

機械構造用低炭素鋼の組織におよぼす少量の Ni, Cr の影響*

吉松史朗**・荒木 透***・中川龍一****

Effect of Small Amounts of Ni and Cr on Microstructure of Constructional Low Carbon Steel

Shirō YOSHIMATU, Tōru ARAKI and Ryūichi NAKAGAWA

Synopsis:

In the future, with the growing use of laterite ore as a raw material for steelmaking, metallic impurities such as Ni and Cr will accumulate increasingly in final products. In more general case the final products may be contaminated with Ni and Cr contained in steel scrap. But there is little information on the effects of small amounts of Ni and Cr on properties of plain carbon steels which are in the greatest demand. From such a viewpoint, the authors investigated the effects of small amounts of Ni and Cr on properties of low, medium and high carbon steels.

This paper is concerned with the effects of Ni and Cr on microstructural factors of low carbon ferrite plus pearlite steels. Studies were made for JIS S15C steel, and microstructural factors, such as pearlite fraction, mean ferrite path, condition for CrN-precipitation and critical cooling rate for bainite formation were investigated. Particularly, the condition for CrN-precipitation was discussed with equilibrium state in mild steel, and the free energy equations for CrN-precipitation were presented for the case that Cr and N coexist with Al and Si.

(Received Dec. 18, 1967)

1. 緒 言

ラテライト鉱の有効利用にたいする関心は昭和初期から現在に至るまで続いており、その精錬技術に関する研究もかなり組織的にこなわれている¹⁾。ラテライト鉱を普通鋼原料として用いた場合、現行の製鉄法では精錬鉱石中に残存している Ni のほぼ全部、Cr の 25~75% が鋼中に残留すると考えられる。ここで問題になるのは普通鋼の用途にたいして、残留した Ni, Cr がはたしてどの程度の悪影響をもたらすかということである。一応 Ni, Cr は諸規格で不純物としての許容量が規定されており²⁾³⁾、また具体的にその悪影響を指摘した報告⁴⁾⁵⁾もあるが、全般として規格値そのものの根拠が薄いもので⁶⁾、明確な許容量は得られていない現状である。この点を明らかにすることができれば、鋼材の用途によつてはむしろ Ni, Cr を残留せしめたほうが有利な場合も考えられ、ひいてはラテライト鉱の有効利用ならびにコスト低減にもつながるわけである。

またラテライト鉱の問題に限らず通常の製鉄過程においても、くず鉄の使用にともなつて Ni, Cr の混入による汚染がある。近年鉄鋼の生産量は急激に上昇し、かつ特殊鋼の需要が増加している関係からますます製鋼過程において使用されるくず鉄はその量を増し、種類も複雑

になつてきている。したがつてこれらくず鉄の選別法が確立されていない場合、普通鋼中に累積し残留する不純物金属の量は当然増加してゆくことになり、その含有許容量が問題になつてくる⁷⁾。普通鋼における Ni, Cr の残留量の推移を示すソ連の例では年々増加する傾向を示しており、くず鉄処理が重要な問題としてとりあげられている⁸⁾。

以上のような背景から残留元素としての Ni, Cr の影響を総合的に把握しておく必要性が生じたわけであるが従来、同様な目的をもつて調査をおこなつた報告はほとんどない。本研究はこのような必要性から純炭素鋼における少量の Ni, Cr の影響を総合的に調査研究することを目的にして出発したものである。さらに約半年後同様の目的をもつた研究グループが日本鉄鋼協会鋼質分科会の形で生まれ、著者らもその一員として基礎的な研究面を担当したが、大規模溶解による実験データはすべてこの共同研究によるところが大きい。

低炭素鋼の特定の性質を改善する目的で合金元素とし

* 昭和38年4月、40年4月、42年10月本会講演大会にて発表 昭和42年12月18日受付

** 金属材料技術研究所

*** 東京大学工学部 工博

**** 金属材料技術研究所 工博

て添加された Ni, Cr の影響に関する研究は、過去に数多く発表されており、また系統的にまとめられている⁸⁾⁹⁾。しかしながら不純物の水準で Ni, Cr の影響を調べた報告はその数が少なく¹⁰⁾、含有許容量を決定する資料としてはさらに広範囲な研究の積み重ねが必要であると考えられる。すなわち数%以上の単独添加またはその水準でのほかの特殊元素との共存といった場合には、構成される相、析出物の種類が不純物の水準の場合と異なり、影響因子としてはかなり異種のものとして考えなければならないからである。したがって本研究は、Ni, Cr の不純物としての影響を求める基盤として、顕微鏡組織上フェライト+パーライト組織を対象に調査をおこなったものである。

2. 従 来 の 研 究

炭素鋼の組織におよぼす第3元素の影響は、その析出相の種類、形態にたいするものと、変態速度にたいするものとに分けることができる。前者は平衡論的な意味をもつたものであり、特殊炭化物、窒化物などの種類におよぼす影響がそれにあたる。後者は反応速度論的なもので、前記析出物、フェライト、パーライト、ベーナイトなどの生成速度におよぼす影響がそれにあたる。

Fe-Ni-C 系で常温において得られる準安定組織については、加瀬¹¹⁾、VOGEL¹²⁾などによつて研究されている。また徐冷組織について EASH, PILLING¹³⁾らによつて組織図が作られている。その結果1%未満の Ni の添加によつては、少なくとも0.1~0.2%C の範囲において得られる組織はフェライト+パーライトであり、そのほかの相は析出せず、Ni はほとんどフェライト中に固溶している。Ni の作用としては、共析温度、共析炭素量を低下せしめパーライト量が増加することが指摘されているが⁹⁾¹⁴⁾、1%未満の Ni ではその効果はあまり明らかでない。

また Fe-Cr-C 系の常温準安定組織は、TOFAUTE¹⁵⁾、DANNOHL¹⁶⁾らによつて求められている。DANNOHL によれば、焼なまし組織におよぼす Cr の影響としては0.1%C 鋼において Cr 約1.8% までは $\alpha + (\text{Fe, Cr})_3\text{C}$ の組織であることが示されており、C 量が増すと当然 Cr 炭化物を析出するに要する Cr 量は増加する。したがって実用低炭素鋼において析出する炭化物は、不純物の水準の Cr を含有していてもセメンタイトであると考えられる。Cr を添加すると鋼の共析炭素量は低下する⁹⁾¹⁴⁾。ことから、Cr によつてセメンタイト相は微細化され、ことに低 Cr 域では微細化効果が大きいと考えられる。しかしながら低炭素鋼においては、セメンタイト相の絶対

量が少ないため鋼の製造履歴の違いなどによつてその効果はかなり左右されることが予想される。結晶粒度に関しては、Fe-Cr 系について今井¹⁷⁾、Fe-Cr-C 系について SCHUYTEN¹⁸⁾らがオーステナイトの粒成長にたいする Cr の阻止効果を認めている。とくに SCHUYTEN は、存在している Cr 炭化物よりは安定度の高いと考えられる窒化物による粒成長阻止効果を示唆しているが、このような意味での粒度におよぼす影響も Cr の効果として注目される。

Cr の窒化物は、その生成自由エネルギーから考えて普通鋼中に Cr が存在する場合は析出相として生成する可能性が考えられる。今井ら¹⁹⁾はフェライト系耐熱鋼の基本型である純粋な Fe-Cr-N 系について N の影響を系統的に調べている。この実験の中では0.5%Cr, 0.10%N の組み合わせが最少の含有量であるが、その γ からの冷却による組織変化は $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha + \gamma + \text{CrN} \rightarrow \alpha + \text{CrN} + \text{Fe}_4\text{N}$ であることを確かめている。また添野ら²⁰⁾はやはり純粋な Fe-Cr-N 系において、内部摩擦の変化から α -Fe にたいする N の溶解度におよぼす Cr の影響を調べている。その結果によると、N 100 ppm, Cr < 1.5 at % の試料において約 500~550°C 以上の温度領域で CrN と考えられる析出が急速に進むのが認められている。しかしながら実用鋼においては従来ほとんど注意をはらわれておらず、N にたいする Cr の挙動に関する報告は少ない。JONES ら²¹⁾はリムド鋼の歪時効におよぼす Cr の影響を調べ、N と Cr の間に相互作用のあることを認めているが、詳細については触れていない。またキルド鋼において KOCH²²⁾は窒化によつて析出した窒化物の同定をおこない、1%程度の Cr が存在すると面心立方格子を有する窒化物が生成することを認め、 $\text{M}_x\text{N}_{(x-1)}$ の形のものであろうと指摘している。特殊炭化物の生成しない範囲のフェライト、パーライト集合体において、この N と Cr の挙動は機械的性質の変化にたいして重要な因子の1つとして考えられ、変動因子として研究の対象にとりあげるべきものと考えられる。

本研究はフェライト+パーライト集合体に対象をしばつて考察をおこなうが、得られた結果より Ni あるいは Cr の含有許容量を決める場合、Ni, Cr の実態速度におよぼす影響から材料の冷却速度にたいする制約が生ずる。一般に Ni, Cr は変態速度を低下するためにある冷却速度以上では中間段階あるいはマルテンサイト段階の組織を混在して本研究の対象からはずれてくる。この段階における Ni, Cr の影響については、とくに高張力鋼の研究における報告²³⁾に詳細に述べられており、とりたてて調査をおこなう必要はない。ただ焼入れ性にたいす

る添加元素間の相互作用などの事実²⁴⁾から, Mo, B などの焼入れ性向上に有効な諸元素との複合で添加された場合の効果を内挿して単純な炭素鋼での影響を推定するのは危険なことと考えられ, 実用的な意味から中間段階組織の混在が生ずる臨界冷却速度を求めておく必要があると考えられる。

3. 実験試料

供試材は基本材として JIS S15C を選び, これに Ni, Cr を 1% 未満の範囲で単独・複合に添加したもので, 実験炉溶製にて Ni, Cr 以外の成分因子を極力そろえた S, D 系列, ガス成分の影響を減少せしめるため真空溶解した V 系列, 日本鉄鋼協会鋼質分科会共同研究試料で工業的規模の溶解における影響をみるための L 系列, ならびにインドネシア産ラテライト鉱より直接還元* により精製した鋼を再溶製した P 系列, 窒素と Cr の相互作用を重点的にみるため N, Cr, Al を変化せしめた N 系列とよりなる。なお, L, P, V 系列は主として鋼材履歴の相違による影響を求めるためのものである。

S, D 系列は市販 S15C を基本材 (S11, D11) として, これに 0.3, 0.6, 0.9% の Ni, Cr を単独または複合して添加したもので, 100 kg 塩基性高周波溶解炉にて溶製後, 50 kg 鋼塊に分鑄した。V 系列はやはり S15C を基本組成として, Ni 0.6% ベースに Cr 0.3, 0.6, 0.9% を, また Ni 0.9% ベースに Cr 0.3% をそれぞれ複合添加したもので, 10 kg 真空高周波溶解炉で溶製した。L 系列は, 20 t 平炉を用いて基本材 (L1) のほか Ni 0.50% ベースに Cr 0.25, 0.50, 0.75, 1.00%, および Ni 1.00% ベースに Cr 0.25, 0.75% を目標に Ni, Cr を複合添加して溶製し, 4.4 t 鋼塊に分鑄したものである。P 系列は, 電弧炉溶解* の前歴をもつ直接還元鋼を原料に, 100 kg 高周波溶解炉で Cr ベースに Ni 0.3, 0.6, 0.9%, ならびに Ni 0.6% ベースに Cr 0.6, 0.9% を目標に再溶製したものである。なお P 系列の溶解母材はラテライト鋼であり, Table 1 にその化学成分を示すが, 再溶製した基本材にはすでに Ni 0.25%, Cr 0.11% が含有されている。造塊法は S, D 系列と同様である。N 系列の溶製は, S, D 系列と同様であるが, 窒素の影響をみるグループでは窒化マンガンによつて N 100 ppm, 150 ppm の 2 水準を目標に窒素を添加している。この試料は, 基本材 (N6) と, Cr を 1

Table 1. Chemical composition of the laterite steel. (%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
0.06	0.06	0.33	0.043	0.025	0.09	0.31	0.12

