

討 9

取鋼精錬における清浄鋼製造と最適操業

日本鋼管(株)技術研究所 工博 川上公成 ○高橋謙治

菊地良輝 碓井 務

京浜製鉄所 海老沢 勉 福山製鉄所 田辺治良

1. 緒 言

近年、ますます苛酷化する鋼材品質要求、あるいは製造プロセス合理化要求に対応して、取鋼精錬技術は飛躍的な発展を遂げている。当社でも、耐水素誘起割れ性改善に対しては極低硫化、また低温靱性・溶接性・焼戻し脆性改善に対しては、極低リン化が有効であるとの立場から、いち早く取鋼精錬設備を駆使して、S、Pおよびガス成分の徹底的な低減を実施し、清浄鋼製造技術体制を確立した。本報では、溶鋼の脱硫・脱リン促進のためのスラグ組成の基礎検討、およびこれにもとづく実炉試験により開発された極低硫・極低リン鋼溶製技術について報告する。またあわせて取鋼精錬技術の効率的利用による合理化、新鋼種開発についても述べる。

2. 極低硫鋼の溶製技術

2.1 スラグ組成の影響

Alキルド鋼のCaO-Al₂O₃-SiO₂スラグでの脱硫反応式を



とすれば、硫黄分配比(S)/[S]は、(2)式のように表示できる。

$$(\text{S})/[\text{S}] = a_{\text{Al}}^{2/3} / \{\text{S.P.}\} \cdot f_s \cdot e^{-\Delta G^{\circ}(1) / 3RT} \quad (2)$$

ここで、 $\{\text{S.P.}\} = a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{1/3} / (\text{S})_{\text{sat.}} / a_{\text{CaO}}$ (3)

(2)式より、脱硫のためには、(3)式で示されるスラグパラメーター{S.P.}の小さいスラグ組成を確保することが重要である。

Fig 1に、J.Cameronらの熱力学データから導出した等{S.P.}線と、シリコニット炉での平衡実験結果から求めた(S)/[S][Al]^{2/3}値を示す。この結果より、液相率が高く、かつ{S.P.}の小さい組成域 (Fig 1のA領域)で脱硫効果が大きいことが明瞭であり、最適スラグ組成として、CaO = 60%, SiO₂ = 10%, Al₂O₃ = 30%を得た。これは、同図に示したMannesmann Slag Index³⁾の0.2~0.4の領域に対応している。

次に、基礎実験より得られた知見をもとに、50^{TON} VAD, 250^{TON} Gas Injection 設備 (以下GI) で試験を行なった。その結果を(S)/[S]とAl^{2/3}/[S.P.]との関係で整理したのがFig 2であるが、[Al]がほぼ一定であることから、{S.P.}が低い領域において(S)/[S] > 600が得られている。実炉試験結果は、同図に示した基礎実験結果とは必ずしも一致していないが、スラグ/メタル間の平衡が不十分、或いは耐火物に起因するスラグ組成の差異を考慮すると(S)/[S]を[Al]^{2/3}/[S.P.]で評価することは妥当と考えられる。

2.2 攪拌の影響

液相率の高いスラグ組成 (Fig 1中のA領域)において、浴の攪拌を強化すると、脱流速が増大することが期待される。Y.Sundberg⁴⁾によるガス攪拌エネルギー \dot{e} と、脱硫反応を一次と仮定した場合の物質動係数ksを当社での実炉およびI R S I Dでの試験結果より求めて、Fig 3に示すが、装置特性に

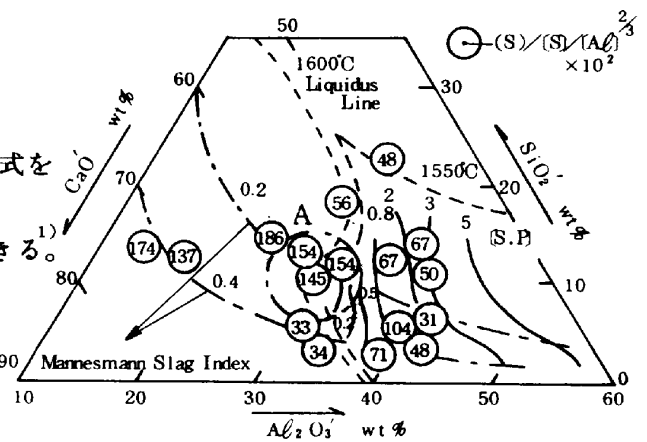


Fig 1 Values of (S)/[S][Al]^{2/3} × 10² and slag parameter in ternary system (fundamental experiments)

