軸受鋼長寿命化のための介在物組成制御技術

Inclusion Control for Extending Bearing Steel Life

原田晃史HARADA AkifumiJFE スチールスチール研究所製鋼研究部主任研究員中山日菜子NAKAYAMA HinakoJFE スチール西日本製鉄所(倉敷地区)製鋼部製鋼技術室渡邉佑介WATANABE Yusuke宝武傑富意特殊鋼有限公司品質部主席工程師

要旨

軸受鋼中の MgO・Al₂O₃ スピネル系介在物抑制のため,溶鋼-スラグ反応進行下での溶鋼への Al 添加やスラグ組 成の影響をラボ実験により評価した。溶鋼中 Mg 濃度および介在物中 MgO 濃度は Al 添加前は低位であったが, Al 添加後は直ちに増加した。一方,スラグの CaO/SiO₂ および CaO/Al₂O₃ が低位な場合,Al 添加後も溶鋼中 Mg 濃 度および介在物中 MgO 濃度は低位であった。反応速度モデルによる実プロセス条件での仮想計算の結果,Al 添加 後の溶鋼中 Mg 濃度はラボ条件よりも抑制傾向にあった。実機 LF で Al 途中添加およびスラグ組成変更試験を行っ た結果,処理終了時の溶鋼中 Mg 濃度および介在物中 MgO 濃度は従来法より大きく減少した。本試験材をスラス ト寿命試験に供した結果,転動疲労寿命は従来材の約 1.5 倍に向上した。

Abstract:

The effect of Al addition in the middle of metal-slag reaction and slag composition was investigated by laboratoryscale experiments in order to suppress the formation of MgO·Al₂O₃ spinel-type inclusions in bearing steel. Mg content in steel and MgO content in inclusions were low before Al addition, but they were increased rapidly after Al addition. On the other hand, they remained low after Al addition at lower CaO/SiO₂ and CaO/Al₂O₃ in the slag. According to a kinetic model calculation under virtual conditions of actual process, the Mg content in steel was lower than that in laboratory. At actual LF process, Al addition in the middle of treatment and change of slag composition were carried out. Compared with the conventional practice, Mg content in steel and MgO content in inclusions were decreased, and the fatigue life was around 1.5 times longer.

1. はじめに

高炭素クロム軸受鋼は転動疲労強度特性に優れており, 軸受のレースや鋼球として主に使用される。軸受が適用さ れる機械の小型化・軽量化に伴い,長寿命化のニーズが 年々高まってきている。軸受鋼の疲労による剥離の起点の 多くは非金属介在物(以下,介在物)であり,寿命向上の ためには鋼の清浄性向上による酸化物系介在物の低減が有 効である。JFE スチール西日本製鉄所(倉敷地区)では, LF(取鍋精錬設備)や連続鋳造機のタンディッシュにおけ る操業改善により,清浄性向上に取り組んできた¹⁾。一方, 至近では軸受鋼の剥離の起点部において,たびたび MgO・Al₂O₃ スピネル系介在物が観察されており,さらなる 寿命向上のためにはスピネル系介在物の抑制が必要と考え られる。

スピネル系介在物は反応式(1)および(2)に示すよう に,溶鋼中のAlとスラグあるいは耐火物中のMgOとの反 応により生成したMgが脱酸生成物であるAl₂O₃系介在物と

2024年9月30日受付

反応することで生成するものと考えられている²⁻⁶⁾。

 $3[Mg]+4Al_2O_3=3MgO\cdot Al_2O_3+2[Al]$ (2)

すなわち,スピネル系介在物抑制のためには溶鋼中 Mg 濃度を低減することが重要である。そのなかで,スラグ組成 は溶鋼中 Mg 濃度に大きく影響することが知られている。例 えば,スラグの CaO/SiO₂ や CaO/Al₂O₃ が減少するにつれ てスラグ中 MgO 活量が減少するため,溶鋼中への Mg 生成 が抑制され,スピネル系介在物の生成も抑制される⁵⁻⁷⁷。し かし,取鍋のスラグラインに MgO 系の耐火物を用いる場 合,LF のような取鍋精錬において耐火物中 MgO のスラグ への溶解が進行し,スラグ中 MgO 活量が増加するため,ス ラグ中の CaO/SiO₂ や CaO/Al₂O₃ の低減だけでは溶鋼中 Mg 濃度の低減には不十分である。

