HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	炭素鋼の柱状オーステナイト結晶粒に及ぼすチタンとホウ素添加の影響
Author(s)	佐々木, 優嘉; 松浦, 清隆; 大笹, 憲一 他
Citation	鉄と鋼, 94(9), 331-335 https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.94.331
Issue Date	2008-09-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75384
Rights	著作権は日本鉄鋼協会にある
Type	journal article
File Information	Tetsu-to-Hagane 94(9)_ 331-335 (2008).pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

論 文

鉄 と 鋼 Tetsu-to-Hagané Vol. 94 (2008) No. 9

炭素鋼の柱状オーステナイト結晶粒に及ぼすチタンとホウ素添加の影響

佐々木 優嘉*・松浦 清隆*2・大笹 憲一*2・大野 宗一*2

Effects of Addition of Titanium and Boron on Columnar Austenite Grain in Carbon Steel

Masayoshi SASAKI, *Kiyotaka* MATSUURA, *Kenichi* OHSASA and *Munekazu* OHNO

Synopsis : We performed casting experiment of S45C steel, focusing on the effect of addition of Ti and B on as-cast austenite grain structure. Without the addition of these elements, the austenite structure consists of columnar grains over the whole sample in the present casting conditions. The addition of Ti and B leads to the formation of equiaxed austenite grains and, importantly, fully equiaxed austenite structure was observed in the sample with 0.2 mol% Ti and 0.4 mol % B. The microstructural observations indicated that this behavior of austenite structure stems from the columnar-to-equiaxed transition of ferrite dendrite structure. The addition of these elements, furthermore, leads to refinement of the columnar austenite grains.

Key words: carbon steel; solidification; austenite structure; grain refinement; dendrite structure.

1. 緒言

炭素鋼のオーステナイト(γ)結晶粒径は連続鋳造時の表面割れ頻度や，熱間圧延時の塑性変形挙動に影響を及ぼす。オーステナイト温度域における連鋳スラブの表面割れは，表面から内部に向かって発達した粗大な柱状γ粒の粒界に沿って伝搬する[1]。これはγ域および$\alpha+\gamma$域における延性の低下によるものであり，γ結晶粒の組織制御の重要性が示されている[2]。

著者らはS45C鋼の凝固γ組織に対するチタンとホウ素の影響を調査し，0.02°C/sの冷却速度下では両元素の添加によりγ結晶粒が微細化されることを前報で示した[3]。γ結晶粒はデンドライトの二次アーム間隔程度のサイズまで微細化され，これはデンドライト樹間に存在するチタンやホウ素を含む粒子がγ粒成長を抑制しているためであると議論した。そこで，冷却速度を大きくし，デンドライト二次アーム間隔を小さくすることで，γ結晶粒はさらに微細化されることを報告した。しかしながら，これらは比較的遅い冷却速度で形成した等軸γ結晶粒組織に対して得られた知見である。上記の柱状γ組織に対しても同様の微細化効果が得られるかは検討を要する。

柱状γ結晶粒の成因として，オーステナイト生成前線における温度勾配が支配的であり，冷却速度の増加と共にその勾配が大きくなるために柱状γ粒が発達する傾向が強くなることが示されている[4]。そこで本研究では，柱状γ粒が形成する冷却速度域を対象として，柱状γ組織に対するチタンとホウ素の影響を調査した。特に，γ結晶粒組織とデンドライト組織の相関を調べ，その効果について検討を行った。

2. 実験方法

Table 1に示す化学組成を持つ市販のS45C鋼の丸棒を溶解用母材として用いた。S45C鋼丸棒の直径は20 mmであり，約320 gとなるように秤量した。鋼中で微細なTiB_2粒子を分散させることを狙い，粒状のスポンジチタンおよび粉末アモルファスボロンを組成範囲が0から0.2 mol% TiB_2となるようにモル比1:2で秤量した。また，デンドライト組織を顕出するために微量の燐を添加し，鋼中燐濃度は0.02 wt% Pとした。

これら秤量した原材料を内径30 mm，深さ90 mmの円筒状アルミナ坩堝中で溶解した。溶解には縦型SiC炉を用い，Ar雰囲気中にて1550°Cで1時間保持した後，以下に示す2つの方法で鋳込みを行った。

(1) 800°Cに加熱したアルミナ坩堝への鋳込み

上記の溶解用坩堝と同じ寸法および材質のアルミナ坩堝を800°Cに加熱した別の電気炉内で1時間以上保持し，鋳

Table 1. Chemical composition of commercial S45C steel rod employed in this study (wt%).

