

# 討10 超低酸素超低硫鋼製造プロセスにおける介在物の挙動

日本鋼管(株)京浜製鉄所 田口喜代美 小倉康嗣 ○石坂 祥  
 中央研究所 河井良彦 菊地良輝  
 福山製鉄所 寺田 修

## 1. 緒 言

高纯净度鋼を安定して製造するためには精錬から铸造までの一貫した製造技術が必要となるが、介在物生成元素低減の観点からは取鍋精錬技術の果たす役割は重要である。本報では高纯净度鋼製造技術としてアルミキルド鋼における超低硫化および超低酸素化技術を紹介した後、製造プロセスにおける微細介在物の挙動について検討を行なった。また清浄化による効果として、介在物の形態制御についても報告する。

## 2. 高纯净度鋼の製造技術

### 2-1 高纯净度鋼製造プロセスの特徴

当社における高纯净度鋼の製造プロセスを Fig. 1 に示す。精錬プロセスでの特徴は取鍋精錬設備として

- (1) 真空吸引除滓装置 (VSC)
- (2) 取鍋精錬炉 (AP)
- (3) 真空脱ガス装置 (RH)

を有することであり、溶鋼脱リン脱硫を中心として、精錬目的に応じたプロセスを選択できる<sup>1)</sup>。

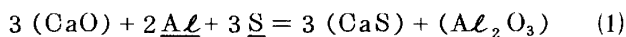
一方、連鑄プロセスでは従来から実施している介在物対策<sup>2) 3)</sup>をベースとして

- (1) 溶鋼再酸化防止の徹底
- (2) 垂直一湾曲型連鑄機の採用

によって高纯净度鋼を安定して製造している。

### 2-2 精密スラグコントロールによる超低硫化技術

Alキルド鋼におけるCaO系スラグによる脱硫は(1)(2)式で表わされる。ここで(3)式で示される関数をスラグパラメーター ( $\{S \cdot P\}$ ) と定義する<sup>4)</sup>。



$$\frac{(\text{S})}{\{ \text{S} \}} = a_{\text{Al}}^{2/3} \cdot f_s \cdot e^{-\Delta G_{(1)}^0 / 3RT} / \{ \text{S} \cdot P \} \quad (2)$$

$$\{ \text{S} \cdot P \} = a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{1/3} / (\text{S})_{\text{sat}} \cdot a_{\text{CaO}} \quad (3)$$

(2)式は熱力学データ<sup>5)</sup>より、(4)式に变形できる。ここで

$$\frac{(\text{S})}{\{ \text{S} \}} = 1780 \cdot \frac{[\text{Al}]^{2/3}}{\{ \text{S} \cdot P \}} \quad (4)$$

超低硫鋼 ( $(\text{S}) \leq 5 \text{ ppm}$ ) の溶製条件を(4)式および硫黄のマスバランスより検討した。Fig. 2 は溶鋼温度1600℃で初期  $(\text{S})_0 = 30 \text{ ppm}$ 、スラグ量  $W_s = 10 \sim 30 \text{ kg/T}$  の条件における、スラグパラメーターと脱硫処理後  $(\text{S})_f$  の関係を示

