加圧雰囲気下における高Cr含有鋼の気孔生成に 及ぼすミクロ偏析の影響

高橋 史生*・百井 義和*・梶川 耕司*・山田 人久*

Effect of Microsegregation on Porosity Formation in High Cr Steel under Pressurized Atmosphere

Fumio TAKAHASHI, Yoshikazu MOMOI, Koji KAJIKAWA and Hitohisa YAMADA

Synopsis : The effect of microsegregation on porosity formation in high nitrogen steels containing high chromium under pressurized atmosphere was investigated using pressurized directional solidification furnace. In this study, it was successful to add over 0.70 mass% nitrogen in the ingot with no porosity. Nitrogen distributions in unidirectional solidification ingots were almost homogeneous regardless of the presence of porosities. In the case of low nitrogen content and peritectic solidification, porosities were observed inside the ingot solidified under nitrogen–argon gas mixture in the total pressure below certain critical value. In the case of high nitrogen content and austenitic solidification, porosity was not observed inside the ingot solidified under nitrogen gas condition. Liquidus and solidus temperature, equilibrium partition coefficient, solid fraction and temperature at peritectic transition, the relationship between solid fraction and temperature during solidification were calculated with Thermo-calc. The microsegregation tendency of nitrogen and alloying elements was simulated using Scheil equation and the modified method of Ohnaka's microsegregation model in this study. As a result of solidification simulation, in high chromium steel, it is suggested that supersaturated solution of nitrogen caused by bubble formation during solidification is likely to occur near the peritectic transition. Defined critical pressure of porosity formation in this study would be effective to determine the pressure conditions to manufacture high nitrogen steel.

Key words: high nitrogen steel; pressurized atmosphere; microsegregation tendency; peritectic transition during solidification.

1. 緒言

窒素は、鋼の機械的特性^{1,2)}や耐熱性^{3,4)}、耐食性^{5,6)}、耐酸化性⁷⁾を高める合金元素として以前より知られており、これまでも窒素を添加した様々な鋼種が開発されてきた。最近では、年々高まる環境調和への要求やNiアレルギー問題などの生体安全性の観点から、強力なオーステナイト相安定化元素である窒素は高価なNiの代替元素として注目され、欧州を中心にNiフリー高窒素ステンレス鋼⁸⁾に代表されるような高窒素鋼の開発が活発に進められており、実用化された鋼種⁹⁾も存在する。

一般の製鋼プロセスにおいて、溶鋼中の窒素溶解度を高めるには、CrやMn等の窒素溶解度を高める合金元素を添加してきたが、鋼種によっては合金元素に制限が存在する。そのため、大気圧雰囲気下で添加できる窒素含有量はマルテンサイト系で0.15 mass%程度であり、オーステナイト系では0.70 mass%程度であった。しかし、近年では、加圧式ESR法^{10,11)}や加圧誘導溶解法¹²⁾などの加圧雰囲気下で溶解・ castingする製造プロセスを用いることにより、大気圧における窒素溶解度以上の窒素を溶鋼中に添加することが可

能となった。最近では、国内においても加圧溶解・ castingプロセスを用いた超高窒素鋼の研究が盛んに報告されている^{13–15)}。

しかし、加圧雰囲気下において溶鋼の窒素溶解度は増加するものの、窒素の過剰添加は鋼塊内部にブローホールやポロシティ等の気孔欠陥の生成を招くことは通常の castingと同様であり、合金設計に見合った適正な圧力環境と凝固条件を選択しなければならないが、気孔欠陥生成機構と圧力および凝固条件との相関を詳細に研究した例は少ない¹⁶⁾。

そこで、本研究では、1.0 MPaまで加圧可能な縦型一方向凝固炉を用いて、高窒素化した高Cr含有鋼を指向性凝固させ、加圧雰囲気下における気孔生成条件を把握し、熱力学計算を利用した凝固解析を用いて高窒素鋼の凝固現象を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

最初に、真空誘導溶解炉で合金原料を溶解し、Table 1に示す合金組成になるように鋼塊を作製した。次に、得られた鋼塊を熱間鍛造して、質量3 kgのφ50 mm×L200 mmの

Table 1. Chemical composition of tested steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Co	N
A	0.04	0.10	0.10	3.37	10.97	1.88	0.60	0.04	3.92	0.003
B	0.03	0.50	2.00	6.00	18.40	3.00	–	–	–	0.007

Table 2. Partial pressure, liquidus temperature and nitrogen solubilities at 1793K in Steel A.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)	(l)
Nitrogen partial pressure (MPa)	0.10	0.10	0.10	0.20	0.20	0.20	0.30	0.30	0.30	0.50	0.50	0.50
Total pressure (MPa)	0.30	0.35	0.40	0.40	0.50	0.60	0.50	0.60	0.70	0.60	0.70	0.80
Liquidus temp. (K)	1741	1741	1741	1735	1735	1735	1732	1732	1732	1729	1729	1729
Nitrogen solubility (mass%)	0.16	0.16	0.16	0.22	0.22	0.22	0.27	0.27	0.27	0.31	0.31	0.31

Fig. 1. Schematic diagram of experiment apparatus.

