

(論文)

真空アーク再溶解法(VAR)による超清浄鋼製造技術

神崎祐一*・星川郁生*・山名 寿(工博)**

*鉄鋼カンパニー・加古川製鉄所・技術研究センター **鉄鋼カンパニー・鑄鍛鋼工場・製造部

Production of Super Clean Steel by Vacuum Arc Remelting(VAR)

Yuichi Kanzaki・Ikuo Hoshikawa・Dr. Hisashi Yamana

Vacuum arc remelting (VAR) was applied to Si-Mn deoxidized steel for the purpose of producing super clean fine steel. After doubled VAR, total oxygen content in steel decreased to 5.3 ppm, and Al_2O_3 type inclusions over $15\ \mu m$ in size were completely removed. Through SIMS analysis of Al content in steel, it was confirmed that Al_2O_3 type inclusions and Al_2O_3 in slag type inclusions were greatly reduced during doubled VAR. About 70% of the inclusions decrease by doubled VAR was thought to be caused by reduction, and the rest by floatation.

まえがき = 特殊用途の極細線用鋼として、 $10\ \mu m$ オーダの硬質な Al_2O_3 およびスピネル系介在物のない Si-Mn 脱酸超清浄鋼が要求されている。このような超清浄鋼は、つねにスラグや耐火物の影響を受ける通常の転炉プロセスでは溶製不可能なため、新たな精錬方法が必要となる。

上記のニーズに対して、通常はステンレス鋼やチタンの精錬にもちいられる真空アーク再溶解(以下、VAR と略する)法に着目し、Si-Mn 脱酸鋼の清浄化技術の開発に着手した。このプロセスは、スラグおよび耐火物フリーの条件下で、 Al_2O_3 系介在物を積極的に還元分解させるという特長を有する。本稿では、VAR による Si-Mn 脱酸鋼の介在物低減効果とその機構について報告する。

1. 実験方法

1.1 化学組成

製品の化学組成を第1表に示す。鋼種は [C]=0.8 mass% (以下、単に%と略する)の高炭素鋼で、Alフリーの Si-Mn 脱酸鋼である。

1.2 実験設備

VAR 炉の概略を第1図に、設備仕様を第2表に示す。VAR は約 10Pa の高真空雰囲気の中、母材電極を約 2000 で溶解し、水冷銅るつば中で凝固させるプロセスである。VAR では、スラグや耐火物を一切使用していない。

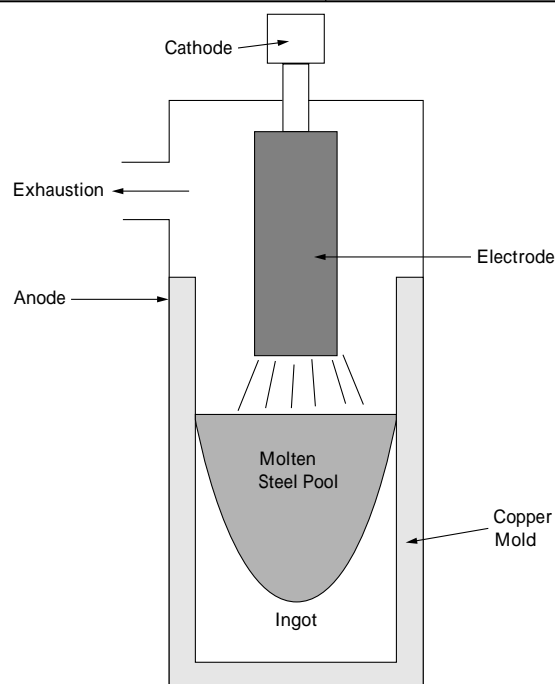
1.3 実験工程

第2図に本実験工程を示す。VAR 用の母材電極として、240t 転炉と取鍋加熱精錬設備(以下、LF と略する)で溶製した後に連続鋳造したブルームをもちいた。この母材を VAR で2回溶解した後に 5.5mm まで圧延した上で種々の調査をおこなった。なお、VAR 中の溶鋼表面には、CO ガス生成による激しいボイリングが観察された。