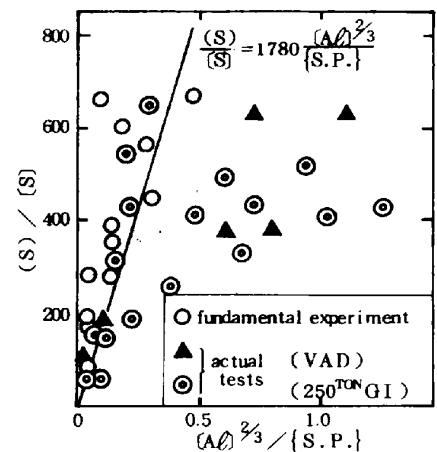


Fig 2 Relation between values of [Al]^{2/3}/[S.P.] and (S)/[S]

よらず、 k_s は $\dot{\epsilon}$ に比例して増大する。また、50^{TON}VAD試験では、脱ガス期（真空度0.5^{Torr}）でのAr底吹き量は、1.7 Nℓ/mm²/TONと250^{TON}PIの吹き込みガス量8Nℓ/mm²/TONに比して、わずかにもかかわらず、攪拌が著しく向上し、 $k_s \approx 0.4$ cm/secと高い脱硫速度が得られている。

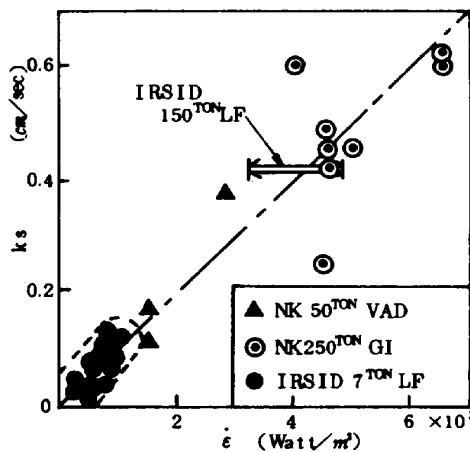


Fig 3 Relation between calculated power of stirring and mass transfer coefficient

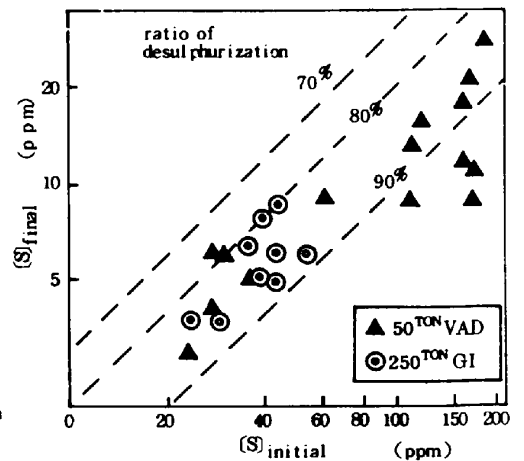


Fig 4 Relation between initial and final sulphur contents

以上の結果、スラグの酸素ポテンシャルを低く抑えて（FeO+MnO<1%）、スラグ組成の制御と浴攪拌強化により、Fig 4に示すように、50^{TON}VADはもとより、250^{TON}GIにおいても、安定して高脱硫率を得ることが出来、処理前[S]<30PPmであれば、5PPm以下の超低硫鋼の量産が可能となった。

3. 極低リン鋼の溶製技術

3.1 スラグ組成の影響

脱リン促進には、スラグ中の酸素ポテンシャルを高く保ち、かつ高塩基度化することが重要であるので、脱リンに最適な脱リンスラグ組成を検討すべく、Table 1に示ような条件で基礎実験を行なった。この結果、CaO-Fe₂O₃系スラグにおいては、CaF₂を含まない場合、高いリン分配比(P)/[P]が得られるのは、CaO-FeO-SiO₂系の1600℃での液相線付近の組成域に限定されるが、蛍石を10%CaF₂相当以上添加することにより、液相線から高CaO側(CaO, CaS, Ca₂Sの固相析出領域)でも200~300の高い(P)/[P]が得られた。Fig 5に、CaF₂を含むスラグでの実験結果を示す。この実験結果をもとに、修正Healyの式にCaF₂の影響を考慮して脱リン平衡式(4)を導き同式から、実炉操作での脱リン最適スラグ組成として、CaO=50~60%、T.FeO=25~35%、CaF₂=15~20%を得た。

