



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

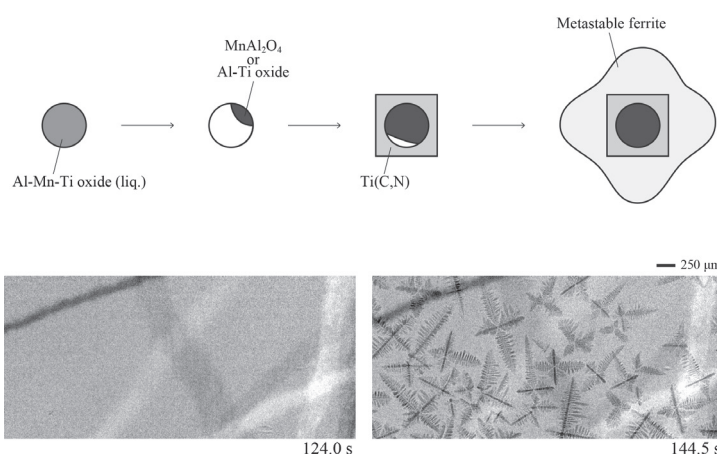
Taka NARUMI^{1)*} , Makoto OHTA¹⁾, Kengo FUJITA¹⁾, Ryoji KATSUBE²⁾ and Hideyuki YASUDA¹⁾

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 (MnAl_2O_4) 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, MnAl_2O_4 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り、等軸デンドライトが発達する。Al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、わずかな過冷却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却の変化を調査した。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。Villafructe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、熔融池に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

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)

2) 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工学専攻) (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



© 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).

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ら²⁷⁾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ら²⁸⁾は、Al₂O₃の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の順で粒状品のサイズが小さくなったとしている。Morohoshiら²⁹⁾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して指摘している。

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して報告している。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 μ m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 μ mから数十 μ m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 変態はマッシブの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 δ 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、マッシブの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合金の一方方向凝固では成長速度が50 μ m/sでもマッシブの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の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 粒がマッシブの変態により形成した微細な γ 粒から数100 μ m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、マッシブの変態による γ 粒組織の形成機構の理解が不可欠であると考えられる。また、マッシブの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、マッシブの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⁴⁹⁾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、マッシブの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、マッシブの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の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: $2.7\ \mu\text{m} \times 2.7\ \mu\text{m}$, 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 $\times$ 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 $\times$ 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 N_2 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

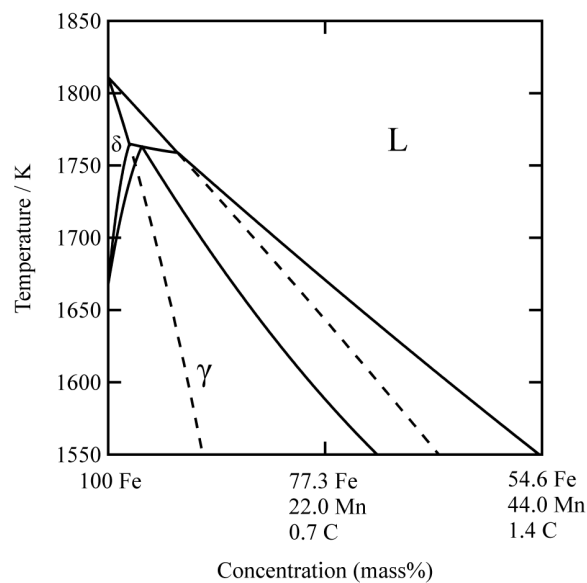


Fig. 1. Pseudo-binary phase diagram for the C-Fe-Mn system⁴³⁾.