丸棒形状に分割・加工し、供試材とした。

2・2 加圧一方向凝固試験

Fig. 1 に試験に用いた加圧一方向凝固炉の概略図を示す。試験では内面に熱電対を設置した内径がφ65 mm のアルミナ多孔質の坩堝を用い、窒素ガスあるいは窒素・アルゴン混合ガス雰囲気中で供試材を再溶解させた。

Table 2 および Table 3 に試験圧力条件と液相線温度を示す。大気圧雰囲気における溶鋼の窒素溶解度は、日本学術振興会の推奨平衡値¹⁷⁾を用いた以下の式(1)により求め、窒素溶解度の窒素分圧依存性は Sieverts の法則から式(2)により求めた。

$$\log[\%N]_{\text{atm}} = -518/T - 1.063 - \sum_M (e_N^M [\%M] + r_N^M [\%M]^2) \quad \cdots \cdots (1)$$

$$[\%N]_p = [\%N]_{\text{atm}} (P_{N_2}/P_{\text{atm}})^{1/2} \quad \cdots \cdots (2)$$

ここで、 $[\%N]_{\text{atm}}$ は大気圧雰囲気における平衡窒素溶解度

Table 3. Partial pressure, liquidus temperature and nitrogen solubilities at 1793K in Steel B.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
Nitrogen partial pressure (MPa)	0.10	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.80	0.80
Total pressure (MPa)	0.20	0.30	0.35	0.30	0.40	0.50	0.80	0.90
Liquidus temp. (K)	1714	1714	1705	1698	1697	1691	1690	1690
Nitrogen solubility (mass%)	0.27	0.27	0.38	0.46	0.52	0.58	0.72	0.72

(mass%), $[\%N]_p$ は窒素分圧 P_{N_2} (MPa) における平衡窒素溶解度 (mass%), T は溶鋼温度 (K), e_N^M は合金成分 M の 1 次の相互作用助係数, r_N^M は合金成分 M の 2 次の相互作用助係数, $[\%M]$ は合金成分 M の濃度 (mass%), P_{atm} は大気圧 (MPa) である。本研究では、窒素を含む合金成分の相互作用助係数は推奨平衡値の相互作用助係数¹⁷⁾を用いた。

溶解後は、溶鋼温度を 1793K に保持して窒素を平衡状態まで吸収させ、成分分析用の試料を採取した後に溶鋼温度を液相線温度よりも 50K 高い温度に調節し、坩堝を 0.25 mm/min の速度で下降させて坩堝底部から上方に一方凝固させた。

得られた高窒素鋼塊は、縦断して気孔欠陥の有無を確認し、マクロ腐食を施して凝固組織を観察した。また、A 鋼については X 線マイクロ分析により凝固組織を観察した。さらに、縦断した鋼塊を 15 mm 間隔で横断し、不活性ガス融解熱伝導度法によって鋼塊上下方向の窒素分布を調査した。

3. 実験結果

3・1 鋼塊の凝固組織

Fig. 2 に作製した A 鋼の高窒素鋼塊の縦断面を示す。Fig. 2(a) の鋼塊は窒素分圧 0.30 MPa、雰囲気圧力 0.60 MPa の窒素・アルゴン混合雰囲気で作製したものであり、気孔が鋼塊内部に複数生成していた。観察された気孔には凝固方向

Fig. 2. Longitudinal sections of the ingots in steel A. (a) Total pressure: 0.60 MPa. Nitrogen partial pressure: 0.30 MPa. (b) Total pressure: 0.80 MPa. Nitrogen partial pressure: 0.50 MPa.

