

(討4) 連鑄鑄型内における熔融フラックスへの固体アルミナの溶解機構

川崎製鉄 技術研究所 ○中戸 参 理博江見俊彦 江島彬夫

1. 緒言

薄鋼板用スラブを連続鑄造する際、スラブの表面直下にアルミナクラスターが捕捉され、特に美麗であることを要求される製品の表面性状をそこなうことがある。対策には溶鋼の清浄度の向上、注入流の酸化防止、鑄型内溶鋼の流動状況の改良などが成果を収めているが、このほかに、鑄型内に添加されるフラックスもスラブ表面のノロカミや上記のアルミナクラスターと直接、間接に関係していることは従来から指摘されている。潤滑性能が良く、かつアルミナ溶解速度が従来のフラックスよりも大きいものを得ることはノロカミを防止し、溶鋼中のアルミナを系外に除くうえで重要である。本報では、固体アルミナの熔融フラックス中への溶解速度を求め、溶解機構と薄鋼板用連鑄フラックス組成を検討した。

2. 熔融フラックスの表面張力

2-1. 実験方法

表面張力はAr雰囲気下、静滴法により1500℃で測定した。あらかじめ熔融、合成したフラックス約1gを黒鉛板にのせ、炉芯管内中央均熱部に水平に挿入する。試料熔融後2~5min間隔で液滴の形状を写真撮影し、投影機で10倍に拡大して形状を測定した。同一条件で撮影した鋼球を比較標準寸法とした。表面張力はDorsey¹⁾がBashforth, Adamsの方法を基礎に誘導した(1)式で計算した。図1で液滴の最大半径r、点Aと液滴の頂点Bとの距離をhとすれば、熔融フラックスの表面張力σ_sは、

σ_s = ρ_s r² g (0.05200/f - 0.12268 + 0.0481f) (1)

ただし、f = h/r - 0.4142 (2)

として与えられる。ここでgは重力加速度、ρ_sは熔融フラックスの密度である。表面張力は、形状がほぼ一定となる15~30minの平均値で求めた。

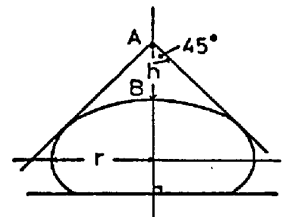


図1 液滴形状と測定位置

2-2. 実験結果

CaO-SiO₂-Al₂O₃-NaF 4成分系の表面張力に及ぼすCaO/SiO₂比, Al₂O₃,

NaF濃度の影響を図2に示す。表面張力

は300~450 dyne/cmの範囲にあり、CaO/SiO₂比が大きくなるにつれ増加するが、Al₂O₃, NaFが増すと減少する。この系の表面張力は現在まで報告されていないが、江島ら²⁾がCaO-SiO₂, CaO-SiO₂-Fluoride系で得た実

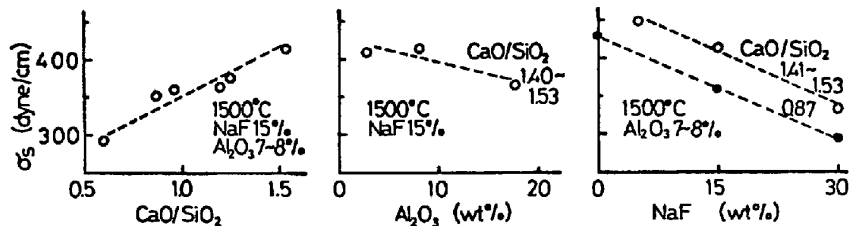


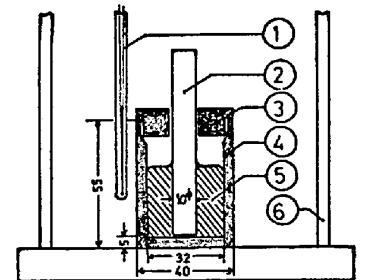
図2 表面張力に及ぼすCaO/SiO₂, Al₂O₃, NaFの影響

験結果では、SiO₂またはNaFいずれかが増すほど表面張力は減少しており、本実験結果と良く一致している。

3. 熔融フラックスへの固体アルミナの溶解速度

3-1. 実験方法

1) 静止円柱法 図3に実験装置の概略を示す。SiC発熱体を用いた炉内で内径32mm、深さ50mmの黒鉛ルツボに50gのフラックスを熔融し、30分間一定温度に保持したのち、予熱した直径10mmのα-Al₂O₃円柱をルツボ上蓋の孔を通して熔融フラックス中に所定時間浸漬した。実験後の円柱はルツボより取り出し、濃塩酸溶液で表層部に付着したフラックスを溶解し、実験前後の重量変



