

式に代入して双晶エネルギーを求めることができる。すなわち $Ut = 1.15 \times 10^{-3} \text{ cal/cm}^3$

また試験片の比重は約 7.8 なる故加工試験片 1 cm^3 の双晶の量 $(t \times L) \times 100$ (双晶の数平均 100ヶ/cm³) とすれば, 1g 中に含まれている双晶による蓄積エネルギーは $1.15 \times 10^3 / 7.8 \times 100 = 1.555 \times 10^{-2} \text{ cal/g}$ となる。すなわちこの値は本測定では確定しえないものである。(昭 31—7 月寄稿)

文 献

- 1) A. N. Stroh: Proc. Royal Society 218 (1953) 391
- 2) G. Szegő: Orthogonal Polynomials. American Society colloqui publica. 1939. 138.
- 3) N. F. Mott: Phy. Magazine 43 (1952) 1151
- 4) W. L. Bragg: Nature 511 (1942) 147

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 の窒素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およぼす影響)

沢 村 宏**・盛 利 貞***

THERMODYNAMIC INVESTIGATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN STEEL (II)

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

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

Synopsis:

When titanium (zirconium or vanadium), nitrogen and carbon are contained in steel, nitride and (or) carbide of the element are formed according to the degree of stability of these compounds. The free energy equations of the formation of nitrides and carbides in steel are derived by the same method described in the previous report (Tetsu to Hagane (1955) vol. 41, No. 10, p. 1082). The equilibrium relations of the formation of titanium-, zirconium- and vanadium-nitrides and carbides are calculated by these equations in several cases of different contents of these elements. According to the results of calculation, both titanium-(zirconium-) nitride and carbide are estimated to be effective as grain growth inhibitors, but inclusions which are precipitated in austenite may be considered to be more effective as inhibitors than those in molten steel. Vanadium nitride may also be effective as the inhibitor but there remains some uncertainty. Vanadium carbide 'VC' does not precipitate in steel while 'V₄C₃' may precipitate in austenite and may be effective as the inhibitor.

I. 緒 言

前報¹⁾において著者らは鋼中に生成する Al, Si, Fe の窒化物についてこれら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数値を用いて計算しオーステナイト結晶粒の微細化に対する非金属介在物の諸条件について考察した。本報告においては Ti, Zr, V の窒化物および炭化物について検討したのでその結果についてのべる。

II. 化学反応式およびその自由エネルギー式の算出法

非金属介在物の生成に関する自由エネルギー式がすでに知られているものはこれを用い, 未知の反応に対して

* 昭和 30 年 10 月 日本鉄鋼協会講演大会に発表

** 京都大学教授, 工博

*** 京都大学助教授, 工博

は前報⁷⁾と同様に主として平衡状態図から推定した。紙面の都合上算出方法の詳細⁸⁾はここには省略し式と説明のみを記した。

(I) Ti

Fe-Ti 2 元系においては純鉄に Ti=1% を添加すると熔融点は 18°C 低下する⁹⁾。また Fe-Ti 2 元系平衡状態図^{4,5)} および J. Chipman⁶⁾ の計算値から次式がえられる。

$$\text{Ti(s)} = \underline{\text{Ti}}_1(1\%) \quad \Delta F_1^\circ = -7000 - 11 \cdot 0T \quad \dots (1)^{6)}$$

$$\text{Ti(s)} = \underline{\text{Ti}}_\delta(1\%) \quad \Delta F_2^\circ = -700 - 7 \cdot 1T \quad \dots (2)$$

Fe-Ti 2 元系の $r \rightleftharpoons \alpha(\delta)$ 変態すなわち r ループの $\alpha + r$ 2 相共存範囲はきわめて狭い^{4,5)} から $\delta \rightleftharpoons r$, $r \rightleftharpoons \alpha$ の変態による自由エネルギーの変化を無視することにした。

(I) Zr

Fe-Zr 2 元系においては Zr=1% の添加によつて純鉄の熔融点は 5°C 低下する⁷⁾。Ti の場合と同様にして次式がえられる。

$$\text{Zr(s)} = \underline{\text{Zr}}_1(1\%) \quad \Delta F_3^\circ = -7000 - 12 \cdot 2T \quad \dots (3)^{6)}$$

$$\text{Zr(s)} = \underline{\text{Zr}}_\delta(1\%) \quad \Delta F_4^\circ = -7000 - 11 \cdot 0T \quad \dots (4)$$

$$\text{Zr(s)} = \underline{\text{Zr}}_\gamma(1\%) \quad \Delta F_5^\circ = -7000 - 6 \cdot 4T \quad \dots (5)$$

(II) V

Fe-V 2 元系においては V=1% の添加によつて純鉄の熔融点は 2°C 低下する⁹⁾。したがつて前と同様にして次式がえられる。

$$\text{V(s)} = \underline{\text{V}}_1(1\%) \quad \Delta F_6^\circ = -3900 - 11 \cdot 07T \quad \dots (6)^{6)}$$

$$\text{V(s)} = \underline{\text{V}}_\delta(1\%) \quad \Delta F_7^\circ = -3900 - 10 \cdot 86T \quad \dots (7)$$

r ループの形状については研究者によつてかなり異なっている^{8,9,10,11,12)}が $\alpha + r$ 2 相共存範囲はきわめて狭いから前と同様に $r \rightleftharpoons \alpha(\delta)$ の変態による自由エネルギーの変化を無視することにした。

