鋼の凝固時核生成現象と その材質制御への応用について

大橋 徹郎* 為 広 博** 高橋 学***

1. はじめに

1970年代初頭に大断面スラブ用の連続鋳造技術が我が国鉄鋼業に導入されて以来、その適用率は急速に拡大し、鉄鋼生産性の向上に大きく寄与してきた。現在は、更に薄スラブ連続鋳造やストリップキャスターへの展開が図られ、凝固-圧延工程を包含したプロセス技術および、その基盤となるメタラジーは飛躍的に変化しつつある。本稿では、凝固初期現象と、それと密接な関連を持つ加工熱処理による組織形成に関する最近の研究動向について述べる。連続鋳造工程における凝固現象の解析から、凝固の初期現象が最終的な凝固組織の形成を決定する上で重要な役割を果たすことが明確となつつある。特に、溶鋼中に分散した酸化物などが凝固時の不均質核生成サイトとして働き、均質核生成の場合に比べて小さな過冷度で凝固が開始することが確認され、この時核生成に必要な臨界過冷度の大きさは、サイトとなる酸化物などの不純物粒子の種類によって異なり、これらの酸化物と初晶との界面の結晶格子整合性が重要な役割を果たすことが確認されている。

このような分散した不純物粒子上の不均質核生成現象は、固体中でも同様に観察される。鋼の固体中に分散した酸化物上へのフェライト核生成が溶接金属中で確認されて以来、この現象を積極的に利用することで、加工熱処理に頼らない組織微細化による鋼材の靱性向上などに利用されてきている。この現象(一般にオキサイドメタラジーと通称されている)は、熱力学および動力学から予想されるフェライト変態制御

元素の欠乏層の存在や、酸化物上に生成したVNなどの析出物と変態フェライトが高い結晶格子整合性を持つことに起因し、溶鋼における酸化物上の不均質凝固核生成との類似性から容易に理解することができる。今後、連続鋳造-熱延、冷却工程での加工熱処理時に起こる基礎現象の理解と一般化、定量化を一層進めると同時に、これらを積極的に利用して最終鉄鋼製品の材質を自在に制御することが益々重要になるものと考えられる。

2. 鋼の連続鋳造技術と材質制御の動向

鋼板用の大断面スラブ連続鋳造技術は広く一般化され、粗鋼生産量に占める連铸化比率は1980年代に既に90%を越えるに至っている。この間、その設備仕様は基本的には変わらず、200~250 mm厚の鋳片を鋳造する為のプロセスが主流であった。この為、鋳片は一端冷却された後、後工程の圧延工程にて、再加熱をへて圧延されているのが現状である。勿論、熱片のまま効率的に搬送されて、部分再加熱や再加熱省略(CC-DR プロセス)圧延技術も適用されているが、基本的な設備仕様は上述の通りである。

1990年代に至り、更なる省エネルギーや圧延負荷軽減の要請が強まる中で、図1に示すように、新たな連続鋳造技術開発が積極的に展開されつつある。すなわち、薄スラブ連続鋳造法とストリップキャスティング(双ロール)法である。

前者は、鋳造中のインライン圧延を付加するケースも含め、50 mm厚前後の鋳片を鋳造するもので、できる限り熱間圧延工程と直結させつつ圧延工程の負荷軽減を図るものであ

* 新日本製鐵株式会社技術開発本部鉄鋼研究所長(〒293 富津市新富20-1)

** 新日本製鐵株式会社技術開発本部鉄鋼研究所鋼材第二研究部主幹研究員

*** 新日本製鐵株式会社技術開発本部鉄鋼研究所部長代理

Heterogeneous Nucleation During Solidification and Solid-Solid Phase Transformation in Steels; Tetsuro Ohashi, Hiroshi Tamehiro, Manabu Takahashi(Steel Research Laboratories, Technical Development Bureau, Nippon Steel Corporation, Futtsu)

Keywords: heterogeneous nucleation, disregistry, solidification, phase transformation, oxide particle, nucleation