に伸長した形状のものもあり、最大で3 mm以上の幅と20 mm前後の長さを有していた。一方、Fig. 2(b)の鋼塊は窒素分圧0.50 MPa、雰囲気圧力0.80 MPaの窒素・アルゴン混合雰囲気で作製したものであり、鋼塊内部に気孔は全く認められなかった。また、気孔の生成した鋼塊の窒素含有量は、1793Kにおける窒素溶解度と同程度であったが、気孔のない鋼塊の窒素含有量は0.010~0.030 mass%高い値となった。

Fig. 3に作製したB鋼の高窒素鋼塊の縦断面を示す。Fig. 3(a)の鋼塊は窒素分圧0.10 MPa、雰囲気圧力0.20 MPaの窒素・アルゴン混合雰囲気で作製したものであり、気孔が鋼塊内部の広範囲に多数生成していた。観察された気孔に明確な方向性は認められず、1 mm以下から最大で約10 mmの長さまでの気孔が存在した。一方、Fig. 3(b)の鋼塊は窒素分圧0.50 MPaの窒素雰囲気で作製したものであり、鋼塊内部に気孔は全く認められなかった。また、気孔の生成した鋼塊の窒素含有量は、1793Kにおける窒素溶解度よりも0.020~0.030 mass%低い値となったが、気孔のない鋼塊の窒素含有量は0.020~0.060 mass%高い値となった。

本試験では、1793Kで窒素を平衡状態まで吸収させるが、その後の一方向凝固において溶鋼温度は1793Kよりも低下する。純鉄では溶鋼温度が低下すると窒素溶解度は減少するが、窒素と親和力の高いCrやMn等を含有する合金鋼では窒素溶解度の温度依存性が逆転することが知られており¹⁸⁾、温度低下によりさらに窒素を吸収すると考えられる。そのため、凝固中の溶鋼には1793Kの平衡窒素溶解度以上の窒素が含有されたと考えられる。気孔の生成した鋼塊では、その増加分と凝固中の固液分配によって溶鋼に排出された窒素が、雰囲気圧力では抑えきれずに窒素気泡の形態で外部に放出されたと考えられる。一方、気孔のない鋼塊では窒素気泡の生成が雰囲気圧力に抑えられて、凝固時の

Fig. 3. Longitudinal sections of the ingots in steel B. (a) Total pressure: 0.20 MPa. Nitrogen partial pressure: 0.10 MPa. (b) Total pressure: 0.50 MPa. Nitrogen partial pressure: 0.50 MPa.

Fig. 4. Macrostructures of longitudinal section of ingots with no porosity. (a) steel A, (b) steel B.

窒素増加分が放出されずにそのまま凝固したと考えられる。

Fig. 4に高窒素鋼塊縦断面の凝固組織を示す。Fig. 4中のA鋼は窒素分圧0.50 MPa、雰囲気圧力0.80 MPa条件で作製した鋼塊であり、B鋼は窒素分圧0.80 MPa、雰囲気圧力0.80 MPa条件で作製した鋼塊である。両鋼ともに鋼塊底部で若干の乱れはあるが、デンドライト組織および一次晶は縦方向に伸長しており、坩堝底部から上方に一方向凝固していたことが確認された。縦断面1/2高さ位置における中心部のデンドライト組織より2次デンドライトアーム間隔を計測したところ、A鋼で約417 μm 、B鋼で約340 μm であった。

Fig. 5にA鋼の高窒素鋼塊1/2高さ位置における横断面のデンドライト組織を、Fig. 6にB鋼の高窒素鋼塊1/2高さ位置における横断面の凝固組織を示す。A鋼は窒素分圧0.30 MPa、雰囲気圧力0.70 MPa条件で作製した鋼塊であり、

Fig. 5. Ni image of transverse section of ingot from steel A.

Fig. 6. Macrostructures of transverse section of ingot from steel B.

B鋼は窒素分圧0.80 MPa，雰囲気圧力0.80 MPa条件で作製した銅塊である。銅塊中央部の1次デンドライトアーム間隔を計測したところ，A鋼で約1.79 mm，B鋼で約1.31 mmであった。

Fig. 7およびFig. 8に両鋼の高窒素銅塊の窒素分布を示す。両鋼ともに上下方向の窒素分布に変動は少なく，気孔の有無にかかわらずマクロ的な成分偏析は軽微であったことが確認された。

3・2 気孔生成圧力条件

Fig. 9に両鋼の圧力条件と気孔の関係を示す。Fig. 9(a)に示したように，A鋼では同一の窒素分圧条件において，窒素・アルゴン混合雰囲気圧力がある値以下になると気孔が生成した。B鋼では，Fig. 9(b)に示したように，窒素分圧が0.40 MPa以下において，A鋼と同様に，窒素・アルゴン混合雰囲気でも雰囲気圧力がある値以下になると気孔が生成した。しかし，0.40 MPa以上の窒素分圧では，アルゴンを含まない窒素のみの雰囲気でも気孔が生成しな

Fig. 7. Nitrogen macrosegregation tendency of steel A. (c) Total pressure: 0.40 MPa. Nitrogen partial pressure: 0.10 MPa. (h) Total pressure: 0.60 MPa. Nitrogen partial pressure: 0.30 MPa. (l) Total pressure: 0.80 MPa. Nitrogen partial pressure: 0.50 MPa.

