

連続铸造用モールドフラックスの ガラス状態および結晶状態の熱拡散率

柴田 浩幸*・江見 俊彦*・早稲田 嘉夫*・近藤 幸一*²・太田 弘道*³・中島 敬治*⁴

Thermal Diffusivities of Continuous Casting Mold Fluxes for
Steel in the Glassy and Crystalline States

Hiroyuki SHIBATA, Toshihiko EMI, Yoshio WASEDA, Koichi KONDO, Hiromichi OHTA and Keiji NAKAJIMA

Synopsis : Laser-flash method has been applied to determine thermal diffusivities of mold fluxes containing iron-, zirconium- and titanium-oxides for continuous casting of steel in temperature range between room temperature and 800K for glassy samples and between room temperature and 1000K for crystalline samples. Thermal diffusivity of glassy samples was found to be $4.6 \pm 0.5 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$, slightly higher than $4.0 \pm 0.5 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ of liquid samples, and insensitive to the variation of temperature and concentration within the range presently investigated. When crystallized, the thermal diffusivity was increased by about 40% over that of glassy samples. The diffusivity was decreased with increasing temperature, exhibiting only 20% increment of that of the glassy ones at temperatures beyond 800K. The apparent absorption coefficients of crystalline samples estimated from the measured spectral transmissibility were over 2400m^{-1} , indicating their opacity. Mold flux film was collected from the bottom part of mold for casting of steel and about 50mass% of which was confirmed by X-ray diffraction to be in crystalline state. The present results suggest that the change in radiative component due to absorption by the crystalline part of mold flux is one of the responsible factors in controlling the heat transfer through a continuous casting flux film between the mold and solidified shell.

Key words : thermal diffusivity ; mold flux ; crystalline state ; glassy state ; apparent absorption coefficient.

1. 緒言

鋼の連続铸造プロセスの生産性を向上させるため、铸造の高速化が進められている。鑄型/鑄片間の潤滑と、鑄片から鑄型への熱伝達制御に用いられているモールドフラックスの性状により、铸造速度、得られる鑄片の表面品質等に大きな差がでることが知られている。熱伝達制御に重要と考えられるモールドフラックスの熱拡散率は、高温測定に伴う実験上の困難さから正確な値が整備されておらず、このため、鑄片/鑄型間の伝熱機構がまだ十分に解明されていない現状である。なお、モールドフラックスは鑄片/鑄型間で、熔融状態・結晶状態・ガラス状態と連続的に変化したフィルムを形成していると考えられる。一方最近 ZrO_2 等を加えることによって、結晶化を容易にしたモールドフラックスを用いて炭素濃度が0.08~0.16%の亜包晶鋼の高速铸造が試みられ、良好な成果が認められている。この場合、鑄片/鑄型間の熱伝達が減少し、スラブが緩冷却状態になることによってスラブの表面品質が向上していると考えられ

ている^{1,2)}。

この研究課題に対して、著者らは示差3層レーザーフラッシュ法^{3,4)}ならびに高温測定において不可避な熱放射の影響を正確に算出するデータ解析法³⁾を開発し、これらの手法を用いてまずモールドフラックスの熔融状態における熱拡散率を系統的に測定し、熱拡散率の絶対値が $4 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ 程度あり、組成依存性・温度依存性とも顕著でないことを明らかにした⁵⁾。

引き続きモールドフラックスのガラスおよび結晶状態の熱拡散率測定を実施したので、本研究ではその結果について報告する。なお、モールドフラックスが結晶化した場合、その光学的性質が大きく変化することが予想される。また、モールドフラックスの光学的性質は高温での放射伝熱の制御因子の一つと考えられるので、結晶化したモールドフラックスの吸光係数の測定も行った。さらに、実働連続铸造鑄型直下で回収されたモールドフラックスフィルムの結晶量の定量化を試み、今回測定された熱拡散率の値を基に連続铸造鑄型内における伝熱機構について考察を試みた。

