

製鋼工程での溶鋼の吸窒防止条件

阿部 泰久*・西村 光彦*²・片山 裕之*³・高橋 利徳*²

On the Protection of Molten Steel from Nitrogen Absorption in Steelmaking Process

Yasuhisa ABE, Mitsuhiro NISHIMURA, Hiroyuki KATAYAMA, and Toshinori TAKAHASHI

Synopsis :

For the purpose of producing low nitrogen steel by making use of low nitrogen content (7~12 ppm) of the molten steel at the end point of improved oxygen converter, conditions for protecting molten steel from nitrogen absorption between the end point of converter and casting are investigated.

(1) In the case of low carbon steel, the combination of tapping without adding deoxidizer and ladle metallurgy with consideration of the amount of slag and sealing suppresses the total nitrogen pick up 3~9 ppm.

(2) The relationship between the order of rate formula of nitrogen absorption and conditions ([N], [O] and P_{N_2}) is considered. For the steps of reblowing and tapping of low nitrogen molten steel, rate formula of second order would be more suitable. The influence of [%C] on the nitrogen absorption during reblowing and tapping is explained on the result.

(3) In the case of high carbon steel, method of using dry ice for preventing nitrogen absorption during tapping are developed. The optimum condition of using dry ice are studied. It has been possible to produce stably the high carbon steel wire materials of low nitrogen content (20 ± 2 ppm) by using this technique.

1. 結 言

純酸素転炉法の特色の一つは吹き止め時の [N] レベルが低いことである。使用する酸素ガスの純度向上¹⁾、吹錬条件の改善²⁾³⁾、溶銑予備処理との組み合わせ⁴⁾などにより吹き止め [N] はさらに低下することが知られており、すでに 7~12 ppm の値が得られることが報告されている⁵⁾⁶⁾など。

鋼材材質面からは、窒素含有量が低いと一般に軟質化し、また時効性軽減、青熱脆性などの効果があり⁷⁾など、低窒素化が望まれる鋼種が増加している。

吹き止め [N] が低いという転炉鋼の特色を鋼材品質向上に有効に結びつけるためには、転炉出鋼以降の吸窒防止が重要な課題である。溶鋼の吸窒現象についてはこれまで基礎的な研究が数多く行われており^{8)~13)} [O]、[S] の影響など興味ある現象が明らかにされているが、実際の製鋼工程での吸窒挙動との関係については十分に解明されているとは言えない。

本報では転炉吹き止め以降の溶鋼吸窒防止条件を明ら

かにするという観点から、各工程での吸窒挙動を検討するとともに、特に吸窒防止がむづかしい高炭素鋼の出鋼時に対してドライアイスを利用する吸窒防止方法を開発したので、それらについて報告する。

2. 転炉から鑄造までの各工程での [N] の挙動

Fig. 1 は各種純酸素転炉における吹き止め [C] と吹き止め [N] の関係をまとめている。通常の LD 転炉では吹き止め [N] は吹き止め [C] に依存し、中・高炭素および極低炭素域では吹き止め [N] が高くなる傾向がある。一方、底吹きあるいは上底吹き併用法では吹き止め [C] : 0.01~1% の広い範囲にわたって安定して低い吹き止め [N] が得られることが報告されている⁵⁾⁶⁾など。ただし LD 転炉でも各種の対策をとることにより、底吹きや上底吹き併用法と同一レベルの吹き止め [N] を得ることができる。例えば、図中のプロット (▲) は釜石製鉄所 90t 転炉のデータであるが、

- (i) 溶銑 [N] の低下
- (ii) 使用する酸素ガス純度の向上

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 11 月 9 日受付 (Received Nov. 9, 1981)

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

*² 新日本製鉄(株)釜石製鉄所 (Kamaishi Works, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)生産技術研究所 工博 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

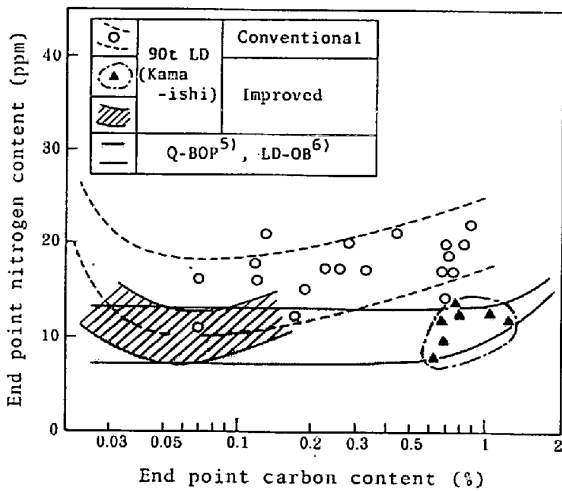


Fig. 1. Influence of end point carbon content on end point nitrogen content.

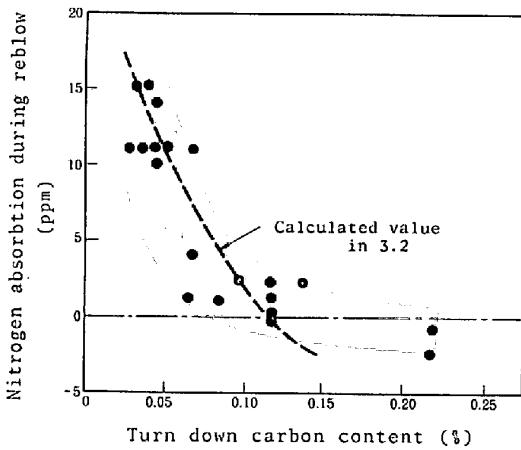
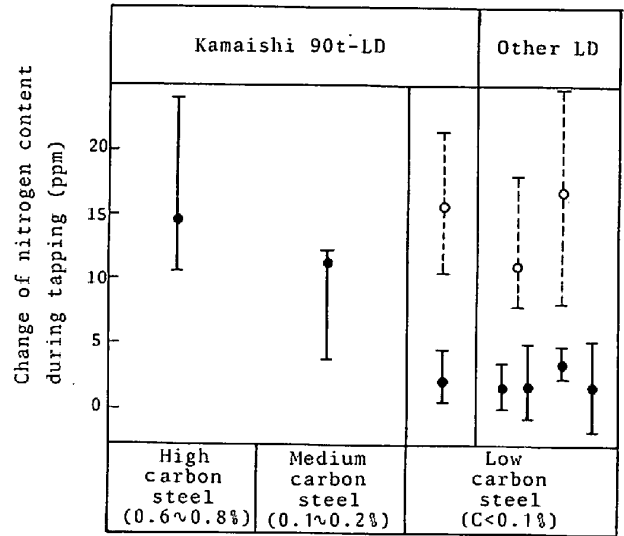


