

川崎製鉄技報  
KAWASAKI STEEL GIHO  
Vol.25 (1993) No.1

極低炭素鋼の溶鋼再酸化挙動

Reoxidation Behaviour of Ultra-low Carbon Steel in the Process of Refining and Casting

原 義明 (Yoshiaki Hara) 平岡 久 (Hisashi Hiraoka) 反町 健一 (Kenichi Sorimachi) 日和佐 章一 (Shoichi Hiwasa)

要旨：

極低炭素鋼の清浄度に及ぼす溶鋼再酸化要因の影響を定量的に調査した。溶鋼再酸化防止には、取鍋およびタンディッシュ（T D）スラグ中の低級酸化物比率の低減、取鍋耐火物および取鍋詰砂中のSiO<sub>2</sub>比率の低減、TDフラックスの高塩基度化およびTDスタート時のTD内Ar置換が有効であった。これらの中で、取鍋スラグ中の低級酸化物比率の影響が最も顕著であった。再酸化挙動を速度論的に考察し、鋼中全酸素濃度[O]Tは介在物の分離浮上による脱酸速度とスラグによる再酸化速度の合成されたモデルで整理された。溶鋼再酸化防止対策を実施することにより、[O]Tが54 ppmから20 ppmまで低減し、極低炭素鋼の清浄度は著しく向上した。

Synopsis:

The influence of steel reoxidation was quantitatively evaluated on the behavior of total oxygen content in the refining and casting processes for ultra-low carbon steel. Decreases in the amounts of FeO and MnO in the ladle and tundish slag, a decrease in the silica content in the ladle refractory, and the prevention of air penetration into the tundish were effective for manufacturing steel with high cleanliness. The ladle slag had the most deteriorative effect on the cleanliness of steel among several reoxidation sources. The change of oxygen content was expressed quantitatively by a couple of reoxidation and deoxidation phenomena. Oxygen content at tundish was decreased from 54ppm to 20ppm by the application of improved methods for prevention of steel reoxidation.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

## Reoxidation Behaviour of Ultra-low Carbon Steel in the Process of Refining and Casting



原 義明  
Yoshiaki Hara  
鉄鋼研究所 プロセス  
研究部製鋼研究室 主  
任研究員(課長補)



平岡 久  
Hisashi Hiraoka  
鉄鋼研究所 プロセス  
研究部製鋼研究室 主  
任研究員(課長補)



反町 健一  
Kenichi Sorimachi  
鉄鋼研究所 プロセス  
研究部製鋼研究室長・  
工博



日和佐 章一  
Shoichi Hiwasa  
水島製鉄所 製鋼部第  
2製鋼課長

### 要旨

極低炭素鋼の清浄度に及ぼす溶鋼再酸化要因の影響を定量的に調査した。溶鋼再酸化防止には、取鍋およびタンディッシュ(TD)スラグ中の低級酸化物比率の低減、取鍋耐火物および取鍋詰砂中のSiO<sub>2</sub>比率の低減、TDフランクスの高塩基度化およびTDスタート時のTD内Ar置換が有効であった。これらの中で、取鍋スラグ中の低級酸化物比率の影響が最も顕著であった。再酸化挙動を速度論的に考察し、鋼中全酸素濃度[O]<sub>T</sub>は介在物の分離浮上による脱酸速度とスラグによる再酸化速度の合成されたモデルで整理された。溶鋼再酸化防止対策を実施することにより、[O]<sub>T</sub>が54 ppmから20 ppmまで低減し、極低炭素鋼の清浄度は著しく向上した。

### Synopsis:

The influence of steel reoxidation was quantitatively evaluated on the behavior of total oxygen content in the refining and casting processes for ultra-low carbon steel. Decreases in the amounts of FeO and MnO in the ladle and tundish slag, a decrease in the silica content in the ladle refractory, and the prevention of air penetration into the tundish were effective for manufacturing steel with high cleanliness. The ladle slag had the most deteriorative effect on the cleanliness of steel among several reoxidation sources. The change of oxygen content was expressed quantitatively by a couple of reoxidation and deoxidation phenomena. Oxygen content at tundish was decreased from 54 ppm to 20 ppm by the application of improved methods for prevention of steel reoxidation.

