

高速連続铸造用モールドフラックスの物理化学と設計指針

研究代表者 東京工業大学大学院理工学研究科 教授 永田和宏

共同研究者 東京工業大学大学院理工学研究科 助手 渡邊 玄

共同研究者 東京工業大学大学院理工学研究科博士課程 中田英子

1. 緒言

日本の鉄鋼精錬における凝固プロセスの 99.6%が連続铸造法を採用している。連続铸造法は分塊工程を省略し熱間圧延工程に直結できるため、大幅な省エネルギー化を実現できるからである。しかしながら、約 1.5m/min の連続铸造速度は次工程の熱間圧延速度よりもはるかに小さく、鉄鋼精錬の生産速度を著しく低下させる。したがって、鋼の生産性を向上させるためには高速連続铸造の実現が必要不可欠となる。高速連続铸造が引き起こす問題点は、中炭素鋼(0.10mass%C ~ 0.18 mass%C)における縦割れの発生と、鑄型との摩擦により凝固殻が破裂し溶鋼が溶出する操業上事故の発生の 2 点である。この 2 つの問題点は、Figure 1 に示すように鑄片/鑄型間に合成スラグであるモールドフラックスを流し込むことにより解決され、実際にピレットの 4-5m/min の高速連続铸造に成功した。

縦割れが発生する中炭素鋼では、 δ -Fe と γ -Fe の熱収縮係数が 4% の差を持つため凝固収縮量が大きく不均一凝固が起こりやすい。縦割れは凝固遅れ部に内部応力が集中することにより発生する。したがって現段階では、縦割れを防止するための手段として、緩冷却による均一凝固が用いられている。緩冷却するためには、モールドフラックスから cuspidine($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$)を結晶化させ、鑄型との接触面に生成する空気層における熱抵抗や輻射伝熱抵抗を増大させる手法が有効である。

モールドフラックスは CaO 、 SiO_2 、 CaF_2 および Na_2O などを主成分とした合成スラグである。しかしこれまで、モールドフラックスの設計指針は確立されておらず、製造現場の経験から cuspidine が結晶化するモールドフラックスを作製してきた。このため本研究者らは、Figure 2 に示す CaO - SiO_2 - CaF_2 系平衡状態図を作成し cuspidine が晶出する組成範囲を示すことにより設計指針の基礎を示した[1]。さ

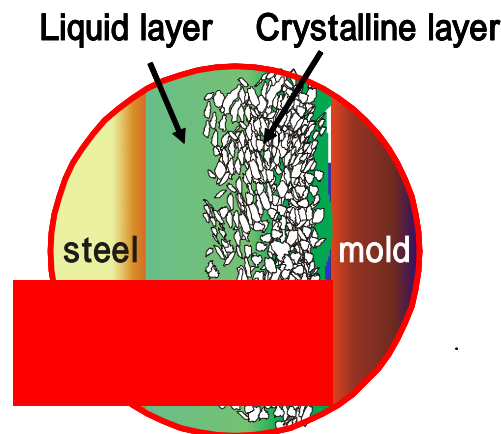


Figure 1 Schematic diagram of mold flux between steel and mold.

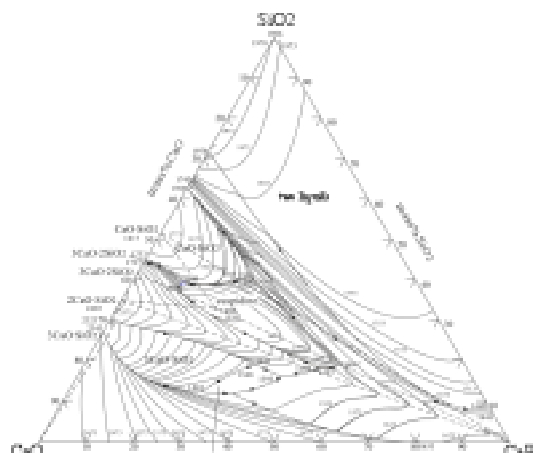


Figure 2 Phase diagram of CaO - SiO_2 - CaF_2 system.

