

## AOD法の最近の進歩\*

沢村 栄 男\*\*

## Recent Progress of AOD Process

Yoshio SAWAMURA

## 1. AOD法の概要

AOD法 (Argon Oxygen Decarburization) は、米国 Union Carbide 社が低炭素ステンレス鋼の精錬法として開発したもので、1968年に Joslyn Stainless Steel 社の 15 t 炉が初めて稼動して以来年々稼動基数は増加し、1976年末の世界の稼動は 58 基を数えている。国内では、日本金属工業が 1971年に導入して以来現在までに 6社に設置され合計 8基が稼動している。

炉容としては、現在 Mclouth Steel 社の 135 t 炉が最大であるが Armco Steel 社では 158 t 炉の計画をしている。

ステンレス鋼の溶製は従来主として電炉で行なわれていたが、低炭素ステンレス鋼を溶製する場合、Cr, Mn の酸化が著しく、しかも溶鋼温度が 1900°C 以上にも達するため耐火物の損傷も大きい。また脱炭効率の点から溶落の [%Cr] をあまり高めることができず低炭素フェ

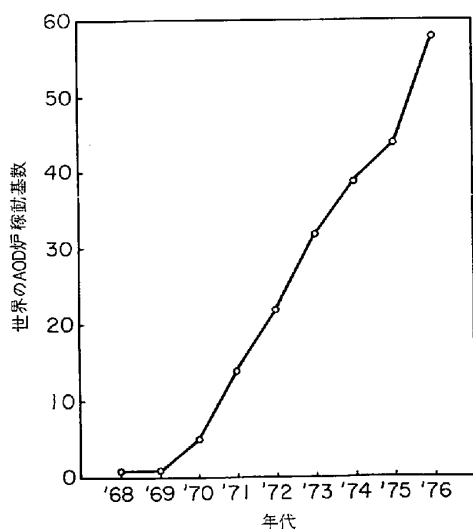


図1 世界のAOD炉稼動基数

ロクロムをかなりの量使用しなければならない。脱炭効率を上げるためには  $C+O \rightarrow CO$  の反応のできる CO ガスの分圧を下げる必要があるが、その方法として

- (1) 真空装置を用いて反応を低圧下で行なう。
- (2) 酸素ガスとともにアルゴンガスを吹き込むことによつて CO ガスの分圧を下げる。

の2法が考えられる。(1)の方法が VOD法 (Vacuum Oxygen Decarburization) であり (2)の方法が AOD法である。

AOD法の開発過程では、酸素、アルゴンの混合ガスの上吹きランス方式や酸素ガスを上吹きランスで、アルゴンガスをトイヤーから吹き込む方法も試験されたが酸素、アルゴンの混合ガスをトイヤーから吹き込む現在の方法が標準的なものとされた<sup>1)</sup>。

AOD炉は図2に示すように一種の転炉であり、本体とカバーに分割される。酸素とアルゴンの混合ガスは底部近くの側壁に設置された数本のトイヤーから吹き込まれる。このトイヤーは図3のように二重管構造になっており、主管(内管)から酸素、アルゴンの混合ガス、またはアルゴンガスを単独に吹き込むことができる。外管は内管を保護するためアルゴンガスを流して冷却する。また、ベッセルが傾動されてトイヤーと溶鋼が接しない

表1 国内のAOD炉稼動状況

| 会社名    | 所在地 | 炉容(t) | 稼動年月    |
|--------|-----|-------|---------|
| 日本金属工業 | 相模原 | 55    | 1971・11 |
| 日本金属工業 | 衣浦  | 75    | 1972・3  |
| 新日本製鉄  | 光   | 60    | 1973・12 |
| 明道金属   | 新潟  | 10    | 1974・1  |
| 大同特殊鋼  | 星崎  | 20    | 1974・4  |
| 太平洋金属  | 八戸  | 20    | 1974・10 |
| 住友金属工業 | 尼ヶ崎 | 10    | 1976・11 |
| 住友金属工業 | 和歌山 | 90    | 1976・11 |

注) 旧日特鋼, 特殊鋼は工場閉鎖につき省略。

\* 昭和52年3月31日受付 (Received Mar. 31, 1977) (依頼技術資料)

\*\* 日本金属工業(株)相模原製造所 (Sagamihara Works, Nippon Metal Industry Co., Ltd., 1-30 Oyama-cho Sagamihara 229)

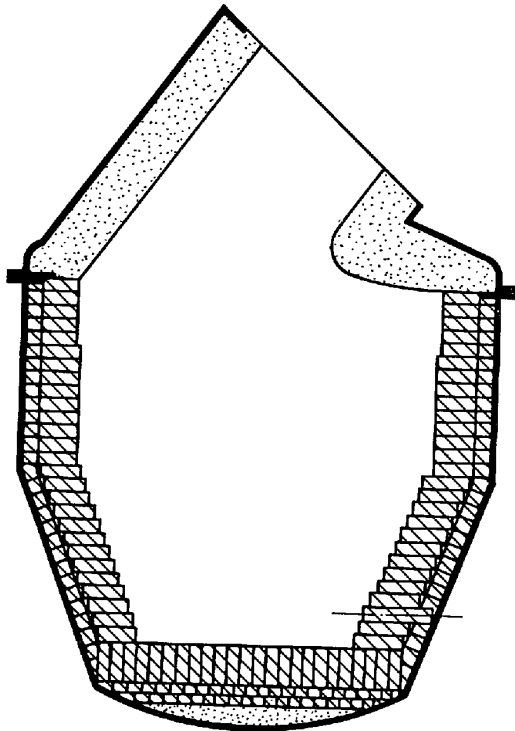


図 2 AOD 炉の形状

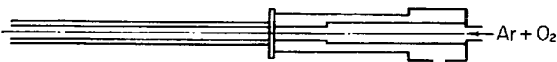


図 3 AOD 炉用トイヤー概略図

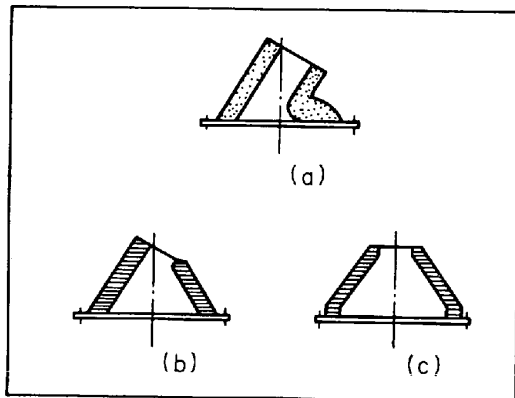


図 4 AOD 炉カバーの形状

場合にはアルゴンガスを空気に切りかえるようになってい  
る。ベッセル本体の形状は Union Carbide 社の基本  
設計からあまり変化はないがカバー部分の形状は図 4 の  
(a) 型から (b) または (c) 型へと移行している。  
このほか一部には本体とカバーが一体物のベッセルも使  
用されている。この理由としては (a) 型が不定形耐火  
物でライニングするのに対し (b), (c) 型では煉瓦張  
りが可能なため耐火物コストの低減に役立つことがあげ  
られる<sup>2)</sup>。

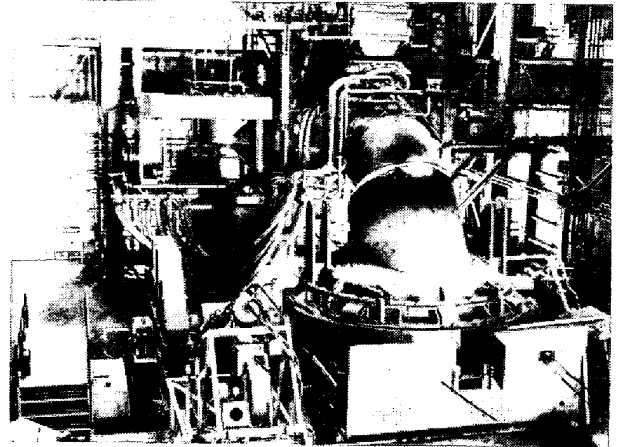


写真 1 75 t AOD 炉外観

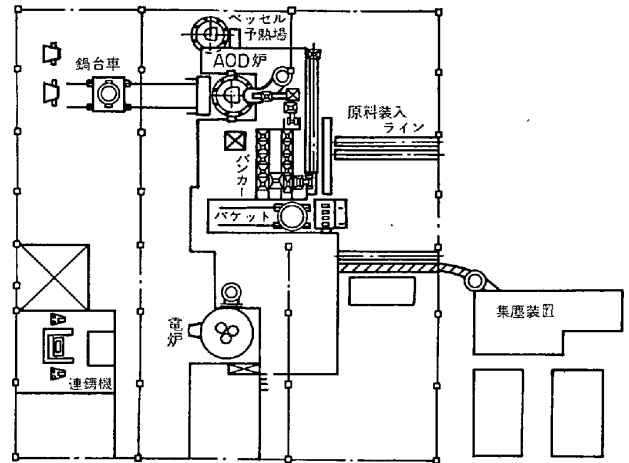


図 5 日金工 (衣浦) 製鋼工場レイアウト

一方、高価なアルゴンガスのコスト低減のため粗精アル  
ゴンガスや窒素ガスの使用も行なわれるようになって  
いる。AOD 炉で溶製される鋼種は 通常のステンレス鋼  
がほとんどであるが、C が 0.01% 以下の極低炭素ステ  
ンレス鋼の溶製も可能であり、最近では工具鋼やケイ素  
鋼にも用いられているという報告もある<sup>3)4)</sup>。

