

ステンレス鋼製造技術の進歩

Advances in Stainless Steel Manufacturing Technology

辻野良二^{*(1)} 中尾隆二^{*(2)} 加藤勝彦^{*(3)} 久富良一^{*(4)}
 Ryoji TSUJINO Ryuji NAKAO Katsuhiko KATO Ryoichi HISATOMI
 北村信也^{*(5)} 高野博範^{*(6)} 森重博明^{*(7)} 平田浩^{*(8)}
 Shin-ya KITAMURA Hironori TAKANO Hiroaki MORISHIGE Hiroshi HIRATA

抄 録

ステンレス鋼の製造技術に関する直近の進歩に関し、オーステナイト系については光製鐵所において、ハードブローによる、上吹き火点の効果を利用した AOD の複合吹錬技術により脱炭酸素効率の向上、精錬時間の短縮を達成し、高速高効率脱炭技術を確立した。又、フェライト系については、八幡製鐵所において、VOD の突沸を防止した真空度制御と鍋底吹き Ar 流量増加による強攪拌技術により転炉高炭素吹き止め-VOD 仕上げ高速脱炭の最適負荷分担による脱炭技術を確立した。複合吹錬技術の効果を説明できる [Cr] に対する [C] の優先酸化を示す新脱炭精錬指標 S-BOC を提出した。更に、メタル担体の製造において適正パウダー、REM の鑄型内高精度添加技術の開発により世界初の連続鑄造による製造技術を確立した。

Abstract

A high-speed, high-efficiency decarburization technology has been established for making austenitic stainless steel at the Hikari Works of Nippon Steel Corporation. This technology improves the oxygen efficiency in decarburization and reduces the refining time by combined blowing in AOD in which the effect of the hot spot formed by hard top blowing is fully utilized. For ferritic stainless steel, a decarburization technology in which the load is shared in an optimum manner between high-carbon blow-end in the converter and high-speed finish decarburization in VOD has been established by utilizing a vacuum control technique in which bumping in VOD is prevented, and an intense stirring technique in which Ar is introduced at high flow rate from the ladle bottom at the Yawata Works. A new decarburization index S-BOC, indicating the degree of selective oxidation of [C] with respect to [Cr], is proposed to explain the effect of combined blowing. The world's first manufacturing technology of metal supported catalyst by continuous casting has been established by developing an optimum powder and a technique for high-precision addition of REM into molds.

1. 結 言

1910年頃、諸種のステンレス鋼が誕生¹⁾して以来、約一世紀近くの間に、ステンレス鋼溶製技術は目ざましい進歩を遂げ、各種新プロセスの誕生とそれらを組み合わせた製造工程が実用化されている²⁾。本報では、オーステナイト系、フェライト系各々のステンレス鋼製造における技術開発の歴史を振り返るとともに、最近の製造技術の中から、精錬技術を主体に、AOD(Argon Oxygen Decarburization)複合吹錬技術、高クロム溶銑の脱磷技術、VOD(Vacuum Oxygen Decarburization)高効率高純度鋼製造技術、メタル担体製造技術につ

いて報告する。

表 1 に新日本製鐵におけるオーステナイト系及びフェライト系のステンレス鋼溶製技術の変遷を示す。

2. オーステナイト系ステンレス鋼製造技術

新日本製鐵の SUS304 を代表とするオーステナイト系ステンレス鋼は光製鐵所製鋼工場にて製造している。製鋼工程は 60t/ch の電気アーク炉(EAF) -AOD-連続鑄造(以後、連鑄と記す)である。EAF ではステンレス鋼屑及び Fe-Cr, Fe-Ni 等の合金鉄を原料として、一電源二炉型の NMF(New Melting Furnace)³⁾ で灯油バーナー予熱、

*⁽¹⁾ 技術開発本部 八幡技術研究部 主任研究員 工博
 *⁽²⁾ 技術開発本部 光技術研究部 主任研究員
 *⁽³⁾ 八幡製鐵所 製鋼部 掛長
 *⁽⁴⁾ 八幡製鐵所 製鋼部

*⁽⁵⁾ 技術開発本部 プロセス技術研究所 製鋼プロセス研究部 主任研究員 工博
 *⁽⁶⁾ 光製鐵所 製鋼・線材部 部長代理
 *⁽⁷⁾ 光製鐵所 製鋼・線材部
 *⁽⁸⁾ 技術開発本部 室蘭技術研究部 主任研究員

