

溶融 Fe-Cr, Fe-Ni 原料からの上吹き併用による AOD 炉でのステンレスの直接製造方法

山田 桂三*・東 洋幸*・檜山 猛*・西前 年*

Direct Stainless Steelmaking by AOD Process with Top Blowing from Molten Fe-Ni and Fe-Cr Materials

Keizo YAMADA, Hiroyuki AZUMA, Takeshi HIYAMA, and Nen NISHIMAE

Synopsis:

The LD-AOD process was previously reported. This report is concerned with direct stainless steelmaking by AOD process with top blowing from molten Fe-Ni and Fe-Cr materials, which has been investigated in order to get increased saving of materials and energy. The results obtained are as follows:

- 1) The steelmaking process can be simplified because of unnecessary pretreatment in the E.F. or the L.D. converter.
- 2) AOD with top blowing is effective to refine high carbon (C=3.5~4.5%) and high silicon (Si=1.5~2.5%) molten alloys. It results in increase of the decarburization and desiliconization rate, and consequently reduces operation time and Fe-Si consumption.
- 3) Although 84% of the inert gas consumed is nitrogen, the nitrogen content in the products can be controlled below 650 ppm.

1. 緒 言

前報¹⁾で、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、これらの溶湯を LD 転炉で前処理する「LD-AOD 法」を紹介した。その後、AOD 炉の優れた溶鋼攪拌機能をこれら溶湯の脱珪、脱炭に適用することを検討し、上吹きランス、合金鉄連続投入装置、精錬ガス吹き込み量の増加などを配慮して建設された AOD 炉で試験を行った。この結果、この方式は Ni, Cr 歩留りの向上、工程の簡略化による省エネルギー、省力化の点で優れた製造法であることが確認され、現在通常操業にとり入れられている。

ここでは、この直接 AOD 法の概要、上吹きランスの効果、および高価な Ar ガスの代替えとして N₂ ガス置換法の検討結果を報告する。

2. 直接 AOD 操業実績

当工場の各種冶金炉の熱効率 (CO 潜熱除く) を調査した結果、25t 電気炉 : 47% (SUS 304 対象)、30t LD 転炉 : 68% (LC Fe-Ni 対象) に対し、30t AOD 炉は

Fig. 1 に示すように 80.6% (SUS 304 対象) と高い数値であった。ここで、入熱とは電力、溶湯顕熱および各種反応生成熱をさし、出熱は溶鋼顕熱、スラグ顕熱、排ガス顕熱、ダスト顕熱、その他各種放散熱などをさす。また、有効熱とは溶鋼顕熱、還元吸収熱および出鋼時必要なスラグの顕熱をさし、この合計が全出熱 (= 全入熱) に対する割合を熱効率とした。このように、AOD 炉の熱効率が高いことから、Fe-Ni-Cr 溶湯を直接 AOD 炉

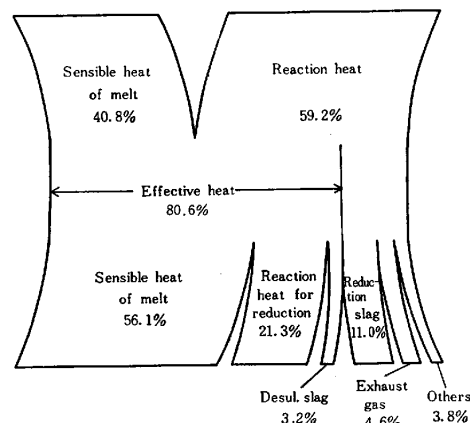


Fig. 1. Heat balance in 30 t AOD vessel for SUS 304 grade.

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 6 月 28 日受付 (Received June 28, 1982)

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

Table 1. Typical operating records of a heat in 30 t AOD.