Fig. 2. Influence of turndown carbon content on change of nitrogen content during reblow in LD converter.

の組み合わせにより、高炭素域でも 10 ppm 前後の吹き止め [N] を得られるようになってきている。

転炉吹き止め以降の各工程での [N] の挙動を以下順に述べてゆく。まず、LD 転炉で再吹錬を行うと、Fig. 2 に示すように一次吹き止め [C] が 0.15% 以下では吸窒がおこり吸窒量は一次吹き止め [C] が低いほど増加する。次に転炉からの出鋼時の吸窒量に及ぼす [C] %、脱酸条件の影響を Fig. 3 に示す。未脱酸出鋼の場合、吸窒量は [C] % に大きく依存し、高炭素鋼 ([C]: 0.6~0.8%) では低炭素鋼 ([C] < 0.1%) の場合の 5~10 倍になる。なお、角南ら¹⁴⁾によれば [C] ≤ 0.3% では吸窒量は [C] % とともに増加するが、[C] > 0.3% では横ばいか、あるいは吸窒量はやや低下すると言われている。低炭素鋼でも出鋼時に Al や Si で脱酸すると(脱酸剤は出鋼中に取鍋内に添加される)、高炭素鋼と同程度の吸窒がおこっている。



Range	Average	Condition
I	●	Without addition of Al and Si
II	○	With addition of Al and Si

Fig. 3. Influence of carbon content and deoxidation on change of nitrogen content during tapping.

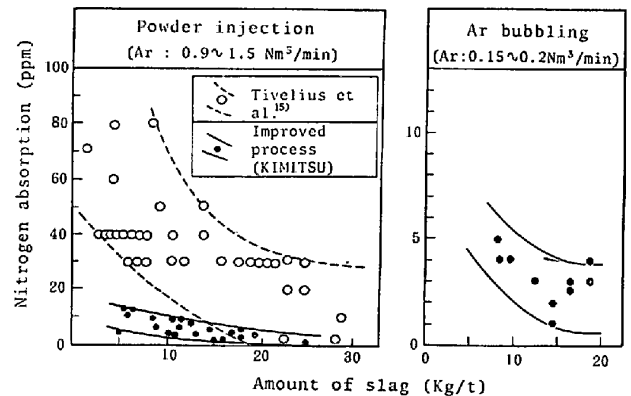


Fig. 4. Nitrogen absorption during ladle refining.

取鍋内溶鋼処理時の吸窒量を Fig. 4 にまとめている。いずれも処理中に溶鋼の脱酸が行われている。吸窒量はスラグ量と溶鋼中への Ar ガス吹き込み量(この二つは溶鋼露出面積に関係する)および取鍋内雰囲気窒素分圧に依存する。取鍋内への外気侵入防止を考慮しないでインジェクションを行った場合、数 10 ppm 以上の著しい吸窒がおこるが、外気の侵入防止にくふうをし、かつ所定の Ar 吹き込み量に対して適正なスラグ量を選定すれば、取鍋処理中の吸窒量を 1~3 ppm に抑えることができる。

脱酸鋼を铸造する時の吸窒量は雰囲気窒素分圧に大きく依存するが最近、連続铸造工程では介在物低減の点

からロングノズルを用いたり Ar シールを行つたりして空気酸化を防止することが一般的になつている。このような方法で雰囲気中の P_{O_2} を 1% 以下 (酸素メータ測定値) にできれば吸窒も 0~3 ppm の範囲に抑えられている。

3. 考 察 (その 1)

3.1 各工程に対して適用すべき吸窒速度式

気相から溶鋼中への窒素の移行過程のうち、律速段階になりうるものとしては次の 3 つが考えられる。

- (I) 気相中の窒素の移動過程
- (II) 溶鋼表面での窒素の解離・吸着過程
- (III) 溶鋼中の窒素の移動過程

(I) あるいは (II) の過程が律速する場合、反応速度は

$$\frac{d[N]}{dt} = SK_{I \text{ or } II}([N]_e^2 - [N]^2) \dots \dots \dots (1)$$

のように二次反応式であらわされる。ただし、 K_I, K_{II} は (I), (II) の過程の速度定数、 S はガス-溶鋼の接触界面積、 $[N]_e$ はバルク雰囲気中の窒素分圧に対応する平衡 $[N]$ 量である。一方 (III) の過程が律速する場合には

$$\frac{d[N]}{dt} = SK_{III}([N]_e - [N]) \dots \dots \dots (2)$$

のように一次反応式であらわされる。(1)式から(2)式を引くと、

$$SK_{I \text{ or } II}([N]_e^2 - [N]^2) - SK_{III}([N]_e - [N]) \\ = SK_{I \text{ or } II}([N]_e - [N]) \left\{ [N]_e + [N] - \frac{K_{III}}{K_{I \text{ or } II}} \right\} \dots \dots \dots (3)$$

