The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	鉱石からの一貫体制によるステンレス鋼連鋳鋳片の製造法に関する研究
Author(s)	山田, 桂三
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/770
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

鉱石からの一貫体制によるステンレス鋼連鋳鋳片の製造法に関する研究

昭和58年5月

山田桂三

鉱石からの一貫体制によるステンレス鋼連鋳鋳片の製造法に関する研究

昭和58年5月

山田桂三

目　　次

「鉱石からの一貫体制によるステンレス鋼連鋳鋳片の製造法に関する研究」

第１章　緒　　論…… 1

第２章　従来のステンレス製鋼法および連鋳法の問題点と今後の展望…… 5

2･1　緒　言…… 5

2･2　電気炉製鋼法の問題点…… 5

2･2･1　溶鋼中の炭素、クロムの挙動および溶鋼温度…… 5

2･2･2　溶鋼中のクロムの歩留…… 8

2･2･3　ガス含有量および非金属介在物…… 9

2･3　小断面積の鋳片の連鋳時における操業上の問題点および鋳片の欠陥…… 10

2･3･1　無手入れで１回圧延により製品化できる
SUS 304系鋳片の製造時の問題点 …… 10

2･3･2　連鋳化の困難な鋼種に発生する欠陥および操業上の問題点…… 11

2･4　結　言…… 13

第３章　鉱石からの一貫体制によるステンレス製鋼法の確立…… 15

3･1　緒　言…… 15

3･2　ステンレス鋼の原料として高炭素フェロニッケルおよび
高炭素フェロクロムの溶湯を使用する方法の検討…… 17

3･2･1　高炭素フェロニッケルおよび高炭素フェロクロムの製造法…… 17

3･2･2　高炭素フェロニッケルおよび高炭素フェロクロムの溶湯を
使用する場合の問題点…… 18

3･2･3　電気炉―アルゴン・酸素脱炭法、転炉―アルゴン・酸素脱炭法
および直接アルゴン・酸素脱炭法の検討…… 20

3･3　アルゴン・酸素脱炭炉中での脱炭法…… 25

3･3･1　上吹き酸素吹錬併用による脱炭法…… 25

3･3･2　底吹き酸素吹錬による脱炭法…… 29

3･4　アルゴン・酸素脱炭炉中での溶鋼中の窒素の挙動…… 30

3･4･1　溶鋼中の窒素の制御法…… 30

3･4･2　窒素ガスによるアルゴンガスの置換法…… 31

3･5　アルゴン・酸素脱炭炉中での溶鋼中の硫黄の挙動…… 35

3･5･1　溶鋼の脱硫実績…… 35

3・5・2　溶鋼中の硫黄の挙動…… 37
3・6　結　言…… 39

第4章　ステンレス鋼の製造エネルギの検討…… 43
4・1　緒　言…… 43
4・2　アルゴン・酸素脱炭炉の熱効率…… 43
4・2・1　熱精算の基本式…… 43
4・2・2　アルゴン・酸素脱炭炉の物質精算…… 44
4・2・3　アルゴン・酸素脱炭炉の熱効率…… 46
4・3　各種プロセスの製造エネルギの比較…… 46
4・4　結　言…… 49

第5章　ステンレス鋼の小断面積の連鋳鋳片の製造法の確立…… 51
5・1　緒　言…… 51
5・2　鋳片の表面性状の向上対策…… 52
5・2・1　パウダ・キャスト…… 52
5・2・2　溶接施工した管状鋳型…… 54
5・2・3　鋳型内の溶鋼の湯面自動制御法…… 55
5・3　鋳片の内面性状の向上対策…… 60
5・3・1　ロング・ノズルによる無酸化雰囲気中の鋳造法…… 60
5・3・2　電磁攪拌…… 61
5・4　無手入れ鋳片の製造法…… 64
5・5　特殊鋼種の鋳片欠陥とその防止対策…… 65
5・5・1　SUS 321 (チタン入りステンレス鋼)…… 66
5・5・2　SUS XM7 (銅入りステンレス鋼)…… 67
5・5・3　SUS310 (オーステナイト単相鋼)…… 68
5・6　結　言…… 69

第6章　製品の特性…… 73
6・1　緒　言…… 73
6・2　不純物元素およびガス含有量の比較…… 73
6・2・1　不純物元素の比較…… 73
6・2・2　ガス含有量の比較…… 74
6・3　製品の非金属介在物…… 75
6・3・1　鋼塊と連鋳鋳片の非金属介在物、地疵の比較…… 75

6・3・2　最小断面積の105mm角の連鋳鋳片の品質水準 …… 77
6・4　トランス・バレストレン試験による溶接性の検討…… 81
6・4・1　トランス・バレストレン試験の基本的な考え方…… 81
6・4・2　溶接性の評価…… 82
6・5　結　言…… 84

第7章　総　　括…… 87
7・1　鉱石からの一貫体制によるステンレス製鋼法の確立…… 87
7・2　小断面積の連鋳鋳片の製造法の確立…… 89
7・3　製品の特性…… 90

謝　　辞…… 93

参　考　文　献…… 95

本論文に関連した公表論文…… 98

第 1 章　緒　　論

第1章　緒　　論

わが国のステンレス鋼の生産は、1967年に年間の粗鋼量で100万トン/年を達成してからも急成長を続け、1970年には西側自由圏の最大のステンレス鋼生産国であるアメリカを抜いて首位の座に出て以来さらに上昇を続け、現在では200万トン/年を越えるようになった。このことは工業用、建築用あるいは家庭用に各種のステンレス鋼の需要が増加し、それらの需要に応じられる粗ステンレス鋼の生産体制が確立されたことを意味する。[1] すなわち、これはステンレス鋼の原料面では主要成分のニッケル、クロム源に対して各鉱石輸送の合理化や製錬技術の開発、改良などにより品質、価格的に見て安定したフェロニッケルおよびフェロクロム（以下Fe-Ni および Fe-Cr）を供給できる体制ができたことであり、さらにステンレス鋼の鋳片の製造技術面では真空・酸素脱炭法(Vacuum Oxygen Decarburization process、以下VOD法)、アルゴン・酸素脱炭法（Argon Oxygen Decarburization process、以下AOD 法）などの炉外精錬法および連鋳法などの製鋼技術開発により、品質的に安定した大量のステンレス鋼鋳片を供給できるようになったものである。[2)3)] しかし、わが国はステンレス鋼の基本成分としてのニッケル、クロム源の全量を海外に依存し、さらに輸入したニッケル、クロム鉱石を多量の石炭、重油および電力を使用してFe-NiおよびFe-Cr に製造しており、資源、エネルギ事情の厳しい今日それらを主原料とするステンレス鋼の製造業界ではあらゆる面で省資源、省エネルギをはかる必要があろう。

現在わが国のステンレス鋼を製造するための炉外精錬技術の主流を占めるVOD法、AOD法では、つぎの事項が問題点としてとりあげられている。

(1) 炭素、珪素、燐および硫黄の高い溶鋼の処理技術を開発して、ステンレス鋼の原料用に低廉なニッケル、クロム源を大量に使用することによる原価低減。
(2) 高価なニッケル、グロム、モリブデン、チタンおよびニオブ源などの形状、添加方法および添加時期などを検討して、これら元素の歩留の向上による省資源、原価低減。
(3) 合金鉄の連続投入装置、精錬ガスの吹込み速度の増大およびコンピュータによるプロセス制御などの採用による生産性の向上。[4)]
(4) 炉体れんがの材質および形状検討による耐火物原単位の低減と、高価なアルゴンガスを窒素ガスに置換することによる原価低減。

さらにこれらVOD 法、AOD 法で精錬された溶鋼を鋳造する連鋳作業およびその連鋳鋳片に対しては、次の事項が検討されている。

(1) 連鋳作業の自動化による省力化。
(2) 連連鋳実施による生産性と歩留の向上。

(3) 表面および内面の健全な鋳片を製造して無手入れ圧延による歩留の向上と原価低減。

(4) 健全な小断面積の鋳片を製造し、その鋳片の分塊工程を省略して1回圧延により製品化することによる省力化と原価低減。

(5) 従来鋼塊法で製造していた特殊鋼種を連鋳化することによる工程の省略と歩留の向上。

以上の事項については多くの研究が行われ、それぞれの成果は報告されているが、[5)6)7)8)] 完全とはいいがたい状況である。

またステンレス鋼の現在行われている製造プロセスでは、図1—1に示すように一度鋳造したFe-NiおよびFe-Crを電気炉に装入し、再溶解してからVOD炉、AOD炉で精錬した後、その溶鋼は連続鋳造され、製造された鋳片は表面疵を除去するために疵取り作業が行われる。これらの鋳片は分塊圧延により適当な寸法の分塊材にされ、再度加熱後圧延される、いわゆる二回圧延により製品化されるのが普通である。

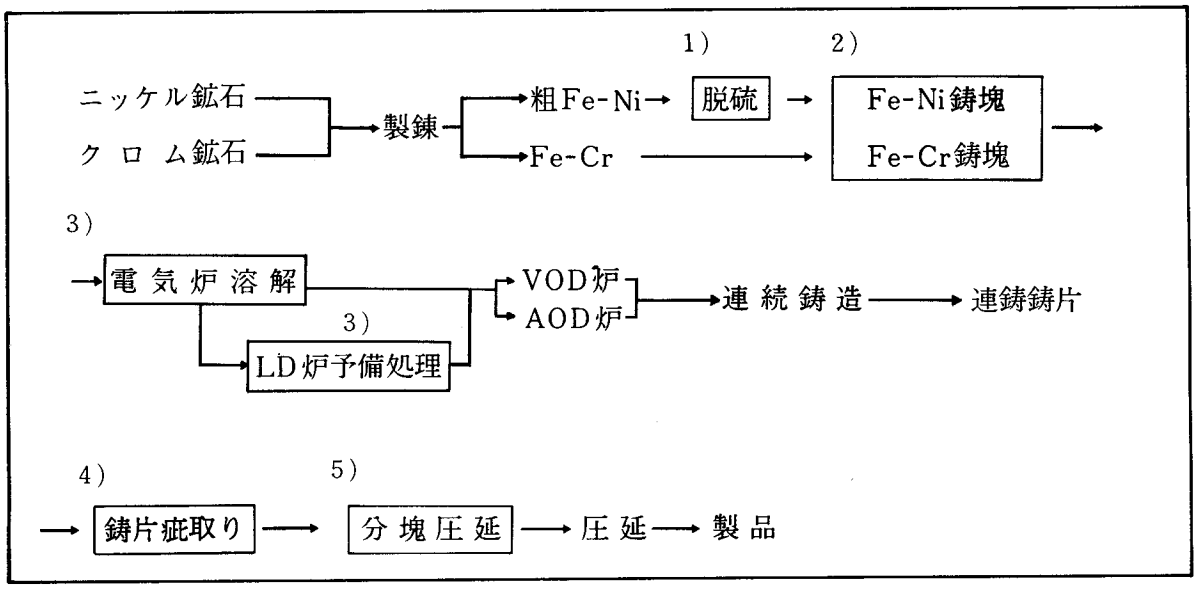


図1—1 現在のステンレス鋼の圧延品の製造プロセス

著者は以上の状勢から鑑み、現在国内で採用されているステンレス鋼の製造プロセスを簡略化して、省力、省資源および省エネルギをはかるため、まず同一の工場内でFe-NiおよびFe-Crを生産している利点を生かして、これらを溶融状態で使用して各種のステンレス鋼を生産することを検討した。さらに連鋳技術の改善により、鋳片表面および内面を改善し、鋳造したままの無手入れ鋳片を分塊工程を省略した一回圧延により製品化することを検討した。これらの省略する工程を順に述べると次のごとくなる。

(1) Fe-Niの脱硫工程の省略

Fe-Ni用の密閉型電気炉より出湯する粗Fe-Niの硫黄含有量は0.3～0.6%と高く、通常では揺動転炉（シェーキング・コンバータ）または機械的攪拌装置などを用い、カルシウム・

カーバイドあるいはソーダ灰による脱硫後、製品Fe-Niとしているが、この工程を省略して脱硫効率の良いAOD炉内の仕上げ精錬期に一括して脱硫する技術を検討した。

(2) Fe-Ni および Fe-Cr の溶湯使用による鋳造、溶解工程の省略

従来 Fe-Ni および Fe-Cr の溶湯は一度鋳塊とし、それを電気炉で溶解していたが、これら Fe-Ni および Fe-Cr を溶融状態で使用し、合金鉄の鋳造、溶解工程を省略するための技術を検討した。

(3) 電気炉または転炉（以下 LD炉）による予備処理工程の省略

混合した Fe-Ni-Cr の溶湯の成分は炭素含有量：3.5～4.5%、珪素含有量：1.5～2.5%と高く、通常は電気炉または LD炉で予備脱炭、脱珪処理が必要であるが、ニッケル、クロムの総合歩留を向上させるため、Fe-Ni および Fe-Cr の溶湯を直接に AOD 炉で精練する技術を検討した。

(4) 無手入れ鋳片の圧延による疵取り工程の省略

従来は常識的に 150㎜角以下の小断面積の鋳片にはパウダ・キャストが困難といわれていたが、105 ～ 130㎜角の鋳片にも鋳型内の溶鋼の湯面自動制御法とパウダ・キャストを適用し、さらに管状鋳型、無酸化雰囲気中の鋳造法などの採用により、無手入れで圧延可能な清浄な鋳片を製造することを検討した。

(5) 小断面積の鋳片による分塊圧延工程の省略

小断面積の鋳片のパウダ・キャストを含む無酸化雰囲気中の鋳造法、電磁攪拌法による中心偏析および収縮孔の改善により、SUS 304系はもちろんのこと、SUS 321、XM 7 および310 などの特殊ステンレス鋼の分塊圧延工程を省略し、一回圧延で製品化できる小断面積の鋳片を製造する技術を検討した。

本論文は上記した事項に対し学術的、技術的立場から総合的に行った一連の研究結果をまとめたもので、つぎの各章から成っている。

第 1 章では、本研究が必要とされる背景と研究目的について述べた。

第 2 章では、ステンレス製鋼法の従来の電気炉製鋼法における溶鋼中の炭素、クロムの挙動および温度の関係を説明し、ガス成分と非金属介在物の関係を明らかにして精錬時の問題点を明確にした。さらに各種のステンレス鋼の連鋳時に発生する鋳片欠陥を説明し、今後の研究すべき問題点を明らかにした。

第 3 章では、ニッケル、クロム鉱石から生産された Fe-Ni および Fe-Cr の溶湯をステンレス鋼の原料として操業するプロセスとして電気炉- AOD 法、 LD - AOD 法および直接 AOD法の 3 方法を比較して、直接 AOD 法がニッケル、クロムの歩留の点で優れていることを明らかにした。さらに直接 AOD 法を実施する場合、予備処理なしに炭素、珪素の高い溶湯を AOD

炉で処理するためには、上吹き酸素の併用が必要で、ここではその使用条件を明らかにした。また直接AOD法を実施した場合、高価なアルゴンガスを窒素ガスに代替えするため、窒素ガスによるアルゴンガスの置換率（$N_2/N_2+Ar\times 100$）を高くする条件を検討した。さらに粗Fe-Niの脱硫工程を省略して、AOD炉中で硫黄含有量が0.2～0.4%の溶鋼を脱硫する条件を検討して、その脱硫法を確立した。

第4章では、これらの製造プロセスをエネルギの見地から検討した。当プロセスの主冶金設備であるAOD炉の熱効率を検討して、他の冶金炉に比べて優れた精錬炉であることを明確にし、さらにステンレス鋼を製造する場合の各種プロセスの全エネルギを比較して、直接AOD法の優位性を論じた。

第5章では、健全な小断面積の鋳片を製造する連鋳技術、例えば鋳片の表面性状の向上対策としてはパウダ・キャスト、溶接施工した管状鋳型および鋳型内の溶鋼の湯面自動制御装置の開発の経緯を説明し、また鋳片内面性状の向上対策としてロング・ノズルによる無酸化雰囲気中の鋳造法および電磁攪拌装置を説明した。さらにこれらの技術を使用してSUS 304系の無手入れ鋳片の製造やSUS 321、XM 7および310などの特殊ステンレス鋼を連鋳する場合の問題点を明確にし、それらの健全な鋳片を得る技術を説明した。

第6章では、既述したFe-NiおよびFe-Crの溶湯を主原料とするステンレス鋼の製造プロセスで得られた製品の特色を、不純物元素、非金属介在物および溶接性について説明した。

第7章では、以上の結果を総括し、本論文の結論を述べた。

第 2 章　従来のステンレス製鋼法および連鋳法の問題点と今後の展望

第2章　従来のステンレス製鋼法および連鋳法の問題点と今後の展望

2.1　緒　　言

前章で記述したステンレス鋼の製造時の主原料としてフェロニッケルおよびフェロクロム（以下Fe-NiおよびFe-Cr）の溶湯を使用して各種のステンレス鋼を製造し、それを欠陥の少ない小断面積の鋳片に連鋳する技術を検討する前に、従来の電気炉によるステンレス製鋼法と、取鍋から大気中で注入したタンディシュ内溶鋼を人力ストッパにより鋳型内に鋳造した従来の連鋳法（以下従来の連鋳法）の問題点を明確にする必要がある。

本章では、電気炉でステンレス鋼を製造する場合の溶鋼中の炭素含有量、クロム含有量および溶鋼温度の関係、またクロム歩留に影響をおよぼす各種要因と製品品質上の問題点を明らかにする。またこれらの溶鋼を連鋳した場合、従来の連鋳法ではSUS304系でも表面欠陥が現われ疵取り工程が必要で、さらに従来鋼塊法で製造されていたSUS321、XM7および310などの特殊ステンレス鋼を連鋳する場合、その連鋳鋳片には各種の欠陥が現われ連鋳化が困難であることを説明する。さらにこれらの連鋳時の問題点とその鋳片に現われる欠陥を分類して今後の問題点を明らかにしたい。

2.2　電気炉製鋼法の問題点

電気炉で酸素吹錬を行う近代的なステンレス製鋼法に到るまでには、普通鋼を溶解、脱炭した後、低炭素フェロクロム（以下LCFe-Cr）を投入してステンレス鋼を造るヴァージン・メルト法（Virgin Melt process）や発生した18-8屑を溶解し、酸化したクロム分をフェロシリコン（以下Fe-Si）で還元する方法、またその後炉床にクロマイトれんがを使用して18-8屑、高炭素フェロクロム（以下HCFe-Cr）を溶解後、鉄鉱石で脱炭するラストレス法（Rustless process）が続いた。[9) 10)] その後鉄鉱石の代りに酸素ガスを使用する方法がD.C.Hiltyらにより理論的に体系づけられ、ステンレス鋼の大量生産の基礎となったのである。ここではこの電気炉による酸素製鋼上の技術的な問題点とその製品品質について言及してみたい。

2.2.1　溶鋼中の炭素、クロムの挙動および溶鋼温度[11)]

電気炉で酸素製鋼を行う場合の利点は、酸素吹錬により発熱反応を起し、溶鋼を迅速に昇温してクロムの酸化を防止しながら脱炭して、耐火物の溶損を減少させることにある。1948年これらの現象を研究してD.C.Hiltyは〝作業者の経験に、数値上の基礎をあたえる目的で行われたもので、本研究の平衡定数と温度の影響は、十分に正確で現場作業に適用が可能〟ということで、次式を公表した。[12)]

$$\log [\%Cr]/[\%C] = -13{,}800/T + 8.76 \qquad (2-1)$$

その後他の研究者によって種々の考察、修正が行われたが、クロムと炭素の酸化量が溶鋼温度により変わるという熱力学に基づいた基本的な考え方は変っていない。

電気炉中での酸素吹錬により、通常の炭素含有量のステンレス鋼（C≦0.080%）の溶製にはさほど困難をともなわないが、極低の炭素含有量（C≦0.030%）では、時間の延長と高温操業にともなう耐火物の溶損、仕上期の炉床および電極からの炭素の吸収などの問題があった。さらに耐食性の向上と安定化鋼種に使用するニオブ源の不足により、1950年頃から極低の炭素含有量のステンレス鋼の要求が増えてきた。これに対してCraftおよびRassbach[13)14)]は炭素を吹き下げた時のクロムの酸化量、還元回収の条件および炭素吸収と塩基度の関係などを研究して貢献した。この様な過程を経てステンレス鋼は大量生産の時代に入るが、大型電気炉でステンレス鋼を製造する場合、鋼浴の均質性が問題となる。特に図２－１に示すように酸素吹錬中の成分変化で、脱炭末期には溶鋼中のクロムの酸化が大きく、その量は４～５％となり、[15)] 酸素吹錬の完了後Fe-Siを投入して次式により、酸化クロムを還元しなければならない。

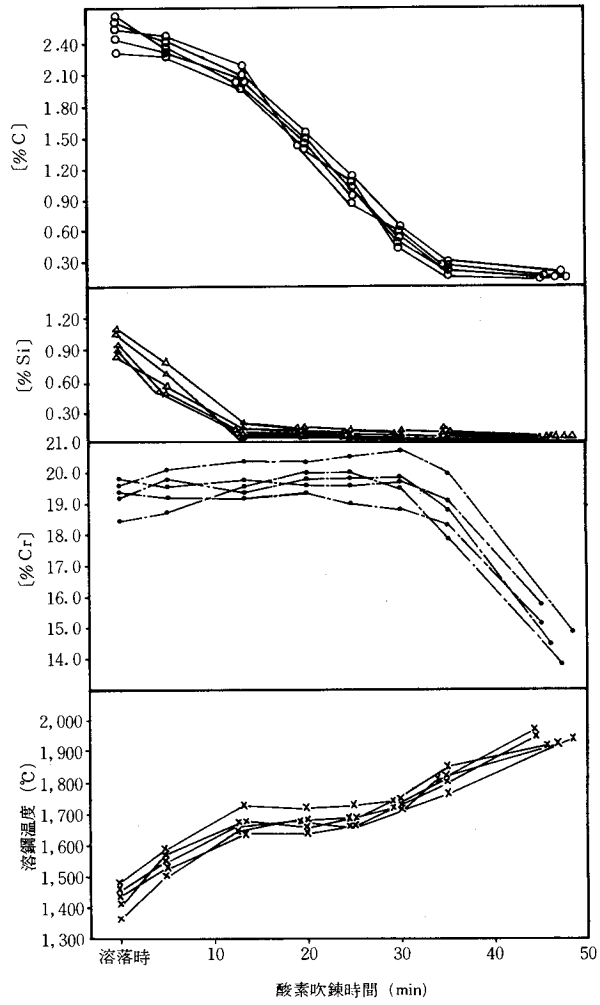


図２－１　酸素吹錬中の溶鋼中の炭素、珪素、クロム含有量および溶鋼温度の変化（20トン電気炉）[15)]

$$(FeO \cdot Cr_2O_3) + 2[Si] = 2[Cr] + [Fe] + 2(SiO_2) \qquad (2-2)$$

この場合、この反応は発熱反応であるため、溶鋼―鋼滓界面の温度とクロム含有量は上昇し、溶鋼温度のばらつきと成分偏析が起る。[16)] 実際の操業では大型の攪拌機、リレードル(Reladle、シリコンによる酸化クロムの還元反応を促進するため、溶鋼と鋼滓を取鍋中に取り出し、攪拌反応させて再度電気炉に装入する方法)、あるいは誘導攪拌装置（以下スターラ）などによりこの問題が対処された。図2-2に20トン電気炉におけるリレードル法とスターラ法による溶鋼中の成分の偏析量を比較しているが、この図より偏析に対してはスターラ法が効果があることがわかる。このように、スターラの採用により溶鋼中のクロム、ニッケルおよび溶鋼温度の偏析の問題は大略解消された。また図２－３に酸素吹錬の完了後の炭素含有量、溶落時の炭素含有量およびク

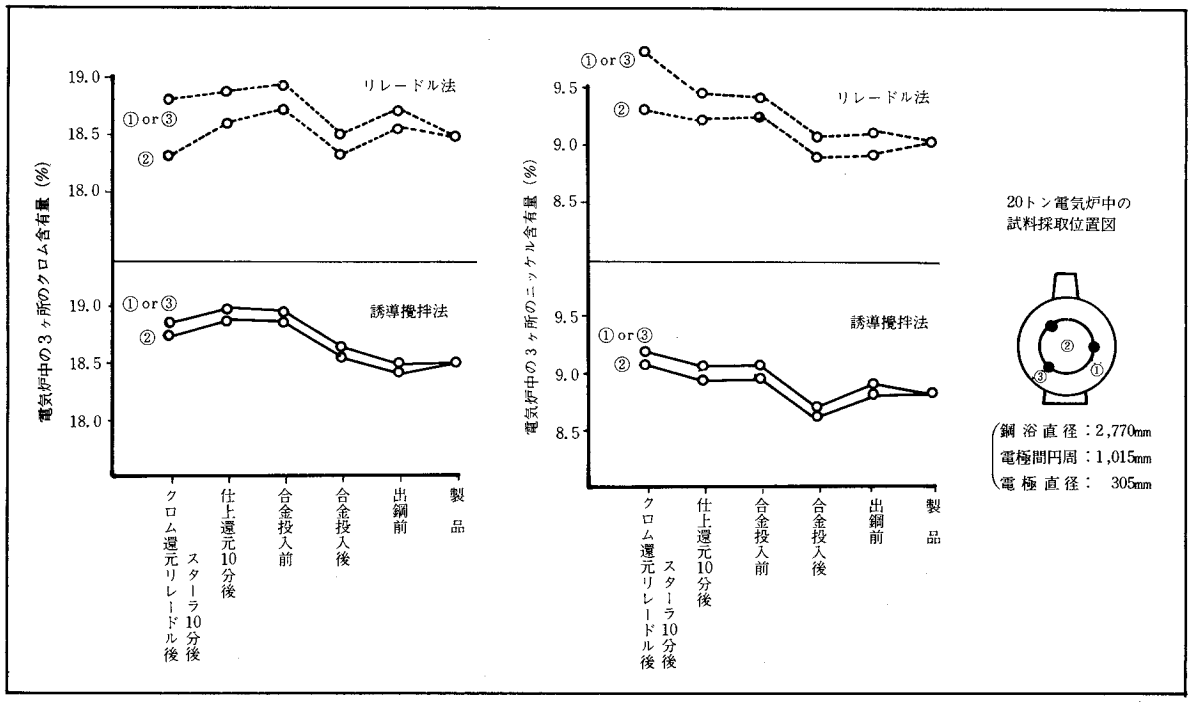


図2－2　リレードル法と誘導攪拌法による溶鋼中のクロム、ニッケルの偏析量の比較（②：標準試料の採取位置）

ロム含有量の関係を示す。この図は極低の炭素含有量のステンレス鋼の製品を製造するためには、酸素吹錬の完了後の溶鋼中の炭素が溶落時の炭素とクロム含有量に大きく影響されるため、装入時の炭素、クロム量を大幅に制限する必要があり、成分の調整用に追加するクロムとして高価なLCFe-Crを大量に使用せざるをえないため、製造原価が非常に高くなることを示している。

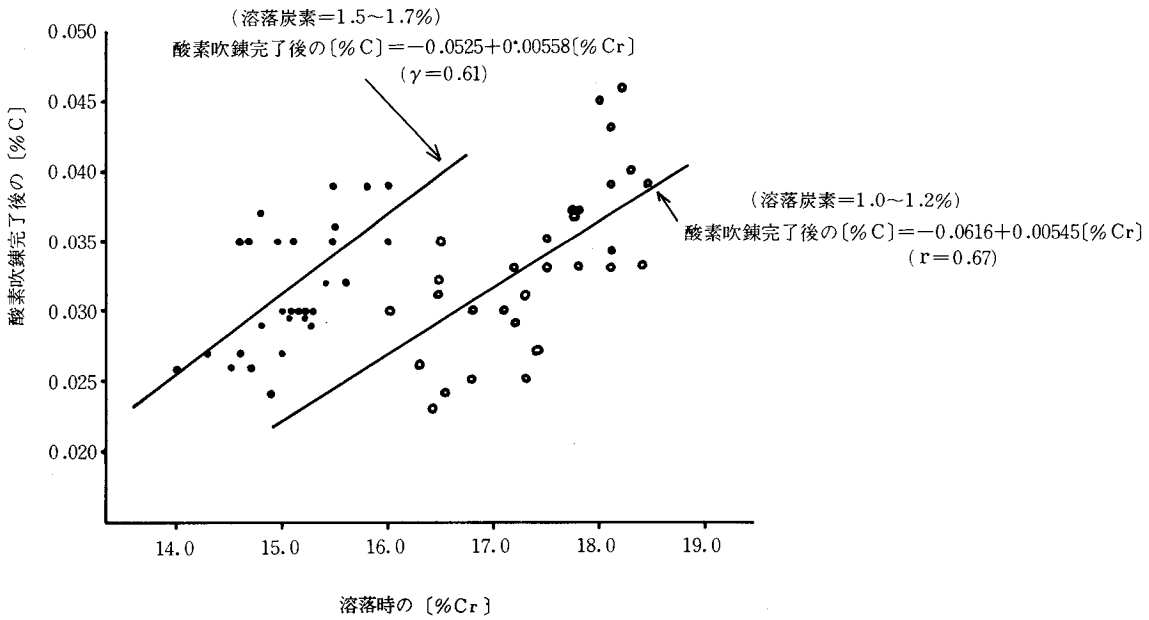


図2－3　酸素吹錬完了後の炭素含有量、溶落時の炭素含有量およびクロム含有量の関係（20トン電気炉）

2.2.2　溶鋼中のクロムの歩留[11)]

酸素吹錬により生成したクロム酸化物はFe-Siなどで還元回収されるが、このクロムの回収率いわゆるクロムの歩留が電気炉によるステンレス鋼の製造原価を左右するため、この歩留を向上させるための数々の研究が行われた。例えば還元期に使用する還元材の種類、粒度および鋼滓の塩基度などの研究、他方では溶鋼―鋼滓の反応面を大きくして反応を促進するために人力または機械力による攪拌、アルゴンまたは窒素ガスによるガス攪拌、およびリレードル法による攪拌などが研究された。図2－4は溶鋼―鋼滓の攪拌法の差によるクロム歩留の変化を検討するため、人力攪拌法とリレードル法による鋼滓中の全鉄含有量（%T.Fe）と全クロム含有量（%T.Cr）の変化を比較したもので、リレードル法がクロムの歩留を向上させるのに明らかに有利であることを示している。

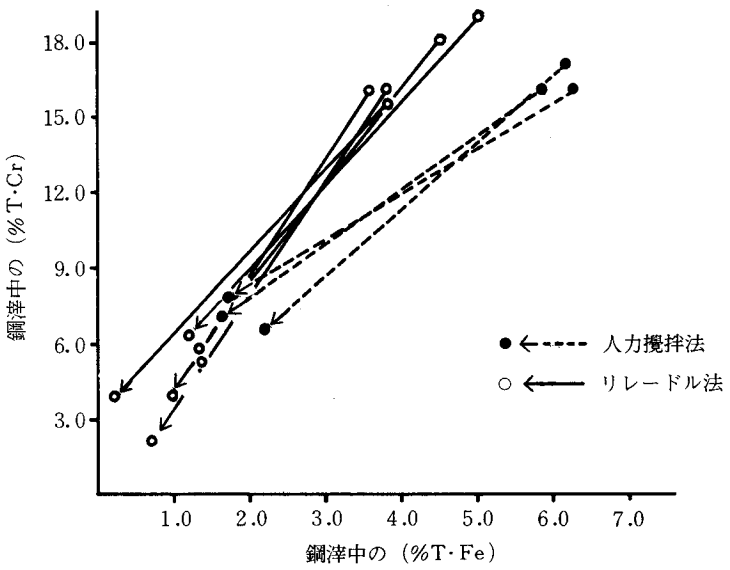


図2－4　クロム還元期の人力攪拌法とリレードル法による鋼滓中の全鉄、全クロム含有量の変化（20トン電気炉）

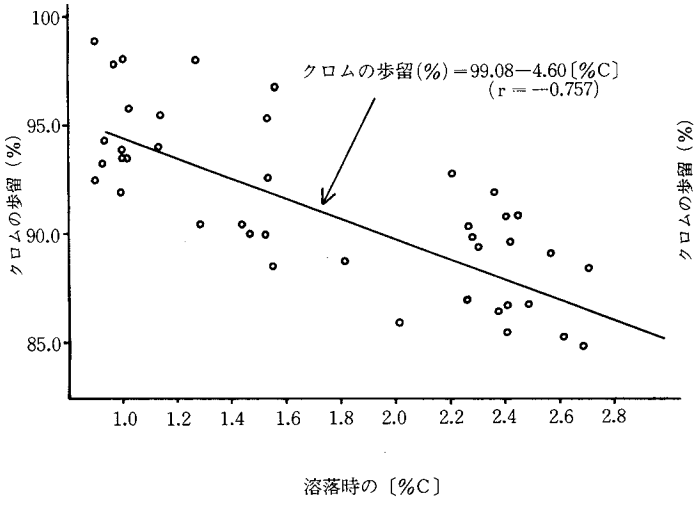


図2－5　溶落時の溶鋼中の炭素含有量とクロムの歩留の関係（20トン電気炉）

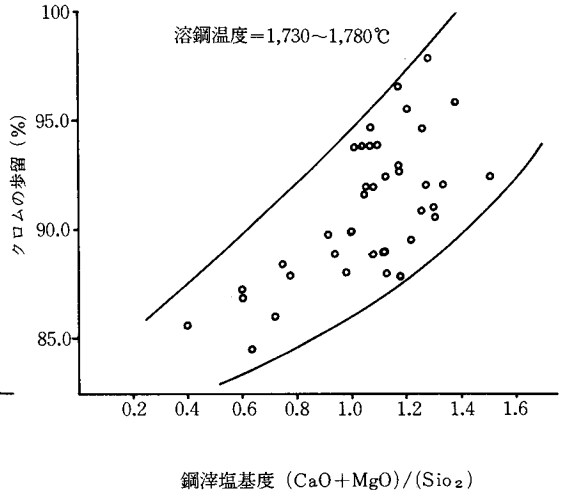


図2－6　クロム還元期の鋼滓塩基度とクロムの歩留の関係（20トン電気炉）

図２－５、６に溶落時の溶鋼中の炭素含有量とクロムの歩留の関係およびクロム還元期の鋼滓塩基度（$CaO+MgO/SiO_2$）とクロムの歩留の関係を示す。同図よりクロムの歩留は溶落時の溶鋼中の炭素含有量と負の相関があり、クロム還元後の鋼滓の塩基度とは強い正の相関があることを示している。さらに図２－７は、20トン電気炉で脱炭完了後にリレードルを行った場合の代表的な操業のクロムの物質精算図を示すが、この場合のクロム歩留は88.0%であり、電気炉でステンレス鋼を製造する場合、そのクロムの歩留には限界があることを示している。

2.2.3　ガス含有量および非金属介在物

電気炉でステンレス鋼を製造する場合、クロム還元期に大量のFe-Si、生石灰などを使用するが、これらは多数の気孔を有し、またその後の除滓作業中に溶鋼が空気に接触するため、溶鋼中の酸素、窒素および水素が高くなってくる。図２－８は20トン電気炉で溶製した代表的なSUS304の製品の酸素、窒素および水素含有量の頻度図を示すが、いずれもその値は76～111、141～191および7.8～8.7 PPMと高い値を示している。また一方、15トン電気炉で溶製したSUS 304の製品の非金属介在物について調査した結果、[17] 製品のMn/Si＝1.75～4.25の範囲での非金属介在物の組成は次の通りで、これらは非晶質のマンガン・シリケート（$MnSiO_4$）で存在すると推定される。

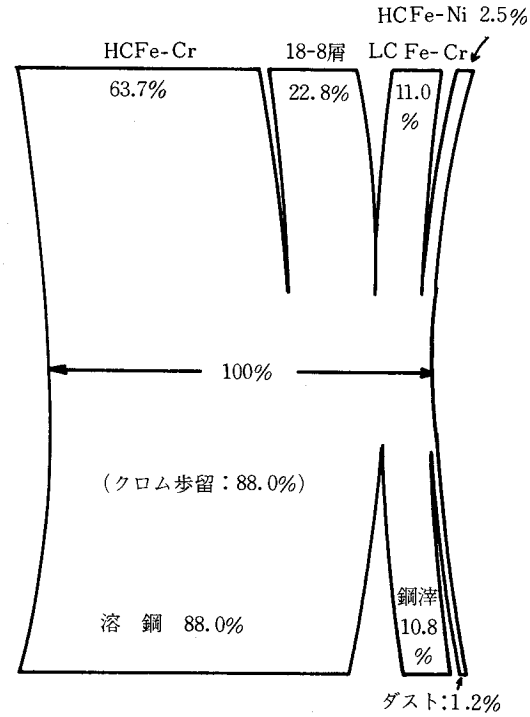


図２－７　20トン電気炉におけるステンレス鋼製造時のクロムの物質精算図[60]

(SiO_2)	:	40～50%
(MnO)	:	35～45%
(Cr_2O_3)	:	5～12%
(FeO)	:	3～10%
(Al_2O_3)	:	0～ 5%

但しこの場合の（　）は全非金属介在物の重量に対するおのおのの非金属介在物の重量の割合を示す。

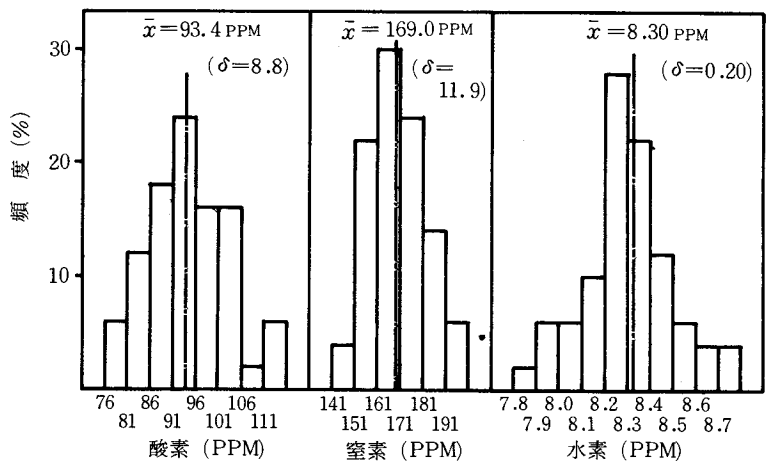


図２－８　20トン電気炉で製造したSUS304製品の酸素、窒素および水素含有量の頻度図

さらにその非金属介在物と溶鋼中の酸素含有量の関係は(2—3)～(2—6)式で表わされ、非金属介在物は溶鋼中の酸素含有量〔%O〕と相関が非常に強いことがわかる。

$$\langle SiO_2 \rangle = 1.31 \times [\%O] - 0.0004 \qquad (2-3)$$

$$\langle MnO \rangle = 1.26 \times [\%O] - 0.0028 \qquad (2-4)$$

$$\langle Cr_2O_3 \rangle = 0.28 \times [\%O] - 0.0006 \qquad (2-5)$$

$$\langle FeO \rangle = 0.05 \times [\%O] - 0.0018 \qquad (2-6)$$

但し上式における〈　〉は鋼の重量に対するおのおのの非金属介在物の重量の割合を示す。

前記した通り、電気炉製鋼法による製品中の酸素含有量は76～111PPMと高いために、製品中の非金属介在物の低減にもおのずから限界があり、これらの値を減少させるためには他の炉外精錬炉、例えばVOD炉またはAOD炉などの採用が必要であると思われる。

