(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101384735 B
(45)授权公告日 2013.03.06

(21)申请号 200780005152.9

(22)申请日 2007.02.06

(30)优先权数据
032846/2006 2006.02.09 JP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.08.11

(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2007/052441 2007.02.06

(87)PCT申请的公布数据
WO2007/091700 JA 2007.08.16

(73)专利权人 杰富意钢铁株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 多田睦 松村千史

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 樊卫民 郭国清

(51)Int.Cl.
C21C 7/00(2006.01)
C21C 5/52(2006.01)
C21C 7/04(2006.01)
C21C 7/072(2006.01)
C21C 7/10(2006.01)

(56)对比文件
JP 5-320733 A,1993.12.03,
CN 1453372 A,2003.11.05,
JP 5-287358 A,1993.11.02,
唱鹤鸣等．熔渣下钢液真空脱氮动力学．北京科技大学学报．1996,(6),

审查员 聂晓雪

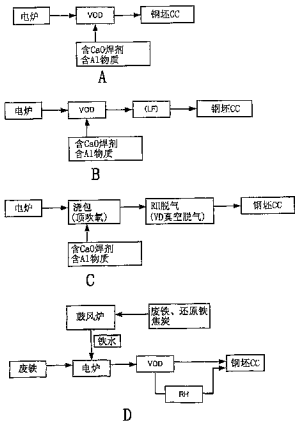
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 4 页

(54)发明名称

钢水的脱氮方法

(57)摘要

本发明通过在电炉中以废铁作为主要铁源熔炼钢水，出钢至其它精炼容器中后，在该钢水的浴面上添加含金属 Al 物质和 CaO，向该钢水提供含氧气体，从而使利用 AlN 形成反应的脱氮反应进行，即使是低碳浓度的钢水，也可以廉价地熔炼低氮钢。



CN 101384735 B

1. 一种钢水的脱氮方法，其包括向钢水中添加含金属 Al 物质的步骤、向钢水中投入 CaO 的步骤和向添加所述含金属 Al 物质的钢水提供含氧气体的步骤，通过所述步骤的组合，在形成含有 CaO 和 Al_2O_3、不含 C 的炉渣的同时，调整所述含金属 Al 物质的添加量和 CaO 的投入量，使上述炉渣中的 CaO/Al_2O_3 以重量比计达到 0.8 ～ 1.2，而且将钢水中的 Al 量控制在 0.02 质量％以上且 0.08 质量％以下的范围。

2. 如权利要求 1 所述的钢水的脱氮方法，其中，供至脱氮处理的钢水的 C 含量为 0.01 ～ 0.05 质量％。

3. 如权利要求 1 所述的钢水的脱氮方法，其还具有使所述钢水的表面为减压气氛的步骤。

4. 如权利要求 2 所述的钢水的脱氮方法，其还具有使所述钢水的表面为减压气氛的步骤。

5. 如权利要求 1 ～ 4 中任一项所述的钢水的脱氮方法，其中，在电炉中以废铁作为主要铁源熔炼钢水，出钢至其它精炼容器中，并使用该精炼容器实施脱氮处理。

6. 如权利要求 5 所述的钢水的脱氮方法，其中，所述精炼容器为 VOD 脱气装置用的浇包。

7. 如权利要求 5 所述的钢水的脱氮方法，其中，所述精炼容器为选自下述装置的至少 2 个：

VD 脱气装置用、VAD 脱气装置用或 CAS 装置用的浇包；

CAS-OB 装置用的浇包；和

RH 脱气装置。

8. 如权利要求 1 ～ 4 中任一项所述的钢水的脱氮方法，其中，使所述含金属 Al 物质的添加量为每吨钢水 3 ～ 20kg。

9. 如权利要求 1 ～ 4 中任一项所述的钢水的脱氮方法，其中，使所述 CaO 的投入量为每吨钢水 1 ～ 50kg。

10. 如权利要求 1 ～ 4 中任一项所述的钢水的脱氮方法，其中，使所述含氧气体的每吨钢水的供给量以氧量换算为标准状态下 2 ～ $5m^3$。

11. 一种钢水的脱氮方法，其特征在于，在电炉中以废铁作为主要铁源熔炼钢水，出钢至其它精炼容器中并保持后，在该钢水的浴面上不加碳而投入 CaO，然后添加含金属 Al 物质，向该钢水提供含氧气体，

使出钢至所述精炼容器的钢水的碳含量为 C：0.01 ～ 0.05 质量％，使所述含 Al 物质的添加量和 CaO 的投入量分别为每吨钢水 3 ～ 20kg 和 1 ～ 50kg，并且进行调整，以使炉渣中的 CaO/Al_2O_3 以重量比计达到 0.8 ～ 1.2，

使所述含氧气体的每吨钢水的供给量为标准状态下 2 ～ $5m^3$。

12. 如权利要求 11 所述的钢水的脱氮方法，其中，使所述精炼容器为 VOD 脱气装置用或 RH 脱气装置用的浇包，将供给所述含氧气体后的钢水减压、进行脱气。

钢水的脱氮方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钢水的脱氮方法，涉及使用现有设备、在谋求减少 CO_2 的大气排放量的同时以低成本熔炼低氮钢的技术。

背景技术

[0002] 极低碳和低氮的汽车用 IF（无间隙，Interstitial Free）钢一般是在将高炉内熔炼的铁水在转炉内吹氧制成钢水后，在 RH 脱气装置内对该钢水进行二次精炼，在连续铸造机内制成钢铸片。另外，在 DQ（冲压性，Drawing Quality）、EDDQ（超深冲性，Extra Deep Drawing Quality）等汽车用或罐用的钢板中，要求氮（符号：N）含量为 35ppm 以下。

[0003] 在这种钢板的低 N 化中，以往已知在转炉中向铁水中添加碳材等碳（符号：C）源，吹入含氧气体，进行脱碳反应，实现将所得的钢水脱 N 的技术。即，钢水中的氮（符号：[N]）由于易吸附在 CO 气体的气泡表面，因此 CO 气体的产生越多，钢水的脱 N 越进行。此时，由转炉出钢的钢水中的 N 含量达到 30ppm 左右。而且，使用 RH 脱气装置对该钢水进行处理时，除了利用钢水中氧或含氧气体的喷射等的脱 C 反应中的脱 N 之外，也通过减压以下述 (1) 式进行脱 N，达到进一步低 N 化。

[0004] $2[N] = N_2$...(1) 式

[0005] 即，在气体 - 钢水间，通过使钢水中的 N 气化而进行。

[0006] 上述使用高炉 - 转炉的工序由于大量使用铁矿石（烧结矿）和焦炭作为装入高炉内的主要原料，因此不仅需要设置烧结工厂和焦炭工厂，而且高炉和转炉本身的设备费用也显著高。另外，近年来从减少 CO_2 的观点出发，代替高炉的工艺的必要性也增高。日本是废铁输出国，但这是由于还未开发出充分利用作为重要铁源的废铁的工艺的缘故。 以往，由于废铁在电炉中使用，用于铁棒或高级条钢等的制造中，而并未用于作为日本大用户的汽车制造商使用的汽车用钢板中，因此废铁的使用仍然令人烦恼。

