

## ESR 工程における窒素添加方法の開発

## Development of a Nitrogen Addition Method in ESR Process

関 佑太\*  
Yuta Seki生方 貴\*  
Takashi Ubukata鈴木 忠\*  
Tadashi Suzuki熊谷 保之\*  
Yasuyuki Kumagai博士(工学) 高橋 史生\*  
Dr. Fumio Takahashi博士(工学) 梶川 耕司\*\*  
Dr. Koji Kajikawa

## 要 旨

高 Cr 鋼では耐熱性や耐腐食性向上を目的に窒素が添加されている。当社における高 Cr 鋼大型鋼塊は介在物および偏析の軽減を目的にエレクトロスラグ再溶解 (ESR: Electro Slag Remelting) による二次溶解設備を使用して製造している。大型 ESR の電極は真空炭素脱酸 (VCD: Vacuum Carbon Deoxidation) 法から製造されるが、 casting 中の真空脱ガス反応により窒素量のコントロールが困難であった。そこで、 ESR 溶解中に窒素を添加する方法について検討した。通常 ESR 溶解中の窒素添加方法は窒化物により実施されるが、 顆粒状の場合には完全に熔融しない、 粉末状の場合にはスラグ中に浸漬することができずに窒素歩留まりが低くなる問題がある。そこで、 粉末状窒化物を充填したコアードワイヤーを電極と共に溶解する新たな窒素添加方法を開発した。この方法では ESR 設備の違いやコアードワイヤー本数に関わらず安定した窒素添加が可能であり、 ESR プロセス中における窒素添加方法として有効であることが確認された。

## — Synopsis —

In high Cr steel, Nitrogen is added for the purpose of improving corrosion and heat resistance. Large steel ingots consisting of High Cr steel in our company are manufactured by Electro slag remelting (ESR) in order to reduce non-metallic inclusions and segregation. The electrode for the large ESR is manufactured using vacuum carbon deoxidation (VCD) method, but it is difficult to control nitrogen in vacuum degassing reaction during casting. In this study, we investigated the method of nitrogen addition during ESR melting. Nitrogen addition during ESR melting is usually carried out with nitrides, but in the case of granules it may not melt completely. On the other hand, in the case of powder, there is a problem that it cannot be immersed in the slag accordingly the nitrogen yield is low. Therefore, we have developed a nitrogen addition method that powder nitride cored wires are attached on the electrode surface and melted together. In this method, steady nitrogen addition was possible regardless of differences in ESR facilities and the number of cored wires. It was confirmed that it is effective as a nitrogen addition method in the ESR process.

\*: 室蘭製作所  
Muroran Plant\*\*: 室蘭研究所  
Muroran Research Laboratory

## 1. 緒 言

窒素は鋼の機械的特性<sup>1)</sup>や耐熱性<sup>2)</sup>、耐腐食性<sup>3)</sup>を高めることが以前より知られており、これまでも窒素を添加した様々な鋼種が開発されている。窒素を含有する鋼種は一般的に高強度且つ高耐食性が求められ、材料の疲労特性や靱性、耐食性の劣化を招く非金属介在物を極力除去し、偏析も低減する必要があることから ESR 法が要求される場合がある。

図 1 に当社の鋼塊および ESR 電極製造フローを示す。120t 電気炉でスクラップ等を溶解し、脱 P を実施した後、取鍋精錬炉 (LF : Ladle Furnace) による成分・温度調整、脱ガス処理を実施し、下注 casting (BC:Bottom Casting) 法または VCD 法を用いて種々の鋼塊を製造している。大型 ESR 電極の場合には VCD 法により製造した鋼塊を必要な電極径となるよう鍛造する。図 2 に VCD 法の概略を示す。高 Cr 鋼大型 ESR 電極では取鍋および中間鍋内の溶鋼中窒素量が高い場合でも真空 casting 中の脱ガス反応に伴い脱窒素が生じ、鋼塊の窒素量は低くなる。つまり、VCD 法による casting では正確な窒素量のコントロールが困難であった。このことから、VCD 法により生じた不足分の窒素量を ESR 工程で補う必要があった。

