

氏名	とどろき ひでかず 轟 秀和
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成15年12月10日
学位授与の法的根拠	学位規則第4条第2項
最終学歴	平成3年3月 東北大学大学院工学研究科金属工学専攻博士課程前期課程修了
学位論文題目	ステンレス鋼の非金属介在物形態制御に関する研究
論文審査委員	主査 東北大学教授 水渡英昭 東北大学教授 日野光兀 東北大学教授 長坂徹也

## 論文内容要旨

### 第1章 序論

第1章では、本研究の背景および目的について述べている。ステンレス鋼においては、その優れた耐食性から、一部の塗装鋼板を除いては、塗装あるいはメッキなどの表面処理を施さないことが多い。そのため、表面および内部品質が特に重要視される。したがって、非金属介在物による欠陥を防止することは、最も重要な改善課題の一つである。近年のステンレス製鋼法の大半を占める AOD、VOD 法の双方において、脱炭技術は確立されてきたと言えるが、脱酸技術は未熟な部分が多かった。単に酸素濃度を低下させようとする試みでは、高浄化の意図とは逆に、最終製品に表面欠陥あるいは内部欠陥をもたらす場合があった。品質面への悪影響を防止するためには、単に酸素濃度を下げるだけではなく、非金属介在物の形態を制御し、品質に対して無害化する必要があった。そこで、ステンレス鋼における非金属介在物起因の表面および内部欠陥防止を目的として、本研究を行った。まず、欠陥の原因となる非金属介在物の種類を特定し、欠陥の発生機構を解明した。その結果をもとに、非金属介在物形態を品質および操業に対して無害化するための研究および技術開発を行った。

### 第2章 介在物欠陥と介在物の凝集大型化機構

第2章では、薄板あるいは製品の表面および内部欠陥内に存在した非金属介在物を特定し、その発生原因を明らかにした。その結果、表面および内部欠陥の内部には、数 $\mu\text{m}$ の非金属介在物の集合体が観察された。その組成は、 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ で表されるスピネルであることがわかった。

スピネル介在物の凝集大型化するサイトを明らかにするために、連続鑄造機の浸漬ノズルを回収して、ノズル内壁への付着状況を調べた。ノズル内付着物のマイクロ組織を観察した結果、付着物組成はスピネル介在物が主体であり、ノズル/付着物界面には網目状アルミナが確認された。このマイクロ組織は、Al および Si 脱酸鋼で同一であった。さらに、介在物欠陥発生率とノズル内付着物厚みの相関を調べたところ、付着物が厚いほど、介在物欠陥の発生率が高くなる傾向が確認された。本研究結果から、欠陥発生メカニズムは、以下のように考えられた。まず、溶鋼中でスピネル介在物が生成し、それが、ノズル内壁に堆積する。このようにして成長したスピネル介在物の付着物が、ある瞬間溶鋼流と共に脱落し、モールド内に流入する。この脱落物がモールド内で浮上しきれずに、凝固シェルに捕捉され、これが欠陥となって現れる。

Al 脱酸鋼あるいは Si 脱酸鋼の、スピネル介在物付着によるノズル閉塞機構のほかに、希土類元素(REM)含有鋼および Ti 含有鋼でノズル閉塞が見られた。

REM 含有鋼のノズル内付着物は地金が主体であり、内部からはクラスター状の REM 単体介在物( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、

$\text{La}_2\text{O}_3$ )が多数観察された。REM 含有鋼のノズル閉塞機構は、以下のように考えられた。まず、ノズル内壁に REM 単体からなる介在物が焼結を通して堆積していく。REM 酸化物が初晶である  $\delta$  フェライトの核生成を促進し、溶鋼の凝固を引き起こすことでノズル閉塞に至る。

Ti 含有鋼のノズル内付着物は地金が主体であり、内部からはクラスター状の TiN 介在物が多数観察された。Ti 含有鋼のノズル閉塞機構は、以下のように考えられた。まず、ノズル内壁に TiN 介在物が焼結を通して堆積する。REM 含有鋼の場合と同様、TiN が初晶である  $\delta$  フェライトの核生成を促進し、溶鋼の凝固を引き起こすことでノズル閉塞に至る。

