様窒素との親和力の強いTiを用いて粒度調整の実験を行ない、また市販の浸炭鋼と共に高温浸炭した際の結晶粒の成長性を比較した。

II. 実験方法

1) 溶鉄中のNとTiの関係

結晶粒の成長阻止には均一に分布した微細な窒化物が有効であるから、溶鋼中で生成した窒化物は凝集して浮上し易い条件のもとにあるので、あまり有効とは考えられない。したがつてまず溶鋼中のNとTiの関係を調査した。このためFig. 1に示すような実験装置を用い、つきの実験を行なった。すなわち、真空溶解しCを添加して脱酸した後鍛造した電解鉄（その組成をTable 1に示す）20gをAr雰囲気中で半溶融アルミナるつぼ（外径25mm、内径20mm、高さ50mm）で溶解し、所定温度に到達してからN₂-Ar混合ガスを20mn吹付け、石英管（内径3mm）で溶解N分析用の試料を採取する。つぎに純鉄と金属Tiを用いて作つたFe-Tiを種々の割合で添加して平衡に達せしめた後、溶鉄は、るつぼおよびその支持台（アルミナおよび鋼管）ごと氷水中に急冷し、凝固後における窒化物の析出を防止した。これより分析試料を採取し、固溶体型および窒化物型の

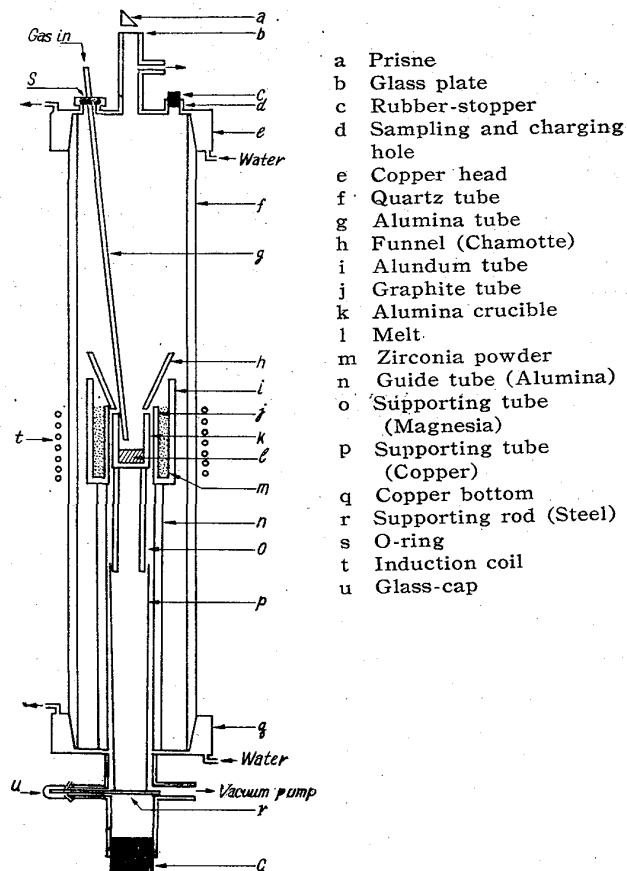


Fig. 1. Furnace arrangement.

Table 1. Chemical composition of refined pure iron.

C%	Si%	Mn%	P%	S%	O%	N%
0.009	0.0072	0.0028	0.0083	0.0018	0.0008	0.0006

TiならびにNを定量した。実験温度は1560, 1600, 1650°Cとし、1600°Cの際のN₂-Ar混合ガスのN分圧を2/100とし、他の温度においても溶融純鉄中の溶解N量が1600°Cの場合(0.0074%)と同じになるように予備実験により適当なN分圧を求めた。

2) 結晶粒度におよぼすTi化合物の影響

純鉄およびこれにO, N, Cのそれぞれを含んだ試料を溶製し、種々の割合でFe-Tiを添加し、Ti化合物を形態別に定量し、925~1130°Cの間で結晶粒度を測定²⁾し、その影響を調査した。

