

転炉，RH脱ガスにおける ステンレス鋼脱炭機能最適分配プロセスの確立*

川崎製鉄技報
25 (1993) 4, 287-292

Optimized Decarburization Process for Stainless Steel with the Combination of Refining in Converter and RH-Degasser



錦織 正規

Masanori Nishikoori
千葉製鉄所 製鋼部製
鋼技術室



多田 睦

Chikashi Tada
千葉製鉄所 西工場新
設備建設班 主査(掛
長)



西川 廣

Hiroshi Nishikawa
千葉製鉄所 製鋼部第
1 製鋼課長

要旨

ステンレス鋼溶製プロセスにおいて，RH 脱ガスにトップランス酸素上吹き設備 (KTB) を導入し，K-BOP における希釈脱炭と KTB による真空中送炭脱炭を組み合わせたステンレス鋼脱炭プロセスを確立した。その結果，合理的な脱炭精錬が達成され，極低炭素鋼の溶製においては，K-BOP-KTB プロセスにより K-BOP-VOD プロセスとほぼ同等の製品 C+N 値が得られ，SUS 304 等の精錬目標の [N] 範囲が比較的高い鋼種においては，KTB 送炭条件の最適化により脱炭酸素効率の向上が図れた。さらに，KTB を利用した RH 槽内地金溶解操業についても同時に述べた。

Synopsis:

A new combined decarburization process for the production of stainless steel has been established at No.1 Steelmaking Shop in Chiba Works of Kawasaki Steel Corp. The process utilizes K-BOP (top and bottom blowing converter) for decarburizing the stainless steel melt with an oxygen/inert gas mixture and KTB method during RH degassing (oxygen top blowing onto the molten steel in vacuum vessel) for efficient vacuum decarburization. By this process, it has become possible to produce high chromium stainless steel with ultra low carbon and low nitrogen more easily and with higher productivity than the conventional K-BOP and VOD process. The carbon and nitrogen contents of the steel product obtained by the new process are low enough and equivalent to those by the K-BOP and VOD process. Another advantage of the KTB method is higher oxygen-utilizing efficiency for decarburization during RH degassing by the optimized operation of oxygen blowing for the production of a certain steel grade such as SUS 304 whose upper limit of nitrogen content is relatively high.

1 緒 言

ステンレス鋼の溶製プロセスとしては，EF-VOD 法や EF-AOD 法が一般的に広く知られており，日本におけるステンレス鋼製造各社もこれらの精錬法を中心としたプロセスを採用している場合が多い¹⁾。

当社千葉製鉄所におけるステンレス鋼の製造は，1981 年のステンレス鋼製鋼部門の千葉集約化以降，第 1 製鋼工場 85 t LD 転炉の上底吹き転炉 (K-BOP) への改造²⁾を経て，EF-K-BOP-RH プロセスから銑鋼一貫製鉄所と言う立地条件をいかして，予備処理溶銑を用いた K-BOP-RH プロセス³⁾，さらには 2 基の K-BOP を用いた Cr 鉱石溶融元法⁴⁾による，K-BOP-K-BOP-RH プロセスへと移行し現在に至っている。

このプロセスの脱炭炉においては，脱炭精錬中に生ずる Cr の酸化ロスを低減し，還元用の FeSi 合金鉄使用量の削減のため，底吹きガス流量と羽口本数の最適化⁵⁾，無倒炉出鋼比率の向上⁶⁾を図る

とともに，高価な Ar ガスを使用しない希釈吹錬方法の確立に努めてきた。しかし，脱炭精錬を転炉のみに依存するプロセスでは，Cr を酸化させずに優先脱炭を進行させることには限界がある。

さらに，近年ではステンレス鋼への極低炭素，極低窒素等の高純度化のニーズが高まってきており，その需要も増加している。

これらの背景の下，現状プロセスでの高生産性を維持しつつ，より合理的な脱炭および鋼の高純度化のニーズに応えることを可能とする，脱炭機能を有する二次精錬を用いたステンレス鋼脱炭プロセスが望まれていた。

そこで，千葉製鉄所第 1 製鋼工場では，ステンレス鋼溶製時の RH 脱ガスにおいてトップランス酸素上吹き法 (KTB 法) を 1992 年に開発し，脱炭炉における底吹き希釈脱炭と KTB による真空中送炭脱炭を組み合わせた K-BOP-KTB によるステンレス鋼脱炭プロセスを確立した⁷⁾。

