

素の場合には図の様に Al の低い方では I 型が、高い方では II 型が多い。ここで I 型とは round type, II 型とは

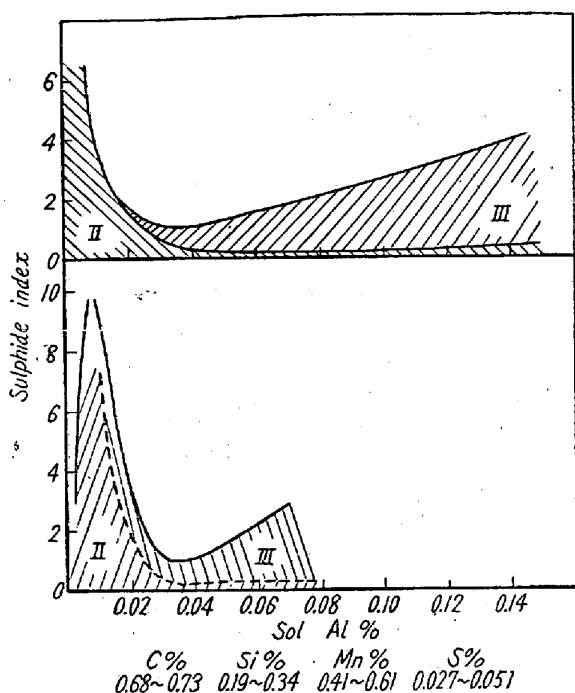
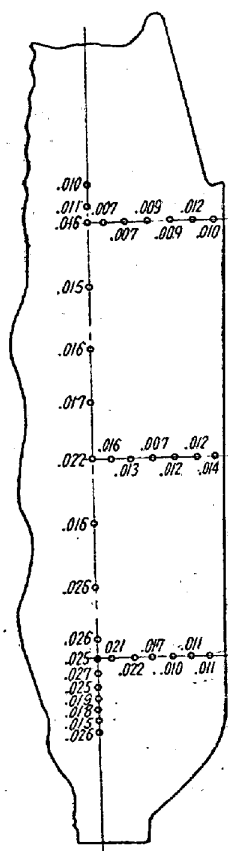


Fig. 2



C% 0.12, Si% 0.16, Mn% 0.40. 3.000t-Ingots, Al-killed (specially high Al₂O₃)

Fig. 3 Segregation of Al₂O₃.

eutectic type, III 型とは crystalline type である。

Fe-Si を投入してから Al を投入した場合も大体同様であるが、例えば Fig. 2 の如く、Al の少い所でも硫化物が少くなっている。これは前述の如く、ここでは珪酸塩が多く、硫化物が珪酸塩に伴われて析出しており、これが数えられていないためであろう。

実際の平炉の試料についても同様の事が認められ、S% の大きい程硫化物指数が大きく、両者間の関係は Al% の大きい程強い事も認められる。Al% が多くなつて、O の影響が小さくなると、S の影響が顕著に現われるためであると解されるであろう。

鋼塊内に於ける珪酸塩の分布については、先にその好例として快削鋼鋼塊について、下部中央負偏析部に多く、A 偏析部に少い事を示したが、アルミキルド鋼の鋼塊に於ける Al₂O₃ の分布も矢張り同様に A 偏析部に少く、下部中央負偏析部に多い様である。一例を Fig. 3 に示した。これは下部中央の負偏析部の生成機構に関連するもので、小型試験鋼塊についての 2, 3 の実験によれば、矢張り沈澱晶に関係がある様である。硫化物は鋼塊の肌ではその形が小さく、内部に行くにつれて大きくなるが、A 偏析部では特に大きい様である。

(114) 鋼中に含有せられる非金属介在物に関する熱力学的研究 (I)

(Al, Si 及び 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)

Thermodynamic Investigation of Non-Metallic Inclusions in Steel (I)

(Behaviour of Aluminum-, Silicon- and Iron-nitrides and their Effect on Austenitic Grain Size of Steel)

Toshisada Mori Dr. Eng. Lecturer et alius.

