

精錬・鋳造・加工段階を通じた 鋼中非金属介在物制御の物理化学

Physical Chemistry on the Control of Non-Metallic Inclusions
in Steel through Refining, Casting, and Processing

松浦 宏行*

MATSUURA Hiroyuki

Synopsis: This article reviews the physical chemistry of non-metallic inclusions in steel, focusing on their generation, growth, and transformation through secondary refining, solidification, and subsequent processing stages. While steel cleanliness achieved during refining is a fundamental basis for high-reliability materials, the state of inclusions observed in final products is also influenced by the solute segregation during solidification and thermal histories applied in downstream processes. The author summarizes a series of studies on inclusion behavior in Al-Ti deoxidation and high-Mn steel refining, revealing thermodynamic and kinetic aspects governing transient inclusion evolution. Particular attention is paid to inclusion modification during solidification, where microsegregation and phase equilibria promote secondary inclusion precipitation as well as morphological and compositional changes of inclusions. Experimental observations combined with thermodynamic calculations demonstrate how inclusion characteristics formed during refining are altered during casting. Furthermore, inclusion behavior in solid-state processing is discussed, mainly focusing on their changes during heat treatment. Through these examples, this article emphasizes the importance of a process-integrated perspective on inclusion control, in which refining, casting, and processing are considered as a continuous sequence, to reliably achieve high-performance steel products with enhanced functionality.

Keywords: non-metallic inclusion, thermodynamics, kinetics, transient evolution, microsegregation, morphology and composition.

1. 緒言

鋼材中の非金属介在物は材料の物理的あるいは化学的特性を大きく左右することは昔から知られており、材料の信頼性を高めるために、これまで数多の研究者と技術者の不断の努力によってその制御のための科学的知見の蓄積と技術的発展が達成されてきた。とりわけ、材料溶製プロセスでの成分作り込みと清浄化は高信頼鋼の品質基盤を形成する中核技術であり、材料の高付加価値化・高機能化に向けた出発点として極めて重要である。その一方で、溶鋼を鋳造して半製品を製造する凝固プロセスでは、溶質成分の偏析や温度低下の同時進行などが介在物を取り巻く環境を大きく変え、新たな介在物の生成や既存介在物の変性をもた

らす。また、半製品の加工プロセスでは、しばしば長時間の熱処理によって、たとえ固体状態の材料中であっても介在物が変化する。したがって、清浄化技術を出発点としつつも、精錬－鋳造－加工という製造プロセス全体をトータルで見据えつつ、最終製品にとって最適な介在物となるように全工程が設計されることが重要となる。

著者は以上の背景のもとに鉄鋼の精錬・鋳造・加工段階を通じた介在物の生成や変化に着目し、最終製品内での最適な介在物を作るための要素研究に長年取り組んできた。本稿ではこれまでの一連の研究の要点を紹介するとともに、さらなる高付加価値化・高機能化に向けた、これから取り組むべき課題を述べる。

*東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 教授
Professor

Department of Materials Engineering, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

2. 二次精錬段階での非金属介在物制御

溶鋼の二次精錬における非金属介在物の制御は、主に脱酸反応に伴う一次介在物の組成・形状・数密度を決定する様々な要因の理解を目指し、数多くの研究が行われている。著者はその一環としてこれまでAl-Ti脱酸反応による介在物の生成機構解明¹⁻³⁾や高Mn溶鋼の脱酸反応の熱力学⁴⁻⁶⁾などに取り組んでおり下記に紹介する。

2. 1. Al-Ti脱酸プロセスにおける酸化物系介在物変性の速度論的研究¹⁾

自動車用鋼板として広く普及しているIF鋼は、その高成型性、非エージング特性、比較的安価な生産コストといった特徴から、世界で大量に生産される高級鋼の主要品目の一つである。IF鋼は鋼中に存在するCやNなどの侵入型元素をわずかに添加した合金元素で固定し、それらが転位部分に移動することによる転位再配置妨害を抑制して高成型性を確保しており、主に少量のTiが添加されている。Tiは酸素とも比較的大きな親和力を持つため、Tiの酸化による収率の低下を防ぐ目的で、通常はAl脱酸後にTiが添加される。Tiを含むAl脱酸鋼は通常のAl脱酸鋼に比べ、頻繁なノズル詰まり、特に浸漬ノズル詰まりが起こることが知られている。

ノズル詰まりの一因として溶鋼中に存在する介在物の付着⁷⁻¹⁶⁾が挙げられており、熱力学的要因、物理的要因など、様々な要因が検討されている中で、本研究では介在物形状に着目した。永田ら¹⁷⁾はAlとTiの添加順序を比較した実験を行い、Al脱酸後Ti添加の場合はAl単独脱酸と比べて介在物に大きな変化は見られないが、Ti脱酸後Al添加の場合にはAl添加前に観察されるTi酸化物がAlによって還元され、 Al_2O_3 を生成すると同時にクラスター化することを見出した。国定と岩井^{18,19)}もAlおよびTi単独添加、両添加後の介在物形状を観察しており、Al-Ti添加によってAl-

Ti-O酸化物が生成すること、およびAl脱酸後Ti添加の場合に角状の介在物が生成することを観察している。

以上を踏まえて、本研究では介在物組成および形状に及ぼすTi添加の影響を調査し、Al-Ti脱酸時の過渡的な介在物生成機構を明らかにすることを目的とした。実験装置の概略図をFig.1 (a) に示す。坩堝上部にはFig.1 (b) に示すような回転・上下動が可能な治具を取り付け、この治具に片閉じ石英管を取り付けて、溶鉄を随時採取した。本研究ではFig.2に示す形状の介在物が観察された。解析にあたっては球状介在物とそれ以外の介在物に分類して評価を行った。

実験結果の一例としてAl添加から2分後にTiを添加した

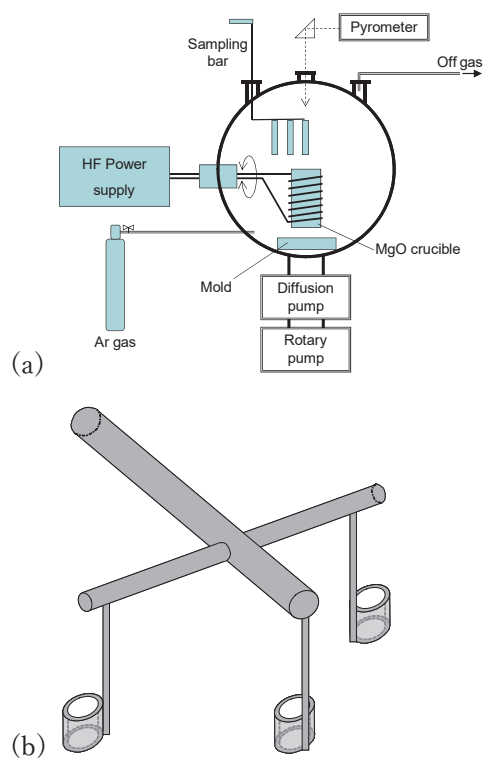


Fig. 1 Schematic diagram of (a) experimental apparatus and (b) sampling tool.¹⁾

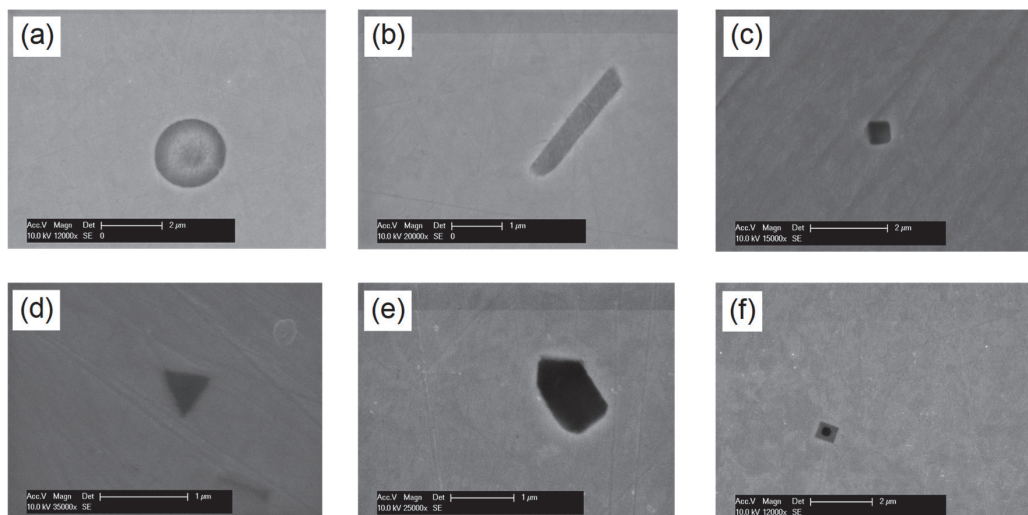


Fig. 2 Examples of classified (a) spherical and (b)-(f) non-spherical inclusions.¹⁾

