

# 連鑄鑄型内伝熱におよぼす モールドパウダーの結晶化挙動

渡辺 圭児\*・鈴木 真\*・村上 勝彦\*・近藤 裕計\*<sup>2</sup>・宮本 明\*・塩見 剛温\*<sup>3</sup>

The Effect of Crystallization of Mold Powder on the Heat Transfer in Continuous Casting Mold

Keiji WATANABE, Makoto SUZUKI, Katsuhiko MURAKAMI, Hirokazu KONDO, Akira MIYAMOTO and Takaharu SHIOMI

**Synopsis :** It has been known that one of the primary trouble on the production of middle carbon grade steel is longitudinal cracks on the cast surface, and occurrence frequency of these cracks is effectively reduced with a lower heat flux in a mold. In order to decrease the heat flux in the mold, a mold powder with high crystallization temperature has been ordinarily used. To make clear the mechanism of lowering heat flux in the mold using the mold powder, laboratory experiments were conducted. Thermal resistance was measured using a dipping test of copper mold, which had several thermocouples on the surface. Interfacial thermal resistance was about 2-3 times of thermal resistance of film. To clarify the change of the surface texture by crystallization, the surface of powder plate was observed with a laser microscope. The surface started to wave, when the glass changed to crystal above 830K. Therefore, it is supposed that the wave on the surface of the powder film caused an increase in the interfacial thermal resistance.

**Key words :** mold powder ; continuous casting ; thermal resistance ; heat transfer.

## 1. 緒言

中炭素鋼(C:0.09~0.17%)の広幅高速鑄造において、スラブの長辺幅方向中央部に縦割れが発生し易い。縦割れは、鑄型内の初期凝固段階における不均一凝固に起因するものと考えられている<sup>1-4)</sup>。そのため、対策としては、鑄型内の凝固現象の制御に主眼が置かれ、縦割れの発生と熱流束との間に密接な関連が認められることから、メニスカス部の緩冷却<sup>5)</sup>を目指すものが多い。

その具体的な方法としては、鑄型側からの対策とモールドパウダー側からの対策が挙げられる。

鑄型側での対策としては、溝付(スリット)鑄型の使用<sup>6-10)</sup>、低熱伝導率の耐熱超合金鑄型の使用<sup>11)</sup>、鑄型冷却水量の低減<sup>6)</sup>などが提案されている。これらの対策は一定の効果が確認されているものの、実機への定常的な適用に至っていない。

モールドパウダーによる対策は、既に、実プロセスに適用されている。これまでに、塩基度CaO/SiO<sub>2</sub>の増加<sup>12)</sup>、ZrO<sub>2</sub>等の添加<sup>13,14)</sup>などの方法により結晶化を促進したモールドパウダーの開発により、中炭素鋼鑄造の高速化が進み、現在、スラブでは実生産レベルで1.6~1.8m/min程度で鑄

造されている。

パウダーの結晶化による緩冷却化のメカニズムについては、結晶化によるパウダーフィルム中に発生する気孔の増大<sup>15)</sup>、フィルムの不透明化による輻射伝熱の減少<sup>16,17)</sup>等が報告されている。また、パウダーと鑄型間の界面に着目し、その部分の熱抵抗に関する検討も行われているが<sup>18)</sup>、パウダーの結晶化がどのような役割を果たすのかは明確になっていない。そこで、パウダーの結晶化による緩冷却メカニズムを究明することを目的として、溶融パウダーの結晶化挙動と伝熱挙動を以下の手法を用いて検討した。

## 2. 実験方法

### 2・1 水冷銅板浸漬試験

溶融パウダーが鑄型銅板に接触して冷却される際のパウダーフィルム状態を観察するため、以下のような実験を行った。内径100mm、高さ200mmの黒鉛るつぼ内で高周波誘導炉によりモールドパウダーを1673Kに加熱溶融した。水冷銅板(30mm×40mm×高さ200mm)をこの溶融パウダー中に約100mmの深さまで浸漬した後、引き上げて、表面に付着したフィルムの外観及び断面組織を観察した。溶融パ

平成8年8月12日受付 平成8年11月12日受理 (Received on Aug. 12, 1996; Accepted on Nov. 12, 1996)

\* NKK総合材料技術研究所(Materials & Processing Research Center, NKK Corp., 1 Kokan-cho Fukuyama 721)

\* 2 NKK福山製鉄所(Fukuyama Works, NKK Corp.)

\* 3 鋼管鉱業(株)(Kokan Mining Corp.)

