

## 二、三の含 Ti 高温用鋼の諸性質について (I)

(昭和 27 年 4 月本會講演大會にて講演)

齋 藤 利 生\*

### VARIOUS PROPERTIES OF SOME TITANIUM-BEARING STEELS USED FOR HIGH TEMPERATURE (I)

Toshio Saito

#### Synopsis:

From the standpoint of resistance for high temperature and high pressure mixture gases in an ammonia synthesis industry, five kinds of steel, e. g. Ni, Ni-Ti, Mo-Ti, Ni-W and Ni-W-Ti steel were selected and their practical properties were studied. These steels were generally low carbon and low alloy containing steel, and as for titanium bearing steel, its carbon was fixed by adding titanium over about five times of the carbon content.

Results of various tests were summarized as follows:—

- 1) Properties of titanium-bearing steel were changed according to the condition of titanium carbide, whether its carbide is soluble or insoluble. That is to say, when titanium-bearing steel was quenched from high temperature as its carbide was dissolved, it hardened to high hardness, then its carbide precipitated by tempering at about 550°C and caused precipitation hardening and brittleness.
- 2) Titanium bearing steel, normalized at 800~900°C after hot forging or hot rolling, was greatly softened and increased its toughness. When it was quenched from these temperatures, its hardenability was little.
- 3) Titanium addition to Ni steel and Mo steel, increased its strength at high temperature, but on the contrary titanium to Ni-W steel decreased it. Toughness at high temperature was all remarkably improved.
- 4) Rupture strength at 550°C decreased by titanium addition.
- 5) According to welding test of each plate specimens by 18-8 welding rod, titanium bearing steel and Ni-W steel were better to adopt preheating to dodge the brittleness at fused zone.
- 6) By oxygen cutting, every plate could be cut easily, except Ni-W-Ti steel plate which was difficult a little.

#### I. 緒 言

アンモニア合成工業に使用する鋼材は高温高圧の水素窒素、アンモニア混合ガスに觸れて著しい侵蝕を受ける爲特殊の合金成分を必要とする。著者は従來鋼材に及ぼす高温高圧混合ガスの影響につき調査及實驗を續けて來て、特に Ni, W 及び Ti の効果にいつて發表して來た<sup>1)2)</sup>。之等の耐蝕性に關する實驗結果に基いてアンモニア合成用高温用鋼として有効な鋼種を選定し、實用化の第一歩として先づ諸性質を確めることとした。

試験鋼種はコストの増加を避ける爲何れも低炭素低合

金鋼で、Ni 鋼、Ni-Ti 鋼、Mo-Ti 鋼、Ni-W 鋼、Ni-W-Ti 鋼の 5 種である。今回は常温及び高温の機械的性質、特に Ti の添加による諸性質の變化について試験した。

#### II. 供試試料及試験方法

供試試料の成分は第 1 表に示した。鋼種を選定はすべて耐蝕性とコストの観点から定めたものである。茲で Ni 鋼はアンモニア合成用鋼材として従來も外國製品に

\* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究部

第1表 供試試料化学成分

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Mo	Ti	Al
Ni 鋼	·12	·10	·38	·011	·021	3·32	·02	—	—	—	tr
Ni-Ti 鋼	·11	·28	·41	·013	·019	3·16	·05	—	—	·790	·33
Mo-Ti 鋼	·12	·49	·36	·018	·018	·17	·06	—	·25	·496	·27
Ni-W 鋼	·14	·36	·40	·017	·019	3·12	·04	1·70	—	—	tr
Ni-W-Ti 鋼	·15	·41	·44	·003	·024	2·06	·06	1·82	—	·845	·18

見られる鋼種であり、Ni-W 鋼は C. Bosch も腐蝕の試験を行つてその効果を認めている。Ni-Ti, Ni-W-Ti 鋼は之等鋼種にC量の5倍以上のTiを添加して鋼中のCを全部安定なTiCの形にして耐水素性の向上を企圖したものである。Mo-Ti 鋼は従來の高温高圧ボイラー用のMo鋼にTiを添加したものである。