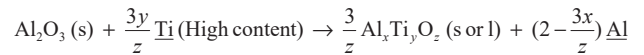
Fe-0.032mass%Al-0.060mass%Tiの場合について、介在物密度とサイズ分布の変化をFig.3に示す。ここで、1～3はそれぞれ、Ti添加後1～3分に採取した試料中、4は4分後に鑄型に流し込んだ試料中に観察された介在物の結果である。いったん球状介在物が増えるが、その後非球状介在物の割合が増えた。また、平均サイズは時間経過とともに減少した。Fig.4に介在物組成をAl-Ti-O組成三角形上に示した。図中○印は球状介在物、●印は非球状介在物である。介在物の一部にはFig.2 (f) で示した2相からなるものがあつた。内側の相は酸化物、外側の相は窒化物であり、このような介在物はTi濃度が高いほど多く、また、鑄造して得られた試料中に多く観察された。本研究の条件ではTiNは溶鉄中に存在せず、凝固中に生成したものと考えられた。

Ti添加1、2分後の試料では Al_2O_3 組成付近に多くの介在物が見られたが、3分後にはTiを含む介在物が多く見られ、また、4分後では介在物組成は再び Al_2O_3 付近に集まりつつあることがわかる。

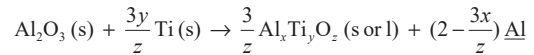
他の実験結果も含め、熱力学的には Al_2O_3 が安定な酸化物であつた。最終的にはいずれの試料中介在物も Al_2O_3 に近い組成となったが、Ti添加後の過渡的な状態で Al_2O_3 からAl-Ti-O系酸化物への変化が見られた。この過渡的な状

態での介在物の変化として次のような機構が考えられた。

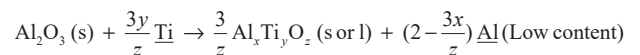
- (1) 添加したTiが溶解して局所的に高Ti濃度となった溶鋼と Al_2O_3 の反応



- (2) Tiが高融点であるために添加直後には溶解せず Al_2O_3 と凝集して反応



- (3) Al_2O_3 粒子の成長による介在物周辺の局所的なAl濃度減少によって Al_2O_3 が還元



もし、(1)が真の生成機構であるとする、局所的な高Ti濃度領域はTi添加直後に現れ、時間経過とともに解消するはずであるが、Ti添加1～3分後にAl-Ti-Oが観察されており、(1)では説明できない。(2)が真の生成機構とすると、一部の介在物では固相Tiと凝集した Al_2O_3 が観察されるはずであるが、そのような介在物は観察されな

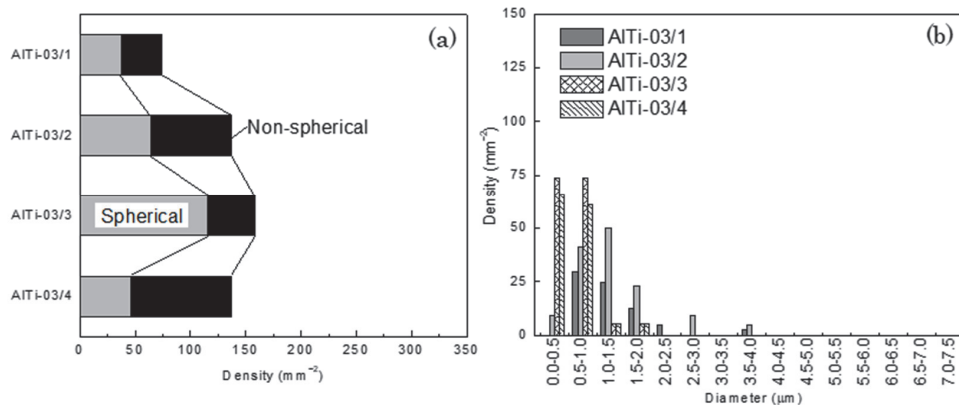


Fig. 3 (a) Fraction of spherical and non-spherical inclusions, and (b) the size distribution of inclusions in AlTi-03 specimens. ¹⁾

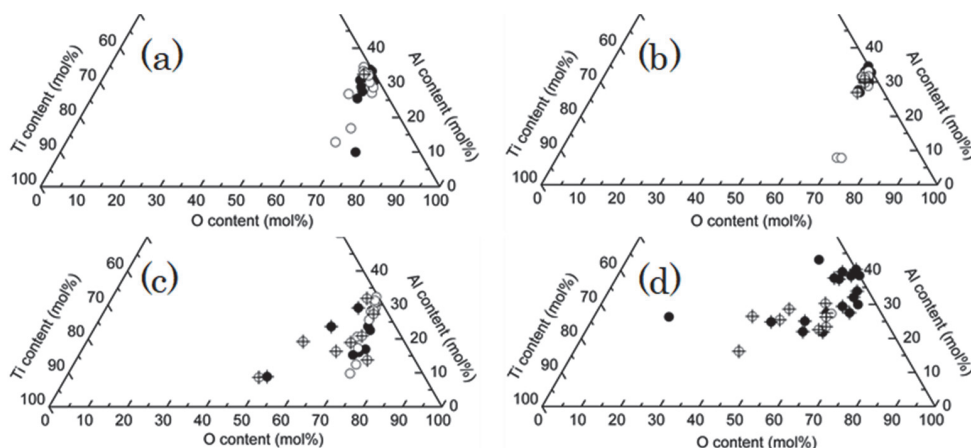


Fig. 4 Chemical composition of inclusions in (a) AlTi-03/1, (b) AlTi-03/2, (c) AlTi-03/3, and (d) AlTi-03/4 specimens (○: Spherical, ●: Non-spherical, +: Dual phase). ¹⁾

かった。したがって、(3) がもっともらしい生成機構であると考えられる。(1) や (2) の反応による介在物の変化も起こりうるが主要な生成機構ではないと思われる。

この場合、時間経過とともに介在物の成長速度はゆるやかになるとともに局所的な低Al濃度域は溶鋼組成の均一化に伴って無くなるため、一旦生成したAl-Ti-O系酸化物は再び熱力学的に安定な Al_2O_3 に戻り、その際に再生成した Al_2O_3 が非球状介在物になったと考えられる。

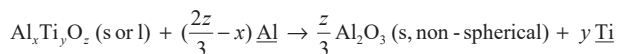


Fig.5にこの反応機構を相安定図とともに模式的に示した。Al-Ti脱酸後に溶鋼に存在する非球状の介在物が浸漬ノズル詰まりの直接的な原因であるのかについては今後、さらなる検討が必要である。

なお、溶鉄中のAl-Ti脱酸に関する熱力学については本研究以降も長年に亘って活発な研究が進められており、直近ではChaらの介在物生成の直接観察²⁰⁾ やParkらの詳細な研究²¹⁾ が報告された。特にParkらの研究結果はAl-Ti脱

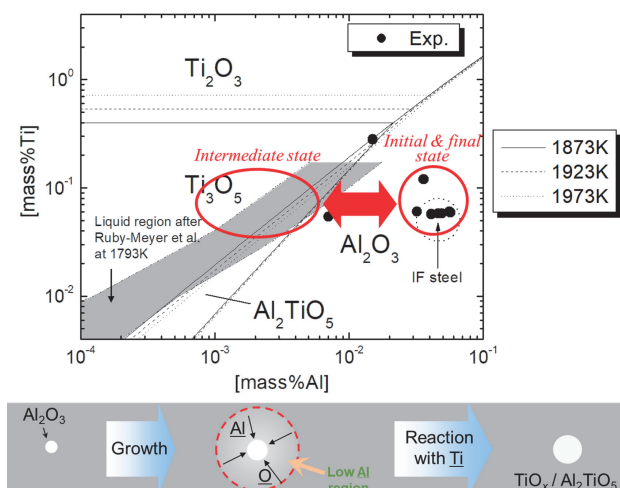


Fig. 5 Schematic reaction mechanism on the intermediate state and resulting inclusion.

