

## 微量フェロチタン処理による特殊鋼の靱性改善に関する研究 (I)\*

齋 藤 利 生\*\*

## STUDY ON THE TOUGHNESS IMPROVEMENT BY ADDITION OF THE SMALL AMOUNT OF FERRO-TITANIUM IN STRUCTURAL STEEL (I)

Toshio Saito

## Synopsis:

Titanium added in steels easily combines with sulphur and forms the stable TiS in steels. On the one hand, sulphur in alloy steels has been considered a harmful element and we have made efforts to control sulphur in steels as low as possible in steel-making process. To prevent toughness decrease caused by much sulphur in alloy steels, the author planned to utilize small amount addition of ferro-Ti in alloy steels. Then effects of small amount addition of ferro-Ti in various kinds of structural alloy steels were examined, with both experimental small ingots and practical ingots. The following conclusions were obtained:

1. As for the alloy element that increases toughness, titanium is more effective than molybdenum and vanadium in alloy steel.
2. It seems especially effective to decrease brittleness in manganese-containing steel by titanium addition.
3. Effect of a little addition of ferro-Ti in alloy steels are not so effective in steels that contains such elements, as Cr, Mo, V, etc which forms carbides easily in steels, while especially effective in steels that contains such elements, as Ni, Mn, etc which are soluble into ferrite in steels,
4. Any steels added with small amount of ferro-Ti has very fine austenite grains.
5. This treatments are not effective for plain carbon steels but extremely effective for Ni-Cr-Mo structural steels.

## I. 結 言

従来鋼中におけるSはいわゆる不純物としての害のみが認められ、優良鋼材とくに特殊鋼においては出来るだけSを低く止めることが奨められている。そのSの主要な害としては特殊鋼における靱性低下と大型鋼材における幽痕との2つと考えてよいであろう。これらのSの害を防ぐためにはMnの添加のみが有効とされているが、理論上完全にSの害を防ぐにはS量の数十倍の多量の添加を必要とし、また特殊鋼においてはMnの多量の添加は脆化を招く結果となることも報告されている<sup>1)</sup>。

最近TiはSとも親和力が著しく大きいことが認められ<sup>2)</sup>、著者は先報においてTiの親和力は鋼中にC, N<sub>2</sub>, Sと共存する場合N<sub>2</sub>, S, Cの順であることを実験的に明らかにした<sup>3)</sup>。二三の研究者により認められていた鋼中に添加されたTiがsulphur printを薄くする効果は、Tiが鋼中のSと結合して酸に安定な硫化物を形成するためであり、Tiの硫化物TiSはMnSとよく似た形態を示しFeSによる熱間脆性等に対しては微量にして著しい効果のあることが認められた<sup>4)</sup>。

TiとSとの関係においてはS量の2倍以上のTi量が鋼中に存在すれば鋼中のSは全部TiSとなり、FeSとしてのSの害は消失することが実験的に判明した<sup>5)</sup>。鋼中のS量は他の元素に比べれば微量であるから、S量の2倍のTi量としても微量として差支えないであろう。著者はTi鋼の研究中このTiとSとの関係に着目し、鋼材のS害の軽減策として微量のTi添加の利用を考えた。すなわち鋼中に添加されたTiは脱酸作用および窒素固定作用について鋼中のSと結合してTiSを形成し、このTiと結合したSは安定で事実上Sとしての影響はなくなり、全般的にS量を低下したと同じ結果を期待出来ると推察した次第である。

特殊鋼におけるS害については、Priestlyは横方向の材力に悪い影響があるとし<sup>6)</sup>、また萩原博士は特殊鋼のS量は微量にするに従って顕著に衝撃値を増加しかつSの影響を打消するような合金元素はないと結論し<sup>7)</sup>、近くは山中および大宮両氏はCr-Mo鋼においてS量の増

\* 昭和30年9月本会講演大会にて発表

\*\* 防衛庁技術研究所

加は縦、横ともに衝撃値を低下するが、とくに横方向に著しいことを報告している<sup>6)</sup>。著者は微量Ti添加による鋼材のS害軽減の第一歩としてまずSによる構造用特殊鋼の靱性低下を取上げ各種特殊鋼について実験を行った。