之等試料は高周波電氣爐により700kg 鋼塊を熔製し鋼塊を2等分してT端はハンマーにて鍛伸して各種試験片を採取し、又B端は荒地鍛造の後熱間圧延して9mm厚の鋼板として熔接その他の實用試験を行つた。Tiの添加は低炭素の27.7% Ferro-TiによつたからAlの混入は避けられない。

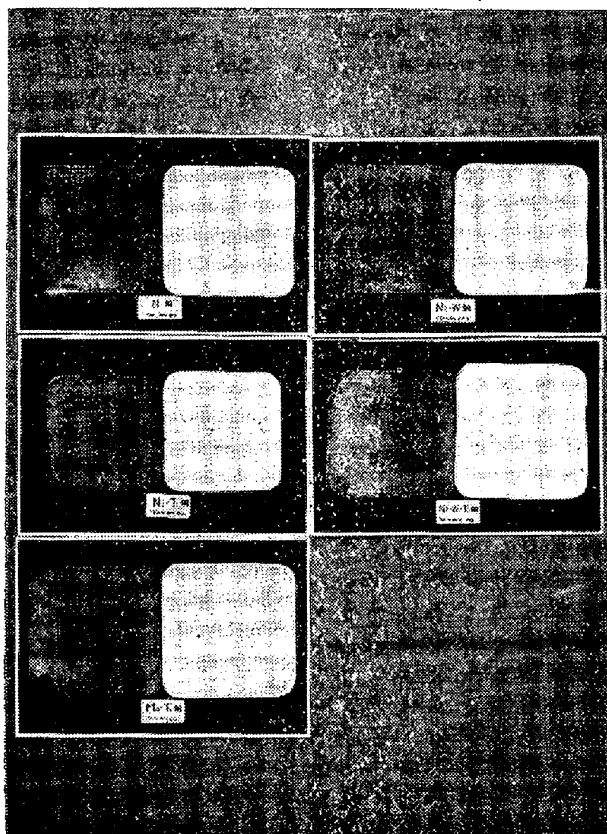
先づ鋼塊中央の断面を仕上げてMacro腐蝕及びSulphur Printを行つた。その結果は寫眞第1に示したが先づMacro組織ではTiの添加は何れも鋼塊の樹枝状

晶を細かくし且つ自由品の占める範圍を鋼塊内部に縮め健全な柱狀晶部を厚くする効果が認められる。

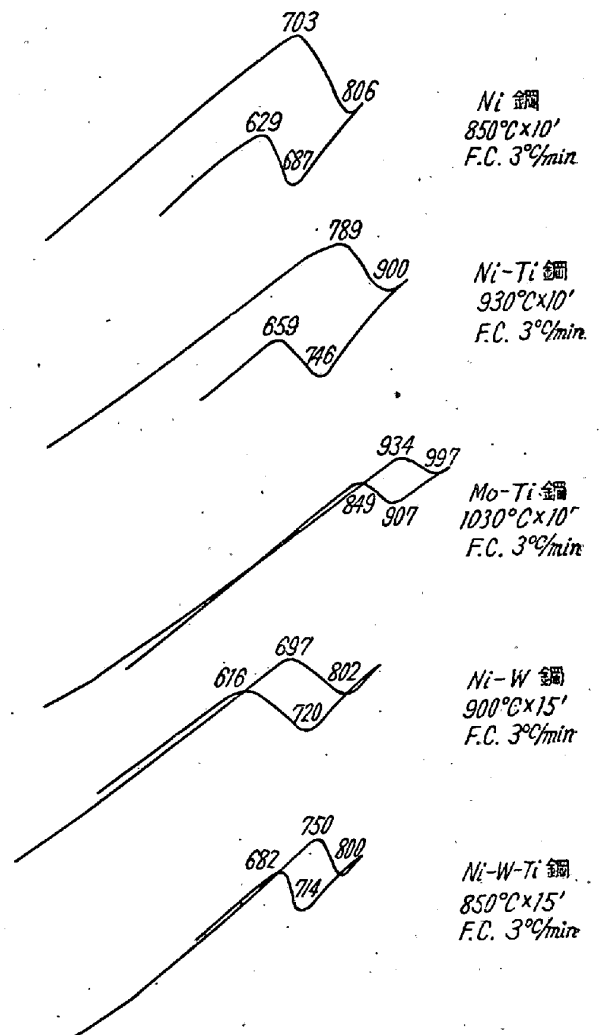
Sulphur Print では含Ti鋼は反應少なく、Ti%の低いMo-Ti鋼が僅かに薄くPrintされただけである。

