

カルシウムの二段添加処理によるアルミナ介在物の形態制御

伊藤 陽一*・奈良 正功*・加藤 嘉英*²・須田 守*³

Shape Control of Alumina Inclusions by Double Calcium Addition Treatment

Yo-ichi ITO, Seikoh NARA, Yoshiei KATO and Mamoru SUDA

Synopsis : Experimental and theoretical studies were carried out to clarify shape control of alumina inclusions during calcium double treatment in a line pipe steel for sour service. Calcium (Ca) double addition method were experimented by 280 t-scale commercial plant.

In this method, Ca powder was firstly injected for shape control of alumina inclusions by flux injection process (FI), and was secondly added for shape control of MnS to CaS in tundish of continuous casting machine after eliminating the first step Ca by RH degasser.

The degree of shape control of alumina inclusions of this method was increased compared with that of the conventional Ca treatment by FI or tundish addition, and approaches to the equilibrium condition among Ca-CaO-Al₂O₃ system. To explain the shape control rate of alumina inclusions, the non-reacted core model fitted by the laboratory scale experimental results was applied for this experimental data. The calculated values from this model in the Ca double addition method agreed well with the observed ones.

Key words : steelmaking; calcium treatment; alumina inclusion; shape control.

1. 緒言

石油ラインパイプ材に対する耐HIC特性仕様の要求が一段と厳しくなり、製鋼段階での鋼の清浄性に関する技術の一層の進歩が望まれるようになった。HICとはH₂S環境下において鋼中に水素が侵入し、介在物を起点としてリンやマンガン等の偏析する部位に沿って伝播する割れである¹⁾。特に、熱間加工で伸張するMnSは鋼の割れ感受性を高めるため、鋼中の硫黄量を減らしつつ凝固時にMnSの生成を抑制する必要がある。そのためにカルシウム(Ca)による介在物の形態制御が行われ、Caの最適な添加指標として例えばACR²⁾が提案された。ACRが低すぎるとMnS系の欠陥が生じ、高すぎるとCaS系の欠陥が顕在化する。

これらの介在物による欠陥が解決されるようになると、割れ発生起点としてのアルミナクラスターがクローズアップされ³⁾、Ca添加による低融点介在物への形態制御が重要となった。しかし、そのアプローチ法はCa添加量の最適化にとどまり、Ca添加方法などに関する考察例はほとんど存在しない。

耐HIC鋼製造時のCa添加法として、大きく取鍋内溶鋼中にインジェクションする方法とタンディッシュに添加する方法がある。前者は、鋼の凝固までの時間が長く蒸発ロスがあるために、Ca歩留が約15%であるのに対して、後

者のそれは約25%と高い⁴⁾。一方、取鍋添加法は定性的に取鍋内でCa濃度が均一化することと、凝固までの形態制御に要する時間が長く取れることなどのためにアルミナクラスターのCaO-Al₂O₃系低融点化介在物への反応時間や介在物の凝集体浮上に対して有利と考えられる。

そこで、両者の利点を生かした新たなCa添加法として、第一段階でアルミナクラスターの低融点化を目的に取鍋内溶鋼中にCaインジェクションを行うフラックスインジェクション法(FI法)で形態制御を図り、その後RH脱ガス装置で低融点介在物を極力除去し、さらに第二段階としてMnSの析出を抑えCaS系介在物とするのに必要なCaをタンディッシュに連続添加する方法に関して実験を行い、実機結果を熱力学的および速度論的に解析した。

2. 実験方法

280t規模の溶鋼を用いた実機実験のプロセスフローをFig. 1に示す。また、連続製造時の溶鋼の組成をTable 1に、FI中でのCaO-CaF₂系脱硫フラックス、FI及びタンディッシュでのCa-Siパウダーの吹き込み条件をTable 2に示す。転炉を出鋼した溶鋼は、LFで脱酸剤であるアルミニウムと脱硫剤の上添加がなされるとともに1930K程度まで昇熱される。その後FIプロセスでCaO-CaF₂系フラックスのイ

平成18年11月15日受付 平成19年1月4日受理 (Received on Nov. 15, 2006; Accepted on Jan. 4, 2007)

* JFEスチール(株)スチール研究所(Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1 Kokan-cho Fukuyama 721-8510)

* 2 JFEテクノロジー(株)(JFE Techno-Research Corporation)

* 3 JFEスチール(株)西日本製鉄所(福山)(West Japan Works (Fukuyama), JFE Steel Corporation)

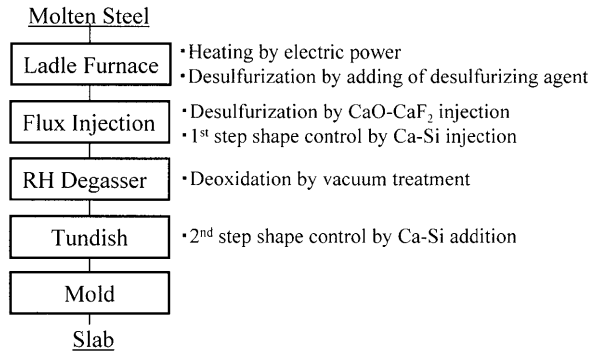


Fig. 1. Process flow of double calcium addition method.

Table 1. Chemical composition of molten steel (mass %).

C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	O	N
0.05	0.3	1.2	0.01	0.0007	0.035	0.002	0.0015	0.0035

Table 2. Flux condition of double calcium addition method.