そこで,溶鋼中へのAlの添加タイミングに着目した。反応式(1)について平衡論的に考えると,MgO活量の低減に加えて溶鋼中Alを低減することが有効であるが,清浄性の観点から脱酸元素であるAlの低減は現実的ではない。一

方で,最終的な Al 濃度を低減せずとも,溶鋼中への Al 添加タイミングを遅らせることで,溶鋼中 Al とスラグの反応時間を短縮し,速度論的に Mg 濃度の増加を抑制できる可能性がある。しかし,スピネル系介在物の生成に関するこれまでの研究は,Al をすでに添加した状態の溶鋼とスラグの反応に関して評価したものが多く,Al 未添加溶鋼あるいはAl を途中添加した溶鋼とスラグの反応による介在物組成変化については不明な点が多い。

以上から,本稿ではラボスケールのAl未添加溶鋼とスラ グの反応実験を行い,介在物変化を評価した。また,Alを 途中添加した際の介在物挙動についても併せて評価した。 さらに,ラボ実験および反応速度モデル計算による検討結 果をもとに,実機レベルでの試験を行った。

2. 実験方法

Al 未添加溶鋼とスラグ反応による介在物組成変化,およ びAl 途中添加の影響を評価するため、ラボスケールの溶解 実験を行った。実験には高周波溶解炉を用いた。はじめに、 坩堝を炉内に設置し、30 kg の電解鉄を母材として坩堝内に 装入した。昇温し電解鉄の溶解確認後,Fe-Si 合金、金属 Mn,金属 Cr,Fe-S 合金およびカーボンの合金元素を添加 し、表1に示す組成に調整した。溶解中および実験中は チャンバー内を Ar 雰囲気に保持した。また、溶鋼撹拌のた め坩堝底面に設置したポーラスプラグから2 Nl/minの流量 で Ar ガスを吹き込んだ。溶鋼成分調整後、溶鋼のサンプリ ングを行い、所定組成のフラックス2 kg を溶鋼上へ添加し

	表1	溶鋼組成
Table 1	Compo	sition of molten steel

С	Si	Mn	S	Cr
mass%	mass%	mass%	mass%	mass%
1.0	0.2	0.35	0.004	1.5



 Table 2
 Composition of flux before addition and slag at end of experiment

Flux		CaO	SiO ₂	Al_2O_3	MgO	C/S*	C/A*
		mass%	mass%	mass%	mass%		
A	Flux before add.	56	7	22	5	8.0	2.5
	Slag at end of exp.	55	8	24	6	6.7	2.3
в	Flux before add.	50	14	21	5	3.6	2.3
	Slag at end of exp.	49	13	23	7	3.9	2.2
C	Flux before add.	44	11	30	5	4.0	1.5
	Slag at end of exp.	42	9	31	8	4.5	1.4
D	Flux before add.	47	12	26	5	4.0	1.8
	Slag at end of exp.	35	10	43	5	3.5	0.8

*) $C/S = CaO/SiO_2$, $C/A = CaO/Al_2O_3$

た。このフラックスを添加したタイミングを実験の0分とし た。スラグ組成影響を調査するため、4種類のフラックス A~Dを用いた。溶鋼への添加前のフラックス組成および実 験終了時のスラグ組成を表2に示す。なお、フラックス A~Cの場合はマグネシア製の坩堝を使用し、フラックスD の場合はスラグ中の MgO 濃度上昇を抑えながら CaO/Al₂O₃ を低位保持するため,アルミナ製の坩堝を使用した。また, フラックス添加から25~30分経過したタイミングで溶鋼中 に 0.04 mass%相当の金属 Al を添加し, Al 添加から約 25 分 後に実験終了とした。実験中は所定時間で溶鋼およびスラ グのサンプリングを行い,得られたメタルサンプルのCお よび S 濃度は酸素ガス燃焼-赤外線吸収法,メタルサンプ ルのその他成分およびスラグサンプルの成分は ICP-AES に より分析した。ただし、メタルサンプルの Mg 濃度について は ICP-MS により分析した。サンプル中の介在物について は、粒子自動測定システムを備えた SEM-EDX (ASPEX Explore)を用いて評価した。

