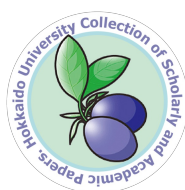




HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	過包晶鋼の鑄造 γ 組織に及ぼすTi添加の影響
Author(s)	土屋, 真悟; 大野, 宗一; 松浦, 清隆 他
Citation	鉄と鋼, 95(9), 629-635 https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.95.629
Issue Date	2009-09-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75382
Rights	著作権は日本鉄鋼協会にある
Type	journal article
File Information	Tetsu-to-Hagane 95(9)_ 629-635 (2009).pdf



過包晶鋼の casting γ 組織に及ぼす Ti 添加の影響

土屋 真悟*・大野 宗一*²・松浦 清隆*²・磯部 浩一*³

Effects of Ti Addition on As-cast γ Grain Structure in Hyper-peritectic Carbon Steel

Shingo TSUCHIYA, Munekazu OHNO, Kiyotaka MATSUURA and Kohichi ISOBE

Synopsis : Effects of titanium addition on as-cast austenite grain size in 0.2 mass% carbon steel cooled at 0.03°C/s has been studied. The average austenite grain size was reduced from 4.3 to 1.9 mm by increasing the titanium concentration from 0 to 0.13 mass%. Two different shapes of Ti(C,N) particles were observed in the solidified samples; one was a facet shape which were dispersed over the whole observation area and the other was a filmy shape, most of which were located on the austenite grain boundary. Thermodynamic calculations and EPMA analyses showed that the facet shaped Ti(C,N) particles crystallize at relatively high temperatures, while the filmy shaped ones form from the last solidifying liquid in the inter-dendritic regions at lower temperatures. The latter Ti(C,N) is considered to provide the grain refinement effect of austenite grain structure. The grain refinement effects of titanium are further discussed by comparing the results of 0.2 mass% carbon steel with those of 0.45 mass % one, which supports the substantial effect of the filmy shaped Ti(C,N) on the as-cast austenite grain structure.

Key words : solidification; peritectic reaction; grain growth; grain refinement; carbon steel; phase diagram; CALPHAD method.

1. 緒言

炭素鋼の連続 casting (CC) 時には、鑄片表面から中心部に向かって伸びる粗大柱状 γ 結晶粒組織が形成される。粗大に発達した柱状 γ 結晶粒は鑄片の熱間延性を低下させ¹⁾、CC 時や熱間圧延時での表面割れを誘起するため、鑄造 γ 組織を微細化することは鋼の品質・生産性の向上のために重要な課題である。更に鑄造 γ 組織の微細化は、後の γ - α 変態時の核発生サイトとなる γ 粒界の面積を増加させることで、 α 粒の微細化を促進する²⁾。それゆえ、鑄造 γ 組織の微細化は変態後の鋼の性質向上にも寄与できる。

実用鋼中にはその用途に応じて様々な添加元素が含まれているが、添加する元素によっては、粒成長に対する Drag 効果、ピン止め粒子の形成、凝固や変態の終了温度の低下などを促し、粒成長を抑制する。特に、溶接時や高温浸炭時の γ 粒成長を抑制することを目的として、高温で安定なピン止め粒子を形成する元素に関して多くの研究が行われてきた³⁻⁶⁾。例えばアルミニウム添加に関しては、 α - γ 逆変態時の γ 粒を微細化させることが古くから知られており、熱処理条件や γ 粒の初期粒度の影響に関しても詳細に調査されてきた³⁻⁵⁾。また足立ら⁶⁾は、高温浸炭処理を模擬した実験において、チタンやニオブ、及びジルコニウムを添加した鋼の γ 粒粗大化温度が、アルミニウムやバナジウムを添加した鋼に比べて高いことを示した。このように再加熱時の γ 粒成長に対する添加元素の影響は盛んに研

究されており、高温でも安定なピン止め粒子を形成させる添加元素は、凝固 γ 組織の微細化にも効果を発揮すると期待される。

著者らの研究グループでは、0.45 mass% 炭素鋼に対しチタン及び硼素を 1:2 のモル比で添加することで、冷却速度 0.03°C/s の炉冷凝固中における鑄造 γ 粒組織が微細化することを報告した⁷⁾。 γ 粒は最小でデンドライトの二次枝間隔 (Dendrite Arm Spacing, DAS) 程度まで減少し、これは TiC 及び Fe₂B の微細な粒子によるピン止め効果に起因すると議論した。更に、0.45 mass% 炭素鋼にチタンを単独で添加した場合においても、チタン添加量の増加に伴い炉冷凝固中の γ 結晶粒は DAS 間隔程度まで微細化することを報告した⁸⁾。そして、この微細化効果は、L+ γ +Ti(C,N) の 3 相共存領域においてデンドライト樹間に晶出する Ti(C,N) 粒子のピン止め効果によるものと考察した。また、金型鑄造においては一般に鑄壁近傍から鑄片内部に粗大な柱状 γ 粒が発達するが、0.45 mass% 炭素鋼にチタンを添加することで、粗大な柱状 γ 粒は消滅し、鑄片全体に等軸且つ微細な γ 粒が形成することを報告した⁹⁾。

