

オーステナイト結晶粒度におよぼす ジルコニウムの影響について*

足立 彰**・水川 清***・大本裕万***・平岡 昇***

EFFECT OF ZIRCONIUM ON THE AUSTENITIC GRAIN SIZE IN IRON AND STEEL

*Akira Adachi Dr. Eng., Kiyoshi Mizukawa,
Hirokazu Omoto and Noboru Hiraoka*

Synopsis:

The effect of zirconium on the austenitic grain-size refining and its grain-coarsening temperature in electrolytic iron and low-carbon rimmed steel melted in nitrogen atmosphere, in argon atmosphere and in vacuum were studied. The effect of nitrogen on the austenitic grain-size was also tested with electrolytic iron melted in nitrogen atmosphere, holding it for various time. When zirconium was added, the austenitic grain-size was refined and its grain-coarsening temperature became higher.

In the case of electrolytic iron, grain size became finer in certain range of zirconium content, but in mild steel such range could not be found. Total contents of oxygen or nitrogen did not effect directly on the grain size, but nitrogen coexisted with zirconium effected on grain size. Considering of grain-coarsening temperature, amount of inclusions which was to be cause of grain refining was calculated from thermodynamic data. It was considered that ZrN or ZrC were effective for grain refining but ZrO_2 was not so. On mild steel, the authors could not obtain the obvious conclusion because of including several elements. It was presumed that the cause of grain size refining could be decided clearly if coexisted inclusions, ZrN, ZrO_2 , ZrC and etc., would be able to analyse separately.

I. 緒 言

オーステナイト結晶粒度が鋼の性質に大きな影響をおよぼすことはよく知られており、結晶粒度の調整は製鋼技術上の重要な問題である。オーステナイト結晶粒度におよぼす因子についても種々論じられているが、現在結晶粒度調整には一般にアルミニウムが使用されている。アルミニウムは添加の際の酸化消耗が大であり、その含有量によつては混粒の生成を導いたり、場合によつては砂疵発生の原因となつたりする。しかもある温度範囲では異常生長のために非添加鋼よりも粗大化する事とさえもある。安全に、しかも容易に結晶粒度を調整することは、近年製鋼技術上の重要な課題となつていたので、Ti, Zr, V など Al とほぼその性質の似た元素による粒度調整について研究がおこなわれるようになった。Zr は窒素との親和力も強く、単独元素として理論脱酸力は最も強いが¹⁾、オーステナイト結晶粒度におよぼす影響についての報告は非常に少ない²⁾⁻⁴⁾。そこで Zr による粒度調整ならびに粗大化温度におよぼす影

響について研究をおこない、同時にオーステナイト結晶粒度におよぼす窒素単独の影響についても試験をおこなつた。また Zr 処理鋼の結晶粒成長曲線を参考にして、熱力学的データにより、結晶粒を微細化すると思われる介在物について検討した。

II. 実験方法

電解鉄およびリムド鋼を高周波炉を用いて真空中、アルゴン雰囲気中、窒素雰囲気中で熔解し、あらかじめ熔製した粒度調製用 Fe-Zr 合金を種々の割合で添加して結晶粒微細化ならびにその粗大化温度におよぼす Zr の影響を試験した。また電解鉄のみを窒素雰囲気中で保持時間を変えて熔解して窒素含有量を変化させ、結晶粒度におよぼす窒素の影響を試験した。

