フェライト系ステンレス鋼の等軸晶生成に及ぼす マグネシウム添加の影響

木村 謙^{1)*}・福元 成雄²⁾・重里 元一³⁾・高橋 明彦²⁾

Effect of Mg Addition on Equiaxed Grain Formation in Ferritic Stainless Steel

Ken KIMURA, Shigeo FUKUMOTO, Genichi SHIGESATO and Akihiko TAKAHASHI

Synopsis : Effect of Mg and Ti addition on the solidification macrostructure of ferritic stainless steel was evaluated in order to obtain the fine equiaxed grains. Equiaxed solidification was promoted by adding Mg and Ti. Ti addition affects the amount of TiN as a nucleation agent of δ -Fe and the increase in constitutional undercooling. Mg addition produces Spinel oxide in the molten steel, which accelerate the TiN formation. [Al] content also have an influence on the equiaxed grain formation.

Key words : ferritic stainless steel; Mg addition; Spinel; TiN; columnar-to-equiaxed transition; heterogeneous nucleation.

1. 緒言

フェライト系ステンレス鋼ではリジングの発生が大きな技術課題である^{1,2)}。リジングとは製品を成形加工したときに発生する表面の凹凸であるが、リジングが発生すると美観を損ね、さらにそれを改善するための研磨工程が必要になる。リジング発生原因のひとつとして、凝固時の粗大な柱状晶が挙げられる。高純フェライト系ステンレス鋼はオーステナイト (γ) / フェライト (α) 変態が起こらないために、変態による組織微細化は望めず、凝固冷却後の铸片マクロ組織は粗大な柱状晶が主体である。現在採用されているリジング対策は熱延時の再結晶や冷延・焼鈍の繰り返しによる再結晶の活用であるが、マクロ組織の微細化や等軸晶化が図れれば、再結晶が促進されてリジング特性の大幅な改善が期待できる³⁾。

マクロ組織を微細化または等軸晶化する方法⁴⁻⁶⁾としては、①低温铸造 ②電磁攪拌の活用 ③接種剤の利用などが挙げられるが、高純フェライト系ステンレス鋼では十分な効果は得られていない。これまで、接種核としてはフェライトとの結晶格子整合性が良好な TiN が活用されてきた⁶⁻⁸⁾。Koseki and Inoue⁸⁾ は、Sn 急冷実験により TiN を核にフェライトが生成する様子を観察している。また、平衡計算により求めた液相線温度での TiN 晶出と等軸晶生成の領域がほぼ一致することを示し、組成的過冷域における不均

質核生成を解析している。さらに、溶鋼中に均一分散したスピネル (Al_2MgO_4) を核生成サイトとして TiN を晶出させることで微細等軸晶化を促進させる方法も報告されている⁹⁾。その理由はスピネル酸化物と TiN の結晶格子整合性が良いためと推察しているが、格子整合性自体は観察されておらず、等軸晶生成に関する解析もなされていない。また、炭素鋼では Mg 添加による等軸晶化の促進も報告されており¹⁰⁾、TiN に比べて効果は小さいが、MgO またはスピネルもフェライトの不均質核生成サイトになると考えられている。一方、16Cr 鋼への Mg および Ti 添加では、表層部の柱状晶が微細になるが、成分的に組成的過冷が小さく、等軸晶化は得られにくいという知見もある¹¹⁾。本研究では高純フェライト系ステンレス鋼のマクロ組織微細化、特に等軸晶化を目的として、11Cr 鋼における Mg および Ti 添加の影響を調査し、等軸晶化に関する興味深い知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2・1 溶解試験

本研究で使用したサンプルの化学組成を Table 1 に示す。試験材は 11% Cr-0.006% N 鋼を基本成分とし、Ti を 6 水準変化させたものとそれぞれに Mg を添加したもの、さらに Al を 6 水準変化させたものがあり、計 18 種類である。[Ti]

平成 24 年 5 月 28 日受付 平成 24 年 6 月 13 日受理 (Received on May 28, 2012 ; Accepted on Jun. 13, 2012)

1) 新日本製鐵 (株) 鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, 20-1 Shintomi Futtsu Chiba 293-8511)

