

# 討 1 V O D プロセスによる超極低炭素，窒素ステンレス鋼の製造

川崎製鉄 西宮工場 岩岡昭二 大谷尚史・垣内博之  
技術研究所 江島彬夫 小口征男 矢野修也

## 1. 緒 言

超極低炭素，窒素のステンレス鋼（以下 U L C，N 鋼と略す）の優れた性質が見出されて以来，研究室規模での確性が進められている。とくに，フェライト系ステンレス鋼では，たとえば図 1 に示すように<sup>1)</sup>， $[C] \leq 30$  ppm では耐錆性が飛躍的に向上する。靱性の向上も顕著である<sup>2)</sup>。オーステナイト系ステンレス鋼や，その他の合金鋼についても U L C，N 鋼での品質改善の期待は大きい。しかし，高 Cr 鋼は脱炭，脱窒ともに困難であって，このような U L C，N 鋼は電子ビーム溶解法や<sup>3)</sup>，高純度の材料を配合した真空誘導溶解法<sup>4)</sup>のような特殊な設備と方法で作られてきた。当社，西宮工場では改善した V O D 法（S S - V O D と呼ぶ）により U L C，N 鋼を安価に量産する技術を開発したので，ここに紹介する。

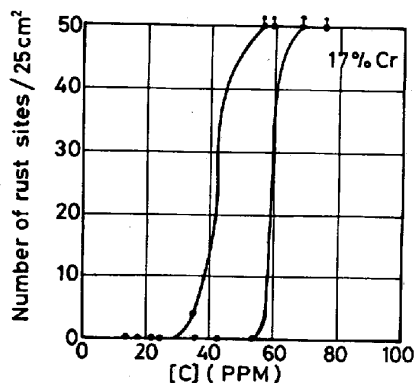


図 1 17%Cr 鋼の耐錆性におよぼす C 含有量の影響<sup>1)</sup>

## 2. 精錬設備と方法

### 2.1 設備

表 1 に 50 t V O D 設備の概要を示す。

### 2.2 操業方法

電気炉にて溶解，一次脱炭，脱硫を行なった後，V O D 設備で，真空下での  $O_2$  吹精脱炭（I 期），引きつづき，真空脱炭（II 期）を行なう。本法では 2 個以上のポーラスプラグを用いて強攪拌した。Ar 流量（G）は 2 ~ 2.5 Nl/min.t steel，である。Ar 純度は 5-nine である。

### 2.3 対象鋼種

A : 16%Cr-0~1%Mo 系，B : 18%Cr-1~2%Mo 系の 2 鋼種。

### 2.4 調査方法

メタル分析試料採取；清浄なポンプサンプラーにて，真空処理中に連続採取した。

分析方法； $[C]$ ，電気伝導度法。ただし， $N_2, C_2, O_2$  標準溶液にて極微量  $[C]$  領域の検量線を作成した<sup>5)</sup>。試料調整時の汚染は極力避けるよう配慮した。

$[N]$ ，ヘリウムガス溶解-熱伝導度法。

## 3. 結 果

### 3.1 極低炭素領域での脱炭

脱炭挙動を図 2 に示す。従来法では到達  $[C]$  値（ $[C]_{II,r}$ ：以下添字は I，II で各期を，○，△ でその初めと終りを表わす）が 100 ppm 程度にとどまっていた。本法では，0.8~2% の高炭素から脱炭しても，容易に 3~9 ppm の U L C 鋼が得られる。

表 1 V O D 設備概要

型 式	El-o-Vac 取鋼脱ガス式
能力	処理溶鋼量 50 t
	排気能力 160 kg/h (0.5 Torr, 空気換算)
	到達真空度 0.5 Torr (負荷状態)
寸 法	真空容器 内径 5000 mm 高さ 7953 mm
	取 鋼 内径 2868 mm 高さ 2600 mm
取 鋼 耐 火 物	マグ・クロ レンガ