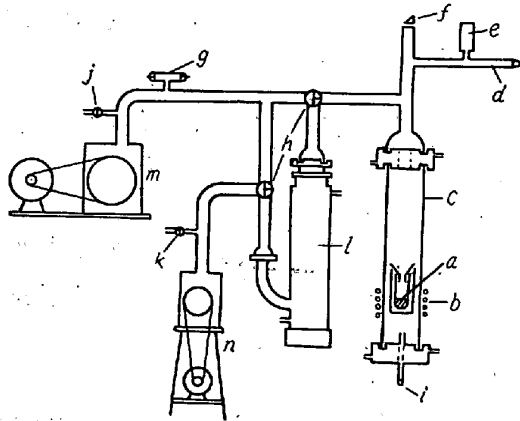
i) 実験装置

実験装置の略図を Fig. 1 に示す。溶解は 5KVA の

* 昭和 33 年 4 月本会講演大会にて発表

** 大阪大学教授、工博 *** 大阪大学工学部

真空管式高周波発振装置を用いておこなった。真空溶解の場合はコック *i* を閉じ、回転ポンプと油拡散ポンプで系内を 10^{-5} mmHg 以下にしてから温度を上昇させた。系内の圧力はアルファトロン真空計 *e* およびガイスラー管 *g* で測定した。ガス雰囲気中での溶解の場合は、系内を回転ポンプのみで排気した後、コック *i* を開き、清浄にしたガスを導入し、コック *j* より系外に排出せしめる。温度はプリズム *f* を通して光高温計で測定した。



a. Sample b. Induction coil c. Silica tube
d. Material tube e. α -tron vacuum gauge f. Prism
g. Geissler tube h. Three way cock i. Gas inlet cock
j. Gas outlet and leak cock k. Leak cock
l. Oil diffusion pump m. n. Rotary pump

Fig. 1. Operating apparatus.

ii) 実験試料

実験試料としては電解鉄および2種類のリド鋼を使用した。粒度調整用 Fe-Zr 合金は Fig. 1 の装置を用い、マグネシア坩堝で真空中で電解鉄に金属 Zr を添加して熔製した。Fe-Zr 組成は Hayes⁶⁾ の状態図に基づき、熔融温度の最も低い共晶組成の付近のものを作るようにした。試料の化学組成を Table 1 に記す。

iii) 試料の熔解

試料の熔解にはアルミナるつぼ (S. S. A.) を使用した。溶解量はいずれの場合も 100 g で、あらかじめ、るつぼ中に 20 g、残りを試料貯蔵用枝管 *d* 内に装入しておき、るつぼ内の試料が熔け落ちてから、磁石で枝管内のものを順次落下させて溶解した。溶解温度は 1560°C 、真空溶解の場合熔落時の真空度は 10^{-3} mmHg 程度で

あり、ガス雰囲気中の溶解の場合は、ガスの流量は 50 cc/mn とした。

Zr 添加量は、真空溶解とアルゴン雰囲気溶解の場合は 0~0.6%、窒素雰囲気溶解の場合は 0~4% の間の種々の割合とした。全装入物が溶解した後、その温度で 20 分保持した後電流を断ち、そのまま常温まで冷却した。これより分析試料および粒度判定試料を切り出した。

iv) 分析および粒度判定

酸素および窒素量は真空熔融法により求めたが、アルゴン雰囲気溶解試料では、窒素分析は真空熔融法と水蒸気蒸溜法を併用して比較した。Zr 量は光電比色計により求めた。

結晶粒度は JIS の滲炭法および金属拡散法⁷⁾ によって 925°C で判定した。また $870\sim 1050^{\circ}\text{C}$ の種々の温度で結晶粒の粗大化を試験した。

III. 実験結果

1) 電解鉄

i) 真空溶解

Zr 添加量は粒度調整用 Fe-Zr 合金を真空中で熔製した際の Zr の歩留約 95% を目安として決定した。Zr 添加量は 0~0.6% とした。Fig. 2 に 925°C における結晶粒度と Zr, O, N 量との関係を示した。図から明らかのように Zr は結晶粒を微細化するが、この場

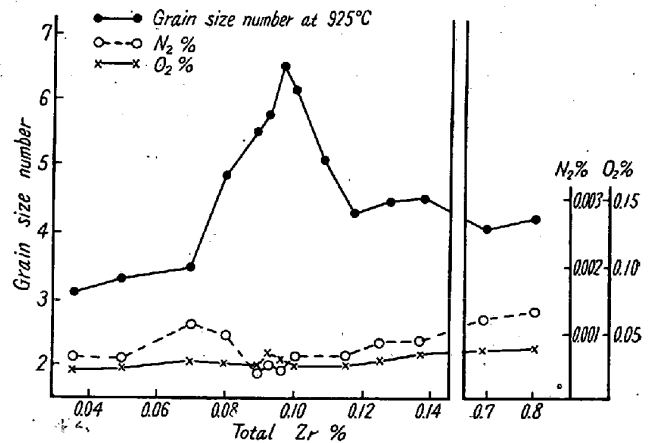


Fig. 2. Effect of Zr, N and O on the grain sizes of electrolytic iron treated in vacuum.

