

高純度フェライトステンレス鋼の量産技術の確立

Improvement of Mass Production Process for High Purity Ferritic Stainless Steel

中川敬太/Keita Nakagawa・和歌山製鉄所 ステンレス技術室 参事補

興梠昌平/Shouhei Kouroki・和歌山製鉄所 ステンレス技術室 室長

真目 薫/Kaoru Shinme・環境・エネルギー研究センタ 主席研究員

真屋敬一/Keiichi Maya・関西製造所 製鋼工場 参事

要 約

極低炭素・窒素化を要する高純度フェライトステンレス鋼の需要増加に対応するため、和歌山製鉄所では1990年にVODを導入した。1993年には、高Cr含有フェライトステンレス鋼の極低炭素・窒素化を目的に、当社独自の技術であるVOD-PB法を導入した。本法は減圧下において酸化物粉体を溶鋼に吹き込み、反応を促進させることを特徴とする。

(1)VOD-PB法の導入により、30%Cr鋼において製品 $[C] + [N] = 80$ (ppm)までの高純度鋼が製造可能となった。

(2)C+Nの低下により靱性、耐食性など鋼材特性に優れる良好な製品を生産しており、高純度フェライトステンレス鋼の量産体制を確立している。

Synopsis

In order to meet the demand for low carbon and nitrogen stainless steel, the VOD process has been under operation in Wakayama Steel Works since 1990. In 1993, in order to lower $[C]$ and $[N]$ in high Cr and high purity ferritic stainless steel, the VOD-PB (Powder Top Blowing) method was applied. In this method, the powdered oxidizer is blown and penetrated into molten steel with Ar gas through the top lance nozzle under reduced pressure.

The results are as follows:

(1)Through application of the VOD-PB method, lower levels of carbon and nitrogen were obtained in ferritic stainless steel as $C+N=80$ ppm in 30%Cr steel.

(2)Characteristics of products such as toughness and resistance to pitting corrosion were improved by reducing C+N to extremely low levels.

1. 緒 言

フェライト系ステンレス鋼のC, N量を低減し, Nb, Ti等の安定化元素の添加を行なって耐食性, 加工性および溶接部の靱性を改善した高純度フェライトステンレス鋼は, 更に特性向上のニーズに応じてCr量の増加, Mo, Cuの添加などが行われ, 多くの鋼種が開発されてきた。

当所では, これらの高純度フェライトステンレス鋼の需要増加に対応するため, 1990年にVODを導入した。更に, 1993年には高Cr含有フェライトステンレス鋼の極低C, N化を目的に当社独自の技術であるVOD-PB法を導入し, 30%Cr鋼においても $[C] + [N] = 80$ (ppm)を達成し, 特性良好な製品を生産しているので報告する。

2. 製造プロセス

和歌山製鉄所ステンレス製鋼工場における高純度フェライト鋼の製造プロセスならびに主要設備仕様を第1図(A), 第1表に示す。AODにて粗脱炭された溶鋼はVODにて極低C, N化され, 垂直CCにて鑄造される。

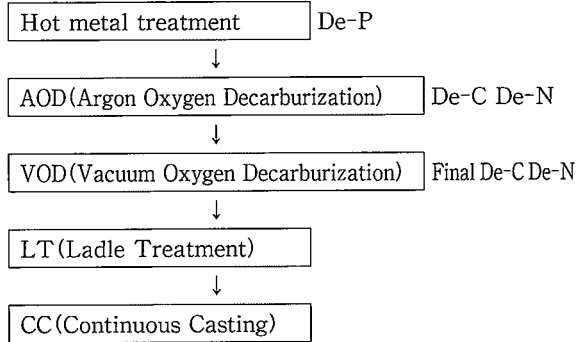
フェライト鋼の高純度化において, Cr濃度が高いほどC, N, Oの活量を著しく下げ, C, Nの平衡値は上昇するため脱C, Nは困難となる。そこでVODには高Cr高純度フェライト鋼の極低C, N化を可能とする当社開発のVOD-PB (Powder Top Blowing)法¹⁾²⁾を導入している。

