

特別講演

□学術功績賞受賞記念

鉄鋼の凝固現象と今後の展開

Solidification of Steel and Its Future Development

工藤昌行
Masayuki Kudoh

北海道大学 大学院工学研究科
材料科学専攻 マテリアル設計講座 教授



* 脚注に略歴

1 はじめに

1955年に日本に初めて導入された鋼の連続鋳造技術は、その後急速な発展を遂げ、1993年では95%以上にもなっている¹⁾。凝固現象に関する研究も連続鋳造技術の進歩とともに進展している。凝固は、溶質分配、熱、溶質および液相の移動現象、固相の成長等の要因と鋳型の冷却条件等の操業的要因が絡み合った複雑な現象であり、1960年代までの操業は経験的要素で行うことが多かった。しかし本質的要因、特にマクロ偏析、セル、デンドライト等の凝固組織形成、デンドライトの主軸、側枝間隔の定量的解析は格段に進展した。

いま鋼の連続鋳造における凝固現象の解明に必要な項目としては、以下のことが挙げられる。

- ①多成分系の平衡状態図
- ②熱、溶質等の移動現象
- ③包晶変態
- ④凝固組織形成
- ⑤凝固収縮と固相変形
- ⑥高潔浄化、高機能化を持たせるための凝固現象の役割

①は計算機の発達により多成分系の平衡状態図も容易に描けるようになり、基礎データさえ正確であればかなり信頼できるものが得られる。②のマクロ偏析に代表される溶湯の移動現象解析も進展し、その駆動力は、(i)溶湯洗浄、(ii)重力作用、(iii)凝固収縮であり、これらの駆動力を制御することでマクロ偏析は低減できるなど、計算機の進歩とともに熱、溶質の移動現象の解析も進んだ。③の包晶変態は核生成を除けば成長機構は明瞭であるが、鉄鋼の多くは固相変態をとともなうため、包晶変態の利用についてはあまり注目されなかった。しかし凝固組織形成から室温の結晶粒形成まで一貫した研究がなされれば新しい展開が期待できる。④の凝固

組織形成も平滑面からセル、デンドライトへの形態遷移は組成過冷理論、摂動論の展開により、それらの遷移条件も明らかとなった。ただし鉄鋼の凝固組織はデンドライト形態のみで、その形態的な問題はチル晶(連続鋳造では無いと見られる)、柱状晶、等軸晶であり、それぞれのデンドライトの主軸、側枝間隔制御が重要であるが、それらに対する理論的解析も進んだ。⑤の凝固収縮については連続鋳造のようなフラックスを介しての凝固収縮挙動および固相変形挙動の解析は進んでいない。⑥は非金属介在物の除去に関しては進展しているが、非金属介在物の大きさが小さくなるにつれてさらなる除去技術が要求されることから、繰り返し研究が要求される。さらにこれまでにない高機能付加については電磁力利用以外の議論はほとんどなされていない。本論文では、特に組織制御に関係深い核生成、デンドライト形態および凝固組織から結晶粒形態への遷移について記述する。

2 核生成

アルミ合金におけるチタン、ボロンは微細化剤^{2,3)}として使われているが、鉄鋼における有効な微細化剤はまだ無い。鉄鋼における核と異質基盤との間の格子整合性が過冷度との関係で良く整理できることをBramfitt⁴⁾、Ohashiら⁵⁾が実験で示し、特定の酸化物が異質核生成に有効であった。しかし金属全体を見ると必ずしも格子整合性のみでは整理できなく、濡れ性が有効であることを示した報告⁶⁾もある。例えばFig.1は、鉄基二元合金の各溶質元素と過冷度との関係を示したものである。20 gの試料をアルミナするつば中で溶解凝固を繰り返したが、溶質元素がアルミニウムであると過冷度はほとんど無くなる。この場合溶鋼中にアルミナを生成するが、アルミナと鉄との格子整合性は必ずしも良くない⁵⁾。ま

* 昭和41年3月北大工学部冶金工学科を卒業後、ただちに同学科(46年から金属工学科)助手として勤務、51年10月講師、63年8月助教授、平成6年6月には北大院工学研究科物質工学専攻教授に昇進し、現在に至っている。

た過冷しやすい純ニッケルの溶湯にアルミナを直接添加しても過冷するが、アルミニウムを添加すると過冷しなくなる⁷⁾。また One way nucleation の報告⁸⁾もあり、必ずしも格子整合性のみでは整理できない。一方、濡れ性でみると良く濡れる場合は過冷度が小さくなり、濡れにくくなると過冷度が増すと考えられる。そこで濡れ性と格子整合度との関係を以下のように検討した。

