

# 亜包晶鋼スラブの高速連続铸造用モールドフラックス

花尾 方史\*・川本 正幸\*・原 昌司\*・村上 敏彦\*  
菊地 祐久\*・花崎 一治\*<sup>2</sup>

Mold Flux for High Speed Continuous Casting of Hypoperitectic Steel Slabs

Masahito HANAOKA, Masayuki KAWAMOTO, Masashi HARA, Toshihiko MURAKAMI,  
Hirohisa KIKUCHI and Kazuharu HANAZAKI

**Synopsis :** High speed continuous casting technique for hypo-peritectic medium thick slab was developed. For mild-cooling of solidified shell, the mold flux was designed to crystallize effectively by new method which gives accurate phase relation between mold flux composition and cuspidine ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$ ).

The results were as follows;

(1) It was possible to increase casting speed to 5.0 m/min without surface longitudinal cracking on slabs by the developed mold flux of mild-cooling.

(2) The stability of phase equilibrium between mold flux composition and cuspidine was important to promote crystallization in flux film between mold and solidified shell. Then interaction between  $\text{F}^-$  and  $\text{Na}^+$  was necessary to be considered for accurate prediction about phase relation between them.

(3) Because of crystallization in flux film, the top of solidified shell was cooled mildly to be uniform and that resulted in prevention of surface longitudinal crack of slabs.

**Key words:** continuous casting; hypo-peritectic steel; medium thickness slab; longitudinal cracking; mold flux; cuspidine; crystallization.

## 1. 緒言

著者らは、試験連続铸造機<sup>1)</sup>を用いた中厚スラブの高速連続铸造技術を開発し、亜包晶鋼については3.0 m/minまでの铸造技術を確立した<sup>2)</sup>。本研究では、更なる高速化を目的として5.0 m/minでの铸造試験を実施した。

铸片表面の縦割れは铸型内の不均一凝固に起因し<sup>3,4)</sup>、その不均一性は铸造速度の上昇とともに助長される。铸片の不均一凝固を緩和するためには凝固殻を緩冷却化すればよいことが知られており<sup>5)</sup>、本研究では、モールドフラックスによる緩冷却化を検討した。

モールドフラックスが铸型内に形成するフィルム（以下、フラックスフィルム）は伝熱媒体としての機能もち<sup>6)</sup>、結晶質になると輻射伝熱抵抗<sup>7,8)</sup>および铸型との接触面における熱抵抗が増大する<sup>9,10)</sup>。一般に、析出する結晶の組成はcuspidine ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$ )であり<sup>11)</sup>、塩基度 ( $\text{T.CaO}/\text{SiO}_2$ )の上昇<sup>12)</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{MgO}$ の低減<sup>10,13)</sup>により、その析出は促進される。しかしながら、モールドフラックスによる緩冷却効果の機構や多成分系であるモールドフラックス組成とcuspidineとの平衡関係については不明な点が多

多い。

本研究では、この平衡関係に着目してcuspidine析出を促進し、铸片の表面縦割れを防止した。そして、この防止効果に関わる铸型内の初期凝固現象について考察した。

## 2. 試験条件

### 2.1 铸造条件

本研究では、鹿島製鉄所に設置した試験連続铸造機<sup>1)</sup>を使用した。機種は垂直曲げ型であり、機長は12.8 m、垂直部の長さは1.5 m、曲げ半径は3.5 mである。また、铸型断面の形状は幅1000 mmおよび厚み90 mmである。

铸造には80 tonの溶鋼を供した。溶鋼中の主な成分濃度をTable 1に示す。炭素濃度を0.09~0.12 mass%の亜包晶領域とした。

本研究に用いたモールドフラックスの仕様をTable 2に

Table 1. Chemical compositions of molten steel for casting.

