

Ti含有フェライト系ステンレス鋼の凝固組織に及ぼす酸化物組成の影響

藤村 浩志*・柘植 信二*・小溝 裕一*・西澤 泰二*

Effect of Oxide Composition on Solidification Structure of Ti Added Ferritic Stainless Steel

Hiroshi FUJIMURA, Shinji TSUGE, Yuichi KOMIZO and Taiji NISHIZAWA

Synopsis : Effect of oxide composition on the solidification structure of 16mass%Cr-0.15mass%Ti-0.009%N ferritic stainless steel was investigated. As for the results, the oxides in steel ingots was observed to be covered by TiN and contained Al and Mg. When the Mg/Al mass ratio of oxides, determined by EDS analysis, ranged from 0.3 to 0.5, an equiaxed fine-grain structure was produced. According to Al_2O_3 -MgO phase diagram, the oxide composition range corresponds with Spinel phase composition at molten steel temperature. And the discrepancy between Spinel and TiN is very low. Therefore, it is presumed that the particles of Spinel accelerate the formation of TiN in molten steel and then an equiaxed fine-grain structure is produced. The mechanism of Spinel dispersion in molten steel is discussed on the information of phase diagram for Al_2O_3 -MgO-TiO₂ system and the nucleation theory. It is speculated that the spontaneous nucleation of liquid Al-Mg-Ti oxide occurs due to low interfacial energy with molten steel and then the oxide droplets grow into Spinel.

Key words: equiaxed crystal; homogeneous nucleation; inclusion; ridging; slag; spinel; TiN.

1. 緒言

SUS430 (16%Cr) や SUH409L (11%Cr) を代表とする Cr 系冷延鋼板は、プレス成型時にリジングリが発生する問題がある。リジングは成型品の美観を損ねることはもちろん、それを起点に割れが発生する場合もある。リジングを防止するには、凝固組織の等軸晶微細化が有効であり、電磁攪拌による方法²⁾や Ti 添加による方法³⁾が報告されている。この2つの方法を比較すると、Ti 添加法の方が、凝固組織をより微細に制御できる点で優れている。しかしながら、その効果を十分得るために多量の Ti を添加すると溶鋼に分散した TiN がクラスターを形成し連続鋳造時にタンディッシュノズルが閉塞⁴⁾したり、そのクラスターが連続鋳造鋳片表層部に捕捉⁵⁾され熱延、冷延後の最終製品に表面疵を誘発する問題が生じる。したがって、鋼板のリジング並びに表面疵を抑制するには、より少ない Ti 量での凝固組織等軸晶微細化を指向する必要がある。フェライト系ステンレス鋼の凝固組織を等軸晶微細化するために必要な Ti 量については、いくつかの報告^{3,6)}がある。それらによれば、0.01 %N 含有時には最低 0.2% 以上の Ti 量が必要とされてきた。

これに対し、筆者らは Ti, N 量が同じでも凝固組織が柱状晶となる場合と等軸晶となる場合があり、Ti, N 量のみが等軸晶凝固の十分条件でないことを知見した。このような鋼の介在物としては、酸化物を核に生成した TiN が分散

している。このことから、著者らは少ない Ti 量でも酸化物制御により TiN 生成を促進させ、TiN 生成温度を鋼の凝固開始温度以上にすれば凝固組織が等軸晶微細化すると考えた。そこで本研究では、TiN 生成促進に有効な酸化物組成について調査し、さらにその酸化物の分散メカニズムについて考察した。

2. 実験方法

Table 1 に示す化学組成の 16% Cr 鋼 34 kg を真空溶解炉により溶解し、以降 1600°C に保持した。その溶鋼を 50%CaO-25% Al_2O_3 -10%MgO-15%CaF₂ の組成のスラグ 340 g で精錬した後、Al, Ti を添加した。その際 Al, Ti が溶鋼と直接反応するように、厚さ 0.1 mm の鉄箔に包み、厚さ 5 mm、幅 20 mm、長さ 150 mm の鋼板の先端に取り付け、その鋼板を溶鋼に浸漬させる方法を採用した。次に、その溶鋼の一部を内径 22 mm、長さ 50 mm の石英管により採取し凝固させた。酸化物組成を変化させるため、Al 添加量 (0.015%, 無添加) や Al, Ti 添加から溶鋼採取までの時間 (1~10分) を種々変化させた。Al, Ti 添加量および溶鋼採取の時期を Fig. 1 に示す。得られた鋳片より、鋼中 Al (酸

