

## 鋼の凝固組織に及ぼす酸化物の影響

## Effect of Oxide on the Solidification Structure of Steel

諸星 隆\* 瀬々 昌文 松宮 徹  
Takashi MOROHOSHI Masafumi ZEZE Tooru MATSUMIYA

## 抄 録

鋼鑄片の内部品質や鋼材の特性を改善するために、凝固組織制御は重要である。等軸晶を増やすために、Feの凝固核生成に有効な異質核が検討されている。 $\delta$ -Feの核生成に有効な異質核はいくつか見出されているが、 $\gamma$ -Feに有効な異質核は知られていない。 $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>と $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、0.75mass% C鋼の凝固組織と凝固過冷度に及ぼす影響を調査した。その結果、 $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>が $\gamma$ -Feの異質核として有効なことが分かった。考察では、異質核生成能に大きく影響する界面エネルギー差( $\gamma_{CL} - \gamma_{CS}$ )を、ZrO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合で推算し比較した。

## Abstract

Solidification structure control is important to improve inner quality of steel ingots and performance of steel products. To increase equiaxed grains, catalysts for the nucleation of Fe are investigated. It is found that some catalysts are effective for the nucleation of  $\delta$ -Fe, but the effective catalyst for  $\gamma$ -Fe is not known. In this study, the effects of  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the solidification structure and the undercooling of 0.75 mass% C steel are investigated. These two results indicated that  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> acted as a heterogeneous nucleation site for  $\gamma$ -Fe. In discussion, interfacial energy difference between liquid Fe and solid Fe both in case of facing ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ( $\gamma_{CL} - \gamma_{CS}$ ), which are key elements for nucleation capability, were estimated.

## 1. 緒 言

凝固組織の等軸晶化は鑄片の中心偏析やポロシティの低減に有効である。そのため、鋼の鑄造工程では電磁攪拌や低温鑄造が広く行われているほか、溶鋼中の非金属介在物(以下、介在物と略す)を凝固時の異質核として利用し等軸晶化を促進する可能性が検討されている。凝固後の固相Feと介在物との間の格子不整合度が小さな場合に、等軸晶化が促進されることが知られている<sup>1,2)</sup>。鋼成分に応じて凝固初晶が $\delta$ -Feと $\gamma$ -Feの2通りあり、両者は結晶構造が異なるので、それぞれに有効な異質核は異なると考えられる。

従来、凝固初晶が $\delta$ -Feである成分系( $\delta$ 凝固鋼)を対象として多く検討されており、溶鋼中にTiN<sup>3,7)</sup>やREM<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>8)</sup>を生成させると凝固組織が等軸晶化すること、特にTiNの晶出に先立ちMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>やMgOを生成させると著しく等軸晶化することが報告されている<sup>5,7)</sup>。また、凝固過冷度の測定により、 $\delta$ -Feの核生成に対する異質核の影響が調査されている<sup>1,2,9)</sup>。一方、 $\gamma$ -Feの凝固核生成に有効な異質核の報

告例は少なく<sup>9,10)</sup>、特に凝固組織の変化を調査した例は見当たらない。そのため、凝固初晶が $\gamma$ -Feである成分系( $\gamma$ 凝固鋼)の等軸晶化に有効、かつ工業的に利用可能性のある異質核は必ずしも明確でない。

そこで、 $\gamma$ 凝固鋼の例として0.75mass% C鋼を実験対象とし、まず、格子不整合度を指標として、有効と予想される異質核を検討した。その結果、後述する通り、 $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>が有効であると予想した。そして、Zr脱酸した0.75mass% C鋼の20kg鑄造実験と、ZrO<sub>2</sub>タブレットを浸漬した500g溶鋼の凝固過冷度測定を行ない、凝固組織の変化ならびに凝固過冷度の2つの観点から $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>の異質核生成能を実験的に検証した。

異質核を選択する際、格子不整合度を評価することが一般的であるが、他の要因が影響することも考えられる<sup>1,2)</sup>。そこで、異質核生成時に作用する界面エネルギーを、格子不整合度に起因する構造的エネルギー項と、それ以外の化学的エネルギー項とに区別して<sup>11)</sup>推算し、異質核生成に及ぼす格子不整合度の寄与について考察した。

\* プロセス研究所 鋼圧一貫研究部 主幹研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

## 2. $\gamma$ -Feと $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>との間の格子不整合度の計算

$\gamma$ -Feと種々の介在物との間の格子不整合度を(1)式に示すBramfitt<sup>1)</sup>が提案したplanar disregistry,  $\delta$ (%)より計算した結果,  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>と $\gamma$ -Feの組み合わせの場合に小さい値が得られた<sup>12)</sup>。

$$\delta_{(hkl)_{Fe}}^{(hkl)_C} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{|(d_{[uvw]_C} \cos \theta) - d_{[uvw]_{Fe}}|}{d_{[uvw]_{Fe}}} \times 100 \quad (1)$$

