ニアネットシェイプCCにおける鑄造 γ 粒径の予測

吉田 直嗣*・小林 能直*・長井 寿*

Prediction of As-cast Austenite Grain Size for Near-net-shape CC

Naotsugu YOSHIDA, Yoshinao KOBAYASHI and Kotobu NAGAI

Synopsis : As-cast austenite grain size (d_γ) in low carbon steels has been studied at a cooling rate from 0.1 to 40 K/s. An analytical model has been proposed to predict d_γ . The model is based on the classical grain growth theory of Burke–Turnbull, by assuming a normal grain growth with a parabolic law in the temperature range of a γ single phase. The proposed equation is expressed as follows:

$$d_\gamma^2 - d_0^2 = K_g [g(T_{rg}) - g(T_f)] / \dot{T},$$

where K_g is a material constant; T_{rg} and T_f are starting and finishing temperatures of the rapid growth, and $g(T)$ is the dimensionless number indicating the square growth amount below T . The square growth amount of the as-cast γ grain is proportional to the inverse of the cooling rate, $\dot{T}^{-1}$. The square growth amount decreases to 20% by phosphorus addition, which decreases K_g and T_{rg} . The prediction agrees well with the experimental data of the continuously cast 100 mm-thick slab and the 2 mm-thick strip.

Key words : carbon steel; near net shape casting; continuous casting; thin slab casting; strip casting; as-cast austenite; grain size.

1. 緒言

連続鑄造 (CC) で得られる低炭素鋼オーステナイト結晶粒 (以下、鑄造 γ 粒と略す) は、一般に数 mm オーダーの粗大な柱状晶である。粗大な γ 粒は熱間延性を低下させ¹⁾ CCや熱間圧延工程の表面割れの原因となるため、鑄造 γ 粒の微細化は重要な課題である。鋼の材質組織制御の観点からも加工熱処理における α 結晶粒微細化に要する臨界ひずみ低減のため初期 γ 粒微細化の重要性²⁾が指摘されている。特に薄スラブCCやストリップCCのニアネットシェイプCCプロセスは、従来CCに比べ後工程の圧延加工率が制限される上、その多くが直送圧延を前提とするため鑄造 γ 粒が加工熱処理の初期組織となる。したがって鑄造 γ 粒径の定量的な把握と粒径制御がよりいっそう重要となる。他方、Fig. 1に示すように鑄造厚が小さくなると冷却速度が増大し鑄造 γ 粒が微細化されることが経験的に知られている³⁾。また、ニアネットシェイプCCでは従来CCに比べ偏析の悪影響が緩和されることから、偏析の顕著なSを積極的に用いMnSのピン止め作用が鑄造 γ 粒の成長を抑制することが示唆されている^{4,5)}。しかしながら、現状では鑄造 γ 粒径を予測する手段が確立されておらず、冷却速度増大による微細化とその他の粒成長抑制効果はまだ十分に定量的に評価されていない。

一方、炭素鋼の包晶反応と δ/γ 変態の関連から鑄造 γ 粒の形成過程と粒成長抑制に関する研究^{1,6-10)}がなされ、以

下に示す重要な知見が明らかにされてきた。

- 1) 鑄造 γ 粒径は、特にC濃度に大きく依存し γ 単相化温度(T_γ)が最大となる包晶組成で最大となる¹⁾。
- 2) γ 単相化温度 T_γ より高温の2相領域では、第2相の δ 相あるいは液相の存在が γ 粒界移動をピン止めする。 γ 単相に変態を終了した直後、 T_γ 以下で γ 粒は急激に成長する^{1,6-9)}。
- 3) 急成長直前の初期 γ 粒径 (d_0) は微細であり1次デンドライトアーム間隔 (S_1) にほぼ等しい^{8,9)}。
- 4) フェライト安定化元素の添加とデンドライト樹間のマイクロ偏析は T_γ を低下させるため γ 粒成長を抑制す

Fig. 1. Austenite grain size with different processes as a function of the cooling rate. Based on the orientation of Bleck *et al.*³⁾

Fig. 2. Schematic representation of the γ grain growth in the CGM.

る^{6,8-10)}。

著者らは、これらの知見と古典的粒成長理論¹¹⁻¹³⁾に基づき鑄造 γ 粒径を記述するモデルを導出した¹⁴⁾。Fig. 2に示すように、 γ 粒成長過程では冷却速度 $\dot{T}$ 、急成長開始温度 T_{rg} および温度依存性を伴う粒成長の速度係数 $K(T)$ が重要であり、鑄造 γ 粒径はこれら3つの因子に支配されることが示唆される。著者らはフェライト安定化とミクロ偏析の相乗作用が T_{rg} を著しく低下させることに注目しP添加による鑄造 γ 粒の微細化効果を見いだした¹⁵⁻¹⁷⁾。

本研究では、ニアネットシェイプCC領域の鑄造厚2~100 mmの範囲において古典的粒成長モデルから予測される鑄造 γ 粒径を実験結果¹⁵⁻¹⁸⁾と比較し予測の妥当性を検証するとともに、鑄造 γ 粒径に及ぼす冷却速度とP添加の効果について検討した。

2. 解析モデル

鑄造 γ 粒径は、Fig. 2に示すような凝固後の冷却過程における急激な γ 粒成長を想定した古典的粒成長モデル(Classical Grain Growth Model; 以下CGMと略す)により予測した。CGMの導出過程と適用した仮定を以下に示す。

(1) γ 単相域での粒成長開始温度 T_{rg} を与え、 T_{rg} より低温側の急激な粒成長を仮定する。 T_{rg} より高温側の2相域の粒成長は単相域の粒成長に比べ極めて小さい¹³⁾ため無視できる。

