

- & J. W. SJOBERG: Corrosion, 14 (1958) 1, 235 t
- 15) A. PREECE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 147 (1943) 1, 43
- 16) P. W. SHERWOOD: Werkstoffe u. Korrosion, 9 (1958) 5, 273
- 17) F. J. BRUNS: Corrosion, 13 (1957) 1, 27 t
- 18) E. B. BACKENSTO, R. E. DREW & C. C. STAPLEFORD: Corrosion, 12 (1956) 1, 6 t
- 19) E. B. BACKENSTO, R. E. DREW, R. W. MANUEL & J. W. SJOBERG: Corrosion, 12 (1956) 5, 235 t
- 20) G. SORELL & W. B. HOYT: Corrosion, 12 (1956) 5, 213 t
- 21) W. G. RICHARDS: Werkstoffe u. Korrosion, 10 (1959) 2, 74
- 22) 中井 弘: 鉄と鋼, 46 (1960) 6, 652
- 23) R. L. PICKETT & W. P. WOOD: Trans. Amer. Soc. Metals. 22 (1934), 361
- 24) S. P. EWING: Corrosion, 11 (1955) 11, 497 t

オーステナイト結晶粒度におよぼす Zr の影響について*

足 立 彰**・水 川 清***

Effect of Zirconium on Austenitic Grain Size in Iron and Steel.

Akira ADACHI and Kiyoshi MIZUKAWA

Synopsis:

The effect of zirconium compounds on the austenitic grain size refining and grain-coarsening temperature was studied by adding ferrozirconium to the pure irons which had contained oxygen, nitrogen or carbon respectively. It was found that the grain size was refined and its coarsening temperature was enhanced by the presence of zirconium nitride or zirconium carbide; and that the nitride was more effective than the carbide, but zirconium in solid solution or in oxide gave no effect on them. The amount of zirconium nitride required for grain refining was about 0.035%, but its effect was not so remarkable as that of aluminum nitride. In order to clarify the behaviour of zirconium nitride as a grain-growth inhibitor, some considerations were made on the experimental results obtained with the specimens which had been heat-treated at various temperatures.

I. 緒 言

オーステナイト結晶粒度調整法として古くから内外の製鋼場で Al 添加法が採用されていたのは、Al が価格も安く、かつ効果的なためであるが、ある添加量の範囲ではかえって粗大化温度が低下したり¹⁾、混粒²⁾、砂きずりが生じたりする欠点があつた。さらに Al 処理鋼の致命的な欠陥は、中型の中炭素鋼塊に縦割れを発生せしめる危険の大きいことである³⁾。またその結晶粒微細化機構についても種々な説が述べられていたが判然とせず、したがって適当な微細化調整法が確立されなかつた。最近にいたり Al の窒化物が重要な因子であると考えられるにいたり⁴⁾、Al 処理鋼の製鋼技術は向上しつつあるとはいえ AlN 固有の性質などにより上述の諸欠陥をすべて改善することは困難であつた。窒化物が重要な因子であるならば、Al より窒素との親和力の強い Zr, Ti などの元素はより安定な窒化物を生成し、結晶粒微細化な

らびに粗大化阻止剤として効果的なことが期待される。Zr についてはすでにその一部を報告したが⁵⁾、Zr 化合物を型態別に定量することにより、結晶粒度におよぼすその影響をさらに明らかにし、同時に γ 鉄中における加熱温度による ZrN の挙動を調査し、その結晶粒成長阻止作用を明らかにせんとした。

II. 実験方法

固溶した金属 Zr およびその酸化物、窒化物、炭化物などの個々の Zr 化合物の結晶粒度におよぼす影響を明らかにするため、純鉄およびこれに O, N, C のそれぞれを含んだ試料を溶製し、Ar 雰囲気中でこれらに種々の割合で Fe-Zr を添加し、Zr 化合物を型態別に定量し、880~1130°C の間の結晶粒度との関係を求めた。ま