### 1 緒 言

極低炭素鋼板は優れた加工性を有するため、自動車外板の深絞り用の素材として、高r値、高延性が要求される難加工部材に多用されている。厳しい塑性加工の要求を満たすためには非金属介在物を減らし、極低炭素鋼板の清浄度を高めることが望ましい。

極低炭素鋼の非金属介在物は酸化物が主体であり、その発生源から2種類に大別される。一つは脱酸処理で発生する脱酸生成物であり、他方は取鍋のスラグや耐火物などが原因で溶鋼が再酸化されて生成したものである。極低炭素鋼の溶製方法では転炉出鋼後、RH処理で極低炭素濃度域まで脱炭し、RH処理末期にAlを添加して脱酸を行なう。RHでの脱炭を促進させるため、極低炭素鋼では脱酸直前まで取鍋内の溶鋼中酸素濃度およびスラグ中の低級酸化物(FeO, MnO)濃度が低炭素鋼の場合よりも高く設定されている。そのため、極低炭素鋼は他のAlキルド鋼に比べて非金属介在物が生成しやすい状況にある。したがって、極低炭素鋼の清浄度を向上

させるためには種々の酸素低減対策を徹底させることが重要である<sup>1,2)</sup>。

本論文では、溶鋼再酸化要因として取鍋スラグ、取鍋耐火物、取鍋詰砂、タンディッシュ(TD)スラグおよびTDスタート時の空気酸化に着目し、これらが極低炭素鋼の再酸化に及ぼす影響およびその対策の効果を定量的に評価し、さらに、再酸化に対して速度論的考察を加える<sup>3)</sup>。

### 2 実験方法

極低炭素鋼の溶鋼中の全酸素量[O]<sub>T</sub>に及ぼす再酸化要因の影響を定量的に把握するため、千葉・水島製鉄所の製鋼工場においてTable 1に示す条件で実験を行ない、実験の各工程で[O]<sub>T</sub>を測定した。

結果が従来法と再酸化防止策とで対比できるように、以下の条件を設定した。

まず、転炉出鋼後の取鍋スラグに対し、Alを含有する塩基性フランクスを添加した。このスラグ改質剤の添加量で取鍋スラグ中の

\* 平成4年10月7日原稿受付

Table 1 Comparison of experimental and conventional conditions for suppressing steel reoxidation in ladle and tundish

Factor	Conventional	Experimental
Ladle slag	$(\text{FeO}) + (\text{MnO}) = 15 \sim 30\%$	$(\text{FeO}) + (\text{MnO}) = 2 \sim 15\%$
Ladle refractories	Zircon, Roseki (bottom)	High alumina
TD slag	Low basicity ( $\text{C/S} = 1.2$ )	High basicity ( $\text{C/S} = 6$ )
Reoxidation by air	Non-sealed TD	Sealed TD
Packing sands of ladle	Silica	Non-silica

$(\text{FeO}) + (\text{MnO})$  を  $2 \sim 30\%$  の範囲で変化させた。

次に、再酸化に及ぼす取鍋耐火物の材質の影響を比較するため、ジルコソレンガ（鍋底はローラー石レンガ）および高アルミナレンガを使い分けた。再酸化の原因となる  $\text{SiO}_2$  の含有率は、ジルコソレンガ、ローラー石、高アルミナレンガで、おのおの  $54\%$ 、 $82\%$ 、 $27\%$  である。

TD スタート時の TD 内での溶鋼の空気酸化の影響を把握するため、TD の開口部の完全密閉化および TD 内の Ar ガス置換ができるシール型 TD<sup>4</sup> と通常のノンシール型 TD を使用した。

$\text{SiO}_2$  によって生じる溶鋼再酸化に対しては、TD スラグの塩基度の高低と取鍋ノズルの詰物中の  $\text{SiO}_2$  含有の有無を比較した。

Table 1 に示した複数の再酸化防止策の効果が独立に評価できるように実験水準を設定したが、高清浄な極低炭素鋼を得るために、RH 処理から TD までの一連の工程で前述のすべての再酸化防止策を適用した実験も行った。

いずれの実験溶鋼に対しても予備処理溶銑を用い、転炉での脱りん負荷を軽減することにより、スラグ改質時の復りんを抑えた。

### 3 実験結果

実験結果は再酸化機構から以下に述べる 3 つのカテゴリーに分類される。(1) RH 処理中の取鍋内の溶鋼とスラグおよび耐火物との反応で、環流によって促進される再酸化。(2) 同じく、取鍋内の溶鋼とスラグおよび耐火物との反応で、RH 処理終了後から TD までの取鍋移動時に起きる再酸化。(3) TD 内の溶鋼と TD スラグ、TD 内空気および取鍋詰砂に起因する再酸化。