ウダーがモールドに付着する際の挙動が、初期凝固部の抜熱へ影響をおよぼすと考え、浸漬時間は5~30sとし、浸漬中は高周波加熱を停止した。この水冷銅板表面近傍にはフィルム内の温度勾配を求めるため、φ0.1mmの白金-白金ロジウム(13%Rh)熱電対を厚み方向に0.2~0.5mm間隔で5本取り付け付けた。また、銅板内の温度勾配を求めるため、銅板内部に熱電対を2ヶ所埋め込んでおり、各温度データは0.5s毎にデータロガーに取り込み、解析に使用した。

測定部における温度分布は、この系を一次元伝熱と考え、とFig. 1のように表すことができる。伝導伝熱と輻射伝熱の寄与の比率を推定するために、浸漬試験後のフィルムの中央部からφ10mm×1mmの大きさに試験片を切り出し、レーザーフラッシュ法により熱伝導率( $K_c$ )を測定した。 $K_c$ と銅板浸漬試験のフィルム温度勾配( $\Delta T/\Delta d$ )から(1)式により伝導の熱流束( $q_c$ )を、銅板の冷却水温度差及び冷却水量より全熱流束( $q$ )を求め、(2)式により輻射の熱流束( $q_r$ )を求めた。

界面熱抵抗( $R_{INT}$ )は、フィルム温度勾配、銅板内温度勾配の外挿値と伝導の熱流束( $q_c$ )より(3)式で求めた。フィルム内部の熱抵抗は、実機での固着層厚みが約0.4mmであったことから、その厚み当たりの熱抵抗( $R_{F(0.4)}$ )として(4)式で求めた。

$$q_c = K_c \cdot \Delta T / \Delta d \dots\dots\dots (1)$$

$$q_r = q - q_c \dots\dots\dots (2)$$

$$R_{INT} = (T_m - T_2) / q_c \dots\dots\dots (3)$$

$$R_{F(0.4)} = 0.0004 / K_c \dots\dots\dots (4)$$

2・2 高温レーザー顕微鏡観察

パウダーフィルムがガラス状態から結晶化する際の挙動を明らかにするため、パウダーを大気中1573Kで15min加熱溶融後、573Kに加熱したステンレス鋳型に鋳込むと同時に、上部からステンレス板を圧着することで、急冷、固化し、ガラス板(φ20mm×1mm)を作製した。この板を所

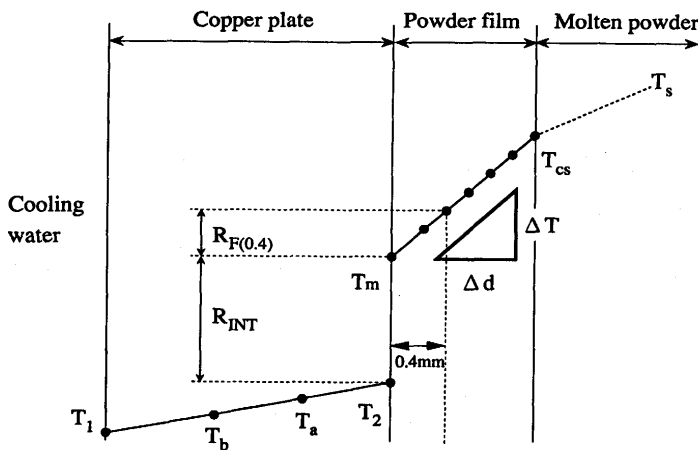


Fig. 1. Schematic representation of the temperature distribution in experimental apparatus.

定の大きさ(3mm×3mm×1mm)に切断した後、板の表面粗さを最大高さ( $R_{max}$ )0.3μmとなるまで研磨し、平滑なガラスプレート試料とした。さらに60K/minの昇温速度で923Kまで加熱、結晶化させ、結晶生成の様子を観察するとともに表面粗さをレーザー顕微鏡にて測定した。

3. パウダー組成

試験に用いたパウダーの主成分をTable 1に示す。これらのパウダーは、いずれも中炭素鋼用パウダーであり、高結晶化温度、低粘性、均一溶融等の特性を考慮して選択したものである。いずれも塩基度を高くすることによって高結晶化をはかっている。結晶化温度は示差熱分析(Differential Thermal Analysis; 以下DTAと略記)装置を用いて、パウダーを加熱溶融後、10K/minで冷却した際の発熱ピークより求めた値である。このように、ほぼ同等の特性を

Table 1. Characteristics of powders.

powder		A	B	C
Chemical composition (wt %)	CaO/SiO <sub>2</sub>	1.42	1.47	1.46
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5	3.5	3.1
	MgO	1.7	2.6	0.8
	Li <sub>2</sub> O	3.0	3.0	3.1
Viscosity [at 1300°C] (Pa·s)		0.05	0.06	0.05
Softening temperature (K)		1303	1168	1168
Crystallization temperature (K)		1415	1398	1418

