

討 9 AODプロセスによる極低炭素、窒素ステンレス鋼の精錬法

日本金属工業㈱

相模原製造所 藤崎正俊 義村 博 大西常稔

1. 緒 言

近年、高純度鋼溶製技術の進歩には著しいものがあるが、ステンレス鋼においてもその強い品質要求から、極低炭素、窒素の必要性が高まってきている。特にフェライト系ステンレス鋼においては、オーステナイト系ステンレス鋼に比較して応力腐食割れを起こさないという長所のある反面、靱性が劣る欠点があり、これを改善する一つの方向として炭素、窒素を低くすることが知られている¹⁾。

しかしステンレス鋼に含まれるCrは、C、Nの活量係数を著しく下げするため普通鋼に比較して脱炭、脱窒を行うことが困難である。極低炭素、窒素を得る方法としては、特に窒素については、真空中で処理するVOD法が有利とされているが、AOD法においても種々の技術改善を行いC+N≒150ppmの値が得られるようになった。当社では昭和56年以来この方法でフェライト系ステンレス鋼を製造している。

そこで本報告は、AODプロセスにおける極低炭素、窒素フェライト系ステンレス鋼を製造するための種々の技術改善を述べるとともに、AODでのCおよびNの挙動を調査したのでここに紹介する。

2. 設備および操作方法

2-1 設備概要

相模原製造所における55TON AODの設備概要を表-1に示す。

2-2 操作方法

対象鋼種：16~20%Cr フェライト系ステンレス鋼。

電気炉にて溶解を行った後、AOD精錬が行なわれる。AOD精錬では、脱窒を促進させるために²⁾初期に脱硫を行い、脱炭効率を上げるため脱珪後除滓を行う。その後脱炭期に入りO₂吹精を行うが、脱窒反応は主としてこれらの脱硫期~高炭素領域での脱炭期に進行する。その後Cの低下とともにO₂/Ar比を低くし極低炭素まで脱炭する。脱窒、脱炭終了後酸化されたCrをSiで還元し、成分および温度調整後出鋼する。

3. 炭素の挙動

3-1 脱炭挙動

AODでの脱炭挙動をFig-1に示す。AODではスタートCを高くすることができる利点があり、後に述べる脱窒反応を促進するためにC=3~5%の高炭素から脱炭を開始する。図に示すようにスタートCr濃度によって脱炭速度は異なるが、このような高炭素

Table-1 Main specification of AOD converter

Item	Specification
Capacity	55 TON
Number of Tuyeres	4
Gas Flow (Nm ³ /Hr)	O ₂ : 2500
	Ar : 2000
	N ₂ : 2000
Refractory	Magnesia-Dolomite

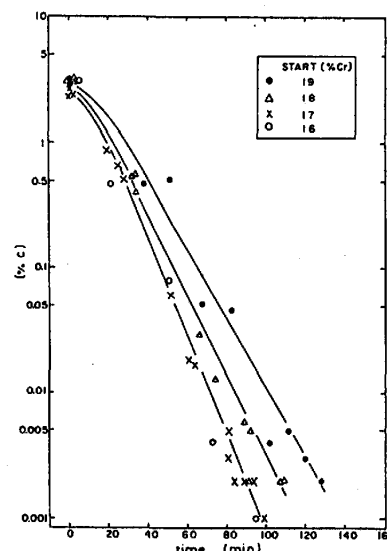


Fig-1 Decarburization curves of ferritic stainless steels in AOD process.

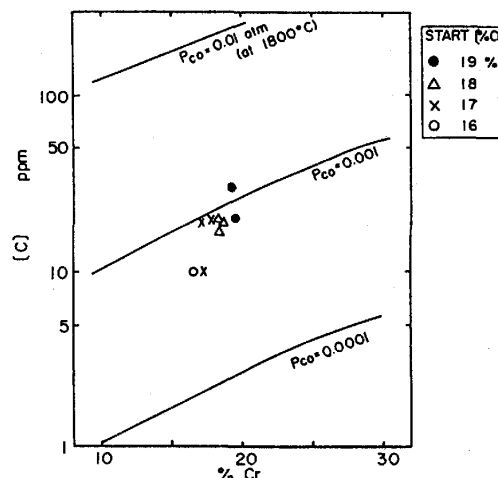
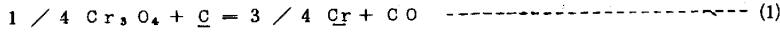


Fig-2 Relationship between [C] and [Cr] at the end of oxygen/argon gas blowing.

