

特別講演

□学術功績賞受賞記念

凝固に始まる材料組織制御

Structural Control of Steels Starting from Solidification

溝口庄三 東北大学 多元物質科学研究所 教授
Shozo Mizoguchi

1 はじめに

鉄鋼プロセスのメインストリートの方向性が見えにくい。特に、革新的な連続鋳造技術の開発には、かつての活気が消えている。一つには、業界では設備も人も過剰な時代であったこと、もう一つには、大学自身が目先の社会ニーズに引きずられたこともある。現在、文部科学省科研費では、環境、エネルギー、新材料のようなテーマでないと採択されにくく、鉄の凝固プロセス研究はかなり進めにくい。結局、研究資金も少なく講義も減り、したがって優秀な学生も集まらず、急速に存在感をなくしている。いったん、ネガティブスパイラルに入ると脱出はむずかしく、早晩、人材育成にも支障をきたすであろう。鉄鋼のメインプロセスで、かろうじて元気な話題を提供しているのは、官民共同研究の国家プロジェクトである。そこでは珍しくも競合する企業が協力し、難しい技術開発に挑戦してきた。確かに、個別企業の足元のニーズには程遠く、実用化された技術は無いという批判も絶えないが、もしそれすら無かったら、外部に認知されるような情報発信は皆無となっていたであろう。時代を切り開くアイデアは、一朝一夕に生まれるものではなく、長い潜伏期間があり、基盤となる困難な研究課題に挑戦し続けてこそ得られるものである。21世紀の初頭にあたり、今後の新しい連鋳技術の開発を支援するため、ソフト面の基盤となるメタラジーの研究課題を取り上げてみたい。

2 今、なぜ、凝固段階から組織制御しなければならないか？

一体、鋼は“氏より育ち”なのだろうか？ 実は、そうではない。高橋¹⁾は鋼の“育ち”が決まるのは、やはり凝固段階の“生まれ”であるとして、初晶の核生成と成長や固液界面のミクロ偏析など、重要な凝固現象を解説している。要す

るに、粗大な組織で偏析のある不完全な鋳片から出発すれば、後工程の努力だけでは材質制御は難しい。

最近、多くの関係者の間では、これまでのように製鋼工程と加工工程の間に断層がある限り、TMCP (Thermo-Mechanically Controlled Process) には限界があり、少なくとも凝固段階まで遡る必要性が強く感じられるようになってきた²⁾。牧³⁾は、材料組織と比べて凝固組織は2オーダー以上も粗く、その一層の微細化が不可欠であるし可能であろうと指摘した。大内⁴⁾は、凝固ままの粗大 γ 粒が材質制御の阻害要因であり、その対策を強く求めた。このように鋳片の一次・二次組織の微細化が当面の課題であるが、デンドライトなのか等軸晶なのか、どの程度の大きさまでなら許容するのか、また、粒径の定義そのものについてもコンセンサスはない。それは凝固からの一貫的な研究が少ないからである。Torizukaら⁵⁾は、実験的に各種の加工歪を与えて、元の γ 粒と得られた α 粒の粒径関係を求めている。それによれば、加工歪を大幅に変えても、15~300 μm の γ 粒径に対して、 α 粒径はいずれも2~3 μm 程度であり、意外に γ 粒径依存性は大きくない。このように従来の制御圧延に比べ、 γ 粒径依存性は大幅に小さくなったことは喜ばしいが、むしろ、 γ 粒の微細化と単純な加工歪だけでは、1 μm 以下の α 粒径の達成は非常に困難であり、別の手段が必要であることをはっきりさせたことに意義がある。

また、矢田⁶⁾は、凝固~加工の一貫プロセスメタラジーに基づく熱間加工や、温間加工のTMCPを適用することにより、15~30mmの薄スラブのCCDRでも通常の材質レベルなら確保できると述べている。今後は、さらにその先が問題である。木村ら⁷⁾は、角型のブルームCC鋳片を素材として圧延した棒鋼から製作した歯車には、歪の異方性が存在することを明らかにした。鋳片形状によるミクロ凝固組織の違いが、このような最終製品の性能にまで影響を及ぼすことには驚かされる。為広ら⁸⁾は厚板圧延鋼材として、Ti脱酸により