1996年9月3日受理

図1 従来の連続鋳造工程と薄スラブ連続鋳造工程，ストリップキャスト工程の比較。

精錬効果	材質に及ぼす効果	波及効果
酸化物系介在物の減少，微細化および組成制御	介在物性 UST 欠陥の絶滅 表面疵の減少	工程簡略化 表面手入れの簡略化
硫化物系介在物の減少，微細化	粒内フェライト核生成による組織微細化	Alloy Element の節減 熱処理の簡略化
低 P，低 N 化	衝撃特性の向上 衝撃値の L, C 差縮小 (厚板) 疲労強度の向上 曲げ加工性向上 溶接性の向上	低温圧延化，表面疵の減少 構造物の安全性向上 Hot 圧延 Direct 圧延化 構造物の信頼性向上 構造物の安全性向上と施工の簡略化

図2 精錬効果が最終的な鋼材の材質に及ぼす影響⁽⁴⁾。

る⁽¹⁾⁽²⁾。これに対して後者は熱間圧延工程を完全に省略するものであり，換言すれば鋳造と圧延とが一体化した究極の鋳造プロセスと呼べるものである⁽³⁾。生産性や適用品種などの課題はあるものの，次世代へ向けての新たな連続鋳造技術開発の幕開けと言っても過言ではない。これらの新連続鋳造技術は単に設備開発の観点のみではなく，本稿で述べる凝固過程と材質制御加工熱処理過程の直結または同期を伴い，メタラジー分野にもインパクトを与え，新たなブレークスルーを引き起こす可能性を秘めたプロセス技術と言えよう。

さて，鋼材の材料特性は精錬における成分調整と凝固時の凝固組織，偏析，晶出物，析出物の状態を受けて，後工程での加熱，圧延，冷却などとの組合せによって多様に変化する。強度，靱性などの材料の機械的性質は構造敏感であるので，鋼材の平均的な状態のみでなく，局所的な状態に左右されることが多い。この鋼材の局所的な不均一性の起源の多くは凝固過程にある。通常の場合，凝固過程で生じた不均一性

の多くは，後工程で完全に解消することは困難であり，必然的に凝固制御技術は材料開発にとって基本的な前提条件となる。以下に，凝固現象と材料品質の関連性について2, 3の例を示す。

鋼材の主要特性である強度，靱性などは鋼の成分と後工程プロセスとの組合せによって得られている。しかし，不純成分として存在する O, S, P, N などは，酸化物，硫化物の形または固溶状態で材質の劣化を招くので，これらの減少，化合物粒子の微細化が重要視される。この関係を図2に示す⁽⁴⁾。材質の改善にあたっては，単にこれらの不純物を低減する努力ばかりでなく，マイクロアロイの添加によって不純物の無害化，更にはそれらを積極的に利用する中で逆に鋼材材質を飛躍的に向上させる技術(オキサイドメタラジー)の出現により，鋼材の材質に及ぼす製鋼段階，特に鋳造段階の役割が大きく変わりつつあると言える。特に上述したような，今後の新たな圧延直結型の連続鋳造プロセスの登場は，益々その必要性を加速しつつあると言えよう。

3. 凝固過程における核生成現象

凝固組織形成の基本は，核生成成長であり，その平衡論，速度論は単に凝固組織としての等軸晶の多寡や凝固結晶粒の微細化程度を決定するのみならず，後の固相変態時の結晶粒径にも影響を及ぼす。この核生成成長に基づく，凝固組織形成の概念を図3に示す。金属の凝固の第1段階は核生成であり，この核生成挙動がその後の結晶成長，凝固組織形成に大きな影響を及ぼす。核生成の理論的取り扱い，Volmer and Weber⁽⁵⁾，Becker and Döring⁽⁶⁾，Hollomon and Turnbull⁽⁷⁾らの先駆的研究に始まる。これらの核生成理論は，主として蒸気からの液滴核生成を統計熱力学的に取り扱ったものであるが，金属凝固などの固体結晶核生成にも適用可能と考えられており，現在でも広く一般に用いられている。

すなわち単位時間，単位体積中の均質核生成頻度 $I(\text{hom})$

図3 凝固組織の形成過程。

は次式で与えられる.

$$I(\text{hom}) = N_0 \cdot \frac{kT}{h} \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_A}{kT} \right] \cdot \exp \left[-\frac{16\pi\sigma_{\text{SL}}^3 \cdot T_0^2}{3k \cdot \Delta T^2 \cdot H_S^2 \cdot T} \right] \quad (1)$$

ここで, N_0 : 溶鉄単位体積中の鉄原子数, k : ボルツマン定数, h : プランク定数, T : 過冷却温度, ΔG_A : 晶出の活性化エネルギー, ΔT : 過冷却度, H_S : 凝固潜熱, σ_{SL} : 固液界面エネルギー, T_0 : 平衡凝固温度である.

