

チタンの添加による炭素鋼の casting オーステナイト結晶粒の微細化

佐々木 優嘉*・松浦 清隆*²・大笹 憲一*²・大野 宗一*²

Refinement of As-cast Austenite Grain in Carbon Steel by Addition of Titanium

Masayoshi SASAKI, Kiyotaka MATSUURA, Kenichi OHSASA and Munekazu OHNO

Synopsis : Effects of Ti addition on as-cast austenite grain size in S45C carbon steel have been investigated in range of Ti addition between 0 and 0.5 mol%. The cooling rate was set to be 0.03°C/s. It is shown that the average austenite grain diameter decreases from 1900 to 250 μm as the Ti addition increases from 0 to 0.5 mol%. The microstructural observation revealed that the motion of austenite grain boundary is inhibited at inter-dendritic position, which is ascribable to pinning effect of Ti(C,N) particle. The CALPHAD analysis showed that this particle crystallizes mainly in L + γ-Fe + Ti(C,N) phase field. As increasing Ti addition, the size of Ti(C,N) particle does not substantially change, however, the number of the Ti(C,N) particles increases, leading to further refinement of the austenite grains.

Key words : carbon steel; solidification; austenite grain; grain refinement; titanium carbonitride.

1. 緒言

連続 casting 過程における casting オーステナイト (γ) 結晶粒は、数 mm のサイズにまで粗大化することが知られている。粗大化した γ 結晶粒は連続 casting 時の表面割れの原因となり、更に高温変形挙動に悪影響を及ぼす¹⁾。加えて、直送圧延の場合には、鋳片中の γ 結晶粒は加工熱処理の初期組織に相当し²⁾、αフェライトや、パーライト組織のサイズ及び形態に決定的な影響を与えることから、γ結晶粒の微細化は極めて重要な課題である³⁾。

著者らは、微細な TiB₂ 粒子を鋼中に分散させ、そのピン止め効果によって casting γ 結晶粒の成長を抑制することを試み、Ti と B をモル比 1:2 で添加した S45C 鋼の凝固組織を調査した⁴⁾。その結果、両元素の添加によって γ 結晶粒はデンドライトの二次アーム間隔まで微細化されることが明らかとなった。しかしながら、その手法では当初目的としていた TiB₂ 粒子は生成されず、Ti(C,N) や Fe₂B の粒子がピン止め粒子として働き、γ 粒成長の抑制に寄与していた。このため Ti を単独で添加した場合でも、Ti(C,N) 粒子の存在によって γ 粒成長を抑制する効果が発現するものと考えられる。

Ti 添加による組織形態への影響に関して、現在までに多岐にわたる研究が報告されている⁵⁻⁸⁾。溶接熱影響部の破壊靱性への Ti 添加の影響に関する研究においては、Ti の酸化物が粒内フェライトの核発生を促進することでフェライト組織が微細化し、破壊靱性が向上することが示されて

いる^{5,6)}。更には、高温で安定な Ti の窒化物は溶接熱影響部における γ 結晶粒の粗大化を抑制することが報告されている⁷⁾。加えて、900°C から 1250°C の長時間熱処理においても、Ti を添加することで、γ 結晶粒の成長は著しく抑制される⁸⁾。

以上のように炭素鋼に対する Ti 添加の影響に関して、多くの知見が報告されている。一方で、凝固過程・凝固組織に対する Ti 添加の影響については、基礎的な知見が少なく、詳細な調査が必要である。そこで、本研究では Ti 添加の凝固 γ 組織に及ぼす影響について調査した。過包晶鋼である S45C 鋼の凝固過程を対象とし、Ti 添加に伴う凝固 γ 粒径の変化、晶出・析出物粒子の形態・濃度の変化、δデンドライトと γ 粒組織の相関などを、熱力学計算を併用することで詳細に検討した。

2. 実験方法

本実験の供試材である直径 20 mm の S45C 鋼の組成を Table 1 に示す。鋼中の Ti 濃度が 0~0.5 mol% となるように、約 130 g の S45C 鋼に純度 99.5% の粒状のスポンジチタンを加えた。なお、本稿では、Ti と B 添加の影響を議論した前

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

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

平成 20 年 3 月 26 日受付 平成 20 年 5 月 27 日受理 (Received on Mar. 26, 2008; Accepted on May 27, 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.)

