

低炭素-3% Ni 鋼に及ぼす Ti の影響

(昭和 26 年 9 月, 日本鐵鋼協會, 日本金屬學會北海道支部合同講演會講演)

齋 藤 利 生*

EFFECT OF TITANIUM ON LOW CARBON-3% NICKEL STEEL

Toshio Saito

Synopsis:—

In order to utilize Ni-Ti steel for materials of the ammonia synthesis equipment the author studied various effects of titanium on low carbon-3% nickel steel. Percentage of added titanium was in the extent of 0~1.0%, and the authors especially investigated in detail for the range of slight additions.

Results of these tests were summarized as follows:—

- 1) In manufacturing of titanium steel, yield of titanium was improved according with increase of additional titanium quantity.
- 2) Denitrifying effect of titanium on Ni steel was very effective even if the quantity was slight.
- 3) By addition of titanium to Ni steel, the macrostructure was changed to the small and uniform dendritic structure.
- 4) Both the A_1 and A_2 transformation points of Ni steel rose with increase of the titanium content.

5) When titanium bearing steel was quenched from high temperature as its carbide was dissolved, it was greatly hardened and caused brittleness. Then there occurred precipitation hardening by tempering at about 550°C and it seemed that hardening was maximum in 0.6% titanium.

6) In normalized condition at 900°C, the tensile strength slightly decreased, and elongation and reduction of area slightly increased the with titanium content. Shock resistance was greatly improved according with the increase of titanium content, but it seemed that the most suitable titanium percentage which improve its toughness is about 0.3~0.4%.

7) In microstructure, it was recognized that the cementite in steel gradually disappeared and fine titanium carbide appeared with increase of the additional titanium percentage.

As for grain size, titanium content under 0.3% was effective and more titanium addition resulted in a marked coarse grain mixture.

8) Non-metallic inclusion remarkably increased with titanium addition.

9) From the result of attack test on the Claude catalytic tube, it seemed that the effect of titanium addition appeared for the first time when it was added in steel in quantity more than to fix all the carbon in steel to titanium carbide, and a deficiency of titanium caused crack.

In Ni-Ti steel which fixed all the carbon in steel, an etching ring of high hardness appeared on the surface zone by absorption of nitrogen gas, but the quantity of the absorbed gas was little and it became almost constant.

I. 緒 言

アンモニア合成用鋼材の研究に於て高温、高壓の混合ガスに対する耐蝕性の見地からこれまで Ni と Ti の効果について報告し¹⁾、前報には Ni 鋼, Ni-Ti 鋼を交へた 2, 3 の含 Ti 鋼の諸性質について調べた結果を發表

した²⁾。

Ni 鋼に及ぼす Ti の影響に関する従來の研究としては、Vogel³⁾ が Fe-C-Ni 系に及ぼす Ti の影響を調べて Ti 30% 迄の切斷狀態圖を示して居り、又 Wasmuht⁴⁾,

* 株式会社日本製鋼所研究部

第1表 化學分析成績

符 號	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	Ti		
									溶 性	不溶性	全 Ti
XT0	·17	·21	·42	·013	·029	3·24	·01	tr	none	none	none
XT1	·17	·24	·41	·013	·030	2·99	·04	?	tr	tr	tr
XT2	·17	·23	·41	·014	·029	2·95	tr	?	·056	·096	·152
XT3	·15	·23	·40	·012	·032	2·94	·02	?	·151	·136	·287
XT4	·16	·27	·47	·013	·048	2·98	·02	?	·192	·224	·416
XT6	·15	·26	·39	·013	·035	2·94	·01	·03	·328	·248	·576
XT10	·15	·27	·36	·013	·030	2·84	·03	·03	·544	·416	·960

長谷川氏は夫々 Ti 鋼の析出硬化の研究中で Ni が Ti 鋼の析出硬化を促進することを述べられている。然し之等の研究はすべて Ti% の相當高い含有量について行われたもので、本研究の如き少量の Ti の影響を調べたものとしては、普通鋼や他の低合金鋼に対する影響を調べたものは多いが Ni 鋼に関しては見受けられない。

Ti 鋼が高温高压の H₂ に対して極めて抵抗性の強いことは Naumann⁹⁾、大倉氏⁷⁾ によつて實驗せられ、筆者も又高温高压の H₂, N₂, NH₃ 混合ガス中で Ti 鋼の脱炭が全然見られないことを確かめたり、又 Ni は鋼の耐酸化性を著しく増加し、酸化に基く割れを防ぐ効果がある。これら兩元素を同時に鋼に含有せしめて混合ガスに対する耐蝕性を向上せしめ、従つてコストの低廉なアンモニア合成用鋼材として實用化することを目的とした。

