

論 文

UDC 699.18.046.564-982 : 669.18.946.554-982

VOD 法における極低炭素, 低窒素ステンレス鋼の
溶製条件について*片山 裕之**・梶岡 博幸***・稲富 実**
田中 英夫****・細田 秀人****On the Refining Condition of Extremely Low Carbon and
Nitrogen Stainless Steel in VOD ProcessHiroyuki KATAYAMA, Hiroyuki KAJIOKA, Makoto INATOMI,
Fusao TANAKA, and Hideto HOSODA

Synopsis:

VOD process has been improved for the production of super ferritic stainless steel which is characteristic in ultra low carbon and nitrogen contents.

(1) According to the data of 60 t VOD, the obtained carbon content is influenced not only by well known factors, Cr% and temperature of molten steel, but also by the bubbling condition and oxygen blowing pattern.

(2) It is observed in an experiment in 10 kg VIF that decarburization in low carbon range proceeds mainly by a reaction between oxide which is formed by oxygen blowing and carbon in molten steel. If agglomeration of oxide is prevented by an appropriate bubbling and oxygen blowing pattern, the course of decarburization is expressed as a first-order reaction until ultra low carbon range.

(3) The obtained nitrogen content is affected by air leakage into the vacuum vessel and the rate of decarburization. When air leakage is much, nitrogen content increases in low carbon range.

(4) For the production of ultra low carbon and nitrogen stainless steel, it is necessary to pay attention to the pattern of molten steel temperature, bubbling condition, and prevention of air leakage.

1. 結 言

VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) 法は西独 Witten 社で開発された高クロム溶鋼の仕上げ脱炭法で、特に日本で数多く採用されている。新日鉄八幡製鉄所でも昭和 46 年より 60 t 処理設備が稼動している。

VOD 法は減圧下で吹酸するので優先脱炭が行ないやすく、ステンレス規格鋼種 (C=0.05~0.08%, 0.02~0.03%) についてはほとんどクロムの酸化を伴うことなく容易に脱炭できる。また通常の真空脱ガス法に比べて脱窒もおこりやすいことが知られている¹⁾。

一方、フェライト系ステンレス鋼はオーステナイト系ステンレス鋼とは異なり応力腐食割れをおこさないとい

う長所があるが、耐孔食性、靱性、加工性などが劣るため適用範囲が限定されていた。これらの欠点は成分系の変更 (Cr% アップ, Mo 添加) とともに炭素, 窒素をきわめて低くすれば改善できることが知られており²⁾, これを満足する極低炭素・低窒素鋼の溶製方法の開発が課題になっている。電子ビーム³⁾やプラズマアーク⁴⁾などの特殊熱源を用いた精錬方法によれば炭素はきわめて低い値にできることが報告されているが、高価な設備を必要とし、量産的でないという欠点がある。そこで、量産設備の中では最も脱炭, 脱窒に適した方法の一つである VOD 法を改善すれば、炭素および窒素含有量が極端に低いフェライト系ステンレス鋼の溶製が可能になるのではないかと考え、本研究に着手した。

* 昭和50年10月本会講演大会にて発表 昭和52年2月23日受付 (Received Feb. 23, 1977)

** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

*** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 工博 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

**** 新日本製鉄(株)八幡製鉄所 (Yawata Works, Nippon Steel Corp.)

VOD法での脱炭、脱窒挙動についてはすでにいくつかの報告^{1)6)~8)}があるが、いずれも主としてC:0.03%以上の領域を対象にしており、極低炭素域についての報告はほとんどない。VOD法での到達炭素量、窒素量を決定する要因、およびそれらをさらに低下するための条件を明らかにするため、現場VOD法のデータを解析するとともに、10kg VIFを用いて脱炭、脱窒挙動に関する基礎実験を行なった。

2. 試験方法

2.1 60t VOD法の設備と操業

VOD法の設備と操業についてはすでに報告がある⁹⁾

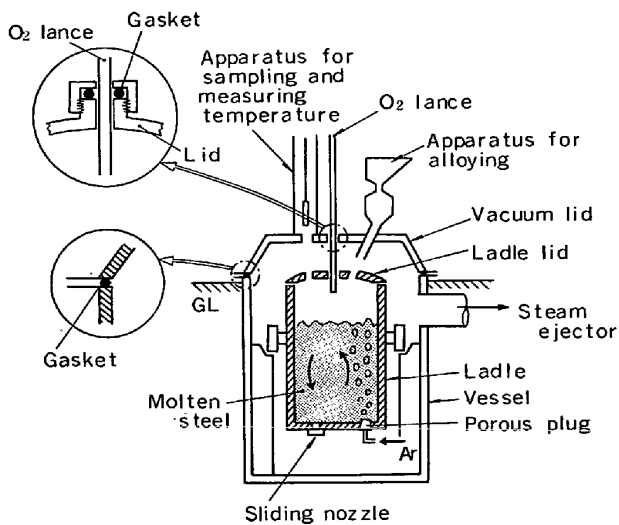


Fig. 1. Schematic drawing of 60 t-VOD equipment.

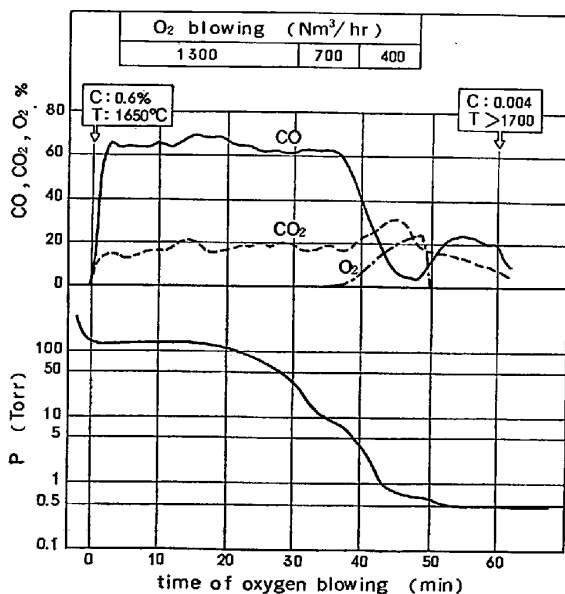


Fig. 2. Change of composition of exhaust gas and pressure during oxygen blowing in VOD.