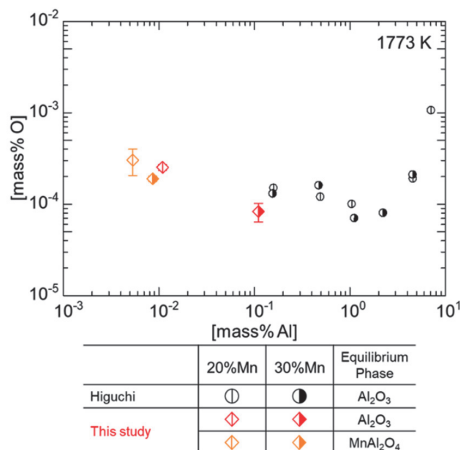
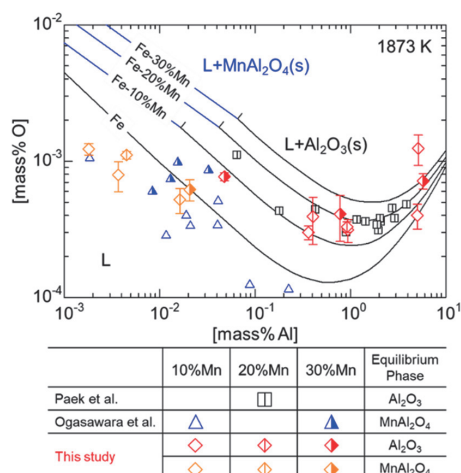


Fig. 6 Relationship between Al and O contents in molten Fe-Mn-Al alloys at 1873 and 1773 K.

酸プロセスの解析に極めて有用な詳細な熱力学的知見であり、更に詳細な速度論的研究を行うことで熱力学と速度論を併せた反応機構の解明が期待される。

2. 2. 高Mn鋼の脱酸プロセスにおける酸化物系介在物の熱力学的研究⁴⁻⁶⁾

近年、Mnを高濃度に含有する高Mn鋼は優れた強度と加工性能を併せ持つ鋼材として注目を集めている。代表的な高Mn鋼の一つであるTWIP鋼は15-30mass%のMnを含むオーステナイト鋼であり、高濃度のMn添加によりオーステナイト相が安定化するのみならず、積層欠陥エネルギーが低下することで ε マルテンサイト変態や双晶変形の進行が容易になる²²⁾。さらにAlを3mass%程添加することで積層欠陥エネルギーを増加させて ε マルテンサイト変態を抑制し、また、塑性変形時に微細な変形双晶が導入されることで硬化して、括れが抑えられて均一な伸びを示す²²⁾。

清浄度の高い高Mn鋼を溶製するためにはMnを数十mass%含む溶鋼を対象とする二次精錬が基盤となり、安定した精錬操業と一定品質の鋼材を製造するためには、二次精錬温度での熱力学的知見が重要である。しかし、Mnを高濃度に含有する溶鋼のAl脱酸反応についての研究報告は多くない。小笠原²³⁾ とPaek²⁴⁾ は、1873KでのFe-Mn-Al系のAl脱酸平衡を報告している。さらにPaekらは修正擬化学モデルを用いて測定結果を解析し、その結果に基づいて純Fe融体から純Mn融体までの広範囲の組成域におけるFe-Mn-Al系の脱酸平衡の推算値を示している。ただし、Paekらが脱酸平衡の測定対象とした融体は15-22mass%Mnであり、報告されたモデルの妥当性を検討するためにはより広範な組成域、および二次精錬から凝固温度までの広範な温度範囲での測定結果が欠かせない。

以上をふまえ、本研究では1873Kおよび1773Kにおいて10-30mass%Mnを含有するFe-Mn融体のAl脱酸平衡を測定した。Fig.6に測定結果を先行研究と共に示す。融体中O濃度はMn濃度の増加に伴い若干増加する傾向が見

られた。1773Kでの脱酸曲線の形状は1873Kと類似し、O濃度は1873Kの約1/3となった。Al濃度が低くなると Al_2O_3 坩堝-融体界面には坩堝とは異なる酸化物が層状に生成しており、EDSによる組成分析結果より MnAl_2O_4 と同定された。

そこで、 Al_2O_3 と MnAl_2O_4 の両相飽和組成を1873Kおよび1773Kで測定した。試薬より焼成して作製した MnAl_2O_4 粉末約1gをタブレット状に圧粉成型して、 Al_2O_3 セメントで Al_2O_3 坩堝内の底に貼り付けた。この MnAl_2O_4 製タブレットを貼り付けた Al_2O_3 坩堝を用いてFe-Mn融体との平衡実験を行った。

各温度における組成と平衡相をFig.7に示す。図中には先行研究結果および熱力学計算ソフトウェアFactSage7.1を用いて推算した組成も示した。両相飽和組成はソフトウェアでの計算結果や1873KでPaekら²⁴⁾によって測定された値に比べてAl濃度が低く、Dimitrovら²⁵⁾による測定と同じ傾向であった。1773Kでの両相飽和組成も1873Kと同様の傾向が見られたが1773Kで両相飽和が確認された組成は1点のみであったため、厳密に議論するためにはより広い組成範囲で測定結果を蓄積する必要がある。以上、本稿では要点のみを示しており、詳細な議論およびデータは既報⁴⁻⁶⁾に詳しい。

3. 凝固段階での非金属介在物の生成・成長・変性機構の解明

溶鋼段階で目標組成に精錬された溶鋼を鋳片等の半製品として下流工程に供給するためには溶鋼を凝固させなければならない。凝固段階では温度低下に伴う熱力学諸量の変化、固液界面での溶質元素の分配、凝固開始に伴う固液界面の形成とその進行による界面移動、が同時に生じる。そして、このような現象は、原理的には、溶解度積を超えた不純

物（二次介在物）の核生成と成長、ミクロ偏析に伴う局所的溶鋼組成の変化、そして、溶鋼に随伴してきた一次介在物の組成・形状等の変性、等の様々な変化を引き起こすことになり、凝固が完了した鋼材中の介在物はもはや溶鋼中に存在した介在物とは全く異なる様相になりうると考えられる。

上記の背景をもとに、一般社団法人日本鉄鋼協会において著者が主査として「凝固過程の介在物生成・成長・変性機構」研究会を設立し、2020-2023年度に活動を行った。以下では本研究会活動の一環として著者らが実施した研究内容²⁶⁻³⁰⁾の一部を紹介する。なお、研究会の全ての研究結果は「鉄と鋼」111巻3号の特集号「溶鋼の凝固過程における非金属介在物の生成・成長・変性機構の解明を目指す最新研究」に掲載されており、研究会成果報告書においても研究活動の詳細がまとめられている。

上記の研究会活動において、著者らは2.2節でも注目した高Mn鋼を対象とし、凝固中の非金属介在物の生成挙動の実験的計測とその機構の解明を試みた^{26,28)}。典型的な非金属介在物の一つであるMnSは、マンガンと硫黄のミクロ偏析により、鋼の凝固中にデンドライト間隙で優先的に結晶化・晶出することが知られている³¹⁻³³⁾。MnS介在物は一般に機械的特性に対して悪影響を及ぼすが、微細分散したMnS介在物は粒界フェライトの核生成に作用して結晶粒を微細化し、その機械的性質を改善する。過去数十年にわたり、鋼中MnS介在物の形態、大きさ、分布を制御するために多くの調査が行われてきた。一方、凝固過程では結晶粒成長とMnS晶出がしばしば同時に起こる。凝固中のMnS介在物晶出挙動、特に偏析と晶出の関係については更なる研究が必要である。そこで、本研究では一方向凝固実験を通じてFe-Mn-Al-C鋼の凝固過程におけるMnS介在物の晶出挙動について調査した。先行研究によれば、AlおよびN濃度が不適切であるとAIN介在物が意図せず晶出する可能性がある。そのため、Fe-

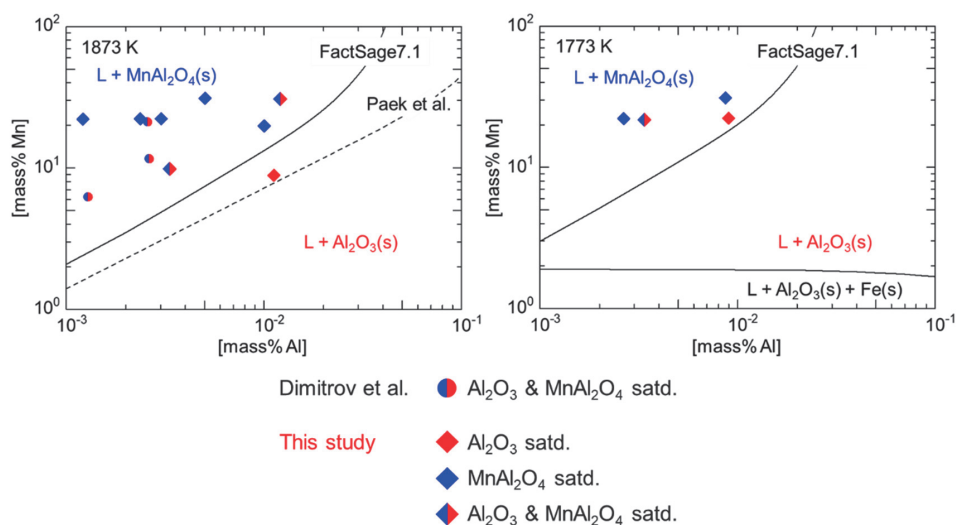


Fig. 7 Relationship between Al and Mn contents and equilibrium phase at 1873 or 1773 K.