[0007] 与此相对，如果可以仅在电炉内熔炼所需的低 N 钢水，则不仅可以降低上述设备费用，而且主要原料也可以不使用铁矿石仅以废铁进行制造，可以期待使用廉价原料、减少 CO_2 产生量等优点。当然，在汽车用钢板、罐用钢板等 IF 钢中，不仅需要注意 N，还要注意利用废铁时难以避免地混入对钢材的特性不优选的被称作杂质成分的杂质元素（例如 Cu、Ni 等），但已知如果留意所用废铁的成分且并用 HBI（HardBriquet Iron）、木炭生铁、生铁锭等铁源，则可以降低这种杂质成分在钢水中的混入，期待不经过高炉 - 转炉工序、通过利用电炉熔炼低 N 钢水。

[0008] 当以廉价的废铁作为主要铁源、经过电炉 -RH 脱气装置 - 连续铸造机等一系列工序熔炼上述 IF 钢时，不仅电炉作为容器的密闭性（相对于大气）比转炉差，而且作为铁源的含碳量多的铁水的使用率也低，因此即使进行利用上述脱 C 反应的脱 N，出钢的钢水中的 N 含量也仅为 50 ～ 100ppm 左右。另外，即使利用 RH 脱气装置（参照图 3）依赖于减压对该钢水进行脱 N，由于从浸渍管泄漏而吸附大气中的氮，因此即使增加多少处理时间，脱 N 也基本不会进行，难以熔炼 N 含量为 30ppm 以下的低 N 钢。

[0009] 因此，为了实现电炉制钢中钢水的低N化，还尝试了增加C含量多的生铁锭和铁水的量，脱碳反应活泼使其脱N，同时以钢水中的氧量也增加的所谓“沸腾状态”出钢，减少出钢中发生的吸N。另外，通过该尝试获得的钢水在出钢时的N含量的限度为30～50ppm，在出钢时也有来自大气中的吸氮，无法稳定地熔炼N含量为40ppm以下的钢水。因此，还开发出放弃电炉内的钢水的低N化、使N含量停止在40～90ppm，通过调整其它元素的量制造加工性优良的钢的技术（例如参 照日本专利第3177146号公报）

[0010] 另外，在熔炼低N含量的主要为铁素体系不锈钢时，一般使用所谓的“VOD法”。即，采用图2所示VOD脱气装置代替RH脱气装置，经过电炉-VOD脱气装置-连续铸造机的工序，实现钢水的低N化。在该技术中，预先提高用VOD装置处理的钢水的C含量，如上所述，通过脱碳反应使其脱N，同时还并用减压下的脱N，促进脱N。

[0011] 除此之外，关于钢水的脱N，到目前为止也进行了各种研究，已知引起表示钢水-炉渣间的所谓“炉渣-金属反应”的(2)式和表示使炉渣中的氮离子移送至气体的炉渣-气体间的反应的(3)式。

[0012] $+[Al]+3/2(O^{2-}) = (N^{3-})+1/2(Al_2O_3)$ (2)式

[0013] $2(N^{3-})+3/2O_2 = N_2+3(O^{2-})\cdots$ (3)式

[0014] 这里，没有括弧是指气体状态、[]是指在钢水中含有的状态、()是指在炉渣中含有的状态。

[0015] 例如，还有以下技术：将熔炼上述铁素体系不锈钢的所谓“VOD法”应用于普通碳钢的熔炼中，在由电炉出钢后的钢水中进行加碳(addition ofcarbon-containing material，添加含碳材料）和添加铝（符号：Al），之后移至VOD脱气装置进行送氧，从而产生Al升温，与钢水中Cr的氧化相比，脱碳反应为优先的条件，由于该Al升温，利用脱碳反应的脱气作用活跃，进行由钢水的脱N，实现低N化（例如参照日本特开2005-232536号公报）。此处利用上述(1)式和(2)式进行脱N。

[0016] 另外，还有以下技术：作为利用(2)和(3)式者，在上述VOD装置中向钢水中添加Al，用Al对钢水进行脱氧，通过用15kg/steel-吨（每吨钢水的量）以上的CaO和Al_2O_3为主成分的炉渣覆盖该钢水的表面后，将含氧气体喷射于钢水，利用氧与炉渣的反应进行从炉渣的脱N，熔 炼N含量为20ppm以下的低N钢（参照日本特开平8-246024号公报）。即，如(3)式所示，利用含氧气体将从钢水移至炉渣的(N^{3-})氧化，并将其挥发、除去，同时用炉渣阻断氧向钢水的移动，抑制钢水中[Al]浓度的降低，实现利用(2)式的钢水的脱N。还公开了将日本特开平8-246024号公报所记载的技术进一步改良，用炉渣覆盖保持于精炼容器内的钢水的表面后，不与钢水直接接触地向该覆盖炉渣面喷射氧化性气体，同时向钢水中直接喷射含有CaO、Al_2O_3和CaC_2的粉状脱N用焊剂，从而进行脱N的技术（参照日本特开平9-165615号公报）。而且，该技术期待下述(4)式的反应。

[0017] $+3/2(O^{2-})+3/2(CaC_2) = (N^{2-})+3/2(CaO)+3[C]\cdots$ (4)式

发明内容

[0018] 在电炉内实现钢水的低N化的日本特开2005-232536号公报的技术中，如上所述，对由电炉出钢后的钢水进行加碳和添加Al后，移至VOD脱气装置进行送氧，产生Al升温，使脱碳反应活跃，利用该脱气作用进行脱N。但是，由于对钢水进行过量的加碳，因此在VOD

中的精炼需要的时间延长，不仅难以与作为之后工序的连续铸造中的“连铸”同步化（在不中途截断中间包内的钢水的情况下连续地进行铸造），而且有生产率降低所导致的精练成本提高的问题。另外，还有在脱碳反应中产生的 CO_2 的大气排放的环境污染问题。

[0019] 另外，在使用 Al 对钢水进行脱氧的同时，通过炉渣与氧化性气体的反应进行脱 N，熔炼 N 含量为 20ppm 以下的低 N 钢水的日本特开平 8-246024 号公报所记载的技术中，不仅必须进行在由 VOD 出钢时添加 Al 使钢水脱氧的所谓 Al 脱氧，而且必须大量地使用昂贵的金属 Al 或 Al 合金。例如，优选在脱氮处理中将 [Al] ≥ 0.3 重量％维持 10 分钟以上（[0019] 段落）。

[0020] 特别是，在熔炼上述 IF 钢等极低碳和低 N 的钢水时，虽然有必要在钢水中使用氧进行脱碳，但由于添加大量 Al，发生脱氧反应，有脱 碳所需的氧减少的缺点。

[0021] 而且，在将含有 CaO、Al_2O_3 和 CaC_2 的粉状脱 N 用焊剂吹入钢水中进行脱 N 的日本特开平 9-165615 号公报记载的技术中，含有 CaO、Al_2O_3 和 CaC_2 的粉状脱 N 用焊剂向钢水中的吹入，需要另外的吹入设备，有精炼费用增加的问题。另外，在炉渣中含有 C 不可避免地成为 [C] 增大的主要原因，发生脱气成本、排出 CO_2 增多的问题。