(2) 粒成長の基礎式にはBurke-Turnbullの理論式¹¹⁻¹³⁾を用いる。冷却過程の粒成長を記述するため、等温粒成長式を拡張し温度履歴について積分する手法¹⁹⁾を応用する。

積分法を採用した従来の研究^{6,19-21)}では粒成長式の成長指数とアレニウス型の速度係数²²⁾ $K=c \cdot \exp(-Q/RT)$ が実

験的に求められているため一般性に欠ける。そこで本モデルでは、粒界エネルギーの減少を駆動力とする曲率支配の成長²³⁾として二乗則の正常粒成長を適用し、速度係数には物性値に基づいた近似式^{12,13)}を用いる:

$$d_\gamma^2 - d_0^2 = K(T) \cdot t \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$K(T) = 4\sigma V D_{gb}(T) / \lambda R T \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 d_γ : γ 粒径; d_0 : 急成長開始直前の初期 γ 粒径; $K(T)$: 粒成長速度係数; σ : 粒界エネルギー; V : mol体積; λ : 粒界厚さ; $D_{gb}(T)$: 粒界拡散係数; R : ガス定数を表す。3つのパラメータ: σ, V, λ は $D_{gb}(T)$ に比べ温度依存性が小さいため一定値とする。 $D_{gb}(T)$ はアレニウス型の次式で与えられる^{13,24)}:

$$D_{gb}(T) = D_0 \exp(-Q_{gb}/RT) \quad \dots\dots\dots (3)$$

冷却速度 $\dot{T}$ 一定の仮定のもとに式(1)を積分し変形すると、冷却過程の粒成長は成長開始温度 T_{rg} ~終了温度 T_f 間の温度積分形で示される¹⁴⁾:

$$d_\gamma^2 - d_0^2 = (4\sigma V / \lambda R \dot{T}) \int_{T_f}^{T_{rg}} [D_{gb}(T) / T] dT \quad \dots\dots\dots (4)$$

(3) 本稿では、 d_γ に及ぼす $\dot{T}$ の影響と T_{rg} の影響を分離して検討するため式(4)を変形し以下のように表記する:

$$d_\gamma^2 - d_0^2 = K_g [g(T_{rg}) - g(T_f)] / \dot{T} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$K_g = 4\sigma V D_0 / \lambda R \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$g(T) = -Ei(-Q_{gb}/RT) \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 K_g は温度依存性を持たない材料定数; $g(T)$ は温度 T 以下での積分成長量を示す無次元数を表す。式(7)中の関数 $Ei(-z)$ は次式にて定義される積分指数関数²⁵⁾である。

$$-Ei(-z) = \int_z^\infty [\exp(-y) / y] dy \quad (z > 0) \quad \dots\dots\dots (8)$$

このように本モデルでは γ 粒径が式(5)の単純形にて記述される。すなわち γ 粒の二乗成長量 $d_\gamma^2 - d_0^2$ は冷却速度 $\dot{T}$ に逆比例し、成長開始温度 T_{rg} と終了温度 T_f における積分成長量の差 $g(T_{rg}) - g(T_f)$ に比例する関係にある。式(5)の d_0 は1次デンドライトアーム間隔 S_1 と同等^{8,9)}とみなせるので、 d_γ は物性値や既知の値から推定可能である。式(6)、(7)の定数は純鉄の物性値^{13,24,26)}($\sigma = 0.79 \text{ J/m}^2$; $V = 8 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$; $\lambda = 3 \times 10^{-10} \text{ m}$; $D_0 = 1.6 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$; $Q_{gb} = 159 \times 10^3 \text{ J/mol}$)を代入して算出され、 $K_g = 1.62 \text{ m}^2 \text{ K/s}$; $Q_{gb}/R = 1.91 \times 10^4 \text{ K}$ が得られる。

3. 対象実験データ

対象とする実験は、鋳造厚さが異なる3種の試験すなわち100 mm厚スラブ^{14,15)}と2 mm厚ストリップ¹⁶⁾の連続鋳造試験および薄スラブを模擬した傾転式の水冷鋳型による試験^{17,18)}とした。実験の詳細は既報^{15,16,18)}に記載している。対象鋼は、Table 1に示すように0.1%C-0.6%Mn（本稿では“mass%”を“%”と略す）を基本組成としP添加量を0.01%, 0.1%, 0.2%の3水準とした。各鋳造試験により得られた鋳片は、100 mm厚スラブの表層からの距離 $x=24$ mm位置（1/4厚部）、2 mm厚ストリップの $x=0.5$ mm（1/4厚部）および傾転鋳型鋳片の $x=5$ mm位置（柱状晶長さ20 mm部分：40 mm厚スラブの1/8厚部相当）を評価部位とし鋳造 γ 粒径を評価した。

4. 結果および考察

4.1 鋳造 γ 粒の粒成長速度

鋳造 γ 粒径について、Maeharaら¹⁾の実験値（0.16% C鋼； $\dot{T}=0.28$ K/s）をCGMの計算と比較した結果をFig. 3に示す。実験値は式（4）により予測した粒成長曲線とよく一致する。

粒成長式の比較の一例として、再加熱 γ の粒成長式²⁰⁾：

Fig. 3. Comparison between the grain growth predicted by the CGM and the experimentally-measured¹⁾ grain size.

Table 1. Experimental casting conditions and the compositions (in mass%) of the as-cast sample.