3) 高温浸炭の際の結晶粒成長

先の実験と同様にして脱酸した純鉄を原料として C 0.18%, N 0.007%, 付近としたものに Ti または Zr を 0.005~0.05%, Al を 0.02% 添加して調整した試料を 930, 980, 1050°C でガス浸炭し、結晶粒度を測定した。比較のために C 0.18%, N 0.007% のみのもの、これに Al を 0.02% 添加したものおよび市販の S15CK を用いた。同時に、固体浸炭法、焼入法によりガス浸炭の際と同じ温度、保持時間における結晶粒度を測定した。浸炭用 RX ガスは、それぞれの浸炭温度では C 量がその温度におけるオーステナイトの飽和量になるよう浸炭能を十分高くし、850°C における拡散処理に際して表面 C 量が 1%，全浸炭深さが 1.5~2.0mm，有効浸炭深さが 1.2~1.5mm になるよう露点を調整した。

III. 実験結果および考察

1) 溶鉄中の N と Ti の関係

各温度における溶鉄中の N と Ti の関係は Table 2 のようになり、いずれの温度においても Ti を 0.2% まで添加すると、溶鉄中に溶解している N は Ti 添加量とともにいちじるしく減少することが認められた。

溶鉄中に溶解している [N] と [Ti] の関係を対数座標上にとるとそれぞれの温度で直線関係が得られ、両者の間に平衡関係が存在することがわかる。各温度における両者の平衡濃度積は 1560°C で 9.77×10^{-5} , 1600°C で 1.62×10^{-4} , 1650°C では 2.44×10^{-4} となり、これらの結果から平衡恒数と温度との関係を求めるとき Fig. 2 のようになり

Table 2. Relation between titanium and nitrogen in liquid iron.

Temp. °C	Met. Ti %	N %		
		In solution	In nitride	Total
1650	0.140	0.0033	0.0023	0.0056
	0.027	0.0050	0.0022	0.0072
	0.013	0.0063	0.0002	0.0065
1600	0.180	0.0015	0.0052	0.0067
	0.080	0.0030	0.0036	0.0066
	0.050	0.0038	0.0005	0.0043
	0.026	0.0073	0.0005	0.0078
	0.020	0.0058	0.0005	0.0063
	0.018	0.0074	0.0007	0.0081
	0.015	0.0063	0.0007	0.0070
	0.027	0.0034	0.0022	0.0056
1560	0.021	0.0058	0.0006	0.0064
	0.019	0.0042	0.0010	0.0052
	0.015	0.0052	0.0007	0.0059

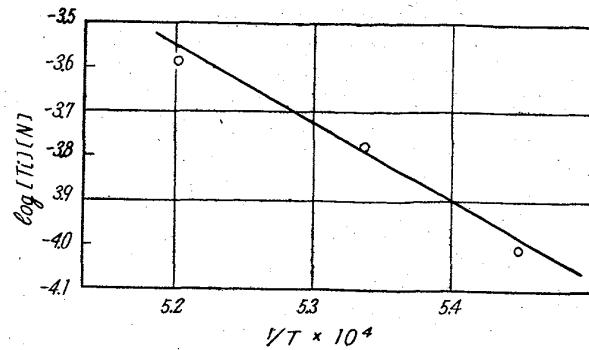


Fig. 2. Relation between equilibrium constant and temperature.

Table 3. Relation between titanium in solid solution and grain size at 925°C.

No.	Ti add. %	Σ Ti %	[Ti] met. %	Grain size number
1	0	0	0	2.8
2	0.01	0.009	0.009	3.3
3	0.05	0.048	0.046	3.2
4	0.10	0.090	0.088	3.9
5	0.50	0.491	0.483	3.5

$$\log [Ti][N] = -1970/T + 6.75$$

なる式で表わされ、Ti の N に対する親和力は、Al²⁺の N に対するそれよりも大なることが明らかである。

2) 結晶粒度におよぼす Ti 化合物の影響

i) 結晶粒度におよぼす金属 Ti の影響

脱酸した純鉄を Ar 霧囲気中で溶解しておき、これに Fe-Ti を Ti として 0.5% まで添加して結晶粒度におよぼす金属 Ti の影響を調査した。Table 3 に示す通り 925°C における結晶粒度は Ti 添加量に関係なく、3.2~3.9 で純鉄とほぼ同じ粒度を示している。したがつて金属 Ti は結晶粒度に影響をおよぼさないことがわかる。