Table 1. Chemical composition of materials.

	C	Si	Mn	P	S	Zr	O	N
Electrolytic iron	0.009	0.0072	0.0028	0.0083	0.0018	—	0.0739	0.0103
Steel No.1	0.06	0.07	0.26	0.032	0.031	—	0.0320	0.0033
Steel No.2	0.11	0.24	0.46	0.018	0.023	—	0.0399	0.0033
Metallic Zr	—	—	—	—	—	99.7	0.0730	0.0090
Fe-Zr 1	—	—	—	—	—	12.75	0.0106	0.0004
Fe-Zr 2	—	—	—	—	—	12.05	0.0070	0.0003

合の Zr 量には一定の範囲があり、0.07% Zr より結晶粒の微細化が始まり、約 0.1% で最も微細化がいちじるしくなっている。

ii) アルゴン雰囲気熔解

この場合の Zr 添加量は真空熔解の場合と同様0~0.6%である。Fig. 3 にアルゴン雰囲気熔解の結果を示したが、この場合も結晶粒を微細化する Zr の範囲内は0.08~0.13%で、真空熔解の場合と同様の傾向を示している。

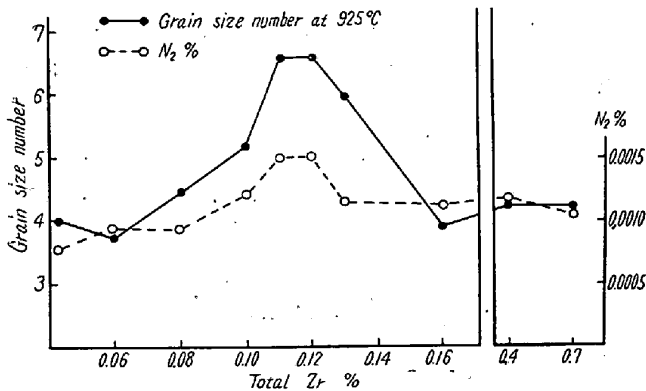


Fig. 3. Effect of Zr, N and O on the grain sizes of electrolytic iron treated in argon atmosphere.

iii) 窒素雰囲気熔解

Zr 添加量は 0~4% とし、真空熔解およびアルゴン雰囲気熔解の場合と全く同じように Zr を添加したが、窒化物、酸化物などのスラグとなつたためか Zr の歩留が悪く、0.2% Zr 以上の試料はできなかった。Fig. 4 に窒素雰囲気熔解の結果を示すが、細粒を示す Zr 量は前二者といちじるしくことなつて 0.01~0.18% の広範囲にわたつており、最大の点は 0.1% である。

この場合全窒素量も相当増加しているので、電解鉄のみを窒素雰囲気中で熔解し、熔解時間を 10~150 分に変化して全窒素量を変化させ、結晶粒度に影響をおよぼすかどうか試験した。結果は Table 2 に示すように、全窒素量は 0.0142~0.0289% になつたが、結晶粒度はほとんど変化せず、電解鉄を真空熔解したものと同じで

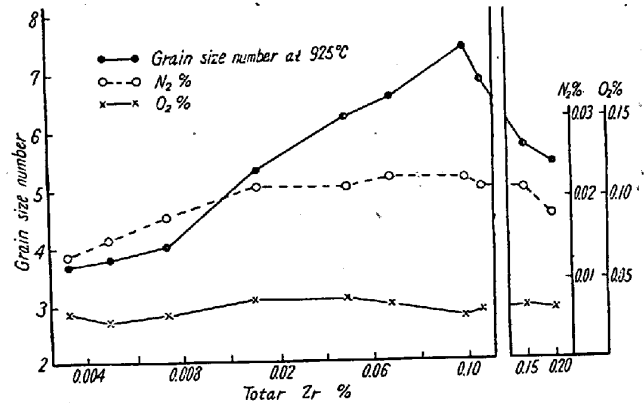


Fig. 4. Effect of Zr, N and O on the grain sizes of electrolytic iron treated in nitrogen atmosphere.

