

論 文

UDC 669.141.241.2 : 669.046.58 : 669.046.5 : 661.939.3 : 621.746.329 : 620.192.45

非酸化性合成スラグによる取鍋溶鋼処理*

大河平和男**・佐藤 憲夫***・森 久****

Liquid Steel Refining in the Ladle with Non-Oxidising Synthetic Slag

Kazuo OKOHIRA, Norio SATO, and Hisashi MORI

Synopsis:

The steel-refining method by Ar-gas bubbling into liquid steel from the bottom of the ladle has been reported. But under the existence of normal slag containing much FeO in the ladle, so much effect can not be expected because of reoxidation of liquid steel by the slag.

Two kinds of nonoxidising synthetic slags were made and applied to low C-Al killed steel. After the complete slag-off from the furnace, heats were tapped and synthetic slag (s-slag) was added into the ladle under the condition of Ar-bubbling.

The effect of kinds of s-slags and lining-materials was studied and the following results were found.

1) If the FeO content of slag in the ladle reduced under 2%, liquid steel was purified and total oxygen reached less than 40 ppm. Large inclusions ($\geq 100 \mu$) were also eliminated.

2) Loss of sol. Al in liquid steel was caused not only by slag but also by lining material. Relative contribution of lining-material to sol. Al loss became higher by the case of s-slag treatment than by normal-slag. It can be suppressed, however, by using high Al_2O_3 content lining-material.

3) The velocity of sol. Al loss was controlled by diffusion of oxygen in slag.

(Received June 29, 1973)

1. 緒 言

取鍋内溶鋼中に底部よりアルゴンガスを吹き込むなどの方法により溶鋼を攪拌すると、懸濁している介在物の浮上分離が促進され、溶鋼が清浄になり全酸素量が低下することが知られている¹⁾。しかし、転炉より取鍋内に流出したスラグの酸化性がきわめて高い低炭素アルミキルド鋼では、スラグによる溶鋼の酸化のためバブリングによつて溶鋼の全酸素がほとんど低下しない²⁾。

そこで、スラグを非酸化性合成スラグに置きかえることによる清浄効果の向上、ならびに、取鍋ライニング材の影響を検討した。

その結果、取鍋内溶鋼中全酸素量はスラグ中FeO(%)が低いほど低下し、2%以下にすれば、従来100~70 ppmであつたものが、40ppm以下になり同時に介在物も減少し、清浄効果が著しく向上することが確認された。また取鍋ライニング材の影響は、スラグ中FeO(%)が低い場合に顕著に認められた。

2. 試 験 方 法

試験の対象鋼種はスラグの性状および溶鋼組成より、

スラグからの再酸化を最も受けやすいと考えられる、Table 1に示すような目標組成の低炭素アルミキルド鋼を選んだ。

2.1 合成スラグ組成の選定

前述した目的に適合するスラグが具備すべき特性としては、

- i) 酸素ポテンシャルが低いこと。
- ii) 介在物 (Al_2O_3) を吸収しやすいこと。
- iii) 融点が低く、流動性がよいこと。

などが挙げられる。このような特性をそなえたスラグはCaO- Al_2O_3 - SiO_2 系であり、これに AlF_3 、 $NaAlF_4$ 、 Na_2CO_3 などを若干添加して物性をコントロールした。また酸素ポテンシャルを低くおさえるために、FeO、MnOなどは原料配合上可能なだけ低くすることが望ましい。いま主成分系CaO- Al_2O_3 - SiO_2 三元系状態図上に、文献に見られる合成スラグ^{3)~5)}および代表的組成を

* 昭和48年10月本会謝演大会にて発表
昭和48年6月29日受付

** 新日本製鉄(株)八幡製鉄所技術研究所 Dr. Ing.

*** 新日本製鉄(株)八幡製鉄所技術研究所

**** 新日本製鉄(株)八幡製鉄所技術研究所 理博

Table 1. Aim compositions of test heat.

Compositions (%)	C	Si	Mn	P	S	Sol Al
Low Al-killed steel	0.03~0.05	<0.02	0.30~0.40	<0.02	<0.02	0.030~0.070

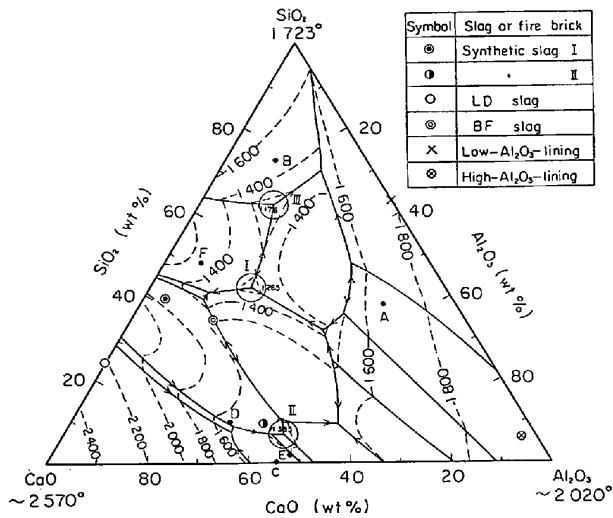


Fig. 1. Phase equilibrium diagram of CaO-Al₂O₃-system⁹⁾.

有する転炉、高炉スラグ、取鍋用耐火物さらには連铸用パウダーなどをプロットして Fig. 1 に示した。スラグの融点は 1 300°C 以下が望ましいと仮定すると

I CaO-SiO₂-Al₂O₃=38 : 42 : 20

II CaO-SiO₂-Al₂O₃=50 : 7 : 43

III CaO-SiO₂-Al₂O₃=22 : 63 : 15

の三点を中心とする三つの領域に限られる。

さらに、Fig. 2 に示すこの三元系の Al₂O₃ および SiO₂ の等活量線¹⁰⁾¹¹⁾によるとアルミキルド鋼の介在物

の主体である Al₂O₃ の活量の低い領域で、しかも、低シリコンという鋼種の制約からできるだけ SiO₂ の活量を低くおさえるためには、スラグ組成 I, II, III のうち I, II が適している。I に相当するものは、Fig. 1 にもプロットしたごとく、連铸用パウダー(F)および、高炉スラグ(◎)に近い組成である。文献にみられる C⁶⁾, D⁷⁾, E⁸⁾などのスラグは II の組成に類似する。高炉スラグは硫黄分が高いので、この利用はむずかしい。

Al₂O₃, SiO₂ などが富化して組成が変化しても、融点が低下することを目標に、Table 2 に示すような目標組成で、CaO/SiO₂ の低い合成スラグ I (S-slag I) と CaO/SiO₂ = 4 の高塩基性合成スラグ II (S-slag II) とを試作した。なお実験は低融点域の広い S-slag I を中心に行なった。

2.2 試験要領

試験対象鋼の溶解は 1 Ton 電気炉で溶落後に酸素を吹き込み、出鋼前 C : 0.03~0.04%, 全酸素 600~700ppm を目標に溶製した。炉内スラグを排滓後目標成分となるように、出鋼時に Fe-Mn, Al を投入し、出鋼終了時に合成スラグを添加した。なおアルゴンガスの吹き込みは出鋼初期より実施し、スラグならびに、溶鋼組成および介在物量の経時変化を調査した。

試料採取は、スラグについては 3~5 min 間隔で鋼製スプーンにより汲み取り、溶鋼試料は 40φ×70 mm 内

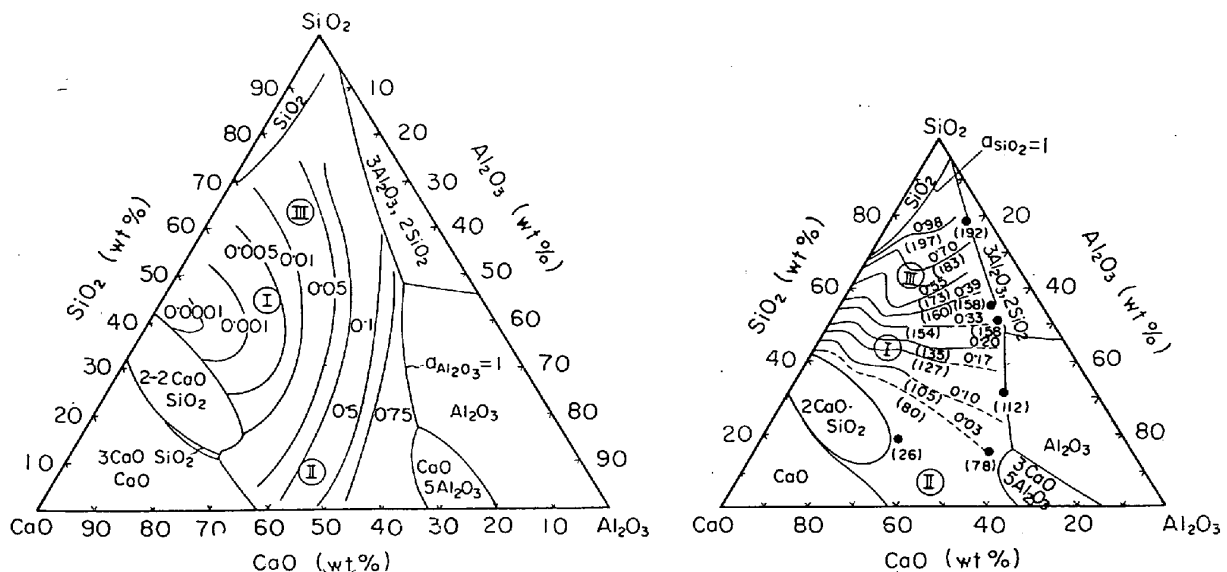


Fig. 2. Isoactivity lines of Al₂O₃ and SiO₂ on the system CaO-SiO₂-Al₂O₃ at 1 630°C¹⁰⁾¹¹⁾.

