

## 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2)

沢村 宏\*\*・盛 利 貞\*\*\*

THERMODYNAMIC INVESTIGATION OF NON-METALLIC  
INCLUSIONS IN STEEL (I) Part-2.(Behaviour of Aluminum-Silicon and Iron-nitrides and their Effect on  
Austenitic Grain Size of Steel)

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

Synopsis: Already described in the previous report of the same title.

(Refer to the Part-1, p. 1082, Oct. 1955 issue of "Tetsu-to-Hagane")

(10月号 1090頁よりつづく)

## IV. 考 察

D. Turnbull<sup>25)</sup> の定義に従うと一般に金属の再結晶と結晶粒の成長は1次再結晶, 2次再結晶および成長の3種類に分類されるが細粒鋼が粗粒化温度において急激に粗粒化をおこす現象は2次再結晶で一度すべての粒が粒度番号で No. 1~2 程度の粗粒に揃った後さらに加熱時間を延長するか, または加熱温度を高くした場合にはこの粗粒は引続き徐々に一様に成長する<sup>26)</sup>. この現象が成長である. 2次再結晶は核生成頻度  $N$  と粒の成長速度  $G$  によつて表わされ  $N$  や  $G$  におよぼす種々の因子の影響が研究されているが現在のところその詳細はほとんど何も判明していないといつて過言ではない. ただきわめて微細な介在物が存在すると2次再結晶および成長が防止されるということは種々の文献<sup>27)</sup> に示されている. そこで前節における計算によつてこれらの窒化物と粗粒化との関係を考察するとオーステナイト粒の粗粒化を防止する介在物は主として  $AlN$  であると考えられている<sup>3)</sup> が Fig. 5 および Fig. 7 に示されたとおり  $AlN$ ,  $Si_3N_4$  の量は温度が変化するにつれて変化するから窒化物の含有量が減少すると粗粒化がおこると考えれば  $AlN$  が主なる粗粒化防止作用を有し  $Si_3N_4$  は  $AlN$  程ではないがやはり同様の作用を有することがわかる. また Al キルド鋼のオーステナイト粗粒化温度が Si キルド鋼のそれに比較して高温側にある<sup>28)</sup> ことも明瞭に説明することができる.  $Si_3N_4$  を solid solution Si と分離定量することが可能であれば  $Si_3N_4$  の粗粒化防止作用が確認できるであろう. (41) 式あるいは (65)' 式からわかるとお

り Al, Si, N の含有量が増加すれば窒化物の生成温度は高温側に移動し, したがつて同一温度における窒化物の生成量は大きくなるから粗粒化温度はそれに応じて高温側に移動する. また  $Al=0.03\%$  と同程度の効果を Si によつて得るためには (65)' 式から計算すると  $Si=5.8\%$  となりこのような多量の Si を一般の鋼材に含有せしめることは機械的性質などの制限をうけるから不都合であり, したがつて Si キルド鋼で Al キルド鋼と同程度の細粒鋼を高温側において得ることはできないことになる.

H. F. Beeghly<sup>29)</sup> は市販低炭素鋼を圧延後空冷した試料について各種の温度に加熱し 1h 保持後水冷した場合の  $AlN$  型  $N$  を定量して Fig. 8 に示す曲線を得てい

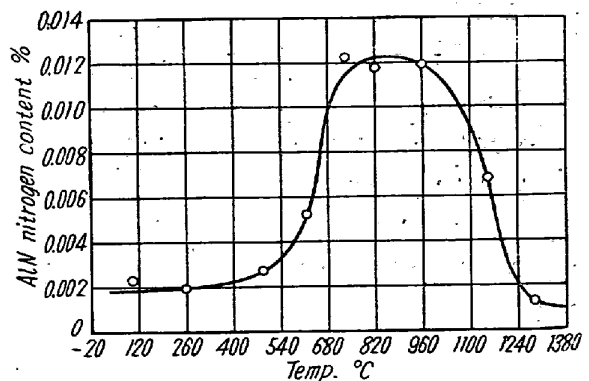


Fig. 8. Aluminum nitride nitrogen content of ester-halogen residues from steel heated for 1h at different temperatures. (H. F. Beeghly).