## 2. 操 業

図 5 にレイアウトの一例として当社(衣浦)の 75 t 炉  
を示す。写真 1 に本体外観を示す。また AOD 炉関係設  
備の諸元を表 2 にまとめた。冷却材として添加するスク  
ラップ以外はすべてバンカーから自動的に AOD 炉に添  
加される仕様になっている。

AOD 炉の操業は、電炉により溶解された溶鋼を受け  
て目標 [%C] まで脱炭する酸化期、有価金属を還元す  
る還元期および目標成分と目標温度に合わせる仕上期に分  
けられる。次に、AOD 法について各時期の操業概要を  
述べる。

### (1) 電炉溶解

電炉においては、スクラップ、高炭素フェロクロム、

表2 75 t AOD 炉附帯設備

| 設備名                    | 仕様   |
|------------------------|--|
| ガス吹込装置                 | 酸素流量 3 000 Nm <sup>3</sup> /h (max.)<br>窒素流量 1 600 Nm <sup>3</sup> /h (max.)<br>アルゴン流量 2 400 Nm <sup>3</sup> /h (max.) |
| 原料投入装置                 | 制御方式 空気式<br>バンカー 12 室<br>切出し重量 1 t, 3 t, 5 t<br>最大径 300 mm   |
| 集塵装置                   | 型式 バグフィルター式<br>風量 2 400 m <sup>3</sup> /min(110°C)<br>(電炉と併用)  |
| 本体駆動装置<br>ベッセル予熱<br>装置 | 高速・低速 2 段切換<br>予熱用 1 基<br>保熱用 1 基<br>燃料 灯油   |

表3 ガス吹精パターンの種類<sup>5)</sup>

| 種別    | O <sub>2</sub> /Ar 比の組合せ | 採用社数 |
|-------|--------------------------|------|
| オリジナル | 3/1-2/1-1/2              | 1    |
| 1     | 3/1-2/1-1/3              | 6    |
| 2     | 3/1-2/1-1/2-1/3          | 4    |
| 3     | 3/1-1/1-1/2              | 3    |
| 4     | 3/1-1/1-1/2-1/3          | 2    |
| 5     | 3/1-1/3                  | 2    |
| その他   |                          | 2    |

高炭素フェロニッケルの原料を配合し溶解する。溶落時点の [%C] は VOD 法と異なり精錬上からの制約はないが原料事情により左右され通常 1~2% 程度となっている。又、電炉より出鋼する時の溶鋼温度は 1 550°C 程度である。

電炉から出鋼された溶鋼は移送鍋により AOD 炉に移される。この際トイヤーが閉塞しないようにアルゴンまたは窒素ガスを吹く。

## (2) 酸化期

AOD 法の基本原理は、酸素、アルゴンまたは窒素の混合ガスを溶鋼中に吹き込み脱炭効率を高めることにあるが効率よく脱炭するため炭素領域別にガス比率 (O<sub>2</sub>/Ar) を変化させる。Union Carbide 社が当初提唱したオリジナルのパターンは三段階に切換えるものであるが、その後各社で実操業に適したいろいろの組合せを作ってきている<sup>5)</sup>。(表3) 全般的にはオリジナルパターンにくらべアルゴン富化(特に低炭素領域)とステップ数の増加により脱炭効率の向上をはかる傾向にあるが、3/1-1/3 という単純なパターンを用いている炉もある。

一方、目標 [%C] が特に低い極低炭素ステンレス鋼 (C ≤ 0.01%) の場合にはガス比率を 1/4 としているとの報告もある<sup>6)</sup>。

溶鋼温度は炉体煉瓦の保護のため 1 750°C 程度でおさえる必要がある。したがって、酸化期の途中では冷却材として社内発生屑などを投入する。また、添加原料のうち酸化ニッケルは酸化期時間の短縮、ガス原単位の低減

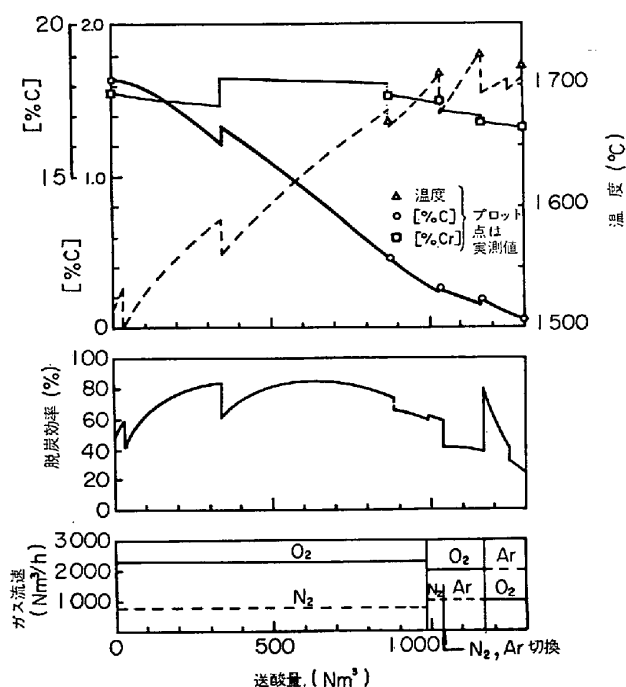


図6 AOD 炉操業のコンピュータ解析 (55t AOD)

に役立つといわれている<sup>7)8)</sup>。

鋼中の窒素が低いことが要求される鋼種にはアルゴンガスのみを使用するが、SUS 304 などとくに、窒素含有量が品質上問題とならない鋼種についてはほとんどの工場がアルゴンガスのかわりに一部粗精アルゴンガスまたは窒素ガスを使用している<sup>5)</sup>。なお、脱炭モデル例として示した図6は、後述するコンピュータによる推定計算結果と実測値を比較したものであり、操業中の脱炭効率、温度、[%C]、ガス比率の変化を示している。また酸化期中の連続測温は、これらの推定をより正しくするため排ガス温度から溶鋼温度および [%C] の連続変化を推定する方法など試みられているようである<sup>3)</sup>が確立されたものは現在まで発表されていない。

## (3) 還元期、仕上期

[%C] が所定の値まで下がったところで酸素ガスの吹き込みを止め、有価金属である Cr, Mn の還元を行なう。還元期は効率をよくするため 1 700°C 以上の高温で操業することが望ましい。

還元剤としてはフェロシリコンと石灰が使用されるがアルゴンガスによる攪拌力の強さとあいまって AOD 炉での Cr の歩留りは約 99%, Mn の歩留りは約 90% が確保される。同時に脱硫も容易であり、通常は 1 スラグ法で操業するが [%S] が特に高値の場合や [%S] が 0.005 以下まで脱硫する場合には 2 スラグ法を採用する。

仕上期においては、目標の成分と温度に合わせ出鋼する。AOD 法は電炉法にくらべ操業が容易で熟練を要しないこと、電極や炉床からの C、あるいは他の元素のピ

ックアップの危険がないので低炭素鋼種などの生産計画に柔軟に対応できる。

操業時間では、一般的には 100 min 程度とされているが<sup>5)</sup>、原料の自動投入装置、自動测温、サンプリング装置を駆使し 65 min 程度の操業が行なわれているとの情報もある<sup>5)9)</sup>。

AOD 法のメリットの一つとして安価な高炭素原料を容易に使用できることがあげられる。図 7<sup>10)</sup>は国内におけるフェロクロム生産量の推移を示したものであるが、ステンレス鋼生産量の増加比率よりも高炭素フェロクロムの増加比率が大きいのに対し低炭素フェロクロムの生産はほぼ一定量を保ち、ステンレス鋼生産比では低下の傾向を示している。これは VOD 法など炉外精錬法がステンレス鋼の溶製に採用された時期と合致しており、AOD 法の導入はこれに拍車をかけたといえる。