Table 2. Properties of slags.

Kinds of slag	Chemical composition										Physical properties		
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaF ₂	Na+	Ig Loss	CaO/SiO ₂	ρ	ρ'	mp
Synthetic slag I	43.8	36.1	7.7	0.6	—	0.6	5.5	2.1	3.4	1.21	2.95	0.95	1 150
	46.0	37.9	8.1	—	—	—	5.8	0	0.7	1.21	2.97	0.89	1 250
“ II	41.0	9.6	38.1	0.8	—	0.3	9.8	tr	0.7	4.27	3.40	0.95	1 300
Normal slag	45	15	2	20	6	5	5	—	—	3			

Table 3. Chemical compositions of lining materials of ladle.

Kinds of lining materials	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	I _g loss
Low Al ₂ O ₃	34.7	59.9	2.56	0.3	0.4	1.07	0.47	0.02	0.72
High Al ₂ O ₃	89.8	1.45	1.75	5.0	0.2	0.44	0.47	0.02	0.72

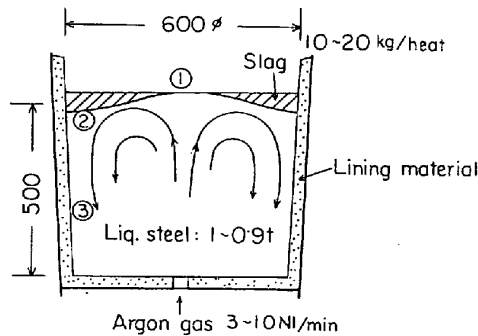


Fig. 3. Ladle dimension.

寸で肉厚 10 mm の製鋼タコツボにより 0.5~2 min 間隔で採取した。なお、分析および介在物の検鏡はタコツボの底部より 20 mm 高さ面で実施した。

使用した取鍋の諸元は Fig. 3 に示した。溶鋼-スラグ界面は 600 ϕ であり、溶鋼ヘッドは 500 mm である。合成スラグの使用量は、吹止時の全酸素がすべて Al₂O₃ になると仮定すると、この Al₂O₃ (約 1.5 kg) によるスラグ組成変化にともなう融点上昇を抑えるためには、6~15 kg 必要となる。したがって試験では 10~20 kg/heat 使用した。溶鋼の攪拌は、アルゴンガス流量が多い際には、溶鋼面が露出するので、溶鋼の露出がほとんどないように流量を 3~10 Nl/min の範囲でコントロールして実施した。またアルゴンガス流量の多い際の湯面保護のため、焼モミを 2.5~5 kg 添加し、溶鋼の空気酸化を防止しようとしたが、十分に防止することができず、またかなりの量の加炭をみたので、焼モミ添加は少数ヒートに限った。さらに合成スラグ中 FeO を一層低下させるため Al, Si, Ca-Si などの脱酸剤を合成スラグと混合し添加することも考えられるが、Si が低いという鋼

種の制約より、粉末 Al を混合添加しその効果を検討した。

取鍋ライニング材としては Table 3 に示す組成のシャモットレンガ (低アルミナ) と、処理中のシリコンピックアップを防止するために高アルミナ質コーティング材 (高アルミナ) とを比較使用した。

3. 試験結果

試験ヒートのメタル、スラグ分析値を試験条件で分類して、Table 4 に示した。Note の項に *4 印を付したヒートは、溶鋼-スラグ界面積の約 10% 溶鋼が露出したヒートと、焼モミ (carbonized chaff: cc と略) 添加時の加炭量の多いことから溶鋼と焼モミが直接接触していたと考えられるヒートであり、これらのヒートはいずれも N のピックアップも大きく溶鋼の大気による酸化がかなり大きかったと考えられるヒートである。また合成スラグ中に粉末 Al を混合添加したヒートは、スラグ中 FeO 量が最も低くなっている。

3.1 溶鋼中のアルミニウムの酸化に対する諸反応の寄与

取鍋内溶鋼をアルゴンガスにて攪拌処理する際の溶鋼再酸化量による sol Al 量の低下の原因としては

- i) 空気による sol Al の酸化
- ii) スラグ中の FeO, MnO などによる酸化
- iii) SiO₂ による sol Al の酸化

などが考えられる。

Table 4 に示した Si および N ピックアップ量ならびに sol Al の減少量より次の仮定のもとに原因別の sol Al の損失量を推定した。

Table 4. Results of experiments.

Kinds of slag	Ladle lining	Heat No	Metal								
			Total-O (ppm)		Sol Al (%) × 10 ³				ΔSi Si initial (%) × 10 ³	ΔN (ppm)	
			Initial	at min* ₁	Initial	at (T-O) min* ₂	ΔSol Al	$\frac{d\text{Sol Al}}{dt}$			
Normal slag	Low-Al ₂ O ₃	1	264	82	150	80	70	17	20/8	4	
		2	226	125	65	8	60	22	0/20	0	
		3	242	95	157	22	153	25	(-18/3)	0	
		4	155	54	120	64	60	9	7/13	(0)	
	High-Al ₂ O ₃	5	260	192	81	1	80	16	4/6	(0)	
		6	202	49	189	112	88	11	10/4	(0)	
Synthetic slag 1 (S-slag 1)	Low-Al ₂ O ₃	7	143	77	73	21	54	10	10/18	8	
		8	99	61	132	77	58	—	12/15	4	
		9	123	69	75	46	28	4	12/15	0	
		10	102	68	96	73	23	—	12/18	2	
		11	155	85	62	32	38	—	11/10	1	
		12	133	42	138	85	58	4	24/10	9	
		13	202	73	4	2	3	—	0	5	
		14	142	92	10	1	9	0	7/6	—	
		15	314	65	37	17	24	4	8/8	—	
		High-Al ₂ O ₃	16	127	42	81	58	30	4	33/7	12
			17	135	35	110	76	40	3	2/8	4
			18	166	46	146	110	36	1	0/13	2
			19	150	47	151	123	40	3	0/18	0
			20	195	48	146	101	58	5	0/18	0
		S-slag 2	Low-Al ₂ O ₃	21	105	44	62	39	26	3	12/36
	22			107	45	49	26	28	2	9/26	0

Kinds of slag	Ladle lining	Heat No	Metal				Slag				wt of Metal (kg)	wt of Slag (kg)	Note* ₃
			Mn (%) × 10 ²	FeO (%)		MnO (%)		wt of Metal (kg)	wt of Slag (kg)				
				Initial	at (T-O) min	Initial	at (T-O) min						
Normal slag	Low-Al ₂ O ₃	1	33	16.2	5.8	8.5	8.7	1 000	>100				
		2	22	25.8	21.2	8.1	6.8	1 000	112				
		3	20	22.8	17.3	7.4	4.7	1 000	125				
		4	31	10.8	7.4	9.5	10.1	1 000	32				
	High-Al ₂ O ₃	5	21	32.2	26.8	6.2	7.6	900	106				
		6	41	15.6	6.0	11.3	12.0	1 000	>100				
Synthetic slag 1 (S-slag 1)	Low-Al ₂ O ₃	7	32	18.2	4.4	12.5	5.8	1 000	20	* ₄			
		8	35	—	—	—	—	1 000	10	* ₄			
		9	33	6.4	6.0	5.5	6.9	1 000	20				
		10	36	—	—	—	—	1 000	10				
		11	35	—	—	—	—	1 000	20				
		12	—	0.7	0.7	1.8	1.8	800	10				
		13	—	2.0	1.7	3.9	3.3	900	10				
		14	33	4.2	3.6	4.5	5.0	1 000	20				
		15	28	6.9	6.1	5.5	5.8	1 000	20				
		High-Al ₂ O ₃	16	41	1.1	1.2	1.4	1.4	800	10	c.c 1* ₄		
			17	—	1.9	1.3	8.9	4.7	900	20	c.c 1* ₄		
			18	43	2.5	1.8	5.4	4.9	900	15			
			19	33	4.5	4.4	5.5	5.0	900	15			
			20	39	3.6	1.8	3.0	3.1	900	15			
		S-slag 2	Low-Al ₂ O ₃	21	42	1.0	0.8	2.4	2.5	1 000	20		
	22			39	1.5	1.2	3.7	3.8	1 000	20			

*₁ Minimum total-oxygen value during this refining treatment. *₂ Sol. Al value at the point when total-O shows minimum value.
*₃ c.c.: Carbonized chaff, F-Al: Flake-Al, *₄ With much N pick up, that is, strong oxidation by air.

