

高炭素鋼の MgO 系介在物の起源

松野 英寿*・菊地 良輝*

The Origin of MgO Type Inclusion in High Carbon Steel

Hidetoshi MATSUNO and Yoshiteru KIKUCHI

1. 緒言

棒鋼、条鋼などの高炭素アルミキルド鋼は、疲労強度などの鋼材特性に及ぼす介在物の影響が大きいいため、鋼の清浄化が望まれている。しかし、Mg添加を行わないにもかかわらず、 Al_2O_3 介在物以外に MgO を含んだ $MgO \cdot Al_2O_3$ のスピネル系介在物が確認されており、これらの低減も重要である。

近年、清浄性への要求が高まるにつれて、MgO系介在物への注目が大きくなり、Mg-Oの熱力学平衡に関する研究が多数報告されてきた¹⁻⁴⁾。

しかし、MgO系介在物自体については、MgO耐火物との反応の研究⁵⁾、ステンレス鋼での低Mg精錬法の研究⁶⁾は報告されているが、高炭素鋼の介在物についての報告は真空精錬処理時の挙動⁷⁾はあるものの、生成に関する報告は極めて少ない。

本研究では、MgO系介在物の生成の起源を検討するため、小型炉試験でルツボ材質とMgO含有スラグの影響がMgO系介在物に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

高周波誘導炉で1kgのメタルをAr雰囲気下で溶解し、目標成分に調整後一定温度に保持し、所定の圧力下でMgO含有フラックスを添加後、30分間保持した。その後、ルツボ内にて空冷させ、凝固後の鋼塊からサンプルを切り出し、化学分析に供した。実験条件と代表的溶鋼成分をTable 1およびTable 2にそれぞれ示す。

また、介在物は光学顕微鏡による個数分布およびSEMのEDX分析による組成分析を実施した。サンプルの切り出し位置は鋼塊の高さ方向H/2、直径方向ではD/4とした。

なお、ルツボは市販されている緻密質の電融マグネシア(97% MgO, 1% CaO)を使用し、比較のためにMgOを含有しない電融アルミナ(99.5% Al_2O_3 , 0.1% SiO_2)を使用した実

験も行った。

空冷時の冷却速度は、溶鋼のほぼ中央の位置に熱電対を埋め込み測定し、今回の条件では約50°C/minであった。

3. 実験結果

3.1 介在物中MgOの濃度

各サンプル10個前後の介在物の分析を行い、各組成を平均化した値をそのサンプルの組成とした。MgOを含む場合の大部分の介在物は Al_2O_3 -MgO系であり、条件によりMgO濃度が一部変化した。

炉内雰囲気圧とMgO含有フラックスが介在物中のMgOの割合に及ぼす影響をFig. 1に示す。マグネシアルツボでフラックスを添加しない場合、MgO濃度が10数%となり、減圧した方がわずかに増加する傾向がみられるものの、その影響はあまり大きくない。

MgO含有フラックスを添加した場合は、フラックスを添加しない場合よりもMgO濃度が高くなったが、この場合も圧力の影響はあまり顕著ではない。

なお、Ar大気下の Al_2O_3 ルツボでMgO含有フラックスを添加しない比較実験を行ったが、介在物中にMgOは確認されなかった。

また、介在物中MgO濃度の高いサンプルの鋼塊の一部

Table 1. Experimental conditions.

Furnace	5kg V.I.F.
Crucible	MgO, Al_2O_3 , I.D.50mm ϕ
Metal	High carbon Al killed steel, 1kg
Flux	CaO- Al_2O_3 -MgO, 25kg/t
Temperature	1843~1893 K
Atmosphere	Ar: 1.0×10^5 , 3.9×10^3 Pa

Table 2. Composition of molten steel (mass%).

