

超高清浄鋼の溶製技術

加藤 恵之*

Steelmaking Technology of Extremely Purified Steel

Yoshiyuki Kato

Synopsis : It is essential for the improvement of cleanliness to reduce total oxygen content in steel. On top of it, the removal of large nonmetallic inclusions resulted in substantially prolonged fatigue life of bearing steels in Sanyo Special Steel Co., Ltd. This procedure, called SNRP (Sanyo New Refining Process), made it possible to manufacture extremely clean steels without oxide inclusions (B-and D-type in ASTM E45) larger than 10 μ m through typical quality steel production process, namely EF-LF-RH-CC. The bearing life was extended at least five times longer.

The combination of electromagnetic stirring and soft reduction technology achieved the reduction of tough-to-solve center segregation in strand cast bearing steels and enabled their application for bearing balls.

High-cleanliness steels for new generation have come into the scope of mass-production.

Key words : high carbon chromium bearing steel; SUJ2; high cleanliness steel; nonmetallic inclusion; EBT; eccentric bottom tapping; tundish; oxygen content; bearing life; statistics of extreme values.

1. 緒言

近年、自動車の低燃費化や軽量化を可能にするために各種機械部品の高強度化への要求が高まってきている。一方円高環境から低グレード化などの動きが活発化している。

しかし本質的に各種機械部品の性能が高度化し、使用条件が過酷になっているため部品の長寿命化や素材品質の高信頼度化が一層不可欠の条件となってきた。

鋼の清浄化のため、中でも酸化物系介在物を減少させる

ために特殊鋼の製造には電気炉(EF)―取鍋精錬炉(LF)―環流脱ガス(RH)―連続铸造(CC)が代表的工程として採用されており、安定した生産性と高品質の確保を操業上の共通課題としている。最近では鋼の清浄度を改善するために非金属介在物の生成機構(脱酸,凝集,浮上分離)の解明,溶鋼中のガスの挙動,非金属介在物の流動および脱酸平衡と組成などの制御について,各研究機関において専門的な研究が行われているのをはじめ,連続铸造工程をもつ各企業の実操業における改善研究事例も多く報告されている¹⁾。

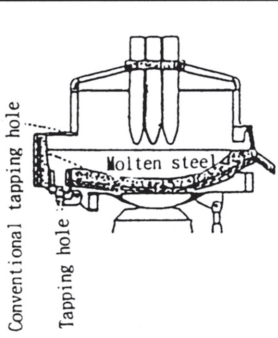
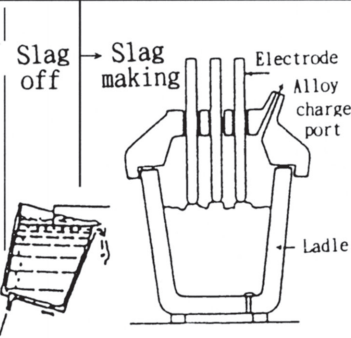
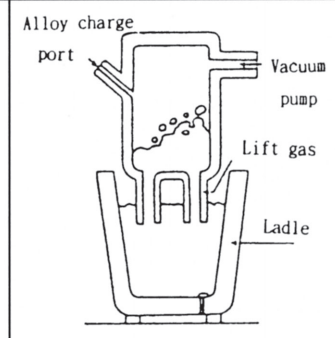
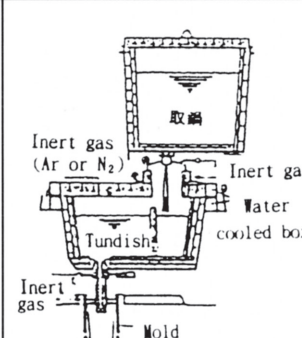
E F		L F		R H		C C	
							
<ul style="list-style-type: none"> • Oxygen in steel • Slag • Ladle refractory • Ladle contamination 		<ul style="list-style-type: none"> • Slag • Slag-metal reaction • Ladle refractory • Air oxidation 		<ul style="list-style-type: none"> • Mixed-in slag at starting up • Metal adhered to vacuum vessel • Refractories • Air leakage 		<ul style="list-style-type: none"> • Flow-out ladle slag • Mould powder • Air oxidation • Refractories • Clogging of immersion nozzle 	

Fig.1 Origin of nonmetallic inclusion in steelmaking processes.