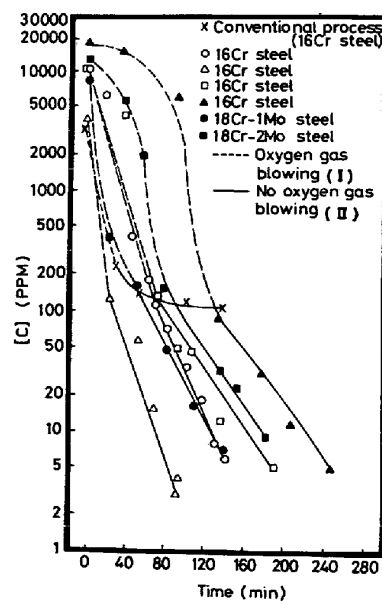


図 2 脱炭曲線

C < 100ppm の極低炭素領域 ( II 期 ) の脱炭曲線を, (1) 式によって整理した。

$$d[C]/dt = -K([C] - [C]_i) \quad (1)$$

ここで,

[C]: C 分析値 (ppm), t: 時間 (sec),

K: 脱炭速度定数 (sec<sup>-1</sup>), [C]<sub>i</sub>: 見かけの平衡到達値 (ppm)

実験値に(1)式を最も良く適合させ, K と [C]<sub>i</sub> を求めた。

図 2 で明らかなように, [C] が約 3 ppm に至るまで, ln[C] と t の間に直線関係が保たれ, 1 次反応速度式で表わされることがわかった。また, [C]<sub>i</sub> ≤ 10 ppm となる, 注目すべき結果が得られた。

図 3 には, [C]<sub>i</sub> におよぼす G<sub>I</sub> の影響を示す。G<sub>I</sub> が小さいとき, また, とくに 18Cr 鋼においては, [Cr] の損失が大きいこととあわせて, [C]<sub>i</sub> が高い。G<sub>I</sub> ≥ 10 Nℓ/min.t にすると両鋼種とも Cr 損失が小さく, [C]<sub>i</sub> ≤ 10 ppm にすることができた。

図 4 に II 期の [C]-[O] 推移を示す。[O]<sub>II,0</sub> は 500~700 ppm で, 以後, 必ずしも (ΔO)/(ΔC) = 16/12 の直線関係に沿わないが, 末期にはいずれのヒートも約 250 ppm で, 一定値に達する。[C]・[O] の最低値は p<sub>CO</sub> = 0.15 Torr に相当する極めて低い値であった。

### 3. 2 脱窒

脱窒反応は, CO 発生の活発な I 期においてのみ進行する。II 期以降では, わずかながら窒素吸収が認められた (0~6 ppm)。

図 5 に, [C]<sub>I,0</sub> と [N]<sub>II,r</sub> の関係を示す。脱炭量を 1% 以上にすれば, [N]<sub>II,r</sub> が 15~25 ppm の ULN 鋼が得られる。[N]<sub>II,r</sub> は, [C]<sub>I,0</sub> にほとんど依存しない。また, 低真空操業では高値となる傾向が見られる。

### 4. 考 察

#### 4. 1 鋼中 [O] の挙動

CO 反応の主役となるので, [O] の挙動は重要な意味をもつ。図 4 によれば, [O]<sub>II,0</sub> は種々の値をとるが, 終了時には約 250 ppm と一定になる。また, (ΔO)/(ΔC) は 4/3 より大となることが多く, [O] は CO 反応のみで決まるものでないことがわかる。

図 6 に II 期終点近傍の [O] を示した。II 期で小流量の O<sub>2</sub> 吹精をすれば [O] が高い。O<sub>2</sub> 吹精をしない場合の点は, 温度が 1600~1690℃ の範囲に分布している。しかし, 1660℃ 以上の点は, a<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> = 1 と平衡する [O] 値と比べると著しく低かった。図 6 には, MgO・Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の a<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> (= 0.15)<sup>7)</sup> に対応する [O] の値も示した。温度依存性を考えると [O] 値は, むしろこれに近い。これらの現象から, 中村らの示唆するように, O<sub>2</sub> 吹精の影響を残している II 期初めには酸化生成物の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で決まる [O] を, また, II 期の終了点近くでは, 耐火物あるいはスラグ中の a<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> との平衡に近い [O] をとるものと考えられる。

表 2 に, II 期におけるスラグ組成の例を示す。(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が増加し, (SiO<sub>2</sub>) や (Feoxide) がわずかに減