包晶反応終了後には、鋼種によって δ 相または液相が残存して γ 相と共存する。この状態では γ 粒の成長が阻害されるが、変態または凝固が終了して γ が単相になると結晶粒は急速に成長できる。それゆえ、一般に、炭素鋼の鑄造 γ 粒は、 γ 単相化温度の高い鋼種ほど粗大化する傾向が強い。上述のように、0.45 mass% 炭素鋼にチタンを添加する

平成 21 年 3 月 27 日受付 平成 21 年 5 月 22 日受理 (Received on Mar. 27, 2009; Accepted on May 22, 2009)

* 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University, Kita 13 Nishi 8 Kita-ku Sapporo 060-8628)

*² 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

*³ 新日本製鐵 (株) 技術開発本部室蘭技術研究部 (Muroran R & D lab., Nippon Steel Corp.)

と、凝固中に晶出したTi(C,N)粒子が γ 粒の粗大化を抑制し、微細化効果が発現することを報告した。この鋼種では包晶反応終了後に液相が残存して γ 相と共存し、凝固が終了して γ が単相化する温度は比較的低い。従って、前報の結果では γ 粒が比較的成长しにくい条件下でTi(C,N)粒子のピン止め効果を見たことになる。これに対して、 γ 単相化温度が高く、そのために粒成長がしやすい鋼種においても同様にチタン添加による微細化効果が有効に働くか否かは必ずしも明確ではない。そこで本研究では凝固 γ 組織に対するチタン添加の影響をより詳細に検討するために、 γ 単相化温度が高い0.2 mass%炭素鋼を対象として、冷却速度0.03°C/sの炉冷凝固中に形成する γ 粒組織に対するチタン添加の影響を調査した。

2. 実験方法

実験に用いた直径25 mmの丸棒鋼の組成をTable 1に示す。これを母材としてFe-Ti合金を添加しチタン濃度を0から0.13 mass%の間で変化させた。また、デンドライト組織を観察するために全ての試料に0.02 mass%の磷を添加した。試料の総重量は130 gとした。試料を内径35 mm、高さ45 mmの丸底アルミナ坩堝に入れ、アルゴン雰囲気下の縦型SiC炉中にて1550°Cで溶解して一時間保持した後、0.03°C/sの速度で冷却し1100°Cになった時点で、氷水中へ投入して急冷した。

試料の中心を通る縦断面を観察面とし、腐食液に3%ナイトールを用いて γ 粒組織を観察し、オーバーホッフ氏液を用いて δ デンドライト組織を観察した。平均 γ 結晶粒径 d_γ は、試料切断面に存在する結晶粒の数を測定し、結晶粒1つ当りの平均面積から円等価直径として算出した。さらに、微細な晶析出物粒子の観察および分析に走査型電子顕微鏡(SEM)及びX線微小分析機(XMA, EPMA)を用いた。

3. 結果及び考察

3・1 0.2 mass% C鋼の铸造 γ 結晶粒に対するチタン濃度の影響

Fig. 1にチタン無添加試料および0.09 mass%のチタンを添加した試料の γ 粒組織を示す。凝固中の試料内の温度勾配は小さく、チタン添加の有無に関わらず全面に等軸の γ 結晶粒が観察された。チタン無添加の試料には5 mm程度の粗大な γ 結晶粒が観察されるが、チタンを添加した試料においては結晶粒のサイズが明らかに減少していることが分かる。チタン添加量に対する平均 γ 結晶粒径 d_γ の変化をFig. 2に示す。チタン無添加の γ 粒径は $d_\gamma=4.3$ mmと粗大であるが、粒径はチタン添加量の増加に伴い減少していき、0.09 mass%のチタンを添加した場合、1.9 mmまで小さく

Table 1. Chemical composition of the steel employed in this study (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Al	O	N
0.19	0.20	0.80	0.015	0.007	0.040	0.002	0.006

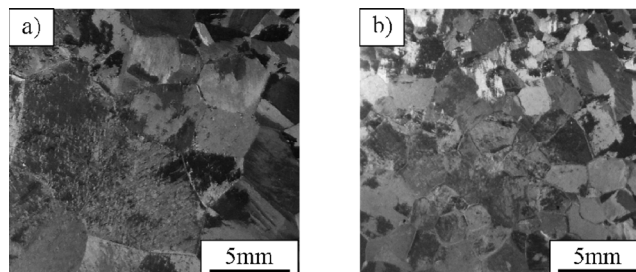


Fig. 1. Austenite grain structures in 0.2 mass% C steels (a) without titanium addition, (b) with addition of 0.09 mass% Ti.

