Special Latest Research Aiming the Elucidation of the Formation, Growth, and Evolution Mechanisms of Non-metallic Inclusions during the Solidification Process of Molten Steel

Regular Article

Equiaxed Solidification of Metastable Ferrite in Fe–22mass%Mn–0.7mass%C–0.3mass%Ti Alloy Nucleating on Ti Carbonitride

Taka NARUMI^{1)*} , Makoto OHTA¹⁾, Kengo FUJITA¹⁾, Ryoji KATSUBE²⁾ and Hideyuki YASUDA¹⁾

1) Department of Materials Science and Engineering, Graduate school of Engineering, Kyoto University

2) Department of Materials Science and Engineering, Graduate school of Engineering, Kyoto University,

now Department of Materials Process Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University

Abstract: This study demonstrates the effect of Ti addition on phase selection and subsequent ferrite-austenite transformation in Fe–22mass%Mn–0.7mass%C alloy, where the austenite is the primary phase in equilibrium. X-ray radiography revealed that the metastable ferrite nucleated as equiaxed grains in the completely melted specimen. During subsequent cooling, the metastable ferrite massively transformed into the austenite in the solid state, forming multiple austenite grains in each metastable ferrite grain. The ferrite-austenite transformation was immediately followed by the coarsening of multiple austenite grains within each former metastable ferrite grain. Typical austenite grain size ranged from 100 to 500 μm. In the specimen after the observation, titanium carbonitride (Ti(C,N)), which acts as heterogeneous nucleation agent for the ferrite, was presented and overlaid manganese spinel (MnAl₂O₄) or Al-Ti oxide. Because disregistry between such oxides and Ti(C,N) can be relatively low, the oxides facilitated the formation of Ti(C,N) in the melt. Regarding the formation of the oxides, it can be postulated that titanium oxides, as a deoxidation product, first combined with soluble Al, Mn, and O to form liquid Al–Mn–Ti oxides. During cooling, MnAl₂O₄ or Al–Ti oxide was supersaturated in liquid Al-Mn-Ti oxides, which subsequently crystallized and dispersed

in the melt. Thus, titanium oxide serves as a precursor to a multistep reaction leading to the formation of Ti(C,N), and its fine dispersion in the melt allows us to control the austenite grain size in the as-cast microstructure through promoting the metastable ferrite nucleation followed by the ferrite-austenite transformation.

Keywords: solidification; nucleation; phase selection; inclusion; X-ray imaging; grain refinement.



Received November 19, 2024; Accepted December 19, 2024; Advance online published December 26, 2024; Published February 15, 2025

^{*} Corresponding author. E-mail: narumi.taka.6n@kyoto-u.ac.jp, Address: Kyoto University, Yoshida-honmachi Sakyo-ku Kyoto Kyoto 606-8501



© 2025 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).



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

Ti炭窒化物を異質核とした Fe-22mass%Mn-0.7mass%C-0.3mass%Ti合金における 準安定フェライトの等軸晶凝固

鳴海 大翔¹⁾* ◎·太田 誠¹⁾·藤田 健吾¹⁾·勝部 涼司²⁾ ◎·安田 秀幸¹⁾ ◎

Equiaxed Solidification of Metastable Ferrite

in Fe-22mass%Mn-0.7mass%C-0.3mass%Ti Alloy Nucleating on Ti Carbonitride

Taka NARUMI, Makoto OHTA, Kengo FUJITA, Ryoji KATSUBE and Hideyuki YASUDA

1. はじめに

1・1 鋳造プロセスにおける等軸晶組織の形成

鉄鋼材料の連続鋳造プロセスでは, 鋳片内部に生じる中 心偏析やポロシティの形成を抑制するために, 柱状晶から 等軸晶への遷移を利用した凝固組織の微細化が有効であ る。等軸晶組織の形成の基軸となる現象は, 発達したデン ドライトアームの溶断と遊離, および過冷却融液中の晶出 物や介在物を異質核とする等軸晶の核生成である。

デンドライトアームの溶断と遊離には、発達したデンド ライトアームの粗大化過程に起きるくびれた領域(dendrite arm neck)の溶解^{1,2)},過冷却融液中での凝固におけるリカ レッセンス過程での溶解^{3,4)},融液の流動によって引き起こ される溶質輸送による溶解^{1,5)}など多数の機構が関係する。 これらは基本的に固液界面の曲率効果に起因するデンドラ イトアーム形状の不安定化に基づいた現象である。鉄鋼プ ロセスでは、連続鋳造における電磁攪拌の付与がデンドラ イトアームの溶断と遊離を通じて等軸晶組織の形成を促進 する⁶⁻¹⁰⁾。

他方,後者は,融液中に直接接種された,あるいは融液 中の微量成分が化合して晶出した介在物を起点に固相の不 均一核生成が起こり,等軸デンドライトが発達する。A1合 金ではTiB₂を含んだ微細化剤の添加により等軸晶組織が 形成すると知られており,工業的に鋳造組織の微細化に利 用されている¹¹⁾。また,結晶粒の微細化に寄与する異質核 を含む融液中での核生成挙動を記述する物理モデルとして Free Growth Model¹²⁻¹⁴⁾ や Interdependence Model¹⁵⁻¹⁷⁾ が提案 されている。Free Growth Modelによると、融液中に多数存 在する TiB₂粒子の中で核生成能が高い粒子のみが等軸晶 の形成に寄与する。すなわち、わずかな過冷度で多数の核 生成が起きて微細な等軸晶が形成するには、有効な核生成 サイトを確保するために多数の異質核が存在している必要 がある。

鉄鋼材料に関しては、フェライト (BCC構造、δ相) との 結晶格子の整合性が良好な窒化物,炭化物,酸化物を異質 核とする研究が広く行われている^{6,18-26)}。Bramfitt¹⁸⁾は面不 整合度を結晶格子の整合性の評価基準として用い, さまざ まな窒化物や炭化物を溶鋼へ添加した場合の過冷度の変 化を調査した。その結果、面不整合度が6%以下の物質が 不均一核生成能が高いとし,最も有効な異質核としてTiN, 次いでTiCを挙げた。Itohら¹⁹⁾とTakeuchiら⁶⁾は、それぞ れFe-17mass%Cr鋼の鋳塊と連続鋳造のスラブの凝固組織 を評価し、Tiの添加がTiNの生成を通じて等軸晶組織の形 成が促進されたと報告している。Fujimuraら²⁰⁾は、溶鋼中 に分散した MgAl₂O₄が核となって TiN の生成を促進したと 指摘している。Villafuerteら²¹⁾やKoseki and Inoue²²⁾は,平 衡状態図上の初晶がδ相であるステンレス鋼の溶接におい て、溶融池にTiNが晶出すると凝固組織が等軸晶に遷移し たと報告している。Morohoshiら²³⁾は, 溶鋼中においてTi と斥力的な相互作用を持つとされる Siを添加して Tiの活 量を高め、TiNの溶解度積を低下させることで溶鋼中に晶 出するTiN量を増加できると提案し、鋳造組織の評価によ

© 2025 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja).

