

特別講演

□西山賞受賞記念

メソスケールで見た鋼の精錬、凝固、固相変態の世界

Exploring Refining, Solidification and Solid Phase Transformation of Steel with Confocal Laser Scanning Microscopy

江見俊彦
Toshihiko Emi

カーネギーメロン大学 客員教授*

1 はじめに

鋼の精錬、凝固、高温固相変態などの高温現象を“その場”で“動的”に観察する事は、我々の長年の夢¹⁾であった。現象を正しく観測できなくては科学技術の進歩はありえないと思うからである。一方、数学的物理的モデリングとコンピューター支援シミュレーションは、これらの高温現象を動的に再現する有力な手法として、今後とも発展するであろう。この発展を健全に進めるには、現象を正しくモデリングし、シミュレーション結果を実際の現象と比較検証しなければならない。そのためにも、高温現象をその場で動的に観察する必要がある。しかし従来は、精度の良い観察手段が無かった。本文は、これを可能とする試みと、その成果の一部を述べたものである。紙数制限により、記述は要点のみに留めた。詳細は対応する参考文献を参照して頂ければ幸いである。

2 観察方法^{2,3)}

共焦点レーザ顕微鏡と赤外イメージ炉の組み合わせを使用する。4mm径×2mm高さ、または3mm×11mm×2mmのアルミナるつぼを収めた炉内試料室の酸素分圧を極少に保持する事が重要である。1950Kに1分弱で昇温し、±1Kに保持できる。試料表面を偏光He-Neレーザビームにより30s⁻¹間隔で走査し、表面反射ビームをピンホール経由CCDでシグナルに変換しPCに記録する。焦点の位置を変えた走査像を合成し擬三次元像を作ることできる。分解能0.5μm、14インチCRT上の倍率は2,400である。

3 観察、解析結果

3.1 介在物の衝突、凝集、合体

3.1.1 アルミナクラスタの形成過程⁴⁾

溶鋼面に浮遊するアルミナ介在物粒子は、粒子間に働くcapillary attractionにより互いに引き合い、衝突、焼結し、塊状あるいは棒状の中間凝集体となる。この過程は非常に速く30s程度で終る (Fig.1)。中間凝集体はさらに衝突、凝集して、空隙率の高い粗なクラスタを作る。時間とともに粗いクラスタの緻密化が進み、1min以内で塊状のクラスタとなる (Fig.2)。この引力は溶鋼と介在物の接触角が90°以上の時に働き (アルミナと溶鋼の接触角は132°)¹⁷⁾、その大きさ

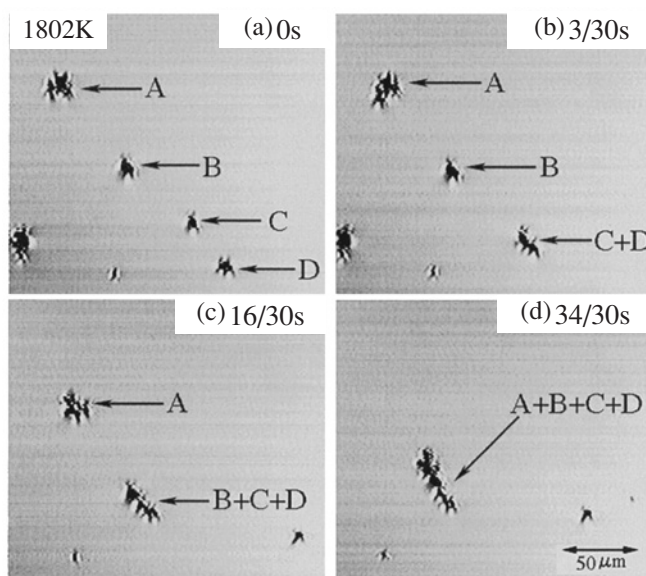


Fig.1 Collision and Agglomeration of Alumina Inclusion Particles by Capillary Attraction to Form Intermediate Aggregates on Low C, Al-deoxidized Steel Melt [C 0.038, Mn 0.2, P 0.01, S 0.01 sol. Al 0.048mass%]

