



高潔淨特殊鋼製造技術における最近の進展と今後

Recent Innovation and the Prospect in Production Technology of Specialty Steels with High Cleanliness

轟 秀和

Hidekazu Todoroki

日本冶金工業(株) 研究開発センター*
主任研究員

稲田 爽一

Souichi Inada

日本冶金工業(株) 常務取締役

1 はじめに

近年、ステンレス鋼をはじめ、Fe-Ni系合金、スーパーステンレス鋼といった特殊鋼の分野において、高潔淨化の要求が高まっている。一口に高潔淨鋼といっても、鋼種や用途によって要求される内容やレベルは様々である。すでに報告されている一覧表¹⁾をもとに、主として日本冶金工業(株)が取り扱っている鋼種群について、用途および要求される潔淨性を、図1にまとめた。以前から問題となってきた介在物起因の割れや表面欠陥は、100 μ m以上の比較的大型の介在物が原因となる。シャドウマスクやリードフレーム用途のFe-Ni系合金では、エッチングあるいはパンチングによる精密加工を施すため、より厳格になり、10 μ mほどの介在物

が悪影響を及ぼす場合もある。パーマロイB、Cなどの軟磁性材料においては、酸化物あるいは硫化物系の介在物が磁壁移動を妨げるなどの悪影響を与えるため、酸素、硫黄濃度は低いことが望まれる。耐食性にはMnSやCa、Mg系介在物が悪影響を与えるため、脱硫技術、Ca、Mg系介在物の生成防止技術が必要となる。ここでは、これらの介在物に起因する問題点を解決するために実施してきた内容と、今後解決すべき課題について解説する。また、国際競争の時代を迎えて、品質を維持しながら、コスト競争力を強化する必要がある。そのために、これら高合金においても、電炉、AOD、VODに代表される大規模溶解精錬および連続鋳造機(CC)によって、生産する必要性が高まりつつある。そこで、特にこの工程において発生する課題に焦点を当てる。



図1 高潔淨化のニーズがある鋼種群と要求される潔淨性

*現(株)YAKIN川崎 技術開発室

2 ステンレス鋼の高清浄化技術

2.1 介在物起因の欠陥

ステンレス鋼はその優れた耐食性から、塗装等の処理をせずに使用されることが多いため、一般的に表面性状は厳格である。図2にSUS304薄板表面に発生した代表的な線状欠陥を示す。図3のマッピング結果から、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルを主体とする非金属介在物が欠陥内部に存在することがわかる。図4に示す欠陥発生原因の内訳より、全体の約1/3がスピネル介在物によるものであり、最も比率が高いことがわかる。スピネル介在物は高融点であり、連続鋳造機の浸漬ノズル内壁に付着、凝集し、大型化しやすい性質を持っている²⁾。この付着物が剥離し、溶鋼流とともに鋳型内に流れ込んだ場合、鋳型内で浮上分離せずに、凝固シェルにトラップされる危険性がある。これが、最終的に表面欠陥を発生させるものと考えられる。

2.2 ステンレス鋼の脱酸技術の進展

ステンレス鋼の脱酸に関する研究^{3・24)}は、1960年代から活発に行われるようになってきた。脱酸反応の平衡定数を求めようとする基礎研究^{3・7)}と、介在物組成に関する応用研

