



私の論文

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

高合金鋼溶製工程における 非金属介在物の生成予測*

Prediction of Nonmetallic Inclusion Formation in
High Alloy Steel Production Process

佐藤奈翁也 日立金属(株)
安来工場 技術部
技師
Naoya Satoh

1 はじめに

このたび、2019年に卓越論文賞に選出して頂いた論文『Fe-40mass%Ni-5mass%Cr合金溶製工程における非金属介在物の生成予測』について紹介する機会をいただき感謝致します。この論文は鉄と鋼, 95, (2009) 827. に掲載されたものです。このような素晴らしい賞を受賞することができたのは、共著者である社内の協力者はもとより、当時東北大学で多大にご助言頂いた三木貴博先生、日野光元先生のおかげであり、この場をお借りし、改めてお礼申し上げたいと思います。先生方には2020年の卓越論文賞の表彰式でお会いし、直接お礼を申し上げたかったのですが、COVID-19の感染抑制のため表彰式が中止となり、今日まで直接お会いできておりません。共著者をはじめ、学協会活動でまた皆様にお会いできる日を楽しみにしております。

また本執筆に当たり、日野先生には細部に亘って内容に対するご指導を頂きました。今でもご指導頂ける事に重ねて感謝申し上げます。

2 研究の背景

高合金鋼の溶製工程で生成する酸化物等の非金属介在物は、組成を制御することで無害化できる事が知られており¹⁻⁶⁾、当時の私の業務では、Fe-Ni基や、本タイトルにもあるFe-Ni-Cr基合金について、Al, Mg複合脱酸やAl-Si-Mn複合脱酸に関する検討を行い、脱酸平衡の評価や非金属介在物組

成の予測を行っていました。私が本研究に着手した2008年頃では、高合金鋼の脱酸平衡に関して、当時日野先生と三木先生が高合金鋼やNi基等の成分系で報告されていたものの⁷⁻¹²⁾、会社ではもっぱら低合金鋼に適用可能な無限希薄溶液基準のHenry基準の活量を用い、熔融純鉄を溶媒とした低合金鋼について各々の溶質成分濃度の影響をWagnerの展開式を用いて溶鋼中の各成分の活量係数を表していました。そして、既報の相互作用助係数を用いて計算し、脱酸平衡や非金属介在物組成の生成予測が行われていました。しかしながらこれらの計算結果は高合金鋼製造実操業においては、脱酸成分濃度に対する平衡酸素濃度や介在物組成について参考にする程度で、実務的には経験則を重用していました。加えて、弊社のような特殊鋼メーカーで扱う高合金鋼系や高合金系の種類は数多くあり、あらゆる高合金系に対して精度良く考察できる方法が希求されていました。

3 研究のきっかけ

前述のような背景があり、会社で三木先生と日野先生の講演会を開催しました。その際、Figs.1および2に示す、立体的な脱酸平衡関係を示され、説明を受けました。AlおよびMgの脱酸平衡関係が、溶媒成分FeおよびNi合金の全組成範囲で表現されており、我々が求めていた、あらゆる合金系における脱酸平衡関係が精度良く計算できるデータベースがそこにあり、非常に有用だと感じました。しかしながらこれらの脱酸平衡関係は、Raoult基準の成分活量係数を全ての溶媒と

* [今回の対象論文]

佐藤奈翁也, 谷口 徹, 三嶋節夫, 岡 照恭, 三木貴博, 日野光元: 「Fe-40 mass%Ni-5 mass%Cr合金溶製工程における非金属介在物の生成予測」鉄と鋼, Vol.95 (2009), No.12, pp.827-836 (第1回卓越論文賞受賞)