ので、ここでは以後の議論に必要な点だけを述べる。転炉で一次脱炭した高クロム粗溶鋼(C:0.3~0.8%)を精錬用取鍋(内径2 m200, 高さ4 m050, うちフリーボード約1 m)に受け、これをFig. 1に示すようにピット内に置き、上蓋をおいて密閉後、ランスより酸素を上吹きする。なお、取鍋底にはポーラスプラグが埋め込んであり、これを通してAr(10~80 l/min)を吹き込んで溶鋼を攪拌する。ポーラスプラグの位置は中心から半径方向に300 mm離れた位置である。これは溶鋼の混合特性の点から定められたもので、酸素吹付け点とバブリング湧出し点とは、ずれている。

真空容器は、パッキングを用いてシールされている。上蓋とピット上面の間のシールはゴムパッキングを介して上蓋の自重をかける方式である。また、酸素ランスが摺動する部分はOリングをしめつける方式である(Fig. 1の拡大部)。

排気は6段スチームエジェクターで行なう。排気速度は160 kg/h (0.5 Torr)であり、到達真空度は0.2 Torrである。

吹錬時の真空度パターン排ガス組成の1例をFig. 2に示す。減圧して100~150 Torrになると吹錬を開始し、脱炭反応の進行とともに作動するポンプ段数をふやして真空度を上げていく。吹酸終了後はポンプを全段動かしたままCO発生がおさまるまで、真空脱ガスを行なう。なお、雰囲気ガス組成については、真空ポンプの出口側で排ガスより試料採取し赤外線分析法によりCO, CO₂, O₂%を定量している。排ガス分析値は真空度とともに吹錬制御の指針として用いられる。

溶鋼成分は吹酸前後に耐火物鑄型に汲みとつた試料を分析することにより定量化した。真空下での溶鋼サンプリングは本設備では吹酸をいつたん止めなければ行なえない構造になっている。一方、吹酸を止めると吹酸再開時に脱炭が不安定になることが経験されていたので、吹酸途中のサンプリングは行なっていない。採取した試料の炭素分析は電気伝導度法で、窒素分析はナイトロマト法で、その他の成分はカントバック法で行なった。炭素、窒素の分析精度はいずれも±2 ppm以内である。

2.2 10kg VIFにおける実験

吹酸途中の炭素や窒素の挙動を調べるために、10 kg VIFを用いて基礎実験を行なった(Fig. 3)。通常の真空溶解と異なる点は酸素含有ガスを溶鋼面上に吹きできること、およびルツボ底にポーラスプラグを取付けたことである。O₂, O₂-ArあるいはO₂-N₂ガスは先端部内径4 mmφのアルミナ管を通して、溶鋼面よりほぼ30~50 mmの高さより上吹きする。ルツボは内径170

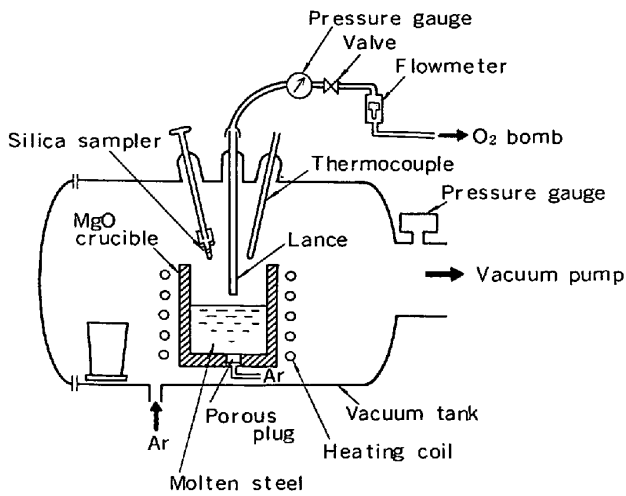


Fig. 3. Apparatus for experiment with 10 kg VIF.

mm のマグネシア製である。溶鋼の攪拌は高周波攪拌だけの場合とポーラスプラグから Ar ガスを吹き込んだ場合とを比較した。ただし、ポーラスプラグから Ar ガスを吹き込んだ場合には、真空度が 5Torr 以下になるとスプラッシュが炉壁に付着して棚状にはり出してくるので数 10 min 以上継続して実験を行なえない。したがって、実験は 10, 20, 50 Torr で行なわれた。溶鋼温度は 1500~1740°C の範囲で、同一ヒート内での温度変化は ±20°C 以内になるように投入電力を調節した。脱炭実験については溶鋼成分は 25% Cr 鋼で、吹酸前の炭素含有量 0.05~0.08% である。約 40 min の吹酸を行ない。その間 10 min おきにサンプリングした。吹酸による Cr の酸化は溶鋼 Cr% 絶対値で 0.8% 以下（平均 0.5% 程度）である。一方、脱窒実験は 17%Cr 鋼で、吹酸前の炭素含有量は 0.3~0.4% である。試料は石英管（内径 10 mm）でくみとり、先に述べたのと同様の方法で分析した。

3. 試験結果

3.1 60t VOD での操業データの解析

通常の VOD 法の操業で得られたデータを解析して、脱炭、脱窒におよぼす諸要因の影響を検討した。

3.1.1 脱炭挙動

吹酸あるいは真空脱ガス処理時間が長いほど到達炭素量を低くするには有利であるが、脱炭処理に要する時間は約 1 h 以内にするという制約下で検討した。Fig. 2 に示したように吹酸末期には排ガス中の CO% が低下し、CO₂% がふえはじめ、ついで O₂% が増加しはじめる。この O₂% が 30% を越えた時点吹酸終了点とし、引き続いて真空脱ガスを行なう。真空脱ガスの初期約 5

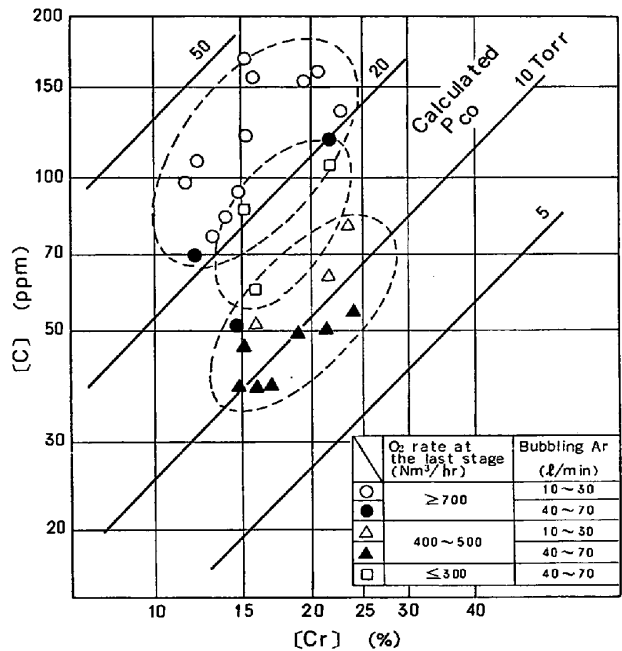


Fig. 4. Relationship between carbon and chromium content after oxygen blowing ($T: 1700 \pm 30^\circ\text{C}$).

