

論 文

RH-脱ガス装置による取鍋精錬技術

小舞 忠信*・水上 義正*・伊賀 一幸*

楠 隆*・鈴木 真*

New Application of RH Degassing Technology in Ladle Metallurgy

Tadanobu KOMAI, Yoshimasa MIZUKAMI, Kazuyuki IGA

Takashi KUSUNOKI, and Shin SUZUKI

Synopsis :

A new process has been developed as a result of R & D effort to investigate and establish the feasibility of applying degassing technology to the molten steel to produce steels with low concentration of phosphorus, sulphur, oxygen and hydrogen.

The VOF process (namely Vacuum-Oxygen-Flux Process) consists basically of the following steps; (1) desulphurization during tapping of molten steel from an LD converter, (2) transferring the desulphurized liquid steel to a ladle during which slag is removed from the molten bath, (3) heating the molten steel in the RH vessel, (4) adding the flux of 1:1 mixture of lime and fluorite into an RH vacuum vessel for further desulphurization, degassing and deoxidation of the molten steel.

The new development has made it possible to reduce the sulphur content of steel down to approximately 0.002 percent, phosphorus content to 0.015 percent, oxygen content to 0.002 percent and hydrogen content to 0.00015 percent.

1. 結 言

科学技術の進歩とともに、鋼材の施工方法と使用環境は多様化しているため、鋼材にも高度な品質特性が要求されるようになった。特に、海洋構造物用・化学工業容器用厚板材あるいは耐サワーガス用ラインパイプ材などにおいて、この要求を満たすためには、鋼中の P, S, O および H などの不純物元素を同時に低下させた清浄鋼を溶製することが必須条件となつている¹⁾。

このため、脱ガス機能、攪拌機能および昇温機能を具備した VAD 法²⁾、ASEA-SKF 法³⁾ などの取鍋精錬法が開発され、清浄鋼の製造に大きく寄与している。しかし、これらの方法では生産性が悪く、設備費および操業費が高くなるなどの欠点がある⁴⁾⁵⁾。

上記方法の欠点を改善するために、現状の RH 機能に更に昇温機能と脱硫機能を付加し、安価に清浄鋼が製造できるプロセス (以後 VOF 法、—Vacuum Oxygen Flux—と称す) を開発したので報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 実機 RH における昇温実験

RH 真空槽内の溶鋼に O₂ ガスを吹き込み、溶鋼中の Al を酸化させる昇温方法において、溶鋼温度、溶鋼成

分および介在物の挙動を調べるために、160 t RH を用いて実験を行った。O₂ ガスの吹き込みは Fig. 1 に示すように、RH 下部槽の側壁に取り付けた浸漬型のノズルから行い、更にノズル冷却のために Ar ガスなどの不活性ガスを同時に吹き込んでいる。(以後 RH-OB-FD 法、—RH Oxygen Blowing—Full Dip—と称す) また、昇温用 Al は真空槽上部から溶鋼内へ添加した。O₂ ガスの吹き込み中は真空槽内に地金が付着するのを防止するために、真空度を 50~100 Torr に制御し、RH-OB-FD 処理後は真空度を高め、通常の RH 処理を行った。なお、ノズル保護のため、通常の RH 処理中も不活性ガスを吹き込みながら脱ガス処理を行っており、環流速度は約 25~30 t/min である。RH-OB-FD 処理時およびその後の通常 RH 処理時に適宜、測温と内径 15 mm の石英管による溶鋼試料採取を行い、溶鋼の温度、成分および介在物の組成変化について調査した。

2.2 タンマン炉による脱硫実験

SM50A (C : 0.15 wt%, Si : 0.25 wt%, Mn : 1.45 wt%) の鋼 500 g をタンマン炉で溶解し、1600°C で 15 min 保持した後、[Al] が 0.020 wt% になるようにアルミニウムを添加した。この時の [T.O] は 0.006~0.009 wt% であつた。その後、酸化カルシウム (CaO) に 20~80 wt% の弗化カルシウム (CaF₂) を含有した

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 5 月 31 日再受付 (Re-received May 31, 1982)

* 新日本製鉄(株)名古屋製鉄所 (Nagoya Works, Nippon Steel Corp., 5-3 Tokai-cho Tokai 476)

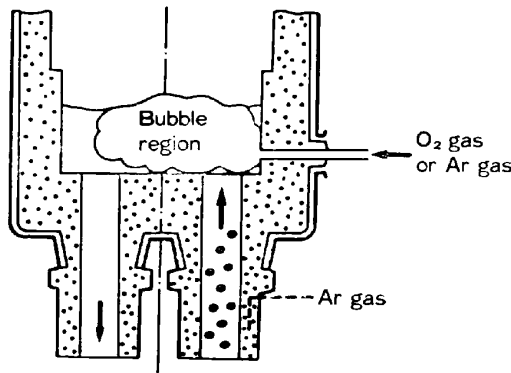


Fig. 1. Schematic expression of oxygen blowing nozzles in the RH-OB-FD.

基本スラグにアルミナ (Al_2O_3)、シリカ (SiO_2)、転炉スラグあるいは金属カルシウム (Ca) を混合した各種組成のスラグ 50 g を溶鋼表面に 60 min 静置した後、内径 5 mm の石英管で溶鋼試料を採取した。その後、スラグをろつぼとともに炉外で急冷し、鋼およびスラグ中の S を分析し、S の分配係数 $(S)/[S]$ を求めた。なお、脱硫後の鋼中 $[S]$ の分析精度を高めるため、脱硫前の鋼中 $[S]$ は 0.12 wt% を目標とし、炉内は Ar 雰囲気、ろつぼは電極マグネシアろつぼを使用した。

また、スラグの静置時間については、各基本スラグについて、5 min 間隔で $(S)/[S]$ を求め、各基本スラグとも $(S)/[S]$ が一定となる最小時間の 60 min を採用した。

2.3 実機 RH における脱硫実験

上記 2.1 および 2.2 の実験で得られた知見を実機操業に適用し、溶製条件の検討を行った。VOF プロセスは Fig. 2 および Table 1 に示したように、160 t 転炉で吹錬した溶鋼を 2 鍋出鋼によりスラグカットした後、RH-OB-FD 法にて昇温した。その後、RH 真空槽内に脱硫用スラグを添加し、溶鋼の脱硫脱酸実験を行った。その後は通常の RH 処理による脱ガスと合金添加による成分調整を行った。なお、使用した脱硫用スラグは生

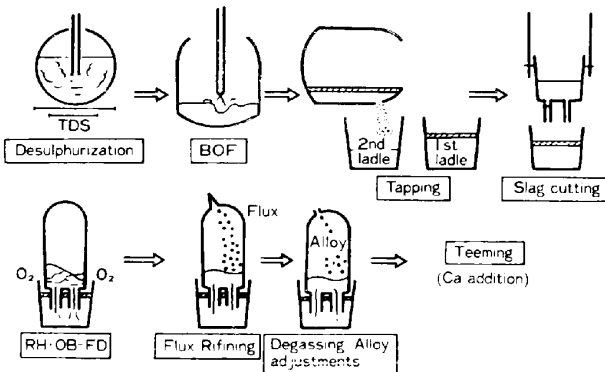


Fig. 2. Processing steps for producing clean steel by the VOF process.