操業原単位としては、還元シリコン量、アルゴン消費量および耐火物原単位が注目されることである。

SUS 304 に関しては、シリコン 10~12 kg/t、また希釈ガス 15~20 Nm<sup>3</sup>/t が一般的である<sup>5)</sup>。ただし、Union Carbide 社によると、シリコン原料単価はアルゴンガス単価の約 1.5 倍が一般的であるので、酸素ガスとアルゴンガスの比 (O<sub>2</sub>/Ar) を低め脱炭効率を上げ、還元シリコン量の減少をはかる傾向が強くなっており、SUS 304 の場合、最少シリコンの実績としては 6.5 kg/t であるという。

なお、窒素ガスを使用する場合には全希釈ガスの約 40 % をアルゴンガスと置換している<sup>5)</sup>。この場合溶鋼中の窒素は 400 ppm 程度となる。一方、耐火物原単位は、

30 t 以上の AOD 炉ではカバー部を含み 10~20 kg/t が一般的であるが、国内の AOD 炉では 10 kg/t 以下の実績もでている<sup>5)</sup>。当社での最近の実績は約 8 kg/t となっている。

### 3. AOD の製鋼反応

#### 3.1 脱炭

AOD 炉における脱炭反応の特徴は前述のように希釈ガスを使用により CO 分圧 (p<sub>CO</sub>) を下げ脱炭効率を向上させることにある。この脱炭反応形態を解析し、コンピュータにより適正なガスの吹込み法を求めたり、いわゆるプロセスコントロールをしようとする動きは水準の高低はあるにしろかなり一般的になってきている。

ここでは現在までに発表されている AOD 脱炭反応モデルについての概要を述べ、比較を試みたい。

##### 3.1.1 U.C.C. モデル<sup>11)</sup>

AOD 法の開発者の Union Carbide 社から平衡論的モデルが特許公報として発表されている。

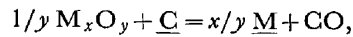
脱炭効率 (E) が (1) 式で表わされることと、p<sub>CO</sub> が (2) 式で表わされることから (3) 式を導いている。

$$E = \frac{N_{CO}}{2 \cdot N_{O_2}} \dots \dots \dots (1)$$

$$p_{CO} = \frac{N_{CO}}{N_{CO} + N_{IG}} \cdot P_s \dots \dots \dots (2)$$

$$E = \frac{N_{IG}}{2 \cdot N_{O_2}} \cdot \frac{p_{CO}}{P_s - p_{CO}} \dots \dots \dots (3)$$

ここで N<sub>CO</sub>, N<sub>IG</sub>, N<sub>O<sub>2</sub></sub> はそれぞれ CO, 希釈ガス, O<sub>2</sub> のモル流速, P<sub>s</sub> は系の圧力を表わし, p<sub>CO</sub> は (4) 式により求めている。



$$K_1 = \frac{(a_M)^{x/y} \cdot p_{CO}}{(a_{M_x O_y})^{1/y} \cdot a_C} \dots \dots \dots (4)$$

なお酸化物の活量として次の値を採用している。

$$0.10 \leq a_{Cr_3 O_4} \leq 0.25$$

$$0.025 \times [\%Mn] \leq a_{MnO} \leq 0.05 \times [\%Mn]$$

$$0.03 \leq a_{SiO_2} \leq 0.08$$

$$a_{FeO} = (0.125 \pm 0.025) \cdot \exp\{([\%Cr] - [\%Ni]) / 19.7\}; 50 \leq [\%Fe] \leq 100$$

##### 3.1.2 浅井-SZEKELY モデル<sup>12)13)</sup>

これは浅井-鞭モデル<sup>14)</sup>を発展させたもので、実験炉や 40 t 電炉での測定値とかなりよく合う結果を出している。AOD 炉への適用例はないが、AOD 炉への適用をも前提としているようである。

彼らのモデルでは吹込まれた酸素は溶存酸素(O), またはスラグ中の FeO となり、FeO も急速に溶鋼中に溶けて O となり、それが C, M (Cr, Si, Mn) と反応するものと近似をしている。

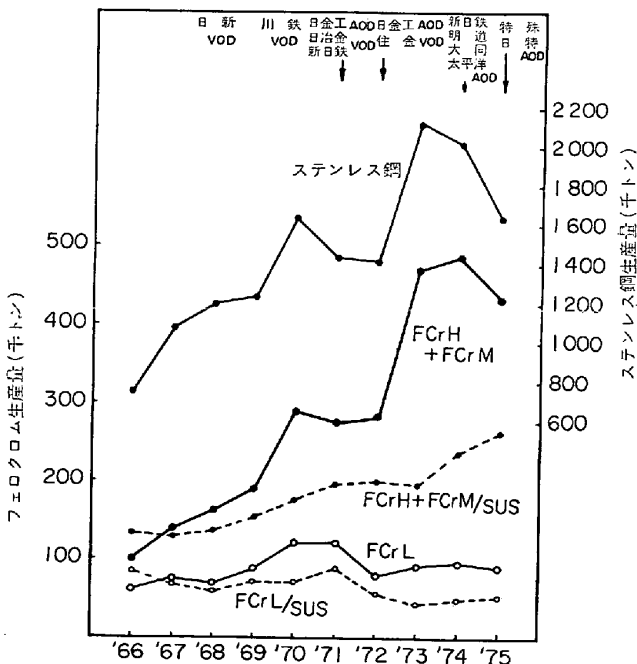
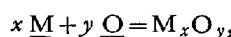
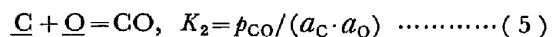


図 7 フェロクロム高炭素 (FCrH+FCrM) と低炭素 (FCrL) の生産推移<sup>10)</sup>

$$K_3 = a_{MxOy} / \{ (a_M)^x \cdot (a_O)^y \} \dots\dots\dots (6)$$

から平衡  $\underline{C}$ ,  $\underline{O}$ ,  $\underline{M}$  濃度 ( $C_C^*$ ,  $C_O^*$ ,  $C_M^*$ ) の関係を求め、実際の溶鋼中の  $\underline{C}$ ,  $\underline{O}$ ,  $\underline{M}$  濃度 ( $C_C$ ,  $C_O$ ,  $C_M$ ) との差から速度式 (7)~(9) を導き、これらと (10) 式から脱炭速度および金属酸化速度を求めている。

$$dC_O/dt = I(C_O^* - C_O) + S/W \dots\dots\dots (7)$$

$$dC_C/dt = I(C_C^* - C_C) \dots\dots\dots (8)$$

$$dC_M/dt = I(C_M^* - C_M) \dots\dots\dots (9)$$

$$p_{CO} = \frac{N_{CO}}{N_{O_2} + 1/2 N_{CO} + N_{IG} - N_{O_2, M}} \cdot P_S \dots (10)$$

ここで  $S$  は酸素吹込み速度 (kg(O)/s),  $W$  は溶鋼重量  $N_{O_2, M}$  は金属と酸化した酸素モル速度を表わす。

酸化物の活量については実験炉で  $a_{Cr_2O_3} = 1$  を採用しているが、40 t 電炉ではスラグ組成の影響があるので、スラグ組成のモル分率に活量係数を掛け合わせたものとしている。

3.1.3 新日鉄モデル<sup>15)</sup>

Fe-C-Cr 系についてのモデルを作り 2.5 t 規模の AOD 炉の実験データとの比較を行なっている。

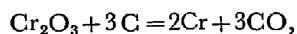
$O_2 = 2\underline{O}$ ,  $3Cr + 4\underline{O} = Cr_3O_4$ ,  $\underline{C} + \underline{O} = CO$  の 3 反応式について  $O_2$  が Cr と反応し終るまでの過程と生成した  $Cr_3O_4$  の還元過程との二つに分け、それぞれの過程における反応速度を計算している。酸化過程では  $\underline{O}$ ,  $\underline{Cr}$ ,  $\underline{C}$  の移動速度を考慮し、還元過程では  $\underline{O}$ ,  $\underline{Cr}$  の移動速度を考慮しているが詳細については不明である。