Charge and addition (Kg/ch)			Fe-Cr Melt Fe-Ni Melt			HC Fe-Cr HC Fe-Mn LC Fe-Ni			Fe-Si		CaO CaF ₂		
			Charge	Si remov.	Slag off	I	II	III	Cr redu.	Slag off	Desul.	Tap.	
O ₂ : Ar (N ₂)				3:1		3:1	2:1	1:3	Ar		Ar		
O ₂ (Nm ³ /hr)				1860		1860	1400	350	—		—		
N ₂ or Ar(Nm ³ /hr)				620		620	700	1050	800		800		
Temp. (°C)			1400	1500		1680	1700	1710	1755		1680	1605	
Chemical composition (%)	Melt	C	6.16	2.21	3.46			0.220	0.088	0.053		0.053	0.053
		Si	1.89	2.86	0.46					0.47		0.60	0.57
		Mn	0.43	0.09	0.18					1.26		1.28	1.50
		Cr	44.99	2.14	18.89					18.45		18.48	18.32
		Ni	1.41	13.94	8.99					8.64		8.67	8.54
	Slag	CaO				57.48					54.77	68.86	
		SiO ₂				25.84					33.46	13.20	
		T.Cr				0.69					1.01	0.32	
		T.Fe				0.28					0.56	0.42	
		CaO/SiO ₂				2.22					1.64	5.22	

Table 2. Specification of 30 t AOD vessel.

Size	4 485 ^L -3 050 ^φ
Capacity	30 t
Tuyere	105° 4 pieces
Bottom gas flow rate	O ₂ 2 200 Nm ³ /h Max.
	Ar 2 000 "
	N ₂ 2 000 "
Top gas flow rate	O ₂ 660 "
Number of feed bin	8
Computer control	Gas flow rate Calculation of additions Records, etc.

Table 3. Comparison of operating records in EF-AOD, LD-AOD and Direct AOD process.

Process Heats	25tEF-AOD 30 Heats	30tLD-AOD 30 Heats	Direct AOD 20 Heats	
Tapping yield (EF or LD)	91.4%	94.7%		
Tapping yield (AOD)	97.6	97.4	94.1%	
Total	90.1	92.9	94.1	
Cr yield (EF or LD)	89.6%	95.2		
Cr yield (AOD)	99.0	99.0	99.0%	
Total	89.7	95.2	99.0	
Operating time (EF or LD)	2°30'	1°00'		
Operating time (AOD)	2°00'	2°00'	3°00'	
Total	4°30'	3°00'	3°00'	
Oxygen efficiency (%)	[C]	30.5%	24.9%	29.3%
	[Si]	44.8	58.2	59.7
	[Cr]	24.7	16.9	11.0

内で処理することを検討し、現在直接 AOD 法として通常操業に採用している。

Table 1 に、直接 AOD 法の操業例を示す。Fe-Ni, Fe-Cr 溶湯を直接 AOD 炉に装入し、[C]: 3.5~4.5%, [Si]: 1.5~2.5% を除去するため脱珪、脱炭処理を行う。この場合、AOD 本来の炉底羽口からの精錬ガスを吹き込むとともに、上吹きランスからも送酸する。これは排ガス中の CO を燃焼させ、発生する熱で溶鋼温度を上昇させて冷却材比率を上げることが主目的であるが、一部の酸素は溶鋼と直接反応し、脱珪、脱炭速度を大きくするという意図もある。脱珪処理時のスラグ塩基度 (CaO/SiO₂) は 1.3~1.5 で、高炭素領域のため Cr ロスはほとんどない。脱珪処理は [Si]: 0.3~0.5% まで行い、この時点でスラグを排出し通常の脱炭操業に入る。ただし脱炭初期でも [C] は 3% ぐらいあり、溶

鋼量が少ない場合や、操業時間を少しでも短縮させようとする場合は上吹きを併用する場合もある。

Table 2 に AOD 炉の設備諸元を示す。また Table 3 に、従来の EF-AOD, LD-AOD, および直接 AOD 法の操業実績を比較して示す。LD-AOD 法より直接 AOD 法の方が Ni, Cr 歩留りの点で有利なことがわかる。これは LD 炉に比べて AOD 炉の方が、炉底からのガス吹き込みによる溶鋼攪拌エネルギーが大きく、均一混合特性が良好なためと考えられる。

Fig. 2 に、各プロセスのステンレス鋼製造エネルギーを比較して示す。直接 AOD 法の製造エネルギーが一番少ないことがわかる。

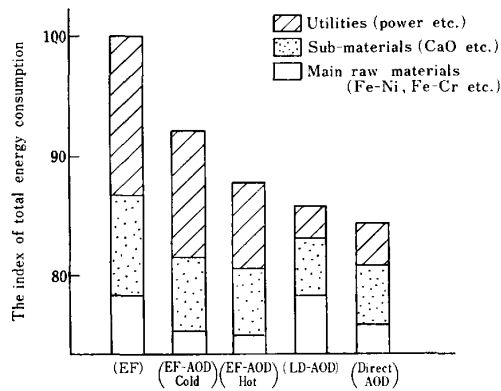


Fig. 2. Comparison of energy consumption in various stainless steelmaking processes for SUS 304 grade.