いま異質核生成の自由エネルギー ΔG^*_{hetero} は、均質核生成の自由エネルギー ΔG^*_{homo} と濡れ性との関係を次式で表される。

$$\Delta G^*_{hetero} = \Delta G^*_{homo} \cdot f(\theta) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで

$$f(\theta) = (2+m)(1-m)^2/4 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$m = \cos \theta = (\sigma_{LS} - \sigma_{SC}) / \sigma_{LC} \quad \dots\dots\dots (3)$$

σ_{LS} 、 σ_{SC} 、 σ_{LC} はそれぞれ液相と異質物質、異質物質と核、核と液相との間の界面エネルギーである。一方、 σ_{SC} は次式で表される⁹⁾。

$$\sigma_{SC} = \gamma + \alpha(\delta - \epsilon) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで $\delta = (a_s - a_o)/a_o$ 、 $\epsilon = (a_x - a_o)/a_o$ であり、 a_o は核の格子定数、 a_s は異質物質の格子定数、 a_x は異質物質の格子定数によって歪む核の格子定数である。また γ は結合タイプや化学的性質で決まる値である。高温状態での核生成では、核と異質物質との格子定数の差が大きくても転位の導入はなく整合と考えられることから、(4) 式の ϵ を零と扱い、次式で表す。

$$\sigma_{SC} = \gamma + \alpha\delta \quad \dots\dots\dots (5)$$

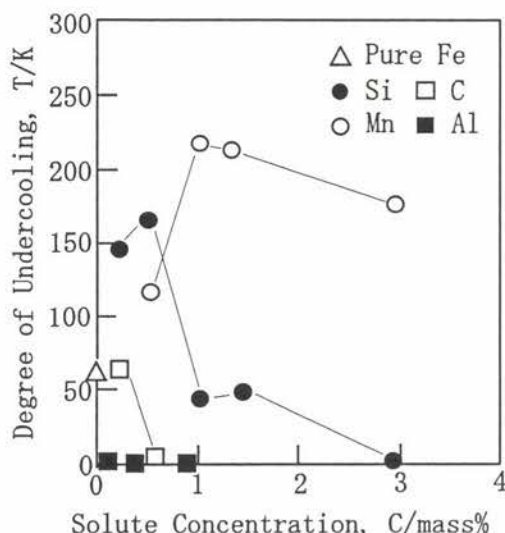


Fig.1 鉄基二元合金の溶質元素の種類による過冷度への影響

条件を濡れ性の良い場合と悪い場合に分けて考える。

(a) 濡れ性は良い場合 ($\theta \rightarrow 0$) : このとき $m \rightarrow 1$ となることから、

$$(1) \text{ 式より, } \Delta G^*_{hetero} \rightarrow 0$$

$$(3) \text{ 式より } \sigma_{LS} - \sigma_{LC} = \gamma + \alpha\delta \quad (m=1 \text{ と仮定}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

(b) 濡れ性は悪い場合 ($\theta = 90^\circ$) : このとき $m = 0$ となることから、

$$(1) \text{ 式より } \Delta G^*_{hetero} = \left(\frac{1}{2} \right) \Delta G^*_{homo}$$

$$(3) \text{ 式より } \sigma_{LS} = \gamma + \alpha\delta \quad \dots\dots\dots (7)$$

となる。式 (6)、(7) を比較すると、 σ_{LC} の値が濡れ性が悪くなると共に零に近づけば同じ式になる。すなわち式 (6) を基本にして考えると、濡れ性を構成する界面エネルギーは格子整合性と γ との関数になることから、 γ が一定であれば濡れ性と格子整合性は同じ傾向をもつ。すなわち $\sigma_{LS} \approx \sigma_{LC}$ で格子整合性が良くなると過冷度は小さくなり、異質核生成しやすくなる。しかし γ の値が異なれば濡れ性は同じでも格子整合性と過冷度の関係はいくつかの関係が得られることになる。最近 Nakajima ら¹⁰⁾ は、微小試料の熱分析から格子整合性と過冷度との関係を求め、これまでの結果と対比させているが、その結果は必ずしも一致しない。試料の大きさが異なれば過冷度も異なるが、上述の γ を考慮すれば Nakajima らの結果が妥当かもしれない。