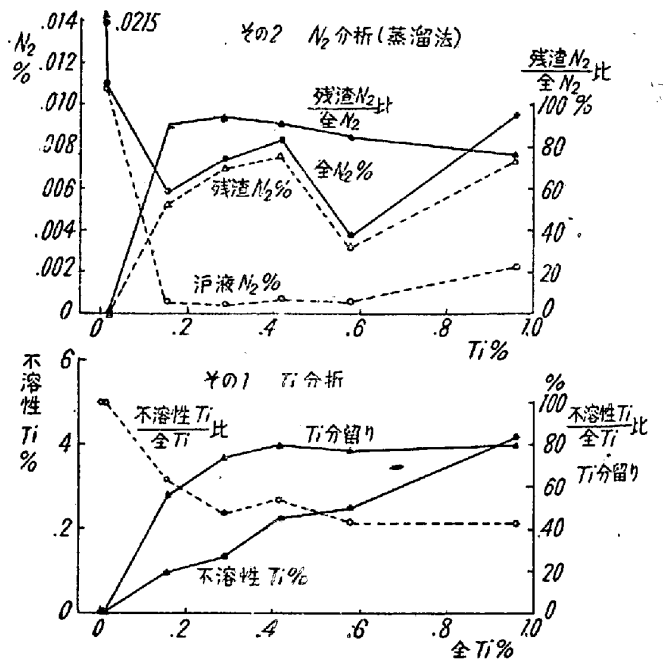
前報では 3% Ni 鋼に C 量の約 5 倍の Ti を添加して鋼中の C を完全に TiC とした Ni-Ti 鋼を加えてその諸性質を調べたが、今回は 3% Ni 鋼の Ti% を變化した試料により各種性質に及ぼす Ti 量の影響を調べた結果について報告する。

II. 試料の調製及び成分的影響

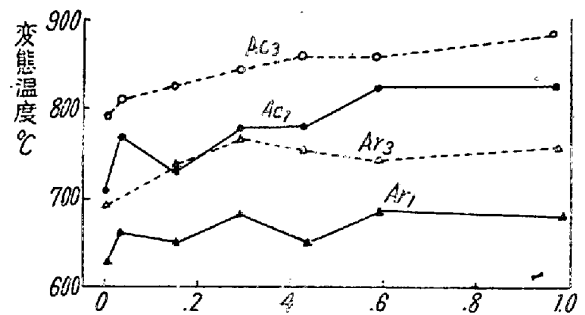
供試々料は低炭素鋼を母材として、これに金屬 Ni 及び低炭素フェロチタンを添加して木炭爐で熔解し 3.5 kg の小鋼塊を造つた。Ti% は 0~1.0% の範圍に變化し、特に微量の範圍を詳しく調べる様にした。熔製試料の成分は第 1 表に示した。

Ti が O₂, N₂ 及び C 等と親和力の強い事は周知の處で、その爲効果的な脱炭能力その他の利點を有する反面歩留の極めて悪いことも Ti 鋼の實用化を妨げている有力な原因となつてゐる。本熔解試料についての鋼中 Ti 及び N₂ の分析結果は第 1 圖の如くである。

先づ Ti の歩留は Ti 量の低い範圍では極めて悪く、Ti 量の増加するに従つて向上し本熔解では Ti 0.3% 以上は歩留略々 80% で一定となつてゐる。この歩留は



第1圖 Ti の成分的影響



第2圖 變態點に及ぼす影響

成分特に Ti と親和力の強い元素の量によつて變化するであろうから一概には云えない。

Ti の定量に際して 鹽酸に可溶性の Ti と不溶性の残流となる Ti とに分離して全 Ti% に対し圖示すると、Ti% の増加に従つて不溶性 Ti も多くなるが、全 Ti% に対する不溶性 Ti% の比は Ti 量の増加と共に減少し Ti 0.6% 附近で略々一定となる。茲で溶性 Ti はフェ

ライトに固溶して合金元素として作用し得る能力のある量で、不溶性 Ti は炭化物、窒化物、硫化物等の化合物として存在する Ti である。此の鋼中 Ti の結合状態は母材の成分によつて異なることは勿論である。

蒸溜法による N₂ 分析の結果を前と同様に濾液中に入る N₂ と残渣中に入る N₂ とに分離して図示すると第1圖その2の如くである。Ti の脱窒作用は著しく、鋼中に留らない程度の微量の添加に於ても N₂ 量は半分以下に低減している。Ti を添加しない Ni 鋼及微量添加試料では N₂ は全部濾液中にあり、残渣中には存在しないが、Ti 量の増加と共に濾液中の N₂ は急激に減少し殆ど大部分が残渣中に存在する。残渣中の N₂ に對する全 N₂ 量の比は、Ti 添加量の増加と共に大きくなり、0.3% 附近で最大になった後徐々に減少してくる。N₂ は Ti のみならず、Al と親和力が大きいから、残渣中の N₂ には TiN のみならずフェロ・チタンから混入した Al による AlN も含んでいるであろうが、Ti の量からみてその大部分が TiN と考えてよいであろう。

III. マクロ組織並にサルファプリントに及ぼす影響

鋼塊は B 端より 1/3 の位置で切断して、断面を鹽化銅アンモンでエッチしてマクロ組織を調べると共にサルファプリントを採取した。マクロ組織及び S. P. は寫眞第1に示した。

