

高速鋳造用連鋳パウダーの特性設計

川本 正幸*・中島 敬治*・金沢 敬*・中井 健*²

Design Principles of Mold Powder for High Speed Continuous Casting

Masayuki KAWAMOTO, Keiji NAKAJIMA, Takashi KANAZAWA and Ken NAKAI

Synopsis : In order to develop of mold powder for high speed slab type continuous casting, viscosity of molten flux and melting rate are investigated. The results can be summarized as follows ;

- 1) Viscosity of molten flux is estimated from the equation as a function of anion cation interaction parameter and network parameter.
- 2) Melting rate is estimated from the equation as a function of carbon content per unit volume and carbonate content.
- 3) The improved mold powder succeeded in casting at 5m/min speed.

Key words : mold powder ; continuous casting ; viscosity ; melting rate ; bulk density ; high speed casting.

1. 緒言

近年、設備の集約・合理化の為に、連続鋳造の高速化が指向されてきた。現在、大断面スラブ連続鋳造機における最高鋳造速度は低炭アルミキルド鋼で2.0~2.5m/minであり¹⁾²⁾、欧米諸国で開発されている薄スラブ連続鋳造機では3.0~5.5m/minでの鋳造が行われている³⁾。

鋼の連続鋳造の場合、鋳型と鋳片との間の潤滑は、溶鋼表面に添加される合成フラックスである連鋳パウダー（以下、本報告においては、粉末状態のみならず溶融状態においても連鋳パウダー、パウダーと呼ぶ）が溶融し、自然に流入することによって行われている。

一般に、パウダー消費量（単位鋳片表面積当たりのパウダー使用質量）は、鋳造速度の上昇にともない減少するので⁴⁾、溶融パウダーの流入厚さは減少し、潤滑不良を起し易くなる。したがって、連続鋳造の高速化には、潤滑剤としての溶融パウダーの特性設計が不可欠であると考えられる。

本研究では、鋳造速度が4.0~5.0m/minの範囲におけるスラブ連鋳機用高速鋳造パウダーの開発を目的として、パウダーの基本特性である、溶融パウダーの粘度と溶融速度を定量的に評価した。なお、これらの検討結果に基づいて試作したパウダーは、試験連鋳機による高速鋳造試験に供した⁵⁾。

2. 粘度の設計

4.0~5.0m/minの高速鋳造時において、潤滑材として十

分なパウダー消費量を確保するためには、溶融パウダーの粘度の設計が重要である。本研究では、溶融パウダーの粘度の支配因子を明らかにし、低粘度化に対する検討を行った。

2・1 溶融パウダーの粘度の推算

溶融パウダーの粘度は、多くのメーカー、研究者によって測定されており、いくつかの粘度の推算式も提出されている⁶⁾⁷⁾。しかしながら、これらは測定データに基づく回帰式であり、測定値の得られていない組成範囲における推算は困難である。一方、理論的な粘度の計算については、2元系程度までのものについては、精密な計算が行われている⁸⁾、溶融パウダーに適用することは、ほとんど不可能であるものと考えられる。これに対して、飯田らは仮想単原子融体の粘度を基準に、融体のネットワーク構造を評価することを提案した⁹⁾。さらに、ネットワーク構造と陽イオン・陰イオン間引力との相関関係に基づき、珪酸塩などのネットワーク構造を有する融体の粘度を推算する方法を提案している¹¹⁾。(1)式に飯田らによる推算式¹¹⁾を示す。

$$\log \mu = a_0 / (a_1 - 1) + a_2 + \log \mu_0 \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 a_0 、 a_1 、 a_2 は、それぞれ実験的に決定される定数、 μ は融体の粘度 (Pa·s)、 μ_0 は単分子状態を仮定した仮想液体の粘度 (Pa·s) を表し、Andradeの式に基づく、(2)式に示した半経験式を用いて任意の温度で求めることができる⁹⁾。

$$\mu_0 = 1.8 \times 10^{-7} \frac{(MT_m)^{1/2}}{V_m^{2/3}} \cdot \frac{\exp(H\mu/RT)}{\exp(H\mu/RT_m)}$$

$$H\mu \equiv 5.06 \times T_m^{1.2} \dots \dots \dots (2)$$

平成5年7月14日受付 平成5年11月12日受理 (Received on July 14, 1993; Accepted on Nov. 12, 1993)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

