

技術報告

UDC 669.14.018.8 : 669.15'26-194.57 : 536.421.4 : 621.745.435 : 620.184.4

430 ステンレス鋼の凝固組織微細化におよぼす 合金元素および接種剤の影響

伊 藤 幸 良**・高 尾 滋 良***

岡 島 忠 治**・田 代 清**

Effects of Alloying Elements and Inoculators on Refining of Solidification Structures of Type 430 Stainless Steel

Yukiyoshi ITOH, Shigeyoshi TAKAO,

Tadaharu OKAJIMA, and Kiyoshi TASHIRO

Synopsis:

In order to improve the solidification structure of type 430 steel, alloying and inoculation were tested.

Among used alloying elements, Ti is most effective for formation of equiaxed zone, and this effect is considered to be attributed to TiN as nuclei. Ratio of equiaxed zone is related to quantity of TiN.

Co-borate and other borates induce the local temperature drop by thermal decomposition in liquid steel, and then improve the solidification structure. So these inoculators must be used at casting stage.

1. 緒 言

鋼の铸造組織は最終製品の品質に大きな影響をおよぼすため、従来から凝固組織の微細等軸晶化についての基礎的研究および工業化研究が多い。一方、連続铸造法の発展とともに連铸鋼種の拡大が進むにつれて、中心偏析、センターポロシティなど連铸铸片特有の欠陥防止対策および高速铸造下における内部割れ抑制対策として、凝固組織微細化の要求が強まってきた。さらに、連続铸造法によって製造されるスラブは分塊工程なしに直接連続熱延および冷延されるため、分塊による組織破壊がなく、全圧下率が小さいため、铸造組織の最終製品品質への影響が大きい。とりわけ、深絞り用の低炭素 17% クロムステンレス鋼 (SUS 430 鋼) においては、連铸スラブの柱状晶が冷延鋼板のリジングと呼ばれる表面欠陥に悪影響をおよぼすため、連铸阻害の最大原因となつてい

る¹⁾²⁾。著者らは SUS 430 鋼の連铸化を目標として、凝固組織の微細化について、合金元素添加および接種法、振動

法、電磁攪拌法など一連の研究^{3)~6)}を進めてきたが、本報においては合金元素添加および接種剤添加による凝固組織微細化について報告する。

2. 実 験 方 法

300 kg 高周波電気炉により SUS 430 鋼を溶製し、炉内溶鋼の過熱度を約 40, 60, 80 および 100°C に調整、合金元素として Ti, B, N, Zr および REM を Table 1 に示した合金の形で炉中添加後 10 kg 用铸铁铸型に上注ぎ法で注入した。得られた鋼塊を軸心を含む面で縦断し、温塩酸法によりマクロ組織を現出させ、等軸晶帯の面積率を測定し凝固組織微細化の程度を評価した。

接種剤添加法については、接種剤として溶鋼温度で容易に分解する Co-borate (CoO : 49.1%, B₂O₃ : 35.1%) を選び、300 kg 炉により溶製した SUS 430 鋼を各種温度で 10 kg 铸型に注入する際、接種剤 (0, 0.1, 0.3%) を注入流に均一に添加した。鋼塊縦断面のマクロ組織から等軸晶化の程度を評価した。さらに、注入条件の影響

* 昭和 49 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 8 月 30 日受付 (Received Aug. 30, 1979)