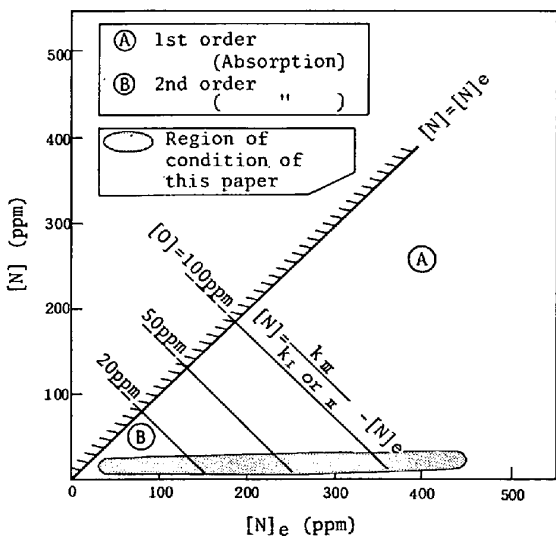


Fig. 5. Relationship between rate formula approximately applicable and conditions.

が得られる。吸窒がおこる条件 ($[N]_e - [N] > 0$) では、 $[N]_e + [N] > K_{III}/K_{I \text{ or } II}$ の場合 (Fig. 5 の領域A) では二次反応式による速度の方が大で、反応は一次反応過程で律速される。逆に $[N]_e + [N] < K_{III}/K_{I \text{ or } II}$ の場合 (領域B) では二次反応過程で律速される。

境界線: $[N] = K_{III}/K_{I \text{ or } II} - [N]_e$ の位置は各速度定数の値によつて移動する。各速度定数は $[O]$ の値によつて変化することはよく知られているが、今、吸窒と脱窒の速度定数は等しいと仮定して、 K_{III} の値としては吸窒に関する長、井上の結果⁸⁾を、また $K_{I \text{ or } II}$ の値としては脱窒に関する萬谷らの結果¹⁶⁾を用いて、各 $[O]$ に対して前記境界線の位置を決定したものを Fig. 5 に書き込んでいる。本報告が対象とするように $[N]$ が低く、かつ $[O]$ がかなり高い場合には、吸窒反応は主として二次反応で整理できる条件にあることがうかがえる。

3.2 吸窒量に及ぼす [C] の影響

出鋼時の吸窒量は $[O]$ の低下とともに増加することはすでに石黒らが報告している¹⁷⁾。この現象はどの反応式で整理するにしろ、 $[O]$ の低下とともに速度定数が増加するとして一応の説明はできる。しかし、角南ら¹⁴⁾は電炉溶製した中・炭素鋼出鋼の吸窒挙動を一次反応式で整理し、同一の $[O]$ における速度定数は $[C]\%$ によつて大きく異なると述べている。例えば、 $[C]:0.3\%$ の速度定数は $[C]:0.60\%$ の場合の 2 倍以上である。また、本報告で示したデータについても転炉内再吹錬時と出鋼時で吸窒量に及ぼす $[C]\%$ の影響が逆になつている (Fig. 2, 3) (再吹錬時も出鋼時も O_2-N_2 系雰囲気と溶鋼の反応という意味では共通である) ことなどは、 $[C]$ によつて $[O]$ が決まり、 $[O]$ によつて吸窒量が決まるという考え方だけでは説明しにくい現象である。そこで、溶鋼の吸窒量に及ぼす $[C]\%$ と雰囲気組成 ($O_2\%, N_2\%$) の影響を次のような仮定にもとづき計算してみる。

仮定

- (i) $[C]-[O]$ の関係は LD 転炉吹き止めの値¹⁸⁾を用いる。
- (ii) 吸窒反応式としては (1) 式を用い二次反応速度定数と $[O]$ の関係は萬谷らのデータ¹⁶⁾を用いる。
- (iii) $[C] \geq 0.6\%$ では溶鋼面に供給された O_2 はすべて $[C]$ と反応して CO になる。 $[C] < 0.6\%$ では $[C]\%$ に比例して CO への反応率は低下する。
- (iv) 反応が進行する場所の平均窒素分圧としては供給されたガスのうち (iii) の仮定により O_2 のある部分が CO になるとして得られる計算値を用いる。

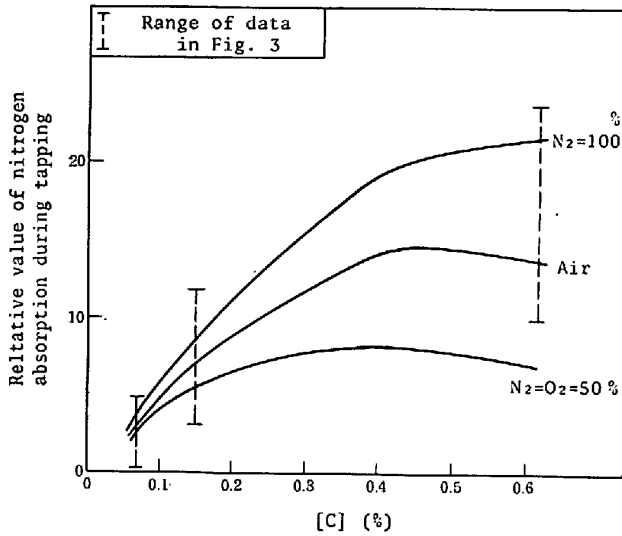


Fig. 6. Relationship between [C], N_2/O_2 and nitrogen absorption during tapping (Lines: calculated value).