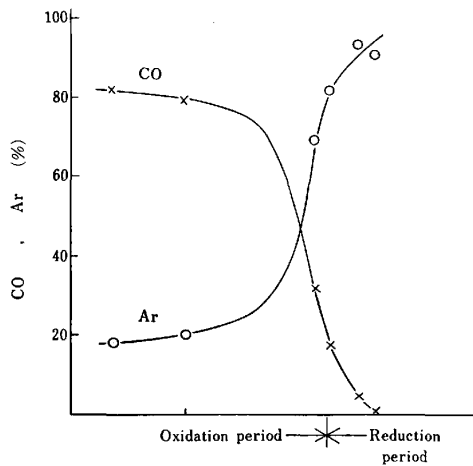


Fig. 3. Exhaust gas analysis in 30 t AOD with bottom blowing for SUS 304 grade.

3. 上吹き酸素併用による脱珪, 脱炭

著者らは AOD 炉の上吹き酸素法により, Fig. 3 に示すような排ガス中に含まれる 70~80% の CO ガスを燃焼させ, その発生する熱を溶鋼温度上昇に寄与させ, 最終的に Fe-Si 使用量の低減を目的として上吹き酸素法を検討した。

上吹きランスは消耗型自動昇降式で, 酸素吹精時はエアークランプ方式で固定する。酸素流量は設備上の規制で最高 11 Nm³/min であり, 吹精時期は次に記す脱珪期および脱炭初期を対象とした。

3.1 脱珪期

脱珪処理工程を Fig. 4 に示す。操業条件は以下のとおりである。装入溶湯量: 24~26 t, 装入[C]: 3.5~4.5%, [Si]: 1.5~2.5%, ランス高さ: 700 mm(鋼浴面から)の条件下で, 底吹き酸素量は 31 Nm³/min, 上吹き酸素量は 10 Nm³/min とし, 最高温度は耐火物保護のため 1550°C とし冷却材を添加した。処理後の [Si]

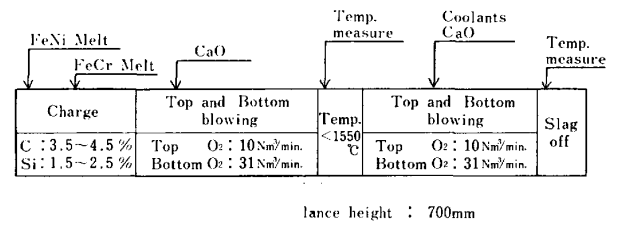


Fig. 4. Flow chart of the silicon removal period.

Table 4. Comparison of desiliconization and decarburization rate at the silicon removal period.

	Bottom	Top+Bottom	
dSi/dt (%/min)	0.098	0.116	+0.018
dC/dt (%/min)	0.021	0.030	+0.009
Blow time (min)	19.7	16.7	-3.0
O ₂ flow rate (Nm ³ /min)	31	10+31	+10

含有量は 0.3~0.4% を目標とし, 脱珪が完了すればスラグを排出し, 次のステップ(脱炭)に進む。

Table 4 に, 脱珪期における脱珪および脱炭速度の実績を比較して示す。上吹き酸素により, 脱珪, 脱炭速度はそれぞれ 0.018%/min, 0.009%/min 増加し, 吹錬時間は 3 min 短縮された。

3.2 脱炭初期(予備脱炭)

操業条件は, 脱珪後溶鋼量: 26~28 t, [C]: 2.8~3.2%, [Si]: 0.3~0.4%, 底吹き酸素量: 31 Nm³/min, 上吹き酸素量: 4~11 Nm³/min, 上吹き時間: 15 min, ランス高さ: 500 および 700 mm(鋼浴面から)で行った。