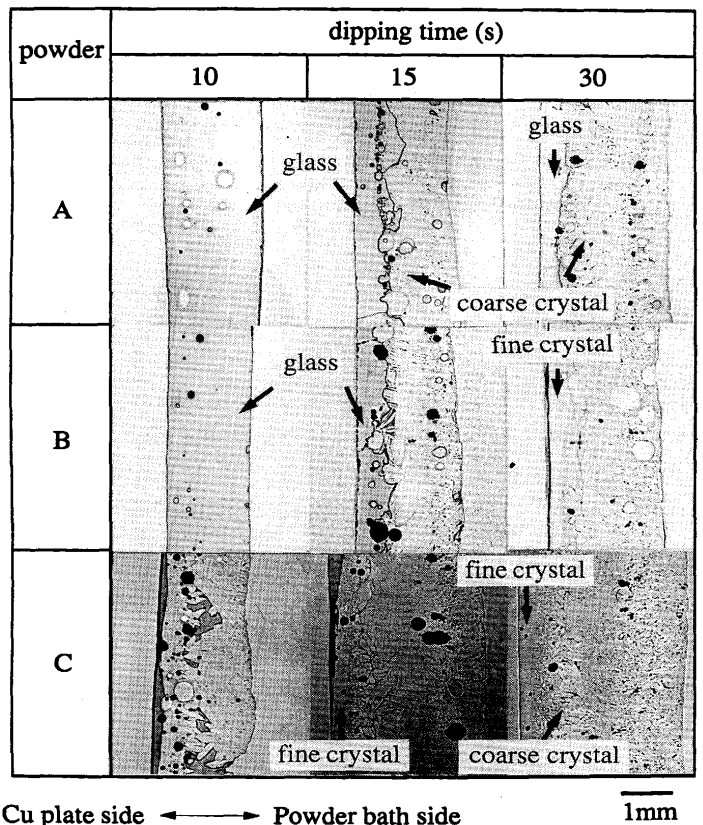


Fig. 2. The texture of powder films.

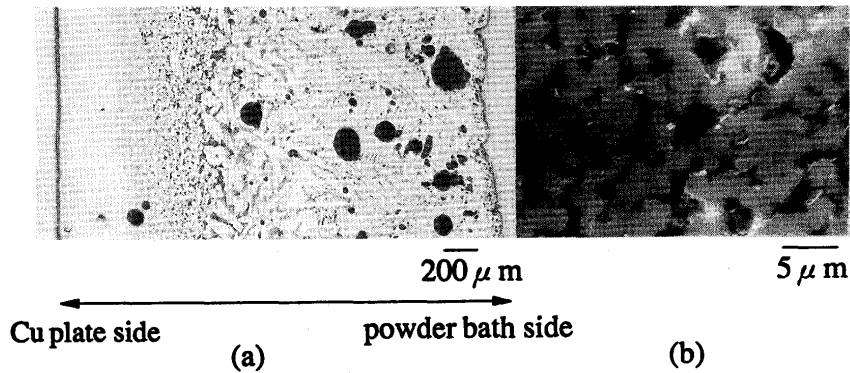


Fig. 3. The texture of powder film C at 30s.  
(a) The texture of the film with optical microscope.  
(b) The texture at the plate side with SEM.

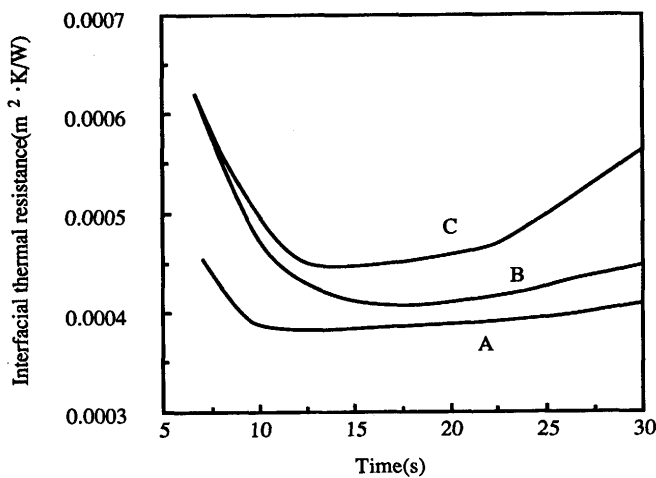


Fig. 4. Interfacial thermal resistance of powder A, B and C.

