

Li₂O-SiO₂, Na₂O-SiO₂, Na₂O-CaO-SiO₂系 ガラスの結晶析出挙動

堤 康一*・大武 淳一*²・長坂 徹也*・日野 光元*Crystallization Behavior of Li₂O-SiO₂, Na₂O-SiO₂ and Na₂O-CaO-SiO₂ Glasses

Koichi TSUTSUMI, Jun-ichi OHTAKE, Tetsuya NAGASAKA and Mitsutaka HINO

Synopsis : It has been known that crystallization of mold powder is effective on the disturbance of heat transfer between mold and solidified shell in production of middle carbon steel slabs in continuous casting process. But it has not yet been made clear which composition of mold powder is the most suitable for crystallization.

The crystallization behavior of Li₂O-SiO₂, Na₂O-SiO₂ and Na₂O-CaO-SiO₂ glasses was observed by differential thermal analysis (DTA) and hot-thermocouple methods with DTA in the present work. As a result, addition of alkaline metal and alkaline earth metal oxides to SiO₂ increased the critical cooling rate for glass formation in binary system of Li₂O-SiO₂ and Na₂O-SiO₂, and Li₂O-SiO₂ system crystallized easier than Na₂O-SiO₂ system. In ternary system of Na₂O-CaO-SiO₂, addition of Na₂O hurried the critical cooling rate at CaO/SiO₂=0.93 mass ratio, but the rate was almost constant in the composition range of more than 15 mass% Na₂O. The slag of CaO/SiO₂=0.93 made the rate faster than the slag of CaO/SiO₂=0.47 at constant content of 10mass% Na₂O.

Key words : mold powder ; crystallization ; alkaline metal silicate ; alkaline earth metal silicate ; DTA ; hot-thermocouple ; critical cooling rate ; continuous casting ; CCT diagram.

1. 緒言

鋼の連続鋳造において使用されているモールドパウダー(以下、パウダーと略記)は、操業上および製品である鋼の品質上、重要な役割¹⁾を果たしている。特に、その中でも、鑄型/鑄片間の伝熱制御²⁾にパウダーが果たしている役割は非常に大きい。これまでも包晶域にある中炭素鋼を鋳造する際に発生する不均一凝固に伴う鑄片表面の縦割れを防止する手段として、パウダー組成を制御することによって鑄型/鑄片間の伝熱を抑制し、鑄片を緩冷却させることが有効であるとの報告が多数なされている³⁾。この時の緩冷却機構については、パウダーフィルム中に発生する気孔の増大⁴⁾、フィルムの不透明化による輻射伝熱の減少^{5,6)}、鑄型/固着層フィルム間の界面熱抵抗の増大^{7,8)}などが提唱されている。このようにパウダーによる緩冷却機構は未だ十分解明されていないとは言えないが、これらの仮説に基づいて、様々な方策が採られており、そのうちのひとつとして、鑄型/鑄片間に流れ込むガラス化したパウダー中に結晶を析出させる方法が有効であるとされている。

そこで、本研究ではパウダーの諸物性のうち、ガラス-結晶転移挙動に着目した。適切なパウダー組成を設計する上で、スラグの粘度、熱伝導度、ガラス-結晶転移挙動などを

知ることは重要であるが、このようなスラグの諸物性については不明な点が多く、実操業におけるパウダー組成は経験的に決定されているものが多いのが実情である。Table 1⁵⁾に中炭素鋼の連続鋳造時に実際に緩冷却を指向して使用されているパウダーの化学組成を示す。これより実際のパウダーは、CaO-SiO₂-Al₂O₃を基本系とし、これにLi₂O, Na₂O, Fなどが添加された多元系スラグであることがわかる。

そこで、まず基礎研究の第1段階として、本論文ではパウダーの主成分であるSiO₂およびCaOと、パウダーの粘性および液相線温度を低下させる目的で添加されるLi₂OおよびNa₂Oに着目し、Li₂O-SiO₂とNa₂O-SiO₂二元系珪酸塩、およびNa₂O-CaO-SiO₂三元系珪酸塩を研究対象として取り上げた。一般にガラスからの結晶析出挙動は相変態の一種であり、等温下における結晶析出時間と温度の関係(TTT図)、あるいは連続冷却下における結晶析出時間と温度の関係(CCT図)によって記述することができる。本研究では、

Table 1. An example of chemical composition of mold powder for middle carbon steel production⁵⁾.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	F	Na ₂ O	Li ₂ O	F.C.
31.1	2.1	40.1	11.4	4.0	3.9	2.9

(mass%)

平成9年12月3日受付 平成10年2月13日受理 (Received on Dec. 3, 1997; Accepted on Feb. 13, 1998)