2) 新日鐵住金ステンレス (株) 研究センター (Research & Development Center, Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corporation)

3) 新日本製鐵 (株) 先端技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation)

* Corresponding author : E-mail : kimura.ken@nsc.co.jp

DOI : <http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.98.601>

Table 1. Chemical composition of ferritic stainless steels.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	Al	Mg	T.O	N
1	0.0057	0.40	0.40	0.021	0.007	11.0	0.012	0.010	—	0.0042	0.0060
2	0.0056	0.40	0.40	0.020	0.006	11.0	0.051	0.010	—	0.0036	0.0059
3	0.0058	0.40	0.40	0.021	0.006	11.0	0.100	0.010	—	0.0033	0.0058
4	0.0056	0.40	0.40	0.021	0.006	11.0	0.200	0.011	—	0.0033	0.0060
5	0.0051	0.40	0.40	0.020	0.006	11.0	0.396	0.013	—	0.0029	0.0057
6	0.0054	0.40	0.40	0.021	0.006	11.0	0.583	0.013	—	0.0025	0.0060
7	0.0053	0.40	0.41	0.020	0.006	10.9	0.013	0.005	0.0009	0.0036	0.0055
8	0.0053	0.40	0.41	0.020	0.006	10.9	0.051	0.005	0.0006	0.0036	0.0056
9	0.0052	0.40	0.41	0.020	0.006	10.9	0.097	0.007	0.0005	0.0036	0.0056
10	0.0048	0.40	0.41	0.020	0.006	10.9	0.186	0.010	0.0008	0.0034	0.0056
11	0.0053	0.40	0.41	0.020	0.006	10.9	0.361	0.015	0.0014	0.0034	0.0056
12	0.0055	0.40	0.41	0.020	0.006	10.9	0.520	0.020	0.0015	0.0034	0.0056
13	0.0049	0.41	0.41	0.021	0.006	11.0	0.190	0.012	0.0008	0.0027	0.0056
14	0.0046	0.41	0.41	0.021	0.006	11.1	0.200	0.018	0.0009	0.0027	0.0058
15	0.0046	0.41	0.41	0.021	0.006	11.1	0.200	0.036	0.0012	0.0023	0.0058
16	0.0045	0.41	0.40	0.021	0.006	11.0	0.190	0.055	0.0012	0.0022	0.0060
17	0.0052	0.41	0.41	0.021	0.006	11.1	0.200	0.075	0.0023	0.0019	0.0059
18	0.0045	0.41	0.41	0.021	0.006	11.1	0.200	0.095	0.0009	0.0018	0.0060

濃度を広い範囲で変更しているが、Thermo-Calc¹²⁾により本成分系 (Ti, N以外はNo.1の成分で固定) におけるTiN生成を液相線温度で計算すると、No.5, 6, 11, 12は液相線温度以上でTiNが生成する。液相線温度でのTiN晶出曲線以上の[Ti] - [N]濃度の関係をもつ成分系において、顕著な等軸晶化が得られるという知見があり⁸⁾、No.5, 6, 11, 12はそのような条件を満足するといえる。サンプルはいずれも50kg真空誘導溶解炉で鍛造したインゴットから採集した。No.1~13では、溶解初期の脱酸時のみにAlを添加し、Ti添加後に狙い温度1600℃（過熱度は約90℃に設定）±20℃の範囲で調整できたら、出湯した。No.14~18では出湯前にAl,Tiの順に添加した。なお、Mgは鋳型内に置き、溶湯を注ぐ方法で添加した。

得られたインゴットについては、長手方向中心位置においてマクロ組織を調査し、等軸晶率および結晶粒径の測定を行った。また、EPMAを用いてTi系介在物の分布を調査した。EPMA測定は500μm×500μmの範囲において1μmピッチで測定し、Tiの強度が平均値+5σ以上の場合にTi系介在物が存在するとした。さらに、No.10の鋼塊を用いて、選択的定電位電解エッチング法により析出物を採取し、TEMを用いて介在物の観察を行った。

