

---

SS-VOD における高 Cr フェライト系ステンレス鋼の極低炭素領域の脱炭反応について  
Refining Extra Low Carbon Super Ferritic Stainless Steel by SS-VOD Process

小口 征男(Yukio Oguchi) 垣内 博之(Hiroyuki Kaito) 鈴木 宰(Tsukasa Suzuki)  
江見 俊彦(Toshihiko Emi) 村井 高(Takashi Murai) 宮崎 重紀(Shigeki Miyazaki)  
岩岡 昭二(Shoji Iwaoka) 矢野 修也(Shuya Yano)

---

要旨：

Ar 流星を大とした強攪拌 VOD による、26Cr-1Mo 鋼等の極低炭素、極低窒素高フロームフェライト系ステンレス鋼の量産技術を開発した。極低炭素濃度範囲への脱炭について、(1) 攪拌用底吹 Ar 流星を十分大きく保ちながら酸素吹精脱炭して得られる  $[C] \leq 200\text{ppm}$  の高 Cr 溶鋼を、 $(\text{Cr}_2\text{O}_3) \leq 25\%$  の流動性の良いスラグと接触させ、酸素吹精なしに真空脱炭することにより  $[C] \leq 20\text{ppm}$  を達成できる。(2) 脱炭反応は一次反応速度式で表わされ、脱炭良好な時の速度定数は約  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  である。これは実験室実験からの推定値と同じオーダーの値で、脱炭の律速過程は溶鋼中の C の移動である。(3) 実験室実験によると、脱炭速度は Cr 濃度、真空度には存在しないが、温度が低いときは小さくなる。(4)  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  の高いスラグは固くなって活鋼表面を覆い、脱炭を妨げる。またスラグを除いても脱炭が進まない場合がある。実験室実験によると活鋼表面に酸化膜が生じ脱炭が妨げられる現象がある。

---

Synopsis：

Intensive Ar-stirring has been applied to a 50t VOD vessel to produce super ferritic stainless steel such as 26Cr-1Mo steel extra low in carbon and nitrogen. Vacuum decarburization started at C content of less than 200ppm under the existence of fluid slag containing less than 25%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  is essential to obtain final C content of less than 20ppm. The above starting C level is made available by bottom-blowing Ar into melt at high flow rate during the preceding decarburization of the melt with top blown oxygen gas. Slags containing more than 25%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , which are mostly solid, reduce the rate of decarburization ( $k_c$ ) that is found to be controlled by the transfer of C in the melt. The value of  $k_c$ , however, can not always be increased by removal of the slags to expose the metal surface. The above result is consistent with laboratory scale observation that oxide film decreases  $k_c$  markedly even if there is no slag on the melt.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

# SS-VODにおける高Crフェライト系ステンレス鋼の 極低炭素領域の脱炭反応について

Refining Extra Low Carbon Super Ferritic Stainless Steel by SS-VOD Process

小 口 征 男\*  
Yukio Oguchi

垣 内 博 之\*\*  
Hiroyuki Kaito

鈴 木 幸\*\*\*  
Tsukasa Suzuki

江 見 俊 彦\*\*\*\*  
Toshihiko Emi

村 井 高\*\*\*\*\*  
Takashi Murai

宮 崎 重 紀\*\*\*\*\*  
Shigeki Miyazaki

岩 岡 昭 二\*\*\*\*\* 矢 野 修 也\*\*\*\*\*  
Shoji Iwaoka Shuya Yano

## Synopsis:

Intensive Ar-stirring has been applied to a 50t VOD vessel to produce super ferritic stainless steel such as 26Cr-1Mo steel extra low in carbon and nitrogen. Vacuum decarburization started at C content of less than 200ppm under the existence of fluid slag containing less than 25%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  is essential to obtain final C content of less than 20ppm. The above starting C level is made available by bottom-blowing Ar into melt at high flow rate during the preceding decarburization of the melt with top blown oxygen gas. Slags containing more than 25%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , which are mostly solid, reduce the rate of decarburization ( $k_C$ ) that is found to be controlled by the transfer of C in the melt. The value of  $k_C$ , however, can not always be increased by removal of the slags to expose the metal surface. The above result is consistent with laboratory scale observation that oxide film decreases  $k_C$  markedly even if there is no slag on the melt.

## 1. 緒 言

高純度フェライト系ステンレス鋼 ( $[\text{C}] + [\text{N}] \leq 100\text{ppm}$ ) は、耐食性、機械的性質などが優れているために、各種化学プラント、食品プラント、あるいは太陽熱利用機器等に広い需要がある。しかし、Cr含有量が20%を超えると、溶製から圧延に至る各工程に多くの技術上の問題が生じる。と

くに、溶製時に VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) 装置で真空脱ガスを適用しても、極低濃度への脱炭・脱窒は難しく、これが量産の障害となっていた。

筆者らは、種々の検討を経て、VODにおいても十分強力な攪拌を行い脱ガス反応を平衡に近づけることが有効であることを見出し、Arを多量に用いる SS-VOD (Strongly Stirred-VOD) 法を確立するに至った<sup>1)</sup>。

\* 技術研究所製鋼研究室主任研究員

\*\*\* 技術研究所製鋼研究室

\*\*\*\*\* 阪神製造所西宮製造部製造技術室

\*\*\*\*\* 千葉製鉄所企画部部長

〔昭和55年9月9日原稿受付〕

\*\* 阪神製造所西宮製造部製造技術室主査(掛長待遇)

\*\*\*\* 技術研究所製鋼研究室室長・理博

\*\*\*\*\* 阪神製造所西宮製造部製造技術室主査(課長待遇)

\*\*\*\*\* 技術本部技術開発部特許管理室主査(掛長待遇)

