

熱機械分析による連鑄パウダーの溶融挙動の検討

川本 正幸*・渡部 忠男*・池田 隆果*

Melting Behavior of Mold Powder for Continuous Casting of Steel by Thermo Mechanical Analysis

Masayuki KAWAMOTO, Tadao WATANABE and Takami IKEDA

Synopsis : Melting behavior of mold powder is very important for continuous casting operation and quality of steel. In this experimental study, the shrinking behavior of mold powder was measured by thermo-mechanical analysis in order to investigate the melting behavior of mold powder.

Thermodynamic calculation of the liquid fraction in the mold powder appears to show reasonable agreement with thermo-mechanical analysis data. Then, it may be concluded that thermo-mechanical analysis enables us to give useful information about the melting behavior of mold powder. The results of the thermo-mechanical analysis are summarized as follows ;

Fluorite is considered to be better fluorite source than sodium fluoride, sodium fluoride is better than soda ash as Na_2O source and silica powder has a superiority over diatomaceous earth as SiO_2 source.

Key words : continuous casting ; mold powder ; thermo mechanical analysis ; thermodynamic calculation.

1. 緒言

連鑄パウダーの溶融特性は、ブレークアウト事故の発生などの操業上の問題、鑄片の表面割れなどの品質上の問題の両面から重要である。このような背景のもとに、連鑄パウダーの溶融現象に関する研究は、数多くなされてきた。

たとえば、パウダーを添加したルツボの底部を加熱する方法¹⁾、ボタン状に成形したパウダーを加熱する方法²⁾、骨材炭素の燃焼挙動をガス分析する方法^{3,4)}、ホットサーモカップル法⁵⁾によって、連鑄パウダーの溶融速度に関する定性的な知見が得られてきた。

一方、著者らは、連鑄パウダーの溶融速度の支配因子について検討を加え、それらを定量的に評価した⁶⁾。

これらの検討から、溶融速度の調整方法に関する知見が得られ、低粘度化と併せて検討することによって^{7)5m/min}での高速鑄造が可能なるスラブ用連鑄パウダーの開発が可能となった⁷⁾⁸⁾。しかしながら、鑄片の表面割れなどの鑄片品質については、均一溶融性や焼結性などの影響を受けるので、溶融過程に関する検討が不可欠である。

本研究においては、連鑄パウダーの溶融過程に関する知見を得ることを目的として、連鑄パウダー原料の溶融過程における収縮挙動を、熱機械分析装置で測定した。また熱力学平衡計算によって、液相の発生温度、発生量を求め、熱機械分析の結果と比較検討した。

2. 熱機械分析

溶鋼上に添加された連鑄パウダーは焼結反応、骨材カーボンの酸化反応、炭酸塩の分解反応を経て溶融すると考えられる。しかしながら、それらの反応に関する直接的な情報を得ることは困難であり、不明な点が多い。そこで、溶融過程における挙動の基礎的知見を得ることを目的として、以下の方法により⁹⁾熱機械分析による検討を行った。

2.1 実験装置ならびに方法

実験装置の概略をFig. 1に示す。内径 $5.75 \times 10^{-3}\text{m}$ の平底の白金ルツボ中にパウダー試料を秤量する。パウダー試料とアルミナ棒が直接接触しないように、外径 $4.00 \times 10^{-3}\text{m}$ の平底の白金ルツボを試料表面に接触させ、その上からアルミナ棒を接触させた。 $1.00 \times 10^{-2}\text{kg}$ の一定荷重を与えながら、 1.67K/s の一定の昇温速度で昇温し、その際のアルミナ棒の変位を差動トランスによって測定し、パウダー試料の体積変化を測定した。測定条件をTable 1に示す。

熱機械分析の結果は、印可荷重、昇温速度に影響を受けると考えられるが、予備実験の結果、本実験条件では印可荷重が十分に小さく、昇温速度が十分に遅いため、大きな影響を受けないことを確認した。

