

タンディッシュ熱間繰り返し使用における 残留スラグおよび残留地金の影響

中嶋 宏*・松尾 勝良*²・木村 雅保*²・瀬村 康一郎*²・富岡 活智*²

Influence of Residual Slag and Steel on the Hot-cycle
Operation of the Tundish

Hiroshi NAKATAO, Katsuyoshi MATSUO, Masayasu KIMURA, Koichiro SEMURA and Katsutomo TOMIOKA

Synopsis : No.4CC-2nd Strand machine at Kakogawa Works is a single strand continuous casting machine with the hot-cycle operation of the tundish under the hot condition. This caster has been designed for high quality slabs at low cost.

In this study, in order to prevent oxidation of the molten steel in the hot-cycle operation, the behavior of residual slag and steel was investigated. The Reduction of slag in tundish and the preserving the molten steel in tundish with slag can reduce the inclusion of cast steel. The Build up on the refractories in tundish arised from adhesion and growth of crystalized $MgO(MnO) \cdot Al_2O_3$, calcium-aluminate in residual slag.

Further, the operation without pre-heating under the hot-cycle tundish can prevent the oxidotion of residual metal, which results the clean steel. (the decrease of inclusion)

Key words : tundish ; hot-cycle operation ; oxidation ; inclusion ; residual slag ; residual steel ; operation without tundish preheating ; build-up in tundish.

1. 緒言

近年、要求品質の厳格化に加えて小ロット多品種および短納期化のために、同一タンディッシュ(以下、TDと略す)での連々鑄数が減少する傾向にある。この結果連鑄機の生産性の低下に加え、TDの耐火物コストが増大していた。このため当社では高品質かつ低コストを可能とする新しいプロセスとして、大型TDを用いた熱間繰り返し使用連鑄機を開発し、'89年に加古川製鉄所4号連鑄機1ストランド設備¹⁾(以下4-1CC)を、さらに'92年には4号連鑄機2ストラン

ド設備(以下4-2CC)を稼働させ、介在物厳格材を製造している²⁾。

以下に、TD熱間繰り返し使用における溶鋼再酸化およびTD耐火物に及ぼす、残留スラグおよび残留地金の影響を考察し、アルミキルド鋼の清浄鋼製造技術について報告する。

2. TD熱間繰り返し使用プロセス

4-2CCは、80Tの大型TDを用いたタンディッシュ熱間繰り返し使用を特徴とする、1ストランドを持つスラブ連鑄

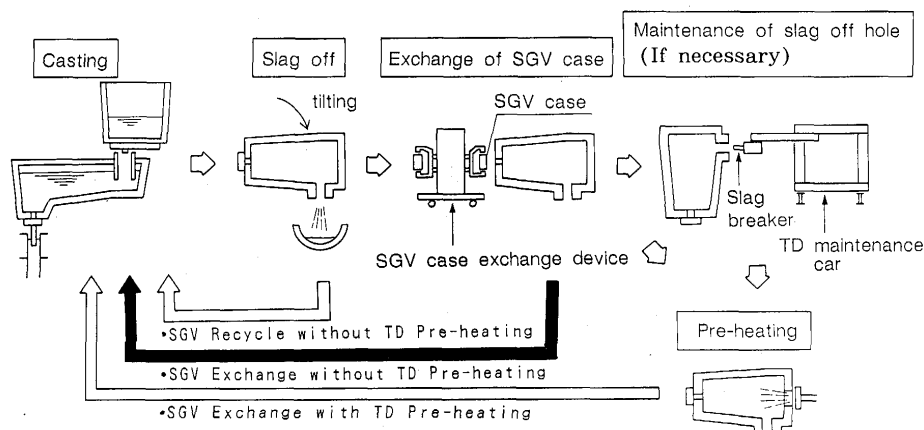


Fig. 1. Operation cycle of the tundish in the hot condition of 4CC/2STR.

平成7年1月5日受付 平成7年4月24日受理 (Received on Jan. 5, 1995; Accepted on Apr. 24, 1995)

* (株)神戸製鋼所デュッセルドルフ事務所 (Düsseldorf office, Kobe Steel, Ltd.)