* 東北大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980-8579)

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

連続 casting が連続冷却条件であることを念頭に置き、上記の珪酸塩ガラスからの結晶析出に関する CCT 図を得ることを第一目的とし、結晶析出温度に及ぼす組成と冷却速度の影響を明らかにした。

2. 実験方法

本研究では、示差熱分析(以下、DTAと略記)および hot-thermocouple 法^{9,10)}を用いてガラスからの結晶析出に伴う発熱反応を、DTA ピークまたは冷却温度曲線に現れた温度上昇ピークとして検出することにより、結晶析出温度を測定した。両手法は Table 2 に示す通り、冷却速度に応じて使い分けた。

2・1 DTA装置

本研究では、理学電機(株)製の TG-DTA8078G2 を用いて実験を行った。加熱炉は、耐火物に Pt-20%Rh 線を巻いた電気炉であり、約 1773K まで昇温が可能である。試料を ϕ 5 mm \times h 2.5 mm の Pt 皿に約 30~40 mg 入れ、また Pt 皿の底に R-type (Pt/Pt-13mass%Rh) の熱電対を取り付け、温度および示差熱を検出した。また試料の冷却速度の制御可能範囲は、0.015~1 K/s である。

2・2 hot-thermocouple装置

筆者らの所有する DTA 装置は、熱容量の関係から 1 K/s 以上の冷却速度の制御が困難であり、連続 casting 機でガラス/結晶転移が起きる冷却速度でのデータを採取することが不可能である。そこで、急冷が可能な hot-thermocouple 法を用いて実験を行った。また従来の hot-thermocouple 法では、1 対の熱電対から温度のみしか検出することができず発熱量の小さな試料を測定する場合、ガラス/結晶転移の挙動を判別することが困難であった。そこで、本実験では DTA と同様に試料と標準試料との示差熱を検出できるように熱電対を 2 組設置し¹⁰⁾、実験を行った。Fig. 1 に hot-thermocouple 装置の概略図を、Fig. 2 には示差熱機能を付加した hot-thermocouple 装置の電気回路の概念図を示す。熱電対は、直径 ϕ 0.3 mm の R-type を用いた。また試料保持台の周囲には、外乱を極力回避するため Al₂O₃ 保護管を設置し、上面はガラス窓と拡大鏡で閉じ、直接観察できるようにした。

2・3 実験操作

実験は、それぞれの試料の液相線温度より 100K 高い温度に保持し、試料を完全に融解した後、一定の冷却速度で冷却を開始し、パウダーがガラスから結晶へ転移する際に表れる初晶の発熱による示差熱が表れ始める温度を結晶析出温度とした。なお、この発熱ピークは凝固潜熱である可能性があるが、目視観察によって結晶の析出であることを確認した。本論文では、結晶化の目安としてパウダーのガラス化するための臨界冷却速度を求めた。臨界冷却速度は、結晶が析出しないガラスが生成する最小の冷却速度であり、ガラスを作成する上では、この臨界冷却速度以上の冷却速

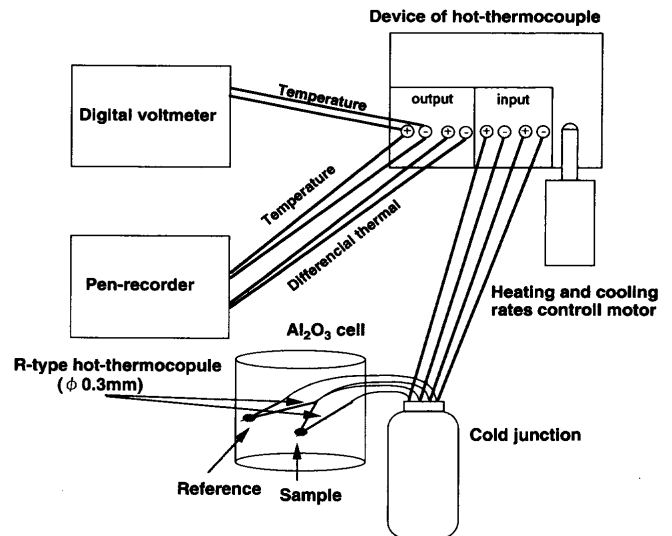


Fig. 1. Schematic diagram of hot-thermocouple equipment.