Fig. 5 に, 上, 底吹き併用時の上吹き酸素流量と溶鋼温度上昇速度の関係を示す。上吹き酸素により, 溶鋼

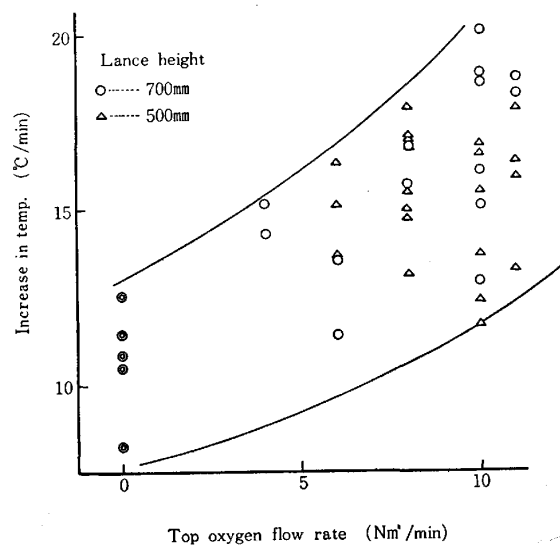


Fig. 5. Relation between increase in temperature and top oxygen flow rate.

温度の上昇速度は 20~70% 増加しており、その割合はほぼ上吹き酸素流量に比例している。この昇温は、上吹き酸素による脱珪、脱炭反応と、排ガス中の $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ による反応熱の合計であり、おのおのの反応熱の寄与率を算出してみると、(脱珪+脱炭)反応熱:排ガス中の CO 燃焼熱=45.7%:54.3% であつた。この場合の反応熱および CO 燃焼熱の算出基準は以下のとおりである。

i) 排ガス中の O_2 濃度を測定した結果 O_2 はほとんどなく、上吹き酸素はメタルとの反応および排ガス中の CO 燃焼に全量消費されているとした。

ii) 排ガス中の CO_2 分析値より CO_2 量を算出し、上吹き酸素のうち $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ に使われた O_2 量を算出した。

iii) 上吹き酸素量から上記の O_2 量を差し引いたものがメタル酸化に使われた O_2 量とした。

iv) (上吹き+底吹き)酸素量によるトータルのメタル酸化量から、底吹きだけの場合のメタル酸化量を差し引く。この場合、底吹き酸素によるメタル酸化量は、底吹きだけの操業と同じとし、各種効率の実績値(例えば、酸化反応熱が溶鋼温度上昇に寄与する割合は 61.2%)を使用した。

v) 上記数値が内容的に (O_2 バランスなど) 一致しているかチェックした。

また、CO 燃焼熱が溶鋼温度上昇に寄与する割合は 73.8% であつた。この算出方法は以下のように行つた。

i) 上吹き酸素のうち、メタル酸化で発生する熱が溶鋼温度上昇に寄与する割合は、底吹き酸素のみの場合と同じとし、その熱量を算出した。

ii) 溶鋼温度上昇分の熱量から、底吹き酸素によるメタル酸化の熱量に昇温効率を乗じた熱量と上記 i) の熱量を差し引いた熱量が、CO 燃焼による発熱量 (100%) に対して占める割合を算出した。

次に、上吹き酸素流量と(脱珪+脱炭)速度の関係を Fig. 6 に、上吹き酸素流量と(脱珪+脱炭)酸素効率の関係を Fig. 7 に示す。上吹き酸素の脱珪と脱炭に対する酸素効率は、当工場の場合設備的に最高 $11 \text{ Nm}^3/\text{min}$ しか出せないが、できるだけ酸素流量を上げた方が良く、効率は 40% ぐらいになる。このとき(脱珪+脱炭)速度は、底吹き操業のみに比較して 20~30% 増加する。上吹き酸素流量と Fe-Si 原単位の関係を示す Fig. 8 に示す。Fe-Si 原単位は、溶鋼量(冷材量)、温度、成分などにより影響されるが、だいたい 10~15% 低減された。これは排ガス中の CO ガス燃焼により、必要な