## II. 実験要領

鋼中に多量のTiを添加することは歩留りの関係から極めて難しく、造塊および爾後の加工において種々の困難を生ずるが、本実験においてはかかる多量の添加は対象とせず、すべてTi投入量0.1%として実験した。従つて歩留量としては鋼種により区々で、勿論脱酸、脱窒の影響も大きい。微量フェロチタン処理と名付けたのはかかる理由による。

使用したフェロチタンの成分は下記の如くである。

C	Si	Mn	Ti	Al
0.10	1.30	0.50	40.8	8.24

前記0.1%は投入Tiの相当量で、フェロチタンからのAlは分析結果に検出されていない。

実験はまず実験炉で溶製した3.5kgの小鋼塊にフェロチタン処理を行った場合の影響について調べ、ついで1.5tおよび実用鋼塊に投入した場合の影響についてフェロチタン処理を行ったものと行わないものについて比較実験した。

## III. 実験第1 小鋼塊における実験

実験炉で溶製した小鋼塊による実験鋼種として構造用鋼を主とする実用特殊鋼12種類を選び、3.5kg鋼塊2 chargeを溶製してその1つにフェロチタンを投入した。溶解は母材、差物、脱酸法等すべて同一条件で行い、フェロチタン処理は細かく砕いたフェロチタンの細片をtap前坩堝中に投入、攪拌して手早く铸込んだ。供試々材の鋼種、化学成分はTable 1に示した。

鋼塊は溶製後鍛造してCharpy試験片およびJominy試験片を作製して試験に供した。

### (1) 靱性におよぼす影響

靱性測定用として作製したCharpy試験片はTable 1に示した各温度に1/2h保持して油焼入後300~700°Cの各温度に1h焼戻油冷した。Fig. 1は焼戻温度と硬度および衝撃値との関係を各鋼種について示した。各点は試験片2~3の平均値である。

靱性におよぼす影響は、硬度と衝撃値との測定結果から同一硬度に対する衝撃値の大小により判定した。靱性の比較はFig. 2に示した。

Mn鋼はTi処理により衝撃値は著しく高くなつているが硬度も全般的に著しく低下している。しかし靱性の比較においては低硬度の部位で靱性を高めていることが認められる。

Cr鋼はTi処理による硬度低下と衝撃値の向上とが現われているが、靱性においてはほとんど同一で影響は見られない。

Table 1. Chemical composition of tested materials.

Materials	No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Quenching temp. °C
Mn	1	.25	.28	1.00	.018	.029	.15	.05	—	—	—	870
	1T	.25	.28	1.01	.016	.039	.15	.06	—	—	.02	
Cr	2	.33	.25	.34	.019	.020	.13	1.07	—	—	—	860
	2T	.32	.25	.34	.021	.019	.13	1.08	—	—	.03	
Cr-Mn	3	.32	.29	.91	.023	.023	.13	1.11	—	—	—	850
	3T	.31	.30	.87	.022	.023	.11	1.10	—	—	.04	
Cr-Mn-Mo	4	.27	.30	.88	.021	.023	.11	1.10	.29	—	—	860
	4T	.30	.30	.88	.021	.022	.11	1.10	.19	—	.04	
Cr-Mn-Mo-V	5	.31	.29	.89	.020	.022	.11	1.11	.28	.13	—	860
	5T	.31	.29	.91	.020	.020	.13	1.12	.28	.13	.06	
Cr-Mo	6	.18	.28	.32	.012	.026	.21	1.11	.20	—	—	880
	6T	.18	.27	.32	.012	.027	.15	1.12	.22	—	tr	
"	7	.29	.27	.32	.019	.023	.11	1.09	.30	—	—	860
	7T	.30	.27	.32	.020	.023	.05	1.08	.28	—	0.2	
"	8	.40	.30	.34	.024	.033	.13	1.10	.30	—	—	840
	8T	.42	.30	.29	.023	.030	.15	1.08	.30	—	tr	
"	9	.79	.35	.32	.023	.034	.13	1.03	.31	—	—	830
	9T	.81	.35	.26	.023	.029	.09	1.07	.31	—	.05	
Ni-Cr-Mo	10	.32	.30	.36	.013	.020	3.13	.85	.28	—	—	840
	10T	.31	.29	.32	.012	.016	3.15	.84	.28	—	.04	
Cr-Mo-V	11	.41	.34	.36	.024	.026	.15	1.59	.30	.13	—	850
	11T	.43	.34	.36	.017	.016	.15	1.57	.31	.10	.04	
Si-Mn-Cr	12	.29	1.06	.96	.019	.016	.07	1.06	—	—	—	850
	12T	.29	1.07	.87	.021	.026	.07	1.04	—	—	0.4	