(IV) N

$$1/2 \text{N}_2(\text{g}) = \underline{\text{N}}_1(1\%) \quad \Delta F_8^\circ = 2580 + 5 \cdot 02T \quad \dots (8)^{6)}$$

$$1/2 \text{N}_2(\text{g}) = \underline{\text{N}}_\gamma(1\%) \quad \Delta F_9^\circ = 782 + 6 \cdot 50T \quad \dots (9)^{1)}$$

$$1/2 \text{N}_2(\text{g}) = \underline{\text{N}}_\alpha(1\%) \quad \Delta F_{10}^\circ = 4880 + 8 \cdot 00T \quad \dots (10)^{1)}$$

(V) C

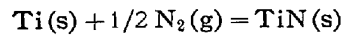
$$\text{C(gra)} = \underline{\text{C}}_1(0 \cdot 1\%) \quad \Delta F_{11}^\circ = 6400 - 14 \cdot 91T \quad \dots (11)^{15)}$$

$$\text{C(gra)} = \underline{\text{C}}_\delta(0 \cdot 1\%) \quad \Delta F_{12}^\circ = 15900 - 16 \cdot 83T \quad (12)^{15)}$$

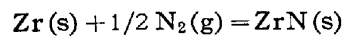
$$\text{C(gra)} = \underline{\text{C}}_\gamma(0 \cdot 1\%) \quad \Delta F_{13}^\circ = 10800 - 14 \cdot 78T \quad (13)^{15)}$$

$$\text{C(gra)} = \underline{\text{C}}_\alpha(0 \cdot 01\%) \quad \Delta F_{14}^\circ = 2000 - 21 \cdot 40T \quad (14)^{15)}$$

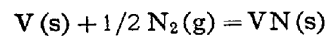
(VI) 窒化物



$$\Delta F_{15}^\circ = -80300 + 21 \cdot 0T \quad \dots (15)^{16)}$$

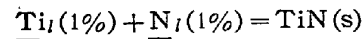


$$\Delta F_{16}^\circ = -82200 + 22 \cdot 0T \quad \dots (16)^{16)}$$

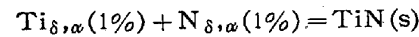


$$\Delta F_{17}^\circ = -43000 + 21 \cdot 4T \quad \dots (17)^{16)}$$

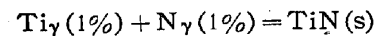
(15)~(17) 式の前記の諸式とを組合せると次式をうる。



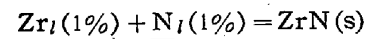
$$\Delta F_{18}^\circ = -75880 + 27 \cdot 0T \quad \dots (18)$$



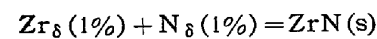
$$\Delta F_{19}^\circ = -78180 + 20 \cdot 1T \quad \dots (19)$$



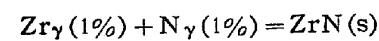
$$\Delta F_{20}^\circ = -74082 + 21 \cdot 6T \quad \dots (20)$$



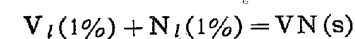
$$\Delta F_{21}^\circ = -77780 + 29 \cdot 2T \quad \dots (21)$$



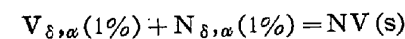
$$\Delta F_{22}^\circ = -80080 + 25 \cdot 0T \quad \dots (22)$$



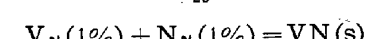
$$\Delta F_{23}^\circ = -75982 + 21 \cdot 9T \quad \dots (23)$$



$$\Delta F_{24}^\circ = -41680 + 27 \cdot 5T \quad \dots (24)$$

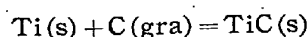


$$\Delta F_{25}^\circ = -43980 + 24 \cdot 3T \quad \dots (25)$$



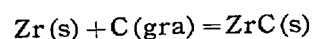
$$\Delta F_{26}^\circ = -39882 + 25 \cdot 8T \quad \dots (26)$$

(VII)

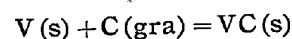


$$\Delta F_{27}^\circ = -44600 + 3 \cdot 16T_{1150-2000^\circ\text{K}} \quad \dots (27)^{15)}$$

$$\Delta F_{28}^\circ = -43750 + 2 \cdot 41T_{298-1150^\circ\text{K}} \quad \dots (28)^{15)}$$



$$\Delta F_{29}^\circ = -36500 + 0 \cdot 0T \quad \dots (29)^{15)}$$



* 最近つぎの実験値が報告されたから (9), (10) 式の代りに次式を用いる方が一層正確となる。

$$\Delta F_9^\circ = -2060 + 8 \cdot 944T \quad \dots (9)'^{13)}$$

$$\Delta F_{10}^\circ = 7200 + 4 \cdot 615T \quad \dots (10)'^{14)}$$

$$\Delta F_{10}^\circ = 9060 + 3 \cdot 637T \quad \dots (10)''^{13)}$$

$$\Delta F_{30}^{\circ} = -12500 + 1.6T^{\circ} \dots\dots\dots (30)^{15)}$$

(27)~(30) 式と前記の諸式とを組合せると次式をうる。

$$\underline{\text{Ti}}_{\gamma}(1\%) + \underline{\text{C}}_{\gamma}(0.1\%) = \text{TiC}(s)$$

$$\Delta F_{31}^{\circ} = -44000 + 29.1T \dots\dots\dots (31)$$

$$\underline{\text{Ti}}_{\delta}(1\%) + \underline{\text{C}}_{\delta}(0.1\%) = \text{TiC}(s)$$

$$\Delta F_{32}^{\circ} = -53500 + 27.1 \dots\dots\dots (32)$$

$$\underline{\text{Ti}}_{\gamma}(1\%) + \underline{\text{C}}_{\gamma}(0.1\%) = \text{TiC}(s)$$

$$\Delta F_{33}^{\circ} = -48400 + 25.0T_{1150 \sim 1765^{\circ}\text{K}} \dots\dots\dots (33)$$