[0022] 本发明鉴于上述问题，目的在于提供使用现有的电炉和脱气装置，在试图减少 CO_2 的大气排放量的同时，能够以低成本熔炼低氮钢的“钢水的脱氮方法”。

[0023] 本发明人为了达到上述目的进行了深入研究，结果发现在特定条件下产生认为是 AlN 的形成所导致的显著脱氮现象，在本发明中将该成果具体化。

[0024] 即，本发明为：(1) 一种钢水的脱氮方法，其包括在钢水中添加含金属 Al 物质的步骤、向钢水中投入 CaO 的步骤和向钢水提供含氧气体的步骤，通过组合这些步骤，在形成含有 CaO、Al_2O_3 且不含 C 的炉渣的同时，将钢水中 Al 量控制在 0.02 质量％以上、0.08 质量％以下的范围。

[0025] 此时，供于上述 (1) 的脱氮处理的钢水的 C 含量优选为 0.01 ～ 0.05 质量％，而且因此优选不进行加碳处理。另外，优选进一步具有使上述钢水的表面为减压气氛的步骤。

[0026] 另外，还优选在电炉中以废铁作为主要铁源熔炼钢水，出钢至其它精炼容器中，使用该精炼容器实施上述 (1) 的脱氮处理。更优选使上述精炼容器为 VOD 脱气装置。还可以使上述精炼容器为选自 VD 脱气装置用、VAD 脱气装置用或 CAS 装置用的浇包，CAS-OB 装置用的浇 包，和 RH 脱气装置中的至少 2 个。而且，当然也可以在各装置中共有浇包。

[0027] 而且，分别优选：以使上述含金属 Al 物质的添加量为每吨钢水 3 ～ 20kg、上述 CaO 的投入量为每吨钢水 1 ～ 50kg、上述炉渣中的 CaO/Al_2O_3 以重量比计达到 0.8 ～ 1.2 的方式进行调整，以及使上述含氧气体的每吨钢水的供给量为 2 ～ $5m^3$（标准状态）。

[0028] 本发明还提供一种钢水的脱氮方法，其特征在于，在电炉中以废铁作为主要铁源熔炼钢水，出钢至其它精炼容器中并保持后，在该钢水的浴面上不进行加碳而投入 CaO 后，添加含 Al 物质，向该钢水提供含氧气体。此时，优选使出钢至上述精炼容器的钢水的碳含量为 C：0.01 ～ 0.05 质量％。另外，优选使上述含 Al 物质和 CaO 的投入量满足炉渣的 CaO/Al_2O_3 达到 0.8 ～ 1.2，并且以 Al 量计为 3 ～ 20kg/steel- 吨、以 CaO 量计为 1 ～ 50kg/steel- 吨。而且，还可以使上述含氧气体的供给量为 2 ～ 5m3（标准状态）/steel- 吨。而且，更加优选使上述精炼容器为 VOD 脱气装置用或 RH 脱气装置用的浇包，将喷射或吹入上述含氧气体后的钢水减压、进行脱气。

[0029] 在任何发明中，优选在未脱氧状态下将钢水由上述电炉出钢或者含氧气体的供给为喷射在钢水浴面上或直接吹入钢水内。而且还可以使用 LF 装置将上述脱气后的钢水脱硫。

附图说明

[0030] 图 1A ～ 1D 为表示本发明的钢水脱氮方法的实施中所利用的工序的图，图 1A 为配置电炉 -VOD 脱气装置 - 连续铸造机的图、图 1B 为在图 1A 工序的 VOD 脱气装置 - 连续铸造机间配置 LF 装置的图、图 1C 为配置电炉 - 浇包 -RH 脱气装置 (VOD 脱气装置)- 连续铸造机的图、图 1D 为利用在鼓风炉中熔炼的铁水作为在电炉中的铁源的一部分的图。

[0031] 图 2 为表示一般的 VOD 脱气装置的图。

[0032] 图 3 为表示一般的 RH 脱气装置的横截面图。

[0033] 图 4 为表示一般的 LF 装置的横截面图。

[0034] 标号说明

[0035] 1 浇包

[0036] 2 真空槽

[0037] 3 钢水

[0038] 4 氧气的顶吹氧管

[0039] 5 加热装置（电极）

[0040] 6 浸渍管

[0041] 7 氧气

[0042] 8 惰性气体

[0043] 9 减压用排气口

[0044] 10 合金 / 副原料投入口

[0045] 11 气体配管

[0046] 12 底吹风口

[0047] 13 钢水的移动

[0048] 14 合金 / 副原料

[0049] 15 合金 / 副原料投入设备

具体实施方式

[0050] 以下通过完成发明的过程来说明本发明的最佳实施方式。

[0051] < 发明的过程 >

[0052] 在使用电炉熔炼普通碳钢的工艺中，一般经过电炉 -LF 装置 -(RH 脱气装置)- 连续铸造机的工序。在电炉中，如上所述，由于钢水的低 N 化困难，因此所得钢水通常限于型钢、钢筋等的制造。因此，为了进一步将钢水高纯化，使用各种精炼容器，例如图 2 所示的 VOD 脱气装置、图 3 所示的 RH 脱气装置、图 4 所示的 LF 装置等。

[0053] 在这些装置中，将钢水 3 保持在浇包 1 上，为 VOD 时（图 2）将每个浇包 1 保持在真空槽 2 内，通常介由减压用排气口 9 进行减压。另外，从氧气的顶吹氧管 4 将氧气 7 供至钢水，将从其它气体配管 11 供给的惰性气体 8（氩气等）从底吹风口 12 供至钢水中。而

且，图中的箭头表示钢水内的气泡的移动。各种合金或副原料由合金 / 副原料投入口 10 投入。

[0054] 而且，吹氧管或底吹风口并非必须存在（其它设备也同样）。例如，在图 2 的装置中没有氧气的顶吹氧管 4 时，称作 VD 脱气装置。另外，在 VD 中具备电极作为加热装置时，称作 VAD 脱气装置。

[0055] 为 RH 时（图 3），浇包 1 内的钢水 3 介由气体配管 11 将惰性气体 8（氩气等）吹入浸渍管 6 的一侧，使钢水环流。即，如钢水的移动 13 所示，钢水由吹入气体的浸渍管吸入真空槽 2 内，从其它浸渍管回流至浇包 1。真空槽内通过来自减压用排气口 9 的排气而基本维持为真空。另外，从氧气的顶吹氧管 4 将氧气（未图示）供至钢水，各种合金或副原料由合金 / 副原料投入口 10 投入。

[0056] 为 LF 时（图 4）没有真空槽，各种合金 / 副原料 14 通常通过投入设备 15 由合金 / 副原料投入口 10 供至钢水 3。另外，通常惰性气体 8 由底吹风口 12 等供给。而且，标号 5 为加热装置（通常为电极）。

[0057] 另外，还提出了用筒状盖覆盖浇包、将其内部的钢水精炼的 CAS，以及其上进一步具备吹氧管的 CAS-OB 等装置。

[0058] 本发明中，作为在浇包中添加 Al 进行氧吹炼的装置，还可以利用用筒状盖覆盖浇包、具备吹氧管的所谓“CAS-OB”等装置。

[0059] 但是，如图 4 所示的 LF 装置由于在钢水的升温中利用电，因此大量消耗电成本。因而，本发明人采用在保持于浇包等中的钢水中添加 Al 进行氧吹炼的技术作为廉价地升高钢水温度的方法。此时，重要的是注意在之后的脱气工序中不要显著地减少脱碳至极低碳区域所必要的氧量，因此钢水中的 Al 残量进行各种调整，进行实验。具体而言，例如为了使 Al 不溶解于钢水中，尝试了在从电炉接收的浇包内的钢水表面上添加 CaO 形成炉渣层，然后在其上投入含 Al 物质等的方法。

