

氏 名	及 川 勝 成		
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )		
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 3 月 26 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 ) 材 料 物 性 学 専 攻		
学 位 論 文 題 目	凝 固 時 に 生 成 す る 鋼 中 MnS の 形 態 制 御 に 関 す る 研 究		
指 導 教 官	東 北 大 学 教 授 石 田 清 仁		
論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授 石 田 清 仁	東 北 大 学 教 授 谷 野 満	
	東 北 大 学 教 授 井 口 泰 孝		

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 言

一般に鋼中に存在する非金属介在物は、鋼の諸性質に対して有害であるために、可能な限り除去される傾向にあった。しかし近年、この非金属介在物を材質向上のために、積極的に利用しようとする研究が行われつつある。この研究は“オキサイド・メタラジー研究”とよばれ、凝固時に介在物の組成や粒径・分布を制御することにより、それらを凝固時の析出物の析出核として作用させ、各種の特性を向上させようとするものであり、圧延・熱処理による組織制御の困難な材料、熱間加工比の小さな鋼種や溶接の必要な鋼板あるいは、熱延工程を省略したニアネットシェイプ連铸材に応用されることが期待され、新しい組織制御法として注目されている。

本研究で取り上げた MnS は、従来から快削性の向上や電磁鋼板の集合組織の制御などに利用されてきたが、近年では、酸化物などを利用して微細に分散させた MnS が、窒化物や炭化物の析出核として作用し、鋼の組織制御に有効に利用できることも明らかとなっている。しかし、MnS の形態・分布状態と酸化物の関係については不明な点が多く、MnS 制御のための基本因子は明らかにされていない。そこで、本研究では、鋼中の MnS の形態・分布を支配する因子を、実験と熱力学的考察より明らかにし、その制御のための基本的指針を与えることを目的としている。

### 第 2 章 鋼中の MnS の形態制御

本章では、鋼の凝固時に生成する MnS の形態の調査と、その形成機構について考察を行った。鋼中に存在する MnS は、Fig. 1 に示すように、初相として生成する場合は、(a)球状、(b)デンドライト状、(c)角状 MnS の 3 種類に分類され、2 次相として生成する場合は、(d)偏晶、(e)棒状共晶、(f)変則共晶 MnS の 3 種類に分類される。Fig. 2 に示した Fe-MnS 凝 2 元系状態図から、球状と偏晶 MnS は固体 MnS (s) が生成しないと仮定した時に考えられる準安定系状態図 (Fig. 2 の破線) に従って生成し、デンドライト状、角状、棒状共晶、変則共晶は安定系状態図 (Fig. 2 の実線) に従って生成したと考えられる。

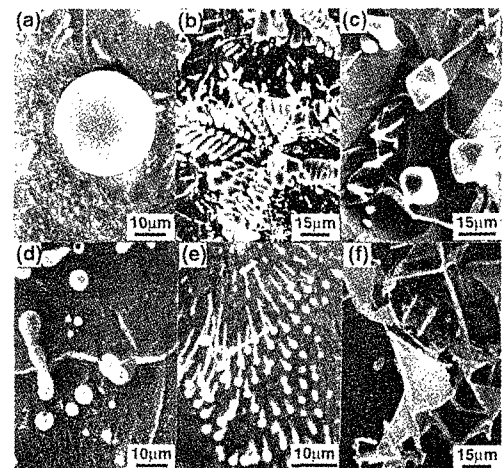


Fig.1 Morphology of MnS in steel  
(a)spherical (b)dendritic (c)angular  
(d)monotectic (e)rod-like eutectic (f)irregular eutectic

準安定系の反応が進行する理由は、古典的核生成理論からの考察により、 $Fe(L_1)$  と  $MnS(s)$  間よりも  $Fe(L_1)$  と  $MnS(L_2)$  間の界面エネルギーが小さいために、溶鉄中には安定系の固体  $MnS(s)$  よりも準安定系の液体  $MnS(L_2)$  が核生成しやすくなるためと結論される。

安定系の反応を促進する因子は2つ考えられ、 $Al_2O_3$  や  $TiN$  のような固体の酸化物や窒化物が溶鋼中に存在する場合は、それらが固体  $MnS(s)$  の異質核生成サイトとして働くことにより安定系の反応が進行し、CやSiのように溶鉄中のS原子の活量を増大させる元素を添加した場合は、安定系と準安定系の温度差が広がることにより安定系の反応が進行しやすくなる。