* 技術研究所プロセス研究室

当社は従来から「鋼の清浄度の改善は全酸素量の低減」という介在物の総量規制の考え方²⁾³⁾を進めてきた。これにより、軸受鋼の全酸素量は5 ppm台に到達しており、非脱ガス時の20ppm台と比較すると、軸受の転動疲労寿命は30倍以上となっている。最近ではさらに介在物の大きさに注目し、その形態、組成の原因系を明らかにして、大型の非金属介在物を除去することにより、介在物の大きさ（酸化物系の単体）を10 μ m以下とする新しい製鋼法（SNRP法=SANYO NEW REFINING PROCESS）を開発した。この製鋼法による鋼の品質はVAR鋼の品質に匹敵し、前述の5 ppm台の軸受鋼の5倍以上の転動疲労寿命が得られるようになった。

また、さらに電磁攪拌と凝固末期圧下の組合せ技術により、今までその軽減が困難とされてきた連続鑄造材の中心偏析（C偏析）が大幅に改善され転動体（ボール）への適用が可能となった。連続鑄造法による超高清浄軸受鋼は量産体制に入っている。

2. 製造プロセスとその特徴

当社の製造プロセスと介在物の起源をFig. 1に示す。Table 1にEF, LFおよびRHに関する諸元を示す。

Table 1 Main Specification.

EF	Shell diameter	7.0m
	Transformer capacity	70MVA
	Charge weight	164t
	Av. tap to tap time	75min
	•Bottom stirring •Scrap preheating •E. B. T. •Jet burner •C-powder injection	
LF	Transformer capacity	12MVA
	Operation time	50min
	Stirring method	double porous
	•Slag dragger	
RH	Type of vacuum pump	Steam ejector
	Capacity of vacuum pump	400kg/h at 0.5torr
	Operation time	20~60min

2・1 EF

電気炉では鉄屑の溶解および脱炭・脱燐等の酸化精錬までを行う。炉底部より不活性ガス吹込みを行うことにより溶鋼を攪拌し、冶金反応を促進させている。

また偏心炉底出鋼方式（EBT=Eccentric Bottom Tapping）を

採用し、出鋼時溶鋼とスラグの懸濁を防止するとともにLFにおける初期スラグのTotal Feを減少し精錬負荷を軽減させている。

2・2 LF

LFでは、電気炉からもち込まれる酸化性スラグを完全に還元性スラグに置き換え、スラガー溶鋼反応を十分に行わせることによって鋼中酸素を低減する。

取鍋耐火物には側壁及び敷についてハイアルミナ質、スラグライン及び側壁の一部についてマグネシア-Cレンガを使用している。

ポーラスプラグからのガス吹込み攪拌（強攪拌・ダブルポーラスプラグ方式）により介在物の凝集とスラグへの吸収を促進させている。

Table 2および3にLFにおける耐火物およびスラグの組成を示す。

Table 2 Chemical composition of ladle bricks. (mass%)

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	C
Slag line	77.6	----	---	0.4	15.0
Sidewall & bottom	----	83.0	11.6	1.1	----

Table 3 Chemical composition of LF slag. (mass%)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	T. Fe	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaF ₂	S
55.7	6.4	22.4	<0.1	2.5	<0.2	<0.1	<0.01	7.8	1.1

2・3 RH

RHで脱ガス槽内へのスラグの侵入を防止し、真空度を高めることにより脱ガス末期の〔O〕量を5~10ppmまで低減させる。

2・4 CC

最近では、CC工程において積極的に介在物の除去・低減を図る技術の報告が多い。しかし当社プロセスでは、CCに供給される溶鋼は上述のように極限まで低酸素化されており、この状態ではタンディッシュ内の介在物の除去よりも、汚染防止が優先する。酸化物系介在物析出によるノズル閉塞はほとんどなく、30~60ヒートの多連鑄が行われている。Table 4にCCの諸元と、Table 5にタンディッシュの耐火物の組成をそれぞれ示す。

Table 4 Major particulars of CC.

CC	Type of machine	Vertical bloom caster
	Number of strands	3
	Bloom size	380×490mm ²
	Max. withdrawal speed	0.65m/min
	Electromagnetic stirrer	M-EMS, F-EMS
	Soft reduction	8 pairs (convex roll)

Table 5 Composition of refractories in tundish. (mass%)

	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiC	C	ZrO ₂
Dan	--	30	65	--	1	--	--	--
Board	78	5	10	3	1	--	--	--
Sliding plate	--	5	95	--	--	--	--	--
Immersion nozzle	--	11	47	--	--	9	28	2

2・4・1 タンデイツシュ内の汚染防止

①溶鋼の空気酸化防止

作業環境的にはロングノズル方式が有利であるが接続部のシールの問題（エアー吸引）からシールボックス方式とした。タンデイツシュ内の酸素濃度は0.1%以下に保持されている。

②スラグによる汚染防止

取鍋～タンデイツシュ間では注入末期における取鍋内のトップスラグの侵入は超高清浄鋼の製造にとって致命的な問題である。その対策として取鍋内の残鋼量を管理することによりタンデイツシュへの流出を防止している。