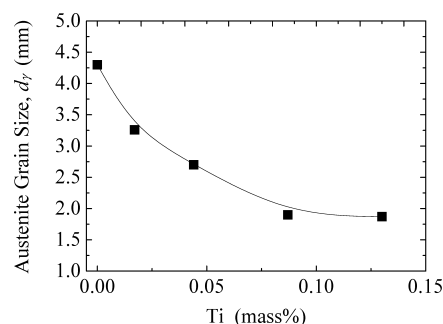


Fig. 2. Effect of titanium addition on austenite grain size of 0.2 mass% C steel.

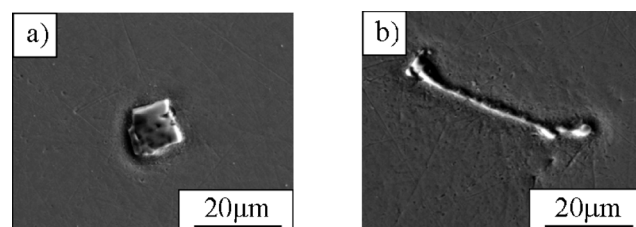


Fig. 3. SEM micrographs of Ti(C,N) particles in sample with addition of 0.09 mass% Ti. (a) Facet shaped Ti(C,N), (b) filmy shaped Ti(C,N).

なっている。しかし、これ以上のチタンを添加しても結晶粒径はほとんど変化していない。このことから前報^{7,8)}で調査対象とした0.45 mass% C鋼よりも γ 単相化温度が高い0.2 mass% C鋼に対しても、チタン添加は凝固 γ 結晶粒の微細化をもたらすことが分かる。これは佐々木ら^{7,8)}が報告したように、粒界の移動を妨害するTi(C,N)が凝固 γ 結晶粒が成長を開始する以前に形成されたためだと考えられる。

3・2 ピン止め粒子

試料中に見られた微細晶析出物粒子のSEM像をFig. 3に示す。二種類の粒子が観察された。Fig. 3(a)に示す10 μ m程度のファセット状の粒子と、Fig. 3(b)のような棒状の粒

子である。どちらもチタンを添加した試料中のみに観察された。Fig. 3(a)の粒子は、その大きさと特徴的な形態から、液相中から晶出した粒子であると考えられる。そして、この粒子は γ 粒界・粒内を問わずに存在していた。一方、Fig. 3(b)の棒状粒子は、デンドライト樹間に形成されていた。そして、重要なことに、この粒子はほとんどが γ 粒界上に存在していた。従って、この粒子は最終凝固部の液体から晶出し、凝固後の γ 粒成長を阻害したものと推測される。なお、この粒子は試料断面上で常に棒状に見えることから、立体的には板状あるいはフィルム状の形態を有するものと判断される。以後、この粒子をフィルム状粒子と呼称する。

両粒子の EPMA 分析結果を Table 2 に示す。両者とも Ti(C,N) 粒子であることが分かるが、ファセット状粒子に比べて、フィルム状粒子は炭素濃度が高く、窒素濃度が低いことが分かる。また、分析値は高い酸素濃度を示しているが、これは Ti(C,N) 粒子がチタン等の酸化物粒子を核として形成した可能性を示唆している。

Fig. 4 に CALPHAD 法¹⁰⁾による Fe-0.19mass%C-0.006mass%N-xTi の断面状態図の計算結果を示す。本計算では、Lee によって報告されている Fe-C-N-Ti 四元系の熱力学データ¹¹⁾を用いた。チタン濃度の増加に伴い、Ti(C,N) が δ と共存して晶出する $L + \delta + \text{Ti(C,N)}$ の領域が広がり、チタン濃度が約 0.15 mass% 以上の領域では Ti(C,N) が初晶として形成されることが分かる。Fig. 5 に示したのは、チタンを 0.09 mass% 添加した試料において晶出する Ti(C,N) 中の炭素・窒素濃度の温度変化の計算結果である。Ti(C,N) 中の炭素濃度は温度の低下と共に増加し、窒素濃度は減少する傾向があることが分かる。この結果と Table 2 の分析結果を比較すると、窒素濃度の高いファセット状の Ti(C,N) 粒子は高温の液相から、そして炭素濃度の比較的高いフィルム状の Ti(C,N) 粒子は低温の液相から、それぞれ晶出したものと考えられる。