** 新日本製鉄(株)室蘭製鉄所 (Muroran Works, Nippon Steel Corp., 12 Nakamachi Muroran 050)

*** 新日本製鉄(株)室蘭製鉄所 (現: 基礎研究所) (Muroran Works, Now Fundamental Research Laboratories Nippon Steel Corp.,)

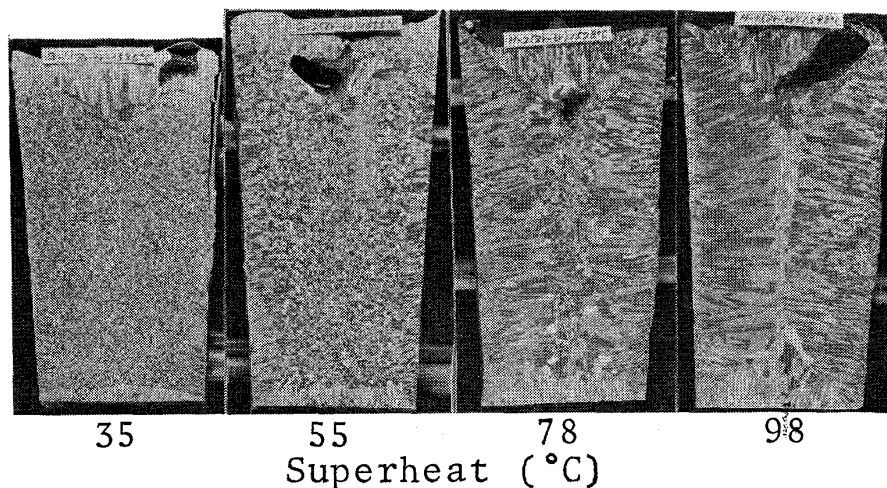
Photo. 1. Macrostructures of test ingots without alloying. ($\times 11/50$)

Table 1. Conditions of alloying.

Element	Used alloy		Aimed contents (%)
	Alloy :	Contents	
Ti	Fe-Ti :	70%Ti	0, 0.30, 0.50
B	Fe-B :	15.9%B	0, 0.01, 0.03
N	Fe-Cr-N :	5.6%N	0, 0.05, 0.10
Zr	Fe-Zr :	44.3%Zr	0, 0.10, 0.30
REM	RE Silicide : 15%Ce, 10.3%La, 4.4%Nd		0, 0.05, 0.10

を消去する目的で、300 kg 炉で溶製した SUS 430 鋼を下注ぎ 2 本立て 150 kg 用鋳型に注入し、一方の鋼塊の鋳型内湯面に Co-borate を均一に添加し、鋼塊横断面のマクロ組織により等軸晶化におよぼす接種剤の効果を調査した。また、Co-borate の代りに Mg-borate の添加についても実験した。続いて、溶鋼中で Co-borate と類似の挙動をすると考えられる W-borate, Mo-borate, V-borate, Ni-borate についても 10 kg 鋼塊を対象に実験をおこなった。さらに、Co-borate は溶鋼中で分解し O を放出するため清浄度の劣化が懸念されるので、実用鋼塊で Co-borate 添加実験をおこなった。すなわち、6.3 t 2 本立て下注ぎ鋼塊の注入管へ Co-borate 0.1% を添加した試験材と比較鋼塊（4 本立て）について、スラブの状態で酸素値および清浄度を測定し、また、冷延鋼板のリジング性の評価をも試みた。

3. 実験結果と考察

3.1 合金元素添加

各実験シリーズの中で、合金元素無添加の鋼塊について

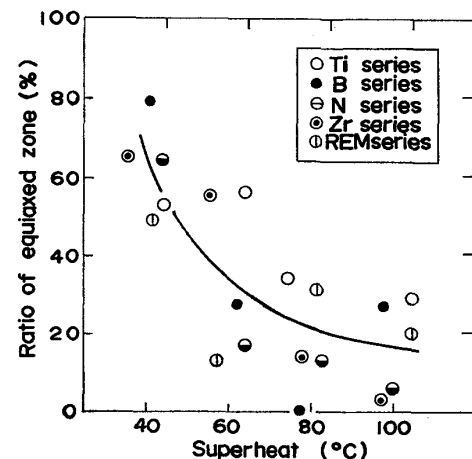


Fig. 1. Effect of temperature on ratio of equiaxed zone.

て等軸晶率と溶鋼過熱度との関係を図示すると Fig. 1 のとおりである。300 kg 炉から 10 kg 鋳型へ注入する際の溶鋼の流動、鋳型温度などの条件を一定に保持することが困難なためばらつきは大きい。過熱度の低下とともに等軸晶率は急激に増大する。鋼塊マクロ組織の代表例を Photo. 1 に示す。漆山ら⁷⁾も SUS 430 鋼連铸スラブの凝固組織におよぼす溶鋼温度の影響を調査し、過熱度 10°C 以下になると柱状晶組織から微細等軸晶組織へ急激に変化することを明らかにしている。