$(hkl)_C$ は異質核の面指数,  $[uvw]_C$ は $(hkl)_C$ 面内の方位,  $d_{[uvw]_C}$ は $[uvw]_C$ に沿った原子間隔を示す。添字がFeの場合はFeの面指数, 面内方位, 原子間隔を示す。また,  $\theta$ は $[uvw]_C$ と $[uvw]_{Fe}$ との間の角度である。

ZrO<sub>2</sub>は温度により結晶構造が変わる。実験対象とした0.75mass% C鋼の液相線温度を平居の式<sup>13)</sup>で算出すると1743Kであり, O-Zr二元系状態図<sup>14)</sup>によると, この温度では $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>(正方晶, 1478~2650K)である。図1<sup>12)</sup>に $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>と $\gamma$ -Feの, 図2<sup>12)</sup>に $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と $\gamma$ -Feの, それぞれ格子不整合度が最小となる結晶面と方位の組み合わせ界面における原子の重なり方を示す。1743Kにおけるそれぞれの格子定数を計算し,  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>の(001)面と $\gamma$ -Feの(001)面との間のplanar disregistryは1.5%<sup>12)</sup>であった。この値は,

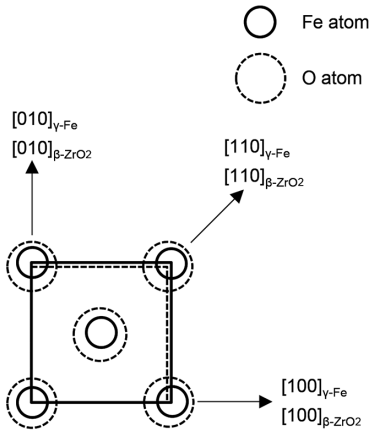


図1  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>の(001)面と $\gamma$ -Feの(001)面の界面の原子の重なり方<sup>12)</sup>

Crystallographic relationship at the interface between the (001) of  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> and the (001) of  $\gamma$ -Fe

$\delta$ -Feの異質核として有効なTiNと $\delta$ -Feとの間の格子不整合度の値3.9%<sup>1)</sup>を下回る。したがって,  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>は $\gamma$ 凝固0.75mass% C鋼の異質核として有効であると予想された。一方,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と $\gamma$ -Feのplanar disregistryは8.1%<sup>12)</sup>と大きく, 有効性は低いと考えられた。

## 3. 実験方法

### 3.1 20kg溶鋼の鑄造実験

Ar雰囲気中, 高周波誘導溶解炉を用いて電解鉄を融解し, 0.75mass% Cを狙い成分調整した溶鋼にZrを, または比較材の場合はAlを添加して脱酸し, 20kgインゴットを作製した。インゴットの成分分析結果を表1<sup>12)</sup>に示す。横断面の凝固組織を観察し等軸晶率や等軸晶粒径を測定した。介在物は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し組成分析した。

### 3.2 500g溶鋼の凝固過冷度の測定

溶鋼中介在物を模擬するため, 試薬粉末を原料としてZrO<sub>2</sub>あるいはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のタブレット(直径6mm, 高さ2mm)を作製し, りんごの底に接着して溶鋼中に浸漬した状態で, 炉冷時の凝固過冷度を測定した。凝固後のインゴットの成分分析結果を表2<sup>12)</sup>に示す。

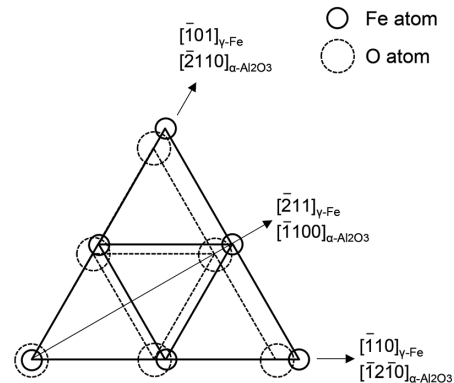


図2  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の(0001)面と $\gamma$ -Feの(111)面の原子の重なり方<sup>12)</sup>

Crystallographic relationship at the interface between the (0001) of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the (111) of  $\gamma$ -Fe

表1 20kgインゴットの成分分析値(mass%)<sup>12)</sup>  
Chemical composition of 20kg ingots (mass%)

Sample	C	Si	Mn	P	S	Al	Zr	N	T.O
Base	0.77	0.85	0.82	0.02	0.021	0.023	-	0.0061	0.0015
Z1	0.71	0.82	0.83	0.02	0.018	<0.010	0.003	0.0056	0.0010
Z2	0.73	0.87	0.84	0.02	0.019	<0.010	0.010	0.0028	0.0012
Z3	0.78	0.86	0.80	0.02	0.017	<0.010	0.192	0.0050	0.0014