VOD法の普及した我が国では、これを用いて極低炭素鋼を得る試みは多く、片山ら<sup>2)</sup>、小林ら<sup>3)</sup>あるいは、岡村ら<sup>4)</sup>の報告がある。しかし、いずれも到達炭素濃度が比較的高いようである。筆者らの方法は、適正組成のスラグを作り、これにより酸素吹精を止めた後の真空脱炭を促進する独特なもので、実用上脱炭限界はない。脱窒処理と組合わせて、Cr含有量20%以上の鋼種で極低炭素( $\leq 20\text{ppm}$ )、極低窒素( $\leq 60\text{ppm}$ )鋼を比較的容易に量産できる。特殊な高純度材料を必要とせず<sup>5,6)</sup>、安価な高炭素FeCrを原料に用いている。

以下、26%Cr鋼の例を中心に、SS-VOD法の骨子を紹介するとともに、本法の特徴の一つである極低炭素濃度領域での脱炭反応の解析結果を報告する。

## 2. SS-VODの操業

### 2.1 設 備

VOD設備はTable 1のとおりで、容量50tの標準仕様である。

Ar供給は、取鍋底に設けた2～6基の直径130mmの大径ポーラスプラグ、または、プラグのような流量限界のない直径3～4mmの単孔ノズル(川崎製鉄㈱ 東京窯業㈱の共同開発になるノズル

Table 1 VOD equipment

| Type              | Elo Vac ladle degassing         |
|-------------------|---------------------------------|
| Melting capacity  | 50t                             |
| Exhaust capacity  | 160kg/h (0.5torr by air)        |
| Attainable vacuum | 0.5torr on load                 |
| Vacuum vessel     | Dia. 5 000mm, height 7 953mm    |
| Ladle             | Dia. 2 868mm, height 2 600mm    |
| Ladle lining      | Mg Cr bricks                    |
| Ar-inlet          | Porous plug or tube type nozzle |

で、以後KTGと略称する)によった。プラグやKTGの配置は、水モデル実験の結果を考慮して、溶鋼表面の露出やスラグの溶鋼中への巻込みなどの観点から決められた。

取鍋のフリーボードは1300mmで、溶鋼浴は浅く、高さ/直径の比が約0.5である。赤外線廃ガス分析計を備え、終点判定に利用している。

### 2.2 操 業

26%Cr鋼の溶製におけるSS-VODの標準操業条件の例をTable 2に、脱炭推移の例をFig. 1に示す。VODの脱炭精錬は次のI、II期から成っている。

I期：酸素吹精脱炭期 予備脱炭と同時に脱窒

Table 2 Typical example of SS-VOD process (26Cr steel)

| Arc furnace    |           | Preliminary decarburization<br>tap desulphurization                                                                                                                                          | [C] : 3% → 0.8%<br>[S] : 0.007% → 0.003%                                                                                                                           |
|----------------|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| SS-VOD         | Stage I   | Slag removal<br>Decarburization<br>Nitrogen removal (90min)<br>Ar flow rate 1000~1200 Nl/min<br>O <sub>2</sub> flow rate 1000~1400 Nm <sup>3</sup> /h<br>Temperature<br>Slag composition (%) | [C] <sub>I</sub> : 0.8% → 0.015%<br>[N] <sub>I</sub> : 250ppm → 35ppm<br><br>1630~1720°C<br>(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 18, (SiO <sub>2</sub> ) 30, (MgO) 30 |
|                | Stage II  | Decarburization (90min)<br>Ar flow rate 1200 Nl/min.<br>Vacuum 0.5torr<br>Temperature                                                                                                        | [C] <sub>II</sub> : 150ppm → ≤ 20ppm<br><br>1600~1720°C                                                                                                            |
|                | Finishing | Alloy addition, Temp. control                                                                                                                                                                | Cr, Si, Al, etc.                                                                                                                                                   |
| Ingot casting  |           | Atmosphere control                                                                                                                                                                           | P <sub>O<sub>2</sub></sub> ≤ 0.005 atm                                                                                                                             |
| Ladle analysis |           | C    N    Si    Cr    Mo<br>15ppm 50ppm 0.25% 26.0% 1.30%                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                    |

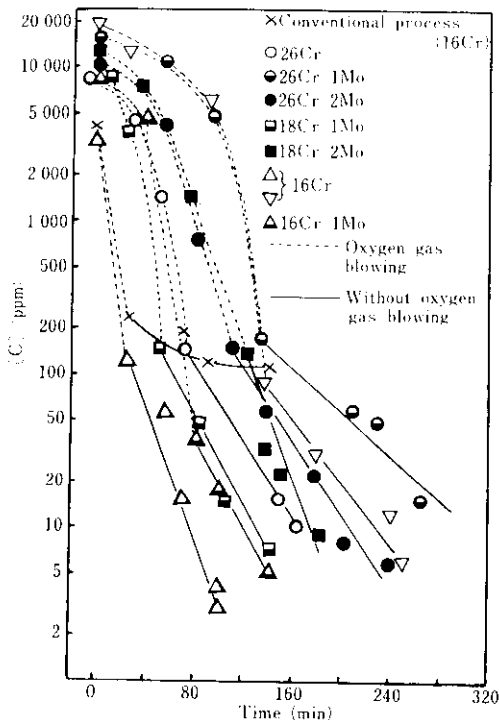


Fig. 1 Decarburization by SS VOD

が主目的であり、処理前  $[N]$  200～300ppm から 60ppm 以下に下げる。酸素吹精の終点で  $[C] \leq 200$ ppm、溶鋼温度 1700℃ 以上とする。