Table 1. Chemical composition of molten alloy before slag addition. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Nb	N
0.005	0.15	0.15	0.02	0.001	0.30	0.15	16.5	0.25	0.009

可溶Al), Ti, OおよびN成分分析, 鋳片の端から15 mm離れた丸断面の凝固組織観察, および同断面をダイヤモンド研磨してから酸化物組成のEDS分析を行った。さらに, 同断面の中心から5 mm離れた1 mm四方の領域にあるTi成分の分布をEPMAにより分析し, TiNの分散密度を測定した。測定条件は, 電圧20 kV, 電流0.15 μA, 一測定時間0.05 s, 分割数512×512とした。

3. 実験結果

Table 2には鋳片のAl, Ti, O, N含有量を溶鋼から採取した順に示す。Al量は0.005~0.019%の範囲にあり, Ti量は狙い通り0.15~0.18%, O, Nはそれぞれ0.002%, 0.009%でほぼ一定である。Fig. 2には同鋳片の凝固組織を示す。各

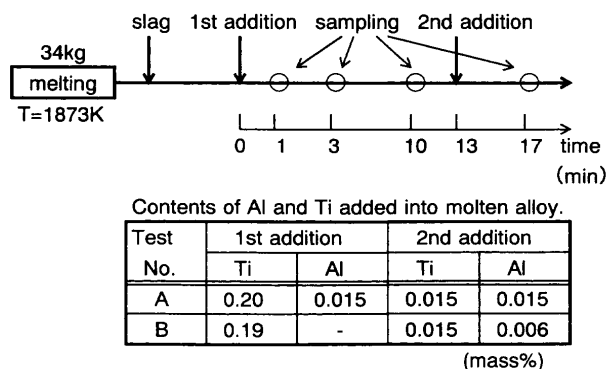


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure. Sample ingot is 22 mm in diameter, 50 mm in height.

鋳片のTi, N量がほぼ同じであるのにもかかわらず, 等軸晶凝固した鋳片もあれば, 柱状晶凝固した鋳片も得られた。EPMAによるTiNの分散密度測定は, 柱状晶凝固した鋼A4と等軸晶凝固した鋼B3を対象に行った。その結果, 鋼A4で650個/mm², 鋼B3で560個/mm²とほぼ同等であった。TiN分散密度は凝固組織と関連があると予想されるが, 測定対象のTiNを凝固前後いずれの時期に生成したのか分離できないので凝固組織との関連を議論することは難しい。

Fig. 3に, 鋳片断面で観察される典型的な介在物の反射電子像, およびその介在物中央のEDS分析結果を示す。この介在物は内側にAl, Mgを含む酸化物, 外側にTiNの複合構造を有している。そのさらに外側にNb炭窒化物が析出している。ここで著者らは内側の酸化物組成を表す指標として介在物のEDS分析より得られたMg, Al量よりMg/Al重量比を計算し, Mg/Al比と凝固組織との関係をFig. 4に整理した。今回の実験では, Mg/Al比が0.1から0.5まで変化した鋳片が得られ, Mg/Al比0.3から0.5の場

Table 2. Chemical compositions and solidification structure of ingots.

Steel	Ti	Al	O	N	Ti*N	solid. structure
A1	0.174	0.015	0.0022	0.0094	0.00164	Columnar grain
A2	0.168	0.016	0.0022	0.0096	0.00161	Columnar grain
A3	0.152	0.013	0.0022	0.0095	0.00144	Equiaxed grain
A4	0.164	0.019	0.0022	0.0094	0.00154	Columnar grain
B1	0.178	0.005	0.0023	0.0093	0.00166	Equiaxed grain
B2	0.169	0.007	0.0021	0.0098	0.00166	Equiaxed grain
B3	0.149	0.010	0.0016	0.0093	0.00139	Equiaxed grain
B4	0.155	0.013	0.0020	0.0089	0.00140	Columnar grain

(mass%)