C	Si	Mn	Cr	Al
1.0	0.25	0.25	1.4	0.03

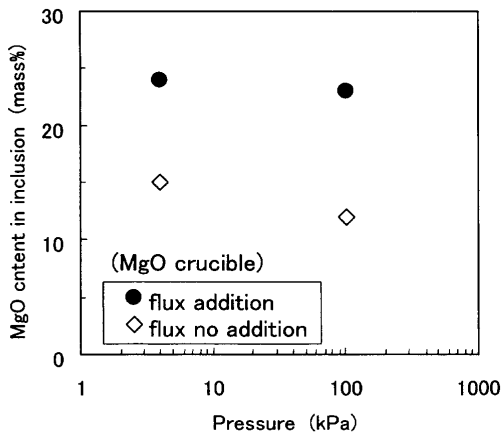


Fig. 1. Effect of pressure on MgO content in inclusion.

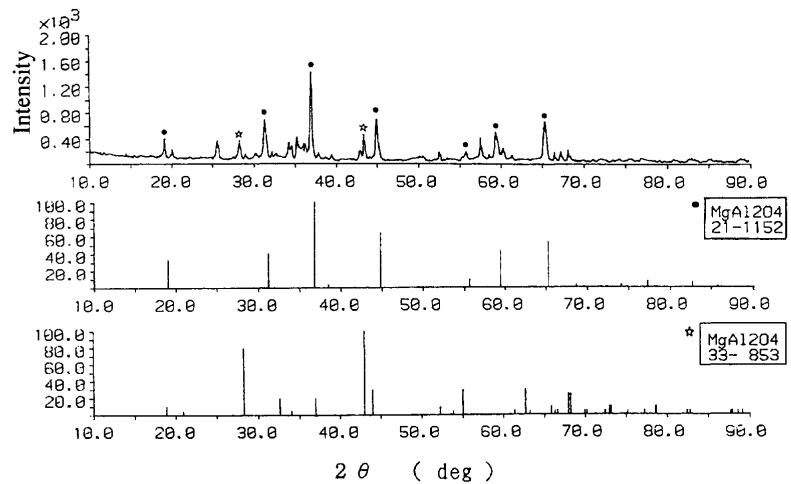


Fig. 2. Example of X-ray diffraction pattern of inclusion.

を電解溶解して、フィルターを用いて介在物を抽出し、残渣をX線回折にかけて酸化相の同定も行った。結果をFig. 2に示すが、MgO系介在物は Al_2O_3 とMgOがある割合で単独に存在しているのではなく、大部分が $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 相を形成していることを確認した。その他のピークはEDX分析により数%のCr酸化物が確認されているので、Cr-Al-Mg-O系の酸化物と推定されるが、今回は相を同定することはできなかった。

3.2 鋼塊の分析値と介在物分析

鋼塊のT.[O]の分析値は7~12 ppmで、大きな差はなかった。[Mg]は各サンプル2 ppm以下であったが、[Mg]が1 ppm未満でも介在物中にはMgOが確認される場合があった。

観察された介在物中のMgOの濃度とメタル中の[Mg]の分析値との対応を検討するため、メタル中の[Mg]がすべてMgO系介在物となった場合の、メタル中の[Mg]とT.[O]のマスバランスの関係をFig. 3に示す。T.[O]が10 ppm以下の極低酸素鋼では、介在物中にMgOが30%存在しても[Mg]は2 ppm以上にならないことがわかる。

同図中に本実験の測定結果を併記するが、計算値と比較的よく一致しており、分析値の[Mg]は介在物に含まれるMgOを代表していると考えられた。今回の[Mg]分析誤差は ± 0.5 ppmあるが、実験精度に耐えるものと考えた。

また、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の状態図⁸⁾から、1873Kでは $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ は20~30%のMgO固溶域が存在し、MgO濃度の結果は状態図からも妥当な値と考えられた。

3.3 介在物の粒径

介在物中のMgO濃度が粒径分布に及ぼす影響をFig. 4に示す。MgO濃度が変化しても、粒径分布の差はほとんどない。また、一部のサンプルで鋼塊の位置別による粒径分布を比較したが、鋼塊の位置の影響は少ないことも確認した。実験中の介在物の浮上や凝固時の偏析に大きくは作用されていないと考えられた。

