TiN 生成と凝固組織に及ぼす鋼中 Si 濃度の影響

諸星 隆^{1)*}・瀬々 昌文²⁾

Effect of Silicon Content in Steel on the formation of Titanium Nitride and Solidification Structure

Takashi MOROHOSHI and Masafumi ZEZE

Synopsis : TiN precipitates in the molten steel act as effective heterogeneous nucleation sites for delta-ferrite during solidification. Some reports indicate that Si increases the activity of that of Ti. In this work, effect of Si content on the formation of TiN in the molten steel and on the solidification structure of steel ingots was investigated experimentally. And thermodynamic calculations for the formation of TiN and heat-transfer solidification analysis were conducted. Ratio of equiaxed grain structure of an ingot of 11mass%Cr-0.13mass%Ti-0.0080mass%N steel of which primary crystal was delta-ferrite increased with increase in Si content. Thermodynamic calculations suggested that Si increased the activity of that of Ti in the molten steel and increased TiN before solidification. Positive large values of e_{Ti}^{Si} can explain the experimental results in this work, but negative small value can not. Heat-transfer solidification calculations indicate that increase in Si content can make it easy to cause columnar to equiaxed transition similar to very low superheat in the mold.

Key words: solidification structure; columnar to equiaxed transition; heterogeneous nucleation; TiN; interaction parameter.

1. 緒言

凝固時の初晶が δ -Fe である場合に、溶鋼中に生成した TiN は不均質凝固核、すなわち接種剤として作用し、柱状晶から等軸晶への遷移を促進することが知られている¹⁻⁴⁾。これは、TiN と δ -Fe との間の格子整合性が良好であり、具体的には Bramfitt が提案した Planar Disregistry の値が 3.9% と小さいことで説明される¹⁾。この TiN の接種効果を利用してフェライト系ステンレス鋼の凝固組織を等軸晶化した例が複数報告されている²⁻⁴⁾。例えば、Itoh ら²⁾ は 17mass%Cr 鋼をベースに Ti 量を 0.16~0.44mass% の範囲で、N 量を 0.010~0.025mass% の範囲で変更した 10kg 鋼塊を作製し、溶鋼中の Ti と N の濃度積が大きくなるほど鋼塊の等軸晶率が増えることを示している。また、Takeuchi ら³⁾ は 0.4mass%Ti 含有 17mass%Cr 鋼を実機で铸造し、Ti 無添加の比較材に比べ等軸晶が増加することを示している。

このように Ti 量や N 量を増やし、溶鋼中の TiN の生成量を増加することは、鑄片の等軸晶を増やすための有効な手段であるが、材質やコストの観点から成分ごとの添加量が制限される場合も多い。そこで別の手段として、Ti や N の量を増やさず、Ti や N の活量を高める第三元素を添加する方法、具体的には Ti と強い正の相互作用を有する可能性のある Si の添加に着目した。Ti と Si との間の相互作用助係数 e_{Ti}^{Si} には複数の値が報告されており、Batalin らは +2.1⁵⁾、

Morita らは +1.43⁶⁾ のいずれも大きな正の値を報告している。このような正の大きな値の場合、Si 添加は溶鋼中での TiN の生成を顕著に促進する。一方、Tae らは -0.032⁷⁾ と小さな負の値を報告しており、この場合には Si 添加は溶鋼中での TiN の生成にほとんど影響しないはずである。このように、Si と Ti との間の相互作用助係数は、正負の相反する値が報告されており、Si 添加が TiN の生成を促進するかどうかは明確ではない。そこで、本研究では、溶鋼中の Si 濃度と凝固組織との関係を実験的に調査し、併せて、TiN 生成に及ぼす Si 濃度の影響について熱力学的に検討した。また、伝熱凝固計算を行って、溶鋼中凝固開始前の TiN の生成が、柱状晶から等軸晶への遷移に必要な熱的条件に及ぼす影響を解析し、鑄型内溶鋼温度を低減した場合の等軸晶遷移促進効果と比較した。