また本実験の場合、発生した液相は荷重を与えているアルミナ棒下端よりも上方へ排出されるので、液相が発生すれば、それに対する体積収縮が観察されるものと考えられる。

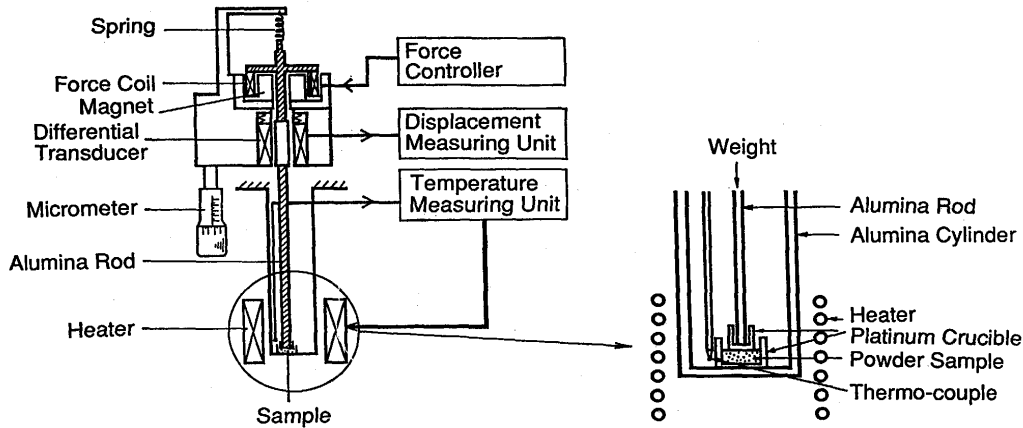


Fig. 1. Schematic diagram of Thermo-mechanical analyzer.

Table 1. Experimental conditions.

Crucible	Plutium $\phi 5.75 \times 10^{-3} \text{m}$, $1 \times 10^{-4} \text{mt}$
Mass of sample	$4 \times 10^{-5} \text{kg}$
Rate of heating	1.67K/s
Weight	$1.0 \times 10^{-2} \text{kg}$ ($7.96 \times 10^2 \text{kg/m}^3$)
Atmosphere	Air

Table 2. Chemical composition and particle diameter of material. (mass%)

Materials	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	F	Fe ₂ O ₃	diameter
Portland cement	21.9	62.8	6.0	1.9	0.3	0.2	2.1	13.7 μm
Soda ash	0	0	0	0	58.5	0	0	106.0
Sodium fluoride	0	0	0	0	72.3	44.3	0	12.6
Fluorite	1.2	70.2	0	0	0	46.6	0	58.2
Diatomaceous earth	89.3	0.6	3.9	0.4	3.6	0	1.6	39.3
Silica	97.1	0	0	0	0	0	0	16.9

Table 3. Compositions of samples. (mass%)

Materials	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Portland cement	100	0	0	50	50	50	0	0	0	0	0	0
Diatomaceous earth	0	100	0	0	0	0	50	50	50	0	0	0
Silica	0	0	100	0	0	0	0	0	0	50	50	50
Soda ash	0	0	0	50	0	0	50	0	0	50	0	0
Sodium fluoride	0	0	0	0	50	0	0	50	0	0	50	0
Fluorite	0	0	0	0	0	50	0	0	50	0	0	50

なお、熱機械分析装置は島津製作所製TMA-50Hを使用した。

2.2 測定試料

実際の連鋳パウダーはいくつかの原料の混合物であるが、本研究においては単純化のために、測定試料は連鋳パウダー原料の単体、もしくは2種類を機械的に混合したものをを使用した。それぞれの原料の化学組成、ならびに平均粒径を、Table 2に示す。Table 2の分析値は、それぞれの酸化物であるとした場合の値であり、フッ素濃度は別に示した。また、実験に用いた試料の配合をTable 3に示す。

2.3 実験結果

実験結果をFig. 2からFig. 4に示す。熱機械分析で得られる測定値は、変位の絶対値である。したがって、初めの試料高さが異なると比較できない為、(1)式によって無次元化した。

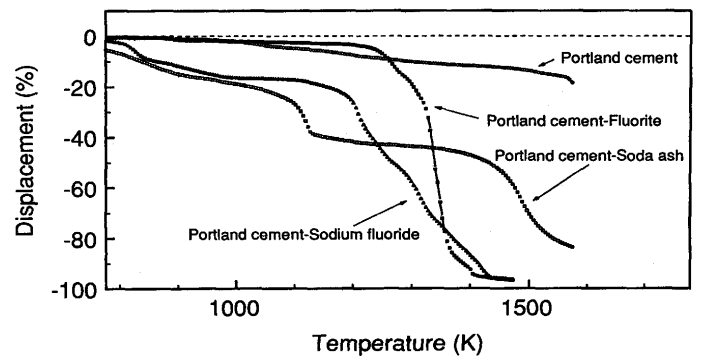


Fig. 2. Results of thermo-mechanical analysis for portland cement based samples.