* E-mail: t-emi@yb3.so-net.ne.jp

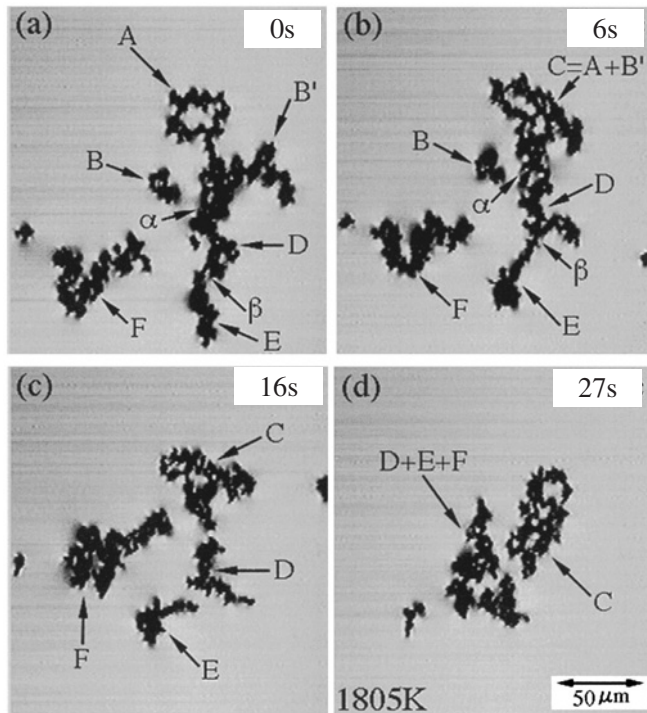


Fig.2 Densification of Loose Alumina Clusters with Time by Capillary Attraction between Segments Followed by Sintering at Joints on Low C, Al-deoxidized Steel Melt [C 0.038, Mn 0.2, P 0.01, S 0.01 sol. Al 0.048mass%]

は粒子間距離が $50\mu\text{m}$ の時 10^{-15}N 程度であり、コロイド凝集理論による推算値と大体一致する (Fig.3)^{5,6)}。このように、アルミナ介在物は気液界面で非常にクラスタ化しやすく、クラスタ化の速度も大きい。

3.1.2 溶融シリケート、アルミネート介在物の挙動⁷⁾

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 、 CaO-SiO_2 、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系溶融介在物粒子間にはCapillary Attractionが働かず、全く引き合わない。溶鋼との接触角が 90° 未満なためである。従って、たまたま互いに近接しても合体せず離れてゆく (Fig.4)。ただし、作想的に介在物粒子の数密度を非常に高くすると若干の潜伏期を経て一挙に合体する。

3.2 アルミナクラスタのCaO粒子による変成⁸⁾

溶鋼面上のアルミナクラスタにCaO粒子を接触させると、接触点に低融点の $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 溶体が生じ、これがアルミナ上に界面張力で濡れ広がり⁸⁾、ついにはクラスタを吸収して溶融 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 粒子に変成する (Fig.5)。また、クラスタを分断する現象も認められる⁸⁾。この溶融 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 粒子は3.1.2節で述べたように、凝集しない。

3.3 成長する凝固殻前面における介在物の捕捉⁹⁾

鋼の凝固がゆっくり進む時、固液界面にある介在物は次のような挙動を示す。

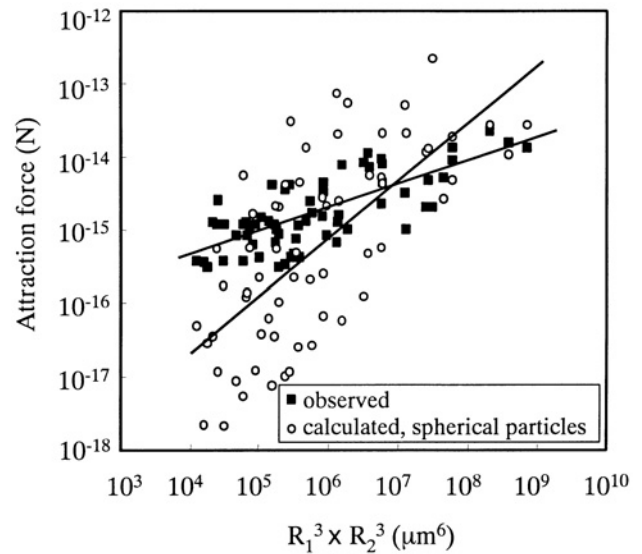


Fig.3 Observed vs. Calculated Capillary Attraction Force Operating between Alumina Inclusion Particles of radius R_1 and R_2 on Al-Deoxidized Low Carbon Steel Melt at 1802K⁶⁾

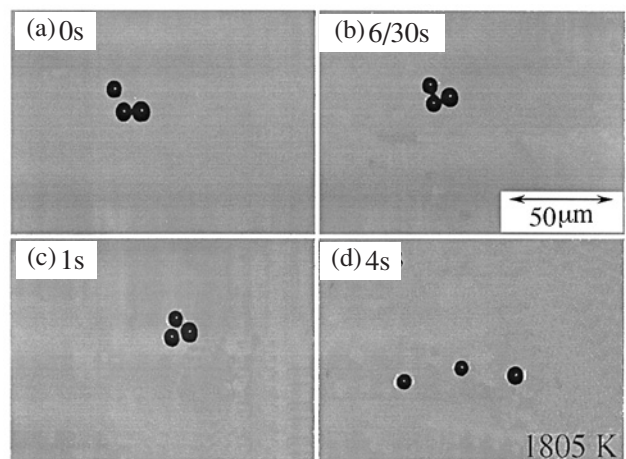


Fig.4 Touching and Separation of Liquid 50%CaO-50%Al₂O₃ Inclusion Particles on High C, Ca-Treated Steel Melt Surface [No attraction and merger between them at 1805K]