ここでは，この K-BOP-KTB プロセス導入後の二次精錬過程におけるステンレス鋼の脱炭挙動および KTB の有効利用について述べる。

* 平成 5 年 8 月 23 日原稿受付

2 千葉製鉄所におけるステンレス鋼製造プロセス

千葉製鉄所第1製鋼工場における、ステンレス鋼製造プロセスフローをFig. 1に示す。主要な工程であるCr鉱石溶融還元プロセスは、ロータリーキルンにより約65~70%までCr鉱石を予備還元したCrペレットをCr源とし、2基のK-BOPのうち1基を溶融還元炉、他の1基を脱炭炉としたステンレス鋼の溶製プロセスである。二次精錬設備としては、トップランスによる酸素上吹き設備(KTB)を備えたRH脱ガスと、強撹拌型SS-VOD (strongly stirred VOD) があり、いずれも真空中送酸脱炭機能を有している。これら二次精錬設備のプロセス選択は、SUS 304やSUS 430といった一般ステンレス鋼および11%Cr極低炭素鋼等、大部分のステンレス鋼はK-BOP-KTBプロセスにより溶製し、SUS 447 J1やSUS 444の高Cr極低炭素高純度ステンレス鋼はK-BOP-SS-VODプロセスにより溶製している。Table 1に主なプロセスと対象鋼種をまとめた。

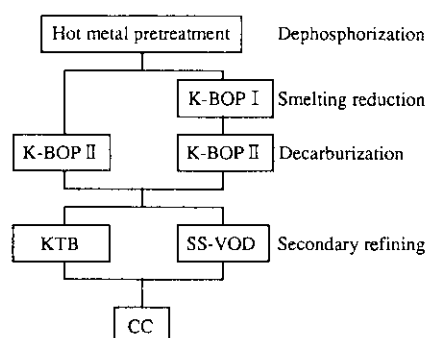


Fig. 1 Process for stainless steelmaking in Chiba Works

Table 1 Process application for stainless steel grades

Process	Stainless steel grades
K-BOP I-K-BOP II-KTB (or K-BOP II-KTB)	Normal stainless steel : SUS 304(L), SUS 316(L), SUS 321, SUS 410, SUS 420, SUS 430, SUS 434, SUS 436 L SUS 409, etc.
K-BOP I-K-BOP II-SS-VOD (or K-BOP II-SS-VOD)	Ultra low carbon and low nitrogen stainless steel : SUS 447 J1, SUS 444, 20%Cr-5%Al steel, etc.

3 ステンレス鋼における真空中送酸脱炭プロセスの必要性

ステンレス鋼の溶製においては、Crの酸化ロスを抑制しつつ脱炭を進行させることが重要な課題のひとつである。そのためにCO分圧(P_{CO})を低下させることが有効であることは一般的に知られている¹⁾。

このことから従来のK-BOP-RHプロセスでは、K-BOPにおい

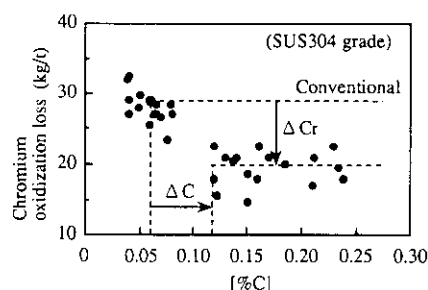


Fig. 2 Effect of tapping carbon content on chromium oxidation loss in K-BOP (SUS 304 grade)

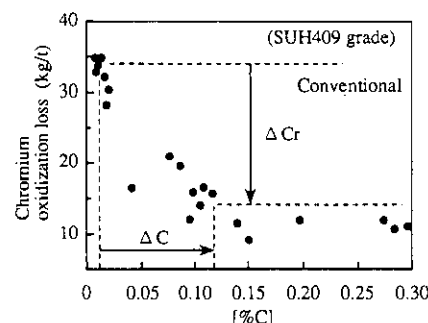


Fig. 3 Effect of tapping carbon content on chromium oxidation loss in K-BOP (SUH 409 grade)