II期：真空脱炭期—到達真空度 0.5torr で  $[C]$  最終値  $\leq 20$ ppm とする。所要時間は約 90min である。

以下、記号は添字 I, II で精錬期を、また添字 0, f で各期の始点終点を表わす。

その他、操業上の特徴としては次のようなものがある。

- (1) 脱炭は高炭素濃度領域でのみ進むため、 $[N]$  の目標値が低いときは、I 期始点の C 含有量、 $[C]_0$  を 0.8% 以上にする。操業圧力も低い方が脱炭に有利であり、20～40torr に保つ。
- (2) 脱炭・脱珪に要する量以上の過剰酸素供給を行わない。I 期終点スラグ組成を制御する。
- (3) 中間分析、測温に基づく吹錬計算を行い、また、廃ガス流量、組成の情報により、終点を判定する。II 期の脱炭所要時間を十分確保した場合の温度降下を考慮して、I 期終点温度は 1700～1730℃ とする。

(4) I 期終点のスラグ中の  $(Cr_2O_3)_{If}$  および C 含有量  $[C]_{If}$  の適正値を得るための I 期 Ar 流量、 $G_1$  は  $[Cr] \geq 20\%$  のとき 1200Nl/min、 $[Cr] \leq 20\%$  のとき 600Nl/min 程度である。

(5) II 期には、酸素ガスを供給しない。供給するとかえって脱炭速度が小さくなり、 $[C]$  が約 50ppm の限界値以下には下らない。これは、あたかも  $[C]$  が化学平衡値に漸近するかのように見える。

(6) スラグ量は 1～4t ある方がよい。良好な組成である限り II 期の脱炭に影響しない。

### 2.3 脱炭に影響する操業条件

極低炭素濃度に到達するか否かは、II 期の脱炭速度で決まる。II 期の脱炭反応は Fig. 1 のように見かけ上一次反応となるので、次式により表わせる。

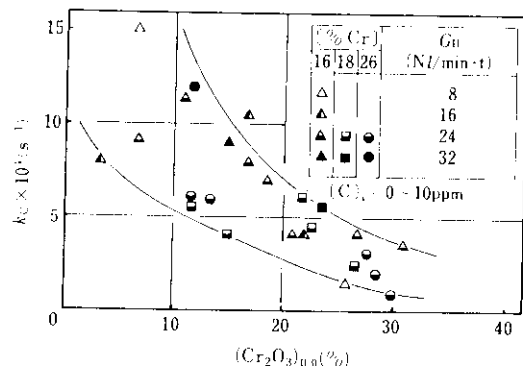
$$\frac{([C] - [C]_i)}{([C]_0 - [C]_i)} = \exp(-k_C t) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$[C]_i$  : 脱炭の漸近値 (ppm)

$k_C$  : 見かけの反応速度定数 ( $s^{-1}$ )

脱炭特性は  $k_C$  と  $[C]_i$  で表わすことができ、今までに次のことが分かっている<sup>1)</sup>。

- (1)  $k_C$  は、 $(Cr_2O_3)_{If}$  で決まり、Fig. 2 のようにこれが 25% 以上であると  $k_C = 5 \times 10^{-4} s^{-1}$  と小さく、II 期処理時間内に極低炭素濃度にできない。
- (2)  $(Cr_2O_3)_{If} \leq 20\%$  であれば、Fig. 3 のように  $[C]_i$  は安定して 10ppm 以下となる。 $(Cr_2O_3)$  が高いと II 期終了時のスラグは半熔融状態で流動性がなく、高い  $[C]_i$  値となる場合がある。
- (3)  $(Cr_2O_3)_{If}$  は、Fig. 4 に示すように、I 期の

Fig. 2 Influence of  $Cr_2O_3$  content in covering slag on the rate of decarburization

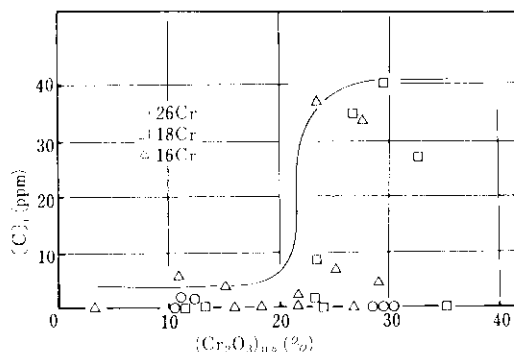


Fig. 3 Influence of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  content in covering slag on the limit concentration of C

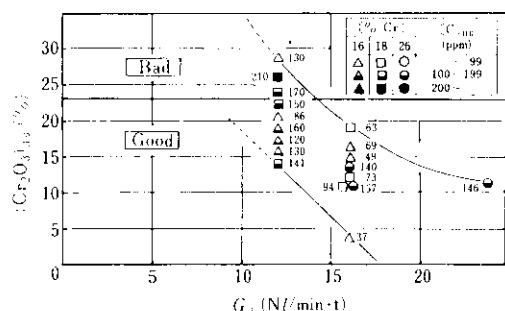


Fig. 4 Influence of Ar flow rate  $G_1$  on  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  content in the slag at the blow end (Numerals attached to each plot indicate the value of  $[\text{C}]_{112}$ )

Ar 流量,  $G_1$  の大きいとき低値である。

- (4) 操業条件の範囲では, II 期の Ar 流量  $G_{II}$  (400 ~ 1200 Nl/min), 温度 (1720 から 1600°C への温度降下の間), 真空度 (1.5 ~ 0.5 torr), Cr 含有量 (16 ~ 26%) 等の  $k_c$  に対する影響は小さい。
- (5)  $[\text{C}]_i$  については, C-O 反応の見かけの平衡値として扱われてきた。しかし, Fig. 3 のように多くの場合  $[\text{C}]_i = 0$  であり, 酸化の進んだ  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{112} \geq 20\%$  の方が  $[\text{C}]_i$  が高値であることから, 平衡値でないことは明らかである。

### 3. 酸素吹精期 (I 期) の脱炭反応

#### 3.1 脱炭速度

I 期終点では, II 期の所要脱炭量 ( $\approx [\text{C}]_{112}$ ) と脱炭速度を規定する  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{112}$  が決まる。したがって最も重要な時期である。しかし, 高 Cr 鋼の酸素吹精中の極低炭素濃度領域での脱炭挙動は明