合金元素添加実験において鋼塊の化学分析により合金元素の歩留を求めた結果、Ti : 40~100%, B : 約 100% N : 約 90%, Zr : 25~80%, REM : 0~100% と、合金元素によつて歩留りが大きく変動している。したがつて、等軸晶化におよぼす合金元素の影響は化学分析値によつて解析した。B, N, Zr および REM 添加鋼塊の等軸晶率と合金元素分析値との関係は Fig. 2 に示すとおり

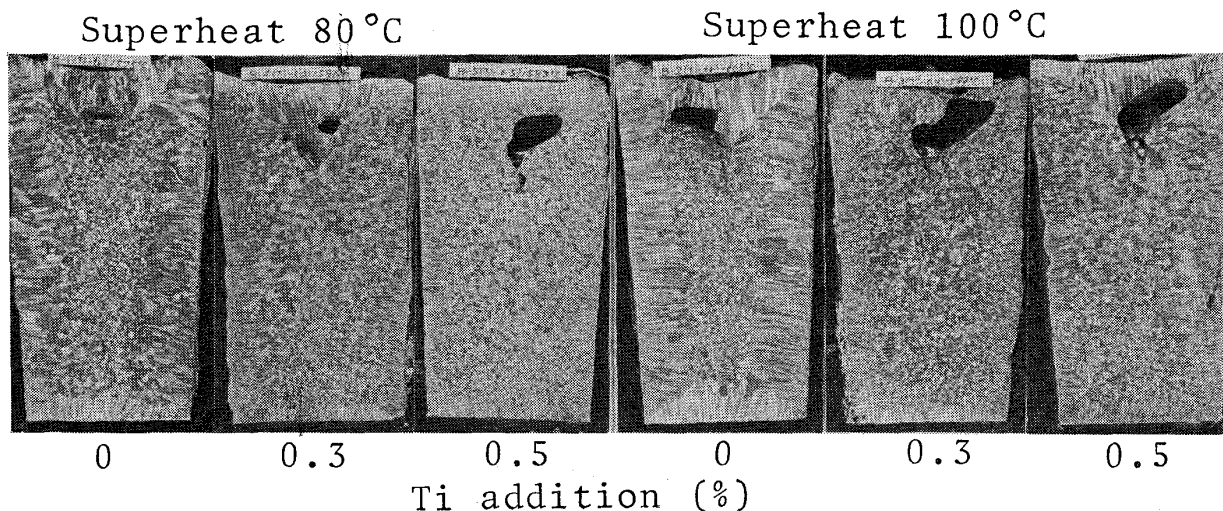
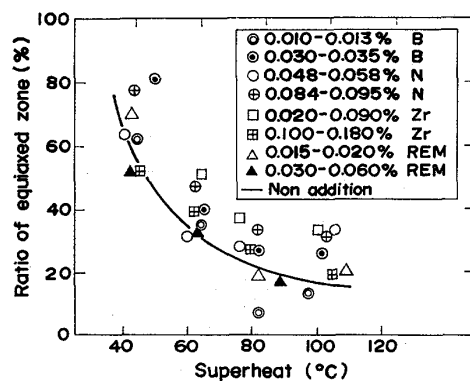
Photo. 2. Macrostructures of test ingots with Ti addition. ($\times 11/50$)

Fig. 2. Effect of alloying elements on ratio of equiaxed zone.

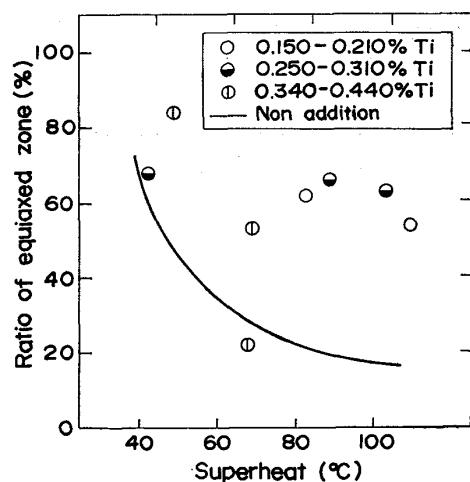


Fig. 3. Effect of Ti contents on ratio of equiaxed zone.