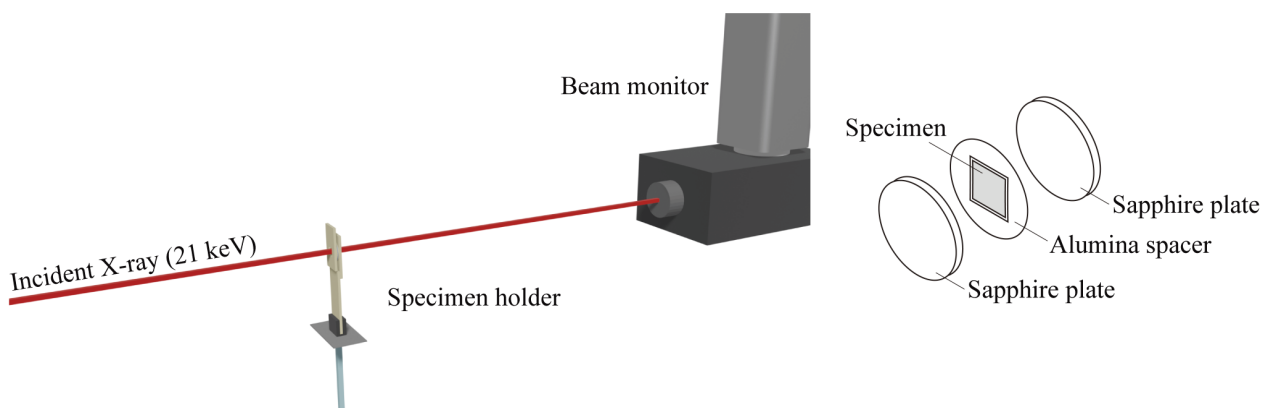


Fig. 2. Setup for X-ray radiography⁴³⁾. (Online version in color.)

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K α 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K α 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、マッシブの変態により多結晶 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35 K過熱した状態から冷却を開始し、1675 K(114.0 s)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。これはマッシブの変態の特徴と一致しており、観察された δ - γ 変態はマッシブの変態であった。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、マッシブの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 相はマッシブの変態していた。準安定 δ 相の等軸デンドライトの成長速度がおおよそ30 μ m/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 μ m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)に均一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Al₂O₃(corundum)、MnAl₂O₄(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K α 線からTiのL α 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