Flux	Flux Injection Process		Tundish
	CaO-CaF ₂	Ca-Si	Ca-Si
Composition (mass %)	CaO/80 - CaF ₂ /20	Ca/30 - Si/60	Ca/30 - Si/60
Injection amount (kg/t)	2.45	0.51	0.1
Injection rate (kg/t·min)	0.49	0.10	1.4 × 10 ⁻³ -5.4 × 10 ⁻³

ンジェクションを行い、引き続きインジェクションランスから最大粒径1mmのCa-Siパウダーを0.10kg/t·minで5分吹き込む。第一回目のFIでのCa吹き込みはアルミナ酸化物の低融点化が目的である。その後、RH処理を20分間行い、介在物を極力除去する。RH処理後の溶鋼温度は1855Kである。しかし、RHは真空処理ゆえに不可避免的に溶存Caが蒸発する。そこで、MnSに代表される硫化物の形態制御を意図して、鑄込み速度0.9m/minの連続鑄造機のタンディッシュ内溶鋼に第二回目のCa-Siパウダーを1.4×10⁻³~5.4×10⁻³kg/t·minの範囲の吹き込み速度で25分間添加する。

各工程の処理前後および処理中に採取したメタルサンプルは化学分析ならびに以下に示す形態分析に供した。5gのサンプルをMS系電解液(4mass%サリチル酸メチル-1mass%サリチル酸-1mass%テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール溶液)を用いて電解し、残渣から析出Ca量(CaOとCaS起因のCa量)を同定した。さらにその残渣に対して2%ヨウ素メタノール浸漬法による酸化物分析でCaO起因のCa量を求めることにより、鋼中のCa析出物を酸化物形態のものとして硫化物形態のものに分別して定量した。なお、化学分析の全Ca濃度から上記CaO中のCaとCaS中のCaを差し引いた濃度を残存Ca濃度と定義する。

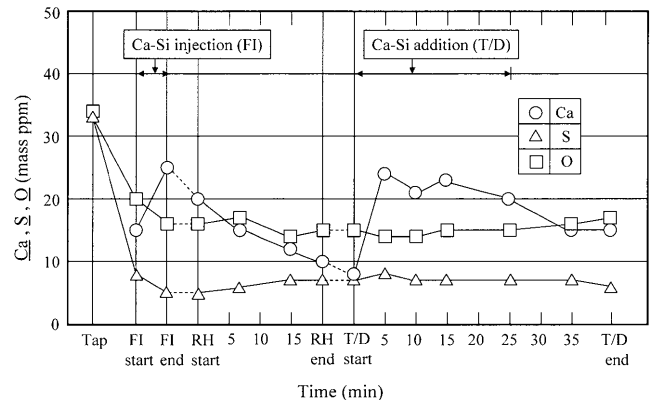


Fig. 2. Change in compositions with time for double calcium addition method.

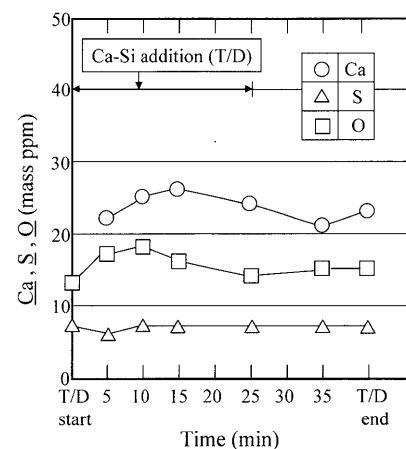


Fig. 3. An example of change in compositions with time for conventional calcium addition method into tundish.

3. 実験結果

カルシウム二段添加法におけるFI、RH脱ガス装置および連続鑄造機タンディッシュでのCa、硫黄、酸素濃度変化をFig. 2に示す。転炉を出鋼した溶鋼はLFでの溶鋼昇熱工程で脱硫フラックスを溶鋼表面に添加するので脱硫、脱酸が進行する。引き続き、FIプロセスでのCaO-CaF₂インジェクションによって脱硫が進む。第一段のCa添加によって酸素が低下し、Ca濃度が増加する。RH処理中にCaが低下し酸素もわずかに低下する。その後、タンディッシュでCaを添加することにより濃度は増加するが、硫黄、酸素濃度に際立った変化はない。タンディッシュでの鑄込み開始後25分でCa添加を止めたのでその後Ca濃度が低下している。

また比較として、通常のタンディッシュへのカルシウム添加法におけるCa、硫黄、酸素濃度変化の一例をFig. 3に示す。タンディッシュへ溶鋼を満たした後に鑄造を開始する。Ca濃度は21~26、酸素は12~18、硫黄は6~7 mass ppmの範囲で推移する。

各工程でのCaの形態分析結果をFig. 4に示す。FI開始後

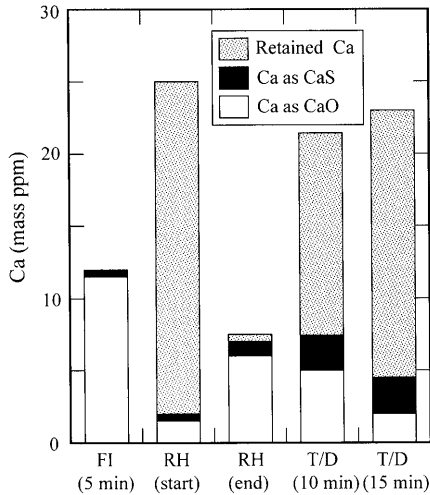


Fig. 4. Mass balance of calcium in molten steel for double calcium addition method by inclusion and precipitation analysis.