で、0.03%B 以上、0.08%N 以上で等軸晶化がやや認められるが、全般に顕著な効果は得られない。一方、Ti 添加鋼塊の等軸晶率は Fig. 3 に示すとおりで、Ti 添加の効果は他元素に比べて大きく、とりわけ、過熱度の

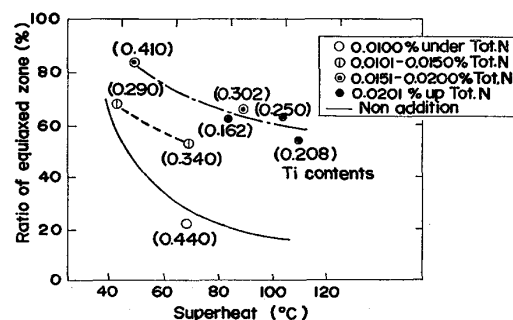


Fig. 4. Effect of Ti and N contents on ratio of equiaxed zone.

きいところで等軸晶化効果が著しい。溶鋼過熱度約 80°C および 100°C の場合の鋼塊マクロ組織を Photo. 2 に示したが、Ti 添加により等軸晶化が促進されているのが明瞭である。

しかし、Ti 添加による等軸晶化の効果は必ずしも Ti 含有量と対応しない。Ti 添加鋼塊の等軸晶率を N 含有量で層別すると Fig. 4 のとおりで、0.015%N 以上において Ti の等軸晶化効果が顕著である。したがって、Ti 添加による等軸晶化には TiN の核作用が関与しているものと推定される。

そこで、凝固時の TiN 生成量についておおまかな検討を加え、等軸晶率との関係を解析した。すなわち、鋳型に注入された溶鋼が凝固開始するまでに生成した TiN が等軸晶化に寄与するとして、凝固温度 1500°C における N 溶解度を求め、N 分析値との差から有効 TiN 量を算出した。TiN の標準解離エネルギーは(1)式⁸⁾、相互作用助係数は(2)式⁸⁾⁹⁾を採用した。

$$\text{TiN(s)} = \text{Ti} + \text{N}$$

$$\Delta G^\circ = 90\,400 - 35.67T \dots\dots\dots (1)$$

Table 2 Calculation of Ti-N Equilibrium

Superheat (°C)		38	42	61	64	80	83	99	105
Ratio of equiaxed zone (%)		68	84	22	53	62	66	63	64
Chemical composition (%)	Ti	0.290	0.410	0.440	0.340	0.163	0.302	0.250	0.208
	Cr	15.39	15.35	15.26	15.39	16.17	16.17	16.08	16.26
	N	0.0137	0.0161	0.0099	0.0137	0.0252	0.0164	0.0235	0.0248
Solubility of N at 1500°C (%)		0.0077	0.0056	0.0052	0.0066	0.0146	0.0081	0.0096	0.0116
Quantity of effective TiN (%)		0.0265	0.0464	0.0208	0.0314	0.0468	0.0367	0.0614	0.0583

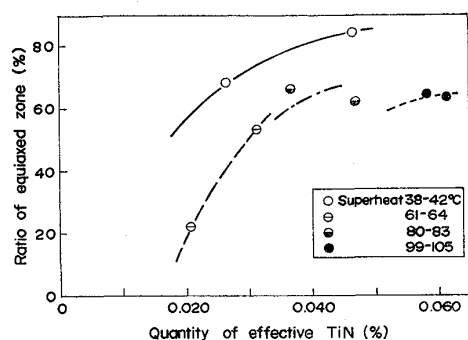


Fig. 5. Effect of TiN on ratio of equiaxed zone.

$$\left. \begin{aligned} e_{Ti}^{(Ti)} &= 0.53 \\ e_N^{(Ti)} &= -0.60 \\ e_N^{(Cr)} &= -0.045 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2)$$

Ti-N 平衡の計算結果を Table 2 に、有効 TiN 量と等軸晶率との関係を Fig. 5 に示した。Ti 添加による等軸晶化の効果は溶鋼過熱度および有効 TiN 量とよく対応しており、Ti 添加による等軸晶形成は凝固時に溶鋼中に析出している TiN の核作用によると結論される。

