

LD-AOD 法によるステンレス鋼製造法

山田桂三*・東 洋幸*・檜山 猛*・杉村公正*

Stainless Steelmaking by the LD-AOD Process

Keizo YAMADA, Hiroyuki AZUMA, Takeshi HIYAMA, and Kōsei SUGIMURA

Synopsis :

Utilization of molten ferroalloys in making stainless steels was succeeded in the Hachinohe Works of Pacific Metals Co., LTD. (PAMCO), and LD-AOD process which is one of the P.H.A. process (PAMCO-HOT-ALLOY process) was developed.

The trial heats proved that the LD-AOD process was able to apply to production runs with no difficulties. The characteristic features of the process are as follows ;

- 1) An enormous increase in chromium and tapping yield can be obtained. Operation time is also shortened considerably.
- 2) The establishment of process to remove the sulfur from the melt of high sulfur content in the AOD have resulted in the elimination of crude ferronickel's desulfurization step in the alloy section.
- 3) Total energy consumption can be saved to a great extent.
- 4) High-purity, high-quality stainless steel can be produced constantly.

1. 緒 言

近年、ステンレス鋼製造技術の進歩はめざましいものがあり、AOD, VOD また RH など各種の精錬法が採用され、有用元素の歩留り、製品品質、さらに生産性の向上などに寄与している。

当工場では、ニッケル、クロム 鉱石から高炭素フェロニッケル (HCFe-Ni) および高炭素フェロクロム (HCFe-Cr) を製造しており、これらを直接にステンレス鋼原料とする「鉱石からの一貫体制によるステンレス鋼製造法」いわゆる P. H. A 法 (PAMCO-HOT-ALLOY process) により各種 オーステナイト系ステンレス鋼を製造している¹⁾。

ここでは従来の「電気炉 (EF)-AOD 法」に対し、新たに多量の溶湯を使用する「LD-AOD 法」によるステンレス鋼の製造法を確立したので報告する²⁾。この方法は、Cr, Ni などの有用元素の歩留りが向上するとともに、通常の Fe-Ni 製造時に必要な脱硫工程を省略して、AOD 炉内で [S]=0.200~0.400% を 0.010% 以下にする脱硫法を確立し、ステンレス鋼製造時の工程の簡略化に成功した。その他、Fe-Ni, Fe-Cr 溶湯の顕熱を有効利用することによりトータルエネルギーが低減し、

製品品質も [Sn], [Pb], [As], [Cu], [Mo] などの不純物含有量が少なくなり、高純度のステンレス鋼が生産されるという特長をもつものである。以下、これらの内容について報告する。

2. 製造工程および特色

Fig. 1 に当工場で採用しているロータリーキルンと電気炉の組み合わせによる Fe-Ni および Fe-Cr の製造工程を示す。ここでの特色は Table 1 に示すように、Fe-Ni の Ni 品位が 13~15%, Fe-Cr の Cr 品位が 44~46% と通常より低くして、鉄分を有効利用できる成分にしていることである。次にこの溶湯を使ったステンレス鋼製造法を Fig. 2 に示す。LD 転炉では脱珪操作のみ行うが、同時に耐火物保護のため生石灰によるスラグ塩基度調整や各種冷却材添加も行われる。LD 転炉での操業を Table 2 に示す。LD 転炉より出鋼された溶鋼は、引き続き AOD 炉で精錬され、成分調整や温度調整が行われる。AOD 炉での操業を Table 3 に示す。また Fig. 3 に EF および LD 転炉での脱珪操作中の [C] および [Si] の挙動を示す。これより LD 転炉では、脱珪酸素効率が高いため短時間で脱珪処理が完了することがわかる。また Fig. 4 に脱珪操作中の溶鋼温度と Cr 歩

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 12 月 8 日受付 (Received Dec. 3, 1980)

* 大平洋金属(株)八戸工場 (Hachinohe Works, Pacific Metals Co., Ltd., Aza-Toyamashinden Kawaragi Hachinohe 031)