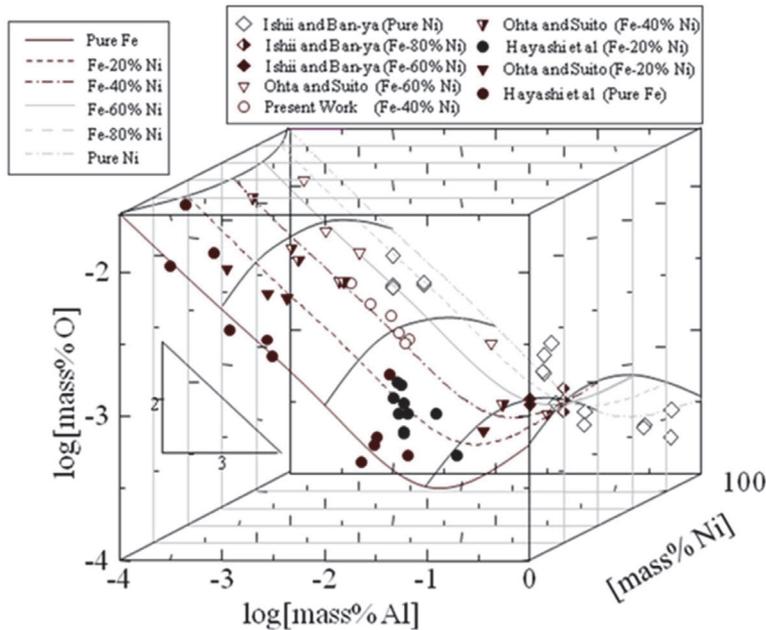


Fig.1 Al deoxidation equilibrium of molten Fe-Ni alloy at 1873K⁹⁾. (Online version in color.)

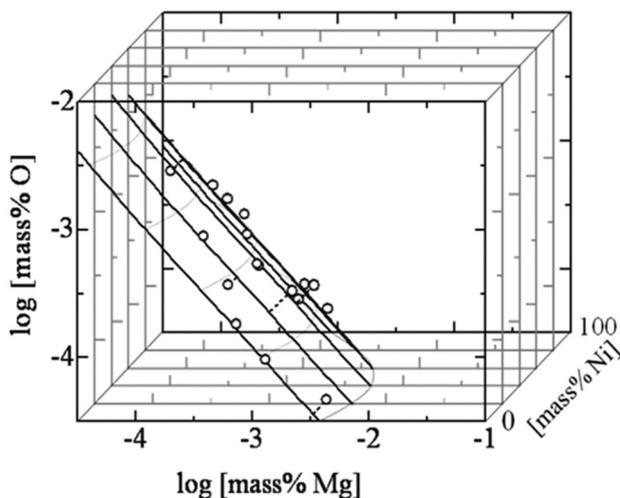


Fig.2 Mg deoxidation equilibrium of molten Fe-Ni alloy at 1873K¹⁰⁾.

溶質元素を含む全構成成分の濃度の多項式で表わす Redlich-Kister型のパラメータで表して計算されていたましたが、正直、当時私はどのような物理化学的な意味をもった項で計算がなされているのか内容が全く理解できませんでした。このような機会があってから数か月後、会社から私に対して「社内で製造している高合金の脱酸平衡や介在物組成制御技術レベルを向上するよう、この手法を習得してこい」ということで、私は運よく東北大学へ行く機会を得ることができました。当時、私には研究内容についていけるか不安しかなく、実際、本論文が投稿に至るまでには何度も先生達による添削

と修正を繰り返し、本当に投稿に至るのか疑いたくなるほど先が見えず非常に苦しかった事を思い出します。今となっては大変ありがたい経験をさせて頂いたと感謝しております。

4 論文の概要

本研究では、蛍光表示管用フレーム材Fe-40mass%Ni-5mass%Cr合金の介在物組成の制御を検討しました。介在物組成の詳細については後述します。この合金系のAl、Mg脱酸平衡について、以下の3種類の計算方法を用いて検討しました。概要はTable1にまとめて示しました。

- 1) 先ず、従来から広く用いられている方法で考察しました。すなわち、溶存元素の活量はHenry基準の活量を用い、脱酸平衡を評価しました。活量係数をWagnerの展開式で表し、これまで報告されているHenry基準の相互作用助係数を用いて評価しました。脱酸反応の平衡定数についても溶媒を純鉄と考えるHenry基準の活量値を用いた報告値を引用しました。
- 2) 脱酸元素の活量はRaoult基準の活量を用い、酸素の活量基準は大気圧下で純酸素と平衡する溶存酸素状態を1と定義、すなわち $a_O = P_{O_2}^{1/2}$ と定義し、脱酸平衡を評価しました。すなわち脱酸元素と酸素ガスから純脱酸生成物生成反応の自由エネルギー変化を用いて平衡定数を算出し、これを本研究における脱酸平衡値と定義しました。ここではこれまで報告されているRedlich-Kisterパラメータを用いて活量係数をMiki-Hinoの展開式¹³⁾で表しました。

