

# 鋼の急冷凝固時の酸化物晶出挙動

後藤 裕規\*・山口 紘一\*<sup>2</sup>・荻林 成章\*<sup>3</sup>・宮沢 憲一\*<sup>3</sup>

Behavior of Oxide Precipitation during Rapid Solidification of Steel

Hiroki GOTO, Koichi YAMAGUCHI, Shigeaki OGIBAYASHI and Kenichi MIYAZAWA

**Synopsis :** The behavior of oxide precipitation during rapid solidification of steel was investigated using Ti deoxidized steel. The number, size and composition of oxides in rapidly cooled steel have been observed and theoretically analyzed to compare with those in slowly cooled steel and continuously cast slab. The results obtained are as follows.

In rapidly cooled steel, whose cooling rate is more than ten times as large as continuously cast slab, many fine oxides smaller than  $1\mu\text{m}$  are observed. The composition of the oxides mainly consists of  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnO}$ . The  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  content in the oxide smaller than  $1\mu\text{m}$  is relatively high. By comparing the  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  content in the oxides larger than  $1\mu\text{m}$  between rapidly and slowly cooled steels, it has been found that  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  content is lower in the rapid cooling than the slow cooling. As a result of the theoretical analysis of the oxide behavior during solidification, it has been found that the many fine oxides smaller than  $1\mu\text{m}$  precipitate and grow during solidification of steel.

**Key words :** solidification ; oxide ; cooling rate ; titanium ; deoxidation ; precipitation ; growth.

## 1. 緒言

鋼中の数 $\mu\text{m}$ 以下の微小な酸化物を変態核として利用し、鋼材の材質制御を行なう研究が実施されている<sup>1)</sup>。この場合、鋼中に酸化物を微細に分散させるためには、凝固時に酸化物を生成させることが有力な方法の一つである。凝固時の酸化物の生成挙動に関する研究は、以前に、坂上ら<sup>2)</sup>、草川ら<sup>3)</sup>、Myersら<sup>4)</sup>により、Si脱酸鋼を用いて主に酸化物の形態に関する研究が行なわれた。しかしながら、酸化物の個数、サイズ、組成の一貫した調査、および酸化物生成機構に関する研究は充分ではなく、特に凝固時の酸化物の生成挙動に最も大きな影響を与える鋼の冷却速度の効果に関する報告は殆どなかった。そこで、著者らは鋼の凝固過程における酸化物の生成挙動を解明する一連の研究の中で、Ti脱酸鋼の連続鋳造鋳片の酸化物を調査し、凝固時の冷却速度の増加に伴い微小な酸化物が増加すること、酸化物組成が冷却速度ならびに酸化物の大きさに支配されることを解明した<sup>5,6)</sup>。現在工業化されている通常の連続鋳造では、鋳片厚み、冷却設備能力から凝固時の冷却速度が限定されるため、酸化物個数に限界があると考えられる。そこで、凝固時の冷却速度をさらに大きくして急冷凝固させ、微小な酸化物を多数分散させることが可能となると、酸化物による鋼材の材質制御の一層の発展が期待できる。本研究では、急冷凝固時の酸化物挙動を明らかにする基盤研究として、

凝固時の冷却速度を積極的に増大させた急冷凝固試料の酸化物を調査解析し、急冷凝固時の酸化物の生成挙動を明らかにすることを目的とした。なお、冷却速度の影響をより明確にするために、冷却速度を小さくして徐冷凝固させた試料、ならびに連続鋳造鋳片の酸化物の調査結果と比較検討した。

## 2. 実験方法

Table 1 に示す成分の溶鋼を転炉、二次精錬で溶製し、連続鋳造のタンディッシュから調査用の溶鋼試料を採取した。この採取時に、Fig. 1 に示す 2 種類の溶鋼サンプラーを使用し凝固時の冷却速度を変化させた。(A)は急冷を目的にしたスリット状のステンレス鋼製のサンプラーで、(B)は比較試料として冷却速度を小さくすることを目的にした厚さ 3 mm の耐火物製サンプラーである。以下、各々のサンプラーで採取した溶鋼試料を、それぞれ(A)を急冷試料、(B)を徐冷試料と記述する。各試料の下端から15mmの位置を切断し、研磨後、その横断面における酸化物を光学顕微鏡を使って

