

技術報告

炭酸カルシウムを用いた吸N低減技術の開発

Development of Technology for Preventing Nitrogen Absorption by Using CaCO₃

中川 朋輝* 森川 広 杉浦 正之 若槻 延明
Tomoki NAKAGAWA Hiroshi MORIKAWA Masayuki SUGIURA Nobuaki WAKATSUKI

抄 録

高純度フェライト系ステンレス鋼における低N化のため、転炉出鋼時の吸N低減策として、精錬取鍋内への炭酸カルシウムの事前装入（入れ置き）について検討を行った。出鋼時に溶鋼のボイリングが生じる課題に対し、バーナーを利用して炭酸カルシウムの予備加熱を実施することで解決を図り、炭酸カルシウムの入れ置きにより吸Nを低減できた。出鋼時の取鍋上部ガスの組成分析の結果、炭酸カルシウムを入れ置きした場合は出鋼開始から終了までCO₂ガスの存在が確認された。炭酸カルシウムの熱分解により発生するCO₂ガスにより、出鋼流近傍の大気が置換され、N₂分圧が0.8atmから0.15atmへ低減されたことにより、出鋼時の吸Nを低減できたと考える。

Abstract

To reduce nitrogen content in high purity ferritic stainless steel, the method to put CaCO₃ into ladle is invented to prevent nitrogen absorption on tapping at converter. The key technology to prevent boiling of molten steel is preheating CaCO₃ in the ladle by burner before tapping. By this method, nitrogen absorption is reduced. According to the analysis of gas composition in the upper part of the ladle during tapping, CO₂ remained at high value during tapping. It is considered that the atmosphere around the ladle is replaced with CO₂ by decomposition of CaCO₃, and nitrogen partial pressure is calculated to be decreased from 0.8 atm to 0.15 atm and thus nitrogen absorption on tapping is reduced.

1. 緒 言

日鉄ステンレス(株)山口製造所周南エリア製鋼工場(以下、周南エリア製鋼工場と称す)では、電気炉-KR(炉外脱硫)-LD(転炉)-VOD(真空脱ガス)-CC(連続铸造)からなるLD-VACプロセスにより、オーステナイト系およびフェライト・マルテンサイト系ステンレス鋼のスラブを製造している。LD-VACプロセスは真空下で精錬を行うため、製品の低C、N化には有利なプロセスであり、自動車排気部品や屋根材に用いられる高純度フェライト系ステンレス鋼の溶製に適しているが、さらなる加工性、耐酸化性向上のためC、Nを低位安定化する技術の確立が課題となっている。製品の低N化達成のためには、プロセス全体での脱N能を高め、また溶鋼の出鋼時等における吸Nを小さくする必要があるのである。

この課題に対し、炭酸カルシウムを用いて転炉出鋼時の吸N低減を行い、高純度フェライト系ステンレス鋼の低N

化を達成したので報告する。

2. 周南エリア製鋼工場の操業概要

2.1 周南エリア製鋼工場の製造プロセスについて

周南エリア製鋼工場の製造プロセスを図1に示す。まず、電気炉工程にてスクラップおよびFeCr、FeNi等の合金を溶解し、[C]=3%のステンレス溶銑を製造する。その後、溶銑を取鍋へ出湯し、KRによる脱硫を実施した後に次の転炉工程に運搬する。転炉ではO₂吹錬により[C]が約0.2%となるまで粗脱炭を行う。その後、VOD工程にて最終脱炭および成分調整を行い、CC工程にてスラブ铸造を行う。スラブはその後、熱間圧延、冷間圧延、焼鈍酸洗および精整工程を経て各種のステンレス鋼薄板製品となる。