% 含み窒素が 2 水準 (N7, N9) の計 3 試料よりなる。この窒素と Cr の相互作用におよぼす Al の影響をみるグループでは, Al を 0, 0.02, 0.05, 0.10, 0.20% を目標に添加した基本系 (N21~N25) と, これに Cr を 1% 添加した系 (N26~N30) とよりなっている。以上の各供試材の化学成分は Table 2 に示すとおりである。

なお, 得られた各鋼塊は 1200°C に加熱して, 最終 20 mm ϕ にまで圧延し各試験に供した。

4. 実験結果および考察

4.1 パーライト量におよぼす影響

パーライト量は強度上とくに塑性流動域において影響が大きいという点で重要な因子と考えられる²⁵⁾。Ni, Cr はともに鋼の共析炭素量を低下せしめるといわれているが, 低炭素鋼ではパーライトの絶対量が少ないため一定量の Ni, Cr の添加によつて生ずるパーライトの増加量は少ない。この関係を定量化するために以下の実験をおこなった。

パーライト量の測定は, 20 mm ϕ × 20 mm の検鏡用試料を用い, 熱処理としては S, D, L, V 系列については 930°C × 30 min オーステナイト化後空冷, P 系列については空冷にて中間段階組織が混在する関係上炉冷をおこなった。測定は 400 倍において点算法を用いておこなった。なお測定視野数は予備検定の結果, 20 視野にて十分な精度が得られ, すべて 20 視野の測定値を平均してデータとした。

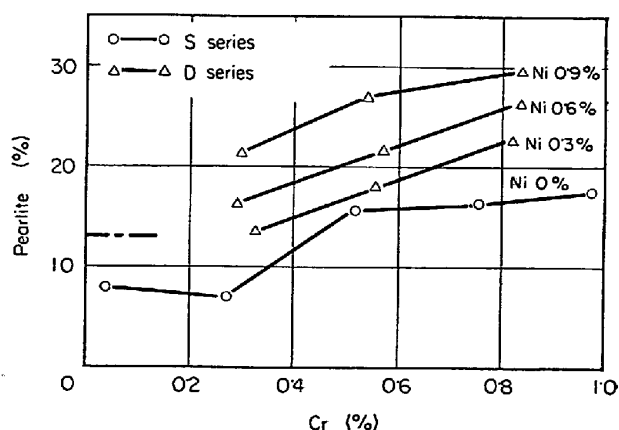


Fig. 1. Effect of Cr content on pearlite fraction of S and D series.

* P 系列の素材の製造過程は, インドネシア産ラテライト鉱を上島式還元炉 (15 t/day) を用いて CO ガス直接還元法により海绵鉄を製造し, さらに脱 C, 脱 P などの精錬を目的にエルー式電気炉 (5 t) にて海绵鉄の再溶解をおこなつて JIS S10C 材を得たものである。

Table 2. Chemical composition of the specimens. (%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Al	O × 10 ⁴	N × 10 ⁴
S 11	0.10	0.17	0.42	0.010	0.016	0.11	0.04	0.04	0.014	—	—
S 12	0.10	0.16	0.39	0.009	0.011	0.11	0.31	0.03	0.013	—	—
S 13	0.08	0.18	0.37	0.010	0.010	0.11	0.73	0.04	0.013	—	—
S 14	0.08	0.15	0.32	0.009	0.008	0.11	1.03	0.03	0.019	—	—
S 15	0.08	0.12	0.34	0.009	0.011	0.10	0.04	0.27	0.005	—	—
S 16	0.09	0.16	0.35	0.009	0.014	0.10	0.04	0.52	0.009	—	—
S 17	0.09	0.15	0.35	0.011	0.010	0.10	0.03	0.76	0.014	—	—
S 18	0.08	0.10	0.31	0.010	0.012	0.10	0.04	0.98	0.013	—	—
D 11	0.16	0.22	0.38	0.020	0.017	0.07	0.05	0.04	0.010	107	88
D 12	0.16	0.20	0.38	0.020	0.017	0.07	0.33	0.33	0.008	100	86
D 13	0.16	0.22	0.41	0.020	0.017	0.07	0.28	0.56	0.009	114	94
D 14	0.16	0.21	0.40	0.020	0.018	0.07	0.30	0.83	0.014	100	100
D 15	0.17	0.24	0.43	0.020	0.017	0.07	0.61	0.29	0.011	100	92
D 16	0.16	0.22	0.42	0.020	0.018	0.07	0.62	0.57	0.013	95	97
D 17	0.16	0.23	0.41	0.020	0.018	0.07	0.62	0.84	0.011	111	104
D 18	0.18	0.26	0.44	0.020	0.018	0.08	0.94	0.30	0.011	94	98
D 19	0.18	0.23	0.41	0.020	0.018	0.07	0.94	0.54	0.013	107	103
D 20	0.15	0.21	0.40	0.020	0.018	0.07	0.96	0.84	0.012	120	104
L 1	0.12	0.23	0.54	0.020	0.030	0.08	0.03	0.06	0.032	20	57
L 2	0.15	0.24	0.61	0.010	0.019	0.08	0.51	0.33	0.009	98	56
L 3	0.12	0.27	0.54	0.020	0.024	0.08	0.49	0.54	0.011	46	46
L 4	0.12	0.22	0.47	0.010	0.019	0.09	0.47	0.61	0.008	32	39
L 5	0.13	0.23	0.56	0.010	0.030	0.08	0.49	0.85	0.022	30	33
L 6	0.12	0.23	0.42	0.010	0.021	0.07	0.97	0.22	0.020	23	51
L 7	0.14	0.29	0.53	0.010	0.018	0.08	0.99	0.66	0.017	26	38
P 1	0.16	0.23	0.44	0.010	0.004	0.09	0.25	0.11	0.020	100	126
P 2	0.16	0.22	0.43	0.020	0.005	0.09	0.30	0.31	0.014	100	128
P 3	0.16	0.28	0.50	0.020	0.004	0.09	0.60	0.30	0.012	90	125
P 4	0.16	0.25	0.48	0.010	0.005	0.09	0.88	0.30	0.014	100	137
P 5	0.14	0.25	0.43	0.010	0.005	0.09	0.60	0.59	0.009	110	134
P 6	0.14	0.23	0.42	0.020	0.006	0.09	0.60	0.89	0.011	110	127
V 1	0.20	0.32	0.24	0.010	0.015	0.06	0.61	0.31	0.015	3	—
V 2	0.21	0.32	0.22	0.010	0.016	0.06	0.60	0.58	0.009	8	—
V 3	0.22	0.33	0.24	0.010	0.016	0.06	0.59	0.87	0.007	4	—
V 4	0.23	0.33	0.24	0.010	0.015	0.06	0.87	0.30	0.007	3	—
N 6	0.12	0.07	0.28	0.020	0.022	—	—	0.09	0.021	—	107
N 7	0.09	0.15	0.34	0.010	0.022	—	—	1.06	0.016	—	112
N 9	0.12	0.17	0.37	0.010	0.022	—	—	1.10	0.022	—	167
N 21	0.07	0.18	0.28	0.021	0.023	—	—	—	0.006	—	150
N 22	0.08	0.20	0.27	0.019	0.024	—	—	—	0.015	—	113
N 23	0.10	0.22	0.40	0.018	0.025	—	—	—	0.041	—	117
N 24	0.11	0.15	0.32	0.019	0.025	—	—	—	0.088	—	79
N 25	0.10	0.17	0.32	0.022	0.027	—	—	—	0.200	—	107
N 26	0.10	0.11	0.26	0.020	0.025	—	—	1.08	0.005	—	115
N 27	0.11	0.24	0.44	0.016	0.023	—	—	1.10	0.024	—	132
N 28	0.11	0.21	0.37	0.018	0.028	—	—	1.10	0.064	—	119
N 29	0.09	0.21	0.42	0.017	0.025	—	—	1.11	0.110	—	128
N 30	0.09	0.12	0.28	0.021	0.027	—	—	1.09	0.200	—	108

S, D系列について上記の方法で測定したパーライト量と Ni, Cr 量との関係を調べてみると, この系列は Ni, Cr 以外の因子がほぼ固定された試料と見なされるので, あらわれる変化は Ni, Cr のみによる共析組織の増加の結果とみることができる. Fig. 1~2 は, S, D 系列のパーライト量と Ni, Cr 量との関係を示したものである. まず Cr の影響は, 単独添加, Ni との複合添加をとわずパーライト量にたいする寄与は同一であると

みなされ, パーライト量にたいして相加的に働き, その係数を最小二乗法により求めると 17%/Cr となる. ただし単独添加材では複合添加材にくらべて炭素量が低く (0.1%), そのため炭素量のわずかな変動がバラツキの因になっていると考えられる. つぎに Ni の影響は複合添加材において認められ, やはり相加的な寄与をしその係数は 12%/Ni であった. 単独添加材ではほとんど影響があらわれていないが, 炭素量が低くパーライト

Table 3. Chemical composition of the C series. (%)

	C	Si	Mn	P	S	Al	N _{sol}	N _{insol}	Cu	Ni	Cr
C 1	0.05	0.23	0.29	0.018	0.032	0.019	0.0027	0.0007	0.08	0.03	0.60
C 2	0.10	0.23	0.34	0.017	0.027	0.019	0.0028	0.0004	0.08	0.03	0.61
C 3	0.14	0.20	0.32	0.016	0.024	0.020	0.0028	0.0004	0.08	0.03	0.60
C 4	0.18	0.28	0.39	0.021	0.017	0.010	0.0058	0.0027	0.07	0.03	0.60

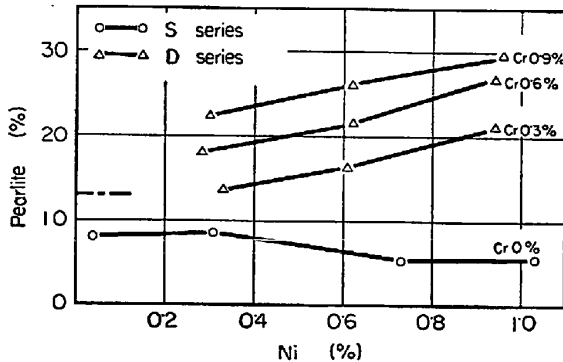


Fig. 2. Effect of Ni content on pearlite fraction of S and D series.

の絶対量が少ないためであろうと思われる。図中単独添加材の基本(S11), 材複合添加材の基本材(D11, 1点鎖線で示してある。)の値から比較すると, Ni, Crともに0.3%以下の添加ではほとんどその影響があらわれていない。以上のごとくある程度 Ni, Cr 以外の変態因子が固定された試料については, Ni, Cr の添加によってパーライト量は相加的に増加するが, Table 3 に示すような Cr 0.6% を含有し炭素量の変化した試料より得られた C の係数と比較炭素当量を求めると, Ni 1% は 0.084% C, Cr 1% は 0.12% C にそれぞれ相当する。

つぎに種々の鋼材履歴を有する場合の影響について調べてみると, 様相はかなり異なってくるのがわかる。

すなわち平炉鋼である L 系列においては, Fig. 3 に示すごとく, Ni, Cr ともにパーライト量への寄与はあまり認められなくなり, Cr はおよそ 7%/ %Cr 程度の影響を与え, Ni の影響は検出されない。この系列は, D 系列にくらべて炭素量がやや低いことおよびガス成分の少ないことが影響のあらわれにくい原因であろう。Fig. 4 は, ラテライト鉱よりの鋼材である P 系列について示したものであるが, 熱処理の際徐冷した関係で Photo. 1 に示すように一部パーライトの形態に変化がみられる。また電弧炉の履歴をへているので窒素量が多いことも一因であるためか, いわゆるひも状パーライト²⁶⁾がフェライト粒界に連なつて認められる。このためとくに Ni, Cr の影響は明らかでなく, おおむね 10~17% 程度の範囲

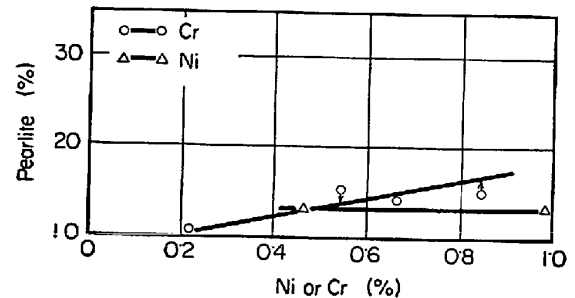


Fig. 3. Effects of Ni and Cr content on pearlite fraction of L series.