Fig. 8. Nitrogen macrosegregation tendency of steel B. (a) Total pressure: 0.20 MPa. Nitrogen partial pressure: 0.10 MPa. (f) Total pressure: 0.50 MPa. Nitrogen partial pressure: 0.50 MPa. (g) Total pressure: 0.80 MPa. Nitrogen partial pressure: 0.80 MPa.

かった。

窒素分圧が低い場合，オーステナイト相安定化元素である溶銅中の窒素濃度が低くなることから， δ - γ 包晶反応凝固すると予想されるが，窒素分圧が高い場合は，オーステナイト相安定化元素である溶銅中の窒素濃度が高くなることから， γ 単相凝固に凝固経路が変化すると推定される。この窒素含有量の違いによる凝固過程の相違が，気孔生成の圧力条件に影響を及ぼしていると考えられる。

4. 考察

ブローホール等の気孔欠陥は，凝固中に生成したガス気泡が固相に捕捉されて生成すると考えられ，高窒素鋼の気孔生成を論ずるには第一に窒素気泡の生成条件を把握しなければならない。本研究の高窒素銅塊では窒素のマクロ偏析が軽微であったことから，凝固中のマクロ的な窒素の流動が無視できる程度であったものとして気泡生成モデルを

Fig. 9. Relationship between porosity and pressure. (a) steel A, (b) steel B.

検討することとした。

4.1 気泡生成モデル

Fig.10に窒素0.103 MPaにおける純鉄の窒素溶解度¹⁹⁾を示す。液相の窒素溶解度に対しフェライト相およびオーステナイト相の窒素溶解度は低く、凝固時は固相の窒素溶解度以上の窒素は液相に排出される。このことより、固液界面には高濃度の窒素濃化層が形成されることが予想される。Fig.11に凝固中の溶鋼における気泡生成モデル²⁰⁾を示す。形成された窒素濃化層の窒素濃度が液相の窒素溶解度を超えた場合、窒素気泡が生成すると考えられ、気泡生成の条件^{20,21)}は以下の式(3)で表すことができる。

$$P_B \geq P_A + P_{\text{ferr}} + 2\sigma/r_{\text{cr}} \quad (3)$$

$$P_{\text{ferr}} = \rho \cdot g \cdot h \quad (4)$$

ここで、 P_A は雰囲気圧力(MPa)、 P_B は気泡内圧(MPa)、 P_{ferr} は溶鋼静圧(MPa)、 σ は界面張力($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)、 r_{cr} は臨界半径(m)、 ρ は溶鋼密度($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)、 g は重力加速度($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$)、 h は溶鋼深さ(m)である。なお、本研究では、溶鋼密度 ρ と界面張力 σ に報告されている溶鉄の値²²⁾を使用した。

本試験条件の場合、溶鋼静圧は鋼塊高さが0.12mであることから最大で約0.008 MPaと見積もることができる。また、仮に気泡の生成できる最小の空間として2次デンドラ

Fig. 10. Nitrogen solubility in pure iron at 0.103 MPa.¹⁹⁾

P_A : external pressure, h : distance from surface of molten iron to center of bubble, r : radius of sphere or radius of curvature of spherical cap of bubble, P_B : internal pressure of bubble, V_B : volume of bubble, δ : thickness of diffusion layer, C_D : concentration of solute in diffusion layer and V_D : volume of diffusion layer.

Fig. 11. Models of gas bubble formation in molten iron during solidification.²⁰⁾ (a) Spherical bubble. (b) Spherical cap bubble.