出鋼時について $N_2=100\%$ 、大気および $N_2=O_2=50\%$ の3つの場合についての吸窒量計算値(相対値)を Fig. 6 に示す。また、ほぼ同様の手法で再吹錬時(ガス組成を $O_2=90\%$ 、 $N_2=10\%$ と仮定した)について計算した結果を Fig. 2 に書き込んでいる。これらの結果はいずれも実際工程に及ぼす吸窒量に及ぼす [C] % の影響と定性的には一致している。出鋼時、再吹錬時には吸窒過程を二次反応と考え、溶鋼面近傍での CO 発生による窒素分圧の低下を考慮に入れると吸窒挙動をほぼ説明できることがわかる。

3.3 低窒鋼の製造方法(低炭素鋼の場合)

吸窒防止のための条件は次のようにまとめられる。

- (a) 出鋼時の吸窒防止……未脱酸状態で出鋼する。
- (b) 取鍋処理時の吸窒防止……取鍋内で脱酸を行う場合、溶鋼へのガス吹き込み量に応じて適正量のスラグを用いて湯面をカバーし、さらに取鍋内雰囲気窒素分圧を極力低くする。
- (c) 注入時の吸窒防止……Ar ガスシールなどにより雰囲気窒素分圧を低下する。

すなわち、雰囲気を制御しにくい工程は溶鋼 [O] を高めに保ち、一旦脱酸後はスラグによるカバーと雰囲気窒素分圧の低下により吸窒を抑制するという考え方である。現在、上記(a),(b),(c)の各工程での吸窒量はそれぞれ 1~3 ppm にすることが可能になっており、成品 [N] は吹き止め [N]+(3~9 ppm) にできる。今後、作業条件のばらつきを小さくできれば、成品 [N] として 12 ppm 以下のものを安定して製造できるようになると思われる。

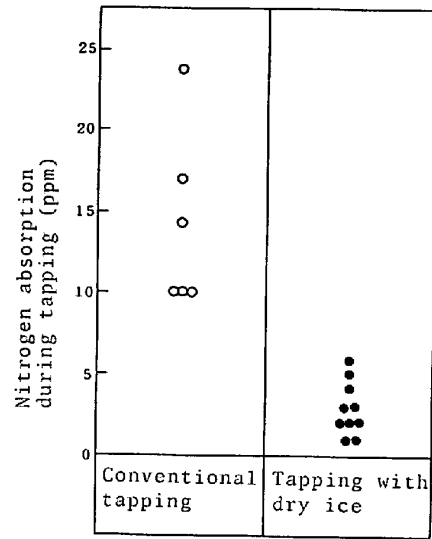


Fig. 7. Nitrogen absorption during tapping of high carbon steel.

一方、高炭素鋼の場合には、(b)、(c)は共通であるが、出鋼時の吸窒防止は未脱酸出鋼だけでは解決できない (Fig. 3)。高炭素鋼出鋼時の吸窒防止方法は次章の課題である。

4. 高炭素鋼の吸窒防止方法

高炭素鋼出鋼時の吸窒防止について、取鍋内雰囲気窒素分圧を低下するという観点から種々の試験を行った中で、簡便でかつ安定した効果が得られたのは次に述べる方法である。

4.1 ドライアイスを用いる吸窒防止方法

転炉出鋼直前に取鍋(内容積約 20 m³)に荒割りしたドライアイス約 40 kg 装入し、スチールフォイルで蓋をした後、受鋼を開始する。ドライアイス装入から受鋼開始まで 3 min 程度、出鋼所要時間は 3~4 min である。出鋼時の吸窒量のデータを Fig. 7 に示す。通常出鋼時には 10~24 ppm(平均 14 ppm)の吸窒がおこっているのに対し、ドライアイスを用いると吸窒量は 1~6 ppm(平均 2.9 ppm)に減少しており、著しい効果が認められる。吸窒量のばらつきはドライアイスの消失時期と関係しているようであり、出鋼末期までドライアイスが残留している場合には吸窒量は 3 ppm 以下に抑えられている。なお、ドライアイスを用いた場合の溶鋼の成分や温度の変化などは、通常出鋼法の場合と有意差はなく、ドライアイス使用の副作用は全く認められていない。

4.2 高温下でのドライアイスの挙動

ドライアイスと溶鋼の共存というのは特異な状況であり、これまでに報告はないようである。これについて 2

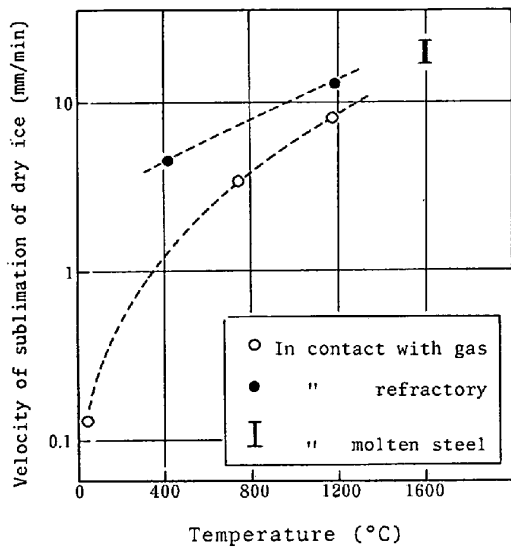


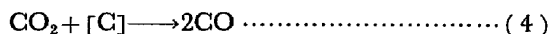
Fig. 8. Influence of temperature on velocity of sublimation of dry ice.