本研究結果から、根本的かつ恒久的に欠陥を防止するためには、非金属介在物の形態制御技術の開発が必要であることが明らかとなった。すなわち、介在物起因の欠陥を防止するためには、スピネル介在物の生成を防止する必要がある。また、REM 含有鋼のノズル閉塞防止のためには、REM 単体から構成される非金属介在物を防止する必要がある。Ti 含有鋼のノズル閉塞を防止するためには、TiN 介在物を抑制する必要があることを明らかにした。

### 第3章 Si 脱酸ステンレス鋼のスピネル介在物生成機構

第 3 章では、Al を全く用いない Si 脱酸時のスピネル介在物生成機構を明らかにするために、脱酸実験を行った。種々の Al、Ca 濃度を持つ Fe-Si 合金を実験室にて溶製して、実機の Si 脱酸を模擬する実験を行った。その結果、脱酸直後は脱酸剤に含まれる元素のみによって介在物組成が決定されるが、その後、スラグ/メタル間反応の影響によりスラグ中の MgO が還元され、介在物組成が時間とともに変化することがわかった。Fe-Si 合金中に含まれる Al は、スピネル介在物の生成を促進するが、Ca は抑制することがわかった。熱力学データから計算した介在物相の安定領域は、脱酸末期の介在物組成と良く一致した。

本研究結果より、Si 脱酸時のスピネル生成機構は、以下のとおり考えられた。Fe-Si 合金中の Al が溶鋼中に溶存 Al を供給するとともに、スラグ中の MgO を還元し、溶鋼中に溶存 Mg を供給する。この溶存 Mg と Al が、脱酸初期に生成したシリケート系介在物と反応して、スピネル介在物を生成する。実機にて純度の高い Fe-Si 合金を用いて操業したところ、スピネル介在物の抑制、および、ノズル内付着の抑制の効果が確認された。

### 第4章 Al 脱酸ステンレス鋼のスピネル介在物生成機構

第 4 章では、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaF}_2$  系あるいは  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  系スラグの存在下において、Al 添加量を変化させた脱酸実験を行い、 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物、MgO 介在物および  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  系介在物の生成機構を検討した。

Al による脱酸の直後は、ほとんどの場合でアルミナ介在物がクラスターの形態で生成した。また、Al 投入と同時に、スラグ中 MgO および CaO が還元されて、溶鋼中の Mg と Ca 濃度が増加する。この傾向は、シリカを含まないスラグの場合の方が顕著であり、さらに、Al をスラグ添加後にスラグ上に投入した場合、最も顕著であった。一方、シリカを含まないスラグを添加した後に、Al を投入した実験では、初期から  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  系介在物も同時に生成した。それらは、アルミナやスピネル介在物を核として、その周囲を  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  系融体が包囲する形態であった。その後、Mg が初期に生成したアルミナと反応し、スピネルに変化した。さらに反応が進行するとマグネシアに変化した。この理由は、ステンレス溶鋼中では、Ni および Cr との相互作用の相違から、Mg の方が Ca よりも活性であるためと考えられる。

熱力学的な考察の結果、少なくとも 1ppm の Ca を溶存するステンレス溶鋼中では、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  系介在物が最も安定であることがわかった。一部の実験では、マグネシアを経て、最終的に最も安定と考えられる  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  系介在物に変化した。

これらの研究結果より、Al 脱酸時においてスピネルを防止するために、特に留意する点を検討した。す

なわち、スラグ中  $\text{SiO}_2$  濃度は極力低減すること、および、スラグとの反応を活発にし、Mg および Ca 濃度を上昇させることが肝要である。実機にこれらの対策を適用したところ、安定して MgO 介在物あるいは CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO 系介在物に制御することができた。その結果、ノズル内付着の軽減、ひいては、非金属介在物に起因する表面および内部欠陥を防止することができた。

