

# Alキルド鋼鑄込時の溶鋼再酸化挙動

樋口 善彦\*・田子ユカリ\*・深川 信\*・金井 達生\*<sup>2</sup>・武藤 章史\*<sup>2</sup>

Reoxidation Behavior in Al Killed Steel during Casting

Yoshihiko HIGUCHI, Yukari TAGO, Shin FUKAGAWA, Tatsuo KANAI and Akifumi MUTOH

**Synopsis :** The kinetics of reoxidation of Al killed steel with slag and air were investigated in laboratory experiments using tammann furnace and in plant experiments using commercial 85×10<sup>3</sup> kg tundish. Experimental results were discussed by the coupled reaction model.

Observed apparent rate constants of [sol.Al] decreased with increasing (CaO)/(SiO<sub>2</sub>) ratio in laboratory experiments and showed a good agreement with calculated ones.

Flow rate of air leak at steady state was evaluated to be 3.0×10<sup>-5</sup> and 4.0×10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup>/s inside and outside of immersion tube in commercial tundish, respectively and was estimated to have little influence on reoxidation.

Mass transfer coefficient in metal was estimated to be 6.0×10<sup>-5</sup> m/s based on the tundish mixing model and the coupled reaction model.

Observed [sol.Al] in tundish decreased with increasing (%FeO)+(%MnO) value in ladle slag and showed a good agreement with calculated one by considering reoxidation in ladle and air leak at unsteady state.

**Key words :** secondary steelmaking; carbon steel; reoxidation; kinetics; mass transfer.

## 1. 緒言

従来からAlキルド鋼の表面疵発生原因としては、アルミナ系介在物が指摘されており、Alキルド鋼の欠陥発生の抑制には溶鋼の清浄化が重要となる。特に、タンディッシュ（以下TDと称す）での溶鋼の清浄性は製品品質にとって極めて重要である。TDは取鍋から流入する溶鋼をモールドへ分配し、溶鋼中の介在物を浮上分離させる機能を有しているが、スラグによる酸化や空気酸化が清浄性悪化の原因となる現象も無視できない。Besshoら<sup>1)</sup>はTDフラックス組成に着目し、その塩基度が増加するにともないフラックス中SiO<sub>2</sub>の還元が抑制されて清浄性の悪化が防止できると報告している。しかし、TDフラックス以外の寄与については言及しておらずTD全体の再酸化挙動については不明である。一方、田中ら<sup>2)</sup>は清浄性悪化要因を定量化し、空気酸化の寄与が最も大きく、その次にスラグの寄与が大きいと報告している。しかし、田中らはTD内雰囲気酸素分圧(P<sub>O<sub>2</sub></sub>)が約5.0×10<sup>3</sup>Paと高く、取鍋スラグ中(FeO)が5%以下と比較的低い条件に限定しており、TD内P<sub>O<sub>2</sub></sub>、取鍋スラグ中(FeO)、(MnO)濃度が変化した場合には異なる結果が得られる可能性がある。さらに、TDスラグと取鍋スラグの寄与の内訳については未検討である。また、原ら<sup>3)</sup>は取鍋スラグ中低級酸化物濃度が、静置した取鍋内溶鋼の酸可溶アルミニウム（以下、[sol.Al]）の低下速度に影響を及ぼすと報告しており、TD内再酸化を評価する

ためにはTDでの再酸化に加えて鑄込中の取鍋内再酸化を考慮した検討が必要と考えられる。

そこで、本研究ではTDスラグによる再酸化への競合反応モデルの適用可能性をるつぼ実験により確認するとともに、鑄込み中TD内[sol.Al]挙動に及ぼす複数の因子を考慮した反応モデルを構築することにより実機での再酸化挙動を定量的に評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 るつぼ実験

実験に用いたタンマン炉をFig. 1に示す。タンマン炉は密閉型チャンバー内に収容し、溶解中あるいは溶解後のチャンバー内を1.01×10<sup>5</sup>PaのAr雰囲気中に保持した。試料採取のためのサンプリング装置はチャンバー蓋に設けた。炉内に設置したるつぼは二重構造とし、外るつぼ（内径0.175m）には黒鉛を、内るつぼ（内径0.125m）には純度99%の緻密質MgOを用いた。溶鋼攪拌のために、るつぼ底にポーラス煉瓦（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製）をセットし、溶解開始から実験終了までアルゴンガスを流量8.3×10<sup>-6</sup>Nm<sup>3</sup>/sで導入した。溶鋼温度は定期的に消耗型熱電対で測定し1873±5Kに制御した。

実験手順は以下の通りである。るつぼ内の電解鉄10kgを溶解後、1873Kに保持した。この状態で純鉄箔に包んだ金属Al粒を溶鋼上部から内部に浸漬することにより添加

平成10年10月28日受付 平成11年2月9日受理 (Received on Oct. 28, 1998; Accepted on Feb. 9, 1999)

\* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16-1 Oaza-Sunayama Hasakimachi Kashima-gun Ibaraki-ken 314-0255)

\* 2 住友金属工業(株)鹿島製鉄所 (Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

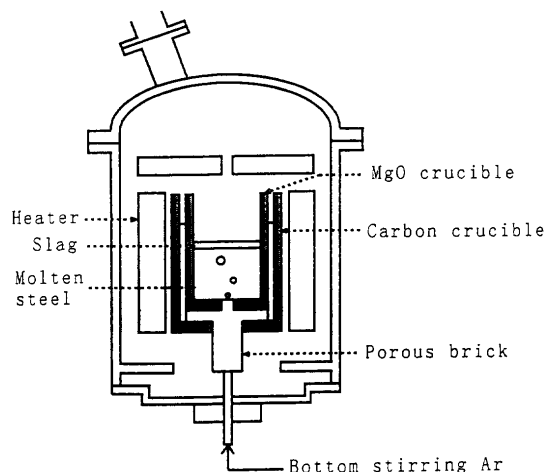


Fig. 1. Schematic diagram of experimental equipment.