3 凝固組織

凝固速度の増加にともなって、凝固組織は平滑面からセル、デンドライト、そして再びセル、平滑面となる。最近ではセルから平滑面に遷移する過程で、バンド組織の形成も報告されている。平滑面からセルへ遷移させる駆動力は、組成的過冷却¹¹⁾であり、さらに固液両相の温度場、溶質濃度場に界面の揺動を加えて界面の不安定性を解析した摂動理論¹²⁾が、セルへの遷移条件をより明確に示した。またセルからデンドライトの遷移条件の近似式も示され¹³⁾、実験的には平滑面、セル、デンドライト組織形成の制御は可能である。しかし実用鋼塊の組織はデンドライト形態であることから、それらの形態制御よりもデンドライトの主軸、側枝間隔および柱状晶/等軸晶遷移の制御が重要である。

(a) デンドライト形態

デンドライト主軸間隔の予測式としては、デンドライト先端の過冷度を見積もることで求めた Hunt の式¹⁴⁾、界面の安定限界から求めた Kurz らの式¹³⁾があり、その基本式は次式で表される。

$$\lambda_1 = A(V \cdot G^2)^{-1/4} \dots\dots\dots (8)$$

$$A = f(D_L \Gamma \Delta T_0 k_0),$$

ここで、 V は成長速度、 G は温度勾配、 A は液相拡散係数 D_L 、ギブストムソン係数 Γ 、平衡または非平衡の凝固温度区間 ΔT 、平衡分配係数 k_0 の関数になっている。Trivedi¹⁵⁾およびL.Makkonen¹⁶⁾らも最終的には同じ式を得た。(8)式における温度勾配と凝固速度に関しては実験的に証明されているが、組成による主軸間隔の影響は必ずしも明確でない。合金鋼では初期濃度の増加と共に主軸間隔はいくぶん拡大する傾向を示し、特に炭素の影響が大きい¹⁷⁾。また凝固温度区間 ΔT で整理しても、主軸間隔は大きくなる傾向を示しており¹⁷⁾、デンドライト形態の制御には組成の影響も考慮する必要がある。

一方、デンドライトの側枝間隔は粗大化理論で整理されている。Kattamisら¹⁸⁾は側枝の大小関係と溶質拡散とによる粗大化機構が示されており、Glicksmanら¹⁹⁾は、デンドライト側枝の競合的成長とキャピラリー効果による粗大化で側枝が大きく成長するものと消滅するものに変化すると側枝間隔 λ_2 を求めているが、その基本式は次式で示される。

$$\lambda_2 = A\theta^{1/3} \dots\dots\dots (9)$$

ここで A は組成に依存する係数であり、 θ は部分凝固時間である。合金鋼の実験結果¹⁷⁾も部分凝固時間の1/3乗則に一致しているが、組成による依存性はまだ明らかでない。

(b) 柱状晶—等軸晶遷移

柱状晶—等軸晶遷移としては、柱状晶の前方に等軸晶が存在し、両者の競合成長により柱状晶—等軸晶遷移が生じる²⁰⁾。柱状晶—等軸晶遷移は、合金組成、鋳型材質、溶湯内の不純物元素あるいは冷却速度、溶湯内流動などに影響される。共晶変態を有するアルミ合金系では、溶質濃度が増加すると柱状晶領域は狭くなる²¹⁾。鋼の連続鋳造では0.20-0.43C%範囲で等軸晶率が高くなり²²⁾非鉄合金と同じ傾向は示さない。Burdenら^{23, 24)}は、柱状晶—等軸晶遷移は温度勾配が小さくなると柱状デンドライトの成長は遅くなり、等軸デンドライトの成長は急速に大きくなることを実験的に示した。この理論と核生成頻度を組み合わせることにより、柱状晶—等軸晶遷移を生じる臨界の温度勾配も提示されている²⁰⁾。ステンレス鋼ではシャープな界面で組織遷移が生じた²⁵⁾。しかしSn-Pb合金、Pb-Sn合金^{26, 27)}では、明瞭な遷移形態は得られなかった。また最近組織形成シミュレーションの発達により、柱状晶—等軸晶遷移の計算も行われている。フェーズフィールド法と有限差分法を組み合わせたシミュレーション結果²⁸⁾では、柱状晶前方に等軸晶が形成するのではなく、柱状晶間の隙間に等軸晶の生成することを示している。

