

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	鋼の赤熱脆性における銅濃化液相の浸潤抑制法に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	浦田健太郎
Author(English)	Kentarou Urata
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10762号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小林 能直,須佐 匡裕,熊井 真次,林 幸,上田 光敏
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10762号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	浦田 健太郎		
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名	
	主査	小林 能直	教授	上田 光敏	准教授	
	審査員	須佐 匡裕	教授			
		熊井 真次	教授			
林 幸		准教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「鋼の赤熱脆性における銅濃化液相の浸潤抑制法に関する研究」と題し、7章から構成されている。

第1章「緒論」では、現在の鉄鋼製造産業における鉄源としてのスクラップ鉄利用の必要性について概観し、スクラップ鉄中の不純物銅が引き起こすプロセス阻害要因である鋼の表面赤熱脆性について述べ、この抑制がスクラップ鉄利用促進に効果的であると述べている。そのためには、表面赤熱脆性の発生機構において鉄の優先酸化により生じる銅濃化液相の結晶粒界への浸潤を抑制することが重要であることを指摘し、「固体鉄中の銅硫化物の析出現象」、「熔融酸化物中への銅濃化液相の分散化現象」、そして「マグネタイト相中での銅固溶現象」を適用することにより、銅と同様にトランプエレメントでありかつ高価なニッケルなどの添加に頼ることなく、効果的に銅脆化を抑制できる可能性を示唆している。その上で、これらの現象の機構解明や、適用可能条件を明らかにすることが必要であることを指摘し、本論文の目的と意義を述べている。

第2章「固体鉄中の銅硫化物の析出機構」では、100ppm以下の低い銅および硫黄濃度でも銅硫化物が析出する現象に着目し、その析出機構を明らかにするために、1073~1573 Kにて固体鉄とFe-Cu-S溶体を平衡させて固体鉄中の銅と硫黄の溶解度を調べる実験と、1873 Kにて溶解した銅・硫黄含有鉄を急冷凝固させた組織および凝固後1273 Kにて3 h保持して均質化処理した組織を観察する実験を行っている。平衡溶解度積は $\log([\text{mass}\% \text{Cu}]^2[\text{mass}\% \text{S}])$ の値として約-2~0の大きさであり、既報の銅硫化物析出時の濃度積より2桁ほど大きいこと、また急冷凝固組織にのみ微細な銅硫化物が観察され、均質化処理組織には観察されなかったことから、凝固時の成分のマイクロ偏析が銅硫化物析出の要因となったことを見出している。

第3章「固体鉄中の銅硫化物の成長機構」では、析出した銅硫化物の成長挙動を明らかにするため、銅硫化物が析出した0.1mass%Cu-0.01mass%S-0.1mass%C鋼を1273~1573 Kにて所定の時間保持し、銅硫化物の粒径を観察する実験を行っている。粒径の3乗成長量が保持時間に比例することを見出したことにより、初期に銅硫化物は十分析出し、その後粒同士の作用による粒成長・消失を伴うオストワルド成長が起きたことを仮定し、成長速度定数として $2.5 \times 10^2 \sim 2.8 \times 10^4 \text{ nm}^3 \text{ Ks}^{-1}$ を得ている。この温度依存性により本成長の活性化エネルギーを272 kJmol<sup>-1</sup>と評価し、この値が鉄中銅の拡散の活性化エネルギーと近いことから、本成長過程は銅の拡散律速であることを推測している。

第4章「銅濃化液相の分散化」では、ホウ素添加による銅濃化液相浸潤抑制現象の機構を解明するため、熔融銅と熔融B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を黒鉛坩堝中CO雰囲気下で1373 Kにて保持した後の銅中ホウ素濃度から求めた銅中ホウ素の活量係数、既知の固体鉄中ホウ素の活量係数および酸化鉄とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成自由エネルギーから、ホウ素の存在形態が酸化状態であることを推測している。この存在形態を踏まえ、FeO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融体と鉄飽和熔融銅を1423 Kで共存させる実験を行い、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度の増大に伴い酸化物融体への溶銅の取り込み量が増大することを見出し、この効果によるホウ素添加における銅脆化抑制機構を提案している。

第5章「マグネタイト相中での酸化銅の固溶」では、マグネタイト相に酸化銅が固溶する条

件を明らかにするために、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  飽和の  $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$  系固溶体試料を作製し、化学平衡法を用いて固溶体組成に対する銀中の銅濃度を測定する実験を行っている。この結果をそれぞれの複合酸化物が生成する反応の標準 Gibbs エネルギー変化と Gibbs-Duhem の関係式に適用することで、 $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$  系固溶体中の  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  の活量係数と酸素分圧の関係を明らかにし、 $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$  固溶体中の  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  の活量係数が 1 より小さいことから、酸化銅がマグネタイト相中に固溶しやすいことを明らかにするとともに、低温ほどまた高酸素分圧であるほど、銅の固溶量が増加することを熱力学的に示している。

第 6 章「抑制手法複合活用時の銅の形態変化とプロセス提案」では、前章までの銅濃化液相の浸潤抑制法について、その脆性抑制効果またはその条件を考察している。「銅硫化物の析出現象」については銅硫化物の析出現象による固体鉄中の銅濃度変化、「銅硫化物の成長現象」については微細な銅硫化物の粒径保持のための温度条件、「銅濃化液相の分散化現象」についてはホウ素の添加量、そして「マグネタイト相中の酸化銅の固溶現象」については銅の固溶量についてそれぞれ見積りを行い、必要なプロセスパラメーターを確認している。また、これらの銅濃化液相の浸潤抑制法を一貫した製鋼プロセスにおいて複合的に活用することで、0.3mass%の銅を含む鋼においても表面赤熱脆化を抑制できることを推測し、その際に最も適当な鋼種としてボロン鋼の線材を提案している。

第 7 章「結論」では、本論文で得られた結果を総括している。

以上を要するに、本論文は、銅による鋼の赤熱脆性の原因となる銅濃化液相の粒界への浸潤の抑制に着目し、「固体鉄中の銅硫化物の析出現象」、「熔融酸化物中への銅濃化液相の分散化現象」、「マグネタイト相中での銅固溶現象」の各現象の機構解明や、適用可能条件を明らかにしたものであり、これらを複合的に活用することにより、効果的な銅脆化抑制プロセスを提案したものであって、工学上および工業上貢献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、十分な価値があるものと認められる。