*² (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd., 1 Kanazawa-cho Kakogawa 675-01)

機である。

TD形状決定に当たっては、溶鋼流動シミュレーションおよび水モデル実験を実施した結果³⁾、堰の無い鑄入部の深い船型TDを採用している。

鑄床には、TDを1台のみ設置しており、鑄造後TDは排滓位置に移動した後、傾転排滓する。その後溶損したスライドゲートバルブノズル(以下SGV)、浸漬ノズル耐火物を交換し、予備加熱なしで再びTDを鑄造位置に移動し、次キャストの鑄造を開始するというFig. 1に示すような、無加熱操業プロセスを実用化している⁴⁾。

3. TD内容鋼再酸化挙動

TD熱間繰り返し使用操業においては、残留スラグや酸化地金は、溶鋼を直接酸化するとともにTD内の浮遊スラグの酸化ポテンシャルを上げ、スラグによる溶鋼再酸化を引き起こす問題がある。以下に、これらの汚染源によるTD内容鋼再酸化挙動について考察を行った。

3.1 スラグによる溶鋼酸化

実験：2 kgの低炭素アルミキルド鋼を1600°CにおいてMgOるつぼ(ニッカト製規格97%MgO)を用いて、高純度Arガス(Ar純度99.999%)気流中で高周波溶解保持した。溶鋼表面には(FeO)、(MnO)濃度の異なるCaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO系フラックス80gを添加し、鋼中Sol.Al濃度の減少速度を求めた。Table 1にメタルおよびフラックスの初期組成を示す。

結果および考察：一般に鋼中Alの酸化速度定数k_{Al}は、到達Alの[%Al]_{*}の項を考慮した(1)式で表すことができる。ここで、初期Al濃度を[%Al]₀とする。

$$-\frac{d[\%Al]}{dt} = k_{Al}([\%Al] - [\%Al]_{*}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

(1)式は(2)式に書き換えることができる。

$$\ln\left\{\frac{[\%Al] - [\%Al]_{*}}{[\%Al]_0 - [\%Al]_{*}}\right\} = -k_{Al} \cdot t \quad \dots\dots\dots (2)$$

スラグによる[Al]の酸化反応は(3)と(4)式で示される。また[%Al]_{*}は(3)式および(4)式の反応のΔG⁰値⁵⁾を用い、正則溶液モデル⁶⁾より求めたγ_{FeO}およびγ_{MnO}、実験により得られたFeOおよびMnOの時間推移より求めたスラグ中FeO

Table 1. Chemical Composition of metal and flux (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Al
Metal	0.05%	—	0.2	0.015	0.015	0.078
	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
Fl-A	0~10	—	36~40	8~9	34~38	11~13
Fl-B	—	0~10	36~40	8~9	34~38	11~13

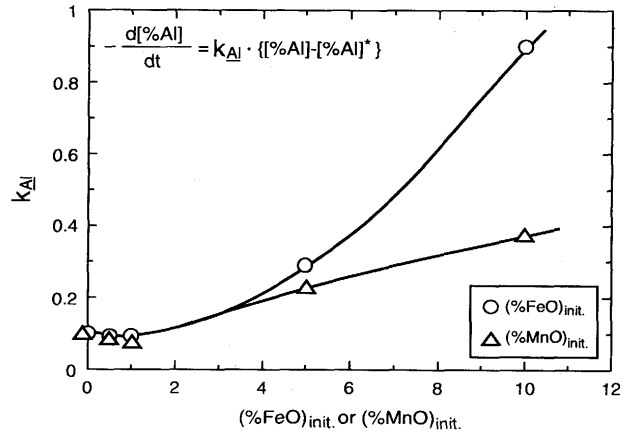
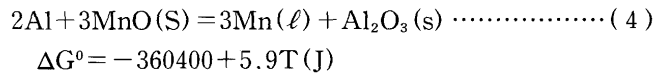
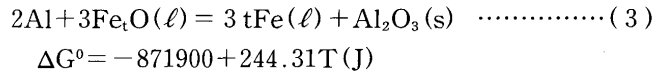


Fig. 2. Relation between k_{Al} and (%FeO) init. or (%MnO) init.

