

鋼のオキサイドメタラジー

溝 口 庄 三

新日本製鉄(株)製鋼研究センター Ph. D.

はじめに

オキサイドメタラジーという、聞きなれない言葉に戸惑われた方もあると思う。これは材料の性質を左右する析出物を制御するために、脱酸生成物を積極的に利用するという概念を、簡潔に表現したものである。

もともと、鉄鋼材料のアーク溶接において、適当な条件下では、溶接部の金属組織が微細な針状のフェライトとなることが見出された¹⁾²⁾。その針状フェライト生成の核として、適当な組成の酸化物系介在物が有効であることが明らかになったが、その機構については、現在もたいへん興味深い論争が続いている³⁾。この中では、介在物そのものに注目しており、それに付着した他の析出物との複合した役割は重視していない。しかし、これから述べるオキサイドメタラジーはこれとは違って、酸化物系非金属介在物を、他の析出物、例えば、硫化物や炭窒化物の析出にとって必要不可欠な核として利用し、材料の新しい性質を創出しようとする考え方である。そのため、介在物という言葉は意識的に避けた。

しかも、オキサイドを強調するのは、脱酸生成物がより低温の冶金現象に関与することを表現したいためであり、硫化物や炭窒化物、あるいは、鉄の相変態と脱酸生成物の関係までも、この研究領域に含んでいることに注意していただきたい。ターミノロジーはさておき、ここでは、最近の興味ある側面を紹介する。

材質と脱酸生成物

一般にオーステナイトの粒内に微細なフェライトを析出させると靱性が向上する。元来、フェライトは旧オーステナイトの粒界から生成し、方向性を持って成長しやすい。この状態では、破壊のクラックも容易に伝播し靱性が悪化する。これを防止するためには、オーステナイト粒のサイズを小さくするか、粒内に新たに多数のフェライトを生成させれば良い。適当な脱酸生成物粒子は、明らかにその促進効果があった。

この場合、微細なフェライト組織の生成、つまり、粒内での γ/α 変態促進機構については、いくつかの説があるが、脱酸生成物粒子の上に析出した MnS や窒化物が関与していることは明らかである⁴⁾。

以上の観点から、MnS や他の析出物の核としての、脱酸生成物粒子の適正条件を調べることが必要である。つまり、脱酸から凝固過程に至るプロセス研究、すなわち、製鋼工程におけるオキサイドメタラジーの研究が重要である。

製鋼工程におけるオキサイドメタラジー

この研究の具体的な目標は、材質制御に必要な脱酸生成物粒子の性質とそのサイズ分布、空間分布を明らかにすることである。全体像は以下のようになる⁵⁾。

(1)脱酸条件：脱酸元素の種類、添加順序、添加時期、添加前の溶鋼組成、温度、鎮静時間

(2) casting 条件： casting 方法、スーパーヒート、凝固速度、冷却速度、溶鋼流動条件、偏析防止条件

(3)凝固後の加工熱処理条件：冷却速度、温度履歴、加工条件

以上の要因の適正範囲は、目的とする性質の材料ごとに異なるものであり、非常にバラエティに富んだ研究である。まだ、始まったばかりであり、一部分しか明らかなでないが、脱酸生成物粒子が MnS の析出核になっていることを示す、興味ある結果が得られている。

まず、脱酸元素として、Al, Ti, Zr その他の比較をした⁶⁾。鋼種は低炭素鋼であり、Si-Mn 脱酸後に上記の強脱酸元素をそれぞれ単独に添加し、るつぽ内で冷却した。その結果、MnS の析出にとって、Al より Zr の方が好ましかった。その後の研究はさらに興味ある結果をもたらした。つまり、MnS の析出には Mn シリケート⁷⁾ や Mn アルミネートが好ましいこと、Zr の効果は直接的ではなく、これら複合酸化物を微細に分散させる間接的効果であることが分かった⁵⁾。したがって、過大な量の添加により Mn シリケートがすべて還元されて消滅してしまうと、MnS の析出は阻害される⁷⁾。その最適範囲は、複合脱酸平衡論と速度論である程度予測でき、Al より Ti や Zr の方が適していることが説明できる⁵⁾。