Table 3. Some examples of chemical composition of inclusion (mass%).

	Al	Ca	Mg	Si	Mn	S	O
RH end	22.83	36.37	1.197	0.818	0.020	0.263	38.51
T/D 10min	20.33	39.18	0.840	1.555	0.020	0.414	37.66
T/D 35min	19.39	41.09	0.575	1.533	0.090	0.445	36.88

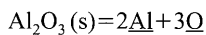
5分時点における介在物中のCaはフラックス中のCaO起因であり、RH処理開始時の溶存CaはRH真空処理で蒸発除去される。Fig. 2に示したように、RH処理以降硫黄濃度にほとんど変化はないが、RH処理後からタンディッシュでのCa処理においてCaS濃度が増加している。Caによって脱硫されるものの、介在物としてのCaSが溶鋼内にとどまるために全硫黄濃度に変化がないと解釈される。なお、FIでのCa添加歩留は15%であるのに対して、タンディッシュでのそれは65%となり、従来の25%程度⁴⁾に比べて高い値となる。

4. 考察

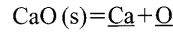
4.1 Caによるアルミナ介在物形態制御に関する熱力学的検討

Ca二段添加実験におけるRHend, T/D 10 min, T/D 35 minにおける介在物サンプルのEPMA分析結果の例をTable 3に示す。表から介在物組成は大略Al, Ca, Oから成っており、介在物をCaO-Al₂O₃系と近似して差し支えないことがわかる。

Al₂O₃, CaOの反応平衡式は以下で与えられる^{5,6)}。



$$\log K_{Al_2O_3} = -45300/T + 11.62 \dots\dots\dots(1)$$



$$\log K_{CaO} = -7220/T - 3.29 \dots\dots\dots(2)$$

f_{Al}, f_{Ca} は [mass%i]の関数としてそれぞれ次式で与えられる^{7,8)}。

$$\begin{aligned} \log f_{Al} = & 0.091[\text{mass}\%C] + 0.056[\text{mass}\%Si] + 0.033[\text{mass}\%P] \\ & + 0.035[\text{mass}\%S] + 0.043[\text{mass}\%Al] \\ & - 0.047[\text{mass}\%Ca] - 1.98[\text{mass}\%O] + 40[\text{mass}\%O]^2 \\ & - 0.0284[\text{mass}\%Al][\text{mass}\%O] + 0.015[\text{mass}\%N] \\ & \dots\dots\dots(3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log f_{Ca} = & -0.34[\text{mass}\%C] - 0.096[\text{mass}\%Si] - 140[\text{mass}\%S] \\ & - 0.072[\text{mass}\%Al] - 0.002[\text{mass}\%Ca] \\ & - 780[\text{mass}\%O] + 650000[\text{mass}\%O]^2 \\ & - 90000[\text{mass}\%Ca][\text{mass}\%O] \dots\dots\dots(4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log f_O = & -0.421[\text{mass}\%C] - 0.066[\text{mass}\%Si] \\ & - 0.021[\text{mass}\%Mn] + 0.07[\text{mass}\%P] - 0.133[\text{mass}\%S] \\ & - 1.17[\text{mass}\%Al] - 0.01[\text{mass}\%Al]^2 \\ & + 47.4[\text{mass}\%O][\text{mass}\%Al] - 313[\text{mass}\%Ca] \\ & - 18000[\text{mass}\%Ca]^2 + 520000[\text{mass}\%O][\text{mass}\%Ca] \\ & - 0.174[\text{mass}\%O] - 0.14[\text{mass}\%N] \dots\dots\dots(5) \end{aligned}$$

CaによるAl₂O₃の形態制御の反応式は $3Ca + (Al_2O_3) = 3(CaO) + 2Al$ で表されるので、(1), (2)式から(6)式が得られる。

$$a_{CaO}/a_{Al_2O_3}^{1/3} = (K_{Al_2O_3}^{1/3}/K_{CaO})(a_{Ca}/a_{Al}^{2/3}) \dots\dots\dots(6)$$

鋼中のCaを変化させた場合のCaO-Al₂O₃系介在物の平衡組成を計算するために、まず(6)式の右辺第1項の $K_{Al_2O_3}^{1/3}/K_{CaO}$ は $T=1873K$ とおいて(1), (2)式から求め、右辺第2項の $a_{Ca}/a_{Al}^{2/3}$ は、(3), (4)式の各成分項にTable 1の値を代入して求める。但し、[mass%O]は溶存酸素濃度であるのでTable 1中に示す全酸素濃度値ではなく、Al/Al₂O₃の平衡関係から(1), (3), (5)式を用いて求め、[mass%Ca]は変数として取り扱う。次に、各[mass%Ca]に対して(6)式で計算した $a_{CaO}/a_{Al_2O_3}^{1/3}$ 値と、ReinとChipman⁸⁾によるCaO-Al₂O₃系スラグにおける各成分活量の測定データとを試行錯誤法で解くことにより、CaO-Al₂O₃系介在物の平衡組成が求まる。

