

オキサイドメタラジー-6

介在物による鋼の凝固組織の微細化

Refinement of Solidification Structure of Steel by Inclusions

小関敏彦
Toshihiko Koseki

東京大学 工学系研究科
教授

1 緒言

凝固組織の微細化は、凝固ままで使用される鋳造部材や溶接部においては品質や性能の向上に直結する。特に固相変態のない鋳造 Al 合金では、最終組織である凝固組織の微細化に向け、凝固条件や合金添加元素の影響、接種効果や凝固プロセスの検討が幅広く行われてきた¹⁾。中でも TiB₂ による顕著な鋳造組織の等軸・微細化は²⁾、実用的にも有用な成果の一つであり、異質核による凝固組織の微細化の有効性を端的に示している。他方、鋼の場合は圧延材で用いられることが多く鋳造ままでの使用は限られる上に、 γ/α 固相変態を経て最終組織に至るため、凝固組織の微細化の検討は固相変態のないフェライト系やオーステナイト系のステンレス鋼など一部の鋼の鋳造や溶接部に限られてきた³⁻⁵⁾。

しかしながら近年、鋳片の品質向上や、凝固から一貫した組織制御の観点から、凝固組織の微細化への関心が高まっている。溶接部の組織制御や鋳片の表面品質・内質の改善は言うまでもなく、ストリップキャスティングや薄スラブ鋳造、直送圧延 (DR) 材やホットチャージ材、極厚材など凝固組織の影響が残る製造ルートでの組織改善、更には極限的な組織微細化の追求のために、初期組織としての凝固組織の微細化やランダム化の検討は有効であり、更なる検討が必要と考えられる。本稿では、このシリーズの主旨に沿い、酸化物をはじめとする介在物を用いた凝固組織の微細化技術について、これまでの検討例を見直しながらその可能性と課題を議論する。

2 介在物による等軸晶生成

炭素鋼や低合金鋼では凝固組織の微細化は、 δ 凝固段階での等軸晶化、包晶反応後の γ 粒の成長抑制、 γ/α 変態時の α 微細化など多段で可能であるが、本稿ではまず δ 相凝固

段階での凝固核の増加による微細化を考える。凝固核の増加には、溶鋼の流動や攪拌、振動、機械的せん断による成長デンドライトの溶断や分断による遊離、溶鋼表面や鋳壁面から凝固界面前方への遊離結晶の供給、低温鋳造など低温度勾配下での組成的過冷、介在物など異質核による等軸晶生成などのルートがあり³⁻¹¹⁾、それぞれラボや実機レベルで検討されてきた。

このうち異質核による溶鉄中の固体核生成に関しては、Reynolds ら¹²⁾ が鋳型表面に各種の金属・酸化物粉末をコーティングして鋳壁近傍の凝固組織微細化を検討した例など、初期の検討がいくつかある中で、特に Bramfitt¹³⁾ の検討が異質核間の核生成能も比較を定量化した点で先駆的である。溶鉄に各種の炭化物、窒化物を投入して徐冷中の凝固過冷却を測定した結果、TiN など溶鉄中で安定な固体粒子は過冷却を減少させ、溶鉄中で溶解したものは効果が認められなかったことから、TiN などの固体粒子が鉄の凝固の異質核として働くことを示した。さらに、固体鉄の生成に必要な凝固過冷却が、固体異質核と δ (bcc) 鉄の間の二次元の格子不整合度 (planar disregistry) によって、図 1¹³⁾ に示すように、一元的に整理できることを提案した。ここで、TiN や TiC などは B1 構造 (NaCl 構造) を有し、これらの化合物によって過冷却が減少するのは、図 2 に示すような Baker-Nutting の方位関係 ($(001)_{B1} // (001)_{bcc-Fe}$, $[100]_{B1} // [110]_{bcc-Fe}$) によって異質核と bcc 鉄の間に良好な格子整合性があるためである。

その後多くの研究者がこの観点から各種の介在物粒子の凝固核生成能を評価した。大橋ら¹⁴⁾ は溶鉄に各種酸化物を分散させた際の凝固過冷却を測定し、 δ 鉄との格子不整合度の小さい Ce₂O₃ が鉄の凝固異質核として優れていることを報告した。Nakajima ら¹⁵⁾ は熱分析を用いて溶鉄および溶融 Fe-Ni 合金に TiN、Ti₂O₃、Al₂O₃ を添加して凝固時の過冷却を測定し、やはり δ 鉄との格子不整合度との関係を議論した。Bramfitt、大橋ら、その他のデータを含む彼らのまとめ