1. PR熱電対 4. 黒鉛ルツボ
2. アルミナ円柱 5. 熔融フラックス
3. 黒鉛上蓋 6. アルミナ断熱音

図3 実験装置(静止円柱法)

化、直径変化量を測定した。実験温度は1300~1500℃、フラックスは白金ルツボであらかじめ溶解、合成したが、SiO₂源としては化学用石英砂を、ほかは試薬特級および1級を用いた。

ii) 回転ディスク法 上記と同じ寸法の黒鉛ルツボに同量のフラックスを添加し、タンマン炉で溶解したのち黒鉛棒で支持した直径20mm、厚さ1mmの単結晶サファイヤ製ディスクを予熱後浸漬し、54~168RPMで5min回転後引きあげた。実験後のディスクはi)と同様に濃塩酸溶液中で付着フラックスを溶解し、重量減少を測定した。

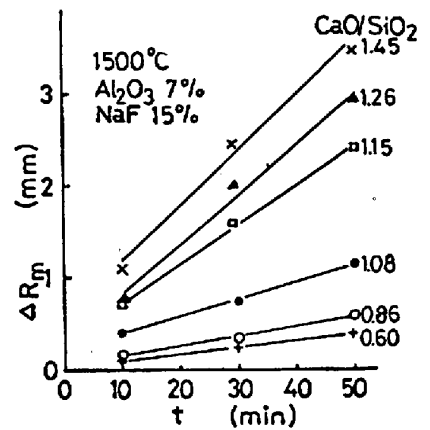


図4 アルミナ静止円柱の溶解速度

3-2. 実験結果

i) 静止円柱法 半径減少量の実測平均値ΔRmの経時変化を図4に示す。ほぼ、直線関係が認められるので、この勾配を見かけ上のアルミナ溶解速度定数Kと定義し、K値でアルミナの溶解フラックスへの溶解速度を評価した。

温度が高くなると、図5のようにアルミナの溶解速度は大きくなる。アレニウス型を仮定して見かけの活性化エネルギーを求めると、CaO/SiO₂ (重量%比) = 0.87で36 Kcal/mol、1.45で108 Kcal/molとなり塩基度により溶解の律速段階が異なることを示唆する。

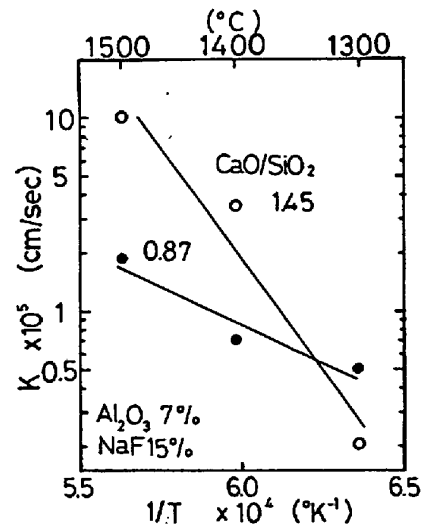


図5 K値の温度依存性

また、CaO/SiO₂比が1.1を越えると、図6のように、急激にアルミナの溶解速度が増大する。

フラックス母相中の初期Al₂O₃濃度が高くなると、図7のように溶解速度は減少するが2~17%程度なら、その影響はあまり大きくない。

フラックス母相中の初期NaF、Na₂O濃度の影響を図8に示す。NaFは明らかに溶解速度を増すが、Na₂Oの効果は小さい。

ii) 回転ディスク法 単結晶サファイヤディスクの実験前後の重量変化から求めた界面でのmass flux j_iと回転数の関係を図9に示す。CaO/SiO₂とともにj_iが増加する傾向は、図6ほど顕著ではないが明らかに認められ、図8に示されたNaFの溶解促進効果も再現されている。j_iと√wの間には、CaO/SiO₂ < 1.21では原点を通る直線関係があるが、CaO/SiO₂ ≥ 1.21では直線関係は保たれるが原点を通らなくなり、律速段階がCaO/SiO₂で変化することを示唆する。