$$\Delta F_{34}^{\circ} = -47550 + 24.3T_{996 \sim 1150^{\circ}\text{K}} \dots\dots\dots (34)$$

$$\underline{\text{Ti}}_{\alpha}(1\%) + \underline{\text{C}}_{\alpha}(0.01\%) = \text{TiC}(s)$$

$$\Delta F_{35}^{\circ} = -56750 + 30.9T \dots\dots\dots (35)$$

$$\underline{\text{Zr}}_{\gamma}(1\%) + \underline{\text{C}}_{\gamma}(0.1\%) = \text{ZrC}(s)$$

$$\Delta F_{36}^{\circ} = -35900 + 27.1T \dots\dots\dots (36)$$

$$\underline{\text{Zr}}_{\delta}(1\%) + \underline{\text{C}}_{\delta}(0.1\%) = \text{ZrC}(s)$$

$$\Delta F_{37}^{\circ} = -45400 + 27.8T \dots\dots\dots (37)$$

$$\underline{\text{Zr}}_{\gamma}(1\%) + \underline{\text{C}}_{\gamma}(0.1\%) = \text{ZrC}(s)$$

$$\Delta F_{38}^{\circ} = -40300 + 21.2T \dots\dots\dots (38)$$

$$\underline{\text{V}}_{\gamma}(1\%) + \underline{\text{C}}_{\gamma}(0.1\%) = \text{VC}(s)$$

$$\Delta F_{39}^{\circ} = -15000 + 27.6T \dots\dots\dots (39)$$

$$\underline{\text{V}}_{\delta}(1\%) + \underline{\text{C}}_{\delta}(0.1\%) = \text{VC}(s)$$

$$\Delta F_{40}^{\circ} = -24500 + 29.3T \dots\dots\dots (40)$$

$$\underline{\text{V}}_{\gamma}(1\%) + \underline{\text{C}}_{\gamma}(0.1\%) = \text{VC}(s)$$

$$\Delta F_{41}^{\circ} = -19400 + 27.2T \dots\dots\dots (41)$$

$$\underline{\text{V}}_{\alpha}(1\%) + \underline{\text{C}}_{\alpha}(0.01\%) = \text{VC}(s)$$

$$\Delta F_{42}^{\circ} = -28600 + 33.9T \dots\dots\dots (42)$$

III. 熔鋼および鋼中に生成する窒化物と炭化物

前報¹⁾においては C=0.15%, N=0.005% に成分を一定したので本報においてもこの成分について計算を行った。さて C=15% を含有する熔鋼を高温度から徐冷した場合に存在する相の量的関係および変態温度は Fe-C 2 元系平衡状態図¹⁷⁾から求めるとおよそ Table 1 のとおりである。したがって熔鋼, δ-, γ-, α-Fe 等の存在する温度をこの範囲に限定して以下検討を進めることにする。

(I) 熔鋼中における窒化物と炭化物の平衡

熔鋼中に N=0.005% が含有される場合には (18) 式から Ti₀≥0.063% であれば熔鋼中で TiN を生成し

Table 1. Equilibrium ratio between two phases in the range from 1534 to 723°C.

Temp °C	Phase %	Phase %
1534	δ 0	L 100
1529	δ 35	L 65
1520	δ 66	L 34
1500	δ 85	L 15
1492	δ 87.5	L 12.5
〃	δ 37.5	γ 62.5
1484	δ 23	γ 77
1476	δ 0	γ 100
865	α 0	γ 100
850	α 17	γ 83
800	α 58	γ 42
723	α 81	γ 19
〃	α 100	γ 0

Ti 含有量がこれ以下であれば 1492°C 以上では TiN を生成しないことが分る。C=0.15%, Ti=0.1%, N=0.005% の場合は 1529°C 以下になると TiN を生成するが TiC は生成しない。さて C=0.15% を含有するが熔鋼が δ-Fe を析出する量は僅少の温度降下によつてもきわめていちじるしい。もし固相が存在しなければ析出した TiN は比重の差によつて熔鋼表面に浮上するであろう。しかしすでに δ-Fe が樹枝状晶となつて析出していると初晶の間隙に残留することもあるであろう。もし TiN が浮上すると考えるならば析出する δ-Fe 中の N 含有量は温度とともに低下するから δ-Fe 中における TiN の生成量を計算することはきわめて複雑となるので計算を簡単にするため 1529°C 以下で析出する TiN はすべて δ-Fe の樹枝状晶の間に残留するものと仮定する。前報と同様にして (18) 式によつて計算した結果は Table 2 のとおりである。

Table 2. Equilibrium content of Ti, N and TiN in molten steel containing 0.15%C, 0.1% Ti and 0.005%N.

Temp. °C	Ti%	N%	TiN%
≥1529	0.1	0.005	0
1520	0.0983	0.00451	0.00217
1492	0.0944	0.00335	0.00729

Zr については Zr≥0.11% であれば熔鋼中において ZrN を生成する。Zr=0.11%, C=0.50% とすると (36) 式から ZrC は生成しないことがわかる。

VN, VC はともに熔鋼中では生成しない。

(II) δ-Fe 中における窒化物と炭化物の平衡

δ-Fe 中においては δ-Fe が析出しはじめると同時に TiN を生成するに必要な Ti 含有量を (19) 式から求

めると $Ti=0.0015\%$ となる。そこで $C=0.15\%$, $Ti=0.1\%$, $N=0.005\%$ の場合について Ti , N , TiN の平衡値を計算すると Table 3 のとおりである。

Table 3. Equilibrium content of Ti , N and TiN in δ -iron containing $0.15\%C$, $0.1\%Ti$ and $0.005\%N$.