2・2 Sn急冷実験

11% Cr-0.2% Ti-0.006% N鋼およびMgを添加した2種類 (No.4, 10) において、溶融Snによる急冷試験⁸⁾を実施した。TIG溶接中 (条件：150A-12V-10cm/min) に約300℃の溶融Snをかけて組織を凍結させ、光学顕微鏡による溶融凝固部の組織観察とSEMによる組織および介在物の観察を行った。また、等軸デンドライトの中心に観察された介

在物をFIB法により切断および薄膜化し、TEMおよびEDXを用いて介在物の組成および構造を詳細に分析した。

3. 実験結果

3・1 マクロ組織に及ぼすTi, Mgの影響

Fig.1に実験で得られたインゴットのマクロ組織写真を示す。Ti量が多いほど等軸晶率が増加する。また、同一Ti量で比較すると、Mg添加材はMg無添加材に比べて等軸晶率が高い。Fig.2に等軸晶率とTi量の関係を示す。前述のように、Mg添加材はMg無添加材に比べて等軸晶率が高く、等軸晶率60%に達するために必要なTi量は、Mg添加材：約0.1%、Mg無添加材：約0.4%であり、Mg添加により1/4程度になる。さらに、No.11, 12のようにTi添加量が多く、Mgも添加した場合にはほぼ100%の完全等軸晶化が得られた。Fig.3に柱状晶幅とTi量の関係を示す。鋳片表層10mm位置の柱状晶幅はTi量が増加するほど小さくなり、さらにMg添加材の柱状晶幅が小さい傾向にある。また、Fig.4に示すように鋳片表層30mm位置の等軸晶粒径もTi量の増加に伴って小さくなり、特にMg添加材で微細になる。

Fig.5にEPMAを用いてTi系介在物の分布を測定した結果を示す。Mg添加材 (No.11, 115個/mm²) では無添加材 (No.5, 80個/mm²) に比べて、Ti系介在物の分布密度が1.5倍程度大きくなる。Fig.6にMg添加したNo.11における介在物のTEM写真を示す。外側はTiNで、中央部にAl, Mgが認められ、スピネルの周囲にTiNが晶出したと考えられる。

Fig. 1. Macrostructures of 50 kg ingots in ferritic stainless steels.

Fig. 2. Effect of Ti and Mg addition on equiaxed zone ratio.

Fig. 4. Effect of Ti and Mg addition on equiaxed grain size.

Fig. 3. Effect of Ti and Mg addition on columnar grain width.

Fig. 5. Distribution of TiN inclusions in cast ingots.

Fig. 6. TEM image of inclusion in Mg added ingot.

Fig.7にマクロ組織に及ぼす [Al] 濃度の影響を示すが、[Al] 濃度が低い場合 (No.13) には粒径1mm程度の微細な等軸晶が生成しており、等軸晶は約80%である。[Al] 濃度が増加すると、等軸晶粒径が大きくなり、等軸晶率も低下する傾向にある。Mg添加した高純フェライト系ステンレス鋼では[Ti]濃度の増大に伴い、等軸晶化が促進されるが、

Fig. 7. Macrostructures of 50 kg ingots varying [Al] content.

Fig. 8. Grain structure of weld solidification quenched by liquid tin.

Fig. 9. Dendritic structure obtained by liquid tin quenching experiment.

[Al] 濃度が高い場合には等軸晶化が抑制されることが判明した。

3・2 Sn急冷組織に及ぼすMg添加の影響

Fig.8にSn急冷部の組織をMg添加材 (No.10) および無添加材 (No.4) で比較して示す。Mg添加材では、クエンチ界面近傍の溶融部に微細粒が生成している。Fig.9に等軸デンドライトのSEM組織写真を示す。デンドライトのサイズは約20 μm であり、中央部に介在物が観察される。Fig.10にデンドライト中央部の介在物に関するFIB-TEM解析結果を示す。介在物は中央に不定形のMgOが存在し、周囲には楕円形Mg₂TiO₄、さらにその周りには八角形に近いAl₂MgO₄が存在する。また、Al₂MgO₄の平滑面の一部にTiNが晶出しているが、TiNの厚みは約20nmと薄い。また、MgOとMg₂TiO₄間には明確な方位関係がなく、Mg₂TiO₄//Al₂MgO₄とAl₂MgO₄//TiNは整合性が良好であった。なお、TiNとフェライトの整合性は認められなかった。

