

低硫鋼での MnS 析出に及ぼす鋼中酸化物の影響

若生 昌光*・澤井 隆*・溝口 庄三*²

Effect of Oxide Particles on MnS Precipitation in Low S Steels

Masamitsu WAKOH, Takashi SAWAI and Shozo MIZOGUCHI

Synopsis:

The behavior of MnS precipitation on oxide particles in low sulphur and low carbon steels was investigated to control the size and the distribution of MnS. The distribution of MnS became uniform by the complex deoxidation with Mn-Si-Zr, of which complex oxides dispersed finely. On the other hand, in the case of carbon deoxidation in vacuum melting, MnS precipitated less uniformly in interdendritic regions. The precipitation ratio of MnS on oxide particles was higher in the cases of Mn-Al, Mn-Si and Mn-Si-Zr deoxidations, but it depended on the oxide composition. Higher precipitation ratio was obtained in the composition range of MnO-SiO₂ where liquidus temperature is low and sulphide capacity is high. The small MnS embryo formed on the surface of the liquid oxide according to its solubility limit may act as a nucleus for the further growth of MnS due to diffusion after the solidification of steels.

Key words: low carbon steel; inclusion; oxide; precipitation; solidification; manganese sulphide; manganese silicate; inoculant; deoxidation; sulphide capacity.

1. 緒 言

一般に鋼中の非金属介在物は有害であるとして、その除去に多大の努力がなされていることは、周知の事実である。しかしながら、近年、鋼中酸化物の粒径や分布、組成を制御することにより、鋼の凝固後に析出物の析出核として作用させ、材質を向上させようとする考えが、著者らを含むグループから提案されている^{1)~5)}。

鋼中酸化物が材質に大きな影響を及ぼすことの一例は、古くから溶接熱影響部の研究において知られており、溶接後の冷却中に酸化物を核として微細なフェライトが旧オーステナイト結晶粒内に生成して、溶接熱影響部の靱性劣化を抑制する⁶⁾⁷⁾。この変態核については、Abson⁸⁾が詳しいレビューをまとめており、MnS も含まれる。

一方、著者らは酸化物が MnS の不均質核生成の析出核として作用することに着目し、酸化物と MnS 析出の関係について検討してきた。MnS は上述の粒内フェライトの変態核となるばかりでなく、セメンタイト析出核としての作用や快削鋼の被削性向上など多くの材質に影

響を与える。また、そのサイズによっては、結晶粒成長にも影響する。したがって、鋼の精錬や凝固過程で酸化物を制御することにより、MnS の分布や粒径が制御出来れば、製鋼段階で材質のコントロールが可能となると考えられる¹⁾³⁾。

この観点に立ち、著者らの研究グループは、これまで MnS 析出に及ぼす脱酸法の影響⁹⁾、Zr 脱酸の効果や脱酸元素添加量の考え方⁵⁾¹⁰⁾、MnS 析出に対する冷却条件の影響¹¹⁾、酸化物分散に対する酸化物と凝固界面の相互作用の考え方¹²⁾¹³⁾を報告してきた。

本研究では、MnS 析出に対する酸化物の効果を定量的に把握するとともに、酸化物に MnS が析出する際の機構について検討することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 鋼中酸化物個数の影響

MnS 析出に対する酸化物個数の影響を調べるために、鋼中に酸化物を極力生成させない条件で溶製を行い、酸化物を微細に分散させた場合との比較を行った。

まず、マグネシア製の坩堝に入れた 10 kg の電解鉄を

平成 3 年 11 月 29 日受付 平成 4 年 7 月 3 日受理 (Received on Nov. 29, 1991; Accepted on July 3, 1992)

* 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

*² 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 Ph. D (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical compositions of specimens for various deoxidations.

(mass%)							
	Deoxidizer	C	Mn	Si	S	Zr or Al	O
A	C(vacuum)	0.20	1.0	—	0.005	—	<.0009
B	Mn-Si-Zr	0.10	1.0	0.2	0.005	0.020	0.0100
C	Al	0.10	1.0	—	0.006	0.007	0.0018

Table 2. Conditions for CMA analysis.

Beam size	3 μ m ϕ
Measured area	1500 \times 1500 μ m ²
Integration time	100 ms
Elements	Mn, Si, Zr, Al, O, S

3 kHz, 75 kW の高周波誘導真空溶解炉で溶解し、炭素、硫黄量を調整した後、1550°C の温度、 1.33×10^{-2} Pa の真空下で一時間の排気により CO 反応を利用した真空脱酸を行った。その後 Mn を添加したが、Mn 中の微量酸素を除くために、更に 20 min の真空排気を行い、縦 50 mm \times 横 120 mm \times 高さ 200 mm の鑄型に注入した。また比較として、酸化物が微細に分散し、しかもその上に MnS が析出しやすい Mn-Si-Zr 複合酸化物⁹⁾を選んだ。同じく 10 kg の電解鉄を真空溶解し、Ar 雰囲気中に切替えて炭素、硫黄および酸素源として酸化鉄 (Fe₂O₃) を添加後、Mn, Si, Zr の順で添加し鑄型に注入した。更に、脱酸元素として広く用いられている Al 添加の実験も行った。この場合には、Al 脱酸の後で、MnS 生成に必要な Mn を添加し鑄型に注入した。Table 1 に試料の分析値を示す。

