## 学位論文題名

Effects of second phase particle dispersion on the diffusion-controlled transformation behavior in Fe-C alloy

(鉄-炭素系合金の拡散変態挙動に及ぼす第二相粒子分散の影響)

## 学位論文内容の要旨

This thesis deals with the retarding effect of insolvable particles on peritectic transformation and  $\alpha$  to y transformation. During the continuous casting process of peritectic carbon steels, coarse austenite (y) grains are usually formed, which causes harmful effects on hot ductility and the occurrence of surface cracking of the cast slabs. It has been widely reported that the rapid grain growth of y grains during solidification takes place immediately after the completion of the transformation into y single phase. Hence, the delay in the formation of y phase by reducing the migration velocity of the  $\delta/\gamma$  and L/y interfaces is preferable for the y grain refinement during continuous casting. On the other hand, before the hot rolling process, carbon steels generally experience reheating, during which the reverse y transformation occurs above the eutectoid temperature. It is important to refine the reversely transformed y grain structure, since fine grain structures of reversely transformed y lead to a refinement of the low temperature structures, which contributes to good combination of mechanical properties. The retarding on reverse transformation could prompt the occurrence of nucleation event resulting in the refinement of reversely transformed y grains. Based on these facts, comprehensive understanding on retarding peritectic transformation and reverse transformation ( $\alpha$  ferrite to y transformation in the present study) by insolvable particles is an essential issue, which has not been reported.

The effects of insolvable particles (Zirconia particles) in terms of different particle volume fraction and particle radius on rate of isothermal peritectic transformation at 1718 K were investigated by a solid/liquid diffusion couple experiment. Based on the microstructure observation, the migration distances of  $\delta$ -ferrite ( $\delta$ )/austenite ( $\gamma$ ) interface and Liquid (L)/austenite ( $\gamma$ ) interface were measured. It was found that the particles retard the migration of  $\delta/\gamma$  interface and the retarding effect becomes significant with higher particle volume fraction or smaller particle radius. Interestingly, the velocity of L/ $\gamma$  interface is also decreased due to the particle addition, although it does not meet any particle. This phenomenon is explained by the mass balance of carbon during peritectic transformation. For a better understanding of the experimental findings, the 2-D multi-phase field simulations were performed, by which the migration behavior of  $\delta/\gamma$  and L/ $\gamma$  interfaces during peritectic transformation was investigated. When  $\delta/\gamma$  interface passes over particles, due to

the vanishment of the  $\delta/\gamma$  interface upon contact between the particle and the interface, the increment of interfacial area (energy) of  $\delta/\gamma$  interface occurs during this process, which should be the main reason for the appearance of particle retarding effect. Importantly, it was confirmed that the migration of L/ $\gamma$  interface becomes slow because of the dispersed particles. It was attempted to claim that the interfacial energy between matrix and particle has significant influence on the strength of retarding effect. Moreover, the experimental findings mentioned above are qualitatively confirmed by the simulation results.

An isothermal  $\alpha/\gamma$  transformation at 1133 K was artificially constructed by a diffusion couple experiment to study the retarding effects of fine Titanium dioxide and big Zirconia particles. Based on the experimental results, Titanium dioxide particles exhibit obvious retarding effect on  $\alpha$  to  $\gamma$  transformation, which increases with the particle volume fraction. However, the retarding effect for Zirconia particles is quite slight in comparison with that on peritectic transformation. In the following multi-phase field simulations, the decreased retarding effect of Zirconia particles is explained by the carbon pile-up in  $\gamma$  phase due to the addition of particles, which counteracts the pinning force. On the other hand, when the pinning force is strong enough to overcome the opposite carbon pile-up effect, one can observe obvious retarding effect. Based on this fact, the experimental finding that fine Titanium dioxide particles owe obvious retarding effect is explained, since strong pinning force was generated due to the smaller particle size. Additionally, the magnitude difference in  $\alpha/p$  and  $\gamma/p$ , the interfacial energy between matrix ( $\alpha$  or  $\gamma$ ) and particle, is proved to be one important factor that affects the strength of retarding effect significantly.