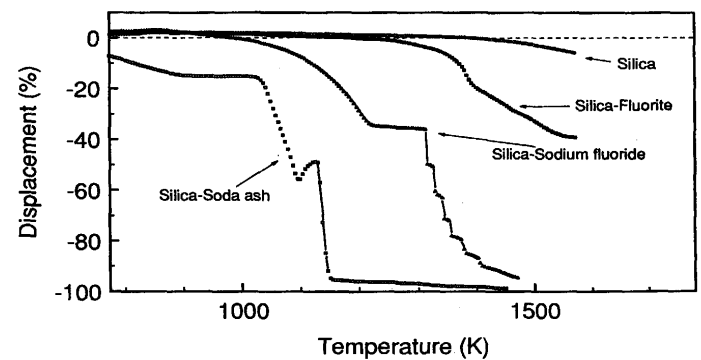


Fig. 3. Results of thermo-mechanical analysis for silica based samples.

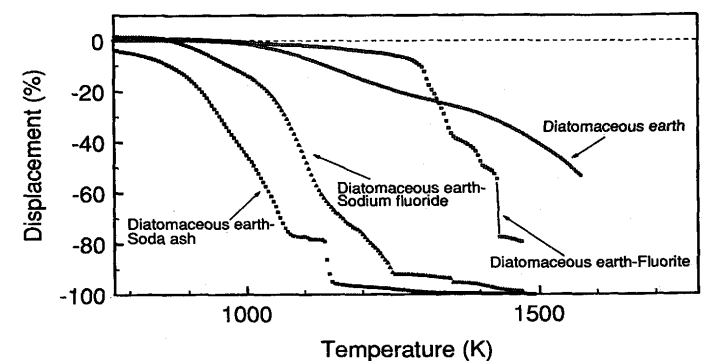


Fig. 4. Results of thermo-mechanical analysis for diatomaceous earth based samples.

$$\text{Displacement (\%)} = X/X_0 \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、Xは熱機械分析で得られる測定値(m)、X₀は最初の試料高さ(m)を表す。

Fig. 2において、連鑄パウダーの代表的な基材であるポルトランドセメントに対して蛍石を添加した場合は、ポルトランドセメント単体の場合に比べて、1200Kまでの収縮は小さく、1400K近傍で収縮率が100%近傍で一定値をとることから溶融が完了しているものと推定される。

それに対して、フッ化ナトリウムを添加した場合は、800Kにおいて既に収縮を開始しており、1400K近傍で溶融を完了する。このことから、蛍石よりもフッ化ナトリウムを添加した場合の方が、低温で収縮が始まることわかる。また、ソーダ灰を添加した場合には、800Kにおいて既に収縮を開始しており、1100K近傍の不連続を経て、1500K近傍で溶融する。ソーダ灰は平均粒径が大きく顆粒状であり、充填率が低い為に低温側で収縮が発生すると考えられる。また、1100K近傍の急激な変化については、ソーダ灰の分解反応であると推定される。

Fig. 3において、珪石粉に対して蛍石を添加した場合は、珪石粉単体の場合に比べて、収縮の開始温度が低下しており、1200K近傍から収縮を開始する。本結果は、蛍石の添加によって、融点が低下したことを表している。また、フッ化ナトリウムを添加した場合は、1000K近傍から収縮を開始し、1300K近傍から急激に溶融が進行する。ソーダ灰を添加した場合には、800Kにおいて既に収縮を開始しており、1000K近傍から急激に収縮を開始し、1150K近傍で完全に溶融する。ソーダ灰を添加した場合は、Fig. 2の場合と同様に、常温での充填率が低いことと、炭酸塩の分解反応によると考えられる。

Fig. 4において、珪藻土に対して蛍石を添加した場合は、珪藻土単体の場合に比べて、1300Kまでの収縮は小さく、1400K近傍で溶融を完了する。これはかさ密度が相対的に大きい蛍石の添加によって、充填率が増加することで低温での焼結による収縮量が小さくなったと考えられる。また、融点については、蛍石の添加によって低下したと考えられる。フッ化ナトリウムを添加した場合には、900K近傍から収縮を開始し、1300K近傍で溶融を完了する。ソーダ灰を添加した場合は、800Kにおいて既に収縮を開始しており、1100K近傍で溶融する。