Table 1 Conditions of fundamental experiments

Furnace	High frequency induction furnace
Crucible	MgO crucible
Metal	<0.04%C - <0.1%Mn - 0.03/0.22%P, 1kg
Flux	CaO-Fe ₂ O ₃ , premelt flux 30~100g
Temperature	1600 ± 10°C
Stirring	Ar bubbling through MgO pipe 0.5Nℓ/mm ² .
Holding time	20 ~ 30 min.

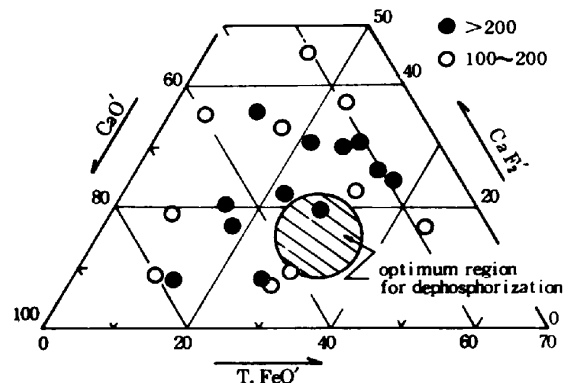


Fig 5 (P)/[P] in fundamental experiments

$$\log(P) = 20.516 - 22.350/T - 5.6 \log(\text{CaO} + 0.72\text{CaF}_2) - 2.5 \log(\text{T.Fe}) + \log(P) + CF \quad (4)$$

ここでCFは(CaO), (MgO), (FeO)等の関数
次に、実炉規模で、脱リン速度に及ぼす攪拌強度、スラグ組成の影響を検討するため、50^{TON}VAD/VODを利用して、以下の4ブ

Table 2 Comparison between various (Dp: ratio of dephosphorization) dephosphorization processes

type	Process	flux	oxydizer	time	temp	(P)		Dp	k _p
						initial	final		
I	ArC (one)	Kg/T	Ore Kg/T	min	°C	0.011~0.018	0.004~0.007	6.1	0.010
II	Oxygen top blowing	lime	O ₂ Nm ³ /T	10~14	1620		0.006~0.007	5.3	0.040~0.060
III	VOD	11.8~14	2.0~5.7	16~20	1630~1600	0.004~0.005	0.004~0.005	7.0	0.047~0.060
	VOD (CaF ₂ >15%)						0.0014~0.0020	9.1	0.070~0.080
IV	PI	1.0~5.0	-	2.5~7	1660~1600	0.003~0.005	0.0020~0.0025	5.8	0.084~0.106
-	250 ^{TON} AP	11.1~18.8	-	50~60	1560~1610	0.007	0.0005~0.0029	55~89	-

プロセスで試験を行なった。

- I) アーク加熱しながら、石灰、鉍石を添加する(アーク加熱法)
- II) ストレートランスを用いて、大気で浴面にO₂ガスを吹きつける(酸素上吹法, OTB法)
- III) 真空下で送酸する(VOD法)
- IV) Powder Injection(PI法)

また、この50^{TON}VAD試験をもとに、NK-AP(Arc Process)を利用して、Gas Injectionによる250^{TON}脱リン試験(250^{TON} AP試験)を実施した。これらの試験条件と結果をTable 2に、また得られた(P)/[P]と(4)式によりスラグ組成から計算される(P)/[P]との比較をFig 6に示した。CaO-Fe₂O₃系スラグにより各プロセスで53~70%の脱リン率を得ている。更に前述した最適スラグ組成域で実施したVOD(CaF₂>15%), 250^{TON} AP試験では、Fig 6に示されるように滓化性も良好でより平衡に近づき、しかも高(P)/[P]で[P]<20ppmが得られた。