Table 1. Chemical compositions of specimen. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	O
0.12	0.17	0.95	0.026	0.004	0.002	0.016	0.0029

平成9年5月28日受付 平成9年7月28日受理 (Received on May 28, 1997; Accepted on July 28, 1997)

\* 新日本製鐵(株)君津製鐵所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp., 1Kimitsu Kimitsu 299-11)

\* 2 新日本製鐵(株)君津技術研究部 (Kimitsu R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

\* 3 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

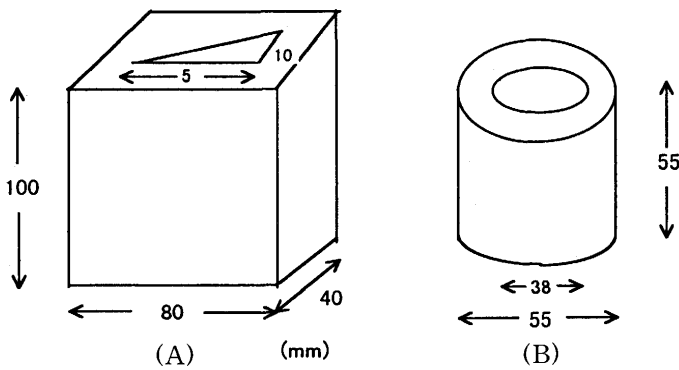


Fig. 1. Schematic view of samplers for rapid and slow cooling.

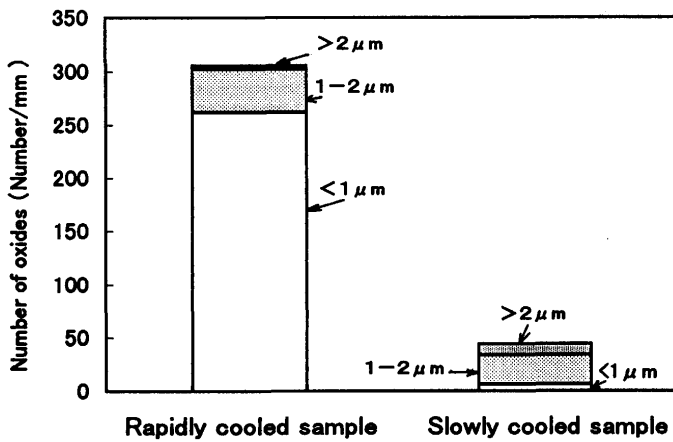


Fig. 2. Comparison of number of oxides between rapidly and slowly cooled samples.

観察し、1000倍の倍率で4 mm<sup>2</sup>の視野の酸化物の個数を粒径別に測定した。また、EPMAによる酸化物の組成分析も行なった。急冷試料は1 μm以下の微小な酸化物が多く観察され、光学顕微鏡では正確な粒径分布の測定が難しいため、試料観察面を非水溶媒電解液による選択的電位電解エッチング法(SPEED法)<sup>7)</sup>でエッチング後、レプリカ法により1 μm以下の微小な酸化物を抽出し、透過電子顕微鏡による粒径分布の測定およびEPMAによる組成分析を行なった。

### 3. 実験結果

各溶鋼試料の粒径別の酸化物個数分布をFig. 2に示す。急冷試料の酸化物個数が多い、特に1 μm以下の微小な酸化物の個数が多い観察された。一方、徐冷試料の酸化物個数は急冷試料の約1/8と少なく、1~2 μmの酸化物が占める割合が大きい。この急冷試料で多数観察された1 μm以下の酸化物の粒径分布を電子顕微鏡を用いて調査した結果をFig. 3に示す。

0.35~0.75 μmの酸化物が多く、0.35 μm未満の酸化物が少ないことが分かる。

本実験で得られた急冷試料の1 μmより小さい微小な酸化

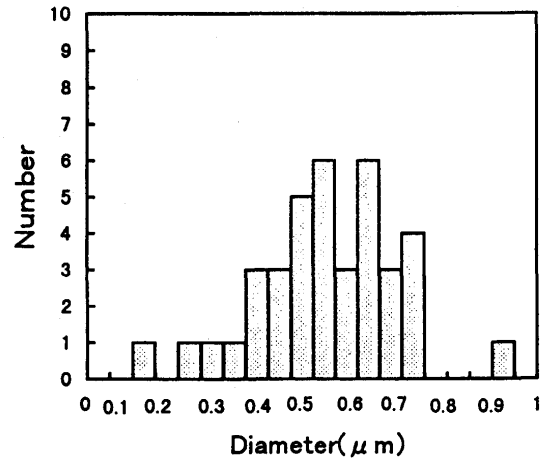


Fig. 3. Size distribution of oxide smaller than 1 μm.