第2表 VAR の設備仕様

Table 2 Specifications of VAR

Capacity	2ton
Vacuum Level	10Pa
Melting Temperature	2 000
Melting Time	10h
Melting Rate	3.4kg/min
Currency	6~14KA
Electric Power	1 000~1 200kWh/t
Electrode Diameter	360mm
Copper Mold Inner Diameter	480mm
Furnace Height	2 500mm

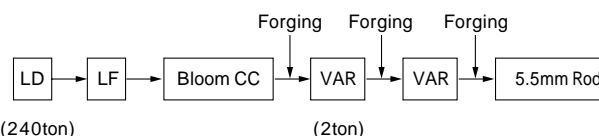


第1図 VAR 設備の概念図

Fig. 1 Schematic view of VAR apparatus

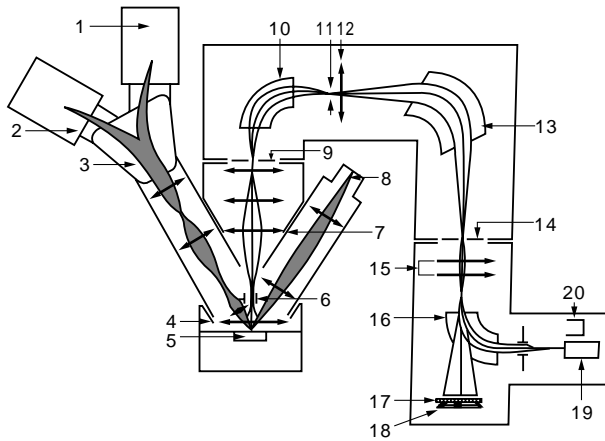
第1表 製品の化学組成

Table 1 Chemical compositions of the product						mass%
C	Si	Mn	P	S	Al	
0.85	0.19	0.15	0.008	0.003	Tr.	



第2図 実験工程

Fig. 2 Experimental process



- | | | |
|-----------------------------|----------------------------|---|
| 1. Oxygen ion Source | 7. Transfer Optical System | 15. Projection Lenses |
| 2. Duoplasmatron ion Source | 8. Liquid Metal on Source | 16. Projection Display and Detection System |
| 3. Primary Beam Mass Filter | 9. Entrance Slit | 17. Channel Plate |
| 4. Immersion Lens | 10. Electrostatic Analyzer | 18. Fluorescent Screen |
| 5. Specimen | 11. Energy Slit | 19. Electron Multiplier |
| 6. Dynamic Transfer System | 12. Spectrometer Lens | 20. Faraday Cup |
| | 13. Electromagnet | |
| | 14. Exit Slit | |

第3図 SIMS装置の概念図

Fig. 3 Schematic view of SIMS apparatus

2. 分析方法

2.1 Al₂O₃系介在物測定

VAR溶解後の鋼塊およびピレットから約33gのサンプルを切断採取し、温硫酸により溶解した。その後、孔径10μmのフィルタで濾過した残渣中において、長径10μm以上のAl₂O₃系介在物をEPMAにて観察し、個数とサイズを測定した。

2.2 鋼中微量Al測定

ppbオーダーに及ぶ微量鋼中溶存Al濃度分析のために、二次イオン質量分析計(Secondary Ion Mass Spectrometry, 以下SIMSと略する)をもちいた。

SIMS装置の概念図を第3図に示す。測定原理は、試料に1次イオン(O₂⁺)を数keVの電圧でサンプル表面に照射し、スパッタリングによりサンプル表面近傍から放出された当該元素の2次イオンを質量分離して検出するものである。

実際の分析においては、鉄マトリクス中介在物の影響を除くことが重要である。このため、第一に、試料表面上150×150μmの領域に1次イオンを照射して対象成分の2次イオン像をマッピングし、表面上に現れている介在物を検出する。

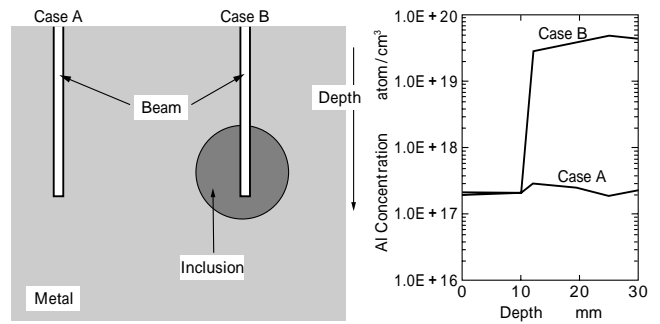
第二に、内部に存在する介在物の影響をも排除する必要がある。第4図に、照射したビームの軌跡と、それに対応する分析値の深さ方向プロファイルの例を示す。Case-Bでは、ある深さから突然異常に高いピークが出現している。これは、試料表面からは検出されない、試料内部の介在物中元素を検出したと考えられる。