表2 凝固過冷度測定に用いた500gインゴットの成分分析値(mass%)<sup>12)</sup>  
Chemical composition of 500g ingots for undercooling measurement (mass%)

Tablet	C	Si	Mn	P	S	Al	Zr	T.O
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.71-0.73	0.71-0.81	0.74-0.75	0.018-0.020	0.0006-0.0011	0.052-0.057	-	<0.001
ZrO <sub>2</sub>	0.72-0.74	0.72-0.75	0.70-0.78	0.019-0.022	0.0010-0.0012	0.043-0.066	0.077-0.089	<0.001-0.0013

通常行なう脱酸元素添加では、溶鋼中介在物の個数密度を、複数の試料で一定に保つことが困難である。そのため脱酸しただけでは、凝固過冷度の測定結果に各酸化物の異質核生成能だけでなく、それらの溶鋼中個数密度も影響する懸念がある。タブレットは、溶鋼中介在物に比べ表面積が非常に大きいので、タブレット表面から確実に凝固が開始されると考えられる。その結果、 $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> や  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> そのものの異質核生成能を、溶鋼中の個数密度と分離して評価できると考えられる。

#### 4. 実験結果

##### 4.1 20kg インゴットの凝固組織と介在物

図3(a)<sup>12)</sup>に各インゴットの横断面左半分の凝固組織を示す。鋳型に接した表層部に柱状晶が、内部では図中矢印で示した範囲に等軸晶が生成した。インゴット中央部の等軸晶の拡大図を図3(b)<sup>12)</sup>に示す。Zr無添加試料では粗大な分岐状デンドライトであったのに対し、Zr添加試料では微細な粒状晶に変化した。インゴット厚みに対する等軸晶帯の厚み比率を図4<sup>12)</sup>に、等軸晶の円相当径を図5<sup>12)</sup>に示す。Zr無添加試料の分岐状デンドライト組織の円相当径は平均約5mmであり、一方、Zr添加試料の粒状晶では平均約1mmであった。このように、Zr添加により、等軸晶率が増加するとともに微細粒状晶化した。

0.192mass%Zr材で観察された介在物のSEM像(反射電子像:BSE)と、ZrとOの元素マップを図6<sup>12)</sup>に示す。図中には3個の角形の介在物が凝集して観察されており、いずれもZrO<sub>2</sub>であることを確認した。一方、Alを添加した比較材ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成していた。以上の結果より、Zr添加試料ではZrO<sub>2</sub>が溶鋼中に生成し、 $\gamma$ -Feに対する異質核

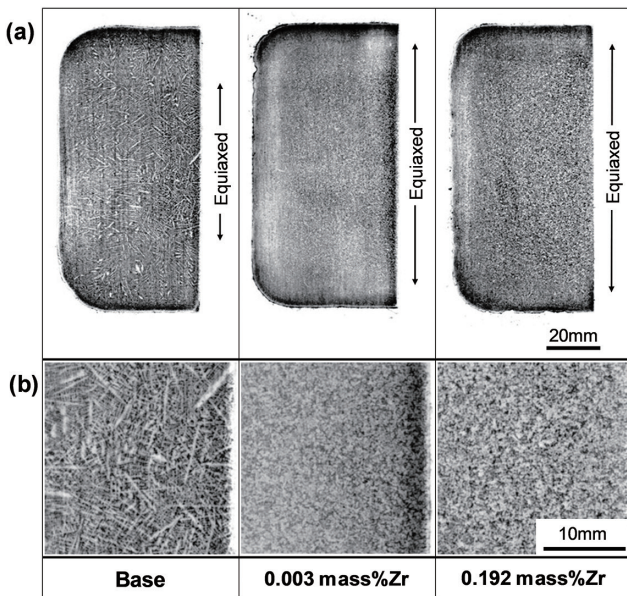


図3 20kg インゴットの凝固組織<sup>12)</sup>

(a) 横断面左半分, (b) インゴット内部の拡大図  
Solidification structure of 20kg ingots, (a) Half cross section of ingots, (b) Enlarged parts of (a)

として作用した結果、等軸晶率が増加したと考えられる。

##### 4.2 500g 溶鋼の凝固過冷度測定結果

図7<sup>12)</sup>と図8<sup>12)</sup>に凝固過冷度測定結果の例を示す。図7<sup>12)</sup>はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>タブレットを、図8<sup>12)</sup>はZrO<sub>2</sub>タブレットをそれぞれ浸漬した実験の冷却曲線である。横軸は炉の電源を切断してからの経過時間であり、炉冷開始から約120s以降の数秒間、両グラフともに直線になり、冷却速度はいずれも0.7K/sであった。しかし、両者では200s付近で極小値に達する直前の温度変化が異なった。まず、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>タブレット浸漬実験の図7<sup>12)</sup>では、約120s以降の冷却速度が0.7K/sに保たれたまま、204sに極小値1720.6Kに達した。その直後に急激に復熱し、10s間最高温度(液相線温度)を保った。