ii) 結晶粒度におよぼす酸化 Ti の影響

酸素量を 0.01~0.02% に調整した純鉄を Ar 霧囲気中で溶解し、Ti を 0.5% まで添加したものでは Table 4 に示す通り、925°C における結晶粒度が添加前 3.0 程度のものが 4.6 程度までしか微細化されず、その影響はいちじるしくない。

iii) 結晶粒度におよぼす窒化 Ti の影響

脱酸した純鉄を Ar 霧囲気中で溶解し、1600°C に保持してから N₂-Ar 混合ガスを流し、溶鉄の N 量を 0.01~0.015% に調整し、種々の割合で Fe-Ti を Ti として 0.4% まで添加した。かくして調整した試料の 900°C, 2h 烧きならしした後の組成を Table 5 に、925~1080°C で 6h 熱処理したときの結晶粗度を Fig. 3 に

Table 4. Relation between titanium in oxide and grain size at 925°C.

No.	Ti add. %	Σ Ti %	[Ti] met. %	(Ti) TiO_2 %	Grain size number
1	0.005	0.003	tr	0.001	3.2
2	0.01	0.006	tr	0.005	3.2
3	0.05	0.042	0.017	0.022	4.3
4	0.10	0.089	0.075	0.016	4.1
5	0.20	0.184	0.140	0.042	4.3
6	0.30	0.280	0.237	0.044	4.6
7	0.50	0.482	0.441	0.040	4.2

Table 5. Chemical composition of samples of Fe-N-Ti series.

Marks	Ti %			(N) TiN
	Added	(Ti) TiN	[Ti] met.	
A	0	0	0	0
B	0.01	0.007	0.002	0.0020
C	0.03	0.024	0.004	0.0071
D	0.05	0.034	0.015	0.0099
E	0.06	0.038	0.021	0.0130
F	0.08	0.049	0.029	0.0144
G	0.1	0.039	0.060	0.0113
H	0.2	0.023	0.175	0.0068
I	0.3	0.030	0.270	0.0086
J	0.4	0.032	0.364	0.0093

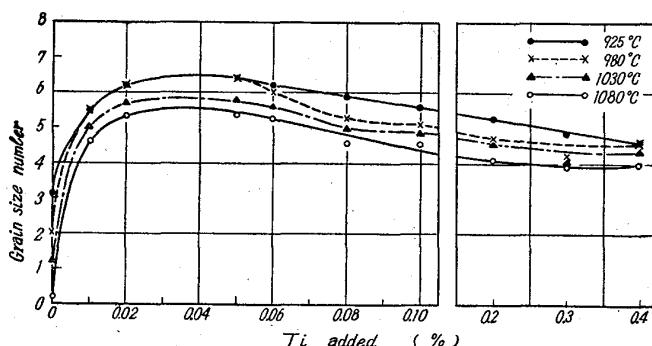


Fig. 3. Relation between amount of added titanium and grain size of samples of Fe-N-Ti series.

示す。Ti 添加量が 0.005% 付近から結晶粒の微細化が始まり、0.01~0.1% の間では 925°C の粒度番号約 5.5~6.5 とほぼ一定で、1000°C 以上からわずかに大きくなるが、1080°C でも粒度番号 5.4 を示し（ただし Ti 添加量 0.02% のとき）いちじるしい粗大化は起つていない。Ti 添加量が 0.1% より多くなると結晶粒はふたたび大きくなる傾向を示し、高温では混粒となつている。これは Table 5 でわかるように Ti 添加量 0.1% 以上では窒化物の減少が認められるためである。

iv) 結晶粒度におよぼす炭化 Ti の影響

0.15% C を含む純鉄を Ar 雰囲気中で溶解し、Fe-Ti

Table 6. Chemical composition of samples of Fe-C-Ti series.