表 1 新日鐵のステンレス鋼溶製技術の変遷

西暦	オーステナイト系		フェライト系	
	光製鐵所	八幡製鐵所	室蘭製鐵所	室蘭製鐵所
1951		30tEAF によるステンレス鋼溶製試験開始		
1960	10tEAF(～1979) 操業開始			
1961	40tEAF(～1986) 操業開始			
1963		2t 試験転炉でステンレス鋼溶製試験開始		
1965				50t 試験転炉でステンレス鋼溶製試験開始
1966	60tDH(～1974) 操業開始 垂直型スラブCC 操業開始(1ストランド)			
1967		30tEF-DH 操業開始 75tLD-DH-IC 溶製試験開始 75tLD-DH 法セミプロパー化		
1968	60tEAF(～1986) 操業開始			
1969	垂直型ブルーム CC 操業開始(1ストランド)			
1970				RH 稼働 (鉍石脱炭法の確立) 予備脱炭溶銑使用開始 RH-OB 法の開発着手
<旧八幡製鐵(株)と旧富士製鐵(株)が合併し新日本製鐵株式会社が発足>				
1971		USSR(垂直)型連続製造機を設置稼働 50tLD-VOD 法プロパー化		
1972				円弧型連続製造機稼働
1974	60tAOD 操業開始(EAF-AOD-CC プロセス化)			二重巻メスルによる RH-OB 操業開始
1975				RH-OB 法真空度制御技術の確立
1977				RH-OB-FD 法の確立
1978	取鋼内合金添加装置設置			製鋼合理化に伴う転炉大型化(50→120T/ch)
1979				
1980		150tVOD 設置 上底吹複合転炉(LD-OB)による溶製開始 溶銑鋼ソーダ灰インジェクション(SIDP)法による転炉1スラグ溶製化		
1981	垂直型ブルーム CC の2ストランド化 AOD 冷材運搬投入設備稼働 AOD Ar/O ₂ 比最適化プロセス(AOD-O プロセス)確立	転炉直受法		溶銑鋼気体酸素脱 Si 脱炭法による転炉1スラグ溶製化 上底吹複合転炉による加炭精錬技術の確立
1982				
1983				
1984				
1985	60t 一電源二炉型新溶解炉操業開始	クロム鉍石溶融還元法試験開始		製鋼合理化に伴う転炉大型化(120→280t/ch)
1986	AOD 空気上吹き装置稼働開始			
1988				
1989	2t, 10t 炉兼用 VIM 操業開始	トビドカー溶銑予備処理によるステンレス鋼溶製		
1990	HCC 操業開始(2ストランド)	VOD ランス水冷化, 機能分割による効率向上		最終出鋼(累計1,538,000t)
1991	AOD 酸素上吹き装置稼働開始			
1992	AOD 高速吹錬設備稼働開始	転炉～VOD 脱炭負荷最適配分化(VOD 送酸速度増)		

A C アーク溶解を行う。AOD で脱炭及びスラグ還元(脱硫)後、取鋼に出鋼する。取鋼では温度、成分の均一化のために Ar パブリングを行い、全量を連铸にて铸造する。铸造機はスラブ用の垂直連铸機、ブルーム用の垂直連铸機、水平連铸機⁹⁾の計3基を有している。

これまで AOD 精錬では生産性の向上及び高品質化を狙いとして、[C]濃度に合わせた O₂-Ar ガスの吹込みパターンの適正化(AOD-O プロセス)⁹⁾、Al 添加・スラグ組成制御による極低硫・極低酸化⁹⁾、耐火物品質の改善等の開発を進め、実用化してきた。又、2t, 10t 炉兼用の真空誘導溶解炉(VIM)を設置し、フラックス精錬を利用した高純化技術を確立して小ロット材及び高合金鋼の製造を行っている⁷⁾。

2.1 AOD 複合吹錬技術

AOD の複合(上・底吹き)吹錬は上吹き付加による全送酸量の増大及び熱裕度の拡大を目的に導入が進められている^{8,9)}。従来の技術は上吹きは浴面の凹み率 L/L₀(L: 上吹きによる浴面の凹み深さ, L₀: 静止浴深さ)を0.05以下のソフトブローとして二次燃焼を促進し、溶鋼の昇温速度を上げて Cr 酸化を抑制する技術であった^{9,10)}。そのために同一送酸量では底吹き単独に比べ脱炭速度は低下すると考えられる。そこで効率的な複合吹錬技術の開発を狙いに100kg 炉及び6t 上・底吹き転炉での予備実験を行い、これらの結果を実機に適用し、底吹き単独と同一送酸量で脱炭速度、脱炭効率を向上させる複合吹錬技術の開発に着手した。

2.1.1 100kg 炉実験による上吹き火点反応現象の解析

図1に100kg 炉で行った同一送酸量(100Nl/min)下での[C]濃度と脱炭速度の関係について上吹き単独、底吹き単独、複合の吹錬法を比較して示す。上吹き条件は上吹き酸素と鋼浴との反応を促進するために L/L₀=0.1のハードブロー側とし、複合吹錬では上・底吹き酸素比率を1/1とした。又、図中の黒印は[Cr]酸化が進行し、スラグ中(Cr₂O₃)濃度が増大してスラグが固化した領域を示す。それは吹錬中のビデオ画像より判別した。

脱炭速度は上吹き単独、底吹き単独、複合吹錬の順で向上しており、脱炭速度が低下する[C]濃度及びスラグが固化する[C]濃度も

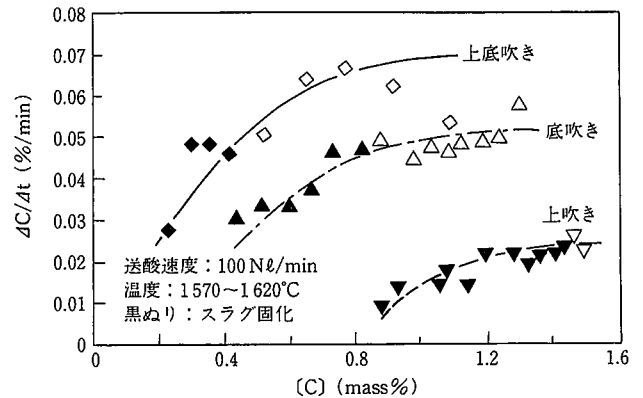


図 1 [C]濃度と脱炭速度の関係に及ぼす吹錬法の影響(100kg 炉)

この順で低[C]濃度側に移行する。又、ビデオ画像より(Cr₂O₃)の生成で固化したスラグが溶鋼表面を被い、上吹きの酸素が溶鋼に届かず、反応が停滞する状況が認められた。又、二色温度計測定による火点スペクトル解析で上吹き火点の温度は、上吹き、複合吹錬とも平均2350°Cの高温を確認した。更に銅塊(50mmφ)を用いて上吹き火点部表面の溶鋼サンプリングを実施し、採取した試料断面の光学顕微鏡、EPMA による調査を行った。その結果、火点部試料表面には Cr 酸化物が存在しており、火点部は高温状態で高酸素濃度域(Cr 酸化物層)を形成し、上吹きに比べ複合吹錬の方が酸素濃度が低下する(Cr 酸化物層の減少)ことが認められた。これらより、複合吹錬では高温火点で(Cr₂O₃)の還元反応の促進(1)式参照)及び底吹き強攪拌による火点部からの酸素の移動促進により脱炭が促進されることがわかった。



