

(論文)

超清浄軸受鋼の取鍋精錬時におけるCaO含有介在物の挙動

Behavior of CaO Containing Inclusions during Ladle Refining of Ultraclean Bearing Steel



太田裕己*¹(工博)
Dr. Hiroki OHTA



木村世意*¹(工博)
Dr. Sei KIMURA



三村 毅*²
Tsuyoshi MIMURA



松元弘昭*³
Hiroaki MATSUMOTO

This study aims to clarify the behavior of inclusions containing CaO, the inclusions which can adversely affect the fatigue life of bearing steel. Focus was placed on the behavior of the CaO containing inclusions during ladle furnace(LF) treatment. A tracer element was added to the top slag prior to the LF treatment to identify the origin of the inclusions. As a result, the main origin of the CaO element in the inclusions is LF top slag entrapped during gas stirring, and this is confirmed by the formation kinetics of the inclusions. The quality of ultrafine bearing steel was improved by applying countermeasures to suppress slag entrapment.

まえばき=軸受鋼は産業機械にとって欠かすことのできない重要素材であり、高い信頼性が求められている。軸受鋼にとって最も重要な特性は転動疲労寿命であり、その支配要因は非金属介在物であることが知られている^{1), 2)}。軸受鋼中に含まれる非金属介在物のうち、B系に分類されるAl₂O₃系介在物は、長く断続した介在物になりやすく硬度が高いことから、応力集中を起し疲労破壊の起点となるため最も有害とされてきた^{3), 4)}。これに対し、各種製鋼プロセスの改善によるB系介在物の徹底排除が進められてきており、一定の効果が確認されている⁵⁾。

一方、存在確率はB系介在物に比べて小さいが、鋼材中において最も大型の介在物として存在することが多い介在物組成はCaOを含む酸化物系介在物(以下、CaO含有介在物という)である。介在物サイズと疲労寿命との関係を調査した結果⁶⁾では、疲労起点となった介在物のサイズが大きいほど疲労寿命が低下しており、CaO含有介在物の低減は、軸受鋼の疲労寿命特性のさらなる向上にとって重要であると考えられる。

当社加古川製鉄所における軸受鋼(SUJ2に代表される

高炭素クロム軸受鋼)の製鋼溶製プロセスを図1に示す。高炉から出銑された溶銑は、予備処理による脱P・脱S処理、転炉によるC濃度調整を経て、LF、RH設備を用いた取鍋精錬による脱酸素処理を行っている。介在物制御は主にこの取鍋精錬により実施している。CaO含有介在物の発生活源として、①取鍋精錬時におけるトップスラグからの巻き込み、②前ヒート残留取鍋スラグの混入、および③鋼中溶存CaとAl₂O₃介在物との反応などが考えられるが⁷⁾、いまだ明確にはなっておらず、適切なCaO含有介在物の低減対策の実施が困難な状況にある。

本報では、CaO含有介在物の起源を明確にするため、取鍋精錬時におけるCaO含有介在物の挙動に着目した。取鍋トップスラグが溶鋼中に巻き込まれる要因の寄与割合を取鍋トップスラグへのトレーサ添加により評価した。さらに、介在物-溶鋼反応によるCaO含有介在物組成変化を速度論的に解析した。これらの基礎調査結果をもとに精錬方法の改善を行うことによってCaO含有介在物が低減し軸受鋼の品質が向上した。以下にその概要を述べる。

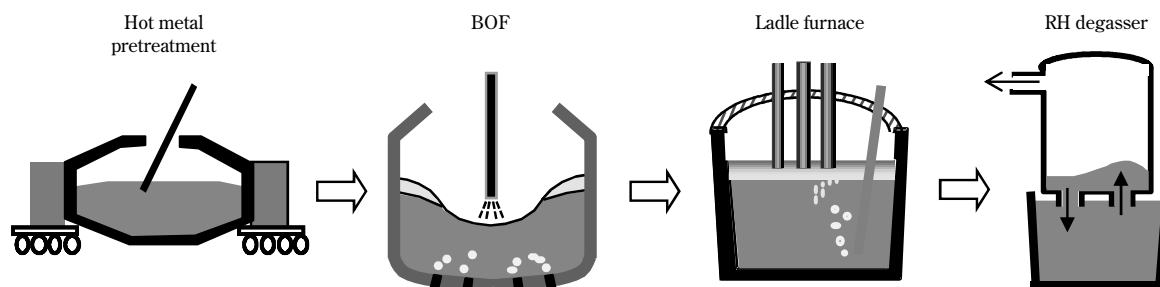


図1 加古川製鉄所における軸受鋼の溶製プロセス
Fig. 1 Schematic steelmaking process for bearing steel at Kakogawa Works

