

## 審査の結果の要旨

氏名 太田光彦

本論文は7章よりなり、Ti系複合脱酸による鋼中介在物について、無害化と有効利用の観点から、最適脱酸条件を模索するための熱力学的知見が示されている。

第1章では、序論として、研究の背景と目的が述べられている。鋼中の介在物による製品やプロセスへの悪影響を低減するための取り組みや介在物を積極的に利用して鋼の品質を向上させるプロセスの開発、そして、介在物の無害化と積極的利用という二つの観点からのTi系複合脱酸プロセスの有効性が示され、プロセス最適化のために必要となる研究の方向づけが述べられている。

第2章では、第3章以降で調査される酸化物中の硫黄の熱力学的性質の測定に必要な銅中硫黄の熱力学的性質が調査されている。介在物を鋼の変態核となりやすいMnSの析出核として積極的に利用するためには、介在物中にSを多く吸収することが望ましい。このために、硫黄の吸収能サルファイドキャパシティ  $C_S^2$  が高い介在物を模索する必要がある。この値の測定にレファレンスメタルとして銅を用いるのが本研究では最も適していたため、実験後の解析に必要な銅中への硫黄の溶解反応の平衡定数を次のように求めている。1673Kから1873Kの範囲でCaO-CaSと溶銅を平衡させ、酸素分圧を変化させることにより硫黄分圧を制御し、銅中の硫黄濃度から測定することに成功しており、平衡定数の温度依存性として  $\log K = -7,850(\pm 880)/T + 2.223(\pm 0.497)$  (1673K~1873K) という関係を得ている。

第3章では、溶鋼中シリコンとチタンの相互作用の調査を行っている。シリコン-チタン複合脱酸における酸化物系介在物制御のために必要な、溶鋼中合金元素間の相互作用パラメータを溶鉄と銀の平衡測定から、得られた分配比をもとに1873Kで求め、1873Kにおける溶鉄中シリコンとチタンの相互作用母係数として  $\epsilon_{Si}^{Ti} = 166$  を、溶鉄中シリコンとチタンの相互作用助係数として  $e_{Si}^{Ti} = 0.84$ ,  $e_{Ti}^{Si} = 1.43$  を得ている。この値を用いて、第5章で得られた介在物の活量から同介在物と溶鋼組成の平衡計算を行っている。

第4章では、MnSを鋼の組織制御に用いる場合、最適条件の検討に必要な、MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系酸化物の相平衡、各成分の活量、サルファイドキャパシティを測定している。相平衡測定では、1673K及び1873Kにおいて、飽和させる酸化物のパレットと溶融酸化物を平

衡させ、液相線組成を測定することにより行っており、1673K において  $(\text{mass}\% \text{MnO})=35$ ,  $(\text{mass}\% \text{Al}_2\text{O}_3) \leq 50$  に液相領域が存在すること、1873K では液相領域が大きく拡大することを明らかにした。また、酸化物中 MnO の活量を、酸素分圧を制御した条件下で酸化物と銅もしくは銀との平衡させたマンガンの分配比から求めている。得られた MnO の等活量線図を用いて Schuhmann の接線交差法により  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の等活量線を算出し、1873K における液相領域内の任意組成における 3 成分の活量を明らかにしている。サルファイドキャパシティの測定結果から、MnS との親和力が  $\text{MnO} \gg \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2$  であることを示している。

第 5 章では、 $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  系介在物が共存する場合、さらなる強脱酸で生成すると考えられる  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_x$  系酸化物の相平衡、各成分の活量を測定した。相平衡測定の結果、高酸素分圧下で生成する  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  系酸化物と比較すると低  $\text{SiO}_2$  濃度で液相領域が狭くなっており、液相を生成させるための組成制御がより重要となる。酸化物中  $\text{SiO}_2$  の活量をまず Fe-Si-C 合金との平衡により測定しているが、合金中アルミニウム濃度が非常に低く、 $\text{AlO}_{1.5}$  の活量を測定することが出来ないため、クヌードセンサー質量分析装置を用いた蒸気圧測定により、 $\text{AlO}_{1.5}$  と  $\text{SiO}_2$  の活量を測定している。この結果、二つの手法により測定された  $\text{SiO}_2$  の活量は比較的良く一致した。また、一部の実験では、酸化物と平衡する Si-Al-Ti 合金の組成を測定し、この結果から Toop の手法を用いて合金中各成分の活量を算出し、ここで得られた合金中チタンの活量を用いて、 $\text{TiO}_{1.5}$  及び  $\text{TiO}_2$  の活量を算出した。

第 6 章では、ここまで得られた知見を基に、介在物の最適組成の見積もりと、介在物と平衡する溶鋼組成の算出を行っている。 $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  系酸化物に関しては、MnS 析出サイトとして有効な組成は、低融点でかつサルファイドキャパシティの高い  $(\text{mass}\% \text{MnO}) : (\text{mass}\% \text{Al}_2\text{O}_3) : (\text{mass}\% \text{TiO}_2) = 39:24:37$  付近であるとし、この酸化物と平衡する溶鋼組成を、 $[\text{mass}\% \text{O}] = 50 \text{ mass ppm}$  の場合に、 $[\text{mass}\% \text{Mn}] = 4.02$ 、 $[\text{mass}\% \text{Ti}] = 0.0154$ 、 $[\text{mass ppm Al}] = 2.61$  と得ている。一方、介在物の無害化と鋼の組織制御への利用の観点から、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_x$  系酸化物では  $\text{TiO}_x$  飽和組成近傍の液相が有効であるとし、この組成に近い  $(\text{mass}\% \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{mass}\% \text{TiO}_x) = 0.43$  の酸化物と平衡する溶鋼組成を  $[\text{mass}\% \text{O}] = 30 \text{ mass ppm}$  とし、 $(\text{mass}\% \text{SiO}_2) = 80$  付近の組成においては、液相の介在物を生成させるために溶鋼中チタン濃度を数 mass ppm の低いレベルに制御する必要があることが示されている。

第 7 章では本論文の総括を行い、鋼の Ti 系複合脱酸のための最適条件を提言している。

なお、Appendix として、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3$  系酸化物の 1573K における相平衡測定を行い、第 4 章での  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  系に関する考察において比較データに用いている。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。