2.3　小断面積の鋳片の連鋳時における操業上の問題点および鋳片の欠陥

ステンレス鋼の連鋳技術では基本的には次の2つの事項が要求されている。[18] まず第1は、ステンレス鋼の大半を占めるSUS 304系に関して表面、内面共に健全な鋳片を製造して、無手入れで分塊工程を省略した1回圧延により製品化できる小断面積の鋳片を製造する技術の確立である。第2は、従来は鋼塊法で製造していたSUS321、XM 7および310などの特殊ステンレス鋼を連鋳化して製品品質を高めるとともに、歩留を向上させることである。以下これら二つの目標を達成するための現状での問題点を明確にしたい。

2.3.1　無手入れで1回圧延により製品化できるSUS 304系鋳片の製造時の問題点

まず品質の安定した小断面積の鋳片を製造するためには、浸漬ノズルを使用したパウダ・キャストが不可欠の条件となるが、この場合 鋳型内の溶鋼表面に対するノズル占有面積の制約の問題があり、鋳造初期のノズル閉塞が大きな問題となる。この初期のノズル閉塞をさけるため、溶鋼過熱温度△t(鋳造温度＝凝固温度＋△tで表わされ、△t は一般に40～60℃ が適当といわれている) を大きくとり過ぎるとブレーク・アウトを惹起し、それに至らなくてもSUS316などの割れ感受性の大きい鋼種は鋳片の表面に割れを発生しやすい。さらに従来の連鋳法でパウダ・キャストを実施しても、取鍋ータンディシュ間は大気中の鋳造のため、空気汚染による介在物の増加の問題がある。また鋳造時の鋳型内の溶鋼の湯面制御法は人力によるストッパ制御のため変動が激しく、パウダの巻き込み、のろかみなどの表面欠陥が発生しやすい。さらに小断面積の連鋳鋳片では冷却速度が大きく、中心偏析、収縮孔が大きくかなりの圧延加工しても製品の中心欠陥が残存し、分塊工程を省略した1回圧延による製品化は現状では極めて困難である。

以上述べた連鋳上の問題点を解決するため、次の諸対策を検討し採用する必要がある。

(1) 鋳片形状の安定法：従来の組み立て鋳型の継目部での鋳片欠陥をなくすため、継目のない管状鋳型の採用。

(2) 鋳型内の溶鋼の湯面自動制御法：γ線、熱電対および渦電流などを溶鋼面の検知法にしたスライディング・ノズルまたはストッパ使用の鋳型内の溶鋼の湯面自動制御法の採用。

(3) 取鍋－タンディシュ間の溶鋼の断気法：アルゴンガスまたはロング・ノズルによる無酸化雰囲気中の鋳造法の採用。

(4) 鋳片の中心偏析、収縮孔の対策：電磁攪拌装置の採用。

2.3.2 連鋳化の困難な鋼種に発生する欠陥および操業上の問題点

従来 SUS 321、XM 7 および 310 などの特殊ステンレス鋼を連鋳する場合、鋼塊法に比べて冷却速度が早く、割れ疵、気泡、中心偏析および収縮孔などの欠陥が発生しやすく、健全な鋳片を得る事が困難なためそのほとんどが鋼塊法で製造されている。しかし最近これらの特殊ステンレス鋼でも、工程の簡略化と歩留向上などの目的で連鋳化が検討されているが、その場合表２－１に示すような種々の欠陥が発生しやすい。以下これらの特殊ステンレス鋼の連鋳時に発生し易い欠陥について説明する。

表２－１ 特殊ステンレス鋼の連鋳鋳片に発生する代表的な欠陥と今後の対策

種類	発生状況	現状で実施されている対策	多発する鋼種	今後の対策
スター・クラック（亀甲状の割れ）	表面研削の時に多発する亀甲状の割れ。結晶粒界の銅の濃化現象に起因	鋳型の表面にクロム、ニッケルのめっきを実施	SUS 305、310 316、304 N XM 7	不純物元素のミクロ偏析によるスタークラックの発生機構の解明
気泡（ブロー・ホールまたはピン・ホール）	表面から１～５mm深さに気泡発生。CO、N_2、SO_2 およびH_2などが起因	溶鋼中の硫黄含有量を制限	SUS303（特に硫黄含有量：0.300％以上のもの）	硫黄含有量の高い溶鋼の脱酸法の検討
非金属介在物	鋳片の表面、内面に非金属介在物発生。特にチタン系介在物が問題	チタン、ニオブの添加量を制限	SUS 321、347 DIN 4571	溶鋼中の酸素、窒素含有量の低減法の検討
パウダ巻き込み	チタン系介在物とパウダが反応してデッケル（CaO-TiO_2とメタル集積物）を生成	低融点パウダの使用	SUS 321 DIN 4571	非金属介在物の吸収能の大きいパウダの開発
中心偏析および収縮孔	硫黄、ニオブおよび銅の偏析により中心部に割れ発生	硫黄、ニオブおよび銅の添加量の制限	SUS 303、347 XM 7	電磁攪拌装置の使用条件の検討

(1) スタークラック（亀甲状の割れ）[18)19)]

鋳片の横割れの起点となるもので、結晶粒界に沿って発生することは明らかになっており、X線マイクロアナライザー（EPMA）で観察すると結晶粒界に銅の濃化現象がみられ、割れはそれに添って発生していることがわかる。このスタークラックの多発する鋼種はSUS 305および316などのオーステナイト単相鋼、窒素含有量0.1％以上の窒素の高いステンレス鋼および冷間加工材として使用される銅入りのSUSXM 7などである。現状では銅鋳型の内面にニッケル、クロムなどのめっきを行い、鋳片の表面に銅が滲透するのを防止してある程度の効果をあげているが絶対的ではない。

(2) 気泡（ブロー・ホールまたはピン・ホール）[18)19)]

鋳片の表面から1～5mmの深さに発生する気泡であり、凝固過程で溶鋼中の酸素、窒素、硫黄および水素などが、固液界面で濃化または反応してCO、N_2、SO_2およびH_2ガスの圧力がある値以上になった時生成するもので、硫黄が0.2～0.35％と高いSUS 303、窒素を0.1～0.25％含有するステンレス鋼などに多発する欠陥で重欠陥の代表的なものである。今後は各種の炉外精錬炉を使用して溶鋼中の酸素、窒素および水素含有量の低減法の検討が必要となってくる。

(3) 非金属介在物[18)20)21)]

SUS 321、DIN 4571などのチタン入りステンレス鋼を連鋳する場合、溶鋼中のチタンが酸素、窒素と反応してTiO_2、Ti(CN)となって非金属介在物となりやすい。この場合のTiO_2、Ti(CN)は群状に発生して、チタン入りステンレス鋼に特有の線状疵（チタン・ストリーク）を形成する。チタン入りステンレス鋼を連鋳する場合は、炉外精錬炉を使用して溶鋼中の酸素はもちろん窒素含有量も低下させることが対策の1つとなっている。

(4) パウダ巻き込み[18)19)20)]

鋳造中の鋳型内の溶鋼の湯面制御法が不完全で、湯面が急激に変動して未滓化のパウダを溶鋼内に封じ込めた場合、あるいは使用パウダが鋳造する鋼種に適合せず、滓化する速度が極端に遅い場合にはパウダ巻き込みが発生して表面疵となる。またSUS 321、DIN 4571などのチタン入りステンレス鋼の連鋳時には、前記した通りTiO_2系介在物が鋳造パウダと結合してCaO-TiO_2となって鋳片の表面または内面にかみ込み重欠陥の1つとなる。この欠陥に対しては、フェロチタンの添加法、添加前の溶鋼中の酸素、窒素の低減法、および鋳造時の非金属介在物を吸収するため低融点のパウダの開発などを検討する必要がある。

(5) 中心偏析および収縮孔[18)21)]

硫黄含有量の高いSUS 303や銅入りのSUSXM 7に多発することが多く、硫黄や銅などが中心部に濃化してくるため割れ感受性が大となり、さらに中心偏析帯またはその周囲に大き

な収縮孔が存在し、ここに水素が集中して濃化する傾向があり欠陥となりやすい。

これらの中心偏析、収縮孔を防止するためには鋳造温度をできるだけ低くして鋳造する必要がある。さらに電磁攪拌装置により、鋳片の未凝固の液芯を攪拌して、柱状晶の成長を阻止し熱間強度が比較的高い等軸晶を生成するとともに、中心偏析、収縮孔を減少、分散する方法の検討が必要である。

2.4 結　　言

以上ステンレス鋼を製造する場合の従来の電気炉製鋼法と小断面積の鋳片を製造する場合の技術的な問題点および製品品質に関係する欠陥について説明した。電気炉製鋼法ではクロムの高い溶鋼の脱炭機構から考えて、極低の炭素含有量のステンレス鋼の製造は極めて困難で、低廉なHCFe-Ni および HCFe-Cr の使用量に限界があり、クロムの総合歩留もリレードル法を採用しても88.0%と低く、さらにその製品は酸素含有量が高くそれに起因する非金属介在物が多いことを明らかにして、他のステンレス製鋼法、例えばVOD炉、AOD炉などの炉外精錬法が必要なことを明らかにした。

さらにこれらの溶鋼を小断面積の鋳片に連鋳する場合、現状では2つの目標がある。第1はSUS304 系の無手入れ1回圧延による製品化であり、第2はSUS321、XM7および310などの特殊ステンレス鋼の連鋳化である。現状の連鋳では人力によるストッパ制御のため湯面の変動が激しく表面品質が安定した鋳片をうることは難しく、また内質も中心偏析、収縮孔が大きく無手入れで分塊を省略した1回圧延で製品化することは困難なことを明確にした。これらの問題を解決するためには　1) 管状鋳型　2) 鋳型内の溶鋼の湯面自動制御法　3) 取鍋－タンディッシュ間の溶鋼の無酸化雰囲気中の鋳造法。4) 電磁攪拌装置 などの採用が必要なことを明らかにした。さらに特殊ステンレス鋼の連鋳鋳片に発生しやすい欠陥として　1) スタークラック　2) 気泡　3) 非金属介在物　4) パウダの巻き込み　5) 中心偏析および収縮孔などの発生要因について明らかにし、これらの特殊ステンレス鋼の健全な連鋳鋳片を得るためには前記した技術の採用が必要なことを明確にした。今後さらに、これら特殊ステンレス鋼の鋳片の品質を向上させるためには非金属介在物の吸収能の大きい鋳造用のパウダの開発、また鋳片の内面改善のためには電磁攪拌技術の確立が必要であり、さらにあらゆる鋼種の凝固殻の高温特性の研究、凝固時の各元素のミクロ偏析などの研究が必要である。

第 3 章　鉱石からの一貫体制による
ステンレス製鋼法の確立

第3章　鉱石からの一貫体制によるステンレス製鋼法の確立

3.1　緒　　言

第2章では、1960年代において我国のステンレス鋼製造法の主流を占めていた電気炉によるステンレス製鋼法の問題点を明確にした。すなわち、クロムの高い溶鋼の脱炭機構から考えて、主原料中の炭素、珪素およびクロムの含有量に限界があるため、高価な低炭素フェロニッケルおよび低炭素フェロクロム(以下LCFe-NiおよびLCFe-Cr)をかなりの比率で使用する必要があり、さらに脱炭完了後の鋼滓からクロムを還元するため溶鋼と鋼滓の反応をリレードル法を採用して攪拌しても、クロム歩留：88.0%と低いなどのためにその製造原価が高くなり、さらにそれを鋳造したときの鋳片の品質は溶鋼中の酸素含有量が高く非金属介在物が多いため、圧延して製品化したときに欠陥が発生し易いことなどである。

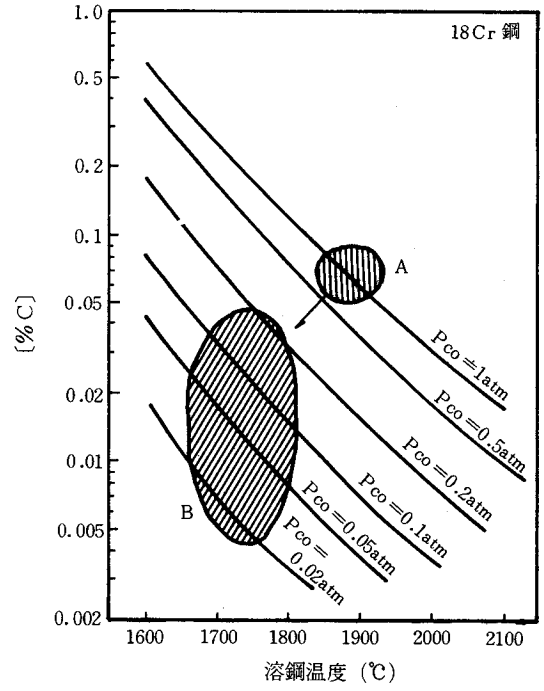
すでにアメリカでは、1955年にD.C.Hiltyらによってステンレス鋼のクロム含有量の領域内で、炭素含有量ークロム含有量ー溶鋼温度の平衡関係が研究され、その研究結果として(3－1)式が公表された。[22)]

$$4\log[\%C]+\frac{1,432}{T}[\%C]=3\log[\%Cr]+\left(\frac{160}{T}-0.0476\right)[\%Cr]+\frac{57,100}{T}-35.16+4\log Pco \qquad (3-1)$$

T：絶対溶鋼温度（°K）

Pco：CO分圧（atm）

Cr=18%として（3－1）式の関係を図示すると図3－1のようになり、クロム酸化をおさえて脱炭を行うには溶鋼温度を高くするか、または雰囲気中のCO分圧を低下させることが効果があることを示している。[23)] これらの理論を応用し、反応生成物であるCOの分圧を低下させ脱炭を促進させる方法を工業化したのが、西独のWitten社で開発された真空中で脱炭する真空・酸素脱炭法（以下VOD法）と、米国のU.C.C社で開発されたアルゴンガスでCOを稀釈しCO分圧を低下させるアルゴン・酸素脱炭法（以下AOD法）である。



A）：大気中の酸素吹き込み法の操業条件
B）：Pcoを低下させた場合の操業条件

図3－1　18%クロム含有鋼の〔%C〕－溶鋼温度－CO分圧の関係[22)]

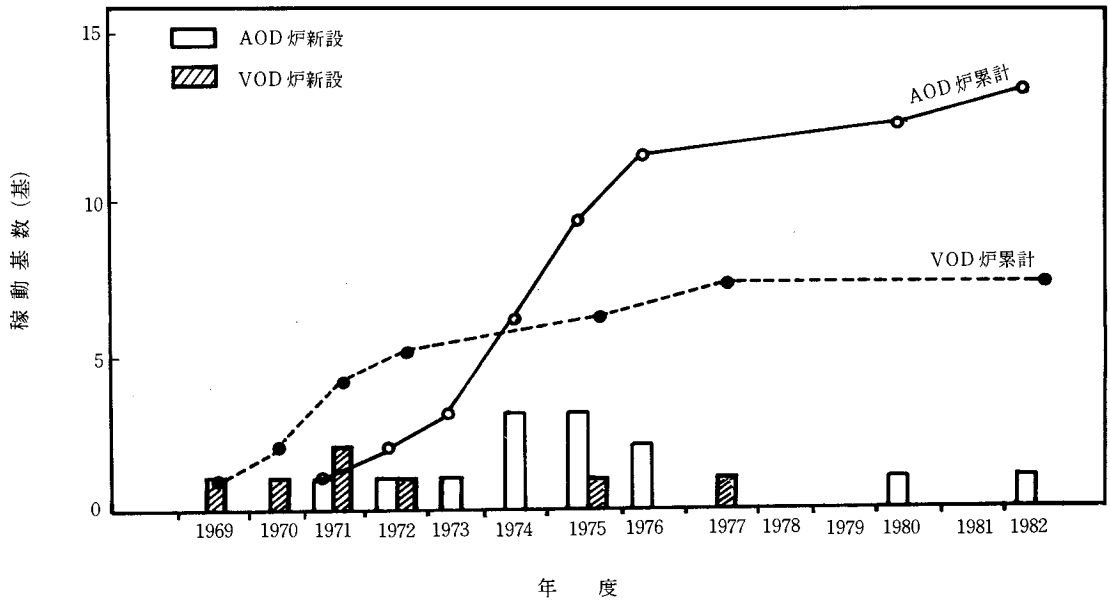


図３－２　国内におけるステンレス鋼製造業者の
VOD炉、AOD炉の年度別の稼動基数[3)]

図３－２に、国内のステンレス鋼製造業者のVOD炉とAOD炉の設置状況を示す。[3)] 1970年代後半までには大半のステンレス鋼製造業者は、従来の電気炉製鋼法の代りにこれら炉外精錬設備を設置し、ステンレス鋼の製造原価低減と品質向上をはかってきた。

著者は、このような国内のステンレス鋼製造業者の炉外精錬炉採用の趨勢に鑑み、1974年に１基目の30トンAOD炉を建設し稼動した。さらに1980年には２基目の30トンAOD炉を設置して各種のステンレス鋼を生産してきた。その間、これらAOD炉を使用して工場内で製造している高炭素フェロニッケルおよび高炭素フェロクロム(以下HCFe-NiおよびHCFe-Cr)を、省資源、省エネルギーの立場から溶湯のままでステンレス鋼の原料として使用することを検討した。その結果、まず最初に電気炉-AOD法を、続いて転炉-AOD法（以下LD-AOD法）を開発し、その後直接AOD法を開発し、その操業技術（いわゆるPAMCO-HOT-ALLOY法、以下P･H･A法）を確立した。[24)]

この章では、電気炉-AOD法、LD-AOD法および直接AOD法の操業実績とその特色を説明するとともに、これらのうちで一番経済的な直接AOD法の操業のために有効なAOD炉の上吹き酸素吹錬併用による脱炭法[25)]を検討し、操業法を確立した経緯を説明する。さらに特殊ステンレス鋼の製品品質に大きな影響を及ぼす窒素のAOD炉中での挙動、窒素ガスによる高価なアルゴンガスの置換法、さらには従来HCFe-Niの製造工程では不可欠であった脱硫工程を省略し最終的にAOD炉中で硫黄の高い溶鋼（S：0.2～0.4%）を処理するための脱硫法などについて説明する。

3.2　ステンレス鋼の原料として高炭素フェロニッケルおよび高炭素フェロクロムの溶湯を使用する方法の検討

3.2.1　高炭素フェロニッケルおよび高炭素フェロクロムの製造法[26)]

図３－３に、ロータリ・キルンと密閉型電気炉の組み合せによるHCFe-NiおよびHCFe-Cr の製造工程図を示す。HCFe-Niの製造は、表３－１に示すようなニッケル：2.3～2.5%、水分：25～40%を含有する酸化ニッケル鉱石を、破砕・乾燥機などで破砕、乾燥および整粒したのち、還元材として無煙炭または石炭を混合し、ロータリ・キルンに装入する。キルン内で装入物の付着水の全量と大部分の結晶水を除去し、800～900℃の赤熱状態で40,000KVAの固定式の密閉型電気炉へ装入する。この電気炉で還元製錬を行い約1,450°Cの HCFe-Ni の溶湯(Ni：13～15%)を出湯し、35～40%のCr_2O_3を含有するクロム鉱石を使用して同方式のロータリ・キルンと密閉型電気炉で製錬した HCFe-Cr の溶湯(Cr：44～46%)と混合し、HCFe-Ni-Cr 溶湯として製鋼工場へ搬送する。この場合の溶湯の特色は、表３－２に示すようにHCFe-Ni のニッケル品位を13～15%、HCFe-Cr のクロム品位を44～46%と通常品よりも低くして、ステンレス鋼の主原料として普通鋼屑の配合を全く必要としない純度の高い鉄分を有効に利用できる成分にしていることである。

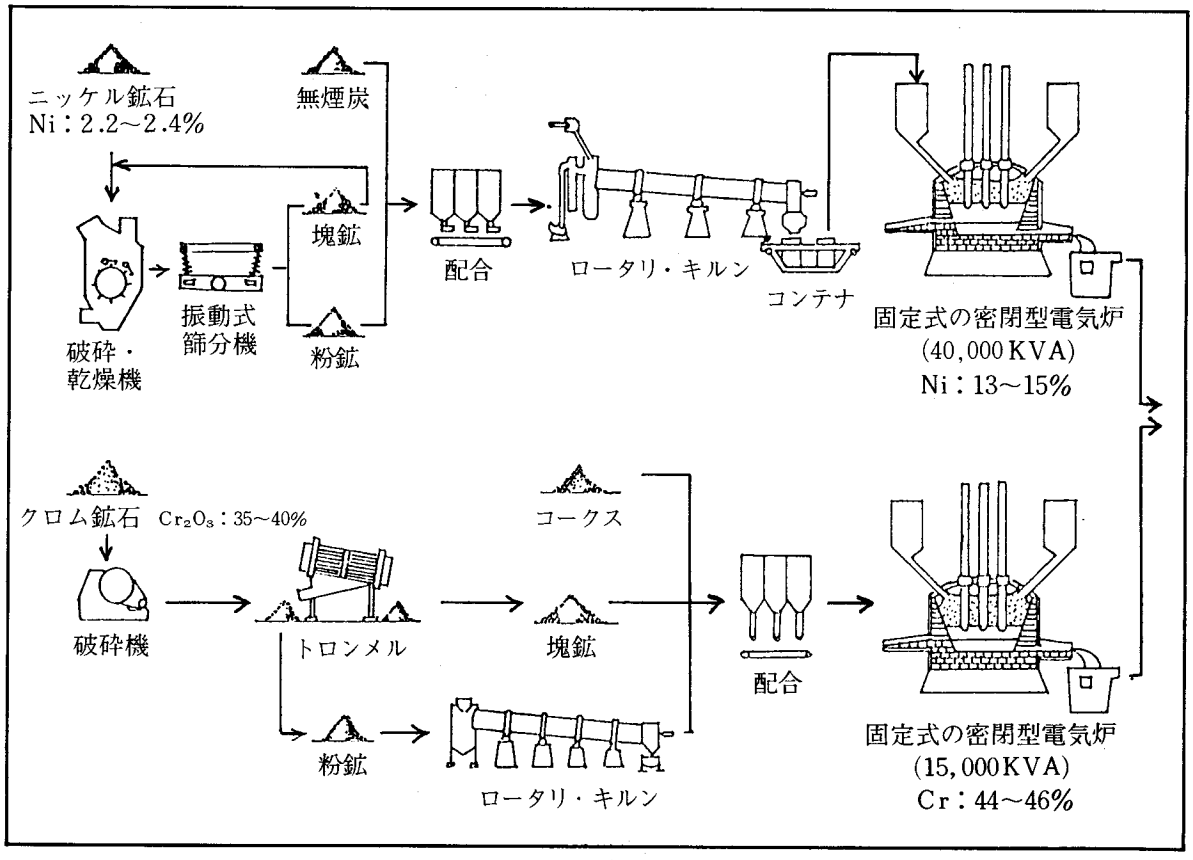


図３－３　高炭素フェロニッケルおよび高炭素フェロクロムの製造工程図[29) 60)]

表３－１　ニッケル鉱石およびクロム鉱石の成分例[26)]

			化	学	成	分							(%)	
	産	地	Ni	Co	Fe	SiO_2	MgO	CaO	Al_2O_3	P	S	Cr	結晶水	附着水
ニッケル鉱石	ニューカレドニア	クワワ	2.44	0.07	14.4	34.5	26.2	0.1	1.5	0.001	0.027	0.7	12.3	29.3
		ポヤ	2.32	0.05	10.3	46.3	23.7	0.1	0.8	0.001	0.007	0.6	10.3	24.8
	インドネシア	ポマラ	2.44	0.03	12.4	43.4	21.8	0.1	2.0	0.002	0.008	0.8	10.0	28.5
	フイリピン	リオチュバ	2.25	0.06	14.5	39.7	19.4	0.1	1.5	0.002	0.026	0.8	12.5	40.0
クロム鉱石	銘	柄	Cr_2O_3	T.Cr	FeO	T.Fe	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	P	S	MgO/Al_2O_3	
	インド	MML L/G	33.98	23.25	21.15	16.45	12.76	0.20	15.18	9.45	0.006	0.010	1.61	
		MML M/G	36.99	25.31	23.05	17.93	10.86	0.17	13.86	8.50	0.006	0.010	1.63	
	南アフリカ	MG ランピー	37.79	25.86	22.33	17.37	11.70	1.63	14.24	13.94	0.005	0.008	1.02	
		W.K ランピー	39.74	27.19	24.43	19.00	7.26	1.04	10.42	14.17	0.009	0.007	0.74	

表３－２　高炭素フェロニッケル、高炭素フェロクロムおよび
高炭素フェロニッケル・クロムの成分[46)]

溶湯の種類	化	学	成	分		(%)
	C	Si	P	S	Cr	Ni
HC Fe-Ni	2.0～2.5	～2～	0.02～0.03	0.3～0.6	1～3	13～15
HC Fe-Cr	6～7	1～3	～0.025～	～0.2～	44～46	～0.5～
HC Fe-Ni-Cr	3.5～4.5	1.5～2.5	0.02～0.03	0.2～0.4	18～20	8～10

3.2.2　高炭素フェロニッケルおよび高炭素フェロクロムの溶湯を使用する場合の問題点

著者の工場内で製造されたHCFe-NiおよびHCFe-Crは、1974年頃までは通常法と同じようにこれら合金鉄を金型で鋳塊とし、ステンレス鋼の原料として電気炉で再溶解して使用していた。しかし1975年以降、省エネルギー、省力化の見地からこれらHCFe-Ni および HCFe-Crを溶融状態で使用することを検討した。その時点で一番問題となったのは、凝固温度の高いHCFe-Crの溶湯の運搬途上で溶湯温度が低下して取鍋内で凝固し付着する合金鉄の対策であった。このためには、まずステンレス鋼の原料として使用し易い成分で、さらに凝固温度の低い経済的なHCFe-Crの成分を決定する必要があった。

図３－４に、Fe-Cr-C状態図の固液相の平衡図を示す。[27)] 液相面はα、γ、θ、ηおよびεの初晶を晶出する５つの区間に分れており、これら晶出相間で３つの不変系平衡が成立する。すなわち、Fe-C系の包晶反応 L(融体)＋$\alpha \rightarrow \gamma$とCr-C系の共晶反応L→$\alpha+\varepsilon$はL点1,275℃で３元包共晶反応L＋$\alpha \rightarrow \gamma+\varepsilon$を起こし、これより派生した共晶反応L→$\gamma+\varepsilon$とCr＋C系の包晶反応L＋$\eta \rightarrow \varepsilon$はQ点1,255℃で合し３元包共晶反応L＋$\varepsilon \rightarrow \gamma+\eta$と高Cr側から下が

るL→$\eta+\theta$とはU点1,175℃で合し、同様にL＋η→$\gamma+\theta$を生じ、残りの低Cr側融体はFe-C系のレーデブライト共晶 L→γ＋Fe_3Cまで温度を降下してつながっていく。[28)]

一般的に使用されているHCFe-CrはC：7％、Si：2％、Cr：60％で、その凝固温度は表3—3に示すように1,580～1,590℃である。このFe-Crを溶湯の状態で運搬する場合、取鍋内で合金鉄の凝固付着が多発し易いのでこの凝固温度を低下させることが必要であり、Fe-Cr-C状態図から考えてC，Crを低下させ、できるだけQ点に近づけることが必要と考えられる。さらにFe-Cr製造用電気炉の操業の安定性、経済性を考慮し検討した結果、C：6％、Si：2％、Cr：44～46％という組成（凝固温度：1,503℃）を採用し、その凝固温度を通常品と比較して80～90℃低下させることに成功した。さらに出湯中の溶湯の温度降下を防止するため密閉型電気炉の出湯樋を短縮したり、また運搬中の溶湯の温度降下を防止するため取鍋断熱材の検討と取鍋の予熱管理を徹底した。

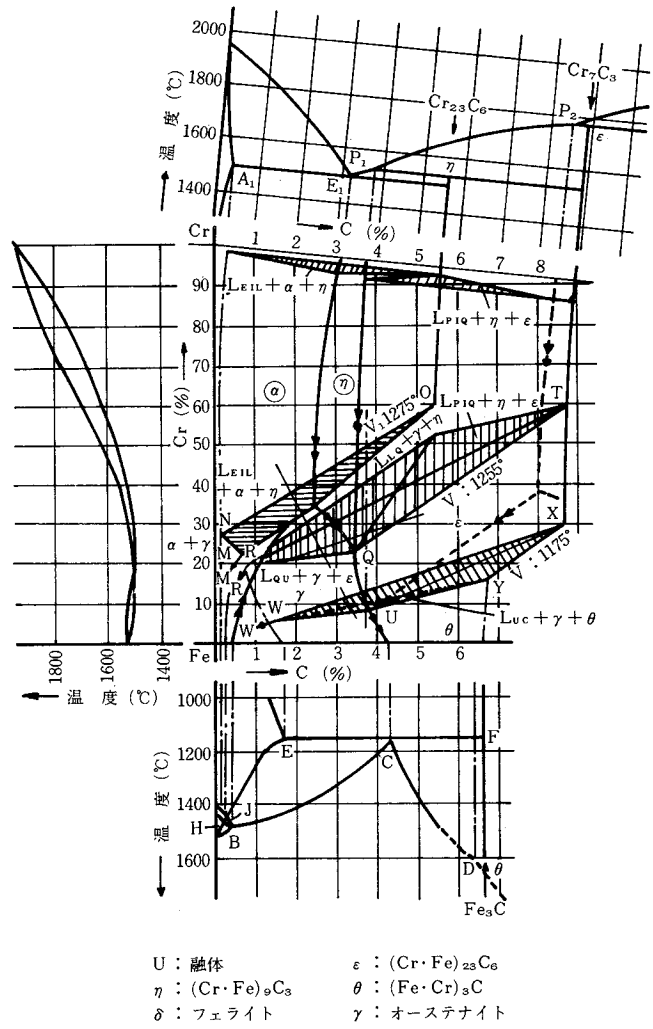


図3－4　Fe-Cr-C状態図の固液相の平衡図[27)]

(K.Bungardt, E.Kunze und E.Horn)

その結果、1979年頃から年間を通じて取鍋での凝固付着合金率（Fe-Ni，Fe-Crの溶湯量

表3－3　高炭素フェロクロムの成分と凝固温度の関係

化学成分（%）					凝固温度（℃）
Cr	C	Si	P	S	
60.71	7.47	1.32	0.036	0.022	1,580～1,590
53.10	6.02	2.10	0.021	0.084	1,547
50.61	6.00	2.15	0.024	0.137	1,539
47.65	5.96	2.03	0.022	0.160	1,528
44.22	5.95	1.99	0.026	0.230	1,503

に対する凝固し付着したFe-NiおよびFe-Crの割合)は、Fe-Niの場合：0.5%以下、Fe-Crの場合：1.5%以下となり、全く問題なくHCFe-NiおよびHCFe-Crともに70%以上の溶湯率(Fe-NiおよびFe-Crの全使用量に対する溶湯のFe-NiおよびFe-Crの割合）で操業することが可能となった。

3.2.3 電気炉ーアルゴン・酸素脱炭法、転炉ーアルゴン・酸素脱炭法および直接アルゴン・酸素脱炭法の検討

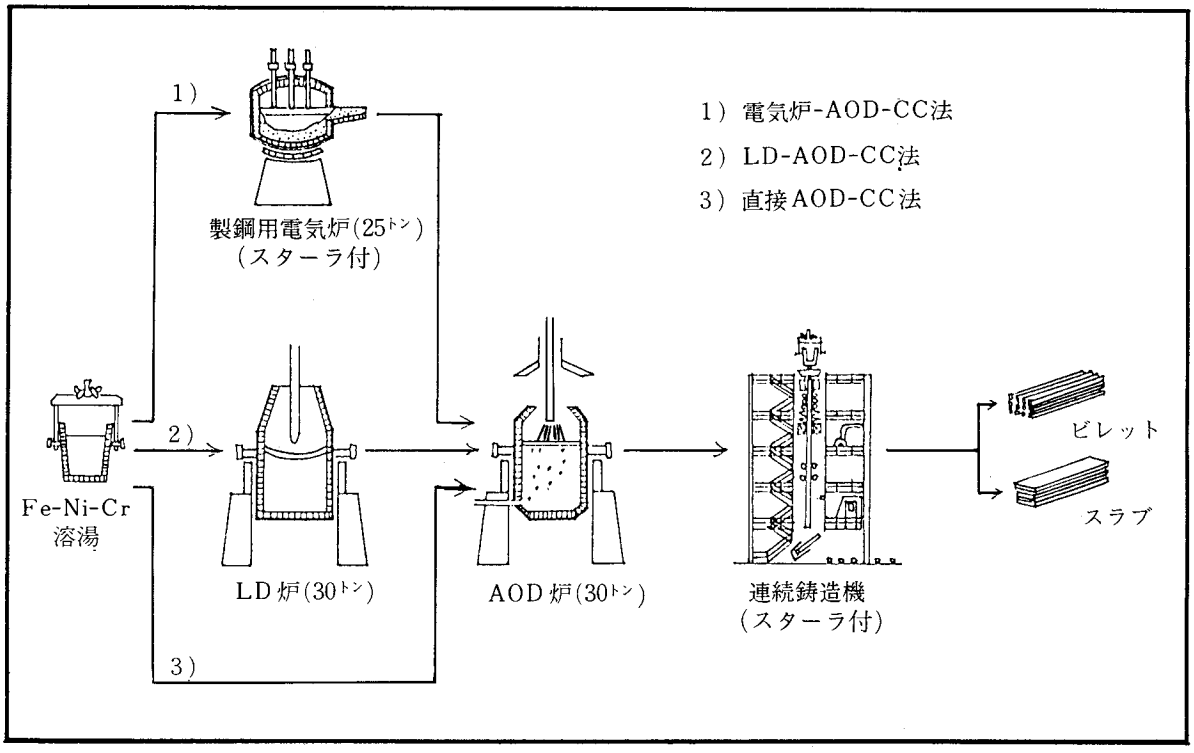


図3－5　フェロニッケル・クロム溶湯を使用する各種のステンレス鋼製造工程図[29) 60)]

図3－5に示すように、P·H·A法はFe-NiおよびFe-Crの溶湯の前処理方式により、電気炉-AOD法、LD-AOD法および直接AOD法の3方式に分けられる。これら3方式について順次説明する。

(1) 電気炉-AOD法

AOD炉の予備処理炉として電気炉を使用したのは、P·H·A法の初期段階のFe-NiおよびFe-Crの溶湯を使用し始めた時期と、SUS310、309および347などのニッケルおよびクロム含有量の高い特殊ステンレス鋼を溶製する場合である。 つまり溶湯を使用し始めた初期段階は、取鍋内で凝固し付着する合金鉄が多く、また成分のばらつきなどが大きく操業法がまだ確立されていなかった時期である。また、特殊ステンレス鋼の溶製は前記の溶湯成分ではニッケル、クロム量が不足するため、あらかじめ電気炉へ高ニッケル、高クロム材料を装入した後溶湯を一部装入する方法である。いずれの場合も、電気炉での溶解中に電弧からの吸窒現象が

おこり、後述のLD-AOD法、直接AOD法より溶鋼中の窒素含有量は高くなる。このためチタンを含有するステンレス鋼の製造には適さず、さらに電力、電極を消耗し、溶解中の電弧熱によるクロムの酸化がおこりクロムの歩留が低下する欠点がある。

(2) 転炉-AOD法[29)30)31)]

図3－6に、予備脱炭、脱珪のためLD炉で酸素吹錬中の溶鋼中の炭素、珪素の挙動を電気炉法と比較して示す。電気炉法における材料中の珪素含有量は1.8～2.0%あるが、溶解中に一部が脱珪され、溶落時には約1.5%となる。その後の酸素吹錬により溶鋼中の珪素含有量は低下するが、その際の見掛けの脱珪速度は0.020～0.030%/minであり、脱珪時間は50～60min必要である。これに対し、LD炉は見掛けの脱珪速度は0.050～0.070%/minと大きく、吹錬前の溶鋼中の珪素含有量は2.5%と高いにもかかわらず30～40minで脱珪反応が完了する。また図3－7に、酸素吹錬中の溶鋼温度とクロムの歩留の変化を示すが、Fe-Si-Cr溶湯中でクロムの酸化をおさえて脱炭、脱珪反応を優先させる温度：1,500℃への到達時間は電気炉法では20minであるのに対し、LD炉は10minと短時間で到達できることがわかる。この間、電気炉法では5～7%のクロムの酸化が起こり、酸素吹錬が完了した時点でのクロムの損失は10～12%にも達する。これに対し、LD炉法はクロムの酸化は少なく、酸素吹錬が完了した時点でも3～5%程度にすぎない。これは電気炉では酸素吹錬が消耗式ランスによる鋼浴中への酸素吹き込みで、溶鋼攪拌が上層部のみの局部的なものであるのに対し、LD炉では酸素ジェットと鋼浴との間で急激な反応がおこり、鋼浴全体が急速な循環運動をくり返し、反応面はたえず新しい溶鋼が酸素と接触するため鋼浴温度も急上昇し、クロムの酸化がおさえられて脱珪反応が

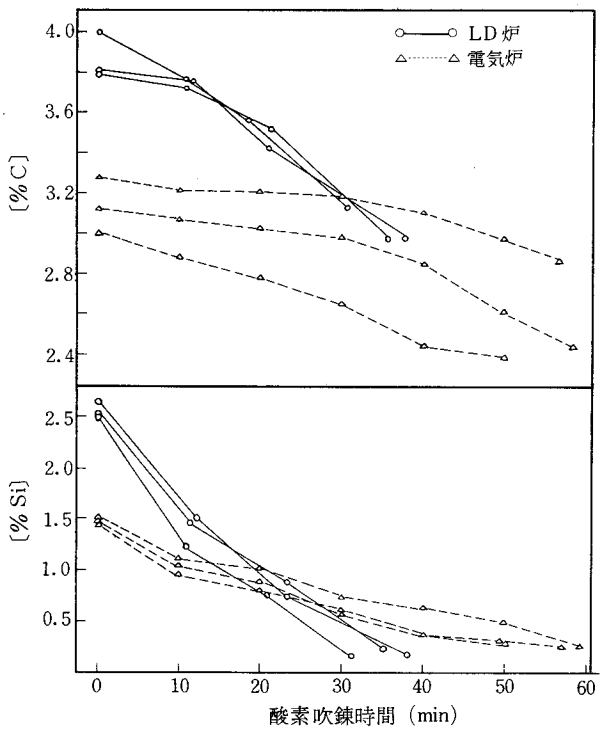


図3－6　酸素吹錬中の溶鋼中の炭素、珪素の挙動[46)]