2.2 転炉工程の操業概要

転炉工程の操業概要を図2に示す。転炉では、電気炉から運搬されてきた溶銑を炉内に装入した後、水冷ランス

* 日鉄ステンレス(株) 製造本部 山口製造所 周南エリア 製鋼工場 製鋼技術室 主幹 山口県周南市野村南町4976 〒746-8666

| Process | EAF | KR | LD | VOD | CC |
|---------------------|---|-------------------------------|--|----------------------------------|---------------------------|
| t / heat | 160t, 2furnaces | 80t | 80t | 80t | 80t |
| Main specifications | Transformer No.6 EAF: 50,000KVA No.7 EAF: 60,000KVA | Rotation speed Max. 120rpm | Oxygen flow rate Max. 183Nm ³ /min | 2 vessels 2 vacuum equipments | Type: Vertical bending |

図1 日鉄ステンレス(株)山口製造所周南エリアの製鋼プロセス
Steelmaking process in Nippon Steel Stainless Steel Corp., Yamaguchi Works Shunan Area

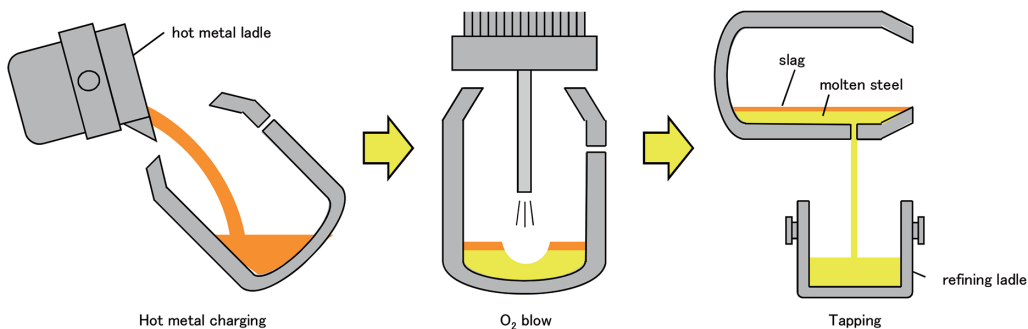


図2 転炉操業概要
Production steps at LD operation

を炉内へ下降し、O₂吹錬による粗脱炭を行う。脱炭終了後、溶鋼サンプルを採取して終点成分の確認を行い、必要に応じて成分調整を行った後、取鍋に出鋼する。その後、取鍋をVOD工程に運搬し処理を行う。出鋼時に出鋼流が大気と接触し溶鋼への吸Nが発生するため、VOD処理前[N]は転炉吹止め[N]よりも上昇する傾向にある。VOD工程は真空下で精錬を行うプロセスであり脱Nに有利であるものの、VOD処理前[N]の上昇はVOD処理後[N]の上昇につながるため、低N化を必要とする高純度フェライト系ステンレス鋼では、出鋼時の吸N低減が重要である。

2.3 転炉における吸N低減の取り組み

転炉出鋼時の吸N低減対策として、炭酸マグネシウム(以下、MgCO₃と称す)を出鋼直前に精錬取鍋へ装入する操業(以下、入れ置きと称す)をこれまで実施してきた。MgCO₃は、高温の溶鋼と接触することにより熱分解してCO₂ガスを発生する。取鍋へMgCO₃の入れ置きを行い、発生したCO₂ガスで出鋼流をシールすることで大気中のN₂が溶鋼に吸収されるのを防ぐことを目的としている。

転炉出鋼時の吸Nを低減するための新たな手段として、精錬取鍋への炭酸カルシウム(以下、CaCO₃と称す)の入れ置きを検討した。

CaCO₃はMgCO₃と同様に高温下で熱分解してCO₂ガスを発生する。それぞれの保持温度と分解速度の関係を調査

表1 CO₂ガス発生率調査実験条件
Experimental conditions for survey of gas composition

| No. | Putting materials | Holding temperature |
|-----|-------------------|---------------------|
| 1 | CaCO ₃ | 1000°C |
| 2 | CaCO ₃ | 1200°C |
| 3 | CaCO ₃ | 1570°C |
| 4 | MgCO ₃ | 1570°C |