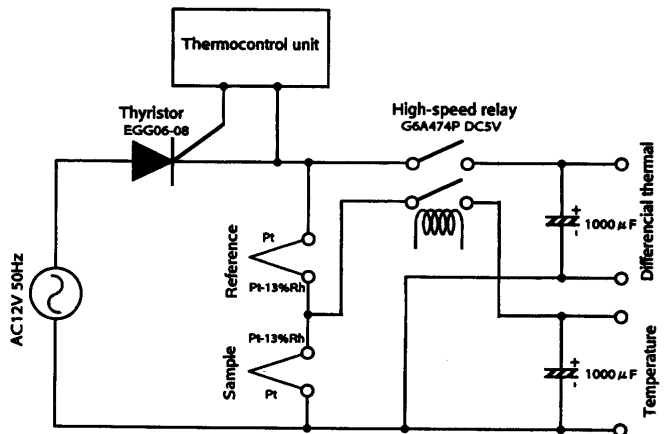


Fig. 2. Principle of hot-thermocouple with differential thermal analysis.

度で冷却することによって結晶のない透明のガラスを作成することができる。しかし、本研究の対象である緩冷却を指向するパウダーにおいては、結晶化を促進させることが重要であることから、臨界冷却速度が、実作業における冷却速度より速い時に結晶化し、鑄型/鑄片間を緩冷却することが可能となる。つまり、臨界冷却速度が大きいパウダーは、結晶化しやすいパウダーであると概して言える。また、本論文において臨界冷却速度を以下に示す 2 通りで決定した。まず一つ目の方法は、Fig. 3 (a) に示すように、それぞれの冷却速度における結晶析出温度をプロットし、CCT 図を作成する。次に、このプロットを外挿し液相線温度の 1/2 の温度と交わる時間までの冷却速度を臨界冷却速度とした。この理由は、一般に液相線温度の 1/2 以下の低温では拡散が起こりにくく、相変態はほとんど起こらない¹¹⁾と言われているからである。また、もう一つの方法は、臨界冷却速度を求める際、過冷度が小さく、CCT 図より臨界冷却速度の値を求めることが困難な場合は、Fig. 3 (b) に示すように様々な冷却速度で測定し、結晶が析出した最大の速度とガラス

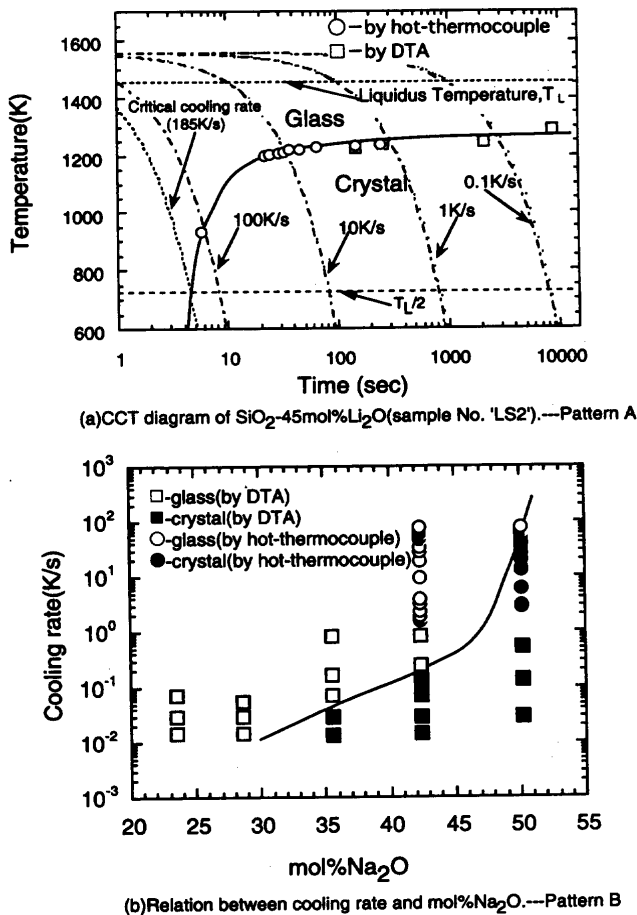


Fig. 3. Definition of critical cooling rate for glass formation.
 (a) CCT diagram of SiO₂-45mol%Li₂O (sample No. 'LS2').---Pattern A
 (b) Relation between cooling rate and mol% Na₂O.---Pattern B

化した最小の速度をエラーバーで示し、その平均値を臨界冷却速度とした。具体的には、Li₂O-SiO₂二元系は、Fig. 3 (a)の定義によって、またNa₂O-SiO₂二元系とNa₂O-CaO-SiO₂三元系はFig. 3 (b)の定義によって、臨界冷却速度を決定した。また、実験条件をTable 2に示す。

2・4 実験試料

試料は、特級試薬を配合し、白金坩堝を用いて電気抵抗炉内で溶融、急冷、粉碎の操作を二回繰り返すことによって均質な試料を得た。Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6に各系の状態図を示し、それぞれの試料の組成を●でプロットした。

3. 結果・考察

3・1 Li₂O-SiO₂, Na₂O-SiO₂二元系の結晶析出挙動

3・1・1 実操業における鋳型/鋳片間の冷却速度

ここで、実操業における鋳型/鋳片間の冷却速度を算出してみる。過去の研究においては、鋳型の内部に埋め込んだ熱電対により熱流速を測定した例は多数¹²⁾あるが、鋳型内における鋳片の表面温度は、測定の困難さから実測されたものは存在しない。そこで、鋳型直下での鋳片の長片表面

Table 2. Experimental conditions.