* 2 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所(現:鋼管製造所) (Iron & Steel Research Laboratories, now Steel Tube Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

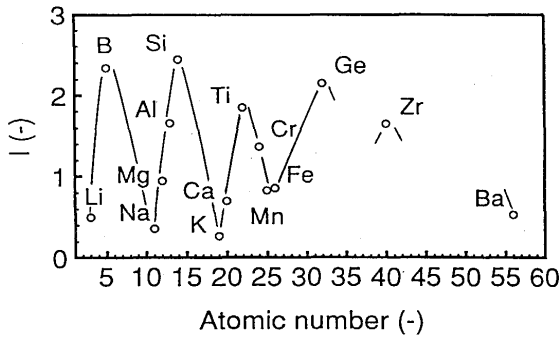


Fig. 1. Relation between anion cation interaction parameter(I) and atomic number.

ここで、Mは分子量(kg), T_m は融点(K), V_m は融点におけるモル体積 (m^3/mol), Rは気体定数 ($J/mol \cdot K$) を表す。

一方、I は陽イオン・陰イオン間引力を表し、次式で与えられる¹⁰⁾。

$$I = \frac{Z^+ \cdot Z^-}{a^2} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 Z^+ , Z^- は陽イオンおよび陰イオンの原子価、aはイオン間距離を表す。

(1)式は、組成・成分を限定しておらず、実用上有効な式である。(1)式によれば溶融パウダーの粘度は、陽イオン・陰イオン間引力の低減によって低下することがわかる。したがって、低粘度の溶融パウダーを得ようとするれば、陽イオン・陰イオン間引力の小さい成分を添加すれば良い。

陽イオン・陰イオン間引力を原子番号に対してFig. 1に示す。陽イオン・陰イオン間引力は、イオン価数によって変化するので、原子番号に対して周期性を示す。したがって、粘度を低下させようとするればIA族, IIA族イオン酸化物を添加し、粘度を上昇させようとするればIIIB族, IVB族イオン酸化物を添加すれば良いことがわかる。

2・2 粘度におよぼす添加成分の効果の推算

実測値に基づき、(1)式の定数を決定すれば、任意の成分の粘度を推算することができる。しかしながら、著者らがパウダー設計の為に必要とする推算精度は $0.1Pa \cdot s$ 以下の低粘度領域において、 $\pm 5\%$ 程度であるので、(1)式をそのまま利用するだけでは不十分であると考えられる。そこで、(1)式が実測データに基づく式であること、連铸パウダーの組成範囲は限られており、いくつかの実測データを求めることは困難では無いことなどから、実測データを基にして、目的の組成の粘度の値を精度良く推算できれば、有効であると考え、以下の式を導出した。

ここで、実測された溶融パウダーの粘度の値を μ_m , 目的の組成の粘度を μ_n とすれば、(1)式より(4), (5)式が得られる。

$$\log \mu_m = a_0 / (a_1 - I_m) + a_2 + \log \mu_{0m} \dots \dots \dots (4)$$

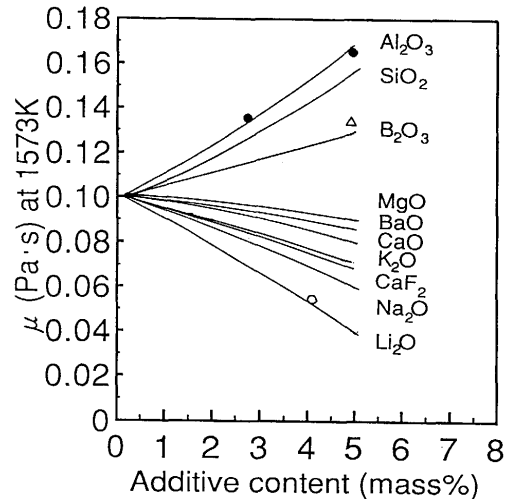


Fig. 2. Effect of additive content on viscosity of mold powder.
Base: SiO₂ 37.7, CaO 35.7, Al₂O₃ 6.3, Na₂O 11.2, F 9.1 (mass%)

$$\log \mu_n = a_0 / (a_1 - I_n) + a_2 + \log \mu_{0n} \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 I_m , I_n は、それぞれの組成における陽イオン・陰イオン間引力を、 μ_{0m} , μ_{0n} は、それぞれの組成における単分子状態を仮定した仮想液体の粘度を表す。(4), (5)式の両辺の差をとれば、(6)式が得られる。

$$\log \mu_n = a_0 \left\{ \frac{1}{a_1 - I_n} - \frac{1}{a_1 - I_m} \right\} + \log \mu_{0n} - \log \mu_{0m} + \log \mu_m \dots \dots \dots (6)$$

