

鋼中に含有される非金属介在物に関する熱力学的研究 (I)*

(Al, Si および Fe の窒化物の挙動とそれらのオーステナイト結晶粒度に及ぼす影響—その 1)

沢 村 宏**・盛 利 貞***

THERMODYNAMIC INVESTIGATION OF NONMETALLIC INCLUSIONS IN STEEL (I)

(Behaviour of Aluminum-, Silicon- and Iron-nitrides and Their Effect on Austenitic Grain Size of Steel—Part 1.)

Hiroshi Sawamura, Dr. Eng. and Toshisada Mori, Dr. Eng.

Synopsis:

When aluminum, silicon and nitrogen are contained in steel, nitrides of these elements are formed according to the degree of stability of these nitrides. The free energy equations of the formation of nitrides in steel are derived from the data already reported and by a rough calculating method of using equilibrium diagrams. The equilibrium relations of the formation of aluminum-, silicon- and iron-nitrides are calculated by these equations ranging from the state of solid at room temperature to that of liquid, by assumption that the content of these elements is as follows:

C=0.15%, Al=0.01 and 0.03%, Si=0.5%, N=0.005% and Mn<1.5%.

According to the results of calculation, both aluminum- and silicon-nitrides are estimated to be effective as grain-growth inhibitors, although the latter may be less effective than the former. Some considerations are made about nonmetallic inclusions which act as grain-growth inhibitors.

I. 結 言

鉄鋼中に含有される非金属介在物にはindigenous inclusion と exogenous inclusion の 2 種類があり前者は炉, 取鍋あるいは鋼塊内において鋼中に含有される種々の元素または化合物間の化学反応によつて必然的に生成する性質の介在物であり後者は炉, 取鍋あるいは湯道などにおいて機械的に混入した介在物である。したがつて後者は一般にその大きさは前者に比較して大なるものが多く鋼塊の欠陥の原因となりやすいのであるが筆者は鉄鋼の機械的諸性質特に結晶粒度におよぼす非金属介在物の影響を研究することを主たる目的としているので対象とするのは化学反応によつて生成する indigenous inclusion である。

さて非金属介在物は鋼のオーステナイト結晶粒度に大なる影響をおよぼすことはすでに知られているが結晶微細化ないし粗粒化防止に関係する介在物としては大別するとアルミナ説¹⁾, residual aluminum 説²⁾, 窒化物説 (主として AlN 説³⁾), 硫化物説⁴⁾などがあるが現在では AlN 説が最も有力視されている。そこで非金属介在物の挙動を熱力学的に考究することとしたのであるが

まず AlN, Si₃N₄ および Fe₄N について計算した。ただし計算を行うに当つて必要な化学反応の標準自由エネルギーを知る必要があるが従来の文献のみでは不十分なため主として状態図を用いて自由エネルギー式を概算した。その方法は次のとおりである。

II. 化学反応式およびその自由エネルギー式の算出法

一般に 2 種類の元素 A, B (簡単のため 1 原子分子と仮定する) がそれぞれ n_A , n_B モルあるとする。A 元素 n_A モルと B 元素 n_B モルとを混合した場合, 混合系全体の自由エネルギー F を求めると今 A 元素および B 元素の 1 モルの自由エネルギーをそれぞれ F_A , F_B とすれば

$$F = n_A \cdot F_A + n_B \cdot F_B + \Delta F \dots \dots \dots (1)$$

ただし ΔF は混合による自由エネルギーの変化である。A, B 2 元素が単に機械的に混合し全く溶解限度を有しない場合は, $\Delta F = 0$

* 昭和 30 年 4 月本会講演大会にて講演

** 京大教授, 工博, *** 京大助教授, 工博

であるが均一溶体を生成する場合は

$$\Delta F < 0$$

である。いま

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots (2)$$

とおけば ΔH は混合によるエンタルピーの変化を表わした ΔS は混合によるエントロピーの変化を示すことになる。もしこの場合混合による体積変化を生じないものと仮定すればエンタルピーの変化は内部エネルギーの変化に等しい。一定温度において A, B 2 元素を混合して溶体を生成せしめた場合の内部エネルギーの変化は $A-B$ なる原子配列をとるために生ずる相互作用エネルギーの変化に等しい。いま $A-A, B-B, A-B$ なる原子配列をとる場合の相互作用エネルギーをそれぞれ $\epsilon_{AA}, \epsilon_{BB}, \epsilon_{AB}$ で表わせば混合して $A-B$ なるボンド 1 個を生じたための内部エネルギーの変化 $\Delta \epsilon$ は次式で与えられる。

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{AB} - (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})/2 \dots\dots\dots (3)$$

したがって系全体については

$$\begin{aligned} \Delta H &= 2 \frac{n_A n_B}{(n_A + n_B)^2} (n_A + n_B) P \cdot \Delta \epsilon \\ &= \frac{n_A n_B}{n_A + n_B} k \cdot \Delta \epsilon \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

ただし P は混合系 1 モル内に存在するボンドの個数を表わす。また

$$k = 2P \dots\dots\dots (5)$$

であり A, B なる 2 元素に関する限り k は常数である。つぎに混合によるエントロピーの変化はこの均一溶体を正則溶液と仮定すれば次式で与えられる。

$$\Delta S = -R \left(n_A \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} + n_B \ln \frac{n_B}{n_A + n_B} \right) \dots\dots\dots (6)$$

ただし R は気体常数である。

(5), (6) 式を (2) 式に代入すると

$$\begin{aligned} \Delta F &= \frac{n_A n_B}{n_A + n_B} k \cdot \Delta \epsilon + RT \left(n_A \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} \right. \\ &\quad \left. + n_B \ln \frac{n_B}{n_A + n_B} \right) \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

(7) 式を (1) 式に代入すると

$$\begin{aligned} F &= n_A F_A + n_B F_B + \frac{n_A n_B}{n_A + n_B} k \cdot \Delta \epsilon + RT \\ &\quad \left(n_A \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} + n_B \ln \frac{n_B}{n_A + n_B} \right) \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

