

は自由ガス放出のもとに凝固している熔鋼中の  $[C] \times [O]$  は一定であるという Hultgen の仮説を裏書している。またこの値は Vacher. Hamilton の平衡値  $0.00247$  に略々近く、Swinden の結果と一致している。また A group に対しては注入直後において  $0.0030$  以上のものが進行と共に次第に  $0.0025$  附近に減少してきて B group の値と略々同じ値を持つに至っている。今この関係を  $[C]-[O]$  の関係にて図示してみれば Fig. 4 の如くなる。即ち B group においては最初より平衡曲線附近にあつて凝固が進行してもその関係はあまり変化しないが、A group においては熔鋼注入直後の  $[C]-[O]$  の関係が平衡曲線より離れており、凝固進行と共に平衡曲線に近づく傾向を明らかに示している。また B group の (J) は凝固が進行しても殆んど  $[C]-[O]$  の関係が変化しないのに反し、(A) group の (B), (A), (F) は凝固進行と共に平衡曲線に沿つて  $[C]$  が減少し  $[O]$  が増大するという方向に変化し、B group (G), (H) はその中間の状態を示している。

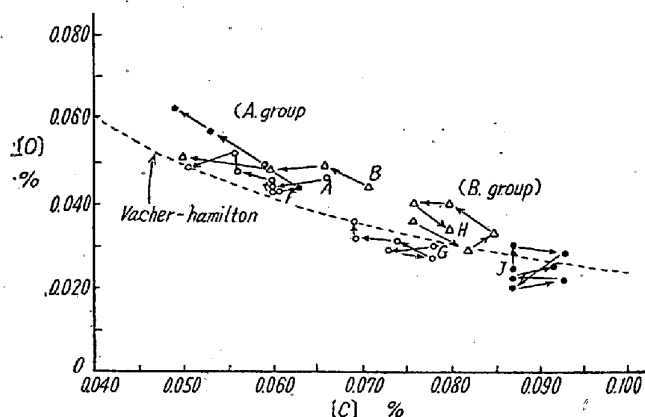


Fig. 4. Relation between oxygen and carbon in liquid metal during solidification.

このことは Hultgren が balanced composition なる成分を考えて、これより  $[C]$  が高い場合は凝固と共に  $[C]$  は増し、 $[O]$  は減少するが、それより  $[C]$  が低い場合には逆に  $[C]$  は減り  $[O]$  は増大するという事実を示すものである。したがつて本熔鋼では balanced composition は  $C 0.075 \sim 0.09$  附近であるらしく、この成分について下記の如く述べている Swinden の値よりはやや高い様である。この値の詳細については検討中である。

Balanced composition 約  $C 0.04\% \quad 0.10\% \text{ Mn}$   
約  $C 0.07\% \quad 0.34\% \text{ Mn}$

上記の如く balanced composition の存在を明らかに示し得たが、リミングアクションの考察にはこの

balance composition の因子も当然無視できない様に思われるので特に低炭リムド鋼の研究には、この分野からの検討も必要であろう。

#### IV. 結 論

鑄型内に注入された熔鋼の湯面近くより試料を採取し凝固過程における諸成分の変化特に  $[C]-[O]$  の関係より造塊諸条件の解明に努めんとした。

S は凝固進行と共に湯面近くにおいて直線的に増加し明らかに偏析状態を知り得た。 $[O]$  については凝固と共に富化する場合と殆んど富化しない場合を知り得たが、炭素はそれに関連し  $[C] \times [O]$  が一定なる方向に変化している。 $[C]-[O]$  の関係図におけるその両者の関係より或る値を境にしてその傾向を異にする結果を知り得たがこれより Balanced Composition の存在を確認し得、今後の検討すべき問題点を提起した。

#### (71) 鋼中に含有される非金属介在物に関する熱力学的研究 (II)

(Ti, Zr, V の窒化物および炭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 (II)