冷却したインゴットの下端より 50 mm の位置の中心部から 15 mm 四方のサンプルを切り出し、鏡面研磨後、二次元 X 線マイクロアナライザー (以後 CMA と略す) を用いて酸化物と MnS の分布を測定した。測定条件を Table 2 に示す。解析に際しては、Zr 酸化物を認識するための特性 X 線のスレッシュホールド値として、従来からの検討結果⁹⁾に基づき、Zr の平均 X 線強度 $+5\sigma$ (σ : X 線強度の標準偏差) 以上とし、また MnS の認識は、Mn の濃度が平均値の 1.32 倍に相当する X 線強度を超え、かつ S の X 線強度が平均 X 線強度 $+5\sigma$ 以上の場合とした。また、MnS の析出形態を SEM を用いて調査した。

2.2 鋼中酸化物種類の影響

酸化物と MnS 析出の関係については、上島らの報告⁹⁾がある。しかし、その場合に厚板鋼種を基本成分としたため Mn 濃度が 1 mass% となっており、生成した酸化物がそれぞれの脱酸元素の単独酸化物ではなく、MnO を含む複合酸化物になっている可能性がある。そ

Table 3. Chemical compositions of specimens for various deoxidations.

(mass%)							
	Deoxidizer	C	Mn	P	S	Zr, Al, Si	O
D	Zr	0.016	0.21	0.005	0.006	Zr:0.02	0.0080
E	Al	0.016	0.20	0.007	0.010	Al:0.021	0.0078
F	Mn-Al	0.021	0.41	0.007	0.013	Al:0.01	0.0052
G	Mn-Si	0.016	0.20	0.005	0.013	Si:0.03	0.017

ここで、本実験では Mn 濃度を 0.2 mass% と低くした。一方、Mn 濃度が低いと MnS の生成に影響を与えるので、逆に S 濃度をこれまでの実験の 50 ppm から 100 ppm へ増加させ、Mn と S の濃度積がそれほど小さくならないようにした。

まず、1 kg の電解鉄を Ar 雰囲気下、30 kHz, 30 kW の高周波誘導溶解炉で溶解した。るつばはマグネシア製を用いた。1570°C で炭素、硫黄成分を調整後、酸素源として酸化鉄を添加した。その後脱酸元素を添加し、30 s 間保持した後、炉内で冷却した。冷却速度は 1500°C 以上では 8°C/min, 1500~1000°C では平均 35°C/min であった。脱酸法としては、Al 脱酸、Zr 脱酸、Mn-Al 複合脱酸、そして Mn-Si 複合脱酸の 4 水準とした。成分を Table 3 に示す。ここで Mn-Al 複合脱酸での Mn 濃度が 0.4 mass% となっているが、これは Mn 濃度が 0.2 mass% の場合には、狙った Mn-Al 複合酸化物の生成が熱力学的に困難なためである¹⁴⁾。

冷却した直径 50 mm \times 高さ 70 mm のインゴットの下端より 20 mm の位置の中心部から 15 mm 四方のサンプルを切り出し、鏡面研磨後、CMA を用いて酸化物と MnS の分布や複合化の程度を解析した。CMA の測定および解析条件は、前述の実験と同じである。

2.3 鋼中 Si/Mn 比の影響

著者らは以前の報告で、Mn-Si-Zr 脱酸時に、MnS が Zr 酸化物よりは Mn-Si 複合酸化物に析出しやすいという現象を示した⁴⁾⁵⁾¹¹⁾。この時の検討から、MnS 析出機構に Mn-Si 複合酸化物の性質が関与していると考えられたので、本実験では、鋼中の Mn と Si の比を変えることによって MnO と SiO₂ の比を変え、MnS 析出に対する影響を調査した。

実験方法は、2.1 節の実験と同じである。すなわち、高周波誘導溶解炉で 10 kg の電解鉄を溶解し、炭素、硫黄、そして酸化鉄を添加した後、Mn, Si の順に脱酸剤を添加し、30 s 後に鑄型に注入した。MnS の析出や成長には Mn の拡散の影響が大きい⁹⁾ので、Mn 濃度は 1 mass% と一定にし Si 濃度をほぼ 0 から 2 mass% まで 7 水準変化させた。Table 4 にそれらの成分を示す。サンプルの切断、CMA による測定条件も前述の通りであ

Table 4. Chemical compositions of specimens for Mn-Si deoxidation.

	(mass%)				
	C	Mn	Si	S	O
H	0.10	1.04	<.003	0.004	0.005
I	0.09	1.02	0.007	0.003	0.004
J	0.09	1.03	0.21	0.004	0.003
K	0.10	1.04	0.42	0.004	0.003
L	0.09	1.03	0.83	0.004	0.004
M	0.10	1.03	1.02	0.004	0.003
N	0.10	1.04	2.01	0.004	0.002

