

## モールドフラックスの見かけ熱伝導率に対する結晶とガラスの屈折率差の影響

研究代表者 東京工業大学 物質理工学院 助教 遠藤理恵  
共同研究者 東京工業大学 物質理工学院 教授 須佐匡裕  
共同研究者 産業技術総合研究所 主席研究員 桑原正史

### 1. 緒言

モールドフラックスは、溶鋼上面に散布され、溶鋼と鋳型間に侵入し、鋼の冷却速度を制御する他、鋳片/鋳型間の潤滑、また鋳片の再酸化防止などの役割も担う。連続鋳造では、縦割れなどの鋳造欠陥を防ぐために、鋳片の緩冷却が不可欠となり、従来よりモールドフラックスの伝熱特性が重要となっている。フラックスフィルムは、溶鋼側より液層、結晶層およびガラス層から成っており、その厚さは数 mm と薄い。このため、溶鋼から鋳型への伝熱は伝導および放射によるものと考えられている。近年のモールドフラックスは、鋼の凝固の初期から結晶化するように設計されている。結晶化によって伝導伝熱は大きくなるものの放射伝熱を大幅に低減できるため、鋳片の緩冷却につながる。これは、鋳片からの非常に強い放射光をフラックスの結晶相を用いて反射させることを原理としている<sup>1-3)</sup>。

さらなる緩冷却のためには、フラックスの組成を調整することが挙げられる。モールドフラックスの主成分であるシリケート系の熱伝導率について調査すると、その組成依存性および温度依存性は小さい。したがって、組成変化による伝導の熱流束はあまり変化しないことが予想できる<sup>4,5)</sup>。一方で、光学特性(反射率、透過率および吸収率など)は組成によって大きく変化することが知られている。すなわち、放射伝熱は組成によって大きく変化すると考えられる。例えば、フラックスに遷移金属酸化物が含まれているときには、遷移金属イオンによる吸収があるために、可視光域では吸収率が增加する。これは、遷移金属の錯体は d 電子軌道間の電子遷移に基づく光吸収を起こすためである。モールドフラックスに酸化鉄は不可避に含まれ、フラックスの光学特性および放射伝熱流束を大きく変化させる。このような背景より、Susa らのグループでは溶鋼/モールドフラックス/鋳型の放射・伝導伝熱モデルを構築して、その影響については以下のような知見が得られている。

- (i) モールドフラックス中の酸化鉄は放射伝熱を増加させる効果がある。(悪影響を与える)<sup>6)</sup>
- (ii) フラックス中の鉄イオンの価数によっても放射伝熱流束は変化する。<sup>7)</sup>
- (iii) 結晶化フラックスにおいて、酸化鉄はガラス部分に多く存在する。ガラス部分の組成を調整して屈折率を変化させることで、酸化鉄含有フラックスにおいても放射伝熱の低減が期待できる。<sup>8)</sup>

溶鋼に散布され熔融したモールドフラックスは、初期に酸化鉄を含んでいない場合

でも溶鋼より酸化鉄が不可避に溶存するため<sup>9)</sup>、酸化鉄の影響の低減方法が課題となっている。知見(iii)は、ガラスと結晶の屈折率差が大きくなると見かけの反射率が高くなることを利用したものである。しかしながら、未だ実験的には検証されていない。そこで、本研究ではモールドフラックスの伝熱特性に対するガラスとカスピディンの屈折率差の影響を明らかにすることを目的とする。

## 2. SiO<sub>2</sub>の屈折率に対する添加成分の影響

モールドフラックスは、SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O などから成る。ここでは、モールドフラックスの屈折率に対する添加成分の影響を予想する。屈折率には加成性が成り立つため、SiO<sub>2</sub>ガラスの屈折率に対する添加成分の影響を調査した。