(Behaviour of Titanium-, Zirconium- and Vanadium-nitrides and Carbides, and Their Effect on Austenitic Grain Size of Steel)

Toshisada Mori, 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

前報において筆者等は鋼中に生成する Al, Si, Fe の窒化物についてこれ等の元素の含有量とその窒化物の生成量との関係を熱力学的に計算したオーステナイト結晶粒の微細化あるいは粗粒化に対するこれ等非金属介在物の影響について考察したがその結果  $AlN$  は結晶粒の微細化にはなほ有効であり、 $Si_3N_4$  もおそらく鋼中に生成し  $AlN$  程ではないが加熱温度が低い場合にはやはり結晶粒の粗粒化防止に関係があるであろうことを推定した。本報においては引續いて Ti, Zr, V 窒化物および炭化物について検討した。

計算に用いた化学反応の自由エネルギー式は前報と同様にして算出したがここには紙面の都合上省略する。

I. 熔鋼および鋼中に生成する窒化物と炭化物

C=0.15%, N=0.005% に一定して Ti, Zr, V 含有量の変化による窒化物あるいは炭化物の生成温度およびその生成量を種々の場合について計算しこれ等の平衡関係を明らかにした。その2例を示すと Fig. 1; 2 のごとくである。

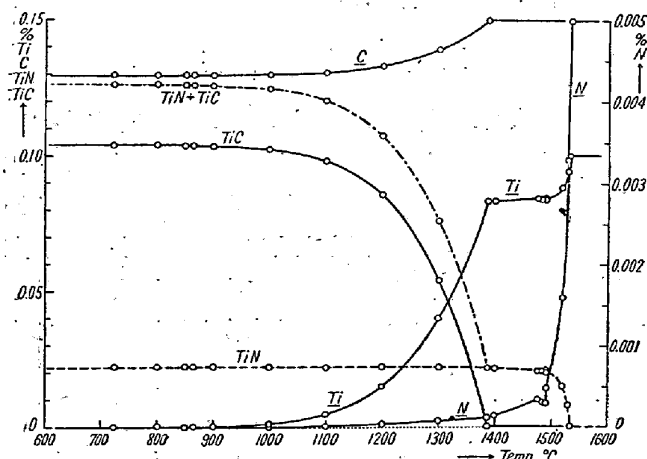


Fig. 1. Relations between temperature and equilibrium content of carbon, titanium, nitrogen, titanium-nitride and titanium-carbide in a steel containing 0.15% C, 0.10% Ti, 0.03% Al and 0.005% N.

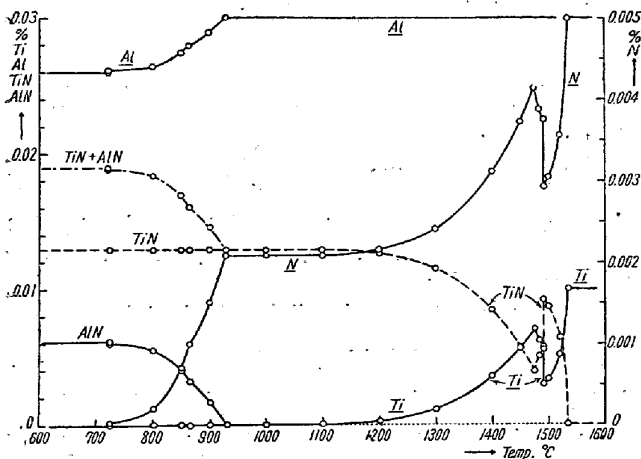
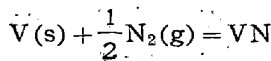
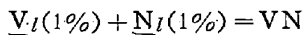


Fig. 2. Relations between temperature and equilibrium content of titanium, aluminum, nitrogen, titanium-nitride and aluminum-nitride in a steel containing 0.5% C, 0.01% Ti, 0.03% Al and 0.005% N.

