

□第185回春季講演大会学術功績賞受賞記念 特別講演(2023年3月9日)

鉄鋼材料の凝固に関する実証的研究

Empirical Research on Solidification in Steels

京都大学 安田秀幸 大学院工学研究科 Hideyuki Yasuda 教授



*脚注に略歴

_], はじめに

凝固後の組織(凝固組織)の観察から凝固現象を科学的に 解明する。このアプローチは、鉄鋼に限らず金属材料の凝固 現象の学理構築から凝固プロセスの開発において、多くの成 果を挙げてきた。一方、融液を室温まで冷却する過程におい て凝固に加えてフェライト (δ , α)、オーステナイト (γ) の同素変態が起こる鋼では凝固の痕跡が消失しているケース もあり、鋳型内の凝固現象をすべて把握することは困難であ る。そのため、多角的な探求が求められてきた。金属材料の 鋳造・凝固過程(湯流れ、組織形成、欠陥形成)を直接観察す る必然性と重要性は、私が助手として凝固の研究を始める機 会を与えていただいた故大中逸雄先生が日頃から口にされて いた。この見識が私にとって凝固現象の時間分解その場観察 の原点である。また、2000年ごろから高輝度の硬X線を利用 できる第3世代放射光施設SPring-8の供用が開始されたこと が大きな後押しになった。このたび、栄誉ある学術功績賞の 受賞に至ったが、まずは感謝とともに研究の原点を述べさせ ていただいた。

日本鉄鋼協会産発プロジェクト展開鉄鋼研究は、鋼の観察 を着手した初期段階で大きな推進力となった。改めて申請書 を読み返すと鋼のデンドライト成長を観察することが技術的 目標に設定されており、「包晶」の言葉はほとんど登場しな い。デンドライトの観察だけでも面前に多くの課題があり、 液相、δ相、γ相の三相が出現する包晶凝固の観察に私自身 が展望も自信も持てなかったことが伺えた。時間分解トモ グラフィー (4D-CT) に至っては海外研究者からの照会に対 して"Absolutely impossible"と回答していた。結果的に嘘に なったことでご容赦いただきたいが、幸いにも予測は大きく

外れた。これは、大阪大学・京都大学の研究室スタッフ、大学 院生・学部学生をはじめとした共同研究者の努力の結実であ る。共同研究者の皆様に感謝申し上げるとともに、これまで にご支援をいただきました企業・団体に深くお礼申し上げる。 本稿では、まず放射光を用いた観察手法を簡単に紹介し、 鋼の 「包晶 | 凝固の観察結果を中心に紹介する。



Fig.1は鉄鋼材料に関係する元素の質量吸収係数とX線エ ネルギーの関係である¹⁾。鋼ではFeに比べて吸収係数の差 が大きい溶質元素C, Al, Siの濃度は比較的低く、Cr, Mn,





¹⁹⁹¹年に京都大学金属加工学学専攻博士後期課程を修了し工学博士を取得した。同年に大阪大学材料開発工学科助手、1997年に大阪大学材料 開発工学科助教授、2004年に大阪大学知能・機能創成工学専攻教授、2013年に京都大学材料工学専攻教授に就任し、現在に至る。

Niが比較的高濃度の鋼種であってもFeとの吸収係数の差も わずかであるため、X線吸収イメージングは容易ではなかっ た。Fe-Si合金のセル成長を観察した先駆的研究では、ブラッ グ回折したX線ビームを後方で観察するトポグラフィーが用 いられた²⁾。SPring-8の高輝度・高平行度の硬X線領域の単 色光を前提にした装置・試料保持手法の開発により、鋼の凝 固現象を観察できる吸収イメージングが実現した³⁾。現状で は、X線透過イメージング(二次元観察)、トモグラフィー(三 次元観察)による鋼の凝固現象の観察が可能になっている。