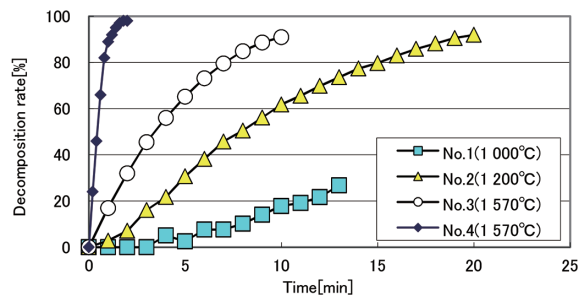


図3 保持温度ごとのCaCO₃, MgCO₃の分解速度
Decomposition rate of CaCO₃ and MgCO₃ at each holding temperature

するため、表1に示す4つの条件で試料を所定の温度のエレマ炉に装入し、1分ごと(条件No.4は0.2分ごと)に質量を測定してCO₂ガス発生率を調査した。図3に結果を示す。MgCO₃は1570°Cに保持した場合、約2分間で分解が完了する一方、CaCO₃は1570°Cに保持した場合でも10分間以上CO₂ガスを放出し続けることがわかった。転炉の

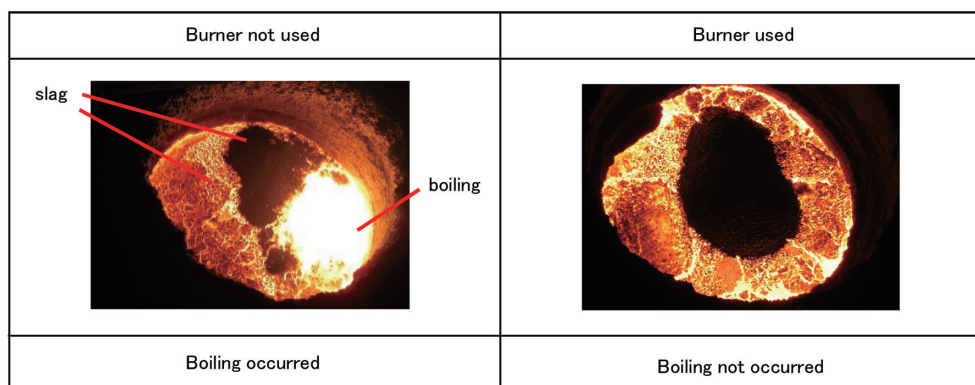


図4 バーナー使用有無とボイリング発生の関係
Surfaces of molten steel with or without using burner

表2 高純度フェライト鋼種の主要成分
Main chemical compositions of high purity ferritic grades

| Steel grade | C | Ni | Cr | Mo | Ti | Nb | N |
|-------------|--------|-------|-------------|-----------|---------------|-----------|--------|
| steel A | ≤0.020 | ≤0.60 | 21.00–23.00 | 1.00–1.50 | 0.05–0.50 | 0.10–0.60 | ≤0.025 |
| steel B | ≤0.030 | ≤0.60 | 17.00–18.00 | – | 10×(C+N)–0.80 | – | – |

出鋼流の温度は約1700～1800℃であり、出鋼時間は約3分間である。そのため、CaCO₃を入れ置きした場合、MgCO₃と比較して高温保持時のCO₂ガス放出時間が長く、出鋼中にCO₂ガスの放出が終了せずに、出鋼流シール効果を維持できる可能性があると考えられる。

2.4 CaCO₃ 取鍋入れ置き予備試験

CaCO₃ 入れ置きの実機適用確認のため、出鋼直前にCaCO₃を精錬取鍋に入れ置きし、その上に出鋼を行う予備試験を実施した。その結果、出鋼後の溶鋼からボイリングが発生し、スプラッシュが取鍋外へ飛散する現象が確認されたため、安全面から実機適用が困難と判断された。この対策として、出鋼前に取鍋内のCaCO₃を取鍋予熱用バーナーで予備加熱した後に、出鋼することで、急激なCO₂ガスの発生によるボイリングを抑制した。図4にバーナー不使用時および使用時の出鋼完了後の取鍋内の状況を示す。CaCO₃のバーナー加熱により、出鋼後のボイリングが抑制でき、安全に操業できるようになった。