③タンデイツシュ～モールド間の汚染防止

タンデイツシュと浸漬ノズルの間の接続部のシール強化を図っている。

④タンデイツシュ内での介在物の浮上分離

大容量の堰付タンデイツシュを採用し、タンデイツシュ内の溶鋼ヘッドを十分確保している。

2・4・2 鑄型内の汚染防止（パウダー巻き込み防止）

鑄型内におけるパウダーの巻き込みはメニスカス近傍で発生しやすい。浸漬ノズルの吐出口の位置、すなわち浸漬深さを一定に保ち鑄型内の溶鋼の流れを安定化させている。ノズル閉塞防止により安定した鑄造をおこない湯面変動を防止するとともに、鑄型内の電磁攪拌（M-EMS）を行っている。

2・5 大型介在物検査

ブルーム→丸鋼片の工程で探触子回転型（斜角、垂直）の超音波探傷方式により鋼片の全長全断面の中間検査を実施している。また製品についても同様の超音波探傷方式により全長全断面検査を実施する。

3. 超高清浄鋼への取り組み

軸受鋼の転動疲労寿命に対して定性的な評価として大型の酸化物系介在物が有害である。大型の非金属介在物はその組成から $MgO \cdot Al_2O_3 + CaO \cdot nAl_2O_3$ に代表されるものが多く調査の結果からスラグ系の介在物の巻き込みであることが知られている。鋼中の介在物の総数、分布および形態について調査を行い大型の非金属介在物を減少する方法を検討した。

3・1 軸受鋼の介在物組成

光学的検鏡とEPMA分析により調査した酸化物系介在物の組成はその中心部と外周部とで組成が異なるものが多い（Fig.2）。

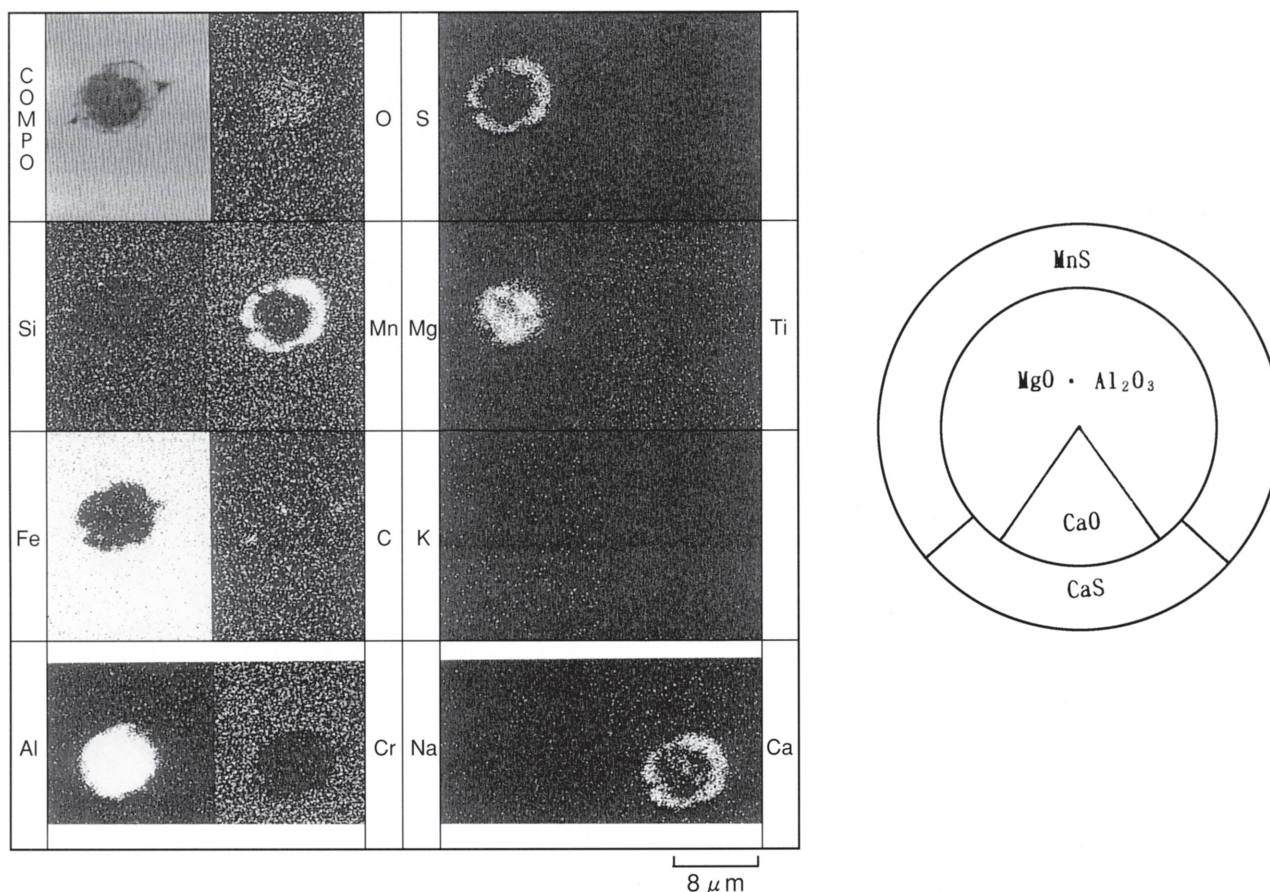


Fig.2 EPMA image and schematic drawing of D-type oxide inclusion (SUJ2).

