



MnS Precipitation Behavior in MnO-SiO₂ inclusion in Fe-Mn-Si-O-S Alloy System at Solid-liquid Coexistence Temperature

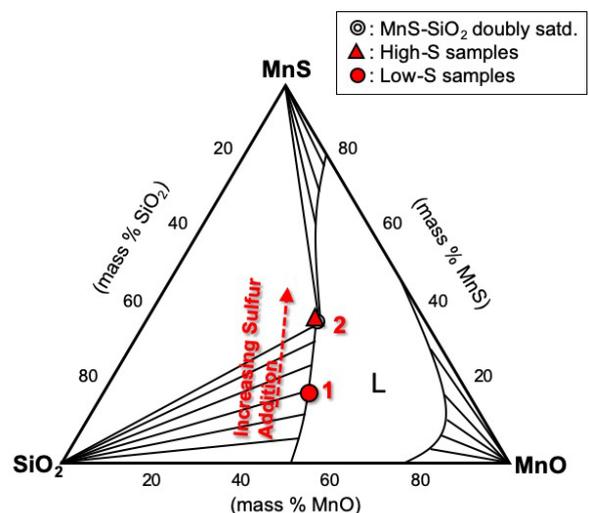
Jonah GAMUTAN^{1)*}, Takahiro MIKI¹⁾ and Tetsuya NAGASAKA¹⁾

1) Department of Metallurgy, Materials Science and Materials Processing,
Graduate School of Engineering, Tohoku University

Abstract: With the emerging significance of creating an acicular ferrite microstructure to provide an optimum set of properties in steel, MnS precipitation behavior on a MnO-SiO₂ inclusion at the solid-liquid coexistence temperature was experimentally investigated and thermodynamically elucidated in this study. Using a direct method of forming inclusions, alloy samples with varying sulfur concentrations [Fe-1.1Mn-0.10Si-0.05O-S (initial mass %); 0.005 to 0.031 initial mass % S] were prepared by holding at the solid-liquid coexistence temperature for 1 hour.

In samples with less than 0.011 mass % sulfur, the formation of a MnO-SiO₂ inclusion with a SiO₂-rich precipitate was observed. Formation of SiO₂ was described as a consequence of silicon enrichment in the liquid phase, which, under appropriate thermodynamic conditions, homogeneously precipitated and later on coalesced with the primary MnO-SiO₂ phase. On the other hand, in samples with more than 0.022 mass % sulfur, heterogeneous precipitation of MnS along the boundary of the primary MnO-SiO₂ inclusion and the alloy matrix was observed. Also, the SiO₂-rich phase was found to disappear with increasing sulfur addition. Since the likelihood of heterogeneous nucleation is higher than homogeneous nucleation, it was assumed that MnS precipitation on the surface of the primary MnO-SiO₂ and prevented the secondary SiO₂-rich inclusion from coalescing with the existing MnO-SiO₂ inclusion. This was also further validated for solute enrichment in the liquid phase, wherein MnS precipitation temperature was found to shift to higher temperatures in alloys with higher sulfur content.

Keywords: MnS precipitation; acicular ferrite; solid-liquid coexistence temperature; microsegregation.



Received on Jun. 10, 2021; Accepted on Aug. 24, 2021; originally published in ISIJ Int., Vol.60, 2020, No.8, pp.1610-1616

* Corresponding author. E-mail: jonah.gamutan@gmail.com, Address: Tohoku University, 6-6-02 Aramaki Aza Aoba Aoba-ku Sendai Miyagi 980-8579



© 2022 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Fe-Mn-Si-O-S 系合金の固液共存状態における
MnO-SiO₂ 系介在物上の MnS 析出挙動Jonah Gamutan¹⁾*・三木 貴博¹⁾・長坂 徹也¹⁾MnS Precipitation Behavior in MnO-SiO₂ inclusion in Fe-Mn-Si-O-S Alloy System at Solid-liquid Coexistence Temperature

Jonah GAMUTAN, Takahiro MIKI and Tetsuya NAGASAKA

1. 背景

非金属介在物の生成は、鋼の延性、強度、耐食性などの特性に有害であると考えられている¹⁻³⁾。しかし、1990年に高村らが凝固中のアシキュラーフェライト組織の不均一核生成サイトとして適切な酸化物系介在物を有効利用する「Oxide Metallurgy」の概念を提案し、非金属介在物への見方が変化した⁴⁾。現在、アシキュラーフェライト組織の体積分率が高い鋼は優れた特性を併せ持つことが一般的に認められている。アシキュラーフェライト組織はオーステナイトからフェライトへの変態中に非金属介在物上で不均一に核生成し、結晶学的に配向性を持たないラスの無秩序な集合をもたらす。これにより、微細粒でかみ合う構造が形成され、合金の劈開亀裂の伝播がより困難になる。したがって、鋼中のアシキュラーフェライト組織の量が増えると、強度と靱性の向上が期待できる⁵⁻¹¹⁾。

アシキュラーフェライト組織の核生成を促進するメカニズムとしては、不均一核生成のための界面エネルギーの低減¹²⁻¹⁵⁾、フェライト核生成を促進するための格子不整合の最小化¹⁶⁾、熱膨張係数の違いに伴う熱ひずみの導入^{17,18)}、および介在物周辺における溶質元素の欠乏が挙げられる¹⁹⁻²³⁾。介在物の中でも複合介在物、特にMnSと酸化物系の複合介在物は、フェライトとの間の小さい不整合歪み、熱膨張係数の大きな差により介在物周囲のマトリックスに働く正の熱応力、およびMnSの析出により生じるMn欠乏部の形成の同時作用によって最も効率的であることが広く認識されている^{5,24)}。