3. 実験結果

溶鋼中 Total Mg(以下,T.Mg)濃度の変化を図1に示 す。本研究におけるT.Mg濃度は,鋼中溶存 Mg濃度と介在 物中 Mg濃度を合計した濃度である。Al添加前までは実験 開始時と同程度もしくは緩やかに増加した。Al添加以降は フラックス A~C の場合,Al添加前よりも増加傾向にあり, とくにフラックス A の場合は増加量が大きかった。一方で, フラックス D の場合,増加量はわずかであった。

各フラックス適用時における鋼中介在物の平均組成変化 を図2に示す。鋼中介在物の平均組成は、測定された酸化 物系介在物の組成を平均化して求めたものである。実験開 始時はいずれのフラックス適用時も主に Al₂O₃SiO₂-MnO 系 の介在物であった。Al 添加前までは溶鋼-スラグ間の反応 により溶鋼中 Al 濃度が徐々に増加したため、Al₂O₃ 系介在 物に向かって変化していく様子が見られた。フラックス A 適用時は Al 添加前の時点で Al₂O₃ 系の介在物が多く見られ、



Fig. 1 Changes of total Mg content in molten steel¹⁴⁾



図2 鋼中介在物の平均組成変化14)





Fig. 3 Changes of average MgO content in inclusions¹⁴⁾

MgO·Al₂O₃系介在物についても一部確認された。Al 添加 後,フラックスAの場合は MgO 濃度が増加していき,ほと んどが MgO・Al₂O₃ 系介在物であった。フラックスBおよび Cの場合はAl₂O₃系介在物に変化し、その後MgO濃度が増 加した。最終的に、Al₂O₃系介在物とMgO·Al₂O₃系介在物 であった。フラックス D の場合, Al₂O₃ 系介在物に変化する ものの, MgO 濃度は低位なままであった。このときの介在 物中平均 MgO 濃度の変化を図3 に示す。傾向は溶鋼中 Mg 濃度と同様であり、AI 添加前は実験開始からの変化は小さ かった。Al 添加後,フラックス A~C の場合は大きく増加 し、フラックスDの場合は増加量が小さかった。溶鋼中へ のAI添加前後における溶鋼中T.Mg濃度および介在物中 MgO濃度の関係を図4に示す。おおよそ直線的な関係と なっており、AI 添加前後ともに溶鋼中のT.Mg 濃度が低い ほど介在物中の平均 MgO 濃度も低位であった。溶鋼中 T.Mg 濃度とスラグ組成の関係を図5に示す。溶鋼中T.Mg 濃度はスラグ中 CaO/SiO₂ および CaO/Al₂O₃ が低いほど低 位であり、この傾向は溶鋼への Al 添加後の方がより顕著で



- 図4 溶鋼中 T.Mg 濃度と介在物中平均 MgO 濃度の関係¹⁴⁾
- Fig. 4 Relationships between total Mg content in steel and average MgO content in inclusions¹⁴⁾



図 5 AI 添加前後の溶鋼中 T.Mg 濃度とスラグ組成の関係¹⁴⁾

Fig. 5 Relationships between total Mg content in steel and average MgO content in inclusions before and after Al addition¹⁴⁾

あった。

以上より,Al未添加の場合はスラグとの反応により溶鋼 中Mg濃度が増加するものの,介在物としてはスピネル系 介在物安定までには至らなかった。また,Al未添加であっ てもスラグ組成制御は溶鋼中Mg濃度低減の観点から重要 であることが分かった。一方で,Al添加後はフラックスD を除き,溶鋼中Mg濃度の増加速度が大きく,スピネル系 介在物へ迅速に変化する結果であった。