生成したTi系酸化物粒子を利用した細粒鋼を開発した。この鋼材は、大入熱溶接熱影響部のフェライト組織の粗大化防止に著しい効果があり、酸化物粒子を核生成サイトとして、MnSや炭窒化物が析出して、それらの共同作用として、 γ 粒内に多数の針状フェライトが生成することを示した。また、柴田⁹⁾は、スクラップ起因のCuによる高温脆化は γ 粒界の二次偏析であり、 γ 粒径の微細化など組織を改善する必要性を述べている。

さて、鉄鋼科学技術戦略¹⁰⁾によれば、環境、新材料、新製鉄法が3つの重要なキーワードであり、それぞれCO₂の排出やスクラップリサイクル問題、材料の高機能化問題(軽量、長寿命)、および、省資源・省工程問題に対応している。すなわち、環境条件の悪化を克服した上に、さらに高強度・高靱性の鉄鋼材料を、しかも、安価に製造する技術開発が求められている。それを支える有力なメタラジーは、近年、目覚しく発展したTMCPであり、超微細結晶粒の国家プロジェクト^{11, 12)}が進行中である。極限までTMCPを利用した結果、フェライト結晶粒径1 μ mを達成して注目されている。この技術は圧延・熱処理工程が舞台であり、加工・材質分野の専門家の独壇場である。しかし、トータルの製造工程能力として、それが最適なのかどうかは未検討である。特に、凝固に始まる組織制御法までは考慮されていないのが実態であり、ゴールは見えているがなお発展途上にある。

3 基本的な研究課題

結晶微細化は単独のプロセスだけでは限界があり、連铸から加工工程まで一貫した制御が必要である。その共通のキーワードは“不均質核生成”である。Takamura¹³⁾は、製鋼段階で生じる酸化物や硫化物を、加工段階での析出の不均質核生成サイトに利用した材質制御法、“オキサイドメタラジー”を提案した。もともと溶接や鋳鉄のように、加工しないAs Castの組織制御では良く使われる手法である。

一方、現行のTMCPでは炭・窒化物は使っても、酸化物や硫化物などの非金属介在物は、むしろ有害とされ、利用されているとはとても言えない。大橋¹⁴⁾は、その不均質核生成問題を取り上げ応用面を解説し、為広⁸⁾は製鋼～圧延一貫プロセス制御の典型的な成功例を示しているが、まだ、一部の鋼種にとどまっているのが実態である。そこで、さらに積極的に不均質核生成現象を利用するために、必要な基礎的な研究課題を列挙すれば次の(1)～(7)の通りである。要するに、上流の凝固過程から下流の加工・熱処理工程まで、温度と時間の推移に合わせて行う不均質核生成にまつわる問題である。ここでは紙面の都合で(1)～(3)について簡単に述べ、詳細は他の解説^{15, 16)}に譲る。

- (1) 溶鋼中の非金属介在物粒子の凝集と凝固界面での捕捉
- (2) 凝固時の初晶の核生成と成長
- (3) δ/γ 変態時の核生成と成長
- (4) γ 中のMnSの核生成と成長
- (5) 窒化物・炭化物の核生成と成長
- (6) γ/α 変態の核生成と成長
- (7) セメントタイトの核生成と成長

3.1 溶鋼中の非金属介在物粒子の凝集と凝固界面での捕捉

最近、Emiグループ^{17～19)}は、共晶点レーザー顕微鏡による溶鋼表面の粒子の直接観察法を確立し、アルミナ粒子が示す強い凝集体挙動を明らかにした。Shibata¹⁹⁾は、この凝集力をPaunov²⁰⁾のCapillary Interaction理論により説明し、粒子の密度や接触角などの物性値の影響を示した。同様に中島²¹⁾は、Al脱酸とSi-Mn脱酸の16Crステンレス鋼を用いて、種々の形態の酸化物粒子を観察し、0～180度の広範囲で接触角の影響を定量的に示した。介在物の組成によって接触角が変化し、凝集力も変化するし反発力にもなることが興味深い。