- (1) 小径介在物はかなり長距離にわたり界面とともに移動する (押し出し、Pushing) (Fig.6, AとC)。
- (2) 中径介在物はある距離押し出され、その後介在物の両側の凝固殻が介在物を包みこむように成長し介在物を取り込む (捕捉、Engulfment) (Fig.6, B)。
- (3) 大径介在物の場合、凝固殻が介在物に向かって凸状に優先成長し介在物を捕捉する (Fig.7)。

凝固は液相から固相への抜熱によって進行する。固液界面に溶鋼よりも熱伝達率の低い介在物があれば、液→固抜熱が遅れ、介在物に正対する固相の成長が進み、その程度は介在物が大きい程大きい。二次元伝熱計算により現象 (3) を概ね再現できる⁹⁾。(2) の現象も中径介在物側面における溶鋼から凝固殻への伝熱不足によると考えられる。アルミナクラ

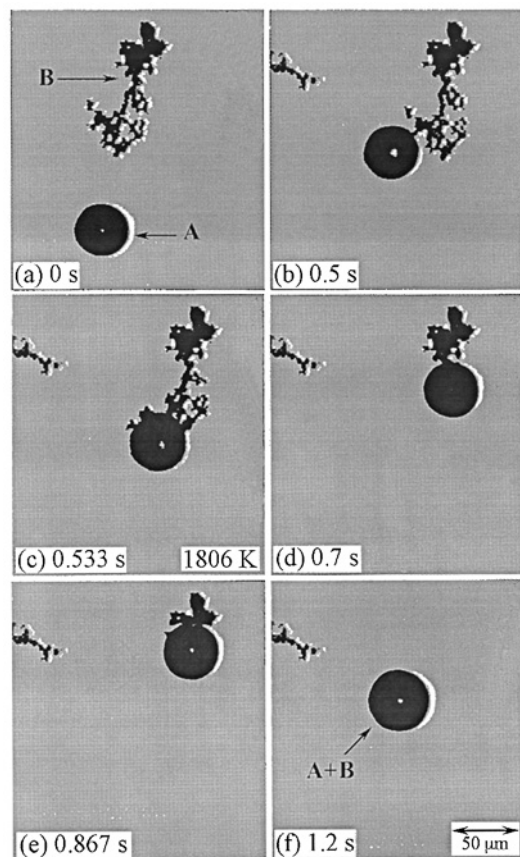


Fig.5 Liquid $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ Particle A Containing $>50\%$ CaO and Alumina Cluster B in (a) got in touch in (b) on Low C, Al-deoxidized Steel Melt Surface at 1806K. The two quickly merged and yielded bigger globular liquid particle A+B from (c) to (f) in 1s⁸⁾

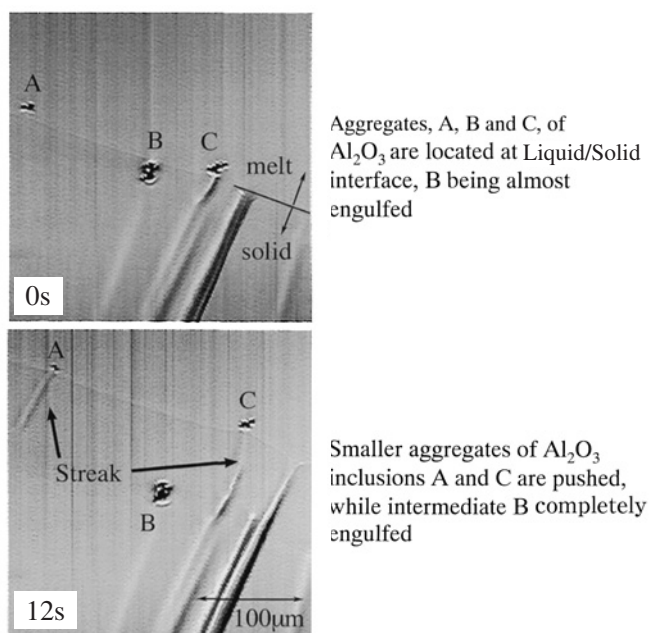


Fig.6 Pushing and Engulfing of Alumina Inclusions at Advancing Liquid/Solid Interface of Low C, Al-deoxidized Steel [C 0.038, Si 0.01, Mn 0.02, P,S 0.01%]

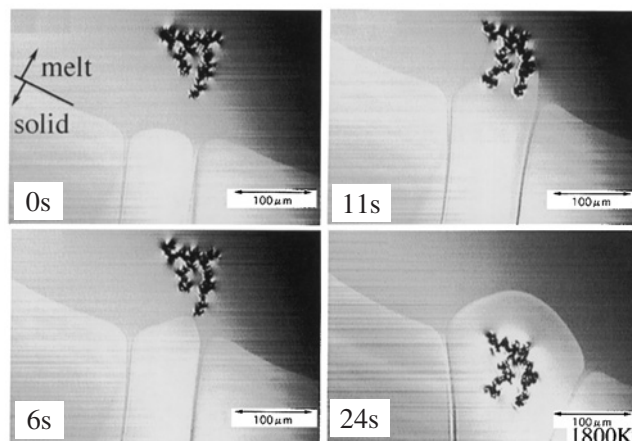


Fig.7 Engulfment of Alumina Cluster by Preferred Growth (Convex Extension) of Low C, Al-deoxidized Steel Crystal at Advancing Liquid / Solid Interface during Solidification