3.1.4 FRUEHAN モデル<sup>16)</sup>

吹込まれた酸素はトイヤー近傍ですべて Cr と反応しそれが  $\underline{C}$  により還元されることで脱炭が進むと近似している。

脱炭速度を (11) 式で、 $C_C^*$  を (12) 式で、 $N_{CO}$  を (13) 式で表わすと、これらと (2) 式から脱炭速度式 (14) が導かれる。

$$dC_C/dt = -\alpha(C_C - C_C^*) \dots\dots\dots (11)$$



$$C_C^* = \frac{(a_{Cr})^{2/3}}{K_4^{1/3}} \cdot \frac{10^2 \cdot M_C \cdot p_{CO}}{M_{Fe} \cdot \gamma_C} \dots\dots\dots (12)$$

$$N_{CO} = -(dC_C/dt) \cdot (10^{-2} \cdot W/M_C) \dots\dots\dots (13)$$

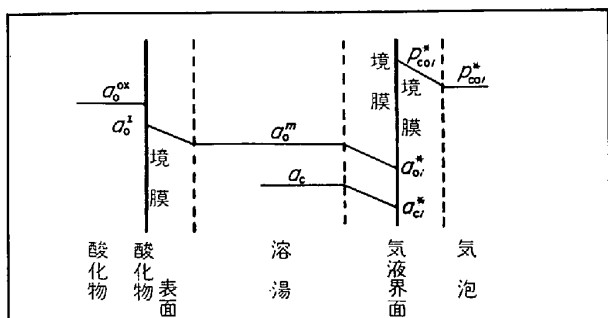


図 8 溶湯中における  $\underline{O}$ ,  $\underline{C}$  の活量分布

$$\frac{dC_C}{dt} = -\alpha \left[ C_C + \frac{\left\{ \frac{(a_{Cr})^{2/3} \cdot W \cdot P_S}{K_4^{1/3} \cdot M_{Fe} \cdot \gamma_C} \cdot \frac{dC_C}{dt} \right\}}{\left( N_{IG} - \frac{10^{-2} \cdot W}{M_C} \cdot \frac{dC_C}{dt} \right)} \right] \dots\dots\dots (14)$$

ここで  $\gamma_C$  は  $\underline{C}$  の活量係数,  $M$  は原子量を表わす。この式で脱炭効率が 1 を越える時には 1 としている。

3.1.5 日金工モデル<sup>17)</sup>

FRUEHAN と同じく吹込まれた酸素はトイヤー近傍で金属酸化物粒子となり、それが  $\underline{C}$  により還元されるとしている。次に酸化物はすみやかに溶鋼と平衡になるとし、粒子中の各酸化物のモル分率および活量は (15) 式および、各酸化物のモル分率の合計が 1 となることから求めている。

$$1/y M_x O_y = x/y \underline{M} + \underline{O},$$

$$a_O = K_5 (a_{MxOy})^{1/y} / (a_M)^{x/y} \dots\dots\dots (15)$$

酸化物粒子の還元反応機構は図 8 のように (1) 酸化物の溶解, (2) 酸化物表面から溶鋼への  $\underline{O}$  の移動, (3)  $\underline{O}$  および  $\underline{C}$  の溶鋼から気液界面への移動, (4) 気液界面における脱炭反応, (5) CO ガスの反応界面からの移動に細分している。

次に溶鋼深さによる影響を考慮するため図 9 に示す部分脱炭効率の考え方を採っている。ここで部分脱炭効率は (16) 式で表わされる。

$$\Delta E_i = A_{bi} \cdot N_{Ci} / 2 \cdot N_{O_2} \dots\dots\dots (16)$$

ここで  $A_{bi}$  は  $i$  部における気泡表面積を表わし,  $N_{Ci}$  は単位気泡面積当りのモル脱炭速度である。一方  $i$  部における CO 分圧は (17) 式で表わされる。

$$p_{COi} = \frac{2 \cdot (E - E_i)}{r_g + 2(E - E_i)} \cdot (1 + h_s + f_i) \dots\dots\dots (17)$$

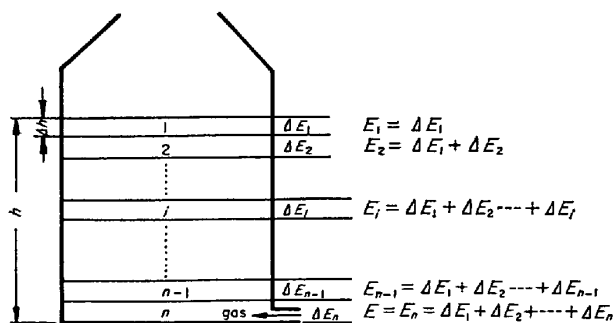
ここで  $r_g$  は Ar/O<sub>2</sub> 比,  $h_s$  はスラグの静圧,  $f_i$  は  $i$  部における溶鋼静圧を表わす。

$i$  部におけるモル脱炭速度 ( $N_{Ci}$ ) は気液界面に着目すると (18) 式で表わされる。

$$-N_{Ci} = k_C(a_C - a_{Ci}^*) = k_O(a_O^* - a_{O_i}^*)$$

$$= k_r(a_{O_i}^* \cdot a_{C_i}^* - K_2 \cdot p_{COi}^*)$$

$$= k_{CO}(p_{COi}^* - p_{COi}) \dots\dots\dots (18)$$



ただし  $\Delta E_i$  は  $i$  部分を通する間の脱炭効率

図 9 AOD 炉円筒モデル

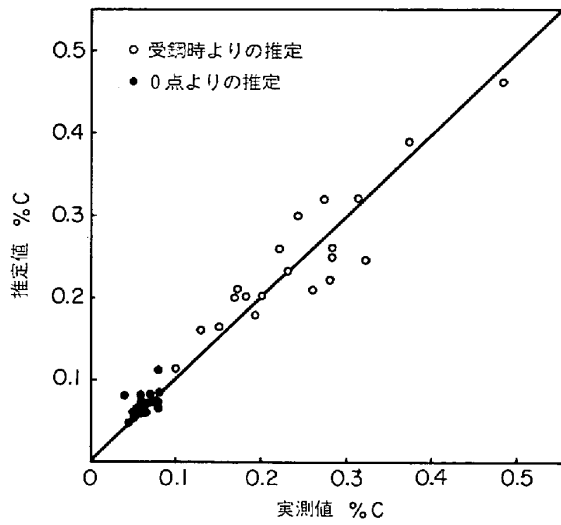


図 10 コンピュータモデルによる C 推定値および実測値の比較

表 4 AOD 脱炭モデルの特徴

| モデル                        | 反応機構 | 移動物質   | 酸化物活量           |
|----------------------------|------|--------|-----------------|
| U.C.C. <sup>(00)</sup>     | ①    | C O Cr | スラグ中で計算         |
| 浅井-SZEKELY <sup>(00)</sup> | ②    | C O Cr |                 |
| 新日鉄 <sup>(00)</sup>        | ①+②  | C O Cr | $a_{Cr_3O_4}=1$ |
| FRUEHAN <sup>(00)</sup>    | ①    | C O    | $a_{Cr_2O_3}=1$ |
| 日金工 <sup>(00)</sup>        | ①    | C O    | 溶鋼中酸化物で計算       |

注) 反応機構

- ①: 吹込み酸素がすべて酸化物となり、それが還元されることで還元が進行する。
- ②: Cおよび金属が同時に酸化する。

ここで  $k_C, k_O, k_{CO}$  は各物質の移動速度定数,  $k_r$  は (5) 式の反応速度定数,  $a_O^m$  は溶鋼中の O の活量を表わす。また酸化物粒子の溶解速度に着目すると (19) 式ができる。

$$2N_{O_2} \cdot E = A_{Ox} \cdot k_{Ox} (a_{Ox}^x - a_O^1) = A_{Ox} \cdot k_O (a_O^1 - a_O^m) \dots (19)$$

ここで  $A_{Ox}$  は溶鋼中の酸化物全表面積,  $k_{Ox}$  は一次反応と近似した酸化物の溶解反応速度定数,  $a_{Ox}^x$  は酸化物と平衡する O 活量 ((15) 式から求める),  $a_O^1$  は酸化物と溶鋼界面における O 活量を表わす。

以上の方程式をコンピュータにて解いた結果の一例はすでに図6で示した。また図10に当社の SUS 304 における C の推定値と実測値との対応性を示した。

以上各モデルの紹介をしたが、これらの特徴を表4にまとめて示す。数式モデルの基礎となる反応機構については三つに大別できる。これらを見ると ①は実用AOD炉に適用したものであり、その他は実験炉または上吹き法で研究されたものである。実用炉とこれらの炉の差異の一つとして鋼浴の深さが考えられることから反応機構と鋼浴深さとの間に関係があるものと推察される。

