

特別講演

□第167回春季講演大会西山賞受賞記念特別講演
(平成26年3月21日)

鉄鋼凝固プロセスの基礎現象

Fundamental Phenomena in the Solidification of Steels

鈴木俊夫

Toshio Suzuki

東京大学 名誉教授
JFEスチール(株)スチール研究所 リサーチアドバイザー



*脚注に略歴

1 はじめに

この度は栄えある西山賞をいただき、身に余る光栄である。西山弥太郎先生は大学の大先輩でもあり、とりわけ嬉しく感じている。このように評価いただけたのも、ひとえにこれまで仕事をともにした多くの優れた方々のおかげに外ならない。また、凝固分野が著しく発展した時期に研究職にあったことも、幸いであったと思う。そこで、これまで凝固分野の研究を担われてこられた数多くの方々を代表して、謹んで賞をお受けする次第である。本日は特別講演ということで、個人的な感想も交え、鉄鋼凝固プロセスの基礎研究について述べてみたい。

2 組成的過冷却の理論とその展開

まず、凝固基礎研究の歴史に簡単に触れよう。表1に20世紀の重要な研究を年代順に示した¹⁻¹⁶⁾。中でも組成的過冷却の理論³⁾は1953年にJ.W.Tiller先生らによって提案された凝固組織変化を取り扱う初めての理論であり、今日に至る凝固理論への道を開いたものとして重要である。それまでは合金によるとされていた鑄造組織が、温度勾配と凝固速度により変化する。その理論のインパクトの大きさは想像に難くない。組成的過冷却の理論の提案以降、さまざまな合金でマイクロ組織・マクロ組織が凝固条件に対して整理され、理解されていった。

実は、組成的過冷却の理論は凝固組織の研究から生まれたわけではない。当時は半導体産業の発展期にあたり、結晶育

表1 20世紀の重要な凝固研究

	凝固理論	解析モデル	基礎実験
1942		Scheilの偏析モデル ¹⁾	
1947		Ivantsovの解 ²⁾	
1953	組成的過冷却の理論 ³⁾		
1963	MS理論 ⁴⁾		
1966		Brody-Flemingsのマイクロ偏析モデル ⁶⁾	2次デンドライトアーム間隔測定 ⁵⁾
1967		Flemings-Neroのマクロ偏析モデル ⁷⁾	
1974			一方向凝固デンドライト先端温度測定 ⁸⁾
1976			SCNデンドライトの先端曲率半径・成長速度測定 ⁹⁾
1977	中立安定性理論 ¹⁰⁾		
1981		Kurz-Fisherのデンドライトモデル ¹¹⁾	
1986		Langerのフェースフィールドモデル提案 ¹²⁾	
1987		Lipton-Kurz-Trivediのデンドライトモデル ¹³⁾	
1991		Kobayashiのフェースフィールドモデル ¹⁴⁾	
1998		Karma-Rappelの定量フェースフィールドモデル ¹⁵⁾	
1999		Kim-Kim-Suzukiの合金定量的フェースフィールドモデル ¹⁶⁾	

* 昭和47年4月東京大学工学部冶金学科を卒業、52年3月大学院博士課程を修了し、53年4月長岡技術科学大学助手、講師、助教授を経て、昭和63年4月東京大学に転任、平成6年6月教授に昇任した。平成24年3月には東京大学を退職し、同年6月名誉教授となる。

成時の溶質変動や偏析セルなどの欠陥制御が喫緊の課題であった。Tiller先生とK.A.Jackson先生はToronto大学物理冶金研究室で、シリコン結晶成長のbandingとstriationをテーマに修士研究に取り組んでいた。これに博士研究員であったJ.W.Rutter先生も加わり、日々の熱気にあふれた議論の中から新たな理論が生み出された。

組成的過冷却の理論がもたらした界面安定性の概念はさらに一般化され、1963年にはW.W.Mullins先生とR.F.Sekerka先生による、いわゆるMS理論が提案される⁴⁾。MS理論では、固液界面エネルギーと固液相の温度特性差を考慮して界面の安定性が解析される。その手法として一般的な摂動論が用いられたことから理論研究者にも注目され、さまざまな系での界面安定性が検証された。ただ、通常の合金系では固液の熱物性差は少なく、分配係数も1より小さいので、MS理論と組成的過冷却の理論による平滑界面の安定条件はさほど変わらない。このため、材料分野への影響は大きくなかった。