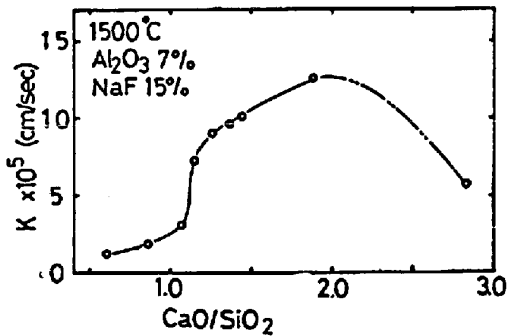


図6 K値に及ぼすCaO/SiO₂の影響

4. 考察

4-1. 溶鋼-熔融フラックス界面におけるアルミナ粒の挙動

図10に示すような、半径Rのアルミナ粒が溶鋼より熔融フラックス中に移行する場合を考える。界面が1~2に進むための条件は、全自由エネルギー変化ΔF < 0である。

$$\Delta F = (\rho_i \cdot \Delta F_i / M_i) \cdot \pi r^2 S_1 \sin \alpha - \tau_{m-i} \cdot 2\pi r s_1 - \tau_{m-s} \cdot 2\pi r s_1 \cos \alpha < 0 \dots \dots \dots (3)$$

ここで、ΔF_iはアルミナの溶解自由エネルギー変化、ρは密度、Mは分子量、τは界面張力であり、添字iはアルミナ、sは熔融フラックス、mは溶鋼を示す。(3)式を整理すれば

$$\alpha = 0^\circ \text{の時} \quad \tau_{m-i} + \tau_{m-s} > 0 \dots \dots \dots (4)$$

$$\alpha = 90^\circ \text{の時} \quad \tau_{m-i} > \rho_i \Delta F_i r / 2M \dots \dots \dots (5)$$

$$\alpha = 180^\circ \text{の時} \quad \tau_{m-i} - \tau_{m-s} > 0 \dots \dots \dots (6)$$

$\Delta F_i < 0$ と考えられるから、(4)、(5)式は常に成立する。アルミナ板上の溶鋼の接触角 $\theta_m = 140^\circ$ 、表面張力をそれぞれ、 $\sigma_m = 1500$ 、 $\sigma_B = 300$ 、 $\sigma_i = 935 \text{ dyne/cm}$ とすれば、 $r_{m-i} = 2080 \text{ dyne/cm}$ であり、(6)式もまた、満足していると考えられ、界面に到達したアルミナ粒は、フラックスがアルミナで飽和していない限り、粒の大きさに関係なくフラックス相中に溶解する。

一方、アルミナ粒はフラックス中に完全に移行してから溶解すると考えれば、Povolotskiiら³⁾が示したように

$$r_{B-i} < r_{m-i} + r_{m-B} \cos \alpha \dots \dots \dots (7)$$

$$\text{または、} \sigma_B > \sigma_m \cos \theta_m - r_{m-B} \cos \alpha \dots \dots \dots (8)$$

が条件となる。 σ_B 、 σ_m 、 θ_m を同様にとれば、 $\alpha = 180^\circ$ の時でも $r_{m-B} < 1450 \text{ dyne/cm}$ であり、通常の溶鋼ならば、(8)式もまた、満足していると考えて良い。

4-2. アルミナの溶解機構と律速段階

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 3成分系へのAl₂O₃の溶解速度はCooper Jr.ら⁴⁾により液相側の物質移動を律速段階として詳細な解析がなされている。荒木ら⁵⁾はSiO₂-CaO-Al₂O₃-B₂O₃系では液相側境膜でのAl₂O₃の拡散律速を、SiO₂-CaO-Al₂O₃-10% Na₂O-20% Fluoride系では界面反応との混合律速を推定した。本実験では、CaO-SiO₂-Al₂O₃系でCaO/SiO₂=0.87およびCaO-SiO₂-Al₂O₃-15% NaF系でCaO/SiO₂ ≤ 1.1では、1) j_i vs. \sqrt{W} が原点を通る直線でLevichの関係を満たし、2) 界面液相側のAl₂O₃分布が図11のように濃度境界層の存在を示し、3) Kの見かけの活性化エネルギーが拡散のそれに近いこと、から液相側境膜中のAl₂O₃の拡散が溶解速度を律していると考えられる。図7のCaO/SiO₂=0.87、Al₂O₃=8%系にLevichの式が成立つと、Al₂O₃の拡散定数Dは

$$D = 1.611 j_i^{3/2} \rho^{-1/4} \eta^{1/4} W^{-3/4} (C_i - C_\infty)^{-3/2} \dots \dots (9)$$