Method	Sample	C	Si	Mn	P	S	Ref.
Slab CC (100 mm ¹⁾)	0P	0.108	0.160	0.576	0.010	0.003	15)
	0.1P	0.108	0.176	0.607	0.097	0.004	
	0.2P	0.104	0.169	0.592	0.197	0.003	
Strip CC (2 mm ¹⁾)	0P	0.11	0.17	0.62	0.014	0.014	16)
	0.1P	0.09	0.17	0.62	0.082	0.016	
	0.2P	0.11	0.16	0.67	0.197	0.014	
Ingot (5~30 mm ¹ ; static casting)	0P	0.10	0.03	0.43	0.001	0.002	17)
	0.1P	0.077	0.06	0.49	0.093	0.002	
	0.2P	0.073	0.07	0.49	0.17	0.001	

$$d_{\gamma}^4 - d_0^4 = (2.969 \times 10^3 / 60) \int_0^t (-6.39 \times 10^4 / T) dt \quad \cdots \cdots (9)$$

（単位： d_{γ} , d_0 [m]; t [s]; T [K]）を適用した結果をFig. 3中の破線で示す。式（9）は最大1623Kまでの恒温保持実験から得られた0.10~0.35% C鋼の実験式であり、最大ピーク温度1673Kの加熱冷却を伴う溶接HAZの熱履歴に適用可能とされている。式（9）による $\dot{T}=0.28$ K/sの計算では粒径0.8 mmで粒成長を停止すると予測されたが、これはMaeharaらの実験値の1/3以下である。また、Nishizawa¹³⁾は式（1）、（2）を用いて高純度鉄の結晶粒成長を計算し、低合金鋼による最大加熱温度1473Kの等温保持実験と比較した。その結果 γ 単相鋼の加熱 γ 粒の成長速度は計算に比べ1桁以上小さく、それが合金元素のDrag効果により粒界移動度が著しく減少したためと推定した。これに対し鋳造 γ 粒の粒成長は、Fig. 3に示すようにCGMによる予測と一致する。したがってCGMの前提から、鋳造 γ 粒の粒成長過程は加熱 γ 粒と異なり、粒界移動律速の二乗則の正常粒成長に従い溶質Drag効果を無視しうると考えられる。このような二乗則の粒成長は一般に融点近傍の高温領域における高純度金属の結晶粒成長に限られる^{22,27)}が、本検討の結果、低炭素鋼の鋳造 γ 粒成長にも二乗則が適用される。いいかえれば鋳造 γ 粒の成長は融点近傍における純金属の粒成長に匹敵し非常に速い。

4.2 鋳造 γ 粒径に及ぼす急成長開始温度 T_{rg} の影響

γ 単相化温度 T_{γ} はFe-C二元系の包晶C組成（0.17%）で最大値を示し、包晶組成より低C側の亜包晶鋼あるいは δ 凝固鋼ではC量の減少とともに δ/γ 変態終了点（ $\delta+\gamma \rightarrow \gamma$ ）に沿って低下し、高C側の過包晶鋼ではC量の増加とともに固相線（ $L+\delta \rightarrow \gamma$ ）に沿って低下する。C量0.3%以下の炭素鋼を対象とすると、 T_{γ} は包晶点（ $T_p=1767$ K）~純鉄の δ/γ 変態点（ $A_4=1665$ K）の範囲にある。実際の凝固過程ではミ

Fig. 4. The starting temperature of the rapid growth, $T_{rg}^{1,6-9)}$ and the completion temperature of transformation into a γ single phase, $T_{\gamma}^{28)}$ in the Fe-C binary phase diagram.

クロ偏析による T_γ の変化を考慮する必要がある。Fig. 4 は、Fe-C 二元系状態図上に非平衡凝固時 ($\dot{T}=0.01\text{K/s}$) の T_γ の解析値²⁸⁾ および T_{rg} の実験値^{1,6-9)} (γ 粒の粗大化が確認される前後の温度) を示す。非平衡凝固では包晶反応過程の 3 相共存域 ($L+\delta\rightarrow\gamma$) が拡大するため平衡状態図に比べ包晶反応終了温度が低温側に移行する。 T_{rg} の実験値は包晶 C 組成をピークとする T_γ の解析値の傾向と概ね対応する。C 量が亜包晶の下限から過包晶領域に至る 0.09~0.25% C において、 T_{rg} は 1708~1760K の高温領域にあり平衡包晶点 T_p (1767K) に比較的近い。そこで本稿では Fe-C 二元系の T_p を低炭素鋼の最大 T_{rg} とみなし、 T_p を基準として粒成長に及ぼす T_{rg} の影響について考察する。

Fig. 5 は、粒成長の速度係数 $K(T)$ および積分成長量 $g(T_{rg})$ の温度依存性を示す。 $K(T)$ は高温ほど大きく T_p に近づくほどその変化が急峻になる。 $g(T_{rg})$ は $K(T)$ と同様に高温ほど大きい、 $K(T)$ の温度依存性が温度積分により助長されるため、特に T_p に近い高温域で $g(T_{rg})$ は $K(T)$ よりも顕著な温度依存性を示す。 $g(T_p)$ を基準として $g(T_{rg})$ を比較すると、 A_4 点 (=1665K) では 0.5 倍、 T_p より約 190K 低温側の 1580K では 0.25 倍となる。また、高温側での粒成長量が大きいために、冷却過程の途中たとえば 1500K 以下で急冷凍結しても粒径の微細化はそれほど期待できないことが示唆される。