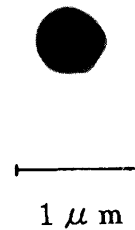


Fig. 4. Morphology of an oxide observed by electron microscopes in rapidly cooled sample.

Table 2. Chemical compositions of oxides analyzed by EPMA.

(mass%)				
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>	MgO
71.6	9.6	10.1	2.1	1.9

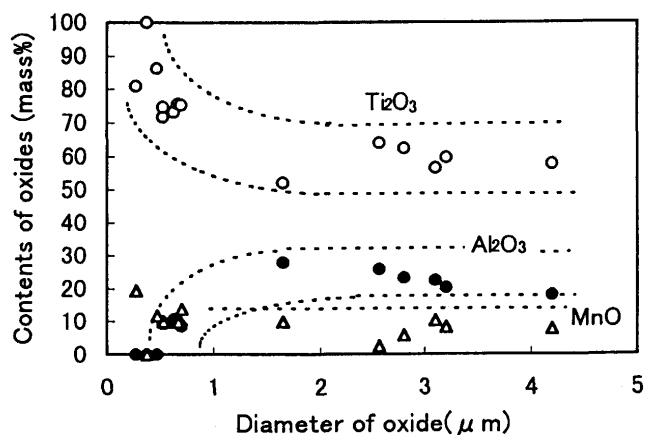


Fig. 5. Relationship between diameter and contents of oxides in rapidly cooled sample.

物の電子顕微鏡による観察結果をFig. 4に示す。酸化物の形態はほぼ球状を呈しており、酸化物の組成はTable 2に示すとおり、主にTi, Al, Mnからなる複合酸化物である。

酸化物の大きさに伴う組成変化を調べるために、組成と粒径の関係を急冷、徐冷試料について、おのおの、Fig. 5お

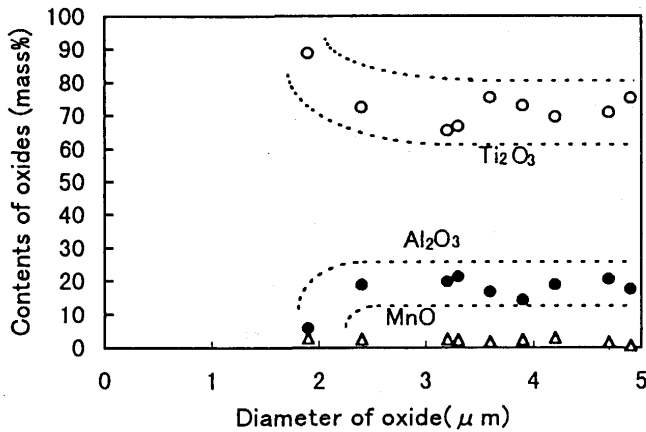


Fig. 6. Relationship between diameter and contents of oxides in slowly cooled sample.

よびFig. 6に示す。急冷試料では、 $1\mu\text{m}$ 以下の微小な酸化物は $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 濃度が高く、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度が低く、組成の粒径依存性が認められる。徐冷試料では、急冷試料ほど顕著ではないが、 $2\mu\text{m}$ 程度の酸化物の $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 濃度が高く、組成の粒径依存性が認められるとともに、徐冷試料の方が急冷試料より $1\mu\text{m}$ 以上の酸化物の $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 濃度が高い。

以上の結果をまとめると、次の通りである。冷却速度の大きい急冷サンプルでは、徐冷サンプルより酸化物個数が多く、特に、 $1\mu\text{m}$ 以下の酸化物が多く観察された。酸化物組成の粒径依存性ならびに冷却速度による差が認められた。

## 4. 考察

### 4.1 冷却速度と酸化物個数の関係

急冷試料で微小な酸化物が多いことが特徴であるが、各試料の凝固時の冷却速度が異なるため、酸化物の生成状況が大きく異なると考えられる。そこで、冷却速度の影響を定量化するために二次デンドライトアーム間隔を測定し、下記の(1)式<sup>9)</sup>にて凝固時の冷却速度を推算した。

$$\lambda_2 = 688 \cdot R_c^{-0.36} \dots \dots \dots (1)$$

$\lambda_2$ : 二次デンドライトアーム間隔( $\mu\text{m}$ )  
 $R_c$ : 冷却速度(K/min)