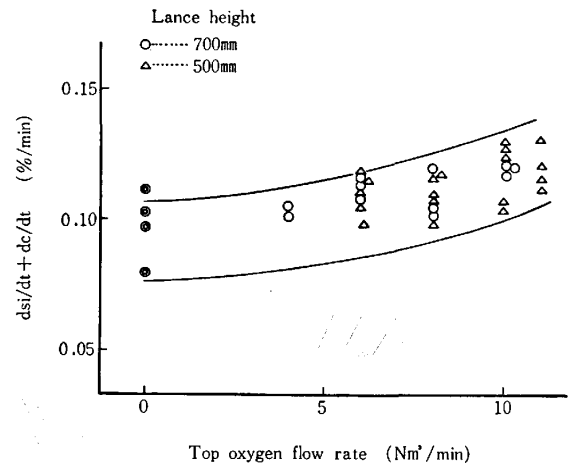


Fig. 6. Relation between $(dsi/dt + dc/dt)$ and top oxygen flow rate.

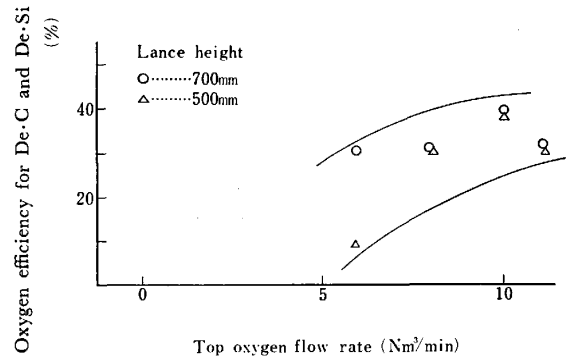


Fig. 7. Relation between oxygen efficiency for decarburization and desilicization and top oxygen flow rate.

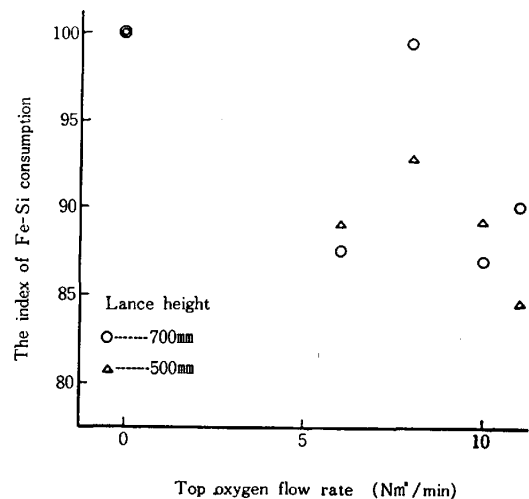


Fig. 8. Effect of top oxygen flow rate on Fe-Si consumption.

冷材溶解分の熱量が補われることに起因するものと推定される。また、鋼浴面からのランス高さは、500 mm と 700 mm での吹き込み試験を実施したが、AOD 本来の炉底吹き ($\text{Ar} + \text{O}_2$) による溶鋼面の盛り上がりがかかり大きく、500 mm ではランスの消耗量およびスプラ

ッシュが大きいことより 700 mm が適当と考えられる。

4. AOD 炉内 [N] 挙動

4.1 [N] 制御法

オーステナイト系ステンレス鋼の中でも、溶接用素材、極細線用素材および Ti 含有鋼を溶製する場合などは、製品 [N] 含有量を極力低くする必要がある。製品の [N] 含有量を低く制御するという点では、AOD 炉より VOD 炉の方が真空精錬および精錬完了後の出鋼時に空気汚染しないぶんだけ有利である。しかし、P. H.A. 法²⁾のように溶融 Fe-Ni, Fe-Cr を直接 AOD 炉へ装入、精錬すれば、これらの合金鉄の鑄造工程が省略されるだけ空気汚染の少ない原料が使用でき、さらに電気炉溶解中のアーク加室現象もなく、高炭素溶湯を使用するためスタート [C] が高くなり、CO 量も増加するため通常の AOD 精錬に比べてかなり [N] 含有量を低くすることが期待できる。