溶鋼中のCa濃度に対するCaO-Al₂O₃系介在物中の平衡Caの平衡曲線をFig. 5に示す。Ca二段添加実験および通常のタンディッシュ添加実験材において、形態分析から求めたCaの分析値にもとづきCaO-Al₂O₃系介在物とした場合のデータ、Table 1の実機溶鋼組成での前述の平衡曲線および拝田らが連铸鑄片の解析で求めたカルシウム添加の実験

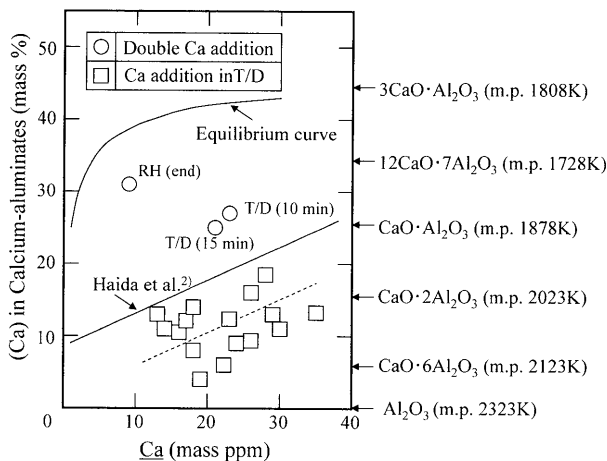


Fig. 5. Relation between (Ca) in inclusion and \underline{Ca} .

式, (7)式²⁾, も示した。

$$(\text{mass}\%Ca) = (0.18 + 130[\text{mass}\%Ca])(\text{mass}\%O) \dots\dots\dots (7)$$

図から Ca 二段添加法での RH 処理後 (RH(end)), 製造途中のタンディッシュ (T/D(10 min), T/D(15 min)) での介在物中の Ca 濃度は 25~30 mass% と通常の Ca タンディッシュ添加法の 20 mass% 未満に比べて高く, 形態制御性がよいことを示している。また, 平衡曲線との差を見れば, Ca 二段添加法での介在物中の Ca 濃度は平衡濃度の 6~8 割であり, タンディッシュ添加法の平均約 3 割に比べて平衡に近いこともわかる。

一方, Fig. 5 において, (7) 式で表される押田らの実験式²⁾と今回のタンディッシュ添加実験結果に差が生じた理由は, 押田らの介在物調査は EPMA により 5 μm 以上の介在物のみを評価しており, 低融点化により凝集合体したもののみを分析している可能性が高いのに対して, 今回の結果では抽出法 (ヨウ素メタノール法) を採用しており, 0.8 μm 以上の介在物全体を評価しているためと考えられる。

Amano ら¹⁰⁾は, MnS, CaS など硫化物系介在物起因の欠陥を防止するためには, Ca 濃度を (8) 式に保てばよいことを実験的に明らかにした。

$$1 \leq ACR \leq 3 \dots\dots\dots (8)$$

ここで, ACR は次式で定義される²⁾。

$$ACR = \{[\text{mass}\%Ca] - (0.18 + 130[\text{mass}\%Ca])(\text{mass}\%O)\} / (1.25[\text{mass}\%S]) \dots\dots\dots (9)$$

Ca 以外を Table 1 の鋼中組成とした場合, (8) 式を満たす Ca 濃度は $0.001 \leq [\text{mass}\%Ca] \leq 0.0036$ となる。今回の $[\text{mass}\%Ca] = 0.002$ の実験条件は最適な ACR 条件に適合していることがわかる。さらに, $[\text{mass}\%Ca] = 0.002$ における Fig. 5 の平衡値を縦軸右側で読めば, 平衡状態でも液体脱酸生成物が生じることもわかる。

今回のタンディッシュ添加実験における (mass%Ca) の実験式を, 抽出法 (ヨウ素メタノール法) で分析した値 (□ のプロット) にもとづき $[\text{mass}\%Ca]$ の係数が (15) 式のそれに等しいとして補正すると, Fig. 5 中の破線のように次式となる。

$$(\text{mass}\%Ca) = (0.11 + 130[\text{mass}\%Ca])(\text{mass}\%O) \dots\dots\dots (7')$$

(7)' 式を用いて ACR を書き換えると (9)' 式になる。

$$ACR = \{[\text{mass}\%Ca] - (0.11 + 130[\text{mass}\%Ca])(\text{mass}\%O)\} / (1.25[\text{mass}\%S]) \dots\dots\dots (9')$$

Table 1 の条件である $Ca = 0.002 \text{ mass}\%$, $S = 0.0007 \text{ mass}\%$, $O = 0.0015 \text{ mass}\%$ の場合, $ACR = 1.53$, $ACR' = 1.65$ となり, その差は 0.1 ほどと小さいものの, 今後, ACR' の適正範囲を定める必要があると思われる。

Fig. 5 の縦軸右に示した CaO-Al₂O₃ 系介在物の $mCaO \cdot nAl_2O_3$ に関して, Ca 二段添加法の RH(end) のデータは $m/n > 1$, T/D(10 min), T/D(15 min) のそれは $m/n \leq 1$ となる。一方, 日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会の共同研究において Ca 系介在物の抽出分離法による定量分析の検討がなされ, CaO·Al₂O₃ を含む $m/n \leq 1$ の範囲の Ca 系介在物はヨウ素メタノール浸漬法で定量できることが確認された¹¹⁾。さらに, 蔵保らは¹²⁾は CaO 比率が高い場合の定量分析には無水メタノールを用いた臭素メタノール抽出法による定量分析が有効であることを示した。本報の分析方法は 2 章に示したようにヨウ素メタノール法であるので, $m/n \leq 1$ となるタンディッシュの値については定量性が確認できる。しかし, $m/n > 1$ となる RH(end) の値は CaO 比率が高いので厳密には, 蔵保らの方法¹²⁾等によって検証する必要がある。

