

討25

高純度鋼溶製技術の進歩

住友金属工業㈱, 中央技術研究所 郡司好喜

1. はじめに

鋼中の不純物を除去する精錬法の最近の進歩はめざましく、経済的制約にも打ちかってユーザーの要求に応えられるようになってきた。技術的には、従来溶解精錬炉でのみ行われてきた役目が、予備処理と取鍋精錬といった炉外精錬炉に分割され、個々の要素プロセスが進歩した周辺技術によって有機的、経済的に組合され発展したものと言えよう。こゝでは、明らかに不純物と言えるP、SおよびN、時として不純物となるCを除去するために進歩してきた最近の概要を紹介する。

2. 鋼中の不純物の挙動

これらの元素は溶鉄中に大きな溶解度があり、1600°CではS: >30%, P: >20%, N: 0.045% ($P_{N_2} = 1 \text{ atm}$), C: 5.5%, O: 0.23%も溶解できる。これらの不純物を簡単に除去できないものか? Table 1は0.1%の除去剤と平衡する各元素の飽和溶解度を示す。この表から、O、S以外には適当な除去剤は期待できないことが分る。

一方、精錬の終わった溶鋼はインゴットあるいは連铸々片として凝固するが、これらの不純物はTable 2に示すように大変偏析し易い元素であり、デンドライト樹間でのマイクロ偏析のみならず、いろいろな形でマクロ的な偏析を形成し易い。これらの元素の拡散係数も、液体、 $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Fe}$ と温度が低下するにつれて急激に減少するので、偏析はいちじるしく助長される。たとえば0.15C-0.03P鋼の最終凝固部に残留する液膜の融点は偏析によって1268°Cまで低下すると計算されるほどである。

Table 1. Saturation solubilities of impurities equilibrated with some elements of 0.1% (1600°C)

Impurity	Element	Solubility (%)
C	Si	5.4
P	-	-
S	Ca	8×10^{-7}
N	Ti	0.0015
O	Al	0.00013

Table 2. Equilibrium distribution coefficients of impurity elements

Impurity	α/L	γ/L
C	0.12	0.35
P	0.22	0.07
S	0.03	0.02
N	0.03	0.05
O	0.02	0.01
Mn, Cr	>0.7	>0.8

3. 不純物を除去する精錬方法

偏析し易いこれらの不純物元素を低下させようとする努力は古くから続けられてきたが、溶鋼中の濃度が低くなるとそれらの活量が低下するために、その除去は非常に困難になってくる。SとPについて言えば、溶解精錬炉のみに頼っていた1960年以前には100ppm以下にすることは困難をきわめ、100ppm以下が容易に得られるようになったのはごく最近のことである。このような効率的な精錬に成功した裏には次のような二つの大きな技術の進歩があった。

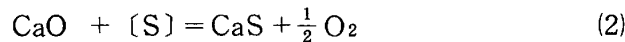
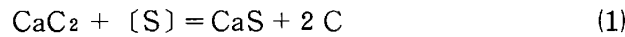
- (1) 溶解精錬炉の機能の分割 (溶銑予備処理, 転炉, 取鍋精錬)
- (2) 攪拌技術の進歩 (底吹転炉, 上底吹転炉, 吹込み冶金)

以下、スラグを主としたSおよびPの除去精錬法、ガスを主としたCおよびNの除去精錬法の概要を紹介する。

3.1 SおよびPを除去する精錬

3.1.1 溶銑予備処理

溶銑の脱硫: 予備処理は(1)CaC₂(脱硫), (2)CaO(脱硫), (3)Na₂CO₃(脱りん, 脱硫), (4)CaO(脱りん, 脱硫), (5)CaCO₃(脱硫)の順序で発達してきた。脱硫は、