### 第3章 Cu中 $Cu_2S$ の安定系凝固と準安定系凝固

本章では第2章における考察の妥当性を検討する目的で、Cu中の $Cu_2S$ に注目した。Cu- $Cu_2S$  2元系状態図の様式は、Fig. 3に示すようにFe-MnS凝2元系状態図と酷似しており、そのためCu中の $Cu_2S$ の形態についても、鋼中MnSの形態と類似した現象が見られると予想し、 $Cu_2S$ 形態に及ぼすAl, Zn, Siなどの添加元素の影響について調査した。

Cu- $Cu_2S$  2元系合金では、準安定系の偏晶反応あるいは2液相分離により生成したと考えられる偏晶、球状 $Cu_2S$ が見い出される。一方、Al, Zn, Siを添加した試料では、安定系の共晶反応あるいは固体 $Cu_2S(s)$ の初晶出により生成したと考えられる、棒状共晶およびデンドライト状 $Cu_2S$ が見い出される。

これらの形態変化は、第2章で用いた安定系と準安定系凝固の考え方により、説明することができる。即ち、これまでの結果はFe-MnS系と同様の様式の状態図を有する系の特有の現象と考えられる。

### 第4章 ステンレス鋼中硫化物の共晶反応と偏晶反応

本章では、第2章において得られた鋼中MnSの形態制御の知見を、高合金鋼の代表であるステンレス鋼中の硫化物への応用を試みた。

ステンレス鋼中の硫化物は、Mn濃度が低い場合はNiAs型のCrSであるが、0.3%Mn以上では、Crが置換固溶したMnSとなる(以下(Mn, Cr)Sとする)。ここでは、(Mn, Cr)Sの形態に及ぼす添加元素の影響とステンレス鋼の組成の関係を調査した。

Mn濃度の高い硫化物が生成するFe-15Cr-1Mn-0.2S系では、第2章と同様の結果が得られたが、Cr濃度が高い硫化物が生成するFe-15Cr-0.5Mn-0.2S系では、第2章で共晶反応を促進させたTiNや $Al_2O_3$ などを溶鋼中に分散しても、共晶硫化物は見出されなかった。

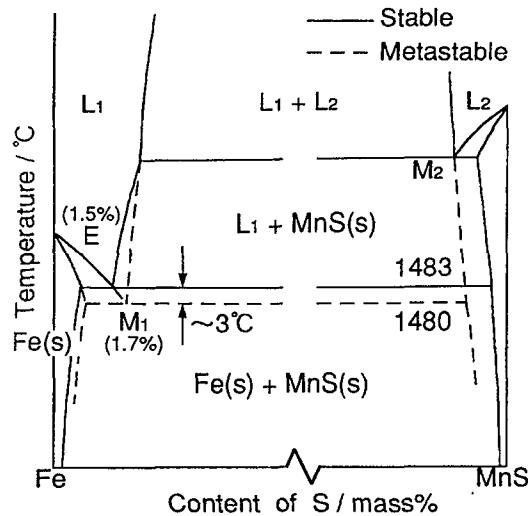


Fig.2 Schematic phase diagram for the Fe-MnS pseudo-binary in stable and metastable systems.

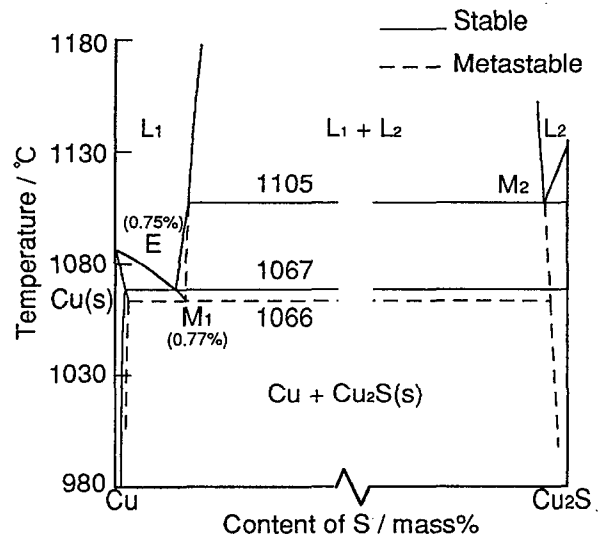


Fig.3 Schematic phase diagram for the Cu- $Cu_2S$  in stable and metastable systems.