Table 1. Refining steps of the VOF process.

Steps	Treatment
Desulphurization of hot metal	◦ 250t heat(CaC ₂ injection in the torpedo vessel)
BOF	◦ 160t heat(burnt lime: 80kg/t-steel)
Tapping and slag cutting	◦ 1st tapping into 1st ladle 120t. deoxidized with aluminium and silicon. ◦ 2nd tapping into 2nd ladle about 40t. undeoxidized. ◦ Relading from 2nd ladle into 1st ladle.
RH-OB-FD	◦ Temperature adjustment by oxygen blowing.
Flux refining	◦ fluxes addition (50%CaO-50%CaF ₂)
Degassing and alloy addition	◦ Ordinary method
Teeming	◦ Ca addition with wire feeding

石灰と螢石を重量比で 1 対 1 に混合したものであり、溶製鋼種は海洋構造物用・液化天然ガス容器用厚板材あるいは耐サワーガス用ラインパイプ材などの Al-Si キルド鋼である。

3. 実験結果

3.1 実機 RH における昇温実験結果

Fig. 3 に 160 t の溶鋼を送酸速度 1100 Nm³/h で RH-OB-FD 処理を行った時の溶鋼の温度変化を示す。図中タイプ A は通常 RH 処理時の溶鋼の温度降下を示す。タイプ B は昇温用の Al を 1.7 kg/t 使用し、約 20 min 送酸した場合で、RH 処理中の温度降下を補償することにより、転炉の負荷軽減と低温出鋼による脱磷率の向上をはかったものである。また、タイプ C は昇温用の Al を 4.0 kg/t 使用し、約 40 min 送酸した場合で、約 100°C の昇温ができ、後述する 2 鍋出鋼による転炉スラグのカットおよび真空槽内への脱硫用スラグの添加など

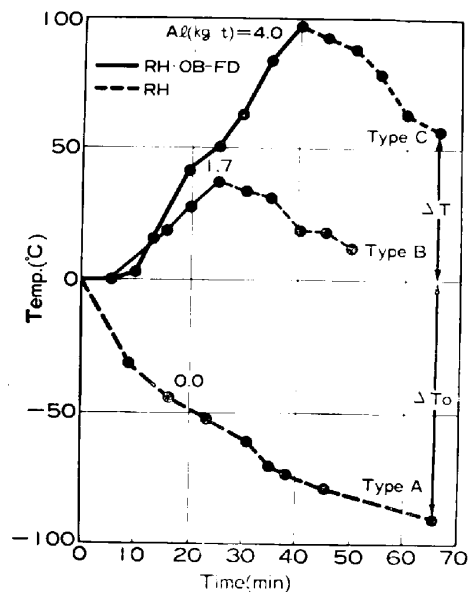


Fig. 3. Behavior of temperature in the RH-OB-FD.

の冶金操作が可能となった。

このような昇温方法において問題となるのは、溶鋼の成分変動と介在物の浮上である。Fig. 4~Fig. 7にRH・OB-FD 処理時の溶鋼中の [Al] と [C], [Si], [Mn] および [Al] の減少速度との関係を示す。なお、図中一点鎖線は平均値で、破線はばらつきの範囲を示す。[Al] が 0.050 wt% 以上存在する場合は [Al] が優先酸化され、脱炭はほとんど生じないが、[Al] が減少するにつれて脱炭は速くなり、送酸速度が 1100 Nm³/h の場合、脱炭速度は化学量論的に求まる 0.01 wt%/min に近づく。脱珪および脱マンガン速度については、[Al] の影響は小さいが、[Al] が増加するにつれて、速度が減少する傾向がみられる。また、脱アルミニウム速度は [Al] が 0.100 wt% 以上になるとほぼ一定の速度となるが、逆に [Al] が 0.050 wt% 以下になると急激に低下する。以上のごとく、RH・OB-FD 処理中の溶鋼成分の変動は

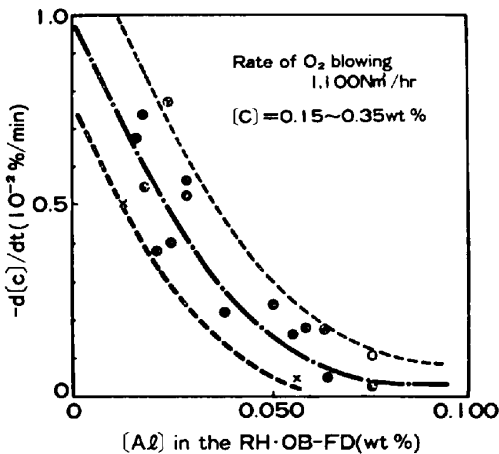


Fig. 4. Relation between [Al] and $-\frac{d[C]}{dt}$ in the RH·OB-FD.

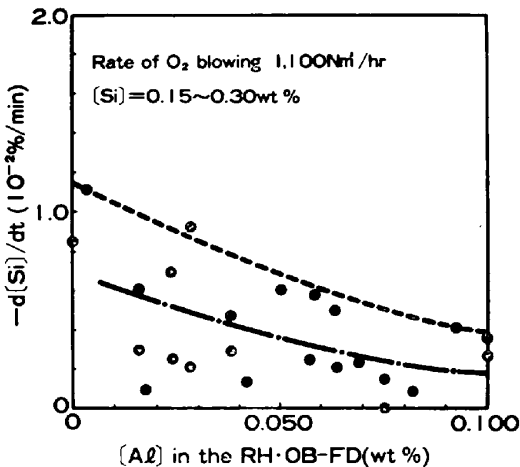


Fig. 5. Relation between [Al] and $-\frac{d[Si]}{dt}$ in the RH·OB-FD.

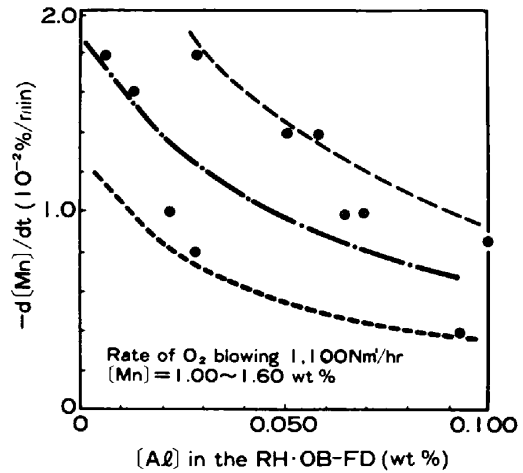


Fig. 6. Relation between [Al] and $-\frac{d[Mn]}{dt}$ in the RH·OB-FD.