2.1.2 6t 転炉試験による適正な上・底吹き比率の把握と新精錬指標の提示

図2に6t 上・底吹き転炉試験での[C]濃度0.5mass%以上での平均脱炭速度に及ぼす上吹き送酸量比率(=上吹き送酸量/全送酸量)の

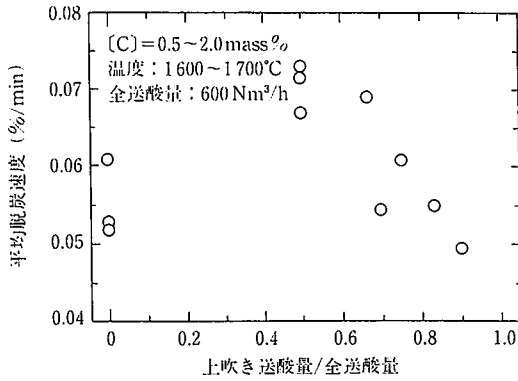


図2 平均脱炭速度に及ぼす上吹き送酸量比率の影響

影響を示す。平均脱炭速度は全送酸速度(600Nm³/h)一定として換算した値であり、又、上吹きはいずれも L/L₀=0.1のハードブロー側とした。100kg 炉実験と同様、スケールアップした6t 炉でも底吹き単独に比べ複合吹錬化することで脱炭速度が向上することが確認でき、さらに、脱炭速度を向上させる適正な上吹き送酸量比率が存在することがわかった。

図3に平均脱炭速度におよぼす溶鋼攪拌エネルギーεの影響を示す。なお、εは上吹きの攪拌力も考慮した甲斐らの式¹¹⁾に基づいて算出した。同一εで底吹き単独に比べ複合吹錬の方が脱炭速度が向上する。複合吹錬では別途の100kg 結果でも確認しているが、εが6kW/t以上で脱炭速度が飽和する傾向にあることがわかる。これより複合吹錬での脱炭促進にはεが6kW/t以上の強攪拌下で上吹き火点での(Cr₂O₃)による脱炭を促進させることが重要である。

次に、上記の結果を基に[Cr]に対する[C]の優先酸化を示す優先脱炭指標の検討を行った。従来より普通鋼での優先脱炭条件を基本として、ステンレス鋼に拡大適用されて、BOC値¹²⁾、ISCO値¹³⁾及びCROI値¹⁴⁾が用いられている。これらの指標はステンレス鋼の脱炭で影響が大きい温度依存性及び複合吹錬の要点である上吹きによる火点反応が考慮されていない。そのため100kg 炉及び6t 炉の結果をこれらの指標で整理した場合、底吹き単独、上吹き単独、複合吹錬を統一的に表すことが出来ないことがわかった。

ステンレス鋼の脱炭はCrの酸化と還元のパランスで決定される。還元は反応界面へのCの移動が均一混合時間(τ)と界面C濃度([%C]*)に依存するとし、(1/τ)・([%C]-[%C]*)で、酸化は単位溶鋼当りの供給酸素量、スラグ量に依存するとし、(Q_{O2}/W)・W_sで表し、優先脱炭指標として(2)式で示されるS-BOC値を定義した。

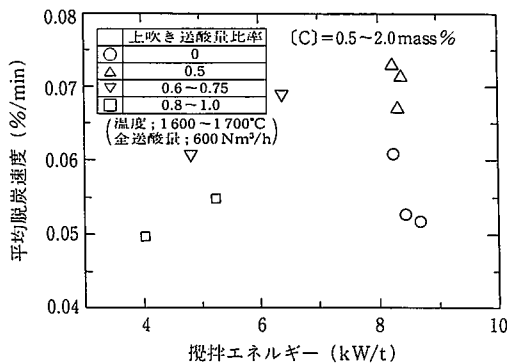


図3 平均脱炭速度に及ぼす攪拌エネルギーの影響

$$S-BOC = \frac{Q_{O_2}}{(W/\tau) \cdot [\%C]} \cdot \frac{W_s}{(1 - [\%C]^* / [\%C])} \quad \dots\dots(2)$$

ここで、Q_{O2}は全送酸量(Nm³/min)、Wは溶鋼量(t)、W_sは単位溶鋼量当りのスラグ量(kg/t)を示す。(2)式を基本として、1)一定の[C]、[Cr]濃度域で考える 2)強攪拌下ではτ∞W^{2/3}ε^{-1/3}で表される 3)物質移動律速による反応速度式を考慮する 4)複合吹錬は上吹きと底吹きとの和として考える 5)CO分圧P_{CO}は2Q_{O2}/(2Q_{O2}+Q_d)とすることを考慮することで最終的には(3)式となる。

$$S-BOC = \frac{[\%Cr]}{[\%C]} \cdot \frac{W_s}{W^{2/3}} \cdot \frac{2Q_{O_2}}{2Q_{O_2} + Q_d} \cdot \frac{1}{\epsilon^{1/3}} \left(\frac{Q_{O_2-B}}{C_1 K_1} + \frac{Q_{O_2-T}}{C_2 K_2} \right) \quad \dots\dots(3)$$

ここで、ε'は攪拌エネルギー(kW/m³)、Q_dは不活性ガス流量(Nm³/min)、K₁=10⁻¹³ 800/T₁+8.76(T₁は鋼浴温度(K))、K₂=10⁻¹³ 800/T₂+8.76(T₂は火点温度(K))を示し、C₁、C₂は上吹き条件に起因する係数であり、添字のB、Tはそれぞれ底吹き、上吹きを示す。(3)式は1)[C]、[Cr]濃度項、2)スラグ、溶鋼重量項、3)P_{CO}項、4)攪拌動力項、5)温度項で形成されている。C₁、C₂は上吹き火点温度、上吹き火点面積の関数と考えられるが、ここでは6t 炉での結果より決定した。