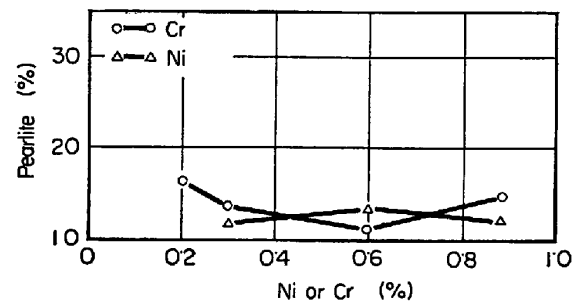


Fig. 4. Effects of Ni and Cr content on pearlite fraction of P series.

で変化している。V 系列は単にガス成分の影響を減少せしめるために溶製した試料であるが, ガス成分(とくに酸素)の減少にともなつておこるパーライトの形態変化と Ni, Cr の影響といった両面から興味を持たれる。ROSE ら²⁷⁾は, ガス成分を極端に減少した場合結晶粒が粗大化するのはある種の介在物(主として酸化物)の減少と関連があることを認め, 同時にパーライト量の異常な増加がおこることを報告している。ROSE らは後者の成因については説明を加えていないが, パーライト量が異常に増大するためにはセメンタイトの層が粗に析出する必要があり, そのために C は拡散の free path を有効に利用して移動する必要があると考えられる。V 系列は酸素含有量が少なく, Fig. 5 に示すごとく D 系列に比較するとパーライト量はかなり増加している。この系列のパーライトコロニーの特長は, セメンタイトの層間隔が大きくセメンタイトの小片が断続的になつていて, 少ないセメンタイトで有効にパーライトを形成している。Photo. 2 はパーライトコロニーにおよぼす Cr の

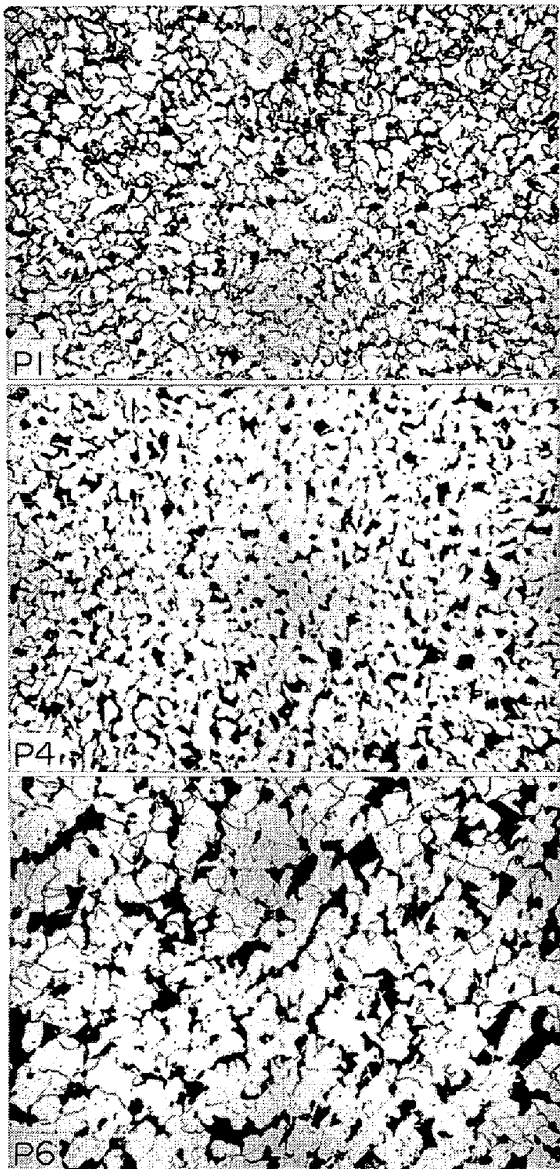


Photo. 1. Annealing structure of P series.

影響を示すものであるが、Cr の添加量が増すとパーライトラメラ間隔が非常に広がり同時にセメンタイトの発達により断続的になつてきている。この原因は Cr による共析炭素量の低下作用に加えて、セメンタイト生成の際の C の拡散におよぼす作用が考えられる。Ni の影響としては共存 Cr の効果をおさえてパーライト量の減少に働くようであり、事実 Ni の添加量が増すとパーライトコロニーが小さくなっている。

4.2 結晶粒度におよぼす影響

低炭素鋼においては機械的性質への影響因子として、フェライト粒度はとくに重要なものの1つである。フェライト粒度の測定は、20 mm ϕ $\times$ 20 mm の検鏡用試料を用い、熱処理は 4.1 と同様である。測定値は任意の線分によって切断されるフェライト粒界の数を求め、平均フェライト粒度を算出したものを用いた。なお、本測定に

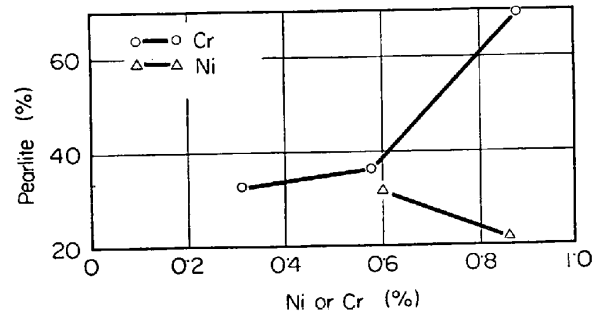


Fig. 5. Effects of Ni and Cr content on pearlite fraction of V series.

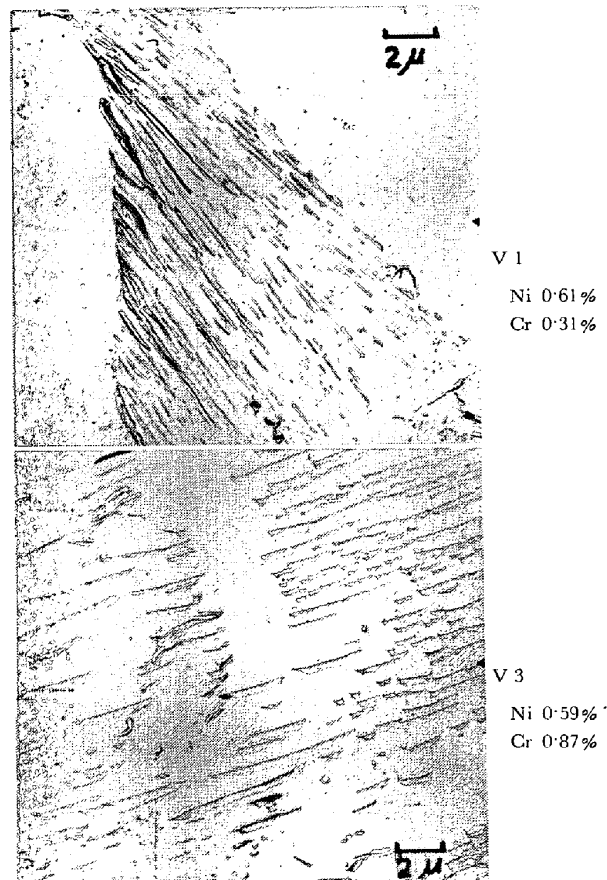


Photo. 2. Degenerated structure of V series containing Cr.

はパーライト領域は除外されている。測定視野数は、予備検定より十分な精度が得られると考えられた40視野とした。

平均フェライト粒度におよぼす Ni, Cr の影響をみる前にもつとも粒度を左右すると考えられる AlN²³⁾ との関係を観察する必要がある。Table 4 は D, L, P 各系列の平均フェライト粒度、全 Al 量、AlN 量を示すものである。この結果から試料のほとんどの平均フェライト粒度は 13~19 μ の間に入っており、本系列においては Al, AlN 量と粒度との相関を導き出すことはできなかった。また Fig. 6 に Ni, Cr の影響を示すが、こ

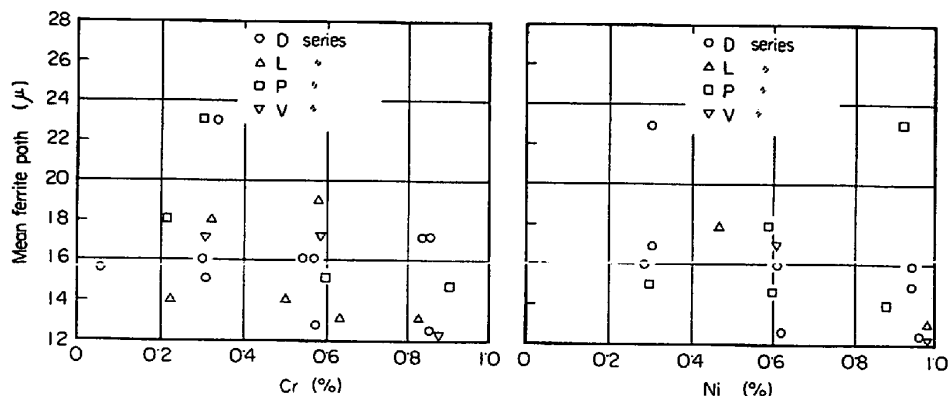


Fig. 6. Relation between mean ferrite path and Ni and Cr content.

Table 4. Mean ferrite path (M.F.P.) total Al content and AlN content of the specimens.

	Al(%) × 10 ³	AlN(%) × 10 ⁴	M.F.P. (μ)
D11	10	17	16
D12	8	12	23
D13	9	30	16
D14	14	38	17
D15	11	19	16
D16	13	36	13
D17	11	28	17
D18	11	26	15
D19	13	17	16
D20	12	18	12
P 1	20	16	14
P 2	14	8	15
P 3	12	13	23
P 4	14	11	14
P 5	9	16	15
P 6	11	16	15
L 1	32	17	15
L 2	9	21	18
L 3	11	17	14
L 4	8	22	19
L 5	22	17	13
L 6	20	14	14
L 7	17	35	13

れはもちろん AlN の変動をも含めた結果ではあるが相関はあまり認められない。結晶粒度におよぼす Ni, Cr の影響があるとすれば、前者は固溶体の熱力学的因子（たとえば表面エネルギー）におよぼす影響、後者は炭化物、窒化物などの析出物による結晶粒微細化効果が考えられる。Ni の場合の効果は、添加量の少ない範囲ではあまり可能性は考えられないが、Cr の場合は後述のごとく窒化物の析出温度範囲から考えて十分可能性を有する元素と考えられる。そこで Al を 0.005~0.20% に変化せしめた N 系列の試料において 1% の Cr の影響を求めてみた。Fig. 7 はその結果を示すが、まず Al の添加量にたいして、平均フェライト粒径は極小点を示す傾向

が認められた。これは高尾ら²⁹⁾ そのほかの研究によつてオーステナイト粒度について報告されており、最小の粒度を得るのに必要な全 Al 量は 0.02% であるといわれている。フェライト粒度はオーステナイト粒度とまず相関をもつと考えてよいから本実験の場合の基本系 (N21~N25) の極小点 0.04% はかなり高値に値する。この原因の一

つとして N 系列は実験炉溶製鋼であるため大型溶解のものに比して酸素含有量が高く、そのため消費された Al 量が影響していることも考えられる。Cr の影響としては低 Al 側で幾分粒径を減少せしめる傾向を示している。Cr の窒化物に細粒化作用があるとすれば、後述のごとくオーステナイトにおける窒素と Cr および Al の溶解度積の温度にたいする依存性から、粒度への Cr の影響があらわれる可能性が考えられる。窒素量と Cr の粒度におよぼす影響をみるために、N6, N7, N9 の 20 mm φ の試料について、900°C × 30 min, 1000°C × 300 min, 1200°C × 60 min 加熱保持して空冷した場合の平均フェライト粒径を、 $T(20 + \log t)$ (ただし T: 絶対温度, t: 処理時間) のパラメーターで整理した結果を Fig. 8 に示す。得られたフェライトの大きさはほぼこのパラメーターと直線関係があるとみられ、Cr の添加によつて全体の粒径が減少していることが示されている。この結

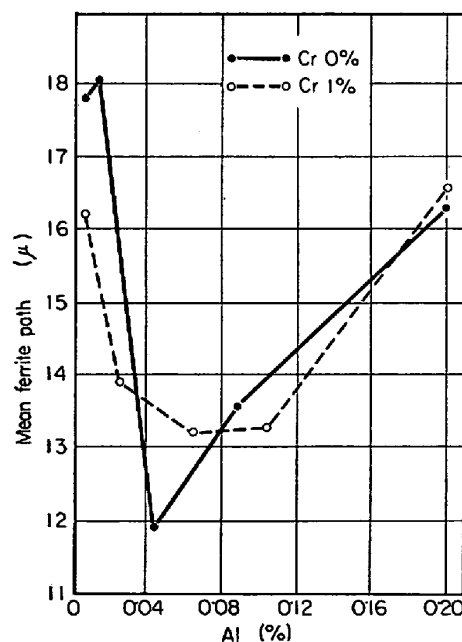


Fig. 7. Effects of Al and Cr contents on mean ferrite path on N series.