Marks	Ti %			(C) TiC
	Added	(Ti) TiC	[Ti] met.	
a	0	0	0	0
b	0.065	0.005	0.009	0.016
c	0.08	0.006	0.016	0.020
d	0.10	0.008	0.018	0.025
e	0.15	0.121	0.021	0.038
f	0.25	0.225	0.027	0.063
g	0.35	0.290	0.048	0.083
h	0.50	0.389	0.090	0.109

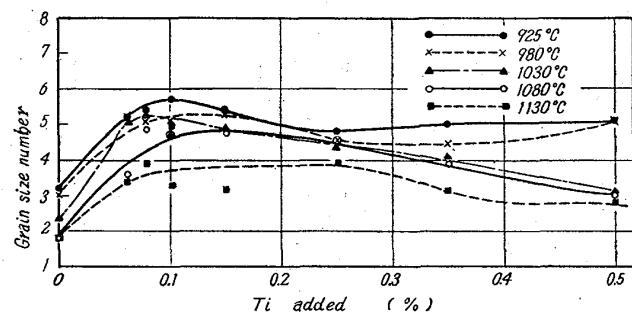


Fig. 4. Relation between amount of added titanium and grain size of samples of Fe-C-Ti series.

を Ti として 0.5% まで添加した。900°C, 2 h 烧きならし後の試料の組成を Table 6 に、また 925~1130°C で 6 h 热処理したときの結晶粒度を Fig. 4 に示す。925°C で最も細粒を示したものも粒度番号 5.7 であり、1000°C 以上から徐々に粗大化を始めている。このように炭化物による結晶粒成長阻止作用は窒化物の場合ほどいちじるしくなく、また高温になるほど混粒になつてゐる。なおこの場合も Ti 添加量約 0.2% 以上から結晶粒はふたたび粗大化して行く傾向を示している。

v) Ti, Zr, Al, V, Nb 处理鋼の結晶粒粗大化温度の比較

オーステナイト結晶粒の成長には粒界の移動を伴なうものであり、この粒界にその移動を阻止する物質があれば、これが溶解してしまうか、または凝集するのに都合のよい高温度に加熱されるまでは成長は阻止されて細粒を呈する。窒化物、炭化物は結晶粒成長阻止物質として有効なことが明らかになつたが、粗大化開始温度は存在する物質、精錬条件などによつても異なつてくる。C 約 0.2%, N 0.0065~0.0075% の Ti または Zr 处理鋼の結晶粒粗大化温度を焼入法により測定し、今までに発表されている Al⁴⁾, V⁵⁾, Nb⁶⁾ 处理鋼の粗大化温度と比較すると Fig. 5 のようになる。Al, V 处理鋼の粗大化温度が低いのはこれらの窒化物の固溶温度が低いためで

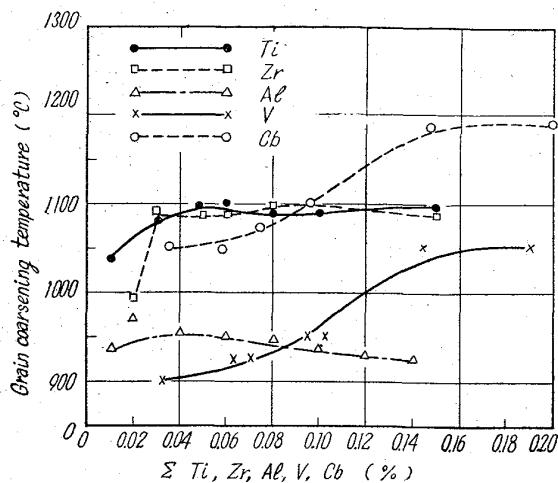


Fig. 5. Effects of various elements on the austenitic grain coarsening temperature.