て不活性ガスの底吹き希釈により P_{CO} を低下させ、脱炭精錬を行っていた。しかし、Fig. 2および3に示すように低炭素濃度域で急激にCr酸化ロス量が増大する。これはすなわち大気圧下での希釈脱炭には限界があることを示すものであり、K-BOPではCr酸化ロス量が増大する炭素濃度域に達する前に出鋼し、真空中で目標炭素濃度まで脱炭することが可能となれば、Fig. 2および3でのクロム酸化量が低減し、脱炭酸素効率の向上が得られ、より合理的な脱炭精錬が達成される。

一方、当社においては、真空中送酸脱炭機能を有する二次精錬設備としてSS-VOD設備があるが、高能率生産性を維持するという面では、RH脱ガスによる生産性には及ばず、高純度ステンレス鋼のニーズおよび需要増加に 대응するという意味からも、RH脱ガスにおける真空中送酸脱炭機能が望まれていた。

4 K-BOP-KTBによるステンレス鋼溶製プロセスの概要

前述のように、精錬プロセスの合理化を図るとともに高能率で安定した高純度ステンレス鋼を溶製することを目的として、千葉製鉄所第1製鋼工場では、脱炭炉における底吹き希釈脱炭と、RH脱ガスにおけるトップランス酸素上吹き法(KTB法)による真空中送酸脱炭を組み合わせた、K-BOP-KTBプロセスを開発した。

Fig. 4にNo.1 RHにおけるKTB設備の模式図および主仕様を示す。従来のプロセスでは、送酸脱炭はK-BOPにのみ依存していたため、Fig. 5に示すように低炭素濃度域で脱炭酸素効率が著しく低下していたが、KTBによる真空中送酸脱炭を組み合わせたK-BOP-KTBプロセスを開発し、脱炭精錬機能を分離したことにより、トータルの脱炭酸素効率は向上し合理的なステンレス鋼の脱炭が可能となった。

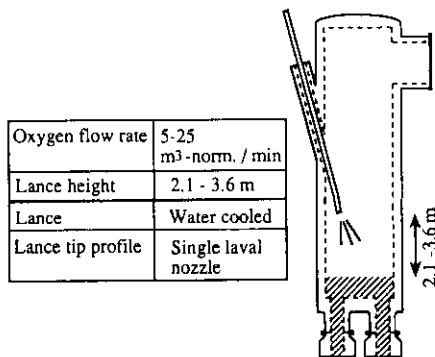


Fig. 4 Schematic illustration of KTB

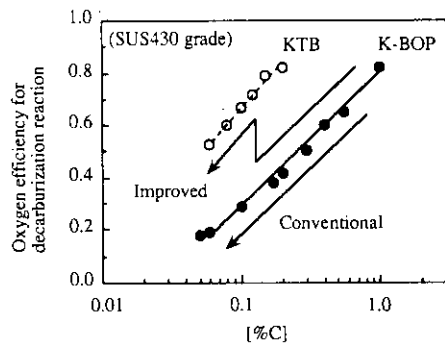
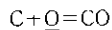


Fig. 5 Relation between carbon content in molten steel and oxygen efficiency for decarburization reaction (SUS 430 grade)

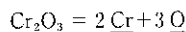
5 KTB による真空中送酸脱炭挙動

5.1 真空中送酸脱炭下での Cr 酸化の推定

KTB による真空中送酸脱炭処理パターンを決定するにあたり、真空中における脱炭反応および Cr の酸化反応について検討を行った。鋼中 [O] による脱炭反応は (1) 式で、Cr の酸化反応は (2) 式で表される³⁾。(1)、(2) 式より、RH における操作温度を 1620°C (1893 K) と仮定すれば、ある真空条件において鋼浴 [C] と平衡する鋼浴 [Cr] は (3) 式のように表すことができる。



$$\log (P_{\text{CO}}/a_{\text{C}} \cdot a_{\text{O}}) = 1160/T + 2.03 \quad (1)$$



$$\log a_{\text{Cr}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3 = -44040/T + 19.42 \quad (2)$$

$$[T = 1893 \text{ K}]$$

$$2 \log a_{\text{Cr}} - 3 \log a_{\text{O}} = 3.994 - 3 \log P_{\text{CO}} \quad (3)$$

