

氏名 ふか や ひろし
深谷 宏
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 大型鋼塊の二次介在物制御に関する熱力学的研究

論文審査委員 主査 東北大学教授 長坂 徹也 東北大学教授 柴田 浩幸
東北大学教授 及川 勝成 東北大学准教授 三木 貴博

論文内容要約

鉄鋼製品の品質を左右する介在物の制御は製鋼プロセスにおいて重要な技術課題である。介在物は LF や RH のような精錬工程で生成する一次介在物と、鑄造工程で凝固中に生成する二次介在物に分類される。一次介在物では精錬工程での鎮静時間確保やタンディッシュ内の流動制御によって浮上分離を促進し、鑄塊への持ち込みを低減させる技術が数多く検討されている。しかしながら、二次介在物はサイズが小さく、浮上時間の確保が困難であり、且つ、凝固組織が溶鋼流動や介在物の浮上を阻害することから、完全に除去することは不可能である。そのため、特に高纯净度鋼においては、その数密度、サイズ、組成を制御して品質への悪影響を低減することは重要である。過去の研究から、二次介在物性状にはマイクロ偏析と冷却速度が強く影響することが知られている。二次介在物に及ぼす冷却速度の影響については実験的に調査され、冷却速度の増加に伴って介在物サイズは減少し、数密度が増加することが判明している。しかし、これらの調査における冷却速度はいずれも 1 K/min 以上で実施されており、大型鋼塊のような低冷却速度における調査事例はない。マイクロ偏析と二次介在物については、主に計算的手法によって検討されているが、介在物の生成を計算するための溶鋼中の脱酸反応に関する熱力学データの不足が課題として指摘されている。本研究では大型鋼塊を含めたプロセス設計による生産性と品質向上を検討する上で必要な、二次介在物の熱力学的な予測技術確立を目指し、二次介在物の生成計算に必要な、広い合金組成と精錬から鑄造プロセス温度まで有効な脱酸反応の熱力学パラメータを、脱酸平衡実験と熱力学的解析によって取得し、大型鋼塊相当の非常に低い冷却速度を含む幅広い冷却速度での凝固試験を行い、二次介在物に及ぼす凝固条件の影響を実験的に調査し、それらを用いて二次介在物の生成予測モデルを構築すると共に、その有効性を評価すると共に鋼塊サイズ変更による二次介在物への影響を検討した。

従来の脱酸平衡実験の組成と温度は限定され、特にステンレス鋼のような実用高合金鋼の二次介在物生成を計算するには不十分であった。そこで本研究では、Fe-Ni 合金と Fe-Cr-Ni 合金において、幅広い組成と 1873 K と

1773 KでAl脱酸平衡実験を行った。過去の研究報告と本研究の脱酸実験結果をもとに、Miki & Hino¹⁾がSi脱酸平衡解析に適用した正則溶体モデルとRedlich-Kister型多項式を用いた熱力学的解析を行って、Fe-Ni合金の全組成域とFe-Cr-Ni合金のFe \geq 50mass%の組成域で、精錬から castingプロセス温度において有効なAl脱酸反応の熱力学パラメータを得た。導出したパラメータを用いた計算例として、Fe-Cr-Ni三元系におけるFe rich コーナー (Fe \geq 50mass%) の液相線温度でのAl脱酸平衡の脱酸濃度積 $\log K'$ ($=\log[\text{mass}\% \text{Al}]^2[\text{mass}\% \text{O}]^3$) を Fig. 1 に示す。なお、ここではAl=0.01mass%として計算した。