18mass%Mn-1Al-0.3C-0.008S組成を研究対象とし、その溶湯を脱酸Ar雰囲気中に保持してN濃度を可能な限り低減した。SEM-EDSと光学顕微鏡測定を組み合わせ、介在物とデンドライトの位置関係を検討するためのその場観察を実現した。さらに、エネルギー分散型分光器を備えた自動走査型電子顕微鏡 (ASEM-EDS) と熱力学計算も適用して、偏析と晶出の関係を解析した。

一方向凝固の実験装置概略図をFig.8に示す²⁶⁾。Fe-Mn-Al-C鋼を高周波誘導炉で予め溶解し、内径4mmの石英管を用いて採取して、長さ10cm程度の棒状試料を作製して実験試料とした。予め昇温した装置内に試料を入れたアルミナ管を上方から15分かけてゆっくりと降下させ、底から1cm上方の位置まで挿入し、Arガス中で加熱した。炉底部の温度は1773Kに達しており、試料が確実に部分溶融するように30分間保持した。次に、炉に備えられた温度制御器を使用して、炉内で試料を一定速度で冷却した。その後、試料を炉から取り出して水冷した。制御器での測定温度が1783Kに維持されている際の炉内温度分布

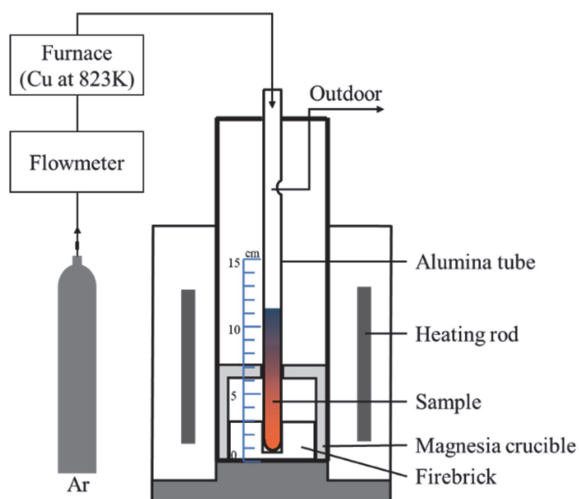


Fig. 8 Experiment apparatus for unidirectional solidification. ²⁶⁾

をFig.9 (a) に示す²⁶⁾。試料長さが10cmのとき、炉内で上部から下部に向かって凝固が一方向に進行することを確認した。水冷前に下部の液相を維持するために温度低下は70K以内でなければならない。さらに、Fig.9 (b) に示すように制御冷却中の温度変化を測定し、各位置での冷却速度は約0.38K/sと同じであり、試料はプログラムされた温度変化から約2分遅れて冷却されることを確認した。以上より、冷却速度を0.38K/s、冷却時間を120sとした。

実験後の試料をFig.10に示すように縦方向と横方向

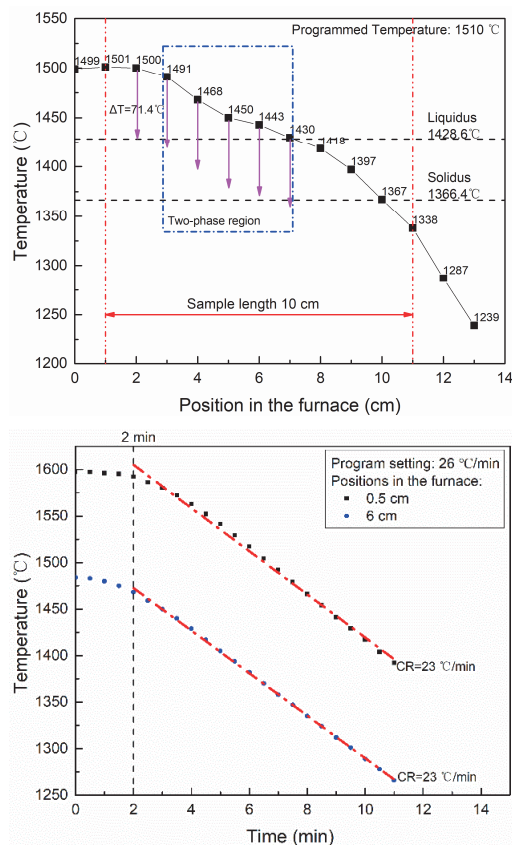


Fig. 9 Temperature calibration; (a) temperature in different positions, and (b) cooling rates in different positions. ²⁶⁾

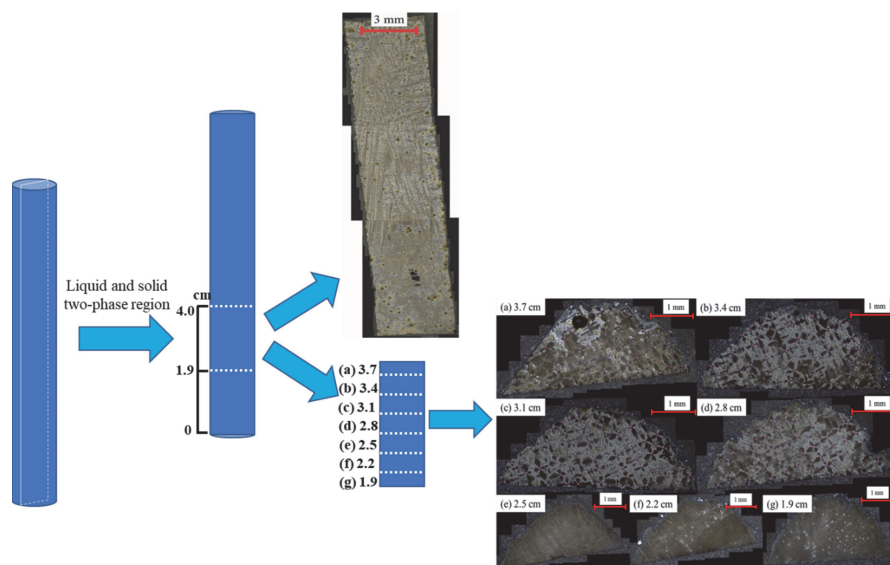


Fig. 10 Schematic illustration of the selection of the observation position. ²⁶⁾

に切断した²⁶⁾。研削および研磨後、鏡面研磨面をSEM-EDSで観察し、検出された介在物の種類を同定した。さらに、一部の試料については自動走査型電子顕微鏡を使用して、介在物の統計分析データを取得した。上記の観察後、試料をピクリン酸2gと100cm³の7vol%硝酸-93vol%メタノール混合液からなる溶液でエッチングした。固液領域におけるデンドライト形態を光学顕微鏡で観察した。

試料中の単相MnS介在物の形態の代表例をFig. 11に示す²⁶⁾。Fig. 11 (a) には、粒界に微細な孔状欠陥があり、この欠陥近傍にMnS介在物が認められた。位置関係に基づいて、MnS介在物はFig. 11 (b) に示すように粒界に晶出していることが確認された。さらに、Fig. 11 (c)

に示すように介在物周辺領域をEDS点分析で測定した。マークした各位置のMn濃度に基づき、偏析によるMn濃度分布をFig. 11 (d) のように決定した。液相領域のMn濃度は固相領域よりも高く、液相中においても介在物に近いほどMn濃度が高いことが示された。