*¹ 鉄鋼事業部門 技術開発センター 製銑・製鋼開発部 *² 鉄鋼事業部門 技術開発センター 製銑・製鋼開発部 (現 資源・エンジニアリング事業部門 新鉄源本部 開発部)
*³ 鉄鋼事業部門 技術開発センター 製銑・製鋼開発部 (現 神鋼スラグ製品株)

1. トレーサテストによるCaO含有介在物の起源調査

1.1 テスト方法

CaO含有介在物に対するLFトップスラグの寄与割合を把握するため、加古川製鉄所のLF精錬設備を用いてLFスラグにトレーサ元素を投入するテストを実施した。LF精錬条件を表1に示す。スラグ組成の基本系はCaO-Al₂O₃系であり、LF処理開始前にトレーサとしてSrCO₃をSrOとして8%目標でスラグに投入した。LF処理開始後、Arガスを用いて溶鋼250tonを攪拌(かくはん)し、LF処理前後の溶鋼サンプルと铸造・分塊後のピレットサンプルの介在物評価を行った。

介在物の評価は顕鏡面EPMA観察により行い、観察面積100~150mm²に存在する幅5μm以上の介在物の組成と個数を測定した。本報ではCaO濃度を5%以上含む介在物をCaO含有介在物と称す。また、EPMAのノイズの影響を考慮して介在物中のトレーサ成分(SrO)が1.2%以上混入している介在物をトレーサ混入介在物と見なし、これをガス攪拌中にLFトップスラグから巻込まれて鋼中に混入した介在物と判定した。

1.2 結果

LF処理前後の介在物組成をCaO-Al₂O₃-MgOの3元系に規格化して示した結果を図2に示す。軸受鋼はAlキ

ルド鋼であり、転炉出鋼時のAl添加により、LF処理前ではほぼ全ての介在物がAl₂O₃組成となっている。一方、LF処理後ではAl₂O₃介在物が減少し、CaO含有介在物とスピネル介在物が鋼中に残存している。LF処理後における介在物中のCaOとトレーサ成分(SrO)濃度の関係を図3に示す。図中にはLFスラグのCaOとSrO濃度の関係も併せて示した。図3の結果では、CaO含有介在物(CaO濃度5%以上)の全個数15個のうち、13個がSrOを含んだトレーサ混入介在物であることから、CaO含有介在物の起源の主要因はLFスラグと推定された。また、図よりトレーサ成分であるSrOを含有する介在物の組成は、グラフ上の原点とLFスラグ組成を結ぶ線上に存在している。これは、鋼中介在物はLF処理中に巻込まれたトップスラグとLF処理前に残存、あるいはLF処理中に生成したAl₂O₃介在物とが合体して生成したものであることを示唆している。

溶鋼サンプルと同様に、ピレット内におけるCaO含有介在物の起源の割合を求めた結果を図4に示す。これより、CaO含有介在物の最大の要因がLFトップスラグからのスラグ巻込みであることがわかる。トップスラグ起因以外(30%)のCaO含有介在物の起源として、溶鋼中に溶解しているCaとAl₂O₃介在物との反応により生じた可能性が考えられる。これを明らかにするため、次章にて速度論的な解析を行った。

表1 テスト条件
Table 1 Experimental condition

| Factory facilities | | LF at Kakogawa works |
|--------------------|------------------------------------|----------------------|
| Steel grade | | Al-killed steel |
| Heat size | | 250ton/heat |
| Heating rate | | 3.5°C/min |
| Bubbling gas | | Ar |
| Gas flow rate | | 1.8~8 l/min/ton |
| Stirring energy | | 20~165 W/ton |
| Slag composition | CaO/Al ₂ O ₃ | 1.5~2 |
| | CaO/SiO ₂ | 5~12 |