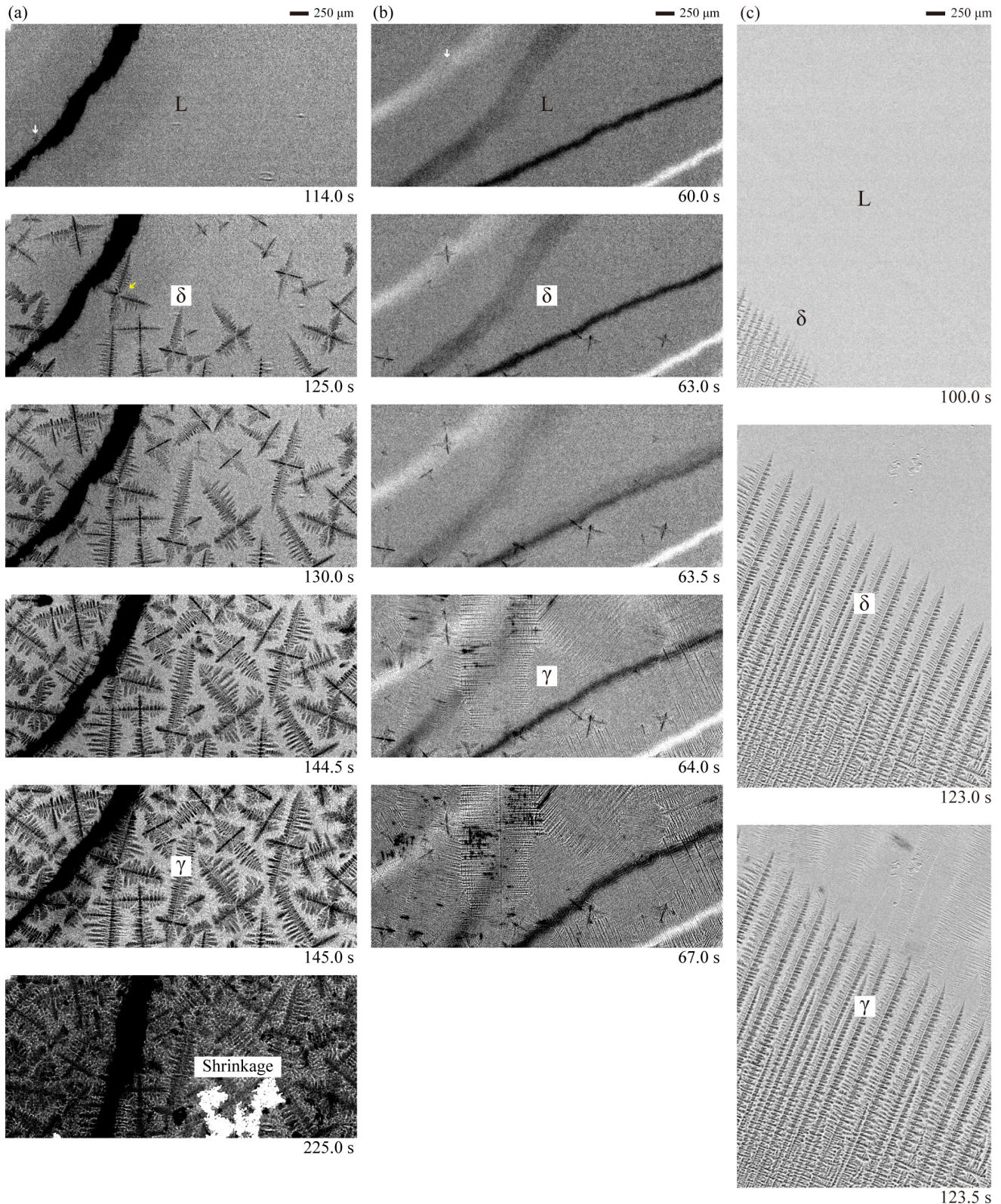


Fig. 3. (a) and (b) Radiographs of Fe-22mass%Mn-0.7mass%C-0.3mass%Ti alloy during cooling from the melt at a rate of 20 K/min; (c) Radiographs of Fe-22mass%Mn-0.7mass%C alloy during cooling from the melt at a rate of 20 K/min⁴³⁾. (Online version in color.)

的な組成 (mol%) は $\text{Ti}_{50}\text{C}_{17}\text{N}_{33}$ 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ュ的変態の温度