る。また、SEM による形態調査と EDX による化合物同定を行った。

3. 実験結果

3.1 鋼中酸化物個数の影響

Photo. 1 に CMA で測定した酸化物と MnS の分布を示す。写真の中で赤色のネットワーク状のものは Mn の偏析を表し、青い点は酸化物を、黄色の点は MnS を示す。酸素濃度が 9 ppm 以下と非常に低く、酸化物が殆ど存在しないと考えられる真空溶解材 (1) の場合には、MnS を示す黄色の点が赤色のネットワーク領域、つまり Mn の偏析部に偏在している。一方、Mn-Si-Zr 複合脱酸を行った (2) では、白い点が Mn 偏析の有無にかかわらず均一に分散している。この白い点は、酸化物の青色と MnS の黄色が合成して白く見えることから、酸化物上に析出した MnS を表している。また、Al 脱酸を行った (3) では、酸化物を示す青い点は見られるが、MnS が析出した酸化物を表す白い点の個数は少ない。

Fig. 1 には固相率と MnS 析出個数の関係を示す。こ

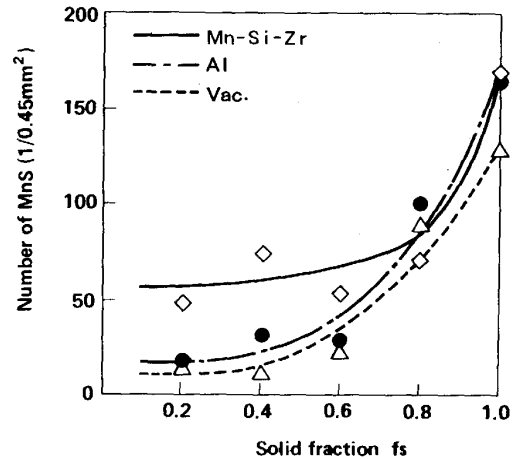
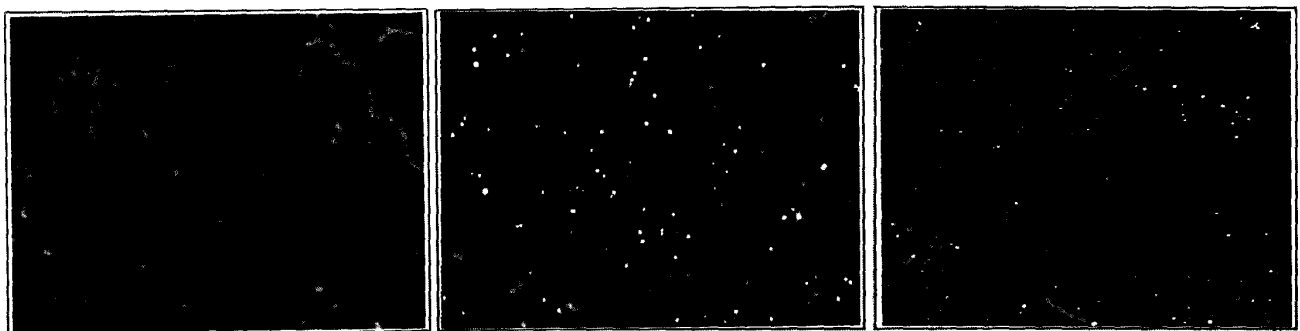


Fig. 1. Relationship between the number of MnS and solid fraction.

こでいう固相率は、CMA で観察した視野内の dendrite 樹芯部を 0、樹間部を 1 となるよう定義したものであり、具体的には、視野内の領域を等面積になるように、Mn の等濃度曲線で 4 分割したものである¹³⁾。MnS 分布については、Mn 等濃度曲線で囲まれた領域に存在する MnS 個数をカウントし、その領域の固相率 (領域を囲む二つの固相率の平均値) に対応する MnS 個数とした。なお、測定は視野内のすべての dendrite について行った。図より、真空溶解材の場合には、固相率が低いところで MnS 個数が非常に少なく、固相率が大きくなるに従い急激に増大するのに対して、Mn-Si-Zr 複合脱酸の場合には、低固相率でも MnS 個数が多くなっているのが特徴である。この場合、Zr 系の酸化物は固相



C-deoxidation (Vacuum-melt)

Mn-Si-Zr-deoxidation

Al-deoxidation

200µm

(1)

(2)

(3)

Red : Mn micro segregation
 Yellow : MnS
 Blue : Oxide
 White : MnS precipitated on a oxide

Photo. 1. Distribution of MnS measured by CMA.

率によらず均一に分布している¹³⁾と考えられるので、MnSが酸化物を核として析出することにより、MnSの分布が均一になったことが判る。一方、Al脱酸の場合には、MnS分布は真空溶解材とほぼ同じである。Photo. 1(3)から、Al酸化物は低固相率を示す黒い領域でも多数見られるので、MnS析出核としての作用が小さいといえる。

3.2 鋼中酸化物種類の影響

Fig. 2にはCMAで解析した、脱酸元素を変えた場合の酸化物へのMnS析出率を示す。ここで析出率は、酸化物の個数による影響を除くために、MnSが析出した酸化物個数を測定視野内のトータルの酸化物個数で割ったものであり、酸化物のうちの何割がMnS析出の核として作用したかを表す。図よりZrやAlの単独脱酸に較べて、Mn-SiやMn-Al複合脱酸のほうがMnS析出率が高いことが判る。

3.3 鋼中Si/Mn比の影響

Fig. 3は、Si濃度と酸化物へのMnS析出率の関係を示したものである。析出率は前節で定義したものである。図より、酸化物へのMnS析出率はSi濃度が0.007

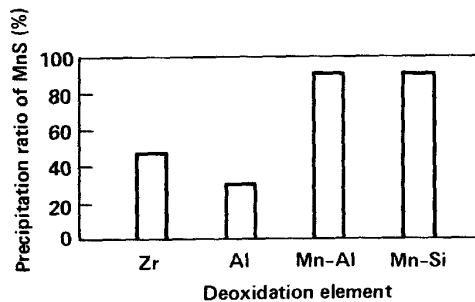


Fig. 2. Precipitation ratio of MnS on oxides.