一方、1960年代に実用的な側面では画期的な研究がなされていた。M.C.Flemings先生らが1966年に発表したデンドライト2次アーム間隔と部分凝固時間の関係⁵⁾は、材料分野の大きな驚きであった。凝固組織のみならず凝固組織サイズも、凝固条件によって決まる。同年に提案されたマイクロ偏析モデル⁶⁾を用いれば、鑄造材料の偏析の予測や制御も可能になる。というわけで、ほぼ全てと言ってよいほどの実用合金で、デンドライトアーム間隔と冷却速度の関係が求められた。また、凝固条件を正確に制御できる一方向凝固実験の手法が一般化していくのも、この時期である。このように1970年代はMS理論に端を発した界面安定性の理論的研究と、凝固組織・マイクロ偏析・マクロ偏析の制御を目指す応用的研究が並行して進んでいった時代であった。

3 デンドライト成長モデルとフェーズフィールドモデル

ここで、今日の凝固理論の根幹をなすデンドライト成長について述べよう。過冷却液中で成長するデンドライトは自由デンドライトと呼ばれ、その研究は1930年代にまで遡る。これまでに提案された解析モデルは、デンドライト先端の回転放物体近似と定常成長を仮定している。自由デンドライトの成長は、潜熱の移動に律速される。そこで、界面温度一定の仮定の下で回転放物体座標系の熱伝導方程式の解を求め、先端での保存則を適用すれば、次式のIvantsovの解²⁾が得られる。

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{C} I_V(P) \quad (I_V(z) = ze^z E_1(z))$$

ここで、 ΔT は過冷却度(= $T_M - T_\infty$)、 ΔH 潜熱、 C は体積当り

比熱、 P はPeclet数(= $\rho V/2a$ 、 ρ は先端曲率半径、 a は温度伝導度、 V は成長速度)、 $E_1(z)$ は積分指数関数。

デンドライト成長の解析解は、実験で得られる過冷却度と成長速度の関係予測に用いられていた。ただ、上式では過冷却度がPeclet数の関数となり、曲率半径と成長速度を分離して決定することができない。そこで曲率過冷項を導入した修正Ivantsov解に最大成長速度の仮定 $\partial V/\partial \rho = 0$ を適用して、デンドライト成長速度と過冷却度を決める。これにより実験結果を解析し、界面エネルギーなどが求められていた。しかし、M.E.Glicksman先生らの実験が状況を一変させる。透明有機物サクシノニトリル過冷却デンドライト成長の直接観察による成長速度と先端曲率半径の測定結果は、最大成長速度の仮定から大きく異なり、 $\rho^2 V = \text{const.}$ の関係となることが示された⁹⁾。この結果を説明するべくさまざまな先端安定条件が検討されたが、1977年のJ.S.Langer先生らによる中立安定基準の提案により決着がついた¹⁰⁾。

MS理論によれば界面変動の振幅速度は波長に依存し、中立安定波長 λ_m を境に振幅速度の正負が逆転する。中立安定性基準では、デンドライト先端曲率半径が中立安定波長に等しいとする。この波長は拡散長 l_d と毛管長 d_0 の幾何学平均となり、先端曲率半径を減少させる拡散駆動力と増大させる毛管駆動力の2つの力のトレードオフにより先端安定性が決まることを示している。

$$\rho \approx \lambda_m = 2\pi \sqrt{l_d d_0}$$

デンドライト成長の基礎研究の一方、鋼のデンドライトアーム間隔測定、マイクロ偏析と熱力学条件を組み合わせた介在物晶出モデル、中心偏析数値モデルなど、応用面での研究は着実に進んでいた。また基礎的な実験も活発に行われ、一方向凝固デンドライトの先端温度計測⁸⁾といった歴史的な実験も出現する。そして、1981年にW.Kurz先生らが中立安定性基準を取り入れた合金の一方向凝固デンドライト成長モデル¹¹⁾を提案し、新たな展開が生まれた。MS理論では、合金系の中立安定波長は界面前方の濃度勾配 G と濃度勾配 G_c の関数となる。

$$\rho \approx \lambda_m = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\Gamma}{mG_c - G} \right)^{\frac{1}{2}}$$