Fig.1 に SiO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O (R=Li, Na, K, Cs, Rb) 系の波長 589 nm における屈折率の組成依存性を示す。<sup>10)</sup> SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O 系の屈折率が最も小さく、K<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>O $\approx$ Li<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O の添加の順に屈折率が大きくなっていることが分かる。K<sub>2</sub>O と Na<sub>2</sub>O 添加による屈折率の変化は同程度であり、また Li<sub>2</sub>O と Rb<sub>2</sub>O の影響も同程度である。モールドフラックス中の結晶相であるカスピディンの屈折率は波長 589 nm において 1.590-1.602 と報告されており<sup>11)</sup>、Fig.1 で示した屈折率よりも大きい。したがって、カスピジンとその周囲のガラスとの屈折率差を大きくするには Na<sub>2</sub>O または K<sub>2</sub>O 添加が効率的であることが予想される。これを検証するために本研究では、従来の Na<sub>2</sub>O を含むモールドフラックスの成分のうち、Na<sub>2</sub>O を Li<sub>2</sub>O に置き換え、モールドフラックスと結晶との屈折率差の小さいフラックスを作製した。これらのフラックスの見かけの熱伝導率に対する結晶/ガラス相間の屈折率差の影響を評価することとした。

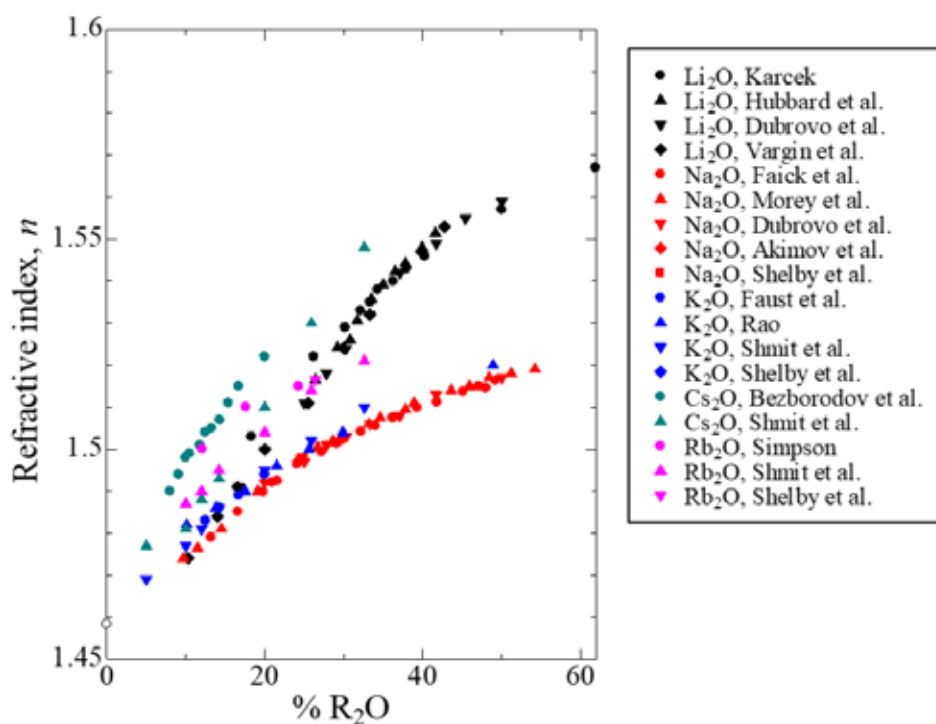


Fig.1 Refractive index of SiO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O system at 589 nm<sup>10)</sup>

