

特別講演

□学術功績賞受賞記念

Mg系介在物晶出の熱力学とMgO粒子利用による晶析出物制御

Thermodynamics on Precipitation of Magnesium Inclusions and Precipitation Control by MgO Particles

水渡英昭
Hideaki Suito

東北大学 多元物質科学研究所 教授

1 はじめに

溶鋼のMg精錬は、20年以上前から欧米においてCa処理の代替の可能性について検討されており、アルミナクラスターの微細スピネルへの改質、(Mg、Mn)Sへの形態制御、水素・窒素の低減等に対してよい効果を示すことから、溶製された鋼材の靱性、延性、疲労寿命の向上が認められている。しかし、Mg (沸点1363 K) はCa (沸点1757 K) と比べて蒸気圧が高い。Mg、Caの1873 (1923) Kでの蒸気圧はそれぞれ20.4 (25.3)¹⁾、1.84 (2.38)²⁾ 気圧で、その時の溶鉄中の溶解度はMg (1.02% : 1873 K、1.16% : 1923 K)³⁾ の方がCa (320 ppm : 1873 K)⁴⁾ より高く、1気圧の場合のMgの溶解度は500 ppm (1873 K)、460 ppm (1923 K)³⁾、Caの溶解度は170 ppm (1973 K)⁴⁾ と報告されている。溶鋼中へのMg添加はNi-Mg合金⁵⁾、CaOとMg混合粉体のインジェクション⁶⁾ および $3\text{MgO} + \text{CaO} + 2\text{Al} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg}$ (g) 反応を利用⁷⁾ する方法が用いられている。

近年、我が国においては γ 粒成長制御、粒内フェライト変態の促進を目的として、MgOやスピネル粒子を利用する研究が大入熱溶接用鋼、非調質鋼についてなされており、著者のグループもMgO粒子を用いた γ 粒成長の抑制に関する基礎研究⁸⁾ を報告している。スピネル粒子を利用して凝固組織を等軸化することにより表面性状の改善⁹⁾、Mg添加による硫化物系快削鋼の垂直方向衝撃値の改善¹⁰⁾ を行った研究も報告されている。

本稿では、Fe-10%Ni合金系におけるMgOおよびスピネル粒子の微細分散化とMgO粒子利用によるMgSの晶析出挙動について述べる。

2 MgO、スピネル粒子の微細分散

1873 KでMg (Ni-10% Mg合金) 添加後、3 minまたは10 min保持し、その後急冷 (凝固速度 $2.7\mu\text{m/s}$) した実験結果を図1に示す。0.03~ $0.1\mu\text{m}$ のMgO粒子に相当するinsol. Mg濃度は $0.1\mu\text{m}$ 以上の粒子の1.2% (3 min) および2.8% (10 min) である。sol. Mg濃度は10 min保持することによって急激に減少しているがinsol. Mg、全O濃度はほぼ一定である。Mg脱酸ではMgO粒子がクラスター化しにくく、浮上分離が極めて少ないこと¹¹⁾ が他の元素による脱酸生成物の挙動¹²⁾ と大きく異なる点である。図2 (a) に研磨面上の $0.3\mu\text{m}$ 以上 (1000倍で撮影したSEM写真をさらに2.5倍に拡大して測定) の粒子について、図2 (b) に $0.05\mu\text{m}$ のフィルターを用いてろ過したフィルター上の粒子をSEM観察 (5000倍で撮影したSEM写真をさらに2.5倍に拡大して測定) した時の粒径分布をそれぞれ示す。ここで、 dv 、 dA は3次元、2次元の粒子直径、 N_v 、 N_A は単位体積 (mm^3)、単位面積 (mm^2) 当たりの粒子の個数を表す。10 min保持することにより、大きい粒子 (約 $1\mu\text{m}$ 以上) は増加している (図2 (a)) が、小さい粒子は減少している (図2 (a)、(b))。初期濃度、凝固条件を変えた実験を行い、それぞれについて