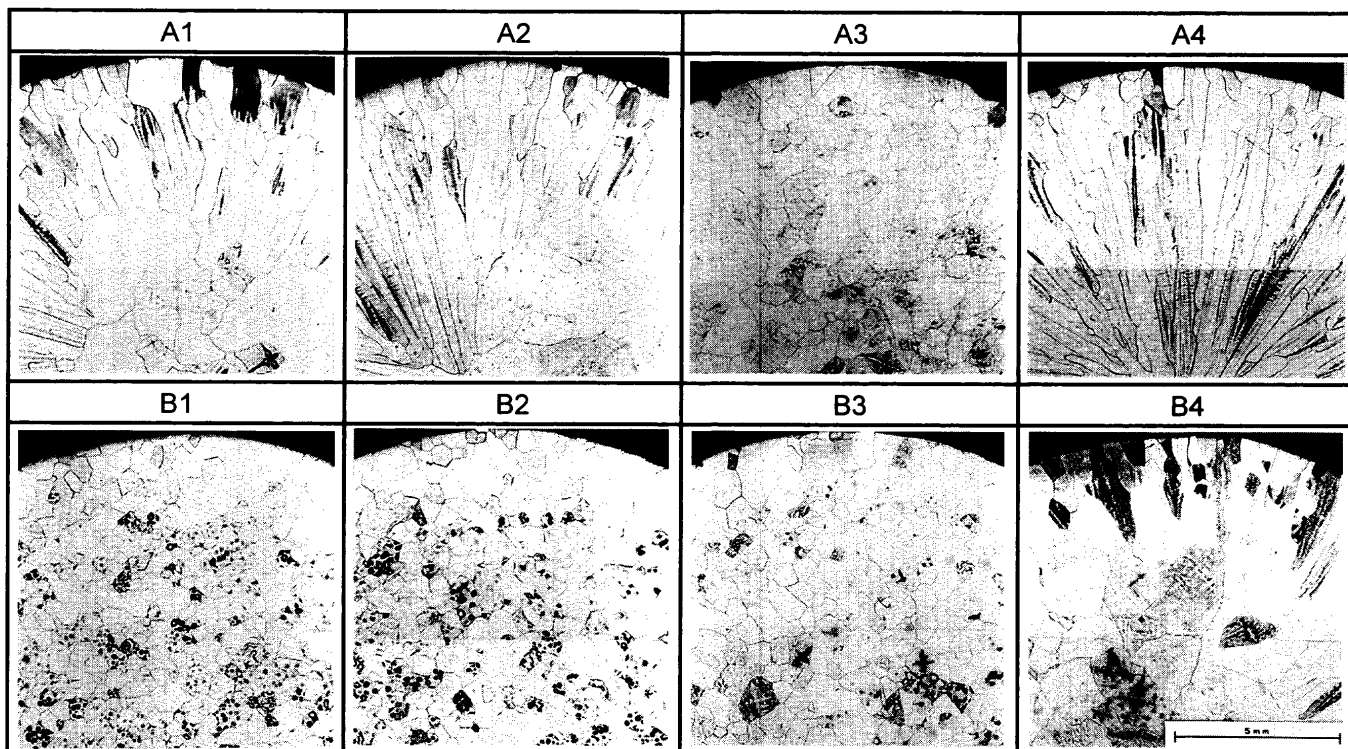


Fig. 2. Solidification structure of ingots.

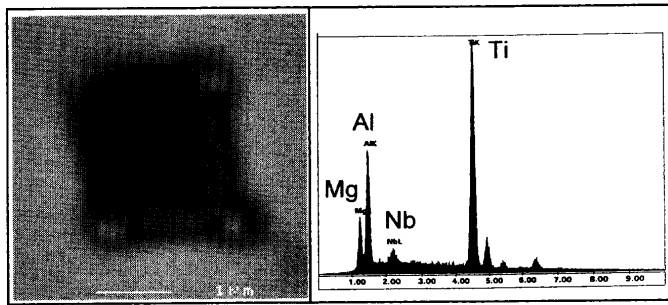


Fig. 3. Typical BSE image and EDS chart of an inclusion in B1 steel.