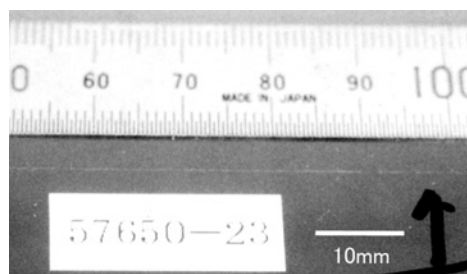


図2 SUS304薄板(0.2mm厚)表面に発生した線状欠陥

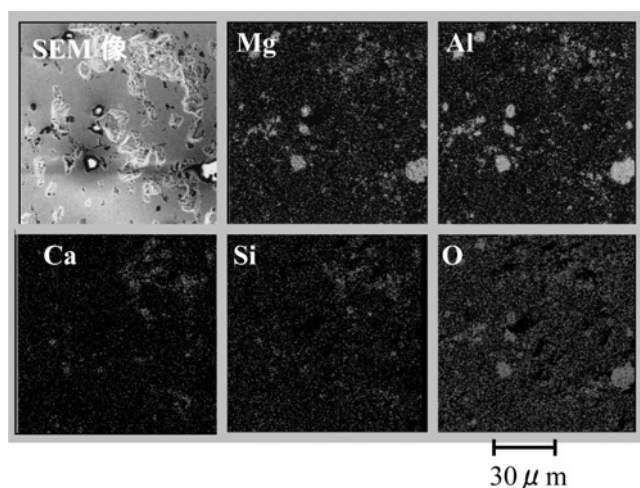


図3 欠陥内部に観察された異物

究^{8・24)}に分けられる。大半はFeSi合金により、Cr還元、脱酸および脱硫を行うが、トータル酸素濃度を低下させて清浄化するために、一部の用途に対してAl脱酸が適用されている。一般的にSi脱酸では、酸素濃度は30～50ppm程度であるが、Al脱酸では、20ppm以下程度まで低下することができる。ただし、Alは溶接性を劣化させるなどマイナス面も持ち合わせるため、一般的にその適用範囲は限られる。

スピネル介在物については、1980年代に初めてそのキーワードが出現する¹¹⁾。これは、高まりつつあった高清浄化のニーズに対して、トータル酸素濃度低下に取り組んできた結果と考えられる¹⁶⁾。通常、ステンレス鋼精錬設備の耐火物には、マグクロ、マグネシアカーボン、ドロマイト等のマグネシア系煉瓦を使用するため、MgOを含むスピネル介在物は酸素ポテンシャルの低下にともない、もともと発生しやすい環境にあったとも言える。

1990年代に入ると、スピネル介在物の生成機構解明に関する研究^{16・24)}が、その大半を占めるようになる。ステンレス溶鋼のAl脱酸の研究結果^{17,18)}から、脱酸初期にはアルミナ介在物が生成するが、スラグ塩基度が高い場合、時間が経過するとスピネル介在物に変化することが明らかとなった。また、Si脱酸時にもスピネル介在物が生成することが報告されている^{19,20)}。FeSi合金の不純物元素であるAlが大きく影響し、1%を超えて高濃度の場合、スピネルが生成する。これらの研究より、スピネル介在物の生成機構^{16・21)}は次の通りと考えられる。Si脱酸の場合、脱酸初期に $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系介在物が生成し、Al脱酸の場合、アルミナ介在物が生成する。これら、初期に生成した介在物と、スラグから還元されて溶鋼中に供給された溶存Mgが反応して、スピネル介在物を形成する。

実機においては、上記の物質移動に関わる変化とともに、温度低下による因子が加わる。温度低下にともない、介在物

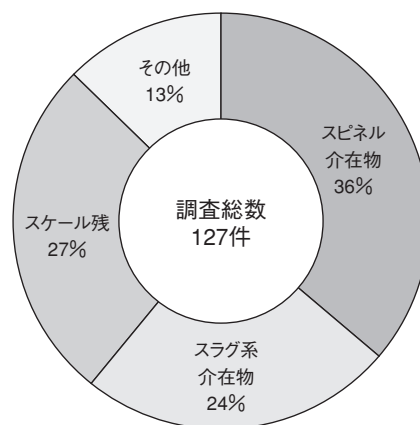


図4 SUS304薄板表面に発生した欠陥に観察された異物の内訳 (日本冶金工業データ)

中のアルミナ濃度が、10%程度から30%程度まで増加することが報告されている²²⁻²⁴⁾。スピネルの生成条件¹⁷⁾は、 $a_{\text{MgO}} \times a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.06$ (at 1420℃) と活量の積が小さいため、アルミナ濃度が増加すると、比較的低いMgO濃度でもスピネルが生成する可能性がある。