これに対して不均質核生成頻度 $I(\text{het})$ は, 平滑な触媒物質上に球状カップ状の結晶核が生成すると仮定して, 次式で与えられる.

$$I(\text{het}) = N_S \cdot S_0 \cdot \frac{kT}{h} \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_A}{kT} \right] \times \exp \left[-\frac{16\pi \cdot f(\theta) \cdot \sigma_{\text{SL}}^3 \cdot T_0^2}{3k \cdot \Delta T^2 \cdot H_S^2 \cdot T} \right] \quad (2)$$

ここで N_S : 触媒物質の単位面積と接触する溶鉄の原子数, S_0 : 溶鉄単位体積あたりの触媒物質の表面積, $f(\theta)$: 平衡角函数である.

なお, $f(\theta)$ は式 (3), (4) で与えられる.

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (3)$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{LC}} - \sigma_{\text{SC}}}{\sigma_{\text{SL}}} \quad (4)$$

ここで, σ_{LC} : 溶鉄と触媒物質との界面張力, σ_{SC} : 固体鉄と媒体の界面張力, σ_{SL} : 溶鉄と固体鉄との界面張力.

式 (1), (2) ともにある過冷却度になると急激に I が大になる函数で, その過冷却度が臨界過冷却度となる. 核生成能が大きいということは, 臨界過冷却度が小さく, したがって平衡接触角 (θ) が小さくなることである.

溶鉄中での各種酸化物の核生成能の大小関係は, これらの酸化物と固体鉄との間の界面エネルギーにより説明しうることがわかったが, この界面エネルギーを支配する因子については, 核生成物質の化学的性質⁽⁸⁾, 表面のトポグラフィ⁽⁹⁾, 触媒物質と結晶核との間の静電位⁽¹⁰⁾, および, これらの界面における二相間の格子歪あるいは disregistry などの因子が考えられている. これらの因子のうち, 前三者は簡単には定量化できず, 不均質核生成への正確な寄与はいまだに求められていないのが現状である. 一方, 核生成触媒と結晶核間の格子の disregistry に関しては, Turnbull and Vonnegut⁽¹¹⁾ により理論的に述べられており, また Bramfitt⁽¹²⁾ は鋼を対象に20種類の炭化物と窒化物の過冷却度を測定し, 不均質核生成に効果のあった TiN, SiC, ZrN, ZrC, WC の6種類の化合物の過冷却度を disregistry の面から検討し, Turnbull and Vonnegut の理論式の妥当性を確認しつつ, 結晶型が異なる物質にも適用する為に, 両相の格子配列間に生ずる角度差も考慮し, 次のような修正式を提案している.

$$\delta_{(hkl)_s}^{(hkl)_n} = \sum_{i=1}^3 \frac{|(d[uvw]_s^i \cos \theta_1) - d[uvw]_n^i|}{d[uvw]_n^i} \times 100 \quad (5)$$

ここで, $(hkl)_s$ = 核生成触媒の低次指数面, $[uvw]_s$ = $(hkl)_s$ 面の低次指数方向, $(hkl)_n$ = 核生成鉄の低次指数面, $[uvw]_n$ = $(hkl)_n$ 面の低次指数方向, $d[uvw]_n$ = $[uvw]_n$ に沿う原子間距離 $d[uvw]_s$ = $[uvw]_s$ に沿う原子間距離, θ_1 = $[uvw]_s$ と $[uvw]_n$ 間の角度である. この式を Turnbull-Vonnegut の “Linear disregistry” に対して, Bramfitt は “Planar disregistry” と称した.

他方, 酸化物については著者らが静的過冷法により研究し, $(\text{REM})_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , SiO_2 , および MnO の核生成能を上記 Planar disregistry により考察し良好な結果を得ている⁽¹³⁾. これら酸化物と δ 鉄の格子関係は図4に示す通りであり,

図4 Ce_2O_3 の (0001) 面, MnO の (111) 面, Al_2O_3 の (0001) 面と δ フェライトの (111) 面との結晶格子関係⁽¹³⁾. 図中の δ は Planar disregistry を示す.