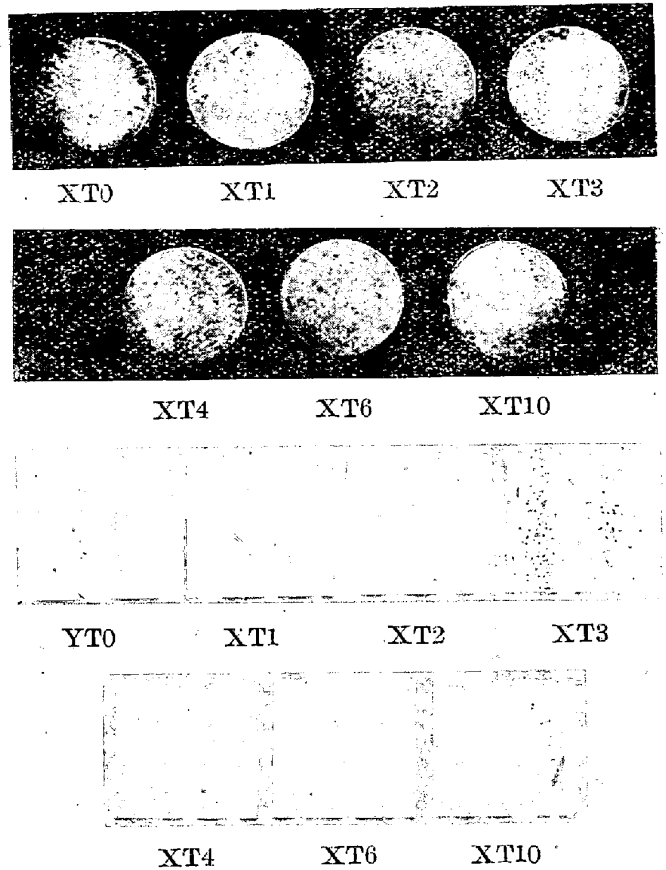
Comstock⁹⁾ によれば Ti 0.1% 以上の残留は粗い樹枝状品の形成を防止するとしているが、本小鋼塊の實驗では Ti は微量にして著しい効果が現われている。即ち Ti のない Ni 鋼に現われている柱状品は微量の Ti 添加により殆ど消失して、全断面略々一様な微細な樹枝状品となつている。樹枝状品の大きさに對する Ti 量の影響は明瞭でない。

Ti 鋼が S. P. に感じないことは Fishel & Gorden⁹⁾, Morrogh¹⁰⁾ によつて報告されているが、本試料でも Ti 量の増加と共に S. P. が薄くなつているのが明瞭で、Ti 0.287% で全く消失している。之等鋼中の Ti と S との關係については現在研究を進めて居り、次回に報告の豫定である。

IV. 熱処理による硬度の變化

鋼塊は熱間鍛造した後、以下各種の試験を行つた。

1. 變態に及ぼす影響: 各試料の變態点を熱膨脹計により測定した結果は第2圖に示した。Ti 量の増加と共に A₁, A₃ 兩變態は共に上昇する。Ti は Cr や V と同



寫眞第1 鋼塊断面の Macro 組織及び Sulphur Print

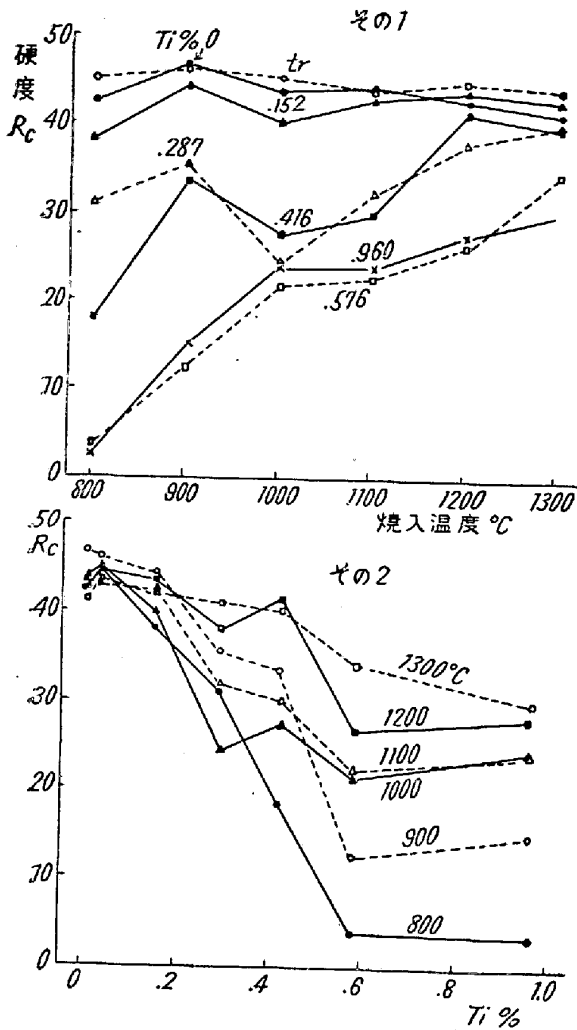
様 γ 閉鎖型に屬するから Ti の増加は變態点を上昇せしめることは之等元素と同様である。只純 Ti 鋼と比べて變態点が相當低いのは Ni の影響であろう。

2. 焼入硬度に及ぼす影響: 800~1300°C の各温度に 20 分保持して水冷し、焼入硬度を測定した結果は第3圖の如くである。

Ti 量の少い範圍では各温度による硬度のばらつきは少く略々同一硬度であるが、Ti 量の増加に従つてばらつきは著しく廣くなる。即ち Ti 量が多くなり鋼中の C の中の TiC が増加するに従つて TiC の影響が著しくなつてくる。これは Ti 0.287% から明瞭で 0.576% では全く異つた様相を呈するに至る。