以上の結果から、溶融した連鑄パウダーをイオン融体として考えた場合、フッ素(F⁻)源としては蛍石がフッ化ナトリウムよりも、Na₂O(Na⁺)源としてはフッ化ナトリウムがソーダ灰よりも、低温での収縮量を低下させることが可能であることがわかった。

熱機械分析の結果だけからは、溶融メカニズムを推定することはできないが、昇温過程における収縮は直接得られる値である。連鑄パウダーの粉末層中の断熱性は、主に充

填率と、その厚みに支配されているので、低温での収縮量の小さい連鑄パウダーほど、断熱性に優れていると考えられる。

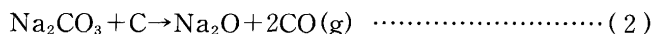
4. 考察

4・1 熱質量分析・示差熱分析との比較

熱機械分析の結果に関する理解を助ける為に、実際に連続鑄造機で使用する連鑄パウダーに対して、熱機械分析、示差熱分析、熱質量分析を行い、結果を比較検討した。結果をFig. 5に、試料組成をTable 4に示す。

750K近傍での発熱は質量変化を伴うことから、骨材カーボンの燃焼反応であると推定される。この際には、熱機械分析によって観察される収縮は観察されなかった。質量変化を伴う現象に収縮が生じないことは、骨材カーボンの粒径が基材原料のそれに対して十分に小さいことを表すと考えられる。

また、1000K近傍で観察される吸熱ピークは、質量変化ならびに収縮を伴うので、炭酸塩の分解反応であると推定される。本反応は次の2つの反応が考えられるが⁹⁾、どちらの反応であるのかを特定することは困難である。



さらに、1300K近傍での吸熱ピークは、質量変化は生じず、急激な収縮が観察されるので、溶融反応であると推定される。

4・2 熱力学平衡計算

熱機械分析の結果からは、炭酸塩の分解反応のように特

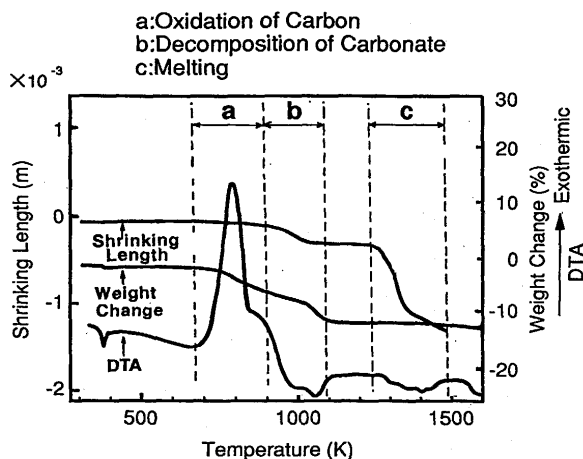


Fig. 5. Comparison of thermo-mechanical analysis result with weight change and differential thermal analysis results.

Table 4. Composition of sample powder in Fig.5. (mass%)

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	F	CaO/SiO ₂	C	Soda ash
38.0	34.3	4.7	3.6	8.9	4.2	0.90	4.0	14.0

定の温度で急激な収縮を伴う現象は推測可能である。しかし、焼結による収縮が、液相の発生による収縮とは特定することが困難である。そこで、熱力学平衡計算によって、各温度における液相率を求め、熱機械分析結果と比較検討することを試みた。

本研究における熱機械分析は、昇温速度の影響を大きく受けないことから、平衡状態に近い状況であることが推察される。

4.2.1 計算方法

熱機械分析結果を考察する為に、熱力学平衡計算によって液相発生温度、液相率を求めた。計算には、Chem-Sage¹⁰を用いた。計算に用いたデータは、Gayeらのデータ¹¹⁾¹²⁾を使用した。なお、フッ化物については、現状では信頼できる熱力学データが無いので、計算対象外とした。

計算した、試料の化学組成をTable 5に示した。Table 5の化学組成は実際の原料の分析値であり、それぞれ酸化物とした場合の値を示している。計算は773-1573Kの間で、100Kピッチで行った。計算に考慮した相をTable 6に示した。実際の計算は、各温度においてこれらの相の自由エネルギーの合計が最小となる時の、各相の存在量を計算するものであり、Gaye-Kapoor-Frohbergによるセルモデルを使用した。

4.2.2 計算結果

計算結果を熱機械分析装置による、試料高さの変化の測定結果と比較した。

なお、成分中の揮発成分については入力段階で削除し、考慮しなかった。また、ソーダ灰の分解反応については無視し、全量Na₂Oに分解したものとした。

Fig. 6からFig.12に結果を示す。Table 7に液相発生温度

Table 5. Chemical Composition for calculation.