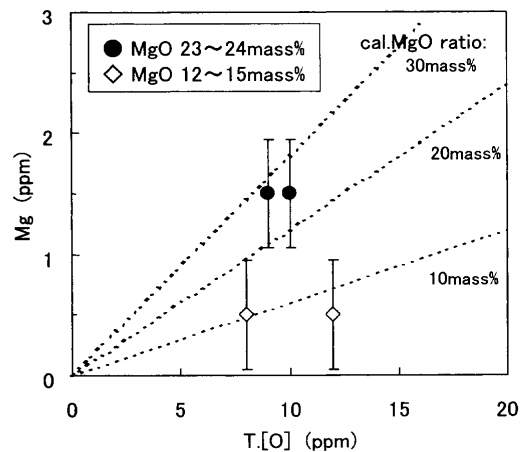
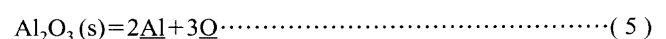
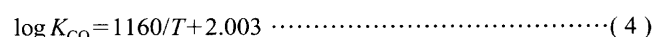
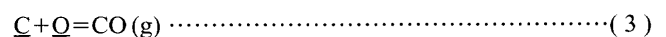
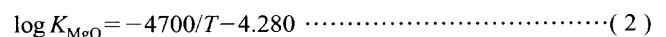
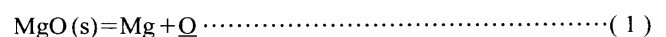


Fig. 3. Relationship between Mg and T.[O].

4. 考察

4.1 Mg起源の熱力学的検討

本実験ではMg起源としてMgOルツボとMgO含有フラックスが考えられるので、MgOをメタル中の[C]および[Al]が還元する反応による[Mg]の溶解度を検討した。計算には以下の(1)~(6)式^{3,9)}、相互作用係数については学振の推奨値⁹⁾を用い、結果をFig. 5に示す。



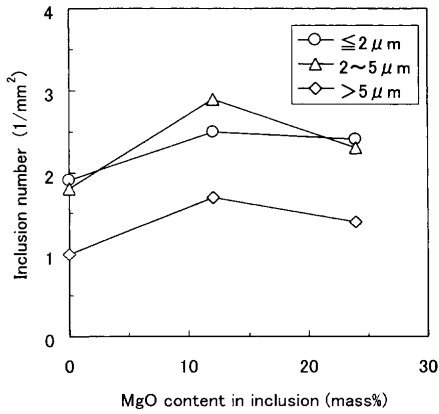


Fig. 4. Relationship between inclusion number and MgO content in inclusion.

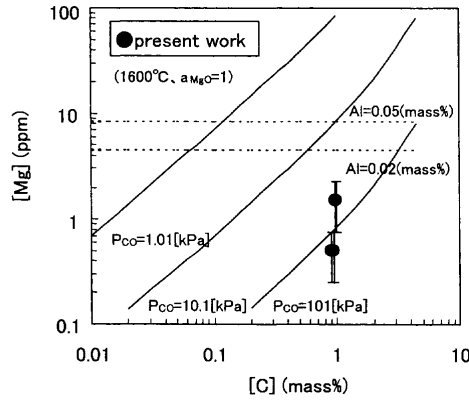


Fig. 5. Effect of [C] and [Al] on [Mg] content in molten steel.

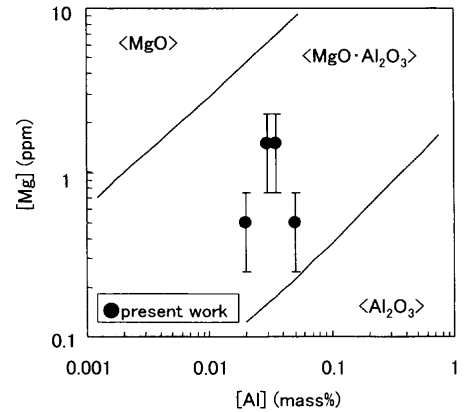


Fig. 6. Phase stability diagram of Mg-Al-O at 1873K.