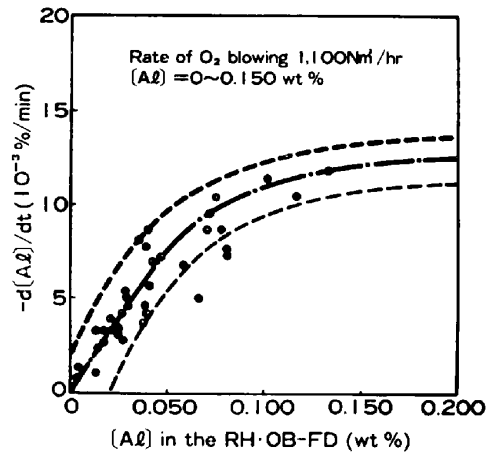


Fig. 7. Relation between [Al] and $-\frac{d[Al]}{dt}$ in the RH·OB-FD.

溶鋼中の [Al] により左右されるため、処理中の [Al] を高く保つように、昇温用 Al の添加量および添加時期を管理する必要がある。

Fig. 8 に RH・OB-FD 終了時点(以降 OB_E と称す)の溶鋼中の [T.O] におよぼす [Al] の影響を示す。[T.O] は 50~300 ppm の範囲にあるが、[Al] を OB_E で 0.050 wt% 以上に保てば、[T.O] を 60 ppm 以下にすることができる。Fig. 9 に RH 終了時点(以後 V_E と称す)の [T.O] におよぼす RH・OB-FD 後の RH 処理時間の影響を示す。約 25 min の RH 処理時間で [T.O] は 30 ppm 以下に低下しており、RH・OB-FD 法による [T.O] への悪影響は認められない。また、後述するように真空槽内に脱硫用スラグを添加することにより、更に [T.O] を下げることも可能である。RH・OB-FD 処理中およびその後の通常 RH 処理中の介在物挙動を Fig. 10 に示す。図中タイプ A は RH・OB-FD

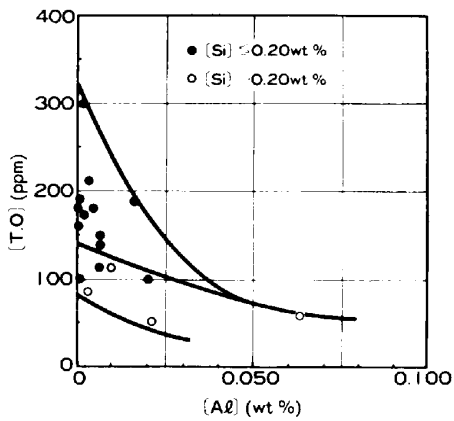


Fig. 8. Relation between [Al] and [T.O] at the OBE.

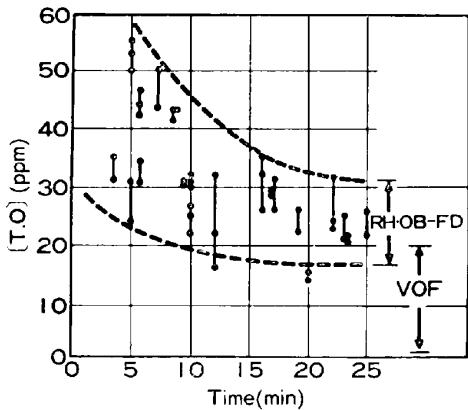


Fig. 9. Relation between time after Al addition and [T.O] at RHE.

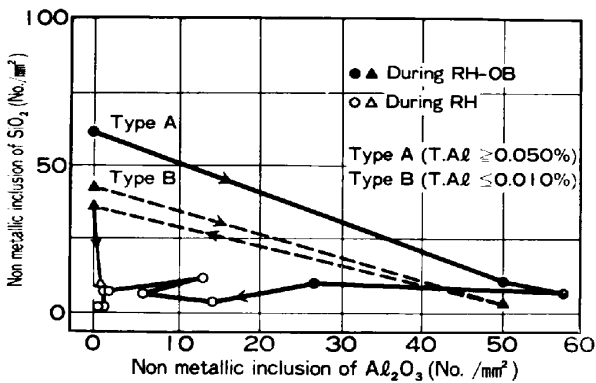


Fig. 10. Behavior of non metallic inclusions in liquid steel in the oxygen blowing and refining steps.

処理前に昇温用 Al を添加し、[Al] を 0.050 wt% 以上に保ちつつ昇温した場合である。昇温用 Al を添加することにより、溶鋼中の SiO₂ は還元され減少するが、Al₂O₃ は一時的に急増する。その後、RH-OB-FD 処理を継続しても、Al₂O₃ は増加せず、むしろ減少している。一方、タイプ B は RH-OB-FD 処理中に [Al] を 0.010 wt% 以下に低下させた場合である。昇温用 Al を

添加した時点ではタイプ A の場合と同様、Si₂O は減少し Al₂O₃ が増加するが、更に RH-OB-FD 処理を継続すると [Si] が再酸化され、Al 添加前と同じ水準まで SiO₂ が増加する。この SiO₂ はその後の RH 処理により減少するが、タイプ A と比較して、V_E での SiO₂ は若干多くなっている。

以上の結果より、RH-OB-FD 処理中の溶鋼成分の変動防止および介在物の減少をはかるためには、[Al] を 0.050 wt% 以上に保ちつつ処理するのが望ましい。

3.2 タンマン炉による脱硫実験結果

CaO に 20~80 wt% の CaF₂ を含有した基本スラグの (S)/[S] におよぼす (Al₂O₃) および (SiO₂) の影響を Fig. 11 および Fig. 12 に示す。スラグ中の (Al₂O₃) および (SiO₂) が増加するとともに、(S)/[S] は単調に低下しており、(S)/[S] の推定式は (1) 式で示される。

$$(S)/[S] = 1260 - 25 \times Al_2O_3(\text{wt}\%) - 75 \times SiO_2(\text{wt}\%) \quad \dots \dots \dots (1)$$

H. GRUNER らは⁶⁾ 本実験結果と異なり、(2) 式で示さ

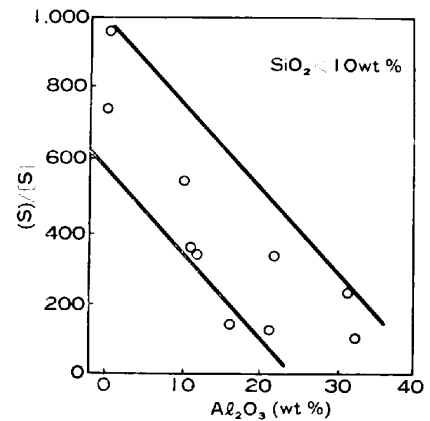


Fig. 11. Effect of Al₂O₃ content in slag on sulphur distribution (S)/[S]. (laboratory test)

