

氏名	なべしま せいじ 鍋島 誠司
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成15年3月24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)金属工学専攻
学位論文題目	鋼の介在物形態制御、偏析制御による高纯净鋼製造技術の基礎的検討
指導教官	東北大学教授 井口 泰孝
論文審査委員	主査 東北大学教授 井口 泰孝 副査 東北大学教授 大内 千秋 東北大学教授 日野 光兀

## 論文内容要旨

鉄鋼製品には極細線化、極薄化、高寿命化、無欠陥化、高強度化、高加工性、耐発錆性などの高機能、新特性を有した高纯净度が強く求められている。そのため、鉄鋼精錬、連続铸造分野において不純物元素の低下、介在物量の低減、介在物の無害化、マクロ、セミマクロ偏析の防止に関する技術開発が行われてきた。近年、製品の高機能化、無欠陥化の追求が進むにつれ鋼の高纯净化の要求がさらに強まり、安価で安定的に高纯净鋼を製造する技術が求められている。本論文は鋼の高機能化、無欠陥化を目的に、連続铸造铸片の偏析制御技術、介在物無害化技術に関する研究を行ったものである。

第1章では、本研究の背景、偏析制御、介在物制御に関する従来の研究、本研究の目的と概要について示した。

第2章では、一対の金型により連続铸造铸片の凝固末期に大圧下を加える連続鍛圧法に関して、铸片のマクロ、セミマクロ偏析を解消し中心部濃度を制御するために必要な条件を定量化することを目的に、偏析制御モデルを構築し偏析制御機構を考察した。連続鍛圧を行うことにより内部割れを発生させることなくマクロ偏析、センターポロシティは解消され、従来の技術では困難であったセミマクロ偏析を改善する。铸片中心部の濃度は連続鍛圧時の铸片中心部の固相率を低下するほど低下し、負偏析となる。この鍛圧による負偏析の生成は固液共存相内の濃化した液相が上方(未凝固相)へ排出されることにより起こり、各元素の濃度は平衡分配係数の小さいものほど低下する。Fig.1に示すように固液共存相内の液相のみが鍛圧により排出率 $\epsilon$ で排出されると仮定し、Brody and Flemingsのミクロ偏析理論を用いて連続鍛圧法による負偏析制御モデルを構築した。モデルより鍛圧後の偏析率 $K_e$ は(1)式で表される。

$$K_e = \frac{f_S \bar{C}_S + (1 - \epsilon)(1 - f_S) C_L}{\{f_S + (1 - \epsilon)(1 - f_S)\} \bar{C}_I} \quad (1)$$

本モデルによる計算値と実測値は Fig.2 に示すように鋼種(初晶 $\delta$ 、 $\gamma$ 凝固)や元素の

違いによらず良く一致した。鍛圧後の濃度は固相率  $f_s$ 、平衡分配係数  $k$ 、固相内拡散係数、液相の排出率  $\epsilon$  の影響を受け、鍛圧時の鑄辺中心部の固相率を低下するほど固液共存相内の濃化液相は排出されやすくなり鑄片中心部の濃度は低下する。また、初晶が  $\gamma$  凝固の鋼に比べ樹枝状晶の2次アーム間隔が小さい初晶が  $\delta$  凝固の鋼は液相の排出率が小さくなる両者の関係を定量的に求めた。連続鍛圧法で求められた液相の排出率は、従来提案されている部分凝固精錬法での液相の排出率に近い。圧下力を加えることにより、液相の排出率は大きくなり液相は排出されやすくなると考えられる。この偏析制御モデルを利用し連続鍛圧時の鑄片中心部の固相率を鑄造速度や鑄片冷却条件により制御することにより、鑄片中心部を所望の濃度に行うことができる。連続鍛圧法を適用することにより中心偏析の解消などの製品品質が向上するだけでなく、負偏析への制御が可能な特徴を生かし新たな高機能素材を開発することが可能となる。

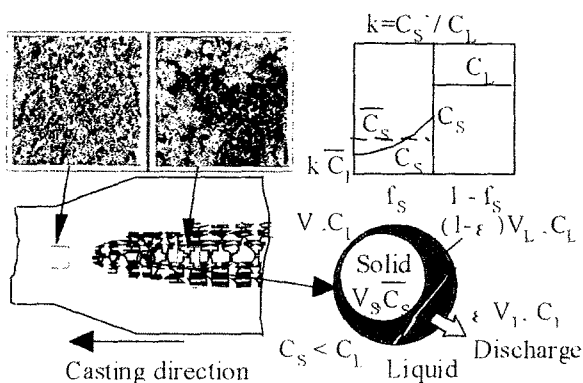


Fig. 1 Mathematical model for control of segregation by continuous forging process