以下に、各カテゴリーでの溶鋼の再酸化挙動を述べる。

#### 3.1 RH キルド処理中の再酸化挙動

RH キルド処理中の  $[O]_T$  の経時変化を Fig. 1 に示す。ここで、

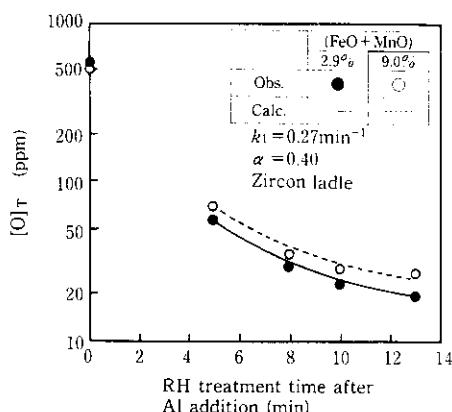


Fig. 1 Change in  $[O]_T$  during RH treatment

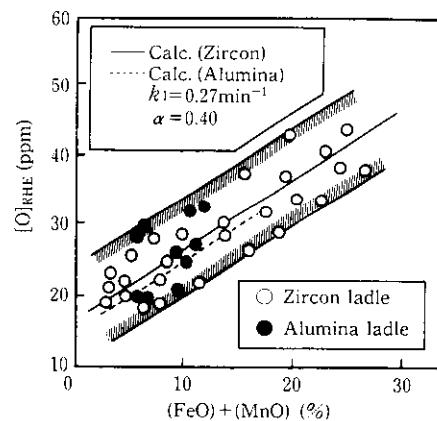


Fig. 2 Relation between  $(\text{FeO}) + (\text{MnO})$  and  $[\text{O}]_{\text{RHE}}$

時間 0 における  $[O]_T$  値はリムド処理後の Al 添加直前の値である。 $[O]_T$  は脱酸処理の初期に急激に低下するが、時間が経過するにしたがい脱酸速度は小さくなる。

RH キルド処理時間が 13 分間の場合の取鍋スラグ中の  $(\text{FeO}) + (\text{MnO})$  比率と RH 処理終了時の  $[O]_T (= [\text{O}]_{\text{RHE}})$  との関係を Fig. 2 に示す。RH 終了時の  $[O]_T$  に及ぼす取鍋スラグの影響は顕著で、取鍋スラグ中の  $(\text{FeO}) + (\text{MnO})$  比率が小さいほど RH 終了時の  $[O]_T$  は減少する傾向が認められる。 $[O]_T$  に及ぼす取鍋耐火物の材質の影響は比較的小さいことも分かる。

なお、Fig. 1 および 2 における曲線・直線は後に示す脱酸モデルによる計算値をあわせて示した。

#### 3.2 RH 終了から TD までの取鍋移動時の再酸化挙動

RH 終了  $[O]_T$  と TD 定常部  $[O]_T (= [O]_{\text{TD}})$  との関係および  $[O]_{\text{TD}}$  に及ぼすスラグ組成と耐火物材質の影響を Fig. 3 に示す。

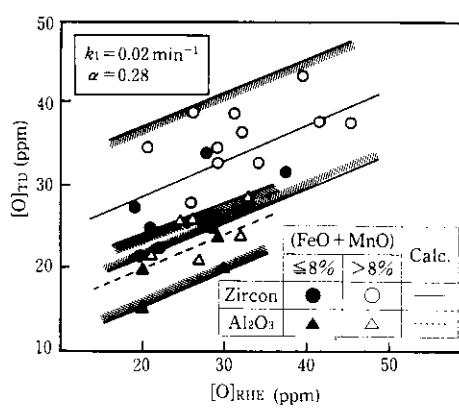


Fig. 3 Relation between  $[O]_T$  at the end of RH treatment ( $[\text{O}]_{\text{RHE}}$ ) and  $[O]_T$  in tundish ( $[\text{O}]_{\text{TD}}$ )

図中の直線は後述の脱酸モデルの計算値を示す。同一の RH 終了  $[O]_T$  で比較すると、取鍋スラグ中の  $(\text{FeO}) + (\text{MnO})$  比率が小さいほど  $[O]_{\text{TD}}$  は低下する。また、取鍋耐火物が  $\text{SiO}_2$  含有率の低い高アルミナレンガでは、ジルコソレンガに比べて  $[O]_{\text{TD}}$  が低い。したがって、RH 処理後に取鍋スラグおよび取鍋耐火物による溶鋼再酸化が起きていることが推測される。しかし、定量的評価は後で検討するが、取鍋移動時の再酸化速度は RH 処理中のそれよりも小さい。

### 3.3 TD での再酸化挙動

TD での溶鋼再酸化防止策として、TD スラグの高塩基度化、密閉型 TD および  $\text{SiO}_2$  を含有しない取鍋詰砂の効果をおのおの独立に実験した。

$[\text{O}]_{\text{TD}}$  に及ぼす TD スラグ組成の影響を Fig. 4 に示す<sup>2)</sup>。高塩基度 TD フラックスを使用することにより、同一の RH 終了  $[\text{O}]_{\text{RH}}$  に対する  $[\text{O}]_{\text{TD}}$  の平均値は約 5 ppm 低下する。次に、空気酸化の防止を狙った TD 密閉化の効果を Table 2 に示す<sup>2)</sup>。TD スタート 1 チャージ目における  $[\text{N}]$ ,  $[\text{O}]_{\text{RH}}$  の上昇,  $[\text{Al}]$  の低下が抑えられている。次に、RH から TD 間の  $\Delta[\text{Al}]$ ,  $\Delta[\text{O}]_{\text{RH}}$  に及ぼす取鍋詰砂の影響を Table 3 に示す。 $\text{SiO}_2$  を含まない材質に詰砂を変更することにより、 $[\text{Al}]$  の低下と  $[\text{O}]_{\text{RH}}$  の上昇が抑制されている。