2. 実験方法

凝固後の相変態がなく一次凝固組織が室温まで維持され易い 11mass%Cr-0.13mass%Ti-0.0080mass%N 鋼を、20kg 規模高周波誘導溶解炉を用いて Ar 雰囲気中で溶解し、110mm 角鑄型に鑄込んだ。溶解した鋼の成分を Table 1 に示す。Si 濃度は 0.10, 0.46, 1.01mass% の 3 水準とした。溶鋼温度が凝固組織に与える影響を除くため、鑄込み時の炉内の溶鋼過熱度、すなわち炉内の溶鋼温度と液相線温度の

平成 24 年 6 月 15 日受付 平成 24 年 9 月 27 日受理 (Received on Jun. 15, 2012; Accepted on Sep. 27, 2012)

1) 新日本製鐵 (株) プロセス研究開発センター (Process Technology Center, Nippon Steel Corporation, 20-1 Shintomi Futtsu Chiba 293-8511)

2) 新日本製鐵 (株) 八幡技術研究部 (Yawata R&D Laboratories, Nippon Steel Corporation)

* Corresponding author: E-mail: morohoshi.takashi@nsc.co.jp

DOI: http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.99.191

差を45Kで一定とし、鑄鉄製鑄型に鑄込み後は自然冷却した。この条件で鑄込んだ場合の鑄型内溶銅温度を予備実験で測定した結果、鑄型内の溶銅過熱度は15Kであった。冷却後の鋼塊は幅中心で二分割切断し、塩酸水溶液でエッチングした。縦断面の凝固組織から、等軸晶率や等軸晶の平均径、柱状晶の幅を測定した。等軸晶率は、鑄片厚に対する等軸晶帯の厚みの比率で定義した。等軸晶の平均径や柱状晶の幅は線分法により測定した。そのほか、鋼塊の1/4厚部のTiN個数を光学顕微鏡を用いて倍率1000倍で測定した。溶銅中のTiN生成の有無を確認するため、鑄込み直前に銅製サンプラーにより溶銅を採取し急冷した。この急冷試料の底面から1~2mmの断面を研磨した後、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

3. 実験結果

3・1 鋼塊の凝固組織

Fig.1にSi濃度を変更した3種類の鋼塊の凝固組織を示す。鋼塊底部の沈殿品の領域を避けるため、底面から60~90mm位置を評価した。全ての試料で、鑄型に接した鋼塊の表層部には柱状晶が生成し、内部には等軸晶が生成していた。Si濃度が高いほど等軸晶帯が厚くなることが確認できた。Fig.2にSi濃度と等軸晶率との関係を示す。Si濃度が増加するほど等軸晶率が増加し、Si濃度が0.10mass%から1.01mass%に増加すると、等軸晶率は13%から70%に増加した。Fig.3には、Si濃度と鋼塊中心部の等軸晶径との関係を示す。Si濃度が高く等軸晶率が高い0.46mass%Si材と1.01mass%Si材は、等軸晶率が低い0.10mass%Si材よりも等

Table 1. Chemical compositions of steels. (mass%)

sample	C	Si	Mn	Cr	Ti	N
A	0.0060	0.10	0.35	10.87	0.124	0.0080
B	0.0063	0.46	0.36	11.01	0.120	0.0080
C	0.0051	1.01	0.36	11.00	0.132	0.0076

Fig. 1. Effect of Si content on the solidification structure of ingots.

軸晶径が小さい。Fig.4に、鋼塊の表面から10mm位置の柱状晶の幅におよぼすSi濃度の影響を示す。柱状晶の幅は全ての試料で1.0~1.2mmであり、Si濃度の影響は明確ではなかった。

3・2 鋼中のTiN生成挙動

溶銅から採取した急冷試料中で観察されたTiNのSEM像の一例をFig.5に示す。0.10mass%Si材ではTiNは観察できなかった。一方で、0.46mass%Si材と1.01mass%Si材では一辺数 μm の角形状のTiNが生成していた。Fig.5に示す単独のTiNのほか、酸化物を囲んだり、酸化物の一部に付着する形で生成したものも観察された。

一方、鋼塊の1/4厚部では全ての試料で、急冷試料と同様に、角形状で単独の、あるいは酸化物と複合したTiNが観察された。1/4厚部の凝固組織は、0.10, 0.46mass%材では

Fig. 2. Effect of Si content on ratio of the equiaxed grain structure.

Fig. 3. Effect of Si content on diameter of the equiaxed grain in the center of an ingot.

Fig. 4. Effect of Si content on width of the columnar grain at 10mm from surface of an ingot.