Fig.6は擬二元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

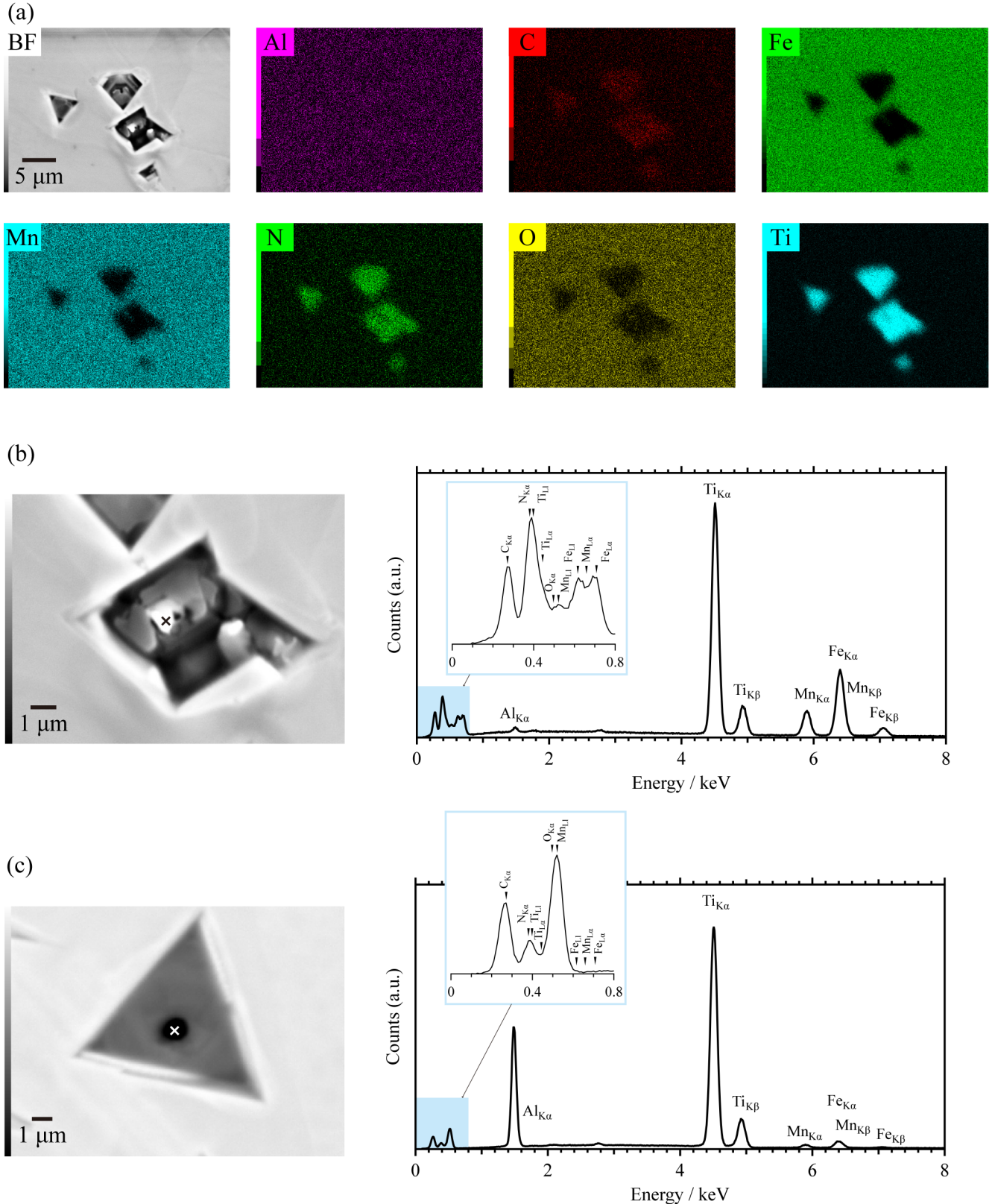


Fig. 4. (a) Back scattered electron image with elemental mapping of Al, C, Fe, Mn, N, O, and Ti; (b) and (c) Back scattered electron images with EDS spectra of particles inside Ti(C,N). (Online version in color.)

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

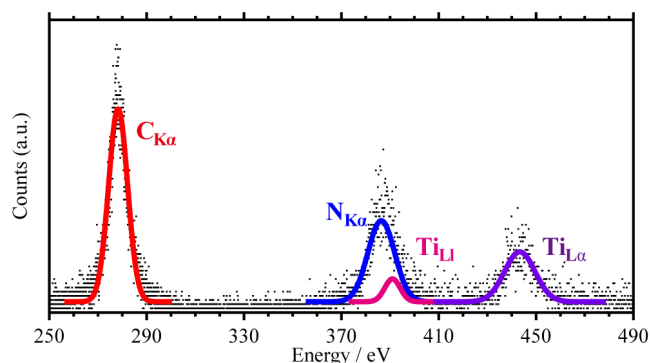


Fig. 5. WDS spectrum of Ti(C,N). (Online version in color.)