あつた。

以上のことから全窒素量のみが結晶粒を微細化するとは考えられず、Zr と共存してはじめて微細化がおこなわれたものである。

2) 低炭素リムド鋼

Fig. 5 に鋼 No. 1, Fig. 6 に鋼 No. 2 を真空中で熔解し、Fe-Zr を添加した場合の結果を示す。なお Zr は可溶 Zr と不溶 Zr とに分離定量した。化合物型 Zr₂ の量の多いものほど結晶粒は細くなつてはいるが、いずれの軟鋼の場合も、実験した範囲の Zr 添加量では、結晶粒の微細化は電解鉄の場合ほどいちじるしくなかつた。図には同時に 880~1020°C における結晶粒度も記入したが、925°C 以下で細粒となつても粗大化温度は低く、Halley²⁾の結果と同様の傾向を示している。

3) 結晶粒粗大化温度の測定

各種の雰囲気中で熔解して処理した電解鉄および軟鋼 2 種類の全試料について 880°C, 925°C, 980°C および 1020°C で結晶粒の粗大化を測定した。この中から細粒のものと粗粒のものの結晶粒成長曲線から、代表的なものをつずつ選び出して記したのが Fig. 7 である。粗粒鋼は温度の上昇するにつれて結晶粒は成長しているが、細粒鋼では 980~1040°C 以上で粗大化が始つている。

Table 2. Effect of nitrogen on grain size in electrolytic iron.

Sample	Melting time (mn)	Results of analysis, %					Grain size number
		Σ N	Σ O	Σ H	Σ Al	AIN	
A	10	0.0188	0.0245	0.00021	0.0032	0.0022	2.8
B	20	0.0182	0.0243	0.00021	0.0035	0.0021	2.8
C	40	0.0146	0.0588	0.00056	0.0031	0.0020	3.0
D	60	0.0289	0.0156	0.00024	0.0028	0.0015	2.7
E	150	0.0142	0.0196	0.00031	0.0027	0.0016	3.1
Initial electrolytic iron		0.0010	0.0739	0.00045	0.0026	0.0008	2.8

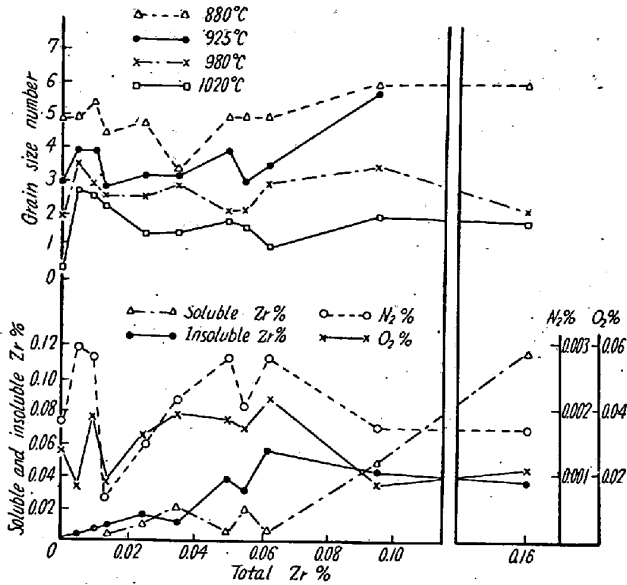


Fig. 5. Effect of Zr, N and O on the grain sizes of steel No. 1 treated in vacuum.

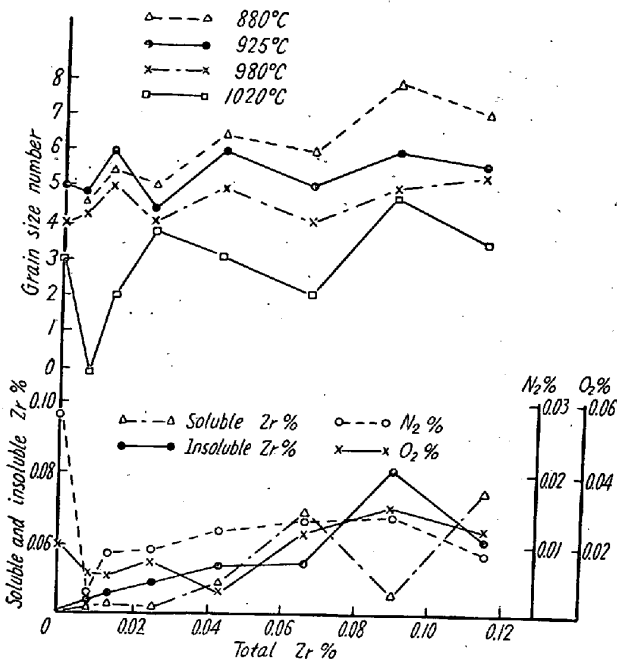


Fig. 6. Effect of Zr, N and O on the grain size of steel No. 2 treated in vacuum.