Table 1. Composition of molten steel (wt%).

C	Si	Mn	N	Al
<0.05	0.001	0.20	0.003	0.04

Table 2. Composition of flux (wt%).

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A	50	50	0
B	52	13	35
C	0	100	0

した。成分均一化のため10分間保持した後、ブリケット化したフラックス0.05kgを溶鋼上部へ添加した。フラックス添加後、所定時間毎に溶鋼試料を採取し、化学分析に供した。溶鋼試料は塩酸・硝酸の混酸を用いて溶解後、誘導結合プラズマ発光分光分析方法にて定量した。Alについては酸可溶性Al濃度を明示するために [sol.Al] と表記した。なお、残渣をEPMAで分析し、試料中の介在物のほとんどがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることを確認した。今回の実験ではフラックス量が少なく、スラグ採取ができなかったためスラグ分析は行わなかった。溶鋼の代表組成をTable 1に示す。本研究では [C]<0.05%の炭素鋼を想定して溶鋼組成を決定した。またフラックス組成としてはTable 2の通りに3条件を設定した。フラックスAは塩基度1、フラックスBは高塩基度化を指向して塩基度4とし溶融促進のためにCaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.5となるようにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を配合した。フラックスCは取鍋孔詰め用珪砂を想定しSiO<sub>2</sub>100%とした。

なお、事前にフラックスを用いない溶鋼保持実験を行い、溶鋼中 [sol.Al] 濃度が変化しないことから炉内気相中O<sub>2</sub>による再酸化がないことを確認した。

## 2.2 実機試験

250×10<sup>3</sup> kg取鍋内に収容した脱酸溶鋼をRHで処理した後、Fig. 2に示す注入管方式の85×10<sup>3</sup> kg TDを用い2ストランドマシンで連続鋳造を行った。

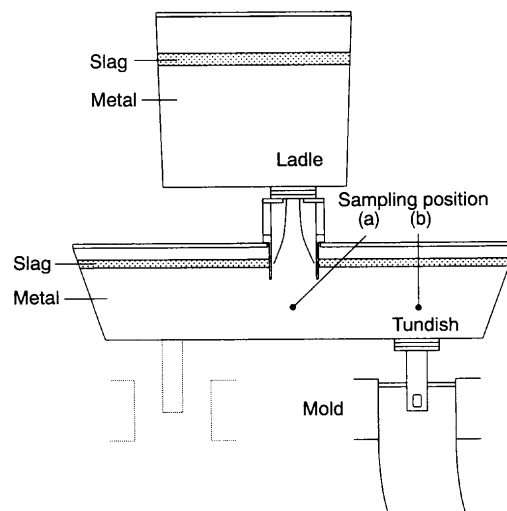


Fig. 2. Schematic drawing of sampling position during casting.

Table 3. Operating condition of tundish.

Ladle	Steel weight	250×10 <sup>3</sup> kg
	Slag weight	4×10 <sup>3</sup> kg
	Slag composition	(CaO)/(SiO <sub>2</sub> )=4 (CaO)/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )=2
	Area(Slag/Metal)	12.6 m <sup>2</sup>
Tundish	Steel weight	85×10 <sup>3</sup> kg
	Slag weight	100 kg
	Slag composition	(CaO)/(SiO <sub>2</sub> )=0.7
	Area(Slag/Metal)	11.0 m <sup>2</sup>
	Through put	67 kg/s×2

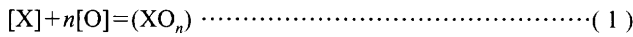
連続鋳造時の試料採取は、鋳込定常期（以下、定常期と称す）ではFig. 2に示すTD内の取鍋からの落ち口 (a) とTD出口近傍 (b) の二ヶ所で行い、取鍋交換期近傍の鋳込非定常期（以下、非定常期と称す）では作業の安全性の点からTD出口近傍でのみ行った。なお、TD内流動をマクロ的に調査するため、鋳込定常期において取鍋からの溶鋼落ち口に金属Ni (30kg)を一括添加し、TD出口近傍で連続試料採取を行った。