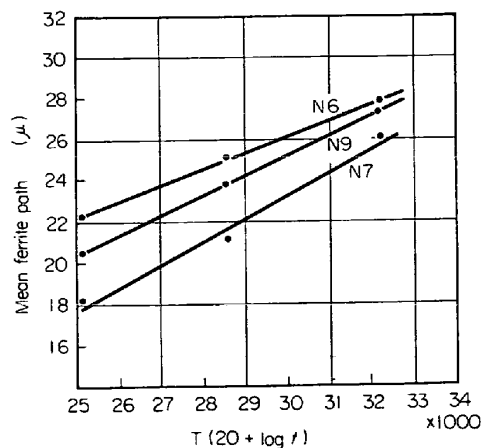


Fig. 8. Effects of austenitizing temperature and time on mean ferrite path.

果は AlN の析出との平衡関係であらわれてくるものと考えられ、Cr 窒化物の析出が AlN の析出をかなりおさえるような組成を有する場合にこのような細粒化作用が存在するものと考えられる。そして Cr は後述のごとく析出温度および析出形態の関係から、高温側ではその効果は少なくなり基本材の値に近づくものと考えられる。

4.3 普通鋼中の窒化物の挙動

鉄鋼中には多かれ少なかれ窒素は必ず含まれている元素の1つである。

普通鋼中の窒素量はその溶製法によつてかなり幅があり、たとえば平炉鋼の場合 $0.003 \sim 0.010\%$ 、LD 転炉鋼の場合 $0.002 \sim 0.008\%$ 、電気炉鋼の場合 $0.006 \sim 0.035\%$ といったように $20 \sim 350$ ppm の広い範囲にわたっている。低炭素鋼においては、時効性におよぼす影響などからなるべく低いことが望まれているが、実際問題として実用鋼における下限は 20 ppm 程度である。

α 鉄中における窒素は SIEVERTS の法則に従い単純固溶していると考えられるが、窒素との親和力の強い元素たとえば Al, Si, Cr, などが存在すると窒化物として析出し、 α 鉄中の窒素の溶解度は減少すると考えられる。

フェライト+パーライト組織においては、Cr が含まれると窒素はセメンタイト中に固溶するという説³⁰⁾と析出残渣より Cr 窒化物の同定がおこなわれた事実より窒化物になつているという見解³¹⁾がある。炭素鋼の常温における諸性質を論じる場合に、析出相中の窒素との関連において α 鉄中における窒素の挙動を調べる必要がある。

供試材は種々の鋼材履歴をへてきたものであり、含有する窒素量は製造履歴の違いによつて水準が異なっている。Table 5 は、D, L, P 系列について、酸不溶窒素

Table 5. Acid insoluble nitrogen content of D, L and P series.

	Cr (%)	N _{insol} (ppm)
D11	0.04	3
D12	0.33	15
D13	0.56	28
D14	0.83	49
D15	0.29	6
D16	0.57	23
D17	0.84	31
D18	0.30	14
D19	0.54	23
D20	0.84	29
L 1	0.06	3
L 2	0.33	4
L 3	0.54	9
L 4	0.61	14
L 5	0.85	26
L 6	0.22	4
L 7	0.66	25
P 1	0.11	4
P 2	0.31	16
P 3	0.30	14
P 4	0.30	16
P 5	0.59	57
P 6	0.89	83

量の重量分析値を示したものである。Table 4 に示された AlN の分析値から推察すると、かなりの Al が脱酸に費されており、AlN の生成に寄与する Al は普通のキルド鋼にくらべて低い水準である。ここで酸不溶窒素量に注目すると、Cr 量が増すと各系列ともに例外なく増加する。単純に窒素が Cr によつて窒化物として固定されていると考えると定性的にはつじつまが合うが分、析結果だけからは一概に判断は下せない。たとえば炭素鋼においてもセメンタイト量が増すと酸不溶窒素量が多く分析値に出てくる場合がある³²⁾。Cr のセメンタイトの安定化による結果も考慮に入れると鋼中の窒素の挙動はかなり複雑なものと推測され、普通鋼における少量の Cr との相互作用については不明な点が多い。

衝撃遷移温度、歪時効性などの結果³³⁾から考えると、本実験の供試材では窒素の挙動がかなり重要な意味をもっていると考えられる。

4.3.1 窒化物の同定

まず供試材において Cr の窒化物が存在するか否かを確かめるために、X線回折によつて溶解残渣の同定をおこなつてみた。鋼中に析出する Cr 窒化物は Cr₂N, CrN の2種類であるが、普通鋼中においては CrN が析出し、かつその量も少ないと予測される。このような少量の CrN の分離は、その鋼中での存在状態によつてはかなり困難であると思われたので、本実験では酸溶解法

らの回折像が明りょうに得られている。また同種の析出物は、パーライトコロニーの近傍にも多数認められ、回折の結果 AlN, CrN であることが確かめられた。回折像は常に AlN, CrN の両方が得られるために (AlN の析出の細かいものが一様に分布しているためであると思われる。) CrN の形態を明確に分別することは困難であつたが、CrN は AlN³⁶⁾ と類似の棒状あるいは針状に析出するものと思われる。X線回折で CrN の存在が推定された N9 においては、上記のような大きな析出物はあまり認められなかつたが、粒内およびパーライトコロニーに CrN の回折像が明りょうに認められ (Photo. 4), おそらく 0.1μ 程度の大きさで析出しているものと思われる。

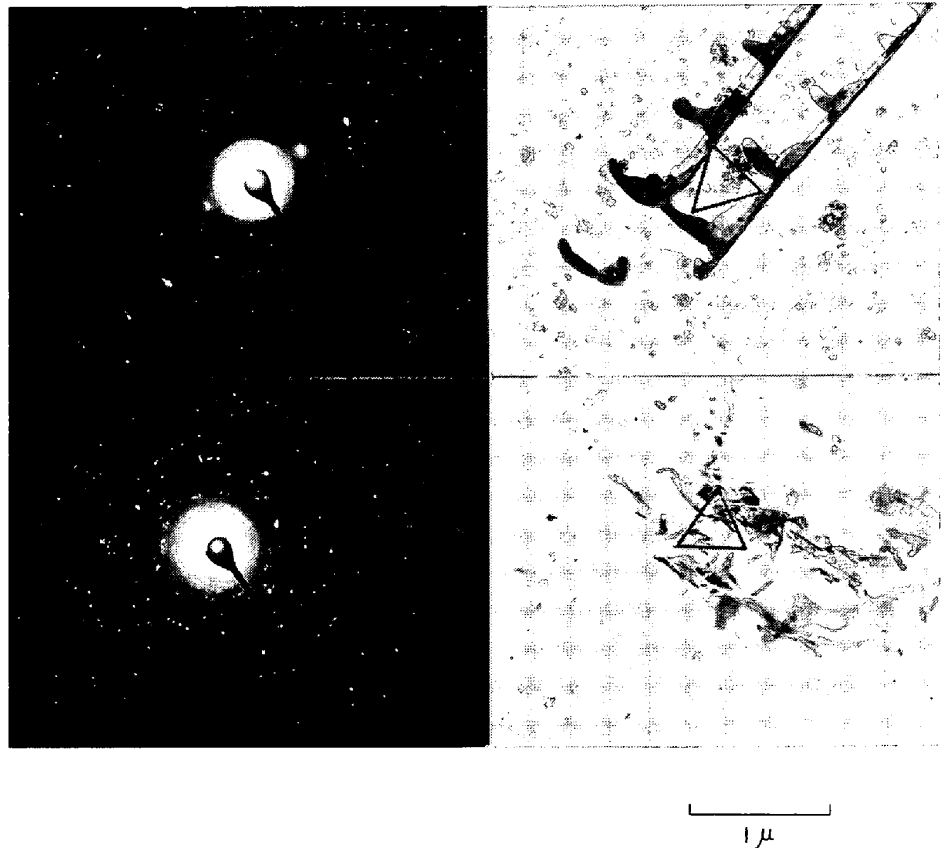


Photo. 4. Extracted residues of specimen N 9 and its electron diffraction pattern.

以上の結果から普通鋼中に析出する Cr 窒化物は CrN であつて AlN と類似の形態で析出すると考えられる。

4.3.2 普通鋼における窒化物の析出に関する平衡論的考察

前述のごとく低炭素キルド鋼で Cr 1%, N 100 ppm 以上含有した試料において CrN の析出が認められたわけであるが、実用鋼において Si, Al, Cr などが共存している場合のそれらの窒化物の析出挙動について若干考察をおこなつてみる。

(1) Fe-Cr-N 系の Cr 窒化物析出の自由エネルギー式の導出

Fe-Cr 系において、純鉄に Cr を 1% 添加すると凝固点は 1.8°C 低下するといわれている³⁷⁾。そこで凝固点降下の関係から $\%X_{(l)}=1\%$ の場合の $\%X_{(s)}$ を求めると³⁷⁾

$$\%X_{(s)}=0.90_6$$

ただし (S) : 固相線, (l) : 液相線を示す。となる。

$\text{Cr}_{(s)}=\text{Cr}_{(l)}(1\%)$ の際の自由エネルギー変化式は

$$\Delta F^{\circ}=5000-11.31T \quad \dots\dots\dots (1)^{38)}$$

つぎに $\text{Cr}_{(s)}=\text{Cr}_{(\delta)}(1\%)$ の際の自由エネルギー変化式は、この際のエントロピー項の変化を求めると

$$\Delta S^{\circ}=11.31-4.575 \log \frac{1}{0.91}=11.12 \dots\dots\dots (2)$$

が得られ、かつエントロピー項は変化しないと考えられるから、

$$\Delta F^{\circ}_{(s+\delta)}=5000-11.1_2T \quad \dots\dots\dots (3)$$

となる。

さらに Fe-Cr 系の $\delta \rightarrow \gamma$ 変態の際の自由エネルギー変化式の導出には、 γ ループの正確な形状が必要であるが、この変態が不活発な進行をおこなうため明確な固溶線を指示した報告は数少ない。そこで BUNGARDT³⁹⁾, HUME-ROTHERY⁴⁰⁾ らの報告などから総合的に考察して、ごく Cr 量の少ない範囲では Fig. 11 に示すごとくほぼ直線的に $\delta + \gamma$ 領域は変化すると考えられ、作図的に求めた結果、溶解度はたとえば $\delta / (\delta + \gamma)$ 境界線 1% にたいして $(\gamma + \delta) / \gamma$ 境界線は平均 0.76% であると考えて大きな誤まりはなかろう。そこで $\text{Cr}_{(s)}=\text{Cr}_{(\gamma)}(1\%)$ の際の自由エネルギー変化式は、(3) 式と同様の手法で

エントロピー項の変化は

$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ} &= 11.1_2 - 4.575 \log \frac{1}{0.76} \\ &= 10.5_8 \quad \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

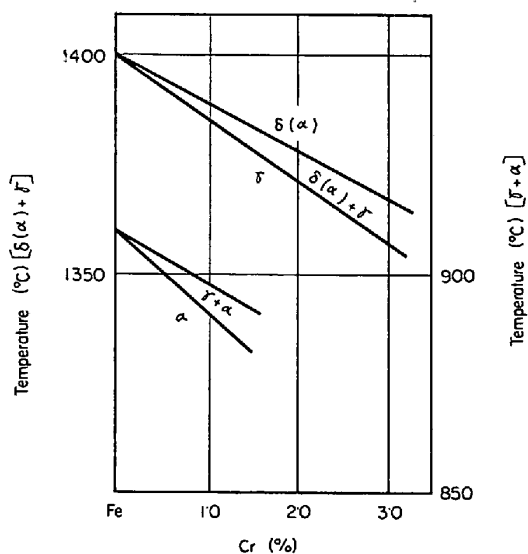


Fig. 11. Solubility curves of Fe-Cr alloy at low Cr region.