Materials	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
Case 1 Portland cement	21.9	62.5	6.0	1.9	0.3	2.1
Case 2 Diatomaceous earth	89.3	0.6	3.9	0.4	3.6	1.6
Case 3 Portland cement-50mass% Silica	59.5	31.3	3.0	1.0	0.2	1.1
Case 4 Portland cement-50mass% Diatomaceous earth	55.6	31.6	5.0	1.2	2.0	1.9
Case 5 Portland cement-50mass% Soda ash	11.0	31.3	3.0	1.0	29.4	1.1
Case 6 Diatomaceous earth-50mass% Soda ash	44.7	0.3	2.0	0.2	31.1	0.8
Case 7 Silica-50mass%Soda ash	48.6	0	0	0	29.3	0

Table 6. Calculated phases.

Liquid phase	SiO ₂ , CaO, Al ₂ O ₃ , MgO, Na ₂ O, Fe ₂ O ₃ , FeO
Solid phase	SiO ₂ , CaO, Al ₂ O ₃ , MgO, Na ₂ O, Fe ₂ O ₃ , FeO, CaO·SiO ₂ , 3CaO·2SiO ₂ , 2CaO·SiO ₂ , 3CaO·SiO ₂ , 2FeO·SiO ₂ , MgO·SiO ₂ , 2MgO·SiO ₂ , 3CaO·Al ₂ O ₃ , CaO·Al ₂ O ₃ , CaO·2Al ₂ O ₃ , CaO·6Al ₂ O ₃ , FeO·Al ₂ O ₃ , MgO·Al ₂ O ₃ , 2SiO ₂ ·3Al ₂ O ₃ , 2Na ₂ O·SiO ₂ , Na ₂ O·SiO ₂ , Na ₂ O·2SiO ₂ , 2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ , CaO·Al ₂ O ₃ , 2SiO ₂ , CaO·MgO·2SiO ₂ , CaO·MgO·SiO ₂ , 2CaO·MgO·2SiO ₂ , 3CaO·MgO·2SiO ₂

ならびにその際の液相組成を示した。

Fig. 6 (Case 1)においては、1000K近傍から熱機械分析によって収縮が観察されているのに対して、計算した液相率からは1195Kから液相が発生していることがわかる。ポルトランドセメントは多くの成分を含むプリメルト原料である。熱機械分析ならびに液相率の計算値を併せて考えると、広い固液共存域を経て溶融するものと推定される。

Fig. 7 (Case 2)においては、1000K近傍から熱機械分析によって収縮が観察されているのに対して、計算した液相率からは1383Kから液相が発生していることがわかる。これは1000K近傍からの収縮は液相の発生を伴わない収縮であることを示唆する。珪藻土は常温における充填率が低く、昇温時に収縮を伴うと考えられる。

Fig. 8 (Case 3)においては、1100K近傍から熱機械分析によって収縮が観察されているのに対して、計算した液相率からは1399Kから液相が発生していることがわかる。これについても1100Kからの収縮は液相の発生を伴わない収縮であると考えられる。

Fig. 9 (Case 4)においては、熱機械分析によって1100K近傍と、1400K近傍で収縮が観察されているのに対して、計算した液相率からは1480Kから液相が発生していることがわかる。1400K近傍では液相発生により収縮し、1100K近傍の収縮は珪藻土配合による液相の発生を伴わない収縮と考えられる。

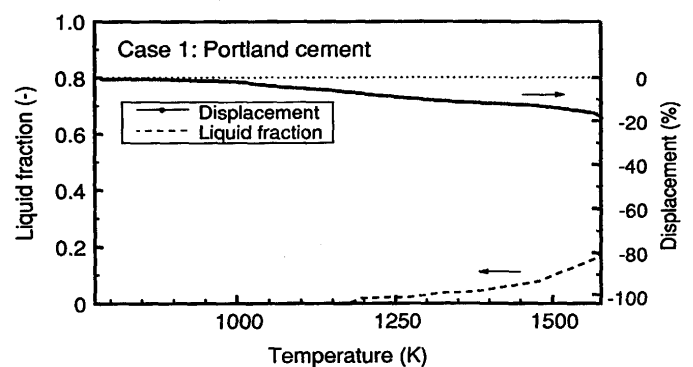


Fig. 6. Comparison between thermo mechanical analysis result and calculated liquid fraction for case 1.