試験時の操業条件をTable 3に示す。

取鍋内スラグ中FeO濃度とMnO濃度の和(FeO+MnO)は0.5~10%とした。また、TD内溶鋼の汚染源となるリーク空気量を評価するために、注入管の内側、外側で採取したガス中のN<sub>2</sub>濃度をガスマトグラフィで分析し、N<sub>2</sub>分圧P<sub>N<sub>2</sub></sub>(Pa)を求めた。注入管内パージ用のAr流量は0.0067~0.05 m<sup>3</sup>/sの範囲で変化させ、P<sub>N<sub>2</sub></sub>に及ぼす影響を調査した。ただし、再酸化量調査の試験ではAr流量は全て0.05 m<sup>3</sup>/sとした。なお、ガス中のO<sub>2</sub>濃度も測定したが、TDの密閉性を悪化させて意図的に空気をTD内へ導入してもガス中のO<sub>2</sub>濃度はほとんど上昇しなかった。O<sub>2</sub>は鉄製のガス採取管内面を酸化したか、採取管内面へ吸着したと考えて、今回の評価には用いなかった。

### 3. 反応モデル

今回用いた競合反応モデルは脱りん反応<sup>4,6)</sup> やスラグによる [Mn], [Si] の酸化反応<sup>7,8)</sup> に適用されており, 著者らはスラグ中 FeO, MnO による溶鋼中 [sol.Al] の再酸化反応にも適用可能であることをすでに示した<sup>9)</sup>。今回, TDスラグを想定し, スラグ中 SiO<sub>2</sub> による再酸化にも適用できるかを検討した。本モデルではスラグ相, メタル相での物質移動律速を仮定し, (1) 式で表されるメタル中 X 元素の酸化速度  $\dot{n}_X$  を (2) 式で表す。



$$\dot{n}_X = \{k_m^X \cdot A \cdot \rho_m / (100 \cdot M_X)\} \cdot \{[\%X]^b - [\%X]^*\}$$

$$= \{k_s^{XO_n} \cdot A \cdot \rho_s / (100 \cdot M_{XO_n})\} \cdot \{(\%XO_n)^* - (\%XO_n)^b\} \dots\dots (2)$$

ここで,  $\dot{n}_X$ : X 元素の酸化速度 (mol/s),  $k$ : 物質移動係数 (m/s),  $A$ : 反応界面積 (m<sup>2</sup>),  $\rho$ : 密度 (kg/m<sup>3</sup>),  $M_X$ : メタル中 X 元素の原子量 (kg/mol),  $M_{XO_n}$ : スラグ中 XO<sub>n</sub> 成分の分子量 (kg/mol) を表す。なお, 下添え字の  $m$  はメタル相を,  $s$  はスラグ相を, 上添え字の  $b$  はバルクを, \* は反応界面を示す。また, 添え字の X, XO<sub>n</sub> は各々メタル成分, スラグ成分を示す。

界面平衡を仮定して (3) 式で表される平衡分配比  $E_M$  を導入し, (2), (3) 式を連立して解けば, 各元素の酸化速度が計算できる。

$$E_M = (\%XO_n)^* / ([\%X]^* \cdot a_0^{n*})$$

$$= (100 \cdot C \cdot M_{XO_n} \cdot f_X \cdot K_1) / (\rho_s \cdot \gamma_{XO_n}) \dots\dots\dots (3)$$

ここで,  $C$ : スラグ中単位体積当たりの全モル数 (mol/m<sup>3</sup>),  $f_X$ : メタル相中 X 成分の活量係数,  $\gamma_{XO_n}$ : スラグ相中 XO<sub>n</sub> 成分の活量係数,  $K_1$ : (1) 式の反応の平衡定数を表す。

メタル中各元素の活量係数は学振による相互作用助係数の推奨値<sup>10)</sup> を用いて算出し, スラグ中 SiO<sub>2</sub> および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量係数は Rein and Chipman の活量値<sup>11)</sup> から求めた。メタル側およびスラグ側物質移動係数は北村ら<sup>4)</sup> と同様にメタル成分, スラグ成分によらず一定とした。Sun ら<sup>12,13)</sup> の指摘によれば, SiO<sub>2</sub> 還元速度は他のスラグ成分よりも小さい。よって,  $k_s^{SiO_2}$  は物質移動と化学反応の混合律速として与え, 還元反応速度定数は前報<sup>9)</sup> の値を用いた。物質移動係数は, るつば実験では前報<sup>9)</sup> において同一条件下で求めた値を, TD では実機再酸化挙動からパラメータフィッティングにより求めた値を用いた。

### 4. 結果

#### 4.1 るつば実験における再酸化挙動

フラックス添加後の溶鋼成分濃度 [sol.Al], [Si] の経時変

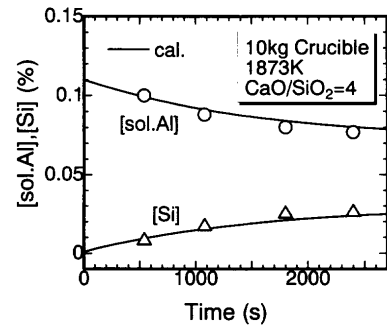


Fig. 3. Change in [sol.Al] and [Si].

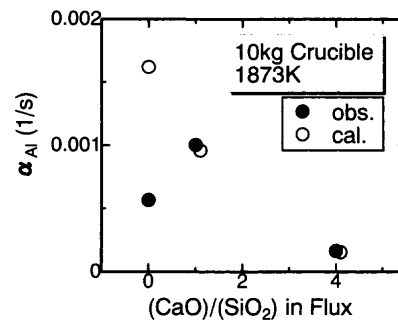


Fig. 4. Effect of (CaO)/(SiO<sub>2</sub>) on reoxidation rate.