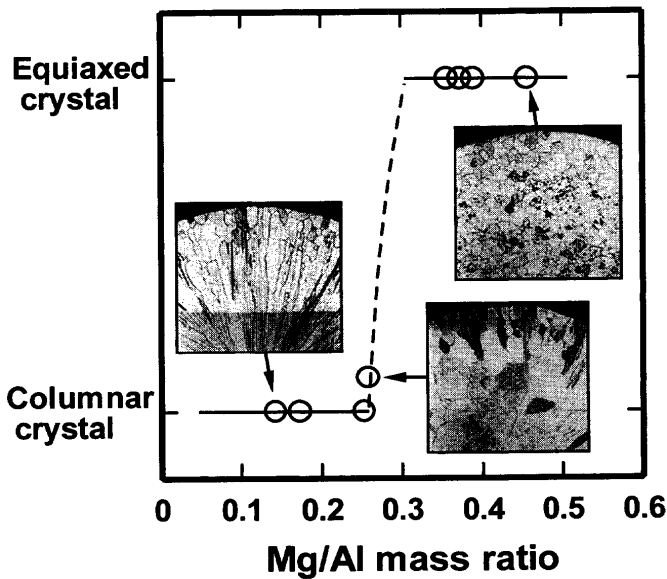


Fig. 4. Effect of oxide composition, Mg/Al ratio, on solidification structure.

合は等軸晶凝固し、0.3未満で酸化物組成がAlリッチな場合は柱状晶凝固した。このように複合介在物の核に存在する酸化物組成と凝固組織の間に明瞭な相関がみられる。

Al, Mgを含む酸化物には、Fig. 5の Al_2O_3 -MgO二元系状態図⁷⁾で示すように、 Al_2O_3 (Corundum), MgOAl_2O_3 (Spinel), MgO (Periclase)の3つの化合物相がある。この状態図より、等軸晶凝固した鋳片に分散する酸化物の組成は、溶鋼温度におけるSpinel相の組成と一致する。また、脱酸生成物としてSpinelが生成することの妥当性を従来の報告^{8,9)}と比較して検討するため、鋼A3に含まれるMg成分量を酸分解法により分析した。結果、Mg分析値は1 mass ppm以下と分析限界以下であった。これより溶鋼中のMg活量を0.1から1 mass ppmと仮定すれば、それは既存のSpinel生成領域にほぼ一致する。本実験で酸化物組成が鋼により異なるのは、溶鋼中のAl, Mg, O活量のバランスが微妙に変化したためと考えられる。

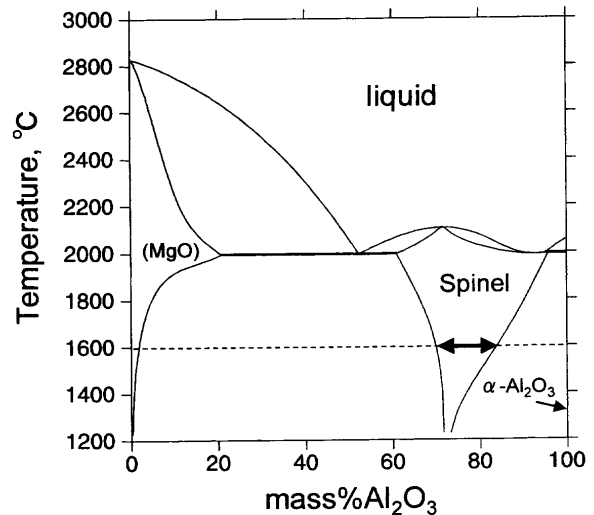


Fig. 5. Calculated phase diagram for Al_2O_3 -MgO system.⁷⁾

Table 3. Planar disregistry between δFe , TiN and inclusions.

Inclusions (nm)	Planar disregistry (%)	
	with δFe	with TiN
TiN a=0.4244	3.9	-
MgO a=0.4211	2.8	1.1
Spinel a=0.8083	1.4	5.1
Al_2O_3 a=0.4759 c=1.2991	16.1	11.7

(a δ =0.2866nm)

4. 考察

4.1 核生成物質

少ないTi, N量にてTiNを鋼の凝固温度以上で晶出させ δ 鉄の凝固核とするには、有効なTiNの晶出核が存在すればよい。ここで、Bramfitt¹⁰⁾や大橋ら¹¹⁾と類似の議論をしてみる。彼らは、 δ 鉄の凝固を促進するには、 δ 鉄との結晶不整合度が小さい粒子を溶鋼に導入することが有効であると実験的に示している。これと同様に、TiNと各種酸化物との結晶不整合度について計算した結果をTable 3に示す。SpinelやMgOはTiNとの結晶不整合度が非常に小さいのに対し、 Al_2O_3 とのそれは大きい。したがってSpinelやMgO¹²⁾の酸化物粒子はTiNの晶出を促進するのに有効な核である可能性がある。本実験の範囲ではMgOについて確認されていないが、少なくともSpinelがTiNの晶出を促進するため、少ないTi量でも微細な等軸晶組織が得られたと推察される。