Temp. °C	Ti%	N%	TiN%
1529	0.0832	0.000097	0.02167
1520	0.0831 ₄	0.000068	0.02180
1492	0.0831 ₁	0.000062	0.02182
1484	0.0830 ₈	0.000054	0.02186

Table 1, 2, 3 から $1534\sim 1492^\circ C$ の間において $C=0.15\%$, $Ti=0.1\%$, $N=0.005\%$ を含有する鋼中の Ti , N , TiN 平衡値を計算することができ、その結果を Fig. 1 に図示した。

つきに Zr については (22) 式から $Zr=0.0119\%$ が含有されていると δ -Fe の析出と同時に ZrN を生成するが (37) 式から δ -Fe 中では ZrC は生成しないことが分る。VN, VC はともに δ -Fe 中では生成しない。

(Ⅲ) r -, α -Fe 中における窒化物と炭化物の平衡

たとえば $C=0.15\%$, $Ti=0.0015\%$, $N=0.005\%$ が含有される場合には r -Fe 中において TiN を生成する温度を (20) 式から求めると $1370^\circ C$ となる。したがってこの場合は δ -Fe 中で生成した TiN は δ -Fe の消失とともに一旦溶解し $1370^\circ C$ 以下になるとふたたび析出しはじめるわけである。(20) 式によつて $1370^\circ C$ 以下における Ti , N , TiN の平衡値を計算すると $1100^\circ C$ 以下では Ti は実際上すべて TiN となつていことが分る。しかもこの場合は $N=0.00456\%$ が残留するからもしこの鋼中に Al, Si 等 が同時に含有される場合には AlN , Si_3N_4 が生成する。

たとえば $Al=0.03\%$ が含有されているものとすれば $Al_\gamma(1\%) + N_\gamma(1\%) = AlN(s)$

$$\Delta F_{43} = -33855 + 8.92T \dots\dots\dots (43)^{18)}$$

から $1000^\circ C$ 以下になると TiN と AlN とが共存することが分る。さて $C=0.15\%$, $Ti=0.0015\%$ の場合に TiC を生成する温度を (33) 式から求めると $1032^\circ C$ となるがもし $N=0.005\%$ が同時に含有される場合は上述のとおり $1100^\circ C$ 以下では Ti はすべて TiN となつていのために TiC は析出しな

い。Ti 含有量が多くなつた場合たとえば $C=0.15\%$, $Ti=0.1\%$, $Al=0.03\%$, $N=0.005\%$ の場合は $1300^\circ C$ 以下では N は実際上すべて TiN となつてい

る。(32) 式から TiC を生成しはじめる温度を求めると $1408^\circ C$ となるのであるが $N=0.005\%$ が同時に含有されていると Ti の一部は TiN となつてすでに析出しているので Ti 含有量はそれだけ減少するから $1408^\circ C$ 以下のある温度から TiC を生成するわけである。この温度は (20), (33) 両式を組合せると求めることができ計算の結果 $1387^\circ C$ となる。またこの場合には AlN は生成しない。

α -Fe 中における TiN , TiC の安定度は (19), (35) 式から分るとおり r -Fe 中におけるよりもさらに安定である。しかも $865^\circ C$ 以下では r -Fe 中においては Ti は実際上 zero ですべて TiN と TiC となつていから $865^\circ C$ 以下においてたとへ α -Fe を生じても TiN や TiC が α -Fe にふたたび固溶することはない。

$C=0.15\%$, $Ti=0.1\%$, $Al=0.03\%$, $N=0.005\%$ の場合と $Ti=0.01\%$ その他の元素含有量は前と同様の 2 例について計算した結果を図示すると Fig. 1, 2 のとおりである。

Zr については $Zr=0.0119\%$, $N=0.005\%$ が同時に含有される場合は δ -Fe の析出と同時に ZrN を生成することは前述のとおりであるが r -Fe 中における ZrN の生成温度は (23) 式によつて計算すると $1569^\circ C$ となる。すなわち ZrN は r -Fe の生成と同時に析出し計算結果によると $1100^\circ C$ 以下においては Zr は実際上すべて ZrN となつていことが分る。またこの場合 $Al=0.03\%$ が同時に含有されていると $996^\circ C$ 以下では ZrN と AlN とが共存することになる。 ZrC が生成するかどうかを検討すると (38) 式から $Zr=0.0119\%$, $C=0.15\%$ の場合は $1108^\circ C$ において ZrC を生成するのであるが $N=0.005\%$ が同時に含有される場合は前述

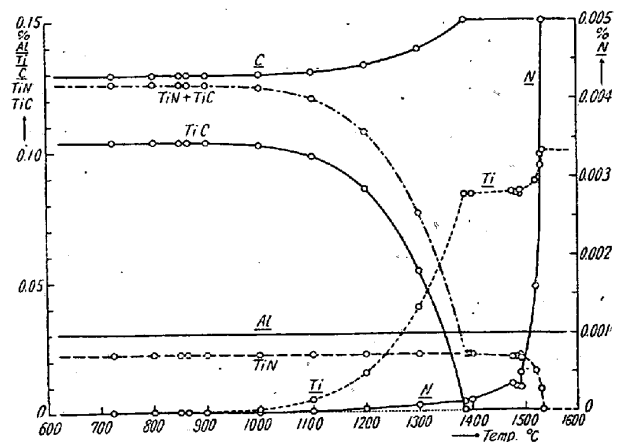


Fig. 1. Relation between temperature and equilibrium content of Al, Ti , C , N , TiN and TiC in steel containing $0.15\%C$, $0.03\%Al$, $0.1\%Ti$ and $0.005\%N$.