固液界面における粒子の挙動についても多数の研究があり、呉²²⁾は、複合材料の粒子補足問題を理論的に解説している。Shibata²³⁾は高温の直接観察法で、捕捉／押し出し限界凝固速度を実測し、Kimura²⁴⁾は固液界面のMarangoni対流現象を見出した。その他、多くの研究があるものの未解決の問題も多い。

3.2 凝固時の初晶の不均質核生成と成長

不均質核生成の必要条件を原子レベルで見れば、3相界面でのサイト・初晶・母相間の全体の界面エネルギーを下げることに帰する。これを古典論では、平板のサイトに部分的球形の初晶が核生成するという幾何学的に単純化した条件で解析し、濡れ性の良い、すなわち、接触角の小さいサイトが望ましいことになっている。また、サイトと初晶間の結晶整合性が良好なことも必要条件とされる。特に、Bramfit²⁵⁾や大橋²⁶⁾は各種粒子の凝固時の核生成能力を比較し、凝固の過冷度と δ 鉄との格子整合度の関係を整理した。その後Grong²⁷⁾が教科書にまとめており、最適の整合性はREM(希土類混合金属)やCaなどの酸化物や硫化物などにあり、通常アルミキルド鋼のアルミナは良くない。しかし、鉄鋼やアルミニウムの凝固では濡れ性の良くないTiNやTiB₂でも、また、結晶整合性の良くないアルミナ粒子でも核生成能力があり、濡れ性や結晶整合性以外の要因も考慮しなければならないことは明かである。最近、中江²⁸⁾は、鋳鉄中の黒鉛の球状化問題で核生成と成長を明確に区別し、両者に対する界面エネルギーの基本的な役割を示した。すなわち、黒

鉛の核生成は単に異物質表面の空隙で生じ、球状化は成長の問題である。特に、Sの低い高純度鋳鉄や接種剤により溶湯を低硫化すれば、黒鉛結晶と溶湯間の界面エネルギーが変化し、黒鉛の基底面で優先的に成長するため球状化する。この場合、異物質結晶との整合性は関与しない。また、小関ら²⁹⁾は溶接においては、液相線温度直上で晶出したTiNが等軸晶の核生成サイトとなることを明確に示しており、単に異物質がもたらす界面エネルギーの効果が大きいことが分る。以上のように、異相界面での不均質核生成は、今や単純な古典論を超えてナノスケールで解析する必要がある。すなわち、凹凸あるサイトの部分的な曲率の影響や、結晶間の歪エネルギーを含む界面エネルギーバランスを詳細に解析し、サイトの臨界サイズや組成など、適正な触媒条件を明らかにする必要がある。古典的な研究以後25年を経て、ようやくその理解も深まってきており、核生成メカニズムの解明は最大の研究課題である。

3.3 δ/γ 変態時の核生成

梅田ら³⁰⁾は、デンドライト組織の粗さについて、セルラーオートマトンによる核発生の予測や、 δ/γ 変態時の相選択など、凝固組織を決定する重要な研究成果を示した。このような包晶反応を伴う系の実験的・理論的な進歩は近年著しい。特に、ステンレスなどの高合金鋼の分野では、材料の耐食性が凝固組織と密接に関連するので関心が高く実用レベルにある³¹⁾。

包晶反応では初晶 δ が存在するので、 γ は δ を核生成サイトとして生成する。この場合、 δ/γ 間には特定の結晶方位関係があり、初晶 δ の方向性を引き継ぐため、方位の揃った粗大な γ 粒ができやすい。工藤ら³²⁾は炭素鋼の一方向凝固実験により、この現象を明瞭に示している。 δ/γ 変態が終了する Ar_4 温度までは、粒界に残った δ 相が γ 粒の粗大化を阻止しているが、 Ar_4 温度以下では δ 相が消滅して、 γ 粒が一挙に粗大化している。したがって、 γ 粒の粗大化の抑制は容易ではないが、 Ar_4 温度を下げるようなフェライトフォーマーの合金添加や、急冷パターンの採用が考えられる。水渡ら³³⁾は、一次脱酸生成物である酸化物粒子や、凝固時の非平衡偏析が γ 粒界の移動を抑制する効果を示している。その中で特徴的な脱酸元素はCeである。すなわち、粒界にはCeの偏析があり、粒界移動に対するDrag作用により粒成長を抑制する。また、一次酸化物(Ce_2O_3 、 ZrO_2)や、炭窒化物(TiN、TiC、ZrC)などのピン止め作用を認めており、興味深い冶金現象である。