のデータを図3¹⁵⁾に示す。実験方法によって過冷却の絶対値には振れがあるものの、 δ 鉄との格子不整合度が増すにつれ凝固過冷却が大きくなる傾向はそれぞれの研究で一貫しており、異質核と δ 鉄との格子整合性の有効性が示唆される。また Nakajima ら¹⁵⁾は検討した3種の化合物の中ではTiNが唯一、実用的に有効な異質核であると述べている。

TiNが溶鋼中で δ 凝固の有効な異質核であることは、フェライト単相凝固の高Crフェライト系ステンレス鋼で多く確認されてきた。伊藤ら³⁾はSUS430鋼(17%Cr)の铸造組織に及ぼすTi、Zr、REMなどの添加元素の影響を調査し、図4³⁾に示すように、Ti添加によって溶鋼過熱度の高い領域でも高い等軸晶化率が得られること、TiNが等軸晶凝固の異質核となっていることを明らかにした。また溶接金属の凝固は铸造と比較して急峻な温度勾配ゆえに等軸晶化し難いが、Villarfuerte ら¹⁶⁾や小関ら⁵⁾によって、11%Crおよび17%Crステンレス鋼溶接金属の凝固でTiNを核とした等軸晶化が顕著に起こることが確認された。図5はTiを添加した17Crス

テンレス鋼の溶接溶融プールを溶融スズによって急冷して凝固界面を観察したもので⁵⁾、界面前方の溶鋼中にキューブ状TiNを核に等軸晶の生成が明瞭に観察できる。小関ら⁵⁾はThermo Calcの計算から等軸晶化の発現が溶鋼中のTiN晶出と明らかに対応しており、なおかつ凝固界面近傍で生成するTiNが等軸晶による組織微細化に有効であることを示した。一方、藤村ら¹⁷⁾は等軸晶生成を促すTiNが溶鋼中の酸化物上に晶出することに着目し、溶鋼中にAl-Mgスピネル酸化物を生成させることによって、铸造トラブルや製品欠陥を引き起こす原因にもなるTiを必要最小量にして等軸晶化できると報告している。また諸星ら¹⁸⁾はTiと正の相互作用のあるSiの鋼中濃度を上げることによりTiNの生成が促進され等軸晶化率が増加することを示し、異質核であるTiNの晶出挙動が熱力学的に予測・制御可能であること、Ti量を抑えても合金設計によりTiNを活用した等軸晶化が可能であることを示した。