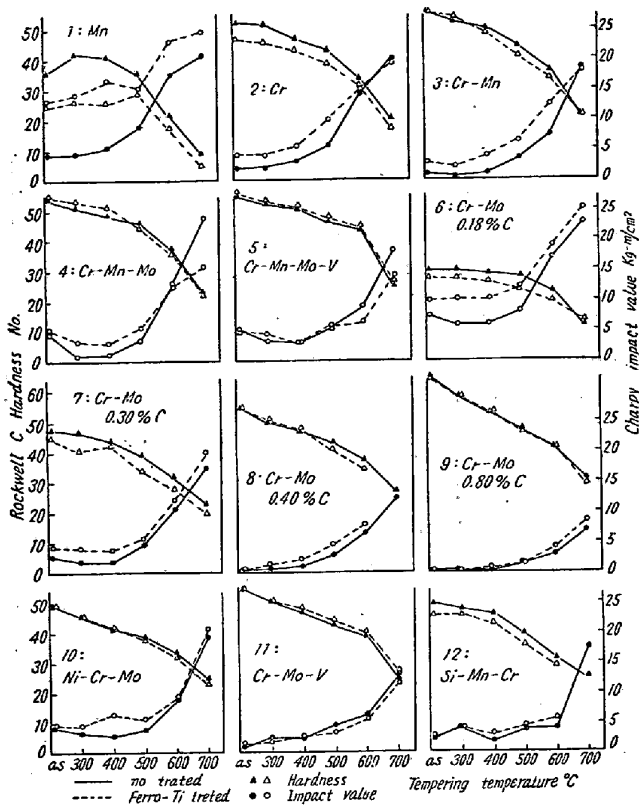


Fig. 1. Relations between hardness, impact value and tempering temperatures.

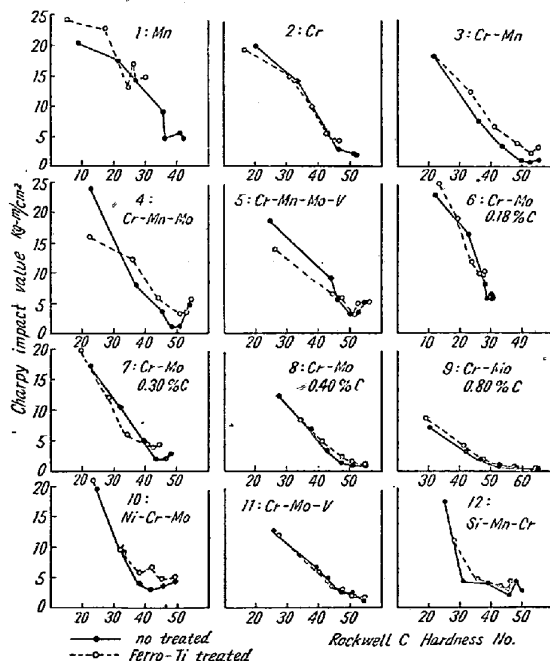


Fig. 2. Relations between hardness and impact value.

Cr-Mn 鋼では硬度の僅かの減少に対して衝撃値には著しい増加が認められる。Fig. 2 の靱性の比較においても Ti 処理により明瞭に靱性を増していることが判

る。

Cr-Mn-Mo 鋼では焼戻温度の低い範囲で硬度、衝撃値ともに増加している。Fig. 2 でも硬度の高い範囲で靱性は増加している。

Cr-Mn-Mo-V 鋼では焼戻温度の低い範囲では僅かながら硬度、衝撃値ともに増加しているが、高温焼戻域では衝撃値は低下する。靱性も低硬度の範囲で減少している。

低炭素の Cr-Mo 鋼では硬度の減少と同時に衝撃値の増加が見られる。靱性においてはほぼ同一と見做し得る。0.3% C 鋼においても大体おなじ傾向で靱性も大差はない。更に 0.4% C, 0.8% C と C 量が増加すると硬度の低下はほとんどなくして衝撃値のみが高くなり、靱性においても明瞭に増加が認められる。

