

	たかはし ふみお
氏 名	高 橋 史 生
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成27年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属フロンティア工学専攻
学 位 論 文 題 目	特殊溶解による窒素添加鋼の製造に関する研究
指 導 教 員	東北大学教授 及川 勝成
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 及川 勝成 東北大学教授 安斎 浩一 東北大学教授 北村 信也

## 論 文 内 容 要 旨

日本は多種多様な鉱物資源を有する国家ではあるが、工業的な鉄鋼生産において必要とする資源のほとんどを輸出に頼らざるを得ない。そのため、国内の鉄鋼産業は世界的な原材料需要バランスに左右されやすく、生産プロセスの効率化・高省力化や多機能化を積極的に推進して、世界で有数の鉄鋼技術を維持してきた。しかし、国内の鉄鋼生産技術は、世界、特に欧州を発祥とする既存技術の枠内に留まるものが多く見受けられ、材料設計分野においても既存の生産技術の制約が大きな枷となっている。

窒素は大気中の 3/4 を占める元素であるが、鉄鋼への利用は炭素よりも歴史が浅く、Ni 原材料枯渇といった時勢的なきっかけを得ることで幾度か議論されてきたという経緯が存在する。その有効性は、本論文でも述べてきたように近年高まってきた環境調和への取り組みや省資源化、生体安全性に合致したものであり、ステンレス鋼の高機能化には欠かすことのできない元素と言っても過言ではない。様々なステンレス鋼がこれまで開発されてきたが、その歴史の中で第二次世界大戦前後から始まり 1980 年代以降に大きく拡大した Ni 代替元素としての窒素の積極利用の風潮は、残念ながら欧州が中心となって世界へと広がることとなった。現在、欧州及び米国において大規模な加圧溶解設備が特徴的な窒素添加鋼を商業生産しており、その実力を様々な分野で発揮しているが、アジア圏には商業生産規模の加圧溶解設備は今現在においても存在しない。結果として材料開発分野においても 2000 年代中盤に基礎的な研究が国内で活発化したが、国内鉄鋼産業における設備投資や窒素添加鋼の大々的な商用化には至らなかった。このような日本国内の窒素添加鋼を取り巻く環境は、エンドユーザーとなる医療分野、石油掘削分野や航空産業の発展が乏しいなどの外因はあるものの、窒素添加鋼に必要な不可欠な特殊溶解技術のマスプロダクションについて、国内技術者の理解や研鑽が商業レベルに至るまで及ばなかったことが第一に原因として挙げられる。

本研究は、以上に述べてきた窒素添加鋼の発展を妨げる国内の生産技術に関する風潮を打破するべく取り組まれたものであり、将来の窒素添加鋼の市場拡大と材料設計上の自由度を高めることを視野に、実操業を想定した

冶金的知見の収集と要素技術の開発に注力したものである。特殊溶解設備への初期投資負担の障害を越えマスプロダクションの最適化がなされたとき、窒素添加鋼はその優れた特性によって既存の特殊鋼やステンレス鋼の市場分野を塗り替える潜在能力があることは明白であることから、先行して特殊溶解による窒素添加鋼の製造技術確立することは極めて重要である。本論文では、高付加価値を有する窒素添加鋼の生産に必要不可欠となる加圧溶解設備の仕様や各生産プロセスの要素技術の最適化につながる精錬・凝固・冷間加工に関する基礎的知見を得ることを目的として行なってきた研究成果を段階的に記述した。

第1章ではNi原材料価格の需要推移をきっかけに幾度も議論されてきた窒素添加鋼のニーズを解説し、国内外における材料開発の歴史について種々の文献を活用して紹介した。さらに、ステンレス鋼の高機能化という観点より窒素の有効性は極めて有効であり、加圧エレクトロスラグ再溶解法などの特殊溶解プロセスを用いることで、特徴的な窒素添加鋼が商用生産できることを説明した。続いて、著者らが推進してきた高窒素ステンレス鋼開発の実例を用いて窒素添加鋼が有する優れた機械的特性と耐食性について述べ、商用化された高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼と高窒素オーステナイト系ステンレス鋼の用途を紹介した。窒素添加鋼の製造プロセスは、その窒素量の違いによって加圧溶解設備を必要とするか否かの2種類に大別されるが、本研究では0.1mass%以上の窒素を添加する製鋼プロセスに着目し、各工程の操業上の技術的課題を述べた。精錬工程における窒素ガスと溶鋼の反応のコントロールに及ぼす外的要因の複雑さを説明し、造塊時の気孔欠陥生成による鍛造以降の後工程への悪影響や冷間加工時の最終的な機械的性質の調整について問題提起した。