柱状晶組織, 1.01mass%材では等軸晶組織である。鋼塊1/4厚部のTiNのサイズと個数に及ぼすSi濃度の影響をFig.6に示す。鋼塊のTiNは一边5 μm 以下のものが多く, 前記の急冷試料で観察されたTiNと同等のサイズである。Si濃度が高いほど5 μm 以上の介在物個数がわずかに増える傾向がみられるが, 室温までの冷却時に鋼塊中に生成したTiN量は全ての試料でほぼ同等と考えられる。

4. 考察

4・1 TiNの生成に関する熱力学的検討

Fig.1とFig.2に示した通り, Si濃度が高くなるほど鋼塊の等軸晶率が増加することが確認できた。冷却後の鋼塊では全ての試料でTiNが生成しており, そのサイズ分布から推定されるTiNの総量がほぼ同等であるので, 凝固開始前と凝固後に生成するTiNの比率がSi濃度の影響を受けたと考える。0.10mass%Si溶鋼から採取した急冷試料でTiNが観察されず, 0.46mass%Si溶鋼および1.01mass%Si溶鋼から採取した急冷試料でTiNが観察されたことは, この推定を裏付けるものである。そこで, 溶鋼中のTiN生成をSiの影響を考慮して熱力学的に検討した。

TiNの生成は以下の式で表わされる。

$$\log K = -19800/T + 7.78^{(8)} \quad (2)$$

Fig. 5. SEM images of TiN observed in the rapid solidified samples.

$$K = a_{\text{Ti}} \cdot a_{\text{N}} \quad (3)$$

ここで, a_{Ti} , a_{N} はそれぞれTi, Nの濃度を質量パーセントで表しFe-Ti, Fe-N系の無限希薄溶液を基準にとった活量である。

$$a_{\text{Ti}} = f_{\text{Ti}} [\text{mass\%Ti}] \quad (4)$$

$$a_{\text{N}} = f_{\text{N}} [\text{mass\%N}] \quad (5)$$

f_{Ti} , f_{N} はそれぞれの溶液中の活量係数である。

$$\log f_{\text{Ti}} = \sum_i e_{\text{Ti}}^i [\text{mass\%}]_i \quad (6)$$

$$\log f_{\text{N}} = \sum_i e_{\text{N}}^i [\text{mass\%}]_i \quad (7)$$

(6), (7) 式に用いた相互作用助係数の値をTable 2に示す。TiとSiの相互作用助係数 $e_{\text{Ti}}^{\text{Si}}$ の値としてTable 2に示した3種類の値を, NとSiの相互作用助係数 e_{N}^{Si} の値は+0.048⁽⁸⁾を用いた。 $e_{\text{Ti}}^{\text{Cr}}$ の値は+0.022⁽⁹⁾を用い, 他の数値は文献⁽¹⁰⁾に依った。液相線温度より数K高い1793Kの溶鋼中におけるTiとNとの平衡溶解度積を計算した結果をFig.7に示す。本研究で用いた溶鋼のTi濃度とN濃度との積は $0.13 \times 0.008 = 0.00104$ であり, この値をTiとNの平衡溶解度積が下回ると溶鋼中でTiNが生成することになる。Batalinら⁽⁵⁾あるいはMoritaら⁽⁶⁾の $e_{\text{Ti}}^{\text{Si}}$ の値を用いた場合, TiとNとの平衡溶解度積は, Si濃度の増加とともに急激に低下し, 約0.1mass%Siで, 実験に用いた溶鋼のTiとNとの濃度積0.00104を下回る計算結果となる。これは0.10mass%Siの溶

Fig. 6. Effect of Si content on number of TiN in the ingots.

Table 2. Interaction parameters used for thermodynamic calculations.

element i	C	Si			Mn	P	S	Cr	Ti	N
e_{Ti}^i	—	+2.1 ⁽⁵⁾	+1.43 ⁽⁶⁾	-0.032 ⁽⁷⁾	-0.043	-0.06	-0.27	+0.022 ⁽⁹⁾	+0.042	-2.06
e_{N}^i	+0.13	+0.048			-0.02	+0.059	+0.007	-0.046	-0.6	0

Fig. 7. Relation between Si content and the equilibrium solubility products of Ti and N at 1793K calculated using three e_{Ti}^{Si} values.