らに cuspidine は非平衡相として晶出することに着目し、平衡論に加えスラグの分子構造の観点から cuspidine の結晶化範囲を明らかにしている[2]。

しかしながら、cuspidine を構成する CaF_2 は水分と反応しフッ化水素酸を生成するため、連続鋳造機の腐食、操業者への悪影響、および排水規制などの深刻な環境問題を引き起こす。このため、緩冷却機能を有する CaF_2 を含まないフッ素フリーモールドフラックスの設計が要請されている。その第一段階として本研究からはモールドフラックス中での CaF_2 の役割を調べた結果、 CaF_2 は SiO_2 および CaO で構成されるネットワークに関与せずスラグ中で希釈剤として振る舞い、スラグの液相線温度と粘性を緩やかに低下させることが分かった。この結果、鑄片/鑄型間の温度域で液層と cuspidine の結晶層が同時に生成し、潤滑機能と緩冷却機能の両方を得ることが可能になる。このことから、Fフリーモールドフラックスは、液相線温度および粘性が $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ 系と類似しフラックス中に結晶層と液層を同時に生成させることが可能なスラグ系であることが必要不可欠である。

しかしながら、これだけの研究結果からは効果的な緩冷却を得るための結晶の晶出形態に関する指針が得られない。これは、結晶層がフラックス中の熱流束を制御する機構が未だ解明されていないからである。そこで本研究の目的は、結晶化によるフラックス中の熱伝達機構を解明し、効果的な緩冷却を得るための結晶の晶出形態を明らかにすることである。また、解明された機構をもとに、潤滑と緩冷却の両観点から Fフリーモールドフラックスの設計指針を具体的に提示する。

2. 結晶化によるフラックス中の熱伝達制御機構の解明 [3]

本研究ではフラックス中の熱伝達の指標としての熱抵抗を導入し、緩冷却は鑄片/鑄型間の熱抵抗が大きいことを表すものとする。これまで提案されてきた結晶化と緩冷却の関係は、以下の 2 つに大別されている。1 つ目は、結晶層表面で輻射光が散乱し結晶層の輻射伝熱抵抗が増大することにより緩冷却が達成される。もう 1 つは、凝固収縮により鑄型表面に新たに生成する空気層の抵抗が大きいことにより緩冷却が達成される。しかしながら、未だ熱伝達機構についての合意は得られていない。本研究では、熱伝達を最も大きく支配する物性値を明らかにすることにより、結晶化によるフラックス中の熱伝達機構を解明する。

約 1m の高さの鑄型に対し約 1mm の微小空間である鑄片/鑄型間にモールドフラックスは存在する。このため対流伝熱は生じにくく、鑄片/鑄型間の熱伝達は輻射伝熱と伝導伝熱により構成される一方向伝熱と考えてよい。そこで、Figure 3 に示すように、輻射伝熱抵抗と伝導伝熱抵抗から構成される液層および結晶層を考える。さらに、凝固収縮のため鑄型表面に生成した空気層は無視できないほど大きな熱抵抗を有するため、液層、結晶層および空気層の 3 層が直列抵抗を構成するモデルを立てた。空気層は溶鋼から最も離れた比較的低温域に存在するため、輻射伝熱を無視し伝導伝熱のみによる熱伝達を仮定した。本研究ではフラックス全体の熱抵抗を支配する物性値を明らかにするために、以下に示す 2 つの段階を経ることとする。第 1 段階では、フラックス全体の熱抵抗の律速段階を決定するため、液層、結晶層および空気層の中で最も大きな熱抵抗を有する層

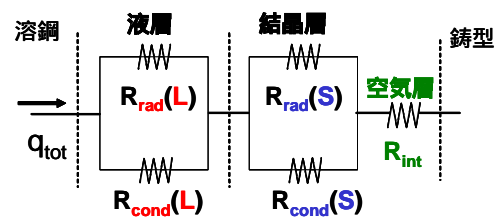


Figure 3 Thermal resistance between molten steel and copper mold.