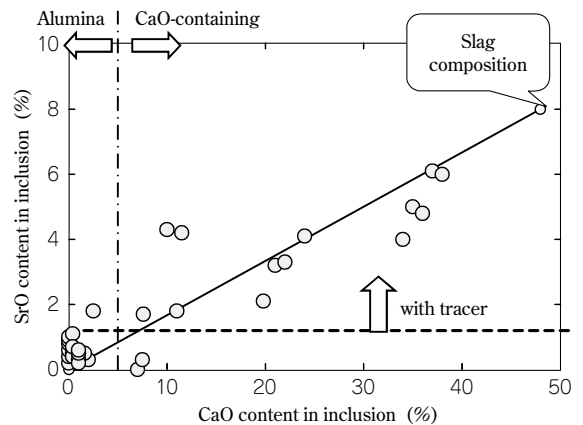


図3 LF処理後の介在物中CaOとSrO濃度の関係
Fig. 3 Relationship between CaO and SrO content in inclusions after LF treatment

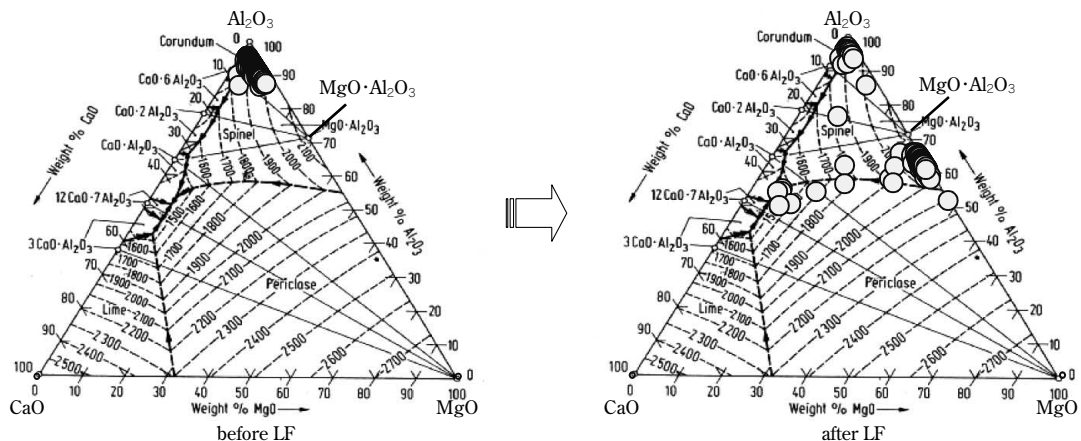


図2 LF処理前後における介在物組成変化
Fig. 2 Composition of inclusions before and after LF treatment

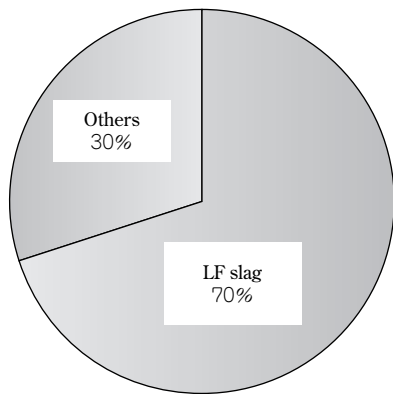


図4 ビレット鋼中におけるCaO含有介在物の起源
Fig. 4 Origin of CaO containing inclusions in billet sample