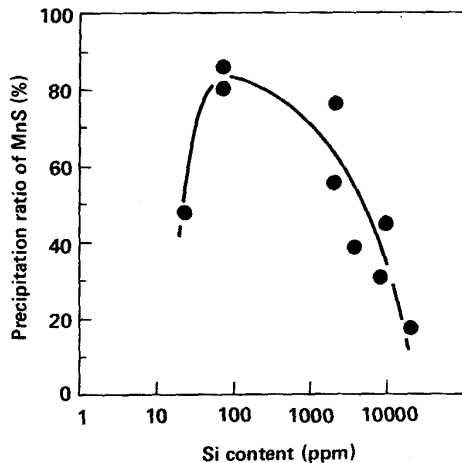


Fig. 3. Relationship between Si content and precipitation ratio of MnS.

mass% のところで一番高くなっていることが判る。Fig. 3の試料について、酸化物の形態をSEMで観察した代表例をPhoto. 2に示す。CMAで観察した後の試料を軽く研磨し、SPEED法¹⁵⁾によりエッチングを行った。Photo. 2(1)はSi濃度が0.003 mass%未満の場合の典型的な酸化物を示すが、直径が約2 μm であり、黒く見える領域がMn-Si酸化物で、析出したMnSが白く見えている。(2)はMnS析出率が一番高かったSi濃度が0.007 mass%の場合で、同じようにMn-Si酸化物にMnSが析出しているが、その量が多くなっている。また、(3)のようにMnSがMn-Si酸化物の大部分を覆った例も見られた。一方、Si濃度が0.42 mass%の場合にはMn-Si酸化物のみで、MnSの析出は見られなかった。0.83 mass%の場合も同様である。

4. 考 察

4.1 酸化物へのMnS析出現象の整理

以上の3種の実験結果より、酸化物へのMnS析出現象をまとめると次のようになる。

1)酸化物の個数により、MnSの分布や個数が大きく変化する。

2)AlやZr酸化物に較べて、Mn-AlやMn-Si複合酸化物の場合の方が、MnSの析出率が高い。

3)Mn, Si脱酸の場合には、鋼中のSi/Mn比がMnS析出率に影響を与える。

これらの現象を解釈するために、酸化物へのMnS析出機構について、これまで得られた知見も併せて以下に考察した。まず、酸化物へのMnS析出挙動を解析したものとしては、上島⁹⁾や著者ら⁵⁾¹¹⁾の報告があり、2.1節および2.3節で行った実験の鋼成分とほぼ同じであるMnが1 mass%、Sが0.005 mass%の場合には、MnSの析出開始温度は約1400°Cであることが、一方向凝固実験と熱力学計算の双方から明らかにされている。すなわち、この成分系では、MnSは鋼の凝固終了から更に温度が低下したところで、溶解度積を超えて析出を開始する。

4.2 MnS析出機構仮説の検討

4.2.1 不均質核生成

酸化物の有無によって析出したMnSの個数や分布が大きく変化したPhoto. 1の結果や、析出したMnSの形態を示したPhoto. 2の観察事実から、MnSは酸化物を核として不均質核生成したものと考えられる。