一方、ZrO<sub>2</sub>タブレット浸漬実験の図8<sup>12)</sup>では、極小値に到達する以前に冷却速度が低下し始めた点が特徴である。すなわち、192sに1733.5Kを示した図中(s)でグラフは直線から離れ始め、冷却速度が徐々に低下しながら極小値1724.4Kに達した。その後、図7<sup>12)</sup>より緩やかに復熱し始

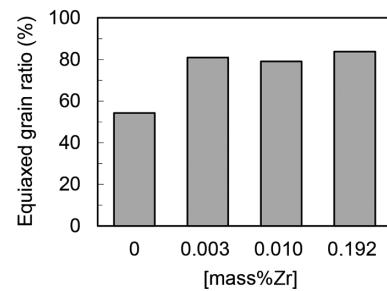


図4 20kg インゴットの等軸晶率<sup>12)</sup>  
Equiaxed grain ratio of 20kg ingots

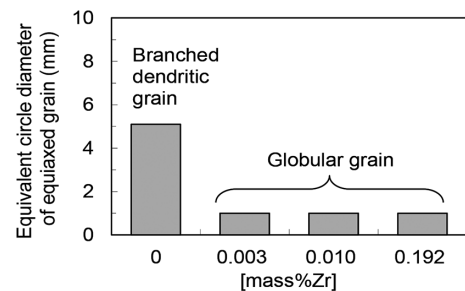


図5 等軸晶の円相当径<sup>12)</sup>  
Equivalent circle diameter of equiaxed grain

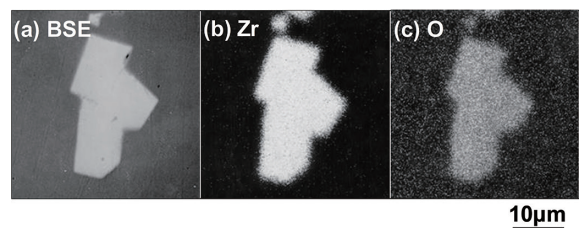


図6 ZrO<sub>2</sub>の反射電子像(BSE)とZrおよびOの元素マップ<sup>12)</sup>  
BSE image of ZrO<sub>2</sub> and elemental maps for Zr or O

め最高温度に達した。ZrO<sub>2</sub> タブレット浸漬実験では、冷却速度が低下し始めた途中 (s) の時点から凝固が開始していると考えられる。一方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> タブレット浸漬実験では、冷却速度低下開始と極小値到達との時間間隔が極めて短かったため、グラフが直線から離れ始める挙動が観察されなかったと考えられる。

そこで、凝固過冷度を、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> タブレット浸漬実験では極小温度と復熱後の最高温度との差で、一方、ZrO<sub>2</sub> タブレット浸漬実験では途中 (s) の冷却速度低下開始温度と最高温度との差で定義した。この定義による凝固過冷度の測定結果を図9<sup>12)</sup>に示す。記号の白丸印(○)は個別測定値、黒丸印(●)は平均値であり、エラーバーは標準偏差をσとして±1・σを示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> タブレット浸漬実験の過冷度

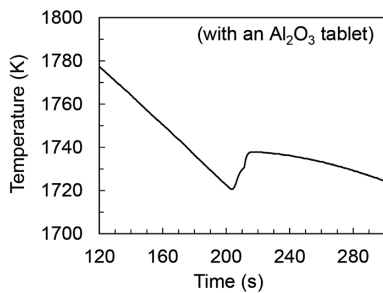


図7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> タブレットを浸漬した 0.75mass%C 鋼の冷却曲線<sup>12)</sup>

Thermal history of 0.75mass%C steel with an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tablet

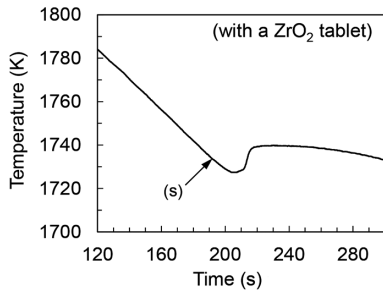


図8 ZrO<sub>2</sub> タブレットを浸漬した 0.75mass%C 鋼の冷却曲線<sup>12)</sup>

Thermal history of 0.75mass%C steel with a ZrO<sub>2</sub> tablet

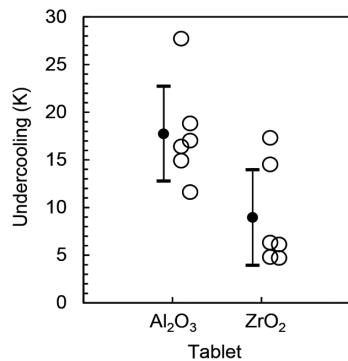


図9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> タブレットまたは ZrO<sub>2</sub> タブレットを浸漬した 0.75mass%C 鋼の凝固過冷度測定結果<sup>12)</sup>