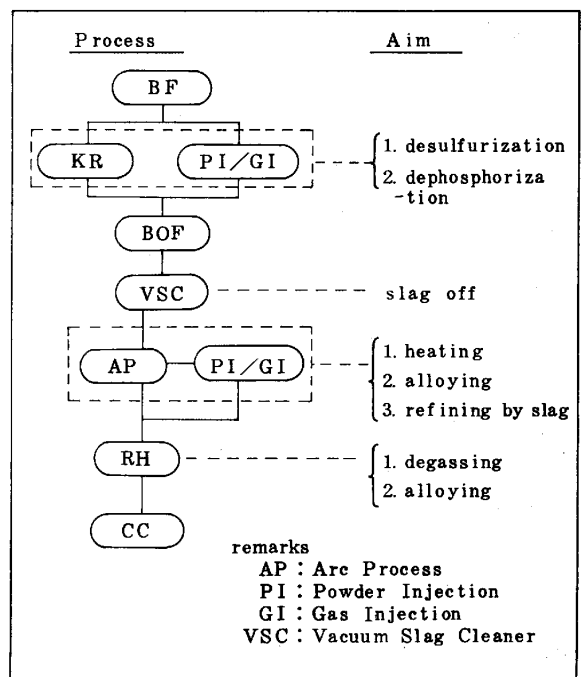


Fig.1 Processes for producing clean steel

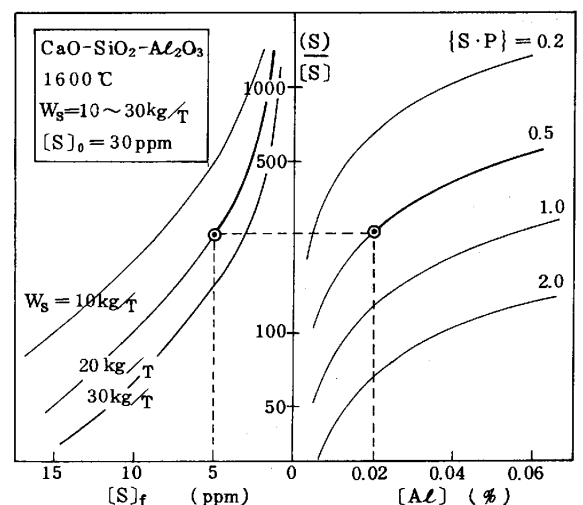


Fig.2 Relation between  $(\text{S})_f$  and desulfurizing conditions

している。いま  $W_s = 20 \text{ kg/t}$  で溶鋼中  $[Al]$  が 0.02% 以上あれば,  $\{S \cdot P\} \leq 0.5$  となる様にスラグコントロールを行なうことによって,  $(S)/[S] \geq 200$  が確保でき,  $[S]_f \leq 5 \text{ ppm}$  が得られる。

Fig. 3 は  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  擬三元系における等  $\{S \cdot P\}$  線および基礎実験<sup>1)</sup>でも確認した最適スラグ組成範囲を示す。超低硫鋼を安定して得るためには, 最適なスラグ組成に制御することが最も重要であり, 以下に精密スラグコントロール技術について述べる。従来, コントロール精度を低下させていた要因の1つである取鍋内の転炉スラグの影響は VSC 処理によって取り除かれる。一方, 脱硫スラグ組成は Ar 強攪拌 (ガスインジェクション) によって変動する。Fig. 3 に代表的なスラグ組成変動 (図中:  $\square \rightarrow \square$ ) を示した。さらに, 反応の進行にともない, 溶鋼中  $[Al]$ ,  $[Si]$  も変動する為, 処理中  $[S]$  の挙動は平衡硫黄値  $[S]_e$  が逐時動く物質移動律速として (5) 式で与えられる。(4) 式から  $[S]_e$  を

$$\frac{d[S]}{dt} = -\frac{A}{V} k_s \cdot ([S] - [S]_e) \quad (5)$$

計算し, さらに便宜上  $k_s = 0.27 \text{ min}^{-1}$  一定と仮定して  $[S]$  を求めた結果を Fig. 4 に示す。 $[S]_e$  および  $[S]$  は, Fig. 3 での代表的なスラグ組成 ①② の変動に対応して曲線 ①② および曲線 ①② で示され, 超低硫鋼製造について, 最適な処理時間とスラグ組成が存在する事がわかる。今回, Ar 強攪拌前のスラグ組成および処理時間を厳密に管理した結果, Fig. 5 に示す様に従来法に比べてスラグコントロール精度は大巾に向上し, 確実に  $(S)/[S] \geq 200$  が得られ,  $[S] \leq 5 \text{ ppm}$  の超低硫鋼を安定して製造できる様になった<sup>6)</sup>。

### 2-3 超低酸化技術

取鍋精錬における脱酸が, 脱酸生成物の浮上分離と溶鋼の再酸化による酸素供給とのバランスで進行すると仮定すれば<sup>7)</sup>, 脱酸反応は模式的に (6) 式で表わされる。右辺第 1 項は攪拌の強度および形態などの装置特性に依存する。また第 2 項の酸素供給要因の中で耐火物による酸化の項はハイアルミナ質の耐火物を使用すれば, ほぼ問題にならないと考えられ, また空気酸化

$$(\text{トータル酸素の低減}) = (\text{脱酸生成物の浮上分離}) - \left[ (\text{スラグからの酸素供給}) + (\text{耐火物からの酸素供給}) + (\text{大気からの酸素供給}) \right] \quad (6)$$

