

Si-Mn 脱酸ステンレス鋼における脱酸生成物の安定性

北村信也*¹, 柴田浩幸*¹, 田中智子*²

Stability of Oxide Inclusions in Si-Mn Killed Stainless Steel

BY SHINYA KITAMURA, HIROYUKI SHIBATA AND TOMOKO TANAKA

A composition change in oxide inclusions due to annealing in Si-Mn killed stainless steel was investigated. Using a confocal laser scanning microscope, SiO₂-MnO type oxides observed in bloom disappeared by annealing over 1273 K. According to the thermodynamic calculation, SiO₂-MnO type oxides which are stable in molten steel temperature become unstable in annealing temperature and MnO·Cr₂O₃ type or SiO₂ type oxides become more stable. Also, a solubility of Cr₂O₃ in SiO₂-MnO liquid phase became very small in the annealing temperature. So, it would be possible that Cr₂O₃ containing MnO-SiO₂ type oxide becomes unstable and decomposed to MnO·Cr₂O₃ or SiO₂ type oxides by annealing treatment.

(Received November 30, 2006)

Keywords: stainless steel, oxide, inclusion, silicate, chromite, heat treatment

1 緒言

ステンレス鋼のような高合金鋼では、凝固後や溶体化熱処理時に形成される粗大結晶粒が品質問題となる場合があり、酸化物を利用した組織制御が試みられている [1]。しかし、熱処理で析出させる炭窒化物に比べると、凝固時に晶出した酸化物は粗大で、かつ、存在密度も疎であるという本質的な問題がある。最近、高野ら [2] はオーステナイト系ステンレス鋼を Si-Mn 脱酸した場合、凝固ままでは MnO·SiO₂ 系介在物が観察されるのに対して、溶体化処理後は微細な MnO·Cr₂O₃ 系酸化物が観察されること、及び、この微細酸化物が、高い粒界のピン止め効果を有するため結晶粒を微細化させるという結果を報告している。これは、脱酸生成物そのものを微細分散させようという従来の思想とは異なり、脱酸生成物を利用して組織制御に有効な微細酸化物を再析出させる新たな可能性を示したものである。本研究では、この現象の基である、凝固から溶体化処理にかけての脱酸生成物組成の変化という現象に対して検討した。

2 従来知見

オーステナイト系ステンレス鋼では古くから鋼組成や溶体化により酸化物組成が変わるという報告がある。瀬川ら [3] は Si 脱酸時に、Si 添加量の増加とともに (MnO·Cr₂O₃) 単相 → (MnO·Cr₂O₃) と (MnO·SiO₂) の 2 相 → (MnO·SiO₂) の単相 → (MnO·SiO₂) と (SiO₂) の 2 相 → (SiO₂) の単相と変化すると報告している (Fig.1)。棚橋らは、1873K における SiO₂-MnO-CrO_x 系での液相領域 [4] と、そこでの各成分の活量 [5] を測定し (Fig.2)、下記の 3 つの反応の平衡酸素濃度を計算する

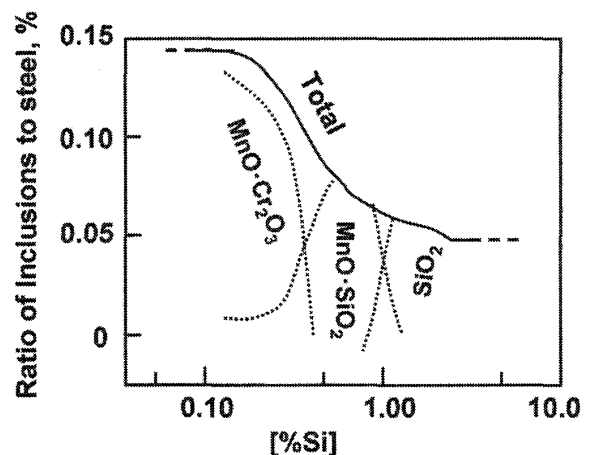


Fig.1 Change of inclusion composition by the content of Si [3].