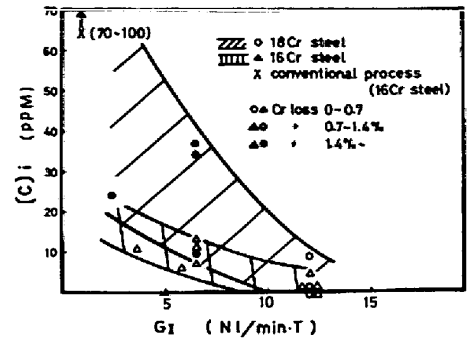


図 3 G<sub>I</sub> と [C]<sub>i</sub> の関係

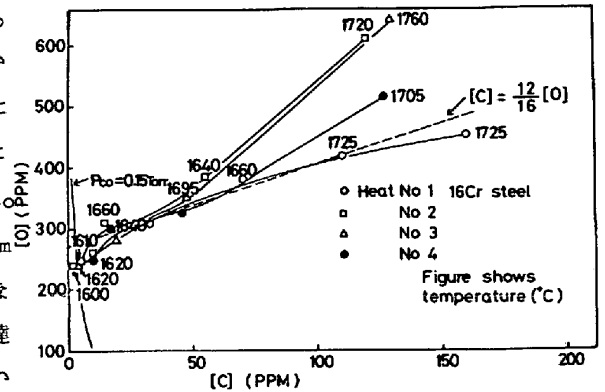


図 4 II 期での [C]-[O] 関係

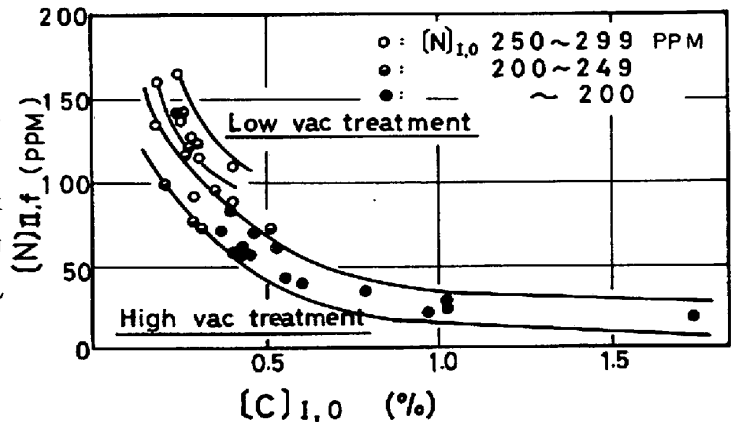


図 5 処理前 [C]<sub>I,0</sub> と到達 [N]<sub>II,r</sub> の関係

少する傾向がある。この現象は、平衡値の温度変化に由来するもので、CO反応に直接依存するものではないと考えられる。こうしたことから、[C]を高めるアクションをとっても、[C]を下げる効果にならず、Crの酸化によって、むしろ、脱炭が阻害されることは明らかである。

4.2 極低炭素領域の脱炭

4.2.1 脱炭速度

図7と8に、Kにおよぼす $(Cr_2O_3)_{II,0}$ と、 $G_{II}$ の影響を示す。 $(Cr_2O_3)_{II,0} \geq 20\%$ の範囲でKは著しく減少する。また、この流量範囲で、Kは $G_{II}$ にほとんど依存しないという注目すべき現象がある。

II期の脱炭反応が1次反応速度式に従うこと、および、森らの理論<sup>8,9)</sup>を適用すれば、脱炭の律速過程は溶鋼側のC拡散と考えられる。また、反応の起こる場所としては、(i) Ar気泡表面、(ii) 溶鋼の自由表面、(iii) 耐火物壁あるいはスラグとの接触面などが挙げられる。Kが $G_{II}$ に依存しないことと、 $(Cr_2O_3)$ の影響が極めて大きいことを考慮すると、(i)は否定的である。

$(Cr_2O_3)_{II,f}$ が27~28%を超えたとき、処理後のスラグは直径30~50mmの球状の塊となることが多い。このようなスラグは溶鋼に巻きこまれる可能性が小さいので、真空処理中に、溶鋼表面を覆っていることが考えられる。溶鋼表面露出に対する $G_{II}$ の影響も小さいであろう。