一般に、非金属介在物は、それらの生成のタイミングに従って、一次または二次介在物として分類することができ

る。一次介在物は製鋼温度での脱酸反応時に生成するが、二次介在物は凝固プロセス中に生成する。また、一次介在物は浮上分離によって除去することできるが、二次介在物を除去することはほとんど不可能であり、鋼への有害な影響を最小限に抑えるように設計することしかできない。

Kimらによる先行研究では、Si-MnおよびSi-Mn-Ti脱酸鋼の様々な冷却条件下における一次酸化物系介在物上の二次MnS介在物の析出挙動を調査した^{25,26)}。水冷した試料に対して、炉冷した試料は凝固時間が長く、冷却速度が遅いためMnSの析出がよく見られた。さらに、MnSの析出挙動は、一次酸化物相の組成によって異なることが分かった。一次酸化物相がMnO-SiO₂系の場合、MnSは取り込まれた状態で析出し、一次酸化物相がMnO-SiO₂系ではなくTi₂O₃で構成される場合、MnSは硫化物シェルとして析出することが分かった。

本研究では凝固に伴う介在物の挙動を調査し、特に鋼の固液共存温度(T_S)における介在物の生成をよりよく理解することが目的である。著者らの先行研究ではSi-Mn脱酸鋼の固液共存状態で液相中の溶質元素の濃縮により、二次SiO₂系介在物が析出し、複合介在物の成長につながることを明らかにした²⁷⁾。

また、アシキュラーフェライト組織の形成を促進する酸化物系介在物へのMnS析出挙動を調査するため、前回の合金系にて硫黄を添加した。硫黄は固相への溶解度が非常に低いことが知られており、凝固中に大きく偏析して凝固範囲を大幅に拡大することができる^{28,29)}。Fe-S二元系合金の特徴の一つは、1365℃以上ではδ-Feと液相、968℃以上ではγ-Feと液相で構成される広い二相領域である³⁰⁾。この温度範囲で冷却する際、液相の硫黄濃縮に伴って硫黄の偏析

原著論文: ISIJ Int., Vol.60 (2020), No.8, pp.1610-1616

2021年6月10日受付 2021年8月24日受理 (Received on Jun. 10, 2021; Accepted on Aug. 24, 2021; originally published in ISIJ Int., Vol.60, 2020, No.8, pp.1610-1616)

1) 東北大学大学院工学研究科・金属フロンティア工学専攻 (Department of Metallurgy, Materials Science and Materials Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University)

* Corresponding author. E-mail: jonah.gamutan@gmail.com, Address: Tohoku University, 6-6-02 Aramaki Aza Aoba Aoba-ku Sendai Miyagi 980-8579



© 2022 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja).

が発生すると予想される。その結果、新介在物が生成するか既存介在物が変形する可能性がある³¹⁾。

したがって、望ましいアシキュラーフェライト組織を形成するような介在物制御の重要性を踏まえ、本研究ではFe-Mn-Si-O-S系合金の固液共存温度における一次MnO-SiO₂系介在物上でのMnS析出挙動を調査した。

2. 実験方法

凝固中のSi-Mn系脱酸鋼の酸化物および硫化物系介在物の形態および組成を調査するため、合金のSiおよびMn濃度を固定して硫黄添加量を変化させ、縦型電気抵抗炉にて固液共存温度で保持することで介在物を直接生成させる実験を行った。

2.1 合金の作成

ターゲット初期組成 [Fe-1.1Mn-0.10Si-0.05O-S (mass%): 0.005, 0.007, 0.009, 0.011, 0.022, 0.025, 0.028 and 0.031 mass%S] になるように、約25 gの電解Fe, Mnフレーク, Si塊, およびFe₂O₃, FeS粉末を秤量し、Al₂O₃坩堝に入れた。合金のMnとSi濃度をこのように選択した理由は、著者らの先行研究の結果から固液共存温度で最も高い複合介在物生成率を示したためである。次に、Al₂O₃坩堝をMgO保護坩堝に入れ、縦型電気抵抗炉の均一温度帯に配置した。続いて、乾燥剤を通過した300 cm³/minの高純度Arガス雰囲気下で設定した加熱パターンにて試料を加熱した。実温

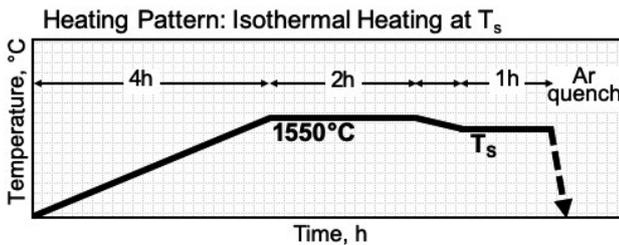


Fig. 1. Heating pattern used in this study.

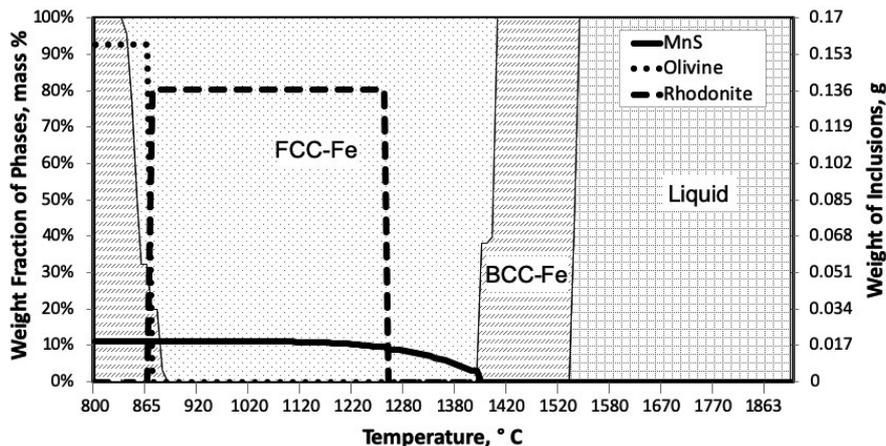


Fig. 2. Calculated 1.1Mn-0.10Si-0.05O-0.007S single point equilibrium using Thermo-Calc. (Olivine: Mn₂SiO₄, Rhodonite: MnSiO₃)