(6)式は(2), (3)式によって任意の組成に対して求められるパラメータで定式化されており、実測データ μ_m があれば、目的組成の粘度 μ_n を求めることができる。

(6)式に基づいて、連铸パウダーの1573Kの粘度におよぼす添加成分の影響をFig. 2に示す。図中のプロットはそれぞれ、●: Al₂O₃, △: B₂O₃, ○: Li₂Oの実測値を表す。計算値は実測値を良く表しており、(6)式によって溶融パウダーの粘度を、更に精密に推算できることが明らかとなった。

なお、粘度の測定は振動片粘度計¹²⁾を使用した。

3. 溶融速度の設計

連铸パウダーの溶融速度は、潤滑材としての溶融パウダーの供給能力として重要なパラメータである。従来、溶融速度の制御因子として検討されていたパラメータは骨材カーボンの量・種類のみであった¹³⁾。本研究では、それに加えてパウダーの融点、かさ密度、炭酸塩の量に着目し、溶融速度の制御方法に関する検討を行った。

3・1 溶融速度測定方法

パウダーの溶融現象は、粉末の充填状態や量、加熱状態によって変化すると考えられる。そこで本研究においては、実際の鑄型内現象を可能な限り再現することを目的として、

Table 1. Chemical composition of molten steel.

C	Si	Mn	P	S	Al (mass%)
0.50	0.01	0.20	0.01	0.01	0.10

1 tの溶鋼を矩形断面をもつ容器に入れ、溶鋼上に添加したパウダーの溶融層厚さの経時変化を測定することによって溶融速度を定量化した。なお溶融層厚さの測定は、パウダー層中に鉄線、銅線、アルミニウム線を同時に浸漬し、その溶解状況から推定し、溶鋼温度は1823±10Kに保持した。溶鋼成分をTable 1に示す。

パウダーを添加する溶鋼表面は1区画が135×400mmになるように、MgO系の耐火ボードによって4つに区切られており、同時に4種類のパウダーの実験ができる構造となっている。測定誤差は測定値に基づいて検討した繰り返し誤差で、±10%程度と見積もられる。

3.2 溶融速度におよぼすパウダー融点の効果

融点は、パウダーの溶融現象に直接関係する因子であると考えられる。本研究においては、溶融速度の操作因子であると考えられる骨材カーボン量・種類、かさ密度、炭酸塩の種類・量が一定となるように、CaO/SiO₂質量比を変化させることによって、溶融速度に及ぼす融点の効果について検討を行った。

実験結果をFig. 3に、また実験に用いたパウダー試料の特性をTable 2に示す。試料は融点以外の特性がほぼ一定とみなすことが可能である。本結果より、本実験範囲においては、溶融速度は融点によらず、ほぼ一定値をとることがわかる。なお、融点 (T_m) は粘度の測定値が急激に上昇する

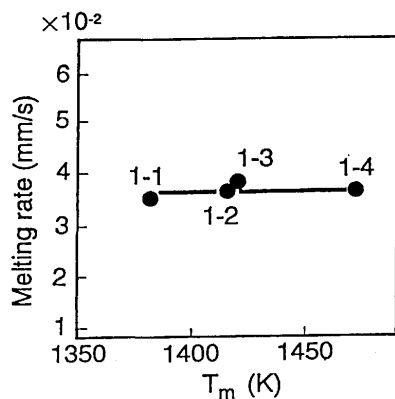


Fig. 3. Effect of melting point on melting rate.

Table 2. Characteristic features of sample powders in Fig. 3.