(8) 式を n_A で偏微分すると

$$\mu_A \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial n_A} \right)_{n_B} = F_A + (1-x)^2 k \cdot \Delta \epsilon + RT \ln x \dots\dots (9)$$

ただし x は A のモル分率である。すなわち

$$x = \frac{n_A}{n_A + n_B} \dots\dots\dots (10)$$

いま A, B の原子量を M_A, M_B とし A の重量 % を $a\%$ で表わすと

$$x = \frac{(a\%)/M_A}{(a\%)/M_A + \{100 - (a\%)\}/M_B} \dots\dots (11)$$

もし

$$a\% \ll 100$$

$$\text{であれば } x \approx \frac{M_B}{100M_A} (a\%) \dots\dots\dots (12)$$

(12) 式を (9) 式に代入して

$$\begin{aligned} \mu_A &= F_A + \left\{ 1 - \frac{M_B}{100M_A} (a\%) \right\}^2 k \cdot \Delta \epsilon \\ &\quad + RT \ln \frac{M_B}{100M_A} + RT \ln (a\%) \dots\dots (13) \end{aligned}$$

もし

$$\frac{M_B}{100M_A} (a\%) \ll 1$$

であれば

$$\mu_A = F_A + k \cdot \Delta \epsilon + RT \ln \frac{M_B}{100M_A} + RT \ln (a\%) \dots (14)'$$

したがって溶体の A 濃度が $a\%$ である場合の偏微分モルエネルギーをあらためて $\mu_A(a\%)$ で示せば (14)' 式から次式を得る。

$$\begin{aligned} \mu_A(a\%) - F_A &= k \cdot \Delta \epsilon + RT \ln \frac{M_B}{100M_A} + RT \ln (a\%) \\ &\dots\dots\dots (14) \end{aligned}$$

$a\%$ が小なる範囲で変化する場合は $\Delta \epsilon$ は恒数と考えて差支えない。そこで

$$k \cdot \Delta \epsilon = \Delta H$$

とおけば $\mu_A(a\%) - F_A = \Delta H + 4 \cdot 575T$

$$\log \frac{M_B}{100M_A} + 4 \cdot 575T \log (a\%) \dots\dots\dots (15)$$

(15) 式は A が B に溶解して $a\%$ の溶体を生成する場合の偏微分モルエネルギーとモル自由エネルギーとの差すなわち化学ポテンシャルの変化を示す一般式である。同様に $b\%$ の溶体を生成する場合の化学ポテンシャルの変化は次式で示される。

$$\begin{aligned} \mu_A(b\%) - F_A &= \Delta H + 4 \cdot 575T \\ \log \frac{M_B}{100M_A} &+ 4 \cdot 575T \log (b\%) \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

(15) — (15)';

$$\mu_A(a\%) - \mu_A(b\%) = 4 \cdot 575T \log \frac{(a\%)}{(b\%)} \dots\dots\dots (16)$$

$b=1$ の場合は

$$\mu_A(a\%) - \mu_A(1\%) = 4 \cdot 575T \log (a\%) \dots (17)$$

(15) 式は液体に限らず固溶体においても全く同様に成立する。いま固溶体の場合は (8), 溶体の場合は (1)

なる添字をつけて書き表わすと (14) 式から

$$\begin{aligned} A_{(s)} &= \underline{A}(a\%)_{(s)}: \\ \mu_{A(a\%)(s)} - F_{A(s)} &= k \cdot \Delta \epsilon_{(s)} + RT \\ \ln \frac{M_B}{100M_A} + RT \ln(a\%) & \dots\dots\dots (18) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{(l)} &= \underline{A}(a\%)_{(l)}: \\ \mu_{A(a\%)(l)} - F_{A(l)} &= k \cdot \Delta \epsilon_{(l)} + RT \\ \ln \frac{M_B}{100M_A} + RT \ln(a\%) & \dots\dots\dots (18)' \end{aligned}$$

いま A 1 モルが熔融する場合の熔融熱を ΔH_f としそのエントロピーの変化を ΔS_f とすれば $A_{(s)} = A_{(l)}$ の変化に伴う自由エネルギーの変化 ΔF_f は次式で与えられる。

$$\Delta F_f = F_{A(l)} - F_{A(s)} = \Delta H_f - T \Delta S_f \dots\dots\dots (19)$$

(18), (19) 式から $A_{(l)} = \underline{A}(a\%)_{(s)}$ の変化に伴う化学ポテンシャルの変化は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \mu_{A(a\%)(s)} - F_{A(l)} &= k \cdot \Delta \epsilon_{(s)} - \Delta H_f + RT \\ \ln \frac{M_B}{100M_A} + T \cdot \Delta S_f + RT \ln(a\%) & \dots\dots\dots (20) \end{aligned}$$

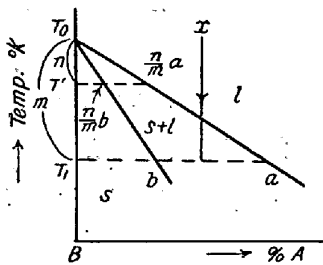


Fig. 1. Part of B-A equilibrium diagram.

いま Fig. 1 に示した平衡状態図について考えると、 T_0 は B 元素の熔融点で T_0a , T_0b は A を B に溶解した場合の液相線および固相線を示す。a なる成分の液体を冷却して $T_1^{\circ}K$ に保持すると a なる成分の液体

と b なる成分の固溶体とが共存平衡状態にある。したがってこの場合は次式が成立する。

$$\mu_{A(a\%)(l)} = \mu_{A(b\%)(s)} \dots\dots\dots (21)$$

(18)', (20), (21) 式から

$$\begin{aligned} &k \cdot \Delta \epsilon_{(l)} + RT_1 \ln \frac{M_B}{100M_A} + RT_1 \ln(a\%) \\ &= k \cdot \Delta \epsilon_{(s)} - \Delta H_f + RT_1 \ln \frac{M_B}{100M_A} + T_1 \Delta S_f + RT_1 \ln(b\%) \\ &\dots\dots\dots (22) \end{aligned}$$