なる反応を利用したもので、 CaC_2 を溶銑中に吹込む方法で工業化された。しかし、 CaC_2 が高価であることと脱硫効率が30~50%と低いことなどからこれを解決する試みとして、安価な CaO に代える方法が発達してきた。この CaO 系脱硫剤により $[\text{S}] \cong 20 \text{ ppm}$ の溶銑が得られるようになった。しかし最近になって、安価で脱硫効率の高い CaCO_3 系の脱硫剤が開発され、脱硫も十分達成されるようになってきた。この脱硫剤の主な特徴は、(1) CaCO_3 の分解によって活性な CaO の微粉が溶銑中に分散する、(2) CaCO_3 の分解で生ずる CO_2 が C と反応として CO となり溶銑を強く攪拌する、などである。またTable 3.¹⁾に示すようにきわめて安価である。

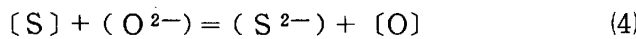
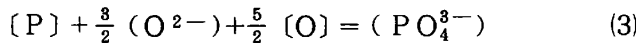
Table 3 Comparison of consumption in desulphurization

Desulph. reagents	Consumption*	Energy**	Cost index
CaC_2	2.9	11.830	3.23
CaO	5.1	5.860	1.52
CaCO_3	4.4	0	1.00

* $[\text{S}]_0 = 0.035\% \rightarrow [\text{S}] = 0.015\%$

** Unit : $\text{kg}/\text{t} \cdot \text{hot metal} = \text{Consumption} \times \text{Energy}$

溶銑の同時脱りん・脱硫：次に登場したのはPおよびSを同時に除去する予備処理法である。これらの元素の反応は、



で進行するが、Pの場合は酸素ポテンシャルが高く温度が低い場合に反応し、Sの場合は酸素ポテンシャルが低く温度が高い場合によく反応する。こうした反応機構の相異はそのまま精錬プロセスに反映している。

現在稼動している二つのプロセスは、(1) Na_2CO_3 法²⁾、(2) CaO 法³⁾が主役となっている。 Na_2CO_3 が分解して生ずる Na_2O と CaO の脱りん、脱硫能を比較するとFig.1⁴⁾のようになる。図から、 $a_p \leq 0.001$ 、 $a_s \leq 0.001$ が達成できる a_o は Na_2O の場合に $a_o = 0.001 \sim 0.1$ の広い範囲にあるのに反し、 CaO の場合には $a_p \leq 0.001$ とするためには $a_o \geq 0.1$ 、 $a_s \leq 0.001$ とするためには $a_o \leq 0.0001$ と全く相反する条件を充たさねばならない。

そういう意味で Na_2CO_3 は大変すぐれたフラックスであり、Fig.2⁵⁾のように吹込み法の利用で効果的に使用することができる。しかしこの方法には Na_2CO_3 が高価なこと、フュームの多いことおよび耐火物の消耗が大きいなどの欠点があり、それぞれの対策が必要となっている。この方法で $[\text{P}] \leq 0.01\%$ 、 $[\text{S}] \leq 0.002\%$ の溶銑が容易に得られる。

これに反し、最近広く行われている CaO フラックスの場合は、前述のように同じ a_o レベルで脱りん、脱硫できないので、反応サイトを同一容器内で分割し、異なった a_o の下で脱りん、脱硫反応を進行させることが可能となっている。Fig.3³⁾に示すように、脱りんは1時的に a_o の高い溶銑中で進行し、脱硫は a_o の低い溶銑表面で進行している。この方法は、底吹転炉や取鍋での吹込み法で工業化されているが、両反応のサイトの割合の調整が難しいので、脱りんと脱硫の限度のコントロールが容易でないことは否めない。

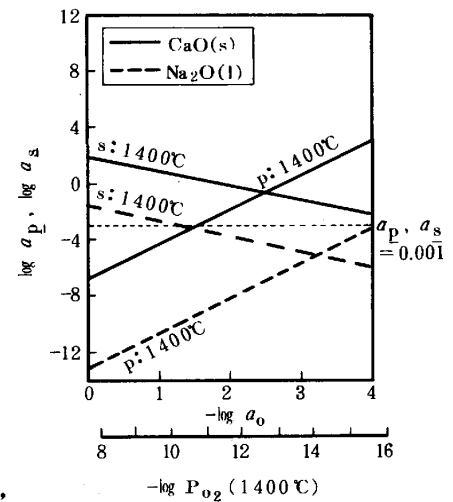


Fig. 1 Abilities of desulphurization and dephosphorization of CaO and Na_2O .