いずれのモデルによつても種々の未知数の最適値を選

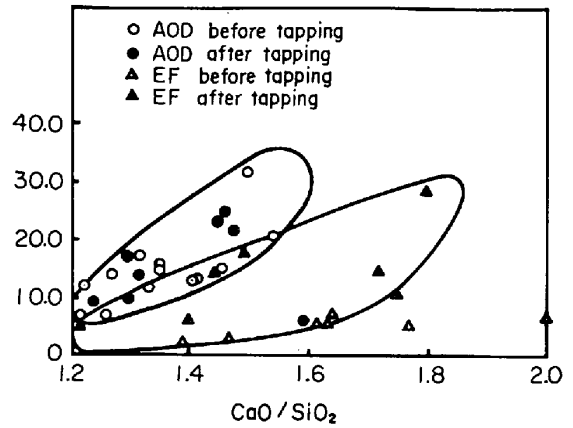


図 11 塩基度と (%S)/[%S] の関係<sup>(18)</sup>

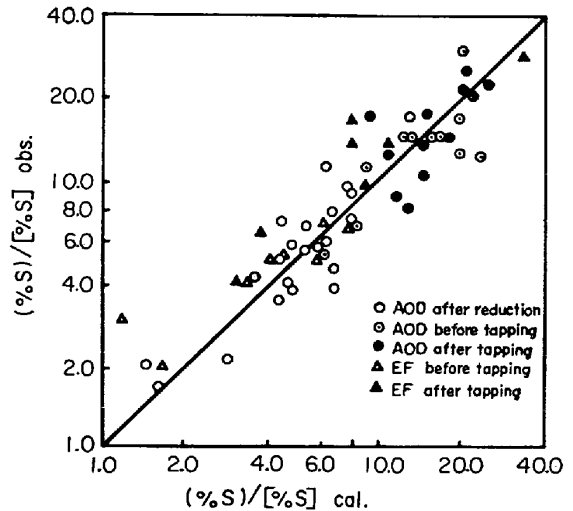


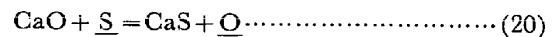
図 12 脱硫分配比の計算値と実測値の比較<sup>(18)</sup>

ぶことにより、狭い操業範囲における実操業の結果と計算結果とを一致させることはある程度可能のようであり幅広い操業への適応性で評価されるべきであろう。

### 3.2 脱硫

AOD 法はアルゴンガスによる攪拌力が強力であるため脱硫が容易であるというのが定説となつている<sup>(3)(18)</sup>。

一般に脱硫反応は (20), (21) 式で表わされる。



$$K = \frac{a_{CaS} \cdot a_O}{a_{CaO} \cdot a_S} \dots (21)$$

大野ら<sup>(18)</sup>はステンレス鋼におけるスラグ、メタル間の脱硫分配としては次式を発表している。

$$\log(\%S)/[\%S] = 1.148 \log N_{CaO}/a_O - 0.553 \log N_{MnO} + \log f_s - 2985/T - 1.387 \dots (22)$$

これによると、高塩基度、低酸素ポテンシャル、高温条件のもとにて脱硫が進行することになる。

図11に塩基度と (%S)/[%S] との関係、図12に (22) 式による計算値と実測値の関係を示す。高塩基度を得るためには螢石などを使用しスラグの融点を下げ、

石灰を投入し造滓する必要があるが、螢石の使用は耐火物の損耗を助長させるため使用量を最少におさえる工夫が必要である。スラグ流動性を損なわず塩基度を保つ手段として軽焼ドロマイトを使用している報告もある<sup>19)</sup>。この場合は耐火物への影響も良好であるとされている。

AOD炉での脱硫効果を如実に示した例として<sup>20)</sup> AOD受鋼時に 0.097%、クロム還元後 0.082% あつた [S] が脱硫により容易に鍋下値 0.004% にまで下げている実績がある。脱硫可能限界は分析精度の問題もあるが、0.001% 以下と報告されている<sup>18)</sup>。

### 3.3 ガス成分の挙動

#### 3.3.1 酸素

電炉法と比較して、AOD 法の方が溶湯中の酸素含有量は下がりやすいといわれ、電炉法の酸素値にくらべ、10~30% 低くなるとの報告<sup>21)22)</sup>や電炉-DH 材と比較して、AOD 材の方が 10 ppm 程度低くなつているとの報告もみられる<sup>24)</sup>。これはアルゴンガスの強力攪拌により

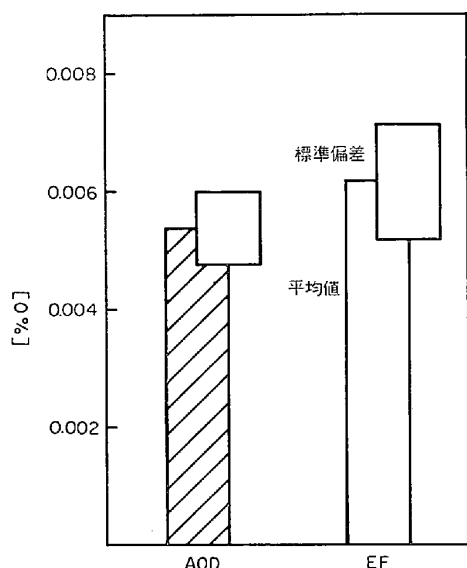


図 13 AOD 材と電炉材の酸素値の比較 (SUS 304)<sup>22)</sup>

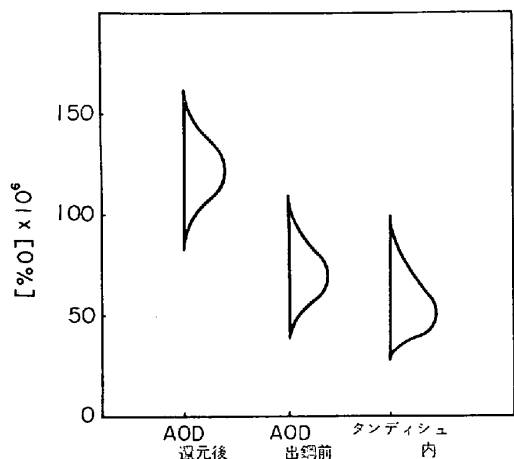


図 14 AOD 法における酸素値 (SUS 304)

酸化物の分離、浮上が促進されるためと考えられる。当社の実績では AOD 炉出鋼前の酸素含有量は 70 ppm 程度、タンディッシュ内では 50 ppm 程度となつている。

#### 3.3.2 水素

アルゴンガスによる希釈効果により AOD 法では、水素含有量を低く抑える効果があると報告されている<sup>6)23)</sup>。また電炉法と比較して 25~65% 低いとの報告もある<sup>21)</sup>。溶鋼中の水素含有量は外気湿度や投入原料中の水分に非常に敏感であり、電炉法では多湿期 (6月~8月) には水素含有量は高くなる傾向がある。当社において電炉法から AOD 法に移行した時期における溶鋼中の水素含有量の推移を図 16 に示す。AOD 法でも湿度の影響は認められるが水素含有量は全般的に低くなつている<sup>25)</sup>。

#### 3.3.3 窒素

前述のごとく品質上、低窒素が要求される場合には希釈ガスとしてアルゴンガスのみを使用するのに対して、低窒素が特に要求されない場合には窒素ガスで代替することができる。この場合溶鋼の窒素吸収および脱窒素の

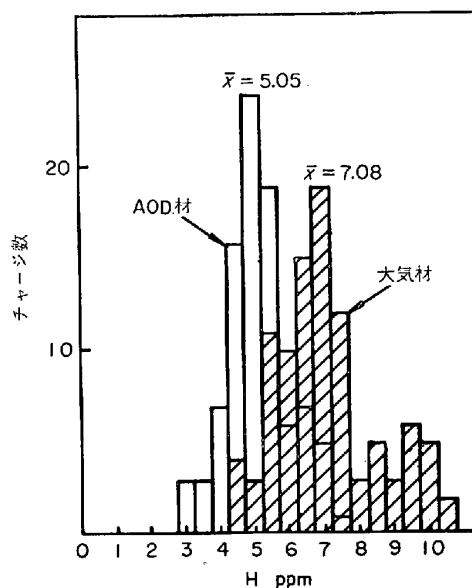


図 15 AOD 法と電炉法の水素含有量の比較<sup>6)</sup>

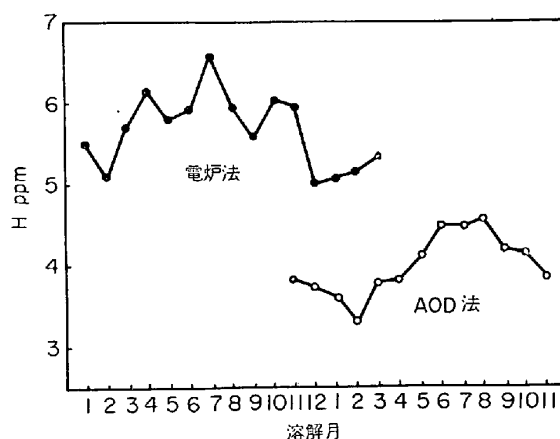


図 16 AOD 法と電炉法の水素含有量の年間変動<sup>25)</sup>

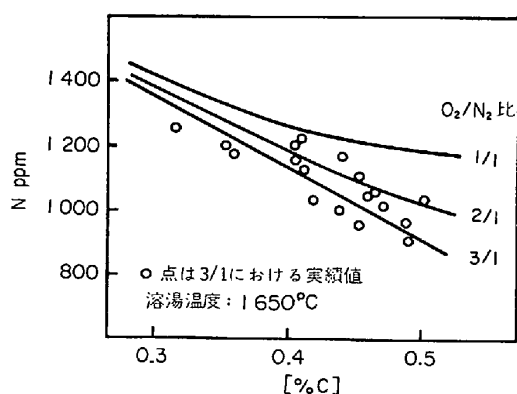


図 17 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比を変えた場合の N<sub>2</sub> ガス吹止め時の [%N]

