論 説

清浄鋼溶製技術

北川修三*, 中山 傑*, 新貝 元**

Refining Technology for High Purity Steel

Syuzo Kitagawa, Suguru Nakayama and Motoshi Shinkai

Synopsis

Recently the refining technology for high purity steel has been studied over the world.

Secondary refining technologies to obtain less than 40 ppm phosphorus and less than 30 ppm nitrogen was investigated in our LF-RH process.

In order to produce low phosphorous steel, the combination of the tapping without killing, dephosphorization injection and deslagging in the ladle led to reduce phosphorus to less than 40 ppm easily.

In the case of producing the low nitrogen steel, the degassing under less than 30 ppm sulfur content is effective in denitrogenation because sulfur is adsorbed positively at surface phase and retard the chemical reaction ($2N \rightarrow N_2$), then this degassing method makes it possible easily to reduce nitrogen to less than 30 ppm in mass production.

1. 緒 言

近年、鋼の潜在機能を引き出すべく、その清浄化技術の改善が盛んに行われている。

鋼の不純物を低減させるためには二次精錬技術が重要な役割を果たしており、特にLF(Ladle Furnace)に代表される加熱機能を有する取鍋精錬は有効であり、その普及には著しいものがある。

大同特殊鋼㈱知多工場（以下当工場という）においても昭和57年に No.1 LF の導入、昭和60年に No.2 LF の導入を図り、品質の向上・安定化さらには品質要求への対応に努めてきた。

今回、この LF と従来からある RH 脱ガス装置

を活用した二次精錬プロセスにおける清浄化技術のうち脱[P]、脱[N]技術について述べる。

2. 精錬プロセスの概要

母溶鋼は公称 70t 電気炉(実湯 85t)から供給される。

当工場の二次精錬設備としては LF と RH 脱ガス装置であり、そのプロセスは Fig. 1 に示す通りである。

除滓ステーションには脱[P]Injection 装置を有し、Injection 後の除滓との組合せて効率的な脱[P]精錬を狙っている。また精錬ステーションにはスラグーメタル界面下の比較的浅い位置にフラックスなどを吹き込むための脱[S]用 Shallow Injection 装置を設けてある。なお、RH 脱ガスを含めた各精錬ポジション間には取鍋台車により溶鋼

*大同特殊鋼㈱生産本部知多工場

**大同特殊鋼㈱

Fig. 1. Layout of LF at Chita plant.

移動するレイアウトとなっている。

3. 低[P]鋼溶製技術

(1) 従来の脱[P]法とその限界

電気炉製鋼法における脱[P]法としては炉内酸化精錬におけるスラグ更新（ダブル・スラグ法）によるものが一般的である。しかし電気炉はその構造上十分なスラグ・メタル攪拌が得られないため、脱[P]反応促進が十分でないこと、また脱[P]精錬後の除滓が十分にできないため復[P]が生じ、Fig. 2 に示すように低い脱[P]率にとどまっている。

残滓による復[P]を防止するために、(未脱酸出鋼+リレードル)法が挙げられる。しかしリレードルによる温度降下補償のために電気炉は高温出鋼を余儀なくされP分配比(P)/[P]は低下し、結局脱[P]率が低下するという問題があった。

(2) 最適脱[P]法の検討

前述した観点から低[P]鋼溶製にあたっては脱[P]反応促進条件および復[P]防止条件を満足する精錬プロセスが必要となる。

すなわち

①低温精錬((P)/[P]の向上)→出鋼後の鍋内処理

②攪拌力強化(脱[P]反応促進)→Injection法, Bottom bubbling法

③P分配比の向上→最適フラックスの選定

④除滓の完全化(復[P]防止)→取鍋における除滓
を満足させるべく当工場ではLF還元精錬前の除

Fig. 2. Relation between bath temperature and dephosphorization ratio.

滓ステーションに脱[P]Injectionを設置し、Injection後の完全除滓と組合せた脱[P]プロセスを導入した。また本プロセスの中で重要な位置をしめるフラックス組成の検討を行った。

(3) 脱[P]フラックスの検討

低[P]鋼溶製においては、まずいかに効率よく脱[P]するかがポイントであり、とりわけ最適フラックスの選定が重要である。脱[P]用フラックスとしては、安定なリン酸塩を生成するアルカリ金属・アルカリ土類金属の酸化物をその候補に挙げることができる。Table 1にこれら脱[P]フラックスの比較を示す。

当工場のように構造用低合金鋼を対象とする脱[P]フラックスとしては、総合評価としてやはり Na_2CO_3 系およびCaO系フラックスが実用的と考えられる。

(4) フラックスによる脱[P]結果

前述したように脱[P]プロセスはFig. 3に示すように低温未脱酸出鋼、脱[P]フラックスInjection、除滓、LF昇熱・還元精錬から構成される。

未脱酸出鋼においては電気炉酸化滓も同時に取鍋中に出滓し、その酸化滓が脱[P]Injection時に必要な酸素ポテンシャルを供給する源となっている。

このプロセスにおいて前述の Na_2CO_3 フラックスとCaO系フラックス(滓化性向上として CaF_2

Table 1. Comparison of flux for dephosphorization in low alloy steel.