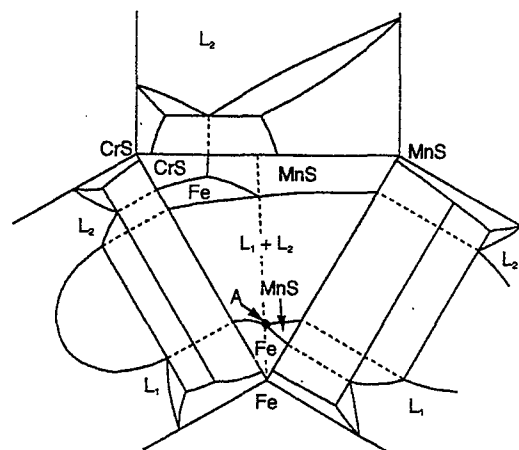


Fig.4 Schematic liquidus projection on the Fe-MnS-CrS system predicting a monotectic reaction during solidification of stainless steels.

この現象は、Fig. 4 に示した Fe-MnS-CrS 凝 3 元系の初晶面により説明される。2 液相分離線と MnS(s) の初晶線が交差する A 点より、Fe-MnS 側の組成では、Mn-rich の硫化物が生成し、その融点が Fe よりも高いため、Fe 側の液体は共晶反応で凝固することになる、A 点より Fe-CrS 側の組成では、Cr-rich の硫化物が生成し、その融点が Fe よりも低くなるため、Fe 側の液相が凝固する温度では液体の硫化物が安定に存在し、偏晶反応が安定系（以下 Fe-CrS 型とする）となる。Cr 濃度が高い硫化物が生成する Fe-15Cr-0.5Mn-0.2S 系では、Fe 相との相平衡は Fe-CrS 型となるため、TiN や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの結晶性 inoculant を添加しても共晶反応が進行せず、偏晶反応が進行した。

## 第 5 章 Ti 酸化物を利用した鋼中 MnS の分散制御

一般に鋼中に存在する MnS は、棒状共晶より偏晶 MnS の方が機械的性質に対し良好であると言われている。また近年、微細に分散した MnS が溶接 HAZ 部の靱性向上に寄与することが報告されている。そこで本章では、第 2 章において偏晶 MnS の異質核となった Ti 酸化物に注目し、MnS の粒径と分布に及ぼす Ti 添加の影響について調査した。

Fe-0.1C-1Mn-0.02S を基本組成とし、Ti を添加したときの MnS の平均粒径  $\bar{r}$  と平均粒子数  $\bar{n}$  を Fig. 5 に示す。Ti の添加により MnS が微細化することが明らかとなった。例えば、0.04%Ti を添加した場合は無添加の場合と比較して粒径が約 1/3、粒子数が約 30 倍になっていることがわかる。TEM 観察の結果、Fig. 6 のように Ti 酸化物と複合して存在する MnS がしばしば見出された。この結果は MnS が Ti 酸化物を異質核生成サイトとして、生成していることを示している。これより MnS の微細化の機構は Fig. 7 に図式的に示したように考えられる。Ti を加えない基本系の場合、MnS と Fe の固/液界面の濡れ性が悪いため、MnS は Fe の固液界面にとりこまれにくく、溶鉄中を浮遊・成長しながら粗大な偏晶 MnS を形成する。一方、Ti を添加した場合は、まず溶鉄に対する溶解度が小さい Ti 酸化物が生成し、それを異質核生成サイトとして MnS が核生成する。Ti 酸化物は Fe との濡れ性が良いと予想され、Fe の固液界面に取り込まれ易いと考えられる。従って、その上に生成した MnS も同時に固体 Fe 中に取り込まれ、微細に分布した MnS が形成されたと考えられる。

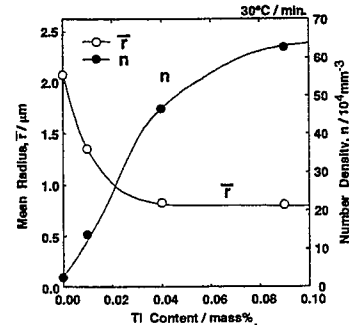


Fig.5 Effect of Ti addition on the size and distribution of MnS

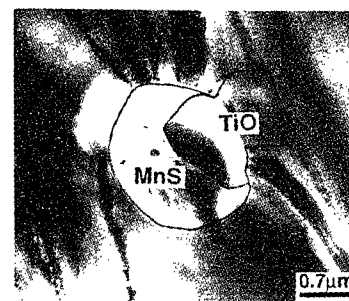


Fig.6 Bright-field image of an inclusion in Fe-1Mn-0.1C-0.02S-0.04Ti specimen.