を決定する。第2段階として、律速層の物性値の中で全体の熱抵抗に最も影響を及ぼすものを決定する。その物性値がフラックス中の熱伝達を支配する物性値であるとする。

2.1 モールドフラックスの熱抵抗の律速段階

第1段階として最も大きな熱抵抗を有する層を決定する。

始めに、空気層の熱抵抗を力学モデルを用いて算出した。結晶が晶出すると凝固収縮により結晶層は熱応力を受ける。一方、結晶層には溶鋼と液層の静圧やせん断応力による外部応力が働く。熱応力と外部応力の両方を受けた結果、結晶層はひずみを生じ変形する。鑄型界面における変形量が空気層厚さに相当すると考えると、空気層の厚さを算出できる。この厚さに対応した空気層抵抗を求めた。

一方、液層抵抗と結晶層抵抗は次式を用いて求める。

$$R_{rad}(S) = \frac{T_s - T_0}{q_{rad}(S)}$$

各界面温度は、定常状態で全体の熱流束が一定であることから算出でき、伝導伝熱の熱流束と輻射伝熱の熱流束は以下の式を用いて算出する。

$$q_{cond} = K_{cond(L)} \frac{T_s - T_{melt}}{d_L}$$

$$q_{rad} = \frac{n^2 \sigma}{0.75\alpha d + \varepsilon_{(solid)}^{-1} + \varepsilon_{(steel)}^{-1} - 1} (T_s^4 - T_{melt}^4)$$

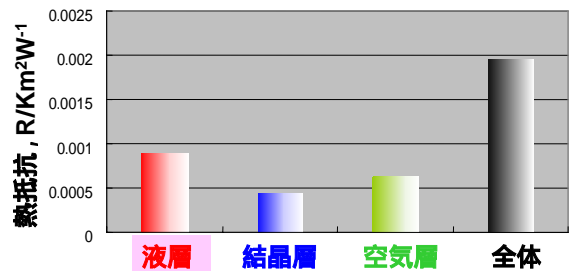


Figure 4 Thermal resistance of liquid layer, crystalline layer and air gap layer.

Figure 4 に液層、結晶層および空気層の熱抵抗を示す。液層の熱抵抗が最も大きく全体の約半分を占めることが分かった。このことから、モールドフラックス全体の熱抵抗、すなわち緩冷却の律速段階は液層であることが明らかになった。従来の研究では結晶層もしくは空気層の熱抵抗が大きいため緩冷却が達成されると結論付けられてきたが、本研究の結果は従来のいずれの結果とも合致しない。

2.2 モールドフラックスの緩冷却を支配する物性値

第2段階として、液層の熱抵抗を構成する物性値の中で、全体の熱抵抗を最も大きく支配するものを決定する。

上記の式から、液層の伝導伝熱抵抗を決定する熱物性値は液層の熱伝導度であることが分かる。また、輻射伝熱抵抗を決定する光学物性値は、液層の吸収係数、液層/結晶層界面の放射率、および屈折率であることが分かる。スラグの屈折率は組成にほとんど依存しないことが報告されている。そこで、第2段階として、伝導伝熱抵抗を決定する熱伝導度、輻射伝熱抵抗を決定する吸収係数および液層/結晶層界面の放射率の3つの物性値の中で、フラックス全

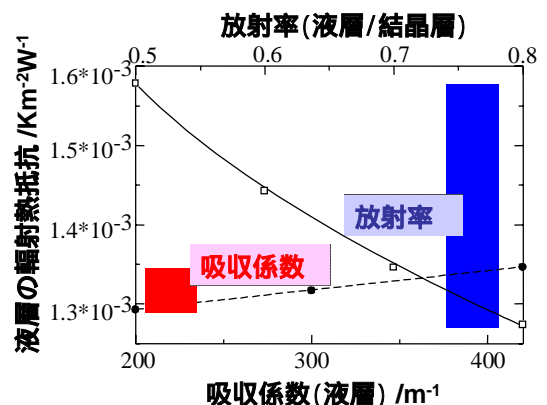


Figure 5 Relationships both between radiation thermal resistance and emissivity and between radiation thermal resistance and absorption coefficient.

体の熱抵抗に最も大きな影響を及ぼす物性値を決定する。

はじめに、光学物性値である吸収係数および液層/結晶層界面の放射率のどちらが液層の輻射伝熱抵抗を支配しているかを検討した。Figure 5 に、吸収係数と液層の輻射熱抵抗の関係、および放射率と液層の輻射伝熱抵抗の関係を示す。放射率に対する液層の輻射伝熱抵抗の変化量の方が、吸収係数に対する変化量よりもはるかに大きい。このことから、液層の輻射伝熱抵抗を支配する光学物性値は液層/結晶層界面の放射率であることが分かった。