IV. 考 察

実験結果が示すように、Zr を添加することにより結晶粒は微細化し、また粗大化温度も高くなっている。しかし電解鉄の場合と軟鋼の場合とでは、その様相が少しことなっている。一般にオーステナイト結晶粒を微細化したまたその成長を阻止すると考えられているものは、オーステナイト中において、加熱温度によつてその含有量に変化する化合物、すなわち介在物がある。本実験で微細化作用の可能なものは、Zr と Fe, N, C, O, H, Si, S

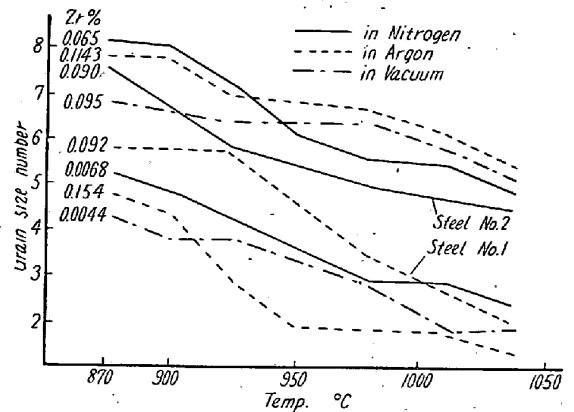
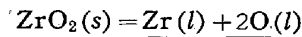
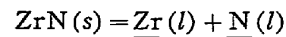


Fig. 7. Relation between grain size and heating temperature.

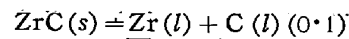
などの化合物が考えられるので、まずこれらの2元系状態図について調べたが、この場合のようにZrの濃度の低い点では不十分な点が多い上に、特に軟鋼の場合のように数種の元素が組合さつた場合については、現在のところ状態図より説明することはできない。その上ZrO₂, ZrN, ZrCなどの分離定量法も確立されていないので、明瞭な結論を下すことができない。そこで介在物の生成に関する化学反応式および熱力学的な生成熱の点から、介在物の生成に必要なZrの量と温度を検討してみた。これらの式において相互作用系数は知られていないので全く考慮していない。しかし $f_C^{(Zr)}$, $f_N^{(Zr)}$, $f_O^{(Zr)}$ などは1ではあり得ないので、酸化物、窒化物および炭化物などの析出温度は、計算値と幾分ことなつてくるものと思われる。硫化物その他の介在物またはこれらが組合さつた複雑な化合物などのデータは全く見当らなかつたので、酸化物、窒化物、炭化物のみについて考えてみた。熱力学的データは文献¹³⁾によると次のようになっている。



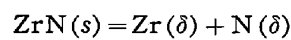
$$\log a_{\text{Zr}} \cdot a_{\text{O}}^2 = -\frac{42,090}{T} + 12.53$$



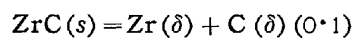
$$\log a_{\text{Zr}} \cdot a_{\text{N}} = -\frac{17,007}{T} + 0.38$$



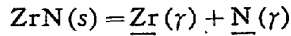
$$\log a_{\text{Zr}} \cdot \frac{a_{\text{C}}}{0.1} = -\frac{7,848}{T} + 5.93$$