4.3 铸造 γ 粒径と冷却速度の関係

4.3.1 冷却速度 0.1~40K/s における casting γ 粒径

CC 铸片の 1/4 厚位置における γ 域冷却速度は、100 mm 厚スラブ: 1K/s¹⁴⁾、2 mm 厚ストリップ: 40K/s¹⁶⁾ である。Yasumoto らの報告値を含め冷却速度範囲 0.1~40K/s における d_γ の実験値^{1,6,14,16)} を式 (5) による計算と比較した結果を Fig. 6 に示す。なお計算では、 T_{rg} : 1767K (T_p)、1728K (0.2%C-2%Mn 鋼の T_γ ⁶⁾)、1665K (A_4) の 3 水準、 T_f : 1573K、1273K の 2 水準とし $d_0=0$ を仮定した。 d_γ の実験値 (スラブ: 1.57 mm; ストリップ: 0.26 mm) は冷却速度の $-1/2$ 乗に比例する関係にあり、 $T_{rg}=1728\text{K}$ とした CGM 計算値とよい一致を示す。この温度は Fig. 4 に示した 0.09~0.25% C 鋼における T_{rg} 実験値の範囲 (1708~1760K) のほぼ中間であり、包晶組成領域の低炭素鋼における T_{rg} とみなされる。したがって、CGM による d_γ の予測は 0.1~40 K/s の広い冷却速度範囲で成立する。

4.3.2 急成長開始温度 T_{rg} に及ぼす冷却速度の影響

γ 単相化温度 T_γ のような変態終了温度は、変態過程のミクロ偏析間の溶質拡散に支配される。冷却速度 $\dot{T}$ が大きくなると偏析の拡散時間が短くなるが、同時にデンドライトアーム間隔が小さくなり偏析の拡散距離が短くなる。これら拡散時間と拡散距離は相殺される関係にあるため $\dot{T}$ が T_γ に与える影響は小さい^{28,29)} と考えられる。Matsuura ら²⁸⁾ によれば、包晶組成の 0.17% C 鋼において $\dot{T}$ を 0.01 K/s (Fig. 4) から 1K/s まで増大させても T_γ に相当する包晶終了

Fig. 5. Temperature dependency of the square growth rate coefficient, $K(T)$ and the integral square growth amount, $g(T)$.

Fig. 6. As cast γ grain size predicted with the present model compared to the experimental measurements.^{1,6,14,16)}

温度は 2K 低下するのみである。Won ら²⁹⁾ によれば、0.18%C-1.5%Mn 鋼において $\dot{T}$ を 1K/s から 100K/s まで増大させても T_γ に相当する固相線温度は 7K 低下するにすぎない。このように $\dot{T}$ が 2 桁変化しても T_γ の変化は小さく 10K 未満である。ここで $\dot{T}$ を 100 倍大きくしたときの T_{rg} の変化を T_γ と同様の -7K と仮定すると、Fig. 5 から T_{rg} の低下に伴う γ 粒の二乗成長量の減少は 4% (粒径 d_γ 換算で 2%) であると思われる。一方、 T_{rg} 一定条件において $\dot{T}$ を 100 倍とした場合には式 (5) より粒径 d_γ は 1/10 まで微細化すると推定される。このように式 (5) における $\dot{T}$ の直接的な作用は、 $\dot{T}$ が T_{rg} を変化させて生じる二次的な作用に比べ遙かに大きい。よって同一組成の鋼について casting γ 粒径に及ぼす $\dot{T}$ の影響を検討するには T_{rg} 一定の条件で十分であろう。Yasumoto ら⁶⁾ は、高 $\dot{T}$ で casting γ 粒が微細化するの $\dot{T}$ の増大が T_γ の低下と粒成長時間の短縮の双方に有効であるためと推定した。しかしながら Fig. 6 に示したように、 T_{rg} を一定とする CGM の計算結果は Yasumoto ら

の結果を含めた実験値ともよく一致する。したがって高 $\dot{T}$ における鑄造 γ 粒径微細化は、 T_{rg} の低下を考慮しなくとも $\dot{T}$ 増大に伴う粒成長時間短縮の効果のみで説明できる。

4.3.3 従来の高温域 γ 粒径推定式とCGMの比較

CGMにより計算した鑄造 γ 粒径の冷却速度依存性について、従来から報告されている高温域 γ 粒径の推定式と比較した。式の一覧を Table 2 に、比較結果を Fig. 7 にそれぞれ示す。式の適用対象は、 $d_{\gamma-1} \sim d_{\gamma-3}$: 鑄造 γ 粒; $d_{\gamma-4}$: 熱サイクルを伴う加熱 γ 粒; $d_{\gamma-5} \sim d_{\gamma-7}$: 柱状デンドライト粒である。

$d_{\gamma-1}$ は CGM に基づく予測式であり広範囲の冷却速度において実験値とよく一致する。 $d_{\gamma-2}$ は Yasumoto らの実験結果をもとに Miettinen ら³⁰⁾ が γ 粒径を $\dot{T}$ と T_{γ} の関数で表現した概算式である。 $d_{\gamma-3}$ は $\dot{T}_{\gamma}$ を $\dot{T}$ の指数関数で近似³¹⁾した $d_{\gamma-2}$ の修正式である。(ただし $d_{\gamma-3}$ 式中の $\dot{T}$ の指数は、Yasumoto らの結果をもとに著者が再計算した) $d_{\gamma-2, 3}$ の場合、高 $\dot{T}$ 側では d_{γ} が過大に見積もられ $\dot{T}$ の影響が正確に反映されておらず、関係式の物理的意味も不明である。

$d_{\gamma-4}$ は加熱 γ 粒の式(9)に基づいた推定式であるが、

Table 2. Austenite grain size as a function of the cooling rate in the high temperature range: grain size d_{γ} in mm; cooling rate $\dot{T}$ in K/s.