3. 取鍋入れ置き実験

3.1 実験条件

本実験で用いる鋼種の主要成分を表2に示す。steel Aは22%Cr-lowC-lowN、steel Bは17%Cr-lowC-lowNの高純度フェライト鋼種である。

表3に取鍋入れ置き実験の条件を示す。試験条件は5水準で設定した。条件No.1はsteel Aにおいて取鍋への入れ置き材なし、条件No.2は同じくMgCO₃を100kg入れ置きとし、条件No.3では同じくCaCO₃を300kg入れ置きとして出鋼前に取鍋予熱用バーナーでの加熱を実施した。バーナー使用時の保持温度は約1000℃である。条件No.4、

表3 取鍋入れ置き実験試験条件
Experimental conditions for putting materials in ladle

| No. | Steel grade | Putting materials | Amount | Other condition |
|-----|-------------|-------------------|--------|------------------------|
| 1 | steel A | – | – | – |
| 2 | steel A | MgCO ₃ | 100kg | – |
| 3 | steel A | CaCO ₃ | 300kg | Burner heating (1000℃) |
| 4 | steel B | – | – | – |
| 5 | steel B | CaCO ₃ | 300kg | Burner heating (1000℃) |

5はそれぞれsteel Bにおける入れ置き材なし、およびCaCO₃を300kg入れ置きとした条件である。吸N量の評価指標としては、VOD処理前[N]から転炉吹止め[N]を差し引いた、出鋼時の[N]上昇量ΔN(VOD処理前[N]–転炉吹止め[N])を用いることとした。

3.2 取鍋上部ガス組成分析

実験の際に、出鋼中の溶鋼近傍の雰囲気ガスの組成を確認するため、条件No.1, 2, 3について、出鋼中に取鍋上部のガスを連続的に採取し、出鋼開始から終了までの間のガス組成推移を調査した。図5に取鍋上部ガス組成の分析方法を、表4にガス分析装置および分析方式をそれぞれ示す。

4. 実験結果

4.1 吸N量の比較

図6に条件No.1～5におけるΔN(VOD処理前[N]–転炉吹止め[N])の比較を示す。steel Aでは、条件No.3においてΔNが最も小さくなった。steel Bにおいては、条件No.4と比較して条件No.5のΔNが小さくなった。

4.2 取鍋上部ガス組成の比較

条件 No.1, 2, 3 における, 出鋼開始から終了までの取鍋上部ガス組成の推移をそれぞれ図 7, 8, 9 に示す。各条件において, 出鋼初期に検出された CO ガスは, 溶鋼への C 添加のために取鍋に入れ置きしたコークスによるものと考えられる。図 7 では, CO₂ ガスの発生は最大 5% 程度であった。図 8 では, 出鋼開始直後に CO₂ ガスが発生し始め, 約 12% でピークとなった後, 次第に減少した。図 9 では, 出鋼開始から約 10 秒後より CO₂ ガスが発生し, 出鋼中期は CO₂ ガスが約 50% に達し, 出鋼終了まで 5% 以上の値を示した。

図 8 から, MgCO₃ は出鋼初期の反応により急激に CO₂ ガスを放出し, たちまちに反応が完了したと考えられる。また, 図 9 においては, CaCO₃ が出鋼初期より CO₂ ガスを放出し, 出鋼末期までガス放出を維持したと考えられる。MgCO₃ と比較し, CaCO₃ のほうが CO₂ ガス放出時間が長くなったが,

