

(論文)

スチールコードの介在物制御技術

Control Techniques to Reduce Inclusions During the Manufacture of Steel for Tire Cords



木村世意*(工博)
Dr. Sei Kimura



三村 毅*
Tsuyoshi Mimura



星川郁生**(工博)
Dr. Ikuo Hoshikawa



茨木信彦***
Nobuhiko Ibaraki



長田 卓****
Takashi Chouda

Demand for stronger steels and higher steel productivity in connection with steel cord manufacture, a key material for tires, non-metallic inclusions must be reduced both in terms of size and amount. This report discusses control mechanism related to inclusion composition caused by ladle slag, and the fracture behavior of hard inclusions during drawing. Improvements were significant and Kobe Steel is currently producing excellent high-performance tire cord with less inclusions.

まえがき = タイヤの補強材として使用されるスチールコードは、鋼片を熱間圧延することにより得た 5.5mm 線材から線径 0.15 ~ 0.38mm のフィラメントに冷間伸線加工され、さらにこれを撚合わせて製造される。線材中にアルミナ (Al₂O₃) やスピネル (MgO · Al₂O₃) のような硬質の非金属介在物が存在すると、伸線、撚線工程での断線を誘起し、伸線加工メーカの生産性を著しく損ねることはよく知られている¹⁾。

一方、自動車の軽量化とスチールコードの使用量低減を目的として、鋼自体の高強度化²⁾が求められている。また、伸線加工メーカにおける生産効率向上のニーズとあいまって、スチールコード用線材中の非金属介在物による断線感受性がますます高くなっている。言い換えると、製鋼段階で生成または混入する非金属介在物のさらなる低減を図っていくことが求められている。

本稿では、スチールコード用線材の品質向上に重要な指針を与える介在物の取鍋精錬スラグによる無害化のメカニズム、さらに伸線工程における介在物の破壊・小型化挙動に関して、調査および考察した結果を報告する。

1. 非金属介在物の起源と対策の考え方

非金属介在物の起源は、溶鋼を脱酸したときに生成する内生系と、耐火物から混入する外来系とに大別される。

これまでに当社は、内生系については、アーク加熱式取鍋精錬設備を用いたスラグ精錬により、圧延時に延伸しやすい組成に制御してきた。取鍋精錬中の介在物組成変化の一例を図 1³⁾ に示す。本図には溶鋼と平衡する介在物中 SiO₂、MnO の活量比 (a_{SiO₂} / a²_{MnO}) も併記した。溶鋼の脱酸過程で生じた MnO-SiO₂ 系の介在物は、取鍋精錬中に CaO 濃度が増加し、精錬後には CaO-SiO₂ 系へと変化する。この変化により介在物の融点は低下し、伸

線中に介在物は壊れやすくなる。つまり、介在物中の CaO 濃度増加が、断線感受性の低下、介在物の無害化に大きく寄与している。この組成変化は、溶鋼中の [Mn]、[Si] などの溶存成分と平衡しながら進んでいく³⁾が、CaO 濃度の増加が溶存 [Ca] との反応により起きたのか、あるいは機械的に溶鋼中に巻き込まれた上置き CaO 系スラグと直接反応したのかについては未だ明確ではない。スチールコード用線材のさらなる品質向上を達成するには、CaO 濃度増加のメカニズムについてより明確にすることは極めて重要であろう。