から脱炭しても最終的にはC = 10~30ppmの値が得られる。高炭素領域での脱炭反応は酸素供給律速であるが、Cが0.4~0.5%付近からlog Cと時間との関係がほぼ直線となり通常言われているように³⁾、低炭素領域の脱炭反応は炭素の拡散律速と考えられる。脱炭平衡を(1)(2)式で示すとCに及ぼすPCOの影響はFig-2に示すようになる。



$$\log K_1 \left(= \frac{a_{Cr}^{3/4} \cdot P_{CO}}{a_{Cr_2O_3}^{1/4} \cdot a_C} \right) = -12220/T + 7.99 \quad \text{----- (2)}$$

但し $a_{Cr_2O_3} = 1$ とする

図に示すようにC = 10~30ppmの値は見掛上CO分圧として0.001以下に達していると考えられる。

3-2 C Pick up 挙動

一方、脱炭終了時に10~30ppmの値が得られたCは、Fig-3に示すように還元期以降で徐々に上昇する現象がみられる。このC Pick up量は、Fig-4に示すように還元期、仕上期、出鋼時で同程度の量であり、その原因の一つとしては冷却材、成分調整材がある。しかしそれ以外のPick up量が大きく、そのPick up量はAODスタートCの影響を強く受ける。このことはCOボイリングの激しい高炭素領域の脱炭時に、AOD炉内に付着したスプラッシュが影響していると考えられる。

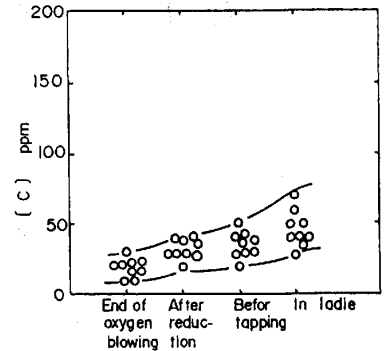


Fig-3 Behavior of [C] after oxygen blowing in AOD

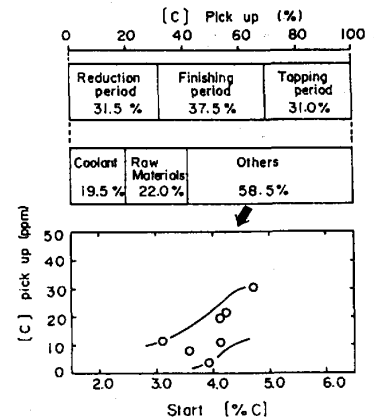


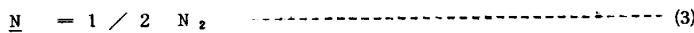
Fig-4 Relationship between start [%C] and [C] pick up

4. 窒素の挙動

4-1 脱窒挙動

脱窒反応は、萬谷ら²⁾によると2次反応として示され、その反応速度はO, S, Crにより低下し、C, Si, Niによって著しく大きくなることが報告されている。

AOD炉内での窒素の挙動をFig-5に示す。AODスタート時約200ppmの窒素は、脱硫、脱珪およびCOガス発生の活発な高炭素領域において進行する。その時期における最低N値は20~60ppmになる。その最低N値に及ぼす影響としては、Fig-6に示すようにCrよりもむしろ脱窒開始時のスタートC%の影響を強く受ける。脱窒反応は次式で示される。



$$\log K_2 \left(= \frac{\sqrt{P_{N_2}}}{a_N} \right) = 188/T + 1.25 \quad \text{----- (4)}$$