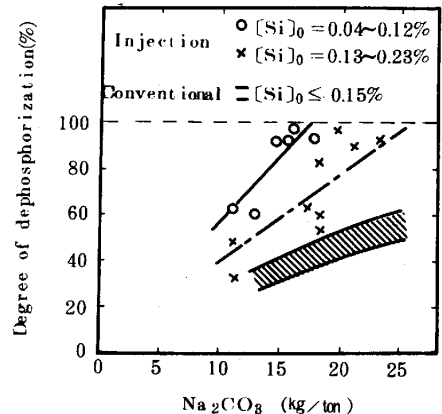


Fig. 2 Effect of addition amount and addition means of Na_2CO_3 flux on dephosphorization degree of hot metal

3.1.2 溶鋼の脱りんおよび脱硫

脱硫：転炉内での脱硫はあまり期待できないので、極低硫の溶鋼が必要な時には出鋼後の脱硫が必要となる。前述の条件に従い、脱酸によって a_0 の低下した溶鋼に脱硫フラックス（主としてCaO-CaF₂系）を吹込むか、溶鋼表面にフラックスをのせガス攪拌して脱硫反応を促進する。この際、CaSiなどを吹込めば脱硫と同時に硫化物の形態制御が可能となる。ガス攪拌により脱硫する場合は主として温度補償するために加熱するのが普通である（LF, LRF, VADなど）。こうした脱硫法により[S]数ppmの溶鋼が容易に得られる。

脱りん：溶銑予備処理が進歩しない時代の低りん鋼はダブルスラグ法が主流であり、高価な精錬費を余儀なくされた。溶銑予備処理された低りん溶銑の転炉での脱りんはあまり期待できないが、最近の底吹あるいは上底吹転炉では攪拌が強くてスラグと溶鋼の接触が強化され脱りん反応が進行し易い。また脱りん反応を促進するための低温出鋼も肝要な技術である。

転炉から出鋼された時の温度降下と攪拌力を利用するためCaO-CaF₂-Fe₂O₃あるいはメタ珪酸ソーダ系のフラックスを出鋼流に添加する出鋼脱りん法も行われ、[P]=20ppm前後の溶鋼が得られている。安定した低りん鋼を得るためには取鍋中で加熱しながらフラックスにより脱りんする必要がある⁷⁾。Fig. 4は精錬効果の1例を示す。⁸⁾

3.2 炭素および窒素の極低濃度化

脱炭：上吹転炉では攪拌が不十分なため溶鋼が過酸化になり、経済的な脱炭限界は300ppm程度であったが、攪拌の十分な底吹あるいは上底吹転炉では140ppmの[C]が容易に得られるようになった。

極低炭素の溶鋼を得るには、強攪拌を利用した真空脱炭が行われ、RH, DH, VOD, VADなどが利用されている。炭素鋼では20ppm以下の[C]の溶鋼が得られているが、最近ではC_rが高くてCの活量が低いステンレス鋼の極低炭化も可能になっている。VOD炉を真空とし20~40Nl/min・tのArを吹込み攪拌するSS-VOD法では[C]≤9ppmが得られている。VOD槽内で特殊ランスによりC_r酸化物あるいは酸化鉄を吹込む方法¹⁰⁾で[C]≤10ppmのステンレス鋼が得られている。

