

氏 名	若 生 昌 光
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 5 年 2 月 10 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 56 年 3 月 東北大学大学院工学研究科金属工学 専攻前期課程修了
学 位 論 文 題 目	析出核としての鋼中酸化物制御に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 井口 泰孝 東北大学教授 西澤 泰二 東北大学教授 萬谷 志郎

論 文 内 容 要 旨

一般に鋼中の非金属介在物は、古くから種々の製品特性に対して有害であることが認められ、その除去に多大の努力がなされてきた。その結果、鋼中の介在物量は著しく低下してきている。更に、近年では、鋼製品に対する工業界からの品質要求が益々厳しくなり、鋼中の全酸素量も 5 ppm 以下と非常に低値、すなわち清浄度の非常に高い鋼が製造出来るようになってきたが、これも非金属介在物の生成量を低減する技術と、その除去技術が進んだためである。

しかしながら、この鋼中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、最近、著者を含む研究グループから提案された。これは、鋼中の酸化物系介在物の粒径や分布、組成を制御することにより、この介在物を鋼の凝固後に析出物の析出核として作用させ、各種の材質特性を向上させようとするものであり、「オキサイドメタラジー研究」と呼ばれる。鋼中の酸化物を均一に分散させ、鋼の凝固後にそれらを核として硫化物、窒化物、炭化物といった析出物を多数分散させることが出来れば、種々の材質制御が期待できる。例えば、析出物のピニング作用により結晶粒の成長を抑制したり、析出物を変態の核として作用させ、粒内フェライトを生成させることにより組織を微細化したり、セメントタイトの析出核として作用させ、鋼中の固溶炭素を減少させることが出来る。

従って、鋼の精錬や凝固過程で酸化物を制御することにより、析出物の分布や粒径が制御出来れば、熱間加工比の小さな品種や溶接の必要な鋼板、更に熱延工程を省略したニアネットシェイプ (Near Net Shape) 連铸材においても材質向上が期待できる。

この観点に立ち、本研究では析出物として、広範囲の製品において種々の材質に大きな影響を与

える MnS を取り上げ、MnS の析出核となりやすい酸化物の条件を求め、その酸化物の分布や組成を制御する方法を実験室規模の研究で見いだすことを目的とした。

まず、第 1 章では、従来の介在物除去技術の発展について概説するとともに、酸化物を利用する観点から従来の研究について検討した。酸化物が鋼の凝固核や溶接後の結晶核として作用することは、現象としては知られていたが、酸化物と析出物の関係や析出核として最適な酸化物の条件、およびその制御方法についての研究は見られない。

第 2 章では、まず MnS が本当に酸化物を核として析出することを確認する目的で、酸化物が極端に少ない条件と酸化物が微細に分散した条件での MnS 析出挙動の比較を行なった。CMA (Computer-aided X-ray microanalyzer) により酸化物と MnS の分布を解析した結果、酸化物が極端に少ない真空溶解材では、MnS は Mn のマイクロ偏析部にのみ存在したのに対して、Mn-Si-Zr 酸化物が均一に分散した鋼では、MnS がほぼ均一に分散した。更に、Al 脱酸では、酸化物は多数存在するのに、真空溶解の場合と同様、MnS が Mn ミクロ偏析部のみに見られた。

また、MnS の析出核となる酸化物はどんなものでも良いわけではなく、酸化物の種類により析出率 (MnS 析出核として作用した酸化物個数 / トータルの酸化物個数) が大きく異なる。すなわち、Al や Zr の単独酸化物に比べて、Mn-Si や Mn-Al 複合酸化物の場合に MnS 析出率が圧倒的に高かった。更に、一方向凝固実験と MnS 生成モデル計算から、Mn = 1% かつ S = 50ppm の条件では、MnS が鋼の凝固後、1400°C ~ 1200°C の間で析出・成長し、その挙動は酸化物の個数に大きく影響されることが判った。以上の結果実験と考察から、酸化物への MnS 析出挙動に対して、酸化物に溶解した S が関与することを示した。