挙動をとらえ、ガス吹精法を決めることが必要である。ガス-メタル間の反応機構に関しては従来多くの研究が行なわれている。

純窒素ガス吸収反応はメタル側境界層における窒素原子の移動が律速段階となり 1 次式で示される<sup>26)27)</sup>が、Ar-N<sub>2</sub> 混合ガスを用いた場合 1 次と 2 次の間次数で示され、ガス-メタル両境界層内の物質移動が混合律速となることも報告されている<sup>28)29)</sup>。一方、脱窒素反応は、Sieverts 法を用いると 1 次式で示され、純アルゴンガス吹付け法の場合 2 次式で示され、ガス-メタル界面における窒素分子の生成反応または生成窒素分子の気相への離脱過程が律速とすることが報告されている<sup>30)~33)</sup>。また窒素吸収と同じく 1 次と 2 次の混合律速とする報告もある<sup>29)</sup>。脱窒素反応におよぼす共存元素、合金元素、温度の影響についての報告もみられ<sup>30)</sup>、脱窒反応を促進するものとして、炭素、硅素、ニッケルなどの元素、高い温度があげられている。一方酸素、硫黄、クロムは反応を遅らせるものとしている。

AOD 炉実操業における平衡窒素吸収量の計算値と実測値を示したのが図 17 であり、メタル中の [%N] はほぼ、平衡値に近いことが知られる。この窒素平衡値 (N<sub>a</sub>) は次のごとく計算した。

$$N_a = \sqrt{p_{N_a} \cdot N_0} \dots\dots\dots (23)$$

ここで  $p_{N_a}$  : ガスバブル中の窒素分圧で O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比と脱炭効率により定義される  
 $N_0$  : N<sub>2</sub> 分圧 1 atm の時の [%N] で J. CHIPMAN ら<sup>34)</sup> の式を用いた。すなわち

$$\log N_0 = -188/T - 1.25 - [3280/T - 0.75] \sum e_N^j [\%j] \dots\dots\dots (24)$$

次に CO ガスおよび Ar ガスのパーシングガス中の窒素分圧とメタル中の [%N] が絶えず Sieverts の法則に従うとすると、[%N]<sub>1</sub> から [%N]<sub>2</sub> まで脱窒するための最少パーシガス量は (25) 式で与えられる。

$$V_p = 8 N_0^2 \left( \frac{1}{[\%N]_2} - \frac{1}{[\%N]_1} \right) - 8([\%N]_1 - [\%N]_2) \dots\dots\dots (25)$$

上式で求められるパーシングガス量と実際のパーシングガス量との比率を脱窒効率と定義すると、実操業における脱窒素効率は次のごとくなり、操業時期によつて差が大きいことがわかる。

- 酸化期 : 10~15% (温度 1700~1750°C)
- 還元期 : 50~70% (温度 1700~1750°C)
- 仕上期 : 20~30% (温度 1600~1650°C)

酸化期と還元期の脱窒効率の差は前述の元素の影響に対する研究例からすると、[%Si], [%O] などの影響と推察される。脱窒機構については研究の余地があるといえよう。なお窒素を使用しない場合に得られる [%N] は AOD 炉出鋼前で約 100 ppm, 連続用タンデッシュ内では 150~200 ppm となつている<sup>25)</sup>。

## 4. 耐火物

### 4-1 使用耐火物の概要

AOD 炉用耐火物は羽口が炉底に近く、溶鋼およびスラグは、他の精錬法とくらべ格段と激しい動きをしている。また一方ではステンレス鋼という低炭素鋼を溶製するため AOD 炉に使用される耐火物は高品質化の方向へ指向されて来た。現状における AOD 炉耐火物原単位は使用条件により異なるが前述のように 10~20 kg/t が一般的で変動費における割合はアルゴンガスとともに非常に大きい。

現在使用されているものは大別してマグクロ系煉瓦とドロマイト系煉瓦とに分けられる。米国ではマグクロ系が主流を占めているが、欧州では良質の天然ドロマイトが産出されるため、安価な純ドロマイト煉瓦が普及している。西独製ドロマイト煉瓦が焼成品であるのに対し、イタリア製ドロマイト煉瓦が不焼成品を主体としている点興味深い。日本では当初よりマグクロ系で AOD 炉に適した材質を開発して来た経過もあり主流はマグクロ系となつているが、現在ではマグドロ系煉瓦の開発が進み操業条件によつてマグクロ系煉瓦よりも優れた結果をもたらしている<sup>35)</sup>。マグクロ系およびドロマイト系煉瓦の特性値を表 5 に示す。

マグクロ系においてはマグネシアクリンカーおよびクロム鉱石を配合しいわゆるダイレクト・ボンド煉瓦としたものが多く使用されているが、侵食の激しい部分にはリボンド煉瓦を使用する動きも出て来ている。

一方マグドロ系煉瓦は天然ドロマイトとマグネシアを配合したものであるがスラグライン、出鋼口側の溶損が比較的ゆるやかであるといえる<sup>35)</sup>。ただしこの煉瓦の欠点としてはかまぼこ状に溶損することがあげられ、羽口周辺部においてそれが著しい。溶損のパターンを参考にして羽口側および出鋼口側の煉瓦厚さを変えた煉瓦積を



表5 AOD用耐火物の特性

| 諸元                         | マグクロ系煉瓦                        |               |               |          | ドロマイト系煉瓦 |     |     |     |
|----------------------------|--------------------------------|---------------|---------------|----------|----------|-----|-----|-----|
|                            | Direct bonded                  | Direct bonded | Direct bonded | Rebonded | 焼成品      | 焼成品 | 焼成品 |     |
| 化学成分                       | MgO                            | 64            | 74            | 70       | 71       | 38  | 60  | 51  |
|                            | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13            | 12            | 16       | 14       | —   | —   | —   |
|                            | CaO                            | 1             | 1             | 1        | 1        | 59  | 36  | 45  |
|                            | SiO <sub>2</sub>               | 2             | 1             | 1        | 1        | 1   | 1   | 1   |
| 見掛気孔率 (%)                  |                                | 18            | 14            | 14       | 12       | 10  | 10  | 11  |
| かさ比重                       |                                | 3.1           | 3.1           | 3.1      | 3.1      | 2.8 | 3.0 | 3.0 |
| 圧縮強さ (kg/cm <sup>2</sup> ) |                                | —             | 800           | 900      | 1200     | 500 | 900 | 850 |
| 備考                         |                                | 米 国           | 国 内           | 国 内      | 国 内      | 西 独 | 国 内 | 国 内 |

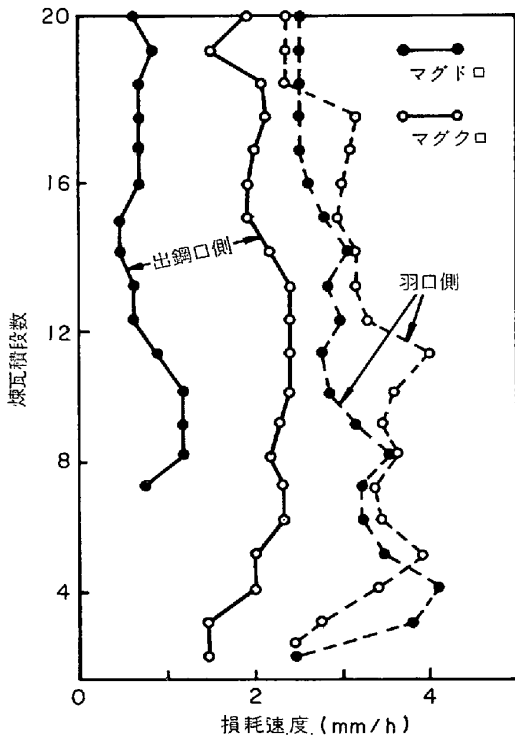


図 18 AOD 炉におけるマグクロ、マグドロ煉瓦の比較

することが一般的であるが、なおかつ羽口煉瓦の溶損が寿命を左右しているため、羽口周辺部のみを部分補修し継続使用するケースもある。

煉瓦寿命を比較評価することは、それぞれの操業条件ライニング条件など異なるため、一概に言うことはできないが一般的には 1 campaign 当りの出鋼回数で表現している。国内の実績ではマグクロ煉瓦で約 100 回強、マグドロ煉瓦で約 80 回の寿命となつている。この煉瓦寿命の表示法として最近 R.W.R/D.H (最大煉瓦厚さ/1 Campaign の total 時間) という単位が提奨されてい