2. 溶鋼/介在物間の反応による速度論的解析

介在物中Ca濃度の増加が溶鋼中に溶存するCaとの反応によって生じたとすれば、介在物中のCaO濃度が増加していく過程には、①溶鋼中の溶存CaがAl₂O₃介在物へ向かって拡散していく過程、②Al₂O₃介在物と溶鋼界面におけるCaとAl元素との置換反応過程、および③Al₂O₃介在物内でCaが拡散していく過程が考えられる。このうち、②の過程は十分に早く、①が律速過程と考えられる。介在物中のCaO濃度分布が均一であるとする、介在物周辺のCa濃度分布は模式的に図5のように表すことができる。溶鋼側境膜内の物質移動による介在物中Ca濃度の変化は式(1)で与えられる。

$$\frac{d}{dt}(Ca) = \frac{3D_m \cdot \rho_m \cdot ([Ca] - [Ca]')}{R_0^2 \cdot \rho_s} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、R₀:介在物半径、(Ca):介在物中Ca濃度、ρ_s:介在物密度(2,700kg/m³)、ρ_m:溶鋼密度(7,000kg/m³)である。D_mは溶鋼境膜内のCa拡散定数であり、Alの拡散と同等であるとして、3.5×10⁻⁹m/s⁸⁾とした。溶鋼中の溶存Ca濃度[Ca]は、急冷サンプルを2次イオン質量分析計(SIMS)で分析した結果(3~9ppb)から6ppbとした。

[Ca]'は、溶鋼-介在物界面で局所的に平衡している溶鋼中Ca濃度である。ここでは、式(2)の反応を考え、1,600℃にてCaO-Al₂O₃系スラグのAl₂O₃飽和濃度組成におけるCaO活量(a_{CaO})、溶鋼中の実測溶存酸素([%O])、および溶鋼温度(T)、Ca脱酸反応の溶解度積(K₃)、相互作用助係数(e_{O^{Ca}}, e_{Ca^O})を式(2)~式(6)に与えて求めた^{9), 10)}。

$$CaO(\text{in inclusion}) = [Ca]' + [O] \dots\dots\dots (2)$$

$$\log K_3 = \log([Ca]' \cdot [O] / a_{CaO}) + e_{O^{Ca}} [Ca] + e_{Ca^O} [O] \dots\dots\dots (3)$$