Table 5. Contribution of respective reaction to sol Al-loss.

Kinds of slag	Kinds of lining	Selected heats	Mean value of variation of elements			Contribution to sol Al-loss (%) × 10 ³			Note
			-Δsol Al (%) × 10 ³	ΔSi (%) × 10 ³	ΔN (ppm)	by ΔSi	by air	by slag	
Normal slag	Low-Al ₂ O ₃ High-Al ₂ O ₃	No 14, 19, 26	63	9	1.3	12	5	46	With less Al-oxidation by air
		No 23, 25	84	7	0	9	0	75	
S-slag 1	Low-Al ₂ O ₃ High-Al ₂ O ₃	No 3, 4, 6	30	12	1	15	4	11	With much oxidation by air
		No 17, 18, 20	45	0	0.7	0	3	42	
S-slag 1	Low-Al ₂ O ₃	No 1, 2, 13	57	5	7	19	28	10	With much oxidation by air

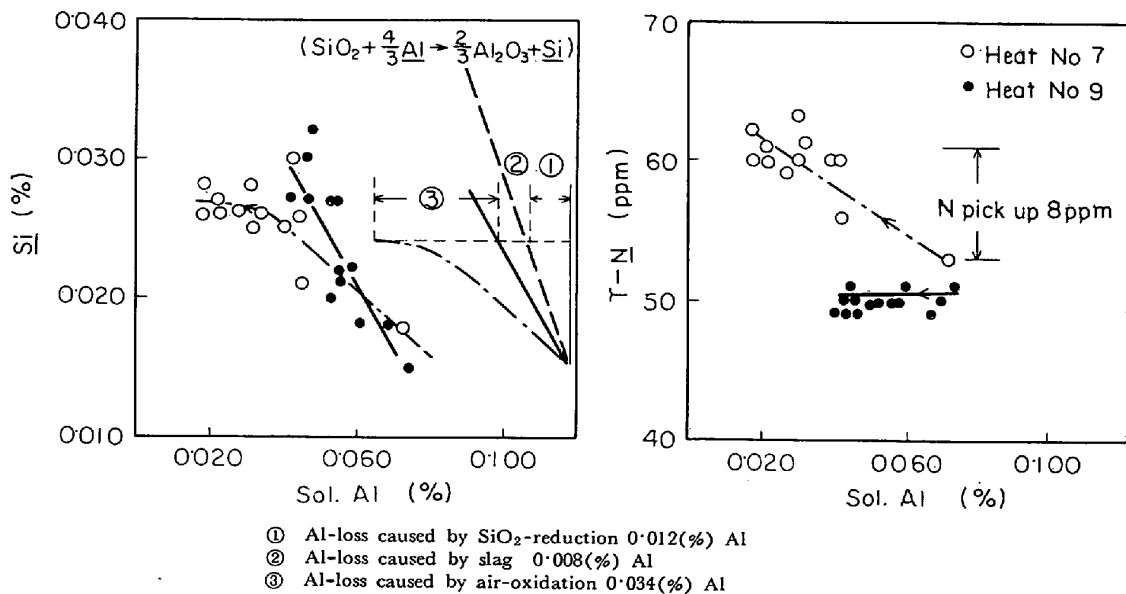


Fig. 4. Presumption of Al-loss caused by air-oxidation.

仮定 1 Si ピックアップ量と化学量論的に当量の Al が SiO₂ の還元反応により損失された。

2 空気による sol Al の酸化量は N ピックアップ量に比例する。なお比例定数は Fig. 4 に示す実績より 0.004%Al/1ppmN とした。

3 sol Al の全損失量より、1, 2 の損失量の和を差引いたものが、スラグとの反応による損失量とする。

N のピックアップ量が少なく、したがって空気による sol Al の損失が少なかったと考えられるグループと、多いグループとに分けて、各反応の寄与を平均値で Table 5 に示した。普通スラグ (N-slag) 処理の際にはスラグによる sol Al 損失が SiO₂ との反応による損失の数倍と圧倒的に多いが、S-slag 処理の際には SiO₂ との反応の寄与の方が、スラグによる sol Al 損失を上廻っている。また SiO₂ との反応および空気との反応をともに抑制した、高アルミナ質ライニング鍋を使用した S-slag 処理ヒートではスラグによる sol Al 損失が大半を占め

ている。約 15 min の処理中の N のピックアップ量が 7 ppm に達するほど空気酸化が大きい際には、空気 → SiO₂ → slag の順で寄与が小さくなるものと推察される。

一例として、S-slag I-低アルミナライニングで湯面の露出がまったくなかったヒート (No 9) と全面積の約 10% が露出したヒート (No 7)、N-slag で湯面露出がまったくないヒート (No 3) について、アルゴンガス攪拌時の sol Al と全酸素量の時間推移を Fig. 5 に示した。N-slag 処理ヒートでは sol Al の減少は急速で sol Al が 0.020% 以下になる時点で全酸素量は最小値を示す。

S-slag 処理ヒートでは処理中に sol Al が極端に低くなる例はなく、したがって上図に見るごとく total-O 値がほぼ一定になる点を全酸素量の最小値として後の解析に使用した。湯面露出の大きいヒート (No 7) では sol Al の減少も大きく、また全酸素量も高い。全酸素量の挙動は指数則¹²⁾をみたしていないが、これは処理中の速やかな温度降下にもなる溶鋼物性値の変化にも原因しようが、介在物が浮上除去されるとともに溶鋼の再酸化に

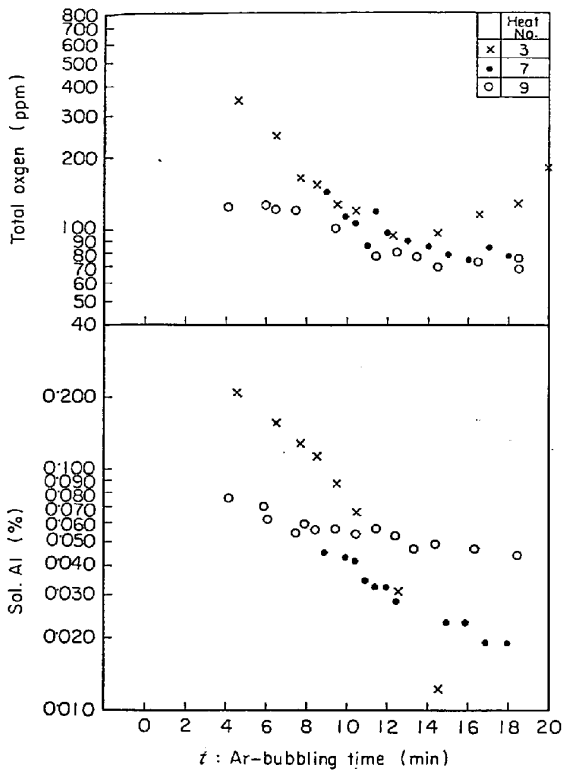


Fig. 5. Change of total-O and sol Al in liq. steel.

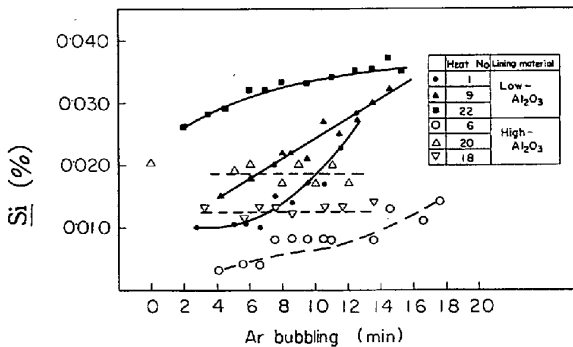


Fig. 6. Change of silicon in liq.-steel.

よって新たに介在物が生成し、その一部が差し込まれることによるものと考えられる。

3.2 SiO₂ の還元に対する取鍋ライニング材の影響

処理中の Si の上昇例は Fig. 6 に示すごとくであり、低アルミナ質のライニングの際には約 15 min に 0.01 % 以上の Si の上昇がある。Fig. 7 には取鍋ライニング材およびスラグの種類ごとに Si ピックアップ量をまとめて示した。高アルミナ質のライニング材の使用によりこの上昇量は非常に小さくなるのがわかる。

これら Si の一部は酸化物の状態で存在することは後述の介在物調査からも明らかであるが、0.01% の Si のすべてが SiO₂ の形態で存在するとすればこれによる酸素量は $0.01(\%) \times \frac{32(20)}{28(Si)} = 0.0114$ となり 114ppm にも達する。

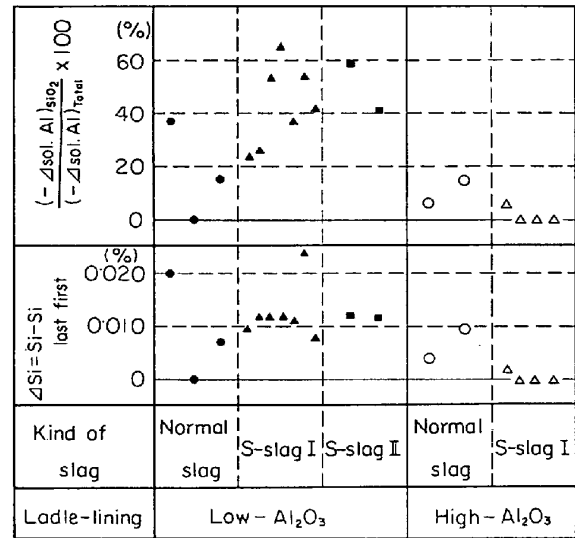


Fig. 7. Comparison of Si pick up among kinds of slag and ladle lining.