図4に本指標で100kg 炉、6t 炉及び実機データを整理した結果を示す。底吹きと複合吹錬を統一的に表すことができ、複合吹錬では高温上吹き火点での脱炭により脱炭効率が増加すると考えられる。又本指標よりさらに脱炭を促進させるには一定以上の攪拌を保持した状態で上吹き火点温度を上昇させることが有効であることが導出される。

2.1.3 実機 AOD 高速・高効率複合吹錬技術の確立

100kg 炉及び6t 炉実験より、複合吹錬による脱炭を促進するにはεが6kW/t以上の強攪拌下で高温の上吹き火点反応を利用することが有効であることがわかり、これを実機に適用した。当初、従来の底吹き単独と同じ全送酸量4 000Nm³/hでの適正な上・底吹き条件の把握を行った。上吹き設備はハードブローを可能にするために水冷のラパールタイプのランスを採用した。図5に[C]濃度0.5mass%以上における上吹き転炉での二次燃焼の制御指標として用いられているh/d₀¹⁵⁾と単位酸素量当たりの脱炭量dC/dO₂の関係を示す。なお、底吹き攪拌力はいずれもεが6kW/t以上の高攪拌側にあり、又、h/d₀は

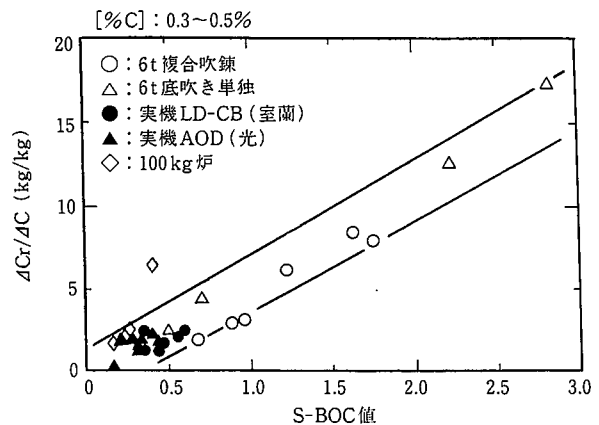


図4 S-BOC値とΔCr/ΔCの関係

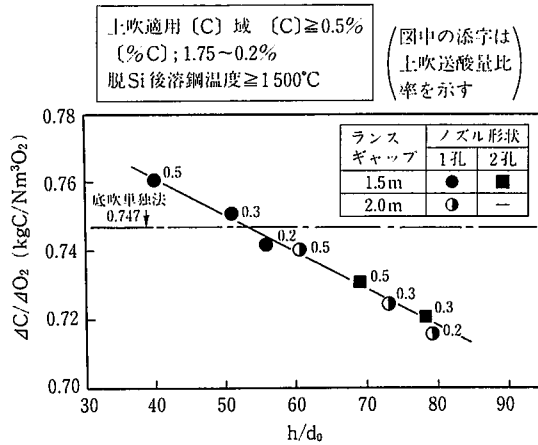


図5 h/d₀とΔC/ΔO₂の関係

下記(4)~(6)式で表される。

$$h/d_0 = H/d_0 - H_c/d_0 \quad \dots\dots(4)$$

$$H_c/d_0 = 4.12P - 1.86 \quad \dots\dots(5)$$

$$Q_{O_2-T} = 0.968nA(P+1.033) \times 10^4 \quad \dots\dots(6)$$

ここで、Hはランスギャップ(mm)、H_cはポテンシャルコア長(mm)、hは自由噴流の長さ(m)、d₀はノズルスロート径(mm)、Pはノズル前圧力(kg/cm²)、nはノズル孔数、Aはノズルスロート面積(m²)を示す。図よりh/d₀とdC/dO₂はほぼ直線関係にあり、h/d₀を小さくするほどdC/dO₂が大きくなる。又底吹き単独のdC/dO₂を上回る条件はh/d₀<60のハードブロー側にある。

又、単位脱炭量当たりの昇温量は底吹きに比べ、h/d₀が60未満のハードブロー側の複合吹錬の方が低下していることが確認された。従来のAOD複合吹錬法⁹⁾¹⁰⁾は二次燃焼を促進し、昇温速度を向上させてCr酸化を抑制する技術であり、同一送酸量では底吹き単独に比べ脱炭速度は低下する。一方、本技術は上吹きをハードブローとすることで、上吹き火点での脱炭に有利な高温反応を利用し、鋼浴と反応する酸素量を増大させて同一送酸量で底吹き単独の場合を上回る脱炭速度を得るものである。本技術の確立により精錬時間約3分の短縮、還元用Si原単位で1.7kg/tの低減を達成した。

1992年12月にAODの排ガス冷却設備の改造を行い、上吹きと底吹き合計の送酸量が9000Nm³/hまで可能な設備とした。本設備に先の吹錬結果を適用して、高速吹錬試験を実施した。本試験では複合吹錬を[C]濃度0.5mass%以上の領域に適用し、底吹き送酸量を4000Nm³/h一定とし上吹き送酸量を変化させた。又ランスギャップは2m一定とした。

その結果を図6に全送酸量とdC/dO₂の関係で示す。図中にはh/d₀及びL/L₀の値を示している。本試験ではランスギャップを一定としており、全送酸量の増大でh/d₀は小さくL/L₀は大きくなりハードブローとなる。図より若干ばらつきはあるが、全送酸量の増大にもかかわらずdC/dO₂は一定の値を示しており、その結果脱炭速度の増大及び大幅な精錬時間の短縮を達成した。これより鋼種によっては還元処理を含めたAOD精錬時間が40分以下を達成している。