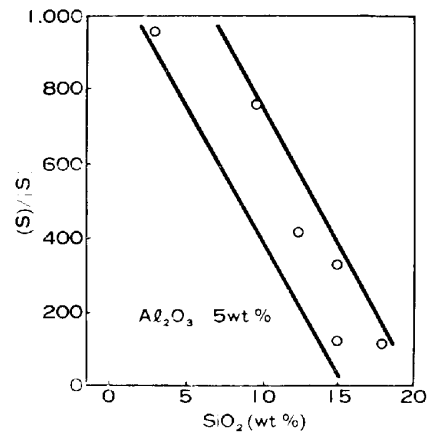
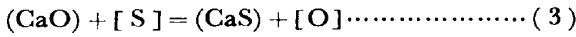


Fig. 12. Effect of SiO₂ content in slag on sulphur distribution (S)/[S]. (laboratory test)

れるスラグ指数が $0.35\%^{-1}$ 近辺の時、最も高い脱硫率が得られると報告している。

$$\text{Slag Index} = \frac{\text{CaO (wt\%)}}{\text{SiO}_2 \text{ (wt\%) } \times \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (wt\%)}} \dots\dots (2)$$

脱硫反応は基本的には (3) 式で示されるように、滓化した (CaO) が [S] と結合すると考えられる。



従つて、脱硫用スラグ中の (Al₂O₃) および (SiO₂) は、脱硫能を低下する一方で (CaO) の滓化を促進する。このため、本実験のようにスラグ中に滓化に必要な (CaF₂) が存在し、その上、反応時間が十分ある場合には、(Al₂O₃) および (SiO₂) は脱硫反応を阻害する方向にだけ作用する。一方、H. GRUNER らの実験の場合には、(CaF₂) が少ないため、(Al₂O₃) および (SiO₂) が (CaO) の滓化促進に寄与している。このため、脱硫反応に対して最適な (Al₂O₃) および (SiO₂) 含有量が存在するものと考えられる。

Fig. 13 に脱硫後の溶鋼 [S] におよぼすスラグ中の (CaO) と (CaF₂) の重量比の影響を示す。重量比が 1 対 1 の場合に最も脱硫能があることが判明したので、以後は重量比が 1 対 1 の脱硫用スラグについて検討を行った。

Fig. 14 に (S)/[S] におよぼす転炉スラグの混入率の影響を示す。転炉スラグの影響は非常に大きく、転炉スラグが混入していない場合に対して、混入率 20% で (S)/[S] は約 1/4 まで低下する。これは、転炉スラグ中に存在する (FeO), (MnO) あるいは (SiO₂) により、

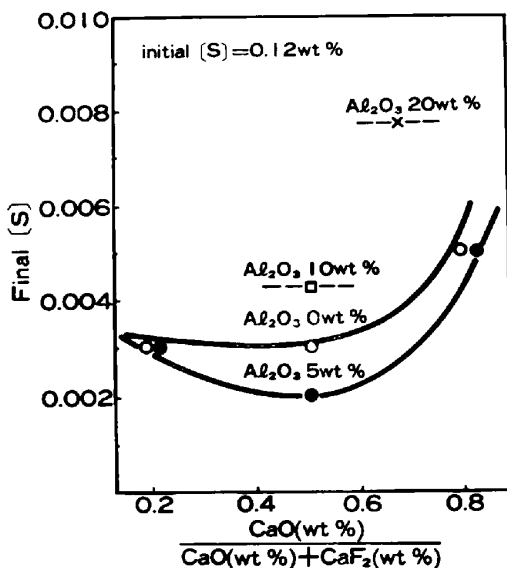


Fig. 13. Effect of slag composition CaO (wt%) + CaF₂ (wt%) on final sulphur in liquid steel. (laboratory test)

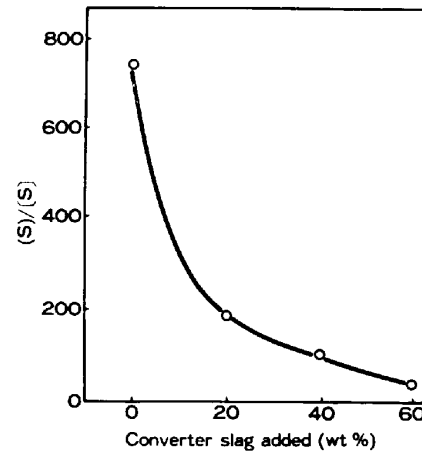


Fig. 14. Effect of converter slag addition in flux on sulphur distribution (S)/[S]. (laboratory test)

脱硫用スラグ中の酸素ポテンシャルが高まるためと考えられる。次に、転炉スラグ、脱酸生成物あるいは取鍋れんがから酸素ポテンシャルの高い酸化物が混入した場合に、より強力な脱酸剤で還元できるかどうかの実験を行った。

Fig. 15 にスラグ中の (SiO₂) を Ca で還元しつつ脱硫実験を行った場合の (S)/[S] におよぼす Ca 添加量の影響を示す。Ca 添加量を増加するにつれて、(S)/[S] は大きくなるが、(SiO₂) の存在しないスラグと同じ (S)/[S] を得るためには、(SiO₂) の還元に必要な理論量の約 2 倍の Ca を添加する必要がある。

以上の実験結果より、攪拌力が弱い場合でも、重量比が 1 対 1 の CaO と CaF₂ からなる脱硫スラグを用いれば、溶鋼脱硫は可能であることが判明した。また、実操業の場合には、スラグ中の (FeO), (MnO) あるいは (SiO₂) を極力低下させるために、転炉スラグの完全なカットと、出鋼時の溶鋼の強脱酸を行う必要があると考

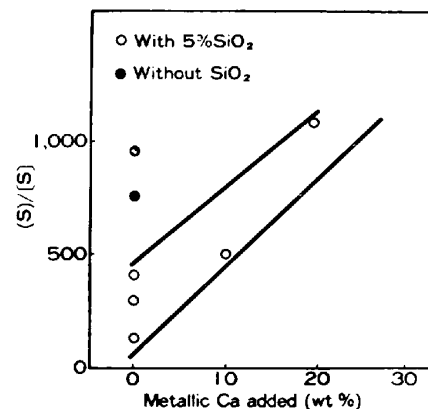


Fig. 15. Effect of metallic Ca addition in flux on sulphur distribution (S)/[S]. (laboratory test)

えられる。

3.3 実機 RH における脱硫実験結果

Fig. 16 に (S)/[S] におよぼすスラグ指数の影響を示す。スラグ指数の増加とともに、(S)/[S] は大きくなり、CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系の脱硫用スラグの場合⁶⁾のように、脱硫率に対する最適スラグ指数は認められなかつた。これは、タンマン炉による基礎実験結果と同様に、CaO-CaF₂ 系スラグの場合は、(CaF₂) によりスラグの融点が十分に低くなっているため、(Al₂O₃) および (SiO₂) によるスラグの滓化促進効果が現れないためと考えられる。