Ti は γ 中の C を減少せしめるから、 γ 域で TiC の熔解度のない範圍から焼入れた場合は焼入硬化能は低い。

TiC は Comstock によれば 1000°C 以上の高温で鋼に熔解するとしているが、第3圖に於ても Ti 量の多い試料は 1000°C 以上温度の増加に従つて硬度は高くなつている。1000°C 以下の温度で軟化しているのは Comstock は Carbide の分布が微細になる爲としている⁹⁾が、此の點は顯微鏡的には確認されなかつた。



第3圖 焼入硬度

Ti 量の中間の 0.287, 0.416 試料では Fe_3C と TiC との両者が共存し, 1000°C 以下では Fe_3C の影響が現われ, 1000°C 以上では TiC の影響が強くなって斯かる硬度曲線を呈するものと考えらる。

3. 焼戻硬度に及ぼす影響: 各温度から焼入れた試料を常温~750°C の各温度に 1 hr 焼戻水冷して硬度變化を測定した. その結果は第4圖の如くである. Ti を含有しない Ni 鋼では各線が重なり殆んど變化はないが, Ti 量の増加と共に線は次第に分離してくる。

高温から焼入れた場合の 550°C 附近の析出硬化は顯著で, Ti 量は微量に於ても明瞭に認められるが, Ti 0.576% に於て硬化最も著しく 0.96% になると却つて少なくなつてくる. 従来 Ti 鋼の析出硬化として Wasmuht⁴⁾ や長谷川氏⁵⁾ が對象としたのは, Fe-Ti 状態圖に於ける α の e に對する Solubility の變化によるもので, Ti 3% 程度に於て最も著しいが, 本研究に於ける試料は Ti 量 1% 以下の少量であるから此の Fe-Ti 系の Solubility に影響されるとは考えられず, W や Mo に於けると同じ炭化物の二次硬化と考えてよいであらう。

此の低 Ti 鋼の析出硬化は Ni を含有しない Ti 鋼に就いては Houdremont¹¹⁾ 等及び Comstock¹²⁾ によつて認められているが, Ni を含有した場合も析出の様相には何等變化はない。

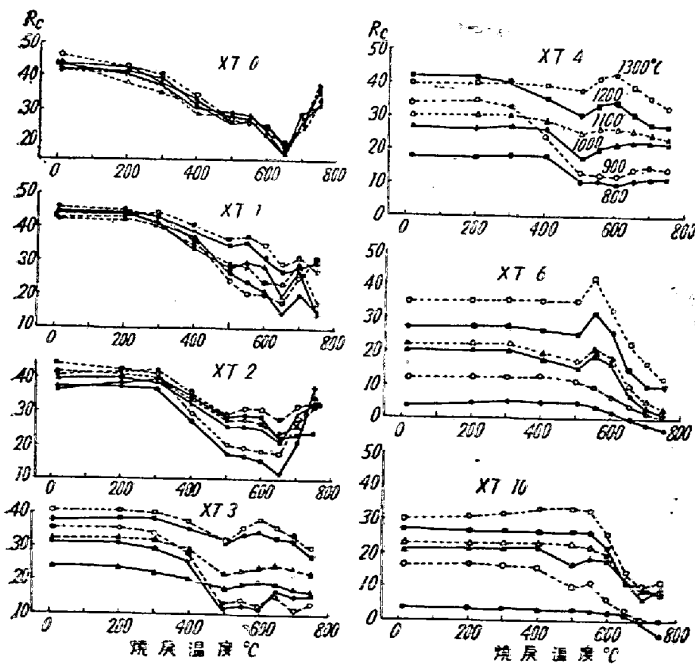
V. 機械的性質に及ぼす影響

1. 抗張性質: 900°C 焼準状態で各試料の抗張試験を行つた結果は第5圖の如くである. 即ち 900°C 焼準状態では抗張力は Ti 量の増加により僅か減少するが, 伸縮は上昇する. 又微量の Ti 処理により降伏點が著しく高くなると共に絞も高くなつてゐるのが注目される。

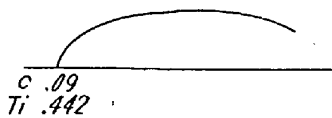
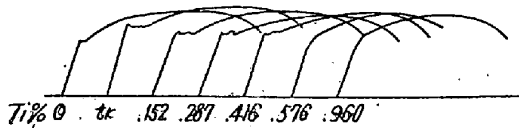
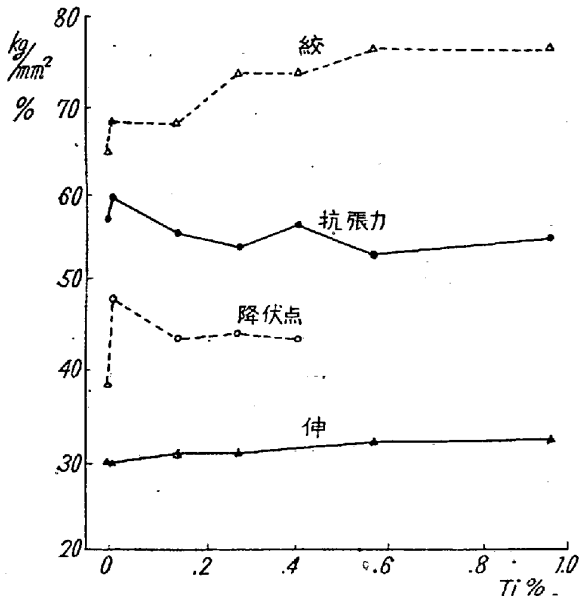
各試料の應力-歪曲線では Ti% 0.576 以上になると降伏點の踊り場が消失している. 即ち鋼中の C が全部 TiC の形になる程度の Ti を添加すると踊り場は消失するものと思われる. 比較の爲 Ni を含有しない Ti 鋼の曲線を示したが踊り場は全くなく且伸が大きく現われている。

