

論文の内容の要旨

論文題目 不均質核生成による鋼中トランプエレメント Cu の無害化に関する研究

氏名 山本 研一

第1章 序論

鉄スクラップを製鋼工程にリサイクル使用することは、省エネルギー、省資源及び省 CO₂の観点から重要である。しかし、鉄スクラップ中の有害元素、不要な元素が溶鋼に混入する。Cu や錫(Sn)は、鉄におけるトランプエレメントと呼ばれ、一旦、溶鋼中に混入すると精錬で除去することが非常に困難である。これらの鋼中濃度が増加すると、鋼材の表面品質の劣化、材料特性の悪化を招く。

一方で、Cu は鋼の重要な強化元素であり、深絞り用 Cu 析出型高強度鋼板として自動車軽量化による燃費向上と衝突安全性の両立に向けて、自動車車体への適用が期待される。そして、Sn も電磁鋼板における有益なインヒビター元素として使用され、引張特性や冷間鍛造に害を与えず、Sn 合金の再結晶挙動は明確化されている。従って、Cu が Sn などとともに示す赤熱脆性、鋼材表面品質の劣化を解決し、無害化する必要がある。

既往の研究で、赤熱脆性は、高温酸化雰囲気下で Cu が γ Fe 相中の固溶限を超え鋼の表面に液体として析出、 γ Fe 粒界に侵入して発現し、Sn は脆性を助長、Ni は Cu の固溶限を拡大し、脆性を抑制するとされている。

本論文では、鋼中トランプエレメント Cu(Cu +Sn) によって引き起こされる赤熱脆性を、鋼中非金属介在物 MnS による不均質核生成で無害化する研究に取り組む。MnS 有無での液体 Cu が高温析出する現象、Sn の影響を検討する。そして、MnS と局部延性の関係、望ましい析出形態について検討を行い、MnS を用いた新表面改質プロセスメタラジーによって Cu 脆化を抑制するプロセス提案を行う。

第2章 MnS を用いた Fe-10mass%Cu 系合金における Cu の高温析出挙動

本研究では、高温酸化雰囲気下で液体 Cu が生成し熱間脆性が発現する現象を、Fe-Cu 系状態図(Fig. 1)の高温側に存在する γ Fe-液体 Cu 共存領域で模擬できると仮定して、合金系を変化させた一連の研究を行った。Fe-10mass%Cu 系合金をベースに Mn, S 添加有無の2種類の試料を用いて、共焦点走査型レーザー顕微鏡(Fig. 2)で「その場」観察実験した。また、硫化 Mn 焼成物を製作し 1473K で液体 Cu を保持して、固体 MnS-液体 Cu の濡れ角測定実験を行った。

Fig. 3 に Mn, S 添加有りのレーザー顕微鏡観察結果を示す。Fig. 3(c) (1423K×3.6ks 等温保持後)で、粒界に、液相 Cu が表面張力で膨らんで観察される。

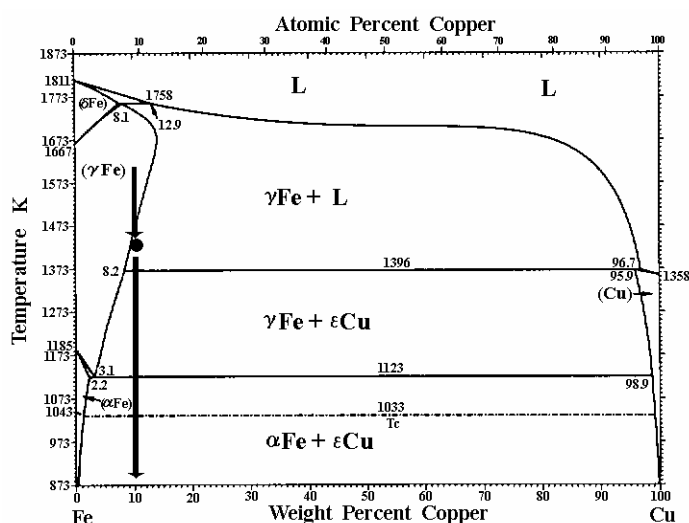


Fig. 1. Equilibrium phase diagram of Fe-Cu binary system.

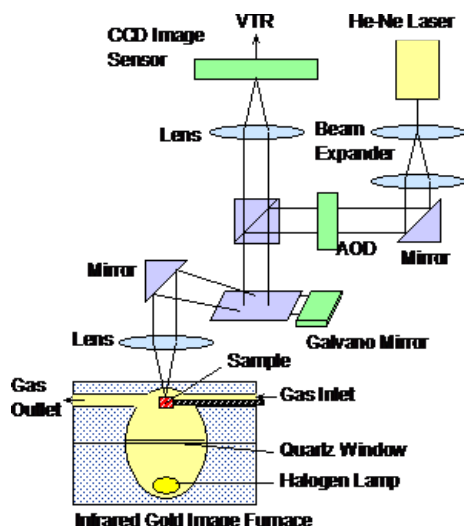


Fig. 2. Schematic drawing of a confocal scanning laser microscope (CSLM) with an infrared image furnace.