一方の耐火物から混入する外来系や添加合金中の不純

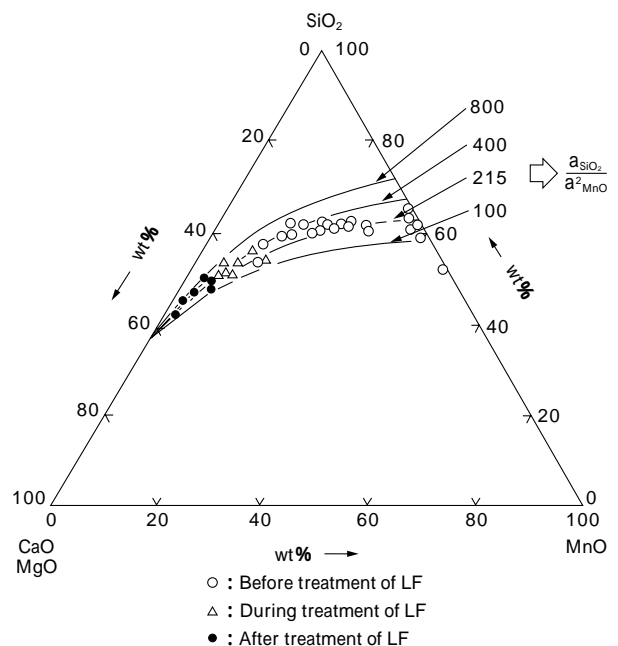


図 1 取鍋精錬時の介在物組成変化 (Al₂O₃ = 15%)³⁾
Fig. 1 Change in composition of inclusions by ladle refining (Al₂O₃ = 15%)³⁾

*鉄鋼部門 加古川製鉄所 技術研究センター **鉄鋼部門 加古川製鉄所 製鋼部 ***鉄鋼部門 神戸製鉄所 糸鋼開発部 ****技術開発本部 材料研究所

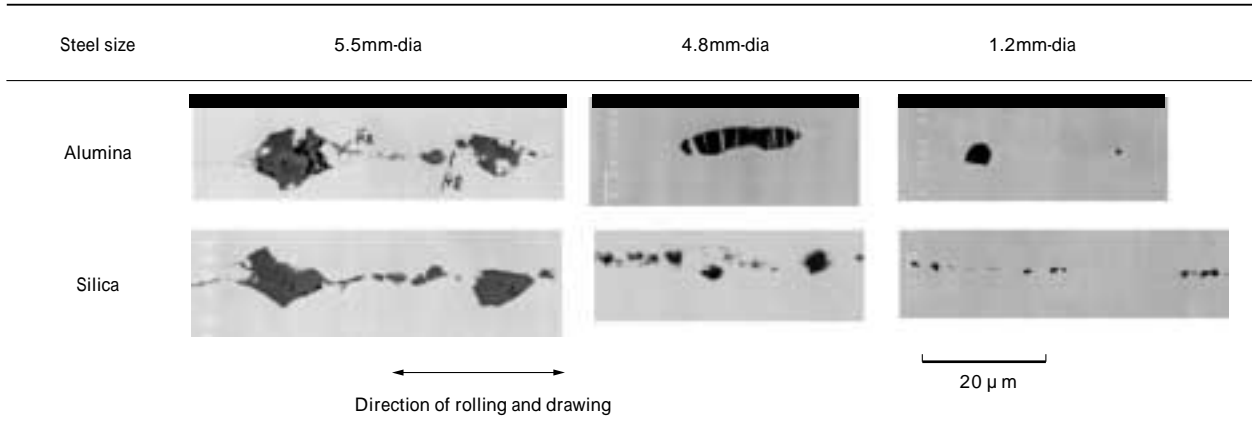


写真1 伸線中の介在物の変形例(線材縦断面)³⁾

Photo 1 Typical examples of change in shape of oxide inclusions appeared on longitudinal section of steel wire during drawing⁴⁾

物起因により生成する介在物については、一般的に硬質であるが故にスチールコード用線材の伸線、撚線工程において断線を誘発しやすい。したがって、その低減も極めて重要である。しかし、耐火物も不純物も一定の割合で混入することは避けられない。ところで、著者らは酸化物の種類によって伸線時の破壊・小型挙動が大きく異なることを実験的に確かめた。写真1⁴⁾にアルミナとシリカの例を示す。アルミナも伸線中に破壊されるが、シリカはさらに大きく破壊されている。この事実は、仮に混入したとしてもそれが伸線工程で破壊しやすいものであれば、断線を引き起こしにくくなることを示唆する。

以上に述べたような観点でスチールコード用線材の介在物の無害化および低減を図るべく、スラグ精錬による介在物の無害化メカニズムおよび伸線工程における硬質酸化物の破壊挙動について調査、考察を行った。

2. 取鍋精錬スラグによる無害化のメカニズム

2.1 介在物中 CaO 濃度増加に関する速度論的考察

介在物中の CaO 濃度の増加が溶鋼中に溶存する [Ca] との反応により起きたと仮定すると、溶鋼、介在物間で [Ca] が拡散することにより CaO 濃度が増加すると考えられ、この過程は以下の3つの段階に分けられる。