2. 衝撃抵抗: 800~1300°C の各温度に 1/2 hr 保持後空冷した試片から衝撃試験片を削出し, 衝撃値の變化を測定した. 測定結果は第6圖の如くである。

Ti 量の少い範圍では温度による衝撃値の變化は少いが, Ti 量の増加するに従つて高温に加熱された試料は脆化し, 加熱温度の高い程又 Ti 量の多い程脆化が著しい. TiC は 1000°C 以上に於て固溶し始める爲その溶

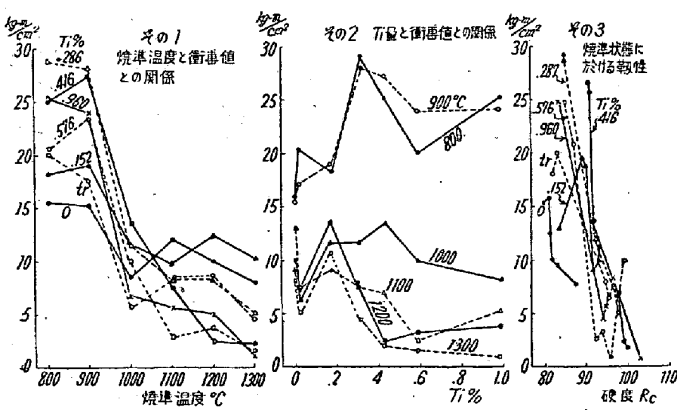


第4圖 焼戻硬度



第5圖 抗張試験結果. 900°C 焼準状態

解量の多い程脆化は著しくなるが、之に反して 800 及 900°C では Ti 量の増加に従つて衝撃値は著しく高くなる。



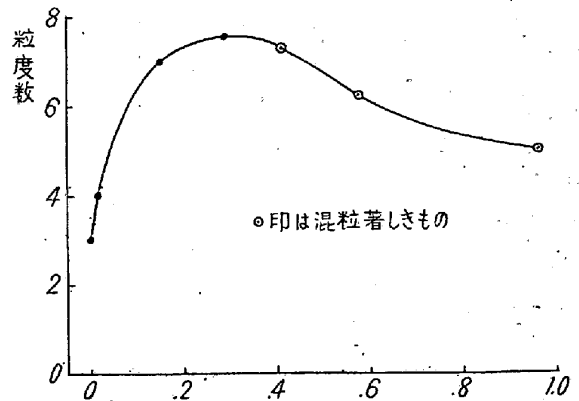
第6圖 衝撃試験結果

衝撃試験片の硬度を測定して硬度に対する衝撃値の増減を圖示すると第6圖その3の如くなる。即ち空冷 Ni-Ti 鋼の常温に於ける靱性は Ti の増加と共に改善されるが、Ti 量が多くなると却つて低下してくる。最適の Ti 量としては 0.3~0.4% 程度と思われる。

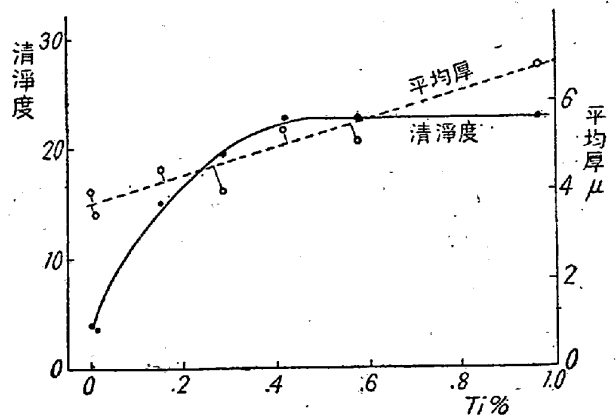
VI. 顯微鏡組織並に結晶程度に及ぼす影響

各試料の 900°C 焼準状態に於ける顯微鏡組織は寫眞第2に示した。Ti 量の増加に従つて Fe₃C が減少し、代りに微粒の TiC が漸次増加して行くのがよく判る。Fe₃C は Ti% 0.576 で完全になくなり鋼中の C は全部 TiC となつているものと思われる。

學振法によつて結晶粒度を測定した結果は第7圖の如くである。Ti の増加によつて粒度は細くなるが、その様相は少量の添加に於て効果的で、0.3% 附近を Max. として爾後 Ti を増加すると著しい混粒を生ずる。Ti 量が多くなると結晶粒の微細化作用を減ずることは長谷川氏も認めている¹³⁾。粒度顯出は滲炭法によつたが、Ti 鋼の滲炭後の過共折部は相當の異常性を呈する。亞共折部は Ferrite 中に粒狀の TiC が無數に現われて居り、進入した C は先ず TiC となり過飽和の C が Fe と結合して Fe₃C となつている模様がよく認められる。