Table1 Activity used in this study

	Case①	Case②	Case③
Standard State of Components' Activity	Henrian	Raoultian	Henrian
Interaction Coefficient's Formalism	Wagner's Formalism (until second order terms)	Miki-Hino's Formalism (until fourth order terms)	Wagner's Formalism (until second order terms)
Thermodynamic Parameters	e and r : Reported values	Ω : Reported values	e and r : Calculated based on Redlich-Kister parameters Ω .
Oxide Formation Free Energy ΔG_f° (or Equilibrium Constant K)	Reported values	Reported values	Estimated from Redlich-Kister parameters Ω .

最後に、計算方法は基本的には上述の1)と同じですが、1次、2次の相互作用助係数は1)と異なり、全てRedlich-Kisterパラメータとの関係式¹³⁾から変換して算出しました。脱酸反応の平衡定数は、Raoult基準からHenry基準(1mass%基準)へ変更する際の、脱酸元素および酸素の溶鉄への溶解反応の自由エネルギー変化を用い、計算方法2)で定義したRaoult基準の酸化物生成自由エネルギー変化から、Henry基準の平衡定数を求めました。ここで、脱酸元素および酸素の溶鉄への溶解反応の自由エネルギー変化 ΔG_M は、まず、既報のRedlich-Kisterパラメータと無限希薄状態での活量係数 γ_M° との関係式から γ_M° を算出し、次にその γ_M° と溶解反応の自由エネルギー変化 ΔG_M との関係式から、 ΔG_M を算出しました。

4.1 Redlich-Kisterパラメータを用いて表した活量係数の一般式化

Table1に示しましたCase②を計算するに当たり、本研究ではまず、Redlich-Kisterパラメータを用いて表した活量係数について、一般式化しました。下に示す式(1)がその一般式化して表した活量係数、Miki-Hinoの展開式であり¹³⁾、結果的には比較的シンプルな形になりました。

$$\begin{aligned}
 RT \ln \gamma_n = & \sum_{i=1}^{n-1} \left\{ X_i (1 - X_n)^0 \Omega_{i-n} + X_i (X_i - 2X_n - 2X_i X_n + 2X_n^2)^1 \Omega_{i-n} \right\} \\
 & - X_1 \sum_{i=2}^{n-1} \left\{ X_i^0 \Omega_{1-i} + 2X_i (X_1 - X_i)^1 \Omega_{1-i} \right\} \\
 & - X_2 \sum_{i=3}^{n-1} \left\{ X_i^0 \Omega_{2-i} + 2X_i (X_2 - X_i)^1 \Omega_{2-i} \right\} \\
 & - X_3 \sum_{i=4}^{n-1} \left\{ X_i^0 \Omega_{3-i} + 2X_i (X_3 - X_i)^1 \Omega_{3-i} \right\} \\
 & - X_{n-3} \sum_{i=n-2}^{n-1} \left\{ X_i^0 \Omega_{(n-3)-i} + 2X_i (X_{n-3} - X_i)^1 \Omega_{(n-3)-i} \right\} \\
 & - X_{n-2} \left\{ X_{n-1}^0 \Omega_{(n-2)-(n-1)} + 2X_{n-1} (X_{n-2} - X_{n-1})^1 \Omega_{(n-2)-(n-1)} \right\} \\
 & - 2X_1 X_2 X_3^0 \Omega_{1-2-3} - 3X_1^2 X_2 X_3^1 \Omega_{1-2-3} - 3X_1 X_2^2 X_3^1 \Omega_{1-2-3} \\
 & - 3X_1 X_2 X_3^2 \Omega_{1-2-3} + \Delta G_{fus,n}^\circ
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