## 学位論文審査の要旨

主 查 教 授 松 浦 清 隆 副 查 准教授 大 野 宗 一 副 查 教 授 中 村 孝

## 学位論文題名

Effects of second phase particle dispersion on the diffusion-controlled transformation behavior in Fe-C alloy

(鉄-炭素系合金の拡散変態挙動に及ぼす第二相粒子分散の影響)

本論文は、包晶変態界面及びフェライト  $(\alpha)$ /オーステナイト  $(\gamma)$  変態界面の移動抑制に及ぼす不溶性粒子の効果に注目した研究である。炭素鋼の連続鋳造プロセスでは、鋳片 凝固過程において粗大な  $\gamma$  粒が形成し、鋳片の延性低下や表面割れなどの欠陥発生の原因 となる。この粗大  $\gamma$  粒組織については、従来、  $\gamma$  単相化後の急激な粒成長によること及び  $\gamma$  粒の粒界移動度が  $\gamma$  単相化温度に依存することが知られている。そのため、鋳片  $\gamma$  粒微細化のためには、包晶相変態過程での  $\delta/\gamma$  変態界面及び  $\gamma/L$  変態界面の移動抑制により、  $\gamma$  単相化温度を低下させることが望ましい。

一方で、熱間圧延前の再熱過程においては、鋳片は  $\alpha$  相から  $\gamma$  相への逆変態を経験する。逆変態後の  $\gamma$  粒組織の微細化は再冷却後の室温における  $\alpha$  粒組織の微細化及び材料の機械的性質の向上に寄与することから、その重要性が指摘されている。ここで  $\alpha/\gamma$  変態界面の移動抑制は、 $\alpha/\gamma$  相変態時の  $\gamma$  核生成数を増加させることに繋がり、結果として、微細な逆変態  $\gamma$  粒組織をもたらすと考えられる。

以上の観点から、包晶変態及び  $\alpha/\gamma$  変態時の相界面移動抑制に対する不溶性粒子の影響を理解することは、 $\gamma$  粒組織を微細化する上で極めて重要である。しかしながら、その詳細は未だ十分に調査されていない。

本研究では、包晶変態に及ぼす不溶性粒子の効果を調査するため、1718K における固液 拡散対実験を行い、不溶解粒子 ( $ZrO_2$  粒子) の体積分率及び粒子径の影響を調査した。組織観察により、 $\delta/\gamma$  変態界面及び  $L/\gamma$  変態界面の移動量を調査したところ、 $ZrO_2$  粒子は  $\delta/\gamma$  変態界面移動を抑制し、 $ZrO_2$  の粒子径及び体積率の増加により移動抑制効果は増大した。

 $L/\gamma$  変態界面に関しては、界面は粒子との直接の接触はなかったにも関わらず、変態界面移動が抑制されることが明らかになった。これは包晶相変態時における炭素のマスバランスによるものである。本研究では、変態界面移動をより詳細に検討する目的で、二次元マルチフェーズフィールドシミュレーションを行ったところ、 (i)  $\delta/\gamma$  変態界面が分散粒子を乗り越える過程にて、変態界面の移動抑制効果が発揮されること、 (ii) 分散粒子の効果により  $L/\gamma$  変態界面の移動も抑制されること、 (iii) 母相/粒子間の界面エネルギーが変態界面の移動抑制効果に多大な影響を与えること、が明らかになった。

 $\alpha/\gamma$  の変態界面の移動に関しては、1133K における固相拡散対実験を行い、 $TiO_2(r=2)$ 

 $\mu$  m) 及び  $TiO_2$ (r=15  $\mu$  m) 粒子の影響を調査した。 $TiO_2$  粒子に関しては、粒子の添加により明確な移動抑制効果が現れ、粒子の体積率の増加に伴い移動抑制効果は増大した。しかしながら、 $ZrO_2$  粒子に関しては、移動抑制効果は、包晶相変態の場合に比較して小さかった。フェイズフィールドシミュレーション結果によれば、 $ZrO_2$  粒子の添加による移動抑制効果が小さかった理由は、粒子の添加により  $\gamma$  相内における炭素のパイルアップが起こり、ピン止め効果とは逆の、変態界面の移動促進効果が起こったためだと考えられる。一方で、ピン止め効果が炭素のパイルアップ効果を上回った場合には、変態界面の移動抑制効果が観察された。従って、 $TiO_2$  粒子の添加による強力な移動抑制効果は、微細な  $TiO_2$  粒子によるピン止め効果が炭素のパイルアップ効果を上回ったためであると考えられる。更に、母相/粒子間の界面エネルギー ( $\sigma_{\delta}$ /P 及び  $\sigma_{\gamma}$ /P) が変態界面の移動抑制効果に影響を与える重要因子であることが示された。

これを要するに、本研究は炭素鋼の連続鋳造における凝固中の包晶変態挙動および再加熱中の逆変態挙動に対する第二相分散粒子の影響を実験的および理論的に調査し解明したものであり、多くの有益な知見を提供し材料科学の発展に寄与するところ大である。よって本著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。