Ni-Cr-Mo 鋼においては硬度はほとんど変化なく、衝撃値のみが増加している。靱性においても明瞭な増加が認められる。

Cr-Mo-V 鋼では高温焼戻域で僅かに硬度を増すと同時に衝撃値は低下しているが、靱性においては全く変化は見られない。

Si-Mn-Cr 鋼では硬度をやや低下するとともに衝撃値は若干増加しているが、靱性においては改善が認められる。

以上の各鋼種における靱性測定結果からみると、特殊鋼における微量フェロチタン処理は Cr-Mn, Cr-Mn-Mo, 高炭素 Cr-Mo, Ni-Cr-Mo, および Si-Mn-Cr の各鋼において有効であり、Cr-Mn-Mo-V, Cr-Mo-V, 低炭素 Cr-Mo 等の各鋼においては効果は認められない。全般的にみて大部分の鋼種について靱性増加の効果が認められるが、V と共存した場合に効果が認められないように思われる。

(2) 焼入性におよぼす影響

前項の靱性測定結果に対するフェロチタン処理の効果に関連のある事項としては、フェロチタン処理による austenite 結晶粒の微細化作用ならびにこれにもとづく焼入性の低下とが主要な事項と考えられるので、順次これらにおよぼす影響について確めることとした。

まず各鋼種の焼入性におよぼす影響については Jominy test により、試験片を Table 1 の各焼入温度に 1h 保持後 Jominy 試験機にかけた。焼入性の測定結果は Fig. 3 の如くである。

測定結果によると、Mn 鋼, Cr 鋼においては全般的に Ti 処理鋼の曲線が下廻り、焼入性は低下しているが水冷端から離れた部位においては同一となつている。

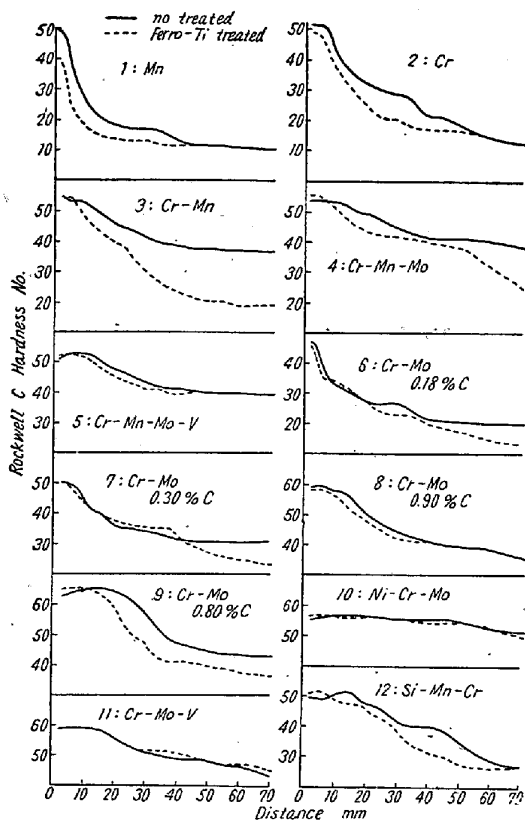


Fig. 3. Results of Jominy test.

図中向って右下より3段目 8:Cr-Mo 0.90% C とあるは 8:Cr-Mo 0.40% C の誤りにつき訂正です

Cr-Mn 鋼は焼入硬度は同一値を得ているが、Ti 処理鋼は硬度の低下が著しい。

Cr-Mn-Mo 鋼もほぼおなじ傾向であるが、両者の差は僅かである。

Cr-Mn-Mo-V 鋼においては両者の差は極めて少なく僅かの焼入性の低下が見られるに過ぎない。

Cr-Mo 鋼においては、低炭素鋼の場合は焼入性はほとんどおなじで、水冷端から離れた部位の硬度を僅かに低下するに過ぎないが、C量が多くなると焼入性の差が現われ、0.8% C 鋼では相当の差が認められる。

Ni-Cr-Mo 鋼, Cr-Mo-V 鋼では焼入性はほとんど同様の結果を示しているが、寧ろフェロチタン処理により焼入性は改善された効果が僅かながらうかがわれる。