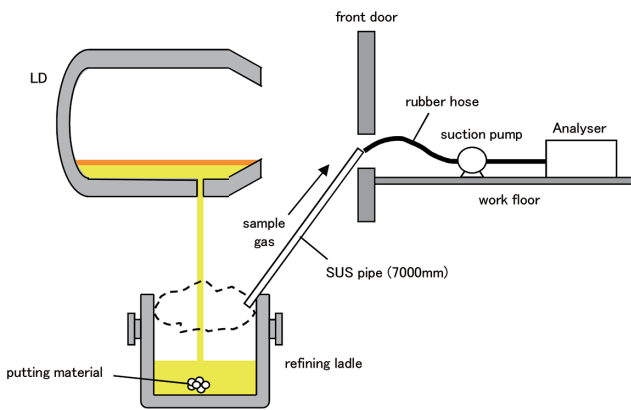


図 5 取鍋上部ガス組成の分析方法

Overview of gas analysis method in the upper part of the ladle

表 4 ガス分析装置と分析方式
Equipment and method for gas analysis

| Gas component | Analysis equipment | Analysis method |
|-----------------|--------------------|---|
| CO | HORIBA VA3011 | Non-dispersive infrared absorption analysis |
| CO ₂ | | |
| O ₂ | Yanaco ECL88AO | Magnetic oxygen analysis |

これは取鍋入れ置き実験の前に実施した分解速度の調査実験 (図 3) と同様の傾向を示す結果となった。

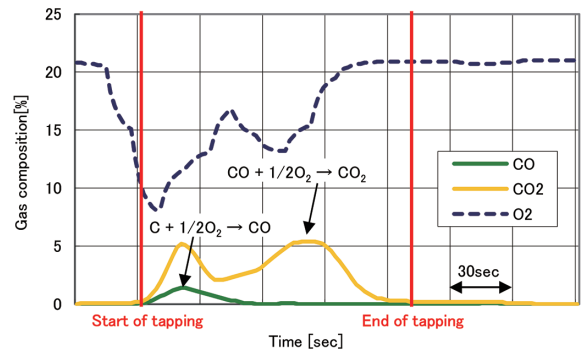


図 7 入れ置き材なしの場合の取鍋上部ガス組成分析結果
Change of gas composition without putting materials in ladle

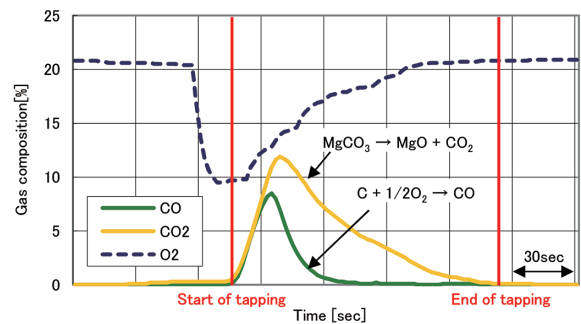


図 8 MgCO₃ 入れ置き時の取鍋上部ガス組成分析結果
Change of gas composition with putting MgCO₃ in ladle

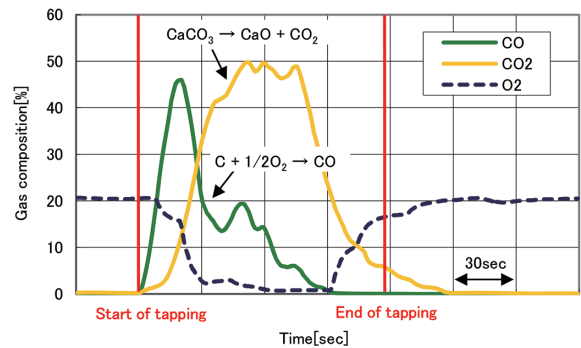


図 9 CaCO₃ 入れ置き時の取鍋上部ガス組成分析結果
Change of gas composition with putting CaCO₃ in ladle