平成7年11月14日受付 平成8年3月4日受理 (Received on Nov. 14, 1995; Accepted on Mar. 4, 1996)

* 東北大学素材工学研究所 (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980-77)

* 2 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University)

* 3 茨城大学工学部 (Faculty of Engineering, Ibaraki University)

* 4 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

2. 実験方法

2・1 熱拡散率測定

実験に用いたモールドフラックスの化学組成をTable 1に示す。このモールドフラックスを、白金るつば中約1600Kで溶解し、約600Kに保持したステンレス板上に流し急冷してガラス状態の試料を得た。急冷した試料は残留応力が大きく加工が難しい。そこで770Kで約30分焼鈍後、炉冷し残留応力を除去した。この試料から直径10mm厚さ1mmの円盤状試料を作成し、熱拡散率測定に供した。一方、加工した試料を1073Kで1時間熱処理を行い、完全に結晶化させた試料も作成した。

熱拡散率測定はFig. 1に概略図を示すレーザーフラッシュ法により実施した。この熱拡散率測定装置では、試料の下面をルビーレーザーパルスにより瞬間的に加熱し、加熱後試料上面から放射される赤外線ミラーを用いてInSb赤外線検出器に集光し、試料上面の温度を赤外線の相対的強度変化として測定する。一方、試料の温度変化を時間の関数として測定した温度応答曲線から、熱拡散率 α は良く知られ

た(1)式より容易に求められる⁶⁾。

$$\alpha = \frac{0.1388d^2}{t_{1/2}} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 d は試料の厚さ、 $t_{1/2}$ は温度が最大値の1/2に到達する時間である。レーザーフラッシュ法では、試料表面のみが加熱されることが重要である。モールドフラックスは透光性を持つので、レーザー光を試料表面で効率良く熱に変換し、かつ赤外線検出器の測温度度を上げるためにカーボンプレー(dgf. 123Miracle Powder Products Corp.)により試料の両面を黒鉛で被覆した。さらに、黒鉛被覆がレーザー光による損傷を受けないようにレーザー光の光路に硫酸銅水溶液を満たしたフィルターを入れ、試料に照射されるレーザー光の強度を調整した。熱拡散率測定にこの黒鉛皮膜は影響しない^{7,8)}。また測定は真空中で行い、ガラス試料は室温~800Kまで、結晶化した試料は室温~1000Kまでの測定を行った。

2・2 吸光係数の測定

今回の実験に用いたモールドフラックスの見かけの吸光係数は、すでにガラス試料については報告されている⁵⁾。本研究では結晶化することによってモールドフラックスがどの程度不透明になるかを明らかにするため、結晶化させたモールドフラックスについて見かけの吸光係数を求めた。この導出方法の詳細はすでに報告されているので⁵⁾、ここでは要点のみを述べる。各試料について、室温で 4×10^{-7} mから 1×10^{-5} mの波長領域における吸光係数を測定し、得られた吸収スペクトルから次の方法により、見かけの吸光係数を算出した。

黒体からの放射を試料が吸収すると、試料内部における放射エネルギーの減衰は、放射エネルギーが入射した位置からの距離(浸透深さ)を x とすると、次式で表すことができる。

$$Tr(x) = \frac{\int_0^\infty e_{b,\lambda} \exp(-x\kappa_\lambda) d\lambda}{e_b} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 κ_λ は波長 λ に対する吸光係数、 Tr は入射エネルギーと位置 X におけるエネルギーの比、 e_b は黒体から発散されるエネルギーの全量であり、ステファン・ボルツマン定数を σ とすれば σT^4 で与えられる。測定によって得られた吸収スペクトルに対する Tr を求めた後、黒体の温度が1375K、1475Kおよび1575Kの場合に次式を用い、浸透深さ x が0.1mmならびに0.3mmの時の見かけの吸光係数 κ_a を算出した。

$$\kappa_a = - \frac{\partial (\log Tr(x))}{\partial x} \dots\dots\dots (3)$$

2・3 鋳型内でのモールドフラックス中の結晶量の定量

モールドフラックスが鋳型内において、どのような状態

Table 1. Chemical composition of synthetic mold fluxes prepared in this work (mass%).