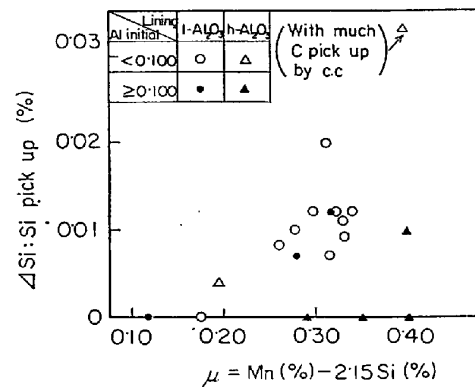


Fig. 8. Relationship between Si pick up and μ-factor.

介在物の大部分は Al₂O₃ 系であり、全酸素量も数十 ppm まで下がっていることを考えあわせると Si 分析値の大部分は Si として存在するものと推察される。また Fig. 7 に示したように同じ低アルミナ質ライニングを使用した際にも Si ピックアップ量がかかなりことなるのは溶鋼組成の相異により説明される。

Mn-Si 共同脱酸平衡での過剰 Mn ($\mu : \mu = Mn - 2.15 Si$) 量が高いほど、レンガの溶損が大きくなり、Alが高いと溶損はかえって少なくなるとの報告¹⁶⁾にもとづき、Si ピックアップ量 (ΔSi) がレンガ溶損量に対応すると考え、ΔSi と μ との関係を図. 8 に示す。Mn の量が 0.20~0.40% といった低い領域でも、μ が大きくなれば溶損量が増大することが確認された。Al の影響については Fig. 9 に示したが、その効果は判然としない。

3.3 溶鋼の全酸素を支配する要因

溶鋼の清浄さの目安として、処理中最も低い値を示した全酸素量 ((total-O)_{min}) を取り、取鍋ライニング材

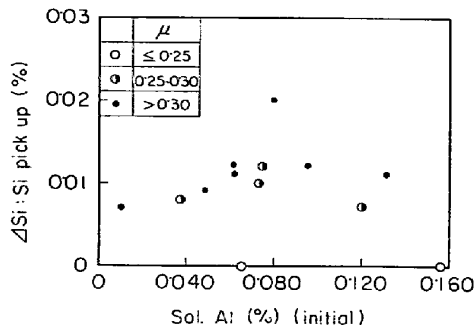


Fig. 9. Relationship between Si pick up and sol. Al.

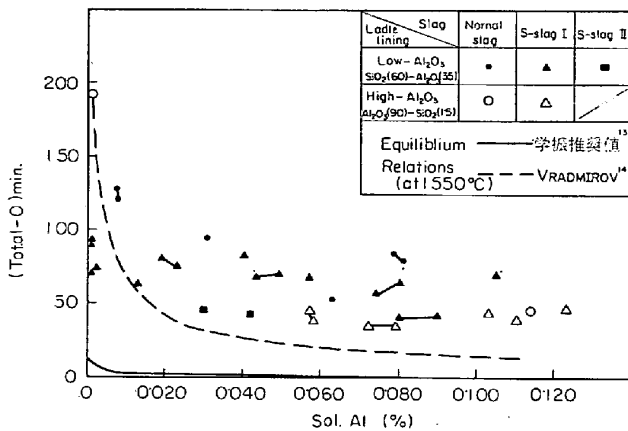


Fig. 10. Relation between Total-O and sol-Al.

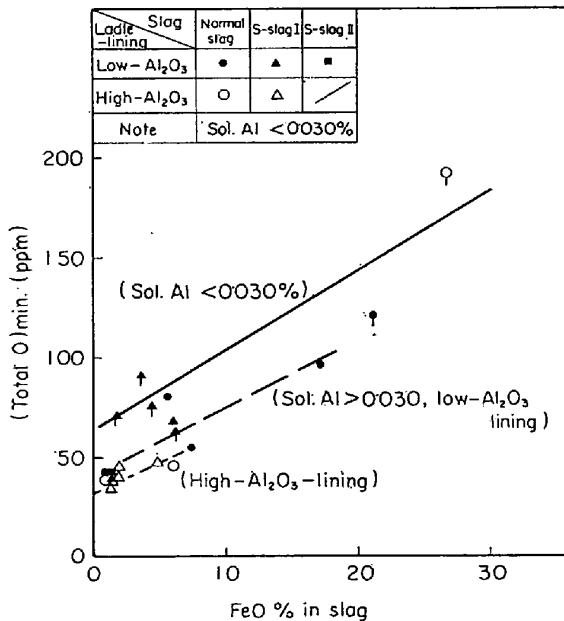


Fig. 11. Relationship between minimum values of total-oxygen and FeO content of slag.

およびスラグ種類別に sol Al 量と (total-O)_{min} との関係、これまでに報告されている平衡値とともに Fig. 10 に示した. sol Al が 0.030% 以下になると平衡する酸素量は急激に上昇するが、実測値でも同様の傾向がはつ

きりと認められる. Fig. 11 は (total-O)_{min} とその時期的に対応するスラグ中 FeO 量との関係を示すが、sol Al が同一レベルであればスラグ中 FeO が低いほど (total-O)_{min} 値は低く、溶鋼は清浄になっていることがわかる. FeO が 2% 以下で sol Al が 0.030% 以上あれば (total-O)_{min} は 45ppm 以下になる. ライニング材の効果としてはスラグ中 FeO 量が低い際には高アルミナ質ライニングの使用時に全酸素量は数 ppm 低下し、その効果が認められる.

合成スラグの種類の影響はほとんど認められない.

3.4 介在物について

溶鋼中より採取したタコツボ試料の横断面にて観察された介在物の例を光学顕微鏡下で肉眼判定によつて分類して Photo. 1~4 に示した. Photo. 1 はアルミナクラスターであり、Al₂O₃ のみよりなるものと、Mn, Fe を同時にともなうものがある. Photo. 2 は塊状のアルミナと分類された介在物の例である. Photo. 3 は球状の大型介在物の周囲に群状のアルミナクラスターをともなっている例であり、球状の大型介在物はその組成よりスラグとアルミ脱酸時に生成する Al₂O₃ の合体したものと考えられる. Photo. 4 はシリケートとして分類された介在物であり、低アルミナライニング取鍋使用の排滓なしチャージでとくに多く観察された.