[0060] 但是，意外的是在维持相当于低氧电位的钢水中 Al 量 :0.02 ～ 0.08 质量％的条件下，发现钢中 N 量的显著减少。这是由于，当在氧电位低的条件下将 Al 进一步供至钢中时，由于 [Al]+[N] → AlN 的反应而形成 AlN，该物质通过某种机理（例如分解形成氮气等）进而排出至气氛中。

[0061] 钢水中的 AlN 被除去的机理并不清楚，但认为由于脱氮条件，例如 AlN 若掺杂到炉渣中，有可能表现出形成在钢水中（或钢水表面）的 Al_2O_3 与钢水中的 AlN 发生某种相互作用等。

[0062] 因此，本发明人此次使用电炉、以废铁作为主要铁源，多次 (multiplecharges) 熔炼主要组成为 C :0.03 质量％、Si :0.02 质量％以下、Mn :0.15 质量％以下、N :70 ～ 100ppm 普通碳钢水，出钢至 VOD 脱气装置用的浇包，研究 Al 量对脱氮的影响。即，在上述钢水中不加碳而添加 CaO 后，添加含 Al 物质（例如金属 Al），进行氧的喷射。结果发现，与从 VOD 脱气装置用浇包中排出炉渣后的钢水中的 [C] 浓度为 0.03 质量％保持不变无关，[N] 浓度平均降低至 20ppm。此时，不进行加碳的原因在于，按照尽量不进行利用脱碳的脱 N，仅研究利用 AlN 的脱氮效果。另外的原因在于，氧气的喷射在将 Al 氧化而在钢水中 Al 不过量进行调整的同时，使钢水升温。而且，CaO 的添加是为了将由于氧的喷射而产生的 Al_2O_3 渣化制成炉渣。而且，所形成的炉渣为 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系。

[0063] 另外，电炉中的不锈钢的熔炼中，随着 [Cr] 浓度的增加，[N] 浓度 也增加，以含有 18 质量% Cr 的等级出钢时，达到 2000ppm 的 [N] 含量。对于这种不锈钢，也与上述方法同样地研究 Al 量的影响时，2000ppm 的 N 一下子平均达到 20ppm 以下。

[0064] 根据以上发现，以在钢水中添加 CaO 和含 Al 物质（例如金属 Al）、进行氧的喷射为要件，完成了本发明。

[0065] 而且，以往利用 AlN 形成的脱氮即使在理论上认为可以完成，但实际上并未活用、或者是认为无法活用的现象。其理由认为如下。

[0066] 在使钢水升温时一直以来使用 Al 进行，但在高炉 - 转炉 -RH 脱气装置 - 连续铸造机的工序中的 -RH 脱气装置中的升温中，在钢水中添加 Al 并喷射氧，将钢水的氧电位维持在 [Al]+O_2 → (Al_2O_3) 反应为主体的区域内。因此，认为 [Al]+[N] → AlN 的反应基本不进行。另外，假设即使 [Al]+[N] → AlN 的反应部分地发生，在 RH 脱气槽内，由于将所产生的 AlN 从钢水中有效地除去的机构不发挥作用，因此认为未达到脱氮 (N 由于 2Al+N+(3/2) O_2 → Al_2O_3+2N 所示反应再次溶解到钢水中）。

[0067] 另外，在电炉 -VOD 脱气装置 - 连续铸造机的工序中将不锈钢熔炼时，如日本特开 2005-232536 号公报中所公开地那样采用以下方法：也使用 VOD 脱气装置进行 Al 升温，但 Al 终究是为了提高钢水的温度而添加的物质，如上所述向钢水中加碳提高碳浓度，利用之后的吹氧使脱碳反应活跃，N 包裹在 CO 气泡中除去。因此，对于 Al 升温时的机理并未详细地研究，即使假设升温中 [Al]+[N] → AlN 的反应部分地进行，也不认为脱氮由于 AlN 形成而达到最佳化。

[0068] 而且，在不根据脱气装置、日本特开平 8-246024 号公报所记载的技术中，理论上和实验上确认的必要钢水中的 Al 量非常高，并无研究如本申请的低 Al 量的余地。在炉渣中含有 CaC_2 的日本特开平 9-165615 号公报所记载的技术如文献中所述，为依赖于炉渣中 C 的独立脱氮机 构，无法成为其它方法的参考。这些技术对于除去 AlN 的优选条件也都没有启示。

[0069] < 钢水的组成 >

[0070] 本发明的重要关键在于实现 AlN 形成的最佳条件、以及适当地除去投入 Al 所产生的 AlN。因此，在添加于钢水中的 Al 利用吹氧形成 Al_2O_3 时，有必要使满足形成 AlN 的 Al 残留。因此，本发明人着眼于钢水的 [Al] 浓度、[C] 浓度、CaO 的添加量、含金属 Al 物质的添加量、氧气吹入量的调整，将它们如下地限定。

[0071] 即，根据上述研究结果，脱氮处理中的钢水的 [Al] 浓度为约 0.02 质量%以上、约 0.08 质量%以下。[Al] 浓度小于约 0.02 质量%时，越能充分地进行 AlN 形成反应，则氧电位越不会降低。换言之，与钢水中的氮 ([N]) 反应的 Al 不足。另外，即使形成也会迅速地分解，发生复氮。[Al] 浓度超过 0.08 质量%时，不仅成本上浪费，而且对真空脱碳起作用的氧变得不足，不优选。另外，当 Al 大量地残留于钢水中时，为了减少至产品中所允许的 Al 浓度，有必要进行脱 Al，不仅消耗精炼时间，而且夹杂物的产量增大、钢水的洁净度降低。更优选的下限为约 0.03 质量%以上、更优选的上限为约 0.06 质量%以下。

[0072] 而且，由电炉将钢水出钢至 VOD 等精炼容器中时，优选以未脱氧的状态进行（所谓的沸腾出钢）。这是由于对于防止出钢时从大气吸收氮而使氮浓度上升、并且确保真空脱碳所必需的钢水中的氧的方面有利。此时 [Al] 浓度在出钢至精炼容器的阶段小于 0.02 质

量%，因此在开始脱氮处理前或者开始时，可以投入含金属 Al 物质将 [Al] 浓度调整至上述范围。

[0073] 钢水的 [C] 浓度优选为 0.01 ～ 0.05 质量%。小于 0.01 质量%的钢水在电炉中难以熔炼。超过 0.05 质量%时，由于脱碳反应活跃，因此如果重视抑制 CO_2 产生量的效果，优选避免。但是以使用利用脱气的脱 氮为目的，并不禁止含有超过 0.05 质量%的 [C]。[C] 浓度也为脱氮处理开始时的值，但从操作性的观点出发，优选在由电炉出钢时控制在该范围内。

[0074] 本发明的脱氮结束时的目标组成对于 [Al] 而言与上述相同。

[0075] 由本发明目的出发优选 40ppm 以下、更优选 30ppm 以下。进一步优选 20ppm 以下。最优选 15ppm 以下。

[0076] 并无限定，但从对作为发明背景的极低碳 IF 钢的需求出发，优选脱碳也并列地进行，达到 50ppm 以下。更优选 30ppm 以下，进一步考虑到复碳优选为 15ppm 以下。最优选为 10ppm 以下。