らかでなかった。そこで, 廃ガス組成の時間変化に基づき, 脱炭曲線を推定した。

脱炭速度と廃ガス分析値との関係を次式で表わす。

$$-W \cdot \frac{d[\%C]}{dt} = \frac{12}{22.4} \cdot G_W (\%CO + \%CO_2) \quad \dots (2)$$

$W$ : 溶鋼質量 (kg)

$G_W$ : 廃ガス流量 (Nm<sup>3</sup>/min)

$\%CO$ ,  $\%CO_2$ : 廃ガス中の CO および  $CO_2$  濃度

$G_W$  は実測していないので, CO,  $CO_2$  と  $O_2$  を除いた残りが, 供給した Ar および混入した  $N_2$  であると見なし, 溶鋼分析値の分かっている 2 時期の脱炭量が (2) 式に合うように  $G_W$  を決めた。その結果混入空気量は約 2 Nm<sup>3</sup>/min となり, これは別に実測した空気リーク速度 0.5 ~ 1.5 Nm<sup>3</sup>/min に近い値である。

26%Cr 鋼について脱炭曲線の計算結果を, II 期の実績曲線とともに Fig. 5 に示す。また, その脱炭速度を Fig. 6 に示す。両図から次のことがいえる。

- (1) II 期の脱炭が極めて良好な場合には, I, II 期の脱炭が連続した曲線を描く。両期の脱炭機構は同一と考えられる。
- (2) I 期で  $[\text{C}]$  0.1% 以下の範囲では, 脱炭速度が, ほぼ  $[\text{C}]$  に比例して減少し, 見かけ上一次反応である。
- (3)  $d[\%C]/dt$  を 0 に外挿した点の C 含有量,  $[\text{C}]_L$  は, 脱炭限界を意味する。18%Cr 鋼と,

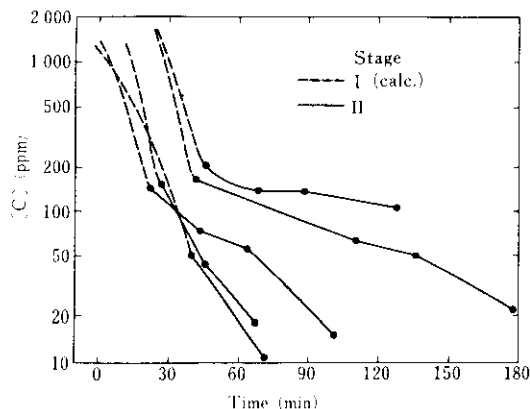


Fig. 5 Decarburization curves of 26% Cr steel melt

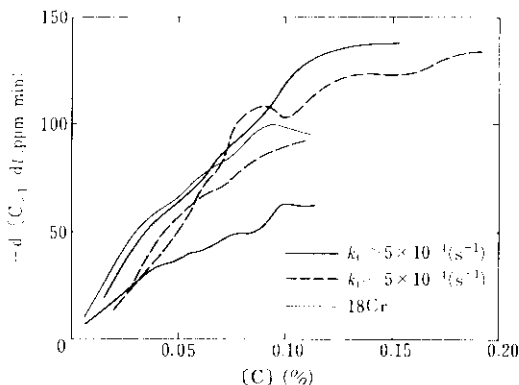


Fig. 6 Decarburization rate of 26%Cr steel at the first stage

26%Cr 鋼でも  $G_1$  が大きい好条件のときは  $[C]_L \approx 0$  である。

(4)  $[C] > 0.1\%$  では、脱炭速度が  $0.01 \sim 0.015\% \cdot \text{min}^{-1}$  で、C に依存せず、ほぼ一定である。鋼種、温度その他の条件の影響も小さい。

(5) (2) と (4) の速度遷移がおこる臨界 C 含有量、 $[C]^*$  は、 $0.08 \sim 0.15\%$  の間にある。18%Cr 鋼と 26%Cr 鋼の場合で大きな差は見られない。

(6) 吹錬を  $[C] \leq 0.1\%$  でいったん中断したのち再開すると、脱炭速度が著しく小さくなる現象がある。吹錬中断中の浴面静止時にスラグが溶鋼面を被覆するためであると考えられる。

$[C] > 0.1\%$  でのほぼ一定速度の脱炭は、酸素供給律速と見なせる<sup>7)</sup>。 $[C] < [C]^*$  での脱炭の律速過程は、中西らの実験室実験<sup>7)</sup>によれば C の移動にあると推定される。

鈴木ら<sup>8)</sup>は、Fe-C 系の Ar ガス吹き付けによる脱炭実験で、C の移動律速となる範囲を (3) 式で与えた。

$$\frac{[C]}{[O]} \leq k_O^0/k_C^0 = 0.69 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$k_O^0, k_C^0$ : O と C の物質移動速度定数  
(cm/s)

Fig. 7 は終点近傍の  $[C]$   $[O]$  関係を示す。(3) 式を満たすのは  $[C] \leq 0.05\%$  の範囲となる。しかし、 $[C] 0.05 \sim 0.1\%$  の範囲でも脱炭速度曲線が同じ形で続いている。また、酸素吹錬中ゆえ脱炭の主要サイトである溶鋼表面近くの  $[O]$  は実分析値より高いと考えられる。したがって  $[C] = 0.1\%$  までは C の移動律速と推定される。

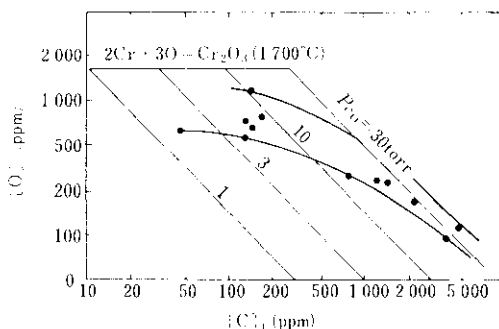


Fig. 7 Relation between  $[C]$  and  $[O]$  at the first stage of decarburization