TiN以外の δ 凝固の異質核として、伊藤ら³⁾はCo-borate

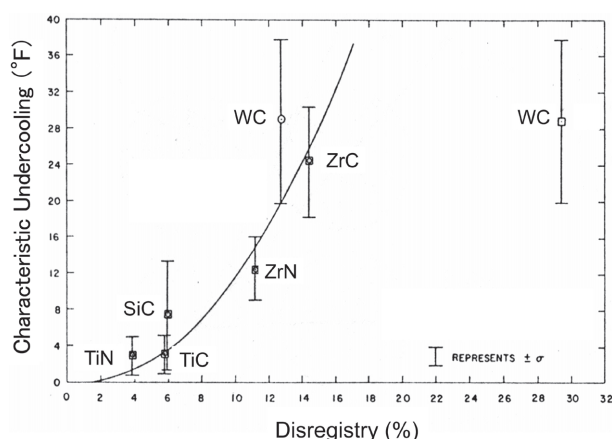


図1 Bramfitt¹³⁾による各種炭化物、窒化物を分散した溶鉄の凝固過冷却と、炭化物、窒化物とbcc鉄の格子不整合度(disregistry)の関係

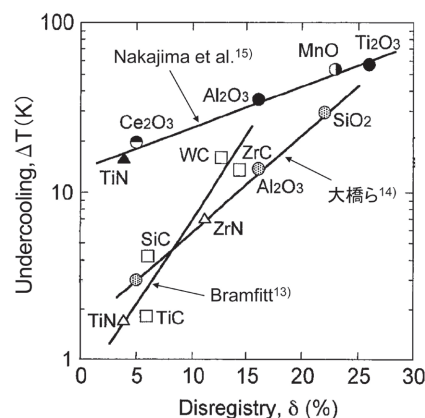


図3 Nakajima ら¹⁵⁾による各種化合物を分散した溶鉄の凝固過冷却と、化合物とbcc鉄の格子不整合度(disregistry)の関係のまとめ

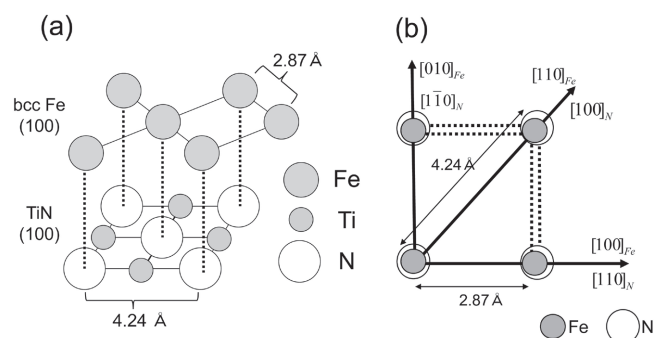


図2 TiNとbcc Feの間のBaker-Nuttingの方位関係
(a) $(001)_{TiN} // (001)_{bcc-Fe}$ 、 $[100]_{TiN} // [110]_{bcc-Fe}$ 対応関係、(b) (100) 面上の投影

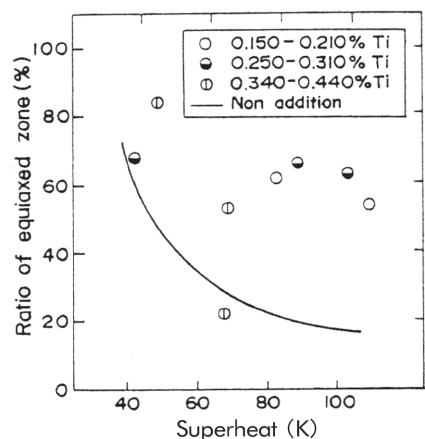


図4 17Crフェライト系ステンレス鋼铸造組織の等軸晶化率に及ぼす溶鋼過熱度およびTi添加の影響³⁾

の接種効果を見出し、その機構として溶鋼中の熱分解による局所過冷とそこで新たに生成する Al_2O_3 が異質核として有効と報告している。また大橋らが報告した Ce_2O_3 については Guo ら¹⁹⁾ によっても異質核としての有効性が確認された。しかしながら中島ら¹⁵⁾ の指摘にもあるように、実用的なレベルで働く有用な異質核は今のところ TiN 以外にない。酸化物や硫化物はこれまで溶鋼から除くべきものとして検討され、その積極的な活用について十分検討がなされていないが、 γ/α 固相変態の核として酸化物が検討され、凝固核としても酸化物の可能性が示唆されていることから、更なる検討が必要であろう。また、これも今後の課題であるが、これまでのところ初晶 γ 凝固を促進する異質核の報告はほとんど見られない¹⁶⁾。

3 固相核生成機構

Bramfitt らの研究¹³⁾ は、凝固における異質核生成が異質核と δ 鉄の格子整合性に支配されていることを示唆し、その後の大橋ら¹⁴⁾、中島らの研究¹⁵⁾、TiN の有効性を示す多くの研究³⁻⁵⁾ もそれを支持している。すなわち、次式で定義される 2 次元の格子不整合度 (Planar Disregistry)¹³⁾ :

$$\delta_{(hkl)s}^{(hkl)n} = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{3} \left[\frac{|(d_{[uvw]}^i_s \cos \theta_i) - d_{[uvw]}^i_n|}{d_{[uvw]}^i_n} \right] \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

が小さいほど融体から固相の異質核生成が起こりやすい。ここで添字 s, n はそれぞれ bcc 鉄、異質核を表し、 (hkl) 、 $[uvw]$ は界面で対応する低次指数面とその面内の低次指数方向、 $d_{[uvw]}$ は $[uvw]$ に沿った原子間距離、 θ は $[uvw]_s$ と $[uvw]_n$ の間の角度である (図 2 (b) 参照)。特に TiN は図 2