2.3 スピネル介在物の防止

Si脱酸においてスピネル介在物を防止するには、スラグ塩基度の低下、FeSi合金中の微量成分の制限が挙げられる。これらを実機で実行する際の問題点を説明する。図5に示すスラグ塩基度とS分配比の関係²⁵⁾から、塩基度の低下にともない、S分配比が低下し、脱硫には不利になることがわかる。Al脱酸を適用すれば、高いS分配比が得られるが、Al含有鋼は用途が限られるため、全てに適用することは不可能である。図6に、Si脱酸のSUS304ステンレス溶鋼における、介在物組成変化に及ぼすスラグ塩基度の影響を示す。塩基度が

低い場合は、好ましいシリケート系介在物が主体となるが、S濃度が高くなることがわかる。以前から指摘¹⁶⁾されているとおり、介在物組成制御時期と脱硫時期とでは、最適スラグ組成が異なる。今後、用途によっては、これらの工程の分離も必要であろう。

FeSi合金は、電気炉において石英をCで還元して製造されている。この際、Cだけでなく、鉍石中からもAl、Caといった不純物元素が混入する。純度の高いFeSi合金を製造するためには、さらに酸素吹精する。一般的に、FeSi合金は不純物元素濃度によって、Regular、Low Al、High Purityグレードに分類され、この順にAl濃度が低下していくが価格は上昇する。厳しいコストダウンが要求される中、全てにHigh Purityグレードを使用することは厳しく、用途による使い分けが必要であろう。

Al脱酸の場合には、Ca処理による介在物の改質¹³⁾が一般的であったが、逆に、スラグ中のMgOを還元し、スピネル生成を助長するという報告¹⁶⁾もある。最近Alの添加時期や添加方法によってもスピネルを防止できる可能性が報告されている²¹⁾。

2.4 介在物組成の予測と直接測定

実操業中に刻々と変化する介在物組成を、その場で把握したいという要望がある。そのためには、Mg、CaおよびAlなどの微量成分を、迅速かつ正確に分析すると同時に、化学成分に対応した介在物組成の領域図の作成が必要である。溶鉄中でのMgO、MgO・Al₂O₃およびAl₂O₃介在物の安定領域図^{26,27)}を参考に、SUS304ステンレス鋼について計算した結果を図7に示す¹⁹⁻²¹⁾。わずかなppmのMgおよびAlにより、スピネル介在物が生成することがわかる。計算に用いた溶鉄中におけるCa、Mgの酸化反応の平衡定数には、報告値間に大きな差が見られる^{28,29)}。その差は4桁にも及び、今