大野¹⁰⁾は鋼の等軸晶化に対する合金元素の影響に関する研究により、偏析係数の大きい元素ほど等軸晶化の効果が大きいことを明らかにし、鋳型壁上の結晶の根元の成長が抑制され、根元がくびれ鋳型壁から遊離しやすくなるためであると結論している。また、非鉄金属について、合金元素添加により、組成的過冷の増大あるいは凝固温度範囲の増大の結果等軸晶化が進むことを示唆した報告もある¹¹⁾¹²⁾。しかし、本研究における Ti 添加による組織微細化はこれらとは異なる機構によるものである。

一方、本来の合金添加による等軸晶化作用として、共晶化反応または包晶反応を利用するものがあるが¹³⁾、本研究の範囲内の合金添加量ではこの効果は期待できない。Ti 添加による凝固組織微細化は Al について多くの研究がなされており¹⁴⁾¹⁵⁾、一般に 0.15%Ti 以上では

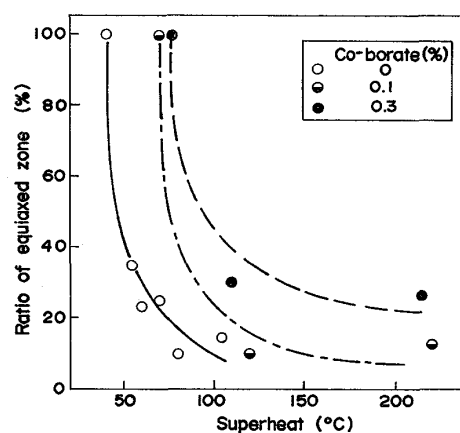


Fig. 6. Ratio of equiaxed zone of 10 kg ingots.

包晶反応にともなう核生成、0.15%Ti 以下では TiC によつて微細化がおこるとされている¹⁶⁾。

本研究により SUS 430 鋼の凝固組織微細化には Ti が有効であることが明瞭となつたが、その微細化が TiN 形成と関連し、N 含有量の確保が前提となるため、実用鋼への適用については製品の加工性などを配慮する必要がある。

3.2 接種剤添加

Co-borate を接種した 10 kg 鋼塊の縦断面マクロ組織から求めた等軸晶率を Fig. 6 に示す。100°C 以上の過熱度では Co-borate 添加の効果はほとんど認められないが、約 70°C の過熱度では 0.1~0.3% の Co-borate 添加により等軸晶率が大幅に増加している。ついで 150 kg 鋼塊についての実験結果を Fig. 7 に示したが、Co-borate 0.03% 以上の添加により等軸晶化は顕著に進んでいる。一方、Mg-borate 添加では等軸晶化はほとんど進まない。

Co-borate による凝固組織微細化の機構を明らかにするため、示差熱分析により高温での Co-borate の吸熱挙動を調べた。実験結果は Fig. 8 に示すとおりで、

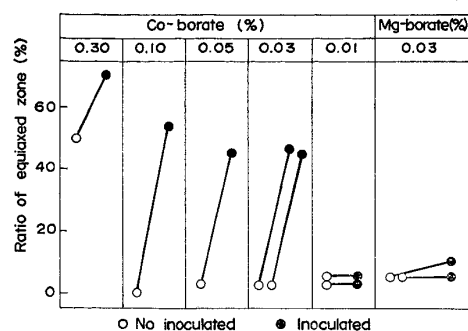


Fig. 7. Ratio of equiaxed zone of 150 kg ingots.

150, 895 および 1025°C で吸熱反応が認められる。したがって、Co-borate を溶鋼に添加した場合、その熱分解により局部的過冷が誘起され、等軸晶に必要な結晶核が生成するものと推定される。

依田¹³⁾もシェル鑄型内面に Co-oxide を混合し、SUS

304 鋼を鑄込むと凝固組織が微細化することを報告している。

このような Co-borate あるいは Co-oxide の凝固組織微細化作用を発揮させるためには、凝固開始に近い時期すなわち鑄型で添加することが必要であると推定され

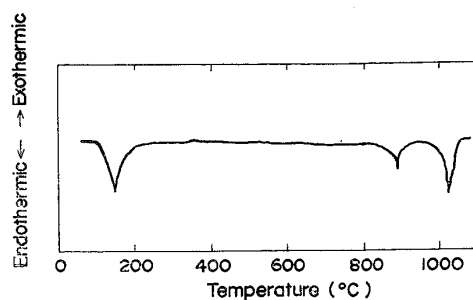


Fig. 8. Differential thermal analysis of Co-borate.