次に、輻射熱抵抗を支配する放射率と伝導熱抵抗を支配する熱伝導度のどちらがフラックス全体の熱抵抗を支配するかを検討した。Figure 6 に、熱伝導度と全体の熱抵抗の関係、および放射率と全体の熱抵抗の関係を示す。この図より、フラックス全体の熱抵抗を支配する物性値は液層/結晶層界面の放射率であることが分かった。すなわち、モールドフラックスの熱伝達を最も支配する物性値は、液層/結晶層界面の放射率であることが明らかになった。さらに、緩冷却効果をより増大させるためには、液層/結晶層界面の放射率が小さくなるようにするのがよいことが分かった。

2.3 結晶化による熱伝達機構と結晶の晶出形態

フラックス中の熱伝達を最も大きく支配しているのは、液層/結晶層界面の放射率であることが分かった。緩冷却効果を上げる、すなわちフラックス中の熱流束を小さくするためには、液層/結晶層界面の放射率を低下させるのがよい。キルヒホッフの法則を考慮すると、放射率を低下させることは液層/結晶層界面における反射率を増大させることを示す。このことから、溶鋼の輻射が液層/結晶層界面で反射されると液層の熱抵抗が増加するため、溶鋼からの熱流束が小さくなり緩冷却が達成されることが分かる。本研究の結論としては、液層/結晶層界面における輻射光の反射による液層抵抗の増大が、結晶化による熱伝達の最も重要な機構であると考えられる。つまり、フラックス中に生成する結晶層が輻射光の反射板の役割を担う結果として溶鋼に最も隣接する液層が溶鋼を断熱するため、結晶化により緩冷却が達成されることになる。

上記のように、結晶化による緩冷却の機構は液層/結晶層界面における輻射光の反射である。このことから、結晶層が一定の厚さに到達してからではなく、結晶層が生成した直後から緩冷却が開始すると考えられる。したがって、緩冷却を達成するための化合物としては結晶化開始速度が大きいものが望ましい。また、輻射光の反射を制御するためには熱流束に対して垂直方向の結晶形態が重要なポイントとなる。Figure 7 に、神戸製鋼所において実際に使用されたモールドフラックスの組織写真を示す[4]。この写真から液層/

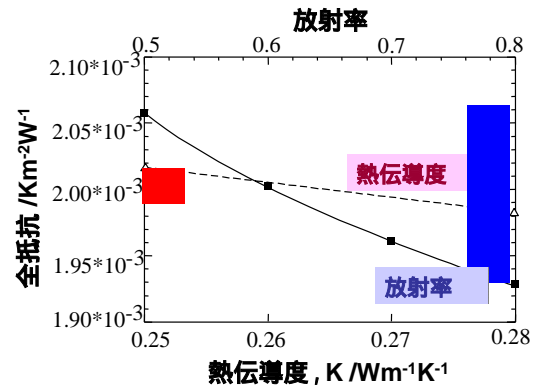


Figure 6 Relationships both between total thermal resistance and thermal conductivity and between total thermal resistance and emissivity..

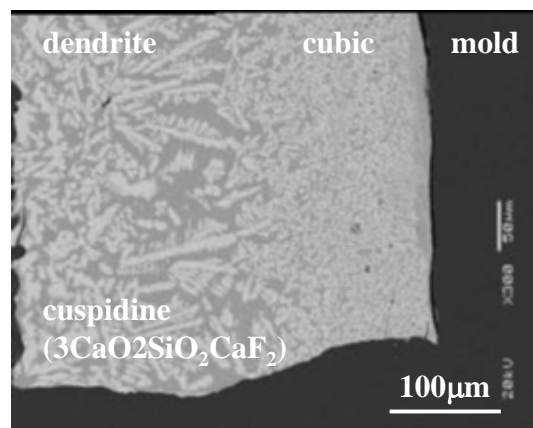


Figure 7 Microstructure of the commercial mold flux on the mold side.