検鏡結果を整理して、介在物の大きさおよび種類別に

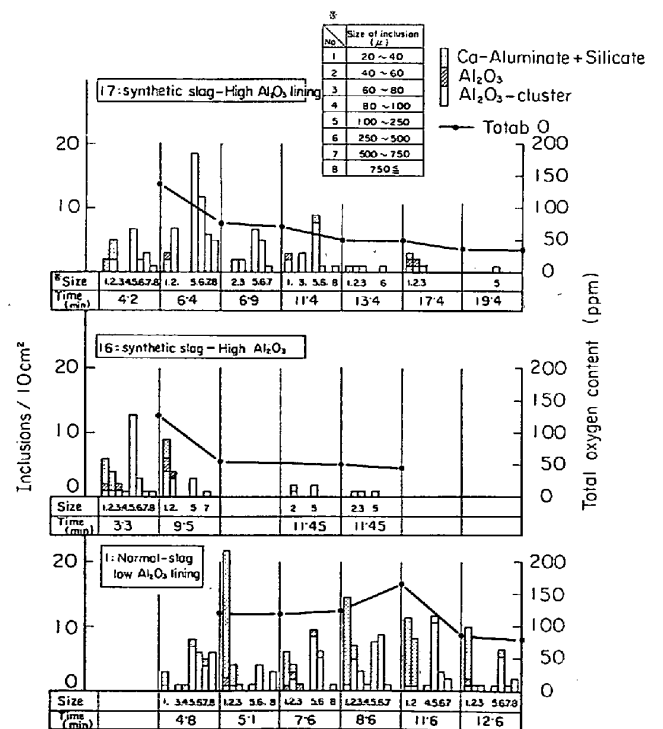
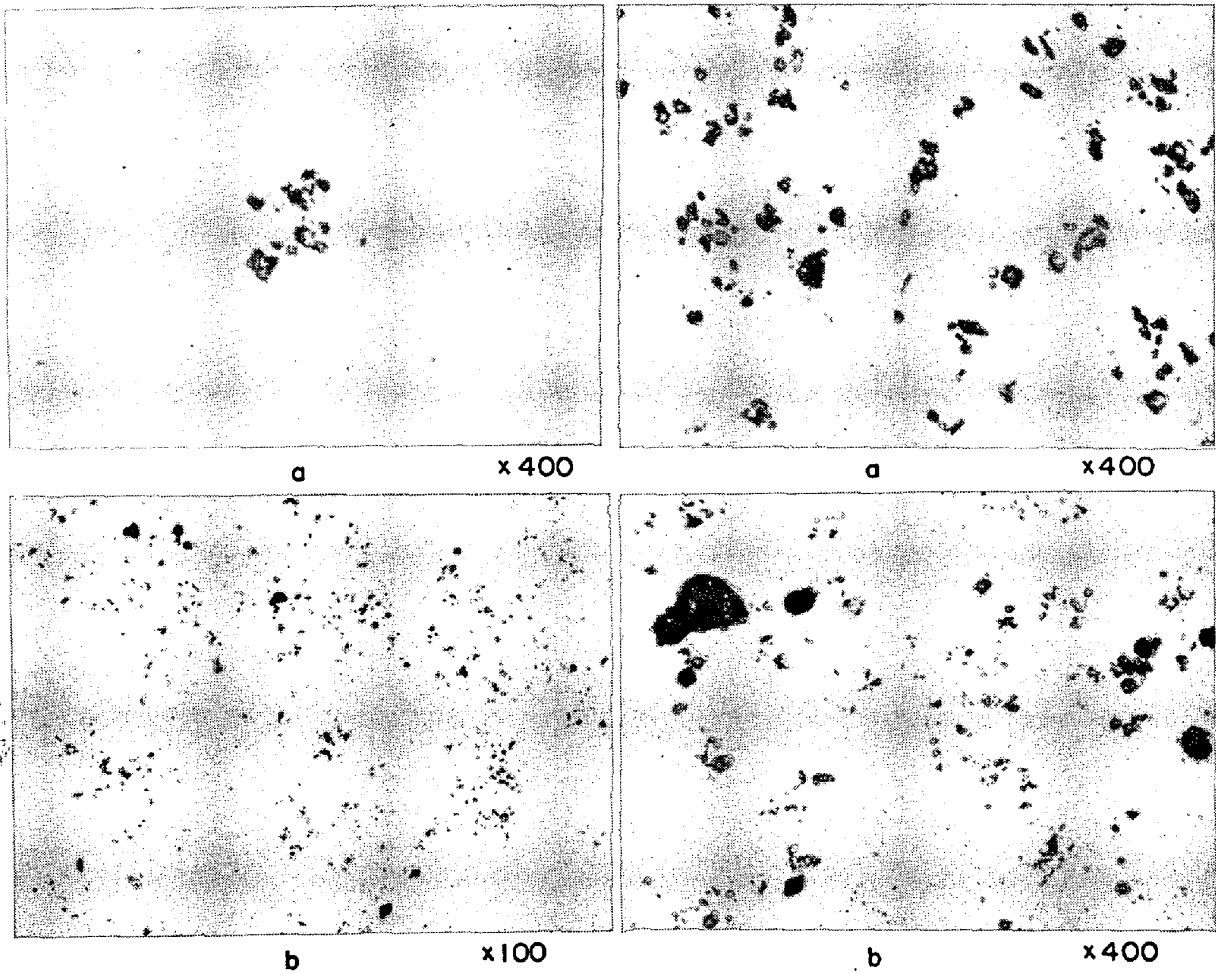


Fig. 12. Variation of inclusions and total-oxygen during Ar gas bubbling.



Qualitative identification of inclusion by E.P.M.A

Element/ Inclusion	Al	Mn	Fe	Si	Ca	Ti	Mg	Ref
a	++	—	—	—	—	—	—	++ main element + detected
b	++	+	+	—	—	—	—	— not detected

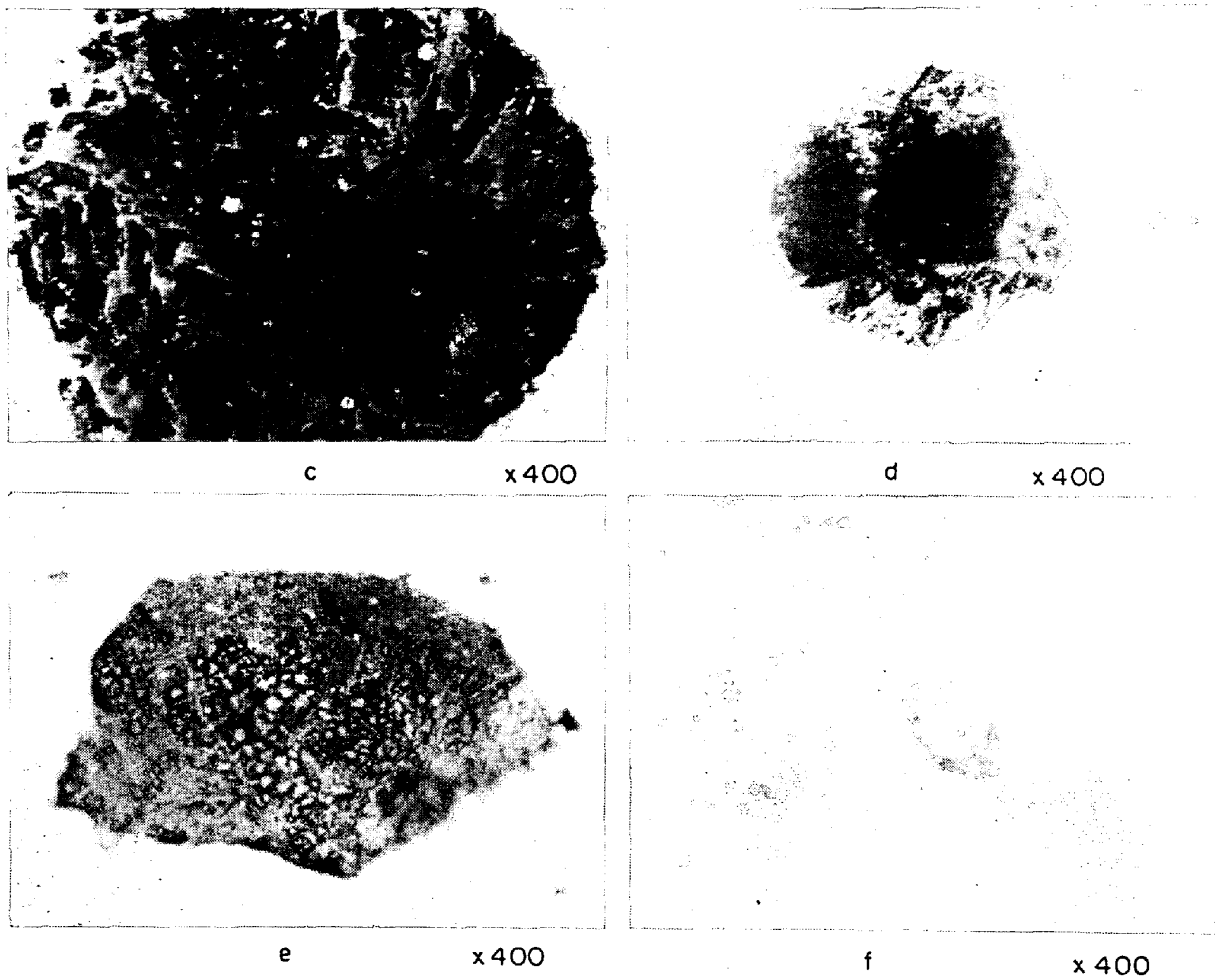
Photo. 1. Example of alumina-cluster.

単位面積当たりの介在物個数および全酸素量の経時変化の一例を Fig. 12 に示した. S-slag 添加高アルミナライニング取鍋使用のヒート (No 16, 17) では介在物の大部分はアルミナクラスターであり, これらアルミナクラスターは時間とともに速やかに少なくなり, 全酸素も 40~50ppm まで低下する. これに対して S-slag 無添加, 低アルミナライニング取鍋使用のヒート (No 1) ではアルミナクラスター以外にカルシウムアルミネートやシリケートがかなり存在すると同時にアルゴンガス攪拌を 8~10 min 続けても数百 μ の大型のアルミナクラスターが残留しているのは, FeO (16.3~5.8%) の高いスラグと溶鋼中 Al との反応生成物の一部が溶鋼中に巻

き込まれているためと考えられる. つまり介在物の減少量 (ΔI) は浮上除去量 (ΔI_{float}) と再生成される介在物量 (I_{React}) の一部の巻き込み介在物量 ($\alpha \cdot I_{React}$) の差で表わされるはずであり,

$$\Delta I = \Delta I_{float} - \alpha I_{React} \dots\dots\dots (1)$$

溶鋼の攪拌は一樣であるので, 巻き込み係数 α は一定とみなせる. したがって介在物の減少量が小さいことは I_{React} が大きいことを意味し, 上述の事実はこの量がスラグ中 FeO 量により大きく影響されることを意味している.



Identification of inclusion by E.P.M.A

Compo- sition Inclusion	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	FeO	TiO ₂	MgO	Ref.
C	13.0	80.0	N.D.	1.0	1.0	—	⊕	Mg: qualitative analysis

Photo. 2. Example of inclusions classified as alumina-block.