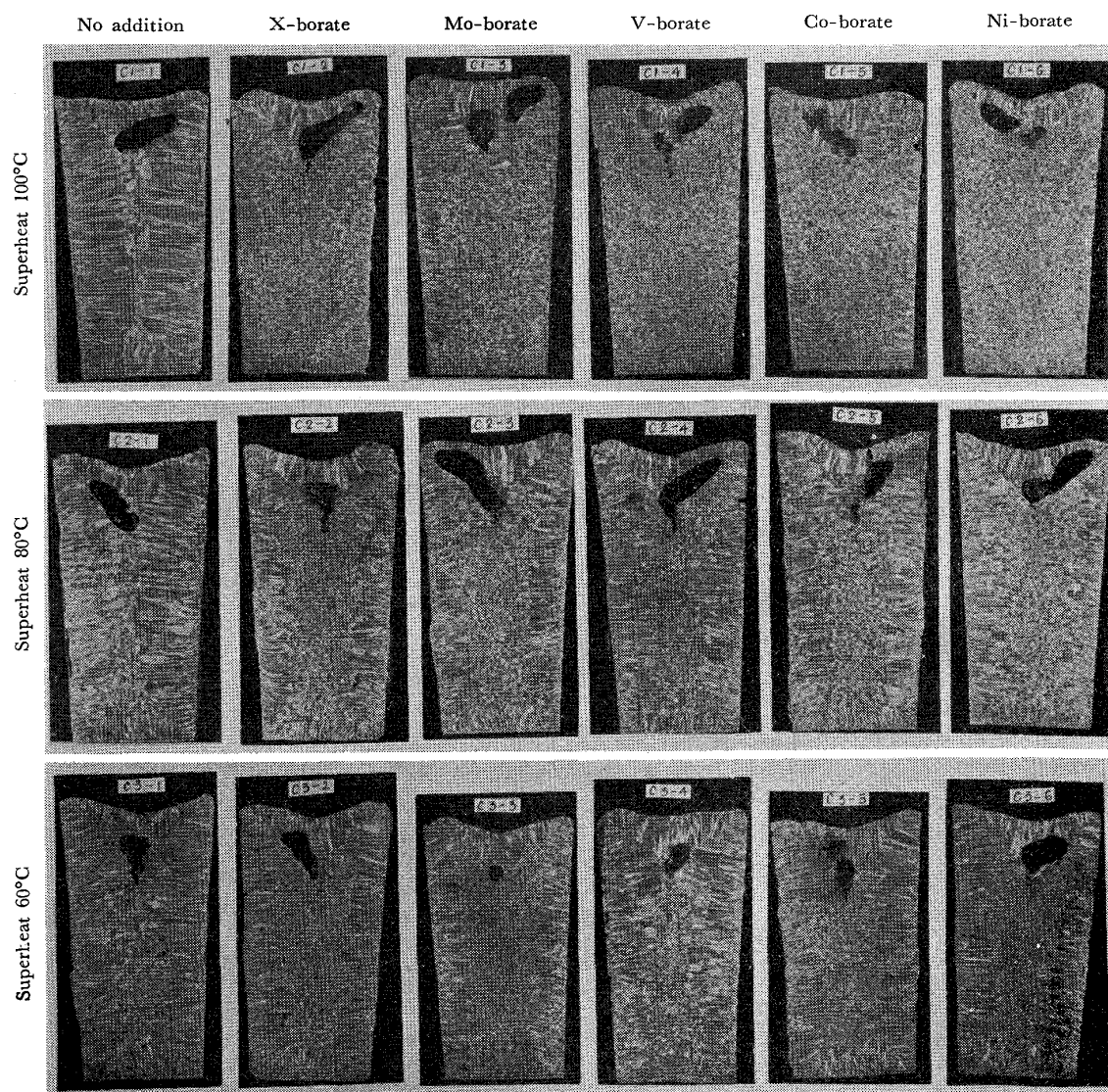
Photo. 3. Macrostructures of test 10 kg ingots inoculated by borates. ($\times 9/52$)

Table 3. Teeming condition of 6.3 t ingots.