	C	N	Si	Mn	P	S	Al	O
S45C	0.45	0.0037	0.28	0.78	0.014	0.018	0.002	0.0114

平成20年3月17日受付 平成20年5月12日受理 (Received on Mar. 17, 2008; Accepted on May 12, 2008)

＊ 北海道大学大学院生（現：住友金属工業（株））(Graduate Student, Hokkaido University, now Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1850 Minato Wakayama 640–8555)
＊2 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

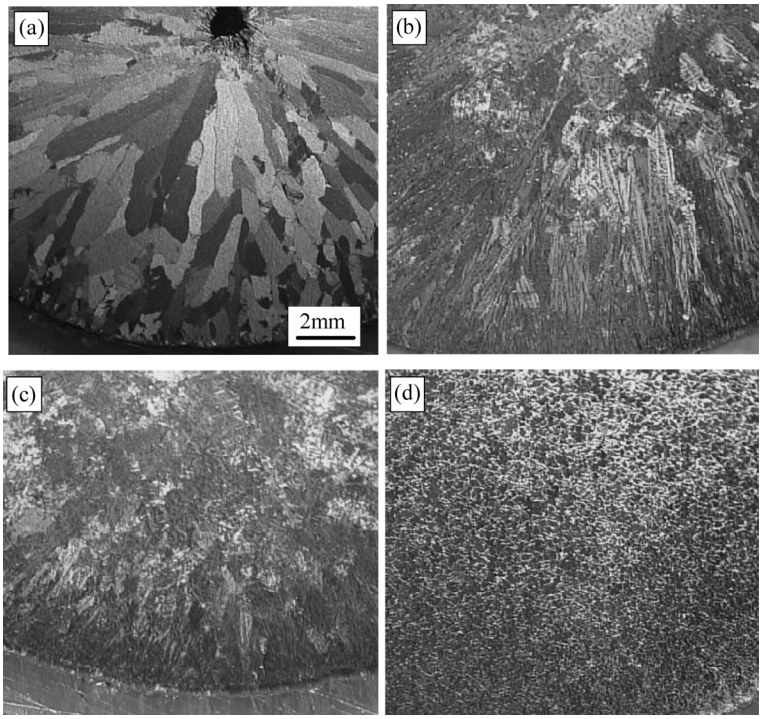


Fig. 1. Austenite grain structures cooled at R=4.50°C/s, (a) without addition of Ti and B, (b) with 0.02 mol% Ti and 0.04 mol% B, (c) with 0.1 mol% Ti and 0.2 mol% B, and (d) with 0.2 mol% Ti and 0.4 mol% B.

込む直前に取り出して耐火煉瓦の上に置いた。そして，溶融した試料をSiC炉から速やかに取り出し，その加熱した坩堝へ鋳湯した。鋳湯後，即座にB型熱電対を試料の高さ方向および円の中心位置に差し込み温度測定を行った。高温におけるγ結晶粒組織を凍結させるために，試料中心部の温度が1100°Cに達したとき，試料を強撹拌された冷水中にて急冷した。

(2) ステンレス製鋳型への鋳込み

試料を溶融状態のまま取り出し，室温に保持したステンレス製鋳型へ鋳込んだ。鋳型の深さは100 mm，内径は溶解用の坩堝と同様に30 mmである。鋳型の側面からB型熱電対を差し込み試料中心部の温度を測定した。(1)の方法と同様に，試料中心部の温度が1100°Cに達したところで水中急冷を施した。