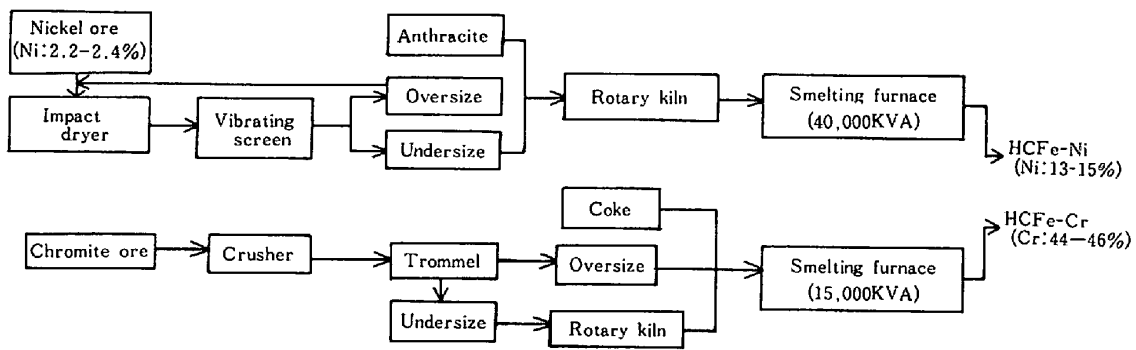


Fig. 1. "PAMCO-ELKEM" system for the production of HCFE-Ni and HC Fe-Cr.

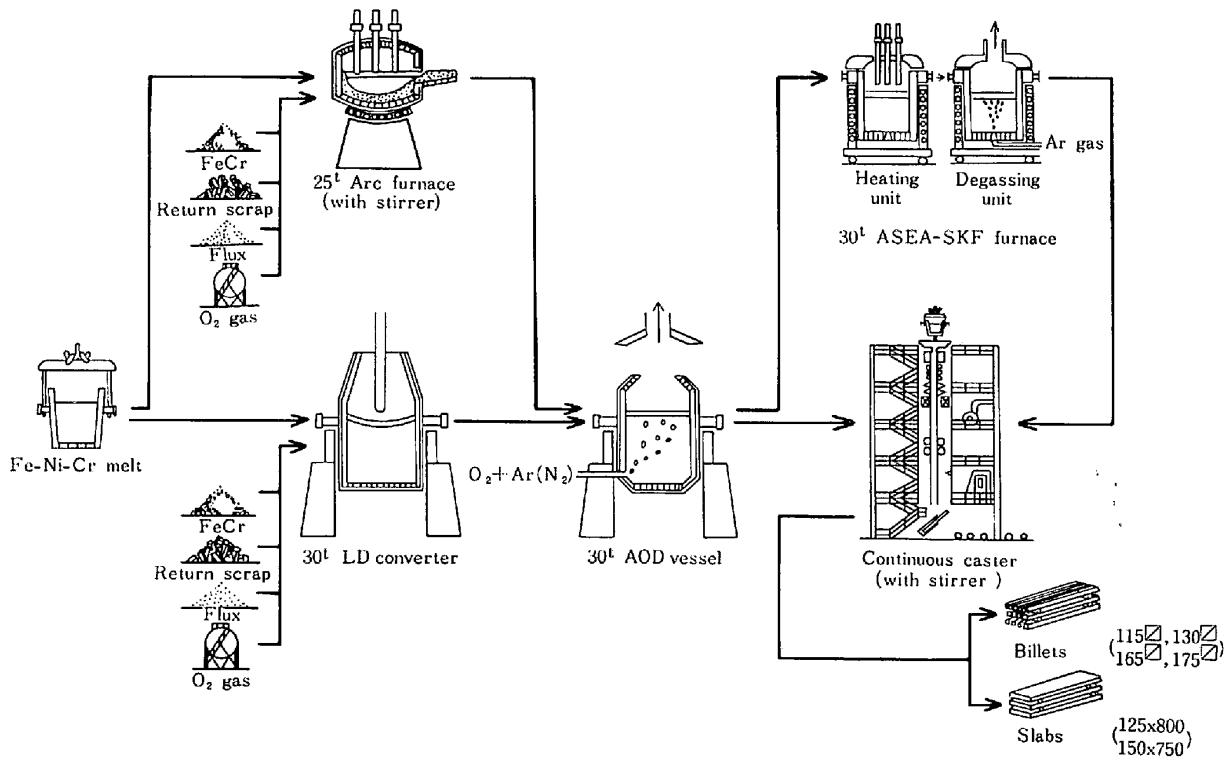


Fig. 2. P. H. A. (PAMCO-HOT-ALLOY) process for stainless steelmaking.

Table 1. Chemical composition of the feed.

Melt	C	Si	P	S	Cr	Ni
HC Fe-Ni	2.0~2.5	~2~	0.02~0.03	0.3~0.6	1~3	13~15
HC Fe-Cr	6~7	1~3	~0.025~	~0.2~	44~46	~0.5~
HC Ni-Cr	3.5~4.5	1.5~2.5	0.02~0.03	0.2~0.4	18~20	8~10

留りの変化を示す. 同様に LD 転炉の脱珪酸素効率が高い
ため, 昇温速度が大きく脱珪終了時の Cr 歩留りも高い.
Table 4 に EF および LD 転炉の操業実績を比較して示す.
同表より「LD-AOD 法」が総合出鋼歩留り, 総合 Cr 歩留りとも
高く, 操業時間はかなり短縮されることがわかる.