	DTA	hot-thermocouple
sample weight [mg]	30~40	2~3
cooling start temp. [K]	Melting point +100	
cooling rate [K/s]	0.015~1	1~220
reference sample	Al ₂ O ₃	

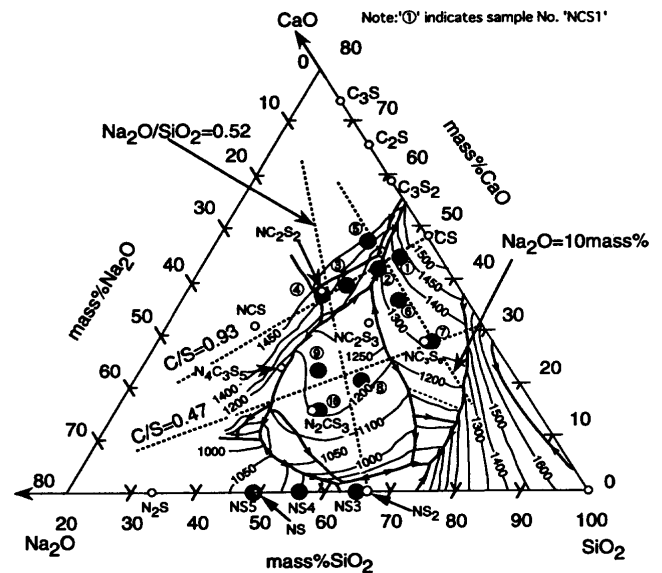


Fig. 4. Phase diagram of Na₂O-CaO-SiO₂ system.

中心部における温度を、松野らのモデル¹³⁾を用いてプログラムを作成し、Table 3の境界条件で計算を行った。それより鋳型直下における鋳片長片中央の表面温度は、1474Kとなり、冷却速度は10K/sとなる。しかしながら、この計算では、初期凝固で重要なメネスカス部における冷却速度を過小評価している可能性がある。そこでメネスカス部において、引き抜き開始1秒後の鋳片表面温度はその鋳片の鋼種の固相線温度であると仮定すると、冷却速度は、62K/sとなる。すなわち、実操業の鋳型内の冷却速度はオーダー的には10~100K/sの間であると概算できる。10~100K/sの冷却速度でパウダーのガラス/結晶化転移が生じれば、緩冷却に効果があると考えられる。

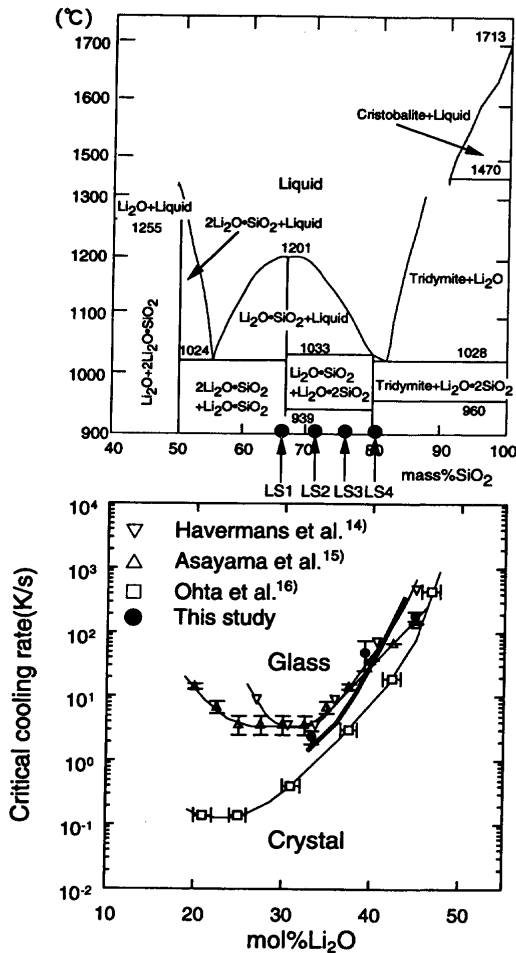
3・1・2 Li₂O-SiO₂二元系の結晶析出温度および臨界冷却速度

実験結果の一例として、SiO₂-45mol%Li₂O(試料No.LS2)の二元系試料で得られたガラス/結晶化の転移点をプロットしたCCT図をFig. 3 (a)に示す。これより、冷却速度の増加に伴い結晶析出温度は低下していること、またDTAとhot-thermocouple法から求めた結晶析出温度には連続性があることが認められた。またFig. 3 (a)の定義に従い、臨界冷却速度を求めると185K/sとなり、実操業の鋳型/鋳片間の冷却速度より速く、非常に結晶化し易い試料であることがわかる。