\* 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

るがオーステナイト中における  $AlN$  量の変化は定性的に Fig. 5 または Fig. 7 と一致している。同図において  $400^{\circ}C$  以下の  $AlN$  量が低く  $675^{\circ}C$  付近で急激に増加しているのはこの試料が空冷されたために平衡に達しておらず再加熱によつて平衡状態に達するための反応速度が大となる温度は  $N$  の拡散速度が大となる温度とほぼ一致する筈であるが  $N$  の拡散速度が大となる\* 温度は約  $400^{\circ}C$  以上<sup>30)</sup>であり Fig. 8 の曲線はこれを示している。

次に鋼塊のオーステナイト粒度について少しく考究すると熔鋼が鑄型に注入された場合に、もしその湯が  $Al$ ,  $Si$ ,  $N$  に関し平衡状態にあれば前述のとおり窒化物を含有しない筈である。したがつて凝固時に生成したオーステナイト粒は窒化物には無関係である。しかるにこの鋼塊を一旦室温あるいは  $A_1$  点以下まで冷却すると  $N$  はすべて窒化物として鋼材中に析出する。これを再加熱し再びオーステナイト区域に持来すと  $A_1$  点以上の温度で生成するオーステナイトはすでに生成している窒化物によつてその成長を妨げられるから凝固時に生成したオーステナイト粒とは異なるおそらく細かい粒が生成するであろう。したがつて鋼材に細粒を望む場合は一度室温まで冷却してから再加熱して圧延加工を行うのがよいことになりまたこの再加熱温度は窒化物を再溶解せしめないよう低温で行う方がよいわけである。近年ドイツにおいて高張力鋼材 (HSB-stahl)<sup>31)</sup> を圧延する際に鋼材の圧延温度を  $1000^{\circ}C$  に制限しているがこれは  $AlN$  の再溶解を防止し細粒鋼を得ることが少くともその目的の一つになつているものと思われる。オーステナイト中における  $Al_N + N_N = AlN$  の反応は平衡に達するまでにかかなりの長時間を要することは K. Born u. W. Koch<sup>31)</sup>, W. C. Leslie, R. L. Rickett, C. L. Dotson and C. S. Walton<sup>32)</sup>等の報告にも見られるとおりである。

鋼材を高温加工する場合には  $1000^{\circ}C$  以上の温度に保持する時間はもし細粒を望む場合はできる限り短時間とし、またもし  $1200^{\circ}C$  のごとき高温に長時間保持して窒化物をほとんど溶解せしめた場合は一旦  $A_1$  点以下まで冷却し窒化物を生成せしめたのち再加熱すればよいわけである。

さて最後に介在物の大きさについて考察すると粗粒化防止作用を有するためには介在物の大きさが一定限度以下の細かさを有しなければならないことは前述のとおりである。 $Al_2O_3$  のごとく熔鋼中にすでに生成しておりオ

ーステナイトあるいはフェライトの全域にわたつてその量が変化しない介在物は熱処理によつてもその粒の大きさや数は変化しないであろう。またもし変化するとすればそれはむしろ凝集して粒の大きさを増し、したがつて個数は減少する方向に変化するものと考えられる。したがつて  $Al_2O_3$  が粗粒化防止作用を有するとすればこれは  $Al_2O_3$  粒子のうちで非常に細かい分散状態にあるもののみが有効であると思われる。凝集して粒子が大きくなつた場合はもはや粗粒化防止ないし微細化作用はないであろう。しかるに  $AlN$ ,  $Si_3N_4$  のごとく熱処理によつてその量が変化する介在物は粒子の大きさおよびその個数も加熱速度、加熱温度などによつて変化させ得るであろう。このような介在物が細粒化作用を有すると考えることは極めて妥当である。しかし窒化物といえどもその含有量が増大すれば当然それらの凝集が考えられるから窒化物型の介在物においても粗粒化防止作用をなすのに有効な含有量として一定の限度があるのではなからうか。ただしこの上限については現在のところ明らかでない。

次に細粒化に必要な介在物量の最低限度も当然あるわけで  $AlN$  については K. Born u. W. Koch<sup>31)</sup>によると  $AlN=0.010\%$  でありまた高尾, 野田, 国井, 高田<sup>33)</sup>の諸氏によると  $AlN=0.008\%$  となつている。ただしこれらは  $925^{\circ}C$  に鋼材を加熱してもオーステナイト粒が粒度番号で No. 9 程度の細かさを有するために必要な  $AlN$  量である。