さらに結晶不整合度と δ 鉄の凝固核生成能の関係に従えば、TiNと同じくらいSpinelにも δ 鉄の不均質核生成を促進する作用があるはずである。このことを検証するため、溶鋼のN量を0.003%まで低減し同様の溶解実験を行った。その結果、Fig. 6に示すように低NのSpinel分散16%Cr-0.16%Ti鋼は等軸晶凝固しなかった。Spinelが等軸晶凝固

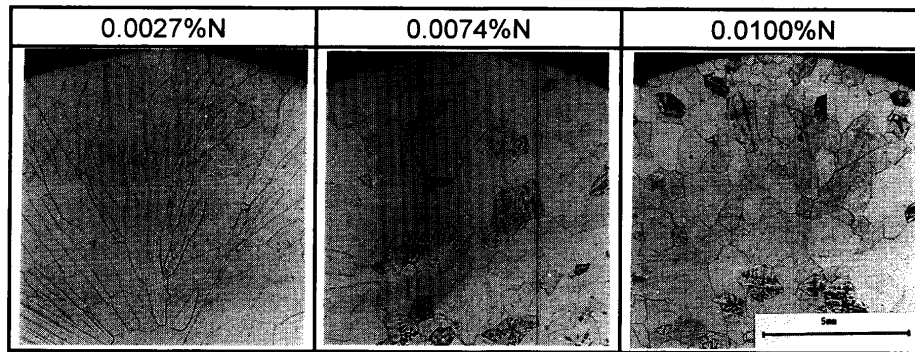


Fig. 6. Effect of N content on solidification structure of 16%Cr-0.15%Ti steel included Spinel particles, where spinel means inclusion with 0.3 to 0.5 Mg/Al mass ratio by EDS.

に有効でなかったのは、結晶不整合度以外に粒子サイズ¹³⁾や化学的性質^{14,15)}などの因子も凝固核生成能に影響を及ぼすためと推察される。

4・2 Al-Mg系 Spinelの分散機構

TiNの生成促進には Spinelの存在が有効であるが、そのためには Spinelが溶鋼中に均一微細に核生成することが必要である。ここでは、そのメカニズムについて考察する。

脱酸生成物の核生成機構については、次の考え方が有力である。

- ① 脱酸剤の溶解過程で高脱酸元素濃度の部分で均質核生成¹⁶⁾
- ② 溶鋼中に分散した異質物質上に核生成
- ③ 界面エネルギーの低い組成の核が生成、その後の成長過程で組成変化¹⁷⁾

溶解試験BではAl無添加にて実験したのにもかかわらず Spinelが生成しているの、①の考え方では説明ができないし、また均一分散も望めない。②の考え方はTiNやδFeの核生成を説明するのに有力であるが、 Spinelの核となる化合物は現時点では観察されていない。

Spinelはイオン性結晶で融点が2135°Cと高く、溶鋼との界面エネルギーはAl₂O₃¹⁸⁾と同じくらい大きいと推定される。しかしながら、Al₂O₃やMgOはTi酸化物と複合酸化物を形成することによりその融点が約1600°Cまで低下することが計算状態図¹⁹⁾Fig. 7により予測されている。また、液相のTi酸化物は溶鋼との界面エネルギーが非常に小さいと見積もられている²⁰⁻²³⁾。したがって、液相のAl-Mg-Ti複合酸化物は二液相分離により均質核生成するのに非常に適している。そこで SpinelはいったんそのようなAl-Mg-Ti複合酸化物が均質核生成した後に成長する③の考え方が最も有力である。そこで次にそのような酸化物の均質核生成の可能性を検討する。