銅から採取した急冷試料でTiNが観察されず、0.46mass%Siの溶銅および1.01mass%Siの溶銅から採取した急冷試料でTiNが観察された結果とおおよそ一致する。溶銅のTiとNとの濃度積0.00104と、TiとNとの平衡溶解度積の差が溶銅中にTiNが生成する駆動力となる。したがって、Fig.7中のBatalinら⁵⁾あるいはMoritaら⁶⁾の値を用いた結果は、Si濃度が増加するほど、溶銅中に生成するTiN量が増加することを示している。銅塊が室温に冷却されるまでに生成する全TiN量に対して、凝固開始前に生成するTiN量の割合を、Moritaら⁶⁾の e_{Ti}^{Si} の値を用いて計算した結果をFig.8に示す。0.10mass%Si銅では凝固開始前にTiNは生成しない。一方、0.46mass%Si銅では約70%、1.01mass%銅では90%以上のTiNが凝固開始前に生成する計算結果になった。こうして溶銅中に生成したTiNが接種核として作用した結果、Fig.1とFig.2に示したように、Si濃度が増加するほど等軸晶率が増加したと考える。

一方、Taeら⁷⁾の値を用いた計算では、TiとNとの平衡溶解度積は、Si濃度増加に伴いわずかに減少するのみであり、実験に用いた溶銅のTi濃度とN濃度との積を下回ることがないので、本実験の結果を熱力学的に説明できない。なお、Taeらの負の値を用いた計算でも、平衡溶解度積が減少するのは、 e_{Ti}^{Si} の影響よりも e_N^{Si} の影響の方が大きく現れたためである。

以上の結果より、本実験における等軸晶率の変化は、 e_{Ti}^{Si} の値として、+1.43⁶⁾あるいは+2.1⁵⁾を用いると説明できるが、-0.032⁷⁾では説明できない。

なお、Fig.6の銅塊中TiNのサイズ分布では、Si濃度の影響はほとんど見られなかった。定性的には、凝固開始前に生成したTiNは凝固中および凝固後に成長するので、凝固開始前のTiN比率が高い高Si材ほど、粗大なTiNが増えると考えられる。今回の測定ではサイズは1.1~2.0, 2.1~5.0, 5.1~10 μ mに3区分したが、凝固後に生成したTiN、および酸化物とTiNの複合体のサイズが2~4 μ mになるとの観察例¹¹⁾を考慮すると、今回の測定区分は粗かったと考え

Fig. 8. Relation between Si content and ratio of TiN formed before solidification calculated using the value +1.43⁶⁾ for e_{Ti}^{Si} .

られる。凝固開始前に生成したTiNと、凝固後に生成したもののサイズを分離するためには、サイズ区分をより細分化する必要があると考える。

一方、銅塊表面から10mm位置における柱状晶の幅がSi濃度が増加しても、ほとんど変化していない原因については以下の様に考える。まず、溶銅が鋳型に注入された時、鋳型壁面で急冷されて多数の凝固核が生成する。その後、熱流方向と優先成長方位との関係から決まる結晶粒選択を経て柱状晶が発達する。この注入開始時の鋳型壁面近傍での過冷度は大きく¹²⁾、核生成数は非常に多いと考えられる。この様に、鋳型壁面での急冷による核生成作用が支配的であり、溶銅中に生成したTiNによる接種効果の寄与が相対的に小さかったため、Si濃度の影響が見られなかったと考える。

4.2 柱状晶から等軸晶への遷移の熱的条件におよぼす溶銅中TiN生成の影響

凝固組織の等軸晶化を促進する手段としては、TiNなどの接種核を活用するほかに、低温鋳造が有効であることが知られている^{3,13)}。低温鋳造により等軸晶が増加する原因として、鋳型内溶銅の過熱度が低下し、(1)凝固界面前方の温度勾配が減少することにより、凝固界面前方での過冷却領域が拡大し凝固核生成が生じやすくなること、(2)鋳型内溶銅プール内に存在する凝固核の融解が減少し、結果的に残存する凝固核数が増加すること¹⁴⁾が挙げられる。このうち後者の寄与については、本実験の鋳造のように鋳込みが30s以下と短時間の場合には、連続鋳造の場合のように長時間にわたり溶銅温度分布が固定される場合に比べて相対的に小さいと考える。そこで、ここでは前者の影響に限定して、溶銅の伝熱凝固解析を行い、柱状晶から等軸晶への遷移に必要な熱的条件に及ぼす銅中のTiN生成の影響を考察した。ここでは、等軸晶への遷移モデルとしては古典的な組成的過冷却を仮定し、銅塊の横断面についての二次元伝熱凝固計算で、凝固界面前方の温度勾配Gと凝固界面の進行速度Vを計算し、G/Vの値が臨界値に達すると柱