上記より、一定以上の攪拌力を保持した条件下で、上吹き火点の高温反応を利用するために、上吹きをハードブロー化し上吹き酸素の鋼浴との反応量を高めることで、従来にない高速・高効率AOD複合吹錬技術を確立した。

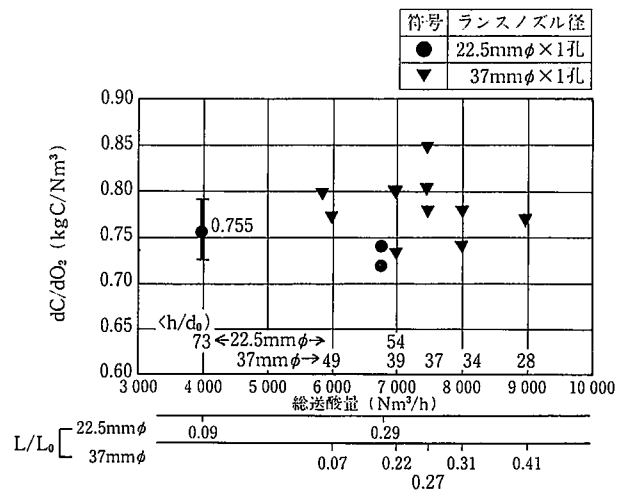


図6 AOD総送酸量とdC/dO₂の関係([C]≥0.5%)

3. フェライト系ステンレス鋼製造技術

3.1 高クロム溶鉄の脱りん技術

高クロム溶鉄の脱りんは溶鉄中の炭素濃度の影響を強く受け、炭素飽和に近い溶鉄を用いた場合には、安価な生石灰系フラックスでの脱りんが可能となる。そこで、生石灰(CaO)-螢石(CaF₂)-酸化鉄系フラックスを用い、小型炉で基礎実験を行なった。その結果、酸化力を抑制して塩基度を高めるために、CaOと酸化鉄中の酸素(O)の重量比(CaO/O)を大きくすることにより、クロムの酸化を抑制した状態で効率的な脱りんが可能なることを明らかとした。これを受けて、八幡製鐵所(以後、八幡と記す)溶鉄予備処理設備で250t規模の実機試験を行なった。試験方法を図7に示すが、既存設備を改造することなく、インジェクションランスよりCaOを約60%、CaF₂を約22%、酸化鉄を約18%に配合したフラックス(約50kg/t)を吹き込むとともに、温度補償用に酸素ガス(約4Nm³/t)を上吹きランスより吹き付けた。

図8は脱りん反応の容量係数と処理前後での[Cr]の濃度低下量に対する、インジェクションフラックスのCaO/O(Oには上吹き酸素量は含まれていない)の影響を示したものであるが、基礎実験と同様に、CaO/Oが増大するにつれて、脱りんが促進されクロム酸化が抑制されていることがわかる。この時の温度低下量は50K程度であ

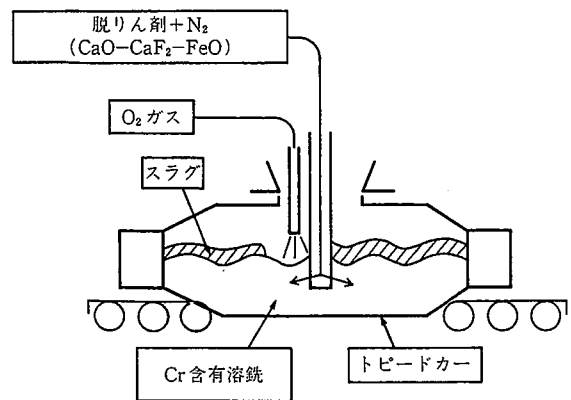


図7 250t大規模実機試験設備概要

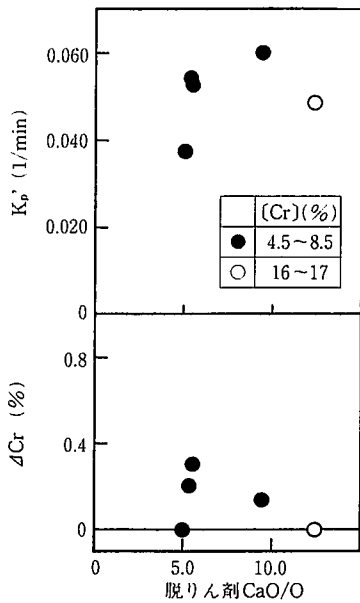


図 8 脱りん反応の容量係数と処理前後の[Cr]低下量とフラックスCaO/Oとの関係

り、上吹き酸素ガス量は、脱りんやクロムの酸化にはほとんど影響を及ぼさなかった。これは、脱りん反応を浮上中のフラックス界面で進行させ、脱炭反応を上吹き酸素による火点で進行させるように、二つの反応サイトを分離させたためと考えられる。以上の結果より、インジェクションフラックス組成の適正化と、上吹き酸素の利用により、温度低下やクロムの酸化を抑制した、高クロム溶銑の効率的脱りんが可能となった。

3.2 VODにおける高効率な高純度鋼製造技術

八幡においては、LD-OB 上底吹転炉と組み合わせた LD-VAC (Vacuum) 法にてフェライト系ステンレス鋼を溶製している。以下、八幡における VOD 高速吹酸化による高効率製造技術、高効率な高純度鋼製造技術について述べる。

3.2.1 VOD 高速吹酸化による高効率製造技術

八幡でのフェライト系ステンレス鋼製造工程では、LD-OB による粗脱炭、Cr 添加後、VOD にて仕上脱炭を行い、垂直型連铸機にて製造する。一般にステンレス鋼精錬では、鋼中[C]は鋼中[Cr]、溶鋼温度、CO 分圧に依存することが D. C. Hilty¹⁶⁾、J. Chipman¹⁷⁾ らの研究で報告されており、S-BOC に整理されているように、転炉でのクロム酸化抑制には、鋼中[C]濃度の高い状態での吹止が有効である。又、高炭吹止は吹止温度低減にも繋がる。しかし転炉での高炭吹止は、VOD の負荷増となり、処理時間延長による生産性低下を招く。そこで、VOD での送酸速度増加により生産性低下を回避し、転炉～VOD 間の脱炭負荷配分の最適化を図った。