古典的核生成理論によれば、脱酸生成物が過飽和状態の溶鋼から核生成するのに必要な自由エネルギー変化ΔG*および核の生成頻度I (nuclei/mm³・s)は次式で示される。

$$\Delta G^* = (16/3\pi)\sigma^3 / \Delta G_v^2 \dots\dots\dots (1)$$

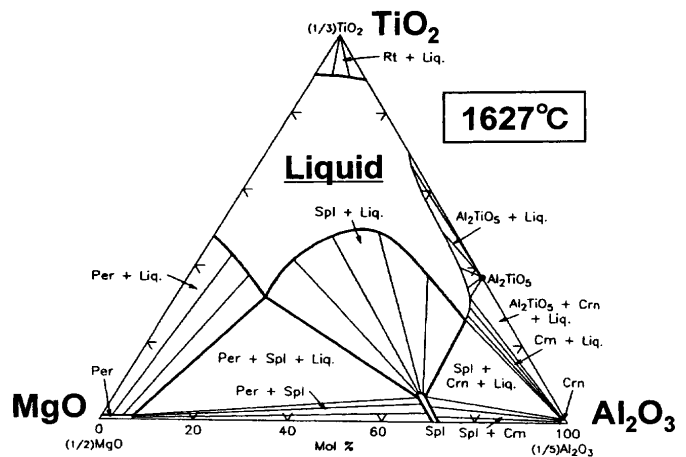


Fig. 7. Calculated phase diagram for the Al₂O₃-MgO-TiO₂ system at 1627°C.¹⁹⁾

Table 4. Calculated supersaturation degree S* for homogeneous nucleation.

Inclusions	V(m ³ /g-atom)	σ (N/m)	S*
TiN	0.58 × 10 ⁻⁵	0.3	1.23
TiO (liq.)	0.55 × 10 ⁻⁵	0.1	1.04
MgO	0.56 × 10 ⁻⁵	1.6	11.3
Spinel	0.57 × 10 ⁻⁵	2.3	70.1
Al ₂ O ₃	0.52 × 10 ⁻⁵	2.3	48.3
Al-Mg-Ti-oxide (liq.) (estimated)	0.57 × 10 ⁻⁵ (estimated)	0.1 (estimated)	1.04

V is the volume of inclusions per gram-atom.
σ is the interfacial energy between inclusion and liquid Fe.

$$I = A \exp(-\Delta G^*/kT) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、σは溶鋼-酸化物間の界面自由エネルギー、ΔG_vは酸化物生成に伴う体積自由エネルギー変化、kはボルツマン定数、Aは頻度因子、Tは溶鋼温度である。核生成頻度Iが1の場合のΔG_v*およびΔG_v*に対応する臨界過飽和度S*との関係は次式で示される。

$$\Delta G_v^* = -2.7(\sigma^3/kT \cdot \log A)^{1/2} = -(RT/V) \ln S^* \dots\dots\dots (3)$$