イトアーム樹間を想定し、2次デンドライトアーム間隔の1/2の値を気泡の臨界半径として界面張力の影響を計算すると、式(3)右辺の第3項は約0.022 MPaとなることから、溶鋼静圧と界面張力の影響は加圧雰囲気では極めて小さいとみなすことができる。そのため、気泡生成の条件は式(5)のように単純化することができ、圧力を窒素濃度に置き換えると式(6)のように表すことができる。

$$P_B \geq P_A \quad (5)$$

$$[\%N]_{\text{int}} \geq [\%N]_{P_A} \quad (6)$$

ここで、 $[\%N]_{\text{int}}$ は固液界面に濃化する窒素濃度(mass%)、 $[\%N]_{P_A}$ は雰囲気圧力 P_A (MPa)において許容する窒素溶解度(mass%)である。

さらに、式(6)中の $[\%N]_{P_A}$ は式(2)のSievertsの法則を用いて以下の式(7)のように表すことができる。

$$[\%N]_{P_A} = [\%N]_{atm} (P_A / P_{atm})^{1/2} \dots\dots\dots (7)$$

4.2 ミクロ偏析の推定

合金鋼の凝固では温度降下とともに、固液界面の窒素濃度や合金濃度は固液分配に伴う溶質の排出および欠乏により変動する。そのため、気泡生成条件を把握するためには、連続的に変化する $[\%N]_{int}$ と $[\%N]_{atm}$ を凝固開始から凝固終了に至るまで推定しなければならない。

さらに、本研究に供したB鋼ではオーステナイト相安定化元素である窒素濃度が高くなることによって凝固経路が変化することが予想されるため、窒素および合金元素の濃度変化に平衡分配係数が切り替わることによる不連続が生じる可能性がある。Fig.12およびFig.13に Thermo-calcによって求めた凝固過程におけるA鋼およびB鋼の相計算結果を示す。低窒素濃度では、ある温度で δ - γ 包晶反応が生じ、固液界面はL- δ 界面からL- γ 界面に切り替わる。一方、Fig.13(b)に示したように、高窒素濃度では凝固開始から凝固終了まで固液界面はL- γ 界面となる。このことから、液相へ排出される合金元素の分配挙動は、L- δ 界面ではL- δ 分配が生じ、L- γ 界面ではL- γ 分配が生じることを考慮しなければならない。ここでは、高窒素鋼のデンドライトモデルを作成して凝固解析手法を検討した。

ミクロ偏析による合金元素の濃度変化は、以下の式(8)

に示すSchielの式などの解析解を用いて解くことができるが、炭素および窒素のような軽元素は拡散速度が大きく、凝固速度が小さい場合は固相内拡散による濃度変化を無視できない。そのため、炭素および窒素の濃度を以下の式(9)に示す解析解²³⁾を用いて推定した。

$$C_L = C_0 \cdot (1 - fs)^{k-1} \dots\dots\dots (8)$$

$$C_L = C_0 \cdot \left\{ 1 - \left(1 - \frac{\beta \cdot k}{1 + \beta} \right) \cdot fs \right\}^{\frac{k-1}{1+\beta}}, \quad \beta = 4 \cdot \alpha, \quad \alpha = \frac{D \cdot t_f}{L^2} \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 C_L は液相の溶質濃度(mass%)、 C_0 は初期濃度(mass%)、 fs は固相率、 k は平衡分配係数、 D は拡散係数($m^2 \cdot s^{-1}$)、 t_f は部分凝固時間(s)、 L は1次デンドライトアーム間隔の1/2の値(m)である。さらに、本解析では δ - γ 包晶反応凝固が開始される時点で、以下の式(10)および式(11)に示す初期濃度の変更を行い、固液界面がL- δ 界面からL- γ 界面に切り替わった際に液相濃度の連続性が保たれるようにした。

$$C'_0 = C_0 \cdot (1 - fs, p)^{k_\delta - 1} / (1 - fs, p)^{k_\gamma - 1} \dots\dots\dots (10)$$

Fig. 12. Calculated change in the quantity of the equilibrium phase in steel A. (a) Nitrogen partial pressure: 0.10 MPa. (b) Nitrogen partial pressure: 0.50 MPa.

Fig. 13. Calculated change in the quantity of the equilibrium phase in steel B. (a) Nitrogen partial pressure: 0.10 MPa. (b) Nitrogen partial pressure: 0.80 MPa.

$$C'_0 = \frac{C_0 \cdot \left\{ 1 - \left(1 - \frac{\beta \cdot k_\delta}{1 + \beta} \right) \cdot fs.p \right\}^{\frac{k_\delta - 1}{1 + \beta}}}{\left\{ 1 - \left(1 - \frac{\beta \cdot k_\gamma}{1 + \beta} \right) \cdot fs.p \right\}^{\frac{k_\gamma - 1}{1 + \beta}}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 C'_0 は δ - γ 包晶反応凝固以降の初期濃度 (mass%), $fs.p$ は包晶反応固相率, k_δ はL- δ 平衡分配係数, k_γ はL- γ 平衡分配係数である。