²⁰²⁴年11月19日受付 2024年12月19日受理 2024年12月26日早期公開 2025年2月15日発行 (Received November 19, 2024; Accepted December 19, 2024; Advance online published December 26, 2024; Published February 15, 2025)

¹⁾ 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 (Department of Materials Science and Engineering, Graduate school of Engineering, Kyoto University)

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻(現:名古屋大学大学院物質プロセス学専攻)(Department of Materials Science and Engineering, Graduate school of Engineering, Kyoto University, now Department of Materials Process Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University)

Corresponding author. E-mail: narumi.taka.6n@kyoto-u.ac.jp, Address: Kyoto University, Yoshida-honmachi Sakyo-ku Kyoto Kyoto 606-8501

り Fe-11mass%Cr-0.13mass%Ti-0.008mass%N合金へのSi添 加によって等軸晶組織の形成が促進されたと報告してい る。さらに, TiN以外にも希土類酸化物^{24,25)}やTi酸化物²⁶⁾ がδ相の異質核として有効であると指摘されている。

オーステナイト (FCC構造, γ 相)の有効な異質核に関す る検討も幾つか実施されている。Nakajima 6²⁷⁾は、平衡状 態図上の初晶が γ 相である Fe-10mass%Ni 合金にAl, Ca, Mg, Zrを添加して酸化物が生成した場合にMgO, ZrO₂, Al₂O₃, CaO-Al₂O₃の順で過冷度が小さくなったと報告し ている。Suito 6²⁸⁾は、Al₂O₃るつぼ内で高周波溶解した Fe-10mass%Ni, Fe-0.5mass%C-1mass%Mn 合金をCe, Mg, Zrにより脱酸した後に冷却して凝固組織観察を行い、脱酸 生成物がMgO, Ce₂O₃, ZrO₂の順で粒状晶のサイズが小さ くなったとしている。Morohoshi 6²⁹⁾は、ZrO₂を添加する とAl₂O₃を添加した場合よりもFe-0.75mass%C鋼中の等軸 晶のサイズが小さくなったと述べている。

一方で、過冷却したFe合金融液では、Feの特徴である同 質多形により、 δ 相と γ 相の核生成が競合する。平衡状態図 上の初晶が γ 相であるFe-Ni³⁰⁻³²⁾、Fe-Cr-Ni合金^{33,34)}におい て、ガスアトマイズ法やレビテーション法などの無容器プ ロセスにより融液が大きく過冷却した場合に準安定 δ 相が 生成したと報告されている。Thoma and Perepezko³⁵⁾はFe-Ni合金の核生成に律速された相選択に関する先行研究を 集約し、準安定 δ 相は微粉末状の試料では残存していたの に対してバルク状の試料では残存していなかったと報告し ている。彼らは、準安定 δ 相の核生成とその後の δ - γ 変態に よる組織形成を考慮すると、広い試料サイズの範囲、すな わち広い過冷度の範囲で準安定 δ 相の核生成が起きる可能 性があると指摘している。

以上の核生成に律速された相選択を前提とすると,介 在物が準安定相の異質核となる可能性が生じる。Nakajima ら³⁶とNakajimaら³⁷⁾は,平衡状態図上の初晶がδ相から γ相までの広い組成でFe-Ni, Fe-Cr-Ni合金にTiNおよび Al₂O₃を添加し,選択される初晶がδ相かγ相に関わらず TiNの方が核生成の過冷度を低減させたと報告している。 しかし,凝固後の試料の組織観察だけでは,TiNの添加が 準安定δ相の核生成選択とそれに続くδ-γ変態によるγ粒組 織形成に及ぼす影響は不明確である。

1・2 放射光を用いた金属合金の凝固その場観察

近年,大型放射光施設の高輝度硬X線を活用した時間分 解X線イメージングによる金属合金の凝固その場観察が可 能となり,従来の凝固後の組織観察では実証できなかった 現象が明らかにされている³⁸⁻⁴¹⁾。鉄鋼材料の凝固その場観察 において,平衡状態図上の初晶がγ相であるFe-18mass%Cr-20mass%Ni合金⁴²⁾ やFe-22mass%Mn-0.7mass%C合金⁴³⁾ で は,準安定相であるδ相が過冷却融液から優先的に核生成 してデンドライト成長した後,δ相がγ相に固相変態してγ 凝固が残留した融液中で進行する現象が報告されている。 準安定δ相からγ相への固相変態はマッシブ的に進行し, 単一のδ粒内に多数のγ粒が生成した。さらに,δ-γ変態直 後からγ粒の粗大化が進行し,凝固完了後には結晶粒径が 200–500 µmの多結晶γ粒組織が得られた。すなわち,平衡 凝固では初晶がγ相である組成領域のγ粒組織は,融液中 のγ相の核生成ではなく,準安定δ相の核生成とそれに続 くδ-γ変態の影響を受けている。δ-γ変態直後に始まるγ粒 の粗大化を抑制すれば,数µmから数十µm級の微細なγ粒 組織の形成が期待される。さらに,γ相よりも置換型元素 の拡散が速い準安定δ相のデンドライトが成長するため, 固相内拡散によりミクロ偏析が低減する可能性もある。