Table 2. Typical silicon removal profile of a heat (SUS 304) in 30 t LD.

Charge and addition (Kg/ch)	HC FeCr melt 9,800		HC FeNi melt 14,500		HCFE-Ni CaO Tap weight 27,500	
	Charge	Si removal	Slag off	Si removal	Tap	
Step	5	11	8	10	5	
Time (min)		11	8	10	5	
O ₂ (kg/cf)		9.0		9.0		
O ₂ (Nm ³ /min)		31.0		31.0		
Total O ₂ (Nm ³)		300		580		
L/Lo		0.4		0.4		
Temp. (°C)		1500		1560		
Chemical Composition (%)	Melt	[C]	3.95	3.68		3.28
		[Si]	1.73	0.76		0.24
		[P]	0.020	0.020		0.019
		[S]	0.480	0.496		0.429
		[Cr]	18.20	18.26		17.71
	Slag	CaO		8.84		9.29
		SiO ₂	40.1		37.1	
		T. Cr	36.0		31.3	
		T. Fe	9.2		9.0	
		CaO/SiO ₂	4.4		4.0	

Table 3. Typical refining profile of a heat (SUS 304) in 30 t AOD.

Charge and addition (kg/charge)	Dolomite Melt 27,500			CaO		Fe-Si		CaO CaF ₂		Tapweight 32,500
	Charge	I	II	III	Cr redu.	slag off	Desul.	Tap		
Time (min)		54	10	18	4	10	4			
O ₂ :Ar (N ₂)		3:1	2:1	1:3	Ar		Ar			
O ₂ (Nm ³ /hr)		1260	1040	300			650			
Ar (Nm ³ /hr)		420	520	900	650			650		
N ₂ (Nm ³ /hr)										
Temp. (°C)	1435	1700	1715	1715	1745		1690	1605		
Chemical Composition (%)	Melt	[C]	3.28		0.164	0.062		0.031	0.031	0.038
		[Si]	0.24					0.66	0.52	0.60
		[Mn]	0.14					0.54	0.53	1.01
		[P]	0.019					0.028	0.030	0.030
		[S]	0.429					0.164	0.007	0.006
		[Cr]	17.71					18.85	18.72	18.32
	[Ni]	9.29					9.30	9.33	9.22	
	Slag	CaO					48.5	67.2		
		SiO ₂					35.0	14.0		
		T. Cr					0.9	0.3		
T. Fe						1.5	0.8			
CaO/SiO ₂					1.39	4.80				

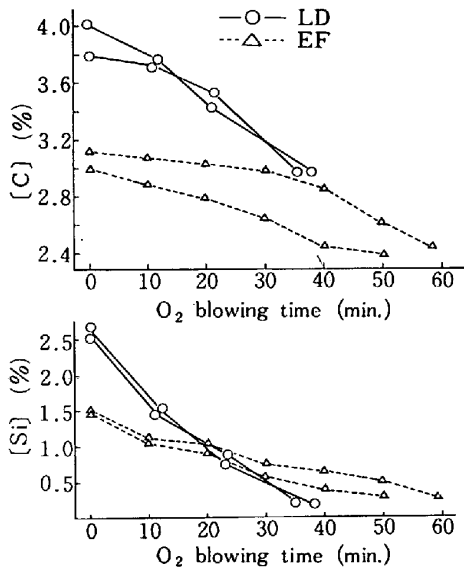


Fig. 3. [C] and [Si] as a function of time at the silicon removal in 30 t LD or 25 t EF.

3. 脱 硫⁴⁾

AOD 炉内では高速噴射される Ar ガスにより溶鋼とスラグが強力に攪拌され、他の冶金炉よりも脱硫が進行することが通説になつているが、著者らはこの AOD 炉の高脱硫能を利用して、通常の Fe-Ni 製造時には不可欠な脱硫工程を AOD 炉内で一括して行うことにより、脱硫工程を簡略化することを目標に各種の試験をし、成功した。Fig. 5 に著者らの得た高 S 溶鋼の脱硫実績を示す。これより AOD 炉装入時の [S] 含有量が 0.2~0.4% と高くても、1 次脱硫 (Cr 還元期) と高塩基度スラグによる 2 次脱硫 (脱硫期) で製品 [S] 含有量は容易に 0.010% 以下にできることがわかる。Fig. 6 に Cr 還元期と脱硫期のスラグ組成を (S)、塩基性酸化物 (CaO、