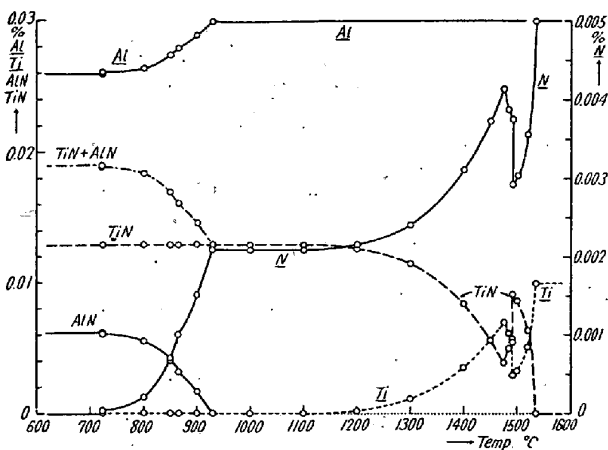


Fig. 2 Relation between temperature and equilibrium content of Al, Ti, N, TiN and AlN in steel containing 0.15% C, 0.03% Al, 0.01% Ti and 0.005% N.

のとおり 1100°C 以下では Zr は実際上すべて ZrN となつているために C=0.15 が含有されていても ZrC は生成しない。

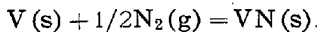
V については V=1%, N=0.005% が同時に含有される場合は (26) 式によつて計算すると 825°C 以下になると VN を析出する。VC は γ -Fe 中では生成しない。

以上のべたとおり従来知られている VN に関する熱力学的数値によると V 含有量がかかなり大 (1%) でなければ γ -Fe 中に VN は生成しないのであるが下瀬, 成田¹⁹⁾は

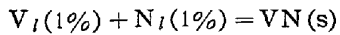
$$\underline{V}_\gamma(1\%) + \underline{N}_\gamma(1\%) = \text{VN}(s)$$

$$\Delta F_{44}^\circ = -35268 + 9.41T \dots\dots\dots (44)^{19)}$$

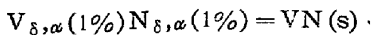
を実験的にえており (44) 式と (26) 式とを比較すると γ -Fe の範囲において 13~25 Kcal のいちじるしい差があり高温となるほどその差は大となる。そこで (44) 式を基本にして第 2 節の計算を行うと次式をえる。



$$\Delta F_{45}^\circ = -38336 + 5.05T \dots\dots\dots (45)$$



$$\Delta F_{46}^\circ = -37066 + 11.10T \dots\dots\dots (46)$$



$$\Delta F_{47}^\circ = -39366 + 7.91T \dots\dots\dots (47)$$

そこで C=0.15%, N=0.005% の場合について計算すると V \geq 1.37% であれば 1492°C 以上において熔鋼中に VN を生成し, V \geq 0.186% であれば δ -Fe の析出と同時に VN を生成した γ -Fe 中では V=0.03%, N=0.005% であれば 1038°C 以下になると VN を析出し, Al=0.03%, N=0.005% の場合の AlN の析

出温度は 1009°C¹⁾ であるから VN は AlN より一層安定ということになる。

IV. 考 察

以上の計算は標準生成自由エネルギー式が知られている TiN, ZrN, VN, AlN, TiC, ZrC, VC についてのみ検討を行つたのであるがこれらの化合物が熔鑄あるいは鋼材中において確認されているかどうかについて一言する。AlN²⁰⁾, VN¹⁹⁾²¹⁾, TiN²²⁾²³⁾, TiC²²⁾²³⁾はその存在が確認されている。また ZrN, ZrC は TiN, TiC とまったくおなじ傾向を示すことが確認されている²⁴⁾がはたして鋼中に生成する場合もこの形で存在するかどうかに関しては化学分析的あるいは X 線分析的には未確認のようであるが非金属介在物として結晶学的あるいは顕微鏡組織的には認められている²¹⁾。

TiN と TiC²²⁾²³⁾ および ZrN と ZrC²⁴⁾ とはともにたがいに溶解度を有し 1 相に溶け合つて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ら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、本計算においては純粋な化合物として共存するものと仮定した。これらの化合物は熔融点がきわめて高温であるから鋼中に生成したこれらの化合物がたがいに固溶して 1 相となる反応は徐々にしか進行しないであろう。したがつて上記のごとく仮定しても大きな誤差は生じないと考えられる。

VN については鋼中における VN の存在が確認され¹⁹⁾V₂N は認められていないが V-N 2 元系平衡状態図の研究において V₂N の存在を認めた文献²⁵⁾もある。V の炭化物については Wever, Rose, Eggers²⁶⁾は V を含有する鋼中には V₄C₃ を生成するとして Fe-C-V 3 元系平衡状態図について V 0.5~5% の間の種々の断面状態図を示している。また Craft, Lamont²⁷⁾は Cr-V 鋼に種々の熱処理を施し V₄C₃ の存在を X 線分析によつて認めている。しかも V₄C₃ は共存する Cr₇C₃, Fe₃C 等に比較してきわめて細かい粒子であることを電子顕微鏡的に観察している。一方大屋, 大沢²⁸⁾は V₃C を認めているが Rostoker, Yamamoto²⁹⁾によるとこれは V₂C であるという。しかも V-VC の間に存在する化合物は V₂C のみで V₄C₃ は存在しないとしている。また Maurer, Döring, Palewka³⁰⁾によると V₄C₃ は VC と 1 相のものであるという。これらの報告のいずれが正しいのであるか判断に迷うのであるが V-VC の間に V₄C₃ または V₂C なる化合物が存在することはまず間違いないと考えられしたがつて Fe-C-V 3 元系