化の一例として, 塩基度4のフラックス (Table 2, B) を用いた場合を Fig. 3 に示す。フラックス添加後, [sol.Al] は徐々に低下し, [Si] は徐々に増加している。実験中の目視によれば, フラックス A, B は良好に溶融しているのが確認されたが, SiO<sub>2</sub> 100% のフラックス C では目視可能な表面は固体のままであった。

(4) 式で定義される見かけの速度定数  $\alpha_{Al}$  をフラックス添加 540 s 後から 1080 s 後のデータを用いて最小自乗法により算出し, フラックス中塩基度との関係を求めた。

$$-d[\text{sol.Al}]/dt = \alpha_{Al} \cdot [\text{sol.Al}] \dots\dots\dots (4)$$

ここで,  $\alpha_{Al}$ : [sol.Al] の見かけの速度定数 (s<sup>-1</sup>) である。

$\alpha_{Al}$  と塩基度の関係を (2), (3) 式を用いた競合反応モデルによる計算結果とともに Fig. 4 に示す。塩基度を 1 から 4 へ増加させることにより,  $\alpha_{Al}$  は  $1.0 \times 10^{-3}$  から  $0.16 \times 10^{-3}$  (s<sup>-1</sup>) へ低下した。また, SiO<sub>2</sub> 100% での実測  $\alpha_{Al}$  値は塩基度 1 での値よりも小さくなった。

#### 4.2 実機 TD でのトレーサー応答試験結果

TD 注入流へ Ni 合金を添加した後の TD 出口における溶鋼中 Ni 濃度 [Ni] から Ni 合金添加前の [Ni] を引いて  $\Delta[\text{Ni}]$  を求め, その無次元化量  $\Delta[\text{Ni}]/\Delta[\text{Ni}]_0$  を無次元化時間  $T/T_0$  で整理した。その結果を Fig. 5 に示す。ここで,  $\Delta[\text{Ni}]_0$  は無次元化濃度の無次元化時間による積分値が 1.0 となるように定めた値である。また,  $T_0$  は溶鋼の TD 内平均滞留時間 (s) であり, TD 内溶鋼量 (kg) を単位時間当たりを通過する溶鋼量 (kg/s) で割った値である。2 ストラッド型 TD の

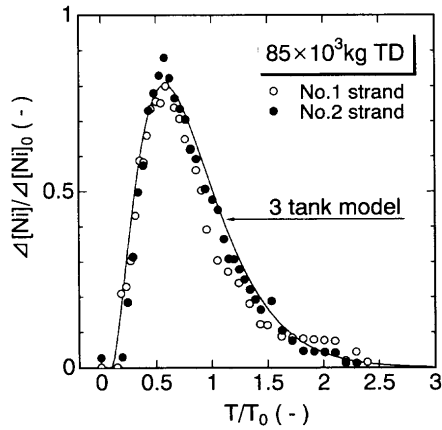


Fig. 5. Change in [Ni] after addition of Ni alloy.

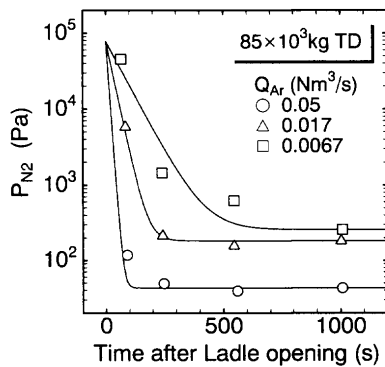


Fig. 6. Change in partial nitrogen pressure inside of tundish tube.

ニカ所のTD出口で試料を採取したため、図中には二種類の記号(○, ●)で実験値を示したが、ストランド間の差はほとんど認められない。また、図中には(5)式で表される完全混合槽列モデル<sup>14)</sup>で槽列数が3の場合の計算値を実線で示した。

$$\Delta[\text{Ni}]/\Delta[\text{Ni}]_0 = [p/(p-1)!] \cdot (p \cdot T/T_0) \cdot \exp(-p \cdot T/T_0) \cdots (5)$$

ここで、 $p$ ：完全混合槽列モデルにおける槽列数である。

この槽列モデルの計算値は実験値とほぼ一致した。なお、Ni合金添加に要した時間を考慮するため、計算の開始時間を無次元化時刻で0.1とした。

#### 4・3 実機TD雰囲気中窒素分圧

取鍋交換後のTD注入管内の $P_{\text{N}_2}$ の経時変化をFig. 6に示す。シールAr流量 $Q_{\text{Ar}}$ が増加するとともに $P_{\text{N}_2}$ が低下し、Ar流量 $0.05 \text{ Nm}^3/\text{s}$ の定常期には約40 Paに到達した。TD注入管内の雰囲気は取鍋交換時に大気と接し、取鍋交換完了後Arによりシールされるため、取鍋交換直後の $P_{\text{N}_2}$ は約 $0.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ と高いが、時間とともに急速に低下し、その低下速度はシール用Ar流量が多いほど大きくなった。TD注入管外の $P_{\text{N}_2}$ は定常期・非定常期で差はなく $3.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以下であった。