中心 (内部) ; $MgO \cdot Al_2O_3 + CaO \cdot nAl_2O_3$

外周 ; $(Ca, Mn) S$

軸受鋼の場合、粒状の氧化物系介在物は大半が上記組成であり、中心部は $MgO \cdot Al_2O_3$ と $CaO \cdot nAl_2O_3$ が共存した形で、外周は $(Mn, Ca) S$ で包まれている。この介在物の形態はわずかの有効 $[Ca]$ により MnS 及びアルミナクラスターが減少して CaS とカルシウムアルミネートに置換わるものと似ている⁴⁾⁵⁾。 $CaO-Al_2O_3$ 系の状態図 (Fig. 3) からみると、 CaO の存在でアルミネートの融点が下がり製鋼温度範囲で低融点となる介在物を生成する⁴⁾。

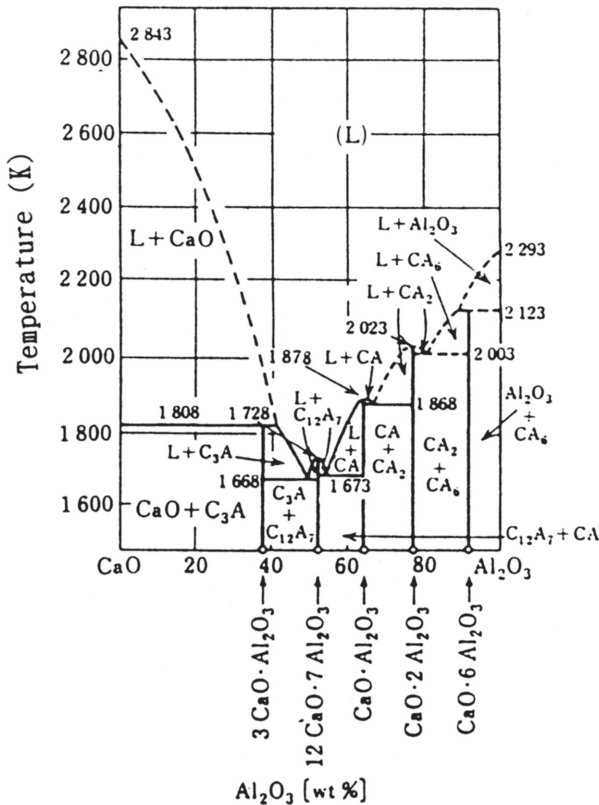


Fig.3 Phase diagram of CaO-Al₂O₃ system.

3・2 介在物中のCaO起源

CaOおよびMgOの起源が問題となるがここでは大型介在物の生成に大きく影響するCaOについて検討を行った。CaOの起源は主にLF精錬途中の攪拌によって巻き込まれたスラグと、RH真空脱ガスの初期に槽内に侵入したスラグが考えられる。そこでCaO追跡のためトレーサーとしてBaCO₃、SrCO₃を取鍋内のスラグ中に投入し調査を行った。Fig. 4に示すようにLF処理中、RH処理中に巻き込まれたトレーサーはタンディッシュ内で存在することが確認された。最終ピレットでは大半が浮上分離する。

3・3 介在物の粒径、組成の経時変化

Fig. 5に軸受鋼の通常操業材とSNRP材の介在物粒径分布および鋼中酸素の推移を示す。出鋼直後は介在物が多い。LF処理初期は攪拌により介在物は順次減少するが、一方これと平行して脱硫のための造滓によりカルシウム・アルミネート系の介在物が増加する。LF処理中～末期に介在

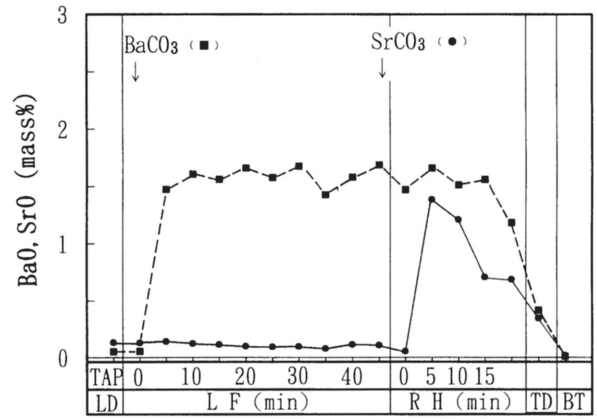


Fig.4 BaO and SrO content of inclusions in the heat added BaCO₃ and SrCO₃ to the ladle slag.

