

低炭素鋼の酸化物生成に及ぼす凝固時の冷却速度の影響

後藤 裕規*・宮沢 憲一*・山口 紘一*・荻林 成章*²・田中 和明*³

Effect of Cooling Rate on Oxide Precipitation during Solidification of Low Carbon Steels

Hiroki GOTO, Ken-ichi MIYAZAWA, Koh-ichi YAMAGUCHI, Shigeaki OGIYASHI and Kazuaki TANAKA

Synopsis : Effect of cooling rate on oxide precipitation during solidification was investigated using Ti and Al-Ca deoxidized low-carbon steels. The number and size distribution of oxides in the continuously cast steels have been observed and theoretically analyzed. The results obtained are as follows.

The Ti deoxidized steel has more soluble oxygen before solidification than the Al-Ca deoxidized steel. With the increase in the cooling rate during solidification, the number of oxides increases and the size becomes smaller in the Ti deoxidized steel.

During the solidification, segregation makes oxygen content increase above the equilibrium value with oxide in Ti deoxidized steel. The difference between the oxygen content increased by segregation and that in equilibrium is a driving force for the oxide growth. With increasing cooling rate, time for oxide growth decreases and supersaturation of oxygen for oxide precipitation increases. Consequently, the number of the oxide increases by the increase in the frequency of precipitates during solidification for high cooling rate.

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

1. 緒言

鋼中の非金属介在物は材質上有害であり、これを除去することに多大な努力が払われている。一方数 μm 以下の微小な酸化物を変態核、析出物の核として有効に利用する新しい材質制御技術の開発をオキサイドメタラジーの研究^{1)~4)}として進めている。酸化物の利用の研究は鋼材の材質制御の上からもより一層重要性が増加しており、特に、微小な酸化物の生成挙動を研究することは重要である。

鋼中に酸化物を微細に分散させる方法として、凝固時に酸化物を生成させることは有力な方法の一つである。通常のAlキルド鋼では、Alの脱酸力が強いので溶鋼中の溶存酸素は低く、凝固中の酸化物の晶出は極めて少ない。そこで、凝固時に酸化物を生成させるために、Alと比較して脱酸力が弱く、凝固前に溶存酸素が含有されるMn, Si, Ti等による脱酸法が用いられる。したがって、これらの脱酸鋼の凝固時の酸化物挙動を調査解析することは有用である。

凝固時の酸化物の生成挙動に関する研究は、これまでに、例えば、坂上ら^{5)~8)}、Flemingsら⁹⁾により主にSi脱酸鋼の研究が行われているが、凝固時の酸化物生成に最も大きな影響を与える冷却速度の効果に関する報告は殆どないのが現状である。本報告では凝固時の酸化物生成に及ぼす冷却速

度の影響について、Ti脱酸鋼を用いて検討した。

2. 実験方法

供試料は転炉、二次精錬、連続鋳造の工程で溶製した。転炉出鋼時、および二次精錬工程で脱酸元素であるSi, Mn, TiおよびSi, Mn, Al, Caを添加し、Table 1に示す成分に調整した。凝固時の酸化物の生成挙動を調査するためにTable 1 (A)のAl含有量が低いTi脱酸鋼を溶製し、さらに比較材として凝固前に生成した酸化物（一次脱酸生成物）が主となる(B)のAl-Ca脱酸鋼を溶製した。凝固時の冷却速度の影響を定量的に評価するために、鋳片厚みが240mmのモールドに鋳造し、得られたスラブを厚み方向に切り出し、鋳片内の酸化物分布を測定した。酸化物の個数測定は、光学顕微鏡で1000倍の倍率で10 μm 以上の酸化物は1250mm²の視野、10 μm 以下の酸化物は4 mm²の視野の中の個数を測定した。1000倍の倍率の光学顕微鏡観察では、0.5 μm 以下

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

	Deoxidizers	C	Si	Mn	Al	Ti	Ca	O
(A)	Ti, Si, Mn	0.06	0.05	1.20	0.001	0.014	—	0.0027
(B)	Ca, Al, Si, Mn	0.04	0.26	1.26	0.031	—	0.0020	0.0019

平成4年11月10日受付 平成5年4月9日受理 (Received on Nov. 10, 1992; Accepted on Apr. 9, 1993)

* 新日本製鉄(株)君津技術研究部 (Kimitsu R&D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

* 2 新日本製鉄(株)君津技術研究部(現:プロセス技術研究所) (Kimitsu R&D Lab., now Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

* 3 新日本製鉄(株)君津製鉄所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp.)

