

特別講演

□ 褒賞受賞記念

介在物を核生成剤とする組織制御

Microstructure Control by Conditioning Inclusions for Inoculation

西澤泰二 東北大学 名誉教授
Taiji Nishizawa



* 脚注に略歴

1 はじめに

核生成現象には難題が多い。そこで筆者は、“核生成は神代のおはなし”と割り切って、大学に在職中はなるべく敬遠することにしてきた。しかし、企業の研究所では好き嫌いは禁物であり、最近10年間は核生成の問題と正面から向き合うことになってしまった。

周知のように、融点が高いAlやMgなどの合金では、TiやZrなどの化合物を融液中に1次核生成させることによって凝固組織を微細化できる¹⁾。しかしFe合金では、それ自身が高融点金属であるために、溶鋼中に生じる化合物は大概が“非金属介在相”であって、核生成剤としての機能を果たさない。

ただし、Fig.1は特例であり、Tiの添加によって核生成した介在物（おそらくTiO）が金属的な化合物であるために、

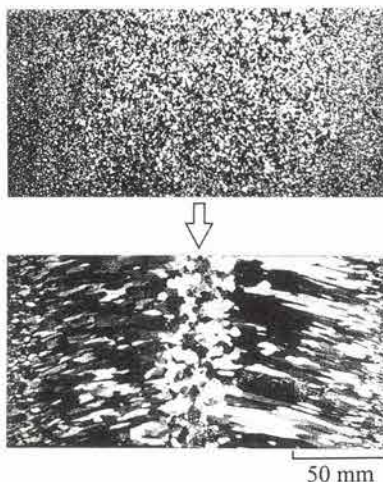


Fig.1 Grain refinement of ferritic stainless steel by micro-alloying of Ti.

微細・等軸な凝固組織が得られた²⁾。

本報では、このTiOの謎に満ちた機能について、初歩的な考察を述べさせていただきたい。

2 接種の熱力学

凝固組織を微細・等軸化するには、Fe結晶の核生成を誘発する1次核を溶鋼中に発生させることが必要である。

このためには、核生成のためのバリアー（ Δg_c ）になるべく小さいもの、すなわち、下記の(1)式中の界面エネルギー（ σ ）が小さく、また、核生成の駆動力（ ΔG ）が大きい介在相を探し出さねばならない（Fig.2）。

$$\text{エネルギー・バリアー： } \Delta g_c = k\sigma^3/\Delta G^2 \quad \cdots \cdots (1)$$

$$\text{核生成の駆動力： } \Delta G = \Delta H(\Delta T/T) \quad \cdots \cdots (2)$$

上式中の ΔH は、介在相の生成エンタルピーであって、溶解度積の式： $\log [M][X] = -(A/T) + B$ のAの値³⁾から次式によって推定し得る⁴⁾。

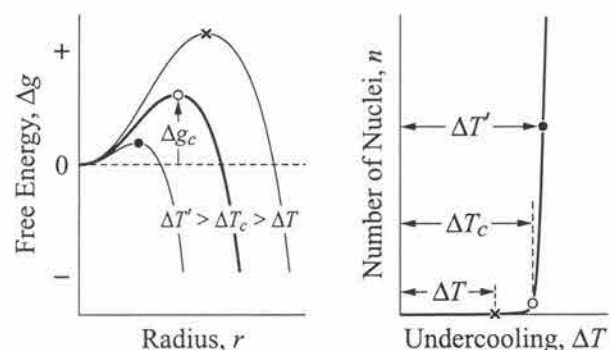


Fig.2 Energy barrier (Δg_c) and critical undercooling (ΔT_c) for nucleation.

* 昭和32年4月東北大工学部金属工学科助手、35年4月東北大工学部金属材料工学科助教授、39年8月在外研究員として金属材料科学に関する研究のためスウェーデン王立工科大に出張（昭和41年8月まで）、44年4月東北大工学部材料物性学科教授、平成5年3月停年退職。なお、昭和63年4月～平成2年3月にわたって本会副会長を務めた。

生成エンタルピー： $\Delta H \approx R(\ln 2)A/2$ (3)

一方、界面エネルギーの値は不確実ではあるが、主要なものの⁵⁻⁷⁾を総括するとFig.3に示すように、 Al_2O_3 の界面エネルギーが最大であって、核生成剤には不向きである。