4. 考察

4.1 介在物組成の熱力学検討

ラボ実験結果より得られた介在物組成評価のため,溶鋼 組成から予測される熱力学的に安定な介在物との比較を 行った。ここでは,介在物相安定図を作成し評価した。生 成相として,Silicate,Al₂O₃,MgO·Al₂O₃,MgO を考慮し た。具体的には,反応式 (2)~(6)の各平衡定数 (7)~ (11)⁸⁻¹¹⁾から各相の境界線を計算した。また,ラボ実験にお いてAl 添加前は介在物中のSiO₂ 濃度にばらつきがあったた め,Silicate との境界線を計算する際はSiO₂ 活量を 0.01, 0.1, 1.0 の3種類で作成した。

$4MgO+2[Al]=MgO\boldsymbol{\cdot}Al_2O_3+3[Mg] \ \cdots \cdots \cdots \cdots$	(3)
$2MgO+[Si]=SiO_2+2[Mg]$	(4)
$2Al_2O_3+3[Si]=3SiO_2+4[Al]$	(5)
$MgO \cdot Al_2O_3 + 2[Si] = 2SiO_2 + [Mg] + [Al] \dots$	(6)
$\log K_{(2)} = 26.92 - 27\ 940/T$	(7)
$\log K_{(3)} = -23.64 + 32.285/T$	(8)
$\log K_{(4)} = -19.96 + 20710/T$	(9)
$\log K_{(5)} = -10.96 + 270/T$	(10)
$\log K_{(6)} = -16.28 + 9133/T$	(11)

ここで, *K*₍₂₎~*K*₍₆: 反応式 (2)~(6) の平衡定数, *T*: 溶 鋼温度 (K) である。

ラボ実験の平均溶鋼温度1863 K時の介在物相安定図を 図6に示す。また、ラボ実験結果も併せてグラフ上にプロットした。この際、厳密には鋼中溶存 Mg 濃度を用いるべきで あるが、本実験では不明のため鋼中 T.Mg 濃度を用いた。フ ラックス A~C の場合、初期および Al 添加前は Silicate 安 定領域あるいは MgO·Al₂O₃ 安定領域との境界線近傍に位置 しており、Al 添加後は MgO·Al₂O₃ 安定領域に位置した。フ ラックス D の 場 合、Silicate お よ び Al₂O₃ あ る い は MgO·Al₂O₃ 安定領域との境界線近傍に位置しており、Al 添 加後は Al₂O₃ と MgO·Al₂O₃ 安定領域の境界線近傍に位置し た。実験結果のプロットは T.Mg 濃度を用いているため、実 際よりは高濃度側で評価している可能性があるが、最終的 な介在物組成については実験結果とおおむね対応する結果 であった。



図6 介在物相安定図14)



4.2 実機スケールにおける速度論的検討

ラボ実験より,フラックス A~C の場合は溶鋼への Al 添加後,迅速に溶鋼中 Mg 濃度が増加,スピネル系介在物が 生成する結果であった。しかし,実機スケールでは溶鋼– スラグ反応界面積に対する溶鋼体積が大きいため,ラボ実 験と比較して溶鋼中への Mg 生成抑制が期待される。そこ で,実機での反応挙動推定のため,反応速度モデル^{12,13)}を 用いて評価した。計算条件は**表3**に示すとおりである。溶 鋼やスラグ組成は本研究のラボ実験と同様とし,実機を想 定した計算の場合は溶鋼量,スラグ量および撹拌ガス流量 のみスケールアップさせた。撹拌ガス流量については,撹 拌動力密度がラボ実験と同程度になるように決定した。