およびMnOの推定到達値、および本スラグ組成におけるAl₂O₃の活量⁷⁾を用いて推算した。



(2)式の左辺と時間tの関係から求めたAlの酸化速度定数k_{Al}と初期(%FeO)および(%MnO)の関係を、Fig. 2に示す。その結果、(FeO)と(MnO)は、濃度がそれぞれ1%以下の領域では鋼中Alの酸化速度は停滞し、(FeO)あるいは(MnO)濃度が高くなるほどAlの酸化速度は増加する。1%以下でも酸化速度定数が0とならないが、Ar雰囲気中酸素分圧はガス-メタル間の平衡分圧として計算される約10⁻¹³atm以上であり、フラックス中の(SiO₂)からの酸化とともに酸化の原因と考えられる。また(FeO)濃度が4%以上では、(MnO)に比べ、(FeO)の酸化速度定数が大きい。実機では、重回帰の結果、TD内容鋼の介在物指数は2.07(%T.Fe)+1.63(%MnO)+19.3(相関係数0.71)で回帰される。これから、るつぼ実験と同様にTD内においても介在物指数への(%T.Fe)の寄与率は(%MnO)に比べ大きく、特に(%T.Fe)の低減が必要である。

3.2 地金の酸化

実操業においては、TD予備加熱時間が長い場合に溶鋼品質が低下する⁸⁾という現象があり、地金酸化による(FeO)の増加が品質低下に影響を及ぼしていることが推測される。鉄の高温酸化スケール生成については、従来より加熱炉におけるスラブ表面の酸化スケール生成機構が研究されており、スケール性状に与える鋼成分や酸化条件の影響について多くの研究がなされている⁹⁾。本研究では、地金の酸化に及ぼす雰囲気酸素の影響を調査した。

実験：実験装置は電気炉を用い、サンプルはZrO₂るつぼ(ニッカト製規格95%ZrO₂)に入れ、加熱中の雰囲気ガス組成をTable 2に示す2条件に調整した。また実験に用いたサ

Table 2. Chemical Composition of Gas and metal.

	O ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ O		
Gas 1 (mass%)	21.0%	9.0%	—	—		
Gas 2 (mass%)	9.0%	1.0%	—	—		
	C	Si	Mn	Al	P	S
Metal(vol%)	0.05	0.01	0.20	0.04	0.014	0.012

ンプルの成分、サイズを併せて示す。実機でのTD耐火物表面温度の実測値より、酸化は1400°Cからバーナー加熱温度1200°Cの間で起こっていると考えられる。炉内温度は酸化温度の代表値として1350°Cで制御した。

結果および考察：鉄の酸化速度は酸化物の生成量を測定すれば評価できる。一般に等温酸化での保持時間に対する酸化増量は、Fickの第1法則¹⁰⁾により導かれる放物線則に従う(5)式で示されることが知られており、酸化が酸素の拡散律速であることを示唆している。

$$(\Delta W/S_0)^2 = k \cdot t \quad \dots\dots\dots (5)$$

ΔW ：酸化増量 S_0 ：酸化前試料表面積

k ：酸化速度定数 t ：加熱時間

鉄の酸化速度は、式(6)により求めた。

$$\text{変化重量mg(試験片重量)/試験片表面積cm}^2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

試験片表面積：耐熱皿との接触面を除く5面の表面積

Fig. 3には、実験によって得られた地金の酸化速度を示す。酸化速度は、各々の雰囲気条件に対して、時間の1/2乗でほぼ整理される。

ここで雰囲気酸素濃度の違いにより酸化速度が異なっており、実験結果を酸化重量と酸素濃度の関係で整理したものをFig. 4に示す。酸化重量変化は、酸素濃度の1/2乗で整理されることがわかる。

酸化速度が時間に対して1/2乗で整理されることは、時間とともに酸化層が厚くなり酸素の拡散律速であることを示していると考えられる。また本実験の結果、酸化速度は酸素分圧に対してもほぼ1/2乗に比例している。萬谷らは、溶鉄の表面に酸化膜が生成した場合の酸化速度を求めており、その結果反応速度は酸素分圧の1/2乗に比例することを報告している¹¹⁾。また、酸化物層が液体の場合のみならず、Fe-Ni合金の実験による半熔融状態の場合でも同様の関係が成立し、ガス/熔融酸化物界面の酸化物側境界層の物質移動律速であると推論しており¹²⁾、本実験結果と一致する。酸化速度が酸素分圧の1/2乗に比例している理由について以下に考察した。