の酸化物の同定は難しく、本実験における酸化物の測定下限は $0.5\mu\text{m}$ であると推定される。酸化物の組成はEPMAにて分析した。また凝固時の冷却速度は、鈴木らの¹⁰⁾二次デンドライトアーム間隔と冷却速度の関係式から求めた。

3. 酸化物分布の調査結果

本実験の酸化物の測定は鑄片表面から4mmの位置から中心部まで行い、その冷却速度は、約 $6\sim 560\text{K/min}$ の範囲であった。Fig. 1に示すとおり、冷却速度の増加とともに酸化物の個数は増加しており、その程度はTi脱酸鋼の方がAl-Ca脱酸鋼より著しく大きい。冷却速度別の酸化物粒径分布をFig. 2に示す。Ti脱酸鋼では冷却速度が大きい場合、 $2\mu\text{m}$ 以下の微小な酸化物が多く、冷却速度が小さくなると $2\sim 5\mu\text{m}$ の酸化物が多くなっている。一方、Al-Ca脱酸鋼でも同

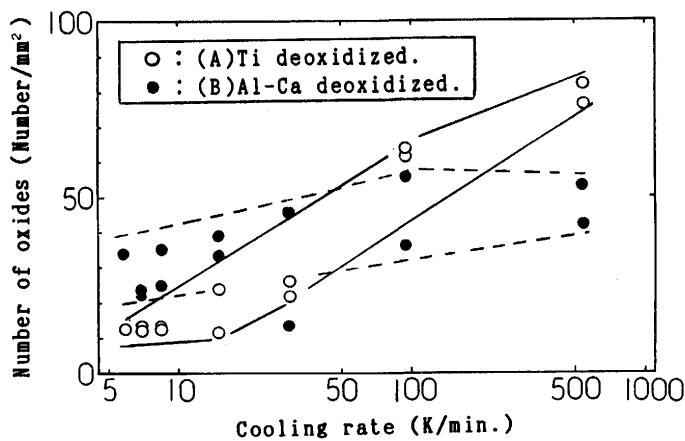


Fig. 1. Change in number of oxides with cooling rate in Ti and Al-Ca deoxidized steels.