平衡状態図においては VC は生成することなく、 V_4C_3 または V_2C が生成するのであろう。しかも Craft, Lamont²⁷⁾によると $V=1\%$, $C=0.25\%$ の程度で V の炭化物が生成し、しかもその粒子はきわめて微細なのであるから結晶粒の微細化に対して関係があると思われるのであるが V_4C_3 , V_2C のいずれも熱力学的数値に欠けているので計算することができなかつた。なお V_4C_3 は Fe_3C と複炭化物は作らないことも知られている。前節の計算には VC の熱力学的数値を用いたがすべての場合に VC は生成しない結果をえたのは以上の理由から当然といわねばならない*。

さてつぎに結晶粒の微細化ないし粗粒化阻止とこれらの窒化物、炭化物との関係について考察するとオーステナイト粒の微細化に対しては介在物の量とその大きさ、すなわち分布状態が大いに影響をおよぼすことはすでに前報においてのべたとおりである。介在物の大きさが一定限度以下に小でなければ微細化に対して有効でないのであるが溶鋼中において生成する介在物は固体中に生成する介在物と比較すれば遙かに移動しやすく当然その凝集が考えられるから形状は容易に大となり、したがって結晶粒の微細化にはあまり有効ではないであろう。 Al_2O_3 についてはこの傾向が確認されている。³²⁾ このように考えると溶鋼中で生成する TiN, ZrN あるいは C 含有量が増加すれば溶鋼中で生成する TiC, ZrC 等は Al_2O_3 と同様に凝集して大きくなりオーステナイト粒の微細化に対してあまり効果が期待できないであろう。したがって Ti の含有量が小 (たとえば 0.01%) なる場合は TiN によるオーステナイト粒の微細化が期待されるが含有量が大き (たとえば 0.1%) なる場合は TiN ではなく固体鉄中において生成する TiC による微細化が大きいであろう。また TiN, TiC は AlN に比較して高温まで消失しないからオーステナイト粒の粗粒化は高温まで起らないであろう。Zr についても同様と思われる。

最後に V については従来の熱力学的数値によると V はほぼ Si と同程度の窒化物の生成傾向を有することになるが下瀬, 成田¹⁹⁾によると Al よりもやや有効となり大いに結晶粒の微細化に役立つことになる。ところが最近の文献³³⁾によると $V=0.051\%$ までは α -Fe に固溶する N の溶解度に影響をおよぼさず Fe_4N を生成する

N 含有量以下の N ポテンシャルの場合には VN は生成しないという。この結果は (47) 式の示す値とは甚しく異なり、したがって (44) 式も再検討の余地があるのではなからうかと思われる。V の炭化物は前述のとおり結晶粒の微細化に有効であろう。なお O に対する親和力したがって溶鋼中における歩留の点から考えると V, Ti は Al, Zr よりもやや安定ということができる³⁴⁾が、はたしていずれが最も効果的であるかについては勿論実験によらなければならない。

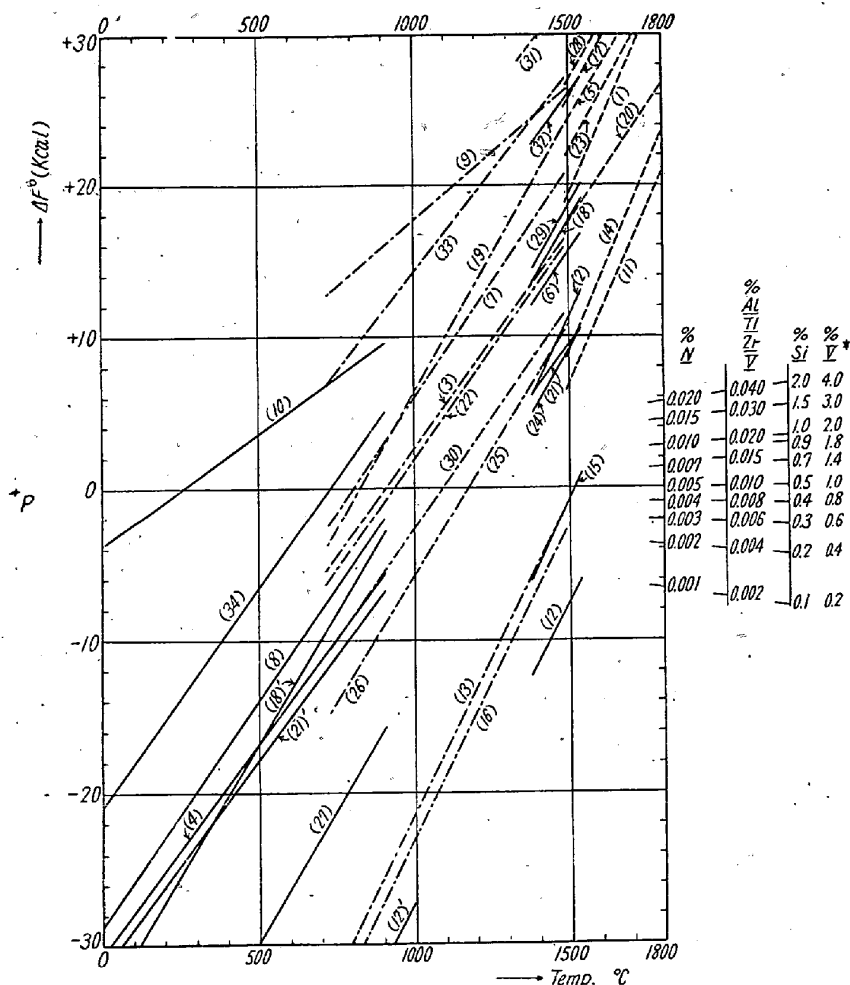
以上の計算においてはすべて第 3 元素による活量係数の変化を考慮していない。すなわち相互作用係数をすべて 1 と仮定しているが $f_C^{(Ti)}$, $f_C^{(Zr)}$, $f_N^{(Ti)}$, $f_N^{(Zr)}$ は 1 よりかなり小であると考えられるので実際の溶鋼あるいは鋼材中における窒化物、炭化物の析出温度はそれだけ低下するはずであるがこれらの相互作用係数は現在ほとんど知られていないので本計算においてはすべて省略してある。計算に用いた窒化物、炭化物の生成自由エネルギー式を前報¹⁾の式と一括して Fig. 3 に示した。図の説明および使用方法については前報¹⁾を参照されたい。