また、臨界冷却速度とLi₂O添加量との関係を、他の研究者の測定結果¹⁴⁻¹⁶⁾と合わせてFig. 5に示す。本実験組成範囲

Table 3. Calculation conditions.

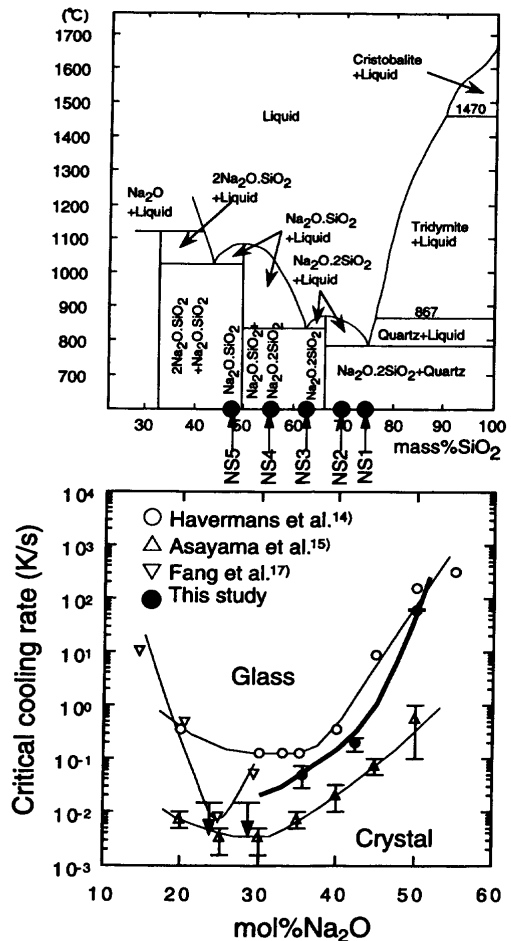
casting speed(m/min)	1.6
mold size(mm)	1950×220
mold length(m)	0.95
super heat(K)	30
steel grade	0.16% carbon
T _L (K)	1799
T _S (K)	1767

Fig. 5. Phase diagram and relation between composition of mol%Li₂O and critical cooling rate for glass formation in Li₂O-SiO₂ system.

内においては、Li₂Oの添加量の増加に伴い、臨界冷却速度は増加している。これより、Li₂OはLi₂O-SiO₂二元系において臨界冷却速度を速くし、急冷でも結晶化を促進させる効果があることがわかった。なお、試料番号LS1に関しては、本実験装置の最大冷却速度(220K/s)以上において、ガラス/結晶転移しているため、臨界冷却速度を求めることができず、Fig. 5中にプロットしていない。

3・1・3 Na₂O-SiO₂二元系の結晶析出温度および臨界冷却速度

次に、Na₂O-SiO₂二元系について、Li₂O-SiO₂二元系と同様に、結晶析出温度および臨界冷却速度を求めた。Fig. 6にNa₂O含有量と臨界冷却速度の関係を示す。これより、Li₂O-SiO₂二元系同様に、本系でもNa₂O含有量の増加に伴い臨界

Fig. 6. Phase diagram and relation between composition of mol%Na₂O and critical cooling rate for glass formation in Na₂O-SiO₂ system.

冷却速度が大きくなっていること、また、他の研究者の実験結果^{14,15,17}とほぼ同様の傾向であることがわかった。ただし、Na₂O含有量が28.6mol%以下の試料番号NS1, NS2においては、DTA装置の制御可能な最小の冷却速度0.015K/sでもガラス/結晶転移における発熱ピークを観察することができなかった。すなわち、ガラス/結晶の転移温度は確認できず、その結果として、臨界冷却速度は測定できなかった。そのため、Fig. 6中には、これらの試料の測定結果は、↓で示してある。