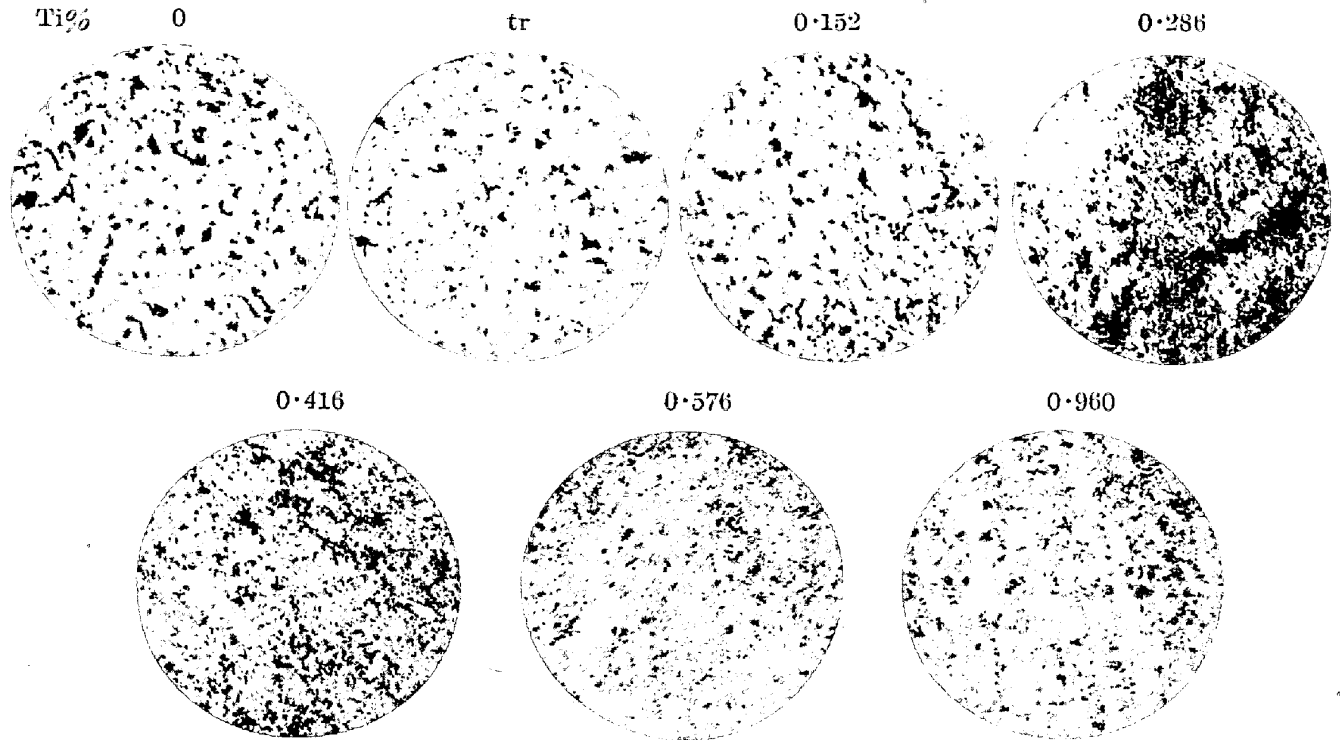
第7圖 結晶粒度測定結果(學振 滲炭法)



第8圖 非金属介在物測定結果

VII. 非金属介在物に及ぼす影響

Ti は清淨劑として利用し得ることが二三の文献に見



寫眞第2 顯微鏡組織に及ぼす Ti の影響. 900°C 燒準狀態 ×200 (2/3 縮寫)

られるが、本試料で學振法により非金屬介在物を顯微鏡的に測定した結果は第8圖の如く Ti 量の増加に従つて清淨度を不良として平均厚を増加する。然し極めて微量の Ti を添加した場合は稍々介在物を減少する効果がある様であり、この事は長谷川氏も報告されている。Ti の清淨劑と云うのはその脱酸、脱窒の効果について云うのではないかと考える。

介在物の種類は粘性變形するものは Ti のない Ni 鋼だけで、Ti 添加鋼には全く見られず全部粘性變形しない酸化物及び窒化物系統のものと思われる。

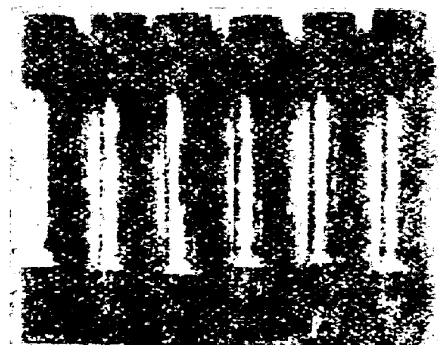
VIII. 耐蝕性に及ぼす影響

最後にアンモニア合成用鋼材として高温、高壓の H₂, N₂, NH₃ 混合ガスに對する耐蝕性に及ぼす Ti の影響について調べた。試験は 800 atm., 約 700°C の Claude 合成筒の觸媒管中央に試料を普通の操業状態で 416 hr 挿入して混合ガスに曝した後取出し、ガスの侵蝕程度を測定したものである。試験片は 10 mmφ の抗張試験片を 900°C 燒準狀態で挿入した。