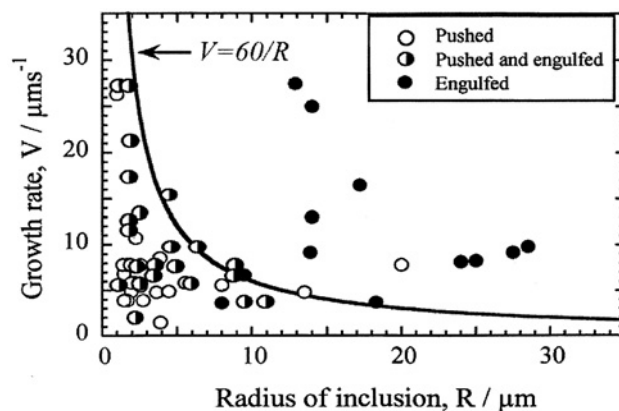


Fig.8 Critical Condition for the Engulfment of Alumina Inclusions during Solidification of Low C, Al-deoxidized Steel Melt [1800K, $V=3\text{mm/s}$, C 0.038, Si 0.01, Mn 0.02, P,S 0.01, sol. Al 0.048%]

スタの場合、クラスタの寸法と凝固殻の成長速度が大きいほど、クラスタは捕捉されやすい (Fig.8)。従来、押し出しと捕捉については、粒子/固相間の原子レベルの相互作用や、液相の流動を考慮した議論、定式化が盛んであった。しかし、凝固速度がはるかに大きい連続鋳造の初期凝固時には、上述の熱的要因が支配的であり、凝固殻前面の介在物は、溶鋼流により洗い流されない限り、大きさにかかわらず全て捕捉され则认为てよい。

3.4 炭素鋼の固液界面のInstability^{10, 11)}

炭素鋼の凝固速度を大きくすると、始めは平滑だった固液界面が不安定になり、正弦波状の摂動が生じるのが観察される (Fig.9)。MullinsとSekerkaおよびSekerkaによる摂動理論やKurzとFisherによる組成過冷理論に基づくInterfacial Instability Theoriesから計算した摂動の波長は、Fig.9で観測した値とほぼ一致する。

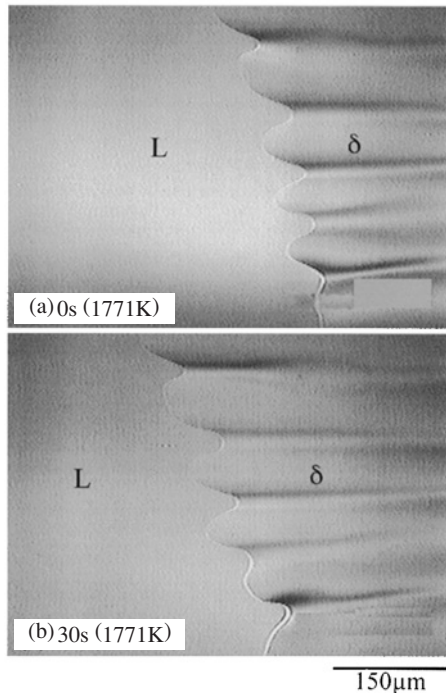


Fig.9 Near Sinusoidal Perturbation Developing at Liquid/Solid Interface of Fe-0.22%C-0.80%Mn Alloy [$G=4.3\text{K/mm}$, $V=3.1\text{mm/s}$]^{10, 11)}

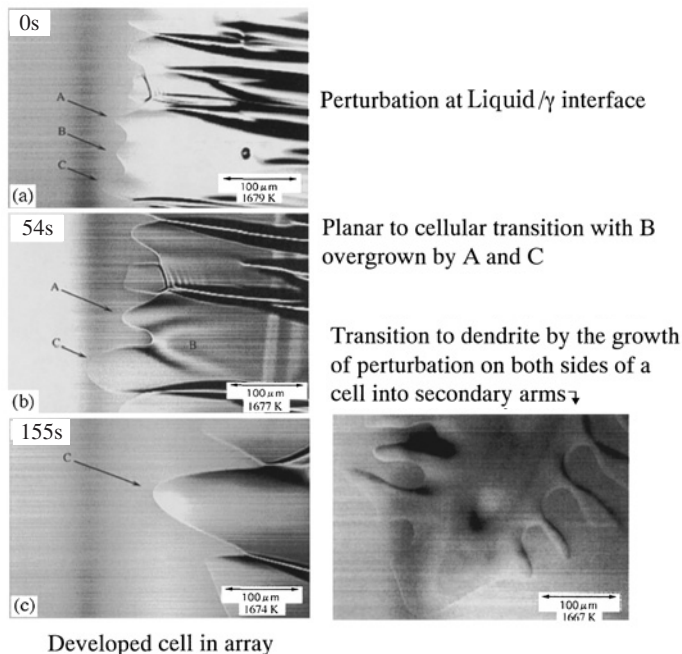


Fig.10 Planar to Cellular Transition of Fe-0.83%C Alloy at $V=1.5\text{--}2.5\text{mm/s}$ ¹²⁾