(22) 式は一般に次のごとく書くことができる。

$$\begin{aligned} \Delta H - T_1 \Delta S + RT_1 \ln(a\%) \\ = \Delta H' - T_1 \Delta S' + RT_1 \ln(b\%) \dots\dots\dots (23) \end{aligned}$$

T_1 が T_0 に極めて接近している場合すなわち稀薄溶体で a% が充分小なる場合は液相線および固相線は共に直線と見做して差支えがない。したがってこのような場合には T_0 と T_1 との間の任意の温度を $T'^{\circ}K$ とし

$$\frac{T_0 - T'}{T_0 - T_1} = \frac{n}{m}$$

すなわち $T' = \frac{m-n}{m} T_0 + \frac{n}{m} T_1 \dots\dots\dots (24)$

とすれば、 $T'^{\circ}K$ において平衡する液体および固溶体中の A の濃度はそれぞれ $\frac{n}{m} a\%$, $\frac{n}{m} b\%$ である。したがって $T'^{\circ}K$ においては次式が成立する。

$$\begin{aligned} \Delta H - \left(\frac{m-n}{m} T_0 + \frac{n}{m} T_1 \right) \Delta S + R \\ \left(\frac{m-n}{m} T_0 + \frac{n}{m} T_1 \right) \ln \left(\frac{n}{m} a\% \right) \\ = \Delta H' - \left(\frac{m-n}{m} T_0 + \frac{n}{m} T_1 \right) \Delta S' + R \\ \left(\frac{m-n}{m} T_0 + \frac{n}{m} T_1 \right) \ln \left(\frac{n}{m} b\% \right) \dots\dots\dots (25) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (23) - (25); \quad \Delta S' &= \Delta S - R \ln \frac{(a\%)}{(b\%)} \\ &= \Delta S - 4.575 \log \frac{(a\%)}{(b\%)} \dots\dots\dots (26) \end{aligned}$$

(26) 式を (23) 式に代入して $\Delta H' = \Delta H \dots\dots\dots (27)$

(26), (27) 式の関係は液体と固溶体との間のみならず 2 種の固溶体間の平衡例えばオーステナイトとフェライトとが共存平衡する場合にも全く同様に成立する。

また Fig. 1 において B 元素を Fe とし $T_0 - T_1 = \Delta T$, $T_0 = 1812^{\circ}K$, Fe の溶解熱 $\Delta H = 3670$ cal とすれば Clausius-Clapeyron 式を適当に変形すると次式を得る。

$$\Delta T = \frac{1000(a\% - b\%)}{M_A} \dots\dots\dots (28)^{10}$$

いま Fe-Si 2 元系について考えると純鉄に Si=1% を添加すると熔融点は $12^{\circ}C$ 低下する。したがって (28) 式から

$$\begin{aligned} 12 &= \frac{1000(1 - b\%)}{28 \cdot 06} \\ \therefore b\% &= 0.66\% \dots\dots\dots (29) \end{aligned}$$

しかも Fe-Si 2 元系においては Si=1% 以下では液相線、固相線は共に直線と見做して差支えがない。

さて $Si(l) = Si_l(1\%)$
 $\Delta F^0 = -29000 - 0.30T \dots\dots\dots (30)^{10}$

そこで $Si(l) = Si_s(1\%)$ $\Delta F^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ とおけば (26), (30) 式から

$$\Delta S^0 = 0.30 - 4.575 \log \frac{1}{0.66} = -0.53$$

(27), (30) 式から $\Delta H^0 = -29000$

$\therefore Si(l) = Si_s(1\%) \quad \Delta F^0 = -29000 + 0.53T \dots\dots\dots (32)$

次に Fe-Si 2 元系における $\tau = \alpha(\delta)$ 変態については多数の研究結果が報告されているが F. Wever u. P.

Giani⁷⁾, H. Esser u. P. Oberhoffer⁹⁾, C. Kreuzer⁹⁾, R. Ruer u. R. Klesper¹⁰⁾ および M. Hansen¹¹⁾ の結果を総合すると A₃, A₄ 点附近における γ ループの形状は Fig. 2 のとおりで Si < 0.5% のときはループはほぼ直線と見做すことができる。

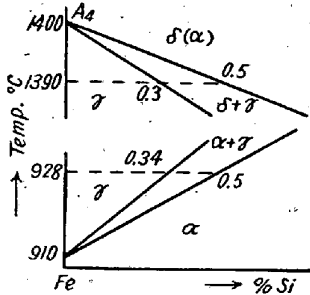


Fig. 2. Part of γ -loop of Fe-Si diagram at A₃ and A₄ point.

しかも Si の溶解度は図のとおりである。したがって前と同様にして次式を得る。

$$\text{Si}(l) = \text{Si}_\gamma(1\%) \quad \Delta F^0 = -29000 + 1.54T \quad \dots(33)$$

$$\text{Si}(l) = \text{Si}_\alpha(1\%) \quad \Delta F^0 = -29000 + 0.77T \quad \dots(34)$$

次に Fe-Al 2 元系における純鉄の熔融点附近の液相線については A. G. C. Gwyer and H. W. L. Phillips¹²⁾, N. Kurnakov, G. Vrazov and A. Grigoriev¹³⁾, F. Wever u. A. Müller¹⁴⁾, 伊沢, 村上氏¹⁵⁾

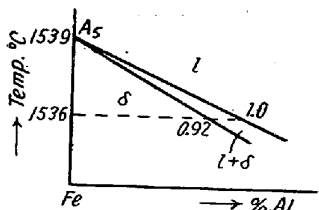


Fig. 3. Part of Fe-Al equilibrium diagram.