～3の基礎実験を行った。

まず、ドライアイスが鋼材加熱用実験炉に装入して、各温度における消耗速度を測定した。ドライアイスが高温ガスと接している場合には、ガス側に肉眼でも観察できる境界層が生成している。また耐火物と接している場合には接触部の耐火物の温度低下がおこる。Fig. 8はこれらの影響を含んだ見かけの消耗速度の結果である。この図から、受鋼前の取鍋内ではドライアイスは耐火物と接する場合、約 20 mm/min の割合で消耗すると推定される。

つぎに、高周波誘導溶解炉で高炭素鋼 (C : 0.6~0.8%) を 15 kg 溶解し、1600°C の溶鋼面上にドライアイスを入れて挙動を観察した。100~150 g のドライアイス塊 (厚み 40 mm 以下) を投入した場合、ドライアイスは溶鋼面に静かに浮いている。一方、500 g (厚み平均 60 mm) を装入した場合には間欠的に破裂音とともに溶鋼の飛散がおこり、時にはドライアイス塊自体が空中に跳ね上るような現象が見られる。ドライアイスの消耗が進むとだんだん静かになり厚み 40~50 mm 以下ではさきに述べたように溶鋼面に浮いたようになる。溶鋼と共存する状態でのドライアイスの消耗速度は約 30 mm/min であるが、消耗が進むにつれてその速度は小さくなる。ドライアイスが溶鋼面に静かに浮かんだ状態になってから完全に消失するまでの時間は約 2 min である。

なお、溶鋼の脱炭量 (Δ[C]%) から逆算すると、ドライアイスから生成した CO₂ のうち



の反応により溶鋼の酸化に関与したものの比率は約 40

% であつた。

4.3 考察 (その 2)

(1) 溶鋼と共存するドライアイスの状況

4.2 で述べた観察結果にもとづいて、溶鋼とドライアイスの共存状態について考えてみたい。ドライアイス塊が大きいと、溶鋼の飛散や場合によってはドライアイス塊自体の跳び上がりがおこるが、これは Fig. 9 の Type II に対応していると推定される。すなわち、ドライアイスと溶鋼の界面で発生したガス (CO₂) の一部が一旦溶鋼の中に閉じ込められ、(4) 式の反応及び昇温によつて膨張した後、間欠的に溶鋼から分離する。

ドライアイス塊が 40~50 mm 厚以下になると、ドライアイスと溶鋼の界面で発生した CO₂ は溶鋼中に閉じ込められることなくほぼ連続的に空間に逸散できるので溶鋼面は静かになる (Type I)。この場合に、ドライアイスは定常的に溶鋼面から離れて存在しているのか (Type I-(a))、あるいはドライアイス塊の一部は溶鋼に接しているのか (Type I-(b)) が興味のある点である。以下、これについて検討してみる。

Type I-(a) の場合にドライアイスを上方向に持ち上げている力として考えられるのは、ガス発生による反発力だけである。ドライアイス単位体積あたりの反発力: f_1 (dyn/mm³) は、雰囲気温度を 1300°C と仮定すると、次のように計算される。すなわち、Fig. 8 によると溶鋼側のガス発生速度 (ドライアイス消耗速度: 約 20 mm/min に対応) は、雰囲気側のガス発生速度 (ドライアイス消耗速度: 約 10 mm/min に対応、これはドライアイスを押し下げる方向の力を与える) の約 2 倍と考えられるので、ドライアイスを押し上げる方向の力はその差し引きとして、

$$f_1 = \frac{1}{3d^3} \left(\frac{\text{単位時間にガス化する}}{\text{ドライアイスの質量}} \right) \times (\text{発生ガス流速})$$

$$= \frac{1}{3d^3} \left(30 \times \frac{1}{60} \times d^2 \times 1.56 \times 10^{-3} \right)^2 \times \frac{1}{d^2} \times \frac{22.4}{44}$$

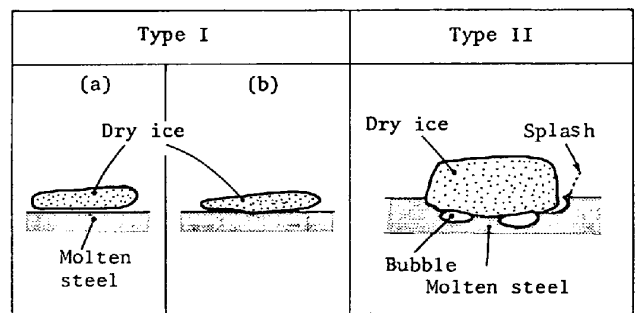


Fig. 9. Classification of state of dry ice coexisting with molten steel.

$$\times 10^5 \times \frac{T+273}{298} = \frac{0.010}{d} \times \frac{T+273}{298} \dots (5)$$

で表せる。ここで、ドライアイスは1辺の長さ d (mm) の正方形と仮定している。 T は発生したガスの平均温度 ($^{\circ}\text{C}$) であるが、これを 1200°C と考えられる最も高い値に見積ると、 f_1 は $0.05/d$ (dyn/mm³) となる。

一方、ドライアイスにかかる重力 (単位体積あたり) は形状に関係なく、 $1.56 \times 10^{-3} \times 980 = 1.529$ (dyn/mm³) となる。重力とさきに求めた反発力: f_1 ($T=1200^{\circ}\text{C}$ と仮定) が等しくなる時の d の値は 0.033 mm であり、 d がこの値より大きいと、反発力は重力よりも小さく、 Fig. 9 の Type I-(a) のような状態を保つことができないことがわかる。 d が 0.033 mm 以下の時間は無視できるほど短いので、本研究で観察された溶鋼とドライアイスが静かに共存している状態は、 Fig. 9 の Type I-(b)、すなわち、ドライアイスの一部は溶鋼に接しているが発生したガスが自由に空間に逸散できる状態に対応していると思われる。

(2) ドライアイス使用時のガス-メタル反応

吸窒防止のためにドライアイスを用いることは、当初出鋼開始前に取鍋内の空気を置換するという観点から、 Ar や炭化水素などとともに発想されたものである。しかし、実際に試験を行ってみると、

(i) Ar や炭化水素に比して、ドライアイスを用いると吸窒防止効果が格段に大きい

(ii) 特に出鋼中、ドライアイスが共存している時間比率が大きいほど吸窒防止効果は大きい

などの特徴が明らかになった。

ドライアイスを用いた場合の取鍋内の状況を模式的に Fig. 10 に示す。まず、ドライアイス装入から出鋼開始までは可及的に手早く作業が行われるが約3minかか

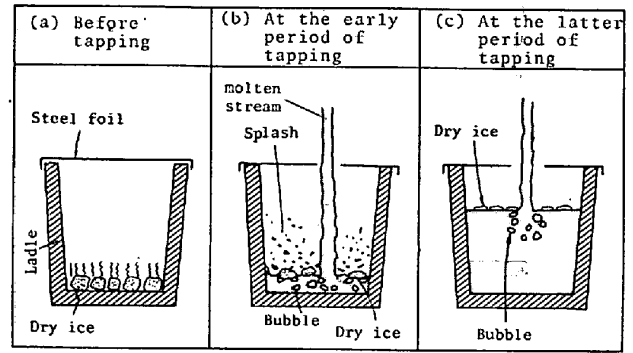


Fig. 10. Schematic drawing of tapping with dry ice.