3.5 高炭素鋼凝固時の結晶のPlanar→Cellular→Dendritic遷移¹²⁾

高炭素鋼の凝固速度を大きくしていくと、平界面に摂動が起り、特定の摂動が優先的に成長しセル晶となる (Fig.10 (a)→(c))。次いでセル晶の側面に二次の摂動が生じ、それが側枝に成長して樹枝状晶が形成される (Fig.10)。側枝の

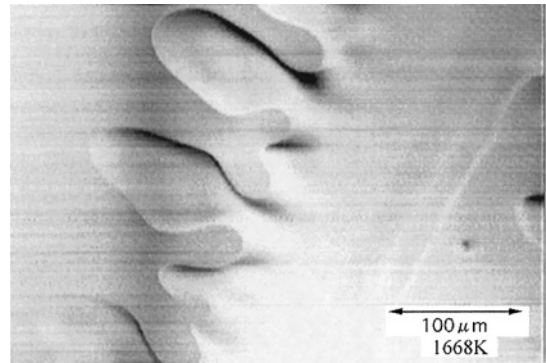


Fig.11 Secondary Dendrite Arms Developed from Perturbation Formed on a Cell which Turned out to be the Primary Arm. Coarsening is due to Overgrowth [Fe-0.83%C alloy]¹²⁾

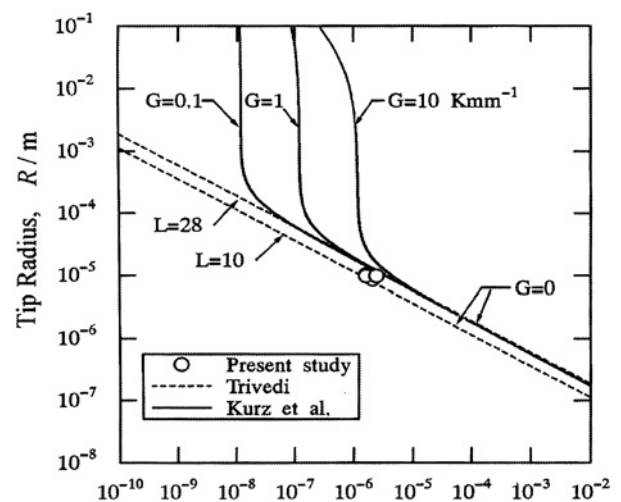


Fig.12 Theoretical vs. Observed Relation for Tip Radius and Growth Rate of γ -Crystals in Fe-0.83%C Melt [Open circles are for critical V when cells were about to change into dendrites]¹²⁾

間隔は特定の側枝の優先成長による (Fig.11)。TrivediやKurzとFisherによる、Cell→Dendrite遷移時のセル晶の先端半径と成長速度の臨界値の計算値は、実測値と良く一致する (Fig.12)。

3.6 中炭素鋼、ステンレス鋼の包晶変態²⁾

中炭素鋼の固液界面における包晶反応と包晶変態の経過を鮮明に捉え、反応および変態の速度をも測定できる (Figs.13, 14)。変態速度は生成した γ 相中のCの拡散で律速される。ステンレス鋼の包晶変態時の δ/γ 界面はFig.13のようにPlanarではなく、複雑な形状を示す¹¹⁾。

3.7 δ -および γ -結晶粒界の予溶融 (Premelting)

鋼を再熱すると、溶融温度範囲未満の温度で、 δ -あるいは γ -再結晶粒界に予溶融が起こる。この際引張応力を加えると鋼は粒界で脆性破断する。予溶融の原因は溶質元素 (特

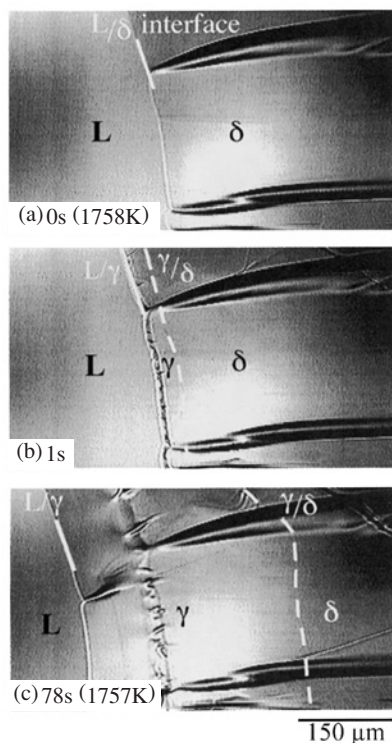


Fig.13 Peritectic Transformation of Fe-0.42%C Alloy at 1754K, $G=4.3\text{K/mm}$, $CR=1\text{K/min}$. Note that γ/δ -interface grows faster than Liquid/ γ -interface toward opposite directions while original Liquid/ γ -interface remains (with wrinkles) at same location in between Liquid/ γ and γ/δ while Liquid/ γ keeps growing toward left and γ/δ toward right²⁾