	1-1	1-2	1-3	1-4
CaO/SiO ₂	0.71	0.82	1.00	1.22
Melting point (K)	1382	1415	1420	1472
Bulk density (kg/m ³)	860	870	890	870
Na ₂ CO ₃ (mass%)	3.8	3.8	3.8	3.8
Free carbon (mass%)	3.0	3.0	3.0	3.0
Carbon	Carbon black	Carbon black	Carbon black	Carbon black

温度 (Break-point)¹⁴⁾と定義した。

3.3 溶融速度におよぼす骨材カーボン濃度ならびにかさ密度の効果

3.3.1 骨材カーボンの効果

骨材カーボン濃度は、溶融速度の制御に有効な因子である¹³⁾。これは、カーボンの微粒子が基材粒子を被覆し、基材粒子同士の接触を抑制するためであるといわれている¹³⁾。

Fig. 4に、溶融速度と骨材カーボン濃度との関係を、また、Fig. 4の試料特性をTable 3に示す。溶融速度は従来の結果¹³⁾と同様に、カーボン濃度の増加に伴い減少しており、その効果はカーボンブラックの方がコークス粉よりも大きいことがわかる。これらの結果は、すべて同一基材におけるものであり、単純に骨材カーボンの濃度・種類の効果を表すものであると考えられる。

3.3.2 かさ密度の効果

溶融速度の骨材カーボンによる抑制は、粉体中における骨材カーボンの作用によるものである。したがって、骨材カーボンの効果は、粉体の性状によって変化するものと考えられる。しかしながら、溶融速度におよぼす粉体の性状の効果は検討されていない。そこで、粉体のマクロ的な特性を表すかさ密度を測定し、検討を行った。

(1)かさ密度の測定

連鑄パウダーに対するかさ密度の測定方法は定められてはいない。本研究においては、比較的粒径の小さな粉末である顔料に対して定義されたJISK5101の方法によって測定を行った。

(2)骨材カーボンとかさ密度の効果

次に、溶融速度とかさ密度ならびに骨材カーボン濃度と

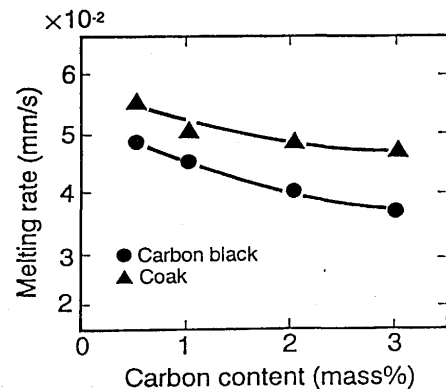


Fig. 4. Effect of carbon content on melting rate.

Table 3. Characteristic features of sample powders in Fig. 4.

	2-1	2-2
CaO/SiO ₂	1.00	1.00
Melting point (K)	1440	1440
Bulk density (kg/m ³)	890	890
Na ₂ CO ₃ (mass%)	3.8	3.8
Free carbon (mass%)	0.5-3.0	0.5-3.0
Carbon	Carbon black	Coke

の関係を、Fig. 5 に示す。また、Fig. 5 の試料特性をTable 4 に示す。溶融速度は、かさ密度が低い程、骨材カーボン濃度が低い程大きくなる事がわかる。骨材カーボンの溶融速度抑制効果が粉体中における物理的な効果であるとするれば、骨材カーボン濃度は、質量濃度よりも、単位体積当たりのカーボン量の方が、物理的な意味が明確であると考えられる。そこで、(7)式のように単位体積当たりのカーボン濃度を定義する。

$$C_v = (C/100) \times D \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 C_v は単位体積当たりのカーボン濃度 (kg/m^3)、 C はカーボン濃度 (mass%)、 D はかさ密度 (kg/m^3) を表す。

Fig. 6 に溶融速度と単位体積当たりのカーボン量との関係を示した。若干のばらつきはあるものの、これらの間には明確な相関関係が存在することがわかる。これらの関係は、厳密には曲線で近似されると考えられるが、本研究におけるカーボン濃度範囲 (0.5~3.0mass%) においては簡単のために、直線による近似を行い、(8)式を得た。

$$\Delta R_m = -0.00336 \cdot \Delta C_v \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 R_m は溶融速度 (m/s) を表す。

以上の結果より、溶融速度におよぼす骨材カーボン濃度、かさ密度の効果は、単位体積あたりのカーボン濃度 (C_v) をパラメータとして整理できることが明らかとなった。