Al% を求めると 0.92% となる。(Fig. 3 参照)

$$\text{Al}(l) = \text{Al}_l(1\%) \quad \Delta F^0 = -11700 - 7.7T \quad \dots(35)^a$$

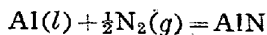
したがって前と同様にして

$$\text{Al}(l) = \text{Al}_\delta(1\%) \quad \Delta F^0 = -11700 - 7.53T \quad \dots(36)$$

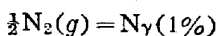
Fe-Al 2 元系においては γ ループすなわち $\alpha + \gamma$ 区域の形状が明らかでないため A₄ 点以下の

$$\text{Al}(l) = \text{Al}_\gamma(1\%)$$

の自由エネルギーを求めるには次のごとくにした。

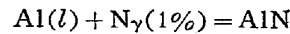


$$\Delta F^0 = -73800 + 25.02T \quad \dots(37)^{16)}$$



$$\Delta F^0 = 782 + 6.50T \quad \dots(38)^*$$

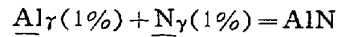
(37) — (38);



$$\Delta F^0 = -74582 + 18.52T \quad \dots(39)$$

いま $\text{Al}(l) = \text{Al}_\gamma(1\%) \quad \Delta F^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

とおけば



$$\Delta F^0 = (-74582 - \Delta H^0) + (18.52 + \Delta S^0)T \quad \dots(40)$$

(40) 式については L. S. Darken, R. P. Smith and E. W. Filer¹⁷⁾ および下瀬, 成田氏¹⁸⁾ が実測して次式を与えている。

Darken, Smith and Filer;

$$\log [\text{Al}][\text{N}] = -\frac{7400}{T} + 1.95 \quad \dots(41)$$

$$\therefore \text{AlN} = \text{Al}_\gamma(1\%) + \text{N}_\gamma(1\%)$$

$$\Delta F^0 = 33855 - 8.92T \quad \dots(42)$$

下瀬, 成田; $\log [\text{Al}][\text{N}] = -\frac{7184}{T} + 1.79 \quad \dots(43)$

$$\therefore \text{AlN} = \text{Al}_\gamma(1\%) + \text{N}_\gamma(1\%)$$

$$\Delta F^0 = 32867 - 8.19T \quad \dots(44)$$

(42) 式と (44) 式とはよく一致しているが以下の計算には (42) 式を用いた, さて (40) 式と (42) 式とは同一の式であるから両式を比較して次式を得る。

$$\text{Al}(l) = \text{Al}_\gamma(1\%) \quad \Delta F^0 = -40727 + 9.60T \quad \dots(45)$$

次に $\text{Al}(l) = \text{Al}_\alpha(1\%)$ の自由エネルギー式を求める方法としては現在のところ利用できる実験式がなくまたこの自由エネルギー式を求めるに当つて Fe 中の Al が Raoult の法則に従うものと仮定することは無理であるから止むを得ず次のごとき概算方法によつた。すなわち Al と Si とは物理的, 化学的性質が類似している。Fe-

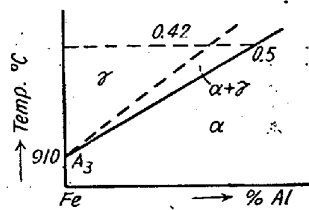


Fig. 4. Part of γ -loop of Fe-Al diagram at A₃ point.

Si 系の γ ループの最大固溶限度は約 2% で Fe-Al 系では約 1% である。しかも F. Wever u. A. Müller¹⁴⁾ および伊沢, 村上両氏¹⁵⁾ の実測値から Fe-Al 系の $\alpha + \gamma$ 区域は極めて狭いことがわかる。そこで Fe-Al 系における α と γ との溶解度の差は Fe-Si 系のその約 1/2 と仮定すると Fe-Al 系において A₃ 点附近の γ ループの形状は Fig. 4 のごとくになる。

したがって (45) 式から前と同様にして次式を得る。

$$\text{Al}(l) = \text{Al}_\alpha(1\%) \quad \Delta F^0 = -40727 + 9.3T \quad \dots(46)$$

* (38) 式は後述の方法によつて求めた。

次に Fe-N 系については V. G. Paranjpe, M. C. Cohen, M. B. Beyer and C. F. Floe¹⁹⁾ の報告およびフェライトに対する N の溶解度に関する L. J. Dijkstra²⁰⁾ の実験結果が正確であるがこれらはいずれも 700 °C 以下の測定値であり A₃ 点以上の実測値は見当らない。そこで

$$\frac{1}{2} N_2(g) = \underline{N}_\gamma(1\%) \dots\dots\dots (47)$$

の自由エネルギー式を求めるには Paranjpe 等の実測値を A₃ 点迄延長して計算した。その結果によると α+γ 区域の N 溶解度は Table 1 のとおりである。

Table 1. Solubility of N in ferrite and austenite.

Temp °C	N %	
	in ferrite	in austenite
877	0.008**	0.10**
800	0.034**	0.50**
700	0.069*	1.19**
675	0.073**	1.40*
650	0.086*	1.64*
590	0.10 *	2.35*

* Observed. ** Estimated.

さて $\frac{1}{2} N_2(g) = \underline{N}_\alpha(0.01\%)$
 $\Delta F^0 = 4880 - 1.15T \dots\dots\dots (48)^{16)}$

(16) 式から $\underline{N}_\alpha(0.01\%) = \underline{N}_\alpha(1\%)$
 $\Delta F = 4.575T \log \frac{1}{0.01} \dots\dots\dots (49)$

(48) + (49); $\frac{1}{2} N_2(g) = \underline{N}_\alpha(1\%)$
 $\Delta F^0 = 4880 + 8.00T \dots\dots\dots (50)$

(47) 式の自由エネルギー式を $\Delta F^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ とし (47) (50) 両式の平衡恒数をそれぞれ K_γ , K_α とすれば

$$\log K_\gamma = \log \frac{[N]_\gamma}{P_{N_2}^{1/2}} = -\frac{\Delta H^0}{4.575T} + \frac{\Delta S^0}{4.575} \dots\dots (51)$$

$$\log K_\alpha = \log \frac{[N]_\alpha}{P_{N_2}^{1/2}} = -\frac{1066.7}{T} - 1.75 \dots\dots\dots (52)$$

α+γ 共存区域においては (51), (52) 式の P_{N_2} は相等しいからこの範囲においては

$$\log K_\gamma = \log [N]_\gamma - \log [N]_\alpha + \log K_\alpha \dots\dots\dots (53)$$

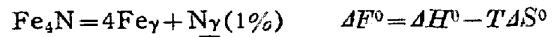
Table 1 の値および (52) 式を (53) 式に代入して (51) 式を求めると次式を得る。

$$\log K_\gamma = -\frac{171}{T} - 1.42 \dots\dots\dots (54)$$

$$\therefore \frac{1}{2} N_2(g) = \underline{N}_\gamma(1\%) \quad \Delta F^0 = 782 + 6.50T \dots (55)$$

前出の (38) 式はこうして求めた。

オーステナイトに対する Fe₄N の溶解度は Table 2 のとおりである¹⁹⁾。そこで



とおけば Table 2 から

Table 2. Solubility of nitride-N in austenite.