酸素が(0)でスラグ中を移動しているとすると、酸化は酸素の拡散律速であるためその物質移動速度即ち酸化速度は(7)式で表される。

$$N_0 = k_L (C_{O(1)} - C_{O(2)}) \quad \dots\dots\dots (7)$$

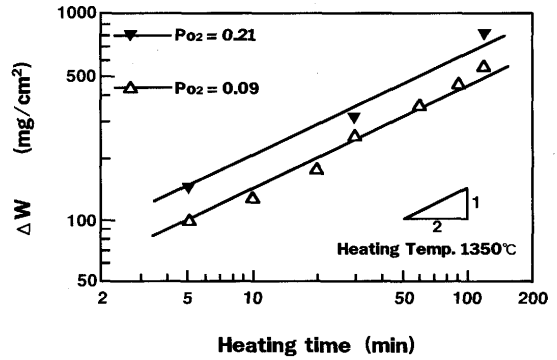


Fig. 3. Relation between Heating Time and Oxidation weight gain.

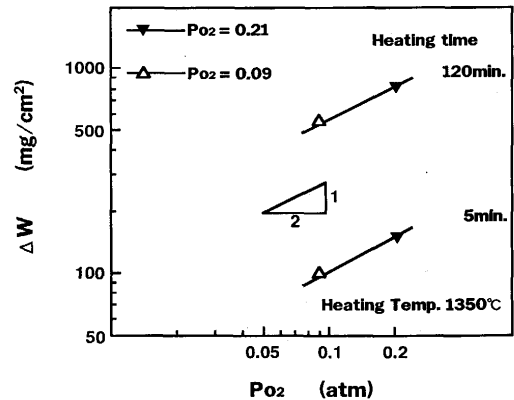


Fig. 4. Relation between O₂ content in atmosphere during iso thermal oxidation and oxidation weight gain.

ここで、 N_0 ：酸化速度 (mol/cm²・sec)

k_L ：液側物質移動係数 (cm/sec)

$C_{O(1)}$ ：ガス-スラグ界面の(0)濃度 (mol/cm³)

$C_{O(2)}$ ：スラグ-メタル界面の(0)濃度 (mol/cm³)

ガス-スラグ界面では、次の平衡が成立しているので、

$$1/2O_2 = (0) \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 $C_{O(2)} = P_{O_2}$ であるので、

$$C_{O(1)} = K_8 \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 K_8 は(8)式の平衡定数である。

(9)式を書き換えれば、(10)式が得られる。

$$N_0 = k_L (K_8 \cdot P_{O_2}^{1/2} - C_{O(2)}) \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここでFeとFeOが平衡する P_{O_2} が 10^{-8} atm (at 1623K) 以下であるので、 $K_8 \cdot P_{O_2}^{1/2} \geq C_{O(2)}$ となり、(10)式は(11)式となる。

$$N_0 = k_L K_8 \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで(5)式は $N_0 = \Delta W/S_0 = C\sqrt{t}$ と書き換えることができるため、(11)式は(12)式に表すことができる。

$$N_0 = C' \cdot \sqrt{t} \cdot P_{O_2}^{1/2} \dots \dots \dots (12)$$

実作業ではCOG焼燃炎の吹き込みによるTD予備加熱の実施により、鑄造間における残留地金の酸化時間が増加する。またCOGガス中のCO₂とH₂OおよびO₂により酸化が進行し、特にH₂Oによる酸化速度が大きなことが知られている¹³⁾。さらに、COG焼燃炎の吹き込みにより、酸化反応界面の酸素分圧を増加する結果、予備加熱によるFeO生成量の増加が著しいと考えられる。

従って(12)式より、TD排滓後の予備加熱を省略した無加熱作業が残留地金の酸化防止に有効と考えられる。

4. TD耐火物に及ぼす残留スラグの影響

TD熱間繰り返し作業においてはTD耐火物にスラグが附着して耐火物の重量が増加する。そこで、TD耐火物、TDスラグを調査し、TD附着物の成長メカニズムを推定した。

4.1 TD耐火物調査

実機で使用したTDを冷却して採取した耐火物のマイクロ写真をFig. 5に、Fig. 5中の符号部の組成をEPMAで分析した結果をTable 3に示す。Fig. 5は表層から約3cm内部にある層のマイクロ写真である。Table 3に示した化学成分から耐火物内部層はCaO・2Al₂O₃(A)、高MgO濃度MgO・Al₂O₃スピネル(B)、マトリックス(C)で構成されている。