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

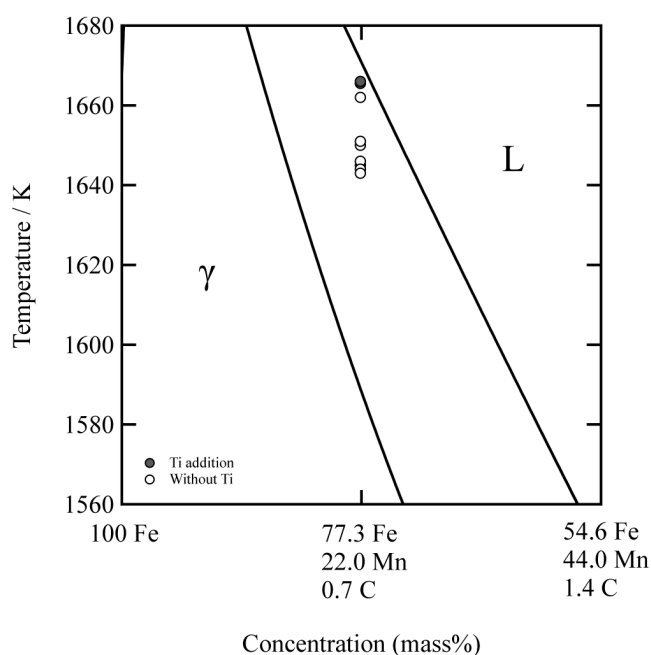


Fig. 6. Nucleation temperatures on the Fe-rich portion of the pseudo-binary phase diagram for the C–Fe–Mn system.

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1646–1672 K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 γ 粒径が数100 μ m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

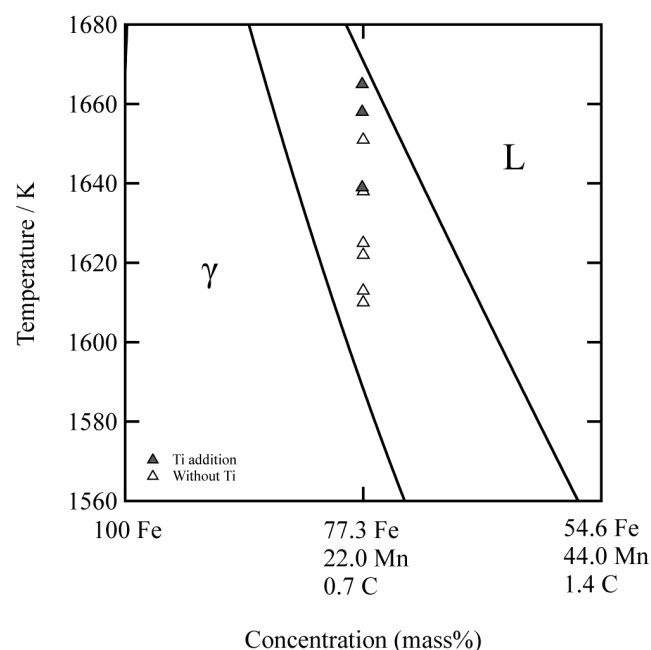


Fig. 7. Temperatures for the massive-like transformation on the Fe-rich portion of the pseudo-binary phase diagram for the C–Fe–Mn system.

(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ュプの変態のドメインであるとする、観察領域内の全ての等軸晶で1フレーム(0.5 s)以内にマッシュプの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、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ュプの変態後に旧準安定 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、マッシュプの変態により準安定 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ュプの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、マッシュプの変態により多数の 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で成長する余地がない状態でマッシュプの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ュプの変態を通じて微細 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、工業的に鍛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、マッシュプの変態後に 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ュプの変態後の 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、マッシュプの変態直後の急激な 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)はマッシュプの変態直後の γ 粒粗大化の抑制には有効ではなかった。マッシュプの変態後の 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ュプの変態を通じて微細 γ 粒組織が得られるだけではなく、連続鍛造における 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ュプの変態を通じて微細 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 Model^{12–14)}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 MgAl_2O_4 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、 Al_2O_3 - MgO - TiO_2 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 MgAl_2O_4 の過飽和が達成されて MgAl_2O_4 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、 Al_2O_3 -