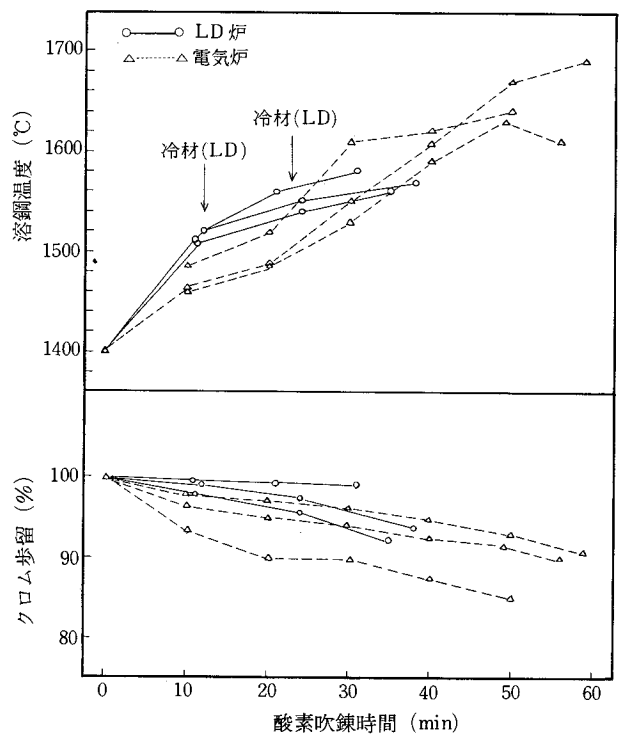


図3－7　酸素吹錬中の溶鋼温度およびクロム歩留の変化[46)]

優先するものと考えられる。表3－4、5にLD炉での操業例と、その溶鋼を30トンAOD炉で精錬した場合の操業例を示す。

表3－4　30トン転炉の操業例（SUS304）[46]

装入物		HC Fe-Cr溶湯 9,800 kg HC Fe-Ni溶湯 14,500 kg	HC Fe-Ni CaO		HC Fe-Ni CaO　出湯量 27,500 kg	
期別		装入	第1脱珪期	除滓	第2脱珪期	出湯
時間 (min)		5	11	8	10	5
吹錬圧力 (kg/cm²)			9.0		9.0	
O_2 流量 (Nm³/min)			31.0		31.0	
積算 O_2 量 (Nm³)			300		580	
L/Lo			0.4		0.4	
溶鋼温度 (℃)			1,500		1,560	
溶鋼成分 (%)	〔C〕	3.95		3.68		3.28
	〔Si〕	1.73		0.76		0.24
	〔P〕	0.020		0.020		0.019
	〔S〕	0.480		0.496		0.429
	〔Cr〕	18.20		18.26		17.71
	〔Ni〕	9.38		8.84		9.29
鋼滓成分 (%)	CaO		40.1		37.1	
	SiO_2		36.0		31.3	
	T.Cr		9.2		9.0	
	T.Fe		4.4		4.0	
	CaO/SiO_2		1.1		1.2	

表3－5　30トンアルゴン・酸素脱炭炉の操業例（SUS304）[46]

装入物		軽焼ドロマイト 溶湯量27,500kg	HCFe-Cr HCFe-Ni HCFe-Mn	CaO		Fe-Si		CaO CaF_2 LCFe-Mn Fe-Si	出鋼量 32,500kg
期別		装入	第1段階	第2段階	第3段階	クロム還元期	除滓	脱硫・仕上げ期	出鋼
時間 (min)			54	10	18	4	10	4	
O_2:Ar (N_2) 比率			3：1	2：1	1：3	Arのみ		Arのみ	
O_2 (Nm³/hr)			1,260	1,040	300	—		—	
Ar (Nm³/hr)			420	520	900	650		650	
N_2 (Nm³/hr)			—	—	—	—		—	
溶鋼温度 (℃)		1,435	1,700	1,715	1,715	1,745		1,600	1,605
溶鋼成分 (%)	〔C〕	3.28		0.164	0.062	0.031		0.031	0.038
	〔Si〕	0.24				0.66		0.52	0.60
	〔Mn〕	0.14				0.54		0.53	1.01
	〔P〕	0.019				0.028		0.030	0.030
	〔S〕	0.429				0.164		0.007	0.006
	〔Cr〕	17.71				18.85		18.72	18.32
	〔Ni〕	9.29				9.30		9.33	9.22
鋼滓成分 (%)	CaO						48.5	67.2	
	SiO_2						35.0	14.0	
	T.Cr						0.9	0.3	
	T.Fe						1.5	0.8	
	CaO/SiO_2						1.39	4.80	

(3) 直接AOD法[32)33)]

AOD炉の溶鋼の攪拌機能の良さを充分生かすため、前述の電気炉、LD炉での予備処理をAOD炉中で行うというのがこの直接AOD法のねらいである。表3－6に直接AOD法の操業例を示す。同表に示すごとく、Fe-NiおよびFe-Crの溶湯を直接AOD炉に装入し、炭素含有量：3.5～4.5%、珪素含有量：1.5～2.5%の溶湯の脱炭、脱珪処理を行う。この場合、AOD炉本来の炉底部からの精錬ガスの吹き込みと同時に、上吹きランスからも酸素を吹き込み吹錬を行う。この目的は装入する溶湯の脱炭、脱珪速度を増大させるとともに、排ガス中のCOを燃焼させてその反応熱を利用して溶鋼の昇温を促進させることにある。　この場合、鋼滓の塩基度

表3－6　直接アルゴン・酸素脱炭法の操業例（SUS 304）[33)]

装入物		装入	脱珪	除滓	第1段階	第2段階	第3段階	Cr還元期	除滓	脱硫仕上期	出鋼
		HCFe-Ni溶湯 HCFe-Cr溶湯	（酸素上吹き） CaO HCFe-Ni HCFe-Cr		（酸素上吹き） HCFe-Ni HCFe-Cr HCFe-Mn CaO			Fe-Si		CaO CaF_2	出鋼量 32,500kg
期別											
時間(min)			16	10	52	10	12	4	10	4	
O_2:Ar (N_2)比率			3：1	—	3：1	2：1	1：3	Ar	—	Ar	
O_2 (Nm^3/hr)			1,860	—	1,860	1,400	350	—	—	—	
Ar(N_2)(〃)			620	—	620	700	1,050	800	—	800	
溶鋼温度（℃）		1,400	1,500	—	1,680	1,700	1,710	1,755		1,680	1,607
溶鋼成分(%)	〔C〕		3.46	—		0.220	0.088	0.053		0.053	0.053
	〔Si〕		0.46	—				0.47		0.60	0.57
	〔P〕		0.021	—				0.030		0.030	0.030
	〔S〕		0.118	—				0.026		0.006	0.003
	〔Cr〕		18.89					18.45		18.48	18.32
	〔Ni〕		8.99					8.64		8.67	8.54
鋼滓成分(%)	CaO			37.48					54.77	68.86	
	SiO_2			25.84					33.46	13.20	
	T.Cr			0.69					1.01	0.32	
	T.Fe			0.28					0.56	0.42	
	CaO/SiO_2			1.45					1.64	5.22	

CaO/SiO_2=1.3～1.5程度となり、流動性が良好な鋼滓でクロムの損失はほとんどない。脱炭、脱珪反応の終点はSi：0.3～0.5%を目標とし、この時点で耐火物を保護するため除滓し、この後通常のAOD炉の脱炭反応に移行していく。しかし、この場合でもまだ炭素含有量が高いため、約15min程は上吹き酸素吹錬を併用して脱炭反応を促進させる。直接AOD法を行う炉設備の概要を表3－7に示す。通常のAOD炉に比べて上吹き酸素ランス、合金鉄の自動投入設備およびコンピュータによる制御装置などを配備し、ガスの供給能力を増大しているのが特長である。表3－8に電気炉-AOD法、LD-AOD法および直接AOD法の各操業実績を比較して示す。電気炉-AOD法やLD-AOD法より直接AOD法がニッケル、クロムの歩留の点で有利であることがわかる。これは中西らが提唱するように、AOD炉の炉底からのガス吹き込みにより溶鋼攪拌エネルギーが大きく均一混合特性が良好なため、[34] 脱炭、脱珪反応が電気炉やLD炉よりさらに迅速になり、クロムの損失なしに脱炭、脱珪反応が進行するためと推察される。

表3－7　30トンアルゴン・酸素脱炭炉の設備概要[33]

項　　目	内　　容
公　称　能　力	30トン
炉　寸　法	(炉径×炉高)　3,050mm×4,485mm
羽　口	4本－(105°　3等分)
上吹き酸素ランス	O_2 ： 660 Nm^3/hr Max.
底吹きガス流量	O_2：18 kg/cm^2　2,200 Nm^3/hr Max. Ar：18 kg/cm^2　2,000 Nm^3/hr Max. N_2：18 kg/cm^2　2,000 Nm^3/hr Max. 乾燥圧縮空気：7 kg/cm^2
合金鉄投入装置	8　槽
C　P　U　制　御	ガス流量制御 合金投入量計算 操業記録

表３－８　各種の操業法における操業実績の比較表[32) 33)]

操業法		電気炉-AOD法	LD-AOD法	直接AOD法
対象チャージ数		30チャージ	30チャージ	20チャージ
電気炉、LD炉各出鋼歩留	(%)	91.4	94.7	—
AOD炉出鋼歩留	(%)	97.6	97.4	94.1
総合出鋼歩留	(%)	90.1	92.9	94.1
電気炉、LD炉各クロム歩留	(%)	89.6	95.2	—
AOD炉クロム歩留	(%)	99.0	99.0	99.0
総合クロム歩留	(%)	89.7	95.2	99.0
電気炉、LD炉精錬時間	(hr・min)	2～30	1～00	—
AOD炉精錬時間	(hr・min)	2～00	2～00	3～00
精錬時間合計	(hr・min)	4～30	3～00	3～00
電気炉、LD炉各鋼滓発生量	(kg)	4,500	4,300	—
AOD炉鋼滓発生量	(kg)	4,500	4,500	7,200
総鋼滓発生量	(kg)	9,000	8,800	7,200
予備処理炉の酸素精算 (%)	〔C〕	30.5	24.9	29.3
	〔Si〕	44.8	58.2	59.7
	〔Cr〕	24.7	16.9	11.0

3.3　アンゴン・酸素脱炭炉中での脱炭法

3.3.1　上吹き酸素吹錬併用による脱炭法[32) 33)]

図３－８に、消耗型で自動昇降式の上吹き酸素設備の概要を示す。上吹き酸素吹錬時はエアークランプで固定し、酸素流量は最高11 Nm³/minである。また、この場合の底吹き酸素流量は31 Nm³/minである。上吹き酸素ランスによる酸素吹錬は、次に示す脱珪期と脱炭初期にわたって検討した。

(1)　脱珪期

脱珪を開始する時の成分は、炭素含有量：3.5～4.5%、珪素含有量：1.5～2.5%で、吹錬中は耐火物を保護するために溶鋼温度は最高1,550℃

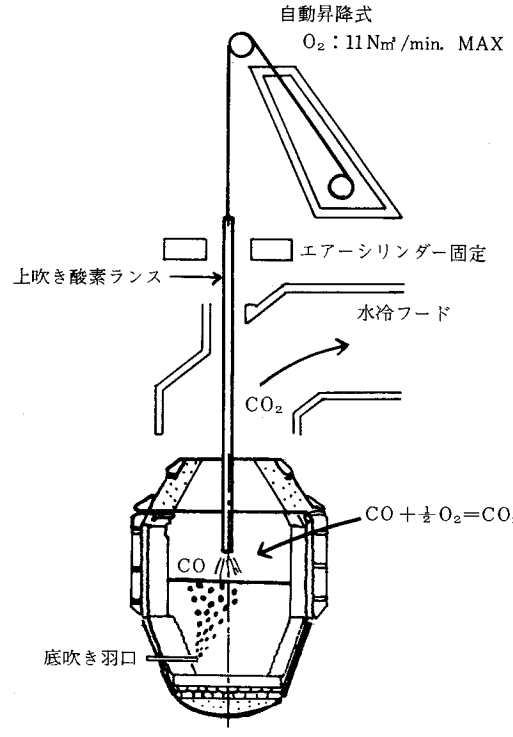


図３－８　30トンアルゴン・酸素脱炭炉の上吹き酸素設備の概要図

として冷却材を添加する。処理後の珪素含有量：0.3～0.5%を目標とし、脱珪が完了した後低塩基度の鋼滓（CaO/SiO_2＝1.3～1.5）による耐火物の溶損を防止するため直ちに除滓する。表３－９に、脱珪期における上吹き酸素吹錬併用の場合の脱炭、脱珪速度を底吹き酸素吹錬法のみの場合と比較して示す。上吹き酸素吹錬の併用により、脱炭、脱珪速度はそれぞれ0.009%/min、0.018%/min 増加し、吹錬時間は3min 短縮される。さらに、上吹き酸素の脱炭と脱珪におよぼす酸素効率は28.6%である。

表３－９　上、底吹き酸素による脱炭、脱珪速度[32) 33)]

	底吹き酸素法	上、底吹き酸素法	差
脱炭速度　(%/min)	0.021	0.030	＋0.009
脱珪速度　(%/min)	0.098	0.116	＋0.018
吹錬時間　(min)	20	17	△3

(2)　脱炭初期（予備脱炭）

操業条件は炭素含有量：2.8～3.2%、珪素含有量：0.3～0.5%、底吹き酸素流量：31 $^{Nm^3}$/min、上吹き酸素流量：4～11 $^{Nm^3}$/min、上吹き時間：15min およびランス高さ(鋼浴表面からランス先端までの寸法)：500および700min で行った。

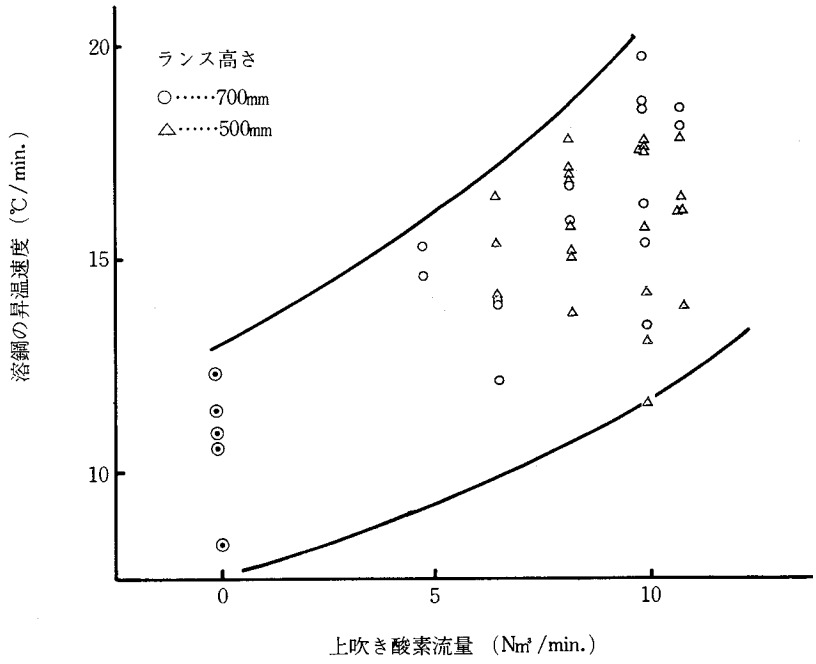


図３－９　上吹き酸素流量と溶鋼の昇温速度の関係[33)]

図３－９に、上吹き酸素吹錬を併用した時の酸素流量と溶鋼の昇温速度の関係を示す。上吹き酸素吹錬により、溶鋼の昇温速度は20～70%増加しており、その割合はほぼ上吹き酸素の流

量に比例している。溶鋼の昇温は上吹き酸素による脱炭、脱珪反応と、排ガス中の$2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2$による反応熱の合計であり、おのおのの反応熱の寄与率を算出してみると、(脱炭＋脱珪）反応熱：排ガス中のCOの燃焼熱＝339.9kcal/t：404.6kcal/t＝45.7%：54.3%である。この場合の反応熱およびCOの燃焼熱の算出基準は以下のとおりである。

a）　排ガス中の酸素濃度は測定した結果ほとんどなく、上吹き酸素は溶鋼中の炭素、珪素との反応および排ガス中のCOの燃焼に全量が消費されている。

b）　排ガス中のCO_2分析値よりCO_2量を算出し、上吹き酸素のうち$2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2$に使われた酸素量を算出する。

c）　上吹き酸素量から上記の酸素量を差し引いたものが溶鋼中の炭素、珪素との反応に使われた酸素量とする。

d）　（上吹き＋底吹き）酸素量による合計の溶鋼中の炭素、珪素の反応量から、底吹きだけの反応量を差し引く。この場合、底吹き酸素による溶鋼中の炭素、珪素の反応量は底吹きのみの操業の場合と同じとし、各種効率の実績値を使用する。

e）　上記の数値が内容的に酸素収支などと一致しているか検討する。

またCOの燃焼熱が溶鋼の昇熱に寄与する割合は73.8%である。その算出基準を次に示す。

f）　上吹き酸素のうち、溶鋼中の炭素、珪素の反応熱が溶鋼温度の上昇に寄与する割合は底吹き酸素のみの場合と同じとし、その熱量を算出する。

g）　溶鋼温度の上昇分の熱量から、底吹き酸素による溶鋼中の炭素、珪素の反応熱に昇温効率を乗じた熱量と、上記f）の熱量を差し引いた熱量がCOの燃焼による発熱量（100%）に対して占める割合を算出する。

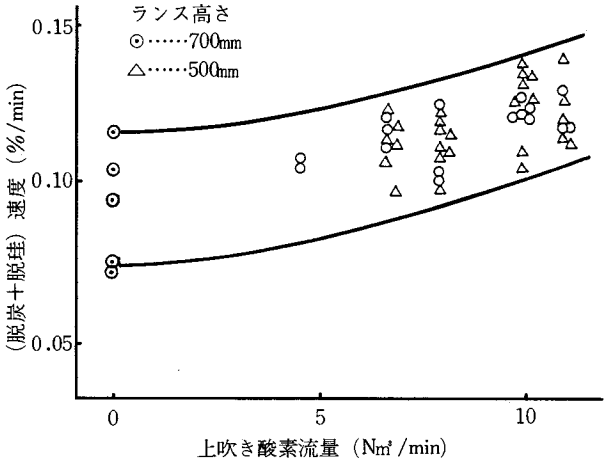


図3－10　上吹き酸素流量と(脱炭＋脱珪)速度の関係 33)

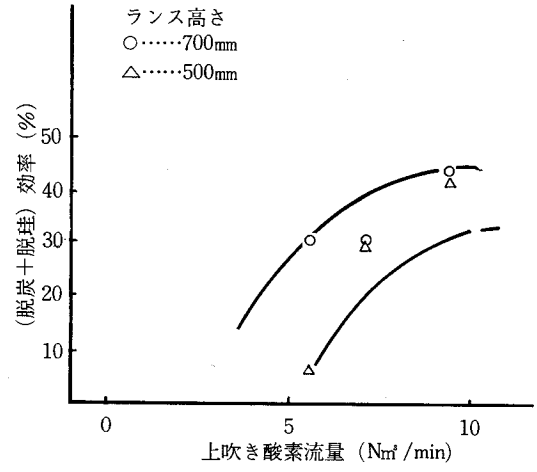


図3－11　上吹き酸素流量と(脱炭＋脱珪)効率の関係 33)

次に、上吹き酸素流量と（脱炭＋脱珪）速度の関係を図３－10に、上吹き酸素流量と（脱炭＋脱珪）効率の関係を図３－11に示す。上吹き酸素の脱炭と脱珪に対する効率は当工場の場合設備的に最高11Nm³/min.しか出せないが、この場合酸素の流量は10～11Nm³/min.と大きくする方が良くその効率は40%ぐらいになる。この時の（脱炭＋脱珪）速度は、底吹き操業のみに比較して20～30%増加する。上吹き酸素流量と操業時間およびフェロシリコン(以下Fe-Si)原単位の関係を図３－12、13に示す。

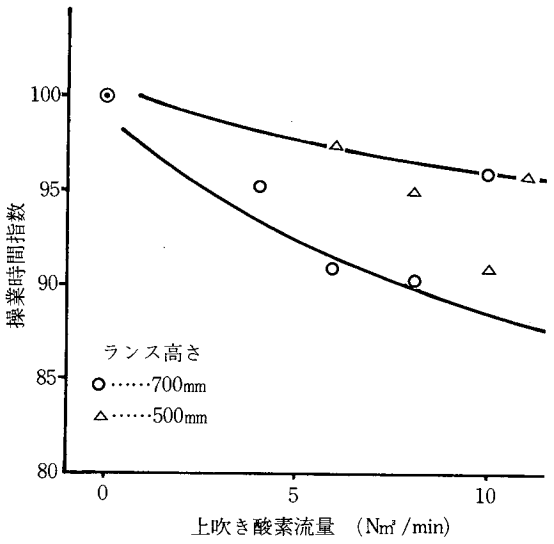


図３－12　上吹き酸素流量と操業時間の関係

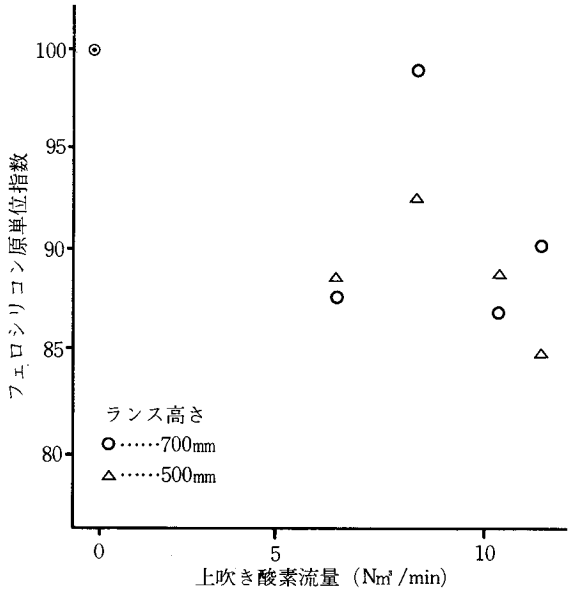


図３－13　上吹き酸素流量とフェロシリコン原単位の関係 33)

操業時間とFe-Si原単位は溶鋼量、冷材量、溶鋼温度および鋼滓成分などにより影響されるが、上吹き酸素吹錬により操業時間は５～10%短縮され、Fe-Si原単位は10～15%低減される。この場合の操業時間の短縮は、溶鋼の脱炭、脱珪速度の増大によるもので、Fe-Si原単位の低減は排ガス中の CO の燃焼により必要な冷材の溶解用の熱量が補われることに起因するものと推定される。また鋼浴の表面からのランス高さは500mmと700mmでの吹き込み試験を実施したが、AOD 炉本来の炉底吹きの酸素とアルゴンガスによる溶鋼面の盛り上がりがかなり大きく、500mmではランンスの消耗量および溶鋼の飛散が大きいことより700mmが適当と考えられる。

3.3.2　底吹き酸素吹錬による脱炭法[35)]

ここではAOD炉中の脱炭反応のうち、クロムの酸化に関係の深い炭素含有量：0.4%以下の領域での脱炭反応について検討する。

この領域の脱炭反応は（3－2）式で示される。

$$-d[\%C]/dt = \alpha([\%C]-[\%C]e) \qquad (3-2)$$

アルゴン気泡表面で〔C〕－〔Cr〕－〔O〕－Pcoが平衡していると仮定すると、（3－3）式の平衡定数より（3－2）式の〔%C〕eは（3－4）式で表わされる。

$$[C]+(CrO)=[Cr]+CO(g) \qquad (3-3)$$

$$[\%C]e=[\%Cr]\cdot Pco/K \qquad (3-4)$$

この場合の平衡定数Kは次式で示される。[36)37)]

$$\log K=-13{,}800/(T+4.2[\%Ni])+8.76 \qquad (3-5)$$

さらに（3－4）式のPcoは（3－6）式で示される。

$$Pco=P\cdot Nco/(Nco+N_{Ar}) \qquad (3-6)$$

（3－6）式のNcoは脱炭速度より（3－7）式で表わされる。

$$Nco=(-d[\%C]/dt)\times(10^{-2}W/Mc) \qquad (3-7)$$

（3－2）式に（3－4）、（3－6）、（3－7）式を代入すると（3－8）式が得られる。

$$-\frac{d[\%C]}{dt}=\alpha\left[[\%C]+\frac{\frac{[\%Cr]}{K}\cdot\frac{10^{-2}W}{Mc}\cdot\frac{d[\%C]}{dt}}{N_{Ar}-\frac{d[\%C]}{dt}\cdot\frac{10^{-2}W}{Mc}}\right] \quad \cdots\cdots (3-8)$$

α：脱炭速度係数（min^{-1}）

〔%C〕e：平衡炭素濃度（%）

P：全圧（atm）

Nco, N_{Ar}：CO, Arのモル数（mol）

Pco：COの分圧（atm）

W：溶鋼重量（kg）

Mc：Cの原子量

以上の関係を調査するため、30トンAOD炉における炭素含有量：0.40%以下の脱炭実績を図3－14に示す。これらの資料を基にして、（3－8）式より求めたα、経過時間および炭素含有量の関係を示すと図3－15のようになる。同図は炭素含有量：0.25～0.1%の範囲ではα：0.15～0.3となり脱炭は進行し難くなるため、アルゴンガスの流量を増大したり溶鋼温度を高くするなどにより脱炭反応を促進させる必要があることを示している。

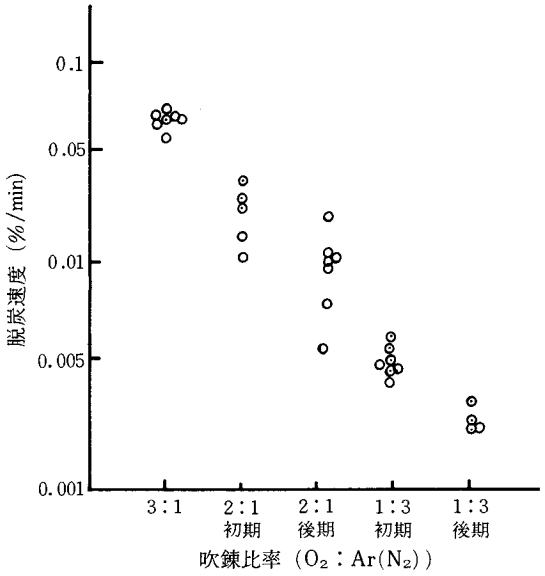


図3－14　30トンアルゴン・酸素脱炭炉の各脱炭期における脱炭速度の比較

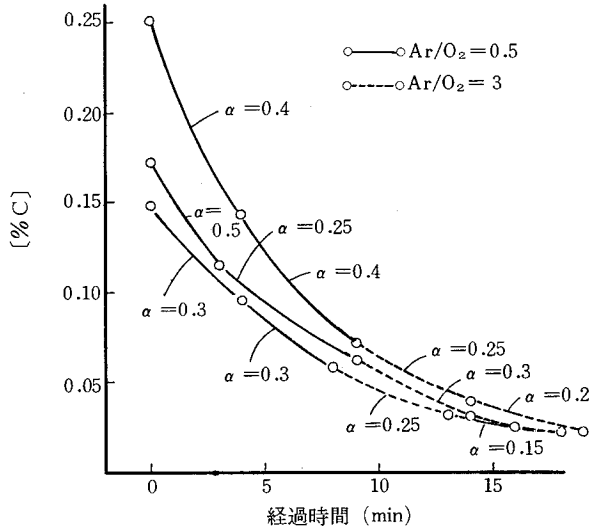


図3－15　30トンアルゴン・酸素脱炭炉における低炭素領域の脱炭および脱炭速度係数の変化

3.4　アルゴン・酸素脱炭炉中での溶鋼中の窒素の挙動

3.4.1　溶鋼中の窒素の制御法

オーステナイト系のステンレス鋼の中でも溶接用の材料、極細線用の線材あるいはチタンを含有する鋼などを溶製する場合は、溶接性、加工性を良好にするため、またTi (CN) 系の介在物の発生を防止するために製品中の窒素含有量を極力低くする必要がある。精錬中の溶鋼の窒素含有量を低くする面からVOD 炉とAOD 炉を比較すると、AOD 炉は精錬が完了した後、出鋼時に空気汚染する分だけVOD 炉に比べて不利な状態にある。[23] しかしP·H·A法のように溶融状態のFe-Ni および Fe-Cr を直接AOD 炉へ装入し精錬すれば、これらの合金鉄の鋳造工程が省略されるだけ空気汚染の少ない原料が使用でき、さらに電気炉を使用しないため溶解中の電弧による吸窒現象も起こらず、通常のAOD 法による製品の窒素含有量に比べてかなり低くすることが期待できる。 図3－16に、通常の電気炉-AOD 法と溶融状態の Fe-Ni および

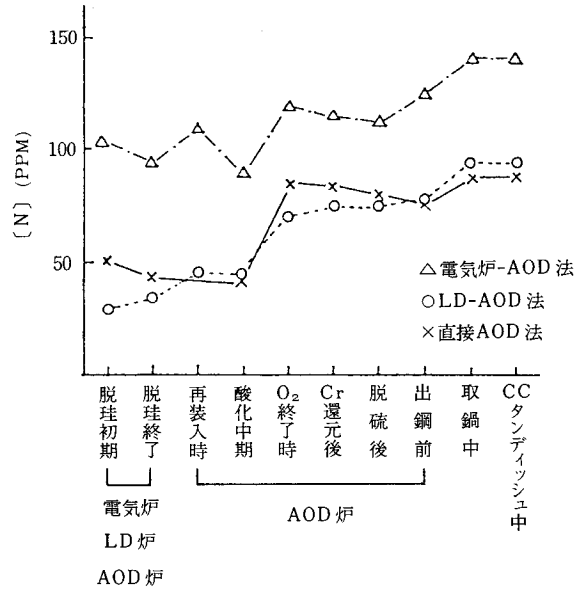


図3－16　各種操業法における溶鋼中の窒素の挙動 [33]

Fe-Cr を主原料にするLD-AOD法および直接AOD法における精錬中の窒素の挙動を示す。同図に示すように、電気炉 - AOD法は電気炉中で主原料を溶解した時点で窒素含有量は大略100 PPMであるのに対し、LD-AOD法および直接AOD法はFe-Ni-Cr溶湯を装入した時点で30～50 PPMと低く、この差がAOD炉の精錬が完了する時から連鋳機での鋳造まで続き、結局鋳造時の溶鋼中で電気炉-AOD法が140～150 PPMに対し、LD-AOD法および直接AOD法は90～100PPMの窒素含有量に制御できることを示している。これらの関係をさらに詳細に調査するため、各主原料中に含有する窒素と溶解時に付着空気と関係があると思われる各種の合金鉄の見掛気孔率、かさ比重を測定し表3－10に示す。この表と図3－16から、通常の電気炉-AOD法で各種の原料を電弧溶解する場合の吸窒量を算定してみると、原料中の窒素含有量は35.2%、電弧溶解中の吸窒量は64.8%となり電弧溶解中の窒素の増加が大きいことがわかる。これは溶解中の電弧により合金鉄の開放気孔中に含有される空気中の窒素が活性化され、それが溶鋼に直接接触し容易に吸収されるためと推定される。[38] 以上より、P・H・A法はFe-NiおよびFe-Crの溶湯を直接AOD炉で精錬することにより、窒素汚染の少ない原料でさらに吸窒量の高い溶解工程を省略するため、製品の窒素含有量が100 PPM以下に制御できることがわかる。[39) 40]

表3－10　フェロニッケルおよびフェロクロムの窒素含有量と気孔率

	合金鉄銘柄	窒素含有量(PPM)	見掛気孔率(%)	かさ比重(g/cm³)
冷材	Fe-Ni	30～80	0.3～1.8	7.5
	Fe-Cr	50～100	5～9	7.1
溶湯	Fe-Ni	5～15		
	Fe-Cr	20～70		
	Fe-Ni-Cr	30～50		

3.4.2　窒素ガスによるアルゴンガスの置換法[39) 40]

AOD炉が開発された当初問題になったのは、稀釈ガスとして高価なアルゴンガスを大量に使用するため精錬費が高くなることであった。しかし最近は、この高価なアルゴンガスに代わり窒素ガスを精錬初期の脱炭期に使用し、後工程でアルゴンガスにより溶鋼中の窒素を放出し製品の窒素含有量を調整する技術が開発され、その精錬費は大幅に低減されるようになった。さらにオーステナイト系のステンレス鋼では、窒素はオーステナイト生成元素としてニッケル含有量を節減するという意味でも積極的に400～650 PPM程度は含有させる傾向が強くなっている。[41)]

著者は、Fe-NiおよびFe-Crの溶湯を直接AOD炉に装入して精錬を行う場合の窒素ガスによるアルゴンガスの置換率（$N_2/N_2+Ar\times100$）を大きくし、製品の窒素含有量をある領域に調整する条件について検討した。

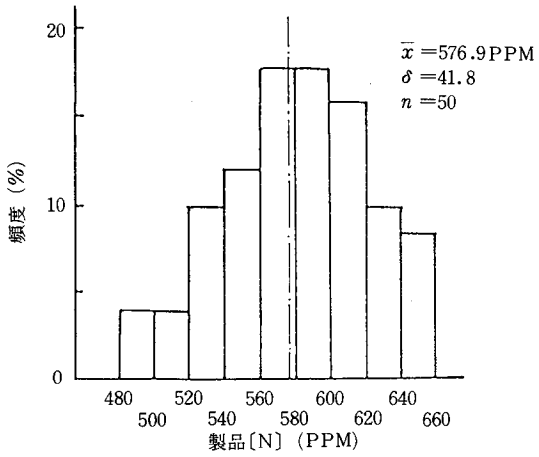


図３－17　脱炭期に窒素ガスを使用した場合の製品の窒素含有量の頻度図 [33) 39)]

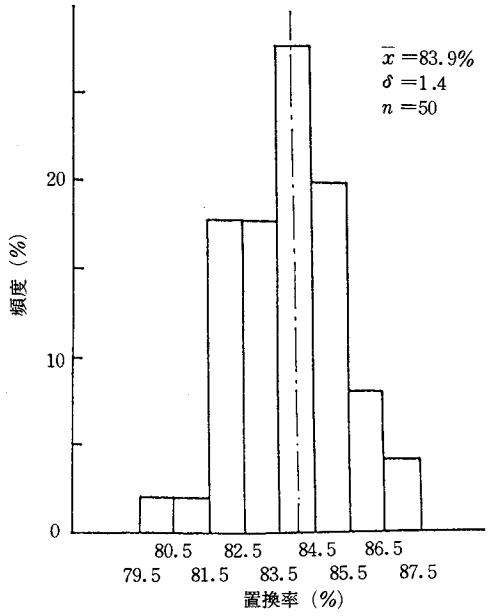


図３－18　窒素ガスによるアルゴンガスの置換率（$N_2/N_2+Ar\times100$）の頻度図 [33) 39)]

まず図３－17、18に直接AOD法でSUS 304を溶製した場合、その製品の窒素含有量と窒素ガスによるアルゴンガスの置換率の頻度図を示す。同図に示すごとく、置換率を84%と高くしても製品の窒素含有量を650PPM以下に規制できることを示している。さらに図３－19に、AOD炉における精錬初期の脱炭期に窒素ガスを使用し、その後アルゴンガスで窒素を放出した代表的な操業例を示す。

Chipmann & Corrigan[42] によると、$P_{N_2}=1$atmにおけるステンレス鋼中の窒素溶解度 Neq は（３－９）式で示される。

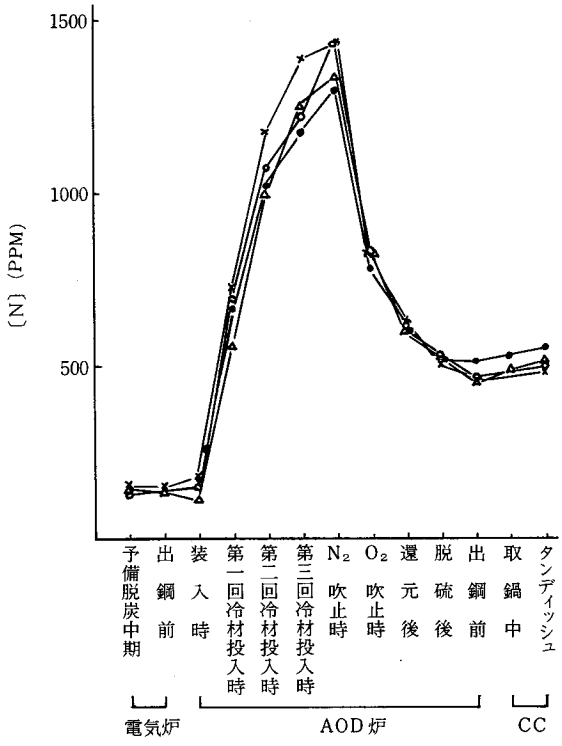


図３－19　30トンアルゴン・酸素脱炭炉の脱炭期に窒素ガスを使用した場合の溶鋼中の窒素の挙動[39)]

$$\log[\%Neq]=-188/T-1.25-[(3280/T-0.75)(0.13\%C+0.047\%Si+0.01\%Ni-0.01\%Mo-0.023\%Mn-0.045\%Cr)] \quad (3-9)$$

またAOD炉における酸化精錬中で、CO反応がおこっている場合のステンレス鋼中に溶解しうる窒素の最高溶解度Naは（3－10）式で示される。[43]

$$Na = \sqrt{\frac{F_N}{F_N + 2Fo \cdot CRE}} \times Neq = \sqrt{\frac{1}{1 + 2Fo/F_N \cdot CRE}} \times Neq \qquad (3-10)$$

さらに溶鋼中に溶解した窒素をCOおよびアルゴンガスなどで放出する場合の理論放出用ガス量V_{PG}は（3－11）式で示される。

$$V_{PG} = V_f - k(N_1 - N_2) = kK^2\left[\frac{1}{N_2} - \frac{1}{N_1}\right] + k(N_2 - N_1)$$

$$= k(Neq)^2\left[\frac{1}{N^2} - \frac{1}{N_1}\right] + k(N_2 - N_1) \qquad (3-11)$$

T　：絶対溶鋼温度　（°K）
F_N　：窒素ガス流量　（Nm³/hr）
Fo　：酸素ガス流量　（Nm³/hr）
CRE：脱炭効率
V_f　：溶鋼からの放出ガス量 $= \int_{N_1}^{N_2} kK^2 \frac{dN}{N^2}$

$$= kK^2\left[\frac{1}{N_2} - \frac{1}{N_1}\right]$$

k　：溶鋼中の窒素がガス化する時の係数＝8Nm³/t・〔%N〕
N_1, N_2：放出前後の〔%N〕
K：平衡定数 $= \frac{N}{\sqrt{P_{N_2}}}$

酸素および窒素ガスを吹き込み中の溶鋼中の窒素の挙動は、図3－20に示すように炭素含有量の高い領域では脱炭効率CREが大きく、発生するCOガスにより窒素ガスの分圧が低くなり窒素溶解度は小さくなる。さらに図3－21に、（3－9）、（3－10）式で計算した窒素溶解度と実績値を対比して示す。両者はほぼ一致しているが、高炭素の領域の窒素溶解度が低い範囲でずれが見られ、これは表面活性元素である酸素や硫黄の影響と考えられる。[44) 45)]

表3－11　AOD操業中の各時期における放出ガス効率[39)]

	放出ガス効率（%）	酸素含有量（PPM）
酸化期	9.9	300～800
Cr還元期	33.1	100～180
脱硫期	66.0	30～50
仕上期	69.9	30～50