$[C] \geq 0.1\%$  では  $[C] \cdot [O]$  濃度積は  $P_{CO} \approx 0.04 \text{ atm (30 torr)}$  に平衡する値に保たれている。この  $P_{CO}$  値は操業圧力にはほぼ一致し、激しい CO ボイリングにより気液間にはほぼ平衡が成立することを示唆する。

注目されるのは、 $[C]^*$  が条件によらず、ほぼ一定であるのに、26%Cr では、脱炭速度が早期に小さくなって  $[C]_L$  が高くなる点がある点である。これに関して次の推定ができる。境界拡散、あるいは表面更新等の移動律速のとき、I 期の脱炭速度容量係数を  $k_{C1}$  とすれば次式の関係がある。

$$k_{C1} = k_C^0 \times \frac{A}{V} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$A/V$ : 溶鋼の反応面積と溶鋼体積の比  
( $\text{cm}^{-1}$ )

$k_C^0$  は、温度、拡散定数、Cr 濃度、攪拌の強度などに依存するが、後述のように温度以外の影響は小さい。一方、 $[C]^*$  は、酸素供給律速脱炭速度と、炭素移動律速脱炭速度が一致するときの値である。この考え方によれば  $[C]^*$  に対する  $[Cr]$  の影響は当然小さい。ゆえに、次のようになる。

(4) 式より、 $k_{C1}$  が小さくなるのは、 $A$  の変化であると解釈できる。 $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  の高い硬いスラグが溶鋼表面を覆うために、 $A$  が漸減する現象があるろう。片山ら<sup>4)</sup>によれば、過度に送酸を続けると  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  が固体状になる。 $[Cr]$  が大で酸素流量も大のときほど終点近くで  $A$  が急減して  $k_{C1}$  が 0 に近づくであろう。

### 3.2 I 期終点 $[C]$

$[C]_{I1}$  は、II 期の処理時間を短くするため 200ppm

以下にする必要がある。Fig. 5 で明らかとなり、早期に脱炭速度定数が小さくなる場合は、酸素の供給をさらに続けても、限界値  $[C]_L$  以下に下げることができない。I 期の終点での脱炭速度は Fig. 6 より 10ppm/min 以下に減少している。脱炭時間を延長しても実効はない。

$[C]_L$  は  $A = 0$  となる点に対応する。 $A$  を小さくしないためには、酸素供給量を適度に抑え、かつ強撹拌によりスラグとメタルとの混合を保証してスラグへの Cr の酸化を防げばよい。

Fig. 8 に I 期 Ar 流量  $G_1$  と  $[C]_{If}$  の関係を示す。直線に近い関係がある。興味深いのは、従来高 Cr 濃度側で脱炭が難しいとされていたのが、 $G_1$  が小さい時の現象であり、 $G_1 > 1.0 \text{ Nm}^3/\text{min}$  の大流量になると、Cr の影響がさして目立たなくなることである。

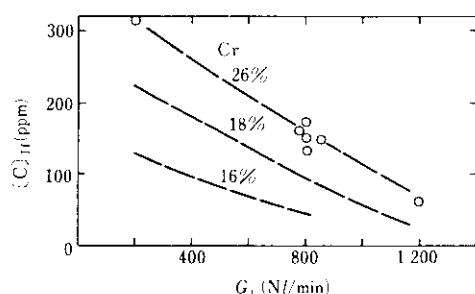


Fig. 8 Effect of Ar flow rate  $G_1$  on the carbon content at the blow end of oxygen,  $[C]_{If}$

### 3.3 Cr の酸化反応

$(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  が II 期の脱炭を支配するので、その生成時期、抑制法が重要である。メタルおよびスラグ分析値から求めた Cr 損失の例を Fig. 9 に示す。

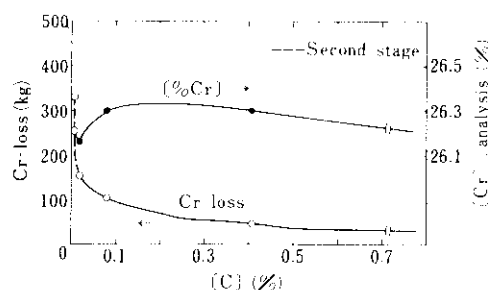


Fig. 9 Cr loss during first stage

$[C] \leq 0.1\%$  での酸化が激しい。これは Fig. 6 の結果にも対応する。すなわち  $[C] < [C]^*$  で脱炭効率が低下するにともない、 $\text{O}_2$  の残余分がメタルを酸化している。Fig. 7 ではこの時期の  $[O]$  が約 800ppm の一定値となり、供給した  $\text{O}_2$  はただちに酸化物を形成していることが分かる。

この時期の  $[Cr]$  と  $[O]$  に平衡する  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  の活量  $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  を (5) 式により求めた。

$$\log K \left( -\frac{a_{\text{Cr}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}} \right) = \frac{-44\,040}{T} + 19.42 \quad \dots\dots\dots (5)$$

熱化学定数は中村らの値<sup>9)</sup>を用いた。Fig. 10 に示すように、 $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \leq 0.13$ , かつ  $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  と  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{If}$  は比例関係にある。Cr の酸化に関し、スラグ・メタル間は平衡に近いと見て良い。

