

川崎製鉄技報
KAWASAKI STEEL GIHO
Vol.30 (1998) No.2

VOD によるステンレス鋼の高清浄度化
Ultra Clean Stainless Steel by VOD Process

廣田 哲仁(Akihito Hirota) 野村 寛(Hiroshi Nomura) 奥山 悟郎(Goro Okuyama)

要旨：

川崎製鉄は千葉製鉄所のリフレッシュ計画の一環としてステンレス鋼製鋼工場を新設した。本工場の特徴は原料選択自由度の高い溶融還元・脱炭炉プロセスの採用と極低炭化、品質の厳格化要求に対応した VOD 精錬・垂直曲げ連铸機の採用が挙げられる。本論文ではこのうちの VOD 精錬における介在物形態制御に関し、方法とその効果について述べた。

Synopsis：

Kawasaki Steel has constructed a new stainless steelmaking plant as a part of the modernization plan of Chiba Works. This plant has two main features. A smelting reduction-decarburization process has been introduced to realize a wide range of raw material selection. Also, a VOD and a vertical-bending type continuous caster have been introduced to meet the demand for a clean ultra low carbon stainless steel. This report describes morphology and composition control of inclusions in VOD and the effect on reducing surface defects of flat rolled products.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

Ultra Clean Stainless Steel by VOD Process



廣田 哲仁
Akihito Hirota
千葉製鉄所 製鋼部製
鋼技術室 主査(掛長)



野村 寛
Hiroshi Nomura
水島製鉄所 製鋼部製
鋼技術室長兼同材技
術室長



奥山 悟郎
Goro Okuyama
技術研究所 製鋼研究
部門

要旨

川崎製鉄は千葉製鉄所のリフレッシュ計画の一環としてステンレス鋼製鋼工場を新設した。本工場の特徴は原料選択自由度の高い溶融還元・脱炭プロセスの採用と極低炭化、品質の厳格化要求に対応した VOD 精錬・垂直曲げ連铸機の採用が挙げられる。本論文ではこのうちの VOD 精錬における介在物形態制御に関し、方法とその効果について述べた。

Synopsis:

Kawasaki Steel has constructed a new stainless steelmaking plant as a part of the modernization plan of Chiba Works. This plant has two main features. A smelting reduction-decarburization process has been introduced to realize a wide range of raw material selection. Also, a VOD and a vertical-bending type continuous caster have been introduced to meet the demand for a clean ultra low carbon stainless steel. This report describes morphology and composition control of inclusions in VOD and the effect on reducing surface defects of flat rolled products.

1 緒 言

千葉製鉄所では 1994 年 7 月より新製鋼（4 製鋼）工場でステンレス鋼の生産を開始し、現在まで生産量、品質とも順調な操業が続いている。本工場の特徴は原料選択の自由度の高い溶融還元・脱炭プロセスを採用したことと極低炭素化および品質の厳格化要求に対応すべく VOD による 2 次精錬を行い垂直曲げの連铸機を用いたことが挙げられる¹⁾²⁾。

高 Ni 合金や、ステンレス鋼はその用途や品質上、普通鋼と比較してより高い清浄度の溶鋼溶製が必要となってきた。

鋼の高清浄度化技術は介在物の数量低減と組成形態制御に大別される。介在物を低減させるには溶鋼を攪拌し介在物同士の凝集・合体による浮上の促進³⁾および浮上する介在物のスラグへの吸収の促進が挙げられ、同時に酸化性スラグや取鍋内ガス雰囲気による溶鋼の再酸化を防止することが重要である。一方、介在物の組成形態制御技術は、溶鋼の Ca 処理に代表される微量成分元素を添加する方法やスラグ組成制御などが挙げられる。