### 3. 実験方法

基本とする模擬モールドフラックスとして、SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 2mass%含むものを用いた(以降、MF-Na<sub>2</sub>O と呼ぶ)。このフラックスのうち、Na<sub>2</sub>O を Li<sub>2</sub>O で置き換えたものも作製した(以降、MF-Li<sub>2</sub>O と呼ぶ)。モールドフラックス中のガラス部分を模擬した試料も作製した。モールドフラックスの成分からカスピディン成分(3CaO · 2SiO<sub>2</sub> · CaF<sub>2</sub>)を引いて残った組成がガラス部分の組成になると考えた(試料名 glass-Na<sub>2</sub>O および glass-Li<sub>2</sub>O)。計算上では、MF-Na<sub>2</sub>O と MF-Li<sub>2</sub>O の結晶相はいずれもカスピディンであるため、2 つの試料の相違はガラス相の組成の違いとなる。以上の試料の作製には特級試薬の SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> および Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を用いた。ただし、CaO は特級試薬の CaCO<sub>3</sub> を 1323 K にて 43.2 ks 間熱分解して作製した。混合試料を白金るつぼに入れ電気炉内において大気中、1673 K で熔融保持した後、真鍮製の鋳型に流し込んだ。これにより、厚さ 5 mm, 幅 20 mm, 長さ 40 -50 mm のガラス試料を得た。試料 MF-Na<sub>2</sub>O と MF-Li<sub>2</sub>O はさらに 660°Cにおいて 30 min 熱処理を行い、結晶化させて作製した。分析では分光光度計およびエリプソメータを用いて光学測定し、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて組織を観察、X 線回折(XRD)を用いて相同定を行った。

#### 4. 結果

Fig.2 に試料の写真を示す。MF-Na<sub>2</sub>O は MF-Li<sub>2</sub>O よりもわずかに緑色を呈している。また、glass-Na<sub>2</sub>O と glass-Li<sub>2</sub>O は透明であり、前者はわずかに緑色、後者はわずかに茶色を呈している。したがって、MF-Na<sub>2</sub>O の緑色はガラス部分の影響と考えられ、ガラス部分の光学特性が結晶化フラックスの見かけの光学特性に影響を与えていることがわかる。これらの色は、鉄イオンによる吸収があるために見られるものである。

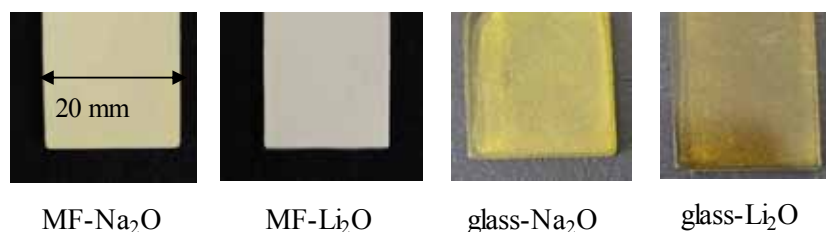


Fig.2 Photographs of samples

Fig.3 にガラス部分模擬試料の屈折率の測定結果をカスピデインの屈折率とともに示す。測定は 0.3-1.7  $\mu\text{m}$  の波長範囲で行った。試料 glass-Na<sub>2</sub>O の屈折率は glass-Li<sub>2</sub>O よりも小さい。さらに、カスピデインとの屈折率差は glass-Na<sub>2</sub>O の方が大きい。この結果は、2.節における SiO<sub>2</sub> ガラスの屈折率に対する R<sub>2</sub>O の影響評価と同じ傾向であり、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む多成分系であっても、屈折率の加成性に基づいた考え方が適用できることが分かった。

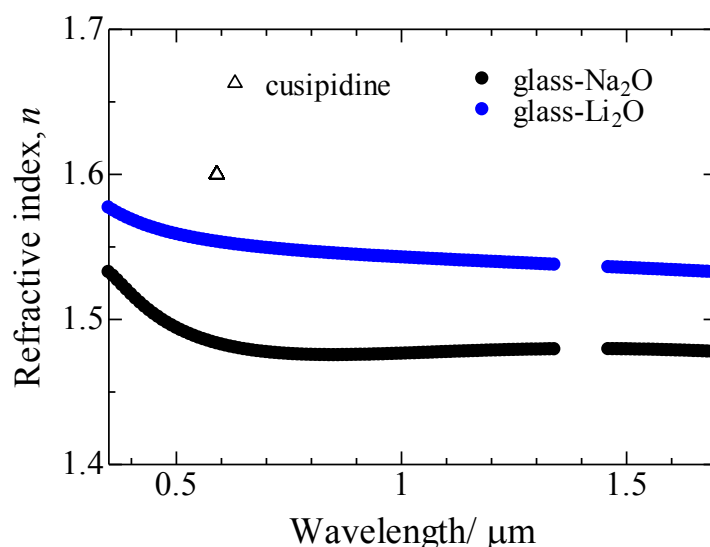


Fig.3 Measured refractive index for glass-Na<sub>2</sub>O and glass-Li<sub>2</sub>O samples

