

(解説)



金属中介在物の制御技術を用いた高信頼性製品の創出

足立毅郎*¹

Creation of High-Reliability Products Using Technology for Controlling Inclusions in Metals

Takero ADACHI

要旨

介在物は金属製造工程において金属中に生成・混入する物質のことであり、その制御は素材の特性を決定付ける重要な因子の一つである。介在物制御技術は、介在物徹底除去による金属の高清浄度化技術、介在物物性制御による無害化技術、介在物の形態・分散制御による活用技術の三つに大別される。これらの技術は素材安定性能やものづくりにおける生産性の確保につながるとともに、金属製造工程における副産物中の鉱物相制御に応用することで副産物資源化を促進し、グリーン社会構築にもつながる技術である。本記事では、その開発の歴史および今後の展望を、当社を代表する製品群に即して概説する。

Abstract

The term “inclusions” refers to substances that are generated or mixed into metals during metal manufacturing processes, and their control is an essential factor in determining the material's properties. Inclusion control technology can be broadly categorized into three types: technology for thoroughly removing inclusions to enhance metal purity, technology for controlling inclusions to render their properties harmless, and technology for controlling the morphology and dispersion of inclusions for utilization. These technologies contribute to ensuring material stability and productivity in manufacturing processes and promote the utilization of by-products by applying them to mineral phase control of the by-products in metal manufacturing processes, thereby contributing to the advancement of by-product resource utilization and the establishment of a green society. This paper provides an overview of the history of the development and future prospects of these technologies, focusing on product lines representative of Kobe Steel.

検索用キーワード

介在物, 鋼材品質, 清浄度, 清浄化, 無害化, 微細化, 鉱物相, スラグ

まえがき = 素材系事業を核とする当社の初めてのビジネスは、1905年の船舶用大型鋼塊品であり、そこから派生し1920年に鉄鋼線材・棒鋼の生産を開始した。現代においても、一体型/組立型クランクシャフトや自動車エンジン用弁ばね用鋼といった高い信頼性が求められる分野でイニシアチブを握っているが、これら製品の品質は鋼材中の「介在物」を制御する技術によって支えられている。

介在物は鋼材中に存在している酸化物、硫化物、窒化物などの非金属化合物である。鋼材中に介在物が存在すると、低温環境下での衝撃による破壊や、繰り返し応力による疲労破壊、線材製品の伸線・撚線（よりせん）加工における断線といった問題につながる。

介在物の起源は、溶鋼再酸化、耐火物の混入、精錬時のスラグ巻き込みといったものから、脱酸生成物（低炭素鋼において脱炭吹錬の後に脱酸素素を加えるときに生成する酸化物）まで、多岐にわたる。とくに脱酸生成物に関しては工程上不可避免的に生成・混入するものであることから、除去ではなく「微細化・無害化」を志向している。いっぽう、介在物が常に素材の特性に悪影響を及

ぼす訳ではなく、介在物を起点とした鋼材組織制御や、被削性改善の観点で介在物を利用する技術も開発されるなど、特性向上のために積極活用されることもある。

以上のことから介在物のコントロールは素材の成績を決定づける重要な因子の一つであり、有害な介在物を可能な限り除去して高清浄度化するとともに、無害化や積極利用する介在物に関しては所望の組成・サイズに制御して素材中に保持させる技術が必要である。本技術は、素材品質の安定性や、ものづくりにおける生産性の確保に必要な不可欠な技術であり、当社マテリアリティに掲げる「安全・安心なまちづくり、ものづくりへの貢献」につながる。本稿では、当社を代表する製品群において、介在物の制御技術がどのように培われ適用されてきたか、および今後の展望を概説する。

1. 鋼材の高清浄度化技術：鑄鍛鋼、軸受鋼

当社の手掛ける鑄鍛鋼製品は素材系事業の中でも最も歴史が古く、1914年には当時国内最大の1,200トンプレスを用いた大型クランク軸を製造するなど、産業化が悲願であった分野に積極果敢に挑戦してきた。今日では、