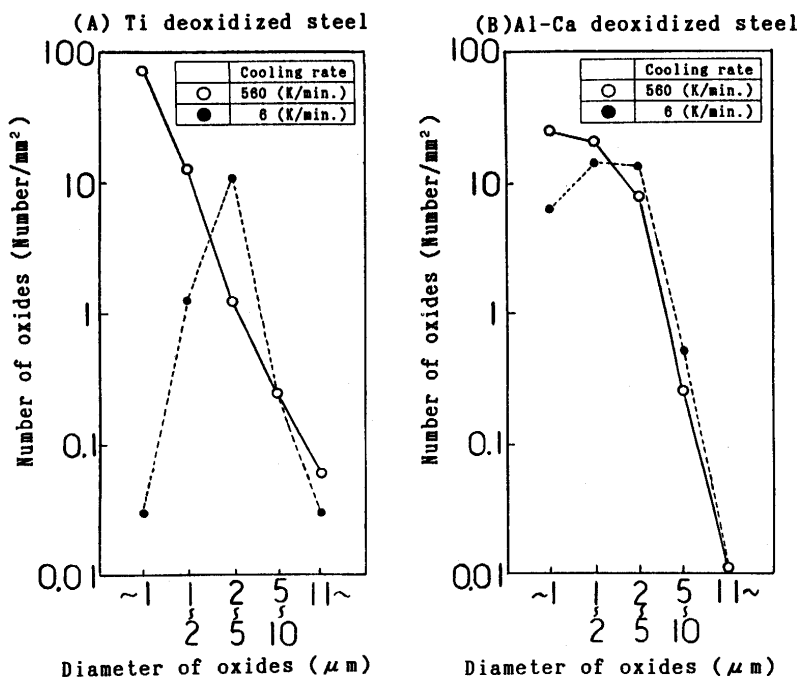


Fig. 2. Comparison of oxide size distribution between different cooling rates in (A) Ti and (B) Al-Ca deoxidized steels.

様の傾向は認められるものの冷却速度による粒径分布の差は小さい。このようにTi脱酸鋼の酸化物分布に関して、大きさ、個数とも冷却速度の影響が大きいことが分かる。

観察した酸化物は試料断面の単位面積当りの個数であり、酸化物の単位体積当りの個数をDeHoffの式¹¹⁾で求め、その個数と平均粒径、およびこれらから計算できる酸化物量を表わす酸化物体積率に関してTi脱酸鋼の結果をFig. 3に示

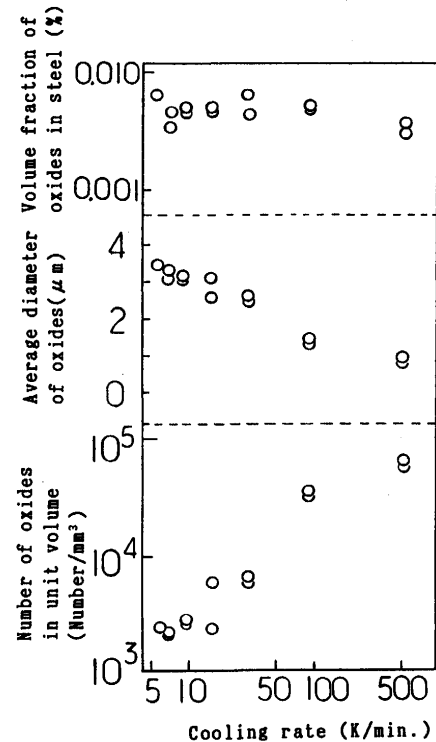


Fig. 3. Effect of cooling rate on number, average diameter and volume fraction of oxides in Ti deoxidized steel.

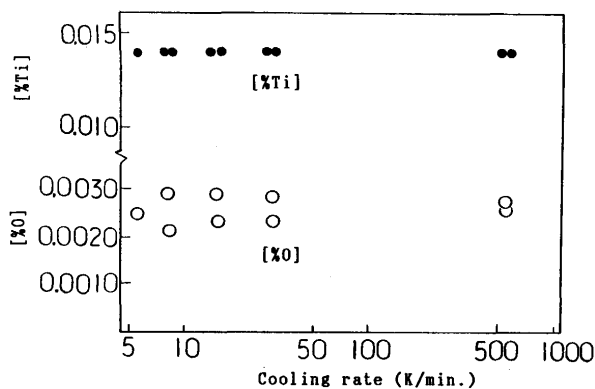


Fig. 4. Change in chemical compositions of specimen with the cooling rate in Ti deoxidized steel.

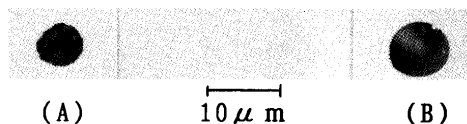


Fig. 5. Morphology of oxides observed by optical microscope (A) in Ti and (B) in Al-Ca deoxidized steels

Table 2. Chemical compositions of oxides analyzed by EPMA. (mass%)

	Ti ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	SiO ₂	MgO
(A) Ti deoxidized.	61.1	19.1	10.3	3.4	0.5	1.4
(B) Al-Ca deoxidized.	0.1	42.8	0.2	49.2	0.7	3.6