Fig.2 (a) は、透過像用とX線回折 (XRD) 用の複数のビームモニタを設置した透過X線イメージングのセットアップである。ピクセルサイズ2µm×2µm~6µm×6µm、フレームレート1~60 fpsで透過像を撮影し、同時にXRD 測定も行い、デンドライト成長、∂-γ変態などの動的観察ができる。さらに、吸収イメージングと蛍光X線分析を組み合わせて、固液界面を挟んだ固相と液相のEDS分析から溶質の分配係数を測定している⁴⁶⁾。また、観察試料を移動させるステージと荷重測定用のロードセルが設置されており、鋼の固液共存域における変形の動的観察⁷¹⁰⁾も行われている。

Fig.2 (b) は、4D-CT/XRDのセットアップ例である。吸収

係数が比較的大きい鋼などの3d遷移金属合金のデンドライ ト成長の観察には課題はあるが、新たな画像処理手法と組み 合わせて実現している^{11,12)}。また、4D-CTのセットアップは XRDでも多くの利点がある。例えば、40 keV前後の単色光を 用いたXRDでは、試料が360°回転する間にほぼすべての低 指数面の回折を4回検出できるので、結晶方位分布の時間変 化を測定したり、3DXRDにより試料内の各結晶粒の方位を 決定できたり¹³⁾、測定の対象は拡大している。4D-CTの再構 成像では、試料は数100万ボクセルから構成されるので、わ ずかな体積変化の検出可能であり、膨張係数などの物性測定 にも応用できる¹⁴⁾。液相と固相の熱膨張や相変態による体積 変化に関する物性値が不明な場合も多く、凝固シェルの変形 など凝固現象の定量的議論に欠かせないデータとなる。



3.1 δ-γ変態の形態

観察結果を紹介する前に包晶系における凝固と $\delta - \gamma$ 変態 を整理する^{15,16)}。Fig.3 (a) は、典型的な包晶凝固の様子であ る。Fe-C系の包晶反応において γ 相の成長は、 γ 相あるいは



(Online version in color.)

L-δ-γ三重点付近の液相を炭素が拡散する過程に律速される¹⁷⁾。結晶学的な観点から見ると、この形態はγ相の連続的 な成長により特徴付けられる。本稿では、この凝固形態を拡 散律速の包晶凝固、あるいは単に包晶凝固と呼ばせていただ く。正直なところ、鋼の凝固現象を実際に見るまで、まった く疑いもなくステレオタイプで拡散律速の包晶凝固を受け入 れてきた。

その場観察により明らかになった形態がFig.3 (b) である。 便宜的にマッシブ的変態と呼ぶが、その特徴は $\partial - \gamma$ 変態に おいて単一 ∂ 粒内に多数の γ 粒が形成し、結晶学的に γ 相の 不連続成長(固相変態)として特徴付けられる^{16,18,19}。Fig.3 (b) 左のように定常的にマッシブ的変態が ∂ 相と液相の共 存領域で進行すると、三相の配置は基本的に包晶凝固と同じ であり、包晶凝固とマッシブ的変態の相違点はγ粒の連続性 になる。一方、Fig.3 (b) 右のように包晶温度以下に過冷し た∂相と液相の共存状態でマッシブ的変態が起こると、γ粒 組織の形成や凝固シェルに生じるひずみ・ひずみ速度は、包 晶凝固を前提にした場合に比べて顕著な相違が生じる。本稿 では、その場観察に基づいて包晶の系鋼の鋳造プロセスでは マッシブ的変態が起こることを説明する。

3.2 過冷したδ相のマッシブ的変態(非定常)

Fig.4は、0.45%C鋼において δ 相のデンドライト凝固と マッシブ的変態を観察した透過像である^{15,20)}。包晶温度では γ 相の核生成は起こらず、包晶温度からおよそ100 K冷却さ れたときにマッシブ的変態が起こり、 $\delta - \gamma$ 変態は1秒以内



Fig.3 Definition of transformation modes in Fe–C binary alloys^{15,16)}. (a) Diffusion-controlled peritectic transformation and (b) massive-like transformation. The former is defined as a crystallographically-continuous growth of the γ phase into the δ phase. The latter is defined as the multiple γ grain formation in a δ grain. The γ – liquid interface is partially indicated by red lines to compare the shape of the γ phase in the two modes. (Online version in color.)