Equation	Ref.
$d_{\gamma-1}$ $d_{\gamma} = 1.52 \dot{T}^{-0.5}$ [$d_0 = 0$, $T_{rg} = 1728$ K]	This work: Eq(5)
$d_{\gamma-2}$ $d_{\gamma} = 0.021(T_{\gamma} - 273) - 3.152[\exp \dot{T} / (1 + \exp \dot{T})] - 25.088$ $d_{\gamma-3}$ $\left(\begin{array}{l} d_{\gamma-2}: T_{\gamma} = 1728 \text{ K} \\ d_{\gamma-3}: T_{\gamma} = 1700 \dot{T}^{-0.007} \text{ K} \end{array} \right.$	30), 31) $\dot{T} \leq 1.5 \text{ K/s}$; based on ref. 6)
$d_{\gamma-4}$ $d_{\gamma} = 0.666 \dot{T}^{-0.25}$ [$d_0 = 0$, $T_{rg} = 1728$ K]	20): Eq(9) 0.10~0.35% C; γ in HAZ
$d_{\gamma-5}$ $d_{\gamma} = 2.69(60 \dot{T})^{-0.5} (=S_1)$	32) $\dot{T} = \dot{T}_{TL} \leq 12 \text{ K/s}$; 2.4~4.1% C
$d_{\gamma-6}$ $d_{\gamma} = 0.283 \dot{T}^{-0.49} (=S_1)$	33) $\dot{T} = \dot{T}_{TL} \leq 0.7 \text{ K/s}$; 0.59% C
$d_{\gamma-7}$ $d_{\gamma} = 0.15 \dot{T}^{-0.49} (=S_1)$	8) $\dot{T} = \dot{T}_{TL} \leq 3 \text{ K/s}$; 0.28% C

Fig. 7. Comparison of the calculated d_{γ} in the high temperature range by different expressions listed in Table 2 and the measured^{1,6,14,16)} as-cast d_{γ} .

Fig. 3 にも示したように低 $\dot{T}$ 側で d_{γ} が過小に見積もられる。鑄造 γ 粒と加熱 γ 粒では成長式における指数が異なり、両者の成長メカニズムが異なることが示唆される。

$d_{\gamma-5, 6, 7}$ は1次デンドライトアーム間隔 S_1 と $\dot{T}$ の関係式である。 S_1 は凝固時に形成される柱状デンドライト粒の短径とみなされ、鑄造 γ 粒が急成長する前の初期粒径に相当^{8,9)}する。 $\dot{T}$ の指数が $d_{\gamma-1}$ と同じ -0.5 であるので、凝固開始から γ 単相温度域までの $\dot{T}$ を一定とすると、式の係数の比から鑄造 γ 粒径はデンドライト径の5~10倍である。CCにおける d_{γ} と S_1 の報告値から、これらの比 d_{γ}/S_1 を算出した結果を以下に示す。250 mm 厚スラブ³⁴⁾ (0.15% C-1.4% Mn 鋼): 4~5; 165 mm 厚スラブ³¹⁾ (0.18% C-1% Mn 鋼): 3~5; 100 mm 厚スラブ¹⁴⁾ (0.1% C-0.6% Mn 鋼): 5~6; 2 mm 厚ストリップ¹⁶⁾ (0.1% C-0.6% Mn 鋼): 5~6。このように d_{γ}/S_1 は鑄造板厚によらず5前後の値が得られており、柱状の鑄造 γ 粒は1個あたり 5^2 本程度の柱状デンドライトが束なる大きさまで粒成長していることがわかる。

4.3.4 凝固冷却速度と γ 域冷却速度

一般に凝固組織を評価する際には凝固温度範囲の平均冷却速度すなわち凝固冷却速度が用いられる。しかしながら、CGMでは γ 域の粒成長を前提としているため $\dot{T}$ には γ 単相温度域の平均冷却速度が適用される。そこで本項では、ニアネットシェイプ CC における凝固冷却速度 $\dot{T}_{LS}$ と γ 域冷却速度 $\dot{T}_{\gamma}$ とを区別し、両者の関係について検討した。

Fig. 8 は、2 mm 厚ストリップと100 mm 厚スラブにおける $\dot{T}_{LS}$ 、 $\dot{T}_{\gamma}$ の関係を模式的に示す。 $\dot{T}_{LS}$ は、Suzuki らの S_2 [μm]と $\dot{T}_{LS}$ [K/s]の関係式³⁵⁾:

$$S_2 = 688(60\dot{T}_{LS})^{-0.36} \dots\dots\dots (10)$$

から、スラブ: 1.7 K/s¹⁵⁾; ストリップ: 800 K/s¹⁶⁾と推定される。 $\dot{T}_{LS}$ と $\dot{T}_{\gamma}$ を比較すると、スラブでは $\dot{T}_{\gamma}$ (1 K/s) が $\dot{T}_{LS}$ と

Fig. 8. Estimation of the change in the cooling rate for the near-net-shape CC process and the comparison of the predictive d_{γ} for strip CC with different secondary cooling methods.