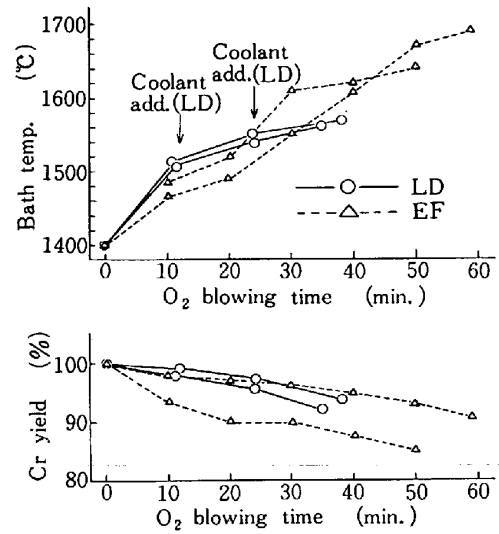


Fig. 4. Bath temperature and Cr yield as a function of time at the silicon removal in 30 t LD or 25 t EF.

Table 4. Comparison of EF-AOD and LD-AOD process.

Process	25t EF-AOD	30t LD-AOD	
Heats	30 Heats	30 Heats	
Tapping yield (EF or LD)	91.4%	94.7%	+3.3 %
Tapping yield (AOD)	97.6	97.4	△0.2
Total	90.1	92.9	+2.8
Cr yield (EF or LD)	89.6%	95.2%	+5.6 %
Cr yield (AOD)	99.0	99.0	
Total	89.7	95.2	+5.5
Operation time (EF or LD)	2'-30'	1'-00'	△1'-30'
Operation time (AOD)	2'-00'	2'-00'	
Total	4'-30'	3'-00'	△1'-30'
Oxygen efficiency (%)	[C] 30.5%	24.9%	△5.6 %
	[Si] 44.8	58.2	+13.4
	[Cr] 24.7	16.9	△7.8

MgO, MnO), 酸性酸化物 (SiO₂, Al₂O₃) およびその他の成分 (FeO, Cr₂O₃ など) の擬 4 元系で示す。スラグ中の (S) 含有量は Cr 還元期の 1% から脱硫期で 2.5% 程度に増加したにすぎないが、S 分配比 (%S)/a_S では 100 倍にもなつていることがわかる。なお溶鋼中の [O] 含有量は Cr 還元後で 160 ppm ぐらいであるが、脱硫後では 40 ppm 程度まで減少している。

ここで、著者らの得たデータをもとに AOD 炉内における高 S ステンレス溶鋼の脱硫反応について検討してみる。

スラグ中の脱硫に関与する成分としては、CaO, MgO, MnO などが考えられるが、各成分の割合を考慮すると主として CaO による寄与が大きいと思われるため、Cr 還元期以後における脱硫反応を次のように表すことにす

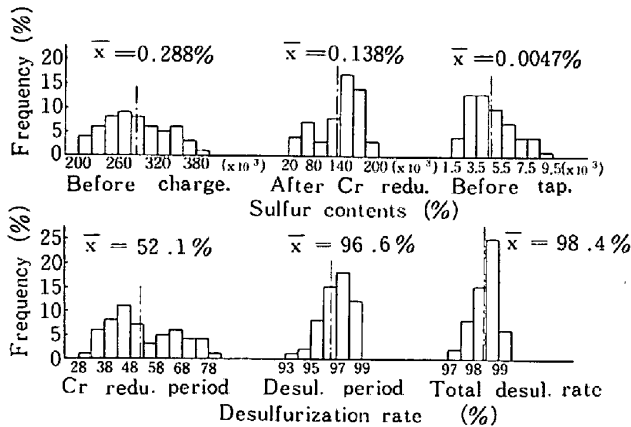


Fig. 5. Sulfur contents and desulfurization rate of each period in 30 t AOD.