図5 不純物粒子と δ フェライトとの結晶不整合度 (Planar disregistry) と凝固開始に必要な臨界過冷却度との関係⁽¹³⁾.

disregistry と凝固核生成能(不均質核生成能の臨界過冷度)の関係を図5に示すように得ている。またこれらの結果の応用として、鋼の連続 casting 時に REM を添加することにより、凝固組織が微細化することも確認されている⁽¹⁴⁾。

さらに最近、Mizoguchi らは、Fe-C-Si 系鉄粒をスラグ中に分散させた静的過冷法により、893 K の最大臨界過冷度を観察している⁽¹⁵⁾。このとき、オーステナイトの核生成は初相にグラファイトを含む場合に大きく加速されるのに対して、その逆のグラファイトの核生成は初相におけるオーステナイトの有無に影響されないことを指摘している。これは、オーステナイトとグラファイトの Planar disregistry が 4.55% と小さいことだけでは説明できず、核生成サイトとして働く分散粒子/液相間の界面エネルギーと析出相/液相の界面エネルギーの大小関係も更に重要な役割を演じていると推定されている。

また、初期凝固現象の実験的アプローチも着実に進展しており、核生成の新たなコンセプト作りへの期待は深まっている。すなわち、例えば核生成の挙動の非接触かつ高時間分解能の測定がなされ⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾、核生成成長の定量的解析を可能としており、凝固条件(冷却速度、雰囲気)と過冷度の関係⁽¹⁷⁾や、核生成成長理論に基づく凝固組織全般の生成過程などの解析がなされている⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。

以上、凝固時の核生成現象の概要について述べたが、既に触れたように核生成現象そのものは現在も依然として式(1)、(2)に示される古典的核生成理論をベースとして理解されており、これが現実の結晶体の核生成メカニズムを正確に表現しているとは言い難く、特に核生成支配因子である異相間の界面エネルギーについてはあくまで包括的な概念理解に止まっており、この分野の更なる理論的かつ実証的発展が強く望まれている。

4. 固体中の相変態におけるオキサイドメタラジー

ここでは、前章までに紹介した分散粒子上の不均質凝固核

生成と類似の現象として理解することができる固体中における不均質変態核生成現象について述べる。

固相における相変態を考えると、例えばオーステナイトからフェライトへの変態では一般的に不均質核生成が観察される。このときの核生成サイトは、オーステナイト域での加工の有無によって異なり、オーステナイト域での加工がある場合には、制御圧延の効果として良く知られているように、旧オーステナイト粒界とともに、オーステナイト粒内の变形帯や粒界近傍の高転位密度領域なども核生成サイトとして働く。一方、無加工のオーステナイトからのフェライト変態においては、主な核生成サイトは旧オーステナイト粒界である。変態の駆動力と界面エネルギーによって異なるが、複数のオーステナイト粒の接触部から優先的に核生成することが知られている⁽²¹⁾。しかしながら、ある条件を満たした場合には粒内に分散した不純物粒子が核生成サイトとして作用することが発見され、特に加工による組織の微細化が困難な溶接熱影響部(Heat-Affected Zone, HAZ)や非調質鋼の組織微細化などに有効な手段として利用されるようになった。

溶接金属においては、 γ 粒内に微細なアシキュラーフェライト(以後、粒内変態フェライト, Intragranular Ferrite; IGF と呼ぶ)が生成し、良好な低温靱性が得られることが知られている。IGF の生成には酸化物が重要な役割を担っているものと予想されていたが、1970年代後半、Ti-B 系溶接金属において Ti 酸化物(TiO)を核として生成した IGF が直接的に観察された⁽²²⁾。実際の溶接金属のミクロ組織の例を図6に示した⁽²³⁾。図6(a)は溶接金属の微細な IGF 組織であり、図6(b)はこの溶接金属を溶融熱サイクル試験し、溶解・凝固後冷却途中の 888 K から急冷して得られたミクロ組織である。特に図6(b)では、針状の IGF が Ti 酸化物を核として放射状に生成していることがわかる。

厚鋼板の製造においては、制御圧延や加速冷却などの TMCP(Thermomechanical Control Process)技術が発達し、鋼そのものの材質(例えば低温靱性など)は飛躍的に向上したが、溶接時に高温に再加熱される HAZ では、オーステナイ