* 昭和36年4月本会講演大会にて発表

** 大阪大学工学部 工博

た窒化物を含む試料は 900~1400°C の間で 50°C おきに 6h 熱処理して水中に急冷し、固溶体および窒化物型窒素を定量して加熱温度による窒化物の挙動を明らかにした。

実験に用いた装置は前報⁵⁾ とほぼ同様であるが、炉内雰囲気調整用のガス導入を容易にし、また試料溶解量を増加せしめうるように改造した。試料の溶解には内径 32 mm, 外径 38 mm, 長さ 150 mm の純マグネシアるつぽを用い、5 k V A, 400 k C の高周波発振装置により誘導加熱した。

1. 試料の調整

実験に用いた試料の組成を Table 1 に総括した。各試料はいずれも同表 No. 2 の純鉄を原料とし、下記の方法で調整されたものである。

i) 脱酸用 Fe-C 合金 原料純鉄を黒鉛るつぽを用い、真空溶解して溶製した。

ii) 精製純鉄 原料純鉄をアルゴン雰囲気中で溶解し、これに i) に記した脱酸用 Fe-C 合金添加後排気して約 10^{-3} mmHg に 20 mn 保持して溶製した。これと同質のるつぽを用い、同一処理を行なつてもマグネシアの解離による溶湯の再酸化は起らないことを確認している⁶⁾。

iii) 粒度調整用 Fe-Zr 合金

上と同様にして精製純鉄溶製後、再びアルゴンを導入しながら純金属 Zr を添加して溶製した。組成溶融点の低い共晶点 16% Zr 付近を目標とした。

iv) Fe-O 系 ii) と同様の方法であるが、精製純鉄を溶製する時より Fe-C 合金の添加量を減じて酸素含有量を変化せしめた。

v) Fe-N 系 ii) と同様にして精製純鉄溶製後窒素を導入し、保持時間を変えて純鉄中の窒素含有量を変化せしめた。

vi) Fe-C 系

精製純鉄溶製時より多量の Fe-C 合金を添加した。

2. 分析方法

試料を塩酸 (1+4) で分解し、沝過、洗浄し、沝液中の固溶体型 Zr はオキシ塩化ジルコニウムとして吸光光度法で定量する。酸に不溶の残留物は白金るつぽに移し、弗酸で約 50°C に保ち分解し、沝過、洗浄後沝液および洗液は硫酸を加えて硫酸塩とした後、上と同様にして窒化物型の Zr を定量する。弗酸に分解されずに残った残留物はおもに炭化物、酸化物と考えられる。残留物を王水で処理し、溶解物中から炭化物型 Zr を定量し、残留物は沝紙とともに白金るつぽに入れ、重硫酸カリを加えて溶融し、温湯で溶解後前と同様にして酸化物型 Zr を吸光光度法で定量する。

他方溶解窒素と窒化物型窒素の定量は、試料をまず塩酸 (1+1) で分解し、残留物を精製石綿上に沝過し、洗浄し沝液および洗液より Kjeldahl 法により溶解窒素を定量する。残留物は石綿とともに分解フラスコに入れ、過塩素酸 (60%) と濃硫酸で分解し、前と同様にして窒化物型窒素を定量する。

3. 結晶粒度判定

880~1130°C の間で 50°C おきに結晶粒度を測定し、結晶粒粗大化温度を調査した。粒度調整効果ならびに結晶粒粗大化阻止効果を判定するためには混粒度を測定する必要があるので、日本鋼管の方法⁷⁾を採用した。

III. 実験結果および考察

1. オーステナイト結晶粒度におぼす金属 Zr の影響

試料 No. 3 に Fe-Zr を Zr として 0~0.5% 添加したのについて、Zr 量と 925°C における結晶粒度の関係を示すと Fig. 1 の通りである。実験結果から本実験に使用した試料中の Zr はほとんど全部が金属状態として存在していると考えられる。したがって少なくとも Zr 量が 0.5% 以下の範囲では、Fig. 1 のように金属 Zr と結晶粒度との間には著しい関係は認められない。

Table 1. Chemical composition of samples.