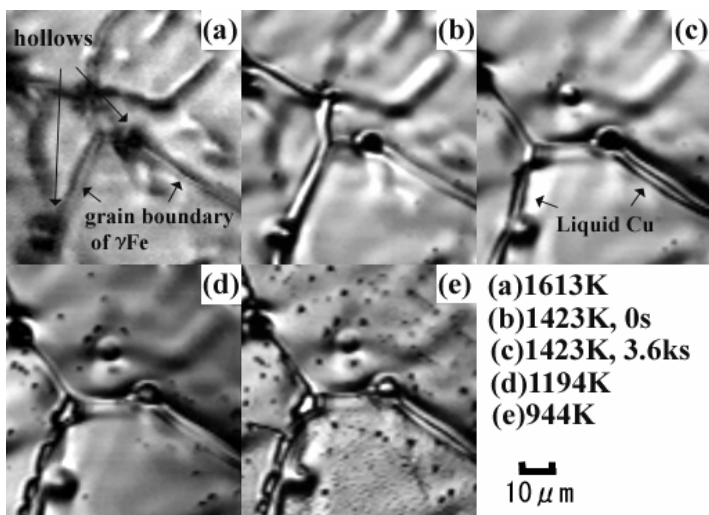


Fig. 3. Images of Cu and MnS precipitation by a confocal laser microscope.

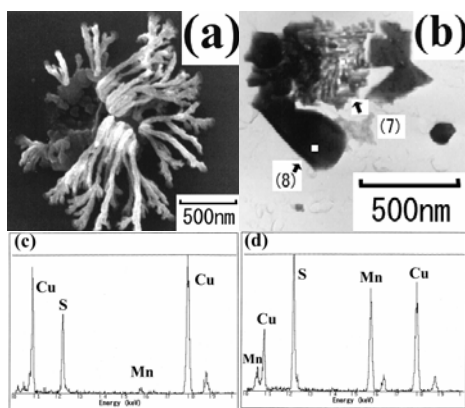


Fig. 4. SEM and FE-TEM micrographs of CuS and (Mn, Cu) S precipitates in sample with Mn and S addition.

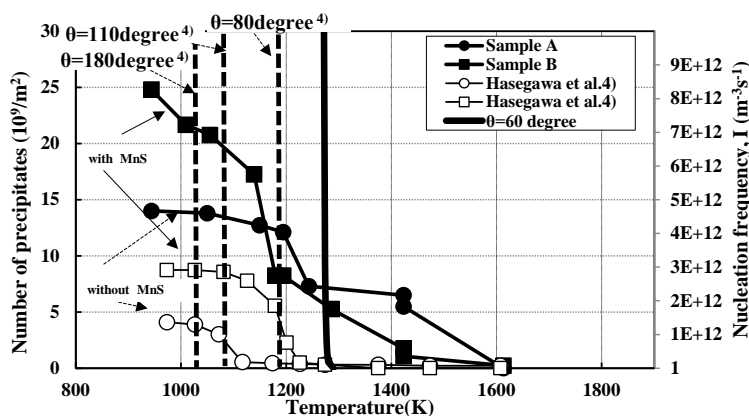


Fig. 5. Change in the number of precipitates in the images by a confocal laser microscope with the calculated heterogeneous nucleation frequency with temperature.

レーザー顕微鏡観察実験後試料を SEM, FE-TEM 観察した結果を Fig. 4 に示す。γ Fe 粒内で多数観察された析出物は、Mn, S を添加した場合に複合析出する MnS, (Mn, Cu)S, CuS であり、Fig. 5 に示すように高温側から多く析出した。また、MnS 基板上で Cu の接触角 60° を実測し、この値で不均質核生成頻度の推算を行うと結果とよく一致した。等温保持することで連続冷却よりも、Cu が約 90°C 高温側から析出することが分かった。

第3章 MnS を用いた Fe-C-Sn 鋼における CuS の高温析出挙動

Cu は通常の鋼中トランプ元素濃度とし、Sn の濃度を高めた Fe-C-Sn 鋼をベースに、Sn, Cu の高温析出挙動を検討した。0.3mass%Sn 鋼で、Mn, S 添加有りの場合、添加無しに比べ、より高温で析出物の個数密度が増加する。MnS 不均質核生成能は 0.3mass%Sn の存在下においても、小さくなるが機能することが分かった。