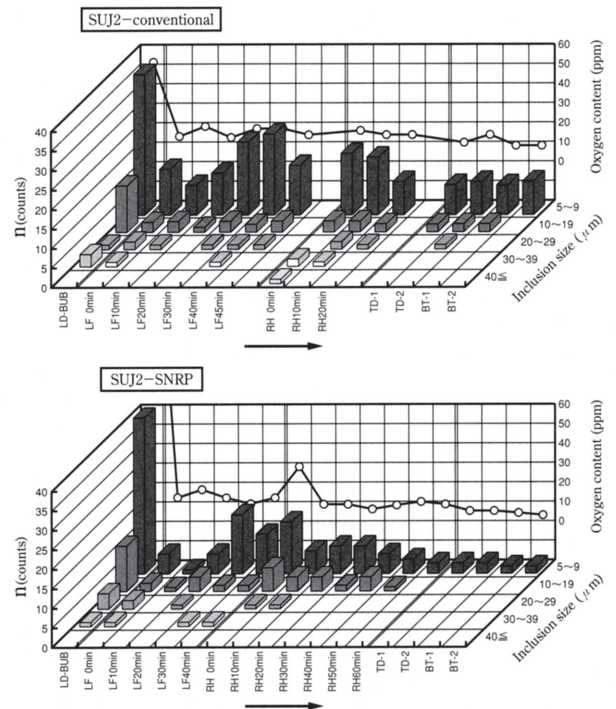


Fig.5 Change of oxygen content and inclusion size during refining period. (Specimen=80mm²)

物の個数が増加している。これは取鍋耐火物の溶損 (MgO) によるものとスラグの巻き込みによるものと考えられる。またRH処理中は脱ガス時間の経過とともに介在物の数量、粒径が減少し、この傾向はトータル酸素量と同じ減少傾向を示す。

15 μmをこえる大型の介在物はCaOの含有量の多い組成になっている。また10 μm以下ものはAl₂O₃またはMgO · Al₂O₃ (スピネル) が大半であった。

3・3・1 大型介在物の低減策

大型介在物 (とくに20 μmをこえるもの) の改善策として、その組成からスラグの巻き込みを防止することに注目しつぎの対応策をとった。

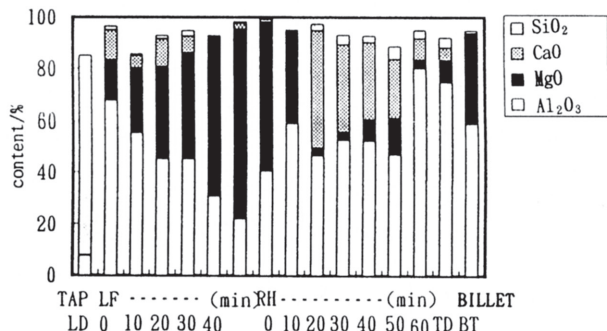
- LF強攪拌；凝集促進，スラグへの吸収
- RH真空脱ガス槽内へのスラグ巻き込み防止
- RH真空脱ガスの長時間処理；処理40分以上

3・3・2 SNRP鋼の介在物組成の特徴

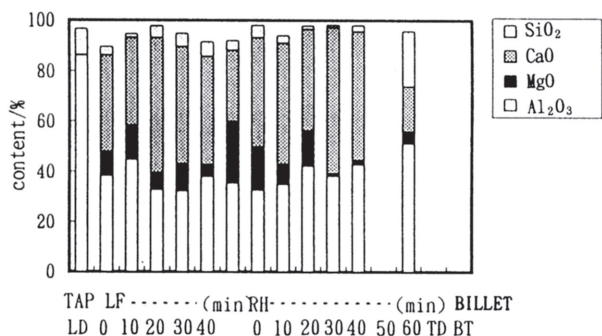
Fig. 6 に高純度操業軸受鋼 (SNRP鋼) の介在物粒徑別組成の推移を示す。最終ピレットではCaO・nAl₂O₃はほとんど認められず、凝集しにくい10 μm以下のMgO・Al₂O₃ (スピネル) が大半である。スラグ系の介在物は粒徑が大きく、長時間の脱ガス処理でかなりの部分が除去されることがわかる。

MgO系の介在物は耐火物、補修材に含まれるMgOがC、Alと反応し一旦Mgとして溶鋼中に溶解し、さらに懸濁するAl₂O₃と反応してMgO・Al₂O₃として生成すると考えられるが、MgO侵入防止は今後の検討課題である。

① Inclusion size: d ≤ 10 μm



② Inclusion size: 10 < d ≤ 20 μm



③ Inclusion size: d > 20 μm

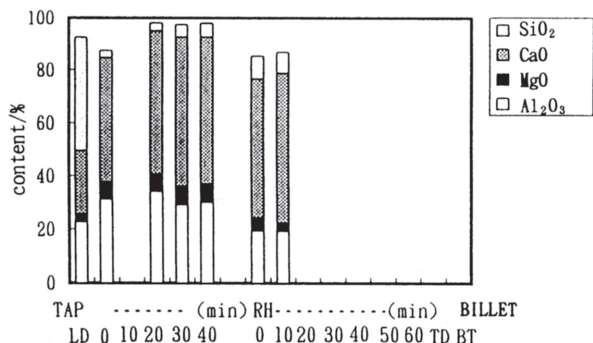


Fig.6 Chemical composition of inclusion μ during refining period (SUJ2 SNRP).