*¹ 技術開発本部 材料研究所

一体型／組立型クランク軸などの長い経験と技術力に裏打ちされた船舶に欠かせない大型製品を生産している。

鑄鍛鋼の製造プロセスは、銑鉄／スクラップなどの原料を溶解し、溶鋼処理を経て鑄造したあと、高温プレスにより製品を形作っていくものであるが、精錬の際には製品の疲労強度を著しく悪化させる粗大な介在物の生成を抑制しなければならない。鋼塊の高清浄化のためには、介在物源となる硫黄や酸素を除去する必要がある。このため当社高砂製作所では、1993年に炉外精錬法の適用を開始し、スラグ反応の促進と氧化物系介在物の浮上分離を両立し得る攪拌（かくはん）条件を確立することで、高清浄度鋼の製造を可能としている¹⁾。

また、製品保証の観点から製品中の介在物を検査する方法も求められる。当社は、一体型クランク軸に対し独自の自動超音波探傷装置を開発し、品質の担保と省人化を実現している。詳細は、本号p.50-51,「KOBELCOのものづくりを支える高度計測技術」を参照されたい。

ほかにも介在物制御による高清浄度を適用した素材の例として、軸受鋼が挙げられる。軸受鋼は産業機械に欠かせない重要素材であり、転動疲労寿命を確保するために高い清浄度が求められる。転動疲労寿命を低下させる非金属介在物としては Al_2O_3 系介在物が代表的だが、同時にCaO含有介在物も問題となる。当社では、その生成または混入起源の解明のために、実機トレーサー添加試験および速度論的な解析を実施した。その結果、CaO含有介在物の生成起源はスラグ巻き込みであることを突き止め、巻き込み対策および介在物浮上促進対策の適用により、介在物個数を約1/4に低減させることが可能となった²⁾。

加えて、高清浄鋼では鋼材中の酸素濃度が数ppmと低い場合、微量な介在物量ならびにサイズを正確に把握する評価手法が求められる。この目的においては被検量の大きい酸分解による化学抽出分離法が適しているが、

CaO含有介在物は酸に対して化学的に不安定という問題があった。そこで当社グループでは、塩化第一鉄を用いて鋼材を溶体化して介在物を抽出するスライム法に注目し、溶体化処理温度とpHを適正化することにより、数kg単位の鋼材からCaO含有介在物を抽出・分析できる手法を開発した³⁾。

さらに、溶鋼中の介在物の浮上分離挙動を検討するため、数値計算による流動シミュレーションも活用している。鋼の連続鑄造機においては、鑄型内に流入した介在物が凝固時に鋼塊中に捕捉されないよう除去する必要があり、そのために電磁攪拌装置の使用条件や浸漬ノズル形状の検討がなされている。これらの対策による効果を可視化するために、溶鋼流動シミュレーションにより連鑄機内での介在物の運動挙動予測を行っている⁴⁾。

また、介在物は凝集合体による浮力差を利用して分離させることが可能であるが、この挙動を再現するために、表面性質（濡れ）も考慮した介在物の乱流凝集のモデル化を行い、溶鋼流動と連成する技術を開発した。本技術は連続鑄造機のタンディッシュなどにおける凝集分離挙動の検討に活用している（図1）⁵⁾。この図から、下流に行くに従い単一粒子の個数が凝集進行により減少し（図1(a)）、凝集した粒子が増加（図1(b)）していることが確認できる。

本章で述べたような介在物制御による高清浄度は、鋼本来の性質を引き出すために不可欠な技術である。例えば鑄鍛鋼製品が多く使用される船舶・エネルギー分野では、カーボンニュートラルを始めとした資源問題の高まりを受け、船舶大型化による輸送効率の向上がより一層求められる。鋼材を軽量化しつつ疲労強度や衝突安全性を確保するためには、介在物制御により鋼材の性能を引き出し、それを保証する評価・検査技術の要求が増すことは明らかであるため、本技術の継続的な高度化を行っていくことで、安全・安心な社会に貢献していく。