本報では新製鋼工場でこれまでに実施してきた介在物形態制御について報告する。

2 従来の知見

介在物の組成や形態制御のうち Ca 合金の添加は、溶鋼中の高融点の Al_2O_3 介在物を低融点の $CaO-Al_2O_3$ 介在物に変化させて、介在物による連铸ノズルの閉塞を防止するものである。Ca 添加による介在物形態制御の方法は従来から数多く研究⁴⁾、実用化されており、また近年では伊藤らをはじめとして、溶鋼・介在物の反応速度論的な研究⁵⁾⁶⁾も行われ、さらに効率的な制御方法が検討されている。

トップスラグを利用した介在物形態制御は、Gaye ら⁷⁾に代表される Si-Mn 鋼のスラグ・溶鋼反応により、 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系スラグから僅かに還元される Al 濃度を制御することによって、 $MnO-SiO_2$ 介在物を低融点の $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 介在物に形態制御する方法がある。また、スラグ・溶鋼・介在物間反応の平衡論的な検討も数多く行われている⁸⁾。

3 千葉製鉄所ステンレス鋼製造プロセス

Fig. 1 に旧製鋼（1 製鋼）と 4 製鋼におけるステンレス製造プロセスフローの比較を示す。溶製段階での大きな変更は二次精錬に VOD を選択したことである。これは既に述べたように極低炭素鋼化することによる品質の向上とユーザー要求の厳格化に対応するためである。そのため従来 KTB により溶製していた一般ステンレス鋼の VOD での安定溶製技術、および VOD 精錬の特徴であるスラグ・溶鋼間反応を考慮した高清浄度化技術の確立が必要となった。

* 平成10年1月23日原稿受付

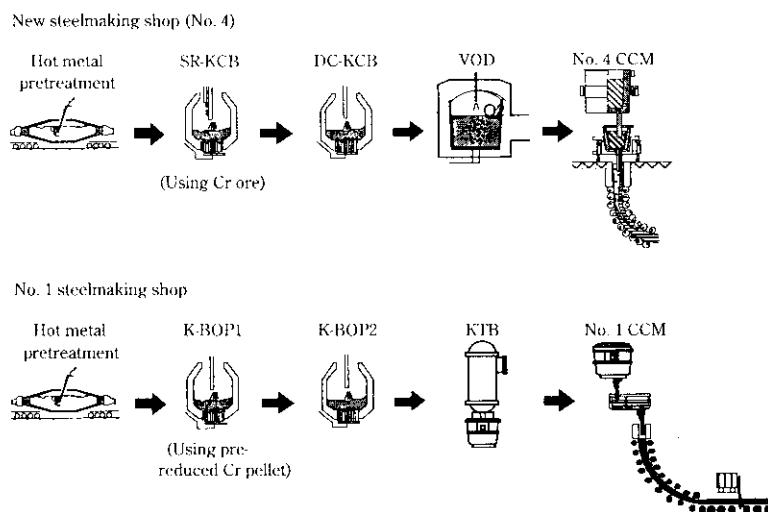


Fig. 1 Process flow of stainless steelmaking processes

Table 1 Comparison of secondary refining processes

Equipment	No. 1 shop KTB	New shop (No. 4) VOD
Purpose	Decarburization Degassing Deoxidation	Decarburization Degassing Deoxidation Desulfurization
Reaction	Small reaction between slag and metal Small mixing energy	Large reaction between slag and metal Huge mixing energy
Influence of refractories	Small	Large

Table 1 にステンレス鋼溶製における二次精錬の役割および特徴について KTB と VOD 法の比較を示す。VOD ではスラグと溶鋼が真空チャンバー内で直接反応するため、この反応を脱炭、脱硫および介在物形態制御の面から考慮する必要がある。さらに KTB では顕著な問題とはならなかった耐火物の影響も考慮する必要がある。