同オーダーであり大きな変化はない。他方、ストリップでは $\dot{T}_\gamma$ (40K/s) が $\dot{T}_{LS}$ の1/20であり冷却速度の低下が著しい。これとほぼ同様の $\dot{T}_{LS}=721\text{K/s}$; $\dot{T}_\gamma=33\text{K/s}$ (放冷時) がストリップCCにおける冷却速度として報告されている⁴⁾。

これら鑄造方式の違いによる冷却速度推移の差異は次のように考えられる。スラブCCの場合、鑄型内凝固の段階では鑄型／鑄片間に熱抵抗 (CCパウダー層および鑄片熱収縮により形成するエアギャップ) を伴い比較的弱冷却であるため、鑄型内と2次冷却帯との冷却速度の差異すなわち $\dot{T}_{LS}$ と $\dot{T}_\gamma$ の差異は比較的小さい。一方、双ロールを用いるストリップCCの場合、鑄片は溶湯プール内でロールと直接接し強冷却されるが双ロールの最近接点 (キス点) を通過した直後に強冷却から開放され放冷条件に推移するため、 $\dot{T}_\gamma$ は $\dot{T}_{LS}$ に比べ著しく低下する。

炭素鋼を対象とするストリップCCは材質制御の問題を含め開発途上にあり、キス点以降の2次冷却に対する明確な指針がまだ定められていない。Ueshimaら⁴⁾は0.05% C鋼を対象とするストリップCCの1673~1273Kの温度範囲の冷却速度として100K/s (空冷) と275K/s (水冷) の比較を行い、275K/sでは α フェライト粒が微細化されることを示した。 α 粒微細化は、強冷により微細なMnSが多数析出し γ 粒成長が抑制された結果であると推定されている。一方Fig. 8に示すようにCGMによる $\dot{T}_\gamma=275\text{K/s}$ の予測では、 $\dot{T}_\gamma$ 増大の効果のみによって鑄造 γ 粒径が100 μm 未満まで微細化する可能性が示唆される。 γ 相温度域の強冷却は、析出物の微細化とCGMにより予測した粒成長時間の短縮の双方の効果が期待される。いずれの効果が支配的かあるいは両者が加算的なものか否かは今後の検討課題である。

4.4 鑄造 γ 粒径に及ぼすP添加の影響

P添加が凝固組織形成に及ぼす影響を表層からの距離 x について整理した。 d_γ はFig. 9(a)に示すように100mm厚スラブ・2mm厚ストリップ・傾転鑄型鑄片のいずれも、0.1~0.2%のP添加によりP無添加に比べ0.5倍程度に微細化する。スラブでは表層 ($x=2\text{mm}$) から厚さ中心近く ($x=45\text{mm}$) までPによる微細化が認められる。このように鑄造方法や鑄片表層からの距離にかかわらずP添加による鑄造 γ 粒の微細化効果が得られる。鑄造 γ 粒の前組織の凝固一次組織を表す指標として、Fig. 9(b), (c)はデンドライトアーム間隔 S_1 , S_2 をそれぞれ示す。 S_1 , S_2 のいずれも表層からの距離 x の増加に伴い粗大化する傾向が認められるがP添加の有無による差異はほとんどない。Crambら^{31,36-40)}は凝固パラメータ (温度勾配 G , 凝固速度 V , 部分凝固時間 t_f) と凝固厚さの関連性から鑄片内部の S_1 , S_2 が x の指数関数で近似されることを示した。Table 3にはこれまでに報告された S_1 , S_2 と x の関係式の一覧を示す。Fig. 9(b), (c)に示すように関係式: $S_{1-a\sim d}$ および $S_{2-e\sim i}$ はlog-log軸上で直線で示される。関係式から予測される S_1 , S_2 は式の違いによる大きな差異がなく、本稿の実験結果もこれらの式

Fig. 9. Effect of phosphorus addition on the micro-structural evolution as a function of distance from surface x . (a) d_γ ; (b) S_1 ; (c) S_2 . Expressions for S_1 , S_2 are listed in Table 3.

Table 3. Dendrite arm spacing as a function of distance from surface: S_1 , S_2 in μm ; x in mm.

Equation	Method ^a	Reference and experimental range
S_{1-a} $S_1 = 36x^{0.64}$	A A	36); $x = 1.5\sim 40\text{mm}$, 0.18% C-1.4% Mn
S_{1-b} $S_1 = 69.94x^{0.60}$	A A	37); $x = 5\sim 70\text{mm}$, 0.15~0.32% C-0.6~1.4% Mn
S_{1-c} $S_1 = 77.12x^{0.57}$	F F	
S_{1-d} $S_1 = 38.92x^{3/4}$	A A	31); $x = 3\sim 60\text{mm}$, 0.18% C-1.05% Mn
S_{2-e} $S_2 = 22.38x^{2/3}$	F A	38); $x = 0.1\sim 100\text{mm}$, low C
S_{2-f} $S_2 = 18x^{0.64}$	A A	36); $x = 1.5\sim 40\text{mm}$, 0.18% C-1.4% Mn
S_{2-g} $S_2 = 23.6x^{0.533}$	F F	39); $x = 0.2\sim 60\text{mm}$, 0.66~0.72% C-0.62~0.69% Mn
S_{2-h} $S_2 = 12x^{0.65}$	F F	40); $x = 10\sim 100\text{mm}$, 0.14~0.20% C-1.4~1.7% Mn
S_{2-i} $S_2 = 14.14x^{0.76}$	A A	31); $x = 3\sim 60\text{mm}$, 0.18% C-1.05% Mn

^a Method of deriving the values in equation, $S_i = a \cdot x^n$; A: analytical; F: experimental fitting.

Fig. 10. Effect of phosphorus addition on the square growth amount $d_\gamma^2 - d_0^2$.