3・1・4 臨界冷却速度に及ぼす二元系珪酸塩におけるアルカリ金属酸化物濃度の効果

次に臨界冷却速度とアルカリ金属酸化物の添加量の影響をまとめたものがFig. 7である。図中には、二元系珪酸塩中のアルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物の濃度の影響を広く調査したAsayama¹⁵のデータも比較のため細線で示した。Fig. 7から、同じアルカリ金属珪酸塩でも、それぞれの臨界冷却速度は大きく違うことがわかる。特に本研究で用いたLi₂O-SiO₂二元系は、他のアルカリ金属酸化物であるNa₂OやK₂O、アルカリ土類金属酸化物であるCaOを添加した珪酸塩系より大きな臨界冷却速度を得ることができ、結晶化を促進し易いことがわかる。またNa₂OとLi₂Oの添加

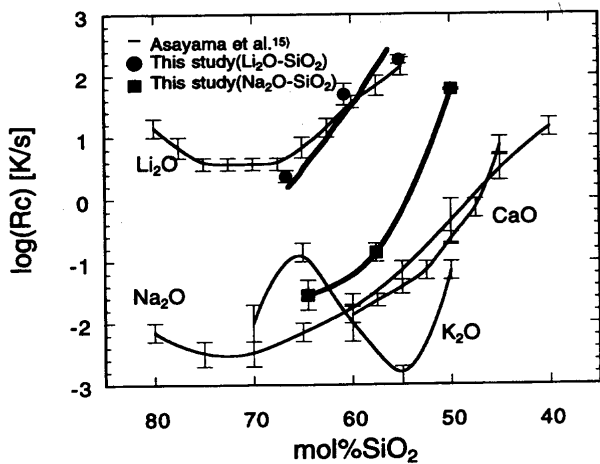


Fig. 7. Relation between critical cooling rate(Rc) and flux composition in Li₂O-, Na₂O-, K₂O- and CaO-SiO₂ systems.

の影響を比較すると、同一濃度で臨界冷却速度は約二桁以上Li₂O系の方が大きい。以上から、特にLi₂Oの添加は、珪酸塩系パウダーの融点や粘性の低下の他に、冷却過程において結晶析出を促進する効果があり、緩冷却を指向する中炭素鋼用パウダーにとって有効な添加物であると推測できる。

3・2 Na₂O-CaO-SiO₂三元系の結晶析出挙動

上述の結果より、Li₂Oが結晶化に有効な成分であると考えられるが、パウダーの製造コストを考えると、安価なNa₂O系のパウダーの結晶析出挙動を検討することが必要である。そこでパウダーの主成分であるSiO₂-CaOにNa₂Oを添加したNa₂O-CaO-SiO₂三元系を選択し、結晶化挙動の検討を行った。ここでTable 1より実操業で使用されているパウダーのCaO/SiO₂比(質量比)を計算すると、見掛け上CaO/SiO₂=1.29となるが、パウダーに含まれるFはCaF₂の形で添加されており、CaF₂中のCaはCaO換算された数字になっている。そこでCaF₂を除いたCaO濃度の実質を計算すると、23.3mass%になり、CaO/SiO₂比は実質0.75となる。そこで、Na₂O-CaO-SiO₂の三元系においては、CaO/SiO₂を0.47~1.11と変化させて実験を行った。

3・2・1 Na₂O含有量とCaO/SiO₂比の影響

CaO/SiO₂比を一定にし、Na₂O含有量を変化させたパウダーの臨界冷却速度の結果をFig. 8に示す。これより、CaOを含有しないNa₂O-SiO₂二元系ではNa₂Oが高濃度にならないと臨界冷却速度は明瞭に増大していないが、CaOを含有した場合、CaO/SiO₂比一定下では少量のNa₂Oを添加しただけで、Na₂O含有量の増加に伴い臨界冷却速度が急速に増加することがわかる。また、本三元系では、ある一定のNa₂O含有量を超えると臨界冷却速度は大きく変化しない。特にCaO/SiO₂=0.93の場合、約15mass%を超えると臨界冷却速度は大きく変化せず、ほぼ一定値を示すことがわかる。つまり、実操業でのパウダーの冷却速度が10~100K/s位であることを考慮すると、Na₂Oを添加して結晶化促進を考え

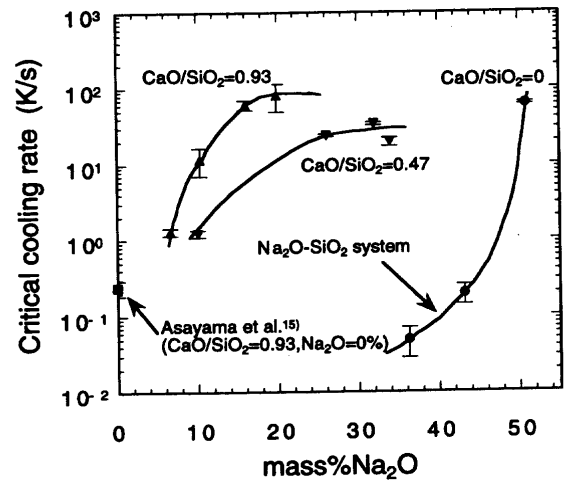


Fig. 8. Variation of critical cooling rate with mass%Na₂O at constant CaO/SiO₂ ratio in Na₂O-CaO-SiO₂ system.