ここで活量係数は次式で示される。⁴⁾

$$\log f_N = (3280/T - 0.75) \cdot (0.13\%C + 0.047\%Si + 0.01\%Ni - 0.01\%Mo - 0.023\%Mn - 0.045\%Cr) \quad \text{----- (5)}$$

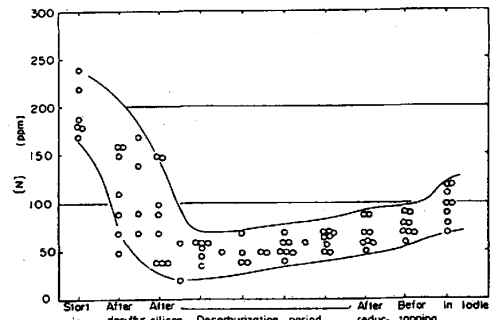


Fig-5 Behavior of nitrogen for ferritic stainless steels in AOD

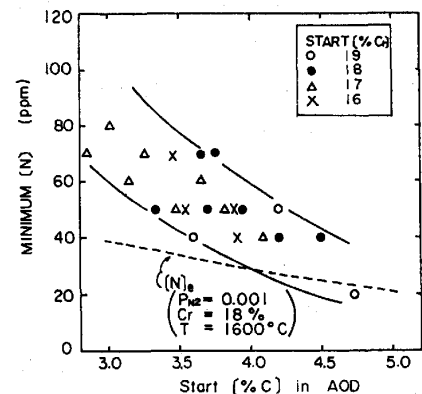


Fig-6 Effect of start [C] on minimum [N] in decarburization period.

この(4)式と(5)式によって求められるCr, Pco と平衡窒素値との関係をFig-7に示す。図中に最低窒素値をプロットしたが、見掛けPN₂は0.001以下に達していると推定される。

一方脱窒反応速度式を2次反応とすると、反応式は次式で示される。

$$\frac{d(N)}{dt} = K_s \frac{A}{V} ((N)_e)^2 - (N)^2 \quad (6)$$

(N)_e ≒ 0 のとき

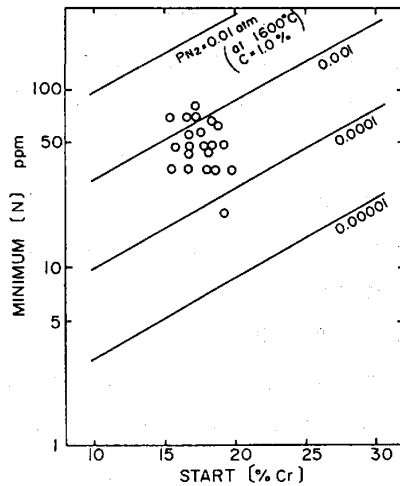


Fig-7. Relationship between [Cr] and minimum [N] during oxygen/argon gas blowing.

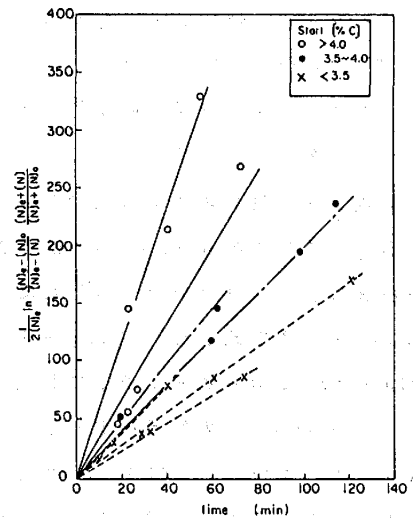


Fig-8 Second-order plots of nitrogen removal reaction of ferritic stainless steels.

$$\frac{1}{2(N)_e} \ln \left(\frac{(N)_e - (N)_0}{(N)_e - (N)} \cdot \frac{(N)_e + (N)}{(N)_e + (N)_0} \right) = K_s \frac{A}{V} t \quad (7)$$