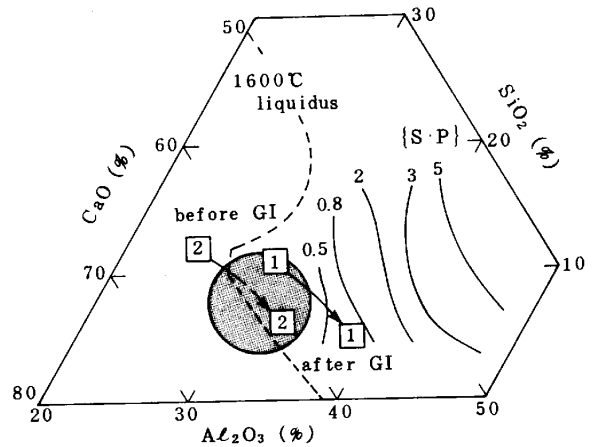


Fig. 3 Optimum region for desulfurization and slag parameter in  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system

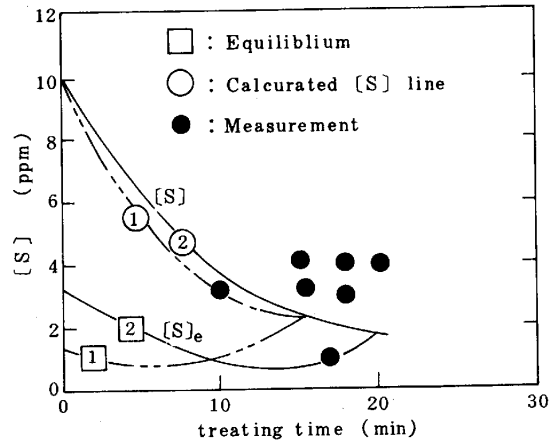


Fig. 4 Behavior of  $[S]$  during treatment by gas injection

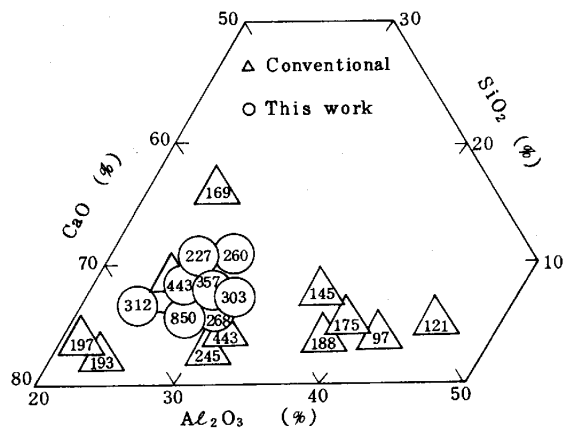


Fig. 5 Sulfur partition ratio after treatment by gas injection

の項はRH処理やシール強化などによって無視し得ると思われる。これらの対策をとれば、酸素供給要因としては、スラグからの酸化が主体となるので、以下にスラグによる酸化が比較的少ないと思われるRHにおける脱酸について検討した。Fig.6にRH脱酸に影響する要因として、プロセス別にRH処理前のT・Oとスラグ中の(FeO+MnO)を示した。RH処理前に取鍋処理を実施しない場合は、(FeO+MnO)=5~10%、T・O=25~50ppmと高いが、アーク加熱を実施すれば(FeO+MnO)<2%、T・O=15~30ppmと大巾に低下する。またアーク加熱後にAr強攪拌処理を実施すれば(FeO+MnO)およびT・Oはさらに低下し、プロセス別に明確な差異が認められる。