また、フェライト相およびオーステナイト相中の炭素および窒素の拡散係数は以下の式(12)に示す Arrhenius の式により温度依存性を考慮した。

$$D_i = D_{0i} \cdot \exp(-Q_i/R \cdot T), \quad i = \delta, \gamma \quad \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 D_i は拡散係数($m^2 \cdot s^{-1}$), D_{0i} は振動数項($m^2 \cdot s^{-1}$), Q_i は拡散の活性化エネルギー($J \cdot mol^{-1}$), R は気体定数($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T は温度(K)である。なお、振動数項および活性化エネルギーは報告されている純鉄の値²⁴⁾を用いた。

Fig.14に凝固解析に用いたデンドライトモデルの模式図を示す。実際の凝固では、フェライト相がデンドライト中心に固相線温度以下まで未変態のまま維持される場合があり、厳密に凝固後の成分分布を推定する際は δ - γ 分配や固相間の拡散も考慮しなければならない。このような固相間の成分挙動を考慮した溶質分布の数値解析法²⁵⁾は以前より報告されているが、気泡生成は固液界面における濃度変化に起因する現象であることから、本研究では包晶反応固相率以降はオーステナイト相単相として単純化し、フェライト-オーステナイト相間の成分挙動は取り扱わないこととした。

4・3 諸特性値の計算

作製したデンドライトモデルに基づいて、マイクロ偏析による濃度変化を推定するためには、第一に平衡分配係数 k と部分凝固時間 t_f が必要である。しかし、一般に平衡分配係数を実験的手法で求めることは難しく、部分凝固時間を求めるには液相線温度と固相線温度が必要であるが、加圧雰囲気下における高窒素鋼の物性値の実測は困難である。そのため、本研究では緒物性値を熱力学計算ソフトウェア Thermo-calc で求めることとした。

Table 4に凝固解析に用いた物性値を示す。窒素の初期濃度を用いて液相線温度および固相線温度を Thermo-calc で計算し、加圧一方向凝固試験の温度履歴より部分凝固時間を算出したところ、窒素分圧が異なっても顕著な相違はなく、A鋼では約3400s、B鋼では約2500sとなった。

Table 5に凝固解析に用いた平衡分配係数を示す。一般的に、窒素の初期濃度が変化すると平衡分配係数も変化するが、本研究に供したA鋼およびB鋼では大きな変化が認められなかったため、凝固解析では初期濃度にかかわらず同

fs.p: Solid fraction at peritectic transition

Fig. 14. Schematic illustration of dendrite model in this study.

Table 4. Calculated thermophysical properties in this study.

Steel	A		B	
Nitrogen partial pressure (MPa)	0.1	0.3	0.1	0.5
Initial nitrogen content (mass%)	0.16	0.28	0.29	0.64
Liquidus temp. (K)	1741	1732	1714	1691
Peritectic reaction temp. (K)	1702	1707	1680	1691
Solidus temp. (K)	1690	1688	1662	1658
Solid fraction at peritectic reaction	0.81	0.60	0.59	0

一の平衡分配係数を用いた。Table 5に示したように、窒素の平衡分配係数はフェライト相のほうが小さく、液相に窒素が濃化しやすいことが予想される。

さらに、液相の窒素溶解度は、溶鋼温度の関数であることから、固相率変化に伴う温度変化の情報が必要である。そのため、本研究では、凝固解析で得られた各固相率における合金濃度を用いて溶鋼温度を計算した。Fig.15に両鋼の温度と固相率の関係を示す。温度が低下すると固相率が増加し、かつ窒素と親和力の大きいMn、Cr、Moなどの合金元素は平衡分配係数が1よりも小さいことから液相に濃化するため、窒素溶解度は増加する傾向になることが予想される。

4・4 気孔生成臨界圧力

Fig.16にA鋼の窒素濃度と固相率の関係を示す。液相の窒素溶解度は固相率の増加に伴い指数関数的に増加する傾向が認められた。また、固液界面の窒素濃度は包晶反応固相率で増加傾向が変化すると考えられる。窒素分圧0.10 MPaにおいて、加圧一方向凝固試験で気孔の生成した雰囲気圧力0.35 MPaでは、固液界面の窒素濃度が包晶反応固相率で液相の窒素溶解度を上回り、窒素が過飽和状態になることが推定された。同様に、窒素分圧0.30 MPaにおいては、加圧一方向凝固試験で気孔の生成した雰囲気圧力

Table 5. Calculated partition coefficients of test steel in this study.