No.	Sample	Composition %										
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Zr	O	N	
1	Fe-C	4.52	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0001	0.0001
2	Ordinary pure iron	0.04	0.01	0.01	0.006	0.003	0.07	0.008	—	—	0.085	0.0023
3	Refined pure iron	≤0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0003	<0.0001
4	Fe-O series	//	—	—	—	—	—	—	—	—	0.010	<0.0001
5	"	//	—	—	—	—	—	—	—	—	0.020	<0.0001
6	Fe-N series	//	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0003	0.0061
7	"	//	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0003	0.0084
8	Fe-C series	0.12	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0003	0.0001
9	"	0.40	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0002	0.0001
10	Fe-Zr	—	—	—	—	—	—	—	15.91	—	—	—

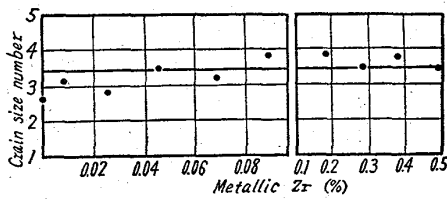


Fig. 1. Relation between zirconium in solid solution and grain size at 925°C.

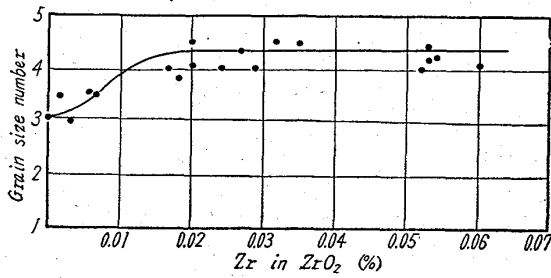


Fig. 2. Relation between zirconium in oxide and grain size at 925°C.

なお 925°C では結晶粒はすべて整粒であつた。

2. オーステナイト結晶粒度におよぼす酸化 Zr の影響

酸素量を異にする 2 種類の試料 No. 4, 5 に Zr を 0.5% まで添加したのについて、結晶粒度におよぼす ZrO₂ の影響を調べた結果のうち 925°C における両者の関係を示すと Fig. 2 のようになる。Zr 添加量増加とともに ZrO₂ 量も増しており、Zr 添加量が同じでも、酸量の多いもののほうが ZrO₂ 量は多いが、ZrO₂ 量が約 0.03% 付近で結晶粒度は 3.0 から 4.6 程度までしか微細化されず、その量が 0.072% に増加しても結晶粒度に著しい変化はみられない。なおこの場合金属 Zr も 0.45% まで増加しているが、先に述べたように金属 Zr は結晶粒を微細化しない。したがつてわずかではあ

るが結晶粒が微細化されたのは ZrO₂ の存在によるものであるがその程度は著しくない。

3. オーステナイト結晶粒度におよぼす窒化 Zr の影響

試料 No. 6, 7 を用いて結晶粒度におよぼす ZrN の影響を試験した結果を Table 2 に示す。

窒素量 0.006~0.008% の試料では全 Zr 量が約 0.03% 付近から急激に結晶粒は微細化されるが、それ以上 Zr 量が増加しても結晶粒度に著しい変化はなく、本実験範囲の 0.274% までほぼ一定の値を示している。なおこの際金属 Zr 量は 0.229% まで達しているが、すでに述べたようにこれは結晶粒の微細化にほとんど関与しない。また本実験に用いた試料には平均 0.0003% の酸素が含まれているが、この程度の酸素がすべて Zr の酸化に消費されて ZrO₂ が生成したとしても、前述のように結晶粒を微細化せしめることはない。さらに固溶した窒素も結晶粒度と関係のないことはすでに前報⁵⁾に明らかにされている。したがつて全 Zr 量が約 0.02% 以上から結晶粒が微細化されているのは、ZrN の作用によることが明らかである。