Undercooling for nucleation of  $\gamma$ -Fe with an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tablet or with a ZrO<sub>2</sub> tablet

17.7±5.0K に対して、ZrO<sub>2</sub> タブレット浸漬実験の過冷度は 8.9±5.0K であり、後者の方が過冷度が小さかった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりも ZrO<sub>2</sub> の方が 0.75mass%C 鋼の異質核として有効であることを示している。

## 5. 考 察

異質核生成の模式図を図10に示す。界面エネルギーの釣り合いは次の Young の式で表される。

$$\gamma_{CL} = \gamma_{CS} + \gamma_{SL} \cdot \cos\theta_{CSL} \quad (2)$$

ここで  $\gamma_{CL}$ : 異質核と液相間の界面エネルギー、 $\gamma_{CS}$ : 異質核と凝固相間の界面エネルギー、 $\gamma_{SL}$ : 凝固相と液相間の界面エネルギー、 $\theta_{CSL}$ : 異質核上の凝固相の接触角である。接触角  $\theta_{CSL}$  が小さいほど、凝固核生成が促進される。(2) 式より、 $(\gamma_{CL} - \gamma_{CS})$  が大きいほど、 $\theta_{CSL}$  が小さくなることが分かる。しかし、固相 Fe と酸化物との間の  $\gamma_{CS}$  についての測定例は少なく<sup>15,16)</sup>、固相 Fe と ZrO<sub>2</sub> との間の  $\gamma_{CS}$  についての測定例は見当たらない。

Turnbull<sup>11)</sup> は、 $\gamma_{CS}$  の内訳を、構造的エネルギー項  $\gamma_{CS}^{str}$  と化学的エネルギー項  $\gamma_{CS}^{ch}$  とに区別した。

$$\gamma_{CS} = \gamma_{CS}^{str} + \gamma_{CS}^{ch} \quad (3)$$

構造的エネルギー項は、原子配列の構造的な乱れにより発生する界面エネルギーであり、化学的エネルギー項は、異なる原子種の結合エネルギーの相違によって発生する界面エネルギーである<sup>17)</sup>。したがって、格子不整合度は  $\gamma_{CS}^{str}$  の指標と考えることができる。以下で、 $\gamma_{CS}^{str}$  および  $\gamma_{CS}^{ch}$  をそれぞれモデルより推算し、格子不整合度が界面エネルギーの値や異質核生成に及ぼす影響を考察した。

### 5.1 構造的エネルギー項 $\gamma_{CS}^{str}$ の推算<sup>12)</sup>

Van der Merwe<sup>18)</sup> は、格子定数が異なる2つの結晶 A, B が接する界面を考え、界面に沿って一方向に周期的に並んだ転位の配列が作る界面エネルギーを求めた。

$$\gamma_{CS}^{str} \text{ one direction} = (\mu c / 4\pi^2) [1 + \beta - (1 + \beta^2)^{1/2} - \beta \ln \{ 2\beta (1 + \beta^2)^{1/2} - 2\beta^2 \}] \quad (4)$$

(for along one direction)

$$\beta = 2\pi(c/p)(\lambda_+/\mu) \quad (5)$$

$$p = ab/(b-a) \quad (6)$$

p: 転位間の距離, a, b: 結晶 A, B の格子定数 (a < b)

$$2/c = 1/a + 1/b \quad (7)$$

c: reference 格子定数

$$1/\lambda_+ = (1 - \nu_a)/\mu_a + (1 - \nu_b)/\mu_b \quad (8)$$

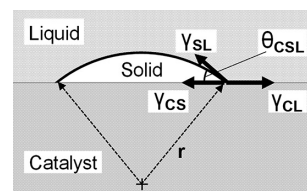


図10 異質核生成時に作用する界面エネルギー  
Interfacial energy acting for the heterogeneous nucleation

$\lambda_r$ : 有効弾性定数,  $\nu_a, \nu_b$ : 結晶 A, B のポアソン比 (=0.3),  $\mu_a, \mu_b$ : 結晶 A, B の剛性率

$$\mu = (\mu_a + \mu_b) / 2 \quad (9)$$

$\mu$ : 界面の剛性率

$$\mu_i = E_i / 2(1 + \nu_i) \quad (i = a, b) \quad (10)$$

$E_i$ : 結晶 A, B のヤング率

(4) 式のブラケット内前半の  $1 + \beta - (1 + \beta^2)^{1/2}$  は転位芯のエネルギーを表し, ブラケット内後半の  $-\beta \ln\{2\beta(1 + \beta^2)^{1/2} - 2\beta\}$  は弾性歪場のエネルギーを表す。

(6) 式は転位間距離  $p$  を格子定数  $a, b$  で表した式である。 $a < b$  なので結晶 A に転位が導入されており,  $p = (P+1)a = Pb$  (ただし,  $P$  は正の整数) である。この式の第二, 三辺を変形した  $P = a/(b-a)$  を用いて (6) 式が導かれる。