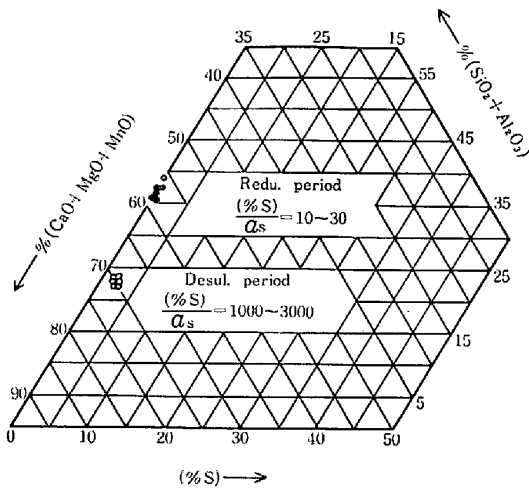
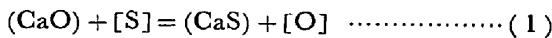


Fig. 6. Effect of slag composition on distribution ratio of sulfur in 30 t AOD.

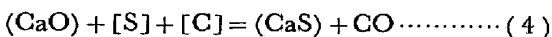
る。
 なお熱力学的数値の計算には、ELLIOTTら⁵⁾、KUBASHEWSKIら⁶⁾、およびSCHENCKら⁷⁾の値を引用した。



$$\Delta G^0 = 25\,300 - 6.86 T \dots\dots\dots (2)$$

$$K_1 = a_{CaS} \cdot a_O / a_{CaO} \cdot a_S \dots\dots\dots (3)$$

従来より溶銑の脱硫は高温ほど有利とされ、またステンレス鋼の脱硫でも同様の傾向があると報告されている⁸⁾⁹⁾。溶鋼中に[C]が存在する場合、脱硫反応は(4)式で表される。



$$\Delta G^0 = 20\,000 - 16.3 T \dots\dots\dots (5)$$

$$K_2 = a_{CaS} \cdot P_{CO} / a_{CaO} \cdot a_S \cdot a_C \dots\dots\dots (6)$$

脱硫反応を(1)式に限った場合や溶銑などのように[C]で飽和されている場合は、(2)式および(5)式から脱硫は温度が高いほど進行することがわかる。一方、溶鋼中の[O]、[Si]およびスラグ中の(SiO₂)の平衡関

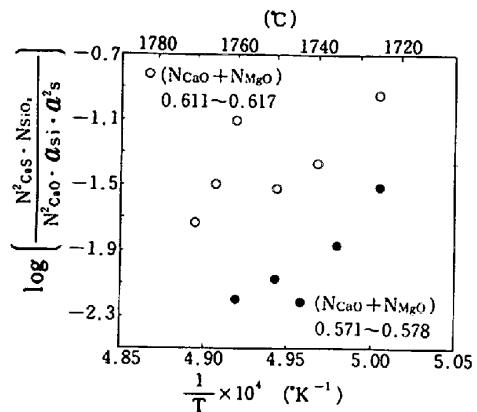
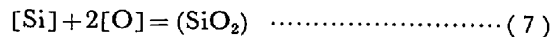


Fig. 7. Relation between desulfurization equilibrium of different reduction slag and bath temperature.

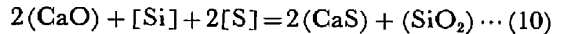
係は(7)式で表される。



$$\Delta G^0 = -142\,000 + 54.97 T \dots\dots\dots (8)$$

$$K_3 = a_{SiO_2} / a_{Si} \cdot a_O^2 \dots\dots\dots (9)$$

(1)式と(7)式をまとめると(10)式になる。



$$\Delta G^0 = -91\,400 + 41.3 T \dots\dots\dots (11)$$

$$K_4 = a_{CaS}^2 \cdot a_{SiO_2} / a_{CaO}^2 \cdot a_{Si} \cdot a_S^2 \dots\dots\dots (12)$$

(12)式の平衡定数を計算すると(13)式になる。

$$\ln K_4 = -20.8 + 46\,000/T \dots\dots\dots (13)$$

このように、脱硫に[Si]が関与する場合は(5)式および(11)式の対比から、反応の温度依存については溶銑の場合とは異なることがわかる。ここでCr還元期における脱硫反応について、(12)式のスラグ成分の活量をモル分率に置き換えて、絶対温度の逆数に対し塩基性成分別にプロットするとFig.7のようになる。同図より、脱硫平衡値は絶対温度の逆数に比例し、塩基性成分の高い方が大きい値になっている。しかし、実際の脱硫作業においては脱硫スラグの滓化や脱硫反応速度に対する温度の影響も考慮しなければならないため、最適脱硫温度については今後さらに検討する必要がある。

次に、(12)式は次式のように変形できる。

$$a_{CaS}^2 \cdot a_{SiO_2} / a_{CaO}^2 \cdot a_S^2 = K_4 \cdot a_{Si} \dots\dots\dots (14)$$