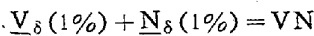
し TiC は生成しないことを示している。Zr は Ti と きわめて類似した傾向を示すが N に対する親和力は Ti よりやや小である。V は N および C に対する親和力は Ti, Zr に比較するときわめて小で N に対しては Si とほぼ同程度の親和力を示す。ところが V の窒化物生成に関する下瀬・成田両氏の研究結果から改めて自由エネルギー式を算出すると次式が得られる。ただし (4) 式は下瀬・成田両氏の実験結果である。



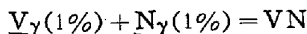
$$\Delta F^\circ = -38386 + 5.05 T \dots\dots\dots (1)$$



$$\Delta F^\circ = -37066 + 11.10 T \dots\dots\dots (2)$$



$$\Delta F^\circ = -39366 + 7.91 T \dots\dots\dots (3)$$



$$\Delta F^\circ = -35268 + 9.41 T \dots\dots\dots (4)$$



$$\Delta F^\circ = -39366 + 7.91 T \dots\dots\dots (5)$$

これ等の式によると V は N に対して Al よりやや大なる親和力を示し例えば C=0.15%, V=0.03, N=0.005% の場合について平衡値を計算し比較のために前報の Fig. 7 に記入すると Fig. 3 のごとくになる。

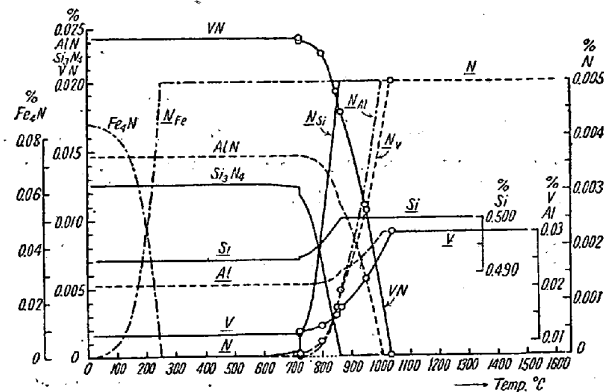


Fig. 3 Relations between temperature and equilibrium content of vanadium, aluminum, silicon, iron, nitrogen and these nitrides in a steel containing (i) 0.15% C, 0.005% N or (ii) 0.15% C, 0.005% N and 0.03% V or 0.03% Al or 0.5% Si.

§ II 考 察

以上の計算は標準自由エネルギーの知られている TiN, ZrN, VN, AlN, TiC, ZrC, VC について検討したのであるがこのうちで TiN, TiC, ZrC, VN は鋼中に非金属介在物として生成することが確認されてい

Fig. 1. は C=0.15%, Ti=0.10%, Al=0.03%, N=0.005% の場合 TiN と TiC とが共存平衡する量的関係を示したもので Fig. 2 は C=0.15%, Ti=0.03%, N=0.005% の場合に TiN と AlN とが共存平衡

る。また ZrN と ZrC とは鋼中に存在することが顕微鏡組織的すなわち結晶学的に認められているが化学分析または X 線分析的には確認されていないようである。TiN と TiC および ZrN と ZrC とはすべての割合に互いに溶解して 1 相に溶け合いさらに安定な介在物を形成することが確認されているがこれ等の相互溶解に伴う自由エネルギーの変化は求められていないので本計算においては TiN, TiC, ZrN, ZrC は純粋な化合物として共存するものと仮定した。つぎに V の炭化物については  $V_4C_3$  (または  $V_2C$ ) が鋼中に生成することが認められている。しかもこれはきわめて微細な粒子として存在するからオーステナイト結晶粒の微細化に関係があると考えられるが熱力学的数値が不明のため計算することができなかつた。VC については計算を行つたがいずれの場合も VC は生成しない結果を得たのは以上の理由から当然である。VN については前節に述べたとおりである。つぎに熔鋼中で生成する非金属介在物は固体鉄中で生成する場合に比較すると凝集しやすいと考えられるから例えば Fig. 1 のごとく Ti の含有量が大きなる場合には結晶粒の微細化に有効な介在物は TiN よりもむしろ TiC ではないかと思われる。N による結晶粒の微細化を期待するには例えば Fig. 2 のごとく Ti 含有量が小なる方が有効なのではなからうかと推定される。Zr についても同様のことがいえる。ただしこれに関しては実験的に確かめる必要がある。TiN, TiC, ZrN, ZrC 等は Ti, Zr の含有量が少量であつても高温度まで安定であるからこれ等によるオーステナイト結晶粒の微細化あるいは粗粒化防止は AlN によるよりも有効であろう。計算に用いた化学反応式自由エネルギー式と温度の関係を図示すると Fig. 4 (省略) のごとくである。