(7) 式は reference 格子定数  $c$  の定義式である。 $p$  に含まれる格子面の数は, 結晶 A, B でそれぞれ,  $p/a, p/b$  である。 $p$  に含まれる格子面の数がこの両者の平均  $(p/a + p/b)/2 = p/c$  となる格子定数である。

(9) 式は界面の剛性率である。結晶 A, B の剛性率の平均値を用いた。

上記モデルを用いて  $\gamma_{CS}^{str}$  を算出するには, 凝固温度 (本研究では 1743 K) における, 固相 Fe と異質核の格子定数と, 剛性率あるいはヤング率が必要である。

本計算では, 格子不整合度が最も小さくなる結晶格子面と方位を組み合わせた界面について計算するので, (6) 式と (7) 式の  $a, b$  には, 図 1<sup>12)</sup> と図 2<sup>12)</sup> に示した原子間隔  $d_{[uvw]_{\gamma-Fe}}$  と  $d_{[uvw]_{\gamma-Fe}}$  を用いた。

1743 K における  $Al_2O_3$  と  $ZrO_2$  のヤング率は,  $Al_2O_3$  と 5 mass% CaO- $ZrO_2$  の文献値<sup>19)</sup> を参照し, 温度依存性が直線関係にある範囲,  $Al_2O_3$  では 673 ~ 1223 K, 5 mass% CaO- $ZrO_2$  では 873 ~ 1173 K の値を 1743 K に外挿した値を用いた。

Fe のヤング率は, Mizukami ら<sup>20)</sup> の実験値のうち, ZDT (延性消失温度) 以下の値から回帰直線を求めて 1743 K に外挿した。大きな鋼種差は見られないので全 3 鋼種のデータを用いた。

(4) 式は一軸方向の転位配列から生じる構造的エネルギーを表す。一方, 界面は二次元なので, 独立した二軸方向に転位が配列していると考えられる。そこで, 両転位間で相互作用がないと仮定し, (4) 式による一軸方向の計算結果を 2 倍にして, 異質核と固相 Fe の界面の構造的エネルギー項の値とした。その結果,  $\beta-ZrO_2$  と  $\gamma-Fe$  との界面の  $\gamma_{CS}^{str} (\beta-ZrO_2/\gamma-Fe) = 51 \text{ mJ/m}^2$ , 一方,  $\alpha-Al_2O_3$  と  $\gamma-Fe$  との界面の

$\gamma_{CS}^{str} (\alpha-Al_2O_3/\gamma-Fe) = 319 \text{ mJ/m}^2$  と計算された<sup>12)</sup>。前者は後者の約 1/6 であった。

### 5.2 化学的エネルギー項 $\gamma_{CS}^{ch}$ の推算<sup>12)</sup>

Ohta ら<sup>21)</sup> は, 次の Kaptay<sup>22)</sup> の式を用いて,  $ZrO_2$  と固相 Fe, および  $Al_2O_3$  と固相 Fe との界面エネルギーを推算した。

$$\gamma_{CS} = \gamma_{CL} + \gamma_L(0.01 - 0.11 \cdot \cos\theta_{CL}) \quad (11)$$

ここで  $\gamma_{CL}$ : 介在物と液相間の界面エネルギー,  $\gamma_L$ : 液相の表面エネルギー,  $\theta_{CL}$ : 介在物上の液相の接触角である。(11) 式の導出過程において, 格子不整合度は未考慮であり, 理想的な整合状態にある界面エネルギーを表す。すなわち  $\gamma_{CS}^{str}$  を考慮していないので, (11) 式は化学的エネルギー項  $\gamma_{CS}^{ch}$  を表す。この点は, (11) 式に使われている  $\gamma_{CL}, \gamma_L, \theta_{CL}$  が液相金属の物性値であり, 固相の結晶構造が関係しない点からも確認できる。

Ohta ら<sup>21)</sup> の計算の結果,  $ZrO_2$  と固相 Fe との間の界面エネルギーの化学的エネルギー項  $\gamma_{CS}^{ch} (ZrO_2/Fe) = 1760 \text{ mJ/m}^2$ ,  $Al_2O_3$  と固相 Fe との間の化学的エネルギー項  $\gamma_{CS}^{ch} (Al_2O_3/Fe) = 2480 \text{ mJ/m}^2$  が得られている。