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

報⁴⁾との比較における整合性を考慮して、Ti濃度をmol%で記述することをここで述べておく。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。Kobayashiらによれば⁹⁾、Pを微量(0.05 wt%)添加することで低炭素鋼の γ 粒径が半減することが示されている。本過包晶鋼においても同様に、Pによる微細化効果が生じることが考えられる。しかしながら、本実験では全ての試料においてPの濃度を一定にしていることから、Pの効果はベースとして存在し、本実験結果は、Ti添加の影響のみを表していると考えられる。

試料を内径35 mm、深さ45 mmの丸底アルミナ坩堝に入れ、Ar雰囲気下の縦型SiC炉を用いて、1550°Cで溶解した。そして1550°Cにて1時間保持した後、0.03°C/sの速度で冷却した。温度が1100°Cまで低下したとき、強攪拌された水中に落下させ γ 結晶粒組織を凍結した。試料の中心を通る縦断面を観察面とし、光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて組織観察を行い、更にEDS及びEPMAによる定量分析を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1に、Ti無添加ならびにTiを添加した試料の γ 結晶粒組織を示す。Ti添加量が増加するに伴い γ 結晶粒径が減少していることが分かる。続いて、 γ 結晶粒径とTi添加量の関係をFig. 2に示す。Ti無添加の試料において、 γ 結晶粒は1.9 mmという粗大なものであるが、0.1 mol% Tiを添加することで約0.5 mmのサイズまで急激に微細化され、その後も緩やかではあるが、Ti添加量の増加と共に更なる微細化が生じている。0.5 mol% Tiを添加することで0.25 mmのサイズまで γ 粒径は減少した。Fig. 2には、比較のため前報⁴⁾で報告したTiとBを1:2の割合で添加した試料の結果を破線で示した。TiとBを同時に添加することで、Tiのみを添加した本試料よりも γ 粒径は減少している。これは、Bの化合物である Fe_2B 粒子の形成が関与しているものと考察されるが、その効果は僅かである。すなわち、両曲線の比較から、前報で報告した微細化効果は、主にTi添加によるものと推察される。

Fig. 2において、両曲線共に、Ti添加量が0.1 mol%以上から、 γ 粒径の減少率が緩やかになり、粒径はある値へ収束していくように見られる。前報では、TiとBの添加によって γ 粒径はデンドライトの二次アーム間隔まで減少することを報告した⁴⁾。そこで、本試料における γ 結晶粒組織とデンドライト組織の相関を調査した。Fig. 3(a)に、Tiを0.2 mol%添加した試料の γ 粒組織を、Fig. 3(b)には同じ領域におけるデンドライト組織を示した。Fig. 3(b)において、暗い領域がデンドライトに相当し、白い補助線は γ 粒界を表している。この観察から、デンドライトの側枝の中に γ 結晶粒が存在していることが分かる。つまり、 γ 結晶

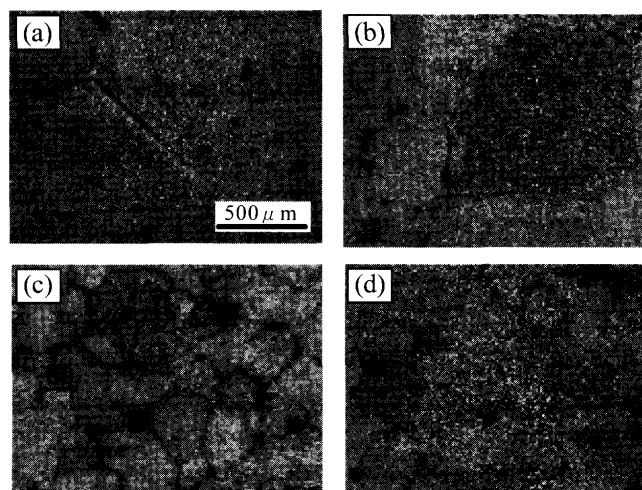


Fig. 1. Austenite grain structures (a) without Ti addition, (b) with addition of 0.05 mol% Ti, (c) with addition of 0.1 mol% Ti, and (d) with addition of 0.5 mol% Ti.