鋼中の溶存 [Ca] が MnO-SiO₂ 介在物へ向かって拡散していく過程。

MnO-SiO₂ 介在物内で Ca が拡散していく過程。

MnO-SiO₂ が Ca によって還元され、MnO-CaO-SiO₂ を経て CaO-SiO₂ に変化する過程。

ここでは、MnO-SiO₂ 介在物内での Ca の拡散およびの化学反応は十分早いと考えられることから⁵⁾、の過程のみを考慮した。介在物内の (Ca) 濃度分布が均一であると考えると、介在物周辺の Ca 濃度分布は、模式的に図2⁵⁾のように描くことができ、溶鋼側および介在物内での Ca 収支から(1)および(2)式が得られる。

$$\frac{d}{dt} \left\{ \frac{4}{3} R_0^3 (Ca)_s \right\} = 4 R_0^2 \frac{D_m \cdot m}{l} ([Ca] - [Ca]') \dots (1)$$

$$[Ca]' = (Ca) / L \dots (2)$$

ここで、 R_0 は介在物の半径、 l は拡散境界膜厚み、 (Ca) は介在物中 Ca 濃度、 $[Ca]$ は溶鋼中 Ca 濃度、 $[Ca]'$ は

溶鋼 - 介在物界面での溶鋼中 Ca 濃度、 D_m は溶鋼中の Ca の拡散定数、 s と m はそれぞれ介在物と溶鋼の密度である。また、 L は介在物 - 溶鋼界面における Ca の平衡分配比である。

$R_0 = 2.5, 5, 7.5 \times 10^{-6} \text{m}$ (介在物直径で 5, 10, 15 μm)、 $l = 10 \times 10^{-6} \text{m}$ として⁶⁾、(1) および (2) 式から計算して求めた介在物中 CaO 濃度の経時変化を図3に示す。なお、具体的な計算方法、計算に用いた諸数値については別報⁵⁾を参照されたい。介在物直径が 5 μm の場合、CaO 濃度の平衡到達時間は 10 時間 (35ksec) と長

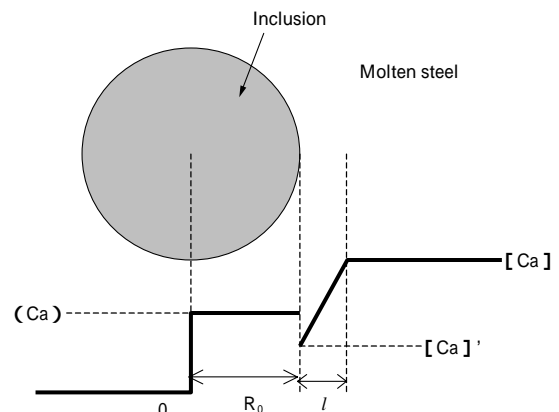


図2 溶鋼 - 介在物間の Ca 濃度分布⁵⁾

Fig. 2 Concentration distribution of Ca between molten steel and an inclusion⁵⁾

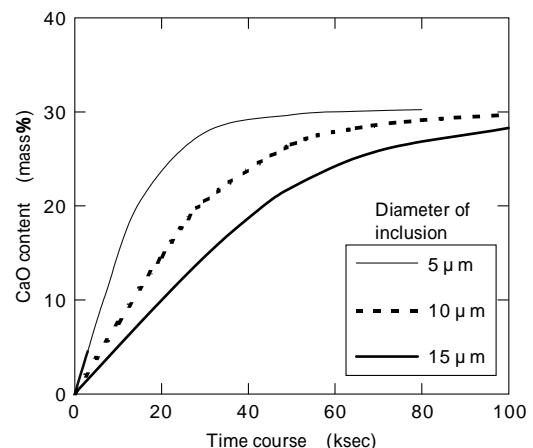


図3 介在物中の CaO 濃度変化 (計算値)