C	Si	Mn	Al
0.09/0.12	0.05/0.15	0.30/0.60	0.03/0.07

平成13年7月12日受付 平成13年10月15日受理 (Received on July 12, 2001; Accepted on Oct. 15, 2001)

\* 住友金属工業 (株) 総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16-1 Oaza-Sunayama Hasakimachi Kashima-gun Ibaraki-ken 314-0255)

\* 2 住友金属工業 (株) 総合技術研究所 (現:ヘレウスエレクトロナイト (株)) (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., now Heraeus Electro-Nite Japan, Ltd.)

Table 2. Specifications of mold flux.

Mold flux	Compositions (mass%)				Solidification temperature (K)	Viscosity at 1573K (Pa·s)
	CaO/SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	T.CaO/SiO <sub>2</sub>		
A	0.85	20.5	10.0	1.30	1482	0.07
B	1.01	20.5	10.0	1.50	1496	0.06
C	1.15	24.7	8.0	1.80	1509	0.04

示す。化学組成は、CaO/SiO<sub>2</sub>を0.85~1.15の範囲とし、CaF<sub>2</sub>濃度を20.5~24.7 mass%、Na<sub>2</sub>O濃度を8~10 mass%の範囲とした。また、溶融時の物性値は、1573Kにおける粘度が0.04~0.07 Pa·s、凝固点が1482~1509Kの範囲であった。

## 2.2 評価方法

### 2.2.1 鋳片表面の縦割れ

鋳造後の鋳片表面を観察し、長さ10 mm以上の縦割れ長さを測定した。単位長さあたりの縦割れ長さの和を縦割れ発生指数と定義し、この指数を用いて縦割れ発生の程度を評価した。

### 2.2.2 フラックスフィルム

鋳型内のメニスカス付近および鋳型直下からフラックスフィルムを採取した。メニスカス付近のフラックスフィルムは、鋳造終了後に鋳型上方より採取した。このフラックスフィルムにおけるメニスカスの位置は、鋳造中に測定した湯面位置から特定した。また、鋳型直下からのフラックスフィルムは設置した樋により採取した。

メニスカス付近のフラックスフィルムについて、その断面組織を光学顕微鏡とEPMAにより調査した。また、鋳型下方から採取したフラックスフィルムについて cuspidine の析出量を半定量的に評価した。評価方法は以下の要領とした。採取後に粉碎したフラックスフィルム1.0 gとMnO<sub>2</sub>試薬0.3 gとの混合試料をX線回折試験に供した。X線の回折強度においてMnO<sub>2</sub>の cuspidine に対する第一ピークどうしの比をとり、X線回折強度比とした。この比をモールドフラックスの種類で比較した。

### 2.2.3 鋳型内の局所熱流束

鋳造中の鋳型銅板温度を測定し、その値から鋳型内の局所熱流束を算出した。鋳型銅板温度はK型熱電対により測定した。熱電対はメニスカスから下方45 mmおよび450 mmにおいて幅中央から左右98 mmの位置に2箇所、合計4箇所に埋設した。

## 3. 試験結果

### 3.1 5.0 m/min 鋳造の概況

モールドフラックスCにより、速度5.0 m/minでの鋳造が可能であった。鋳造中における各計測データ推移の一例をFig. 1に示す。4.0~5.0 m/minの鋳造速度において、湯面位置は±5 mmの範囲内を安定して推移した。また、メニスカス下45 mm位置における鋳型銅板温度の変動は小さ

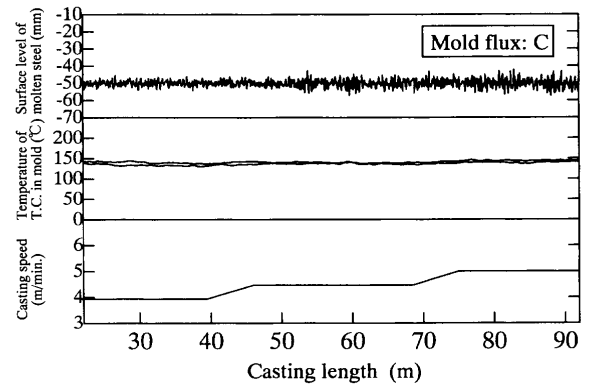


Fig. 1. An example of casting data at 5.0 m/min.