## V. 結 言

1. 鋼中に  $Al$ ,  $Si$ ,  $N$  等が含有される場合  $Al$ ,  $Si$  および  $Fe$  の窒化物の生成に関する自由エネルギー式を主として状態図を用いて概算した。
2. これらの式およびすでに実験的に求められた窒化物の生成に関する自由エネルギー式を用いて  $C=0.15\%$ ,  $Al=0.01$  または  $0.03\%$ ,  $Si=0.5\%$ ,  $N=0.005\%$ ,  $Mn<1.5\%$  が含有される場合について熔鋼から常温までのすべての温度範囲にわたつてその平衡関係を明らかにし窒化物の生成量を計算した。
3.  $AlN$  に関する計算結果は従来報告された実験結果に一致する。
4.  $Si_3N_4$  も鋼中に生成しこれは  $AlN$  よりややその程度は劣るが、やはり粗粒化防止作用を有するであろうことを推定した。
5. 粗粒化防止にあずかる非金属介在物について若干の考察を行つた。

\* 拡散恒数  $D$  が  $10^{-7}cm/sec.$  のオーダーに達することでこのオーダーになると窒化が実際上可能となる。

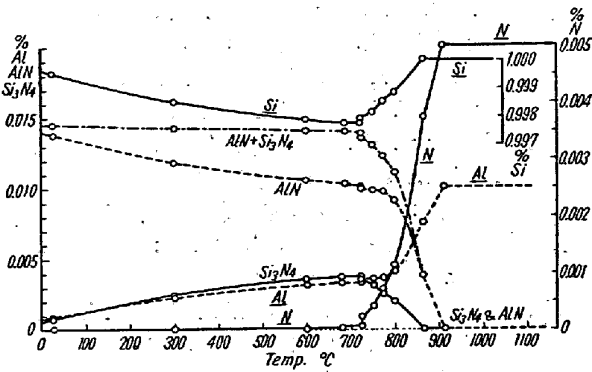


Fig. 9. Equilibrium content of Al, Si, N, AlN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in steel containing 0.15%C, 0.01% Al, 1.0% Si and 0.005% N calculated by using J. Chipman and N.A. Gokcen's revised equation.

VI. 補 遺

以上の熱力学的計算においては

$$Si(l) = \underline{Si}_l(1\%) \quad \Delta F^0 = -29000 - 0.30T \dots (30)$$

を用いたのであるが J. Chipman and N. A. Gokcen<sup>33)</sup> はつぎの数値に改訂した.

$$\Delta F^0 = -28500 - 2.23T \dots (73)$$

そこで (30) 式の代わりに (73) 式を用いて Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の生成に関する自由エネルギー式をすべて計算し直した結果によると Al=0.01%, Si=0.5%, N=0.005% が同時に鋼中に含有される場合はオーステナイト中では Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を生成することはなく Al=0.01%, Si=1.0%, N=0.005% になると Fig. 7 ときわめて類似した平衡関係を示すことがわかった. この結果を Fig. 9 に示した.

つまり改訂値によると Fe 中に溶解した Si の安定度が増しているからそれだけ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> は生成しがたくなっておりもしこの改訂値の方が正確であるとすれば鋼中に含有される Si 量が 1% 以下であれば Al キルド鋼では Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を生成することはまづなさそうである.

ところが上記の Chipman 等の報告に対する討論として E. T. Turkdogan<sup>34)</sup> は次式を与えている.

$$Si(l) = \underline{Si}_l(1\%)$$

$$\Delta F^0 = -28500 - 0.77T \dots (74)$$

(74) 式を導くに当つては Si および O の濃度による Si の活量係数の変化をも考慮してある. (74) 式は (73) 式よりもむしろ (30) 式に近い値を示すのでこれらの 3 式のうちで果してどの式が最も正確であるかはさらに研究を要するのである. したがって Fig. 7 と Fig. 9 とのいずれが実験事実に近いかは今後の研究に待たねばならない.