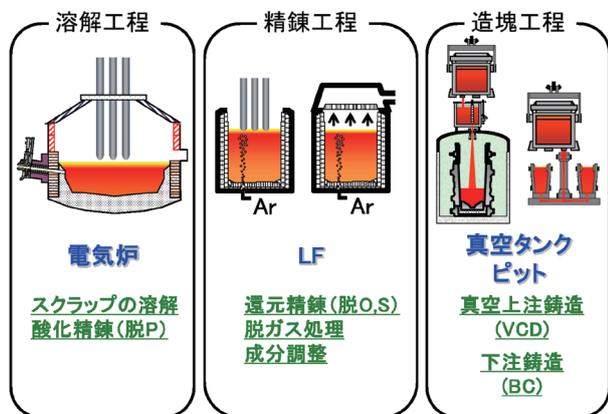


図 1 当社の鋼塊および ESR 電極製造フロー

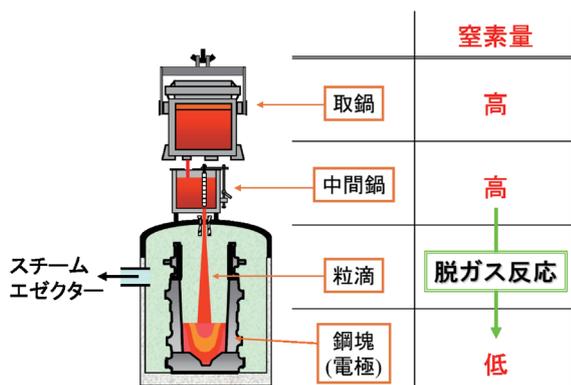


図 2 VCD 法の窒素変動の概略図

日本製鋼所技報 No.63 において窒化物コアードワイヤーを電極に溶接により取り付け、共に ESR 溶解することによって窒素添加が可能であることを報告した<sup>4)</sup>。現在では ESR 設備の更新に伴い、100tonESR から 150tonESR へと大型化し、その仕様も変更した。最も大きな変更点の一つとして ESR 交流電源の周波数がある。100tonESR は 50Hz の電源周波数であったのに対し、150tonESR では溶解中の電力原単位の低減を目的に 0.5 ~ 5Hz の低周波電源に変更した。仕様変更後の大型 ESR を用いて過去報告と同様の窒素添加方法の試験を行い、同等の窒素添加歩留であることが確認され、コアードワイヤー量の調整により窒素添加量の微調整も可能となった。本報ではその内容について報告する。

## 2. 実験方法

表 1 に試験で使用した ESR 装置の概略について示す。前回の報告<sup>4)</sup>では 5tonESR による小型試験の後、100tonESR により実機サイズの鋼塊を製造したが、100tonESR は既に廃棄されており、現在は 150tonESR が稼働している。150tonESR は 2011 年に導入しており、旧装置と異なる点として、炉体構造がガントリー型、水冷ルツボが固定式、溶解電源周波数が 0.5Hz から 5Hz の低周波で可変であることが挙げられる。今回新たに 150tonESR を使用して同様の試験を実施した。さらに窒化物コアードワイヤー溶接本数による窒素歩留の比較を行い、実操業における有効性について確認した。

表 1 試験で使用した ESR 設備の仕様

	5tonESR	100tonESR	150tonESR	
炉型式	1head 2stations	2heads 2stations (100ton, 22ton)	2heads 2stations (150ton, 30ton)	
	モールド固定式	モールド固定式、 鋼塊引抜き兼用(20ton)	モールド固定式	
炉体構造	片持ち旋回構造	片持ち旋回構造	ガントリー構造	
最大鋼塊重量	5ton	110ton	150ton	
最大鋼塊鋼塊径	φ650mm×2000mm	φ1800mm×5200mm	φ2150mm×5300mm	
電源容量	電流	22500A	70000A	75000A
	電圧	70V	110V	70V
	周波数	50Hz	50Hz	DC+DC-0.5~5.0Hz