4.2 TDスラグ調査

アルミキルド鋼の鑄造時にTD内で採集したスラグのマイクロ写真をFig. 6に示す。また、Fig. 6中の各相の成分をEPMAで分析した値をTable 4に示す。Fig. 6に示す各相はTable 4に示した高MgO濃度MgO・Al₂O₃スピネル(A)、MgO(B)、マトリックス(C)である。TDスラグライン溶損防止のため

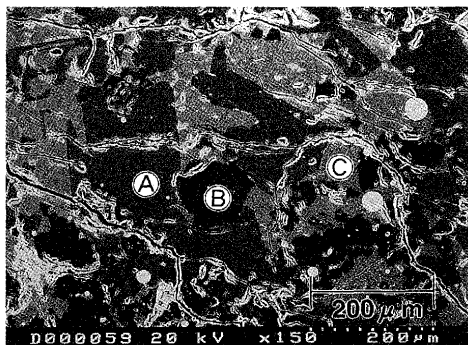


Fig. 5. Micro structure at the inside in building-up.

Table 3. Chemical composition at the inside in building-up(mass%).

Sample	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	FeO
A	76.4	0.0	23.6	0.0	0.0	0.09
B	59.2	0.0	0.0	35.2	3.8	1.9
C	47.5	5.7	46.8	0.0	0.0	0.03

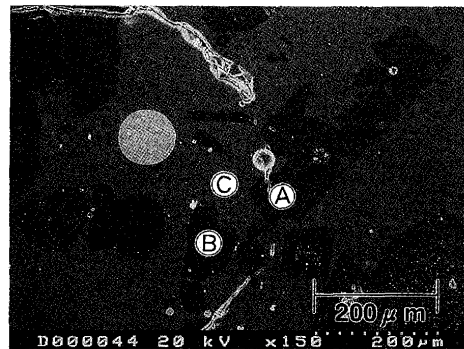


Fig. 6. Micro structure of slag in tundish.

Table 4. Chemical Composition of Slag(mass%).

Sample	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	FeO
A	56.9	0.0	0.2	40.6	1.3	1.0
B	0.0	0.1	0.1	98.3	0.6	0.9
C	31.8	9.6	44.8	13.9	0.0	0.0

に20%MgOを含有するフラックスを添加しているため、スラグがMgO飽和になっている。高MgO濃度MgO・Al₂O₃スピネルはMgO飽和スラグと溶鋼中のAlが反応して生成したと考えられる。

4.3 TD附着物の成長メカニズムの推定

耐火物内部層で観察されるCaO・2Al₂O₃はスラグ中に存在しないことから、スラグが耐火物内部層に浸透しアルミナ質耐火物と反応してマトリックス (Fig. 5 C) のアルミナ濃度が高くなりCaO・2Al₂O₃が生成したと考えられる。したがって、TD附着物の成長は高融点を持つMgO・Al₂O₃スピネル(融点2408K¹⁴⁾の附着、CaO・2Al₂O₃の析出(融点2035K¹⁵⁾、隙間をCaO系マトリックスが埋めることにより起こると推定できる。

5. 清浄鋼製造技術

5.1 TDスラグの改質

TD熱間繰り返し使用後の耐火物表層部のマイクロ写真をFig. 7に示す。Fig. 7の符号部EPMAにより組成分析した結果をTable 5に示す。Table 5のAに示すように残留地金の酸化による(FeO)濃度の高いTD附着物が耐火物表層部に存在する。高FeO濃度の附着物は、局部的に耐火物表層を溶解し、湯溜まりを形成する。その湯溜まりにスラグや地金が排出されずに残留し、その残留物は次チャージの溶鋼の再酸化の増大を招くことになる。Fig. 8には、トレーサー実験を行い、TD内浮遊スラグ量の推移を求めた結果を示す。TD浮遊スラグ量を求めるためトレーサーとして取鍋スラグにSr30kg、鑄造初期にTD内にBaを5kg添加した後、湯溜り中及び鑄造中のTD浮遊スラグ量を採取、分析した。TDスラグ総量は投入したBaがスラグ中に全てであると仮定し、TDスラグのBa濃度から算出した。取鍋スラグ量は取鍋スラ

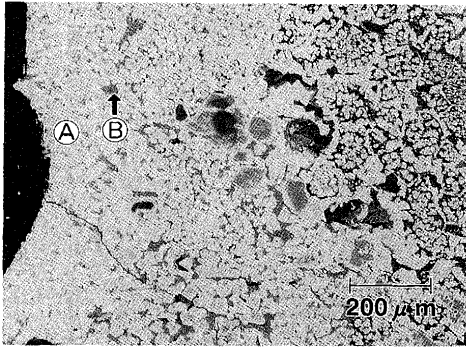


Fig. 7. Micro structure at the surface in building-up.