持つパウダーであるが、組成には僅かな違いがあり、パウダーCは、MgOの含有量を低めに設定している。

## 4. 実験結果

### 4.1 水冷銅板浸漬試験

パウダーA, B, Cに対して得られたフィルム組織の時間変化をFig. 2に示す。パウダーAのフィルムでは浸漬時間10sではガラスであり、15sでフィルム中心部からパウダー浴側にかけて結晶の析出が始まった。30sでは、さらに、結晶化した領域が拡大されているが、モールド側はガラス組織が残存していた。パウダーBのフィルムは、パウダーAとほぼ同様な変化を見せたが、30sでは、モールド側においても結晶化した部分が存在した。パウダーCは特に結晶の生成が早く、10sで既に結晶が生じており、その後、フィルム全体において結晶化が進行した。Fig. 3にパウダーCの30s浸漬後のフィルムの組織を示す。結晶の形態は、銅板側は粒径約 $2\mu\text{m}$ の微細な粒子、パウダー浴側は数 $10\sim 200\mu\text{m}$ と比較的大きな柱状を呈していた。これらのフィルムをX線解折を行った結果、結晶はすべて、カスピダイン( $3\text{CaO}\cdot$

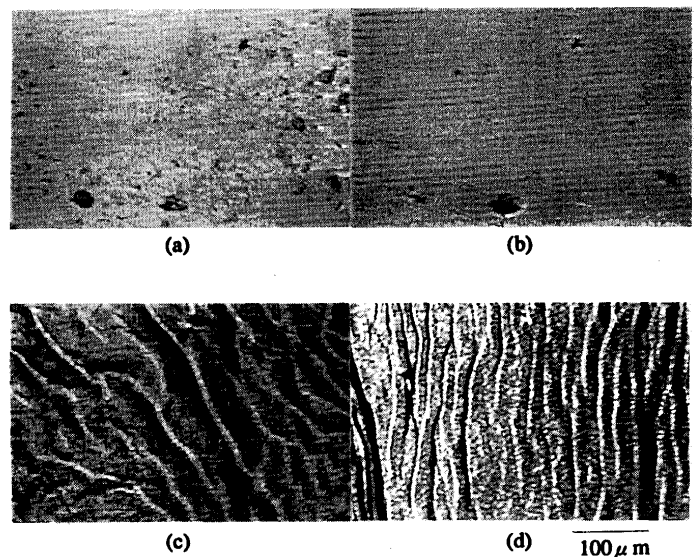


Fig. 5. Observation results on surface of the powder plate C during heating.  
(a)633K, (b)823K, (c)830K, (d)923K

$2\text{SiO}_2\cdot\text{CaF}_2$ )であることが分かった。

Fig. 4に、パウダーA, B, Cの伝導伝熱における界面熱抵抗( $R_{\text{INT}}$ )の時間変化を示す。どのパウダーも浸漬初期は大きな熱抵抗を持ち、急激に減少するが、それ以降徐々に増大する傾向が認められた。また、パウダーCの界面熱抵抗( $R_{\text{INT}}$ )が大きい傾向にあった。一方、熱伝導率( $K_c$ )から算出したフィルム内部の熱抵抗( $R_{\text{F}(0.4)}$ )は、浸漬初期でフィルムがガラスの場合は、 $2.9\sim 3.3\times 10^{-4}\text{m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ 、浸漬時間15秒以降の結晶が析出した場合は、 $1.9\sim 2.1\times 10^{-4}\text{m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ であった。これらの値は界面熱抵抗に比べて小さく、また、パウダー間での大きな差は認められなかった。

### 4.2 高温レーザー顕微鏡観察

パウダーから作製したガラスプレートCの加熱時の表面性状変化をFig. 5に示す。823K以下の温度域では表面性状の変化は小さいが、823Kを超えると瞬時に結晶が生成し、同時に、表面にしわ状の凹凸が発生した。923Kまでの加熱後、表面粗さを測定した結果、その粗さは、平均で約 $3\mu\text{m}$ 、

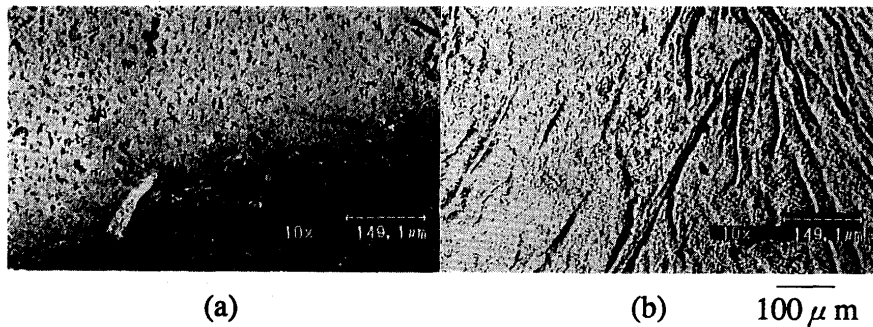


Fig. 6. The surface of the powder plate A and B after heat treatment. (923K)  
(a) powder plate A, (b) powder plate B