表 2 に試験で使用したコアードワイヤーの仕様を示す。窒化物コアードワイヤーは市販品で通常 LF で使用されるものである。本試験で使用した窒化物は窒化フェロクロム (N-Fe-Cr) のコアードワイヤーを使用した。その選定理由は N-Fe-Cr は窒化物としては比較的融点が低く溶解が容易となること、および前回の報告<sup>4)</sup>で窒化フェロマンガン (N-Fe-Mn) と比較して N-Fe-Cr の窒素歩留が高かったためである。

表2 コアードワイヤーの仕様

窒化物		N-Fe-Cr
鉄皮厚さ(mm)	0.4	
窒化物パウダー重量(g/m)	480	
コアードワイヤー重量(g/m)	630	
窒化物化学組成 (mass%)	N	7
	Cr	64

表3に ESR 溶解条件について示す。比較のため過去に報告<sup>4)</sup>した溶解条件についても示す。試験に使用した電極の材質は高Cr鋼とし、水冷モールドはφ1850mmを用いて N-Fe-Cr コアードワイヤーを溶接により電極に取り付け溶解を実施した。150tonESR における電源周波数は2.5Hzとし、電源周波数の違いによる影響についても調査した。表3に示す目標窒素歩留はこれまでのコアードワイヤー溶接電極溶解試験によって得られた実績から設定し、必要となる窒素相当量のコアードワイヤー量を算出した。図3にコアードワイヤーを取り付けた電極の概略図および写真を示す。コアードワイヤーは複数本を一束にまとめた後、電極周囲に4等配で取り付けた。ESR 鋼塊の化学分析用サンプルは鍛造中または鍛造後にサンプルを採取し、鋼塊表層の長手方向から複数採取し、鋼塊軸芯部の採取が可能な場所については軸芯部のサンプルも採取した。コアードワイヤーによる窒素歩留は電極表層の長手方向から採取したサンプルの平均値を電極窒素量とし、ESR 鋼塊から採取したサンプルの窒素量との差から求めた。

表3 ESR 溶解条件

	100tonESR	150tonESR
モールドサイズ	φ1850mm	
電極サイズ	φ1470mm	φ1430~1480mm
電極材質	高Cr鋼	
鋼塊重量	70ton	70~100ton
溶解雰囲気	Ar	
スラグ組成	CaF <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-SiO <sub>2</sub>	
スタート方法	コールドスタート	
電源周波数	50Hz	2.5Hz
目標窒素歩留	42%	
コアードワイヤー溶接本数	60本	59本
		27本
		9本