先のδ-γ変態はマッシブ的変態と定義されており, γ相 が固相変態により急速に不連続成長して単一のる粒中に 多数のγ粒が形成し, 変態直後からγ粒の粗大化が開始す る^{40,44)}。著者らは、マッシブ的変態の組織形成の特徴が包 晶鋼の連続鋳造プロセスにおける組織形成や欠陥形成と 密接に関係していると考えている。 例として, 連続鋳造ス ラブにおける粗大γ粒組織の形成が挙げられる45)。粗大γ 粒の粒界に形成するα-フェライト粒は表面割れやスラブ の延性低下を招くが、粗大γ粒の形成機構の全ては解明さ れていない。 透過X線イメージングを用いたその場観察に より, Fe-0.3mass%C合金の一方向凝固では成長速度が50 um/sでもマッシブ的変態が選択されることが明らかにさ れており、一般的な連続鋳造の条件ではマッシブ的変態が 選択されると結論づけている⁴⁶⁾。その際, 1 mm以上の粗大 なγ粒がマッシブ的変態により形成した微細なγ粒から数 100 µm 後方において観察されている。したがって、連続鋳 造プロセスにおけるγ粒粗大化の機構の理解とその抑制指 針を明らかにするためには、マッシブ的変態によるγ粒組 織の形成機構の理解が不可欠であると考える。また、マッ シブ的変態は亜包晶領域の割れや不均一凝固47 にも関連 している可能性もある。包晶凝固による体積変化を前提と した凝固シェルの変形モデル⁴⁸⁾が提案されているが、マッ シブ的変態により亜包晶組成では比較的大きなひずみ・ひ ずみ速度が凝固シェルに印加される4ッと報告されている。 したがって、鋳造欠陥の形成機構を解明する上でも、マッ シブ的変態の理解が必要である。

先述の準安定δ相の核生成を起点とする凝固現象^{42,43}は, マッシブ的変態を科学的に理解する必要性が包晶鋼だけで はなく平衡凝固では初晶がγ相である組成の鋼にも波及す る点で大きな意義がある。準安定δ相の核生成とマッシブ 的変態の制御はミクロ偏析とγ粒組織の制御に結びつく新 たな凝固組織の制御原理として期待される。しかし,先行 研究^{42,43)}では核生成温度のばらつきが大きく,透過X線イ メージングでは準安定δ相の核生成が検出されずにγ凝固 が進行して,粗大な柱状γ粒組織が得られる場合もあった。

本研究はδ相の有効な異質核となる介在物に着目して、平衡状態図上で初晶γ相のFe合金融液中における準

安定 δ 相の核生成誘起を実証することを目的とした。Fe-22mass%Mn-0.7mass%C合金において、 δ 相の有効な異質 核となるTiの炭窒化物の晶出を狙い、Tiを添加して透過X 線イメージングによる凝固その場観察を行い、Tiの炭窒化 物が準安定 δ 相と γ 相の核生成・成長挙動に及ぼす影響を 調査した。また、その場観察後の試料中の介在物をエネル ギー分散型X線分光 (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) が付設された走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) および波長分散型X線分光 (Wavelength dispersive X-ray spectroscopy, WDS) が付設された SEM に より分析した。

2. 実験方法

純度 99.9%の Fe片, Mn片, 黒鉛, Ti片を秤量してアーク 溶解炉内に設置した。油拡散ポンプで 10⁻³ Pa まで真空引 きした後, 純度 99.9999%の Ar ガスで炉内を復圧し, 減圧 Ar 雰囲気とした。初めに炉内に設置した Ti インゴットを アーク加熱して炉内の酸素や窒素を除去し, その後試料を アーク溶解して Fe-22mass% Mn-0.7mass% C-0.3mass% Ti合 金を溶製した。Fig.1 は CALPHAD 法を用いて計算した Fe-Mn-3mass% C擬二元系状態図の Fe 富化領域⁴³⁾ である。こ こでは, Djurovic ら⁵⁰⁾ が精査した熱力学パラメータを用い て OpenCalphad⁵¹⁾ により計算した。本研究では, 先行研究 の Fe-22mass% Mn-0.7mass% C合金の凝固その場観察⁴³⁾ に おける準安定 δ 相の核生成温度や δ - γ 変態温度と本研究の 結果を比較するにあたり Fig.1を用いている。

透過X線イメージングは,SPring-8のイメージングビー ムラインBL20B2で行った。Fig.2は透過X線イメージング のセットアップを示している。その場観察のセットアップ および観察手法の詳細については,先行研究に記されて いる⁵²⁾。本研究では,試料に照射した21 keVの単色X線の 透過像をビームモニター (ピクセルサイズ:2.7 μm×2.7 μm,フルフォーマット:2048×2048 pixels)により2 Hzで 撮影した。試料とビームモニターの距離は0.7 mとした。 溶製した合金から試料(10 mm×10 mm,厚み:0.1 mm) を切り出し,直径20 mmの円盤状の焼結アルミナ製スペー サー(厚み:0.1 mm)に開けた10 mm×10 mmの矩形孔に 設置して同径の2枚のサファイア板(厚み:0.15 mm)で両 側から挟み込んで固定した。Fe合金の凝固その場観察を行 う場合は真空雰囲気下で加熱する必要があり,真空チャン バー内にN₂ガスを導入してNを試料に供給することはで きない。そこで,本研究ではシリカ微粒子を含むセラミッ クス系の接着剤でサファイア板の隙間を埋め,大気雰囲気 下において573 Kで120 min加熱して接着剤を乾燥させて 大気を含んだ状態で封止した上で観察に用いた。その結 果,後述するように融液に0.01 mass%程度のNが溶解した 状態となりTiの炭窒化物の晶出が確認できている。また, 試料セルの封止はMnの蒸発を抑制できる効果もある。

スクロールポンプによる10 Paオーダーの真空雰囲気下 において試料をグラファイトヒーターにより加熱した。試 料が融解してから15-40 K過熱したのち,20 K/minで冷却 した。凝固・相変態におよぼす過熱度の影響は見られな



Fig. 1. Pseudo-binary phase diagram for the C-Fe-Mn system⁴³⁾.



Fig. 2. Setups for X-ray radiography⁴³⁾. (Online version in color.)