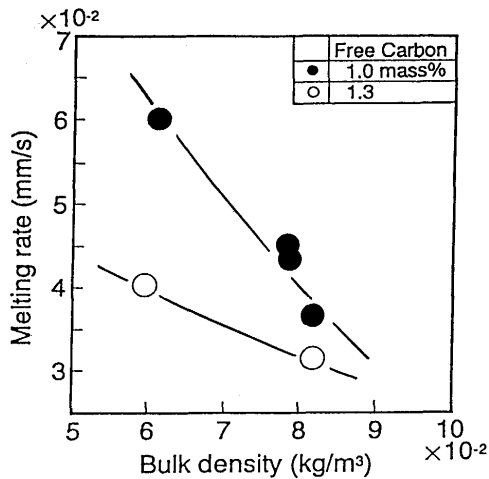


Fig. 5. Effect of bulk density on melting rate.

Table 4. Characteristic features of sample powders in Fig. 5.

	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6
CaO/SiO ₂	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
Melting point (K)	1383	1383	1383	1383	1383	1383
Bulk density (kg/m^3)	620	800	800	820	600	820
Na ₂ CO ₃ (mass%)	7.6	8.5	8.5	8.8	7.6	8.8
Free carbon (mass%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.3	1.3
Carbon	Carbon black	Carbon black	Carbon black	Carbon black	Carbon black	Carbon black

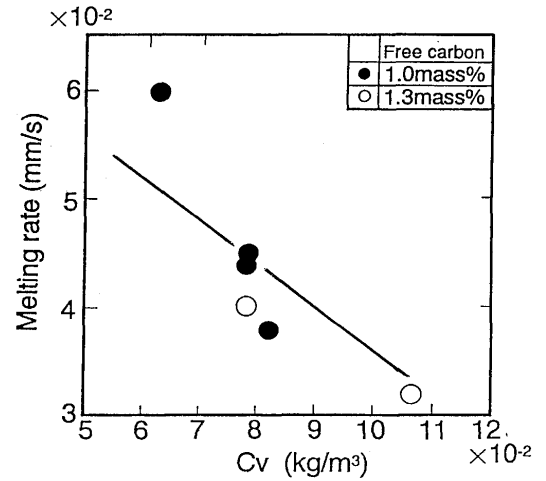
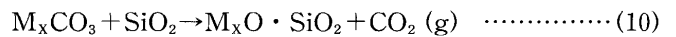
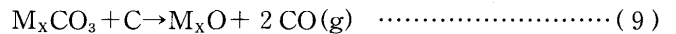


Fig. 6. Effect of carbon content per unit volume on melting rate.

3・4 溶融速度におよぼす炭酸塩濃度の影響

パウダー中にはかなりの量の、アルカリ・アルカリ土類金属イオンが添加されている。これらの酸化物は一般に常温の粉末状態では不安定であるので、それらの弗化物もしくは炭酸塩の形で添加されている。弗化物は溶銅上で溶融しても比較的安定に融体として存在するが、炭酸塩は炭素もしくは酸性酸化物 (SiO₂等) と共存し加熱されることによって、激しく反応し分解する¹⁵⁾。



(M=Li, Na, K, Mg, Ca, Ba等)

(9), (10)式より明らかなように、本分解反応はガスを発生するので、パウダーの溶融現象に大きな影響を及ぼすことが予想される。しかしながら従来溶融速度におよぼす炭酸塩の分解反応の影響は検討されていない。このような観

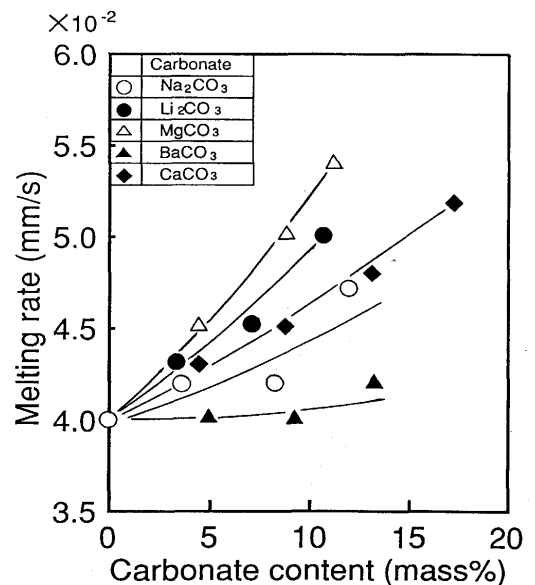


Fig. 7. Effect of carbonate content on melting rate.