固相率 f_s は元素の偏析に影響を与えるため、固液二相領域での f_s を解析する必要がある。Fig. 10に基づく横断面より、3.7cmから2.8cmの位置が二相領域である。ここで f_s の計算はImageJソフトウェアを用いた二値化プロセスに基づいた。一例として3.4cmの位置での計算プロセスをFig. 12に示す²⁶⁾。試料表面端には、表面から内部に向かって成長する小さなデンドライトが散見された。これらは試料水冷中に生成したものであり、 f_s の計算に影響を与

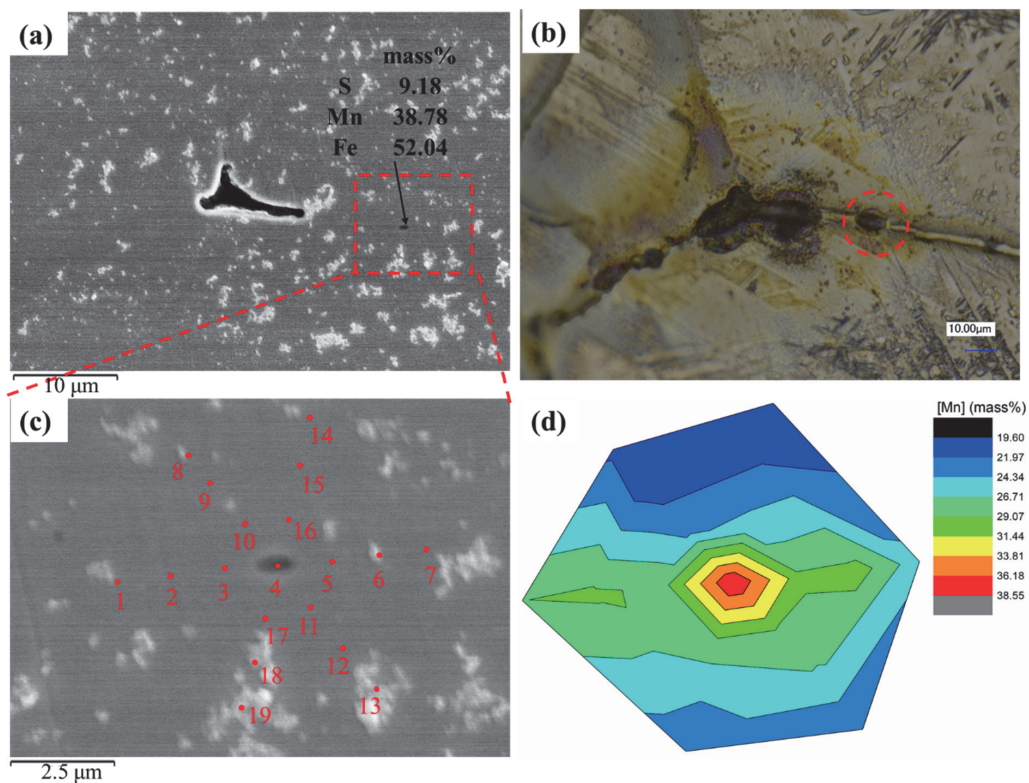


Fig. 11 Example of MnS single inclusion; (a) the morphology in low magnification by SEM, (b) the morphology by OM, (c) the morphology in high magnification by SEM, and (d) Mn concentration distribution.²⁶⁾

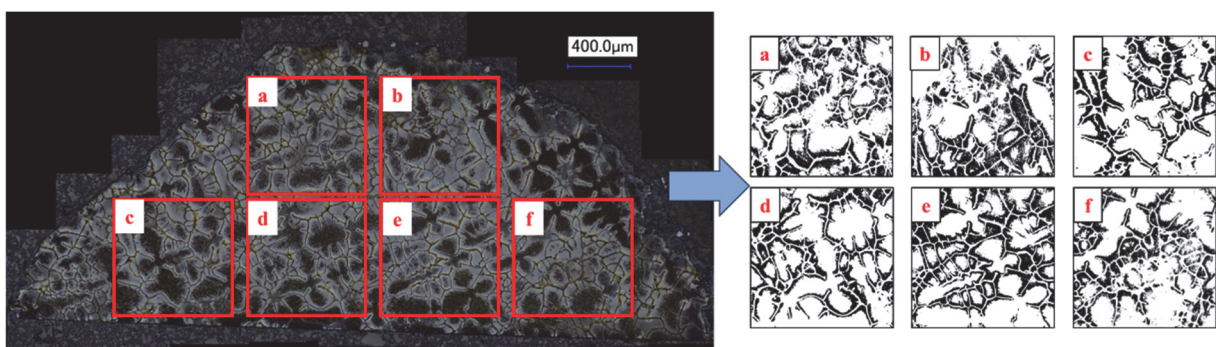


Fig. 12 f_s calculation process in the position 3.4 cm.²⁶⁾

えた。そのため、画像二値化のために複数の領域を選択し、同じ閾値を決定し、エッチング表面の白い固相領域の面積率を計算する手順で画像処理を実行した。5か所以上の領域を計算することで、 f_s の平均を決定した。 f_s は凝固方向に沿って減少していた。

横断面の介在物分布をASEM-EDSで凝固方向に分析した。介在物数密度をFig.13に示す²⁶⁾。単相MnS粒子の数密度が最も高い一方で複合酸硫化物粒子の数密度が最も低く、また、二相領域での固相率の増加とともに介在物密度が増加することがわかる。液相内でのデンドライト先端の成長と等軸晶の成長を区別することは困難である。比較のために1.9cmの位置を液相領域として選択した。液相中の介在物数密度は二相領域よりもはるかに低いことが明らかになった。単相MnS粒子の晶出に関しては、 f_s が大きいほど液相での偏析が顕著になり、単相MnS粒子の生成が促進された。一方、水冷前の1.9cmの位置の試料では f_s が非常に小さいためにほとんど偏析がなく、そのため介在物密度が低い結果となった。既存の Al_2O_3 粒子に関しても数密度は凝固方向に沿って減少傾向を示した。これは、一部の Al_2O_3 粒子が捕捉されてデンドライト核となったためと考えられる。酸硫化物複合粒子においては、その傾向は Al_2O_3 粒子の傾向と一致しており、 Al_2O_3 粒子が多いほど複合介在物が生成されやすい結果となった。

そこで、FactSage8.0ソフトウェアを用いて、Scheil-Gulliver凝固機構に基づくMnS晶出平衡、固相率 f_s 、および、凝固過程中温度の関係を計算した。Fig.14に単相MnS粒子の晶出平衡を示す²⁶⁾。この図において、実線は1773Kでの液体金属中の $[\text{Mn}]+[\text{S}]=\text{MnS(s)}$ 平衡から計算したものである。一方、他の破線は、溶存元素の偏析を考慮した凝固過程中的MnS晶出平衡を示すために計算されたものである。温度が1704Kまで低下すると試料の凝固が始まり、このとき、 $f_s=0$ 、 $[\text{C}]=0.237\text{mass}\%$ 、

$[\text{Al}]=1\text{mass}\%$ である。さらに温度が低下すると、液相中元素の偏析が進み、溶存元素濃度が初期濃度から変化する。そのため、破線は1773Kでの実線とは異なり、例えば、1663Kでの晶出平衡計算のための入力組成は $[\text{C}]=0.71\text{mass}\%$ 、 $[\text{Al}]=1.14\text{mass}\%$ であるが、1608Kでは $[\text{C}]=1.58\text{mass}\%$ 、 $[\text{Al}]=1.11\text{mass}\%$ である。

この図には偏析による $[\text{Mn}]$ と $[\text{S}]$ の変化も示されており、様々な温度で計算されたMnS晶出条件と $[\text{Mn}]$ 、 $[\text{S}]$ を比較することで、MnS晶出温度を推定できる。単相MnS介在物は f_s が0.96でMn濃度が34.88mass%となったときに晶出する。推算Mn濃度はEDS分析の測定値よりやや大きい、これは本研究の鋼の組成系において単相MnS介在物は凝固過程の最後に晶出したことを示している。単相MnS粒子の晶出は試料の水冷の結果として生じる可能性もある。さらに、 f_s が0.7の場合、液相中Mn偏析は25mass%前後に到達する。これはASEM-EDSの結果と一致しており、本研究において Al_2O_3 -MnS複合介在物は凝固過程で晶出するを示している。固相率が約0.7のとき、この鋼では Al_2O_3 表面にてMnSが不均質核生成して複合介在物を生成する条件に達した。