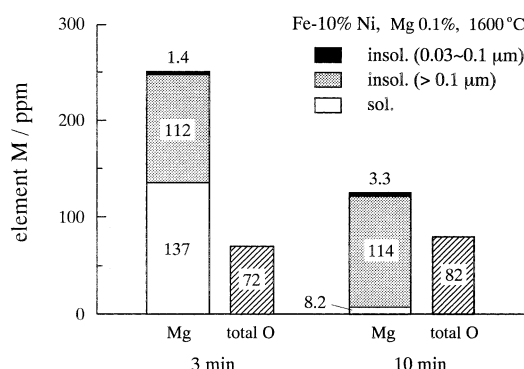


図1 メタル中溶存および介在物中のMg、O濃度の保持時間依存性

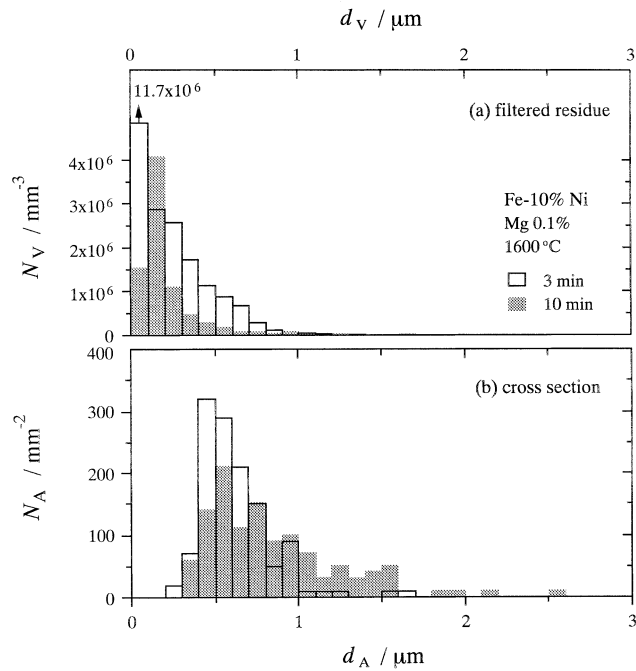


図2 電解抽出後のフィルター (0.05μm) 上の介在物粒径分布 (a) およびメタル研磨面上の介在物粒径分布 (b)

0.1μm以下の微細MgO粒子の個数、分布、分散を高精度で観察することにより、これらの粒子の生因(一次、二次)を明らかにすることが可能であり、今後の重要な研究課題である。

スピネル粒子を微細分散させる方法として、Mg添加後MgO粒子をAlと反応させる方法(Mg→Al)とAl添加後Al₂O₃粒子をMgと反応させる方法(Al→Mg)が考えられる。熱力学的には、図3に示したFe-10%Ni-Mg-Al-O系の相安定図¹³⁾中のスピネル(MA)領域にsol. Mgおよびsol. Al濃度を制御する必要がある。図から、Al濃度よりもMg濃度を極めて狭い範囲(0.1~1 ppm)に制御しなければならないことがわかる。図3の上表に示したそれぞれの実験後のsol. Mg、sol. Al濃度を下図中に、また、粒子の組成を図4に与える。Mg添加量が多い場合(Nos. 1~4)、Al→Mg添加ではAl₂O₃粒子は3 min以内でMgOとなっている。Mg添加量が少ない場合(Nos. 1'~4')、スピネル組成の粒子の他にAl₂O₃/スピネル、MgO/スピネル、MgO、Al₂O₃の各粒子が存在するが、時間と共に変化している。

Mg→AlあるいはAl→Mg添加後、3 min保持した実験で得られたMgO粒子とそれ以外のMgO-Al₂O₃粒子の粒径分布を図5 (b)、(c)に示す。Al→Mg添加では粒子個数が少なく、大きい粒子が存在している。粒子の形状を示す因子としてPM/A (=PM²/(4π・Area)、PM:粒子の周囲長、Area:粒子の断面積)の累積分布(%)を図5 (a)に与える。Al→Mg添加では球状粒子の他に凹凸のあるMgO、MgO-Al₂O₃系が多いことが明らかである。これらの結果から、ス

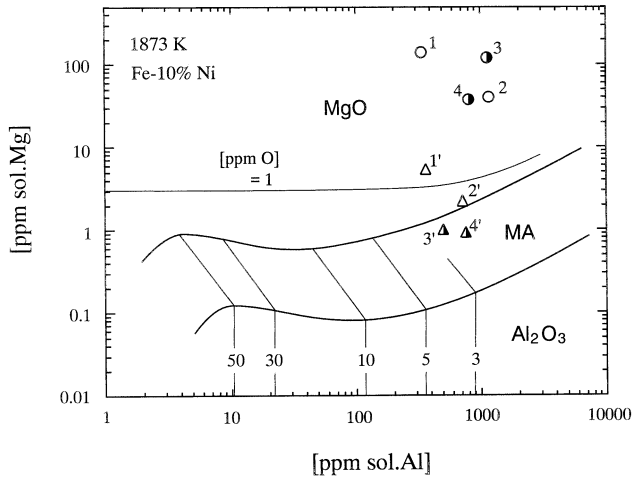
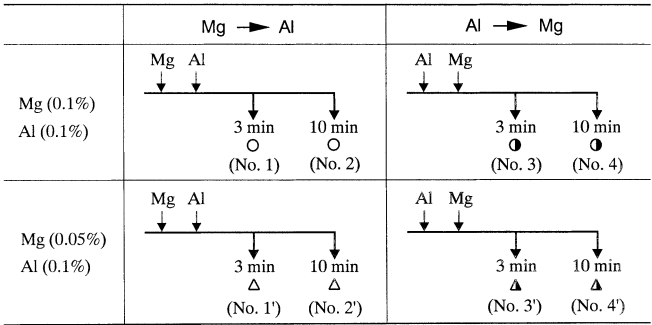