とよい一致を示す。したがって casting 方法によらず^{38,39)} P 添加の有無にかかわらず、炭素鋼のデンドライトアーム間隔 S_1, S_2 はそれぞれ同一の関係式で近似される。P 添加が凝固一次組織に影響しないことから、P 添加の有無による casting γ 粒径の差は、凝固後の δ/γ 変態と粒成長を伴う γ 組織形成過程に生じていることが示唆される。

著者ら^{14,15)} は凝固組織に及ぼす P 添加の効果を検討した。P はフェライト安定化作用が強く δ/γ 変態温度を低下させるため、デンドライト樹間に濃化した P は局所的にフェライトを安定化し樹間部の δ 相を著しく低温側まで残留させる。残留 δ 相は γ 粒成長をピン止めし、その結果として casting γ 粒が微細化されると結論づけた。

P 添加による casting γ 粒径の微細化効果について冷却速度依存性を検討するため、100mm 厚スラブと 2mm 厚ストリップにおける実験値と CGM による計算を比較した結果を Fig.10 に示す。ここで、実験値は $d_0 = S_1$ とみなして算出した二乗成長量 $d_\gamma^2 - d_0^2$ である。計算の前提となる T_{rg} は、著者ら¹⁴⁾ が 100mm 厚スラブの実験において求めた 0P: $T_{rg} = 1726\text{K}$, 0.1P, 0.2P: $T_{rg} = 1555\text{K}$ である。P 添加時の T_{rg} の低下は、スラブのミクロ偏析を局所平衡マッピング法¹⁴⁾ により解析して得た温度と γ 相分率 f_γ の関係（たとえば 0.1P の場合、1665K: $f_\gamma = 0.99$; 1573K: $f_\gamma = 0.999$ ）と対応し P 添加により γ 単相化温度が著しく低温化する傾向と一致する。また、P 添加による粒界エネルギー σ の低下^{13,26)} ($\sigma_p = 0.75\sigma_0$) を考慮した計算結果を破線で示す。2mm 厚ストリップの実験値は、P 添加の場合 $T_{rg} = 1555\text{K}$ の計算結果とよい一致を示す。したがって P 添加による γ 粒微細化効果は、板厚や冷却速度にかかわらず同一の機構すなわち P 偏析により低温まで残留した δ 相による γ 粒成長ピン止め作用により説明できる。

Fig. 11. Index of grain refinement by increasing the cooling rate and by adding phosphorus.

4.5 鋳造 γ 粒微細化効果の指標

CGM を用いれば、鋳造 γ 粒径に影響を及ぼす諸因子を指標化することが可能である。式 (5) のように二乗成長量 $d_\gamma^2 - d_0^2$ は冷却速度の逆数 $\dot{T}^{-1}$ 、材料定数 K_g 、および積分成長量 $g(T_{rg}) - g(T_f)$ の積で記述される。いま、鋳造 γ 粒の形成条件が $A(\dot{T}^A, K_g^A, T_{rg}^A)$ から $B(\dot{T}^B, K_g^B, T_{rg}^B)$ へ変化したときの二乗成長量の変化率を η とすると、式 (5) から、 η は各因子を分離して次のように表現できる：

$$\eta = (d_\gamma^2 - d_0^2)^B / (d_\gamma^2 - d_0^2)^A = \eta^{\dot{T}} \times \eta^{K_g} \times \eta^{T_{rg}};$$

$$\eta^{\dot{T}} = (\dot{T}^B / \dot{T}^A)^{-1}; \quad \eta^{K_g} = K_g^B / K_g^A; \quad \eta^{T_{rg}} = g(T_{rg}^B) / g(T_{rg}^A)$$

冷却速度の寄与 $\eta^{\dot{T}}$ は、冷却速度 $\dot{T}$ の比の逆数である。

P 添加では σ の減少と T_{rg} の低下の双方を考慮する：

$$\eta^{K_g} = \sigma_p / \sigma_0 = 0.75; \quad \eta^{T_{rg}} = g(1555\text{K}) / g(1726\text{K}) = 0.27$$

P 添加の寄与 $\eta^{P \text{ add.}}$ は、これらの相乗作用である：

$$\eta^{P \text{ add.}} = \eta^{K_g} \times \eta^{T_{rg}} = 0.75 \times 0.27 = 0.20$$

$\dot{T}$ の増加および P 添加による微細化効果を η を指標として示した例を Fig.11 に示す。

250mm 厚スラブ ($\dot{T} = 0.2\text{K/s}$ と仮定) から 100mm 厚スラブへの変化では冷却速度 $\dot{T}$ が 5 倍大きくなり、 $\eta^{\dot{T}}$ は 0.2 である。また、100mm 厚スラブから 2mm 厚ストリップへの変化では、 $\dot{T}$ が 40 倍大きくなり、 $\eta^{\dot{T}}$ は 0.025 である。

0P の 100mm 厚スラブから 0.1P の 2mm 厚ストリップへの変化を考えると、 η は、 $\dot{T}$ 増大の効果 $\eta^{\dot{T}}$ および P 添加の効果 $\eta^{P \text{ add.}}$ の積 ($0.005 = 0.025 \times 0.2$) すなわち急冷と P 添加の相乗作用として記述される。この場合、 $\dot{T}$ 増大の寄与が P 添加の寄与よりも大きい。また、P 添加の寄与は冷却速度を 5 倍大きくすることと同等であることがわかる。

このように CGM の指標を用いれば、異なる微細化手法の比較や相乗作用を伴う粒径予測が容易である。なお、本節の検討では二乗成長量の変化率 η を用いたが、 η の代わりに $\sqrt{\eta}$ ($\equiv d_\gamma^B / d_\gamma^A$) を用いれば、これが粒径 d_γ の変化率を直接しめす微細化指標となる。

5. 結言

ニアネットシェイプCC領域の铸造 γ 粒径について、Burke-Turnbullの古典的理論に基づいた粒成長モデルによる予測値と0.1% C鋼を対象とした100mm厚スラブと2mm厚ストリップの実験値を比較し、予測モデルの妥当性と铸造 γ 粒径の支配因子を検討し以下の結論を得た。

(1) 铸造 γ 粒径は古典的粒成長モデルによる予測とよく一致する。本予測モデルの前提から、铸造 γ 粒径は γ 单相域における急成長過程が支配的でありその粒成長は粒界移動律則による二乗則の正常粒成長に従うことが示唆される。