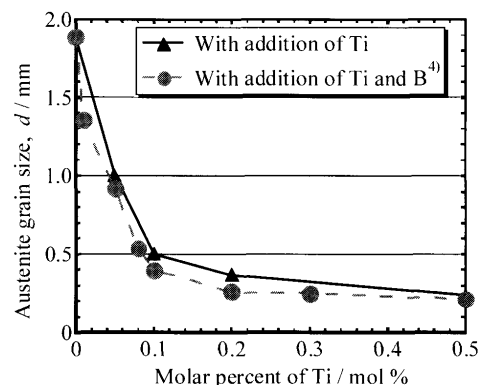


Fig. 2. Effect of Ti addition on γ grain size. The broken line represents the result of Ti and B additions reported in the previous paper.⁴⁾

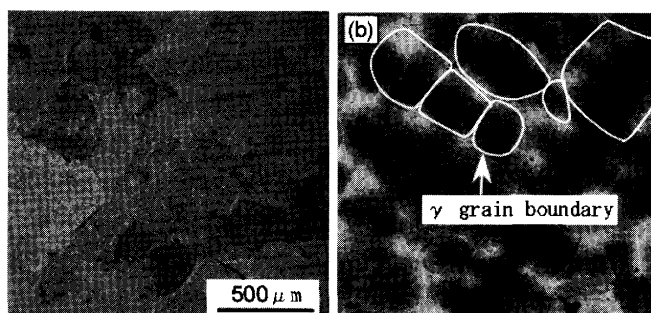


Fig. 3. Comparison between (a) γ grain and (b) dendrite structure at the same position in the sample with addition of 0.2 mol% Ti.

粒界の移動がデンドライト樹間の位置で抑制されている。

以上の結果を考察するために、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¹⁰⁾を用いてCALPHAD法による状態図計算を行った。Fig. 4にFe-0.45 wt%C-0.0037 wt%N-xTiの状態図を示す。横軸のTi濃度

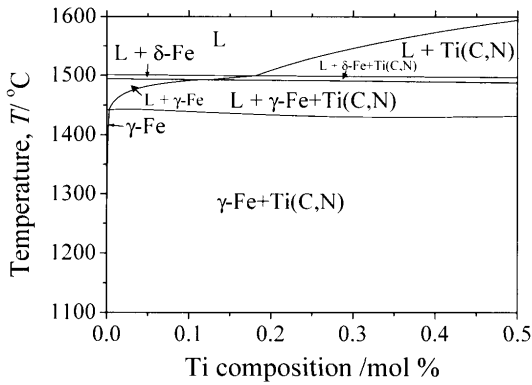


Fig. 4. Calculated phase diagram of Fe-0.45wt%C-0.0037 wt%N-xTi steel.

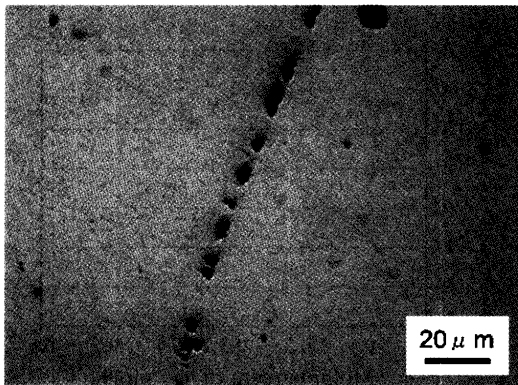


Fig. 5. Ti(C,N) particles existing at grain boundary.

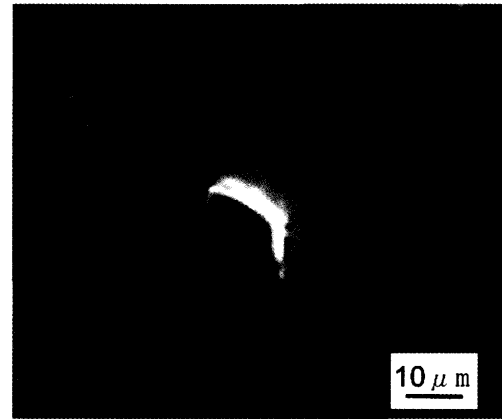


Fig. 6. SEM image of facet Ti(C,N) particle.