この (3) 式より計算した、槽内真空度が 10~100 Torr (1.33 ~ 13.33 kPa) における、平衡 [C] と [Cr] の関係を Fig. 6 に示す。図中には同時に、11%Cr 極低炭素鋼 (SUH 409), SUS 304 および SUS 430 を真空中で送酸脱炭する時の挙動を推定して示すが、SUS 304 および SUS 430 では 50 Torr (6.67 kPa) 以下の脱炭を行えば、Cr を酸化することなく脱炭が可能であり、SUH 409 においては 30 Torr (4.00 kPa) での脱炭でも鋼浴 [C] が 0.02% までは Cr が酸化されずに脱炭が可能であると推定できる。これらの推定結果より、それぞれの鋼種における真空中送酸脱炭処理パターンを決定した。

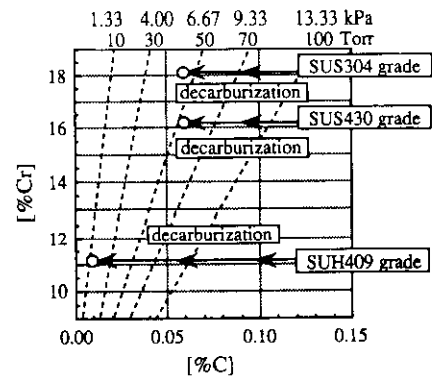


Fig. 6 Relation between [%C] and [%Cr] in equilibrium

5.2 11%Cr 極低炭素鋼の溶製

KTB 法により 11%Cr 極低炭素鋼を溶製した。Fig. 7 に RH 処理中の成分挙動を示す。送酸脱炭処理は、鋼浴 [C] = 0.05% までは真空度を 30 Torr (4.00 kPa) とし、その後 10 Torr (1.33 kPa) 以下で行った。KTB による送酸に伴い、鋼中 [O] 濃度が上昇し脱炭が進行する。一方で鋼浴 [Cr] は、[C] が 0.02% まではほとんど酸化せず、0.01% 近傍で若干酸化された。計算上では、真空度 10 Torr (1.33 kPa) 前後では [C] = 0.01% 以下まで Cr の酸化は生じないことになるが、実際は [C] の移動律速の領域であるため真空槽内への溶鋼の供給に対し、酸素供給が過剰となり、Cr が酸化したものと考えられる。鋼中 [O] は、送酸脱炭後の真空脱炭および合金鉄による脱酸処理により低下し、鋼中 [N] は脱炭中の CO 気泡により脱窒が進行して、いずれも十分に低下している。

次に、酸素バランスについて検討した。Fig. 8 に KTB 送酸時の概念図を示す。上吹きランスから送酸しているため、鋼浴に到達して脱炭に使用される酸素の他に、鋼浴から発生する CO ガスとの 2 次燃焼に使用される酸素および未反応のまま排気される酸素が存在するものと考えられる。Fig. 9 に KTB と K-BOP の鋼浴 [C]

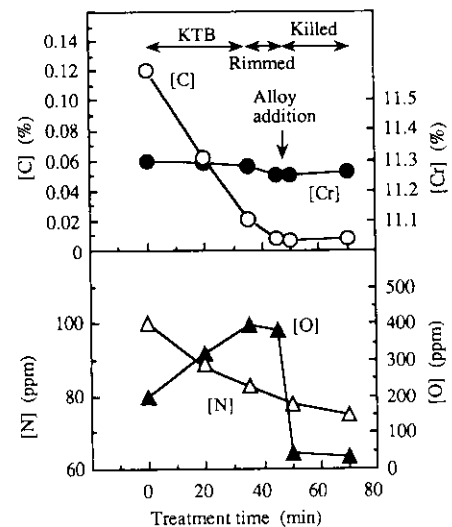


Fig. 7 Change in chemical composition during RH treatment (SUH 409 grade)