*¹ 東北大学多元物質科学研究所

*² 東北大学大学院工学研究科

ことで最も安定な酸化物組成を示している。

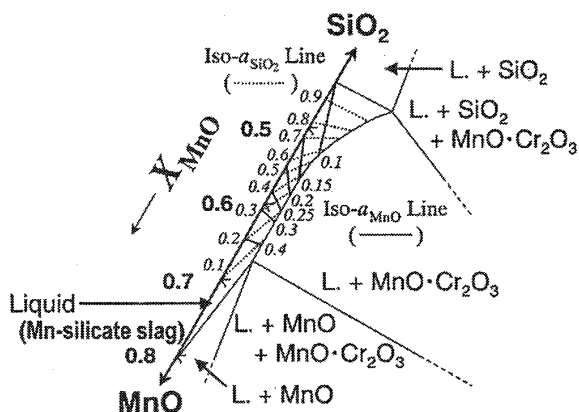


Fig.2 Phase diagram and iso-activity lines of SiO₂-MnO-Cr₂O₃ system at 1873K [4].

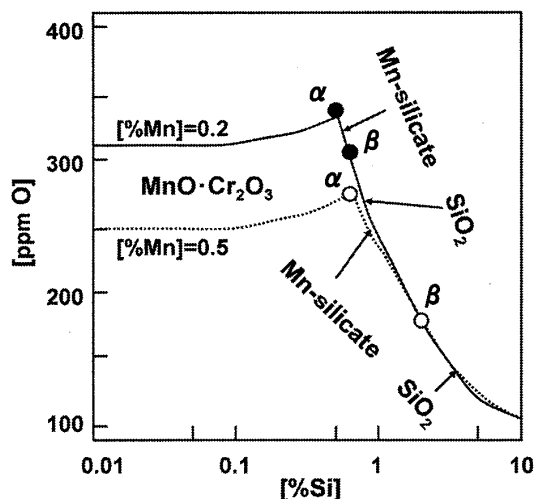


Fig.3 Calculation results of the most stable oxide in each steel [5].

その結果, Fig.3 のように安定組成は鋼の [Si], [Mn] 濃度で変化し, [Si] の増加とともに MnO·Cr₂O₃(s)→MnO·Cr₂O₃(s) と (MnO-SiO₂) の 2 相(図中の α 点)→(MnO-SiO₂)→(MnO-SiO₂) と SiO₂(s) の 2 相(図中の β 点)→SiO₂(S) と変化し, 瀬川らの観察結果と良く一致するとしている。また, [Mn] が低くなると (MnO-SiO₂) が溶鋼との平衡相として現れなくなり, その限界は 0.16~0.18% であるとしている。

一方, 高橋ら [6] は詳細な実験によりクロマイト系 (MnO·Cr₂O₃ 系) からシリケート系 (MnO-SiO₂ 系) へ変わる条件を Fig.4 のように整理している。これより, 低 [Si], 低 [Mn] の領域では MnO·Cr₂O₃ 系が安定であり, また, 凝固ままよりも 1473K に加熱した方が MnO·Cr₂O₃ 系の安定領域が広がることがわかる。

これらの知見を整理すると, (1) 鋼組成 ([Si], [Mn]) のより安定酸化物組成が種々に変化する。(2)(MnO-SiO₂) 相の安定組成は狭く, 凝固ままが急冷により溶鋼時の状態を維持していると考ええると低温では MnO·Cr₂O₃ 系の方がより安定である。ことになる。

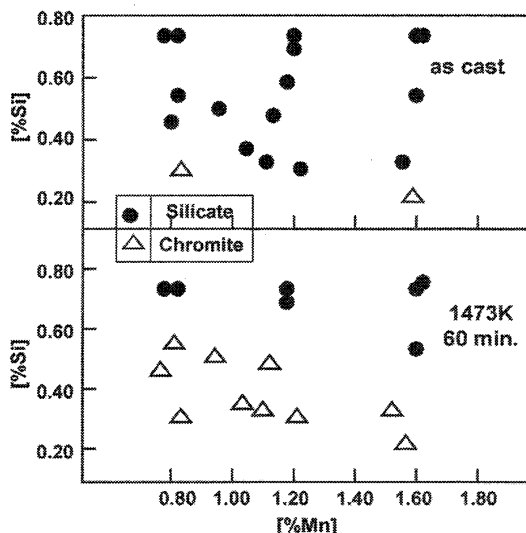


Fig.4 Change of oxide composition by heat treatment [6].