図3 Fe-10%Ni-Mg-Al-O系相安定図

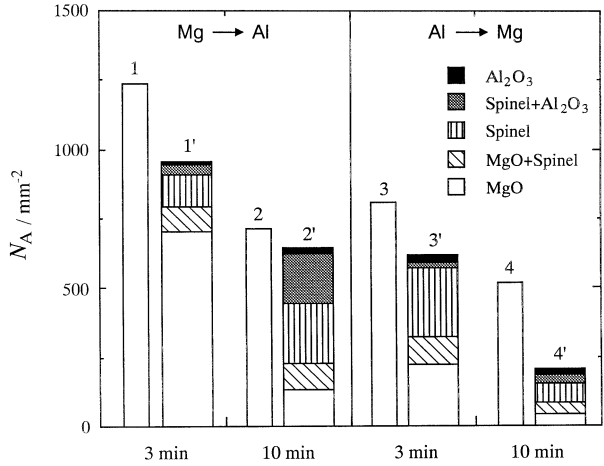


図4 MgおよびAlの添加順序と粒子数および組成

ピネル粒子を分散させるためにはMg添加量を制御してMg→Alの順で添加する方法を用いるべきであることがわかるが、すべての粒子をスピネル組成にすることは難しい。凝固組織とMgO、スピネル粒子の存在位置を調べたところ、これらの粒子は均一に分散していた。

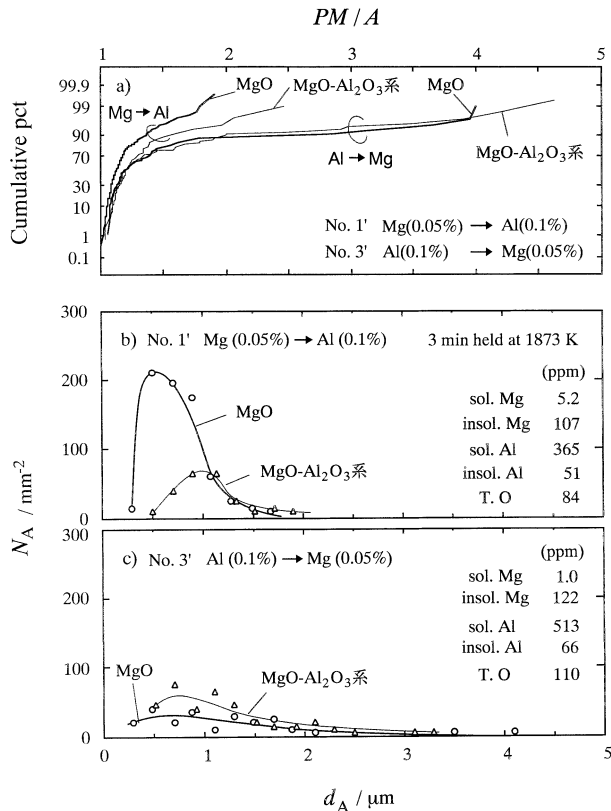
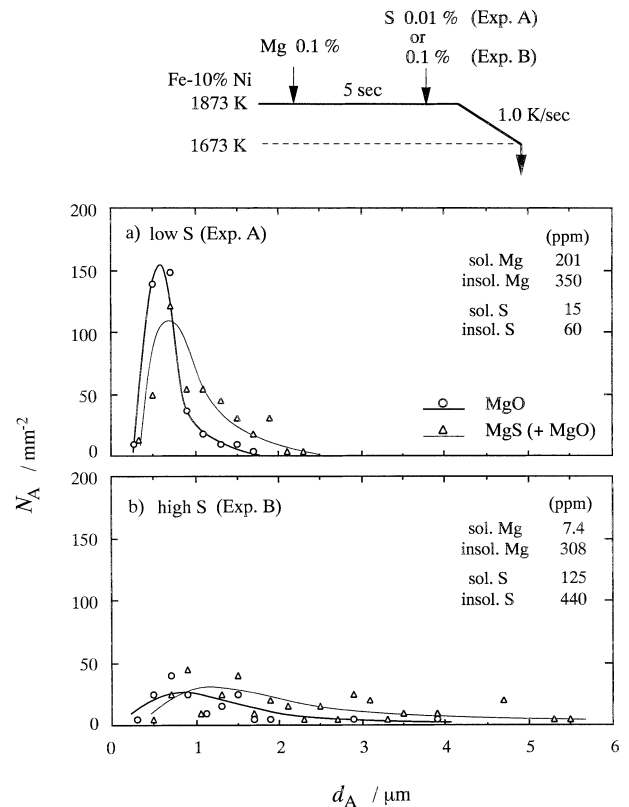
図5 MgO、MgO-Al₂O₃系粒子の粒径分布と形状因子 (PM/A) の累積分布