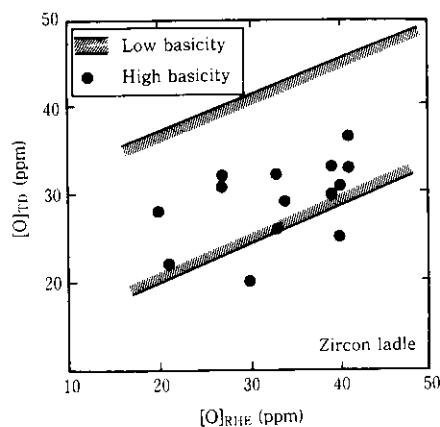


Fig. 4 Influence of TD slag on  $[\text{O}]_{\text{RH}}$  in tundish ( $[\text{O}]_{\text{TD}}$ )

Table 2 Change in  $[\text{N}]$ ,  $[\text{Al}]$  and  $[\text{O}]_{\text{RH}}$  in TD start charge with/without sealed TD (ppm)

	$\Delta[\text{N}]$	$\Delta[\text{Al}]$	$\Delta[\text{O}]_{\text{RH}}$
Conventional TD	2.0	-132	6.1
Sealed TD	0	-100	0.6

Table 3 Influence of packing sand on  $\Delta[\text{Al}]$  and  $\Delta[\text{O}]_{\text{RH}}$  (ppm)

	$\Delta[\text{Al}]$	$\Delta[\text{O}]_{\text{RH}}$
Conventional	-132	6.1
Improved	-108	4.0

### 3.4 溶鋼中 Al 濃度の変化

RH 終了と TD 定常部溶鋼分析値における  $[\text{Al}]$  の変化量  $\Delta[\text{Al}]$  に及ぼす取鍋スラグ、TD スラグおよび取鍋耐火物の影響を Fig. 5 に示す。取鍋スラグ中の  $(\text{FeO}) + (\text{MnO})$  比率が低下するにつれて  $\Delta[\text{Al}]$  は減少し、さらに、耐火物中の  $\text{SiO}_2$  含有率の低い高アルミナレンガの方、あるいは  $\text{SiO}_2$  含有率の低い高塩基度 TD スラグの方が  $\Delta[\text{Al}]$  は減少する。 $[\text{Al}]$  の酸化は、スラグ中の  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ 、耐火物中の  $\text{SiO}_2$  および空気との反応によるものと考えられる。次に、RH 終了から TD 間の  $[\text{Al}]$  低下量  $\Delta[\text{Al}]$  と  $[\text{O}]_{\text{RH}}$  上昇

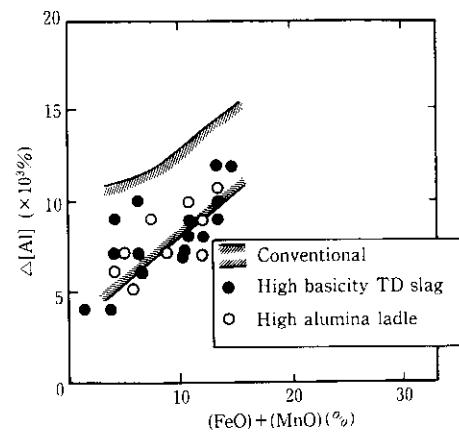


Fig. 5 Influence of ladle slag, TD slag and ladle refractory on  $\Delta[\text{Al}]$

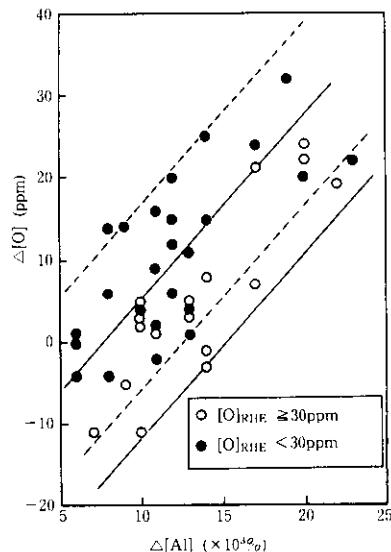


Fig. 6 Relation between  $\Delta[\text{Al}]$  and  $\Delta[\text{O}]_{\text{RH}}$