そこで、VOD での介在物組成、形態の解析とその制御方法を検討し、Al 脱酸鋼、Si 脱酸鋼の高清浄度化技術の確立を目指した。

4 Al 脱酸鋼の介在物形態制御

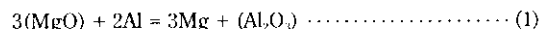
4.1 介在物組成の調査

当社の一般的な SUS430 の Al 脱酸鋼種の化学組成を Table 2 に示す。また、Fig. 2 に本鋼種の 1 製鋼および 4 製鋼における介在物組成を示す。分析は EDX を用いた。これより、1 製鋼材の介在物組成は MgO を 10% 以下しか含まない Al_2O_3 であるのに対し、4 製鋼材の介在物組成は MgO を 22~32% 含有した $MgAl_2O_4$ スピネル型介在物に変化していることがわかる。そこでこの $MgAl_2O_4$ スピネル型介在物の生成をコントロールする方法を検討した。

4.2 $MgAl_2O_4$ スピネル型介在物生成の熱力学的検討

4.2.1 スラグ中 MgO の還元に関する熱力学

Al 脱酸ステンレス鋼では減圧下での送酸脱炭および真空リンド脱炭を実施後、Al を添加して高真空下 (< 4hPa) において底吹き Ar ガスを吹き込み、スラグ-溶鋼を強撹拌することにより溶鋼の脱炭およびスラグの還元処理を行っている。したがって、スラグ中の Cr 酸化物、鉄酸化物や SiO_2 だけでなく、式 (1) で示すようなスラグ中の MgO (転炉、取鍋耐火物起源) が溶鋼中の Al によって還元される反応が脱酸処理時に起こっていると考えられる。



$$\Delta G^\circ = 360\,169.8 \text{ (J/mol)} \text{ at } 1873 \text{ K} \dots\dots\dots (2)$$

4.2.2 $MgAl_2O_4$ スピネル型介在物生成に関する熱力学

Fig. 3 に $MgAl_2O_4$ スピネル型介在物の生成機構の模式図、Fig. 4 にスラグ中 MgO の還元および $MgAl_2O_4$ スピネル生成における平衡 [Al]-[Mg] 濃度の関係を示す。

Fig. 3 に示すように Al の添加によりスラグ中の MgO が還元され、このとき生成した Mg が溶鋼中に脱酸生成物として浮遊している Al_2O_3 と結び付くことにより、 $MgAl_2O_4$ スピネル型介在物が生成すると考えられる。

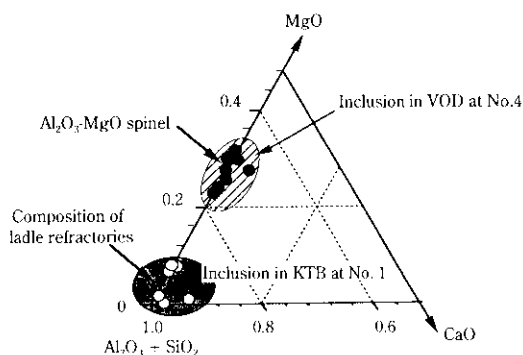


Fig. 2 Comparison of chemical composition of inclusions in VOD and KTB

Table 2 Chemical composition of Al-killed stainless steel

C	Si	Mn	P	S	Cr	T-Al	O	N
0.06~0.07	0.20~0.45	0.60~0.70	≤ 0.040	≤ 0.015	16.00~16.60	0.060~0.120	≤ 0.002 0	0.012 0~0.018 0

(mass%)

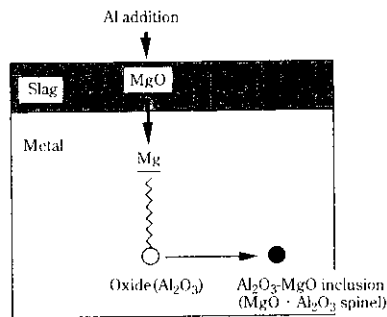
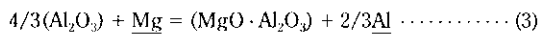