り、この間に発生した CO_2 は取鍋内の大気を置換する (a)。出鋼前半は比較的大きなドライアイスは溶鋼と反応して Fig. 9 の Type II のように溶鋼を飛散させるが (b)、発生位置は取鍋の底の部分であることからその悪影響は顕著にならない。出鋼後半になるとドライアイスは厚さ 40 mm 以下となり、すべて溶鋼面に静かに浮いた状態でガス発生を行う (c)。このような過程で全体として安定して吸窒が抑制される理由としては次の2つがあげられる。

(i) 雰囲気中の窒素分圧が低いこと。

(ii) 雰囲気に酸化性ガスが存在していること。

本試験に近い条件で行われた基礎研究としては、長井上らの報告¹⁹⁾がある。これはるつぼ内の高炭素溶鋼面に $\text{N}_2\text{-O}_2$, $\text{N}_2\text{-CO}_2$ 混合ガスを吹き付けて、同時脱炭・吸窒過程を調べたものである。それによるとガス吹き付け開始後 10 min ($[\text{C}]$: $0.4\sim 0.3\%$) のデータを

$$\dot{n}_{\text{gas}} = F \cdot K_{\text{gas}} (P_{\text{N}_2} - P_{\text{N}_{2i}}) \dots (6)$$

(ただし、 \dot{n}_{gas} : 気相中の窒素移動速度、 K_{gas} : 気相中の窒素移動係数、 F : 界面積、 P_{N_2} : 吹き付けガスの窒素分圧、 $P_{\text{N}_{2i}}$: 長時間後の到達 $[\text{N}]$ から逆算し

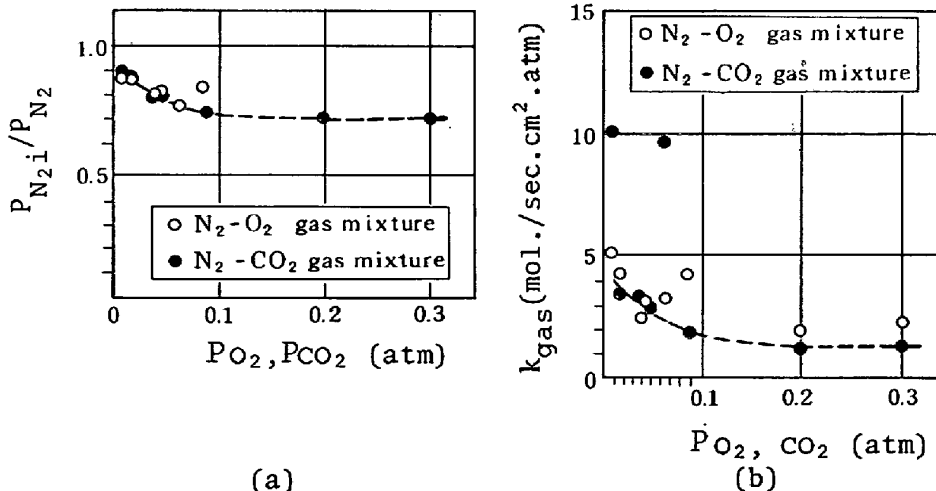


Fig. 11. Influence of P_{O_2} or P_{CO_2} on $P_{\text{N}_{2i}}$ and K_{gas} in Eq. (6)¹⁹⁾.

た界面窒素分圧)

で整理すると、界面窒素分圧 ($P_{N_{2i}}$) および窒素移動係数 (K_{gas}) と酸化性ガス分圧 (P_{O_2} , P_{CO_2}) の関係として Fig. 11 が得られている。この図で注目されるのは、酸化性ガスの共存が界面窒素分圧に及ぼす影響は比較的小さいのに対し、物質移動係数への影響が大きいこと、また CO_2 の影響は O_2 のそれに劣つておらず、物質移動係数に対してはむしろ CO_2 の方が低減効果が大きいことがうかがえることである。ただし、このような場合に反応の律速段階として気相側の物質移動過程に限定することには疑問がある(溶鋼表面での窒素の解離・吸着過程も律速に関係している可能性がある)ので、ここでは K_{gas} を一般的に二次反応での反応速度定数と考え、Fig. 11 を用いて出鋼時の吸窒に及ぼす雰囲気組成の影響を検討してみる。

出鋼時の吸窒反応は 3・1 で述べたように二次反応式で整理することは妥当と考えられる。出鋼時の吸窒量: $\Delta[N]$ (ppm) は、

$$\Delta[N] = K \int_0^{t_0} F \cdot K_{gas} (P_{N_2} - P_{N_{2i}}) dt \dots\dots\dots (7)$$

であらわされる(ただし、 t_0 は出鋼所要時間、 K は単位をそろえるための定数)。出鋼期間中、溶鋼と接する雰囲気組成を一定と置くことができれば、

$$\Delta[N] = KK_{gas} \cdot (P_{N_2} - P_{N_{2i}}) \int_0^{t_0} dt \dots\dots\dots (8)$$