3.3 铸造 γ 結晶粒の成長過程

凝固過程において形状の異なる Ti(C,N) 粒子がいつ現れ、如何に γ 粒の成長過程に関与したのかを調べるために、1550°C から 0.03°C/s の速度で冷却中に、種々の温度から試料を急冷し、各温度における平均 γ 結晶粒径 d_γ を測定した。Fig. 6 に、チタン無添加の試料と、0.09 mass% チタンを添加した試料の結果を示す。チタン無添加の試料においては、 γ 結晶粒が 1440°C から 1300°C の間に急激に粗大化し、その後緩やかに成長していくことが分かる。しかしながら、チタンを添加した試料では、1400°C から 1300°C の間の粒径増大は緩やかで、1300°C 以下の温度では全く粒成長しないことが分かる。

チタン無添加の試料を 3 つの異なる温度から急冷したときの組織写真を Fig. 7 に示す。1440°C、1400°C から急冷した試料中には図中矢印で示すような、黒い不定形の領域が

Table 2. Chemical compositions of two types of Ti(C,N) particles (at%).

	Ti	C	N	O	Mn	Si	Fe	S
Facet Ti(C,N)	50.13	3.61	35.69	9.56	0.01	0.02	0.98	0.00
Filmy Ti(C,N)	37.54	16.00	19.19	17.50	2.06	0.14	6.09	1.48

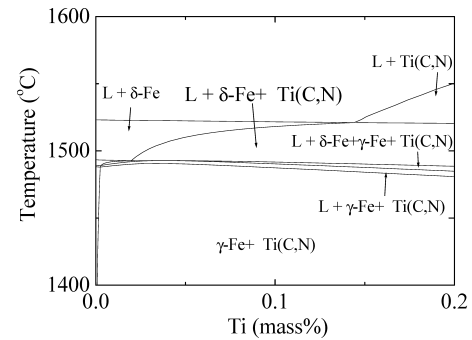


Fig. 4. Calculated phase diagram of Fe-0.19C-0.006N-xTi system.

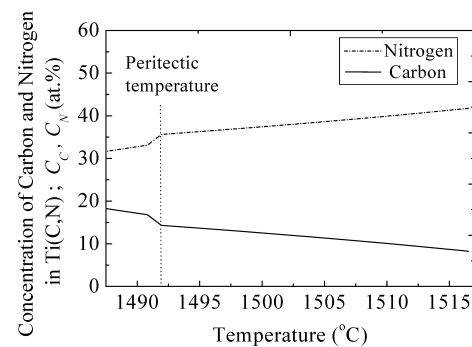


Fig. 5. Calculated results of temperature dependence of carbon and nitrogen concentrations in Ti(C,N) in 0.2 mass% C steel with 0.09 mass% Ti.

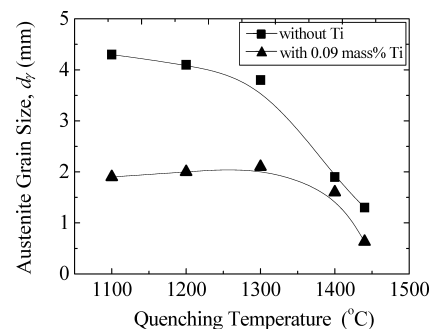


Fig. 6. Dependence of austenite grain size on quenching temperature in 0.2 mass% C steels without titanium addition and with addition of 0.09 mass% Ti.

観察された。この領域は急冷温度の低下に伴い消滅していることから、急冷温度において残留していた高温相であると考えられる。この高温相は常に γ 粒界上に存在しており、この相が存在しない箇所では γ 粒が粗大である様子が観察

された。

続いて、チタンを添加した試料を異なる温度から急冷したときの組織写真をFig. 8に示す。1440°C、1400°Cから急冷した試料においては、図中矢印で示すFig. 7で見られたような高温相の領域が存在している。この高温相領域を拡大したSEM写真をFig. 9に示す。高温相領域は細長い楕円状をしている。Table 3は、母相及び高温相領域に対するEPMA分析結果を示している。各濃度の絶対値には分析誤差が含まれることから、母相と高温相領域における各濃度の相対値に注目すると、全ての元素が高温相領域において濃化していること、特に固液間の平衡分配係数の小さい炭素及び磷の濃度が、母相と高温相領域において大きく異なっていることが分かる。さらに1300°Cから急冷した試料中には、高温相領域は観察されなかった。以上の結果から、高温相は残留液相であると判断できる。