4. 考 察

4.1 処理中の sol Al および全酸素量 (T-O) の挙動について

溶鋼を取鍋内で攪拌している間に Fig. 3 に示した①②, ③のおおのこの位置で次のごとき種々の化学反応が起こっている。

- ① Alの空気による酸化と吸窒
- ② スラグ中の FeO, MnO などによる Al の酸化と酸化生成物の巻き込み, 浮上介在物の吸収
- ③ ライニングの浸食と SiO₂ の Al による還元

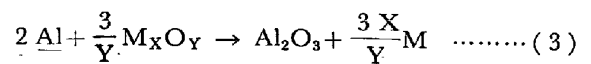
今, 溶鋼の清浄化という観点から T-O 量の挙動にとくに注目してきたが, sol Al が 0.030% 以上もあれば

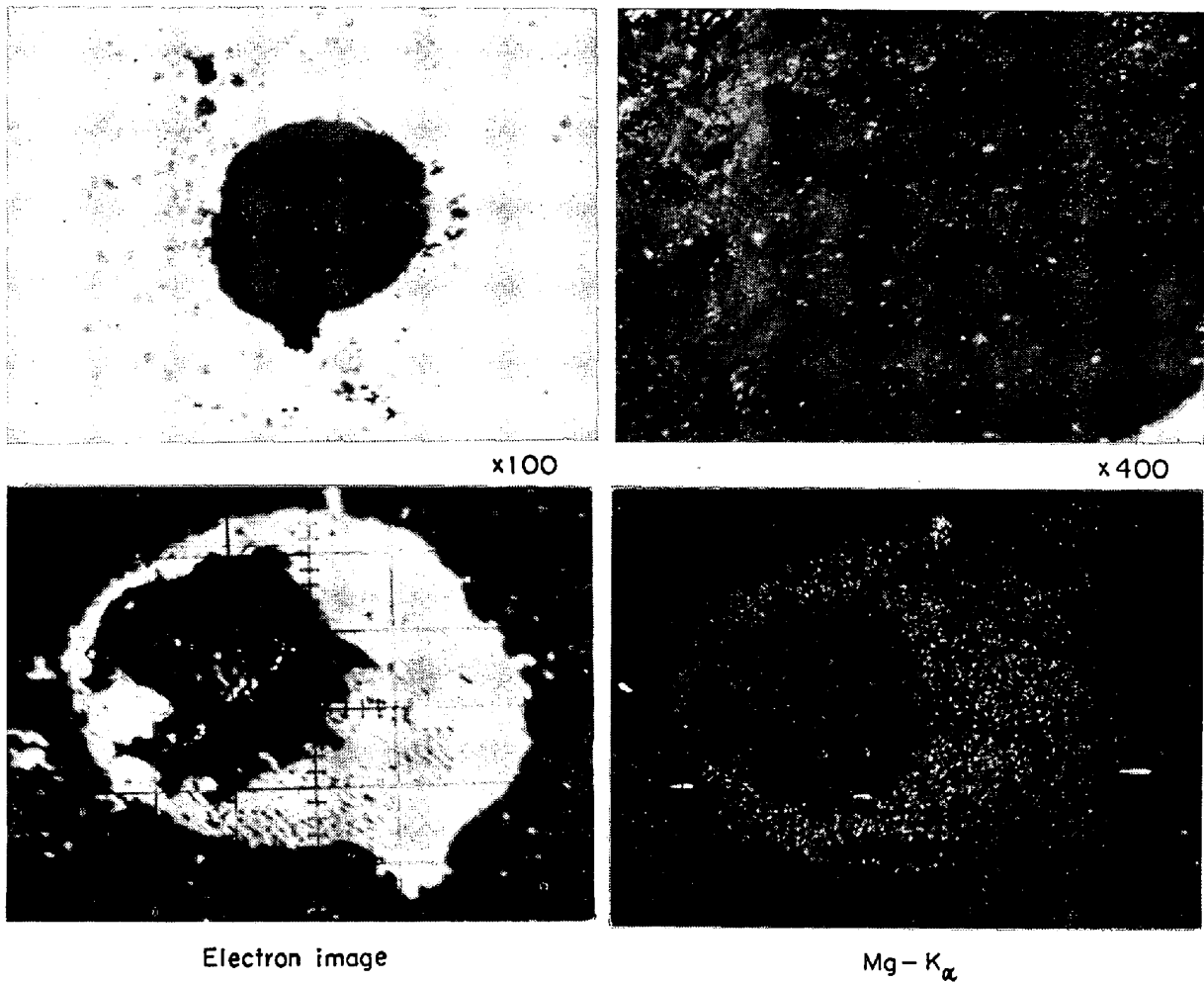
溶解酸素量の変動は小さいので, T-O 量は溶鋼中に懸濁している介在物の浮上分離と, 各種の反応により生ずる Al の酸化生成物が溶鋼中に巻き込まれ新たに懸濁する現象が重なりあつて決まっているものであろう。したがつて, T-O の減少速度は(2)式で表わせる。

$$-\frac{d(T-O)}{dt} = k \cdot (T-O) - \beta \left(\frac{-dAl}{dt} \right) \dots\dots (2)$$

β : Al→Oの換算係数を含む Al₂O₃ の巻き込み係数
k : 浮上分離係数¹⁶⁾

また, Al の酸化反応は次式で表わされる。





Identification of inclusion by E.P.M.A

Compo- sition Inclusion	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	FeO	TiO ₂	MgO	Ref
j	10.0	65.0	6.0	9.0	2.0	-	⊕	

Photo. 3. Example of inclusion classified as Ca-aluminate with alumina cluster.

(2)式の基本となる Al の酸化速度 $\left(-\frac{dAl}{dt}\right)$ を二重境膜説の立場から、反応サイトへの Al の供給律速、およびスラグからの酸素の供給律速とする二つの場合について、文献に見られる定数を用いて以下に算出した。

i) Al の拡散律速

Al の酸化反応が Al の拡散律速と仮定する際には、その酸化速度は(4)式で表示できる。

$$-\frac{d[\%Al]}{dt} = \frac{D_{Al}}{\delta_M} \cdot \frac{A}{V} [\%Al] \dots\dots\dots (4)$$

V : 溶鋼体積 : $1.36 \times 10^5 \text{ cm}^3$

A : 反応界面積 : $2.8 \times 10^3 \text{ cm}^2$ (溶鋼-スラグ界面積)
 $: 1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2$ { (溶鋼-スラグ) +

(溶鋼-鍋壁)} 界面積

D_{Al} : 溶鋼中のアルミニウムの拡散係数 :

$$2 \times 10^{-4} \text{ (17)} \sim 3.5 \times 10^{-5} \text{ (18)} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$$