度は、試料のすぐ下に配置されたPt-Rh熱電対で計測した。加熱終了後、試料を取り出し、Arガスで急冷した。

2.2 加熱パターン

試料の加熱パターンをFig.1に示す。最初に、1550°Cで2時間保持して一次介在物を生成させた。次に、温度を徐々に固液共存温度まで下げ、1時間保持して二次介在物を生成させた。その後、試料を炉から取り出して急冷した。

様々な硫黄添加量において、固相率50%の状態である固液共存温度 (T_s) を Thermo-Calc ソフトウェアの Single Point Equilibrium Module で推定した。例えば、平衡条件下の Fe-1.1Mn-0.10Si-0.05O-0.007S (mass %) 系合金における安定相および介在物を Fig.2 に示す。この系においては凝固が 1531°C で始まり、1526°C で終わることが分かった。

また、Miettinen and Howe³²⁾ および Gryc ら³³⁾ によってそれぞれ導出された次の経験式で合金の液相線温度および固相線温度を計算し、Thermo-Calc で得られた値を検証した。

$$T_{liq} (^{\circ}\text{C}) = 1538 - 11.66[\%Si] - 5.62[\%Mn] - 32.81[\%S]$$

$$T_{sol} (^{\circ}\text{C}) = 1536 - 12.3[\%Si] - 6.8[\%Mn] - 183.9[\%S]$$

全試料の液相線温度、固相線温度、および固液共存温度値を Fig.3 に示す。前述のように液相線温度と固相線温度の差異は硫黄の濃度が増えると大きくなった。

2.3 分析

加熱実験で得られた合金は約1.0 gに切断し、塩酸3：硝酸1の割合で混合した王水10 mlで50-60°Cにおいて溶解した。目視により合金が完全に溶解したことを確認し、溶液を濾過した後、ICP発光分光分析装置(島津製ICPS-8100)でSiおよびMn濃度を分析した。

酸素および硫黄濃度はそれぞれ不活性ガス溶融-赤外線吸収法(LECO-ONH836)および高周波燃焼-赤外線吸収法(LECO-CS844)を用い測定した。酸素測定時には0.5-1.0 gに合金試料を切断し、SiC研磨紙#600まで乾式研磨し、エタノールで超音波洗浄して表面の汚染を除去した。硫黄の測定時には、0.5-1.0 gの合金試料を切断し、測定した。

介在物の形態と組成は、SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy : JSM-6510, JEOL 社製, EDS : Inca Energy250XT, Oxford 社製) と画像分析法によって観察して分析を行った²⁵⁾。合金試料を縦方向に切断し、熱間埋込樹脂ポリファスト (ストルアス社製) で埋め込みし、# 120 から # 1500 まで SiC 研磨紙で研磨した。次に、介在物のサイズと形態を SEM の画像分析ツールで観察した。また、介在物の組成は 20 kV の加速電圧 (AV), 15 mm の作動距離 (WD), および 60 nm のスポットサイズ (SS) で最低 30 個の介在物を EDS にて分析した。ポイント分析には介在物ごとに 5 点を選択した。主に鉄のマトリックスの影響および EDS の酸素測定に関連する不正確さを回避するため定量結果から鉄と酸素を除外した。得られた濃度値は 100% に規格化して質量百分率にした。

3. 結果

3.1 平衡状況の達成

固液共存温度で平衡を達成するまでの必要な保持時間を調査した。Fe-1.1Mn-0.10Si-0.05O-0.007S (mass%) 系の 3 つの合金試料を作成し、2, 3, 4 時間で保持した。得られた合金の Mn, Si, O, および S 濃度を Fig.4 に示す。加熱時間に伴う組成変化はなく、Si と Mn の濃度はほぼ一定だった。酸素 (91.60, 97.57, 90.43 ppm) と硫黄 (112.05, 111.38, 114.90 ppm) 濃度も変化しないことが分かった。従って、1550°C での Fe-Mn-Si-O-S 系の保持時間は 2 時間で適切であると判断した。

3.2 固液共存温度における金属相の組成

本研究に使用した合金組成は著者らの先行研究で最も高い複合介在物生成率を示した 1 つであることから選択した。複合介在物生成率 60% を達成するためには 0.20 以上の Si/Mn 比が必要であり、その条件下では SiO₂ リッチな二次

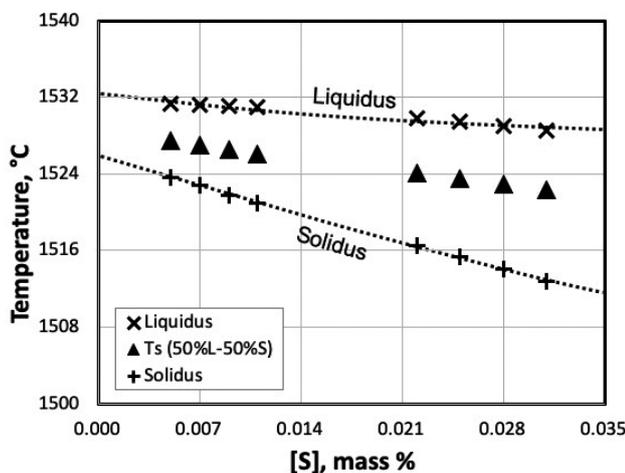


Fig. 3. Calculated solidus, liquidus and solid-liquid coexistence temperatures at different sulfur additions.