MnO-TiO₂ 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られる。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

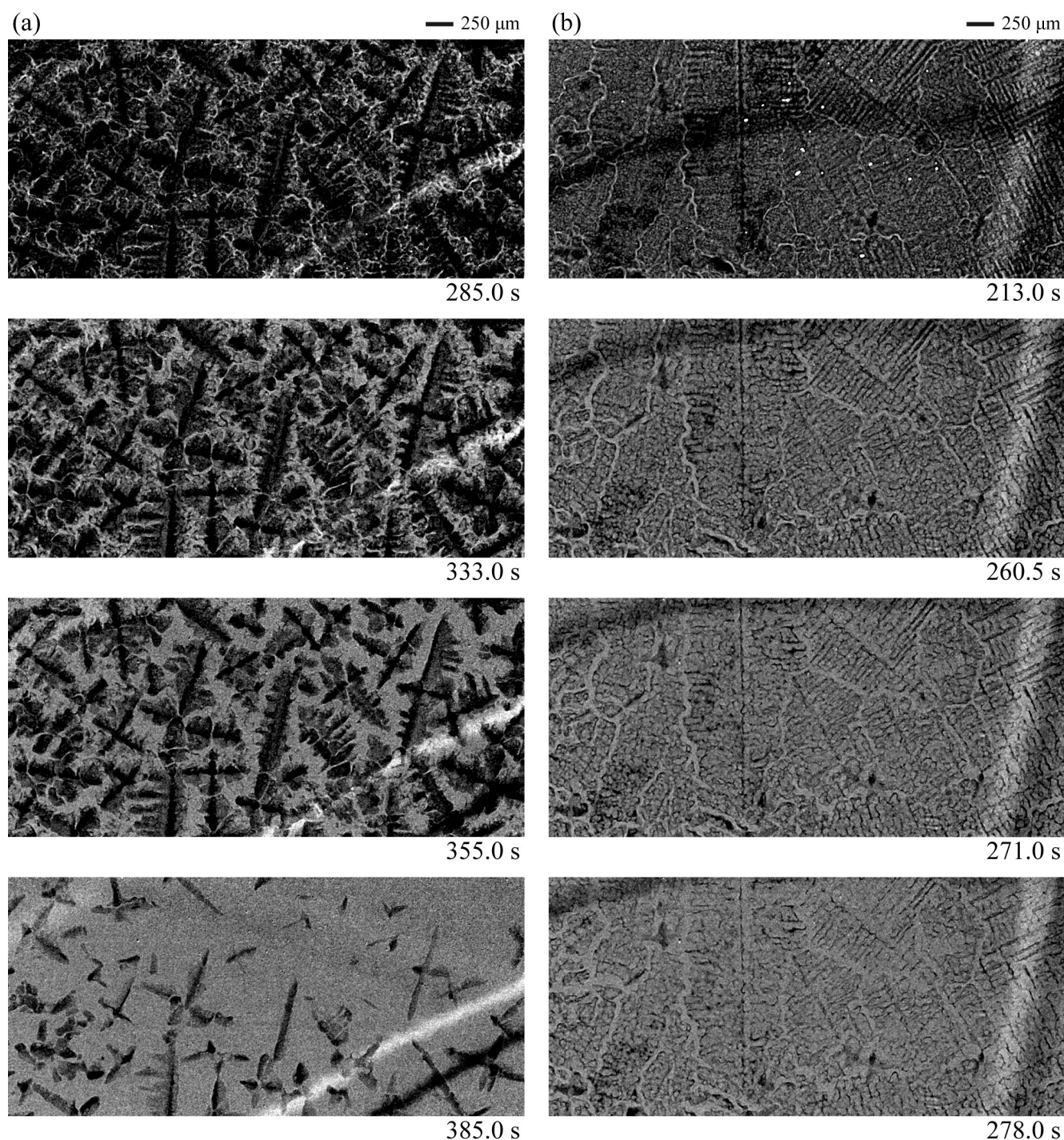


Fig. 8. Radiographs of Fe-22mass%Mn-0.7mass%C-0.3mass%Ti alloy during heating after the massive-like transformation.