$$\log K_{Al_2O_3} = -45300/T + 11.620 \dots\dots\dots (6)$$

AlによるMgO還元の場合は、1873K、MgOおよびMgO·Al₂O₃の活量が1、[Al]=0.02~0.05%の条件で平衡するMgの値を図中の破線で示す。今回の条件、[C]=1%では10ppm程度のMgと平衡する計算となる。また、Cによる還元の場合は1873K、MgOの活量が1でCO分圧をパラメータとし、平衡するMgの値を実線で示す。今回の実験では大気圧の場合でもArをオーバーフローさせており、P_{CO}は101kPaより十分低い値と考えられる。実績値も同図中に併記しているが、今回の条件では、平衡的にMgOはAlおよびCに還元される方が安定であり、スラグ・メタルおよび耐火物・メタル間反応によるMgの生成がMgO系介在物の起源と考えられた。

4.2 MgO·Al₂O₃生成領域の検討

MgOの生成とAl₂O₃の反応によりMgO·Al₂O₃が生成する可能性の熱力学的検討を行った。いったん溶解したMgが溶鋼中Al、Oと反応して平衡する酸化物MgO、Al₂O₃およびMgO·Al₂O₃の存在範囲を考えた。伊東ら⁴⁾がMgO、Al₂O₃およびMgO·Al₂O₃の脱酸平衡の新しい数値を提案して、相互作用係数も二次まで求めており、このデータを用いた。MgO·Al₂O₃の生成には(7)式、(8)式を用い、(1)式、(2)式と(5)式、(6)式を組合わせてMgO/MgO·Al₂O₃の境界線(9)式、(10)式とAl₂O₃/MgO·Al₂O₃の境界線(11)式、(12)式が導出される。

$$MgO \cdot Al_2O_3(s) = \underline{Mg} + 2\underline{Al} + 4\underline{O} \dots\dots\dots (7)$$

$$\log K_{MgO \cdot Al_2O_3} = -51080/T + 6.736 \dots\dots\dots (8)$$

$$4MgO(s) + 2\underline{Al} = MgO \cdot Al_2O_3(s) + 3\underline{Mg} \dots\dots\dots (9)$$

$$\log K_{MgO/MgO \cdot Al_2O_3} = 32280/T - 23.856 \dots\dots\dots (10)$$

$$3MgO \cdot Al_2O_3(s) + 2\underline{Al} = 4Al_2O_3(s) + 3\underline{Mg} \dots\dots\dots (11)$$

$$\log K_{MgO \cdot Al_2O_3/Al_2O_3} = 27950/T - 26.274 \dots\dots\dots (12)$$

(9)~(12)式から計算される1873KにおけるMg、Al濃度と平衡するMgO、Al₂O₃、MgO·Al₂O₃の相安定図をFig. 6に実験値とともに示す。領域では図中の左上から右下に向かってMgO、MgO·Al₂O₃およびAl₂O₃の安定相の領域となる。今回の結果はMgO·Al₂O₃の安定領域にあり、実験結果とよく一致した。

本実験ではMgOはAlとCで還元される可能性があることがわかったが、Mg濃度は平衡値には至っていない。MgO解離およびMg蒸発などの速度論の影響があると考えられるが、詳細は今後の課題である。

5. 結言

高炭素アルミキルド鋼のMgO系介在物の起源を推定する小型炉実験を行い、以下の知見を得た。

- (1) Al₂O₃介在物はMgO耐火物、MgO含有フラックスの影響を受けて、MgO·Al₂O₃系へ変化することを確認した。
- (2) MgOは溶鋼中Al、Cと反応し、いったんMgとして溶解後、懸濁Al₂O₃と反応し、MgO·Al₂O₃が生成する可能性があることがわかった。

文 献

- 1) R.Inoue and H.Suito: *Metall. Mater. Trans. B*, **25B** (1994), 235.
- 2) H.Ohta and H.Suito: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 983.
- 3) H.Itoh, M.Hino and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 623.
- 4) H.Itoh, M.Hino and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 85.
- 5) Y.Wanibe, T.Shimoda, K.Itoh and H.Sakao: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 1280.
- 6) R.Nakao, H.Tsuboi, H.Takeuchi, H.Morishige and M.Miyake: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), S941.
- 7) K.Nishio, A.Ueno, J.Hiwatari and H.Naitoh: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1039.
- 8) Slag Atlas, 2nd ed., Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (1995), 44.
- 9) 製鋼反応の推奨値改訂版, 日本学術振興会製鋼第19委員会編, 東京, (1984).