Fig. 17 に脱硫用スラグ原単位とスラグ塩基度との関係を示す。取鍋耐火物がジルコン質れんがの場合、脱硫用スラグの原単位が増加するとともに、スラグ塩基度は高くなり、脱硫能は向上する。一方、ろう石質れんがの場合には、脱硫用スラグの原単位を増加しても、スラグ塩基度を3以上に高めることはできない。これは、ろう石質れんがの場合、脱硫用スラグと反応しやすく、れんがからの (SiO₂) がスラグ塩基度を低下させるものと考えられる。一方、ジルコン質れんがの場合にはろう石質れんがと比較して脱硫用スラグとの反応量が少なく、たとえ反応してもれんが中の (SiO₂) が少ないため、スラ

グ塩基度を高く保てるものと考えられる。

Fig. 18 に (S)/[S] におよぼすスラグ中の (T.Fe) と (MnO) の影響を示す。スラグ中の (T.Fe) と (MnO) の影響は大きく、脱硫効率を高めるためには、(T.Fe) と (MnO) を下げる必要がある。スラグ中の酸素ポテンシャルを高める要因は、転炉スラグの取鍋内への流出と Mn などの合金添加により生成した脱酸生成物が考えられる。本プロセスでは、上記要因を除去するため、出鋼時の Al による先行強脱酸および2鍋出鋼による転炉スラグのカットを実施し、スラグ中の (T.Fe) と (MnO) を低位に安定させた。

Fig. 19 に出鋼から製品までの溶鋼成分の変化を示す。溶鋼中の [S] は RH-OB-FD 処理による昇温時に若干の復硫を生じるが、これは昇温時に生成する Al₂O₃ により、脱硫用スラグの脱硫能が低下するためである。その後、脱硫用スラグを RH 真空槽内へ添加することにより、脱硫が進行し製品 [S] は 10 ppm まで低下している。[T.O] については、O₂ ガス吹き込みを行つている RH-OB-FD 処理時にも低下しており、鋼中の [Al] および O₂ ガス吹き込み速度を調整することにより、[T.O] の上昇を防止しつつ昇温が可能である。また、Fig. 9 に RH 真空槽内への脱硫用スラグ添加の有無による V_E で

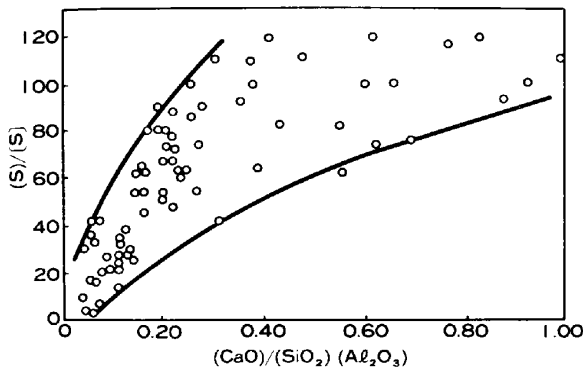


Fig. 16. Relation between $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}$ and (S)/[S].

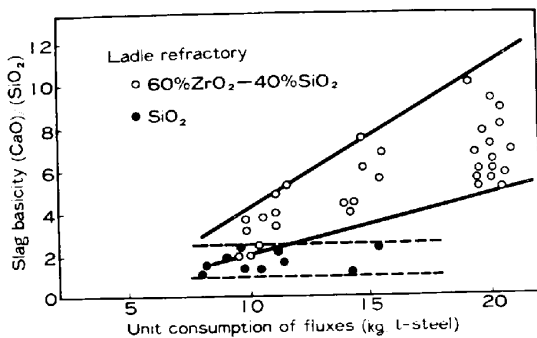


Fig. 17. Relation between unit consumption of fluxes and slag basicity (CaO)/(SiO₂).

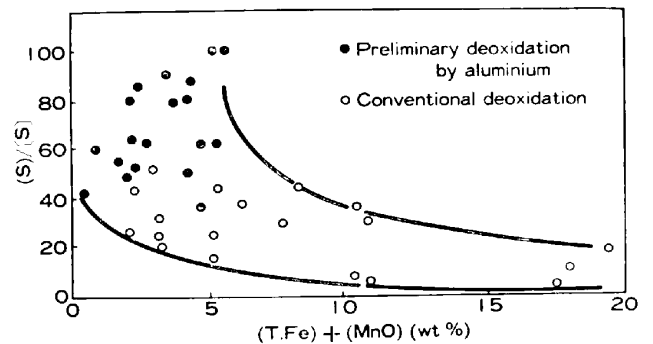


Fig. 18. Relation of the oxygen potential of flux and the distribution coefficient (S)/[S].

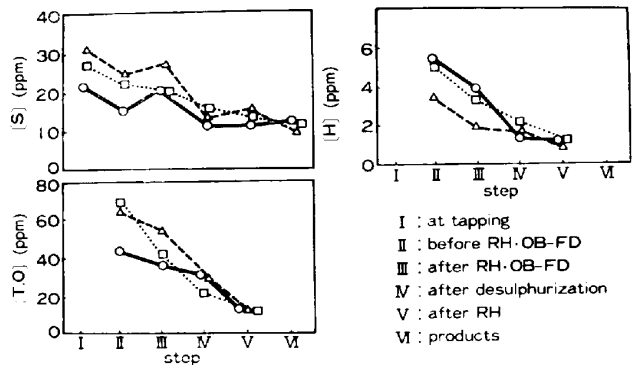


Fig. 19. Changes of chemical compositions in the VOF process.

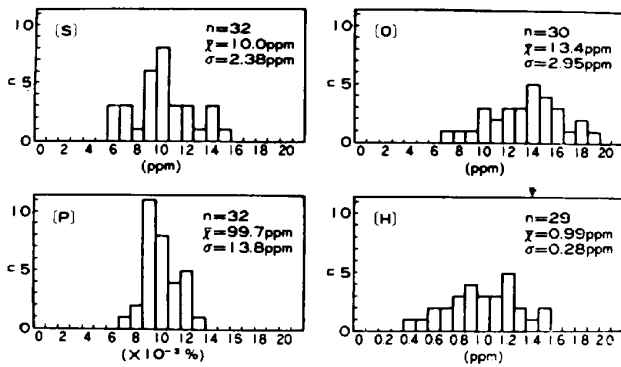


Fig. 20. Chemical composition of molten steel.