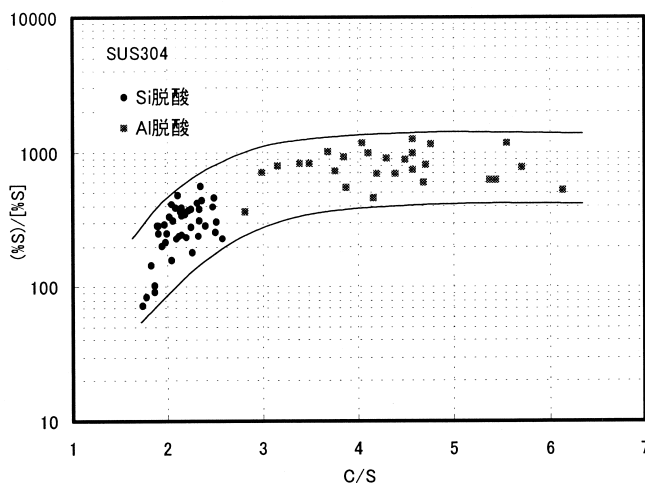


図5 スラグ塩基度とS分配比の関係

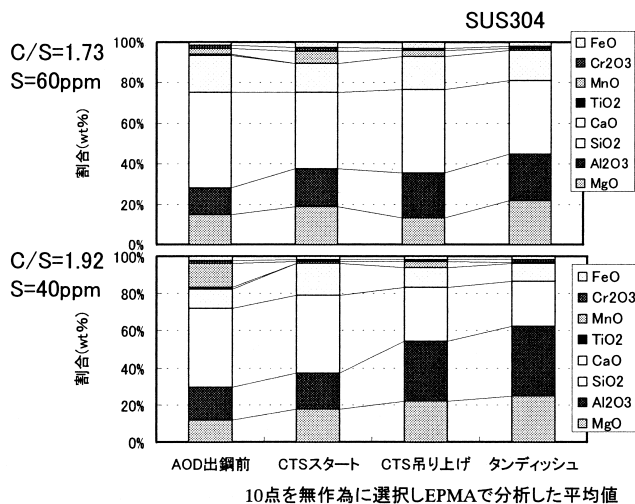


図6 実機における介在物組成変化

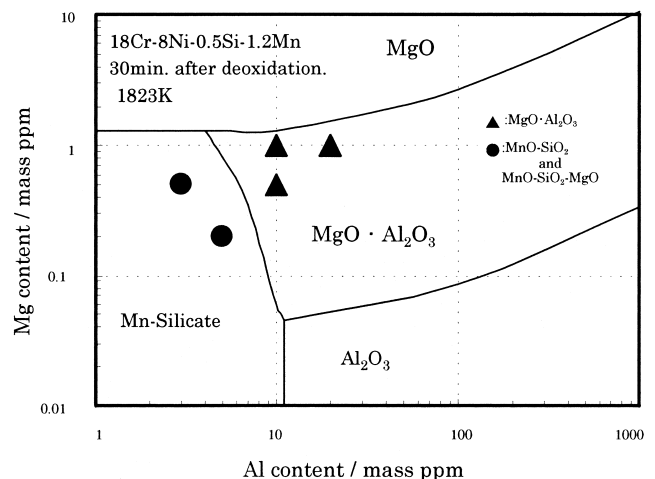


図7 SUS304ステンレス鋼の介在物組成の領域図

後、これらの平衡定数の再検討が必要であろう。また、従来から問題視されているが、高合金鋼に対する無限希薄溶液基準の適用についても再検討が必要と思われる。

また、発光分光分析の異常発光現象を利用し、介在物の組成を直接測定する方法³⁰⁾が提案されている。この方法によれば、簡便かつ正確に介在物組成を把握することが可能なため、実用化に向けて今後の技術開発が期待される。

3 電子材料の高清浄化技術

ここでは、シャドウマスク用のFe-36%Ni合金およびリードフレーム用のFe-42%Ni合金について解説する。

3.1 介在物起因の問題点

シャドウマスクには、100℃近辺での熱膨張係数が低いことが望まれるため、Fe-36%Ni合金が広く使用されている。シャドウマスクはエッチング加工により電子線通過孔を穿孔するが、このとき孔の均一性が重要となる。孔を均一に穿孔するために、素材に求められる項目としては、表面粗度、結晶粒、結晶方位などがあげられるが、中でも重要な項目のひとつに、高清浄の要求がある³¹⁾。シャドウマスクの種類には、大別してテレビ用の民生用（スロット幅200～300μm程度）とパソコンモニター用の高精細用（孔径100μm程度）の2種類があり、後者の方が孔が細かいため、より高い清浄度が要求される。

Fe-42%Ni合金はSiとの熱膨張整合性が良好なため、リードフレーム用素材として広く使用されている。リードフレームは、主として精密金型を使用した打ち抜き加工により成形される。近年、高集積化、高機能化にともなって、多ピン化、狭ピッチ化が進んでいる。素材もこの流れに適応する必要があり、微細加工性に優れた材料開発が不可欠となっている³¹⁾。打ち抜き加工では、打ち抜き破面にバリがないこと、せん断面/破断面の境界線がより直線的であることが要求される。最近の報告³²⁾で、10μm程度のスピネル介在物により、打ち抜き破面が乱れることが示されている。

3.2 電子材料の脱酸技術の進展

Fe-36%Ni合金、Fe-42%Ni合金のいずれに対しても、SiおよびMn主体の脱酸^{19, 20, 33-38)}が適用されている。考え方は、Alを10ppm程度に制御し、介在物組成をMnO-SiO₂-Al₂O₃系の低融点域³⁹⁾に制御するというものである^{33, 34)}。この組成では、熱延工程で延伸されて、冷延工程で微細に分断され、最終的に品質上無害化される³⁴⁾。