Si-Mn-Cr 鋼は Ti 処理鋼が硬度の低下はやや早い。

以上の結果からみると、Cr-Mn-Mo-V, Ni-Cr-Mo Cr-Mo-V, および低炭素の Cr-Mo の各鋼においてフェロチタン処理の焼入性におよぼす影響は極めて少なくほぼ同一の焼入性を有していると思われ得るが、その他の鋼種については一般に焼入性は低下している

### (3) 結晶粒度におよぼす影響

つぎに前述の靱性、焼入性に影響をおよぼす因子と考えられる Austenite 結晶粒度におよぼすフェロチタン

処理の影響について調べることにした。粒度の測定は学振炭法によつた。

各鋼種の結晶粒度測定結果は Photo. 1 に一括して示したが、一見して微量フェロチタン処理による結晶粒の微細化作用は驚くほど著しいことが認められる。粒度の差の極めて著しいものとしては、Mn, Cr, Cr-Mn, Cr-Mn-Mo の各鋼種が挙げられ、ついで Cr-Mn-Mo-V, Ni-Cr-Mo および低炭素の Cr-Mo 等の各鋼が挙げられる。粒度におよぼす影響の少ないものとしては、炭素量の多い Cr-Mo, Cr-Mo-V, および Si-Mn-Cr の各鋼種で結晶粒度はほとんど同一と見做し得る。

以上の測定結果から微量フェロチタン処理が鋼の austenite 結晶粒度におよぼす影響は鋼種により区々で、Table 1 の Ti 量によつても区別は出来ない。溶解条件の差にもとづく多少の影響は止むを得ないものと思われるが、極めて影響の著しい鋼種と、ほとんど影響の見られない鋼種とがあるのは、主として鋼中の各元素の影響によるものではないかと考える。試料の 2, 3, 4, 5 の Ti 処理を行わない各鋼種を比べてみると、Mn, Mo は結晶粒に影響はなく V の添加によつて結晶粒は微細化されているが、4の Cr-Mn-Mo 鋼において 0.13% の V の添加よりも微量フェロチタン処理の方が結晶粒の微細化作用の著しいことは注意すべき結果と思われる。

### (4) 実験結果の考察

以上の各種測定結果を一括して表にまとめると Table 2 の如くである。

微量フェロチタン処理による種々の効果を結晶粒の微細化作用に基くものとするならば、結晶粒度の差の大なるものほど焼入性の差は大きく、また靱性の増加も著しく現われる筈であるが、Table 2 の結果によると統一された結論を示しておらず結晶粒度の差は小さいものでも焼入性の差が大きく現われていたり、焼入性の差は小さいにも拘らず靱性の増加は著しい等区々の結果を示していて、一概に結晶粒度の影響と断ずることは出来ない。

最も有効と考えられるものはフェロチタン処理により結晶粒度は微細化するが焼入性の低下は少なくかつ靱性を増加するものが望ましいわけである。Table 2 の中でこの条件に該当する鋼種を拾えば Ni-Cr-Mo 鋼が挙げられる。次いで焼入性は多少犠牲にするが靱性増加の著しいものとしては、Cr-Mn, Cr-Mn-Mo, 高炭素の Cr-Mo, Si-Mn-Cr 等の各鋼種を挙げることが出来る。これらフェロチタン処理が有効と認められる鋼種の大部分が残留 Ti 量は 0.04% 程度であることは、この程度