### III. 硬度及組織に及ぼす熱處理の影響

1. 變態點の測定 先づ膨脹計により5鋼種の變態點を測定した結果は第1圖の如くで、Ni鋼に對するTi添加は變態點を著しく高める。特にMo-Ti鋼ではMo, Ti共に變態點を高める爲、Ac<sub>3</sub>變態は略々1000°C近く迄高められている。Ni-W鋼ではTiを添加して



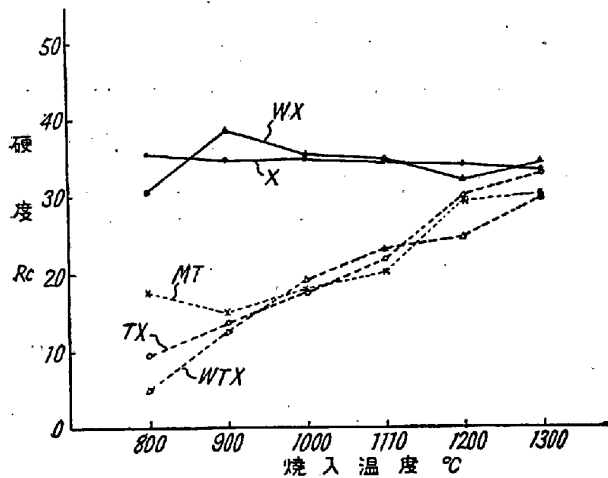
共試鋼塊断面 Macro 組織及 Sulphur Print 寫眞第1



第1圖 變態點測定結果

も  $A_2$  變態は餘り變化はないが  $A_1$  變態が高められている。

2. 焼入温度による硬度の變化 800~1300°C の各温度に試料を 1/2hr 保持して水冷し焼入硬度を測定した結果は第 2 圖の如くである。Ti を含有しない Ni 及び Ni-W 鋼は變態點以上の焼入温度では硬度は大差ないが合 Ti 鋼は何れも焼入硬度は變態點とは無關係で、一に炭化物の溶解程度の如何に係っている。即ち焼入温度の高い程炭化物の溶解量は多くなり漸次硬度は増加してくるが、1300°C に於ても尙無 Ti 鋼の焼入硬度以上となるだけの溶解量はない。