結晶粒微細化に必要な ZrN 量を比較のために AlN 量と共に記すと Table 3 のようになり、窒化物型窒素量にはそれほど大きな差はないが、925°C における結晶粒度は Al 処理⁴⁾のものの方が細かい。これは Zr の窒素に対する親和力が非常に強く、その生成温度が高く溶鋼と接触して直ちに一部窒化物となり、凝集するためではないだろうか。事実 Table 2 にも見られるように Zr 添加量が増加するとともに試料中の全 Zr 量はその増加の割合は減少し、窒化物型 Zr 量もわずかに減少する傾向を示している。なお溶鋼中における Zr と窒素の関係については目下検討中である。

Table 2. Relation between zirconium nitride and austenitic grain size at 925°C

Marks	Zr add. %	Σ Zr %	[Zr] _{met.} %	(Zr) _{ZrN} %	[N] %	(N) %	Grain size number
N-1	0	0	0	0	0.0061	0	3.1
N-2	0.005	0.004	0.002	0.002	0.0058	0.0003	3.1
N-3	0.01	0.008	0.002	0.006	0.0052	0.0008	3.5
N-4	0.02	0.018	0.0034	0.014	0.0043	0.0019	4.2
N-5	0.04	0.037	0.011	0.026	0.0028	0.0036	6.3
N-6	0.06	0.056	0.022	0.037	0.0011	0.0051	6.5
N-7	0.08	0.077	0.033	0.045	0.0001	0.0059	6.3
N-8	0.10	0.095	0.055	0.044	0.0003	0.0058	6.3
N-9	0.12	0.114	0.073	0.045	0.0003	0.0059	6.5
N-10	0.15	0.124	0.079	0.043	0.0001	0.0059	6.3
N-11	0.20	0.180	0.128	0.040	0.0001	0.0054	6.3
N-12	0.30	0.274	0.229	0.041	0.0001	0.0055	6.0
N-13	0.02	0.019	0.001	0.020	0.0055	0.0026	4.7
N-14	0.05	0.048	0.017	0.031	0.0040	0.0042	6.0
N-15	0.10	0.098	0.049	0.042	0.0021	0.0056	6.0
N-16	0.15	0.126	0.068	0.045	0.0007	0.0061	6.0

Table 3. Ammounts of aluminum and zirconium nitride required for grain refining.

	AlN %	Nitrogen in AlN %	Grain size number
BORN and KOCH ⁴⁾ TAKAO, NODA, KUNII and TAKADA	0.010 0.008	0.0035 0.0027	7.5 8~9
	ZrN %	Nitrogen in ZrN %	Grain size number
Present work	0.030	0.0036	6.3

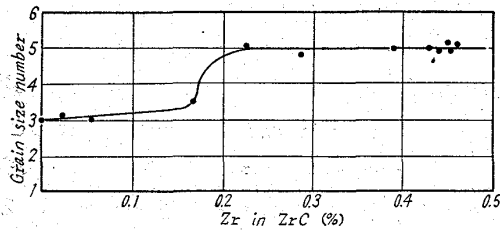


Fig. 3. Relation between zirconium in carbide and grain size at 925°C.

4. オーステナイト結晶粒度におよぼす炭化 Zr の影響

試料 No. 8, 9 を用いて Zr の炭化物の影響を試験した結果を Fig. 3 に示す。炭化物としての Zr 量が約 0.17% 付近から結晶粒の微細化が始まり、約 0.22% 以上では粒度番号 5 となり、それ以上その量が増加しても結晶粒度に著しい変化は認められない。この場合も 925°C においては整粒を示していた。ZrC は原子構造上 ZrN と非常によく似ているが、結晶粒微細化の程度はそれより劣っている。これは ZrC の固溶温度が ZrN より低いと考えられ、この点に関してさらに検討を進めている。