min 間は排ガス中の CO% が高いが、以後 CO, CO₂% は低下し、CO+CO₂ ≤ 10% となった時点（約 10~15 min）で脱炭処理を終了し、試料採取と測温を行なう。

脱炭終了時点の [C], [Cr] の関係を Fig. 4 に示す。図中の実線は HILTY¹⁰⁾ が提出した関係式：

$$4 \log [C\%] + \frac{1432}{T} [C\%] = 3 \log [Cr\%] + \left(\frac{160}{T} - 0.0476 \right) [Cr\%] + \frac{57100}{T} - 35.16 + 4 \log P_{CO} \quad (1)$$

を用い、溶鋼温度を 1700°C, P_{CO} を種々の値を仮定した時に得られる計算値を示す。実操業データをこの計算値と比較すると、各吹煉条件に対して、Cr 15~25% の範囲であるみかけの P_{CO} が対応していることがわかる。このみかけの P_{CO} に影響する要因としては吹酸パターン（特に末期吹酸速度）と、溶鋼バブリング条件があげられる。末期吹酸速度は 700Nm³/h の場合よりも 400~500Nm³/h の方が、対応するみかけの P_{CO} が低くなっている。これは、溶鋼炭素含有量の低下に応じて酸素供給速度を小さくし、過度のクロム酸化を防止すべきことを示している。なお、300Nm³/h 以下にするとかえって到達炭素量は高くなっているが、本設備ではバブリング湧出し点と酸素吹付点がずれているので、酸素ジェットが弱いとスラグに邪魔されて湯面に到達しないためと考えられる。ポーラスプラグから吹き込む Ar 量を多くすると（すなわち溶鋼のバブリングを激しくする

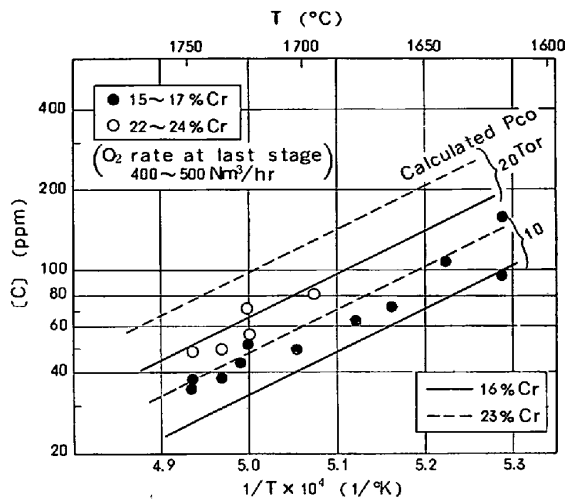


Fig. 5. Relationship between carbon content and temperature after oxygen blowing.

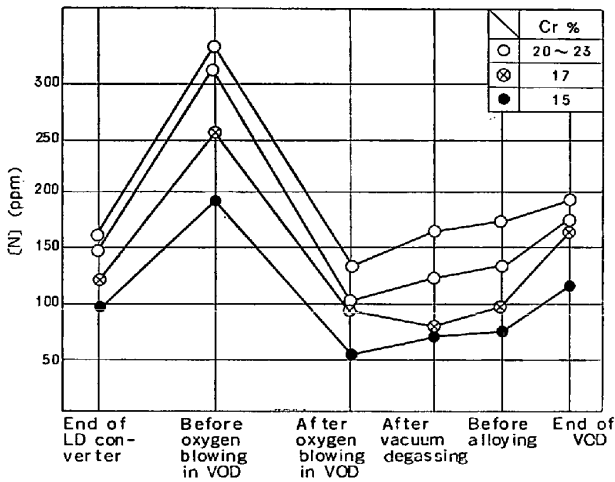


Fig. 6. Behavior of nitrogen in molten steel during production of ultra low carbon stainless steel in conventional VOD equipment.

と) みかけの P_{CO} は低下する傾向がみられる。なお、このようにして得られるみかけの P_{CO} の絶対値は脱炭終了点での雰囲気圧力 (0.5~0.8 Torr) に比べると約1桁高い値である。

Fig. 5 は到達炭素量におよぼす溶鋼温度の影響を示す。図中の実線は (1) 式を用いて得られる計算値である。脱炭終了点の炭素量におよぼす温度の影響は明瞭に認められ、しかもその影響は計算値とよく一致している。

このように脱炭終了点の炭素量におよぼす Cr% と温度の影響は HILTY の提出した式でほぼあらわされ、その他の精錬条件の影響は反応の進行度も含めてマクロ的には (1) 式中の P_{CO} に影響するという形で取扱えようである。

3.1.2 脱窒挙動

Fig. 6 は LD-VOD 工程における溶鋼中窒素量の変化の1例を示す。転炉終点の窒素量は低いが、出鋼時に大気との接触により 80~160 ppm の吸窒がおこる。ついで VOD での脱炭にともなつて大幅な脱窒がおこり、脱炭後は減圧下で保持しているにもかかわらず徐々に吸窒が進行する。したがつて低窒素鋼溶製のためには、吸窒防止対策をたてるとともに、脱炭終了点の窒素量を安定して低くすることが必要である。

Fig. 7 は VOD での脱炭前後の窒素量の関係を示す。脱炭後の窒素量は ± 20 ppm 程度のバラツキがあるが、脱炭前の窒素量との相関は認められない。脱炭幅は 0.3~0.8% の範囲であるが、脱炭量と脱窒量との相関もほとんど認められない。このことは、VOD では脱窒反応はみかけの平衡値に近いところまで進行しているか、あるいはみかけの平衡値が各ヒートにより大幅にバラツキているためと考えることができる。

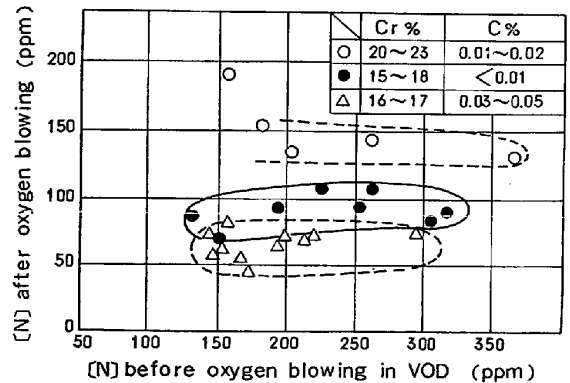


Fig. 7. Relationship between nitrogen content before and after oxygen blowing in conventional VOD equipment.