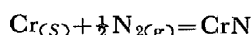
$$\text{また } \Delta H^\circ(s \rightarrow \gamma) = 5000 \dots\dots\dots (5)$$

であるから

$$\Delta F^\circ_{(s \rightarrow \gamma)} = 5000 - 10.5_8 T \dots\dots\dots (6)$$

が得られる。

つぎに CrN の生成自由エネルギー式については、



$$\Delta F^\circ = -25500 + 16.7 T \dots\dots\dots (7)^{41)}$$

が得られている。

また $\frac{1}{2} \text{N}_{2(g)} = \underline{\text{N}}_{(\alpha)} (1\%)$ に関しては、

$$\Delta F^\circ = 4880 + 8.00 T \dots\dots\dots (8)^{42)}$$

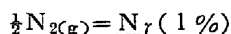
なる式が提出されている。

以上の諸結果から $\underline{\text{Cr}}_{(\delta)} (1\%) + \underline{\text{N}}_{(\gamma)} (1\%) = \text{CrN}$ の反応の際の自由エネルギー変化式を求めると、(3), (7), (8)式から

$$\Delta F^\circ = -35380 + 19.8 T \dots\dots\dots (9)$$

が得られる。

また $\underline{\text{Cr}}_{(\gamma)} (1\%) + \underline{\text{N}} (1\%) = \text{CrN}$ の場合は



$$\Delta F^\circ = 782 + 6.50 T \dots\dots\dots (10)^{42)}$$

を考慮すれば、(6), (7), (10)式から

$$\Delta F^\circ = -31280 + 20.8 T \dots\dots\dots (11)$$

なる自由エネルギー変化式が得られる。

つぎに α 鉄中における析出の場合の自由エネルギー式を求めるには、まず $\text{Cr}_{(s)} = \underline{\text{Cr}}_{(\alpha)} (1\%)$ の際の自由エネルギー変化式を γ 鉄中の場合と同様の手法で求めた。すなわち BUNGARDT³⁹⁾, ROE⁴³⁾ の熱膨張実験によるデータより γ ループの形状を作図的に求めた。その結果、昇温時、降温時の温度差、両者のデータのバラツキなどを考

慮して、Fig. 11 に示すごとく 1% 未満の Cr にたいして $\gamma + \alpha$ 境界線はほぼ直線とみなしてよいと考えられ、 $\gamma / (\gamma + \alpha)$ 境界線の 1% Cr にたいして等温度にて $(\gamma + \alpha) / \alpha$ 境界線は 0.65% Cr であると推定された。そこで (2) 式の場合と同様に

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= 10.5_8 - 4.575 \log \frac{1}{0.65} \\ &= 9.7_2 \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

$$\Delta H^\circ(s \rightarrow \alpha) = 5000 \dots\dots\dots (13)$$

であるから $\text{Cr}_{(s)} = \underline{\text{Cr}}_{(\alpha)} (1\%)$ の際の自由エネルギー変化式は

$$\Delta F^\circ(s \rightarrow \alpha) = 5000 - 9.7_2 T \dots\dots\dots (14)$$

以上の結果から $\underline{\text{Cr}}_{(\alpha)} (1\%) + \underline{\text{N}}_{(\alpha)} (1\%) = \text{CrN}$ の反応の自由エネルギー変化式は、(7) (8) (14) 式から

$$\Delta F^\circ = -35380 + 18.4 T \dots\dots\dots (15)$$

が得られる。

以上の計算方式で得られた結果を溶解度積の形にして整理すると

δ 鉄中においては

$$\log [\text{Cr}] [\text{N}]_\delta = - \frac{7733}{T} + 4.33 \dots\dots\dots (16)$$

γ 鉄中においては

$$\log [\text{Cr}] [\text{N}]_\gamma = - \frac{6837}{T} + 4.54 \dots\dots\dots (17)$$

α 鉄中においては

$$\log [\text{Cr}] [\text{N}]_\alpha = - \frac{7733}{T} + 4.03 \dots\dots\dots (18)$$

となる。

(2) 供試材における窒化物の挙動

低炭素アルミキルド鋼には通常 Si および Al が含まれており、両元素は窒素とかなりの親和力を有している。アルミキルド鋼における窒化物の挙動については、沢村、盛⁴²⁾によつて平衡論的に詳細に検討されており、窒化物析出の可能性をもつ元素として Al, Si についての式が溶解度積の形で提出されている。

すなわち δ 鉄中においては、

$$\log [\text{Al}] [\text{N}]_\delta = - \frac{14640}{T} + 5.37 \dots\dots\dots (19)$$

$$\log [\text{Si}]^{3/4} [\text{N}]_\delta = - \frac{7974}{T} + 3.64 \dots\dots\dots (20)$$

γ 鉄中においては、

$$\log [\text{Al}] [\text{N}]_\gamma = - \frac{7400}{T} + 1.95 \dots\dots\dots (21)$$

$$\log [\text{Si}]^{3/4} [\text{N}]_\gamma = - \frac{7078}{T} + 3.80 \dots\dots\dots (22)$$

α 鉄中においては、

$$\log [Al][N]_{\alpha} = -\frac{8296}{T} + 1.69 \quad \dots\dots (23)$$

$$\log [Si]^{3/4}[N]_{\alpha} = -\frac{7974}{T} + 3.60 \quad \dots\dots (24)$$

これらの式を用いることによつて, Al, Si のいろいろな含有量にたいして δ , γ , α 相中の各窒化物の析出量と平衡固溶窒素量との関係を温度との関連で求めることができる. ただし Si 窒化物については, 前述の析出物の同定結果を検討したところ, 供試材中に Si_3N_4 の存在は認められないが, 上記式で計算した結果では Si_3N_4 はかなり析出する可能性を示している. この点を検討してみると, 上記の自由エネルギー式を導出する際に沢村らは $Si_{(I)} = Si_{(II)}$ の際の自由エネルギー式

$$\Delta F^{\circ} = -29000 - 0.30T \quad \dots\dots (25)^{42)}$$

を用いている. しかしながら ELLIOTT³⁸⁾は最近さらに

$$\Delta F^{\circ} = -28500 - 6.09T \quad \dots\dots (26)$$

なる式を提出しているところから, この式を用いて Si_3N_4 の析出の自由エネルギー変化式を求めてみると下記のごとくなる.

δ 鉄中においては

$$\Delta F^{\circ} = -36855 + 21.0T \quad \dots\dots (27)$$

γ 鉄中においては

$$\Delta F^{\circ} = -32757 + 21.7T \quad \dots\dots (28)$$

α 鉄中においては

$$\Delta F^{\circ} = -36855 + 20.8T \quad \dots\dots (29)$$

溶解度積の形になおして

$$\log [Si]^{3/4}[N]_{\delta} = -\frac{8056}{T} + 4.59 \quad \dots\dots (30)$$

$$\log [Si]^{3/4}[N]_{\gamma} = -\frac{7160}{T} + 4.75 \quad \dots\dots (31)$$

$$\log [Si]^{3/4}[N]_{\alpha} = -\frac{8056}{T} + 4.55 \quad \dots\dots (32)$$

が得られる. 後述のごとく本式を用いて Si_3N_4 の析出を検討すると, 前述の Si_3N_4 が供試材中に検出されなかつたという実験事実と一致する. そこで本実験の Si_3N_4 に関する計算には (30)(31)(32) 式を用いている. 以上の Al, Si 窒化物に関する式とさきに求めた Cr 窒化物の式を用いて, 供試材中で析出する窒化物の挙動を検討し

てみた.

本実験の供試材中もつとも窒素含有量の多い系 (N 系列を除く) について, δ 鉄中での Si, Al, Cr 窒化物の析出を検討すると, 窒素量を 137 ppm とした場合, (30)(19) および (16) 式から各窒化物の析出開始温度は,

$$Si_3N_4 : T_{Si} = 0.28\% = 900^{\circ}C$$

$$AlN : T_{Al} = 0.02\% = 1366^{\circ}C$$

$$CrN : T_{Cr} = 0.89\% = 966^{\circ}C$$

となる. 得られた温度ではすでに δ 鉄は存在しないから, δ 鉄中での上記各窒化物の析出はおこらないといえる.

本報告は Cr 窒化物の析出挙動を問題にしているわけであるが, いま $Si = 0.25\%$ を一定にして $Al = 0.01, 0.007, 0.004\%$ (供試材の Al 含有量はおおむね 0.015% 以下が多く, Al_2O_3 としての Al は分析の結果ほぼ 40% 前後であるので, 窒化物反応に寄与する Al 量としてこの 3 種類を選んだ.), $N = 0.005, 0.010, 0.015\%$, $Cr = 0.3, 0.6, 0.9\%$ と変化せしめた場合の γ および α 鉄中における各窒化物の挙動を調べてみた. まず γ 鉄中における各窒化物の析出開始温度を (31)(21)(17) 式より計算した結果を Table 6 に示す.

各窒化物の析出開始温度から, γ 鉄中においては AlN が完全に優位に析出することがわかる. また Cr 窒化物は $N = 0.005\%$ の場合および $Cr = 0.3\%$ 以下では γ 鉄中において析出する可能性はないといえる.

さらに各窒化物の析出の自由エネルギー式の温度依存性から, 析出開始温度以下での析出挙動を類推するために, 上記に設定した成分範囲において γ 鉄中における各窒化物と平衡する固溶窒素量と温度との関係を求めてみた. $N = 0.015\%$ の場合の例を Fig. 12 に示すが, AlN の析出開始温度が CrN のそれより高い場合でも (供試材ではすべて AlN の方が高い.), 後者と平衡する固溶窒素量の温度依存性が大きいために, 含有量によつては低温度になつて両窒化物の共析出点が存在する. 当然のことながら Al 量が少なく, Cr が多いほどその共析出点は高温, 高窒素側へ移行する. $N = 0.005\%, N = 0.010\%$ について同様な計算をおこなつた結果を Table 7 に示

Table 6. Relation of begining temperature for precipitation of Si_3N_4 , AlN and CrN to contents of Si, Al, Cr and N in γ phase.

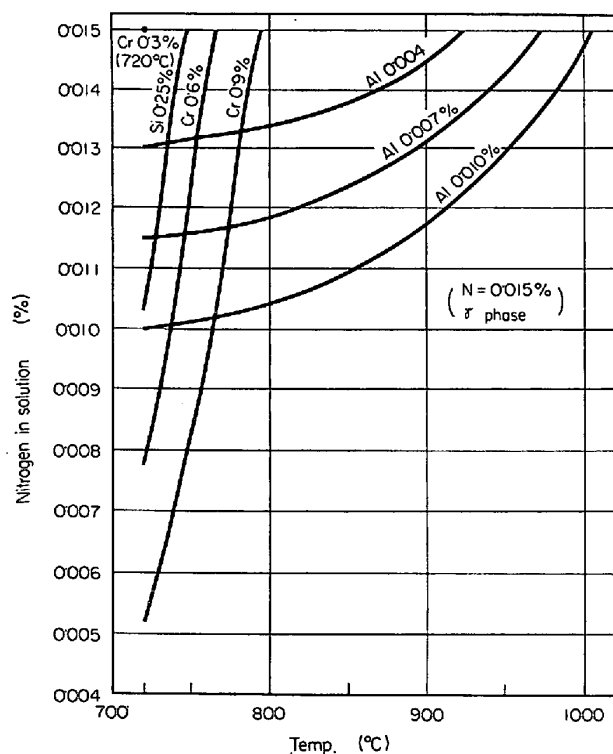
	Si	Al			Cr		
	0.25%	0.004%	0.007%	0.010%	0.3%	0.6%	0.9%
N 0.005%	681°C	840°C	882°C	910°C	655°C	695°C	720°C
N 0.010%	721°C	892°C	939°C	970°C	695°C	738°C	765°C
N 0.015%	746°C	925°C	975°C	1009°C	720°C	766°C	794°C

Table 7. Relation of co-precipitation temperature of AlN and CrN to equilibrium nitrogen content in γ phase.