上記の2つの鋳込み方法における冷却曲線より，γ単相化温度T_γを読み取りT_γから100°C低下する間の平均の冷却速度を各鋳込み方法における冷却速度とした。(1)と(2)の鋳込み方法における冷却速度RはそれぞれR=4.50°C/sおよびR=16.67°C/sとなった。それぞれのインゴットは直径約30 mm，高さ約80 mmの円柱であり，その高さ中心の水平断面を組織観察面とした。γ結晶粒のサイズは，円柱インゴットの半径方向の長さを長径d_1，それと直交する円周方向の長さを短径d_2として評価した。

3. 結果と考察

Fig. 1に冷却速度R=4.50°C/sで冷却した試料のγ結晶粒組織を示す。チタンとホウ素を添加していない場合(Fig. 1(a))，γ結晶粒は鋳壁から試料中心へと半径方向内向きに長く伸びた柱状粒となっており，試料の中心まで柱状γ結晶粒が形成している。これに対して，チタンとホウ素を添加した場合には，試料中心部に等軸γ結晶粒が観察され，特に，チタンを0.2 mol%，ホウ素を0.4 mol%添加した場合(Fig. 1(d))には試料断面のほぼ全面が等軸粒となっていた。つまり，チタンとホウ素の添加によってγ結晶粒組織が等軸化することが示された。

デンドライト組織に関しても，γ結晶粒組織と同様に元素の添加に伴って柱状晶から等軸晶への遷移(Columnar-to-Equiaxed Transition, CET)が見られた。Fig. 2にR=4.50°C/sの試料の同一位置におけるデンドライト組織とγ結晶粒組織を示す。γ結晶粒組織において柱状粒から等軸粒へ遷移する位置はデンドライト組織のそれとほぼ一致した。R=16.67°C/sの試料においても，デンドライト組織の遷移位置とγ組織の等軸化の位置はほぼ対応していた。一方で，R=2.25°C/sでは，温度勾配が大きな鋳壁近傍で一部柱状デンドライトが観察されるが，γ粒の柱状化は生じないことを前報で示した[3]。これは，柱状γ結晶粒の成因が，デンドライト組織の形態よりもむしろγ粒成長時の温度勾配にあるという報告[4]と矛盾しないものであった。これに対して，本実験の4.50°C/s及び16.67°C/sにおいては，チタンとホウ素を添加した試料の柱状デンドライト領域と柱状γ結晶粒領域の割合はほぼ合致した。そこで，デンドライト組織に対するチタンとホウ素添加の影響をより詳しく調査した。

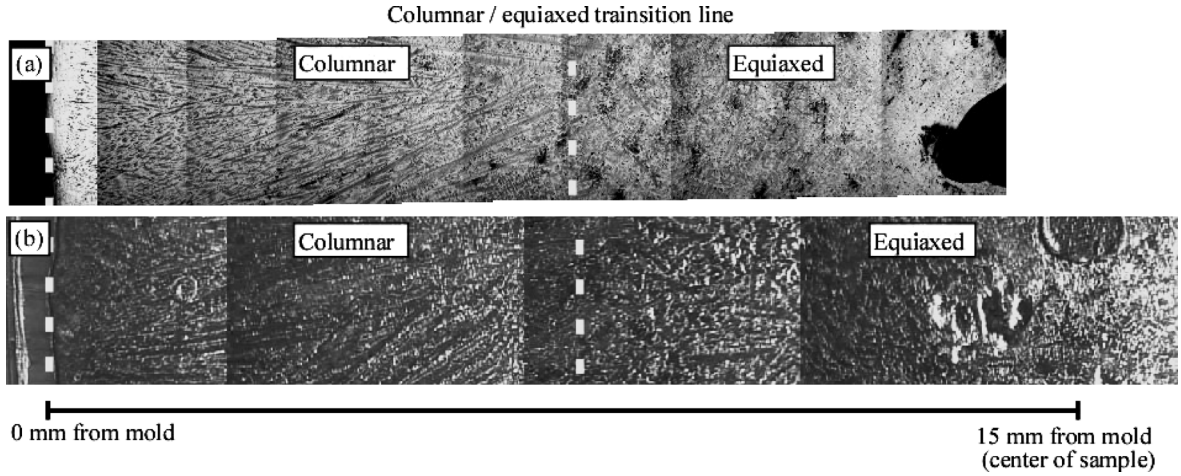


Fig. 2. Comparison between dendrite and austenite grain structures cooled at R=4.50°C/s. The columnar to equiaxed transition region is indicated by dashed line. (a) Dendrite structure, (b) austenite grain structure.