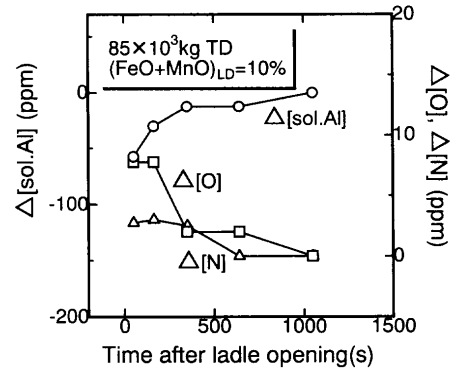
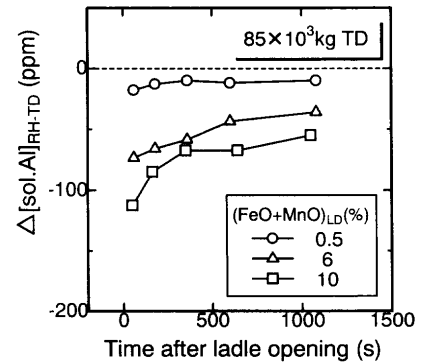
Fig. 7. Change in  $\Delta[\text{sol.Al}]$ ,  $\Delta[\text{O}]$  and  $\Delta[\text{N}]$  at tundish.

Fig. 8. Change in [sol.Al] at tundish.

#### 4・4 実機TD鑄込中の再酸化

実機TDの定常期では、TD出口部ではTD流入部よりも、 $[\text{sol.Al}]$ は $0.0008\%$ 減少し、 $[\text{Si}]$ は逆に $0.001\%$ 増加した。なお、 $[\text{sol.Al}]$ 、 $[\text{Si}]$ の変化量は分析限界である $0.001\%$ に近かったため、10チャージ分のデータの平均値を採用した。取鍋スラグ中 $(\text{FeO}+\text{MnO})$ が $10\%$ の条件において、連々鑄時の取鍋開口後のTD出口部での $[\text{sol.Al}]$ 、 $[\text{O}]$ 、 $[\text{N}]$ の非定常期における経時変化の一例をFig. 7に示す。ただし、それぞれの値から定常期での値を引いた $\Delta[\text{sol.Al}]$ 、 $\Delta[\text{O}]$ 、 $\Delta[\text{N}]$ を用いた。これらの値が一定となるまでには、取鍋開口後から $400\sim 600 \text{ s}$ 程度必要であった。また、 $[\text{O}]$ 濃度の定常値までの減少と $[\text{sol.Al}]$ 濃度の定常値までの上昇との間には相関が見られたが、 $[\text{N}]$ 濃度は $[\text{O}]$ 濃度よりも遅れて減少しており両者の間の対応は認められなかった。

次に、TDでの $[\text{sol.Al}]$ からRHでの値を引いた $\Delta[\text{sol.Al}]_{\text{RH-TD}}$ を取鍋スラグ中 $(\text{FeO}+\text{MnO})$ 別にFig. 8に示す。 $\Delta[\text{sol.Al}]_{\text{RH-TD}}$ の絶対値は取鍋スラグ中 $(\text{FeO}+\text{MnO})$ の増加とともに大きくなった。

## 5. 考察

### 5・1 るつば実験におけるTDスラグによる再酸化

フラックスの熔融状態が良好であったフラックス(B)の条件における、(2)、(3)式を用いた競合反応モデルの計

算結果を Fig. 3 に示すが、計算値は実験値とよく一致した。

また、同計算によるフラックス A, B および C の条件での  $\alpha_{Al}$  を Fig. 4 に示すが、このうちフラックス A, B の条件では実験値と計算値はほぼ一致したが、C の条件では実験値は計算値の約 1/3 と大きく異なる値を示した。この理由として、フラックス C が未溶融であったことがあげられる。フラックス C での  $[sol.Al]$ ,  $[Si]$  の変化量からスラグ中  $(SiO_2)/(Al_2O_3)$  を計算によって求めると実験終了時で約 1 となり、 $Al_2O_3-SiO_2$  二元系状態図<sup>15)</sup> から液相率は 30~40% と推定される。このため、フラックス C ではスラグ中物質移動が抑制され、実測  $\alpha_{Al}$  値が低値を示したものと考えられる。Fig. 3 および Fig. 4 のフラックス B, C の結果から、スラグ溶融条件下では (2), (3) 式を用いた競合反応モデルは TD 系スラグによる溶鋼再酸化の評価に適用可能であることが確認された。

### 5.2 TD 雰囲気へのリーク空気の見積もり

TD 注入管内雰囲気完全混合と仮定すると、取鍋開口後の浸漬管内  $P_{N_2}$  は次式で表せる。

$$P_{N_2} = P_{N_2}^* + (P_{N_2}^0 - P_{N_2}^*) \cdot \exp\{-(Q_0 + Q_{Ar}) \cdot t/V\} \dots \dots \dots (6)$$

$$P_{N_2}^* = P_{N_2,a} \times Q_0 / (Q_0 + Q_{Ar}) \dots \dots \dots (7)$$

ここで、 $P_{N_2}^0$  : 初期  $P_{N_2}$  (Pa),  $P_{N_2}^*$  : 定常期  $P_{N_2}$  (Pa),  $Q_0$  : 空気リーク速度 ( $m^3/s$ ),  $Q_{Ar}$  : シール Ar 流量 ( $m^3/s$ ),  $P_{N_2,a}$  : 大気中  $P_{N_2}$  (Pa), 注入管内体積  $V$  ( $m^3$ ) である。