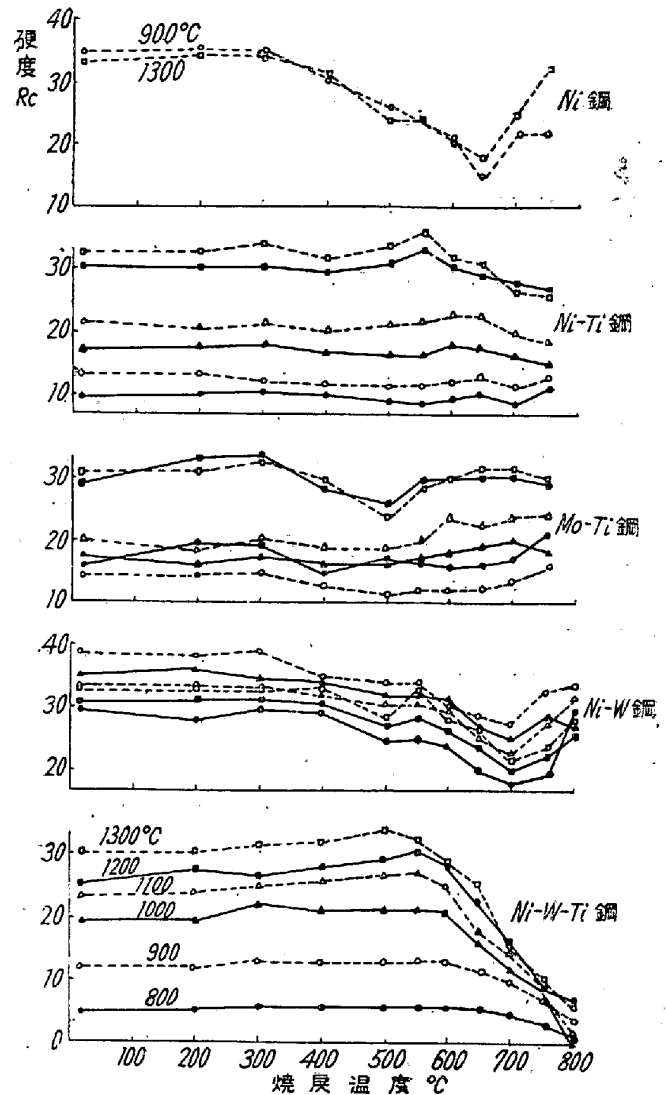


第 2 圖 焼入 硬度

合 Ti 鋼の軟化温度としては 800~900°C が最もよい。1300°C 水焼入及び 900°C 空冷の各鋼種の顯微鏡組織を示すと寫眞第 2 の如くである。1300°C 焼入では Ni 鋼, Ni-W 鋼及び Ti % の稍々低い Mo-Ti 鋼は結晶粒の著しく大きな過熱組織を呈している。Ni-Ti 鋼及び Ni-W-Ti 鋼は 900°C 空冷組織と殆んど同じで炭化物の分布にも著しい變化は認められない。Ni 鋼, Mo-Ti 鋼, 及び Ni-W 鋼では 900°C 空冷により炭化物の分布は微細となり組織は改善される。

3. 焼戻による硬度の變化 各温度から焼入した試料を常温~750°C に焼戻して硬度の變化を測定した。第 3 圖に各鋼種別の測定結果を示した。Ni 鋼では格別の變化はないが、その他の鋼種には何れも炭化物の析出による焼戻硬化が現われている。即ち Ni-Ti 鋼では 550°C に析出硬化が見られるが焼入温度が低くなるに従い析出温度は漸次高温側へ移行する傾向が見られる。Mo-Ti 鋼では析出は 1200°C 以上の高温焼入が特に著しく且つ 650°C の高温に現れる。茲で 500°C に於ける析出前軟化の著しい特徴がある。Ni-W 鋼では W による二次硬化が 550°C に認められ焼入温度の高い程硬化は著しい。

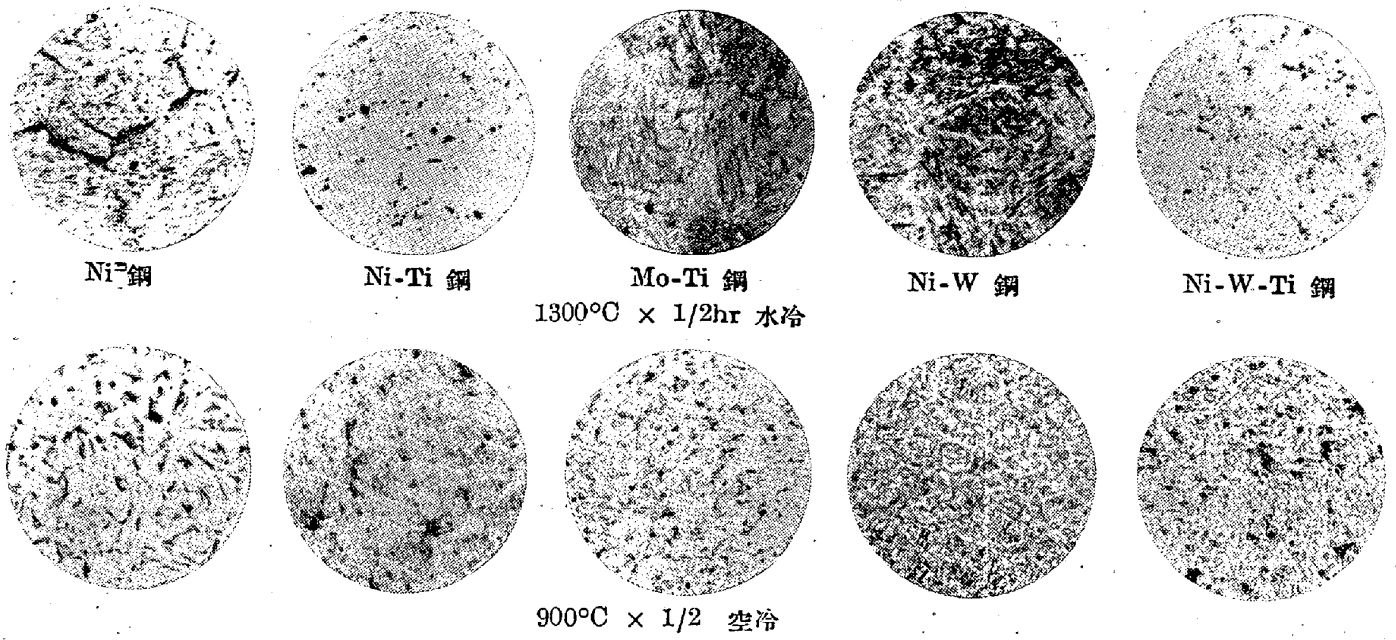
Ni-W-Ti 鋼は Ni-Ti 鋼と大體同様の傾向であるが特に 800°C に於ける軟化が著しい。