Flux	Advantage	Disadvantage	Total evaluation
Na_2CO_3	<ul style="list-style-type: none"> • High ability of de-P • Simultaneous removal of P and S 	<ul style="list-style-type: none"> • Fume pollution • Endothermic reaction • Large evaporation loss 	○
CaO-CaF_2	<ul style="list-style-type: none"> • Good ability of de-P • Cheeper, less fume 	<ul style="list-style-type: none"> • Less removability of [P] and [S] simultaneously than Na_2CO_3 	○
CaCl_2	<ul style="list-style-type: none"> • Good ability of de-P 	<ul style="list-style-type: none"> • Less effective "de-P" for steel • Hygroscopic flux 	×
BaO	<ul style="list-style-type: none"> • Good ability of de-P for stainless steel 	<ul style="list-style-type: none"> • Expensive 	×
CaC_2	<ul style="list-style-type: none"> • High ability of de-P for stainless steel • Reducing As, Sn, Sb 	<ul style="list-style-type: none"> • Carbon pick-up • Formation of harmful slag (Ca_3P) 	×

Fig. 3. Dephosphorizing process at Chita plant.

20%混合)を用いて脱[P]挙動を比較した。Fig. 4にそれらの脱[P]挙動を示す。 Na_2CO_3 フラックスを用いた場合の方がCaO系フラックスの場合よりも脱[P]反応効率がすぐれている。

また、これらのデータを水渡らの式に従い比較整理したものがFig. 5である。

Na_2CO_3 の場合、水渡らの式に対して若干上方に位置しているが、 Na_2CO_3 、CaO共にほぼ同一に整理される。つまり Na_2CO_3 をInjectionすることにより強塩基性の Na_2O はCaOより1.2倍程度の脱[P]能を有しており、 Na_2O として歩留ればCaOに対して優利であるといえる。

一方、Fig. 6に Na_2CO_3 の場合のP分配比と溶鋼温度の関係を示す。脱[P]反応が低温ほど有利であることは平衡論の示すところであるが、とりわけ Na_2CO_3 を使用する場合はその影響が顕著で

Fig. 4. Change of [P] during injection for de-[P].

ある。すなわち、浴温が高くなるにつれ、Fig. 7に示すように Na_2O の蒸発ロスが増加し有効原単位を下げる結果となる。したがって Na_2CO_3 系フ

Fig. 5. Relation between slag composition and P distribution ratio.

Fig. 6. Effect of bath temperature on phosphorous partition ratio.

ラックスによる脱[P]の場合には1600℃以下の処理温度にすることが望ましい。しかし溶鋼脱[P]を1600℃以下の低温から始めることはその後の昇熱負担の増加など実作業上好ましくない。また Na_2CO_3 を使用する場合、発煙および耐火物溶損の問題が生ずる。以上の観点から溶鋼脱[P]を実作業で実施する場合には CaO 系フラックスの方が好ましいと評価できる。

なお Fig. 5 に脱[P]Injection の評価として、従来の電気炉内脱[P]法では P 分配比は水渡らの式⁽¹⁾よりやや下に位置しているのに対して、取鍋 Injection 法では Na_2CO_3 、 CaO 系フラックス共にバラツキはあるもののほぼ水渡らの式にのっており、Injection 法の効果が認められる。

Fig. 7. Relation between bath temperature and (% Na_2O) in slag.

Fig. 8. Reduction of impurities during refining through ELVAC.

(5) 低[P]鋼溶製結果

以上の知見を踏まえた低[P]鋼溶製結果を Fig. 8 に示す。脱[P]後、LF、RH での強還元精錬により[S]、[O]をシングル ppm まで低減しても最終製品[P]を40ppm 以下に抑えることが可能となった。

Fig. 9 に脱[P]後から最終[P]レベルまでの復[P]量を示す。合金からの復[P]以外の他に残留スラグ、耐火物中からの復[P]が考えられる。低[P]レベルにおける脱[P]技術は、復[P]抑制技術であるとの観点に立ち、復[P]源の解明、復[P]の抑制を今後図って行く。

Fig. 9. Estimation of [P] reversion.

Fig. 10. Effect of decarburizing on denitrogenization.