す。冷却速度の上昇とともに酸化物の個数は増加し、粒径が小さくなっている。体積率は冷却速度による大きな差は認められない。また、冷却速度の変化に伴う鋼中のチタン濃度と酸素濃度の変動をFig. 4に示すが、これらの分析値に有意な差が認められない。これらのことから、溶鋼中での浮上等による酸化物の除去に関しては、冷却速度による差はほとんどないと推察される。したがって、ほぼ同一量の酸化物が冷却速度の差によって、大きさ、個数の分布が変化していることを意味している。

Fig. 5に示すとおりTi脱酸鋼の酸化物の形態はほぼ球状で、組成に関してはTi, Al, Mn, Sを含有しており、Table 2に示すとおりTi₂O₃を主体に一部Al₂O₃, MnOを含有する複合酸化物である。また、Al-Ca脱酸鋼の酸化物も球状を呈しており、Al, Caを含有し、Al₂O₃, CaOの複合酸化物である。

4. 考察

Ti脱酸鋼では凝固時の冷却速度が大きいことが認められるが、この冷却速度の影響について以下に検討する。

凝固前の溶存酸素は、溶鋼中のチタンと酸素の平衡計算¹²⁾

によると、Ti脱酸鋼では約10ppm、アルミニウム、カルシウムと酸素の平衡計算¹²⁾¹³⁾によるとAl-Ca脱酸鋼では約1ppmと推定され、Ti脱酸鋼は凝固時に晶出する酸化物量はAl-Ca脱酸鋼と比較して充分大きい。

Ti脱酸鋼では、Al-Ca脱酸鋼と比較して、冷却速度の上昇とともに個数は大幅に増加し、冷却速度が酸化物分布に大きな影響を与えている。これは、溶鋼流動等による凝集体の物理的な効果だけではなく、冷却速度が直接酸化物の晶出頻度に影響を与えている可能性が考えられる。

また、凝固時の酸化物の捕捉のされ方が重要で、特に液体と固体の酸化物で異なるとの報告¹⁴⁾があり、酸化物の状態が酸化物の分布に重要である。今回調査した鋳片では、Table 2に示す組成、およびFig. 5から分かるように、形態が球状であることから判断していずれも液体酸化物と推定されるため、酸化物の捕捉のされかたについては、Ti脱酸鋼とAl-Ca脱酸鋼で大きな差はないと推察される。

平居らの式¹⁵⁾により、液相線温度、固相線温度を求め、部分凝固時間を計算すると、冷却速度が560～6 K/minの本実験条件下では約4～360sである。酸化物界面の曲率効果による平衡濃度や界面エネルギーの差による粗大化は、酸化物半径が0～2.5 μmに達するのに約30minかかる¹⁶⁾と報告されており、部分凝固時間が360s程度のこの実験ではこの効果は小さいと推察される。

4・1 凝固中の酸化物の晶出

これまで述べてきたように、Ti脱酸鋼は、冷却速度によって酸化物の晶出頻度が変化していると考えられるので、

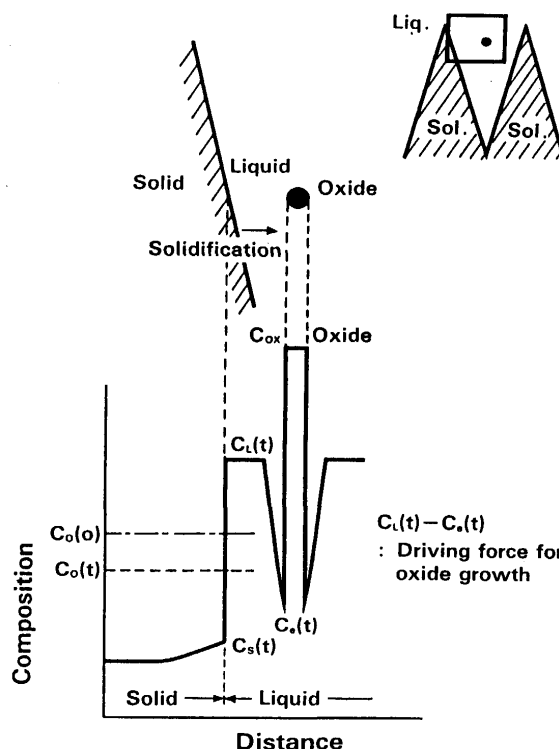


Fig. 6. Schematic illustration for oxide precipitation and growth model during solidification.