第2章では窒素添加鋼を安定的に製造する上で大前提となる製鋼プロセスにおける窒素添加量制御を取り上げ、取鋼精錬における窒素ガス吹込みや加圧エレクトロスラグ再溶解法における操業環境を想定して、加圧雰囲気下における溶鋼の窒素吸放出反応を検討した。加圧雰囲気下における窒素吸放出速度は、鉄二元系合金について報告があるが実用合金系における長時間の研究結果に乏しく、実操業への反映が容易な知見が少ない。また、加圧雰囲気における溶鋼の平衡窒素溶解度はSievertsの法則より乖離するとの報告があり、窒素自身の相互作用助係数について複数の提案がされている。そこで、本論文では研究室規模の加圧一方向凝固炉を製作し、種々の雰囲気圧力と窒素-アルゴン分圧条件で溶解試験を実施して窒素量の変化を追跡した。最大0.7mass%近くまで窒素ガスより溶鋼に窒素を吸収させ、その変化挙動を調査したところ、Sievertsの法則より乖離する傾向は、0.6mass%以上の高窒素濃度で生じることが明らかとなった。長時間溶鋼を保持して得た試験結果を用いて、1次と2次の窒素自身の相互作用助係数を求めたところ、一次は0.051、二次は0.0034という値が得られ、0.6mass%以上の窒素量においても精度良く溶鋼の平衡窒素溶解度を推定できるようになった。本研究の対象とした高Cr含有鋼の窒素の物質移動係数は、いずれの圧力条件においても従来から報告されていた常圧以下の値と同じ $0.0009\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ と推定された。一方、脱窒素反応における窒素の界面反応速度定数は窒素分圧の増加とともに減少する傾向が認められたことから、加圧雰囲気下では溶鋼中窒素の活量が大きくなり界面化学反応に多大な影響を及ぼしているものと考えられる。さらに、ガス側の物質移動係数は雰囲気圧力の増加とともに減少する傾向が認

められたことから、加圧雰囲気下における窒素吸放出反応はガス側の物質移動の寄与が比較的大きいものと考えられ、压力容器デザイン等の装置条件や流量・流速・対流環境等の置換ガス環境に左右されることがわかった。これらの知見により、所定の窒素量を得る加圧雰囲気条件を事前に推定できるようになった。

第3章では加圧雰囲気下における凝固中の気孔生成を取り上げ、実用合金を対象とした気孔欠陥生成現象を把握することを目的に、加圧一方向凝固炉を用いた指向性凝固試験により窒素添加鋼の凝固現象を検討した。窒素の過剰添加は鋼塊内部にブローホールやポロシティ等の気孔欠陥の生成を招くことは通常の casting と同様であり、合金設計に見合った適正な圧力環境と凝固条件を選択しなければならない。しかし、気孔欠陥生成機構と圧力及び凝固条件との相関を詳細に研究した例は少なく、実操業に有益な現象把握はなされていないのが現状である。そこで、実操業における窒素添加鋼の鋼塊品質を保証する知見を得るべく、複数の実用合金系を対象に種々の窒素量における気孔欠陥の有無を調査した。本研究で得られた窒素添加鋼塊内の窒素分布の変動は少なく、成分偏析は軽微であったことから、気孔生成現象に対して複雑な外因は想定せず、基本的なマイクロ偏析モデルを最初に構築することとした。熱力学計算によって物性値を計算し、解析解を用いて得られた窒素添加鋼の凝固解析により、凝固時にガス気泡を生成させる過飽和窒素は、包晶反応固相率近傍で生成することが推定された。さらに、窒素含有量が少なく  $\delta$ - $\gamma$  包晶反応凝固する場合は、窒素・アルゴン混合雰囲気でも、ある雰囲気圧力以下で気孔が生成するのに対し、窒素含有量が多く  $\gamma$  単相凝固する場合は、窒素雰囲気でも気孔が生成しないことが明らかとなった。但し、一部の鋼種においては、マイクロ偏析による液相窒素濃化で気孔生成を説明できないものが存在し、気孔欠陥生成は単純なデンドライト樹間のマイクロ偏析に起因するものではなく、マクロ的な溶質流動による局所濃化部の形成が原因となることが推定された。これらの知見により、製造する窒素添加鋼における偏析形態の見極めと気孔欠陥臨界圧力などの事前検討を実施することで、多くの試行錯誤を経ることなく最適な加圧雰囲気条件を導き出せるようになった。