京都大学教授工博 沢村 宏
京都大学助教授工博 盛利 貞

I. 緒言

鉄鋼中に含有せられる非金属介在物はその結晶粒度に大なる影響を及ぼすことは既に知られているがオーステナイト結晶粒の微細化に関係する介在物としてはアルミナ説、固溶アルミニウム説、硫化アルミニウム説、窒化アルミニウム説などがあり現在では窒化アルミニウム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にしたのであるが、本報告では

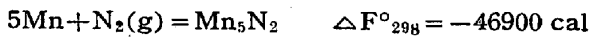
AIN, Si₃N₄ 及び Fe₄N について計算した。計算を行うに当つて必要な化学反応式の標準自由エネルギー式は文献に報告された諸式及び平衡状態図を用いて概算した式を使用したものであるがその導出方法は省略する。

次に計算を行うに当つては先ず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。その代表例として Al キルド低炭素鋼及び Si キルド低炭素鋼を採用し又 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。すなわち次のとおりである。

C	Si	Mn	metallic Al	total N
% 0.15	0.5~1.0	<1.5	0.01~0.03	0.005

ただし metallic Al とは total Al からアルミナ型 Al を差引いた Al% であり又熔鋼及び鋼材中に含有せられる Al₂O₃ 量は変化しないものと仮定した。

さて上記の化学成分の鋼中に生成する窒化物としては AIN, Si₃N₄, Mn₅N₂, Fe₄N が考えられるがこのうち Mn₅N₂ は標準生成自由エネルギー式が知られていない。しかしながら



であり Si₃N₄ の ΔF°_{298} 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 との含有量が甚しい差異のない限り Mn₅N₂ 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 にその物理的、化学的性質が類似しているから鋼中に Si 又は Al が全く含有されない場合は低温度で Mn₅N₂ を生成する可能性はある。

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

$$\underline{Al}_l(1\%) + \underline{N}_l(1\%) = \underline{AlN} \quad \Delta F^\circ = -64680 + 27.70T \dots\dots\dots (1)$$

$$\underline{Al}_\delta(1\%) + \underline{N}_\delta(1\%) = \underline{AlN} \quad \Delta F^\circ = -66980 + 24.55T \dots\dots\dots (2)$$

$$\underline{Al}_\gamma(1\%) + \underline{N}_\gamma(1\%) = \underline{AlN} \quad \Delta F^\circ = -33855 + 8.92T \dots\dots\dots (3)$$

$$\underline{Al}_\alpha(1\%) + \underline{N}_\alpha(1\%) = \underline{AlN} \quad \Delta F^\circ = -37953 + 7.72T \dots\dots\dots (4)$$

Al=0.03%, N=0.005% とすれば, (1), (2) 式より熔鋼及び δ-フェライト中では AIN を生成せずオーステナイト中では (3) 式より 1009°C 以下で AIN を生成することがわかる。又 α-フェライト中では (4) 式より N は實際上すべて AIN となつていてと考えてよいことがわかる。

次に C=0.15% を含有する鋼の A₃ 点は約 865°C であり, 従つて A₁~A₃ の間の種々の温度におけるフェ

ライトとオーステナイトの割合を Fe-C 平衡状態図より求めてこの割合に従つて C 0.15%, Al 0.03%, N 0.005% を含有する鋼中における \underline{Al} , \underline{N} , AIN の量を計算し図示すると Fig. 1 のごとくである。