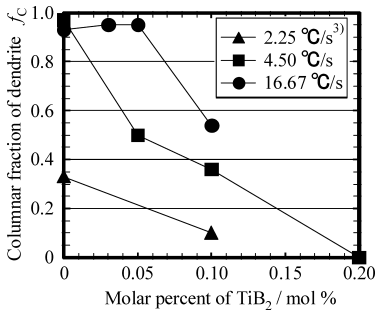


Fig. 3. Effect of addition of Ti and B on fraction of columnar dendrite.

柱状デンドライトが半径方向内向きに発達している領域の長さを求め，それを半径長さ(15 mm)で除したものを柱状割合f_Cとし，柱状割合に及ぼすチタンとホウ素の添加量の影響をFig. 3に示した。前報[3)]で報告した2.25°C/sの結果も示している。R=4.50°C/s及び16.67°C/sのとき，元素を添加していない試料は，ほぼ全面が柱状デンドライトであるが，チタンとホウ素の添加によって柱状割合が減少し，デンドライトが等軸化する傾向が見られる。R=4.50°C/sおよび16.67°C/sの場合を比較すると後者の方が柱状割合は大きい。これは，16.67°C/sの凝固過程では大きな温度勾配が生じ，デンドライトを柱状化させる傾向が強くなっていたため[5)]であると考えられる。また，R=2.25°C/sの時にも，チタンとホウ素の添加によって柱状割合は減少している。既に述べたように，これらの試料のγ組織は全面等軸粒である。これはデンドライト成長時に比べ，γ粒成長時の温度勾配が小さく，2.25°C/sの冷却速度下では等軸γ粒が形成される条件[4)]が満足されているためであると考察される。

チタンおよびホウ素添加に伴うデンドライトの等軸化は，溶質元素の濃化に伴う組成的過冷却領域の拡大や，等軸デンドライトの核生成サイトとなる物質が形成されたことによると予想される。後に示すように，両元素を添加した試料にはTi(C, N)およびBNの粒子が観察された。このうち前者は，δ相と格子整合性がよく，δ相の核発生サイトとして働くことが知られている[6)]。特に，フェライト系ステンレス鋼の溶接凝固の研究[7)]において，溶鋼中のTi(C, N)がδ凝固組織のCETを引き起こすことが報告されている。したがって，本実験におけるデンドライト組織の等軸化は，Ti(C, N)粒子が関与しているものと考えられる。既に述べたように，デンドライト組織が等軸化しても，必ずしもγ組織が等軸化するわけではなく，γ粒成長時の温度勾配が支配因子である。具体的には，γ粒成長時の温度勾配が2.5K/mm以上の時には柱状γ粒，2.5K/mm以下の時には等軸γ粒組織が形成することが示されている[4)]。一方において，本実験ではγ組織の等軸化とデンドライト組織の等軸化の間に強い相関が見られた。デンドライト組織の等軸化に伴って，その不連続的潜熱発生によりオーステナイト生成前線における温度勾配が変化し，その結果として等軸γ粒が形成する条件が満足された可能性も考えられる。本実験では，温度測定による凝固過程への影響を最小限にするために，試料中心部のみに熱電対を挿入し，その一点のみの温度測定を行った。したがって，ここでは温度勾配とγ粒組織の等軸化との相関に関して議論することはできない。この点については，詳細な凝固・熱伝導シミュレーションによる調査が今後必要である。一方，前報で述べたように[3)]，チタンとホウ素の添加により，等軸デンドライト周囲にγ成長のピン止め粒子が生じる。したがって，柱状γ結晶粒が成長する先に，等軸化したデンドライトが存在すると，その等軸デンドライト周囲のピン止め粒子によって柱状γ粒の成長が妨げられ，等軸粒の核発生により，γ成長が進行することも考えられる。