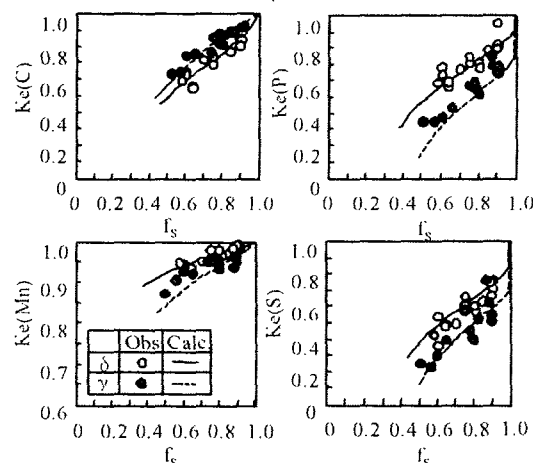


Fig. 2 Relationship between solid fraction at center and segregation ratio of carbon, Mn, P and S in  $\delta$  and  $\gamma$  solidification

第3章では、連続鍛圧法における鑄造方向の濃度変化機構を解明するために、長時間の鍛圧実験を行い固液共存相内に形成される液相排出領域の濃度分布の変化と、鍛圧後の鑄片中心部の濃度変化を定量化した。この結果をもとに、液相排出領域内の溶質の物質移動を1次元の非定常混合拡散としてモデル化し液相排出領域の濃度分布の変化を求めた。また、本モデルと2章の偏析制御モデルを利用し鍛圧後の鑄片中心部の濃度変化機構を明らかにした。固液共存相内に形成された液相排出領域は鍛圧の進行とともに濃度が上昇し上流側に広がるが鍛圧の開始十数m後にはほぼ定常状態になる。その結果、鑄片中心部の濃度も十数mの鍛圧後にはほぼ定常状態になる。液相排出領域内の混合拡散モデルにおいて、鑄造方向の混合拡散係数を  $7.0 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-2} (\text{m}^2/\text{sec})$  とすることにより液相排出領域内の濃度分布の計算値はほぼ実測値と一致した。この混合拡散係数は連続鑄造の2次冷却帯領域における混合拡散係数とほぼ一致し、通常の連続鑄造のクレーターエンド領域に比べ著しく大きくなる。鑄造速度を一定として鍛圧を行った場合、鍛圧開始時の鑄片中心部の固相率が小さいほど鍛圧により排出される液相の溶質量が増加するため、液相排出領域内の混合拡散係数は大きくなる。その結果、液相排出領域は上流側に広がり定常状態に近づくの

が遅くなる。また、鍛圧後の鑄片中心部の炭素、マンガン濃度は Fig.3 に示すように鍛圧後十数 m でほぼ一定となり、液相排出領域内の濃度分布の変化に対応する。鍛圧開始時の鑄片中心部の固相率  $f_s$  が低いほど、鑄片中心部の濃度がほぼ一定となるまでの鍛圧長は長くなる。鍛圧の進行とともに負偏析領域の周辺部の濃度がわずかに上昇し偏析率が 1.0~1.03 となる領域が形成される。これは、液相排出領域の上流側で溶質が凝固することにより固液共存相の固相に溶質が取り込まれ、周辺部の濃度がわずかに上昇するものと考えられる。連続鍛圧法では鑄片中心部では負偏析となるが、その周辺部でわずかに正偏析となることにより物質収支がとれ、長時間鍛圧を行った場合においてもほぼ定常状態が保たれる。

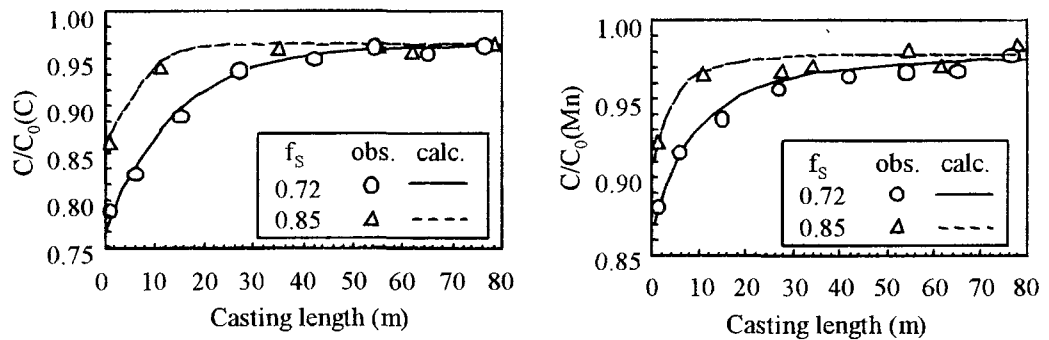


Fig.3 Comparison of calculated transition of the carbon and manganese concentration with the measured ones at center of bloom after forging