Fig.4 Transmission images of a massive-like transformation from the δ to the γ phase in 0.45%C steel at 0.83 K/s ^{15,22,23}. X-ray energy was 21 keV.

に完了した。白い領域は残留液相の γ 凝固に伴う体積収縮に よりデンドライトアーム間にできた溝であり、黒い斑点はブ ラッグ反射が起こった領域である。多数の黒い点は微細な γ 粒が形成されたことを示している。 $\partial - \gamma$ 変態は平衡状態図 上で γ 単相の領域で起こったので、熱力学的には溶質無分配 の $\partial - \gamma$ 変態が許される。一方、拡散係数は大きい侵入型の 炭素の分配は速度論的に可能である。このような溶質分配の 条件を考慮したのが、マッシブ的変態の所以である。また、 Fe-C系だけでなく、Fe-Cr-Ni系でもマッシブ的変態は観察さ れており²¹⁾、Fe系合金に共通した $\partial - \gamma$ 変態の形態と言える かも知れない。

透過X線イメージングでは∂相が包晶温度からおよそ100 K 過冷することも頻繁に観察される。1gにも満たないその場 観察の試料であるため核生成のサイズ効果を考慮すべきでは あるが、∂相と液相の界面はγ相の良質な核生成サイトでな いこと、初期凝固領域では過冷した∂相のマッシブ的変態が 起こりえることは明らかである。

3.3 定常成長時におけるマッシブ的変態(定常)

非定常な初期凝固領域でマッシブ的変態が起こっても、そ の後は包晶凝固が進行するといったこだわりが私にもあった が、その場観察により包晶凝固は否定された。Fig.5は、0.3%C 鋼の一方向凝固 (50 μ m/s) における凝固組織である^{15,22,23)}。 80 sでは、 δ デンドライト背後の γ 相領域で微細な γ 粒の形成 を示す多数の黒い斑点があり、ビームラインの特性も考慮した XRDの解析でも微細粒が形成していると結論づけている。さ らに、拡散律速の包晶凝固からマッシブ的変態へ遷移する成長 速度はおよそ5 μ m/s (18 mm/h) であり、一般的な鋳造条件 において包晶凝固が起こる機会はまったくない。また、150 sに おいて微細な γ 粒の背後に粗大な γ 粒が観察され、マッシブ的 変態と γ 粒の異常な粗大化の関係も示唆されている。

 δ 相 (BCC)の拡散係数は γ 相 (FCC)に比べて大きいの で、凝固における組成的過冷の概念を用いて γ 相の成長を解 析できる^{15,22,23)}。Fig.6(a)のように平滑な $\delta - \gamma$ 界面が平衡溶 質分配で成長する、つまり Partition local equilibrium mode (P-LE)²⁴²⁶⁾として、 $\delta - \gamma$ 界面前方の濃度プロファイルを評 価した。Fig.6(b)は、Fe-1%Mn合金において γ 相が0.5 μ m/s (1.8 mm/h)で定常成長するときのMn濃度のプロファイル を状態図上にプロットしている。置換型元素Mnの拡散係 数は小さいため、 γ 成長界面近傍の δ 相領域に組成的過冷却 が形成している。つまり、 $\delta - \gamma$ 界面近傍での $\delta - \gamma$ 変態では Negligible-Partition Local Equilibrium mode (NP-LE)²⁴²⁶⁾ が許される。Fig.6(c)に示すように、侵入型元素Cでも5 μ m/s (18 mm/h)の成長速度ではNP-LEが許されることが示され



Fig.5 Transmission images of the massive-like transformation during unidirectional solidification in 0.3%C steel ^{22,23}. Pulling rate was 50 μ m/s. X-ray energy was 21 keV.