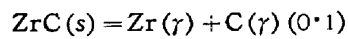
$$\log a_{\text{Zr}} \cdot a_{\text{N}} = -\frac{18,011}{T} + 6.21$$



$$\log a_{\text{Zr}} \cdot \frac{a_{\text{C}}}{0.1} = -\frac{9,923}{T} + 6.08$$



$$\log a_{\text{Zr}} \cdot a_{\text{N}} = -\frac{15,987}{T} + 4.26$$



$$\log a_{\text{Zr}} \cdot \frac{a_{\text{C}}}{0.1} = -\frac{8,808}{T} + 4.63$$

上の式を用いると、その温度における ZrO_2 , ZrN , ZrC などが生成するのに必要な Zr 量が求められる。おのおのの溶解試料において O , N , C を分析値の平均値として ZrO_2 , ZrN , ZrC の生成に必要な Zr の量を求めると Table 3 のごとくなる。これによると本実験の Zr 量では、 ZrN は δ 範囲より γ 範囲で析出し、 ZrC は γ 範囲またはそれ以下で析出することになる。結晶粒成長曲線における異常成長温度を加味すると、 ZrN , ZrC の両者が結晶粒の微細化に大きな役割を有するように思われる。

しかし、この場合結晶粒粗大化阻止因子として介在物が存在していても、その分布状態が問題になってくることは明らかである。Zener⁹⁾ によると、粗粒化阻止粒子の大きさと結晶粒の大きさとの間には、平衡状態において次のような関係式があると述べている。

$$R = \frac{\gamma}{f}$$

f : 介在物の体積百分率 (%)

γ : 介在物の平均曲率半径 (mm)

R : 結晶粒の平均曲率半径 (mm)

上の式では介在物の体積百分率は求められないが、一定量以上存在すると仮定する場合には、結晶粒は介在物の大きさに比例して変化する。すなわち介在物の大きさが

大きくなれば粒度は大きくなる。また介在物が少いと、この場合凝集していないので、介在物の大きさは一定なので粒度は再び大きくなる。これは電解鉄による実験の場合、 Zr 量と結晶粒度との関係曲線が最大点を有することと一致している。

V. 結 論

本実験においてはオーステナイト結晶粒度におよぼす Zr の影響を調査するため、電解鉄および低炭素リムド鋼に Fe-Zr を種々の割合で添加し、結晶粒の微細化ならびに結晶粒成長曲線を求めた。以上の結果をまとめると次のとおりである。

1) Zr を添加するとオーステナイト結晶粒は微細化される。電解鉄の場合には、結晶粒を微細化せしめる Zr 量には一定の範囲がある。すなわち真空溶解とアルゴン雰囲気溶解の場合は $0.08 \sim 0.12\%$ 、窒素雰囲気溶解の場合は $0.01 \sim 0.18\%$ である。軟鋼の場合には、 C Si 含有量が多いものほど Zr の微細化作用は弱まり、電解鉄の場合のような一定範囲はなかつた。

2) 全酸素および全窒素量は直接結晶粒度と関係はないが、 Zr と共存する窒素は結晶粒度と関係あるように思われる。

3) Zr 鋼の結晶粒成長曲線は次のことを示した。すなわち細粒鋼は $980^\circ \sim 1020^\circ\text{C}$ で異常成長の現象が見られるが、粗粒鋼では異常成長なしに粗大化する。

4) 結晶粒成長曲線を参考にして、結晶粒微細化作用をおこなうと思われる介在物を熱力学的データから求めてみると、 ZrN または ZrC は微細化作用に有効で

Table 3. Calculated zirconium content required to precipitate ZrO_2 , ZrN and ZrC .

		Melt	δ Range	γ Range	O, N, C%
Electrolytic iron	In vacuum	ZrO_2 0.986 ZrN 3972.1 ZrC	— 0.057 209	— $9.55 \times 10^{-3} \sim 2.27 \times 10^{-7}$ $3.296 \sim 0.131$	O: 0.030 N: 0.0010 C: 0.009
	In argon	ZrO_2 0.822 ZrN 3972.1 ZrC	— 0.0476 209	— $7.95 \times 10^{-3} \sim 1.90 \times 10^{-7}$ $3.296 \sim 0.131$	O: 0.043 N: 0.0012 C: 0.009
	In nitrogen	ZrO_2 0.047 ZrN 3972.1 ZrC	— 0.0272 209	— $4.55 \times 10^{-3} \sim 1.07 \times 10^{-8}$ $3.296 \sim 0.131$	O: 0.040 N: 0.021 C: 0.009
Steel No. 1	In vacuum	ZrO_2 0.493 ZrN 662.0 ZrC	— 0.0235 34.8	— $4.77 \times 10^{-3} \sim 1.13 \times 10^{-7}$ $5.495 \sim 0.021$	O: 0.031 C: 0.002 N: 0.06
Steel No. 2	In vacuum	ZrO_2 0.986 ZrN 361.1 ZrC	— 0.057 19.0	— $8.68 \times 10^{-3} \sim 2.06 \times 10^{-7}$ $2.999 \sim 0.012$	O: 0.022 N: 0.0011 C: 0.11