δ_M : 溶鋼側の拡散膜厚み : $3 \times 10^{-3} \text{ (19)} \text{ cm}$

文献に見られる値を代入すると(4)式は(4)'になる。

$$-\frac{d[\%Al]}{dt} = (8.0 \times 10^{-2} \sim 1.4 \times 10^{-2}) [\%Al]$$

$$(\%Al / \text{min}) \dots\dots\dots (4)'$$

ii) スラグよりの酸素の供給律速

単位時間当りスラグより供給される FeO のキル量は

$$\dot{n}_{FeO} = A \cdot \frac{D_0}{\delta_S} (C_{FeO} - C_{FeO}^I)$$

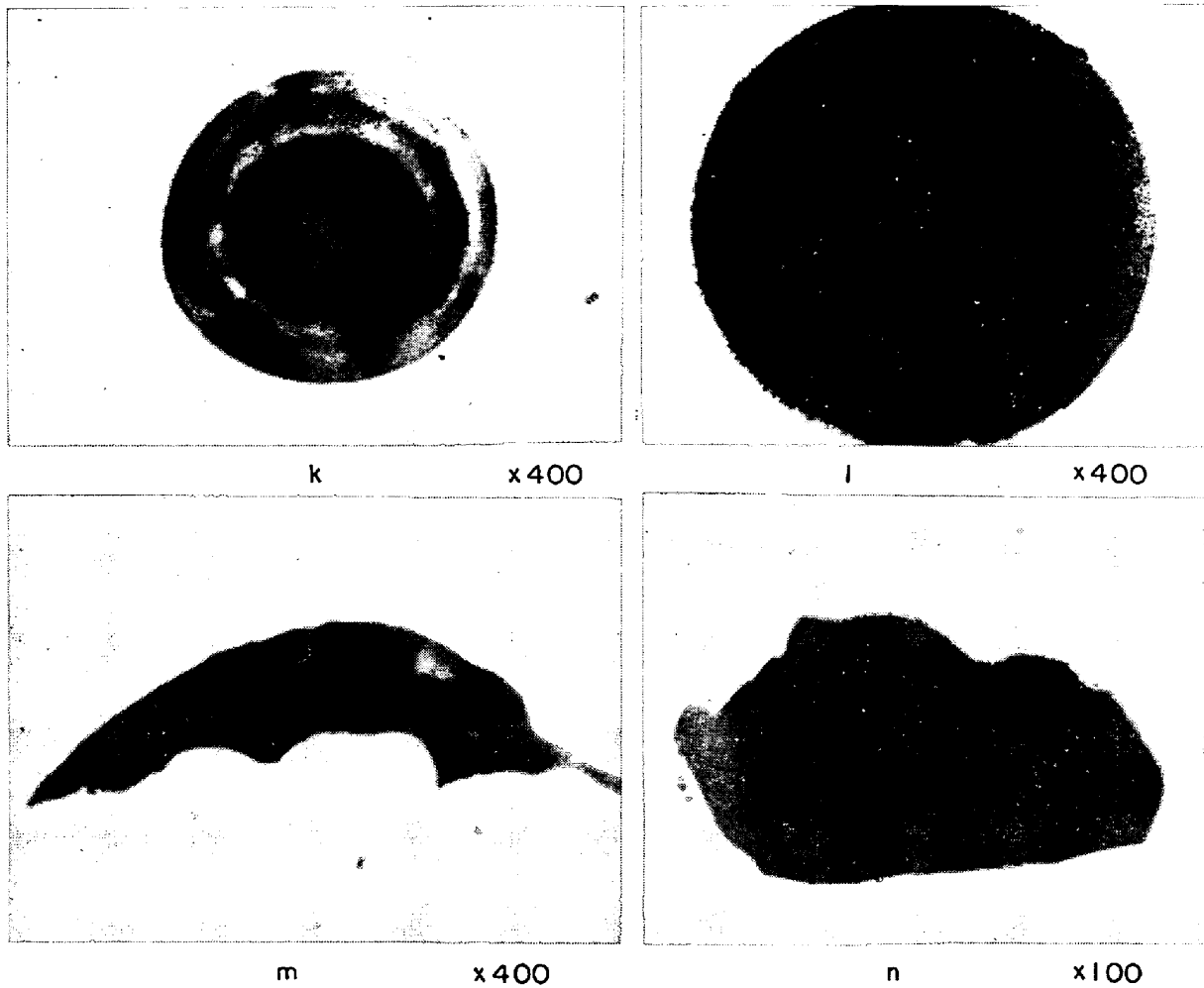


Photo. 4. Example of inclusions classified as silicate.

$$\approx A \frac{D_0}{\delta_s} \cdot C_{FeO} \dots\dots\dots (5)$$

\dot{n}_{FeO} : スラグ中の (FeO) のモルフラックス (mol · sec⁻¹)

C_{FeO} : スラグ中の FeO モル濃度 (mol · cm⁻³)

C_{FeO}^i : 溶鋼-スラグ界面における FeO のモル濃度
 $C_{FeO}^i \approx 0$ (Al が十分に高い際)

D_0 : スラグ中の酸素の拡散係数
 $4.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1(20)}$

δ_s : スラグ側の拡散膜厚み $1.0 \times 10^{-2(20)} \text{ cm}$

x : スラグ中 FeO の重量パーセント, $C_{FeO} = 3.9 \times 10^{-4} \cdot x$

反応するアルミと酸素の mass balance より (6) 式が成立する.

$$\frac{V \cdot \rho}{100} \cdot \frac{48}{54} \cdot \frac{d[\%Al]}{dt} \cdot \bar{n} = 16 \cdot \dot{n}_{FeO} \dots\dots\dots (6)$$

ρ : 溶鋼の密度 (7.2 g · cm⁻³)

上に示した定数を代入すると (6) 式は (6)' になる.

$$-\frac{d[\%Al]}{dt} = 5.94 \times 10^{-4} \cdot x \text{ (%Al/min)} \dots (6)'$$

式 (4)' と (6)' より臨界条件として次式がえられる.

$$5.94 \times 10^{-4} x = 8.0 \times 10^{-2} [\%Al] \\ x = 1.35 \times 10^2 [\%Al] \dots\dots\dots (7)$$

(4)' 式と (6)' 式とを比較することにより, sol Al 量とスラグ中 FeO 量 (x) との量的な関係より, Al 拡散律速となる領域と酸素供給律速となる領域とにわかれ, その臨界条件は (7) 式で与えられる. Fig. 13 には (7) 式を実線で示すとともに実験の初期値を図中にプロットした. (○印は Al 拡散律速と考えられる領域であり, ●印は酸素供給律速となる領域, ◐印は中間領域である.)

今, おのおののヒートについて sol Al-t とをプロットして, その勾配より反応初期の Al の酸化速度を求めスラグ中 (FeO) 量あるいは (FeO+MnO) 量との関係ならびに sol Al との関係を図 14, 15 に示した. 図中に ✓ 符号を付した Si, N のピックアップの大きいヒ

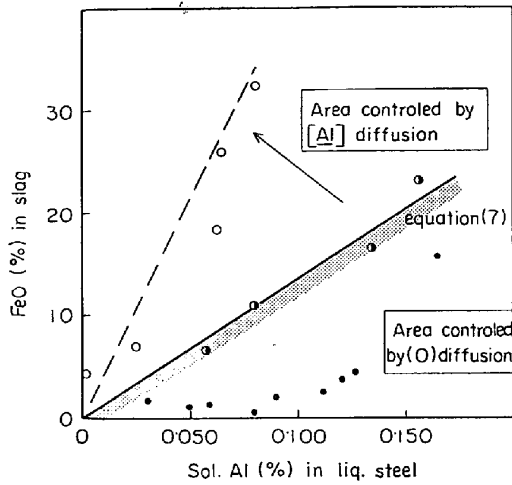


Fig. 13. Dependence of kinds of reaction control step on FeO content in slag and Al content in liq. steel.

ートの影響が判然としないのが疑問として残るが、今回の実験範囲ではスラグよりの酸素供給律速と考える方が妥当である。

さらに酸素の供給律速であることはスラグ中 FeO 量の経時変化を示す Fig. 16 の直線性からも裏づけられる。勾配の相異は(8)式よりスラグ量 (V_{slag}) の差によると考えられる。

$$-\frac{d(FeO)}{dt} = \frac{D_0}{\delta_s} \cdot \frac{A}{V_{slag}} (FeO) \dots\dots\dots (8)$$

$$\log(FeO) = -\frac{1}{2.75} \cdot \frac{D_0}{\delta_s} \cdot \frac{A}{V_{slag}} \cdot t \dots\dots\dots (8)'$$

Fig. 16 中の直線の勾配より (8)' 式に基づき D_0 を逆算した結果を Table 6 に示した。 D_0 として $5.62 \times 10^{-5} \sim 3.67 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ がえられ、(6)' 式で使

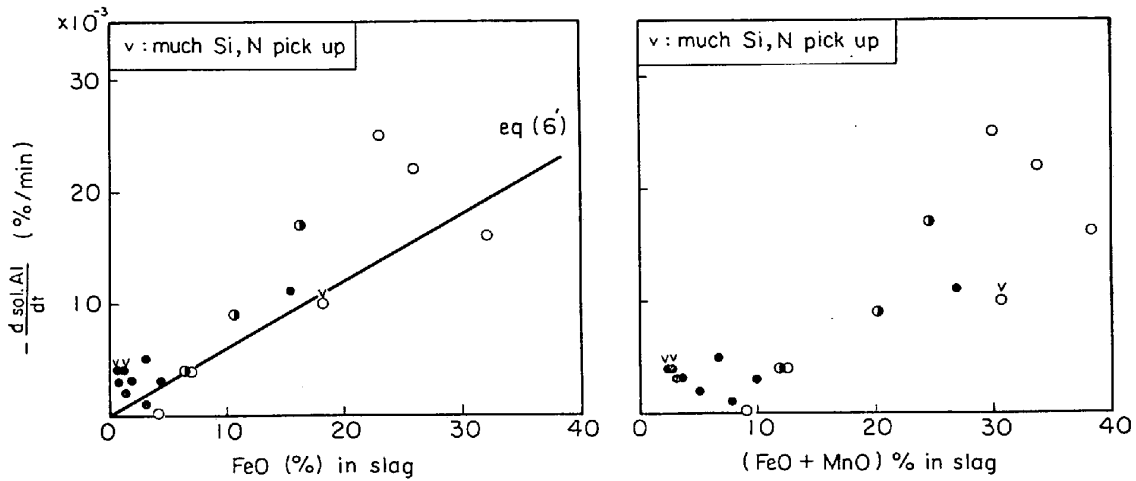


Fig. 14. Relationship between $(-d \text{ sol Al}/dt)$ and FeO, (FeO+MnO) in slag.

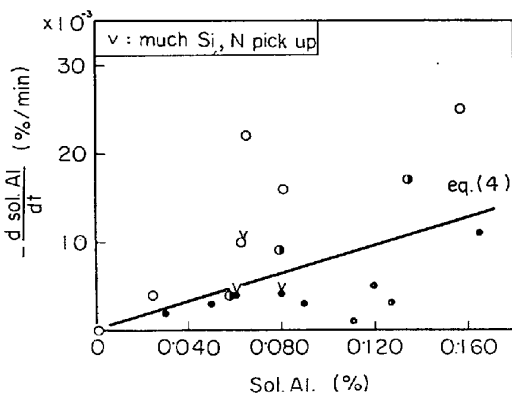


Fig. 15. Relationship between $(-d \text{ sol Al}/dt)$ and sol. Al.