量  $\Delta[\text{O}]$  との関係を Fig. 6 に示す。 $[\text{Al}]$  ロスが増大すると  $[\text{O}]_{\text{RH}}$  が上昇しているため、スラグ、耐火物、空気と  $[\text{Al}]$  との反応により生成したアルミナが  $[\text{O}]_{\text{RH}}$  上昇の原因であることが示唆される。

## 4 考察

### 4.1 鋼中酸素濃度の速度論的検討

RH 処理から TD に至るまでの  $[\text{O}]_{\text{RH}}$ 挙動を推定し、各再酸化要因の影響を定量的に把握するため、溶鋼の脱酸・再酸化速度を以下に検討する。見掛けの脱酸速度は(1)式<sup>3)</sup>で表される。

$$-d[\text{O}]_{\text{RH}}/dt = k_1 [\text{O}]_{\text{RH}} - k_2 \quad \dots \quad (1)$$

ここで、

$k_1$ : 介在物の浮上分離速度定数

$k_2$ : 溶鋼への酸素供給速度

(1) 式を積分すると(2)式となる。

$$[\text{O}]_{\text{RH}} = k_2 (1 - \exp(-k_1 t)) / k_1 + [\text{O}]_0 \exp(-k_1 t) \quad \dots \quad (2)$$

溶鋼への酸素供給速度  $k_2$  が  $[\text{Al}]$  の酸化速度  $k_2'$  に対応すると仮定し、 $k_2$ ,  $k_2'$  を(3), (4)式で表わす。

$$k_2 = (48/54)\alpha k_2' \quad \dots \quad (3)$$

Table 4 Influence of steel reoxidation factors on [Al] oxidation rate (ppm/min)

		In RH treatment	From RH end to TD
Ladle refractories	Zircon	8	0.9
	Alumina	6	0.3
Ladle slag		0.83{(%FeO) + (%MnO)}	0.12{(%FeO) + (%MnO)}
TD slag	High basicity	—	0.0
	Low basicity	—	0.4
Oxidation by air		—	$4 \times 10^3 \cdot A [\%N]$
Packing sands of ladle		—	0.1

$$k_2' = a + b(\%FeO + \%MnO) \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 $\alpha$ は、スラグ/メタル界面あるいは耐火物/メタル界面で生成したアルミナがスラグへ行かずに、溶鋼中に移動する割合である。また、 $a$ は取鍋耐火物、TDスラグ、取鍋詰砂、空気との反応による[Al]酸化速度であり、 $b$ は取鍋スラグによる酸化の定数である。実験結果より求めたAlの酸化速度 $k_2'$ をTable 4に示す。

Alの酸化速度に及ぼす取鍋耐火物、TDスラグ、取鍋詰砂、空気酸化の影響を定量的に示しており、取鍋スラグ中の低級酸化物の影響が大きいことが分かる。なお、取鍋スラグおよび空気酸化によるAlの酸化への寄与は、各々、低級酸化物濃度および溶鋼中の窒素增加量の関係で表わされる。

#### 4.2 RH キルド処理中の鋼中酸素濃度の変化

[O]<sub>T</sub>の挙動は(2)式に(3),(4)式を代入して得られる(2')式で表される。

$$\begin{aligned} [O]_T &= \frac{48\alpha a \{1 - \exp(-k_1 t)\}}{54k_1} + [O]_0 \exp(-k_1 t) \\ &\quad + \frac{48ab(1 - \exp(-k_1 t))}{54k_1} \times (\%FeO + \%MnO) \quad \dots \dots \dots (2') \end{aligned}$$

[O]<sub>0</sub>をAl添加5min後の値60ppmとし、処理時間 $t=8$ minとおき、Table 4で取鍋耐火物がジルコンの場合の[Al]酸化速度を用いて、Fig. 2に示した[O]<sub>T</sub>の実測値を(2')式で表すと、 $k_1$ および $\alpha$ はおのおの $0.27 \text{ min}^{-1}$ 、 $0.40$ となる。この値を用いると、Fig. 1に示したように(2')式は実測値とよく一致し、(2)式のモデルで[O]<sub>T</sub>の挙動をよく説明できることが分かる。また、この結果は、RH処理中の溶鋼と取鍋スラグ間の攪拌が見かけ上小さいにもかかわらず、取鍋スラグが再酸化に大きな影響を及ぼすことを示唆している<sup>6)</sup>。

#### 4.3 RH キルド処理中の介在物の浮上分離速度定数 $k_1$ の評価

従来、見掛け上の脱酸速度定数 $k_0$ は時間と $\log[O]_T$ との勾配から求め、溶鋼の再酸化の寄与は考慮されていなかった。Fig. 1の[O]<sub>T</sub>の直線回帰から $k_0$ 値を求めるとき $0.17 \text{ min}^{-1}$ となり、本実験と等しいRH環流速度のもとで報告<sup>7)</sup>された値とほぼ等しい。しかしながら、先に求めた介在物の浮上分離速度定数 $k_1$ を脱酸速度定数 $k_0$ と見なすと、前節で求めた $k_1$ は $0.27 \text{ min}^{-1}$ であり、従来方法で求めた $k_0$ よりも値が大きい。