点より本研究においては、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸マグネシウムの添加の影響について検討を行った。

Fig. 7に、溶融速度に及ぼす炭酸塩濃度の影響を示す。溶融速度は、いずれの炭酸塩についても濃度の増加に伴い上昇していることがわかる。溶融テスト時においてパウダー溶融状況を観察すると、炭酸塩濃度の増加に伴い、ガス発生量が増大し粉末層が激しく揺動することが明らかとなった。このことから考えれば、炭酸塩の分解によって発生するガスによって溶融層、粉末層が攪拌され、溶融が促進されたものと考えられる。

なお、炭酸塩の分解によって、(9)式の反応により骨材カーボンが消費されるが、骨材カーボンと炭酸塩との反応は主にパウダーが溶融した後の反応であると考えられるので、直接溶融速度に対しては関与しないものと考えられる。

3.5 炭酸塩分解反応速度の定量化

炭酸塩の分解反応については、古くから数多くの研究がなされている¹⁵⁾。しかしながら、パウダーのような多元系の成分系で、しかも鋼の液相線温度から800K程度の温度までの広い温度範囲における、粉体層から融体層にいたるまでの研究はなされていない。本報告では、パウダー中の炭酸塩の種類・量による溶融促進効果を定量化することを目的として、パウダー中の炭酸塩分解反応速度を熱天秤法によって測定した。

本研究では、実験結果を(11)式に示したような1次反応であると仮定した。

$$\frac{d(\%CO_2)}{dt} = -k(\%CO_2) \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで、(%CO₂)は、パウダー中のCO₂濃度 (mass%)、tは時間(s)、kは反応速度定数(s⁻¹)を表す。

実験結果のうちNa₂CO₃を添加した試料の結果を一例としてFig. 8に示した。これらの結果は、良好な直線関係を示しており、本反応が1次反応であることが明らかとなった。

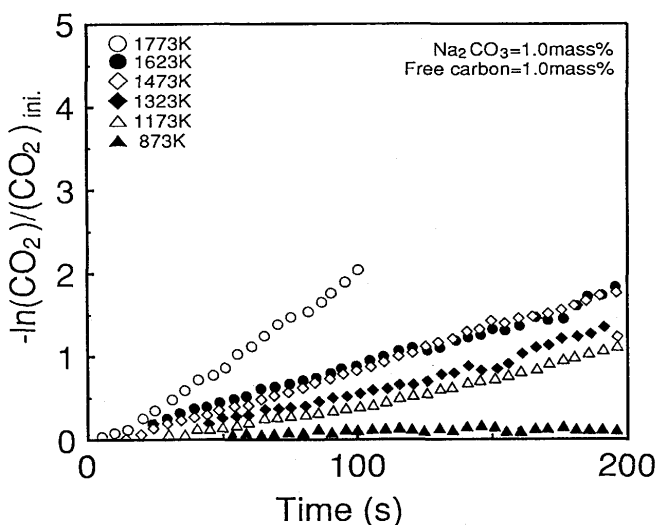


Fig. 8. Change in $-\ln(CO_2)/(CO_2)_{ini.}$ with time.

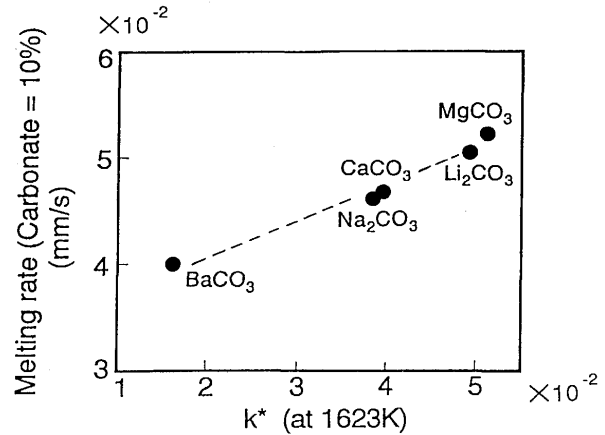


Fig. 9. Relation between k^* and melting rate.