あるが, ZrO_2 はほとんど影響がないと考えられる。

5) 軟鋼の場合のように数種の元素が組合さつた場合については, 明瞭な結論を下すことができなかった。

Zr の形態別定量ができればさらに明瞭な結果が得られると思われる。

本研究は昭和 29, 30 年度総合科学研究の一部として京都大学沢村教授より分担を依頼されたものであり, 研究費を配布され, また研究上御鞭撻下さつた沢村教授に感謝する次第である。(昭. 33—5 月寄稿)

文 献

1) J. Chipman: Basic Open-hearth Steelmak-

ing (1955) 669

2) J. W. Halley: Trans. AIME., 167 (1946) 224

3) 三島徳七, 三橋鉄太郎: 鉄と鋼 37 (1951) 345

4) 今井勇之進, 広谷宏: 鉄と鋼 42 (1956) 785

5) E. T. Hayes: Trans. ASM. 43 (1951) 888

6) 足立彰, 水川清, 平岡昇: 鉄と鋼 43 (1957) 1229

7) Metallurgy of Zirconium (1955) 348~552

8) 沢村宏, 盛利貞: 鉄と鋼 41 (1955) 1082; 41 (1955) 1175; 43 (1957) 31

9) Zener: Grain Control in Industrial Metallurgy, ASM (1949)

全鉄, 酸化チタン, および酸化第一鉄の定量*

(砂鉄およびチタン鉄鉱の分析法の研究—I)

若 松 茂 雄**

DETERMINATION OF TOTAL Fe, TiO_2 AND FeO

(Study on the chemical analysis of sand iron and ilmenite—I)

Shigeo Wakamatsu

Synopsis:

This work was undertaken to find rapid chemical methods for the analysis of sand iron and ilmenite.

The methods are shown in outline Fig. 1. As the chief source of error in ore analysis was found in the separations, and this takes most of the time, separations were avoided as far as possible. Most of the measurements were made photometrically, and procedures were planned to involve a minimum of manipulation.

Each constituent was determined independently, for example, in a first sample decomposed by fusion with Na_2O_2 in a nickel crucible and solution in H_2SO_4 , after reduced with Zn-amalgam. Total Fe and TiO_2 were determined by titration with $KMnO_4$ using a $NaWO_4$ indicator. SiO_2 , Al_2O_3 , MnO , V_2O_5 , Cr_2O_3 , and P_2O_5 were determined photometrically. CaO and CaO plus MgO were determined by titration with EDTA. In a second sample decomposed by H_2PO_4 and NH_4VO_3 , FeO was determined by titration with $KMnO_4$. Accuracy was compared favorably with the former methods.

I. 結 言

わが国は戦後国外の鉄鋼原料資源を失つた結果, 国内資源の開発が重要な課題となつた。そのために本邦に豊富に存在する砂鉄が, ふたたび注目されるにいたつた。また最近では金属チタン工業の発展にともない, その原料の一つであるチタン鉄鉱も当然その重要性をましてきてきた。したがつて, これらの鉱石の分析法の確立が要望され, 砂鉄については鉄鉱石の分析法の一部として, チタン鉄鉱については独立して, それぞれ JIS に分析

方法が規定されている¹⁾²⁾。しかしながら, これらの方法は必ずしも完全とはいえず, より正確な, より迅速な方法が要求され, 現在もひきつづき各所で分析方法の研究がおこなわれ, 種々その結果が報告³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾されている。著者もまた, これらの鉱石の分析法の研究をかねてからおこなつてきた。著者はこの研究において, 光度法・キレート滴定法, その他新しい手法を用いて, 1 試料か

* 昭和 32 年 10 月本会講演大会にて発表

** 東都製鋼株式会社技術部