粗い部分では約7 μmであった。

Fig. 6に、同様の加熱処理後のパウダープレートA、Bの表面性状を示す。両者ともパウダーCとほぼ同じ温度で結晶が生じるが、923Kまでの加熱結果では、結晶が生成しても、パウダープレートAはしわ模様を呈さず、表面に不規則な形状の島状組織を形成した。その場合の表面粗さは約1 μmと小さかった。パウダープレートBでは、結晶化により部分的に表面がしわ状になるほか、島状組織も形成された。その表面粗さは3 μm以下でパウダーCに比べると滑らかであった。

## 5. 実機への適用

上記3種類のパウダーを実機へ適用した結果をFig. 7に示す。このような、亜包晶域において、パウダーA、Bは、縦割れ発生指数が大きく、特に高速で铸造した場合、その現象は顕著であった。これに対して、界面熱抵抗の大きいパウダーCを使用した場合の铸片の縦割れ指数は、1.8~2.0m/minのような高速铸造時においても、低い傾向がみられた。

## 6. 考察

### 6.1 熱抵抗

界面熱抵抗は、浸漬初期から10sまでは、大きく減少し、その後30sまで徐々に増大する傾向がある(Fig. 4)。30sでの界面熱抵抗は $4.1\sim 5.6 \times 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ であり、急冷時に結晶化しやすいパウダーCはパウダーBに比べ、約35%大きい。界面熱抵抗は30sでのフィルム内部の熱抵抗値( $1.9\sim 2.1 \times 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ )の2~3倍であり、铸型内熱流束を制御する上で、重要であると考えられる。浸漬初期の界面熱抵抗値は大きいですが、計算に使用している水温から求めた熱流束は、浸漬初期のような著しい非定常状態においては、銅板-フィルム間の熱流束よりも低くなることが想定される。そのため界面熱抵抗が過大評価されたものと推定できる。10~15s以降の界面熱抵抗の増大は、パウダーAにおい

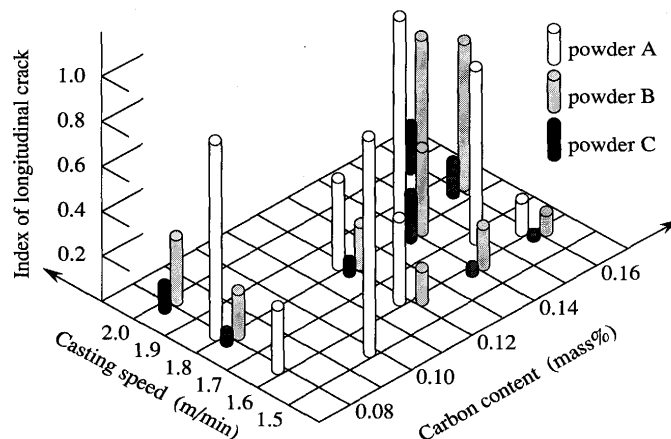


Fig. 7. Results of test casting with powder A, B and C.

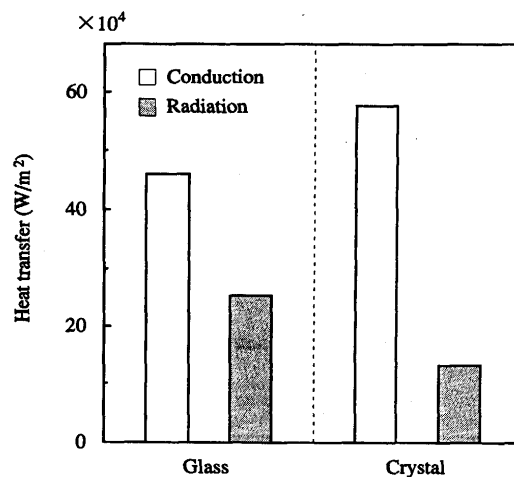


Fig. 8. Contribution of radiation and conduction on heat transfer using powder B.