また、II期の末期では[C]・[O]と平衡する $P_{CO}$ が数Torr以下になる。CO気泡の均質核生成は期待できない。しかし、 $(Cr_2O_3)$ の少ない、 $(SiO_2)$ に富む流動性の良いスラグは、鋼中に細粒となって分散するので、溶鋼表面近傍では反応サイトとなる可能性を否定できない。SiO(g)の生成もこれを助長しよう。この場合でも、Kに対する $(Cr_2O_3)$ と $G_{II}$ の影響が説明可能である。このように反応場所は、(ii)または(iii)であると推定している。

4.2.2 到達[C]値および[C]<sub>i</sub>値

従来の研究では[C]<sub>i</sub>=0となるものは見当たらない。前節のようにSS-VODは末期まで十分大きな脱炭速度を維持することができ、極限まで脱炭が進むことが確かめられた。従来[C]<sub>i</sub>を0に近づけられなかったのは、Kがしだいに減少し、これを限られた時間でとらえるために生じた見かけの現象であると考えられる。

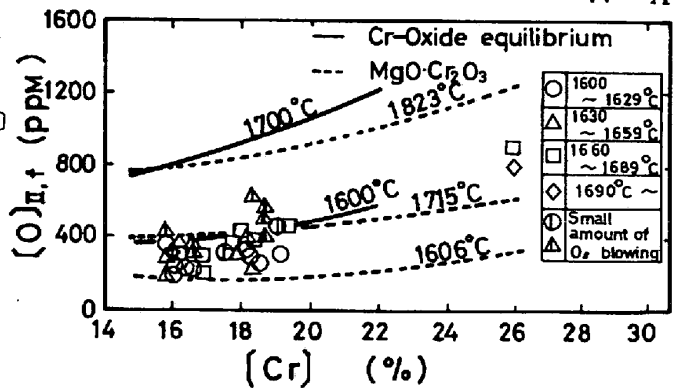


図6 II期末の[C]値

表2 スラグ組成(%)

ヒート	時期	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	T.Fe	K×10 <sup>4</sup>
例1	II期初め	16.5	31.5	2.1	7.7
	II期終了	24.2	27.5	1.5	
例2	II期初め	26.5	31.0	2.6	3.5
	II期終了	30.2	27.5	0.9	

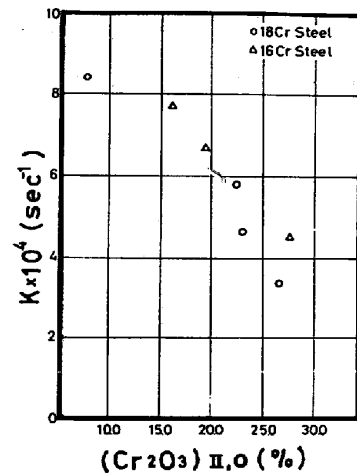


図7 Kにおよぼす(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の影響

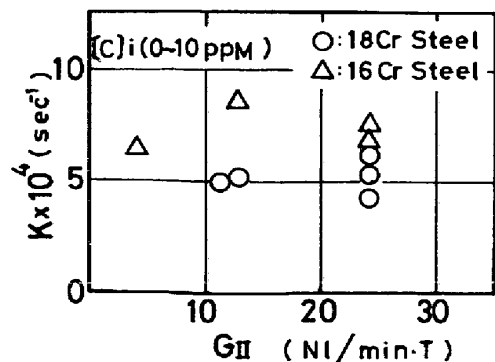


図8 KとAr流量の関係

77-A 4

$[C]_i$  は  $G_I$  で決まっていた。(i)  $G_I$  を大にして  $C_r$  損失、つまり、 $(Cr_2O_3)$  を低くおさえてII期の  $K$  を大に保つことと、(ii) 強攪拌によって  $[C]_{II,0}$  を低くできることによると考えられる。たとえば、図9に示すように  $[C]_{II,0}$  が低いときは  $[C]_i$  も低い。 $[C]_i$  が低いことが  $[C]_{II,r}$  の極低値につながる。