上記を十分考慮した上で、Case-Aのように安定した濃度プロファイルをもとに、鋼中溶存成分濃度を算出した。

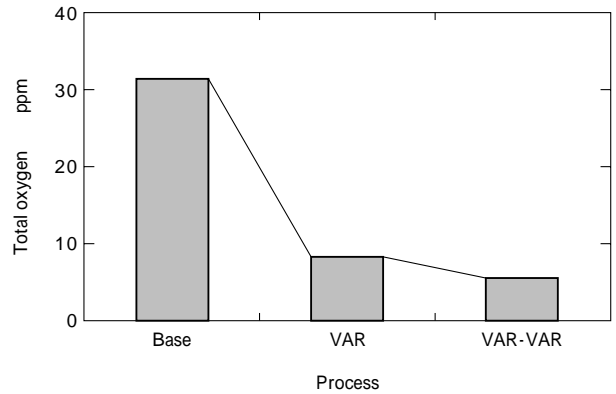
3. 実験結果

3.1 トータル酸素

トータル酸素の工程別推移を第5図に示す。VAR溶

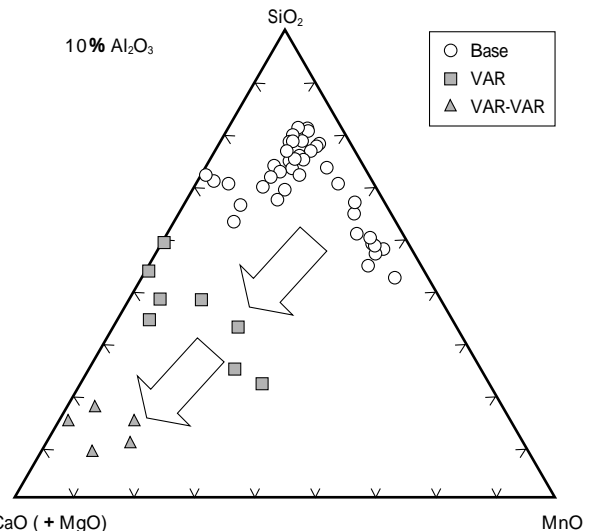


第4図 SIMS分析によるAl濃度の深さ方向プロファイルの一例
Fig. 4 Example of depth profile of Al concentration analysis by SIMS



第5図 トータル酸素の変化

Fig. 5 Change of total oxygen



第6図 介在物組成の変化

Fig. 6 Composition change of the inclusion

解ごとに全酸素濃度は大幅に低下し、2回溶解後には5.3ppmまで減少した。

3.2 介在物組成

サンプルの表面を研磨して、表面上に存在する介在物をエネルギー分散型EPMAで観察し、組成を測定した結果を第6図の三元系状態図に示す。ここでは、いずれのサンプルにおいても介在物中(Al₂O₃)は約10%であったため、状態図上では(Al₂O₃)=10%に固定した。その後残りの90%を(SiO₂),(CaO)および(MnO)に、それぞれの質量%で比例配分した。

VAR溶解前の電極母材中の介在物組成については、溶解回数を重ねるごとにSiO₂とMnOの濃度が減少し、

CaO リッチな組成に変化した。また、ピュアな Al_2O_3 系介在物はいずれの試料においても検出されなかった。

3.3 Al_2O_3 系介在物

酸溶解法により抽出した Al_2O_3 系介在物個数の工程別推移を第7図に示す。 Al_2O_3 系介在物個数はVAR溶解ごとに減少し、2回溶解後には、 $15\mu m$ 以上の Al_2O_3 系介在物は0個となった。