Fig. 3 Schematic drawing for reaction among slag, metal and inclusions

この反応を表わす式を以下に示す。



$$\Delta G^\circ = 1580406 - 526T(\text{J/mol}) \quad \text{..... (4)}$$

Fig. 4 より溶鋼中の Al 濃度の低下あるいはスラグ中 Al_2O_3 濃度の上昇により、平衡する Mg 濃度は低下させることができるが、鋼中 $[\text{Al}] \geq 0.1\%$ では鋼中 Mg 濃度が 1 ppm 以上あれば平衡論的には Al_2O_3 は還元され、 MgAl_2O_4 スピネルを生成してしまう。しかしながら、溶鋼中 Mg 濃度を低下させることにより、反応速度を遅らせて介在物中の MgO 濃度を低減することは可能と考えられる。

したがって、 MgAl_2O_4 スピネル型介在物の生成を抑制するには (1) スラグ中 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ を増大させる、すなわち、式 (1) 中の a_{Al} を低下させる方法 (2) 強撹拌下で Si 脱酸を実施し、Al 添加後は弱撹拌しスラグ-溶鋼間反応を抑制する方法が挙げられる。Table 3 に上記対策をまとめて示す。

4.3 実機における介在物形態制御実験結果

Fig. 5 に対策実施材の介在物調査結果を示す。この図に示されるように (1)、(2) の対策とも介在物中の MgO 濃度は従来法に比較して大幅に低減されていた。高 MgO 系介在物低減対策として二種類の方法を検討し、実験したが、対策 (2) においては取鍋ノズル閉塞

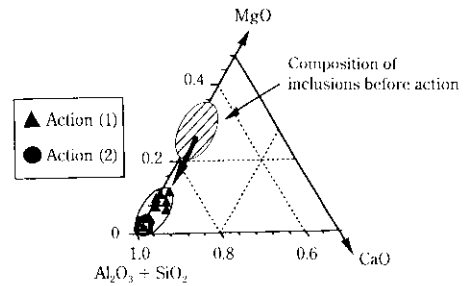


Fig. 5 Change of inclusion composition

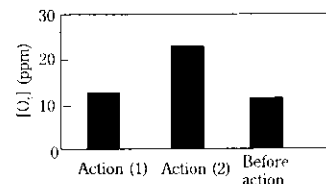


Fig. 6 Comparison of total oxygen content after VOD treatment

が発生した。

Fig. 6 に VOD 処理終了時の鋼中全酸素濃度 $[\text{O}]$ を示す。これより、対策 (2) では対策前や対策 (1) より高くなっていることがわかる。すなわち対策 (2) では還元時に生成した SiO_2 が溶鋼への酸素供給源となり大気中で添加した Al が casting 中に再酸化したと推定され、このことが取鍋ノズルの閉塞を起こしたものと考えられる。

5 Si 脱酸鋼の介在物形態制御

一般に Si 脱酸鋼中の介在物は $\text{MnS} \cdot \text{SiO}_2$ を代表とする A 系介在物（硫化物やケイ酸塩のように塑性加工より変形して長く伸ばされているもの）であり、冷延鋼板の表面品質には大きな問題は生じないと考えられる。しかし、VOD の場合には取鍋耐火物の溶損に伴うスラグの汚染が生じる。VOD 用取鍋耐火物として、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ スピネル系の不定形耐火物を使用する場合¹⁰⁾、これに含まれる