[0077] 本发明的脱氮装置不会受到其它元素特别的影响，但铁为 70%以上。而且，上述极低碳 IF 钢的一般组成以质量标准计为 Si ≤ 0.1%、Mn ≤ 0.3%、P ≤ 0.03%，添加充分量（至少以原子比计为 C 的 0.7 倍以上）的固定碳的 Ti、Nb 等碳化物形成元素。有时还添加 0.01%以下 B 等其它元素。为高强度 IF 钢时，分别添加 Si、Mn、P、Mo、Cr、Ti、Nb 等强化元素各 5%以下、优选各 3%以下。

[0078] ＜投入材料＞

[0079] 在如上控制组成的钢水中进行含金属 Al 物质的添加和 CaO 的投入，开始脱氮处理。

[0080] 含金属 Al 物质可以仅添加能够将反应中 [Al] 浓度控制在上述范围内的量。具体的添加量受到设备的特性等左右，但作为下限的标准，优选金属 Al 分为 3kg/steel- 吨以上。另外，作为上限的标准，优选金属 Al 为 20kg/steel- 吨以下。

[0081] 作为含金属 Al 物质，可以使用作为钢水的脱氧剂通常使用的金属 Al （作为金属 Al 分为 95 质量%以上），也可以使用通常作为炉渣改质剂使用的 Al 灰（含有 25 ～ 75 质量%左右的金属 Al 分，余量主要为 Al_2O_3）。另外，还可以使用 Al 合金、例如铁 - 铝合金。而且，作为铁 - 铝合金，优选含有 20 质量%以上的 Al。

[0082] 含金属 Al 物质的形态或添加方法并无特别限定。但是，使用粒状或块状含金属 Al 物质与以易于浮游在钢水表面的粉末状供给的方法相比，可以稳定地将 Al 供至钢水中，因此优选。

[0083] 而且，粒状或块状的含金属 Al 物质可以直接地投入，但可以将这些含 Al 物质装在金属制（例如铁制）的容器（箱）内、将各个容器挤压在钢水中。在容器熔融的同时，将充分量的 Al 供至钢中。

[0084] CaO 起到将由于 Al 添加而产生的 Al_2O_3 渣化而形成炉渣的作用。因此，CaO 的优选添加量为 1kg/steel- 吨以上、更优选为 5kg/steel- 吨以上。但是，大量地添加时，炉渣中的 CaO/Al_2O_3 有可能脱离优选范围，以及对钢水温度等有不良影响，因此优选为 50kg/stell- 吨以下、更优选为 40kg/steel/ 吨以下。

[0085] CaO 的形态并无特别限定，可以使用通常的炉渣材料。例如，可以优选使用通常的

粉状、粒状的石灰石、石灰、生石灰、白云石等。另外，投入法也无特别限定，从成本和效率的观点出发优选从上方供至钢水面。

[0086] 另外，从适当地将 Al_2O_3 渣化的观点出发，CaO 和含金属 Al 物质优选按照炉渣中的 CaO 与 Al_2O_3 的质量％比 CaO/Al_2O_3 达到 0.8 以上、1.2 以下进行添加。将炉渣中的比 CaO/Al_2O_3 比控制在上述范围内时，例如可以由氧气或 Al 等的供给量计算所产生的 Al_2O_3 量，按照达到上述组成比决定 CaO 投入量。

[0087] 而且，炉渣含有 CaO 和 Al_2O_3，但例如通过钢中 Si 的氧化等，可以变为 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系。

[0088] 另外，炉渣实质上不含 C（含有 C 化合物）。即，不能刻意地将除杂质以外含有 C 的物质作为炉渣材料添加。其原因在于，炉渣中的 C 除了在本发明中不需要，还会提高钢水的 [C] 浓度，结果增大排出 CO_2 量。另外，为了获得极低碳钢，优选在炉渣中含有 C。

[0089] 本发明中，CaO 和含金属 Al 物质的添加前后没有关系。从操作性的观点出发，可以同时投入，也可以先添加 CaO 而优先地形成炉渣。另外，还可以先投入 Al 的至少一部分以首先达到最佳化氧电位。在未脱氧状态下出钢时，特别优选先添加 Al，但无论是同时添加或者先添加 CaO，对脱氮处理均无影响。

[0090] ＜处理气氛和氧供给＞

[0091] 本发明中，为了调整钢水 [Al] 的浓度等，进行吹氧。

[0092] 含氧气体的吹入流量影响钢水的升温、炉渣的形成速度和 AlN 的形成速度。通过本发明人的研究，该流量可以以氧量换算为 2 ～ $5m^3$（标准状态）/steel- 吨。小于 $2m^3$（标准状态）/steel- 吨时，炉渣形成速度变慢，而且 Al 升温减少，还对脱氮效率造成不良影响，不优选。超过 $5m^3$（标准状态）/steel- 吨时，钢水中易发生喷溅，从操作稳定性或生产率的观点出发不优选。

[0093] 含氧气体的吹入可以喷射在钢浴的表面上，或者可以介由吹氧管等直接吹入浴中。但从设备成本的观点出发，优选喷射。

[0094] 作为含氧气体，除了纯氧之外，还可以使用空气、富含氧的空气、它们与惰性气体（氩气等）的混合气体等，但工业用纯氧最为经济。

[0095] ＜处理设备和前后工序＞

[0096] 上述精炼容器优选为 VOD 脱气装置用或 RH 脱气装置用的浇包，对上述含有气体的喷射或者吹入后的钢水减压、进行脱气。精炼容器为 VOD 脱气装置用或 RH 脱气装置用的浇包时，由于是现有的设备，因此不需要设备费用，在成本方面有利，还具有之后的脱气不费功夫的优点。而且，脱气处理的原因在于，不仅能够吹入氧气进行直至极低区域的脱碳，而且还可以进行少量的脱氮。而且，由于最终用 Al 或 Ti 等对钢水进行脱氧，因此对于此时所产生的 Al_2O_3 或 TiO_2 等脱氧产物的浮起分离也有利。另外，本发明中还可以使用 LF 装置对上述脱气后的钢水进行脱硫。

[0097] 特别是，VOD 脱气装置能够顶吹氧和减压，而且易于得到炉渣 - 钢水间的反应，因此适于本发明的实施。

[0098] 而且，认为脱氮处理时将周围（即钢水表面）的气氛减压在促进利用钢中 AlN 的氮气化的除去方面优选。减压目标没有必要特别规定，但从成本的观点出发优选为 50Tor 以上，从脱氮效率提高的观点出发优选为 500Tor 以下、更优选为 200Tor 以下。

[0099] 作为顺畅地进行上述本发明的方法，可以举出图 1A ～ 1D 所示的方式。

[0100] 首先，如图 1A 所示，在电炉中使用废铁作为主要铁源，根据需要添加铁水、生铁锭等和造渣剂，利用通常的电炉制钢法将钢水熔炼（左端方框）。然后，将该钢水出钢至 VOD 脱气装置用浇包后，在 VOD 脱气装置内（正中的上方框）不进行减压，添加含有 CaO 的焊剂和含 Al 物质（含金属 Al 物质）（正中的下方框）后，吹入含氧气体，从而进行脱氮处理。接着，由浇包出钢，利用连续铸造机（钢坯 CC：右端方框）中制成钢坯等的钢铸片。另外，在该工序中，还可以在脱氮处理后将 VOD 脱气装置内减压，喷射氧进一步进行脱碳或脱气。由此，可以熔炼 IF 钢 等极低碳 / 低氮钢。