もし、逆に均質核生成だと仮定した場合には、析出するために臨界過飽和度を超える必要がある。MnSについての臨界過飽和度の値は見あたらないが、向井ら¹⁶⁾

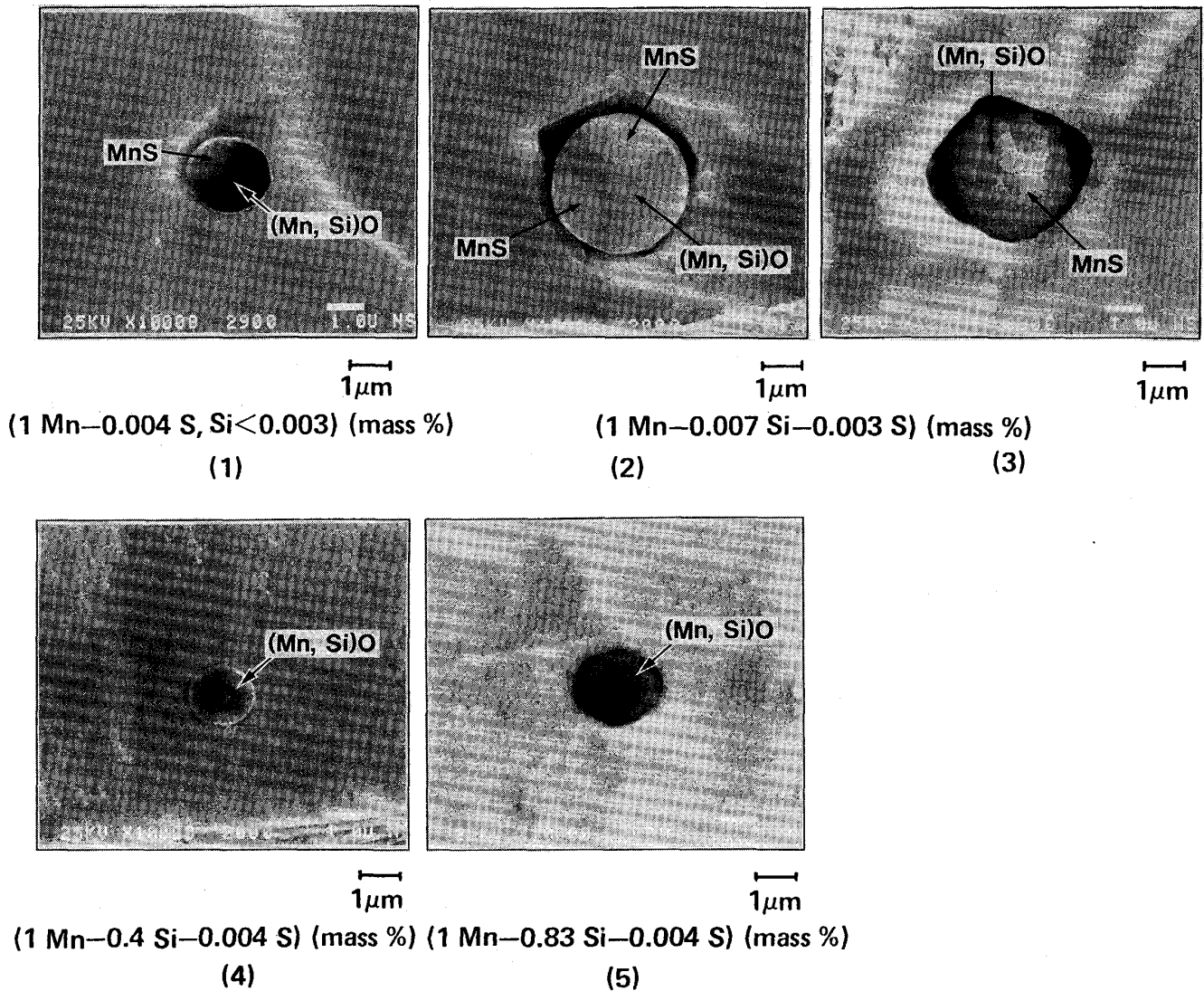


Photo. 2. Morphologies of oxides and sulphides (SEM).

が計算した、数種の酸化物についての臨界過飽和度は、固体酸化物の場合で $10^3 \sim 10^5$ である。一方、上島ら⁹⁾による γ 鉄中の $[Mn] \times [S]$ 溶解度積を用いて、 $Mn = 1 \text{ mass\%}$, $S = 50 \text{ ppm}$ の場合を計算すると、過飽和度が 10^3 となるためには、 MnS の析出温度が少なくとも 850°C 以下でなければならず、同条件で MnS が 1400°C で析出開始した上島⁹⁾や著者ら⁵⁾¹¹⁾の一方方向凝固実験結果と矛盾する。したがって、 MnS は酸化物に不均質核生成したといえる。

4.2.2 不均質核と析出物の関係

不均質核生成の要因としては、一般に析出核と析出物のぬれ性および格子整合性が挙げられる。

そこで、酸化物と MnS のぬれ性を検討した。酸化物と MnS のぬれ性のデータは、調査した範囲では見当たらないが、Crambら¹⁷⁾が収録した介在物と耐火物のデータから見ると、熔融酸化物と酸化物系耐火物の接触角は

概して $5 \sim 32^\circ$ と小さく、ぬれ性は良い。したがって、もし核となる酸化物が MnS 析出の温度（本実験条件では $1400 \sim 1200^\circ\text{C}$ ）で熔融状態であれば、 MnS の析出は接触角が小さい分だけ容易となるはずである。

一方、Fig. 2 で MnS 析出率の高い Mn - Si 酸化物には、共晶点近傍で低融点の領域 ($1251 \sim 1345^\circ\text{C}$ ¹⁸⁾) があり、 MnS 析出温度域で液体であった可能性は高いが、同様に MnS 析出率の高い Mn - Al 酸化物は共晶点でも 1520°C ¹⁸⁾ であり、溶鋼中では熔融していても MnS 析出温度域では固体であったと考えられる。

析出核が固体の場合には、核と析出物の格子整合性も検討する必要がある。塗ら¹⁹⁾は、二結晶間の格子不整合度を評価する Bramfitt²⁰⁾ の Plannar dis-registry 理論を、酸化物を核とした MnS 析出の評価に適用している。これによると、 MnS との不整合度は ZrO_2 が小さいが、 Al_2O_3 は大きい。一方、Fig. 2 の結果では、 Zr

と Al 脱酸で MnS 析出率の差はわずかである。

したがって、核と析出物のぬれ性や格子整合性では、酸化物への MnS 析出現象の統一的な説明が出来ない。

4.2.3 酸化物内部からの MnS 生成

前節でまとめた MnS 析出現象から、析出した MnS の Mn と S があらかじめ酸化物中に含まれていたことが考えられる。酸化物への S 溶解の指標として、Fincham と Richardson が提唱したサルファイド・キャパシティ²¹⁾があり、以下の式で定義される。

$$C_s = (\text{mass\% S}) \times (P_{O_2}/P_{S_2})^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 P_{O_2} , P_{S_2} : 酸素, 硫黄の平衡分圧, (mass% S): スラグ中の硫黄濃度。