当時、様々な高合金系について研究を進める事を共著者と共に計画しておりましたので、容易に多成分系へ展開できる事が必要でした。シンプルな形に一般式化できた事により、本論文は元より、その後の研究を進める上でも大いに助けられました。

4.2 評価結果

Figs.3-5に、Table1に示したモデルに基づいた各溶質成分の活量基準に基づいた溶質脱酸元素と酸素の活量係数を用い

て作図した Al_2O_3 , MgO および $Spinel$ の相安定図を示します。各相安定図には、溶媒 Fe 中の溶質 Ni , Cr 合金成分組成の影響が分かり易いように Fe 、 $Fe-40mass\%Ni$ 合金および $Fe-40mass\%Ni-5mass\%Cr$ 合金の3鋼種における相境界線を示してあります。

Fig.3に示すHenry基準による活量を用いた計算では、いずれの鋼種系においても Al_2O_3 の安定領域が図中で閉塞しており、特に高 Al ・低 Mg 濃度側では Al 濃度が高い程 Al_2O_3 よりも $MgO \cdot Al_2O_3$ が生成し易いという実操業では考え難い結果となっております。これは、 Al と O 相互作用係数の適用可能な濃度範囲を超えて熱力学計算を行ったためです。これに対して脱酸素素と酸素の活量係数をRedlich-Kister型多項式のパラメータと相互関係式を用いてパラメータから変換しRaoult基準の活量値を計算したFig.4では、何れの鋼種でも Mg と Al 濃度の対数間の関係が直線で表現されており、 Al_2O_3 の安定領域が閉塞することはありませんでした。これは、Redlich-KisterパラメータがFig.3で適用したHenry基準の相互作用助係数よりも広い濃度範囲まで適用できているためです。

相互作用助係数をRedlich-KisterパラメータからHenry基準へ変換し、Raoult基準の酸化物生成自由エネルギーを用いずに、Henry基準の酸化物生成自由エネルギーを用いてHenry基準の活量値を計算したFig.5とFig.4を比較すると、脱酸素素 Al と Mg の濃度に対する各相安定領域については当然のことながら同じ傾向となっています。特に Fe 系では一致しているが、 $Fe-40mass\%Ni$ 合金と $Fe-40mass\%Ni-5mass\%Cr$ 合金とでは、若干の差異があります。この差異は、

Wagnerの展開式とMiki-Hinoの展開式とを対応させる際、Redlich-Kister型多項式における濃度項の3次以上のパラメータをゼロと仮定したかどうかの影響を示したものです。Fig.4が3次以上の項をゼロとせず評価した結果を示しています。

4.3 実操業データと平衡計算結果との比較

本研究では、蛍光表示管用フレーム材 $Fe-40mass\%Ni-5mass\%Cr$ 合金で問題となります、最終製品の表面キズの抑

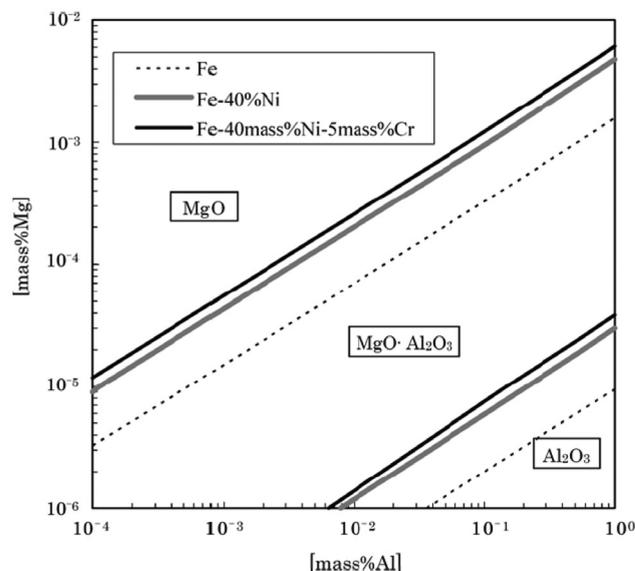


Fig.4 Phase stability diagram of MgO , $MgO \cdot Al_2O_3$ and Al_2O_3 in Fe , $Fe-40mass\%Ni$ and $Fe-40mass\%Ni-5mass\%Cr$ systems at $1873K$, where reported Redlich-Kister type parameters Ω are used.