温度を一定とすると、平衡定数K₄の値が一定となるので(14)式の左辺はa_{Si}に比例することになる。そこで、温度がほぼ一定に近いトップ前のスラグ成分の活量をモル分率に置き換えて、[Si]の活量に対して(14)の左辺をプロットするとFig.8のようになる。同図より、両者の間にはばらつきが大きいが比例関係が認められる。これは(9)式から明らかなように、溶鋼中の[Si]の活量が大きくなると[O]含有量が減少し脱硫が促進されるためと考えられる。

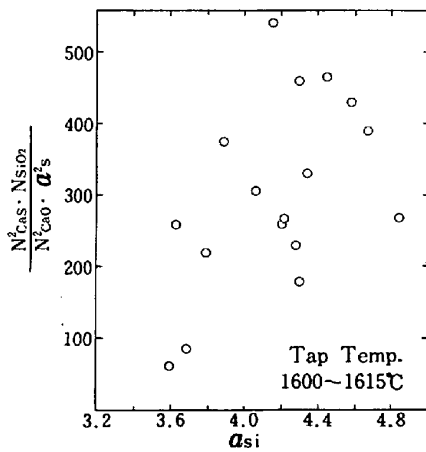


Fig. 8. Relation between desulfurization equilibrium and activity of [Si] at tapping.

さらに (3) 式において、 a_{CaS} を (%S) に置き換えて両辺の対数をとり整理すると (14) 式ようになる。

$$\log (\%S) / a_S - \log K_1 / a_O \propto \log a_{CaO} \dots (15)$$

ここで、 a_{CaS} は (%S) に単純に比例するものとする。(CaO) の活量は (SiO₂) の濃度に大きく影響されるので、スラグ中の塩基性成分と酸性成分の差である過剰塩基を右辺の代わりに用いることにする。なお過剰塩基は ELLIOTT ら⁵⁾ に従い、次式で表すことにする。

$$\text{Excess Base} = n_{CaO} + 2/3n_{MgO} - n_{SiO_2} - n_{Al_2O_3} \dots (16)$$

Fig. 9 に Cr 還元期と脱硫期における上の関係をプロットして示す。これより各点はほぼ直線上に乗ることがわかり、最小自乘法により過剰塩基に対する (15) 式の左辺の回帰直線を求めると、溶鋼とスラグ間の脱硫平衡は (17) 式で整理できる。

$$\log (\%S) / a_S - \log K_1 / a_O = 3.26 \times (\text{Excess Base}) - 1.35 \dots (17)$$

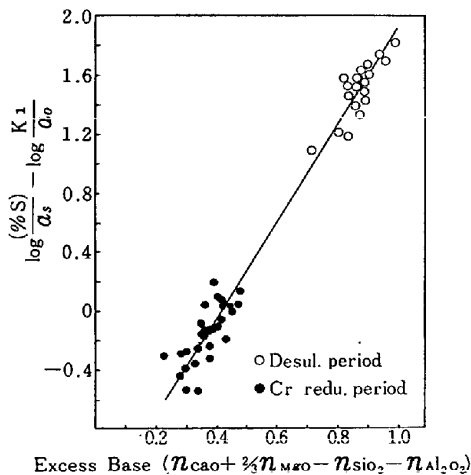


Fig. 9. Relation between the modified distribution ratio of sulfur and Excess Base.

4. 製造エネルギーの比較

ステンレス鋼を製造する場合、エネルギー消費型の合金鉄、例えば Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Si などを多量に使用するため、直接、間接に使用するエネルギー量は大きい。そこで、ここでは各種のステンレス鋼製造法別のトータルエネルギーを比較するため、このエネルギーを次の3種類に分類して検討した。まず第1は、主原料としての合金鉄を製造するのに要したエネルギーで、第2は副原料、すなわち Fe-Si や CaO などの製造に要したエネルギーである。第3は特別材料として、電極、精錬用ガス、耐火物などの製造に要したエネルギー、および直接使用される溶解電力、重油などのエネルギーである。このうち最もエネルギーを必要とするのは主原料であり、著者らの検討した主原料の保有する顕熱を有効利用することは、省エネルギーの見地からも理想的なことと言える。

ここで、次の4通りの製造法における SUS 304 連続片の単位当たりの製造エネルギーを (18) 式から求め、Fig. 10 に比較して示す。

- A法：EF 溶解法 (全量冷材使用)
- B法：EF-AOD 法 (EF 内：全量冷材使用)
- C法：EF-AOD 法 (EF 内：46.6% 溶湯使用)
- D法：LD-AOD 法 (LD 内：全量溶湯使用)

$$E_T = \sum_i (E_i \cdot W_i) + \sum_j (E_j \cdot W_j) + \sum_n (E_n \cdot W_n) \dots (18)$$