Table 7. Chemical composition of liquid phase at liquid generative temperature. (mass%)

Materials	Temp(K)	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
Case 1 Portland cement	1195	0.7	37.7	2.8	0.1	0	58.7
Case 2 Diatomaceous earth	1383	78.4	1.4	8.8	0.9	8.1	2.4
Case 3 Portland cement-50mass% Silica	1399	71.6	5.0	13.2	2.5	2.5	5.1
Case 4 Portland cement-50mass% Diatomaceous earth	1479	64.3	11.6	11.9	2.9	4.8	4.5
Case 5 Portland cement-50mass% Soda ash	1057	0	38.4	0.7	0	3.5	57.5
Case 6 Diatomaceous earth-50mass% Soda ash	1229	58.7	0.4	0	0.1	40.8	0
Case 7 Silica-50mass%Soda ash	1273	62.4	0	0	0	37.6	0

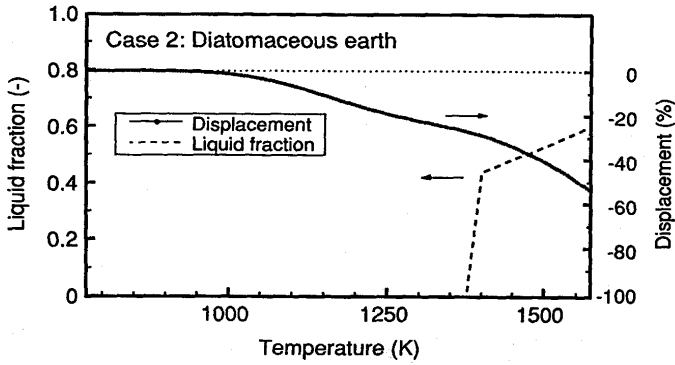


Fig. 7. Comparison between thermo-mechanical analysis result and calculated liquid fraction for case 2.

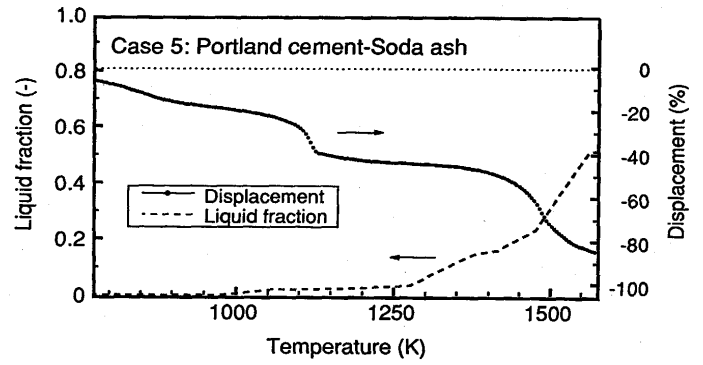


Fig. 10. Comparison between thermo-mechanical analysis result and calculated liquid fraction for case 5.

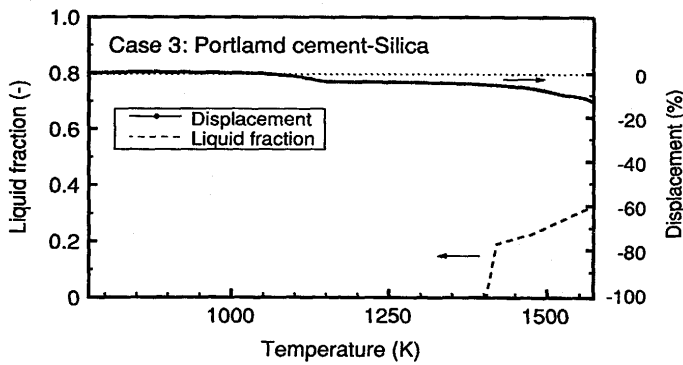


Fig. 8. Comparison between thermo-mechanical analysis result and calculated liquid fraction for case 3.