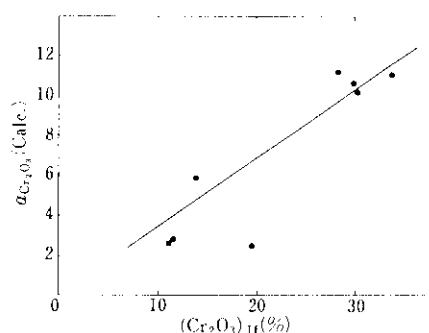


Fig. 10 Relation between  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  concentration at the blow end and the activity of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  calculated from  $(\% \text{Cr})_{If}$  and  $(\% \text{O})_{If}$  for 26Cr steel

スラグ・メタル間の反応が平衡に近く、かつ、脱炭反応の進行度に差があるのは興味深い。一般に  $\text{O}_2$  は湯面で Cr と反応し  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  となり、これが鋼中に溶解して  $\text{O}$  となって  $\text{C}$  と反応する。強撹拌の効果はこの  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  をただちに溶解し、スラグ中への  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の蓄積を抑える点にある。その結果、スラグ性状の悪化による脱炭不良が防がれる。弱い撹拌のときはスラグ性状が劣化し、脱炭が進まなくなると、 $[O]$ , したがって  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  の蓄積は一層急激になる。

Cr 損失は酸素吹止めの時期に依存する。優先脱炭の指標として、吹止め時期に比較的鈍感な (6) 式の  $S$  を定義した。

$$S = \Delta(\%Cr) \cdot (\%C)_{II} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$\Delta(\%Cr)$ : I期における[Cr]損失

優先脱炭の指標としては、(7)式のISCO<sup>(10)</sup>も知られている。

$$ISCO = \frac{Q_{O_2}}{2Q_{O_2} + G_{Ar}} \times \frac{G_{O_2}}{W/\tau} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$Q_{O_2}$ : 酸素流量 (Nm<sup>3</sup>/min)

$G_{Ar}$ : Ar 流量 (Nm<sup>3</sup>/min)

$W$ : 溶鋼質量 (t)

$\tau$ : 均一混合時間 (s)

両者の相関は Fig. 11 のように良好であり、Ar 流量を大にすると優先脱炭が進む傾向が明瞭に認められる。

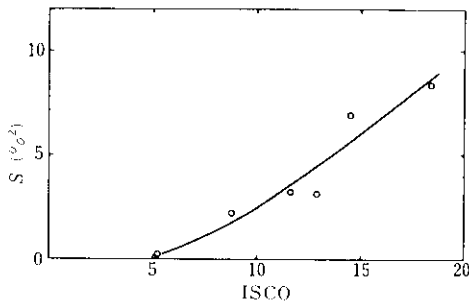


Fig. 11 Relation between selective decarburization index ISCO and decarburization index S for 26%Cr steel

## 4. II期の真空脱炭反応

### 4・1 脱炭速度

Fig. 5 のように、II期の脱炭が良好である場合

の脱炭曲線は、I期末からII期まで連続して、II期の $k_C$ は、最高 $10 \times 10^{-4} s^{-1}$ であり、I期末の約 $15 \times 10^{-4} s^{-1}$ に近い。

Table 3 に、5t および 20kg 真空誘導炉における高Cr鋼の真空脱炭実験の代表的な速度定数を、50tVODのそれと比較して示した。VODでは、多量のスラグが共存する反面、激しい気泡攪拌により反応面積が増しているの、評価は難しいが、かりに取鍋の断面積を用いてCの物質移動係数、 $k_C^*$ を求めた。20kg誘導炉が最小で、VODが最大値を示すが、 $k_C^*$ はいずれも同じオーダーの値であり、Cの移動律速と見ることができる。

II期の脱炭について、次の結論が導かれる。

- (1) I期末の脱炭速度定数がそのまま維持されるとき最大の脱炭速度となる。
- (2) 次第に脱炭速度が小さくなるのは、(4)式のAで表わされる表面積が、(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のために漸減することによる。II期では、温度降下により(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が増す現象があり、極端な場合はスラグが固化して全く脱炭が止まることがある。

### 4・2 脱炭速度に及ぼすスラグの影響

スラグの影響に関する次の実験を試みた。Table 4 に示すように、17%Cr鋼精錬時にI期終点でスラグを全部除いて、あるいは一部除いてスラグの改質を行った。結果は次のようである。

- (1) 完全に除滓した裸湯ではほとんど真空脱炭が進まない(実験No.1)が、僅かに液状スラグを残した(推定50kg, 実験No.2)時はSS-VODの標準なみの脱炭速度、 $k_C = 5 \times 10^{-4} s^{-1}$ となる。
- (2) スラグにCaF<sub>2</sub>やSiO<sub>2</sub>を追加してスラグの

Table 3 Rate constant of vacuum decarburization,  $k_C^*$

| Furnace  | Cr (%) | Temp. (°C) | $k_C$ (s <sup>-1</sup> )   | A/V (cm <sup>-1</sup> ) | $k_C^*$ (cm/s)               |
|----------|--------|------------|----------------------------|-------------------------|------------------------------|
| SS-VOD   | 26     | 1730~1600  | $5 \sim 10 \times 10^{-4}$ | $7.7 \times 10^{-3}$    | $6.5 \sim 13 \times 10^{-2}$ |
| 5t VIF   | 30     | 1650       | $1.2 \times 10^{-4}$       | $1.1 \times 10^{-2}$    | $1.1 \times 10^{-2}$         |
|          | 30     | 1730       | $2.2 \times 10^{-4}$       | $1.1 \times 10^{-2}$    | $2.0 \times 10^{-2}$         |
| 20kg-VIF | 30     | 1650       | $3 \times 10^{-4}$         | $6.7 \times 10^{-2}$    | $4.5 \times 10^{-3}$         |
|          | 13~40  | 1720       | $1.1 \times 10^{-3}$       | $6.7 \times 10^{-2}$    | $1.6 \times 10^{-2}$         |

$$* k_C^* = (A/V) \cdot k_C$$

Table 4 Experiment of the effect of slag on the vacuum decarburization at II stage