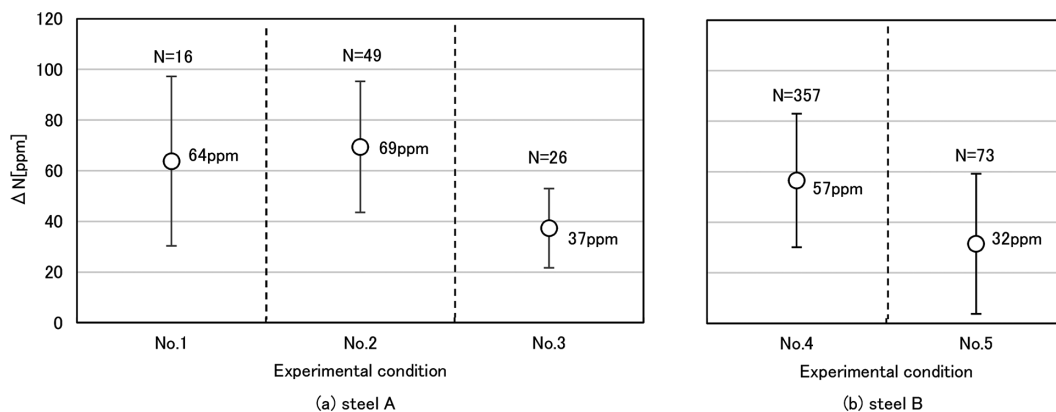


図 6 実験条件ごとの転炉終点～VOD 処理前吸 N 量比較

Comparison of nitrogen absorption from end of tapping to start of VOD treatment by each experimental conditions

5. 考 察

本実験結果から、CaCO₃より発生するCO₂ガスを用いた出鋼流シール効果により吸Nが低減したと考えられる。そこで、CaCO₃の出鋼流シール効果を評価するために、出鋼時の吸Nの減少量から出鋼流近傍の雰囲気N₂分圧の低下量を推定した。ここで、対象鋼種をsteel Bとして、出鋼時の吸Nをより詳細に解析するために、取鍋入れ置き実験の条件No.4, 5を再度実施した。この実験の条件No.をそれぞれ4', 5'として、実験において転炉出鋼開始直前の溶鋼サンプルを採取し、

$$\Delta N_{\text{Tap}} = \text{VOD 処理前[N]} - \text{転炉出鋼[N]}$$

を改めて定義し比較を行った。 ΔN_{Tap} の実績を表5に示す。

転炉出鋼時の吸N発生サイトを図10に示す。転炉出鋼時の吸N(ΔN_{Tap})は、精錬取鍋での巻き込み気泡からの吸N(ΔN_1)、出鋼流表面からの吸N(ΔN_2)、精錬取鍋内の溶鋼表面からの吸N(ΔN_3)の合計と考えられる。

$$\Delta N_{\text{Tap}} = \Delta N_1 + \Delta N_2 + \Delta N_3 \quad (1)$$

巻き込み気泡からの吸N(ΔN_1)は、以下の式で示される¹⁾。

$$\Delta N_1 = \eta_B \cdot k_N / k_{N_0} \cdot \Delta N_0 \quad (2)$$

$$\Delta N_0 = 34.1 \cdot P_{N_2} \cdot G / (T_G \cdot M_1) \quad (3)$$

ここで η_B :気泡からの窒素吸収効率、 k_N :窒素のみかけの物質移動係数[cm/s]、 k_{N_0} :[%O]=0の場合の k_N [cm/s]、 ΔN_0 :[%O]=0の場合の吸N、 P_{N_2} :雰囲気ガスN₂分圧[atm]、 G :巻き込みガス総量[m³]、 T_G :巻き込みガス温度[K]、 M_1 :溶鋼重量[T]である。ここでは巻き込み気泡中の窒素はすべて吸Nするとして $\eta_B=1$ とし、 $k_N=0.012$ 、 $k_{N_0}=0.035$ として、各値を代入して以下の式を得た。

$$\Delta N_1[\%] = P_{N_2} \cdot 2.47 \times 10^{-3} \quad (4)$$

表5 実験条件と ΔN_{Tap} 実績 (対象鋼種: steel B)
Experimental conditions and results of ΔN_{Tap} (steel B)

| No. | Putting materials | Burner | Number of tests | ΔN_{Tap} [ppm] |
|-----|-------------------|---------|-----------------|-------------------------------|
| 4' | - | Not use | 2 | 40 |
| 5' | CaCO ₃ | Use | 6 | 12 |