続いて，柱状γ結晶粒の粒径変化について議論する。Fig. 4に冷却速度4.50°C/s及び16.67°C/sで冷却した試料の柱状γ結晶粒領域の組織を示した。チタンとホウ素の添加によって柱状粒が微細化されていることが明らかである。

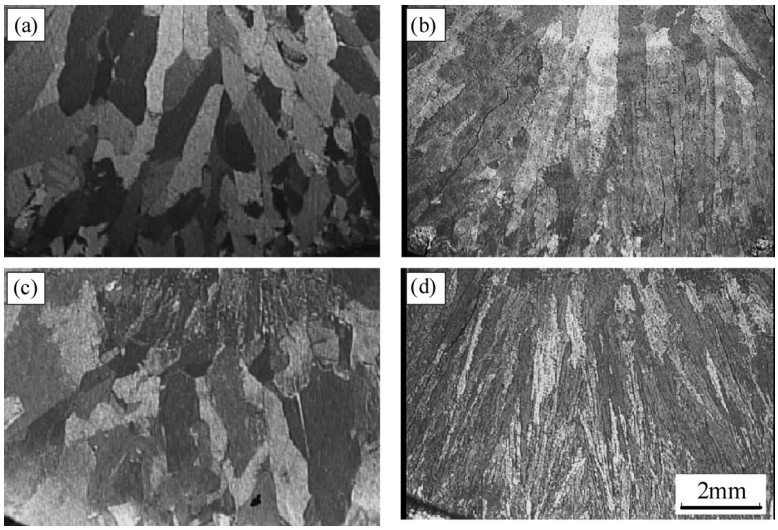


Fig. 4. Columnar austenite grain structures (a) without addition of Ti and B at R=4.50°C/s, (b) 0.1 mol% Ti and 0.2 mol% B at R=4.50°C/s, (c) without addition of Ti and B at R=16.67°C/s, and (d) 0.1 mol% Ti and 0.2 mol% B at R=16.67°C/s.

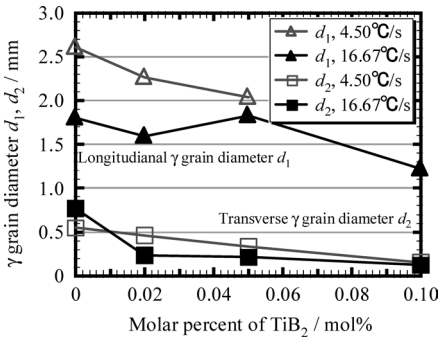


Fig. 5. Effect of addition of Ti and B on longitudinal and transverse diameters of columnar austenite grain.

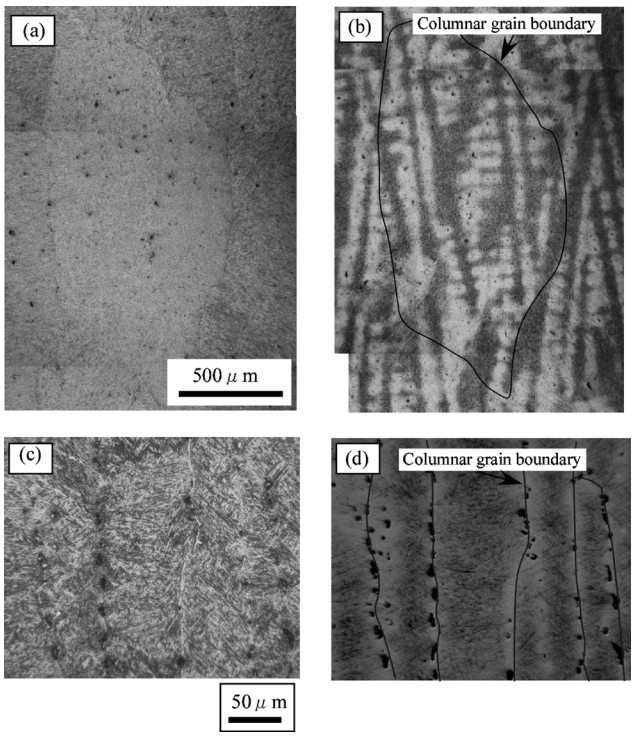


Fig. 6. Comparison between austenite ((a) and (c)) and dendrite ((b) and (d)) structures at same position at R=16.67°C/s. (a) and (b): without addition of Ti and B. (c) and (d): with addition of 0.1 mol% Ti and 0.2 mol% B.