Fig. 3 Calculated changes in CaO content of inclusions

く、介在物直径が 10, 15 μm ではさらに長く、20 時間 (70 ksec) 以上かかることが分かる。

一方、実際のスチールコード用鋼の取鍋精錬時間は 1 時間 (3.6ksec) 程度であり、上述の計算からは、溶鋼中 [Ca] を介して MnO-SiO₂ 系から CaO-SiO₂ 系への組成変化が起きたとは説明しにくい。むしろ、この組成変化は CaO 系の上置きスラグが直接溶鋼に巻き込まれ、これが脱酸生成物と合体したことによると考える方が妥当である。

もし、脱酸起因の MnO-SiO₂ が上置きスラグと合体しただけであれば、介在物組成は図 1 の始点と終点間を直線状に変化するはずである。しかし、実際には曲線状に変化している。これは、スラグが巻き込まれ MnO-SiO₂ と合体した直後は図 1 の始点と終点間を結んだ直線上の組成であるが、溶存 [Si], [Mn] とただちに反応する結果、曲線状に組成変化するものと考えられる。

2.2 介在物無害化のための取鍋精錬方法

溶鋼の脱酸で生じる内生系介在物を断線感受性の低い組成に改質するには、取鍋スラグを積極的に溶鋼中に巻き込ませ内生系介在物と合体させなければならない。溶鋼攪拌方法の最適化、より巻き込まれやすいスラグ組成への改善を図りながら高品質のスチールコード用鋼の溶製を行っている。

3. 外来系介在物の伸線工程における破壊挙動

3.1 実験方法

溶鋼耐火物を構成する、あるいは添加合金鉄中の不純物起因で生成する酸化物として一般的なアルミナ、ジルコニア、ジルコン、シリカを取上げ、これら酸化物を強制的に添加した鋼塊を、ラボ実験用に作製した。引続き 155 角ピレットに鍛造し、5.5mm 径までの熱間圧延、1.2mm 径までの乾式冷間伸線、続いて 0.2mm 径までの湿式冷間伸線を行った。各鋼材から所定量のサンプリングを行い、酸溶解にて 20 μm 以上の各酸化物を抽出し、EPMA にて組成、大きさ、個数を測定した。

3.2 実験結果

酸溶解 - EPMA で抽出、測定されたアルミナ、ジルコニア、ジルコン、シリカの個数と大きさから、各酸化物の破壊度合いを整理するために、以下の(3)および(4)式で定義した破壊指数 (Fracture Index) を導入した。

$$F_H = \log_{10} \left(\frac{N_{5.5}}{N_{155}} \times 100 \right) \dots\dots\dots (3)$$

$$F_C = \log_{10} \left(\frac{N_{0.2}}{N_{5.5}} \times 100 \right) \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 F_H は熱間破壊指数、 F_C は冷間破壊指数、 N_{155} 、 $N_{5.5}$ 、 $N_{0.2}$ はそれぞれ 155 角ピレット、5.5mm 線材、0.2mm 線材 1g 中の酸化物個数である。この破壊指数が大きい酸化物ほど破壊しにくいことを表し、破壊指数が 1 ならば全く破壊せず、反対に 0 ならば破壊されることによって全ての介在物が 20 μm 以下になることを表す。図 4⁴⁾ に各酸化物の F_H および F_C を示す。熱間圧延では程度の差はあるがいずれの酸化物も破壊された。冷間伸線では酸化物により破壊度合いに差が見られ、シリカが最

も破壊されやすくアルミナはほとんど破壊されなかった。以下、冷間伸線における酸化物の破壊挙動に関して考察を行った。

3.3 考察

CaO-SiO₂ 系のようにガラス化しやすい酸化物では、その融点が高いほど冷間加工時に破壊しやすい⁷⁾。そこで、冷間破壊指数 F_C と、本実験で扱った酸化物の融点⁸⁾との関係を整理した。この結果を図 5 に示すが、融点との相関は低いことが分かる。ガラス化せず軟化点を持たない硬質の酸化物の破壊挙動については、融点とは異なる観点で考察する必要がある。