ここで、Vは酸化物のグラム原子体積である。Aの値として10²¹を用いて、臨界過飽和度S*を計算した。Table 4に

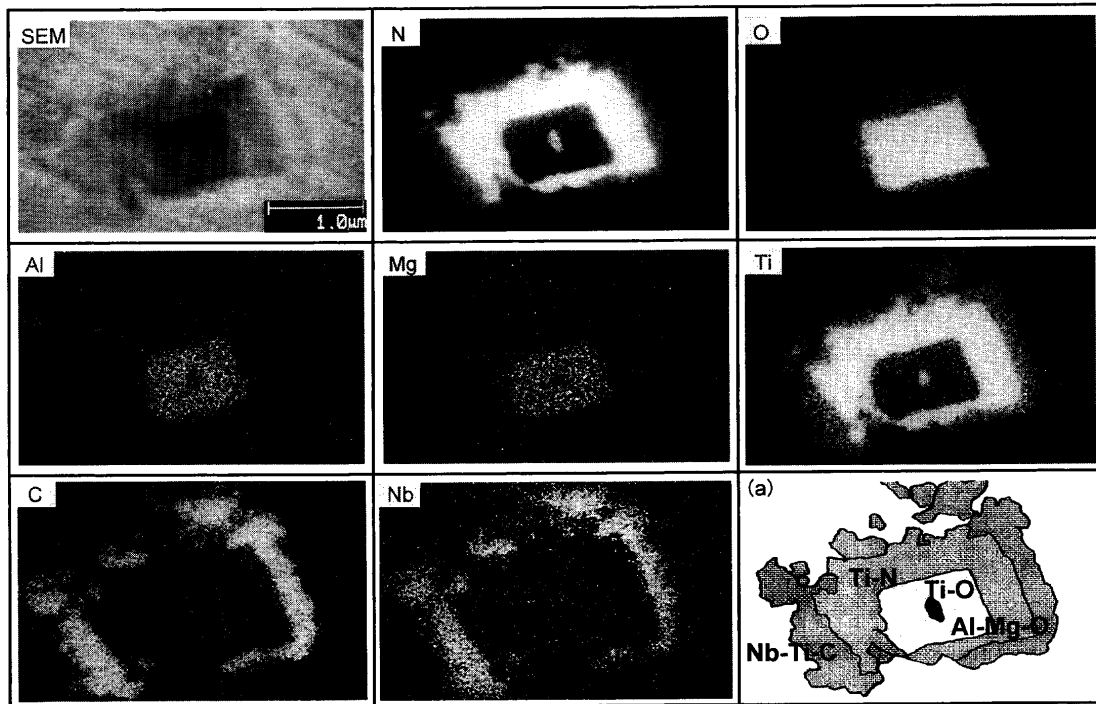


Fig. 8. SEM micrograph and Auger electron images of an inclusion in B2 steel. (a) Schematic view.

示すように Spinel, MgO および Al_2O_3 が均質核生成するには非常に大きな過飽和度が必要であるのに対し, Al-Mg-Ti 複合酸化物は容易に均質核生成すると予想される。したがって, Spinel を溶鋼中に均一微細に分散させるには, その核生成段階において Ti 酸化物が必須であると推察される。

Ti 酸化物の関与を明らかにするため, 等軸晶凝固した鋼 B2 に分散する介在物の微細構造をオージェ電子分光により解析した。その方法としては, 組織観察面をアルコール中ダイヤモンド研磨し, 前処理として Ar^+ イオンパタリングを施し, 加速電圧 10 kV, 試料電流 10 nA の条件にて測定した。測定対象として酸化物と TiN の複合構造をしている介在物 4 つを無作為に選択した。

Fig. 8 にその内一つの複合介在物の SEM 像, 各元素マッピング像, および構造解析した結果を示す。マッピング像から明らかなようにこの介在物は 4 層構造をしている。最内層には N-O-Ti, 第 2 層には Al-Mg-O, 第 3 層には N-Ti, 最外層には C-N-Nb-Ti が検出された。N 元素のマッピング像によると, 中心部には N 強度が強いことを示しているが, オージェピークにおいて N 389 eV と Ti 390 eV との分離は困難である。そこで, 純 Ti, TiC, TiN および TiO_2 の標準試料を用いたオージェスペクトルから, Fig. 9 に示す Ti 390 eV と Ti 421 eV ピークの強度比を得た。この図から Ti 結合状態によりその強度比は異なることがわかった。複合介在物の中心部は, その強度比が 56% であることから, Ti 酸化物と判定した。なお, 他の 3 つの複合介在物には Ti 酸化物は存在しなかった。観察された Ti 酸化物は, 恐らく Al-Mg-Ti 複合酸化物が晶出した後, Al-Mg 系 Spinel との

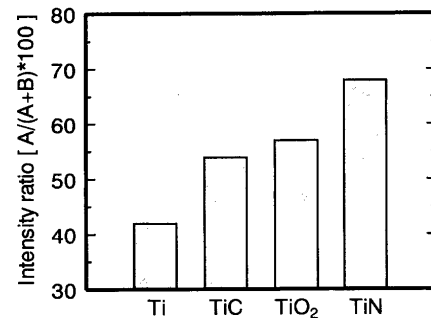


Fig. 9. Intensity ratio of AES spectra, A (Ti 390 eV) and B (Ti 421 eV).

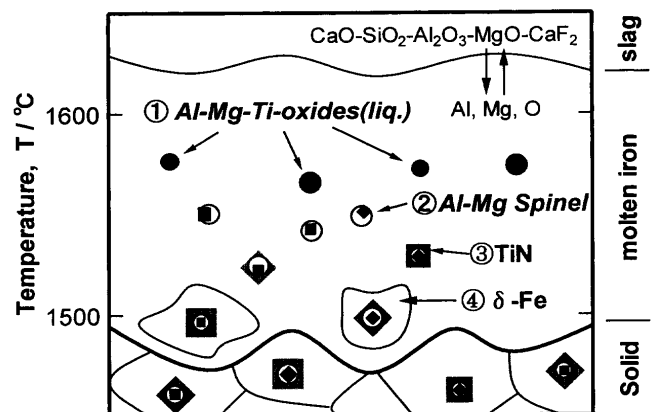


Fig. 10. Schematic illustration of equiaxed crystals solidification in 16% Cr ferritic stainless steel assisted by inclusions.