介在物相が析出し、一次 MnO-SiO₂ 相と合体して、複合介在物が生成する²⁷⁾。

この組成をもとにして硫黄の添加量を変化し、Fe-Mn-Si-O-S 系合金の凝固過程における介在物形成の挙動を調査した。試料を固液共存温度で加熱した後の組成を Table 1 に示す。Mn, Si, および O の濃度は一定にし、S 含有量は 82.68 ppm から 240.60 ppm の間で変化させた。

3.3 介在物の形態および組成

固液共存温度において硫黄含有量が 0.011 mass% 以下の試料で生成した介在物の代表的な形態を Fig.5 に示す。硫黄の添加量が少ない場合、一次 MnO-SiO₂ に二次 SiO₂ リッチ相が取り込まれたような複合介在物が観察された。試料あたりの介在物平均直径は約 3.89 μm から 4.38 μm であった。硫黄の添加量変化に伴う一次また二次介在物相の MnO および SiO₂ 濃度はほぼ一定のままであり、2 mass% 程度の硫黄が介在物に溶解していることが分かった。固液共存温度における液相中の溶質元素のミクロ偏析によって SiO₂ リッチな二次介在物が析出していた。鋼の凝固中に Si や O などは凝固した合金から排除され、液相に濃縮し、SiO₂ の核生成に適した環境になる³⁴⁾。

一方、硫黄添加量が 0.022 mass% 以上の試料では、Fig.6 に示すように、一次 MnO-SiO₂ 介在物と鋼マトリックスの

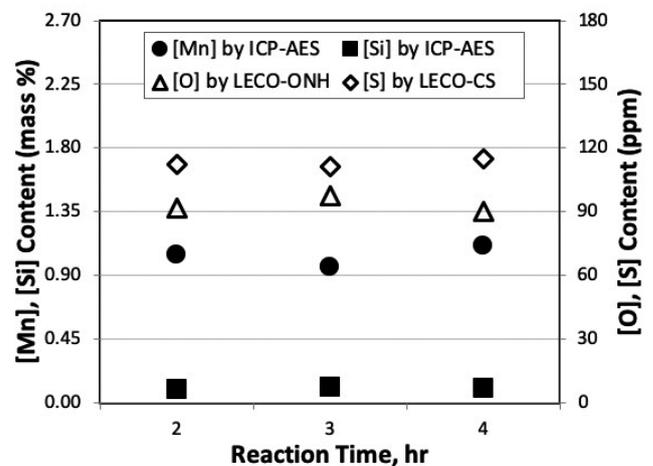


Fig. 4. [Mn], [Si], [O] and [S] contents at 1550°C under different holding times.

Table 1. Chemical composition of the prepared alloy samples.

| Sample | Metal Phase Composition | | | |
|--------|-------------------------|------------|---------|---------|
| | [Mn] mass% | [Si] mass% | [O] ppm | [S] ppm |
| 0.005S | 0.440 | 0.096 | 48.78 | 82.68 |
| 0.007S | 0.434 | 0.104 | 62.78 | 94.51 |
| 0.009S | 0.398 | 0.102 | 65.24 | 91.50 |
| 0.011S | 0.437 | 0.104 | 57.56 | 108.23 |
| 0.022S | 0.587 | 0.101 | 33.70 | 212.45 |
| 0.025S | 0.613 | 0.108 | 31.46 | 193.08 |
| 0.028S | 0.814 | 0.100 | 44.98 | 226.03 |
| 0.031S | 0.777 | 0.136 | 36.38 | 240.60 |

境界に沿ってより色の薄い相の析出が観察された。試料あたりの介在物平均直径は約3.24 μmから4.43 μmであった。硫黄添加量の増加に伴ってより色の薄い析出相が成長し、約0.031 mass%硫黄添加量試料では一次MnO-SiO₂相を完全に包み込むシェルを形成した。元素マッピングとラ

インスキャンによってこの薄い析出相がMnSで構成されていることが分かった。Fig.7に示すように、一次介在物は主にMn, Si, Oで構成されるが、介在物の境界に沿って硫黄の濃度が高く、MnSの生成が示唆された。これらの結果はKimらの先行研究と違い、二次MnS析出物は、MnO-SiO₂

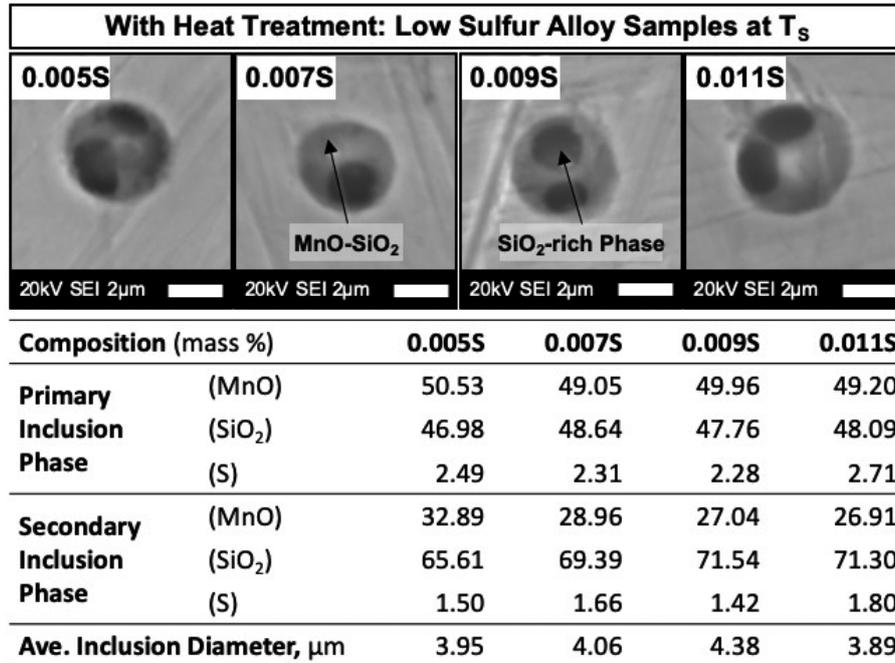


Fig. 5. Typical inclusion morphology and composition in low sulfur samples (0.005 mass% to 0.011 mass%S) at the solid-liquid coexistence temperature.