3 共晶点レーザー顕微鏡による観察

上記の知見を確認するため、共晶点レーザー顕微鏡により実铸件の観察を試みた。試料は新日鐵住金ステンレス(株)より提供されたブルームの表層から切り出したもので鋼組成を Table1 に示す。試料を精製アルゴンガス及び Ar-10%H₂ ガス雰囲気中で、昇温速度 100K/min で 1487K まで加熱し 10min 保持後、電源を切り急冷した。結果を Fig.5 に示すが、室温で小さな点状に見えていた介在物が 1273K 以上で消え始め 1473 K では観察されなくなった。試験前後の試料を SEM 観察したが、as cast では 1~2 μ m のマンガンシリケート系酸化物が観察されたが、試験後の試料には酸化物は観察できなかった。

Table1 Chemical composition of sample(mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N	Al	O	Ca
0.010	0.27	0.64	0.026	0.0017	9.48	17.36	0.11	3.09	0.021	0.003	0.0052	0.0002

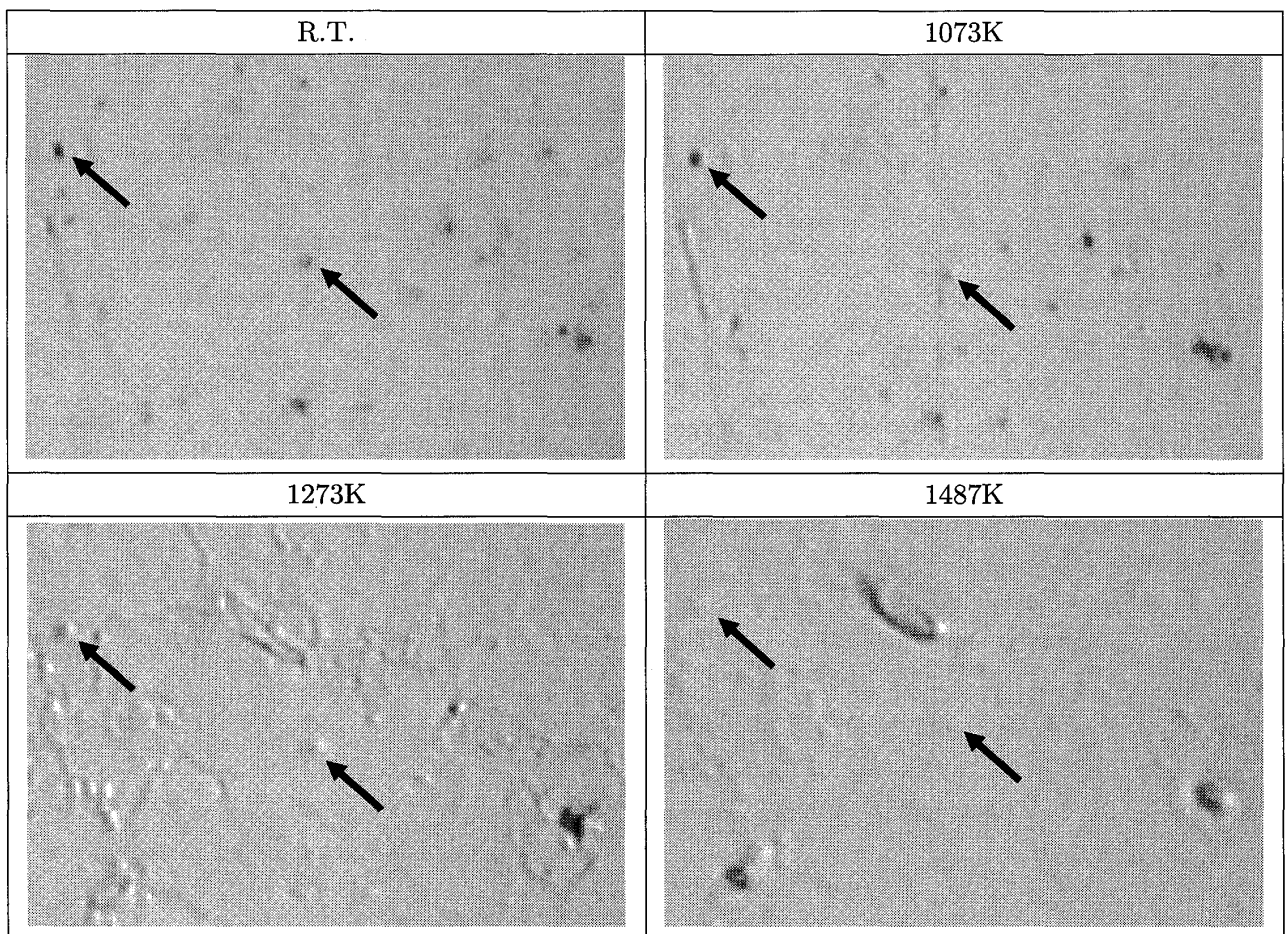


Fig.5 Observation results by confocal scanning laser microscope.

—
10 μ m

これは、高野ら [2] や高橋ら [6] が示した、加熱によりマンガンシリケート系酸化物が無くなるという現象を動的に観察した事になるが、高橋らが示したマンガンクロメート系酸化物は観察できなかった。高橋らは全酸素濃度が数 100ppm と高いため比較的大きな酸化物が見られたのに対して、本実験で用いた試料は 50ppm 程度と低いため、析出した酸化物が極めて微細であった可能性もある。同様の低酸素濃度であった高野らも 1 μ m 以下の酸化物を評価している。