$k_1$ 値が $k_0$ 値よりも大きいことを示すもう一つの例として、江島らが測定した[O]<sub>T</sub>の経時変化をFig. 7に示す。このときの $k_0$ は

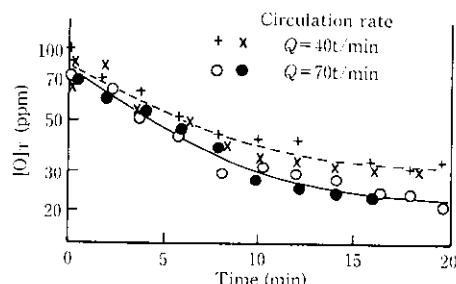


Fig. 7 Deoxidation curves in RH<sup>7)</sup>

$0.08$ ,  $0.10 \text{ min}^{-1}$ である。(2)式において時間 $t$ を無限大にしたときの溶鋼中の酸素濃度 $[O]_\infty$ は(5)式で表され、(5)式を(2)式に代入すると(6)式となる。

$$[O]_\infty = k_2/k_1 \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$[O]_T = ([O]_0 - [O]_\infty) \exp(-k_1 t) + [O]_\infty \quad \dots \dots \dots (6)$$

(6)式を用いてFig. 7のデータから求めた $k_1$ は $0.18$ ,  $0.22 \text{ min}^{-1}$ であり、やはり $k_0$ よりも大きい。

$k_1$ は再酸化によって生成した介在物の浮上分離除去に対する速度定数であり、見掛けの脱酸速度定数 $k_0$ よりも $k_0$ への再酸化速度定数 $k_2$ の寄与分だけ大きくなる。とりわけ、再酸化度が大きい場合には $k_1$ と $k_0$ との差が大きくなる。

#### 4.4 RH キルド処理中の鋼中酸素濃度に及ぼすRH環流速度の影響

$k_1$ に及ぼすRHキルド処理中の環流速度の影響を考察する。環流ガス流量が $1.7$ および $3.4 \text{ Nm}^3/\text{min}$ の場合の取鍋スラグ中の $(\text{FeO}) + (\text{MnO})$ と鋼中Al酸化速度およびRH終了[O]<sub>T</sub>との関係、および前述の方法から求めた $k_1$ と $\alpha$ の値をTable 5に示す。環流ガス流量を増やすと $k_1$ の値が大きくなる。さらに、Fig. 7においても同様の結果が認められる。ここで、Fig. 8に示されるように攪拌動力密度 $\dot{\epsilon}$ と $k_1$ との間には $k_1 \propto \dot{\epsilon}^{0.33}$  to  $\dot{\epsilon}^{0.43}$ の関係がある。また、RH処理中の $\dot{\epsilon}$ は(7)式で表される<sup>7)</sup>。

$$\dot{\epsilon} = Q(Q/S)^{2/3} / 2W \quad \dots \dots \dots (7)$$

ここで、 $Q$ : 溶鋼の環流速度

$S$ : RH浸漬管内の断面積

$W$ : 溶鋼重量

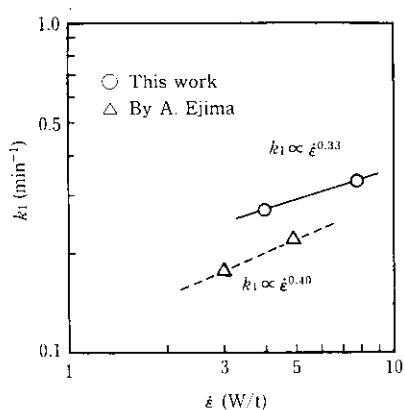
代表的な脱酸プロセスにおける $k_1 \propto \dot{\epsilon}^n$ の指数 $n$ をTable 6に示す<sup>6,8~10)</sup>。指数 $n$ は溶鋼の流动パターンに依存しており、RH処理の $n$ の値はRHと流动パターンが似ている噴流攪拌法(PM法)<sup>8)</sup>のそれに近い。また、Fig. 8に示したように本実験から求めた $n$ は $0.33$ である。この値は従来の報告例の範囲内にあり、本研究で使用する $k_1$ の妥当性を傍証しているものと考えられる。

次に、再酸化速度 $k_2$ に及ぼす環流速度の影響を考察する。Table 5に示したように、生成したアルミナが溶鋼内に残留する割合 $\alpha$ はRHの攪拌動力密度の増大により大きくなる。また、Table 4に示したように、RH処理中と環流が存在しないRH処理後の[Al]酸化速度 $k_2'$ を比較すると、溶鋼攪拌によって $k_2'$ が増大することが分かる。したがって、再酸化速度 $k_2$ は(3)式で $\alpha$ と $k_2'$ の積として表されるので、攪拌動力密度の増大にしたがって $k_2$ は増加する。