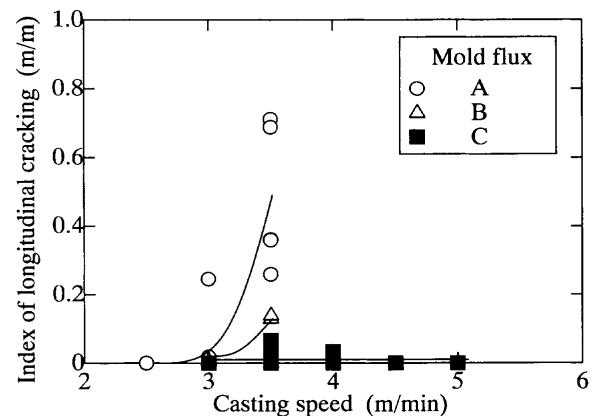


Fig. 2. Relation between casting speed and index of longitudinal cracking.

かった。なお、湯面位置の制御には、周期性変動の周波数に応じて、制御ゲインの周波数特性が可変な方式を適用した<sup>14)</sup>。

### 3.2 鋳造速度と縦割れ発生指数との関係

モールドフラックスAまたはBを使用した場合、鋳片表面の縦割れもしくは熱電対温度の変動が大きくなったため、4.0 m/min以上に鋳造速度を上昇させることができなかった。

鋳造速度と鋳片表面における縦割れ発生指数との関係をFig. 2に示す。モールドフラックスAおよびBの場合は、鋳造速度の上昇とともに縦割れ発生指数は増大した。これに対して、モールドフラックスCの場合には、縦割れは発生しなかった。

### 3.3 フラックスフィルムの断面組織

鋳型内メニスカス付近におけるフラックスフィルムの厚みをFig. 3に示す。メニスカスから下方10 mm程度にかけて、その厚みは0.8~1.6 mm程度であり、モールドフラッ

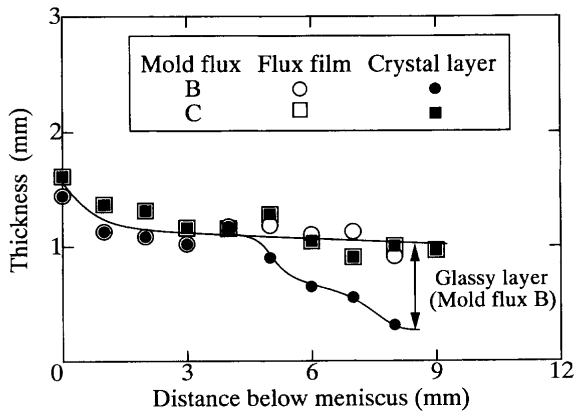


Fig. 3. Relation between distance below meniscus and thickness of flux film.

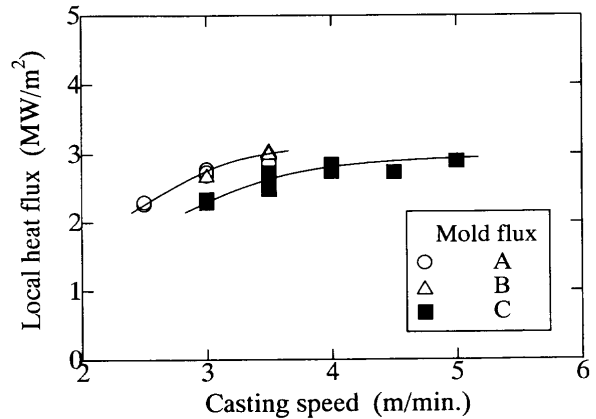
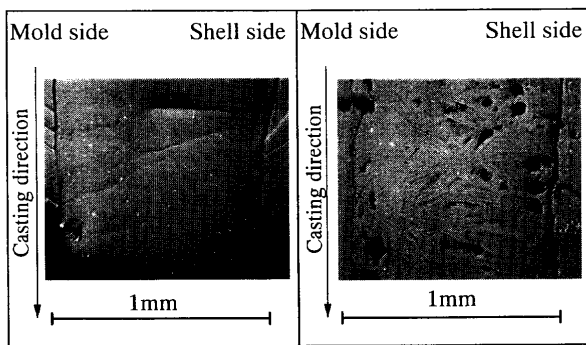