実測した定常期の浸漬管内  $P_{N_2}^*$  を (6), (7) 式に代入して得られる非定常期の  $P_{N_2}$  の計算結果を Fig. 6 中に実線で示すが、実験値と計算はよく一致した。また、実測  $P_{N_2}^*$  値、 $P_{N_2,a}$  値 ( $=0.8 \times 10^5$  Pa) および  $Q_{Ar}$  値から (7) 式を用いて  $Q_0$  を求めると、 $Q_{Ar}$  に関わらず  $3.0 \times 10^{-5} m^3/s$  が得られた。次に、TD 注入管外での  $Q_0$  を同様に求めると、 $4.0 \times 10^{-4} m^3/s$  となり、注入管内の約 10 倍と見積もられた。ただし、TD 注入管外の溶鋼表面はスラグで被覆されており、TD 注入部から TD 出口部までの  $[N]$  上昇は観察されなかったため、溶鋼と反応する空気量はこれよりも小さいと考えられる。仮に、注入管内、外のリーク空気中  $O_2$  の全てが溶鋼中 Al の再酸化に消費されたとしても  $[sol.Al]$  の減少量はそれぞれ 0.07, 0.9 ppm に過ぎないため、定常期に注入管内空気リークが再酸化に及ぼす影響は非常に小さい。なお、田中ら<sup>2)</sup> の見積もりによれば、定常期での空気酸化による介在物増加量はアルミナ換算で 10 ppm であり、 $[sol.Al]$  に換算すると約 5 ppm となる。本実験結果がこの値よりも小さかったのは、本実験の浸漬管内外の  $P_{N_2}$  から換算した  $P_{O_2} = 7.5 \times 10$  Pa が田中らの TD 内雰囲気中  $P_{O_2} = 5.0 \times 10^3$  Pa よりも低かったためと考えられる。

### 5.3 鋳込み定常期における実機 TD での再酸化

定常期において TD スラグ中の  $SiO_2$  が  $[sol.Al]$  により

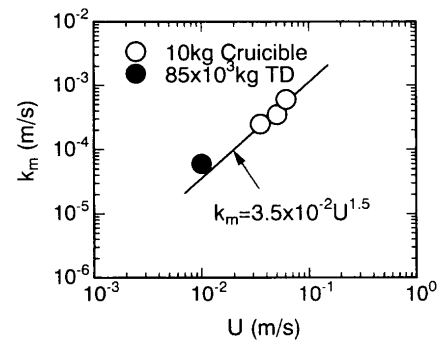


Fig. 9. Effect of velocity on mass transfer coefficient.

$4[Al] + 3(SiO_2) = 3[Si] + 2(Al_2O_3)$  の反応で還元されたとすると、 $[Si]$  の変化量 0.0008% から求められる  $[sol.Al]$  変化量は 0.0010% であり実際の  $[sol.Al]$  変化量とほぼ一致する。このことから、鋳込定常期での  $[sol.Al]$  再酸化に及ぼす注入管外での TD 雰囲気中酸素の影響は小さいと考えられる。これは 5.2 で述べたように TD 雰囲気への空気リーク量の小ささと対応している。

そこで、定常期における再酸化を TD スラグ起因のみと仮定し、物質移動係数を以下の方法によりフィッティングで求めた。TD では溶鋼の流入・流出をとめない、しかも細長い流路を有するため、完全混合仮定は用いることができない。そこで、Ni 添加によるトレーサー応答試験で妥当性を確認した、槽列数  $p$  が 3 の完全混合槽列モデル<sup>14)</sup> を用いた。この槽列モデルと競合反応モデルを連立した (8) 式を解き、定常期での TD 流入部から TD 出口にかけての溶鋼成分の変化の実測値に適合する物質移動係数を求めた。

$$dC_i/dt = (C_{i-1} - C_i)/(T_0/p) + R_i \dots \dots \dots (8)$$

ここで、 $C_i$  : 槽列モデルの  $i$  ( $=1 \sim p$ ) 槽目の溶鋼成分 (wt%),  $C_0$  : TD への流入濃度 (wt%),  $R_i$  : (2), (3) 式を用いた競合反応モデルで求められる  $i$  槽目の単位時間当たりの溶鋼成分変動量 (wt%/s) である。

その結果、メタル側物質移動係数として  $k_m = 6.0 \times 10^{-5} m/s$  が得られた。前報<sup>9)</sup> で示したるつば実験では  $k_m$  と溶鋼表面流速との間に相関が見られたため、TD で得られた  $k_m$  と溶鋼流速  $U$  (m/s) の関係を Fig. 9 中にプロットした。ただし、TD の表面流速の見積もりができなかったため、流速  $U$  は溶鋼の TD 内体積流量を TD 断面積で除した値を用いた。今回の結果はるつば実験の延長線からは若干ずれた。これは、TD では表面流速ではなく単純に平均流速を用いたためと考えられる。したがって、今後流動解析あるいは実測による TD 表面流速の正確な見積もりが必要である。