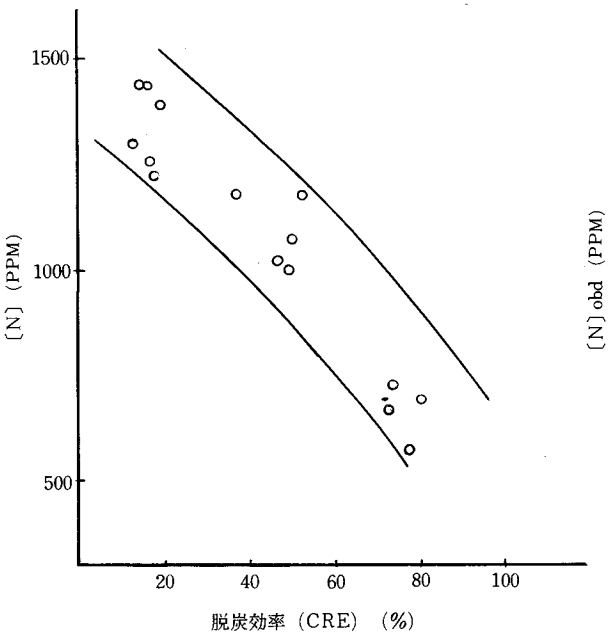


図３－20　脱炭効率（CRE）と溶鋼中の窒素含有量の関係 [39]

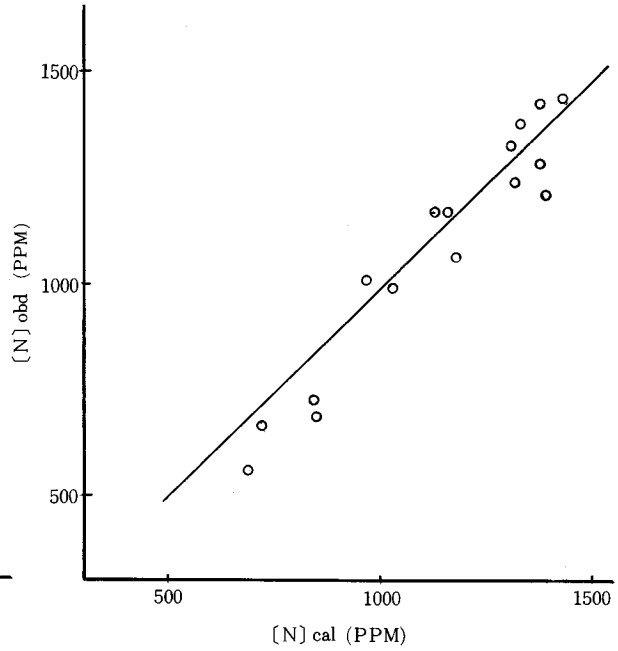


図３－21　溶鋼中の計算窒素含有量と実績窒素含有量の関係 [33]

この関係を調査するため、溶鋼中の酸素含有量と実績窒素含有量/計算窒素含有量（〔Na〕obd./〔Na〕cal.）の関係を図３－22に示すが、窒素の溶解度に対する酸素の影響が強く出ている。

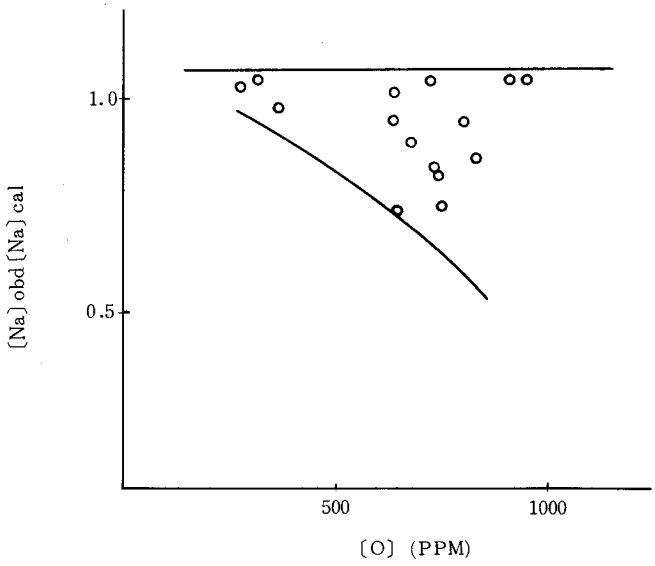


図３－22　溶鋼中の酸素含有量と実績窒素含有量/計算窒素含有量の関係 [33]

つぎに溶解した窒素をアルゴンガスで効率良く放出する放出ガス効率について考察してみる。この場合の放出ガス効率は、(３－10)式で計算した理論放出用ガス量 V_{PG} と実際放出に使用した放出用ガス量の比と定義する。表３－11にAOD操業中の各時期における放出ガス効率を示すが、酸化期→還元期→脱硫期→仕上期と精錬の進行と共にその効率は大きくなっている。これも吸窒の場合と同様に表面活性元素である酸素、硫黄の影響が大きいと考えられるため、[44)45)] 図３－23、24に溶鋼中の酸素、硫黄含有量と放出ガス効率の関係を示す。

これらの図から溶鋼中の窒素の放出を効率良く行うためには、AOD操業の後半の酸素、硫黄を充分低くした脱硫期、仕上期にアルゴン流量を増加させて操業するのが良いことがわかる。

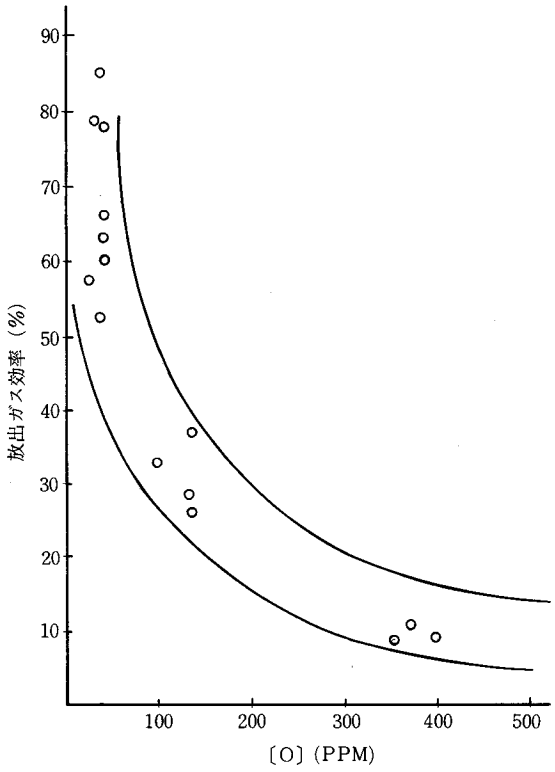


図３－23　溶鋼中の酸素含有量と放出ガス効率の関係 39)

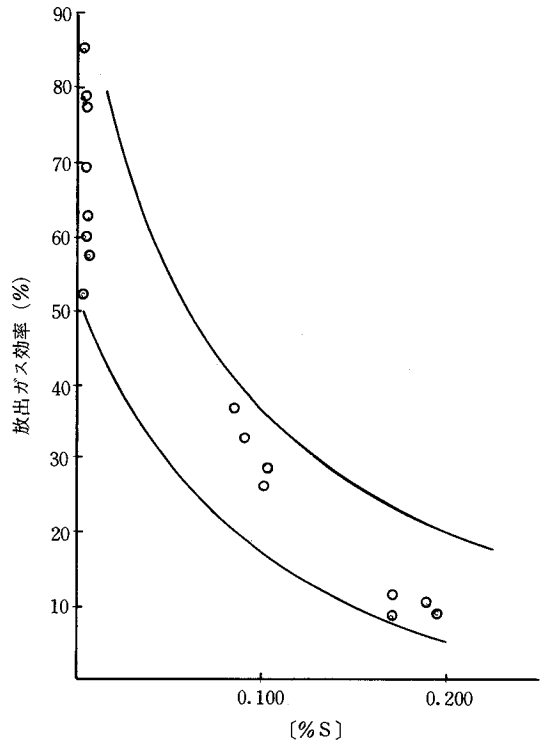


図３－24　溶鋼中の硫黄含有量と放出ガス効率の関係 33)

3.5　アルゴン・酸素脱炭炉中での溶鋼中の硫黄の挙動 46) 47) 48) 49)

3.5.1　溶鋼の脱硫実績

AOD炉では炉底部から高速噴射されるアルゴンガスにより溶鋼と鋼滓が強力に攪拌され、他の冶金炉よりも脱硫が進行することが通説になっている。著者はこのAOD炉の脱硫能力が大きいことを利用し、通常のHCFe-Niの製造時には不可欠な脱硫工程をAOD炉で一括して行うことにより、Fe-Ni製造時の脱硫工程を省略することを目標に各種の試験を行い成功した。図３－25に著者の得た硫黄含有量の高い溶鋼の脱硫実績を示す。これよりAOD炉へ装入する溶鋼の硫黄含有量が0.2～0.4% と高くても、クロム還元期と高塩基度鋼滓による脱硫期で、製品の硫黄含有量は容易に0.010％以下に規制できることがわかる。図３－26にクロム還元期と脱硫期の鋼滓の組成を、硫黄、塩基性酸化物（CaO、MgO、MnO)、酸性酸化物（SiO_2、Al_2O_3）およびその他の成分（FeO、Cr_2O_3など）の擬４元系で示す。鋼滓中の硫黄含有量はクロム還元期の１％から脱硫期で2.5％程度に増加したにすぎないが、硫黄分配比（%S)/a_Sでは100倍にもなっていることがわかる。なお溶鋼中の酸素含有量は、図３－27に示すようにクロム還元後で160 PPMぐらいであるが、脱硫後では40 PPM程度まで減少している。

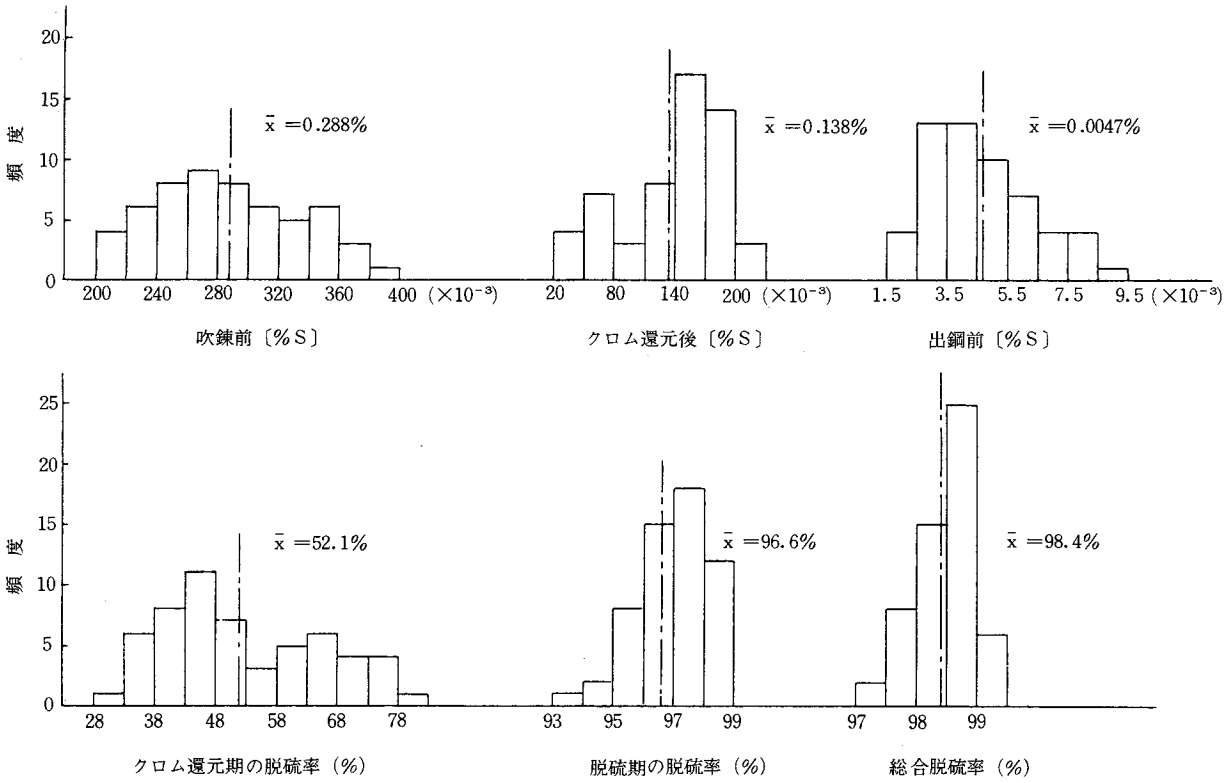


図3－25　30トンアルゴン・酸素脱炭炉の各時期における硫黄含有量と脱硫率の頻度図[46)47)]

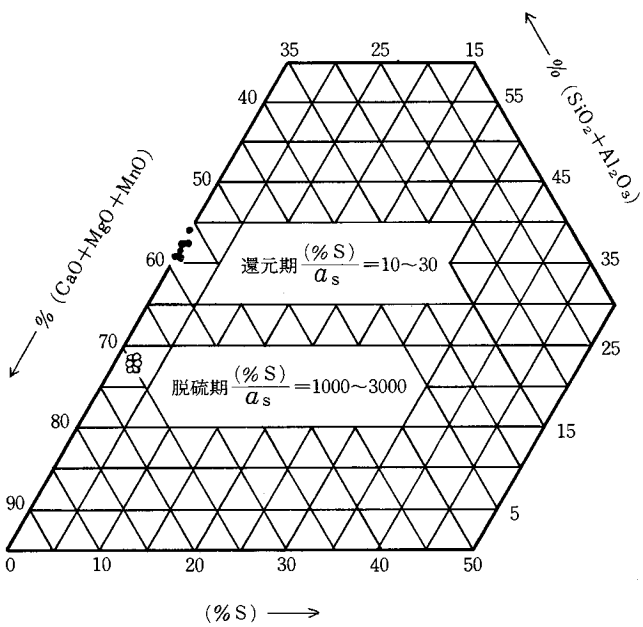


図3－26　30トンアルゴン・酸素脱炭炉の還元期および脱硫期における鋼滓組成と硫黄分配比[46)47)]

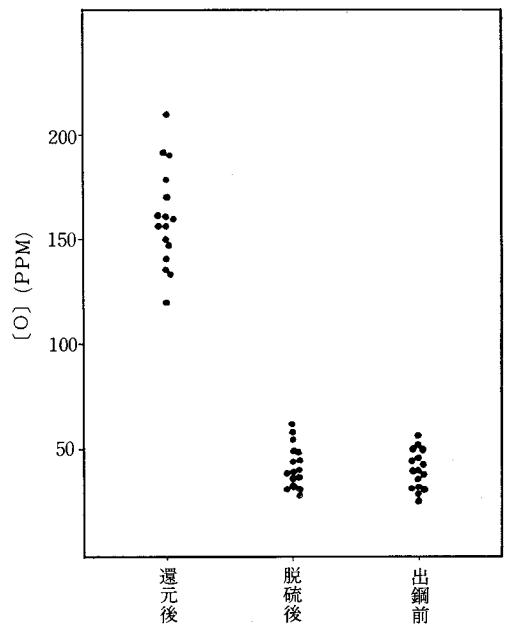


図3－27　各時期における溶鋼中の酸素含有量[46)47)]

3.5.2　溶鋼中の硫黄の挙動

ここで著者の得た資料をもとに、AOD炉中における硫黄含有量の高いステンレス溶鋼の脱硫反応について検討してみる。ステンレス鋼の脱硫については荒木らが、[50]　電気炉の操業から得た資料をもとに脱硫能は過剰塩基の増大につれて大きくなることを述べており、大野らも硫黄分配比は塩基度の高い鋼滓および酸素の低い溶鋼で大きくなることを示している。図3－28に示すように、30トンAOD炉における硫黄分配比 $(\%S)/a_S$ と塩基度 $(N_{CaO}+N_{MgO})/(N_{SiO_2}+N_{Al_2O_3})$ との関係で、クロム還元期と脱硫期の値を示しているが、硫黄分配比は塩基度の影響をかなり強くうけることがわかる。鋼滓の脱硫に関与する成分としては、CaO、MgO、MnOなどが考えられるが、各成分の割合を考慮すると主としてCaOによる寄与が大きいと思われるため、クロム還元期以後における脱硫反応を次のように表わすことにする。なお、熱力学的な数値の計算にはElliottら、[52]　Kubashewskiら、[53]　およびSchenckら[54]の値を引用した。

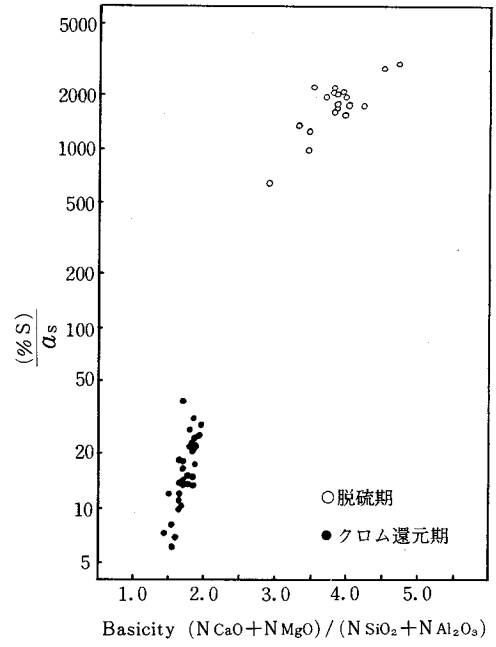


図3－28　硫黄分配比におよぼす塩基度の関係[46)47)]

$$(CaO)+[S]=(CaS)+[O] \qquad (3-12)$$

$$\triangle G^\circ = 25{,}300-6.86T \qquad (3-13)$$

$$K_1 = a_{CaS}\cdot a_O / a_{CaO}\cdot a_S \qquad (3-14)$$

△G°：反応の自由エネルギ　(cal)　　K：平衡定数

T：絶対溶鋼温度　(°K)　　a：活量

従来より溶銑の脱硫は高温ほど有利とされ、またステンレス鋼の脱硫でも同様の傾向があると報告されている。溶鋼中に炭素が存在する場合、脱硫反応は（3－15）式で表わされる。

$$(CaO)+[S]+[C]=(CaS)+CO \qquad (3-15)$$

$$\triangle G^\circ = 20{,}000-16.3T \qquad (3-16)$$

$$K_2 = a_{CaS}\cdot P_{CO} / a_{CaO}\cdot a_S\cdot a_C \qquad (3-17)$$

脱硫反応を（3－12）式に限った場合や、溶銑などのように炭素で飽和されている場合は、（3－13）式および（3－16）式から脱硫は温度が高いほど進行することがわかる。一方溶鋼中の酸素、珪素および鋼滓中の（SiO_2）の平衡関係は（3－18）式で表わされる。

$$[Si]+2[O]=(SiO_2) \qquad (3-18)$$

$$\triangle G^\circ = -142{,}000+54.97T \qquad (3-19)$$

$$K_3 = a_{SiO_2} / a_{Si} \cdot a^2 \qquad (3-20)$$

（3－12）式と（3－18）式をまとめると（3－21）式になる。

$$2(CaO) + [Si] + 2[S] = 2(CaS) + (SiO_2) \qquad (3-21)$$

$$\triangle G^\circ = -91,400 + 41.3T \qquad (3-22)$$

$$K_4 = a^2_{CaS} \cdot a_{SiO_2} / a^2_{CaO} \cdot a_{Si} \cdot a^2_S \qquad (3-23)$$

（3－23）式の平衡定数を計算すると（3－24）式になる。

$$\ln K_4 = -20.8 + 46,000/T \qquad (3-24)$$

このように、脱硫に珪素が関与する場合は（3－16）式および（3－22）式の対比から、反応の温度依存性については溶銑の場合とは異なることがわかる。ここでクロム還元期における脱硫反応について、（3－23）式の鋼滓成分の活量をモル分率に置き換えて、絶対温度の逆数に対し塩基性成分別に示すと図3－29のようになる。同図より、脱硫平衡値は絶対温度の逆数に比例し、塩基性成分の高い方が大きい値になっている。しかし実際の脱硫作業においては、脱硫鋼滓の滓化や脱硫反応速度に対する温度の影響も考慮しなければならないため、最適の脱硫温度については今後さらに検討する必要がある。

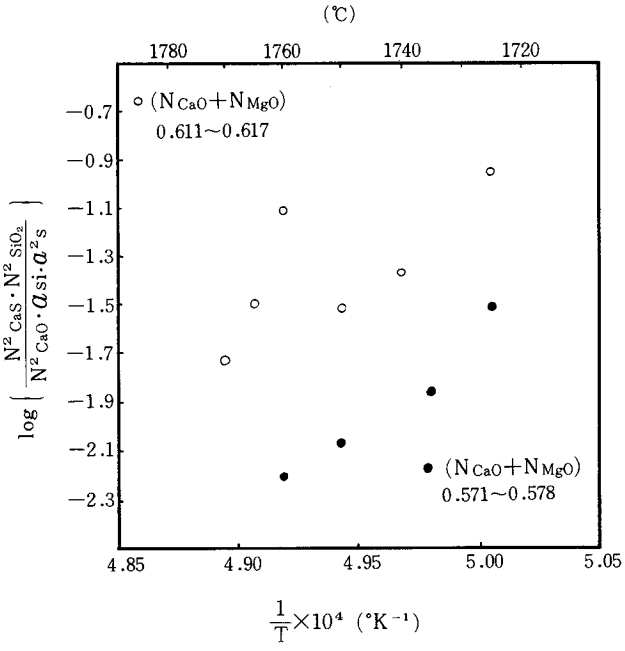


図3－29　還元期における塩基性成分別の脱硫平衡におよぼす溶鋼温度の関係[46) 47)]

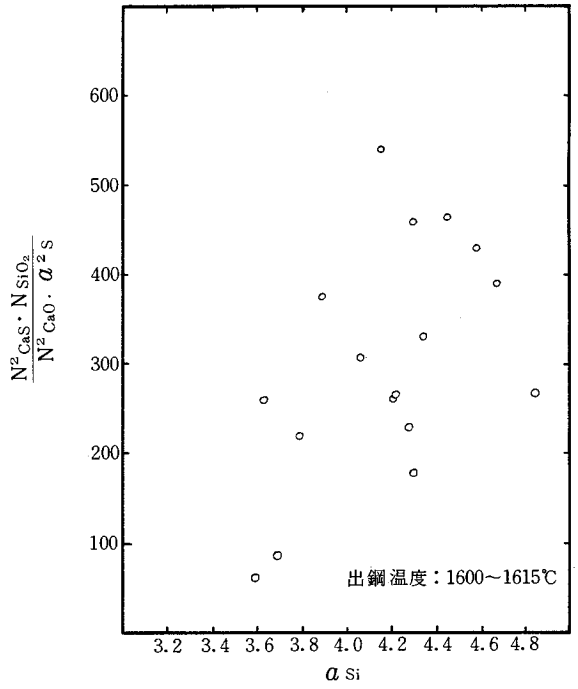


図3－30　出鋼時における脱硫平衡におよぼす珪素の関係[46) 47)]

次に（3－23）式は、次式のように変形できる。

$$a^2_{CaS} \cdot a_{SiO_2} / a^2_{CaO} \cdot a^2_S = K_4 \cdot a_{Si} \qquad (3-25)$$

温度を一定とすると、平衡定数K_4の値が一定となるので（3－25）式の左辺はa_{Si}に比例す

ることになる。そこで、温度がほぼ一定に近い出鋼前の鋼滓成分の活量をモル分率に置き換えて、珪素の活量に対して（3－25）式の左辺を図示すると図3－30のようになる。同図より、両者の間にはばらつきが大きいが比例関係が認められる。これは（3－20）式から明らかなように、溶鋼中の珪素の活量が大きくなると酸素含有量が減少し、脱硫が促進されるためと考えられる。

さらに（3－14）式において、a_{CaS} を（%S）に置き換えて両辺の対数をとり整理すると（3－26）式のようになる。

$$\log(\%S)/a_s - \log K_1/a_o \propto \log a_{CaO} \qquad (3-26)$$

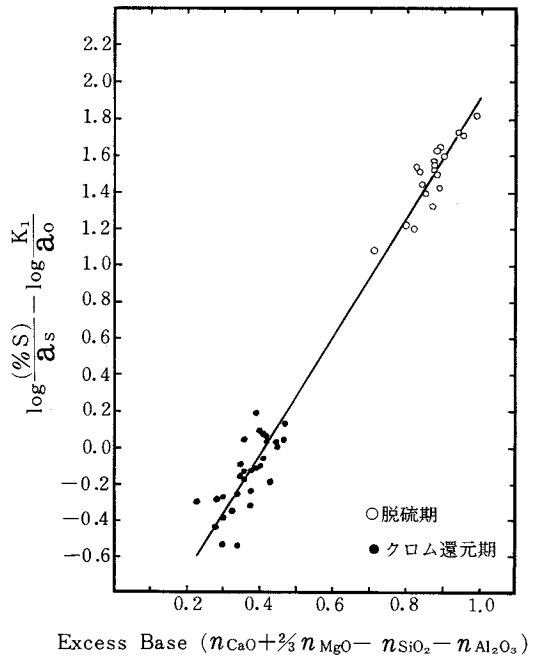


図3－31　温度と還元状態を考慮した硫黄分配比に及ぼす過剰塩基の関係[46)47)]

ここで a_{cas} は（%S）に単純に比例するものとする。(CaO) の活量は（SiO_2）の濃度に大きく影響されるので、鋼滓中の塩基性成分と酸性成分の差である過剰塩基を右辺の代りに用いることにする。なお過剰塩基は Elliott らに従い、次式で表わすことになる。

$$\text{Excess Base} = n_{CaO} + \tfrac{2}{3}n_{MgO} - n_{SiO_2} - n_{Al_2O_3} \qquad (3-27)$$

図3－31にクロム還元期と脱硫期における上の関係を示す。これより各点はほぼ直線上に乗ることがわかり、最小自乗法により過剰塩基に対する（3－26）式の左辺の回帰直線を求めると、溶鋼と鋼滓間の脱硫平衡は（3－28）式で整理できる。

$$\log(\%S)/a_s - \log K_1/a_o = 3.26 \times (\text{Excess Base}) - 1.35 \qquad (3-28)$$

3.6　結　　言

従来の電気炉によるステンレス鋼の製造法は、製造原価が高く製品品質も不安定で問題が多いため、著者はこれら電気炉法の代りに1974年に炉外精錬炉として AOD 炉を採用して以来、AOD 法によるステンレス鋼の製造法を検討してきた。ここでは Fe-Ni および Fe-Cr の溶湯をステンレス鋼の原料とする電気炉-AOD 法、LD-AOD 法および直接 AOD 法の特長について比較検討した。おのおのの製造法の中で、直接 AOD 法がニッケル、クロムなどの有用元素の歩留が良好であることを説明し、さらにその直接 AOD 炉用に開発した上吹き酸素吹錬併用法の脱炭、脱珪効率と上吹き酸素の効果、AOD 炉中で窒素含有量を低く制御する方法、高価なアル

ゴンガスを出来るだけ窒素ガスに置換する方法および通常 Fe-Ni の製造時には不可欠な脱硫工程を省略して AOD 炉中で硫黄含有量の高いステンレス溶鋼を脱硫するための条件などについて検討した。これらの結果は次のように要約できる。

(1) Fe-Ni および Fe-Cr の溶湯を使用するための検討では、Fe-Cr の溶湯の凝固温度を低下させるため Cr：44～46%と低くし、さらに密閉炉の出湯樋の改造、取鍋の断熱材の検討、取鍋の予熱管理の徹底などにより、取鍋内で凝固し付着する合金鉄の比率は Fe-Ni および Fe-Cr ではおのおの0.5%以下、1.5%以下となり、それらの溶湯率はおのおの70%以上となり、これら合金鉄を溶湯のままでステンレス鋼の原料として使用する方式を確立した。

(2) Fe-Ni および Fe-Cr の溶湯を使用する場合、炭素、珪素などを予備処理するために電気炉、LD 炉を使用した電気炉-AOD 法、LD-AOD 法および溶湯をそのまま AOD 炉で処理する直接 AOD 法の 3 種類の製造法を比較、検討した。その結果、直接 AOD 法が出鋼歩留：94.1%、ニッケル歩留：99.5%およびクロム歩留：99.0%と他の方法に比べて優れていることを明らかにした。

(3) 直接 AOD 法では、装入する溶湯の成分が炭素含有量：3.5～4.5%、珪素含有量：1.5～2.5%と高いため、通常実施されている AOD 炉の底吹き酸素吹錬だけでは能力不足のため、上吹き酸素吹錬併用による脱炭、脱珪反応の増強が必要である。上吹き酸素吹錬の条件は、酸素流量：10～11Nm³/min.、鋼浴面からのランスの高さ：700mmが適当であり、この上吹き酸素吹錬の併用により上吹き酸素流量の増加と共に脱炭、脱珪速度が増し溶鋼の昇温速度も増加することを明らかにした。

(4) 炭素含有量：0.4%以下の AOD 炉の底吹き酸素吹錬の脱炭時において、炭素含有量：0.25～0.1%の領域では脱炭速度係数 α：0.15～0.3となり脱炭は進行し難くなるため、Ar 流量を増大させたり溶鋼温度を高くする必要がある。

(5) 製品の窒素含有量の制御法では、P・H・A法が Fe-Ni および Fe-Cr の溶湯を直接 AOD 炉で精錬するため、原料中の窒素含有量が少なく、さらに溶解中に電弧から吸窒される溶解工程が省略されるため低く規制でき、通常の AOD 炉法では困難といわれる製品の窒素含有量が 100 PPM 以下も可能であることを明らかにした。

(6) 窒素ガスによる高価なアルゴンガスの置換法を検討し、置換率 ($N_2/N_2+Ar\times100$) を84%と大きくしても製品の窒素含有量を650 PPM 以下に規制する技術を確立した。それには脱炭期の全般にわたり窒素ガスを使用し、その時の成分、温度で飽和点に達した溶鋼中の窒素を、AOD 操業の末期で溶鋼中の酸素、硫黄が充分低くなった脱硫期、仕上期に、アルゴンガスの流量を増加して窒素を放出させるのが効果的であることを明らかにした。

(7) AOD炉が他の冶金炉よりも脱硫能が高いことを利用し、著者は通常のFe-Niの製造時には不可欠な脱硫工程を省略し、AOD炉内で一括して脱硫する方法を確立した。すなわち、鋼滓組成、溶鋼温度を検討した結果、脱硫平衡が次式で整理できることを明らかにし、AOD炉に装入する溶鋼中の硫黄含有量が0.2～0.4%と高くても容易に製品の硫黄含有量を0.010%以下に規制することが可能になった。

$$\log(\%S)/a_s - \log K_1/a_o = 3.26 \times (\text{Excess Base}) - 1.35$$

$$\text{Excess Base} = n_{CaO} + \tfrac{2}{3} n_{MgO} - n_{SiO_2} - n_{Al_2O_3}$$

第 4 章　ステンレス鋼の製造エネルギの検討

第4章　ステンレス鋼の製造エネルギの検討

4.1　緒　　言

順調に伸びてきた我国の鉄鋼業は、1973年の第1次石油危機を契機として、その製造プロセス全体にわたって省エネルギという立場で厳しい見直しを迫られてきた。特にステンレス鋼を製造する場合、エネルギを大量に消費するフェロニッケルおよびフェロクロム（以下Fe-Niおよび Fe-Cr)などの合金鉄を多量に使用するため、単位当りに必要な全エネルギは普通鋼よりも大きく、省エネルギに対する要求はさらに強くなってきている。

著者は工場内でステンレス鋼の主原料であるFe-NiおよびFe-Crを製造している優位性から、第1段階として電気炉ーアルゴン・酸素脱炭法（以下電気炉ーAOD法)、転炉ーアルゴン・酸素脱炭法（以下LD-AOD法）を確立し、続いてこれらのFe-NiおよびFe-Crの溶湯を直接AOD炉で精錬する技術(以下直接AOD法)を確立した。これによりFe-Niの脱硫工程、鋳造工程および電気炉、LD炉での予備処理工程を省略するとともに、これらFe-NiおよびFe-Crの溶湯の保有する顕熱の有効利用に成功した。

この章では、このプロセスの主設備であるAOD炉を熱エネルギの観点から検討し、さらにP·H·A法のうち直接AOD法が他のステンレス鋼の製造プロセスに比較して製造エネルギの観点からも有利であることを説明する。

4.2　アルゴン・酸素脱炭炉の熱効率 [55) 56)]

ステンレス鋼の炉外精錬炉としてのAOD炉の熱特性を把握するため、30トンAOD炉を対象に物質精算および熱精算を実施し、AOD炉中の各種元素の歩留および熱効率を算出して他の冶金炉と比較検討した。

4.2.1　熱精算の基本式

AOD炉への入熱Q_iは（4－1）式で示される。

$$Q_i = Q_{W1} + Q_H \qquad (4-1)$$

Q_{W1}：装入する溶湯顕熱 (kcal/t)

Q_H：C、Si、Mn、CrおよびFeの酸化熱 (kcal/t)

AOD炉の出熱Qo は（4－2）式で示される。

$$Q_o = Q_{W2} + Q_{S1} + Q_{S2} + Q_B + Q_W + Q_F + Q_R + Q_N \qquad (4-2)$$

Q_{W2}：出鋼時の溶鋼顕熱 (kcal/t)

Q_{S1}：クロム還元期の鋼滓顕熱 (kcal/t)

Q_{S2}：脱硫期の鋼滓顕熱（kcal/t）

Q_B　：炉体れんがの吸収熱（kcal/t）

Q_W　：排ガス中のダスト、CO および Ar ガスの顕熱（kcal/t）

Q_F　：炉体および除滓時の放散熱（kcal/t）

Q_R　：Cr、Mn および Fe の還元熱（kcal/t）

Q_N　：その他の出熱　（kcal/t）

従って熱収支は Qi＝Qo となり、AOD 炉の熱効率 E は（4－3）式で表わされる。

$$E = \frac{Qw_2 + Qs_2 + Q_R}{Qo} \times 100 \qquad (4-3)$$

4.2.2　アルゴン・酸素脱炭炉の物質精算

今回実施した試験操業の概要を図4－1に示す。AOD 炉では各種の有用元素の歩留が良好といわれているが、表4－1に示すように Mn：99.6%、Cr：98.3%、Ni：99.2%および Fe：98.0%となり、出鋼歩留（出鋼量／装入量×100）は96.8%と非常に良好な値を示している。またステンレス鋼の成分中、もっとも重要な元素であるクロムに関する物質精算は図4－2に示すごとく、AOD 炉中のクロムの歩留は98.3%で前掲図2－7に示した電気炉でのクロムの歩留が88.0%であったのと比較して10%以上も向上し、その優位性が判明した。また表－2に AOD 炉中における溶鋼中の各元素の酸化量および酸素精算を、図4－3に排ガス成分の変化を示す。ガス分析は AOD 炉中にガス採取管を挿入して試料を採取し、ガス・クロマトグラフィおよび質量分析法で行った。同図に示すごとく AOD 炉の吹錬中の排ガス組成は、第1段階は CO：70～80%、Ar：30～20%、第2段階は CO：70～20%、Ar：30～80%、第3段階は CO：20～10%、Ar：80～90%および第4段階は CO：1～10%、Ar：90～95%となっており、N_2、CO_2 などはおのおの0.1%以下であり排ガスの主成分は CO と Ar と考えて差し支えないものと思われる。

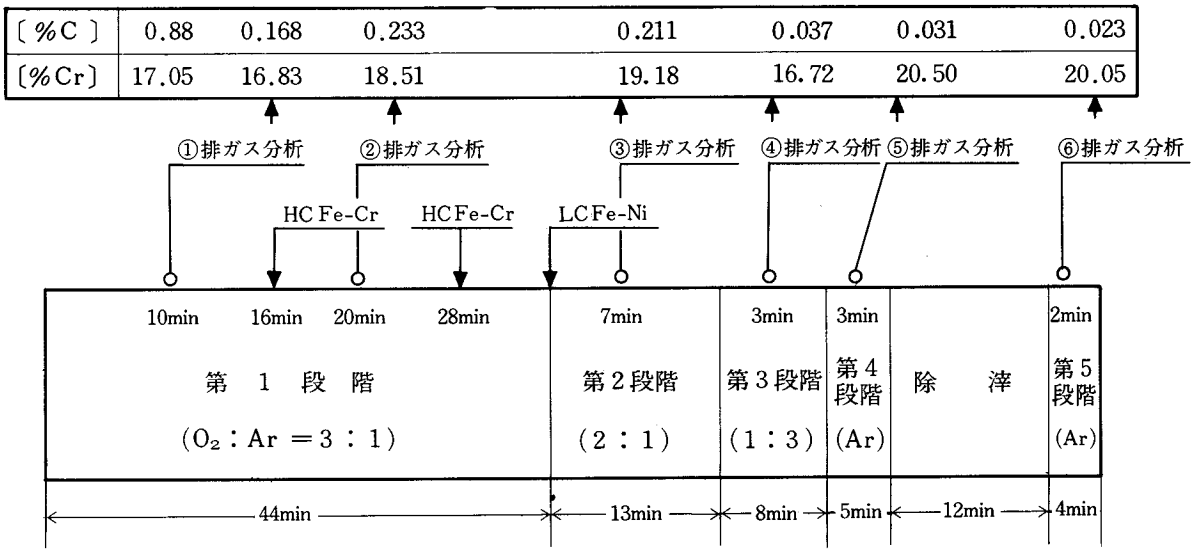


図4－1　30トンアルゴン・酸素脱炭炉における物質精算および熱精算を行うための試験操業法（SUS 308）[56]

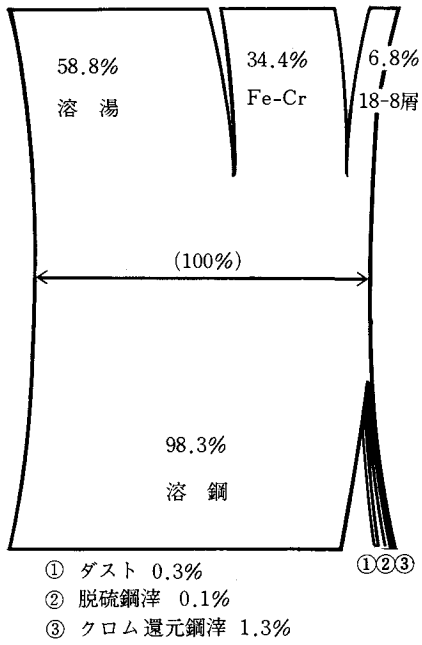


図4－2　30トンアルゴン・酸素脱炭炉における
ステンレス鋼製造時のクロムの物質精算
図[60)]