4 溶鋼での酸化物の安定性に関する考察

棚橋らの知見に準拠して酸化物の安定性について検討した。つまり、(1) 式の ΔG^0 を棚橋らの測定値 [7] を用い (棚橋らの知見に基づき 1523K から 1873K までの温度依存性はないとした。), $MnO \cdot Cr_2O_3$ が生成する反応で平衡する酸素活量を計算し、純粋な $SiO_2(S), MnO(S)$ が生成する反応で平衡する酸素活量は (2), (3) 式で計算した。 ($MnO \cdot SiO_2$) が生成する反応は (4), (5) 式における各酸化物の活量を棚橋らの測定値 [4] を用い計算した。具体的には、Fig.2 に示された ($MnO \cdot SiO_2$) 液相領域で $MnO \cdot Cr_2O_3$ が飽和している線上の活量が Fig.6 のように測定されているため、これを (6), (7) 式で表し、(8) 式で定義した X を種々変更させて (4), (5) 式で平衡する酸素活量を計算した。この結果、両者が一致する X をもって平衡酸化物組成とし、その時の酸素活量を ($MnO \cdot SiO_2$) との平衡値とした。

$$\begin{aligned}
 [Mn] + [O] &= MnO(l) & (4) \\
 [Si] + 2[O] &= SiO_2(l) & (5) \\
 a_{MnO} &= 4.0999X^2 - 5.5008X + 1.8252 & (6) \\
 a_{SiO_2} &= 15.21X^2 - 9.1984X + 1.3771 & (7) \\
 X &= N_{SiO_2} / (N_{SiO_2} + N_{MnO}) & (8)
 \end{aligned}$$

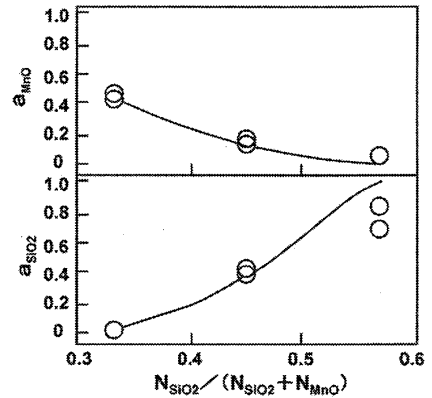


Fig.6 Activities of SiO_2 and MnO in liquid phase [4].