但し (N), (N)₀ = 時間 t および t = 0 における窒素濃度

(N)_e = Ar + CO 吹込みガス雰囲気での平衡 N 量

K_s = 速度定数, A = 溶解の表面積, V = 溶鋼体積

ここで (N)_e は AOD の場合、吹込まれた Ar と発生した CO ガスから(8)式によって求めることができる。

$$G_{Ar+CO} = 8(N)_e^2 \cdot 1 \left(\frac{1}{(N)_e} - \frac{1}{(N)_0} \right) - 8((N)_0 - (N)_e) \quad (8)$$

但し G_{Ar+CO} = Ar と CO ガス量 (Nm³/ton)

(N)_{e,1} = 1 気圧での平衡 N 量 (4) 式より算出)

Fig-8 に (7) 式の左辺の項と t との関係を示した。AOD 炉で脱窒が進行している時期では、比較的良い直線関係を示していることからこの脱窒反応は 2 次反応 (反応律速) であると考えられる。又見掛けの脱窒速度 (K_s · A/V) はスタート C の影響を強く受けている。前述の Fig-6 に示す最低窒素値に及ぼす C の影響は、ΔN を高くする効果よりは、むしろ脱窒速度に大きく影響していると考えられる。

4-2 吸窒挙動

一方、脱炭初期に 20~60 ppm と最低値を示した窒素は、前述の Fig-5 に示したようにその後徐々に吸窒する現象がみられる。吸窒する時期は、1) 脱炭中期から出鋼までの間、2) 取鍋中への出鋼時、3) 連鑄初期がある。

まず AOD 炉内での吸窒現象を明らかにするために 1/16 の AOD モデルにより空気の侵入経路を調査した。その結果、Fig-9 に示すように原料投入口およびフードとコーンのすき間から空気が流入することがわかった。AOD 炉内への空気侵入を防止するには、原料投入口を遮断することおよび Fig-10 に示すように排ガス吸引量

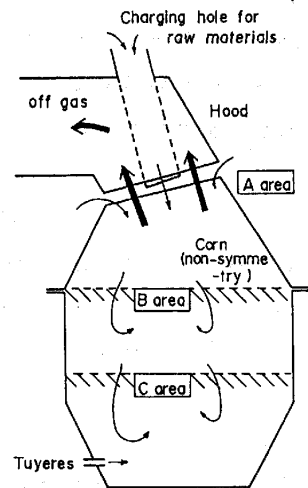


Fig-9 The course of air entering into AOD converter.

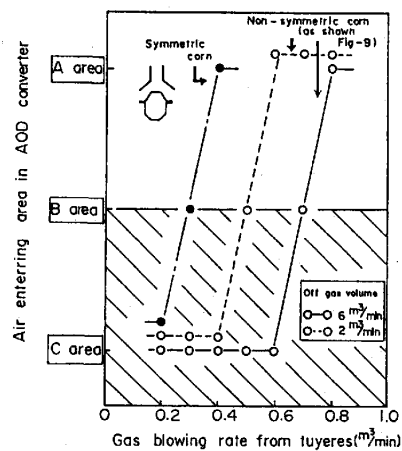


Fig-10 Relationship between area of air entering and gas blowing rate from tuyeres by AOD model experiment.

とトイヤーガス量の適正量を選ぶことが重要であることが判った。Fig-10の図中に示す形のフード(対称形フード)は吸窒しにくいことが確認できた。現在は脱窒時原料投入口の遮断と、トイヤーガス量のコントロールを行っている。

低窒素化に対するAOD法での最大の欠点は、出鋼時のN Pick upである。そこでこのN Pick upを防ぐためオープン出鋼に代って取鋼に蓋を設置し、Arガスでシールした結果、従来約60ppmのPick up量が約15ppmまで減少した(Fig-11)。一方脱炭中の(O)totalはFig-12に示される。そこで脱炭途中で出鋼し、N Pick upに対する(O)totalの影響を調査したがFig-11に示すように、 $C < 0.5\%$ 、 $(O)_{total} > 400ppm$ で完全にN Pick upを防止できることがわかった。このことはAOD脱炭終了時点で出鋼し、取鋼内で成分、温度をコントロールすれば、AOD法でも $C + N < 100ppm$ 以下が可能であることを示している。又 $C < 0.5\%$ でCrロスの少ない領域で出鋼すれば、 $N < 50ppm$ が得られその後取鋼真空処理をすることにより $C + N$ がさらに低下することを示している。