5. 熱処理による窒化 Zr の挙動

3 に記したように実験した範囲内では窒化 Zr による結晶粒微細化作用が最も大きかったため、熱処理によるその挙動を調査し、結晶粒粗大化阻止作用を明らかにせんとした。Table 2 の N-6, N-15 の 2 種類の試料をアルゴン雰囲気中で 1400°C に 6 h 加熱し水冷したも

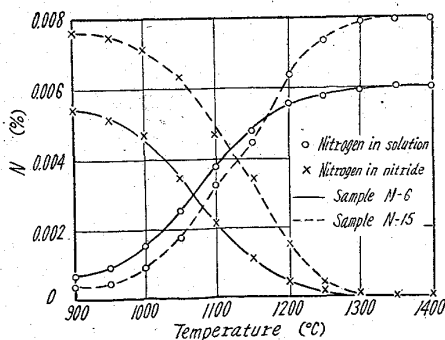


Fig. 4. Relation between heating temperature and nitrogen content.

のを再び 900~1350°C で同一時間加熱後水冷し、前述の方法で窒素を分析した結果を Fig. 4 に示す。1300°C 以上に 6 h 加熱した場合には、窒化物は恒温処理中に全く固溶していることがわかる。しかし 1150°C で処理した場合には、N-6 では 0.0016%, N-15 では 0.0036% の窒化物型窒素が定量され、その量は処理温度の低下と共に増加する傾向を示している。全窒素量はすべての試料について本実験を通じほとんど変化が認めれない。固溶した窒素量は窒化物型窒素量の増加とともに減少し、後者の減少とともに増加している。同様の現象は固溶した Zr と窒化物としての Zr 量との間にも認められた。

以上の結果から γ -Fe 中において ZrN は熱処理によつてその量の変化することが明らかである。したがつて一定の温度においてはそれに対応する一定の溶解度、すなわち平衡値が存在すると考えられる。そこでこの平衡関係を明らかにする

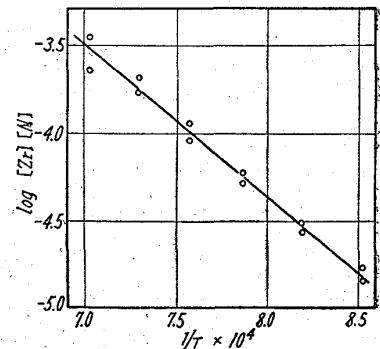
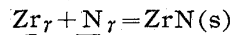


Fig. 5. Relation between equilibrium constant and temperature.

ため平衡濃度積 $\log [Zr] [N]$ と絶対温度の逆数との関係を求めてみると Fig. 5 のようになり、両者の間には直線関係が存在する。同結果より最小自乗法により $\log [Zr] [N]$ と $1/T$ との関係を求めてみると次式が得られる。



$$\log K = \log [Zr] [N] = -8376 \cdot 2/T + 2 \cdot 37$$

6. 結晶粒粗大化温度におよぼす各種 Zr 化合物の影響

各種の試料を 880, 925, 980, 1030, 1080, 1130°C のおのおのの温度で 6 h 加熱し、結晶粒粗大化傾向を調査した。なお試料の加熱にはニクロム炉を使用せねばならなかったため、1130°C 以上の高温における粗大化傾向は調査することができなかった。以上のうちの代表

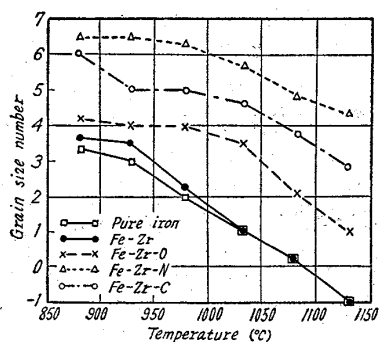


Fig. 6. Typical grain coarsening characteristics of each series.