Type of flux	SiO ₂	CaO	F	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	TiO ₂	Fe
Fe 2.6%	35.7	32.3	6.4	9.2	8.7	8.4	<0.1	<0.1	2.6
ZrO ₂ 4.9%	33.7	31.3	8.0	9.0	8.7	7.3	4.9	<0.1	<0.1
TiO ₂ 9.5%	32.6	30.5	6.0	8.7	8.5	7.1	<0.1	9.5	<0.1

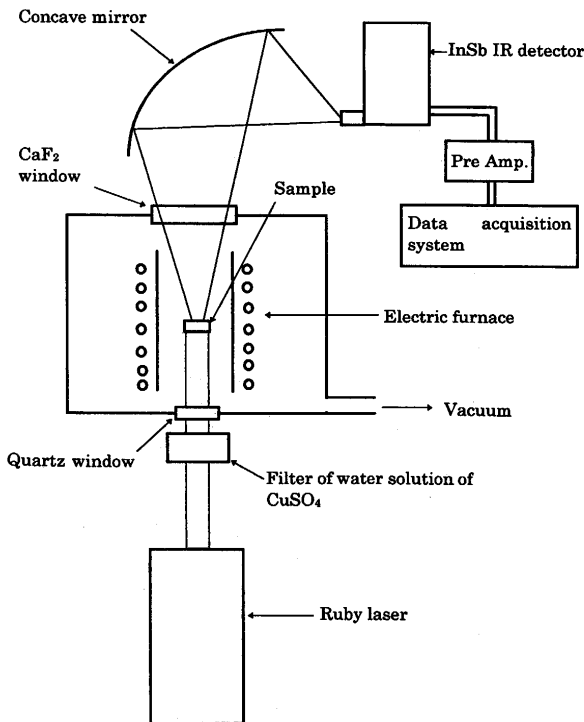


Fig. 1. Schematic diagram of the laser flash method used in this work for measuring thermal diffusivity of a disk sample.

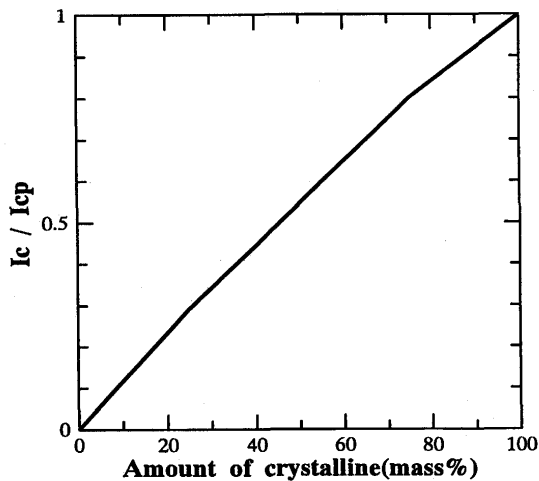


Fig. 2. Calibration curve obtained from the peak intensity of Cuspidine 29.15°.