#### 第5章 REM および Ti 含有ステンレス鋼の非金属介在物の形態制御

第 5 章では、REM 単体から構成される酸化物系介在物を防止する目的で、実験室規模の検討を行った。本研究では、REM の代表的な元素として Ce を選択した。また、実機では、REM の歩留を確保するために、Al により脱酸を行っていることから、Ce および Al を投入して脱酸実験を行った。その結果、酸素濃度の低下速度は、Al のみを投入した場合に比べて、Ce および Al の双方を投入した場合の方が遅かった。この理由は、Ce を含む介在物の密度が大きく、溶鋼との差が小さくなることから、介在物の浮上分離に要する時間が長くなったためと考えられた。

本研究で観察された介在物組成は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  系の化合物、すなわち  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeAlO}_3$ 、 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であることがわかった。Ce 濃度の増加にともなって、介在物中の  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  濃度が増加した。同じ Ce 濃度で比較すると、溶鋼中の Al 濃度が高い方が、介在物中の  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  濃度が高くなった。以上の実験室規模の検討結果より、実機にて REM 単体の介在物を抑制する手段として、REM 投入前に Al により酸素濃度を下げること、および、REM と Al 濃度のバランスが重要であることを明らかにした。その結果、REM 含有ステンレス鋼のノズル閉塞による casting 停止および casting 速度低下を防止することができた。

本章では、報告されている熱力学諸数値を用いて、計算により TiN 生成挙動を検討した。その結果、TiN の生成を促進する因子として、従来から明らかとなっていた Ti 濃度の増加、および、温度低下の他に、Si が Ti の活量係数を著しく上げるため、Si 濃度の増加によっても促進されることがわかった。実機にて、Si 濃度を従来の 0.7 から 0.5mass% に低下することで改善を試みた。その結果、ノズル内付着を安定して 2mm 以下に抑えることが可能となり、ノズル閉塞による casting 停止、casting 速度低下を防止することができた。

#### 第6章 総括

第 6 章では、本研究を総括し結論を述べるとともに、実機への応用例について述べている。第 3 章および第 4 章の研究結果を適用することにより、Al および Si 脱酸の両方で、スピネル介在物の生成が抑制され、非金属介在物性の欠陥が減少し品質が向上した。さらに、第 5 章の研究結果を適用することにより、REM 含有鋼および Ti 含有鋼のノズル閉塞が軽減した。

また、本研究で得られた結果は、新鋼種の精錬技術の指針を得るのにも寄与しており、ステンレス鋼以外の高い清浄度が要求される鋼種にも、本技術が応用されている。例えば、シャドウマスク用 Fe-36mass%Ni 合金、および、リードフレーム用 Fe-42mass%Ni 合金では、それぞれ、エッチングおよびパンチングといった精密加工を受けるため、ステンレス鋼以上の高清浄度が要求される。これらの合金に対しては、第 3 章で得られた Si 脱酸による低融点介在物への形態制御技術を応用している。

今後も、ステンレス鋼を始めとする特殊鋼に対して、高清浄化の要求はますます高まるものと予測される。本研究により確立された介在物形態の制御技術は、今後の高清浄化の要求を満足していくための基本指針となり得るものと期待される。