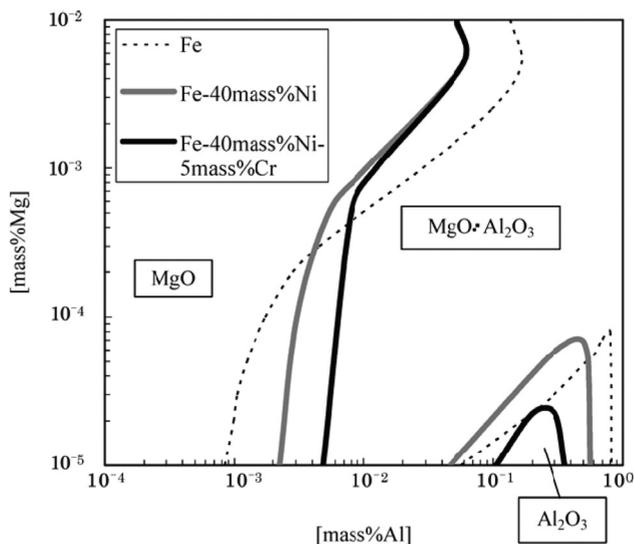


Fig.3 Phase stability diagram of MgO , $MgO \cdot Al_2O_3$ and Al_2O_3 in Fe , $Fe-40mass\%Ni$ and $Fe-40mass\%Ni-5mass\%Cr$ systems at $1873K$, where reported interaction coefficients e and r are used.

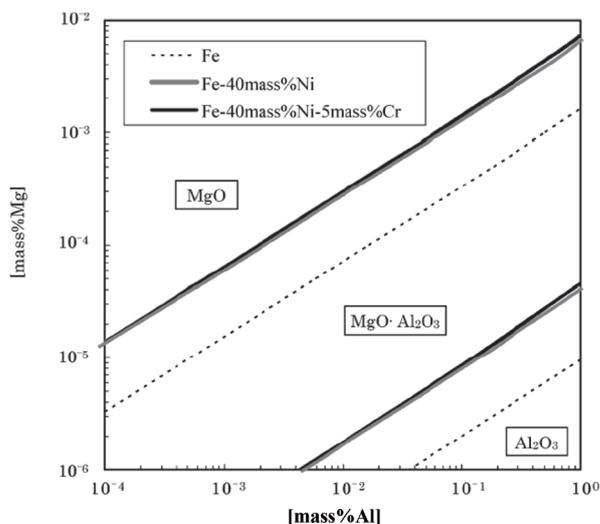


Fig.5 Phase stability diagram of MgO , $MgO \cdot Al_2O_3$ and Al_2O_3 in Fe , $Fe-40mass\%Ni$ and $Fe-40mass\%Ni-5mass\%Cr$ systems at $1873K$, where interaction coefficients e and r are estimated based on by reported Redlich-Kister type parameters Ω .

制を目的として検討を行いました。蛍光表示管用フレーム材の製造工程の一例として弊社では、【アーク炉】-【2次精錬(脱ガス、スラグ精錬)】-【下注ぎ casting】-【分塊圧延】を経て最終的には0.5mm以下の薄板に仕上げ圧延を行います。蛍光表示管用フレーム材溶製工程ではAl, Mgによる強脱酸を行います。品質問題の一つとして、脱酸生成物である非金属介在物に起因する表面疵が挙げられます。この表面疵につきまちは、その組成がMgO系の場合は介在物の大きさが小さく、表面疵を抑制出来ますが、介在物組成がSpinel (MgO・Al₂O₃) の場合には介在物が凝集・大型化し、圧延時に表面の介在物が分断・破砕されて表面疵となる事が分かっていました。これより、蛍光表示管用フレーム材は介在物組成をMgOに制御する事が重要でした。そこで今回、Figs.1-3に示した推定相安定図と比較して、熱力学モデルにより推定した脱酸生成介在物が生産現場での結果と整合しているかどうかを評価しました。実操業データと熱力学的計算結果との比較を行い、その結果に基づいて操業改善を試みました。本研究では表面疵対策前・後の実操業における最終合金成分濃度および出現介在物組成のFig.3とFig.4に示した平衡計算結果と比較してみました。