分配比 $L_s = (\text{mass\% S}) / [\text{mass\% S}]$ を用いると、

$$C_s = L_s \times (a_o/f_s) \times (K_s/K_o) \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 a_o : 溶鋼中酸素活量, [mass% S]: 溶鋼中の硫黄濃度, f_s : 溶鋼中硫黄の活量係数, K_s , K_o : 1/2 モルの硫黄, 酸素ガスが溶鋼中に溶解する反応の平衡定数。すなわち、溶鋼中の酸素活量と硫黄活量係数が一定であるならば、 C_s は溶鋼-スラグ (酸化物) 間での硫黄の分配の程度を表す指標となる。

Richardson²²⁾ によれば、他の酸化物に較べて、MnO-SiO₂ や MnO-Al₂O₃ のサルファイド・キャパシティが高い。これは、Fig. 2 で Mn-Si 酸化物と Mn-Al 酸化物の場合に、他と較べて MnS 析出率が圧倒的に高かったことに一致する。したがって、MnS 析出に酸化物のサルファイド・キャパシティが関与することが推測される。

4.3 サルファイド・キャパシティを考慮した MnS 析出機構

4.3.1 MnS 析出に対する MnO/SiO₂ の比の影響

MnS 析出機構と酸化物のサルファイド・キャパシティとの関連を確認するために、鋼中の Si/Mn 比を変化させた 2.3 節の実験において、生成した Mn-Si 酸化物の組成を、モデル計算と SEM-EDX 測定の間方から検討した。

まず、生成した Mn-Si 酸化物が鋼中の Mn, Si と平衡していると考えて、熱力学モデル計算を行った。使用したモデルは凝固偏析を考慮した酸化物晶出モデル²³⁾であり、鋼中元素と酸化物との間の平衡は、Errikson らが開発した SOLGASMIX²⁴⁾ で計算している。溶融酸化物は、Gaye et al. のセルモデル²⁵⁾で取りあつかった。計算条件は 2.3 節の実験と合わせており、それを Table 5 および 6 に示す。溶鋼中で生成した酸化物組成と凝固中の晶出を考慮した凝固後の酸化物組成の両方について計算した。

計算結果を Table 7 に示す。表中の数字は MnO-

Table 5. Conditions for the calculation.

Software	SOLGASMIX ²³⁾²⁴⁾
Slag model	Gaye's cell model ²⁵⁾
Solidification model	Clyne-Kurz equation ²⁶⁾
Steel composition (mass%)	C : 0.1, Mn : 1.0, S : 0.005, Si : 0.002-2.01
Cooling rate	Initial O : 0.023 50°C/min

Table 6. Thermodynamic data used for the calculation.

Standard free energy of oxide formation (J/mol)				
[Fe]+[O]=FeO(l)	$\Delta G^\circ = -109\,467 + 45.64 T^{25)27)28)}$			
2[Fe]+3[O]=Fe ₂ O ₃ (l)	$-394\,778 + 193.316 T^{25)28)}$			
[Mn]+[O]=MnO(s)	$-288\,200 + 129.3 T^{27)}$			
[Mn]+[O]=MnO(l)	$-244\,300 + 107.6 T^{25)27)}$			
[Si]+2[O]=SiO ₂ (s)	$-576\,440 + 218.2 T^{27)}$			
[Si]+2[O]=SiO ₂ (l)	$-566\,887 + 213.423 T^{25)27)}$			
Interaction coefficients ²⁷⁾				
e_i^j	C	Si	Mn	O
C	0.243	0.08	-0.0084	-0.32
Si	0.18	0.103	-0.0146	-0.119
Mn	-0.538	-0.0327	0.0	-0.083
O	-0.421	-0.066	-0.021	-0.17

Table 7. Calculation results of oxide compositions.

		(mass% MnO)		
Si (mass%)	Molten steel		After solidification	
	From a diagram ²⁹⁾	Calculation model	Observation (SEM-EDX)	
0.002	68	79.6	90.0	76, 77, 78
0.007	63	73.1	75.3	74, 75, 76
0.21	47	58.0	58.4	
0.42	43	53.3	53.6	50, 60
0.83	—	0	0	24, 30, 30
1.02	—	0	0	
2.01	—	0	0	

SiO₂ 二元系での mass% MnO で表されている。参考として、Photo. 2 に見られたような酸化物を SEM-EDX で解析した値を示す。スペクトル強度から濃度への換算の際には MnS を用いて校正した。大きさ 2~3 μm の対象について、EDX 分析を行うのは精度的に問題を含むが、傾向としては計算結果と合っている。また、溶鋼中での酸化物については、藤田ら²⁹⁾が報告している Mn-Si 脱酸時の平衡組成図から、本実験条件での酸化物組成を読みとった値を示すが、計算結果との差は約 10% であり、本計算が妥当であることを示す。