### 5.4 鋳込全期における TD 再酸化モデル

前節にて定常期での再酸化挙動のモデル化が可能となった。しかし、鋳込非定常期には、(1) 取鍋交換時のように注入管中  $P_{O_2}$  が高い時期があり空気酸化が無視できないこ

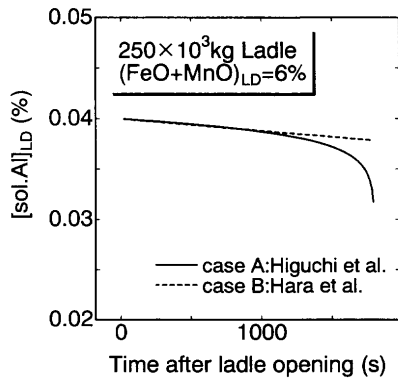


Fig. 10. Change in [sol.Al] at ladle during casting.

と、(2) TDに流入する取鍋内溶鋼の [sol.Al] が鋳込み中に変化すること、のために鋳込み中でのTD内溶鋼の [sol.Al] は複雑に変化すると考えられる。そこで、鋳込み非定常期での再酸化を上記(1)、(2)を考慮して以下のようにモデル化した。(1)については取鍋からTDへの溶鋼注入流への注入管内雰囲気ガス巻き込み量を長らのモデル<sup>16)</sup>から、巻き込みガス中酸素濃度を注入管内窒素濃度から算出し、巻き込みガス中酸素の全てが [sol.Al] と反応すると仮定して再酸化量を求めた。また、(2)については、著者らが前報<sup>9)</sup>で行った鋳込中の取鍋内溶鋼減少による相対的なスラグ量の増大を考慮した再酸化モデルを用いた。ただし、原ら<sup>3)</sup>は、取鍋静置中の [sol.Al] が取鍋内スラグ中 (FeO+MnO) に比例する速度で低下すると報告している。そこで、鋳込中にTDに流入する取鍋内溶鋼の [sol.Al] として、ケース(A):前報<sup>9)</sup>のモデル計算値、ケース(B):原ら<sup>3)</sup>の報告に基づいて求めた値をそれぞれ与えた。鋳込み開始時の取鍋内溶鋼の [sol.Al] を同一と置き、スラグ中 (FeO+MnO) 6%の条件で鋳込み中の [sol.Al] 挙動を計算した結果をFig.10に示す。いずれの場合も、鋳込み定常期までは [sol.Al] 挙動に差はないが、鋳込み末期での再酸化速度が加速的に増加するのがケース(A)の特徴である。

連々鋳におけるTD内溶鋼中 [sol.Al] 経時変化は以下の手順で計算した。まず、Fig.10の取鍋内溶鋼中 [sol.Al] をTDへの流入濃度として与え、(8)式を用いて1チャージ分の推移を計算する。そのチャージ終了時のTD内溶鋼中 [sol.Al] 計算値を初期条件として、同様の計算を収束するまで繰返す。なお、長ら<sup>16)</sup>のモデルから求めた空気による再酸化量は槽列モデルの第1槽目の計算に組込んだ。

以上の手順で得られたTD出口における [sol.Al] の計算値 (RH処理後の [sol.Al] を基準とした変化量) を実験値と比較してFig.11に示す。ケース(A)および(B)の計算結果を比較すると、 $\Delta[\text{sol.Al}]_{\text{RH-TD}}$  がほぼ一定となる取鍋開口から1100秒前後の値はほぼ同じであるが、最小となる約60s後の値は大きく異なっており、実験値とよく一致したのはケース(A)の値であった。このようにケース(A)の計算値が鋳込み初期~中期の実験値とよく一致したことが

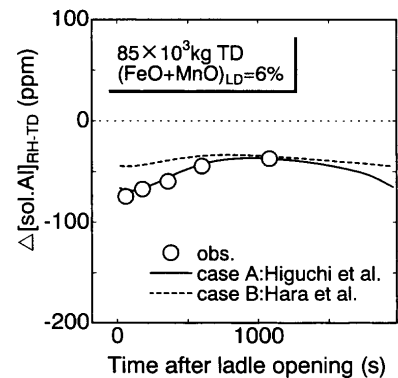


Fig. 11. Change in [sol.Al] at tundish during casting.

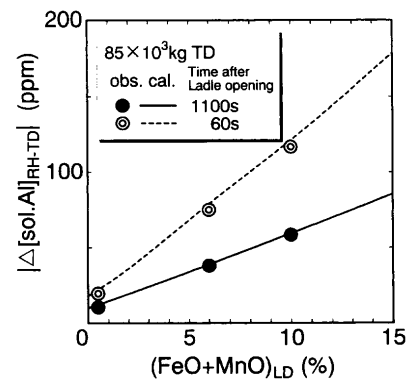


Fig. 12. Effect of (FeO+MnO) on difference of [sol.Al] between RH and tundish.