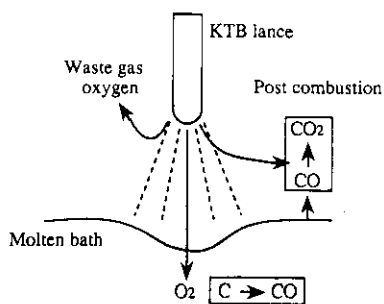


Fig. 8 Schematic illustration of the decarburization mechanism of the KTB method

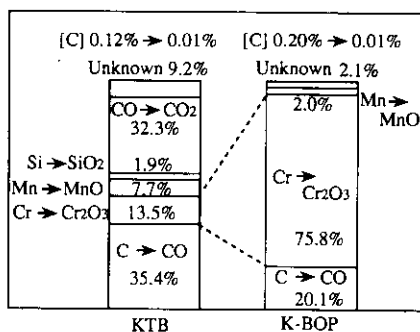


Fig. 9 Comparison of oxygen balance between KTB and K-BOP (SUH 409 grade)

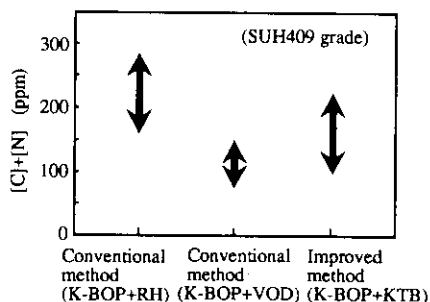


Fig. 10 Comparison of final [C] + [N] level between experimental and conventional method (SUH 409 grade)

～0.01%の領域での酸素バランスを比較して示す。KTBでは脱炭に使用される酸素は35%、Cr、Mn、Siの酸化にそれぞれ13.5%、7.7%、1.9%が使用される。また、供給酸素のうち32%は2次燃焼に使用され、未反応酸素は9.2%程度である。一方、K-BOPでは底吹き送酸を行っているため、鋼浴到達酸素は100%であるが、そのうち脱炭に使用される酸素は約20%で、Crの酸化に76%も使用される。したがって、KTBではK-BOPと比較してCrの酸化が少なく効率の良い脱炭が可能となることが分かる。

以上述べたように、極低炭素鋼においてKTB法を適用することにより、RHにおいて高効率の脱炭精錬が可能となり、その脱炭反応により生ずるCO気泡によって脱炭反応が進行し、Fig. 10に示すように、K-BOP-VODプロセスに匹敵する製品C+Nレベルを達成することが可能となった。

5.3 脱炭脱炭技術の確立

SUS 304等の精錬目標の[N]範囲が比較的高い鋼種では、脱炭炉においてArを使用しないN₂希釈脱炭を実施している。そのため、RH処理開始時の鋼中[N]はAr希釈脱炭時の500～800 ppmに対し、1500～2000 ppmに達している。Fig. 11には、脱炭炉での希釈ガスとしてArを用いた場合とN₂を用いた場合のRHにおける鋼中[N]推移を比較して示す。RH処理開始時の鋼中[N]が高い場合には、RH脱ガス処理初期のKTB送酸脱炭中に進行する脱炭反応とともに、急激な脱炭反応が進行し、その結果槽内の溶鋼がフォーミングする現象が観察される。この時のKTBによる脱炭酸素効率を、RH処理開始時の鋼中[N]が低い場合と比較してFig. 12に示すが、処理開始時の鋼中[N]が高い場合は、

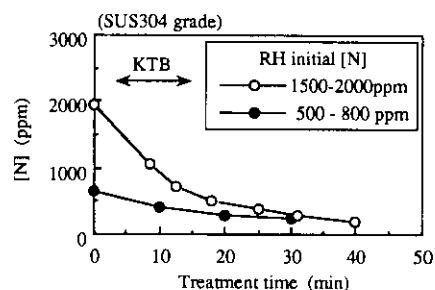


Fig. 11 Change in nitrogen content during RH treatment (SUS 304 grade)

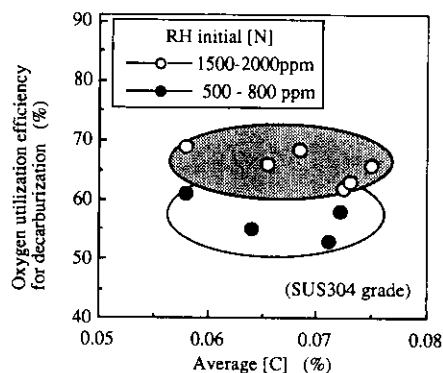


Fig. 12 Comparison of oxygen utilization efficiency for decarburization during RH treatment (SUS 304 grade)