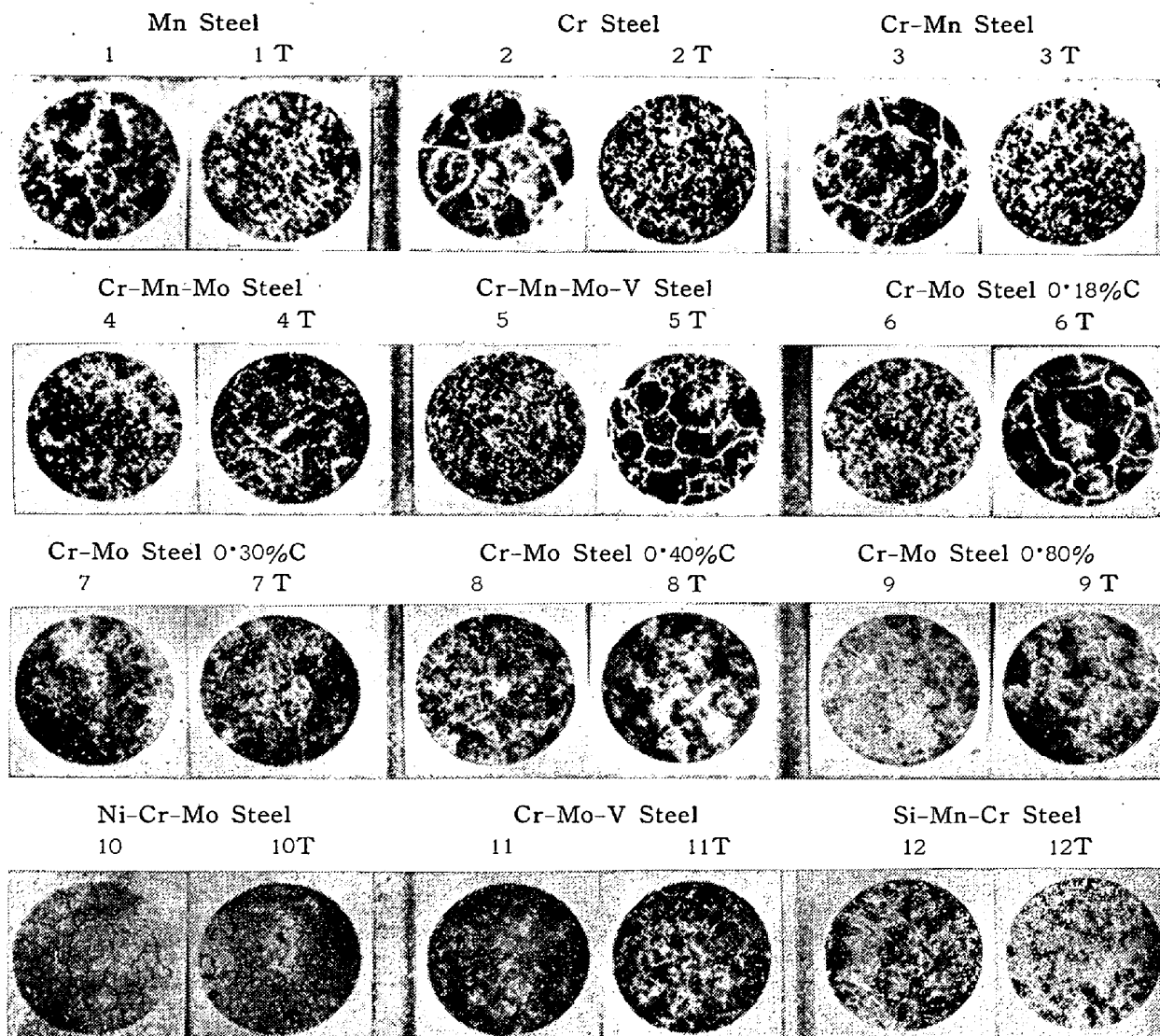
Photo. 1. Comparison of austenite grain size  $\times 200$  (1/3)

Table 2. Results of small amount addition of ferro-Ti in steels.

No.	Materials	Ti %	Difference of grain size	Difference of hardenability	Increase of toughness	Results
1	Mn	0.02	Large	Large	Small	Effective
2	Cr	0.03	Large	Large	None	No effective
3	Cr-Mn	0.04	Large	Large	Large	Effective
4	Cr-Mn-Mo	0.04	Large	Large	Large	Effective
5	Cr-Mn-Mo-V	0.06	Middle	Small	Small	A little effective
6	Cr-Mo C 0.18	tr	Middle	Small	None	No effective
7	〃 0.30	0.02	Small	Large	None	No effective
8	〃 0.40	tr	Small	Large	Large	Effective
9	〃 0.80	0.05	Small	Large	Large	Effective
10	Ni-Cr-Mo	0.04	Middle	Small	Large	Especially effective
11	Cr-Mo-V	0.04	None	Small	None	No effective
12	Si-Mn-Cr	0.04	Small	Large	Large	Effective

の残留 Ti 量が最も効果的に微量元素としての特徴を現わし得ることになるのかもしれない。

また鋼中の共存元素から判断すると、Cr, Mo, V 等の炭化物を生成し易い元素を多量に含有する鋼種におい

ては効果は少なく、Ni, Mn 等の Ferrite に固溶し易い元素と共存した場合に効果的であることが推察される。萩原博士は特殊鋼の衝撃抗力に関する研究中で、Mn と Cr とが共存した場合の脆性について述べてお