連続 casting 中でのN Pick upはFig-13に示すように casting 初期に認められる。これは取鋼のスライドゲートバルブとタンディッシュを完全にArガスでシールすることにより、従来30ppm程度の casting 初期N Pick up量を完全に防止することができた。

5. 結 言

AODプロセスによる16~20% Cr極低炭素、窒素ステンレス鋼の精錬法を確立する過程を通じ、次のことが明らかになった。

(1) AODプロセスでは到達炭素値として10~30ppm、到達窒素値として20~60ppmの値にすることができる。Cについては、 O_2/Ar 比を低くすることにより $P_{CO} < 0.001 atm$ が可能であることによるものであり、NについてはスタートCを高くし脱窒速度を上げると共に、吸窒を極力抑制した効果によるものである。

(2) CおよびNは、脱炭終了後徐々にPick upするが、種々の改善によりそれらを極力防止し、最終的には $C = 20\sim60ppm$ 、 $N = 60\sim100ppm$ が得られる。

(3) AOD出鋼時のN Pick upは、 $(O)_{total} > 400ppm$ で完全に防止できる。これによつて $C = 0.5\%$ の領域で出鋼し、取鋼又は取鋼真空処理によりその後の成分、温度調整を行うことで、さらに低い $C + N$ 値が得られる。

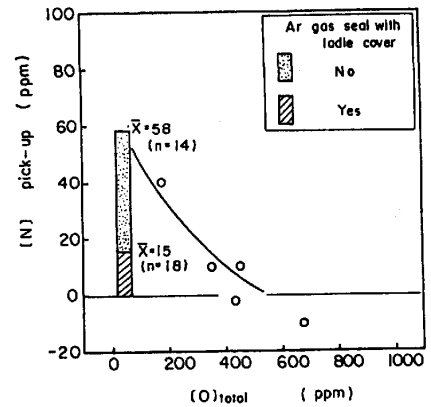


Fig-11 Relationship Between [N] pick up and $(O)_{total}$ during tapping from AOD.

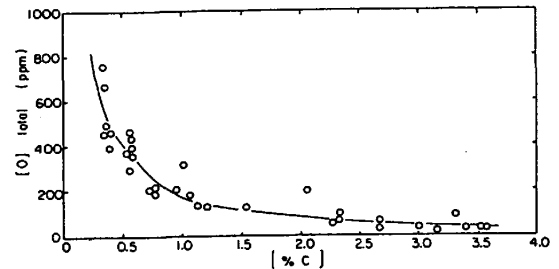


Fig-12 Relationship between (C) and $(O)_{total}$ during decarburization.

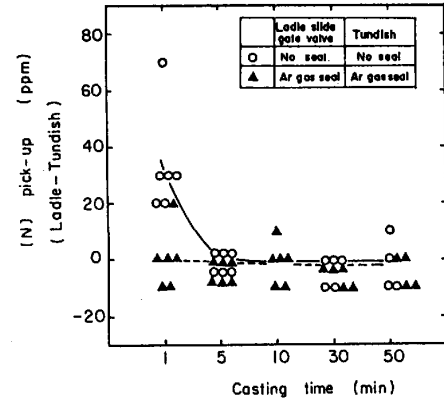


Fig-13 [N] pick up at the initial stage during continuous casting.

参考文献 1) 小若正倫 : 第54, 55回西山記念技術講座 P223
 2) 萬谷志郎ら : 鉄と鋼 60 (1974) 10, P1443
 3) 池田隆果 : 学振19委資料(1979) 19委-10163 反応-465
 4) J.Chipman : Trans. Met.Soc. AIME (1965) July Vol 233 P1249