3. VOD-PB法とVOD処理

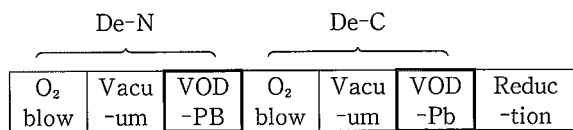
3-1 VOD-PB法

VOD-PB法の概略図を第2図に示す。VOD-PB法は

(A) Process of stainless steelmaking



(B) VOD refining flow

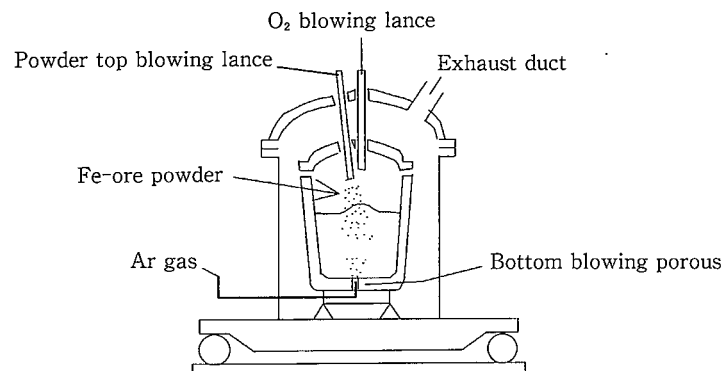


第1図 ステンレス製鋼の製造プロセスおよびVOD精錬フロー
Fig.1 Process of stainless steelmaking at Wakayama Steel Works and VOD refining flow

第1表 主要製鋼設備仕様

Table 1 Specifications on the main equipment of stainless steelmaking facilities at Wakayama Steel Works

Items	Specifications
AOD	
Capacity	90 ton
Oxygen flow rate(max.)	9 000 Nm ³ /hr (top lance) 4 800 Nm ³ /hr (side tuyere)
Bottom gas	O ₂ , N ₂ , Ar
VOD	
Capacity	80 ton
Oxygen flow rate(max.)	3 000 Nm ³ /hr
Pressure in vessel	1-750 hPa
VOD-PB	
Powder flux	Fe ₂ O ₃
Powder blowing rate	max.60 kg/min
Continuous casting	
Type	Vertical slab caster
Number of strand	1 strand
Supporting length	10 300 mm
Slab size	136-280 mm thickness 600-1 650 mm width



第2図 VODおよびVOD-PB法の模式図

Fig.2 Schematic view of VOD and VOD-PB method

PB用ランスから真空精錬過程において粉体状の精錬剤を溶鋼表面に向かって上吹きする。この粉体は溶鋼中に侵入し、攪拌ガスの効果により溶鋼中へ分散され反応に寄与する。精錬剤として鉄鉱石粉体を用いた本法のステンレス鋼の脱N概念図を第3図(A)に示す。溶鋼中に侵入した粉体は(1)式の反応と同時に、CO生成核として(2)式の反応を進行させ、発生したCOガス気泡は粉体から離脱する。



このガス気泡は微細で、従来の酸素吹き法(第3図(B))と比較して、バルクの酸素濃度を低下することが可能であるため、ガス-メタル界面では界面活性元素である酸素濃度は低く維持されていると考えられる。このようにVOD-PB法は、局部的に酸素濃度が高くCO発生核となる粉体粒子において脱Cが進行し、微細なCOガス気泡の酸素濃度が低いメタル界面において脱Nが進行する。