ミクロ偏析と酸化物の拡散成長の物質収支を考慮し、凝固時に酸化物が晶出するための駆動力について検討した。

凝固中の酸化物の晶出、成長のモデルをFig. 6に示す。凝固の進行に伴いミクロ偏析が起こり、溶質元素が濃化するために酸化物が晶出、成長する。偏析した溶質元素の濃度が酸化物と平衡する溶質濃度以上になると酸化物が成長すると仮定し、酸化物の晶出、成長に伴う溶鋼中の溶質濃度の減少を考慮して、1個の酸化物の周囲の単位要素中の物質収支を計算した。デンドライト樹間のミクロ偏析によって濃化した溶質の濃度 ($C_L(t)$) と酸化物と平衡する溶質濃度 ($C_e(t)$) との差 ($C_L(t) - C_e(t)$) が駆動力となって酸化物の成長が起こるものと考えられる。

以下に、凝固偏析に伴う溶質濃度、酸化物の界面の平衡濃度、酸化物の成長、物質収支に関する式を示す。

(1) ミクロ偏析

ミクロ偏析は大中¹⁷⁾の(1)式で計算する。

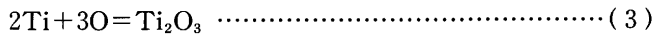
$$C_L = C_0 [1 - \{1 - \beta k / (1 + \beta)\} f_s]^{(k-1)/(1-\beta k/(1+\beta))} \dots\dots\dots (1)$$

$$\beta = 4D_s \cdot t_f / L^2 \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 C_0 ：初期濃度、 k ：平衡分配係数、 f_s ：固相率、 D_s ：溶質の固体内拡散係数、 L ：デンドライト二次アーム間隔、 t_f ：部分凝固時間

(2) 酸化物の界面平衡

晶出した酸化物 Ti_2O_3 と溶鋼との界面で次の平衡が成立していると仮定した。



$$\log(a_{Ti_2O_3}/a_{Ti}^2 \cdot a_O^3) = 56058/T - 18.08 \dots\dots\dots (4)^{12)}$$

ただし、 a は活量で、酸化物界面の濃度 ($C_e(t)$) は、(4)式で凝固の進行に伴う温度変化を考慮して計算した。

(3) 酸化物の成長

酸化物と溶鋼との界面における化学平衡を(3)式で仮定し、酸化物の成長は溶鋼中の元素の界面への拡散で生じると考えて、次の拡散成長の式¹⁸⁾を適用した。

$$r \frac{dr}{dt} = \frac{M_s}{100 \cdot M_m} \frac{\rho_m}{\rho_s} D_L (C_L - C_e) \dots\dots\dots (5)$$

r ：酸化物の半径、 D_L ：溶鋼中の元素の拡散定数、 ρ ：密度、 M ：分子量、添字 m ：メタル、添字 s ：酸化物、 C_L ：溶鋼中の溶質濃度、 C_e ：酸化物と平衡する溶質濃度

(4) 元素の物質収支

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(6)式で計算される。

$$\begin{aligned} & (4\pi/3) \cdot l^3 \cdot \rho_{Fe} \times C_0(0)/100 \\ & = (4\pi/3) \cdot r(t)^3 \cdot \rho_{ox} \times C_{ox}/100 + (4\pi/3) \cdot \\ & \{l^3 - r(t)^3\} \cdot \rho_{Fe} \times C_0(t)/100 \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

ここで、

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

	$k^{19)}$	$D_s \text{ (cm}^2/\text{s)}^{20)21)}$	$D_L \text{ (cm}^2/\text{s)}^{19)}$
O	0.02	$0.0371 \exp(-23050/RT)$	1.2×10^{-4}
Ti	0.14	$68 \exp(-62400/RT)$	$3.1 \times 10^{-3} \exp(-11500/RT)$