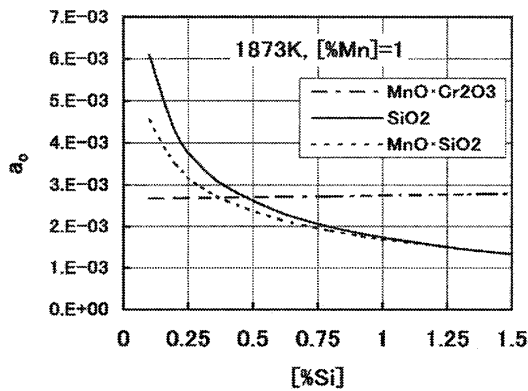


Fig.7 Equilibrium oxygen activity of each deoxidation reaction.

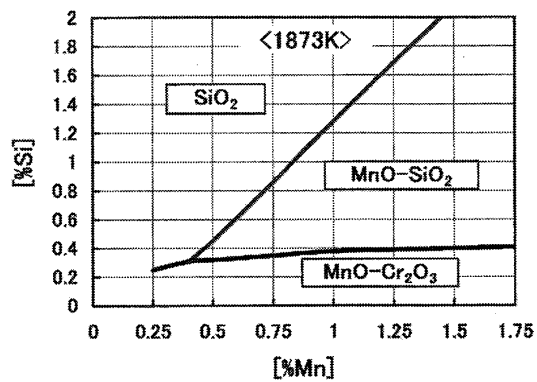


Fig.8 Equilibrium oxide composition at 1873K.

ここで、 N_{SiO_2} 、 N_{MnO} は ($MnO \cdot SiO_2 \cdot Cr_2O_3$) 系液相中の MnO 、 SiO_2 のモル分率である。

1873K, 1%[Mn] の場合の各反応で平衡する酸素活量を Fig.7 に示すが, [%Si] が増加するにつれて最も低い酸素活量を与える酸化物が, $\text{MnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, $(\text{MnO}\text{-}\text{SiO}_2)$ 液相, SiO_2 と変化する. 最も低い酸素活量を与える酸化物を [%Si], [%Mn] の関係で示すと Fig.8 が得られ, $\text{MnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ から $(\text{MnO}\text{-}\text{SiO}_2)$ へ遷移する組成は高橋ら [6] が as cast 材で得た値に近い. また高野らが用いた鋼は [%Si] が 0.4, [%Mn] が 0.7 であるから as cast 材では $(\text{MnO}\text{-}\text{SiO}_2)$ の安定領域と $\text{MnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ の安定領域の境界に位置する.

5 1550K 近傍での酸化物の安定性

4 節の方法により 1550 K 近傍での平衡相を計算するには, $(\text{MnO}\text{-}\text{SiO}_2)$ 液相領域と活量が必要になる. そこで, 低温域での $(\text{MnO}\text{-}\text{SiO}_2)$ 液相領域を確認するための実験を行なった. MnO , Cr_2O_3 , SiO_2 の試薬混合物を白金坩堝で 1873K に加熱し熔融させた後, 所定温度で 24 時間保持しオイル浴へ落下させ急冷した. 得られた試料を EPMA で分析し $(\text{MnO}\text{-}\text{SiO}_2)$ 液相の組成を調査した. その結果, 1673K での液相中の CrO_x は 0.005 モル分率程度であり (1873K では 0.03~0.06 [5]), ほぼ $\text{MnO}\text{-}\text{SiO}_2$ の 2 元系液相と見なせることがわかった. つまり, 溶鋼温度で $(\text{MnO}\text{-}\text{SiO}_2)$ 液相中に溶解して