II. (2) $\frac{3}{4}\underline{Si} + \underline{N} = \frac{1}{4}\underline{Si_3N_4}$ の平衡

$$\frac{3}{4}\underline{Si}_l(1\%) + \underline{N}_l(1\%) = \frac{1}{4}\underline{Si_3N_4} \quad \Delta F^\circ = -34180 + 20.26T \dots\dots\dots (5)$$

$$\frac{3}{4}\underline{Si}_\delta(1\%) + \underline{N}_\delta(1\%) = \frac{1}{4}\underline{Si_3N_4} \quad \Delta F^\circ = -36480 + 16.65T \dots\dots\dots (6)$$

$$\frac{3}{4}\underline{Si}_\gamma(1\%) + \underline{N}_\gamma(1\%) = \frac{1}{4}\underline{Si_3N_4} \quad \Delta F^\circ = -32382 + 17.40T \dots\dots\dots (7)$$

$$\frac{3}{4}\underline{Si}_\alpha(1\%) + \underline{N}_\alpha(1\%) = \frac{1}{4}\underline{Si_3N_4} \quad \Delta F^\circ = -36480 + 16.47T \dots\dots\dots (8)$$

Si=0.5%, N=0.005% とすれば (5), (6) 式より熔鋼及び δ-フェライト中では Si₃N₄ を生成せずオーステナイト中では (7) 式より 845°C 以下で Si₃N₄ を生成し α-フェライト中では (8) 式によつて 723°C 以下では N は實際上すべて Si₃N₄ となるものと考えてよいことがわかる。そこで前項と同様にして C 0.15%, Si 0.5%, N 0.005% を含有する鋼中における \underline{Si} , \underline{N} , Si₃N₄ の量を計算し図示すると Fig. 1 のごとくである。

II. (3) $4\underline{Fe} + \underline{N} = \underline{Fe_4N}$ の平衡

$$4\underline{Fe}_\gamma + \underline{N}_\gamma(1\%) = \underline{Fe_4N} \quad \Delta F^\circ = -4653 + 7.10T \dots\dots\dots (9)$$

$$4\underline{Fe}_\alpha + \underline{N}_\alpha(1\%) = \underline{Fe_4N} \quad \Delta F^\circ = -7780 + 4.25T \dots\dots\dots (10)$$

(9), (10) の 2 式によつて N=0.005% を含有する鋼中における Fe₄N の生成量を求めるとオーステナイト中では生成せずフェライト中では 253°C 以下で生成することがわかる。253~25°C の間における \underline{N} , Fe₄N の量を計算し図示すると Fig. 1 のごとくである。

II. (4) 鋼中に AIN, Si₃N₄ が共存する場合の平衡

Al=0.03%, Si=0.5%, N=0.005% が同時に鋼中に含有せられる場合について前記の自由エネルギー式によつて窒化物の生成量を計算すると Si₃N₄ は全く生成し得ず AIN のみが生成することがわかる。しかしながら Al 含有量が小となりあるいは Si 含有量が大きくなると

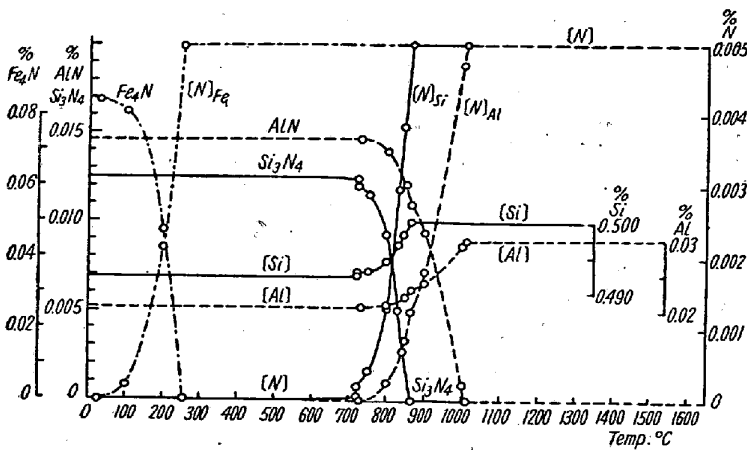


Fig. 1

AIN と Si₃N₄ の析出開始温度が変化して遂にはこれらの窒化物が共存する場合も生ずるのであつてその 1 例として Al 添加量が少く $\underline{Al}=0.01\%$, $\underline{Si}=0.5\%$, $\underline{N}=0.005\%$ となつた場合について窒化物の生成量を計算し図示すると Fig. 2 のごとくである。