で存在しているかを知ることは、鋳型内における伝熱を考察するために重要である。しかし、実際の鋳型内を直接観察することは難しい。そこで、鋳型内の状態をある程度反映していると考えられる鋳型直下で急冷回収されたモールドフラックスに対して粉末X線回折法を応用し、結晶量の定量化を試みた。本研究では結晶相の特定の回折線の強度 (I_c) に着目、100%結晶化した試料の対応する回折線の強度を I_{cp} とすると、 I_c/I_{cp} の比は結晶相の重量比率 W_c の関数として、次式で与えられることを利用し、結晶相の重量比率 (W_c) を算出した。

$$I_c/I_{cp} = f(W_c) \quad \dots\dots\dots (4)$$

具体的には I_c/I_{cp} と W_c との関係を示す検量線をあらかじめ求めてさえおけば、回収されたモールドフラックスの特定の回折線の強度からこの検量線によって結晶相の重量比率を容易に求めうる。本研究では検量線を次のようにして決定した。

回収したモールドフラックスと同一組成のフラックスを1673Kにおいて白金るつぼで溶解後急冷し、100%ガラス状の試料とし、またこのガラス状試料を1073Kで1時間の熱処理を行い100%結晶化させた。これらの2種類の試料はメノー乳鉢により十分粉碎後、ガラス試料に対して結晶化した試料を25mass%, 75mass%などと一定量を加え、メノー乳鉢中でアセトンを添加して、さらなる粉碎が生じないように注意しながら、アセトンが乾燥するまで十分に混合し、検量線を得るための粉末X線回折測定に供した。参考までに得られた検量線をFig. 2に示す。一方、実働の連続鋳造鋳型から回収したモールドフラックスを、検量線を求めた場合と同じ条件で粉碎し、同じ装置でX線回折測定を行い、検量線から結晶相の重量比率を決定した。

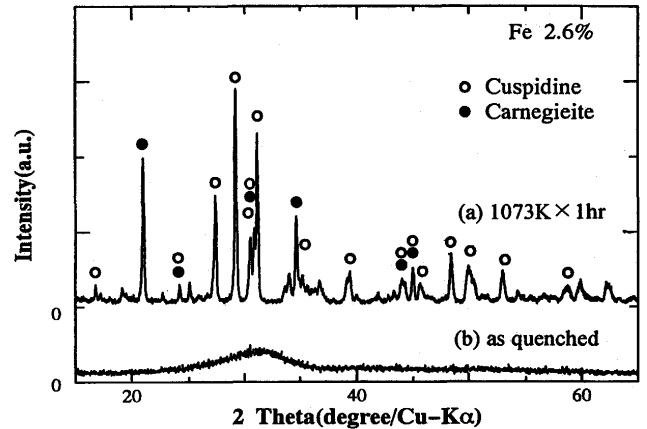


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of mold fluxes with Cu-K α radiation : (a) crystallized mold flux and (b) rapidly quenched mold flux.

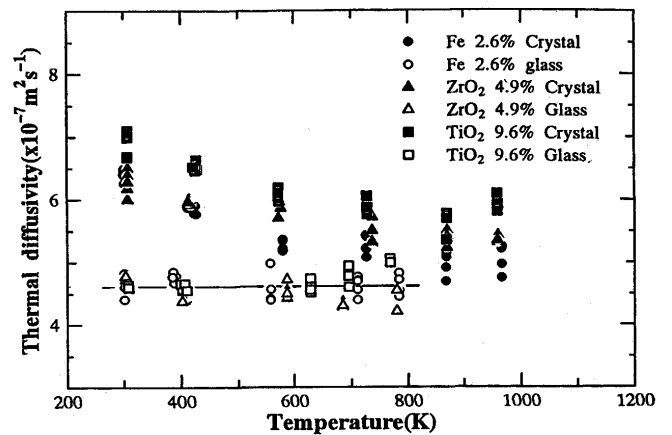


Fig. 4. Measured thermal diffusivity of crystalline and glassy mold fluxes.