4.2 Ca によるアルミナ介在物形態制御に関する速度論的検討

4.2.1 反応モデル

Ca による Al₂O₃ 介在物の形態制御は固-液反応であり, 反応生成物である CaO は Al₂O₃ との混合物として液体または固体として存在する。しかし, その速度論的解析はわずかに実験室的規模での例にとどまっている^{13,14)}。著者ら¹³⁾は Ca 添加の実験室実験において, Ca による形態制御途中の介在物の EPMA 分析を行い, 球状介在物の外側が CaO-Al₂O₃ 系, 内側が未反応の Al₂O₃ となっていることを示した。さらに, 高温での酸化物の反応や精錬反応において固体と流体の反応モデルとしてよく用いられている未反応核モデル^{15,16)}で Ca によるアルミナ介在物形態制御速度を解析した。未反応核モデルによる介在物の形態制御モデルの模式図を Fig. 6 に示す。溶鋼中の Ca が Al₂O₃ 粒子と外側から反応し, 反応界面が内部に向かい, 反応生成物は CaO-Al₂O₃ で平衡状態を保つものとしている。

一方, 前述の著者らが行った実験室実験¹³⁾, 今回のフラックスインジェクションプロセスおよび連続铸造機の

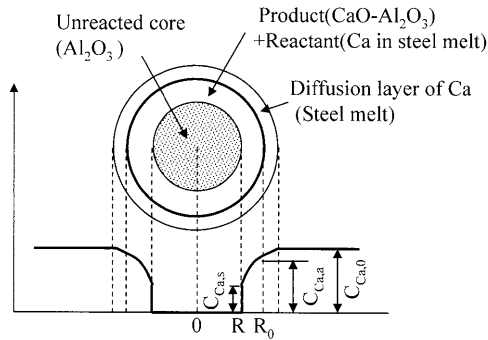


Fig. 6. Schematic view of shape control of Al_2O_3 with Ca by unreacted core model.

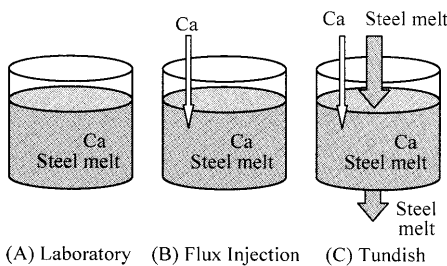


Fig. 7. Schematic view of Calcium treatment vessels.

タンディッシュでのカルシウム添加法を模式的に示すと、Fig. 7のようになる。すなわち、図中(A)の20 kg小型溶解炉による実験室実験はCa-Siワイヤーを一気に装入してその後の反応速度を調べた場合で、図中(B)のフラックスインジェクションプロセスはCa-Siワイヤーをインジェクションしながら反応させる方法、さらに図中(C)のタンディッシュ添加法はCaと溶鋼ともに連続的に流入-流出させる方法である。

以下に、前述の著者らの論文¹³⁾では詳述できなかったCaによる Al_2O_3 介在物の形態制御反応への未反応核モデルの適用過程について述べ、次にそれらをフラックスインジェクション法およびタンディッシュ添加法へ展開した結果を示す。

4.2.2 Caによるアルミナ介在物形態制御反応モデルの定式化と律速段階の検討

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系の反応平衡生成物で被覆された粒子半径は R_0 (m)に保持されると仮定し、擬定常状態近似が成り立つとすれば、 J_{Ca} と反応物質であるCaの全拡散速度、 $4\pi r^2 J_{\text{Ca}}$ は半径に無関係に一定であるので、次式で表される。

$$4\pi r^2 D_e (dC_{\text{Ca}}/dr) = \text{const.} = 4\pi R_0^2 J_A \Big|_{r=R_0} = 4\pi R^2 J_A \Big|_{r=R} \dots (10)$$

$C_{\text{Ca},a}$, $C_{\text{Ca},s}$, $C_{\text{Ca},0}$ をFig. 6に示すように定義し、(10)式を $r=R_0$ で $C_{\text{Ca}}=C_{\text{Ca},a}$ 、 $r=R$ で $C_{\text{Ca}}=C_{\text{Ca},s}$ の境界条件下のもとに解くと、これらは生成物である $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ の周りの流体境界内拡散速度、未反応 Al_2O_3 粒子表面での反応速度に等しいので

$$J_{\text{Ca}} \Big|_{r=R_0} = (D_e/R_0)(C_{\text{Ca},a} - C_{\text{Ca},s})/(R_0/R - 1)$$

$$= k_m(C_{\text{Ca},0} - C_{\text{Ca},a}) \dots (11)$$

$$J_{\text{Ca}} \Big|_{r=R} = (D_e/R)(C_{\text{Ca},a} - C_{\text{Ca},s})/(1 - R_0/R) = k_s C_{\text{Ca},s} \dots (12)$$