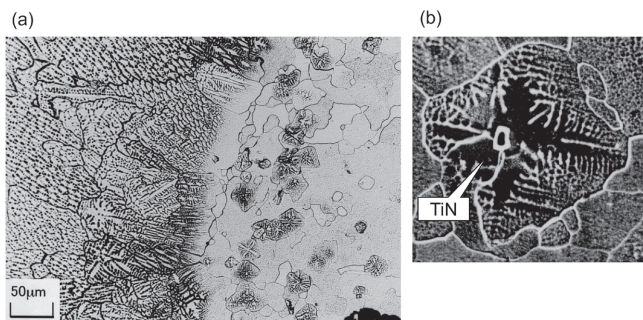


図 5 Ti を添加した 17Cr フェライト系ステンレス鋼の溶接溶融プールの凍結凝固界面⁵⁾
(a) 界面前方の溶鋼中に見られる等軸晶生成、(b) キューブ状 TiN を核とした等軸晶

に示す δ 鉄と Baker-Nutting の結晶方位関係によって格子不整合度は 3.9% と小さく¹³⁾、異質核として高い核生成能を有する。Suzuki ら²⁰⁾ は同様に B1 構造を持ち、格子定数が TiN に極めて近い MgO の単結晶の基板上で溶鋼の液滴を凝固させ、凝固の過冷却を測定した。その結果を図 6²⁰⁾ に示すが、MgO の (100) 基板で得られる凝固の過冷却は (111) 基板上での過冷却より小さく、 δ 鉄核生成時の Baker-Nutting の関係の優位性を示している。

一方、Suzuki ら²⁰⁾ は同様の実験で、鋼に Ti を添加すると凝固過冷却は MgO 基板上のみならず δ 鉄と格子整合性の悪い Al_2O_3 基板上での過冷却も大きく低減することを見出した (図 6)²⁰⁾。MgO、 Al_2O_3 と鋼の界面には、それぞれ溶鋼中の Ti が Mg、Al と置換して生成したと考えられる TiO 、 Ti_2O_3 が単結晶基板と結晶の連続性を保って生成しており^{20,21)}、また界面に TiC や TiN の生成がないことから、これら界面反応で生成した Ti の酸化物によって δ 鉄核生成の過冷却が低下したと考えられた。TiO (100) と δ Fe の格子整合性は MgO (100) と δ Fe のそれとほぼ等しく、他方 Ti_2O_3 (0001) や Ti_2O_3 (11-20) と δ Fe の格子整合性はそれより低いことから、過冷却の減少は格子整合性のみでは説明できない。最大過冷却から古典核生成論に基づいて酸化物と δ 鉄の界面エネルギーを見積もると、Ti 酸化物の場合は約 0.5J/m^2 と他の酸化物より著しく低く特異的である²⁰⁾。B1 構造の化合物と bcc Fe の界面エネルギーを第一原理計算によって評価すると、MgO と bcc Fe は Baker-Nutting の関係にあるとき最も界面エネルギーが低くなるが²²⁾、図 7²²⁾ に示すように、界面の Mg 原子を Ti 原子に置き換えると更に界面エネルギーは低下し²²⁾、先の過冷却の実験結果と対応する。このような Ti 酸化物の特異性は西澤²³⁾ によっても指摘されている。また Suzuki ら²⁰⁾ は Ti と同様の特異性が期待される V 酸化物でも

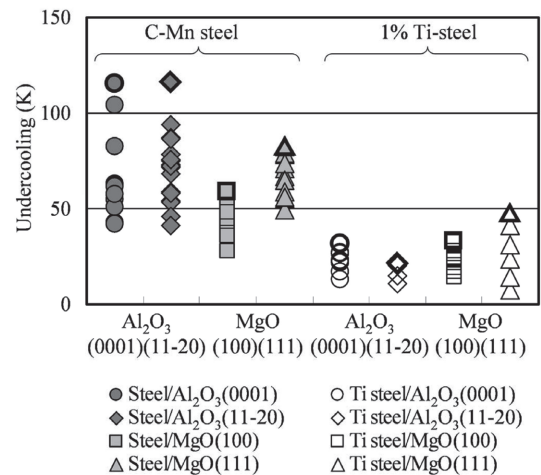


図 6 各種単結晶酸化物基板上で C-Mn 鋼および C-Mn-1%Ti 鋼を凝固させた場合の凝固過冷却と酸化物、溶鋼組成の関係²⁰⁾

凝固過冷却の測定を試み、格子整合性が劣るにも関わらず過冷却が小さいことを示した。したがって、一般には異質核による δ 鉄の核生成は格子整合性に支配されているが、TiやVの酸化物などの場合は例外的に組成の影響が大きいといえる。