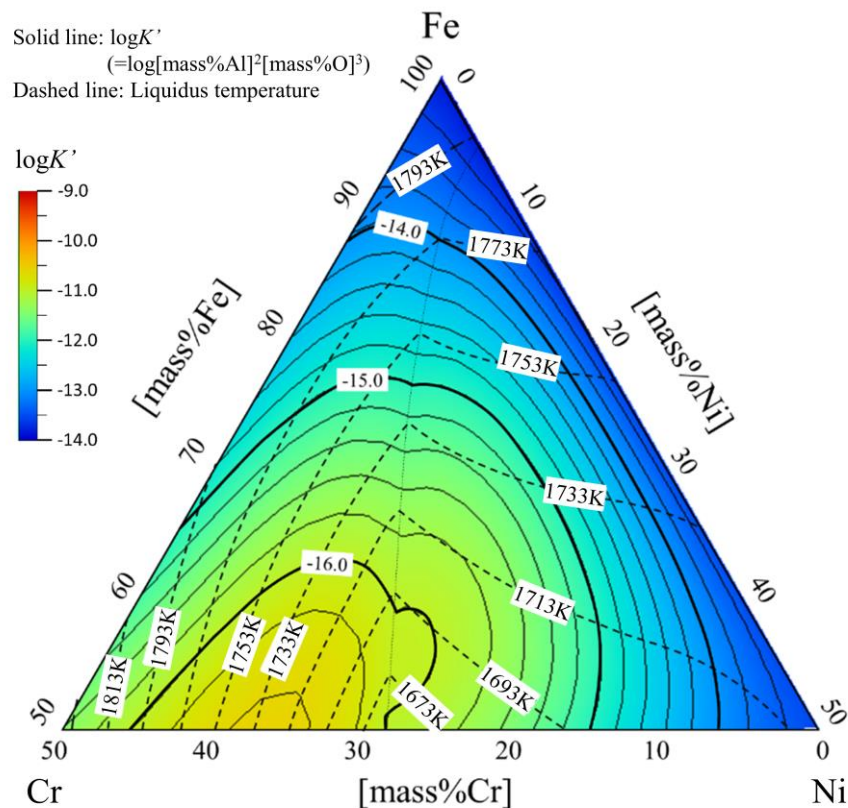


Fig. 1 Fe-Cr-Ni 三元系の液相線温度における Al 脱酸平衡の脱酸積 $\log K'$

Mn 脱酸平衡のパラメータについては、溶鉄と溶融 Ni における既存の報告値をもとに、熱力学的解析によって求めた。報告されている Si 脱酸と Mg 脱酸のパラメータと本研究でも求めた Al 脱酸と Mn 脱酸のパラメータを合わせることで、Fe-Ni 合金における $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO-MgO}$ 系介在物の生成の計算が可能となった。

凝固試験には実用合金として高純度鋼にも使用される Fe-36mass%Ni 合金を用いた。本合金は添加元素の量と種類が少なく、 γ 単相凝固であることから、凝固現象が比較的シンプルで二次介在物生成を調査に適している。本研究では、0.17~128 K/min という大型鋼塊相当の非常に低い冷却速度から連続 casting 相当の冷却速度までの幅広い冷却速度において凝固試験を行い、介在物情報 (サイズ、形状、分布、組成など) を網羅的に取得する SEM-EDS 介在物自動分析技術を用いて、凝固条件と二次介在物性状の関係性を調査した。なお、本研究では熱

電対を用いて凝固中の試料温度の測温を行い、凝固開始および終了温度、部分凝固時間、冷却速度を直接的に測定していることも重要な特徴である。これによって、部分凝固時間を冷却速度の関数として得ることができ、後述する介在物生成モデルに組み込むことで冷却速度の影響をより正確に反映させることが可能となった。

本凝固試験によって 0.17 K/min という低冷却速度までの介在物サイズや数密度と冷却速度の関係が初めて実験的に明らかとなり、さらにサイズ別の介在物組成と冷却速度の調査から、凝固中に介在物が組成変化していることも示唆された。さらに初めての試みとして、EPMA 分析によるマトリックスのマイクロ偏析情報と、SEM-EDS 介在物自動分析の結果を組み合わせた新解析手法を採用し、介在物存在位置のマイクロ偏析情報と介在物情報を関連づけた。Fig. 2 に冷却速度(a) 5.3 K/min と(b) 0.65 K/min のサンプルについて新解析手法による解析結果を示す。ここでは EPMA の Ni マッピング分析結果に、SEM-EDS 介在物自動分析によって分析した介在物位置を重ね合わせたものであり、介在物組成によって高 Al_2O_3 介在物と低 Al_2O_3 介在物に分類して示している。これによって、初期凝固した位置に高 Al_2O_3 介在物が存在し、末期に凝固した位置に低 Al_2O_3 介在物が存在することが明らかとなった。