図6 Ti と酸素を含む溶接金属に見られる粒内変態フェライト(IGF)⁽²³⁾。(a) 溶接まま溶融金属部、(b) 同一成分の溶融熱サイクル試験中 898 K から急冷; Fe-0.09C-0.3Si-1.4Mn-0.02Ti-0.014Al-0.003N-0.022O(質量%)。

ト粒は著しく粗大化し TMCP によって造り込まれた微細なマイクロ組織は完全に壊されるために、TMCP の恩恵を受けることはできなかった。しかしながら、溶接金属では多量の酸素供給と急冷凝固のために、Ti などの酸化物粒子を微細分散させることが可能であり、この酸化物を核にしたフェライト変態進行の発見を契機に、IGF を HAZ 組織の微細化に活用しようとする研究が始まり、今日オキサイドメタラジーと呼ばれる新しい研究領域が開かれた⁽²⁴⁾⁻⁽²⁷⁾。

冷却中に起こる鋼の固相での相変態、析出は、単独の過程でなく一連の反応シーケンスの一部としてとらえるべきであり、その反応シーケンスの初期段階に酸化物の生成を位置づけることができる。したがって図 7⁽²⁴⁾に示すように、酸化物の組織、性状、サイズ、分布などを製鋼段階で制御することで最終的な鋼材のマイクロ組織・析出物を制御することが可能になると考えられる。

鋼中の粗大な介在物は、表面疵の発生、延靱性の劣化、疲労強度の低下など鋼材に悪影響を及ぼすが、微細に分散させた場合には鋼材の材質向上に積極的な効果をもたらす。例え

ば、酸化物粒子それ自体あるいは酸化物と硫化物、窒化物、炭化物との複合析出物は、室温や高温での変形時の転位との相互作用、結晶粒の成長抑制、IGF によるフェライト組織の微細化などを通じて、鋼の強度、低温靱性を向上させる。また、連続焼鈍における急冷後の過時効処理においては、酸化物が MnS 分布を決定し、これが Fe_3C の析出核となるため、C の scavenge による鋼の延性向上に寄与している。

このように酸化物を活用して鋼の材質を向上させた具体例の一つとして、溶接 HAZ における低温靱性の改善があげられる。

従来より HAZ 組織を微細化する方法として、Ti の窒化物 (TiN) を鋼中に微細分散させ、オーステナイト粒界のピンニング効果によって HAZ のオーステナイト粒成長を抑制し、その後の冷却によって得られる最終的なマイクロ組織を微細化する方法がよく知られている。しかしながら、溶接境界線 (Fusion Line) 近傍の高温に再加熱された HAZ では、TiN は粗大化もしくは溶解して、その効果がなくなり局所的な脆化域 (Local Brittle Zone, LBZ) を生じる。そこで、窒化物よりも高温で安定な Ti の酸化物を利用することによる HAZ 組織制御の研究が行われた。図 8 は Ti 酸化物を微細分散させた鋼 (TiO 鋼) を溶接再現熱サイクル試験の冷却途中の 873 K から急冷して得られたマイクロ組織の光学顕微鏡写真および電子顕微鏡写真である⁽²⁷⁾。針状の IGF が酸化物を核として放射状に生成している。このとき酸化物は Ti_2O_3 が優先析出核となりその上に MnS, TiN などが析出した複合析出物であることが確認されている。このような、酸化物上に生成した IGF の割合を増加させることで、HAZ 組織の微細化がはかられ、図 9 に示すように、低温靱性を著しく向上させることができる⁽²⁸⁾。TiN を利用した鋼と TiO を利用した鋼の HAZ 組織の違いを、図 10 に模式的に示した。TiN 鋼では上述の通り溶接境界線近傍の組織制御は期待できず、ほぼ同じ結晶方位にそろった上部ベイナイトからなる粗大な

図7 オキサイドメタラジー適用の考え方⁽²⁴⁾。

(b)

図8 Ti酸化物を分散させた鋼のHAZ再現熱サイクルの冷却途中873 Kから急冷により得られた粒内変態フェライト (IGF) の (a) 光学および (b) 透過電顕組織観察結果⁽²⁷⁾。