これに対してTiNとTiOは界面エネルギーが小さい。特に、TiOは融点が溶鋼温度に近いので、液滴状の1次核を形成する可能性がある。

3 TiOの結晶構造

金属の酸化物は一般にイオン化合物であって、金属イオンと酸素イオンが一定の化学量論比で結合している。

しかしFig.4^{8,9)}に示すように、TiOは例外であって、およそ20at%に渉る非化学量論巾をもつ*。

また、B1構造をもつCaOやNiOなどの格子定数を周期表の順にプロットすると、Fig.5に太線で示したように、TiOとVOだけが異常に小さい。とくにTiOの場合は、原子径から推定したfcc構造の純Tiの格子定数とTiOの格子定数がほぼ同等である。

これらの奇妙ともいふべき現象は、TiOが通常のイオン化合物ではなく、Ti原子の格子間隙にO原子が入りこんだ侵入型金属固溶体の性格を備えていることを示唆する。

実際に、TiOは室温で導体であり、ステンレス鋼と同程度の電導性を示すことが知られている¹⁰⁾。

4 TiO / lFe系の界面エネルギー

1959年にAllenとKingery¹¹⁾は、 Al_2O_3 単結晶上に乗せた

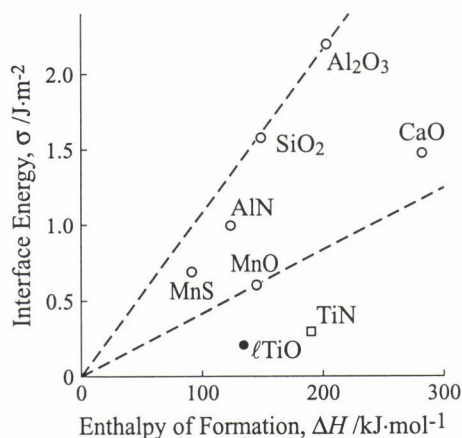


Fig.3 Enthalpy of formation^{3,4)} and interface energy⁵⁻⁷⁾ of inclusions in molten steel.

Ni-Ti系液滴の濡れ角(θ)が、Tiの濃度の増加に伴って急激に減少することを見出した(Fig.6)。

Al-Ti-O系状態図¹²⁾によると、 O_2 の分圧が低い場合には、 Al_2O_3 と平衡するTi酸化物はTiOである。従って、上記のAllenらの実験結果は、 Al_2O_3 の表面に偏析したTiが Al_2O_3

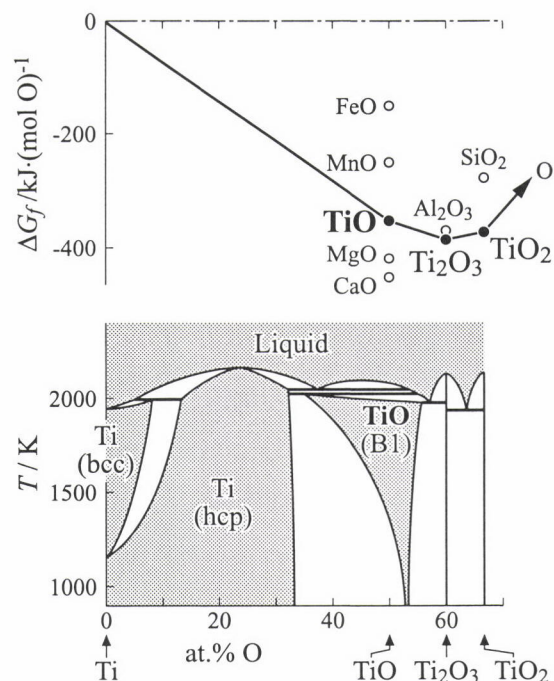


Fig.4 Free energy of formation of oxides at 1800K, and phase diagram of Ti-O system.

