

SUS304 ステンレス鋼スラブ中のスピネルを 含む介在物の生成機構

江原 靖弘*・横山 誠二*²・川上 正博*²

Formation Mechanism of Inclusions Containing $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ Spinel in Type 304 Stainless Steel

Yasuhiro EHARA, Seiji YOKOYAMA and Masahiro KAWAKAMI

Synopsis : Inclusions in the commercial SUS304 slabs that differed in the aluminum content were observed to clarify the formation mechanism of spinel, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, in the stainless steels. In addition, the formation of spinel in the synthetic $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ inclusions was studied. In the experiment on the synthetic inclusion, its melt was cooled at the same cooling rate at which the molten steel was cooled in CC. It was found that the spinel could precipitate from the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ melt when the composition of the synthetic inclusion was in a primary phase region of spinel. In the observation of inclusions in SUS304 slabs, the formation of spinel was influenced by the content of aluminum in the slabs. In the slab that contained 19 ppm of Al, the spinel inclusions were formed by the reaction of Al, Mg and O that were dissolved in the molten stainless steel. In the slab with 8 ppm of Al, the spinel inclusions were formed by the precipitation from the molten $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ inclusions. In the slab with 6 ppm of Al, the spinel inclusion was not formed. These results revealed that spinel formed not only when the composition of steel was in the region of spinel formation in the phase stability diagram of the system of Al, Mg, Ca, Si and O in molten steel, but also when the composition of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ inclusion was in the area of primary phase of spinel in the phase equilibrium diagram of the system of CaO, SiO_2 , Al_2O_3 and MgO.

Key words : stainless steel; inclusion; $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ spinel; formation mechanism.

1. 緒言

多くの電子部品などにプレス加工されたステンレス鋼薄板が使用されている。部品の精密化に伴い、ステンレス鋼の清浄度に対する要求がますます厳格化している。例えば、従来、直径 100 μm 未満の介在物は問題とされていなかったが、最近では、用途によっては直径 50 μm 未満の介在物でも問題視されるようになってきた。そのため、ステンレス鋼中の大型介在物を低減する必要性が増している。

ステンレス鋼中の介在物をその組成で分類すると、介在物は主に2種類に大別される。一つは、CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , MgOを主成分とする介在物で、以後これをスラグ型介在物と呼ぶ。もう一つは、スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 介在物である。轟ら¹⁾は、ステンレス鋼の内部および表面の欠陥について調査した結果、スピネル介在物は浸漬ノズル内壁に付着して粗大化し、それが落下してスラブ中に大型介在物として混入することがあるため、有害であると報告している。そのため、大型介在物低減のためには、スピネル介在物の生成を抑制する必要がある。

スピネル介在物の生成機構については、多くの報告がある。それらをまとめると、以下の2つに分類される。①溶

鋼中の Al, Mg, O の反応によりスピネルが生成する。②スラグ型介在物中にスピネルが晶出する。

①の溶鉄中の Al, Mg, O の反応によりスピネルが生成する機構については、溶鉄中の Mg, Al と平衡する MgO , Al_2O_3 , スピネルの相安定図から平衡論的に検討されている²⁻⁴⁾。また、西ら⁵⁾はスラグ共存下で SUS304 溶鋼の Al 脱酸実験において、溶鋼中の Al によってスラグ中の MgO が還元され、その Mg と鋼中の Al_2O_3 が反応することによって $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルが生成することを明らかにした。また、Okuyamaら⁶⁾も SUS430 溶鋼の Al 脱酸実験において、同様の結果を得ている。さらに、Todorokiら^{7,8)}は、SUS304 溶鋼の Al 脱酸ばかりでなく、Fe-Si 合金による脱酸においても、Fe-Si 合金に不純物として含まれている Al によってスラグ中の MgO が還元され、その Mg と Al_2O_3 が反応することによって $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルが生成することを示している。

一方、②のスラグ型介在物中に $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルが晶出するという機構については、以下の研究がある。Hojoら⁹⁾と Kimら¹⁰⁾は SUS304 鋼の実機試験において、溶鋼中に巻き込まれた $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系の AOD スラグを起源とする介在物は2次脱酸によって Al_2O_3 が濃化し、そ

平成 18 年 7 月 27 日受付 平成 18 年 9 月 29 日受理 (Received on July 27, 2006; Accepted on Sep. 29, 2006)

* 日本金属工業 (株) 研究開発本部 (Research & Development Division, Nippon Metal Industry Co., Ltd., 1 Hama-cho Hekinan 447-8610)

* 2 豊橋技術科学大学生産システム工学系 (Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology)

の組成が $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネル初晶域にある場合には、温度低下に伴って介在物中にスピネルが晶出し、結果としてスラグ型の内部にスピネルを含むタイプの介在物が生成するとしている。また、Chaら¹¹⁾は、SUS430におけるAl脱酸に関する実験において、同様の結論を得ている。しかし、スピネルがスラグ型介在物から晶出することは $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系の平衡状態図から推定されているのみで、実操業における溶鋼の冷却速度において、介在物中にスピネルが晶出することは確認されていない。スラグ型の内部にスピネルを含むタイプの介在物は、上記①の機構で生成したスピネルが、スラグ型介在物と合体するという機構でも生成し得ると考えられる。

