

SS-VOD

Cr

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

(Yukio Oguchi)

(Hiroyuki Kaito)

(Tsukasa Suzuki)

(Toshihiko Emi)

(Takashi Murai)

(Shigeki

Miyazaki)

(Shoji Iwaoka)

(Shuya Yano)

Ar : VOD 26Cr-1Mo (1)

Ar [C] 200ppm

Cr , (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 25 (2)

[C] 20ppm 5× 10<sup>(-4)</sup> (-1)

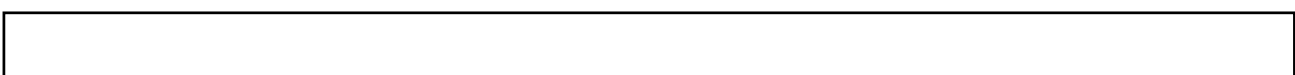
C (3)

Cr (4) (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

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% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which are mostly solid, reduce the rate of decarburization (c) that is found to be controlled by the transfer of C in the melt. The value of 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 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

超低位炭素鋼の製造

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

Yukio Ozeki

Yoshio Iwano

鈴木 宰\*\*\*  
Tsukasa Suzuki

江見 俊彦\*\*\*\*  
Toshihiko Emi

村井 高\*\*\*\*\*  
Takashi Murai

宮崎 重紀\*\*\*\*\*  
Shigeki Miyazaki

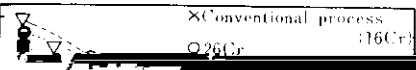
岩岡 昭二\*\*\*\*\* 矢野 修也\*\*\*\*\*

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、これをより

Table 1 VOD equipment

Type	Elo Vac ladle degassing
Melting capacity	50t
Exhaust capacity	160kg/h (0.5torr by air)

20 000



(4) I期終点のスラグ中の $(Cr_2O_3)_{II}$ およびC含  
量について

らかでなかった。そこで、麻ガス組成の時間変化

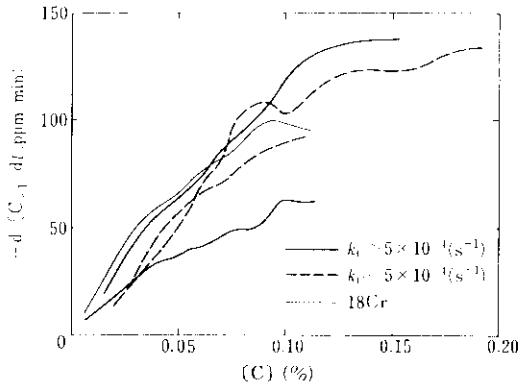


Fig. 6 Decarburization rate of 26%Cr steel at the first stage

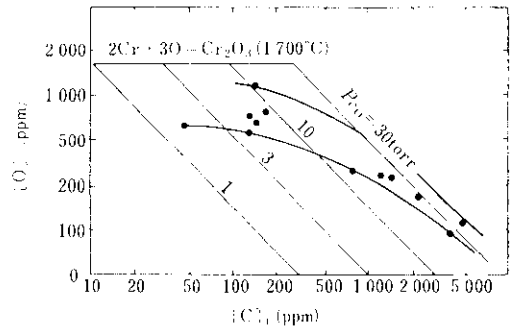


Fig. 7 Relation between [C] and [O] at the first stage of decarburization

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) 脱炭が  $[C] \leq 0.1\%$  のときは、脱炭速度は  $[C]$  に

$[C] \geq 0.1\%$  では  $[C] \cdot [O]$  濃度積は  $P_{CO} = 0.04 \text{ atm (30 torr)}$  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。境膜拡散、

以下にする必要がある。Fig. 5 で明らかとなり、 $[C] \leq 0.1\%$  での酸化が激しい。これは Fig. 6 の  
 初期に脱炭速度が小さくなる現象は、脱炭の 効率が低下するにともない、 $O_2$  の残余分がメタル

供給をさらに続けても、限界値  $[C]_L$  以下に下げ  
 ることはできない。I 期の終点での脱炭速度は

効率が低下するにともない、 $O_2$  の残余分がメタル  
 を酸化して、 $1200^\circ C$  程度の時期に  $[C]_L$  以下

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。

800ppm の一定値となり、供給した  $O_2$  はただちに  
 酸化物を形成していることが分かる。

$[C]_L$  は  $A = 0$  となる点に対応する。A を小さ  
 くすれば、 $[C]_L$  は小さくなる。脱炭速度は、 $[C]_L$  以下

この時期の  $[Cr]$  と  $[O]$  に平衡する  $(Cr_2O_3)$   
 の濃度によって決まる。

$$S \Delta(\%Cr) \cdot \{ \%C \} \dots \dots \dots (6) \quad \text{の脱炭曲線は I 期末から II 期まで連続していて}$$

$\Delta(\%Cr)$  : 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。

$$ISCO = \frac{Q_{O_2}}{G_{O_2}} \times \frac{G_{O_2}}{W} \dots \dots \dots (7)$$

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、

- $Q_{O_2}$  : 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早い傾向が明瞭に認

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ため、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、  
 $k_c^0$  を求めた。20kg 誘導炉が最小で、VOD が最大  
値を示すが、 $k_c^0$  はいずれも同じオーダーの値で  
あり、C の移動係数はほぼ一定である。

められる。

II 期の脱炭について、次の結論が導かれる。



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

Test No.	1	2	3
Procedure	Slag removal	Slag removal (Residual : 50kg)	CaF <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> 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>lit</sub> (ppm)	~100	35	100
Final [O] <sub>lit</sub> (ppm)	135	130	193

流動性を高めることにより表面露出が助長されると考えられるが、それだけでは真空脱炭が進まな

#### (1) Cr含有量の影響

Fig. 12 に示すとおり 20k $\alpha$  真空誘導炉における。

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  $Q$  の活量の関係であるが、Cr 濃度の高いほど平衡酸素  $P_{O_2}$  が低いことにな

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 計を開発した。この SS-VOD 計による

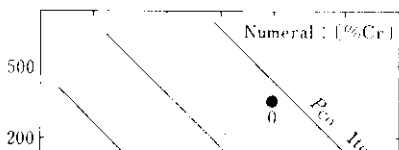
る。

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。

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

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

t steel 以上とすると、酸素吹止め時点で[C]を  $1.650^{\circ}\text{C}$  以下では高Cr鋼の場合ほど脱炭限

200ppm 以下まで下げ、かつ、スラグ中の $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 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  $S = A[\%Cr] \cdot (C/C_0)$  によって、Aは脱炭の開始温度と到達

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50 kcal/moleと算出された。

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  $1700^{\circ}\text{C}$  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

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, 坪内博之, 江島彰夫, 小口征男, 矢野修也: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, A1