Ingot No.	Number of ingots per trumpet	Teeming time (min)	Teeming temperature (°C)	Chemical composition (%)					
				C	Si	Mn	P	S	Cr
4 (No inoculated)	4	10.5	1 530	0.069	0.55	0.48	0.036	0.008	16.3
5 (Inoculated)*	2	5.7	1 535						

* Co-borate was added at trumpet by 0.1%.

Table 4. Composition and cleanliness of slabs.

Ingot No.	Test position*		Composition (%)			Cleanliness (%)			
			Co	B	O	A	B	C	Total
4 (No inoculated)	Top	1	0.025	0.0025	0.0049	0.021	0.021	0.000	0.042
		2				0.008	0.008	0.000	0.017
		3				0.029	0.008	0.000	0.038
		4	0.026	0.0024	0.0026	0.013	0.000	0.004	0.017
		5				0.017	0.004	0.004	0.025
	Bottom	1	0.024	0.0013	0.0075	0.021	0.013	0.004	0.038
		2				0.013	0.004	0.004	0.021
		3				0.025	0.013	0.004	0.042
		4	0.025	0.0019	0.0043	0.004	0.008	0.008	0.021
		5				0.013	0.013	0.004	0.029
	Average		0.025	0.0020	0.0048	0.016	0.009	0.003	0.029
5 (Inoculated)	Top	1	0.074	0.0070	0.0057	0.017	0.004	0.008	0.029
		2				0.013	0.004	0.013	0.029
		3				0.021	0.004	0.004	0.029
		4	0.075	0.0013	0.0036	0.029	0.000	0.004	0.033
		5				0.017	0.004	0.000	0.021
	Bottom	1	0.072	0.0088	0.0031	0.013	0.000	0.004	0.017
		2				0.013	0.013	0.021	0.046
		3				0.017	0.013	0.008	0.038
		4	0.068	0.0096	0.0096	0.025	0.038	0.008	0.071
		5				0.017	0.021	0.008	0.046
	Average		0.072	0.0092	0.0055	0.018	0.010	0.008	0.036

* Test pieces are taken from center of width and sample No. 1 to 5 correspond to edge to center of thickness.

る。実際に、炉中または取鍋へ Co-borate を添加した実験では凝固組織微細化効果は極めて少なかった。

一方、Co-borate は溶鋼中で分解してOを遊離し、このOが鋼中 Al と反応して Al_2O_3 を生成すると考えられるが、新たに生成するこの Al_2O_3 も結晶核生成に寄与している可能性がある。G. S. COLE¹⁶⁾ は Al-Ag 合金において Al_2O_3 粒を添加しても等軸晶化は促進されないが、 Ag_2O を添加し浴中で新たに Al_2O_3 を生成した場合等軸化が進むことを明らかにしている。

溶鋼中で Co-borate と類似の挙動をすると考えられる各種 borate を 0.03% 添加した 10 kg 鋼塊のマクロ組織を Photo. 3 に示したが、各溶鋼過熱度において Co-borate とほぼ同様の等軸晶化効果が確認された。す

なわち、borate の金属イオンの種類に関係なく接種効果が現われており、組織微細化作用は borate の分解による局部的過冷の誘起および新たに生成する Al_2O_3 が関与していることを裏付けている。

最後に、Co-borate の SUS 430 鋼実用鋼塊への適用を試みた。すなわち、Table 3 に示す条件下で下注ぎ造塊した 6.3 t 鋼塊を供試材とし、スラブの状態で鋼中酸素、清浄度におよぼす Co-borate 添加の影響を調査した。さらに、同スラブを連続熱延により厚さ 3.0 mm のホットコイルに圧延、800°C-4h の粗焼なまし後、試験冷延機により厚さ 1.2 mm の冷延鋼板とし、820°C-10 min の中間焼なましを経て 0.5 mm まで冷延した。続いて、820°C-10 min の仕上焼なまし処理後、L方向

Table 5. Ridging of cold sheets.