4. 考察

4・1 等軸晶の生成

等軸晶生成の可能性を解析するために、まず (1) 式のような多元系に拡張したKGT (Kurz-Giovanola-Trivedi) モデル¹³⁻¹⁶⁾ でデンドライト先端温度を計算した。なお、成分はFe-0.005% C-0.40% Si-0.40% Mn-0.02% P-11.0% Cr-0.19%, 0.36% Ti-0.006% Nの2種類とし、温度勾配はブルーム連铸の伝熱解析における表層部および中間部の値を参考にして、100K/cmおよび10K/cmと仮定した。

$$T^* = T_L + \sum m_{v,i} (C_{L,i}^* - C_{0,i}) - 2\Gamma/R - V/\mu - GD/V \dots (1)$$

ここで、 T_L は液相線温度、 $m_{v,i}$ は速度依存性を考慮した液相線勾配、 $C_{L,i}^*$ は界面濃度、 Γ はGibbs-Thomson係数 (2.8 $\times 10^{-7}$ Km)、 R は先端曲率半径、 V は成長速度、 μ は動力学

Fig. 10. FIB-TEM analysis of inclusion obtained by liquid tin quenching experiment.

Table 2. Parameter values used in the calculation of Fig. 12.

parameter	value	ref.
liquidus temperature (K)	1783.75	12),18)
liquidus slope (K/mass %)	C	-87
	Si	-11
	Mn	-5.4
	P	-40
	Cr	-0.97
	Ti	-19
	N	-59
partition coefficient	C	0.19
	Si	0.80
	Mn	0.78
	P	0.09
	Cr	0.97
	Ti	0.33
	N	0.28
diffusion constant (m ² /sec)	C	1.43×10^{-7}
	Si	2.4×10^{-8}
	Mn	1.47×10^{-6}
	P	3.1×10^{-7}
	Cr	2.67×10^{-7}
	Ti	1.81×10^{-7}
	N	1.43×10^{-7}
activation energy (J/mol)	C	4.69×10^4
	Si	1.72×10^4
	Mn	5.06×10^4
	P	4.60×10^4
	Cr	6.69×10^4
	Ti	4.77×10^4
	N	4.69×10^4
Gibbs-Thomson coefficient (mK)	2.8×10^{-7}	20)

係数, G は温度勾配, D は液相内拡散定数である。(1) 式の第二項は溶質過冷, 第三項および第四項は曲率過冷および動力学効果による界面過冷で, 最終項はBurden-Huntが提案したセル過冷¹⁷⁾であり, 低速側では支配的になる。(1) 式の計算に用いたパラメータをTable 2に示す^{12,18-20)}。液相線温度, 液相線勾配, 分配係数はThermo-Calc¹²⁾による平衡計算より算出した。なお, 熱力学データベースについては, Fe-DATA ver.6¹⁸⁾を用いた。また, 液相中のN拡散はCと同様と仮定し, C拡散係数の値を採用した。

Fig.11および12に示すように, 高純フェライト系ステ

Fig. 11. Calculated dendrite tip temperature.

Fig. 12. Calculated dendrite tip temperature.

ンレス鋼ではデンドライト先端過冷度が小さいことが特徴である。高濃度のCrの分配係数は1に近いこと, また高純フェライト系ステンレス鋼では分配係数の小さい[C]や[N]濃度が低いことから, 溶質過冷が少ないためである。初期凝固を想定した凝固速度 2×10^{-3} m/sではデンドライト先端過冷度が約3~4Kであり, [Ti]濃度が高い場合(Fig.12)には約1Kほど過冷度が大きい。