Fig. 6. Relation between casting speed and local heat flux.



(a) Mold flux B (b) Mold flux C

Fig. 4. Micrographs of flux film on longitudinal section (8 mm below meniscus level).

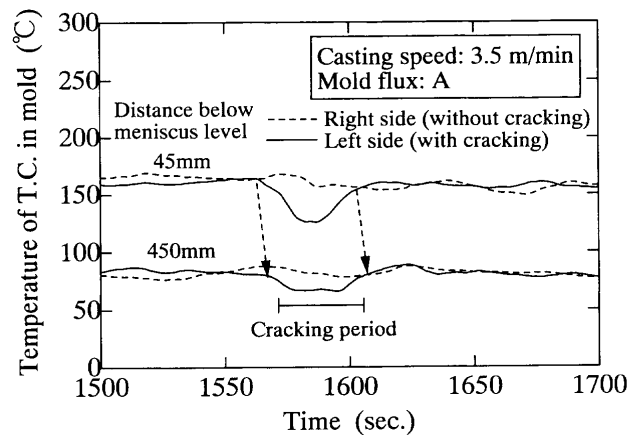


Fig. 7. Change of thermocouples temperature with longitudinal cracking.

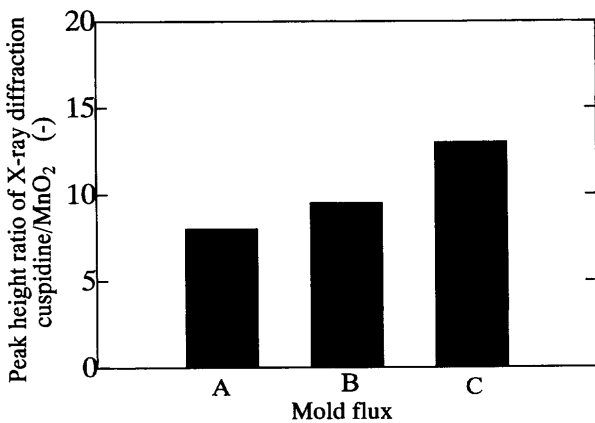


Fig. 5. Comparison of peak height ratio X-ray diffraction (cuspidine/MnO<sub>2</sub>).

クスBおよびCは同程度であった。モールドフラックスBにはガラス相が存在したが、Cには存在せず、全厚みにわたって結晶相が存在した。その結晶相は、Fig. 4に示すように緻密な部分と柱状の部分とから構成されていた。

### 3.4 フラックスフィルム中cuspidineの析出量

鑄型直下から採取したフラックスフィルムのX線回折強度比をFig. 5に示す。モールドフラックスCのX線回折強度比は、AまたはBと比較して大きかった。

### 3.5 鑄型内の局所熱流束

鑄造速度と鑄型内メニスカス下45mmにおける局所熱流束との関係をFig. 6に示す。ここで、局所熱流束は鑄造中の鑄型銅板温度の平均値<sup>2)</sup>ではなく最大値を用いて算出した。この理由は、凝固殻のディプレッションにより鑄型銅板温度が見掛け上低下する場合があるため、この現象の詳細については後述する。

鑄造速度の上昇とともに局所熱流束は増大した。また、モールドフラックスCの局所熱流束は他よりも10~20%程度小さく、鑄造速度5.0m/minにおいても2.8MW/m<sup>2</sup>程度であった。