急冷試料、徐冷試料の冷却速度は、おのおの、97および0.8K/sであった。冷却速度と酸化物個数の関係をFig. 7に示す。酸化物個数はDeHoffの式<sup>9)</sup>を用いて観察した単位面積当たりの個数から単位体積当たりの個数に変換した値を用いた。比較のために、連続鋳造鋳片(240mm厚)の鋳片厚み方向の酸化物個数の調査結果を $\Delta$ で併せて記す。なお、鋳片の冷却速度は表層近傍(表面から4mmの位置)で9.3K/s、中心部(表面から120mmの位置)で、0.1K/sであった。急冷試料の冷却速度は鋳片で最も冷却速度が大きい表層近傍の約10倍である。急冷試料の酸化物個数は鋳片における冷却速度と酸化物個数の関係の外挿範囲に位置し、冷却速度の

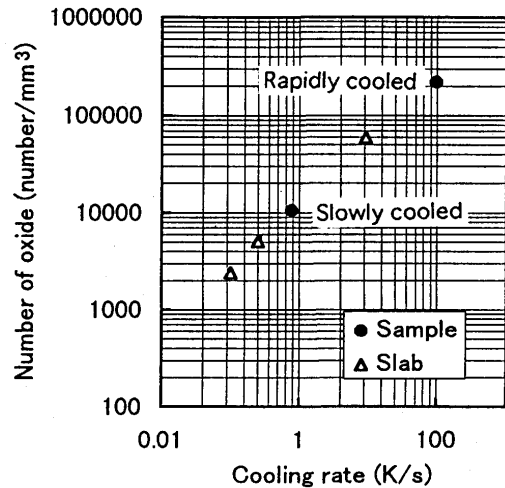


Fig. 7. Change in number of oxide with cooling rate of rapidly and slowly cooled samples.

増加に伴い酸化物個数が増加している。なお、徐冷試料の冷却速度は鋳片の冷却速度の範囲内に位置し、酸化物個数との関係も鋳片の場合と同じ傾向である。この冷却速度に伴って酸化物個数が変化する挙動は、これまでの研究結果<sup>5)</sup>と同様であり、冷却速度が大きくなると、酸化物が成長するための時間が短く、酸化物を晶出するための過飽和度が増加し、酸化物の晶出頻度が大きくなったため微小な酸化物が多数生成したものと考えられる。

### 4.2 凝固前後の酸化物粒径の関係

凝固中の酸化物の成長挙動を定量化するために、これまで著者らが作成した凝固時の酸化物の成長モデル<sup>5)</sup>を用いて凝固の進行に伴う酸化物の粒径変化を計算した。計算に用いた基本式は(2)、(3)式である。

$$r \frac{dr}{dt} = \frac{M_s}{100 \cdot M_m} \frac{\rho_m}{\rho_s} D_L (C_L - C_e) \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 $r$ : 酸化物の半径(m)、 $D_L$ : 溶鋼中の元素の拡散定数( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$\rho$ : 密度( $\text{kg}/\text{m}^3$ )、 $M$ : 分子量、添字  $m$ : メタル、 $s$ : 酸化物

$C_L$ : 溶鋼中の溶質濃度(mass%)、 $C_e$ : 酸化物と平衡する溶質濃度(mass%)

1個の酸化物の周囲の体積要素中の物質収支は、酸化物として晶出した量と鋼中に含有されている量の和で表わされ、次の(3)式で計算される。

$$\frac{4\pi}{3} \cdot \{L^3 - r_0^3\} \cdot \rho_m \cdot \frac{C_0(0)}{100} + \frac{4\pi}{3} r_0^3 \cdot \rho_s \cdot \frac{C_s}{100} \\ = \frac{4\pi}{3} \cdot \{L^3 - r(t)^3\} \cdot \rho_m \cdot \frac{C_0(t)}{100} + \frac{4\pi}{3} r(t)^3 \cdot \rho_s \cdot \frac{C_s}{100} \quad (3)$$