[0101] 而且，本发明中，还可以如图 1B 所示，与图 1A 同样在电炉 - 浇包中进行脱氮工序后，在 LF 装置内进行脱硫（正中右方框），之后进行连续铸造。

[0102] 另外，还可以代替如 VOD 所示具备顶吹氧设备、减压装置、且炉渣 - 熔炼反应也可能的装置，而组合使用 2 个以上不具有这些中至少任意 1 个的装置 (RH、VD、VAD、CAS、CAS-OB、LF 等）。

[0103] 例如，还可以使用图 1C 所示的工序。即，使用没有减压功能的装置 (CAS-OB 等）代替图 1A 的 VOD 的脱氮工序，仅进行顶吹氧和炉渣反应（正中左方框）。之后，利用 RH、VD、VAD 等进行减压，进一步实现减少 AlN，或者进一步进行脱气或成分调整（正中右方框），之后进行连续铸造。

[0104] 另外，使用没有送氧功能的 VD、VAD、CAS、LF 等，将 Al 大量地投入钢水中将 AlN 掺杂于炉渣中，之后利用如 RH 或 CAS-OB 等能够送氧或减压的装置进一步促进钢水中的 AlN 的除去。

[0105] 使用上述 2 个以上设备时，优选用 1 个浇包依次进行各装置的处理。

[0106] 除以上之外，如图 1D 所示，本发明中在图 1A 或图 1C 的工序中，作为铁源，也可以利用不仅在电炉（正中左下方框）中溶解废铁（左端方框）、在鼓风炉（正中左上方框）中同时投入废铁 / 还原铁和焦炭（正中右上方框）另外进行熔炼的铁水。

[0107] （实施例 1）

[0108] 使用图 1A 所示电炉 -VOD 脱气装置 - 连续铸造机的工序，应用本发明钢水的脱氮方法，制造极低碳 / 低氮钢。首先，在生产能力 100 吨的电炉中注入主要铁源的废铁、辅助铁源的铁锭，添加造渣材料，介由吹氧管吹入氧气，进行脱碳等，进行精炼，制成钢水。在未脱氧的状态下将该钢水出钢至浇包。

[0109] 将该浇包安装在 VOD 脱气装置内，立即在钢水中添加 10kg/steel-t 的 CaO 后，投入相当于 5.5kg/steel-t 的 Al 量的铝灰。接着，介由顶吹氧管以 0.44m^3（标准状态）/ 分钟 /steel-t 的流量向钢浴面喷射氧气，使 Al 燃烧，从而进行钢水的升温和造渣，同时将该装置内的气氛减压至 500tor。经过 10 分钟后停止氧气的喷射，进行排渣，将钢水出钢至用于搬送至连续铸造机的浇包中。

[0110] 然后，将该浇包搬送至连续铸造机，介由中间包将钢水铸造成钢坯。在电炉中的钢水的熔炼至铸造途中的中间包内的各阶段分析钢水的组成时，结果如表 1 和表 2 所示。即，实施例 1 和 2 均是钢水中的 C 含量为 10ppm 以下、N 含量为 20ppm 以下的所期望的钢水。

[0111]

[0112]

表 1

		温度(℃)	组成*1							
			C(ppm)	Si(%)	Mn(%)	P(%)	S(%)	Al(%)	O(ppm)	N(ppm)
目标成分		-	5ppm	＜0.01	0.08	＜0.010	＜0.006	0.060	＜40ppm	＜20ppm
合格-不合格成分		-	＜10ppm	＜0.02	＜0.15	＜0.015	＜0.010	＜0.080	＜60ppm	＜40ppm
实际成分										
电炉	停炉		0.024	0.01	0.06	0.007	0.006			
	出钢									50ppm
VOD	刚出钢后		0.036	0.013	0.04	0.006	0.004		640ppm	70ppm
	投入*2	1630							460ppm	
	中间 1*3	1735	0.040						83ppm	23ppm
	中间 2*3	＞1750	0.016	0.013	0.014	0.007	0.0010	0.030	110ppm	20ppm
	真空开始	1745	11ppm		0.032	0.007	0.0050		410ppm	18ppm
	真空中 1	1710	14ppm	0.010	0.027	0.007	0.0057		280ppm	17ppm
	真空中 2		12ppm	0.050	0.025	0.008	0.0058		240ppm	15ppm
	真空中 3	1660	9ppm	0.060	0.023	0.008	0.0058		320ppm	14ppm
	真空结束	1645	10ppm	0.000	0.024	0.007	0.0058		370ppm	13ppm
	大气中 1	1632	10ppm	0.010	0.021	0.007	0.0059		430ppm	16ppm
	大气中 2	1615	9ppm	0.020	0.065	0.007	0.0059	0.078	71ppm	14ppm
	大气中 3		8ppm	0.020	0.060	0.007	0.0059	0.055	46ppm	15ppm

*1)除了标记 ppm(=质量 ppm)之外的单位为质量%

*2)投入 CaO 和含金属 Al 物质

*3)送氧期

表 2

		温度	组成*1							
		(℃)	C(ppm)	Si(%)	Mn(%)	P(%)	S(%)	Al(%)	O(ppm)	N(ppm)
目标成分		-	5ppm	<0.01	0.08	<0.010	<0.006	0.060	<40ppm	<20ppm
合格-不合格成分		-	<10ppm	<0.02	<0.15	<0.015	<0.010	<0.080	<60ppm	<40ppm
实际成分										
电炉	停炉	1645	0.011	0.008	0.04	0.009	0.006			64ppm
	出钢	1650	0.011	0.008	0.04	0.009	0.006			
VOD	投入*2	1580	0.010	0.02	0.02	0.006	0.005		840ppm	81ppm
	中间 1*3	1650	0.058	0.042	0.03	0.008	0.002	0.024	160ppm	20ppm
	中间 2*3	1645	0.013	0.017	0.02	0.008	0.004		140ppm	18ppm
	真空开始	1643	12ppm	0.016	0.02	0.008	0.005		200ppm	16ppm
	真空中 1	1635	13ppm	0.011	0.02	0.008	0.006		280ppm	14ppm
	真空中 2	1625	11ppm	0.014	0.02	0.008	0.005		270ppm	14ppm
	真空结束	1615	9ppm	0.014	0.02	0.008	0.006		400ppm	15ppm
	大气中 1	1610	9ppm	0.013	0.06	0.008	0.006	0.060	54ppm	15ppm

*1)除了标记 ppm(=质量 ppm)之外的单位为质量%

*2)投入 CaO 和含金属 Al 物质

*3)送氧期

[0113] 进而，对排渣的炉渣进行分析时，CaO、Al_2O_3、SiO_2 为主体，CaO/Al_2O_3 以重量比计约为 1.0。

[0114] (实施例 2)

[0115] 在与实施例 1 基本相同的条件下，进行脱氮处理。作为改变的地方，Al 为在将含有约 33 质量% Al 的铁 - 铝块 (直径约 30mm) 装入 CaO 的几乎同时，直接投入到钢水中。另外，CaO(白云石) 量为 15kg/steel-t、Al 量添加相当于金属 Al :20kg/steel-t 的分。进而，减压目标为 200Tor。