となる。

(11), (12)式より

$$C_{\text{Ca},a} = C_{\text{Ca},0} \{1 + (k_s R/D_e)(1 - R_0/R)\} / \{1 + (k_s/k_m)(R_0/R)^2 + (k_s R/D_e)(1 - R_0/R)\} \dots (13)$$

$$C_{\text{Ca},s} = C_{\text{Ca},0} / \{1 + (k_s/k_m)(R_0/R)^2 + (k_s R/D_e)(1 - R_0/R)\} \dots (14)$$

となる。

また、 Al_2O_3 粒子に着目すると物質収支式は、

$$-d(4\pi R^3 C_{\text{Al}_2\text{O}_3,0}/3)/dt = v_{\text{Al}_2\text{O}_3} (4\pi R^2) k_s C_{\text{Ca},s} \dots (15)$$

すなわち、(16)式となる。

$$-C_{\text{Al}_2\text{O}_3,0} dR/dt = v_{\text{Al}_2\text{O}_3} k_s C_{\text{Ca},s} \dots (16)$$

この場合の k_m は、 R とは無関係に一定値である。なお、 $v_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ はCaによる Al_2O_3 の形態制御反応式である $3\text{Ca} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{CaO} + 2\text{Al}$ から1/3となる。

R 以外の各因子は時間に対して一定として、(16)式に(14)式を代入し、 $R=R_0$ の初期条件で解くと、未反応 Al_2O_3 粒子の半径の経時変化を与える式として次式が得られる。

$$1 + k_s/3k_m + k_s R_0/6D_e - R/R_0 - (k_s R_0/2D_e)(R/R_0)^2 - (1/3)(k_s/k_m - k_s R_0/D_e)(R/R_0)^3 = (v_{\text{Al}_2\text{O}_3} k_s C_{\text{Ca},0} t) / (C_{\text{Al}_2\text{O}_3,0} R_0) \dots (17)$$

ここで、時間に対して一定値とした(17)式中の各因子のうち、 $C_{\text{Ca},0}$ は本実験において時間変化するが、形態制御時の実測の平均値を用いることとする。 τ は(17)式において $R=0$ で $t=\tau$ となるので、

$$\tau = \{(C_{\text{Al}_2\text{O}_3,0} R_0) / (v_{\text{Al}_2\text{O}_3} k_s C_{\text{Ca},0})\} (1 + k_s/3k_m + k_s R_0/6D_e) \dots (18)$$

と表記できる。

固体反応物質 Al_2O_3 の反応率である X は次式で定義できる。

$$X = X_{\text{CaO}} / X_{\text{CaO,eq}} = \{(\text{mass}\% \text{CaO}) / \{(\text{mass}\% \text{CaO}) + (\text{mass}\% \text{Al}_2\text{O}_3)\}\} / \{(\text{mass}\% \text{CaO})_{\text{eq}} / \{(\text{mass}\% \text{CaO})_{\text{eq}} + (\text{mass}\% \text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{eq}}\}\} \dots (19)$$

介在物形態制御が未反応核モデルで表されるとすれば、 X は反応部分と未反応部分の体積割合から次式でも示される。

$$X = \{4\pi(R_0^3 - R^3)/3\} / \{4\pi R_0^3/3\} = 1 - (R/R_0)^3 \dots (19)'$$

(17), (19)'式より(20)式が導かれる。

$$t/\tau = [1 - (X)^{1/3} + (k_s R_0 / 6D_e) \{3 - 3(1 - X)^{2/3} - 2X\} + (k_s / 3k_m) X] / (1 + k_s / 3k_m + k_s R_0 / 6D_e) \dots (20)$$

となる。

したがって流体境膜内拡散，生成物層内拡散，界面反応の各抵抗が支配的な場合の τ ，および t/τ に対する解析解は， R 以外の各因子が時間に対して一定の場合，以下のように表される。

1) Caの液側境膜内拡散が律速の場合

$$\tau = (C_{Al_2O_3,0} R_0) / (3 v_{Al_2O_3} k_m C_{Ca,0}) \dots (21)$$

$$t/\tau = 1 - (R/R_0)^3 = X \dots (22)$$

2) Caの界面での反応が律速の場合

$$\tau = (C_{Al_2O_3,0} R_0) / (v_{Al_2O_3} k_s C_{Ca,0}) \dots (23)$$

$$t/\tau = 1 - (R/R_0) = 1 - (1 - X)^{1/3} \dots (24)$$

3) Ca生成物層内での拡散が律速の場合

$$\tau = (C_{Al_2O_3,0} R_0^2) / (6 v_{Al_2O_3} D_e C_{Ca,0}) \dots (25)$$

$$t/\tau = 1 - 3(R/R_0)^2 + 2(R/R_0)^3 = 3 - 3(1 - X)^{2/3} - 2X \dots (26)$$

Caによるアルミナ介在物の形態制御反応の律速段階を判定するために上記の律速過程の関係式(22)，(24)，(26)式による計算値と20kg小型溶解炉実験値を比較した結果，生成物層内でのCaの拡散律速であると結論づけられた¹³⁾。なお，前述のように， $C_{Ca,0}$ は本実験において時間変化するが，形態制御時の実測の平均値を用いた。