3.4 鋼中溶存Al濃度

SIMS をもちいた鋼中微量Alの分析結果を第8図に示す。母材の0.2ppmからVAR2回後の2.8ppmまで、溶解ごとに鋼中Al濃度は大幅に増加した。

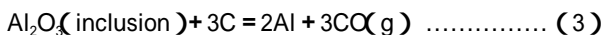
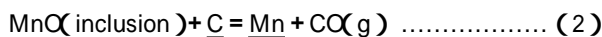
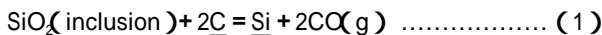
4. 考察

本実験における介在物は、 Al_2O_3 系とスラグ系・脱酸系の2種類に大別される。このうち、 Al_2O_3 系介在物の量はスラグ系・脱酸系に対して非常に少ないため、本考察ではスラグ系・脱酸系介在物のみを対象とした。

VAR時の介在物低減機構は、定性的には、高真空下での還元分解と、溶解中にボイリングするCOガス気泡による介在物の吸着捕捉および浮上除去と推定される。そこで、これらの機構の介在物低減に対する寄与率を定量化した。

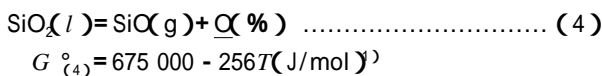
4.1 介在物の還元分解反応

介在物組成は、VAR溶解の回数を重ねるごとにCaOリッチな組成に変化した。これは、式(1)~式(3)で表される反応が高真空下で進行することにより介在物中の SiO_2 、 MnO および Al_2O_3 が解離し、安定なCaOが還元されず残存したものと考えられる。



4.1.1 $SiO(g)$ 生成の熱力学的検討

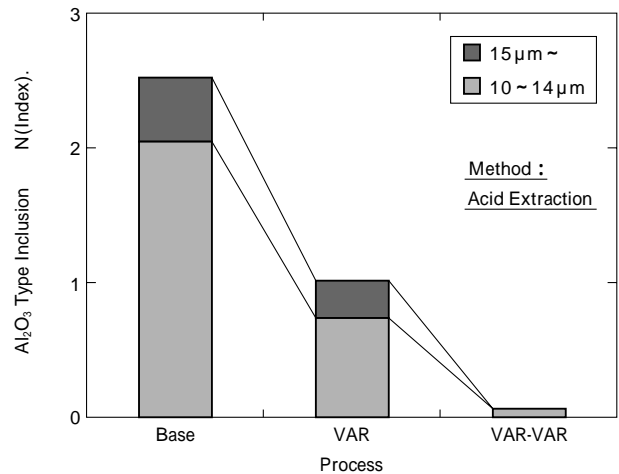
介在物中 SiO_2 が還元されるとき、式(1)のSiだけではなく、式(4)のように $SiO(g)$ が生成する可能性がある。



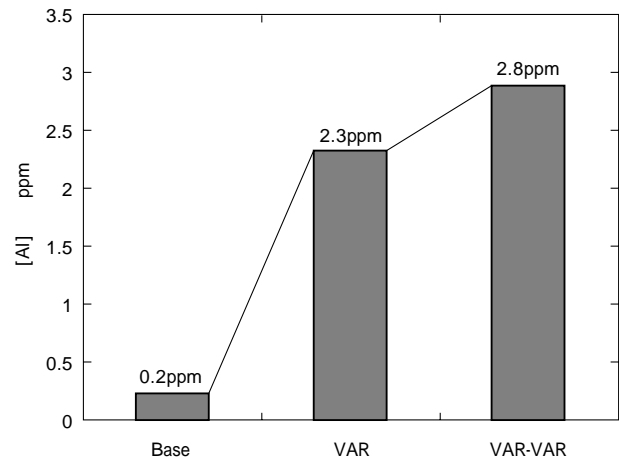
介在物中 SiO_2 が還元され $SiO(g)$ となる可能性について、平衡論的見地から次のような検討をおこなった。

式(4)の標準生成自由エネルギー、熱力学計算ソフト Chem Sage により計算した介在物中 SiO_2 の活量、および後述式(5)のC-CO反応で規定される溶鋼中酸素の活量から計算される $SiO(g)$ 分圧 P_{SiO} は、VAR1回後で $1.30 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、2回後で $5.18 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ である。いっぽう、VAR炉内雰囲気は約 10 Pa であることから、VAR2回目まで、式(4)により SiO_2 は十分還元されうると考えられる。