次に、破壊挙動の差は酸化物の機械的強度差に影響されると考えた。図 6 に、各酸化物の室温における圧縮強

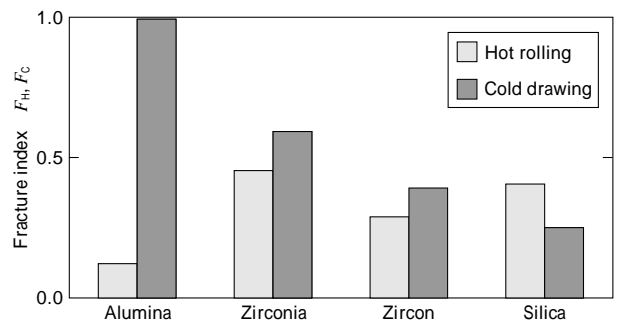


図 4 酸化物の破壊指数⁴⁾
Fig. 4 Fracture index of oxides⁴⁾

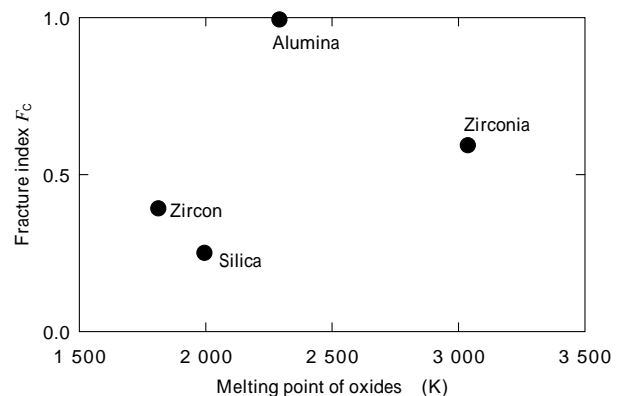


図 5 酸化物の破壊指数と融点⁸⁾の関係
Fig. 5 Relationship between fracture index F_C and melting point⁸⁾ of oxides

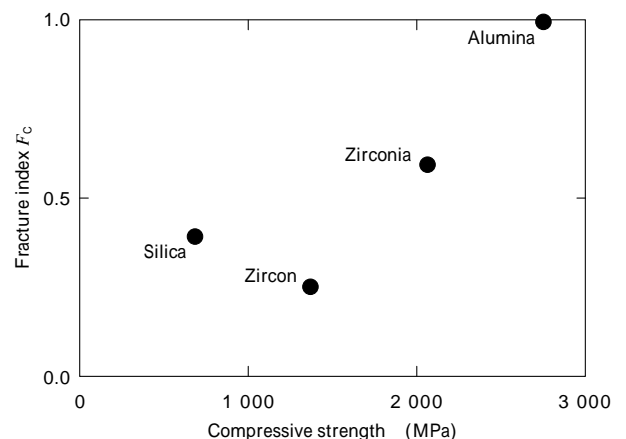


図 6 酸化物の破壊指数と圧縮強度⁸⁾の関係
Fig. 6 Relationship between fracture index F_C and compressive strength⁸⁾ of oxides

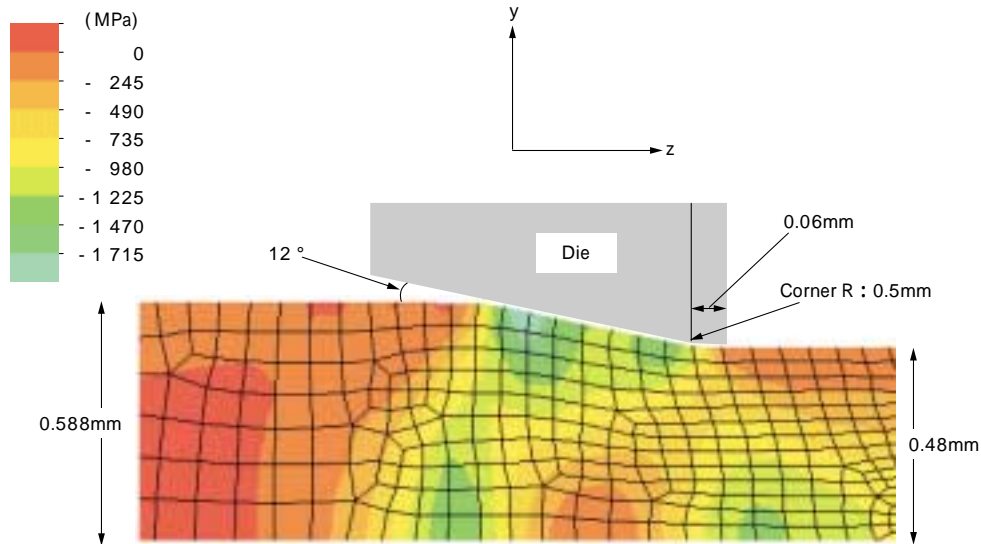


図7 伸線中における線材内部の圧縮応力分布⁴⁾

Fig. 7 Calculated distribution of y-direction stress in steel wire during drawing⁴⁾