Temp. °C	Nitride-N %
650	2.80
625	2.64
590	2.35

$$\log [N]_\gamma = -\frac{1017}{T} + 1.55 \dots\dots\dots (56)$$

$$\therefore \Delta F^0 = 4653 - 7.10T \dots\dots\dots (57)$$

次に $\frac{1}{2} N_2(g) = \underline{N}_\delta(1\%) \quad \Delta F^0 = 2560 + 5.02T \dots (58)^{16)}$

$$4Fe_\alpha + \frac{1}{2} N_2(g) = Fe_4N \quad \Delta F^0 = -2900 + 12.25T \dots\dots\dots (59)^{16)}$$

(59) - (50);

$$4Fe_\alpha + \underline{N}_\alpha(1\%) = Fe_4N \quad \Delta F^0 = -7780 + 4.25T \dots\dots\dots (60)$$

次に Si₃N₄ の標準生成自由エネルギー式は次のとおりである。

$$\frac{3}{4} Si(s) + \frac{1}{2} N_2(g) = \frac{1}{4} Si_3N_4 \quad \Delta F^0 = -45000 + 20.1T \dots\dots\dots (61)^{16)}$$

$$\frac{3}{4} Si(l) + \frac{1}{2} N_2(g) = \frac{1}{4} Si_3N_4 \quad \Delta F^0 = -53350 + 25.05T \dots\dots\dots (62)^{16)}$$

(30), (58), (62) 式から

$$\frac{3}{4} \underline{Si}_l(1\%) + \underline{N}_l(1\%) = \frac{1}{4} Si_3N_4 \quad \Delta F^0 = -34180 + 20.26T \dots\dots\dots (63)$$

(32), (50), (62) 式から

$$\frac{3}{4} \underline{Si}_s(1\%) + \underline{N}_s(1\%) = \frac{1}{4} Si_3N_4 \quad \Delta F^0 = -36450 + 16.65T \dots\dots\dots (64)^{*}$$

(33), (55), (62) 式から

$$\frac{3}{4} \underline{Si}_\gamma(1\%) + \underline{N}_\gamma(1\%) = \frac{1}{4} Si_3N_4 \quad \Delta F^0 = -32382 + 17.40T \dots\dots\dots (65)$$

(34), (50), (62) 式から

$$\frac{3}{4} \underline{\text{Si}}_{\alpha}(1\%) + \underline{\text{N}}_{\alpha}(1\%) = \frac{1}{4} \text{Si}_3\text{N}_4$$

$$\Delta F^0 = -36480 + 16 \cdot 47T \dots\dots\dots (66)$$

(35), (37), (58) 式から

$$\underline{\text{Al}}_l(1\%) + \underline{\text{N}}_l(1\%) = \text{AlN}$$

$$\Delta F^0 = -64680 + 27 \cdot 70T \dots\dots\dots (67)$$

(36), (37), (50) 式から

$$\underline{\text{Al}}_f(1\%) + \underline{\text{N}}_f(1\%) = \text{AlN}$$

$$\Delta F^0 = -66980 + 24 \cdot 55T \dots\dots\dots (68) *$$

$$\underline{\text{Al}}_y(1\%) + \underline{\text{N}}_y(1\%) = \text{AlN}$$

$$\Delta F^0 = -33855 + 8 \cdot 92T \dots\dots\dots (42)$$

(37), (46), (50) 式から

$$\underline{\text{Al}}_{\alpha}(1\%) + \underline{\text{N}}_{\alpha}(1\%) = \text{AlN}$$

$$\Delta F^0 = -37953 + 7 \cdot 72T \dots\dots\dots (69)$$

ただし * 印を附した式は (50) 式が δ -Fe 中においても成立するものと仮定した。

III. 熔鋼および鋼材中に生成する窒化物について

まず計算を行うに当つて熔鋼あるいは鋼材の化学成分を決定しなければならないが代表例として Al キルド低炭素鋼および Si キルド低炭素鋼を採用し、また N の含有量としては平炉鋼の平均値を用いることにした。すなわちつぎのとおりである。

C	Si	Mn	metallic Al	total N
% 0.15	0.50	<1.5	0.03	0.005

ただし metallic Al とは全 Al 量から Al_2O_3 型の Al 量を差引いた Al 量である。続報において検討する予定であるが鋼材中に含有される Al_2O_3 量は変化しないものと仮定する。

さて上記成分の鋼中に生成する窒化物としては AlN, Si_3N_4 , Mn_5N_2 , Fe_4N が考えられる。このうち AlN は実験的に確認されており Si_3N_4 と Mn_5N_2 とはいまだ確認されていない。Fe の窒化物としては Fe_4N が析出する前に準安定相として Fe_{16}N_2 ²¹⁾ が析出するが低温 (200~250°C) で長時間加熱すると消失して Fe_4N が生成する²²⁾ことも知られている。しかしながら Fe_{16}N_2 は状態図にも示されておらずまたその熱力学的数値も全くないので現在の段階では検討の手段がない。また Mn_5N_2 は標準生成自由エネルギーの温度変化が知られていない。しかしながら

$$5\text{Mn} + \text{N}_2(\text{g}) = \text{Mn}_5\text{N}_2 \quad \Delta F_{295}^0 = -46900 \text{ cal}^{16)}$$