論文審査結果の要旨及び学力確認結果の要旨

論文提出者氏名	轟 秀 和
論 文 題 目	ステンレス鋼の非金属介在物形態制御に関する研究
論文審査及び 学力確認担当者	主査 教授 水渡 英昭 教授 日野 光 兀 教授 長坂 徹也
論文審査結果の要旨	
<p>ステンレス鋼はその優れた耐食性から表面処理を施さないため、高い表面品質が要求されることが多い。大型の非金属介在物が表面性状に悪影響を与えることは知られているが、その凝集大型化の機構については解明されていない。本論文は、連続鋳造機の浸漬ノズルの付着物に着目し、非金属介在物組成と品質欠陥との関係を明らかにしたもので、全文6章よりなる。</p> <p>第1章は緒論であり、本研究の位置付けと目的を述べている。</p> <p>第2章では、製品の表面および内部欠陥内に存在する非金属介在物を特定し、その発生原因およびノズル閉塞機構から、Al、Si 脱酸鋼ではスピネル、希土類元素含有鋼では希土類酸化物、Ti含有鋼ではTiNがノズル閉塞の原因であることを述べている。</p> <p>第3章では、Alを用いないSi脱酸時のスピネル介在物生成機構を調べる実験を行い、脱酸剤であるFe-Si合金中に含まれるAl元素がスピネル介在物生成を促進し、Ca元素はそれを抑制するという新しい知見を得ている。さらに、純度の高いFe-Si合金を用いて脱酸することにより、スピネル介在物抑制およびノズル内付着物抑制に効果があることを、実機操業において確かめている。</p> <p>第4章では、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系スラグ存在下における脱酸実験を行い、スラグ中のSiO<sub>2</sub>濃度を極力低減すること、および、MgおよびCa濃度を高めてMgO、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系介在物に制御することによって、ノズル内付着を軽減できるとの有用な知見を得ている。</p> <p>第5章では、AlとCeをステンレス溶鋼に添加する実験を行い、非金属介在物組成におよぼす希土類元素の影響を調べて、希土類元素投入前にAlを添加することによりノズル閉塞が防止できることを明らかにしている。さらに、Ti含有鋼のノズル閉塞を防止するためにSi濃度を低下させることの重要性について述べている。</p> <p>第6章は結論である。</p> <p>以上要するに本論文は、ステンレス鋼における非金属介在物起因の表面および内部欠陥防止のためには介在物形態を制御することが重要であることを指摘し、ステンレス鋼をはじめとする特殊鋼の高浄化の要求を満足するための基本的指針を与えているものであり、金属工学の発展に寄与するところが大きい。</p> <p>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。</p>	
学力確認結果の要旨	
<p>平成15年11月4日、審査委員ならびに関係教官出席のもとに、学力確認のための試問を行った結果、本人は金属工学に関する十分な学力と研究指導能力を有することを確認した。</p> <p>なお、英学術論文に対する理解力から見て、外国語に対する学力も十分であることを認めた。</p>	

## 論文審査結果の要旨

ステンレス鋼はその優れた耐食性から表面処理を施さないため、高い表面品質が要求されることが多い。大型の非金属介在物が表面性状に悪影響を与えることは知られているが、その凝集大型化の機構については解明されていない。本論文は、連続鋳造機の浸漬ノズルの付着物に着目し、非金属介在物組成と品質欠陥との関係を明らかにしたもので、全文6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の位置付けと目的を述べている。

第2章では、製品の表面および内部欠陥内に存在する非金属介在物を特定し、その発生原因およびノズル閉塞機構から、Al、Si 脱酸鋼ではスピネル、希土類元素含有鋼では希土類酸化物、Ti 含有鋼ではTiNがノズル閉塞の原因であることを述べている。

第3章では、Al を用いない Si 脱酸時のスピネル介在物生成機構を調べる実験を行い、脱酸剤であるFe-Si 合金中に含まれる Al 元素がスピネル介在物生成を促進し、Ca 元素はそれを抑制するという新しい知見を得ている。さらに、純度の高い Fe-Si 合金を用いて脱酸することにより、スピネル介在物抑制およびノズル内付着物抑制に効果があることを、実機操業において確かめている。

第4章では、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 系スラグ存在下における脱酸実験を行い、スラグ中のSiO<sub>2</sub> 濃度を極力低減すること、および、Mg および Ca 濃度を高めて MgO、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 系介在物に制御することによって、ノズル内付着を軽減できるとの有用な知見を得ている。

第5章では、Al と Ce をステンレス溶鋼に添加する実験を行い、非金属介在物組成におよぼす希土類元素の影響を調べて、希土類元素投入前に Al を添加することによりノズル閉塞が防止できることを明らかにしている。さらに、Ti 含有鋼のノズル閉塞を防止するために Si 濃度を低下させることの重要性について述べている。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、ステンレス鋼における非金属介在物起因の表面および内部欠陥防止のためには介在物形態を制御することが重要であることを指摘し、ステンレス鋼をはじめとする特殊鋼の高清浄化の要求を満足するための基本的指針を与えているものであり、金属工学の発展に寄与するところが大きい。

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。