V. 結 言

鋼中における Ti, Zr, V の窒化物および炭化物の生成について計算を行いこれらの生成条件およびその生成量とオーステナイト結晶粒との関係について検討を加えた。その結果はつぎのとおりである。

- 1) Ti, Zr はともに窒化物 TiN, ZrN を生成すれば AlN よりも一層安定である。
- 2) $C=0.15\%$, $N=0.005\%$ が Ti または Zr とともに鋼中に含有されしかも Ti または Zr の含有量が大き (0.1% 程度) なる場合は最初に窒化物を生成しなお Ti または Zr が残留してつぎに炭化物を生成する。したがってこの場合には炭化物が微細に分散して結晶粒の微細化に対して有効に作用すると考えられる。このように Ti または Zr 含有量が大きなる場合は AlN は生成しない。またこの場合には TiN, ZrN は高温において生成し凝集しやすいから結晶粒の微細化には有効でなくなるおそれがある。
- 3) Ti または Zr 含有量が小 (0.01% 程度) なる場合は TiN, ZrN は鋼が凝固したのちに生成し AlN と同等またはそれ以上に結晶粒の微細化に有効であろう。また Al が同時に含有される場合には TiN, ZrN は AlN と共存する。
- 4) VN については従来知られている熱力学的数値に

* $4V_y + 3C_y = V_4C_3(s)$ の平衡に関する実験値が最近報告された³¹⁾。この自由エネルギー式によると V_4C_3 はオーステナイト中に生成し結晶粒の微細化に有効であることがわかる。



よるとVのNに対する親和力はSiとほぼ同程度でVNによる結晶粒の微細化はあまり期待できないのであるが下瀬, 成田の実測値によるとVNはAINよりも安定であり, きわめて有効な微細化作用を有することになる. またV₂CあるいはV₄C₃も鋼中に生成して結晶粒の微細化にあづかる可能性があるが熱力学的数値が知られていないために検討することができなかつた.

本研究は文部省科学研究総合研究費の援助を受けた. 計算の大部分を受け持たれた赤沢正久工学士に深甚なる謝意を表す. (昭和31年6月寄稿)

文 献

- 1) 沢村宏, 盛利貞: 鉄と鋼 (1955) Vol. 41 No. 10 p. 1082, No. 11 p. 1175
- 2) 沢村宏, 盛利貞: 学振19委 3769 (1955) 7月
- 3) 'Basic Open Hearth Steel making' (1951) p. 632
- 4) H. Witte and H. J. Walbaum:

Fig. 3. The free energy of formation of nitrides and carbides as a function of temperature.

No.	Reaction	No.	Reaction
1	$\underline{Al}_l(0.01\%) + \underline{N}_l(0.005\%) = \underline{AlN}$	19	$\underline{V}_\gamma(1\%) + \underline{N}_\gamma(0.005\%) = \underline{VN}$
2	$\underline{Al}_\delta(0.01\%) + \underline{N}_\delta(0.005\%) = \underline{AlN}$	18'	$\underline{V}_\alpha(1\%) + \underline{N}_\alpha(0.005\%) = \underline{VN}$
3	$\underline{Al}_\gamma(0.01\%) + \underline{N}_\gamma(0.005\%) = \underline{AlN}$	20*	$\underline{V}_l(0.01\%) + \underline{N}_l(0.005\%) = \underline{VN}$
4	$\underline{Al}_\alpha(0.01\%) + \underline{N}_\alpha(0.005\%) = \underline{AlN}$	21*	$\underline{V}_\delta(0.01\%) + \underline{N}_\delta(0.005\%) = \underline{VN}$
5	$3/4\underline{Si}_l(0.5\%) + \underline{N}_l(0.005\%) = 1/4\underline{Si}_3\underline{N}_4$	22*	$\underline{V}_\gamma(0.01\%) + \underline{N}_\gamma(0.005\%) = \underline{VN}$
6	$3/4\underline{Si}_\delta(0.5\%) + \underline{N}_\delta(0.005\%) = 1/4\underline{Si}_3\underline{N}_4$	21'*	$\underline{V}_\alpha(0.01\%) + \underline{N}_\alpha(0.005\%) = \underline{VN}$
7	$3/4\underline{Si}_\gamma(0.5\%) + \underline{N}_\gamma(0.005\%) = 1/4\underline{Si}_3\underline{N}_4$	23	$\underline{Ti}_l(0.01\%) + \underline{C}_l(0.15\%) = \underline{TiC}$
8	$3/4\underline{Si}_\alpha(0.5\%) + \underline{N}_\alpha(0.005\%) = 1/4\underline{Si}_3\underline{N}_4$	24	$\underline{Ti}_\delta(0.01\%) + \underline{C}_\delta(0.15\%) = \underline{TiC}$
9	$4\underline{Fe}_\gamma + \underline{N}_\gamma(0.005\%) = \underline{Fe}_4\underline{N}$	25	$\underline{Ti}_\gamma(0.01\%) + \underline{C}_\gamma(0.15\%) = \underline{TiC}$
10	$4\underline{Fe}_\alpha + \underline{N}_\alpha(0.005\%) = \underline{Fe}_4\underline{N}$	26	" " "
11	$\underline{Ti}_l(0.01\%) + \underline{N}_l(0.005\%) = \underline{TiN}$	27	$\underline{Ti}_\alpha(0.01\%) + \underline{C}_\alpha(0.15\%) = \underline{TiC}$
12	$\underline{Ti}_\delta(0.01\%) + \underline{N}_\delta(0.005\%) = \underline{TiN}$	28	$\underline{Zr}_l(0.01\%) + \underline{C}_l(0.15\%) = \underline{ZrC}$
13	$\underline{Ti}_\gamma(0.01\%) + \underline{N}_\gamma(0.005\%) = \underline{TiN}$	29	$\underline{Zr}_\delta(0.01\%) + \underline{C}_\delta(0.15\%) = \underline{ZrC}$
12'	$\underline{Ti}_\alpha(0.01\%) + \underline{N}_\alpha(0.005\%) = \underline{TiN}$	30	$\underline{Zr}_\gamma(0.01\%) + \underline{C}_\gamma(0.15\%) = \underline{ZrC}$
14	$\underline{Zr}_l(0.01\%) + \underline{N}_l(0.005\%) = \underline{ZrN}$	31	$\underline{V}_l(1\%) + \underline{C}_l(0.15\%) = \underline{VC}$
15	$\underline{Zr}_\delta(0.01\%) + \underline{N}_\delta(0.005\%) = \underline{ZrN}$	32	$\underline{V}_\delta(1\%) + \underline{C}_\delta(0.15\%) = \underline{VC}$
16	$\underline{Zr}_\gamma(0.01\%) + \underline{N}_\gamma(0.005\%) = \underline{ZrN}$	33	$\underline{V}_\gamma(1\%) + \underline{C}_\gamma(0.15\%) = \underline{VC}$
17	$\underline{V}_l(1\%) + \underline{N}_l(0.005\%) = \underline{VN}$	34	$\underline{V}_\alpha(1\%) + \underline{C}_\alpha(0.15\%) = \underline{VC}$
18	$\underline{V}_\delta(1\%) + \underline{N}_\delta(0.005\%) = \underline{VN}$		