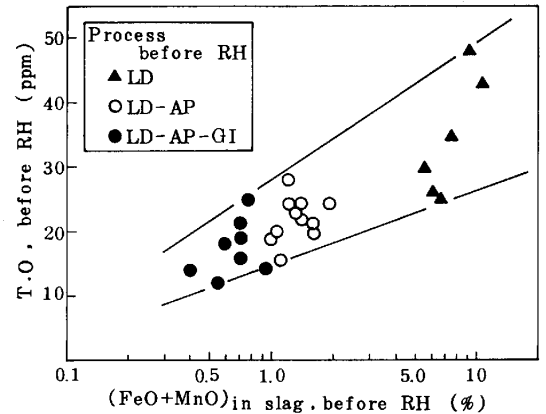


Fig.6 T.O and (FeO+MnO) level before RH treatment

次にRHでのトータル酸素の低減が経験上1次式に従うと仮定すれば、(7)式が成立する。Fig.7にRH処理

$$-\frac{d(T \cdot O)}{dt} = K(T \cdot O) \quad (7)$$

前の(FeO+MnO)とKの関係を示す。アーク加熱後、RH処理した場合のKはスラグの影響を受けている事がわかる。またアーク加熱後のAr強攪拌の有無によってKの挙動が若干異なっているが、これはプロセスによってRH処理前のT・Oおよび脱酸生成物の粒径が異なる為と思われる。Fig.8にRH処理前後のT・O挙動を示す。RH処理前にスラグの酸化ポテンシャルを徹底的に低下させ、さらに初期T・Oを20ppm以下とすれば、処理後T・O ≤ 10ppmが得られる。

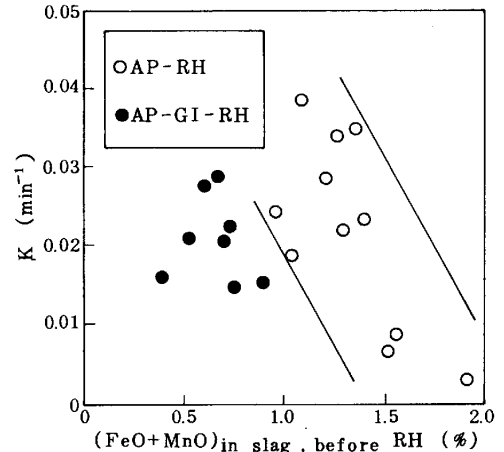


Fig.7 Effect of (FeO+MnO) on K during RH treatment

以上、溶鋼の再酸化要因を排除して、RHにて酸化物の浮上分離を促進させることによって超低酸素鋼の製造が可能となった。<sup>8)</sup>

### 3. 介在物の挙動

超低酸素鋼溶製時の介在物は検鏡の結果、主体が10μ以下のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の球状介在物であり、50μ以上のものは認められなかった。そこで取鍋精錬各プロセスでの微細介在物の挙動を新サンド分析法<sup>9)</sup>によって調査した。各プロセスでのサンプルをサンド分析手法に従って溶解し、抽出された残渣を5μのニュークリポアフィルターを用いて超音波分級装置により分級した。その後、5μ以下のものについて遠心式自動粒度分布測定装置により粒度分布を測定した。Fig.9の超低酸素鋼溶製プロセスにおける取鍋内介在物粒度分布の一例を示す。

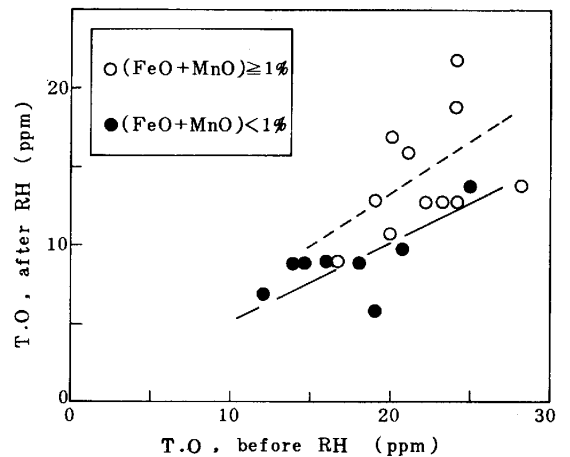


Fig.8 Deoxidation during RH treatment

5 $\mu$ 以上の介在物の割合はアーク加熱後でも約30%程度であり、主体は5 $\mu$ 以下の介在物であった。Ar強攪拌処理によるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の低減率は5 $\mu$ 以上で大きい、2 $\mu$ 未満では小さくなっている。一方、RH処理では全ての粒径にわたり50%以上の低減率を示しており、微細介在物低減の寄与が大きい事がわかる。これはRH処理におけるスラグからの再酸化が少ないためであると思われる。

またT(O)≤10ppmを得るためには、微細介在物の低減が重要である事がわかった。さらに新サンド分析法によって得られた酸素値は従来のT・O値とよく一致した。

4. 介在物の形態制御

鋼を低硫化する事は、凝固時に形成されるMnSの生成を抑制し、鋼の機械的性質を向上させるが、水素誘起割れ(HIC)に対してはわずかなMnSも割れの原因となり得る<sup>10)</sup>。