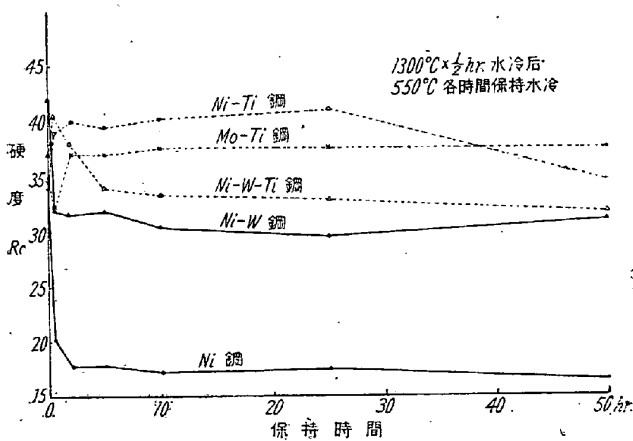
第 3 圖 焼戻による硬度の變化

4. 析出硬化試験 前試験により析出硬化の様相は各鋼種により異なることが判つたから茲で硬度に及ぼす焼戻時間の影響を調べてみた。1300°C から水焼入後 550°C で各時間保持して硬度を調べた結果は第 4 圖に示した。Ni 鋼, Ni-W 鋼では軟化だけで硬化現象は全然ないが合 Ti 鋼には何れも明瞭な析出硬化が見られる。先づ Ni-Ti 鋼では短時間で硬化を示し約 25hr で最硬度に達した後軟化し始める。Mo-Ti 鋼は一旦軟化した後硬化し 50hr 後も僅か宛硬化を続けている。Mo-Ti 鋼の析出温度は 650°C であるから之より低い 550°C では析出に或る時間を要するであろうことは第 3 圖から容易に想像される。Ni-W-Ti 鋼は 1/2hr にして最高硬度に達し爾後急激に軟化する。

析出硬化状態の顯微鏡組織を寫眞第 3 に示した。Ni-



写真第 2 供試試料顕微鏡組織 ×250 (1/2 縮寫)