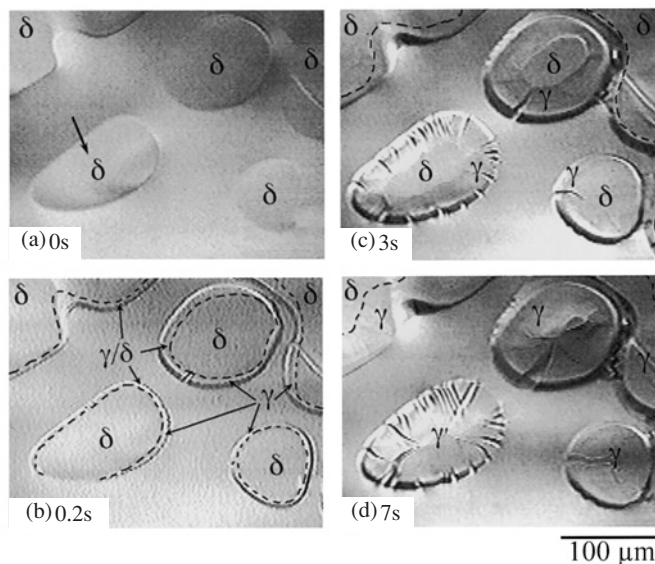


Fig.14 Progress of Peritectic Reaction and Transformation in Fe-0.42% Alloy at 1765K [(a) start of the reaction around δ -crystals grown perpendicularly to plane, (b) γ -phase rim formation, (c) growth of γ -phase toward L and δ , (d) transformation of δ into γ , forming wrinkles on γ -crystals]²⁾

にC、P、S)が粒界に正偏析して起きる融点降下である。偏析度を概算して予溶融温度を推定する計算式はこれまで多数提案されているが、種々の要因に影響され推定精度が必ずしも

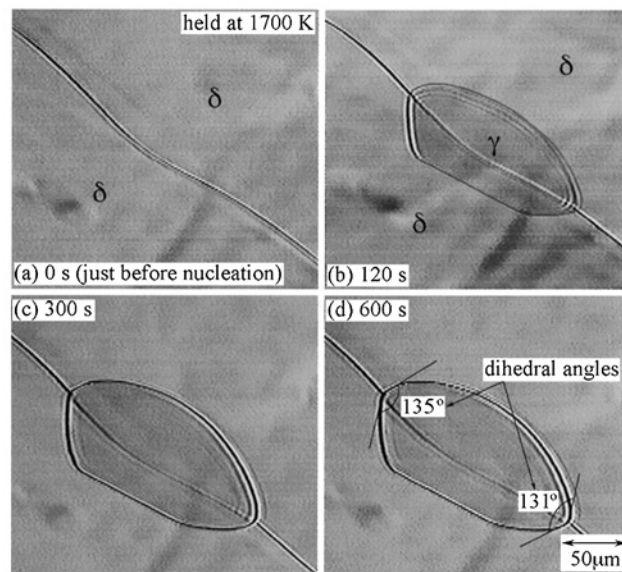


Fig.15 Dihedral Angles at δ/γ -Interphase Boundary Formed during $\delta \rightarrow \gamma$ Transformation of Fe-0.044%C-0.007%S Alloy [The angles show constant value after 300s]

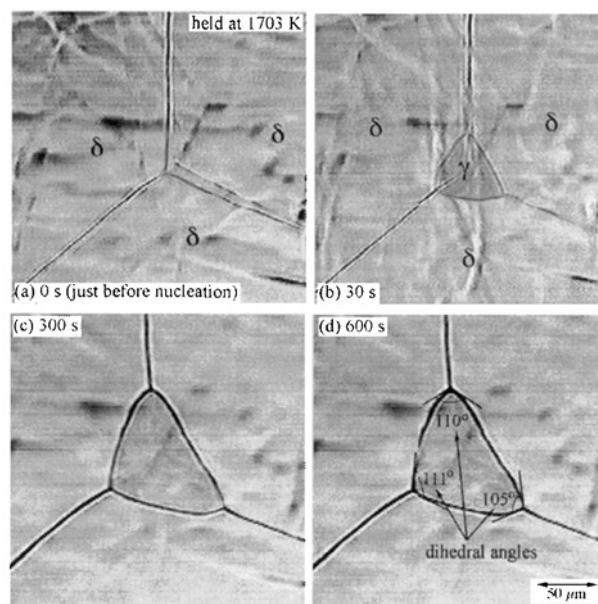


Fig.16 Dihedral Angles at δ/γ -Interphase Boundary Formed during $\delta \rightarrow \gamma$ Transformation of Fe-0.045%C-0.021%S Alloy [The angles do not change after 300s, but show lower values than those for the low S version]