ここで、 $L$ : 単位溶鋼球の半径(m)、 $r_0$ : 初期の酸化物の半径(m)

$C_0(0)$ : 凝固前( $t=0$ )の溶鋼中の溶質濃度(mass%)、

Table 3. Equilibrium partition coefficients of elements between solid and liquid and the diffusion coefficients used for calculation.

	k <sup>(10)</sup>	D <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> /s) <sup>(11, 12)</sup>	D <sub>L</sub> (m <sup>2</sup> /s) <sup>(13)</sup>
O	0.02	3.7x10 <sup>-6</sup> ·exp(-23050/RT)	1.2x10 <sup>-8</sup>
Ti	0.14	0.0068·exp(-62400/RT)	3.1x10 <sup>-7</sup> ·exp(-11500/RT)

Table 4. Atomic weight of elements and molecular weight of the oxide and their density used for calculation.

	M	ρ (kg/m <sup>3</sup> ) <sup>(14, 15)</sup>
O	16	—
Ti	48	—
Fe	56	7000
Oxide	144	4600

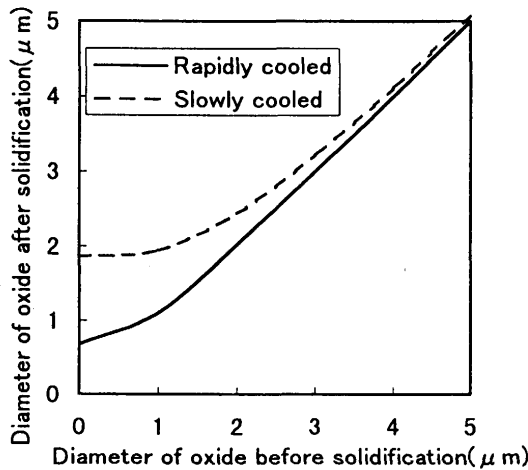


Fig. 8. Relationship between the diameter of oxide before solidification and that after solidification.

ρ<sub>s</sub> : 酸化物の密度 (kg/m<sup>3</sup>)

C<sub>s</sub> : 酸化物中の元素濃度 (mass%), r(t) : 凝固開始から t 秒後の酸化物の半径 (m)

C<sub>o</sub>(t) : 凝固中, 酸化物が半径 r(t) まで成長した時の鉄中の固相と液相の平均溶質濃度 (mass%)

凝固時の偏析によって濃化した溶鋼中の溶質元素の濃度 C<sub>L</sub> と酸化物と平衡する溶質濃度 C<sub>o</sub> との差が酸化物の成長の駆動力となる。

1 個の酸化物の周囲の単位溶鋼球の半径 L は, 鋼の単位体積当たりの酸化物個数から (4) 式で求めた。

$$\frac{4\pi}{3}L^3 \cdot N_v = 1 \dots\dots\dots (4)$$

ここで, N<sub>v</sub> : 試料の単位体積当たりの酸化物個数 (m<sup>-3</sup>)  
計算に使用した物性値を Table 3, 4 に示す。初期の酸化物の粒径を 0 ~ 5 μm まで変化させて, 酸化物の成長計算を行ない, 凝固前後の酸化物粒径の関係を Fig. 8 に示す。急冷試料では, 初期粒径を 0 と仮定した場合, 0.7 μm まで成長する。初期粒径の増加とともに酸化物粒径の変化は小さく

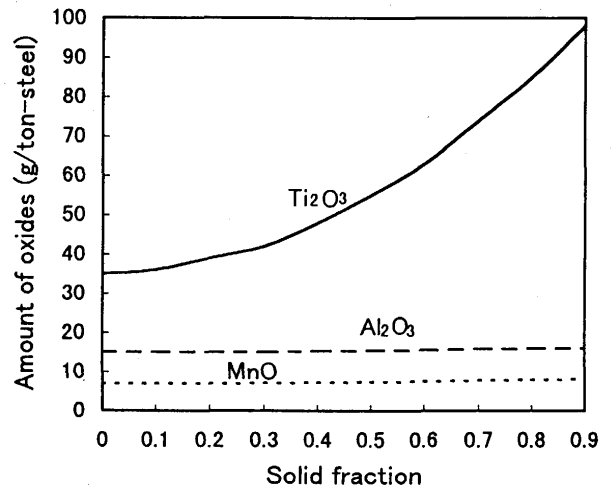


Fig. 9. Change in amount of oxides during solidification of Ti deoxidized steel calculated by an equilibrium model.