## (72) キルド鋼の非金属介在物に関する研究 (II)

(Research on the Non-metallic Inclusions of Killed Steel (II))

Yosaku Koike, et alius

富士製鉄釜石製鉄所 〇工小池 与作  
駒塚正一郎

### I. 緒 言

酸化物系砂疵の発生過程や機構は熔鋼の精錬方法、脱酸方法、造塊法、鋼種等により異なるものであるが、ここでは第 1 報と同様に C0.45%, Mn0.70%, Si0.25%

程度のキルド鋼で ladle への Al 添加量は 200 gr ~ 450gr, 鋼塊の大きさ 4~5t の場合につき調査した。

酸化物系砂疵の発生状況と顕微鏡的形態およびその化学成分については前報にその概要を述べたが、顕微鏡的形態には概ね Mn-Silicate 系 (耐火物系,  $Al_2O_3$  系および high  $Al_2O_3$  系の種類が認められた。これら 3 つの形態の砂疵の生成過程とその機構を研究すると共にこれが除去法につき考察した。

## II. 実験結果の概要

### (i) 耐火物の影響による Mn-Silicate 系のもの

鋼材の比較的表面上に近く稀に発生するもので、その化学成分は  $SiO_2$  50%, MnO 12%,  $Al_2O_3$  18%, FeO 2% 程度のものである。この種介在物については多くの研究があり、[Mn] の高い熔鋼の場合に発生傾向がある。熔鋼中の Mn または MnO が耐火物と接触反応して生成したものである。

造塊用耐火物の良否、上注法と下注法の差異、鋼塊の大きさ等は発生率に影響がある。これらは熔鋼中で既に遊離していたものであり、熔鋼の粘性が低下し浮上することができなかつたものである。

### (ii) $Al_2O_3$ 系および high $Al_2O_3$ 系砂疵

ほとんど  $Al_2O_3$  grain より成立つていると考えられる  $Al_2O_3$  系砂疵および  $Al_2O_3$  70% 程度を含有する high  $Al_2O_3$  系砂疵の生成については次の 3 つの場合が考えられる。

(a) 熔鋼中の Al が注型の過程で空気により酸化されたもの

熔鋼が nozzle を流出してから熔鋼中の Al が空気中の酸素により酸化され肉眼的な大きさのものとして鋼中に残る場合である。前報に述べたように Al 添加量がある一定量を越すとこの種砂疵発生傾向が大なること、また同一熔鋼では注入速度の小なる程、また同一熔鋼温度では熔鋼の粘性の大なる程砂疵発生傾向が大であることより特に  $Al_2O_3$  系砂疵の原因として主要なものと考えられる。

この場合は熔鋼中に砂疵程度の大きさのものが既に存在しており浮上しなかつた場合と顕微鏡的介在物が沈澱晶等により凝集肥大した場合とが考えられる。

(b) 耐火物磨損粒と熔鋼中 [Al] の反応によるもの  
high  $Al_2O_3$  系砂疵は  $Al_2O_3$  70% の外に  $SiO_2$ , MnO, FeO を含有していることおよび  $Al_2O_3$  系介在物とはその形態が異なることより [Al] と磨損耐火物粒との反応が考えられる。この鋼種と同一鋼種および異なる鋼種を