- E_T ：連続片状態での SUS 304 ステンレス鋼 1 t のトータル製造エネルギー (kcal/t)
- E_i ：Fe-Ni, Fe-Cr などの合金鉄で、鉱石から要したおのおのの単位当たりの製造エネルギー (kcal/kg)
- E_j ：Fe-Si や生石灰などの副原料で、鉱石から要したおのおのの単位当たりの製造エネルギー (kcal/kg)
- E_n ：電力、電極、精錬用ガス、耐火物などの特別材料を製造するのに要した単位当たりの製造エネルギー (kcal/kg, kcal/Nm³, kcal/kWh)
- W_i ：各主原料単位 (kg/t)
- W_j ：各副原料原単位 (kg/t)
- W_n ：各特別材料原単位 (kg/t, Nm³/t, kWh/t)
- i, j, n：各使用材料銘柄

Fig. 10 に示すように、従来の電気炉法 (A法) によるステンレス鋼の単位当たりのトータル製造エネルギーを基準 (100) として各法を比較すると、B法：92.2, C法：87.9, D法：85.9 となる。なお同図には主原料、副原料、特別材料の占める割合もあわせて示す。

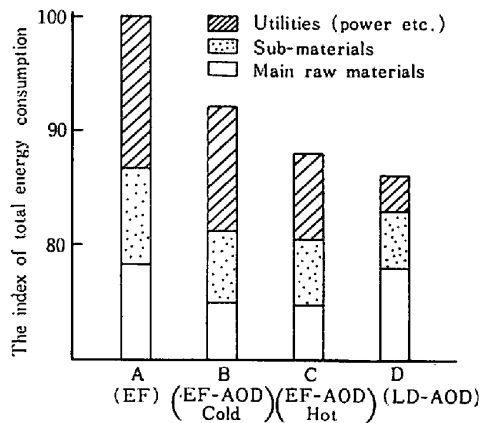


Fig. 10. Comparison of energy consumption in various stainless steelmaking processes.

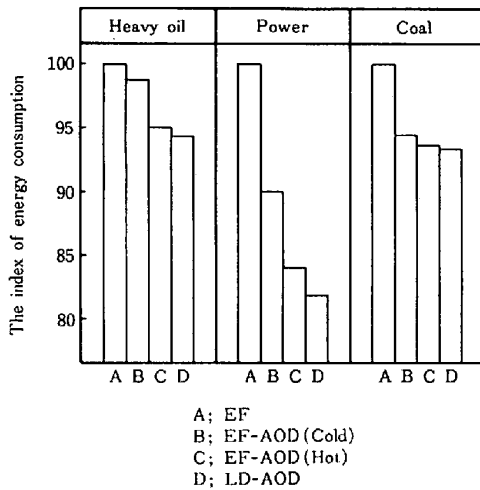


Fig. 11. Comparison of energy consumption of each form in various stainless steelmaking processes.

また Fig. 11 に、各法における重油、電力、石炭のトータル使用量を求め、A法を基準とし比較して示す。

このように、「LD-AOD 法」の製造エネルギーが他の方法に比較して 85.9 と極めて低いのは、使用する HC Fe-Ni および HC Fe-Cr を全量溶湯の状態で使用するほか、通常の成分の溶湯に少量の鉄還元エネルギーを加えることにより、低 Ni 品位 (Ni: 13~15%) および低 Cr 品位 (Cr: 44~46%) の溶湯にし、これによつて得られる鉄分を有効利用していること、さらに通常 Fe-Ni を製品化する場合に必要な脱硫工程を省略し、AOD 精錬時に一括して行っていること、などによるものである。もちろん製鋼工程での電力、電極は全く不要となり、これもエネルギー低減に寄与していることは言うまでもない。

5. 製品の特徴

5.1 不純物含有量の比較

Fig. 12 に「LD-AOD 法」で溶製した製品と、「EF-

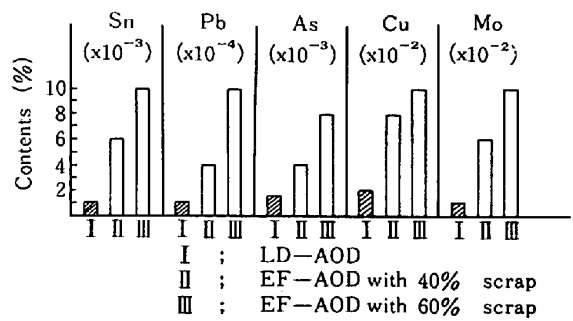


Fig. 12. Comparison of the impurities content of product by different steelmaking processes.