はじめに、モデル計算の妥当性確認のため、ラボ実験条件での計算を行った。フラックスAを用いた場合の溶鋼中 Mg および Al 濃度の計算結果を図7に示す。ここでは、 4.1 節で作成した介在物相安定図上にモデル計算結果を示し た。モデル計算では T.Mg に加え溶存 Mg 濃度も計算可能な ことから、両方の計算結果を記載した。溶鋼中 T.Mg 濃度に ついて実験結果とモデル計算結果は良い対応を示すことが 確認できた。そこで、次に実機を想定した計算を行った。 実機におけるフラックスAの適用を想定した際のモデル計

表3 ラボおよび実機計算条件

Table 3Basic conditions for lab and actual scale calculation

	Lab-scale	Actual-scale
Weight of molten steel (kg)	30	200 000
Weight of slag (kg)	2.0	2 000
Ar stirring gas flow rate (Nl/min)	2.0	1 500
Bath diameter (m)	0.18	3.0
Reaction area/Steel volume (1/m)	5.9	0.2











算結果を図8に示す。なお、介在物組成議論のためには Mg 濃度として溶存 Mg 濃度を用いた方が適当であると考え、こ こではモデル計算により得られた溶存 Mg 濃度を用いて評 価した。また,計算時間は 50 分とし, Al は開始 25 分の時 点で溶鋼中へ添加するものとした。ラボ条件の場合, Al 添 加後早々に MgO・Al₂O₃ 安定領域に位置していたが、実機条 件の場合,AI添加後はAl₂O₃安定領域に位置し、その後 MgO·Al₂O₃安定領域に向かっていき,最終的にはAl₂O₃と MgO・Al₂O₃安定領域の境界線に位置した。また、ラボおよ び実機条件におけるフラックスD適用時の計算結果を図8 に併せて示した。なお、フラックス Dを用いたラボ実験で は、アルミナ坩堝を用いたことによりフラックス添加前の時 点で溶鋼中AI濃度がすでに高かったことから、ラボ条件計 算の場合のみ実験と同様に初期 Al 濃度が高い条件で計算し た。フラックスAと比べて、ラボおよび実機条件ともに Mg 濃度は抑制傾向にあり、Al 添加後もAl₂O₃ 安定領域に位置 したままであった。また、実機条件の方がより Mg 濃度は低 位であった。Al 添加時点からの計算 Mg 濃度増加量を図9 に示す。フラックスAの場合, ラボに比べて実機条件の方 が大幅に抑制傾向にあり、実機の方が AI 途中添加した際の Mg 抑制効果が高いことが分かった。さらに、フラックス D を用いることで、フラックスAよりも Mg 増加量は減少して おり、実機ではAl途中添加およびスラグ中のCaO/SiO2お よび CaO/Al₂O₃の低減が有効であることが示唆された。

これらの検討にもとづき,実機の軸受鋼製造プロセスで 試験を実施した。すなわち,転炉→LF→RH→連続鋳造の製 鋼プロセスにおいて,Al添加タイミング(処理開始から処 理途中)および LF スラグの組成(従来に比べて CaO/SiO₂ と CaO/Al₂O₃を低減)を変更した。その結果,図10に示す ように,LF 処理終了時において鋼中 T.Mg 濃度は従来から



Fig. 9 Increment in Mg calculated content after Al addition





約 60%低減し,酸化物系介在物中の平均 MgO 濃度も 25% から 4%に低減した。スピネル系介在物についてもほとんど 観察されなかった。本試験で製造した軸受鋼をスラスト寿 命試験に供した結果,転動疲労寿命は従来材にくらべて約 1.5 倍に向上した。以上から,Al途中添加およびスラグ組成 適正化による介在物組成制御の有効性が検証された。

5. おわりに

軸受鋼におけるスピネル系介在物低減のため,Al途中添 加およびスラグ組成が溶鋼中 Mg 濃度や介在物組成におよ ぼす影響をラボ実験により調査し,その結果にもとづいた反 応速度計算から実機スケールにおける効果を評価した。