Steel		C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Co	N
A	$k(\delta)$	0.12	0.73	0.73	0.83	0.87	0.86	0.92	0.31	0.93	0.21
	$k(\gamma)$	0.33	0.72	0.76	1.03	0.78	0.58	0.79	0.18	0.93	0.43
B	$k(\delta)$	0.12	0.67	0.75	0.80	0.95	1.03	—	—	—	0.23
	$k(\gamma)$	0.38	0.68	0.88	1.02	0.82	0.67	—	—	—	0.68

Fig. 15. Relationship between solid fraction and temperature. (a) steel A, (b) steel B.

0.60 MPa で、固液界面の窒素濃度が包晶反応固相率で液相の窒素溶解度を上回り、窒素が過飽和状態になることが推定された。

Fig.17にB鋼の窒素濃度と固相率の関係を示す。Fig.17(a)に示したように、固液界面の窒素濃度の増加傾向は包晶反応固相率で不連続になるものと考えられる。窒素分圧0.10 MPaにおいて、加圧一方向凝固試験で気孔の生成した雰囲気圧力0.20 MPaでは、固液界面の窒素濃度が包晶反応固相率で液相の窒素溶解度を上回り、A鋼と同様に窒素が過飽和状態になることが推定された。しかし、窒素分圧0.50 MPaにおいては、Fig.17(b)に示したように、固液界面の窒素濃度は全固相率において液相の窒素溶解度を下回り、気泡を生成させる過飽和窒素は生じないものと考えられる。

L- δ 分配ではフェライト相の窒素溶解度が低いため、窒素を液相に多く排出するが、窒素と親和力の高い合金元素の多くは分配係数が1に近く、液相にはあまり排出されな

Fig. 16. Relationship between solid fraction and nitrogen content of steel A. (a) Nitrogen partial pressure: 0.10 MPa. (b) Nitrogen partial pressure: 0.30 MPa.

い。一方、L- γ 分配ではオーステナイト相の窒素溶解度は高いため、窒素の排出量がL- δ 分配時よりも抑制され、かつ窒素と親和力の高い合金元素の排出量は増加する。その結果、L- δ 分配の最終固相率に相当する包晶反応固相率で、液相の窒素溶解度と固液界面の窒素濃度の差が最も小さくなり、ある雰囲気圧力では気泡を生成させる過飽和窒素が生じると考えられる。

また、Fig. 2(a)で示したA鋼では気孔に凝固方向に伸長した様子が観察され、Fig. 3(a)で示したB鋼では気孔に方向性が認められなかった原因には、過飽和窒素の絶対量が関係していると考えられる。気孔が生成した圧力条件における包晶反応固相率の過飽和窒素は、Fig.16(b)およびFig.17(a)に示したように、A鋼よりもB鋼のほうが大きく、A鋼では0.016 mass%、B鋼では0.041 mass%の過飽和窒素の生成が推定された。A鋼では生成した窒素気泡に供給される過飽和窒素量が少なく、窒素気泡の成長速度が凝固速

Fig. 17. Relationship between solid fraction and nitrogen content of steel B. (a) Nitrogen partial pressure: 0.10 MPa. (b) Nitrogen partial pressure: 0.50 MPa.

度と同程度になったものと推定される。一方、B鋼では生成した窒素気泡に供給される窒素量が大きかったことから窒素気泡の生成と成長が促進され、リムド鋼におけるリミングアクションのように凝固界面からの窒素気泡の離脱が頻繁に生じたと推定される。その結果、B鋼では離脱するのに十分な浮力を得ることのできなかつた小径の窒素気泡や高固相率で成長した窒素気泡のみが固相に捕捉されたため、方向性がなく大きさも様々な気孔が広範囲に分布したと考えられる。

本研究では、過飽和窒素が0となる雰囲気圧力を気孔生成臨界圧力として以下の式(13)のように定義した。

$$[\%N]_{P_{crit}} = [\%N]_{int}(P_{N_2}, fs, p) \cdots \cdots (13)$$

ここで、 $[\%N]_{P_{crit}}$ は臨界圧力 P_{crit} (MPa)における液相の窒素溶解度 (mass%), $[\%N]_{int}(P_{N_2}, fs, p)$ は窒素分圧 P_{N_2} (MPa)の包晶反応固相率 fs, p における固液界面の窒素濃度 (mass%), P_{crit} は気孔生成臨界圧力 (MPa), P_{N_2} は窒素分圧 (MPa), fs, p は包晶反応固相率である。

Fig.18に両鋼の気孔生成臨界圧力と気孔の関係を示す。加圧一方向凝固試験で気孔の生成した雰囲気圧力は、いずれも凝固解析で予測された気孔生成臨界圧力よりも低圧雰囲気であったことが確認され、本研究で定義した気孔生成臨界圧力は、気孔の生成する圧力条件を把握するうえで有

Fig. 18. Relationship between porosity and pressure. (a) steel A, (b) steel B.