そこで、本研究では、まず、酸化物試薬を配合して作成した $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系の模擬介在物を溶解し、実機を想定した冷却速度により冷却し、スピネル晶出の可能性を検討した。次に、SUS304 ステンレス鋼スラブの介在物を詳細に観察調査することによりスピネル生成機構を明らかにすることを試みた。②の機構で生成したスピネルは、必ずスラグ型の内部にスピネルを含むタイプの介在物になるはずである。一方、①の機構で生成したスピネルは、スピネル単体として存在し得る。また、スラグ型介在物は、このスピネルと合体すると Al_2O_3 と MgO 濃度がともに増加することが期待される。よって、スラブ中の介在物調査によって、スピネルの生成機構を判断することが可能である。

2. 実験

2.1 模擬介在物における晶出相確認実験

予め、融点 1443K の共晶組成を持つ予備溶解試料 ($23\text{mass}\%\text{CaO}-62\text{mass}\%\text{SiO}_2-15\text{mass}\%\text{Al}_2\text{O}_3$) を作成した。予備溶解試料の作成には、市販の SiO_2 (99%) と Al_2O_3 (99%) と CaCO_3 (99.5%) の特級試薬を用いた。CaO は、 CaCO_3 試薬を電気炉中、大気雰囲気下 1273K で 36ks 保持することによって熱分解させて作製した。配合した試料を直径 35 mm の白金のつぼに入れて、電気炉にて、大気雰囲気下 1773K で完全に溶解させた。その後、溶解した試料を水冷銅板上に流して急冷し、得られた固体試料を粉碎して粉末の予備溶解試料とした。

この予備溶解試料に CaO、 Al_2O_3 と MgO を配合し、模擬介在物を作製した。試料組成は、SUS304 鋼スラブ中の介在物組成を模擬して、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系とした。Table 1 に試料の組成を示す。実験は、3種類の組成について行った。いずれの試料も、MgO 濃度は 10 mass% であり、 $\text{CaO/SiO}_2=0.43$ と一定とした。試料 A はスピネル初晶域、試料 B はアノサイト初晶域、試料 C はディオプサイドとアノサイト初晶域の境界付近の組成である。

配合した試料 (質量 約 3×10^{-4} kg) を直径 4.5 mm の白

Table 1. Chemical composition of artificial slaggy inclusions (mass%).

Specimen	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Primary crystal
A	18.7	44.3	27.0	10.0	Spinel
B	21.1	48.6	20.5	9.8	Anorthite
C	22.6	52.2	15.0	10.3	Anorthite/ Diopside

Table 2. Chemical compositions of slabs (mass%).

No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Al	Mg	Ca	Or
Slab1 (Al=19ppm)	0.06	0.6	1.0	8.0	18.2	0.0019	0.0003	0.0003	0.0024
Slab2 (Al=8ppm)	0.06	0.6	1.0	8.0	18.2	0.0008	0.0003	0.0004	0.0031
Slab3 (Al=6ppm)	0.06	0.6	1.0	8.0	18.2	0.0006	0.0003	0.0002	0.0020

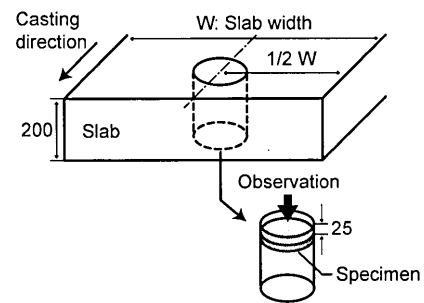


Fig. 1. Schematic illustration of specimen in slab.

金つぼに入れ、電気炉内に設置し、Arガス雰囲気下 1773K で 14.4 ks 保持して溶解した。次に、実操業の取鍋中での溶鋼の温度低下速度と同等の 0.0167K/s の速度で 1273K まで炉冷した後、試料を電気炉から取り出し急冷した。室温まで冷却された試料の表面を実体顕微鏡と SEM で観察した。また、晶出相の組成は EDS によって分析した。

2.2 SUS304 鋼スラブ中の介在物調査方法

スピネルの生成は、前述した①、②の機構によらず、溶鋼中の Al 濃度に影響されると報告されている²⁻¹¹⁾。そこで、溶鋼中 Al 濃度のスピネル生成機構に及ぼす影響を明らかにするため、供試材として Al 濃度の異なる 3 種類の SUS304 鋼スラブを用いた。Table 2 にそれらの化学組成を示す。なお、これら 3 種類のスラブは、すべて実機で製造されたものであり、Fe-Si を用いて脱酸を行っている。

Fig. 1 に、サンプルの切り出し位置を示す。定常部スラブの幅中央において、スラブ表層から 0.025 m 深部から直径 100 mm の円盤形サンプルを切り出して、表面を鏡面研磨した。その後、サンプル表面に現れた粒径 5~50 μm の介在物を実体顕微鏡および SEM によって観察した。各サンプルにおいて、40~60 個の介在物を観察した。

介在物組成は EDS により分析した。複数の相から構成される介在物の場合には、各相の組成を分析し、それらの面積率によって組成を加平均することによって、その介在物の平均組成を決定した。観察された介在物は、スピネルに注目して、(a) スピネルを含まないスラグ型、(b) スピネル単体、(c) スラグ型の内部にスピネルを含むスラグ+