結晶層界面では cuspidine の結晶化率が大きく一様なデンドライト組織を有していることが分かる。このため、界面では任意の点において輻射光が反射できるため緩冷却が達成されたと考えられる。以上より、緩冷却効果を増大させるためには、結晶化開始速度が大きく、液層/結晶層界面において結晶化率の大きい一様な組織を有する結晶が必要となる。

3. F フリーモールドフラックスの設計

緒言で述べたように、 CaF_2 はスラグ中で希釈剤として振る舞い、 CaF_2 の添加は液相線温度および粘性を緩やかに低下させる。この結果、鑄片/鑄型間の温度域で液層と cuspidine の結晶層が同時に生成する。ここで $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系の液相線温度および粘性は $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ 系の液相線温度および粘性とよく類似しているため、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系スラグ中においても結晶層と液層が同時に生成すると考えられる。そこで本章では、F フリーモールドフラックスのひとつとして、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系スラグが提案できるか検討することを目的とする。

3.1 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系スラグの結晶化挙動 [5]

$\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系において特に $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{TiO}_2$ 初晶域の液相線温度が cuspidine の液相線温度と類似することから、 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{TiO}_2$ 結晶は cuspidine 結晶と同じ役割を担う可能性がある。緩冷却を達成するためには結晶化速度が大きく、液層/結晶層界面において一様な組織を有する必要があることが分かった。このため、cuspidine の代替結晶として $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{TiO}_2$ 結晶を考慮する上で、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ スラグ中からの $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{TiO}_2$ の結晶化速度と晶出形態を明らかにする必要がある。本研究では、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系スラグの TTT 曲線におけるノーズ時間を商用モールドフラックスの TTT 曲線と比較する。また、結晶形態については液相から晶出する結晶について EPMA による組織写真を用いて考える。

Figure 8 の $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系状態図に示すように $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{TiO}_2$ 初晶域に glassCST(37.43 mol% CaO -45.32mol% SiO_2 -17.25mol% TiO_2) , $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 初晶域に glassCS(40.15mol% CaO -47.79mol% SiO_2 -12.05mol% TiO_2)を設定した。示差熱分析を用いて観察された結晶化ピークを測定することにより CCT 曲線を作成した。示差熱分析終了後の試料について X 線回折と EPMA を用いて相の同定を行った。さらに、実験により得られた CCT 曲線を加算則を用いて TTT 曲線に変換

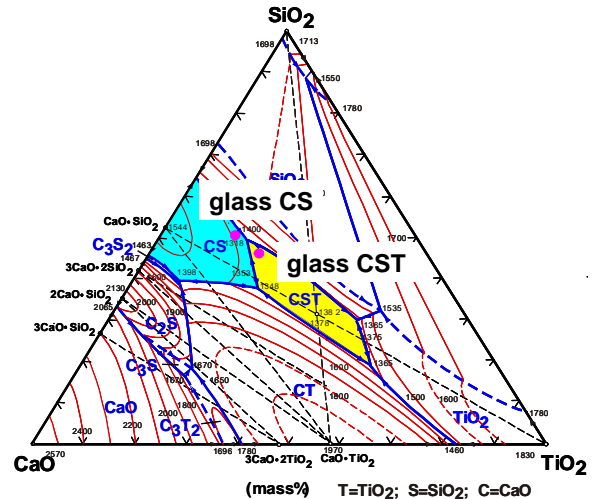


Figure 8 Phase diagram of $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ system.

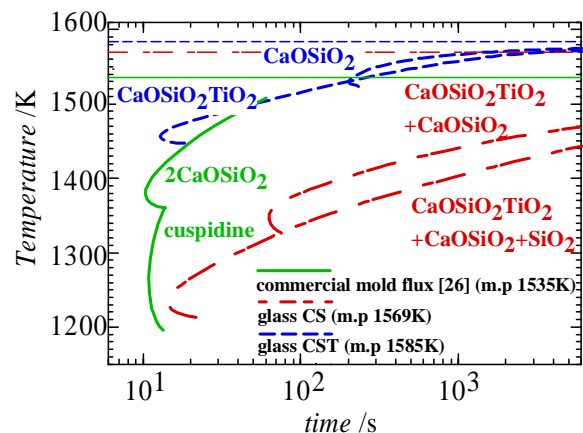


Figure 9 TTT diagrams of $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ slag and commercial mold flux.