### 5.3 異質核生成に及ぼす構造的エネルギー項と化学的エネルギー項の影響<sup>12)</sup>

異質核生成時の Young の式 (2) 式は,  $(\gamma_{CL} - \gamma_{CS})$  が大きいほど接触角  $\theta_{CSL}$  が小さくなり, すなわち異質核生成能が高まることを示している。このように,  $(\gamma_{CL} - \gamma_{CS})$  は異質核生成能の指標と考えることができる。 $(\gamma_{CL} - \gamma_{CS})$  を構造的エネルギー項と化学的エネルギー項に分離して整理すると次式で表される。

$$\begin{aligned} \gamma_{CL} - \gamma_{CS} &= (\gamma_{CL}^{ch} + \gamma_{CL}^{str}) - (\gamma_{CS}^{ch} + \gamma_{CS}^{str}) \\ &= (\gamma_{CL}^{ch} - \gamma_{CS}^{ch}) + (-\gamma_{CS}^{str}) \end{aligned} \quad (12)$$

ここで, 異質核/液相金属界面では構造的エネルギー項が作用しないので,  $\gamma_{CL}^{str} = 0$  を利用した。常に  $\gamma_{CS}^{str} \geq 0$  であるので, (13) 式が成り立つ。

$$\gamma_{CL} - \gamma_{CS} \leq \gamma_{CL}^{ch} - \gamma_{CS}^{ch} \quad (13)$$

$(\gamma_{CL} - \gamma_{CS})$  の上限値, すなわち  $\theta_{CSL}$  の下限値  $\theta_{CSL, min}$  は, 化学的エネルギー項のみから成る式  $(\gamma_{CL}^{ch} - \gamma_{CS}^{ch})$  で決定されることが分かる。 $(\gamma_{CL}^{ch} - \gamma_{CS}^{ch})$  に  $(-\gamma_{CS}^{str})$  が加わることにより, 接触角  $\theta_{CSL}$  は下限値よりも増加する。

表 3<sup>12)</sup> に,  $\beta-ZrO_2/\gamma-Fe$  界面と  $\alpha-Al_2O_3/\gamma-Fe$  界面の  $(\gamma_{CL}^{ch} - \gamma_{CS}^{ch})$ ,  $(\gamma_{CL} - \gamma_{CS})$ , そして,  $(-\gamma_{CS}^{str})/(\gamma_{CL} - \gamma_{CS})$  の計算結果を示す。 $(-\gamma_{CS}^{str})/(\gamma_{CL} - \gamma_{CS})$  は構造的エネルギー項が異質核生成に及ぼす寄与を示す指標と見なすことができる。 $(\gamma_{CL}^{ch} -$

表 3  $(\gamma_{CL}^{ch} - \gamma_{CS}^{ch})$ ,  $(\gamma_{CL} - \gamma_{CS})$ ,  $(-\gamma_{CS}^{str})/(\gamma_{CL} - \gamma_{CS})$  の計算結果<sup>12)</sup>  
Calculation of  $(\gamma_{CL}^{ch} - \gamma_{CS}^{ch})$ ,  $(\gamma_{CL} - \gamma_{CS})$  and  $(-\gamma_{CS}^{str})/(\gamma_{CL} - \gamma_{CS})$

Interface	$\gamma_{CL}^{ch(21)}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_{CS}^{ch(21)}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_{CL}^{ch} - \gamma_{CS}^{ch}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$-\gamma_{CS}^{str(12)}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_{CL} - \gamma_{CS}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$(-\gamma_{CS}^{str})/(\gamma_{CL} - \gamma_{CS})$ (-)
$\beta-ZrO_2/\gamma-Fe$	1630	1760	-130	-51	-181	0.28
$\alpha-Al_2O_3/\gamma-Fe$	2290	2480	-190	-319	-509	0.63

$\gamma_{CS}^{ch}$ ), および  $(-\gamma_{CS}^{str})$  のいずれも  $\beta\text{-ZrO}_2/\gamma\text{-Fe}$  界面の方が値が大きいこと, その結果,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}$  界面よりも  $\beta\text{-ZrO}_2/\gamma\text{-Fe}$  界面の方が  $(\gamma_{CL}-\gamma_{CS})$  の値が大きくなること, そして,  $\beta\text{-ZrO}_2/\gamma\text{-Fe}$  界面の方が  $(\gamma_{CL}-\gamma_{CS})$  に占める  $(-\gamma_{CS}^{str})$  の寄与が低く, 30%未満であることが分かる。このように,  $\beta\text{-ZrO}_2$  は化学的エネルギー項, および構造的エネルギー項の両方の点で  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  よりも異質核として有効である。

#### 5.4 異質核生成能と溶鋼中の分散性の関係

ここまで異質核単体の凝固核生成能を議論した。鋳片を等軸晶化するためには, 多数の有効な異質核が溶鋼中に分散することが重要である。そのためには, 異質核となる物質(介在物)と溶鋼とのぬれ性が良好であることが必要である。(11)式を変形して, 次式が得られる。

$$\gamma_{CL}^{ch}-\gamma_{CS}^{ch}=-\gamma_L(0.01-0.11\cdot\cos\theta_{CL}) \quad (14)$$