ここで、 Γ はGibbs-Thomson係数、 m は液相線温度勾配。一方向凝固では温度勾配と成長速度は制御されている。そこで、Ivantsovの解から先端前方の溶質濃度勾配を求めれば、上式より先端曲率半径は決まる。また、デンドライトの全体形状を回転楕円体に近似すれば、デンドライト1次アーム間隔も求められる。その後Kurz先生のモデルはLKTモデル¹³⁾へと発展し、80年代、90年代の凝固分野を席卷することとなった。

LKTモデルが瞬く間に凝固の応用分野に普及していく一

方、物理分野ではデンドライトの先端安定性の理論研究が着々と進行していた。MS理論に端を発した線形安定性理論は、非線形安定性理論、可解性理論へと進んでいった。しかし、1986年にLanger先生が、デンドライト成長の記述に対するGinzburg-Landau型方程式の可能性、フェーズフィールドモデルを提案した¹²⁾。そして、広島大学(現在)の小林亮先生が独自に構築したモデル¹⁴⁾を米国の研究所で披露したのをきっかけに、材料分野での研究は活発化していった。

フェーズフィールドモデルの研究には比較的初期から関わってきたので、少し詳しく述べよう。フェーズフィールドモデルでは、系の状態を固液界面領域で連続変化するフェーズフィールド ϕ により表し、 ϕ は系の自由エネルギー変分に比例して時間変化するとして、次のフェーズフィールド方程式を導く。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M \left(\varepsilon^2 \nabla^2 \phi - \frac{\partial f}{\partial \phi} \right)$$

ここで、 f は自由エネルギー密度で、固相率関数 $h(\phi)$ と固液界面エネルギーに関連する二重井戸型関数 $g(\phi)$ を用いて $f(\phi) = h(\phi)f_s + (1-h(\phi))f_l + W_g(\phi)$ と表す。また、 M 、 ε はフェーズフィールド移動度、勾配エネルギー係数で、それぞれ界面カイネティック係数、界面エネルギーから決定する。

純金属では上式と熱伝導方程式を連立して解けば、 ϕ の時間変化として固液界面の形状変化が得られる。ただ、初期のモデルではカイネティック係数無限大の条件で得られる数値理論解との比較ができなかった。また、移動度導出時に想定した界面過冷度と数値計算時の界面過冷度に差が生じるために、低過冷度での計算が不安定となった。このためフェーズフィールドモデルに否定的な研究者も多かった。A.Karma先生らは、界面領域の温度場の漸近解より界面過冷度を正しく求め、これより移動度を決める定量的モデル¹⁵⁾を提案した。これによりフェーズフィールドモデルの問題は解決され、数値解析手法としての地位を確立した。

合金系では熱伝導方程式に代えて溶質拡散方程式を連立する。ここで溶質濃度を $C(\phi) = h(\phi)C_s + (1-h(\phi))C_l$ とするが、このままでは界面領域に過剰な自由エネルギーが生じ、計算が不安定になる。これは固液相の熱力学的関係を無視したためで、両相の化学ポテンシャルが等しい、正確には、固液相が自由エネルギー曲線の平行接線関係を満たす条件を付加すれば解決できる。また、漸近解析により求めた界面駆動力から移動度は決定する。つまり、純金属で変数場として温度を用いるように、合金系では化学ポテンシャルを用いたわけである。これがS.G.Kim先生とともに提案した定量的合金モデル¹⁶⁾であり、今もそれなりに引用されている。以降、フェーズフィールドモデルは多元系合金、多相系合金、ファセット結晶へと拡張されるほか、熱力学データベースとの結