第4章 MnS を用いた Fe-10%Cu-0.5%Sn 系合金における Cu, Sn 高温析出挙動

Fe-10mass%Cu 系合金をベースに 0.5mass%Sn, Mn, S を添加した試料を用いて、MnS による影響を検討した。計算熱力学で得られた Fe-0.5mass%Sn-Cu 擬 2 元系状態図で、Cu と Sn が共存することで液相領域が拡大し、Cu の熱間脆性がより悪化することを確認した。また、Mn, S 添加有りの場合、無しに比べて、より高温で析出物の個数密度が増加することが分かった。第 2 章の Fe-Cu 2 元系での高温析出挙動よりも遅れ、低温側に移行する。MnS による Cu の不均質核生成は、0.5mass%Sn の存在下で小さくなるが、機能することが分かった。

第5章 非金属介在物 MnS の制御による局部延性の向上

鋼中非金属介在物 MnS を用いて Cu を無害化する機能を利用していくために、MnS そのものが材質特性に、どう影響するかを明らかにすることが重要である。とくに自動車車体に適用される高強度鋼板で重要な穴抜け性（局部延性）への影響を検討した。

鋼中[S]濃度が 60ppm を超えると、アスペクト比が 10 を超える伸長した MnS が観察され、その伸長した長さは 20 μm 程度と大きなものとなる。このような伸長した MnS がいない場合、引張試験片の破断部近傍のボイドの生成量が小さく、絞り値(局部延性)に与える影響は小さいのに対し、伸長した MnS が多数ある場合、ボイドの生成量が大きく、絞り値に与える影響が大きいことが分かった。4 μm 以下の小さな Al_2O_3 の、絞り値への悪影響度合いよりも、5 μm を超える伸長した MnS の悪影響度が大きいことが分かった(Fig. 6)。このことから、MnS を不均質核生成核として利用する場合、5 μm を超えない微細な析出物とする必要があることが分かった。

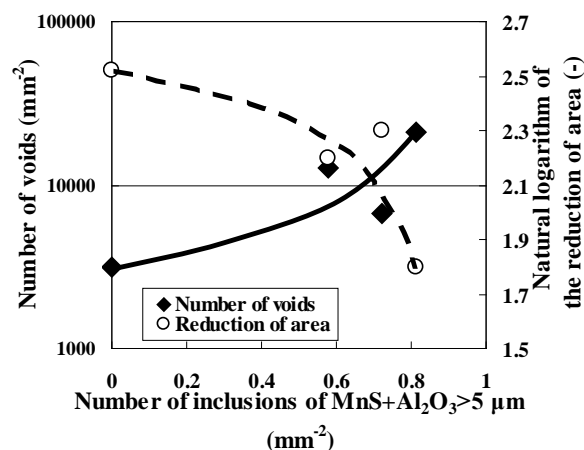


Fig. 6. Changes in both the number of voids and the reduction of area due to the number of inclusions of MnS inclusions with Al_2O_3 larger than 5 μm observed in the specimen around the fracture in the necking part.

第6章 MnS を用いた不均質核生成と表層 Ni 添加による鋼中トランプ元素 Cu の無害化

鋼中非金属介在物 MnS の不均質核生成を用いて Cu 無害化を図る熱間脆性抑制プロセスメタラジーについて検討した。鋳片表層部にのみ Ni を添加して改質する実験を行い(Fig. 7)、得られた鋳片を熱間圧延して熱間脆性について検討した。その結果、DC プラズマアークに交流磁場を付与して効率的に大面積を連続的に溶融することを可能

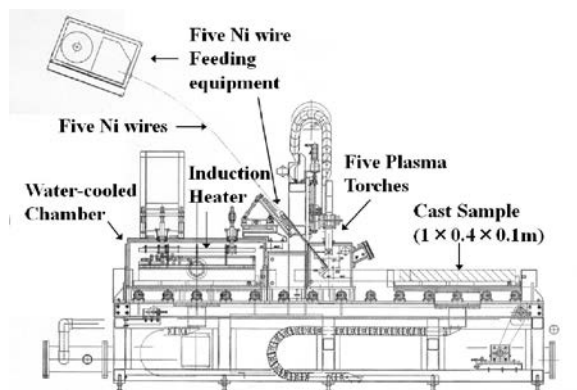


Fig. 7. Schematic illustration of experimental apparatus called Parallel-set Plasma Simulator (PS) equipped with Ni wire feeders.