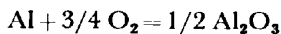
の [T.O] を比較したが、脱硫用スラグを添加することにより、通常 RH と比較して約 10 ppm は低下させることが可能となつた。これは後述するように、生成した Al_2O_3 が脱硫用スラグと反応し浮上分離されるためと考えられる。また、従来のパウダーインジェクションによる脱硫方法⁸⁾ でみられる [H] の上昇は全く生じず、通常の RH の脱水素機能は十分に生かされている。

Fig. 20 に VOF プロセスにより製造された製品の成分分布を示す。現状の RH 機能に加熱機能と脱硫機能を付加することにより、不純物元素の S, P, O, H をともに低下でき、清浄性の良い製品の製造が可能となつた。

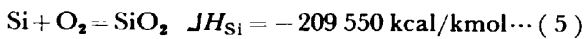
4. 考 察

4.1 RH-OB-FD 処理時の温度推移の推定

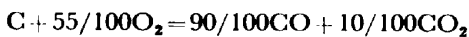
[C] : 0.15~0.35 wt%, [Si] : 0.15~0.35 wt%,
[Mn] : 1.00~1.60 wt%, [Al] : 0~0.150 wt% の溶鋼 W(t) に O_2 ガスを F_{O_2} (Nm³/h) の速度で吹き込み、(4)式~(7)式で示される反応により昇温するとする。



$$JH_{Al} = -200\ 200 \text{ kcal/kmol} \dots\dots\dots (4)$$

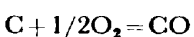


$$JH_{Mn} = -92\ 050 \text{ kcal/kmol} \dots\dots\dots (6)$$

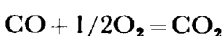


$$JH_C = -70\ 278 \text{ kcal/kmol} \dots\dots\dots (7)$$

なお、(7)式は後の計算を簡略化するため、CO と CO₂ 濃度の比は排ガス分析結果より、9 対 1 で一定と仮定し、(8)式と (9)式より求めた。



$$JH'_C = -67\ 636 \text{ kcal/kmol} \dots\dots\dots (8)$$



$$JH'_{CO} = -26\ 416 \text{ kcal/kmol} \dots\dots\dots (9)$$

従つて、 O_2 ガス供給量に対して各元素により消費される割合は (10)式で示される。

$$X_i = 1.344 \times 10^6 m_i \frac{J C_i W}{M_i F_{O_2}} \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 X_i は i 成分による O_2 ガス消費割合 (vol%)
 m_i は i 成分の酸化に必要な O_2 ガスのモル比
(-)

$J C_i$ は i 成分の減少速度 (wt%/min)

M_i は i 成分の原子量 (g/mol)

Fig. 4~Fig. 7 から [Al] の関数として $J C_i$ を求め、(10)式に代入すると Fig. 21 が求まる。なお、図中の未反応酸素は O_2 ガスの消費割合の計算から求めたものであり、C, Si, Mn, Al 以外の元素の酸化に消費された酸素および測定誤差を含む。[Al] が 0.050 wt% 以上になると X_c は急激に減少し、 X_{Al} は増加する。また X_{Mn} および X_{Si} は 10~20 vol% であり、[Al] の影響は小さい。

次に RH-OB-FD 処理により [Al] が x_1 から x_2 まで低下した場合の昇温速度について検討を行う。この間の各元素の平均 O_2 ガス消費割合 \bar{X}_i は (11)式で示される。

$$\bar{X}_i = \int_{x_2}^{x_1} X_i dx / (x_1 - x_2) \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 \bar{X}_i は i 成分の平均 O_2 ガス消費割合 (vol%) 従つて、 x_1 から x_2 まで [Al] が低下するのに必要な O_2 ガス吹き込み時間 t (min) は (12)式で、また、この間の全発熱量 Q (cal) は (13)式で示される。

$$t = 1.344 \times 10^6 W (x_1 - x_2) \frac{m_{Al}}{M_{Al}} \frac{1}{F_{O_2}} \frac{1}{X_{Al}} \dots\dots\dots (12)$$

$$Q = 0.744 F_{O_2} t \sum_1 \left(\frac{J H_i}{m_i} \frac{X_i}{100} \right) \dots\dots\dots (13)$$

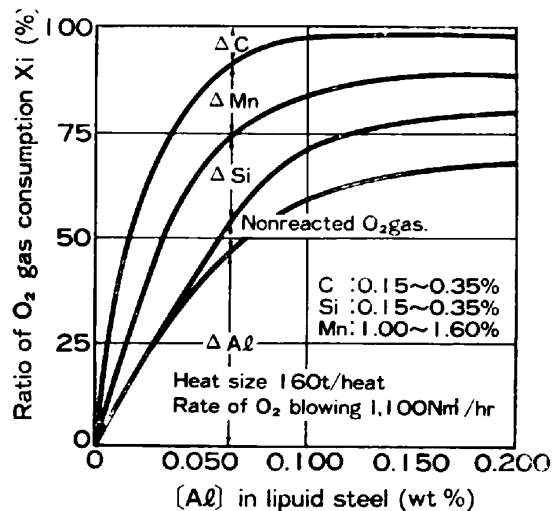


Fig. 21. Relation between ratio of O_2 gas consumption for combustion of C, Mn, Si and Al in liquid steel during oxygen blowing.

ここで、 JH_i は i 成分の酸化発熱量 (kcal/kmol)

通常 RH 処理を t 分間行くと、溶鋼温度は RH 真空槽および取鋼などにより冷却され、溶鋼温度は Fig. 3 のタイプ A のごとく低下してゆく。この温度降下量を $JT_0(^{\circ}\text{C})$ とする。また、RH-OB-FD 処理前後の溶鋼温度差を $JT(^{\circ}\text{C})$ とすると、温度補償量 ($JT+JT_0$) は (14) 式で示される。

$$JT+JT_0 = \frac{Q}{C_p W \times 10^6} \dots\dots\dots (14)$$

ここで、 C_p は溶鋼の比熱 (cal/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{g}$)

本モデル式では生成スラグの温度上昇に必要な熱量および O_2 ガス吹き込みにより冷却される熱量などは考慮していないので、実際にはこれらを補正する必要がある。温度補償量 ($JT+JT_0$) の計算値と実績値との関係を Fig. 22 に示す。この図より、計算による温度補償量の 80% が実際の温度補償に寄与していることがわかる。従つて、この効率 80% を加味して、(14) 式を修正すると、実際の温度推移は (15) 式で示される。

$$JT = \frac{0.8Q}{C_p \cdot W \times 10^6} - T_0 \dots\dots\dots (15)$$

今、 C_p を $0.20 \text{ cal}/^{\circ}\text{C}\cdot\text{g}$ として計算した JT の一例を Fig. 23 に示す。この図より、昇温用 Al 量および処理時間を設定すれば、RH-OB-FD 処理後の温度管理が可能となる。