であり Si_3N_4 の標準生成自由エネルギーより大である

から Si あるいは Al と共存する場合は Mn と Si との含有量に甚しい差のない限り Mn_5N_2 は生成しないと考えて大なる誤りはないであろう。しかし Mn は Fe に物理的・化学的性質が類似しているから鋼中に Si または Al が全く含有されない鋼であれば低温度 (おそらく数百 °C 以下) で Mn_5N_2 が生成する可能性はある。例えば J. D. Fast²³⁾ は純鉄に N=0.02% を添加した場合は低温で時効硬化を生じこれに Mn=0.5% を添加するともはや N による時効硬化を生じないことを報告しているがこれはおそらく高温度で Mn の窒化物を生成したためである。

前節において求めた自由エネルギー式から窒化物の安定度は AlN が最大で Si_3N_4 がこれにつき Fe_4N は最も生成しにくいことがわかる。したがつて順序として、AlN, Si_3N_4 , Fe_4N の順に窒化物の生成量を計算する。

(1) $\underline{\text{Al}} + \underline{\text{N}} = \text{AlN}$ の平衡

熔鋼中に $\underline{\text{Al}}=0.03\%$, $\underline{\text{N}}=0.005\%$ が含有されているものとすれば (67) 式から熔鋼中においては AlN を生成しないことがわかる。

δ -Fe 中に Al および N が上記と同量含有されている場合は (68) 式から 1320°C 以下になると AlN を生成することがわかるのであるが、この温度ではすでに δ -Fe は存在しないから結局 δ -Fe 中では AlN を生成しないことがわかる。

つぎに γ -Fe 中においては (41) 式から 1009°C 以下になると AlN を生成することがわかる。さて Darken 等¹⁷⁾ によると (41) 式は

$$C < 0.2\% \quad \text{Si} < 0.5\% * \quad \text{Mn} < 1.5\%$$

の場合は平衡恒数がほとんど変化しない。すなわち $\underline{\text{Al}}$, $\underline{\text{N}}$ の活量係数はほぼ一定である。C=0.15% の鋼材に (41) 式を適用する場合は約 865°C から α -Fe を析出し γ -Fe は A_3 線に沿つてその C 量を増加する。また Darken 等の測定値は 930~1350°C の範囲であるから 930°C 以下における (41) 式の精度は不明であり C 含有量が増加すれば $\underline{\text{Al}}$, $\underline{\text{N}}$ の活量係数も当然変化すると思われるのであるがこれらに関しては明らかでないから以下の計算には (41) 式が A_1 点までそのまま成立するものと仮定する。

任意の温度 T°K において $\underline{\text{Al}}_y + \underline{\text{N}}_y = \text{AlN}$ の平衡が成立したとする。いま $\underline{\text{Al}}=0.03\%$ のうちで AlN となつた Al 量を $\alpha\%$ とすれば $\underline{\text{N}}=0.005\%$ のうちで AlN

* Si=0.58 の場合には (41) 式を満足する $\underline{\text{Al}}$ 量は僅かに低下する。

となつた N 量は

$$\frac{14 \cdot 008}{26 \cdot 97} x \approx \frac{14}{27} x$$

である。したがつて (41) 式から次式が得られる。

$$\log (0 \cdot 03 - x)(0 \cdot 005 - 14/27x) = -\frac{7400}{T} + 1 \cdot 95 \dots\dots\dots(41)'$$

(41)' 式によつて種々の温度における Al, N, AIN の平衡値を計算することができる。

最後に α -Fe 中においては (69) 式から計算すると 1232°C 以下になると AIN を析出することがわかる。すなわち α -Fe が析出すると同時に AIN を生成するのであつてその平衡値は前と同様にして計算することができる。この計算の結果によると α -Fe 中では N は実際上すべて AIN となつているものと考えて差支えない。

C=0.15% を含有する鋼の A_3 点は約 865°C であり、したがつて $A_3 \sim A_1$ 間の種々の温度における α -Fe と γ -Fe との割合を Fe-C 平衡状態図²⁴⁾から求めるとおよそ Table 3 のとおりである。

Table 3. Equilibrium content of ferrite and austenite in the range from A_1 to A_3 point.

Temp °C	Ferrite %	Austenite %	C% in austenite
865	0	100	0.15
850	17	83	0.18
845	25	75	0.20
830	31	69	0.25
800	58	42	0.36
777	68	32	0.47
750	76	24	0.62
730	80	20	0.76
723	{ 81 100	{ 19 0	0.80

したがつて $A_3 \sim A_1$ 間の種々の温度では C=0.15% Al=0.03%, N=0.005% を含有する鋼中の Al, N, AIN の平衡値を計算すると Table 4 のごとくになる。

Table 4. Equilibrium content of Al, N and AIN in the range from A_1 to A_3 point.

Temp. °C	<u>Al</u> %	<u>N</u> %	<u>AIN</u> %
865	0.0228	0.00126	0.0110
850	0.0220 ₃	0.00084 ₇	0.0120 ₇
800	0.0208 ₄	0.00025 ₂	0.0139 ₂
≦730	0.0204	0	0.0146

(2) $\frac{3}{4} \underline{\text{Si}} + \underline{\text{N}} = \frac{1}{4} \text{Si}_3\text{N}_4$ の平衡

熔鋼中に Si=0.5%, N=0.005% が含有されているものとすれば (63) 式から熔鋼中においては Si_3N_4 を生成しないことがわかる。

δ -Fe 中に Si および N が上記と同量含有されている場合は (64) 式から δ -Fe 中においても Si_3N_4 は生成しないことがわかる。

つぎに γ -Fe 中においては (65) 式から 845°C 以下になると Si_3N_4 を生成することがわかる。(65) 式から

$$\log [\text{Si}]^3 [\text{N}] = -\frac{7078}{T} + 3 \cdot 80 \dots\dots\dots(65)'$$