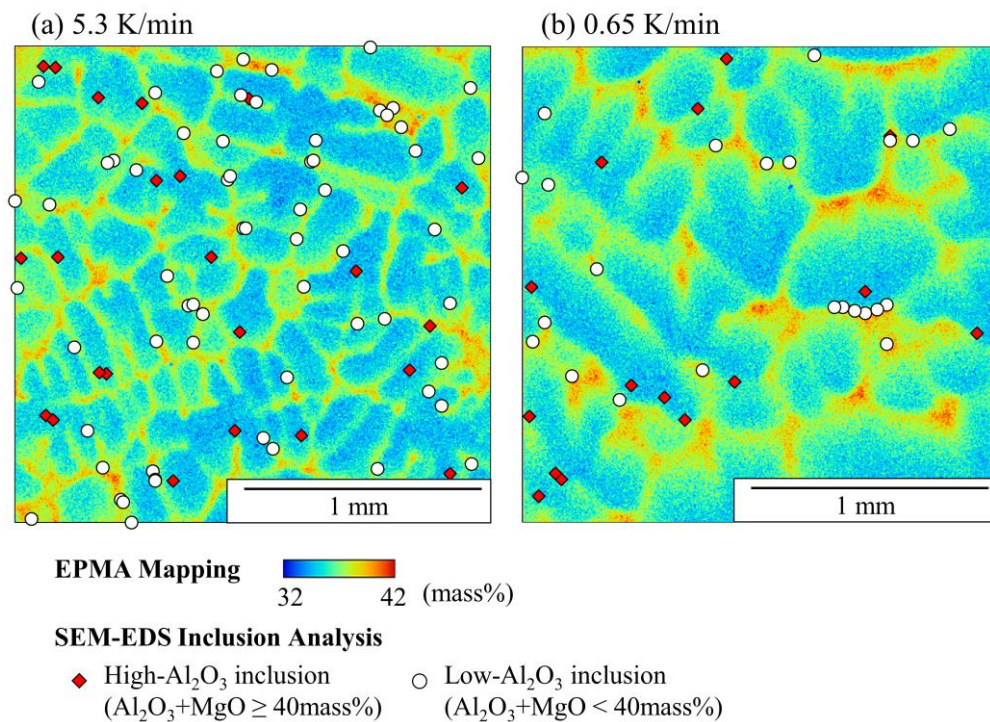


Fig. 2 EPMA 分析による Ni マッピング分析結果と SEM-EDS 介在物分析による介在物位置の重ね合わせ

(a) 冷却速度 5.3 K/min, (b) 冷却速度 0.65 K/min

導出した介在物生成の熱力学パラメータと凝固試験で得た知見から、Clyne-Kurz モデル²⁾のマイクロ偏析計算を用いた二次介在物の生成モデルを構築した。ここで、分配係数は Fe-36mass%Ni 合金を試料として縦型電気抵抗炉を用いた固液平衡実験によって実験的に決定した値を用い、部分凝固時間と代表長さ（二次デンドライトア

ーム間隔の 1/2) には凝固試験で実験的に求めた冷却速度の関数を用い、固体中の拡散係数は報告値³⁾を用いた。なお、介在物の核生成や溶融金属中の拡散などの物理現象は無視している。本計算モデルを用いて、Fe-Ni 合金の二次介在物の生成量と凝固中の組成変化が熱力学的平衡によって計算できる。解析結果を凝固試験と比較すると、凝固初期に高 Al₂O₃ 介在物が生成し、凝固末期に低 Al₂O₃ 介在物が生成するという凝固試験の傾向と一致した結果が得られた。また冷却速度を 0.1~10³ K/min まで変化させた計算から、介在物量と介在物組成および溶質のマイクロ偏析に及ぼす冷却速度の影響は非常に小さいことが判明した。これは凝固試験の結果とも一致している。一方、凝固試験の結果より、介在物サイズや数密度は冷却速度に強く影響されることが判っている。すなわち、プロセス設計において鋼塊サイズや鑄込方法の変更を検討する際には、介在物の総量と組成よりも介在物サイズと数密度を考慮する必要があることを示している。これらの研究結果は、生産性や品質を向上させ二次介在物を制御するための製鋼プロセス設計において非常に有用な知見である。また、本モデルでは無視した物理現象の導入（特に低冷却速度での浮上分離や介在物のメタル界面への捕捉）と熱力学パラメータの精度向上（特に Fe-Ni 系での最適化を行っていない Mn 脱酸平衡のパラメータ）を行うことで二次介在物生成モデルのさらなる精度向上ができると考えられる。さらに、凝固試験で採用した新解析手法は凝固中の介在物/メタル界面の物理現象の解明に役立つと考えられる。これらによって、製鋼技術のさらなる発展に寄与することが期待される。

参考文献

- 1) T. Miki and M. Hino; *ISIJ Int.*, vol. 45, (2005), pp. 1848–1855.
- 2) T. W. Clyne and W. Kurz; *Metall. Trans. A*, vol. 12, (1981), pp. 965–971.
- 3) S. K. Choudhary and A. Ghosh; *ISIJ Int.*, vol. 49, (2009), pp. 1819–1827.