ラボにおける溶鋼-スラグ反応実験の結果, Al 添加前は 溶鋼中 T.Mg 濃度およびスピネル介在物の生成は低位であっ たが, Al 添加後は溶鋼中 T.Mg 濃度が迅速に増加し, スピ ネル系介在物が観察されるようになった。一方, スラグの CaO/SiO_2 や CaO/Al_2O_3 が低いほど,溶鋼中 T.Mg 濃度やス ピネル系介在物の生成は抑制された。

実機スケールでのAl途中添加の効果を推定するため、反応速度モデルを用いて仮想計算を行った。ラボスケールよりも実機スケールの方がAl途中添加およびスラグ組成変更による効果が顕著であり、ラボ実験よりも溶鋼中Mg濃度およびスピネル系介在物の抑制が推定された。本計算にもとづき実機試験を行ったところ、溶鋼中Mg濃度およびスピネル系介在物の生成は抑制され、軸受鋼の転動疲労寿命は約1.5倍に向上した。

参考文献

- 渡邉佑介,鍋島誠司,寺畠知道. JFE スチール西日本製鉄所(倉敷地区)における軸受鋼の清浄度向上技術. JFE 技報. 2016, no. 38, p. 87-90.
- Brabie, V. Mechanism of Reaction between Refractory Materials and Aluminum Deoxidised Molten Steel. ISIJ Int. 1996, vol. 36, p. S109-S112.
- 3) 松野英寿,菊地良輝. 高炭素鋼の MgO 系介在物の起源. 鉄と鋼. 2002, vol. 88, no. 1, p. 48-50.
- 4)伊東裕恭,日野光兀,萬谷志郎.溶鋼中でのスピネル (MgO・Al₂O₃) 非金属介在物生成に関する熱力学.鉄と鋼. 1998, vol. 84, no. 2, p. 85-90.
- 5) 西隆之, 眞目薫. 溶融 Fe-Ni 合金中脱酸生成物の組成形態変化. 鉄と

鋼. 1998, vol. 84, no. 2, p. 97-102.

- 6) 西隆之,眞目薫.スラグ共存下のAI 脱酸過程におけるステンレス溶鋼 中スピネル介在物の生成.鉄と鋼.1998, vol. 84, no. 12, p. 837-843.
- Okuyama, G; Yamaguchi, K; Takeuchi, S; Sorimachi, K. Effect of Slag Composition on the Kinetics of Formation of Al2O3—MgO Inclusions in Aluminum Killed Ferritic Stainless Steel. ISIJ Int. 2000, vo. 40, no. 2, p. 121-128.
- 伊東裕恭,日野光兀,萬谷志郎.溶鉄のAl 脱酸平衡の再評価.鉄と 鋼. 1997, vol. 83, no. 12, p. 773-778.
- 9) 伊東裕恭, 日野光兀, 萬谷志郎. 溶鉄の Mg 脱酸平衡. 鉄と鋼. 1997, vol. 83, no. 10, p. 623–628.
- Fujii, K; Nagasaka, T; Hino, M. Activities of the Constituents in Spinel Solid Solution and Free Energies of Formation of MgO, MgO·Al₂O₃. ISIJ Int. 2000, vol. 40, no. 11, p. 1059–1066.
- Recommended Values of Equilibrium Constants for the Reactions in Steelmaking. Japan Society for the Promotion of Science, 19th Committee, Tokyo, 1984.
- 12) Harada, A; Maruoka, N; Shibata, H; Kitamura, S. A Kinetic Model to Predict the Compositions of Metal, Slag and Inclusions during Ladle Refining: Part 1. Basic Concept and Application. ISIJ Int. 2013, vol. 53, no. 12, p. 2110–2117.
- 13) Harada, A; Matsui, A; Nabeshima, S; Kikuchi, N; Miki, Y. Effect of Slag Composition on MgO·Al2O3 Spinel-Type Inclusions in Molten Steel. ISIJ Int. 2017, vol. 57, no. 9, p. 1546–1552.
- 14) 原田晃史,松井章敏,鍋島誠司. 高炭素鋼中における Al 添加前後の介 在物組成変化. 鉄と鋼. 2019, vol. 105, no. 11, p. 1042-1049.