第 3 章では、第 2 章で予想した酸化物への MnS 析出機構を証明する目的で、鋼中に生成する Mn シリケート酸化物の組成を変化させて、MnS 析出挙動を調査した。その結果、Mn = 1% 一定の条件では、Si = 0.007% で酸化物に析出する MnS 個数が最大となった。また、特定の MnO-SiO₂ 組成範囲で MnS 析出率が高くなることが示され、これより、低融点でサルファイドキャパシティの高い Mn シリケート組成のところで、MnS 析出率が最大となることが判った。

上記知見および S のマスバランス計算により、次のような酸化物への MnS 析出機構が考えられた。すなわち、S 濃度が 50ppm 程度の低硫鋼では、まず溶鋼と熔融 Mn 系酸化物の間で分配して酸化物中に溶解した S が、鋼が凝固した後、温度降下または熔融酸化物が固体になることによる溶解度の減少で、MnS として酸化物表面に晶出し、これが、その後に生じる固体鉄からの MnS 析出のためのエンブリオの役割を果たす。この時、Mn シリケートのような MnS 溶解度の大きい低融点酸化物では、酸化物中の MnS 活量が非常に小さいために、MnS の生成と酸化物への溶解が促進される結果、エンブリオとなる MnS 量が更に多くなると考えられる。また、同様の機構が酸化物への CaS 析出でも考えられること、およびその実例を示した。

第 4 章では、酸化物への MnS 析出機構をより一般化する目的で、S 濃度を変化させた場合の酸化物の種類と MnS 析出率の関係を調査した。その結果、Mn = 1% の条件では、S が 100ppm を境に MnS 析出挙動が変化することを見いだした。すなわち、S < 100ppm では MnS 析出率は酸化物の種類に大きく依存するが、S ≥ 100ppm では酸化物の種類による差が小さい。これは、[Mn] ×

[S] の過飽和度が大きいために、MnS がどのような酸化物にも不均質核生成した結果だと考えられた。この知見と第 3 章の結果をもとに、酸化物の種類と S 濃度に応じた不均質核生成の効果を考慮したモデル計算により、MnS の平均粒径を求めた結果、酸化物の個数および S 濃度に対する粒径の変化が得られ、その挙動は実験結果とほぼ一致することが判った。

第 5 章では、核となる酸化物そのものを多数分散させる目的で、酸化物を数 μm の大きさで微細に分散させる方法について検討した。その結果、Zr 酸化物が微細に分散しやすいことを見いだした。この理由としては、Zr 酸化物の比重が大きいため浮上による個数の減少が抑制されること、更に Zr 添加により、Zr 添加前に生成していた溶鋼中の Mn シリケートが微細になった効果であると考えられた。

また、脱酸元素の添加から凝固までの時間が非常に長い現行の製造プロセスでは、脱酸直後に生成した一次脱酸生成物は浮上により減少するために、凝固中に晶出する、いわゆる二次脱酸生成物を利用した方が酸化物の分散について有利と考えられるが、その場合に酸化物の分布が冷却速度によって大きく変化する。これを抑制し、より均一な酸化物分布を得るためには、一次脱酸生成物と二次脱酸生成物の組み合わせが有効であると考え、Ti-Zr 脱酸を行なった結果、Ti 脱酸での Ti 酸化物が冷却速度の低下に伴い大きく減少するのに対して、Ti-Zr 脱酸の場合には、冷却速度の低下による変化が小さく、また冷却速度の速いところでも酸化物個数が増加することが判った。

第 6 章では、酸化物を微細に分散させるもう一つの手段として、凝固時の固/液相界面と酸化物粒子の相互作用に着目し、溶鋼中の酸化物が固相に取り込まれ易い条件を見いだすことを目的とした。一方凝固装置を用いて Mn-Si-Ti と Mn-Si-Zr 脱酸を行ない、酸化物の分布を解析した。その結果、Mn-Si-Zr 酸化物のほうが、固相率に対して均一に分散した。この差を界面エネルギーの観点から検討した結果、本実験の場合の Mn-Si-Zr 酸化物は固体であり、一方、Mn-Si-Ti 酸化物は液体であったことが大きく影響したことが判った。