ている。したがって、一般的な鋳造条件ではマッシブ的変態 が起こる熱力学的条件は満たされている。さらに、δ-γ界面 が新たなγ相の核生成を連鎖的に引き起こすことが指摘さ れ^{18,19,27)}、速度論的にもマッシブ的変態を支持する結果であ る。以上より、X線イメージングによる実証結果に基づいて 現実の鋳造プロセスではマッシブ的変態が起こっているとの



Fig.6 (a) Schematic illustration of the γ growth with a planar interface into the δ phase, (b) Solute profile of manganese in δ phase ahead of growing γ interface, plotted on Fe– Mn binary system phase diagram and (c) solute profiles of carbon in δ phase ahead of growing γ interface, plotted on Fe–C binary system phase diagram ^{22,23}.(Online version in color.)

結論に至る。

3.4 マッシブ的変態の組織形成への寄与

マッシブ的変態が凝固組織およびその後の組織形成に影響 する例として、包晶温度から20K過冷した∂相と液相が共存 した0.45%C鋼のマッシブ的変態とその後の組織形成をFig.7 に示す^{15,16)}。355 sはマッシブ的変態直後の組織であるが、 ∂デンドライトアームであった領域に矢印で示すように多数 のγ粒界が観察された。また、345 sと比べてデンドライト形 状が変化しているのは、∂-γ変態がトリガとなってγ凝固が 起こったためである。γ粒界が1 µm/sオーダで移動する様 子も観察されてγ粒が粗大化した。さらにγ粒界に形成した 液膜により、旧∂相のデンドライトアームが溶断することも 明らかになった。鉄鋼材料に特有の分岐柱状晶²⁸⁾は、マッシ ブ的変態による溶断が寄与している可能性もある。

3.5 組織・欠陥形成機構の解明

γ粒組織や鋳造欠陥の形成へのマッシブ的変態の寄与を明 らかにするため、時間分解その場観察手法の質的転換を図っ ている。いわば、「見えた」から「測った」への展開である。先 に述べたように4D-CT/XRDでは試料に存在するとほんどの 低指数面を検出可能であり、δ相とγ相の結晶方位関係やγ 粒間の方位関係などの測定が試みられている。Fig.8はマッ シブ的変態により形成したγ粒の(111)面法線間の角度分布 の測定を試みた結果である²⁹⁾。上部には _{γ1}- _{γ2}, _{γ1}- _{γ3}はそれ ぞれ双晶関係にある場合の(111) 面法線間の角度分布を示 している。マッシブ的変態直後でもランダムな分布(青線) から逸脱しており、γ粒間には高い頻度で双晶関係があるこ とが分かる。さらに600 s後には粗大化により y粒間の結晶 方位の相関がより強くなっている。このような高い頻度の双 晶は、δ相からγ相へのマッシブ的変態においてマルテンサ イト変態におけるバリアント関係に類似した選択機構が働い ていることを示唆している。4D-CT/XRDなどの定量的な時 間分解その場観察は、マッシブ的変態におけるγ粒形成機構 の解明やその制御手法の開発に役立つと期待している。

亜包晶鋼の割れに関連する不均一凝固とマッシブ的変態 の関係についても初期段階の検討が始まっている。初期凝 固領域において、Fig.4で示したような過冷した∂相と液相 共存状態でマッシブ的変態が起こる場合について凝固シェ ルに生じるひずみと炭素濃度の関係をモデル化すると、実質 的なひずみの炭素濃度依存性が鋭敏になり、亜包晶組成でひ ずみが最大になる可能性が示唆されている^{30,31)}。マッシブ的 変態と現実に鋳造欠陥の形成の間を埋める学理の構築を目 指したい。



Fig.7 Fragmentation of γ grains induced by massive-like $\delta - \gamma$ transformation in 0.45C steel (0.45C, 0.6Mn, 0.3Si in mass%)¹⁶. (Online version in color.)



Fig.8 Angle between normal vectors of (111) planes of the γ grains produced through the massive-like transformation. Grains γ_1 - γ_2 and γ_1 - γ_3 have the (111) twin relationship, respectively. (Online version in color.)