4 TMCPとオキサイドメタラジの協働

凝固段階からの温度低下に伴って、先に生じた現象が後の現象に影響を及ぼす。溶接のように単なる冷却だけでも、介在物と相変態がからみあっており、それを巧妙に利用している。鉄鋼プロセスでは、これに加工も組み合わせることができるので、さらに複雑な制御もできる。他方、ニアネットCC技術においては、極端なプロセス省略が行われるため、従来のメタラジでは材質確保が困難になる。むしろ、As castの溶接に近づくのであるから、一層、非金属介在物の利用技術には注目しなければならない。

要するに、結晶の微細化の必要十分条件は、核発生の促進と成長抑制である。そこで、図1のように、従来のTMCPとオキサイドメタラジを組み合わせた「凝固に始まる材料組織制御法」を提案する。すなわち、上流工程に始まる酸化物や硫化物粒子を、下流工程での塑性加工、相変態、析出を制御するTMCPに参加させるという総合的なメタラジの構築である。

5 結言

従来、情報交流の少なかった製鋼と加工・材質工程を直結化すれば、「新材料を新プロセスで」が大いに期待できると思う。しかしながら、その研究は不均質核生成の問題であるだけに非常にむずかしい。失敗のリスクも大きいので研究が少ないのはやむを得ないが、ぜひ、若い研究者には挑戦して欲しいものである。