| Test No.                              | 1                                              | 2                                 | 3                                               |
|---------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------|
| Procedure                             | Slag removal                                   | Slag removal<br>(Residual : 50kg) | CaF <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub><br>addition |
| Time (min)                            | 40                                             | 35                                | 35                                              |
| Temperature (°C)                      | 1 620~1 500                                    | 1 620~1 500                       | 1 635~1 550                                     |
| Rate const., $k_c$ (s <sup>-1</sup> ) | $1.3 \times 10^{-4}$                           | $5.7 \times 10^{-4}$              | $0.0 \times 10^{-4}$                            |
| Final [C] <sub>II</sub> (ppm)         | ~100                                           | 35                                | 100                                             |
| Final [O] <sub>II</sub> (ppm)         | 135                                            | 130                               | 193                                             |
| Remark                                | No slag was observed<br>at the end of II stage |                                   | Fluid slag<br>(3t)                              |

流動性を高めることにより表面露出が助長され  
と考えられたが、それだけでは真空脱炭が進ま  
ない(実験 No.3)。

上の結果から、良好なスラグは単に流動性が良  
くて溶鋼表面を露出しやすくするだけでなく、裸  
湯よりも脱炭を促進させる効果を持つことが分か  
る。

一方、メタル側に注目すると次のような現象も  
ある。

- (1) 脱炭の良好な実験 No.2 では、温度を考慮す  
ると他のヒートに比べ [O] が低値である。
- (2) 真空誘導炉における 30%Cr 鋼の脱炭実験で  
は、[O] が高値の場合表面に酸化物の膜を作り、  
1 650°C 以下では 50ppm 以下に脱炭できない。し  
かし、1 700°C に昇温すると膜が消えて脱炭が急に  
進む。

表面活性元素である酸素は脱炭反応に対し毒作  
用を持つ<sup>11)</sup>。脱水素に対する影響はない<sup>12)</sup>。脱炭  
に対する影響は必ずしも明らかでない。Richard-  
son<sup>13)</sup> は妨害作用があると示唆した。高 Cr 鋼で  
は、とくに強固な酸化物膜を作りやすいので、そ  
れが脱炭を阻害すると考えられる。この場合、弱  
い酸化力を持つスラグと接触させて [O] を制御し、  
酸化物膜の生成を抑えることができる。スラグの  
効果に対するこのような考え方は興味深い、そ  
の当否は今後の課題としたい。

#### 4・3 II期の脱炭に影響する操業要因の 実験室検討

##### (1) Cr 含有量の影響

Fig. 12 に示すとおり、20kg 真空誘導炉における、  
1 720°C の実験では、13~40% の範囲で Cr 含有  
量の脱炭速度および、到達値に対する影響は極く  
小さい。

##### (2) 温度の影響

Table 3 の 30%Cr 鋼の脱炭実験結果によれば、  
脱炭速度の温度依存性は、見かけの活性化エネル  
ギー約 50kcal/mol に相当する大きなものである。  
投入高周波電力の差を Knüppel の方法<sup>14)</sup> により  
攪拌力の差として計算したときの温度依存性は、  
見かけの活性化エネルギーとして 10kcal/mol 以下、  
また、C の拡散定数、 $D_c$  の温度依存性も同程度<sup>15)</sup>

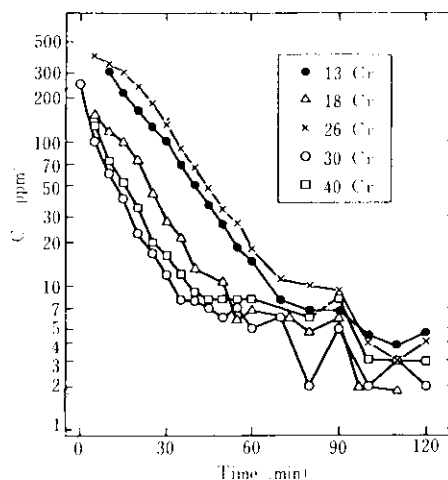


Fig. 12 Decarburization curves in laboratory  
furnace (20kg-VIF, 1 720°C)

である。

### (3) 真空度の影響

Fig. 13 に示すように、30%Cr 鋼でも圧力 1torr 以下であれば  $[C] \leq 10\text{ppm}$  の低値に達する。Fig. 14 は到達値の C と O の活量の関係であるが、Cr 濃度の高いほど平衡する  $P_{\text{CO}}$  が低いことになる。

以上、実験室的見地からは、高 Cr 鋼でも脱炭反応に特異な問題はなく、酸化物の生成に気をつければ容易に極低炭素濃度にできることが分かった。

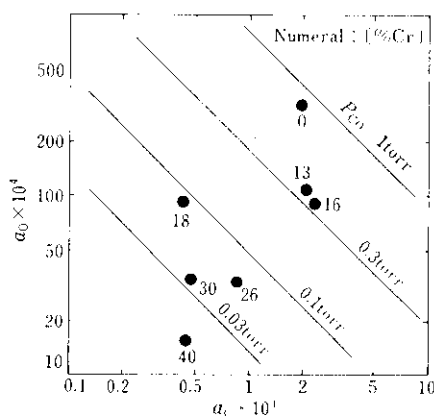


Fig. 14 Relation between  $[C]_{\text{ff}}$  and  $[O]_{\text{ff}}$  at the end of vacuum decarburization (20kg VIF, 1720°C)

## 5. 結 言

Ar 流量を十分大きくし、スラグ-メタル間を強攪拌して反応平衡に近づけることを可能にした SS-VOD 法を開発した。50t SS-VOD 法による 26%Cr 鋼の極低炭素濃度域への脱炭法について述べた。また小型真空誘導溶解炉を用いて脱炭機構を検討し、次の結論を得た。