このようなことが生じる可能性を、著者らはデンドライトの偏向角度の調査²⁹⁾で示している。

4 固相変態を伴う場合の凝固組織制御

凝固後に固相変態を伴わない場合の凝固組織は、最終の結晶粒の大きさに直接影響するが、固相変態を伴う凝固では、凝固組織そのものは最終結晶粒の大きさを決めることにはならない。従ってオーステナイト型のステンレス鋼を除き、炭素鋼や合金鋼の凝固はマクロ偏析や凝固欠陥の防止が操業上の重要な課題である。しかし変態は拡散律速であるから固相変態をとまっても冷却速度が速い場合は凝固組織の影響が残ることが考えられる。例えばビレット、薄スラブ、ストリップキャスティングなどは比較的冷却速度が大きい。このような環境では δ デンドライトから γ 結晶粒への遷移過程を再検討することは「凝固から始まる組織制御」に有用である。

凝固後の γ 結晶粒の成長に関するこれまでの基本的な考えは、 γ 相単相への変態温度が高いこと、 γ 単相になると急激に成長すること、 δ 相あるいは液相が γ 相と存在すると成長が抑制されること、フェライトフォーマーの添加も成長抑制に効果のあることが報告³⁰⁻³³⁾されている。丸山ら^{32, 33)}は0.25%炭素鋼および0.13%炭素鋼を一方向凝固させ、試料上部は液相状態、下部は γ 単相状態になるところで急冷し、組織観察と相の決定を行った。その結果、0.25%炭素鋼では、平固凝固として計算した場合液相率は14%の残存段階、0.13%炭素鋼では δ 相が完全になくなった段階でそれぞれ γ 相の急成長が見られた。このことは δ 相および液相が γ 相と共存している間は γ 相の急成長を抑制していることから、 γ 相開始温度を低温まで降下することができれば粗大 γ 相の生成を抑制できることになる。現在筆者らはその温度が低下できる溶質の探索と、一方では γ 相の成長抑制に役立つフェライトフォーマーとしてのNbの効果も調査している。Fig.2(a)、(b)はそれぞれFe-0.1%C-3%Nb合金を1673Kまで炉冷しその温度で急冷した試料、および1473Kまで炉冷しその温度から空冷した試料のミクロ組織である。この組成では δ/γ および γ/α 変態する。(a)の急冷試料はデンドライト形態を示し、(b)の組織はその形態を引き継いでいるように観察される。空冷組織の粒界では高いNb濃度が検出され、Nb炭化物が形成している。このように凝固組織を引き継いだ形態の結晶粒が形成できれば、固相変態をとまなう材料でも凝固組織制御による結晶粒制御が可能になる。これに関連して燐による γ 粒径の制御に関する研究も進められている^{34, 35)}。

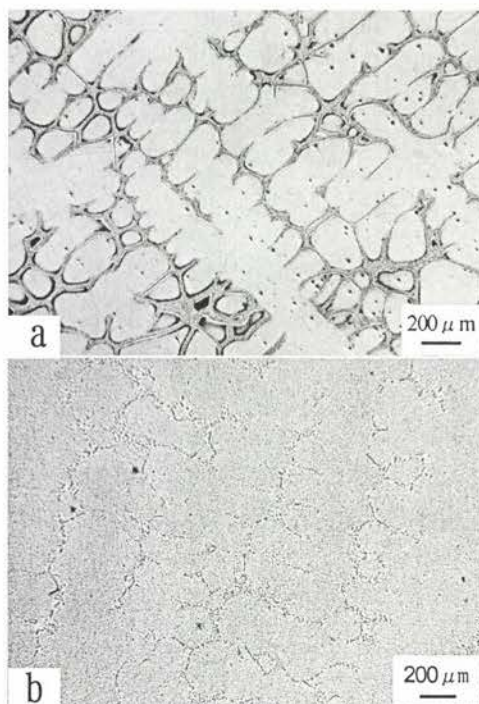


Fig.2 Fe-0.1% C-3% Nb合金の急冷および空冷によるミクロ組織
(a) 1673Kから急冷、(b) 1473Kから空冷

5 おわりに

鉄鋼の凝固現象に関して基本的な問題—マクロ偏析やザク巣等の凝固欠陥—はほぼ解決され、表面的に研究ターゲットは少なくなっているように見える。しかし現場的にはまだ多くの問題を抱え、解決に苦労していることを見聞すると、基本的な凝固現象の把握のみでは解決できない多くの問題がある。このことはまた凝固現象についての理解が浅く、特に多成分系での実際の材料に即した研究を進めなければならないことを示している。今後の凝固現象の展開を考えると、最終製品に付与する性質を明確にして、凝固段階からの組織設計を行う必要がある。換言すれば高纯净化、高品質化の中身を明確にした項目を凝固設計から考慮して解決すべきである。さらにこれまでにない鋼の高機能化の検討を進めるためにも凝固段階からの検討が必要である。これまで駄目である性質が別の領域では良い性質になることは間々あることである。逆転の発想で高機能を付与した鋼を開発することを考えれば、鉄鋼の凝固研究ターゲットはまだまだあるように思われる。

参考文献

- 1) わが国における鋼の連続 casting 技術史, 日本鉄鋼協会, 東京, (1996), 1, 3.
- 2) A. Cibula : J. Inst. Met., 76 (1949-50), 321.