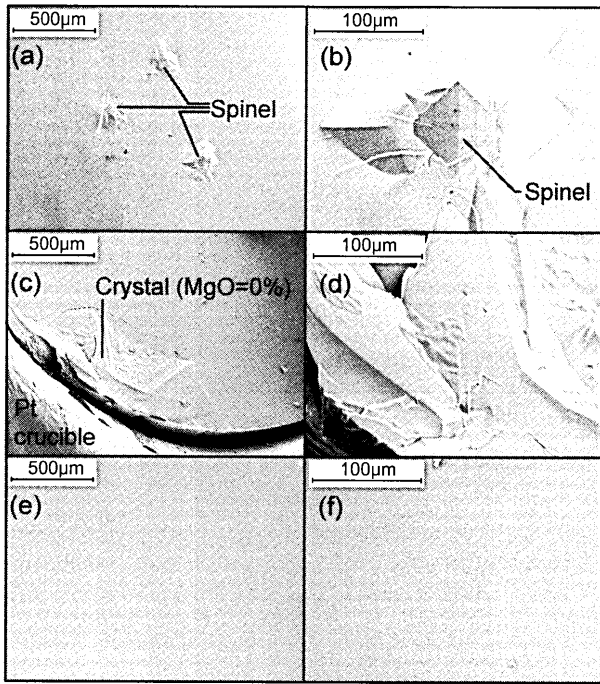


Fig. 2. Surface of specimens observed by SEM (a) (b) specimen A, (c) (d) specimen B, (e) (f) specimen C.

スピネル型の3種類に分類した。

3. 実験結果

3.1 模擬介在物における晶出相確認実験結果

実験後の試料は、いずれも無色透明のガラス質となっていた。Fig. 2に、各試料表面のSEM観察写真を示す。図中の(a), (b)は試料Aの表面写真およびその拡大写真、(c), (d)は同様に試料B、(e), (f)は同様に試料Cの表面写真である。また、Fig. 3に、各試料表面の様々な位置をEDSによって組成分析した結果を示す。分析した組成をCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系平衡状態図¹²⁾の10mass% MgO平面に投影した。

試料A表面の中央部には、Fig. 2 (a), (b)に示したように複数の結晶が散在しているのが観察された。また、試料表面の白金るつぽに接している部分の一部にも結晶が観察された。試料を切断して、試料断面の観察も行ったが、試料内部には結晶は確認されなかった。Fig. 3から分かるように、ガラス質のマトリックスの組成は配合組成とほぼ同じであった。また、結晶の組成は27.4mass%MgO-71.4mass%Al₂O₃であり、モル比でMgO:Al₂O₃=1:1であった。よって、この結晶は、MgO·Al₂O₃スピネルであると判断できる。従って、スピネルの結晶はCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO酸化物融体から温度低下に伴って晶出したと判断される。

試料Bは、ほとんどが透明のガラス質であったが、Fig. 2 (c), (d)に示したように試料表面の白金るつぽに接してい

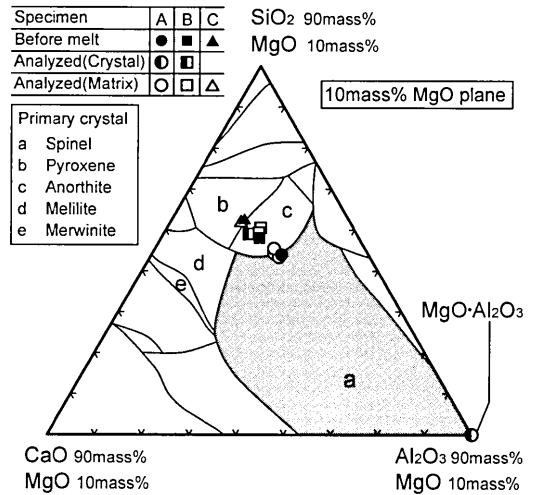


Fig. 3. Composition of specimen A, B and C analyzed by EDS.

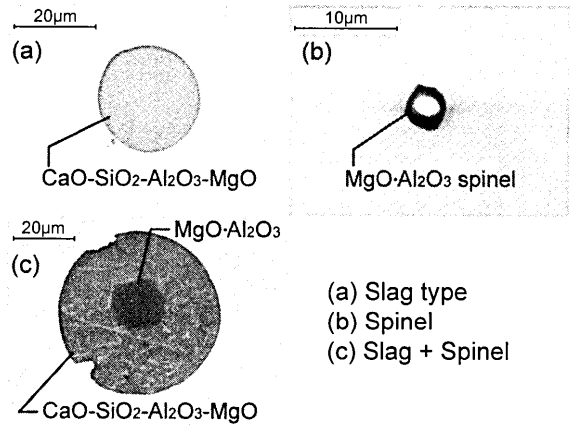


Fig. 4. Morphology of typical inclusions in SUS304 stainless steel slab.