RH処理中の攪拌動力密度を増大させると、脱酸速度定数 $k_1$ および再酸化速度 $k_2$ はともに増加する。Fig. 7に示したように、脱酸速度と再酸化速度のバランスである見かけ上の脱酸速度は攪拌動

Table 5 Influence of circulation gas rate on circulation rate,  $d[Al]/dt$ ,  $[O]_{RHE}$ ,  $k_1$ , and  $\alpha$  in RH treatment

	Flow rate of circulation gas (l-norm./min)	
	1 700	3 400
Circulation rate of molten steel (t/min)	126	158
$-d[Al]/dt$ (ppm/min)	$8.0 + 0.83\{(\%FeO) + (\%MnO)\}$	$8.0 + 1.18\{(\%FeO) + (\%MnO)\}$
$[O]_{RHE}$ (ppm)	$16.5 + 0.98\{(\%FeO) + (\%MnO)\}$	$13.5 + 1.56\{(\%FeO) + (\%MnO)\}$
$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0.27	0.33
$\alpha$	0.40	0.51

Fig. 8 Dependence of  $k_1$  on  $\dot{\epsilon}$ Table 6 Comparison of  $n$  in  $k_1 \propto \dot{\epsilon}^n$  between this work (RH) and other processes

Processes	$n$	Ref.
RH	0.33—0.40	This work, 6)
PM	0.45	8)
ASEA SKF	0.75	9)
Rotating magnetic field	0.59	10)

力密度の増大にしたがって増加する。したがって、RH 終了時の  $[O]_T$  の低減には環流速度の増大が有効である。

#### 4.5 RH 終了から TDまでの鋼中酸素濃度の変化

RH 处理終了から TD までの取鍋移動時における  $k_1$  および  $\alpha$  は Table 4 に示した Al の再酸化速度  $k_2'$  を使って求められる。 $t=40$  min,  $(FeO) + (MnO)=8.3\%$  と仮定すると、Fig. 3 の実測値と (2') 式から  $k_1=0.02 \text{ min}^{-1}$  および  $\alpha=0.28$  が求まる。ここで得られた  $k_1$  は静止した取鍋での脱酸速度定数<sup>11)</sup> と一致しており、 $k_1$  として妥当な値である。Fig. 3 に示した計算結果から、(2') 式の係数  $a$  の影響すなわち  $[O]_T$  の挙動に及ぼす耐火物材質の影響が明確に表されている。

Fig. 3 に示したように、RH 終了時の  $[O]_T$  が高い場合には TD の  $[O]_T$  は RH 終了よりも低くなり、また、RH 終了時の  $[O]_T$  が低い場合には TD の  $[O]_T$  が RH 終了よりも高くなる傾向がある。この  $[O]_T$  の挙動は、介在物の浮上分離速度と溶鋼再酸化速度とのバ

ランスから  $[O]_T$  決定された結果である。TD の  $[O]_T$  を下げるためには介在物の浮上分離促進と同様に、取鍋および TD での溶鋼再酸化の抑制が肝要である。

#### 4.6 TD での鋼中酸素濃度に及ぼす各酸化要因の影響

TD での  $[O]_T$  に及ぼす RH 終了から TD への取鍋移動における各再酸化要因の寄与は、(3) 式、 $k_2'=d[Al]/t$ ,  $k_1=0.02 \text{ min}^{-1}$ ,  $\alpha=0.28$ ,  $t=40 \text{ min}$ , および、 $[O]_0=[O]_{RHE}$  を (2) 式に代入して次式で示される。

$$[O]_{TD}=0.17\sum A[Al]_i+0.45[O]_{RHE} \quad (8)$$

ここで、 $[O]_{TD}$ : TD での  $[O]_T$

$[O]_{RHE}$ : RH 終了時の  $[O]_T$

$A[Al]_i$ : 各再酸化要因  $i$  による [Al] 濃度の減少量

(8) 式の  $A[Al]_i$  は Table 4 に示した Al の酸化速度から計算できる。

TD での  $[O]_T$  に及ぼす各再酸化要因の影響を計算した結果を Fig. 9 に示す。従来法の場合、TD での  $[O]_T$  は 56 ppm と推定され、取鍋スラグ起因の再酸化が大きな比率を占めている。一方、Table 1 に示した再酸化防止策をすべて適用した場合、 $[O]_T$  は 19 ppm まで低下する。しかし、依然として、 $[O]_T$  に対し取鍋スラグによる再酸化が高い比率を占めている。これらの計算値は実測値とよく一致している。