4. SNRP鋼の品質および特性

4・1 鋼中酸素の推移

当社の高炭素クロム軸受鋼 (SUJ2) の酸素値の推移を Fig. 7 に示す⁶⁾。EF→LF炉外精錬→RH真空脱ガス→CCの各設備における操業維持、安定化の効果が大きい。最近の一年間の酸素値の平均値は5 ppm以下に到達した。(Fig. 8)

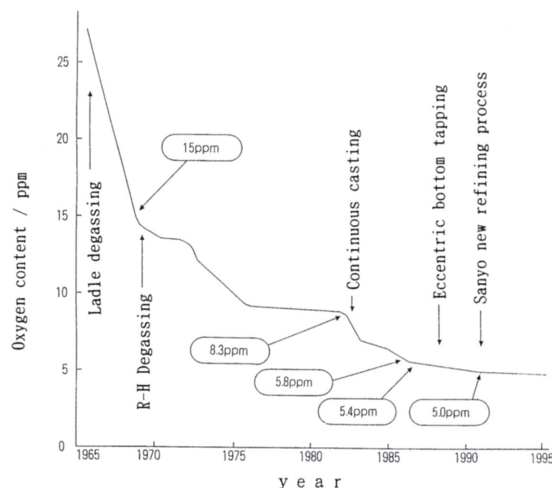


Fig.7 Movements of oxygen content in high-carbon chromium bearing steel produced at SANYO.

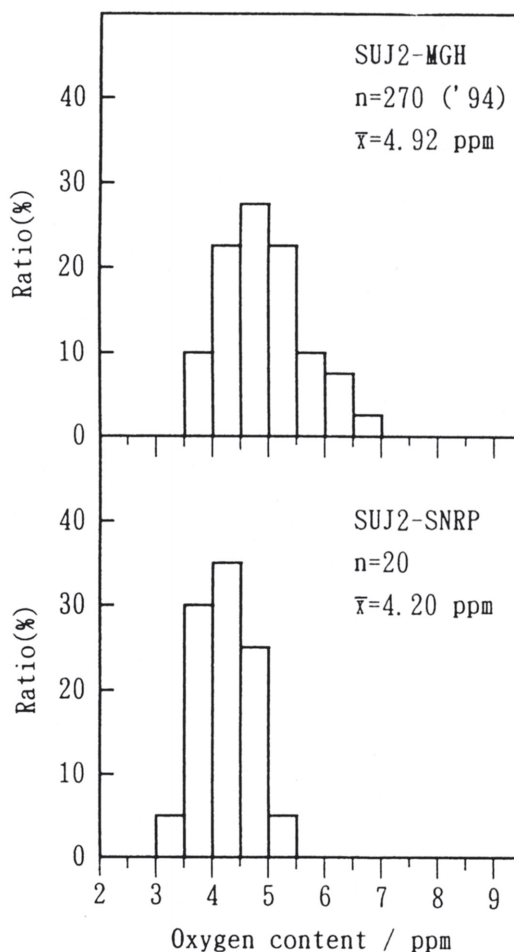


Fig.8 Distribution of oxygen content in SUJ2-MGH(conventional) and SUJ2-SNRP.

4・2 非金属介在物

4・2・1 分布及び個数の評価

ASTM-D法の評価方法 (JK-CHART PLATE III) をもとに溶製したチャージの非金属介在物成績を数値化した。ここで酸化物系の介在物の平均径と総個数をカウントする。

- Σ 酸化物系の介在物の個数 = Σ B系介在物の個数 + Σ D系介在物の個数
- サイズ別に分布を求める。

当社の軸受鋼の実績をFig.9 およびFig.10に示す。高純鋼 (SNRP鋼) において非金属介在物の最大値は10 μ m以下の実績を得ている。

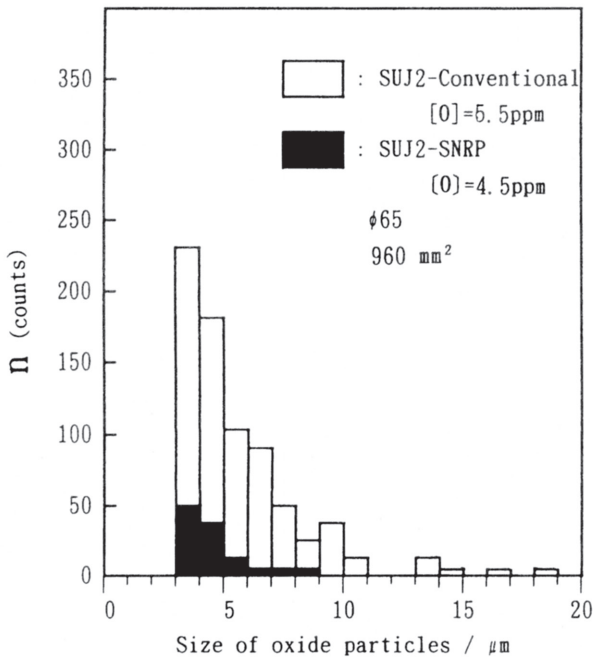


Fig.9 Comparison of size distribution of oxide inclusion in SUJ2-conventional and SUJ2-SNRP.