上記計算の前提条件は、 $[C] = 0.8\%$ 、 1450 、また式(5)で規定される溶鋼中酸素の活量 $a_O = 3 \times 10^{-7}$ とした(計算は4.1.2項参照)。また、溶鋼中の介在物は、溶鋼の凝固界面で捕捉された時点で組成が決定されると



第7図 Al_2O_3 系介在物個数の変化
Fig. 7 Change of the number of Al_2O_3 type inclusion



第8図 SIMS 分析によるAl濃度の変化
Fig. 8 Change of Al content analyzed by SIMS

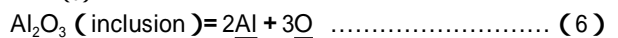
仮定したため、上記の式(4)と式(5)に関する計算では、温度を融点付近の 1450 とした。

4.1.2 介在物中 Al_2O_3 の還元分解

VAR中C-CO、Al- Al_2O_3 反応について考察する。



$$G_{(5)}^\circ = -22\,200 - 38.34T \text{ (J/mol)}^\circ$$

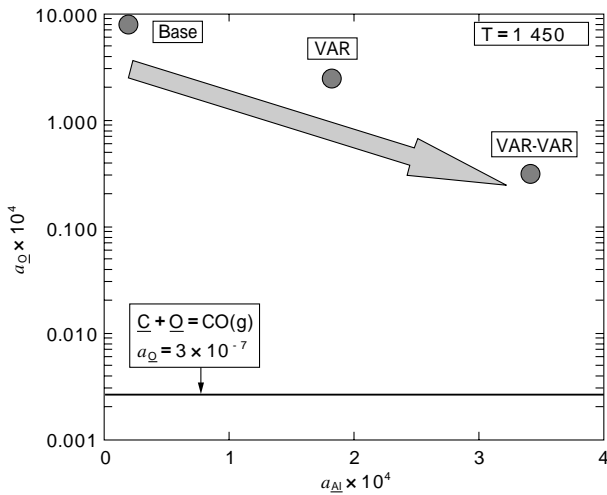


$$\Delta G_{(6)}^\circ = 1\,225\,000 - 393.8T \text{ (J/mol)}^\circ$$

本実験で使用した鋼種は $[C] = 0.8\%$ の高炭素鋼のため、溶鋼プール内の酸素ポテンシャルは式(5)で規定され、その酸素ポテンシャルで式(6)の反応が決定され则认为される。

まず、式(5)において、温度 1450 で $[C] = 0.8\%$ と平衡する溶存酸素の活量 a_O は 3×10^{-7} と計算され、溶鋼内の酸素ポテンシャルはこれにより決定される。

次に、スラグ系・脱酸系介在物中 Al_2O_3 と平衡する鋼中溶存酸素について検討する。母材、VAR1回後、VAR2回後それぞれのサンプル研磨面上介在物の組成を平均し、温度 1450 の条件で、介在物中 Al_2O_3 の活量を熱力学ソフト Chem Sage により計算した。この結果と、SIMSによる鋼中Alの濃度分析値および活量係数³⁾から、平衡する溶存酸素の活量を計算した結果、母材、VAR



第9図 VAR中の鋼中Al活量と酸素活量
Fig. 9 Activities of Al and O during VAR

1回後, VAR 2回後の順に, $a_O = 7.59 \times 10^{-4}$, 2.47×10^{-4} , 0.324×10^{-4} であった(第9図)。これらはいずれも式(5)で規定される溶存酸素活量 3×10^{-7} よりも大きい。