Table 7 の溶鋼での値を用いて、鋼中 Si 濃度から酸化物中の mass% MnO に換算し、Fig. 3 を書き直したものを Fig. 4 に示す。図より、酸化物への MnS 析出率は 53 mass% MnO までは 35% とほぼ一定であり、その後増加して 73 mass% MnO でピークとなることが判る。Fig. 5 には、MnO-SiO₂ 二元系の状態図¹⁸⁾から読みとった液相線温度と、Hino et al.³⁰⁾ が求めた 1550°C でのサルファイド・キャパシティの変化を示す。Fig. 4 と Fig. 5 から、Mn-Si 酸化物への MnS 析出率は酸化物の融点

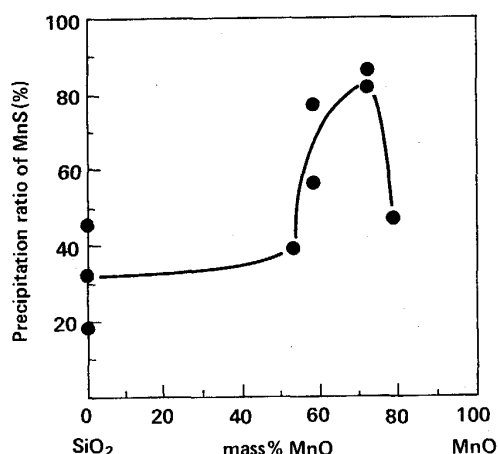


Fig. 4. Precipitation ratio of MnS on MnO-SiO₂ oxides.

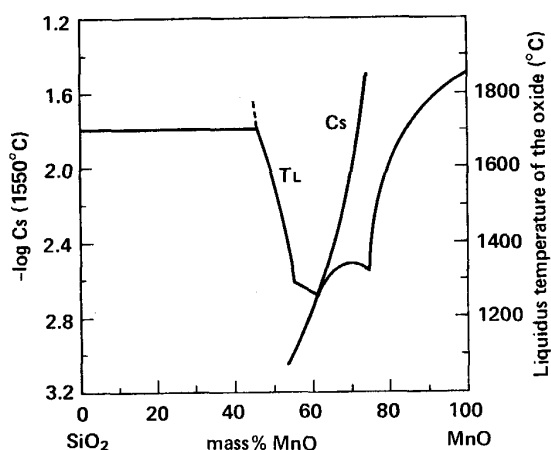


Fig. 5. Sulphide-capacity of MnO-SiO₂. (M. Hino and T. Fuwa, 1978)³⁰⁾

が低い領域で高く、しかもサルファイド・キャパシティが高くなるに従い増加していることが判る。したがって、溶鋼と溶融 Mn-Si 酸化物との間で分配して酸化物中に含まれた S が、MnS 析出に参与したという考えを支持する結果となっている。また、80 mass% MnO で MnS 析出率が低下しているのは、酸化物の融点から考えて、実験温度 1550°C では固体となって、S が溶鋼との間で分配されない酸化物が一部存在したためだと考えられる。

4.3.2 酸化物への MnS 析出機構

以上の検討をもとに、低硫鋼での酸化物への MnS 析出機構を整理してみる。まず、析出した MnS のすべてが酸化物中に溶解していたものかどうかを調べるために、S のマスバランス計算を行ってみた。

酸化物中に分配された S 量は、以下のように計算した。Hino et al.³⁰⁾ のデータから、供試鋼の液相線温度

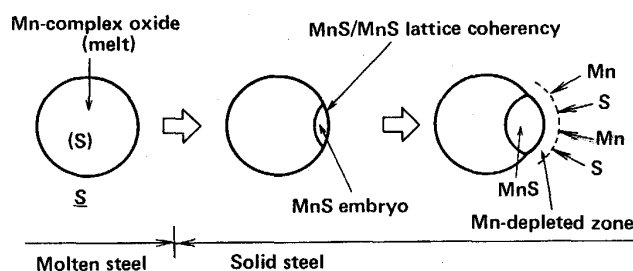


Fig. 6. Mechanism of MnS precipitation on oxides.

1520°C に近い 1550°C の MnO-SiO₂ のサルファイド・キャパシティは $C_s = 2.5 \times 10^{-2}$ 。(2)式で $f_s = 1.0$, $a_o = 0.005$, $(K_s/K_o) = 0.13$, $[\text{mass\% S}] = 0.005$ を代入すると、 $(\text{mass\% S}) = 0.19$ が得られる。MnS として析出した S 量を求めるには、厳密には 1550°C での溶解 S 量と MnS 析出温度 (1400~1200°C) での S 溶解度との差を考える必要があるが、ここでは簡略化した。

一方、実験で析出した MnS 中の S 量については、以下のように計算した。酸化物-MnS 複合形態の典型例として、Photo. 2 (2) の形態から、半径 1.8 μm の Mn-Si 酸化物に、半径が 0.35 μm と 0.4 μm の MnS が 0.1 μm の厚みで析出したものとし、酸化物と MnS の密度はほぼ等しいとして、体積から重量比に換算すると、 $(\text{mass\% S}) = 0.54$ が得られる。

したがって、S 偏析のない低固相率の領域で析出した MnS 中の S がすべて酸化物に溶解していた S に起因するものとは考えられない。つまり、MnS の成長には鋼マトリックスからの Mn と S の拡散も必要である。