## 4. 考察

### 4.1 緩冷却化による凝固殻先端部の均一生成

モールドフラックスによる凝固殻の緩冷却化については従来から多くの報告<sup>2,15,16)</sup>があるが、凝固殻のどの部分にその効果が及ぶかについては明らかではない。

鑄造中に発生した熱電対温度変化の一例をFig. 7に示す。モールドフラックスAを使用した鑄造において、メニスカス下45mmの熱電対温度が降下した。この降下はメニ

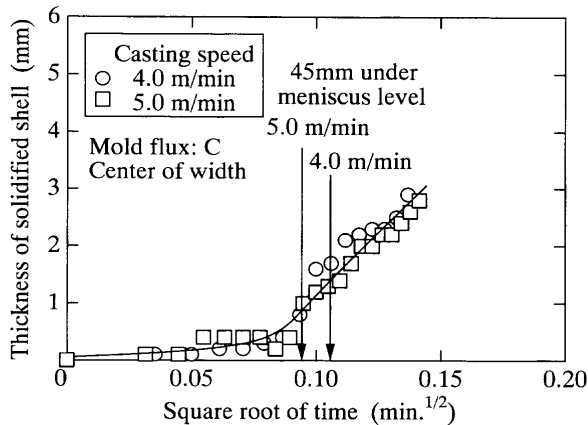


Fig. 8. Relation between square root of time and thickness of solidified shell.

スカス下450mmの位置でも再現された。再現されるまでの時間は約7秒であり、凝固殻の移動時間と一致した。また、熱電対温度の降下した時間帯に铸造された铸片表面には、熱電対の位置に相当してディプレッションをともなう大きな縦割れが発生した。このことは、縦割れを誘発した铸片表面のディプレッションはメナスカス下45mmの位置で既に生じていたことを示している。

メナスカス直下における凝固殻厚みの変化を Fig. 8 に示す。ここで、凝固殻厚みは、フェロサルファ合金を铸型内に添加する方法で測定した。凝固殻厚みの曲線は負に偏奇しており、凝固開始直後の成長が抑制されていることを示している。また、メナスカス下45mmの位置における凝固殻厚みは1mm程度であり、上述のディプレッションは凝固殻の厚みが1mm程度の時点で既に発生していたと推定できる。

白井ら<sup>17)</sup>はブロックディップ試験を行い、凝固殻の不揃いは凝固開始後0.1~0.2秒、凝固殻厚みにすると1mmの時点で発生すると報告している。これは本研究結果と一致する。

以上の結果から、铸片表面縦割れの防止のためには1mm程度に達するまでの凝固殻先端部を均一に生成させることが必要であり、モールドフラックスCによりこの部分が緩冷却化されたと考えられる。

4.2 モールドフラックス組成と cuspidine との平衡関係

本研究では、モールドフラックス中のFをCaF<sub>2</sub>として添加した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO等の不可避的な含有成分を除くと、配合時点におけるモールドフラックス中の主要成分はCaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaF<sub>2</sub>の4成分と考えられる。

溶融したモールドフラックスは、Fを含有する溶融酸化物である。その構造については必ずしも明らかでないが、基本的にはイオン性融体と考えられる<sup>18)</sup>。つまり、上述の四成分からSiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、F<sup>-</sup>の各イオンが生成してイオン性融体を構成する。ここで、F<sup>-</sup>のNa<sup>+</sup>に対する親和性はCa<sup>2+</sup>に対するよりも強く<sup>19)</sup>、この親和性を分子的

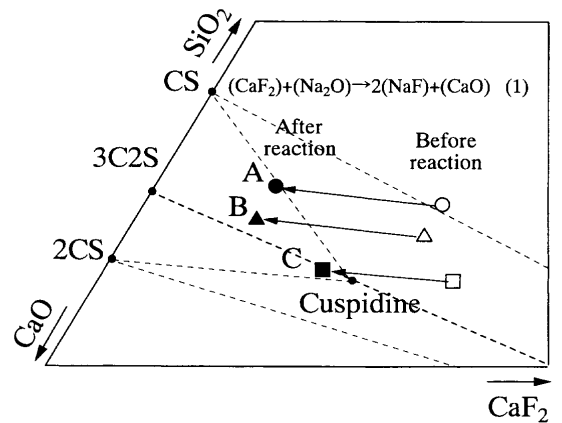


Fig. 9. Changes of mold flux compositions with reaction (1) in CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> system.