第4章では加圧エレクトロスラグ再溶解法による材料創製とその諸特性を取り上げ、研究室規模の加圧 ESR を製作して高強度 Mn-Cr-N 鋼を作製し、冷間加工性に及ぼす窒素量の影響を検討した。18Mn18CrN 鋼に代表される Mn-Cr-N 鋼は冷間加工と窒素を多量に添加して室温強度を確保しているが、通常の大気圧下での取鍋精錬及びその後のエレクトロスラグ溶解工程で含有しうる窒素量には限界がある。この鋼種の更なる高強度化には加圧エレクトロスラグ再溶解法による高窒素化がきわめて有効と考えられるが、現状の下工程の生産ライン、特に冷間加工プロセスにおいて従来鋼と同様の設備仕様と操業技術が適用可能であるかは更なる検討が必要である。そこで、本研究では、耐圧 1.0MPa の加圧エレクトロスラグ再溶解炉を製作して、0.7mass%以上の窒素を含有させて高強度化した Mn-Cr-N 鋼の作製を試みた。そして、加圧 ESR の製造性と得られた試材の室温における機械的特性と窒素量との関係を調査した。窒素添加にはフェロ窒化クロムのコアードワイヤを採用して高強度 Mn-Cr-N 鋼を作製したところ、鋼塊のマクロ組織観察では異常組織は観察されず、鋼塊中の成分偏析も軽微であったことがわかった。また、固溶化熱処理状態のマイクロ組織を観察したところ、窒化物の析出や大型介在物は観

察されず、結晶粒径は  $50\sim 300\mu\text{m}$  であったことがわかった。これらの結果より、製作した加圧 ESR は実機 ESR と同等の介在物除去能を有しつつ、所定の窒素添加を実現し、材料評価に耐えうる窒素添加鋼を試作することが可能であることが確認された。本研究で試作した高強度 Mn-Cr-N 鋼の 0.2%耐力には、窒素含有量の 2/3 乗との間に相関関係が認められ、窒素による固溶強化で説明が可能であることがわかった。さらに、応力-ひずみ曲線を得て加工硬化指数を算出したところ、窒素含有量に変化しても加工硬化指数に変化は認められず、 $0.20\sim 0.25$  という値が得られた。これらの知見より、ひずみ速度  $10^0\sim 10^2\text{s}^{-1}$  の範囲において、高強度 Mn-Cr-N 鋼は窒素含有量  $0.77\sim 1.0\text{mass}\%$  の範囲では通常材と同様の冷間加工プロセスを適用することができることがわかった。