本結果と同様の結果が、他の炭酸塩についても得られた。

これらの結果の傾きより求めた反応速度定数kは、パウダー中のCO₂濃度を基準としたものである。実際には、炭酸塩質量を基準とした方が便利である。そこで(12)式によって、炭酸塩質量基準の反応速度定数k*を求めた。

$$k^* = k \times (M_{CO_2}/M_c) \quad \dots\dots\dots (12)$$

ここでk*は炭酸塩質量濃度基準の反応速度定数、M_{CO₂}はCO₂の分子量、M_cは炭酸塩の分子量を表す。

Fig. 9に、k*と溶融速度との関係を示す。これらの結果は良好な直線関係を示しており、k*は溶融速度のパラメータとなることが明らかとなった。

3.6 溶融速度の定式化

Fig. 9より、溶融速度と炭酸塩濃度基準の反応速度定数k*は溶融速度のパラメータとなることが明らかとなった。いま、炭酸塩の分解反応速度が(13)式で表されると仮定する。

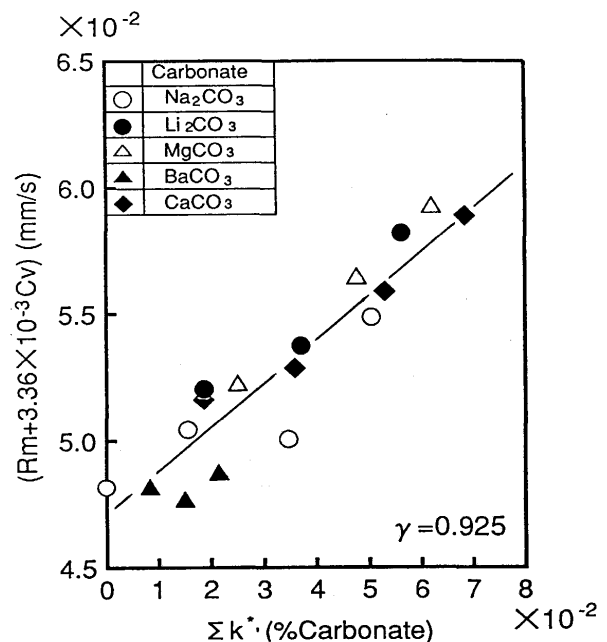


Fig. 10. Relation between $\Sigma k^* \cdot (\%Carbonate)$, C_v and melting rate.

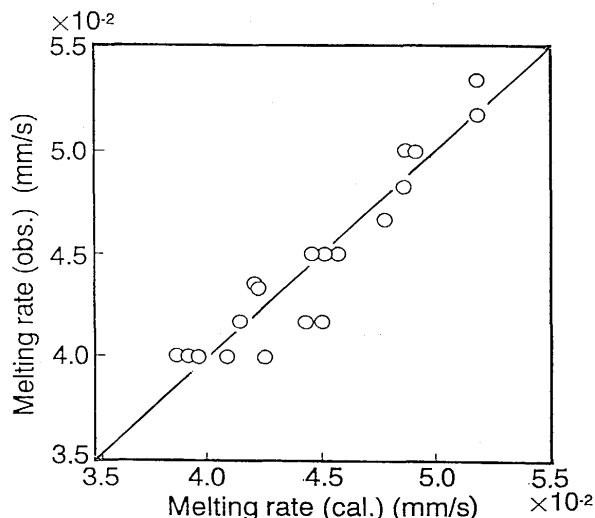


Fig. 11. Comparison of calculated melting rate with observed value.

$$D_r \propto \Sigma k^* \cdot (\% \text{carbonate}) \quad \dots \dots \dots (13)$$

ここで、 D_r は炭酸塩の分解反応速度(s^{-1})、(%Carbonate)は炭酸塩の濃度(mass%)を表す。

Fig.10に、(8)式で示された溶融速度と単位体積当たりのカーボン濃度との関係式に基づいて補正した溶融速度を炭酸塩の分解反応速度 D_r に対して示した。

Fig.10の結果より、溶融速度の推算式として(14)式を得た。

$$R_m = 16.8 \Sigma k^* \cdot (\% \text{carbonate}) - 0.00336 C_v + 0.0477 (r=0.926) \quad \dots \dots \dots (14)$$