- (1) 酸素供給停止後の真空脱炭（脱炭 II 期）約 90min で、到達値 20ppm 以下の極低炭素濃度にすることができる。脱炭は一次反応則に従い、その速度定数（容量係数、 $k_c = -d \ln [\%C]/dt$ ）は約  $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  である。
- (2)  $k_c$  の値は 20kg~5t 真空誘導炉の脱炭の物質移動速度係数とほぼ同値であり、この時期の脱炭は溶鋼内の C 移動律速と考えられる。
- (3)  $k_c$  は、共存するスラグ中の  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  が 25% 以上のときは  $5.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  以下となり、溶鋼を II 期時間内に極低炭素濃度にできない。 $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  の高い半熔融スラグが溶鋼表面を覆い反応界面積を減らす効果と、スラグに平衡して  $[O]$  が高いために、メタル表面に酸化物膜が生じて脱炭反応が抑制される効果とがある。なぜならば、このスラグを除去しても脱炭速度は大きくならない場合がある。
- (4) 酸素吹精脱炭期（I 期）に Ar 流量を 20Nl/min

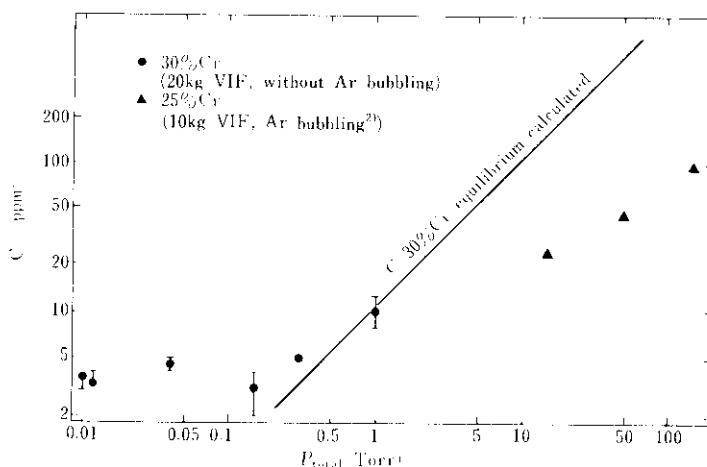


Fig. 13 Relation between pressure in the vacuum vessel,  $P_{\text{vac}}$ , and C concentration at the end of vacuum decarburization

・t steel 以上とすると、酸素吹止め時点で  $[C]$  を 200ppm 以下まで下げ、かつ、スラグ中の  $(Cr_2O_3)$  を 20% 以下にすることができる。Ar 流量が低い場合、Cr の酸化が優先し 26Cr では  $[C]$  が 200ppm 以下に下らない。

(5) 優先脱炭の度合を、指標  $S = 4[\%Cr] \cdot (\%C)_{if}$  で表わし、Ar 流量と  $S$  の間に明瞭な関係があることを確かめた。

(6) 20kg 真空誘導炉で高 Cr 鋼の脱炭実験を行い、① 1700°C 以上では脱炭速度と到達値に対する Cr 含有量 (13~40%) の影響は小さいこと、②しか

し、1650°C 以下では高 Cr 鋼の場合ほど、脱炭限界値が高くなること、③これは、溶鋼表面に薄い酸化被膜を生じそれが脱炭を妨害すること、④真空度は脱炭限界に影響しないこと、などを確かめた。

(7)  $k_c$  の温度依存性は、見かけの活性化エネルギーとして約 50kcal/mol であり、拡散律速のその約 3 倍程度に大きい。ゆえに、 $k_c$  の小さい範囲では、単純な物質移動以外に、表面の酸化物膜のような、酸化物の関与する律速機構も考えられる。

## 参 考 文 献

- 1) 岩岡昭二, 大谷尚史, 垣内博之, 江島彰夫, 小口征男, 矢野修也: 鉄と鋼, **63** (1977) 4, A 1
- 2) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富実, 田中英夫, 細田秀人: 鉄と鋼, **63** (1977) 13, 2 077
- 3) 小林芳夫, 丸橋茂昭: 日新製鋼技報, No.39 (1978), 1
- 4) 岡村正義, 八木直臣, 松田清, 永田弘之, 大熊多賀夫, 宮脇哲彦: 鉄と鋼, **64** (1978) 4, S 183
- 5) 阿部良一, 佐藤昌男, 菊間征司: 神戸製鋼技報, **26** (1976) 2, 13
- 6) 片山裕之, 木村重広, 梶岡博幸, 井藤三千春: 鉄と鋼, **64** (1978) 14, 2 139
- 7) 中西恭二, 大井浩, 住田則夫, 鈴木宰: 鉄と鋼, **59** (1973) 12, 1 532
- 8) 鈴木鼎, 森一美, 北川融, 柴山早真: 鉄と鋼, **62** (1976) 3, 354
- 9) Y. Nakamura, T. Ohno, K. Segawa: Proc. ICSTIS Section 3 Suppl., Trans. ISIJ, **11** (1971) 7, 466
- 10) 中西恭二, 加藤嘉英, 鈴木健一郎, 馬田一: 日本学術振興会・製鋼第 19 委員会・第 3 分科会, 19 委-10 103 (1978)
- 11) たとえば, 井上道雄: 電気製鋼, **48** (1977) 4, 277
- 12) 長隆郎, 高田政記, 井上道雄: 鉄と鋼, **62** (1976) 10, 1 309
- 13) F. D. Richardson: Steelmaking Proceedings, **62** (1979), 194
- 14) H. Knüppel, F. Oeters: Arch. Eisenhüttenw., **33** (1962) 1, 41
- 15) 日本学術振興会・日本金属学会・日本鉄鋼協会共催, 鉄鋼基礎共同研究会・溶鋼溶滓部会編: 「溶鉄・溶滓の物性値便覧」, (1972), 86, [日本鉄鋼協会]