4.2 Al の優先酸化におよぼす環流速度の影響

今、RH 真空槽内の P_{CO} を 100 Torr、溶鋼温度を 1650°C と仮定し、 $0.050 \text{ wt}\% \text{ Al}$ 、 $1.50 \text{ wt}\% \text{ Mn}$ 、 $0.10 \text{ wt}\% \text{ Si}$ および $0.15 \text{ wt}\% \text{ C}$ それぞれに対応する平衡酸素量を計算すると、 $3 \times 10^{-4} \text{ wt}\% \text{ O}$ 、 $0.047 \text{ wt}\% \text{ O}$ 、 $0.025 \text{ wt}\% \text{ O}$ および $0.002 \text{ wt}\% \text{ O}$ となる¹⁰⁾。従つて、 $0.05 \text{ wt}\% \text{ Al}$ の存在下においては、Si, Mn および C は酸化しないはずであるが、Fig. 21 にみられるように、

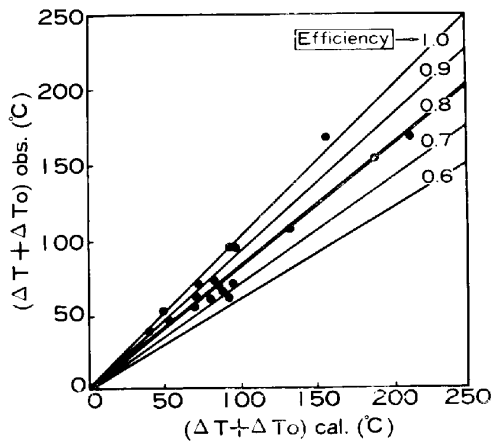


Fig. 22. Comparison of temperature calculated and temperature observed for rising temperature ($JT+JT_0$) in the RH-OB-FD.

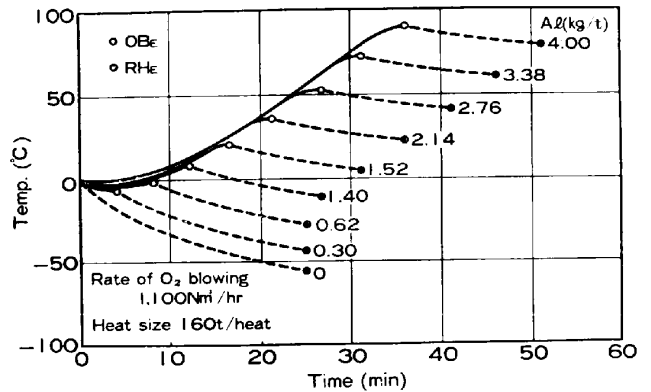


Fig. 23. Behavior of temperature in the RH-OB-FD.

実際は $0.05 \text{ wt}\% \text{ Al}$ の存在下でも、若干の脱珪、脱マンガンおよび脱炭は生じている。

ここで、酸素ガス吹き込み位置で環流溶鋼中の Al が完全に酸化された後に、Si, Mn および C が酸化すると考えると、 X_{Al} は (16) 式で示される。ここで、 Y (t/min) は溶鋼の環流速度である。

$$X_{\text{Al}} = 3.60 \times 10^2 \frac{[\text{Al}] \cdot Y}{F_{\text{O}_2}} \dots\dots\dots (16)$$

(16) 式から算出した X_{Al} を実測値とともに Fig. 24 に示す。 $0.050 \text{ wt}\% \text{ Al}$ までは、実測値は環流速度 25 t/min の計算値とほぼ一致するが、 $0.050 \text{ wt}\% \text{ Al}$ 以上になると、実測値は計算値より、小さくなる。このことより、 $0.050 \text{ wt}\% \text{ Al}$ 以上では Al 存在下で Si, Mn および C が酸化していることになるが、これは環流溶鋼中の一部の溶鋼が酸素ガスと反応しているためと推察される。従つて、 X_{Al} を大きくするためには酸素ガス吹き込み箇所を複数個とし、反応界面積を広める必要がある。一方、 $0.050 \text{ wt}\% \text{ Al}$ 以下では、Al の供給律速となり、過剰の酸素ガスが C と反応していると考えられる。従つて、 $[\text{Al}]$ が低いところで X_{Al} を大きくするには環流を速め

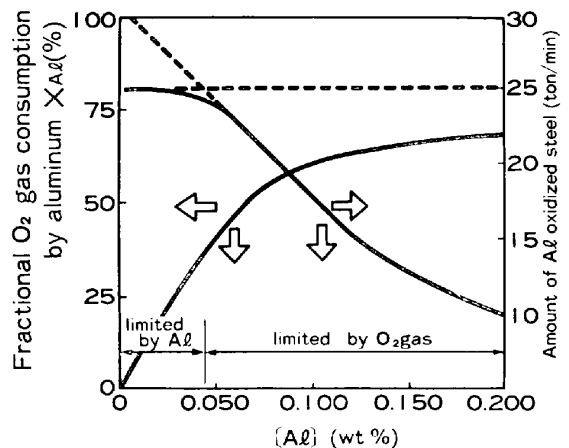


Fig. 24. Effect of $[\text{Al}]$ in molten steel on amount of Al oxidized steel in the RH-OB-FD.