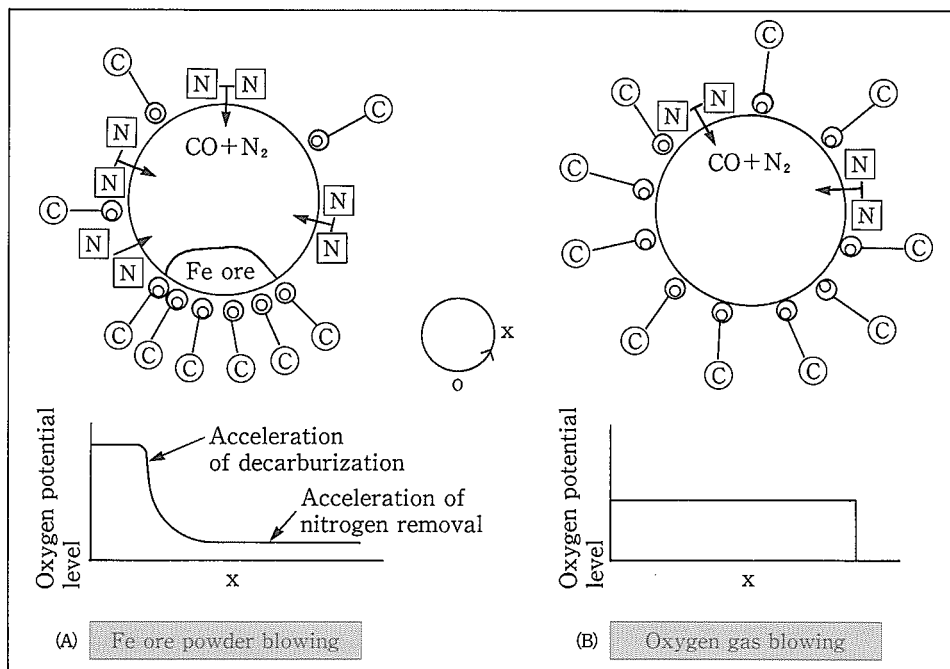
3-2 VOD 処理

VOD-PB法を用いた処理フローを第1図(B)に示す。脱N処理は高炭域での酸素上吹きと減圧処理を行い、脱炭反応による微細なCOガスを発生させる。このガスにより脱N反応の界面積を増大し、更にN₂分圧を低下させ脱Nを進行させる。この従来法の脱N処理に加えVOD-PB法により脱N速度を向上させる。次に、脱N処理後において本法は脱C処理に適用される。

4. 適用結果

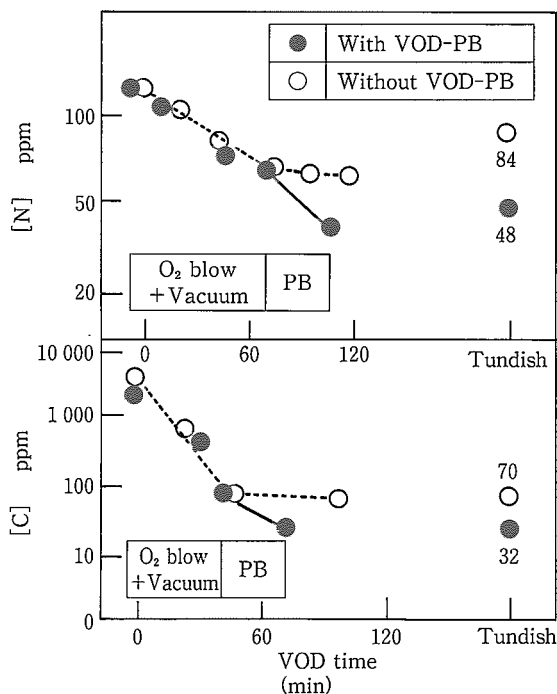
4-1 C, N 挙動

VOD-PBを適用した場合のC, Nの挙動例を第4図に示す。30%Cr鋼では製品のC, Nは32 ppm, 48 ppmに低下し、C+Nでは80 ppmを達成した³⁾。このように、VOD-PB法により高Cr鋼においても低C, N化



第3図 VOD-PB法と酸素上吹き(従来法)との反応機構の比較

Fig.3 Comparison of reaction mechanism between powder blowing and oxygen gas blowing



第4図 VOD精錬および製品の[C], [N]挙動

Fig.4 Change of [C] and [N] during VOD refining and tundish

が可能となり、Cr濃度によらず全ての材質において高純度化が可能となった。以下、高Cr鋼の高純度化を可能とするVOD-PB法の効果について考察する。

4-2 脱N速度

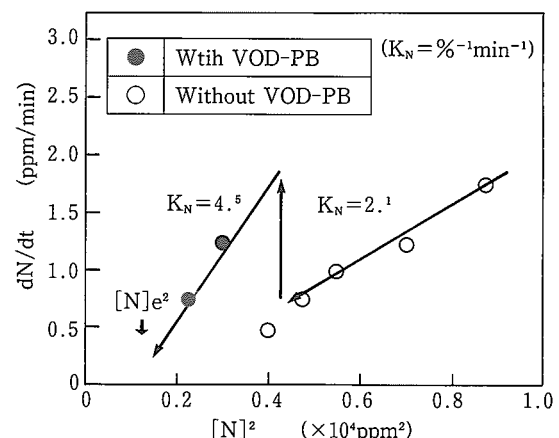
脱N反応は脱C反応にともなうCOガス-金属界面にて進行し、脱N速度は(3)式で示される速度式に従うとする。(3)式から脱N速度の向上には K_N (脱N反応速度容量係数)の上昇が必要である。