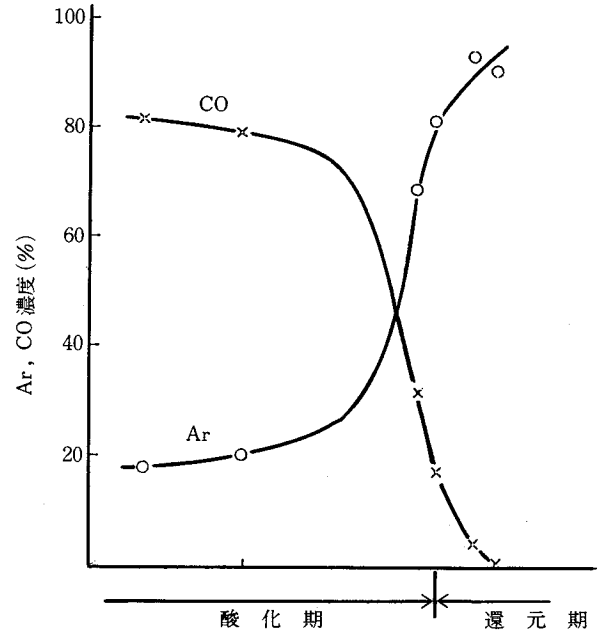


図4－3　30トンアルゴン・酸素脱炭炉における
精錬中の排ガス成分の変化[33)]

表4－1　30トンアルゴン・酸素脱炭炉における物質精算
および有用元素の歩留[56)]

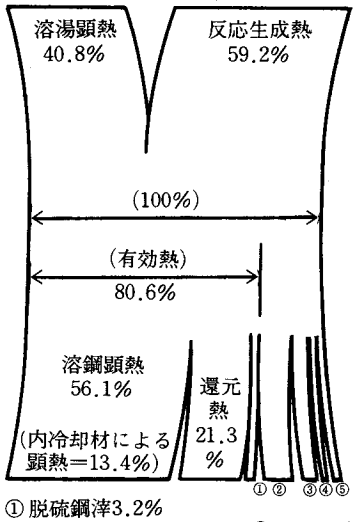
元素	AOD炉装入重量 (kg)						合計 (kg)	溶鋼中含有量 (kg)	歩留 (%)
	溶湯	鋼屑	HCFe-Cr	LCFe-Ni	Mn	Fe-Si			
C	201		215				416	6	
Si	68		50			788	906	120	
Mn	27	8			500		535	533	99.6
Cr	3,887	91	1,881				5,859	5,760	98.3
Ni	2,200	45		513			2,758	2,736	99.2
Fe	16,417	556	1,154	1,387		262	19,776	19,373	98.0
合計	22,800	700	3,300	1,900	500	1,050	30,250	28,528	96.8

表4－2　30トンアルゴン・酸素脱炭炉における各元素の
酸化量および酸素精算[56)]

元素	酸化物 (kg)	酸素量 (Nm³)	酸素精算 (%)
C	418	390.1	37.6
Si	118	94.1	9.1
Mn	17	3.5	0.3
Cr	1,477	477.2	46.0
Fe	360	72.3	7.0
合計		1,037.2	100.0

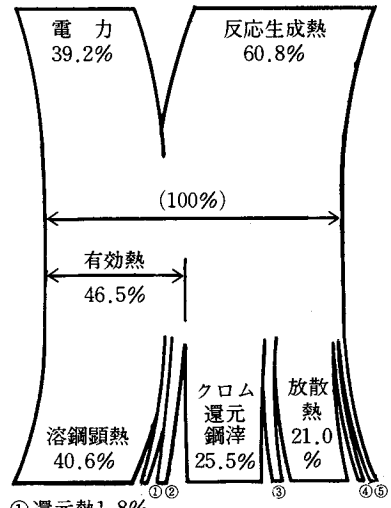
4.2.3　アルゴン・酸素脱炭炉の熱効率 [55) 56)]

30トン AOD 炉の熱精算の結果を図４－４に示す。同図に示すごとく、入熱としては溶湯顕熱：40.8%、反応生成熱：59.2%となり、これらの熱量の80.6%は次の工程の連続鋳造作業に必要な有効熱として利用されることがわかる。またクロム還元期の鋼滓としてかなり大量（溶鋼トン当り 160kg）の高温の鋼滓（1,740℃）が系外に排出され、その顕熱は11.0%と大きいが、攪拌用アルゴンや発生する CO ガスなどが持ち去る排ガス顕熱は 4.6%と意外に小さいことがわかる。また図４－５、６に示すように、20トン電気炉および30トン LD 炉ではステンレス鋼の製造時の熱効率がおのおの46.5%、67.4%であるのに比べて、 30トン AOD 炉は80.6%と高く、AOD 炉は熱効率の面からも優れた冶金炉であることがわかる。



①脱硫鋼滓3.2%
②クロム還元鋼滓11.0%　④レンガ吸収熱2.1%
③排ガス顕熱4.6%　⑤その他1.7%

図４－４　30トンアルゴン・酸素脱炭炉における熱精算図（CO潜熱除く）[33)]

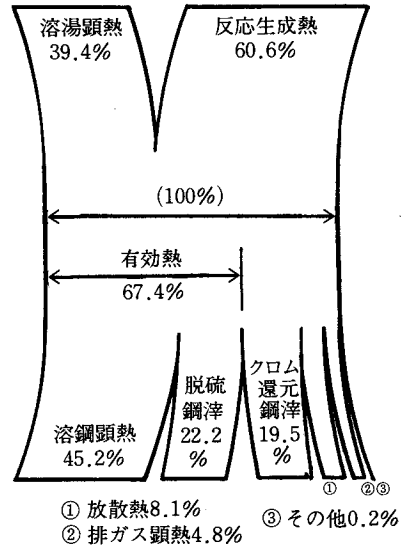


①還元熱1.8%
②脱硫鋼滓4.1%　④電極損失1.4%
③排ガス顕熱4.2%　⑤その他1.4%

図４－５　20トン電気炉における熱精算図（CO潜熱除く）

4.3　各種プロセスの製造エネルギの比較 [46) 57) 58)]

ここでは各種のステンレス鋼の製造法別に、鉱石から各種合金鉄の製造およびこの合金鉄を原料として使用したステンレス鋼の製造に要する全エネルギを算出し比較した。なお、このエネルギは次の３種類に分けて検討した。まず第１は主原料としての Fe-Ni および Fe-Cr などの合金鉄を製造するのに要したエネルギであり、第２はステンレス鋼製造時の副原料、すなわちFe-Siや生石灰などの製造に要したエネルギである。第３は特別材料とし



① 放散熱8.1%
② 排ガス顕熱4.8%　③その他0.2%

図４－６　30トン転炉における熱精算図（CO潜熱除く）

て電極、精錬用ガスおよび耐火物などの製造に要したエネルギおよび直接使用される溶解用電力や重油などのエネルギである。このうちもっとも大きいのは第1の主原料の全エネルギであり、著者の開発したFe-NiおよびFe-Crの溶湯の保有する顕熱を有効に利用するのは、省エネルギの見地からも理想的なことと言える。

ここで次の5通りのステンレス鋼の製造法（SUS 304対象）における、連鋳鋳片を製造する場合の単位当りの全エネルギを（4－4）式から求め、図4－7に比較して示す。

A法 ： 電気炉法　　（全量冷材を使用）
B法 ： 電気炉－AOD法（電気炉中：全量冷材を使用）
C法 ： 電気炉－AOD法（電気炉中：46.6%の溶湯を使用）
D法 ： LD－AOD法　　（LD炉中：全量溶湯を使用）
E法 ： 直接AOD法　　（AOD炉中：全量溶湯を使用）

$$E_T = \sum_i (Ei \cdot Wi) + \sum_j (Ej \cdot Wj) + \sum_n (En \cdot Wn) \qquad (4-4)$$

E_T ： 連鋳鋳片の状態で1トンのSUS 304ステンレス鋼を製造する場合の全エネルギ（kcal/t）

Ei ： Fe-NiおよびFe-Crなどの合金鉄を製造する場合に鉱石から要したおのおのの単位当りの製造エネルギ（kcal/kg）

Ej ： Fe-Siおよび生石灰などの副原料を製造する場合に鉱石から要したおのおのの単位当りの製造エネルギ（kcal/kg）

En ： 電力、電極、精錬用ガスおよび耐火物などの特別材料を製造する場合に要した単位当りの製造エネルギ（kcal/kwh、kcal/kg、kcal/Nm³）

Wi ： 各主原料の原単位　（kg/t）

Wj ： 各副原料の原単位（kg/t）

Wn ： 各特別材料の原単位（kwh/t、kg/t、Nm³/t）

i, j, n ： 各使用材料の銘柄

図4－7に示すように、主原料を全量冷材で使用した場合の従来の電気炉法（A法）によるステンレス鋼製造の単位当りの全製造エネルギを基準（19,300,000 kcal/t=100）としてその他の方法を比較すると、B法：92.2、C法：87.9、D法：85.9およびE法：84.4となる。なお同図には、主原料、副原料および特別材料の占める割合も合せて示す。

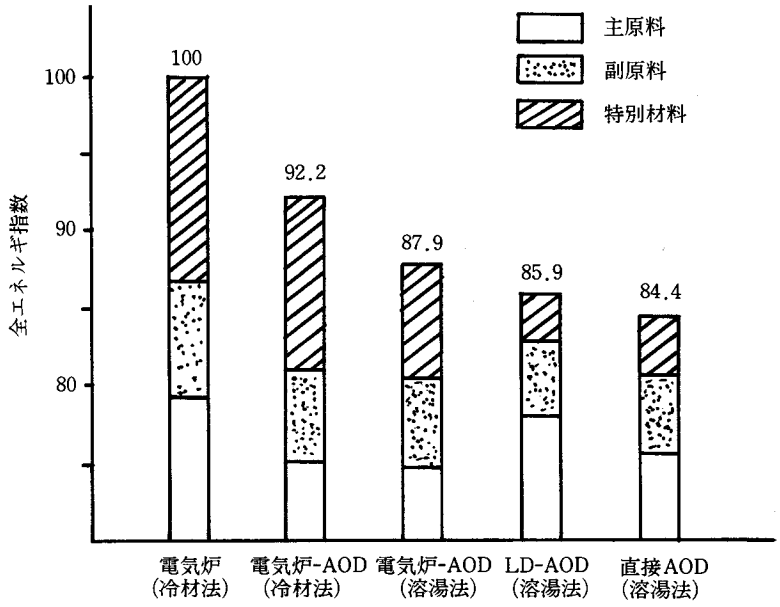


図4－7　各種のステンレス鋼製造プロセスにおける連鋳鋳片を製造する場合の単位当りの全エネルギの比較[46)]

さらに図4－8に、各法におけるステンレス鋼製造の全エネルギのうち、重油、電力および石炭の使用エネルギを比較して示す。同図に示すように、重油、電力および石炭量は直接AOD法のE法が小さくなっているが、特に電力の減少率が著しいことがわかる。

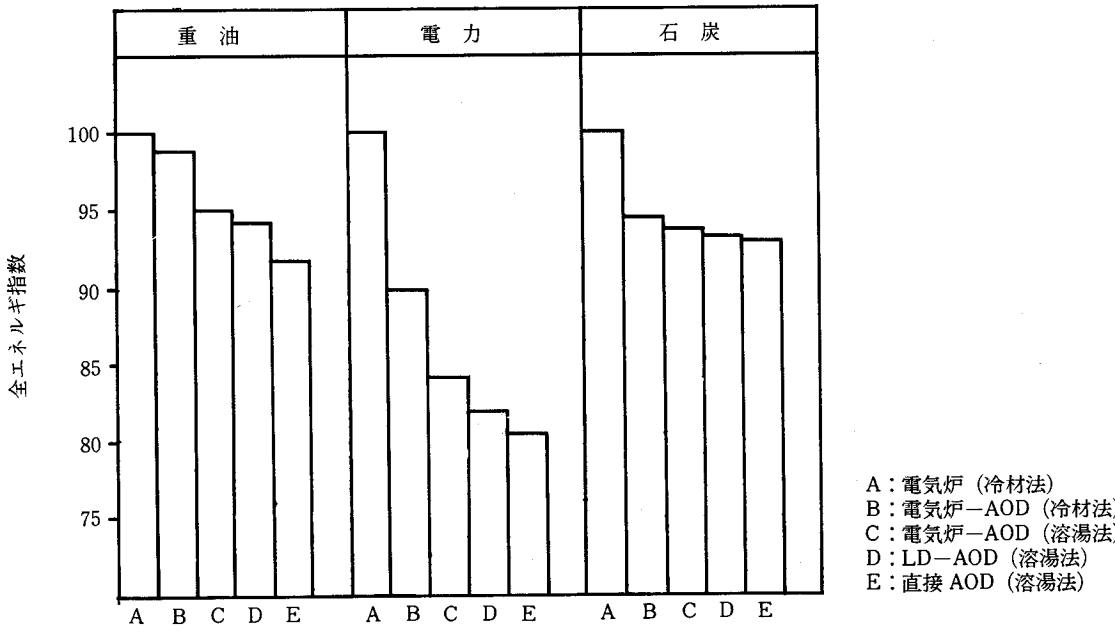


図4－8　各種のステンレス鋼製造プロセスにおける重油、電力および石炭の使用エネルギの比較[46)]

このように、ステンレス鋼を製造する場合の直接AOD法の全エネルギが他のプロセスと比較して84.4と極めて低いのは、使用するHCFe-NiおよびHCFe-Crを全量溶湯の状態で使用しその顕熱を有効に利用するほか、通常のFe-Niの製造では欠かすことのできない脱硫工程や、

Fe-NiおよびFe-Cr中に含有する炭素、珪素をある程度除去する電気炉またはLD炉による予備処理工程などを省略しAOD炉中で一括して行っていること、さらに通常成分のFe-NiおよびFe-Crを製造する時に、密閉型電気炉中で酸化鉄を還元するためのエネルギをわずかに増加させることにより、ニッケル含有量の低いFe-Ni（Ni：13～15%）およびクロム含有量の低いFe-Cr（Cr：44～46%）の溶湯にし、これによって得られる鉄分を有効に利用するためステンレス鋼製造時には特別に鉄源の追加が不要なことなどによるものである。もちろん製鋼工程での電力、電極は全く不要となり、これもエネルギ低減に寄与していることは言うまでもない。

4.4 結　　言

著者が開発したFe-NiおよびFe-Crの溶湯を直接AOD炉で精錬するP·H·A法をエネルギの見地から検討するため、まずこのプロセスの主設備であるAOD炉における物質精算、熱精算を行い、さらに他のステンレス鋼製造プロセスと比較するため、各種プロセスのステンレス鋼製造時の単位当りの全エネルギを算出し検討した結果、次のことが判明した。

(1) 30トンAOD炉での物質精算の結果、各元素の歩留はMn：99.6%、Cr：98.3%、Ni：99.2%およびFe：98.0%と非常に高く、特にクロムの歩留は電気炉法の88.0%に比較すると10%以上も高い。

(2) 従来のステンレス鋼製造プロセスの主流であった電気炉の熱効率は46.5%であり、またLD炉は67.4%であるのに対しAOD炉は80.6%と高く、熱効率の面からもAOD炉は優れた炉外精錬炉と言える。

(3) Fe-NiおよびFe-Crの溶湯をそのまま精錬する直接AOD法のステンレス鋼製造に要する全エネルギは、従来の電気炉法を基準（100）にした場合84.4となり、省エネルギのステンレス鋼製造法と言える。これはFe-NiおよびFe-Crの溶湯の顕熱の有効利用、Fe-Niの脱硫工程の省略、電気炉またはLD炉での予備脱炭、脱珪工程の省略およびFe-Ni、Fe-Cr中の鉄分の有効利用などによるものである。

第 5 章　ステンレス鋼の小断面積の連鋳鋳片の製造法の確立

第5章　ステンレス鋼の小断面積の連鋳鋳片の製造法の確立

5.1　緒　　言

ステンレス鋼の連鋳に関しては各種の優れた資料が発表されている。しかしこれらは主にスラブまたは大断面積のブルームを対象にしたものが多く、200mm角以下の小断面積の鋳片を対象にしたものは少ない。

著者は 工場内で生産されている高炭素フェロニッケル および 高炭素フェロクロム（以下HCFe-Ni および HCFe-Cr）を溶湯のまま各種のステンレス鋼の原料として、電気炉または転炉（以下LD炉）で脱炭，脱珪後、アルゴン・酸素脱炭炉（以下AOD炉）で精錬するか直接AOD炉で精錬して、105～175mm角の小断面積の鋳片に連鋳する技術（PAMCO-HOT-ALLOY法、以下 P・H・A法）を確立した。この場合、連鋳時の鋳片の表面性状対策として小断面積の鋳片では操業困難と言われているパウダ・キャストを実施すると共に、鋳片の寸法精度をあげるためクロムージルコンー銅（以下 Cr-Zr-Cu）製の溶接施工した管状鋳型を開発し、さらに鋳型内の溶鋼の湯面を正確に調整して安定した鋳造条件を得るため、タンディッシュ用スライディング・ノズル（以下 SN）による溶鋼の湯面自動制御を行う方式を開発した。

また内面性状の向上対策として、取鍋ータンディッシュ間にロング・ノズル（断気用の管状耐火物）による無酸化雰囲気中の鋳造法を採用し、鋳片の清浄度を向上させるとともに、電磁攪拌装置（以下EMS）により中心収縮孔の減少、鋳造組織の微細化，等軸晶化およびフェライト形状の均一分散などをはかった。

従来、鋳片は圧延工程前で全量グラインダー研削による表面手入れを実施していたが、これらの連鋳時の総合技術の進歩により鋳片の表面および内面品質が向上したため、線材用鋳片の約70%を占める比較的鋳造が容易な SUS 304系の鋳片は無手入れで圧延可能となった。また従来より連鋳化が困難とされていたチタン入ステンレス鋼、銅入ステンレス鋼、硫黄の高い快削ステンレス鋼およびオーステナイト単相鋼なども健全な小断面積の鋳片を得る事に成功した。本章では、主として105～130mm角の連鋳を対象に、パウダ・キャスト、Cr-Zr-Cu製の溶接施工した管状鋳型、SN による溶鋼の湯面自動制御、無酸化雰囲気中の鋳造法および EMS などの効果について説明する。また、これらの技術を使用して鋳造した SUS 304系の130mm角の鋳片を無手入れで1回圧延した実績と、代表的な連鋳化の困難な鋼種であるチタン安定型の SUS 321、銅添加の SUS XM7 およびオーステナイト単相鋼の SUS 310の連鋳時の問題点とその対策について説明する。

5.2　鋳片の表面性状の向上対策

5.2.1　パウダ・キャスト[59) 60)]

浸漬ノズルを用いたパウダ・キャスト の効果について、大気による再酸化の防止、溶鋼の湯面部の保温と凝固被膜の生成防止、非金属介在物の吸収および凝固殻と鋳型間の潤滑など種々の報告が行われている。[61)] 一般にビレット連鋳において浸漬ノズルを使用出来る限界寸法は150mm角と言われているが、[62) 63)] 著者は鋳型内の溶鋼の湯面部における浸漬ノズルの面積占有率（鋳型面積に対して浸漬ノズル断面積の占める比率）には十分配慮し、鋳造初期のブリッジング（鋳型から浸漬ノズルに渡って溶鋼面に凝固被膜が生成する現象）やパウダの滓化促進などに留意して、105mm角の最小断面積の鋳片まで浸漬ノズルを使用したパウダ・キャストを行う技術を確立した。パウダ・キャストを行う場合、パウダの特性が鋳片の表面性状を左右する要因であることは周知の通りであるが、[18) 61)] ステンレス鋼のように鋳片表面を研削した後に圧延する場合、その研削歩留に与える影響についてはあまり明らかにされていない。鋳片研削時の研削損失にあたえる要因として、鋳片のオシレーション・マークの深さ、割れ、鋳片のへこみおよび気泡など考えられるが、ここでは割れ、鋳片のへこみおよび気泡などは精錬法、鋳造温度および使用鋳型にも関係してくるため、パウダと一番相関があると思われるオシレーション・マークの深さについて調査した。図５－１にオシレーション・マーク の深さと研削損失の関係を示すが、オシレーション・マークの深さが大きくなれば研削損失も大きくなることがわかる。

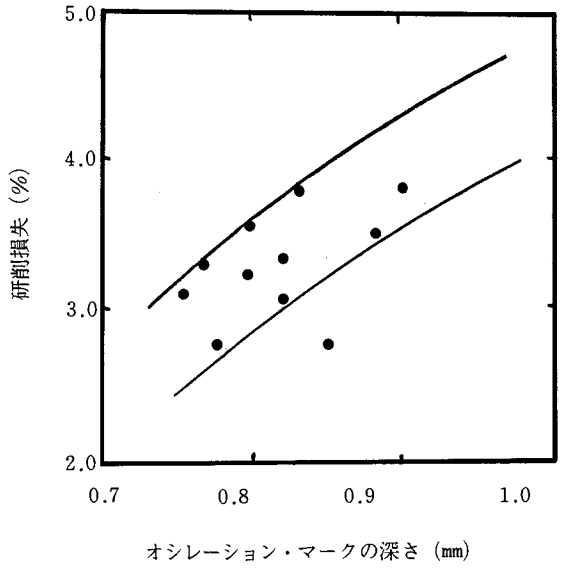


図５－１　オシレーション・マークの深さと研削損失の関係[59)]

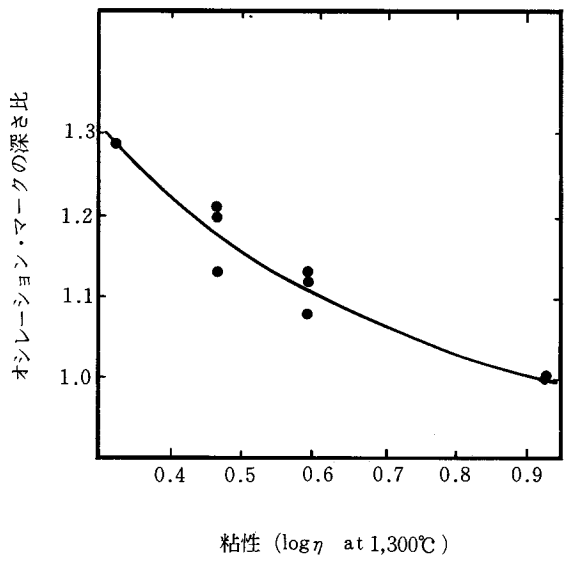
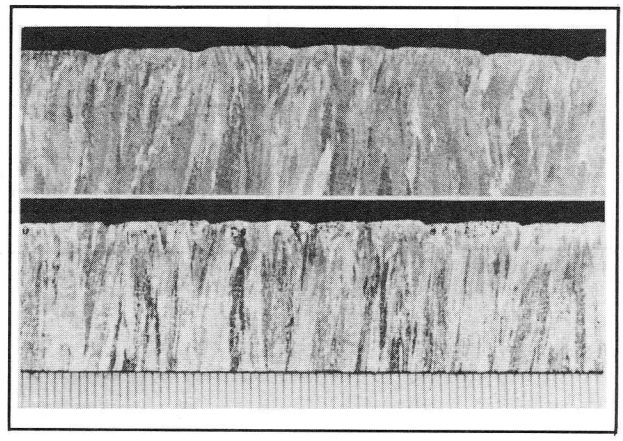


図５－２　パウダの粘性とオシレーション・マークの深さの関係[59)]

ここで表５－１に示すような特性をもつ４種類のパウダを使用して、130mm角の鋳片を鋳造した場合のオシレーション・マークの深さを調査した。パウダの特性のうち、一番重要と思われる粘性とオシレーション・マークの深さとの関係を図５－２に示す。オシレーション・マークの形状は写真５－１に示すように、低粘性のＤパウダの方が改善されているが、深さに関しては図5-2に示されるように粘性が log η ＝0.5～0.9 (at1,300℃) の範囲では高粘性のパウダを使用した方がオシレーション・マークの深さを小さくするのに有効であることがわかる。また研削後の巻き込みスカム（滓化した鋳造パウダが硬化したもの）指数も各パウダでその差が認められず、さらに低粘性のパウダの場合アルカリやフッ化物の濃度が高くなり、浸漬ノズルの溶損が大きくなる。したがって高粘性のＡパウダを採用してオシレーション・マークの深さを小さくし、さらに鋳片の表面性状を向上させるようにしている。また、SUS 321 などのチタン入ステンレス鋼や SUS 303 のように硫黄の高い快削鋼の鋳造にも、同一パウダを使用して問題がないこともわかった。

表５－１　試験パウダの物性値[59)]

銘　柄	融　点（℃）	CaO/SiO_2	アルカリ(%)	粘性(log η at 1,300℃)
A	1,240	1.00	2.5	0.87
B	1,190	0.95	2.5	0.65
C	1,150	0.98	8.0	0.48
D	1,100	1.02	10.0	0.37



上：Dパウダ

下：Aパウダ

写真５－１　パウダによるオシレーション・マークの形状変化[59)]

5.2.2　溶接施工した管状鋳型[59)64)]

連鋳における鋳型は、抜熱による凝固殻の形成、薄い凝固殻の保護、鋳片の表面性状および鋳片製造費などに影響を与え、非常に重要である事はいうまでもない。

著者は全寸法の鋳片を対象にして溶接施工した管状鋳型を使用し、そのテーパー（鋳型長さ700mmで上面寸法：a と下面寸法：b との差を上面寸法比で表わした値；a−b／a×100）値は鋳造する対象鋼種が普通鋼に比べ熱膨張係数が約 1.5 倍と大きい オーステナイト系ステンレス鋼であるため[65)] 0.6％を採用している。鋳片の表面性状とテーパー値の関係は鋳造条件によって異なるが、比較的鋳造速度を遅くする場合、鋳型テーパー値が崩れてくるに従ってオシレーション・マークが乱れ始め、ついで鋳型内で局部的に凝固殻の破断が起こり溶鋼洩れによる 2 重肌が発生し、やがてブレークアウトを誘発する。したがってこのような鋳片の表面性状の劣化を防止するため鋳型テーパー値の管理が必要であり、現在は経験的に0.2％のテーパー値を使用限界とし、この場合鋳型寸法を正規のテーパー値になるまで修正加工をして再使用している。従来の脱酸銅(以下 D-Cu)や銀入り銅(以下 Ag-Cu)製の鋳型では適正な修正加工の周期をえられず、また鋳型を修正加工する時に鋳型寸法が規格寸法よりも拡大され、製品寸法のばらつきの原因にもなっていた。そのため高温強度があり耐摩耗性の優れた Cr-Zr-Cu の板から溶接施工した管状鋳型の開発を検討し成功した。図５－３に各材質および溶接部の高温特性を、図５－４に溶接部の硬さ特性を示す。[66)]

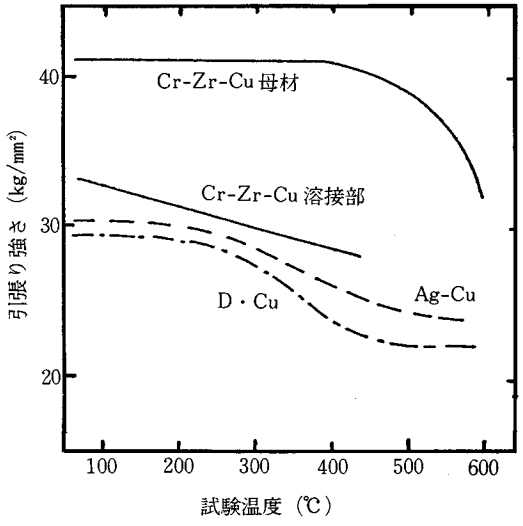


図５－３　各種の鋳型材質および溶接部の高温特性[64)]

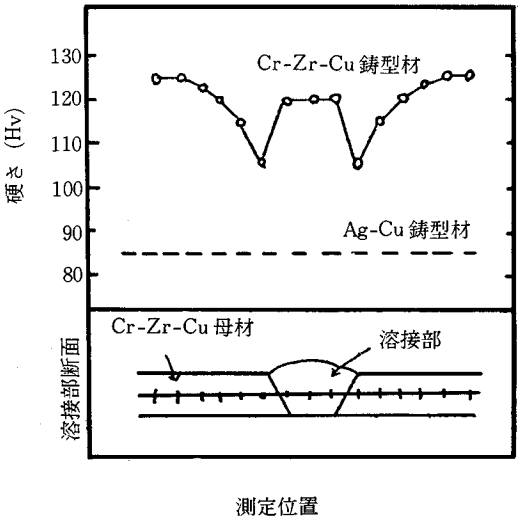


図５－４　クロムージルコンー銅製の溶接施工した鋳型材の溶接部と銀入銅製の鋳型との硬度比較[64)]

溶接部の熱伝導度の差で、従来の組立鋳型（４枚の銅板を組合せた鋳型）の接合部において冷却不足により発生する鋳片欠陥と類似した欠陥が発生するのではないかと懸念されたが、特に問題なく良好な鋳片を得ている。また Cr-Zr-Cu 材質と他材質との熱伝導度の差は、パウダ・キャストや空隙の生成などの要因により、総抜熱量に対しほとんど影響のない事も判明している。

表5－2に各種材質の鋳型の使用結果を示す。このようにCr-Zr-Cu製の溶接施工した管状鋳型を採用することにより鋳型寿命を大幅に改善することができ、鋳型による鋳片の表面性状の管理が容易になり、生産性の向上や鋳型費用の低減をはかることができた。

表5－2　各種材質の鋳型の使用結果[64)]

材　　質	製　作　法	肉厚(mm)	補修周期(回)	D-Cuとの寿命比
Cr－Zr－Cu	溶　接　法	10	130 ～150	3倍
Cr－Zr－Cu	くり貫き法	12	130 ～150	3倍
Ag－Cu	くり貫き法	12	70 ～ 80	1.5倍
D －Cu	くり貫き法	12	40 ～ 60	－

5.2.3　鋳型内の溶鋼の湯面自動制御法

連鋳における鋳型内の溶鋼の湯面自動制御法は、省力化はもちろん安定操業による鋳片の表面性状の改善などの効果が期待できるため、各社は積極的に種々の方法を検討し採用している。

著者も品質的に安定した小断面積の鋳片を製造するためには、これらの鋳型内の溶鋼の湯面自動制御法の採用が不可欠と考え、次の基本条件を設定し必要な制御系を開発するための予備試験を行なった。まず湯面高さの検知法として、一般的にはγ線方式、熱電対方式および渦電流方式など知られているが、管状鋳型による小断面積の鋳片への適用であるため、^{137}Csを線源としたγ線方式を採用した。さらに溶鋼注入量の自動制御法はストッパとSNを検討したが、ストッパ方式は開度に対する流量変化が大きく、高精度の位置制御を必要とする小断面積の連鋳には適さないため3枚板のSN方式で制御する事にした。

105～130mm角の小断面積の鋳片の溶鋼湯面自動制御にSNを使用する場合、スラブなどの鋳造に比べて鋳造速度が早く鋳型断面積が小さいため、SN開度調整量が鋳型内の溶鋼の湯面の高さに与える影響が大きい。このため制御系には定常状態での安定とともに

(a)　鋳型内の溶鋼湯面高さの設定値の変更。

(b)　鋳造速度の変化やダミーバの滑りなどによる引き抜き量の変化。

(c)　タンディッシュ内の溶鋼の湯面高さの変化。

などが生じた場合の応答性、安定性が要求される。これらの関係を調査するため図5－5に示すような実験装置をつくり、SNの溶鋼の湯面の制御特性、溶鋼の流出特性などの理論解析を行い、小断面積の鋳片を対象にした鋳型内の溶鋼の湯面自動制御装置を設計する場合の基礎資

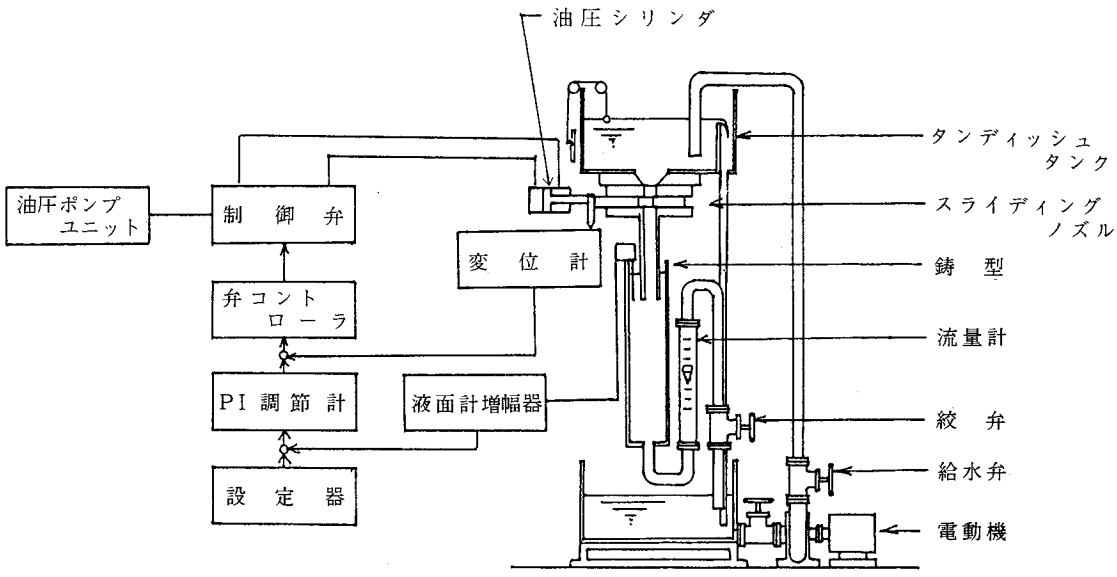


図5－5　鋳型内の溶鋼の湯面の自動制御系を開発するための実験装置の概略図[67)]

料とした。[67)]

実験に際しては、115mm角の鋳型の実寸モデルを製作し、1,500℃の溶鋼の動粘性係数が標準状態の水の動粘係数に近いことから、水を使用して試験を行なった。SNは口径3cm$^{\phi}$、3枚板方式で、中間板は油圧シリンダーによる駆動方式とした。またSNの開口面積：A_N(cm²)および通過流量：Q_N(cc/sec)は次式で表わされる。

$$A_N = \frac{D^2}{2}\left\{ \cos^{-1}\left(1-\frac{X}{D}\right) - \left(1-\frac{X}{D}\right)\sqrt{1-\left(1-\frac{X}{D}\right)^2} \right\} \qquad (5-1)$$

$$Q_N = C_N \cdot A_N \sqrt{2 \cdot g \cdot H_T} \qquad (5-2)$$

D　：SNの口径（cm）
X　：SNの全閉位置からの変位（cm）
C_N：SNの流量係数（0.6～0.62）
H_T：鋳型内液面からタンディッシュ内液面までの高さ（cm）
g　：重力加速度（980cm／sec²）

(1)　SNの位置制御系

SNの位置決め精度に関しては、階段状の入力の大きさによる違いはほとんどなく、シリンダのヘッド側に駆動圧が作用する場合の方が位置決め精度が良いことが明らかとなった。さらにSN開度50%の位置を中心として、$X_{in} = a \sin 2\pi ft$ の正弦波入力を与えた時の周波数特性試験では入力振幅(a)が小さい場合、サーボ増幅器利徳（サーボアンプゲイン：K_A）を小さくするとサーボ系における非線形の摩擦力の影響が顕著になり応答性が急激に悪化することがわかった。実際の使用状態では、内部帰還回路（マイナーループ）のSN位置制御系は1次遅れ系で近似できるものと考えられる。

(2) 鋳型内の液面の制御系

制御定数（K_P，T および K_A）を適当に選んだ時の定常状態においても鋳型内の液面高さには統計的な変動が発生する。しかし実験によって制御系が安定な作動をし、かつこの統計的な変動幅（$\triangle y_s$）を小さくできる制御数値を把握した。鋳造中に引抜き量が階段状に変化した場合の鋳型内の液面の変動幅（$\triangle y_g$）は、K_P を大きくすると小さくなりTにはあまり関係ないことも明らかとなった。さらにタンディッシュ内の液面を直線状に変化させた場合の応答は、鋳型内の液面高さの最高値と最低値の差として測定した結果、K_P が大きいほどまたTが小さいほど小さくなることが明らかとなった。

(3) 理論解析

鋳型内の液面制御系の構成図を図５－６に示す。この系について次のような前提条件のもとに理論解析を行った。

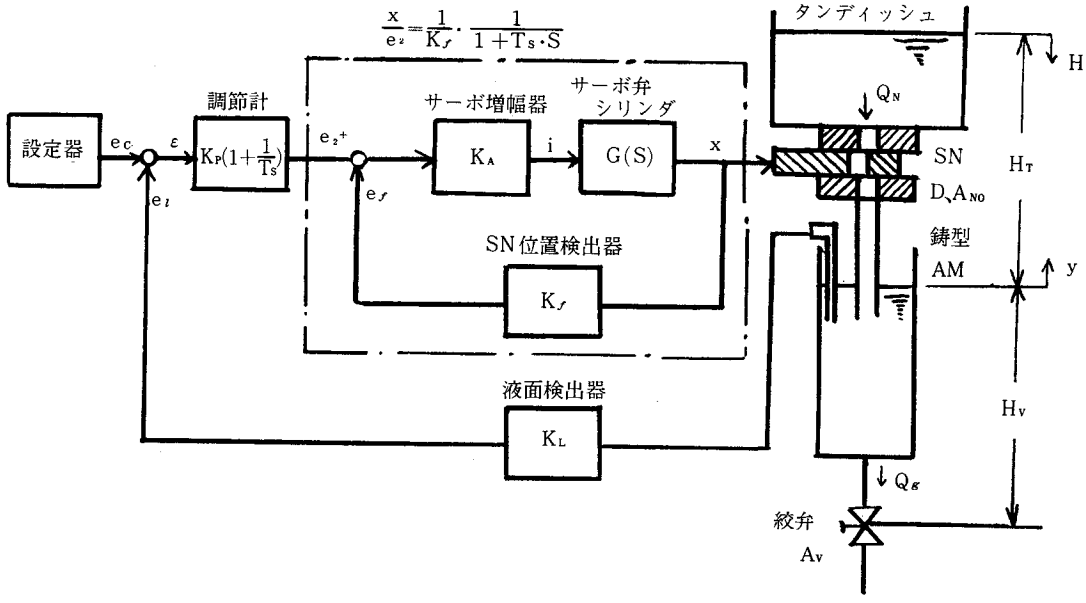


図５－６　実験装置の鋳型内の液面制御系の構成図[67)]

(a) SN の非線形の摩擦抵抗力は無視し、SN 位置の制御系は実用上１次遅れ系で近似できる。

(b) 液面の検出器でのむだ時間は無視する。

(c) 引き抜き量は絞り弁の開度に対して一定である。

鋳型内の液面位置と各変数の関数を動作点からの変化量 $\triangle y(S)$ で表わすと（５－３）式のようになる。

$$\triangle y_{(S)}=\frac{\frac{K_L\cdot Q_{No}\sqrt{2DX_o-X_o^2}}{Kf\cdot A_M\cdot A_{No}\cdot Ts}\cdot Kp\left(S+\frac{1}{T}\right)\cdot\triangle y_{iN}-S\left(S+\frac{1}{Ts}\right)\cdot\left\{\frac{Q_{No}}{2H_{To}\cdot A_M}\cdot\triangle H+\frac{Q_{go}}{A_M\cdot A_{vo}}\cdot\triangle A_v\right\}}{S^3+\left(\frac{Q_{No}}{2H_{To}\cdot A_M}+\frac{1}{T_s}\right)\cdot S^2+\left(\frac{Q_{No}}{2H_{To}\cdot A_M\cdot Ts}+\frac{K_L\cdot Q_{No}\sqrt{2DX_o-X_o^2}}{Kf\cdot A_M\cdot A_{No}\cdot Ts}\cdot Kp\right)\cdot S+\frac{K_L\cdot Q_{No}\sqrt{2DX_o-X_o^2}}{Kf\cdot A_M\cdot A_{No}\cdot Ts}\cdot\frac{Kp}{T}}$$