かったため、本論文では過熱度の影響は議論しない。凝固 の完了が確認された後、20 K/minで加熱して試料の融解過 程も観察した。なお、本研究ではグラファイトヒーターの 近傍に設置した熱電対により加熱および冷却を制御して いるため、透過像により試料の溶解が確認できた温度が Fe-22mass%Mn-0.7mass%Cの液相線温度(1678 K)である として、試料の温度を補正している。

透過X線イメージング後の試料中の介在物はSEM (JSM-6510, JEOL) およびEDS (JED-2300, JEOL) を用いて分析 した。加速電圧は20 kVとし, 各元素のKα線の強度から組 成を評価した。また, SEM (S-3500H, Hitachi) およびWDS (WDX-2PC, MICROSPEC) を用いてTi炭窒化物を分析し た。加速電圧は10 kVとし,標準試料に純Ti, 黒鉛, Si₃N₄を 用いた。Ti, C, NのKα線の強度から組成を評価した。

3. 結果と考察

3・1 融液からの冷却過程の透過X線イメージングその場観察

Fe-22mass%Mn-0.7mass%C-0.3mass%Ti合金を融液から20 K/minで冷却した際の透過像のスナップショットをFig.3 (a) および (b) に示す。動画はそれぞれ電子付録 Movie S1 およびS2 としてWebサイトから閲覧できる。同じ 冷却速度で行ったFe-22mass%Mn-0.7mass%C合金の凝固 その場観察 (Fig.3 (c))⁴³⁾と比較すると,Tiの添加によって 準安定 δ 相の等軸デンドライトが発達するようになった。

Fig.3 (a) では、観察視野全体で準安定δ相の等軸晶粒が 核生成して成長し、マッシブ的変態により多結晶γ粒組織が 形成した観察例を示している。なお, 透過像に見られる黒 い線状の模様は試料ホルダに用いたサファイアの回折によ り生じたコントラストである。試料は液相線温度(1678 K) より35K過熱した状態から冷却を開始し、1675K(114.0s) において透過像中の白矢印で示した領域で準安定δ相の最 初の核生成が検出された。1670 K(130.0 s)まで冷却する 過程で観察領域内で準安定δ相の核生成および成長が続い た。また、1次アームが溶断して沈降した等軸晶(黄矢印) も一部検出された。本研究では厚さ0.1 mmの試料中の固 液界面の二次元観察を行っており、等軸デンドライトのサ イズよりも試料の厚みが小さく,空間的な制約がある。そ のため、溶断したデンドライトアームの沈降が途中で停止 した。仮に空間的な制約がなければ、溶断したデンドライ トアームが浮力や対流によって融液中を移動し、核となっ て新たな等軸晶が生成する可能性がある。つまり, 準安定 δ相の凝固においても等軸晶の生成には介在物を異質核と した核生成だけではなく、 デンドライトアームの溶断と遊 離も寄与している。1665 K (145.0 s) にδ-γ変態が検出され た。結晶が入射X線をブラック反射する場合、入射X線の 一部が回折され、結晶を透過するX線の強度が低下する。 つまり, δ-γ変態後の透過像に生じる黒い斑点状の領域は,

 δ -γ変態により多数の微細γ粒が形成されたことを示して いる。冷却を続けると、黒い斑点状の領域の数が減少し、 δ -γ変態後にγ粒の粗大化が進行したことが確認された。こ れはマッシブ的変態の特徴と一致しており、観察された δ -γ変態はマッシブ的変態であった。また、準安定 δ 相のデ ンドライトアーム間に存在していた液相はγ相の液相線に 対して過冷却していたため、マッシブ的変態が起きた直後 に急速にγ凝固が進行した。凝固完了後には、凝固収縮に より試料表面にくぼみ(透過像の白い領域)が生じた。

Fig.3 (b) は、準安定 δ 相の核生成が検出された後、 γ デン ドライトが1 s以内に観察領域を覆うように成長した観察 例を示している。試料を1693 Kから冷却し、1673 K (60.0 s) において白矢印で示した領域で準安定 δ 相の最初の核生成 が検出され、その後1672 K (63.0 s) まで観察領域内で核生 成が続いた。その次のフレーム (63.5 s) において観察領域 外から観察領域内へ向かって γ デンドライトが成長し、さ らに1フレーム (0.5 s)後に観察領域全体が γ 相で覆われた。 また、 γ デンドライトが検出されたフレームで準安定 δ 相 はマッシブ的変態していた。準安定 δ 相の等軸デンドライ トの成長速度がおよそ 30 µm/s であったのに対して、 γ 相の 柱状デンドライトの成長速度は10² mm/sを超えていた。こ れは、 γ 相の液相線温度が準安定相である δ 相の液相線温 度よりも高く、 δ 凝固している液相が γ 相に対して過冷却 していたためである。

3・2 その場観察後の試料中の介在物

その場観察後の試料の断面組織に観察された介在物の反 射電子像とEDSによる元素マップをFig.4 (a) に示す。元 素マップの結果から介在物はTiの炭窒化物であった。以 降,これをTi(C,N)と表記する。反射電子像からは複数の Ti(C,N)が確認されており、それぞれ一辺が2-5 μmの角形 状であった。Fig.4 (b) のTi(C,N)内部の反射電子像のコント ラストが異なる領域の点分析 (図中×) から得られたEDS スペクトルからAlとOもわずかに検出された。Fig.4 (a) の元素マップも併せて考えるとAl. Mn. OがTi(C.N)に均 ーに分布していないことから、一部のTi(C,N)は複合的で あった。Al₂O₃-MnO二元系状態図によるとAlとMnを含む 酸化物には Al_2O_3 (corundum), $MnAl_2O_4$ (manganese spinel, galaxite), MnO (halite) の3つがあり, Ti(C,N)内部に存在 するのはMnAl₂O₄であると考えられる。また、Ti(C,N)の内 部にはFig.4 (c) に示すような球状の介在物が確認される 場合もあった。Fig.4 (c) の球状の介在物の点分析 (図中×) から得られた EDS スペクトルから Al と Ti, O が検出された ことから、Al-Ti酸化物であると考えられる。Alはアーク 溶解により溶製した合金には含まれていないため、その場 観察中に混入したと考えられる。本研究では、試料ホルダ にサファイアを使用しており、サファイアと融液の反応に よりAlが供給されたと説明できる。また、OはTi(C,N)の 生成のために封止された大気あるいはサファイアと融液の 反応により供給されたと説明できる。以上のEDSの分析結 果から、Tiを添加すると融液中に生成したTi(C,N)が異質 核として作用し、準安定δ相の等軸晶が生成したと考えら れ、透過X線イメージング結果を合理的に説明できる。 Fig.5は、Ti(C,N)のWDSスペクトルの一部である。断面 組織に存在した3つのTi(C,N)に対して標準試料のピーク 強度比を基にNのKα線からTiのLl線を分離して組成を評 価し、その結果をTable 1にまとめている。Ti(C,N)の平均



Fig. 3. (a) and (b) Radiographs of Fe–22mass%Mn–0.7mass%C–0.3mass%Ti alloy during cooling from the melt at a rate of 20 K/min;
(c) Radiographs of Fe–22mass%Mn–0.7mass%C alloy during cooling from the melt at a rate of 20 K/min⁴³. (Online version in color.)