3. 実験結果

3.1 熱拡散率値の測定結果

粉末X線回折測定結果の一例としてFeを2.6%含む試料の回折パターンをFig. 3に示す。急冷した試料は結晶相を示す鋭い回折線が全く観察されず、完全なガラス状態であると判定できる。一方、1073K×1hr熱処理した試料はガラス状態を示すブロードなハローパターンが消失しており、かつ結晶相を示す鋭い回折線のみが観察され、100%結晶化していると認められる。なお、この試料で観測された結晶相はCuspidine ($Ca_4Si_2O_7F_2$, Monoclinic), Carnegieite ($NaAlSiO_4$, Triclinic)である。他の試料でも同様に急冷試料は完全にガラス状態であり、熱処理を加えると100%結晶化することを粉末X線回折により確認した。

熱拡散率の測定結果をFig. 4にまとめて示す。Fe, ZrO_2 および TiO_2 を含むいずれの試料とも、ガラス状態における熱拡散率の値は、熔融状態の値 $4 \times 10^{-7} m^2/s$ に比べ少大きく、

Table 2. Apparent absorption coefficient κ_a at 0.1 mm and 0.3mm depth for the incident black-body radiation of crystalline and glassy mold fluxes.

Temperature(K)	1375	1475	1575	1375	1475	1575
Type of flux	κ_a (0.1mm)			κ_a (0.3mm)		
Fe 2.6% C	>3734	>3573	>3425	>2637	>2539	>2447
G	2142	2209	2279	1953	2013	2074
ZrO ₂ 4.9% C	2453	2506	2559	2378	2421	2464
G	489	426	374	316	275	242
TiO ₂ 9.5% C	>3981	>3932	>3881	>3892	>3821	>3746
(9.6%) G	308	282	262	225	209	199

C: Crystal, G: Glassy case taken from reference (3).

約 $4.6 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ であり、組成による差は認められない。温度依存性も極めて小さいと判定できる。一方、結晶化した試料の熱拡散率は、組成による系統的な差が認められるがその差はそれほど著しくはない。むしろ試料が結晶化することにより、熱拡散率はガラス状態に比べ室温において平均約1.4倍と顕著に上昇している点が注目される。温度の上昇とともに熱拡散率は減少し、例えば800Kではガラス状態の約1.2倍、さらにそれ以上ではガラス状態と類似の値にまで近づく傾向が明瞭に認められる。

3・2 見かけの吸光係数

1073K × 1 hrの熱処理を行い結晶化させた試料は肉眼で観察するとほとんど不透明であった。これらの結晶化した試料について求めた見かけの吸光係数の値を、以前報告した同一組成を持つガラス状態の試料の値⁵⁾とともにTable 2に示す。Feを含む試料の見かけの吸光係数は、ガラス状態でも大きいですが、結晶化するとさらに大きくなる事が確認できる。TiO₂およびZrO₂を含む試料の見かけの吸光係数はガラス状態では小さいが、結晶化することによってFeを含む試料と同様に大きくなる。この点は本研究における測定によって定量的に確認された新しい実験事実である。

3・3 鋳型直下で回収されたフラックスフィルムのX線回折

実験の連続鋳造鋳型から回収されたモールドフラックス成分をTable 3に示す。この回収試料をメノー乳鉢で粉碎後測定した。粉末X線回折結果をFig. 5に示す。Fig. 3の結果との比較から明らかなように、回収されたモールドフラックスフィルムの回折パターンには結晶相Cuspidine(Ca₄Si₂O₇F₂, Monoclinic)の存在を示す鋭い回折線が明瞭に認められる。ただし、バックグラウンドがやや高く、明らかに30°付近に最大値をもつガラス状態を示すブロードなハローパターンとの重ね合わせと考えることが妥当と思われる。なお、Fig.2に示す検量線は2-3に記述した手順に従ってCuspidineの29.15°の回折線に着目して得た結果である。回収されたモールドフラックスフィルムのX線回折結果に認められるCuspidineのうち最大強度を示す29.15°の回折線の強度と100%結晶化させた試料の回折線強度の比は0.58であった。し

Table 3. Chemical composition of mold flux film collected from the bottom part of mold for continuous casting of steels.