4 おわりに

X線イメージングを用いた時間分解その場観察の結果に基 づいた鋼の凝固過程におけるδ-γ変態を中心に述べさせて いただいた。その場観察に着手した当時、研究ターゲットと して凝固過程におけるδ-γ変態に注力していた訳ではない。 しかし、研究を進めるにつれて本稿でマッシブ的変態と呼ば せていただいた∂-γ変態が、γ粒の粗大化や亜包晶の不均一 凝固と関連している可能性があり、基礎と応用を結ぶ学理構 築が重要との考えに至った。また、鋼以外の包晶系でもいわ ゆる包晶凝固が起こっていないことも指摘されており³²³⁴、 より一般性のある多相凝固の学理構築も期待している。依然 としてブラックボックス領域がある凝固現象に対して時間分 解その場観察など実証データに基づいた研究の重要性を確信 している。今後も及ばすながら凝固に関する科学・技術の発 展に少しでも貢献したい所存ですので、皆様からの叱咤激励 をお願い申し上げます。

参考文献

- S.M. Seltzer : Rad. Res., 136 (1993). https://doi.org/ 10.2307/3578607
- 2) T.Matsumiya, W.Yamada, T.Ohashi and O.Nittono : Metall. Trans. A, 18 (1987), 723. https://doi.org/ 10.1007/BF02649491
- 3) H.Yasuda, T.Nagira, M.Yoshiya, N.Nakatsuka,
 A.Sugiyama, K.Uesugi and K.Umetani : ISIJ Int., 51 (2011), 402. https://doi.org/10.2355/isijinternational. 51.402
- 4)上部伊織,道原健人,森下浩平,柳楽知也,安田秀幸:鉄 と鋼,103 (2017),678. https://doi.org/10.2355/ tetsutohagane.TETSU-2017-077
- 5) Y.Kobayashi, H.Todoroki, K.Nakano, T.Narumi and H.Yasuda : ISIJ Int., 61 (2021), 1879. https://doi. org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-775
- 6) Y.Kobayashi, K.Dobara, H.Todoroki, C.Nam,

K.Morishita and H.Yasuda : ISIJ Int., 60 (2020), 276. https://doi.org/10.2355/isijinternational. ISIJINT-2019-444

- 7) K.M.Kareh, C.O'Sullivan, T.Nagira, H.Yasuda and
 C.M.Gourlay : Acta Mater., 125 (2017), 187. https:// doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.066
- 8) C.M.Gourlay, C.O'Sullivan, J.Fonseca, L.Yuan,
 K.M.Kareh, T.Nagira and H.Yasuda : JOM, 66 (2014),
 1415. https://doi.org/10.1007/s11837-014-1029-5
- 9) J.Fonseca, C.O'Sullivan, T.Nagira, H.Yasuda and C.M.Gourlay : Acta Mater., 61 (2013), 4169. https:// doi.org/10.1016/j.actamat.2013.03.043
- 10) T.Nagira, C.M.Gourlay, A.Sugiyama, M.Uesugi, Y.Kanzawa, M.Yoshiya, K.Uesugi, K.Umetani and H.Yasuda : Scr. Mater., 64 (2011), 1129. https://doi. org/10.1016/j.scriptamat.2011.03.009
- 11) H.Yasuda, T.Kawarasaki, Y.Tomiyori, Y.Kato and K.Morishita : IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 529 (2019), 012023. https://doi.org/10.1088/1757-899X/ 529/1/012023
- 12) K. Nakano, T. Narumi, K. Morishita and H. Yasuda : Mater. Trans., 61 (2020), 596. https://doi.org/10.2320/ matertrans.MT-MK2019006
- 13) T.Narumi, T.Nakata, R.Kobayashi and H.Yasuda : ISIJ Int., 61 (2021), 1567. https://doi.org/10.2355/ isijinternational.ISIJINT-2020-650
- 14) H.Yasuda, T.Hashimoto, N.Sei, K.Morishita and M.Yoshiya : IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 529 (2019), 012013. https://doi.org/10.1088/1757-899X/ 529/1/012013
- 15) H. Yasuda, K. Morishita, M. Yoshiya and T. Narumi : ISIJ Int., 60 (2020), 2755. https://doi.org/10.2355/ isijinternational.ISIJINT-2020-486
- 16) H. Yasuda, K. Morishita, N. Nakatsuka, T. Nishimura, M. Yoshiya, A. Sugiyama, K. Uesugi and A. Takeuchi : Nat. Comm., 10 (2019), 3183. https://doi.org/10.1038/ s41467-019-11079-y
- 17) H. Fredriksson and T. Nylén : Metal Science, 16 (1982), 283. https://doi.org/10.1179/030634582790427370
- 18) M. Yoshiya, M. Watanabe, K. Nakajima, N. Ueshima,
 K. Hashimoto, T. Nagira and H. Yasuda : Mater. Trans.,
 56 (2015), 1467. https://doi.org/10.2320/matertrans.
 MA201569
- M. Yoshiya, K. Nakajima, M. Watanabe, N. Ueshima, T. Nagira and H. Yasuda : Mater. Trans., 56 (2015),