Table 5. Chemical Composition at surface in building-up(mass%).

Sample	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	FeO
A- A	24.1	0.4	0.2	19.0	4.4	50.3
B	19.6	36.2	34.6	3.9	0.0	4.9

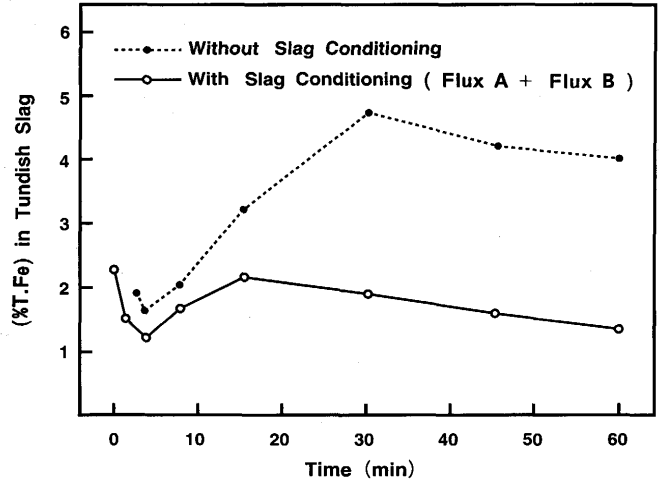


Fig. 9. Effect of slag conditioning on the (%Fe) change in the Tundish slag.

の清浄化に効果が認められている¹⁴⁾。さらにスラグ中の低級酸化物の還元を目的に、 casting初期の溶鋼湯溜め中にスラグ改質材としてTable 6のフラックスBを添加した。 casting初期にスラグ改質を行うことにより、 Fig. 9に比較するように(T. Fe)の推移は casting中低位に安定し、 湯溜めおよび初期のスラグ改質が有効であることがわかる。

5・2 TD無加熱操業

4-2CCで実施している無加熱操業により、 地金酸化時間の短縮およびCOG燃焼炎による酸化の促進防止が可能となっている。 Fig.10に予熱ありと予熱無しとのRHと casting型内の間のAl濃度の差ΔAl (= [mass-%Al] casting型内 - [mass-%Al] RH)の比較を示す。 その結果 (FeO) 量が減少し、 Fig.10に示すように、 予熱無しの方がRHと casting型内の間のΔAlは減少した。

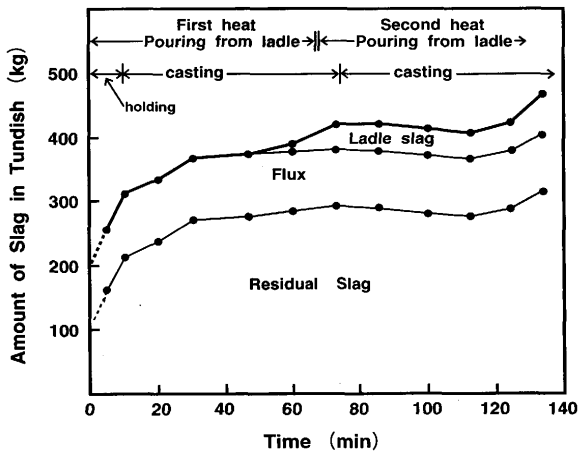


Fig. 8. Composition of the Tundish slag.

グ、 TDスラグ中のSr濃度とTDスラグ総量から求めた。 またTDスラグ総量から取鍋スラグ量、 フラックス量を引いたものを残留スラグ量とした。 Fig. 8より casting初期に浮遊スラグ量は増加しており、 溶鋼湯溜めにより casting初期に耐火物表層部の高FeO濃度のTD附着物の初期浮上分離と、 初期再酸化による生成酸化物の浮上分離が達成されると考えられる。

実操業においては、 前チャージスラグの排滓性向上を図るため、 TD内にTable 6に示すフラックスAを添加し溶鋼

Table 6. Chemical Compositions of Slag Conditioning Materials in Tundish(mass%).