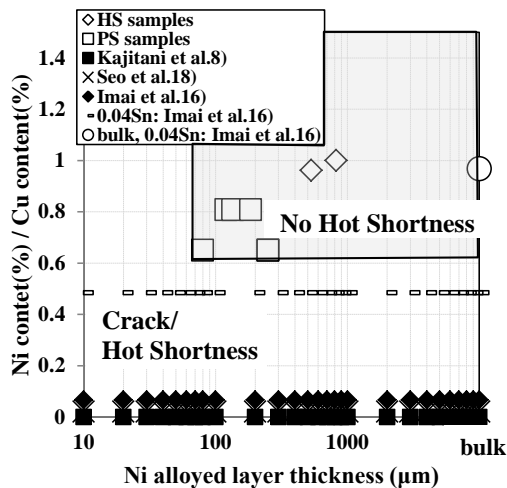


Fig. 8. Influence of both the ratio of Ni content to Cu content and Ni alloyed layer thickness on hot shortness.

とした熱源を用いて鋼鑄片の表層にのみ Ni 添加することで、熱間圧延時の熱間脆性を抑制出来ることが分かった。熱延後、1.0%Cu 含有鋼の表層に 0.65%Ni 含有処理層厚みがわずかに 80 μm あることで、熱間脆性を抑制した(Fig. 8)。そのわずかの厚みの処理層における非金属介在物 MnS は、より高温域で Cu を不均質核生成させ、熱間脆性の抑制に繋がっていると考えられた(Fig. 9, 10)。Ni による Cu 固溶限拡大抑制技術と並行して行えることが分かった。

すなわち、鑄片表層のみへの Ni 添加と MnS による脆化抑制で、Ni 使用量削減の可能性を見出した。

第7章 総括

本論文では、鋼中トランプエレメント Cu(Cu+Sn)によって引き起こされる赤熱脆性を抑制するために、MnS を利用した不均質核生成による Cu の無害化に関する研究に取り組んだ。鋼中非金属介在物である MnS 析出物を用いて不均質核生成によって、液体 Cu が高温析出する現象、液体 Cu の核生成挙動、ならびに Sn の影響を詳細に検討し、そのメカニズムを明らかにするとともに、この機能を利用していくために、MnS そのものが材質特性に、どう影響するかを明らかにした。とくに自動車車体に適用される高強度鋼板で重要な穴抜け性(局部延性)への影響を検討した。以上のメカニズムに基づいて、鋼非金属介在物 MnS の不均質核生成を用いて Cu 無害化を図る熱間脆性抑制プロセスメタラジーについて検討した結果、鑄片表層への Ni 添加熱間脆性抑制技術と並行させ、MnS による脆化抑制で、Ni 使用量を削減することに繋がる可能性があることを見出した。

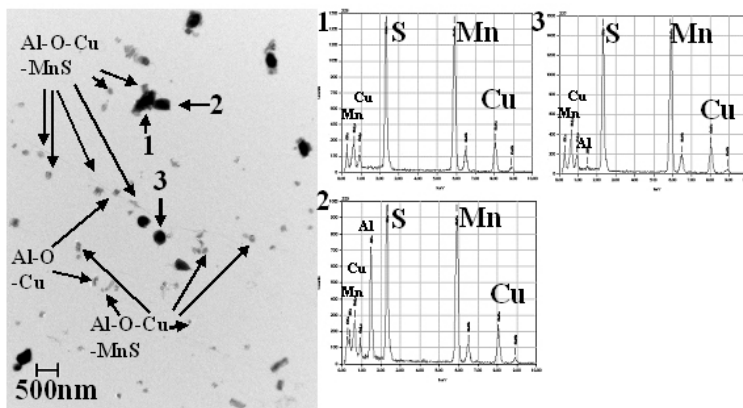


Fig. 9. The TEM micrographs of precipitates in the surface-treated hot-rolled sheets containing 1%Cu-0.65%Ni with EDS analysis.

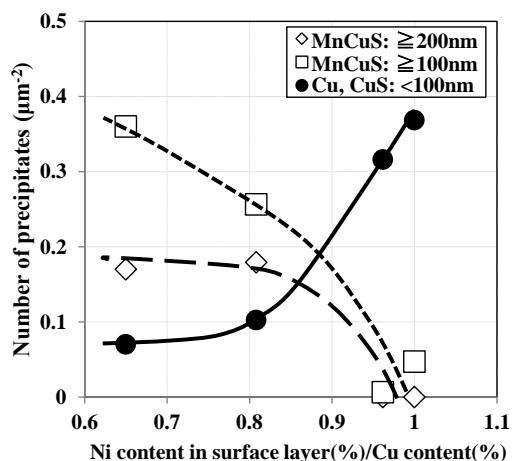


Fig. 10. Change in the numbers of complex precipitates composed of (Mn, Cu) S, Cu and CuS due to the ratio of Ni content in surface layer to Cu content.