状晶から等軸晶に遷移するものとした。凝固伝熱計算に用いた基礎式は (8) 式に示す一般的な二次元伝熱方程式である。

$$c\rho\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(k\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(k\frac{\partial T}{\partial y}\right)+\rho L\frac{\partial f_s}{\partial t}\dots\dots\dots(8)$$

ここで、 c 、 ρ 、 k 、 L 、 f_s は、メタルおよび鋳型のそれぞれ比熱、密度、熱伝導度、凝固潜熱、固相率である。110mm角鋳型内メタルと35mm厚鋳鉄製鋳型について、対称境界条件を用いて1/4横断面を計算対象とした。そのほかの境界条件を下記に示す。

$$(\text{メタル／鋳型間}) \quad q_c = h_c (T_{\text{metal}} - T_{\text{mold (in)}}) \dots\dots\dots(9)$$

$$(\text{鋳型表面輻射}) \quad q_r = \varepsilon \Gamma (T_{\text{mold (out)}}^4 - T_a^4) \dots\dots\dots(10)$$

(9) 式の q_c 、 h_c 、 T_{metal} 、 $T_{\text{mold (in)}}$ はそれぞれメタル／鋳型間の熱流束、総括熱伝達係数、メタル側および鋳型内面側の表面温度である。(10) 式の q_r 、 ε 、 Γ 、 $T_{\text{mold (out)}}$ 、 T_a は鋳型表面からの輻射による熱流束、放射率 (0.8)、ステファン・ボルツマン定数 ($5.67 \times 10^{-8} \text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$)、鋳型外側表面温度、周囲温度 (293K) である。計算は差分法で行い、メッシュサイズはx方向、y方向ともに2mm、時間間隔は1sである。凝固潜熱は比熱に含めて変数変換して取り扱い¹⁵⁾、物性値は、メタル部はフェライト系ステンレス鋼¹⁶⁾の値を、鋳型は鋳鉄の値¹⁷⁾を用いた。凝固界面前方の温度勾配Gは、凝固界面を含むメッシュと、液相側に隣接するメッシュとの間の温度勾配である。伝熱計算を鋳造実験と合わせ込むために0.10mass%Si材で予備鋳造試験を行い、鋳型内1/4厚部に石英管に入れたB型熱電対を設置し温度推移を測定した。1773～1723K間の平均冷却速度に合うように鋳型内溶鋼過熱度とメタル／鋳型間の総括熱伝達係数 h_c をパラメータフィッティングした。その結果、鋳型内溶鋼過熱度を15Kとした計算が測温結果と良く一致した。

Fig. 9. Change of the G/V value at the solidification front from surface of an ingot.

Fig.9に、0.10mass%Si鋼を鋳込んだ場合の伝熱計算による鋼塊表面からの距離とG/Vとの関係を示す。凝固界面が鋳型側から内部に進行するにつれてGとVはどちらも徐々に低下するが、相対的にGの低下が早いのでG/Vは低下し続ける。特に表層から30mmを過ぎてからのG/Vの低下が急である。なお、他の2試料でも同様の計算を行ったがG/Vの値の推移はほとんど同様であった。これは成分差による液相線温度や固相線温度の差異が、平居の式¹⁸⁾による計算で20K以下に過ぎないためである。そのため、これ以降はFig.9の曲線を用いて本実験の熱的条件を解析した。0.10mass%Si鋼では凝固開始前にTiNは生成していないので、熱的条件のみで等軸晶が生成していると考えられる。表層から48mmの位置 (Fig.9中○印) で等軸晶が生成しており、この時のG/Vの値が柱状晶から等軸晶への遷移 (Columnar to equiaxed transition ; CET) の熱的条件の臨界値であると考えられる。一方、他の2試料は凝固開始前に生成したTiNの接種効果により、より表層に近い位置から等軸晶が生成している。Fig.10に示すようにG/V曲線上に、この2試料の柱状晶から等軸晶への遷移位置をプロットすると、0.10mass%Si鋼の場合よりG/Vの値が大きな位置から等軸晶が生成していることになる。すなわち、Si濃度増加は凝固開始前のTiN生成量の増加により、等軸晶に遷移するためのG/V臨界値を増加する効果がある。