4. 低[N]鋼溶製技術

(1) 電気炉内脱[N]挙動

電気炉内での脱[N]は Fig. 10 に示す通り脱炭時の CO ガスによる脱[N]効果が大きい。

したがって電気炉内脱炭酸素吹精の強化と RH 脱ガスにより [N] < 30ppm の溶製は可能である。

一方、近年、電気炉操業においては能率の向上、電力原単位の低減を目的に溶解期における酸素富化操業の適用が行われている。したがって Melt down 時における [C] 値は低いレベルとなっており炉内脱炭による脱[N]は期待できない。

そこで高能率・省エネルギー操業である酸素富化操業を堅持しつつ低[N]化可能な脱[N]技術の確立が必要である。なお酸素富化操業下における炉中[N]は 50~70ppm となっている。

(2) 出鋼時の吸[N]抑制

電気炉内で脱酸した溶鋼を出鋼すると出鋼流は空気から吸[N]を受け Fig. 11 に示すように 30ppm 程度の [N] pickup がある。

この吸[N]を防止すべく以下二通りの試験を実施した。

① 取鍋内 CaCO₃添加法

出鋼時取鍋内に CaCO₃ を添加し(1)式の反応で発生する CO₂ ガスによる空気シャ断を試みた。

その結果を同じく Fig. 10 に示すが出鋼時の [N] pickup は抑えられており CaCO₃ 添加による空気シャ断効果は大きい。

② 未脱酸出鋼法

溶鋼中の [O] を高めておけば溶鋼の吸[N]は防止できその方法として未脱酸出鋼がある。未脱酸

Fig. 11. Nitrogen pickup during tapping.

出鋼による吸[N]も Fig. 11 に併記するが、吸[N]は防止されている。

両法とも吸[N]防止効果は大きい、CaCO₃ 添加法の場合 CaCO₃ 分解時の吸熱による溶鋼温度の低下、また CaCO₃ 添加時の火災発生大など操業上の問題がある。

一方、低[P]化のため未脱酸出鋼が必要なことにより現在当工場では出鋼時の吸[N]防止策としては未脱酸出鋼法を採用している。

(3) RH 脱ガスにおける脱[N]挙動

RH 脱ガス中の脱[N]挙動の数例を Fig. 12 に示す。N は他のガス成分とは異なりその脱[N]速度は遅い。これは脱[N]反応が溶鋼自由表面における化学反応 ($2\text{N} \rightarrow \text{N}_2$) 律速であるためといわれている⁽²⁾。

溶鋼自由表面における化学反応を阻害するもの

Fig. 12. Denitrogenization during RH degassing.

Fig. 13. Effect of sulfur in molten steel on denitrogenization coefficient.

としては表面活性元素の表面吸着がある。したがって[O]、[S]等表面活性元素を極力低レベルにすることが脱[N]反応促進には有利である。[O]についてはLF、RH精錬において10ppm程度であり大きな影響はないと考えられる。一方、[S]については鋼材の用途に応じて各種の規格が運用されている。そこで脱[N]速度に及ぼす[S]含有量の影響を調査した結果をFig. 13に示す。

[S]含有量の低下にしたがい、特に[S] < 0.005%において脱[N]反応容量係数の増加が顕著である。低[S]含有量下での真空処理により脱[N]速度の向上、到達[N]値の低減が可能である。

(4) 低[N]鋼溶製結果

以上の知見をもとに低[N]鋼を溶製しその結果をFig. 14に示す。電気炉内脱炭吹精を行わなく

Fig. 14. Reduction of impurities during refining through ELVAC.

ても未脱炭出鋼、LFでの低[S]精錬後の脱ガス処理により容易に[N] < 30ppmが溶製可能となった。今後の問題点としてはLF処理における[N] pick upの抑制があり、LFのシール強化、合金、副資材中の低[N]化が課題と考えている。

5. ま と め

(1) 溶鋼脱[P]技術

電炉未脱炭出鋼、CaO Injectionおよび完全除滓の組合せにより[P] < 40ppmの大量溶製が可能となった。

(2) 脱[N]技術

溶鋼表面活性元素である[S]含有量を低減した状態([S] < 0.003%)での真空処理により[N] < 30ppmが容易となった。

今回の脱[P]、脱[N]技術と従来からの脱[O]技術([O] 5 ppm)、脱[S]技術([S] 5 ppm)と合わせてS + P + O + N < 80ppmの技術の確立が図れた。

今後は脱[P]技術においては復[P]防止技術として耐火物材質の低[P]化の検討を行う。

また脱[N]技術においては電気炉、LFにおける吸[N]防止、さらには脱[N]速度向上としてRH多重ガス吹込みの検討を行って一層の不純物低減技術を確立して行く。

(文 献)

- 1) 水渡英昭：鉄と鋼 **70** (1984), 366
- 2) 成田、小山ら：鉄と鋼 **57** (1971), 2207