第 7 章では、第 3、4 章で得られた MnS が析出しやすい酸化物と第 5、6 章で得られた微細に分散しやすい酸化物の両方の特製を活かすために、両者に共存させた複合酸化物をつくる目的で、酸化物組成を予測する熱力学モデルの計算結果と実際の脱酸実験の結果を比較し、計算モデルの評価を行なった。その結果、Mn-Si 脱酸後に Zr または Ti, Al を添加した場合に、Mn シリケートが完全に還元されないで強脱酸元素の酸化物と共存できる範囲は、Zr の場合が一番広がった。また、この範囲は、Zr および Al 脱酸での実験結果と一致した。

更に、熱力学計算モデルで決定した条件で Mn-Si-Ti-Zr 脱酸実験を行なった結果、微細な MnS が均一に分散した鋼を得ることが出来、本研究で提示した MnS 微細分散のための酸化物制御の効果が確認された。この試料で溶接熱サイクル試験を行なった結果、微細な粒内フェライトの生成を確認し、更に、変態核を SEM で観察した結果、Mn-Ti-Zr 酸化物相と Mn-Si 酸化物相からなる酸化物で、Mn-Si 酸化物相に MnS が析出した形態が観察された。

第 8 章では、本研究およびその背景となったオキサイドメタラジー研究の工業的応用として、溶接後の粒内フェライト生成による結晶粒微細化な目的とした厚板向け Ti 脱酸鋼と铸造ままの粒内フェライト生成による結晶粒微細化を利用した熱間鍛造非調質鋼、そして析出物のピニング作用

による結晶粒成長抑制を目的としたストリップ鑄造材を例に挙げて説明した。更に、今回対象とした MnS 以外の析出物に対する適用についても言及し、酸化物による析出物・材質制御技術の将来について述べた。

最後に第 9 章では、本研究で得られた結果を総括した。

審査結果の要旨

鋼材に対する品質要求は高強度化、高信頼性の観点より益々厳しくなっている。特に鋼中の非金属介在物は種々の製品特性に対して有害であるとし、その除去、無害化に多大の努力がなされてきた。本研究はこの非金属介在物を積極的に利用しようとするものである。すなわち、鋼中の微細な介在物を、凝固ならびに固相変態における析出の核として利用することにより、鋼の材質を向上させることを目的として、MnSの析出核に敵し、しかも微細分散し易い酸化物を生成させるための組成制御を行い、微細な結晶粒の組織が得られる条件を晶らかにしたもので、全編9章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景とくにオキサイドメタラジーと名付けた一連の研究の構想と目的について述べている。

第2章では、低炭素低硫黄鋼を溶解し、脱酸実験と一方向凝固実験を行うとともに、熱力学モデルによるMnS析出の計算を行い、酸化物とMnS析出の関係を明らかにしている。

第3章では酸化物中に溶解した硫黄がMnS析出に寄与するという考えを明確にするために、鋼中に生成するMnシリケート酸化物の組成を変化させたときのMnS析出挙動を調査し、低融点でサルファイドキャパシティの高いMnシリケート組成でMnSの析出率が最大となることを見いだしている。

第4章では数種の脱酸元素を選び、硫黄濃度を大きく変化させた実験を行い、酸化物を核としたMnS析出機構を検討し、析出機構に及ぼす硫黄濃度と酸化物の種類の関係について述べている。

第5章では核としての酸化物そのものを微細分散させる目的で実験を行い、より均一な酸化物分布を得るためには、Ti-Zr脱酸による一次脱酸生成物と二次脱酸生成物の組み合わせが有効であることを見いだしている。

第6章では脱酸と一方向凝固実験を行い、鋼の凝固時における固/液界面と酸化物粒子との相互作用を検討し、固体Mn-Si-Zr系酸化物が均一に分散され易いことを明らかにしている。

第7章では酸化物組成制御技術について検討するため、酸化物組成を予測する熱力学モデルと実験結果を比較し、Mn-Si-Ti-Zr脱酸により微細なMnSが均一に分散した鋼が得られることを見いだしている。

第8章ではオキサイドメタラジー研究の工業的応用について述べている。

第9章は本論文の総括である。

以上要するに本論文は、鋼の凝固後のMnS析出の析出核としての酸化物の粒径や分布、組成の制御方法を明らかにし、鋼の各種材質特性を向上させる指針を与えたものであり、金属工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。