4.3 脱窒反応

4.3.1 到達  $[N]$  値

図5の  $[N]_{II,r} = 20 \text{ ppm}$  に平衡する  $P_{N_2}$  は  $0.065 \text{ Torr}$  であり、操業圧力や、見かけの  $P_{CO}$  よりも、さらに低い。多量に発生する  $CO$  により、 $P_{N_2}$  が著しく低くなることを示す。また脱炭量が大きくても、到達値を  $15 \text{ ppm}$  以下にすることは難しい。

$[C]$  の場合と異なり、空気のリークによる  $N_2$  の供給があるためと考える。

4.3.2 脱窒速度

I期での脱炭速度から求めた  $CO$  発生速度は、 $G_I$  の10倍以上になる。また、このとき、気泡は浴の深部から発生するので  $[N]$  は  $N_2$  となって気泡内に移る。したがって、 $Ar$  のみによるII期での脱窒は  $[N]$  がとくに高くない限り期待できない。脱窒の律速過程としては、(i)  $CO$  気泡中の  $N_2$  飽和、(ii) 気液界面における反応、(iii) 浴鋼側の物質移動などが挙げられる。 $[C] > 100 \text{ ppm}$  となる、低  $[C]$  領域では (ii) の影響も無視できないが<sup>10)</sup>、到達値に対する処理前  $[N]_{I,0}$  の影響が小さいことなどから、2次反応の型をとり、初期の脱窒速度の大である(i)の過程が主要な役割を占めるものと推定した。

5. 結 言

50 t V O D 設備による、超極低炭素、窒素 (ULC, N) の 16~18%Cr ステンレス鋼の製造技術を開発した。(i) 複数個のポーラスプラグを用い、 $Ar$  流量 ( $G$ ) を  $10 \text{ L/min} \cdot \text{t}$  以上とする強攪拌条件により、到達  $[C]$  値 3~9 ppm とすることができた。(ii) 脱炭量を 1% 以上とることができ、30 ppm 以下の  $[N]$  が得られた。(iii) 極低炭素領域での脱炭速度は見かけ上1次反応速度に従う。速度定数  $K$  は、 $G$  に依存せず、また、スラグ中の  $(Cr_2O_3)$  の増加とともに著しく小さくなる現象がある。(iv) 脱炭および脱窒素の機構について考察した。

参考文献

- 1) 木下ら：私信
- 2) 浅川ら：鉄と鋼 62('76)s.747
- 3) Roy, J.Knoth: AIRCO Vac. Met. Co. 社報 Nov. 18, ('69)
- 4) 阿部ら：神戸製鋼技報 26('76)No.2 April p.13
- 5) 神森ら：Japan Analyst 15('66)p.1374
- 6) 中村ら：Proc. ICSTIS, ('71)p.456
- 7) 中村ら：Transactions ISIJ 13 ('73)p.343
- 8) 鈴木ら：鉄と鋼 62('76)p.354
- 9) 森ら：同上 62('76)s.566
- 10) 長ら：同上 62('76)p.334

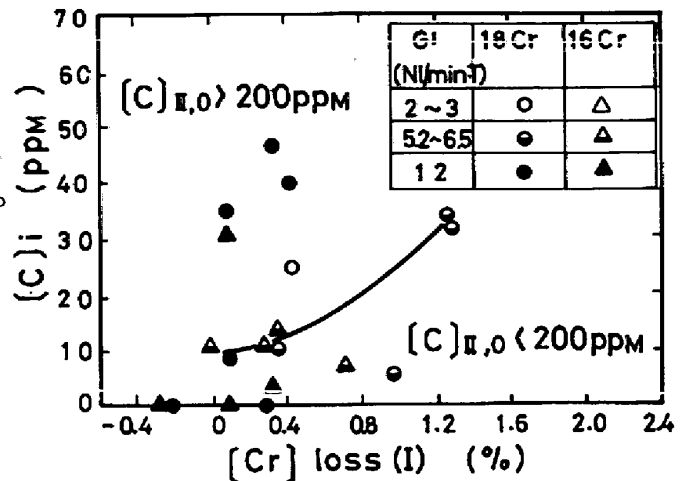


図9  $[C]_i$  におよぼす要因の影響