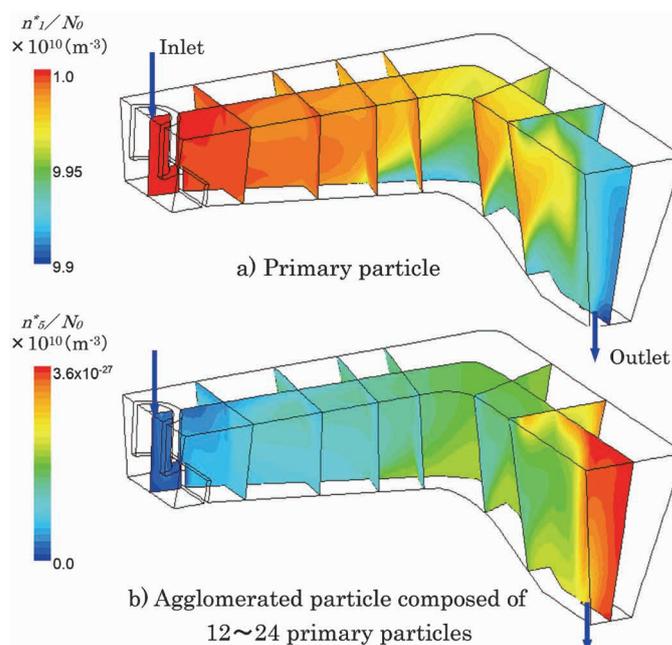


図1 3CCタンディッシュ内の介在物の凝集体グループごとの個数濃度分布（初期濃度で規格化）
Fig.1 Distribution of number of inclusions in 3CC tundish (Normalized by initial concentration)

2. 介在物の微細化・無害化技術：線材

線材製品は、タイヤ補強材として使用されるスチールコード、エンジンの吸・排気運動を支える弁ばね用鋼など、疲労強度・耐へたり性とといった面で高い水準の信頼性が要求される部材に多く使用されている。なかでも当社が高いシェアを誇る弁ばね用鋼（図2）は、数千回/分という高い繰り返し荷重のなかで、高い疲労特性が要求される。従来は材料の強度自体が最終製品の特性を支配していたが、1970年にJIS化された1900 MPa級Si-Cr鋼オイルテンパー線の開発をきっかけに、介在物起因の折損問題が顕在化した⁶⁾。

弁ばね用鋼やスチールコードには強度を確保するために0.5~0.8%程度の炭素を含む高炭素鋼線材が使用される。この線材を製造する際、鋼中の溶存酸素を低減するためにCa, Al, Mn, Siなどの脱酸元素を添加する処置を行うが、これによって生成した氧化物系介在物が、製品中に粗大な介在物となって残存すると折損起点となる。脱酸処理による氧化物系介在物は不可避免的に生成するものであり、除去が困難なことから、線材製品においてはその影響を無害化するために、加工工程において介在物を延伸微細化させ、破壊起点とならないよう対策をとっている。

延伸微細化のされやすさは介在物種により異なり、とくに Al_2O_3 のような硬質介在物は微細化されにくいことが分かっている。このため高強度が要求される弁ばねでは脱酸元素としてシリコン添加を採用し、さらにCaO-SiO₂-Al₂O₃系のスラグと反応させることで介在物を(Ca, Mn, Mg) O-SiO₂-Al₂O₃系低融点組成に制御し、微細化されやすい物性を持った介在物とする技術が適用されて