Si=0.5% のうちで Si_3N_4 となつた Si 量を $x\%$ とすれば N=0.005% のうちで Si_3N_4 となつた N 量は 0.6656 $x\%$ である。したがつて (65)' 式から次式が得られる。

$$\frac{3}{4} \log (0 \cdot 5 - x) + \log (0 \cdot 005 - 0 \cdot 6656x) = -\frac{7078}{T} + 3 \cdot 80 \dots\dots\dots(70)$$

(70) 式によつて種々の温度における Si, N, Si_3N_4 の平衡値を計算することができる。

最後に α -Fe 中においては (66) 式から前と同様にして種々の温度における Si, N, Si_3N_4 の平衡値を計算することができ、その結果によると A_1 点以下では N は実際上すべて Si_3N_4 となつていると考えて差支えない。

以上の結果から $A_3 \sim A_1$ 間の種々の温度では C=0.15% Si=0.5%, N=0.005% を含有する鋼中の Si, N, Si_3N_4 の平衡値を計算すると Table 5 のごとくになる。同表に示したとおり 723°C においては () 内の数値からその下に示した数値に変化する。

Table 5. Equilibrium content of Si, N and Si_3N_4 in the range from A_1 to A_3 point.

Temp. °C	<u>Si</u> %	<u>N</u> %	Si_3N_4 %
865	0.5	0.005	0
845	0.49831	0.003875	0.002816
830	0.49692	0.002949	0.005133
800	0.49443	0.001286	0.009294
750	0.49308	0.000396 ₄	0.011520
723	{ (0.49281) 0.49259	{ (0.000214 ₇) 0.000067 ₂	{ (0.011975) 0.012344

なおこの場合に Fe_4N が生成するや否やを検討すると (60)–(66);

$$4 \text{Fe}_\alpha + \frac{1}{4} \text{Si}_3\text{N}_4 = \frac{3}{4} \text{Si}_2(1\%) + \text{Fe}_4\text{N}$$

$$\Delta F^0 = 28700 - 12 \cdot 22T \dots\dots\dots(71)$$

$$\therefore \frac{3}{4} \log [\text{Si}] = -\frac{6273}{T} + 2 \cdot 67 \dots\dots\dots(71)'$$

(71)' 式を満足する Si% を求めるとつぎのとおりである。

Temp. °C	Si%
253	4.567×10^{-13}
25	3.113×10^{-25}

しかるに Si は Table 5 に示したとおり 0.4925% 以下にはなり得ないから (71)' 式を満足することはない。したがってこの場合には Si_3N_4 のみを生成し Fe_4N は生成しないわけである。

(3) $4\text{Fe} + \text{N} = \text{Fe}_4\text{N}$ の平衡

鋼中に $\text{N} = 0.005\%$ のみが含有されているものとすれば (57) 式から $r\text{-Fe}$ 中では Fe_4N は生成しないことがわかる。また Fe_4N は 680°C 以上では ϵ 相となる。この ϵ 相の $r\text{-Fe}$ に対する溶解度曲線は N 含有量が極めて大である¹⁹⁾から、いずれにしても $r\text{-Fe}$ 中では窒化鉄は生成しないものと考えられる。

つぎに $\alpha\text{-Fe}$ 中における Fe_4N の平衡を求めると (60) 式から 253°C 以下になると Fe_4N が生成することになるがこの温度はかなり低温であるから Fe_4N が析出するためには長時間を要するであろう。したがってもし $150 \sim 200^\circ\text{C}$ に長時間加熱保持すれば Fe_4N を析出し析出硬化すなわち時効現象が認められるわけである。

さて以上 1~3 の計算結果をまとめて図示すると Fig. 5 のとおりである。

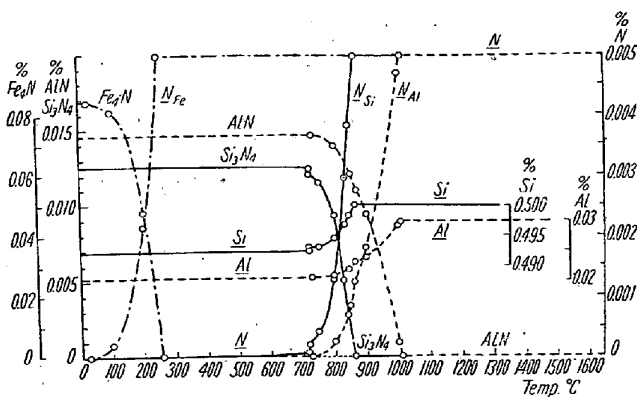


Fig. 5. Equilibrium content of Al (or Si), N and AlN (or Si_3N_4) in steel containing 0.15% C, 0.005% N and 0.03% Al (or 0.5% Si), and that of Fe_4N and N in steel containing 0.005% N.

(4) Al, Si, N が同時に含有される場合の平衡

$r\text{-Fe}$ 中に $\text{Al} = 0.03\%$, $\text{Si} = 0.5\%$, $\text{N} = 0.005\%$ が同時に含有される場合の平衡を検討すると

$$\text{AlN} = \text{Al}_\gamma(1\%) + \text{N}_\gamma(1\%)$$

$$\Delta F^0 = 33855 - 8 \cdot 92T \dots (42)$$

$$\frac{1}{4} \text{Si}_3\text{N}_4 = \frac{3}{4} \text{Si}_\gamma(1\%) + \text{N}_\gamma(1\%)$$

$$\Delta F^0 = 32382 - 17 \cdot 40T \dots (65)$$

(65) - (42);

$$\text{Al}_\gamma(1\%) + \frac{1}{4} \text{Si}_3\text{N}_4 = \frac{3}{4} \text{Si}_\gamma(1\%) + \text{AlN}$$

$$\Delta F^0 = -1473 - 8 \cdot 48T \dots (72)$$

あるいは

$$\log K_1 = \log [\text{Al}][\text{N}] = -\frac{7400}{T} + 1 \cdot 95 \dots (41)$$

$$\log K_2 = \log [\text{Si}]^{\frac{3}{4}}[\text{N}] = -\frac{7078}{T} + 3 \cdot 80 \dots (65)'$$

$$\log K_3 = \log \frac{[\text{Si}]^{\frac{3}{4}}}{[\text{Al}]} = \frac{322}{T} + 1 \cdot 85 \dots (72)'$$