以上の解析より、凝固過程におけるMnSの晶出挙動は以下のように考えられた。固相率が増加すると元素の偏析により液相中の $[\text{Mn}]$ と $[\text{S}]$ 濃度が増加して、 f_s が約0.7で $[\text{Mn}]$ 濃度が約25mass%に達すると、 Al_2O_3 粒子の一部がMnSの核生成サイトとなって Al_2O_3 -MnS複合粒子を生成した。凝固終了時には、固相率が高く、液相領域が小さくなって分散していたため、単相MnS粒子がデンドライト接合部で晶出した。

「凝固過程の介在物生成・成長・変性機構」研究会で明らかとなった凝固過程での介在物晶析出や変性の機構を更に追及するため、本研究会の後継として2025年度より大阪大学 吉川健教授を主査とする「先端凝固・解析による

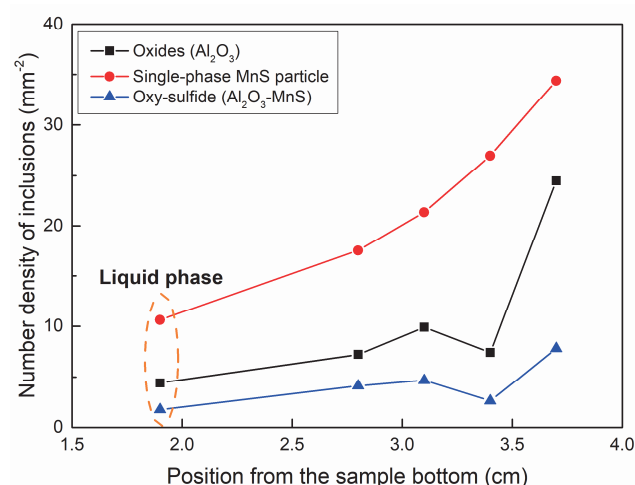


Fig. 13 Number density of inclusions in various positions.²⁶⁾

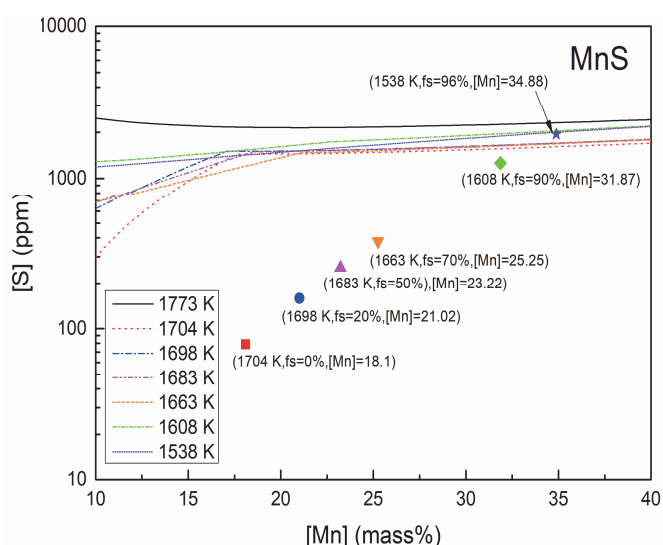


Fig. 14 Precipitation equilibrium of single MnS particle.

二次介在物生成予測」研究会が新たに始動している。この中で著者は前研究会でも取り組んできたFe-18mass%Cr-2mass%Mo系合金を用いた一方向凝固での(Ti,Nb) N介在物の生成と成長機構の解明に取り組んでいる³⁰⁾。さらに、凝固過程での二次介在物の核生成と成長のその場計測を目指して、J-PARCでの小角中性子散乱測定を開始しており、ビームライン上で稼働する一方向凝固装置の開発、凝固過程での小角中性子散乱計測技術の向上、および計測データの解析方法の検討を進めている。

4. 熱間加工段階での非金属介在物の挙動

鋳片等の半製品を下工程で加工する過程において、しばしば鋼中介在物の変化が生じることが以前より指摘されてきた。このことは、こうした半製品段階における介在物の状態を把握するのみでは最終製品の品質を最適に制御するためには十分でなく、加工工程、特に熱処理を伴うプロセスにおける鋼中介在物の変化を理解し、制御する必要があることを示している。

以上の背景を基に、日本鉄鋼協会では過去に「非金属介在物の固相内組成組織制御」研究会（東北大学 北村信也教授 主査、2008-2011年度）や「非金属介在物と硫化物・窒化物の固相内反応」研究会（東北大学 柴田浩幸教授 主査、2012-2014年度）において高温の固相鋼中の介在物の挙動とその制御方法が精力的に研究された。著者らは両研究会での活動を発端として、固体状態の鉄系合金中の介在物の高温状態での変化を長年研究しており³⁴⁻⁴⁶⁾、以下にその一例を紹介する。

本研究では2. 1節でも触れたTi添加合金を対象とした。Ti添加によって生成する種々の介在物のうち、 TiO_x やTiNはオーステナイト安定温度域における熱処理や大入熱溶接における熱影響部でのオーステナイト粒粗大化を結晶粒界のピン留め効果によって抑止するとともに、針状フェライトの生成核となってフェライト組織微細化を促進することが知られている。近年はこれらの効果を活用して凝固時における鋼材組織の微細化⁴⁷⁾や熱処理条件における鋼材組織制御を目指した研究が行われている。特に藤村ら⁴⁸⁾はTiN介在物が連続鍛造時における等軸晶組織の生成に大きな効果があることを報告している。

以上のように、Al脱酸-Ti添加プロセスはAlによる強脱酸効果と、Ti添加による様々な鋼材特性の改善の観点から積極的に利用されているが、2. 1節でも言及したように溶鋼組成によって様々な形状・組成の介在物が生成し、その反応機構は完全には明らかにされていない。また、TiNをはじめとする窒化物、硫化物、炭化物等はしばしば凝固中や凝固後の鋼中で晶析出・成長するため、脱酸反応により生成した様々な介在物表面をTiNで被覆することができれば、元来有用で無かった介在物粒子が新たに鋼材組織微

細化に寄与することになり、介在物の有効利用の可能性が一段と広がる。一方、特にTiN等の窒化物、硫化物等は、熱間加工温度域においては固相鋼内でも成長することが明らかにされており、これらの粗大化は鋼材特性に悪影響を及ぼす場合もある。本研究では、Al脱酸-Ti添加鋼において生成する種々の酸化物系介在物に関して、熱間加工プロセスにおける加熱の前後での変化を解明するため、Al脱酸-Ti添加プロセスで作製した固体Fe-Al-Ti合金を高温で加熱し、合金中に含まれる介在物の組成・形態変化を調べた。

約120gの電解鉄を多孔質MgO坩堝に入れて、硬質ガラス製反応管内に設置した。反応管内をAr-3% H_2 - N_2 雰囲気置換したのち、電解鉄を高周波誘導加熱炉で1873Kまで昇温・溶解して保持した。その後、金属Al約0.1g、金属Ti約0.06gを2分間隔で順に添加し、さらに3分間保持してから坩堝ごと反応管より取り出して水冷した。得られたインゴットより試料片を切り出し、石英製のアンブル（外径9mm、内径8mm、長さ30~40mm）に真空封入した。この際、合金試料は生成位置によって異なる種々の介在物を含むように円柱状試料の外周（坩堝壁側）から中央を含むように切り出した。アンブルを所定温度に昇温した電気炉に挿入し、その時点を加熱時間の開始と定義した。0.5~12hの加熱後、石英アンブルを速やかに炉外に取り出し、アンブルを水中で破壊して試料を急冷した。加熱温度から室温までの冷却は10s以内であった。

凝固まま試料および加熱した試料に含まれる介在物を研磨面観察によって評価した。以降の記述において、“X+Y”はX相とY相が共存する複相介在物であり、“X-Y”はXとYを含む単相介在物を意味する。

Table1に本研究で作製したFe-Al-Ti合金試料組成を示す。Fe-Al-Ti-O系安定酸化物相図については、2. 1節で述べたように様々な報告がなされているが、いずれにおいても本合金試料組成は Al_2O_3 安定域に位置するため、熱力学的には1873Kにおいて Al_2O_3 が平衡酸化物と考えられる。試料全体の介在物を観察した結果、ほとんどの酸化物は合金-坩堝界面付近に存在し、一方、円柱試料中央部ではTiNのみが観察された。本実験では高周波誘導溶解炉を用いているため、溶製中に生成する酸化物系介在物は融体の攪拌によって合金-坩堝界面に集中して、凝集・成長・坩堝との固着が生じたと考えられる。一方、試料中央部は最終凝固部であり、溶質の偏析と温度低下によるTiN溶解度の減少によってTiNが生成したと考えられる。

Table 1 Compositions of alloys.