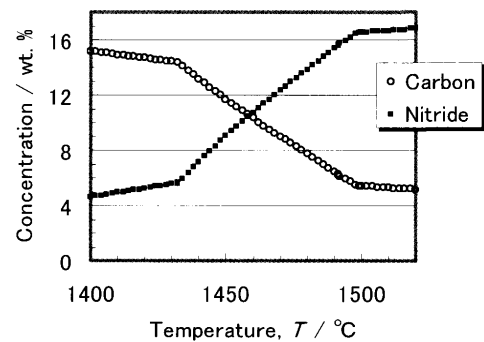


Fig. 7. Temperature dependence of C and N compositions in Ti(C,N) phase calculated by CALPHAD method for the sample with 0.45wt%C-0.0037wt%N and 0.02 mol% Ti.

は mol% で示している。この状態図から、Ti 添加によって Ti(C,N) が高温で安定化することが理解できる。実際、Fig. 5 に示すように、 γ 粒界上に点列状に存在する粒子が観察され、EPMA 及び EDS 分析の結果から、これらの粒子は Ti(C,N) であることが示された。更に、Fig. 5 に示したような粒子の他、粒内および粒界上に存在する比較的大きなファセット状の Ti(C,N) 粒子が存在していた。後者の例を Fig. 6 に示す。これら形態の異なる粒子の EPMA 分析の結果、Ti(C,N) 相中の窒素/炭素含有比に違いが見られた。点列状に並んだ Ti(C,N) 中の窒素濃度は極めて低いのに対し、ファセット状の Ti(C,N) は窒素を約 38 at% 含有していた。そこで、Ti(C,N) 相中の炭素濃度及び窒素濃度の温度依存性を計算し、Fig. 7 に示す。試料中の Ti 濃度は 0.2 mol% である。高温で晶出する Ti(C,N) は窒素を多く含有したものであることが分かる。温度低下に伴って、Ti(C,N) 相中の窒素濃度は減少し、一方で、炭素濃度は増加している。約 1460°C 以下では窒素濃度は炭素濃度よりも低い。この結果から、Fig. 6 で示した高い窒素濃度を有するファセット状 Ti(C,N) 粒子は高温で晶出したもの、そして Fig. 5 で示した粒界上に点在する粒子は比較的低温で晶出あるいは析出したものであると考えられる。

上記のように、Ti 添加によって試料中に Ti(C,N) が形成した。Fig. 5 と 6 に示した二種類の Ti(C,N) のうち、前者の

粒界上に存在する Ti(C,N) がピン止め粒子と働いていると考えられる。 γ 粒界がデンドライト樹間でピン止めされていたことを考慮すると、このピン止め効果をもたらしている Ti(C,N) は、液相が残存している温度域で晶出したものと考えられる。特に、Ti を 0.1 mol% 添加することで γ 粒組織が急激に微細化したことと (Fig. 2), Fig. 4 の状態図から、その Ti(C,N) は主に L+ γ +Ti(C,N) 三相領域で形成したものと考察できる。これについて、以下に詳しく議論する。

液相が残存する温度域においては、液相のピン止め効果によって γ 結晶粒の粗大化が生じないことが報告されている¹⁾。そこで、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水中に急冷し、 γ 結晶粒径の評価と Ti(C,N) 粒子の観察を行った。 γ 結晶粒径と急冷温度との関係を Fig. 8 に示す。Ti 無添加の試料に関しては、Maehara ら¹⁾による報告と符合して、 γ 単相化直後に結晶粒径が急激に増大している。これに対し 0.2 mol% Ti を添加した場合には、1100°C における γ 結晶粒径は液相が消失する温度 1430°C における粒径とほぼ変わらない。つまり、0.2 mol% Ti を添加した試料においては、 γ +Ti(C,N) 共存領域よりも高温でピン止め効果が生じている。また、1430°C で急冷を施した試料においても、Fig. 5 に示したような粒界上の Ti(C,N) 粒子が存在していた。以上のことから、粒

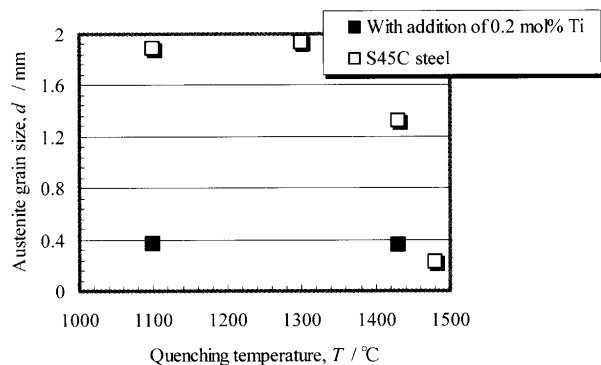


Fig. 8. Dependence of austenite grain size on quenching temperature in the samples without Ti and with 0.2 mol% Ti.