なる。急冷試料で多数観察された 1 μm 以下の酸化物は主に凝固中に新たに晶出成長した酸化物であると推察できる。

4.3 凝固中の酸化物の組成変化

Fig. 5, 6 に示すとおり, 酸化物の組成は粒径により変化しており, この現象に関して, これまで著者らが行なった解析方法<sup>6)</sup>を用いて酸化物の組成変化を検討した。

鋼中の Ti, Al, Mn と酸化物が平衡していると考え, 凝固前の酸化物組成と凝固中の組成変化の計算を行なった。使用した計算モデルは凝固偏析を考慮した酸化物品出モデル<sup>16)</sup>であり, 鋼中元素と酸化物との平衡は SOLGASMIX<sup>17)</sup>を用いて計算した。凝固の進行に伴う酸化物の晶出量の計算結果を Fig. 9 に示す。これより凝固過程では Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が主に晶出することが分かる。したがって, 凝固中には Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみが晶出成長すると仮定できる。この仮定により酸化物中の Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以外の量は一定であると見なせるので, 凝固前の酸化物と凝固中の酸化物との間に (5) 式の物質収支式が成立する。

$$\frac{\pi}{6}d_0^3 \frac{100 - C_{Ti_2O_3}(0)}{100} = \frac{\pi}{6}d(t)^3 \frac{100 - C_{Ti_2O_3}(t)}{100} \dots\dots\dots (5)$$

ここで, d<sub>0</sub> : 凝固前の酸化物粒径 (m), C<sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>(0) : 凝固前の酸化物の Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度 (mass%), d(t) : 凝固開始後 t 秒後の酸化物の粒径 (m), C<sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>(t) : 凝固開始後 t 秒後の酸化物の Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度 (mass%)

凝固前の酸化物組成として, 実測値に基づき Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度は 65 mass% の値を採用した。凝固終了時の粒径 d<sub>f</sub> と Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の関係を冷却速度別に Fig. 10 に示す。凝固中の酸化物の組

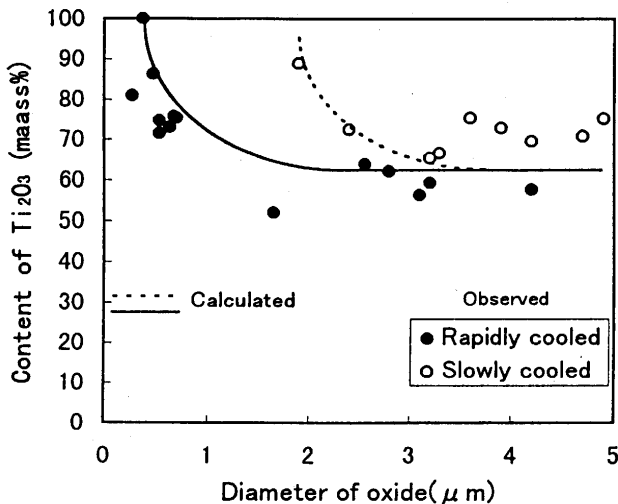


Fig. 10. Comparison of the calculated relationship between oxide diameter and content of  $Ti_2O_3$  with the observed one.

成と粒径の推算結果と実測値の傾向がほぼ一致していることが分かる。また、冷却速度が小さく、粒径 $d_f$ が小さいほど、 $Ti_2O_3$ 濃度が高くなることが分かる。すなわち、粒径 $d_f$ が小さい場合、冷却速度が小さくて、凝固時間が長くなると、凝固時に成長した $Ti_2O_3$ の割合が大きくなり、酸化物組成の冷却速度依存性が大きくなる。一方、粒径 $d_f$ が大きい場合は、凝固時に晶出成長した $Ti_2O_3$ の酸化物全体に対する割合が小さく、冷却速度の依存性が小さい。小さい酸化物の方が酸化物組成に及ぼす冷却速度の影響を受け易く、冷却速度が小さい方が凝固時の晶出成分である $Ti_2O_3$ 濃度が高くなることが理解できる。急冷試料では部分凝固時間が約0.4secと推算され、酸化物の成長時間が短く、凝固中に晶出する $Ti_2O_3$ 量が少なく、 $1\mu m$ より大きい酸化物中の $Ti_2O_3$ 濃度がほぼ一定となっているものと推察される。また、 $1\mu m$ より小さい微小な酸化物は凝固中に晶出成長し $Ti_2O_3$ 濃度が相対的に高くなったものと推察できる。