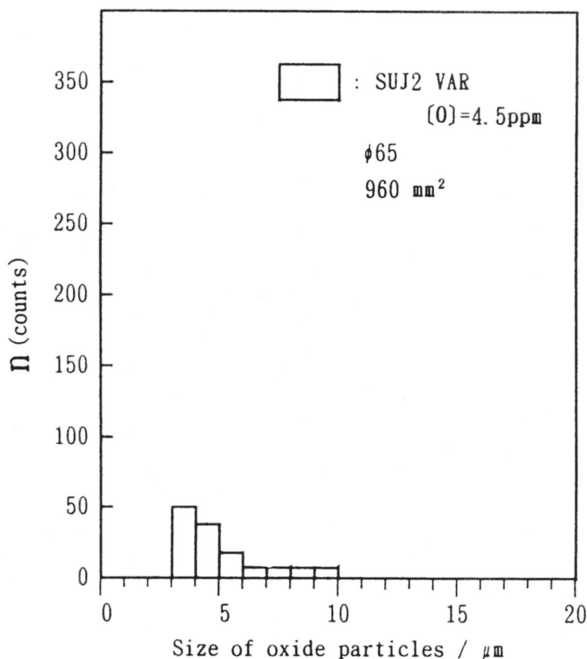


Fig.10 Side distribution of oxide inclusions in SUJ2-VAR.

4・2・2 極値統計法による評価

画像解析により計測した酸化物系介在物の極値統計処理により鋼中の最大介在物径 ($\sqrt{\text{Area}_{\text{max}}}$ で表示) を推定する新介在物評価法が見いだされ^{7)~9)}, この $\sqrt{\text{Area}_{\text{max}}}$ と寿命とは酸素量とよりさらに強い相関があることが判明した¹⁰⁾。すなわち、酸素量は同じでも介在物の大きさを小さくすることにより、さらに寿命延長できる可能性があるということである。Fig.11に示すように極値統計法による当社の現行評価基準 (基準被検面積 $S_0=100\text{mm}^2$, 繰り返し数 $N=30$, 再帰期間 $T=300$) では最大介在物の予測値 $\sqrt{\text{Area}_{\text{max}}}$ (30000 mm^2 中に存在する最も大きな介在物の予測) が従来鋼でおよそ35 μ mであるのに対し, SNRP鋼では8~15 μ mに改善されておりばつきも小さく清浄度の信頼性が向上した。

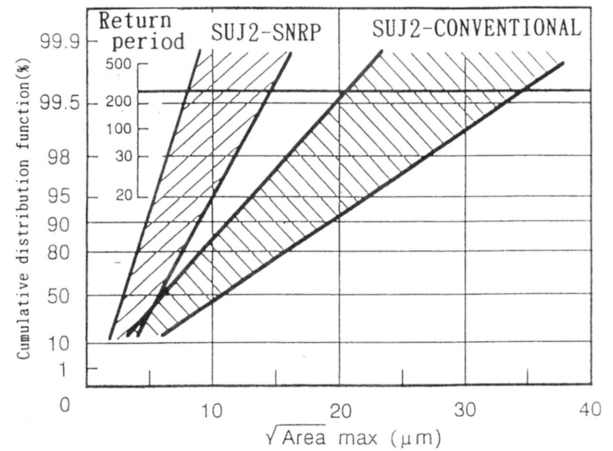


Fig.11 Cleanlines evaluation by the statistics of extreme values. ($\sqrt{\text{Area}_{\text{max}}}$)

4・3 疲労寿命特性

4・3・1 回転曲げ疲労試験¹⁰⁾

$\phi 20$ に熱間鍛造後、熱処理を行い小野式回転曲げ疲労試験を実施した。従来鋼では回転数 10^7 における疲労限度830~1060MPaに対し, SNRP鋼は1020~1170MPaと約10%向上している (Fig.12)。回転曲げ疲労試験の破面にみられるフィッシュ・アイの起点の介在物組成は、従来鋼の場合多