各冷却速度における柱状γ結晶粒の長径d_1と短径d_2に及ぼすチタンとホウ素添加の影響をFig. 5に示す。いずれの冷却速度においても，長径および短径は，チタンとホウ素の添加と共に減少している。また，冷却速度が速いときほど長径及び短径は小さい。

この粒径の変化について考察するために，Fig. 6に試料の同一位置における柱状デンドライトと柱状γ粒組織を示す。チタンとホウ素の添加が無い場合には((a), (b))，1つのγ結晶粒は同一方向に成長したいくつかのデンドライトを含むように成長している。これに対し，チタンとホウ素を添加した場合には1つのデンドライトと1つの柱状γ結晶粒がほぼ1対1で対応している。また，デンドライトの主軸間にはFig. 7に示したように介在物粒子が存在しており，これらの粒子によってγ結晶粒界はピン止めされたものと考えられる。これらの粒子に対してEDSによる分析を行った結果，本研究で当初目的としていたTiB_2粒子は確認されず，これらの粒子はTi(C, N)やBNであることが確認された。続いて，チタンを0.1 mol%，ホウ素を0.2 mol%添加した試料におけるデンドライトの一次アーム間隔の冷却速度依存性をFig. 8に示す。一次アームは冷却速度の逆数の平方根または凝固時間の平方根に比例する[8–11]ことから，冷却速度が大きくなるほど一次アーム間隔は減少している。Fig. 8には，同一試料の柱状γ結晶粒の短径d_2もプロットしている。一次アーム間隔が減少すると共に，柱状粒の短径が減少していることが分かる。但し，1つの柱状γ結晶粒が1つ柱状デンドライトと完全に対応しているわけではなく，d_2よりもλ_1の方がやや大きくなってい

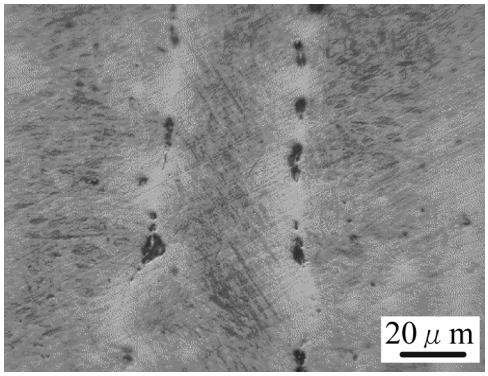


Fig. 7. Pinning particles existing between primary dendrite arms in the sample cooled at R=16.67°C/s.

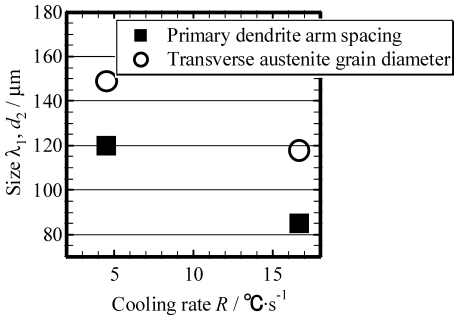


Fig. 8. Effect of cooling rate on primary dendrite arm spacing and transverse diameter of columnar austenite grain in the sample with 0.1 mol% Ti and 0.2 mol% B.