Cr(%)	0.3			0.6			0.9		
Al(%)	0.004	0.007	0.010	0.004	0.007	0.010	0.004	0.007	0.010
N 0.005%	AlN	AlN	AlN	AlN	AlN	AlN	AlN	AlN	AlN
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N 0.010%	AlN	AlN	AlN	724°C	AlN	AlN	751°C	737°C	AlN
	—	—	—	0.0082	—	—	0.0083	0.0067	—
N 0.015%	AlN	AlN	AlN	756°C	747°C	739°C	784°C	775°C	765°C
	—	—	—	0.0132	0.0116	0.0100	0.0133	0.0117	0.0102

Note Upper : Co-precipitation temperature. Lower : Equilibrium nitrogen content (%)

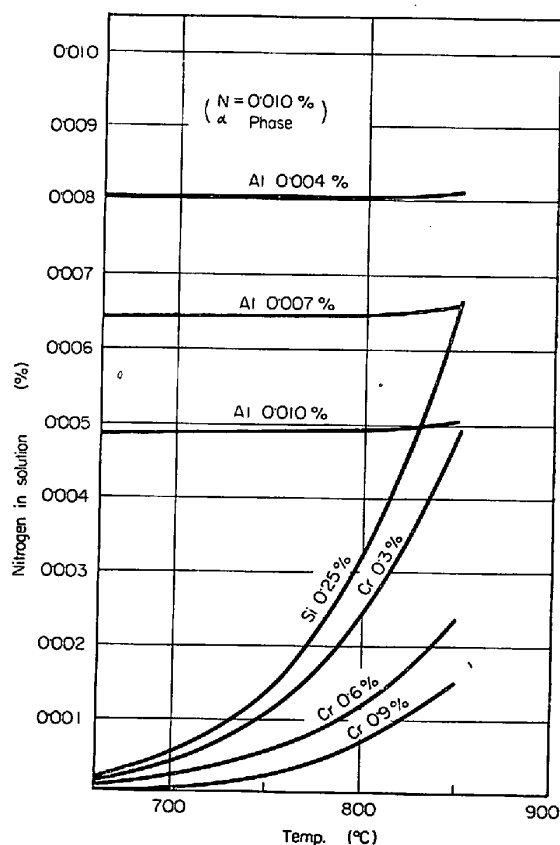
AlN : Only AlN precipitate.

Fig. 12. Equilibrium between nitrogen in γ phase and nitride of Si, Al and Cr.

す。

以上の結果から γ 鉄中における CrN の平衡論的な析出条件は、Cr 量と N および Al 量との相対的な関係で定まってくるわけで、前記設定の成分範囲において十分に CrN が析出する可能性があり、その析出温度範囲は $\gamma + \alpha$ 共存領域で始まると結論できる。

つぎに α 鉄中における各窒化物の析出挙動について考察すると、やはり γ 鉄中におけると同様に CrN の析出する可能性が導き出される。すなわち γ 鉄の場合と同じ

Fig. 13. Equilibrium between nitrogen in α phase and nitride of Si, Al and Cr.

Si, Al, Cr, N 量の設定で、(32)(23)(18)式より α 鉄中における各窒化物の析出開始温度を求めると、Table 8 のごとくなる。いま Fe-C 準安定平衡状態図⁴⁵⁾から 0.15% C 鋼の A_3 温度を求めると約 850°C になる。したがって N = 0.005%, Si = 0.25% の組み合わせを除いたほかは、すべて α 鉄が析出すると同時に窒化物の析出がおこる。さらに各窒化物の析出開始温度以下の温度

Table 8. Relation of beginning temperature for precipitation of Si_3N_4 , AlN and CrN to contents of Si, Al, Cr and N in α phase.

	Si	Al			Cr		
	0.25%	0.004%	0.007%	0.010%	0.3%	0.6%	0.9%
N 0.005%	830°C	1025°C	1076°C	1111°C	855°C	907°C	940°C
N 0.010%	878°C	1089°C	1146°C	1184°C	907°C	964°C	1000°C
N 0.015%	907°C	1130°C	1219°C	1231°C	940°C	1000°C	1038°C

Table 9. Relation of co-precipitation temperature of AlN and CrN to equilibrium nitrogen content in α phase.

Cr(%)	0.3			0.6			0.9		
Al(%)	0.004	0.007	0.010	0.004	0.007	0.010	0.004	0.007	0.010
N 0.005%	818°C	775°C	AlN	CrN	824°C	AlN	CrN	CrN	770°C
	0.0032	0.0016	—	—	0.0018	—	—	—	0.005
N 0.010%	CrN	CrN	850°C	CrN	CrN	CrN	CrN	CrN	CrN
	—	—	0.0050	—	—	—	—	—	—
N 0.015%	CrN	CrN	CrN	CrN	CrN	CrN	CrN	CrN	CrN
	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(Note) Upper: Co-precipitation temperature, Lower: Equilibrium nitrogen content(%),
AlN: Only AlN precipitate, CrN: Only CrN precipitate below 850°C.

変化にたいする析出挙動を α 鉄の存在する範囲で求め、各窒化物と平衡する固溶窒素量と温度との関係を示すと Fig. 13のごとくなる。これは $\text{N}=0.010\%$ の場合の例であるが、 α 鉄の存在する温度範囲においては γ 鉄の場合にくらべて、Cr 窒化物はほかの窒化物にたいしてかなり析出しやすくなることが明らかである。 α 鉄中における優先析出物および共析出点を $\text{N}=0.005, 0.015\%$ についても求め表にまとめると Table 9 のごとくなる。

以上の結果から γ 鉄中における以上に AlN, CrN の共存する可能性があり、Al 量が少なく N, Cr 量が多いほど、より高温において Cr 窒化物の析出が始まり、これと平衡固溶する窒素量が急減し始める。

以上の考察から Si, Al, Cr, N が共存する鋼を高温から徐冷した場合の各窒化物と固溶窒素量との平衡関係は、各元素の相対量と各窒化物の生成の際の自由エネルギー変化式の温度依存性によつて定まり、 $\text{Si}=0.25\%$, $\text{N}=0.005, 0.010, 0.015\%$, $\text{Al}=0.004, 0.007, 0.010\%$, $\text{Cr}=0.3, 0.6, 0.9\%$ の組み合わせにおいては、AlN, CrN を考慮すればよい。

γ , α 両相について平衡論的に各窒化物の析出挙動を求めたが、これらの析出条件は実用の焼準鋼では反応速度論的な条件が加味されて変化し反応の遅滞などが起こるため、必ずしも上述の結果通りにはならないことを考

慮しなければならない。

4.4 変態生成相と冷却速度の関係

本研究はフェライト+パーライト組織における少量の Ni, Cr の影響を求める目的でおこなつていたので、実用的な連続冷却の際の冷却速度と組織の関係におよぼす Ni, Cr の影響を求めておき、本研究で得られる諸結果の冷却速度の面からみた適用範囲を示す必要がある。また同時に溶接性におよぼす Ni, Cr の影響を類推する目的で、つぎのような実験をおこなつた。

すなわち $3\text{ mm } \phi \times 20\text{ mm}$ の小試片を用いて、 $930^\circ\text{C} \times 20\text{ min}$ オーステナイト化処理後（すべて N_2 雰囲気中）、線膨張変化と顕微鏡組織観察より変態特性におよぼす Ni, Cr の影響を求めた。

変態開始温度および変態組織の構成におよぼす冷却速度の影響を Fig. 14 に示す。また Ni, Cr 添加量の多い試料の $1000^\circ\text{C}/\text{min}$ 付近の冷却速度における変態組織を Photo. 5 に示すが、この場合には明らかに中間段階組織が混在した組織を示している。

一般に変態開始温度は、Ni, Cr の添加によつて低下し、変態はとくに Cr の添加によつて遅滞されるが、Ni の影響はあまり大きくあらわれない。このような結果をもとにして、完全にフェライト+パーライト組織を示す冷却速度と、Ni, Cr 量との関係を求めてみると Fig. 15

のごとくなる。D14 (Ni 0.30%) と D20 (Ni 0.96%) および P2 (Ni 0.30%) と P4 (Ni 0.88%) の組み合わせから、臨界冷却速度におよぼす Ni の影響はごくわずかなことがわかる。L3 (Ni 0.49%) と L7 (Ni 0.99%) の組み合わせは、L7 が L3 よりも C が 0.02%, Cr が 0.12% 多いためこれらの元素の影響を考慮するとやはり両者とも臨界冷却速度はあまり差がないと

思われる。Cr の影響を求めるのに、Ni の影響はごくわずかなところから、共存 Ni 量を考慮に入れなくても実用的には問題ないと思われたので、図中に実線をひいて示した。その結果 D, P, L 系列ともに臨界冷却速度の Cr 量への依存性はほぼ同程度であり、かつ Cr の影響はかなり大きいことがわかる。実用的な意味から、直径 5, 10, 15 および 20 mm の丸棒を空冷する場合

の冷却速度を図中に点線で記入したが、たとえば 10 mm ϕ の棒鋼では、D 系列について約 0.45%, L 系列について約 0.55%, P 系列について約 0.2% 以上 Cr を含有すると組織中に空冷にて中間段階の組織が混在することになる。P 系列がこのように変態の遅滞を示すのは、窒素量が多いことと関連しているためであると思われる。

溶接性に関しては、高張力鋼における Ni, Cr の影響として多くの報告がなされている。Sims⁴⁶⁾ は 0.2% C-1.3% Mn-0.3% Si-0.01% Ti 鋼に Cr を 0.28~1.00% 添加した結果、ビート下割れにたいしてほとんど影響がなかったといっているが、0.5% 以上 Cr が添加されると悪影響があるという報告も木原⁴⁷⁾によつてなされている。これらはすべて Mn 量の多い鋼種であつて、冷却時の冷却曲線と変態物性曲線との相互関係は、S C 材のような低 Mn 量の場合とかなり異なってくる。

鈴木⁴⁸⁾は高張力鋼について溶接用 CCT 装置を用いて熱影響部の最高硬さを求めているが、DEARDEN-O'NEILL の等価炭素量の実験式

$$C_{eq}(\%) = C + 1/6Mn + 1/15Ni + 1/5Cr + 1/4Mo \cdots (1)$$

の妥当性を確かめている。(Ni < 1%)