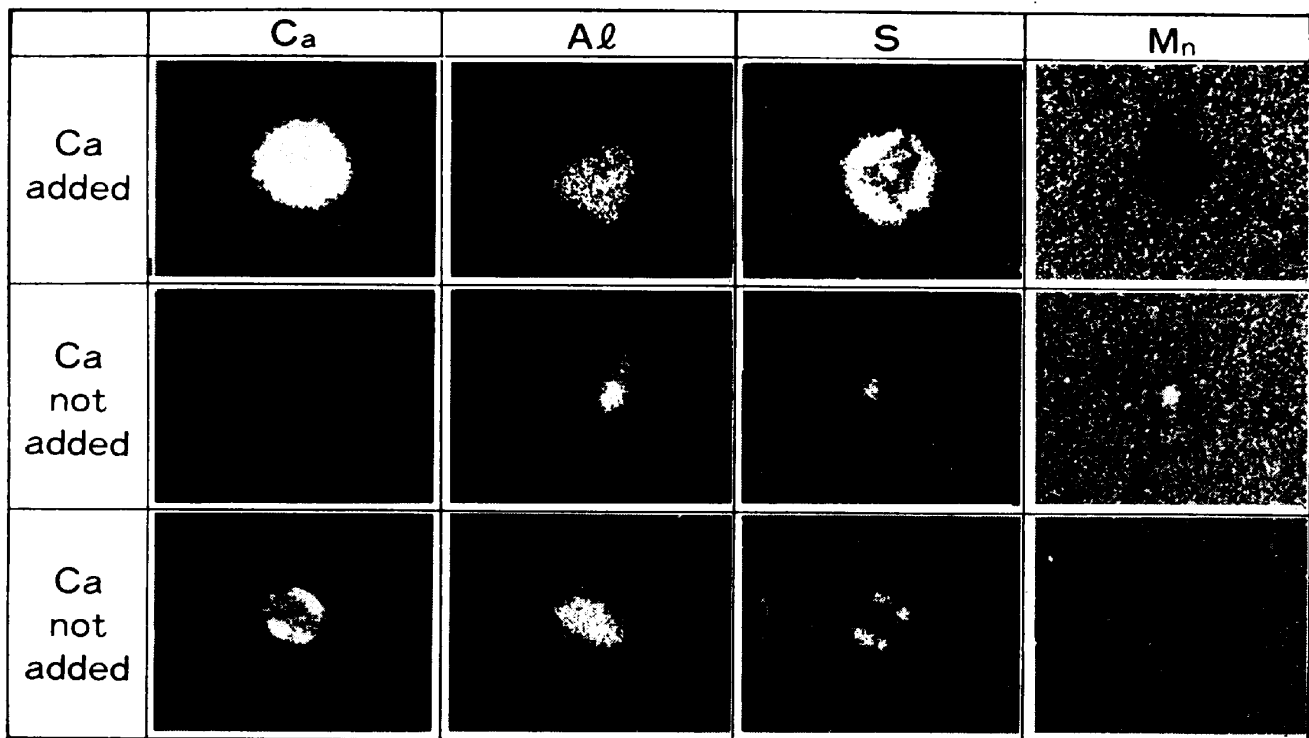


Photo. 1 . EPMA images of typical inclusions.

50 μ

るのが望ましい。

4.3 脱硫・脱酸に対する脱硫用スラグの効果

Photo. 1 に鋼塊中に存在した代表的な介在物の EPMA の面分析結果を示す。VOF 処理した後、注入時に Ca 添加した場合は、従来報告されているように¹¹⁾、カルシウムアルミネイトの外周部に硫化カルシウムが凝集した介在物が主体となっている。また、Ca 添加をしない場合でも、カルシウムアルミネイトが主体の介在物であるが、Ca 添加した場合と比較して介在物径は小さくなっている。後者のカルシウムアルミネイトは、昇温時に生成し、溶鋼中に懸濁していた Al₂O₃ が RH 真空槽から添加した脱硫用スラグと反応し生成したもので、生成から注入までの時間が比較的に長いために、大型の介在物は浮上し、微細な介在物だけが残存したものと考えられる。一方、前者のカルシウムアルミネイトは、注入時の Ca 添加により生成したものであり、浮上時間が比較的に短いために、大型の介在物が残存したものと考えられる。このように、RH 真空槽内への脱硫用スラグの添加は、脱硫ばかりでなく、介在物の浮上促進による [T.O] の低下にも寄与しており、その結果として、Fig. 9 に示したように、VOF 処理溶鋼の [T.O] が低下するものと考えられる。

また、Photo. 1 にみられるように Ca 添加を行って

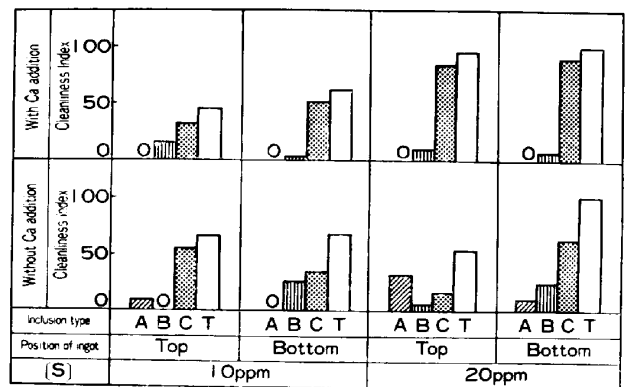


Fig. 25. Effect of sulphur content and metallic calcium addition on cleanliness of steel.

いない場合でも、脱硫用スラグにより [S] のほとんどは硫化カルシウムとして固定されているが、溶鋼の濃化が生じる鋼塊頭部側では微細な硫化マンガンが生成している。Fig. 25 に厚板製品の清浄度を示した。Ca 添加を行わない場合でも、溶鋼 [S] を 10 ppm まで減少させることにより、A系介在物は減少するが、皆無にすることは困難である。一方、Ca 添加を行つた場合は、A系介在物は皆無となるが、C系介在物が増加し、全体の清浄度は悪くなる傾向にある。従つて、全体の清浄性を良くするためには、[S] を 10 ppm 程度の低硫鋼にした後、必要最小限の Ca 添加を行うのが望ましいと思わ

れる。

5. 結 言

鋼中の P, S, O および H などの不純物元素を同時に低下させた清浄鋼を安価に製造するため、現状の RH 機能に昇温機能と脱硫機能を付加させた VOF プロセスの開発を行い、下記の結果を得た。

1) RH での溶鋼の昇温機能を有効に活用することにより、2 鍋出鋼による完全なスラグカット、脱硫用スラグの添加、RH 処理などによる溶鋼の温度降下の問題を解決し、清浄鋼の製造が可能となった。

2) 溶鋼の昇温は RH 真空槽の下部槽に O_2 ガスを吹き込み、溶鋼中の Al を燃焼させることで可能となった。Si, Mn, C の酸化を極力防止しつつ、Al で昇温するためには環流速度を上げることと O_2 ガス吹き込み箇所複数化が望ましい。また、昇温用 Al 添加量から溶鋼の温度推移を推定できるモデル式を開発し、溶鋼の温度管理を容易にした。

3) CaO と CaF_2 の比率が 1 対 1 の脱硫用スラグを用いることにより、RH 真空槽内で脱硫ができ、[T.O]

も低位に安定させることが可能となった。

文 献

- 1) たとえば、第36・37回西山記念技術講座「厚鋼板の材質上の諸問題」(日本鉄鋼協会編)(1975)
- 2) 森谷尚玄, 俵 正憲: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 2070
- 3) 江本寛治, 山本武美, 飯田義治, 大井 浩, 西岡武二郎: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 2043
- 4) 梅田洋一, 丸川雄浄, 城田良康: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 2054
- 5) 飯田義治: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 230
- 6) H. GRUNER, F. BARDENHEUER, H-W. ROMMERSWINDEL, and H. SCHULTE: Stahl Eisen, **96** (1976), p. 960
- 7) G. J. KOR and F. D. RICHARDSON: Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1965), p. 319
- 8) 伊丹俊夫, 新庄 豊, 松野淳一, 日名英司, 難波明彦, 山本武美, 深井 真: 鉄と鋼, **63** (1977), S 586
- 9) 溶鉄・溶滓の物性値便覧(溶鋼・溶滓部会編)(1972), p. 183 [日本鉄鋼協会]
- 10) 学振製鋼 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値(1968) [日刊工業新聞社]
- 11) 岡村義弘, 大野恭秀, 矢野清之助, 鈴木節雄, 渡辺四郎: 鉄と鋼, **65** (1979), A 33