デンドライト前方の組成的過冷域における等軸晶生成はHuntモデル²¹⁾やGTK (Gäumann-Trivedi-Kurz) モデル²²⁾により扱うことができる。本研究では, GTKのモデルと同様にデンドライト成長を扱い, 等軸晶生成の可能性を検討した。ここでは, No.11 ([Ti] = 0.36%) における全面等軸晶化とNo.10 ([Ti] = 0.19%) における大幅な等軸晶促進を解析の対象とし, 温度勾配と成長速度が各々100K/cmおよび2mm/sと10K/cmおよび0.2mm/sで計算を行っている。Fig.13および14にデンドライト前方における局所的な温度分布を示す。ここで, 液相線温度分布と温度勾配から求められる局所温度の差が凝固前面の組成的過冷を表わす。

組成的過冷域における等軸晶の生成は過冷度に応じた結晶成長をデンドライト先端まで積算することにより見積ることができる。過冷度はGTKモデルのように, 溶質過冷と

Fig. 13. Equilibrium liquidus and local temperature profile ahead of a moving interface for [Ti]=0.36%. $V=2\text{mm/s}$, $G=100\text{K/cm}$.

Fig. 14. Equilibrium liquidus and local temperature profile ahead of a moving interface for [Ti]=0.19%. $V=0.2\text{mm/s}$, $G=10\text{K/cm}$.

曲率過冷，動力学効果の和として求めた。等軸晶粒径 r_e は次式で表わされる^{21,22)}。

$$r_e = \int_0^z \frac{V_e(z)}{V} dz \quad (2)$$

ここで， z は組成過冷域の長さである。 $V_e(z)$ は局所的な成分における過冷度と成長速度の関係から計算した。等軸晶を球状と仮定すると，拡張体積率は (3) 式のようになり，実際の等軸晶体積率は Avrami の式を適用して，(4) 式で表わされる。

$$\Phi_e = N_0 4\pi/3 \cdot r_e^3 \quad (3)$$

$$\Phi = 1 - \exp(-\Phi_e) \quad (4)$$

ここで N_0 は単位体積当たりの不均一核生成サイト数である^{21,22)}。等軸晶帯が得られるときの体積率は GTK モデルと

Table 3. Planar disregistry between inclusions and $\delta\text{-Fe}$.

	Disregistry (%)
$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1.4
MgO	2.8
TiN	3.9
Ce_2O_3	5.0
Al_2O_3	16.1

Fig. 15. Effect of nucleation site on volume fraction of equiaxed grain.

同様に 0.5 とし， δ -フェライトの核生成に必要な過冷度は 1.0K と仮定した。Table 3 に δ 相と各種介在物の結晶格子整合度を示す^{7,10,23)}。 Al_2O_3 は整合度が小さいのに対して，スピネルや TiN の整合度は大きい。 TiN による δ -フェライト核生成の臨界過冷度は，Bramfitt の実験では 1.8K である⁷⁾。しかし，Koseki and Inoue⁸⁾ は TiN によるフェライト系ステンレス鋼の等軸晶化と溶質過冷の関係を解析し，0.8K 以上で等軸晶化が起こるとし，1.0K 以上では高い等軸晶率を得ている。また，フェライト系ステンレス鋼においては，Cr を含有することにより Fe に比べて格子定数が大きくなるため²⁴⁾， TiN と Fe-11% Cr の格子不整合度は Bramfitt の実験より小さくなると考えられる。従って，Cr 含有鋼では TiN による δ -フェライトの臨界過冷度が Bramfitt の実験結果より小さい値である可能性があり，ここでは 1.0K とした。なお，Bramfitt の解析⁷⁾ をもとにスピネルによる臨界過冷度を推定すると 0.14K となるが，スピネルの核生成作用が大きくない可能性が高く^{10,11)}，Fig.14 のような小さな過冷度では等軸晶化が困難と推定し，今回は前述の値を採用している。

TiN による δ -フェライトの臨界過冷度を 1.0K とすると，Fig.13, 14 のいずれの場合も組成的過冷が臨界過冷度より大きく，等軸晶生成が可能になる。そこで，不均質核生成サイトの個数 $N_0 = 10 \sim 10^6/\text{cm}^3$ とし，(2) ~ (4) 式より，デンドライト先端における等軸晶の体積率を計算すると，Fig.15 のようになる。 $[\text{Ti}] = 0.19\%$ の場合 (Fig.14 に