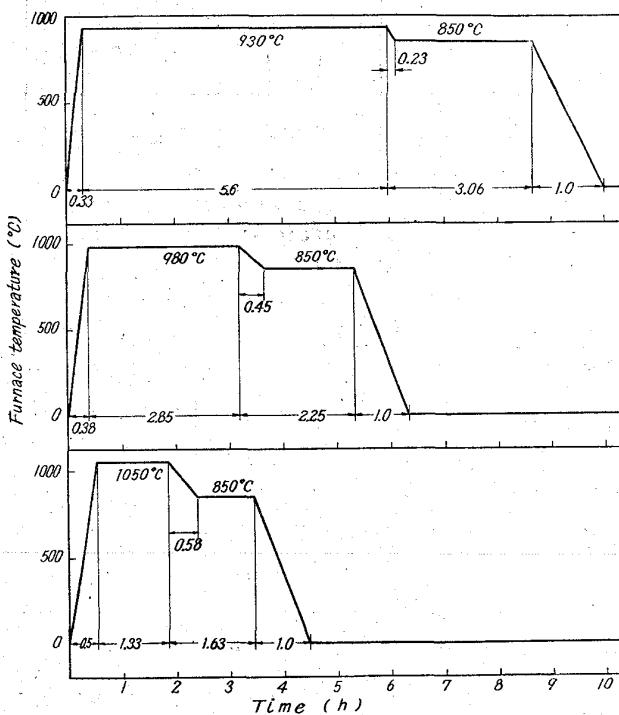


Fig. 6. Gas carburising temperature and time.

ある。図から明らかなように、高温浸炭用としては Ti, Zr, Nb 处理鋼がすぐれていることがわかる。

3) 高温浸炭の際の結晶粒成長

実験方法のところで述べたとおり調整した試料の組成を Table 7 に、各温度における加熱経過を Fig. 6 に炉内ガスの組成および露点を Table 8 にまた各温度における結晶粒度を Table 9 に示す。3 方法による結晶粒度はよく一致しており、Ti, Zr 处理したものは 1050 °C, 1.33 h の加熱によつても結晶粒度はほとんど変化せず、しかも整粒であるが、Al のみで処理したもの(試料 No.2, S15CK)では 980°C ではすでに粗大化を

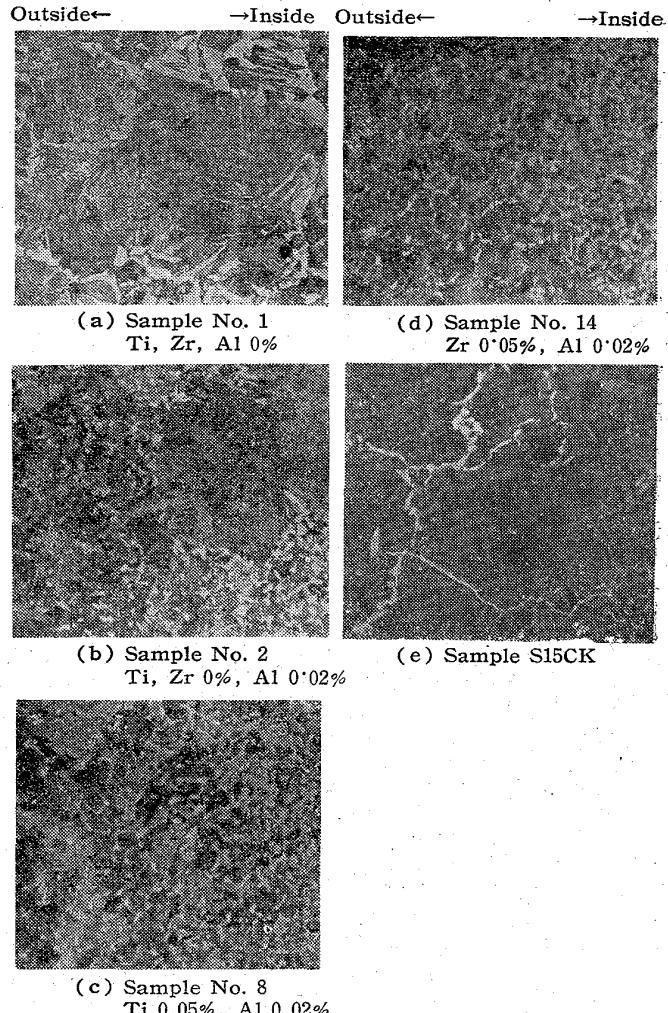


Photo. 1. Comparison of grain growth of gas carburized (1050°C, 1.33 h) samples.