となる。 $\rho = 2.55$ 、 $C_i = 1.07$ 、 $C_\infty = 0.20 \text{ g/cm}^3$ 、 $\eta = 8.6 \text{ poise}$ およびWと j_i の実験結果を代入すれば、 $D = 5.1 \sim 5.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となり、Hendersonら⁶⁾が38.6% CaO-41.3% SiO₂-20% Al₂O₃系で求めたAlの自己拡散定数の1500℃への外挿値 6.8×10^{-7} とほぼ一致する。

静止円柱法では溶融フラックス相に流動があり、その結果生ずる境膜中でのAl₂O₃の物質移動を律速段階と考え、境膜厚を δ 、界面のアルミナ濃度を C_i 、バルク濃度を C_∞ 、円柱の濃度を C_B とすれば、界面の移動速度Kは

$$K = D / \delta \cdot \ln \{ 1 + (C_i - C_\infty) / (C_B - C_i) \} \dots \dots \dots (10)$$

で与えられる。⁷⁾ $C_B = 3.99 \text{ g/cm}^3$ とし、CaO/SiO₂=0.87、Al₂O₃=7%系のDとして(9)式から得られた平均値 $5.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 δ として静止円柱のEPMAによる濃度分布から求めた300 μ を代入すれば、 $K_{\text{calc.}} = 0.47 \times 10^{-5} \text{ cm/sec}$ となり実験値 0.52×10^{-5} と良く一致する。CaO/SiO₂=0.87、Al₂O₃=8%、NaF=15%系でも同様に計算すると、 $D = 1.9 \times 10^{-6}$ 、 $K_{\text{calc.}} = 2.5 \times 10^{-5}$ でありKの実験値 1.9×10^{-5} とほぼ一致する。