図 9 に転炉におけるステンレス鋼の鋼中[C]濃度と脱炭酸素効率の関係を示す。脱炭酸素効率は、[C]=0.7~0.8%付近を境に低下しており、この近傍での吹止が効果的であり、又、吹止温度低減によって、転炉耐火物溶損は Arrhenius の式に従って低減される¹⁸⁾。次に、VOD での高炭域からの高速脱炭対応として、設備改造と操業技術の確立について述べる。設備面では、発生ガス量の大幅増加に対し、エジェクター及びコンデンサーの増設を行い、発生ガス量への対応を可能とした。操業面では、地金跳ね上がり激化、及び溶鋼内部での急激な CO 生成反応による溶鋼溢トラブル対策を講じた。すなわ

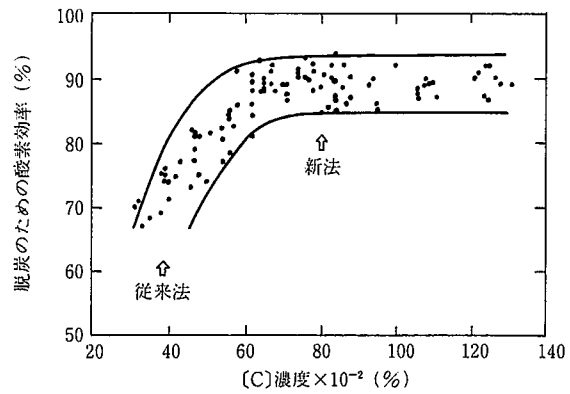


図 9 転炉における脱炭酸素効率の推移

ち、遮蔽板下面凹み深さ及び下部間隙の最適化により系外飛散地金を低減し、溶鋼溢出現象については発生機構を熱力学的に解明し、酸化クロムの炭素による還元標準自由エネルギー変化 ΔG を基に管理することで解決した。 ΔG と溶鋼溢発生状況の関係を図10に示す。

3.2.2 VOD での高純度鋼製造技術

フェライト系ステンレス鋼における極低炭素化技術を述べる。VOD 脱炭処理は、その攪拌条件が大きな要素を占め¹⁹⁾、高効率な脱炭処理の実施と密接な関係がある。実機試験水準を表 2 に示す。試験の結果、脱炭 I・II 期の総括反応速度定数をそれぞれ K_1 、 K_2 とすれば、試験結果は図11のように表される。なお、脱炭 I 期は $[C]=0.14\sim 0.02\%$ 、脱炭 II 期は $[C]\leq 0.02\%$ の領域である。これより、脱炭速度は攪拌力の増大とともに向上し、水準 B のポーラスプラグ複数化では逆に低下した。そこで、脱炭反応の反応律速を、住田らの RH 反応モデル²⁰⁾ と同様の考え方ができるものと仮定し評価した。なお、還流速度は佐野の式²¹⁾ を基に実機データに合うように係数を乗じて用いた。

その結果、図12に示すように、脱炭 I・II 期の VOD 操業は、反応律速の領域に入り、攪拌力の増大により、a (有効界面積)、k (反応サイトにおける物質移動係数) が向上し、脱炭速度が向上したものと考えられる。又、ポーラスプラグ複数化による脱炭速度低下は、スラグ存在下でのブルームアイ面積の減少、すなわち a (有効界面積) の減少によるものと考えられる。なお、II 期は、内部脱炭の発生が

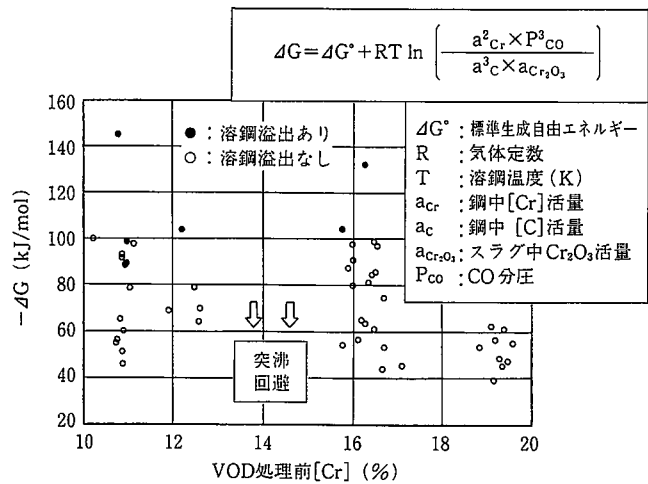


図 10 ΔG と VOD 処理前 [Cr] の関係

表 2 実機試験水準

試験水準No. (グラフ記号)	1 (○)	2 (△)	3 (●)	4 (■)	5 (▲)
中心PP流量 (Nℓ/min.)	300	800	150	300	400
偏心PP流量 (Nℓ/min.)	—	—	150	300	400
底吹ガス量 (Nℓ/min.t)	2.2	7.3	2.5	5.0	7.3
上吹ガス量 (Nℓ/min.t)	247	303	278	278	303