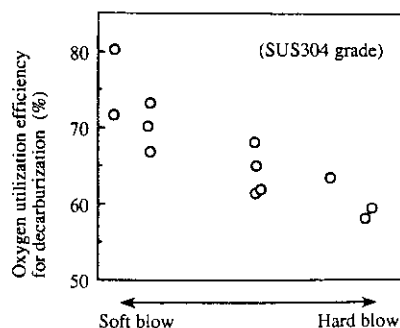


Fig. 13 Effect of blowing condition on oxygen utilization efficiency for decarburization (SUS 304 grade)

低い場合に対し脱炭酸素効率で約10%程度向上していることがわかった。

さらに、溶銅がこのように激しくフォーミングしている条件下での脱炭挙動を調査するため、KTBランス高さおよび送酸速度を変更して操作を行った。その結果をFig. 13に示すが、脱炭酸素効率は、KTBによる上吹き送酸条件をソフトブロー化することにより向上することを見出した。これは、処理初期における脱炭および脱炭反応に伴う溶銅のフォーミングによって、槽内におけるバブルの

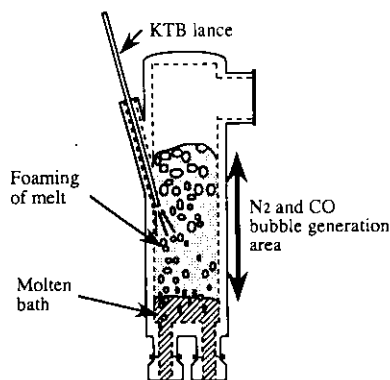


Fig. 14 Schematic illustration of decarburization mechanism when molten metal is foamed by N_2 and CO bubble generation

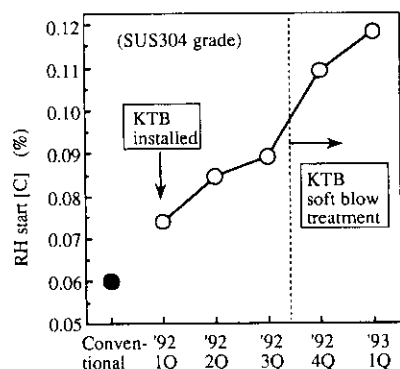


Fig. 15 Trend of [C] content at the start of RH treatment (SUS 304 grade)

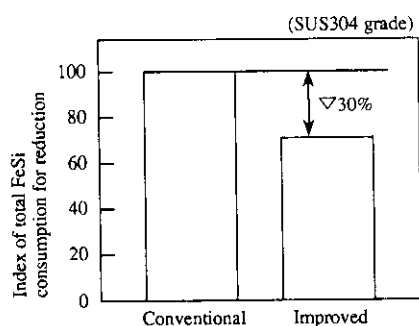


Fig. 16 Comparison of total FeSi consumption for reduction between conventional and improved process (SUS 304 grade)

CO発生領域が増大し、上吹き送酸条件をソフトブロー化することにより、メタル成分の酸化および未反応酸素の損失が防がれ、脱炭酸素効率が向上したものと考えられる。この現象の概念図をFig. 14に示す。

このことから脱炭炉で N_2 希釈脱炭を行う鋼種については、脱炭速度の低下しない操作条件範囲において送酸速度を低下し、またランス高さを上昇してソフトブロー指向の送酸脱炭を実施している。その結果、SUS 304の出鋼[C]はFig. 15に示すように上昇させることができ、K-BOPにおける還元用FeSi合金鉄の使用量もFig. 16に示すごとく、従来と比較して約30%低減することが可能となった。

6 KTBによる槽内地金溶解操作

従来のRH脱ガスでは、溶銅のスプラッシュによる槽内の地金付着が多く、その溶解のために電極加熱をおこなっていた。しかし、その槽内付着地金の落下や電極折損による成分不良、さらには地金の成長による槽閉塞等のトラブルが発生していた。