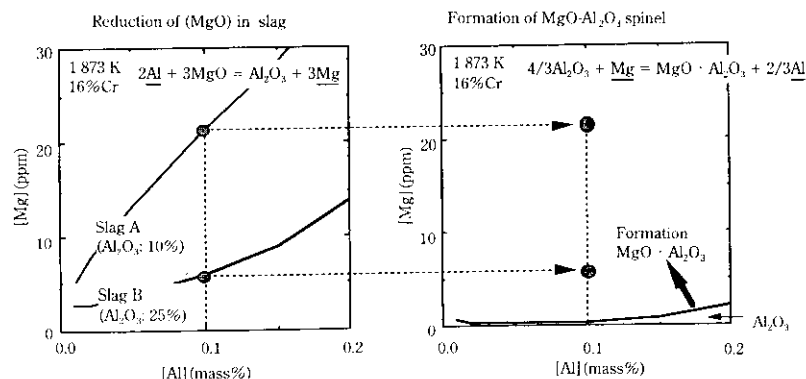


Fig. 4 $[\text{Al}] - [\text{Mg}] - [\text{O}]$ equilibrium including MgAl_2O_4 spinel

Table 3 Action for improving inclusion composition

	Purpose	Deoxidation during VOD process
Action (1)	Decrease of Al activity Increase of Al_2O_3 activity	Addition of Al_2O_3 into VOD slag
	Prevention of reduction of (MgO)	Low $[\text{Al}]$ content
Action (2)	Addition of Si at reduced pressure	Addition of Si at reduced pressure
	Reduction of (MgO) is suppressed	Addition of Al at atmospheric pressure

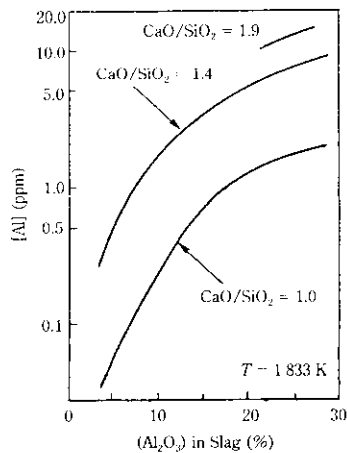


Fig. 7 Relation between sol. Al and Al_2O_3 contents and basicity of slag

Al_2O_3 が必然的にスラグに溶け込むことになる。したがって、脱酸中のスラグ組成は $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T.Cr}$ (Cr 酸化物) となる。この場合、スラグ塩基度が高すぎると (5) 式の反応が進行することになり、この Al が鋼中で再酸化され Al_2O_3 を生成し介在物として残存する可能性がある。



すなわち、 a_{SiO_2} が低く、 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ が高いほど Al_2O_3 は還元されることになる。一般に SiO_2 の活量はスラグ塩基度の影響を大きく受け、スラグ塩基度を大きくすることにより a_{SiO_2} は低下する。

また、Fig. 7 に奥島ら¹⁰⁾が (5) 式から算出した $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系スラグと溶鋼との反応による Al ピックアップの関係を示す。これより、スラグの塩基度制御によりスラグからの Al の還元は抑止できると考えられる。

以上のことから、Si 脱酸鋼においても VOD スラグ中の Al_2O_3 活量を小さく、かつ SiO_2 の活量を大きくするようにスラグ組成を制御すれば、Al の生成を抑えることができる。

5.1 実機によるスラグ制御結果

上述の検討をもとに実機においてスラグ塩基度を 1.0、1.5、2.0、2.5 の 4 段階で操作を行い、スラグ組成の影響を確認した。このときスラグ中の Al_2O_3 濃度は 8~12% であった。Fig. 8 に得られた結果を示す。この図より理論通りスラグ塩基度の低下に従い鋼中全 Al 濃度 $[\text{Al}]$ は減少することがわかる。しかし、これと同時に $[\text{O}_i]$ も増加していた。一般に $[\text{O}_i]$ が高いと冷延工程でヘゲ斑となって現われることが知られており、Si 脱酸時には $[\text{Al}]$ と $[\text{O}_i]$ の低減の両立が必要になってくる。