液相金属の接触角  $\theta_{CL}$  が小さく, 溶鋼とぬれ易いほど,  $(\gamma_{CL}^{ch}-\gamma_{CS}^{ch})$  が大きくなることを示す。 $(\gamma_{CL}^{ch}-\gamma_{CS}^{ch})$  が大きい異質核は, 上述の通り,  $\theta_{CSL}$  の下限値  $\theta_{CSL,min}$  が小さいので, 構造的エネルギー項を加えても  $\theta_{CSL}$  が小さくなる可能性が高い。そのためには, 固相 Fe との格子不整合度が良好な低指数面が存在することが重要である。このように, おおよその傾向として, 有効な異質核は溶鋼中に分散し易いと考えられ, 異質核生成能と分散性は一定程度両立すると考えられる。

## 6. 結 言

- (1) 凝固初晶が  $\gamma\text{-Fe}$  である 0.75mass% C 鋼の等軸晶化に有効な異質核を, 格子不整合度 planar registry を指標として検討し, その値が 1.5% の  $\beta\text{-ZrO}_2$  を選択した。20 kg 溶鋼に Zr 添加を行ない, 鋼中に  $\text{ZrO}_2$  を生成させて鋳造したインゴットは等軸晶率が大幅に増加した。
- (2) 溶鋼中介在物を模擬して  $\text{ZrO}_2$  タブレットあるいは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  タブレットを 500g 溶鋼に浸漬して凝固過冷度を測定した。その結果,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  タブレットを浸漬した場合より,  $\text{ZrO}_2$  タブレットを浸漬した場合に凝固過冷度が

小さくなった。異質核としての有効性が高いと考えられる。

- (3) 接触角  $\theta_{CSL}$  に影響する  $(\gamma_{CL}-\gamma_{CS})$  を, 化学的エネルギー項から成る  $(\gamma_{CL}^{ch}-\gamma_{CS}^{ch})$  と, 構造的エネルギー項  $(-\gamma_{CS}^{str})$  に分離し, それぞれを推算した。その結果,  $\beta\text{-ZrO}_2/\gamma\text{-Fe}$  界面は  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}$  界面より, いずれの値も大きく, 化学的エネルギー項, および構造的エネルギー項の両方の点で異質核として有効であることが分かった。

#### 参照文献

- 1) Bramfitt, B. L.: Metall. Trans. 1, 1987 (1970)
- 2) Ohashi, T. et al.: Tetsu-to-Hagané. 62, 614 (1976)
- 3) Itoh, Y. et al.: Tetsu-to-Hagané. 66, 710 (1980)
- 4) Takeuchi, H. et al.: Tetsu-to-Hagané. 66, 638 (1980)
- 5) Fujimura, H. et al.: Tetsu-to-Hagané. 87, 707 (2001)
- 6) Kimura, K. et al.: Tetsu-to-Hagané. 98, 601 (2012)
- 7) Isobe, K.: ISIJ Int. 50, 1972 (2010)
- 8) Nuri, Y. et al.: Tetsu-to-Hagané. 66, 628 (1980)
- 9) Nakajima, K. et al.: Metall. Mater. Trans. B. 34B, 539 (2003)
- 10) Nakajima, K. et al.: ISIJ Int. 46, 807 (2006)
- 11) Turnbull, D.: Impurities and Imperfections. Cleveland, USA, ASM, 1955, p.121
- 12) Morohoshi, T. et al.: Tetsu-to-Hagané. 105, 502 (2019)
- 13) 日本鉄鋼協会編: 鉄鋼便覧 I 基礎. 第3版, 東京, 丸善, 1981, p.205
- 14) Massalski, T. B.: Binary Alloy Phase Diagrams Vol.2. Ohio, USA, ASM, 1986, p.1797
- 15) Pilliar, R. M. et al.: J. Phil. Mag. 16, 181 (1967)
- 16) Murr, L. E.: Mater. Sci. Eng. 12, 277 (1973)
- 17) Enomoto, M.: Bull. Iron Steel Inst. Jpn. 11, 294 (2006)
- 18) Van der Merwe, J. H.: J. Appl. Phys. 34, 117 (1963)
- 19) Wachtman, J. B. et al.: J. Am. Ceram. Soc. 42, 254 (1959)
- 20) Mizukami, H. et al.: Tetsu-to-Hagané. 81, 792 (1995)
- 21) Ohta, H. et al.: ISIJ Int. 46, 22 (2006)
- 22) Kaptay, G.: Metall. Mater. Trans. A. 32A, 993 (2001)



諸星 隆 Takashi MOROHOSHI  
プロセス研究所 鋼圧一貫研究部  
主幹研究員 博士(工学)  
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



瀬々昌文 Masafumi ZEZE  
西日本工業大学 博士(工学)  
(元 八幡技術研究部 主幹研究員)



松宮 徹 Tooru MATSUMIYA  
元 新日鐵住金(株) 顧問 Sc.D