した。

Figure 9 に CaO-SiO₂-TiO₂ 系の glass CST と glass CS の TTT 曲線, および実用モールドフラックスの TTT 曲線を示す。CaO·SiO₂·TiO₂ の結晶化開始時間はモールドフラックスから結晶化する cuspidine と同様に小さいことが分かった。Figure 10 に連続冷却中に液相から晶出した CaO·SiO₂·TiO₂ の EPMA による組織写真を示す。CaO·SiO₂·TiO₂ は液相から一様なデンドライト組織を有して結晶化する。これらの結果から、CaO·SiO₂·TiO₂ は液層/結晶層界面において一様な組織を有し、放射光を反射させる役割を果たすことが期待できる。したがって、CaO·SiO₂·TiO₂ は cuspidine の代替化合物として適切であると考えられる。

3.2 CaO-SiO₂-TiO₂ 系スラグの結晶化挙動に及ぼす Na₂O 添加の影響

モールドフラックスを構成する CaO-SiO₂-CaF₂ 系スラグにおいて CaF₂ は希釈剤として振る舞い、液相線温度と粘性を緩やかに低下させることが分かっている。したがって、CaF₂ 添加だけでは液相線温度と粘性を大幅に調整することは困難であり、その役割はフラックス中に 10mol% 前後添加される Na₂O に頼るところが大きい。本研究者はこれまで、cuspidine の結晶化に及ぼす Na₂O 添加の影響について調べてきた。Figure 11 に示す Na₂O を添加した場合の平衡状態図を作成した結果、Na₂O 添加は cuspidine 初晶域を大きく確保した状態で液相線温度を最大で 600K 以上低下させることができることが分かった[6]。また、Figure 12 に示す Na₂O を添加した場合の cuspidine の結晶成長曲線を作成した結果、Na₂O 添加は cuspidine の結晶化量と結晶化速度を増大させることが分かった[7]。いずれの結果からも、Na₂O 添加は cuspidine の結晶化を阻害することなく液相線温度と粘性すなわち潤滑性を調整できると考えられる。このことから、F フリーモールドフラックスとして CaO-SiO₂-TiO₂ 系スラグを設計する場合についても、

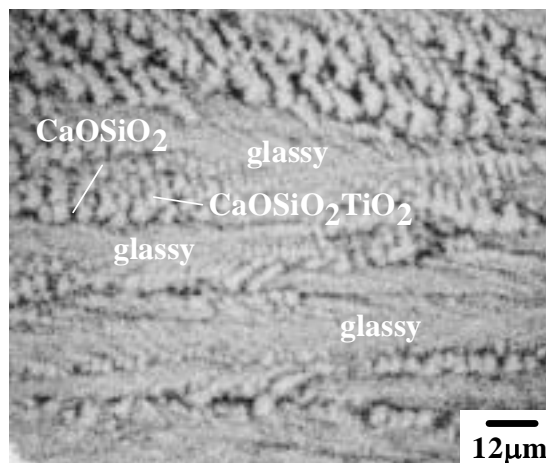


Figure 10 Characteristic X-ray image of Ti of glass 1 sample cooled at 0.37K/s.

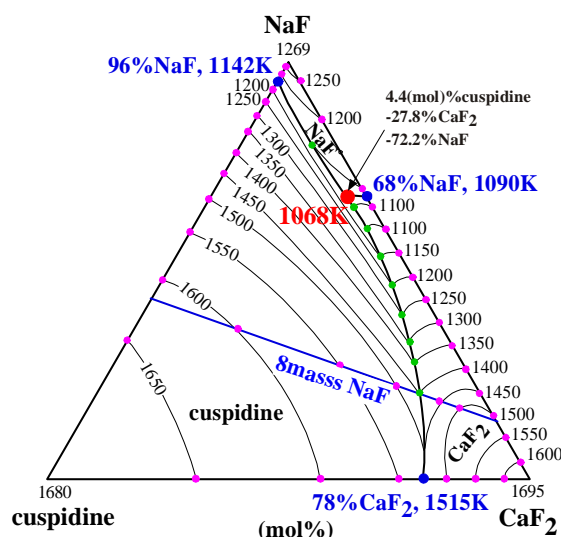


Figure 11 Phase diagram of cuspidine-CaF₂-NaF system.

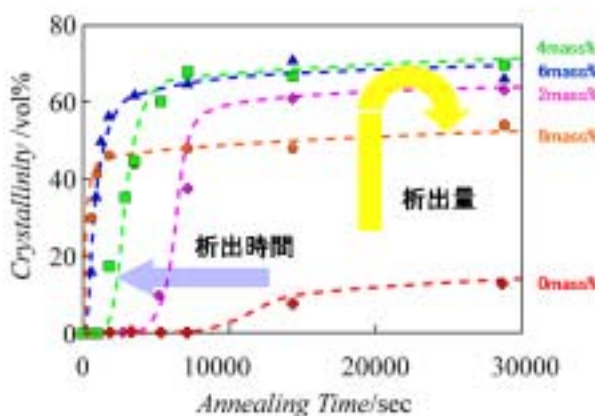


Figure 12 Relation between crystallinity of cuspidine and heat treatment time.