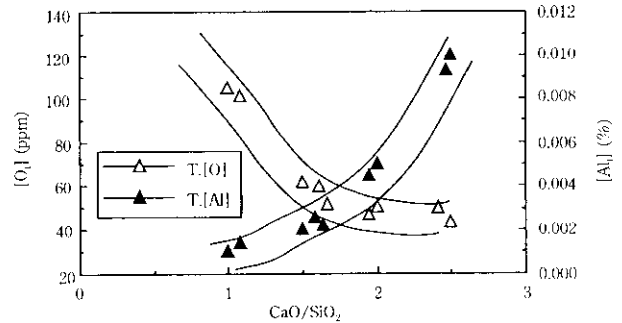


Fig. 8 Relation between total oxygen and total Al contents and basicity of slag

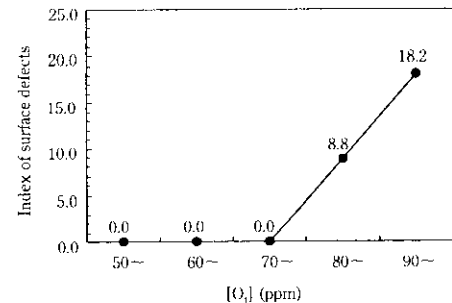


Fig. 9 Relation between total oxygen content and index of surface defects

5.2 スラグ組成の最適化

Fig. 9 に $[\text{O}_i]$ と冷延板のヘゲ斑発生率との関係を示す。ヘゲ斑の発生を抑制するためには $[\text{O}_i]$ を 70 ppm 以下にする必要があることがわかる。したがって、Fig. 8 より $[\text{O}_i]$ を 70 ppm 以下にし、かつ $[\text{Al}]$ を低く抑えるためにはスラグ塩基度を 1.7 付近に制御することが必要となる。

以上の結果をもとに現在当社では Si 脱酸鋼種についてスラグ塩基度を 1.5~2.0 に制御して操作を実施中である。

6 結 言

ステンレス鋼の極低炭素化、および品質の厳格化の要求に応えるべく採用した VOD プロセスについて、スラグ-溶鋼間反応を平衡論的、速度論的に検討した介在物形態制御法の改善を進めてきた。Al 脱酸鋼種、Si 脱酸鋼種ともに冷延工程での疵原因となる Al_2O_3 系介在物および MgAl_2O_4 スピネル型介在物の生成を抑制する形態制御法を確立した。これにより冷延工程での製鋼起因の表面欠陥はほとんど皆無となり、デリバリーの改善やお客様の満足度向上に貢献している。

参 考 文 献

- 1) 鍋島祐樹、小倉 滋、山田純夫：川崎製鉄技報、**28**(1996)4, 206-212
- 2) 岸本康夫、田岡啓造、竹内秀次：川崎製鉄技報、**28**(1996)4, 213-218
- 3) 杉澤元達、小倉 滋、荒谷 誠：川崎製鉄技報、**28**(1996)1, 14-19
- 4) 三木祐司、小倉 滋、藤井徹也：川崎製鉄技報、**28**(1996)1, 52-58
- 5) 例えば、Proc. of the 1st Int. Calcium Treatment Symposium, (1988)
- 6) 伊藤陽一、戸沢宏一、加藤嘉英、反町健一：CAMP-ISIJ, **8**(1995), 63
- 7) 渡部忠男、沼田光裕、樋口善彦、深川 信：日本学術振興会製鋼第 19 委員会反応プロセス研究資料、(1996)
- 8) D. Z. Lu, G. A. Iron, and W. K. Lu: Ironmaking and Steelmaking, **21**(1994)5, 362
- 9) H. Gaye, C. Gatellier, and J. Lehmann: 14th PTD Conf. Proc. (1995), 53
- 10) 小川兼広、福崎良雄、小山伸二：日本学術振興会製鋼第 19 委員会鋼中非金属介在物小委員会第 3 回研究資料
- 11) 中澤大地、鍋島茂之、鈴木 一、野村 寛：CAMP-ISIJ, **9**(1996), 171
- 12) 奥島 敬：第 126/127 回西山記念技術講座、(1988), 145