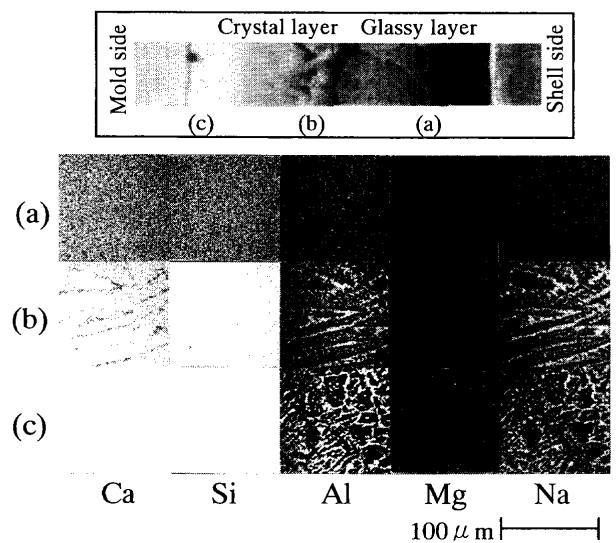
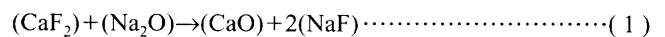


Fig. 10. Results of EPMA analysis on flux film (mold flux B).

な反応式で示すと(1)式になる<sup>19)</sup>。



この反応を考慮すると、溶融したモールドフラックスの組成は上述の4成分にNaFを加えたCaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaF<sub>2</sub>-NaFの5成分となる。

このうちのCaO、SiO<sub>2</sub>およびCaF<sub>2</sub>による三元系においてモールドフラックス組成を表示すると、cuspidineとの平衡関係を明確に検討することができる。Fig. 9において、本研究に用いた各モールドフラックスの組成をCaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系状態図上に示す。各組成は溶融することによって、(1)式の反応により、高CaO濃度かつ低CaF<sub>2</sub>濃度側へ変化する。変化後の各組成は、C、B、Aの順にcuspidineに近い。この順位はFig. 6の結果と対応しており、モールドフラックス組成がcuspidineに近づくとともに、その析出量が増加したと推定できる。

4.3 フラックスフィルム中 cuspidine の析出過程

モールドフラックスCについて、その組成はcuspidineと

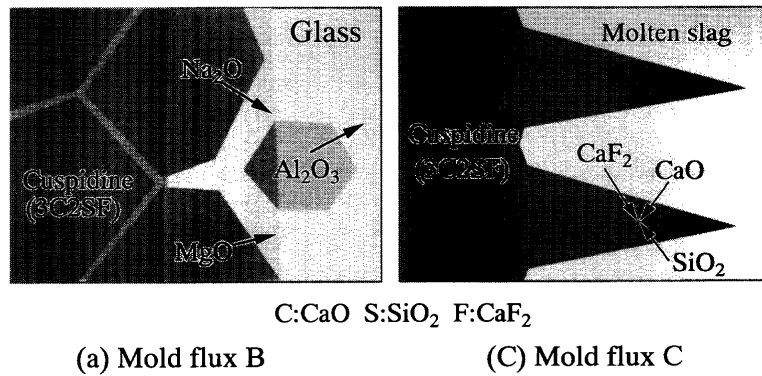


Fig. 11. Schematic views of crystallization in flux film.