次に、鋳型内溶鋼過熱度を変更した場合のG/V曲線をFig.11に示す。溶鋼過熱度を低下すると特にGが大きく低下する結果、G/Vの値が低下する。Fig.9で求めた等軸晶遷移の臨界値を示す点線と、Fig.11のそれぞれの曲線との交点がTiNの効果が無い熱的条件のみによる等軸晶への遷移位置となる。この様に、過熱度が低減するとG/Vの値自体が減少して、等軸晶への遷移条件が満たされる過冷領域が鋳型側に拡大する効果がある。なお、鋳型内溶鋼過熱度が30Kの場合は交点がないので等軸晶化しないと考えられる。Fig.11に示した上述の交点の表層からの距離と溶鋼過熱度の関係から、溶鋼過熱度と等軸晶率の関係を求めることができる。この結果を、本実験結果と共にFig.12に示す。

Fig. 10. G/V values of ingots at the position for the columnar to equiaxed transition.

Fig. 11. Effect of superheat in the mold ΔT_M on the G/V value. Fig. 12. Effect of superheat in the mold ΔT_M and Si content on ratio of the equiaxed grain.

Table 3. Physical properties used in equations (11) and (12).

Element	m_L (K/mass%)	ref.	k_0 (-)	ref.	$D=D_0 \exp(-Q/RT)$		ref.
					D_0 (m^2/s)	Q (J/mol)	
C	78.0	18)	0.19	23)	5.20×10^{-7}	4.9×10^4	24)
Si	7.6		0.77		5.14×10^{-8}	3.83×10^4	25)
Mn	4.9		0.76		3.85×10^{-7}	6.95×10^4	
P	34.4		0.20		1.35×10^{-6}	9.92×10^4	24)
S	38.0		0.05		4.33×10^{-8}	3.56×10^4	
Cr	1.3	21)	0.95	21)	2.67×10^{-7}	6.69×10^4	25)
Ti	19.0		0.36		3.10×10^{-7}	4.81×10^4	
N	66.0		0.28		2.59×10^{-7}	5.02×10^4	24)

この図によると、鋳型内溶鋼過熱度が15Kになる条件で鋳造した場合に、0.46mass%Si材は鋳型内溶鋼過熱度が2K、1.01mass%Si材は1K以下の非常に低い溶鋼過熱度での鋳造に相当することになる。以上の様にして、Si濃度増加によるTiNの接種効果の増加を、鋳型内溶鋼過熱度の低減効果に換算することができる。

柱状晶から等軸晶への遷移条件については、デンドライト先端の過冷却域における核生成と、凝固核の成長を考慮したHuntの条件式¹⁹⁾が知られている。この式を用いて等軸晶の核生成数を推算し、Si濃度の影響を評価する事を試みた。完全な等軸晶凝固の条件は以下の式で表わされる。

$$G < 0.617 (N_0)^{1/3} \{1 - (\Delta T_N)^3 / (\Delta T_C)^3\} \Delta T_C \dots\dots\dots (11)$$

$$\Delta T_C = 2 \{ -2m (1 - k_0) C_0 V \Gamma / D \}^{1/2} \dots\dots\dots (12)$$

ここで、G；凝固界面前方の温度勾配 (K/m)， N_0 ；不均質核生成サイト数 (個/ m^3)， ΔT_N ；不均質核生成に必要な過冷却度 (K)， ΔT_C ；デンドライト先端の過冷却度 (K)， m_L ；液相線温度勾配 (K/mass%)， k_0 ；平衡分配係数 (-)， C_0 ；溶質濃度 (mass%)， Γ ；Gibbs-Thomson係数 (K·m)， V ；凝固速度 (m/s)， D_L ；溶質濃度の液相中拡散係数 (m^2/s)である。 ΔT_N はTiNによる δ -Feの不均質核生成に必要な過冷却度1.8K¹⁾を