（5－3）

（5－3）式において、引き抜き量の階段状の変化に対する対応は

$\frac{\triangle A_v}{A_{Vo}}=\frac{1}{S}\cdot\frac{\triangle Qg}{Qgo}$，$\triangle y_{iN}=\triangle H=0$ として計算できる。その結果は（5－4）式に示される。

$$\triangle y_{(S)1}=\frac{-S\cdot\left(S+\frac{1}{Ts}\right)\cdot\left(\frac{\triangle Q_g}{A_M S}\right)}{S^3+\left(\frac{Q_{No}}{2H_{To}\cdot A_M}+\frac{1}{T_s}\right)\cdot S^2+\left(\frac{Q_{No}}{2H_{To}\cdot A_M\cdot Ts}+\frac{K_L\cdot Q_{No}\sqrt{2DX_o-X_o^2}}{Kf\cdot A_M\cdot A_{No}\cdot Ts}\cdot Kp\right)\cdot S+\frac{K_L\cdot Q_{No}\sqrt{2DX_o-X_o^2}}{Kf\cdot A_M\cdot A_{No}\cdot Ts}\cdot\frac{Kp}{T}}$$

（5－4）

またタンディッシュ内の液面高さの直線状の変化に対する応答は（5－3）式において、

$\triangle H=\frac{1}{S^2}\cdot\alpha$，$\triangle y_{iN}=\triangle A_v=0$ として計算できる。その結果は（5－5）式に示される。

$$\triangle y_{(S)2}=\frac{-S\cdot\left(S+\frac{1}{Ts}\right)\cdot\left(\frac{Q_{No}\,\alpha}{2H_{To}\cdot A_M\cdot S^2}\right)}{S^3+\left(\frac{Q_{No}}{2H_{To}\cdot A_M}+\frac{1}{T_s}\right)\cdot S^2+\left(\frac{Q_{No}}{2H_{To}\cdot A_M\cdot Ts}+\frac{K_L\cdot Q_{No}\sqrt{2DX_o-X_o^2}}{Kf\cdot A_M\cdot A_{No}\cdot Ts}Kp\right)\cdot S+\frac{K_L\cdot Q_{No}\sqrt{2DX_o-X_o^2}}{Kf\cdot A_M\cdot A_{No}\cdot Ts}\cdot\frac{Kp}{T}}$$

（5－5）

この場合の記号で動作点での定数は添字 o で示す。

A_M ：鋳型断面積　(mm²)

A_V ：絞弁の開口面積　(mm²)

E_C ：鋳型内液面設定信号電圧　（V）

E_2 ：PI 調節計の出力電圧　（V）

E_f ：SN 位置検出器の出力電圧　（V）

E_ℓ ：鋳型の液面計出力電圧　（V）

ε ：PI 調節計の入力電圧　（V）

$G_{(S)}$：サーボ弁・シリンダ系の伝達関数

H_V ：鋳型内液面からの絞弁までの水位　(mm)

H ：タンディッシュ・タンク内液面位置　(mm)

i ：サーボ増幅器出力電流　（A）

K_A ：サーボ増幅器利徳　（V/A）

K_f ：SN 位置検出利徳　（V/mm）

K_L ：鋳型液面検出器利徳　（V/mm）

K_P ：PI 調節計の比例利徳　（V/V）

Q_g ：引き抜き量　(cc/sec)

S　：ラプラス演算子

T　：PI 調節計の積分時間　(sec)

Ts ：内部帰還回路の時定数　(sec)

y　：鋳型内液面位置　(mm)

y_C、y_{IN}：鋳型内液面設定値　(mm)

これらの応答に対して理論計算の結果は実験結果とよく一致しており、理論式により制御系の応答性が推測できる。

(4) 連鋳機への応用[68)69)]

以上の実験および理論式を基礎にして、105～175mm角の鋳片の鋳型内の溶鋼の湯面自動制御装置を設計した。その湯面自動制御系の構成図を図５－７に、また図５－８に115mm角の鋳片の鋳造時における湯面変動状況を示す。湯面の変動域は５～７mmで、手動に比べて明らかに小さく制御されている。当初採用していたストッパによる手動方式との直接の比較はできなかったが、浸漬ノズルの溶損状況から判断すれば熟練した作業者でも溶鋼の湯面の変動範囲は約

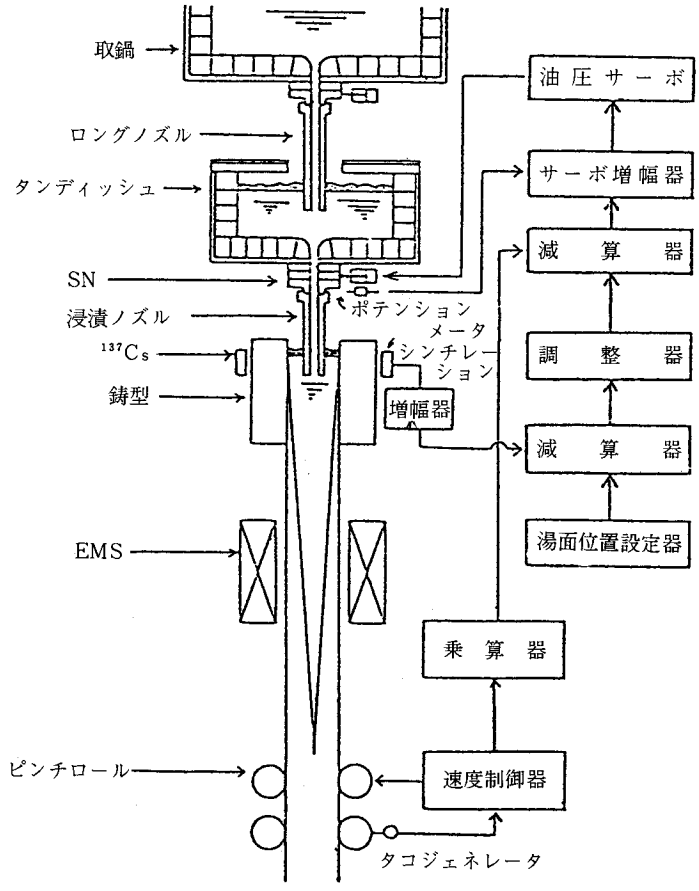


図５－７　鋳型内の溶鋼の湯面自動制御系の構成図[70)71)]

25mmと推定され、湯面自動制御法の優位性が認められる。鋳片の表面性状においても湯面自動制御法により鋳型内の溶鋼の湯面が安定し、従来認められた巻き込みスカムが 図5－9に示すごとく減少し効果をあげている。このように、SN を用いた鋳型内の溶鋼の湯面自動制御法により、省力化はもとより操業が安定して鋳片の表面性状の改善が行われたことがわかる。

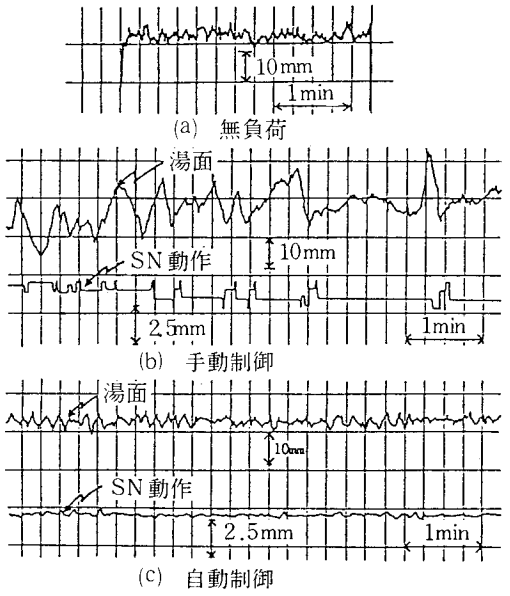


図5－8　115mm角の鋳片の鋳造時における鋳型内の溶鋼の湯面制御例[70)71)]

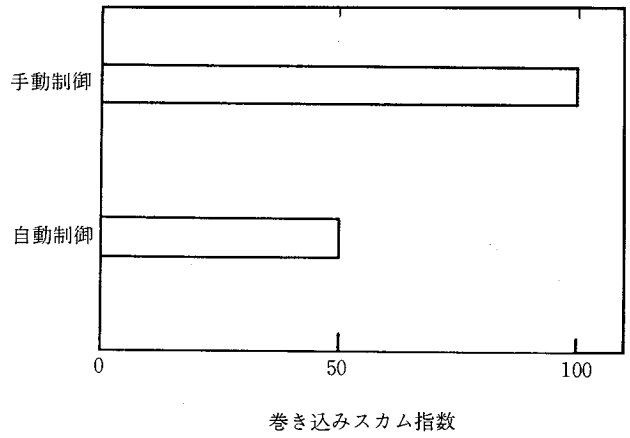


図5－9　鋳型内の溶鋼の湯面自動制御法による表面欠陥の改善効果[70)71)]

5.3　鋳片の内面性状の向上対策

5.3.1　ロングノズルによる無酸化雰囲気中の鋳造法[59)]

取鍋―タンディッシュ間の断気法として、アルゴンガスによる無酸化雰囲気中の鋳造法を採用し効果を上げたが、[72)73)] アルゴンガスによる無酸化雰囲気中の鋳造法より経済的で、さらに効果が良好と考えられるロング・ノズルによる無酸化雰囲気中の鋳造法を検討した。図5－10に、一例としてSUS 309の鋳造中にロング・ノズルによる無酸化雰囲気中の鋳造法を採用した場合と、大気中で鋳造した場合とのタンディッシュ内の溶鋼中のガス含有量の経時変化を示す。大気中で鋳造した場合は取鍋からタンディッシュへ溶鋼が流出する際、空気接触により溶鋼中の酸素、窒素がおのおの 25、20

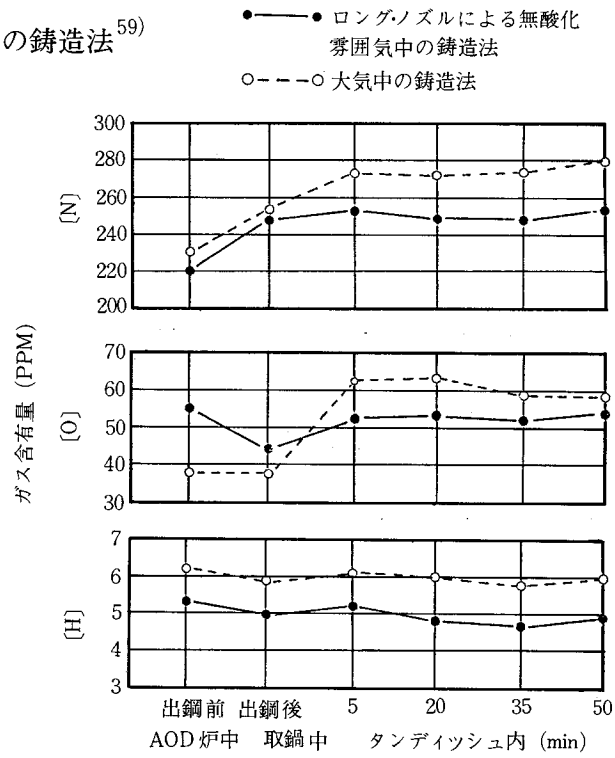


図5－10　ロング・ノズルによる無酸化雰囲気中の鋳造と大気中の鋳造におけるガスの経時変化(SUS309)[72)]

PPM上昇しており、ロング・ノズルによる無酸化雰囲気中の鋳造法の効果がうかがえる。とくに後述するように、溶鋼中の酸素および窒素の規制がきびしいSUS 321の鋳造には、無酸化雰囲気中の鋳造法は不可欠の条件である。[74]

5.3.2 電磁攪拌[68)69)75)76)77)]

(1) 水銀による攪拌試験

製作したEMSは1号機から3号機まであり、いずれも水平方向に攪拌する50Hzで2極の3相交流による回転磁界方式で、取付位置は溶鋼の湯面から4.3～4.5mの下方の位置である。各種EMSの概略の仕様を表5－3に示す。

表5－3 各種の電磁攪拌装置の仕様[68)69)]

	1号機	2号機	3号機
定格容量 (KVA)	18×1	50×1	95×2
適用鋳片寸法 (mm角)	105、115、130	105、115、130	105、115、130 165、175
最大磁束密度 (gauss)	507	605	743
鉄芯積厚さ (mm)	150	400	400
取付位置：溶鋼面からの距離(m)	4.3	4.5	4.5
水銀回転数 (rpm)	590	790	860
攪拌力比	1	3.4	5.8

実際の連鋳鋳片の液芯での攪拌を推定するため、図5－11に示すような水銀を用いた攪拌実験装置により試験を行った。すなわち直径50mm、深さ265mmの穴加工した130mm角の連鋳鋳片に水銀を入れてEMSの中心に設置し、発生した水銀渦の深さを測定して（5－6）式により回転数を求めた。

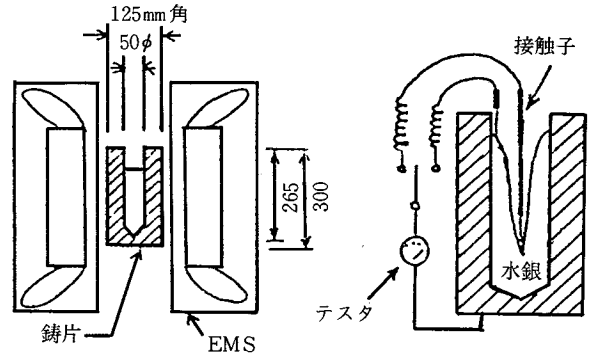


図5－11 水銀を用いた攪拌実験装置および測定法[69)75)]

$$N = K\cdot(2\cdot g\cdot \triangle H)^{1/2} / d\cdot\pi \qquad (5-6)$$

N ：回転数　　（rpm）
△H ：水銀渦深さ　（mm）
d ：水銀径　　（mm）
g ：重力加速度　（980 cm/sec²）
K ：定数

実際の連鋳では、液芯の断面が円柱でないこと、粘性が一定でないことなどから回転数はかなり小さくなるものと思われる。また攪拌力は一般に（5－7）式で表わされ、異なったEMSの攪拌力を指数比較できる。

$$F \propto B^2 \cdot \ell \cdot d^2 \cdot f \qquad (5-7)$$

F ：攪拌力　　（dyn）
B ：磁束密度　　（gauss）
d ：攪拌径　　（cm）
f ：周波数　　（Hz）
ℓ ：攪拌有効長　（cm）

（5－6）式で求めた回転数、および（5－7）式で求めた無負荷状態の攪拌力比を、前出の表5－3に併記して示す。

(2) 攪拌の効果

1～3号のEMSで、おのおの処理したSUS 310の鋳片の等軸晶が微細化する傾向と、ホワイトバンド部（負偏析帯）の負偏析におよぼす攪拌力の影響を図5－12に示す。ここでは1号EMSの負偏析度および結晶粒径を基準値の1として表わしている。攪拌力の増加にとも

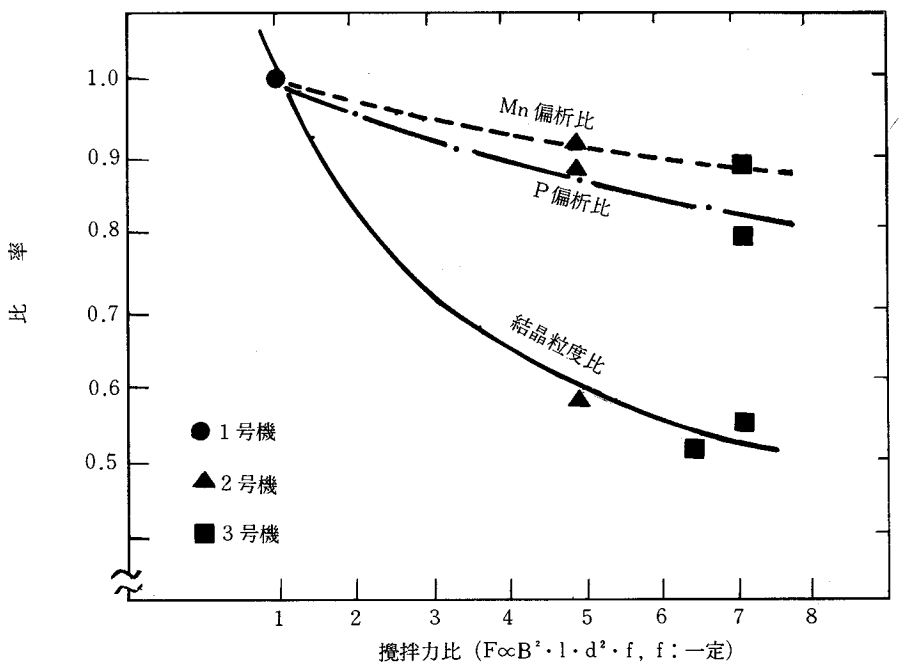


図5－12　結晶粒度、負偏析におよぼす攪拌力の影響[69)75)]

ないホワイトバンド部の負偏析度は強くなるが、オーステナイト系ステンレス鋼の場合は特に使用上の問題はなく、等軸晶をより微細化する95KVAの3号EMSを溶鋼の湯面から4.5mの下方の位置に設置して使用するのが一番効果的であると推定された。また図5—13に示すように、連鋳鋳片の中心欠陥がマクロ評点で1～2程度の改善がなされており、電磁攪拌の効果がうかがえる。

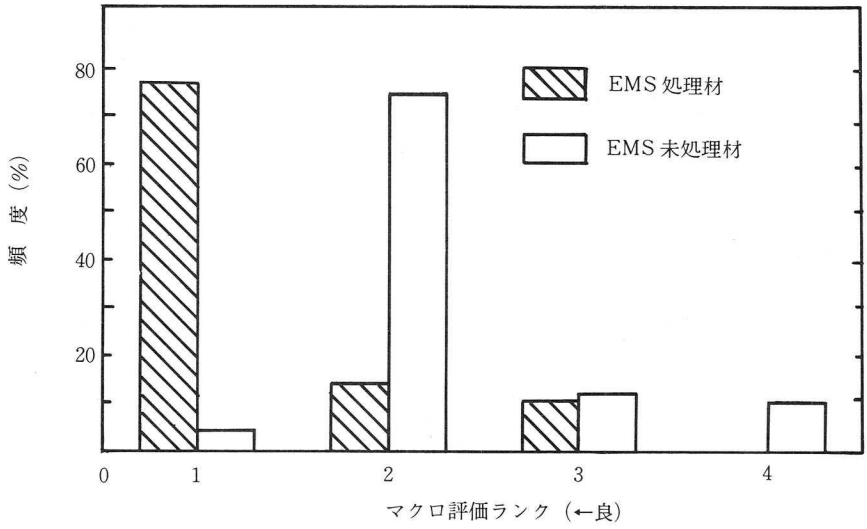
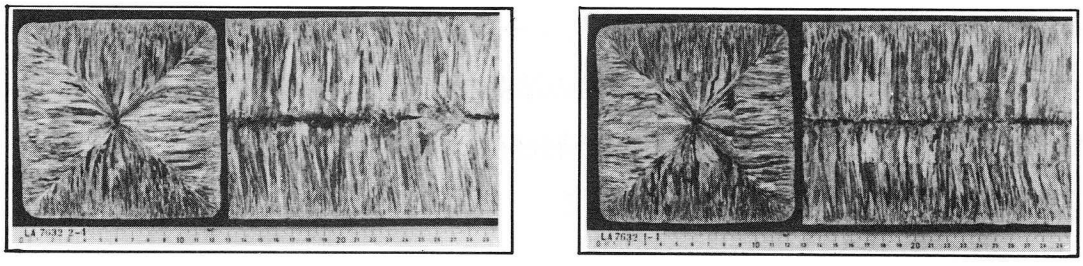


図5—13　電磁攪拌装置による中心欠陥の改善例[68) 69)]



EMS未処理材　　EMS処理材

写真5—2　電磁攪拌処理による鋳片のマクロ組織の変化（SUS 304）[68) 69)]

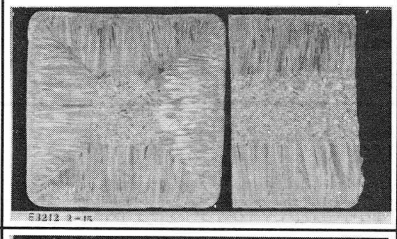
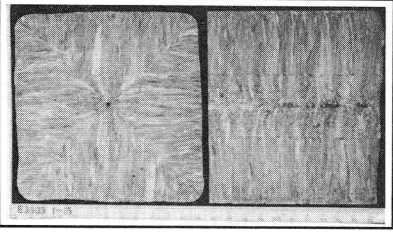
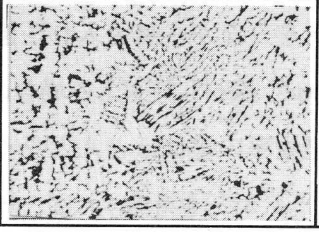
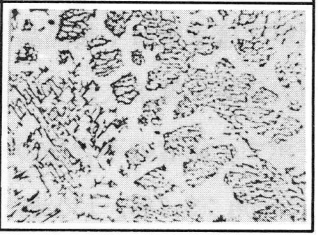
	マクロ組織	ホワイトバンド部ミクロ組織	攪拌域ミクロ組織
SUS 310			
SUS 308			

写真5—3　電磁攪拌によるマクロ組織およびミクロ組織[68) 69)]

さらに、凝固組織におよぼすEMSの影響については写真5－2、3に示すごとく、γ初晶で凝固し変態しない一次組織を示すSUS 310は、マクロ的に攪拌域が等軸晶化しミクロ組織も一致している。一方SUS 308は初晶δで、凝固の途中でγに変態した二次組織のため、マクロ組織は攪拌域が微細化しているものの柱状晶も見られ、SUS310のような等軸晶になっていない。しかし、ミクロ的には島状にδ相が形成され、これをγ相が囲んだ等軸デンドライト[78]になっており、攪拌が十分になされていることがわかる。

SUS 308などに残留するδ相は、熱間加工において応力の加わる方向に対し長くかつ直角方向に存在する場合には有害であり、[79] EMSはδ相の方向性をなくすることが可能なことから熱間における加工性を改善することに対しても有効といえる。

5.4　無手入れ鋳片の製造法[80)81)]

前記した各種の連鋳技術の採用により、鋳片の表面性状、内面性状ともに向上したと考えられるため、ステンレス鋼の中でも最も汎用性があり、鋳片に欠陥の少ないSUS 304系を対象に無手入れ圧延の採用を検討した。この場合鋳片の表面性状の向上確認が必要であり、オシレーションマークの深さ、形状および鋳片表面の疵取損失を対象に調査を行なった。表5－4に、連鋳技術の改善前後のオシレーション・マークの深さおよび疵取損失を比較して示す。同表に示すように、115、130mm角の鋳片のオシレーション・マークの深さはあまり差が見られず、Cr-Zr-Cu製の溶接施工した鋳型の採用、鋳型内の溶鋼の湯面自動制御法の実施などによりその形状は乱れの少ないものとなり、疵取損失は連鋳技術の改善前にくらべて、おのおの1.7%，1.6%減少し表面性状が向上したことを示している。

表5－4　連鋳技術の改善前後のオシレーション・マークの深さと疵取損失[80)81)]

鋳片寸法 (mm角)	オシレーションマークの深さ(mm)			疵取損失 (%)		
	改善前	改善後	差	改善前	改善後	差
115	0.81	0.79	−0.02	7.4	5.7	−1.7
130	0.75	0.78	+0.03	6.1	6.5	−1.6

以上のように鋳片の表面性状が向上したことを疵取損失の減少から確認し、さらに数次の試験圧延を重ねて製品品質をみながら無手入れ圧延に切りかえていった。表5－5に130mm角の鋳片を無手入れで5.5mm$^{\phi}$線材に圧延した場合の実績を、従来の疵取り鋳片の実績と比較して示す。両者の不合格の発生率の差はほとんどなく、全面グラインダー研削による疵取損失（115mm角：5.7%，130mm角：4.5%）を考慮すれば、無手入れ圧延による費用の利点は図5－14に示すごとく大きく、疵取品に比べて6～7%原価低減ができることがわかる。これより線材の

製品の約70%を占めるSUS 304系鋳片は全量無手入れで圧延することにした。

表5－5　無手入れ鋳片と疵取り鋳片から製造した線材の品質比較（SUS 304、5.5mmφ）[80)81)]

項目		無手入れ鋳片	疵取り鋳片
調査重量（トン）		2,706	2,969
不合格発生量（%）		1.1	0.8
疵内訳（%）	折れ込み疵	5.5	4.4
	圧着疵	51.6	77.0
	線状疵	37.6	16.5
	へげ疵	5.8	2.2

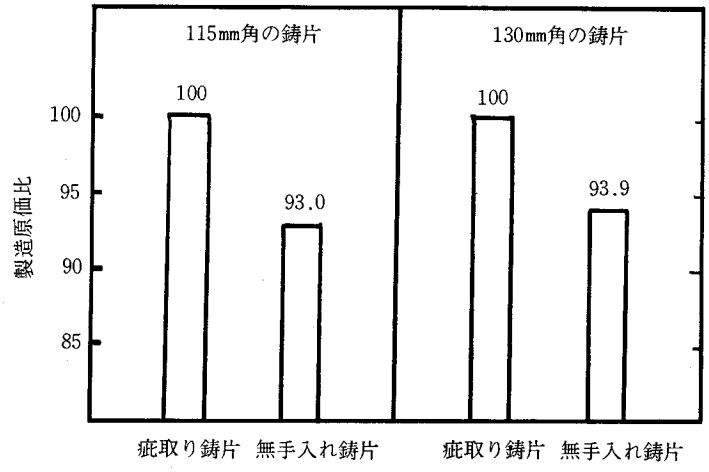


図5－14　疵取り鋳片および無手入れ鋳片の製造原価の比較

5.5　特殊鋼種の鋳片欠陥とその防止対策

前項では、SUS 304系の鋳片の無手入れ圧延を説明したが、本項では表5－6に示すような連鋳化が困難な代表的なSUS 321、XM 7および310の連鋳時における問題点とその対策について述べる。

表5－6　SUS 321、XM 7および310の化学成分の例[68)69)]

鋼種（SUS）	化学成分（%）									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti
321	0.025	0.40	1.67	0.020	0.005	18.71	10.07	—	—	0.35
XM7	0.027	0.84	1.76	0.032	0.004	17.68	10.55	0.04	3.36	—
310	0.072	0.92	1.68	0.024	0.002	24.71	20.30	0.02	0.03	—

5.5.1　SUS 321（チタン入りステンレス鋼）[18)68)69)]

SUS 321の連鋳に際して、最も大きな問題は、チタンが溶鋼中の酸素および窒素と反応し、生成したTiO_2あるいはTi(CN)によって製品の地疵欠陥または鋳造時のノズル閉塞事故に結び付きやすい点である。SUS 321の圧延品に発生したヘゲ（表面がはげかけ、かた疵）をともなった線状疵を、鋳片に発生した巻き込み欠陥との相関性から調査した。写真5－4に示すように、線状疵はチタン系介在物を起点として発生しており、一方鋳片に発生した巻き込み欠陥は、鋳型内で形成されたチタン系介在物からなるデッケル[82)]（$CaO\text{-}TiO_2$の析出した変質パウダと気泡および溶鋼が集積した塊状物）が凝固殻に捕捉されたため生じたものと考えられる。これよりSUS 321に発生した線状疵は、これらの巻き込み欠陥が鋳片の皮下に残存したまま圧延されたため発生したものと推定される。また、SUS 321鋳片の鋳造時にノズル閉塞気味になった取鍋のSNの析出物を調査したところ、表5－7に示すように析出物には多量のTiO_2が含有され、X線回析では$\alpha\text{-}A\ell_2O_3$、$CaO\text{-}TiO_2$が検出された。健全なSUS 321鋳片を製造するには、5.3.1で述べたようにロング・ノズルによる無酸化雰囲気中の鋳造法でチタン入りの溶鋼流を大気から保護し、溶鋼中のチタンの酸化および窒化による介在物の生成を防ぐことが不可欠の条件となる。さらにTiO_2、Ti(CN)対策として、精錬の段階で溶鋼中のチタン、窒素および酸素などを低く押えることも有効で、例えばP·H·A法により溶鋼中の窒素を低く押える技術が必要となってくる。

表5－7　SUS 321鋳造時の取鍋スライディングノズルの付着物の化学成分[68)69)]

	成　分	ノズル閉塞時の試料	正常鋳造時の試料
X線回析	$\alpha\text{-}Al_2O_3$	強	弱
	$CaO\text{-}TiO_2$	弱	－
	$\gamma\text{-}Fe_2O_3$	－	強
化学成分（%）	SiO_2	8.9	5.9
	Al_2O_3	47.0	50.0
	TiO_2	22.8	0.4
	Fe_2O_3	1.8	15.9
	CaO	9.5	8.5
	MnO	3.9	1.7
	Cr_2O_3	2.9	15.7

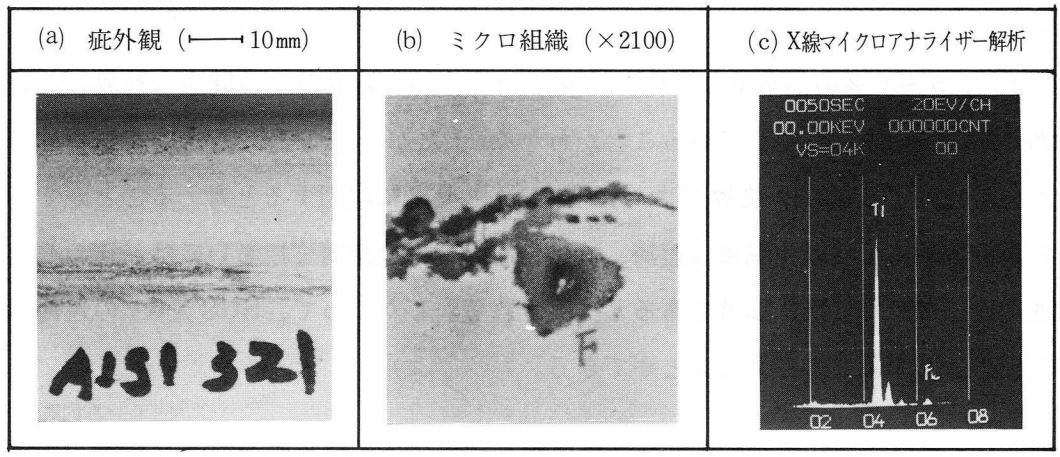


写真５－４　SUS321の疵状況とX線マイクロアナライザーによる解析結果[68)69)]

5.5.2　SUS XM7（銅入りステンレス鋼）[18)68)69)]

SUS XM７はNiの一部を銅で置換（３～４％）し、銅のもつ展性と積層欠陥エネルギ（面状の格子欠陥部に生じるエネルギ）を上げる効果を利用したもので、冷間加工による加工硬化性の少ない鋼種として賞用されている。銅はオーステナイト鋼に約３％まで均一に固溶して基地を強化するが若干じん性をそこなう。そのため多量に添加すると高温で粒界脆化を促進し、高温時の割れに敏感になるとともに熱間の加工性も阻害する。[83)] SUS XM７の130mm角の連鋳鋳片の表面皮下に発生した縦割れ部および同一鋳片の健全な粒界部分のおのおののX線マイクロアナライザー（以下EPMA）による二次電子像と線分析結果を写真５－５に示す。

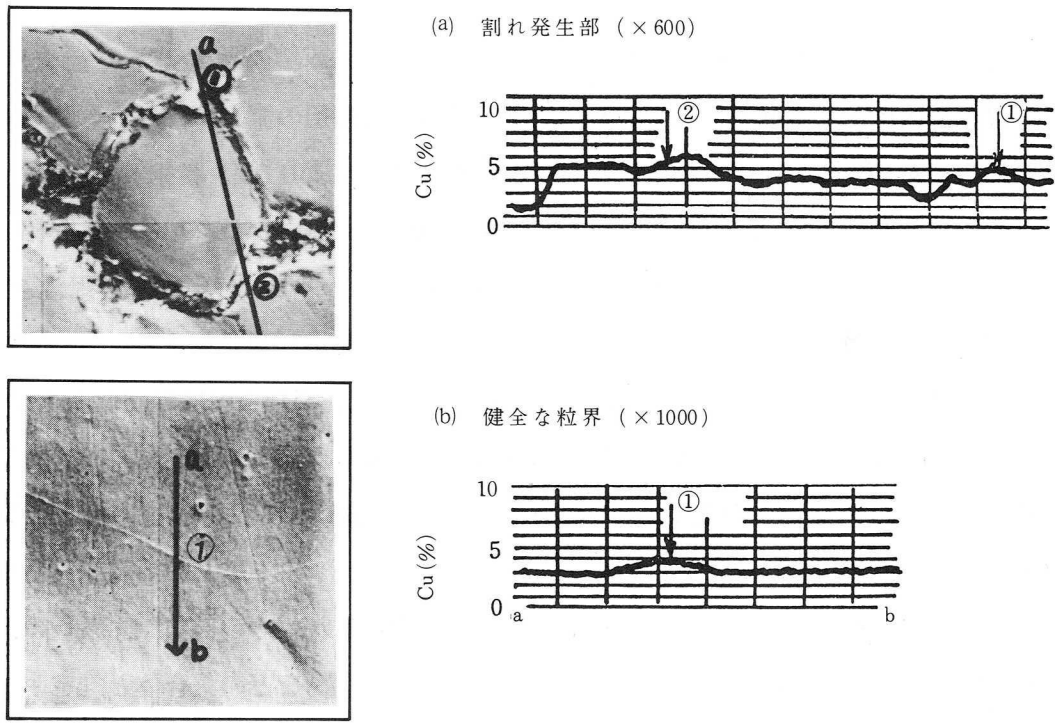


写真５－５　SUS XM７の二次電子像と粒界における線分析結果[68)69)]

解析の結果、割れはオーステナイト結晶粒界に発生しており、割れ部分の銅含有量は基準の3.3%に対して5～6%の高水準に濃化している。一方、割れ発生のない健全な粒界においても4～5%と高い銅の濃化が生じていることがわかる。したがって、SUS XM 7の小断面積の連鋳鋳片において発生する割れは粒界における銅の濃化現象に起因すると考えることができる。粒界への銅の偏析による濃化現象は連鋳、特に小断面積の連鋳鋳片においては、銅の鉄に対する拡散速度が小さいため特に顕著であると推測される。したがって、SUS XM 7の連鋳鋳片の割れ発生機構は次のように考えることができる。

(1) 凝固にともないオーステナイト結晶粒界に銅の偏析による濃化相が形成される。

(2) 冷却速度が速い場合、鋳造歪みが鋳片の内面からの復熱により除去されないまま凝固してしまうため表面層には歪みが残留する。

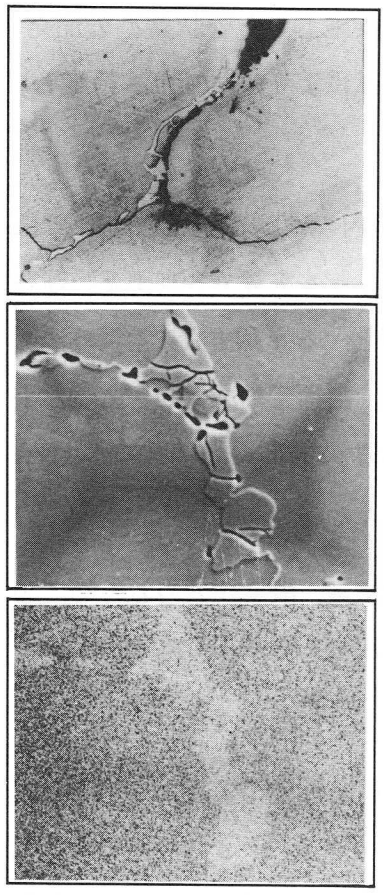
(3) 残留歪みはオーステナイト結晶粒内と粒界に同時に作用するが、この歪みにより銅の濃化相が比較的大きい脆弱な粒界に割れが発生する。

このような銅の濃化相は、前述のような鋳造時の割れ発生のみならず鋳片表面の手入れ時における、いわゆるグラインダー研削時の割れの原因となる事も多い。銅の結晶粒界の濃化相による割れ発生防止には低温、低速鋳造を行うとともに、比水率(鋳造鋳片重量に対するスプレー冷却水量の比率)をSUS 304の60～70%程度の徐冷却とし、鋳片への応力集中を極力防止する必要がある。

5.5.3 SUS 310（オーステナイト単相鋼）[18)68)69)]

代表的なオーステナイト単相鋼である SUS 310はニッケル、クロムが高く耐食性、耐酸化性に優れたステンレス鋼で、広く耐熱用の機械部品や溶接用の素材に使用されている。また小断面積の連鋳に際してはオーステナイト単相であることにより凝固収縮が大きく、さらに溶質元素の拡散速度が遅いため割れ感受性の大きな鋼種である。SUS 310は初晶 γ 相で凝固し、凝固過程で全く変態しないオーステナイト単相鋼であり、しかもかなり広い凝固温度域を有しているので、凝固過程で低融点の不純物元素が液状のまま結晶粒界に集まる。さらにこれらの不純物元素は拡散速度が γ 相では δ 相中に比べ約1/100と遅く、[84)] SUS 310は凝固収縮も大きいので冷却中の収縮応力のもとでこの低融点相が脆弱部となり割れが発生する。SUS 310の130 mm角の連鋳鋳片の表面手入れ時に検出された割れ部のミクロ組織およびEPMAによる二次電子像と炭素の線分析の結果を写真5－6に示す。割れはオーステナイト結晶粒界に沿った析出物を起点に発生しており、この析出物にはクロムと炭素が濃化され、その他にマンガンの濃化も認められるので、この析出物はクロム炭化物やマンガン硫化物などの集合体と推定され、これらが粒界割れの起点として作用したものと考えられる。また写真5－7は鋳片のグラインダー研削時に発生した縦割れ部の状況であり、EPMAによると割れ部に銅の6～7%にも達する局

部的な濃化が見られ、鋳造時に鋳片によって削り取られた鋳型の銅が鋳片の結晶粒界に沿って浸透したため、このような局部的な銅の濃化相が形成されたものと考えられる。この銅の濃化相はSUS XM 7でも述べたように、機械的に脆弱で割れ発生の起点となりやすい。本項ではSUS 310の鋳造割れの発生原因として、炭素、クロムおよび銅の濃化相による粒界脆化の2例を述べたが、SUS 310に代表されるオーステナイト単相鋼は凝固特性上割れが発生しやすいため鋳造時には低温、低速および徐冷却などの鋳造管理を行うとともに、鋳型の保守、スプレーの均一化などにも配慮して不均一な応力集中をさけ割れ感受性を小さくしなければならない。鋳型からの銅の浸透による割れ対策としては、鋳型表面にニッケル、クロムなどをめっきする方法が効果をあげている。