相分離により晶出したものと推察される。この観察結果は, 前記の核生成の考察を支持するものと判断される。

以上の考察より, 酸化物分散から等軸晶凝固までの過程

を Fig. 10 の模式図に沿って説明する。まず、スラグ精錬により溶鋼酸素ポテンシャルが下がり、Mgがスラグおよびるつぼから溶出する²⁴⁾。次いで、界面エネルギーの低い Al-Mg-Ti 複合酸化物融体が溶鋼中に自発的に核生成し、その後の成長過程で Spinel が晶出する。その Spinel が TiN 晶出を促進し、さらにその TiN が Fe 凝固の核生成物質として働いた結果、凝固組織が微細化すると考えられる。

5. 結言

16mass%Cr-0.15mass%Ti-0.009%mass%N 含有フェライトステンレス鋼の凝固組織に及ぼす酸化物組成の影響を調査した。

(i) 鋳片中の酸化物は TiN に覆われた状態で観察され、Al と Mg を含有していた。その酸化物中の Mg/Al 重量比が 0.3 から 0.5 の時、凝固組織は等軸晶微細化した。Al₂O₃-MgO 系状態図によると、その酸化物組成範囲は溶鋼温度付近における Spinel のものと一致する。Spinel は TiN との結晶不整合度が小さいため、TiN の晶出を促進し、その結果凝固組織が微細化したと推察される。

(ii) 溶鋼中における Spinel の分散機構は、いったん界面エネルギーの低い Al-Mg-Ti 系複合酸化物融体が溶鋼中に自発的に核生成し、その後の成長過程で Spinel が晶出すると考察した。

文 献

- 1) M.Matsuo: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **19** (1980), 192.
- 2) H.Takeuchi, H.Mori, Y.Ikehara, T.Komano and T.Yanai: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 38.
- 3) Y.Itoh, S.Takao, T.Okajima and K.Tashiro: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 110.
- 4) I.Takahashi, K.Mineura, T.Sudo and S.Yoshida: *Nippon Stainless Tech. Rep.*, **20** (1985), 45.
- 5) H.Morikawa, T.Yamauchi and M.Hasegawa: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **57** (1987), 1.
- 6) T.Koseki, H.Inoue and M.Fuji: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 530.
- 7) B.Hallstedt: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992), 1497.
- 8) H.Ohta and H.Suito: *Metall. Mater. Trans. B*, **28B** (1997), 1131.
- 9) H.Ito, M.Hino and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 1.
- 10) B.L.Bramfitt: *Metall. Trans.*, **1** (1970), 1987.
- 11) T.Ohashi, K.Hiromoto, H.Fujii, Y.Nuri and K.Asano: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), 10.
- 12) H.Ohta, G.V.Pervushin and H.Suito: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 1288.
- 13) Y.Morikage, K.Ooi, F.Kawabata and K.Amano: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 1309.
- 14) B.E.Sundquist and L.F.Mondolfo: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **221** (1961), 607.
- 15) M.Mizuno, I.Tanaka and H.Adachi: *Acta Mater.*, **46** (1998), 1637.
- 16) Y.Kojima, K.Takahashi, H.Sakao and K.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **53** (1967), 589.
- 17) K.Mukai, H.Sakao and K.Sano: *J. Jpn. Inst. Met.*, **32** (1968), 1143.
- 18) B.C.Allen and W.D.Kingery: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **215** (1959), 30.
- 19) L.Kaufman: *Physica B+C*, **150** (1988), 99.
- 20) P.Kritsalis, B.Drevet and N.Eustathopoulos: *Scr. Metall. Mater.*, **30** (1994), 1127.
- 21) X.B.Zhou and J.Th.M.DeHosson: *Acta Mater.*, **44** (1996), 421.
- 22) K.Oikawa, K.Ishida and T.Nishizawa: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 332.
- 23) T.Nishizawa: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 1269.
- 24) T.Nishi and K.Shinme: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 13.