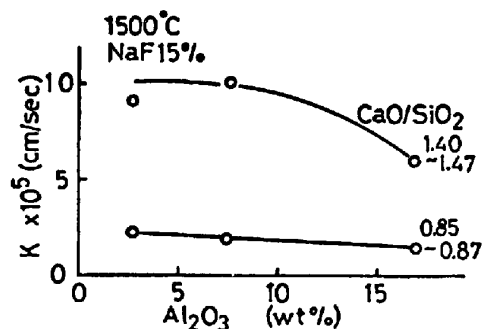


図7 K値に及ぼすAl₂O₃濃度の影響

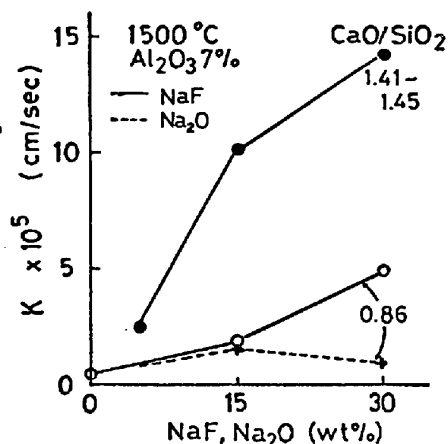


図8 K値とNaF, Na₂O濃度

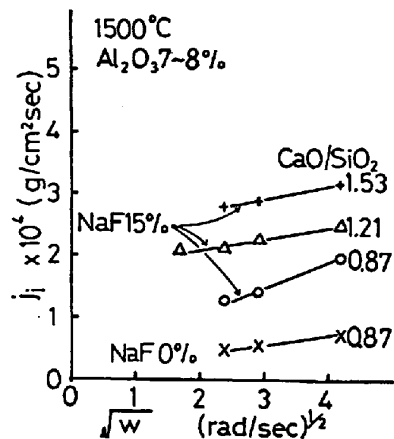


図9 サファイヤ回転ディスクの溶解速度

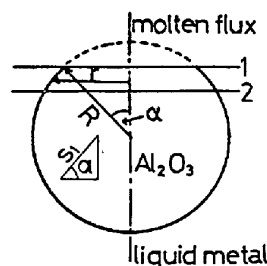


図10 Al₂O₃粒の移行モデル

すなわち、これらの組成では液相側境膜での Al_2O_3 の定常拡散が溶解の律速段階である。

一方、 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-15\% NaF$ 系で $CaO/SiO_2 \geq 1.2$ では、
 1) j_i vs. \sqrt{W} は原点を通らず、2) 界面液相側の Al_2O_3 分布は図 11 のように界面から母相にかけてほぼ一様であること、から溶解反応律速と考えられる。 $CaO/SiO_2 \geq 1.2$ で溶解速度が著しく変わるのは、アルミナの溶解速度は溶解反応と引続く拡散によつてきまり、 Al_2O_3 の拡散の遅い低塩基度組成では後者、拡散のはやい弱塩基度組成では前者が律速段階となるためであろう。 Al_2O_3 は network former でその拡散は粘度と逆比例していると考えると、 $CaO/SiO_2 = 0.87$, $Al_2O_3 = 8\%$, $NaF = 15\%$ で η の実測値が 2.0 poise と高いのに、 $CaO/SiO_2 = 1.53$, $Al_2O_3 = 8\%$, $NaF = 15\%$ で 0.52 と激減することは、上記推察を裏付けている。

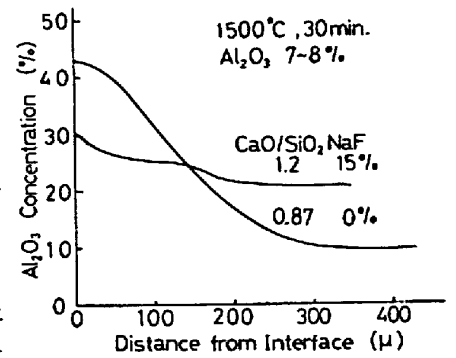


図 11. 静止円柱法の界面のフラックス相内における Al_2O_3 の濃度分布

4-3. 薄鋼板スラブ用連铸フラックスの組成

従来の連铸フラックスは、ほとんどが $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 3成分系状態図で CaO/SiO_2 比の小さい Pseudo-wollastonite の領域にあり、フラックスの熔融速度、粘度などを調節することにより厚板向スラブの縦割れを含む表面欠陥を低減できることはすでに報告したが、^{8), 9)} 縦割れが問題にならぬ薄鋼板用スラブの連铸では、アルミナ溶解速度の点から、より CaO/SiO_2 比の高い Rankinite か Di-calcium silicate の領域にフラックス原組成を選ぶのが好ましいことがわかる。 Al_2O_3 濃度が低いとフラックスのガラス化、均一溶解性に問題があり、高すぎるとアルミナの溶解速度が低下するのみならず、Gehlenite, Anorthite などの晶出が懸念される。したがって、鑄型内に用いる場合には、厚板向スラブ用のフラックスと同様、原組成中の Al_2O_3 を適切な範囲に取り、かつ富化しすぎないように添加量を調節することが重要であり、NaF は 6% 以上、ガラス化の点から 30% 以下とするのが望ましい。

5. 結 言

薄鋼板用 Al キルド鋼の連铸における適切なフラックス組成を見出すために、アルミナの熔融フラックスへの溶解過程について考察した。溶鋼-熔融フラックス界面でのアルミナは、熔融フラックス中へ移ることが確認され、このアルミナの溶解速度は熔融フラックスの CaO/SiO_2 比、NaF 濃度の増加とともに大きくなる。特に CaO/SiO_2 比については興味深い挙動を示し、 $CaO/SiO_2 = 1.1$ を越えると、急激に溶解速度が増大する。これは、溶解の律速段階が物質移動から化学反応に移行することによる。

6. 参考文献

- 1) N. E. Dorsey ; J. Washington Acad. Sci., 18(1928), P. 505
- 2) 江島ら ; Trans. Farad. Soc., 66(1970), 565, P. 99
- 3) D. Ya. Povolotskii et al ; Steel in USSR Decem., (1971), P. 952
- 4) A. R. Cooper, Jr., et al ; J. Amer. Ceram. Soc., 47(1964), 1, P. 37
47(1964), 5, P. 250 48(1965), 2, P. 88
- 5) 荒木ら ; 鉄と鋼 58(1972), 11, S370
- 6) J. Henderson et al ; Trans. Met. Soc., AIME 221(1961), P. 56
- 7) J. M. Lommel et al ; Trans. Met. Soc., AIME 215(1959), P. 499
- 8) 中戸ら ; 鉄と鋼 59(1973), 4, S94
- 9) 江見ら ; 鉄と鋼 59(1973), 4, S95