* T. Shimose and K. Narita

- Z. Metallkunde (1938) Vol. 30 p. 100
- 5) W. P. Roe and W. P. Fishel: Trans. ASM (1952) Vol. 44 p. 1030
- 6) 3) p. 638
- 7) R. Vogel u. W. Tonn: Arch. Eisenhüttenw. (1932) Vol. 5 p. 387
- 8) W. R. Lucas and W. P. Fishel: Trans. ASM (1954) Vol. 46 p. 277
- 9) 大屋正吉: 金属の研究 (1928) Vol. 5 p. 349
- 10) F. Wever u. W. Jellinghaus: Mitt. Kais.-Wilh. Inst. Eisenf. (1930) Vol. 12 p. 317, St. u. Ei. (1930) Vol. 50 p. 1788
- 11) R. Vogel u. E. Martin: Arch. Eisenhüttenw. (1931) Vol. 4 p. 487
- 12) E. Mauer: St. u. Ei. (1925) Vol. 45 p. 1629
- 13) N. S. Corney and E. T. Turkdogan: J. Iron & Steel Inst. (1955) Vol. 180 Aug. p. 344
- 14) J. D. Fast and M. B. Verrijp: Ibid. p. 337
- 15) F. D. Richardson; Ibid (1953) Vol. 175 p. 33
- 16) 3) p. 573
- 17) 'Metals Handbook' (1948) p. 1181
- 18) L. S. Darken, R. P. Smith and E. W. Filer: J. Metals (1951) Vol. 3 p. 1175
- 19) 下瀬高明, 成田貴一: 神戸製鋼所研報第 893 号 (1955) 2 月
- 20) H. F. Beeghly: Anal. Chemistry (1949) vol. 21 p. 1513
- 21) A. M. Portevin and R. Castro: J. Iron & Steel Inst. (1937) Vol. 135 No. 1 p. 223 p
- 22) C. Agte: Dissertation, Technische Hochschule, Berlin (1931) p. 38
- 23) W. Hume-Rothery, G. V. Raynor and A. T. Little: J. Iron & Steel Inst. (1942) Vol. 145 p. 129 p
- 24) C. E. Ransley and H. P. Rooksby: In discussion of reference 23)
- 25) H. Hahn: Z. anorg. chem. (1949) Vol. 258 Feb. p. 58
- 26) F. Wever, A. Rose u. E. Eggers: Mitt. Kais.-Wilh. Inst. Eisenf. (1936) Vol. 18 p. 239
- 27) W. Craft and J. L. Lamont: J. Metals (1950) Vol. 2 p. 561
- 28) 大屋正吉, 大沢与美: 東北帝大理科報告 (1930) Vol. 19 p. 95
- 29) W. Rostoker and A. Yamamoto: Trans. ASM (1954) Vol. 46 p. 1136
- 30) E. Maurer, J. Döning and W. Palewka: Arch. Eisenhüttenw. (1940) Vol. 13 p. 337
- 31) K. Bungardt, K. Kind and W. Oelsen: Arch. Eisenhüttenw. (1956) Vol. 27 Jan. p. 61
- 32) 高尾善一郎, 野田忠夫, 国井和扶, 高田寿: 鉄と鋼 (1954) Vol. 40 p. 216
- 33) E. T. Turkdogan, S. Ignatowicz and J. Pearson: J. Iron & Steel Inst. (1955) Vol. 181 Nov. p. 227
- 34) C. J. Osborn: J. Metals (1950) Vol. 2 p. 600