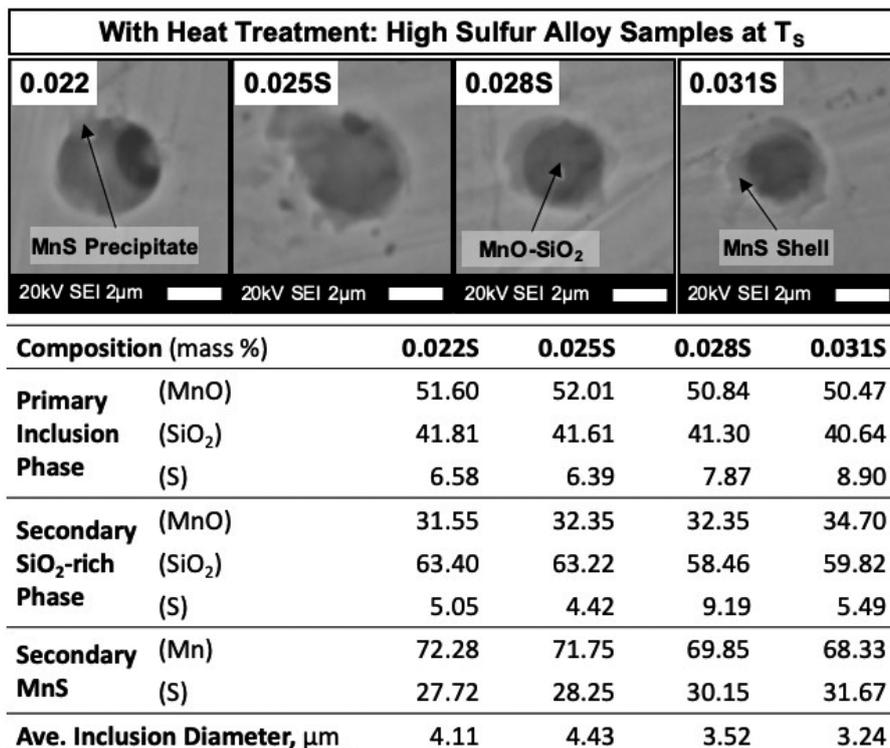


Fig. 6. Typical inclusion morphology and composition in high sulfur samples (0.022 mass% to 0.031 mass%S) at the solid-liquid coexistence temperature.

介在物上に、取り込まれた状態ではなくシェルとして生成した。この違いはKimらが採用した連続冷却条件に対し、固液共存温度での保持時間が長くなったことが原因である²⁵⁾。高硫黄試料においても同様に、高硫黄合金の一次また二次介在物相のMnOとSiO₂濃度は、一定のままであった。Fig.6に示すように、低硫黄合金試料と比較すると6~9 mass%程度とより高い硫黄含有量であることが分かった。

固液共存温度における上記の介在物形態と組成変化に加えて、硫黄添加の増加に伴い、二次SiO₂リッチ析出物が消失し始めることも観察された。硫黄添加量0.022 mass%の試料ではほとんどの介在物で二次SiO₂リッチ介在物相および二次MnS析出物が共存していたが、硫黄添加量0.031 mass%の試料では二次SiO₂リッチ介在物相は析出しなかった。以前の調査結果では、MnO-SiO₂介在物が一次介在物として、SiO₂リッチ介在物が二次介在物として生成した。最終的に、合金中の自然対流によって、既存の一次MnO-SiO₂介在物と二次SiO₂リッチ介在物が合体し、複合介在物が生成した。一方、本研究のFe-Mn-Si-O-S系合金では、一次MnO-SiO₂介在物と鋼のマトリックスの界面に沿ったMnSの析出が、既存の介在物の合体と凝集を防ぎ、SiO₂析出物は合金中において変化せず、単一相として残った。

3・4 介在物の生成タイミング

生成のタイミングに従って一次介在物と二次介在物を区別するために、0.007S試料を1550℃で2時間保持した後に急冷する実験と液相線温度のすぐ上から急冷する実験を行った。

Fig.8に示すように1550℃と凝固が始まる直前の液相線温度1532℃での介在物は、主に単一MnO-SiO₂介在物が観察された。したがって、MnO-SiO₂介在物は、脱酸プロセスで生成した一次介在物として分類した。さらに、これらの温度条件ではSiO₂介在物が観察されなかったため、固液共存温度で観察したSiO₂介在物は、凝固過程に生成した二次

介在物として分類した。

4. 考察

4・1 熱力学的考察

固液共存温度におけるFe-1.1Mn-0.10Si-0.05O-S (mass%)系合金の介在物生成はMnO-SiO₂-MnS三元系状態図で熱力学的観点から説明できる。Fig.9にHasegawaらによる1450℃におけるMnO-SiO₂-MnS系の液相線を示す³⁵⁾。本研究で用いた温度は1450℃より少し高いが、介在物の熱力学的挙動を大まかに調査する。