用いた。Gibbs-Thomson係数の値は $2.8 \times 10^{-7} K \cdot m^{20)}$ とした。その他の計算に用いた物性値をTable 3に示す。液相線温度勾配のうち、C、Si、Mn、P、S、Crの値は川和の式¹⁸⁾の係数を用いた。TiとNの液相線温度勾配と平衡分配係数については、Kosekiら²¹⁾がThermo-Calc²²⁾による評価から求めた値を用いた。Fe-0.006mass%C-0.35mass%Mn-0.02mass%P-0.0025mass%S-11mass%Cr-0.13mass%Ti-0.0080mass%Sをベースとし、Si量を0.10、0.46、1.01mass%に変更して、成分iの寄与に依る ΔT_C^i を計算し、全ての成分について合計した。TiとNによる寄与については、 $e_{Ti}^{Si} = +1.43$ として凝固開始までに晶出したTiN量を計算し、液相に溶存したTi量とN量を求めて ΔT_C^{Ti} と ΔT_C^N を算出した。その際、厳密には凝固界面前方におけるTiとNの濃化によるTiNの新たな生成が考えられるが、その量はわずかであると考え無視した。

まず、0.10mass%Si材については、 $\Delta T_C = 2.3K$ であり、Fig.10に示したG/Vの値に一致するように N_0 を求めると、 1×10^{-4} 個/ mm^3 であった。同様に0.46mass%Si材について求めると、 $\Delta T_C = 2.4K$ とほとんど変わらないが、 N_0 は10倍以上の 1.3×10^{-3} 個/ mm^3 に増加した。さらに1.01mass%Si材では、 $\Delta T_C = 3.0K$ 、 $N_0 = 1.2$ 個/ mm^3 であり、 N_0 が他の二試料よりも著しく増加した。この N_0 の値は、Haradaら¹⁴⁾が推定したピレット鋳造時の核生成サイト数と同じレベルで

ある。この様に、Si量を0.10から1.01mass%に増加すると、 ΔT_C の変化は1K未満であったが、 N_0 の変化は 10^4 個/mm³オーダーで増加した。ここで、仮に $N_0 = 1 \times 10^{-4}$ 個/mm³に固定して、試料ごとにGとVの関係を求め、Fig.10の曲線との交点を読み取ると、 ΔT_C の寄与のみ考慮した場合の等軸晶率を推算することができる。この様にして求めた値は、0.46mass%Si材では17%、1.01mass%Si材では21%であり、実際の等軸晶率のそれぞれ30%および70%に及ばない。このことは、等軸晶率の増加が、主に N_0 の増加に起因していることを示しており、凝固開始前のTiN生成による核生成数の増加を反映していると考えられる。

核生成サイトとして作用するTiNのサイズについて、Kosekiら²¹⁾は2~4 μ mを示している。Fig.6に示した様に、鋼塊中には1辺2 μ mを超えるTiNが100個/mm²レベルで存在していた。そこで、球状介在物の場合に単位体積当たりの個数 N_V が単位面積当たりの個数 N_A と平均サイズ d と $N_V = N_A/d$ となる関係があることを用いて、 $d = 3\mu$ mとして N_V の概数を求めると 3×10^4 個/mm³となる。この値はHuntのモデルから求めた1.01mass%Si材の場合の1.2個/mm³に比べて非常に多い。さらに同じ式を用いて1辺5 μ mを超えるTiNについて推算すると、1.01mass%Si材の場合に $N_A = 4.0$ 個/mm²であり、平均サイズ $d = 7.5\mu$ mとすると N_V は約 5×10^2 個/mm³となり、こちらも2桁の差がある。この乖離の原因の詳細は不明であるが、凝固開始前に核生成サイトとして有効なサイズに達していたTiNの個数が少なかった可能性が考えられる。Fig.5に示すように急冷試料中でも3 μ m程度のTiNは比較的容易に観察されるほか、上記の N_V の推算結果を考慮すると、核生成サイトとして有効なTiNは5 μ mを超える可能性が考えられる。また、比較的粗大な酸化物の周囲にTiNが生成している場合に、酸化物をTiNが覆うのではなく、一部にTiNが付着しているものが観察されるが、この場合核生成サイトとしての作用が低い可能性も考えられる。この様に核生成サイトとしての有効なサイズや必要個数密度については今後の精査が必要である。