て小さく、パウダーCにおいては、その傾向が大きい<sup>3)</sup>が、これは、フィルムのモールド側表面の結晶化の進行に対応しているものと考えられる。また、パウダーBに対して(1)、(2)式より計算した全熱流束における輻射と伝導の熱流束をFig. 8に示す。ガラス状態、結晶状態のデータとして、10s、30sの値を使用して熱流束を求めた。ガラスの場合輻射の寄与比率は36%であり、これが結晶化すると13%に低減した。パウダーB、Cにおいてもほぼ同様の傾向があり、結晶

化による輻射抑制効果が認められた。

## 6・2 結晶生成

各種パウダーの浸漬試験において、フィルム組織は銅板側は微細結晶またはガラスで、パウダー浴側は粗大結晶を呈している。この差の理由については次のように推定した。

Fig. 9 に、銅板浸漬試験におけるパウダーBフィルムの位置a, bの温度の時間変化を示す。位置aにおいてはFig. 2 に示したように、15~30s間の900~1000Kで結晶が生成し、位置bにおいては10~15s間の約1300Kで結晶が生成する。Fig.10にガラスにおける核生成、核成長速度の温度依存性を示す<sup>19)</sup>。この図から分かるように、ガラスにおいては低温域では結晶核生成速度が大きく、高温域では結晶成長速度が大きい。位置aとbを比較すると位置bでは高温域での結晶生成、成長が生じる。高温域での結晶化は結晶核が少なく、その成長速度が大きいため、位置bのようなフィルムのパウダー浴側においては、粗大な結晶が生じたものと考え

られる。これに対して、位置aのようなフィルムの銅板側においては、低温域での結晶生成が起こるので、結晶核が多数存在し、その成長速度が遅いため、微細な結晶が生じたものと考えられる。

実機において回収されたフィルムを観察すると、その組織も、モールド側は微細結晶、凝固シェル側は粗大結晶であり、同様な機構で結晶が生成していると考えられる。

融体からの結晶生成を考える上で、TTT(Time-Temperature-Transformation)図が重要であるが、パウダーの結晶化は非常に速く進行するため、その測定は困難である。そこで、示差熱分析(DTA)装置を用いて、溶融パウダーを種々の冷却速度で冷却、結晶化させることで、CCT(Continuous Cooling Transformation)曲線を求め、さらに、銅板浸漬試験におけるフィルム内各熱電対位置での温度と、その位置での結晶化する時間から概略のTTT図を想定した。TTT曲線の上部はCCT曲線と一致すると仮定した。TTT図の概略は、Fig.11のように推定される。図中○印が、DTAにより求めた結晶化開始温度であり、a, b, cは、銅板浸漬試験における各熱電対位置での温度曲線である。曲線上の△印は、その位置がガラスの状態であり、▲印は結晶が既に生成していた状態である(Fig. 2)。従って、その間に結晶化は開始されており、TTT曲線は、△-▲間を通ることになる。この図から、結晶生成のノーズは、約1200Kに存在すると考えられる。従って、パウダーの結晶化はその温度において、最も速く開始されることになる。

モールドパウダーが水冷銅板に接触した際の結晶化挙動は、以下のように推定される。まず、接触した瞬間に急冷され、ガラス状フィルム(過冷却液体のフィルム)が生じる。その後、結晶成長が最も速く生じる約1200Kの温度域の部分から結晶成長が開始され、最終的に固着層フィルム全体

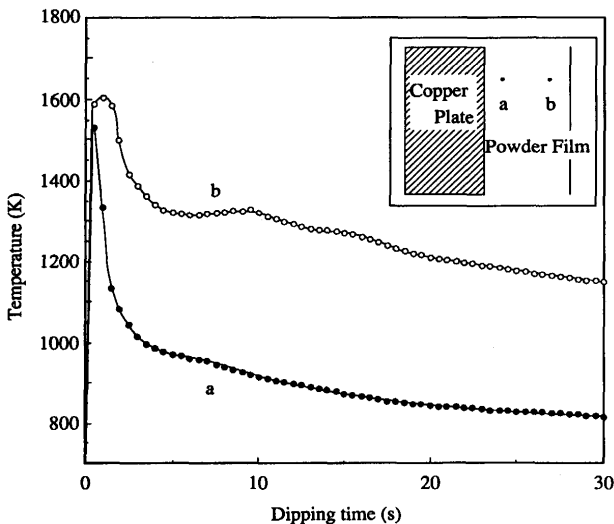


Fig. 9. Relation between film temperature and dipping time of powder film B. (Distance from copper plate a: 0.30mm, b: 1.46mm)