(2) 铸造 γ 粒は冷却速度が大きいほど微細化する。0.1~40K/sの冷却速度範囲において γ 粒の二乗成長量は冷却速度に逆比例する。

(3) 铸造 γ 粒はP添加により微細化する。P添加は、急成長開始温度 T_{rg} と粒界エネルギー σ の双方を低下させ、 γ 粒の二乗成長量を0.2倍まで減少させる。

(4) 本予測モデルでは、 γ 粒の二乗成長量が単純な形、すなわち冷却速度の逆数 $\dot{T}^{-1}$ 、材料定数 K_g 、積分成長量 $g(T_{rg})-g(T_f)$ の積にて記述され指標化が容易である。これらを用いれば、急冷・P添加など異なる微細化効果の比較や相乗作用の予測が可能である。

文 献

- 1) Y. Maehara, K. Yasumoto, Y. Sugitani and K. Gunji: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **25** (1985), 1045.
- 2) Y. Adachi: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 166.
- 3) W. Bleck, I. Hagen, H. Pfeifer and U. Schwabacher: *Stahl Eisen*, **118** (1998) 5, 31.
- 4) Y. Ueshima, T. Sawai, T. Mizoguchi, K. Miyazawa and S. Mizoguchi: Proc. 6th Int. Iron Steel Cong. (6th IISC), ISIJ, Tokyo, (1990), 642.
- 5) L. D. Frawley and R. Priestner: *Mater. Sci. Forum*, **284-286** (1998), 485.
- 6) K. Yasumoto, T. Nagamichi, Y. Maehara and K. Gunji: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1738.
- 7) N. S. Pottore, C. I. Garcia and A. J. DeArdo: *Metall. Trans. A*, **22A** (1991), 1871.
- 8) T. Maruyama, K. Matsuura, M. Kudoh and Y. Itoh: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 585.
- 9) T. Maruyama, M. Kudoh and Y. Itoh: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 86.
- 10) S. Kobayashi, T. Nagamichi and K. Gunji: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28** (1988), 543.
- 11) J. E. Burke: Grain Control in Industrial Metallurgy, ed. by J. E. Burke, R. L. Kenyon, H. Burghoff and J. T. Hobbs, Am. Soc. Met., Cleveland, Ohio, (1949), 1.
- 12) D. Turnbull: *Trans. AIME*, **191** (1951), 661.
- 13) T. Nishizawa: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 1984.
- 14) N. Yoshida, O. Umezawa and K. Nagai: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 547.
- 15) N. Yoshida, O. Umezawa and K. Nagai: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 348.
- 16) K. Hirata, O. Umezawa and K. Nagai: *Mater. Trans., JIM*, **43** (2002), 305.
- 17) O. Umezawa, N. Yoshida, K. Hirata, T. Higuchi, N. Sakuma and K. Nagai: *J. Advanced Sci.*, **13** (2001), 175.
- 18) T. Higuchi, N. Sakuma, K. Hirata, O. Umezawa and K. Nagai: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 1038.
- 19) H. Ikawa, S. Shin and H. Oshige: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **42** (1973), 134.
- 20) H. Ikawa, S. Shin, H. Oshige and Y. Mekuchi: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **46** (1977), 270.
- 21) M. F. Ashby and K. E. Easterling: *Acta Metall.*, **30** (1982), 1969.
- 22) H. Hu and B. B. Rath: *Metall. Trans.*, **1** (1970), 3181.
- 23) W. W. Mullins and J. Venals: *Acta Metall.*, **37** (1989), 991.
- 24) D. W. James and G. M. Leak: *Philos. Mag.*, **12** (1965), 491.
- 25) 森口繁一、宇田川銑久、一松 信：数学公式III、岩波書店、東京、(1960), 21.
- 26) E. D. Hondros: *Proc. R. Soc.*, **A286** (1965), 479.
- 27) J. G. Byrne: Recovery, Recrystallization, and Grain Growth, The Macmillan company, New York, (1965), 98.
- 28) K. Matsuura, Y. Itoh and M. Kudoh: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 496.
- 29) Y. M. Won and B. G. Thomas: *Metall. Mater. Trans. A*, **32A** (2001), 1755.
- 30) J. Miettinen, S. Louhenkilpi and L. Holappa: *ISIJ Int.*, **36** (1996), S183.
- 31) C. Cicutti and R. Boeri: *Steel Res.*, **71** (2000), 288.
- 32) M. Ibaraki, T. Okamoto and H. Matsumoto: *J. Jpn. Inst. Met.*, **32** (1968), 396.
- 33) H. Jacobi and K. Schwerdtfeger: *Metall. Trans. A*, **7A** (1976), 811.
- 34) Y. Nuri, T. Ohashi, T. Hiromoto and O. Kitamura: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **22** (1982), 399.
- 35) A. Suzuki, T. Suzuki, Y. Nagaoka and Y. Iwata: *J. Jpn. Inst. Met.*, **32** (1968), 1301.
- 36) M. Imagumbai and T. Takeda: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 574.
- 37) C. Cicutti, P. Bilmes and R. Boeri: *Scr. Mater.*, **37** (1997), 599.
- 38) A. W. Cramb: Proc. Int. Symp. on Casting of Near Net Shape Products, ed. by Y. Sahai et al., TMS, Warrendale, PA, (1988), 673.
- 39) D. Senk, B. Engl, O. Siemon and G. Stebner: *Steel Res.*, **70** (1999), 368.
- 40) B. Weisgerber, M. Hechat and K. Harte: *Steel Res.*, **70** (1999), 403.