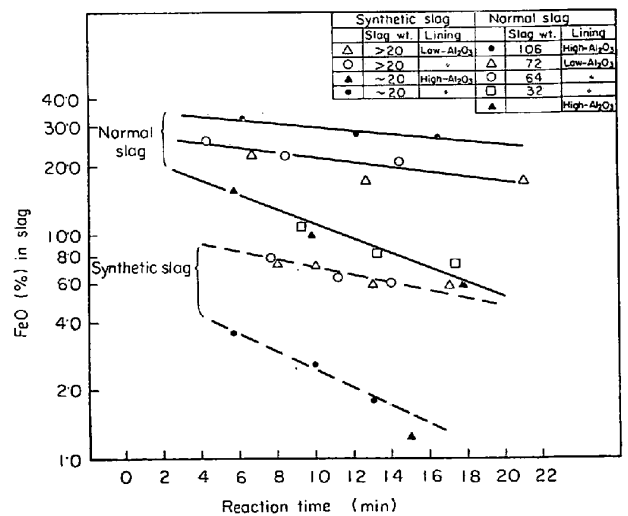


Fig. 16. Variation of FeO content in slag.

Table 6. Calculation of diffusion coefficient.

	Slag-weight W_s (kg)	Slag-volume $V_{slag} = \frac{W_s}{\rho_s} \times 10^3$ (cm^3)	Tangent = $\frac{d(\log FeO)}{dt}$ (min^{-1}) (from Fig. 6)	$K = \frac{-1}{2.75} \times \frac{A}{\delta - V_{slag}}$ (cm^{-2})	$D_0 = \frac{\text{tangent}}{K} \cdot \frac{1}{60}$ (cm^2/sec)
●	106	35.4×10^3	8.0×10^{-3}	2.88	4.6×10^{-5}
△	72	24.0×10^3	1.0×10^{-2}	4.24	3.9×10^{-5}
○	64	21.3×10^3	1.0×10^{-2}	4.78	3.5×10^{-5}
□	32	10.7×10^3	3.0×10^{-2}	9.26	5.6×10^{-5}

Where
 Diffusion layer thickness $\delta = 10^{-2}$ cm
 Density of slag $\rho_s = 3$
 Reaction area $A = 2.83 \times 10^3$ cm²

$D_0 = 4.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ とほぼ一致する値が得られた。したがって Fig. 13 に示した境界線(7式)は、Alの拡散速度の推定に(4)式中で使用した値が適当でなかったため、実際には点線で示したように上方に移るものと考えられる。

さらに Fig. 11 に示した (total-O)_{min} と FeO 量との関係は(2)式右辺第二項が上述のごとくスラグ中(FeO)量に比例するので(2)'のごとく書きかえられる。

$$-\frac{d(T-O)}{dt} = k(T-O) - \beta'(FeO) \dots\dots\dots (2)'$$

(T-O)_{min} は $d(T-O)/dt \rightarrow 0$ の際の T-O 量であるので(2)'式より

$$k(T-O)_{min} - \beta'(FeO) = 0$$

$$(T-O)_{min} = \frac{\beta'}{k} (FeO) \dots\dots\dots (2)''$$

となり (T-O)_{min} と (FeO) 量との間の直線関係も説明できる。

アルゴン吹き込み量を大幅に変えて攪拌の強さを大きく変えた際の影響を推定するのはむずかしいが、二重境界膜説でいう D/δ に相当する境界物質移動係数(K)は液体中の流速(u)の関数として(9)式で与えられている²¹⁾。

$$K = \text{const } D^{0.7} \cdot u^{0.8} \cdot l^{-0.2} \cdot \nu^{-0.5} \dots\dots\dots (9)$$

- D : 拡散係数
- u : 流速
- l : 系を代表する寸法(たとえば取鍋の内径)
- ν : 動粘性係数

したがって、攪拌の強さによりメタル、スラグ両相内の流速に大きな差が生じないかぎり反応の律速過程は変わらないと考えてよいであろう。また攪拌が著しく強い際には、実用上では溶鋼の露出による空気酸化の増大、スラグの巻き込み、ライニング材の機械的な損耗の増大などが問題となる。

4.2 Al 損失に対する取鍋容量の影響

今、スラグ量が十分多く溶鋼の空気酸化が無視できる場合について、スラグによる Al 損失速度と Si ピックアップ速度を取鍋容量が大きく異なる場合について次の仮定のもとに比較した。

仮定 i) 取鍋諸元

Dimension	Inner diameter (mm)	Liq-steel head (mm)
Ladle		
1 t	600	500
150 t	3000	3000

ii) Al の酸化速度は(6)式に従う。

iii) 鍋壁単位界面当たりの Si ピックアップは鍋の大きさによらず一定である。

溶鋼単位重量当りの溶鋼-スラグ、溶鋼-取鍋壁界面積の減少より大容量取鍋の方が sol Al のスラグによる酸化、Si ピックアップ共に少なくなることは予想される所であるが、計算結果を Table 7 に示した。

150 t 取鍋では 1 t 取鍋で処理する際に比較してスラグによる Al の酸化は約 1/6 に減じ、Si のピックアップ量も約 1/5 に減少する。大型取鍋を使用する際にもス

Table 7. Comparison of sol Al-loss and Si pick up between different heat sizes.

Heat size		1T (Ladle Dia 600φ) (liq steel head 500)	150T (Ladle Dia 3000φ) (liq steel head 3000)
Sol Al loss or Si pick up			
Sol Al loss (%/10 min)	When slag contains 15% FeO	0.089	0.015
	" " 1.0% "	0.006	0.001
Si pick up (%/10 min), (Al equivalent)		0.010 (0.0124)	0.002 (0.0025)

ラグ中 FeO が非常に高い際には SiO₂ の寄与は小さいが、合成スラグを使用する際にはこの寄与が相対的に大きくなり取鍋ライニング材に対する配慮が必要になるものと推察される。

5. 結 論

低炭素アルミキルド鋼では転炉から流出した取鍋内スラグによる再酸化のために Ar バブリングを行なつても溶鋼中全酸素がほとんど減少しない。スラグによる溶鋼の再酸化を防止するために FeO 分の低い合成スラグを試作し、これを転炉スラグと置きかえた際の清浄化効果を検討し以下の結果を得た。

i) 合成スラグとしては CaO : SiO₂ : Al₂O₃ = 38 : 42 : 20 (S-slag I) と CaO : SiO₂ : Al₂O₃ = 50 : 7 : 43 (S-slag II) の二種類が考えられるが低融点域の広い S-slag I を中心に検討した。

ii) スラグ中の FeO が低いほど溶鋼中全酸素は低くなり、スラグ中 FeO を 1~2% にすれば約 15 min のアルゴンバブリング後の全酸素は 40ppm 以下に低下しまた数十μ以上の大きさを有する介在物はほとんど認められなくなる。

iii) sol Al が 0.030% 以下になると全酸素量は急激に上昇し、スラグ中の FeO が高いほど全酸素量は一段と高い値を示す。

iv) 低アルミナ質材でライニングされた取鍋で合成スラグ処理した際には 0.01~0.02% の Si アップがあり Al 損失量の 0~60% は SiO₂ との反応に起因すると考えられる。Si 増加量と過剰 Mn 量 (μ) の間には強い相関が認められるが、高アルミナ質ライニング材を使用することにより防止できる。

v) スラグによる溶鋼中 sol Al の酸化反応はスラグからの酸素供給により律速されるものと考えられる。

文 献

- 1) たとえば B.A.S.F. Argon in Metallurgie Ludwigshafen am Rhein (W. Germany), (1966), p. 27
- 2) 森, 田中, 小久保: 鉄鋼協会金属学会九州支部第24回合同学術講演会 (昭和45年7月)
- 3) F. D. VORONOV, et al.: Stal in Eng. (1968), p. 642
- 4) 特許公告 No 117379 号 (仏) 昭和7年6月
- 5) L. N. DAVYDOVA, et al.: Stal in Eng. (1962), p. 810~814
- 6) A. I. OSIPOV, et al.: Stal in Eng. (1967), p. 628~630
- 7) G. Kh. GABUEV, et al.: Stal in Eng. (1968), p. 569~571
- 8) N. F. DUBROV, et al.: Stal in Eng. (1967), p. 214~217
- 9) A. MUAN, et al.: Phase Equilibria among Oxide in Steelmaking p. 95 WESLEY Pub. Com. INC
- 10) 大森, 三本木: 日本金属学会誌, 22 (1966) 6, p. 319
- 11) " " 21 (1965) 4, p. 299
- 12) 大久保, 梶井: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1851
- 13) 学振製鋼19委員会: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), p. 1, [日刊工業新聞]
- 14) VRADMIROV: Steel in the USSR, (1971), p. 873~875
- 15) 水野, 福田: 日本鋼管技報, 3 (1965), p. 163~170
- 16) 新日鉄八幡: 第54回製鋼部会資料—重点課題 No 6 — 昭和48年3月9日 於: 福山
- 17) 鱈部, 佐野: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 677
- 18) E. FORSTER and H. RICHTER: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968), p. 595
- 19) A.I.M.E.: B.O.H.S. (1964), p. 611, New York
- 20) P. J. KOROS and T. B. KING: Trans. AIME, 224 (1962), p. 299
- 21) 平田: 化学工学, 28 (1964), p. 528~538