現在、テレビあるいはモニターの大型化、フラット化にともない、シャドウマスクの低熱膨張化、あるいは、高強度化

表1 多様化するFe-36%Ni系合金と考えられる熱力学的挙動の相違

鋼種	考えられる 36Ni との熱力学的挙動の相違
36Ni	---
低熱膨張 36Ni (低 Mn、低 Cr)	低 Mn のため、介在物組成制御に MnO 使用不可能
高強度低熱膨張 32Ni-5Co	Co は Ni と挙動が類似
高弾性高強度 低熱膨張材 33Ni-5Co-0.5Cr	低 Si 濃度領域で Cr が介在物中に混入
高強度低熱膨張 36Ni (低 Mn、低 Cr、0.18Nb)	Nb が脱酸に寄与する可能性あり

の要求がある。これらの要求に対応するために、Fe-36%Ni合金も多様化しつつある。表1に、その亜鋼種とともに、考えられるFe-36%Ni合金との熱力学的な相違点をまとめた。低Mn時の低融点介在物への制御技術、あるいは、Fe-Ni系でのNbの挙動など、データが少なく予測の難しい課題も多い。現在、これらの鋼種の精錬技術確立は急務である。

3.3 介在物評価の問題点

介在物評価方法として、JIS G 0555による清浄度測定方法⁴⁰⁾が広く適用されてきた。しかしアルミナあるいはスピネル介在物が生成し品質上問題となる場合と、介在物がMnO-SiO₂-Al₂O₃系で無害化した場合の清浄度を比較しても、経験上差が見られないことがある。MnO-SiO₂-Al₂O₃系介在物に制御する場合、熱延板の断面ではA系の介在物が光学顕微鏡レベルで充分検知されるが、最終製品の0.1～0.2mm程度の薄板では、検知不可能なレベルまで分断される。このため、実態を反映しているとはいいい難く、介在物評価方法を根本的に見直すことが必要であろう。

4 その他の特性に及ぼす
非金属介在物の影響

4.1 機械的特性

一般的に、介在物は疲労強度を低下させることが知られている。特に、大型の介在物が多く存在すると、著しく疲労寿命を低下させる⁴¹⁾。メムブレン構造のLNGタンカー用にFe-36%Niインバー合金が使用されることがあるが、溶接部の疲労が問題となる。これに対して、上述した介在物制御を行い、要求される疲労寿命を満足させている⁴²⁾。

逆に、微細な非金属介在物を積極的に利用して、機械加工性を向上させる方法もある。例えば、Sを含有するSUS303などはマトリックス中にMnSを分散させて加工性を高めて

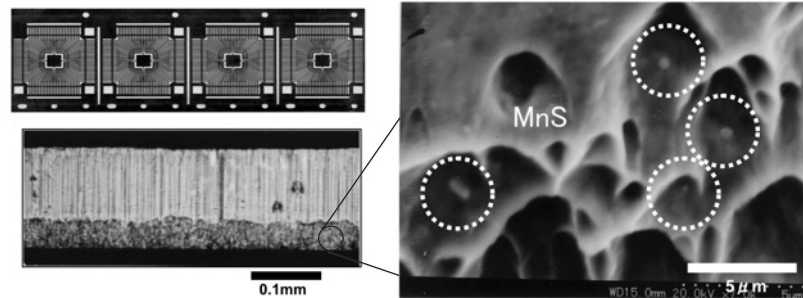


図8 打ち抜き破面のディンプルに観察されたMnSの粒子

いる。最近の応用例³²⁾として、図8に示すように、MnSを微細に分散させて、Fe-42%Ni合金の打ち抜き加工性を向上させる例が報告されている。

4.2 耐食性

非金属介在物が孔食など腐食の起点となり、有害であることは、以前からよく知られている。特にMnSは水溶液中で溶解し、孔食電位を低下させる⁴³⁾。CaO、MgO系介在物も、使用される環境によっては、耐食性に悪影響を与える場合がある⁴³⁾。最近の研究では、Fe-36%Ni合金やFe-42%Ni合金中にこれらの介在物が存在すると、水溶液中での腐食にともなう欠陥を生じることがわかっている⁴⁴⁾。これは、溶鋼中に溶存Mg、Caが供給されるためであり、積極的にこれらの元素を添加しない場合も、スラグ成分の還元反応によりピックアップすることがある²¹⁾。必要な耐食性を維持するためには、Ca、Mgピックアップ防止技術もポイントとなり、脱酸剤の添加時期や方法などにも工夫が必要²¹⁾であろう。