Fig. 9 に、N₂ ガスを使わない場合の 46.6% 溶湯使用の「EF-AOD 法」、溶融 Fe-Ni, Fe-Cr を使用した「LD-AOD 法」および「直接 AOD 法」の精錬中の [N] 挙動を示す。同図に示すように、「EF-AOD 法」は電気炉中で主原料を溶解した時点で [N] : 100 ppm 程度に対して、「LD-AOD 法」および「直接 AOD 法」は Fe-Ni-Cr 溶湯装入時で 30~50 ppm と低く、この差が AOD 出鋼時および C.C. 鑄造まで続き、最終的に C.C. 鑄造時で「EF-AOD 法」が 140~150 ppm に対し、「直接 AOD 法」を実施することにより製品 [N] 含有量を 100 ppm 以下に規制できることを示している。

4.2 Ar ガスの N₂ ガス置換法

AOD 炉の開発当初問題になっていたのは、稀釈ガス

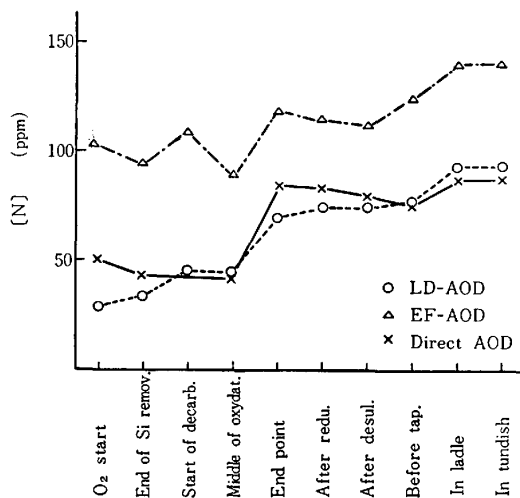


Fig. 9. Change of nitrogen content in 30 t AOD vessel for grade SUS 304 of low nitrogen.

として高価な Ar ガスを大量に使用するため精錬費が高くなることであつた。しかし最近では、この高価な Ar ガスの代わりに N₂ ガスを脱炭期に使用し、後の工程で Ar ガスにより溶鋼中 [N] を放出して製品 [N] を調整する技術が開発され、その精錬費は大幅に低減できるようになつた。さらに、304 系では窒素はオーステナイト生成元素として Ni を節減するという意味でも 400~700 ppm 程度は含有させることが多い³⁾。特に、この直接 AOD 法は脱珪期にも不活性ガスを使うため、トータルの不活性ガス使用量は多くなる。このため著者らは、Fe-Ni, Fe-Cr 溶湯を直接 AOD 炉に装入して精錬する場合の Ar ガスの N₂ ガスへの置換率 $(N_2/N_2 + Ar) \times 100$ をできるだけ大きくするための条件について検討した。

Fig. 10 に、直接 AOD 法で SUS 304 を溶製する場合、その製品 [N] 含有量を 650 ppm に規制した場合の製品 [N] 含有量と N₂ 置換率のヒストグラムを示す。同図に示すように、N₂ 置換率が 84% 程度でも製品 [N] 含有量は 580 ppm 程度に抑えることができる。

Rogar N. DOKKEN⁴⁾ によると、 $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$ におけるステンレス鋼中の [N] の平衡溶解度 N_{eq} は(1)式で示される。

$$\log (\%N_{eq}) = -188/T - 1.25 - [(3280/T - 0.75)(0.13\%C + 0.047\%Si + 0.01\%Ni - 0.01\%Mo - 0.023\%Mn - 0.045\%Cr)] \dots\dots\dots (1)$$

T : 絶対溶鋼温度 (K)

また、AOD 炉酸化精錬中で、CO 反応が起こつてい

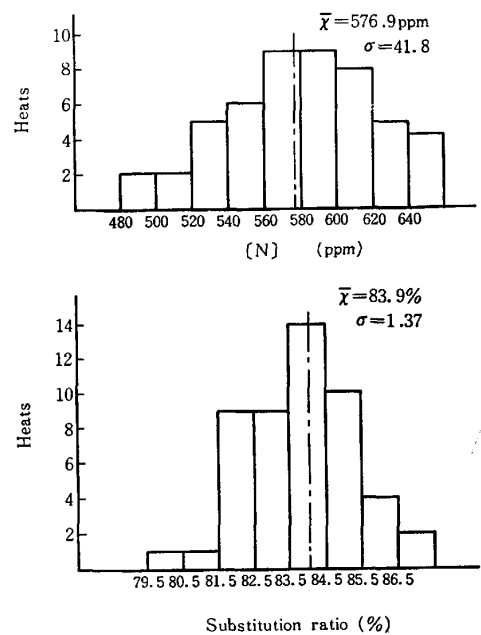


Fig. 10. Nitrogen content and substitution ratio of nitrogen gas.