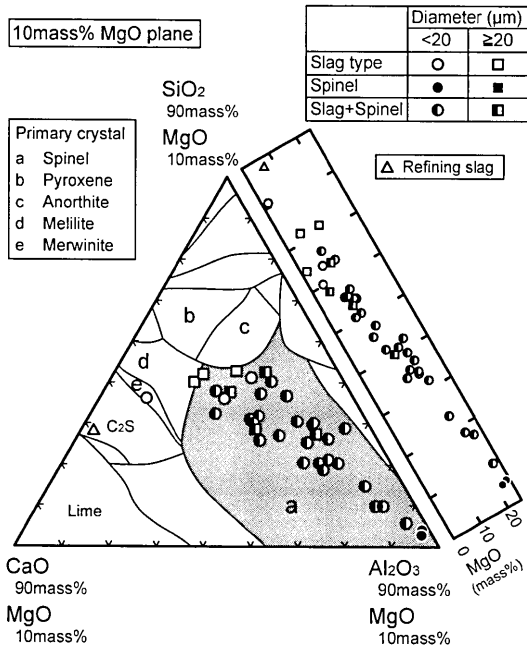
る部分の一部に結晶が観察された。Fig. 3に示したように、マトリックスの組成は配合組成とほぼ同じであった。結晶部分の組成は25mass%CaO-55mass%SiO₂-20mass%Al₂O₃で、MgOはほぼ0%であった。これらの結晶は、平衡状態図から判断して、アノーサイトが初晶として晶出したものと考えられる。結晶の組成分析値がアノーサイトからずれているが、これは分析値がマトリックスの影響を受けているためではないかと思われる。

試料Cは、全面が均質なガラス質であり、結晶は確認されなかった。試料組成は全体的に均質で、ほぼ配合組成に等しかった。

以上の結果から、実操業の冷却速度条件において、初期組成がMgO·Al₂O₃スピネル初晶域にあるCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO酸化物融体からはMgO·Al₂O₃スピネルが晶出することが確認された。

3.2 SUS304鋼スラブ中の介在物調査結果

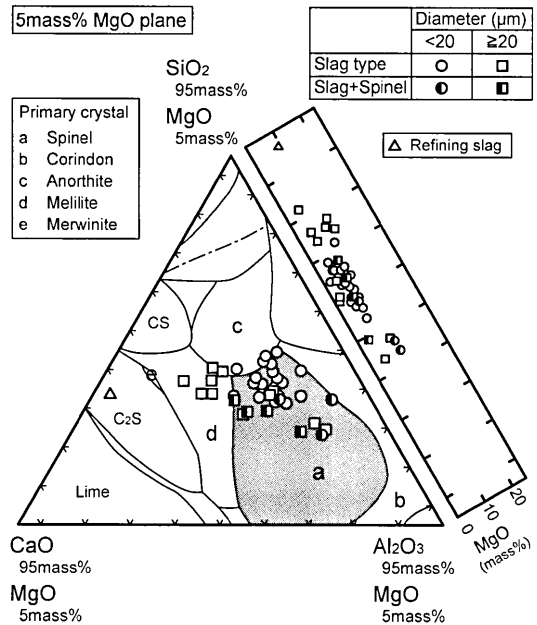
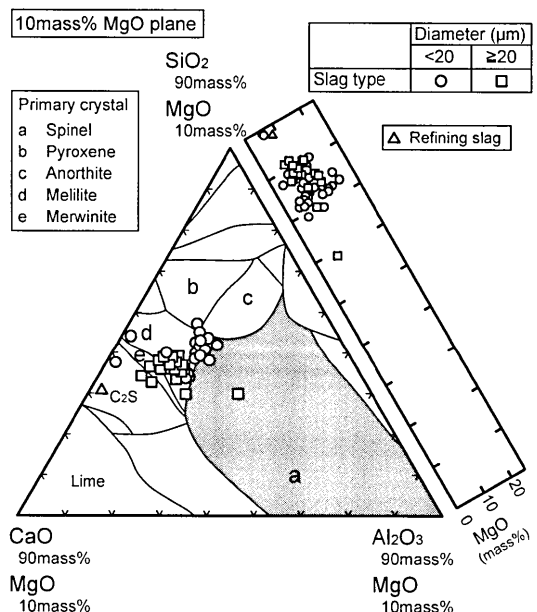
Fig. 4にスラブ中に観察された典型的な介在物のSEM写真を示す。(a)は最も多く観察された介在物である。形状は球形であり、全体的にほぼ均質な組成で、主成分はCaO、

Fig. 5. Composition of inclusions in slab 1 ($Al=19$ ppm).

SiO_2 , Al_2O_3 , MgO であり、 $MgO=10\%$ 程度であった。(b)は MgO と Al_2O_3 がモル比でほぼ1対1の組成であったため、 $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネルと判断される。(c)はスラグ型の内部にスピネルが含まれているタイプの介在物であった。

Fig. 5にスラブ1に観察された介在物の組成を $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 系平衡状態図¹²⁾の $MgO=10\%$ 平面に投影した図と、 MgO 濃度を示す。スラブ1には、スラグ型、スピネル、スラグ+スピネル型のすべてのタイプの介在物が観察された。介在物の平均組成は、 $CaO/SiO_2=0.35\sim 1.0$ 、 Al_2O_3 濃度は $10\sim 65\%$ でばらつきが大きかった。また Al_2O_3 濃度が高い介在物ほど MgO 濃度も高い。介在物をタイプ別に見ると、スラグ型は Al_2O_3 濃度が低く、そのばらつきも比較的小さかった。スラグ+スピネル介在物は、 Al_2O_3 濃度が比較的高く、かつ広くばらついていた。スピネル介在物は、 MgO と Al_2O_3 がモル比でほぼ1:1の組成であった。介在物粒径別に見ると、粒径 $20\mu m$ 未満の介在物のほうが Al_2O_3 濃度及び MgO 濃度が高い傾向が見られた。 $CaO:SiO_2$ 比については介在物粒径との関係は認められなかった。