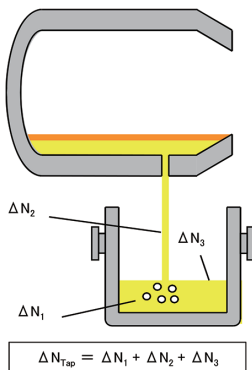


図10 転炉出鋼時の吸N発生サイト模式図

Schematic view of sites of nitrogen absorption on tapping

出鋼流表面からの吸N(ΔN_2)について、吸N速度は一般的に次の式で表される^{2,3)}。

$$\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{F}{V} \cdot k_N \cdot ([\%N]_e - [\%N]) \quad (5)$$

(5)式を整理すると次式が導かれる。

$$[\%N] = [\%N]_e - ([\%N]_e - [\%N]_0) / \exp\left(\frac{F}{V} \cdot k_N \cdot t\right) \quad (6)$$

ここで F :出鋼流表面積[cm²]、 V :溶鋼体積[cm³]、 $[\%N]_e$:溶鋼の平衡N濃度、 $[\%N]$:溶鋼のN濃度、 $[\%N]_0$:溶鋼の初期N濃度、 t :出鋼所要時間[s]である。また、 $[\%N]_e$ は次式で得られる。

$$\log[\%N]_e = \frac{1}{2} \log P_{N_2} - \log f_N - 518/T - 1.063 \quad (7)$$

(6)および(7)式から、吸N量(ΔN_2)を

$$\Delta N_2 = [\%N] - [\%N]_0 \quad (8)$$

と定義し、 $[\%N]_0=0.007$ 、 $t=180$ として、各値を代入し以下の式を得た。

$$\Delta N_2[\%] = ([\%N]_e - 0.007) \cdot (1 - e^{-0.0056}) \quad (9)$$

$$\log[\%N]_e = \frac{1}{2} \log P_{N_2} - 0.701 \quad (10)$$

精錬取鍋内の溶鋼表面からの吸N(ΔN_3)については、(6)式において F :取鍋内の溶鋼表面積[cm²]とし、同様に各値を代入して以下の式を得た。

$$\Delta N_3[\%] = ([\%N]_e - 0.007) \cdot (1 - e^{-0.0133}) \quad (11)$$

(4)、(9)、(10)、(11)式を用いて、条件No.4において $P_{N_2}=0.8$ [atm]とし、 ΔN_{Tap} を計算したところ、 $\Delta N_{\text{Tap}}=53$ ppmとなった。これに対し、条件No.4'の実際の吸N量が40ppmであり、計算値と比較して小さい結果となった。この理由として、出鋼中の精錬取鍋内の溶鋼表面の一部がスラグで覆われ、吸Nが生じる溶鋼表面積が小さくなっていることが考えられた。

そこで、精錬取鍋内の溶鋼のスラグ被覆率 α を

$$\alpha = (1-F)/F_0 \times 100[\%] \quad (12)$$

と定義し、条件No.4'の吸N量と合致する F の値から α を求めることとした。ここで F_0 :スラグ被覆率0の場合の取鍋内の溶鋼表面積[cm²]である。図11に $P_{N_2}=0.8$ atmの場合のスラグ被覆率 α と出鋼時の吸N総量 ΔN_{Tap} の関係を示す。条件No.4'の結果では、出鋼時の吸Nは40ppmであったので、 $\alpha=52\%$ と求められる。