合やオープンソース化が試みられるなど、実用的な数値解析手法として発展し続ける。

4 鋼の初期凝固過程

これまで凝固研究の歴史を簡単に述べてきたが、鉄鋼の凝固プロセスに関連した研究として、ステンレス鋼の初期凝固過程計測の実験を紹介しよう。この実験に携わった時期は、鉄鋼各社では新たなプロセス開発を目指し、ストリップ castingの研究が盛んに行われていた。急速凝固プロセスは緩和時間が短く、大学での実験もやり易い。当時大学院に在籍していた水上英夫氏は18-8ステンレス鋼凝固組織を観察し、表面近傍では準安定オーステナイト相セルが成長することを見出した。ステンレス鋼の初晶相は合金組成や冷却条件により変化する。しかし、その詳しい条件は不明であったので、フォトダイオードを使って初期凝固過程を測定することとなった。フォトダイオードで過冷デンドライトの成長速度を測定する実験を行った経験があった。今度は、銅の鋳型底部にフォトダイオードを取り付け、その鋳型上に溶解した試料小滴を落下させて、試料表面温度を測った¹⁷⁾。当時フォトダイオードは100円程度で買えたので費用はかからないが、手間は大変であった。いろいろ工夫を重ねるうちに全体像が見えてきた。表面冷却速度と核生成過冷度は線形関係にあり、過冷度が約50K以上で初晶晶出相が δ フェライト相からオーステナイト相に遷移することもわかった¹⁸⁾。この準安定相晶出がストリップの表面欠陥に関連していたわけである。残念ながらストリップ castingはもう行われていないが、大学でも実用的研究ができたこと、少し誇らしく感じている。なお、Kurz先生はこの結果を気に入り、LKTモデルで安定相/準安定相の遷移を説明する相選択基準へと展開していった。

最後に最近の話題に触れよう。数年前まで凝固研究は終わりと思っていたが、興味深い研究結果が報告された。京都大学の安田秀幸先生らは鋼の凝固過程を高輝度光によって直接観察した。鋼は初晶として δ フェライトのデンドライトが成長し、続く包晶反応によりオーステナイトに変態していく。鋳片表面に加わる変態応力は炭素組成によっても異なり、亜包晶鋼では鋳片の不均一凝固や表面割れなどの原因になる。安田先生の結果によれば、通常の包晶凝固過程も観察されるが、冷却速度を上げると包晶反応は抑制される。そして、試料全域で δ フェライトのデンドライト成長が終わった後も試料はそのまま過冷され、突然にフェライト相からオーステナイト相への変態、いわゆるマッシュ変態が生じる¹⁹⁾。一般に包晶反応は過冷しやすいが、鋼で包晶マッシュ変態が生じるとは意外であった。その後の実験によりマッシュ変態は広い炭素組成範囲で生じ、開始過冷度や変態速度も一定でもない

ことが示された。もちろん、連铸铸片でマッシブ変態が起きているか否かは不明だが、このマッシブ変態が亜包晶鋼縦割れの原因とする外国の先生もいる。さすがにとは思うが、各社の連铸研究者も興味を持って検討中である。もしも、このようなマッシブ変態が常に生じているならば、鋼の初期凝固過程の考え方も変える必要がありそうだ。また、新たな連铸の欠陥制御の方向を見いだす可能性があるかもしれない。

幸いここ数年で鋼の凝固過程のフェーズフィールドシミュレーションも著しく進歩した。Kim先生は包晶鋼の初期凝固過程を解析し、 δ フェライトのデンドライト成長とそれに続くオーステナイト成長を見事に再現した²⁰⁾。また、北海道大学の大野宗一先生は、包晶反応後のオーステナイト結晶粒成長を解析し、凝固条件や包晶反応での液相消滅速度により粗大な柱状オーステナイト粒の形成条件を定量的に予測している²¹⁾。このように鋼の初晶凝固から包晶反応後のオーステナイト粒成長に至る一連の組織変化を解析する準備は整っている。これらに熱力学的な条件を加えれば、鋼の包晶マッシブ変態の開始条件を数値的に検討することも可能であろう。また、このような基礎的研究から新たな凝固プロセスも生まれるかもしれない。今後の研究が大いに期待されるところである。

5 おわりに

これまで凝固の基礎現象について述べてきた。もう凝固研究も終わりと思う時期もあったが、予想もしなかった結果が報告され、うれしい展開である。幸いにも凝固分野には若くて優秀な研究者や先生方がたくさんおられるので、鋼の凝固プロセス研究はさらに進んでいくだろう。数年後にどのような成果が報告されるのか、ますます楽しみである。最後に、梶山正孝先生、木村康夫先生、梅田高照先生はじめ多くの先生方、これまで研究をともにした方々に改めてお礼申し上げます、話を終えさせていただく。