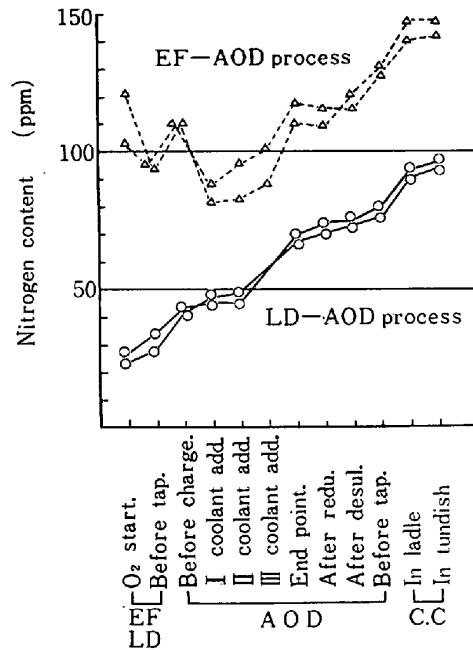


Fig. 13. Change in nitrogen content in EF-AOD and LD-AOD process.

AOD 法」のうち電気炉の装入材料における鋼屑配合率が 40% と 60% の場合の製品中の不純物としての [Sn], [Pb], [As], [Cu] および [Mo] の含有量を示す。同図より、鋼屑配合率が高くなるほど不純物の含有量が増えることが明らかである。これに対し、「LD-AOD 法」は Table 1 に示すように主原料が特別成分の合金鉄であるため、純度の高い鉄分が多量に供給され不純物含有量は他の方法に比べ 1/5~1/10 と極めて少なくなっている。

5.2 製品中の [N] 含有量の比較

Fig. 13 に、46.6% 溶湯使用率の「EF-AOD 法」と「LD-AOD 法」における溶鋼中の [N] の挙動を示す。同図より、「EF-AOD 法」では原料自体に含有している [N] のほか、溶解時にアークにより吸収される [N] などにより、電気炉溶落時で 100~120 ppm になるのに対し、LD 内では 20~30 ppm とかなり低く、製品では

「EF-AOD 法」が 140~150 ppm であるのに対し「LD-AOD 法」は 90~95 ppm と極めて低い値に抑えられることがわかる。

これより、一般に極細線用のステンレス鋼線材では製品[N]含有量をできるだけ低く抑え加工硬化を防ぎたいというユーザーの希望に対し、「LD-AOD 法」により製造した製品は十分こたえられることがわかった。

6. 結 言

当工場の開発した「LD-AOD 法」によるオーステナイト系ステンレス鋼製造法の特長を調査した結果、次のことがわかった。

- 1) Cr および出鋼歩留りが向上し、さらに精錬時間も大幅に短縮され生産性が向上する。
- 2) AOD 炉内では、高S溶鋼(0.2~0.4%)もCr還元期と脱硫期の2スラグ脱硫法により容易に製品[S]を0.010%以下にできる。
- 3) 工程の集約、溶湯の保有する顕熱の有効利用、電力、電極、カーバイドなどの節約により、ステンレス鋼製造に必要なトータルエネルギーが大幅に減少できる。
- 4) 製品の[Sn], [Pb], [As], [Cu], [Mo]などの不純物含有量が減少し、さらに[N]含有量も100 ppm

以下に規制でき、極細線用の素材が供給できるようになった。

文 献

- 1) 奈古屋嘉茂, 山田桂三, 村井浩介, 東 洋幸: 特公昭54-23016
- 2) 山田桂三, 東 洋幸, 檜山 猛, 杉村公正, 西前年: 鉄と鋼, 66 (1980), S 211
- 3) 山田桂三, 東 洋幸, 檜山 猛, 杉村公正, 西前年: 鉄と鋼, 66 (1980), S 212
- 4) 大平洋金属 八戸: 第 60 回特殊鋼部会資料
- 5) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: "Thermochemistry for Steelmaking", Vol. II. (1963)
- 6) O. KUBASHEWSKI, E. L. EVANS, and C. B. ALCOCK: "Metallurgical Thermochemistry", 4th Edition (1967)
- 7) H. SCHENCK and E. STEINMETZ: "Wirkungsparameter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen".
- 8) 大野剛正, 西田祚章: 鉄と鋼, 61 (1975), 4, S 113
- 9) 荒木茂昭, 三溝裕三, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 13