的な組成 (mol%) はTi₅₀C₁₇N₃₃であった。Hallstedt ら⁵³⁾ が 精査した熱力学パラメータを用いてOpenCalphad⁵¹⁾ により Fe-22mass%Mn-0.7mass%C-0.3mass%Ti-N合金の熱力学計 算を行った結果,融液中で晶出するTi(C,N)がTable 1の組

成となる際のN濃度は0.01 mass%程度であった。

3・3 核生成温度とマッシブ的変態の温度

Fig.6は擬二元系状態図上に示した準安定δ相の核生成温 度である。黒丸(●)は本研究の結果を表し、白丸(○)は



(b)



Fig. 4. (a) Back scattered electron image with elemental mapping of Al, C, Fe, Mn, N, O, and Ti; (b) and (c) Back scattered electron images with EDS spectra of particles inside Ti(C,N). (Online version in color.)

透過X線イメージングによるFe-22mass%Mn-0.7mass%C 合金の凝固その場観察を行った先行研究において準安定 δ相が検出された際の核生成温度⁴³⁾である。なお、本研究 では等軸晶が10-20 sに渡って連続的に核生成していたた め、観察領域内で最初に等軸晶の核生成が検出された温 度と最後に等軸晶の核生成が検出された温度の中間温度 を核生成温度として採用し、Fig.6に表している。先行研 究のFe-22mass%Mn-0.7mass%C合金では、核生成温度は 1643-1662 Kに分布しており、過冷度の平均値と標準偏差 はそれぞれ29.3 Kおよび6.1 Kであった。それに対して、本



Fig. 5. WDS spectrum of Ti(C,N). (Online version in color.)

Table 1. Composition of Ti(C,N).

Ti (mol%)	C (mol%)	N (mol%)
49.0	18.6	32.4
48.8	16.2	35.0
51.6	16.4	32.0



Concentration (mass%)

Fig. 6. Nucleation temperatures on the Fe-rich portion of the pseudo-binary phase diagram for the C–Fe–Mn system.

研究のFe-22mass%Mn-0.7mass%C-0.3mass%Ti合金の核生 成温度は1672-1673 Kであり,核生成の過冷度の平均値と 標準偏差は5.3 Kおよび0.2 Kであった。つまり,Ti(C,N)が 存在する場合は準安定δ相の核生成の過冷度が小さくなる 傾向があり,介在物の不均一核生成能は平衡相のみではな く準安定相にも及ぶことが実証された。

擬二元系状態図上に示したマッシブ的変態の温度を Fig.7に示す。黒三角(▲) は本研究の結果を表し, 白三角 (△) は先行研究のFe-22mass%Mn-0.7mass%C合金にお いてマッシブ的変態が検出された際の温度43)である。先 行研究のFe-22mass%Mn-0.7mass%C合金では1610-1651 Kに分布していたのに対し、本研究のFe-22mass%Mn-0.7mass%C-0.3mass%Ti合金では1646-1672Kに分布してお り、マッシブ的変態の温度が上昇している。マッシブ的変 態は固相変態であるため、この結果は準安定δ相中のγ相 の核生成温度の上昇を表している。したがって、Ti(C,N)が 準安定δ相中のγ相の核生成に寄与していた可能性がある。 これを支持する結果として、Fe-0.45mass%C合金にTiを 0.2mass%添加するとマッシブ的変態の温度が上昇すると 報告されている⁵⁴⁾。また Suito ら²⁸⁾は、Fe-0.15mass%C 合金 の凝固組織において、析出物がない場合のγ粒径が数mm であったのに対し、Tiを添加してTi酸化物およびTiCが析 出した場合はy粒径が数100 µmであったことから、Ti酸化 物およびTiCがγ-γ粒界のピン止め、あるいはδ-γ変態にお けるγ相の不均一核生成サイトとして作用した可能性があ ると指摘している。

等軸晶の核生成は10-20 sに渡って連続的に進行したが、 マッシブ的変態は観察領域内の全ての等軸晶で1フレーム



Concentration (mass%)

Fig. 7. Temperatures for the massive-like transformation on the Fe-rich portion of the pseudo-binary phase diagram for the C–Fe–Mn system.

(0.5 s) 以内に進行した。等軸晶それぞれが独立したマッシ ブ的変態のドメインであるとすると, 観察領域内の全ての 等軸晶で1フレーム (0.5 s) 以内にマッシブ的変態が起き た事実は, 各等軸晶で核生成能に差が出ないほどに多数の Ti(C,N)が準安定δ相中に存在していた可能性を示している。

3・4 δ-γ変態後の加熱過程の透過X線イメージング

融液からの冷却過程の透過X線イメージングその場観 察により、Tiの添加によって融液中に晶出したTi(C,N)の 微粒子が準安定δ相の核生成を誘起することが実証され た。等軸晶それぞれが液相によって孤立したδ-γ変態のド メインであり、柱状晶がδ-γ変態する場合⁴³⁾よりも多数のγ 粒が生成し、さらにγ粒の粗大化が残留液相を超えずに等 軸晶内で抑制されてγ粒のサイズが小さくなる可能性があ る。そこで、γ凝固が完了した後に加熱して試料の融解過 程を観察した。γ粒の粒界エネルギーはγ相-液相間の固液 界面エネルギーの2倍より大きいため、試料が固相線温度 を超えるとγ粒界が優先的に融解し、γ粒のサイズが評価 できる。

観察例としてFig.3 (a) の後の融解過程をFig.8 (a) に示 す。Fig.8(a)の動画は電子付録Movie S3としてWebサイト から閲覧できる。初めに、冷却過程においてマッシブ的変 態後に旧準安定δ相の等軸晶間の残留液相が急速にγ凝固 した領域が10-50 µmに分断して沈降した。これは、マッシ ブ的変態により準安定δ相の等軸晶に生成した多数のγ粒 から残留液相への成長を表しており,残留液相の領域も多 結晶γ組織が形成していたことを示している。さらに試料 を加熱すると、旧準安定δ相の等軸デンドライトアームに おいてγ粒界の融解が検出された。旧準安定δ相の等軸晶 のサイズは300 μmから1 mmに分布していたのに対して, γ粒のサイズは100-500 μmであり, 単一のδ粒から多数の γ粒が形成していた。このγ粒のサイズは, 先行研究におい て準安定δ相の柱状デンドライトがマッシブ的変態した後 に観察されたγ粒のサイズ (200-500 μm) と同程度であっ た。また、旧準安定δ相の等軸晶の1次アームが1つのγ粒 となった領域が複数確認された。これは、マッシブ的変態 により多数のγ粒が生成した後に1次アーム内でγ粒の粗 大化が進行したためである。