×100 (2/3)

始め混粒となつてゐる。Photo. 1 は 1050°C で 1.33 h ガス浸炭した試料の結晶粒度写真である。

以上のように Ti, Zr 处理した鋼は高温浸炭によつても結晶粒の粗大化を起さず、高温浸炭用鋼としてすぐれている。しかしこれらの鋼の高温浸炭に際しては炉内ガスの調整や、試料表面の組織などに関してはまだ問題を残しているのでさらに検討を続けている。

III. 結 言

高温浸炭に関する研究の一部としてオーステナイト結晶粒度粗大化におよぼす添加元素、特にチタニウムの影響を調査した。その結果を要約するとつきのとおりである。

1) 最初に溶鉄中の N と Ti の関係を求め次式を得た。

$$\log [Ti][N] = -19740/T + 6.75$$

この式より Ti の N に対する親和力は Al のそれより

Table 7. Chemical composition of samples for gas carburizing.

Marks	Al %		Ti %			Zr %			Total N %
	Add.	sol. Al	Add.	[Ti]met.	[Ti]comp.	Add.	[Zr]met.	(Zr)comp.	
1	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0071
2	0.02	0.020	—	—	—	—	—	—	0.0070
3	0.02	0.015	0.005	0.001	0.003	—	—	—	0.0072
4	"	0.014	0.008	0.002	0.004	—	—	—	0.0068
5	"	0.016	0.010	0.002	0.006	—	—	—	0.0070
6	"	0.018	0.020	0.003	0.013	—	—	—	0.0073
7	"	0.016	0.030	0.006	0.019	—	—	—	0.0070
8	"	0.016	0.050	0.012	0.031	—	—	—	0.0065
9	0.02	0.016	—	—	—	0.005	0.002	0.003	0.0065
10	"	0.016	—	—	—	0.008	0.001	0.005	0.0071
11	"	0.015	—	—	—	0.010	0.003	0.005	0.0065
12	"	0.015	—	—	—	0.020	0.005	0.010	0.0070
13	"	0.016	—	—	—	0.030	0.009	0.016	0.0068
14	"	0.018	—	—	—	0.050	0.014	0.026	0.0064
S 15CK		0.017	—	—	—	—	—	—	0.0082

Table 8. Chemical composition of carburizing gas.

Composition	930°C		980°C		1050°C	
	930°C	850°C	980°C	850°C	1050°C	850°C
CO ₂	0.1	0.4	0.1	0.2	0.2	0.3
O ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CO	24.3~24.5	24.2~24.5	24.2~24.6	24.4	24.5	24.3
H ₂	32.0~32.3	0.5~0.6	31.6	31.6	32.3	31.5
CH ₄	0.75~0.85	—	0.5~0.6	0.5	0.35	0.4
C ₄ H ₁₀ add.	0.9	<0.3	0.7	<0.3	0.8	<0.3
Dew pt.	RX gas -7~-6°C -13°C	850°C -3°C	980°C -20°C	930°C -3~2°C	1050°C -4°C -25~-27°C	850°C -4°C -3~-2°C

Table 9. Grain growth characteristics by gas carburizing.