対応), 等軸晶化 (等軸晶の体積率が0.5以上) には約2500個/cm³ (約2.5個/mm³) の核生成サイトが必要と考えられる。また, [Ti] = 0.36% の場合 (Fig.13 に対応), 温度勾配が大きい条件のため, 等軸晶化には約68000個/cm³ (約68個/mm³) の核生成サイトが必要になる。球状介在物の単位体積当りの個数 N_v は単位面積当りの個数 N_s と平均粒径 d より $N_v = N_s/d$ と表わされる。今回得られたインゴットにおけるTiNの個数分布は100個/mm²程度であったことを考えると, TiNの生成時期を定量化することは難しいが, 十分な核生成サイト数が存在したと予想される。またTiNのサイズは約1 μ m (Fig.6) であり, 不均質核として十分なサイズを有していたと考えられる。

次に凝固組織における等軸晶粒径が数mmであり, 前述の核生成サイト数 (数十個/mm³) と両者でオーダーが大きく異なる原因を考える。本供試鋼は凝固して室温に至るまで, ほぼフェライト単相であること, また不純物が極めて少ないことから, 結晶粒成長が他のフェライト鋼に比べて速い, 特に凝固直後の高温域 (1200℃以上) においては顕著であると考えられる。また50kgの比較的大きな鋼塊を用いたために凝固後の冷却速度が比較的遅かったと推察される。したがって実際は不均質核生成サイト数に見合った (それに近い) フェライト相が生成して凝固直後には比較的微細粒であったが, 凝固後の冷却過程での結晶粒成長により粗大化したために, 等軸晶粒径が不均質核生成サイト数に比べて大きくなったと考えられる。Fig.1のNo.10およびNo.11のマクロ組織において鋼塊端部に比べて冷却速度が遅い鋼塊中央部において, 等軸晶粒径が大きいことは上記推察のような粒成長の寄与を示唆している。

また本実験では過熱度が高く, 等軸晶化には不利であるが, 組成的過冷が比較的大きいため, 不均質核生成サイトが充分にあれば, 等軸晶化は可能と考えられる。以上のようにTi添加は核生成サイトとしてのTiN生成と組成的過冷度増大の両面で等軸晶化に寄与したと考えられる。

4・2 等軸晶生成に及ぼすMgの役割

Mg添加有無に関わらず, Ti量が多いほど等軸晶化が促進し, Mg添加をしてもTi量が0.05%以下の場合には等軸晶組織が得られない。またSn急冷試験でもデンドライトの中心にはMg系介在物上にTiNが晶出していることから, TiNが凝固時の接種核になっていると考えられる。液相線温度におけるTiNの晶出有無と等軸晶化は相関があると考えられるので⁷⁾, [Ti] [N] 溶解度積と凝固組織の関係を評価した。Fig.16に液相線温度における[Ti] [N] 溶解度積と50%以上の等軸晶化の関係を示す。Mg無添加材ではTiNの晶出限界と等軸晶化が対応しているが, Mg添加では[Ti] [N] 溶解度積以下でも等軸晶化している。したがって, Mg無添加の場合は等軸晶化が平衡計算から推察できるが, Mg添加時の等軸晶化はTiNの平衡計算や前節の組成的過冷モデルによる等軸晶解析だけでは説明できず, Mg添加によりTiNの晶出機構が変化した可能性が考えられる。

前述のように, スピネルによる不均質核生成作用は大きくないと考えられること, Mg添加により介在物密度が大幅に増大しないこと, [Al] 濃度の影響があることにより, Mg添加とスピネル生成による不均質核生成以外の要因を検討した。

まず, 溶解度積以下でTiNが生成することについて考えてみる。Fig.14に対応するデンドライト前方における[Ti]濃度分布をFig.17に示す。デンドライト界面近傍の溶質濃化域でもTi量は約0.21%と, 平衡計算でTiNが生成するのに必要なTi量 (0.30%) に達していない。またTiの活量に及ぼす影響を考えた場合, MgはTiの活量を下げる元素であり²⁵⁾, Mg添加によるTiN生成促進も考えにくい。

Fig.10で示したように複層構造の介在物が観察されたこと, またFig.7において[Al]濃度が低い場合に等軸晶化が促進されたことにより, 脱酸反応がTiN生成に寄与した可能性を次に考えてみる。

Fig. 16. Effect of composition on equiaxed structure formation in 50 kg ingots.