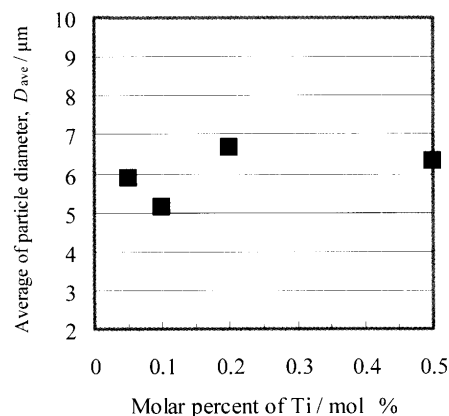


Fig. 9. Variation of Ti(C,N) particle size with respect to Ti composition.

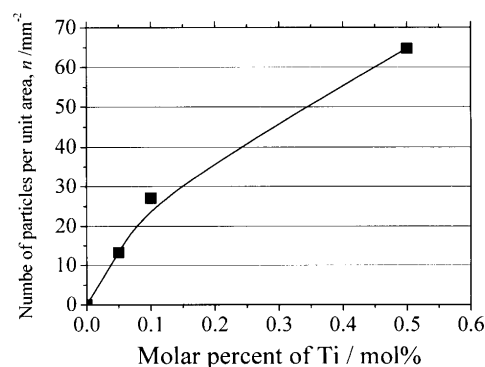


Fig. 10. Variation of the number of Ti(C,N) particles per unit area with respect to Ti composition.

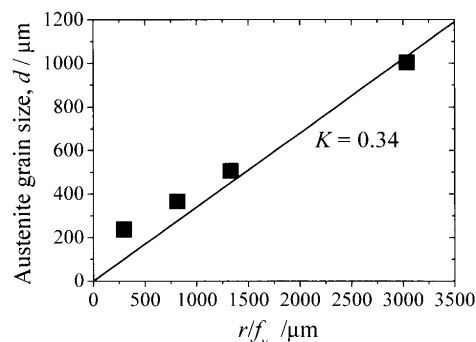


Fig. 11. Relation between r/f_v of Ti(C,N) and γ grain size.

界上に存在し、ピン止め効果をもたらすTi(C,N)は液相が残存している温度域で形成したもの、特に、Fig. 4の状態図からL+ γ +Ti(C,N)領域において形成したものであるといえる。溶質濃化部のデンドライト樹間から晶出したものと考えれば、Fig. 3で示した γ 粒組織とデンドライト組織との相関も矛盾無く説明し得る。さらに、Fig. 4の状態図において、Ti(C,N)晶出温度のTi濃度依存性とFig. 2の γ 粒径のTi濃度依存性を比較すると、L+ γ +Ti(C,N)領域におけるTi(C,N)晶出温度の増加と共に γ 粒径は減少していることが分かり、この領域におけるTi(C,N)晶出開始温度が γ 粒微細化効果の支配因子の一つであると考察される。

続いて、 γ 結晶粒径とTi(C,N)粒子のサイズ及び個数との相関について詳しく議論したい。Ti(C,N)粒子の平均粒子径 D_{ave} および単位面積あたりのTi(C,N)粒子の数 n を求め、 γ 結晶粒径との関係を定量的に評価した。Fig. 9に平均粒子径とTi添加量の関係を、Fig. 10に単位面積あたり粒子数とTi添加量の関係を示す。Fig. 9に示したように、Ti(C,N)の平均粒子径 D_{ave} は5~7 μm の間にあり、Ti(C,N)の晶出開始温度の増加に伴って(Fig. 4)、粒子径は僅かに増加しているようにみられる。Fig. 10では、Ti添加量の増加に伴い単位面積あたりの粒子数 n は増加している。つまり、Ti添加に伴う γ 粒微細化効果の増加は、主にTi(C,N)粒子数の増加によるものと考えられる。また、ピン止め粒子による粒成長の抑制効果は、一般に以下のZenerの式で記述される¹¹⁾。

$$d = K \frac{r}{f_v} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 d は γ 結晶粒径、 K は定数、 r はピン止め粒子の半径、 f_v はピン止め粒子の体積率である。窒化物粒子・炭化物粒子による等温時効中のピン止め効果は、一般に $K=0.34$ という値で整理されることが示されており¹¹⁾、特に γ 温度域で等温保持した際のTi(C,N)による γ 粒界移動のピン止め効果もこの値でよく記述されている。Fig. 11に、本研究で求めた γ 結晶粒径とTi(C,N)の r/f_v の関係を示す。