$$-d[N]/dt = K_N([N]^2 - [N]_e^2) \quad (3)$$

K_N : 脱N反応速度容量係数

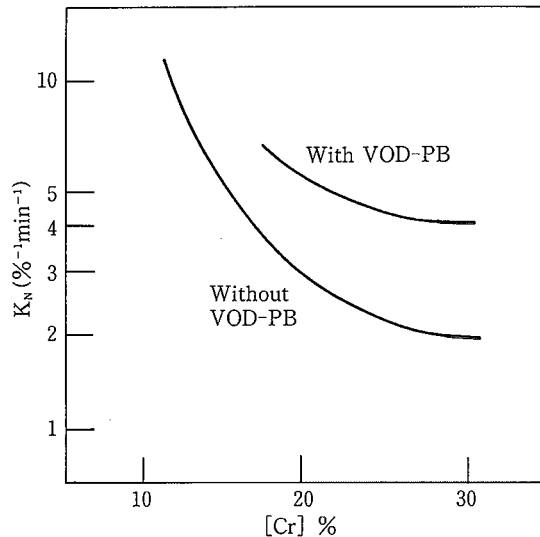
$[N]_e$: 平衡N濃度

脱N速度が低下する低[N]領域においてVOD-PBを適用した結果、 K_N は上昇し脱N速度は2.1倍に向上した(第5図)。第6図にCr濃度別のVOD-PB法による K_N の比較を示す。Cr濃度が高いほど、Nの活量係数が大きくなるの



第5図 脱N速度(dN/dt)に及ぼすVOD-PBの影響

Fig.5 Effect of VOD-PB method on dN/dt

第6図 Cr濃度と脱N反応速度容量係数 K_N の関係Fig.6 Relation between $[Cr]$ and apparent rate coefficient of nitrogen removal, K_N

で K_N は低下するが、VOD-PB 法により Cr 濃度によらず K_N は向上した。特に、高 Cr 鋼における K_N の向上は顕著であり、平衡論的に困難である高 Cr 鋼の低 N 化に寄与している。

4-3 脱 C 速度

極低 C 領域での脱 C 速度は(6)式で示される速度式に従うと仮定する。

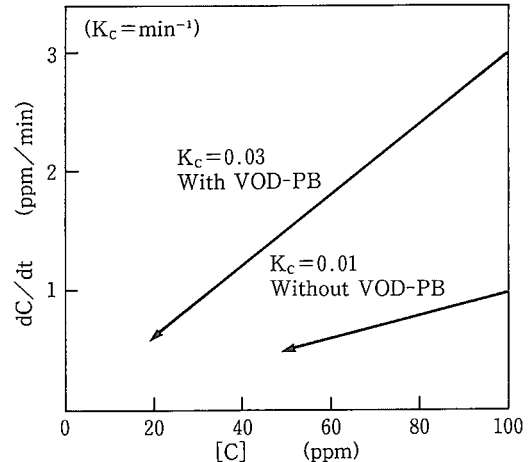
$$-d[C]/dt = K_c [C] \quad (6)$$

K_c : 脱 C 反応速度容量係数

脱 C 速度が低下する低 $[C]$ 領域において VOD-PB を適用した結果、 K_c は上昇し脱 C 速度約は 3 倍に向上した(第7図)。この効果は本法の以下の原理に基づいており、Cr 濃度によらず低 C 化を可能としている。