PP：ポーラスプラグ

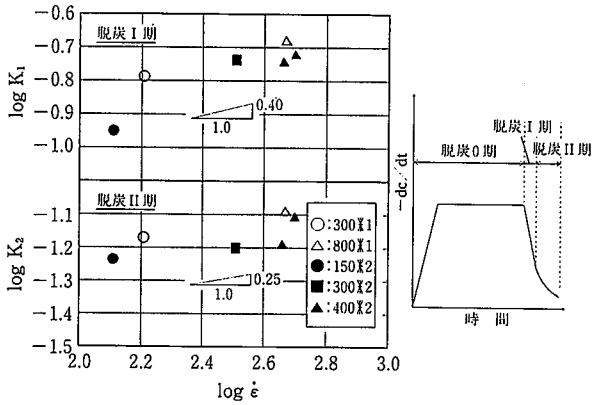


図 11 脱炭期での総括反応速度定数に及ぼす攪拌力の影響

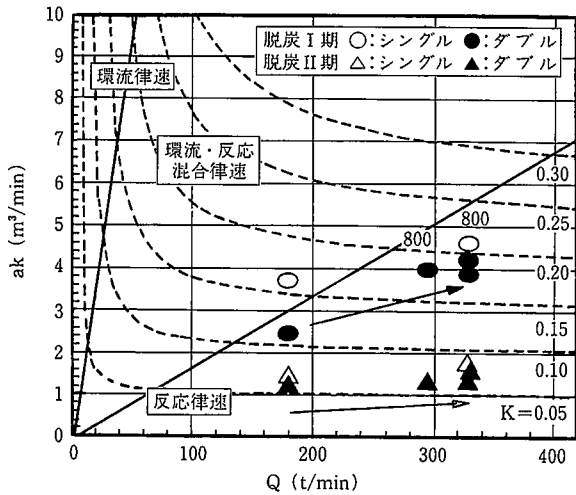


図 12 還流速度と容量係数akの関係

困難な領域であるため、脱炭速度の停滞が生じたものと考えられる。

一方、図13に底吹きガス吹込み位置による鍋耐火物の損耗状況を示す。この結果、ポーラスプラグ複数化は、鍋耐火物損耗によるコスト増加が大きく、鍋底中心からの単一ポーラスによる強攪拌操作が最適であることがわかった。

4. メタル担体製造技術

メタル担体は、1986年から開発を進めてきた。メタル担体は20% [Cr]-5% [Al] という従来は連続鋳造法での製造が困難であった最高級のフェライト系耐熱鋼箔でハニカムを構成し、複雑な耐熱疲労性

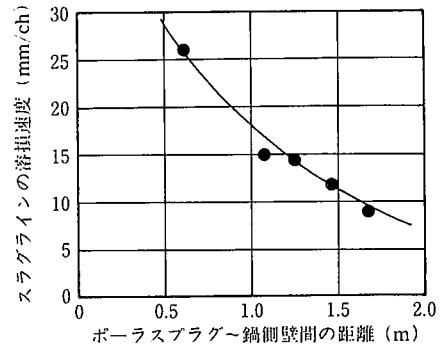


図 13 鍋耐火物溶損状況

の接合構造を持たせたハitek製品である。

当素材は、20% [Cr]-5% [Al]-REM (Rare Earth Metal) をベースに、熱間圧延板での靱性を向上させるべく Ti を添加し、更に、REM については耐酸化性を最も確保すべく 0.08% の含有量としている。

4.1 メタル担体鑄片製造上の課題

当素材の製造当初は、連鑄パウダーの変質が大きく、鑄片の縦割れや鑄片表面へのスラグの噛込みによる欠陥が多発した。この鑄片表面欠陥を除去するため鑄片表面をグラインダーで10mm 以上研削する必要があった。又さらに、鑄型内合金添加法(ワイヤー添加法)により溶鋼中に添加した REM が鑄片表面層部に濃化偏析する場合には、熱間加工性が低下することにより、熱間圧延時に割れが発生した。

以上の様に、メタル担体用溶素材の連鑄法での製造は、

- (1) 鑄片の表面性状の改善のための連鑄パウダーの開発
 - (2) 鑄型内への REM ワイヤーの高精度均一添加技術の開発
- が必須の課題であった。

4.2 連鑄パウダーの開発

一般に高 Al 鋼を連鑄法で製造する場合、溶鋼中の [Al] とパウダー中の (SiO₂) が反応し、溶融パウダー中の (Al₂O₃)、塩基度 (CaO/SiO₂) は上昇する。その結果、粘性、溶融温度が上昇し、溶融パウダーの本来具備すべき条件である潤滑性は著しく劣化する。当素材は、5% [Al] に加え、REM を含有しているため、その粘性、溶融温度の上昇はより大きい。図14にパウダー溶融温度に対する [Al]、REM の影響を示す。この物性変化を極力防止するために Li₂O、NaF、TiO₂ の添加、Al₂O₃、SiO₂ の減少、更に Al₂O₃-MgO スピネルの晶出を防止するために MgO を5%以下とした。

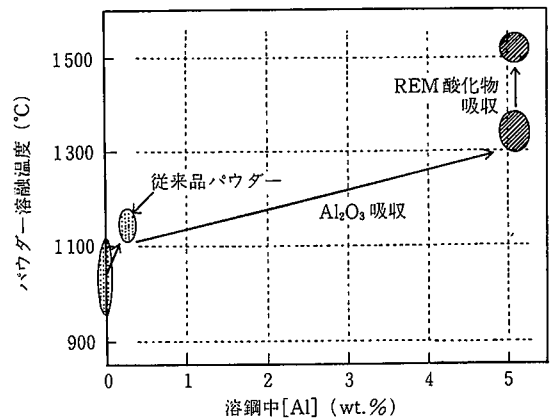


図 14 溶鋼中の [Al] 含有量による溶融温度変化

4.3 REM ワイヤの鑄型内均一添加技術の開発

REM は、取鍋又はタンディッシュで添加すると、歩留が低だけでなく、REM 酸化物による連鑄ノズル閉塞を誘発する。このことから REM は、鑄型内へ直接ワイヤで添加している。そこでワイヤの最適溶解位置について流動計算により検討を行い、ワイヤの溶解位置と鑄片内の REM 偏析との関係性を評価した。流動計算結果より求めた鑄片厚み方向の偏析度を図15に示す。ワイヤの溶解位置を浸漬ノズルの吐出流の主流下端近傍で溶解させることで偏析を防止できる。更に鑄型内の目標位置で安定してワイヤを溶解させるために、ワイヤの溶解機構及び溶解時間を支配する諸要因の影響について検討した。図16にラボ実験により溶鋼中に REM ワイヤを浸漬させる場合のワイヤの溶解時間に関する溶鋼温度の影響を示す。さらに、図中に(7), (8)式で示す溶解時間の理論推定結果を示す。図より理論推定結果は実験結果と良い一致を示しており、理論計算によりワイヤや操業条件別の溶解時間を推定できる。