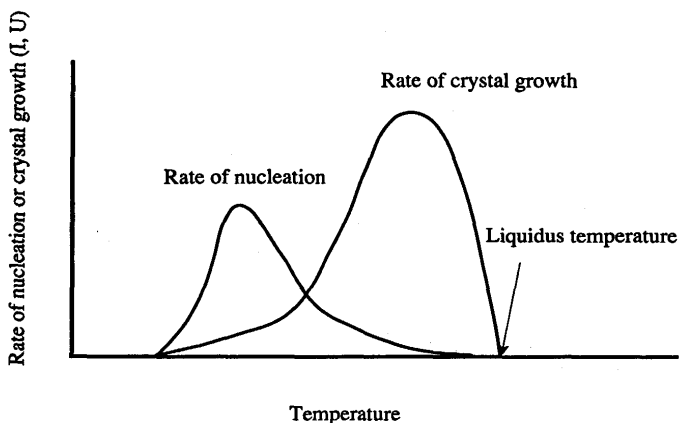


Fig. 10. Schematic curve of nucleation and crystal growth<sup>19)</sup>.

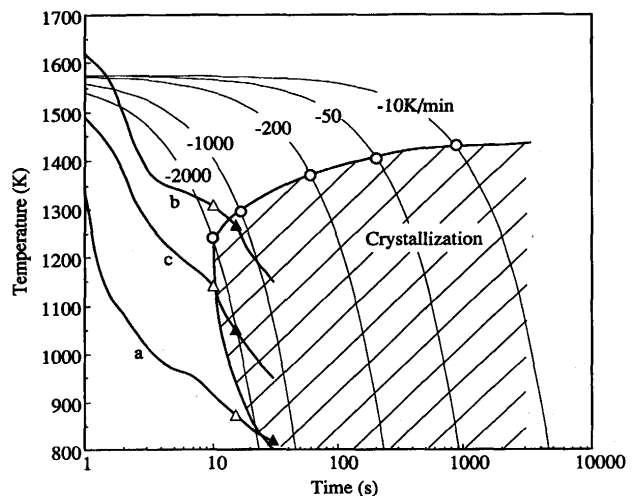


Fig. 11. TTT-curve of powder B and relationship between temperature of the film and dipping time. (Distance from copper plate a: 0.30mm, b: 1.46mm, c: 0.86mm)

へ結晶化が進行するが、フィルム内のある部分の温度曲線が、TTT図の結晶生成域 (Fig.11, 斜線域) に入らない場合は、その部分はガラスで残存することになる。

### 6・3 結晶化による緩冷却化

6・1で記述したように、界面熱抵抗の熱流束へ与える影響は大きいと考えられる。銅板浸漬試験におけるフィルムの銅板側の温度 (690~800K) と高温顕微鏡観察の結晶生成温度 (約830K) は、同程度の温度であり、顕微鏡試験でみられた、結晶化に伴う凹凸発生が、界面熱抵抗を増大させた要因の一つと推定される。

高温顕微鏡観察によると、結晶が発生する瞬間から、表面に凹凸が生じている。ガラスから結晶が生成した際に体積収縮が生じ、それが、凹凸を発生させる要因の一つであると考えられる。パウダーA, B, Cにおいて、結晶化の際の、その表面性状変化には差が認められたが、それはパウダーの結晶化挙動が異なるためと考えられる。

パウダーCをパウダーA, Bと比較すると、Fig. 2より、パウダーCの10s浸漬後のフィルム銅板側組織は結晶化しており、急冷下での結晶化が速いことが分かる。これに対して徐冷される部分においては、その差はほとんど認められない。結晶化挙動には融体 (過冷却液体) の粘性が影響することが知られている<sup>20)</sup>。結晶化を支配する因子の一つに融体中での結晶構成成分の拡散速度があり、これは融体の粘性の影響を受ける。融体には結晶析出が進行するほど非結晶構成成分が濃縮されるため、その影響が多くなるものと推定される。そのため、パウダーCのような非結晶構成成分であるMgOやAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が少ないパウダーは、融体の粘性が小さくなり、結晶化しやすくなるものと考えられる。特に急冷下での結晶化は、低温域における結晶化であり、パウダー間での融体の粘性差は徐冷下での結晶化に比べ増大し、その結果、パウダーCの結晶化が顕著に生じたものと考えられる。

パウダーA, BとパウダーCを比較すると、パウダーCはフィルムの銅板側の結晶化が進行しやすいことに加え、ガラスから結晶が生じる際には、表面に粗い凹凸が生成しており、鋳型内の緩冷却化が期待できる。その一方で、パウダーCはガラスが結晶化する際に界面熱抵抗の急激な上昇が認められ、その時間はガラスと結晶が混在し、その部分において熱抵抗値に差が生じ、抜熱が不均一になることも想定される。