4.3 磁気特性

パーマロイB、Cに代表されるFe-Ni系合金は、磁気シールドケースや磁気ヘッド用の軟磁性材料として広く利用されている。要求される特性として、最大透磁率および初透磁率が高く、保磁力が低いことが望まれる。優れた磁気特性を得るには、磁壁の移動が容易であることが望まれ、介在物分布、結晶粒径、粒界の性状、成分偏析といった因子が影響を与える。製鋼工程では、S、Oといった不純物元素を低減すると同時に、介在物組成を制御することが要求される。従来これらの鋼種は、真空誘導炉などの特殊溶解で製造⁴⁵⁾されていたが、スラグ精錬を基本とする大気溶解工程で製造する必要性が高まっている。例えば、パーマロイCで脱酸あるいは脱硫挙動を正確に把握するためには、溶融Ni中でのAl、Si、Oの活量係数に及ぼすMo、Cu、Feの影響を知る必要がある。しかし、これらの諸数値がないため、工業生産の前に実験室検討を行うか、実績にもとづいた生産を余儀なくされている。今後、Niベースでの熱力学データの整備が期待される。

5 おわりに

今までは、高純化と言え、酸素濃度を低下させて、介在物の絶対量を低減することに注力されてきた。しかし、同一鋼種であっても、用途によってはその程度が異なっていたり、逆に非金属介在物を積極的に利用する場合もある。時には、Ca、Mg系の介在物を嫌うなど、組成の側面からの要求もある。まず、用途毎に、要求される清浄性の程度あるいは質の違いを、認識しなければならない。その上で、それぞれの要求に対応する作り込みを考える必要がある。その中では、適した脱酸剤の選択から始まり、添加方法や添加量の検討が含まれてくるであろう。

この時、同時に考慮せねばならないのが、非金属介在物の評価方法である。お客様にお渡しする前に、本当に要求に見合った製品が作り込めているか、評価する必要がある。現在でも広く利用されているが、JIS G 0555による測定方法では、正当な評価が難しい場合が増えている。今後は、精錬方案の検討と平行して、用途に応じた評価方法の検討が必要であろう。

また、コスト競争力を強化するために、Ni基超合金などの特殊鋼も、電炉、AOD、VOD等の大規模精錬設備および連続鋳造機を用いて製造する必要性が高まりつつある。しかし、現状は、経験や実績にもとづいた操業を余儀なくされている。今後、Ni基超合金のスラグ精錬時に必要となる熱力学諸数値の整備が期待される。

参考文献

- 1) 梶岡博幸：取鍋精錬法，日本鉄鋼協会編，(1997)
- 2) 轟 秀和，小室 真，峠 竹弥，松井正之，笹山眞一：CAMP-ISIJ，8 (1995)，157.
- 3) 小島 康，佐野幸吉：鉄と鋼，50 (1964)，888.
- 4) 鈴木 鼎，萬谷志郎，不破 祐：鉄と鋼，56 (1970)，20.
- 5) T. Itoh, T. Nagasaka and M. Hino：ISIJ Int., 40 (2000)，1051.