Fig.8 (b) はFig.3 (b) の後の融解過程を示している。 Fig.8 (b) の動画は電子付録Movie S4としてWebサイトか ら閲覧できる。旧準安定δ相の等軸晶の領域のγ粒のサイ ズは100-500 μmであったのに対して, γデンドライトが成 長した領域は数mmの粗大な柱状晶組織であった。微細γ 粒組織を得るためには,融液中に準安定δ相の等軸晶を多 数生成させ,粗大なγデンドライトが融液中を成長する余 地がない状態でマッシブ的変態を起こす必要がある。

Fig.8の結果から,準安定δ相の核生成とその後のマッシ ブ的変態を通じて微細γ粒組織を得るためのアプローチが 2つ挙げられる。一つは,準安定δ相の等軸晶の微細化であ

る。本研究では準安定δ相の等軸晶のサイズは300 μmから 1 mmに分布していたのに対し、工業的に鋳造組織が微細 化制御されているAl合金の結晶粒サイズはおよそ100 μm である¹¹⁾。準安定δ相の等軸晶サイズをAl合金と同程度ま で小さくできれば、マッシブ的変態後にγ粒の粗大化が起 きたとしても, その粗大化は残留液相で孤立した旧準安定 δ相の等軸晶内に限定されるため、最終的に得られるγ粒 のサイズも小さくなる。もう一つのアプローチはマッシブ 的変態後のγ粒の粗大化の抑制である。炭素鋼にAl, Nb, Ti, Vなどを添加して炭窒化物を析出させてγ粒の粗大化 の抑制が行われている55が,マッシブ的変態直後の急激な γ粒の粗大化におけるγ粒界の移動にもこれらの析出物が 有効かは不明確である。少なくとも、本研究で検出された Ti(C,N)はマッシブ的変態直後のγ粒粗大化の抑制には有効 ではなかった。マッシブ的変態後のγ粒の粗大化抑制に寄 与する介在物や析出物が見出せると, 準安定δ相の核生成 とその後のマッシブ的変態を通じて微細γ粒組織が得られ るだけではなく、連続鋳造におけるγ粒の粗大化抑制にも 活用できる可能性がある。

3・5 介在物の多段階的な生成機構

本研究により、 δ 相の有効な異質核であるTi(C,N)によっ て準安定 δ 相の核生成が誘起されることが実証された。前 述の通り、準安定 δ 相の核生成とその後のマッシブ的変態 を通じて微細 γ 粒組織を達成するためには、準安定 δ 相の 微細等軸晶の生成が有効である。Free Growth Model¹²⁻¹⁴⁾に よると、融液中に多数存在するTi(C,N)の中で核生成能が 高いTi(C,N)のみが等軸晶の形成に寄与するため、有効な 核生成サイトを確保するためには多数のTi(C,N)を晶出・ 分散させる必要がある。そこで、酸化物上にTi(C,N)が配置 されたFig.4の介在物の形態に着目して介在物の生成機構 を検討するとともに、融液中にTi(C,N)を分散させる方法 を提案する。

Fujimura ら²⁰⁾は、TiNの晶出を促進する有効な核である MgAl₂O₄について溶鋼から直接核生成するのではなく多段 階的に生成すると考えた。酸素との親和性が高いTiはTiN が晶出する前に脱酸反応に寄与してTi酸化物が生成し得 る。彼らは、Al₂O₃-MgO-TiO₂三元系状態図において1873 K 付近ではAl-Mg-Ti酸化物融体が形成するため、脱酸反応 で生成したTi酸化物は溶鋼中のAlやMgと化合してAl-Mg-Ti酸化物融体が生成し、冷却過程にAl-Mg-Ti酸化物 融体中でMgAl₂O₄の過飽和が達成されてMgAl₂O₄が晶出し たと考察している。

本研究では、Ti(C,N)を晶出させるために試料セルに大 気を封入しており、酸素ポテンシャルが高い状態にある ため、試料中のTiはTi(C,N)が晶出する前に脱酸反応に寄 与してTi酸化物が生成すると予想され、Fujimuraら²⁰⁾と 同様に多段階的な介在物の晶出反応が起き得る。本研究 では冷却前に融液を1690–1720 Kで保持しており、Al₂O₃- $MnO-TiO_2$ 三元系において少なくとも1673 K以上で液相が 形成する⁵⁶⁾ため、融液中のAlやMnとTi酸化物が化合し てAl-Mn-Ti酸化物融体が形成できる。冷却過程にAl-Mn-Ti酸化物融体中で過飽和となったMnAl₂O₄やAl-Ti酸化物 が晶出する。MnAl₂O₄はMgAl₂O₄と同じspinel構造をとり、 Ti(C,N)との面不整合度が小さく、Ti(C,N)の晶出を促進 するのに有効な核として作用する。Al-Ti酸化物に関して はTi(C,N)との面不整合度は不明だが、Ti(C,N)の内部に存 在していた事実から、Ti(C,N)の有効な核であったと考え る。以上の多段階的な介在物の晶出反応が起きたとすると Fig.4の形態を有する介在物の形成を矛盾なく説明できる。

準安定δ相の異質核となるTi(C,N)の晶出に至る介在物 の生成機構をFig.9の模式図に示す。この生成機構に従う とすれば、融液中にTi(C,N)を多数分散させて準安定δ相の 微細等軸晶の生成を促進するには、多段階的な介在物の晶 出反応の起点であるTi酸化物を分散させることが有効であ ると考える。本研究の結果は、平衡状態図上の初晶がγ相 のFe合金であったとしても、準安定δ相の核生成選択を



Fig. 8. Radiographs of Fe-22mass%Mn-0.7mass%C-0.3mass%Ti alloy during heating after the massive-like transformation.



Fig. 9. Formation process of Ti(C,N) in molten Fe–22mass%Mn–0.7mass%C–0.3mass%Ti alloy.