組織となる。これに対して TiO 鋼では、Ti 酸化物が溶接境界線近傍の高温に再加熱される領域でも化学的に安定であり、冷却中に IGF の核生成サイトとして働くために、溶接境界線近傍においても微細な組織を得ることができる。この TiO 鋼においても、Ti 酸化物とともに TiN が形成され、1623 K 以下に再加熱される HAZ のオーステナイト粒成長を抑制することで最終的な組織の微細化に役立っている。

酸化物を直接利用したものではないが、IGF を利用して靱性を改善したもう一つの例として熱間鍛造用非調質鋼があ

る。

図11は、V, N 添加量を変化させた 0.25% C 鋼を 1473 K に再加熱後、放冷したときに得られたマイクロ組織である⁽²⁹⁾。V と N が共存する場合にのみ、オーステナイト粒内からの塊状フェライトの生成が著しく促進され、電子顕微鏡観察によって、この場合の IGF が MnS 上に析出した VN を核として生成していることが確認された(図12⁽²⁹⁾)。

5. オキサイドメタラジの機構

鋼中の分散粒子上の核生成を積極的に利用するオキサイドメタラジの機構に関しても色々な視点から検討が加えられている。

前述した TiO 鋼の場合には、Ti 酸化物上に析出した MnS が重要な役割を演じると考えられている。酸化物上での MnS の成長は、母相であるオーステナイト中の Mn の拡散速度に支配されており、界面での熱力学的平衡を保つ局所平衡と元素の体拡散を仮定して MnS とオーステナイトマトリックスの界面近傍の元素濃度分布を計算すると図13が得られる⁽³⁰⁾。局所平衡状態では、オーステナイトマトリックス側の界面近くの Mn 濃度が平均 Mn 濃度よりも低くなり、マトリックス中に形成された Mn 濃度勾配によって MnS の拡散成長が進行する。このような Mn 濃度分布に対応した

図9 HAZ 靱性に及ぼす粒内変態フェライト (IGF) 面積率の影響⁽²⁸⁾。

図10 TiN 鋼と TiO 鋼における HAZ のマイクロ組織形成の概念図。

図12 V と N を添加した熱間鍛造用非調質鋼の粒内変態フェライト (IGF) の透過電顕観察結果⁽²⁹⁾。

図11 1473 K 加熱後放冷によって得られる熱間鍛造用非調質鋼のマイクロ組織に及ぼす V と N 添加の効果⁽²⁹⁾。

図13 Ti 酸化物上に析出した MnS とオーステナイトマトリックスの界面付近の元素濃度変化とそれに伴う A_3 変態点の変化の計算例⁽³⁰⁾.

図14 VN を核生成サイトとして変態した熱間鍛造用非調質鋼の粒内変態フェライト (IGF) と VN の方位関係⁽²⁹⁾.

鋼の A_3 変態点は、界面に近づくにつれて上昇し、その結果 MnS 近傍でフェライト変態が促進されると考えられるわけである。更に、この Mn 欠乏層内にフェライトと格子整合性の良い TiN が析出した場合には、フェライトの核生成時の界面エネルギーが下がり、よりフェライト生成が容易になるものと考えられる。

一方、熱間鍛造用非調質鋼における IGF 生成にはフェライトと析出物の界面エネルギーが重要な役割を果たしているようである。

図14に VN を核として生成した IGF と VN 間の方位関係の解析結果を示した。IGF とその核生成サイトである VN は Baker-Nutting の方位関係にあり⁽²⁹⁾、高い結晶格子整合性を示すことがわかる。凝固時の不均質核生成において述べたように、結晶格子整合性が高いほど核生成の界面エネルギーは低くなり、核生成しやすくなることから、熱間鍛造用非調質鋼における IGF の生成促進は、鋼中に微細に分散させた VN とフェライトの結晶格子整合性が高いことに起因すると考えられる。表1に析出相とオーステナイトおよびフェライトマトリックスとの結晶格子整合性を示す⁽³¹⁾。これらの析出物の中で、フェライトと最も整合性がよいのは VN

であり、TiN, V_4C_3 など良好な格子整合性を有することがわかる。

以上のような固相における不均質核生成の機構は上述の、①マトリックス中の拡散による分散粒子付近の変態駆動力の変化 (Mn 欠乏層)、②核生成サイトとなる分散粒子と析出相の結晶格子整合性に起因する核生成の界面エネルギー、以外にも、③分散粒子とマトリックスの熱膨張率の差によって生じる分散粒子付近の転位、歪エネルギーもしくは応力場、④分散粒子界面への元素偏析などが考えられる。また、界面エネルギーを決定する要因も結晶格子整合性以外に、3章で述べたように化学的、幾何学的もしくは電気的な要因が考えられる。固相中の変態、析出の不均質核生成についても、凝固