る<sup>36)</sup>。この表示にしてもやや難点はあるが、ベッセル間、煉瓦材質間の比較をするにはよりよい表示方法といえる。

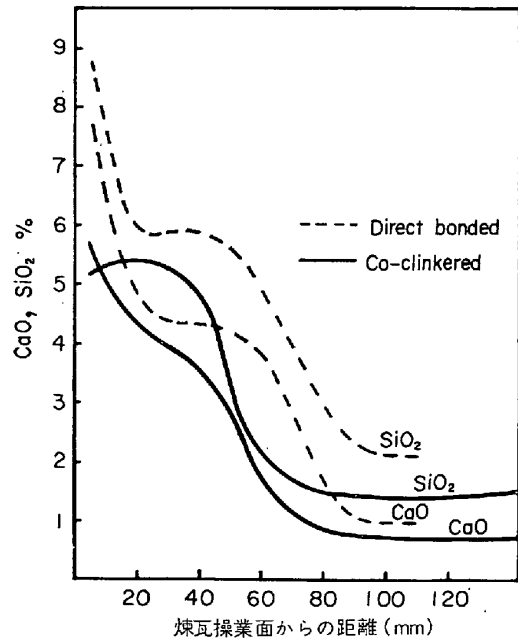


図 19 使用後マグクロ煉瓦の組成変化<sup>37)</sup>

この表示方法によれば上記回数は 0.16 R.W.R/D.H 程度に換算される。

#### 4.2 耐火物の損傷

AOD 炉における耐火物の損傷は主として次のような要因によると考えられる。

- (1) スラグと耐火物の反応
- (2) 溶鋼によるエロージョン
- (3) スポーリングによる脱落

スラグと耐火物の反応について一般的にはスラグが煉瓦と接触反応し、低融点物質に変化するといわれている<sup>35)~40)</sup>。この場合の成分変化を図 19<sup>37)</sup> に示した。藤井、木下ら<sup>35)</sup>は、この機構につき次のように報告している。マグクロ煉瓦の場合には Periclase (MgO) と Cr-Spinel ((Mg·Fe)(Al·Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) の結合した煉瓦に対しスラグが接触侵入すると、Periclase と反応し、Monticellite (CaO·MgO·SiO<sub>2</sub> mp 1610°C), Merwinite (3-

CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub> mp 1 575°C) を生成し, Periclase 部分の結合を破る. これらの生成物は低融点となるため使用温度では液化し煉瓦自体を軟化させる. この軟化層とその背部のスラグ侵入層との境界部においては組織の変化が著しく温度変化によりピーリング現象を生ずることも観察されている.

一方マグドロ煉瓦では煉瓦中の CaO とスラグ中の SiO<sub>2</sub> が結びついた比較的高融点の Dicalcium silicate (2CaO·SiO<sub>2</sub> mp 2 135°C) が生成されるため, 液相の生成が少ないとされている. 以上のようにスラグと耐火物の反応はスラグ特性によつて左右される面が大きい.

図 20<sup>39)</sup>にスラグ塩基度の影響を示したが マグクロ煉瓦では 1.4 程度, ドロマイト煉瓦では高塩基度ほど損傷は少なくなる. ドロマイト煉瓦ではスラグ浸透防止の意味からタール含浸処理が行なわれる場合があるが, 操業開始後数チャージの間黒煙が発生し悪臭とともに環境悪化をもたらす. 同時に溶鋼中の [C] の pick up も認められ極低碳素鋼の溶製に問題が生ずる<sup>6)41)</sup>.

操業温度の耐火物に対する影響も重要な項目である. 高温での操業はスラグと耐火物の反応を促進させると同時に溶鋼攪拌によるエロージョンを助長させる. このため操業温度は一般的に 1 750°C 以下におさえるようにし

ている. スラグ浸漬試験の結果を示す図 21<sup>39)</sup> を見ると マグクロ煉瓦とドロマイト煉瓦ではスラグとの反応が温度により大きく異なり, ドロマイト煉瓦の方が温度による影響が少ない.

一方溶鋼と耐火物の接触による損耗は溶鋼の攪拌によるエロージョンである. 溶鋼の流れを左右するトイヤーの影響についていろいろな報告があるが, 米国の 35 t AOD 炉の例ではトイヤーの本数, サイズ, 設置位置により損耗パターンは大きく変わり, 操業温度とともに適切な条件を選ぶ必要があると報告されている<sup>38)</sup>. また cold モデルを用いた実験によると, トイヤーからのガス流速が下がると, トイヤー周辺の損耗が激しくなるとの報告もある<sup>42)</sup>.

次に煉瓦亀裂部への溶鋼の侵入によるスポーリングがある. 特にトイヤー周辺では炉体傾動時のトイヤー冷却により温度低下がいちじるしく, また酸素吹精中の温度上昇が激しいなど, 温度変化が大きい. このため構造的亀裂が入りやすく溶鋼も侵入しやすい. マグドロ煉瓦での試験によると, この種の煉瓦は, 内部組織の変化が大きくスポーリングによる脱落が大きいと報告されている<sup>35)</sup>. したがつてスラグに対する耐食性の利点は相殺され羽口側では, マグクロ煉瓦とマグドロ煉瓦は同等の損傷速度になると考えられる.

### 5. 品 質

AOD 法で溶製されたステンレス鋼の品質面での特徴として次のような事柄があげられる.

(1) 前述のごとくガス成分が低レベルに安定している. これは地疵改善の第1ステップとしての効果がある

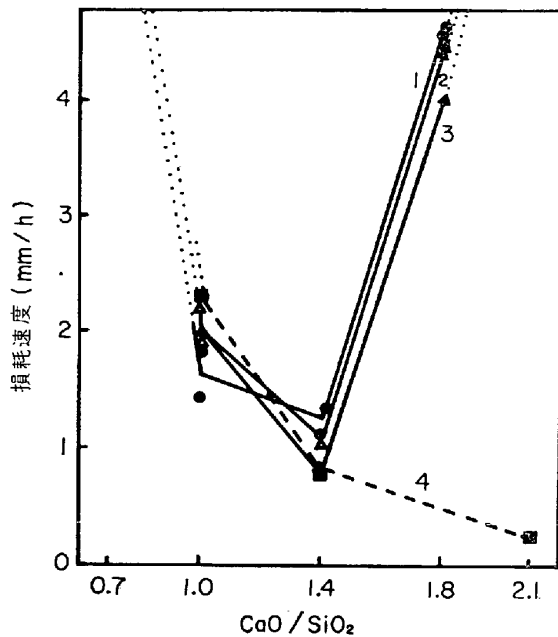


図 20 スラグ塩基度と損耗速度の関係<sup>39)</sup>

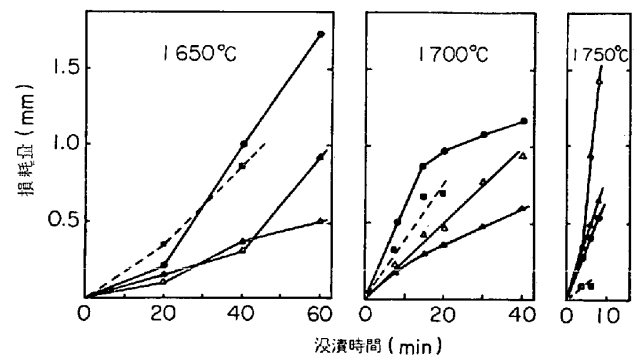


図 21 スラグ浸漬時間と温度の煉瓦損耗量におよぼす影響<sup>39)</sup>

表 6 供試煉瓦の化学組成<sup>39)</sup>

| No. | 種 別       | MgO  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO  |
|-----|-----------|------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|
| 1   | マ グ ク ロ   | 76.0 | 10.6                           | 6.8                            | 4.2                            | 1.1              | 1.0  |
| 2   | マ グ ク ロ   | 69.0 | 17.5                           | 7.6                            | 5.2                            | 0.8              | 1.0  |
| 3   | マ グ ク ロ   | 69.0 | 17.5                           | 7.6                            | 5.2                            | 0.8              | 1.0  |
| 4   | ド ロ マ イ ト | 62.9 | —                              | 0.4                            | 1.1                            | 2.1              | 33.3 |