Fig.4 に MF-Na<sub>2</sub>O と MF-Li<sub>2</sub>O の結晶化フラックスの見かけ反射率を示す。測定は 0.3-2.6 μm の波長で行った。波長 0.3-0.6 μm および 1.2-2.6 μm の範囲では MF-Na<sub>2</sub>O の反射率が高い。鉄の融点における放射のピーク波長は 1.6 μm であり、この波長の周囲においても MF-Na<sub>2</sub>O の反射が大きい。Fig.3 の結果と合わせると、ガラスと結晶の屈折率差の大きい MF-Na<sub>2</sub>O の方が見かけの反射率が大きくなり、放射伝熱が低減できると考えられる。

Fig.4 では、波長 0.6-1.2 μm の範囲では MF-Li<sub>2</sub>O の結晶化フラックスの方が見かけ反射率が大きくなっている。この原因を調査するために SEM による組織観察を行った。

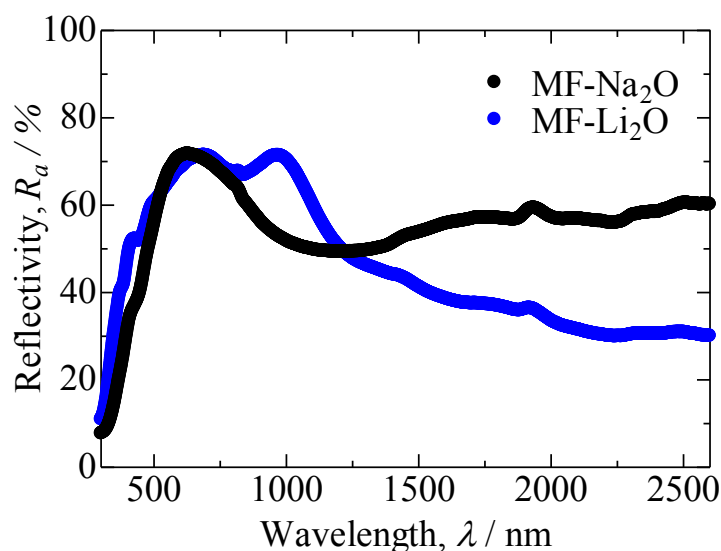


Fig.4 Apparent reflectivity of MF-Na<sub>2</sub>O and MF-Li<sub>2</sub>O crystallised samples

Fig.5 に各試料の BSE 像を示す。いずれの試料においても白く見えるのが結晶相のカスピディンであり、その周囲の濃い灰色の部分にはガラス相である。MF-Li<sub>2</sub>O では薄い灰色の結晶相も見つかった。画像処理により、カスピディンの平均粒径と結晶化率を算出したところ、試料 MF-Na<sub>2</sub>O では、平均粒径 1.8μm・結晶化率 68%に対し、MF-Li<sub>2</sub>O では結晶粒径 1 μm・結晶化率 84%(66%カスピディンおよび 18%(4Li<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>・CaO))と得られた。試料 MF-Na<sub>2</sub>O の反射の要因は、カスピディンとガラス界面における反射と考えられる。一方、試料 MF-Li<sub>2</sub>O 中の 2 つ目の結晶相 4Li<sub>2</sub>O・SiO<sub>2</sub>・CaO はガラス部分との成分が似ているため、ガラスと結晶間の屈折率差は小さいと予想される。したがって、試料 MF-Li<sub>2</sub>O においてもその反射の要因はカスピディンとガラスとの屈折率差による界面での反射と考えられる。試料 MF-Li<sub>2</sub>O 中の結晶粒径は、