Fig. 6にスラブ2に観察された介在物の組成を示す。介在物の MgO 濃度が平均 $6\text{ mass}\%$ であったので、介在物組成を $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 系平衡状態図¹²⁾の $MgO=5\%$ 平面に投影した。スラブ2には、スラグ型とスラグ+スピネル型介在物が観察されたが、単体のスピネル介在物は認められなかった。多くの介在物は、組成が $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネル初晶域に入っていたが、スピネルを含まないスラグ型介在物のほうが多く観察された。介在物平均組成は、スラブ1の介在物よりも Al_2O_3 濃度のばらつきが小さかった。スラグ+スピネル型介在物のほうが、スラグ型介在物より

Fig. 6. Composition of inclusions in slab 2 ($Al=8$ ppm).Fig. 7. Composition of inclusions in slab 3 ($Al=6$ ppm).

も Al_2O_3 濃度が高い傾向が見られた。 MgO 濃度と Al_2O_3 濃度の相関は認められなかった。介在物粒径によって、介在物中 CaO と SiO_2 の比が異なっており、粒径 $20\mu m$ 未満の介在物は $CaO/SiO_2=0.3\sim 0.7$ 、粒径 $20\mu m$ 以上の介在物は $CaO/SiO_2=0.6\sim 1.1$ であった。

Fig. 7にスラブ3に観察された介在物の組成を示す。介在物の MgO 濃度が平均 $10\text{ mass}\%$ であったので、介在物組成を $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 系平衡状態図¹²⁾の $MgO=10\%$ 平面に投影した。スラブ3には、スラグ型のみが観察された。3者の中で Al_2O_3 濃度が最も低く、ばらつきも小さかった。ほとんどの介在物は組成が $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネル初晶域外であった。介在物粒径によって、介在物組成

CaO:SiO₂比が異なっていた。粒径20 μm未満の介在物は一部を除いてCaO/SiO₂=0.55~0.85の範囲にあり、粒径20 μm以上の介在物はCaO/SiO₂=0.9~1.3であった。

Table 3に、各種類の介在物の個数比率を示した。MgO·Al₂O₃スピネル(単体)は、スラブ1のみに観察された。スラブ2には、スラグ+スピネル型介在物は存在していたが、単体のスピネルは認められなかった。スラブ3には、スラグ型介在物のみ観察され、スピネルは認められなかった。

4. 考察

4.1 SUS304 ステンレス溶鋼中における各相の安定領域の計算

今回の調査から、SUS304 ステンレス鋼中のAl濃度によって介在物タイプと組成が異なることが分かった。そこで、熱力学的な解析を行って、それらの生成機構について考察した。

まず、SUS304 ステンレス溶鋼中におけるMgO·Al₂O₃、MgO、Al₂O₃ならびにスラグ型介在物の相安定領域を求めた。ここで、スラグ型介在物の安定領域を計算する場合には、CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系の各成分の活量値が必要である。しかし、それらの値は報告されていない。そこで、スラグ型介在物と組成が近いアノーサイト(CaO·Al₂O₃·2SiO₂)のデータを代用した。

Table 4に、想定したSUS304 ステンレス鋼の成分組成を示す。Table 5に、計算に用いた各反応の標準自由エネルギー

Table 3. Number ratio of each type of inclusion in SUS304 stainless steel slab.

Slab	(a) Slag type*	(b) Spinel	(c) Slag+ Spinel
Slab1 (Al = 19ppm)	0.20	0.05	0.75
Slab2 (Al = 8ppm)	0.82	0.00	0.18
Slab3 (Al = 6ppm)	1.00	0.00	0.00

* Slag type: CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO

ギー変化を示す。Table 6に、相安定領域の各境界を求める際に考慮した反応式と、それらの平衡定数を示した。ここで、mass%を単位とした無限希薄溶液基準のSiおよびCa、Al、Mgの活量係数は、下記の式で表される。

$$\log f_i = \sum e_i^j \cdot [\text{mass\% } j] + \sum r_i^j \cdot [\text{mass\% } j]^2 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、e_i^jとr_i^jは、それぞれ1次および2次の相互作用助係数である。Table 7に、計算に使用した相互作用助係数値を示す。

また、Al₂O₃、MgO、CaO·Al₂O₃·2SiO₂およびMgO·Al₂O₃の活量は、純粋な固体を基準として、以下のように仮定した。

$$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1, a_{\text{MgO}} = 1, a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2} = 1, a_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} = 1 \dots\dots (2)$$

以上のようにして求めた1823Kにおける相安定図をFig. 8に示した。図中には、今回調査したスラブの成分分析値をプロットした。成分分析値は、本来ならば溶存値を用いるべきであるが、分析精度の問題があり、ここではトータル値を用いた。Fig. 8から分かるように、スラブ1はスピネル安定領域にあり、スラブ2およびスラブ3はアノーサイト安定領域にあることが確認された。

Table 4. Chemical composition of SUS304 used for calculation (mass%).