1440°Cから急冷したこの試料中にはフィルム状のTi(C,N)粒子は観察されず、ファセット状のTi(C,N)粒子のみ観察された。一方、1400°Cから急冷した試料中には、ファセット状のTi(C,N)粒子に加えて、Fig. 8(b)の矢印で示すフィルム状のTi(C,N)粒子と、少量の残留液相領域が

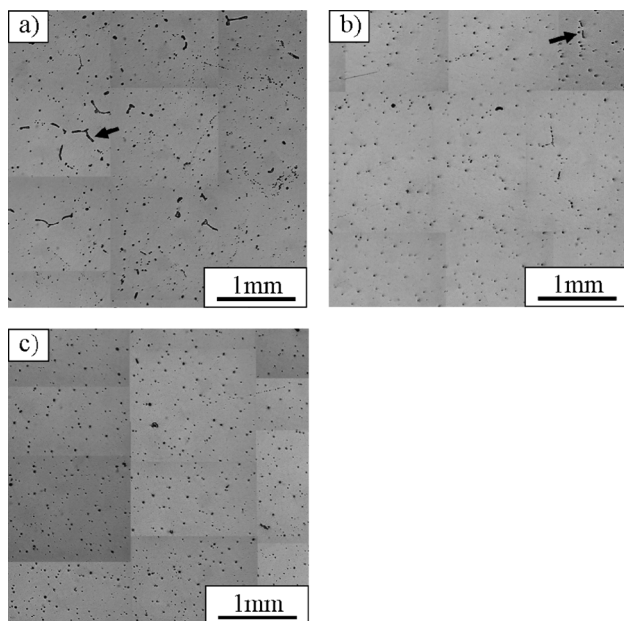


Fig. 7. Micrographs of 0.2 mass% C steel quenched from different temperatures (without etching). (a) 1440°C, (b) 1400°C, (c) 1300°C. The arrows in the figures indicate unique phase observed only at very high temperatures, which were called “high temperature phase” here and then revealed to be the residual liquid phase.

観察された。そして、1300°Cから急冷した試料中(Fig. 8(c))には、ファセット状Ti(C,N)粒子と楕円で囲んだフィルム状のTi(C,N)粒子のみが存在し、前述したように残留液相領域は観察されなかった。この組織観察の結果は、ファセット状のTi(C,N)粒子は高温で晶出し、フィルム状のTi(C,N)粒子は低温の残留液相領域から形成したものであることを示しており、前節のEPMA分析・状態図計算の結果と符合する。

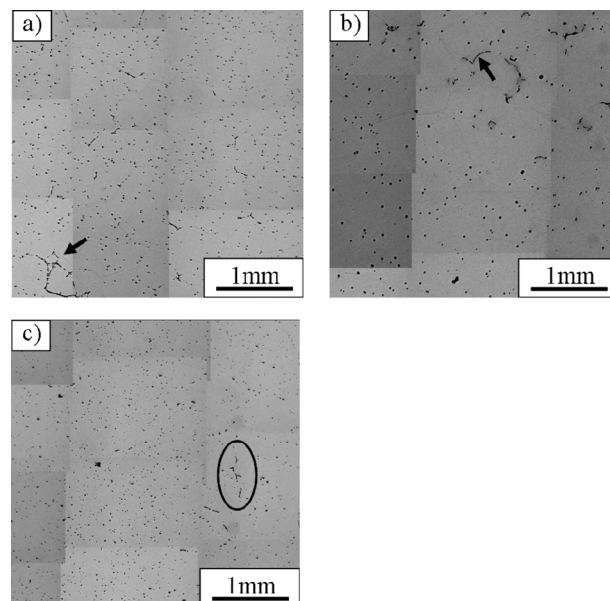


Fig. 8. Micrographs of the 0.2 mass% C steel with 0.09 mass% Ti quenched from different temperatures (without etching). (a) 1440°C, (b) 1400°C, (c) 1300°C. The arrows indicate the high temperature phase mentioned in Fig. 7. The oval in Fig. 8(c) indicates film-like Ti(C,N) observed after the high temperature phase disappeared.

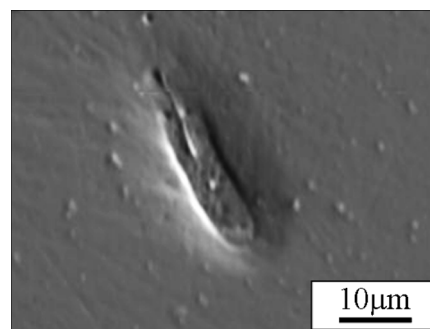


Fig. 9. SEM image of the high temperature phase region observed in 0.2 mass% C steel quenched at 1440°C.

Table 3. Results of EPMA analysis for the matrix phase and high-temperature phase indicated by the arrows in Fig. 8 (mass%).