Fig. 17. Concentration profile ahead of a moving interface. [Ti]=0.19%, V=0.2mm/s, G=10K/cm.

Fig.18にMg添加前の酸化物組成に及ぼす[Al]および[Ti]濃度の影響を計算熱力学的な手法^{26,27)}により評価した結果を示す。成分は11% Cr-0.006% N-0.005% O-Al-Ti系とし、温度1800Kとした。液相中の酸化物成分の活量計算にはセルモデル²⁸⁾を用い、固相としては純粋な酸化物と20種以上の複合酸化物を同時に考慮した。介在物と溶鋼の平衡計算では系の自由エネルギーの最小状態を求めた。[Ti]濃度が低い場合や[Al]濃度が高い場合には、介在物組成が(Ti₂O₃)から(Al₂O₃)に変化することが分かる。[Ti][N]の溶解度積が同等でAl添加量を変化させた実験結果(Fig.7)とFig.18より、Mg添加前の介在物組成が(Ti₂O₃)の場合(No.13)は等軸晶が生成し、(Al₂O₃)の場合(No.15~18)は柱状晶組織であることが分かる。これらの結果から、[Al]濃度が低い場合には脱酸生成物としてTi₂O₃が生成するが、Mg添加によりTi₂O₃が還元されてAl₂MgO₄が生成し、さらに局所的に濃化した[Ti]によりAl₂MgO₄上にTiNが生成することが考えられる。すなわち、本実験において[Al]濃度が低い場合には次のような反応が起こった可能性がある。

本実験では、低温の鋳型内でMgを添加したので、このような反応が起こりやすく、TiNを含む介在物が微細に分散されることで等軸晶化の促進が図られた可能性がある。Fig.10に示したようにMg添加材で凝固初期にデンドライト中央部にTiNが存在すること、またTiNとAl₂MgO₄間の格子整合度が良好であったことは、脱酸により生成したAl₂MgO₄がTiNの晶出を促進したことを示唆している。また、Fig.10においてAl₂MgO₄の内層部にMg₂TiO₄が存在す

Fig. 18. Effect of [Al] and [Ti] content on inclusion composition.

ることもMg添加前のTi酸化物の重要性を意味するといえる。

等軸晶粒径は、等軸晶個数の逆数と相関があると考えられる。すなわち、凝固核が多ければ、等軸晶粒径は細くなる。Ti量が増加するほど、等軸晶粒径が細くなるのは、晶出するTiNの数が増加するためと考えられる。また、Mg添加の場合に等軸晶粒径が細かいのは、Mg系介在物が生成して、TiNの生成核として働いたためと考えられる。同一Ti量で比較したときにMg無添加に比べて、Fig.5のようにTiN分布密度が高く、大きな効果が得られると考えられる。

最後に、MgによりTiNの生成が促進される機構についてFujimuraら⁹⁾の結果と比較する。彼らも本実験と同様にスピネルがTiNの生成を促進している。しかしながら、スピネルおよびTiNの生成過程においては違いがある。彼らは「液相Al-Mg-Ti酸化物が均質核生成し、その後の相分離によりスピネルとTi酸化物が晶出する」としているのに対して、本実験では「Mg添加時にTi酸化物が還元されてスピネル酸化物が生成し、局所的に濃化したTiはTiNの生成にも寄与する」と考えている。この機構の差は実験方法の違いにも依存すると推察される。本実験では[Ti][N]溶解度積が彼らの実験の約1/2(No.9)でも等軸晶化が達成されている。彼らはMgOを含むスラグと共に溶解し、その後Al, Tiを添加して数分後に凝固している。本実験では、脱酸能力の最も高いMgは凝固直前に添加し、Mg添加から凝固までは僅かな時間である。その間に酸化物形態が変化し、TiNの晶出が促進して等軸晶が生成したと考えられる。