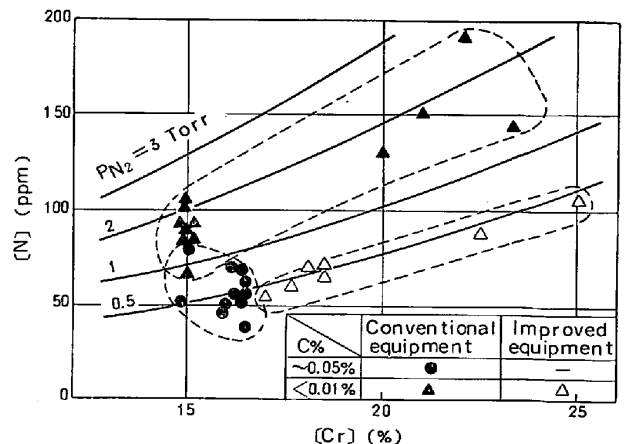


Fig. 8. Influence of Cr% and C% after oxygen blowing on nitrogen content of 17% Cr steel (60t VOD). (line : calculated value for each P_{N_2} at 1700°C)

Fig. 8 は脱炭終了点の窒素量と Cr% の関係を示す。実線は Fe-Cr 合金の窒素溶解度のデータ¹¹⁾を用いて各 P_{N_2} に対して得られた平衡値である。通常の低炭素ステンレス鋼 (脱炭後 C : 0.04~0.07%) のデータは見かけの P_{N_2} はほぼ 0.5Torr の平衡値に対応しているが、極低炭素鋼種 (C < 0.01%) では約 2 Torr に対応している。極低炭素鋼種でも C ~ 0.1% までは普通鋼種とほぼ同一パターンで吹錬されているので、極低炭素鋼種の方が窒素量が高い理由は、いつたん低下した溶鋼中窒素が吹錬末期に再上昇したと考えざるをえない。

吸窒の原因となる窒素源としては炉内雰囲気中の窒素、すなわち、真空槽中へのエアリークと、酸素ガス中の不純物として含まれる窒素が考えられる。まず、エアリーク量は次のような手法で推定した。真空槽に溶鋼を装入しない状態 (すなわち、CO ガスの発生がない状態) で、真空槽中に一定量の Ar ガス (V_a : Nm³/h) を供給しながら排気を行ない、排ガスの O₂% を分析すると、全真空系へのエアリーク量: X (Nm³/h) は

$$X = \frac{(O_2\%)V_a}{21 - (O_2\%)} \dots\dots\dots (2)$$

により推定できる。Fig. 9 は供給する Ar 流量と排ガスの O₂% の関係を示す。推定エアリーク量: X は Ar 流量を大幅にかえても、また真空度 2~40 Torr の範囲をかえてもほとんど変化しないことから、設備のシール状況を示すある特性値をあらわしていることはまちがいない。通常設備条件では推定エアリーク量は 100Nm³/h 前後である。これは真空設備のエアリーク量としては予想外に大きな値である。しかし、VOD 法では排

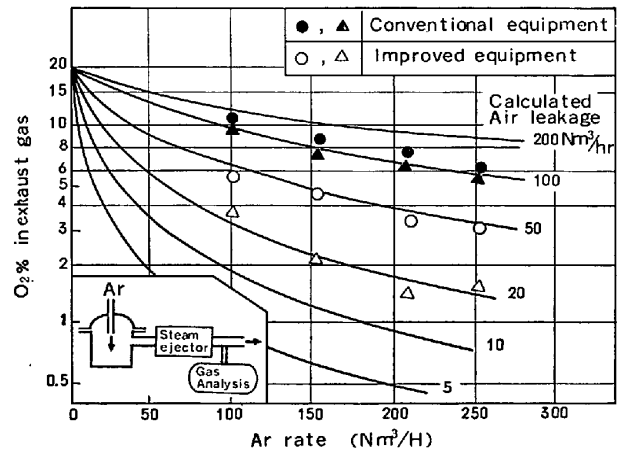


Fig. 9. Relationship between Ar rate and O₂% in exhaust gas in VOD equipment in cold test.

気量の大きな真空ポンプを備えることにより所定の真空度を確保するという設計思想になつているのでシール法が簡便である。したがつて、前述の数値はリーク量としてありうる値である。一方、酸素ガスは純度 99.6% 以上に管理されており、N₂ 絶対量としては前記エアリークによるものより 2 桁以上小さな値となるので、その影響は無視できると考えられる。

このように極低炭素鋼溶製時には脱炭速度が低下する低炭~極低炭域での吸窒を防止するために、真空槽中へのエアリークを少なくすることに、留意する必要がある。

3.2 10kg VIF での実験結果

3.2.1 脱炭挙動

Table 1. 吹酸時の溶鋼湯面状況

	高クロム鋼	普通鋼
バブリングなしの場合	吹酸開始とともに湯面は酸化膜によつておおわれる。湯面は全期間を通じて静かである。初~中期は酸化膜の状況はあまり変化しないが、中期以降、酸素吹付点の酸化膜が厚くなり盛り上つてくる。	初期は酸化物の生成はなし。
バブリングありの場合	バブリング湧出し点と酸素吹付点が一一致している場合	両者がずれている場合
	初~中期は、生成した酸化膜が溶鋼と反応して迅速に還元される。中期以降は徐々に還元がおそくなり、残留した酸化物がルツボ壁に移行、付着する。酸素吹付点の湯面は最後まで露出している。	バブリングがない場合の状況に近い。時間経過とともに、酸素吹付点の酸化物が塊状化していく。
		中期以降、酸素吹付点に液状酸化物が生成し、それが溶鋼にまきこまれてポイリングをおこす。