熱影響部の硬さは、炭素量および相の構成割合で一義的に定まるので、炭素量が一定ならば硬さへ

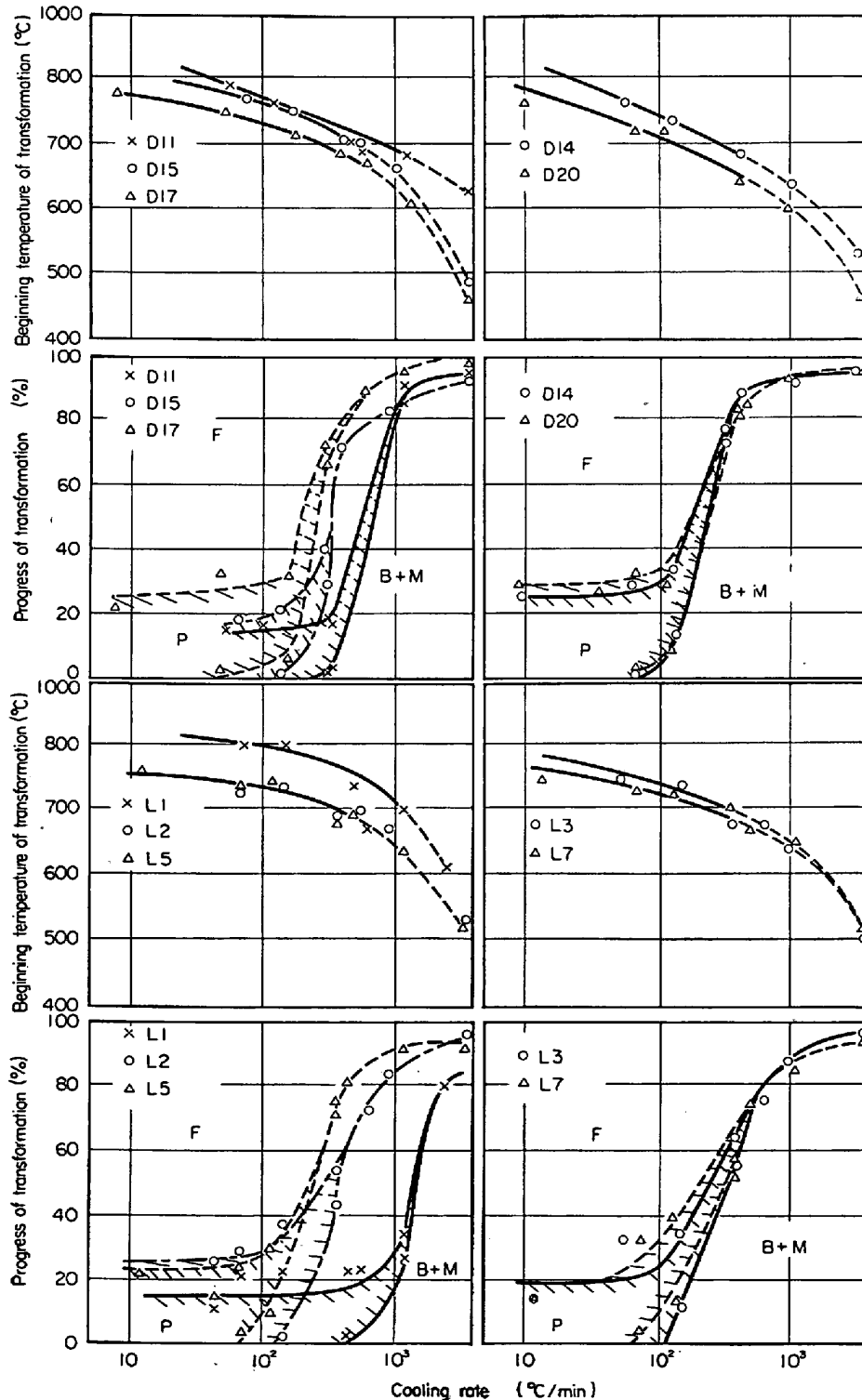


Fig. 14.

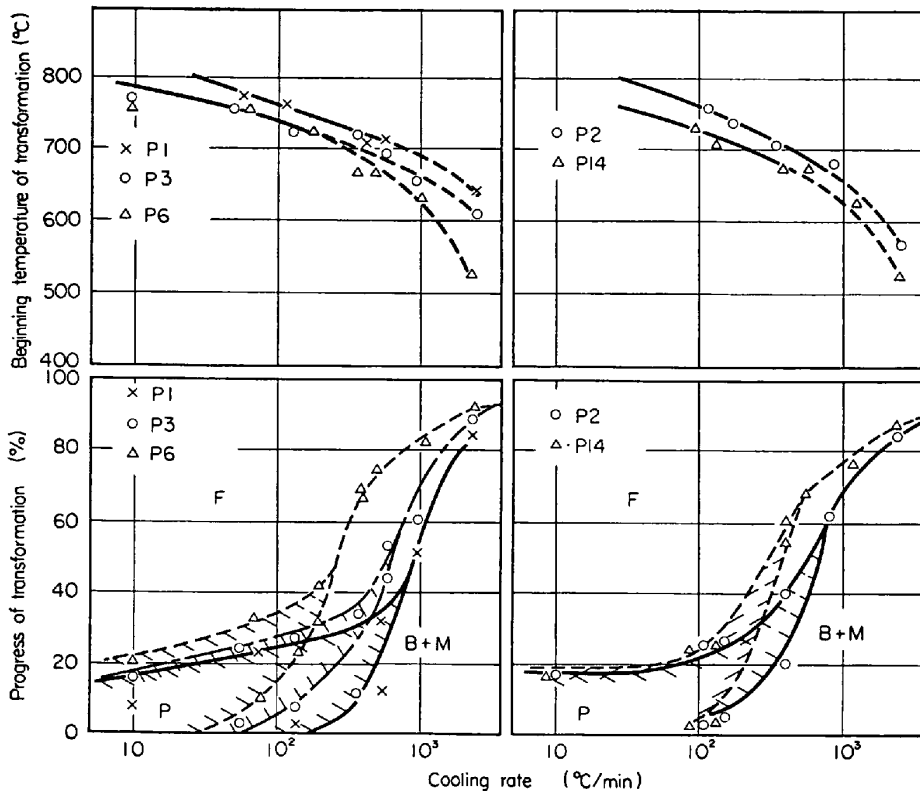


Fig. 14. Transformation temperature and amount of structural constituent produced in various steels continuously cooled from 930°C.

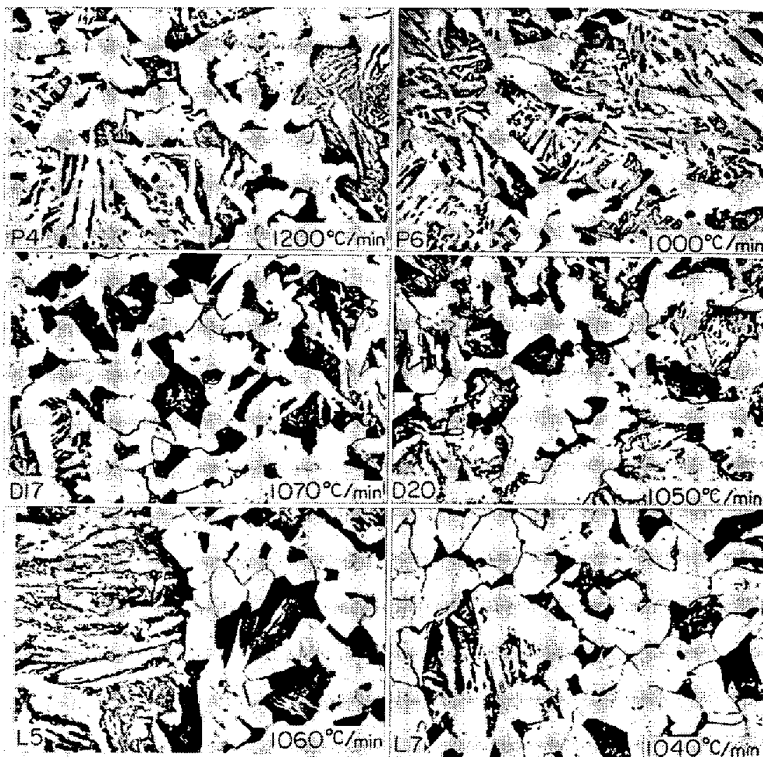


Photo. 5. Bainitic structure produced in each steels continuously cooled at a cooling rate of about 1000°C/min.

の影響は連続冷却特性におよぼす合金元素の影響ということにおきかえて考えることができる。熱影響部の延性は直接硬さに関連し、かつ相の構成によつて割れ感受性も間接的に類推できるので、溶接性におよぼす合金元素の影響を溶接用 CCT 曲線から求める試みがなされている⁴⁹⁾。稲垣らによると初析フェライトの臨界冷却時間が短いほど、溶接性が良好であるとされている。このような観点から供試材の溶接性におよぼす Ni, Cr の影響を Fig. 14 に得られた結果より類推してみよう。まず実際の溶接の場合は最高加熱温度が高く、オーステナイト粒度が粗大となるため変態特性曲線が長時間側へ移行する。本実験の場合、オーステナイト化温度は 930°C でありこの違いが問題となる。しかしながら基本材との比較という形で

Ni, Cr の影響を前述の初析フェライトの臨界冷却時間で求めてみると、高温に加熱した場合のオーステナイト粒度にたいして、Ni, Cr は著しい影響はないと考えられるから一応の類推は可能であると考えられる。

WES 高降伏点鋼板規格⁵⁰⁾で規定された HT 60, 50 の予熱温度と標準溶接条件で溶接した場合の予熱温度に相当する冷却時間（溶接熱影響部の 800°C から 500°C までの冷却時間）とを Table 10 に示す。ここで示される HT 60, 50 の冷却時間を、本実験の冷却速度に換算するとそれぞれ 1998°C/min, 2580°C/min となる。これらの冷却速度に該当するところで観察すると基本材ではすべて 5% 以上のフェライトが析出しており、最高加熱温度の影響を考慮しても溶接性は良好であると思われる。

また全般に初析フェライトの析出する冷却速度におよぼす Ni の影響はほとんど認められないので、溶接性には大きな影響はないといつてよい。

Cr の影響としては、D 系列において Ni 0.6%, Cr 0.3% を含む D15 も基本材 D11 とフ

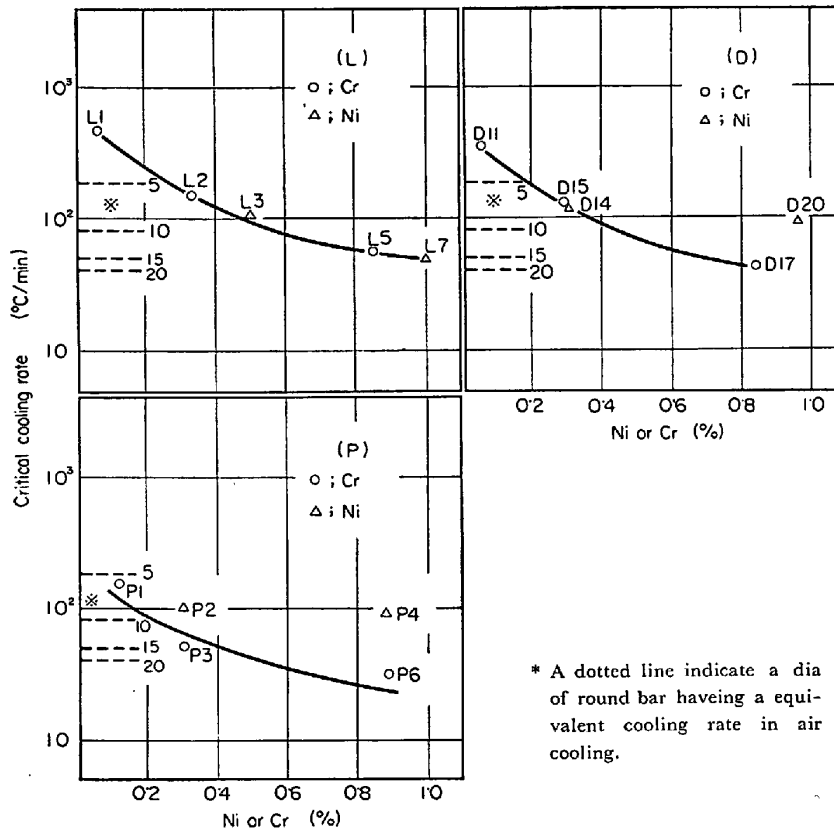


Fig. 15. Effect of Ni and Cr contents on critical cooling rate for bainitic transformation.

Table 10. WES specification of preheating temperature and cooling time for high tensile steel^[52].