その他の因子としては、 γ/α 変態の場合は、格子整合性に加えて、異質核と母相との熱収縮差によるひずみ、異質核と母相の間の反応や溶質交換による母相内の不均一な溶質分布などが提案されているが²⁴⁾、融体からの異質核生成ではそれらの影響はないか、あるいは無視できるので、格子整合性以外の影響因子は少ないように思われる。ちなみにAl合金の凝固時の異質核の代表例であるTiB₂もその働きはfcc Alとの格子整合性によって説明されている²⁾。また核生成に有効な異質核のサイズは、古典核生成論に従えばある程度以上の曲率半径が必要であるが²⁵⁾、溶鋼中の大きな介在物は鋼の鑄造やその後の過程で生産障害や製品欠陥、品質低下の原因となるため、そういった影響の少ない1 μ m前後の異質核の分散が必要である。Grongら²⁶⁾はその観点からサイズを制御した異質核を含むマスター合金を予め作製し、それを用いた異質核の分散鋼の試作を行っている。

4 鋼の凝固組織の微細化

等軸晶の生成は、鑄型壁からの柱状晶凝固と競合する。Huntの柱状晶—等軸晶遷移モデル^{5,27)}に従えば、溶鋼の過冷却を ΔT 、異質核生成に必要な過冷却を ΔT_N 、異質核の個数密度を N_0 、凝固時の固液界面前方の温度勾配を G とすれば、等軸晶化の条件は

$$\Delta G < 0.617N_0^{1/3} \left(1 - \frac{\Delta T_N^3}{\Delta T^3}\right) \Delta T \quad \dots\dots\dots (2)$$

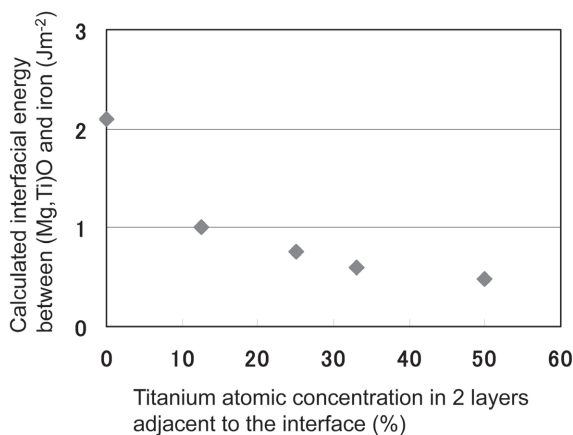


図7 第一原理計算による(Mg, Ti) Oとbcc Feの界面エネルギー評価²²⁾。界面のMg原子をTi原子に置き換えるに伴い界面エネルギーは低下

と表わされる。したがって、異質核による等軸晶化を促進するためには、 ΔT_N の小さい優れた異質核を、できるだけ高密度(N_0)に固液界面前方に供給することが重要である。 ΔT_N の低減は異質核と凝固品の結晶整合性によって可能となり、その点でTiNは有効である。また N_0 の最大化には異質核の成長、衝突合体、浮上分離などの影響を最小化する必要があり、そのために異質核を固液界面直近、液相線温度直上で晶出させることが重要である。同時に N_0 の増加は等軸晶の個数密度の増加、微細化にも有効である。図8⁵⁾はTiNの晶出温度と等軸晶化率の関係を示したものであるが、液相線温度から+20K～+40Kで晶出する場合に最大の等軸晶化が得られている。鋼溶接金属のアシキュラーフェライトの生成に有効なTi酸化物は二次晶出によると言われているが、凝固組織の微細化に必要な介在物は液相線温度以上での晶出が必要で、その点は固相変態の異質核の制御とは大きく異なる。

次に鋼の凝固組織の微細化の観点からは、 δ 凝固後の γ の微細化も重要である。凝固 γ 粒径は、初晶 δ 凝固から包晶反応を経る場合、初晶 γ 凝固の場合、いずれの場合も γ 単相化後の粒成長によって支配されることが知られており²⁸⁾、その微細化には γ 粒界の介在物や析出物によるピン止めが有効である。佐々木ら²⁹⁾はS45C鋼の凝固 γ 粒径に及ぼすTi添加の影響を調査し、凝固中(L+ γ)に晶出するTi(C, N)がこのピン止めに有効であると報告している。ただしこのTi(C, N)は等軸晶化を促進するTiNと晶出温度域が異なることは注意が必要である。他方、 γ の核生成は包晶反応L+ δ → γ より δ/δ 界面からの方が有利であり³⁰⁾、 δ と γ の間には必ずしも結晶学的な方位関係がない³¹⁾ことと合わせると、 γ の核生成を制御して γ 粒を微細化するルートもあるかもしれない