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

	M	$\rho \text{ (g/cm}^3)^{22)23)}$
O	16	1.14
Ti	48	4.51
Fe	56	7.0
Oxide	144	4.60

l ：単位溶鋼球の半径、 ρ_{Fe} ：溶鋼の密度、 $r(t)$ ：酸化物の半径、 ρ_{ox} ：酸化物の密度、 C_{ox} ：酸化物中の元素濃度、 $C_0(0)$ ：凝固前 ($f_s=0$) の溶鋼中の溶質濃度、 $C_0(t)$ ：凝固進行後、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。

単位溶鋼球の半径 l は、酸化物が試料内に均一に分散していると仮定して酸化物の単位体積当りの個数 (N_v) から(7)式を用いて計算した。

$$(4\pi/3) \cdot l^3 \cdot N_v = 1 \dots\dots\dots (7)$$

以上より、(4)式で $C_e(t)$ を計算し、(1)式の $C_L(t)$ と $C_e(t)$ を(5)式に代入し、(6)式の物質収支を満足しながら、(5)式を部分凝固時間に渡り積算を行い $C_L(t)$ を計算した。

計算に使用した物性値をTable 3、4に示す。デンドライト二次アーム間隔は、冷却速度が6 K/minの場合は、ほぼ360 μm 、冷却速度が560 K/minの場合は、ほぼ70 μm であったので、これらの値を用いた。

4・2 酸化物晶出の駆動力に及ぼす冷却速度の影響

酸化物が成長するための駆動力は、凝固に伴う溶鋼中の溶質濃度と、酸化物と平衡する溶質濃度との差、 $C_L(t) - C_e(t)$ で評価できる。また、酸化物が晶出するための駆動力は、溶鋼中の溶質の溶解度積と平衡溶解度積の比である過飽和度 S で評価できる。

$$S = \frac{\{[Ti]_L(t)\}^2 \cdot \{[O]_L(t)\}^3}{\{[Ti]_e(t)\}^2 \cdot \{[O]_e(t)\}^3} \dots\dots\dots (8)$$

凝固前に存在している酸化物個数を一定として、凝固の進行とともに酸化物の成長のみが生ずるとして、 $C_L(t) - C_e(t)$ と S を計算する。この計算では初期の酸化物個数として、冷却速度の遅い場合の $R_c = 6 \text{ K/min}$ の実績値の10個/ mm^2 を用いた。

計算の結果、凝固の進行に伴う酸素の溶鋼濃度と平衡濃度の差、 $C_L(t) - C_e(t)$ について、冷却速度の大きい(A) $R_c = 560 \text{ K/min}$ と冷却速度の小さい(B) $R_c = 6 \text{ K/min}$ の場合を比較してFig. 7に示す。

冷却速度が変化すると、部分凝固時間が変化する。部分

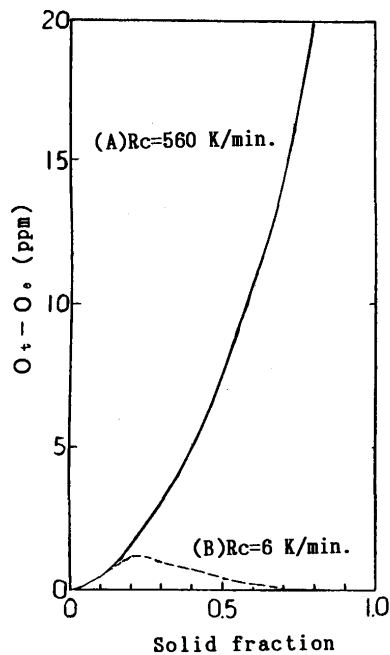


Fig. 7. Change in excess oxygen content during solidification.