	C	Ti	Si	Mn	P	Fe
Matrix phase	0.47	0.04	0.23	0.79	0.01	bal.
High-temperature phase	1.90	0.09	0.35	1.26	1.69	bal.

3・4 0.45 mass% C 鋼との比較

0.2 mass% C 鋼及び 0.45 mass% C 鋼の平均 γ 結晶粒径 d_γ に及ぼすチタン濃度の影響を Fig.10 に示す。図中の点線は 0.2 mass% C 鋼におけるデンドライトの二次枝間隔(DAS), 破線は 0.45 mass% C 鋼における DAS を示している。両者ともチタン添加によって大きな変化を示さなかった。0.2 mass% C 鋼における DAS は $540\mu\text{m}$ と求まった。両鋼における γ 粒径の変化を比べると、まずチタン無添加の試料において大きな差が見られる。これは両鋼における γ 単相化温度の違いによるものである。つまり、0.2 mass% C 鋼においては、高温で液相が消滅するため γ 結晶粒の粗大化が高温で生じ、結果として 1100°C における γ 結晶粒が粗大になったと考えられる。そして、チタンを添加することで両鋼とも γ 粒組織が微細化していることが分かるが、重要なことは 0.45 mass% C 鋼の γ 結晶粒は最小で DAS 程度まで微細化されているのに対して、0.2 mass% C 鋼は DAS の 3 倍程度のサイズまでしか減少していないことである。この原因について以下に考察する。

まず、両鋼における $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 粒子の晶出量に差があるためではないかと考えたので、凝固終了までに晶出する $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ の体積分率を CALPHAD 法¹⁰⁾から算出した。結果を Fig.11 に示す。この計算結果からチタン添加量が 0 から 0.2 mass% の範囲では、両鋼において晶出する $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 粒子の体積分率に大きな差が生じないことが分かる。つまり γ 粒径が DAS 程度まで微細化されるかどうかは $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 粒子の晶出量の違いに起因するものではなかった。

次に温度の影響を考えた。既に述べたように、0.2 mass% C 鋼は γ 単相化温度が高いため凝固後の冷却中に著しい γ 粒成長が生じる。従って、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 粒子の晶出量が 0.45 mass% C 鋼と同じように多いにもかかわらず、そのような高温での成長過程において $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 粒子のピン止め効果が有効に働かなかったという可能性も考えた。しかしながら、0.2 mass% C 鋼において、フィルム状の $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 粒子のほとんどが γ 粒界上に存在しており、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 粒子を乗り越えて γ 粒界が移動した形跡は観察されなかった。すなわち、 γ 粒径が DAS 程度まで微細化されるかどうかは $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 粒子のピン止め効果に及ぼす温度の影響として説明できなかった。

$\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ の晶出開始温度は、窒素濃度に依存することが知られている。本実験で用いた 0.2 mass% C 鋼及び前報の 0.45 mass% C 鋼の窒素濃度は、それぞれ 60 ppm と 37 ppm である。Fig.12 に、0.2 mass% C 鋼に 0.09 mass% Ti を添加した際の状態図計算結果を示した。横軸は窒素濃度である。 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 晶出開始温度は、窒素濃度の増加に伴い上昇することが分かる。しかしながら、この図から、母材の窒素濃度を 60 ppm から 37 ppm へ変化させても、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ の晶出開始温度はわずか 5°C 程度減少するのみである。したがって、0.2 mass% C 鋼と 0.45 mass% C 鋼の比較において、窒素濃

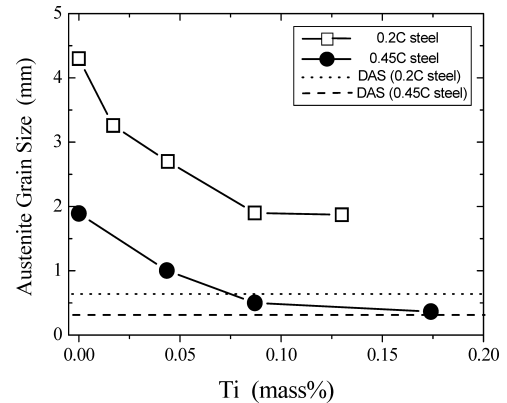


Fig. 10. Effects of Ti addition on the austenite grain size in 0.2 mass% C and 0.45 mass% C steels. The dotted and dashed lines represent the secondary dendrite arm spacing in 0.2 and 0.45 mass% C steels, respectively.