脱窒：転炉内では発生するCOガスにより脱窒は進むが、転炉々口とフードの間隙から進入するN₂により、高・中炭あるいは極低炭素では吹止[N]が高くなる傾向にある。しかしこの間隙の小さい底吹あるいは上底吹転炉ではN₂の進入が少なく出鋼時の[N]はLD炉より低くなってきた。折角得られた低窒素溶鋼も出鋼時から鑄造までに空气中のNを吸収する。この吸窒を防ぐ手段がいろいろとられており、出鋼時にドライアイスを取鍋中に置く方法なども行われている¹¹⁾。いずれにしても普通鋼ではRH処理で[N]≤15ppmが得られる。

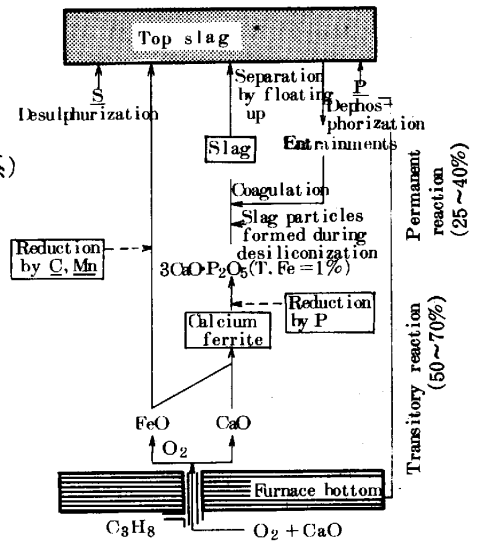


Fig.3 Mechanism of hot metal dephosphorization and desulphurization in Q-BOP

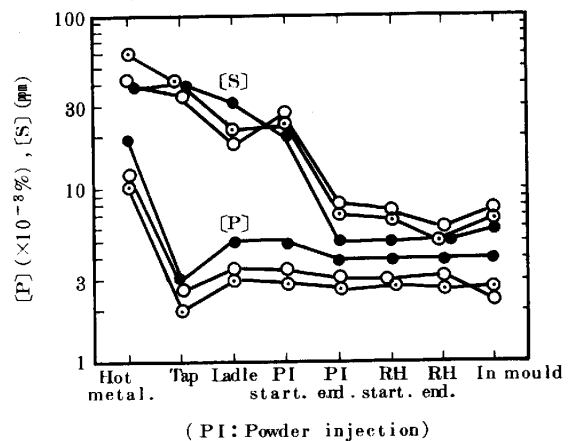


Fig.4 Refining effects of processes

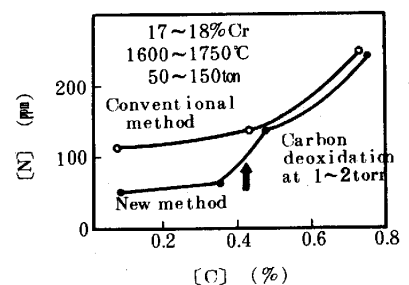


Fig.5 Denitrization by carbon deoxidation at 2.5t VOD

Cr の高いステンレス鋼では母溶鋼の [N] が高く、N の活量も低いので脱窒し難い。VOD に Ar ガスを吹込む SS-VOD 法⁹⁾、あるいは VOD 精錬時に C を加え CO ガスによって脱窒する方法¹²⁾ (Fig. 5) などが有効な方法として知られている。

4. 鑄造時の不純物の挙動

現在、日本における粗鋼の約 80% は連続鑄造によって生産されており、安定した技術で生産が続けられている。勿論、改良すべき技術上の問題点は少なくないが、鑄片の品質におよぼす不純物の影響としては次の 2 点が問題であろう。

中心偏析：偏析し易い P と S のうち、S の低減は容易であり偏析し難い硫化物への形態制御も可能となったので中心偏析に対する S の影響はほとんど問題でなくなっている。しかし、その低減が難しい P の偏析は解決されていない。最終凝固域での鑄片バルジングや凝固収縮のサクションに起因する溶鋼流動が中心偏析の大きな要因であり、できる限りの工夫は施されている。にもかかわらず、Fig. 6¹³⁾ に示すように相当高純化された鋼でさえ、問題となるような粒状の偏析粒が鑄片の軸心帯に集合している。従って、中心偏析を防止するための連鑄技術の改良は勿論であるが、溶鋼を高純化する努力は今後も続けられるであろう。