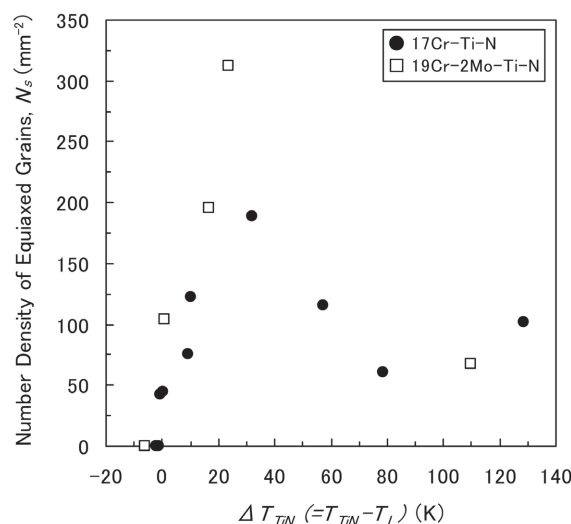


図8 溶鋼中のTiN晶出温度と等軸晶生成の個数密度の関係⁵⁾。晶出温度(T_{TiN})と鋼の液相線温度(T_L)の差が+20～+40Kで個数密度最大化

い。図9³²⁾はSuzukiらが前述の酸化物の単結晶基板上で鋼の過冷凝固の熱履歴を測定した際に、 δ 単相凝固後に得られた δ/γ 変態開始温度をプロットしたものであるが、 Ti_2O_3 (0001) の場合が最も高く、次いで Al_2O_3 (0001)、 MgO の場合は (001)、(111) とともにそれより低く、大きくばらついている。 γ (111) と Ti_2O_3 (0001) や Al_2O_3 (0001) との格子整合性は比較的良く、 δ/γ 変態にも格子整合性が効いているようである。Grong³³⁾も同様の示唆をしているが、酸化物による低炭素鋼の凝固 γ 粒の微細化やランダム化の制御が可能であるかどうかは今後の課題であろう。 δ 単相凝固に近い铸片表面での γ 粒制御、 δ 等軸晶凝固を経由した γ 粒制御の中では有意になる可能性があると思われる。

5 結言

酸化物など介在物による凝固組織の微細化は、鋼においては γ/α 固相変態の異質核生成ほどには検討されていない。しかしながら铸造から最終組織までの一貫したオキサイドメタラジの構築にはその検討が重要であり、また、そこには現状の成熟した組織制御技術をブレークスルーするシーズの可能性もあるように思われる。さらに低炭素社会に向けて、薄スラブ铸造やニアネット製造のニーズが高まる中においては、加工・熱処理への依存度の小さい組織制御技術が必要となり、凝固組織の制御の一つとしてその重要性が増す可能性がある。今後の検討の拡大に期待したい。なお著者の浅学から従来技術が十分網羅できていないところもあると思うが、今後の議論の契機としての一文ということでご容赦いただければ幸いである。