Alloy	Soluble Al mass%	Soluble Ti mass%	Total O mass%	Total N mass%	Al/Ti molar ratio
1	0.0497	0.0636	0.0020	0.0032	1.4
2	0.0123	0.0586	0.0069	0.0110	0.4

Fig.15に凝固まま試料に観察された介在物の分布を、Fig.16には酸化物系介在物の拡大像および元素分布を示す。3種類の酸化物系介在物が観察された。 Al_2O_3 介在物は種々の形状が観察された。 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_x$ 系介在物は Al_2O_3 介在物のそばに観察され、Ti濃化相は比較的丸みを帯びた

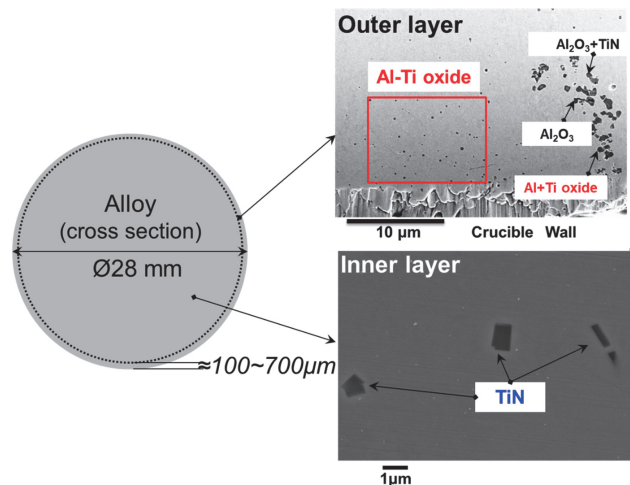


Fig. 15 Overall distribution of three types of oxide inclusions.

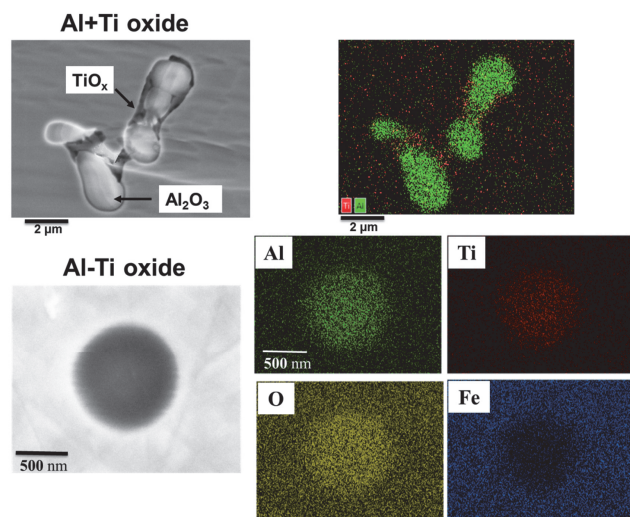


Fig. 16 Magnified images of each oxide and elemental distribution in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ oxide.

形状であった。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ 系介在物は上述の介在物とは離れた位置に分布しており、直径が $0.5\sim1.5\mu\text{m}$ の球状であった。Fig.17に示すように、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ 介在物をEBSDで分析したところ、特定の結晶構造を有さないことがわかり、急冷前の構造を保持していると仮定すると、熔融状態のFe-Al-Ti合金中では液相酸化物、もしくは固相の非晶質酸化物であったと考えられる。

Fig.16に示したように、 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_x$ 、および $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ の3種類の介在物はそれぞれ分布に特徴があるため、加熱後の試料を分析する場合に加熱前の介在物が3種類のいずれかであったかを区別することができる。以降では、加熱後試料の分析において観察された介在物の状態如何に関わらず、加熱前試料に存在したと推察される介在物の種類で区別し、記述した。

一例として、Fig.18に、 1573K で 12h の加熱後のAlloy2に含まれる $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_x$ 介在物の組成およびサイズ($0.5\sim2\mu\text{m}$ 、 $2\sim4\mu\text{m}$ 、および $4\mu\text{m}$ 以上の3水準)を

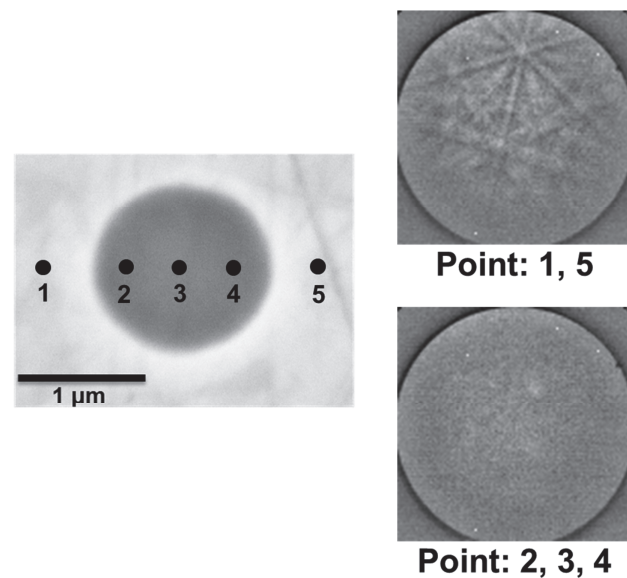


Fig. 17 Kikuchi patterns of matrix (points 1 and 5) and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ oxide (points 2 to 4) in as-cast Alloy 1 measured by EBSD.

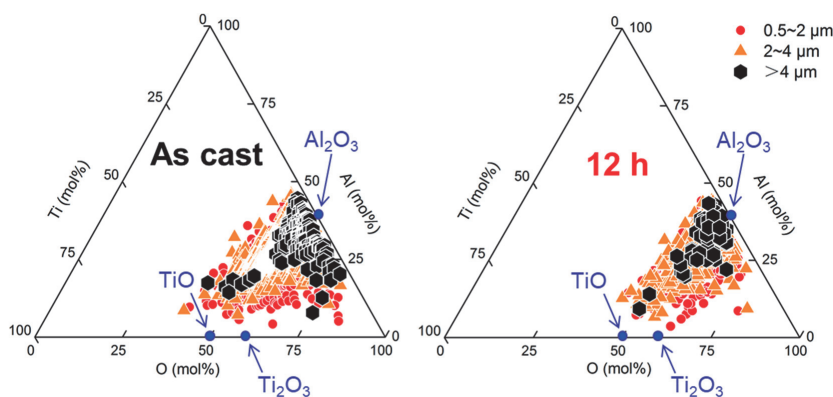


Fig. 18 Size and compositional distribution of $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_x$ oxide inclusions in as-cast and 12h -heated Alloy 2 at 1573K .

凝固まま試料中の介在物と共に示す。介在物の TiO_x 濃度が高くなるにしたがい、介在物サイズが小さくなる傾向が見られた。一方、複相介在物の場合、加熱による変化はほとんど観察されず、安定酸化物相であると判断された。

Al_2O_3 - TiO_x 介在物の場合、加熱前の凝固まま試料中では単相であったが0.5hの加熱でそのほとんどが Al_2O_3 濃化相と TiO_x 濃化相の2相に分離した。加熱後試料中に単相として観察された介在物もわずかに存在したが、その組成は凝固まま試料中の Al_2O_3 - TiO_x 介在物とは異なった。Fig. 19に加熱前後の Al_2O_3 - TiO_x 介在物のSEM像およびそのEDS分析結果を示す。試料中の介在物のマクロな分布は変化しないものの、加熱前には均質で球状であった介在物は加熱によって多角形状になるとともに、相分離が生じていることがわかった。加熱による介在物の組成・形態変化が、1873Kと1573Kでの酸化物の平衡関係の違いによって生じた現象なのか、1573Kにおいて金属マトリックス相と酸化物相間の何らかの化学反応によって生じた現象なのか確認を試みるためにこの介在物を横断するEDS線分析やオージェ電子分光分析を行ったが、いずれにおいても上記に起因すると考えられるような界面での明確な組成分布は確認されなかった。金属マトリックス相と酸化物相間の反応に依る場合、加熱後に観察される介在物は、金属-酸化物界面に存在する生成相および中心部に存在する未反応相がある2相構造になると予想されるが、実際にはFig. 19の他にも多様な形状の介在物が観察され、さらに Al_2O_3 濃化相が介在物内部に観察される場合もあった。したがって、これらの結果より、 Al_2O_3 - TiO_x 介在物が1573Kでは熱力学的に不安定であり、加熱中に介在物自身の相分離によって Al_2O_3 濃化相が析出したと考えられた。