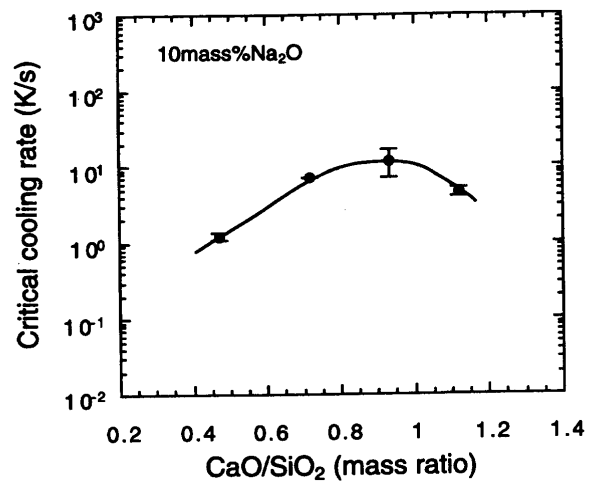


Fig. 9. Effect of basicity (CaO/SiO₂) on critical cooling rate of 10mass%Na₂O-CaO-SiO₂ system.

る場合、15%mass以下で十分であることがわかる。

次にCaO/SiO₂比の影響について比較すると、Fig. 8よりCaO/SiO₂比の大きいパウダーの方が、結晶化し易いことがわかる。つまり、ある一定の臨界冷却速度をもつパウダーを作成する時に、CaO/SiO₂比を大きくすることによって、Na₂Oの添加を少なくすることができることを意味している。

3・2・2 10mass%Na₂O一定含有量におけるCaO/SiO₂比の影響

Fig. 8より、臨界冷却速度に及ぼすCaO/SiO₂比の影響が大きいことが判明したので、Na₂O-CaO-SiO₂において、実操業の10~100K/sの冷却速度を念頭におきNa₂Oを10mass%一定におけるCaO/SiO₂比の結晶化挙動の影響について検討した。Fig. 9にその結果を示す。これよりCaO/SiO₂の増加に伴い臨界冷却速度は増加し、CaO/SiO₂=0.9前後で最大の臨界冷却速度をとることがわかる。

3・2・3 Na₂O/SiO₂=0.52(質量比)一定におけるCaO含有量の影響

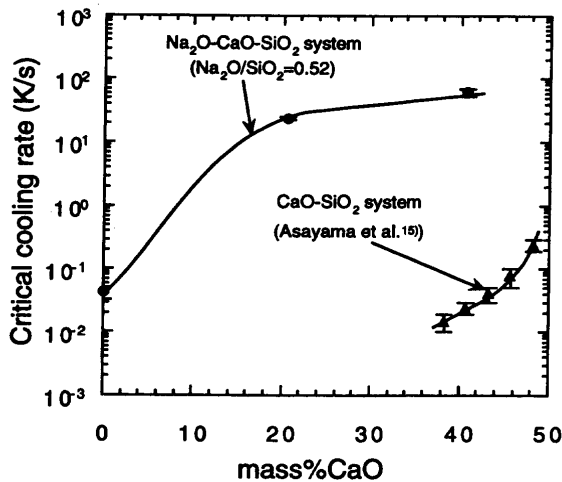


Fig. 10. Variation of critical cooling rate with mass%CaO in Na₂O-CaO-SiO₂ (Na₂O/SiO₂=0.52) system.

Fig. 8で、Na₂O-CaO-SiO₂三元系の結果とNa₂O-SiO₂二元系の結果を比較すると、例えば、同じ臨界冷却速度10K/sを得るためには、Na₂O-SiO₂系においては、Na₂Oは約50mass%必要であるが、CaO/SiO₂=0.47のNa₂O-CaO-SiO₂三元系では、Na₂O-SiO₂二元系の半以下の約20mass%で十分である。これはNa₂O以外にも、CaOもまた結晶化に関して影響がある酸化物であることを意味している。そこで、Na₂O/SiO₂=0.52と一定にした時のCaO含有量の影響を観察した。この結果をFig.10に示す。Fig.10より、Na₂Oを含有しない場合、CaOをSiO₂に添加して臨界冷却速度を増加させるためには、Asayama¹⁵⁾らの結果によると、大量にCaOを添加しなければならないが、Na₂Oを含有する場合には、少量のCaO添加の増加に伴い、特に酸性側で急激に臨界冷却速度が増加することがわかる。これより、Na₂O以外のCaOも結晶化に関して大きな影響があることが示唆された。