第4章では、スチールコード用高炭素 Si-Mn 脱酸鋼中の介在物の融点を低下し熱間圧延時の変形能を向上させることを目的に、強脱酸元素である Ce, La の希土類元素 (REM) を微量に含有させた FeSi 合金を鋼中に添加し、介在物を MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-REM 酸化物の複合介在物に制御する技術を小型溶解炉実験、工場規模実験により検討した。さらに、REM 酸化物含有介在物の熱間圧延後の介在物形態を調査し、REM 酸化物濃度と熱間圧延時の介在物変形能の関係を評価した。介在物中 REM 酸化物、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度は溶鋼中の数 ppm 程度の REM 濃度、Al 濃度で変化し、微量に REM を含有した Fe-Si の添加により REM 濃度を、また、取鍋内のトップスラグ組成により Al 濃度を制御することにより、REM 酸化物を 10~20 wt%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 10~20wt%含有した MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-REM 系酸化物に制御することができる。介在物中の REM 酸化物濃度は Fig.4 に示すように溶鋼中 REM 濃度の増加により増加する。また、溶鋼中の Al 濃度の影響を受け Al 濃度が低いほど介在物中 REM 酸化物濃度は増加する。溶鋼中 Al 濃度が 2.0ppm 以下の場合には、

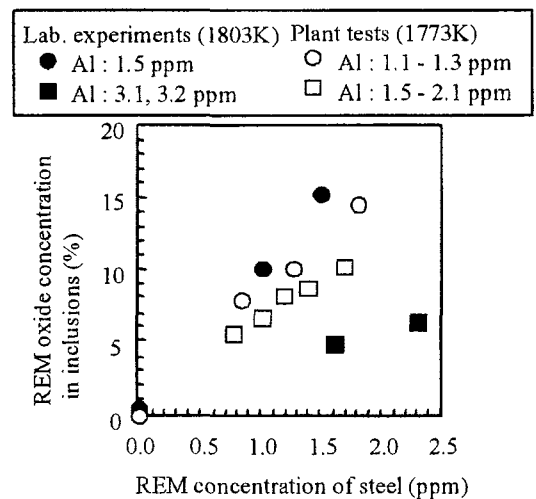


Fig.4 Relationship between REM concentration and REM oxide concentration in inclusions in the molten steel

溶鋼中 REM 濃度を 1.5ppm 以上にすることにより介在物中に REM 酸化物濃度 10wt% 以上含有させることができる。Si-Mn 脱酸鋼において酸素活量が溶鋼中 Si 濃度とトップスラグとの平衡で決まり一定である条件においては、溶鋼の  $[\%Ce]/[\%Al]$  により介在物中の  $(\%Ce_2O_3)/(\%Al_2O_3)$  が決まるものと考えられる。この REM 酸化物を含有した介在物は線材において従来介在物に比べ伸延状の形態を示す。MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系介在物に REM 酸化物を 15wt% 程度まで含有させることにより、介在物の融点は低下し熱間圧延時の変形能が向上したのと考えられる。

第 5 章では、Al-Ti 脱酸鋼の Al、Ti 濃度を変えて Ca 処理を行なった場合の鋼中介在物形態、および、介在物を起点とした冷延鋼板の初期発錆性を評価することを目的に、小型溶解炉での基礎実験と恒温恒湿槽を用いた加速発錆試験を行った。  $[\%Ti]=0.020\sim 0.050$  での酸素活量測定値は生成酸化物を Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とした Ti-O 平衡値に近く、また、EPMA による介在物組成分析結果においても、Ti 酸化物を Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とした場合にその分率を化学量論的に説明できる。Ti 脱酸鋼中の Ti 酸化物は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に比べ大型のクラスターになりにくい。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は溶鋼との濡れ性が悪く凝集しやすいのに対し、Ti 酸化物 (TiO<sub>2</sub>) は溶鋼との接触角が 84 度と小さく溶鋼との濡れ性が良いため凝集しにくいものと考えられる。一方、Ti-Ca 脱酸鋼中の介在物は球状の形態を呈し、その組成が 15-30%CaO-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の低融点組成域にあることから溶鋼中では液相状態であったものと考えられる。Ti-Ca 脱酸した冷延鋼板は Al-Ca 脱酸鋼に比べ発錆個数の増加が低位である。Al-Ca 脱酸鋼中の CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系介在物には CaS が共存しているのに対し、Ti-Ca 脱酸鋼中の CaO-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系介在物には CaS は少ない。そのため、介在物を起点とした発錆が少なく、冷延鋼板の発錆量の増加が少ないと考えられる。低 CaO 濃度で低融点化する CaO-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系介在物はサルファイドキャパシティが小さく、また脱酸時の溶鋼の酸素活量が高いため Fig.5 に示すように介在物中の S 濃度を低くできる。その結果、凝固時に生成する介在物周囲の CaS の生成量が CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に比べ少なくなり、発錆に対して有利になると考えられる。