的なものを図示すると Fig. 6 のようになる。

Fig. 6 から明らかなように純鉄および金属 Zr のみを含む試料では、結晶粒の成長は熱処理温度の上昇とともに起り、成長抑制作用は認められない。これらに比べて ZrO₂ を含む

試料では結晶粒成長速度はおそいとはいえ、Fig. 2 を参照すると明らかなように、925°C においても微細な結晶粒のものが得られていない。これは Zr の酸素に対する親和力が大きく、溶鉄中において容易に酸化物を生成しこれは溶鉄中における溶解度はほとんどないので凝集して粗大粒となり易く、このような化合物の分散は不均一になることが多い。したがって凝固に際してはかかる凝集化合物が結晶核となるので微細な結晶粒とはならず、再加熱に際しては結晶粒の成長を阻止することができず、また混粒のものが多くなったと思われる。酸化物による結晶粒微細化作用を期待するならば、溶鋼の凝固直前またはそれ以下の温度で析出するものでなければ効果は少ないだろう。

しかるに ZrN を含む試料では 1030°C に至るものお著しい粗大化は認められない。これは Fig. 5 の窒化物型窒素量と比較すれば明らかである。また ZrC を含む試料も ZrN を含有するものほどではないが、同様に結晶粒成長抑制効果が認められる。ZrN については 5 において検討したように温度変化による溶解度の差が比較的大きいので、固体鉄中で温度降下に伴って析出する量も多く、またこのような場合には均一に分布した多数の結晶核ができるので微細な整粒となり、再加熱に際しては固体鉄に固溶するまで結晶粒成長を阻止する。窒化物についてももし多量の元素を添加したために溶鋼中で生成するようになると当然それらの凝集が考えられるので、酸化物同様その効果は少くなるだろう。また δ-Fe 中で生成する場合でも、炭素含有量によつて δ-Fe は溶鋼と共存する場合があるから、このような場合に生成す

る介在物もその効果は余り期待できないと考えられる。ZrC の結晶粒成長阻止効果が ZrN に比して劣るのは、その固溶温度の低いことも一因であると考えられるので、溶鋼中における Zr と窒素の関係と共に現在検討を続けている。

いずれにしても均一に分布している非金属介在物は結晶粒の成長を阻止するのであるが、その程度はこれらの化合物の量、大きさ、分布状態および物理化学的性質によつて異なってくるものと考えられ、まだ多くの検討すべき点を残している。

IV. 結 言

Zr による結晶粒度調整に関する研究の一部として、結晶粒度におよぼす個々の Zr 化合物の影響を調査した結果を要約すると次のようになる。

1. 結晶粒の微細化には Zr の窒化物が最も大きな影響をおよぼし、その量は窒化物型 Zr として 0.030%、窒化物型窒素として 0.0036% が必要である。ただし結晶粒微細化の程度は Al 処理鋼ほど著しくない。
2. Zr の炭化物による結晶粒の微細化は窒化物の場合ほど著しくない。
3. 固溶した金属 Zr および酸化 Zr は結晶粒微細化にはほとんど関係しない。
4. 結晶粒成長曲線を見ると、成長阻止には ZrN が最も有効で、ZrC の作用はこれに次ぐ。ZrO₂ には大きな阻止作用はないが、結晶粒成長速度を幾分低下せしめる。また加熱温度による ZrN 量の変化と結晶粒成長曲線との間には相関関係がある。
5. 結晶粒成長阻止効果を得るための Zr 添加量の許容範囲は Al 添加の場合より大きい。

(昭和 36 年 8 月寄稿)

文 献

- 1) 高尾, 野田, 国井, 高田: 神戸製鋼, 5(1955), 161
- 2) 益子: 鉄と鋼, 43(1957), 1307
- 3) B. L. Biggs: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 192 (1959), 361
- 4) K. BORN: Stahl u. Eisen, 72 (1952), 1268,
- 5) 足立, 水川, 大本, 平岡: 鉄と鋼, 44 (1958), 1192
- 6) 足立, 水川, 松宮: 鉄と鋼, 46 (1960), 1215
- 7) 日本鋼管株式会社技術部技術研究所: 学振報告, 19 委 5119 (1958), 5933 (1960)