る。

以上の一連の結果より，チタンとホウ素の添加によるγ結晶粒の成長抑制効果について，次のように考察した。その模式図をFig. 9に示す。チタンとホウ素の添加により，柱状δ-デンドライト成長端の前方領域で等軸デンドライトの核生成が促進され，δ凝固のCETが生じる。これにより，γ生成前線での温度勾配がγ等軸化の条件を満足するように変化する，あるいは，柱状及び等軸デンドライトの周囲およびアーム間にTi(C, N)やBNといった粒子が存在し，γ粒の等軸化をもたらす。そして，それらの粒子がγ粒成長を抑制する。したがって，γ粒組織とデンドライト組織は強い相関を有することになる。実際，冷却速度を増加させ，デンドライト組織のサイズを減少させることで，γ粒を更に微細化しうることが示された。連続鋳造時における表面割れ深さは粗大柱状γ粒の最大長径に依存するとされており[12]，この実験で得られた結果は表面割れの抑制に有効であると考えられる。

4. 結論

柱状γ結晶粒が形成されるような二種類の冷却速度R=4.50, 16.67°C/sにおいて，チタンとホウ素の添加がデンドライト組織及びγ結晶粒組織に与える影響について調査し，以下の結論を得た。

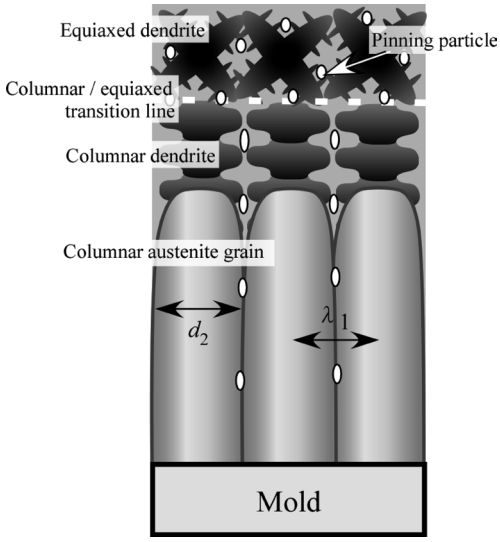


Fig. 9. Schematic picture of effect of Ti and B on solidification process.

（1） S45C鋼のγ結晶粒は，いずれの冷却速度においても，内径30 mmの円筒形坩堝内で全面が柱状粒となる。

（2） チタンとホウ素の添加によって，柱状γ粒および柱状デンドライトの割合は減少する。柱状γ粒から等軸γ粒へ遷移する位置は，デンドライトの柱状晶−等軸晶遷移が生じた位置とほぼ一致する。

（3） チタン0.2 mol%，ホウ素0.4 mol%添加することで，試料全面でγ粒が等軸化する。

（4） チタンとホウ素の添加により柱状γ結晶粒の長径及び短径ともに減少する。

（5） 冷却速度の増加によってデンドライトの主軸間隔は小さくなり，それに伴い柱状γ結晶粒の短径はさらに減少する。

文　献

1） L.Schimidt and A.Josefsson: *Scand. J. Metall.*, **3** (1974), 193.
2） Y.Maehara, K.Yasumoto, Y.Sugitani and K.Gunji: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), S904.
3） M.Sasaki, K.Matsuura and K.Ohsasa: *ISIJ Int.*, **48** (2008), 340.
4） K.Matsuura, Y.Itoh and K.Matsubara: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 71.
5） H.Fredriksson and J.Stjerndahl: *Met. Sci.*, **16** (1982), 575.
6） B.L.Bramfitt: *Metall. Mater. Trans.*, **1** (1970), 1987.
7） T.Koseki and H.Inoue: *J. Jpn. Inst. Met.*, **65** (2001), 644.
8） M.C.Flemings: *Mod. Cast.*, **46** (1964), 353.
9） T.Z.Kattamis and M.C.Flemings: *Trans. Met. Soc. AIME*, **236** (1966), 1523.
10） M.C.Flemings, R.V.Barone and H.D.Brody: MIT Interim Report, Contract No. DA-19-020-AMC-5443, (1976).
11） M.C.Flemings, D.R.Poirier, R.V.Barone and H.D.Brody: *J. Iron Steel Inst.*, **208** (1970), 37.
12） Y.Maehara, K.Yasumoto, Y.Sugitani and K.Gunji: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 1534.