(a) 割れ発生部
(×250)

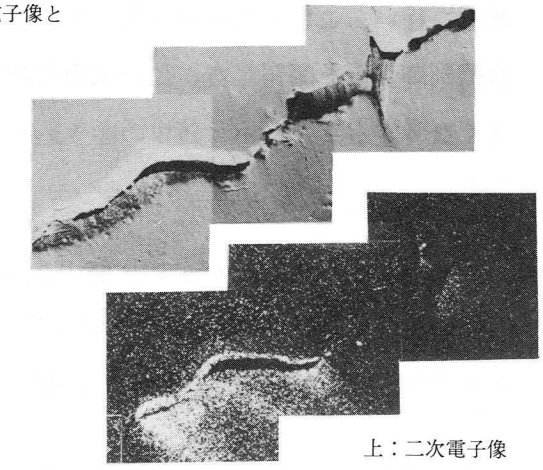
(b) 割れ発生部の二次電子像と
炭素線分析（×500）

分析位置

C（%）

(c) CrKの像
(×500)

写真5－6　SUS 310の炭化物析出による割れ発生部[68) 69)]



上：二次電子像
下：CuKの像

写真5－7　SUS 310の割れ発生部における銅の析出状況（×165）[68) 69)]

5.6　結　　言

ステンレス鋼の小断面積の鋳片の連鋳技術について、鋳片の品質改善という立場から種々検討した。まず鋳片の表面性状向上のため、パウダの品質の検討、Cr-Zr-Cu製の溶接施工した管状鋳型の開発および鋳型内の溶鋼の湯面自動制御装置の採用を行った。また鋳片の内面性状向上のため、取鍋－タンディッシュ間にロング・ノズルによる無酸化雰囲気中の鋳造法、

鋳片中心の収縮孔対策にEMSの採用などによりステンレス鋼の小断面積の鋳片の製造技術を確立した。

以上の連鋳技術によりSUS 304系は表面手入れ工程を省略して線材に圧延することが可能となり、さらに従来主として鋼塊法で製造していたSUS 321，XM 7および310などの連鋳化が可能となった。これらは次のように要約できる。

(1) 各種の鋳造パウダと鋳片の研削損失に相関のあるオシレーション・マークの深さについて検討した結果、$\ell og\,\eta$ =0.5～0.9(at 1,300℃)の範囲では高粘性のパウダがオシレーション・マークの深さを小さくするのに有効である。

(2) 従来のD-CuやAg-Cu製鋳型では熱間硬度が不足で使用中に鋳型のテーパー値の変化が大きく製品品質の低下の原因となったが、Cr-Zr-Cu製の溶接施工した管状鋳型の開発により鋳型寿命は従来のD-Cu製鋳型の約3倍に改善され、それにより鋳片の寸法精度および品質が向上した。

(3) 健全な105～130mm角の小断面積の鋳片を得るためには、鋳型内の溶鋼の湯面自動制御法を行う必要がある。この制御装置の開発に際し水を使用したモデル実験で各制御系の理論解析を行い、これらの知見を基にSN使用による ^{137}Cs を線源とする γ 線方式の溶鋼の湯面自動制御装置を開発した。この湯面自動制御装置の採用により、湯面変動域が5～7mmと小さくなり安定したため、鋳片の巻き込みスカムも½に減少し鋳片の表面品質の向上に寄与した。

(4) 従来、取鍋―タンディッシュ間の大気鋳造法では溶鋼中の窒素，酸素がおのおの25，20PPM増加したが、ロング・ノズルによる無酸化雰囲気中の鋳造法の採用により空気汚染は防止でき、鋳片の内面性状の向上に寄与した。

(5) 鋳片の内面改善の目的で3種類のEMSの使用試験を行い、小断面積の鋳片に適用できるEMSを開発した。EMSは中心部の収縮孔の分散，減少に効果があり、マクロ評点では1～2程度の改善がなされた。さらに攪拌域の等軸晶化やSUS 308などの δ フェライトを分散させるのに有効であり、この結果熱間の加工性を向上させる効果がえられた。

(6) オシレーション・マークの安定化と鋳片の表面欠陥の減少により、線材用の鋳片の約70%を占めるSUS 304系の鋳片は、グラインダー研削なしの無手入れで圧延が可能となった。これによりグラインダー研削損失がなくなり、さらに工程の省略化で製造原価は従来の鋳片疵取り法に比べて6～7%低減できた。

(7) 従来連鋳化が困難であったSUS 321，XM 7および310などの連鋳時に発生する問題点

を調査解析し、著者の開発した各種の連鋳改善技術を適用した結果、連鋳化が可能となり、1回圧延で製品化ができる健全な小断面積の鋳片をえることができた。

第 6 章　製 品 の 特 性

第6章 製 品 の 特 性

6.1 緒　　言

ステンレス鋼を製造する場合、従来の電気炉法はもちろんのこと、近年各所で採用されている真空・酸素脱炭炉（VOD炉)、アルゴン・酸素脱炭炉（以下AOD炉）などで炉外精錬を行っても、鋼屑から入ってくる錫、鉛、砒素、銅およびモリブデン（以下Sn、Pb、As、CuおよびMo)などの不純物や電気炉での溶解中に電弧から鋼浴に吸収される窒素などのため製品中の不純物元素やガス含有量は比較的高くなる。一方、純鉄分を富化した特別成分の高炭素フェロニッケルや高炭素フェロクロム（以下HCFe-NiやHCFe-Cr）を直接転炉（以下LD炉）またはAOD炉に装入して精錬し連鋳する方法（PAMCO-HOT-ALLOY法、以下P・H・A法）で製造されるステンレス鋼の製品の不純物元素は極めて少なく、かつ工程の省略によりガス吸収の機会も少ないため、製品の清浄度が極めて高くなることが期待される。この章では、P・H・A法による製品と、従来法による製品のSn、PbおよびAsなどの不純物元素を比較し、また直接溶湯を精錬する場合の溶鋼中の窒素の挙動を明らかにし、P・H・A法がSUS 321などのチタン入りの鋼種においてTi(CN)などの生成を押えるのに有利である事を述べる。一方鋼塊法と連鋳法とを比較して、同じ原料、精錬法であっても鋳造法が異なると製品の非金属介在物や地疵の発生状況に優位差が生じてくることなどを明らかにし、また1回圧延で製品化できる鋳片範囲を増すために、検討した最小断面積の105mm角の連鋳鋳片の表面性状、内面性状について他の鋳片と比較、検討する。さらにP・H・A法による製品は溶接時の割れ感受性が小さいことが期待されるため、溶接中に付加歪みを加え発生した割れの状態から割れ感受性を定量化するトランス・バレストレン試験（Trans-Varestraint Test)を実施し、通常品およびP・H・A法による製品のおのおのの溶接特性も明らかにしたい。

6.2 不純物元素およびガス含有量の比較[46) 58)]

6.2.1 不純物元素の比較

図6—1に、HCFe-NiおよびHCFe-Crの溶湯をLD-AOD法で溶製した製品と、電気炉へ装入する鋼屑の配合率が40%および60%の場合の電気炉—AOD法による製品中の不純物元素であるSn、Pb、As、CuおよびMoの含有量を示す。同図より、鋼屑の配合率が高くなるほど不純物元素の含有量が増えることが明らかである。一方、LD-AOD法の原料は前述したごとく主原料が特別成分の合金鉄で純度の高い鉄分が多量に供給されるため、不純物の含有量は電気炉—AOD法の製品に比べて1/5～1/10と極めて少なくなっている。

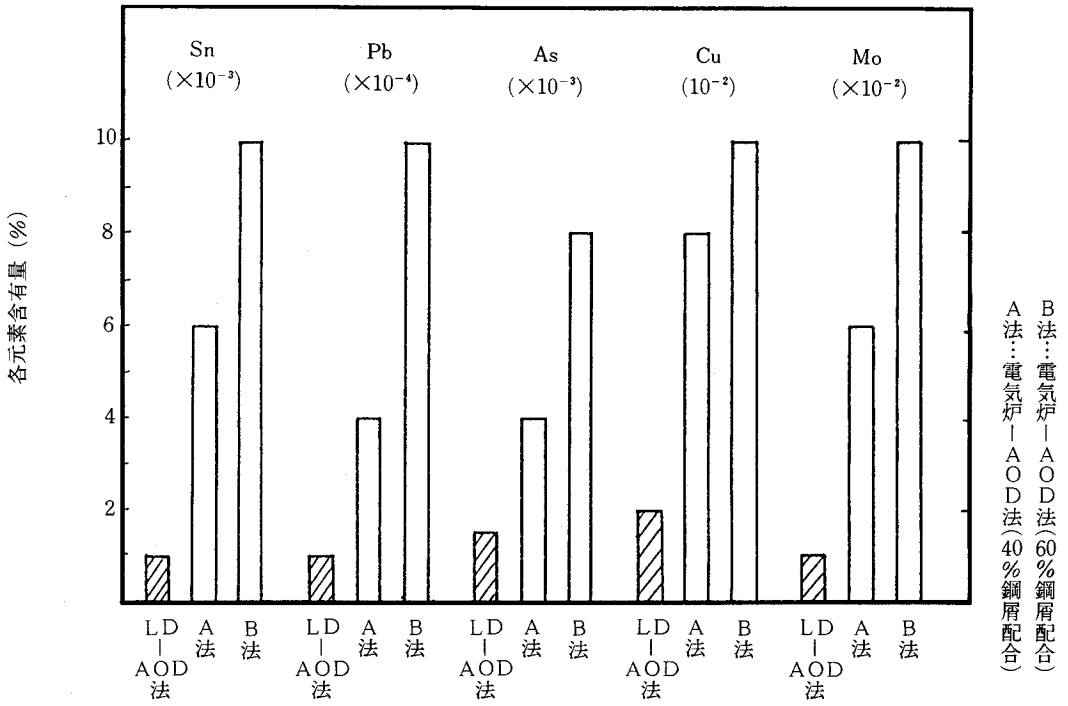
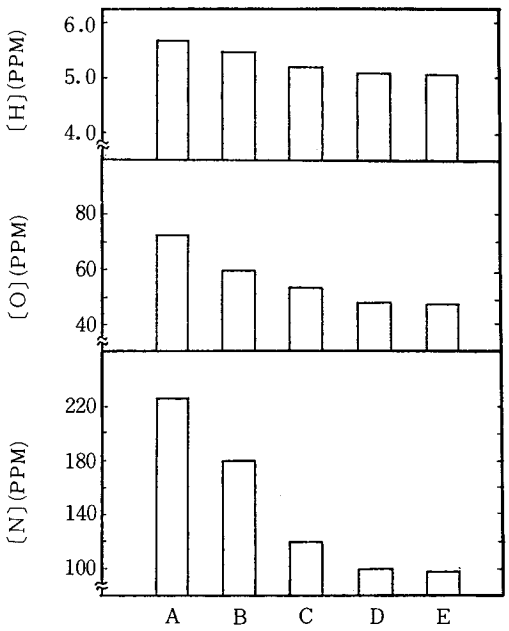


図６－１　各種の製造法における製品中の不純物元素の含有量の比較[46)]

6.2.2　ガス含有量の比較[46) 58)]



A：電気炉－CC法　（鋼屑法）
B：電気炉－AOD－CC法（鋼屑法）
C：電気炉－AOD－CC法（溶湯法）
D：LD－AOD－CC法　（溶湯法）
E：直接AOD－CC法　（溶湯法）

図６－２　各種の製造法における製品中のガス含有量の比較

図6—2に、電気炉—連続鋳造（以下CC)(鋼屑使用の場合)、電気炉-AOD-CC(鋼屑使用の場合)、電気炉-AOD-CC(溶湯使用の場合)、LD-AOD-CC（溶湯使用の場合）および直接AOD-CC(溶湯使用の場合）の各製造法における製品の窒素、酸素および水素の含有量を示す。

同図に示すごとく、各製造法による変化は窒素が一番顕著に出ており、LD-AOD法および直接AOD法では窒素を100 PPM以下に規制できることがわかる。さらにこれらの関係を明らかにするため、図6—3 に溶湯の使用割合が46.6%の電気炉-AOD法と、100%のLD-AOD法における溶鋼中の窒素の挙動を示す。同図より電気炉-AOD法では、原料自体に含有している窒素のほか溶解時に電弧から吸収される窒素の上昇があり、電気炉では材料の溶落時に100～120 PPMとなる。

一方、LD炉内では20～40 PPMとかなり低く、製品では電気炉-AOD法が140～150 PPMであるのに対して、LD-AOD法では100 PPM以下と極めて低い含有量に規制できる。したがって、これらのFe-NiおよびFe-Crの溶湯を直接使用する方法の採用により、SUS321などのチタン入りステンレス鋼鋳造時に発生するTi (CN) 系の介在物の生成をおさえ、品質的に安定した製品の製造が可能となった。

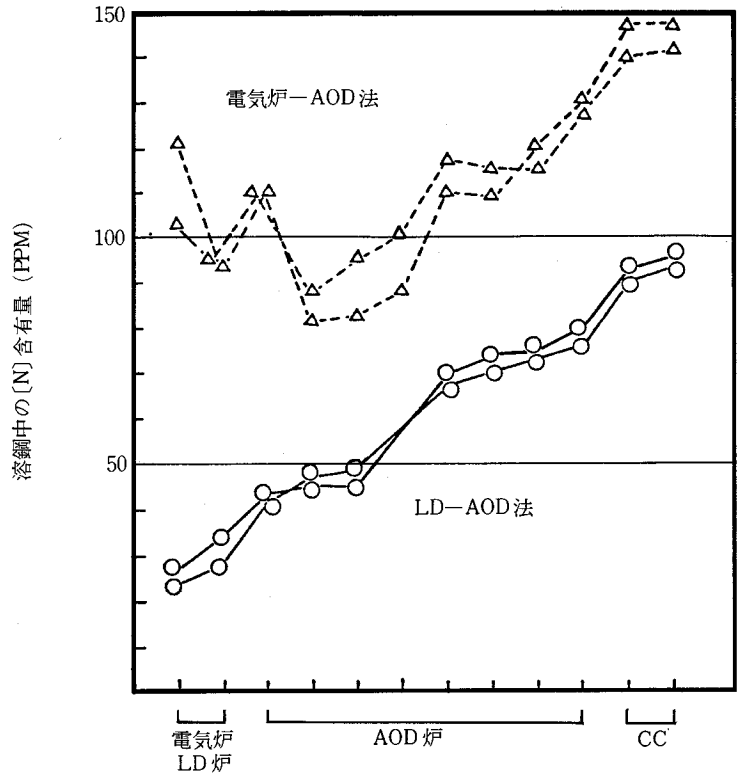


図6－3　電気炉ーアルゴン・酸素脱炭法と転炉ーアルゴン・酸素脱炭法における操業中の窒素含有量の変化[46)]

6.3 製品の非金属介在物

6.3.1　鋼塊と連鋳鋳片の非金属介在物、地疵の比較[59)85)86)]

図6－4に示すように、原料としての鋼屑を電気炉で溶解、精錬した後鋼塊に鋳造する方法〔以下電気炉ー鋼塊（鋼屑）法〕と、HCFe-NiおよびHCFe-Cr溶湯を電気炉ーAOD炉で精錬した後鋼塊に鋳造する方法〔以下AOD-鋼塊（溶湯）法〕、また同じ方法で精錬した溶鋼を連鋳する方法〔以下AOD-CC（溶湯）法〕のおのおのの製品を、分塊圧延の後疵取りして42～75mm φの丸棒に仕上げ、非金属介在物を調査した。図6－5に示すようにB、C系介在物はいずれの方法でも大差はないが、A系介在物において電気炉-鋼塊（鋼屑）法、AOD-鋼塊（溶湯）法とも高い値に対し、AOD-CC（溶湯）法は非常に低い値である。なお（A＋B＋C）系の合計は、おのおの電気炉-鋼塊（鋼屑）法：0.090%、AOD-鋼塊（溶湯）法：0.064%、AOD-CC（溶湯）法：0.035%となり、AOD-CC（溶湯）法の介在物が一番少なくなっている。

また同時に、製品の三段削り試験を行ない、単位面積当りの地疵の個数、総長および最大長さについて、規定した製品の受入検査規格〔10—20—(6)〕で検査した場合の合格率を図6－6に示す。同図に示すごとく、地疵検査においても他の2法の鋼塊法では地疵の個数、総長および最大長で合格率が40～90%であるのに対し、AOD-CC(溶湯)法では100%合格することがわかる。

即ち鋼塊法では、取鍋—注入管の間は大気中の鋳造を余儀なくされ、さらに定盤れんがなどと接触する溶鋼の表面積が大きいのに対して、連鋳法では取鍋—タンディッシュ間はロング・ノズルによる無酸化雰囲気中の鋳造法を採用し、さらにタンディッシュ内で介在物の浮上分離を促し、鋳型内では急速凝固するため介在物の凝集が起らないためと考えられる。

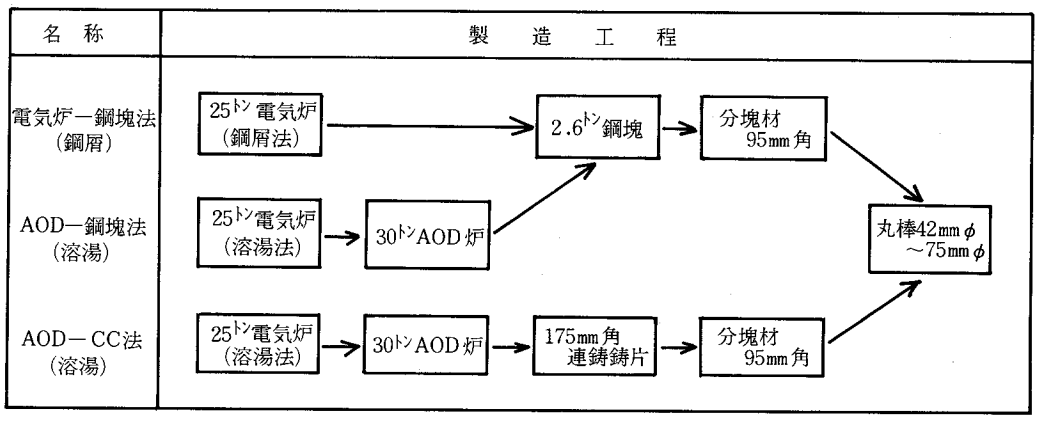


図6－4　非金属介在物、地疵の調査のための丸棒の製造工程図

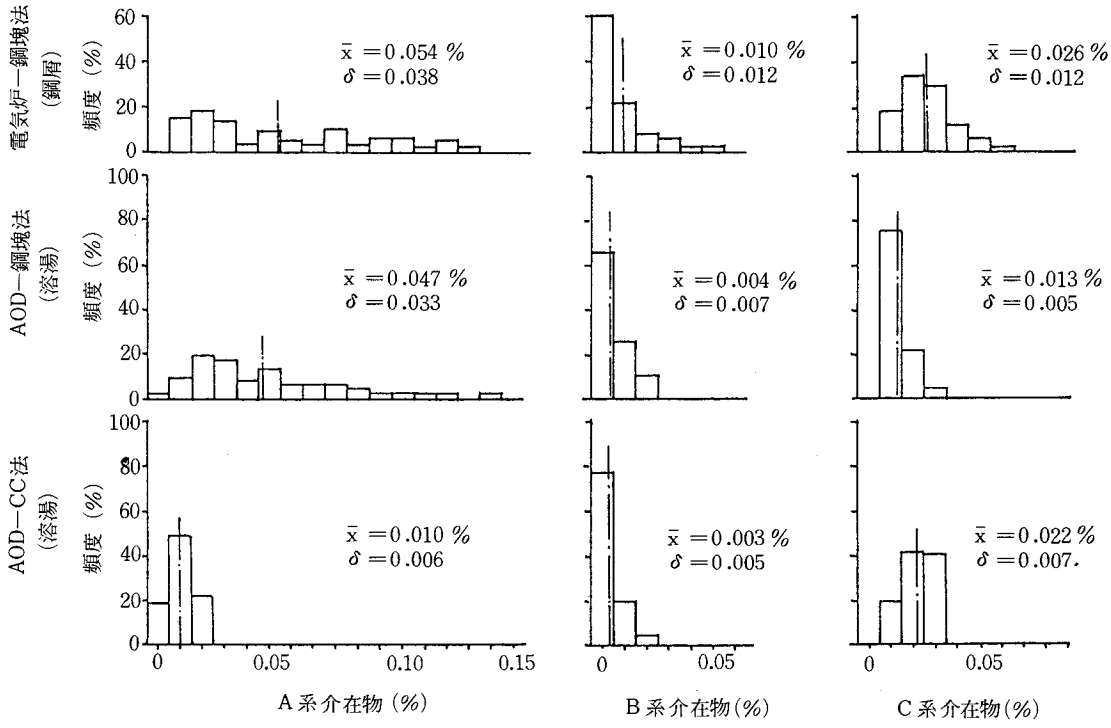


図6－5　各種の製造法による製品中の非金属介在物の比較[85)]

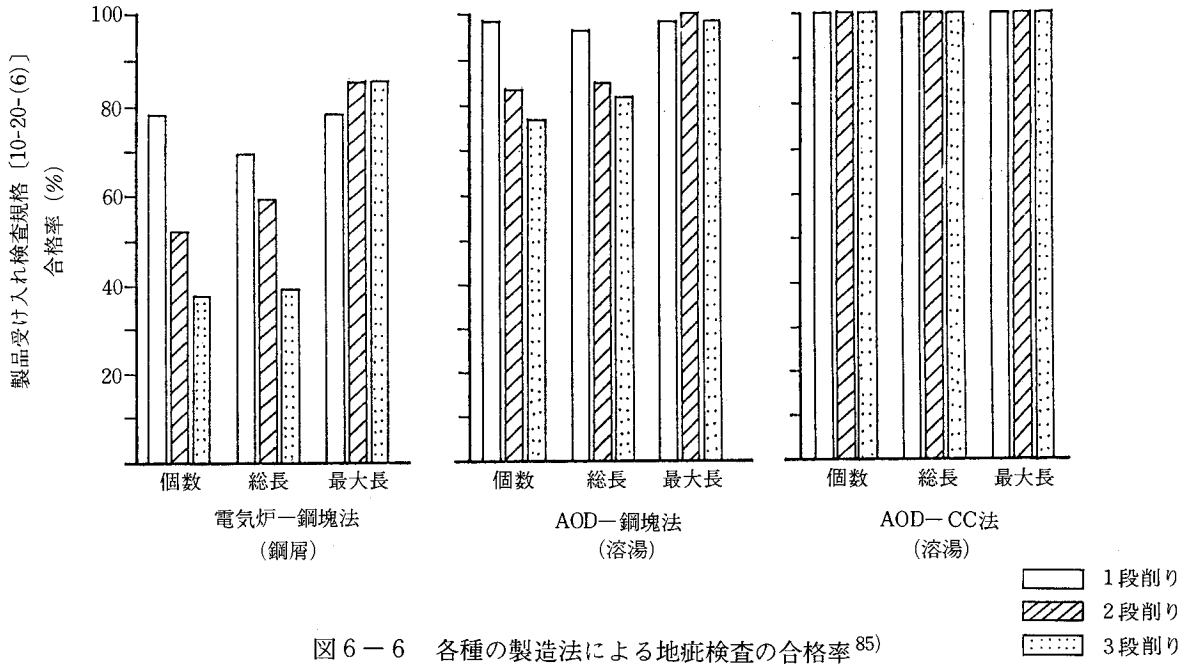
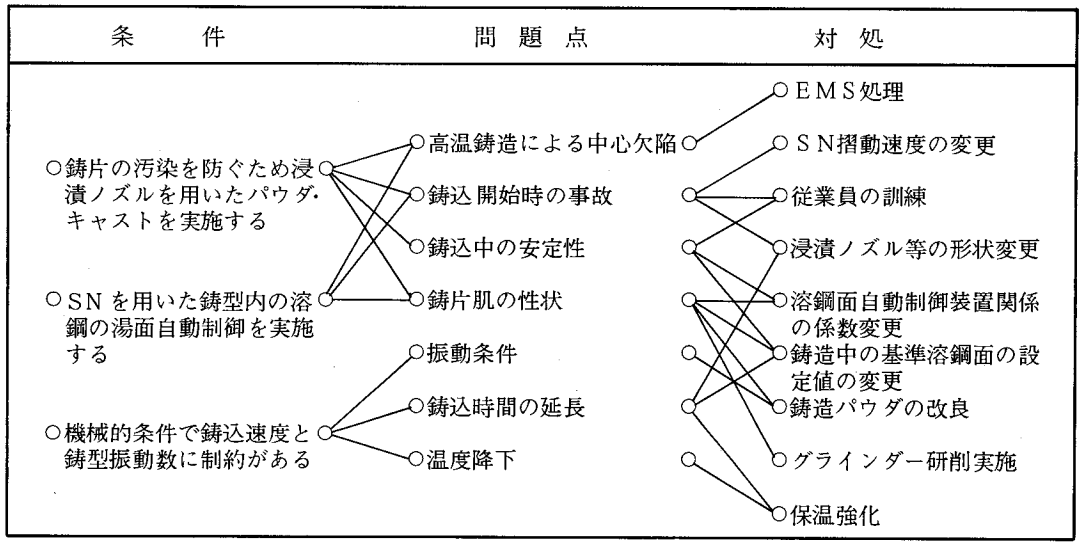


図６－６　各種の製造法による地疵検査の合格率[85)]

6.3.2　最小断面積の105mm角の連鋳鋳片の品質水準[87)]

著者は、1回圧延で製品化できる鋳片の範囲をさらに増すために、従来の115mm角の鋳片よりさらに小さい105mm角の鋳片を連鋳化することを検討した。105mm角の鋳片は、115mm角の鋳片に比してその断面積は83%に減少するため鋳造時間が長くなり、浸漬ノズルのパウダの接触部を強化する必要があった。この場合のパウダ・キャスト用の浸漬ノズルは鋳型内の湯面部の面積占有率（鋳型面積に対し浸漬ノズル断面積の占める比率）を小さく、かつパウダの蝕食に耐えられるように外径47mmφ、内径25mmφとし、パウダ接触部はアルミナ・グラファイトとジルコニア・グラファイトの二重構造とした。これらの問題点およびその対処法を表６－１に示す

表６－１　105mm角の鋳片の鋳造上の問題点[87)]



が、SNの摺動速度の変更、従業員の訓錬および溶鋼面自動制御装置関係の係数変更などを実施して順調な操業が可能となった。この結果、表6－2に示す鋳造条件で品質的に問題のない105mm角の鋳片が製造できるようになった。

表6－2　105mm角の鋳片の鋳造条件[87)]

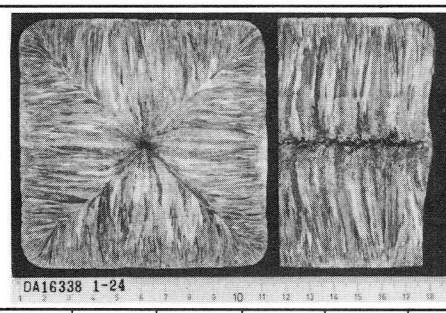
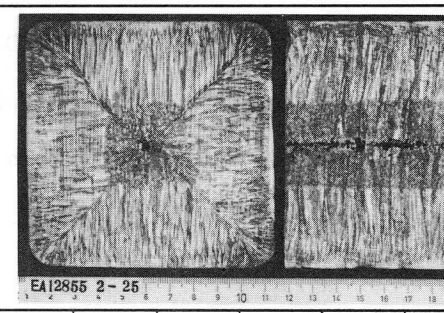
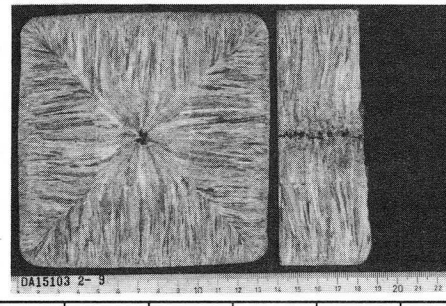
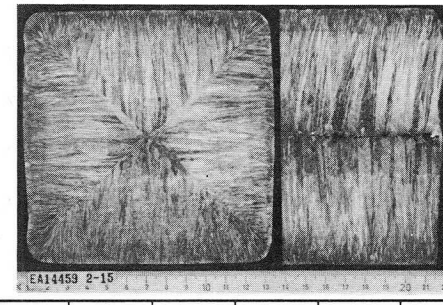
鋼種(SUS)	鋳造温度(℃)	鋳込速度(m/mm)	※NS(%)	比水量(ℓ/kg)	EMS(V)
304	1,494～1,505	1.9～2.4	50	0.8～1.1	220
316	1,475～1,495	1.9～2.4	50	0.6～1.0	220

※NS(ネガティブストリップ)は速度率で算出
NS＝(2sf－Vc)/Vc×100

(1)　マクロ組織および鋳片表面性状

写真6－1は、SUS304、316の105mm角の鋳片のマクロ組織の写真を、130mm角の鋳片と比較して示す。いずれも中心部は電磁攪拌処理によって収縮孔が分散、減少して健全な組織になっており問題はない。図6－7は、105mm角の鋳片のオシレーション・マークの深さを175mm角の鋳片を100として指数表示している。105mm角の鋳片のオシレーション・マークの深さは、他の寸法の鋳片とほぼ同じであったが、一部にその形状の乱れがみられるものの製品の品質は特に問題ない。

写真6－1　SUS 304、316の105mm角、130mm角の鋳片のマクロ組織[87)]

	SUS 304						SUS 316					
105 mm角												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	C	Si	Mn	P	S	Cr
	0.045	0.54	1.65	0.029	0.006	18.06	0.043	0.63	1.57	0.031	0.005	16.44
	Ni	Mo	Cu	H	N	O	Ni	Mo	Cu	H	N	O
	8.48	0.09	0.04	7.1	480	36	10.38	2.09	0.04	7.0	129	50
130 mm角												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	C	Si	Mn	P	S	Cr
	0.062	0.57	1.00	0.033	0.002	18.19	0.039	0.59	1.59	0.032	0.004	17.80
	Ni	Mo	Cu	H	N	O	Ni	Mo	Cu	H	N	O
	8.06	0.02	0.02	5.1	538	43	12.02	2.04	0.27	5.8	141	58

化学成分:(%)，ガス成分:(PPM)

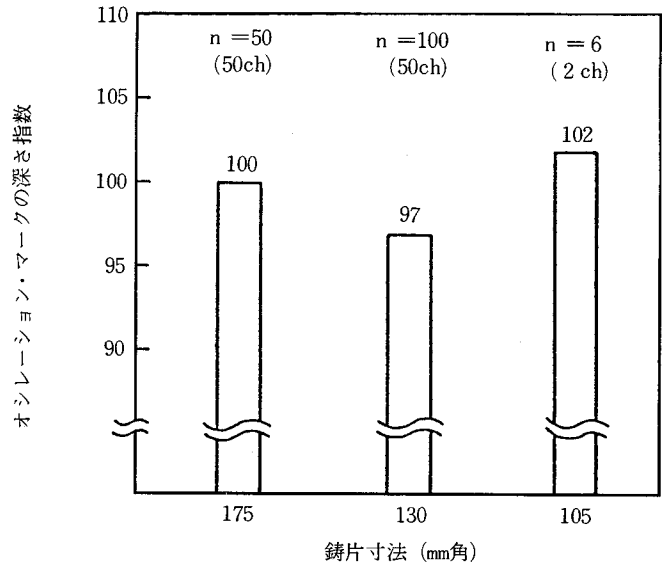


図6－7　各種寸法の鋳片のオシレーション・マークの深さの比較[87)]

(2)　清浄度

SUS304、316の105mm角の鋳片の横断面の表面部(a)、中間部(b)、中心部(c) の清浄度を測定した結果を、図6－8にSUS 304の175mm角、130mm角の鋳片の清浄度と対比して示す。いずれも中心部に向って介在物は増える傾向にあるが、全体的にその値は0.010～0.025%程度の良好な値であり、105mm角の鋳片は他の寸法の鋳片に比較しても、無酸化雰囲気中の鋳造法および電磁攪拌法の効果がうかがえて全く問題がないと言える。これらの105mm角の鋳片の介在物をX線マイクロアナライザー(以下EPMA)で観察すると、写真6—2に示すように、組成はSiO_2、CaO、MgOおよびAl_2O_3が主体で硫化物はほとんど存在しないことがわかる。これはAOD炉での最終精錬の段階でアルゴンガスにより溶鋼一鋼滓を強力攪拌して脱硫操作を行なうため、溶鋼中の硫黄は0.010%以下となり硫化物系の介在物が完全に浮上分離するためと推定される。さらに図6－9に示すように、これらの介在物の大きさは20～50μ程度の小さいものが主体であることもわかる。

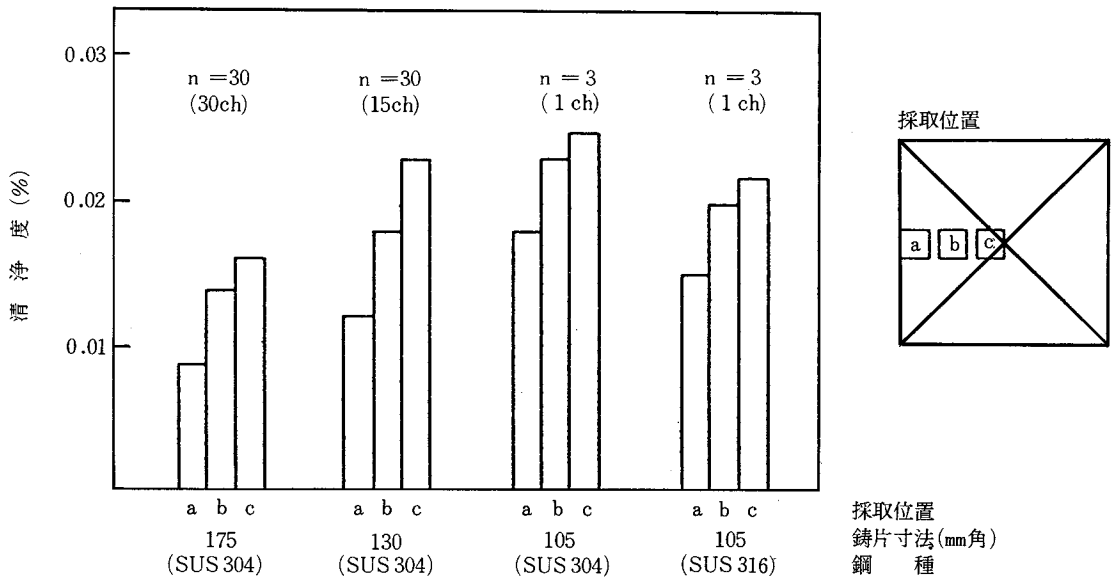


図6－8　各種寸法の鋳片の清浄度の比較[87)]

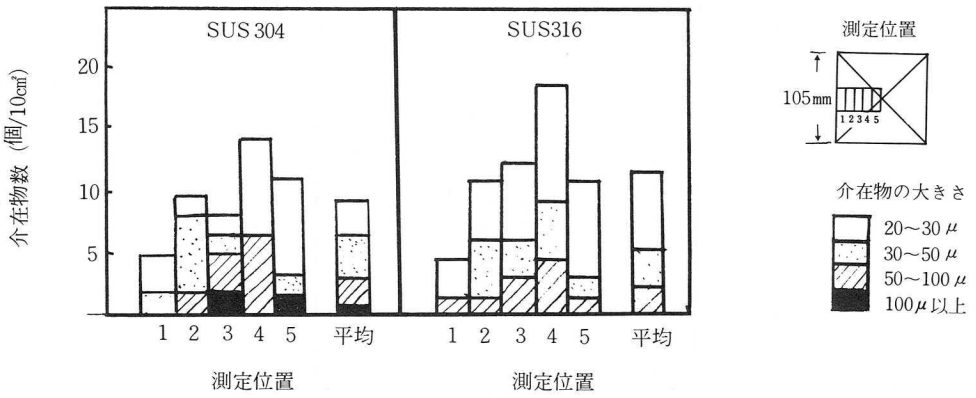
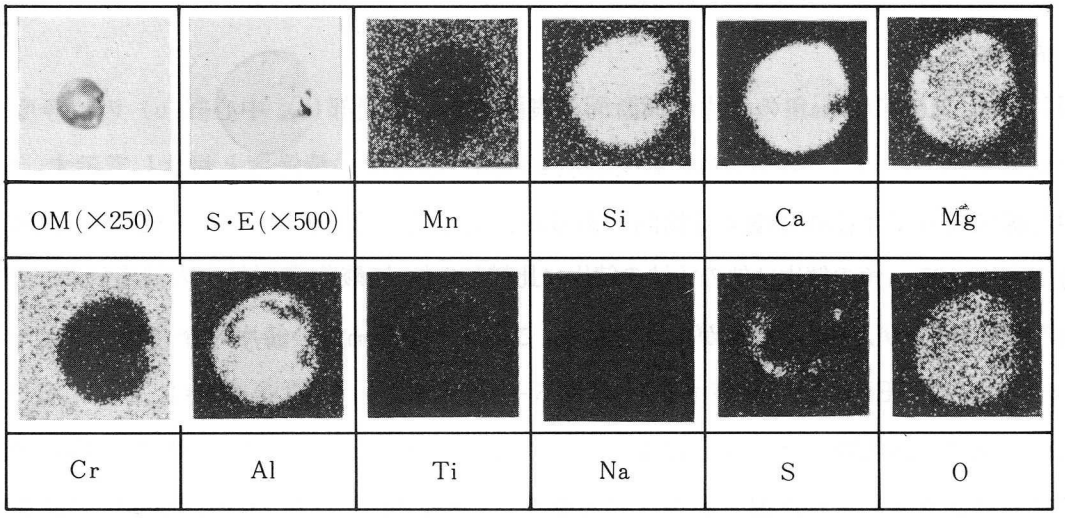


図６－９　105㎜角の鋳片の介在物の大きさ分布



成　　分	MnO	SiO_2	CaO	MgO	Cr_2O_3	Al_2O_3	Mn	Cr	S
割合（%）	—	20	42	4	—	16	—	—	—

写真６－２　SUS 304、105㎜角の鋳片における介在物のＸ線マイクロアナライザーによる解析結果

(3)　δフェライト量の変化

図6－10は、SUS304、316の105㎜角の鋳片を直接圧延した場合と、同寸法の分塊材を圧延した場合の加工比の違いによるδフェライト量の変化を検鏡により調査した結果を示している。分塊材は加工比によりδフェライト量はほとんど変化しないが、連鋳鋳片では加工比によりその値が急激に減少している。これは連鋳時の凝固過程で析出したδフェライトが、圧延時の加熱により高温拡散して減少し、さらに加工により微細化していくためと考えられる。