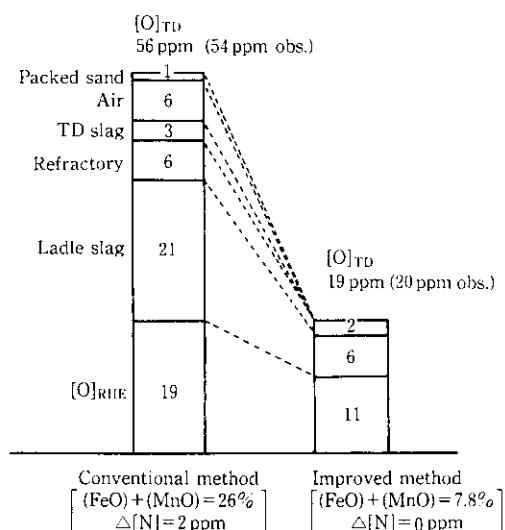


Fig. 9 Influence of reoxidation of steel on  $[O]_{TD}$  calculated by using the equation  $[O]_{TD}=0.17A[Al]+0.45[O]_{RHE}$

## 5 結 言

極低炭素鋼溶製時の再酸化挙動に及ぼす要因として、取鍋スラグ、取鍋耐火物、取鍋詰砂、タンディッシュ(TD)スラグ、およびTDスタート時の空気酸化に着目し、溶鋼再酸化に及ぼす影響とその対策の効果を定量的に評価した。得られた結果を以下に要約する。

- (1) 取鍋スラグ中の低級酸化物低減、取鍋耐火物中のシリカ含有量の低減、シリカを含有しない取鍋詰砂の使用、TDスラグの高塩基度化および密閉型TDによるスタート時の空気酸化防止は再酸化抑制に有効である。再酸化に及ぼすそれぞれの影響を定量的に評価した。
- (2) RHキルド処理中では、環流速度の増大にしたがって脱酸速度および再酸化速度はともに増大するが、見かけ上は脱酸が促進される。再酸化要因として、取鍋耐火物の組成よりも取鍋スラグ中の低級酸化物量の影響が大きい。

(3) RH終了からTDまでの間では、脱酸速度と再酸化速度の大小で全酸素濃度 $[O]_T$ の挙動が決まり、 $[O]_T$ が増加する場合と減少する場合がある。主な再酸化要因は取鍋スラグ組成および耐火物材質である。

- (4) TDスラグの高塩基度化、TDスタート時の密閉化と不活性ガス置換、およびシリカを含有しない取鍋詰砂の採用によって、TDにおける再酸化が抑制された。
- (5) すべての再酸化防止対策を実施することによって、TDにおける $[O]_T$ が56 ppmから19 ppmまで減少することを推定した。これは実測値ともよく一致し、高清浄度な極低炭素鋼の製造が可能になった。

なお、本論文には、著者らが75th Steelmaking Conf.に投稿<sup>3)</sup>した内容の一部を、ISSの許可を得て使用した。

## 参 考 文 献

- 1) 原 義明, 中戸 参, 日和佐章一, 馬田 一, 数土文夫: 材料とプロセス, 2 (1989) 1, 232
- 2) 山崎久生, 別所永康, 斎藤健志, 野崎 努, 日和佐章一: 材料とプロセス, 2 (1989) 1, 256
- 3) Y. Hara, A. Idogawa, T. Sakuraya, S. Hiwasa and H. Nishikawa: "Development of Prevention Method of Steel Reoxidation to Produce Clean Steel" 75th Steelmaking Conf. Toronto, (1992), 513
- 4) 関口 浩, 武 英雄, 後藤信孝, 油原 晋, 川越雅弘, 原 義明: 材料とプロセス, 3 (1990) 4, 1213
- 5) 大河平和男, 佐藤憲夫, 森 久: 鉄と鋼, 60 (1974) 2, 192
- 6) 稲口善彦, 城田良康, 尾花友之, 池永 寛: 材料とプロセス, 4 (1991) 1, 266
- 7) 江島杉夫, 小口征男, 藤井徹也, 住田則夫, 飯田義治: 鉄と鋼, 61 (1975), S 543
- 8) 藤井徹也, 小口征男, 住田則夫, 江見俊彦, 石坂邦彦: 鉄と鋼, 68 (1982) 10, 1595
- 9) H. Sandberg, T. Engh, J. Anderson, and R. Olsson: "Influence of Specific Stirring Effect on Al-Deoxidation in ASEA-SKF" 1st Japan-Sweden Joint Symposium on Ferrous Metallurgy, May (1971) Tokyo, Japan, 87
- 10) T. Sakuraya, N. Sumida, T. Fujii and Y. Fukui: "Development of Intensively Stirred Ladle Furnace with Rotating Electro-Magnetic Field" The 6th Int. Iron and Steel Cong. 3 (1990), 575
- 11) 森 久, 谷沢清人, 松尾 翠, 山手 実: 鉄と鋼, 53 (1967) 3, 362