いた CrO_x は, 1550K 近傍では不定になり, $(\text{MnO}\text{-}\text{SiO}_2)$ 液相とマンガンクロメートに分解する可能性がある事を示している. ところで, $\text{MnO}\text{-}\text{SiO}_2$ 2 元系での活量は Roa ら [8] が求めた 1673K での値を用いることができるため 4 節と同様な方法で計算を試みた. 計算結果を Fig.9 に示すが, 低温になると $(\text{MnO}\text{-}\text{SiO}_2)$ 液相の安定域が低 [%Si] 側に大きく移動するため $(\text{MnO}\text{-}\text{SiO}_2)$ 液相は安定して存在しえなくなっている. 一方, $\text{MnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ の安定域は高 [%Si] 側に若干広がるにすぎない. これは高橋ら [5] が報告しているような, 熱処理することで $\text{MnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ の安定域が大きく高 [%Si] 側に広がる挙動とは異なるものの, 溶鋼で安定であった $(\text{MnO}\text{-}\text{SiO}_2)$ が低温では不安定になり, $\text{MnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 又は SiO_2 に変化する可能性が確認できる. さらに, 平衡酸素濃度は低温ほど低くなるため, 凝固時に固溶していた酸素が, 溶鋼中の酸化物とは異なる組成で新たに析出する事も考えられる.

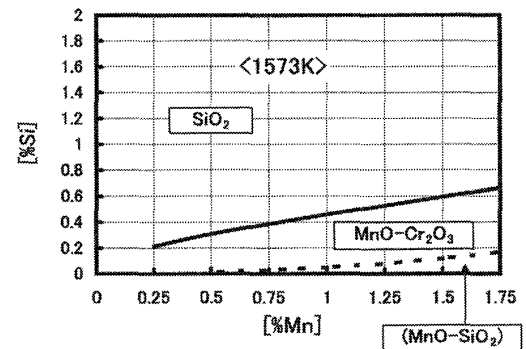


Fig.9 Equilibrium oxide phase at 1573K.

6 結言と今後の課題

Si-Mn 脱酸したステンレス鋼で見られる, 凝固から溶体化処理にかけての脱酸生成物組成の変化という現象に対して検討した.

共晶点レーザー顕微鏡観察により, 加熱によりマンガンシリケート系酸化物が無くなるという現象を動的に観察することができたが, マンガンクロメート系酸化物の析出は観察できなかった.

酸化物の安定性を検討した結果, 溶鋼で安定であった $(\text{MnO}\text{-}\text{SiO}_2)$ が低温では不安定になり, $\text{MnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 又は SiO_2 に変化する可能性が示された.

文献

- [1] 藤村浩志, 柘植信二, 小溝裕一, 西澤泰二. 鉄と鋼, Vol. 87, p. 707, 2001.
- [2] 高野光司, 中尾隆二, 福元成雄, 土山聡宏, 高木節雄. 鉄と鋼, Vol. 89, p. 616, 2003.

- [3] 瀬川清, 中村泰, 福山尚志, 内村光雄. 製鉄研究, Vol. 273, p. 150, 1971.
- [4] 棚橋満, 谷口剛, 粥川友宏, 山内睦文, 藤澤敏治. 鉄と鋼, Vol. 89, p. 1183, 2003.
- [5] M. Tanahashi, N. Furuta, C. Yaauchi, and T. Fujisawa. *ISIJ International*, Vol. 41, p. 1309, 2001.
- [6] 高橋市朗, 栄豊幸, 吉田毅. 鉄と鋼, Vol. 53, p. 165, 1967.
- [7] M. Tanahashi, N. Furuta, T. Taniguchi, C. Yaauchi, and T. Fujisawa. *ISIJ International*, Vol. 43, p. 7, 2003.
- [8] B.K.D.P Rao and D.R. Gaskell. *Metallurgical Trans.B*, Vol. 12B, p. 311, 1981.