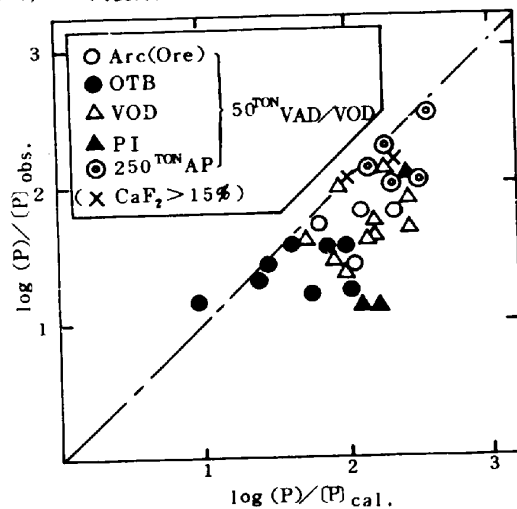


Fig 6 Comparison of phosphorus partition ratios between calculated and observed values

3.2 攪拌強度と脱リン速度

脱硫の場合と同様、脱リン速度を一次と仮定して、攪拌エネルギー $\dot{\epsilon}$ と容量係数 $k_p (= k_p A^{1/3})$ の関係をFig 7に示す。この結果より、酸素ポテンシャルが高く、流動性の良好な脱リンスラグと鋼浴との攪拌の強化が、脱リン速度の増大に有効であることが示された。PI法については、滓化不十分な上置きスラグのため平衡到達度は低い(Fig 6)が大きい k_p を示し、パウダーの吹き込みの効果は十分あるものと予測されるので今後、最適操業法の検討を行なう必要がある。

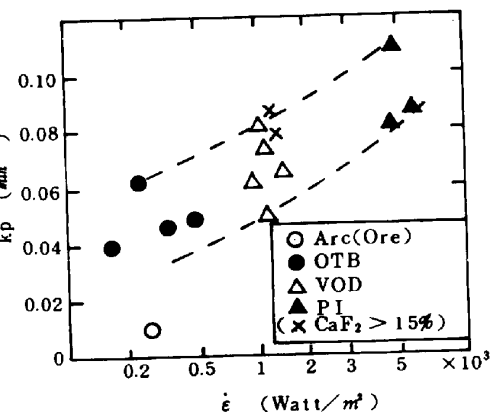


Fig 7 Relation between calculated power of stirring and k_p

以上の結果より、CaF₂を添加したCaO-Fe₂O₃系スラグの脱リン最適組成域で、VOD或いは250^{TON} AP処理により、極低リン鋼の量産が可能となった。

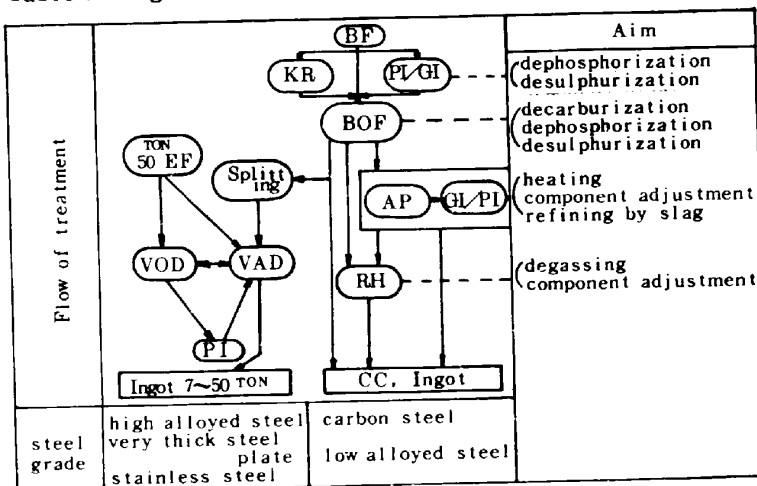
4. 取鍋精錬技術利用による合理化, 新鋼種開発

Table 3に当社の製鋼プロセスフローを示す。現在、転炉から連続鋳造までの各設備機能の効果的な組み合わせによって、高級鋼・超清浄鋼製造、新鋼種開発、操業の合理化が推進されているが、その中で取鍋精錬の果たす役割は大きい。

例えばAP+RHの組み合わせ法は、Table 4に示すように、取鍋精錬機能のほぼすべてを備えており、合金剤の歩留向上(Table 5)、出鋼温度低減による合理化(Table 6)等の効果を得ている。