もし (42) 式と (65) 式とが同時に平衡状態にあれば (72) 式もまた平衡状態にある。上記の成分の鋼を高温度から徐冷すると前述のとおり 1009°C から AlN を析出しはじめる。 1009°C 以下における平衡値の N% がオーステナイトの存在温度範囲において (65)' 式を満足すればその温度以下では Si_3N_4 が同時に生成するのであるがいまの場合は 723°C 以上ではすべての温度において

$$[\text{Si}]^{\frac{3}{4}}[\text{N}] = 0 \cdot 5^{\frac{3}{4}} \times [\text{N}]$$

の値は (65)' 式を満足する K_2 の値よりも小となり、したがって Si_3N_4 を生成することはない。すなわちこの場合の $r\text{-Fe}$ 中における平衡関係は $\text{Al} = 0.03\%$, $\text{N} = 0.005\%$ を含有する場合とまったく同じである。

$\alpha\text{-Fe}$ 中においてもまったく同様にして検討することができるのであるがこの場合も $\alpha\text{-Fe}$ 中に生成する窒化物は AlN で Si_3N_4 は生成しないことがわかる。

さて鋼中の Al, Si, N の含有量が上記のごとき場合は $r\text{-Fe}$ 中においてもまた $\alpha\text{-Fe}$ 中においても AlN と Si_3N_4 とが同時に析出することはないのであるが Al 含有量がこれより小、あるいは Si 含有量が 0.5% より大となると AlN または Si_3N_4 の生成しはじめる温度がそれに応じて変化するから窒化物の生成状況はかなり複雑となり AlN, Si_3N_4 が共存する場合も生ずるのである。

いまその 1 例として Al の添加量が少く metallic Al $= 0.01\%$ となつた場合を考える。すなわち

C	Si	metallic Al	total N
% 0.15	0.50	0.01	0.005

なる成分の鋼を高温度から徐冷すると 911°C からまず

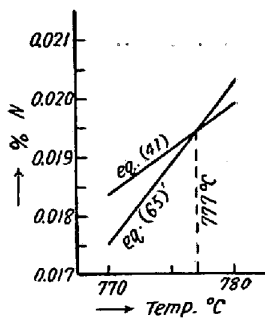


Fig. 6. Relation between solid solution N content and temperature calculated by eq. (41) and eq. (65)'.
 図から明らかなごとく、777°C

AIN を析出することが (41) 式からわかる。しかも γ -Fe 中では (41) 式を満足する N の値がある温度以下になると (65)' 式をも満足するに至る。この温度を求めるには (65)' 式において Si=0.5% とおき種々の温度における N% を求めこれと (41) 式を満足する N% とを比較してその値が相等しくなる点を求めればよいわけで計算の結果は Fig. 6 のとおりである。以下になると AIN と Si₃N₄ とが共存平衡状態にあることがわかる。

上記成分の場合には α -Fe 中においても AIN と Si₃N₄ とが共存平衡状態にあることが前と同様にして検討することができ、この結果を前記の γ -Fe 中における平

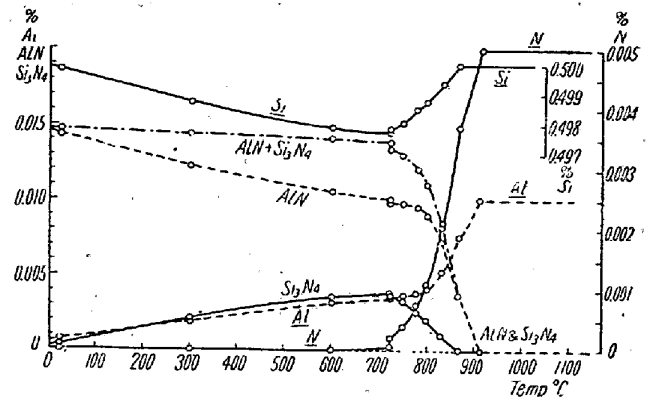


Fig. 7. Equilibrium content of Al, Si, N, AlN and Si₃N₄ in steel containing 0.15% C, 0.01% Al, 0.5% Si and 0.005% N.

衡値と組合せるとこの成分の鋼を高温度から徐冷した場合常温までの種々の温度における平衡成分を決定することができる。この結果を Fig. 7 に図示した。(つづく)
 (昭和 30 年 4 月寄稿)

大型炭素鋼鋼塊の Δ 偏析帯に就て (I)

20t 鋼塊の Δ 偏析帯の調査 (その 2)

河 合 正 吉

ON THE Δ SEGREGATED ZONE OF LARGE CARBON STEEL INGOTS (I)

Investigation of the Δ Segregated Zone of 20t Steel Ingots (Part-2)

Masayoshi Kawai

Synopsis:

Refer to the Part 1, p. 854 (August, 1955 issue of Tetsu-to-Hagané)

(8月号857頁よりつづく)

II. Δ 偏析帯の調査

Fig. 1, 2, 3 に見られる様に鋼塊の樹枝状晶層全域に亘つて線状の偏析線群が存在する。これ等の偏析線群は前述の Δ 偏析帯の偏析線と逆の傾斜をなす。これが前者の分布する領域に Δ 或いは逆 V 偏析帯なる名称が与えられた所以であるが、夫程偏析線が偏析帯の最も主要なる構成因子と考えられてきたのである。

然るに Fig. 3 を仔細に観察すると、偏析線以外に偏

析線と傾斜の方向は等しく、しかも大なる傾斜角を有する細く短い線状の偏析部が樹枝状晶層全域に亘つて分布している事が判る。後述する様にこの偏析部は線状というよりはむしろ面状をなすから、偏析線に対して偏析小素面と呼ぶ事にする。よつて著者は Δ 偏析帯の構成因子として、偏析線の他にこの偏析小素面を挙げる事とする。以下これ等二因子の性状について調査した結果について報告する事とする。

1. 偏析小素面の性状

偏析小素面の性状および分布状態は Fig. 3 を見れば