Na₂O の添加により潤滑性を調整することが予想される。そこで本章では、前章において cuspidine の代替化合物として提案した CaO・SiO₂・TiO₂ の結晶化挙動に及ぼす Na₂O 添加の影響について明らかにする。

Figure 8 において CaO・SiO₂・TiO₂ 初晶域に存在する glass CST に Na₂O を添加した 4 つのスラグ (100-x)(37.43mol%CaO-45.32mol%SiO₂-17.25 mol%TiO₂)-xmol%Na₂O(x=0,2,5,10)について TTT 曲線を作成し、CaO・SiO₂・TiO₂ の結晶化に及ぼす Na₂O 添加の影響を調べた。前節と同様に示差熱分析法を用いて CCT 曲線を作成し、加算則を用いて TTT 曲線に変換した。スラグ中から結晶化する化合物の同定には、XRD と EPMA を用いた。

Figure 13 に glass CST に Na₂O を添加した場合の TTT 曲線の結果を示す。Na₂O を添加しない場合と 2mol%Na₂O を添加した場合のスラグでは、CaO・SiO₂・TiO₂ が結晶化したが、Na₂O の添加によって CaO・SiO₂・TiO₂ の臨界冷却速度は低下した。また、5mol%以上の Na₂O を添加したスラグでは、CaO・SiO₂・TiO₂ は結晶化せず CaO・TiO₂ が結晶化した。CaO・TiO₂ の臨界冷却速度は Na₂O 添加によって増加し、実用モールドフラックスから結晶化する cuspidine の臨界冷却速度よりもはるかに大きいことが分かる。このことは、ノーズ温度に対応するフラックス中の温度域において CaO・TiO₂ は cuspidine よりも速く結晶層を生成できることを表している。Figure 14 に、連続冷却中に液相から晶出した CaO・TiO₂ 結晶について EPMA による組織写真を示す。CaO・TiO₂ の結晶化は以下の包晶反応 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{Liquid} \xrightarrow{\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2}$ を伴うため CaO・TiO₂ 結晶は大きな粒状組織を有し不均一に存在する。このため、CaO・TiO₂ は液層/結晶層界面において不均一に結晶化し、任意の点において輻射光を反射させる働きを担うことはできないと考えられる。また、CaO・TiO₂ が結晶化すると残留スラグの塩基度が急激に上昇し粘性が増加するため、潤滑性を維持することも期待できない。これらの理由から、CaO・TiO₂ は、緩冷却と潤滑を同時に可能にする cuspidine の代替化合物としては不適切であると考えられる。一方、CaO・SiO₂・TiO₂ は潤滑性を維持した状態で cuspidine と同様に大きな臨界冷却速度を有するため、cuspidine の代替化合物として適切である。これらの結果から、CaO・SiO₂・TiO₂ 初晶域に初期組成を有し、CaO・SiO₂・TiO₂ が結晶化する範囲すなわち 2mol%以下の Na₂O 添加量を有するスラグを F フリーモールドフラックスとして提案する。

4. 総括

F フリーモールドフラックスの設計指針の基礎を得る

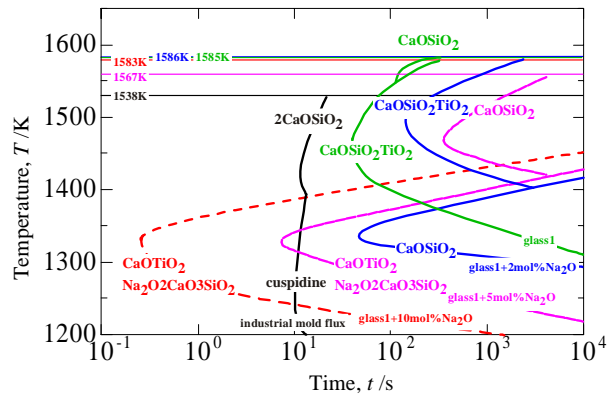


Figure 13 TTT diagram of CaO-SiO₂-TiO₂-Na₂O system.