効と考えられる。

5. 結言

加圧一方向凝固試験を実施して、加圧雰囲気下における高窒素鋼の気孔生成条件を調査し、熱力学計算を利用した凝固解析を用いて高窒素鋼の凝固現象を検討したところ以下の知見が得られた。

(1) 高窒素鋼塊内の窒素分布の変動は少なく、マクロ偏析は軽微であった。

(2) 熱力学計算によって物性値を計算し、解析解を用いて得られた高窒素鋼の凝固解析結果より、凝固時に窒素気泡を生成させる過飽和窒素は、包晶反応固相率近傍で生成することが推定された。

(3) 窒素含有量が少なく δ - γ 包晶反応凝固する場合は、窒素・アルゴン混合雰囲気でも、ある雰囲気圧力以下で気孔が生成するのに対し、窒素含有量が多く γ 単相凝固する場合は、窒素雰囲気でも気孔が生成しないことが凝固解析で説明できた。

(4) 本研究で定義した気孔生成臨界圧力は、加圧一方向凝固試験結果を説明することができ、雰囲気圧力を気孔生成臨界圧力以上の高圧雰囲気にすることで、所定の窒素を含有する健全な高窒素鋼鋼塊を鍛造することができると

考えられる。

文 献

- 1) 今井勇之進：鋼の物性と窒素，アグネ技術センター，東京，(1994)。
- 2) P.G.Uggowizer and M.Harzermoser: High Nitrogen Steel, (1988), 174.
- 3) K.Hara, H.Aoki, F.Masuyama and T.Endo: *ISIJ Int.*, **37** (1996), 181.
- 4) A.Goecmen, R.Steins, C.Solenthaler, P.J.Uggowitzer and M.O.Speidel: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 768.
- 5) M.Sagara, Y.Katada and T.Kodama: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 442.
- 6) S.Azuma, H.Miyuki and T.Kudo: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 793.
- 7) F.Masuyama, K.Hiromatsu and Y.Hasegawa: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 825.
- 8) D.Kuroda: *Materia Jpn.*, **43** (2004), 643.
- 9) G.Stein and J.Menzel: *Int. J. Mater. Prod. Technol.*, **10** (1995), 290.
- 10) G.Stein and J.Menzel: *Int. J. Mater. Prod. Technol.*, **10** (1995), 478.
- 11) Y.Katada, M.Sagara, Y.Kobayashi and T.Kodama: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 438.
- 12) T.Sugiyama and T.Shibata: *Denki Seiko*, **76** (2005), 5.
- 13) Y.Katada: *Materia Jpn.*, **45** (2006), 444.
- 14) S.Hamano, T.Shimizu and T.Noda: *Denki Seiko*, **77** (2006), 107.
- 15) S.Narita, S.Hamano and T.Shimizu: *Denki Seiko*, **77** (2006), 171.
- 16) F.Takahashi, Y.Momoi, K.Kajikawa and H.Yamada: *CAMP-ISIJ*, **19** (2006), 739.
- 17) 製鋼反応の推奨平衡値 (改訂増補)，日本学術振興会，製鋼第19委員会編，東京，(1984)。
- 18) H.Wada and R.D.Pehlke: *Metall. Trans.*, **8B** (1977), 675.
- 19) H.Feichtinger, X.Zheng and C.Rennhard: *Steel Res.*, **61** (1990), No. 1, 26.
- 20) S.Ohno and M.Uda: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 1561.
- 21) G.Porcu, M.R.Ridolfi, F.Ruffini and O.Tassa: Proc. of 8th Ultra-Steel Workshop, NIMS, Tsukuba, (2004), 132.
- 22) 金属データブック (改訂3版)，日本金属学会編，丸善，東京，(1993), 16.
- 23) I.Ohnaka: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **26** (1986), 1045.
- 24) 金属データブック (改訂3版)，日本金属学会編，丸善，東京，(1993), 20.
- 25) Y.Ueshima, S.Mizoguchi, T.Matsumiya and H.Kajioka: *Metall. Trans.*, **17B** (1986), 845.