SiO ₂	CaO	F	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	ZrO ₂	BaO	Li ₂ O	B ₂ O ₃
32.9	40.3	8.9	11.1	2.6	6.2	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

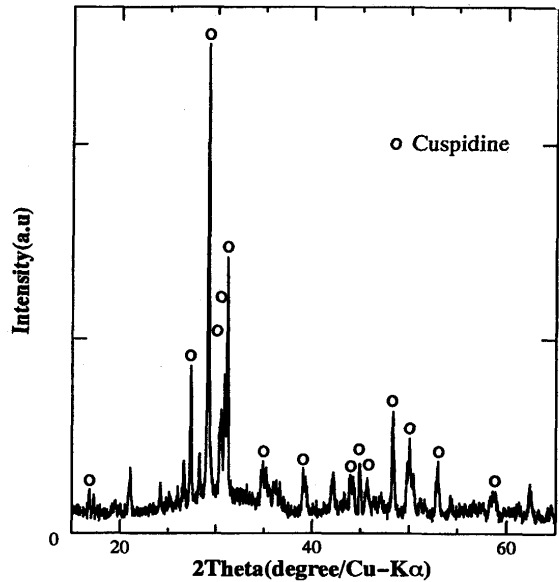


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of mold flux collected from the bottom part of mold for continuous casting of steels.

たがって、Fig. 2の検量線を用い、結晶相の割合を52mass%と算出した。

4. 考察

鋳片/鋳型間における総括熱流束 q はフラックス内における伝導伝熱項(q_c)と放射伝熱項(q_r)の和で表される。

$$q = q_r + q_c \dots\dots\dots (5)$$

q_c は鋳型/フラックス間の界面熱抵抗、フラックスの熱伝導率およびフラックス/鋳片間の界面熱抵抗によって決定されることが知られている。レーザーフラッシュ法によって測定された熱拡散率は、熱伝導率 λ と次式の関係がある。

$$\lambda = \alpha / \rho C_p \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 ρ は密度、 C_p は定圧比熱である。本研究で対象とする酸化物系の ρC_p の値は温度に大きく依存しないので熱伝導率は熱拡散率に比例すると考え、熱拡散率の値を参考に鋳型内での伝熱項について検討する。

熱拡散率の測定結果Fig. 3から、結晶相が析出することにより室温では熱拡散率が40%程度、600K以上の高温でも約20%上昇する。一方、実験の鋳型内の温度分布は鋳型表面

が500K程度、鑄片表面が1800K程度と指摘されている。さらにモールドフラックスの結晶状態ならびにガラス状態の部分の温度は少なくとも600K以上と考えられる。この温度域では、上述の実測データから明らかなようにモールドフラックスの熱拡散率は結晶化することによって、若干増加する。この点についてはS.Baghaら⁹⁾やR.Taylorら¹⁰⁾が結晶化によってモールドフラックスの熱伝導率が増加することを報告しており、本研究結果も同じ傾向を示している。すなわち、結晶化すると熱伝導率は増加し、伝熱項 q_c は増加すると考えられる。

実働の連続鑄造鑄型直下で回収したモールドフラックスフィルムは重量比率で50%程度結晶相を含んでいることが判明した。鑄型直下にはスプレー冷却帯があるので、ここで回収したモールドフラックスフィルムは急冷され、鑄型下端の状態を反映していると考えられる。したがって本研究で対象としたモールドフラックスは鑄型内において最大50%程度結晶化していると考えられる。モールドフラックスフィルムの結晶層の割合はメニスカス近傍から鑄型下端に向かって徐々に増加し、全領域で結晶層が存在していると推定される。本研究における吸光係数の測定結果より明らかなようにモールドフラックスは結晶化することによって著しく不透明となり、見かけの吸光係数は全ての組成で 2400m^{-1} 以上であった。Susaら¹¹⁾も鑄型から回収したモールドフラックスの結晶相は非常に不透明で、その平均吸光係数を 6000m^{-1} と求めており、本研究結果と対応する。回収したモールドフラックスには結晶が約50mass%含まれていたことから、放射エネルギーが結晶層によって吸収または散乱されることによって透過が妨げられ、その結果、放射伝熱項(q_r)が減少する機構を考えることができる。山内ら¹²⁾もフラックスが結晶化した時に放射熱流束がフラックスに吸収され減少することを報告しているが、実際の鑄型内で散乱と吸収のどちらが総括熱伝達に対して支配的であるかについては、さらに詳細な検討が必要である。