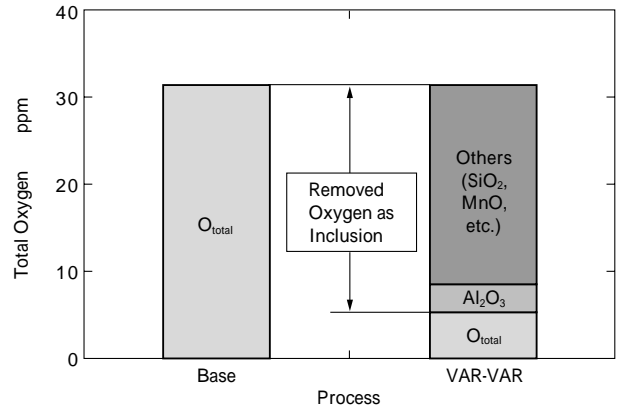
すなわち, 介在物中 Al_2O_3 は VAR 溶解により還元分解され, その結果, VAR 処理ごとに鋼中 Al 濃度が増加しているものと考えられる。また, VAR 2回溶解後でも式(3)の反応は平衡に達しておらず, VAR 溶解を重ねるごとに, 第9図中の $a_O = 3 \times 10^{-7}$ の値に向かって, 介在物の還元分解が継続することが推察される。

4.2 介在物除去機構

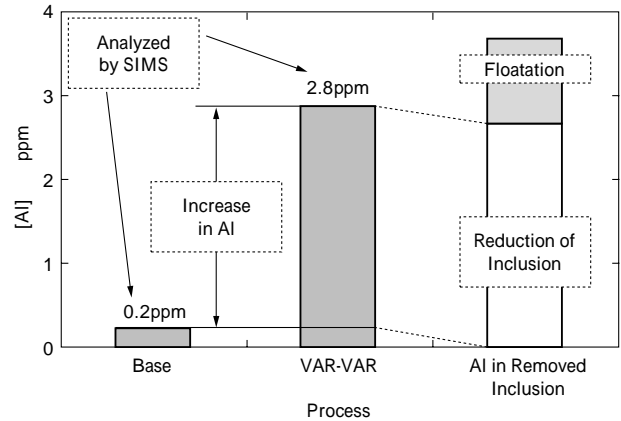
VAR 溶解によるスラグ系・脱酸系介在物の除去効果のうち, 介在物の還元反応および CO 気泡による浮上除去の寄与を定量化するため, 介在物と鋼中成分のマスマランスに着目した。なお, Si や Mn は, 介在物量に対して鋼中溶存量が相対的に多すぎるため, ここでは Al のみを対象とした。

母材と VAR 2回材(ピレット)を対象に, サンプル研磨面を直接 SEM で測定した結果から, 介在物中 CaO, SiO_2 , Al_2O_3 など各成分の平均値を計算する。さらに, 母材について介在物平均粒径を $10 \mu m$ とし, 体積分率からトータル酸素量を積算すると 26.2ppm となり, 実績の 31.5ppm とほぼ同等値となった。このことから, 研磨面上で検出した介在物は, ほぼトータル酸素量で表現されていることを確認した。その上で, 除去されたトータル酸素量のうち, Al_2O_3 を構成していたと考えられる酸素量を介在物平均組成から計算した(第10図)。同図より, 除去されたトータル酸素量すなわち介在物のうち, 10%程度が Al_2O_3 であったことがわかる。

また, 除去された介在物中 Al_2O_3 を構成する酸素量に対する化学量論的鋼中 Al 濃度を, SIMS で測定した鋼中 Al 濃度分析値と比較した。その結果を第11図に示す。



第10図 鋼と介在物中酸素のマスマランス
Fig. 10 Mass balance of oxygen in steel and inclusion



第11図 鋼と介在物中 Al のマスマランス
Fig. 11 Mass balance of Al in steel and inclusion

この結果, 除去された介在物のうち, 72% が還元反応によることがわかった。残りの 28% は, 主に CO 気泡による介在物捕捉および浮上分離に起因するものと推定される。

むすび = VAR 溶解時の介在物低減機構を明らかにするとともに, VAR ダブルメルト法による極細線用超清浄 Si-Mn 脱酸鋼の製造技術を確立した。本法は, 高真空を利用しかつ耐火物やスラグが存在しないという, 超清浄鋼製造には理想的なプロセスであるため, 今後は他の成分系の超清浄鋼への展開が期待される。

参考文献

- 1) O. Kubachewski et al. : Metallurgical Thermochemistry, 5th edition, (1979), p.382, Pergamon Press.
- 2) 製鋼反応の推奨平衡値: 日本学術振興会製鋼第 19 委員会編 (1984)
- 3) G. K. Sigworth and J. F. Elliott et al. : Metal Science, Vol.8, (1974), p.303-305.