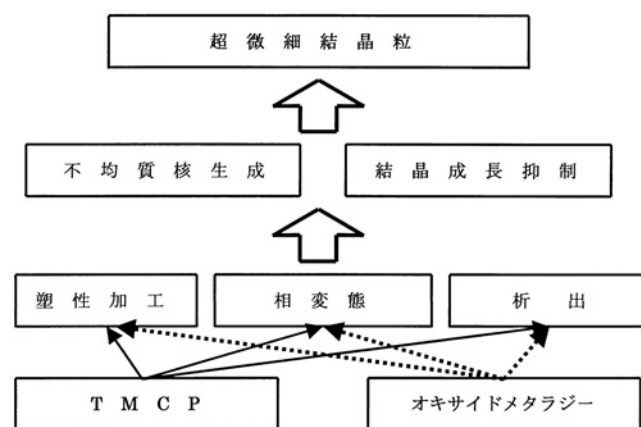


図1 TMCPとオキサイドメタラジが協働する「凝固に始まる材料組織制御法」

参考文献

- 1) 高橋忠義：鋼の育ちが決まる—凝固，ふえらむ，1 (1996)，257.
- 2) 日本鉄鋼協会第140回講演大会討論会：凝固に始まる材料組織制御とその特性，CAMP ISIJ，13 (2000)，730.
- 3) 牧 正志：鋼の結晶粒微細化の方法と課題，CAMP ISIJ，13 (2000)，730.
- 4) 大内千秋：連続鋳造スラブの凝固2次組織制御の必要性，CAMP ISIJ，13 (2000)，750.
- 5) S. Torizuka, K. Nagai : Significance of austenite grain size for ultrafine-grained ferrite structure, CAMP ISIJ, 14 (2001), 402. (3部会合同討論会報告)
- 6) 矢田 浩：製鋼～圧延一貫プロセスにおける鋼の材質制御の展望，CAMP ISIJ，13 (2000)，734.
- 7) 木村利光，中村貞行：自動車駆動部品の熱処理ひずみに及ぼすCC鋳片断面形状の影響，CAMP ISIJ，13 (2000)，764.
- 8) 為広 博，植森龍治：鋼中非金属介在物を利用した粒内フェライトによる組織制御，CAMP ISIJ，13 (2000)，756.
- 9) 柴田浩司，徐 石宗，朝倉健太郎，加賀 仁：鉄鋼の銅起因表面赤熱脆性に及ぼす材料学的諸因の影響，CAMP ISIJ，13 (2000)，768.
- 10) 鉄鋼科学技術戦略，日本鉄鋼協会，ふえらむ，4 (1999) 8，付録.
- 11) 第3回スーパーメタルシンポジウム講演集，RIMCOF & JRCM，東京，(2001)
- 12) フロンティア構造材料研究センタープログレスレポート，科学技術庁金属材料技術研究所，(2000)
- 13) J. Takamura and S. Mizoguchi : Rolles of Oxides in Steels Performance, Proc. the 6th Int. Iron Steel Congress, ISIJ, 1 (1990), 591.
- 14) 大橋徹郎，為広 博，高橋 学：Materia Japan, 36 (1997)，159.
- 15) 溝口庄三：オキサイドメタラジの基礎的問題，日本学術振興会，製鋼第19委員会11796，凝固プロセスII-43，東京，(1999)
- 16) 溝口庄三：凝固に始まる材料組織制御の課題，日本学術振興会，製鋼第19委員会11902，凝固プロセスII-82，名古屋，(2001)
- 17) H. Yin, H. Shibata, T. Emi and M. Suzuki : In-situ Observation of Collision, Agglomeration and Cluster Formation of Alumina Inclusion Particles on Steel Melts, ISIJ Int, 37 (1997), 936.
- 18) H. Yin, H. Shibata, T. Emi and M. Suzuki : Characteristics of Agglomeration of Various Inclusions Particles on Molten Steel Surface, ISIJ Int, 37 (1997), 946.
- 19) H. Shibata, H. Yin and T. Emi : The capillary effect promoting collision and agglomeration of inclusion particles at the inert gas-steel interface, Phil. Trans. Royal Society, London, A, 356 (1998), 957.
- 20) V. N. Paunov, P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, and K. Nagayama : Lateral Capillary Forces between Floating Submillimeter Particles, J. Colloid Interface Science, 157 (1993), 100.
- 21) 中島敬治，鍋島良径，溝口庄三：16Crステンレス溶鋼表面における介在物粒子挙動のその場観察，日本学術振興会，製鋼第19委員会11865，凝固プロセスII-70，東京，(2000)
- 22) 呉 樹森，中江秀雄：粒子分散型金属基複合材料における粒子の凝固界面での挙動，鋳造工学，69 (1997)，775.
- 23) H. Shibata, H. Yin, S. Yoshinaga, T. Emi and M. Suzuki : n-situ Observation of Engulfment and Pushing of Non-metallic Inclusions in Steel Melt by Advancing Melt/Solid Interface, ISIJ Int., 38 (1998), 149.
- 24) Sei Kimura, K. Nakajima and S. Mizoguchi : Behavior of Nonmetallic Inclusions in Front of the Solid-Liquid Interface in Low-Carbon Steels, Metall. Trans. B, 31B (2000), 1013.
- 25) B. L. Bramfit : The Effect of Carbide and Nitride Additions on the Heterogeneous Nucleation Behavior of Liquid Iron, Metall. Trans., 1 (1970), 1987.
- 26) 大橋徹郎，広本 健，藤井博務，塗 嘉夫，浅野鋼一：鉄の不均質核生成におよぼす酸化物の影響，鉄と鋼，62 (1976)，614.
- 27) O. Grong : Metallurgical Modelling of Welding, The Institute of Materials, Cambridge, UK, (1996), 245, 295.
- 28) 中江秀雄，五十嵐芳夫，小野幸徳：球状黒鉛の不均質核物質と黒鉛の球状化機構，鋳造工学，73 (2001)，111.
- 29) 小関敏彦，井上裕滋，藤 雅雄：フェライトステンレス鋼溶接凝固組織の微細化，CAMP ISIJ，11 (1998)，530.
- 30) 梅田高照，岡根利光：凝固組織形成・制御の現状と課題，CAMP ISIJ，13 (2000)，738.
- 31) 福元成雄，梅田高照：ステンレス鋼における凝固組織制御，まてりあ，40 (2001)，150.
- 32) 工藤昌行，伊藤洋一，松浦清隆，丸山 徹，小野寺邦之：包晶変態とオーステナイト結晶粒の形成機構，CAMP ISIJ，13 (2000)，742.
- 33) 水渡英昭，大田裕己：非金属介在物による結晶粒の成長制御，CAMP ISIJ，13 (2000)，752.

(2001年3月27日受付)