取鍋精錬技術を利用した新鋼種開発では、極低リン鋼と低Al低N鋼があげられ

Table 3 Diagram of refining processes in Keihin and Fukuyama



る。Fig 8 に示すように、出鋼温度を下げて、転炉終点リンを大巾に低減することができるため、従来高温出鋼のため低リン化が困難であったRH材においても低温出鋼→(APでの迅速昇熱)→RH処理法で、低リン化が可能となった。また、

同処理法に、前述の最適組成をもつCaO-Fe₂O₃系フラックスによる溶鋼脱リン技術、あるいは取鋼に流出した転炉スラグにメタケイ酸ソーダを添加しGI法により溶鋼脱リンを行なう技術⁷⁾を適用し、成品リン50PPM以下(≒12PPM)が可能となっている。さらに、脱リン溶銑を処理することにより、20PPM以下の極低リン鋼が安定して得られ、低温用鋼等の高級鋼の

製造が可能となっている。

薄板向連铸用鋼種としての低Al低N鋼は、転炉未脱酸出鋼、レードル～CCタンディッシュ間での徹底したArシールによる加窒防上、RHでの脱窒促進等の[N]コントロールとRHでの酸素ブローブによる[Al]コントロールにより製造が可能となったものであり、低[N]化による延性向上、低[Al]によるメッキ性の改善等の優れた品質を有している。⁸⁾

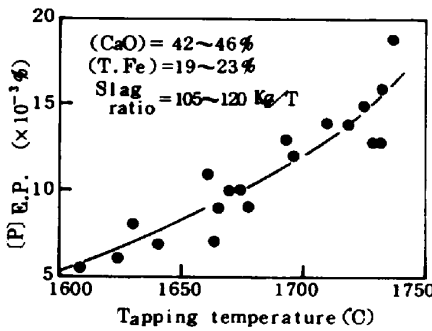


Fig8 Relation between tapping temperature and end point [P]

5. 結 言

基礎研究および実炉試験で、取鋼精錬機能を活用した極低硫、極低リン鋼量産技術の開発および昇熱機能を有するNK-APの導入により超清浄鋼製造技術体制を確立した。また、取鋼精錬設備の適切な操業により、操業コストの低減はもとより、低Al低N鋼にみられるような新鋼種開発に成功した。今後、鋼材品質への要求あるいは、操業の合理化要求に対して、取鋼精錬設備の発展および、その最適操業技術の開発は、ますます盛んになるものと考えられる。

- [記号] fs : activity coefficient of [S] ΔG°(1) : Standard free energy of reaction(1)
 ai : activity of component i (S)sat: Sulphur content in slag at sulphide saturation
 R : Gas constant A : Surface area
 T : Temperature V : Volume of bath
 [文献] kp : mass transfer coefficient in dephosphorization

- 1) Kawakami, K. et.al : Stahl u. Eisen 102(1982)Nr. 5 P227/231
- 2) Cameron, J. et.al : J. Iron Steel Inst. 204(1966) P1223/1228
- 3) Gruner, H. et.al : Stahl u. Eisen 96(1976) P906/964
- 4) Sundberg, Y. : Scand. J. Met. (1978) Vol. 7 P81/87
- 5) Usui, T. et. al : Scaninject II (1980) P12: 1/12: 24
- 6) 河井ほか : 鉄と鋼 63(1977) S156
- 7) 田辺ほか : 鉄と鋼 68(1982) 11. S864
- 8) 橋ほか : 日本鋼管技報 No. 94 (1982) P325/335

Table 4 Comparison of RH and AP

○ better
 ⊙ good

process	removable faculties					adjustment		Heating	Alloying yield	
	H	C	N	S	P	inclusion	Component temp			
RH	⊙	⊙	⊙	-	-	○	⊙	○	-	⊙
AP	-	-	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
AP+RH	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙

Table5 Overall yield of alloy element(HS LA Steel)

	RH	AP+RH
Mn %	88	99
Si %	83	88
Ti %	90	95
Al Kg/T	*	+0.18

Table 6 Effect of lowering tapping temperature

	RH	AP+RH
Tapping temperature °C	1700~1730	1640~1660
Burnt lime Kg/T	*	△ 20
P reblow ratio %	7	0
Fe yield %	*	+ 2.5
Tap to tap time min	*	△ 6
Ladle [P] %	0.020	0.017
Heat loss during transportation °C	*	△ 22