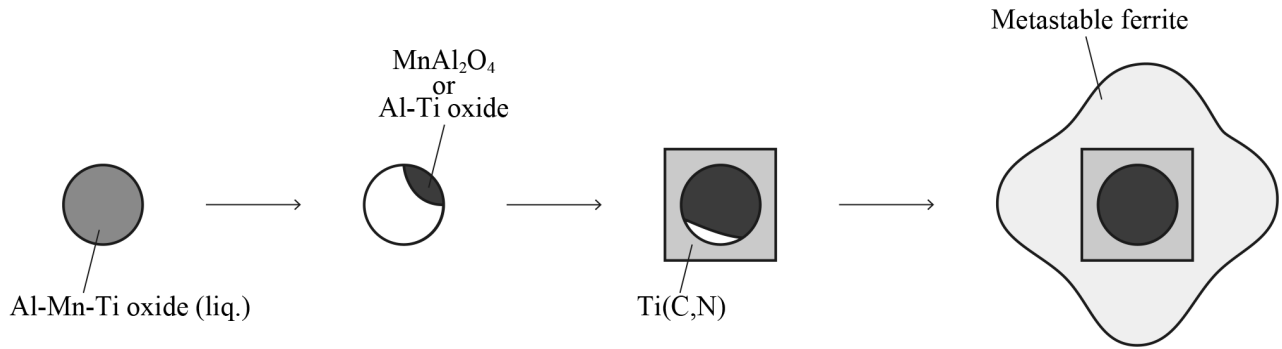


Fig. 9. Formation process of Ti(C,N) in molten Fe-22mass%Mn-0.7mass%C-0.3mass%Ti alloy.

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-0.7mass%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相にマッシュ的変態して、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($29.3 \text{ K} \pm 6.1 \text{ K}$)よりも過冷度とそれ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ュ的変態の個別のドメインとなる準安定δ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

- 1) K.A.Jackson, J.D.Hunt, D.R.Uhlmann and T.P.Seward: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **236**(1966), 149.
- 2) 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-Hagane*, **66**(1980), 638 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.66.6_638
- 7) Y.Itoh, T.Okajima, H.Maede and K.Tashiro: *Tetsu-to-Hagane*, **67**(1981), 946 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.67.7_946
- 8) M.Nakatani, T.Adachi, Y.Sugitani, S.Kobayashi, M.Yoshihara and S.Ishimura: *Tetsu-to-Hagane*, **67**(1981), 1287 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.67.8_1287
- 9) Y.Ujii, H.Maede, Y.Itoh, S.Ogibayashi, H.Seki, K.Wada and Y.Itoh: *Tetsu-to-Hagane*, **67**(1981), 1297 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.67.8_1297

- org/10.2355/tetsutohagane1955.67.8_1297
- 10) 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
 - 11) 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](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](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/tetsutohagane1955.66.6_710
 - 20) H.Fujimura, S.Tsuge, Y.Komizo and T.Nishizawa: *Tetsu-to-Hagané*, **87**(2001), 707 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.87.11_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/tetsutohagane1955.62.6_614
 - 25) Y.Nuri, T.Ohashi, T.Hiromoto and O.Kitamura: *Tetsu-to-Hagané*, **66**(1980), 628 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.66.6_628
 - 26) T.Suzuki, J.Inoue and T.Koseki: *ISIJ 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](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](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.Volkman, 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/isijinternational.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/tetsutohagane1955.68.13_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>
 - 50) 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>