1461. https://doi.org/10.2320/matertrans.MA201568

- 20) H. Yasuda, T. Nagira, M. Yoshiya, M. Uesugi, N. Nakatsuka, M. Kiire, A. Sugiyama, K. Uesugi and K. Umetani : IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 27 (2011), 012084. https:// doi.org/10.1088/1757-899X/27/1/012084
- 21) 西村友宏,松林領汰,森下浩平,吉矢真人,柳樂知也, 安田秀幸:鉄と鋼,107 (2021),558. https://doi.org/ 10.2355/tetsutohagane.TETSU-2021-020
- 西村友宏,森下浩平,吉矢真人,柳楽知也,安田秀幸:鉄 と鋼,105 (2019),290. https://doi.org/10.2355/ tetsutohagane.TETSU-2018-145
- 23) T.Nishimura, K.Morishita, M.Yoshiya, T.Nagira and H.Yasuda : ISIJ Int., 60 (2020), 930. https://doi. org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-636
- 24) D.E. Coates : Metall. Trans., 4 (1973), 1077. https:// doi.org/10.1007/bf02645611
- 25) D.E. Coates : Metall. Trans., 4 (1973), 2313. https:// doi.org/10.1007/bf02669370
- 26) M.Enomoto and H.I.Aaronson : Metall. Trans. A, 17 (1986), 1385. https://doi.org/10.1007/bf02650120
- 27) M.Yoshiya, M.Sato, M.Watanabe, K.Nakajima, T.Yokoi, N.Ueshima, T.Nagira and H.Yasuda : IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 84 (2015), 012049. https:// doi.org/10.1088/1757-899X/84/1/012049
- 28) H.Fredriksson and A.Olsson : Mater. Sci. Technol., 2 (1986), 508. https://doi.org/10.1179/mst.1986.2.5.508
- 29) S. Tsuji, T. Nanri, T. Narumi, R. Katsube and H. Yasuda : IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 1274 (2023), 012055. https://doi.org/10.1088/1757-899x/1274/1/012055
- 30) 安田秀幸, 鳴海大翔, 勝部涼司: 材料とプロセス, 35 (2022), 530, CD-ROM.
- 31) H. Yasuda, T. Narumi, R. Katsube and Y. Nanri : IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 1281 (2023). https://doi. org/10.1088/1757-899x/1281/1/012032
- 32) T.Nishimura, H.Ishida and H.Yasuda : ISIJ Int., 61 (2021), 1872. https://doi.org/10.2355/isijinternational. ISIJINT-2020-764
- 33) S.U.Mehreen, K.Nogita, S.D.McDonald, H.Yasuda and D.H.StJohn : Acta Mater., 220 (2021), 117295. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117295
- 34) S.U.Mehreen, K.Nogita, S.McDonald, H.Yasuda and D.StJohn : J. Alloys Comp., 766 (2018), 1003. https:// doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.251

(2023年4月27日受付)

586