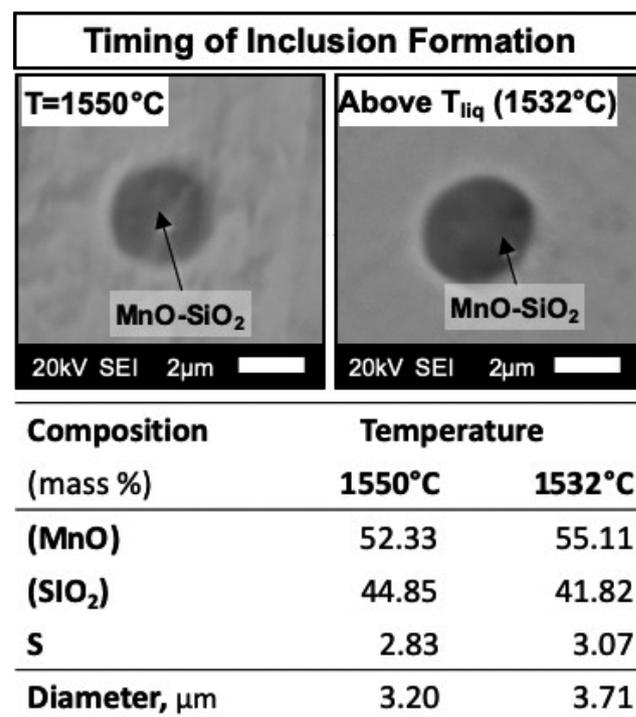


Fig. 8. Typical inclusion morphology and composition of 0.007S sample at 1550°C and just above the liquidus temperature at 1532°C.

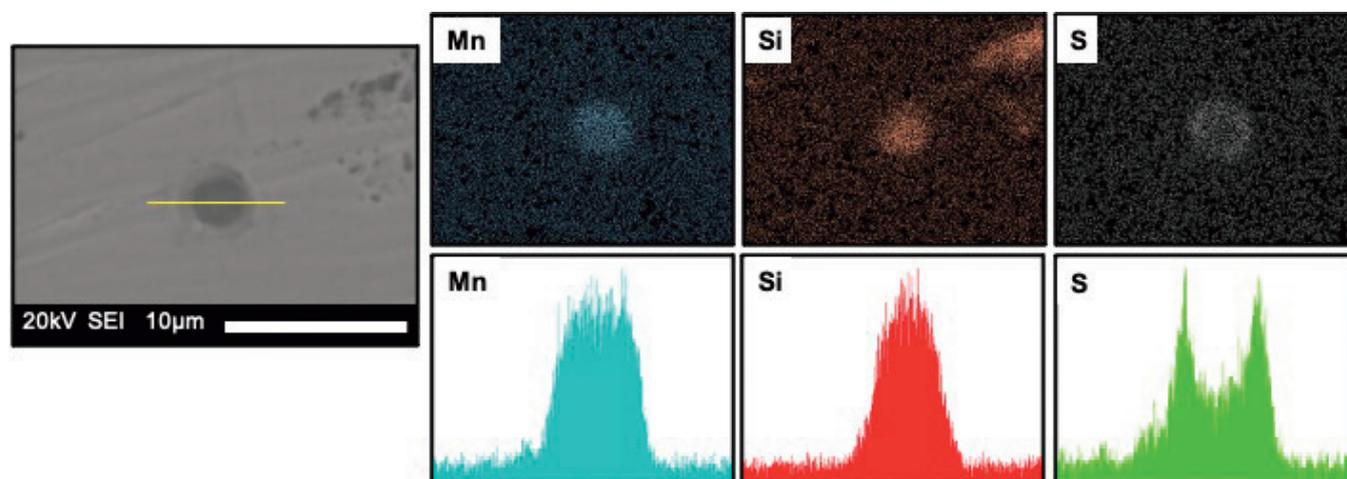


Fig. 7. Elemental map and line scan of a typical inclusion in 0.031S sample by SEM-EDS. (Online version in color.)

低硫黄試料の場合、平衡状態は最初にポイント1にあり、SiO₂飽和状態である。固液共存温度で等温保持中に、二次SiO₂リッチ介在物相がマイクロ偏析によって溶鋼中に析出し、その後、一次MnO-SiO₂介在物内に取り込まれた。合金中に独立したSiO₂介在物があることからSiO₂の均一核生成が確認された。一方、硫黄は介在物中において溶解状態のままであった。硫黄をさらに添加すると、平衡状態はポイント2にシフトし、0.022S試料で観察したようにMnSとSiO₂飽和状態になった。SiO₂リッチ介在物相は一次酸化物相に取り込まれたままであり、MnSは介在物と鋼マトリックスの境界に沿って析出した。

介在物は溶鋼中に均一に核生成するか、既存の不純物上で不均一に核生成する可能性がある。本研究では既存のMnO-SiO₂介在物へのMnSの析出は、鋼マトリックスに独立したMnS介在物がないため、不均一核生成と見なすことができる。この過程では、既存の介在物表面を利用した不均一核生成が発生する可能性が高い³¹⁾。

0.031S試料のように硫黄の添加量のはるかに多い場合、SiO₂リッチ相が観察されず、一次MnO-SiO₂介在物には二次MnS相のみが存在したが、鋼マトリックス中に独立したSiO₂が存在していたため、平衡状態はポイント2のままであると想定した。これらの観察結果は、MnSシェルの存在が二次SiO₂析出物とMnO-SiO₂介在物との合体を防ぐことを示す。したがって、観察された介在物のほとんどがより濃いSiO₂リッチ相を含んでいなかった。

4・2 介在物形成メカニズムと制御

本研究では固液共存温度での等温保持後に生成された介在物は三つのタイプに分類できる：SiO₂リッチ相が取り込まれたMnO-SiO₂、SiO₂リッチ相とMnSの両方を備えたMnO-SiO₂、およびMnSシェルに包み込まれたMnO-SiO₂介