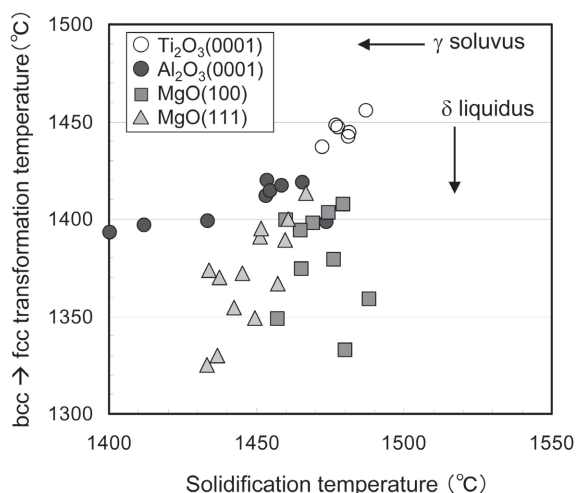


図9 各種単結晶酸化物基板上で鋼が δ 凝固した後の δ/γ 固相変態開始温度と酸化物の関係

参考文献

- 1) L.F.Mondolfo : Grain Refinement in Castings and Welds, ed. by G.J.Abbaschian and S.A.David, TMS-AIME, Warrendale PA, (1983) , 3-50.
- 2) B.S.Murty, S.A.Kori and M.Chakraborty : Int'l Mater. Rev, 47 (2002) , 3.
- 3) 伊藤幸良, 高尾滋良, 岡島忠治, 田代清 : 鉄と鋼, 66 (1980) , 110.
- 4) H.W.Kerr : 3rd Int'l Conf. Trends in Welding Research, ed. by S.A.David, ASM, Metals Park PA, (1992) , 157.
- 5) 小関敏彦, 井上裕滋 : 日本金属学会誌, 65 (2001) , 644.
- 6) D.R.Uhmann, T.P.Seward III and B.Chalmers : Trans. Metall. AIME, 236 (1966) , 527.
- 7) 北川融 : 第110・111回西山記念技術講座 鋼の凝固と铸造プロセスの最近の進歩, 日本鉄鋼協会編, (1986) , 103.
- 8) K.A.Jackson, J.D.Hunt, D.R.Uhlmann and T.P.Seward III : Trans. Metall. AIME, 236 (1966) , 149.
- 9) M.C.Flemings : Solidification Processing, McGraw-Hill, New York, (1974) , 154.
- 10) W.C.Winegard and B.Chalmers : Trans. Am. Soc. Met., 46 (1954) , 1214.
- 11) G.S.Cole and G.F.Boiling : Trans. Metall. AIME, 239 (1967) , 1824.
- 12) J.A.Reynolds and C.R.Tottle : Journal of the Institute of Metals, 80 (1951-52) , 93.
- 13) B.Bramfitt : Metall. Trans., 1 (1970) , 1987.
- 14) 大橋徹郎, 広本健, 藤井博務, 塗嘉夫, 浅野鋼一 : 鉄と鋼, 62 (1976) , 614.
- 15) K.Nakajima, H.Hasegawa, S.Khumkoa and S.Mizoguchi : Metall. and Mater. Trans. B, 34B, (2003) , 539.
- 16) J.C.Villafuerte and K.W.Kerr : Metall. Trans. A, 21A, (1990) , 979.
- 17) 藤村浩志, 柘植信二, 小溝裕一, 西澤泰二 : 鉄と鋼, 87 (2001) , 707.
- 18) 諸星隆, 瀬々昌文, 松宮徹 : CAMP-ISIJ, 19 (2006) , 746.
- 19) M.Guo and H.Suito : ISIJ Int., (1999) , 722.
- 20) T.Suzuki, J.Inoue and T.Koseki : ISIJ Int., 47 (2007) , 847.
- 21) 鈴木崇久, 小関敏彦 : 鉄と鋼, 92 (2006) , 411.
- 22) T.Koseki, H.Kato, M.Tsutsumi, K.Kasai and J.Inoue : Int'l J. Mater. Res., 99 (2008) , 347.
- 23) 西澤泰二 : ふえらむ, 10 (2005) , 583.
- 24) 小関敏彦 : 鉄と鋼, 90 (2004) , 61.
- 25) N.H.Fletcher : J.Chem. Phys., 29 (1958) , 572.

- 26) O.Grong, L.Kolbeinsen, C.van der Eijk and G.Tranel :
ISIJ Int., 46 (2006) , 824.
- 27) J.D.Hunt : Mater. Sci. Eng., 65 (1984) , 75.
- 28) 丸山徹, 工藤昌行, 伊藤洋一 : 鉄と鋼, 86 (2000) , 86.
- 29) 佐々木優嘉, 松浦清隆, 大笹憲一, 大野宗一 : 鉄と鋼,
94 (2008) , 491.
- 30) T.Koseki : Undercooling and Rapid Solidification of Fe-
Cr-Ni Alloys, Sc. D Thesis, MIT, (1994) , 129.
- 31) 井上裕滋, 小関敏彦 : 鉄と鋼, 87 (2001) , 692.
- 32) T.Suzuki and T.Koseki : unpublished data, (2007)
- 33) O.Grong : Metallurgical Modelling of Welding, 2nd ed.,
Maney Publ., UK, (1997) , 292.

(2009 年 9 月 15 日受付)