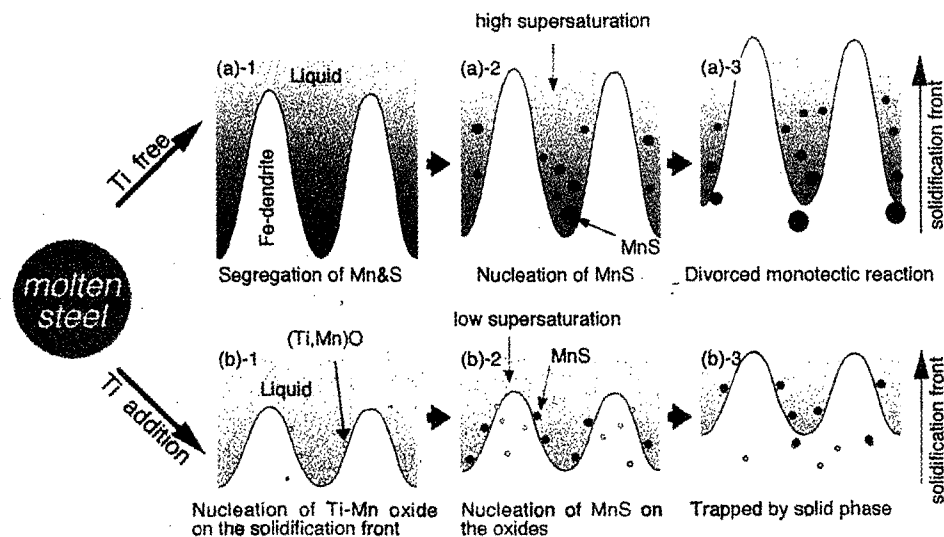


Fig.7 Formation mechanism of MnS (a) Fe-Mn-S (b) Fe-Mn-S-Ti systems

## 第 6 章 総括

本章は総括であり、第 2 章から第 5 章までに得られた結果を要約している。

## 審査結果の要旨

鉄鋼材料中に存在する非金属介在物は、一般に鋼の種々の特性に対して有害であるため、その除去に多大な努力が行われてきた。しかし近年、凝固時に介在物の分散状態を制御し、それらを凝固後に変態時や析出時の核として作用させ、各種の材質を向上させようとする積極策が試みられている。本論文では非金属介在物の中でも、特に広範囲の製品において大きな影響を及ぼす MnS を取り上げ、その形態・分布を制御するための基本因子を明らかにすることを目的として、実験と熱力学的考察を行った結果をまとめたもので、全編 6 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本論文の目的と背景について述べている。

第 2 章では、低合金鋼中の MnS の形態に及ぼす添加元素の影響について調査し、添加元素の種類によりその形態が著しく変化する事を見い出している。さらに、Fe-Mn-S 系状態図を熱力学的に解析し、MnS の形態変化が安定系と準安定系状態図により説明される事を示している。

第 3 章では、第 2 章における考察の妥当性を検討するために、Fe-MnS 凝 2 元系状態図と同じ様式の相平衡を呈する Cu-Cu<sub>2</sub>S 2 元系に注目し、Cu 中の Cu<sub>2</sub>S の形態に及ぼす添加元素の影響について調査を行い、低合金鋼の場合と同様に現象が生ずる事を確認している。即ち、この系でも Fe-MnS 凝 2 元系状態図と同様に安定系と準安定系状態図が Cu<sub>2</sub>S の形態を支配する因子である事を示している。

第 4 章では、低合金鋼で得られた知見に基づき、ステンレス鋼中の (Mn, Cr)S の形態について調査を行い、硫化物の融点により形態変化の傾向が変わる事を見い出し、低合金鋼における形態制御因子に加え、硫化物の融点も制御因子の一つである事を示している。

第 5 章では、MnS の分散状態におよぼす微量添加元素の影響について実験を行い、Ti の添加が MnS の微細分散に有効である事を見い出している。さらに、状態図と凝固界面における介在物の挙動について検討し、Ti-Mn 複合酸化物による MnS の微細化の機構について考察している。

第 6 章は本論文の総括である。

以上要するに本論文は、鋼の凝固時に生成する MnS の形態・分布に及ぼす添加元素の影響について実験ならびに熱力学的解析を行い、その生成機構と支配因子を明らかにしたもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

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。