5. 結言

TiおよびMgを活用した高純フェライト系ステンレス鋼のマクロ凝固組織の微細化について実験を行い、以下の結果が得られた。

(1) Ti添加量が多い場合には等軸晶化が促進される。Ti添加は δ -フェライトの核生成サイトになるTiN生成と組織的過冷域の拡大の両方に寄与する。

(2) Mgを添加した場合には等軸晶化が大幅に向上し、等軸晶化に必要なTi量を減らすことができる。Mg添加はTi系酸化物の還元により Al_2MgO_4 生成とTiN生成に寄与すると考えられる。核生成サイトとなると推定される介在物は複層構造であり、 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4//\text{Al}_2\text{MgO}_4$, $\text{Al}_2\text{MgO}_4//\text{TiN}$ 間には良好な整合性が認められた。また、[Al]濃度が高い場合には等軸晶化が抑制され、脱酸条件もマクロ組織の制御に重要なことが明らかになった。

文 献

- 1) N.Ohashi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **31** (1967), 519.
- 2) H.Takechi, H.Kato, T.Tsunami and T.Nakayama: *J. Jpn. Inst. Met.*, **31** (1967), 717.
- 3) A.Takahashi, K.Kimura, J.Hamada and T.Morohoshi: IF STEELS 2003, ISIJ, Tokyo, (2003), 202.
- 4) H.Takeuchi, H.Mori, Y.Ikehara, T.Komano and T.Yanai: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 638.
- 5) Y.Ito, T.Okajima, H.Maede and K.Tashiro: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 946.
- 6) Y.Ito, S.Takao, T.Okajima and K.Tashiro: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 710.
- 7) B.L.Bramfitt: *Metall. Trans.*, **1** (1970), 1987.
- 8) T.Koseki and H.Inoue: *J. Jpn. Inst. Met.*, **65** (2001), 644.
- 9) H.Fujimura, S.Tsuge, Y.Komizo and T.Nishizawa: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 707.
- 10) K.Isobe: *ISIJ Int.*, **50** (2010), 1972.
- 11) S.Fukumoto, K.Kimura and A.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **98** (2012), 351.
- 12) B.Sundman, B.Jansson and J.O.Andersson: *CALPHAD*, **9** (1985), 153.
- 13) W.Kurz, B.Giovanola and R.Trivedi: *Acta Metall.*, **34** (1986), 823.
- 14) M.Bobadilla, J.Lacaze and G.Lesoult: *J. Cryst. Growth*, **89** (1988), 531.
- 15) M.Rappaz, S.A.David, J.M.Vitek and L.A.Boatner: *Metall. Trans.*, **21A** (1990), 1767.
- 16) S.Fukumoto and W.Kurz: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 71.
- 17) M.H.Burden and J.D.Hunt: *J. Cryst. Growth*, **22** (1974), 109.
- 18) Fe-DATA (ver.6) Thermotech Ltd., Surrey Technology Center, The Surrey Research Park, Guildford, Surrey GU27YG, UK, (2006).
- 19) 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 鉄鋼基礎共同研究会, 日本鉄鋼協会, 東京, (1972), 87.
- 20) S.Fukumoto and T.Umeda: *Materia Jpn.*, **40** (2001), 150.
- 21) J.D.Hunt: *Mater. Sci. Eng.*, **65** (1984), 75.
- 22) M.Gäumann, R.Trivedi and W.Kurz: *Mater. Sci. Eng.*, **A226-228** (1997), 763.
- 23) T.Ohashi, T.Hiromoto, H.Fujii, Y.Nuri and K.Asano: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), 614.
- 24) W.C.Leslie: *Metall. Mater. Trans.*, **3B** (1972), 5.
- 25) S.K.Jo, B.Song and S.H.Kim: *Metall. Mater. Trans.*, **33B** (2002), 703.
- 26) W.Yamada and T.Matsumiya: *Shinnittetsu Gihou*, **342** (1991), 38.
- 27) H.Goto, K.Miyazawa, W.Yamada and K.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 113.
- 28) H.Gaye and J.Welfringer: Proc. of 2nd Int. Symp. on Metall. Slags and Fluxes, TMS-AIME, New York, (1984), 357.