Flux	M.Al	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	Ig.Loss
A	—	60.0	17.0	—	—	17.0	—
B	38.0	27.7	—	7.6	2.6	—	21.9

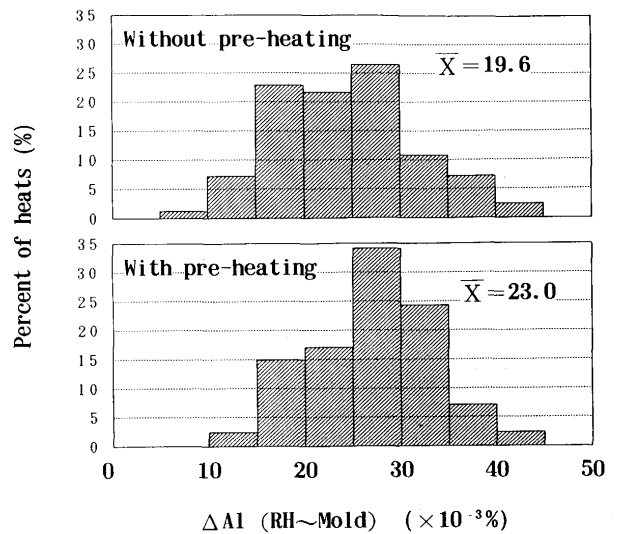


Fig. 10. Comparison between ΔAl without pre-heating and with pre-heating.

6. 結言

大型TDを用いたTD熱間繰り返し操業において、溶鋼汚染のメカニズムを解明し、汚染源の減少により、高級鋼を低コストで生産するプロセスを確立した。

(1) 熱間繰り返し使用におけるTD内での溶鋼清浄度は、TD内スラグ中の(FeO)および(MnO)の影響を大きく受ける。

(2) TD内スラグ中(FeO)の主な起源はTD内残鋼の酸化により生じたFeOが主体であり、るつぼ実験により求めた酸化速度は、酸化時間および酸素分圧の1/2乗に比例する。

(3) TD無加熱操業により、品質の改善が認められる。

(4) TD付着物の成長は、TD内スラグ中の懸濁物、耐火物とスラグが反応して生成した高融点析出物によるものである。

(5) 鑄造初期の溶鋼湯溜めにより、耐火物稼働面表層の高(FeO)濃度付着物は浮上し、スラグ改質材による(FeO)および(MnO)の還元が有効である。

文 献

- 1) T. Ishikura, T. Saito, T. Yasui, K. Matuo, M. Yokoyama and H. Fujimoto: AIME 9th Process Technology Conference, (1990)
- 2) H. Okita, K. Ebato, T. Yasui, M. Kimura, K. Imiya and M. Shimizu: AIME 79th Steelmaking Conference, (1993)
- 3) T. Mine, H. Tokunaga and K. Imiya: Journees Siderurgiques ATS, (1991)
- 4) 瀬村康一郎, 江波戸絃一, 松尾勝良, 木村雅保, 中峠 宏, 岡崎俊幸: 材料とプロセス, **6** (1993), p.154
- 5) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本学術振興会製鋼第19委員会編)
- 6) 萬谷志郎: 第122, 123回 西山記念技術講座
- 7) J. Cameron, T.B. Gibbons and J. Taylor: JISI, **204** (1966), p.1223
- 8) 前田昌宏, 斎藤 忠, 江波戸絃一, 松尾勝良, 横山秀樹, 藤本英明: 材料とプロセス, **3** (1990), p.199
- 9) 中村俊之, 佐藤始夫: 鉄と鋼, **79** (1993), p.61
- 10) M. H. Davies, M. T. Simnad and C. E. Barchenall: J. Metals, **3** (1951), p.889
- 11) 萬谷志郎, 沈 載東: 鉄と鋼, **66**(1980), p.1631
- 12) 萬谷志郎, 井口泰孝, 沈 載東, 布袋屋道則: 鉄と鋼, **70** (1984), p.837
- 13) A. Rahmel and J. Tobolski: Werkst, Korros, **16** (1965), p.662
- 14) 前田昌宏, 斎藤 忠, 江波戸絃一, 松尾勝良, 藤本英明, 大熊賢一: 材料とプロセス, **3** (1990), p.1124