良くない。本法によれば予溶融の開始を直接観察し、その時の試料温度を予溶融温度として鋼種毎に精密に確定できる。

3.8 低炭素鋼の δ/γ 結晶粒界の界面エネルギー¹³⁾

鋼の $\delta \rightarrow \gamma$ 変態時に、析出、成長に伴う γ 晶と δ 晶の異相界面の接触角の経時変化と、二面角 (Dihedral Angle) を測定できる。Dihedral Angle の値から、従来実測値が無かった δ/γ 界面エネルギーと、その [S] 濃度依存性を計算でき、低S鋼で 0.36 、高S鋼で 0.31Jm^{-2} である (Figs.15, 16)。

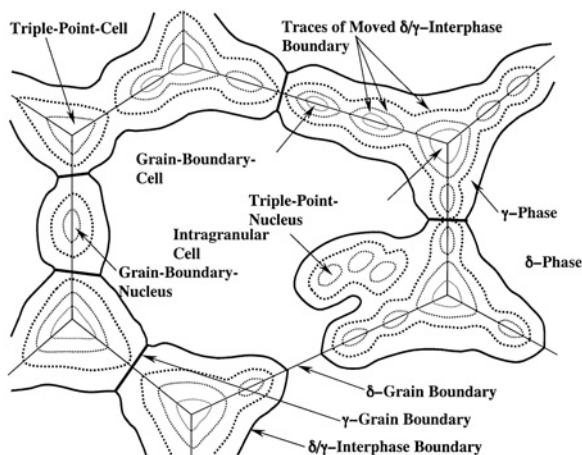


Fig.17 Schematic of the Nucleation of γ -Crystals at δ -Grain Boundaries in Fe-0.05%C-0.021%S Alloy¹⁴⁾

3.9 低炭素鋼の $\delta \rightarrow \gamma$ 変態時の δ/γ 界面のInstability¹⁴⁾

固液変態時と同様に、低炭素鋼の $\delta \rightarrow \gamma$ 固固変態時の δ/γ 界面にも Instability が現れることを初めて観察した。 δ 粒界に生成した γ 晶は、まず δ 粒界に沿って成長するが、さらに δ 粒内に成長する際に δ/γ 界面に摂動を生じ、それが特異な樹枝状晶に発達する (Figs.17, 18)。これは凝固時と同様、 δ/γ 界面に組成過冷が生じるためである¹⁴⁾。

3.10 高Ni鋼中のMnS析出の自由エネルギー¹⁵⁾

Invar や 42%Ni 合金などでは、凝固後に析出する MnS が加工性に影響する。MnS 析出の自由エネルギー変化は不明であったが、棒状あるいはピラミッド状に析出する MnS を観察し、成長が平衡状態に達した時の [Mn] と [S] の表面濃度を別途 EPMA で測定し、析出の自由エネルギー変化を温度の関数として求めることが出来た。

3.11 溶融モールドフラックス冷却時のカスピダイン結晶の晶出¹⁶⁾

塩基性モールドフラックスは融体冷却時カスピダインを晶出し連続铸造铸型内初期凝固殻から铸型への熱流を緩和し、铸片の凝固時の表面割れを低減する。融体内のカスピダインの晶出、成長を、本法では動的にその場観察出来る。

4 おわりに

共焦点走査型レーザー顕微鏡と赤外線イメージ炉の組み合わせによる動的その場観察法は、上述のように多様な応用が可能であり、これまで推測に頼っていた高温現象をまさに生き生きと目の当たりに見せてくれる。現在、本法は日本を始めとして、アメリカ、オーストラリア、韓国、オランダで採用され、スウェーデンにもひろがりつつある。圧縮引張や示差

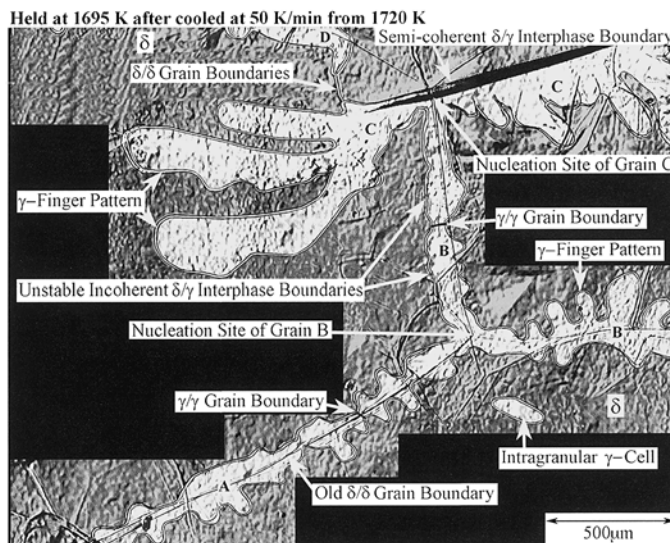


Fig.18 Morphological Instability of δ/γ Interface Boundaries during $\delta \rightarrow \gamma$ Transformation of Fe-0.045%C-0.021%S Alloy Held at 1695K [Supercooling 11K. Note the finger-like growth of γ -crystals by constitutional supercooling. Grains A to D are all independent γ -crystals]¹⁴⁾