図中の直線は $K=0.34$ で計算した式(1)の関係を表している。粒径 d と r/f_v の関係が概ね式(1)で表されることが分かる。しかしながら、この議論に関して以下の点に留意されたい。凝固過程におけるTi(C,N)の晶出は溶質元素が濃化するデンドライト樹間で優先的に起こる⁴⁾。従って、凝固 γ 粒組織中のTi(C,N)の分散状態は均一ではなく、 δ デンドライト樹間に相当する位置に密集し、デンドライト内部には少なくなる傾向が生じる。実際、本実験結果において、Fig. 3に示したように γ 粒界の移動は、デンドライト樹間に相当する位置で抑制されていた。従って、厳密には、凝固 γ 粒組織に対するピン止め効果を、粒子の均一分散を仮

定する Zener の式の範疇で取り扱うことは正当化されるものではないといえる。これは Fig.11 において、 γ 粒が微細化するほど式(1)の関係から逸脱していることから明らかである。しかしながら、本実験結果において、式(1)の関係が概ね成立することは注目すべき事実であろう。

4. 結論

0.03°C/s の冷却速度において、S45C 鋼の铸造 γ 粒組織への Ti 添加の影響について調査した。以下にその結果をまとめる。

(1) Ti を添加することで铸造 γ 結晶粒径は減少した。Ti 無添加の試料において、 γ 結晶粒は 1.9 mm という粗大なものであるが、Ti 0.1 mol% を添加することで約 0.5 mm のサイズまで急激に微細化され、その後も緩やかではあるが、Ti 添加量の増加と共に更なる微細化が生じた。

(2) 0.2 mol% 以上 Ti を添加した試料の 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した。

(3) γ 粒界上に点列状に存在する Ti(C,N) と、 γ 粒界上および粒内にファセット状に存在する Ti(C,N) が観察された。計算状態図と組織観察から、前者は主に $L+\gamma+Ti(C,N)$ 領域で形成したものと考えられ、それがピン止め粒子とし

て微細化効果に寄与していることが示された。特に、 $L+\gamma+Ti(C,N)$ 領域における Ti(C,N) 晶出開始温度が、 γ 粒微細化効果の支配因子の一つとして考えられる。

(4) Ti 添加量の増加とともに、Ti(C,N) のサイズはほぼ変化しなかった。Ti 添加に伴う微細化効果は、Ti(C,N) 粒子数が増加することによって増進することが示された。更に、 γ 粒径と Ti(C,N) のサイズ、体積率との関係は、概ね Zener の式で記述されることが示された。

文 献

- 1) Y.Maehara, K.Yasumoto, Y.Sugitani and K.Gunji: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **71** (1985), 1045.
- 2) N.Yoshida, Y.Kobayashi and K.Nagai: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 198.
- 3) T.Maki: *Tetsu-to-Hagané* **87** (1995), N547.
- 4) M.Sasaki, K.Matsuura and K.Ohsasa: *ISIJ Int.*, **48** (2008), 340.
- 5) K.Yokoyama, H.Ishikawa and M.Nagumo: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 803.
- 6) K.Yamamoto, T.Hasegawa and J.Takamura: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1169.
- 7) S.Kanazawa, A.Nakajima, K.Okamoto and K.Kanaya: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), 2590.
- 8) H.Okaguchi and T.Hashimoto: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), S1385.
- 9) Y.Kobayashi, S.Iwasaki, K.Nakazato, T.Hibaru, S.Kuroda, N.Sakuma, N.Yoshida and K.Nagai: *ISIJ Int.*, **48** (2008), 344.
- 10) B.J. Lee: *Metall. Mater. Trans. A*, **32A** (2001), 2423.
- 11) P.A.Manohar, M.Ferry and T.Chandra: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 913.