となる。通常出鋼時とドライアイスを用いた出鋼時で溶鋼の物理的状況(ガスとの接触形態など)に差がないとすれば $\int_0^{t_0} F dt = F_0$ (一定) とおける。(8) 式に Fig. 7 のデータを代入して、ドライアイス使用時の取鍋内雰囲気窒素分圧 (P_{N_2}) を逆算してみる。 $P_{N_{2i}}$ と K_{gas} の値として、通常出鋼時については $P_{O_2} = 0.2 \text{ atm}$, $P_{N_2} = 0.8 \text{ atm}$ として Fig. 11 から読み取ったものを、一方、ドライアイス使用時については Fig. 11 の曲線を外挿して得られる $P_{N_{2i}} = 0.7 P_{N_2}$, $K_{gas} = 1.4 \text{ (mol/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm)}$ を用いると、 $P_{N_2} = 0.10 \sim 0.15 \text{ atm}$ という値が得られる。なおドライアイス使用時について脱炭反応に伴う雰囲気稀釈効果をもつと大きいと考え $P_{N_{2i}} < 0.7 P_{N_2}$ とすれば、逆算によつて得られる P_{N_2} はさらに大きい値になる。

出鋼時の吸窒反応の進行場所(出鋼流落下場所およびそこから発生したスプラッシュ表面)の雰囲気窒素分圧を優先的に低下するという点では、ドライアイスを用いる方法はガス発生場所が溶鋼面近傍であることから有利なはずである。そのような状態でもなお、吸窒量から逆算される取鍋内窒素分圧が上記のように予想以上に高

い値になつていることは、溶鋼流とともに取鍋内に持ち込まれる空気量はかなり多いことを意味している。Ar や炭化水素などを用いた場合には、ドライアイスの場合のような有利な空気置換条件が期待できないので、そのレベルまで P_{N_2} を下げることも自体かなりむづかしいと考えられる。たとえ、ドライアイス使用時と同一の P_{N_2} ($0.10 \sim 0.15 \text{ atm}$) が得られるとしても、Ar を用いた場合は $K_{gas} = 3.3 \text{ (mol/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm)}$ (P_{N_2} は空気侵入によるものとし $P_{O_2} = 0.03 \text{ atm}$ として Fig. 11 より読み取つた) であるから吸窒量は 2 倍以上になる。また、炭化水素を用いた場合にはその還元作用により K_{gas} はさらに大きくなる。

Ar や炭化水素を用いた場合、十分な吸窒防止効果が得られなかつたのは、このように説明できる。

以上のように、ドライアイス使用法の特色は、吸窒防止のために望ましい低窒素分圧と酸化性という 2 つの雰囲気条件を同時に満足させていることにある。ただし、ドライアイスを用いても使用条件が不適当であれば、十分な効果は得られない。例えば、取鍋に装入するドライアイスをおおく砕きすぎると出鋼開始前にほとんど全部ガス化してしまう。その場合、出鋼中に取鍋内に持ち込まれる空気の影響で取鍋内の窒素分圧が徐々に高くなり、また、出鋼流落下場所に巻き込まれるガスの窒素分圧を優先的に下げるという効果も期待できなくなる。Fig. 7 に示したデータのうち吸窒量が高目(例: 6 ppm) のものは多分このような状況に対応するものであろう。一方、大きすぎるドライアイス塊を装入した場合には出鋼中の溶鋼の飛散が激しくなりガス-メタル界面積を増大するので、やはり吸窒抑制効果を損なう。すなわち、安定して吸窒抑制を行うためのポイントの一つは、装入するドライアイスのサイズを正しく選定することにある。出鋼終了時にドライアイスがちょうど消失するような、装入時のドライアイスサイズを 4・2 に示したデータを用いて、釜石での出鋼作業条件について計算すると

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{l} \text{出鋼開始ま} \\ \text{での消耗量} \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{l} \text{受鋼前取鍋内で} \\ \text{の平均消耗速度} \end{array} \right) \\ &\times \left(\begin{array}{l} \text{ドライアイス投入から} \\ \text{受鋼開始までの時間} \end{array} \right) \\ &= 20 \text{ mm/min} \times 3 \text{ min} = 60 \text{ mm} \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{l} \text{出鋼中の} \\ \text{消耗量} \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{l} \text{出鋼中の平} \\ \text{均消耗速度} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{l} \text{出鋼所} \\ \text{要時間} \end{array} \right) \\ &= 30 \text{ mm/min} \times 4 \text{ min} = 120 \text{ mm} \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

の和として、1 辺 180 mm という値が得られる。実際には 100~200 mm に破碎したドライアイスを取鍋に装入している。

ドライアイスの使用時は、サイズ分布とも関係するが 100~200 mm のものを用いた場合、0.3 kg/t-steel で安定した吸窒防止効果が得られている。その場合、発生した CO_2 による溶鋼酸化量は脱炭量としては 0.004% (4.2 の試験結果により発生した CO_2 の 40% が溶鋼と反応すると仮定) あるいはそれ以下、また吸熱による溶鋼の温度降下は約 1°C と計算される。これらの値はいずれも悪影響としては無視できるものであり、試験結果とも一致している。

4.4 低窒素硬鋼線材の製造と低窒素化の効果

硬鋼線材 ($\text{C}=0.6\%$) について、低窒素化を目的とした製造工程での [N] の挙動を Fig. 12 にまとめている。ドライアイス使用による出鋼時の吸窒防止法を軸とし、さらに

(i) 転炉吹き止め [N] の低下

(a) チタン滓+ソーダ灰処理により溶銑 [N] を約 60 ppm から 20~22 ppm まで低下してから転炉に装入する

(b) 高純度酸素ガスを使用する

(ii) 取鍋処理時の吸窒防止

適正量のフラックスを添加し、Ar パブリング、取鍋内 Ar シールを行いながら溶鋼に脱酸剤を添加する

(iii) 連続製造時の吸窒防止

ロングノズル、Ar シールなどにより断気製造を行うを組み合わせた方法により、成品 [N] を安定して 20 ± 2 ppm にすることが可能になっている (従来法での成品 [N] は 38~52 ppm)。