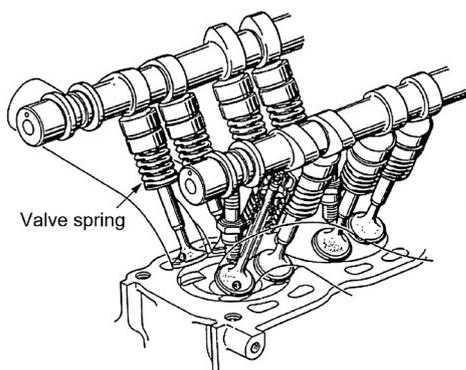


図2 自動車用エンジンに組込まれた弁ばね
Fig.2 Valve springs built into automobile engine

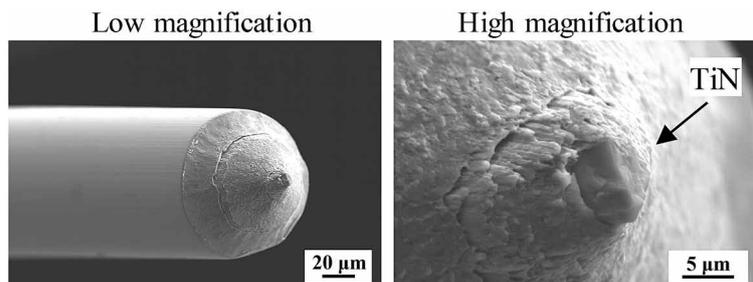


図3 窒化チタンを起点とする極細線の断線破面
Fig.3 Fracture surface of fine wire starting from TiN

いる。

介在物中の Al_2O_3 成分が上昇すると微細化されにくくなることから、溶鋼中の溶存Al成分とスラグの反応による Al_2O_3 生成を回避する必要がある。この反応を熱力学的に検討するためには、溶鋼中Al濃度の分析技術が必要であるが、酸溶解⇒ICP発光分光分析による分析方法では、介在物中の Al_2O_3 も一部が溶解されてAl濃度として検出されてしまうという問題があった。

そこで当社では、試料表面へのイオン照射に呼応して放出される二次イオンを質量分析する、二次イオン質量分析計(SIMS)⁷⁾を活用し、ppmオーダの微量な溶存Al濃度を測定することで、 Al_2O_3 介在物の生成条件を詳細に検討し、鋼材成分設計に活用している⁸⁾。

さらにこのSIMS分析技術を他元素にも適用し、溶存Ca濃度と介在物との反応の速度論的解析にも活用している。これにより、スチールコードにおける介在物の高CaO組成への改質は溶存Caと介在物との反応ではなく、巻き込みスラグとの合体の寄与が大きいと結論付け、これに基づき溶鋼攪拌を最適化し、よりスラグを巻き込みやすいように溶製を行っている^{9), 10)}。

いっぽう、高炭素鋼線材は用途拡大に伴い細線化も進んでおり、その一例であるシリコンインゴット切断用ワイヤにおいては50~130 μmの極細線が要求される。従来は30~50 μm程度の Al_2O_3 などの非金属介在物を起因に折損していたものが、細線化に伴い5~20 μm程度の微細なTiN介在物によっても折損することが確認された(図3)。

TiNは次章で述べるように、溶接・厚板分野では組織微細化のために積極活用されている。この開発において獲得したTiN生成制御に関する知見は、超極細高炭素鋼線材におけるTiN生成抑制にも応用されている¹¹⁾。さらに、凝固現象も考慮した熱力学検討の結果、TiNの生成はマクロ偏析によるTi溶質の濃化によるものであると推定しており、この仮説を裏付けるためのppm~ppbオーダ溶存Ti濃度分析に関して上述した二次イオン分析装置が活用されている。また、TiNの抽出分離のために確立した酸溶解法と大気雰囲気処置を組み合わせた独自の抽出技術には、長年開発してきた化学抽出分離技術のノウハウが活かされている。このように、様々な製品を開発する中で培った介在物制御・評価技術が脈々と受け継がれ、新たな製品の創出へとつながっている。

3. 介在物の活用技術：厚鋼板，溶接材料，快削鋼

当社は1986年に加古川製鉄所で厚板工場を稼働させ、造船、建築、橋梁（きょうりょう）、エネルギー、産業機械といった分野に様々な高機能厚鋼板を供給している。厚鋼板は需要家において溶接接合により構造物に作り上げられることが一般的であり、施工コスト低減、工期短縮のために、大入熱溶接に対応できる厚鋼板が求められる。溶接熱影響部（HAZ）では入熱により組織が変化して靱性（じんせい）が低下するという問題に対し、当社では析出物（介在物）であるTiNを積極活用して靱性を改善するKST（Kobe Super Toughness）処理を技術の核として厚鋼板を製造してきた。鋼材中のチタンおよび窒素成分比の適正化によりTiNを鋼材中に微細分散させ、靱性低下要因となるオーステナイト粒粗大化を抑制することができる。加えて当社では、50 kJ/mmを超える大入熱溶接においてTiN微細分散の阻害要因となる δ フェライト温度域を狭幅化する合金成分設計により、**図4**のとおり大入熱溶接においてもTiN平均粒径 \bar{d} を低減し、微細分散を実現できる厚板商品の開発に成功している¹²⁾。