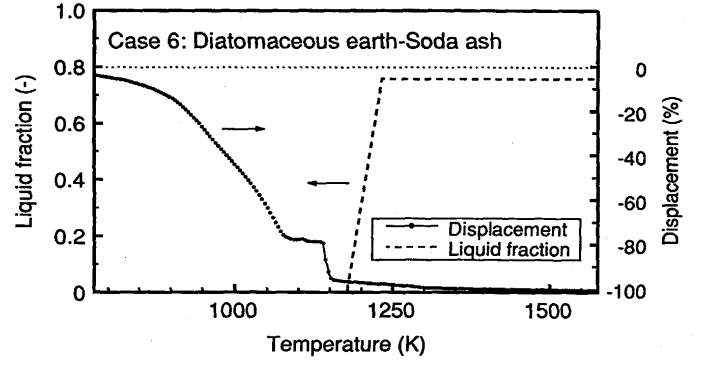


Fig. 11. Comparison between thermo-mechanical analysis result and calculated liquid fraction for case 6.

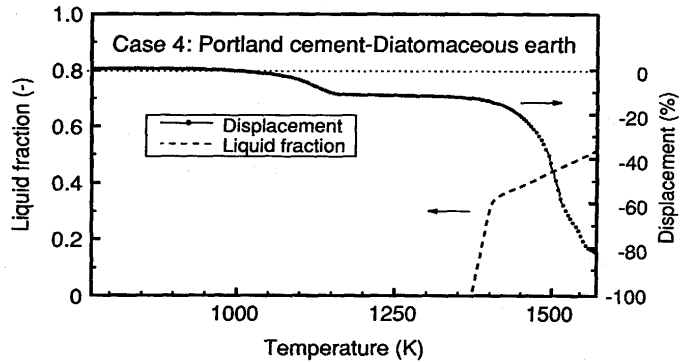


Fig. 9. Comparison between thermo-mechanical analysis result and calculated liquid fraction for case 4.

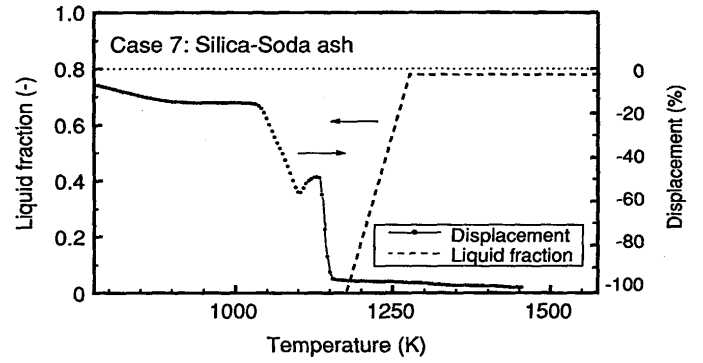


Fig. 12. Comparison between thermo-mechanical analysis result and calculated liquid fraction for case 7.

Fig.10(Case 5)においては、800K近傍で既に収縮が開始しており、1100K近傍と1500K近傍での屈曲点が熱機械分析によって観察されているのに対して、計算した液相率からは1057Kから液相が発生し、1300K近傍と1500K近傍に屈曲点を経て液相率が増加している。熱機械分析結果の1100K近傍における収縮はソーダ灰の分解反応によるものと考えられる。1300K、1500K近傍の屈曲点は熱機械分析の結果と液相率の計算結果が良い対応を示しており、液相の発生によると考えられる。

Fig.11(Case 6)においては、800K近傍で既に収縮が開始

しており、1150K近傍でほぼ溶融が終了するのに対して、計算した液相率からは1229Kで急激に液相が発生する。このことは、珪藻土とソーダ灰いずれの場合も常温における充填率が低く、液相の発生に因らない収縮が大きいと考えられる。

Fig.12(Case 7)においては、800K近傍で既に収縮が開始しており、1150K近傍でほぼ溶融が終了するのに対して、計算した液相率からは1273Kで急激に液相が発生する。これについても、ソーダ灰の分解反応とソーダ灰自体の収縮の両方が関与している。また、珪石粉の方が珪藻土に比べて、

液相の発生を伴わない収縮が大きい。

これらの結果から、熱力学平衡計算による液相率の計算値と熱機械分析の結果とを対応させると液相生成による収縮と焼結による収縮とを分離することが可能である。

このことは、溶融特性が主に原料の化学組成に支配されていることを意味する。かさ密度や粒径などの物理的な要因は、主に溶融速度に影響を与える⁹⁾。

4・3 溶融状況の推定

連鑄パウダーにおいて、安定した溶融状態とは、溶鋼上に溶融層が存在し、その上に急激な温度勾配を持たせることにより、粉末状態を保持し良好な保温性を発揮させる状態と考えられる。連鑄パウダーの溶融は、溶鋼からの熱の移動によって生じるのであるから、液相が発生し焼結が進行すれば、粉末状態よりも熱伝導率が大きくなり、加速的に溶融が進行する。このような状態では、上部の粉末層が極端に薄くなったり、溶融層厚さが極端に厚くなったりし、操業上の支障となる。