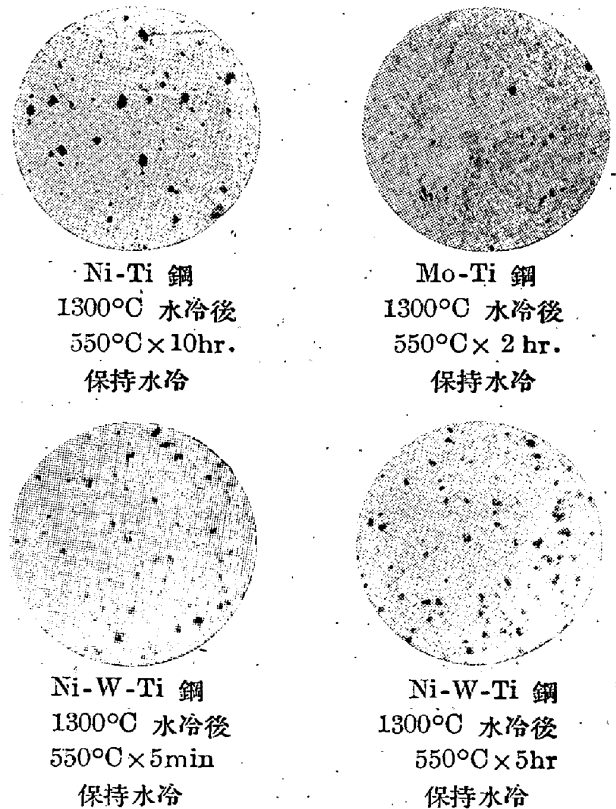


第 4 圖 析出硬化試験

Ti 鋼, Mo-Ti 鋼の硬化状態の組織は写真第 2 に比べて少々炭化物粒子の分布が多い様に思われるが, Ni-W-Ti 鋼では 5min 後の硬化状態と 5hr 後の軟化状態とで炭化物の状態に根本的な差異は認められないから, 硬度の上には著しい影響を示す Ti 炭化物の溶解, 析出は顕微鏡的には識別し得ない程のものと考えてよいであろう。

#### IV. 材力に及ぼす熱処理の影響

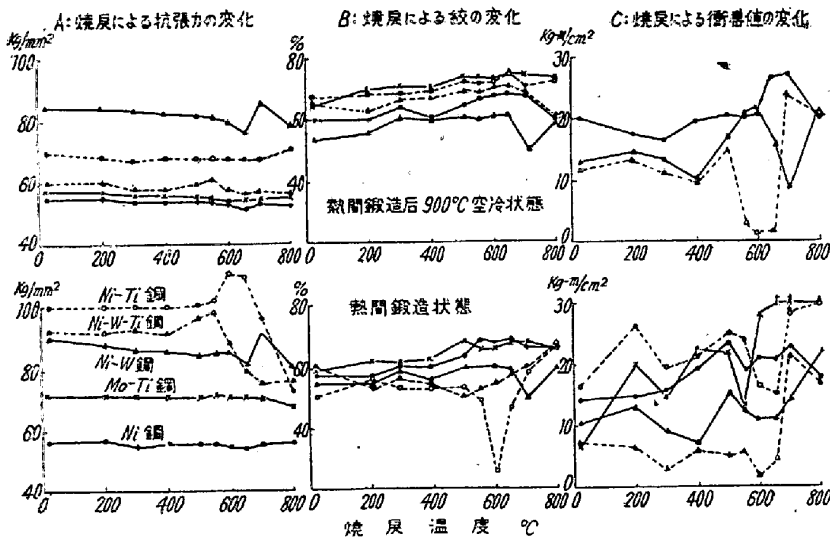
5 鋼種を熱間鍛造の儘及び鍛造後 900°C 空冷の 2 状態について常温~800°C の各温度に 1hr 焼戻して機械的性質の変化を調べた。熱間鍛造状態では炭化物は大部分溶解して焼が入った状態にあるが, 900°C 空冷では含 Ti 鋼は焼の入っていない状態にあることは前掲の試験結果から明らかである。斯る状態で焼戻試験を行つたのはアムモニア合成用鋼材としての實用状態を顧慮して行



写真第 3 析出硬化状態の組織 ×250 (1/2 縮寫)

つたものである。試験結果は第 5 圖に示した。各点は何れも試験片 2~3 本の平均値である。

1. 抗張力の變化 先づ抗張力の變化では, 熱間鍛造状態に於ては含 Ti 鋼は何れも抗張力高く且つ 550°~600°C に析出による強度の増加が著しい。900°C 空冷により抗張力は低下し焼戻温度による變化は殆どなくなる。只 Ni-W-Ti 鋼では 900°C 空冷によつても 550°C



第5圖 材力に及ぼす熱処理の影響

に於ける析出による強度増加は消失しない。

2. 絞の変化 抗張力の変化に相應して炭化物析出温度に於ける絞の減少が見られるが、特に Ni-Ti 鋼に著しく現れている。900°C 空冷でも 550~600°C 析出温度域に於ては含 Ti 鋼は僅かではあるが何れも絞の低下が認められる。