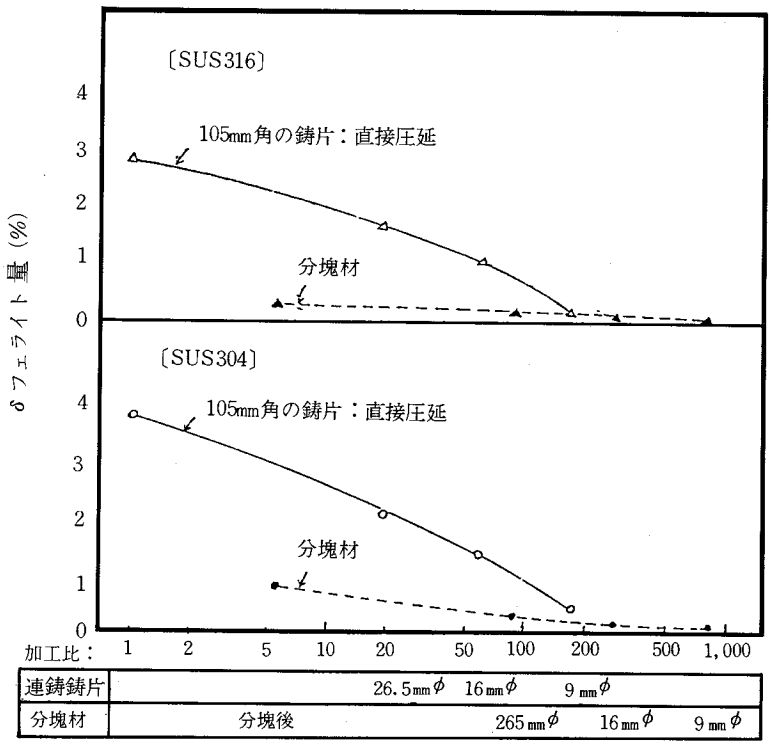


図6－10　105mm角の鋳片を直接圧延した場合と分塊材の加工比による
δフェライト量の変化

6.4　トランス・バレストレン試験による溶接性の検討

6.4.1　トランス・バレストレン試験の基本的な考え方

一般に金属は溶融し凝固する時、収縮応力や熱変形など内外から歪みが加わると、素材は歪みに抵抗しきれず高温割れが発生する。この高温割れの発生機構はBorland[88]の総合説（Generalized Theory）によると、溶融金属が凝固を開始した初期の状態では、初晶の周囲には移動可能な液相が存在し、割れが発生したとしてもこの段階では液相のヒーリング（Healing、割れを溶融金属が埋める作用）が充分可能なため、割れは現実的に起りえない。しかし凝固が進行して初晶が連結し始め、残留融体の自由な移動が制限されると、何かの歪みで一度発生した割れは液相によるヒーリングが難かしくなり、事実上の割れが発生する。トランス・バレストレン試験はこの理論を展開したもので、図6－11に示すように、一端を固定した試片を溶接中にある曲率をもった曲げ盤に沿って曲げ歪みをあたえ、その時溶融池から凝固した側に発生した割れ長さでその材料の割れ感受性を評価する方法である。トランス・バレストレン試験では、定性的に2％歪みの時に最大割れ長さが1.5mm以下であればかなり粗雑な溶接をしても割れ発生は少なく、溶接性は良好といわれている。

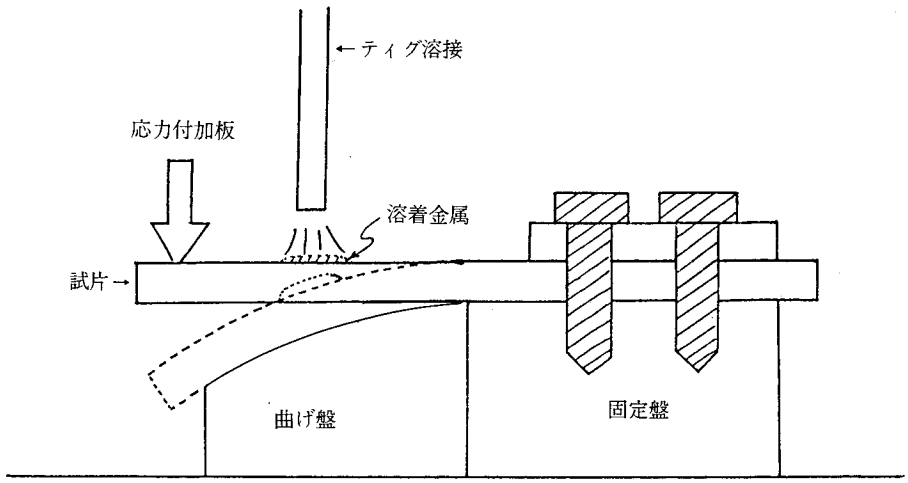


図6－11　トランス・バレストレン試験の概略図[89)]

6.4.2 溶接性の評価[89)]

トランス・バレストレン試験は70mm×105mm×5mm の板を用い、溶接条件を165A－12V－150mm/minで行なう。試料のほぼ中央部迄溶接が進んだ時、応力付加板を急激に下げ曲げ盤の曲率に沿って試料を曲げる。この時の付加歪み量は、曲げ盤の曲率を変化させることによって任意の歪み量が得られ、その量は（6－1）式によって算出される。

$$\varepsilon(\%) = \frac{T}{2R} \times 100 \qquad (6-1)$$

ε：付加歪み量　(%)

R：曲げ盤の曲率（mm）

T：試料の板厚　(mm)

以上の方法で、表6—3に示すような成分のSUS 309、310および316を対象にトランス・バレストレン試験を実施し、最大割れ長さ、割れ総長などを測定した。試験後の試片の表面に発生した割れの状況を写真6－3に示す。

これらの鋼種の付加歪み量と最大割れ長さの関係を図6－12に示す。参考迄に仙田ら[90)]の行ったSUS 310、316(表6—3参照)に関する試験結果も併記したが、1.5％付加歪み量で仙田らのSUS 310、316の値がおのおの1.5、1.4mmであるのに対し、P・H・A法による製品の値は1.1、0.5mmと小さく、さらに付加歪み量を2.5%まで増加してもその値はほとんど変らないことがわかる。またSUS 309に関しても、おのおのの歪み量に対して最高割れ長さは0.3mm以下となり、非常に小さいことがわかる。以上のトランス・バレストレン試験により、P・H・A法による製品は不純物元素、ガス含有量が低いため、溶接性も優れていることがわかる。

表6－3　トランス・バレストレン試験用の試料の化学成分[90] (%)

		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Co
P·H·A 法製品	SUS 309	0.036	0.40	1.74	0.026	0.006	23.40	13.81	0.01	0.01	0.28
	310	0.069	0.61	1.80	0.030	0.003	25.29	20.27	0.03	0.01	0.30
	316	0.045	0.54	1.60	0.031	0.004	17.77	12.39	0.04	2.08	0.28
仙田ら試料	AISI 310	0.08	0.54	1.56	0.027	0.009	24.6	20.6	0.05	0.06	—
	316	0.07	0.63	1.80	0.027	0.017	17.1	13.0		2.04	—

		Pb	V	As	Sn	H (PPM)	O (PPM)	N (PPM)
P·H·A 法製品	SUS 309	0.0002	0.080	0.002	0.003	4.8	41	133
	310	0.0002	0.081	0.003	0.001	5.2	50	296
	316	0.0003	0.085	0.004	0.005	4.7	45	95
仙田ら試料	AISI 310	—	—	—	—	—	—	—
	316	—	—	—	—	—	—	—

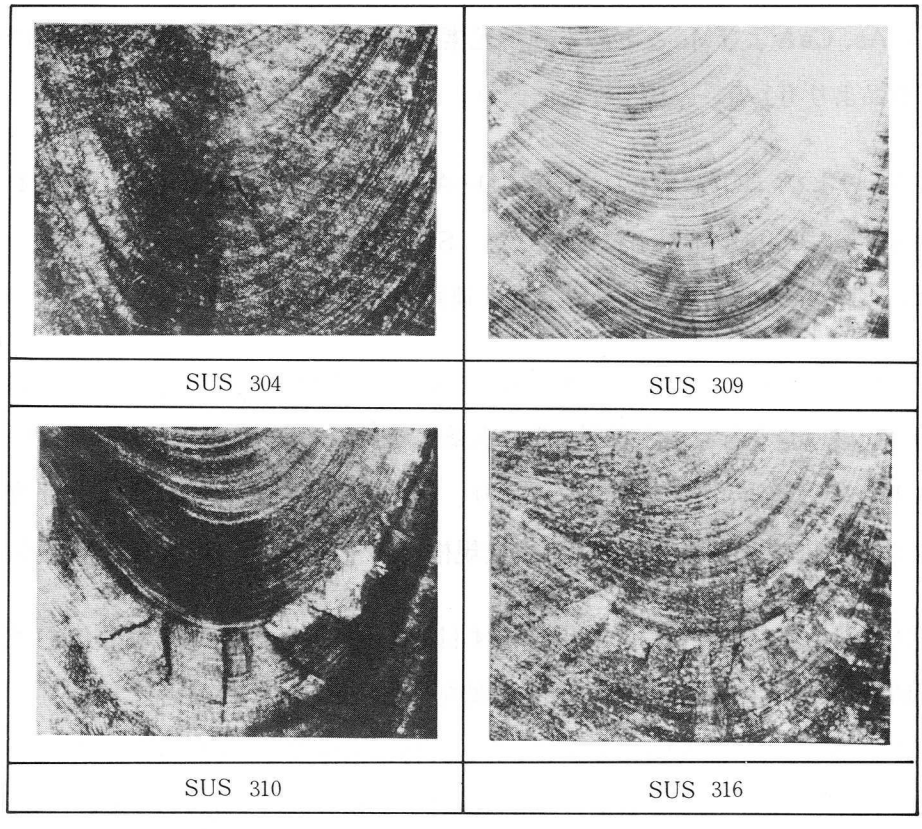


写真6－3　トランス・バレストレン試験後の割れ状況

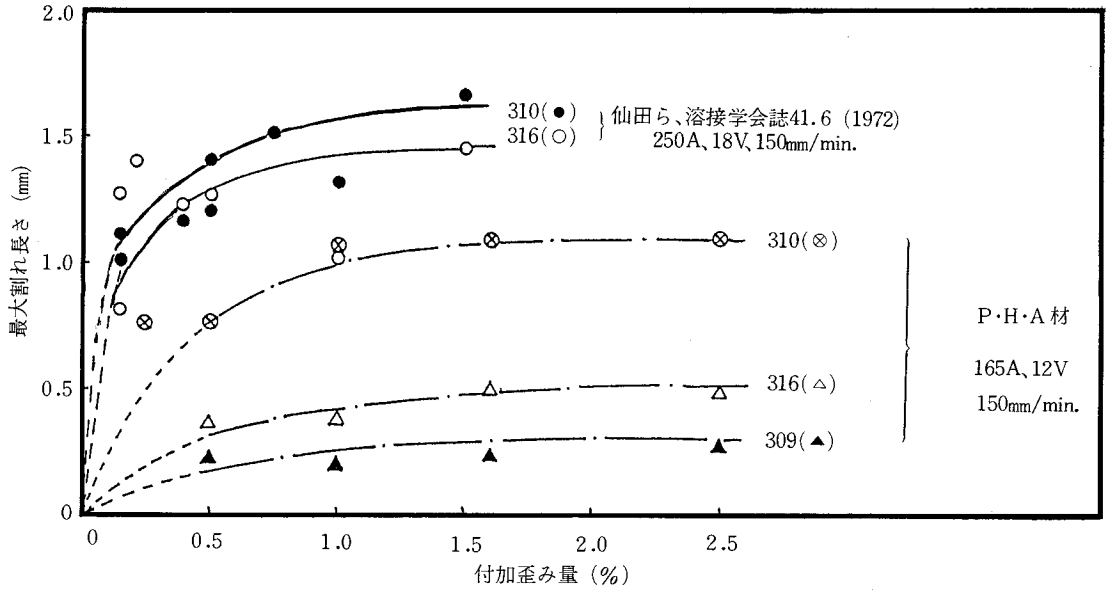


図6－12　SUS 309、310および316のトランス・バレストレン試験の結果[90]

6.5　結　　言

ステンレス鋼の主原料であるニッケル、クロム源を、特殊な成分のHCFe-NiおよびHCFe-Crの溶湯としてAOD炉で精錬し小断面積の鋳片に連鋳する、いわゆるP·H·A法により製造された製品の品質を調査した結果、次の特色があることが判明した。

(1) Sn、Pb、As、CuおよびMoなどの不純物元素は、鋼屑を40～60%使用した電気炉－AOD法による製品よりも1/5～1/10と極めて低い。

(2) HCFe-Niおよび HCFe-Crの溶湯をLD—AOD法または直接AOD法で精錬すると、溶鋼中の窒素含有量は100 PPM以下に規制でき、SUS 321などのチタン入りのステンレス鋼において Ti(CN)系の介在物の少ない健全な連鋳鋳片の製造が可能である。

(3) 電気炉—鋼塊(鋼屑)法、AOD—鋼塊(溶湯)法およびAOD—CC(溶湯)法による製品の非金属介在物と地疵検査を行なった結果、その水準は電気炉—鋼塊(鋼屑)法→AOD—鋼塊(溶湯)法→AOD—CC(溶湯)法の順に良好となり、特にAOD—CC(溶湯)法はA系介在物が非常に少なく、地疵検査も製品の受入れ検査規格〔10—20—(6)〕に100%合格する。

(4) 1回圧延で製品化できる鋳片の範囲を増す目的で105mm角の鋳片の製品化を検討した。最小断面積の105mm角の鋳片の品質水準を調査した結果、鋳片の表面、内面共に130、175mm角の鋳片と差はなく、品質的に安定している。特に清浄度は0.010～0.025%と良好で、その介在物は CaO, SiO_2, MgO および Al_2O_3 などの酸化物で形状は小さく、かつ分散しており、硫化物はほとんど存在しない。

(5) トランス・バレストレン試験による付加歪み1.5%の時、その最大割れ長さは通常品のSUS 310、316がおのおの 1.5、1.4㎜程度であるのに対して、P·H·A法による製品は不純物元素が少ないため、おのおの1.1、0.5㎜と小さく溶接性は良好である。

第 7 章　総　　括

第7章　総　　括

本研究は、ニッケル、クロム鉱石から製造されたフェロニッケルおよびフェロクロム(以下Fe-NiおよびFe-Cr）の溶湯を、ステンレス鋼の原料として溶融状態で使用することを検討し、これらの含有するニッケル、クロムの歩留を向上させ、炭素、珪素および硫黄などの不要成分を電気炉、転炉（以下LD炉）またはアルゴン・酸素脱炭炉（以下AOD炉）で、如何に効率よく除去し、良質のステンレス鋼を製造するかを学術的、技術的に考察、検討したものである。さらにこの「Fe-Ni、Fe-Crの溶湯－AOD－連続鋳造(以下CC)法」という新しい方式(PAMCO-HOT-ALLOY法、以下P･H･A法）が、通常実施されている「鋼屑－電気炉－AOD－CC法」に比して全エネルギの見地かられ優れたプロセスであることを証明した。

このようにして精錬した溶鋼を、105～175mm角の小断面積の鋳片に連鋳し、無手入れで黒皮のまま圧延して製品化できる鋳片を製造する連鋳技術を検討した。さらに、従来連鋳化が困難といわれていたSUS 321、XM 7および310などの特殊なステンレス鋼を連鋳化する場合の各種の技術についても論及した。また、このP･H･A法によって製造された製品の品質は、各種の不純物元素、ガス含有量が低いために非金属介在物が少なく、溶接性が優れていることを証明した。これらの要旨を、7.1　鉱石からの一貫体制によるステンレス製鋼法の確立　7.2　小断面積の連鋳鋳片の製造法の確立　7.3　製品の特性　の3節にわけて要約する。

7.1　鉱石からの一貫体制によるステンレス製鋼法の確立

(1)　フェロニッケルおよびフェロクロムの溶湯の使用法

著者はFe-NiおよびFe-Crの溶湯を、ステンレス鋼の原料として溶融状態で使用することを検討したが、特にFe-Crの溶湯の凝固温度が高いため、取鍋内で凝固し付着する合金鉄の対策が大きな問題となった。その対策として、Fe-Crの溶湯の凝固温度を低下させるため、通常のHCFe-Cr（クロム含有量：60～65%）よりクロム含有量を44～46%と低くした。さらにFe-Crを製造する密閉炉の出湯樋の改造、Fe-Crの溶湯を運搬する取鍋用の断熱材の材質の検討および取鍋の予熱管理の徹底などにより、取鍋内で凝固し付着する合金鉄の比率はFe-Ni:0.5%以下、Fe-Cr：1.5%以下となり、これらの合金鉄を溶湯のままステンレス鋼の原料に使用する方式を確立した。

(2)　電気炉－AOD法、LD－AOD法および直接AOD法の比較

炭素、珪素などを予備処理するため、電気炉、LD炉を使用した電気炉－AOD法、LD－AOD法と、これら溶湯を直接にAOD炉中で精錬する直接AOD法の3種類のプロセスを比較検討した結果、直接AOD法が出鋼歩留：94.1%、ニッケルの歩留：99.5%およびクロムの歩留：99.0%と他の2法に比べて優れていることを明らかにした。

(3) 直接AOD法の操業法

直接AOD法では装入する溶湯の成分が、炭素含有量：3.5～4.5%、珪素含有量：1.5～2.5%と高いため、通常実施されているAOD炉の底吹き酸素吹練だけでは能力不足で、上吹き酸素による脱炭、脱珪反応の増強が必要である。その場合の上吹き酸素の吹錬条件は、酸素流量：10～11 $^{Nm^3}/_{min.}$、溶鋼面からのランス高さは700mmが適当で、この上吹き酸素吹錬の併用により、上吹き酸素流量の増加と共に脱炭、脱珪速度が増し、溶鋼の昇温速度も増加することを明らかにした。

(4) 製品中の窒素含有量の制御法

P・H・A法は、Fe-NiおよびFe-Crの溶湯を直接にLD炉またはAOD炉で精錬するため、これら合金鉄の鋳造工程が省略され原料中の窒素含有量が少なく、さらに電弧から吸窒する溶解工程が省略されるため窒素含有量を低く規制できる。このプロセスにより、通常のAOD炉では困難といわれる製品の窒素含有量を100PPM以下に規制することも可能であることが明らかとなった。

(5) AOD炉の窒素ガスによるアルゴンガスの置換法

AOD炉中で窒素ガスによる高価なアルゴンガスの置換法を検討し、その置換率($N_2/N_2+Ar\times100$)を84%と大きくしても、製品の窒素含有量を650PPM以下に規制する技術を確立した。すなわち脱炭期の全般にわたって窒素ガスを使用し、飽和点に達した溶鋼中の窒素を操業末期の溶鋼中の酸素、硫黄が充分低くなった脱硫期、仕上期にアルゴンガスの流量を増加させて溶鋼中の窒素を放出するのが効果的であることを明らかにした。

(6) フェロニッケルの脱硫工程の省略法

AOD炉では高速噴射されるアルゴンガスなどにより、溶鋼と鋼滓が強力に攪拌されるため他の冶金炉よりも脱硫能力が大きいことを利用して、著者は通常のフェロニッケルの製造時には不可欠な脱硫工程を省略して、AOD炉中で一括して脱硫を行う方法を確立した。すなわちAOD炉に装入する溶湯の硫黄含有量が0.2～0.4%と高くても、製品の硫黄を0.010%以下にするための溶鋼成分、鋼滓組成および溶鋼温度などを検討して、その脱硫平衡は次式で整理できることを明らかにした。

$$\log(\%S)/a_S - \log K_1/a_O = 3.26\times(\text{Excess Base}) - 1.35$$

$$\text{但し Excess Base} = n_{CaO} + \tfrac{2}{3}\, n_{MgO} - n_{SiO_2} - n_{Al_2O_3}$$

(7) AOD炉の熱特性

P・H・A法の主冶金設備であるAOD炉の熱特性を明らかにするためにAOD炉中における物

質精算を行ったが、各元素の歩留はMn：99.6%、Cr：98.3%、Ni：99.2%およびFe：98.0%と高く、さらにその熱効率は電気炉、LD炉のそれぞれが46.5%と67.4%であるのに対し、AOD炉は80.6%と高く、熱特性の面からもAOD炉は優れた炉外精錬炉であることを明らかにした。

(8) ステンレス鋼の各製造プロセスにおける全エネルギの比較

AOD炉を使用したP・H・A法によるステンレス鋼の製造法の全エネルギ（ニッケル、クロム鉱石を基準にしたステンレス鋼の製造エネルギ）は、従来の鋼屑を使用する電気炉法を基準(100)にした場合、電気炉－AOD法（溶湯使用の場合）：87.9、 LD－AOD法：85.9 および直接AOD法：84.4となる。このように、直接AOD法でステンレス鋼を製造する場合の全エネルギが小さいのは、Fe-NiおよびFe-Crの溶湯の顕熱を有効利用し、Fe-Niの脱硫工程を省略し、さらに電気炉またはLD炉での予備脱炭、脱珪工程を省略したこと、および特殊成分のFe-NiおよびFe-Cr中の鉄分を有効に利用したためと考えられる。

7.2 小断面積の連鋳鋳片の製造法の確立

(1) 最適鋳造パウダの検討

連鋳鋳片の研削損失を小さくするため、鋳造パウダの特性とオシレーション・マークの深さの関係を検討した結果、$\log\eta$=0.5～0.9（at 1,300℃）の範囲では、高粘性のパウダを使用する方がオシレーション・マークの深さを小さくするのに有効であることがわかった。

(2) クロム－ジルコン－銅製の溶接施工した管状鋳型の開発

従来の脱酸銅や銀入り銅による鋳型では、熱間硬度が不足で使用中の鋳型のテーパ値の変化が大きく、製品品質の低下の原因となったが、クロム－ジルコン－銅製の溶接施工した管状鋳型の開発により、鋳型の寿命は従来の脱酸銅製の鋳型の約3倍に改善され、それにより連鋳鋳片の寸法精度および表面品質が向上した。

(3) 鋳型内の溶鋼の湯面自動制御法

品質の安定した105～175mm角の小断面積の鋳片をうるためには、鋳型内の溶鋼の湯面自動制御法を採用する必要がある。この制御装置を開発するため、水を使用したモデル実験によって各制御系の理論解析を行い、これらの知見を基にして、スライディング・ノズルを使用して^{137}Csを線源とするγ線方式の溶鋼の湯面自動制御装置を開発した。この装置の採用により、湯面の変動域が5～7mmと小さくなり、溶鋼面が安定したため鋳片表面の巻き込みスカムも½に減少し、鋳片の表面品質の向上に寄与した。

(4) 無酸化雰囲気中の鋳造法

従来の取鍋－タンディッシュ間を大気中で鋳造した場合、溶鋼中の窒素、酸素含有量がおの

おの25、20PPM増加したが、ロング・ノズルによる無酸化雰囲気中の鋳造法の採用により、この空気汚染は防止でき、鋳片の内面性状の向上に寄与した。

(5) 電磁攪拌装置の採用

鋳片の内面性状改善の目的で3種類の電磁攪拌装置を検討した結果、容量95KVAの3号機を溶鋼面から4.5mの下方の位置に設置すれば効果があることを明らかにした。これにより、鋳片の中心部における収縮孔の分散、減少に効果があり、マクロ組織の評点で1～2程度中心欠陥が改善された。さらに攪拌域の等軸晶化や、SUS 308、309などのδフェライトの分散効果で、熱間加工性を向上させることができることを明らかにした。

以上 1) ～ 5) 項の連鋳技術の採用により、次の具体的な効果がえられた。

(6) SUS 304系の鋳片の無手入れで1回圧延による製品化

鋳片の表面欠陥の減少とオシレーション・マークの安定などにより、線材用の約70%を占めるSUS304系の鋳片は、グラインダー研削なしの無手入れで1回圧延により製品化が可能となった。これにより グラインダー研削損失がなくなり、さらに工程省略により、製品の製造原価は従来の鋳片の疵取りを行った場合に比較して6～7%低減できた。

(7) 特殊ステンレス鋼の小断面積の連鋳鋳片の製造法の確立

従来連鋳化が困難で、主として鋼塊法で製造していたSUS321、XM7および310などの特殊ステンレス鋼が、上記した 1) ～ 5) 項の各種の改善技術を適用することにより連鋳化が可能となり、割れや気泡などの表面欠陥、および中心偏析や収縮孔などの内面欠陥の少ない品質の安定した小断面積の鋳片が製造できるようになった。

7.3 製品の特性

(1) 不純物元素の含有量

直接AOD法は、高純度の鉄分の高い特殊な成分のFe-NiおよびFe-Crの溶湯を主原料とするため、通常の鋼屑を使用する電気炉－AOD法の製品よりも錫、鉛、砒素およびモリブデンなどの不純物元素は1/5～1/10と極めて低い値となる。さらにガス含有量、特に窒素含有量は溶湯を直接AOD炉で処理するため、鋳造、電弧溶解などの工程における空気汚染の機会が少なく、通常のAOD炉では困難といわれる窒素含有量が100PPM以下の製品の製造が可能となった。

(2) 鋼塊と連鋳鋳片の製品品質の比較

Fe-NiおよびFe-Crの溶湯から精錬した溶鋼を、鋳造法の差による製品品質を比較するため、電気炉－鋼塊法(鋼屑法)、AOD－鋼塊法(溶湯法) および AOD－CC法(溶湯法)による製品の非金属介在物、地疵検査を行った結果、その水準は次の順に良くなった。

(電気炉ー鋼塊法)→(AOD－鋼塊法)→(AOD－CC法)

特に、直接Fe-NiおよびFe-Crの溶湯をAOD炉で処理した後、無酸化雰囲気中で連鋳するAOD－CC法はA系の非金属介在物は大幅に減少し、三段削りによる地疵検査でも製品の受入検査規格〔10－20－(6)〕に100％合格することがわかった。

(3) 最小断面積の105mm角の連鋳鋳片の品質水準

1回圧延で製品化する鋳片の範囲を増す目的で検討した105mm角の鋳片の品質水準を調査した結果、鋳片の表面、内面共に130、175mm角の鋳片と差はなく、品質的に安定していることがわかった。特に清浄度は0.010～0.025％と良好で、その非金属介在物はCaO、SiO_2、MgOおよびAl_2O_3などの酸化物であるがその形状は小さく、かつ分散しており、硫化物はほとんど存在しないことがわかった。

(4) 溶接性の検討

溶接時に曲げ歪みを加えて、その材料の割れ感受性を調査するトランス・バレストレン試験を実施した結果、付加歪み量が1.5％の時の最大割れ長さは通常品のSUS310、316がおのおの1.5mm、1.4mmであるのに対し、P・H・A法による製品のSUS310、316はおのおの1.1mm、0.5mmと小さく、溶接時の割れ感受性は小さく、溶接性が良好であることがわかった。

以上により、著者の開発したニッケル、クロム鉱石からステンレス鋼連鋳鋳片を製造するプロセスは、省資源、省エネルギの立場から所期の目的を達成し、製造した製品は従来の製品品質よりも著しく良好であることが確認でき、その工業化の意義は極めて大きいと考えられる。

謝　　辞

本研究をまとめるに当り、御懇篤なる御教示と御指導を賜った大阪大学森田善一郎教授に心から感謝し、有益なる御助言、御教示を頂いた大阪大学幸塚善作教授、荻野和巳教授、福迫達一教授に厚く御礼申しあげます。本研究は大平洋金属株式会社八戸工場で行ったものであり、本研究の発表を許可された大平洋金属株式会社大矢根大器治社長、また研究を実施するに当り懇切なる御指導、御鞭達を賜わった大平洋金属株式会社奈古屋嘉茂専務取締役、小池伸吉取締役八戸工場長に心から御礼申し上げます。

また実験の遂行に当り、甚大な御協力を頂いた八戸工場製鋼課渡部十四雄課長、東洋幸係長、桧山猛主任、福田和郎主任、ならびに研究の多くの部分について共同研究者として労を共にされた八戸工場製鋼課および第2検査課の諸氏に感謝致します。

参　考　文　献

1) 谷口光次郎，石原賢一：ステンレス，25（1981）6，P. 19

2) 中西恭二：特殊鋼，22（1973）10，P. 6

3) 湯川正：特殊鋼，25（1976）10，P. 8

4) 沢村栄男：鉄と鋼，63（1977）13，P. 1953

5) 日本金属工業・衣浦：第56回特殊鋼部会資料，(1977)

6) 大同特殊鋼・星崎：第67回特殊鋼部会資料，(1982)

7) 日本冶金工業・川崎：第58回特殊鋼部会資料，(1978)

8) 日新製鋼・周南：第62回特殊鋼部会資料，(1980)

9) A.L.Feild：Electric Furnace Proceedings，(1951), P. 85

10) 小野良吉：特殊鋼，21（1972）5，P. 59

11) 青山芳正：鉄と鋼，63（1977）5，P. 561

12) D.C.Hilty，H.P.Rassbach and Walter Crafts：JISI，6（1955), P. 116

13) W.Craft and H.P.Rassbach：Electric Furnace Proceedings，(1951)，P. 95

14) W.Craft and H.P.Rassbach：Journal of Metals, 5 (1953), P. 649

15) 山田桂三，東洋幸，富岡実：鉄と鋼，59（1973）11，S 458

16) 山田桂三，東洋幸：学振第19委員会，第2分科会，6（1970)

17) 高橋市朗，栄豊幸，吉田毅：鉄と鋼，53（1967）3，P. 347

18) 山田桂三：第69，70回西山記念技術講座，(1980)，P. 289

19) 大井浩：第40，41回西山記念技術講座，(1976)，P. 131

20) 楯昌久：第69，70回西山記念技術講座，(1980)，P. 141

21) 川和高穂：第40，41回西山記念技術講座，(1976)，P. 171

22) D.C.Hilty，W.D.Forgeng and R.L.Folkman：Journal of Metals，Feb (1955)，P. 253

23) 梶岡博幸，片岡裕之，佐藤信吾，竹内英麿，大野剛正：製鉄研究，291（1977）P. 12196

24) 奈古屋嘉茂，山田桂三，村井浩介，東洋幸：特許出願公告昭57-25604

25) 牛山博美，矢島忠正，北川修三，畑浩已：電気製鋼，52（1981)，P. 20

26) 奈古屋嘉茂：学振第 140委員会，冶金物質の高温特性（1975)

27) K.Bungardt，E.Kunze and E.Horn：Arch. Eisenhüttenw. 29（1958）P. 193

28) 横田孝三：ステンレス鋼便覧（長谷川編)，(1973), P. 37〔日刊工業新聞社〕

29) K.Yamada, H.Azuma, T.Hiyama and N.Nishimae：AOD International Conference, (1980)

30) 山田桂三，東洋幸，桧山猛，杉村公正，西前年：鉄と鋼，66（1980)，S 211

31) 山田桂三，東洋幸，桧山猛，杉村公正，西前年：鉄と鋼，66（1980），S 212
32) 山田桂三，東洋幸，桧山猛，西前年：鉄と鋼，68（1982），S 973
33) 山田桂三，東洋幸，桧山猛，西前年：鉄と鋼，69（1983）7，P. 775
34) 中西恭二，加藤嘉英，野崎努，江見俊彦：鉄と鋼，66（1980）9，P. 1307
35) 梅田洋一，増田誠一，多賀雅之，姉崎正治，平田武行：住友金属，32（1980），P. 264
36) D.C.Hilty：JISI，180（1955），P. 116
37) A.Simkovich and C.W.Mccoy：Trans.AIME，221（1961），P. 416
38) 梅沢一誠，梶岡博幸：鉄と鋼，63（1977），P. 2034
39) 大平洋金属・八戸：第56回特殊鋼部会資料，（1977）
40) 山田桂三，東洋幸，桧山猛，西前年：鉄と鋼，64（1978），S 180
41) 渡辺哲弥：第72，73回西山記念技術講座，（1981），P. 91
42) J.Chipman and D.A. Corrigan：Trans.TMS-AIME，（1965）233，P. 1249
43) Rogar N.Dokken：“The Practical Use of Nitrogen in the AOD Process”Union Carbide 社技術資料，（1973）
44) 長隆郎，清水真，井上道雄：鉄と鋼，59（1973），P. 1914
45) 河合重徳：鉄と鋼，63（1977），P. 1975
46) 山田桂三，東洋幸，桧山猛，杉村公正：鉄と鋼，67（1981），P. 2145
47) 奈古屋嘉茂，山田桂三，杉村公正：学振第 140委員会，冶金物質の高温特性，6（1979）
48) 大平洋金属・八戸：第60回特殊鋼部会資料，（1979）
49) 山田桂三，杉村公正：鉄と鋼，65（1979），S 195
50) 荒木茂昭，三溝裕三，丸橋茂昭：鉄と鋼，48（1962），P. 13
51) 大野剛正，西祚章：鉄と鋼，61（1975），S 113
52) J.F.Elliott，M.Gleiser and V.Ramakrishna：Thermochemistry for Steelmaking，Vol.Ⅱ（1963），Addison-Wesley
53) O.Kubashewski，E.L.Evans and C.B.Alcock：Metallurgical Thermochemistry，4 th Edition（1967），Pergamon
54) H.Schenck and E.Steinmetz：“Wirkungs parameter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen”.
55) 山田桂三，東洋幸，桧山猛，西前年：鉄と鋼，63（1977），S 532
56) 大平洋金属・八戸：第57回特殊鋼部会資料，（1977）
57) 武田喜三：鉄と鋼，64（1978），P. 2239
58) K.Yamada，H.Azuma，T.Hiyama and K.Sugimura：Iron and Steelmaker，9（1982）11，P.29
59) 山田桂三，渡部十四雄，福田和郎，藤山環，田代時夫：鉄と鋼，66（1980），A 25
60) 山田桂三：大阪冶金会会誌，17（1977），P. 11

61) 佐藤良吉：日本金属学会会報，12（1973），6，P. 391
62) 石原重利：第40，41回西山記念技術講座，(1976)，P. 3
63) 山本全作：第69，70回西山記念技術講座，(1980)，P. 3
64) 山田桂三，渡部十四雄，福田和郎，田代時夫：鉄と鋼，66（1980），S 220
65) 山根東作：ステンレス鋼便覧（長谷川編），(1973)，P. 104〔日刊工業新聞社〕
66) 細田正，森川正樹，吉田秀昭：伸銅技術研究会誌，18（1979），P. 115
67) 日立造船・技研：第24回銑鋼設備分科会資料，(1981)
68) 山田桂三，渡部十四雄，阿部孝悦，福田和郎：鉄と鋼，67（1981），P. 1363
69) K.Yamada，T.Watanabe，K.Abe and K.Fukuda：Stahl u. Eisen，101 (1981)，P. 633
70) 山田桂三，渡部十四雄，福田和郎，田代時夫：鉄と鋼，67（1981），S 198
71) 大平洋金属・八戸：第64回特殊鋼部会資料，(1981)
72) 山田桂三，渡部十四雄，福田和郎：鉄と鋼，62（1976），S 133
73) K.Yamada，T.Watanabe and K.Fukuda：Mannesmann-Licensees II Symposium(1975)
74) 武田雅男，駒野忠昭，柳井隆司，日野通：製鉄研究，294（1978），P12504
75) 山田桂三，渡部十四雄，福田和郎，田代時夫，荒見健二：鉄と鋼，66（1980），S 218
76) 山田桂三，渡部十四雄，福田和郎，藤山環，田代時夫：鉄と鋼，66（1980），S 219
77) K.Yamada, T.Watanabe，K.Fukuda and T.Tashiro：Continuous Casting International Conference, (1980)
78) 竹内英麿，池原康允，柳井隆司，松村省吾：鉄と鋼，63（1977），P. 1287
79) J.H.Decroix, A.M.Neveu and R.J. Castio：Deformation under Hot Working Conditions, (1968), P. 135，〔ISI publication 108〕
80) 山田桂三，府川仁，渡部十四雄，阿部孝悦，福田和郎，藤山環：鉄と鋼，67(1981)，S197
81) 大平洋金属・八戸：第62回特殊鋼部会資料，(1980)
82) 新日本製鉄・光：第58回特殊鋼部会資料，(1978)
83) 野村茂雄：ステンレス鋼便覧（長谷川編），（1976），P. 356，〔日刊工業新聞社〕
84) H.Fredriksson：Scand.J.Metallurgy，5 (1976) 1，P. 27
85) 山田桂三，渡部十四雄，福田和郎，田代時夫：鉄と鋼，64（1978），S 623
86) 山田桂三：特殊鋼，27（1978）10，P. 58
87) 大平洋金属・八戸：第68回特殊鋼部会資料，(1982)
88) J.C.Borland：Brit.Weld.J.，7（1960），P. 508
89) 三菱金属，桶川：Manual of Trans-Varestraint Test，(1980)
90) 仙田富男，松田福久，高野元太，渡辺潔，小林忠明，松坂矯：溶接学会誌，41 (1972)，P.709

本論文に関連した公表論文

1）　「溶鋼の温度測定について」
安井正人と共著；日曹製鋼技報，3（1963）No.2

2）　「消耗型W-Re熱電対によるステンレス鋼製造時の溶鋼温度の測定」
東洋幸と共著；学振第19委員会，第2分科会，6（1970）

3）　「鉱石から一貫体制によるステンレス製鋼法について」
大阪冶金会会誌，17巻（1977），P.11

4）　「AOD炉におけるステンレス鋼の脱硫について」
奈古屋嘉茂，杉村公正と共著；学振第140委員会，冶金物質の高温物性，6（1979）

5）　「オーステナイト系ステンレス鋼の小断面連鋳について」
渡部十四雄，福田和郎，藤山環，田代時夫と共著
鉄と鋼，66（1980）2，A—25

6）　"Stainless Steelmaking by the LD-AOD Process at PAMCO."
with H.Azuma，T.Hiyama and N. Nishimae.
2nd AOD International conference，Sanfrancisco，Sept.（1980）

7）　"Continuous Casting of Small Size Austenitic Stainless Steel Billets at PAMCO."
with T. Watanabe，K.Fukuda and T.Tashiro.
Continuous casting International conference，Düsseldorf，Oct.（1980）

8）　「ステンレスおよび耐熱鋼のブルーム・ビレットの連続鋳造」
第69，70回西山記念技術講座，(1980)，P.293

9）　"Effect of Electromagnetic Stirring for C.C. Billets on the Austenitic Stainless Steel.（continuous casting of stainless steel Billets-Ⅳ）
with T.Watanabe，K.Fukuda，T.Fujiyama and T.Tashiro.
Trans. I.S.I.J.，vol.20（1980）No.11

10）　"Stranggiessen kleiner Knüppel aus austenitischen nichtrostenden Stählen."
with T.Watanabe，K.Abe and K.Fukuda.
Stahl und Eisen，101（1981），seite 633

11) 「オーステナイト系ステンレス鋼の小断面連鋳の問題点とその対策」
渡部十四雄，阿部孝悦，福田和郎と共著；鉄と鋼，67（1981）8，P.323

12) 「LD-AOD法によるステンレス鋼製造法」
東洋幸，桧山猛，杉村公正と共著；鉄と鋼，67（1981）14，P.2145

13) "Stainless Steelmaking by the LD-AOD Process."
witn H.Azuma, T.Hiyama and K.Sugimura.
Iron and steelmaker, Vol.9 (1982) No.11, P.29

14) "Oxygen Top Blowing in the Direct AOD process."
with H.Azuma, T.Hiyama and N.Nishimae.
Trans. I.S.I.J., Vol.23 (1983) No.4

15) 「溶融Fe-Cr，Fe-Ni原料からの上吹併用によるAOD炉でのステンレスの直接製造方法」
東洋幸，桧山猛，西前年と共著；鉄と鋼，69（1983）7，P.775