以上のことから、液相が低温で発生せず、焼結状態を最小限に抑えることが、操業上・品質上重要な課題となる。

以上の論点より、以下に各原料の影響について述べる。

4・3・1 フッ素原料

フッ素原料は種々のフッ化物を考えられるが、本研究では蛍石とフッ化ナトリウムを比較する。Fig.2, 3, 4に示した熱機械分析結果から、蛍石を添加した場合は、フッ化ナトリウムを添加した場合に比べて、いずれの場合においても、液相の発生温度が高い。さらに、フッ化ナトリウムを添加した場合には800K近傍において、いずれの場合においても収縮が始まっていることから、フッ素原料としては蛍石を使用した方が安定した溶融が可能であると考えられる。

4・3・2 Na₂O原料

Na₂O原料として、ソーダ灰とフッ化ナトリウムを比較した。ソーダ灰を添加した場合には、1100K近傍の分解反応によって、大きな体積変化を生じる。また、それより低温側の収縮については、液相の発生に因らない収縮が生じており、フッ化ナトリウムの添加の方が安定した溶融が可能であると考えられる。

4・3・3 SiO₂原料

SiO₂原料として、珪石粉と珪藻土を比較した。珪藻土は、SiO₂以外の成分を含んでいることと、充填率が低いことによって、1000K近傍から収縮が生じており、液相発生に因らない収縮が大きい。したがって、珪石粉の添加によって安

定した溶融が可能であると考えられる。

5. 結言

連鑄パウダーの溶融挙動に関する知見を得ることを目的として、連鑄パウダー原料の熱機械分析ならびに熱力学平衡計算を行った。得られた結果は以下の通りである。

(1) 熱機械分析は、連鑄パウダー中の炭酸塩分解反応、焼結反応、溶融反応を定量的に評価できる。

(2) 熱力学平衡計算による液相率の値と熱機械分析の結果は良く対応し、併せて検討することによって、炭酸塩分解反応、焼結反応、溶融反応を特定することができる。ただし、フッ化物を含有する条件では、熱力学平衡計算を行っていない。

(3) より安定した溶融特性すなわち焼結が生じ難い状態を得るためには、フッ素源としては、フッ化ナトリウムより蛍石が、Na₂O源としてはソーダ灰よりフッ化ナトリウムが良好であるので、できるだけ、Na₂O濃度を低下させ、蛍石の添加によって物性を調整することが望ましいと考えられる。また、SiO₂源としては、珪藻土より珪石粉が良いことが明らかとなった。

しかしながら、原料の選択については、溶融特性の他に、溶融速度、保温性などの因子を考慮する必要がある。

文 献

- 1) 中戸 参, 野崎 努, 西川 廣, 反町健一: 鉄と鋼, **74** (1988), p.1266
- 2) 桜谷敏和, 江見俊彦, 武 英雄, 江本寛治, 越川隆雄: 川崎製鉄技報, **12** (1980), p.441
- 3) 宮川昌治, 鈴木健一郎, 村田賢治, 中西恭二: 鉄と鋼, **70** (1984), p.985
- 4) 長野 裕, 益尾典良: 材料とプロセス, **2** (1989), p.1261
- 5) 岸 忠男, 長野 裕, 中野武人: 鉄と鋼, **71** (1985), p.250
- 6) 川本正幸, 中島敬治, 金沢 敬, 中井 健: 鉄と鋼, **80** (1994), p.219; ISIJ International, **34** (1994), p.593
- 7) 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
- 8) 中島敬治, 川本正幸, 金沢 敬, 中井 健, 丸川雄浄, 田中哲三: 材料とプロセス, **4** (1991), p.1247
- 9) Y.Matsushita, K.Tanaka, T.Wada and T.Takahashi: Proceedings of 4th Int. Conf. on Molten Salts and Fluxes, Sendai, (1992), p.474
- 10) G.Eriksson and K.Hack: Metal. Trans. B, **21B** (1990), p.1013
- 11) H.Gaye and D.Coulombet: Donnees Thermochimiques et cinetiques Realties a Certains Matériaux Siderurgiques PCM 84-RE 1064, IRSID
- 12) H.Gaye and J.Welfringer: Modelisation des Proprietés Thermodynamiques des Laitiers Phosphates PCM-N124, IRSID