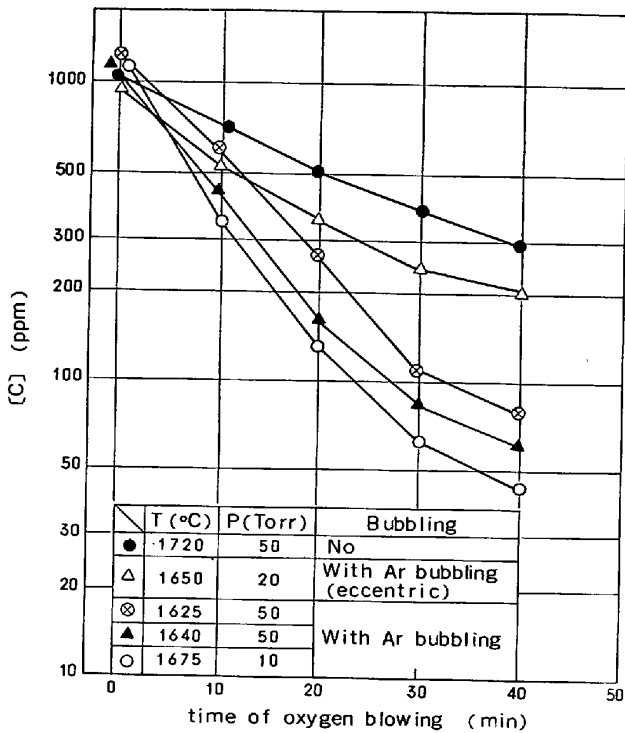


Fig. 10. Example of carbon behavior during oxygen blowing (25%Cr steel).

吹酸時の湯面状況を Table 1 にまとめて示しているが、バブリング条件によつて酸化物の状況が全く異なっている。また、Fig. 10 は吹酸時の脱炭挙動の 1 例を示す。バブリングを行なわない場合、あるいはバブリング湧出し点と酸素吹付点がずれている場合には、同一の吹酸条件においても脱炭速度は小さく、極低炭素化のためには酸素吹付のバブリング状攪拌が不可欠である。本実験ではバブリングがなくても、誘導攪拌によつて溶鋼の成分および温度の均一性は確保されるはずであるが、それにもかかわらず、バブリング状攪拌（特に酸素吹付点の）が脱炭過程に明瞭な影響をおよぼしていることが注目される。

Ar バブリングを行なつたヒートに限定して脱炭挙動を

$$\log([C] - [C]_e) = -Kt \quad \dots\dots\dots (3)$$

によりあらわせるように定数 $[C]_e$ を試行錯誤によつて求めた (Fig. 11)。このようにして得られたみかけの平衡炭素量 $[C]_e$ と精錬条件との関係は Fig. 12 のようになり、温度の影響だけが強くあらわれている。なお、吹付ガス (O_2 , O_2 -Ar, O_2 - N_2) 中の $O_2\%$ や、真空度の影響はほとんど認められないが、本試験では発生ガス量に比較してタンク内容積が大きく、試験条件の範囲内では P_{CO} はほとんど変化しなかつたためと考えられる。Fig. 11 のようにして得られた直線の勾配から反応の活

性化エネルギーを求めると、約 39kcal/mal となる (Fig. 13)。

3.2.2 窒素の挙動

減圧下での吹酸時の脱窒挙動の試験結果はすでに報告している¹²⁾ので、ここでは本報告に直接関係のある結果を補足するにとどめる。Fig. 14 は対応する脱炭、脱窒挙動の 1 例を示すが、低炭素域では脱窒はほとんど進行せず、むしろ吸窒が認められるものもある。脱窒挙動は平衡窒素量 $[N]_e = 0$ とすれば、特に吹酸末期については一次反応式でも二次反応式でも整理しがたい。しかし、試験条件によつてきまるある定数を $[N]_e$ と仮定す

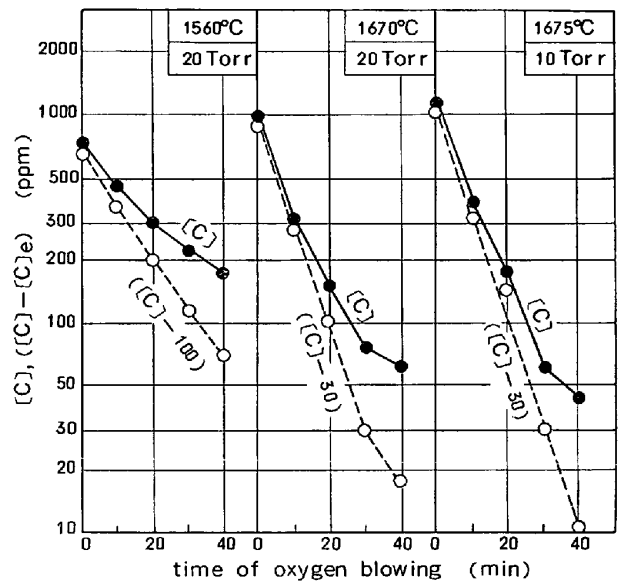


Fig. 11. Fitting of decarburization to first-order expression by assuming constant $[C]_e$.

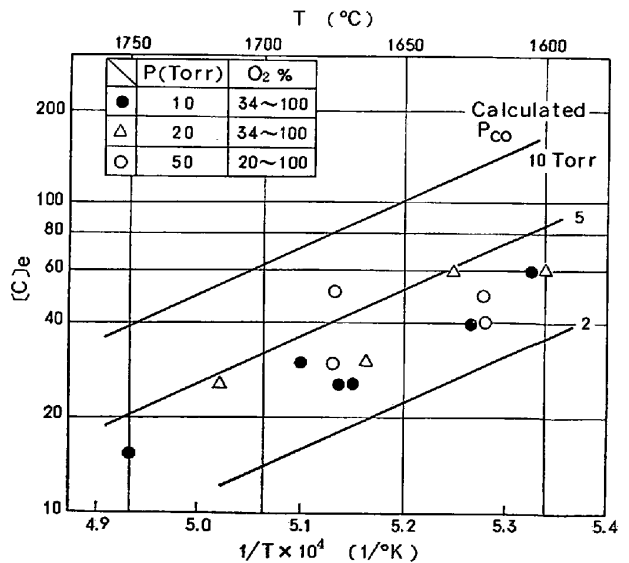


Fig. 12. Relationship between $[C]_e$ (assumed equilibrium carbon content) and refining condition (25%Cr steel).