参考文献

- 1) E.Scheil : Z.Metallk., 34 (1942) , 70.
 - 2) G.P.Ivantsov : Dokl.Akad.Nauk SSSR, 58 (1947) , 567.
 - 3) W.A.Tiller, K.A.Jackson : J.W.Rutter and B.Charmers : Acta Metall., 1 (1953) , 428.
 - 4) W.W.Mullins and R.F.Sekerka : J.Appl.Phys., 34 (1963) , 323.
 - 5) T.F.Bower, H.D.Brody and M.C.Flemings : Trans.AIME, 236 (1966) , 624.
 - 6) H.D.Brody and M.C.Flemings : Trans.AIME, 236 (1966) , 615.
 - 7) M.C.Flemings and G.E.Nero : Trans.AIME, 237 (1967) , 1449.
 - 8) M.H.Burden and J.D.Hunt : J.Crystal.Growth, 22 (1974) , 99, 109.
 - 9) M.E.Glicksman, R.J.Scheafer and J.D.Ayers : Metall., Trans., 7A (1976) , 1747.
 - 10) J.S.Langer and H.Müller-Krumbhaar : J.Crystal Growth, 42 (1977) , 11.
 - 11) W.Kurz and D.J.Fisher : Acta Metall., 29 (1981) , 11..
 - 12) J.S.Langer : Directions in Condensed Matter, ed.by G.Grinstein and G.Mazenko, World Scientific, (1986) , 164.
 - 13) J.Lipton, W.Kurz and R.Trivedi : Acta Metall., 35 (1987) , 957.
 - 14) 小林亮 : 日本結晶成長学会誌, 18 (1991) , 209.
 - 15) A.Karma and W.J.Rappel : Phys.Rev.E, 57 (1998) , 4323.
 - 16) S.G.Kim, W.T.Kim and T.Suzuki : Phys.Rev.E, 60 (1999) , 7186.
 - 17) 水上英夫, 鈴木俊夫, 梅田高照 : 鉄と鋼, 77 (1991) , 1672.
 - 18) H.Mizukami, T.Suzuki, T.Umeda and W.Kurz : Mater. Sci.Eng., A173 (1993) , 363.
 - 19) H.Yasuda, T.Nagira, M.Yoshiya, A.Sugiyama, N.Nakatsuka, M.Kiire, M.Uesugi, K.Uesugi, K.Umetani and K.Kajiwara : Mater.Sci.Eng., 33 (2012) , 012036.
 - 20) S.G.Kim, W.T.Kim, P.-R.Cha, H.Y.Seo and J.T.Chio : NIMS Conference 2012, Tsukuba, (2012) , TS4-4.
 - 21) M.Ohno, S.Tsuchiya and K.Matsuura : Acta Mater., 59 (2011) , 5700.
- なお、以下に主な教科書と解説を示すので適宜参照されたい。
- 22) B.Chalmers : Principles of Solidification, John Wiley & Sons, New York, (1964)
(岡本平, 鈴木章訳 : 金属の凝固, 丸善 (1971))
 - 23) M.C.Flemings : Solidification Processing, McGraw-Hill Book Company, New York, (1974)
 - 24) W.Kurz and D.J.Fisher : Fundamentals of Solidification (Forth revised edition) , Trans Tech Publication, Aedermannsdorf, (1998)
 - 25) R.Trivedi and W.Kurz : Int.Mater.Rev., 39 (1994) , 49.
 - 26) W.J.Boettinger, S.R.Coriell, A.L.Greer, A.Karma, W.Kurz, M.Rappaz and R.Trivedi : Acta Mater., 48 (2000) , 43.
 - 27) M.Ode, S.G.Kim and T.Suzuki : ISIJ Int., 41 (2001) , 1076.
 - 28) W.J.Boettinger, J.A.Warren, C.Beckermann and A.Karma : Ann.Rev.Mater.Sci., 32 (2002) , 163.

(2014年3月28日受付)