- 6) K. Suzuki, S. Ban-ya and M. Hino : ISIJ Int., 42 (2002), 146.
- 7) T. Tohge and T. Watanabe : Trans. ISIJ, 15 (1975), 580.
- 8) 千野博孝, 中村 泰, 常富栄一, 瀬川 清: 鉄と鋼, 53 (1967), 331.
- 9) 高橋市朗, 鋸屋正善, 吉田 毅: 鉄と鋼, 56 (1970), 1182.
- 10) 加藤正一, 吉田英雄: 鉄と鋼, 57 (1971), 1976.
- 11) 鈴木 宰, 小口征男, 野原清彦, 江見俊彦, 三原康雄, 片山 康: 鉄と鋼, 68 (1982), S249.
- 12) 森 健造, 山田博之, 小野清雄: 鉄と鋼, 70 (1984), S237.
- 13) Y. Hayashi, M. Kanno, H. Yoshida, S. Inada, T. Kawahara, and S. Ono : Proceedings of The Sixth International Iron and Steel Congress, ISIJ, Nagoya, (1990), 551.
- 14) 福元成雄, 田中重典, 松村省吾, 山田 亘: CAMP-ISIJ, 7 (1994), 259.
- 15) 内野 薫, 桜井栄司, 田辺治良, 山口隆二: CAMP-ISIJ, 7 (1994), 256.
- 16) 加藤恵之, 塗 嘉夫: 山陽特殊鋼技報, 4 (1997), 63.
- 17) 西 隆之, 眞目 薫: 鉄と鋼, 84 (1998), 837.
- 18) G. Okuyama, K. Yamauchi, S. Takeuchi and K. Sori-machi : ISIJ Int., 40 (2000), 121.
- 19) H. Todoroki, K. Mizuno, M. Noda and T. Tohge : Steelmaking Conference Proceedings, ISS, Baltimore, (2001), 331
- 20) K. Mizuno, H. Todoroki, M. Noda and T. Tohge : ISS Transactions, Iron & Steelmaker, August, (2001), 93.
- 21) H. Todoroki and K. Mizuno : ISS Transactions, Iron & Steelmaker, March, (2003), 59.
- 22) J. W. Kim, K. S. Kim, D. S. Kim, D. Y. Lee and K. P. Yang : ISIJ Int., 36 (1996), S140.
- 23) Y. Ehara, S. Nakamura and Y. Habara : 4th European Stainless Steel Science and Market Congress, Paris, (2002), 176.
- 24) M. Rinaldi and L. Capotosti : Steelmaking Conference Proceedings, ISS, Nashville, (2002), 487.
- 25) 私信: 日本冶金工業 (株)
- 26) H. Ohta and H. Suito : Metall. Trans. B, 28B (1997), 1131.
- 27) 伊東裕恭, 日野光兀, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 84 (1998), 85.
- 28) 伊東裕恭, 日野光兀, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 83 (1997), 623.
- 29) 伊東裕恭, 日野光兀, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 83 (1997), 695.
- 30) 山本 公, 谷本 亘, 佐藤 進, 吉岡啓一: まてりあ, 40 (2001), 79.
- 31) 加藤凡典: 実務表面技術, 35 (1988), 546.
- 32) 渡辺 純, 王 昆: CAMP-ISIJ, 14 (2001), 584.
- 33) 北岡英就, 鈴木 宰, 桜谷敏和, 藤井徹也: CAMP-ISIJ, 2 (1989), 1246.
- 34) 石丸淳一, 山内 隆: CAMP-ISIJ, 5 (1992), 1322.
- 35) 西 隆之, 眞目 薫: 鉄と鋼, 84 (1998), 97.
- 36) 香月淳一, 山内 隆: CAMP-ISIJ, 7 (1994), 1076.
- 37) 松野英寿, 菊地良輝: CAMP-ISIJ, 7 (1994), 1126.
- 38) 水渡英昭, 太田裕紀: 超清浄鋼研究会中間報告シンポジウム (1997), 21.
- 39) SLAG ATLAS 2nd Edition ed. by VDEh, (1995)
- 40) JISハンドブック鉄鋼 I, 日本規格協会, (1995)
- 41) 村上敬宜: 金属疲労, 微小欠陥と介在物の影響, 養賢堂
- 42) 私信: 日本冶金工業 (株)
- 43) 遅沢浩一郎, 小野定雄, 根本力男, 峠 竹弥, 藤原最仁: 鉄と鋼, 68 (1982), S606.
- 44) 私信: 日本冶金工業 (株)
- 45) 藤原達雄, 杉浦三朗: 鉄と鋼, 63 (1977), 2236.

(2003年3月5日受付)