表1 オーステナイトマトリックス、フェライトマトリックスと析出相の結晶格子整合性⁽³¹⁾。表内の数字は(析出相の格子定数)/($\sqrt{2} \times$ マトリックスの格子定数)として求めた。(a, a_γ , a_α ; 析出相, オーステナイト, フェライトの格子定数 nm)。

析出相 (nm)	γ -Fe との整合性 $a/(\sqrt{2} \times a_\gamma)$	α -Fe との整合性 $a/(\sqrt{2} \times a_\alpha)$
α -MnS, $a=0.5224$	1.031	1.289
ZrS, $a=0.5250$	1.036	1.295
Zr(OS), $a=0.5697$	1.125	1.405
CaS, $a=0.5695$	1.124	1.405
$Cu_{1.8}S$, $a=0.557$	1.100	1.377
$M_{23}C_6$, $a=1.062$	2.097(1.048)	2.620(1.310)
VN, $a=0.4139$	0.817	1.021
TiN, $a=0.4244$	0.838	1.047
TiC, $a=0.4360$	0.861	1.076
V_4C_3 , $a=0.4160$	0.821	1.026

($a_\gamma=0.3585$ nm)

($a_\alpha=0.2866$ nm)

図15 最終的な鋼材の材質やミクロ組織を決定する反応のシーケンスの概念図。

の場合と同様に、定性的な説明はできるものの、機構の完全な理解までには更に集中的な研究が必要であろう。

以上述べてきたように、鋼材の最終的なマイクロ組織や材質は凝固から冷却中の変態、析出までの一連のシーケンスの中で形成される(図15)。現在実用に供されている鋼においては、凝固、変態、析出過程のすべてにおいて不均質核生成がより一般的に認められることから、この不均質核生成のサイトを的確に導入・制御することが最終的なマイクロ組織、材質の制御にとって重要な因子となると考えられる。実際のシーケンスにおいては、例えば固相におけるオーステナイトからフェライトへの変態を考えても、凝固過程で導入された核生成サイトの種類、サイズと分布以外の初期条件として、元素偏析、オーステナイトの結晶粒径、分布などが影響するばかりでなく、複数の核生成サイトの競合も重要な因子となる。分散粒子を含む鋼の場合、粗大なオーステナイト粒では分散粒子からのIGFが観察されるが、細粒オーステナイト粒からは良く知られている粒界フェライトが優先的に生成する。またフェライト粒成長による変態進行で未変態オーステナイト粒内の元素濃度が変化したり、最優先核生成サイトである旧オーステナイト粒界が粒界フェライトによって占有されることなどを通じて、有効なサイトや変態駆動力が変化することもある。したがって、鋼材の最終的なマイクロ組織を制御するためには、競合する種々の核生成サイトの中から、最も好ましいサイトが有効に働くように、反応シーケンスの初期段階である凝固過程において不純物、偏析などの制御を行うとともに、続くプロセスにおいて適正な駆動力を与えるためのプロセス条件設定が必要となる。このように、鋼材の製造工程や溶接施工などの加工工程において、鋼材のマイクロ組織や材質を制御するためには、凝固から最終状態までに起こる反応のシーケンスを一貫して定量的に評価・制御できる技術が不可欠であり、より一層の理論的かつ実証的な発展が望まれる。

6. お わ り に

液相から固相の核生成、固相中のフェライト核生成において、ともに母相中に分散した不純物粒子が重要な役割を演ずる類似性が認められた。この不均質核生成はサイトとなる分散粒子と核生成相との結晶格子整合性によって定性的には説明できるようである。しかしながら、電気的な性質、歪などの機械的エネルギー、更には化学的な因子の効果が完全に理解されているわけではない。酸化物がIGF核生成サイトとして有効となるためには、どのような組成、サイズ、形状とし、その後どのように複相析出させるべきかなどについてもまだ手探り状態で研究が進行しているといっても過言ではないだろう。したがって、今後、組織形成にとって最も重要な核生成現象のよりミクロ的な理解を進めることが、精錬、凝固からTMCPを通して鋼材のマイクロ組織を、ひいては鋼材