それではなぜ Mn 系複合酸化物が、MnS の析出核、ひいては、フェライトの生成核として有利なのか？

一つの仮説として図 1 で説明する。適当な Mn シリケートは、MnS の析出開始温度（低炭素鋼では約 1673 K）で液体であり、Mn と S を溶解している。温度低下と共に溶解度が下がり MnS が晶出する。その場合、酸化物と硫化物の濡れ性が適していれば、硫化物粒子は酸化物粒子の表面に排出させる。さらに温度が低下し、オーステナイト中の Mn と S の溶解度も下がり過飽和状態になって、MnS は先のエンブリオの上に析出する。その後の成長は、主としてオーステナイト中の Mn の拡散で律速され、計算上は周囲に Mn 濃度の低い拡散境界層ができる。Mn はオーステナイト安定化元素であるから、この部分の A_{r3} 変態温度が上昇してフェライト生成核として有効になる⁶⁾。実際、MnS は球状の Mn 系脱酸生成物粒子の表面に多数付着しており、Al や Zr

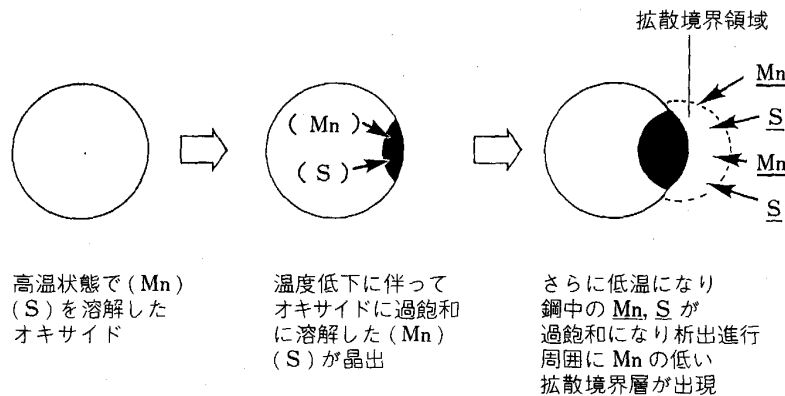


図 1 オキシライドを核とした MnS の析出機構仮説

系の角状の脱酸生成物粒子の表面には非常に少ない⁷⁾。

しかし、もっと一般的にある脱酸生成物粒子が、他の析出物の核として働くかどうかについて、酸化物粒子そのものの物理的な性質、例えば陽イオン空孔による拡散性等に注目した説明も考えられている⁴⁾。その他、脱酸生成物粒子のサイズにもやはり適正範囲があり、多数、均一に分布しなければならないこと⁸⁾、あるいは、粒界の変態促進作用を抑えること、例えば、B 添加等⁴⁾の十分条件も整えなければならない。

いずれにしても、鋼のオキシライドメタラジーは、まだまだ研究課題が多い。メカニズムの解明もさることながら、適正条件を明らかにするためには、もっと新しい事実が必要である。

今後の展望

一次脱酸反応については、多元系の複合脱酸平衡と酸化物系平衡状態図や、脱酸反応の速度論の研究が不十分である。二次脱酸反応については、凝固過程での物理化学的变化の解明であり、さらに、MnS 生成反応としては、

核生成と成長の機構の解明が望まれる。

酸化物系非金属介在物は、条件によっては有効に使えることが分かった。さらに広範囲な実用的可能性を秘めており、今後の発展が期待される。

文 献

- 1) R. E. DOLBY: Weld. Inst. Res. Rep., No. 14/1976/M (1976)
- 2) 伊藤慶典, 中西睦男: The Sumitomo Search, 15 (1976), p. 42
- 3) D. J. ABSON: Welding in the World, 27 (1989) 3/4, p. 11
- 4) J. TAKAMURA and S. MIZOGUCHI: Proc. 6th IISC, 1 (1990), p. 591
- 5) S. MIZOGUCHI and J. TAKAMURA: Proc. 6th IISC, 1 (1990), p. 598
- 6) 上島良之, 湯山英俊, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 75 (1989), p. 501
- 7) T. SAWAI, M. WAKOH, Y. UESHIMA and S. MIZOGUCHI: Proc. 6th IISC, 1 (1990), p. 605
- 8) S. OGIBAYASHI, K. YAMAGUCHI, M. HIRAI, H. GOTO, H. YAMAGUCHI and K. TANAKA: Proc. 6th IISC, 1 (1990), p. 612