5. 結言

溶鋼中のTiN生成と凝固組織に及ぼす溶鋼中Si濃度の影響を実験的および熱力学的に検討し、さらに柱状晶から等軸晶への遷移に必要な熱的条件について伝熱凝固解析を行った結果、以下の知見を得た。

(1) 凝固時の初晶がフェライトで、Tiを0.13mass%、Nを0.0080mass%含む11mass%Cr鋼では、溶鋼中Si濃度の増加とともに鋼塊の等軸晶率が増加した。

(2) 上記の理由は、Siが溶鋼中のTiの活量を高め、凝固開始前に溶鋼中に生成するTiN量が増加するためであるこ

とが熱力学的考察、およびHuntのモデル¹⁹⁾による核生成サイト数の推算の結果示唆された。

(3) 熱力学的考察に使用したTiとSiの相互作用助係数 e_{Ti}^{Si} の値については、Moritaら⁶⁾やBatalinら⁵⁾が報告している正の大きな値では本研究の結果を説明できたが、Taeら⁷⁾が報告している負の値では本研究の結果を説明できなかった。

(4) 伝熱凝固解析によると、鑄型内溶鋼過熱度が15Kになる条件で鑄造した場合に、0.46mass%Siの添加は鑄型内溶鋼過熱度が2K、1.01mass%Siの添加は1K以下の非常に低い溶鋼過熱度における鑄造に相当すると考えられる。

文 献

- 1) B.L.Bramfitt: *Met. Trans.*, **1** (1970), 1987.
- 2) Y.Itoh, S.Takao, T.Okajima and K.Tashiro: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 710.
- 3) H.Takeuchi, H.Mori, Y.Ikehara, T.Komano and T.Yanai: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 638.
- 4) H.Fujimura, S.Tsuge, Y.Komizo and T.Nishizawa: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 707.
- 5) G.I.Batalin and V.S.Sudavtsova: *Sov. Prog. Chem.*, **9** (1976), 930.
- 6) K.Morita, M.Ohta, A.Yamada and M.Ito: ICS Proceedings-2005, AIST, Warrendale, PA, (2005), 15.
- 7) S.Tae, J.Yoo, S.Seo, Y.Jeong and J.Pak: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 96.
- 8) The 19th Committee on Steelmaking, Steelmaking Data Sourcebook, The Japan Society for the Promotion of the Science, Gordon and Breach Publishers, New York, (1988), 217.
- 9) H.Wada and R.D.Pehlke: *Metall. Trans.*, **8B** (1977), 443.
- 10) The 19th Committee on Steelmaking: Steelmaking Data Sourcebook, The Japan Society for the Promotion of the Science, Gordon and Breach Publishers, New York, (1988), 280.
- 11) S.Fukumoto, K.Kimura and A.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **98** (2012), 351.
- 12) H.Mizukami, T.Suzuki and T.Umeda: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1369.
- 13) M.Hasegawa, S.Maruhashi, Y.Muranaka, F.Hoshi and M.Kinugasa: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 1354.
- 14) H.Harada, K.Miyazawa, T.Matsumiya, T.Morohoshi and H.Esaka: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 265.
- 15) 第3版鉄鋼便覧 I 基礎, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1981), 211.
- 16) 第3版鉄鋼便覧 I 基礎, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1981), 217.
- 17) 大中逸雄: コンピュータ伝熱・凝固解析入門, 丸善, 東京, (1985), 331.
- 18) 第3版鉄鋼便覧 I 基礎, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1981), 205.
- 19) J.D.Hunt: *Mater. Sci. Eng.*, **65** (1984), 75.
- 20) S.Fukumoto and T.Umeda: *Materia Jpn.*, **40** (2001), 150.
- 21) T.Koseki and H.Inoue: *J. Jpn. Inst. Met.*, **65** (2001), 644.
- 22) B.Sundman, B.Jansson and J.O.Andersson: *CALPHAD*, **9** (1985), 153.
- 23) 第3版鉄鋼便覧 I 基礎, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1981), 193.
- 24) H.Bester and K.W.Lange: *Arch. Eisenhüttenw.*, **43** (1972), 207.
- 25) 鉄鋼の凝固, 鉄鋼基礎共同研究会, 日本鉄鋼協会, 東京, (1977), 付-16.