3. 衝撃値の変化 衝撃試験の結果は5鋼種共 900°C 空冷により全般に鍛鍊儘の状態により衝撃値は高くなる。特に Ni-Ti 鋼及 Mo-Ti 鋼は鍛鍊儘の状態でも靱性は大きいが、900°C 空冷により全試料振子を止めて了い、析出温度域での焼戻で辛うじて破断し得た程の高い靱性を示した。鍛鍊儘の試料では炭化物析出温度に於て各試料に脆性が見られるが、900°C 空冷により著しく軽減される。但し Ni-W-Ti 鋼の 600°C に於ける脆性だけは全然軽減されず深い谷を残している。Ni-W 鋼に於ては 400°C の脆性は軽減されないが、600°C に於ける脆性は 900°C 空冷により全く消失している。兩鋼種につき顯微鏡組織を調べたが明確な差異は認められなかつた。Ni-W-Ti 鋼が 900°C 空冷により著しく軟化するにも拘らず 600°C 附近の焼戻に於て著しい脆性を呈するのは、W と Ti の共存による特殊の複炭化物の脆性作用によるものではないかと推察する。

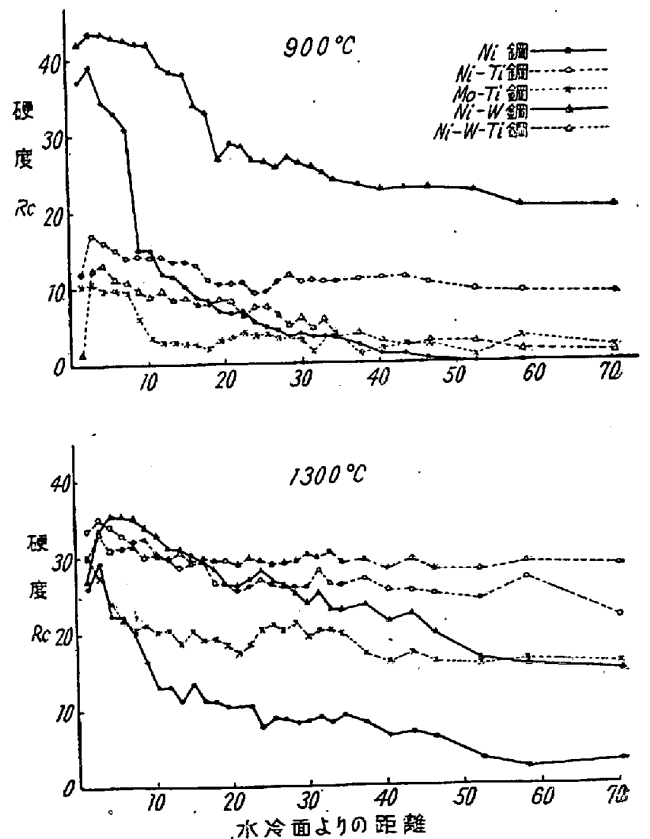
V. Hardenability の測定

Jominy Test により各鋼種の Hardenability を測定した結果は第6圖に示した。焼入温度は變態點と無關係

に炭化物の存在状態によつて 900°C 及び 1300°C の二温度を選んだ。兩温度共還元性ガス雰囲気内で加熱し極力脱炭とスケールの發生を防ぐ様に行つたが、1300°C では若干のスケールの附着が認められた。

900°C 焼入では無 Ti 鋼は正常の硬化能を示して居り Ni 鋼では極めて浅い硬化能しかないが W の添加により硬化能は相當深くなつている。含 Ti 鋼は3鋼種共殆んど硬化能はないと云つていい程の僅かな硬化を示しているに過ぎず、全體的に硬度は低い。

之に反して炭化物を熔解する 1300°C からの焼入では含 Ti 鋼は著しい硬化能を示し、空冷端に至る迄殆んど同一硬度に硬化し、自硬化の強い Air-hardening Steel と同様の傾向を示している。(以下次號)(昭和 27 年 7 月寄稿)



第6圖 Jominy 試験結果