Si	Ni	Cr	Ca	O
0.60	8.0	18.0	0.0003	0.0020

Table 5. Standard free energy of reactions.^{3,13-15)}

Reaction	ΔG° (J/mole)	Reference
Al ₂ O ₃ (s) = 2Al + 3O	1225000-393.8T	13
SiO ₂ (s) = Si + 2O	576440-218.2T	13
MgO(s) = Mg + O	49902-157.8T	14
CaO(s) = Ca + O	645200-148.7T	3
MgO·Al ₂ O ₃ (s) = Al ₂ O ₃ (s) + MgO(s)	18828+6.3T	15
CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (l) = CaO(s) + 2SiO ₂ (s) + Al ₂ O ₃ (s)	4180+73.6T	15

Table 6. Boundary of stability diagram.

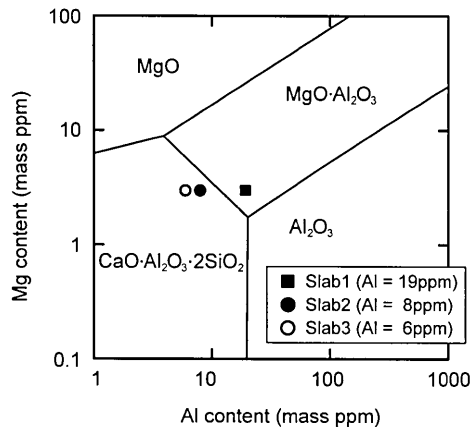
Boundary	Reaction	ΔG° (J/mol)	Reaction constant
MgO/MgO·Al ₂ O ₃	4MgO(s)+2Al = MgO·Al ₂ O ₃ (s)+3Mg	255,878-85.9T	$\frac{a_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} \cdot f_{\text{Mg}}^3 \cdot [\% \text{Mg}]^3}{a_{\text{MgO}}^4 \cdot f_{\text{Al}}^2 \cdot [\% \text{Al}]^2}$
Al ₂ O ₃ /MgO·Al ₂ O ₃	3MgO·Al ₂ O ₃ (s)+2Al = 4Al ₂ O ₃ (s)+3Mg	331,190-60.7T	$\frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^4 \cdot f_{\text{Mg}}^3 \cdot [\% \text{Mg}]^3}{a_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^3 \cdot f_{\text{Al}}^2 \cdot [\% \text{Al}]^2}$
CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ / MgO	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (s)+8Mg = 8MgO+Ca+2Al+2Si	-971,956+357.1T	$\frac{a_{\text{MgO}}^8 \cdot f_{\text{Ca}} \cdot [\% \text{Ca}] \cdot f_{\text{Al}}^2 \cdot [\% \text{Al}]^2 \cdot f_{\text{Si}}^2 \cdot [\% \text{Si}]^2}{a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2} \cdot f_{\text{Mg}}^8 \cdot [\% \text{Mg}]^8}$
CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ / Al ₂ O ₃	3CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (s)+10Al = 8Al ₂ O ₃ +3Ca+6Si	-718,220+434.5T	$\frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^8 \cdot f_{\text{Ca}}^3 \cdot [\% \text{Ca}]^3 \cdot f_{\text{Si}}^6 \cdot [\% \text{Si}]^6}{a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2}^3 \cdot f_{\text{Al}}^{10} \cdot [\% \text{Al}]^{10}}$
CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ / MgO·Al ₂ O ₃	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (s)+2Mg+2Al = 2MgO·Al ₂ O ₃ (s)+Ca+2Si	-460,200+185.3T	$\frac{a_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^2 \cdot f_{\text{Ca}} \cdot [\% \text{Ca}] \cdot f_{\text{Si}}^2 \cdot [\% \text{Si}]^2}{a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2} \cdot f_{\text{Mg}}^2 \cdot [\% \text{Mg}]^2 \cdot f_{\text{Al}}^2 \cdot [\% \text{Al}]^2}$

a_x : Raoultian activity of X
 f_x : Henrian activity coefficient of X based on infinitely dilute solution in liquid iron
 [%X] : mass%X

Table 7. Interaction parameters e_i^j , (f_i^j) of elements in liquid iron.^{3,8,13,14,16-21)}

i \ j	Si	Ni	Cr	Al	Ca	Mg	O
Si	0.103	-0.009 ¹⁶⁾ (0.0002)	-0.021 ¹⁷⁾ (0.00043)	0.058	-0.066	-	-0.119
Al	0.056	-0.0173 ¹⁸⁾ (0.00021)	0.012 ¹⁹⁾	0.043	-0.047	-0.13 ²⁰⁾	-1.98
Ca	-0.096	-0.044	0.020 ¹⁴⁾	-0.072	-0.002	-	-2500 ³⁾
Mg	-0.088 ⁸⁾	-0.012 ¹⁴⁾	0.047 ⁸⁾	-0.12 ⁸⁾	-	-	-430 ²¹⁾

All data without notation are from Ref. No. 13

Fig. 8. Phase stability diagram of MgO, Al₂O₃, MgO-Al₂O₃ and CaO·Al₂O₃·2SiO₂ in SUS304 stainless steel melt at 1823K.