凝固時間は(A)では約4s、(B)では約360sで、(B)は(A)と比較して酸化物が成長できる時間が100倍ほど長くなる。部分凝固時間が短い(A)では、酸化物の成長する時間が短く、凝固偏析に伴う溶鋼中の溶質元素の濃化分を十分に低減できないために、凝固進行とともに濃度差が大きくなる。また部分凝固時間が長い(B)では、成長する時間が充分あり、濃度差の増加は小さく、また、固相率が0.3以上で減少する傾向となる。このように、冷却速度によって $C_L(t) - C_e(t)$ は大きく異なることが分かる。

凝固中の酸化物粒径の変化に関する計算結果をFig. 8に示す。酸化物が凝固殻に捕捉される固相率は冷却速度の影響を受けると考えられるので、冷却速度が異なる(A)と(B)の場合を直接比較することは難しいが、酸化物成長の相対的な比較は可能である。(A)では部分凝固時間が短く、固相率0.6で粒径は約0.8 μm となり、Fig. 3に示す実測値に近い値

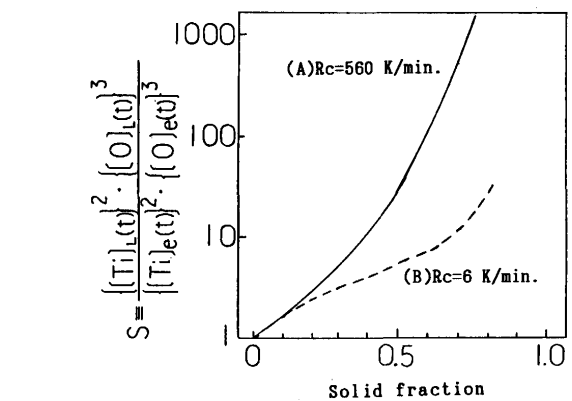
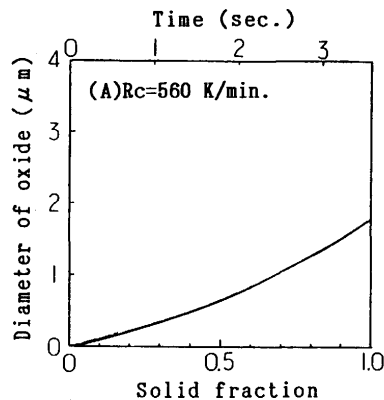


Fig. 9. Effect of cooling rate on super-saturation for oxide precipitation

となる。一方、(B)では凝固時間が長く、固相率0.7で、粒径は約3 μm となりほぼ実測値に近い値となる。このように、冷却速度の違いにより酸化物の成長時間が異なることによって、粒径が変化することが本計算から分かる。

次に、酸化物品出の駆動力となる過飽和度の凝固進行に伴う変化をFig. 9に示す。この図より、過飽和度は冷却速度によって大きく異なることが分かる。冷却速度が大きい場合、(A)では部分凝固時間が短く、溶質元素の拡散する時間が短いために酸化物の成長が小さく、 $C_L(t)$ が大きくなり、過飽和度 S は冷却速度が小さい(B)と比較して大きくなる。したがって、(A)では過飽和度が高くなり新たに酸化物が生成するものと考えられる。

過飽和度の絶対値は、本研究では簡易的な計算方法であるために正確な議論はできないが、Si脱酸鋼のラボ実験では 10^3 程度で酸化物の均質核生成が生じるとの報告²⁴⁾があり、本実験のTi脱酸鋼においても、(A)の冷却速度が大きい場合には(B)の冷却速度が小さい場合よりも核生成の頻度が増加している可能性が考えられる。すなわち、Ti脱酸鋼において、冷却速度の差による酸化物個数の変化は、冷却速度の差による酸化物の晶出頻度の差に起因しているものと推察される。

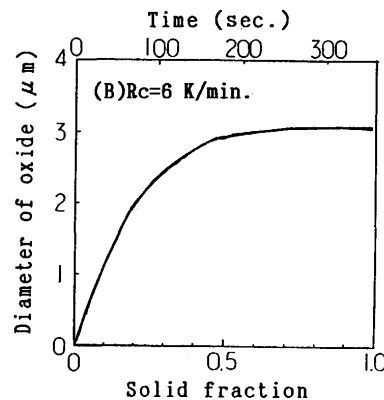


Fig. 8. Calculated diameter of oxide during solidification for cooling rates, (A) 560K/min and (B) 6K/min.