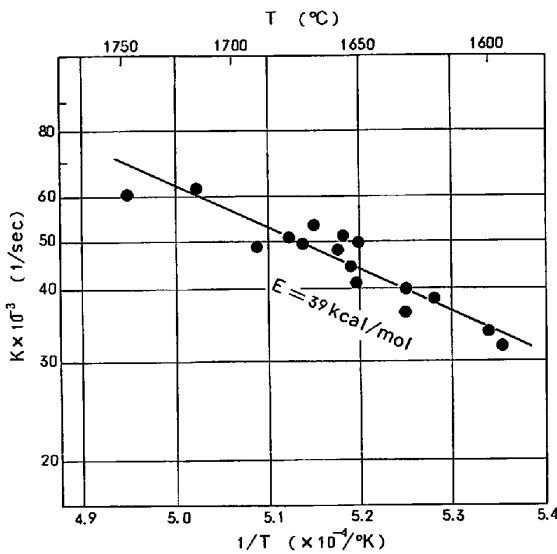


Fig. 13. Influence of temperature on rate constant of decarburization.

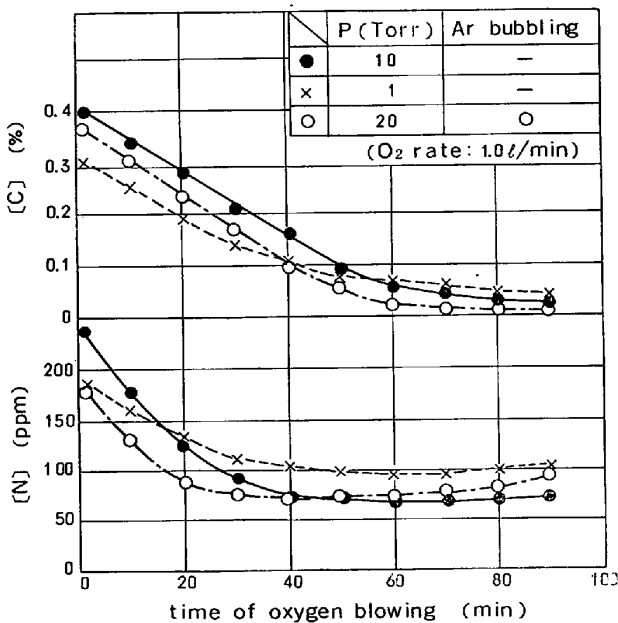


Fig. 14. Behavior of carbon and nitrogen during oxygen blowing under reduced pressure (17%Cr steel, 10 kg VIF).

れば, 窒素量 300~50ppm の範囲にわたって一次反応式でも二次反応式でもほぼ同程度にうまくあわすことができる¹²⁾.

[N]₀ は雰囲気条件, すなわちバルク雰囲気的气体組成, 圧力および脱炭速度, Ar バブリングを行なった場合にはそのガス量などによつてきめられる. Fig. 15 は真空タンク内に 50Torr の窒素を封入した状態で脱炭反応を行なわせ, その際の窒素の挙動 (吸窒と脱窒) を調べた結果を示す. 脱窒過程の到達窒素量は脱炭速度が大きいものほど低く, またこの到達値は吸窒過程での同一

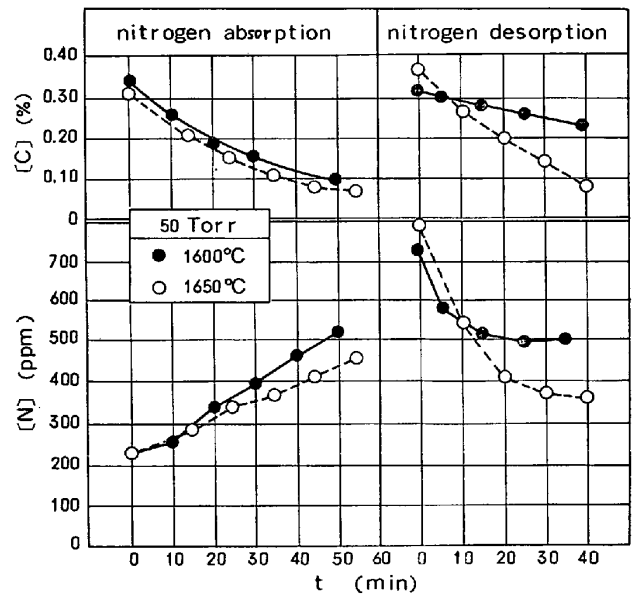


Fig. 15. Absorption and desorption of nitrogen with decarburization (17Cr steel).

の脱炭速度の時点の窒素量ともほぼ一致している.

脱炭速度が $6.7 \times 10^{-3}\%$ / min の場合には到達窒素量から逆算されるみかけの P_{N_2} は 21Torr であり, $2.5 \times 10^{-3}\%$ / min の場合には 39Torr となる. このようにバルク雰囲気同一の場合でも, 到達窒素含有量は脱炭速度に依存することがわかる.

4. 考 察

4.1 低炭素~極低炭素域での脱炭反応機構

10 kg VIF 実験での吹酸時の湯面状況観察 (Table 1) によれば, 低炭素域以降では供給した酸素ガスがいつたん, 溶鋼面で酸化物となり, それが溶鋼中の炭素によつて還元されることにより脱炭反応が進行する. 脱炭反応の進行に, とくにバブリングの影響が明瞭に認められたことは次のように説明される. VOD 法の条件では Ar バブリングを行なつても溶鋼中に吹き込まれるガス量は AOD 法より 2~3 桁少ないので, 気泡による脱炭はほとんど無視できる. VOD 法での溶鋼バブリング効果は, 従来, 溶鋼の混合による成分, 温度の均一化にあると考えられていた. しかし, 高周波攪拌浴での実験においてもバブリングの影響が顕著に認められたことは, バブリングの効果が前述のことにとどまらず, 酸化物と溶鋼の界面でおこる脱炭反応に本質的な影響をおよぼしていると考えられる. すなわち酸化物の還元消失速度に比べて生成速度の方が大きいと酸化物が蓄積されて塊状化する. これは吹酸速度が過大の場合, あるいは酸素吹付点がバブリング状攪拌されていない場合におこる. 酸化物が塊状化すると, 比表面積が小さくなり, 溶鋼にまき

こまれにくく、また吹付けられるガスによつて冷却されて温度が低くなることなどにより、溶鋼との反応性は加速度的に悪くなる。また、塊状酸化物が酸素流をさえぎり、湯面への到達をさまたげることも影響があると考えられる。一方、酸素吹付点がバブリング状攪拌されている場合には、溶鋼と酸化物の接触面積が増すとともに、酸化物がフィルム状あるいは分散状態で溶鋼と反応するため還元速度が大きく、適当な吹酸条件下では酸化物の蓄積塊状化がおこりにくい。したがって、極低炭素域まで高い脱炭速度が維持される。