いっぽう、当社は溶接ワイヤの開発および製造も手掛けている。溶接ワイヤのなかでもチタニヤ（TiO₂）を用いたフラックス入りワイヤ（FCW）は全姿勢溶接作業性が良好という特徴を有しており、造船・橋梁分野で広く用いられている。しかしながら、一般的にチタニヤ系FCWはソリッドワイヤと比べて高温割れ感受性が高く、凝固時に割れが発生しやすいという弱点を有していた。

この凝固割れを抑制するために、厚鋼板でも述べたTiN介在物を不均質核生成の核として活用し、凝固形態を柱状晶から等軸晶に遷移させる手段が報告されている。しかし、TiNを生成させるために窒素濃度を高めると、窒素ガス起因の気孔欠陥が発生しやすいという問題が生じるため、TiN以外の酸化物系介在物を活用した技術を検討した。この結果、TiO₂を凝固組織制御に活用して凝固割れ感受性を改善できることが明らかとなり、製品設計に反映した¹³⁾。

ほかにも、介在物を積極活用した例として快削鋼が挙

げられる。快削鋼は油圧部品などに使用される鋼材で、高精度の切削加工が要求されることから被削性が重要となる。被削性の改善にはPbの添加が有効であるが、環境への負荷が大きい。そこで、MnSを大型・球状化して鋼中に分散させることで被削性改善に有効な微小クラック発生サイトとして活用するコンセプトの材料設計を行い、Pbフリー快削鋼の開発に成功している¹⁴⁾。

上述した介在物活用による鋼材特性の発現のように、これからの時代に求められる材料に対して、まだ発見されていない介在物による特性改善が発見される可能性も十分に考えられる。これまで述べてきた介在物制御は、そうした介在物の有用性をいち早く捉え、用途に応じた形態制御を実現することで、新製品の創出に貢献できる技術である。

4. 介在物制御技術の将来展望

製鉄業における中長期的な課題は、カーボンニュートラルならびに資源循環型社会への転換に向けて低CO₂鉄源である直接還元鉄や鉄スクラップを多量使用できる溶解、精錬、 casting プロセスを開発していくことである。このとき、鋼材中の介在物は原料やプロセスによって変化するため、環境の変化に応じて介在物の影響を抑制するための制御技術が必要となる。

評価技術の観点からは、例えばスクラップに含まれ精錬除去が難しいCu、Snなどの元素（トランプエレメント）を迅速に検出する技術が確立されれば、より広範な原料を受け入れることができるようになる。

さらに、介在物制御技術は鋼材中に目標組成・サイズの化合物を保持させる技術ともいえるが、この対象を鉄鋼副産物であるスラグに応用することで、スラグの再資源化に有効な「鉱物相制御技術」にも波及させることができる。例えば、製鋼スラグの用途である路盤材における膨張抑制の観点で、膨張を引き起こす鉱物相の特定により資源化も考慮したスラグ設計が可能である¹⁵⁾。また、当社はスラグ中のCa分を利用してCO₂をCaCO₃炭酸塩として固定化し、CO₂削減とCa分の再資源化を行うCCUS技術にも取り組んでいるが¹⁶⁾、このプロセスの抽出工程においてCa分を抽出しやすいスラグを製造するために鉱物相制御技術が有効と考えられる。以上のことから、介在物制御技術はカーボンニュートラル下における鋼材品質保持、ならびに副産物資源循環の促進の双方に寄与することができ、素材の信頼性のみならず当社マテリアリティ「グリーン社会への貢献」にも通じていく技術であるといえる。