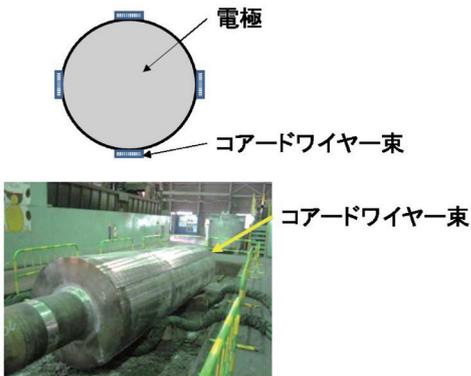


図3 コアードワイヤー溶接電極の概略図および写真

### 3. 試験結果

#### 3-1 100tonESR 溶解結果との比較

図4に試験後の ESR 鋼塊およびその残電極の写真を示す。比較として前回報告<sup>4)</sup>した100tonESRによる同試験の鋼塊および残電極写真も合わせて示す。過去に報告<sup>4)</sup>している100tonESRを用いて溶解した試験のコアードワイヤー溶接本数は60本であった。溶解中の異常も無く、溶解後の ESR 鋼塊の表層は滑らかな状態であった。残電極には溶接により取り付けられたコアードワイヤーが残存しており、コアードワイヤーの末端と電極先端は同じ位置となっていることを確認している。今回、150tonESRにおいても100tonESRと同等本数である59本のコアードワイヤーを溶接し、窒素の歩留について確認した。コアードワイヤーを取り付けた電極の150tESR溶解も終始安定しており、鋼塊の表層性状は滑らかで良好な状態であった。残電極には溶接により取り付けられたコアードワイヤーが残存しており、コアードワイヤーの末端と電極先端は100tonESRと同様に同じ位置となっていることが確認できた。前回の報告<sup>4)</sup>では5tonESRを用いてコアードワイヤーに充填する窒化物をN-Fe-MnとN-Fe-Crの2種類試験しており、N-Fe-Mnコアードワイヤーでは ESR 溶解終了後のコアードワイヤー末端が残電極先端よりもやや高い位置にあったのに対し、N-Fe-Cr コアードワイヤーでは末端と残電極先端が同じ位置となっている相違点があった。これは両者の液相線温度の違いにもよるものであると推定される。今回の150tonESR試験においてもコアードワイヤーの末端と残電極の先端は同じ位置となっており、同様の結果となった。

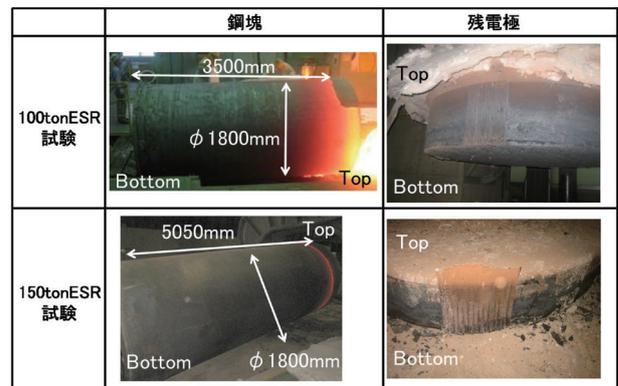


図4 過去報告試験<sup>4)</sup>および本試験の ESR 鋼塊および ESR 後の残電極写真

図5に試験で得られた ESR 鋼塊における長手方向の窒素歩留の推移を示す。100tonESR で溶解した実績<sup>4)</sup>と150tonESR の実績の平均窒素量は共に41%であり、溶解設備条件による窒素歩留の相違は認められなかった。図6に150tonESR で溶解した ESR 鋼塊における表層と軸芯の窒素歩留の比較を示すが、表層の窒素歩留は軸芯と比較して高い。この傾向は前回の報告<sup>4)</sup>で述べたとおり、5tonESR 試験を実施した際にも認められている。窒素溶解度は溶鋼温度が低いほど高くなる傾向であり、ESR 溶解中では電極直下の溶鋼温度が最も高く、表層部は水冷モールドによる強冷却により溶鋼温度は低下するため、この溶鋼温度の差が窒素歩留の差となっていると推定される。なお、軸芯と表層における窒素含有量の差は製品の品質に影響を及ぼすほどのものではなく、何れも規格範囲内となっていた。

本結果から N-Fe-Cr コアードワイヤーを溶接した電極を ESR 溶解する窒素添加方法は使用する ESR の仕様、特に低周波数電源を用いても窒素歩留は従来と変わらず、有効な窒素添加方法であることが確認された。