脱炭反応過程が (3) 式で整理されることは、反応の律速段階は溶鋼中の炭素の移動過程であることを伺わせる。しかし、10 kg VIF で求められた脱炭反応の活性化エネルギーが 39kcal/mol であつて、溶鉄中の炭素拡散の活性化エネルギー：約 12kcal/mol¹³⁾ と比べると大きすぎるのが疑問として残る。佐野ら¹⁴⁾によると、通常の誘導溶解炉での実験では温度調節と攪拌強さを分離できないので、得られるみかけの活性化エネルギーは実際の値より大きくなる (1.5~1.8 倍)。一方、クロムの存在が炭素の拡散の活性化エネルギーにおよぼす影響については不明であるが、窒素については 20% クロム鋼中のそれは純鉄の場合の約 1/2 となつている¹⁵⁾。これらを考え合せると、今回得られた 39kcal/mol というみかけの活性化エネルギー値からは、脱炭反応の律速段階を単に溶鋼中の炭素の拡散とは結論しがたい。脱炭反応過程に酸化物の状況が大きな影響をおよぼすという実験結果からも酸化物の状況が関与した律速段階を考えるべきであろう。本試験は C : 0.1~0.005% の範囲を対象にしており、律速段階として酸素供給と炭素供給の 2 つが関係している可能性がある。酸化物が生成する条件下での脱炭では、生成する酸化物の状況が律速段階の移行に大きな影響をおよぼすことが知られている¹⁶⁾。酸化物の

生成状況は温度の影響をうけるので、本試験の場合には反応速度におよぼす温度の影響が単一律速の場合よりも大きくあらわれ、みかけの活性化エネルギーとして大きな値が得られたのであろう。

4-2 VOD 法での脱炭、脱窒限界

60 t VOD での結果によれば、真空度は 1 Torr 以下まで低下するのに、得られた成分値から得られるみかけの P_{CO} は約 10 Torr である。これは速度的要因も含んだみかけの P_{CO} であつて、精錬時間をもつと長くすればみかけの P_{CO} はさらに低くできるはずである。実際、10 kg VIF での実験では真空度が 10~50 Torr であるにもかかわらず、みかけの P_{CO} は 2~4 Torr に近づくことが示された (Fig. 12)。脱炭反応は前述のように主として溶鋼の表面近くでおこるので、平衡的には 60 t VOD でも雰囲気中の P_{CO} に対応する値まで脱炭を進めることができると考えられる。

次に窒素であるが、ガス量と真空度から計算によつて得られた真空槽内平均 P_{N_2} と、到達窒素量から求められたみかけの P_{N_2} (Fig. 8) との比較を Table 2 に示す。通常の低炭素ステンレス鋼では、窒素量は [C] : 約 0.1% の時の値で決定される (Fig. 14) とすると、みかけの P_{N_2} は真空槽内平均 P_{N_2} の 1/3~1/7 になる。これは溶鋼から発生する CO ガスにより溶鋼面近傍の雰囲気中の窒素がかなり稀釈されていることを示している。一方、極低炭素鋼ではみかけの P_{N_2} は平均 2 Torr と高くなつてはいるが、この値は逆算すれば C : 0.05% 前後の時点に対応する。[C] < 0.1% では吹酸速度、脱炭速度の低下に対応して溶鋼面近傍の N_2 % が上昇し、真空度によつては P_{N_2} も上昇して、平衡的に吸窒がおこる条件がつくられる。電気炉 (大気圧下) での吹酸脱炭時にも [C] : 0.2~0.1% の領域で窒素が再上昇することが報告されている¹⁷⁾。極低炭素域になると脱炭速度

Table 2. Comparison of average P_{N_2} in the conventional vacuum vessel and apparent P_{N_2} obtained from nitrogen content in molten steel.

Steel grade	P (Torr)	O ₂ rate at the last stage (Nm ³ /h)	Guessed volume of exhaust gas (Nm ³ /h)	Air leakage (Nm ³ /h) (Fig. 9)	Average P_{N_2} (Torr)	Apparent P_{N_2} (Torr) (Fig. 8)
Conventional low carbon stainless steel	40 (C~0.1%)	1300	1500~2000	100Nm ³ /h	1.6~2.1	0.3~0.8
Ultra low carbon stainless steel	10 (C~0.05%)	400~500	300~400		1.6~2.0	1.2~2.5
	1 (C<0.01%)				0.16~0.2	

の低下や溶鋼中酸素量の上昇により，窒素は速度的に平衡値の変化に追従できなくなり，上記のようなある C% に対応するみかけの平衡値が得られたと考えられる。

極低窒素鋼を得るためには，まず高～中炭素域での脱窒反応を十分に進行させて C：約 0.1% での窒素を低くすることが必要である。窒素が 300～50 ppm の範囲での試験結果のプロットからは，脱窒反応が一時反応式と二次反応式のいずれに従うかは断定できなかった¹²⁾¹⁸⁾。いずれの反応式に従うかによつて，さらに低い窒素を得るための必要時間（すなわち必要脱炭幅）は異なるが，十分な脱炭幅をとれば， P_{N_2} に対応した値まで窒素を下げるができる。なお， $C < 0.1\%$ においては，シール方法の工夫，適正な真空度パターンの採用および Ar などの稀釈ガスの利用などによつて P_{N_2} の上昇を抑制することが吸窒防止のためには必要である。

4.3 極低炭素，低窒素ステンレス鋼の溶製方法

VOD 法で極低炭素，低窒素ステンレス鋼を溶製するための条件をまとめると次のようになる。

極低炭素化のためには，脱炭終了時の溶鋼温度を極力高くすることが望ましいが，その場合，高温の溶鋼を長時間保持することは耐火物の点から制約があり，また，どのような手段で所定の注入温度に調整するかが問題である。また，溶鋼のブブリング状攪拌（特に酸素吹付点の）が強いことが望ましいが，これはスプラッシュとのかね合いが問題となる。極低炭素鋼を高生産性，高歩留で溶製するには，目標成分に応じて，バブリング条件，溶鋼の温度パターン，吹酸パターン（吹酸と真空脱ガスの時間配分も含む）などの組み合わせ方を最適にすることが現場的課題である。

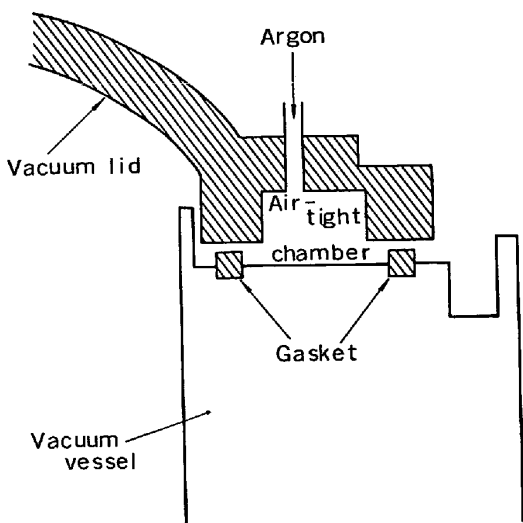


Fig. 16. Mechanism of double seal and argon filling.