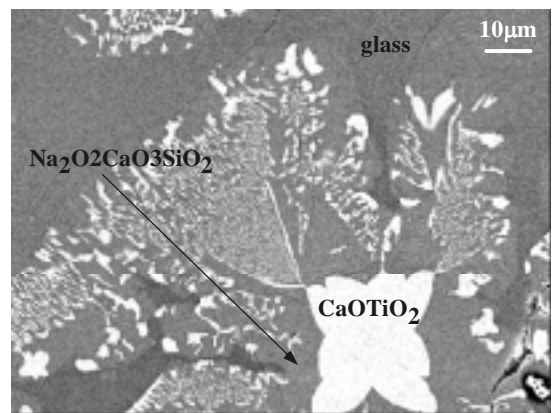


Figure 14 BSE image of glass1+10mol% Na₂O sample cooled at 0.38K/s.

ために、結晶化によるフラックス中の熱伝達機構を調べた。その結果、熱伝達機構は液層/結晶層界面における輻射光の反射であることが分かった。緩冷却は輻射光の反射によって液層の熱抵抗が増加することにより達成される。このことから、結晶化速度が大きく、液層/結晶層界面において一様な組織を有する結晶を提案する必要があることが分かった。

CaO-SiO₂-TiO₂系スラグの液相線温度が CaO-SiO₂-CaF₂の液相線温度に類似することから、フラックス中に結晶層と液層が同時に生成すると考えられる。CaO-SiO₂-TiO₂系スラグの結晶化速度について TTT 曲線を作成することによって調べた結果、cuspidine と同様に CaO·SiO₂·TiO₂ 結晶は大きな臨界冷却速度を有することが分かった。さらに、CaO·SiO₂·TiO₂ は連続冷却中に液相からデンドライト組織として均一に結晶化することが分かった。一方、CaO-SiO₂-TiO₂系スラグに Na₂O を添加した場合の TTT 曲線を作成した結果、Na₂O 添加によって液相中から結晶化する化合物は CaO·SiO₂·TiO₂ から CaO·TiO₂ に移り変わることが分かった。CaO·TiO₂ は包晶反応を伴うため粒状組織として不均一に結晶化する。また CaO·TiO₂ が結晶化すると残留スラグの粘性が急激に上昇するため、十分な潤滑性を確保できない。以上より、cuspidine の代替化合物として緩冷却と潤滑を同時に達成するためには、CaO·TiO₂ よりも CaO·SiO₂·TiO₂ の方が適切であると考えた。したがって本研究では、CaO·SiO₂·TiO₂ 初晶域に初期組成を有し、CaO·SiO₂·TiO₂ が結晶化する範囲すなわち 2mol% 以下の Na₂O 添加量を有するスラグを F フリーモールドフラックスとして提案した。

5. 今後の課題

現段階では、緩冷却は表面欠陥を防止するための均一凝固の一手段として考えられている。しかしながら今後高速連続鋳造を実現するために強冷却が要請されると、緩冷却手法を用いずに熱流束を均一にする方法を新たに提案する必要がある。すなわち、液層/結晶層界面において均一に輻射光が反射するような結晶相の晶出形態をより深く解明する必要がある。均一に輻射光を反射させる結晶としては、CaO·TiO₂ 結晶のように包晶反応を伴ったり異質核生成を得意とする結晶ではなく、均質核生成を得意とし CaO·SiO₂·TiO₂ のデンドライト組織のように一様に結晶化する化合物が適切である。このような化合物を選択するためには、均一核生成速度が大きな化合物が結晶化するスラグ系を熱力学的に解明していく必要がある。

参考文献

- [1] T. Watanabe, H. Fukuyama and K. Nagata, *ISIJ int.*, **42** (2002), No. 5, 489.
- [2] 渡邊 玄, 東京工業大学大学院 博士論文
- [3] H. Nakada, T. Watanabe and K. Nagata, *Proc.of the 3rd International Congress on the Science and Technology of Steelmaking*, Charlotte, North Carolina, USA (2005), 787.
- [4] H. Onoda, KOBE steel, private communications, (2005)
- [5] H. Nakada and K. Nagata, *ISIJ international*, 投稿中
- [6] H. Nakada, H. Fukuyama and K. Nagata, *CAMP-ISIJ*, **16**(2003), 947
- [7] H. Hashimoto, T. Watanabe and K. Nagata, *CAMP-ISIJ*, **17**(2004), 849