ら、取鍋開口前にTDに流入している前チャージの取鍋内溶鋼中 [sol.Al] 濃度は、ケース(B)のように速度一定で低下するのではなく、ケース(A)のように末期に急激に低下すると考えられる。

磯野ら<sup>17)</sup>は連続鋳造時の取鍋からTDへ流入する溶鋼の清浄性は (FeO+MnO) 3%以上では鋳込全期の60~80%以降で悪化し始め、鋳込み終了に近づくほど清浄度が悪化すると報告している。この清浄度の悪化がスラグ流出のためだとすると、取鍋内に溶鋼が20~30%残留している比較的早期からスラグが流出していることになり考えにくい。清浄度の悪化量が取鍋内溶鋼再酸化量に対応すると仮定すれば、今回のケース(A)の計算結果は磯野らの測定結果と対応していると考えられる。

次に、ケース(A)の計算方法を用いて (FeO+MnO) が0から15%の条件で鋳込み中の [sol.Al] 挙動を計算し、鋳込み定常期および非定常期の  $|\Delta[\text{sol.Al}]_{\text{RH-TD}}|$  を取鍋内スラグ中 (FeO+MnO) で整理した。なお、定常期および非定常期の代表値としては、 $\Delta[\text{sol.Al}]_{\text{RH-TD}}$  がほぼ一定となる1100s後および最小となる60s後の値を用いた。その関係をFig.12に示すが、定常期、非定常期のいずれも計算値は実測値とよく一致した。なお、定常期、非定常期における計算線の切片は、それぞれ、TDスラグによる再酸化量、および、TDスラグによる再酸化量と空気による再酸化量の

合計を示している。

図より、(FeO+MnO)が2~3%以上では、TDスラグによる再酸化量 (Fig.12において1100sについての直線の切片) およびTDスラグによる再酸化量と空気による再酸化量の合計 (60sについての切片) の各値と比べて $|\Delta[\text{sol.Al}]_{\text{RH-TD}}|$ 値が大きくなるため、取鍋スラグによる再酸化が最も支配的であることがわかる。よって、本試験のような操業条件下では、第一に取鍋スラグ中 (FeO+MnO) の低減が重要であり、(FeO+MnO) を十分に低減した上でTDスラグおよび空気による再酸化防止に取り組むのが得策と考えられる。

## 6. 結言

casting時の溶鋼再酸化を定量化するため、10kg溶鋼での模擬タンディッシュフラックスによる再酸化実験、および、商業規模タンディッシュでの再酸化挙動調査を行った結果、以下の知見を得た。

(1) フラックス中 (CaO)/(SiO<sub>2</sub>) を変化させた溶鋼再酸化実験において、溶鋼中 [sol.Al] の経時変化は、フラックスが良好に溶解している条件で反応モデル計算結果とよく一致した。

(2) 商業規模タンディッシュでの定常期の空気リーク量は注入管内外でそれぞれ $3.0 \times 10^{-5}$ 、 $4.0 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/sと低いことから、再酸化への影響は小さいとみなされた。

(3) 定常期の再酸化量とタンディッシュ内混合特性を考慮した反応モデル計算からタンディッシュでのメタル側

物質移動係数 $k_m$ は $6.0 \times 10^{-5}$  m/sと評価された。

(4) casting時の再酸化挙動は、注入管内空気リークとスラグによる再酸化を考慮した反応モデル計算値とよく一致し、[sol.Al]の減少量は定常期、非定常期ともに取鍋内スラグ中(FeO+MnO)の増加とともに増大した。

## 文 献

- 1) N.Bessho, H.Yamasaki, T.Fujii, T.Nozaiki and S.Hiwasu: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 157.
- 2) H.Tanaka, R.Saibara, R.Hara, I.Kitagawa and R.Tsujino: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1254.
- 3) Y.Hara, M.Nakato, S.Hiwasu, H.Umada and F.Kazudo: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 1202.
- 4) D.G.C.Robertson, S.Ohguchi, B.Deo and A.Willis: Scaninject III, Part I, MEFOS, Lulea, (1983), 8.
- 5) S.Kitamura, H.Aoki and K.Okohira: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1242.
- 6) S.Mukawa and Y.Mizukami: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 207.
- 7) S.Shinozaki, K.Mori and Y.Kawai: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 70.
- 8) S.Shinozaki, K.Mori and Y.Kawai: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 72.
- 9) Y.Higuchi, Y.Tago, K.Takatani and S.Fukagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 333.
- 10) 日本学術振興会製鋼第19委員会編: 日本学術振興会製鋼第19委員会資料, No. 10588, (1984), 216.
- 11) R.H.Rein and J.Chipman: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **233** (1965), 415.
- 12) H.Sun and K.Mori: *ISIJ Int.*, **36** (1996), S34.
- 13) H.Sun, K.Mori and R.D.Pehlke: *Metall. Trans.B*, **24B** (1993), 113.
- 14) S.Nagata: *Mixing Principles and Applications*, Kodansha, Tokyo, (1975), 234.
- 15) R.S.Roth, Taki Negas and L.P.Cook: *Phase Diagrams for Ceramists*, vol. IV, The Amer. Ceramic Soc., Columbus (1981), 116.
- 16) T.Cho, K.Iwata and M.Inoue: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2461.
- 17) T.Isono, K.Onuki, K.Umezawa, A.Nobemoto, K.Kamei and T.Hiraoka: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 270.