1823KはSUS304ステンレス鋼製造工程の取鍋中における溶鋼温度にほぼ等しく、溶鋼の凝固温度は約1723Kである。よって、凝固過程において介在物に変化する可能性がある。しかし、取鍋及びタンディッシュ中の溶鋼をサンプリングして、その中に含まれる介在物を観察し、スラブ中の介在物と比較した結果、介在物組成がわずかに変化することは確認されたものの、介在物がスラグ型からスピネルに変化するような大きな変化は認められなかった。取鍋から溶鋼凝固までの温度降下速度は比較的高いため、介在物のタイプに及ぼす温度降下の影響はほとんどないものと推定される。よって、Fig. 8を用いてスラブ中に観察される介在物を評価できると考えられる。なお、計算によると、温度が1823Kよりも低下した場合には、Fig. 8におけるアノサイトとスピネルの境界線は、スピネル領域が広がる方向に移動すると予測される。

4.2 各スラブにおける介在物生成機構推定

スラブ1は、相安定図においてスピネル安定領域にあることが分かった。また、スラブの介在物調査においてスピネル（単体）の存在が確認された。以上のことから判断して、スラブ1に観察された単体のスピネルは、溶鋼中のAl, Mg, Oの反応により生成したものである。

一方、スラブ1に観察されたスラグ型の介在物は、Hojoら⁹⁾やKimら¹⁰⁾が主張しているように、溶鋼中に巻き込んだ精錬スラグを起源として生成したものと考えられる。Fig. 5に、精錬時のスラグ組成を示した。精錬スラグ組成

はAl₂O₃=2 mass%, CaO/SiO₂=1.8程度である。溶鋼中に巻き込まれたスラグを核としてAl₂O₃やSiO₂が生成することにより、介在物中のAl₂O₃とSiO₂の濃度が増加し、スラブに観察されたスラグ型介在物の組成に変化したと考えられる。

スラブ1のスラグ+スピネル型介在物は、スラグ型介在物とスピネルが凝集体という機構により生成したものと、スラグ型介在物からスピネルが晶出するという機構により生成したものの2種類が存在すると考えられる。スピネルが晶出するという機構については、介在物組成がスピネル初晶域にあったことから支持される。しかし、介在物中Al₂O₃濃度とMgO濃度に正の相関が認められたことから、スラグ型介在物とスピネルが凝集体という機構で主に生成していると考えられる。

スラブ2は、相安定図においてアノサイト安定領域にあることが分かった。介在物調査では、スラブ2には、スラグ+スピネル型という形態でスピネルが確認されたが、単体のスピネルは認められなかった。また、多くの介在物の平均組成はスピネル初晶域にあった。そして、模擬介在物による晶出相確認実験によって、実操業の冷却速度条件において初期組成がスピネル初晶域にあるCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO酸化物融体からスピネルが晶出することが確認されている。以上のことから、スラブ2に観察されたスラグ+スピネル型介在物はCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系介在物中にスピネルが晶出するという機構で生成したものと推察される。

スラブ2におけるCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系介在物には、次の2種類の生成機構が考えられる。一つは、前述した通り、溶鋼中に懸濁した精錬スラグを起源とするものである。もう一つは、溶鋼中のCa, Si, Al, Mg, Oの反応によって生成する機構である。Fig. 6によると、介在物粒径によって、介在物中CaOとSiO₂の比が異なっていた。粒径20 μm以上の介在物はCaO/SiO₂の値が高く、精錬スラグ組成に比較的近い。精錬スラグを起源とする介在物であることが推定される。粒径20 μm未満の介在物は、CaO/SiO₂の値が比較的小さく、アノサイトに近いため、相安定図で予測されたように溶鋼中のCa, Si, Al, Mg, Oの反応によって生成したものである可能性がある。

スラブ3は、相安定図においてアノサイト安定領域にあり、介在物の平均組成は、ほとんどがスピネル初晶域外にあった。以上のことから、スラブ3にはスピネルが生成する要因はないため、介在物調査の結果においてもスピネルを含む介在物が認められなかったと言える。

スラブ3のスラグ型介在物も、前述したような2種類の機構によって生成した可能性がある。つまり、溶鋼中に巻き込んだ精錬スラグを起源とする介在物は粒径が比較的大きく、溶鋼中のCa, Si, Al, Mg, Oの反応によって生成した介在物は粒径が小さかった。

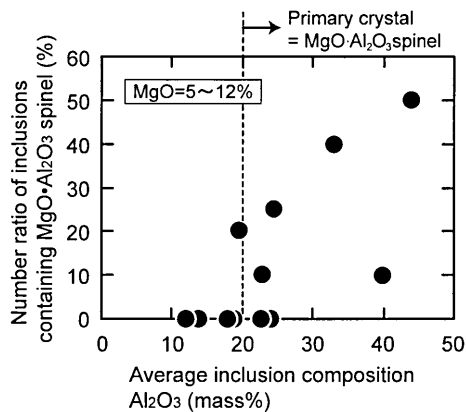


Fig. 9. Number ratio of inclusions containing MgO·Al₂O₃ spinel in SUS304 slab.