Figs.3および4中に、表面疵対策前・後の実操業データ中の脱酸元素濃度と、合金鋼中の酸素濃度をプロットしたものをそれぞれFigs.6および7に示します。実操業の酸素濃度については、鑄造直前に酸素センサーで酸素量を測定し、合金組成から熱力学的に計算した酸素の活量係数を用いて算出した平衡溶存酸素濃度と比較しました。

表面疵対策後の実操業データでは安定的にMgOが確認されました。実操業データの介在物組成はFig.6ではあまり一

致せず、Fig.7では熱力学による計算結果と良く一致していました。以上の結果により、高合金系では、Redlich-Kisterパラメータを用いてRaoult基準の活量係数を算出することにより実操業を再現できることが確認できました。

しかしながらFig.7中の熱力学的計算による平衡酸素と実操業で測定した酸素値はやや少々一致していませんでした。実操業で測定した酸素活量は、測定位置が溶鋼表面極近傍であり、スラグや大気の影響で本モデルにより計算した酸素濃度よりも酸素濃度がやや高い傾向にあったと推定しました。

5 本研究に対する今後の期待

本研究で検討しました、Redlich-Kisterパラメータを用いた熱力学的計算では、Fe-40mass%Ni-5mass%Cr合金溶製中の介在物組成を従来よりもより正確に再現する事ができました。この論文発表後には、Fe-16mass%鋼のAl, Mg脱酸¹⁵⁾、Fe-42mass%Ni鋼のAl, Si, Mn脱酸¹⁵⁾、Fe-13mass%Cr鋼のAl, Si, Mn, Ca脱酸¹⁵⁾も検討し、それぞれ本研究で検討した手法を用いた熱力学的計算結果と実操業結果とは良く一致している事を確認しました。これにより、Fe-Ni-Cr合金系では、本研究で用いた、Raoult基準の活量および脱酸反応の自由エネルギー変化を用い、Redlich-Kisterパラメータを用いて活量係数を表すことによって、ほぼ正確に実操業を再現出来るだろうと推定できました。これまでは高合金の構成成分の活量にのみ着目してきましたが、今後は純粋な脱酸生成物が生成する場合だけでなく、スラグ、複合酸化物組成を持つ非金属介在物と平衡する高合金溶製工程での評価も取り扱いたいと計画しており、スラグ、複合酸化物中の各酸化物の活量

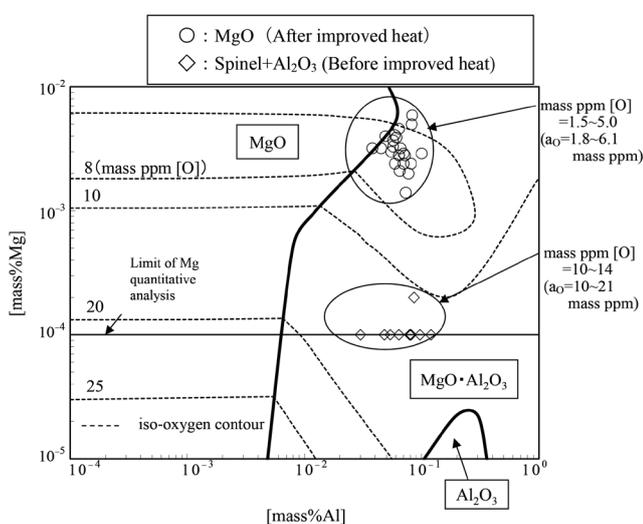


Fig.6 Phase stability diagram of MgO, MgO·Al₂O₃ and Al₂O₃ and iso-oxygen contour lines in Fe-40mass%Ni-5mass%Cr system at 1873K, where reported interaction coefficients e and r are used.