1  $\mu\text{m}$  であり, Fig.4 において反射率が大きく測定された波長(0.6-1.2  $\mu\text{m}$ )と一致している。これはミー散乱によって見かけの反射率が大きくなったことを表している。このような観点から Fig.4 を見ると 1.8  $\mu\text{m}$  における MF- $\text{Na}_2\text{O}$  の反射率も高くなっており, ミー散乱の影響が表れていることが分かる。すなわち, 従来の  $\text{Na}_2\text{O}$  添加のモールドフラックスではカスピディンとガラス界面の反射およびミー散乱の両方の点から見かけの反射率が高くなるように設計されていることが分かった。

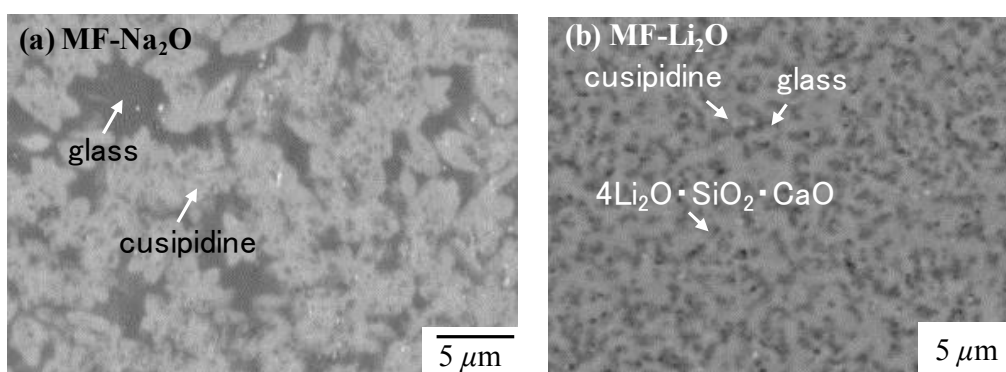


Fig.5 SEM images for samples: (a) MF- $\text{Na}_2\text{O}$  and (b) MF- $\text{Li}_2\text{O}$

## 5. 考察

結晶化フラックスの見かけの熱伝導率は, Nakada ら<sup>12)</sup>のモデルを適用して算出した。モデルの模式図を Fig. 6 に示す。

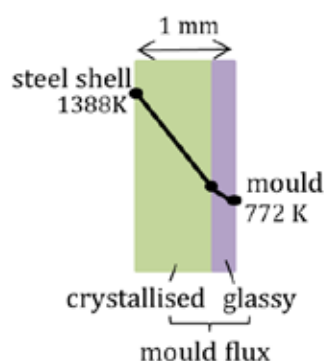


Fig. 6 Schematic of temperature distribution applied in this study

計算条件は以下のとおりである。モールドフラックスの高温側は固体層であり, 低温側はガラス層とし, 厚さの合計は 1 mm とした。溶鋼/フラックス界面およびフラッ

クス/鋳型界面の温度はそれぞれ 1388 K および 772 K とし、エアギャップの影響は考慮しなかった。それぞれの層において熱は伝導およびふく射で伝わる。このとき、伝導および放射熱流束は以下の式で与えられ、定常状態では各層における総括熱流束が一致する。

$$q_{\text{conductive}} = \lambda_{\text{conductive}} \left( \frac{T_{\text{I}} - T_{\text{II}}}{d} \right) \quad (1)$$

$$q_{\text{radiative}} = \frac{n^2 \sigma (T_{\text{I}}^4 - T_{\text{II}}^4)}{0.75 \alpha d + \varepsilon_{\text{I}}^{-1} + \varepsilon_{\text{II}}^{-1} - 1} \quad (2)$$