模擬介在物における晶出相確認実験では、アノーサイトからわずかにスピネル初晶域に入った組成にもスピネルの晶出が確認されたが、スラブ中の介在物調査においては、介在物組成がスピネル初晶域にあるにも関わらずスピネルを含まない介在物も多数観察された。これは、介在物中に晶出したスピネルの量が極わずかであったため、観察面にスピネルが現れなかったものと考えられる。

以上の結果から、SUS304鋼におけるスピネルは、CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系介在物からスピネルが晶出するという機構でも生成することが明らかになった。よって、SUS304鋼のスピネル介在物の生成を抑制するためには、相安定図でスピネル安定領域外になるように溶鋼成分をコントロールするだけでは十分でなく、介在物組成をスピネル晶出領域外に制御する必要がある。

以上の知見に基づいて、SUS304鋼の介在物組成とスピネルの有無の関係について更に確認した。Fig. 9にSUS304鋼のスピネルを含む介在物の個数基準の割合と介在物組成の平均Al₂O₃濃度の関係の調査結果を示す。図中の1つのプロットが、1ヒートの結果である。各ヒートにおいて1本のスラブにおける直径20 μm以上の介在物を10個調査した。介在物組成の平均Al₂O₃濃度は、10個/スラブの介在物の組成を平均して求めた。調査対象材の鋼中のAl及びMg濃度は、すべてスピネル安定領域外にあった。スラグ型介在物においては、Al₂O₃濃度がほぼ20%以上の場合にスピネル初晶領域となる。Fig. 9から分かるように、介在物中のAl₂O₃濃度が20%まではほとんどスピネルが生成していない。Al₂O₃濃度が20%以上では、スピネルを含む介在物の割合が高くなっている。以上の調査結果から、SUS304鋼スラブ中のスピネルを含むスラグ型の介在物は、介在物中Al₂O₃濃度を低下させ、スピネル初晶域を外した組成に制御することによって生成を抑制できることが確認された。

5. 結論

SUS304ステンレス鋼中のスピネル(MgO·Al₂O₃)介在物の生成抑制を目的として、その生成機構を基礎実験と、Al濃度の異なる3種類のSUS304ステンレス鋼実機スラブの介在物調査から検討した。得られた主要な結果を以下にまとめた。

(1) 実操業の冷却速度において、スピネル初晶域にあるCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO酸化物融体からスピネルが晶出する。

(2) SUS304ステンレス鋼スラブ中の直径5 μm以上の介在物は、(a)スラグ型(CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系)、(b)スピネル、(c)スラグ+スピネル型の3種類に大別された。

(3) SUS304鋼中のスピネルは、①溶鋼中のAl, Mg, Oの反応によりスピネルが生成するという機構と、②CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系介在物中にスピネルが晶出するという機構の2種類の機構で生成する。また、スピネルを含むスラグ型介在物は、②の機構の他に、①で生成したスピネルとスラグ型介在物の凝集体によっても生成する。

(4) スピネル介在物の生成を抑制するためには、溶鋼中のAl, Mg濃度をスピネル安定領域外に制御するとともに、スラグ型介在物の組成をスピネル初晶域外に制御する必要がある。

文 献

- 1) H.Todoroki, Y.Kanbe and K.Mizuno: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 844.
- 2) H.Itoh, M.Hino and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 85.
- 3) H.Ohta and H.Suito: *Metall. Mater. Trans. B*, **28B** (1997), 1131.
- 4) K.Fujii, T.Nagasaka and M.Hino: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 1059.
- 5) T.Nishi and K.Shimme: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 837.
- 6) G.Okuyama, K.Yamaguchi, S.Takeuchi and K.Sorimachi: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 121.
- 7) H.Todoroki and K.Mizuno: *ISS Transactions, Iron Steelmaker*, **30** (2003), 60.
- 8) H.Todoroki, K.Mizuno, M.Noda and T.Tohge: *Steelmaking Conf. Proc., ISS, Warrendale, PA*, (2001), 331.
- 9) M.Hojo, R.Nakao, T.Umezaki, H.Kawai, S.Tanaka and S.Fukumoto: *ISIJ Int.*, **36** (1996), Supplement, S128.
- 10) J.Kim, S.Kim, D.Kim, Y.Lee and P.Yang: *ISIJ Int.*, **36** (1996), Supplement, S140.
- 11) W.-Y.Cha, D.-S.Kim, Y.-D.Lee and J.-J.Pak: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 1134.
- 12) G.Cavalier and M.Sandreo-Dendon: *Rev. Metall.*, **57** (1960), 1143.
- 13) *Steelmaking Data Sourcebook*, The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking, Gordon and Breach Science Pub., New York, (1988).
- 14) M.Nadif and C.Gatellier: *Process Technology Conf. Proc., ISS, Warrendale, PA*, (1986), 741.
- 15) H.R.Rein and J.Chipman: *Trans. Met. Soc. AIME*, **233** (1965), 415.
- 16) K.Suzuki, S.Ban-ya and M.Hino: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 146.
- 17) K.Suzuki, S.Ban-ya and M.Hino: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 813.
- 18) G.Li, R.Inoue and H.Suito: *Steel Res.*, **67** (1996), 528.
- 19) M.Kishi, R.Inoue and H.Suito: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 859.
- 20) Q.Han: *Proc. of 6th Int. Iron Steel Cong., Vol. 1, ISIJ, Tokyo*, (1990), 166.
- 21) H.Itoh, M.Hino and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 623.