しかしながら、パウダーCは、実機テストにおいて良好な結果であり、抜熱の不均一性の影響は小さかったようである。これは、不均一のピッチがそれほど大きくなかったことや、結晶化が終了するまでの時間が速かったことが影響したものと推定している。

## 7. 結言

モールドパウダー結晶化による鋳型内緩冷却化のメカニズムを解明することを目的として、銅板浸漬装置や高温レーザー顕微鏡を用いて、試験を行った結果、以下の知見が得られた。

(1) モールド-固着層フィルム間の界面熱抵抗値はフィルムの熱抵抗値の2~3倍であり、鋳型内熱流束を制御する上で、界面熱抵抗の制御が重要である。

(2) 結晶化によりパウダー固着層表面の粗さが増大し、それにより界面熱抵抗が増大すると考えられる。

(3) その増加量は、パウダー成分の影響を受ける。

### 記号

$T_{cs}$	: フィルム表面温度 (パウダー浴側) [K]
$T_m$	: フィルム表面温度 (銅板側) [K]
$T_a, T_b$	: 銅板内部温度 [K]
$T_1$	: 銅板表面温度 (冷却水側) [K]
$T_2$	: 銅板表面温度 (フィルム側) [K]
$T_s$	: パウダー浴温度 [K]
$q$	: 全熱流束 [W/m <sup>2</sup> ]
$q_c$	: 伝導による熱流束 [W/m <sup>2</sup> ]
$q_r$	: 輻射による熱流束 [W/m <sup>2</sup> ]
$K_c$	: 熱伝導率 [W/m <sup>2</sup> ·K]
$R_{F(0.4)}$	: 単位厚み (0.4 mm) 当たりのフィルム内部の熱抵抗 [m <sup>2</sup> ·K/W]
$R_{NT}$	: 銅板-フィルム界面の熱抵抗 [m <sup>2</sup> ·K/W]

### 文献

- 1) A.Grill and J.K.Brimacombe: Ironmaking and Steelmaking, 3 (1976) 2, 76.
- 2) 杉谷泰夫, 中村正宣: 鉄と鋼, 65 (1979), 1702.
- 3) 白井善久, 市橋弘之, 吉原正裕, 杉谷泰夫, 吉田直嗣: 学振19委第3分科会凝固現象協議会提出資料, 19委-11016, 凝固-463(1989).
- 4) 溝口利明, 荻林成章, 梶谷敏之: 鉄と鋼, 81 (1995), 971.
- 5) 杉谷泰夫, 中村正宣, 渡部忠男: 鉄と鋼, 67 (1981), 1508.
- 6) 永井潤, 大西正之, 山本武美, 平山勝久, 大岡秀志, 藤山寿郎: 鉄と鋼, 69 (1983), S158.
- 7) 藤山寿郎, 弟子丸慎一, 大宮茂, 大西正之, 鈴木健一郎, 今井卓雄: 連続鋳造における力学的挙動, 鉄鋼基礎共同研究会連続鋳造における力学的挙動部会, (1985), 177.
- 8) 住友金属工業鹿島製鉄所, 中央技術研究所: 第91回製鋼部会提出資料, 91-自-13(1985).
- 9) 中井健, 坂下勉, 橋尾守規, 川崎守夫, 中島敬治, 杉谷泰夫: 鉄と鋼, 73 (1987), 498.
- 10) 村上洋, 鈴木幹雄, 北川融, 宮原忍: 鉄と鋼, 78 (1992), 105.
- 11) 山内章, 糸山誓司, 別所永康, 反町健一: 材料とプロセス, 8 (1995), 1115.
- 12) 市川健治, 森田明宏, 川辺洋一郎: 品川技報, 36 (1993), 99.
- 13) 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), 1247.
- 14) 中島敬治, 平城正, 金沢敬, 村上敏彦: 材料とプロセス, 5 (1992), 1221.
- 15) 熊倉誠治, 水上英夫, 村上敏彦, 平城正, 金沢敬, 山本高郁: 学振19委凝固プロセス研究会提出資料, 19委-11500, 凝固プロセス-25 (1994).
- 16) 山内章, 反町健一, 桜谷敏和, 藤井徹也: 鉄と鋼, 79 (1993), 167.
- 17) S.Ohmiya, K.H.Tacke and K.Schwerdtfeger: Ironmaking and Steelmaking, 10 (1983)1, 24.
- 18) 近藤幸一, 柴田浩幸, 鈴木幹雄, 江見俊彦: 材料とプロセス, 8 (1995), 165.
- 19) 作花済夫, 境野照雄, 高橋克明: ガラスハンドブック, 朝倉書店, (1975), 809.
- 20) 山根正之: はじめてガラスを作る人のために, 内田老鶴圃, (1989), 174.