なお、硬鋼線材は低窒素化することにより次のような効果が認められており、需要家から好評を得ている。

(i) 冷間伸線での加工性が優れ、厳しい加工が可能になる。

(ii) 機械的性質、特に冷間加工後の捻回値、絞り値

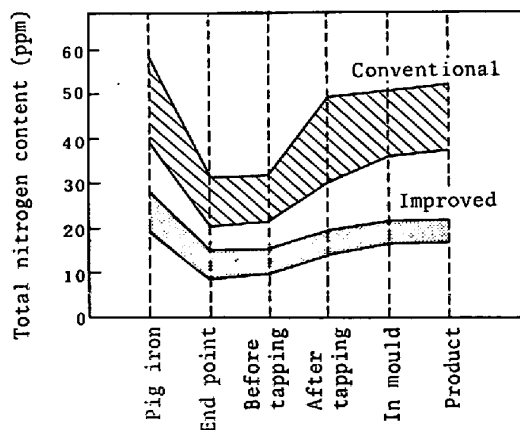


Fig. 12. Behavior of nitrogen content in production of high carbon steel.

が向上する。

(iii) 低温焼鈍やめつき時の熱処理時の延性、靱性の劣化が抑制される。

5. ま と め

純酸素転炉の特色の一つである吹き止め [N] が低いことを効率的に低窒素鋼製造に結びつけるという観点から、製鋼工程での吸窒防止条件を検討した。

(1) 転炉吹き止め時、出鋼時、取鍋処理時、注入時の [N] の挙動についてデータをまとめ、主要因の影響を明らかにした。

(2) 適用すべき吸窒速度式は [O] と P_{N_2} に依存することを示し、製鋼各工程を一次反応式で近似できるものと二次反応式で近似できるものに分けた。その吸窒速度式を用いて各工程での吸窒挙動を説明した。

(3) 低炭素鋼の吸窒は、雰囲気制御ににくい工程 (出鋼時) は未脱酸で [O] を高めに保つことにより、また一旦脱酸後は湯面をスラグでカバーするか雰囲気窒素分圧を低くすることの組み合わせにより防止できる。出鋼時、取鍋内溶鋼処理時、注入時の各工程の吸窒量はそれぞれ 1~3 ppm にできるようになっている。将来、成品 [N] を安定して 12 ppm 以下にできるようになるだろう。

(4) 出鋼時の吸窒防止を脱酸コントロールで行うことができない高炭素鋼に対して、ドライアイスを用いる吸窒防止方法を開発した。この場合、ドライアイスが出鋼後半まで残留していることが望ましく、そのような条件下では吸窒量を安定して 0~3 ppm に抑制できるようになった。

(5) 溶鋼と共存するドライアイスの状況は、ドライアイスの厚みが 40~50 mm の前後で大きく変化する。それ以上では溶鋼の飛散やドライアイス塊自体の跳び上がりがおこるが、それ以下では溶鋼面に静かに浮かんだ状況になる。後者の状況は、ドライアイス消失まで約 2 min 保たれる。

(6) ドライアイスを用いた時に得られる安定した吸窒防止効果は、低窒素分圧で酸化性という雰囲気条件を、特に反応がおこりやすい出鋼流落下場所近傍で実現したことによるものである。

(7) 高炭素鋼の場合にも、種々の低窒素化対策を組み合わせることにより、転炉吹き止め [N] を 9~15 ppm、吹き止めから成品までの間の全吸窒量を 7 ppm 以下とし、安定して [N]: 22 ppm 以下の成品を製造することが可能になっている。

本報告をまとめるにあたり、名古屋大学井上道雄名譽

教授の御指導を頂きました。ここに厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 鉄鋼便覧新版 (日本鉄鋼協会編) (昭和 48 年 8 月), p. 616 [丸善]
- 2) IKEGAMI, ISHIKAWA, and HORIGOME: JISI, 4 (1968), p. 345
- 3) 古川忠雄: 特公昭 50-9726 (昭和 46 年 12 月 7 日)
- 4) 竹村洋三, 福田重美: 特公昭 48-3048 (昭和 44 年 5 月 30 日)
- 5) 森下 仁, 山田純夫, 川原田昭, 馬田 一, 数土文夫, 永井 潤: 鉄と鋼, 65 (1979), S678
- 6) 甲斐 幹, 大河平和男, 佐藤宣雄, 越智昭彦, 松崎秀生, 石橋政衛: 鉄と鋼, 66 (1980), S234
- 7) 鉄鋼材料便覧 (日本金属学会, 日本鉄鋼協会編) (昭和 42 年 6 月), p. 24 [丸善]
- 8) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 19
- 9) 井上道雄, 長 隆郎: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1448
- 10) 天野和男, 伊藤公允, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 62 (1976) 9, p. 1179
- 11) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 844
- 12) L. BOGDANDY and W. DICK: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 329
- 13) V. I. FEDORCHENKO and V. V. AVERIN: The Forth Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry on Metallurgical Process (1973), Special Report No. 19 (昭和 49 年 7 月), p. 167 [ISIJ]
- 14) 角南英八郎, 玉応雄一郎, 青井久幸, 野崎周作: 鉄と鋼, 66 (1980), S786
- 15) B. TIVELIUS and T. SOHLGREN: L & SM (1978) 11, p. 30
- 16) 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破 祐: 鉄と鋼, 60 (1974) 10, p. 1443
- 17) 石黒守幸, 大久保益太: 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S492
- 18) 藤井毅一, 荒木泰治, 丸川雄浄: 鉄と鋼, 54 (1968) 2, p. 151
- 19) 長 隆郎, 清水 真, 井上道雄: 鉄と鋼, 59 (1973) 14, p. 1914