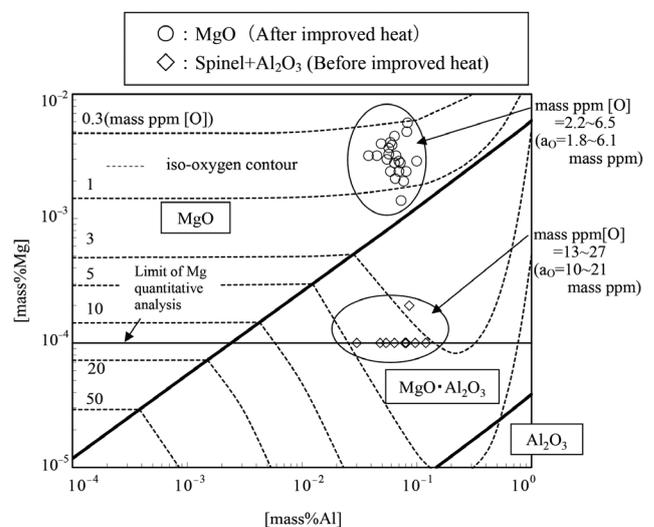


Fig.7 Phase stability diagram of MgO, MgO·Al₂O₃ and Al₂O₃ and iso-oxygen contour lines in Fe-40mass%Ni-5mass%Cr system at 1873K, where Redlich-Kister type parameters Ω are used.

係数も Redlich-Kister パラメータを用いて表すことなどにより、より正確に、高合金溶製工程での反応を定量化できると期待しています。

6 終わりに

私が本研究に着手した当時は、高合金中の非金属介在物組成に関する熱力学的評価精度が上がるだろうという漠然とした思いしかありませんでしたが、結果的には、計算精度の大幅な向上は元より、当時、平衡計算に用いる既報の多くの熱力学パラメータが 1873K (1600°C) 固定の報告値で、溶質成分濃度が低濃度範囲にのみ適用可だったのに対して、ほとんどの熱力学パラメータを温度の関数として表し、幅広い温度・溶媒と溶質成分濃度範囲で平衡計算が出来るという事が実務では大きな助けになりました。今後、溶媒金属成分系の拡張は元より、温度範囲や溶質成分濃度範囲の拡張により、前章で述べた酸化物等の平衡関係の定量化に関して、様々な成分系で計算精度が向上し、製品品質の向上に貢献することを期待しています。

参考文献

- 1) 三村毅：第182-183回西山記念技術講座, (2004), 127.
- 2) 西隆之, 眞目薫：鉄と鋼, 84 (1998), 97.
- 3) G.Okuyama, K.Yamaguchi, S.Takeuchi and K.Sorimachi : ISIJ Int., 40 (2000), 121.
- 4) J.H.Park : Mter. Sci. Eng. A, 472 (2008), 43.
- 5) W.Y.Cha, D.S.Kim, Y.D.Lee and J.J.Pak : ISIJ Int., 44 (2004), 1134.
- 6) 伊藤裕恭, 日野光元, 萬谷志郎：鉄と鋼, 84 (1998), 85.
- 7) T.Miki and M.Hino : ISIJ Int., 44 (2004), 1800.
- 8) T.Miki and M.Hino : ISIJ Int., 45 (2005), 1848.
- 9) A.Hayashi, T.Miki and M.Hino : ISIJ Int., 48 (2008), 1533.
- 10) M.Yonemoto, T.Miki and M.Hino : ISIJ Int., 48 (2008), 755.
- 11) W.Y.Cha, T.Miki, Y.Sasaki and M.Hino : ISIJ Int., 48 (2008), 729.
- 12) S.H.Seok, T.Miki and M.Hino : ISIJ Int., 49 (2009), 1850.
- 13) 佐藤奈翁也, 谷口徹, 三嶋節夫, 岡照恭, 三木貴博, 日野光元：鉄と鋼, 95 (2009), 827.
- 14) H.Ohta and H.Suito : ISIJ Int., 43 (2003), 1301.
- 15) N.Sato and M.Hino : Chemistry Control of Non metallic Inclusions in High Alloy Steel Production Process, International Symposium on Highly Innovative Novel Operations, (2010), 126.

(2021年11月10日受付)