5. 結言

Fe, ZrO₂, TiO₂を含む連続鑄造用モールドフラックスのガラス状態および結晶状態における熱拡散率測定等を実施し、次の結果を得た。

熔融状態の場合と同様、ガラス状態ならびに結晶状態とも、熱拡散率の顕著な組成依存性は認められなかった。一方、結晶状態の熱拡散率の値は室温ではガラス状態の約1.4倍、800Kでも約1.2倍大きい。また、3種類のモールドフラックスとも、結晶化に伴って見かけの吸光係数は著しく増大し、どの組成のモールドフラックスとも 2400m^{-1} 以上の値を示すことを確認した。実働の連続鑄造鑄型直下で回収したモールドフラックスフィルムについて、X線回折により検討した結果、含まれる結晶相は52mass%と算出できた。これらのことから本研究で対象としたモールドフラックスでは、鑄型内において結晶化に伴い伝導伝熱が減少することではなく、モールドフラックス中の放射エネルギーの透過が著しく妨げられ、放射伝熱に対する抵抗が増大していると考えられる。

著者の一人(柴田)は日本鉄鋼協会「石原・浅田研究助成」を受けたことを付記し感謝の意を表す。X線回折測定では東北大学素材工学研究所(現：東北大学金属材料研究所)杉山和正博士にご協力いただいた、ここに記して感謝の意を表す。

文 献

- 1) 中島敬治, 平城 正, 金沢 敬, 村上敏彦: 材料とプロセス, 1 (1992), 1221.
- 2) H.Yasunaka, S.Koyama, H.Matuda and K.Matuo: Proceedings of the 4th International Conference on Molten Slags and Fluxes, Iron and Steel Inst. Japan, Sendai, (1992), 409.
- 3) H.Ohta, K.Nakajima, M.Masuda and Y.Waseda: Proceedings of the 4th International Conference on Molten Slags and Fluxes, Iron and Steel Inst. Japan, Sendai, (1992), 421.
- 4) 早稲田嘉夫, 太田弘道, 柴田浩幸, 渡辺啓二, 中島敬治: 高温学会誌, 20 (1994), 104.
- 5) 太田弘道, 増田 稔, 渡辺啓二, 中島敬治, 柴田浩幸, 早稲田嘉夫: 鉄と鋼, 80 (1994), 463.
- 6) W.J.Paker, R.J.Jenkins, C.P.Butler and G.L.Abbott: J.Appl. Phys., 32 (1961), 1979.
- 7) JIS R 1611「ファインセラミックスのレーザーフラッシュ法による熱拡散率, 熱容量, 熱伝導率試験方法」
- 8) 太田弘道, 月田達之, 友田 陽, 柴田浩幸, 小倉 岳, 早稲田嘉夫: 日本セラミックス協会学術論文誌, 99 (1991), 483.
- 9) S.Bagha, N.C.Machingawuta and P.Grievson: Proc. of 3rd Int. Conf. on Molten Slags and Fluxes, Inst. of Metals, London, (1988), 235.
- 10) R.Taylor and K.C.Mills: Ironmaking and Steelmaking, 15 (1988), 187.
- 11) M.Susa, K.C.Mills, M.J.Richardson, R.Taylor and D.Stewart: Ironmaking and Steelmaking, 21 (1994), 279.
- 12) 山内 章, 反町健一, 桜谷敏和, 藤井徹也: 鉄と鋼, 79 (1993), 167.