また，Caによるアルミナ介在物の形態制御速度に及ぼす操作要因の影響として¹³⁾， t_{Al-Ca} が長くなるほど R_0 が大きくなるため τ も(27)式のように大きくなること，さらに ε が大きいほど τ が小さくなり，(28)式が成り立つことが確認できた。

$$\tau \propto t_{Al-Ca}^{0.52} \dots (27)$$

$$\tau \propto \varepsilon^{-0.35} \dots (28)$$

ここで，(27)式は $\varepsilon = 33.8 W/t$ ，(28)式は $t_{Al-Ca} = 300$ sでの関係式である。

(28)式の ε はFI，RHのようなガス攪拌時では以下の通りである¹⁷⁾。

$$\varepsilon = (28.5 Q T_f / W_f) \log(1 + \rho_f g H / P) \dots (29)$$

また，タンディッシュ処理時の ε は，取鍋からノズルを通して流入する溶鋼の単位時間，タンディッシュ内溶鋼量あたりの運動エネルギーとして，次式から求める。

$$\varepsilon = (1/2) m V^2 / W_1 \dots (30)$$

Table 4. Calculation condition for double calcium addition method.

item	FI		RH		T/D		
	start	end	start	end	start	10min	15min
t_{Al-Ca} (s)	2400						
t_{Ca} (s)	0	300	1500		2100	2400	
Treatment time (s)	0	300	0	1200	0	600	1200
ε (W/t)	225		490		6.3		
$X _{cal.}$	-	0.41		0.85	0.88	0.89	

4・2・3 Ca二段添加法への反応モデルの展開

前節の実験室規模で得られた実験式は，初期条件ならびに(25)~(28)式から(31)式となるので¹³⁾， t_{Ca} は(32)式で表される。

$$\tau = 1.3 \times 10^3 t_{Al-Ca}^{0.26} / \varepsilon^{0.35} \dots (31)$$

$$t_{Ca} = \tau \{3 - 3(1 - X)^{2/3} - 2X\} = 1.3 \times 10^3 t_{Al-Ca}^{0.26} / \varepsilon^{0.35} \{3 - 3(1 - X)^{2/3} - 2X\} \dots (32)$$

Ca二段添加法の計算条件をTable 4に示す。 t_{Al-Ca} は，転炉出鋼後LFでのアルミニウム添加時点を起点としたFI開始までの時間であり，今回の実験では2400sとなる。 t_{Ca} は第一回目のCa添加であるFI開始時点を起点とした時間とするが，FI，RH処理後の鍋移送時間は溶鋼攪拌を行っていないので反応が生じないと仮定し，積算しない。また，タンディッシュ処理時の t_{Ca} も第二回目のCa添加は第一回目のFIでのCaの補充と考え，FI開始時点を起点とした積算時間とする。

FIの ε はガスインジェクション時，RHのそれは還流ガス起因として(29)式で計算し，タンディッシュの場合はタンディッシュに流入する溶鋼の運動エネルギーとして(30)式で求めた。また，FI，RH，T/Dにおいて ε の値が異なるが，(31)式を用いて τ を求める際の ε は各プロセスの時間割合から次式のように計算した。

$$\varepsilon = \left(\sum \Delta t_i \varepsilon_i \right) / \left(\sum \Delta t_i \right) \dots (33)$$

Ca二段添加法における X の実測値， $X|_{obs.}$ と(32)式で求める X の計算値， $X|_{cal.}$ の関係を，タンディッシュのみでCa処理するプロセスの結果も含め，Fig. 8に示す。 $X|_{obs.}$ は，(30)式において(mass%CaO)，(mass%Al₂O₃)をそれぞれ介在物中のCaO，Al₂O₃の形態分析の実測値とし，(mass%CaO)_{eq.}，(mass%Al₂O₃)_{eq.}をメタル成分分析値にもとづいてそれぞれ(2)，(1)式の反応平衡式から計算したCaO-Al₂O₃介在物のCaO，Al₂O₃の平衡濃度として求めた。

図から $X|_{obs.}$ と $X|_{cal.}$ は通常のCa添加法の場合も含め大略一致することがわかる。これより，データ数が少ないものの，本報におけるCaによるアルミナ介在物の形態制御速度は未反応核モデルを用いて整理できることが確認され

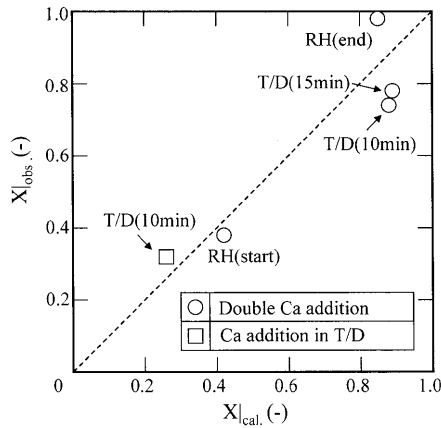


Fig. 8. Comparison between observed and calculated X .

た。

5. 結言

Caによるアルミナ介在物の形態制御法に関して、アルミナクラスターの低融点化の徹底を目的に取鍋内溶鋼中にCaインジェクションを行い、その後RH脱ガス装置で低融点介在物を極力除去し、さらに再度Caをタンディッシュに連続添加する方法(Ca二段添加法)の実機実験を行い、結果を熱力学的および速度論的に検討した。

- (1) Ca二段添加法での介在物中のCa濃度は25~30%と通常のCaタンディッシュ添加法の20%未満に比べて高く、形態制御性がよい。
- (2) Ca二段添加法での介在物中のCa濃度は平衡曲線の77~99%であり、タンディッシュ添加法の平均30%に比べて平衡に近い。
- (3) Caによるアルミナ介在物の形態制御速度は、実験室規模だけでなく実機規模のCa二段添加法においても律速過程を生成層内の拡散律速と考えた未反応核モデルを用いて整理できる。