られるが、本実験においても Fig. 2 に示された如く、Cr-Mn 鋼の靱性は単独の Mn 鋼または Cr 鋼に比較して低くなっている。然るに微量のフェロチタン処理により Cr-Mn 鋼の靱性は著しく改善せられ、この改善の程度は Cr-Mn-Mo 鋼と比較しても靱性の優れていることが判る。すなわち Cr-Mn 鋼における 0.04% の Ti 添加は 0.29% の Mo 添加より有効であるとい

得る。更に Cr-Mn-Mo 鋼に 0.04% の Ti を添加した場合は一層靱性を増加し、その効果は 0.13% の V を添加したものとほぼ匹敵していることが認められる。Mo や V の高価な添加材料と比べて、安価で入手容易な点、更にこれら元素の 1/3 以下の微量で同等以上の靱性増加の効果を期待し得る点で将来有望な靱性増加剤として期待出来る。と考える。(昭和 31 年 1 月寄稿)

## 高速度工具に関する研究 (XVII)\*

堀田 秀次\*\*・立川 逸郎\*\*\*

### STUDY ON THE HIGH SPEED TOOLS (XVII)

Hideji Hotta, Dr. Eng., and Itsurō Tatsukawa

#### Synopsis:

Following the 16th report (Tetsu to Hagané Vol. 39(1953), p. 1177), the influence of austenitizing temperatures varying from 1260° to 1350°C on the behaviour in austempering at the intermediate region (200°~400°C) and subsequent tempering was studied by micrography and hardness test with a high speed steel containing 0.65% C, 15.92% W, 4.30% Cr, 0.76% V and 2.64% Co.

The results obtained were summarized as follows:

In any case, at the intermediate range the isothermal transformation of austenite, such as  $\gamma \rightarrow$  lower-bainite +  $\gamma'$  (austenite of higher concentration), occurred. In response to its progress the quantity and stability of retained austenite  $\gamma'$  increased. Hence the more the formation of lower-bainite in austempering proceeded, the secondary hardening in subsequent tempering occurred in the larger amount and at the higher temperature. As the austenitizing temperature rose, the transformation at the intermediate range was delayed, and consequently the above-mentioned effects of austempering on the secondary hardening also became less.

#### I. 緒 言

高速度鋼の熱浴焼入およびそれに伴う恒温変態については多くの研究結果<sup>1)~3)</sup>が発表され、その S 曲線に 2 段階彎曲が現れることは周知の事柄であるが、いわゆる中間段階における恒温変態については、武田博士と花井、深瀬両氏が高速度鋼を含む各種の鋼に関する研究<sup>1)6)~9)</sup>において、恒温変態の機構として  $\gamma \rightarrow$  下ベイナイト (低炭素  $\alpha$  と析出  $\theta$  との分散系) +  $\gamma'$  (高濃度)、下ベイナイト  $\rightarrow \alpha + \theta$  および  $\gamma' \rightarrow \theta +$  下ベイナイトなる変態段階を提唱し、更に焼戻現象との関連性をも詳細に解明された。

著者等の一人(堀田)は既往において高速度工具に関し各種の研究結果<sup>10)~23)</sup>を発表したのであるが、引続き著者等は第 15<sup>24)</sup>、16 報<sup>25)</sup>において第 3 種高速度鋼の熱浴焼入ならびに焼戻における硬度と顕微鏡組織の変化を明

らかにし、またこれら変化の内容を焼戻熱膨脹曲線によつて検討し、その結果中間段階における恒温変態の様相を武田博士等の下ベイナイト +  $\gamma'$  生成説に拠つて説明した。すなわち中間段階の恒温変態で下ベイナイト化せるものは合金元素が高濃度化した残留オーステナイト R- $\gamma'$  を多量に有し、したがつて焼戻においては著しい二次硬化を起し、かつその焼戻温度が油焼入によつて得られる残留オーステナイト R- $\gamma$  の場合に比して高温側に移る。

所で、この様な恒温変態におよぼす焼入温度の影響については、まだ系統的な研究がなされていない。本研究においては、焼入温度を変化させた場合の中間段階にお

\* 昭和 29 年 4 月本会講演大会(東京)にて講演

\*\* 熊本大学教授, 工学博士

\*\*\* 同 講師