$$t_m = \frac{\rho C_p r}{2h} \ln \left\{ \frac{(T_e - T_0)}{(T_e - T_m)} \right\} \quad \dots\dots(7)$$

$$\frac{1}{h} = \frac{r_{REM}}{\lambda_{REM}} + \frac{t}{\lambda_{Fe}} + \frac{1}{h_0} \quad \dots\dots(8)$$

ここで、 ρ は溶鋼密度、 C_p は比熱(kcal/kg°C)、 r は浸漬後ワイヤ(初期ワイヤ+付着物)半径(m)、 λ は熱伝導度(kcal/m・s°C)、 h は総括熱伝達率(kcal/m²・s°C)、 h_0 はワイヤの熱伝達率(kcal/m²・s°C)、 t はワイヤの被覆厚(m)、 r_{REM} はワイヤ中 REM 半径、 T_e は溶鋼温度、 T_0 はワイヤ初期温度、 T_m は被覆物の液相線温度である。

その結果、鑄造条件に併せたワイヤの適正な添加条件を見出し、REM の濃化偏析を防止でき、世界で初めて当素材の連鑄法での製造が可能となった。

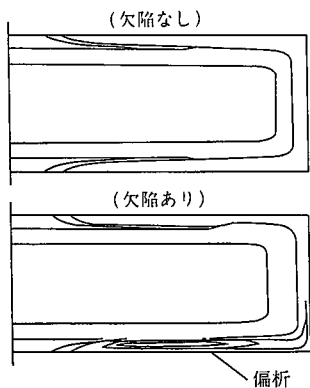


図 15 スラブにおけるREMの分布計算結果

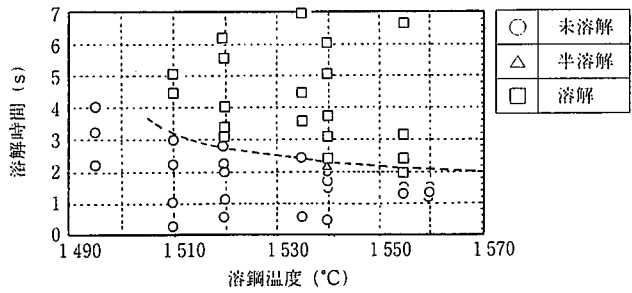


図 16 ワイヤの溶解に及ぼす溶鋼温度の影響

5. 結 言

ステンレス鋼の製造技術の開発に関して、これまでの経緯を概観するとともに、直近の進歩を述べた。

- (1) オーステナイト系については光製鐵所において、ハードブローによる、上吹き火点の効果を利用した AOD の複合吹錬技術により脱炭酸素効率の向上、精錬時間の短縮を達成し、高速高効率脱炭技術を確立した。
- (2) フェライト系については、八幡製鐵所において、VOD の突沸を防止した真空度制御と鍋底吹き Ar 流量増加による強撈拌技術により転炉高炭素吹き止め-VOD 仕上げ高速脱炭の最適負荷分担による脱炭技術を確立した。
- (3) 複合吹錬技術の効果を説明できる [Cr] に対する [C] の優先酸化を示す新脱炭精錬指標 S-BOC を提出した。
- (4) メタル担体の製造において適正パウダーの開発、REM の鑄型内高精度添加技術の開発により世界で初の連鑄による製造技術を確立した。

参 照 文 献

- 1) ステンレス鋼技術史. 日本金属工業, (1983), 6
- 2) 江島彬夫: 第44・45回西山記念技術講座. (1977) 3
- 3) 横野伸幸 ほか: 製鉄研究. (335), 13(1989)
- 4) 久保田守彦 ほか: 材料とプロセス. 4, 214(1991)
- 5) Ikehara, Y. et al.: Proc. Electric Furnace Conf. 43, 183(1985)
- 6) 池原康允 ほか: 鉄と鋼. 70, A37(1984)
- 7) 柳善博 ほか: 材料とプロセス. 3, 1241(1990)
- 8) 山田桂三 ほか: 鉄と鋼. 68, S973(1982)
- 9) 牛山博美 ほか: 電気製鋼. 52, 20(1981)
- 10) Heinke, R. et al.: Proc. Int. Oxy. Steelmak. Cong. 313(1987)
- 11) 甲斐幹 ほか: 鉄と鋼. 68, 1946(1982)
- 12) 北村信也 ほか: 鉄と鋼. 72, 47(1986)
- 13) 中西恭二 ほか: 鉄と鋼. 64, S169(1978)
- 14) 岸本康夫 ほか: 鉄と鋼. 76, 1924(1990)
- 15) 平居正純 ほか: 鉄と鋼. 73, 1117(1987)
- 16) Hilty, D. C. et al.: J. I. S. I. 180, 116(1955)
- 17) Chipman, J.: J. I. S. I. 180, 97(1955)
- 18) 宗宮重行: 第48・49回西山記念技術講座. (1977) 190
- 19) 岩岡昭二 ほか: 鉄と鋼. 63(2), A1(1977)
- 20) 住田則夫 ほか: 川崎製鉄技報. (1983) 152
- 21) 佐野正道 ほか: 鉄と鋼. 68, 2451(1982)