今回KTB設備を導入し、上吹き送酸脱炭を開始したことにより、槽内での2次燃焼が促進され槽内地金付着が著しく減少した。さらに槽内の付着地金の減少を図るべく、真空処理中送酸脱炭終了時にランス持機位置で送酸を行い、ランス孔付近の地金を溶解するとともに、処理間に専用治具を使用して槽上部の地金溶解操作を工程化した。その結果、RH槽内付着地金はほとんど皆無となり、電極加熱の完全廃止による省エネルギーを図れ、さらに操業上の地金によるトラブルは皆無となった。

7 SUS 304の品質向上

K-BOP-KTBプロセスを確立し、ステンレス鋼の脱炭に際して、酸素の反応効率が向上したことにより、メタルの酸化が抑制され、また、地金溶解操作でRH槽内の酸化性付着地金が大幅に減少したので、鋼中全酸素(total oxygen (T.O))が極度に高いヒートがほとんど無くなりばらつきが減少し、平均値としては従来の49.5 ppmから42.8 ppmまで低下することができた。その結果、SUS 304においてはへげ疵の発生率が、Fig. 17に示すように従来の約30%まで減少し、品質が飛躍的に向上した。

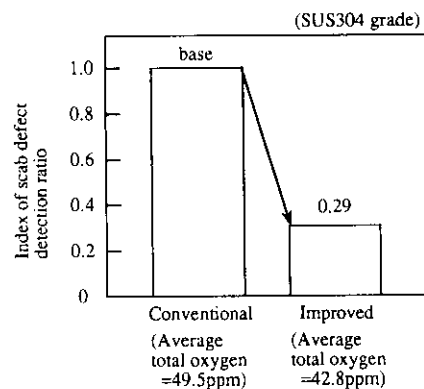


Fig. 17 Comparison of the scab defect detection ratio of coil between conventional and improved process (SUS 304 grade)

8 結 言

ステンレス鋼脱炭精錬の合理化を図ることを目的として，RH 脱ガスにおいてトップランス酸素上吹き法（KTB 法）を導入し，脱炭炉における底吹き希釈脱炭と組み合わせた K-BOP-KTB プロセスを確立した。その過程において得られた結果は以下のとおりである。

- (1) 従来の K-BOP-RH プロセスに対し，K-BOP-KTB プロセスは，脱炭精錬機能を K-BOP と RH に分離したことにより，低炭素濃度域での脱炭酸素効率を向上することができ，ステンレス鋼脱炭精錬の合理化を図ることが可能となった。
- (2) 極低炭素鋼の溶製においては，K-BOP-VOD プロセスに匹

敵する製品 C+N 値を達成した。

- (3) SUS 304 等の精錬目標の [N] 範囲が比較的高い鋼種においては，脱炭炉での N_2 希釈により，RH 処理開始時の鋼中 [N] がほぼ $P_{N_2} = 1$ 気圧下での飽和濃度に近くなり，RH 処理初期には脱炭の進行とともに急激な脱炭反応により，槽内の溶鋼がフォーミングする現象が観察される。
- (4) このような条件下では，KTB 送酸条件をソフトブロー化することにより脱炭酸素効率が向上する。
- (5) KTB 設備導入後，槽内地金溶解操業を工程化することにより槽内付着地金によるトラブルが皆無となった。
- (6) KTB 操業条件の最適化，槽内地金溶解操業を工程化により，鋼中全酸素が低下し，品質も飛躍的に向上した。

参 考 文 献

- 1) たとえば，竹内英磨：第 118，119 回西山記念技術講座，(1987)，1
- 2) 大谷尚史，柴田 勝，朝穂隆一，浜田俊二，矢治源平，加藤嘉英：川崎製鉄技報，15 (1983) 2，21
- 3) 田岡啓三，野村 寛，駒村宏一，江本寛治，数上文夫，藤井徹也：川崎製鉄技報，17 (1985) 3，202
- 4) 田岡啓三，多田 睦，山田純夫，野村 寛，大西正之，馬田 一：鉄と鋼，76 (1990) 11，1863
- 5) 田岡啓三，近藤英一，野村 寛，山田純夫：材料とプロセス，2 (1989) 1，289
- 6) 近藤英一，田岡啓三，野村 寛，山田純夫：材料とプロセス，2 (1989) 1，290
- 7) 錦織正規，西川 廣，反町健一：川崎製鉄技報，25 (1993) 2，79
- 8) 学振第 19 委員会：製鋼反応の推奨値，49 および 83