の材質を自在に制御する上で必要不可欠である。また、このような精緻な組織制御を現場の工程に適用する際には、製鋼工程でのより高い精度の制御性が要求されると予想され、製鋼分野の技術開発の今後の重要な課題の一つになるであろう。

文 献

- (1) M. Kolakowski: Proc. of 1st. European Conf. on Continuous Casting, Italy, Sept. (1991), 2・69.
- (2) F. P. Pleschiutchnigg, H. D. Hoppmann, I von Hagen and G. Gosio: Stal und Eisen., **113**(1993), 53.
- (3) H. Takeuchi, S. Tanaka, Y. Yamagami, H. Nakajima, M. Yamada and R. Hidaka: Nippon Steel Technical Report, **61**(1994), 46.
- (4) 佐藤 誠: 第54, 55回西山記念講座, 日本鉄鋼協会, (1978), 175.
- (5) M. Volmer and A. Weber: Z. Chem., **119**(1925), 277.
- (6) R. Becker and W. Döring: Ann. Phys., **24**(1935), 719.
- (7) J. H. Hollomon and D. Turnbull: Prog. in Met. Phys., **4**(1953), 333.
- (8) B. E. Sundquist and L. F. Mondolfo: Trans. AIME, **221**(1961), 607.
- (9) G. M. Pound: *Liquid Metals and Solidification*, ASM, (1958), 87.
- (10) W. A. Tiller and T. Takahashi: Acta Metall., **17**(1969), 483.
- (11) D. Turnbull and B. Vonnegut: Ind. Eng. Chem., **44**(1952), 6, 1292.
- (12) B. L. Bramfitt: Met. Trans., **1**(1970), 1987.
- (13) 大橋徹郎, 広本 健, 藤井博務, 塗 嘉夫, 浅野鋼一: 鉄と鋼, **62**(1976), 6, 10.
- (14) 塗 嘉夫, 大橋徹郎, 広本 健, 北村 修: 鉄と鋼, **66**(1980), 6, 18.
- (15) T. Mizoguchi and J. H. Perepezko: TMS 125th Annual Meeting, Anaheim, CA, (1996), February.
- (16) G. A. Colligan and B. J. Bayles: Acta Metall., **10**(1962), 895.
- (17) 水上英夫, 鈴木俊夫, 梅田高照: 鉄と鋼, **77**(1991), 1672.
- (18) 鈴木俊夫: Micro Heat Transf. Mater. Process Annu. Rep., (1994), 145.
- (19) 梶谷敏之, 江阪久雄, 若生昌光, 三隅秀幸, 荻林成章: 鉄と鋼, **81**(1995), 25.
- (20) J. H. Perepezko: Mater. Sci. Eng., **A179/A180**(1994), 52.
- (21) J. W. Cahn: Acta Metall., **4**(1956), 449.
- (22) N. Mori, H. Homma, S. Ohkita and M. Wakabayashi: IIW Doc. IX-1196-81, (1981).
- (23) 大北 茂: 私信.
- (24) J. Takamura and S. Mizoguchi: 6th International Iron and Steel Congress, Nagoya, Japan, (1990), 591.
- (25) H. Homma, S. Ohkita, S. Matsuda and K. Yamamoto: Welding Research Supplement, (1987), 301-s.
- (26) K. Yamamoto, S. Matsuda, T. Haze, R. Chijiwa and H. Mimura: Residual and Unspecified Elements in Steels, ASTM STP **1042**(1989), 266.
- (27) R. Chijiwa, H. Tamehiro, M. Hirai, H. Matsuda and H. Mimura: 7th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, **5**(1988), 165.
- (28) M. Imagunbai, R. Chijiwa, N. Aikawa, M. Nagumo, H. Homma, S. Matsuda and H. Mimura: HSLA Steels '85, (1985), 557.
- (29) F. Ishikawa, T. Takahashi and T. Ochi: Metallurgical and Materials Transactions **A**, **25A**(1994), 929.
- (30) 上島良之, 湯山英俊, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **75**(1989), 1123.
- (31) 黒澤文夫, 鈴木 茂: 日本金属学会会報, **30**(1991), 640.