- 3) 神尾彰彦, 手塚裕康, 熊野正彦, 高橋恒夫 : 鋳物, 51 (1979), 408.
- 4) B.L. Bramfitt : Metal. Trans., 1 (1970), 1987.
- 5) T. Ohashi, K. Hiromoto, H. Fujii, Y. Nuri and K. Asano : Tetsu-to-Hagane, 62 (1976), 614.
- 6) P.B. Crosley, A.W. Douglas and L.F. Mondolfo : The Solidification of metals, ISI, England, (1968), 10.
- 7) A. Abedi, M. Kudoh and Y. Itoh : ISIJ Int., 37 (1997), 770.
- 8) L.F. Mondolfo : Metall. Trans., 2 (1971), 1254.
- 9) D. Turnbull and B. Vonnegut : Ind. Eng. Chem., 44 (1952), 1292.
- 10) K. Nakajima, H. Hasegawa, S. Khumkoa and S. Mizoguchi : Metall. Mater. Trans. B, 34B (2003), 539.
- 11) J.W. Rutter and B. Chalmers : Can.J.Phys., 31 (1953), 15.
- 12) W.W. Mullins and R.F. Sekerka : J.Appl.Phys., 35 (1964), 444.
- 13) W. Kurz and D.J. Fisher : Acta Metall., 29 (1981), 11.
- 14) J.D. Hunt : Solidification and Casting of metals, Metals Society, London, (1979), 1.
- 15) R. Trivedi : Metall.Trans.A, 15A (1984), 977.
- 16) L. Makkonen : J.Cryst.Growth, 208 (2000), 772.
- 17) M. Kudoh and Bo Wo : Steel research Inter., 74 (2003), 161.
- 18) Z. Kattamis, J.C. Couglin and M.C. Flemings : Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), 1504.
- 19) M.E. Glicksman, M.B. Boss and E.A. Winsa : Phys. Rev. Lett., 73 (1993), 573.
- 20) J.D. Hunt : Mater. Sci. Eng. 65 (1984), 75.
- 21) B. Chalmers : Principles of Solidification, John Wiley & Sons, New York, (1964), 259.
- 22) M. Kanno, Y. Tamao, Y. Yamanaka and K. Kawawa : Tetsu-to-Hagane, 64 (1978), s651.
- 23) M.H. Burden and J.D.Hunt : J.Cryst. Growth, 22 (1974), 99-108.
- 24) M.H. Burden and J.D.Hunt : J.Cryst. Growth, 22 (1974), 109-116.
- 25) W.J. Poole and F. Weinberg : Metall.Mater. Trans., A, 29A (1998), 855.
- 26) R.B. Mahapatra and F. Weinberg : Metall.Trans.B, 18B (1987), 425.
- 27) A.E. Ares and C.E. Schvezov : Metall.Mater.Trans.A,

- 31A (2000), 1611.
- 28) H.B. Dong, P.D. Lee : Acta Mater., 53 (2005), 659.
- 29) T. Takahashi, K. Ichikawa, M. Kudoh and K. Shimahara : Trans.ISIJ, 16 (1976), 283.
- 30) Y. Maehara, K. Yasumoto, Y. Sugitani and K. Gunji : Trans. ISIJ., 25 (1985), 1045.
- 31) K. Yasumoto, T. Nagamachi, Y. Maehara and K. Gunji : Tetsu-to-Hagane, 73 (1987), 1738.
- 32) T. Maruyama, K. Matsuura, M. Kudoh and Y. Ttoh : Tetsu-to-Hagane, 85 (1999), 585.
- 33) T. Maruyama, M. Kudoh and Y. Itoh : Tetsu-to-Hagane, 86 (2000), 86.
- 34) N. Yoshida, Y. Kobayashi and K. Nagai : Tetsu-to-Hagane, 90 (2004), 198.
- 35) N. Yoshida, O. Umezawa and K. Nagai : ISIJ Inter., 44 (2004), 547.
- (2005年4月21日受付)