安定して平衡することが明らかとなった。次に、フラックスフィルム中における cuspidine の析出過程について、他のモールドフラックスと比較して考察する。

Fig. 4 に示したモールドフラックス B のフラックスフィルムの断面組織を EPMA に供して成分分布を調査した。代表成分として、Ca, Si, Al, Mg および Na の分布を Fig. 10 に示す。Fig. 10(a) に示すように、ガラス相においては各成分が一様な分布を示して互いに重なり合った。一方、Fig. 10(b), (c) に示すように、結晶相中における Ca の分布には濃度の高い領域と低い領域とがあり、Al, Mg および Na はこれと相反する濃度分布を示した。特に、鋳型側表面付近の Fig. 10(c) では、Ca 濃度の高い粒状の領域内にこれらの成分はほとんど存在せず、その領域を取り囲むように偏在した。Si は全体に一様に分布し、Ca の強い分布領域にも存在した。また、F および O も全体に一様な分布を示した。

Ca, Si, F および O の分布が重なり合ったことは、結晶組成が cuspidine であることを裏付ける。また、Ca と Al, Mg もしくは Na との分布の重なり合う状態が (a), (b), (c) の順に変化する過程は、cuspidine 析出の進行過程を表している。つまり、すべての成分が一様に存在するガラス相中において、Al, Mg, Na 等の排出とともに cuspidine が析出し始め、析出の進行と同時にそれらの排出も進み、cuspidine の構成成分とそれ以外とが互いに排他的な分布を示すようになる。そして、鋳型との接触面が cuspidine 析出の最も進行した段階にある。

このことから、フラックスフィルム中 cuspidine の析出過程は Fig. 11 のように推定される。すなわち、モールドフラックス B の場合、熔融スラグとして流入したフラックスフィルムは鋳型冷却によりガラス状に凝固する。そのガラス相中において、鋳型との接触面から cuspidine が粒状に析出し、その析出が凝固殻方向へ進行していく。この析出過程は渡辺等の報告<sup>10)</sup>とも一致する。モールドフラックス A についても同様であると推定される。これに対して、モールドフラックス C の場合、cuspidine の形態は厚みの大部分にわたって柱状でありモールドフラックス B の場合と

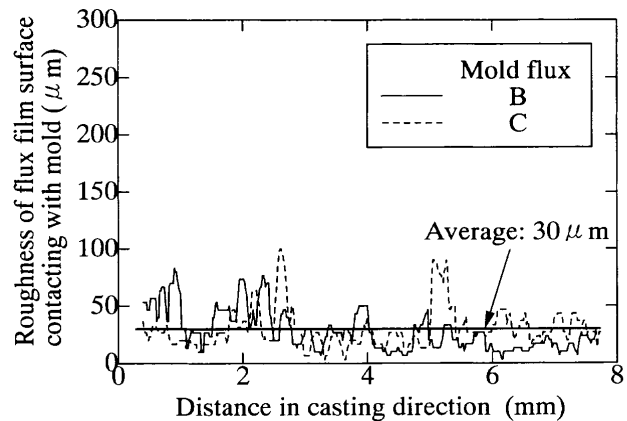


Fig. 12. Roughness of flux film surface contacting with mold.

比較してその成長速度が大きいことから、熔融スラグから初晶析出物として直接生成したと考えられる。

#### 4.4 cuspidine 析出が緩冷却効果に及ぼす伝熱的作用

フラックスフィルムの界面熱抵抗は表面の凹凸による空隙に依存し、輻射伝熱抵抗はフラックスフィルムの厚みと結晶析出量に依存する。これらの伝熱抵抗のうち、どちらが支配的であるかについては明らかでない。

モールドフラックス B および C についてフラックスフィルムの表面粗度を Fig. 12 に示す。表面粗度の平均値は両フラックスともに約 30 μm であり従来の報告<sup>9,10,20,21)</sup>と一致する。しかしながら、モールドフラックス B と C の表面粗度に大きな差がないことから、フラックス C の緩冷却効果が大きくなった理由を、表面粗度に起因する界面熱抵抗の増大と考えることは困難である。