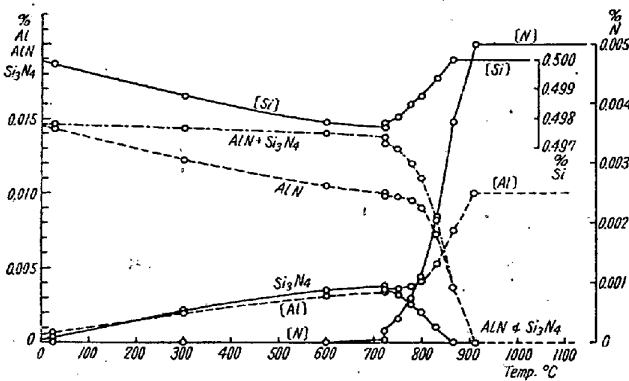


Fig. 2

以上の計算に際しては

$$Si(l) = \underline{Si}(1\%) \quad \Delta F^\circ = -29000 - 0.30T \dots (11)$$

なる式を用いたのであるが J. Chipman は (11) 式を次のごとく訂正した。

$$\Delta F^\circ = -28500 - 2.23T \dots (12)$$

そこで (11) 式の代りに (12) 式を用いてあらためて計算した結果によると $\underline{Al}=0.01\%$, $\underline{Si}=0.5\%$, $\underline{N}=0.005\%$ が鋼中に共存する場合はオーステナイト中では Si₃N₄ を生成することはないが $\underline{Al}=0.01\%$, $\underline{Si}=1.0\%$, $\underline{N}=0.005\%$ になると Fig. 2 の場合と全く同様な平衡関係を示すことがわかる。これを Fig. 3 (省略) に示した。

又 E. T. Turkdogan によると (11) 式に対して次式を与えている。

$$\Delta F^\circ = -28500 - 0.77T \dots (13)$$

(13) 式は (12) 式よりむしろ (11) 式に極めて近い

値を示しているので Fig. 2 と Fig. 3 のうちいずれが果して実験事実と合致するものであるかについては更に研究を要する。

III. 考 察

前述のとおりオーステナイト粒の成長を防止する介在物は主として AIN であると考えられているが Fig. 1, 2 より明らかなとおり AIN, Si₃N₄ はオーステナイト及びフェライト中において温度によつてその析出量に変化し高温になると窒化物は分解固溶する。この窒化物の挙動は P. A. Beck, M. L. Holzworth and P. R. Sperry が

Al-Mn 合金において認めた第 2 相の結晶粒成長阻止作用と同様に考えられ、従つて AIN がオーステナイトの粗粒化防止に大なる影響を及ぼすと考えられることは妥当であり又 (11) 又は (13) 式によると Si₃N₄ も AIN 程の効果はないがやはり同様の作用を有するのではなからうか。しかも AIN が固溶する温度は Si₃N₄ のそれより高温側にあるから Al キルド鋼のオーステナイト粗粒化温度が Si キルド鋼のそれと比較して高温側にあることも説明せられる。ただし (12) 式が正確であるとすれば Si₃N₄ によるオーステナイト結晶粒の成長阻止作用はほとんど期待できないことになる。

又粗粒化防止作用を有するための今一つの重要な要素としては介在物の大きさの問題で介在物が一定限度以下の細かい状態で分散していなければならない。Al₂O₃ のごとく熔鋼中において既に生成し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に変化しない介在物は熱処理によつてもその大き及び個数は変化しないであろう。従つて Al₂O₃ が粗粒化阻止作用を有するとすれば非常に細かい分散状態にあるもののみが有効であると考えられ凝集して大きくなつた介在物はもはや阻止作用はないわけである。しかるに AIN, Si₃N₄ のごとく熱処理によつてその量に変化する介在物は析出粒子の大き及びその個数が加熱速度、加熱温度、保持時間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粗粒化阻止作用を有すると考えられ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析出量が増大すれば当然凝集が考えられるから粗粒阻止作用に対して有効な量として一定の限度がある筈である。