ここで、 $q$ ,  $\lambda$ ,  $T$ ,  $n$ ,  $\sigma$ ,  $\alpha$ ,  $d$  および  $\varepsilon$  はそれぞれ熱流束、熱伝導率、温度、屈折率、Stefan-Boltzmann 定数、吸収係数、厚さおよび放射率を示している。下付きの  $\text{conductive}$ ,  $\text{radiative}$ ,  $\text{I}$  および  $\text{II}$  はそれぞれ伝導、放射、高温側および低温側を示している。計算は、MF-Na<sub>2</sub>O および MF-Li<sub>2</sub>O について行った。Table 1 に計算に使用した物性値を示す。結晶化フラックス(MF-Na<sub>2</sub>O および MF-Li<sub>2</sub>O)の反射率は、結果として吸収係数( $\alpha$ )を変化させるとして取り入れられている。吸収係数は測定した透過率から算出した。結晶層とガラス層の界面温度を 923 K(フラックスの結晶化温度)として、総括熱流束およびフラックスの厚さを求めた。さらに、温度差から以下の式を用いてフラックス全体の見かけの熱伝導率を算出した。

$$q = q_{\text{conductive}} + q_{\text{radiative}} = \lambda_{\text{app}} \left( \frac{\Delta T}{d} \right) \quad (3)$$

得られた見かけの熱伝導率( $\lambda_{\text{app}}$ )は MF-Na<sub>2</sub>O および MF-Li<sub>2</sub>O それぞれ 1.88 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> および 1.92 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> であった。MF-Li<sub>2</sub>O の方が見かけ熱伝導率が高く得られた。すなわち、はじめに予測した通り MF-Li<sub>2</sub>O の見かけの反射率が低いために溶鋼からの放射光が結晶層を透過して鋳型へ伝わる影響が大きくなる。これは、結晶層における結晶とガラスの屈折率差が小さいことを要因としている。しかしながら、その見かけ熱伝導率の変化は約 2%以下と小さい。

MF-Na<sub>2</sub>O よりも緩冷却性能の高いフラックスを設計するには、ガラス相の屈折率を小さくする必要がある。その下限の屈折率は SiO<sub>2</sub> のものになる。Fig.1 と Fig.3 を合わせて考えると、589 nm における屈折率は glass-Li<sub>2</sub>O > glass-Na<sub>2</sub>O > SiO<sub>2</sub> の順に小さくなり、glass-Na<sub>2</sub>O と SiO<sub>2</sub> の屈折率差は glass-Li<sub>2</sub>O と glass-Na<sub>2</sub>O の差よりも小さい。したがって、結晶化モールドフラックス中のガラス相が SiO<sub>2</sub> になったとしてもその見かけ熱伝導率の低減は 2%以下と予想される。また、さらに見かけの熱伝導率を小さくするためには、結晶とガラス相の屈折率差の利用に加えて、結晶粒径の制御によるミー散乱の利用を合わせて用いる必要がある。上の解析がそのまま実際のモー

ルドフラックスに適用できるわけではないため、今後、見かけ熱伝導率を大きく変化させるような成分を見出し、その影響を実験的に調査していく必要がある。

Table 1 Thermophysical properties used, derived apparent thermal conductivity of solid mould flux and thickness of glassy layer

	MF-Na <sub>2</sub> O	MF-Li <sub>2</sub> O
$\alpha$ (crystallised)/m <sup>-1</sup>	956	715
$\alpha$ (glassy)/m <sup>-1</sup>	193	150
$n$ (crystallised)	1.59 <sup>13,14,15)</sup>	1.59 <sup>13,14,15)</sup>
$n$ (glassy)	1.48	1.54
$\lambda$ (crystallised)/Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	1.59 <sup>12,13)</sup>	1.59 <sup>12,13)</sup>
$\lambda$ (glassy)/Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	1.25 <sup>13,16)</sup>	1.25 <sup>13,16)</sup>
$\varepsilon$ (liquid/crystallised)	1	1
$\varepsilon$ (crystallised/glassy)	1	1
$\varepsilon$ (glassy/air gap)	0.527	0.527
$\lambda_{app}$ /Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	1.88	1.92
$d_{glass}$ /mm	0.169	0.164