	Preheating temp.	Cooling time
HT 50	Room temp	7 sec
HT 60	75°C	9 sec

フェライト量の差はあまり認められないが、Cr 0.9%を含む D14, D17 および D20 では、2~3%程度のフェライト量となり、前述の初析フェライトの臨界冷却時間は7~9 sec 以上となると考えられ、溶接性への悪影響があると思われる。L系列でも同様の傾向が認められるが、炭素量がD系列よりやや少ないためフェライト量が多く、初析フェライトの臨界冷却時間はやや短くなると考えられる。このL系列では、25.4 mmの厚板で溶接性が調べられており、低水素系溶接棒による溶接の結果、ほとんど問題は認められなかったが、電縫管の結果ではNi, Crの含有により溶接後の熱処理が必要であるという結論が得られ^[51]、連続冷却変態特性への影響があらわれている。

このように溶接性に関しては、Ni, Cr による変態の

遅滞効果が悪影響という形であらわれてくる場合があり、C, Ni, Cr 量の規制が必要であると思われるが、Niの影響はごく少ないと考えられ、Crの許容量は炭素量とのかね合いで定められるべきものであると考えられる。

5. 総 括

機械構造用低炭素鋼の組織におよぼす1%未満のNi, Crの影響を、機械的性質に直接関係のあると考えられる因子について調べた結果、つぎの結論が得られた。

1) パーライト面積率は、ほかの冶金学的因子が比較的そろった系列の鋼材においては、Ni, Crの添加によって増加し、その増加率はNi 1%につき12%, Cr 1%につき17%程度であつた。しかしながらNi, Cr 0.3%未満または炭素量の低い鋼種ではほとんどその影響は表面にあらわれない。また溶製法、素材が異なつてNi, Cr以外の因子が変動している系列の鋼材では、単純にNi, Cr

量とパーライト量との関係は求めることができなかった。また真空溶解鋼でガス成分の非常に少ない鋼材においては興味あるパーライトの形態変化が見出され、Ni, Crの影響が認められた。

2) フェライト結晶粒度は、AlあるいはAlN量と関係をもつと考えられる。Al量を系統的に変化せしめた系列の鋼材においては、明らかにAl量とフェライト結晶粒度は関係をもつことが認められ、Al 0.04%の付近で粒度の最小値が得られた。Crが窒化物として析出する可能性のある系列の鋼では、おそらくCrNのフェライト結晶粒成長阻止効果によつておこると考えられる細粒作用が認められ、この点は実験的にも確かめられた。

3) Alキルド鋼中にCrが添加された場合、Cr窒化物が析出する可能性があればフェライトにおける窒素の溶解度に変化がおこり、機械的性質にも影響をあたえると考えられる。この観点からまず実用鋼で析出物の抽出をおこないCrNの確認をおこなつた結果、N100~150 ppm, Cr 0.9%程度の試料においてCrNが棒状あるいは針状に析出することを確認めた。

さらに熱力学的平衡論から実用鋼でCrNが析出する可能性を確かめるために、Fe-Cr状態図、 $\text{Cr(s)} + \frac{1}{2}\text{N}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CrN}$ および $\frac{1}{2}\text{N}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{N}_{\delta, \gamma, \alpha}$ の反応の自由エネ

ルギー式から, δ , γ および α 鉄中の CrN 析出の自由エネルギー式を求めた. すなわち

$$\Delta F^\circ_\delta = -35380 + 19 \cdot 8T$$

$$\Delta F^\circ_\gamma = -31280 + 20 \cdot 8T$$

$$\Delta F^\circ_\alpha = -35380 + 18 \cdot 4T$$

この自由エネルギー変化式から δ , γ および α 鉄中に固溶する窒素量と CrN の平衡を Al 0.004~0.010%, N 0.005~0.015%, Si 0.25% の場合において検討した結果, 0.015%N の鋼種では $\gamma + \alpha$ 領域において 0.3% 以上, 0.010%N の鋼種では 0.6% 以上, 0.005%N の鋼種では 0.9% 以上の Cr が含まれると CrN の析出がおこる. また α 相中では, N, Al 量によつて範囲は異なるが, やはり CrN が析出する可能性のある成分範囲が存在し, γ 鉄の場合にくらべてかなり析出しやすいことが確かめられた.

4) フェライト+パーライト組織に変態させるための臨界冷却速度におよぼす Ni と Cr の影響を調べたが, 試料の炭素量によつて大きく左右されるばかりでなく, 窒素量によつても影響をうける. この点から鋼材履歴の異なる D, L および P 系列の各鋼材について臨界直径を求めて表示した. これらの因子は溶接性にたいして重要な働きをもつと考えられ, 初析フェライトの臨界冷却時間の測定から溶接性におよぼす Ni, Cr の影響を類推してみた. その結果, Ni はあまり影響を与えないと考えられ, Cr は 0.9% 含有されると溶接性への悪影響があらわれると推測された. ただしこれは炭素量, 共存 Ni 量, 窒素量などのかね合ひで影響度が左右されるので, 炭素当量から C, Ni, Cr などの規制をおこなうのがもつとも妥当であると考えられる.

文 献

- 1) 和田, 石光, 古井: 製鉄研究, 239 (1961), p. 3703
- 2) 日本工業規格: JIS G 3102, 4401 (1965)
- 3) ソ連国家規格: Post 380-50CT, (1957)
- 4) 五弓, 鈴木, 草野, 小野山: 鉄と鋼, 51 (1965) 6, p. 1131
- 5) 日本工業規格専門委議事録
- 6) B. B. HUNDY: Iron Steel Inst. Spec. Rep., 81 (1963), p. 75
- 7) D. D. KURAKHTANOV and R. M. KHAIRUTDINOV: Stal' 7 (1965), p. 543
- 8) E. HOUDREMONT: Handb. d. Sonderstahlkunde, (1956), p. 549, 616, Springer-Verlag, Berlin.
- 9) E. C. BAIN: The alloying elements in Steel (1952) A.S.M
- 10) 大竹, 村山, 江口: 鉄と鋼, 45 (1959) 9, p. 1089
- 11) 加瀬: 東北大学理科報告, 14 (1925), p. 174
- 12) R. VOGEL: Landolt-Börnstein, Band II, Teil 3, Schmelzgleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen, (1956), p. 87, Springer-Verlag, Berlin.
- 13) J. T. EASH and N. B. PILLING: Trans. AIME, 150 (1942), p. 289
- 14) D. K. BULLEN: Steel and its heat treatment, 3 (1949), John Wiley & Sons Inc
- 15) W. TOFAUTE, C. KÜTTNER and A. BÜTTINGHAUS: Arch. Eisenhüttenw., 9 (1936), p. 607
- 16) W. DANNOHL: Stahl u. Eisen, 69 (1949), p. 85
- 17) 今井, 広谷: 鉄と鋼, 42 (1956), p. 180
- 18) J. SCHUYTEN: Trans. Amer. Soc. Metals, 44 (1952), p. 853
- 19) 今井, 増本, 前田: 日本金属学会誌, 29 (1965) 9, p. 860
- 20) 添野, 土屋: 日本金属学会誌, 30 (1966) 11, p. 1011
- 21) W. R. D. JONES and G. COOMBS: J. Iron Steel Inst., 174 (1953), p. 9
- 22) W. KOCH and H. ROHDE: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956) 11, p. 701
- 23) K. J. IRVINE and F. B. PICKERING: J. Iron Steel Inst., 187 (1957), p. 292
- 24) J. GLEN: Symposium on the hardenability of Steel, (1946), p. 356
- 25) K. J. IRVINE, F. B. PICKERING: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 944
- 26) 菊池, 堀川: 鉄と鋼, 37 (1951), p. 366
- 27) A. ROSE, A. WICKER and H. KETTELER: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 617
- 28) K. BORN and W. KOCH: Stahl u. Eisen, 72 (1952), p. 1268
- 29) 高尾, 野田, 国井, 成田, 高田: 鉄と鋼, 41, (1955), p. 375
- 30) 早矢仕, 胡田: 鉄と鋼, 25 (1940), p. 1035
- 31) 成田, 那須, 佐々木: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1873
- 32) 武井, 長島, 藤島, 島田, 横大路: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2006
- 33) 吉松, 荒木, 中川, 三井: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1075
- 34) 成田: 最近の分析化学, 第10集 (1958)
- 35) W. KOCH and H. ROHDE: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 701
- 36) 長谷部: 日本金属学会会報, 1 (1962) 8, p. 527
- 37) J. CHIPMAN and J. F. ELLIOTT: Electric furnace steelmaking, Vol II (1963), John Wiley & Sons Inc.
- 38) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for steelmaking, Vol II (1963), p. 503, Addison-Wesley Inc.
- 39) K. BUNGARDT, E. KUNZE and E. HORN: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 193
- 40) A. HELLAWELL and W. HUME-ROTHERY: Phil. Trans. Roy. Soc., 249 (1957), p. 417
- 41) J. PEARSON and J. C. ENDE: J. Iron Steel Inst.,

- 175 (1953), p. 52
- 42) 沢村, 盛: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 1082
- 43) W. P. ROE and W. P. FISHEL: Trans. Amer. Soc. Metals, 44 (1952), p. 1030
- 44) W. O. PHILBROOK and M. B. BEVER: Basic open hearth steelmaking, (1951), p. 638
- 45) M. HANSEN: Constitution of binary alloys, (1958), p. 353
- 46) C. E. SIMS and H. M. BANTA: Welding J., Research Supplement, 28 (1949), p. 178 S
- 47) 木原, 鈴木, 田村, 小田, 宮野, 田島: 溶接学会誌, 26 (1957), p. 29
- 48) 鈴木, 田村: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 129
- 49) 稲垣: 材技研報告, 3 (1960), p. 24
- 50) 溶接用高降伏点鋼板規準: 溶接技術, 9 (1961), p. 1
- 51) 松下, 山本: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 2241
- 52) 稲垣, 宇田, 金沢: 材技研報告, 5 (1962), p. 164

低炭素鋼の冷間加工—焼鈍過程におよぼすNbの影響*

久保田広行**・小指軍夫**・城戸 弘***・清水輝彦**

Effect of Niobium on Cold Work-Annealing Process of Low Carbon Steels

Hiroyuki KUBOTA, Isao KOZASU, Hiroshi KIDO and Teruhiko SHIMIZU

Synopsis:

The effect of small additions of niobium on the cold work-annealing behavior of low carbon steels was investigated to assess feasibility of application of such process to niobium steels. The base composition of test steels was 0.1%C-(0.15, 0.40)%Si-(0.6, 1.2)%Mn and niobium was added in two levels of 0.03% and 0.06%. After cold reduction of 20-50%, isothermal and isochronal annealing was performed at temperatures between 550 and 700°C. The addition of niobium strongly retarded softening and recrystallization, and resulted in an elongated grain structure after recrystallization. A high manganese content remarkably intensified this retardation effect.

The hardening caused by precipitation of Nb(CN) remained same as in as-hot-rolled condition even after recrystallization. From observations of thin film specimens and analysis of acid-insoluble niobium, a mechanism is proposed to account for the retardation in terms of pre-existing Nb(CN), precipitation of niobium originally in solid solution, and also reversion-re-precipitation of Nb(CN) due to introduction of a high density of preferred sites of precipitation (i.e. dislocations).

(Received Feb. 15, 1968)

1. 緒 言

微量のNbを軟鋼に添加すると、強度なかんづく降伏点が著しく上昇することから、最近盛んにNbが利用されてきている。微量Nbによる種々の効果、その機構についてはすでに多くの点が解明されている¹⁾²⁾。一方種々の鋼材の中には寸法精度上の要求などから、冷間加工で成形したのち適当な熱処理を施して使用されるものが多い。そこでNb鋼にこのような工程を適用した場合、とくに工程中で実施される中間焼鈍によつて、Nbの効果にどのような変化が見られるか、このような製造法に利点があるか、作業上留意すべき点は何かなどは実用上興味ある問題である。

上の問題は見方を変えると、Nb析出物あるいは固溶

Nbと格子欠陥(転位)の相互作用、およびNb添加鋼の時効の問題と関連していると考えられる。Nbまたは類似の挙動を示すV, Tiなどを含む場合の焼もどし時効過程についてはすでにいくつかの研究が見られるが(たとえば³⁾)、Nb鋼の冷間加工-焼鈍についての研究はまだ見当たらず、この問題は理論的にも興味の持たれるところである。

そこで本研究では、低炭素鋼について、微量Nbの冷間加工-焼鈍過程に及ぼす影響、およびSi, Mn, Alなどの共存元素の影響を等温および等時焼鈍により検討

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和43年2月15日受付

** 日本鋼管(株)技術研究所

*** 日本鋼管(株)福山製鉄所