$$\log K_3 - 3.29 - 7220/T \dots\dots\dots (4)$$

$$e_{O^{Ca}} = 627 - 1760000/T \dots\dots\dots (5)$$

$$e_{Ca^O} = 1570 - 4400000/T \dots\dots\dots (6)$$

同様な溶鋼/介在物間の速度論的な解析をMgに対しても実施した。詳細は省くが、溶鋼中の溶存Mg濃度はSIMS分析の結果から0.4ppmを用いた。

図6に介在物中のCaO濃度の経時変化を計算した結果を示す。介在物径が10μmの比較的小さい場合であっ

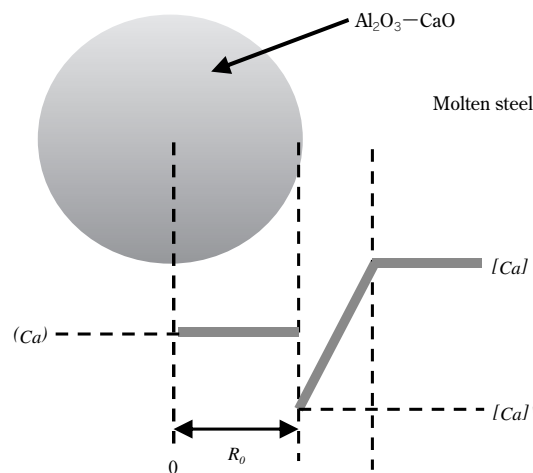


図5 介在物周辺のCa濃度分布の模式図
Fig. 5 Ca content distribution in molten steel and inclusion

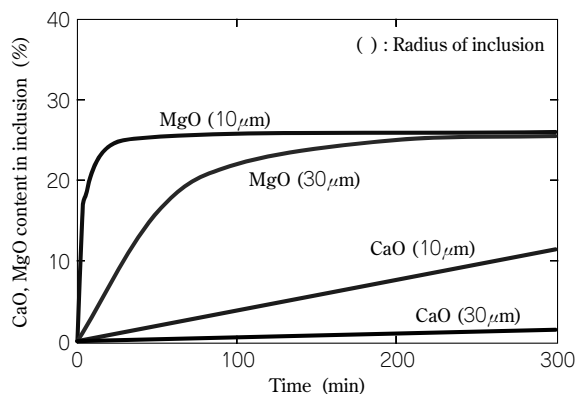


図6 介在物中CaO濃度の経時変化
Fig. 6 Change of CaO and MgO content in inclusions

ても、5%のCaO濃度に達する時間は、150分程度と長く、介在物径が大きくなるとさらに遅くなり、LF処理時間内にCaO濃度はほとんど増加しないことがわかる。すなわち、CaO含有介在物の起源は溶鋼中に溶存しているCaとの反応により生じたものでないことが推測される。また、図中には、MgO濃度の経時変化を併せて示すが、CaO濃度の場合とは異なり、LF処理時間内にほぼ定常状態に達している。Alキルドステンレス溶鋼中におけるAl₂O₃からスピネルへの変化挙動を調査したOkumuraら¹¹⁾による結果も、本計算結果とほぼ同様の結果である。このようにCaOとMgOの濃度変化の時間依存性が異なるのは、溶存Ca濃度がppbオーダーであるのに対し、溶存Mg濃度はppmオーダーと高濃度であり、介在物組成変化の駆動力が異なるためと考えられる。

3. 超清浄軸受鋼の品質改善

以上の結果より、CaO含有介在物の起源の最大の要因は、取鋼精錬中に機械的に溶鋼中に巻込まれたLFスラグであり、溶鋼中の溶存Caとの反応により生じた可能性が少ないことが判明した。そこで、LF処理条件の適正化を図り、LFトップスラグの巻込み防止およびその浮上促進の対策を実施した。対策による介在物個数の変化を図7に示す。介在物個数は従来の1/4以下に減少しており、軸受鋼の品質を改善することができた。

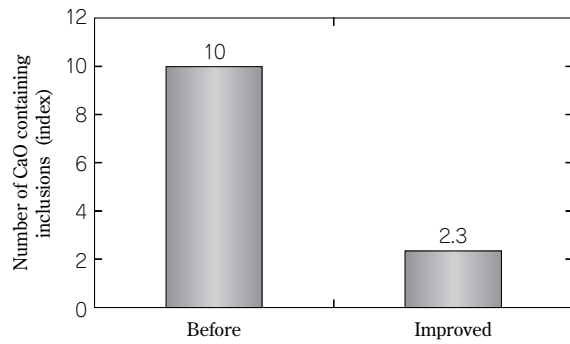


図7 CaO含有介在物個数の変化

Fig. 7 Change of number of CaO containing inclusions

むすび＝取鋼精錬時におけるCaO含有介在物の挙動を調査した結果，以下のことがわかった。

- ・LFトップスラグへのトレーサ添加テストにより，CaO含有介在物混入起源の主要因がLFガス攪拌中における取鋼トップスラグの巻込みによるものであることが判明した。
- ・介在物—溶鋼の介在物組成に対して速度論的な解析を

行った結果，CaO含有介在物の生成に対して溶鋼中の溶存Caが関与している可能性は少ないことが判明した。

- ・LFにおけるスラグ巻込み対策および介在物の浮上促進策を実施した結果，CaO含有介在物個数は減少し，軸受鋼の品質を改善することができた。

参考文献

- 1) Kinoshita M, et al. : ASTM Spec. Tech. Publ. (Am. Soc. Test Mater.), No.575 (1975), p.138.
- 2) 上杉年一：鉄と鋼，74 (1988), p.1891.
- 3) J. B. Jhonson et al. : Trans. Am. Soc. Steel Treat., 2 (1922), p.1167.
- 4) R. F. Jhonson et al. : JISI, 196 (1960), p.414.
- 5) 川上 潔：第182, 183回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，(2004), pp.151-179.
- 6) J. Monnot et al. : Amer. Soc. for Test. Mat., (1988), pp.149-165.
- 7) 加藤恵之：山陽特殊鋼技報，Vol.2, No.1 (1995), p.15.
- 8) H. Keller et al. : Metall. Trans. B, 10B (1979), p.67.
- 9) 伊東裕恭ら：鉄と鋼，83 (1997), pp.695-700.
- 10) D. A. R. Kay et al. : Trans. Faraday Soc., 56 (1960), p.1372.
- 11) G. Okumura et al. : ISIJ. Int., 40 (2000), p.121.