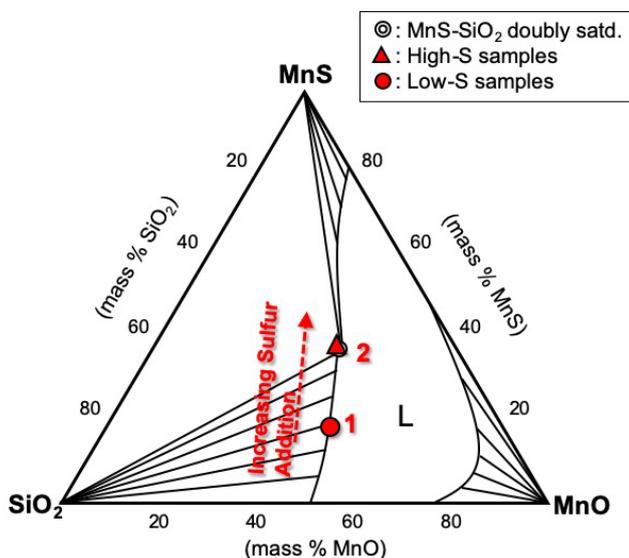


Fig. 9. Liquidus for the MnO-SiO₂-MnS ternary system at 1450°C³⁵⁾. (Online version in color.)

在物である。前述のように、SiO₂は溶質濃縮の結果として溶融合金に均一に析出した後にMnO-SiO₂に埋め込まれ、MnSは界面エネルギーの低下により既存のMnO-SiO₂の表面に不均一に析出した。

介在物の形態と組成の変化は、Fig.10に示すように、鋼の溶存硫黄と強い相関関係がある。析出比は次のように計算した。

$$\text{Precipitation Ratio} = \frac{\text{No. of inclusions with precipitate}}{\text{Total no. of inclusions}} \times 100\%$$

ここで、析出物は、SiO₂またはMnSのいずれかのことである。MnS析出率は硫黄濃度の増加とともに増加することが分かった。Kimら²⁶⁾およびWakohら³⁶⁾によるSi-Mn脱酸鋼のMnS析出率は同様の挙動を示したが、より低い硫黄含有量で高い析出率が得られていた。これは、利用した合金組成、加熱パターンおよび冷却条件の違いに起因する可能性がある。たとえば、Wakohらによる[Si]/[Mn]比は約0.007から0.20の範囲であり、合金に約0.09~0.011 mass%の炭素も含まれていたが、本研究の合金系では炭素は含まれていない。炭素と硫黄の強い熱力学的相互作用の結果として硫黄の活量が増加するため、MnSは炭素の存在下で析出しやすい³⁷⁾。

同様にWakohらによると、MnSの析出率には、MnO-SiO₂相の組成が影響する。MnO-SiO₂相の融点が低ければMnS析出率は増加することが分かり、約53 mass%MnOから析出率は増加し、約73 mass%MnOでピークに達する³⁸⁾。それに対して、本研究でのMnO-SiO₂相中のMnO比は50~55 mass%程度しかなかったため、MnS析出率はより低かった。さらに、MnSの析出もマイクロ偏析の観点から説明することができる。Guiらは鋼中の硫黄含有量はMnSの析出に大きな影響を与えると述べている³⁹⁾。硫黄が0.005 mass%の場合、MnSは合金が約1417°Cで完全に凝固した後にのみ析出する。一方、硫黄が0.35 mass%になると、MnSの析出

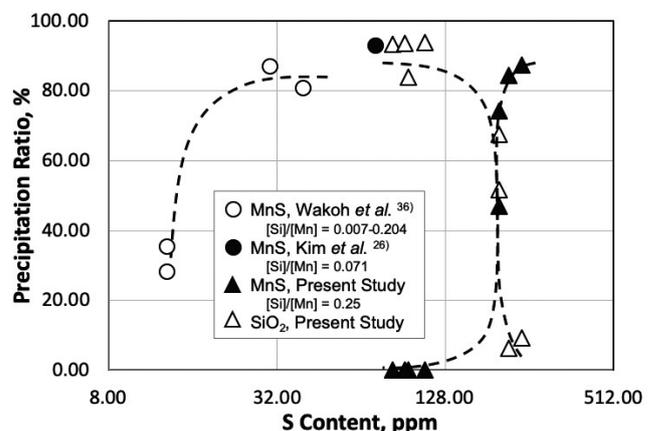


Fig. 10. Changes in MnS and SiO₂ precipitation ratio with sulfur content.

開始温度は約1497°Cの二相領域(δ -FeとL)に上昇する。これは、凝固過程中の液相と固相におけるMnとSの分配に大きく影響され、本研究でも実験的に確認された。低硫黄試料(0.005~0.011 mass%S)ではMnS析出物は観察されなかったが、高硫黄試料(0.022~0.031 mass%S)ではよく現れた。

一方、SiO₂の析出率は、硫黄含有量の増加とともに減少することが分かった。一次MnO-SiO₂相でのMnSとSiO₂の析出挙動は、互いに反比例の関係がある。これらの結果は、合金中の硫黄含有量を制御することで、固液共存温度でSi-Mn脱酸鋼に形成される析出物の種類を予測できることを示唆し、例えば酸化物系介在物上にMnSの析出に伴うアシキュラーフェライト組織を目指す場合に有効である。

5. 結言

固液共存温度での等温保持後の硫黄添加量を変化したFe-Mn-Si-O-S系合金における介在物生成挙動を実験的に観察して次のように考察した。

- (1) 低硫黄試料(0.005~0.011 mass%S): SiO₂が均一析出し、一次MnO-SiO₂介在物に取り込まれた。硫黄は介在物に溶解したままであり(2~4 mass%S)、MnSの析出は観察されなかった。
- (2) 高硫黄試料(0.022~0.031 mass%S): より多くの溶存硫黄(7~13 mass%S)を含む一次MnO-SiO₂介在物の周りにMnSシェルが不均一析出した。MnSシェルが、介在物の合体と凝集を防ぎ、SiO₂析出物が単一相として残った。