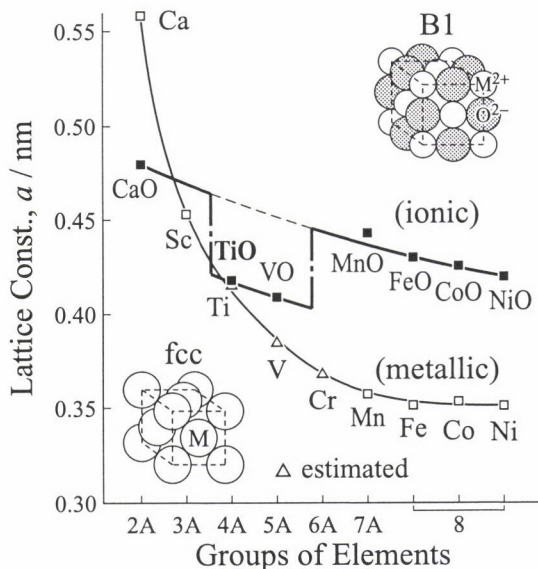


Fig.5 Lattice constants of oxides (B1) and metals (fcc). The values for hcp and bcc metals were estimated from their atomic radii.

* VOも同程度の組成巾をもち、電導性を示す。

と反応してTiOを形成し、このTiO膜とNiとの界面エネルギーが小さいために、濡れ角が急減したと理解される。

TiO/ ℓ Fe系の界面エネルギーも、おそらくTiO/ ℓ Niと同様に $\sigma^{\text{TiO}/\ell\text{Fe}} \approx 0.3 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 程度であろう。その上、CaOなどが共存する場合のTiO₂の初晶温度は、およそ1700Kと報告されている¹³⁾。従って、Tiを添加した溶銅が凝固する際に生成するTiOは液滴であり、界面エネルギーは固体のTiOよりもさらに小さくて、 $\sigma^{\ell\text{TiO}/\ell\text{Fe}} \approx 0.2 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 程度と推定される。Fig.3に示した $\ell\text{TiO}/\ell\text{Fe}$ の界面エネルギーはこの推定値である。

5 Ti添加による組織の微細・等軸化

以上の初歩的な解析を総括すると、Tiの添加による凝固組織の微細・等軸化はつぎのように要約される。

- (i) 適量の酸素を含む溶銅にTiを添加すると、液滴状のTiOが核生成し、B1構造の微細分散相となる。
- (ii) これらのTiO結晶はFig.7に図示したように、 δFe との結晶整合性が良いので、TiOを下地相とする δFe の核生成が誘発され、微細・等軸組織が形成される。

6 Fe-酸化物系の状態図について (補遺)

ミクロ組織の生成メカニズムを理解するには、状態図が有力な手懸かりになる。たとえば溶銅とAl₂O₃との平衡は、Fig.8 (a) に示した定性的な状態図によると、 ℓFe (L₁相)とAl₂O₃との2相平衡であり、熱力学パラメーターの数値から、これら2相間の界面エネルギーが $\sigma^{\text{Al}_2\text{O}_3/\ell\text{Fe}} \approx 2 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ と見積もられた⁷⁾。

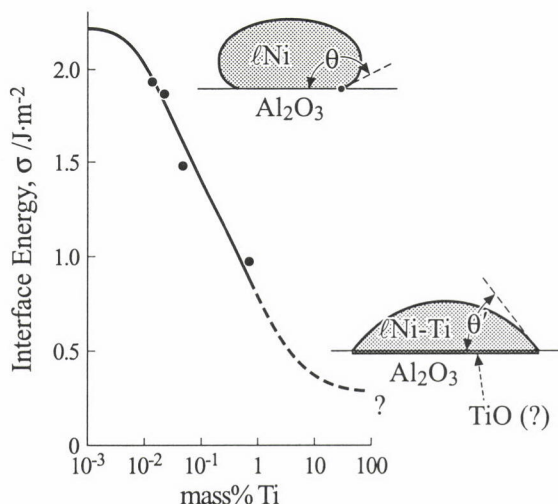


Fig. 6 Effect of Ti on ℓNi -Al₂O₃ interface energy¹¹⁾.

しかし、金属-酸化物系の状態図はほとんどが未解析であって、Fig.8 (b) に図示したFe-Ti-O系の平衡関係も詳細は不明である。

この種の状態図についてのさらなる研究が期待される。

7 おわりに

私は東北大学・金属工学科を1952年に卒業しました。卒業研修を指導して下さいった先輩から記念にいただいた「鉄鋼要覧」は、第2次大戦の最中に、俵田先生を委員長として編纂されたものでした。爾来およそ50年間、鉄鋼の魅力を追いつづけてまいりましたが、計らずもこのたび、俵先生のご偉業を称える記念賞を頂戴し、身に余る光栄に心から感謝