通じて,これまで広く研究されて培われてきた介在物を用 いたδ相の微細化手法を適用できる可能性を示している。

4. 結言

平衡状態図上の初晶がγ相であるFe-22mass%Mn-0.7 mass%C-0.3mass%Ti合金の凝固を放射光を用いた時間分 解X線イメージングでその場観察し,以下の知見を得た。

- (i) Fe-22mass%Mn-0.7mass%C-0.3mass%Ti合金を融液から冷却すると核生成・成長した準安定δ相の等軸晶が γ相にマッシブ的変態して、その後γ相の凝固が進行することが実証された。
- (ii) Tiを添加した試料の核生成の過冷度は5.3±0.2 Kであり、Tiを添加していない場合(29.3 K±6.1 K)よりも 過冷度とそのばらつきが小さくなった。
- (iii) その場観察後の試料にはTi(C,N)が観察された。δ相の 有効な異質核であるTi(C,N)により準安定δ相の等軸晶 の核生成が誘起されたとするとその場観察の結果を合 理的に説明し得る。
- (iv) Ti(C,N)の内部には酸化物が観察された。酸化物は融液中に直接核生成したのではなく、はじめにTi酸化物を起点にAl-Mn-Ti酸化物融体が形成し、その後の冷却過程で晶出できると考察した。微細なγ粒組織を得るためにマッシブ的変態の個別のドメインとなる準安定 る相の微細等軸晶の生成を促進するには、Ti(C,N)の晶出反応の起点となるTi酸化物を分散することが有効であると提案した。

Supporting Information

Movies S1 and S2 show sequential radiographs of Fe-22mass%Mn-0.7mass%C-0.3mass%Ti alloy during cooling from the melt, corresponding to Fig.3. Movies S3 and S4 show sequential radiographs of Fe-22mass%Mn-0.7mass%C-0.3mass%Ti alloy during heating, corresponding to Fig.8.

These materials are available on the Website at https://doi. org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2024-125.

利益相反に関する宣言

鳴海大翔は、日本学術振興会から研究助成を受けてお り、また「凝固過程の介在物生成・成長・変性機構」研究 会の委員として参画している。安田秀幸は、日本学術振興 会から研究助成を受けている。その他、著者らに本研究の 遂行に関する利益相反は無い。

謝辞

放射光を利用したX線イメージングその場観察は SPring-8の一般課題としてBL20B2 2020A1542, 2021B1514, 2021B1537, 2023B1423において実施した。本研究には JSPS科研費基盤研究(S)JP17H06155, JP22H04963および 若手研究JP23K13584の助成による成果が含まれる。SEM-WDSの分析について, 鹿住健司技術専門職員(京都大学大 学院工学研究科材料工学専攻)の技術支援に感謝の意を示 します。日本鉄鋼協会「凝固過程の介在物生成・成長・変 性機構」研究会の委員から貴重なコメントを賜り御礼申し 上げます。

文 献

- K.A.Jackson, J.D.Hunt, D.R.Uhlmann and T.P.Seward: Trans. Metall. Soc. AIME, 236(1966), 149.
- T.Z.Kattamis, J.M.Coughlin and M.C.Flemings: *Trans. Metall. Soc.* AIME, 239(1967), 1504.
- 3) R.Willnecker, D.M.Herlach and B.Feuerbacher: *Appl. Phys. Lett.*, 56(1990), 324. https://doi.org/10.1063/1.103289
- 4) M.Schwarz, A.Karma, K.Eckler and D.M.Herlach: *Phys. Rev. Lett.*, 73(1994), 1380. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.1380
- 5) A.Hellawell, S.Liu and S.Z.Lu: JOM, 49(1997), 18. https://doi.org/ 10.1007/bf02914650
- 6) H.Takeuchi, H.Mori, Y.Ikehara, T.Komano and T.Yanai: *Tetsu-to-Hagané*, **66**(1980), 638 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsuto hagane1955.66.6_638
- 7) Y.Itoh, T.Okajima, H.Maede and K.Tashiro: *Tetsu-to-Hagané*, 67(1981), 946 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane 1955.67.7_946
- 8) M.Nakatani, T.Adachi, Y.Sugitani, S.Kobayashi, M.Yoshihara and S.Ishimura: *Tetsu-to-Hagané*, 67(1981), 1287 (in Japanese). https:// doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.67.8_1287
- Y.Ujiie, H.Maede, Y.Itoh, S.Ogibayashi, H.Seki, K.Wada and Y.Itoh: *Tetsu-to-Hagané*, 67(1981), 1297 (in Japanese). https://doi.

org/10.2355/tetsutohagane1955.67.8 1297

- M.Hasegawa, S.Maruhashi, Y.Muranaka, F.Hoshi and M.Kinugasa: *Tetsu-to-Hagané*, **67**(1981), 1354 (in Japanese). https://doi.org/10. 2355/tetsutohagane1955.67.8_1354
- D.G.McCartney: Int. Mater. Rev., 34(1989), 247. https://doi.org/10. 1179/imr.1989.34.1.247
- 12) A.L.Greer, A.M.Bunn, A.Tronche, P.V.Evans and D.J.Bristow: *Acta Mater.*, 48(2000), 2823. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00) 00094-X
- 13) A.L.Greer: Philos. Trans. R. Soc. A, 361(2003), 479. https://doi.org/ 10.1098/rsta.2002.1147
- 14) T.E.Quested and A.L.Greer: Acta Mater., 53(2005), 2683. https://doi. org/10.1016/j.actamat.2005.02.028
- 15) M.A.Easton and D.H.StJohn: Acta Mater., 49(2001), 1867. https:// doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00368-2
- 16) M.Easton and D.StJohn: Metall. Mater. Trans. A, 36(2005), 1911. https://doi.org/10.1007/s11661-005-0054-y
- 17) D.H.StJohn, M.Qian, M.A.Easton and P.Cao: Acta Mater., 59(2011), 4907. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.04.035
- 18) B.L.Bramfitt: Metall. Trans., 1(1970), 1987. https://doi.org/10.1007/ bf02642799
- 19) Y.Itoh, S.Takao, T.Okajima and K.Tashiro: *Tetsu-to-Hagané*, 66(1980), 710 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane 1955.66.6 710
- H.Fujimura, S.Tsuge, Y.Komizo and T.Nishizawa: *Tetsu-to-Hagané*, 87(2001), 707 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane 1955.87.11 707
- 21) J.C.Villafuerte, E.Pardo and H.W.Kerr: *Metall. Trans. A*, **21**(1990), 2009. https://doi.org/10.1007/bf02647249
- 22) T.Koseki and H.Inoue: J. Jpn. Inst. Met., 65(2001), 644 (in Japanese). https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.65.7 644
- 23) T.Morohoshi and M.Zeze: *Tetsu-to-Hagané*, **99**(2013), 191 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.99.191
- 24) T.Ohashi, T.Hiromoto, H.Fujii, Y.Nuri and K.Asano: *Tetsu-to-Hagané*, 62(1976), 614 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsuto hagane1955.62.6 614
- 25) Y.Nuri, T.Ohashi, T.Hiromoto and O.Kitamura: *Tetsu-to-Hagané*, 66(1980), 628 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane 1955.66.6_628
- 26) T.Suzuki, J.Inoue and T.Koseki: ISLJ Int., 47(2007), 847. https://doi. org/10.2355/isijinternational.47.847
- 27) K.Nakajima, H.Ohta, H.Suito and P.Jönsson: ISIJ Int., 46(2006), 807. https://doi.org/10.2355/isijinternational.46.807
- 28) H.Suito, H.Ohta and S.Morioka: ISIJ Int., 46(2006), 840. https://doi. org/10.2355/isijinternational.46.840
- 29) T.Morohoshi, M.Zeze and T.Matsumiya: *Tetsu-to-Hagané*, 105(2019), 502 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane. TETSU-2018-136
- 30) R.E.Cech: J. Met., 8(1956), 585. https://doi.org/10.1007/bf03377734
- 31) Y.-W.Kim, H.-M.Lin and T.F.Kelly: Acta Metall., 36(1988), 2525. https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90198-8
- 32) D.M.Herlach, B.Feuerbacher and E.Schleip: *Mater. Sci. Eng. A*, 133(1991), 795. https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90188-s
- 33) T.Koseki and M.C.Flemings: *Metall. Mater. Trans. A*, 26(1995), 2991. https://doi.org/10.1007/BF02669655
- 34) T.Volkmann, D.M.Herlach and W.Löser: *Metall. Mater. Trans. A*, 28(1997), 461. https://doi.org/10.1007/s11661-997-0147-x