5. 結言

凝固時の酸化物生成に及ぼす冷却速度の影響を検討するために、凝固前に溶存酸素を10ppm程度含有するTi脱酸鋼の酸化物分布を調査解析し、次の結論を得た。

1) 凝固時の冷却速度によって酸化物の分布が大きく変化する、冷却速度の増加とともに酸化物個数は多くなり、大きさは小さくなる。

2) 1)の現象は、溶鋼流動による凝集体効果、酸化物界面の曲率効果による平衡濃度や界面エネルギーの差による粗大化の効果よりも、冷却速度の変化に伴う酸化物の晶出のための過飽和度の変化が支配的であると考えられ、ミクロ偏析と酸化物の拡散成長を考慮して酸化物の晶出、成長を理論解析し、酸化物晶出の駆動力である過飽和度を推算した。その結果、冷却速度が大きい場合は、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大きくなるため、酸化物の晶出頻度が大きくなることが分かった。すなわち、冷却速度が変化することにより、酸化物を晶出するための過飽和度が変わり、酸化物の個数も変化していると考えられる。

文 献

- 1) J. Takamura and S. Mizoguchi: Proc. 6th IISC, Vol.1, (1990), p.591
- 2) S. Mizoguchi and J. Takamura: Proc. 6th IISC, Vol.1, (1990), p.598
- 3) T. Sawai, M. Wakoh, Y. Ueshima and S. Mizoguchi: Proc. 6th IISC, Vol.1, (1990), p.605
- 4) S. Ogibayashi, K. Yamaguchi, M. Hirai, H. Goto, H. Yamaguchi and K. Tanaka: Proc. 6th IISC, Vol.1, (1990), p.612
- 5) 坂上六郎, 笹井興士: 鉄と鋼, **57** (1971), p.1953
- 6) 坂上六郎, 笹井興士: 鉄と鋼, **68** (1982), p.2472
- 7) 坂上六郎, 笹井興士: 鉄と鋼, **68** (1982), p.1754
- 8) 坂上六郎, 笹井興士: 鉄と鋼, **69** (1983), p.1288
- 9) M. Myers and M. C. Flemings: Metalurgical Transactions, **3** (1972), p.2225
- 10) 鈴木 章, 鈴木 武, 長岡 豊, 岩田至弘: 日本金属学会誌, **32** (1968), p.1302
- 11) R. T. DeHoff: Quantitative Microscopy, (1968), p.128 [McGraw-Hill Book Company]
- 12) 第3版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編), (1981), p.15 [丸善]
- 13) 藤澤敏治, 山内陸文, 坂尾 弘: 材料とプロセス, **1** (1988), p.1115
- 14) T. Sawai, M. Wakoh, Y. Ueshima and S. Mizoguchi: Trans. Iron Steel Inst. Japan, **32** (1992), p.169
- 15) 平居正純, 金丸和雄, 森 久: 学振19委-No.8837(昭和43年12月)
- 16) U. Lindborg and K. Torssell: Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), p.94
- 17) 大中逸雄: 鉄と鋼, **70** (1984), S913
- 18) 松下幸雄, 盛 利貞, 不破 祐, 館 充, 森 一美, 瀬川 清: 冶金物理化学, (1970), p.246 [丸善]
- 19) 鉄鋼の凝固, Suppl. (日本鉄鋼協会凝固委員会編), (1977), p.付1
- 20) H. Bester and K. W. Lange: Arch. Eisenhüttenwes., **43** (1972), p.207
- 21) 及川 洪: 鉄と鋼, **68** (1982), p.1489
- 22) 大谷正康: 鉄冶金熱力学, (1974), p.227 [日刊工業新聞社]
- 23) 化学便覧 (日本化学会編), (1966), p.75 [丸善]
- 24) 向井楠宏, 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, **32** (1968), p.1143