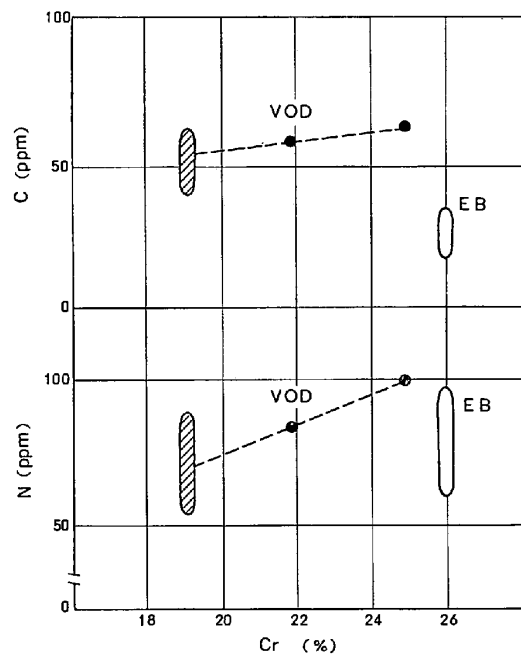


Fig. 17. Comparison of carbon and nitrogen content obtained by improved VOD and EB.

極低窒素化のためには，目標窒素レベルが低くなるほど，雰囲気 P_{N_2} を低くできること（CO 発生が少ない場合にも）が必要である。

エアリーク量を少なくするための一対策として，メインパッキング部を Fig. 16 に示すように二重シール構造とし，かつ中間の気密室に Ar を供給して 1 気圧以上に保つ方法を試験した¹⁹⁾。エアリーク量は Fig. 9 に示すように，通常の場合の 1/2～1/5 に減少した。また，Fig. 8 に示すように，極低炭素鋼でも普通成分鋼なみの窒素レベルが安定して得られた。

VOD 法によつて溶製されたステンレス鋼成分（注入後の鑄型内溶鋼成分）の 1 例を Fig. 17 に示す。今後，諸対策を実施すれば，さらに [C]，[N] を低下できる可能性があり，EB 法に劣らないものが溶製できるようになるだろう。

すでに VOD 法により溶製された高純度フェライト系ステンレス鋼（例：19% Cr-2% Mo，[C]+[N] < 200 ppm）が製品化されており，従来のオーステナイト系ステンレス鋼に優る耐食性を有することから，温水器用材料などで好評を得ている。

5. ま と め

VOD 法の脱炭，脱窒機能をさらに伸ばすことにより，極低炭素，低窒素が要求される高純度フェライト系ステンレス鋼の溶製を可能にすることを目的に，60 t

VOD および 10 kg VIF を用いて試験を行なった。

(i) 到達炭素量は Cr% が低いほど、溶鋼温度が高いほど低くなり、また溶鋼のバブリング状攪拌（特に酸素吹付点付近の）および末期の吹酸速度が適当な値であることが極低炭素化のためには重要である。

(ii) 極低炭素域での脱炭過程は一次反応式であらわせる。吹酸時の脱炭は、主としていつたん生成した酸化物と溶鋼中炭素との反応によつて進行する。バブリング状攪拌と適正吹酸速度は生成する酸化物の塊状化を防止し、溶鋼との接触状態を良好にすることにより脱炭反応を促進する。

(iii) エアーリーク量が多いと脱炭速度が小さくなる低炭～極低炭域でいつたん低下していた窒素量が再上昇する。極低炭鋼の低窒素化のためには、CO 発生に依存しない雰囲気低 P_{N_2} 化対策が必要である。

(iv) VOD 法でバブリング条件、溶鋼温度パターン、吹酸パターン、雰囲気制御方法などの組合せを適正にすれば、EB 法溶製材に劣らない高純度ステンレスを量産規模で製造できる可能性がある。

文 献

- 1) 山田恭暉, 藤井孝一, 福井敬: 学振 19 委第 3 分科会資料 No-9362
- 2) M. A. STREICHER: Corrosion, 30 (1974) 3, p. 77
- 3) T. H. HARRINGTON and R. B. PALMER: Elect. Furn. Proceedings, (1970), p. 34
- 4) 金子恭二郎, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 62.

- (1975) 1, p. 43
- 5) 手塚廣吉, 藤根道彦: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S 537
- 6) 桑野知矩, 丸橋茂昭, 青山芳正: 鉄と鋼, 59 (1973) 7, p. 863
- 7) 丸橋茂昭, 桑野知矩: 日新製鋼技報, (1971) 27, p. 1
- 8) 中西恭二, 大井浩, 住田則生, 鈴木宰: 鉄と鋼, 59 (1973) 12, p. 1523
- 9) 新日鉄八幡製鉄所: 特殊鋼部会資資料 特 48-共 8, (1973)
- 10) D. C. HILTY, et al.: J. Met., 7 (1955) 2, p. 253
- 11) 日本学術振振会第 19 委員会編: 「製鋼反応の推奨平衡値」(1968) p. 158 日刊工業新聞社
- 12) H. KATAYAMA and H. KAJIOKA: The 4-the Japan-USSR Joint Symposium on phy. chem. of Met. Process. (1973) p. 156
- 13) H. BESTER and K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972) 3, p. 207
- 14) 佐野幸吉, 森一美, 松島美継, 鈴木鼎: 鉄と鋼, 58 (1972) p. 254
- 15) H. D. KUNZE: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 2, p. 71
- 16) S. I. FILIPPOV and V. S. RINKEVICH: Steel in the USSR, (1971) 5, p. 390
- 17) A. E. KOGAN and A. M. LEVIN: Steel in the USSR. (1973) 4. p. 300
- 18) 瀬川清, 中村泰, 桑原一年: 鉄と鋼, 54 (1968), S 436
- 19) 特開昭 49-3860, Deutsche Pat. 2461859, U. S. Pat. 536983
- 20) 竹村右, 小野山征生, 辻正宣: 鉄と鋼, 62 (1976) 4, p. 221