Ingot No.	Surface roughness (μ)	Ridging index
4 (No inoculated)	30/40	C
5 (Inoculated)	10/30	A/B

20% 引張り試験によつてリジングを評価した。

スラブの化学分析および清浄度測定結果を Table 4 に示した。鋼塊の頭部端および底部端相当位置についてのみの調査であるが、化学分析の平均値からみて、Co-borate は溶鋼中ではほぼ完全に分解し、Co および B は高い歩留りで鋼中に残留している。Co-borate 0.1% 添加による鋼中酸素増は計算上 0.030% であり、清浄度の劣化が懸念されたが、実際の酸素上昇は 0.0005~0.0010% に過ぎず、生成する Al_2O_3 の大部分は浮上分離したとみられる。清浄度測定結果も酸素分析結果とよく対応し、清浄度の劣化は極めて軽微である。

つぎに、冷延鋼板のリジングについての調査結果について述べる。冷延鋼板の引張試験によつて圧延方向に平行に発生するしま状の欠陥がリジングと呼ばれるが、その評価方法としては粗さ計による表面粗度の測定と触感によるリジング評点付けが併用される。供試材のリジング評価結果は Table 5 に示すとおりで、Co-borate 添加材では表面粗度 10~30 μ 、リジング評点 A~B であり、比較材に比してリジング性が大幅に改善されている。

実用鋼塊の試験では Co-borate 添加による凝固組織微細化の程度を直接調べることはできなかつたが、冷延鋼板のリジング性改善から、凝固組織微細化の効果が実証されたと言える。

4. 結 言

SUS 430 鋼の凝固組織におよぼす溶鋼温度、合金元素の影響について 10 kg 鋼塊を対象に研究をおこなつた。溶鋼過熱度は等軸晶率と密接な関係があり、過熱度の低下に伴い等軸晶率が急激に増大する。合金元素では Ti がもつとも等軸晶化の効果が大きく、その機構は TiN

の核作用であると結論される。

ついで、10 kg および 150 kg 鋼塊を対象に Co-borate 接種の試験をおこない、0.03% 以上の添加により凝固組織が大幅に微細化することを明らかにした。さらに Co-borate の接種効果は熱分解による局部的過冷の誘起と溶鋼中で新たに生成する Al_2O_3 の核作用によると推定し、溶鋼中で Co-borate と類似の挙動をすると考えられる各種 borate についても Co-borate 同様の凝固組織改善効果を実証した。また、Co-borate 接種を実用鋼塊に適用し冷延鋼板のリジング性が著しく向上することを確認した。

文 献

- 1) 川原浩司: 日本金属学会誌, 38 (1974) 5, p. 440
- 2) 金井俊陸, 大岡耕之, 佐々木清和, 竹村 右, 森靖之助: 製鉄研究, (1967) 261, p. 16
- 3) 田阪 興, 岩瀬喜八郎, 伊藤幸良, 岡島忠治, 高尾滋良: 鉄と鋼, 60 (1974) 4, S 79
- 4) 田代 清, 伊藤幸良, 岡島忠治: 鉄と鋼, 60 (1973) 11, S 405
- 5) 田代 清, 伊藤幸良, 岡島忠治: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S 457
- 6) 田代 清, 伊藤幸良, 伊藤秀雄, 佐藤信吾, 岡島忠治, 前出弘文: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 463
- 7) 漆山信夫, 大岡耕之, 竹内英麿, 池原康允, 若松道生: 鉄と鋼, 60 (1974) 4, S 112
- 8) 森田善一郎, 国定京治: 鉄と鋼, 63 (1977) 10, p. 1663
- 9) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 1088
- 10) 大野篤美: 凝固部会提出資料, 凝 14-I-1
- 11) 岡本 平: 凝固部会提出資料, 凝 11-I-9
- 12) R. D. DOHERTY, P. D. COOPER, M. H. BRADBURY and F. J. HONEY: Met. Trans., 8A (1977), p. 397
- 13) 依田連平: 金属材料, 10 (1970) 5, p. 49
- 14) F. A. CROSSLEY and L. F. MONDOIFO: J. Metals, 3 (1951) 12, p. 1143
- 15) I. MAXWELL and A. HELLAWELL: Acta Met., 23 (1975) 8, p. 901
- 16) G. S. COLE: The solidification of metals & the technology of casting processes (1975)