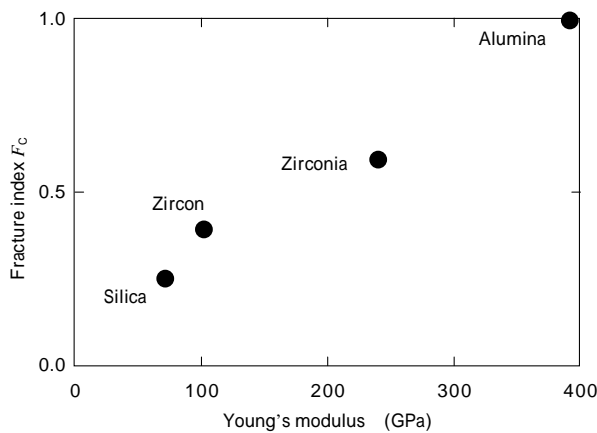


図8 酸化物の破壊指数とヤング率⁸⁾の関係

Fig. 8 Relationship between fracture index F_C and Young's modulus⁸⁾ of oxides

度⁸⁾と冷間破壊指数 F_C の関係を整理した結果を示す。強度の高い酸化物は冷間伸線で破壊しにくいことが分かる。一方、伸線加工中の鋼材内部に発生する圧縮応力を有限要素法にて求めた結果を図7⁴⁾に示すが、最大で1700MPa程度の圧縮応力が発生していることが分かった。圧縮強度がこの1700MPa以下であるジルコン、シリカは伸線加工中に破壊されやすいと考えられる。また、固体の破壊強度とヤング率には正の相関がある⁹⁾ことが知られているので、ヤング率⁸⁾と冷間破壊指数 F_C の関係を図8に整理した。ヤング率の低い酸化物は伸線加工中に破壊されやすいことが分かる。

製鋼用耐火物は、耐熱衝撃性と溶鋼やスラグに対する耐食性に優れていなければならないため、必ずしも圧縮強度やヤング率の小さい酸化物のみで構成される耐火物を使用することはできない。また、添加合金中の不純物

レベルもゼロにはできない。しかし、断線頻度の少ないスチールコード用線材を供給するためには、伸線時における介在物破壊の観点からも耐火物や添加合金鉄を選定する必要がある。

むすび=以上の考察、知見をまとめると、スチールコードの介在物制御の要は、スラグ攪拌の最適化および耐火物、添加合金鉄の適切な選択である。介在物の一層の低減、無害化によって断線レスの品質に挑戦し、スチールコードの高強度化、自動車の軽量化に貢献していく所存である。

参考文献

- 1) A. Yoshimochi et al. : Wire Journal International, Vol.16, No.9 (1983) p.224.
- 2) 南田高明ほか : R&D 神戸製鋼技報, Vol.50, No.3(2000) p.31.
- 3) 三村毅ほか : R&D 神戸製鋼技報, Vol.39, No.4 (1989) p.77.
- 4) 木村世意ほか : 鉄と鋼, Vol.88 (2002) p.755.
- 5) 木村世意ほか : 材料とプロセス, Vol.16 (2003) p.840.
- 6) 日本鉄鋼協会編 : 第3版鉄鋼便覧第 巻 (1981) p.29, 丸善, 東京.
- 7) たとえば, H. Kimura et al. : 36th MWSP Conf. Proc. Vol.32, ISS-AIME, Warrendale, (1995) p.241.
- 8) Engineering Properties of Ceramics, Data books to Guide, Material Selection for Structural Applications, ed. by J. F. Lynch et al., Battle Memorial Institute, Columbus Laboratories, Columbus, Ohio, (1969).
- 9) 中沢一ほか : エンジニアリング・サイエンス講座 28, 固体の強度, 共立出版, 東京, (1979) p.43.