(14)式は、異なる骨材カーボン濃度、融点、かさ密度、炭酸塩種類・濃度、原料種類・配合のパウダーの溶融速度を2つの変数で記述できる式であることがわかる。

Fig.11に、(14)式によって推算した溶融速度の計算値を、実測値に対して示す。本計算値は、実測値を良く表すことがわかる。

4. 高速鋳造用パウダーの試作

以上の検討結果を基に、高速鋳造用パウダーを試作した。試作したパウダーの特徴をTable 5に示した。すなわち、 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 の添加により低粘度化を図るとともに、溶融速度の上昇を図った。また珪藻土の添加によって、低かさ密度化を図った。さらに、骨材カーボンについても低下させた。

これらの、パウダーを使用することによって、鋳造速度4.0~5.0m/minの高速鋳造時においても安定な操業が可能

Table 5. Characteristic features of improved powders.

	Conv.	Improved 1	Improved 2
Casting speed (m/min)	2.0	4.0	5.0
Consumption (kg/m ²)	0.35	0.18	0.20
Viscosity:1573K (Pa·s)	0.078	0.038	0.015
Melting point (K)	1373	1252	1243
Bulk density (kg/m ³)	878	854	830
CaO/SiO ₂	0.92	0.95	1.20
Na ₂ CO ₃ (mass%)	<5	11.9	14.7
Li ₂ CO ₃ (mass%)	<5	0	8.9
BaCO ₃ (mass%)	0	11.1	0
Free carbon (mass%)	2.9	1.5	1.5

となった⁵⁾。

5. 結言

鋳造速度が4.0~5.0m/minの範囲における高速鋳造用パウダーの開発を目的として、パウダーの基本特性を定量的に評価した。さらに、原料配合にまで立ち入った検討を行い、高速鋳造用パウダーを試作した。

本研究の検討結果に基づき設計・試作した、低粘度、高溶融速度、低かさ密度のパウダーを使用する事によって、鋳造速度4.0~5.0m/minの高速鋳造時においても安定な操業が可能となった⁵⁾。

文 献

- 1) 石原和雄, 木村智彦, 谷本善男, 山下幹夫, 小林隆衛: 住友金属誌, **38** (1986), p.166
- 2) 小谷野敬之, 政岡俊雄, 和田 勉, 森 孝志, 北川 融, 鈴木幹雄: 鉄と鋼, **71** (1985), S1022
- 3) F.K.Iverson and K.Busse: Stahl und Eisen, **111** (1991), p.37
- 4) 塗 嘉夫, 大橋徹郎: 鉄と鋼, **65** (1979), S703
- 5) 中井 健, 金沢 敬, 中島敬治, 山田恒夫, 丸川雄浄, 吉田克磨, 田中哲三, 井上雄次: 材料とプロセス, **4** (1991), p.1283
- 6) 小山邦夫, 長野 裕, 中野武人: 製鉄研究, (1987) 324, p.39
- 7) P.V.Riboud, Y.Roux, L.D.Lucas and H.Gaye: Fachber. Huttenp. Metall-weiterverarb., **19** (1981), p.859
- 8) H.Ogawa and Y.Shiraishi: Proceedings of 4th Inter. Conf. on Molten Slags and Fluxes, Sendai, (1992), p.433
- 9) T.Iida, H.Okuda, Z.Morita: Proceedings of 3rd Inter. Conf. on Molten Slags and Fluxes, Glasgow, (1988), p.199
- 10) 例えば, 大谷正康: 鉄冶金熱力学, (1974), p.142 [日刊工業新聞社]
- 11) 森田善一郎, 飯田孝道, 川本正幸: 学振140委-No.190(昭和61年6月)
- 12) 森田善一郎, 飯田孝道, 川本正幸, 毛利 晃: 鉄と鋼, **70** (1984), p.1242
- 13) 例えば, 日本金属学会シンポジウム予稿「連続鋳造用パウダー・フラックスの諸問題」, (1991年7月)
- 14) 田村洋一, 安元邦夫, 郡司好喜, 森田善一郎, 飯田孝道, 川本正幸: 鉄と鋼, **71** (1985), S1005
- 15) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛, 徳光直樹, 山本里見: 鉄と鋼, **66** (1980), p.2023