硫黄添加量によるMnS析出挙動変化が平衡状態を考慮したMnO-SiO₂-MnS三元系状態図を用いて熱力学的観点から説明した。さらに、固液共存温度における介在物の形態と組成変化は液相でのMnとSの濃縮に伴うMnSの不均一析出の結果であった。

文 献

- 1) N.Anmark, A.Karasev and P.G.Jönsson: *Materials*, **8**(2015), 751.
- 2) A.L.V. da Costa e Silva: *J. Mater. Res. Technol.*, **7**(2018), 283.
- 3) A.L.V. da Costa e Silva: *J. Mater. Res. Technol.*, **8**(2019), 2408.
- 4) J.Takamura and S.Mizoguchi: Proc. 6th Int. Iron and Steel Congr., Vol. 1, ISIJ, Tokyo, (1990), 591.
- 5) D.S.Sarma, A.V.Karasev and P.G.Jönsson: *ISIJ Int.*, **49**(2009), 1063.
- 6) D.Loder, S.K.Michellic and C.Bernhard: *J. Mater. Sci. Res.*, **6**(2017), 24.
- 7) T.K.Lee, H.J.Kim, B.Y.Kang and S.K.Hwang: *ISIJ Int.*, **40**(2000), 1260.
- 8) H.Nako, Y.Okazaki and J.G.Speer: *ISIJ Int.*, **55**(2015), 250.
- 9) D.Zhang, Y.Shintaku, S.Suzuki and Y.Komizo: *Metall. Mater. Trans. A*, **43**(2012), 447.
- 10) D.Zhang, Y.Shintaku, S.Suzuki and Y.Komizo: *J. Mater. Sci.*, **47**(2012), 5524.
- 11) D.Zhang, H.Terasaki and Y.Komizo: *Acta Mater.*, **58**(2010), 1369.
- 12) T.Furuhara, J.Yamaguchi, N.Sugita, G.Miyamoto and T.Maki: *ISIJ Int.*, **43**(2003), 1630.
- 13) T.Furuhara, T.Shinyoshi, G.Miyamoto, J.Yamaguchi, N.Sugita, N.Kimura, N.Takemura and T.Maki: *ISIJ Int.*, **43**(2003), 2028.
- 14) R.A.Ricks, P.R.Howell and G.S.Barritte: *J. Mater. Sci.*, **17**(1982), 732.
- 15) Ø.Grong, A.O.Kluken, H.K.Nylund, A.L.Dons and J.Hjelen: *Metall. Mater. Trans. A*, **26**(1995), 525.
- 16) B.L.Bramfitt: *Metall. Trans.*, **1**(1970), 1987.
- 17) O.Grong and D.K.Matlock: *Int. Met. Rev.*, **31**(1986), 27.
- 18) D.Brooksbank and K.W.Andrews: *J. Iron Steel Inst.*, **210**(1972), 246.
- 19) S.Ohkita and Y.Horii: *ISIJ Int.*, **35**(1995), 1170.
- 20) J.L.Lee and Y.T.Pan: *ISIJ Int.*, **35**(1995), 1027.
- 21) H.Mabuchi, R.Uemori and M.Fujioka: *ISIJ Int.*, **36**(1996), 1406.
- 22) K.Yamamoto, T.Hasegawa and J.Takamura: *ISIJ Int.*, **36**(1996), 80.
- 23) J.S.Byun, J.H.Shim, Y.W.Cho and D.N.Lee: *Acta Mater.*, **51**(2003), 1593.
- 24) S.J.Jones and H.K.D.H.Bhadeshia: *Metall. Mater. Trans. A*, **28**(1997), 2005.
- 25) H.S.Kim, H.G.Lee and K.S.Oh: *ISIJ Int.*, **42**(2002), 1404.
- 26) H.S.Kim, H.G.Lee and K.S.Oh: *Metall. Mater. Trans. A*, **32**(2001), 1519.
- 27) J.L.Gamutan, T.Miki and T.Nagasaka: *ISIJ Int.*, **60**(2020), 84.
- 28) M.Wintz, M.Bobadilla, J.Lehmann and H.Gaye: *ISIJ Int.*, **35**(1995), 715.
- 29) O.Kubaschewski: *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag, Berlin, (1982), 125.
- 30) O.Kubaschewski: *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, (1993), 364.
- 31) D.You, S.K.Michellic, P.Presoly, J.Liu and C.Bernhard: *Metals*, **7**(2017), 460.
- 32) J.Miettinen and A.A.Howe: *Ironmaking Steelmaking*, **27**(2000), 212.
- 33) K.Gryc, B.Smetana, M.Žaludová, K.Michalek, P.Klus, M.Tkadlečková, L.Socha, J.Dobrovská, P.Machovčák, L.Válek, R.Pachlopnik and B.Chmiel: *Mater. Technol.*, **47**(2013), 569.
- 34) T.Fujisawa, M.Nomura and H.Sakao: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **21**(1981), 624.
- 35) A.Hasegawa, K.Morita and N.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **81**(1995), 1109 (in Japanese).
- 36) M.Wakoh, T.Sawai and S.Mizoguchi: *ISIJ Int.*, **36**(1996), 1014.
- 37) Y.Tanaka, F.Pahlevani, S.C.Moon, R.Dippenaar and V.Sahajwalla: *Sci. Rep.*, **9**(2019), 1.
- 38) M.Wakoh, T.Sawai and S.Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **78**(1992), 1697 (in Japanese).
- 39) L.Gui, M.Long, H.Chen, D.Chen, H.Duan, Y.Huang and T.Liu: *J. Mater. Res.*, **33**(2018), 3490.