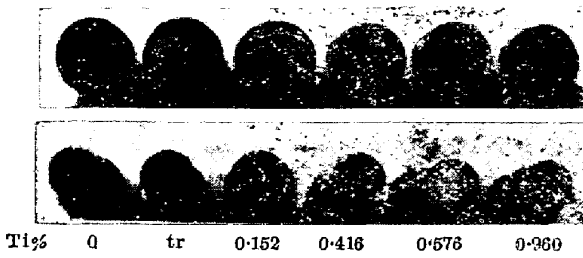
1. 外觀變化: 挿入後の試料の外觀は寫眞第3に示した。Ti 量の低い試料に於ては割れが著しいが、0.576% 以上の試料では全然變化はない。即ち鋼中の C が全部 TiC の形となるだけの Ti を添加した試料は安定で割れを生じないが、Ti 量が不足な場合は却つて Ti を入れない試料よりも割れ易い。之は Ti と N₂ との親和力大

きく窒化され易いから、Ti 量が不足で Fe₃C が残留している試料では H₂ によつて脱炭し、その脱炭した部分が窒化する爲に割れを生ずるものと考えられる。従つて Ti を添加する。従つて Ti を添加するには鋼中の C を全部 TiC とするだけの Ti% 即ち C%×5 以上の Ti を含有せしめなければ効果はなく、その量以下の Ti は却つて害をなすから不十分な量の Ti ならば却つて全くない方が望ましいと云う事になる。之は筆者の發表して來たり Cr の効果と同じで、Cr の添加も或る有効量以下の量である時は N₂ を吸収し易い爲著しい害を爲すのと同じ關係である。

2. 材力變化. 挿入前後の材力を比較すると第9圖の如くで、Ti 量の増加に従い抗張力の差は少くなるが、伸は尙相當減少している。試験片の硬断面及び割み部断面



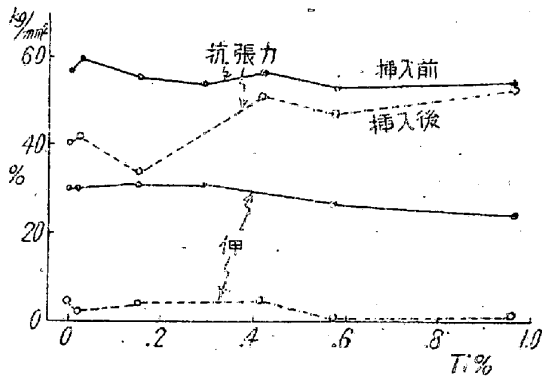
×0 ×1 ×2 ×4 ×6 ×10
クロー「合成筒 416 時間挿入
寫眞第3 挿入後の試料の外觀



Ti% 0 tr 0.152 0.416 0.576 0.960
3% Ni 鋼に及ぼす Ti の影響

写真第4 挿入後の試験片の断面
上: 腐蝕面. 下: 破断面

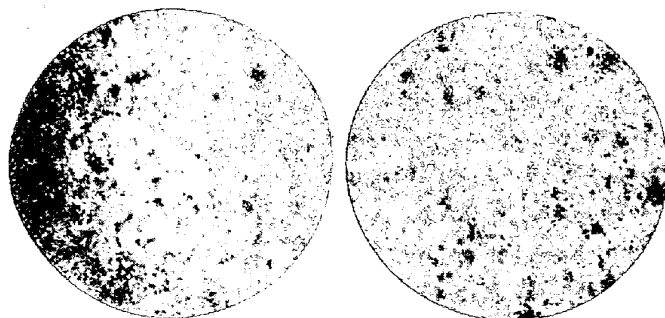
の腐蝕写真を写真第4に示した。之によると Ti 量の多い試料には断面に Ring が認められ、Ti 量の多い程その Ring 厚は薄くなっている。この Ring は N₂ の吸収によるもので Ti 0.416% では中心部に僅か未侵入部の残っているのが窺われる。Ti 量の少い試料の破断面が黒色を呈しているのは、脱炭した鋼中に N₂ を吸収した爲で、脱炭のない試料は N₂ が進入しても若干色が變る程度に過ぎない。



第9圖 挿入前後の材力の比較

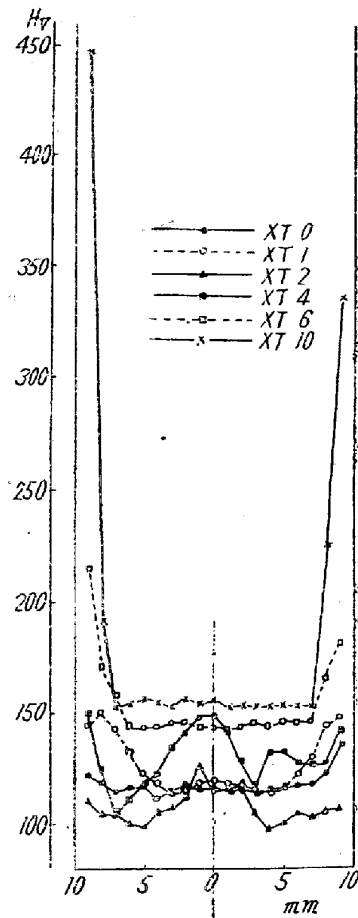
3. 硬度及組織變化: 各試料の断面を Vickers 硬度計で硬度分布を測定した結果は第10圖の如くである。写真第4に認められた Ring 部は著しく硬化しているが、Ring 内部では全く變化のないことが判る。