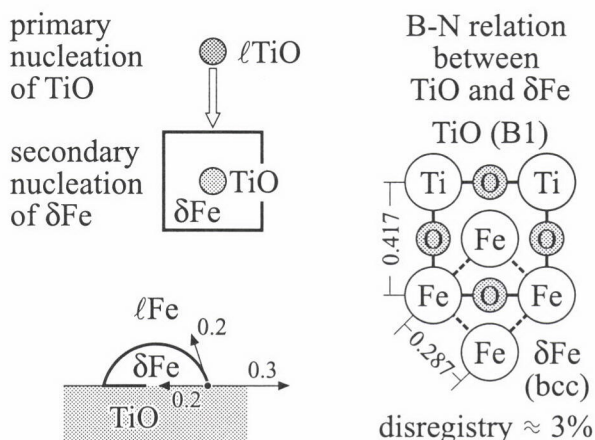


Fig. 7 Mechanism of inoculation by TiO.

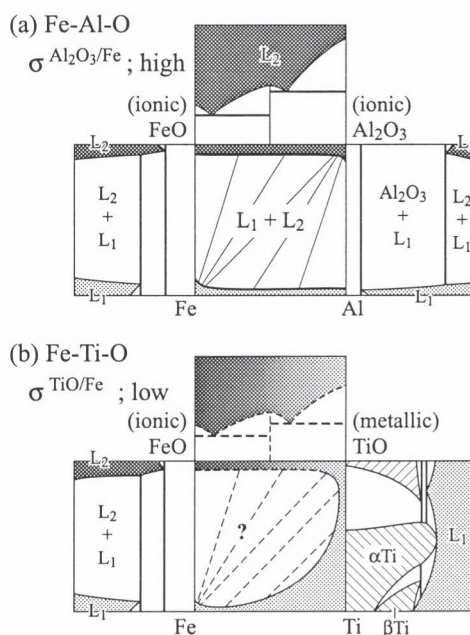


Fig.8 Relation between interface energy and phase equilibria in Fe-M-O systems.

申し上げます。

この講演のテーマとして何を選ぶべきかをいろいろと迷いましたが、結局、最近10年間に住友金属・総合技研の皆様と研鑽してきた“Ti添加による凝固組織の改質”についてお話しすることになりました。

申すまでもなくこのテーマは、高村仁一先生が15年ほど以前に提唱された“オキサイドメタラジー¹⁴⁾”に類する難問で、私には分からないことが沢山あります。

しかし、「未知の領域」があるということは「夢」があることを意味します。

鉄鋼材料のさらなる発展を期待し、会員各位のご健闘をお祈り申し上げます。

参考文献

- 1) M.C. Flemings : Solidification Processing, McGraw-Hill, Inc., (1974), 298.
- 2) 藤村浩志, 柘植信二, 小溝裕一, 西沢泰二 : 鉄と鋼, 槻柘87 (2001), 707.
- 3) 日本学術振興会・製鋼第19委員会 : 製鋼反応の推奨平衡値, (1984)
- 4) K. Oikawa, H. Ohtani, K. Ishida and T. Nishizawa : ISIJ Int., 35 (1995), 402.

- 5) W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann : Introduction to Ceramics, 2nd Ed., John Wiley & Sons., (1976), 208.
- 6) 荻野和己, 足立彰, 野城清 : 鉄と鋼, 59 (1973), 1237.
- 7) T. Nishizawa, I. Ohnuma and K. Ishida : J. Phase Equilibria, 22 (2001), 269.
- 8) O. Kubaschewski and E.L.L. Evans : Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, (1958), 336.
- 9) T.B. Massalski : Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, (1986), 1793.
- 10) H.J. Goldschmidt : Interstitial Alloys, Butterworths, (1967), 349.
- 11) B.C. Allen and W.D. Kingery : Trans. Metall. Soc. AIME, 215 (1959), 30.
- 12) Am. Ceramic Soc. : Phase Diagrams for Ceramists, (1981) Fig.6339, (1990) Fig.9155.
- 13) M. Kirschen and C. DeCapitani : J. Phase Equilibria, 20 (1999), 593.
- 14) J. Takamura and S. Mizoguchi : Proc. of 6th Int. Iron and Steel Cong., Tokyo, Vol 1, (1990), 59.

(2005年3月28日受付)