る場合のステンレス鋼中に溶解しうる窒素の最高レベル N_a は(2)式で示される。

$$N_a = \sqrt{\frac{F_N}{F_N + 2F_O \cdot CRE}} \times N_{eq}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{1 + 2F_O/F_N \cdot CRE}} \times N_{eq} \dots \dots \dots (2)$$

F_N : 窒素ガス流量 (Nm³/h)

F_O : 酸素ガス流量 (Nm³/h)

CRE : 脱炭酸素効率

さらに、溶鋼中に溶解した [N] を CO および Ar ガスなどでパージする場合の必要パージガス量 V_{PG} は(3)式で示される。

$$V_{PG} = V_f - k(N_1 - N_2)$$

$$= kK^2(1/N_2 - 1/N_1) + k(N_2 - N_1)$$

$$= k(N_{eq})^2(1/N_2 - 1/N_1) + k(N_2 - N_1) \dots (3)$$

V_f : 溶鋼からの逸出ガス量

$$= \int_{N_1}^{N_2} kK^2 \frac{dN}{N^2}$$

$$= kK^2(1/N_2 - 1/N_1)$$

k : 溶鋼中 [N] がガス化するときの係数

$$= 8 \text{ Nm}^3/\text{t} \cdot \%N$$

N_1, N_2 : パージ前後の [%N]

K : 平衡定数 = $[N]/\sqrt{P_{N_2}}$

N_2 ガス吹き込み中の溶鋼中 [N] の挙動を Fig. 11 に示す。[C] 含有量の高い領域は N_{eq} が小さく、また F_O/F_N および CRE も大きいことより [N] 溶解度は低くなる。その後、[C] 含有量低下とともに F_O/F_N および CRE が小さくなり [N] 溶解度は大きくなっていく。Fig. 12 に、(2)式で計算した [N] 含有量と実績値を

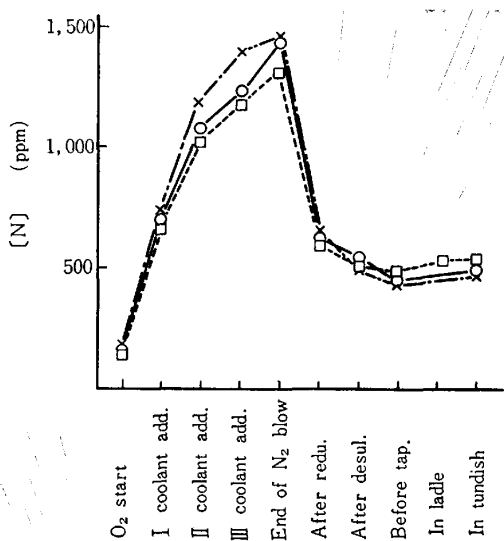


Fig. 11. Behavior of nitrogen content during blowing at AOD vessel in EF-AOD process (Grade : SUS 304 with high nitrogen content)

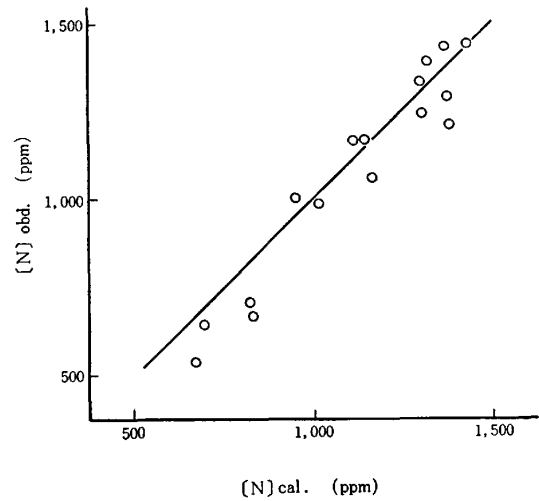


Fig. 12. Relation between observed and calculated nitrogen content at the oxidation period.