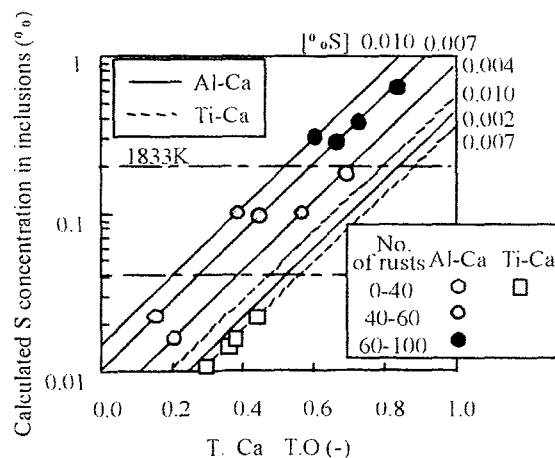


Fig.5 Effect of T.Ca/T.O and S concentration in the steel on calculated S concentration of inclusions

以上、本研究で得られた連続鍛圧法の偏析制御機構を利用することにより、安定した高品質ブルーム鑄片の製造を可能とするための操業条件を確立することができた。また、鑄片中心部を適正な負偏析にする技術は新規な高機能線棒製品の開発に大きく寄与している。また、本研究で見いだされた高炭素 Si-Mn 脱酸鋼の多元系酸化物への介在物制御技術は疲労特性に優れた線材の製造に利用された。さらに、本研究で基礎的に検討された Ti-Ca 脱酸による介在物制御技術は将来の無欠陥コイル製造技術への適用が期待される。

# 論文審査結果の要旨

近年、鉄鋼製品には高機能、新特性を有した高纯净化の要求が強まり、安価で安定的に高纯净鋼を製造する技術が求められている。本論文は鋼の高機能化、無欠陥化を目的に連続铸造铸片の偏析制御技術、介在物無害化技術に関する研究を行ったものである。

第1章では、本研究の背景、これまでの研究、本研究の目的と概要について示した。

第2章では、一对の金型を用い凝固末期に大圧下する連続鍛圧法の偏析制御機構を考察した。連続鍛圧法により铸片のマクロ、セミマクロ偏析は解消され中心部濃度を制御することができる。この結果をもとに、凝固のミクロ偏析理論を用いて固液共存相内の液相の排出現象を考慮した偏析制御モデルを構築した。鍛圧後の濃度は固相率、平衡分配係数、固相内拡散、液相の排出率の影響を受け、液相の排出率はその透過性から固相率、凝固組織の影響を受けることを明らかにした。

第3章では、長時間連続鍛圧した場合の濃度変化機構を解明するため、固液共存相内に形成される液相排出領域の濃度分布の変化を1次元の非定常混合拡散モデルにより定量化し、第2章の偏析制御モデルを用いて鍛圧後の濃度変化を求めた。連続鍛圧法では铸片中心部が負偏析となるが、鍛圧位置の上流側で液相排出領域の溶質が凝固しその周辺部がわずかに正偏析となることにより物質収支がとれ、定常状態になることを明らかにした。

第4章では、高炭素 Si-Mn 脱酸鋼中の介在物を熱間圧延時に変形能の高い介在物組成にすることを目的に、介在物を  $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-REM}$  酸化物の複合介在物に制御することを検討した。熱力学的検討、小型溶解炉実験などから REM を微量に含有させた FeSi 合金を溶鋼中に添加することにより、鋼中 REM 濃度を約 2 ppm に制御することができ、その結果、REM 酸化物を 10-15wt% 含有した熱間変形能の高い介在物に制御できることを明らかにした。

第5章では、Ti-Ca 脱酸鋼の介在物形態を小型溶解炉実験で評価するとともに、Ti-Ca 脱酸した冷延鋼板の初期発錆性を加速発錆試験により評価した。Ti-Ca 脱酸鋼の介在物は Al-Ca 脱酸鋼に比べ低 CaO 濃度で低融点化し鋼中に分散する。また、Ti-Ca 脱酸した冷延鋼板は Al-Ca 脱酸鋼板に比べ発錆個数が少ない。その違いは CaO 含有介在物の周囲に生成する CaS の生成量の影響が大きい。介在物のサルファイドキャパシティーを用いて鋼板の発錆性に及ぼす介在物組成、脱酸法の影響を明らかにした。

以上、本研究で得られた連続鍛圧法の偏析制御技術は、铸片中心部を適正な負偏析にした高機能線棒製品の新規開発に寄与した。また、高炭素 Si-Mn 脱酸鋼の多元系酸化物への介在物制御技術は、疲労特性に優れた線材の製造技術に利用された。さらに、Ti-Ca 脱酸による介在物制御技術は将来の無欠陥コイル製造技術への適用が期待される。

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。