熱分析を組み込んだイメージ炉とレーザー顕微鏡の組み合わせも稼動し始めている。今後の発展に大いに期待したい。

謝辞

上述の研究は、元文部省科研費、NEDO 提案公募型最先端分野研究開発費、川崎製鉄、新日本製鐵、POSCO、NKK の委託研究費などの資金援助、およびレーザーテック (株) (横浜) の装置上の支援により始めて可能となったものである。また、これらの研究成果が読者にとっていくばくかは有益であるならば、それは元東北大学素材工学研究所の共同研究者、特に柴田浩幸助手、H. Yin 講師、鈴木幹雄助教授、佐藤俊一助教授、院生の近間大志、荒井勇次、吉永聡、結城典夫の諸氏による献身的な努力と早稲田嘉夫所長の全面的なご援助による。記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 拝田治、江見俊彦：Fe-30%Cu 合金のデンドライト再溶解の直接顕微鏡観察，日本金属学会誌，42，(1978)，612.
- 2) H.Shibata, Y.Arai, M.Suzuki and T.Emi：Kinetics of Peritectic Reaction and Peritectic Transformation in Medium Carbon Steels, Metall. Mater. Trans., 31B, (2000), 981.
- 3) 柴田浩幸：レーザー顕微鏡による介在物の生成と鋼の相変態のその場観察，超清浄鋼研究の最近の発展，日本鉄鋼協会超清浄鋼研究会最終報告，No. 9511, (1999)，183.

- 4) H.Yin, H.Shibata, T.Emi and M.Suzuki : In-situ Observation of Collision, Agglomeration and Cluster Formation Behavior of Alumina Inclusion Particles on Steel Melt, *ISIJ Int.*, 37, (1997), 936.
- 5) H.Shibata, H.Yin and T.Emi : Capillary Effect Promoting Collision and Agglomeration of Inclusion Particles at Inert Gas/Molten Steel Interface, *Phil. Trans. Royal Soc. Lond., Series A*, 356, (1998), 957.
- 6) H.Yin, H.Shibata, T.Emi and J.S.Kim : Capillary Attraction of Solid Particles at Gas/Steel Melt Interface, *Proc. Internat. Conf. High Temp. Capillarity (HTC-97)*, (Cracow, Poland, 1997), 380.
- 7) H.Yin, H.Shibata, T.Emi and M.Suzuki : Characteristics of Agglomeration of Various Inclusion Particles on Molten Steel Surface, *ISIJ Int.*, 37, (1997), 945.
- 8) H. Yin, H.Shibata, T.Emi and J.S.Kim : In-situ Observed Characteristics of Morphology Change of Oxide Inclusions on Steel Melt Surface, *Steelmaking Conf. Proc.*, (ISS-AIME), 81, (1998), 165.
- 9) H.Shibata, H.Yin, S.Yoshinaga, T.Emi and M.Suzuki : In-situ Observation of Engulfment and Pushing of Non-Metallic Inclusions in Steel Melt by Advancing Melt/Solid Interface, *ISIJ Int.*, 38, (1998), 149.
- 10) 荒井勇次 : 溶鋼からの結晶成長、相変態挙動のその場観察による研究, 平成9年度東北大学工学研究科修士学位論文
- 11) T.Emi and H.Shibata : Direct Observation of Solidification and High Temperature Solid Phase Transformations of Fe-C Alloys, *Solidification and Casting*, Eds. B.Cantor and K.O'Reilly, *Inst. Phys. Publ.*, Oxford, (2001), to be published
- 12) H.Chikama, H.Shibata, T.Emi and M.Suzuki : In-situ Real Time Observation of Planar to Cellular and Cellular to Dendritic Transition of Crystals Growing in Fe-C Alloy Melts, *Mater. Trans., Jpn. Inst. Metals*, 37, (1996), 620.
- 13) H.Yin, T.Emi and H.Shibata : Determination of Free Energy of δ -Ferrite / γ -Austenite Interphase Boundary of Low Carbon Steels by In-situ Observation, *ISIJ Int.*, 38, (1998), 794.
- 14) H.Yin, T.Emi and H.Shibata : Morphological Instability of δ -Ferrite / γ -Austenite Interphase Boundary in Low Carbon Steels, *Acta Mater.*, 47, (1999), 1523.
- 15) N.Yuki, H.Shibata and T.Emi : Solubility of MnS in Fe-Ni Alloys as Determined by In-situ Observation of Precipitation of MnS with a Confocal Scanning Laser Microscope, *ISIJ Int.*, 38, (1998), 317.
- 16) J.-W.Cho, H.Shibata, M.Suzuki and T.Emi : Direct Observation of Crystallization Process in Molten Mold Fluxes, *Bulletin Inst. Adv. Mater. Processing Tohoku Univ.*, 53, (1997), 47.
- 17) D. R. Poirier, H. Yin, M. Suzuki and T. Emi : Interfacial Properties of Dilute Fe-O-S Melts on Alumina Substrates, *ISIJ Int.*, 38 (1998), 229.

(2001年4月17日受付)