$\alpha$ : absorption coefficient or extinction coefficient,  $n$ : refractive index,  $\lambda$ : thermal conductivity,  $\varepsilon$ : emmissivity,  $d_{glass}$ : thickness of glassy layer

## 6. 結言

モールドフラックスの伝熱特性に対するガラスとカスピディンの屈折率差の影響を明らかにするために、従来のフラックス組成に基づいた SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系とこの Na<sub>2</sub>O を Li<sub>2</sub>O に置き換えた SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の比較を行った。Na<sub>2</sub>O を Li<sub>2</sub>O に置き換えると、結晶化フラックス中のガラス相の屈折率は大きくなり、結晶相であるカスピディンの屈折率差は小さくなる。結果として結晶化フラックスの見かけの反射率は低下し、フラックス全体(結晶層とガラス層から成る)の見かけの熱伝導率は約 2%大きくなる。以上より、結晶とガラス相の屈折率差がモールドフラックス全体の伝熱特性にも影響



を及ぼすことが示された。

## 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団より技術研究助成(2016 年度)の支援を受けて実施されました。心より感謝申し上げます。また、分光光度計の利用にご協力いただきました東京工業大学科学技術創成研究院先端原子力研究所・鷹尾康一朗准教授および本研究をサポートして下さった東京工業大学物質理工学院材料系学生の陳詩若さんに御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) M. Hanao, M. Kawamoto, M. Hara, T. Murakami, H. Kikuchi and K. Hanazaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 23.
- 2) H. Nakada, M. Susa, Y. Seko, M. Hayashi and K. Nagata: *ISIJ Int.*, **48** (2008), 446.
- 3) M. Susa, A. Kushimoto, H. Toyota, M. Hayashi, R. Endo and Y. Kobayashi: *ISIJ Int.*, **49** (2009), 1722.
- 4) Verein Deutscher Eisenhüttenleute: *Slag Atlas*, 2nd ed, Verlag Staleisen GmbH, Düsseldorf, (1995), 591.
- 5) S. Ozawa, R. Endo, M. Susa: *Testu-to-Hagané*, **993** (2007), 416.
- 6) M. Susa, A. Kushimoto, R. Endo, Y. Kobayashi: *ISIJ International*, **51** (2011), 1587.
- 7) Y. Kobayashi, R. Maehashi, R. Endo, M. Susa: *ISIJ Int.*, **53** (2013), 1725.
- 8) R. Endo, Y. Kono, Y. Kobayashi, M. Susa, A. Mineta, H. Yamamura: *Tetsu-to-Hagané*, **100** (2014), 571.
- 9) M. Wang, Y. Kobayashi, R. Endo and M. Susa: *ISIJ Int.*, **53** (2013), 56.
- 10) O.V. Mazurin, M.V. Streltsina, and T.P. Shvaiko-Shvaikovskaya: *Handbook of Glass Data, Part A*, Elsevier, New York, (1983).
- 11) E.S. Larsen and H. Berman: *The Microscopical Determination of Nonopaque Minerals*, 2nd ed., Washington D.C.U.S. Geological Survey (1934).
- 12) H. Nakada, M. Susa, Y. Seko, M. Hayashi, K. Nagata: *ISIJ Int.*, **48** (2008), 446.
- 13) D.W. Yoon, J.W. Cho, S.H. Kim: *Metall. Mater. Trans. B* **47** (2016), 2785.
- 14) M. Susa, K. Nagata, K.C. Mills: *Ironmak. Steelmak.*, **20** (1993), 372.
- 15) S. Takahashi, R. Endo, T. Watanabe, M. Hayashi, M. Susa: *ISIJ Int.*, **58** (2018), 905.
- 16) M. Wang, R. Endo, Y. Kobayashi, Y. Susa, M. Susa, M. Hanao: *Journal of the Technical Association of Refractories, Japan (Taikabutsu Overseas)*, **36** (2016), 3.