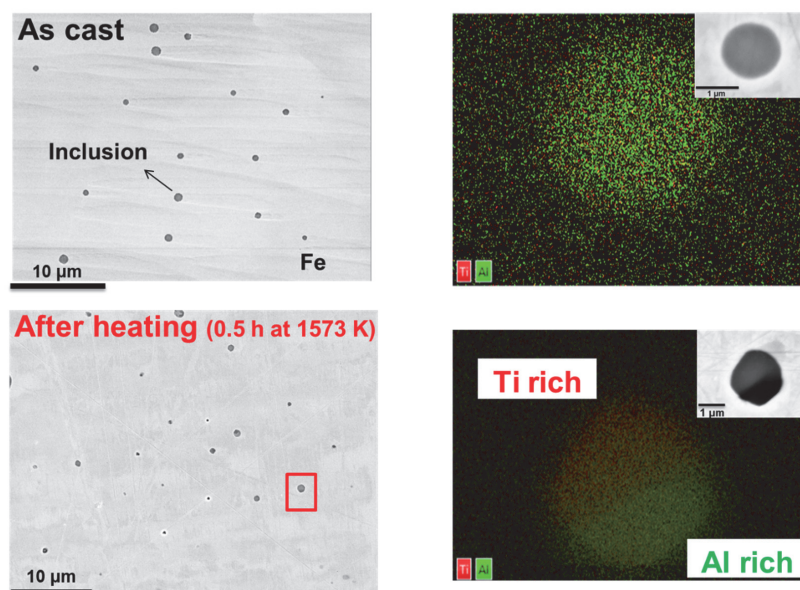


Fig. 19 Spatial distribution and elemental mapping of Al_2O_3 - TiO_x inclusions in as-cast and heated Alloy 1.

5. 結言と今後の方針

本稿では著者の研究事例をもとに、鋼中非金属介在物が精錬プロセス、凝固プロセス、および熱加工プロセスのいずれにおいてもダイナミックに変化することを示し、最終製品のパフォーマンスを最大限に引き出すためには精錬・鋳造・加工段階を通じた介在物制御が重要であることを概説した。また近年では、鋼材の一層の高付加価値化・高機能化に寄与する研究として、真空中でのアーク溶解に伴う溶鋼の高純度化と介在物の除去反応機構の解明などにも取り組んでいる。今後も製造プロセスの全体を見渡したうえで、プロセス設計や材料設計に活かすことのできる科学的視点からの非金属介在物研究の重要性は高まるものと考えられる。

文献

- 1) H. Matsuura, C. Wang, G. Wen and S. Sridhar: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 1265.
- 2) C. Wang, H. Matsuura, N. Kikuchi, G. Wen and S. Sridhar: *Revue de Métall.*, **105** (2008), 22.
- 3) D. Wang, M. Jiang, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *Steel Res. Int.*, **85** (2014), 16.
- 4) 西垣亮介, 松浦宏行: *鉄と鋼*, **105** (2019), 369.
- 5) R. Nishigaki and H. Matsuura: *ISIJ Int.*, **60** (2020), 2787.
- 6) 西垣亮介, 松浦宏行: *鉄と鋼*, **108** (2022), 501.
- 7) K. Sasai and Y. Mizukami: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 802.
- 8) R. Tsujino, A. Tanaka, A. Imamura, D. Takahashi

- and S. Mizoguchi; *ISIJ Int.*, **34** (1994), 853.
- 9) 向井楠宏, 辻野良二, 沢田郁夫, 瀬々昌文, 溝口庄三: *鉄と鋼*, **85** (1999), 307.
- 10) 辻野良二, 向井楠宏, 山田亘, 瀬々昌文, 溝口庄三: *鉄と鋼*, **85** (1999), 362.
- 11) Y. Vermeulen, B. Coletti, P. Wollants, B. Blanpain and F. Haers: *Steel Res.*, **71** (2000), 391.
- 12) Y. Vermeulen, B. Coletti, B. Blanpain, P. Wollants and J. Vleugels: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 1234.
- 13) R. Dekkers, B. Blanpain, P. Wollants, F. Haers, B. Gommers and C. Vercruyssen: *Steel Res.*, **74** (2003), 351.
- 14) 木村秀明: *新日鉄技報*, **351** (1994), 59.
- 15) 川島康弘, 永田陽子, 真目薫, 西尾浩二: *材料とプロセス*, **4** (1991), 1237.
- 16) S. Basu, S. K. Choudhary and N. U. Girase: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 1653.
- 17) 永田陽子, 川島康弘, 真目薫, 西尾浩二: *材料とプロセス*, **4** (1991), 1236.
- 18) 国定京治, 岩井彦哉: *材料とプロセス*, **6** (1993), 1173.
- 19) 国定京治, 岩井彦哉: *材料とプロセス*, **7** (1994), 1130.
- 20) W.-Y. Cha and W.-Y. Kim: *ISIJ Int.*, **65** (2025), 1631.
- 21) Y.-J. Park and Y.-B. Kang: *Metall. Mater. Trans. B*, **56B** (2024), 237.
- 22) O. A. Zambrano: *J. Eng. Mater. Tech.*, **138** (2016), 041010.
- 23) 小笠原洋介, 三木貴博, 長坂徹也: *材料とプロセス*, **25** (2012), 240.
- 24) M.-K. Paek, K.-H. Do, Y.-B. Kang, I.-H. Jung and J.-J. Pak: *Metall. Mater. Trans. B*, **47B** (2016), 2837.
- 25) S. Dimitrov, A. Weyl and D. Janke: *Steel Res.*, **66** (1995), 87.
- 26) Y. Fan, K. Kameda, X. Hu and H. Matsuura: *ISIJ Int.*, **64** (2024), 920.
- 27) Y. Fan, X. Hu and H. Matsuura: *ISIJ Int.*, **64** (2024), 1353.
- 28) 范越文, 亀田晃希, 胡曉軍, 松浦宏行: *鉄と鋼*, **111** (2025), 122.
- 29) Y. Fan, X. Hu and H. Matsuura: *Metall. Mater. Trans. B*, **56B** (2025), 2070.
- 30) W. Xie, K. Kameda and H. Matsuura: *ISIJ Int.*, **65** (2025), 1463.
- 31) W. Y. Kim, J. G. Kang, C. H. Park, J. B. Lee and J. J. Pak: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 945.
- 32) D. Wang, W. Wang, Y. Huang and X. Wang: *J. Mater. Eng. Perform.*, **31** (2022), 3326.
- 33) D. Wang, K. Wang, J. Man, J. Yang and F. Han: *Metall. Mater. Trans. A*, **47A** (2016), 3423.
- 34) W. Choi, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **51** (2011), 1951.
- 35) W. Choi, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **53** (2013), 2007.
- 36) 天野勝太, 松浦宏行, 月橋文孝: *鉄と鋼*, **100** (2014), 548.
- 37) W. Choi, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *Metall. Mater. Trans. B*, **47B** (2016), 1851.
- 38) M. Li, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *Metall. Mater. Trans. B*, **48B** (2017), 1915.
- 39) M. Li, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *Mater. Charact.*, **136** (2018), 358.
- 40) M. Li, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *Metall. Mater. Trans. A*, **50A** (2019), 863.
- 41) M. Li, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *Metall. Mater. Trans. B*, **50B** (2019), 748.
- 42) M. Li, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *Metall. Mater. Trans. B*, **50B** (2019), 1814.
- 43) M. Li, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *Metall. Mater. Trans. B*, **50B** (2019), 2993.
- 44) M. Li, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *Metall. Mater. Trans. A*, **52A** (2021), 2389.
- 45) K. Sugita, C. Wang and H. Matsuura: *ISIJ Int.*, **61** (2021), 2410.
- 46) M. Li, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *Metall. Mater. Trans. B*, **53B** (2022), 2458.
- 47) 溝口庄三: 第177・178回西山記念技術講座「結晶粒超微細化技術の進歩」, (2002), 51.
- 48) 藤村浩志, 柘植信二, 小溝裕一, 西澤泰二: *鉄と鋼*, **87** (2001), 707.