一方、モールドフラックス C において、cuspidine 析出量の増大によりフラックスフィルム中のガラス相が存在しなかったことや、フラックスフィルムの厚みが従来から考えられていた厚み<sup>22)</sup>よりも大きかったという事実から推定すると、輻射伝熱抵抗の増大が緩冷却に支配的に寄与したと考えられる<sup>23)</sup>。今後、この推測のデータによる検証が課題である。

## 5. 結言

試験連続鑄造機により、亜包晶鋼中厚スラブの高速連続鑄造を行い、以下の知見を得た。

(1) 鑄型内における初期凝固殻の成長を抑制するモールドフラックスの開発に成功した。このモールドフラックスにより、速度5.0 m/minでの安定鑄造を可能とした。

(2) フラックスフィルム中における cuspidine の析出促進は、モールドフラックス組成と cuspidine とを安定に平衡させることにより可能となる。その際、溶融スラグ中における  $\text{Na}^+$  と  $\text{F}^-$  との親和性を考慮することにより、その平衡関係を的確に予測することが可能である。

(3) 開発したモールドフラックスの緩冷却効果はフラックスフィルム中における cuspidine の析出促進により発現すると推定できる。

## 文 献

- 1) K.Nakai, T.Kanazawa, K.Nakajima, T.Yamada, K.Marukawa, K.Yoshida, T.Tanaka and Y.Inoue: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 1283.
- 2) T.Kanazawa, S.Hiraki, M.Kawamoto, K.Nakai, K.Hanazaki and T.Murakami: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 701.
- 3) S.N.Singh and K.E.Blazek: *J.Met.*, **26** (1974), 17.
- 4) Y.Sugitani and M.Nakamura: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 1702.
- 5) Y.Sugitani, M.Nakamura and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 1508.
- 6) H.Nakato and I.Muchi: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 33.
- 7) S.Ohmiya, K.H.Tacke and K. Shwerdtfeger: *Ironmaking Steelmaking*, **10** (1983), 24.
- 8) A.Yamauchi, K.Sorimachi, T.Sakuraya and T.Fujii: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 167.
- 9) H.Shibata, M.Suzuki and T.Emi: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 165.
- 10) K.Watanabe, M.Suzuki, K.Murakami, H.Kondo, A.Miyamoto and T.Shiomi: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 115.
- 11) P.Grieverson, S.Bagha, N.Machingawuta, K.Liddell and K.C.Mills: *Ironmaking Steelmaking*, **15** (1988), 181.
- 12) K.Ichikawa, A.Morita and Y.Kawabe: *Shinagawa Tech. Rep.*, **36** (1993), 99.
- 13) J.Fukuda, T.Kondo and K.Tsutsumi: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 281.
- 14) H.Kitada and M.Oka: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 251.
- 15) T.Nakano, M.Fuji, K.Nagano, S.Mizoguchi, T.Yamamoto and K.Asano: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 1210.
- 16) T. Chikano, K.Ichikawa and O.Nomura: *Shinagawa Tech. Rep.*, **31** (1988), 75.
- 17) Y.Shirai, H.Ichihashi, M.Yoshiwara, Y.Sugitani and N.Yoshida: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 306.
- 18) 講座・現代の金属学 製錬編4 金属物理化学, 日本金属学会, 仙台, (1982), 143.
- 19) K.C.Mills: *Ironmaking Steelmaking*, **15** (1988), 175.
- 20) J.Cho, H.Shibata, T.Emi and M.Suzuki: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 891.
- 21) K.Tsutsumi, T.Nagasaka and M.Hino: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 791.
- 22) A.Yamauchi and K.Sorimachi: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 892.
- 23) M.Kawamoto, K.Hakari and T.Watanabe: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 890.