図6 分散MgO粒子上に晶析出した粒子の粒径分布

3 MgO粒子利用によるMgS晶析出挙動

MgO 粒子を利用してTiNを微細に分散させようとする場合、 MgO はTiNの晶析出にとって化学的に不活性化合物として取り扱うことができるので、 MgO/TiN 間の格子整合性、 MgO/TiN /溶鉄相間の界面エネルギー(ぬれ角)について検討すればよいことになる¹⁴⁾。しかし、 MgO 粒子上に MgS を晶析出させる場合には各温度でのFe-Mg-S-O系の相平衡を考えなければならない。

Mg脱酸して MgO 粒子 ($N_A = 1800 \text{ mm}^{-2}$, sol. Mg = 120 ppm) を分散させた後、図6の上図に示す実験方法によりSを添加 (Exps. A, B) して1.0 K/sで1673 Kまで冷却し急冷する実験を行った。図6の下図に MgO と $MgS (+MgO)$ 粒子の粒径分布を示す。S濃度が高い実験 (Exp. B、図6 (b)) では N_A は小さく、大きい粒子が存在する。凝固偏析domain内の MgO 、 $MgS (+MgO)$ 粒子の分布を固相率 f_s に対して図示した結果を図7に与える。 $f_s = 0$ は凝固が開始する時、 $f_s = 1$ は凝固が終了する時に対応する。sol. S濃度が増加するにつれて $MgS (+MgO)$ 粒子はデンドライトの最終凝固部にpushingされている。1% Mnを含む実験においてもS濃度が高い場合、 MgO 、 $MgS (+MgO)$ 、(Mg, Mn) S (+ MgO)、 MnS 粒子が認められ、これらは最終凝固部にpush-

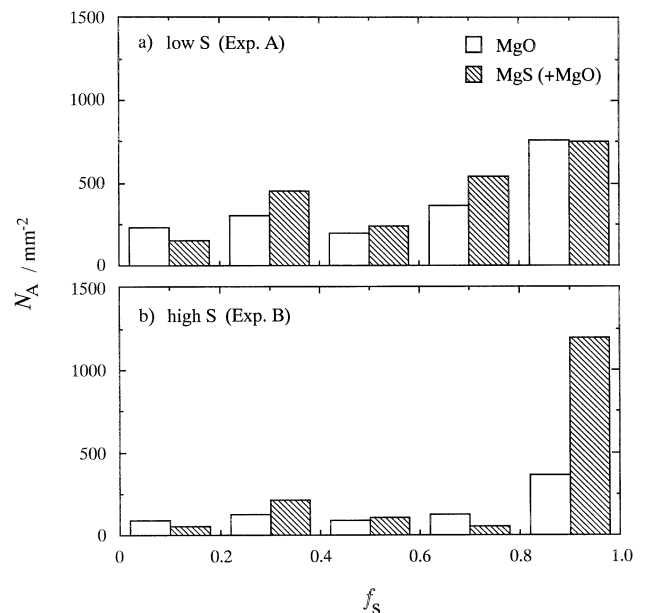


図7 凝固偏析domain内のMgO、MgS (+MgO) 粒子の分布

ing されていた。

図8に示すFe-10%Ni-Mg-S系相安定図上に実験A、Bの晶析出経路を矢印で示す。白三角、白丸印の各点は MgO 粒子が存在している状態でSを添加した直後のsol. S、sol. Mg濃度である。黒三角、黒丸印の各点は1673 Kまで冷却後急冷した試料中のsol. S、sol. Mg濃度である。これらの点は