## 5. 結言

急冷凝固時の酸化物の生成挙動を明らかにするために、溶鋼の急冷凝固実験をTi脱酸鋼を用いて実施した。急冷凝固試料の酸化物と、徐冷凝固試料、および連続铸造鑄片の酸化物と比較解析し以下の結果を得た。

(1) 急冷凝固実験では冷却速度が $100K/s$ と連続铸造鑄片の約10倍以上の冷却速度を得ることができ、この急冷凝固試料は徐冷凝固試料および連続铸造鑄片より酸化物個数が

多く、特に粒径が $0.35\sim 0.75\mu m$ の酸化物が主体である $1\mu m$ 以下の微小な酸化物を増加させることができた。

(2) 酸化物の組成は $Ti_2O_3-Al_2O_3-MnO$ が主成分であるが、急冷凝固試料では $1\mu m$ 以下の酸化物は $Ti_2O_3$ 濃度が高いこと、 $1\mu m$ より大きい酸化物では急冷凝固試料の方が徐冷凝固試料より $Ti_2O_3$ 濃度が低く、酸化物組成に対する粒径ならびに冷却速度の依存性が認められた。

(3) 凝固中の酸化物の粒径変化および酸化物組成変化の理論解析に基づき、凝固中の酸化物の成長による粒径の増加は冷却速度が大きい急冷凝固の方が小さく、急冷凝固試験では凝固中に新たに晶出成長する酸化物の粒径は約 $0.7\mu m$ と推算された。また、 $1\mu m$ 以下の酸化物粒径の場合に $Ti_2O_3$ 濃度が増加することが確認され、実験で観察された $1\mu m$ 以下の酸化物は凝固中に晶出成長した酸化物と推察される。

(4) 鋼の凝固時の冷却速度を増加させ、凝固時に微小な酸化物の晶出を増加させることにより、酸化物の組成および個数の挙動を制御できる。

最後に、本研究を遂行するにあたり、東京大学名誉教授新日本製鐵(株)顧問佐野信雄博士、新日本製鐵(株)顧問梶岡博幸博士から貴重なご指導を頂き深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) J.Takamura and S.Mizoguchi: Proc.6th IISC, vol.1, ISIJ, Tokyo, (1990), 591.
- 2) 坂上六郎, 笹井興士: 鉄と鋼, **57** (1971), 1953.
- 3) 草川隆次, 滝 千尋, 山本博之: 鉄と鋼, **70** (1984), S221.
- 4) M.Myers and M.C.Flemings: Metall. Trans., **3** (1972), 2225.
- 5) 後藤裕規, 山口紘一, 宮沢憲一, 荻林成章, 田中和明: 鉄と鋼, **79** (1993), 1082.
- 6) 後藤裕規, 宮沢憲一, 山田 亘, 田中和明: 鉄と鋼, **80** (1994), 113.
- 7) 黒沢文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **43** (1979), 1068.
- 8) 鈴木 章, 鈴木 武, 長岡 豊, 岩田至弘: 日本金属学会誌, **32** (1968), 1302.
- 9) R.T.DeHoff: Quantitative Microscopy, McGraw-Hill Book Co., New York, (1968), 128.
- 10) 鉄鋼の凝固, Suppl., 日本鉄鋼協会凝固委員会編, 東京, (1977), 付1.
- 11) H.Bester and K.W.Lange: Arch.Eisenhüttenwes., **43** (1972), 207.
- 12) 及川 洪: 鉄と鋼, **68** (1982), 1489.
- 13) 鉄鋼の凝固, Suppl., 日本鉄鋼協会凝固委員会編, 東京, (1977), 付24; 26.
- 14) 大谷正康: 鉄冶金熱力学, 日刊工業新聞社, 東京, (1974), 227.
- 15) 化学便覧, 日本化学会編, 丸善, 東京, (1966), 75.
- 16) W.Yamada, T.Matsumiya and A.Ito: Proc.6th IISC, vol.1, ISIJ, Tokyo, (1990), 618.
- 17) G.Eriksson: Acta Chem.Scand., **25** (1971), 2651.