第 5 章では実機 ESR における窒素添加と歩留り制御を取り上げ、窒素添加方法の最適化と窒素添加鋼の実機鋼塊における窒素歩留りについて検討した。欧州で商用化されている加圧 ESR では粒状の窒化シリコンや窒化クロムを窒素添加源として使用しているが、非金属介在物が鋼塊内に生成するといった品質問題や合金添加装置の設備的不具合などが懸念され安定的に操業することが難しい。そこで、本研究においては、実機の窒素添加鋼の製造に際して、研究室規模で成功しているフェロ窒化物のコアードワイヤによる窒素添加を試行し、その実用化のために必要な窒素歩留りに関する知見を収集することを目的とした。実機の  $\phi 420\text{mm}$  ESR および  $\phi 1850\text{mm}$  ESR において窒素添加を試行し、得られた ESR 鋼塊の成分分析を実施したところ、フェロ窒化物ワイヤによる ESR 鋼塊への窒素添加量のコントロールは、実操業において充分適用可能であることが確認された。Fe-N-Mn ワイヤ試験と Fe-N-Cr ワイヤ試験において窒素歩留りの相違が認められ、選定した窒化物の融点に起因するフェロ窒化物ワイヤのスラグ浸漬深さの相違が原因であるものと推定された。また、鋼塊 Middle 部の径方向における窒素増加量において、鋼塊軸芯部と表層部に相違が生じたが、この現象はメタルプール内で生じた溶鋼温度差によるものと推定された。これらの知見により、フェロ窒化物のコアードワイヤを用いた窒素添加方法の有効性が確かめられ、将来の加圧 ESR における窒素添加鋼の商用生産が実現可能であることを実証した。

# 論文審査結果の要旨

窒素添加鋼は、耐食性の向上、機械的性質の向上、Ni の代替などの観点から高窒素化が進んでいる。近年開発されている高窒素鋼の溶解には加圧溶解法が必要となってきたが、それらの生産に関する基礎的知見が不足している。本研究は、窒素添加鋼の製造性を精錬・凝固・冷間加工性の各プロセスの観点から検討し、窒素吸放出反応を把握、凝固中の気孔欠陥を防止する手法の確立、実機における窒素添加技術など窒素添加鋼の生産技術の方向性を明らかにした結果をまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は序論である。本研究の背景として、窒素添加鋼の開発経緯と製造プロセスに関するレビューを行い、本研究の位置づけと目的を述べている。

第2章は、加圧雰囲気下における溶鋼の窒素吸放出反応を実用窒素添加鋼で行っている。平衡窒素濃度については、高窒素になると Sieverts の法則からずれることを明らかにし、Wagner のモデルをつかって、窒素自身の1次、2次の相互作用助係数を決定することにより、高窒素濃度域での平衡窒素濃度も精度良く予測できるようにした。また、吸放出反応を混合モデルで解析することにより、化学反応定数、溶鋼の見かけの物質移動係数、ガス中の見かけの物質移動係数等を決定し、操業時に重要となる溶鋼の窒素濃度制御に必要な知見を得ている。

第3章は、加圧雰囲気下で実用窒素添加鋼の一方向凝固を行い、気孔が生成する凝固条件を明らかにしている。その結果を熱力学計算と大中の式を使った凝固マイクロ偏析モデルにより解析を行うことにより、フェライト相が初晶の場合は、包晶反応温度付近で窒素が臨界圧力となり気泡を生成し、一方オーステナイト凝固する場合には、窒素の固相への溶解度が高いために、気泡が生成しないことを明らかにした。

第4章は、加圧エレクトロスラグ再溶解装置を作製し、それによる合金溶製の最適条件を明らかにするとともに、作製した試料の機械的加工性を明らかにした。加圧エレクトロスラグ溶解法の場合、フェロ窒化合金のコアードワイヤーを電極に溶接し、電極とともに溶解することで、効率的に窒素を添加できることを明らかにしている。また、部分凝固時間が最小となる溶解速度において、凝固偏析の少ない合金ができることを明らかにした。更に、引張試験の結果、窒素添加鋼の強化メカニズムは固溶強化で説明でき、加工硬化指数にも大きな変化がないことから、従来の冷間加工プロセスを適用できることを明らかにしている。

第5章は、実機エレクトロスラグ再溶解法においてフェロ窒化合金のコアードワイヤーを用いた窒素添加を試み、Fe-N-Mn ワイヤーと Fe-N-Cr ワイヤーで窒素歩留まりに違いが生じることを示し、電極と融点が近いフェロ窒化合金が窒素添加に有効であることを明らかにした。この結果、高窒素の窒素添加鋼の商用生産に成功している。

第6章は、総括である。

以上の結果より、窒素添加鋼の生産に不可欠な各生産プロセスの最適化のための基礎的知見が明らかとなり、高窒素濃度の窒素添加鋼の生産技術の方向性を示されたことは、当該分野の発展に極めて重要である。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。