そこで、以下のような機構が考えられる。Fig. 6 に示すように、まず、Mn, Si 脱酸による Mn-Si 酸化物や Mn, Al 脱酸による Mn-Al 酸化物のような溶融酸化物が生成し、サルファイド・キャパシティの高いこれらの酸化物と溶鋼との間で S が分配される。冷却により凝固を経由して温度が低下すると、酸化物中に溶解していた S が、溶解度が小さくなるために、MnS となって酸化物表面に晶出してくる。この微小な MnS がエンブリオの役割を果たし、冷却が更に進んで今度は鋼中の $[\text{Mn}] \times [\text{S}]$ 溶解度積を超えた時に、非常に小さな過飽和度で MnS 析出を促進させる。つまり、あらかじめエンブリオが存在すれば、MnS 同士であるから当然、格子整合性は完全である。更に温度が下がれば、鋼中 Mn と S の拡散により MnS が成長する。

なお、Fig. 2 に見られるように、Al や Zr 脱酸の場合でも約 30%~50% 程度の MnS 析出率が得られているが、これは、酸化物を不均質核として MnS がマトリッ

クスから直接析出した分の寄与と思われる。しかしながら、Mn-Si や Mn-Al 酸化物での圧倒的に高い MnS 析出率は、上記の溶解 S による MnS 析出の効果と考えられる。

5. 結 言

鋼中に微細に分散させた酸化物を MnS の析出核として利用することを目的に、低 S 鋼での実験と考察を行った結果、以下の結論が得られた。

(1) Mn-Si-Zr 複合脱酸により酸化物を微細に分散させることができ、その結果、低 S 鋼でも MnS の個数が増加し、分布も均一となった。

(2) MnS の析出核となりやすい酸化物は、Mn-Si 複合酸化物や Mn-Al 複合酸化物であった。

(3) 酸化物への MnS 析出には、低融点でサルファイド・キャパシティの高い Mn 系酸化物組成が有効であった。

(4) MnS 析出機構は、まず溶鋼中で溶融酸化物へ分配された S が冷却中に MnS の形で酸化物上へ晶出し、そこへ鋼中の Mn と S が拡散して成長するものと考えられる。

本研究は、いわゆるオキサイドメタラジー研究の一環であり、新日鉄顧問京都大学名誉教授高村仁一博士と同東北大学名誉教授不破祐博士の御指導に深く感謝します。さらに、新日鉄フェロー梶岡博幸博士には実験結果の討論において、また、新日鉄先端技術研究所松宮徹博士、山田亘氏、芦野俊宏博士には熱力学計算モデルについての御協力に感謝します。

文 献

- 1) 高村仁一, 溝口庄三: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 276
- 2) 溝口庄三, 高村仁一: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 277
- 3) J. Takamura and S. Mizoguchi: Proc. Sixth Int. Iron and Steel Congress, **1** (1990), p. 591
- 4) S. Mizoguchi and J. Takamura: Proc. Sixth Int. Iron and Steel Congress, **1** (1990), p. 598
- 5) T. Sawai, M. Wakoh, Y. Ueshima and S. Mizoguchi: Proc. Sixth Int. Iron and Steel Congress, **1** (1990), p. 605
- 6) D. J. Abson and R. E. Dolby and P. H. M. Hart: Proc. Int. Conf. on Trends in Steels and Consumables for Welding, London, The Welding Institute, Abington (1978), p. 103
- 7) R. C. Cochrane and P. R. Kirkwood: Proc. Int. Conf. on Trends in Steels and Consumables for Welding, London, The Welding Institute, Abington (1978), p. 75
- 8) D. J. Abson: Welding in the World, **27** (1989) 3/4, p. 11
- 9) 上島良之, 湯山英俊, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 501
- 10) 澤井 隆, 若生昌光, 溝口庄三, 梶岡博幸: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 239
- 11) 澤井 隆, 若生昌光, 溝口庄三, 梶岡博幸: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 1196
- 12) 澤井 隆, 若生昌光, 上島良之, 溝口庄三: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 278
- 13) T. Sawai, M. Wakoh, Y. Ueshima and S. Mizoguchi: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **32** (1992), p. 169
- 14) 藤澤敏治, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 1494
- 15) 黒沢文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **43** (1979), p. 1068
- 16) 向井楠宏, 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, **32** (1968), p. 1143
- 17) A. W. Cramb and I. Jimbo: I & SM, June (1989), p. 43
- 18) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society (1964)
- 19) 塗 嘉夫: 私信
- 20) B. L. Bramfitt: Metall. Trans., **1** (1970), p. 1987
- 21) C. J. B. Fincham and F. D. Richardson: Proc. R. Soc. A, **223** (1954), p. 40
- 22) F. D. Richardson: Physical chemistry of metals in metallurgy vol. I, II, Academic press, N. Y. (1974)
- 23) W. Yamada, T. Matsumiya and A. Ito: Proc. Sixth Int. Iron and Steel Congress, **1** (1990), p. 618
- 24) G. Errikson: Acta Chem. Scand., **25** (1971), p. 2651
- 25) H. Gaye and J. Welfringer: Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, ed. by H. A. Fine and D. R. Gaskell, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pennsylvania (1984), p. 357
- 26) T. W. Clyne and W. Kurz: Metall. Trans. A, **12** (1981), p. 965
- 27) 第3版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 14
- 28) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本学術振興会製鋼第19委員会編) (1984)
- 29) 藤田春彦, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, **56** (1970), p. 830
- 30) M. Hino and T. Fuwa: Proceedings of 3rd International Iron and Steel Congress (1978), p. 371