- 35) D.J.Thoma and J.H.Perepezko: Metall. Trans. A, 23(1992), 1347. https://doi.org/10.1007/bf02665066
- 36) K.Nakajima, H.Hasegawa, S.Khumkoa and S.Mizoguchi: *Metall. Mater. Trans. B*, 34(2003), 539. https://doi.org/10.1007/s11663-003-0022-0
- 37) K.Nakajima, H.Hasegawa, S.Khumkoa and M.Hayashi: ISIJ Int., 46(2006), 801. https://doi.org/10.2355/isijinternational.46.801
- 38) H.Yasuda, K.Nogita, Y.Yamamoto, T.Nagira, M.Yoshiya, K.Uesugi, K.Umetani, A.Takeuchi and Y.Suzuki: J. Jpn. Inst. Light Met., 61(2011), 736 (in Japanese). https://doi.org/10.2464/jilm.61.736
- 39) H.Yasuda, T.Nagira, M.Yoshiya, N.Nakatsuka, A.Sugiyama, K.Uesugi and K.Umetani: *ISIJ Int.*, **51**(2011), 402. https://doi.org/10. 2355/isijinternational.51.402
- 40) H.Yasuda, K.Morishita, M.Yoshiya and T.Narumi: ISIJ Int., 60(2020), 2755. https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-486
- 41) S.Karagadde, C.L.A.Leung and P.D.Lee: *Materials*, 14(2021) 2374. https://doi.org/10.3390/ma14092374
- 42) T.Nishimura, R.Matsubayashi, K.Morishita, M.Yoshiya, T.Nagira and H.Yasuda: *ISIJ Int.*, **59**(2019), 459. https://doi.org/10.2355/isij international.ISIJINT-2018-726
- 43) T.Narumi, M.Ohta, K.Fujita, R.Katsube and H.Yasuda: ISIJ Int., 64(2024), 1758. https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2024-185
- 44) H.Yasuda, K.Morishita, N.Nakatsuka, T.Nishimura, M.Yoshiya, A.Sugiyama, K.Uesugi and A.Takeuchi: *Nat. Commun.*, **10**(2019), 3183. https://doi.org/10.1038/s41467-019-11079-y
- 45) Y.Maehara, K.Yasumoto, Y.Sugitani and K.Gunji: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, 25(1985), 1045. https://doi.org/10.2355/isijinternational 1966.25.1045
- 46) T.Nishimura, K.Morishita, M.Yoshiya, T.Nagira and H.Yasuda: ISIJ Int., 60(2020), 930. https://doi.org/10.2355/isijinternational. ISIJINT-2019-636
- 47) T.Saeki, S.Ooguchi, S.Mizoguchi, T.Yamamoto, H.Misumi and A.Tsuneoka: *Tetsu-to-Hagané*, 68(1982), 1773 (in Japanese). https:// doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.68.13_1773
- 48) T.Matsumiya, T.Saeki, J.Tanaka and T.Ariyoshi: *Tetsu-to-Hagané*, 68(1982), 1782 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane 1955.68.13_1782
- 49) H.Yasuda, T.Narumi, R.Katsube and Y.Nanri: *IOP Conf. Ser.-Mater. Sci. Eng.*, **1281**(2023), 012032. https://doi.org/10.1088/1757-899x/ 1281/1/012032
- D.Djurovic, B.Hallstedt, J.von Appen and R.Dronskowski: *Calphad*, 35(2011), 479. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.08.002
- 51) B.Sundman, U.R.Kattner, M.Palumbo and S.G.Fries: Integr. Mater. Manuf. Innov., 4(2015), 1. https://doi.org/10.1186/s40192-014-0029-1
- 52) H.Yasuda, T.Nagira, M.Yoshiya, M.Uesugi, N.Nakatsuka, M.Kiire, A.Sugiyama, K.Uesugi and K.Umetani: *IOP Conf. Ser.–Mater. Sci. Eng.*, 27(2012), 012084. https://doi.org/10.1088/1757-899X/27/1/ 012084
- 53) B.Hallstedt, A.V.Khvan, B.B.Lindahl, M.Selleby and S.Liu: *Calphad*, **56**(2017), 49. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.11.006
- 54) K.Morishita, N.Sei, T.Nishimura, H.Yasuda, T.Nagira and M.Yoshiya: *CAMP-ISIJ*, **30**(2017), 631 (in Japanese).
- 55) P.A.Manohar, M.Ferry and T.Chandra: *ISIJ Int.*, **38**(1998), 913. https://doi.org/10.2355/isijinternational.38.913
- 56) M.Ohta and K.Morita: ISIJ Int., 39(1999), 1231. https://doi.org/10. 2355/isijinternational.39.1231