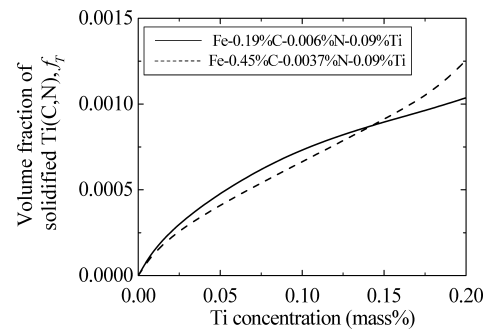


Fig. 11. Calculated results of volume fraction of crystallized $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ in 0.2 mass% C and 0.45 mass% C steels.

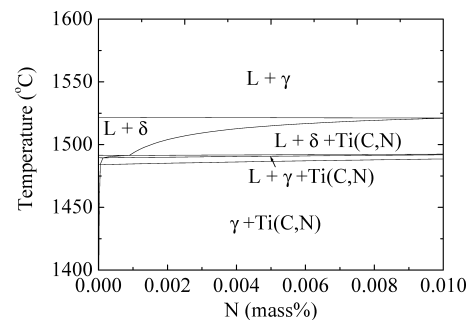


Fig. 12. Calculated phase diagram of Fe-0.19C-0.09Ti-xN system.

度の違いによる $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 晶出開始温度の差はほぼ無視できると考えられる。

次に粒子の形態に着目した。既に述べたように、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 粒子は高温でファセット状として晶出するものと、低温で最終凝固部からフィルム状に晶出するものの二種類に分けられる。そして、組織観察の結果から、主に後者が γ 粒の成長を抑制したものと示された。従って、0.2 mass% C 鋼と 0.45 mass% C 鋼に対するチタンの微細化効果限界の差の原因は、両鋼におけるフィルム状 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 粒子の生成量の差にあるのではないかと考えた。そこで、両鋼における

Table 4. Number density of facet shaped Ti(C,N) and area fraction of filmy shaped Ti(C,N).

Steel sample	Number density of facet Ti(C,N) (m^{-3})	Area fraction of filmy Ti(C,N)
0.2mass% C steel with 0.09mass% Ti	2.5×10^5	0.0025
0.45mass% C steel with 0.09mass% Ti	2.0×10^4	0.0075

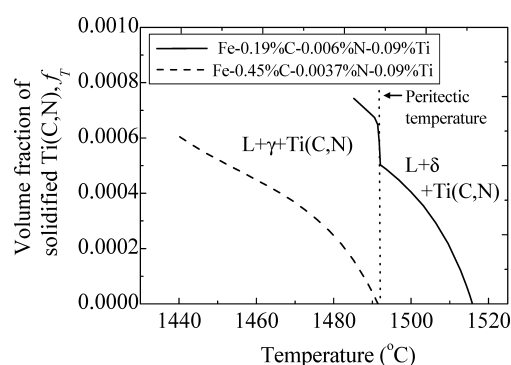


Fig. 13. Calculated results of volume fraction of Ti(C,N) during solidification in 0.2mass% C and 0.45 mass% C steels with 0.09 mass% Ti. The dotted line represents the peritectic temperature above which Ti(C,N) crystallizes in $L+\delta+Ti(C,N)$ phase field. Below this temperature, Ti(C,N) forms in $L+\gamma+Ti(C,N)$ phase field.

ファセット状・フィルム状のTi(C,N)粒子の量を比較した。まずファセット状のTi(C,N)粒子に関しては、単位面積当たりに存在する $5\mu\text{m}$ 以上の大きさを持つ粒子の数を測定し、数密度(個数/ m^3)として算出した。またフィルム状のTi(C,N)粒子に関しては、画像解析から面積分率を測定した。得られた結果をTable 4に示す。この結果からファセット状のTi(C,N)は0.2mass% C鋼で一桁以上多く存在し、逆にフィルム状のTi(C,N)は0.45mass% C鋼で約3倍多いことが分かる。

両鋼における凝固中のTi(C,N)体積分率増加挙動を計算し、結果をFig.13に示した。0.2mass% C鋼(図中ではFe-0.19%C-0.006%N-0.09%Tiと表記)においては晶出するTi(C,N)の大半が δ 相と共存して晶出するのに対し、0.45mass% C鋼ではほぼすべてのTi(C,N)が γ 相と共存して晶出することが分かる。この計算結果及びTable 4の結果からファセット状のTi(C,N)は δ 相と共存して形成され、フィルム状のTi(C,N)は γ 相と共存して形成されと考えられる。0.45mass% C鋼におけるTi(C,N)粒子の形成は、Fig.13に見られるように0.2mass% C鋼に比べてかなり低温まで続く。温度低下につれて固相率が高くなると、液相はデンドライト側枝に挟まれた狭いフィルム状の領域に残されるので、そこから晶出するTi(C,N)粒子の形態は自ずとフィルム状になる。 γ 相の結晶粒成長は、凝固終了まではフィルム状液相によって抑制され、凝固終了後にはフィルム状Ti(C,N)によって抑制される。それゆえに、成長が