4. 結論

連続製造用モールドパウダーのガラス/結晶化学動に関する基礎研究として、パウダーの主成分であるSiO₂およびSiO₂-CaOに、アルカリ金属酸化物であるLi₂O, Na₂Oを添加した二元系および三元系の試料をDTAおよびhot-thermocouple法を用いて、従来測定されていなかった速い冷却速度における結晶析出温度、臨界冷却速度を測定し、以下の結論を得た。

(1) Li₂O-SiO₂, Na₂O-SiO₂二元系について、アルカリ金

属酸化物の含有量の影響について検討した結果、アルカリ金属酸化物の増加に伴い臨界冷却速度が増加し、結晶化し易くなる。また、Na₂O-SiO₂二元系と比較してLi₂O-SiO₂二元系の方が、結晶化し易い。

(2) Na₂O-CaO-SiO₂三元系について、臨界冷却速度へのパウダーの組成の影響を検討した結果、高CaO/SiO₂比、Na₂Oの含有量の増加により、臨界冷却速度が増加し、結晶化し易くなる。特に、Na₂O-SiO₂二元系とNa₂O-CaO-SiO₂三元系を比較すると、CaOの添加されている三元系の方が、少量のNa₂Oの添加で、結晶化し易くなる。

本研究で使用したhot-thermocouple装置の作製に当たっては、九州大学材料工学科中島邦彦助教授、福岡工業大学電気工学科太田能生教授より貴重なご助言とご指導を賜った。ここに深甚なる謝意を表します。また、学生として実験に御協力いただいた寺垣智哉氏(現:ADI(株))、吉田浩雄氏(現:東北大学大学院工学研究科)、また、有益なご助言とご協力を賜ったNKK総合材料技術研究所中田正之主任研究員、渡辺圭児主任研究員に感謝いたします。本研究の一部は平成6, 7年度日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興資金のご援助を受けた。記して謝意を表します。

文 献

- 1) 松 永久, 岩瀬正則: 日本金属学会分科会シンポジウム, 鑄造用パウダー・フラックスの諸問題, 日本金属学会, 仙台, (1991), 1.
- 2) 江見俊彦, 鈴木幹雄, 柴田浩幸, R.D.Pehlke: 日本学術振興会製鋼第19委員会凝固プロセス研究会提出資料, 19委-11591, (1995).
- 3) 例えば, 杉谷泰夫, 中村正宣, 渡部忠男: 鉄と鋼, 67 (1981), 1508.
- 4) 熊倉誠治, 水上英夫, 村上敏彦, 平城 正, 金沢 敬, 山本高郁: 日本学術振興会製鋼第19委員会凝固プロセス研究会提出資料, 19委-11500, (1995).
- 5) 山内 章, 反町健一, 桜谷敏和, 藤井徹也: 鉄と鋼, 79 (1993), 167.
- 6) N.S.Omiya, K.H.Tache and K.Schwerdtfeger: Ironmaking Steelmaking, 10 (1983), 24.
- 7) 近藤幸一, 柴田浩幸, 鈴木幹雄, 江見敏彦: 材料とプロセス, 8 (1995), 165.
- 8) 渡辺圭児, 鈴木 真, 村上勝彦, 近藤裕計, 宮本 明, 塩見剛温: 鉄と鋼, 83 (1997), 115.
- 9) 太田能生, 森永健次, 梁ヶ瀬勉: 日本金属学会会報, 9 (1980), 239.
- 10) 森永健次, 中島邦彦, 太田能生: 熱測定, 13 (1986), 90.
- 11) 西沢泰二, 長谷部光弘: 鉄と鋼, 67 (1981), 1887.
- 12) 例えば, 鈴木幹雄, 宮原 忍, 北川 融, 内田繁孝, 森 孝志, 沖本一生: 鉄と鋼, 78 (1992), 113.
- 13) 松野淳一, 中戸 参, 大井 浩: 鉄と鋼, 60 (1974), 1023.
- 14) A.C.J.Havermans, H.N.Stein and J.M.Stevens; J.Non-Cryst. Solids, 5 (1970), 66.
- 15) E.ASAYAMA, H.TAKEBE and K.MORINAGA: ISIJ Int., 33 (1993), 233.
- 16) 大田陸夫, 幸塚広光, 曾我直宏: 窯業会誌, 92 (1984), 20.
- 17) C.Y.Fang, H.Yinnon and D.R.Uhlmann; J.Non-Cryst.Solids, 57 (1983), 465.