なお理解に便ならしめるため計算に用いた諸式の自由エネルギーと温度との関係を Fig. 10

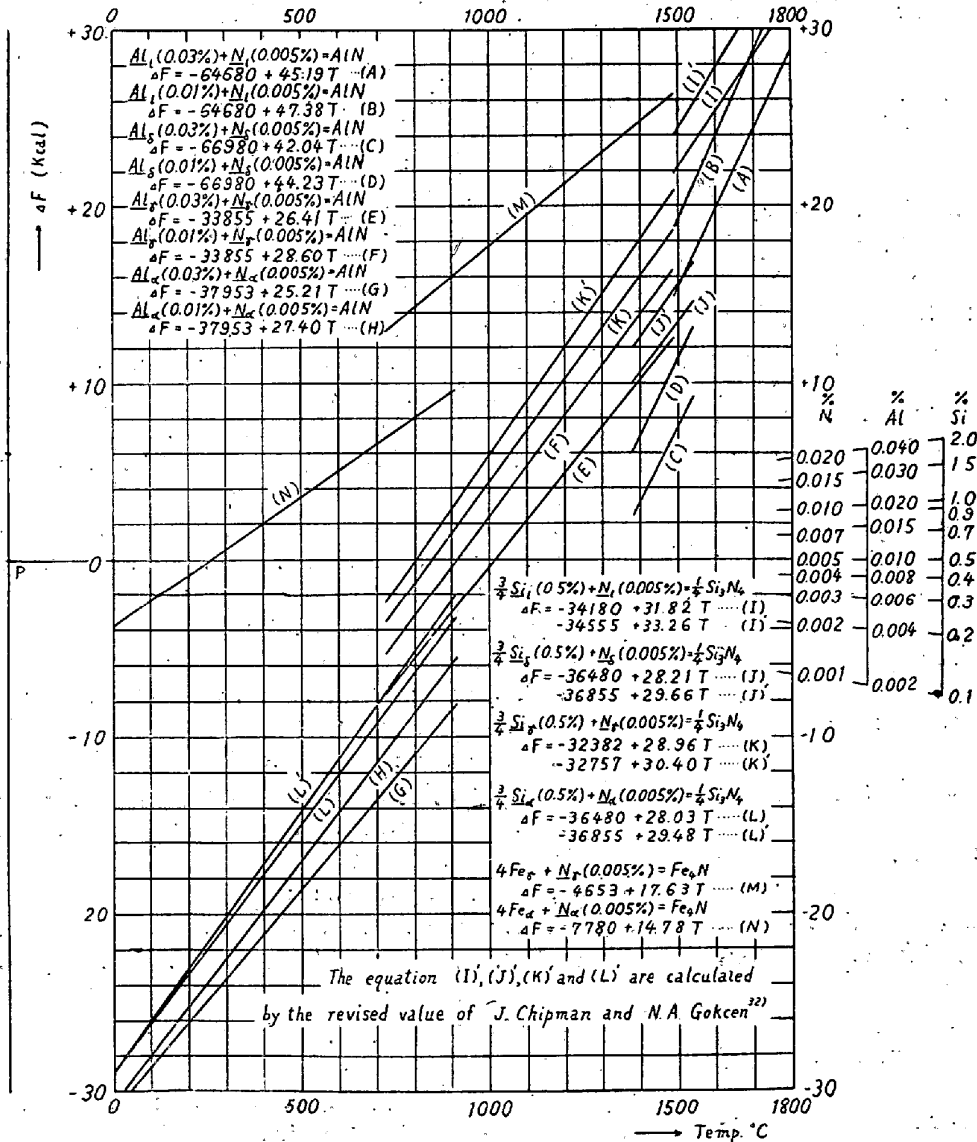


Fig. 10. The free energy of formation of nitrides and carbides as a function of temperature.

に図示した。同図においては  $Al=0.01$  または  $0.03\%$   $Si=0.5\%$ ,  $N=0.005\%$  に一定した。これらの直線が  $\Delta F=0$  の横軸より上にある場合は窒化物を生成せず  $Al$ ,  $Si$ ,  $N$  はすべて(固)溶体として存在し  $\Delta F=0$  の横軸より下にある場合は窒化物を生成する。したがってこれらの直線と  $\Delta F=0$  の横軸との交点は例えば鋼を高温から冷却した場合であれば窒化物が生成しはじめる温度を示すわけである。また  $N$  含有量が増加した場合に窒化物の生成しはじめる温度を求めるには次のごとくすればよい。すなわち例えば  $Al=0.01\%$ ,  $N=0.020\%$  の場合であれば図の右側に附した  $N\%$  の  $0.020\%$  の点と横軸の延長上の点  $P$  ( $0^\circ K$  に相当する) とを結びこれが直線 ( $F$ ) と交わる点を求めるとほぼ  $1035^\circ C$  となる。これが  $AlN$  の析出しはじめる温度である。また  $Al$ ,  $Si$  の含有量を変化した場合に窒化物の析出しはじめる温度を求めるには図の右側に附した  $Al\%$  または  $Si\%$  の軸で求める%の点と  $P$  とを結び同様の作図をすればよいのである。(昭和 30 年 4 月寄稿)