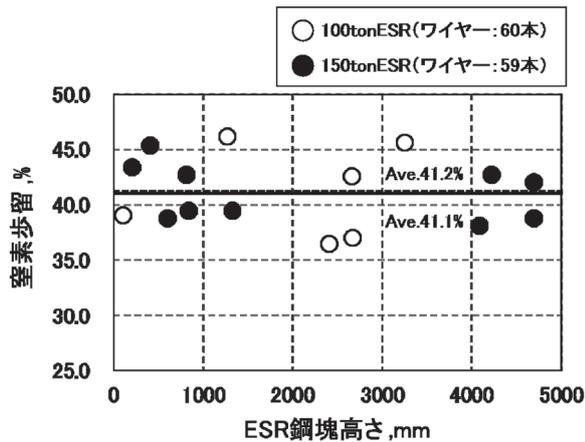


図5 ESR 鋼塊表層部における長手方向の窒素歩留の推移

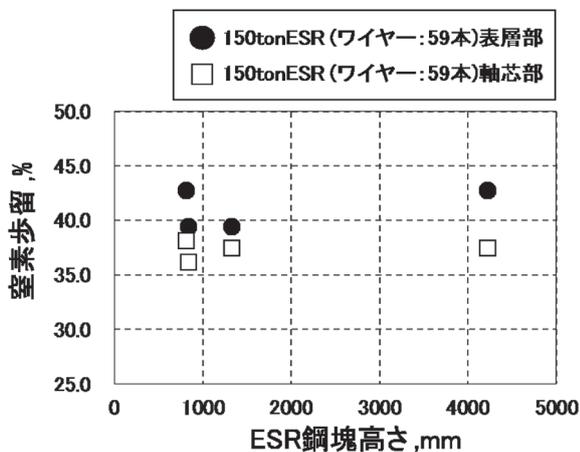


図6 150tonESR を用いて溶解した ESR 鋼塊の表層と軸芯の窒素歩留の比較

### 3-2 N-Fe-Cr コアードワイヤーの本数調整による窒素添加量の微調整について

図7にコアードワイヤーを27本溶接した場合、および9本溶接した場合の ESR 鋼塊長手方向の窒素歩留の推移を示す。コアードワイヤー本数を減少させた場合においても平均の窒素歩留としてはほぼ同等の実績となっていた。また、長手方向における窒素歩留は ESR 鋼塊の Bottom 側が高くなり、Top 側になるほど低下する傾向が認められた。図8に電極表層部から採取したサンプルの平均窒素量を100%として ESR 鋼塊の各サンプル採取箇所における窒素量の変動比率を示す。何れのサンプルにおいても電極窒素量と比較して増量しており、数 ppm レベルの微量添加も可能であることが実証された。