そこで耐HIC鋼に対してはCa添加による介在物の形態制御を実施しており、その際HICを完全に防止するには、MnSの形態制御と同時にCa系オキシサルファイドのクラスター化を防止することが重要であり、溶鋼の清浄化が必要となる。Fig.10に極低硫Ca添加鋼の介在物形態制御の一例を示す。高清浄化により、硫化物の完全形態制御および酸化物のクラスター化を防止できるCa範囲が拡大した結果、耐HIC鋼を安定して溶製できる様になった。

5. 結 言

取鍋精錬技術を活用した超低硫化および超低酸素化技術を確立した。また新サンド分析法により、介在物の大部分が5 $\mu$ 以下の微細介在物で、これらの低減にはRHが効果的である事がわかった。さらに鋼の高清浄化の一例として、耐HIC鋼製造における介在物の形態制御が容易になることを示した。

[記号] a<sub>i</sub>:成分iの活量, f<sub>s</sub>:硫黄の活量係数, ΔG<sub>(i)</sub><sup>0</sup>: (1)式の標準自由エネルギー  
 R: ガス定数, (S)<sub>sat</sub>:スラグ中の硫黄飽和溶解度, k<sub>s</sub>:硫黄の物質移動係数  
 V: 溶鋼体積, A: 反応界面積, K: 定数

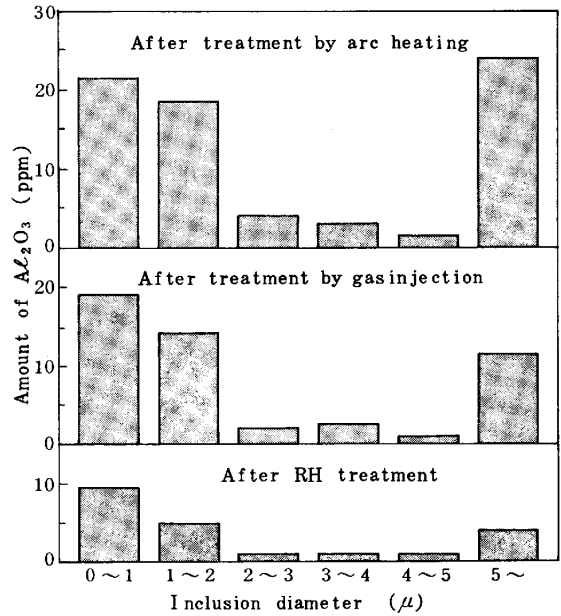


Fig.9 Change of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusion correlated with size distribution during gas injection and RH treatment

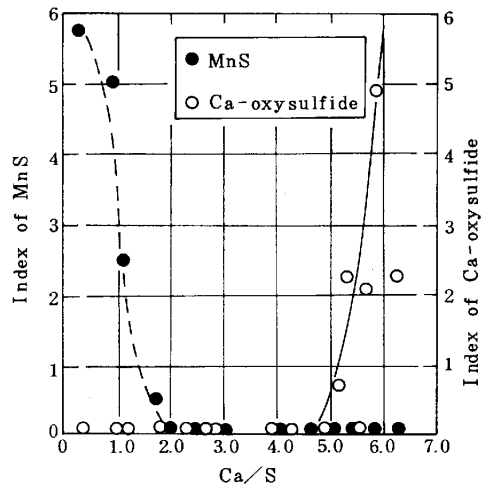


Fig.10 Relation between Ca/S and MnS, Ca-oxysulfide ([S]≤0.001%)

参考文献

1) 川上ら: 鉄と鋼, 69(1983)A33 2) 山村ら: 鉄と鋼, 67(1981)A137 3) 内田ら: 日本鋼管技報, 93(1982)P42 4) K.Kawakami et.al: Stahl u. Eisen, 102(1982)P227 5) J.Cameron et.al: J.I.S.I.204(1966)P1223 6) 田口ら: 鉄と鋼, 70(1984)S873 7) 梅沢ら: 鉄と鋼, 63(1977)P2034 8) 田口ら: 鉄と鋼, 70(1984)S878 9) 千野ら: 本講演大会発表予定 10) 福味ら: 鉄と鋼, 69(1983)S214