#### 文 献

- 1) 例えば G. Derge, A. R. Kommel and R. F. Mehl: Trans. Am. Soc. Metals 26 (1938) 153  
A. Hultgren: Jernkontorets Annaler 119 (1935) 169 よび次の文献における同氏の討論  
T. Swinden and G. R. Bolsover: J. Iron and Steel Inst. 134 (1936) 457
- 2) 例えば H. W. McQuaid: Trans. Am. Soc. Metals 23 (1935) 797, T. Swinden and G. R. Bolsover: 前出
- 3) 例えば E. Houdremont and H. Schröder: Arch. Eisenhüttenw. 12 (1938/39) 393  
K. Born u. W. Koch: Stahl u. Eisen 72 (1952) 1268  
高尾, 野田, 国井, 高田: 鉄と鋼 40 (1954) 3 216
- 4) J. W. Halley: Trans. Am. Inst. Min. Met. Engr. 167 (1946) 224
- 5) Basic Open Hearth Steelmaking (1951) 631
- 6) 同 上 638
- 7) F. Wever u. P. Giani: Mitt. Kais. Wilh.-Inst. Eisenf. 7 (1925) 59
- 8) H. Esser u. P. Oberhoffer: Ber. Ver. dtsh. Eisenhüttenleute, Werkstoffausschuß Ber. Nr. 69 (1925)
- 9) C. Kreuzer: Zeit. Physik 48 (1928) 558
- 10) R. Ruer u. R. Klesper: Ferrum 11 (1913/14) 259
- 11) M. Hansen: Der Aufbau der Zweistofflegierungen (1936) 734
- 12) A. G. C. Gwyer and H. W. L. Phillips: J. Inst. Metals 38 (1927) 35
- 13) N. Kurnakov, G. Vrazov and A. Grigoriev: Izvést. Inst. Fiz-Khim. Anal. 1 (1919) 9
- 14) F. Wever u. A. Müller: Mitt. Kais. Wilh.-Inst. Eisenf. 11 (1929) 220
- 15) 伊沢, 村上: 金属の研究 4 (1927) 467
- 16) J. Pearson and U. J. C. Ende: J. Iron and Steel Inst. 175 (1953) 52
- 17) L. S. Darken, R. P. Smith and E. W. Filer: J. Metals 3 (1951) 1175
- 18) 下瀬, 成田: 鉄と鋼 40 (1954) 3 242
- 19) V. G. Paranjpe, M. Cohen, M. B. Bever and C. F. Floe: Trans. Am. Inst. Min. Met. Engr. 188 (1950) 261
- 20) L. J. Dijkstra: Trans. Am. Inst. Min. Met. Engr. 185 (1949) 252
- 21) K. H. Jack: Acta Crystallogr. 3 (1950) 392
- 22) B. E. Hopkins and H. R. Tipler: J. Iron and Steel Inst. 177 (1954) 110
- 23) J. D. Fast: Stahl u. Eisen 73 (1953) 1484
- 24) Metals Handbook (1948) 1181, 1182
- 25) D. Turnbull: Progress in Metal Physics. 4 (1952) 3 220/292
- 26) O. O. Miller: Trans. Am. Soc. Metals 43 (1951) 260
- 27) C. H. Herty, Jr., D. L. McBride and S. O. Hough: Mining and Met. Investigations, Carnegie Inst. Tech. Mining Met. Advisory Board, Coöp. Bull. 65 (1934) 46  
K. Kovraiskie: Teoriya Prakt. Met. 5 (1937) 72  
G. Derge, A. R. Kommel and R. F. Mehl: 前出  
P. A. Béck, M. L. Holzworth and P. R. Sperry: Trans. Am. Inst. Min. Met. Engr. 180 (1949) 163  
Zay Jeffries and R. S. Archer: The Science of Metals (1924) 95  
J. E. Burke: Trans. Am. Inst. Min. Met. Engr. 188 (1950) 1324
- 28) H. Buchholtz: Stahl u. Eisen 16 (1939) 331
- 29) H. F. Beeghly: Anal. Chem. 21 (1949) 1513
- 30) J. D. Fast and M. B. Verrijp: J. Iron and Steel Inst. 176 (1954) 24
- 31) K. Born u. W. Koch: 前出
- 32) W. C. Leslie, R. L. Rickett, C. L. Dotson and C. S. Walton: Trans. Am. Soc. Metals 46 (1954) 1470/1499
- 33) J. Chipman and N. A. Gokcen: J. Metals 5 (1953) 1017
- 34) J. Chipman and N. A. Gokcen: J. Metals 6 (1954) 1296/1298 (Discussions)