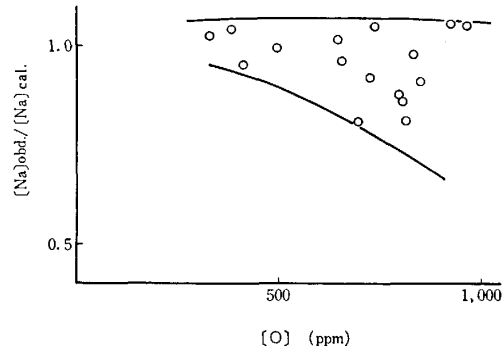


Fig. 13. Relation between $[Na]_{obsd.}/[Na]_{cal.}$ and oxygen content.

比較して示す。両者はほぼ一致しており、多少のばらつきは表面活性元素の [O], [S] の影響などによるものと思われる⁵⁾。この関係を調査するため、[O]含有量と $[Na]_{obsd.}/[Na]_{cal.}$ の関係を Fig. 13 に示す。これより、[O]含有量が高くなるほど実績 [N] 含有量は計算値より小さくなるのがわかる。

次に、溶鋼中 [N] を効率よくパージすることを検討してみる。この場合のパージ効率は(3)式で求めた必要パージガス量 V_{PG} と、実際使用したパージガス量 (Ar + 発生 CO 量) の比と定義する。これより、当社の AOD 炉のパージガス効率は次のとおりである。酸化期 : 9.9%, Cr 還元期 : 31.1%, 脱硫期 : 66.0%, 仕上げ期 : 69.9%。このように、酸化期 < 還元期 < 脱硫期 < 仕上げ期と効率は良くなっており、これも吸室の場合と同様に表面活性元素である [O], [S] の影響が大きいと考えられるため、Fig. 14 に [S] 含有量とパージガス効率の関係を示す。これより、[N]のパージを効率よく行うためには、できるだけ N_2 から Ar への切り替え時

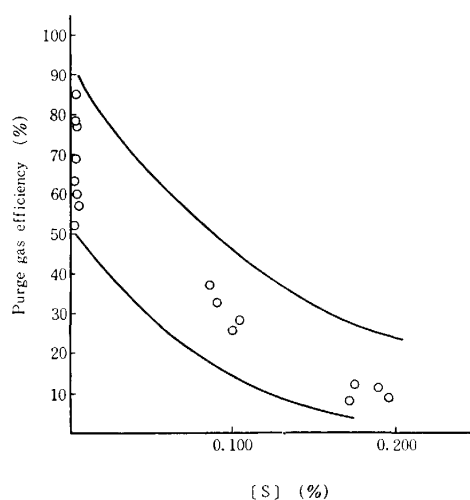


Fig. 14. Relation between purge gas efficiency and sulfur content.

期を遅くし、操業後半の [O], [S] が低い脱硫期、仕上げ期に Ar 流量を増していつきに脱窒した方が良いことがわかる。

5. 結 言

当工場の開発した、Fe-Ni, Fe-Cr 溶湯を使用する直接 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) 直接 AOD 法の確立により、従来の電気炉または LD 炉による予備処理工程が不要となり、Ni, Cr などの歩留り向上による省資源、省エネルギーが達成された。

2) [C]: 3.5~4.5%, [Si]: 1.5~2.5% の Fe-Ni-Cr 溶湯を直接 AOD 炉で処理するためには上吹きランス設備を付加することが効果的であり、これにより脱珪、脱炭速度の増加、操業時間の短縮、さらに Fe-Si 原単位の低減ができる。

3) Ar の N₂ ガス置換率を 84% と高くしても、パーシ効率の高い時期に Ar 量を増してパーシすることで、製品 [N] 含有量を 650 ppm 以下に規制することができる。

文 献

- 1) 山田桂三, 東 洋幸, 檜山 猛, 杉村公正: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2145
- 2) 奈古屋嘉茂, 山田桂三, 村井浩介, 東 洋幸: 特公昭 54-23016
- 3) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第 55 回特殊鋼部会 (1977 年 5 月) 日本金属工業(株)相模原 (私信)
- 4) Rogar N. DOKKEN: "The Practical Use of Nitrogen in the AOD Process" Union Carbide 社技術資料 (1973)
- 5) 長 隆郎, 清水 真, 井上道雄: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1914