最後に、本稿では鋼材に関する介在物制御技術について概説したが、これ以外にアルミ、銅、チタン、マグネシウムなどの多様な素材を扱う当社グループにおいて、本技術は、素材の品質を担保しさらには資源環境に対応しながら副産物リサイクルを推進していく土台のひとつとなる重要な技術である。本技術を軸に、当社グループのシナジーを発揮していくことで、時代の要求に応じた多様な素材製品の創出とグリーン社会の構築に貢献していく。

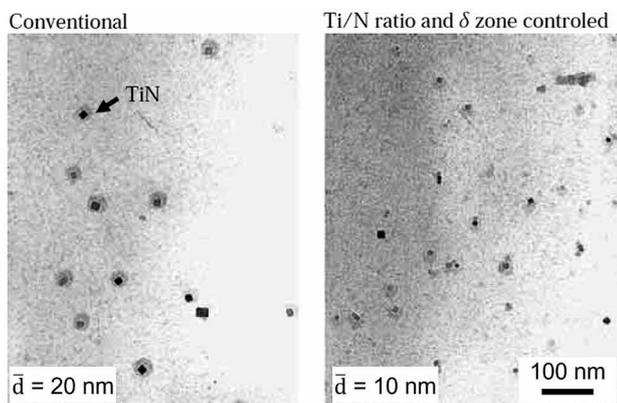


図4 TiN分散形態に及ぼすTi/Nバランス、合金成分の影響
Fig.4 Influences of Ti/N ratio and alloying elements on dispersion of TiN particles

むすび=材料開発においては、2章の線材で述べたTiN起因折損のように、高機能化要求に伴い、従来にはなかった問題が次々と発生する。当社における介在物制御技術は、新たな課題が顕在化するたびにその介在物起源を特定したり、従来見えなかったものを評価できるようにしたりと、長きにわたる開発のなかで継続的に進化してきた。このことが当社のオンリーワン製品を支える重要な技術群の構築につながっている。

今後もカーボンニュートラルや資源問題など、社会環境の変化に伴い材料に求められる特性の大きな変化が予想される。これからも本稿で述べた介在物制御技術を核に、KOBELCOならではの新たな材料を世に送り出すことで社会の発展に貢献していく。

参 考 文 献

- 1) 篠崎智也ほか. R&D神戸製鋼技報. 2009, Vol.59, No.1, p.94-97.
- 2) 太田裕己ほか. R&D神戸製鋼技報. 2011, Vol.61, No.1, p.98-101.
- 3) (株)神戸製鋼所. 神崎祐一ほか. 鋼中のCaO含有介在物の分析方法. 特開2002-340885. 2002-11-27.
- 4) 中岡威博. 特殊鋼. 2004, Vol.53, p.17.
- 5) 中岡威博. R&D神戸製鋼技報. 2006, Vol.56, No.1, p.40-43.
- 6) 茨木信彦. R&D神戸製鋼技報. 2000, Vol.50, No.3, p.27-30.
- 7) 山元清史ほか. R&D神戸製鋼技報. 1998, Vol.48, No.3, p.72-76.
- 8) 富岡活智ほか. CAMP-ISIJ. 1995, Vol.8, No.1, p.186.
- 9) 木村世意ほか. CAMP-ISIJ. 2003, Vol.16, No.4, p.840.
- 10) 木村世意ほか. R&D神戸製鋼技報. 2004, Vol.54, No.3, p.25-28.
- 11) 杉谷 崇ほか. R&D神戸製鋼技報. 2021, Vol.71, No.1, p.70-75.
- 12) 大宮良信ほか. R&D神戸製鋼技報. 2009, Vol.59, No.1, p.40-45.
- 13) 島本正樹ほか. R&D神戸製鋼技報. 2013, Vol.63, No.1, p.32-36.
- 14) 坂本浩一ほか. R&D神戸製鋼技報. 2006, Vol.56, No.3, p.35-39.
- 15) 佐々木達弥ほか. CAMP-ISIJ. 2020, Vol.33, No.2, p.520.
- 16) 佐々木達弥ほか. Journal of the Society of Inorganic Materials. 2023, Vol.30, No.423, p.47-52.