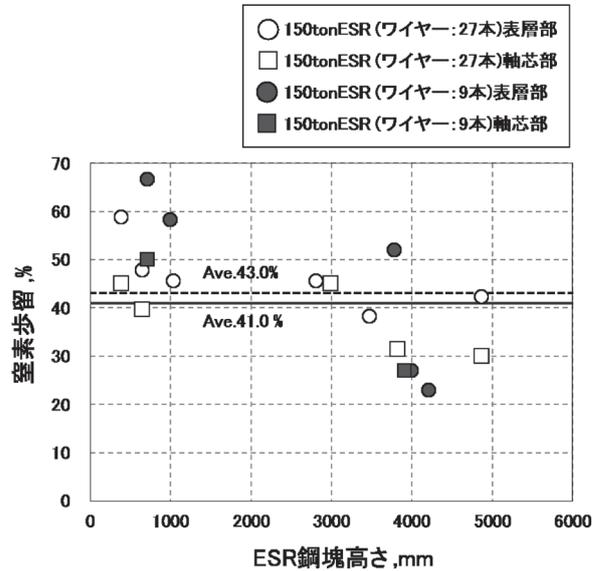


図7 ESR 鋼塊長手方向における窒素歩留の推移

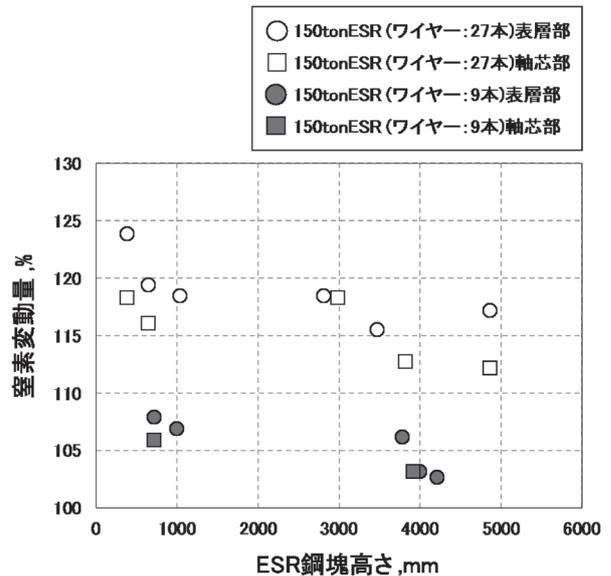


図8 ESR 鋼塊長手方向における窒素変動量の推移

## 4. 考 察

### 4-1 ESR 電源周波数の影響について

電源周波数の違いは ESR 溶解における様々なパラメータに影響を与え得る事が解析または実験により調査されている。例えば周波数が高い場合には電流の順方向と逆方向が極短時間で切り替わるためスラグの電解反応は発生しないが、低周波の場合には順方向または逆方向で流れる電流の持続時間が長くなり、電解反応が生じやすくなる。スラグの電解反応によりスラグ中の酸素がメタルプール内に移動し ESR 鋼塊の酸素量が高くなる<sup>5)</sup>。その他にも ESR 溶解中の表皮効果の違いやメタルプール深さ、溶鋼の攪拌力（ローレンツ力）など鋼塊品質に影響があると考えられる相違があると報告されている<sup>6)</sup>。今回の ESR 設備の仕様変更に伴い、ESR インゴット中の酸素量の比較を実施した。表 4 に 100tESR および 150tonESR における ESR 前後の平均酸素量の比較を示すが、電源周波数の違いによる影響は認められず、その他の化学成分においても明瞭な相違は認められなかった。ESR 溶解における化学成分への影響は電源周波数のみではなく、電極自体の化学成分やスラグ組成、溶解雰囲気などで変化するため、今回の試験条件が鋼塊品質に影響を与える化学成分に対して適正であったと推定される。

表 4 電源周波数の違いによる ESR 前後の全体平均酸素量の比較

	全体平均酸素量	
	電極	ESR鋼塊
100tonESR(50Hz)	16.3ppm	16.8ppm
150tonESR(2.5Hz)	17.0ppm	14.8ppm

### 4-2 ESR 鋼塊における窒素分布について

本試験におけるコアードワイヤーによる窒素歩留の推移を図 7 に示したが、ESR 鋼塊長手方向において Bottom 側の窒素歩留が高い傾向が認められた。窒素歩留は電極表層の長手方向からサンプルを複数採取し、その平均値を電極窒素量として設定し ESR 鋼塊の窒素量との比較により求めた。図 9 に本試験で使用した電極における表層、中間層、軸芯部の窒素量の含有比率を示す。ここで、縦軸の窒素量の含有比率は電極全サンプルの平均窒素量を 100% とし、電極の各サンプル採取箇所における窒素量との比である。電極長手方向において Bottom 側の窒素含有量は低く、Top 側の窒素含有量は高い。これは電極鑄込時の凝固過程で発生する成分偏析に起因しており、凝固の遅い鋼塊 Top 側においては窒素が正偏析により高くなっている。ESR 溶解では電極の Top 側から溶解するため、ESR 鋼塊においては Bottom 側の方が窒素含有量は高くなる傾向となると考えられる。しかしながら、図 8 で示した窒素変動

比率では鋼塊全体における窒素の差は最大でも 12% 程度であり、図 9 に示した電極の窒素分布における窒素の差、25% 程度と比較して低減されている。図 10 に自社製 ESR 解析ソフトを使用して求めた ESR 溶解中のスラグプールの平均温度推移を示す。ESR 溶解初期の溶解速度は高く、ホットトップに近づくにつれて溶解速度を低下させるため、スラグプールの温度も同様に初期は高く後半は低くなる。前回報告<sup>4)</sup>した ESR 鋼塊の径方向の窒素含有量の差と同じ理由で溶鋼中窒素溶解度は溶鋼温度が低下するほど高くなるため、溶解後半の窒素歩留は高くなる傾向となると推定される。このことが原因により ESR 後の鋼塊中窒素量は電極と比較して Top と Bottom の窒素量の差が低減されていると考えられる。