また、図12に $\alpha=52\%$ のもとでの雰囲気N₂ガス分圧と出鋼時の吸N総量(ΔN_{Tap})の関係を示す。条件No.5'では、

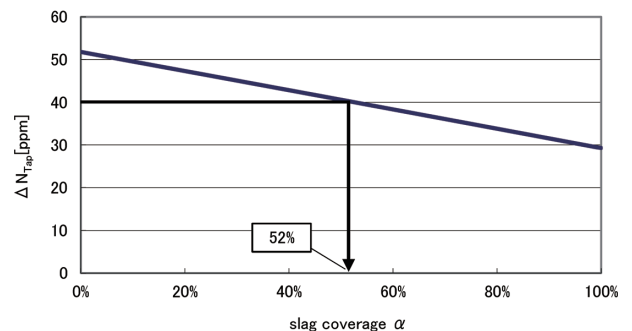


図11 スラグ被覆率 α と吸N量の関係

Relation between slag coverage (α) and nitrogen absorption

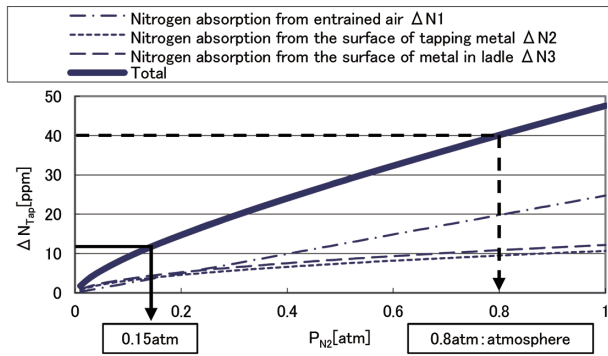


図12 雰囲気N₂ガス分圧と吸N量の関係 ($\alpha=52\%$)
Relation between N₂ partial pressure and nitrogen absorption ($\alpha=52\%$)

出鋼時の吸Nは12ppmであったので、グラフから雰囲気N₂ガス圧力は0.15atmと求められる。この計算結果から、CaCO₃入れ置きによる出鋼流シールを実施したことにより、P_{N₂}が大気雰囲気のN₂分圧0.8atmから0.15atmまで低減されており、P_{N₂}の変化から出鋼流近傍の大気の81%がCO₂に置換されたと考えられ、その結果、吸Nを低減できたと推定される。

図13に吸Nサイト別の吸N量の比較を示す。巻き込み気泡からの吸N(ΔN_1)、出鋼流表面からの吸N(ΔN_2)、精錬取鍋内の溶鋼表面からの吸N(ΔN_3)のいずれもCaCO₃の入れ置きにより低減できているが、特に ΔN_1 の低減量が大きくなるのがわかった。

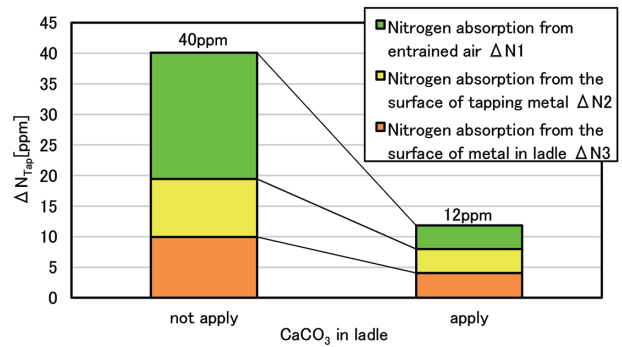


図13 CaCO₃入れ置き有無での吸N量比較 (対象鋼種：steel B)
Comparison of nitrogen absorption with or without putting CaCO₃ in ladle (steel B)

6. 結 言

- (1) 転炉においてCaCO₃を精錬取鍋に入れ置きし、出鋼前にバーナーで加熱することにより、ボイリングを抑制しつつ出鋼時の吸Nを低減できた。
- (2) CaCO₃の分解反応により発生するCO₂ガスにより、P_{N₂}が0.8atmから0.15atmまで低減されており、出鋼流近傍の大気の81%がCO₂に置換されると推定される。

参照文献

- 1) 山内隆 ほか：日新製鋼技報. (50), 1 (1984)
- 2) 長隆郎 ほか：鉄と鋼. 69, 767 (1983)
- 3) 長隆郎 ほか：鉄と鋼. 62, 334 (1976)



中川朋輝 Tomoki NAKAGAWA
日鉄ステンレス(株)
製造本部 山口製造所 周南エリア
製鋼工場 製鋼技術室 主幹
山口県周南市野村南町4976 〒746-8666



杉浦正之 Masayuki SUGIURA
日鉄ステンレス(株)
製造本部 山口製造所 周南エリア
製鋼工場 製鋼技術室 室長



森川 広 Hiroshi MORIKAWA
周南紙業(株)
代表取締役社長



若槻延明 Nobuaki WAKATSUKI
日鉄ステンレス(株)
技術部 資源化推進室 首席主幹