記号

a_i	: 成分 <i>i</i> の活量
$C_{Al_2O_3,0}$: Al_2O_3 成分の初期濃度 (mol/m ³)
C_{Ca}	: 単位溶鋼体積あたりのCa成分濃度 (mol/m ³)
$C_{Ca,a}$: 溶鋼とCaO- Al_2O_3 介在物の界面での単位溶鋼体積あたりのCa濃度 (mol/m ³)
$C_{Ca,0}$: 溶鋼本体での単位溶鋼体積あたりのCa濃度 (mol/m ³)
$C_{Ca,s}$: 反応物質である溶鋼中Caおよび未反応 Al_2O_3 介在物、反応生成物であるCaO- Al_2O_3 介在物の三者間の反応界面における単位溶鋼体積あたりのCa濃度 (mol/m ³)
D_e	: 生成物(CaO- Al_2O_3)層内のCaの拡散係数 (m ² /s)
f_i	: 成分 <i>i</i> の活量係数 (-)
g	: 重力加速度 (m/s ²)
H	: 浴深 (m)
J_{Ca}	: Caの拡散速度 (mol/m ² ·s)

k_m	: 流体境界物質移動係数 (m/s)
k_p	: 一次の反応速度定数 (m/s)
$K_{Al_2O_3}$: 溶鋼側を質量%の単位で無限希釈溶液基準、酸化物側を固体の純物質基準とした Al_2O_3 反応の平衡定数 (-)
K_{CaO}	: 溶鋼側を質量%の単位で無限希釈溶液基準、酸化物側を固体の純物質基準としたCaO反応の平衡定数 (-)
m	: 流入する溶鋼の質量流量 (kg/s)
P	: 溶鋼浴表面の圧力 (Pa)
Q	: ガス流量 (Nm ³ /min)
r	: 粒子中心からの距離 (m)
R	: 粒子中心から反応界面までの距離 (m)
R_0	: 初期介在物粒子半径 (m)
t_{Al-Ca}	: Al添加からCa添加開始までの時間 (s)
t_{Ca}	: Caの反応時間 (s)
T_l	: 溶鋼温度 (K)
V	: ノズルからタンディッシュに流入する溶鋼の線速度 (m/s)
W_l	: 溶鋼質量 (t)
X	: 固体反応物質 Al_2O_3 の反応率 (-)
Δt_i	: プロセス <i>i</i> の計算時点における処理時間 (s)
ϵ	: 溶鋼攪拌エネルギー密度 (W/t)
ϵ_i	: プロセス <i>i</i> の攪拌エネルギー密度 (W/t)
ρ_l	: 溶鋼密度 (kg/m ³)
τ	: Al_2O_3 が完全に形態制御反応を完結するのに要する時間 (s)
$\nu_{Al_2O_3}$: Al_2O_3 の反応速度の次数 (=1/3)
$(mass\%Al_2O_3)_{eq}$: (1)式の反応平衡式から求まるCaO- Al_2O_3 介在物の Al_2O_3 の平衡濃度 (mass%)
$(mass\%CaO)_{eq}$: (2)式の反応平衡式から求まるCaO- Al_2O_3 介在物のCaOの平衡濃度 (mass%)
$(mass\%i)$: 介在物中の成分 <i>i</i> の質量濃度 (mass%)
$[mass\%i]$: 鋼中の成分 <i>i</i> の質量濃度 (mass%)

文 献

- 1) 音谷登平, 形浦安治: カルシウム鋼 清浄化と介在物制御, 丸善, 東京, (1981), 116.
- 2) O.Haida, T.Emi, G.Kasai, M.Naito and S.Moriwaki: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 354.
- 3) S.Kawanami, H.Nakamura, T.Kondo and T.Matsuzaki: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1152.
- 4) H.Hongo, S.Hiwasa, H.Take, H.Yamazaki and N.Bessho: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 26.
- 5) H.Itoh, M.Hino and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 773.
- 6) H.Itoh, M.Hino and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 695.
- 7) K.Taguchi, H.Ono-Nakazato, T.Usui, K.Marukawa, K.Katogi and H.Kosaka: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 1572.
- 8) 日本学術振興会製鋼第19委員会: 私信.
- 9) R.H.Rein and J.Chipman: *Trans. Metall. Soc. AIME*, (1965), 415.
- 10) K.Amano, F.Kawabata, T.Hatomura, J.Kubo and Y.Kawauchi: 9th Int. Conf. on OMAE, (1992), OMAE-90-905.
- 11) 日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会鋼中非金属介在物分析小委員会編: 私信 1987年11月.
- 12) H.Kurayasu, T.Takayama, S.Hinotani and Y.Shirota: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 1017.
- 13) Y.Ito, M.Suda, Y.Kato, H.Nakato and K.Sorimachi: *ISIJ Int.*, **36** (1996), Supplement, S148.
- 14) M.Numata, Y.Higuchi and S.Fukagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 159.
- 15) Y.Hara, M.Ozawa, Y.Habu, S.Yamada and F.Sudo: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 32.
- 16) 東稔節治, 浅井悟編: 化学反応工学—訂正版—, 朝倉書店, 東京, (1995), 69.
- 17) K.Nakanishi, T.Fujii and J.Szekel: *Ironmaking Steelmaking*, **2** (1975), 193.