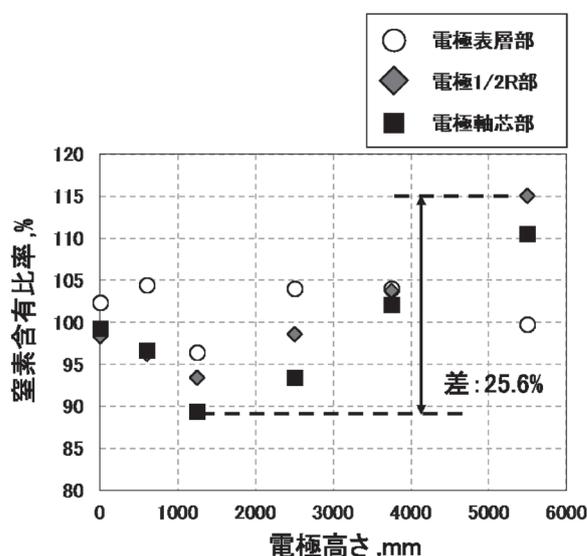


図 9 ESR 電極における窒素分布

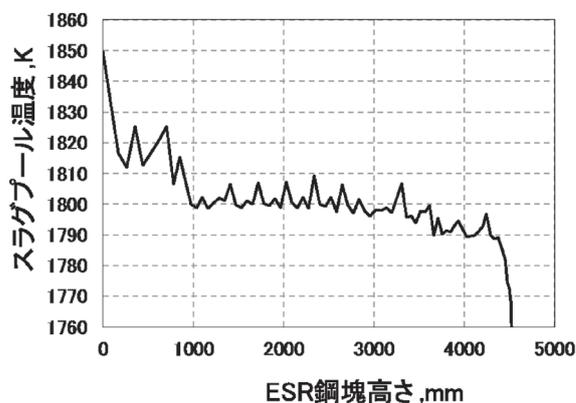


図 10 ESR 溶解中のスラグプール温度の推移

## 5. 結 言

ESR 工程における窒素添加方法として N-Fe-Cr コアードワイヤーを電極に溶接し、共に溶解する窒素添加方法を試験した。ESR 設備更新に伴い、設備の相違による窒素添加量の比較および鋼塊中窒素量の微調整について確認した結果、以下の知見が得られた。

- ・低周波電源を有する ESR 設備においてコアードワイヤーを溶接した電極を溶解することにより従来電源周波数の ESR で溶解した場合と同等の窒素歩留による添加が可能であった。
- ・コアードワイヤー溶接本数の調整により鋼塊に添加される窒素量も調整することが可能であり、窒素の微調整が可能となった。
- ・ESR 鋼塊の窒素偏析は電極と比較して低減されていた。この理由として正偏析により窒素量が高い電極 Top 側から溶解を開始すること、および溶解速度の変動、すなわちスラグプール温度が初期は高く後半は低くなることによって窒素溶解度は逆傾向となるため鋼塊全体で均一に近い窒素分布とすることが可能であったと推察される。

## 参 考 文 献

- 1) 今井：鋼の物性と窒素， アグネ技術センター， 東京， (1994), p.55
- 2) K. Hara, H. Aoki, F. Masuyama, T. Endo: ISIJ Int., 37 (1996), p.181
- 3) S. Azuma, H. Miyuki, T. Kudo: ISIJ Int., 36 (1996), p.793
- 4) 野沢、上田、柴田：日本製鋼所技報， No.63 (2010), p.68-73
- 5) L. Chang, X. Shi, H. Yang, Z. Li: J IRON STEEL RES Int., 16 (2009), p.7-11
- 6) A. Kharicha, M. Wu, A. Ludwig, M. Ramprecht, H. Holzgruber: CFD Modeling and Simulation in Materials, (2012), p.139-146