[0116] 与实施例 1 同样地在各阶段对钢水的组成进行分析，在钢水中的 Al 含量为 0.030 ～ 0.060 质量%的范围内操作。按照钢水中的 C 含量为 10ppm 以下、N 含量为 12ppm

以下进行加工。

[0117] （比较例）

[0118] 以实施例 2 的实验条件为基础，将操作中的 Al 调整至 0.01 质量%（添加相当于金属 Al :0.5kg/steel-t 的分），进行脱氮处理。

[0119] 在不满足本发明要件的该比较例的条件下，脱氮后的 N 量高达约 60ppm 左右，脱氮不充分。

[0120] 产业上的利用可能性

[0121] 通过本发明，可以以现有的电炉 -VOD 脱气装置 - 连续铸造机的工序廉价地制造以往仅能经过高炉 - 转炉 -RH 脱气装置 - 连续铸造机的一系列工序熔炼的汽车用钢板、罐用钢板的 IF 钢。

[0122] 另外，本发明由于使用不以脱气为主体的脱氮机构，因此符合抑制 CO_2 气体等环境方面的要求。

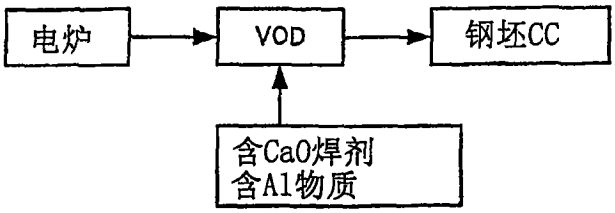


图 1A

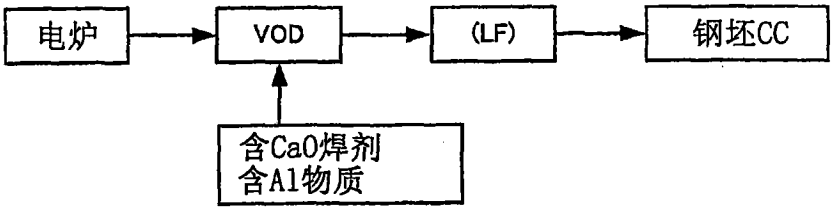


图 1B

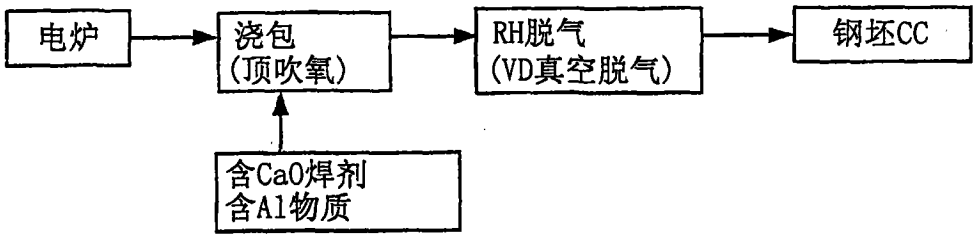


图 1C

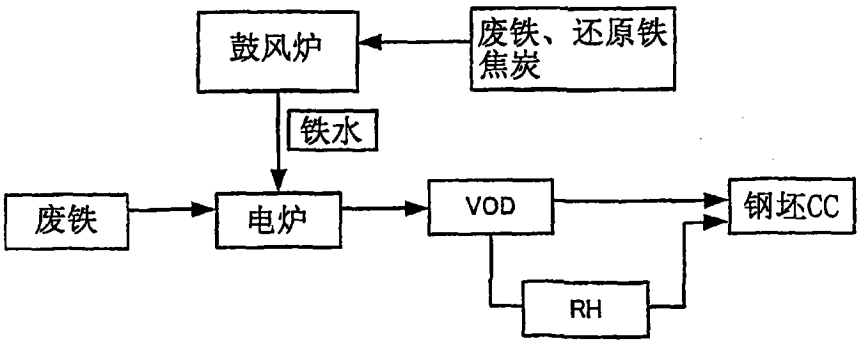


图 1D

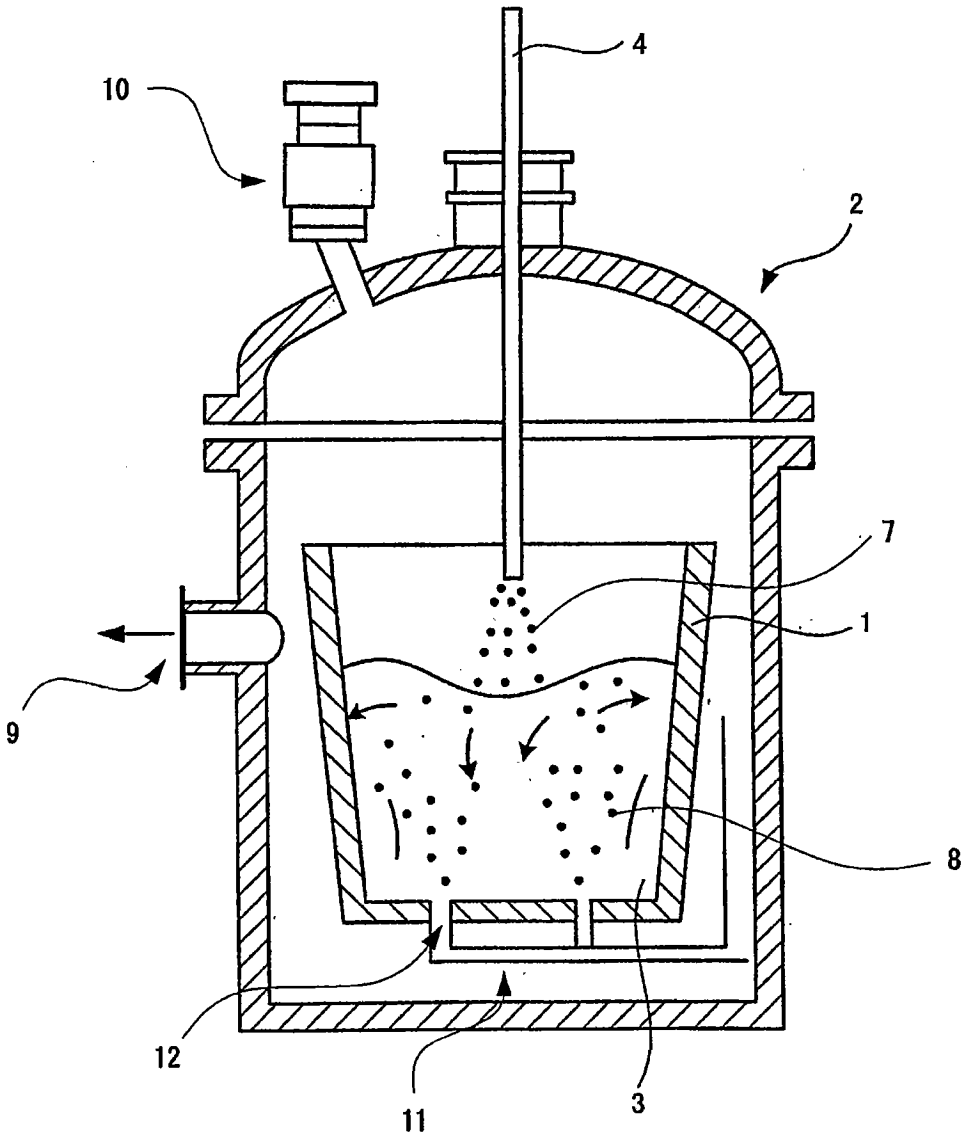


图 2

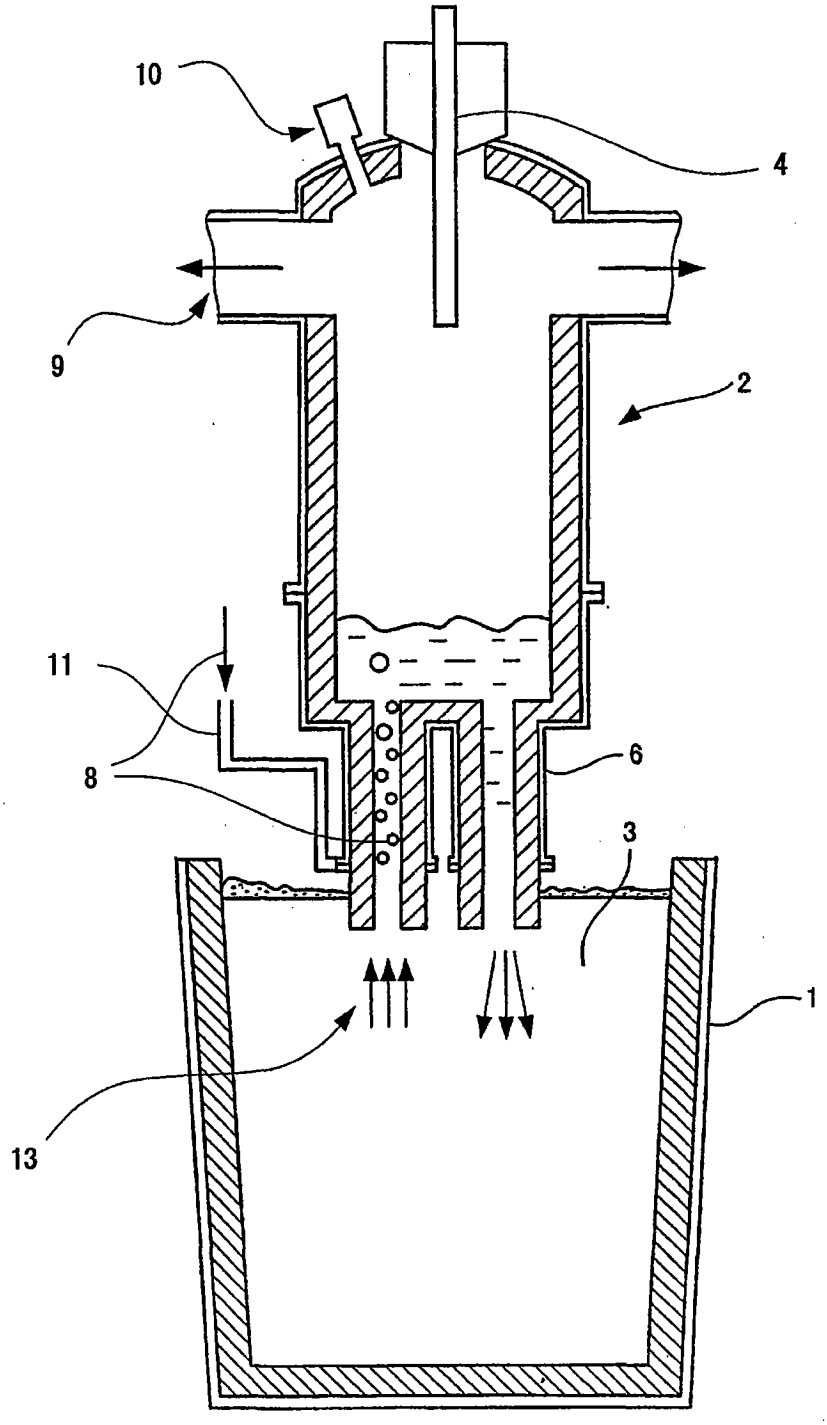


图 3

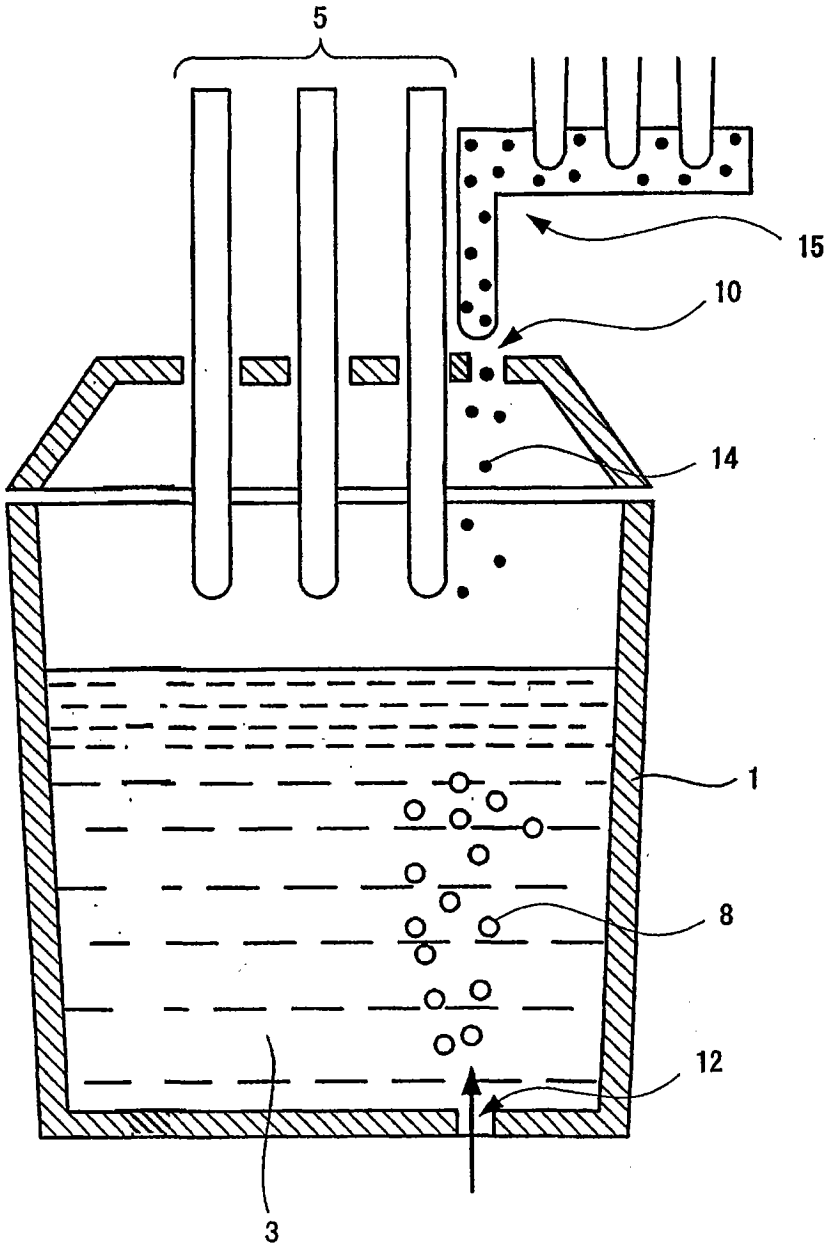


图 4