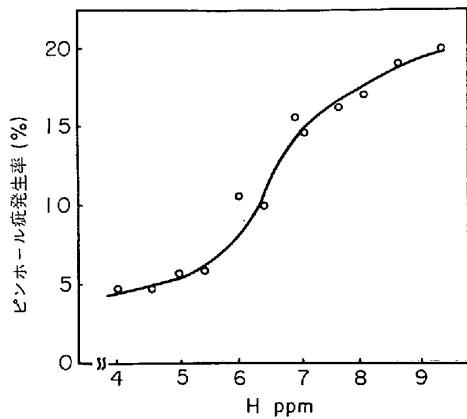


図 22 水素含有量とピンホール疵の関係<sup>25)</sup>

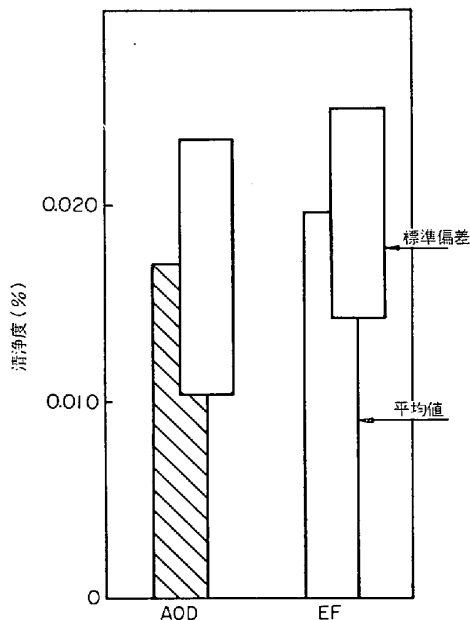


図 23 AOD 法と電炉法の冷延鋼板の清浄度比較 (SUS 304)<sup>22)</sup>

と同時に水素値は年間を通じて低位にあり、ピンホール疵の減少に効果があるといえる<sup>25)</sup>。(図 22)

(2) ガス成分が下がるとともに、清浄度は向上し、しかも介在物は微細に均一に、分散する<sup>42)</sup>。SUS 304 の清浄度は図 21 に示すように、電炉法にくらべ約 1 割改善されるとの報告もある<sup>22)</sup>。またこの介在物の組成は電炉法の場合、Mn-Silicate が主体であるのに対し、AOD 法の場合、Ca-Silicate が主組成となっている<sup>22)</sup>。これはアルゴン攪拌により、溶湯中に懸濁したスラグ系介在物の影響と考える。

(3) ステンレス鋼の熱間加工性を阻害する微量元素としての鉛は AOD 法の場合低くおさえられる。通常製品の鉛の含有量は 10 ppm 以下が確保されている<sup>21)</sup>。また受鋼時鉛が 100 ppm であったものが、酸化期終了後 10 ppm 以下にまで下がった実績もある。

(4) AOD 法溶製材料は切削性が良好であるという

表 7 AOD 法および電炉法における主要消耗品費用の比較 (SUS 304)

| 分類      | AOD 法 | 電炉法  |
|---------|-------|------|
| 電炉耐火物   | 5.1   | 20.2 |
| AOD 耐火物 | 11.3  | —    |
| 電力・電極   | 61.4  | 58.4 |
| ガス類     | 22.2  | 5.8  |
| 合計      | 100.0 | 84.4 |

報告もある<sup>21)</sup>。使用工具の摩耗量は電炉法にくらべ 1/2 ~ 1/4 になり、仕上面も優れていると報告されている。これは前述の介在物組成変化による影響と考えられる。

### 6. 経済性

AOD 法の経済性について、建設費および操業費、生産性をとりあげてみたい。

建設費については AOD 法の場合他の精錬法と比較するとかなり安価であるといえる。これは例えば VOD 法における真空設備のような高価な設備が一切不要であるためである。AOD 法の設備は VOD 法の約 1/2 であるとの報告もある<sup>6)</sup>。

一方操業費について電炉操業当時の原単位から算出した主要消耗品コストを AOD 法と比較し表 7 に示す。このように AOD 法は電炉法よりかなりコストアップとなっている。これは高価なアルゴンガス、窒素ガスの使用による面が大きい。しかし AOD 法では前述のように安価な高炭素原料が容易に使用できるメリットがあり、電炉操業にくらべ原料費で約 10% のコストダウンが可能である。しかもステンレス鋼の場合溶湯費用に占める原料費の割合は 80% 以上を占めているため、この原料費の優位性により上記消耗品のコストアップ分は十分にカバーしている。

なお生産性については高炭素域からの迅速な脱炭および脱硫が可能であるため VOD 法にくらべ約 1.5 倍の生産性があると報告されている<sup>6)</sup>。

### 7. 今後の課題

現在 AOD 炉は世界的に普及してきたが、操業技術面ではまだ発展途上にあると考えられる。AOD 法の今後の課題として次のような項目が挙げられる。

- (1) コンピュータ使用によるプロセスコントロール化
  - (2) 連続測温、自動サンプリング装置の開発
  - (3) 冷却材自動投入装置の開発
  - (4) 耐火物材質の改善
- などにより生産性、コストを含めた操業の効率化をはかることが必要である。

### 文 献

- 1) W. A. KRIVSKY: Met. Trans., 4 (1973) June,

- p. 1439
- 2) *F. S. DEATH*: Iron Steel Mak, (1975) June, p. 30
  - 3) Iron Steel Making, (1975) June, p. 34
  - 4) Iron Age, (1976) June 21, p. 17
  - 5) 33
  - 6) 福本行男, 北川修三: 工業加熱, 14 (1977) 1, p. 39
  - 7) 福本行男, 斎藤哲也, 森 広司: 鉄と鋼, 63 (1977) 2, A5
  - 8) *W. PULVERMACHER*: ステンレス, (1976) 4, p. 26
  - 9) Stahl u. Eisen, 96 (1976) 5, p. 219
  - 10) フェロアロイ協会: フェロアロイハンドブック (1976)
  - 11) 公開特許公報, 特開昭 48-52603
  - 12) *S. ASAI and J. SZEKELY*: Met. Trans., 5 (1974) March, p. 651
  - 13) *S. ASAI and J. SZEKELY*: Met. Trans., 5 (1974) July, p. 1573
  - 14) 浅井滋生, 靱 巖: 鉄と鋼, 58 (1972) 6, p. 3
  - 15) 吉井正孝, 山本里見, 島田道彦, 大野剛正: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S112
  - 16) *R. J. FRVEHAN*: Ironmaking and Steelmaking, (1976) 3, p. 153
  - 17) 竹田誠一: 未発表
  - 18) 大野剛正, 西田祚章: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S113
  - 19) *K. B. YEO and R. A. BORWSKI*: Iron Steel Making, (1975) Nov. p. 36
  - 20) 太平洋金属: 第 54 回, 特殊鋼部会資料
  - 21) *E. E. HODGES and R. L. CHAPPLE*: Electric Furnace Proceedings (1970) p. 47
  - 22) 新日鉄: 第 54 回, 特殊鋼部会資料
  - 23) *J. D. ELLIS and J. M. SACCOMANO*: Electric Furnace Proceedings, (1969), p. 76
  - 24) 新日鉄: 第 50 回特殊鋼部会資料
  - 25) 松木 巖, 沢村栄男, 藤崎正俊, 佐々木庸夫: 鉄と鋼, 59 (1973) 4, S457
  - 26) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, 53 (1967) 12, p. 15
  - 27) *R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT*: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963) Aug., p. 844
  - 28) 佐野正道, 森 一美, 松島美継, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, 58 (1972) 2, p. 254
  - 29) 天野和男, 伊藤公充, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 62 (1976) 9, p. 1179
  - 30) 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破 祐: 鉄と鋼, 60 (1974) 10, p. 1443
  - 31) 鈴木 鼎, 森 一美, 伊藤洋平: 鉄と鋼, 55 (1969) 10, p. 877
  - 32) 姉崎正治, 清水高治, 盛 利貞: 鉄と鋼, 57 (1971) 7, p. 1109
  - 33) 成田貴一, 小山伸二, 牧野武久, 岡村正義: 鉄と鋼, 57 (1971) 14, p. 2207
  - 34) *J. CHIPMAN and D. A. CORRIGAN*: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) July, p. 1249
  - 35) 品川白煉瓦, 日金工: 第 56 回製鋼炉用耐火物専門委員会資料
  - 36) *D. A. WHITWORTH*: Indust. Heat., (1975) April, p. 16
  - 37) *D. R. F. SPENCER*: The Refractories Journal, (1975) July/August, p. 10
  - 38) *B. H. BAKER*: Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 6 (1974) p. 213
  - 39) 木下凱雄, 小熊 進: 耐火物, 28 (1976) p. 196
  - 40) 藤井豊男, 木村守弘, 渡辺二郎, 木下凱雄: 耐火物, 28 (1976) p. 461
  - 41) Iron Steel Eng., (1976) Jan. p. R14
  - 42) 藤井浩一, 福本行男, 斎藤哲也, 森 広司: 電気製鋼, 47 (1976) 1, p. 12
  - 43) *S. FABBRI*: Electric Furnace Proceedings (1970) p. 41