表面欠陥：鑄造された鑄片を熱片のまま加熱あるいは圧延するプロセスが普及しつつある現在では、鑄片の表面品質に関する要求は次第に高くなってきている。表面にあるデンドライト樹間の偏析が原因と言われる縦割れと窒化物析出が原因となる横ひび割れなどが解決すべき主な問題である。前者はその他の冶金的要因に依存する面が多いが、後者は鋼中での Al, Ti, Nb, V などの窒化物の挙動が問題であり、不純物としての N の挙動が問われつつあるようである。

5. 鉄鋼の再溶融法の立場

多量の溶鋼を高純化する技術の進歩にともない、脱酸以外の脱りんおよび脱硫効果の小さいこのプロセスは特殊な凝固法の一つとなりつつあるようだ。少量づつ溶融・凝固させるこの方法ではマクロ偏析は勿論マイクロ偏析も少ないきわめて健全な鋼塊が得られる。今後は、活性金属を多く含む合金や健全な凝固組織の得られ難い高合金などの生産における立場を向上してゆくであろう。

6. おわりに

最近の高純度鋼の精錬技術の進歩はめざましいものであり、今後は精錬-鑄造システムの最適化が行われて品質、価格とも他国の追随を許さない地位が築けるだろう。“どこまで高純化できるか?”、“P, S の濃度水準を 1 桁下げるのに 10 数年要している”, とだけ答えておきたい。

参考文献： 1) 江見：第 90, 91 回西山記念技術講座, 2) 丸川, 城田, 姉崎, 平原：鉄と鋼, 67(1981), p. 323, 3) 押田, 竹内, 野崎, 江見, 数土：鉄と鋼, 68(1982), p. 1744, 4) 水渡：鉄と鋼, 69(1983), p. A-25, 5) K. Marukawa, Y. Shirota, H. Ueki and H. Ikemiya: Shanghai Symposium on Injection Metallurgy(1982, Shanghai), p. 136, 6) 田辺, 松田, 半明, 宮脇, 碓井, 宮下：鉄と鋼, 68(1982), p. S-864, 7) 川上, 高橋, 菊地, 碓井, 海老沢, 田辺：鉄と鋼, 69(1983), p. A-33, 8) 小口, 藤井, 駒村, 数土, 難波, 大西：鉄と鋼, 69(1983), p. A-41, 9) Y. Oguchi, T. Suzuki, T. Emi, H. Kaito, and S. Miyazaki: Internat. VAD/VOD Conf., (1981, Rottach-Egern), 10) 青木, 松尾, 真目：鉄と鋼, 69(1983), p. S-178, 11) 阿部, 西村, 片山, 高橋：鉄と鋼, 68(1982), p. 1955, 12) Y. Umeda, K. Shimme, T. Sakane, and M. Morishige: Proc. 7 th ICVN, (1982, ISI J, Tokyo), p. 1340, 13) 佐伯, 新美, 水上, 井村：学振 19 委 No 10467(58年2月)

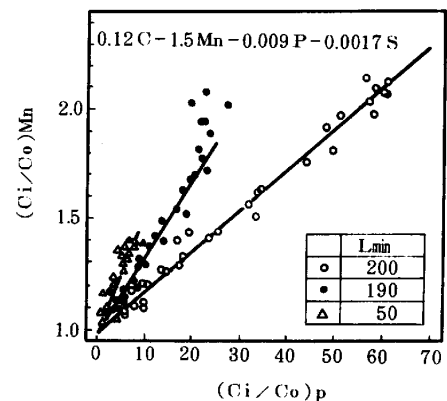


Fig. 6 Relation between segregation ratio of P and Mn at various positions in segregation region. (Lmin: minimum diameter of segregation particles)