Marks	930°C				980°C				1050°C			
	Gas car.		Solid car.		Quench		Gas car.		Quenched		Gas car.	
	G _K	σ _K										
1	2.7	0.21	4.2	—	3.1	—	1.9	0.38	2.4	0.42	1.1	0.49
2	5.6	—	5.4	—	5.4	—	4.4	0.19	4.6	0.35	3.1	0.98
3	5.8	—	6.0	—	6.0	—	5.6	—	5.8	—	5.1	—
4	6.7	—	6.5	—	6.2	—	6.4	—	6.0	—	5.4	—
5	7.0	—	7.2	—	7.6	—	7.0	—	7.4	—	6.7	—
6	7.0	—	7.1	—	7.3	—	6.7	—	7.0	—	6.8	—
7	7.1	—	7.3	—	7.3	—	7.0	—	7.3	—	6.4	—
8	6.9	—	6.4	—	6.8	—	6.6	—	6.8	—	6.3	—
9	5.5	—	5.8	—	5.4	—	4.8	—	5.0	—	4.9	—
10	6.0	—	6.0	—	6.3	—	5.2	—	5.6	—	5.0	—
11	6.5	—	6.7	—	6.1	—	6.0	—	6.1	—	5.4	—
12	6.6	—	6.6	—	7.0	—	6.4	—	6.8	—	6.2	—
13	6.9	—	6.6	—	6.4	—	6.4	—	6.2	—	6.0	—
14	6.9	—	6.6	—	6.7	—	6.0	—	6.5	—	6.4	—
S 15CK	7.6	—	—	—	8.1	—	4.4	1.20	4.8	1.03	3.6	0.96

も大なることが明らかになった。

- 2) 金属 Ti は結晶粒度に影響をおよぼさない。
- 3) 酸化 Ti の結晶粒度におよぼす影響はいちじるしくない。
- 4) 窒化 Ti の結晶粒度微細化におよぼす影響については、Ti 添加量が 0.01~0.1% の範囲が有効で、0.1%以上になると結晶粒は再び大きくなる傾向を示す。
- 5) 炭化 Ti による結晶粒成長阻止作用は窒化 Ti の場合ほどいちじるしくはない。この場合にも Ti 添加量が約 0.2% 以上になると結晶粒はふたたび粗大化していく傾向を示す。
- 6) Ti, Zr, Al, V, Nb をそれぞれ添加した鋼の結晶粒粗大化温度を比較した結果、Ti, Zr, Nb 处理鋼がすぐれていることがわかつた。
- 7) Ti または Zr を 0.005~0.05%, Al を 0.02% 添加して調製した試料と Al を 0.02% のみ添加したものおよび市販の S15CK を高温浸炭して結晶粒の成長を比較した結果、Ti, Zr 处理鋼は高温浸炭によつても

結晶粒粗大化を起さないので、高温浸炭用鋼としてすぐれているといえる。

8) オーステナイト結晶粒粗大化の阻止機構および混粒の生成機構については、著者ら¹⁾が Zr の場合に述べたことが Ti の場合にもあてはまると考えるので今回はくわしくはふれなかつた。しかしこのことについてはまだ多くの検討すべき点を残している。

本研究を遂行するにあたり特に浸炭作業について御援助下さった中外炉工業株式会社ならびに同社山田新太郎博士に深謝致します。

文 献

- 1) 足立、水川: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 683
- 2) 下瀬、成田: 鉄と鋼, 40 (1954), p. 279
- 3) 日本钢管株式会社技術部研究所: 学振報告19委, 5119 (1958), 5933 (1960)
- 4) J. W. HALLEY: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 167 (1946) p. 224
- 5) 成田: 神戸製鋼, 7 (1957), p. 56
- 6) 成田: 学振報告19委, 6595 (1962)

油の焼入効果の検討方法ならびに 炭素鋼の焼入性と油の焼入効果との関係について*

(油の焼入効果に関する研究—I)

佐藤知雄**・藤村全戒***

Experimental Methods of Quenching Effects of Oil and Study on the Relationship between the Hardenability of Carbon Tool Steel and the Quenching Effects of Oil.

(Study on the quenching effects of oil for steel—I)

Tomo-o SATO and Yoshinori FUJIMURA

Synopsis:

This paper deals with a study on some properties of oils required for the quenching of steels. Some experiments were carried out on several oils having different properties, using carbon tool steels and low alloy structural steels. This study also treats some remarkable phenomena observed during the quenching as well as the cooling actions of quenching oils.

The experimental methods are described in detail, together with a preliminary study on the relationship between the hardenability of carbon tool steel and the quenching effects of oil. The following conclusions are obtained:

- (1) The cooling behaviour of carbon tool steels during quenching varies remarkably

* 昭和28年4月本会講演大会にて発表 昭和37年9月受付

** 名古屋工業大学、工博 *** 静岡大学工学部、工博