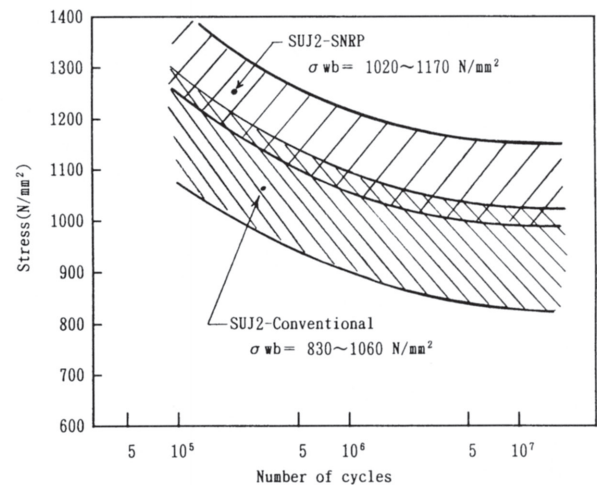


Fig.12 Result of rotating bending fatigue test.

くが $\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ であるがSNRP鋼ではTiNが主体となった。このことから大型の酸化物系介在物が減少したことにより疲労限度が向上したことが明確である。

4.3.2 転動疲労寿命試験

φ65に鍛伸後、回転曲げ疲労試験片と同様の熱処理を行い転動疲労寿命試験を行った。SNRP鋼は酸素量と寿命の関係において従来鋼の実績バンド⁶⁾の上半分に位置しており同一酸素量での比較では数倍の寿命の向上が認められる¹¹⁾ (Fig.13)。

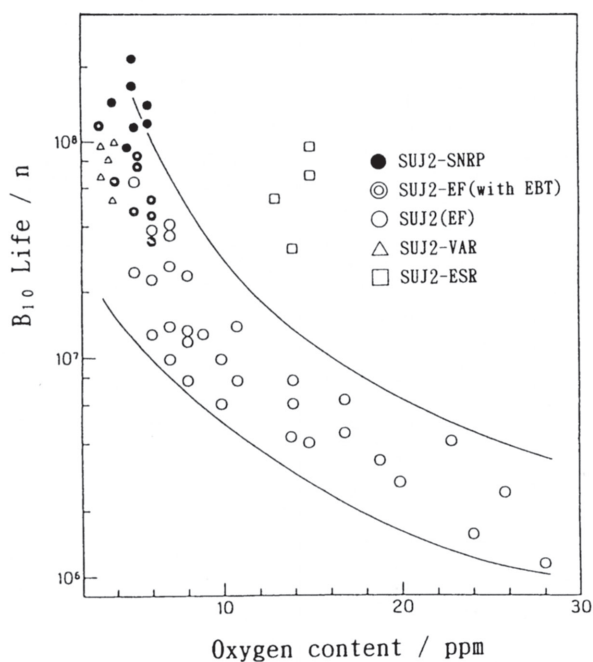


Fig.13 Relationship between oxygen content and life.
(Pmax: 4900N/mm², 1800rpm, #60spindle oil, Room temperature)

5. 結言

当社では従来から鋼の清浄化に対して低酸素精錬の操業と再酸化防止(汚染防止)という考え方のもとで、とくに高炭素クロム軸受鋼の長寿命化に対し材料面での開発を行ってきた。大気溶解による量産方式でこれまで限界と見られていた長寿命化の目標が高纯净鋼(SNRP鋼)により、特殊溶解法(VAR)に匹敵する清浄度レベルであるという実績を得たことから、酸化物系介在物改善に対する画期的な製鋼プロセスが確立されたことになった。

連続製造技術は、精錬技術として取鍋→タンデイスチュー→鋳型間の汚染防止または浮上分離が注目されているが、まだまだ脱酸生成物の管理・安定化に対しての問題がありこの課題の解決が期待される。

(謝辞) おわりに本開発を行うにあたり介在物の評価、寿命試験等有益なご助言、ご協力を賜りました日本精工株式会社総合研究所殿に心より感謝の意を表します。

文 献

- 1) 日本学術振興会製鋼第19委員会:鋼中非金属介在物小委員会報告資料(平成3~5年)など
- 2) 上杉年一:鉄と鋼, 71(1985), p.1631
- 3) 福本一郎:第126・127回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会編)(1988), p.123
- 4) 音谷登平, 形浦安治:カルシウム鋼 清浄化と介在物制御(1981), p.73 [丸善]
- 5) 佐田登志夫, 宮下芳雄, 西川勝彦, 奈良修録, 耳野 亨:鉄と鋼, 57(1971), p.589
- 6) 上杉年一:鉄と鋼, 74(1988), p.1889
- 7) 村上敬宜:材料とプロセス, 4(1991), p.1174
- 8) 奈良井弘, 阿部 力, 古村恭三郎:材料とプロセス, 4(1991), p.1178
- 9) 塗 嘉夫, 梅沢一誠:鉄と鋼, 75(1989), p.1987
- 10) 奈良井弘, 阿部 力, 古村恭三郎, 西森 博, 小林一博, 坪田一一:材料とプロセス, 5(1992), p.1959
- 11) 山陽特殊製鋼:私信(1992)