Ring 部と内部との顯微鏡組織は写真第5に示した如く内部は挿入前と全く同じであり、Ring 部の組織も色

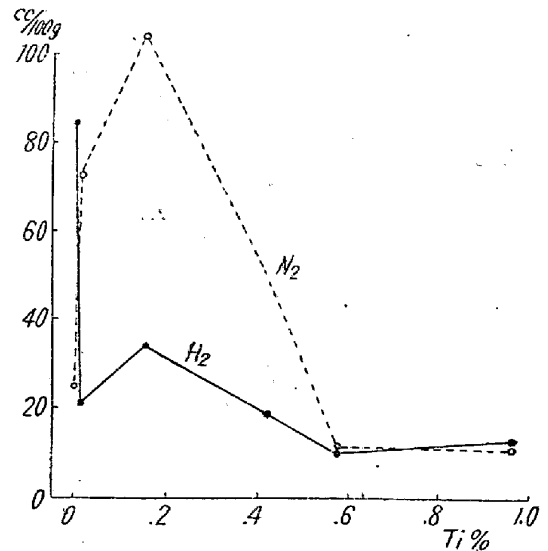


外周リング層 内部

写真第5 挿入後の顯微鏡組織 (XT5)
×200 (2/3縮寫)



第10圖 試料断面の硬度分布



第11圖 吸収ガス量測定結果

調に若干の變化が認められるだけで殆んど變化はない。Ti 量不足の試料には Crack や蝕孔が認められるが、Ring の現われている試料には Micro crack は何等存在していない。

4. ガス吸収量の測定. 眞空加熱法により吸収ガス量

を測定した結果は第11圖の如くである。即ち H_2 は Ti% の増加と共に次第に減少しているが、 N_2 量は Ti の少量の添加により増加し、0.2% 程度で Max. となつた後減少する。特に鋼中の C を TiC として安定化した試料では吸収ガス量が著しく低くなり略々一定となつているのが注目される。

IX. 總 括

以上アンモニア合成用材料として Ni-Ti 鋼の實用上、Ni 鋼に及ぼす Ti 量の影響について各種の試験を行つた。之の結果を總括すると次の如くである。

1. Ti 鋼の熔解に於ける Ti の分留は鋼種によつて變化することは勿論であるが、Ti 添加量の増加に従つて分留は向上する。
2. Ti による脱窒作用は微量にても著しい効果がある。
3. Ti の添加は Ni 鋼のマクロ組織に於ける柱狀晶を消失せしめ、全部一様に微細な樹枝狀晶化する。此の効果は微量にても顯著である。
4. Ti 量の増加に従つて Ni 鋼の A_1 、 A_2 兩變態共に上昇する。
5. TiC の溶解量の多い高温から焼入れた試料は著しく硬化すると同時に脆化も甚しい。且つ高温より焼入れた試料には 550°C 附近に折出硬化が現われる。折出硬化量は Ti 0.6% 附近で最も多い。
6. 900°C 焼準状態では抗張力は Ti の増加により僅か減少し、伸、絞は上昇する。衝撃抵抗は著しく増加するが靱性を最も増加する最適の Ti 量としては 0.3~0.4% 程度と思われる。
7. 顯微鏡組織では Ti の増加と共に Fe_3C が減少し、微粒の TiC が増加するのが認められる。結晶粒度は Ti% 0.3 迄が効果的でそれ以上の Ti は著しい混粒を生ぜしめる。
8. Ti の増加に伴つて非金属介在物は著しく増加する。
9. Claude 合成筒に於ける耐蝕性試験の結果では、

Ti は鋼中の C を全部 TiC とする程度の量以上を含ませしめなければ効果はなく、不足量の Ti は却つて割れを生じ易い。

鋼中の C を安定化した Ni-Ti 鋼には N_2 の吸収により著しく硬度の高い Ring を外層に生ずるが、内部は全然變化なく又吸収ガス量も少く略々一定となる。

終りに本研究の實施に當り御指導を頂いた株式會社日本製鋼所常務取締役小林佐三郎博士並に室蘭製作所阿部研究部長に厚く御禮申上げる次第である。尙熱心に實驗に協力された研究部松尾治男君に厚く感謝する。

(昭和 27 年 7 月寄稿)

文 献

- 1) 齋藤: 鐵と鋼, 38 年 4 號 46
- 2) 齋藤: 昭和 27 年度春季, 鐵鋼協會第 43 回講演大要録, 177
- 3) R. Vogel: Stahl u. Eisew., 48, 13, 1928, 410
- 4) R. Wasmuht: Archiv. Eisenhüttenw., 5, 1931 32~45.
- 5) 長谷川: 鐵鋼協會第 39 回, 第 41 回講演大會講演
- 6) F. K. Naumann: Stahl u. Eisen, 58, 44, 1938, S. 1239.
- 7) 大倉: 鐵と鋼, 28 年, 昭 17, p 30
- 8) G. E. Comstock: Trans, A. S. M. 28, 1940, 608.
- 9) W. P. Fishel & M. N. Gorden: Vanderbilt Theris (1947)
- 10) H. Morrogh: J. Iron & Steel Inst, 143, 1941 207.
- 11) E. Houdremont, F. K. Naumann u. H. Schrader: Archiv f. Eisenhüttenw., 16, 1942, 557.
- 12) G. E. Comstock: Metals & Alloys, Feb. 1939. 48.
- 13) 長谷川: 鐵鋼協會第 41 回, 第 42 回講演大會講演