抑制される結晶粒の大きさは、デンドライト側枝間隔(DAS)と同じ程度となるものと考察される。

上述のように、本実験によりチタン添加による γ 粒の微細化効果が示された。Fig. 6に示すようにチタン添加試料においては高温から γ 粒成長が抑制されていること、そして、Fig. 8に示すように高温相の消失直後にフィルム状Ti(C,N)が晶出し、その分布は γ 粒界に対応すること、その後低温においてもフィルム状Ti(C,N)は γ 粒界上に存在していることから、本実験で観察された微細化効果は γ 凝固の末期に晶出するフィルム状Ti(C,N)のピン止め効果によるものと考察した。これは本0.2mass% C鋼と前報⁸⁾の0.45mass% C鋼における微細化効果の違いも矛盾無く説明する。この考察の妥当性を検証するため、以下のような定量的検討を行った。チタンを0.09%添加した0.2mass% C鋼において、粒界上に存在するフィルム状Ti(C,N)粒子の数は 1m^2 当たり 32×10^4 個と測定された。これらが等間隔に分散していると仮定してその平均粒子間隔を計算すると、フィルム状Ti(C,N)粒子は1.8mmの間隔で存在していることが求まり、これは測定された結晶粒径1.9mmと良い対応を示した。この結果は上記考察を支持している。したがって、チタンを添加した試料においては、包晶反応後、 γ 粒の成長を抑制していた液相が消滅した直後に、その最終凝固部でフィルム状のTi(C,N)が形成し、それが γ 粒の成長抑制に支配的役割を果たすという機構を筆者らは提案する。

4. 結論

0.2mass% C鋼の徐冷凝固 γ 粒組織に対するチタン添加の影響について調査し、以下の結論を得た。

(1) 0.2mass% C鋼にチタンを添加することで casting γ 結晶粒径は減少する。チタン無添加の試料では4.3mmあった casting γ 結晶粒径が、0.09mass%以上チタンを添加することで1.9mmまで減少した。

(2) チタンを添加した試料中には高温の液相から晶出するファセット状のTi(C,N)粒子と、凝固末期の残留液相から形成するフィルム状のTi(C,N)粒子が存在する。

(3) チタン無添加の試料において、凝固 γ 結晶粒は液相が消滅して γ 単相になった直後に成長を始める。一方、チタンを添加した試料においては、凝固末期に晶出する

フィルム状Ti(C,N)粒子のために、凝固が終了して γ 単相になった後でも粒成長が抑制される。

(4) 0.45 mass% C鋼では鑄造 γ 結晶粒径がチタンの添加によりデンドライト側枝間距離(DAS)まで微細化されたのに対し、0.2 mass% C鋼ではDASの3倍程度までしか微細化されない。

(5) 0.45 mass% C鋼で γ 粒がDASまで微細化される原因は、デンドライト側枝に挟まれた狭い領域に残存するフィルム状液相から晶出するフィルム状Ti(C,N)粒子によって粒界移動が止められるためである。これに対し0.2 mass% C鋼では液相率が高い状態からTi(C,N)粒子がファセット状の形状で晶出する。この形状のために凝固後の粒界移動に対するピン止め効果が低く、 γ 粒がDASまでは微細化されない。

文 献

- 1) Y.Maehara, K.Yasumoto, Y.Sugitani and K.Gunji: *ISIJ Int.*, **25** (1985), 1045.
- 2) T.Maki: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), N547.
- 3) K.Fujita, T.Mori, M.Ohnishi, S.Hashimoto and M.Yada: *Tetsu-to-Hagané*, **59** (1973), 764.
- 4) Y.Imai, H.Sasaki and H.Kagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **48** (1962), 1592.
- 5) S.Kinoshita, T.Ueda and A.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **59** (1973), 446.
- 6) A.Adachi, K.Mizukawa and K.Kanda: *Tetsu-to-Hagané*, **49** (1963), 894.
- 7) M.Sasaki, K.Ohsasa, M.Kudoh and K.Matsuura: *ISIJ Int.*, **48** (2008), 340.
- 8) M.Sasaki, K.Matsuura, K.Ohsasa and M.Ohno: *Tetsu-to-Hagané*, **94** (2008), 331.
- 9) M.Ohno and K.Matsuura: *ISIJ Int.*, **48** (2008), 1373.
- 10) L.Kaufman and H.Bernstein: *Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Materials*, New York, Academic Press, (1970).
- 11) B.J.Lee: *Metall. Mater. Trans. A.*, **32A** (2001), 2423.