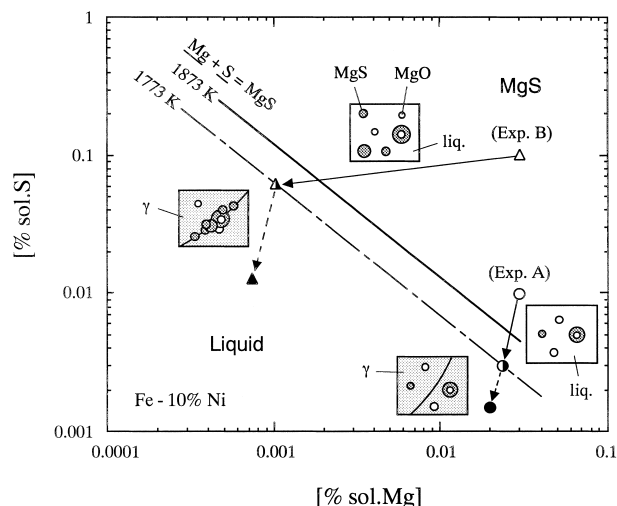


図8 Fe-10%Ni-Mg-S系相安定図上での晶析出経路

1673 Kの $\text{Mg} + \text{S} = \text{MgS}$ 平衡の線より上にあることから、過飽和状態にある。S添加量が少ない実験Aでは、冷却凝固過程でMgSおよびMgOを不均質核としてMgSが晶出し、さらに γ 相中에서도析出する。これらの析出物は図7(a)で示したように、ほぼ均一に分散されている。一方、S添加量が多い実験Bでは、凝固開始前までに晶出したMgS、MgS(+MgO)粒子は溶鉄中に均一に分散されているが、凝固中に図7(b)に示すようにpushingされる。さらに凝固後の γ 相中でこれらの粒子を不均質核として析出する。

4 おわりに

微細粒子の体積分率は小さいが、大きい粒子と比べて個数は極めて大きい。結晶粒のピン止め、粒内フェライトの変態核として作用する粒子の粒径(最小径、最大径)について、さらに、破壊起点となる粒子の最大径について、実験的に明らかにする必要がある。酸化物を不均質核として硫化物を晶出させる実験において、S濃度の高い場合、粒子が最終凝固部にpushingされた。この現象については、界面活性元素による粒子/溶鉄間の界面エネルギーの低下の面から検討することが重要であると考えられる。

最後になりましたが、これまでの研究を支えて下さいまし

た多くの共同研究者に厚く御礼申し上げます。本稿に用いた未発表のデータの使用を許可くださった共同研究者の井上亮助教授、太田裕己助手に深く感謝します。

参考文献

- 1) P. J. Guichelaar, P. K. Trojan, T. McCluhan and R. A. Flinn : Met. Trans., 2 (1971), 3305.
- 2) E. Schürmann and R. Schmid : Arch. Eisenhüttenwes., 46 (1975), 773.
- 3) Yu. A. Ageev and S. A. Archugov : Soviet Metallurgy, 3 (1984), 72.
- 4) D. L. Sponseller and R. A. Flinn : Trans. Metall. Soc. AIME, 230 (1964), 876.
- 5) D. J. Wilson, J. J. de Bardillo and E. Snape : ISS. Electric Arc Furnace Proc., 33 (1975), 196.
- 6) S. K. Saxena : Proc. 40th Ann. World Conf. on "Magnesium", ed. by A.M. McLean, International Magnesium Association, Tronto, (1983), 70.
- 7) E. T. R. Jones and J. L. Batham : ISS Steelmaking Proc., 72 (1989), 537.
- 8) K. Sakata and H. Suito : Metall. Mater. Trans. A, 31A (2000), 1213.
- 9) 藤村浩志, 柘植信二, 小溝裕一, 西沢泰二 : 鉄と鋼, 87 (2001), 29.
- 10) 常陰典正, 小林一博, 椿野晴繁 : CAMP-ISIJ, 13 (2000), 1242.
- 11) K. Sakata and H. Suito : Metall. Mater. Trans. B, 30B (1999), 1053.
- 12) A. Karasev and H. Suito : Metall. Mater. Trans. B, 30B (1999), 249; 259.
- 13) H. Ohta and H. Suito : Metall. Mater. Trans. B, 28B (1997), 1131.
- 14) G. V. Pervushin and H. Suito : ISIJ Int., 41 (2001), 748.

(2002年4月15日受付)