(1) 吹き込まれた鉄鉱石の粉体が脱 C 反応に必要な酸素濃度の高い酸素源となる。

(2) 同時に粉体は CO 気泡の発生核として作用する。



第7図 脱C速度に及ぼすVOD-PBの影響

Fig.7 Effect of VOD-PB method on dC/dt

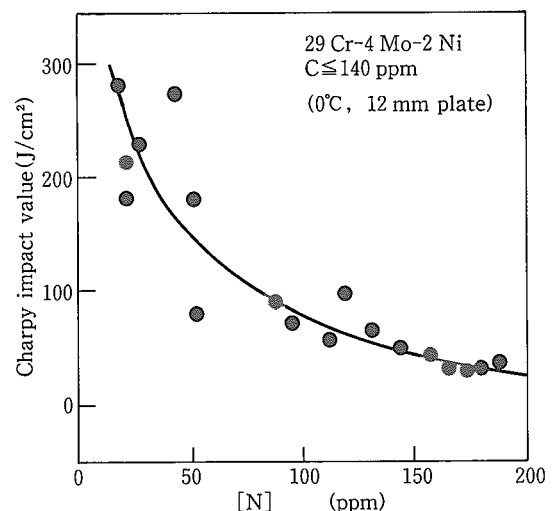
5. 鋼材特性

5-1 溶接性

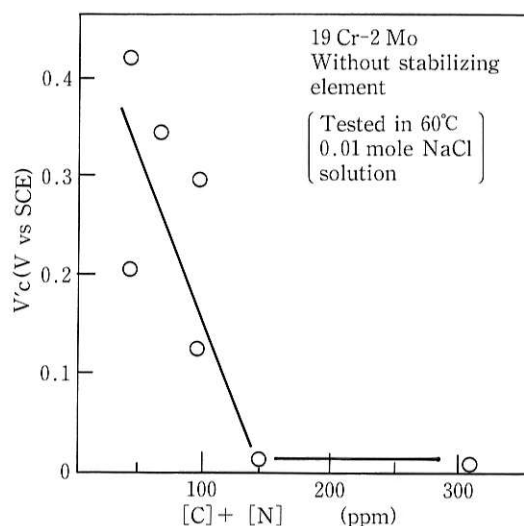
溶接などで高温に加熱された熱影響部は結晶粒が粗大化し、常温での靱性低下が問題となる。この問題は、C+N の低下により靱性を向上することができる。VOD-PB 法により、30% Cr 鋼においても極低 C+N 化を可能としたことから優れた靱性が確保された(第8図)。その結果、29Cr-4Mo 耐海水性ステンレス鋼管など耐孔食性に優れた特性を必要とする用途にも高純度フェライト鋼の適用が可能となった。

5-2 耐食性

CrC、CrN の粒界析出による粒界腐食は粒界近傍の有効な Cr 濃度が低下することに起因している。これらの粒界析出は C、N の低下により抑制される。安定化元素を添加し

第8図 シャルピー衝撃特性に及ぼす $[C]$ および $[N]$ の影響Fig.8 Effect of $[C]$ and $[N]$ on Charpy impact value

ていない 19 Cr-2 Mo 鋼を例に、孔食の発生しやすさの指標である孔食電位を第 9 図に示す。C+N の低下により孔食電位は上昇し、母材の耐孔食性の向上を可能としている。



第 9 図 耐孔食性に及ぼす [C] および [N] の影響
Fig.9 Effect of [C] + [N] on V_c

6. 結 言

極低炭素・窒素化を要する高純度フェライトステンレス鋼の需要増加に対応するため、当所では 1990 年に VOD を導入した。更に、1993 年には、高 Cr 含有フェライトステンレス鋼の高純度化を目的に、当社独自の技術である VOD-PB 法を導入した。本法の導入の結果、

- (1) 30 % Cr 鋼において製品 $[C] + [N] = 80$ (ppm) までの高純度鋼を製造可能である。
- (2) C+N の低下により靱性、耐食性など鋼材特性に優れた良好な製品を生産しており、高純度フェライトステンレス鋼の量産体制を確立している。



中川敬太/Keita Nakagawa

和歌山製鉄所 ステンレス技術室
参事補

(問合せ先：0734(52)9552)

参考文献

- 1) K.Shinme, T.Matsuo, T.Ikeda, H.Yamaguchi, M.Taga, M.Morishige and K.Kamegawa: Proc.of the 6 th ISIJ, p. 128, Nagoya, 1990
- 2) 眞目薫, 眞屋敬一, 山口英良, 亀川憲一, 森重光之: 住友金

属 vol. 46 NO. (1994).p.18

- 3) 田尻裕造, 朱宮徹, 坂本弘樹, 永幡勉: 材料とプロセス, 8(1995).p.1138